

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14503

研究課題名（和文）AIN系圧電薄膜の固溶限拡大に関する研究

研究課題名（英文）Study on expansion of solubility limit of AlN-based piezoelectric thin films

研究代表者

平田 研二（Hirata, Kenji）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・主任研究員

研究者番号：40828282

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：高い圧電特性を有するScAlN薄膜において、Scを高濃度に固溶したウルツ鉱相を安定化させる下地層として<111>方向に配向した岩塩構造のYNが有望であることを理論計算によって見出した。理論計算で高い圧電特性が予測されたMgWAlNにおいて、ウルツ鉱相で構成された薄膜を得ることができた。また、下地層として薄いAINを導入することで、ScAlNやMgWAlN薄膜のウルツ鉱相の結晶性や配向性が大きく向上することがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、薄いAINを下地層としてAIN系固溶体薄膜に導入することでウルツ鉱相の結晶性や配向性の大きな向上を確認することができた。この知見は、通信用機器の弾性波フィルタに用いられるAIN系圧電薄膜の性能向上に貢献するものと期待される。また、新規にMgWAlN薄膜において圧電応答を得ることができた。今後、圧電性能の向上を図ることができれば、本材料は圧電センサや弾性波フィルタへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In ScAlN thin films with high piezoelectric properties, theoretical calculations have revealed that YN with a rock-salt structure oriented to <111> is promising as a buffer layer for stabilizing the wurtzite phase with a high concentration of Sc. In MgWAlN, for which high piezoelectric properties were predicted by theoretical calculations, thin films composed of the wurtzite phase could be obtained. It was also found that the crystallinity and orientation of the wurtzite phase in ScAlN and MgWAlN thin films were greatly improved by introducing a thin AlN as a buffer layer.

研究分野：材料科学

キーワード：窒化物 圧電体 固溶体 第一原理計算 薄膜

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 1. 研究開始当初の背景

ウルツ鉱型構造を有する窒化アルミニウム(AIN)は圧電性を示し、その特性を利用してセンサや移動通信用の弾性波フィルタに応用されている。近年では、AIN にスカンジウム(Sc)を添加した ScAIN で大きな圧電性能の向上が確認され<sup>[1]</sup>、第 5 世代通信用のフィルタ材料として注目を集めている。この圧電特性は Sc の固溶量に大きく影響を受けていることが分かっており、盛んに Sc 濃度と圧電特性の関係が調査されている。これまでに ScAIN では、第一原理計算で圧電定数  $d_{33}$  が求められており、<sup>[2]</sup>Sc 濃度が 40mol%程度までは実験結果と良好な整合性が確認されている。一方で、Sc 濃度が 40mol%を超えると  $d_{33}$  の実験値は急激に低下し、計算結果と実験結果には大きな相違が生じる。これは、圧電性を示すウルツ鉱相の結晶性が大きく低下することや、圧電性を示さない岩塩相が薄膜中に形成することが主な要因であると考えられている。したがって、ScAIN 薄膜においては、ウルツ鉱相の結晶性を維持し、不純物である岩塩相の形成を抑制した状態で、多くの Sc を固溶させることが高い圧電特性を引き出すうえで重要となる。

また、ScAIN と同様の AIN 系固溶体の圧電薄膜もこれまでに開発が進められてきている。これは、Sc が高価な元素であるため、より低廉な元素で代替することが目的である。代表的な例としてマグネシウム(Mg)とジルコニウム(Zr)、Mg とハフニウム(Hf)など、二つの元素を同時に AIN に固溶させた薄膜で圧電特性の向上が見出されてきた。<sup>[3,4]</sup>これらの材料系においても添加元素をより多く AIN に固溶させることが高い圧電特性を得るうえで重要であり、ウルツ鉱相の結晶性を高く保ち、不純物相の形成を抑える必要がある。

## 2. 研究の目的

本研究では ScAIN 薄膜において、圧電性を示すウルツ鉱相に Sc を高濃度に固溶した際に結晶性を高く保ち不純物の形成を抑制する方策を考案することが目的である。そして、同様の手法によって、他の AIN 系圧電薄膜においても、固溶元素を多く含有した状態でウルツ鉱相の結晶性の向上や不純物形成の抑制が可能であるか検討する。

## 3. 研究の方法

### (1) 第一原理計算によるウルツ鉱相の安定性の評価と実験による製膜

ScAIN 薄膜におけるウルツ鉱相の結晶性や不純物相の形成は、ウルツ鉱相の熱力学的な安定性に影響を受けると考えられる。本研究では、ScAIN 薄膜に下地層を導入した場合の界面の整合歪に起因するエネルギーを考慮し、ウルツ鉱相と岩塩相の生成エンタルピーを第一原理計算によって評価した。ウルツ鉱相を相対的に安定化させるような下地層の物質を見出し、実際に薄膜を作製することで第一原理計算の結果の検証を試みた。

### (2) 下地層 AIN を導入した ScAIN 薄膜の作製

ウルツ鉱構造の AIN は熱力学的に非常に安定であるため、エピタキシャル成長によって AIN の上部に成膜した ScAIN のウルツ鉱相は高い結晶性や配向性が得られ、不純物相の形成も抑制されると考えられる。本研究では、ScAIN 薄膜の製膜で薄い AIN の下地層を導入し、ScAIN のウルツ鉱相の安定化を試みた。

### (3) 下地層 AIN を導入した MgWAIN 薄膜の作製

申請者の先行研究では、Mg とタングステン(W)を AIN に同時添加した MgWAIN において、ScAIN と同等の圧電定数  $d_{33}$  が得られることが第一原理計算によって判明している。<sup>[5]</sup>しかし、これまでにウルツ鉱相で構成された MgWAIN の薄膜が作製された報告がなく圧電応答も確認されていない。新規材料の開発においては、目的の結晶相を得ることが重要である。そこで上記の項目(2)にあるように、下地層として AIN を導入した MgWAIN 薄膜を反応性同時スパッタリング法で作製し、ウルツ鉱相を形成させることを試みた。そして、圧電特性についても評価し、先行研究の第一原理計算の結果の検証にも取り組むこととした。

## 4. 研究成果

### (1) 第一原理計算によるウルツ鉱相の安定性の評価と実験による製膜

ScAIN 薄膜において下地層を導入することで、Sc を高濃度に固溶したウルツ鉱相の形成の可否を理論計算によって評価した。臨界膜厚の影響を考慮し、下地層と ScAIN 層の界面に生じる歪エネルギーを計算し、第一原理計算によって求めた生成エンタルピーに反映させた。これにより、ウルツ鉱相と熱力学的に安定性が競合する岩塩相の安定領域を見積もった。その結果、下地層を岩塩相の窒化イットリウム(YN)の<111>配向膜とした場合、ウルツ鉱相 ScAIN と格子定数が近いこと、Sc を高濃度に固溶する可能性があることがわかった。ScAIN の膜厚が薄いほど高濃度に Sc を固溶し、70mol%以上の Sc 濃度においてウルツ鉱相が競合する岩塩相よりもエネルギー的に安定となる計算結果も得られた。そこで、岩塩相 YN の<111>配向膜の作製を試みたが、良好な配向性を得ることはできなかった。YN 薄膜は大気中で変色し、酸化が著しいことが

わかった。したがって、反応性スパッタリングで製膜している過程で雰囲気中の微量な酸素が結晶中に取り込まれやすく、 $\langle 111 \rangle$ 配向に悪影響を与えている可能性がある。ゆえに YN を ScAlN 薄膜の下地層として利用する場合は、スパッタ製膜前の真空度を高くする必要があると考えられる。

### (2) 下地層 AlN を導入した ScAlN 薄膜の作製

本研究では、薄い AlN を下地層として導入した ScAlN 薄膜においてウルツ鉱結晶の配向性向上を試みた。ScAlN 薄膜では、ウルツ鉱結晶の配向性が向上することによって高い圧電性能の発現につながると考えられている。一般に Sc 濃度が高くなるほど配向性は低下する傾向にあるため、この挙動を抑制する方策を検討することは工業的に重要な知見を与える。今回はサファイア基板を使用し、下地層 AlN を導入したものとそうでないものの配向性を比較した。その結果、下地層 AlN を導入することでウルツ鉱構造の c 軸方向だけでなく面内方向にも配向した薄膜を作製することに成功した。図 1 は ScAlN 薄膜でウルツ鉱構造の  $\{100\}$  に関する  $\phi$  スキャンの XRD 測定結果を示しており、六回対称を表す 6 本のピークが得られている。さらに、Sc を 30mol%以上含有した ScAlN 薄膜でも高い配向性を確認することができた。このときの配向度は反応性同時スパッタリングの雰囲気圧力に大きく影響を受ける傾向があった。ウルツ鉱結晶の配向性が向上することによって、高い圧電性能の発現につながると期待されるため、他の AlN 系固溶体薄膜において薄い AlN 下地層を導入することの有効性を確かめる必要がある。

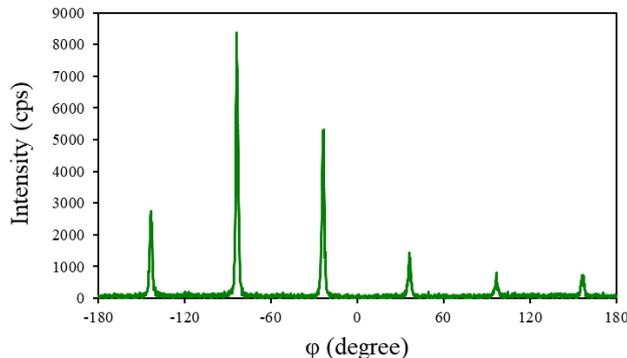


図 1 ScAlN 薄膜の XRD 測定結果 ( $\phi$  スキャン)

### (3) 下地層 AlN を導入した MgWAIN 薄膜の作製

MgWAIN ではこれまでに第一原理計算で、MgW の固溶量が多くなるほど圧電特性が向上することがわかっている。しかし、AlN の下地層が無い状態で薄膜を作製した場合、圧電定数  $d_{33}$  は MgW の添加によってもほとんど向上しなかった。この原因の一つとして、ウルツ鉱相の結晶性や配向性の低下が考えられる。図 2 は Mg と W を合わせて 15mol%程度 AlN に添加した薄膜の、XRD による広域逆格子マップの測定結果である。回折スポットは主にウルツ鉱構造で指数付けできたが、円周方向にストリークが認められ、c 軸配向性が低いことが示唆された。そこで、MgWAIN 薄膜の下地層に薄い AlN を導入したところ、ウルツ鉱相の結晶性や配向性が向上する傾向が確認された。図 3 は MgWAIN 薄膜において下地層 AlN の導入による表面形態を観察した SEM 像である。下地層を導入していない場合、粗大な結晶粒が多く確認された。一方で、下地層 AlN を導入した場合、粗大な結晶粒は減少していることから、この粗大な結晶粒が c 軸方向に配向していない結晶粒であると推測される。また、下地層を導入した場合においても、圧電定数は第一原理計算で予測された値を得ることはできなかった。この原因には配向性や結晶性以外の他の因子が影響していると考えられる。その要因の一つに分極の分布が挙げられる。AlN の先行研究ではウルツ鉱の結晶構造が上下逆転した分布を示した場合、圧電応答が打ち消されてしまうことがわかっている。<sup>6)</sup>このような分極分布の乱れが MgWAIN でも起きている可能性がある。実際に圧電応答顕微鏡による観察で、不均質な分極分布の兆候が確認された。下地層の導入によって MgWAIN 薄膜の結晶性や配向性に向上は見られたものの、高い圧電特性を得るために分極分布を均質にする必要があることがわかった。分極分布は反応性スパッタリングにおける製膜条件によって変化することが先行研究によって報告されているため、今後は製膜条件を検討する必要があると考えられる。

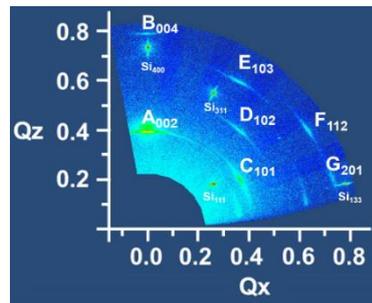
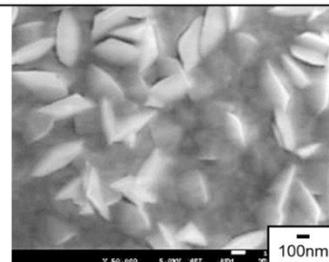


図 2  $Mg_{0.12}W_{0.03}Al_{0.85}N$  薄膜の広域逆格子マップ

MgWAIN (Mg+W=約10mol%)



下地層 AlN の導入

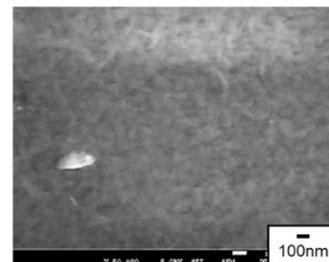


図 3 MgWAIN 薄膜の表面観察

(引用文献)

[1] M. Akiyama et al., Adv. Mater. 21(2009) 593. [2] K. Talley et

al., Phys. Rev. Mater. 2(2018) 063802. [3] T. Yokoyama et al., IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, 61(2014) 1322. [4] T. Yokoyama et al., 2016 IEEE International Ultrasonics Symposium (IUS), Tours, 2016; pp 1–4. [5] K. Hirata et al., J. Phys. Chem. Solids, 152(2021) 109913. [6] M. Akiyama et al., Appl. Phys. Lett. 90(2007) 151910.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenji Hirata, Shoya Kawano, Hiroshi Yamada, Masato Uehara, Sri Ayu Anggraini, Morito Akiyama	4. 巻 4
2. 論文標題 Spontaneous polarization and polarization-induced electron sheet charge of YbAlN on GaN: A first-principles study	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 4772-4780
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsaem.2c00995	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 平田 研二
2. 発表標題 計算材料学によるAlN系圧電材料に関する研究
3. 学会等名 第10回九州若手セラミックフォーラム（KYCF-10） & 第50回窯業基礎九州懇話会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田 研二、豊福 朋也、山田 浩志、Anggraini Sri Ayu、新津 甲大、上原 雅人、秋山 守人
2. 発表標題 MgとWを同時添加したAlN薄膜の作製と圧電定数
3. 学会等名 合金状態図研究会 第3回研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田 研二、河野翔也、山田 浩志、上原 雅人、Anggraini Sri Ayu、秋山 守人
2. 発表標題 YbAlN/GaNヘテロ構造におけるシートキャリア密度に関する第一原理計算
3. 学会等名 2022年第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平田 研二、豊福朋也、山田 浩志、Anggraini Sri Ayu、新津甲大、上原雅人、秋山 守人
2. 発表標題 MgとWを同時添加したAlN薄膜の作製
3. 学会等名 2023年第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 平田 研二、菫蒲一久、山田 浩志、上原 雅人、Anggraini Sri Ayu、秋山 守人
2. 発表標題 Al-Sc-N三元系計算状態図とウルツ鉱相におけるScの固溶挙動
3. 学会等名 第38回強誘電体会議
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------