

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 30 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22760230

研究課題名（和文）電子セラミックス薄膜の自己組織化ナノ結晶成長  
とリコンフィギュラブル RF 素子応用研究課題名（英文）Self-organic growth of electric ceramics thin films  
and reconfigurable rf device applications

研究代表者

西田 貴司 (Nishida Takashi)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成研究科・助教

研究者番号：80314540

研究成果の概要（和文）：

近年、電子セラミックス材料は薄膜化が研究され、半導体回路との一体化や微細加工により、高性能、小型化、省資源などを目指した素子への応用が期待されている。今後は高品質化、特に微細化がさらに進み、ナノサイズの超高集積化も視野に入りつつある。個の研究では材料の精密なナノサイズ化に取り組み、原子レベル平坦基板と成膜手法の工夫(低角入射スパッタ)により、自己組織的なナノサイズ結晶を均質、等間隔で基板上に配列させることができた。さらに、微細加工や非線形性測定による解析を実施することによって、リコンフィギュラブル素子の低電圧化や新しい周波数変換素子が可能であることが示された。

研究成果の概要（英文）：

The fabrication of ferroelectric nanocrystal and high quality thin films has been widely interesting because of new ferroelectric devices such as rf-reconfigurable devices. The fabrication of nanocrystal array, that is, position control of nanocrystal growth on atomically flat sapphire substrates was developed. In order to measure the electric and rf properties of nanocrystal and thin films, nano-sized patterning and analysis for the obtained materials were performed. The low voltage operation and new frequency conversion devices were successfully obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	930,000	4,030,000

研究分野：電子・電気材料工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：自己組織化, ナノテクノロジー, 強誘電体, 薄膜, スパッタ法, 原子平坦基板, PbTiO<sub>3</sub>, セラミックス

## 1. 研究開始当初の背景

近年の無線通信技術は発達著しく、携帯電話、無線 LAN、ユビキタスネットワークなど、従来は研究対象や特殊用途向けに過ぎなかったものが、実用的、安価になって広く普及

し日常生活に浸透しつつある。そのため、コストや消費電力も抑えつつ、より一層の利用帯域の超高周波化や大容量化が望まれており、まったく新しい通信デバイスおよびその材料が期待されている。その代表例がリコン

フィギュラブル無線技術であり、無線回路の周波数、帯域を動的に変化させ、本来複数の回路ユニットで構成されていたものを単一の回路で行うようにして、高性能、高集積化、低コスト、低消費電力に加えて、さらに、電波帯域利用の高度の最適化を実現しようというものである。この技術のキーデバイスであるのがチューナブル rf 素子であり、半導体、磁性体、誘電体、MEMS などを用いた素子が提案、研究されている。なかでも、チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)系材料などの電子セラミックス誘電体の非線形特性を利用したチューナブルキャパシタ(可変容量)素子は超高周波動作やノイズ、消費電力に利点があるため、セラミックス材料研究分野でも注目されており、素子の実用化、性能の向上に向けた研究が進められつつある。

## 2. 研究の目的

リコンフィギュラブル素子が現在実用されているのは衛星通信などの特殊用途に限られ、バルクセラミックスにて実現されている。材料を薄膜化し、導波路パターンを微細化することで特性やコストが大幅に改善され、広く一般に利用される可能性があることから薄膜素子の研究が行われている。この研究では、膜の超高品質化やパターンの超微細化を追求し、素子特性向上の極限について明らかにすることで、次世代への展望を得ることが個の研究の目的である。

## 3. 研究の方法

この素子の高度化研究はまだ初期研究の段階である。作製技術・評価解析を確立させるためには、本格的な研究計画の実施が必要である。それにより、素子応用への道も開ける。

### [A] 超高品質膜の作製

超高品質膜作製のため自己組織化ナノ結晶成長を開発する。これまで得られたナノ結晶では、多様なサイズの結晶粒が混在しているものや、配向がばらばらであった。これに対して、作製条件の制御を絞り込み、ナノ結晶の形状・サイズ・間隔を任意かつ均一に得られるようにする。さらに、材質はPbTiO<sub>3</sub>以外にも、BaTiO<sub>3</sub>など近年の主要なセラミックス薄膜材料に拡大し、作製技術を開拓する。

### [B] 評価解析(結晶構造)

ナノサイズのため結晶構造評価が不十分であった。これに対して、放射光(Spring8)にて格子定数、配向性、歪み、化学結合を正確に測定し、構造を確定する。

### [C] 評価解析(電気特性)

ナノレベル測定と低電圧化のため、超微細加工技術を用いてナノサイズ素子を作製する。さらにナノ領域の電気測定を、高周波プローブや走査型プローブ顕微鏡で行う。ナノ材料・デバイスの誘電特性の測定、粒界など

材質の影響などの解析が重要である。極めて高品質な試料を活用して、サイズ効果を明らかにする。

### [D] BST チューナブル素子作製

BSTはBaTiO<sub>3</sub>とSrTiO<sub>3</sub>の固溶体であるので、それぞれの成長条件を勘案して、BSTについてもナノ結晶、さらに連続膜を作製する。マイクロ波キャパシタの電極パターンを形成することで、BST チューナブル素子を得る。自己組織化膜による高品質化と粒界の制御で素子の特性(耐電圧、損失、温度特性、誘電率可変量)の向上を実現する。さらに、均質化で電極間隔の狭小化が可能になるので、低電圧化の限界に挑む。

## 4. 研究成果

### (1) ナノレベル加工による超微細化

現在、チューナブルキャパシタ材料の代表的なものはBaTiO<sub>3</sub>系材料のBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>(BST)であり、数百から数千の誘電率を有し、それが電圧印加で減少することを利用して可変特性を得る。前述のようにこのBSTはセラミックスでも用いられているが不均質であるので、高品質化や微細化のためには単結晶や薄膜にする必要がある。実用性の観点から本研究では001方位のサファイア単結晶板を基板としてBST(膜厚500nm)をrfマグネトロンスパッタでエピタキシャル成長させ高品質膜としてデバイスに用いた。現在、サファイア単結晶は青色LEDのGaNの基板として大量に用いられており、応用的にも有利である。最後に、BST膜上に金属膜でコプレーナ導波路パターンを形成するとデバイスとなる。図1に本研究にて市多作したプロトタイプのデバイスを示す。これは可変周波数フィルタ素子であり、くし形電極のキャパシタ部分がチューナブル特性を有し、機能する。

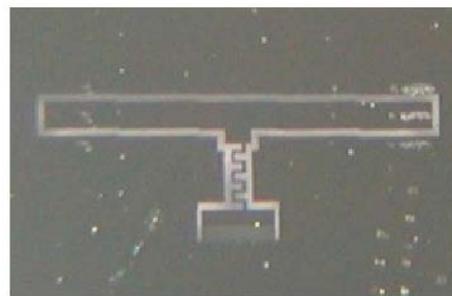


図1 チューナブルキャパシタ

非線形性によるチューナブル特性を利用するためには高電界の印加が必要であり、キャパシタのギャップを縮小することで、携帯機器のように近年低電圧化が進む機器でも利用できるようになる。通常はフォトリソグラフィで形成され数 $\mu\text{m}$ から数100 $\mu\text{m}$ 程度であるが、当研究では電子ビーム露光装置を用いて大幅な微細化を試みた。その様な素子で

の、電圧印可時の変調率(チューナビリティ)の測定結果を図2に示す。1 $\mu\text{m}$ の場合に比べ100nmとすると同電圧でも2.9%から13.6%と5倍近くの増加が得られることがわかったが、100nm近くになるとBSTではなく空気中への電気力線の漏れが無視できなくなり、電極の埋め込みなどの対策をすることで50%程度まで得られることが示された。また、500nm以下になると絶縁破壊やリーク電流の増加が起きやすくなり、電極形成後のアニールで大幅に低減でき、100nmまで測定できた。100nm以下にするためには、電気力線の漏れに加え、膜質の改善などによるリーク電流抑制などの対策について、コンピュータシミュレーションによる素子の最適化や基礎的な伝導機構の解明など、より本格的な展開研究が待たれる。

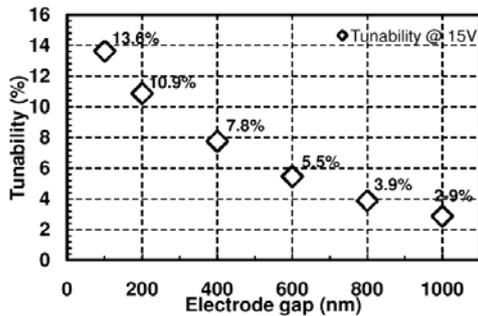
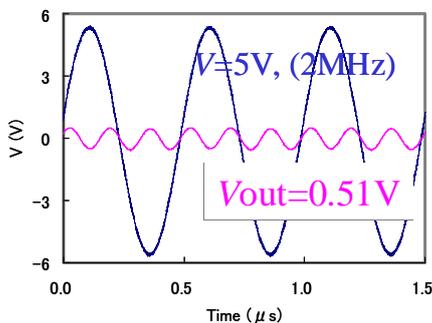
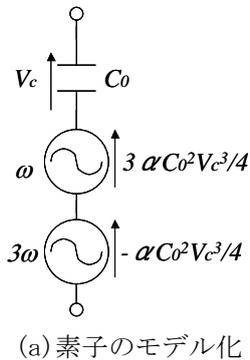


図2 微細電極パターンでの変調率

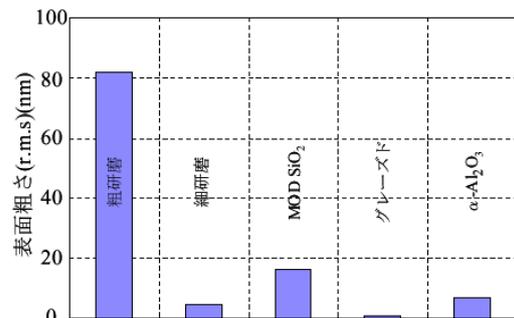


(b) 周波数通倍動作

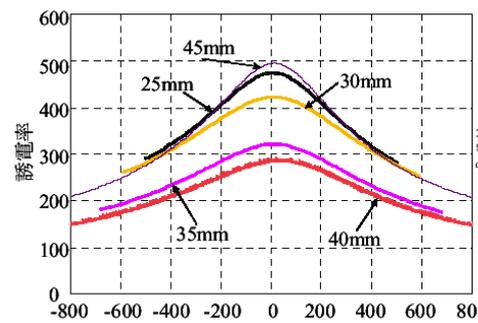
図3 チューナブル素子による周波数変換素子

## (2) 超高電界動作による新規素子

低電圧で十分な非線形性が得られるようになったので、前述のチューナブル素子のような直流 DC バイアスだけではなく、高周波信号電圧にも非線形特性が影響を受けることが期待される。もしそれが可能であれば、具体的にはミキサー素子や周波数通倍素子などの新規素子が実現する。そこで、実際に実験を試み、300nm以下の電極間隔にて rf 電界でも非線形電流が得られる現象を見いだした。解析を進め、特性のモデル化を行った結果が図3(a)である。十分な非線形性を得るためには、共振回路などを構成してさらに rf 電圧を増大させ10V程度まで昇圧させる必要があり、モデルは素子および回路の最適化に非常に有用であった。素子モデルを用いて回路シミュレーション(SPICE)を行って最適化し、実際に周波数通倍動作させたところ、図3(b)のように3通倍動作を実証できた。このような素子を導波路パターンに作り込めば、これまでディスクリート半導体素子で行っていた周波数変換を膜に置き換えることができ、モノリシック化できることになる。



(a) 各表面処理での平滑度



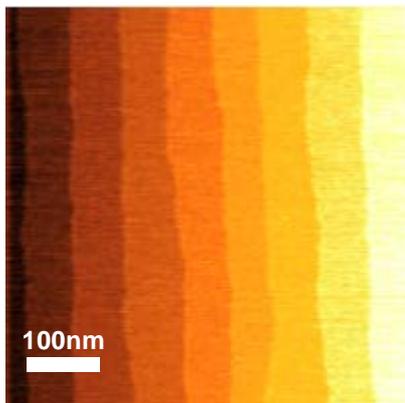
(b) グレーズド基板での特性

図4 アルミナ基板によるチューナブル素子

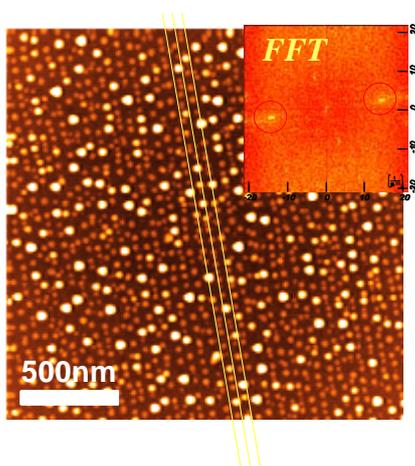
## (3) 超高品質ナノ成長制御膜の成長

前述のようにチューナブル素子では微細化により、特性の大幅向上や新規素子の実現が見込めるが、一層の微細化のためには膜の高品質化や均質化も必要である。特に、100nm以下になると膜の結晶粒の制御や平滑度が

重要になる。本研究ではより実用的なアルミナ基板および、超高品質を狙った原子平坦サファイア基板の2種のアプローチを試みた。まず、アルミナ基板であるが、サファイア単結晶基板は以前に比べ非常に身近になったもののまだ高価な材料である。アルミナは多結晶体でありコストは1/100以下になる。しかし、セラミックスであるので表面平滑性は悪い。そこで、表面改質を行った後でBST膜を堆積させた。図4(a)のように通常のアルミナに比べ、ガラスコート(グレーズド)やsol-gel SiO<sub>2</sub> コートで大幅に平滑度を向上できる。結果として、グレーズド基板にて良好な結果が得られ、図4(b)はチューナブル特性のスパッタ時の基板間距離依存性であるが、アルミナ基板でも最大60%のチューナビリティが得られた。



(a) 原子平坦基板表面



(b) ナノ結晶成長後

図5 自己組織化ナノ結晶成長における原子間力顕微鏡像

次に、極限の均質膜として原子平坦基板を用いる方法も検討した。これは、サファイア基板を1000°C程度の熱処理をすると表面の原子が再配列して原子レベルで平坦な表面が得られるもので、最終的に表面の起伏は原子レベルの段差のみ残って、いわゆるステッ

プ-テラス構造(図5(a))を形成する。ここに、成膜レートを低減し、入射粒子の運動量を制御しながらスパッタ成膜することで、ステップ(段差)部分からナノ結晶核が成長させることに成功した。(図5(b))

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計10件)

(1) T. Nishida, K. Fuse, M. Furuta, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Crystallization using biomineralized nickel nanodots of amorphous silicon thick films deposited by chemical vapor deposition, sputtering and electron beam evaporation", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 51 No. 3, pp. 03CA01-1-03CA01-5 (2012), 査読有

(2) L. Lu, Y. Miura, T. Nishida, M. Echizen, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Low-operating-voltage solution-processed InZnO thin-film transistors using high-k SrTa206", Japanese Journal of Applied Physics Vol. 51 No. 3, pp. 03CB05-1-03CB05-5 (2012), 査読有

(3) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Capacitance-voltage and leakage-current characteristics of sol-gel-derived crystalline and amorphous SrTa206 thin films", Thin Solid Films Vol. 520 No. 9, pp. 3620-3623 (2012), 査読有

(4) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Interface effect of high-k SrTa206/ gate electrode on the characteristics of solution processed InZn40x thin-film transistors", The proceedings of AM-FPD 11, pp. 145-147 (2011), 査読無

(5) T. Nishida, K. Fuse, M. Furuta, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Crystallization using biomineralized Ni nanodots of amorphous Si thick films prepared by CVD and sputtering deposition", The proceedings of AM-FPD 11, pp. 129-132 (2011), 査読無

(6) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, Y. Ishikawa, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Characteristics of solution-processed TFTs with In4ZnOx/SrTa206 thin films",

Proceeding of the 2011 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, pp.120-121 (2011), 査読無

(7) T. Nishida, K. Asahi, Y. Miura, L. Lu, M. Echizen, Y. Yoneda, H. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Fabrication of PbTiO<sub>3</sub> and Pt self-organized nanocrystal array structure on atomically flat sapphire", Proceeding of the 2011 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, pp.106-107 (2011), 査読無

(8) T. Nishida, K. Asahi, Y. Yoneda, K. Tamura, D. Matsumura, H. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Fabrication of atomically flat Pt layer on sapphire substrate by low angle incidence sputtering method", Trans. Mater. Res. Soc. of Japan Vol. 36 (2011) pp.11-13, 査読有

(9) L. Lu, M. Echizen, T. Nishida, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Electrical properties of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin film fabricated by Sol-Gel method", IEICE Transactions on Electronics Vol. E93-C (2010) pp.1511-1515, 査読無

(10) L. Lu, T. Nishida, M. Echizen, K. Uchiyama, Y. Uraoka, "Annealing and composition effects of (Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>)Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> thin films fabricated by sol-gel method", JJAP Vol. 49 (2010) pp.09MA14-1-4, 査読有

[学会発表] (計5件)

(1) 西田 貴司, "鉛圧電体の欠陥と非鉛圧電体の展望", 日本電子材料技術協会 第90回金属材料研究会, 2012/03/14, 東京

(2) 西田 貴司, 呂 莉, 越前 正洋, 内山 潔, 木村 秀夫, 石河 泰明, 浦岡 行治, "(Ba, Sr)<sub>x</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>6</sub> および (Ba, Sr)<sub>x</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 薄膜の電圧線形性", 第21回日本MRS学術シンポジウム, 2011/12/20, 横浜

(3) 西田 貴司, 旭 健史郎, 米田 安宏, 田村 和久, 松村 大樹, 木村 秀夫, 石河 泰明, 浦岡 行治, "強誘電体ナノ結晶評価のためのサファイア上への Pt 原子レベル平坦層の形成 (II)", 2011年秋季 第72回応用物理学会学術講演会, 2011/09/01, 山形

(4) T. Nishida, M. Echizen, L. Lu, K. Asahi, Y. Yoneda, H. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Fabrication of PbTiO<sub>3</sub> and Pt

self-organized nanocrystal array structure for high density ferroelectric memories", International Symposium on Integrated Functionalities (ISIF 2011), 2011/08/02, England

(5) T. Nishida, K. Asahi, Y. Miura, L. Lu, M. Echizen, Y. Yoneda, H. Kimura, Y. Ishikawa, Y. Uraoka, "Fabrication of PbTiO<sub>3</sub> and Pt self-organized nanocrystal array structure on atomically flat sapphire", The 2011 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, 2011/05/19, 大阪

[その他]

ホームページアドレス

<http://e-m.skr.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

**西田 貴司 (Nishida Takashi)**

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成研究科・助教

研究者番号 : 80314540