

Wed. Nov 3, 2021

Room D

Surface Engineering/Thin Film/Semiconductor/Magnetic, Electronic, and Photonic devices/Electronic Material Processing(SE/TF/EMP/MI/MS)

[1Dp01-13] TF/SE/EMP/MI/MS

Chair:

1:30 PM - 4:45 PM Room D (Kotohira)

[1Dp01S] Effects of a SrO buffer layer and in-situ post-annealing on the quality of EuO epitaxial thin films on SrTiO₃ substrates

*Yoshihito Sano¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹, Yuji Matsumoto¹ (1. Tohoku Univ.)

1:30 PM - 1:45 PM

[1Dp02] Metal-insulator transition in hydrogenated NdNiO₃

*Ikuya Matsuzawa¹, Takahiro Ozawa¹, Yusuke Nishiya¹, Umar Sidik², Azusa Hattori², Hidekazu Tanaka², Katsuyuki Fukutani^{1,3} (1. The University of Tokyo, 2. Osaka University, 3. Japan Atomic Energy Agency)

1:45 PM - 2:00 PM

[1Dp03] Synthesis and Characterization of Metal Oxide Thin Films

towards Novel Device Functionality

*Kohei Fujiwara¹ (1. IMR, Tohoku University)

2:00 PM - 2:30 PM

[1Dp05] Spin-orbit interaction engineering in nanowire

*keiko takase¹ (1. NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation)

2:30 PM - 3:00 PM

[その他] Break time

3:00 PM - 3:15 PM

[1Dp08] VO₂ thin film growth on polyimide sheet and electrical properties after peeling

*kunio okimura¹, Yuta Miyatake², Toshihiro Nakanishi³ (1. Faculty of Engineering, Tokai University, 2. Graduate School of Engineering, Tokai University, 3. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

3:15 PM - 3:30 PM

[1Dp09S] Growth of Oxygen vacancy stabilized zirconia thin films by reactive HiPIMS

*Naoto Saito¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², Ming Yang¹, Tetsuhide Shimizu¹

(1. Tokyo metropolitan university, 2. University of Mons)

3:30 PM - 3:45 PM

[1Dp10] Mass production technology of PbZrTiO₃ by sputtering method for piezoelectric MEMS devices

*Hiroki Kobayashi¹, Kouhei Matsuoka¹, Tatsurou Tsuyuki¹, Isao Kimura¹, Takehito Jimbo¹ (1. ULVAC Inc.)

3:45 PM - 4:15 PM

[1Dp12] Dependence of crystal orientation of hafnium nitride thin film on substrate position in rf magnetron sputter deposition

*Tomoaki Osumi¹, Yasuhito Gotoh¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)

4:15 PM - 4:30 PM

[1Dp13] Formation of a mound-shaped structure in Ag thin films deposited by direct current sputtering

*Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

[1Dp01-13] TF/SE/EMP/MI/MS

Chair:

Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 4:45 PM Room D (Kotohira)

-
- [1Dp01S] Effects of a SrO buffer layer and in-situ post-annealing on the quality of EuO epitaxial thin films on SrTiO₃ substrates
 *Yoshihito Sano¹, Kenichi Kaminaga¹, Shingo Maruyama¹, Yuji Matsumoto¹ (1. Tohoku Univ.)
 1:30 PM - 1:45 PM
- [1Dp02] Metal-insulator transition in hydrogenated NdNiO₃
 *Ikuya Matsuzawa¹, Takahiro Ozawa¹, Yusuke Nishiya¹, Umar Sidik², Azusa Hattori², Hidekazu Tanaka², Katsuyuki Fukutani^{1,3} (1. The University of Tokyo, 2. Osaka University, 3. Japan Atomic Energy Agency)
 1:45 PM - 2:00 PM
- [1Dp03] Synthesis and Characterization of Metal Oxide Thin Films towards Novel Device Functionality
 *Kohei Fujiwara¹ (1. IMR, Tohoku University)
 2:00 PM - 2:30 PM
- [1Dp05] Spin-orbit interaction engineering in nanowire
 *keiko takase¹ (1. NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation)
 2:30 PM - 3:00 PM
- [その他] Break time
 3:00 PM - 3:15 PM
- [1Dp08] VO₂ thin film growth on polyimide sheet and electrical properties after peeling
 *kunio okimura¹, Yuta Miyatake², Toshihiro Nakanishi³ (1. Faculty of Engineering, Tokai University, 2. Graduate School of Engineering, Tokai University, 3. Graduate School of Engineering, Kyoto University)
 3:15 PM - 3:30 PM
- [1Dp09S] Growth of Oxygen vacancy stabilized zirconia thin films by reactive HiPIMS
 *Naoto Saito¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², Ming Yang¹, Tetsuhide Shimizu¹ (1. Tokyo metropolitan university, 2. University of Mons)
 3:30 PM - 3:45 PM
- [1Dp10] Mass production technology of PbZrTiO₃ by sputtering method for piezoelectric MEMS devices
 *Hiroki Kobayashi¹, Kouhei Matsuoka¹, Tatsurou Tsuyuki¹, Isao Kimura¹, Takehito Jimbo¹ (1. ULVAC Inc.)
 3:45 PM - 4:15 PM
- [1Dp12] Dependence of crystal orientation of hafnium nitride thin film on substrate position in rf magnetron sputter deposition
 *Tomoaki Osumi¹, Yasuhito Gotoh¹ (1. Graduate School of Engineering, Kyoto University)
 4:15 PM - 4:30 PM

[1Dp13] Formation of a mound-shaped structure in Ag thin films deposited by direct current sputtering

*Eiji Kusano¹ (1. Kanazawa Institute of Technology)

4:30 PM - 4:45 PM

SrTiO₃ 基板上への EuO 薄膜作製における SrO バッファ層と真空ポストアニールの効果

○佐野 義人, 神永 健一, 丸山 伸伍, 松本 祐司

東北大学大学院工学研究科

Effects of a SrO buffer layer and *in-situ* post-annealing on the quality of EuO epitaxial thin films on SrTiO₃ substrates

○Yoshihito Sano, Kenichi Kaminaga, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto

Tohoku Univ.

1. 諸言

強磁性半導体の EuO は、次世代スピントロニクス材料として期待されるものの、酸素や水との反応性が高く、劣化しやすいという欠点を有する。そのため、大気暴露下での物性測定が困難であり、半導体特性については未解明な部分が多い。特に、EuO の電気化学測定による半導体特性の報告例はない。一方、当研究室が開発した、イオン液体を電解質とする薄膜試料の作製から電気化学測定までを真空一貫で行なうことが可能な装置[1]を用いることで、大気に暴露することなく EuO 薄膜の電気化学測定が可能となる。本研究では EuO 薄膜作製にあたり、導電性を有する Nb ドープ SrTiO₃(Nb:STO) 単結晶基板を採用している。しかし、これまでは、基板加熱に伴い STO 基板界面から膜中への酸素熱拡散が EuO 薄膜の高品質化を阻んでいた[2]。そこで本研究では、STO 基板上への EuO 薄膜作製における SrO バッファ層の導入および真空ポストアニールの効果について調査したので報告する。

2. 実験方法

表面清浄化処理を行なった 0.05 wt% Nb:STO(100)単結晶基板上に、パルスレーザー堆積法によって SrO バッファ層を 500℃、酸素分圧 5×10^{-6} Torr で堆積後、EuO 膜を 375℃、酸素分圧 5×10^{-8} Torr で堆積したものを試料 A とする。また、試料 A と同様の条件で EuO 膜を SrO バッファ層上および直接基板上に作製し、真空チャンバーのベース圧力 (2×10^{-8} Torr) において 375℃で 30 min のポストアニールを行ったものを、それぞれ試料 B, C とする。製膜後は試料表面にアルミナキャップ層を堆積し、真空チャンバーから試料を取り出し、X 線回折(XRD)による解析を行なった。

3. 結果と考察

各試料の XRD パターンを Fig.1(a)に示す。また、各試料の XRD ピークより算出した *c* 軸長と EuO 002 回折ピークのロッキングカーブの半値幅を Fig.1(b)に示す。試料 B は *c* 軸長が文献値(5.141 Å)[3]と一致し、ロッキングカーブの半値幅は STO 基板上の EuO 薄膜の最小の文献値(1.1°)[4]を大幅に下回る 0.6°であったことから、化学量論的組成の高品質な単結晶薄膜であることがわかる。この結果から、SrO バッファ層を導入することで、真空ポストアニールの際に Nb:STO 基板から EuO 層への酸素拡散が抑制され、良質な EuO 薄膜が得られたものと推察される。当日は、各試料の磁化測定や電気化学測定の結果についても報告する。

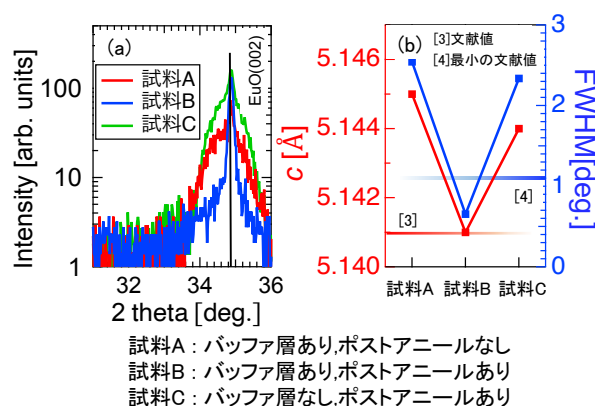


Fig.1: (a)各試料の XRD パターン.

(b)各試料の *c* 軸長およびロッキングカーブの半値幅.

文 献

- [1] S. Takata, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **110**, 103513 (2011).
- [2] W. Guo, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **124**, 235301 (2018).
- [3] B. T. Matthias, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 160-161 (1961).
- [4] P. Lomker, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 061401 (2019).

【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 19K15440, 20H02610 の助成を受けたものです。

*E-mail: yoshihito.sano.t1@dc.tohoku.ac.jp

NdNiO₃ の水素化による金属絶縁体転移○松澤郁也^{1*}, 小澤孝拓¹, 西谷侑将¹, Umar Sidik², 服部梓², 田中秀和², 福谷克之^{1,3}¹ 東京大学生産技術研究所, ² 大阪大学産業科学研究所, ³ 日本原子力研究開発機構Metal-insulator transition in hydrogenated NdNiO₃○Ikuya Matsuzawa^{1*}, Takahiro Ozawa¹, Yusuke Nishiya¹, Umar Sidik², Azusa Hattori², Hidekazu Tanaka² and Katsuyuki Fukutani^{1,3}¹The University of Tokyo, ²Osaka University, ³Japan Atomic Energy Agency

1. はじめに

希土類を R として、ペロブスカイト RNiO₃ は、温度変化により金属絶縁体転移を示します(1)。一方、最近の研究では、SmNiO₃ (SNO) の電気抵抗は、水素ドーピングにより室温で大幅に上昇することが示されています(2)。ただし、その水素誘発金属絶縁体転移のメカニズムはよく理解されていません。私達の研究の目的は、水素濃度と電子構造の関係を実験的に測定することにより、RNiO₃における水素誘起金属絶縁体転移のメカニズムを解明することです。

基板に厚さ 100nm 程度の NdNiO₃ の薄膜を作製し水素化の前に、フィルムが温度の低下とともに金属絶縁体転移を示したことを確認しました。水素化によるサンプルの電気抵抗の変化を測定し、その後核反応分析(NRA)を使用して、サンプル中の水素濃度を測定しました。

Fig. 1 に、NdNiO₃ 膜の電気抵抗と水素濃度 (NdNiO₃H_x) の関係を示します。水素濃度が増加すると、電気抵抗は $x = 0.4$ までは大幅に増加し、続いて $x = 0.4 \sim 0.9$ で平坦になりました。この抵抗の増加は、水素化によって NdNiO₃ 膜の金属絶縁体転移を引き起こされたことを示しています。 $x=0.4$ までの抵抗の急激な増加は、サンプルの水素ドーピングによって引き起こされた絶縁体相のパーコレーションを示していると考えられます。 x の関数としての抵抗の振る舞いから、金属絶縁体転移は $x \sim 0.5$ で一回完了すると考えられます。この時、Fig. 2 に示すように水素化によって Ni が電子ドーピングされて Mott 絶縁体となっていると予想されます。

- 1) J. B. Torrance et al., Phys. Rev. B (1992)
- 2) Jian Shi et al Nat Commun 5, 4860 (2014)

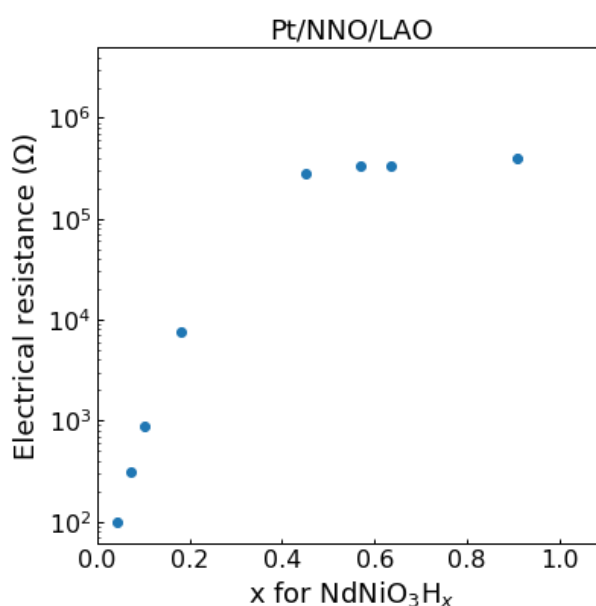


Fig. 1. NdNiO₃ 薄膜の電気抵抗と NRA によって得られた水素濃度の関係

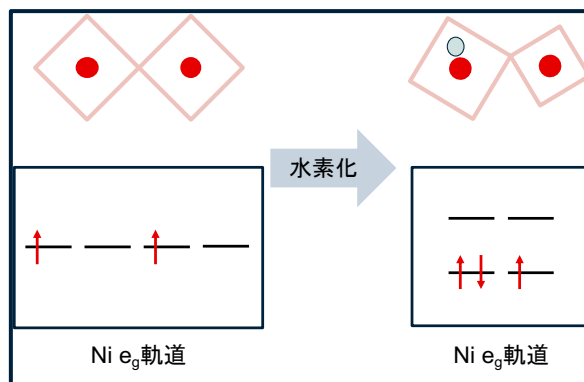


Fig. 2. 水素化前後での電子状態の変化

*E-mail: matsuzawa-ikuya447@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

新奇デバイス機能の実現に向けた金属酸化物の薄膜化研究

○藤原 宏平¹

¹ 東北大学金属材料研究所

Synthesis and Characterization of Metal Oxide Thin Films towards Novel Device Functionality

○Kohei Fujiwara¹

¹IMR, Tohoku University

1. はじめに

次世代エレクトロニクスの担い手として、多彩な電子機能（半導体特性、磁性、誘電性、超伝導など）を示す金属酸化物が囑望されている。新奇デバイス機能の検証および素子化・応用展開に向けた試料作製技術の確立を目指す上で、結晶方位が良く規定・制御され、かつ、急峻な界面を有する高品質薄膜の合成は欠かせない。本講演では、各種真空成膜プロセス（パルスレーザー堆積法、スパッタリング法、分子線エピタキシー法）を用いた酸化物薄膜の合成例に加え、新奇デバイス機能現象を評価・検証した結果を紹介する。

2. 実験結果

電子・磁気・新奇デバイス機能に関する下記研究成果を中心に、放射光を用いた電子状態解析の結果についても紹介したい。

A) スズ系ワイドギャップ酸化物半導体のトランジスタ機能

ペロブスカイト型 BaSnO_3 ^{1,2)}、 LiNbO_3 型 ZnSnO_3 ^{3,4)}

B) 電荷秩序系酸化物の薄膜合成と電流スイッチング機能の検証

層状希土類鉄酸化物 RFe_2O_4 ^{5,6)}

C) 電気化学デバイス構造を用いたフェライト磁性体の磁気特性制御

スピネル型 $(\text{Zn,Fe})_3\text{O}_4$ ^{7,8)}

D) スピントロニクスデバイス候補物質の提唱と電荷・スピン変換機能の実証

ルチル型 IrO_2 ⁹⁾, MoO_2 , WO_2 ¹⁰⁾

E) 真空成膜プロセスを駆使した薄膜新物質の合成と物性評価

コランダム型 $(\text{Cr,Ru})_2\text{O}_3$ ¹¹⁾、イルメナイト型超格子¹²⁾

文 献

- 1) K. Fujiwara *et al.*, *AIP Adv.* **6**, 085014 (2016).
- 2) K. Fujiwara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 203503 (2017).
- 3) H. Minato, K. Fujiwara *et al.*, *AIP Adv.* **8**, 055327 (2018).
- 4) K. Fujiwara *et al.*, *APL Mater.* **7**, 022505 (2019).
- 5) K. Fujiwara *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 155108 (2013).
- 6) K. Fujiwara *et al.*, *Appl. Phys. Express* **14**, 083001 (2021).
- 7) K. Fujiwara *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **1**, 1300108 (2014).
- 8) T. Ichimura, K. Fujiwara *et al.*, *Sci. Rep.* **4**, 5818 (2014).
- 9) K. Fujiwara *et al.*, *Nat. Commun.* **4**, 2893 (2013).
- 10) K. Fujiwara *et al.*, *J. Appl. Phys.* **125**, 085301 (2019).
- 11) K. Fujiwara *et al.*, *Chem. Mater.* **32**, 5272 (2020).
- 12) K. Miura, K. Fujiwara *et al.*, *Commun. Mater.* **1**, 55 (2020).

*E-mail: kohei.fujiwara@tohoku.ac.jp

ナノワイヤを用いたスピン軌道相互作用エンジニアリング

○高瀬 恵子^{1*}¹NTT 物性科学基礎研究所 量子科学イノベーション研究部 量子固体物性研究グループ

Spin-orbit interaction engineering in nanowire

○Keiko Takase^{1*}¹ Quantum Solid State Physics Research Group, Physical Science Laboratory,
NTT Basic Research Laboratories, NTT Corporation

スピン軌道相互作用 (SOI) は電子スピンと電子の軌道角運動量を結合させる量子相対論的效果であり、III-V 属半導体ではその効果が大きいことが知られている。SOI を電氣的に制御してスピン回転やスピン反転を引き起こすことは、スピン FET やスピン量子ビット、さらに最近ではマヨラナ束縛状態を利用したトポロジカル量子コンピュータへの応用の点で注目されている。本講演では、III-V 属半導体ナノワイヤから作製した電界効果トランジスタにおいて、ラッシュバ型スピン軌道相互作用を低ゲート電圧で非常に大きく制御することに成功した我々の研究[1) - 4)]について発表し、さらに新規構造素子についても紹介する。これらは、将来的には低消費電力スピン FET の実現に貢献すると期待される。また、関連して、量子ドット構造においても SOI が非常に重要な役割を果たすことがショットノイズ測定 (電流揺らぎ測定) からわかることも紹介する予定である。

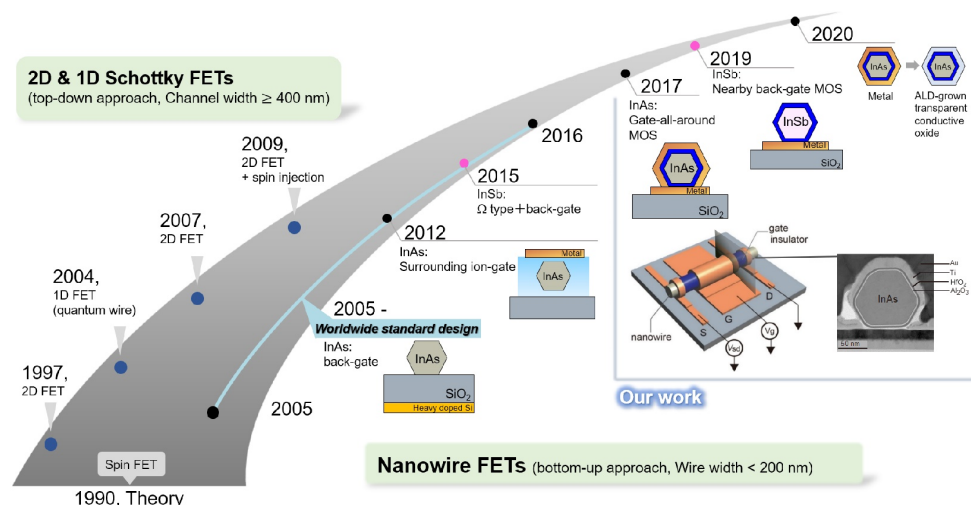


Fig. 1. スピン軌道相互作用の電界制御における研究の歴史。2017 年以降は我々の研究成果である[4)参照]。

文 献

- 1) K. Takase et al., Sci. Rep. **7**, 930 (2017)., 高瀬恵子、佐々木智 : 応用物理 **87**, 678 (2018).
- 2) K. Takase et al., Appl. Phys. Express **12**, 117002 (2019). (Open access)
- 3) K. Takase et al., Appl. Phys. Lett. **119** 013102 (2021). (Editor's Pick)
- 4) 高瀬恵子 et al., : 表面と真空 **64**, 118, (2021)、日本女性科学者の会学術誌, **21**, 30, (2021).
- 5) K. Takase et al., arXiv:2107.13928.

*E-mail: keiko.takase.wa@hco.ntt.co.jp

3:00 PM - 3:15 PM (Wed. Nov 3, 2021 1:30 PM - 4:45 PM Room D)

[その他] Break time

ポリイミド上へのVO₂薄膜成長と剥離後の電気的特性評価

○沖村 邦雄^{1*}, 宮武 佑多², 中西 俊博³

¹東海大工, ²東海大院工, ³京大院工

VO₂ thin film growth on polyimide sheet and electrical properties after peeling

○Kunio Okimura¹, Yuta Miyatake² and Toshihiro Nakanishi³

○¹ School of Engineering, Tokai Univ. ² Graduate School of Engineering, Tokai Univ.

³ Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.

1. はじめに

フレキシブルな基板上へ各種の機能性薄膜を堆積することは、柔軟なセンサー応用や膜への巨大な応力印加による物性研究などの可能性を有することから実現が期待される技術である。二酸化バナジウム(VO₂)は結晶構造転移に伴い比較的低温の68°C程度で数桁の電気抵抗変化、即ち絶縁体-金属転移(Insulator-Metal Transition: IMT)を示す。この抵抗変化はVO₂結晶のV-V鎖(C_R軸長)の格子長によって変化することから、単結晶基板へエピタキシャル成長したVO₂のC_R軸長の伸縮に伴う転移温度の大きな変化が知られている。[1] 本研究では石英及びガラス板上へ成長させたポリイミド膜(厚さ10 μm程度)上へVO₂結晶薄膜を堆積し、ポリイミド膜の剥離前後におけるVO₂の電気特性について調べた。VO₂結晶の成長促進のためにバッファ層としてZnOを導入した。[2]

2. 実験方法

実験は初めにポリイミド膜を合成石英及びガラス基板(20×20 mm²)上へスピンコート法で堆積した。ポリイミド原液をスピンコートした後、段階的な熱処理を行い10 μm厚程度のポリイミド膜を作製した。続いて反応性スパッタ法によりZnOバッファ層を堆積した。ZnO膜は厚さ500 nm程度であり、X線回折によりc軸配向していることを確認した。C軸配向ZnOの六方晶は122°のβ角を有するVO₂のa-c面に整合するためb軸配向成長し易い。[3] 最後に反応性スパッタ法を用いてVO₂薄膜作製を行った。尚、ZnOの熱拡散による組成変化を防ぐために、低温結晶成長に適する基板バイアス印加法を適用した。VO₂成膜は、基板温度260°C、全圧0.5 Pa、O₂流量1.0 sccm、RF電力200 W、基板バイアス電力25 Wで実施した。40分間の堆積時間ではVO₂膜厚は200 nm程度であった。

3. 実験結果と検討

ZnO/polyimide/quartz上に成膜したVO₂薄膜のXRDより、ZnO上ではVO₂(020)ピークが見られ、ZnOバッファ効果によりb軸配向成長した。基板バイアス効果により260°Cの低温においてVO₂配向成長が実現できた。

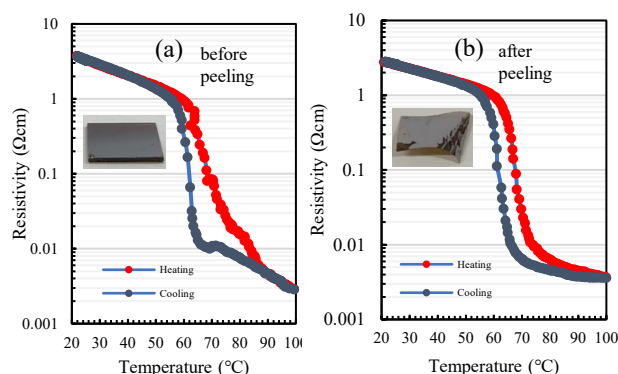


Fig. 1 Resistivity changes against temperature in VO₂/ZnO/polyimide/quartz (a), and VO₂/ZnO/polyimide (b). Inset pictures show appearance of samples.

VO₂/ZnO/polyimide/quartzに対して、石英基板から剥離前(a)と剥離後(b)の抵抗率-温度(p-T)特性を測定した結果をFig. 1に示す。剥離前(a)及び剥離後(b)ともに2.5桁程度のIMTを示した。剥離後のp-T特性は滑らかであり、基板からのストレスが解放されたことに起因する可能性がある。本構造はフレキシブルな構造を生かしてセンサーやアクチュエータへの応用が期待できる。発表では、剥離後の本薄膜に対する曲げや引張に対する抵抗変化についても議論する。

文 献

- [1] Y. Muraoka and Z. Hiroi, Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 583.
- [2] K. Kato, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **42** (2003) 6523.
- [3] H. Hoshino *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **191** (2019) 9.

*E-mail: okimura@tokai.ac.jp

反応性 HiPIMS 法による酸素空孔安定化ジルコニア薄膜の形成

○齋藤 直人¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², 楊 明¹, 清水 徹英^{1*}

¹東京都立大学, ²モンズ大学

Growth of oxygen vacancy stabilized zirconia thin films by reactive HiPIMS

○Naoto Saito¹, Adriano Panepinto², Stephanos Konstantinidis², Ming Yang¹ and Tetsuhide Shimizu^{1*}

¹Tokyo metropolitan university, ²University of Mons

1. はじめに

ジルコニアの立方晶を室温で安定させることは、優れた化学安定性や高硬度、卓越した光学特性など様々な特徴を持つジルコニア薄膜を実現させるための重要な研究課題となっている。一方でその室温安定化にジルコニア格子内の酸素欠損濃度が大きな役割を果たすことが明らかにされている^[1]。

これに対して本研究では、非化学両論的なジルコニア薄膜を形成するため、反応性大電力パルススパッタリング (R-HiPIMS) 法によるピーク電流値安定化技術を適用し、その実現可能性を検証した。同手法では、ターゲットに流れるパルス電流波形をモニタリングし、そのピーク電流値と酸素分圧の増減の関係性から反応性モードの制御を行うものである^[2]、これにより、高価な分圧モニタリング装置や流量制御装置を用いることなく、パルス電流波形をモニタリングするだけで反応性モード制御が実現されるため、実生産期への適用が期待されている。本研究は、同手法のさらなる汎用性の検証を目的として、ジルコニア膜への酸素空孔導入に対する実現可能性を明らかにすることを研究目的とした。

2. 実験方法

3 インチの Zr ターゲットを用いて、Ar および酸素の混合雰囲気下における反応性 HiPIMS 放電によりジルコニア薄膜を形成した。ピーク電流値制御における制御値として、設定電流 30, 40, 50 A の 3 条件でフィードバック制御を行い、30 min の成膜を実施した。形成したジルコニア薄膜の結晶相を評価するため、微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) による評価を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に取得した X 線回折パターンを示す。

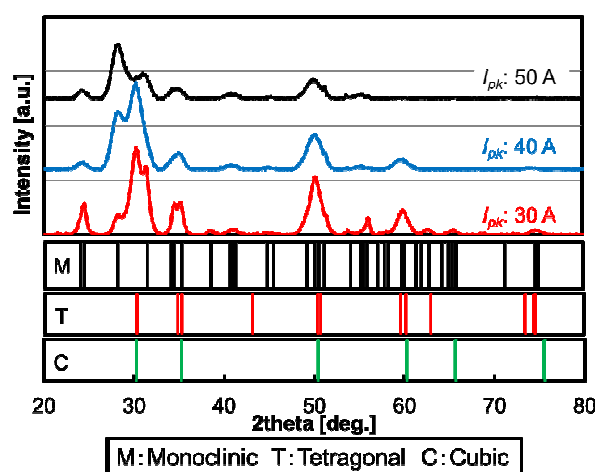


Fig. 1. GI-XRD による X 線回折パターン

化合物モードでの薄膜形成が想定されるピーク電流値 50 A の条件では、単斜晶単相膜が形成されているのに対して、遷移領域での薄膜成長が期待される 30, 40 A のピーク電流値制御下では、正方晶および立方晶由来の結晶ピークが確認された。ピーク電流値制御による遷移領域制御下での成膜の実現により、膜中の酸素欠損が導入されたことが、室温下における結晶相変態に寄与したものと推察できる。

4. 結言

本研究では、酸素空孔安定化立方晶ジルコニア膜の形成に向けた R-HiPIMS 法におけるピーク電流値制御技術の適用可能性を検証した。その結果、遷移領域下での成膜の実現により、室温安定相の単斜晶ではない結晶相が出現することを明らかにした。

文 献

- 1) Mohsin. R: Scripta Materialia, **124**, 26(2016)
- 2) Shimizu. T: J. Phys. D, **49** (2016) 065202

*E-mail: simizu-tetuhide@tmu.ac.jp

圧電 MEMS デバイス向け PbZrTiO₃ スパッタ 量産化技術

○小林宏樹^{1*}, 松岡耕平¹, 露木達朗¹, 木村勲¹, 神保武人¹

¹株式会社アルバック

Mass production technology of PbZrTiO₃ by sputtering method for piezoelectric MEMS devices

○Hiroki Kobayashi^{1*}, Kouhei Matsuoka¹, Tatsurou Tsuyuki¹, Isao Kimura¹, Takehito Jimbo¹

¹ULVAC Inc.

MEMS (Micro Electro Mechanical System, 微小電気機械システム) 技術は、各種基板上に電子回路と微小機械構造を集積させたデバイスである。その組み合わせによって様々な機能を発現するものであり、スマートフォン、自動車、(産業用) ロボットなど、近年の社会インフラを支える必要不可欠な技術となっている。これら技術の進展に伴い、高性能・高付加価値デバイスとしての MEMS への期待がますます高まってきている。特に Si を基板、構造部材として、ドライエッチングなどの微細加工技術を用いて作製される Si-MEMS は CMOS との融合が可能となるため、高性能化、多機能化、低消費電力、小型・軽量化、低コスト化などの同時実現が可能となる。このような背景から、Si-MEMS 上へのジャイロセンサ、マイクロアクチュエータ、インクジェット等を 作りこむための圧電素子の適用を始めとして、その応用範囲は急速な拡大を見せている。筆者らはこれまで MEMS 用に様々な機能性材料薄膜の形成プロセス開発を行ってきたが、本稿では、その中でも特に今後の応用展開が期待される圧電材料の Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)について紹介する。

PZT 膜及び上下部電極は全てスパッタリング法で形成され、基板は φ200 mm Si 基板を用いている。スパッタリングターゲットには PbO が 30%過剰添加された PZT (Zr/Ti=52/48)セラミックターゲット(アルバック製)を用いた。また、PZT 膜の成膜速度は 3.8μm/h であった。

一般的に PZT 膜の結晶化温度はスパッタリング法で 600℃ 程度であり、CMOS の耐熱性の観点から、MEMS-PZT と CMOS 混載の課題は PZT の成膜温度を下げることである。PZT 成膜温度として 500℃以下の低温プロセスが必要とされ、従来の PZT 成膜温度では CMOS への搭載は困難であった。筆者らは、下部電極と PZT 間にバッファ層を適用することで、PZT 成膜温度の低減を図れるのではないかと考え、実験を行っ

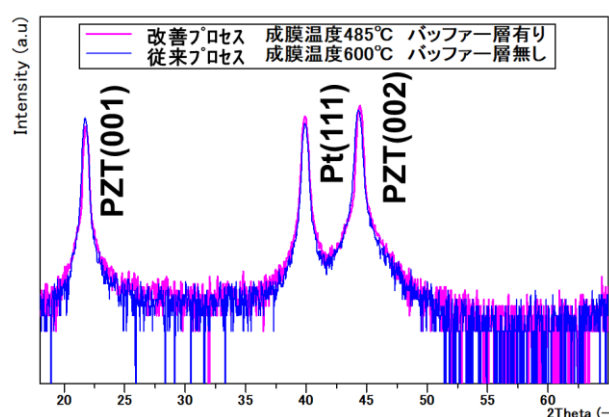


Fig. 1. PZT 膜の XRD 測定結果

た。

図 1 に、従来プロセスと改善プロセスとの結晶配向性の比較を示す。この結果から、成膜温度 485℃においても、パイロクロア相の発生しない、ペロブスカイト単相の PZT 膜を形成できることを確認した。

PZT 膜の電気的特性、圧電特性および量産技術の詳細に関しては当日報告する。

文 献

- 1) 鄒 弘綱 : セラミックス **47**, 760 (2012).
- 2) K. Suu : 4th international workshop on Piezoelectric MEMS, Kobe (2014) I-1.
- 3) S. Fujii, I. Kanno, T. Kanda, and R. Takayama : Jpn. J. Appl. Phys., **36**, 6065 (1997).
- 4) I. Kanno, H. Kotera, and K. Wasa : Sensors and Actuators A, **107**, 68 (2003).
- 5) S. Hiboux, P. Muralt, and N. Setter : Proc. MRS Fall Meeting, **596**, 499 (1999).
- 6) K. Suu : 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore (2019).

*E-mail: hiroki2_kobayashi@ulvac.com

高周波マグネトロンスパッタにより成膜した 窒化ハフニウム薄膜の結晶配向性の成膜時の基板位置依存性

○大住 知暉¹, 後藤 康仁^{1*}

¹ 京都大学大学院工学研究科

Dependence of crystal orientation of hafnium nitride thin film on substrate position in rf magnetron sputter deposition

○Tomoaki Osumi¹ and Yasuhito Gotoh^{1*}

¹Graduate School of Engineering, Kyoto University

1. はじめに

フィールドエミッタアレイ (FEA) は高温や放射線環境下でも安定して動作する電子源として期待される。FEA の陰極材料として化学的な安定性から窒化ハフニウム (HfN) が適していると考えられる¹⁾。これまでに、池田らにより HfN を用いた FEA による能動素子の作製が行われた²⁾。特性をさらに向上させるために、陰極材料である HfN の最適化が必要であると考えられる。成膜条件の最適化を目的として、結晶配向性の異なる HfN 薄膜の成膜を試みた。タングステン薄膜では、基板ホルダ上の基板の位置を変えて、結晶配向性の異なる薄膜を作製できることが報告されている³⁾。HfN 薄膜についても、成膜時の基板位置と結晶配向性の関係を調べたので報告する。

2. 薄膜の作製と評価の方法

HfN ターゲットを用いて高周波マグネトロンスパッタにより HfN 薄膜を作製した。成膜にはアルバック機工 RFS-200 を用いた。成膜条件は高周波電力 80 W, 基板温度 500°C, アルゴン (Ar) 圧力 0.6 Pa ないし 1.2 Pa である。膜厚 400 nm の SiO₂ を表面に形成した Si ウエハを 1 cm 角に切り出したものを基板とした。基板は HfN ターゲットのエロージョンリングにほぼ対向する位置 (位置 b), 位置 b より内側の位置 (位置 a), 位置 b より外側の位置 (位置 c) の 3 箇所に配置した。結晶配向性の評価は京都大学ナノテクノロジーハブ拠点のリガク X 線回折装置 Smart-Lab 9K を用いて, $\theta - 2\theta$ 測定, ロッキングカーブ測定を行った。

3. 結晶配向性の評価

$\theta - 2\theta$ 測定において, NaCl 構造の HfN の (111) 面,

(200) 面, (220) 面からの回折線が強く観測された。基板位置が外側になるにつれて, (200) 面の (111) 面に対する相対強度が小さくなり, (220) 面の (111) 面に対する相対強度が大きくなった。(111), (200), (220) 面からの回折線のロッキングカーブ測定を行った。Fig. 1 に Ar 圧力 1.2 Pa で成膜した HfN 薄膜の (200) の回折線のロッキングカーブを示す。基板位置 a では, 回折線の極大が中央にあるが, 基板位置 c では, 回折線の中央付近が窪んでいる。これから, 基板位置によって結晶配向性が異なることが示唆されている。今後, 異なる成膜条件についても, 結晶配向性と基板位置との依存性を評価する予定である。

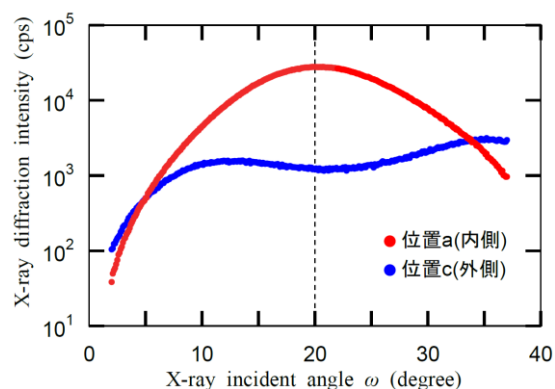


Fig. 1. Ar 圧力 1.2 Pa で成膜した HfN 薄膜の (200) 回折線のロッキングカーブ

謝辞

本研究は科研費 21H01860 の補助を受けた。

文 献

- 1) 後藤, J. Vac. Soc. Jpn, **60**, 55 (2017).
- 2) K. Ikeda et al., JVSTB, **29**, 02B116 (2011).
- 3) H. Fujiwara et al., Proc. ISSP2015, p. 387 (2015).

*E-mail: gotoh.yasuhito.5w@kyoto-u.ac.jp

直流スパッタリング法により堆積された銀薄膜におけるマウンド状構造の形成

○草野 英二*

金沢工業大学高信頼理工学研究センター

Formation of a mound-shaped structure in Ag thin films deposited by direct current sputtering

○Eiji Kusano

Co-creative Research Center of Industrial Science and Technology, Kanazawa Institute of Technology

1. はじめに

スパッタリング法により堆積された薄膜の構造は Structure-Zone-Model(SZM)¹⁾ により説明される。発表者は 4 族金属である Ti, Zr, および Hf に着目し, その物質の融点により規格化された基板温度 (T_{sub}/T_m) により薄膜の構造と物性を整理できることを報告してきた²⁾。しかし, 例えば同じ遷移金属においても 4 族と 11 族金属ではその性質が大きく異なる。そこで, 異なる族においても, 金属薄膜の構造と物性が同様に整理されるかに着目し, 11 族金属である Ag について T_{sub}/T_m と堆積された薄膜の構造との関連を整理した。その結果, 高い基板温度で堆積された Ag 薄膜は, 粒間に空間を持つ表面が平らであるマウンド型構造をとることが明確に示された。この構造はスパッタリング薄膜の構造モデルにおいては示されていない¹⁾。本発表では, Ag 薄膜の構造と物性の関係を示すと同時に, 粒間に空間のあるマウンド構造が形成される機構を考察する。

2. 実験方法

薄膜堆積にはロードロック式の高真空マグネトロンスパッタリング装置を用いた。ターゲットは 75mmφ の Ag とした。放電ガスは Ar とし, 圧力を 0.4, 1.2, および 2.0 Pa とした。陰極に直流電力を定電流制御モード(電流: 0.40 A)で印加した。基板は無アルカリガラスとした。成膜中に基板はその背面より抵抗加熱式の Mo ヒータにより加熱された。基板温度は室温–500 °C とした。

膜厚は, 段差計および蛍光 X 線装置(XF)により測定された。薄膜構造は X 線回折(XRD), 表面粗さは走査型電子顕微鏡(SEM)および原子間力顕微鏡(AFM), 電気抵抗率は 4 探針法による表面抵抗測定により評価した。

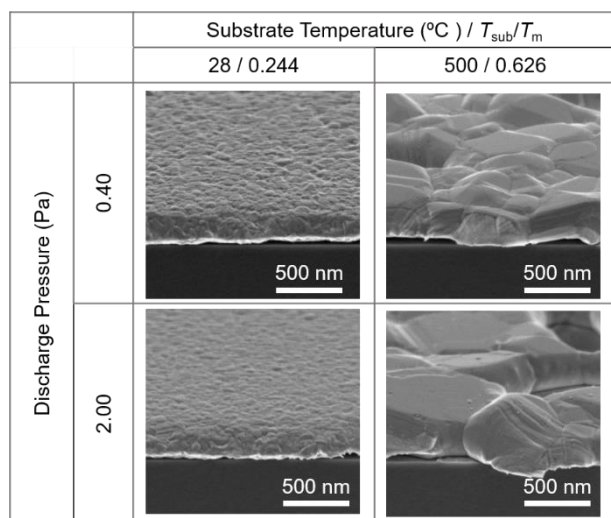


Fig.1 Cross-sectional SEM images of Ag thin films deposited at substrate temperatures of R.T. and 500 °C for discharge pressures of 0.40 and 2.00 Pa.

3. 結果と考察

Fig. 1 に堆積された Ag 薄膜の SEM 写真を示す。室温基板に堆積された薄膜においては微細な粒構造が得られるが, 温度 500 °C ($T_{\text{sub}}/T_m=0.626$) の基板に堆積された薄膜においては上面が平らで, それぞれの粒間に空間のあるマウンド形状の粒構造が得られた。Fig.2 に AFM 像より求められた Ag 薄膜粒の横方向の径を示す。基板温度が高くなるとともに粒径が大きくなり, SEM 結果と一致する。

空間のある粒構造が成長することにより, 相対物質質量/物理膜厚比として求められた相対膜密度が基板温度 500 °C で堆積された薄膜においては室温で堆積された薄膜の相対密度の 6 割程度に低下し, 同時に, 抵抗率が高くなった。また, 堆積された薄膜の応力は, 基板温度とともに圧縮から引張へと変化した。

空間のあるマウンド状構造の形成は Ag の高い表面拡散係数と膜堆積中に蓄積される応力の緩和に相関し, また, 平坦な上面を持つマウンドの発達はマウンド上面における粒拡散に対するエッジ拡散障壁により説明される。

4. おわりに

直流マグネトロンスパッタリング法により Ag 薄膜を堆積し, その微小構造形態を観察した。高い温度の基板に堆積された Ag 薄膜においては, スパッタリング薄膜構造モデル(SZM)においては説明されていなかった粒間に空間のあるマウンド状構造が形成されることを示し, その形成機構を議論した。

文 献

- 1) E. Kusano, Structure-zone modeling of sputter-deposited thin films: a brief review, Appl. Sci. Convergence Technol. **28**, 179-185 (2019).
- 2) E. Kusano, Revisitation of the structure zone model based on the investigation of the structure and properties of Ti, Zr, and Hf thin films deposited at 70–600 °C using DC magnetron sputtering, J. Vac. Sci. Technol. A, **36**, 041506 (2018).

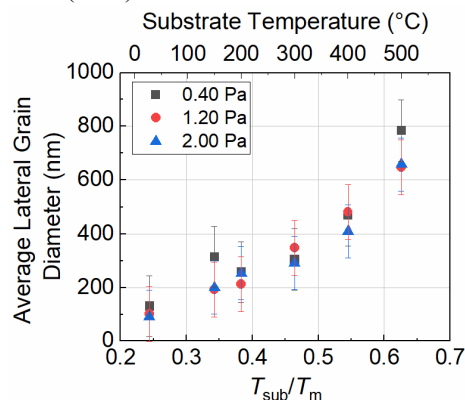


Fig.2 Average lateral grain diameter of the Ag thin films as a function of T_{sub}/T_m . The average lateral grain size was calculated from the number density of particle obtained by AFM measurements.

*E-mail: kusano@neptune.kanazawa-it.ac.jp