

(様式第5号)

RFスパッタ法で作製した窒化物圧電薄膜の  
エックス線吸収微細構造解析  
X-ray absorption fine structure analysis of Nitride-based piezoelectric thin films  
prepared by radio-frequency sputtering

上原 雅人 大曲 新矢  
Shinya Ohmagari, Masato Uehara

国立研究開発法人産業技術総合研究所センシングシステム研究センター  
Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial  
Science and Technology

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高い圧電性を示すスカンジウム添加窒化アルミニウムに関して、Sc原子周辺の局所構造を評価するために、RFスパッタリング法で薄膜を作製し、XANES/EXAFS測定を行った。Sc組成が同等で圧電性能の異なる膜の間で、配位構造の違いが観察された。

### (English)

To study the local structure around Sc atoms in ScAlN with high piezoelectricity, the thin films were prepared by RF sputtering method, and XANES / EXAFS measurement was performed. Differences in coordination structure were observed between films with different piezoelectric performance.

## 2. 背景と目的

ウルツ鉱型でc軸方向に自発分極を持つ窒化物圧電体は、比誘電率が低く弾性率が高いことから、高周波フィルタ\*1やセンサ、エナジーハーベスタ等に応用されている。例えば、窒化アルミニウム (AlN) は、Q値\*2が高いことから、SAWやBAWなどの高周波共振デバイスに用いられており、スマートフォンなどの移動端末に搭載されている。今後、Beyond 5G/6G通信の高周波数化や周波数帯の近接化に向けて、圧電性の更なる向上が求められている。産総研の秋山らは、AlN中にスカンジウム (Sc) を添加することで、圧電性が大きく向上することを発見し [Akiyama *et al.*, *Adv. Mater.* (2009)], Sc固容量が43%のときに窒化物材料中で最高の圧電性 (圧電定数  $d_{33}$ : 28 pC/N) を示すことを見出した。このブレークスルーをきっかけとして、様々な複合窒化物についても研究が行われている。DFT計算によると、配位構造の変化が圧電性能向上に関係することが指摘されている。しかし、配位構造を実際に評価した例はない。

本研究では、窒化物圧電薄膜の元素添加による配位構造や結合状態の変化を調べることを目的として、X線吸収微細構造解析 (NEXAFS/EXAFS) に取り組む。RFスパッタ法で圧電性の異なる窒化物圧電薄膜を作製し、Sc-Nの結合状態の変化を系統的に調べることを目的とする。前回、Sc添加GaNについてX線吸収微細構造解析に取り組んだ結果、Sc濃度により配位構造が変化することが確認できた。今回は、Sc添加AlNを対象として、Sc組成が同等だが圧電性能が異なる薄膜を作製し、極低温でのXAFS測定測定を行って、その配位構造を考察する。

\*1 高周波フィルタ・・・通信に必要な周波数信号のみを抜き取り、不必要な周波数信号をフィルタリングする、通信機器に不可欠なRF部品。一つの移動通信端末で、国や地域によって異なる複数の通信規格に合ったフィルタを設計する必要がある、スマートフォンには複数個が搭載されている。

\*2 Q値 (Quality factor)・・・共振周波数 ( $f_0$ ) における信号の鋭さを表す。Q値が高いほど、 $f_0$ により近い周波数成分のみを通す。AlNはQ値が高いため、ほぼ全てのFBAR (Film Bulk Acoustic Resonator) 型フィルタに採用されている。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

反応性スパッタリング法により、Si基板上にScAlN薄膜を形成した。薄膜の微細構造を解明するために、BL11にて、クライオスタットを用いて10Kに冷却し、XANES/EXAFS測定を行った。

測定対象元素および吸収端のエネルギー

- ・ Sc-K端 (4.5 keV)

測定法

- ・ 蛍光法 (Fluorescence yield : FY)

XAFS解析には、Athena、Artemisを用いた。

### 4. 実験結果と考察

図1に、Sc組成が同等で圧電性能の異なる2つのScAlN薄膜のXANES Sc K-edgeスペクトルを示す。いずれの試料でも4.49 keV付近に明瞭なpre-edge peakが観察された。これは3d遷移金属であるScの配位構造が四面体対称であることに起因する[Yamamoto., *X-Ray Spectrom.* (2008)]。また、圧電性能が高い膜のピーク強度が強かった。今回、4つの試料について測定したが、同様な傾向であった。すなわち、圧電性能が高い膜の方が四面体対称構造を堅持していることがわかった。この対称性の堅持が圧電性関係すると推察される。

また、図2のEXAFSでもスペクトルに相違が見られ、ScAlNの配位構造や固溶状態の均一性の違いが示唆された。

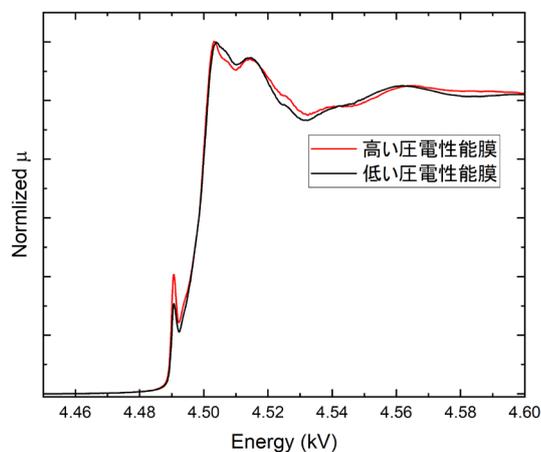


図1 圧電性能の異なる ScAlN の Sc K-edge XANES スペクトル(測定温度 : 10K)

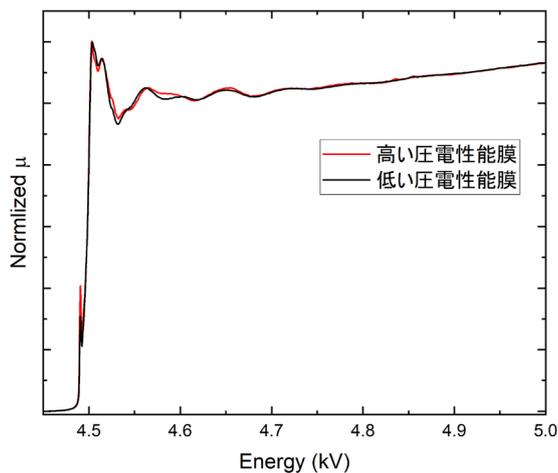


図2 圧電性能の異なる ScAlN の Sc K-edge EXAFS スペクトル(測定温度 : 10K)

## 5. 今後の課題

今回抽出した動径分布構造関数に対し、構造モデルを規定したカーブフィッティング (FEFF による理論計算) により、Sc 原子周辺の局所構造の変化を明らかとし、圧電性向上の指針を構築する。

## 6. 参考文献

- **M. Uehara**, Y. Amano, S. A. Anggraini, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure, Ceram. Int., in press (2021)
- S. A. Anggraini, **M. Uehara**, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Polarity Inversion of Aluminum Nitride Thin Films by using Si and MgSi Dopants, Sci. Rep., 10, 4369 (2020)
- S. A. Anggraini, **M. Uehara**, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Effects of different divalent cations in mTi-based codopants (m = Mg or Zn) on the piezoelectric properties of AlN thin films, Ceram. Intel., 46, 4015-4019, (2020)
- **M. Uehara**, T. Mizuno, Y. Aida, H. Yamada, K. Umeda, and M. Akiyama, Increase in the Piezoelectric Response of Scandium-doped Gallium Nitride Thin Films Sputtered Using a Metal Interlayer for Piezo MEMS, Appl. Phys. Lett., 114, 012902 (2019)
- K. Hirata, H. Yamada, **M. Uehara**, S. A. Anggraini, and M. Akiyama, First-principles study of piezoelectric properties and bonding analysis in (Mg, X, Al)N solid solutions (X = Nb, Ti, Zr, Hf), ACS Omega, 4, 15081-15086 (2019)

- S. A. Anggraini, **M. Uehara**, H. Yamada, and M. Akiyama, Mg and Ti codoping effect on the piezoelectric response of aluminum nitride thin films, Scr. Mater., 159, 9-12 (2019)
- **M. Uehara**, H. Shigemoto, Y. Fujio, T. Nagase, Y. Aida, K. Umeda, and M. Akiyama, Giant increase in piezoelectric coefficient of AlN by Mg-Nb simultaneous addition and multiple chemical states of Nb, Appl. Phys. Lett., 111, 112901 (2017)

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

窒化物圧電薄膜、高周波フィルタ、AlN、スカンジウム

9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2023年 3月)