

博士論文

c 軸平行もしくは c 軸垂直極性反転多層
AlN 系薄膜の形成と
その高次モード音響共振子への応用

2015 年

名古屋工業大学工学研究科

機能工学専攻

鈴木 雅視

**Growth of c-axis parallel or normal
polarity inverted multilayered AlN-based films
and
applications to high overtone mode
acoustic wave resonators**

By Masashi Suzuki

Nagoya Institute of Technology
Graduate School of Engineering

c 軸平行もしくは c 軸垂直極性反転多層 AlN 系薄膜の形成と その高次モード音響共振子への応用

鈴木 雅視

概要

本論文は、イオンビームアシスト成膜法による c 軸平行もしくは c 軸垂直極性反転多層 AlN 系薄膜の形成とそれを用いた高次モード音響共振子について詳述したものである。

AlN ウルツ鉱構造薄膜をアモルファス基板上に形成すると、c 軸が基板面に対して垂直に自己配向する性質がある。これは六方最密面である(0001)面の表面エネルギーが最も低いためである。AlN 薄膜では、c 軸方向によって励振する音波が決定される。自己配向 c 軸垂直 AlN 薄膜では縦波のみが励振され、この縦波型 c 軸垂直 AlN 薄膜共振子は移動体通信端末の周波数フィルタとして実用化されている。一方、AlN 薄膜を用いて横波のみを励振するためには、c 軸を基板に対して平行に配向させる必要がある。横波は液体界面でのエネルギー漏洩が小さい。よって、c 軸平行 AlN 薄膜共振子は液体物性センサやバイオマーカーといった液体中動作が必要なセンサへの応用が期待できる。

一般的な圧電薄膜内の極性は一方向であり、基本モードで励振する。対して、極性反転多層膜では、高次モードでの励振が可能となる。そのため、動作周波数の高周波化やデバイスの耐電力性向上に繋がる。

AlN 薄膜の結晶方位制御および c 軸平行 AlN 薄膜形成にはエピタキシャル成長法が、極性制御にはバッファ層挿入が一般的に用いられている。しかしながら、両者とも音響共振子に必要な下部電極の形成および極性反転多層膜の形成が困難である。一方、成膜中のイオンビーム照射に対する各結晶面におけるスパッタ率異方性を利用する結晶方位制御が報告されている。この方法は基板や下地に依存しない。そこで本論文では、AlN 系薄膜の結晶方位および極性が、成膜中のイオンビーム照射により制御できるか調査を行った。またアモルファス基板上への c 軸平行 AlN 薄膜、c 軸平行極性反転 AlN 多層膜、c 軸垂直極性反

転 ScAlN 多層膜の形成を試み、それらを用いた音響共振子の作製および評価を目的とした。

RF マグネトロンスパッタ法による AlN 薄膜の形成中に、ECR イオン源から加速電圧 3 kV のイオンビーム照射を行うことにより、アモルファス Al 膜/石英ガラス基板上への c 軸平行 AlN 薄膜形成に世界で初めて成功している。この薄膜を用いた音響共振子では、純横波のみの励振を確認した。また、純横波の電気機械結合係数 k_{15} を評価した結果、0.05 と見積もられ、この値は AlN 単結晶の 63%であった。さらに、各層を形成する際のイオンビーム照射の面内方向を変化させることで、c 軸平行膜の極性方向が制御できることを明らかにした。これにより c 軸平行極性反転 AlN 多層膜の形成、この構造膜を用いた音響共振子による純横波のみかつ高次モードでの励振に成功した。

バッファ層挿入を用いない c 軸垂直 AlN および ScAlN 薄膜の極性制御には成膜中に負イオンを照射する酸化物粒スパッタ法、正イオンを照射する陽極 RF バイアス成膜法の両者により実現した。イオン照射なしの AlN 系薄膜では Al 極性となるが、イオン照射された薄膜では N 極性となることが判明した。また、これらの極性制御法を用いて c 軸垂直極性反転 ScAlN 多層膜音響共振子の形成に成功し、高次モードでの励振およびイオン照射による極性制御は下層の極性に影響を及ぼされないことを実証した。

本論文では、成膜中のイオンビーム照射制御により、AlN 系薄膜の結晶方位や極性方向の制御が可能であることを明らかにした。さらに本制御法を用いることで、極性反転構造膜、螺旋溝造 AlN 膜が形成可能であることを実証した。また、結晶方位制御により得られた c 軸平行 AlN 薄膜では横波励振に、極性反転構造 AlN 膜では、高次モード共振に成功しており、通常の c 軸垂直 AlN 薄膜共振子では有し得ない特性が観測された。よってこのイオンビーム照射による制御法は AlN 薄膜共振子の応用範囲拡大や高性能化に有用な技術になると考えられる。

Growth of c-axis parallel or normal polarity inverted multilayered AlN-based film and applications to high overtone mode acoustic wave resonators

Masashi Suzuki

Abstract

This thesis presents the growth of c-axis parallel or normal polarity inverted multilayered AlN-based films and applications to high overtone mode acoustic wave resonators.

The c-axis tends to be oriented normal to the substrate plane in AlN wurtzite films on amorphous substrates. According to Bravais law, this is caused by the lowest surface energy of (0001) plane in the AlN crystal plane. c-Axis normal AlN film resonators excite longitudinal wave. They have been in commercial use for a GHz filter in mobile communications. In contrast, c-axis parallel AlN films can excite shear wave. The energy leakage into liquid of shear wave is smaller than that of longitudinal wave. Therefore, c-axis parallel AlN film resonators are suitable for liquid sensors, bio-sensors and immune sensors.

Usual piezoelectric films have unidirectional polarity in the thickness direction. The usual piezoelectric film resonator excites the fundamental mode resonance. On the other hand, a polarity-inverted multilayered film resonator can excite high overtone mode resonance, enabling high frequency operation or high power operation.

An epitaxial film growth and the insertion of a buffer layer have been commonly used for the control of the crystalline orientation and the polarity direction in AlN films, respectively. However, a bottom electrode for acoustic wave resonators and a polarity inverted multilayered structure have not been obtained. In previous studies, the crystalline orientation of face-centered cubic and wurtzite films is controlled by ion beam irradiation during film growth. This is caused by the ion beam tolerant (or sputtering yield) anisotropy of the crystal.

In this study, the effect of ion beam irradiation during the film growth on the crystalline orientation and the polarity of AlN-based films were investigated. “c-Axis

parallel AlN films”, “c-axis parallel polarity inverted AlN films”, and “c-axis normal polarity inverted ScAlN films” were grown on a silica glass substrate by the ion beam assisted deposition. The piezoelectric properties of the AlN film resonators were also investigated.

The c-axis parallel AlN film was grown on amorphous Al film / silica glass substrate by 3 kV accelerated ion beam irradiation from ECR ion source during the film growth. The c-axis parallel AlN film resonator excited pure shear wave. In addition, the polarity of the c-axis parallel AlN films was controlled by adjusting in-plane direction of the ion beam irradiation. The c-axis parallel polarity inverted multilayered AlN films were obtained by this deposition method. The pure shear mode resonators consisting of the c-axis parallel polarity inverted four-layered AlN films excited 4th overtone mode resonance.

The polarity of c-axis normal AlN and ScAlN films was also controlled by ion beam irradiation due to co-sputtering a small amount of oxide onto the target or applying an RF bias to the anode. The polarity of the films with and without ion beam irradiation was N-polarity and Al-polarity, respectively. The bilayer polarity-inverted $(000\bar{1})/(0001)$ ScAlN film resonators were fabricated by using these polarity control techniques. Second overtone mode resonance excitation observed in the $(000\bar{1})/(0001)$ ScAlN film resonator demonstrated that the polarity inversion occurred without depending on the polarity of the under-layer.

In conclusion, we demonstrated that the crystalline orientation and the polarity direction of AlN-based films were controlled by ion beam irradiation during the film growth. The c-axis parallel AlN films and the polarity inverted multilayered AlN-based films were obtained by these techniques. The excitation of shear wave was observed in the c-axis parallel AlN film resonator. High overtone mode resonance was observed in the polarity inverted multilayered AlN-based film resonators. These results show that the control of the crystalline orientation and the polarity direction by ion beam irradiation are useful techniques for obtaining high performance AlN-based film resonators.

目次

第 1 章	序論	1
1.1	本論文の目的	2
1.2	本論文の内容と構成	4
1.3	逆圧電効果による音波励振	5
1.3.1	圧電効果および逆圧電効果	5
1.3.2	逆圧電効果によるバルク音波励振	6
1.3.2	電気機械結合係数	8
1.4	AlN 薄膜音響共振子 (AlN FBAR)	9
1.4.1	FBAR の歴史, 特徴	9
1.4.2	窒化アルミニウム(AlN)	10
1.4.3	AlN の誘電率, 圧電定数, 圧電定数, 密度	12
1.4.4	AlN 薄膜の結晶方位と励振するバルク音波の関係	13
1.5	3 次元構造薄膜	21
1.5.1	極性反転多層膜高次モード音響共振子	21
1.5.2	擬似位相整合方式によるレーザ光波長変換デバイス	23
	References	25
第 2 章	イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成	29
2.1	イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法	31
2.1.1	RF マグネトロンスパッタ法	32
2.1.2	ECR 型イオン源からのイオンビーム照射	34
2.1.3	イオンビームアシストのよる結晶配向制御	35
2.1.4	基板洗浄	36
2.1.5	成膜条件	37
2.2	X 線回折法による膜の結晶配向性の評価	39
2.2.1	2θ - ω 走査 X 線回折法	39
2.2.2	極点 X 線回折法	41
2.2.3	イオン照射なし AlN 薄膜と加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜の結晶配向性	42
2.2.4	加速電圧 0.3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜の結晶配向性	47
2.4	Al/石英基板上における c 軸平行 AlN 薄膜	50
2.4.1	結晶配向性	51
2.5	c 軸平行 AlN 薄膜 HBAR	53
2.5.1	HBAR 構造と圧電性評価測定系	53

2.5.2	c 軸平行 AIN 膜 HBAR のインパルス応答	55
2.5.3	c 軸平行 AIN 薄膜の実測横波変換損失	56
2.5.4	Mason の等価回路モデルによる変換損失	57
2.5.5	c 軸平行 AIN 薄膜のすべりモード電気機械結合係数 k_{15}	60
2.6	c 軸平行配向 AIN 薄膜を用いた音響多層膜共振子	61
2.6.1	音響多層膜共振子 (SMR : Solidly Mounted Resonator)	61
2.6.2	c 軸平行 AIN 薄膜 SMR の特性	62
2.7	c 軸平行 AIN 薄膜の表面	65
	Reference	65
第 3 章	c 軸平行極性反転多層 AIN 膜高次モード音響共振子	69
3.1	c 軸平行配向極性反転 AIN 多層膜の形成	69
3.2	AIN 多層膜の結晶配向性	72
3.3	c 軸平行極性反転 AIN 多層膜音響共振子の圧電特性	73
3.4	c 軸平行螺旋構造 AIN 膜	78
3.4.1	螺旋構造	78
3.4.2	イオンビーム照射面内方向を 30°ずつ変化させた c 軸平行螺旋構造 AIN 多層膜	79
3.4.3	イオンビーム照射方向を連続的に変化させた c 軸平行螺旋構造 AIN 膜	81
	References	82
第 4 章	イオンビーム照射による c 軸垂直 AIN 系薄膜の極性制御	83
4.1	酸化物粒スパッタ法を用いた負イオン照射による極性制御	84
4.1.1	プレステストによる c 軸垂直 ScAIN 薄膜の極性評価	88
4.1.2	膜厚方向の極性一方向性および電気機械結合係数評価	91
4.2	陽極 RF バイアス法を用いた正イオン照射による極性制御	93
4.2.1	陽極 RF バイアス電力が極性に与える影響	95
4.2.2	下部電極の配向性が極性に与える影響	99
4.2.3	イオン照射 ScAIN 薄膜の表面 SEM 画像	101
	References	102
第 5 章	c 軸垂直極性反転 ScAIN 多層膜音響共振子	105
5.1	酸化物粒スパッタ法による c 軸垂直極性反転多層膜形成	105
5.1.1	酸化物粒スパッタ法による c 軸垂直極性反転多層膜 HBAR	108
5.2	陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層膜形成	110
5.2.1	陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層膜 HBAR	111
5.2.2	陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層膜 FBAR	113
	References	115

第 6 章	結論	117
6.1	第 1 章の総括	117
6.2	第 2 章の総括	118
6.3	第 3 章の総括	119
6.4	第 4 章の総括	120
6.5	第 5 章の総括	122
6.6	本論文の総括	122
付録 A	c 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数および縦波音速の Sc 濃度依存性	125
A.1	Sc 粒スパッタ法による ScAlN 薄膜形成	126
A.1.1	成膜条件	128
A.2	結晶配向性および c 軸格子定数	129
A.3	誘電率 ϵ_{33} , 電気機械結合係数 k_t , 縦波音速 V_L	131
A.4	周波数温度係数 TCF	133
A.5	結論	134
	References	136
付録 B	希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性	139
B.1	希土類添加 GaN 薄膜形成	140
B.2	希土類添加 GaN 薄膜の電気機械結合係数 k_t	142
B.3	YbGaN 薄膜の電気機械結合係数 k_t の Yb 濃度依存性	144
B.4	結論	145
	References	146
付録 C	c 軸傾斜配向 AlN 膜の構造が横波音響特性におよぼす影響	149
C.1	GLAD 法による c 軸傾斜 AlN 薄膜の形成	151
C.2	c 軸傾斜 AlN 薄膜の結晶配向性	153
C.3	c 軸傾斜 AlN 薄膜の横波音響特性と膜構造の関係	156
C.4	結論	160
	References	161
謝辞	163
公表論文および発表リスト	164

图目录

Fig. 1-1	Themes of this thesis	3
Fig. 1-2	Schematic of (a) Longitudinal and (b) shear bulk acoustic wave excitation.....	6
Fig. 1-3	Structure of film bulk acoustic resonator (FBAR)	10
Fig. 1-4	(a) N-Polar and (b) Al-polar AlN wurtzite crystal	11
Fig. 1-5	Analytical model.....	13
Fig. 1-6	Acoustic wave propagation in c-axis tilted AlN film	18
Fig. 1-7	The relationship between c-axis tilt angle and (a) acoustic wave velocity or (b) electromechanical coupling coefficient in AlN crystal.	19
Fig. 1-8	(a) c-axis normal and (b) c-axis parallel polarity inverted multilayered AlN film (c,d) monolayer c-axis parallel AlN film	22
Fig. 1-9	A Second harmonic generation (SHG) in a monolayer (a) c-axis normal and (b) c-axis parallel AlN films. (c) The relationship between propagation length and SHG intensity. (d,e) Quasi-phase matching structure.	24
Fig. 2-1	c-axis parallel wurtzite films (a) with unidirectional in-plane orientation and (b) with random in-plane orientation.	30
Fig. 2-2	Image of ion beam assisted RF magnetron sputtering system.....	31
Fig. 2-3	Schematic diagram of RF magnetron sputtering method	33
Fig. 2-4	Schematic of ion beam from ECR ion source	35
Fig. 2-5	Ion beam irradiation to (0001), $(10\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}0)$ wurtzite crystal plane.	36
Fig. 2-6	Schematic of ion beam assisted RF magnetron sputtering apparatus.....	38
Fig. 2-7	$2\theta-\omega$ XRD measurement system	40
Fig. 2-8	Pole figure measurement system	41
Fig. 2-9	The relationship between c-axis orientation and (0002) pole figure	42
Fig. 2-10	(0002) pole figure of (a) AlN film without ion beam irradiation	43
Fig. 2-10	(0002) pole figure of AlN film with 3kV ion beam irradiation	44
Fig. 2-11	XRD patterns for AlN film without ion beam irradiation (IB) and AlN film with 3kV IB measured by (a) normal $2\theta-\omega$ scan of $\psi=0^\circ$ and (b) grazing $2\theta-\omega$ scan of $\psi=83^\circ$	46
Fig. 2-12	Diagram of crystalline orientation of AlN film with 3 kV ion beam irradiation. Also described are the X-ray $2\theta-\omega$ scan plane and ψ angle.	47
Fig. 2-13	(a) $(10\bar{1}1)$ pole figure and (b) ϕ -scan curve at $\psi=62^\circ$ of AlN film with 0.3 kV ion beam irradiation. (c) $(10\bar{1}1)$ pole figure of AlN film without ion beam irradiation.	48

Fig. 2-14	Diagram of crystalline orientation of (a) AlN film with 0.3 kV ion beam irradiation and (b) AlN film without ion beam irradiation.	49
Fig. 2-15	Image of c-axis parallel AlN films on (a) evaporated Al/silica glass, (b) silica glass and (c) sputtered Al/silica glass.....	51
Fig. 2-16	(a) (0002) pole figure of c-axis parallel AlN film/Al/SiO ₂ , (b) XRD patterns measured by normal 2θ - ω scan of $\psi=0^\circ$, and grazing 2θ - ω scan of $\psi=83^\circ$	52
Fig. 2-17	(a) Structure of HBAR and (b) Measurement system	54
Fig. 2-18	Reflection coefficient S_{11} and input impedance Z_{in} of c-axis parallel AlN film HBAR	54
Fig. 2-19	The impulse response of c-axis parallel AlN film HBAR	56
Fig. 2-20	Mason's equivalent circuit model for HBARs.....	59
Fig. 2-21	Simplification of Mason's equivalent circuit model for HBAR.....	59
Fig. 2-22	Shear wave conversion losses of c-axis parallel AlN film HBAR	60
Fig. 2-23	Structure diagram of SMR.....	62
Fig. 2-24	(a) Admittance, (b) conductance and resistance characteristics of c-axis parallel AlN film SMR.....	63
Fig. 2-25	Temperature dependence of thickness shear mode in c-axis parallel AlN film SMR and m-plane (10 $\bar{1}$ 0) AlN single crystal plate resonator	64
Fig. 2-26	Surface SEM image of c-axis parallel AlN film.....	65
Fig. 3-1	c-axis parallel polarity inverted (a) bilayer and (b) four layer AlN films....	70
Fig. 3-2	Schematic diagram of (a) ion beam assisted RF magnetron sputtering system and (b) the control of ion beam irradiation direction.....	71
Fig. 3-3	(a) (0002) pole figure of two-layered AlN film and (b) ϕ -scan curve at $\psi=83^\circ$	73
Fig. 3-4	(a) Reflection coefficient S_{11} and (b) impulse response of two-layered AlN film and four-layered AlN film.....	74
Fig. 3-5	Shear wave CL (Conversion Loss) of (a) bilayer and four-layer AlN film HBAR	76
Fig. 3-6	Modified equivalent circuit model for two layer polarity inverted piezoelectric layer.....	77
Fig. 3-8	(a) Schematic of c-axis parallel helical structure AlN film and (b) the control of ion beam irradiation direction for the helical structure film.	80
Fig. 3-9	(a) (0002) pole figure of seven-layered AlN film and (b) ϕ - scan curve at $\psi=83^\circ$	80
Fig. 3-10	(0002) pole figure of c-axis parallel helical AlN film.	81

Fig. 4-1	Schematic of oxide ingot sputtering deposition for negative ion beam irradiation during ScAlN film growth	86
Fig. 4-2	XRD pattern and (inset) (0002) ω -scan rocking curve of (a) ScAlN film without oxide ingot and (b) ScAlN film with oxide ingot.....	87
Fig. 4-3	Schematic of press test.....	88
Fig. 4-4	The relationship between piezoelectric field (E_{piezo}) and strain direction in Al-polar AlN crystal.	89
Fig. 4-5	Press test of (a) ScAlN film without oxide ingot and (b) ScAlN film with oxide ingot	90
Fig. 4-6	Frequency characteristic of longitudinal wave conversion loss (CL) of HBARs consisting of (a) ScAlN film without oxide ingot and (b) ScAlN film with oxide ingot	92
Fig. 4-7	(a) Image and (b) schematic of anode RF bias deposition.....	94
Fig. 4-8	Image of anode and substrate in anode RF bias deposition.....	94
Fig. 4-9	Press test results of c-axis normal AlN films grown by anode RF bias deposition. ^a AlN film grown on the substrate which was set on the anode where the effect of magnetron circuit was excluded by covering the anode with an iron plate.	96
Fig. 4-10	Press test results of c-axis normal ScAlN films grown by anode RF bias deposition. ^a ScAlN film grown on the substrate which was set on the anode where the effect of magnetron circuit was excluded by covering the anode with an iron plate.	97
Fig. 4-12	Press test results of ScAlN films grown on Ti bottom electrode films with various rocking curve FWHM value	100
Fig. 4-13	Surface image of (a) N-polar and (b) Al-polar ScAlN film.....	100
Fig. 4-14	Surface SEM image of (a) normal Al-polar ScAlN, (b) N-polar ScAlN with RF bias of 0.5 W and (c) Al-polar ScAlN with RF bias of 1.25 W.	101
Fig. 5-1	(a) Image and (b) schematic of polarity inverted bilayer ScAlN film grown by oxide ingot sputtering deposition	106
Fig. 5-2	Cross SEM image of bilayer ScAlN film grown by oxide ingot sputtering deposition.....	107
Fig. 5-3	Longitudinal wave conversion loss (CL) of bilayer ScAlN film HBAR grown by oxide ingot sputtering deposition	109
Fig. 5-4	Schematic of polarity inverted bilayer ScAlN film grown by abode RF bias deposition.....	110

Fig. 5-5	Longitudinal wave conversion loss (CL) of bilayer ScAlN film HBAR grown by anode RF bias deposition	112
Fig. 5-6	Fabrication method of ScAlN FBAR by using a scotch tape	114
Fig. 5-7	Frequency characteristic of admittance in bilayer polarity inverted ScAlN FBAR and monolayer ScAlN FBAR.....	114
Fig. A-1	(a) Image of Sc ingots on Al target for and (b) schematic of Sc ingot sputtering deposition.....	127
Fig. A-2	Sc concentration of the $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films as a function of the weight of Sc	128
Fig. A-3	(a) XRD pattern of ScAlN films and (b) the relationship between c-axis lattice constant or rocking curve FWHM and Sc concentration of the films	130
Fig. A-4	(a) Relative dielectric constant ϵ_{33} , (b) longitudinal wave velocity V_L and (c) thickness mode electromechanical coupling k_t as function of the Sc concentration in ScAlN films	132
Fig. A-5	Temperature coefficient of frequency (TCF) as a function of the Sc concentration (x) in $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films.....	134
Fig. B-1	Schematic of anode RF bias RF magnetron sputtering deposition for rare earth doped GaN film	141
Fig. B-2	Image of Ga target	141
Fig. B-3	Yb concentration of the $\text{Yb}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films as a function of the weight of Yb	144
Fig. B-4	Relationship between k_t^2 or rocking curve FWHM and Yb concentration (x) in $\text{Yb}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films. a: Ref. [B.9]; b: Ref. [B.11]; c: Ref. [B.12].	145
Fig. C-1	Schematic of the tilted porous fiber structure resulting from self-shadowing during the GLAD (glancing angle deposition) process	150
Fig. C-2	Schematic of glancing angle RF magnetron sputtering deposition for c-axis tilted AlN films	152
Fig. C-3	Film thickness of c-axis tilted AlN films as a function of the distance from the anode center	152
Fig. C-4	(0002) pole figure of AlN film grown at 60°C.....	153
Fig. C-5	ψ -scan curve for c-axis tilted AlN film grown at (a) 60°C, (b) 230°C, and (c) 450°C.	155
Fig. C-6	(a) c-axis tilted angle and (b) ψ -scan FWHM distribution for c-axis tilted AlN film grown at (a) 60°C, (b) 230°C, and (c) 450°C.....	156

Fig. C-7	(a) Longitudinal wave and (b) shear wave conversion loss (CL) of c-axis tilted AlN film HBAR (c-axis tilted angle =23°). (c) cross sectional SEM image of the AlN film.....	157
Fig. C-8	(a) Longitudinal wave and (b) shear wave conversion loss (CL) of c-axis tilted AlN film HBAR (c-axis tilted angle =31°). (c) Cross sectional SEM image of the AlN film.....	158

表目次

Table I	Deposition conditions	38
Table II	The interatomic space d and Miller's indices ($hklm$) for AlN powder ^[2.20] ..	40
Table III	Al electrode film deposition conditions.....	51
Table IV	c-axis parallel AlN film growth condition	51
Table V	Physical constants for Mason's model of each layers in c-axis parallel AlN HBAR ^[2.25]	61
Table VI	Film growth condition for c-axis parallel AlN each layer	72
Table VII	c-axis normal ScAlN film growth condition	85
Table VIII	Physical constants of ScAlN HBAR for Mason's equivalent model ^[4.15-4.18]	91
Table IX	AlN and ScAlN film growth condition in anode RF bias deposition	95
Table X	Film growth condition for oxide ingot sputtering deposition.....	107
Table XI	Physical constants of bilayer ScAlN HBAR for Mason's model ^[5.3-5.5]	109
Table XII	Film growth condition for 1st ScAlN and 2nd ScAlN layer	111
Table XIII	Physical constants of bilayer ScAlN film HBAR grown by anode RF bias deposition in Mason's equivalent model ^[5.3-5.6]	112
Table A-1	ScAlN film growth conditions.....	128
Table A-2	Physical constants of Sc _x Al _{1-x} N films (0< x <0.62).....	135
Table B-1	Rare earth doped GaN film growth condition	142
Table B-2	Stoichiometric, crystallographic, and piezoelectric properties of rare earth substituted GaN film.....	143
Table C-1	c-axis tilted AlN film growth condition.....	151
Table C-2	Physical constants for Mason's model of each layers in c-axis tilted AlN HBAR ^[C.19]	158

変数とシンボル

T_{ij}	Stress component
S_{kl}	Strain component
E_k	Electric field
D_i	Electric displacement
c_{ijkl}^E	Elastic constant under constant electric field
e_{kij}	Piezoelectric constant
ε_{ik}^S	Dielectric constant under constant strain
f_r	Resonant frequency of resonator
v_p	Ultrasonic wave velocity of piezoelectric layer
d	Thickness of piezoelectric layer
k	Electromechanical coupling coefficient
U_i	Input energy
U_o	Output energy
c^D	Elastic constant under constant electric displacement
k_t	Thickness mode electromechanical coupling coefficient
d	Lattice constant
$\lambda_{x\text{-ray}}$	Wave length of X-ray
ρ	Density
α	c-Axis tilted angle with respect to x_3 direction
$[a]$	Transformation matrix
ε'	Transformed dielectric constant tensors
$[M]$	6×6 transformation matrix
c'	Transformed elastic constant tensors
e'	Transformed piezoelectric constant tensors
T_p	Stress component
u_p	Mechanical displacement component
ϕ	electric potential
v^+	(Quasi-) Longitudinal wave velocity v_L
v^-	(Quasi-) Shear wave velocity v_S
u^L	Quasi-longitudinal wave displacement
u^S	Quasi-shear wave displacement
δ_L	Angle between the quasi-longitudinal wave displacement u^L and the x_3 direction
δ_S	Angle between the quasi-shear wave displacement u^S and the x_1 direction

$e_{eff}^{(L)}$	Effective longitudinal mode piezoelectric constant
$e_{eff}^{(S)}$	Effective shear mode piezoelectric constant
k'_{33}	Quasi-longitudinal mode electromechanical coupling coefficient
k'_{15}	Quasi-shear mode electromechanical coupling coefficient
L_c	Coherent length
λ	Light wave length in vacuum
n	Refraction index
CL	Conversion loss
IL	Insertion loss
PL	Propagation loss
γ	Propagation constant
Z	Acoustic impedance
C_0	Static capacitance of resonator
ϕ_0	Ratio of transformer
ω	Angular frequency
c_r	Real part of elastic constant
Q_m	Mechanical quality factor
S	Electrode area of resonator
Y_{in}	Input admittance of resonator
G_f	Input conductance of resonator
B_f	Input susceptance of resonator
G_0	Conductance of electrical source
f_a	Anti-resonant frequency of resonant
k_{eff}	Effective electromechanical coupling coefficient of resonator
$d_{(0002)}$	Lattice constant of (0002) plane
$d_{(0001)}$	Lattice constant of (0001) plane
$\theta_{(0002)}$	(0002) peak angle
$Cu\lambda a$	X-ray wave length of Cu

第1章

序論

結晶の光学，弾性，磁気，圧電等に関する物理定数は結晶方位および極性(分極)方向により大きく変化する．そのため，薄膜内の結晶方位，極性方向を自由に選択可能とする制御技術は，薄膜の物性を利用した電子デバイスにおける新機能発現や高性能化への礎となる．

薄膜をガラスのようなアモルファス基板上に成長させると，表面エネルギーの低い結晶面を上にして成長する傾向がある．そのため，ある決まった結晶方位に自己配向 (ブラベーの経験則) してしまい，結晶方位の制御は難しい．そこで，結晶方位の制御には一般的に以下の方法が用いられている．

- i) 基板の結晶方位を利用する「エピタキシャル成長法」^[1.1, 1.2]
- ii) 基板表面に微細構造形成することで薄膜材料との濡れ性を変化させ，薄膜内の結晶方位を制御する「グラフォエピタキシャル法」^[1.3]
- iii) 単結晶の数ミクロンの深さにイオン注入を行い，表面をミクロン寸法の厚みで薄片化し，基板と貼り合わせる「スマートカット法」^[1.4]

しかし、i) エピタキシャル成長法, ii) グラフォエピタキシャル法では，特定の結晶方位を持つ薄膜のみしか成長できず，薄膜内で自由に結晶方位を変化させることが不可能である．また，集積化技術が著しく発展している Si 基板や安価なアモルファスガラスとの融合化に制限，電子デバイス応用に必要となる下地電極層を基板と薄膜間に挿入できないといった問題点がある．iii) スマートカット法では，上記で示した i), ii)の方法で生じる問題点を回避することができる．しかし，単結晶にイオン注入を行う際，高エネルギーイオンビームを照射するため薄片内の結晶性が劣化する．デバイス応用した際に，その劣化に起因した性能低下が発生する．また，様々な結晶方位，極性方向を持つ構造形成では，基板とだけではなく，薄片同士との貼

り合せも必要となり，高度かつ複雑な貼り合せ技術が求められ，産業応用の足かせになる可能性が高い．

本論文では，1.4 節で述べる特性を有する“窒化アルミニウム(AIN)”を薄膜材料として選択し，“イオンビームアシスト成膜法”による新機能，高性能電子デバイスのソースとなりうる薄膜内で結晶方位，極性方向が変化した“3次元構造薄膜の一つである極性反転多層膜”の形成を試みた．また，得られた極性反転多層膜を薄膜音響共振子へ応用し，その特性についても報告する．

1.1 本論文の目的

本論文の主題は，“イオンビームアシスト成膜法による c 軸平行もしくは c 軸垂直極性反転多層 AIN 系薄膜の形成とその高次モード音響共振子への応用”である．本主題は Fig. 1-1 に示すように，“スパッタ成膜中のイオンビーム照射による AIN 薄膜の結晶方位制御および c 軸平行 AIN 薄膜の形成”，“イオンビーム照射による c 軸垂直 AIN 系薄膜の極性制御法の開発”，“イオンビーム照射による結晶方位および極性方向制御法を用いた 3 次元構造をもつ AIN 薄膜の形成と高次モード音響共振子への応用”の 3 つに分けられる．以下にそれぞれの主題について簡単に述べる．

“スパッタ成膜中のイオンビーム照射による AIN 薄膜の結晶方位制御および c 軸平行 AIN 薄膜の形成”に関しては，一般的に AIN 薄膜の結晶方位を制御するためにはエピタキシャル成長法が用いられるが，3 次元構造を形成する際に上述した問題点がある．そこで本主題では，スパッタ成膜中にイオンビームを照射し，結晶方位を制御するイオンビームアシスト成膜法を用いたアモルファス石英基板上への c 軸平行 AIN 薄膜の形成を目的とした．さらに，その薄膜の圧電特性についても報告する．

並行して進めていた c 軸垂直薄膜の研究(付録 A, B)内で，イオンビーム照射により極性が制御できることを示唆する結果が得られた．第 2 点の“イオンビーム照

第1章 序論

射による c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性制御法の開発”では、成膜中のイオン照射と c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性方向との関係について調査し、下地や基板に依存しない極性制御法の確立を目的とする。

第3点の“イオンビーム照射による結晶方位および極性制御法を用いた3次元構造をもつ AlN 薄膜の形成と高次モード音響共振子への応用”では、従来の結晶方位制御および極性制御法では形成が不可能である極性反転多層構造や螺旋構造をイオンビーム照射による結晶方位制御および極性制御法を用い、形成を試みた。また、極性反転多層構造をもつ AlN 薄膜を利用した高次モードで励振する薄膜音響共振子デバイスを作製し、特性について報告する。

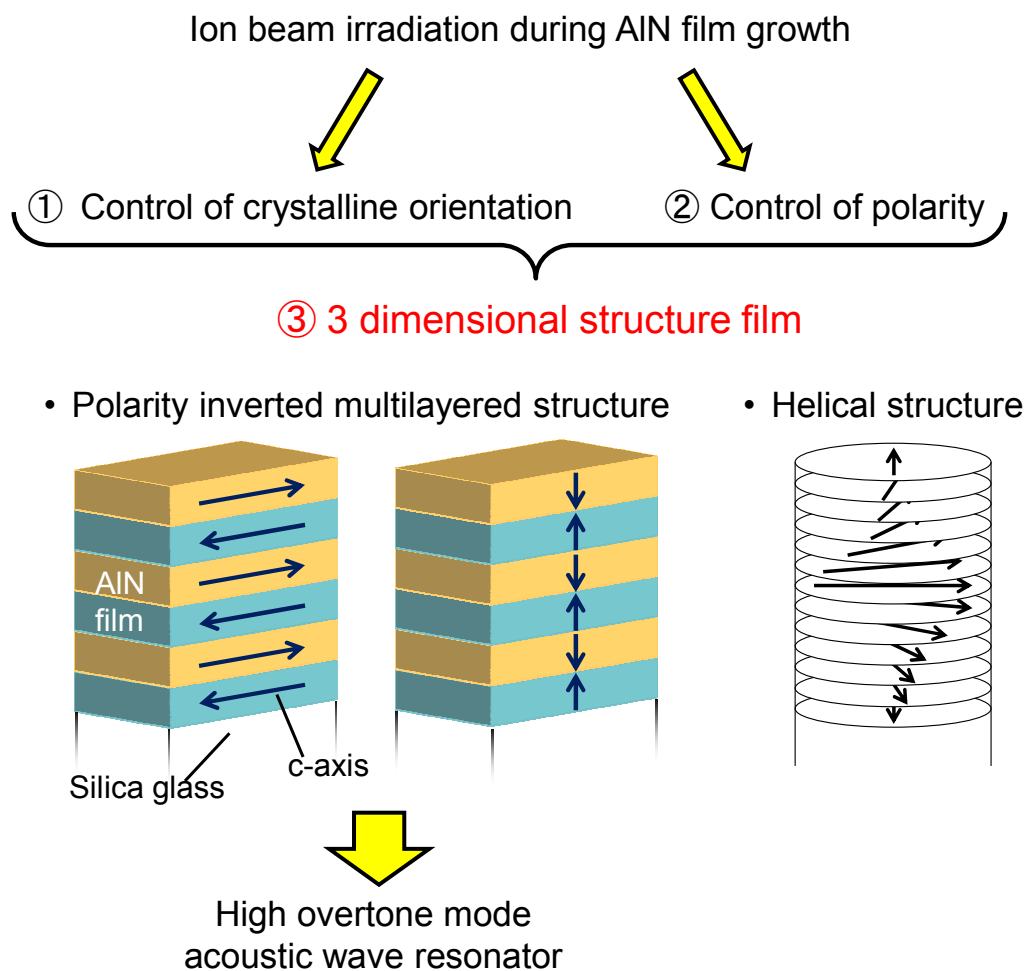


Fig. 1-1

Themes of this thesis

1.2 本論文の内容と構成

第1章では、1.1節までに本論文の目的を述べた。1.3節以降では、逆圧電効果による超音波励振、窒化アルミニウム薄膜共振子、3次元構造薄膜の特徴と応用を示す。

第2章では、成膜中のイオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御および c 軸平行 AlN 薄膜形成について述べる。まず成膜法、イオンビーム照射による結晶方位制御のメカニズムについて言及する。そして、イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御の結果について記す。また、圧電特性評価法を紹介し、形成した c 軸平行 AlN 薄膜の圧電特性を報告する。

第3章では、第2章で得られた知見を基に、c 軸平行極性反転多層膜および螺旋構造膜形成の結果について述べる。特に c 軸平行極性反転多層膜を用いた横波型高次モード音響共振子への応用、評価については詳述する。

第4章では、成膜中のイオンビーム照射による c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性制御について述べる。まず本章で用いたイオンビーム照射制御法について示す。そして、c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性とイオンビーム照射条件の関係について詳述する。

第5章では、第4章で得られたる知見を基に c 軸垂直極性反転多層膜形成、および縦波型高次モード音響共振子の作製、特性評価結果について述べる。

第6章では、第1–5章の総括を述べる。

補記として付録 A にて、c 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数および縦波音速の Sc 濃度依存性、付録 B にて、希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性増幅および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性を記す。また付録 C には c 軸傾斜配向 AlN 膜の構造が横波音響特性におよぼす影響について述べる。

第1章 序論

1.3 逆圧電効果による音波励振

本節では、まず圧電効果、逆圧電効果について述べ、そして音響共振子を例に挙げ、逆圧電効果によるバルク音波励振の原理を詳述する。また、電気機械結合係数についても記す。

1.3.1 圧電効果および逆圧電効果

結晶に応力を加え、歪みを与えると結晶内部の分極状態が変化し、歪みに比例した電荷が発生する。この現象は圧電効果と呼ばれている。逆に、結晶に電界を加えると比例した歪みが生じる。この現象は逆圧電効果と呼ばれている。圧電効果の関係を表した圧電方程式は(1.3.1)式のようになる。

$$\begin{aligned} T_{ij} &= c_{ijkl}^E S_{kl} + e_{kij} E_k \\ D_i &= e_{ikl} S_{kl} + \epsilon_{ik}^S E_k \end{aligned} \quad (1.3.1)$$

第1項は応力 T_{ij} と歪み S_{kl} の関係についてのフックの法則を示している。第2項の e_{kij} は圧電定数である。上付きの E , S はそれぞれ電界、歪みを一定に保つということを表している。

圧電効果や逆圧電効果の特性を持つ材料は本論文で取り扱う窒化アルミニウム (AlN) の他に、常誘電体では、酸化亜鉛 (ZnO)、水晶 (SiO₂)、強誘電体では、タンタル酸リチウム (LiTaO₃)、チタン酸ジルコン酸鉛 PZT (Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃) などがある。

1.3.2 逆圧電効果によるバルク音波励振

Fig. 1-2 に逆圧電効果によるバルク音波励振に，一般的に使用されている音響共振子の概略図を示す．音響共振子は周波数フィルタ^[1.5,1.6]，超音波トランスデューサ^[1.7]，ガスセンサやバイオセンサ^[1.8, 1.9]に用いられている．典型的な音響共振子の構造は圧電層を電極で挟んだものである．圧電層に交流電界を印加すると，逆圧電効果により交流歪みが生じ，媒質が振動することでバルク音波が励振される．音響共振子が励振可能な超音波の種類には，振幅と進行方向が平行な縦波と振幅と進行方向が垂直な横波がある．Fig. 1-2 (a) に示すように交流ひずみが圧縮縦歪みの場合は縦波，Fig. 1-2 (b) に示すようにすべり歪みの場合は横波を励振する．

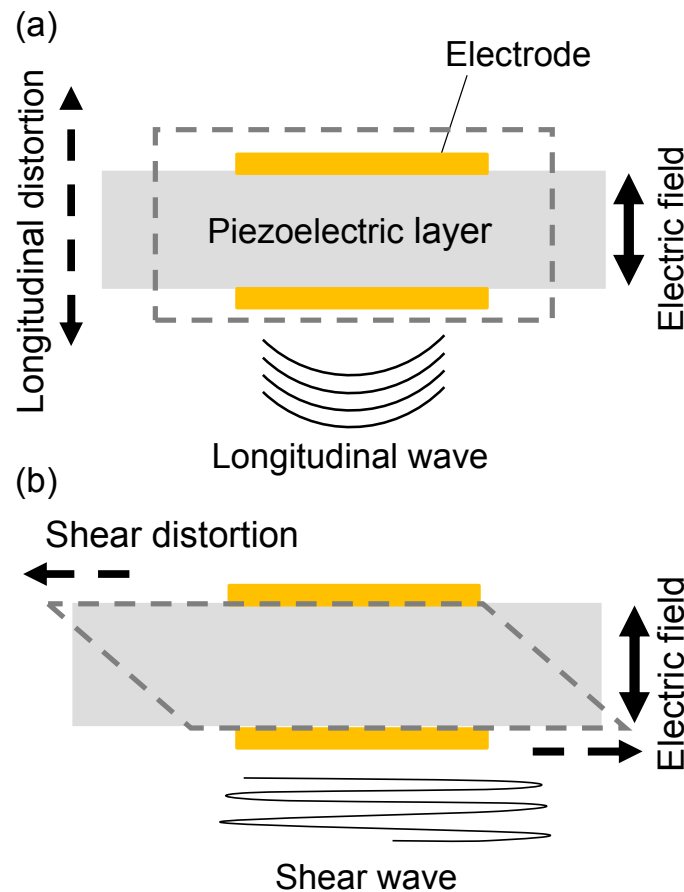


Fig. 1-2 Schematic of (a) Longitudinal and (b) shear bulk acoustic wave excitation

第1章 序論

縦波型音響共振子は周波数フィルタ^[1.5, 1.6]や非破壊検査用超音波トランスデューサ^[1.7]、ガスセンサ^[1.8]に広く利用されている。一方、縦波はエネルギーが液体中へ漏洩するのに対し、横波はエネルギー漏洩が小さいため、液体中でも励振可能となる。この特徴から、横波型音響共振子は液体物性センサ^[1.9, 1.10]、抗原抗体反応等のバイオセンサ^[1.11]への応用が検討されている。逆圧電効果により圧縮縦歪み or すべり歪みが生じるか、その両方が生じるかは、圧電層内の結晶方位によって決定される。つまり、圧電層内の結晶方位制御により励振するバルク音波の種類選択が可能となる。上述のように用途によって必要とされるバルク音波の種類は異なるため、圧電層内の結晶方位制御は重要な技術となっている。

最も効率よくバルク音波が励振される周波数は共振周波数と呼ばれ、電極層を無視すると、(1.3.2)式で決定される。

$$f_r = \frac{v_p}{2d_p} \quad (1.3.2)$$

f_r は音響共振子の共振周波数、 v_p は圧電材料の音速、 d_p は圧電層の厚さを示している。主に、圧電層の厚さにより共振周波数は決定される。そのため、超音波トランスデューサに用いられる kHz—数十 MHz 付近で動作する音響共振子には厚さ数 mm—数 cm の圧電単結晶やセラミックスが使用される。

現在、テレビや移動体通信端末では UHF (Ultra High Frequency) 領域の電波を用いて送受信を行っており^[1.12]、端末内の周波数フィルタに用いられる音響共振子も数百 MHz—数 GHz 領域での動作が求められる。そのため、フィルタ内部の音響共振子では、圧電層を μm オーダに薄膜化する必要がある。圧電薄膜を用いた音響共振子は FBAR (Film bulk acoustic resonator) と呼ばれている。

1.3.2 電気機械結合係数

電気機械結合係数 k は電気エネルギーを機械的エネルギーへ変換するときの効率を示す値として定義されている^[1.13]. 圧電効果による入力エネルギー U_i と出力エネルギー U_o はそれぞれ以下のように記述できる.

$$\begin{aligned} U_o &= \frac{1}{2} TS = \frac{1}{2} \frac{e^2 E^2}{c^E} \\ U_i &= \frac{1}{2} ED = \frac{1}{2} \varepsilon^S E^2 \end{aligned} \quad (1.3.3)$$

(1.3.3) 式で示した U_i と U_o から k 値は

$$\frac{k^2}{1-k^2} = \frac{U_o}{U_i} = \frac{e^2}{\varepsilon^S c^E} \quad (1.3.4)$$

と定義できる. また, c^D と c^E には以下の関係があるため,

$$c^D = \frac{c^E}{1-k^2} \quad (1.3.5)$$

(1.3.5) 式から k 値は c^D を使うと

$$k^2 = \frac{e^2}{\varepsilon^S c^D} \quad (1.3.6)$$

と記述できる.

音響共振子では, 圧電層の k 値の大きさによってバルク音波の強度が決定される. 超音波トランスデューサを用いた非破壊検査, ガスセンサ, バイオセンサの用途では S/N (Signal / Noise) 比に, 周波数フィルタに関しては帯域幅に影響を及ぼす. 一般的に, k 値が大きくなると, S/N 比は向上, 帯域幅は広帯域になるため, 音響共振子の圧電層には k 値の高い圧電材料を望ましい.

第1章 序論

1.4 AIN 薄膜音響共振子 (AIN FBAR)

本節では、まず、FBAR の歴史、特徴について紹介し、FBAR の圧電膜として用いられている AIN の結晶構造や物性について述べる。そして、AIN 薄膜の結晶方位と励振するバルク音波の関係についても示す。

1.4.1 FBAR の歴史、特徴

典型的な FBAR の構造図を Fig. 1-3 に示す。まず、下部電極膜を形成した基板上に圧電薄膜を成長させる。そして、バルク音波が基板へ伝搬することを防ぎ、圧電膜内に閉じ込めるために、基板を共振子の下部電極までエッチング、または基板と下部電極間に空隙部を形成する。FBAR は 1980 年のほぼ同時期に三つの異なる研究グループ (国内では中村僖良ら^[1.14]、国外では T. W. Grudkowski ら^[1.15]、K. M. Lakin ら^[1.16]) から提案された。1990 年代では、FBAR を用いた移動体通信端末用高周波領域周波数フィルタの研究が行われるようになったが、FBAR のこの分野での応用は遅れた。同時期に弾性表面波 (SAW : Surface acoustic wave) を用いたフィルタ開発も行われており、SAW フィルタは FBAR に先んじて携帯電話に搭載された。FBAR 研究開発の大きなブレイクスルーとなったのは 1999 年の Agilent Technology 社の R. Ruby らによる FBAR フィルタを用いた PCS (Personal Communication System) デュプレクサの発表である^[1.17]。SAW フィルタでは実現し得なかった広帯域幅、急峻なカットオフ特性を実現し、FBAR の移動通信体用周波数フィルタへの応用の可能性を示し、産業応用もなされた。この発表から現在に至るまで、多くのメーカーや研究機関による FBAR フィルタの研究、開発が盛んに行われている^[1.18-1.20]。また近年では、FBAR はセンサ応用への検討、開発が進んでおり^[1.21,1.22]、将来さらなる拡がりが見込める超音波デバイスである。

以下に競合する SAW 共振子に対する FBAR の特徴について記す。

- ✓ SAW 共振子に必要なすだれ状電極のような微細電極構造を形成するためのフォトリソグラフィ等の高度な形成プロセスを必要としない。
- ✓ Si を基板として選択できるため Si 半導体デバイスとのモノリシック化
- ✓ 薄膜を薄くすることのみで高周波化
- ✓ 急峻なカットオフ特性に必要となる高 Q 値が GHz 帯領域で得られる。

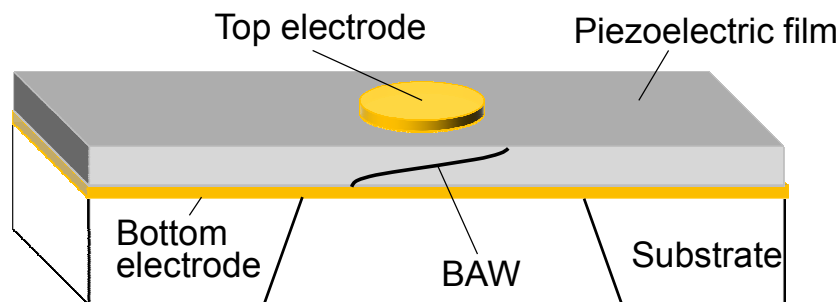


Fig. 1-3 Structure of film bulk acoustic resonator (FBAR)

1.4.2 窒化アルミニウム(AIN)

窒化アルミニウム(AIN)の結晶構造は、立方晶系閃亜鉛鉱構造、または Fig. 1-4 に示すような六方晶系ウルツ鉱構造を取る。室温常圧下では、ウルツ鉱構造が安定な結晶相となる。ウルツ鉱薄膜が圧電性を生じるためには、c 軸が一方向を向いていることが求められる。ウルツ鉱構造の各結晶面の中で(0001)面の表面エネルギーが最も低く、アモルファス構造基板上にウルツ鉱薄膜を形成すると c 軸が基板に対して垂直に自己配向する。しかしながら、励振する音波の種類、電気機械結合係数は結晶方位に依存するため、自己配向 c 軸垂直以外の結晶方位を持つ AIN 薄膜が必要な超音波デバイス応用も存在する。ウルツ鉱構造 AIN の結晶方位と励振する音波の関係については1.4.4節で詳述する。また、圧電性を有するウルツ鉱薄膜の条件として、薄膜面内の極性面が揃っていることも求められる。AIN には Fig. 1-4 に示すように N 極性または Al 極性が存在する。この極性は N—Al ボンドの向きによって決定される。

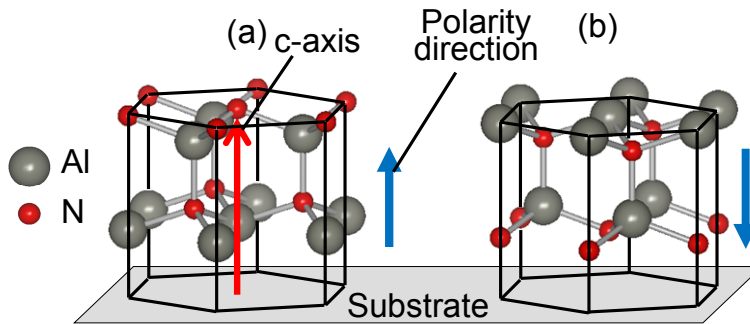


Fig. 1-4 (a) N-Polar and (b) Al-polar AlN wurtzite crystal

圧電材料として用いられているウルツ鉱構造をもつ酸化亜鉛 (ZnO) と比べると, AlN はやや小さい電気機械結合係数($k_t^2 = 6.5\%$)を有するが, 高音速 (11130 m/s), 高い周波数温度係数 ($-27\text{ ppm}/^\circ\text{C}$), 高 Q 値といった特性を有するため, FBAR の圧電膜として適した材料だといえる. 実際に, FBAR フィルタ開発のブレイクスルーとなった PCS デュプレクサ内の FBAR の圧電膜には c 軸垂直 AlN 薄膜を用いられており, 今現在も AlN FBAR フィルタの研究開発が多く報告されている. また AlN は上述の特徴に加えて, 高いキュリー温度, 高い化学安定性を有するため, エンジン内部や燃料電池内部といった過酷な環境下での動作が必要なセンサ応用にも AlN FBAR は適していると考えられる.

AlN 薄膜の作製には, ターゲットに高電圧をかけてイオン化させたガス原子を衝突させることで, ターゲット表面の粒子がはじき飛ばし, 基板に到達させることで堆積する “スパッタリング成膜法”^[1.22-1.24], 薄膜成分を含むガスを供給し, 化学反応により薄膜を堆積する “化学気相成長法 (CVD: Chemical vapor deposition)”, が主に用いられている. CVD 法は青色発光ダイオードに使われる III 族系窒化物半導体(AlN, GaN, InN)や混成した AlGaInN 系の薄膜形成に用いられている成膜方法であり^[1.25, 1.26], スパッタ成膜法と比べると高い結晶性を持つ薄膜を得ることができる. しかし, 成膜温度が 1000°C 以上と高く, 基板や同一基板上に作製したデバイスにダメージを与えてしまう可能性がある. スパッタリング成膜法では, 成膜条件を調節することによりプラズマからのイオン照射エネルギーが制御できる. それを利用す

ることにより, 室温から 400°C 程度の成膜温度での高配向 AlN 薄膜が得られている.

1.4.3 AlN の誘電率, 圧電定数, 圧電定数, 密度

AlN 単結晶の誘電率^[1.27], 弾性定数, 圧電定数^[1.28]を以下に示す.

$$\varepsilon^S = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 8.0 & 0 & 0 \\ 0 & 8.0 & 0 \\ 0 & 0 & 9.5 \end{bmatrix} \times 10^{-11} F/m \quad (1.4.1)$$

$$c^E_{pq} = \begin{bmatrix} c^E_{11} & c^E_{12} & c^E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c^E_{12} & c^E_{11} & c^E_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c^E_{13} & c^E_{13} & c^E_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c^E_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c^E_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c^E_{66} \end{bmatrix} \quad (1.4.2)$$

$$= \begin{bmatrix} 4.012 & 1.350 & 0.963 & 0 & 0 & 0 \\ 1.350 & 4.012 & 0.963 & 0 & 0 & 0 \\ 0.963 & 0.963 & 3.682 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1.226 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1.226 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1.31 \end{bmatrix} \times 10^{11} N/m^2$$

$$e_{kp} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e_{15} & 0 & 0 \\ e_{31} & e_{31} & e_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.4.3)$$

$$= \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & -0.26 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -0.26 & 0 & 0 \\ -0.12 & -0.12 & 1.84 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} C/m^2$$

但し式(1.4.2),(1.4.3)の定数を $c_{pq} = c^E_{ijkl}$, $e_{kp} = e_{kij}$ とした.

密度は以下のように報告されている^[1.28].

$$\rho = 3260 \text{ kg}/m^3 \quad (1.4.4)$$

1.4.4 AlN 薄膜の結晶方位と励振するバルク音波の関係

本節では、印加する電界方向に対する AlN の c 軸傾斜角度 α と励振するバルク音波，および電気機械結合係数との関係について述べる．

Fig. 1-5 は分析モデルを示している．電界は x_3 方向に印加し，c 軸は x_1 - x_3 面内に配向しており， x_3 方向に対して角度 α 傾斜していると仮定する．

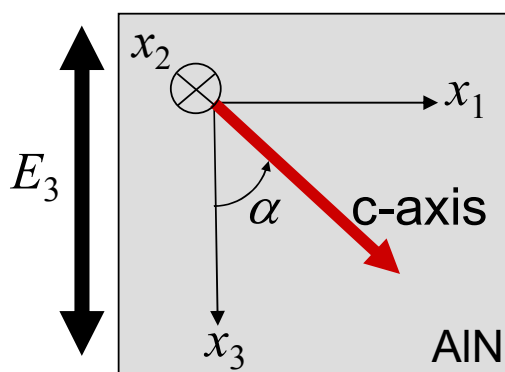


Fig. 1-5 Analytical model

この場合，結晶の主軸と観察座標が一致していないので AlN 結晶の各定数の行列を座標変換する必要がある． x_2 軸時計回りに α だけ傾斜しているときの 3×3 の変換行列 a は以下のように示すことができる．

$$[a] = \begin{bmatrix} \cos \alpha & 0 & -\sin \alpha \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (1.4.5)$$

座標変換した際の誘電率 ε' は以下ようになる．添え字の T は転置を示している．

$$[\varepsilon'] = [a][\varepsilon][a]^T \quad (1.4.6)$$

また，6×6 変換行列のボンド行列 M は以下のようになる^[1.29]．

$$[M] = \begin{bmatrix} a_{xx}^2 & a_{xy}^2 & a_{xz}^2 & 2a_{xy}a_{xz} & 2a_{xz}a_{xx} & 2a_{xx}a_{xy} \\ a_{yx}^2 & a_{yy}^2 & a_{yz}^2 & 2a_{yy}a_{yz} & 2a_{yz}a_{yx} & 2a_{yx}a_{yy} \\ a_{zx}^2 & a_{zy}^2 & a_{zz}^2 & 2a_{zy}a_{yz} & 2a_{zz}a_{zx} & 2a_{zx}a_{zy} \\ a_{yx}a_{zx} & a_{yy}a_{zy} & a_{yz}a_{zz} & a_{yy}a_{zz} + a_{yz}a_{zy} & a_{xz}a_{zz} + a_{yz}a_{zx} & a_{yy}a_{zx} + a_{yx}a_{xy} \\ a_{zx}a_{xx} & a_{zy}a_{xy} & a_{zz}a_{xz} & a_{xy}a_{zz} + a_{xz}a_{zy} & a_{xz}a_{zx} + a_{xx}a_{zz} & a_{xx}a_{zy} + a_{xy}a_{zx} \\ a_{xx}a_{yx} & a_{xy}a_{yy} & a_{xz}a_{yz} & a_{xy}a_{yz} + a_{xz}a_{yy} & a_{xz}a_{yx} + a_{xx}a_{yz} & a_{xx}a_{yy} + a_{xy}a_{yx} \end{bmatrix} \quad (1.4.7)$$

座標変換した際の弾性定数 c' 、圧電定数 e' は以下のように示すことができる．

$$[c'] = [M][c][M]^T \quad (1.4.8)$$

$$[e'] = [a][e][M]^T \quad (1.4.9)$$

六方晶（6mm）である AlN 単結晶では c 軸傾斜角度 α の場合の ε' ， c' ， e' は以下のようになる．

$$[\varepsilon'] = \begin{bmatrix} \varepsilon'_{11} & 0 & \varepsilon'_{13} \\ 0 & \varepsilon'_{22} & 0 \\ \varepsilon'_{13} & 0 & \varepsilon'_{33} \end{bmatrix} \quad (1.4.10)$$

$$[c'] = \begin{bmatrix} c'_{11} & c'_{12} & c'_{13} & 0 & c'_{15} & 0 \\ c'_{12} & c'_{22} & c'_{23} & 0 & c'_{25} & 0 \\ c'_{13} & c'_{23} & c'_{33} & 0 & c'_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c'_{44} & 0 & c'_{46} \\ c'_{15} & c'_{25} & c'_{35} & 0 & c'_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c'_{46} & 0 & c'_{66} \end{bmatrix} \quad (1.4.11)$$

$$[e'] = \begin{bmatrix} e'_{11} & e'_{12} & e'_{13} & 0 & e'_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & e'_{24} & 0 & e'_{26} \\ e'_{31} & e'_{32} & e'_{33} & 0 & e'_{35} & 0 \end{bmatrix} \quad (1.4.12)$$

圧電媒質中の波動伝搬や振動を支配する方程式は変位に関する運動方程式 (1.4.13) 式と準静電近似場の電荷保存式 (1.4.15) 式の二つから構成される． Fig. 1.5 の直角座標で表示した位置 (x_1, x_2, x_3) に微小直方体を考え，座標軸 x_1, x_2, x_3 軸に垂

第1章 序論

直な単位面積に働く面力ベクトルをそれぞれ \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2 , \mathbf{T}_3 とする. この時, 媒質の密度を ρ とすると変位ベクトル \mathbf{u} が満たすべき運動方程式が与えられ, 以下になる.

$$\rho \frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = \frac{\partial \mathbf{T}_1}{\partial x_1} + \frac{\partial \mathbf{T}_2}{\partial x_2} + \frac{\partial \mathbf{T}_3}{\partial x_3} \quad (1.4.13)$$

ここで変位ベクトルと面力ベクトルは, 3 軸方向成分を列ベクトル表記して

$$\mathbf{u} = \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{bmatrix} \quad \mathbf{T}_1 = \begin{bmatrix} T_1 \\ T_6 \\ T_5 \end{bmatrix} \quad \mathbf{T}_2 = \begin{bmatrix} T_6 \\ T_2 \\ T_4 \end{bmatrix} \quad \mathbf{T}_3 = \begin{bmatrix} T_5 \\ T_4 \\ T_3 \end{bmatrix} \quad (1.4.14)$$

となる. 一方, 電荷保存式は電束密度 \mathbf{D} については, 媒質中に真電荷が存在しないので

$$\text{div} \mathbf{D} = \frac{\partial D_1}{\partial x_1} + \frac{\partial D_2}{\partial x_2} + \frac{\partial D_3}{\partial x_3} = 0 \quad (1.4.15)$$

となる. また, T_i , D_i は圧電方程式を使って, 独立変数である変位ベクトル \mathbf{u} と電位 ϕ のみが含まれる以下の形に変換できる.

$$T_I = [c_{I1} \quad c_{I6} \quad c_{I5}] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_1} + [c_{I6} \quad c_{I2} \quad c_{I4}] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_2} + [c_{I5} \quad c_{I4} \quad c_{I3}] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_3} + e_{I1} \frac{\partial \phi}{\partial x_1} + e_{I2} \frac{\partial \phi}{\partial x_2} + e_{I3} \frac{\partial \phi}{\partial x_3} \quad (1.4.16)$$

$$D_i = [e_{i1} \quad e_{i6} \quad e_{i5}] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_1} + [e_{i6} \quad e_{i2} \quad e_{i4}] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_2} + [e_{i5} \quad e_{i4} \quad e_{i3}] \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial x_3} + \varepsilon_{i1} \frac{\partial \phi}{\partial x_1} + \varepsilon_{i2} \frac{\partial \phi}{\partial x_2} + \varepsilon_{i3} \frac{\partial \phi}{\partial x_3} \quad (1.4.17)$$

$$I = 1, 2, \dots, 6 \quad i = 1, 2, 3$$

今回解析する平面波は x_3 方向に伝搬しているので, x_2 - x_3 平面において変位, 電位は変化しないと仮定すると,

$$\frac{\partial}{\partial x_1} = \frac{\partial}{\partial x_2} = 0 \quad (1.4.18)$$

となる．この(1.4.18)式を運動方程式(1.4.13)式，電荷保存式(1.4.15)式に代入すると以下のようになる．

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = \frac{\partial T_5}{\partial x_3} \quad (1.4.19)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial T_4}{\partial x_3} \quad (1.4.20)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = \frac{\partial T_3}{\partial x_3} \quad (1.4.21)$$

$$\frac{\partial D_3}{\partial x_3} = 0 \quad (1.4.22)$$

また，この(1.4.19)-(1.4.22)式に(1.4.16)，(1.4.17)式から求めた T_5 ， T_4 ， T_3 ， D_3 を代入し，弾性定数，圧電定数，誘電率を示す(1.4.10)-(1.4.12)式の値を導入すると

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c'_{55} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} + c'_{35} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} + e'_{35} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_3^2} \quad (1.4.23)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c'_{44} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_3^2} \quad (1.4.24)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = c'_{35} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} + c'_{33} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} + e'_{33} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_3^2} \quad (1.4.25)$$

$$e'_{35} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_3^2} + e'_{3e} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_3^2} - \varepsilon'_{35} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x_3^2} = 0 \quad (1.4.26)$$

となり，(1.4.24)式より u_2 成分をもち x_3 方向に伝搬する横波の音速は以下のようになる．

$$v_{u2} = \sqrt{\frac{c'_{44}}{\rho}} \quad (1.4.27)$$

次に u_1 ， u_3 ， ϕ の解を以下のように仮定する．

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_3 \\ \phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} \exp \left\{ j\omega \left(t - \frac{x_3}{v} \right) \right\} \quad (1.4.28)$$

v は位相速度， A ， B ， C は音波の振幅を示している．(1.4.28)式を(1.4.23)，(1.4.25)，(1.4.26)式に代入すると，

第1章 序論

$$\begin{bmatrix} c_{55}^D - \rho v^2 & c_{35}^D & 0 \\ c_{35}^D & c_{33}^D - \rho v^2 & 0 \\ -e'_{35} & -e_{33} & \varepsilon'_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \end{bmatrix} = \mathbf{0} \quad (1.4.29)$$

但し,

$$\begin{aligned} c_{55}^D &= c_{35}^{E'} + \frac{e'_{35}{}^2}{\varepsilon'_{33}} \\ c_{33}^D &= c_{33}^{E'} + \frac{e'_{33}{}^2}{\varepsilon'_{33}} \\ c_{35}^D &= c_{35}^{E'} + \frac{e'_{33} e'_{35}}{\varepsilon'_{33}} \end{aligned} \quad (1.4.30)$$

という連立方程式となる．(1.4.29)式の係数行列の行列式が 0 ならば，振幅 A ， B ， C が 0 ではない．この条件から位相速度 v は次の式で求められる．

$$v^{(+,-)} = \left[\frac{c_{33}^D + c_{55}^D}{2\rho} \pm \sqrt{\left(\frac{c_{33}^D - c_{55}^D}{2\rho} \right)^2 + \left(\frac{c_{35}^D}{\rho} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.4.31)$$

(1.4.31)式の v^+ は縦波， v^- は横波の位相速度を示している．

u_1 ， u_3 ， ϕ の解を以下のように得られる．

$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_3 \\ \phi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_1 \\ B_1 \\ C_1 \end{bmatrix} \exp\left\{ j\omega \left(t - \frac{x_3}{v^+} \right) \right\} + \begin{bmatrix} A_2 \\ B_2 \\ C_2 \end{bmatrix} \exp\left\{ j\omega \left(t - \frac{x_3}{v^-} \right) \right\} \quad (1.4.32)$$

u_1 ， u_3 は音速 v^+ ， v^- の音波 (u_L ， u_S) が結合したものである．さらに，(1.4.29)式より A_1 ， A_2 ， B_1 ， B_2 は以下の関係式が成り立つ．

$$\frac{B_1}{A_1} = -\frac{A_2}{B_2} \quad (1.4.33)$$

この式により，縦波と横波がお互いに直行していることがわかる．

Fig. 1-6 は AlN 膜内の音波伝搬の様子の様式図を示している．異方性を持つ AlN 膜内では縦波と横波が結合した擬似モードの音波が伝搬する．このような波はそれぞれ擬似縦波，擬似横波と呼ばれている．

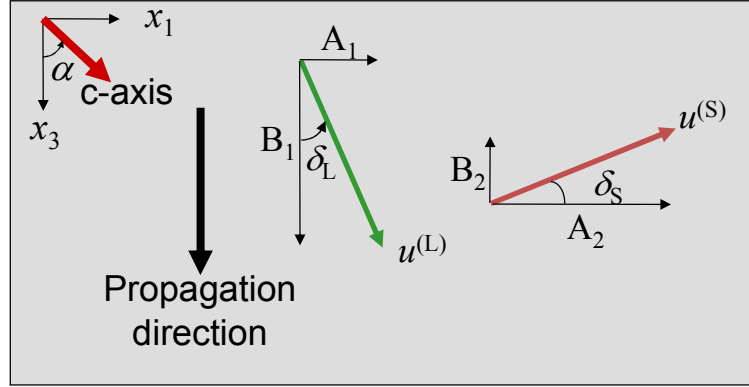


Fig. 1-6 Acoustic wave propagation in c-axis tilted AlN film

(1.4.31), (1.4.33)式より, x_3 方向に対しての縦波の変位方向 u^L の傾き δ_L は以下のように表すことができる.

$$\delta_L = \tan^{-1} \left(\frac{A_1}{B_1} \right) \quad (1.4.34)$$

また, x_1 方向に対しての横波の変位方向 u^S の傾き δ_S は以下のように表すことができる.

$$\delta_S = \tan^{-1} \left(\frac{B_2}{A_2} \right) \quad (1.4.35)$$

(1.4.34), (1.4.35)式は縦波, 横波の波動から, それぞれ角度 δ_L , δ_S だけ振動面が傾いていることを示している. (1.4.34), (1.4.35)式から実効的な圧電定数 $e_{eff}^{(L)}$, $e_{eff}^{(S)}$ を求めると以下のようになり,

$$e_{eff}^{(L)} = e'_{35} \sin \delta_L + e'_{33} \cos \delta_L \quad (1.4.36)$$

$$e_{eff}^{(S)} = e'_{35} \cos \delta_S + e'_{33} \sin \delta_S \quad (1.4.37)$$

この圧電定数より, 電気エネルギーから縦波機械エネルギーへの変換効率を示す擬似厚み縦モード電気機械結合係数 k_{33}' , 横波機械エネルギーへの変換効率を示す擬似厚みすべりモード電気機械結合係数 k_{15}' を以下の式で得ることができる.

$$(k'_{33})^2 = \frac{(e_{eff}^{(L)})^2}{\varepsilon'_{33} \cdot \rho (v^+)^2} \quad (1.4.38)$$

$$(k'_{15})^2 = \frac{(e_{eff}^{(S)})^2}{\varepsilon'_{33} \cdot \rho (v^-)^2} \quad (1.4.39)$$

Fig. 1-7 (a)に AlN 薄膜の c 軸傾斜角度 α と縦波速度 v_L および横波速度 v_S との関係, Fig.1-7 (b)に c 軸傾斜角度 α と擬似厚み縦モード電気機械結合係数 k'_{33} , 擬似厚みすべりモード電気機械結合係数 k'_{15} を示す.

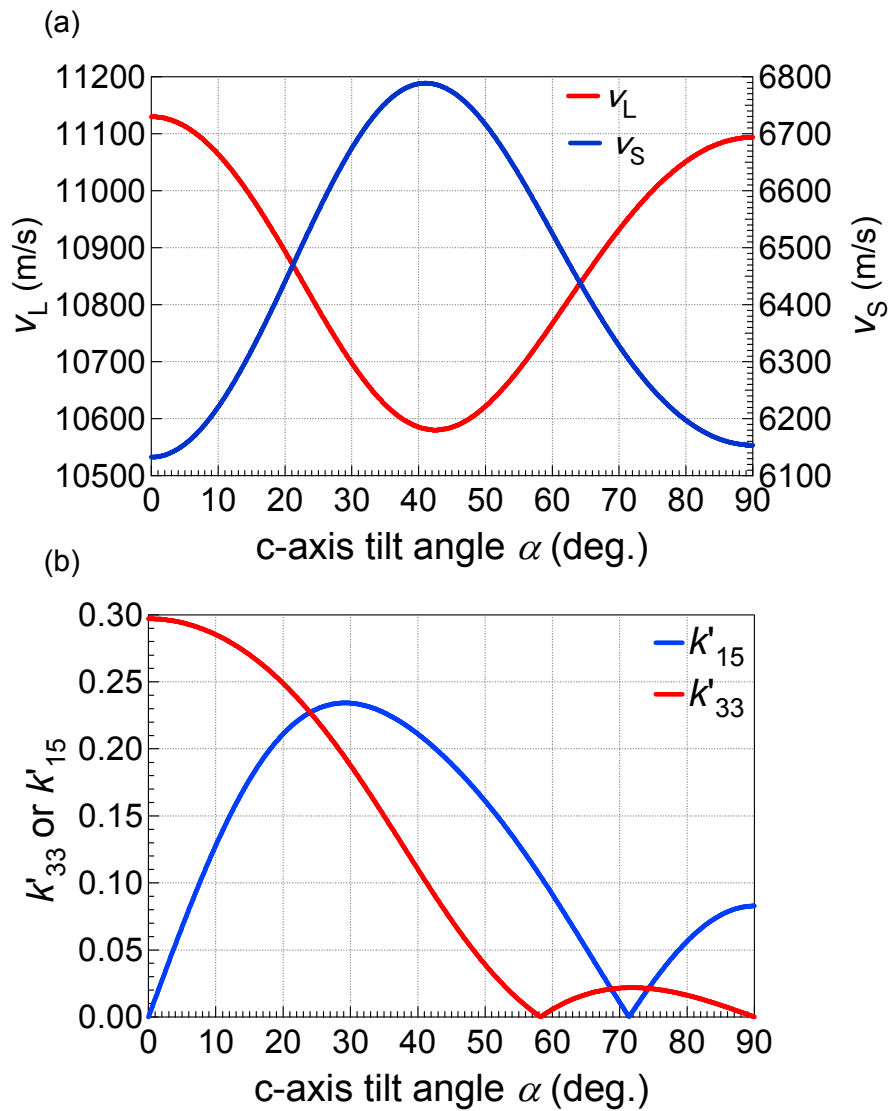


Fig. 1-7 The relationship between c-axis tilt angle and (a) acoustic wave velocity or (b) electromechanical coupling coefficient in AlN crystal.

縦波型 AlN FBAR に従来用いられている“c 軸垂直 AlN 膜”($\alpha = 0^\circ$)では $k_{33} = 0.29$ となり, どの c 軸傾斜角度の値よりも大きい. また, v_L は 11130 m/s であり, 他の圧電材料と比較すると式(1.3.2)より高周波での動作が可能となる. 一方で, c 軸垂直 AlN 膜では k_{15} の値は 0 であるため, 横波を励振させることは不可能である. そこで横波を励振させるためには, 基板法線方向に対して c 軸が傾斜した“c 軸傾斜 AlN 膜”または c 軸が基板表面に対して平行な“c 軸平行 AlN 膜”が利用される. c 軸傾斜 AlN 膜は c 軸傾斜角度を 30° 付近にすることで k'_{15} を 0.23 と大きくとることができ, 横波を強く励振することが可能となる. しかしながら k'_{33} 値も 0 ではない, つまり縦波も同時に励振するため, 横波によるセンサ応用の際に, 縦波が雑音となる可能性がある. c 軸平行 AlN 膜では, $k'_{15} = 0.08$ であり, c 軸傾斜角度が 30° 付近の薄膜と比べると小さい. しかし, k'_{33} 値は 0 であり, 横波だけを励振することができ, 液体用センサ応用に最も適していると考えられる.

1.5 3次元構造薄膜

本節では、薄膜内で結晶方位、極性方向が変化した“3次元構造薄膜”を用いたデバイスとして、極性反転多層膜高次モード音響共振子、擬似位相整合方式によるレーザ光波長変換デバイスについて紹介する。

1.5.1 極性反転多層膜高次モード音響共振子

Fig. 1-8 に AlN 薄膜を用いた c 軸垂直、平行極性反転多層膜の構造を示す。極性反転多層膜は各層の極性が下層の極性と逆向きとなる構造をもつ。一般的な一方向の極性を持つ単層圧電薄膜を用いた音響共振子 (Fig. 1-8(c), (b)) と比較すると、単層音響共振子は基本モードで励振するのに対し、 n 層の極性反転多層膜を用いた音響共振子では、 n 次モードで共振することが可能となる。高次モードで励振するのは、電界を印加した際に、各層で下層に対し逆方向に歪みが発生するためである。極性反転多層膜音響共振子では以下の特徴を持つ。

i) 同膜厚で薄膜を形成する場合 (Fig. 1-8 (b)と(c)) :

極性反転多層膜音響共振子の共振周波数=層数×単層音響共振子の共振周波数

ii) 同周波数で音響共振子を動作させる場合 (Fig. 1-8(b),と(d)) :

極性反転多層膜の膜厚=層数×単層薄膜の膜厚

i) は音響共振子の高周波化、ii) は高耐電力化をもたらす。これらのことから、将来的に予想されている通信用電波の高周波化やハイパワーでの動作要求に対応するために、極性反転多層膜は有望な薄膜構造である。

これまで K. Nakamura らにより、分極反転構造を形成した LiNbO_3 ^[1.30-1.33], KNbO_3 ^[1.34] 単結晶板を用いた高次モード音響共振子が報告されている。しかし、圧電層として単結晶板を使用しているため、MHz 帯領域での高次モード共振にとどまっている。各層の厚さが μm オーダの極性反転多層膜を用いた GHz 帯で動作する高

次モード音響共振子の報告はなされていない。

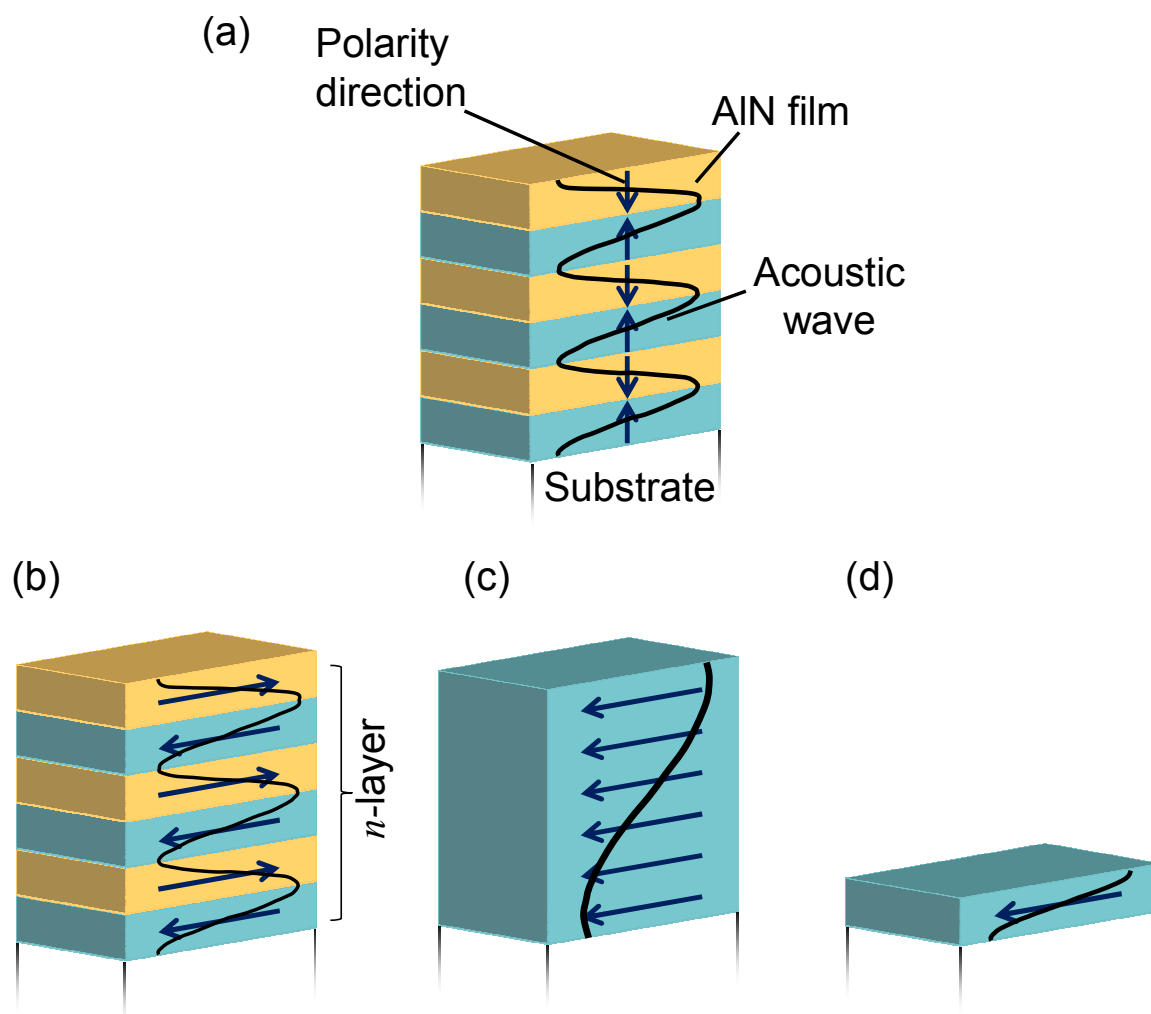


Fig. 1-8 (a) c-axis normal and (b) c-axis parallel polarity inverted multilayered AlN film (c,d) monolayer c-axis parallel AlN film

1.5.2 擬似位相整合方式によるレーザ光波長変換デバイス

AlN は 1.4.3 節で述べた圧電性のみならず、比較的大きな非線形光学特性も有しており、高強度レーザ光を AlN に入射させると第二高調波(SHG : Second harmonic generation, 入射光波長の 1/2 の波長を持つ光)を発生させることができる^[1.35]. さらに広い透明波長域を有しているため、現状の波長変換デバイスに用いられている LiTaO₃ 板^[1.36]などで不透明な遠赤外, 近紫外領域でのレーザ光波長変換が期待できる.

ウルツ鉱結晶(AlN, GaN, ZnO)では極性軸と平行な偏波のレーザを入射した際、最も SHG 波への変換効率が高くなる^[1.37]. つまり、高効率に入射光を SHG 波へと変化するためには、自己配向膜である c 軸垂直膜では薄膜の側面から、結晶方位制御により得られる c 軸平行膜では薄膜表面からレーザ光を入射する必要がある(Fig. 1-9 (a), (b)). 一方、光路内で極性が一方向に揃っている結晶では、Fig. 1-9(c)のようにある一定距離(コヒーレント長) L_c までは SHG 波の振幅は増幅する. しかし、 L_c までに発生した SHG 波と L_c 以降で発生した SHG 波の位相が反転するため、 L_c を超えると SHG 波の振幅は減少してしまい高効率な SHG 波の発生は困難となる. 以下にコヒーレント長 L_c を求める式を示す.

$$L_c = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})} \quad (1.5.1)$$

λ は入射レーザ光の真空中での波長、 $n_{2\omega}$ は SHG 波の波長における屈折率、 n_{ω} は入射レーザ光の波長における屈折率である.

そこで高効率に SHG 波を発生させるために用いられるのが、擬似位相整合方式である^[1.38]. この方式では、レーザ光を入射する結晶内の極性をコヒーレント長で反転させ、 L_c 以降の位相を反転させことを防ぐ. Fig. 1-9(c)に示すように周期的に極性が反転した結晶構造を形成することで結晶の長さに応じた高効率での SHG 波発生を実現する. この擬似位相整合方式には、c 軸垂直 AlN 薄膜では Fig.1-9 (d)に示す薄膜内で部分的に極性を反転させた構造^[1.39-1.41], c 軸平行 AlN 薄膜では Fig. 1-9 (e)のような極性反転多層膜構造が必要となる.

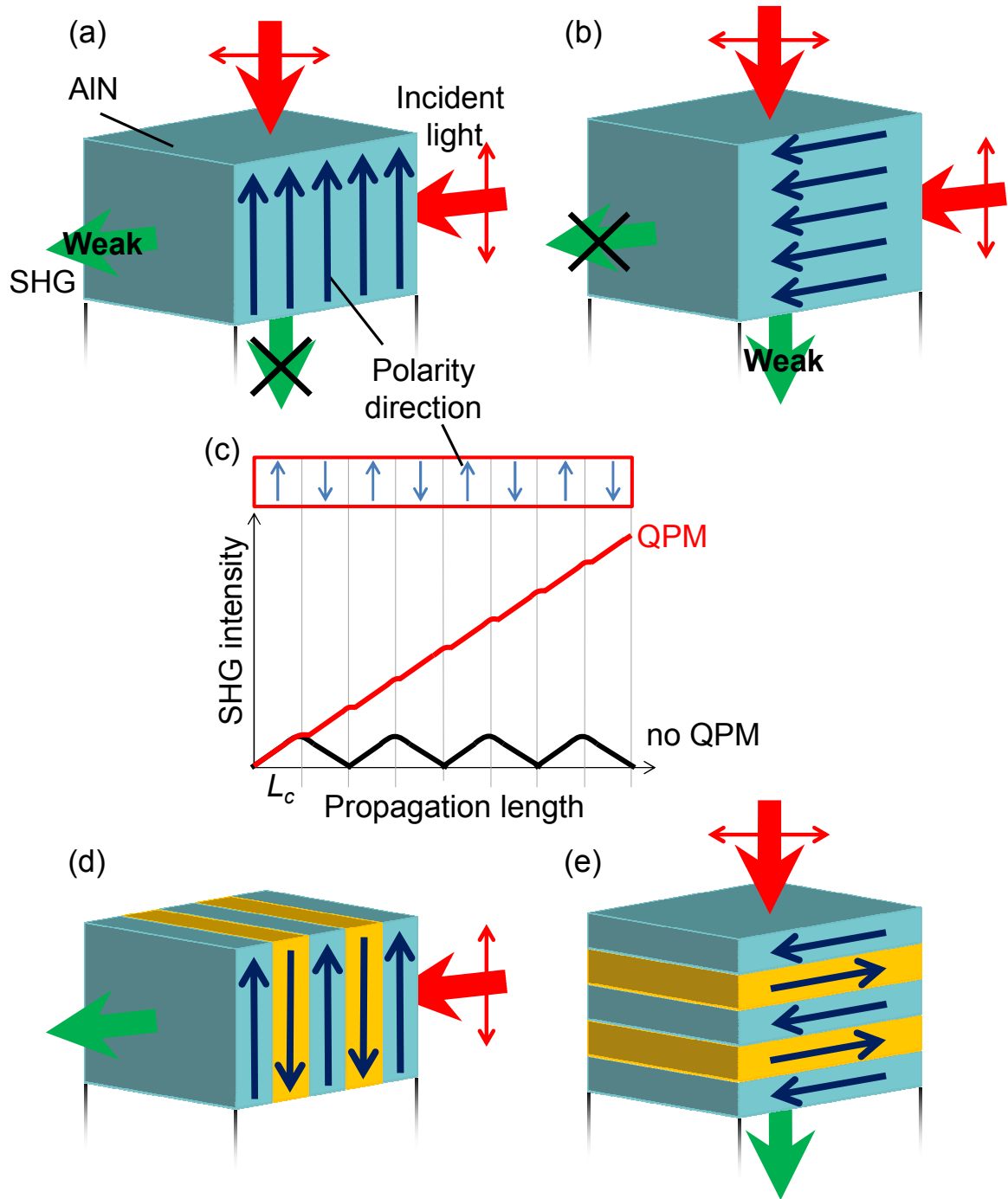


Fig. 1-9 A Second harmonic generation (SHG) in a monolayer (a) c-axis normal and (b) c-axis parallel AlN films. (c) The relationship between propagation length and SHG intensity. (d,e) Quasi-phase matching structure.

References

- [1.1] T. Shiosaki, T. Yamamoto, T. Oda, and A. Kawabata., Appl. Phys. Lett. vol.36, pp. 643, (1980).
- [1.2] M. Kadota and T. Miura, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 41, pp.3281, (2002).
- [1.3] M. W. Geis, D. C. Flanders, and H. I. Smith, Appl. Phys. Lett., vol. 35, pp. 71, (1979).
- [1.4] M. Bruel, Electronics Letters, vol. 31, pp. 1201, (1995).
- [1.5] K.M Lakin. G. R. Kline, and K. T. McCarron, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 471, (1992).
- [1.6] R. Ruby, P. Bradley, Y. Oshmyansky, A. Chien, and J. D. Larson III, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 813, (2001).
- [1.7] A. Kawabata, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 23, pp. 17, (1984).
- [1.8] W. H. King, Anal. Chem., vol. 36, pp. 1735, (1964).
- [1.9] 野村俊明, 嶺村 昭子, 日本化学会誌, vol. 10, pp. 1621, (1980).
- [1.10] P. L. Konash and G. J. Bastiaans, Anal. Chem., vol. 52, pp. 1929, (1980).
- [1.11] 日本学術振興会弾性波素子技術第150委員会, 弾性波素子技術ハンドブック, pp. 532, (オーム社, 1991).
- [1.12] 総務省電波利用ホームページ (<http://www.tele.soumu.go.jp/>)
- [1.13] 池田拓郎, 圧電材料学の基礎, pp. 16, (オーム社, 1984).
- [1.14] 中村僖良, 清水洋、日本音響学会講演論文集, pp. 127, (1980).
- [1.15] T. W. Grudkowski, Appl. Phys. Lett., vol. 37, pp. 993, (1980).
- [1.16] K. M. Lakin, and J. S. Wang, Appl. Phys. Lett., vol. 38, pp. 125, (1981).
- [1.17] R. Ruby, P. Bradley, J. D. Larson III and Y. Oshmyansky, Electronics Letters, vol. 35, pp. 794, (1999).
- [1.18] P. Bradley, R. Ruby, A. Barfknecht, F. Geefay, C. Han, G. Gan, Y. Oshmyansky and J. D. Larson III, in Proc. IEEE Ultrason. Symp. pp. 931, (2002).

- [1.19] T. Nishihara, T. Yokoyama, T. Miyashita, and Y. Satoh, in Proc. IEEE Ultrason. Symp. pp. 969, (2002).
- [1.20] M. Benetti et al. Appl. Phys. Lett. vol. 87, pp. 173504, (2005).
- [1.21] J. Weber, et al., Sensors and Actuators A, vol. 128, pp. 84, (2006).
- [1.22] D. K. Hohnke, D. J. Schmatz, M. D. Hurley, Thin Solid Films, vol. 118, pp. 301, (1984).
- [1.23] J. A. Ruffner, P. G. Clem, B. A. Tuttle, D. Dimos, D. M. Gonzales, Thin Solid Films, vol. 354, pp. 256, (1999).
- [1.24] M.A. Dubois and P. Muralt, J. Appl. Phys. vol. 89, pp. 6389, (2001).
- [1.25] H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda, Appl. Phys. Lett. 48, 353 (1986).
- [1.26] S. Nakamura Jpn. J. Appl. Phys., vol. 30, pp. L1705, (1991).
- [1.27] T. Tsubouchi and N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics Ultrason., vol. 32, pp. 634 (1985).
- [1.28] Y. Ohashi, M. Arakawa, J. Kushibiki, B. M. Epelbaum, and A. Winnacker, Appl. Phys. Express, vol. 1, pp. 077004, (2008).
- [1.29] 日本学術振興会弾性波素子技術第 150 委員会, 弾性波デバイス技術, pp. 42 (オーム社, 2004).
- [1.30] K. Nakamura, H. Ando, and H. Shimizu, in Proc. IEEE Ultrason. Symp. pp. 719, (1986).
- [1.31] K. Nakamura, H. Ando and H. Shimizu, Appl. Phys. Lett., vol. 50, pp. 1413, (1987).
- [1.32] S. Saito, Y. Kameyama and K. Nakamura, Jpn. Appl. Phys., vol. 40, pp. 3664, (2001).
- [1.33] K. Nakamura, K. Fukazawa, K. Yamada, and S. Saito, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control, vol. 53, pp. 651, (2006).

第1章 序論

- [1.34] H. Koyama and K. Nakamura and T. Takano, J. Appl. Phys. Vol. 97, pp. 063506, (2005).
- [1.35] Y. Fujii, S. Yoshida, S. Misawa, S. Maekawa, and T. Sakudo, Appl. Phys. Lett. vol. 31, pp. 815, (1977).
- [1.36] D. N. Nikogosyan, Properties of Optical and Laser-Related Materials: A Handbook, (John Wiley & Sons, Chichester, 1997).
- [1.37] U. Neumann, R. Grunwald, U. Griebner, G. Steinmeyer, M. Schmidbauer, and W. Seeber, Appl. Phys. Lett. vol. 87, pp. 171108, (2005).
- [1.38] 黒澤宏, まるわかり非線形光学, pp. 92, (オプトロニクス社, 2010).
- [1.39] A. Chowdhury, H. M. Ng, M. Bhardwaj, and N. G. Weimann, Appl. Phys. Lett., vol. 83, pp. 1077, (2003).
- [1.40] J. S. Park, T. Minegishi, S. H. Lee, I. H. Im, S. H. Park, T. Hanada, T. Goto, M. W. Cho, T. Yao, S. K. Hong, and J. H. Chang, J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 26, pp. 90, (2008).
- [1.41] J. Park, Y. Yamazaki, M. Iwanaga, S. Ahn, H. Jeon, T. Fujiwara, and T. Yao, Opt. Express, vol. 8, pp. 7851, 2010.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

第2章

イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

ZnO や AlN のようなウルツ鉱薄膜では, c 軸が基板に対して垂直に自己配向する. 1.4.4 節で示したように, c 軸垂直 AlN 薄膜を用いた音響共振子では, 縦波励振は可能であるが, 横波は励振できない. そのため, この共振子は液体中動作を必要とする液体物性センサやバイオマーカーセンサに応用することができない. 一方, ウルツ鉱薄膜の結晶方位を制御し, c 軸平行, または c 軸傾斜ウルツ鉱薄膜共振子を形成できれば, 横波励振が可能となり, 液体中での動作が可能となる. 本章では, 前者の c 軸平行 AlN 薄膜を対象とした研究について記す. 後者の c 軸傾斜 AlN 薄膜を用いた横波励振の研究^[2.1]も行っているが, 本章では取り挙げず, 付録 C に詳述する.

Fig. 2-1 (a)に横波励振が可能となる c 軸平行ウルツ鉱薄膜の構造図を示す. c 軸が基板に対して平行であることに加えて, 面内方向も一方向に揃っていることが求められる. Fig. 2-1 (b)のような, c 軸面内方向がランダムな c 軸平行薄膜では, 逆圧電効果によって発生するすべり歪みの方向もランダムとなるため, 横波を励振することができない.

従来, c 軸平行ウルツ鉱薄膜の形成には, 基板の結晶方位を利用するエピタキシャル成長法が使われるが^[2.2-2.4], この成膜法は使用できる基板に制限が生じる, 薄膜共振子に必要な下部電極を基板と圧電層の間に挿入することができないといった問題点がある.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御、 および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

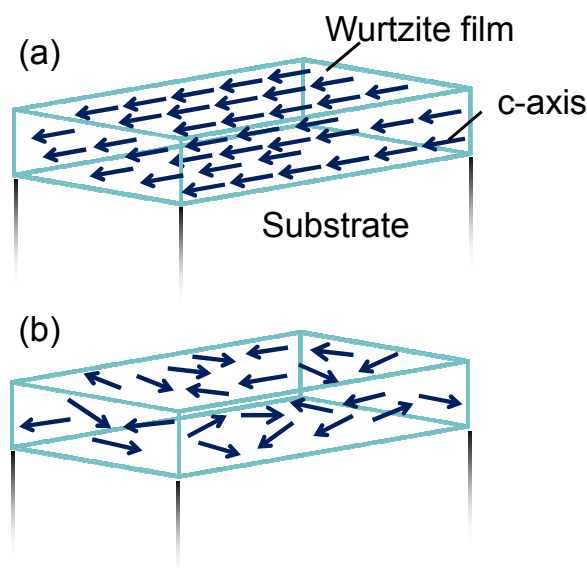


Fig. 2-1 c-axis parallel wurtzite films (a) with unidirectional in-plane orientation and (b) with random in-plane orientation.

一方、ZnO 薄膜において、2007 年に柳谷らによって、成膜中のイオンビーム照射による c 軸平行 ZnO 薄膜形成が報告された^[2.5-2.6]。その後も、低圧力下での成膜、基板側に RF バイアスを印加する成膜といったイオンビーム照射を促進する成膜条件や成膜法を用いた c 軸平行膜の形成が報告されている^[2.7]。この成膜法では、基板に制限、下部電極形成不可というエピタキシャル成長法で生じる問題点が解決される。形成された c 軸平行 ZnO 薄膜を用いた音響共振子による横波励振も実現している^[2.5]。AlN 薄膜では、1985 年に J. M. E. Harper らによって、イオンビーム照射による c 軸平行膜形成を示唆する報告がなされた^[2.6, 2.7]。しかし、c 軸面内方向がランダムになっており、横波励振は不可能であると考えられる。これまで、c 軸平行 AlN 薄膜を用いた横波型音響共振子は報告されていない。

そこで本節では、成膜中のイオンビーム照射により AlN 薄膜の結晶方位を制御し、石英基板上への c 軸平行かつ面内方向が一方向となる c 軸平行 AlN 薄

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

膜の形成を試みた。また、それを用いた横波励振について報告する。まず、本研究で使用したイオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法について紹介する。そして、結晶配向性評価の結果について記す。最後に、形成した c 軸平行 AlN 薄膜を用いた薄膜音響共振子を作製し、横波励振、また圧電特性評価の結果について示す。

2.1 イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法

Fig. 2-2 に示すイオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ装置を用いて成膜を行い、成膜中のイオンビーム照射が AlN 薄膜の結晶方位に及ぼす影響について調査、石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成を試みた。この成膜法では、RF マグネトロンスパッタ法を用いて基板上に AlN 薄膜を形成する。その成膜中に電子サイクロトロン共鳴 (ECR: Electron Cyclotron Resonance) 型イオンソース (ELIONIX, EIS-220) からイオンビームを照射することで配向制御を行い、c 軸平行 AlN 薄膜を得る。本節では、まず、成膜装置内で重要な役割を示す RF マグネトロンスパッタ法, ECR 型イオン源からのイオンビーム照射について詳述する、さらにイオンビーム照射による結晶方位制御の原理について述べる。また、本実験で用いた成膜条件も示す。

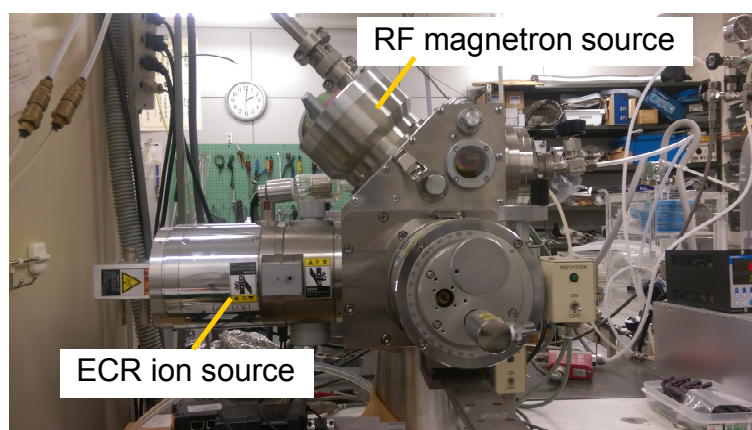


Fig. 2-2 Image of ion beam assisted RF magnetron sputtering system.

2.1.1 RF マグネトロンスパッタ法

Fig. 2-3 に RF マグネトロンスパッタ法の概略図を示す。ターゲットを配置するプレートを陰極、チャンバおよび基板を陽極とする。成膜前にチャンバを真空引きし、不純物ガスをチャンバから除去する。その真空チャンバ内に高純度ガスを導入する (AlN の場合は N_2 と Ar ガス)。そして、陰極に電圧を印加し、グロー放電を発生させる。放電によって形成されたプラズマ中のガス正イオンは陰極に設置されたターゲット方向へ加速され、衝突する。それと同時にそのイオンと運動エネルギーを交換したターゲット粒子が外に飛びだし、ガスと結合、化合物粒子となり、基板上に到達、堆積する。

陰極電圧印加に使用される電源には直流 (DC : Direct current) 電源と高周波 (RF : Radio frequency) 電源がある。金属膜などの低抵抗膜形成には、DC スパッタが用いられるが、AlN のような誘電体材料の場合は、ターゲットに負電荷が蓄積され、放電を持続させることができない。そこで、誘電体膜の作製に RF スパッタが用いられる。ターゲットに負電荷が蓄積されず、放電を持続させることができる。また、DC スパッタと比較するとガスの電離効率が高いため、低いガス圧での放電および成膜が可能である。RF 電源には周波数 13.56 MHz のものが広く用いられている。

RF 電圧を印加するとともに、ターゲットの裏側に永久磁石を配置する成膜方法を RF マグネトロンスパッタ法という。一般的なマグネトロンスパッタ源では、Fig. 2-3 のように逆極性を持つ磁石が中心と外周に同中心になるように配置されており、ターゲット表面に中心と外周を結ぶ磁界が発生している。ターゲットに平行な磁界によって、ターゲットから発生した 2 次電子がトラップされて、サイクロイド運動する。その電子の平均自由行程が短くなるため、ガス分子と効率よく衝突し、よりイオン化が促進され、ターゲットと衝突する正イオ

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

ンが多くなる．ターゲットから飛び出す粒子も多くなり，成膜速度が速くなる．
また，基板への電子衝突も緩和されるため，基板温度の上昇や電子衝突による
薄膜の結晶性劣化を抑えられるという利点もある．これらの利点から RF マグネ
トロンスパッタ法は薄膜量産に用いられている．一方で，放電がドーナツ状
であるために，ターゲットもドーナツ状に溝（エロージョン）が掘れてしま
うためにターゲット全体を効率よく活用できない欠点がある^[2,10]．

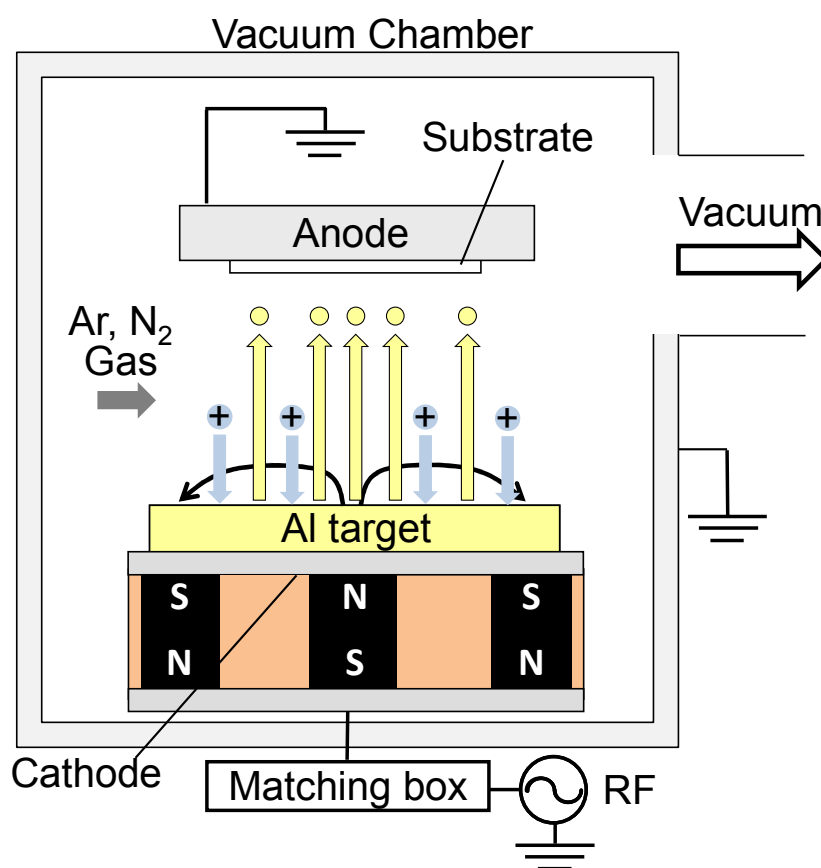


Fig. 2-3 Schematic diagram of RF magnetron sputtering method

2.1.2 ECR 型イオン源からのイオンビーム照射

Fig. 2-4 に ECR 型イオン源からのイオンビーム照射の概略図を示す。磁場コイルにより磁場を印加すると、イオン生成室内の電子はローレンツ力を受け、磁力線に巻き付くように回転運動をする。この現象を電子サイクロトロン運動と呼び、その電子サイクロトロン周波数 ω_c は以下の式で与えられる。磁場の強さが一定の場合、この周波数は一定となる。 e は電荷、 B は磁束密度、 m は質量である。

$$\omega_c = \frac{eB}{m} \quad (2.1.1)$$

本研究で使用している ECR イオン源内の磁場コイルの磁束密度は 87.5 mT であり、サイクロトロン周波数は 2.45 GHz となる。外部からこの周波数と同一の高周波電界を導波管、真空窓を介してイオン生成室に印加すると、サイクロトロン運動している電子が加速され続ける。この現象は電子サイクロトロン共鳴(ECR: Electron Cyclotron Resonance)と呼ばれている。本研究の ECR イオン源でも周波数 2.45GHz の高周波電界を印加し、ECR を発生させている。ECR 条件では大きな運動エネルギーを持った電子がイオン室内の気体分子や原子と衝突、電離し、プラズマが発生する。ECR イオン源の特徴は 1) $10^{-2} - 10^{-3}$ Pa の低ガス圧での高密度プラズマ発生、2) 無電極放電がもたらす低重金属汚染、3) イオン室と試料室の分離が挙げられる^[2.11-2.13]。

そして、Fig.2-4 のように引き出し電極をイオン生成室より低い電位にし、ECR イオン源で発生したプラズマから正イオンを試料室内に引き出し、イオンビームを形成する。本研究では、薄膜の結晶方位を制御するためにイオンビームを試料に照射している。他にも、ECR イオンビームはスパッタ蒸着、プラズマ CVD、プラズマエッチングに用いられている。

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

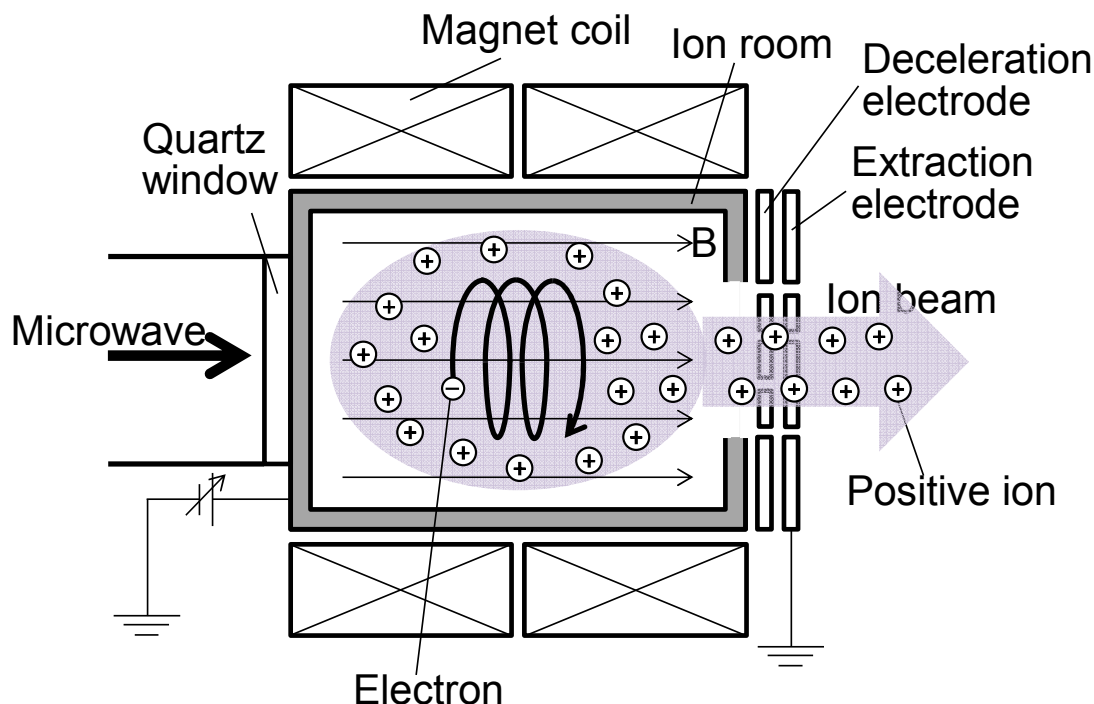


Fig. 2-4 Schematic of ion beam from ECR ion source

2.1.3 イオンビームアシストのよる結晶配向制御

成膜中のイオンビーム照射により薄膜の結晶方位が変化することは、面心立方晶系薄膜である Cu^[2.14], Ag^[2.15], YBCO^[2.16], Nb^[2.17], YSZ^[2.18], Al^[2.19]で報告がなされている。面心立方構造にはイオンビームに対する損傷異方性が存在する。たとえば、自己配向となる(111)面の原子密度は大きいため、イオンビームにより損傷を受けやすい。(100), (110)面の原子密度は(111)面と比べると小さいため、イオンチャネリングが起き、スパッタされにくい。この損傷異方性を利用すると、イオンビーム照射下では薄膜形成中の(111)結晶成長が阻害、(100), (110)結晶が優先成長し、(100)または(110)配向薄膜が得られている。

本研究では成膜中にイオンビームを照射することにより、ウルツ鉱構造 AlN 薄膜の結晶方位制御を試みている。ウルツ鉱構造においても、面心立方構造と同様にイオンビームに対する損傷異方性が存在する。Fig. 2-5 に示すように自己

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御、 および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

配向面(0001)面にイオンビームが照射されると結晶面の原子密度が大きいため、損傷を受けやすい。それに対して c 軸が平行となる $(11\bar{2}0)$ 、 $(10\bar{1}0)$ 面では、(0001)面に比べると原子密度が小さいため、イオンチャネリングが起き、損傷を受けにくい。したがって成膜中にイオンビームを照射すると、(0001)結晶成長が阻害され、 $(10\bar{1}0)$ 、 $(11\bar{2}0)$ 結晶が優先成長するので、結晶方位制御が可能となり、c 軸平行ウルツ鉱薄膜が形成されると考えられる^[2.5-2.7]。

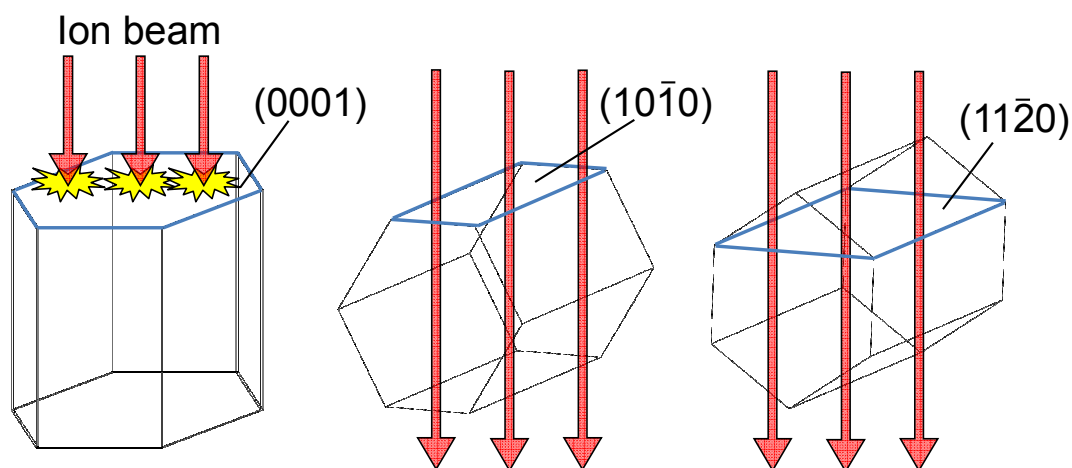


Fig. 2-5 Ion beam irradiation to (0001), $(10\bar{1}0)$ and $(11\bar{2}0)$ wurtzite crystal plane.

2.1.4 基板洗浄

基板には両面研磨石英ガラス(東ソー, ED-B, $25\times100\times0.5\text{ mm}^3$)を使用した。薄膜を形成する際、基板表面の有機物など汚れは密着度、結晶性に影響及ぼす。そこで基板表面の汚れを除去するために、まず、中性洗剤を染みこませたティッシュを用いて基板裏表の各面 30 往復程度擦り洗いを行う。水道水で洗剤を流しおえた後、純水で満たした洗浄バット内に基板を浸す。そして、洗浄バットごと超音波洗浄装置内に設置し、超音波洗浄を行う。次に基板をアセトンで満たした洗浄バットに移し、再び超音波洗浄を行う。その後はエタノール、純水中

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

で超音波洗浄を行う。各液体での洗浄時間は 15 分程度とした。また、各液体に浸す際に、基板が空気中に放置されている時間が長いと、基板表面に存在する液体の蒸発し、固体有機物が形成されてしまう。そこで、各液体を満たしたバットをあらかじめ用意し、素早く洗浄バット間を移動させることで、液体の基板表面での蒸発を防ぐ。最後に基板を純水から取り出し、N₂ ガスを用いて素早く水滴を吹き飛ばすことで、清浄な表面を持つ石英基板が得られる。

2.1.5 成膜条件

2.1.1–2.1.2 節で紹介した装置で構成したイオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ装置 (Fig. 2-2) を用いて AlN 薄膜の形成を行った。Fig. 2-6 に装置内部の概略図を示す。成膜チャンバ内に N₂ ガスを導入する。そして RF マグネトロンスパッタ法を用いて石英基板に AlN 薄膜を形成する。その成膜中に ECR 型イオンソースから窒素イオンビームを照射することで、2.1.3 節で示した原理により結晶方位制御を試みる。Al ターゲットと基板の距離は 40 mm, イオンソースから基板中心との距離は 200 mm とした。また、基板へのビーム照射量を大きくするために、ビームの入射角度は 20° に設定した。成膜中に基板ホルダーに 5°C の冷却水を廻し、基板は冷却している。本実験では、イオンビーム照射エネルギーが AlN 薄膜の結晶方位に及ぼす影響を調査するために、“イオン照射なし AlN 薄膜”, “加速電圧 0.3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜”, “加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜” といったイオンビーム加速電圧を変化させた 3 つの AlN 薄膜サンプルを作製した。その他の成膜条件については Table I に示す。

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

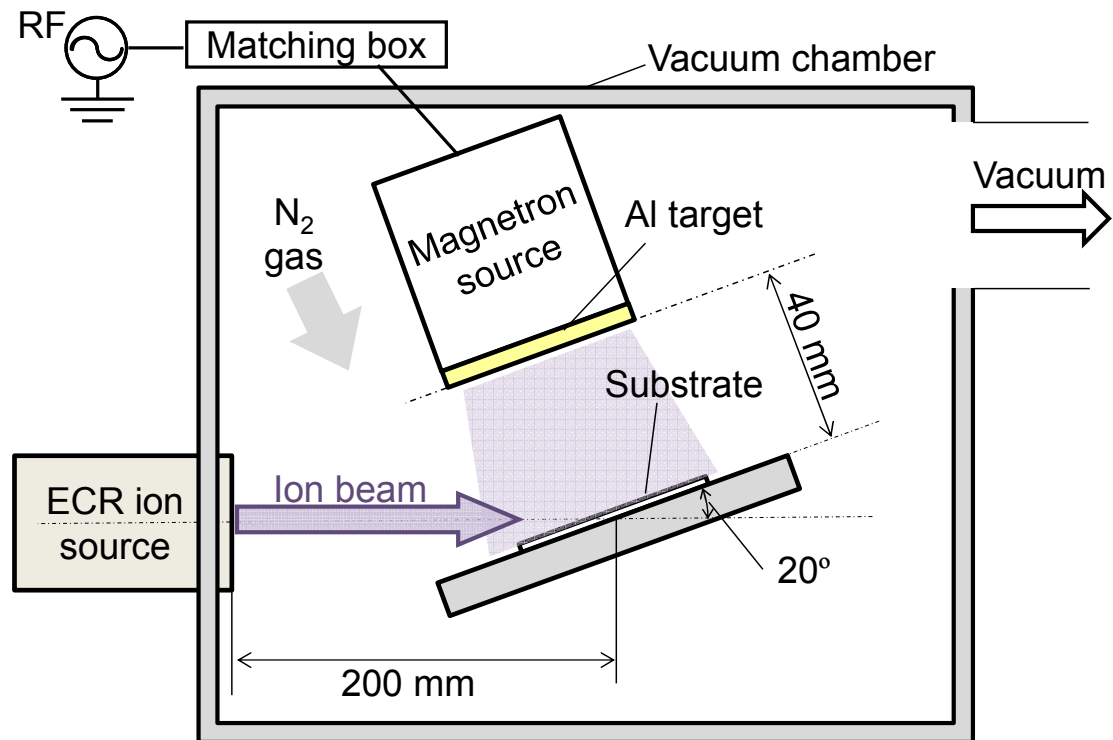


Fig. 2-6 Schematic of ion beam assisted RF magnetron sputtering apparatus

Table I Deposition conditions

	AlN without IB	AlN with 3kV IB	AlN with 0.3 kV IB
Base pressure	<10 ⁻³ Pa		
Total gas pressure	0.5 Pa (N ₂)		
RF power	300 W		
Substrate	Silica glass (25×100×0.5 mm ³)		
Ion accelerating voltage	0 kV	3 kV	0.3 kV
Film thickness	3.2 μm	1.3 μm	0.75 μm

*IB : Ion Beam

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

2.2 X 線回折法による膜の結晶配向性の評価

作製した AlN 薄膜の結晶配向性(結晶方位, 一方向性)を $2\theta-\omega$ 走査 X 線回折法および極点 X 線回折法により評価した. 本節では, 最初に, $2\theta-\omega$ X 線回折法, 極点 X 線回折法について紹介する. そして, 作製した AlN 薄膜での結晶配向性評価結果を示す.

2.2.1 $2\theta-\omega$ 走査 X 線回折法

Fig. 2-7 に $2\theta-\omega$ 走査 X 線回折法の概略図を示す. ω 回転は試料の回転角度, 2θ 回転は X 線検出器の回転角度とし, 試料の回転角 ω を θ , 検出器の回転角を 2θ の関係を保ちながら, X 線を試料に照射し, $\theta = 0 \sim 90^\circ$ の範囲で走査する. d を結晶の格子間隔, λ_{x-ray} を X 線の波長 (CuK α 線 : 1.5406 nm) とすると Bragg の回折条件は以下のような式になる.

$$2d \sin \theta = n\lambda_{x-ray} \quad (n=1,2,3\cdots) \quad (2.2.1)$$

$2d\sin\theta$ は X 線の光路差を示しており, この差が波長の整数倍の時に X 線は強め合う. Table II に JCPDS カードに記載されている AlN 各結晶面の格子間隔 d と X 線回折ピークが現れる θ 角度を示す^[2,20]. このように材料の各結晶面において, 格子間隔 d は異なるため, X 線回折ピークが現れる θ 角度を観測することで, 薄膜内の結晶のどの格子面が基板と平行になっているのかがわかり, 薄膜の結晶方位が決定される. また X 線回折ピーク強度は薄膜の結晶化度を示している.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

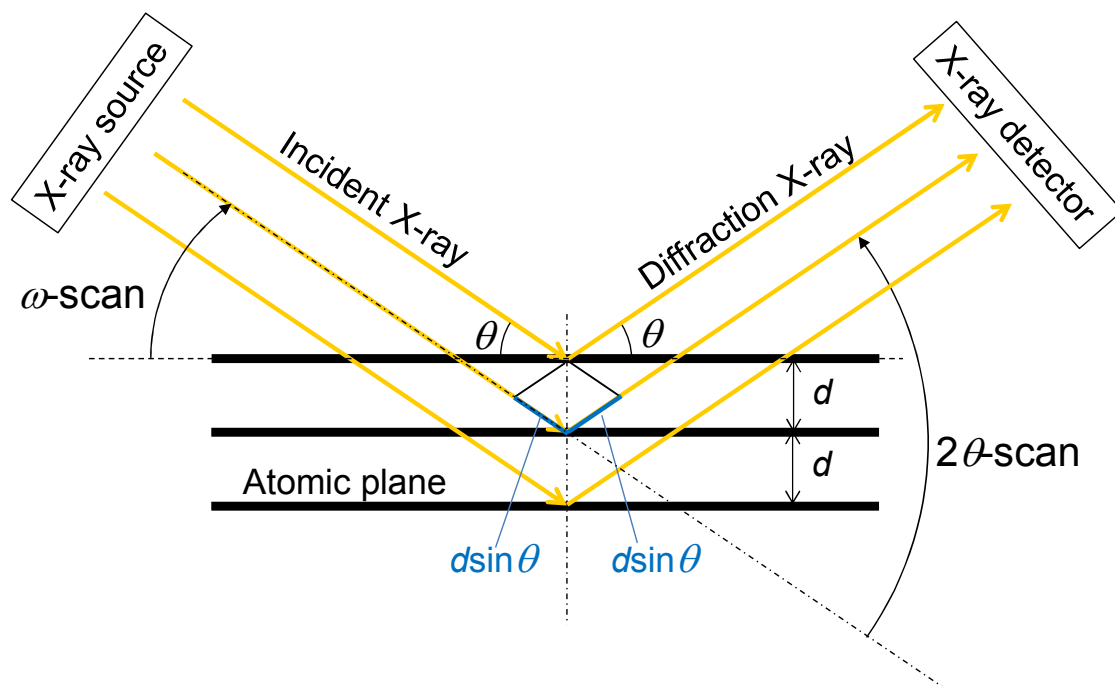


Fig. 2-7 $2\theta - \omega$ XRD measurement system

Table II The interatomic space d and Miller's indices ($hklm$) for AlN powder ^[2.20]

d	$hklm$	θ
2.695	$10\bar{1}0$	33.2164
2.49	0002	36.0410
2.371	$10\bar{1}1$	37.9171
1.829	$10\bar{1}2$	49.8156
1.5559	$11\bar{2}0$	59.3505
1.4133	$10\bar{1}3$	66.0543
1.3475	$20\bar{2}0$	69.7309
1.3194	$11\bar{2}2$	71.4402
1.3007	$20\bar{2}1$	72.6293
1.245	0004	76.4447
1.185	$20\bar{2}2$	81.0896
1.1301	$10\bar{1}4$	85.9409
1.0461	$20\bar{2}3$	94.8435
1.0184	$21\bar{3}0$	98.2926
0.9978	$21\bar{3}1$	101.0674
0.972	$11\bar{2}4$	104.8376

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

2.2.2 極点 X 線回折法

Fig. 2-8 に極点 X 線回折法の概略図を示す．試料への入射角度 θ と X 線検出器の角度 2θ を測定したい結晶面での X 線回折ピークが現れる角度に固定し，基板を ψ 方向 ($0-90^\circ$)， ϕ 方向 ($0-360^\circ$) に回転させる．そして，検出する X 線の強度からその結晶面が基板面に対してどの方向に傾斜しているのか，一方向に配向しているかを評価する．AlN 薄膜の (0002) 面極点図を測定する場合は θ を 36.041° で固定し，測定を行う．その際，極の集中が現れた ψ 角度は (0002) 面の基板面法線に対する傾斜角度つまり c 軸傾斜角度， ϕ 角度は c 軸面内方向となる．また，極の集中度合いが高いほど一方向に配向していることを意味する．たとえば，Fig. 2-9 (a) のような c 軸が 30° 傾斜し，面内方向が一方向を向いている膜を極点 X 線回折法を用いて評価すると，Fig. 2-9(b) のように極の集中が $\psi=30^\circ$ ， $\phi=90^\circ$ に観測される．一方で Fig. 2-9 (c) のように面内方向がランダムであると，Fig. 2-9 (d) のように $\psi=30^\circ$ の部分に円極が現れる．

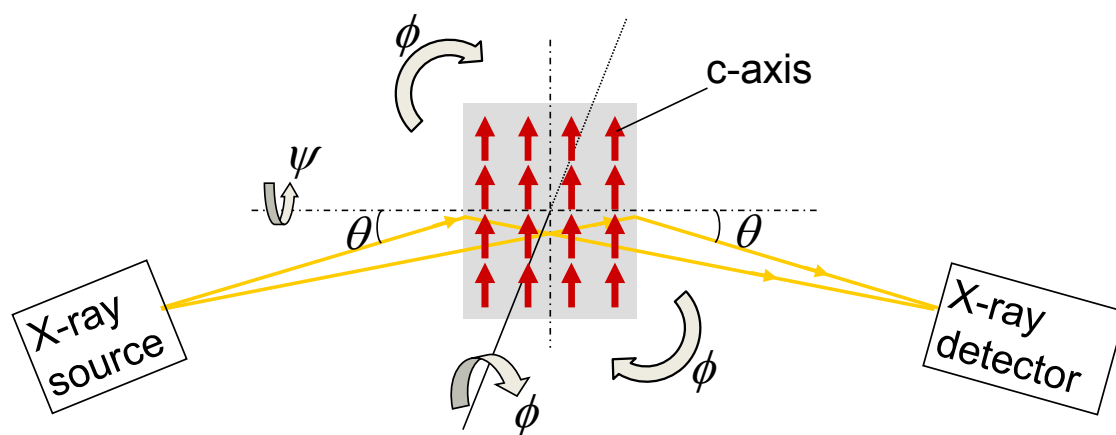


Fig. 2.8 Pole figure measurement system

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

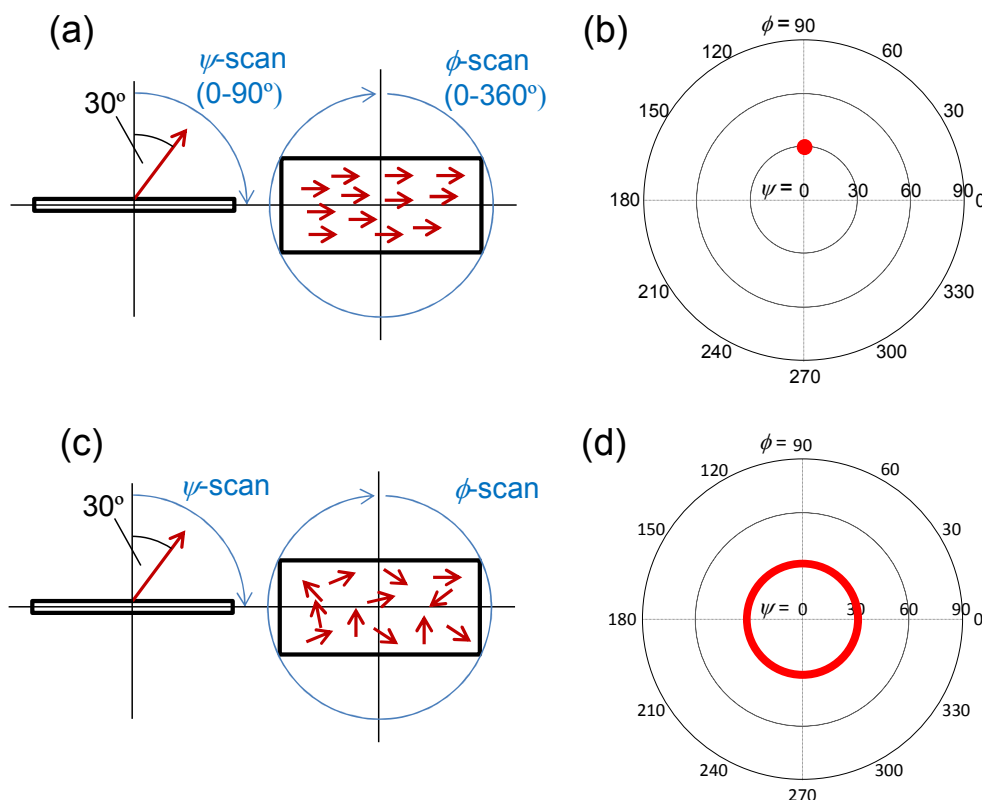


Fig.2-9 The relationship between c-axis orientation and (0002) pole figure

2.2.3 イオン照射なし AlN 薄膜と加速電圧 3 kV イオンビーム照射

AlN 薄膜の結晶配向性

イオン照射なし AlN 薄膜と加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜の結晶配向性を 2.2.2 節で説明した極点 X 線回折法により評価した. Fig. 2-10 にイオン照射なし AlN 薄膜の(0002)極点図に示す. c 軸傾斜角度を示す ψ 角度が $\psi = 2^\circ$ に極が集中している. また極の ψ 走査半値幅は 5.5° であった. これらの結果より, イオン照射なしの成膜の場合 AlN の自己配向方向である c 軸垂直 AlN 薄膜が形成されていることが確認できた.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

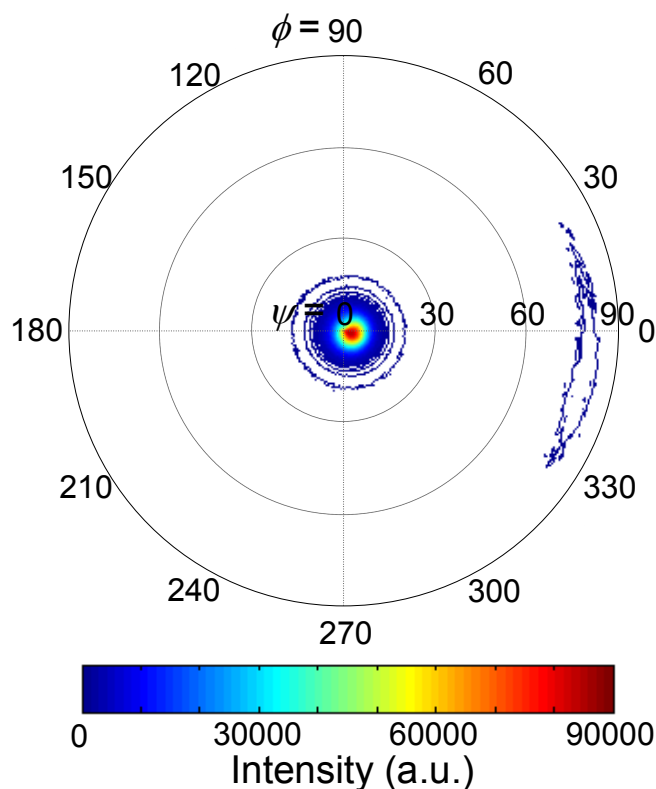


Fig. 2-10 (0002) pole figure of (a) AlN film without ion beam irradiation

Fig. 2-11 に加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜における(0002)極点図に示す. この薄膜では, c 軸の傾斜角度を示す ψ 角度は $\psi = 83^\circ$, c 軸の面内方向を示す ϕ 角度は $\phi = 270^\circ$ に極が集中している. また, また極の ψ 走査半値幅は 5.5° , ϕ 走査半値幅は 7.5° である. よってこの薄膜では c 軸は基板面に対してほぼ平行であり, かつ基板面内における c 軸方向は一方向を向いていることがわかった. さらに c 軸面内方向はイオンビーム照射方向と一致していた. 一方で, c 軸が真平行にならず, 7° だけ起き上がっているのはイオンビームを 20° で入射させているためと考えられる.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

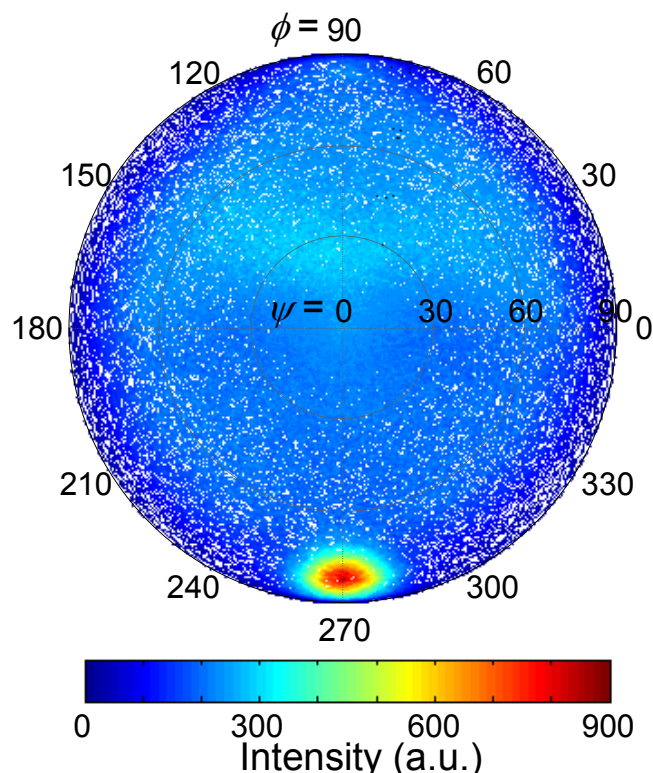


Fig. 2-10 (0002) pole figure of AlN film with 3kV ion beam irradiation

次に Fig. 2-11(a), (b)にイオン照射なし, 加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜の 2θ - ω 走査 X 線回折法による $\psi = 0^\circ$ と $\psi = 83^\circ$ における XRD (X-Ray Diffraction) パターンを示す. ψ 角度は Fig.2-12 に示す 2θ - ω 走査面と基板法線との角度を表している. $\psi = 0^\circ$ のときは 2θ - ω 走査面が基板に垂直であり, $\psi = 83^\circ$ のときは走査面が基板にほぼ平行である. イオン照射なし AlN 薄膜の $\psi = 0^\circ$ での XRD パターンでは 36° 付近に(0002)ピークが見られるため, c 軸垂直 AlN 膜が形成されていることがわかる. これは極点 X 線回折法により得られた結果と同様である. また, 走査面が基板にほぼ平行である $\psi = 83^\circ$ での XRD パターンには, ピークはみられず, c 軸が基板面に対して平行な AlN 結晶は形成されていないことがわかる. 加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜に関しては, 極点 X 線回

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

折法により c 軸平行膜が形成されていることが確認できたが、 $\psi=0^\circ$ の XRD パターンでは c 軸平行配向を示す $(10\bar{1}0)$, $(11\bar{2}0)$ のピークは観測されなかった。しかし、走査面が基板面にほぼ平行である $\psi = 83^\circ$ での XRD パターンには、 36° 付近の (0002) ピークが現れている。これらの結果から、加速電圧 3kV イオンビーム照射 AlN 薄膜では、Fig. 2.12 のように、c 軸が平行に配向、かつ面外方向の配向は c 軸まわりでランダムになっていることがわかった。

極点 X 線回折法および $2\theta-\omega$ 走査 X 線回折法による結晶配向性評価の結果をまとめると、イオンビーム照射を併用しない RF マグネトロンスパッタ法のみでの AlN 成膜では、自己配向 c 軸垂直 AlN 薄膜が形成される。一方で加速電圧 3 kV のイオンビーム照射を行うことで AlN 薄膜の結晶方位は制御でき、c 軸は基板面に対して平行に配向、かつ面内方向も一方向に揃った c 軸平行 AlN 薄膜を成長させることができる。しかし面外方向は c 軸まわりでランダム配向となる。この c 軸平行 AlN 薄膜を音響共振子に利用すれば横波を励振することが予測される。

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

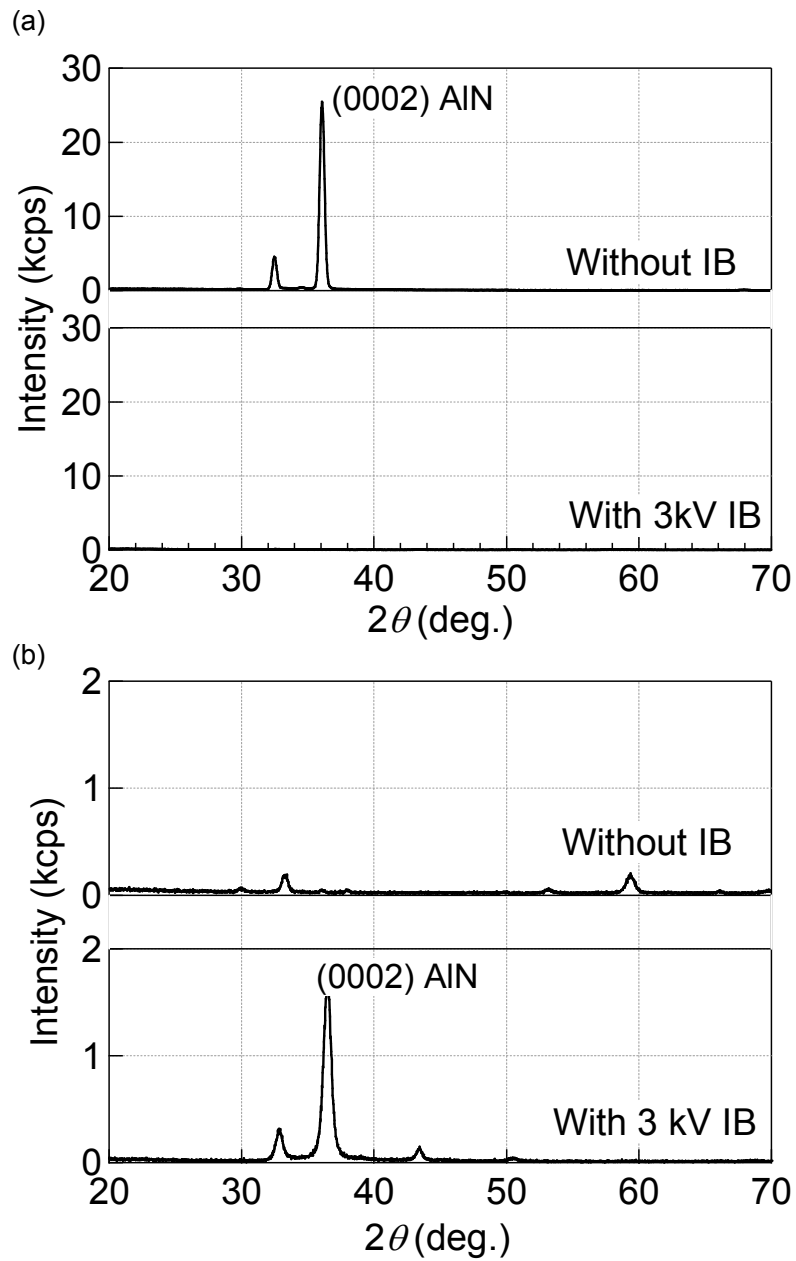


Fig. 2-11 XRD patterns for AlN film without ion beam irradiation (IB) and AlN film with 3kV IB measured by (a) normal 2θ - ω scan of $\psi=0^\circ$ and (b) grazing 2θ - ω scan of $\psi=83^\circ$.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

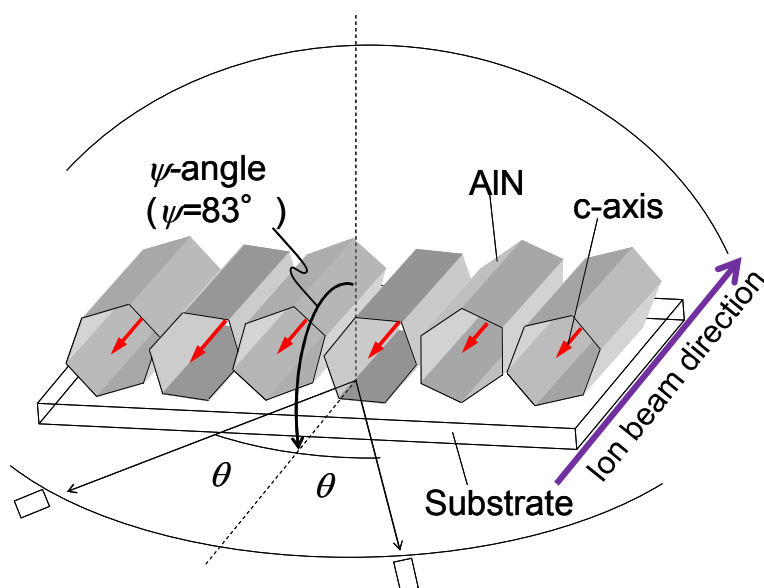


Fig. 2-12 Diagram of crystalline orientation of AlN film with 3 kV ion beam irradiation. Also described are the X-ray 2θ - ω scan plane and ψ angle.

2.2.4 加速電圧 0.3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜の結晶配向性

加速電圧 0.3 kV の低エネルギーイオンビームを照射した AlN 薄膜では, XRD パターンにより c 軸垂直 AlN 薄膜が形成されていることを確認した.

Fig. 2-13 (a)にこの AlN 薄膜の $(10\bar{1}1)$ 極点図, (b)に $\psi = 62^\circ$ における ϕ 走査カーブを示す. $\psi = 62^\circ$ の所に ϕ が 60° 変化すると極の集中が確認できる. $(10\bar{1}1)$ 面と (0001) 面のなす角度が約 28° であり, かつ 6 回対称が現れているので, この 6 つの極は Fig. 2-14 (a)のように c 軸が垂直配向しかつ, a 軸方向も一方向配向していることを示している. また, 面内において $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向とイオンビーム照射方向が一致している. Fig. 2-13 (c)に示すイオンビーム照射なし AlN 薄膜での $(10\bar{1}1)$ 極点図には 6 回対称が現れなかったことから, Fig. 2-14 (b)のように a 軸方向はランダム配向であることを確認している. つまり低エネルギーイオンビ

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

ームを照射した場合は c 軸傾斜角度の制御できないが, a 軸方向結晶方位は制御可能であることがわかった. しかし, c 軸まわりは弾性定数, 圧電定数ともに等方的であり, 現在のところ圧電デバイス向けの応用は思いつかない.

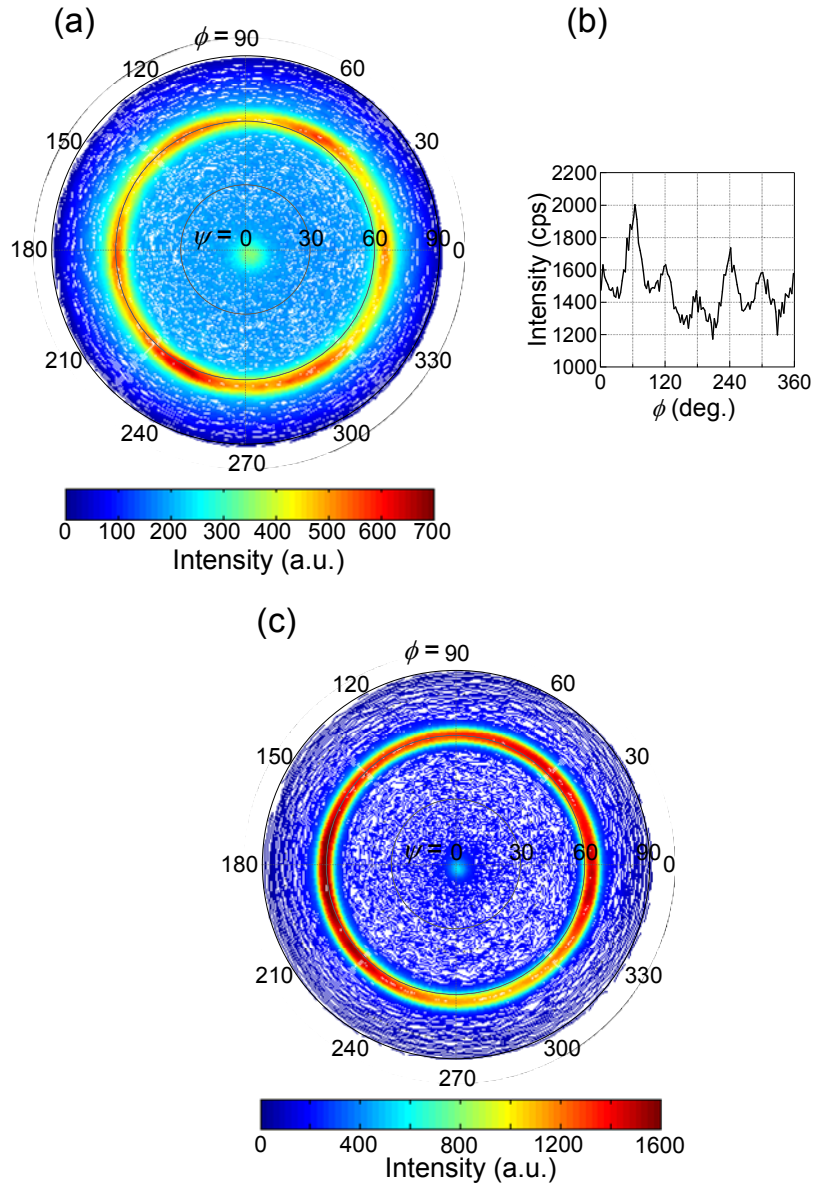


Fig. 2-13 (a) $(10\bar{1}1)$ pole figure and (b) ϕ -scan curve at $\psi = 62^\circ$ of AlN film with 0.3 kV ion beam irradiation. (c) $(10\bar{1}1)$ pole figure of AlN film without ion beam irradiation.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

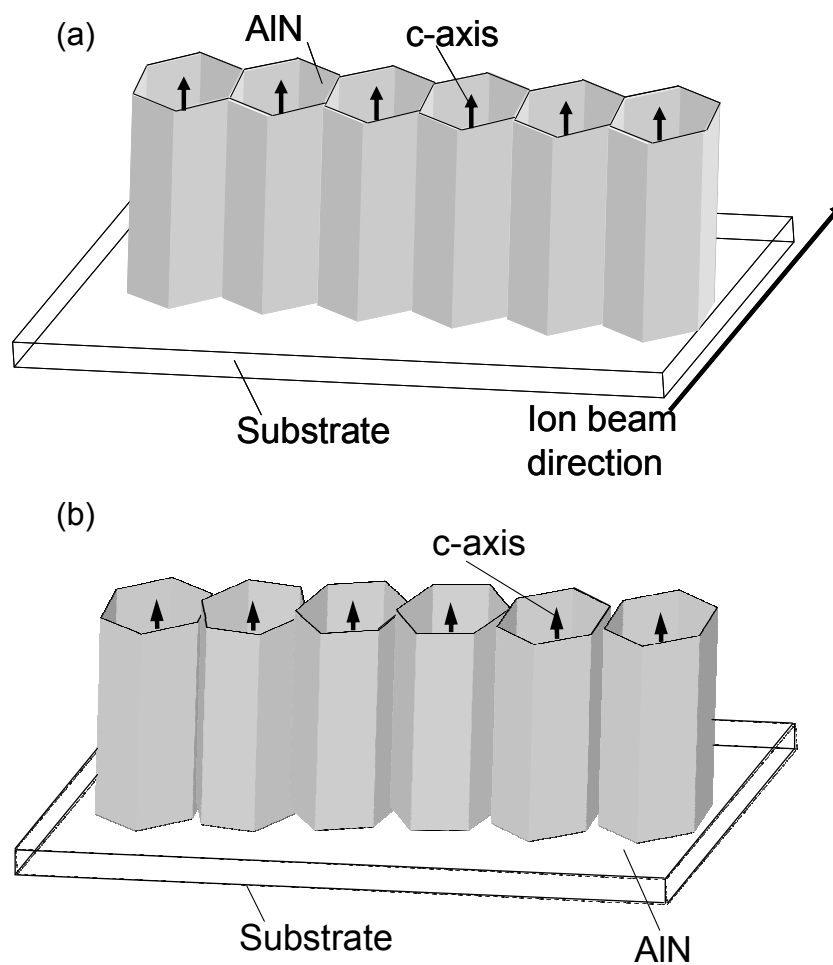


Fig. 2-14 Diagram of crystalline orientation of (a) AlN film with 0.3 kV ion beam irradiation and (b) AlN film without ion beam irradiation.

2.4 Al/石英基板上における c 軸平行 AlN 薄膜

次に薄膜音響共振子に必要な下地電極上に c 軸平行 AlN 薄膜の形成を試みた。下部電極として Al を選択し、石英ガラス基板上に Al 膜を真空蒸着法により成膜した。しかし、蒸着 Al/石英ガラス基板上に c 軸平行 AlN 薄膜を形成したところ、Fig. 2-15 (a)のように成膜途中で膜が崩壊し、共振子に使用可能な AlN 薄膜は得られなかった。c 軸平行 AlN 薄膜の成膜条件は 2.1.5 節で示した加速電圧 3 kV イオンビーム照射 AlN 薄膜と同様である。石英ガラス上に直接、成膜をした c 軸平行 AlN 薄膜においても同様に膜の崩壊がみられていた (Fig. 2-15 (b)). 成膜中の膜崩壊の原因を以下のように推測した。

- i) 真空蒸着 Al と石英基板の低密着度
- ii) AlN が誘電体であるため、イオン照射により薄膜内に電荷蓄積、その電荷放電際の電気的および機械的な衝撃

そこで Al 電極膜を形成する方法として、基板と膜間の密着度が高くなる RF マグネトロンスパッタ法を選択した。また、AlN 成膜中に蓄積される電荷をグラウンドに逃すために、Al 電極膜表面とグラウンドと短絡 (実際にはグラウンドに落とした基板台と短絡) し、成膜中の膜崩壊を防ぐことを試みた。この方法で作製した薄膜は Fig. 2.7(c)のように崩壊が起こらず、共振子に適応可能な AlN 薄膜が Al 下部電極上に形成可能となった。スパッタ Al 膜およびスパッタ Al/石英ガラス上に作製した c 軸平行 AlN 薄膜の成膜条件をそれぞれ Table III, IV に示す。

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

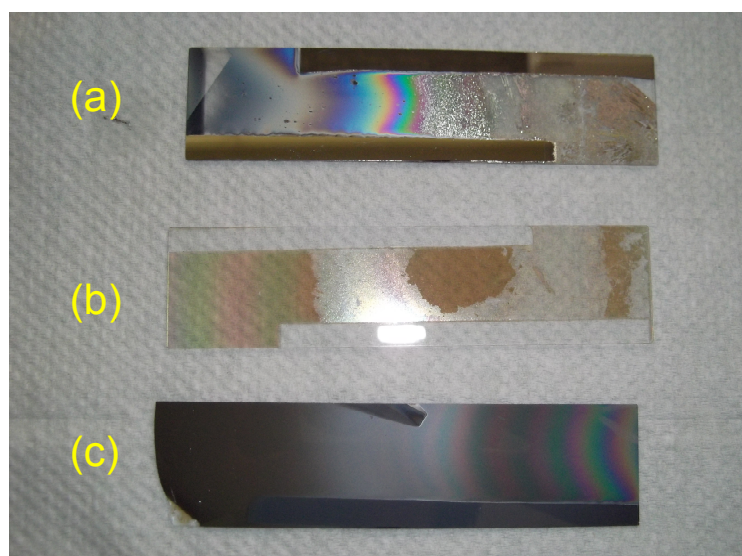


Fig. 2-15 Image of c-axis parallel AlN films on (a) evaporated Al/silica glass, (b) silica glass and (c) sputtered Al/silica glass

Table III Al electrode film deposition conditions

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.5 Pa (Ar)
RF power	100 W
Film thickness	100–150 nm

Table IV c-axis parallel AlN film growth condition

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.5 Pa ($\text{N}_2/\text{Ar} = 1/2$)
RF power	250 W
Substrate	Sputtered Al (100 nm)/Silica glass ($25 \times 100 \times 0.44 \text{ mm}^3$)
Ion accelerating voltage	3 kV
Film thickness	$1.2 \mu\text{m}$

2.4.1 結晶配向性

スパッタ Al 上に作製した AlN 薄膜の結晶配向性を X 線回折法により評価した。Fig. 2-16 (a)に(0002)極点図, (b)に $\psi = 0^\circ$ と $\psi = 83^\circ$ における XRD パターンを

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

示す．極の集中が c 軸の傾斜角度を示す ψ 角度は $\psi = 83^\circ$, c 軸の面内方向を示す ϕ 角度は $\phi = 270^\circ$ に観測された．また, $\psi = 83^\circ$ における XRD パターンにおいて, 36° 付近に (0002) ピークが現れた．これらの結果から加速電圧 3 kV イオンビーム照射により, c 軸平行 AlN 薄膜が石英ガラス基板上のみならず薄膜音響共振子に必要な下部電極膜上にも形成可能であることが確認できた．

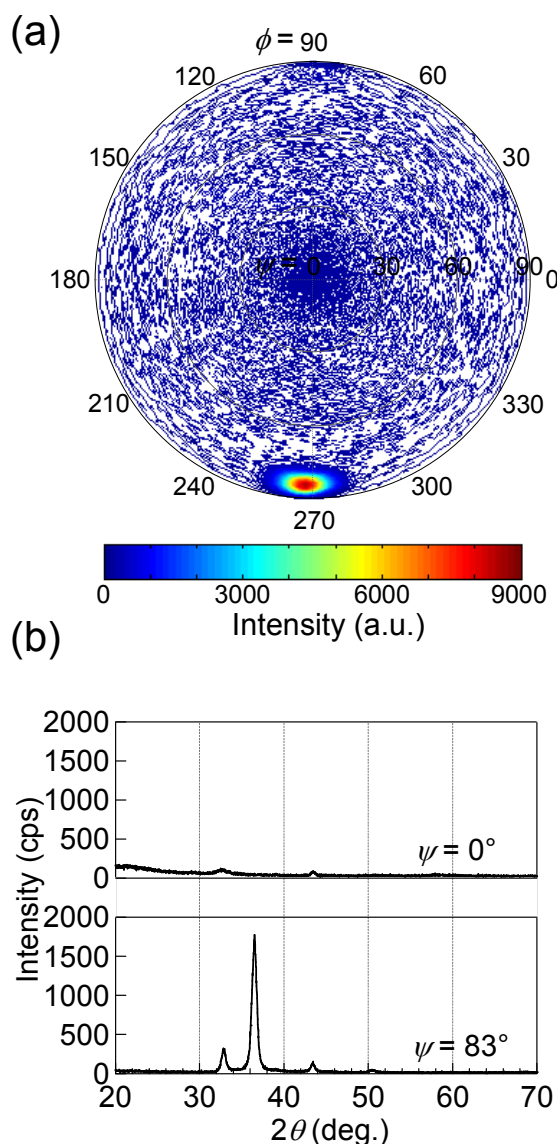


Fig. 2-16 (a) (0002) pole figure of c-axis parallel AlN film/Al/SiO₂, (b) XRD patterns measured by normal 2θ - ω scan of $\psi=0^\circ$, and grazing 2θ - ω scan of $\psi=83^\circ$.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

2.5 c 軸平行 AlN 薄膜 HBAR

2.4 節で形成した c 軸平行 AlN 薄膜/Al/石英ガラス基板を用いて HBAR (High overtone bulk acoustic resonator) を作製し, 励振する音波およびすべりモード電気機械結合係数 k_{15} の評価を行った. 本節では, まず作製した HBAR の構造および圧電性評価測定系について述べる. そして, HBAR による音波励振の結果について示す. 次に横波変換損失から, Mason の等価回路モデルを用いた k_{15} 評価法について詳述し, イオンビームアシスト法によって作製した c 軸平行 AlN 薄膜の k_{15} について記す.

2.5.1 HBAR 構造と圧電性評価測定系

作製した c 軸平行 AlN 薄膜が励振する音波および k_{15} を評価するために Fig. 2-17(a)のように試料上に上部電極として Cu ($0.15\ \mu\text{m}$) を真空蒸着し, 上部電極/圧電薄膜/下部電極/基板構造の HBAR を作製した. Fig. 2-17(b)に示すネットワークアナライザ(E5071C, Agilent Technologies, 測定周波数領域 100 kHz-4.5 GHz), マイクロ波プローブで, 防振台上に構成された測定系を用い, HBAR の反射係数 S_{11} および入力インピーダンス Z_{in} を測定を行った. HBAR の上部電極面積は横波共振周波数で入力インピーダンスが $50\ \Omega$ となるように調節した. Fig. 2-18 に作製した c 軸平行 AlN 薄膜 HBAR の反射係数 S_{11} および入力インピーダンスの周波数特性 Z_{in} を示す.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

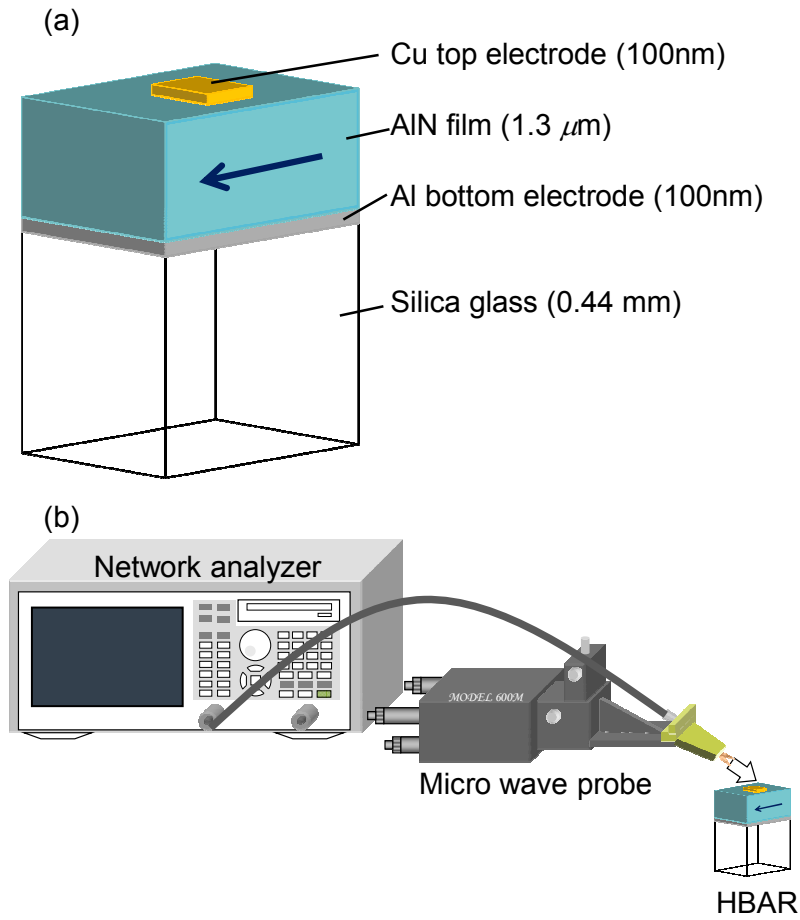


Fig. 2-17 (a) Structure of HBAR and (b) Measurement system

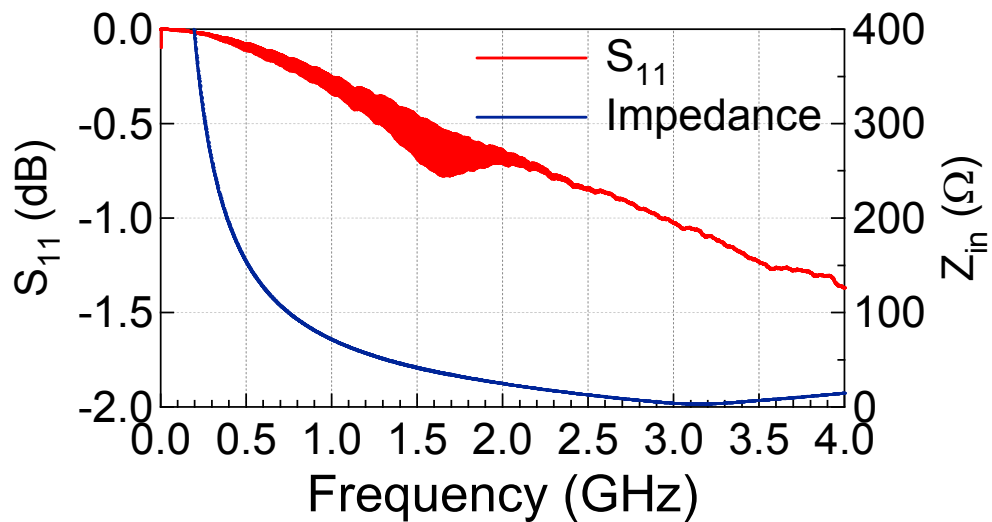


Fig. 2-18 Reflection coefficient S_{11} and input impedance Z_{in} of c -axis parallel AlN film HBAR

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

2.5.2 c 軸平行 AlN 膜 HBAR のインパルス応答

c 軸平行 AlN 膜が励振する音波を調査するために, Fig. 2-18 に示した S_{11} を逆フーリエ変換することにより Fig. 2-19 に示すインパルス応答時間波形を得た. 0sec.での応答は入力時の電磁結合応答である. 234 nsec.で観測された信号は, 逆圧電効果により AlN 薄膜で発生した音波が基板内を伝搬, 基板底面から薄膜へ反射, そして, 薄膜の圧電効果により再び音波機械エネルギーから電気エネルギーへ変換された際の信号となる. 448 nsec., 700 nsec.での応答はそれぞれ基板内を2往復, 3往復したものである. 薄膜で発生した縦波および横波が基板底面で反射し, 薄膜に戻って来る時間間隔を計算すると, 石英ガラスの厚さが 0.44 mm, 縦波速度は 5790 m/s^[2.21], 横波速度は 3760 m/s^[2.21]であることから, 以下のようになる.

$$\text{縦波の場合: } \frac{2 \times 0.44 \times 10^{-3} \text{ m}}{5790 \text{ m/sec.}} \approx 152 \text{ nsec.} \quad (2.5.1)$$

$$\text{横波の場合: } \frac{2 \times 0.44 \times 10^{-3} \text{ m}}{3760 \text{ m/sec.}} \approx 234 \text{ nsec.} \quad (2.5.2)$$

横波での計算結果は実測音波間隔と一致するので, この 234 nsec.の間隔で連続的観測されたエコー信号は横波の応答であることがわかる. また, 他のエコー信号はみられない. 以上のことから作製した c 軸平行 AlN 薄膜は縦波を励振せず, 純横波のみを励振することが確認できた.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

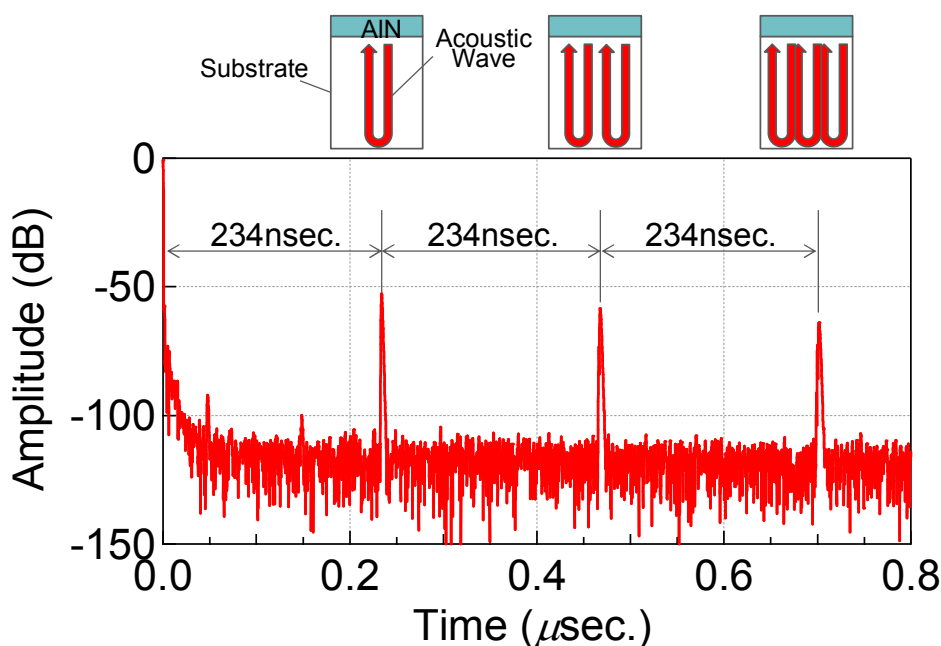


Fig. 2-19 The impulse response of c-axis parallel AlN film HBAR

2.5.3 c 軸平行 AlN 薄膜の実測横波変換損失

Fig. 2-19 に示した c 軸平行 AlN 薄膜 HBAR でのインパルス応答の横波の一波目エコーをフーリエ変換し、横波挿入損失 IL (Insertion loss) を得た。横波挿入損失は薄膜での i) 電気エネルギーから横波機械エネルギーへの変換損失 CL (Conversion loss), ii) 基板内での伝搬減衰 PL (Propagation loss), iii) 薄膜での横波機械エネルギーから電気エネルギーへの変換損失 CL を合わせたものである。i) と iii) の値はイコールであるから、電気エネルギーから横波機械エネルギーへの変換損失である横波変換損失 CL は以下のような式で求められる。

$$CL = \frac{IL}{2} - PL \quad (2.5.3)$$

この実測の横波変換損失と 2.5.4 節で記す Mason の等価回路を用いた理論計算の変換損失を比較することで、すべりモード電気機械結合係数 k_{15} を求める。

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

2.5.4 Mason の等価回路モデルによる変換損失

HBAR 構造での Mason の等価回路モデルを Fig. 2-20 に示す. 電極膜および基板などの非圧電弾性材料の振動は T-type 回路, AlN 圧電薄膜のような圧電性をもつ弾性材料振動は T-type 回路に電気的変換ポートを加えた 3 ポート回路で等価回路モデル化できる^[2.22, 2.23]. 回路内の γ は伝搬損失, Z は音響インピーダンス, d は膜厚, C_0 は静電容量, ϕ_0 は変換率であり, 以下の式で求められる.

$$r = j\omega \sqrt{\frac{\rho}{c_r \{1 + j(1/Q_m)\}}} \quad (2.5.4)$$

$$Z = S \sqrt{\rho c_r \{1 + j(1/Q_m)\}} \quad (2.5.5)$$

$$C_0 = \epsilon_{11}^s \frac{S}{d_p} \quad (2.5.6)$$

$$\phi_0 = \frac{S}{d_p} \sqrt{k \epsilon_{11}^s c_r^D} \quad (2.5.7)$$

ここで ω は周波数, ρ は密度, c_r は弾性定数, Q_m は機械品質係数, S は電極面積, ϵ_{11}^s は誘電率, k は電気機械結合係数である. 下付きの e1, p, e2, Sub はそれぞれ, 上部電極, 圧電層, 下部電極, 基板を示している. 変換損算出の際は, 基板底面からの反射波を無視するために, 基板の厚さは無限長であると仮定する. また, 上部電極の表面に圧力が加わらないとき, 入力ポートを短絡させる. これにより上部電極部分の回路は単純化でき, Fig.2-20 で示した 3 ポート回路を Fig. 2-21 のような 2 ポート回路に変換できる^[2.23].

次に以下のような F 行列を使って, 2 ポート等価回路の入力アドミッタンス Y_{in} を求める.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

$$F_{elect.port} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ j\omega C_0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5.8)$$

$$F_{Trans.} = \begin{bmatrix} 1/\phi_0 & 0 \\ 0 & \phi_0 \end{bmatrix} \quad (2.5.9)$$

$$F_{p+e1} = \begin{bmatrix} 1 & Z_p / \sinh(\gamma_p d_p) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 1/\{Z_{e1} \tanh(\gamma_{e1} d_{e1}) + Z_p \tanh(\gamma_p d_p / 2)\} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & Z_p \tanh(\gamma_p d_p / 2) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5.10)$$

$$F_{e2} = \begin{bmatrix} 1 & Z_{e2} \tanh(\gamma_{e2} d_{pe2} / 2) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ \sinh(\gamma_{e2} d_{pe2}) / Z_{e2} & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & Z_{e2} \tanh(\gamma_{e2} d_{e2} / 2) \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5.11)$$

$$F_{sub.} = \begin{bmatrix} 1 & Z_{sub} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (2.5.12)$$

$$F_{HBAR} = F_{elect.port} \cdot F_{Trans.} \cdot F_{p+e1} \cdot F_{e2} \cdot F_{sub.} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \quad (2.5.13)$$

$$Y_{in} = \frac{D}{B} \quad (2.5.14)$$

得られた Y_{in} の実部が入力コンダクタンス G_f , 虚部が入力サセプタンス B_f となり, 変換損失は以下のように求められる.

$$CL = 10 \log_{10} \frac{4G_0 G_f}{(G_0 + G_f)^2 + B_f^2} \quad (2.5.15)$$

G_0 は電源のコンダクタンスを示す.

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御,
および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

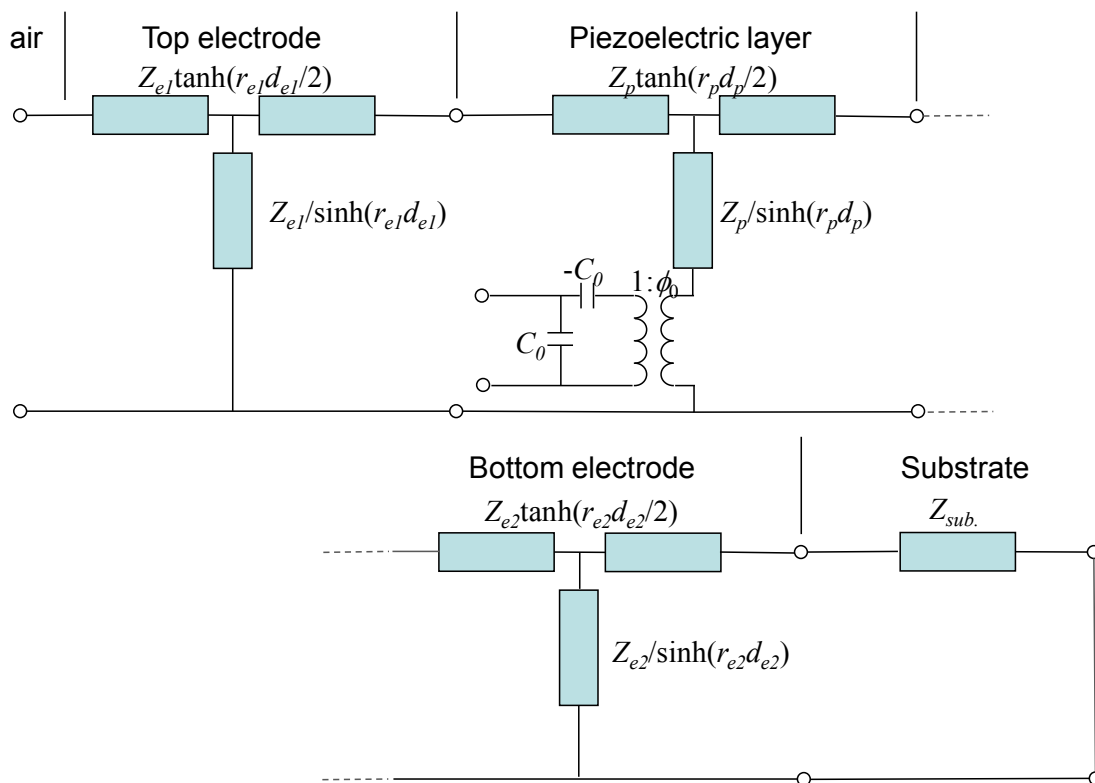


Fig. 2-20 Mason's equivalent circuit model for HBARs

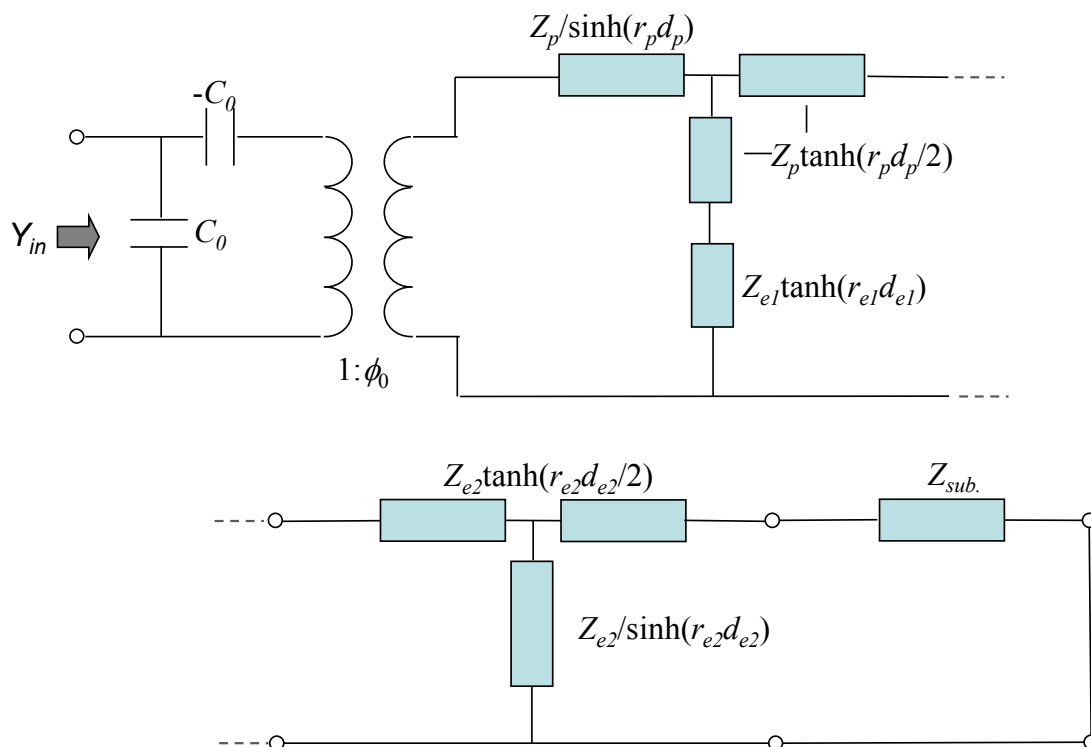


Fig. 2-21 Simplification of Mason's equivalent circuit model for HBAR

2.5.5 c 軸平行 AlN 薄膜のすべりモード電気機械結合係数 k_{15}

Fig. 2-22 に c 軸平行 AlN 薄膜 HBAR の 2.5.3 節で述べた実測横波変換損失と 2.5.4 節で述べた Mason の等価回路モデルから求めた理論横波変換損失を示す。モデル内で用いた物理定数については Table V にまとめた。

実測変換損失において、最も値が小さくなる周波数が HBAR の共振周波数となり、本 HBAR では横波共振周波数は 1.65 GHz であった。また k_{15} のみをパラメータとして理論変換損失曲線を変化させたところ、 k_{15} が 0.05 の時に実測曲線と最も近い理論曲線が得られた。この結果から、加速電圧 3 kV イオンビームを照射することで得られた c 軸平行 AlN 薄膜の k_{15} は 0.05 であると推定することができる。この値は 1.4.4 節で示した c 軸平行 AlN 単結晶の k_{15} ($=0.08$) の約 63%に相当する。本実験で得た AlN 薄膜は多結晶構造薄膜であり、この k_{15} 値は妥当なものであると考えられる^[2,24]。

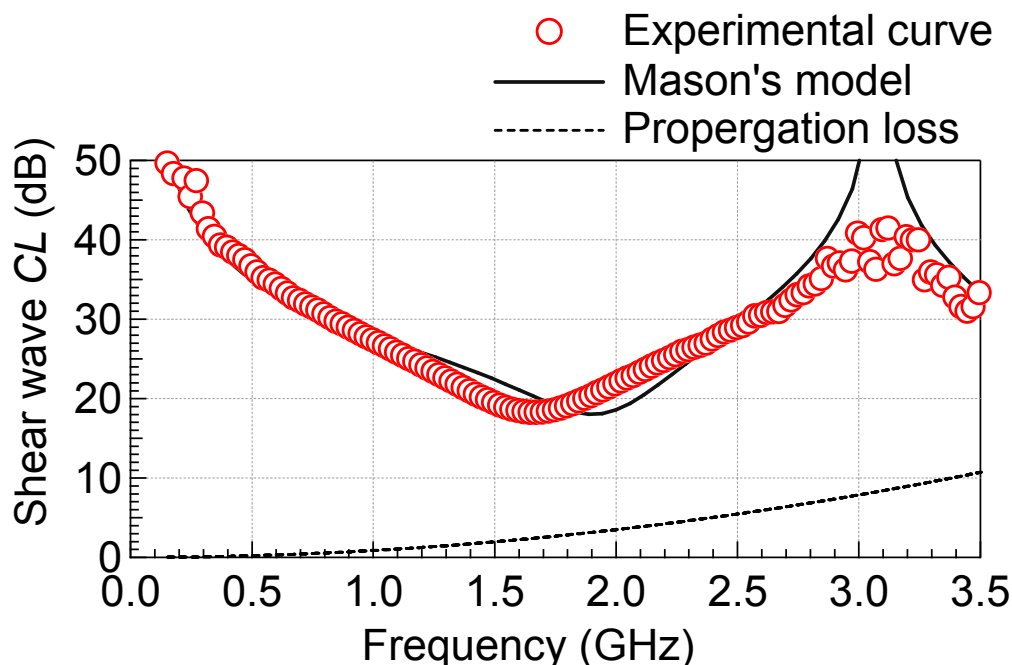


Fig. 2-22 Shear wave conversion losses of c-axis parallel AlN film HBAR

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

Table V Physical constants for Mason's model of each layers in c-axis parallel AlN HBAR^[2.25]

	AlN	Al	Cu	Silica glass
Density (kg/m ³)	3260	2700	8300	2200
Velocity (m/s)	6175	3040	2270	3760
Film thickness (μm)	1.2	0.12	0.15	440

2.6 c 軸平行配向 AlN 薄膜を用いた音響多層膜共振子

イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法を用いて音響ブラック反射層上に c 軸平行 AlN 薄膜を成膜し、横波型音響多層膜共振子を作製した、また、その特性評価を行った。本節では、まず、音響多層膜共振子の構造と特徴について紹介し、作製した c 軸平行 AlN 薄膜音響多層膜共振子の電気機械結合係数および周波数温度特性について記す。

2.6.1 音響多層膜共振子 (SMR : Solidly Mounted Resonator)

1 GHz 以上の高周波帯において、安定に動作させることのできるデバイスとして $\lambda/4$ 音響多層膜を用いた圧電薄膜共振子がある^[2.26-2.29]。この共振子は音響多層膜共振子、SMR(Solidly Mounted Resonator)と呼ばれる。Fig. 2-23 に示すようにこの共振子は、基板上に厚さ $\lambda/4$ の音響インピーダンスが低い層と高い層を交互に積層、その上に $\lambda/2$ 圧電膜を形成した構造をもつ。圧電膜側から見て多層膜第一層目を低インピーダンス層にすることで圧電膜に対する負荷インピーダンスを十分小さくし、圧電膜と基板を音響的に分離することができる。このような多層膜構造では基板に固定しているにもかかわらず、圧電膜は両端自由の状態に近づく。この共振子では圧電薄膜は全面で保持されているため、安定で、FBAR を作製する際に必要な基板裏面のエッチングなどのプロセスが必要なく、半導

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

体集積回路基板に形成することができる。

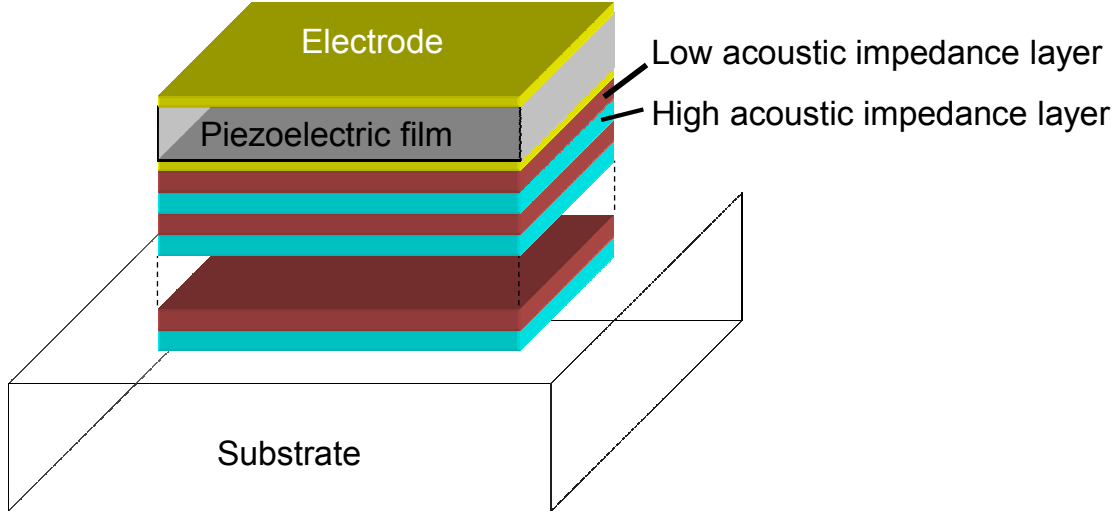


Fig. 2-23 Structure diagram of SMR

2.6.2 c 軸平行 AlN 薄膜 SMR の特性

TriQuint 社から提供を受けた W/SiO₂ からなる非対称音響ブラック反射層^[2.29]上に c 軸平行 AlN 薄膜を成膜し, c 軸平行 AlN 薄膜 SMR を作製した. AlN 薄膜の膜厚は 1.8 μm とした. 2.5.1 で紹介した測定系を用いて c 軸平行 AlN 薄膜 SMR のアドミッタンスの絶対値, コンダクタンス, レジスタンスの周波数特性を測定した. その結果を Fig. 2-24 に示す. 1 GHz 付近に純厚みすべりモードの共振が確認できる. コンダクタンス, レジスタンスの周波数特性のピーク値から共振周波数 f_r と半共振周波数 f_a を求めると

$$\begin{aligned} f_r &= 1.0539 \text{ GHz} \\ f_a &= 1.0553 \text{ GHz} \end{aligned} \quad (2.6.1)$$

共振-反共振法から求めた電気機械結合係数 k_{eff} は,

$$k_{\text{eff}} = \frac{\pi}{2} \frac{f_r}{f_a} \tan\left(\frac{\pi}{2} \frac{f_a - f_r}{f_a}\right) = 0.052 \quad (2.6.2)$$

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

となり, HBAR の変換損失から求めた値とほぼ一致した. また, Fig. 2-24(a)に示すようにこの k_{eff} の値を用いた Mason の等価回路から得た理論曲線は実測曲線とほぼ一致している.

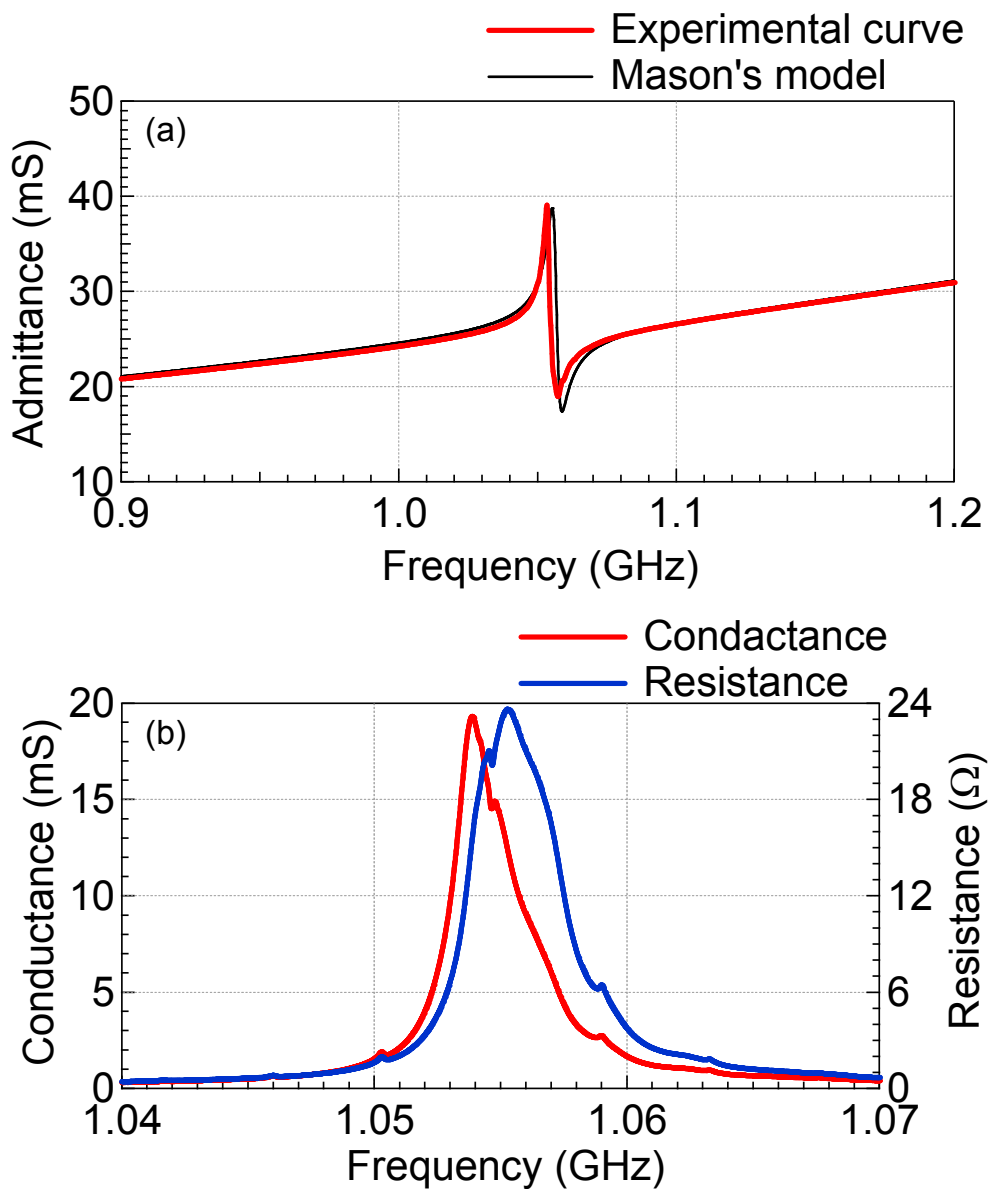


Fig. 2-24 (a) Admittance, (b) conductance and resistance characteristics of c -axis parallel AlN film SMR

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御、 および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

次に、この共振子の周波数温度特性 TCF を評価した。TCF はデバイスの温度安定性を示す値である。共振子を加熱ステージに配置し、25~100°C の範囲で上昇させ、その温度における共振周波数を測定した。Fig. 2-25 に共振周波数の温度依存性を示す。温度に対して直線的に変化しており、線形近似から求めた TCF は -30.7 ppm/°C となった。比較のため、 $(10\bar{1}0)$ 面 AlN 単結晶の純厚みすべりモードの TCF を測定したところ -20.3 ppm/°C となった^[2,30]。作製した c 軸平行 AlN 薄膜 SMR の測定結果にはブラック反射層基板の温度特性が含まれており、AlN 薄膜のみの TCF を測定できていない。そのためにこの相違が生じたと考えられる^[2,24]。

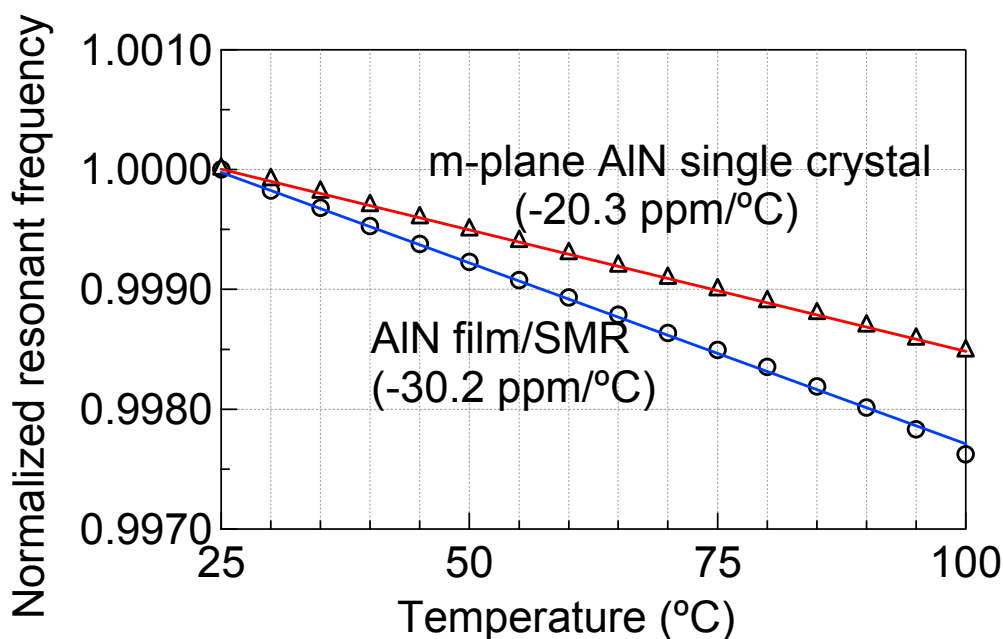


Fig. 2-25 Temperature dependence of thickness shear mode in c-axis parallel AlN film SMR and m-plane $(10\bar{1}0)$ AlN single crystal plate resonator

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

2.7 c 軸平行 AlN 薄膜の表面

Fig. 2-26 に作製した c 軸平行 AlN 薄膜の表面 SEM 画像を示す。薄膜表面に対して結晶粒がほぼ横向きになっていることが確認された。前述の結晶配向性評価において結晶が真平行にならず、 7° だけ平行から起き上がっていることがわかっているが、この SEM 画像からもその c 軸の起き上がりが確認できる。

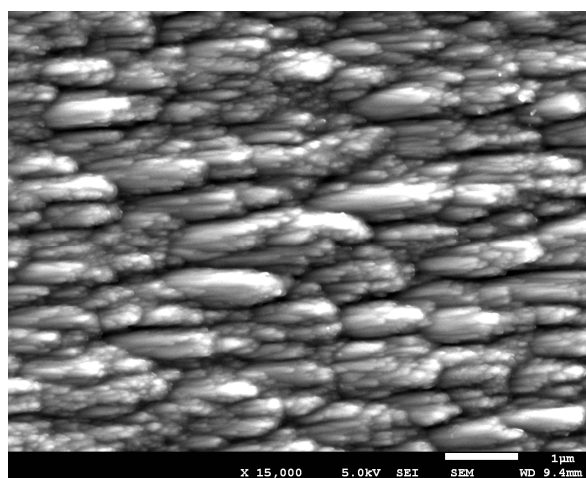


Fig. 2-26 Surface SEM image of c-axis parallel AlN film

Reference

- [2.1] T. Yanagitani and M. Suzuki, Scripta Materialia, vol. 69, pp. 724, (2013).
- [2.2] J. K. Liu, K. M. Lakin and K. L. Wang, J. Appl. Phys., vol. 46, pp. 3703, (1975).
- [2.3] M. Kadota, and T. Miura, Jpn. J. Appl. Phys., vol. 41 pp.3281, (2002).
- [2.4] R.H. Wittstruck, X. Tong, N. W. Emanetoglu, P. Wu ; Y. Chen, J. Zhu, S. Muthukumar, Y. Lu, and A. Ballato, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect. Freq. Control, vol. 50, pp. 1272, (2003).
- [2.5] T. Yanagitani, M. Kiuchi, M. Matsukawa, and Y. Watanabe, J. Appl. Phys., vol. 102, pp. 024110, (2007).

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への *c* 軸平行 AlN 薄膜の形成

- [2.6] T. Yanagitani and M. Kiuchi, J. Appl. Phys., vol. 102, pp. 044115, (2007).
- [2.7] S. Takayanagi, T. Yanagitani, and M. Matsukawa, Appl. Phys. Lett., vol. 101, pp. 232902, (2012).
- [2.8] J. M. E. Harper, J. J. Cuomo, and H. T. G. Hentzell, J. Appl. Phys., vol. 58, pp. 550, (1985).
- [2.9] H. T. G. Hentzell, J. M. E. Harper, and J. J. Cuomo, J. Appl. Phys., vo. 58, pp. 556, (1985).
- [2.10] 和佐 清孝, 早川 茂, 薄膜化技術, (共立出版, 2002).
- [2.11] イオンビーム応用技術編集委員会, イオンビーム技術の開発, pp. 52, (シーエムシー, 1989).
- [2.12] 平尾孝, 新田恒治, 三小田真彬, 早川茂, イオン工学技術の基礎と応用, pp. 45, 57, 219, (工業調査会, 1992).
- [2.13] 菅井秀郎, プラズマエレクトロニクス, pp. 126, (オーム社, 2000).
- [2.14] D. Onderdelinden, Appl. Phys. Lett., vol. 8, pp. 189, (1966).
- [2.15] D. Dobrev, Thin Solid Films, vol. 92, pp. 41, (1982).
- [2.16] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, and Y. Ikeno, Appl. Phys. Lett., vol. 60, pp. 769 (1992).
- [2.17] J. M. E. Harper, K. P. Rodbell, E. G. Colgan, and R. H. Hammond, J. Appl. Phys. vol. 82, pp. 4319 (1997).
- [2.18] D. Y. Kaufman, P. M. DeLuca, T. Tsai, and S. A. Barnett, J. Vac. Sci. Technol. A, vol. 17, pp. 2826, (1999).
- [2.19] L. Dong, D.J. Srolovitz, G.S. Was, Q. Zhao, and A.D. Rollett, J. Mater. Res., vol. 16, pp. 210, (2001).

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への *c* 軸平行 AlN 薄膜の形成

- [2.20] JCPDS card, No. 025-1133.
- [2.21] 櫛引淳一, 多田光, Technical report of IEICE, vol. 99, pp. 1, (1999).
- [2.22] W. P. Mason, in Physics Acoustics, vol. 1 Part A, (Academic New York 1964).
- [2.23] 柳谷隆彦, 同志社大学博士論文 (2006).
- [2.24] 日本学術振興会弾性波素子技術第 150 委員会, 弾性波素子技術ハンドブック, pp. 19, (オーム社, 1991).
- [2.25] M. Suzuki and T. Yanagitani, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1230, (2011).
- [2.26] W. E. Newell, in Proc. the IEEE, vol. 53, pp. 575, (1965).
- [2.27] K. M. Lakin, K. T. McCarron, and R. E. Rose, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 905, (1995).
- [2.28] K. Nakamura and H. Kanbara, in Proc. IEEE Int. Freq. Contr. Symp., pp. 876, (1998).
- [2.29] S. Marksteiner, J. Kaitila, G. G. Fattinger and R. Aigner, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 329, (2005).
- [2.30] 柳谷隆彦, 木内正人, 吉田泰祐, 松川真美, Proc. Piezoelectric Materials & Devices Symposium 2009, pp.91, (2009).

第2章 イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御, および石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成

第 3 章

c 軸平行極性反転多層 AlN 膜高次モード音響共振子

1.6 節で紹介した c 軸平行極性反転多層膜は高次モード薄膜音響共振子や擬位相整合方式によるレーザ波長変換デバイス応用に有望な 3 次元構造薄膜である。しかしながら、エピタキシャル成長法などの一般的な結晶方位制御方法では c 軸平行極性反転多層膜の作製は困難である。

そこで本章では、イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法を用いてその形成を試みた。まず c 軸平行極性反転 AlN 多層膜の形成方法について述べ、極点 X 線回折法による結晶配向性の評価結果を示す。そして c 軸平行極性反転 AlN 多層膜音響共振子を作製し、その特性を記す。また本章では、c 軸平行螺旋構造膜の形成も試みており、最初に螺旋構造の特徴について紹介し、形成方法および結晶配向性評価の結果について示す。

3.1 c 軸平行配向極性反転 AlN 多層膜の形成

エピタキシャル成膜法では、Fig. 3-1 のように各層で極性を反転させることができない。これはエピタキシャル成長法では一層目の結晶方位および極性方向は制御できるが、2 層目およびそれ以降の層の制御は不可能なためである。それに対してイオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法では、基板に依存せずに、結晶方位制御が可能となり、c 軸平行 AlN 薄膜が形成できることを発見した。さらに、イオンビーム照射の面内方向と c 軸面内方向が一致するという結果も得られている^[3.1] (第 2 章)。これらの知見から、イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法では、各層を形成する際にイオンビーム照射の面内方

向を 180° 変化させると各 c 軸平行 AlN 層内の結晶粒成長方向も 180° 変化し、それに伴い極性方向も 180° 変化するのではないかと考えた。またそれにより Fig. 3-1 のような各層で c 軸が平行配向し、かつ極性が各層で反転した構造を持つ AlN 薄膜が形成できるのではないかと考えた。

そこで第2章と同様に、Fig. 3-2(a)に示すイオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法を用いて c 軸平行 AlN 薄膜を形成するのだが、各層を成膜する際に Fig.3-23(b)のように基板の向きを基板中心を回転軸として 180° 回転させた。これにより、イオンビーム照射面内方向が下層に対して 180° 変化する。基板を1度 180° 回転させた2層、3度 180° 回転させた4層の試料を作製した。各層は同成膜条件で作製した。成膜条件は Table VI に示す。膜厚を大きくしていく際、膜応力や長時間のイオンビーム照射による基板反りが生じ、試料が粉砕する問題点が生じた。これを防ぐため4層の AlN 薄膜を形成に使用する基板には裏側にも長時間成膜を行い、あらかじめ反りを発生させたものを用いた。

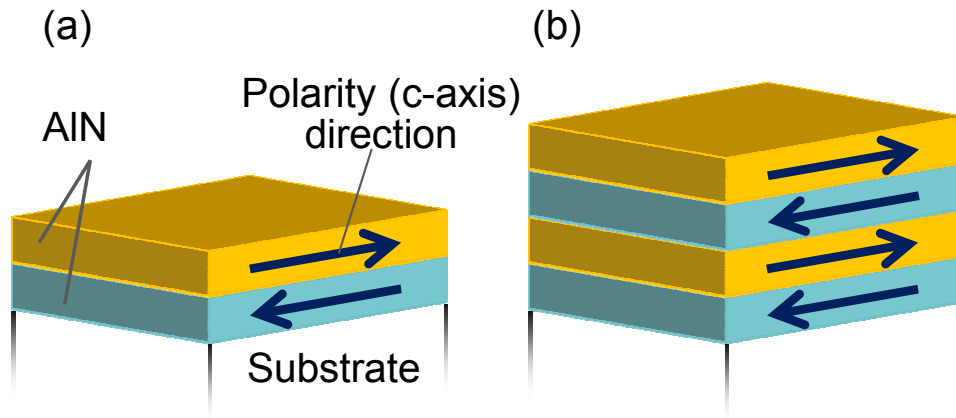


Fig. 3-1 c-axis parallel polarity inverted (a) bilayer and (b) four layer AlN films

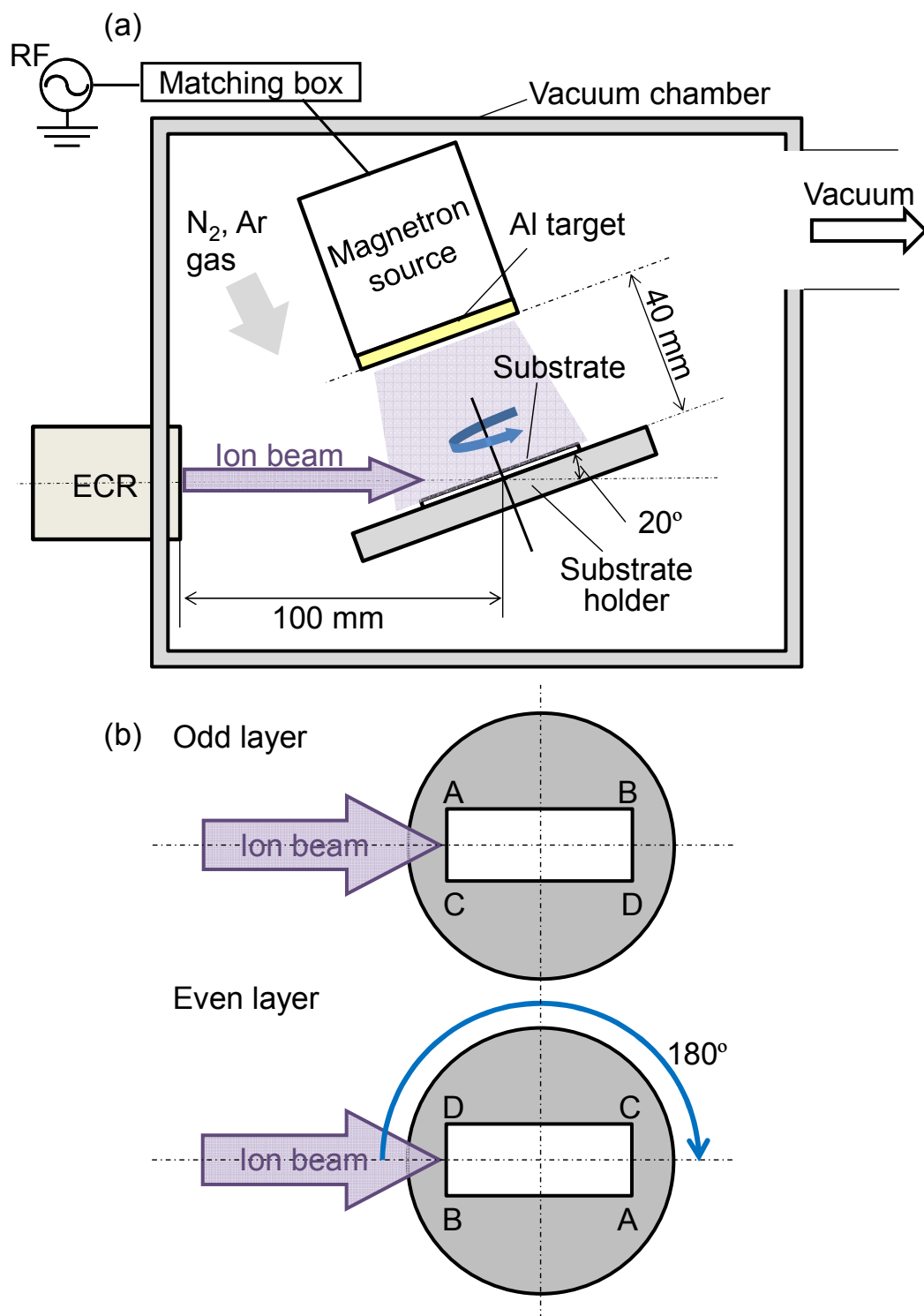


Fig. 3-2 Schematic diagram of (a) ion beam assisted RF magnetron sputtering system and (b) the control of ion beam irradiation direction

Table VI Film growth condition for c-axis parallel AlN each layer

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.5 Pa ($N_2/Ar = 1/2$)
RF power	300 W
Substrate	Sputtered Al (100 nm)/Silica glass ($25 \times 100 \times 0.5$ mm ³)
Ion accelating voltage	3 kV
Film thickness	1.5×2 μ m, 1.5×4 μ m

3.2 AlN 多層膜の結晶配向性

AlN 多層膜の各層での結晶配向性および結晶成長方向を 2.2.2 節で紹介した極点 X 線回折法により評価した. Fig. 3-3 (a) に 2 層 AlN 多層膜の(0002)極点図, (b)に $\psi = 83^\circ$ における ϕ 走査カーブを示す.

1 層目では c 軸傾斜角度を示す $\psi = 82^\circ$, c 軸面内方向を示す $\phi = 270^\circ$ に極が集中し, 2 層目では $\psi = 83^\circ$, $\phi = 90^\circ$ に極が集中している. これらの極集中から, 1 層, 2 層でともに c 軸がほぼ平行配向し, かつ c 軸面内方向は一方向性を持つことがわかる. 一方で, c 軸面内方向を示す ϕ 角度が 180° 変化しており, 結晶成長方向が反転していることが確認できた.

また結晶成長方向はイオンビーム照射面内方向と一致しており, イオンビーム照射面内方向を制御することにより c 軸平行 AlN 薄膜の結晶成長方向が制御可能であることがわかった.

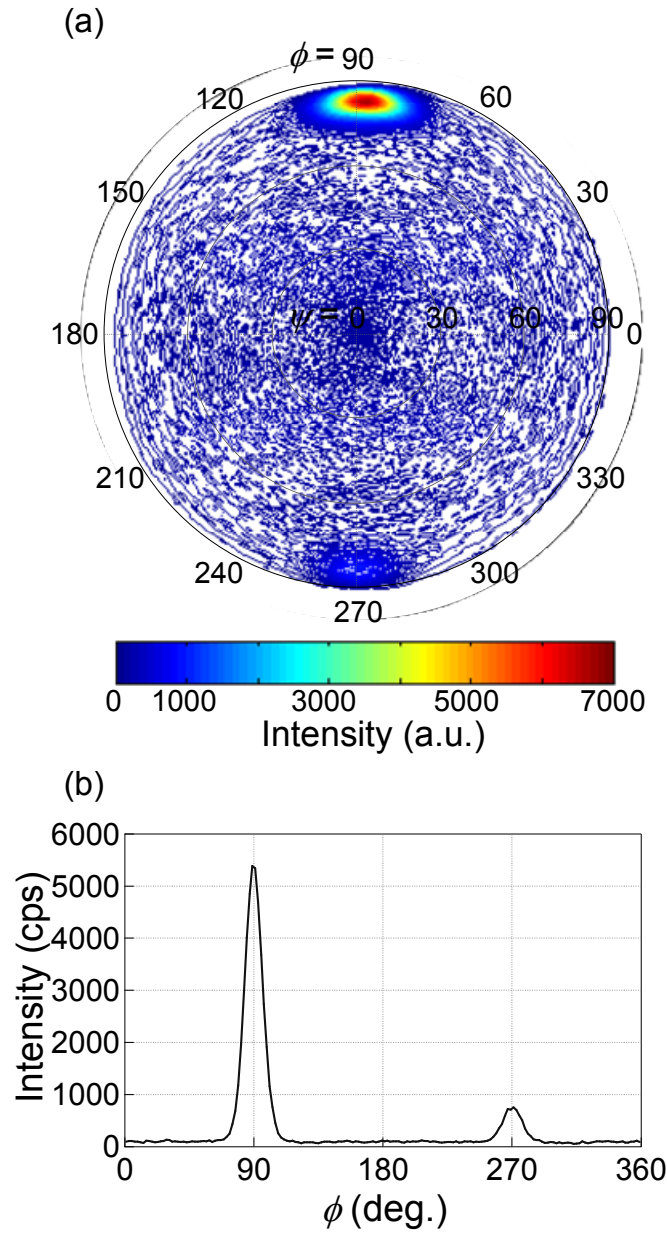


Fig. 3-3 (a) (0002) pole figure of two-layered AlN film and (b) ϕ -scan curve at $\psi = 83^\circ$

3.3 c 軸平行極性反転 AlN 多層膜音響共振子の圧電特性

作製した 2 層, 4 層 AlN 多層膜上に Cu 上部電極を形成し, 上部電極/AlN 多層膜/下部電極/基板構造の HBAR を作製した. 2.5.1 節で示した測定系を用いて作製した AlN 多層膜 HBAR の反射係数 S_{11} , インパルス応答時間波形, 横波変換損失を測定した. Fig. 3-4 (a), (b)に反射係数 S_{11} , インパルス応答時間波形の測

定結果を示す.

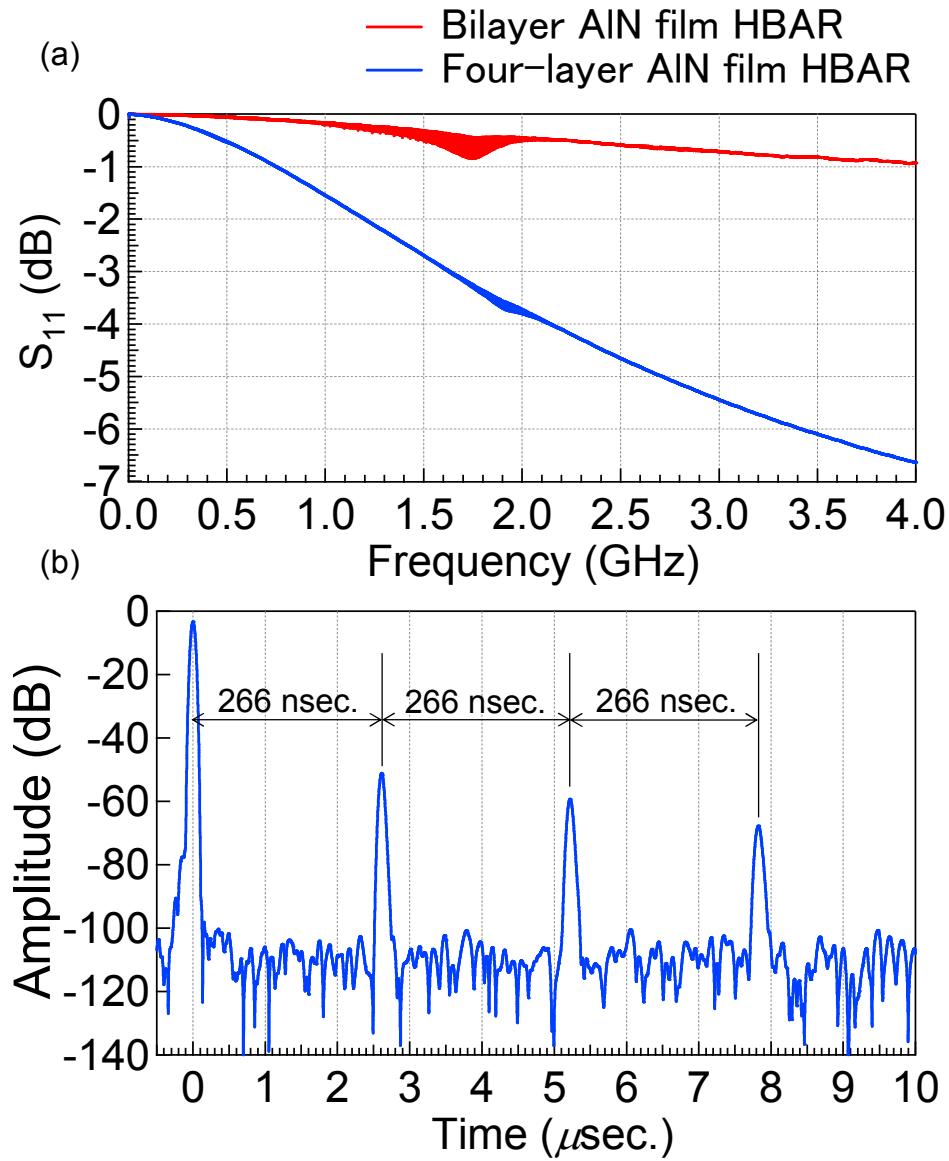


Fig. 3-4 (a) Reflection coefficient S_{11} and (b) impulse response of two-layered AlN film and four-layered AlN film

インパルス応答時間波形では, 266nsec.の間隔で連続的エコー信号が観測された. 横波が 0.5mm 石英基板表面から伝搬し, 基板底面で反射し, 薄膜に到達する時間間隔を計算すると, 以下のようになる.

$$\frac{2 \times 0.5 \times 10^{-3} \text{ m}}{3760 \text{ m/sec.}} \approx 266 \text{ nsec.} \quad (3.6.1)$$

第3章 c 軸平行極性反転多層 AlN 膜高次モード音響共振子

この横波での計算結果と実測音波間隔は一致しており，連続的に観測されたエコー信号は横波の信号であることがわかる，また，他のエコー信号はみられないので，作製した c 軸平行 AlN 多層膜は，横波のみを励振していることが確認できた。

次に Fig. 3-5 に 2 層および 4 層 AlN 多層膜 HBAR での横波変換損失を示す。2.5.4 節で紹介した Mason の等価回路の圧電層部分を極性反転 2 層構造に拡張した等価回路モデル^[3.2, 3.3] (Fig. 3-6)を用いて，理論曲線を求めた。モデル内の各 AlN 圧電層のすべりモード電気機械結合係数 k_{15} には，単層 c 軸平行 AlN 薄膜で得られた k_{15} 値 (= 0.05)を使用した。AlN 圧電層，上部電極 Cu，下部電極 Al，石英ガラス基板の密度や横波音速は Table V に示す。4 層の場合は Fig.3-6 で示すモデルをさらに拡張することで理論曲線を求めている。

2 層 AlN 多層膜 HBAR では，700 MHz 付近の基本モード共振では変換損失の値が大きくなっているのに対して，1.75 GHz 付近の 2 次モード共振では，変換損失が最も小さくなっている。このことから，基本モードが抑制され，2 次モードで励振していることがわかる。また，極性反転構造を考慮に入れた Mason の等価回路モデルから求めた理論曲線と実測曲線の傾向が良く一致している。これらの結果から，Fig. 3-1 (a) に示すような 2 層の c 軸平行極性反転 AlN 多層膜が形成されていることが確認できた。さらに，1 層目と 2 層目はほぼ同等の圧電性を有し，かつ層間の圧電性を有さない遷移層も薄いと考えられる。

4 層 AlN 多層膜 HBAR では，470 MHz，780 MHz，1.24 GHz 付近にそれぞれ観測された基本，2，3 次モードの変換損失は大きく，1.92 GHz 付近の 4 次モードでの変換損失は最も小さい。よって，基本，2，3 次モードは抑制され，4 次モードで励振していることが確認できる。さらに理論曲線と実測曲線の傾向は良く一致しており，これらの結果は Fig. 3-1 (b) のような 4 層の c 軸平行極性反転 AlN 多層膜が形成されていることを示している。

以上のイオンビーム照射面内方向を各層で反転させた AIN 多層膜を用いた HBAR の特性から、イオンビーム照射面内方向を制御することで c 軸平行 AIN 膜の極性方向が制御できることを判明した。

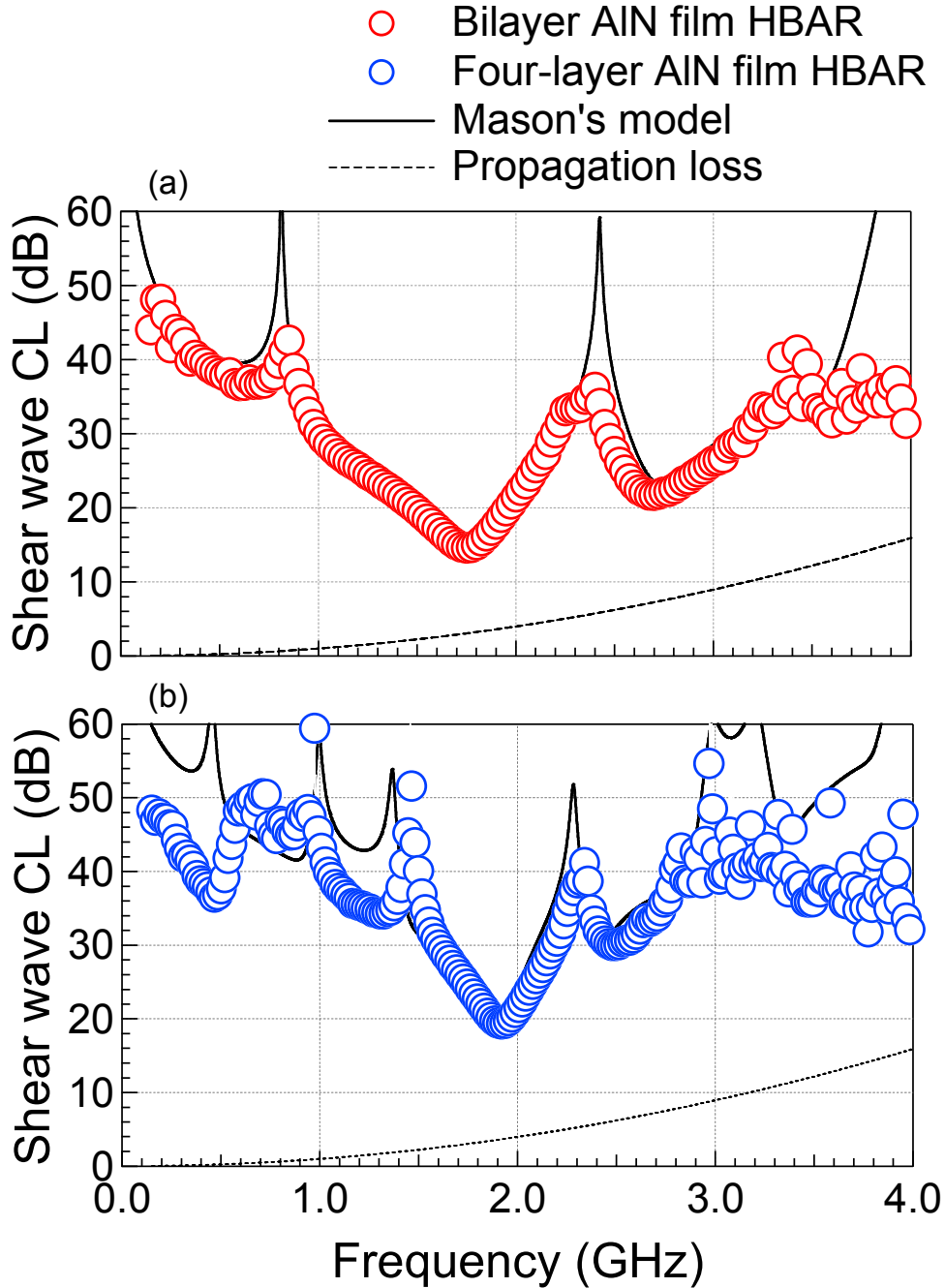


Fig. 3-5 Shear wave CL (Conversion Loss) of (a) bilayer and four-layer AIN film HBAR

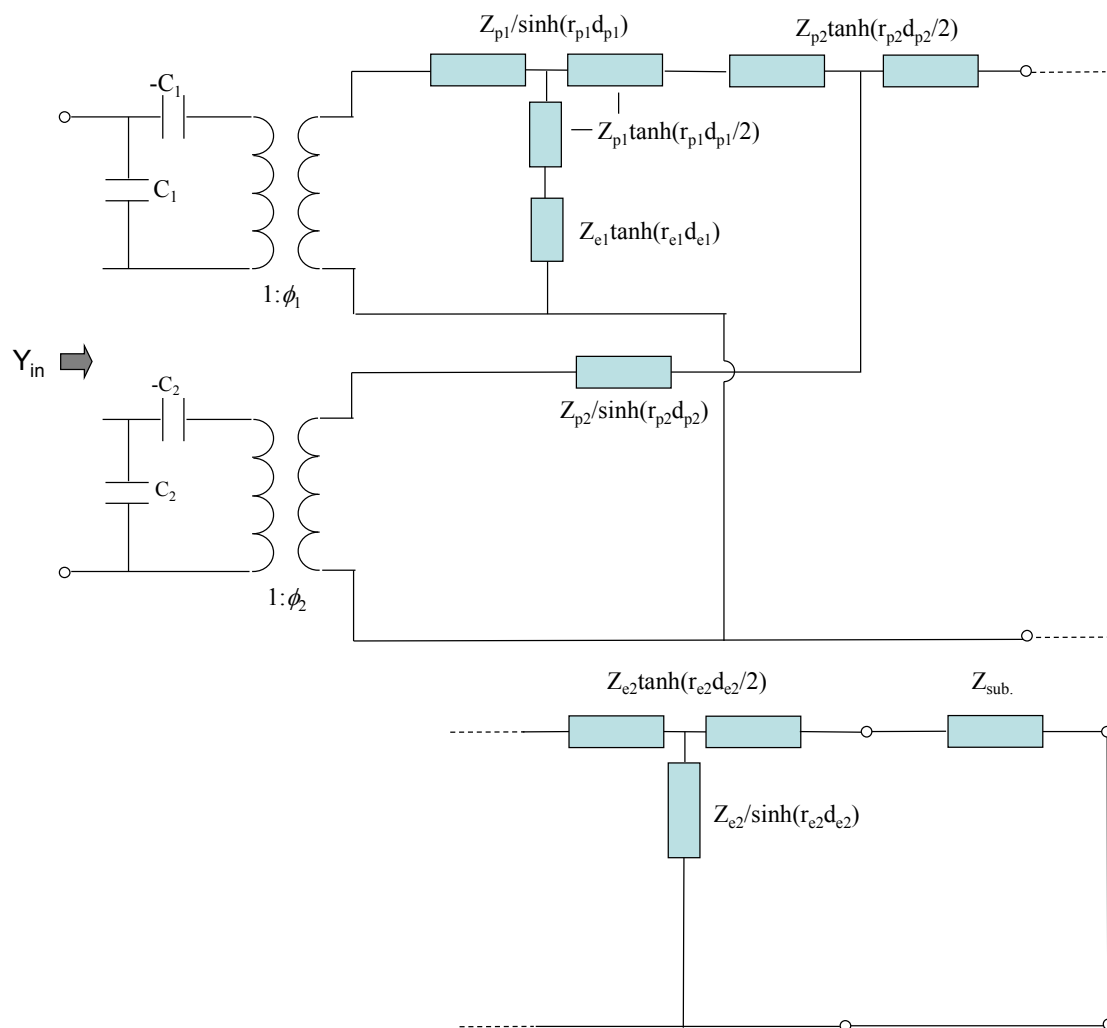


Fig.3-6 Modified equivalent circuit model for two layer polarity inverted piezoelectric layer

3.4 c 軸平行螺旋構造 AlN 膜

3.1–3.3 節においてイオンビーム照射による結晶方位制御では、照射の面内方向を変化させることで、c 軸平行 AlN 薄膜内の結晶成長方向および極性方向が制御可能であることが判明し、c 軸平行極性反転多層 AlN 薄膜の形成にも成功した。そこで本節では、同様にイオンビーム照射面内方向を変化させることで、c 軸平行螺旋構造 AlN 薄膜の形成を試みた。

3.4.1 螺旋構造

螺旋構造としては、生物の遺伝情報の継承と発現を担う DNA や薄型ディスプレイの偏光素子として用いられる液晶^[3,4] が一般的に知られおり、分子の方向、結晶方位などが徐々に回転していく構造である。またナノスケール螺旋構造を持った無機材料薄膜も報告されている^[3,5-7]。作製には、傾斜スパッタ法が用いられ、自己陰影効果を利用して螺旋構造膜形成がなされている。自己陰影効果については付録 C に詳述する。

螺旋構造は光学的特徴として円偏光二色性を有する。螺旋構造に円偏光が入射した際、螺旋構造の巻方向と逆巻の円偏光はすべての波長で透過する。それに対して、螺旋構造の巻方向と同巻の円偏光は特定の波長域において反射される。たとえば、Fig. 3-7 のように左回りの螺旋構造を準備し、左円偏光および右円偏光を入射させた場合、右円偏光の光はすべての波長域で透過し、左円偏光の場合は特定の波長で反射し、それ以外での波長では透過する。反射される波長域は物質の複屈折率と螺旋構造の巻ピッチによって決定される^[3,5,3,6]。

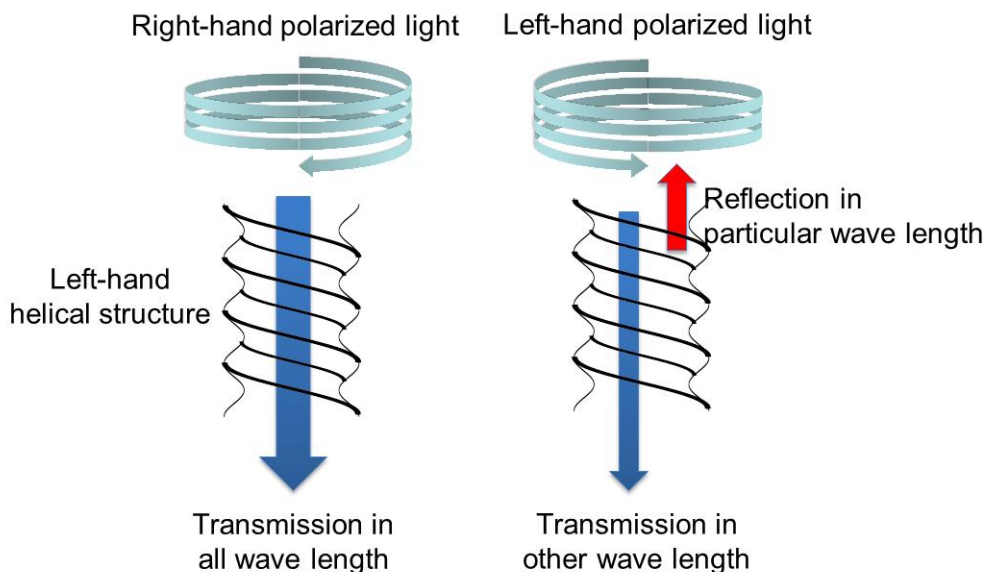


Fig. 3-7 Circular dichroism by helical structure

3.4.2 イオンビーム照射面内方向を 30° ずつ変化した

c 軸平行螺旋構造 AlN 多層膜

Fig. 3-8 (a) に示すような各層で c 軸面内方向が 30° ずつ回転した c 軸平行螺旋構造を得るため, Fig. 3-8 (b) のように各層成膜前に基板を 30° 回転させた 7 層 AlN 多層膜(膜厚: $1\ \mu\text{m} \times 7$ 層)を作製した. 基板を 30° 回転させることにより, 下層成膜時のオンビーム照射面内方向から 30° 変化する. このように作製した 7 層 AlN 多層膜の結晶配向性を極点 X 線回折法により評価した. Fig. 3-9(a) に (0002)極点図, (b)に $\psi = 83^\circ$ における ϕ 走査カーブを示す. 各層での極の集中が $\phi = 0 \sim 180^\circ$ の間で 30° おきに観測された. この ϕ 角度は各層でのイオンビーム照射面内方向と一致している. これらの結果から, Fig. 3-8 (a) に示すような螺旋構造膜が形成されていることが確認できた. また, イオンビーム照射面内方向を調節することによって, 下地の結晶配向性に依存せずに結晶成長方向が制御可能であることも示している.

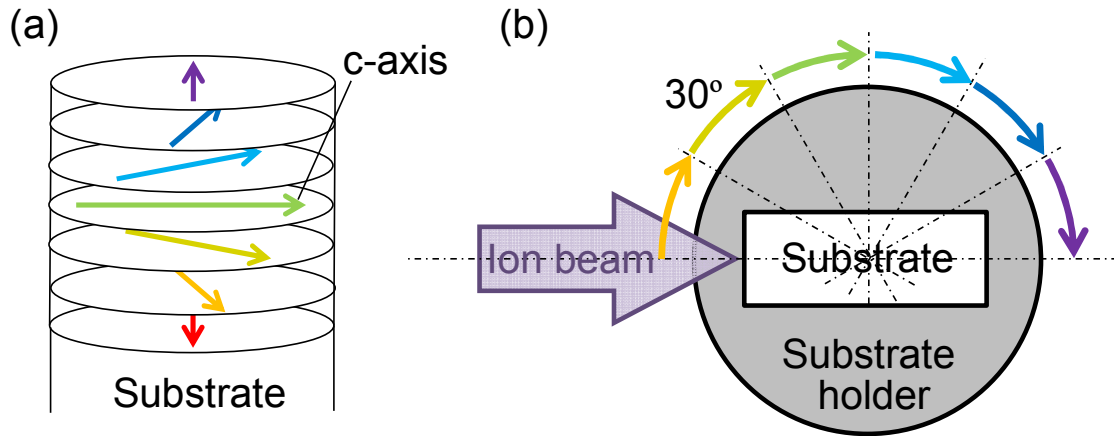


Fig. 3-8 (a) Schematic of c -axis parallel helical structure AlN film and (b) the control of ion beam irradiation direction for the helical structure film.

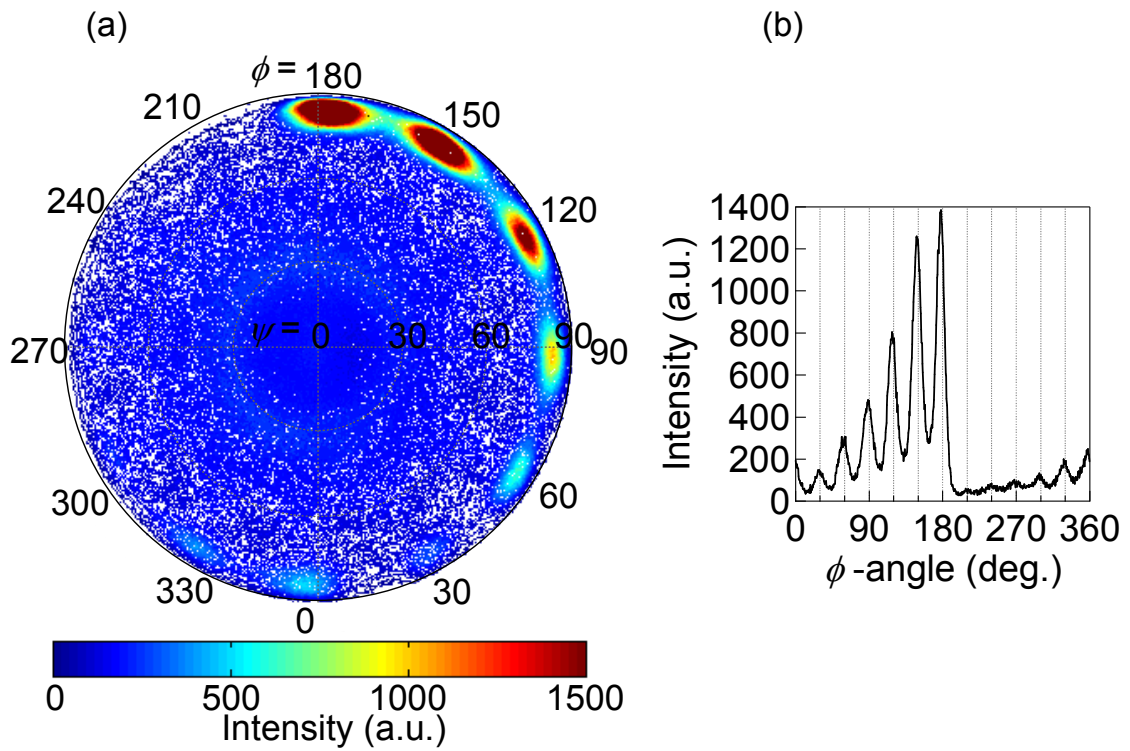


Fig. 3-9 (a) (0002) pole figure of seven-layered AlN film and (b) ϕ -scan curve at $\psi = 83^\circ$

3.4.3 イオンビーム照射方向を連続的に変化した c 軸平行螺旋構造 AlN 膜

次に、パルスモータを用いた回転系を自作し、これにより $0.23^\circ/\text{min.}$ の回転速度で連続的に基板を回転させ、イオンビーム照射面内方向を連続的に変化した試料を作製した。試料の結晶成長方向を極点 X 線回折法により評価した結果を Fig. 3-10 に示す。 ψ 角度は $\psi = 83^\circ$ 、 ϕ 角度は $\phi = 0-180^\circ$ の部分に円弧の極集中が観測された。 $\phi = 0^\circ$ の極が成膜開始時、 $\phi = 180^\circ$ が成膜終了時に形成された薄膜から回折してきたものである。この円弧のような極の集中から、ビームの照射方向を連続的に変化させることで c 軸平行 AlN 薄膜の面内結晶成長方向も連続的に変化させることができ、c 軸面内方向が連続的に回転した c 軸平行螺旋構造が形成されていることがわかった。

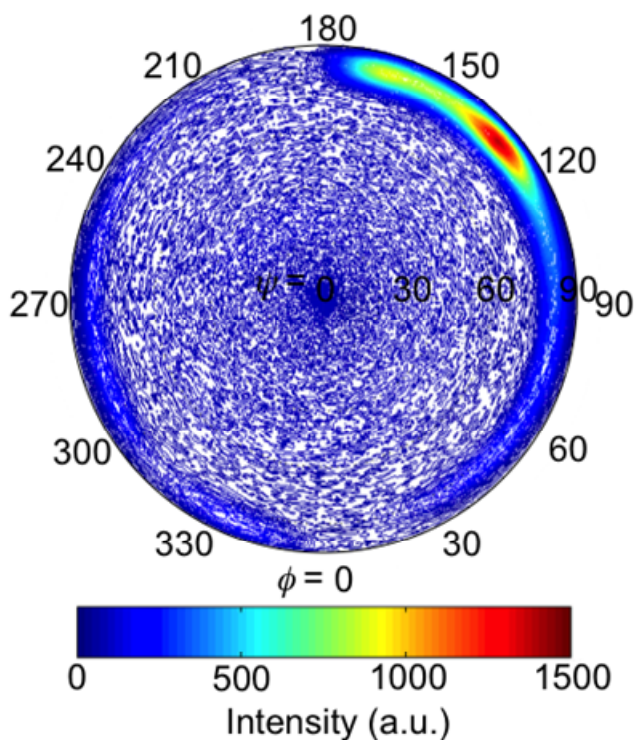


Fig. 3-10 (0002) pole figure of c-axis parallel helical AlN film.

References

- [3.1] M. Suzuki and T. Yanagitani, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1230, (2011).
- [3.2] S. Saitoh, M. Izumi, and Y. Mine, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., vol. 42, pp. 294, (1995).
- [3.3] T. Yanagitani, N. Morisato, S. Takayanagi, M. Matsukawa, and Y. Watanabe, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., vol. 58, pp. 1062, (2011).
- [3.4] M. Ozaki, R. Ozaki, T. Matsui, and K. Yoshino, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42, pp. L 472, (2003).
- [3.5] K. Robbie, D. J. Broer, and M. J. Brett, Nature, vol. 399, pp. 764, (1999).
- [3.6] I. Hodgkinson and Q. H. Wu, Adv. Mater., vol. 13, pp. 889, (2001).
- [3.7] M. J. Brett and M. M. Hawkeye Science, vol. 319 pp. 1192, (2008).

第4章

イオンビーム照射によるc軸垂直AlN系薄膜の極性制御

c軸垂直AlN薄膜の極性は第1章内Fig. 1-4のような $(000\bar{1})$ 面N極性, または (0001) 面Al極性に分類される. 1.6節で示したように, この極性を制御することはFBARや非線形光学デバイスの高性能化につながる. たとえば, Fig. 1-8(a)のような極性反転多層膜を用いたFBARでは, 高次モードで共振するため, 高周波化や高耐電力化が可能となる. また, Fig. 1-9(e)のような空間的にかつ周期的に極性反転したc軸垂直AlN薄膜では, 擬似位相整合方式により, 高効率な第二高調波を取り出すことができる.

c軸垂直III族系窒化物薄膜での極性制御法として, バッファ層の挿入が一般的に用いられている^[4.1-4.4]. GaN薄膜では, GaN単結晶薄膜をサファイア基板上に形成する際にAlN単結晶薄膜バッファ層挿入により極性が反転すると報告されている^[4.1]. AlN薄膜に関しては, Larson IIIらによって, 表面が酸化していないAl上にc軸垂直AlN膜の形成することで極性制御が実現されている^[4.2]. またMilyutinaらは, MOCVD法で形成したAlNバッファ層がスパッタ法でのAlN薄膜の極性反転成長をもたらすことを報告している^[4.4]. しかし, バッファ層挿入による極性制御方法では, 結晶方位を制御するエピタキシャル成長法と同様に, 2層目およびそれ以降の層の極性方向を制御することができず, 極性反転多層構造の形成は難しい. そのためバッファ層挿入を用いない極性制御法が必要不可欠となる.

秋山らは, 成膜の雰囲気ガス中に酸素を数%混入させる^[4.5], またスパッタ電

力を上げる^[4.6]ことで、AlN 薄膜の極性が制御できることを報告している。この要因を成膜中の基板周辺の Al 粒子量が増加するためと推測しているが、そのメカニズムについては明確になっていない。

一方で、Sc 添加による結晶構造の不安定性増加に起因した圧電性増幅が報告されている *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜^[4.7]に関する研究^[4.8] (付録 A)中に、極性反転現象を示唆する 2 次モードで共振する薄膜が偶然にも形成された。詳細は 4.1 節に示すが、実験準備段階での不備に起因した成膜中の負イオン照射が極性反転現象を誘起したと推測した。また、私は成膜中のイオンビーム照射に対する各結晶面のスパッタ損傷異方性を利用することで、AlN 薄膜の結晶方位が制御可能であることを報告してきた^[4.9,4.10](本論文第 2 章)。この 2 つの実験結果から、成膜中のイオンビーム照射を制御することで、結晶方位と同様に、*c* 軸垂直 AlN 系薄膜の極性も制御できるのではないかと考え、イオンビーム照射が極性に及ぼす影響について調査した。

本章では、まず、酸化物粒スパッタ法、陽極 RF バイアス法の 2 種類のイオンビームアシスト成膜法について詳述する。そして、薄膜の極性評価法として用いたプレステストについて紹介し、その結果について記す。また、HBAR の周波数特性からの膜厚方向の極性一方向性および電気機械結合係数 k_t の評価結果についても示す。

4.1 酸化物粒スパッタ法を用いた負イオン照射による極性制御

まず、通常の基本モード共振する ScAlN 薄膜が形成された条件と比較することで、極性反転現象を示唆する 2 次モード共振 ScAlN 薄膜が形成された要因を調査した。チャンバの到達圧力($<10^{-3}$ Pa)、成膜時のガス圧 (0.75 Pa)、Ar/N₂ 比 (Ar/N₂=2)、RF 電力(200W)は同じ条件であった。一方で、Sc 元素を AlN 薄膜に

第4章 イオンビーム照射によるc軸垂直AlN系薄膜の極性制御

添加するために Al ターゲット上に Sc 粒を配置するのだが，2 次モード励振 ScAlN 薄膜の形成には，長期間外気に放置した Sc 粒を使用していた．長期間空气中へ Sc 粒がさらされたことにより，Sc 粒表面に微量に酸素が吸着しており，スパッタすることで負イオンが生じた．そして，膜に負イオンが照射されることで極性に何らかの影響を及ぼしたと推測した．Sc や Y といった希土類元素は空气中に晒すと容易に表面，材料によっては内部まで酸化することがわかっている．また，酸化物をスパッタした際，高エネルギーの酸素負イオンが発生することも確認されている^[4.11,4.12]．

そこで，Fig. 4-1 のようにターゲット上に酸化物を配置することにより，意図的に上述した成膜中に負イオンが照射される状態を作り出し，c 軸垂直 ScAlN 薄膜の極性に負イオン照射が及ぼす影響について調査した．この成膜方法を酸化物粒スパッタ法と名づけた．この成膜法では，合計 1.0 g，20 粒の Sc 粒を Al ターゲット上に均等に配置する．さらに，酸化物粒として 0.03 g の AlSiO 粒を Al ターゲット中央に置く．Al ターゲットと Sc 粒がスパッタされることにより，基板上に ScAlN 薄膜が形成される．それと同時に，AlSiO 粒から酸素負イオンが発生，薄膜に照射される．スパッタ法には RF マグネトロンスパッタ法を用いた．その他の成膜条件に関しては Table VII に示す．

また，比較のために AlSiO 粒を配置しない ScAlN 薄膜の形成も行った．

Table VII c-axis normal ScAlN film growth condition

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.75 Pa ($N_2/Ar = 1/2$)
RF power	200 W
Substrate	(0001) Ti (100 nm)/Silica glass ($25 \times 50 \times 0.5$ mm ³)
Film thickness	1.2-1.5 μ m

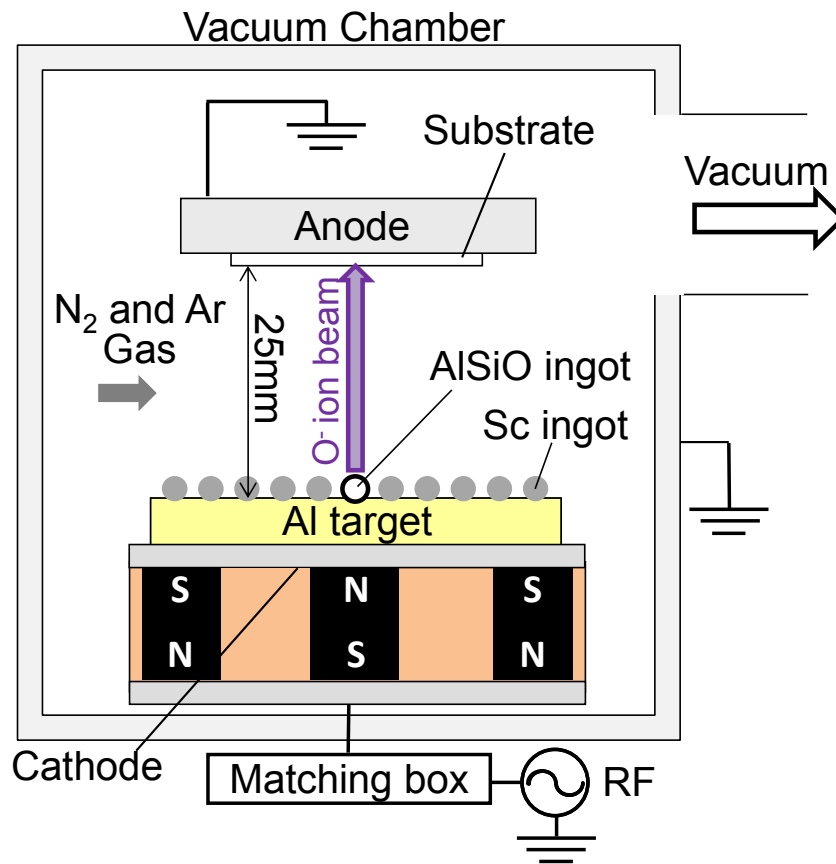


Fig. 4-1 Schematic of oxide ingot sputtering deposition for negative ion beam irradiation during ScAlN film growth

次に作製した ScAlN 薄膜の結晶配向性を X 線回折法により評価した. Fig. 4-2 に XRD パターンおよび(0002)ロックングカーブを示す. 酸化物あり, なし ScAlN 薄膜ともに 36° 付近に(0002)ピークが観測された. これは *c* 軸が基板に対して垂直に配向していることを示す. この(0002)ピークのロックングカーブ半値幅を評価したところ, 酸化物なし, ありでそれぞれ 3.4° , 3.8° となり, 同程度の結晶配向性を有していることが確認できた. 38° 付近のピークは基板に使用している (0001)配向 Ti 下部電極膜から誘起された Ti (0002)ピークである.

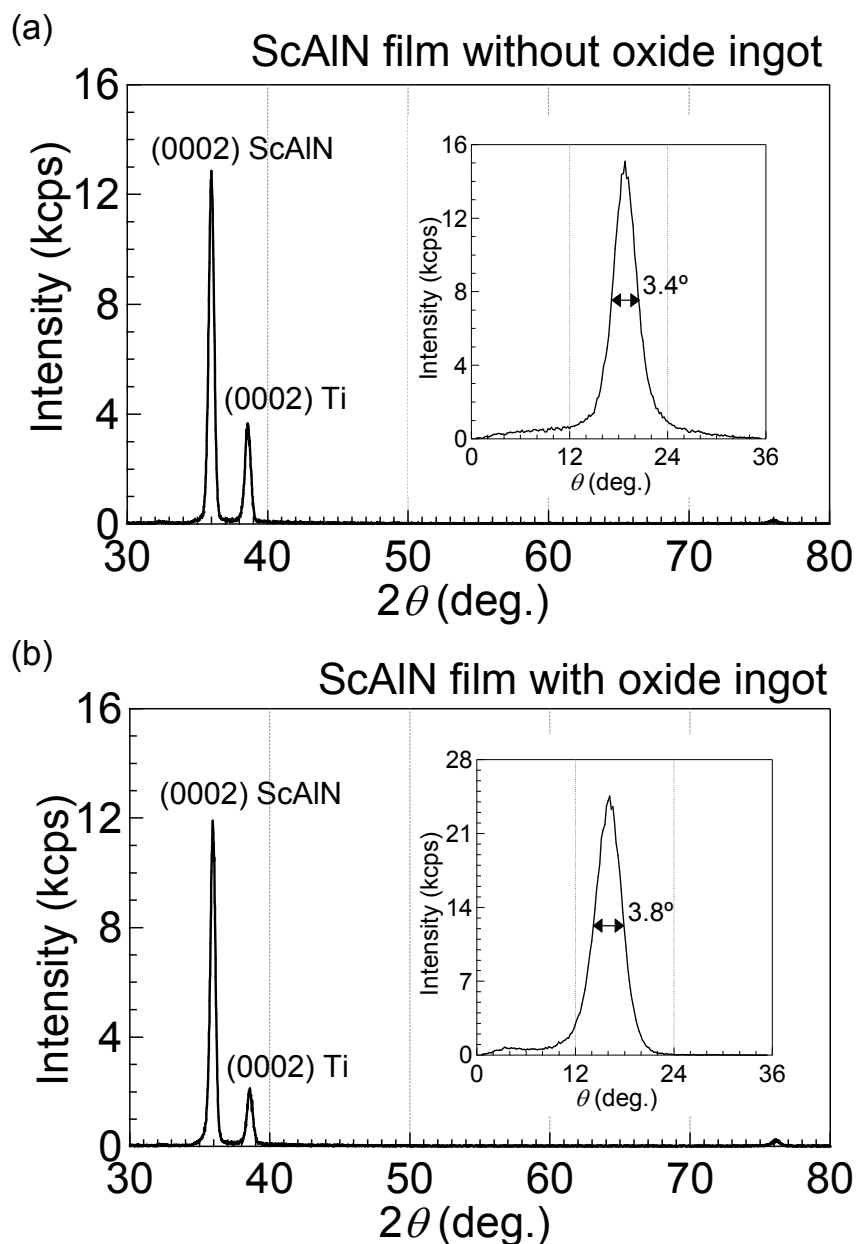


Fig. 4-2 XRD pattern and (inset) (0002) ω -scan rocking curve of (a) ScAlN film without oxide ingot and (b) ScAlN film with oxide ingot

また、エネルギー分散 X 線分光法を用いて薄膜中の Sc 濃度を評価したところ、Sc が Al に対して 22 % ドープされていることも確認している。酸化物粒を加えた場合、加えない場合の膜中の酸素原子濃度はそれぞれ 1.5 % と 1.8 % となり、有意な差はみられなかった。

4.1.1 プレステストによる *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の極性評価

酸化物粒スパッタ法により作製した *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の極性をプレステスト^[4.13]で評価した， Fig. 4-3 にプレステストの測定系を示し，以下にその手順を示す．

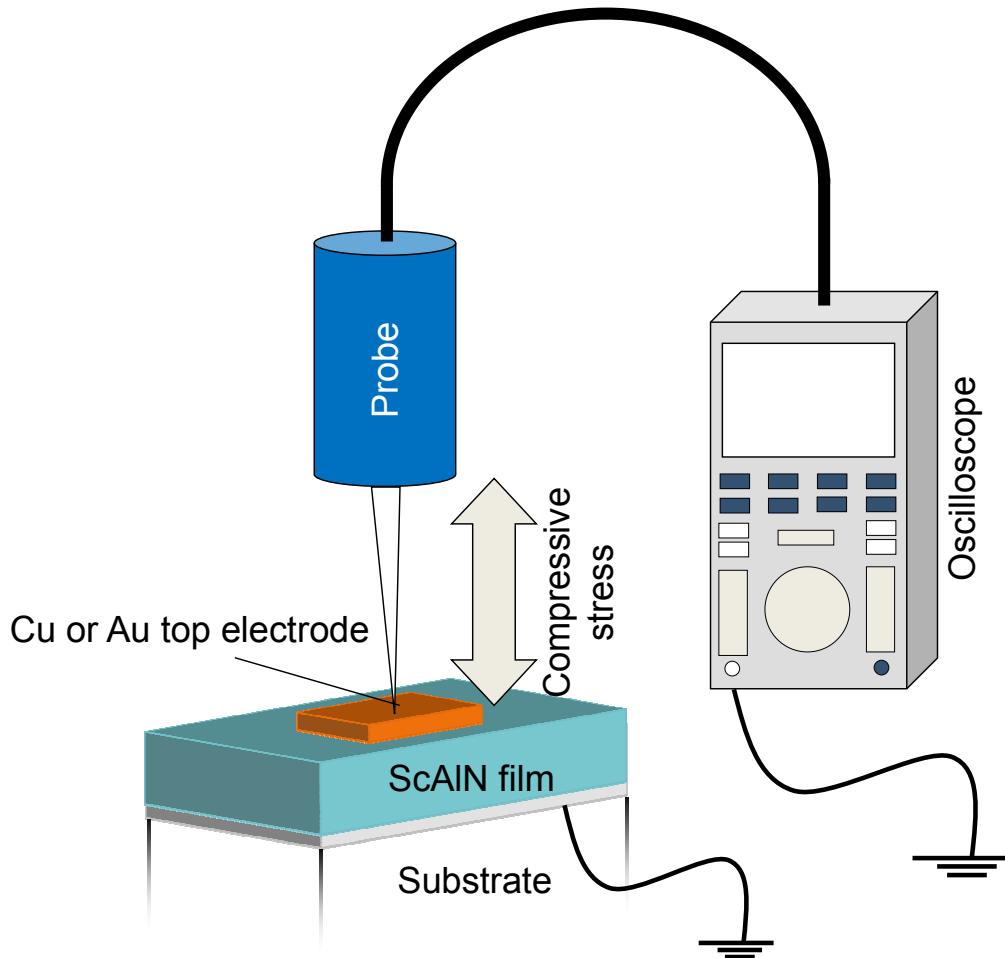


Fig. 4-3 Schematic of press test

- 1) 薄膜試料上に上部電極として Cu または Au 膜(100 nm)を真空蒸着
- 2) オシロスコープに接続したプローブを用いて試料に圧縮応力印加
- 3) 圧電効果によって発生した電荷をオシロスコープを用いて測定
- 4) 出力の正負から極性を判定

第4章 イオンビーム照射によるc軸垂直AlN系薄膜の極性制御

AlN の場合は圧縮歪みを印加した際に、Fig. 4-4 のような Al 極性の場合、基板面から膜表面方向にpiezo電界が発生、つまり膜表面に負電荷が発生する。一方、引張り歪みの場合では、膜表面から基板面方向にpiezo電界が発生、膜表面に正電荷が発生する。N 極性の場合は印加する歪みと発生する電荷の関係は Al 極性の逆となる^[4,14]。Fig. 4-5 に作製した c 軸垂直 ScAlN 薄膜のプレステストの結果を示す。

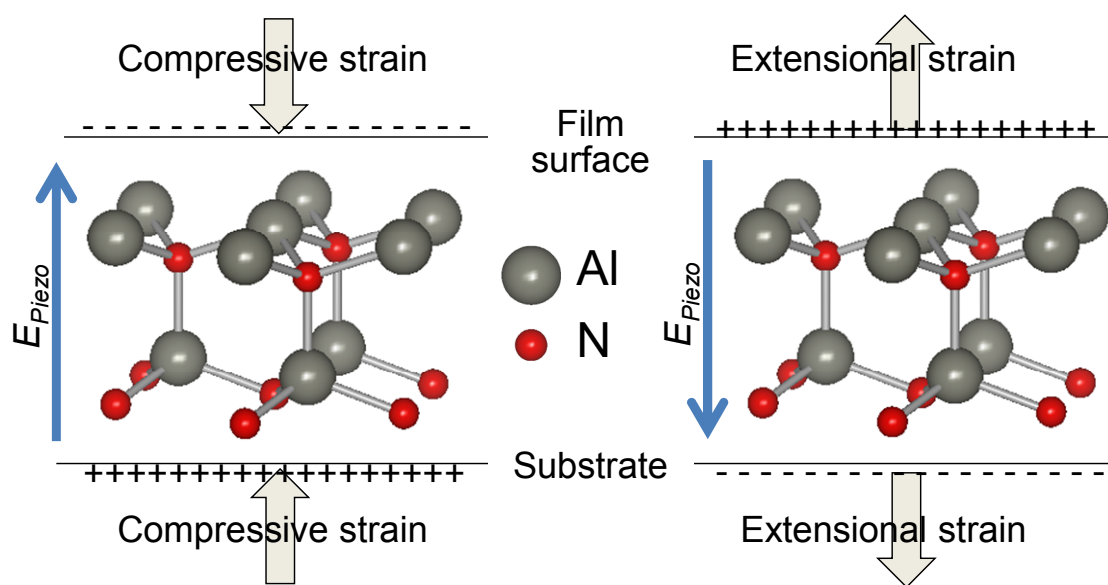


Fig. 4-4 The relationship between piezoelectric field (E_{piezo}) and strain direction in Al-polar AlN crystal.

Fig. 4-5 (a) に示す酸化物粒なし ScAlN 薄膜では、圧縮応力を印加した際に、負出力が観測された。一方で、Fig. 4-5 (b) に示す酸化物粒を配置し作製した ScAlN 薄膜では正出力が観測された。これらの結果は、c 軸垂直 ScAlN 薄膜の極性は通常の成膜では Al 極性であるが、酸化物粒からの負イオン照射により N 極性へと反転することを示している。また負イオン照射による極性反転現象は複数の試料で観測された。この方法では、バッファ層挿入なしに極性制御が可能

であるため、極性反転多層構造膜形成に適用できると考えられる。

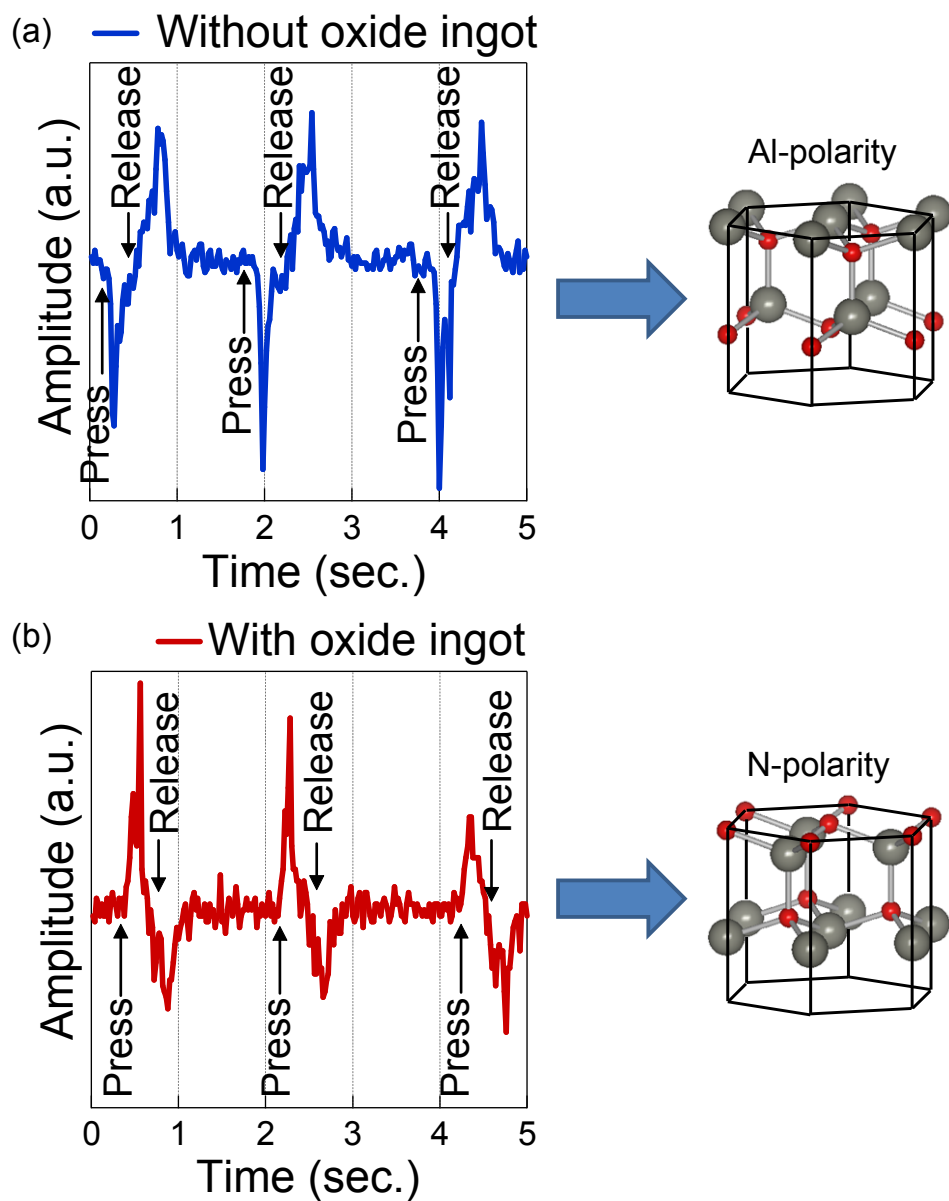


Fig. 4-5 Press test of (a) ScAlN film without oxide ingot and (b) ScAlN film with oxide ingot

4.1.2 膜厚方向の極性一方向性および電気機械結合係数評価

酸化物粒スパッタ法による c 軸垂直 ScAlN 薄膜を用いて HBAR を形成し、2.5.1 節で示した測定系で共振子の変換損失を測定した。その周波数特性から膜厚方向の極性一方向性および電気機械結合係数を評価した。酸化物なし ScAlN 薄膜 (1.5 μm)、酸化物あり ScAlN 薄膜 (1.5 μm) HBAR の縦波変換損失の周波数特性を Fig. 4-6 (a)および(b)にそれぞれ示す。理論曲線は 2.5.4 節で記した Mason の等価回路モデルを用いて求めた。モデル内の ScAlN 薄膜の誘電率 ($\epsilon_{33} = 9.5 \times 10^{-11}$ F/m) および密度 ($\rho = 3260$ kg/m³) は AlN 単結晶での値^[4.15,4.16]を利用し、縦波速度は AlN 単結晶の 75% ($V^L = 8527.5$ m/s) とした。その他モデル内の石英ガラス、Ti 下部電極膜、Cu 上部電極膜の値は Table VIII にまとめた。

実測曲線に注目すると、酸化物粒なし、あり ScAlN 薄膜 HBAR とともに、2 GHz 付近に基本モード共振が観測され、4 GHz 付近に現れる 2 次モード励振は確認できなかった。以上のことから、両 ScAlN 薄膜の極性は成長途中に反転しておらず、膜厚方向で一方向となっていることがわかった。また、理論曲線と実測曲線との比較により厚みモード電気機械結合係数 k_t を評価したところ、酸化物粒なし ScAlN 薄膜は $k_t = 0.23$ 、酸化物粒あり ScAlN 薄膜は $k_t = 0.22$ となった。

Table VIII Physical constants of ScAlN HBAR for Mason's equivalent model ^[4.15-4.18]

	ScAlN	Ti	Cu	Silica glass
Density (kg/m ³)	3260	5960	8300	2200
Longitudinal wave velocity (m/s)	8527.5	4580	5010	5970
Film thickness (μm)	1.5	0.1	0.1	500

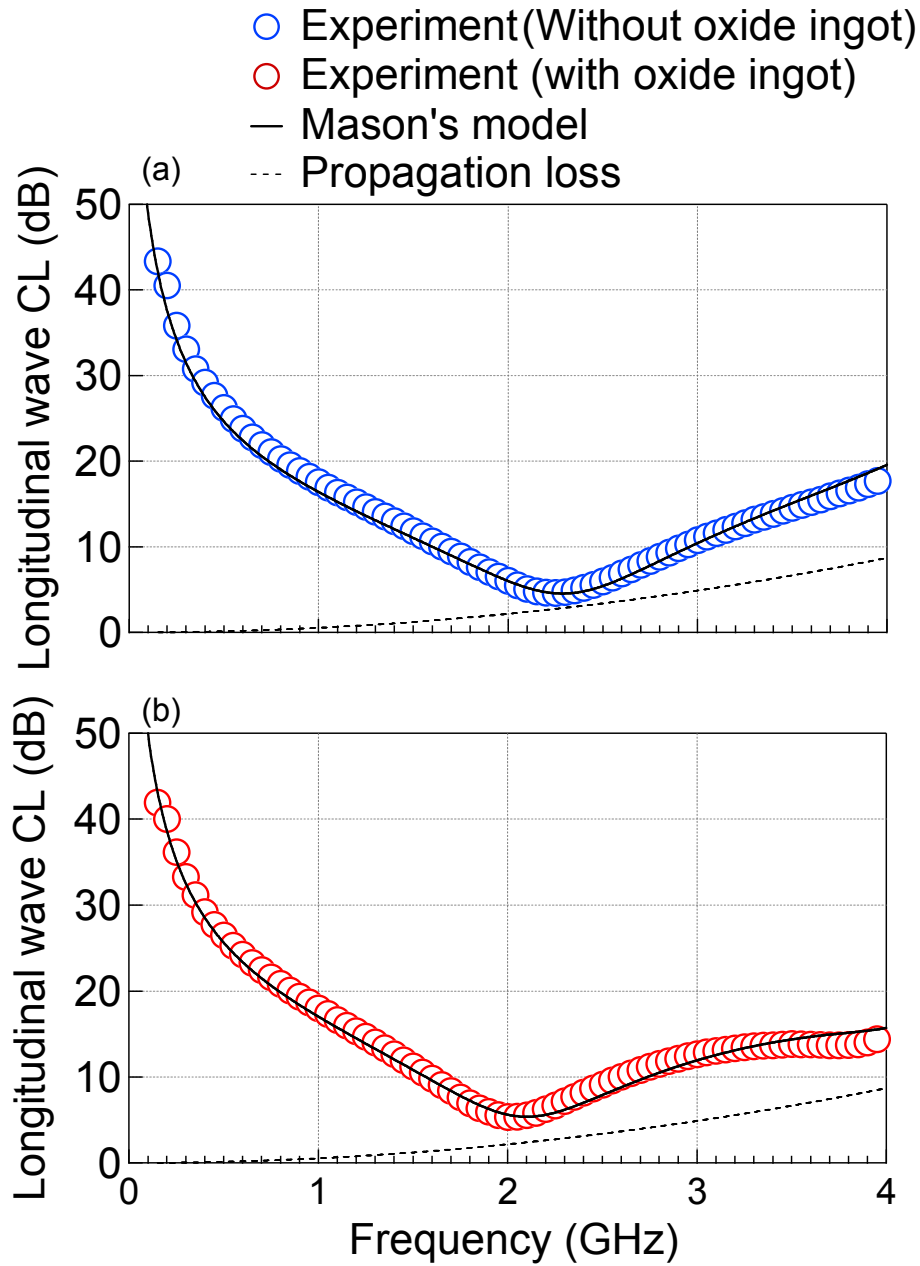


Fig. 4-6 Frequency characteristic of longitudinal wave conversion loss (CL) of HBARs consisting of (a) ScAlN film without oxide ingot and (b) ScAlN film with oxide ingot

4.2 陽極 RF バイアス法を用いた正イオン照射による極性制御

4.1 節で示した酸化物粒スパッタ法では、酸素負イオンの発生、照射により極性制御を実現している。しかし、酸素負イオンがターゲットからスパッタされた Al および Sc 粒子と反応し、酸化物を形成することで ScAlN 薄膜の結晶性を劣化させる恐れがある。さらに、この成膜法では純 AlN 薄膜の極性は反転できないという問題点も生じていた。これは、イオン照射により純 AlN 薄膜の極性は制御できないのではなく、酸化物粒スパッタ法では、イオン照射量やエネルギーが細かく制御できないために、純 AlN 薄膜における極性反転現象を引き起こすイオン照射条件を満たせなかったためと考えた。

そこで、酸化物粒を用いない、かつ成膜中のイオン照射量やエネルギー制御が可能となる陽極 RF バイアス成膜法を導入し、それらが c 軸垂直 AlN および ScAlN 薄膜の極性に及ぼす影響について評価した。

Fig. 4-7 に陽極 RF バイアス成膜法で実際に使用した成膜装置写真と装置内部の概略図を示す。RF マグネトロンスパッタ法を用いて基板上に AlN 薄膜および ScAlN 薄膜を成長させた。ターゲットには金属 Al を用い、ScAlN 薄膜の場合にはターゲット上に 0.05 g の Sc 粒を 20 粒、計 1.0 g 配置した。4.1 節で示したように 1.0 g の Sc 粒を使用した場合は、Sc が Al に対して約 22 % ドープされることをエネルギー分散 X 線分光測定により確認している。ここで、Fig.4-8 のように基板はマグネトロンの入った陽極に設置されており、成膜中は RF バイアス電力を印加する。これにより、基板側も負電位となり、プラズマ内で発生した正イオンが基板に向かって加速し、照射される。RF バイアス電力を変化させることで、基板に照射されるイオン照射量とエネルギーを制御することができ、本実験では 0-2 W の間で変化させた。RF 電力計には、基板に印加される電力の精度を上げるために、3 W フルレンジのものを用いている。

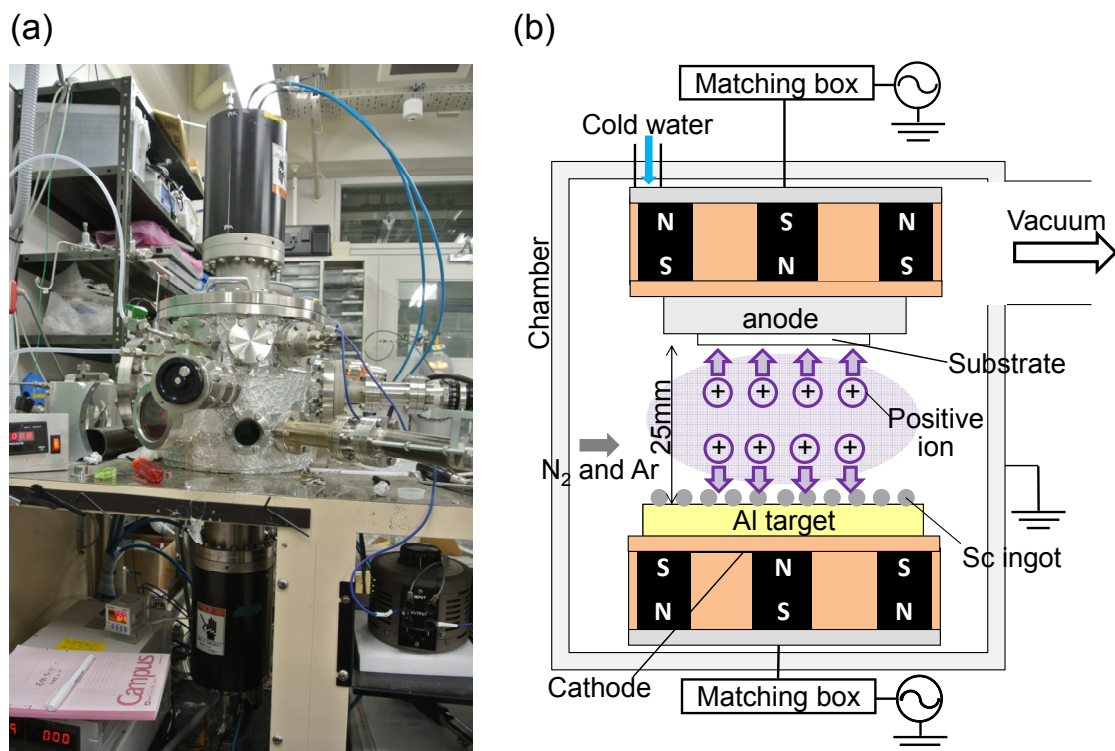


Fig. 4-7 (a) Image and (b) schematic of anode RF bias deposition

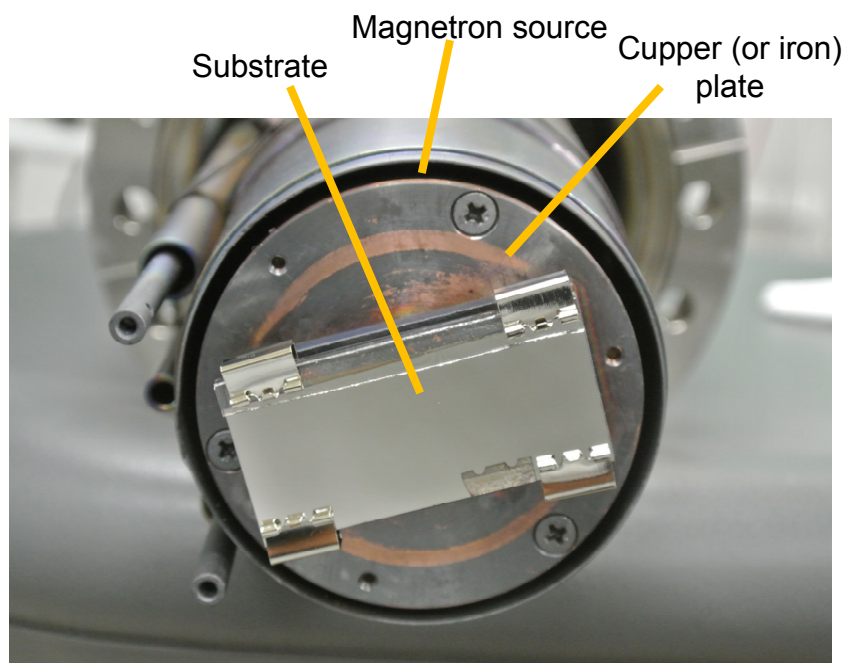


Fig. 4-8 Image of anode and substrate in anode RF bias deposition

第4章 イオンビーム照射によるc軸垂直AlN系薄膜の極性制御

また、比較サンプルとして、RF バイアス 0W、かつ陽極のマグネトロン磁界を鉄板で短絡させ、通常の AlN 成膜条件に近づけた c 軸垂直 AlN および ScAlN 薄膜を作製した。その他の成膜条件は Table IX に示す。基板には石英ガラス上に(0001)配向 Ti 電極膜 (ロッキングカーブ半値幅 4.0-4.8°) を DC スパッタ法により成膜したものを用いた。

Table IX AlN and ScAlN film growth condition in anode RF bias deposition

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.75 Pa ($N_2/Ar = 1/2$)
RF power	200 W
RF bias power	0-2 W
Substrate	(0001) Ti (100 nm)/Silica glass ($25 \times 50 \times 0.5$ mm ³)
Temperature of water for substrate cooling	5°C
Film thickness	1.5 μ m

4.2.1 陽極 RF バイアス電力が極性に与える影響

4.1.1 節に示したプレステストを用いて、陽極 RF バイアス成膜法で作製した c 軸垂直 AlN および ScAlN 薄膜の極性判別を行った。最初に、Fig.4-9 に AlN 薄膜試料でのプレステストを示す。0 W かつ陽極マグネトロン短絡で成長させた AlN 薄膜では、圧縮応力を印加した際に負出力が観測された。つまり、Al 極性となっていることがわかる。対して 0.50 W（陽極マグネトロン付き）で成長させた膜では、正出力が現れた。このことから、極性は反転し、N 極性成長したことがわかった。酸化物粒スパッタ法では実現できなかったが、陽極 RF バイアス成膜法では、イオンビーム照射による c 軸垂直 AlN 薄膜の極性制御に成功した。

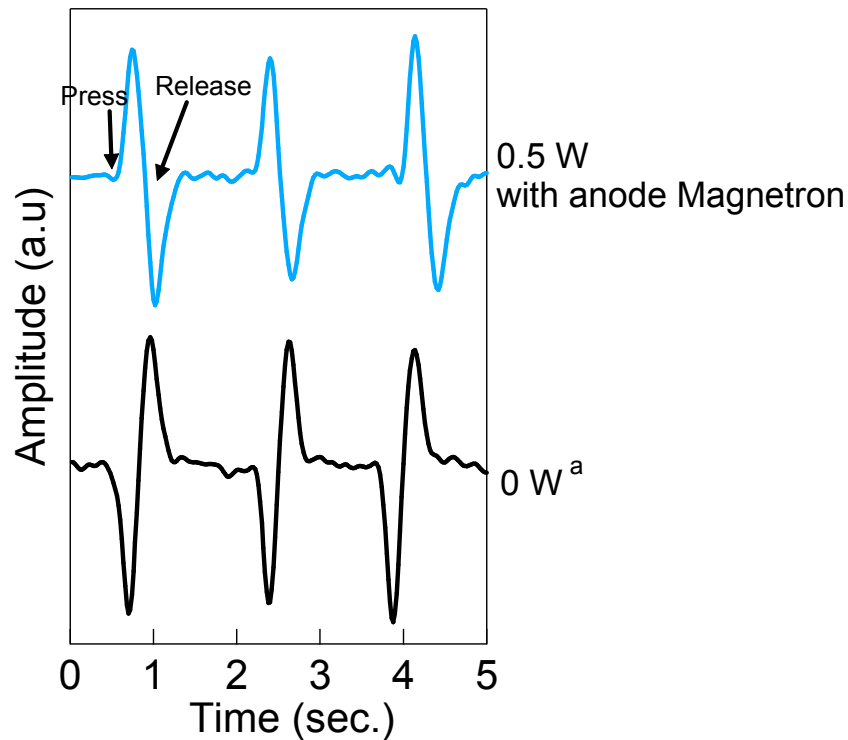


Fig. 4-9 Press test results of *c*-axis normal AlN films grown by anode RF bias deposition. ^a AlN film grown on the substrate which was set on the anode where the effect of magnetron circuit was excluded by covering the anode with an iron plate.

次に、電力を 0-2W 変化させた場合の ScAlN 薄膜のプレステストの結果を Fig. 4-10 に示す。0 W かつ陽極マグネトロン短絡で成長した ScAlN 薄膜では、圧縮応力を印加した際に AlN と同様に負出力が観測され、Al 極性膜が形成されていることが確認できた。それに対して、0-0.75 W RF バイアス（陽極マグネトロン付き）を印加し成長させた膜では、N 極性を示す正出力が現れた。以上の結果から、ScAlN 薄膜でも AlN と同様に RF バイアス印加し、正イオン照射量およびエネルギーを強めることで、極性は通常の Al 極性から N 極性に反転することがわかった。一方で、RF バイアス電力 1 W 以上の薄膜では、Al 極性を示す負出力が観測された。よって、N 極性成長のためのイオン照射条件は狭いことも

判明した。

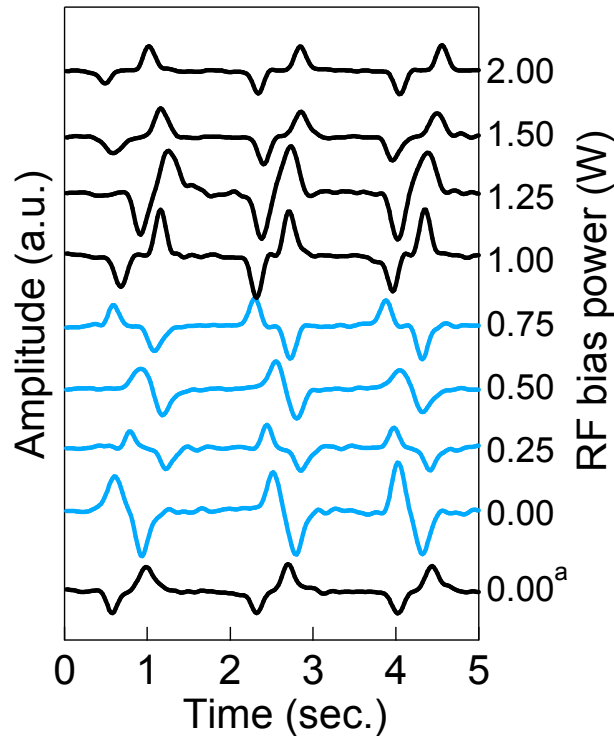


Fig. 4-10 Press test results of c-axis normal ScAlN films grown by anode RF bias deposition. ^a ScAlN film grown on the substrate which was set on the anode where the effect of magnetron circuit was excluded by covering the anode with an iron plate.

第3章で示したイオンビーム照射に対するスパッタ損傷異方性による配向制御メカニズムと照らし合わせることで、イオン照射による極性制御のメカニズムを推測すると Fig. 4-11 のようになる。 $(000\bar{1})$ 面と (0001) 面でのスパッタ損傷異方性が、イオン照射による極性反転を誘起したと考えられる。イオンビーム照射下では、Al極性を示す (0001) 面結晶は損傷を受け、成長が阻害される、一方、N極性を示す $(000\bar{1})$ 面結晶は損傷を受けにくく、優先的に成長したために、N極性薄膜が形成されたのではないかと考えている。

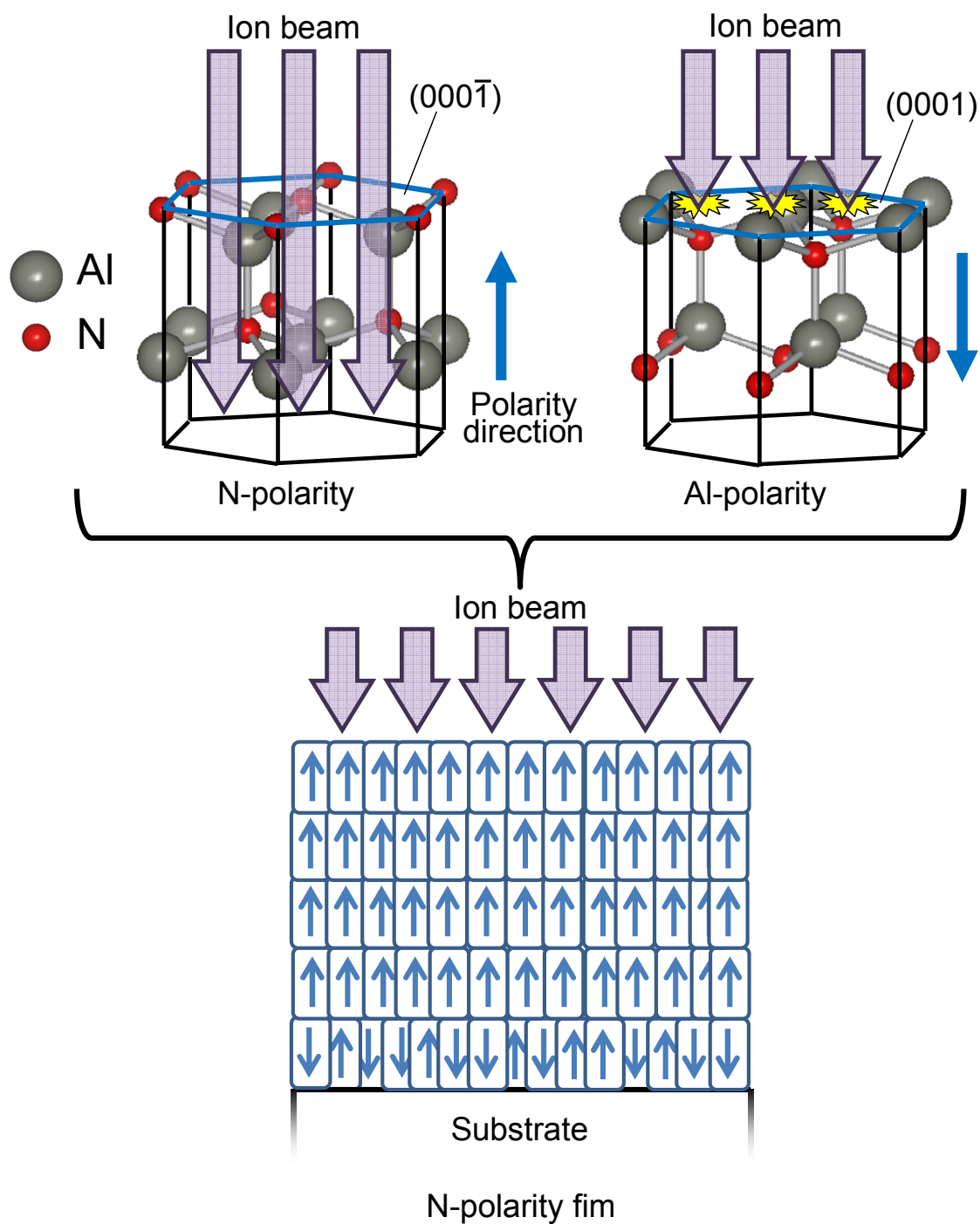


Fig. 4-11 The mechanism of polarity inversion by ion beam irradiation during AlN film growth

4.2.2 下部電極の配向性が極性に与える影響

AlN 薄膜の配向性は下地電極膜の配向に強く依存することが知られている^[4.18]. 超高真空装置を用いた DC スパッタ成膜によりロッキングカーブ半値幅 2° 程度の(0001)配向 Ti 下地電極膜を石英ガラス基板上に作製し, その基板上に RF バイアス成膜法を用いて高配向な N 極性 ScAlN 膜成長を試みた. しかしながら, さまざまなイオン照射下であっても N 極性 ScAlN 薄膜成長は生じず, 通常の Al 極性 ScAlN 薄膜が形成された. そこで, 下地電極膜の配向性がイオン照射による極性制御に与える影響についても調査を行った. ロッキングカーブ半値幅が $2.4\text{--}4.6^\circ$ の(0001)配向 Ti 電極膜が形成された基板を準備し, 陽極 RF バイアス成膜法を用いて Table IX に示す条件下で成膜を行った. 成膜時に陽極に印加する RF バイアス電力は 0.50 W とした. Fig. 4-12 に Ti 下地電極の配向性を変化させた ScAlN 薄膜でのプレステスト結果を示す. Ti 電極膜の配向性 3° 以上の基板を用いた ScAlN 薄膜では, 圧縮応力を印加した際に, N 極性を示す正出力が観測され, 極性が通常の Al 極性から N 極性へと反転していることが確認できた. 一方, Ti 電極膜の配向性が 3° より良好な基板を用いた ScAlN 薄膜では, 負出力が現れ, N 極性成長条件下であるのかかわらず通常の Al 極性成長したことがわかる.

形成した薄膜表面を観察すると, Fig. 4-13 に示すように N 極性膜には必ずクラックが入っており, Al 極性膜の表面は必ずスムーズであった. この膜表面の様子の变化から N 極性膜内には大きな膜応力がかかっていると推測される. 成膜中にイオンビームが照射されると膜応力が発生することがよく知られており, 膜応力もイオン照射による N 極性成長のメカニズムに関連している可能性が高い. 高配向 Ti 電極膜上に形成された Al 極性膜では, イオン照射による膜応力が高配向 Ti 電極膜が誘起するローカルエピタキシャル成長によって緩和されたの

ではないかと推測している。以上のことから、N 極性の成長条件は狭く、イオン照射による *c* 軸垂直 AlN および ScAlN 薄膜の極性制御には、最適なイオン照射条件、下地配向性条件が揃う必要がある。

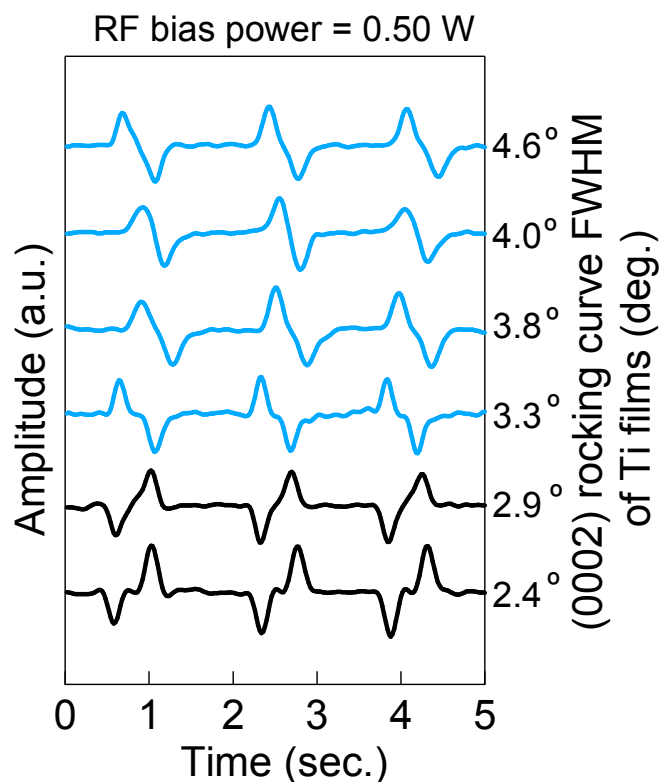


Fig. 4-12 Press test results of ScAlN films grown on Ti bottom electrode films with various rocking curve FWHM value

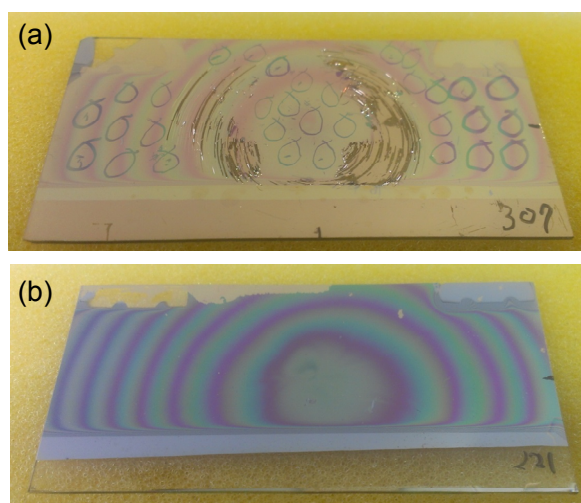


Fig. 4-13 Surface image of (a) N-polar and (b) Al-polar ScAlN film

4.2.3 イオン照射 ScAlN 薄膜の表面 SEM 画像

通常の Al 極性 ScAlN 膜, RF バイアスを 0.5W 印加し, 形成した N 極性 ScAlN 膜, および RF バイアス 1.25 W 印加し, 形成した Al 極性 ScAlN 膜の膜表面を SEM 画像により観察した. Fig. 4-14 に各試料の表面 SEM 画像を示す.

通常の ScAlN 膜, RF バイアス 0.5W 印加, RF バイアス 1.25 W 印加 ScAlN 膜の順に結晶粒が小さくなっている. 成膜中のイオンビーム照射による膜表面に対するスパッタリングが生じていること, RF バイアスの大きさによりイオンビーム照射が強くなっていることがわかる.

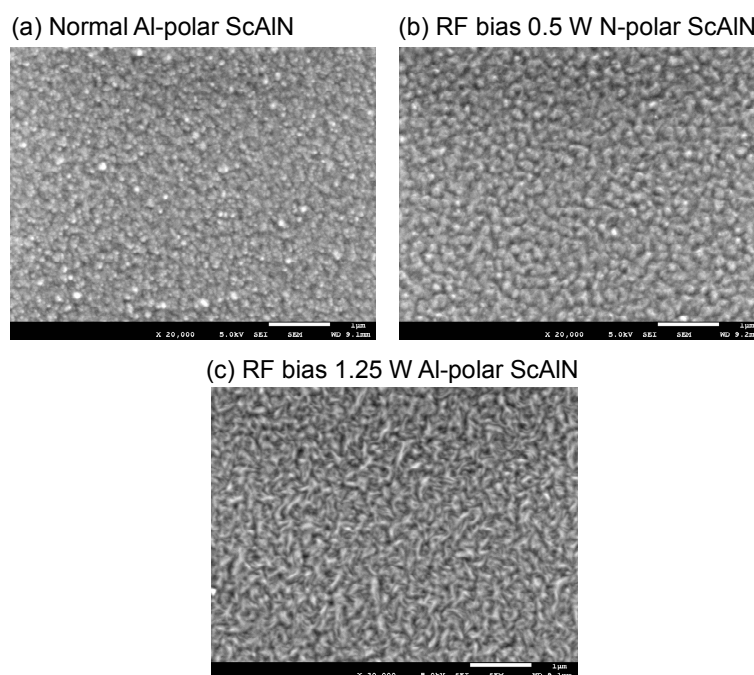


Fig. 4-14 Surface SEM image of (a) normal Al-polar ScAlN, (b) N-polar ScAlN with RF bias of 0.5 W and (c) Al-polar ScAlN with RF bias of 1.25 W.

References

- [4.1] M. Stutzmann, O. Ambacher, M. Eickhoff, U. Karrer, A. L. Pimenta, R. Neuberger, J. Schalwig, R. Dimitrov, P. J. Schuck, and R. D. Grober, *Phys. Status Solidi B*, vol. 228, pp. 505, (2001).
- [4.2] J. D. Larson III, S. Mishin, and S. Bader, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, vol. 1054, (2010).
- [4.3] T. Harumoto, T. Sannomiya, Y. Matsukawa, S. Muraishi, J. Shi, Y. Nakamura, H. Sawada, T. Tanaka, Y. Tanishiro, and K. Takayanagi, *J. Appl. Phys.* vol. 113, pp. 084306, (2013).
- [4.4] E. Milyutin, S. Harada, D. Martin, J. F. Carlin, N. Grandjean, V. Savu, O. Vasquez-Mena, J. Brugger, and P. Mural, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, pp. L61, (2010).
- [4.5] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, and N. Kawahara, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 93, pp. 021903, (2008).
- [4.6] M. Akiyama, T. Kamohara, N. Ueno, and M. Sakamoto, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, pp. 151910, (2007).
- [4.7] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, *Adv. Mater.*, vol.21, pp. 593, (2008).
- [4.8] T. Yanagitani and M. Suzuki, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, pp. 122907-1, (2014).
- [4.9] M. Suzuki and T. Yanagitani, in *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, pp. 312, (2011).
- [4.10] M. Suzuki and T. Yanagitani, in *Proc. IEEE Ultrason. Symp.*, pp. 1230, (2011).
- [4.11] K. Tominaga, Y. Sueyoshi, C. Munfei, and Y. Shintani, *Jpn. J. Appl. Phys.* vol. 32 pp. 4131 (1993).

第4章 イオンビーム照射による c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性制御

- [4.12] S. Takayanagi, T. Yanagitani, and M. Matsukawa, Appl. Phys. Lett., vol. 101, pp. 232902, (2012).
- [4.13] J. F. Rosenbaum, Bulk Acoustic Wave Theory and Devices (Artech House, Boston, 1988).
- [4.14] 高橋清, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, pp. 77, (森北出版, 2006).
- [4.15] T. Tsubouchi and N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics Ultrason., vol. 32, pp. 634 (1985).
- [4.16] Y. Ohashi, M. Arakawa, J. Kushibiki, B. M. Epelbaum, and A. Winnacker, Appl. Phys. Express, vol. 1, pp. 077004, (2008).
- [4.17] 日本学術振興会弾性波素子技術第 150 委員会, 弾性波素子技術ハンドブック, pp. 19, (オーム社, 1991).
- [4.18] 櫛引淳一, 多田光, Technical report of IEICE, vol. 99, pp. 1, (1999).
- [4.19] G. F. Iriate, J. Bjurstrom, J. Westlinder, F. Engelmark, and I. Katardjiev, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Contr., vol. 52, pp. 1170, (2005).

第5章

c 軸垂直極性反転 ScAlN 多層膜音響共振子

1.6 節で紹介した c 軸垂直反転 AlN 多層膜は高次モード薄膜音響共振子応用に有用な 3 次元構造薄膜である。第 1 章で記したように単層の c 軸垂直 AlN 薄膜を用いた FBAR は携帯電話端末の周波数フィルタで実用化が進んでおり、c 軸垂直極性反転 AlN 系多層膜 FBAR は将来的な通信周波数の高周波化や大電力動作に対応可能となる。しかしながら、従来報告されているバッファ層挿入による c 軸垂直膜の極性制御法では、2 層目およびそれ以降の層の極性方向を制御することができない。一方、第 4 章で示したように、成膜中のイオンビーム照射を制御することで、c 軸垂直 AlN および ScAlN 薄膜の極性制御にバッファ層を用いることなく成功した^[5.1,5.2]。この極性制御法により、c 軸垂直極性反転多層膜の形成およびそれを用いた高次モード共振子の実現できるのではないかと考えた。

そこで本章では、4.1 節で示した酸化物粒スパッタ法および 4.2 節で示した陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層 ScAlN 膜の形成を試みた。そして、音響共振子 (HBAR および FBAR) を作製し、その特性から極性反転構造が形成されているか評価した。

5.1 酸化物粒スパッタ法による c 軸垂直極性反転多層膜形成

4.1 節で示した酸化物粒スパッタ法を用いて Fig. 5-1 のような 2 層の c 軸垂直極性反転 ScAlN 膜を作製した。基板には(0001)配向 Ti 電極膜(100 nm)/石英ガラス(0.5 mm)を用い、その基板上に 1 層目として、酸化物粒をターゲット上に置か

ない通常 Al 極性 ScAlN 膜を形成した. 1 層目形成後, 真空チャンバーを開放し, 酸化物 AlSiO 粒をターゲット中心上に配置し, 再び真空引きを行った. そして, 2 層目として, 通常 Al 極性 ScAlN 膜上に N 極性 ScAlN 薄膜を成長させることで, 2 層の c 軸垂直極性反転 ScAlN 薄膜を得た. 1 層目と 2 層目は Table X に示す成膜条件で作製した.

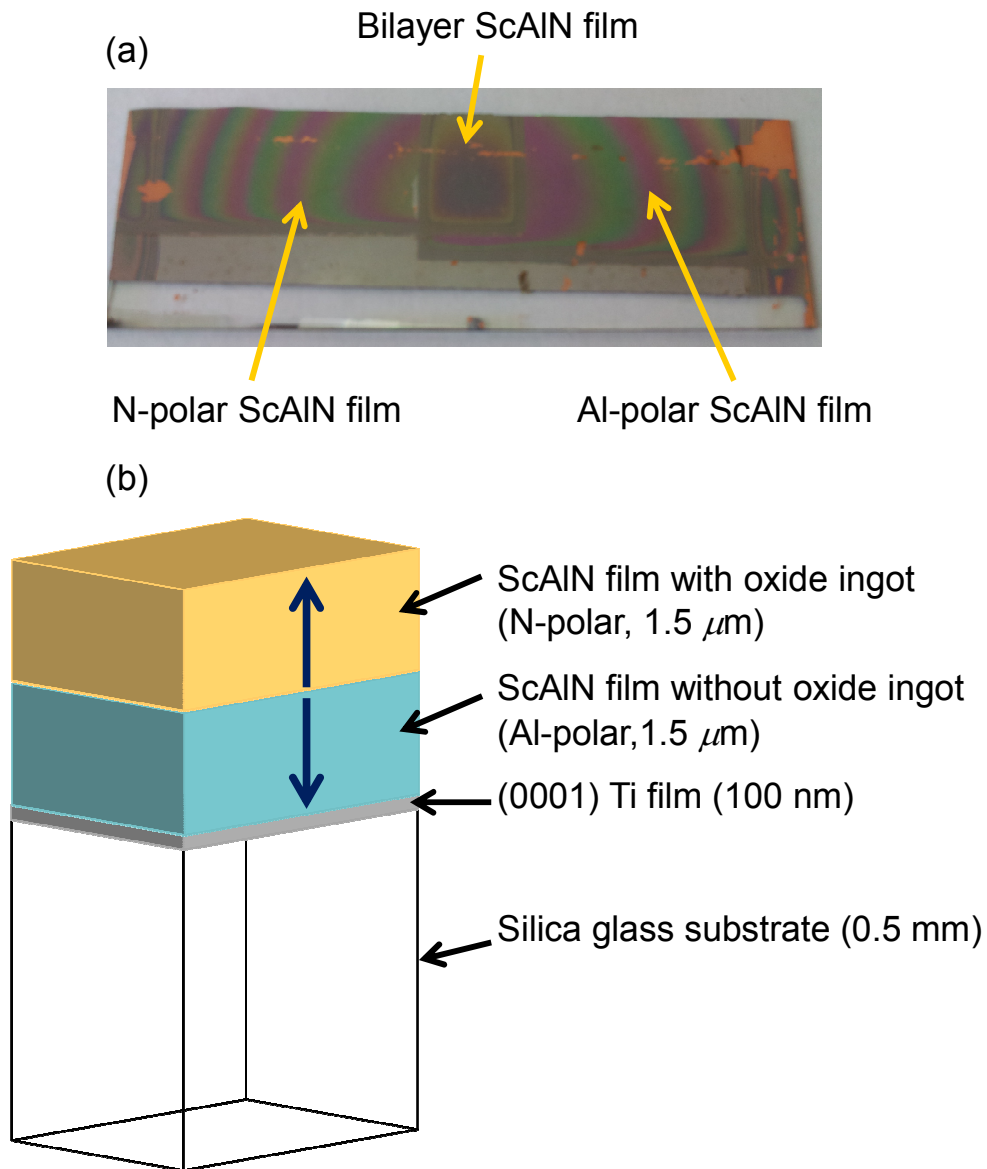


Fig. 5-1 (a) Image and (b) schematic of polarity inverted bilayer ScAlN film grown by oxide ingot sputtering deposition

Table X Film growth condition for oxide ingot sputtering deposition

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.75 Pa ($N_2/Ar = 1/2$)
RF power	200 W
Sc ingot	1.0 g
Substrate	(0001) Ti (100 nm)/Silica glass ($25 \times 50 \times 0.5$ mm ³)
Film thickness	$1.5 \mu\text{m} \times 2$

ScAlN 多層膜の断面を Fig. 5-2 に示す断面 SEM 画像によって観察した。矢印で示した部位が 1 層目と 2 層目の界面である。基板面から膜表面に向かって結晶粒が垂直に形成されていることが確認できる。また界面付近に遷移層となるような結晶粒の乱れはみられなかった。

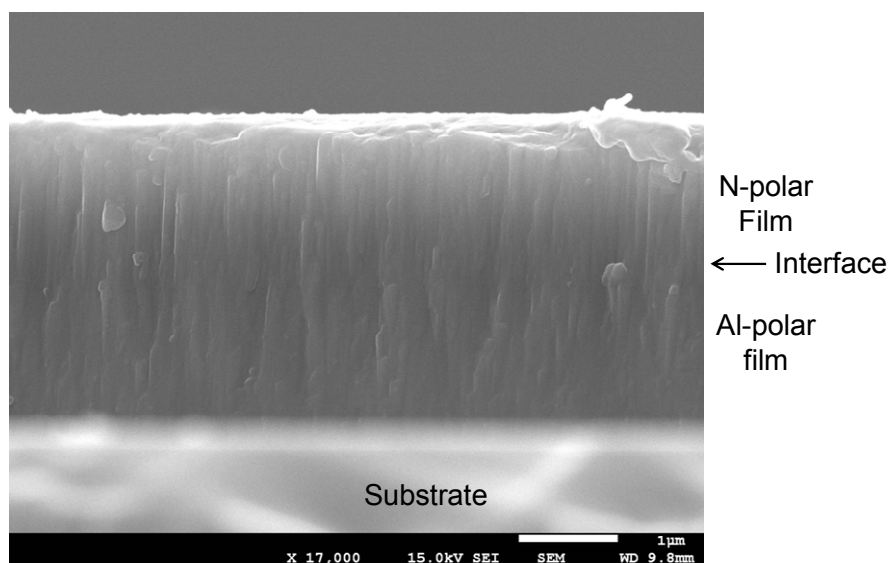


Fig. 5-2 Cross SEM image of bilayer ScAlN film grown by oxide ingot sputtering deposition

5.1.1 酸化物粒スパッタ法による c 軸垂直極性反転多層膜 HBAR

次に作製した 2 層 ScAlN 多層膜上に上部電極として Cu 膜(100 nm)を真空加熱蒸着法により形成し, Cu 上部電極/2 層 ScAlN 膜/Ti 下部電極/石英ガラス基板の HBAR 構造を作製した. この HBAR の周波数特性を 2.5.1 節で紹介したネットワークアナライザからなる測定系を用いて評価し, 極性反転構造が形成されているか調査した. Fig. 5-3 に縦波変換損失周波数特性を示す. 理論曲線は 3.3 節で記した極性反転を考慮した Mason の等価回路モデルを用いて求めた. モデル内の各層物理定数^[5.3-5.6]は Table XI に示す. また比較として, Fig. 4-6(a) に示した単層 ScAlN 膜 (1.5 μm) HBAR における実測曲線を赤点線に示す. 2 層 AlN 膜 HBAR での実測曲線に注目すると, 1 GHz 付近の基本モード共振での変換損失は大きく, 2.3 GHz 付近の 2 次モード共振で最小値をとっている. このことから基本モード共振は抑制され, 2 次モード共振が励振していることが確認できる. 共振周波数は 2.3 GHz となり, 膜厚が半分となる単層 ScAlN 膜 HBAR での共振周波数約 2.2 GHz と同程度であり, 同周波数動作の場合膜厚を大きくとることができるという高次モード共振子の特徴が実際に得られた. 加えて, Mason の等価回路モデルの計算結果と傾向が良く一致している. これらの結果は, 酸化物粒スパッタ法で作製した 2 層 ScAlN 膜は極性反転 2 層構造となっていることを示している^[5.1,5.2].

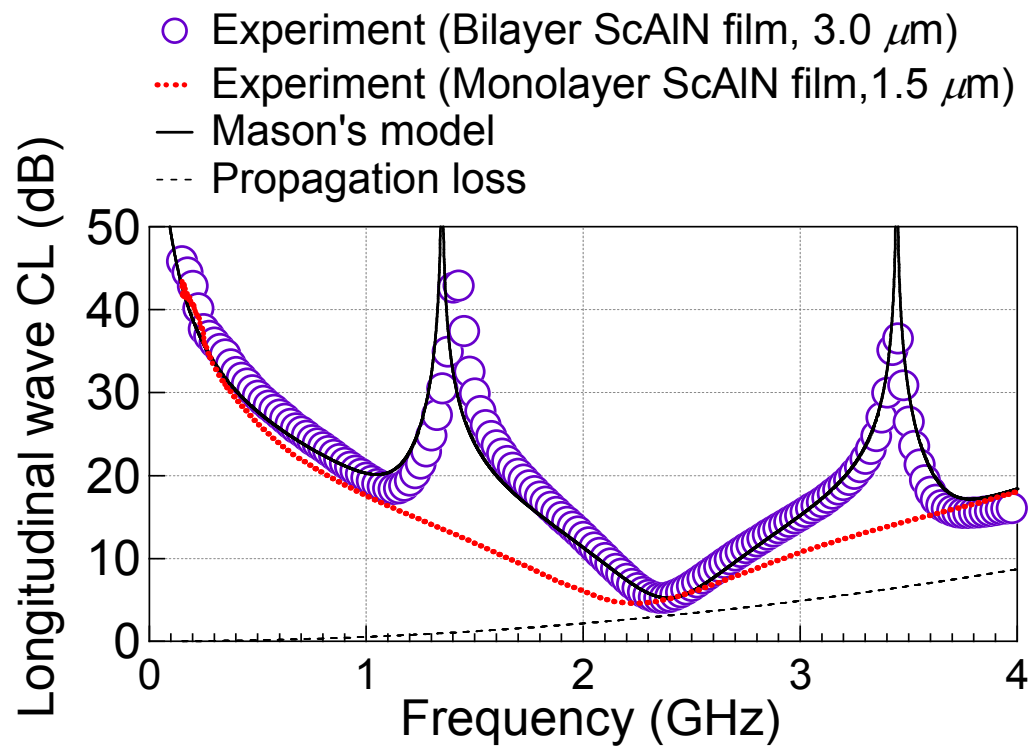


Fig. 5-3 Longitudinal wave conversion loss (CL) of bilayer ScAlN film HBAR grown by oxide ingot sputtering deposition

Table XI Physical constants of bilayer ScAlN HBAR for Mason's model ^[5.3-5.5]

	1st ScAlN	2nd ScAlN	Ti	Cu	Silica glass
Density (kg/m ³)	3260	5960	8300	2200	
Longitudinal wave velocity (m/s)	8527.5	4580	5010	5970	
Film thickness (μm)	1.5	0.1	0.1	500	
Dielectric constant ϵ_{33} (F/m)	9.5*10 ⁻¹¹	---	---	---	
k_t	0.20	0.12	---	---	

5.2 陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層膜形成

4.2 節で示した陽極 RF バイアス成膜法を用いて Fig. 5-4 のような 2 層 c 軸垂直極性反転 ScAlN 膜の形成を試みた。まず、(0001)配向 Ti 電極膜(100 nm)/石英ガラス(0.5 mm)基板の上に、通常の成膜条件を用いた Al 極性 ScAlN 薄膜を形成する。その後、真空チャンバを開放し、試料をマグネトロン回路を持つ陽極に設置する。そして陽極 RF バイアス成膜法を用いて 2 層目の N 極性 ScAlN 薄膜を形成し、2 層の c 軸垂直極性反転 ScAlN 薄膜を得た。1 層目と 2 層目は Table XII に示す成膜条件で作製した。

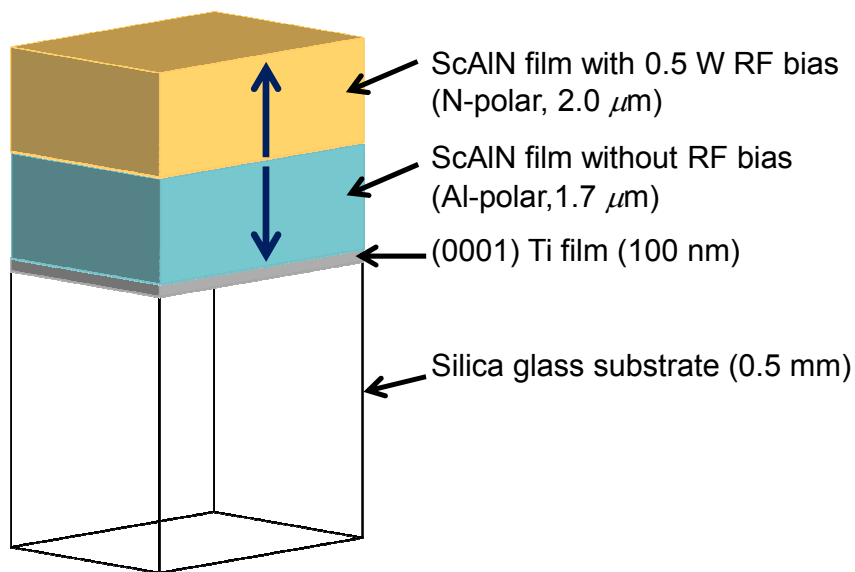


Fig. 5-4 Schematic of polarity inverted bilayer ScAlN film grown by abode RF bias deposition

Table XII Film growth condition for 1st ScAlN and 2nd ScAlN layer

	1st ScAlN	2nd ScAlN
Base pressure	<10 ⁻³ Pa	
Total gas pressure	0.75 Pa (N ₂ /Ar =1/2)	
RF power	200 W	
Substrate	(0001) Ti (100 nm)/Silica glass (25×50×0.5 mm ³)	
Anode	Earth ground	Magnetron circuit
RF bias power	0 W	0.5 W
Temperature of water for substrate cooling	No cooling	5°C
Film thickness	1.7 μm	2.0 μm

5.2.1 陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層膜 HBAR

次に陽極 RF バイアス成膜法で作製した 2 層 ScAlN 多層膜上に上部電極として Au 膜(100 nm)を真空加熱蒸着法により形成し，Au 上部電極/2 層 ScAlN 膜/Ti 下部電極/石英ガラス基板の HBAR を作製した．そして 5.1.1 節と同様の評価を行った．Fig. 5-5 に縦波変換損失周波数特性を示す．黒線の理論曲線は 3.3 節で記した極性反転を考慮した Mason の等価回路モデルを用いて求めた．モデル内の各層物理定数^[5.3-5.6]は Table XIII に示す．2 層 AlN 膜 HBAR での実測曲線において，変換損失の値は 1 GHz 付近の基本モード共振では大きく，2.2 GHz 付近の 2 次モード共振で最小値をとっている．このことから基本モード共振は抑制され，2 次モード共振が励振していることが確認できる．さらに，極性反転構造を考慮に入れた Mason の等価回路モデルの計算結果と傾向が良く一致している．これらの結果は，作製した 2 層 ScAlN 膜は狙い通り極性反転 2 層構造となっていることを示している．また，5.1.1 節で示したように酸化物粒スパッタ法でも同様に極性反転構造形成が実現しており，成膜中のイオン照射によって誘起される極性反転現象は下層の極性に影響を及ぼされず発生することが複数の試料で確認できた．

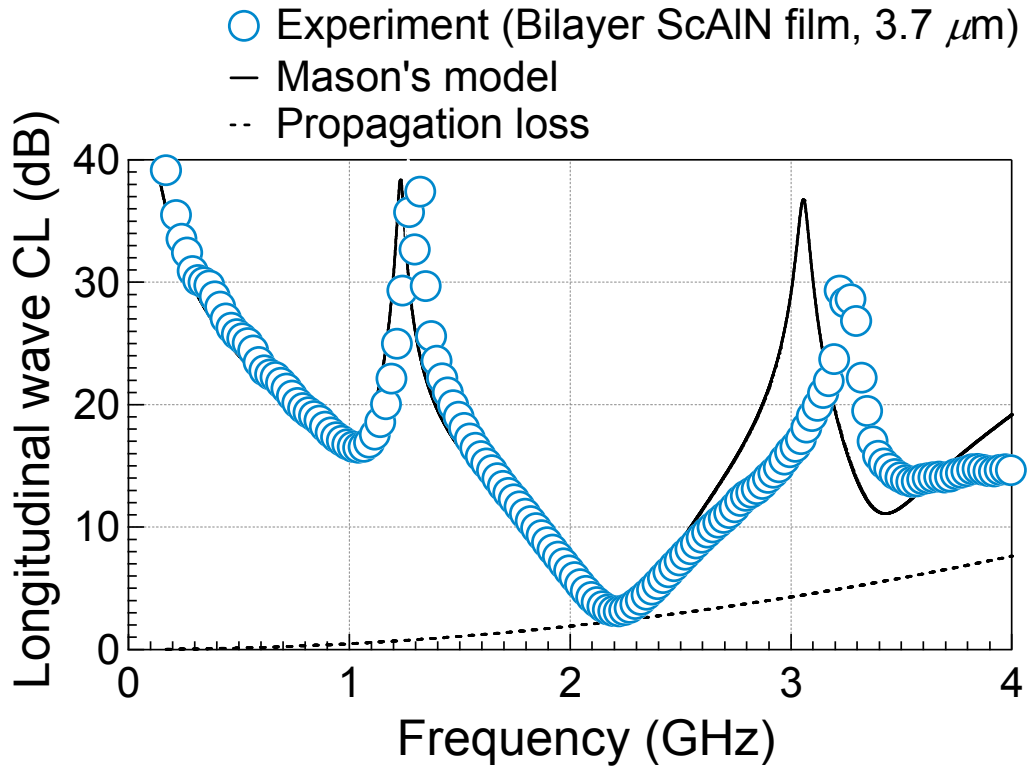


Fig. 5-5 Longitudinal wave conversion loss (CL) of bilayer ScAlN film HBAR grown by anode RF bias deposition

Table XIII Physical constants of bilayer ScAlN film HBAR grown by anode RF bias deposition in Mason's equivalent model^[5.3-5.6]

	1st ScAlN	2nd ScAlN	Ti	Au	Silica glass
Density (kg/m^3)	3260		5960	18900	2200
Longitudinal wave velocity (m/s)	8527.5		4580	3240	5970
Film thickness (μm)	1.7	2.0	0.1	0.1	500
Dielectric constant ε_{33} (F/m)	9.5×10^{-11}		---	---	---
k_t	0.27	0.135	---	---	---

5.2.2 陽極 RF バイアス成膜法による c 軸垂直極性反転多層膜 FBAR

最後に、陽極 RF バイアス成膜法で形成した 2 層の c 軸垂直極性反転 ScAlN 膜を用いて、2 次モード FBAR の作製を試みた。まず HBAR の Au 上部電極をメンディングテープにより剥がす、そして上部電極 Al 膜を真空蒸着法により形成した。Al 膜と ScAlN 膜の密着度を高めるために、巻線ヒータを用いて試料を加熱し、試料温度 200°C で Al 膜の形成を行った。その後、Fig. 5-6 (a)のようにスコッチテープを試料上に密着させ、Fig. 5-6 (b)のように上部電極 Al 膜/ScAlN 多層膜/下部電極 Ti 膜を石英基板から剥離させる。その際、上部電極が Au または未加熱 Al 膜であると上部電極のみが剥離してしまうため、加熱 Al 膜を上部電極として選択した。次にその FBAR 構造が付属しているスコッチテープを液体窒素、アセトンの順に浸すことでスコッチテープから FBAR 構造を剥離させ、Fig. 5-6(c)のような極性反転 2 層 ScAlN 膜からなる FBAR を作製した。また、同様の手法を用いて総膜厚のほぼ等しい単層(4.2 μm)の通常 Al 極性 ScAlN 薄膜 FBAR 作製した。2.5.1 節で紹介したネットワークアナライザからなる測定系を用いて測定した両者のアドミタンスの周波数特性を Fig. 5-7 に示す。

単層の ScAlN 薄膜 FBAR では、基本モード共振が 1.0 GHz、3 次モード共振が 3.4 GHz において励振している。一方、極性反転 2 層 FBAR では、1.0 GHz 付近の基本モード、3.2 GHz 付近の 3 次モードが抑制され、2.0 GHz 付近の 2 次モードで共振している。この結果は上層(RF バイアスあり)と下層(通常)の ScAlN 薄膜の極性がお互いに反転していることを示している。

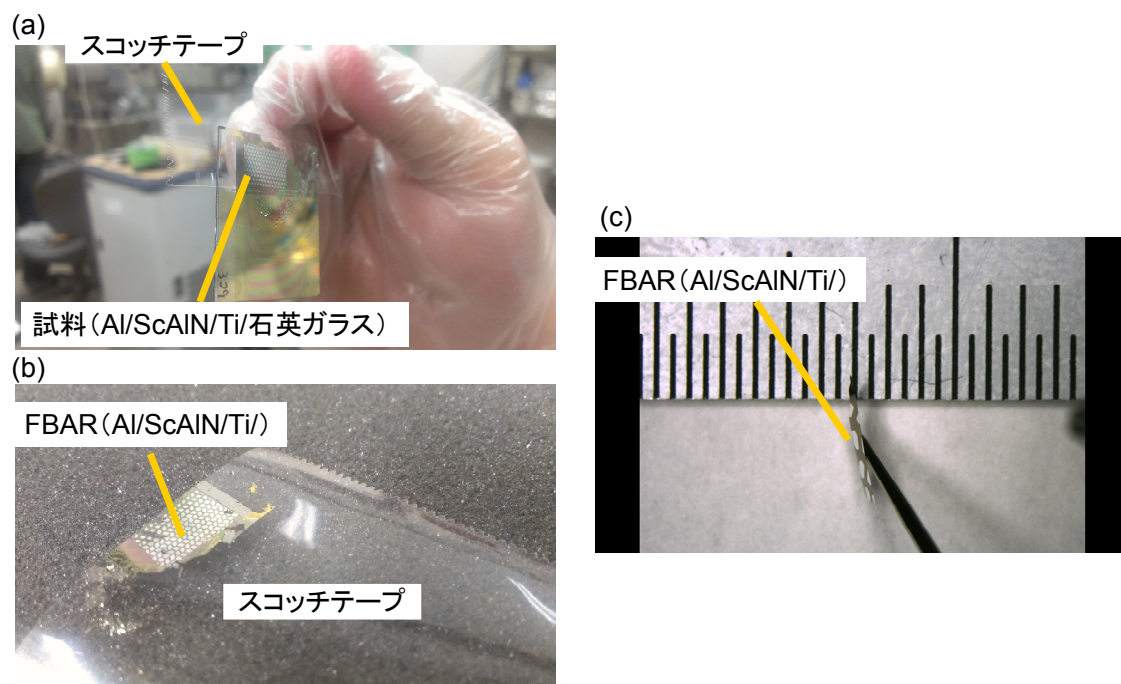


Fig. 5-6 Fabrication method of ScAlN FBAR by using a scotch tape

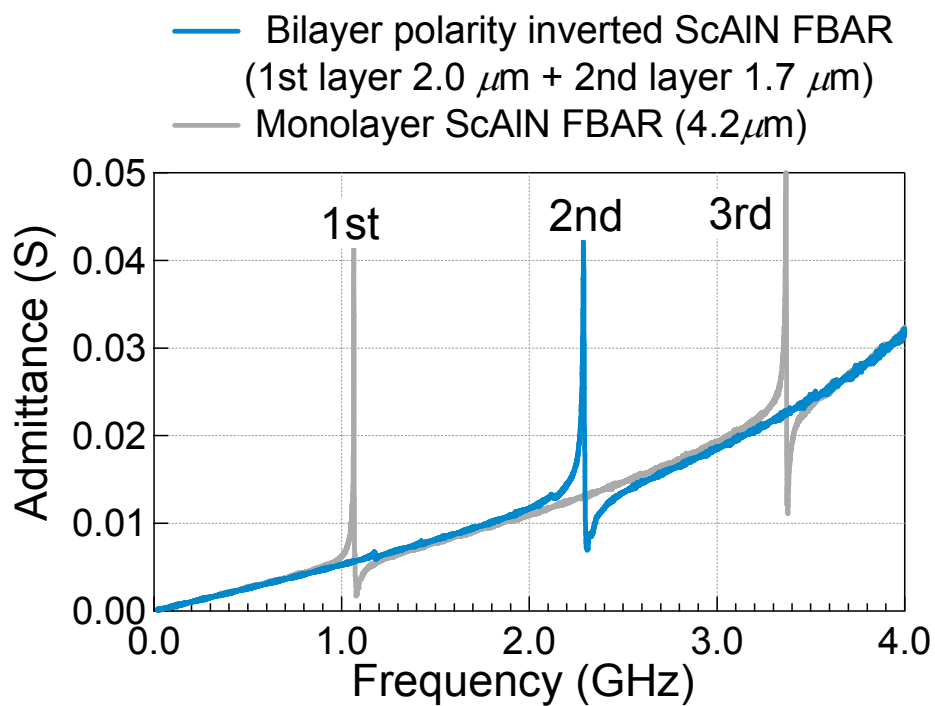


Fig. 5-7 Frequency characteristic of admittance in bilayer polarity inverted ScAlN FBAR and monolayer ScAlN FBAR

References

- [5.1] M. Suzuki, T. Yanagitani, and H. Odagawa, in Proc. IEEE Ultrason. Sympo., pp. 1, (2012).
- [5.2] M. Suzuki, T. Yanagitani, and H. Odagawa, Appl. Phys. Lett., vol. 104, pp. 172905-1, (2014).
- [5.3] T. Tsubouchi and N. Mikoshiba, IEEE Trans. Sonics Ultrason., vol. 32, pp. 634, (1985).
- [5.4] Y. Ohashi, M. Arakawa, J. Kushibiki, B. M. Epelbaum, and A. Winnacker, Appl. Phys. Express, vol. 1, pp. 077004, (2008).
- [5.5] 日本学術振興会弾性波素子技術第 150 委員会, 弾性波素子技術ハンドブック, pp. 19, (オーム社, 1991)
- [5.6] 櫛引淳一, 多田光, Technical report of IEICE, vol. 99, pp. 1, (1999).

第6章

結論

本論文は成膜中イオンビーム照射による結晶方位および極性方向を制御した AlN 薄膜の実現 (第2章, 第4章), その成膜法による極性反転多層膜, 螺旋構造形成, および GHz 帯で動作する極性反転多層膜音響共振子の特性 (第3章, 第5章) について記したものである. 本章では各章で得られた知見について総括する.

6.1 第1章の総括

1.1 節および 1.2 節では, 本論文の研究背景および目的について詳述した.

1.3 節では, 逆圧電効果による超音波発生原理と音波の種類およびその特徴について述べた.

1.4 節では, 本研究で取り扱う AlN 薄膜および FBAR(薄膜音響共振子)の歴史や特徴について記した. また, AlN 薄膜の結晶方位と音速および電気機械結合係数の関係についても述べ, 一般的に FBAR に用いられている c 軸垂直 AlN 薄膜では縦波のみ励振可能であること, 横波励振には c 軸傾斜または c 軸平行 AlN 薄膜が求められ, AlN 薄膜の結晶配向性制御が薄膜音響共振子の応用範囲を拡大することを示した.

1.5 節では, 薄膜内で結晶方位, 極性方向が変化した 3 次元構造薄膜を用いたデバイスとして, 極性反転多層構造膜高次モード共振子, 擬似位相整合方式によるレーザ光波長変換デバイスについて紹介し, 結晶方位および極性方向を AlN 薄膜内で自由に制御する技術の確立が新機能, 高性能電子デバイスの礎となりうることを示した.

6.2 第2章の総括

イオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位制御，石英基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成について詳述した．

2.1 節では，本研究で使用したイオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ装置を例に上げ，RF マグネトロンスパッタ法および ECR イオン源からのイオンビーム照射の原理と特徴を述べた．加えて，イオンビーム照射による結晶配向制御の原理を記した．イオンビーム照射に対する各結晶面でのスパッタ損傷異方性がこの現象を誘起し，イオンビーム照射下でのウルツ鉱構造薄膜成長では，c 軸が基板に対して平行になる結晶が優先成長し，c 軸平行膜が形成される．

2.2 節では， 2θ - ω 走査 X 線回折法および極点 X 線回折法による薄膜の結晶方位評価の結果について記した．成膜中の加速電圧 3kV イオンビーム照射により c 軸が基板に対して平行かつ面内方向も一方向の AlN 薄膜が石英基板上に形成されることを実証した．加速電圧 0.3kV では，c 軸は基板に対して垂直であるが，a 軸方向が一方向となることが判明した．以上の結果より，イオンビーム照射により AlN 薄膜の結晶方位が制御できることを示した．

2.3 節では，薄膜音響共振子の必要な下部金属電極上への c 軸平行 AlN 薄膜形成について詳述した．加熱蒸着 Al 電極膜や石英基板上への形成では成膜途中に膜崩壊が見られ，この原因を電極膜と基板との低密着度，およびイオンビーム照射によって蓄積される電荷放電時の衝撃だと考えた．そこで前者を解決するために基板との密着度がより高いスパッタ Al 電極膜を用い，後者を解決するために Al 電極膜をアース接地したところ，下部金属電極上への c 軸平行 AlN 薄膜形成が可能となった．

第6章 結論

2.4 節では, 2.3 節で形成した c 軸平行 AlN 薄膜/Al 電極膜/石英基板から作製した HBAR が励振する音波, すべりモード電気機械結合係数 k_{15} の圧電性評価について示した. AlN 薄膜を用いた純横波のみの励振を世界で初めて成功した. k_{15} は 0.05 であり, 単結晶 AlN の約 63% となった. この値は本薄膜が多結晶薄膜であることを考慮すると妥当であると考えられる.

2.5 節では, c 軸平行 AlN 膜を音響ブラック反射層上に作製した c 軸平行 AlN 膜 SMR の評価結果について述べた. この共振子も純横波のみを励振し, k_{15} は 0.052 と HBAR の評価結果とほぼ同じ値が得られた. また, 周波数温度特性 TCF は $-30.7 \text{ pm}/^{\circ}\text{C}$ であった. $(10\bar{1}0)$ 面 AlN 単結晶の TCF は $-20.3 \text{ ppm}/^{\circ}\text{C}$ であり, 単結晶の値とは相違が生じている. しかし, c 軸平行 AlN 膜 SMR の TCF にはブラック反射層基板の温度特性が含まれており, AlN 薄膜のみの TCF ではないことがこの相違の原因だと推測した.

6.3 第3章の総括

c 軸平行極性反転多層 AlN 膜高次モード音響共振子について詳述した.

3.1 節では, イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法による c 軸平行極性反転 AlN 多層膜の形成方法について述べた. 第2章での, イオンビーム照射により c 軸平行 AlN 膜が形成され, c 軸面内方向はイオンビーム照射面内方向と一致するという知見から, イオンビーム照射面内方向を 180° 変化させることで, 成長方向および極性方向も 180° 変化すると考え, 基板を 180° 回転させ, 各層でイオンビーム照射面内方向を 180° 変化させた AlN 多層膜を作製した.

3.2 節では, 極点 X 線回折法により評価した AlN 多層膜の結晶方位および成長方向を示した. イオンビーム照射を 180° 変化させると c 軸平行 AlN 結晶粒の

成長方向も 180° 変化することが分かった。

3.3 節では、c 軸平行 AlN 多層膜を用いて作製した HBAR の圧電評価結果について示した。2 層 AlN 膜 HBAR では 2 次モード共振、4 層 AlN 膜 HBAR では 4 次モード共振が GHz 帯で観測され、極性反転構造が形成されていることがわかり、イオンビーム照射面内方向を制御することで c 軸平行 AlN 薄膜の極性方向も制御可能であることを示した。

3.4 節では、イオンビームアシスト RF マグネトロンスパッタ法による c 軸平行螺旋構造 AlN 多層膜の形成について述べた。イオンビーム照射面内方向を各層で 30° ずつ変化させた膜では、c 軸面内方向が 30° 変化した螺旋構造が形成され、下層の結晶方位に依存せずに結晶成長方向が制御可能であることを示した。また、イオンビーム照射面内方向を連続的に回転させた AlN 膜では、c 軸面内方向が連続的に変化した螺旋構造が形成された。この結果から、イオンビーム照射面内方向の連続的变化に結晶成長方向も追従できることがわかった。

6.4 第4章の総括

イオンビーム照射による c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性制御について詳述した。

4.1 節では、酸化物粒スパッタ法を用いた負イオン照射による極性制御について述べた。酸化物粒スパッタ法では、RF マグネトロンスパッタ法により c 軸垂直 AlN 系膜を形成するが、その成膜中、ターゲット上の酸化物粒がスパッタされることで負イオンが発生、薄膜に照射されることで極性が制御できるのではないかと考えた。プレステストで極性を評価したところ、酸化物なし AlN 系薄膜では Al 極性であるのに対し、酸化物ありの AlN 系薄膜では N 極性となり、成膜中の負イオン照射により c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性が反転することを発見した。また HBAR を形成し、極性方向が膜厚方向で一方向となっていることも

第6章 結論

確認した。

4.2 節では、陽極 RF バイアス法を用いた正イオン照射による極性制御について述べた。この成膜法では、基板をマグネトロンの入った陽極に設置し、成膜中は RF バイアス電力を印加する。それにより、基板側も負電位となり、正イオンが基板に向かって加速し、照射される。電力を変化させることで、イオン照射量とエネルギーを制御できるため、それらと極性方向の関係について調査した。プレステストにより極性を評価したところ、RF バイアス電力 0-0.75 W の薄膜では N 極性となることが分かった。しかし 1 W 以上では、通常の Al 極性成長となっていることが観測された。これらの結果は、負イオン照射と同様に正イオン照射でも c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性が Al 極性から N 極性へと反転することを示しているが、そのためのイオン照射条件は狭いことも示している。

4.1 節と 4.2 節の結果および第 3 章で示したイオンビーム照射による配向制御メカニズムを照らし合わせ、極性制御の原因を推測した。イオンビーム照射に対する $(000\bar{1})$ 面と (0001) 面でのスパッタ損傷異方性が存在し、イオンビーム照射下では、Al 極性 (0001) 面結晶はスパッタ損傷率が高いため、成長が阻害され、N 極性を示す $(000\bar{1})$ 面結晶はスパッタ損傷率が低く、優先的に成長したとたことが極性反転を誘起したと考えている。

4.3 節では、下部電極の配向性がイオン照射による極性制御に与える影響について述べた。N 極性成長条件下であるのにもかかわらず、Ti 電極膜の配向性が 3° より良好な基板を用いた ScAlN 薄膜では、通常の Al 極性を示した。N 極性膜との相違を調査したところ、N 極性膜表面には必ずクラックが入っており、逆に Al 極性膜の表面は必ずスムーズであった。このことから N 極性膜内には大きな膜応力が発生しており、各結晶面のスパッタ損傷異方性と共に膜応力も N

極性成長の要因の一つとなっていることが予想される．高配向 Ti 電極膜上に N 極性膜が形成されなかったのは，ローカルエピタキシャル成長によって膜応力が緩和されたためだと推測している．

6.5 第5章の総括

c 軸垂直極性反転 ScAlN 多層膜音響共振子について詳述した．

5.1 節には 酸化物粒スパッタ法による，5.2 節には陽極 RF バイアス法による 2 層 c 軸垂直極性反転 ScAlN 膜形成およびそれを用いた HBAR の特性評価について述べた．両 ScAlN 多層膜を用いた HBAR では，2 次モード共振が観測された．この結果はイオン照射による極性制御は下層の極性に依存せずに 2 層の極性反転構造が得られたことを示している．

5.3 節では，陽極 RF バイアス法により形成した 2 層 c 軸垂直極性反転 ScAlN 膜を用いた FBAR の特性評価について述べた．HBAR と同様に 2 次モードでの励振が観測された．この結果も 2 層の極性反転構造が形成されていることを示している．

6.6 本論文の総括

本論文では，成膜中のイオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位や極性方向制御，および薄膜内で結晶方位，極性方向が変化した 3 次元構造薄膜の形成について調査した．イオンビーム照射による結晶方位制御では，従来法であるエピタキシャル成長法では不可能な，石英ガラス基板上への c 軸平行 AlN 薄膜の形成に世界初めて成功した．また，AlN 薄膜での一般的な極性制御法であるバッファ層挿入を用いることなく，イオンビーム照射により下地に依存しな

第6章 結論

い極性制御が可能であることを実証した．これらのイオンビーム照射による制御は，ウルツ鉱構造の各結晶面におけるスパッタ損傷異方性に起因していると考えられる．イオンビーム照射下で成長させると，その照射量やエネルギーによって薄膜内で優先成長する結晶面が変化し，得られる薄膜の結晶方位や極性方向が制御できる．また，イオンビーム照射による制御法は基板や下地に依存しない．つまり，従来の制御法では困難な薄膜共振子応用や薄膜内で結晶方位，極性方向が変化した 3 次元構造薄膜の形成が可能となる．実際に，結晶方位制御により得られた c 軸平行 AlN 薄膜を用いた共振子形成および純横波励振に成功した．さらに，これらの手法により極性反転構造膜，螺旋溝造膜といった 3 次元構造 AlN 膜が形成可能であることを明らかにし，極性反転構造 AlN 膜用いた薄膜共振子では，高次モード共振に成功した．

純横波型共振子は液体中での動作が可能となるため液体物性センサやバイオマーカーセンサへの応用，また高次モード共振子ではデバイスの高周波化や高耐電力化が期待できる．これらの共振子が形成可能と実証されたイオンビーム照射による AlN 薄膜の結晶方位および極性制御は，AlN 薄膜共振子の応用範囲拡大や高性能化をもたらすと考えられる．

付録 A

c 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数および縦波音速の Sc 濃度依存性

AlN は、薄膜共振子(FBAR)^[A.1,A.2]や弾性表面波(SAW)^[A.3, A.4]デバイスの圧電材料として用いられ、特に AlN FBAR を用いた GHz 帯周波数ファイタは移動体通信端末内に実装されている。AlN FBAR はフィルタの高急峻をもたらす高 Q 値を有するが、帯域幅を決定する AlN 薄膜の電気機械結合係数 k が、現在報告されているもので 6~7%^[A.5]と ZnO や PZT と比較するとやや小さいのが欠点である。一方 2007 年に、産総研秋山らのグループから *c* 軸垂直 AlN 薄膜に Sc を添加することにより巨大な圧電性が発現することが報告された^[A.6]。特に $\text{Sc}_{0.43}\text{Al}_{0.57}\text{N}$ 薄膜では、圧電定数 $d_{33} = 25 \text{ pC/N}$ となり、純 AlN 膜の約 5 倍の値を示した。また、F. Tasnadi らにより Sc 添加による AlN の圧電性増幅は第一原理計算を用いたシミュレーションでも確認されている^[A.7,A.8]。ウルツ構造 ScAlN 結晶内での Sc 元素の *c* 軸方向内部歪みに対する感度が Al 元素より約 2 倍高く、それに起因する結晶構造不安定性の増加が Sc 添加による圧電性増幅を生んでいると F. Tasnadi らは予測している。また、 $\text{Sc}_{0.50}\text{Al}_{0.50}\text{N}$ では、結晶構造相転移により結晶構造不安定さが最も高くなるため、圧電性も最も高くなることを予想している。M. Moreira らは、厚み縦モード ScAlN 薄膜共振子の k_t 値や Q 値の詳細な評価を行なっている。Sc を 15 %までドーピングするにしたがって薄膜共振子の k_t 値が増加するが、Q 値が減少していくことを報告している^[A.9]。R. Matloub らも同様の研究結果を報告している^[A.10]。一方、単結晶ダイヤモンド等の高 Q 値材料基板と高濃度 Sc 添加 AlN 薄膜を組み合わせた音響共振子や SAW デバイ

付録 A *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数 および縦波音速の Sc 濃度依存性

スでは、高 Q 値と高 k 値の両立が期待できる。実際に、橋本らは、SiC 基板上の高濃度 Sc 添加 AlN 薄膜を用いた GHz 帯 SAW フィルタを報告しており、そのフィルタの Q 値は 660 であった^[A.11]。以上のことから、ScAlN 薄膜の GHz 帯での電気機械結合係数 k 、音速、誘電率、周波数温度係数の Sc 濃度依存性、特に高圧電性をもつと予想される Sc 濃度 50%付近での物性の詳細な評価は FBAR や SAW デバイス応用に重要となる。そこで本章では、ScAlN 薄膜の電気機械結合係数、縦波音速、周波数温度特性の Sc 濃度依存性について報告する。Sc 濃度 0–63%の *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の形成法について述べ、各特性の Sc 濃度依存性について示す。

A.1 Sc 粒スパッタ法による ScAlN 薄膜形成

現在報告されている ScAlN 薄膜作製には、*i)* ScAl 合金ターゲット一源スパッタ法と、*ii)* Sc 金属と Al 金属ターゲット二元スパッタ法の二つの方法が採られてきた。本節では、これらの手法と本実験で用いた *iii)* Sc 粒スパッタ法の特徴について紹介する。また成膜条件について述べる。

i) Sc/Al 合金ターゲット一源スパッタ法

Sc/Al 合金ターゲットを用いることで一源スパッタ法での ScAlN 成膜が可能となる。多くの産業用成膜装置のスパッタ源は一源であるため、産業化に適していると考えられる。しかし、Sc/Al 合金ターゲットの形成は難しいため、価格も非常に高価となる。さらに形成できる薄膜の Sc/Al 組成比はターゲットの Sc/Al 組成比に限られているため、デバイス応用に最適な Sc 濃度が決定されている場合は有用な成膜法であるが、Sc 濃度を変化させる必要がある場合は多くのターゲット材が必要となり、多く費用がかかる。

ii) Sc 金属と Al 金属ターゲット二元スパッタ法

Sc および Al 金属ターゲットを同時にスパッタする二元スパッタ法は、組成

付録 A *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数
および縦波音速の Sc 濃度依存性

比制御に優れた成膜法である。それぞれの印加電力を変えるだけで組成比制御が可能となる。しかし、薄膜内の結晶配向性や組成比の均一性を保つことが難しい。さらに Sc 金属は空気中で容易に酸化するため、成膜中に酸素イオン等が発生し、薄膜の結晶性を劣化させる恐れがある。また Sc 金属ターゲットは合金に比べれば安価ではあるが、Sc 粒と比較すると高価である。

iii) Sc 粒スパッタ法

Sc 粒スパッタ法では、Fig. A-1 のように Sc 粒を Al ターゲット上に配置し、一源スパッタ法により成膜を行う。Al ターゲットと Sc 粒が同時にスパッタされることにより、基板上に ScAlN 薄膜が形成される。金属粒は金属ターゲットと比較すると、価格も安価であり、高純度なものが手に入れやすい。産業用一源スパッタ装置のまま、特に AlN 成膜装置であれば Sc 粒を入手するだけで ScAlN 薄膜の形成が可能となる。また、ターゲット上に置く Sc 金属粒の量を変えることで容易に組成比を変化させることができる。

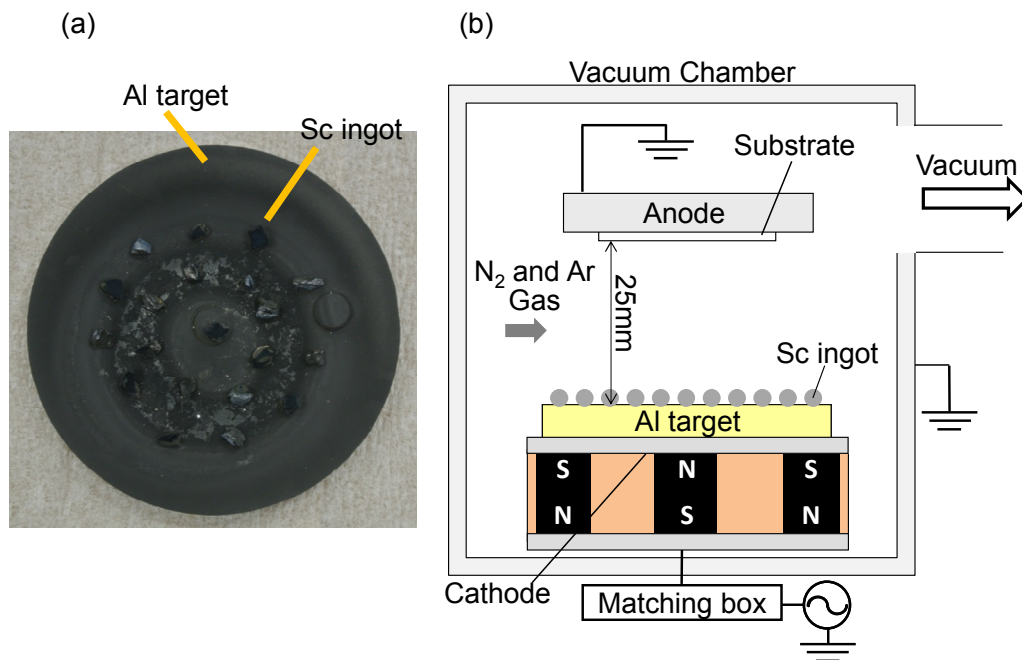


Fig. A-1 (a) Image of Sc ingots on Al target for and (b) schematic of Sc ingot sputtering deposition

A.1.1 成膜条件

Fig. A-1(a)に示したターゲットを用い, Fig. A-1(b)に示す RF マグネトロンスパッタ装置により ScAlN 薄膜を作製した. 成膜条件は Table A-1 に示す. Sc 粒は 1 粒 0.05g 程度のものを使用し, Sc 粒量を 0–3.5g まで変化させ, Sc 濃度を変化させた試料を形成した. 基板には, 下部電極として(0001)配向 Ti 電極膜(半値幅約 4°)を成膜した石英基板($25 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$)を用いた. Fig. A-2 にターゲット上に配置した Sc 粒量と薄膜内の Sc 濃度の関係について示す. Sc 粒量を増やしていくと Sc 濃度もほぼ一定の割合で増加し, Sc 濃度が 0–63% の ScAlN 薄膜が得られた.

Table A-1 ScAlN film growth conditions

Base pressure	$<10^{-3} \text{ Pa}$
Total gas pressure	0.75 Pa ($\text{N}_2/\text{Ar} = 1/2$)
RF power	200 W
Sc ingot	0–3.0 g
Substrate	(0001) Ti (100 nm)/Silica glass ($25 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$)
Film thickness	3.8–5.3 μm

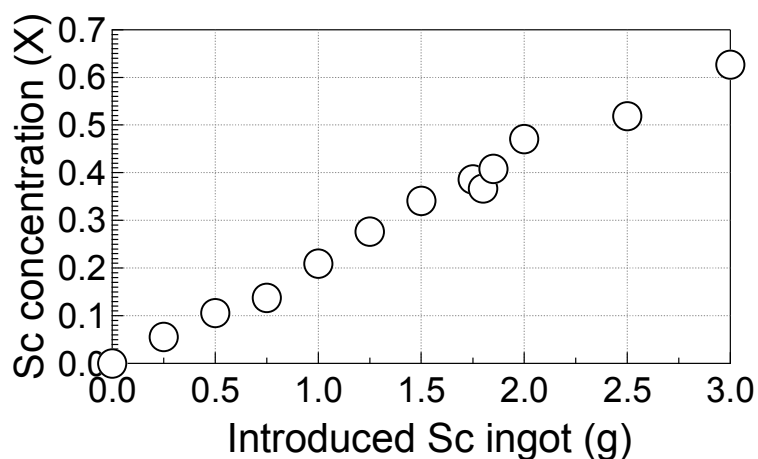


Fig. A-2 Sc concentration of the $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films as a function of the weight of Sc

A.2 結晶配向性および *c* 軸格子定数

試料の結晶配向性を評価するために、X 線回折法により XRD パターンと (0002) ロッキングカーブ半値幅を測定した。Fig. A-3(a) に各試料の XRD パターンを示す。すべて ScAlN 薄膜で 36° 付近にピークが現れた。また、38° 付近のピークは (0001) Ti 膜からの反射であり^[A.12]、ScAlN から誘起される別のピークは観測されなかった。AlN における (0002) ピークが現れる角度が 36.04° であるので^[A.13]、すべての試料で *c* 軸垂直 ((0001) 配向) ScAlN 薄膜形成が確認できた。Sc 濃度 0%–34% の範囲では、Sc 濃度が高くなるにしたがい、(0002) ScAlN のピーク位置が 36° 前半から低角側にシフトしている。34% から 41% 範囲では、広角側へ変化している。この (0002) XRD ピーク位置より算出した各濃度での *c* 軸格子定数を Fig. A-3 (b) 内の赤丸に示す。*c* 軸格子定数は以下の式から求めた。

$$d_{(0002)} = \frac{\lambda_{x-ray}}{2 \sin \theta_{(0002)}} \quad (A.1)$$
$$d_{(0001)} = d_{(0002)} * 2$$

d は各結晶面の格子定数、 λ_{x-ray} は X 線波長 (1.5406 nm)、 $\theta_{(0002)}$ は (0002) ピーク角度である。Sc 濃度 0%–34% の範囲では、Sc 濃度が高くなるにしたがい、*c* 軸格子定数は徐々に大きくなっていき、34%–41% 範囲では、急激な減少を示した。一方 47% 以上では、0%–41% の ScAlN 薄膜の *c* 軸格子定数より著しく大きくなっている。

各試料の (0002) ロッキングカーブ半値幅を Fig. A-3 (b) 内の青円に示す。Sc 濃度 0–39% では半値幅は 2–3° とほぼ一定である。したがって、結晶配向性は同程度であり、かつ高配向であることがわかった。40% 以上では半値幅は 5° 以上と大きくなり、低配向であることがわかる。

付録A *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数
および縦波音速の Sc 濃度依存性

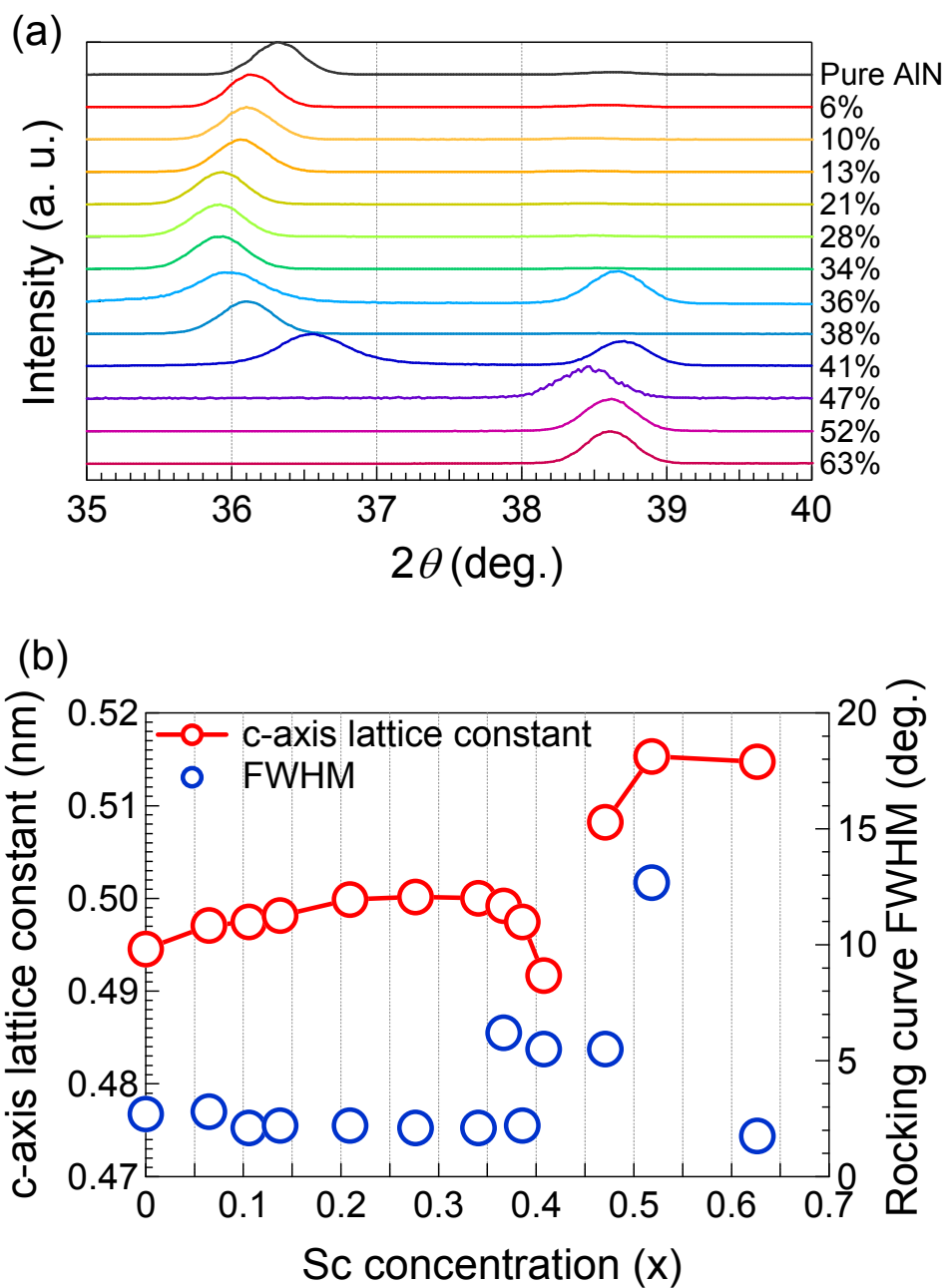


Fig. A-3 (a) XRD pattern of ScAlN films and (b) the relationship between c-axis lattice constant or rocking curve FWHM and Sc concentration of the films

付録 A *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数 および縦波音速の Sc 濃度依存性

A.3 誘電率 ϵ_{33} , 電気機械結合係数 k_t , 縦波音速 V_L

次に Sc 濃度が異なる *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜を用いて HBAR(Cu 上部電極膜(100 nm)/Sc_xAl_{1-x}N 薄膜 (0<*x*<0.63)/Ti 下部電極(120 nm)/石英ガラス基板)を作製し, 2.5.1 節で示した測定系を用いて, 各試料でのアドミタンス絶対値および縦波変換損失の周波数特性を測定した. 2.5.2 節で示した Mason の等価回路モデルから算出される理論曲線と比較することで比誘電率 ϵ_{33} , 電気機械結合係数 k_t , 縦波音速 V_L を決定した. Mason の等価回路モデル内の ScAlN 膜厚および電極面積はそれぞれ触針段差計および電極写真画像から得た値を使用した. まず ϵ_{33} のみをパラメータとしたアドミタンス絶対値の理論曲線と実測曲線を低周波領域(数 10-100MHz)で比較し, ϵ_{33} を決定した. 加えて, 実測の縦波変換損失と V_L および k_t をパラメータとして計算した理論曲線との比較から V_L と k_t を決定した. ここで HBAR の共振周波数は V_L , 変換損失の値は k_t にのみ依存するため, 各値を独立に決定することができる.

以上の手法で決定した各 Sc 濃度における ϵ_{33} , V_L , k_t を Fig. A-4 に示す. Fig. A-4 (a)に示すように比誘電率 ϵ_{33} は Sc 濃度が増加するに従い, 増加していくことが分かった. この傾向は, Wingqvist らの報告している Sc 濃度 30%以下での ScAlN 薄膜での傾向と一致する^[A.14]. Fig. A-4 (b)に示す縦波音速 V_L は Sc 濃度 0–41% の範囲では, Sc 濃度が増加するにつれて, 減少する. 一方で 47%以上では, 増加に転じている. Fig. A-4 (c)に示す電気機械結合係数 k_t は Sc 濃度 0–41%の範囲では, Sc 濃度が増加するに従い, 増加していく. 47%以上では, 著しく減少している.

これらの結果および Fig. A-3(b)に示した *c* 軸格子定数の Sc 濃度依存性から, Sc 濃度 41%–47%付近に圧電性を持つウルツ鉱構造と圧電性のない立方晶構造の相境界が存在し, その相境界付近で最も圧電性が大きくなることが分かった.

付録A c 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数
および縦波音速の Sc 濃度依存性

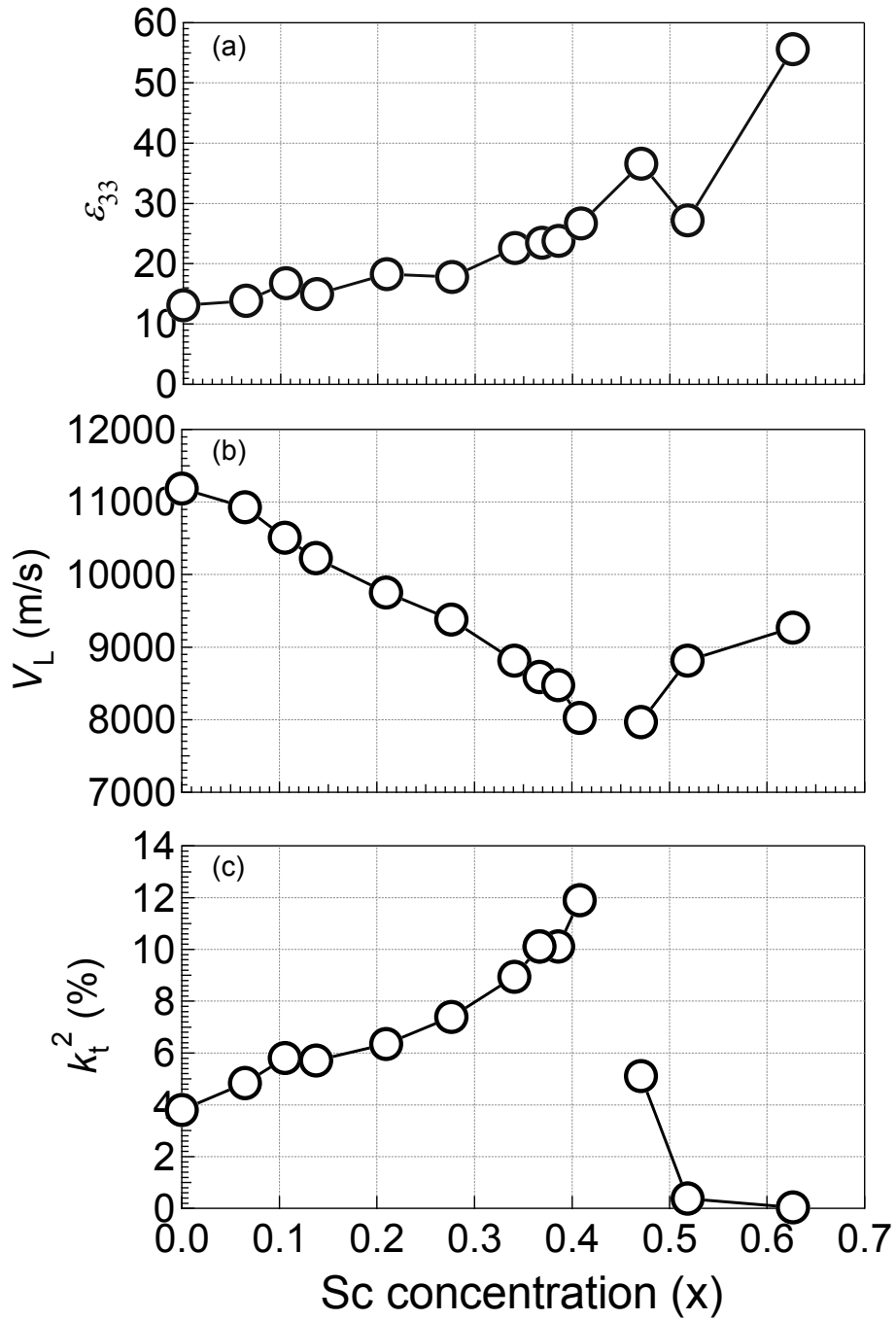


Fig. A-4 (a) Relative dielectric constant ϵ_{33} , (b) longitudinal wave velocity V_L and (c) thickness mode electromechanical coupling k_t as function of the Sc concentration in ScAlN films

A.4 周波数温度係数 TCF

圧電層の周波数温度係数(TCF : Temperature Coefficient of Frequency)によって FBAR および SAW デバイスフィルタの温度安定性は決定されるため, TCF はフィルタ応用では重要な要素となる. そこで本節では, Sc 粒スパッタ法で形成した $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ 薄膜を用いて FBAR を作製し, 各 Sc 濃度における TCF を評価した.

$\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ FBAR は 5.2.2 節で示したスコッチテープによる石英基板から FBAR 構造を剥離させる手法により作製した. その $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ FBAR を加熱ステージに配置し, 30 °C から 90°C まで試料温度を 15 °C おきに上昇させ, 各温度での共振周波数を測定した. 各試料で 3,4 回測定を行い, その各温度の共振周波数のプロットを線形近似することで TCF を求めた. Fig. A-5 に各 Sc 濃度での TCF を示す. 全体的傾向としては Sc 濃度が増加するにつれて TCF は減少している. k_t 値が著しく大きくなる相転移付近の $\text{Sc}_{0.41}\text{Al}_{0.59}\text{N}$ FBAR の TCF は約 -44 ppm/°C となり, 温度安定性の劣化が予想される. 一方で, Sc 濃度が 0-20% の範囲では TCF はほぼ一定の値, -26 ppm/°C – 29 ppm/°C となっており, これは AlN FBAR で報告されている TCF = -27 ppm/°C ^[A.15] に近い値となっている. 以上のことから Sc 濃度 20% 以下の ScAlN を AlN の代わりに用いることにより従来 FBAR と同等の温度安定性を持ち, かつ電気機械結合係数 k_t もやや大きい FBAR が実現できると考えられる.

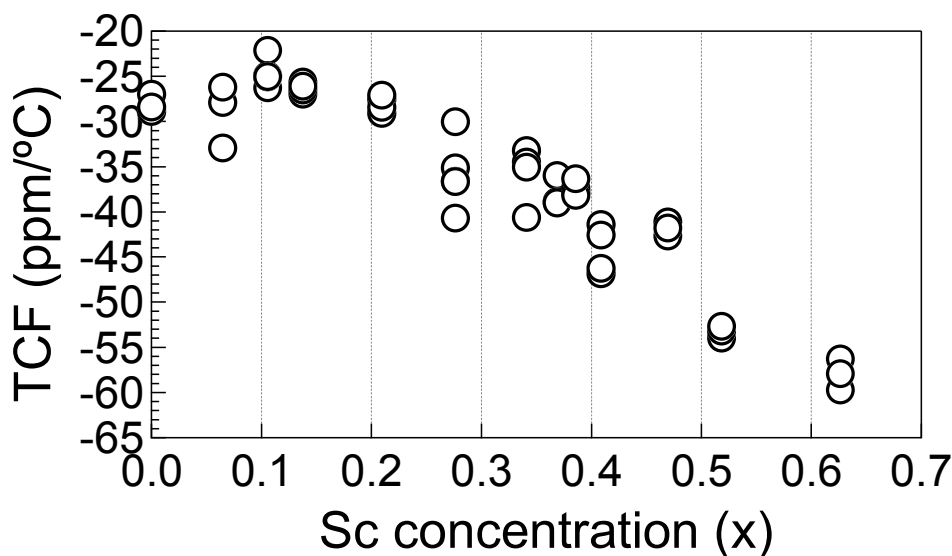


Fig. A-5 Temperature coefficient of frequency (TCF) as a function of the Sc concentration (x) in $\text{Sc}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ films

A.5 結論

AlN FBAR 性能向上のための新たな圧電薄膜として注目を集めている ScAlN 薄膜の電気機械結合係数 k_t , 縦波音速および周波数温度係数 TCF の Sc 濃度依存性について実験的に調査した. Table A-2 に本実験で得られた各 Sc 濃度における ScAlN 薄膜の物理定数をまとめた. k_t^2 は Sc 濃度 41% の相転移付近で最も大きな値 12% ($k_t=0.35$) となり, 典型的な AlN FBAR の 1.9 倍の値を示した. その濃度での縦波音速は 8020 m/s となり, AlN 単結晶の 72% であった. しかしながら, TCF は約 -44.3 ppm/°C と小さい, したがって相転移付近の ScAlN 薄膜は FBAR フィルタ用途には適さない. 一方で Sc 濃度が 20% 以下の ScAlN 薄膜では, k_t の増幅率は小さいが, TCF は AlN での値とほぼ同じであるため, FBAR フィルタ応用に対応できると考えられる.

付録 A *c* 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数
および縦波音速の Sc 濃度依存性

Table A-2 Physical constants of Sc_xAl_{1-x}N films (0<*x*<0.62)

	AlN	Sc _{0.06} Al _{0.94} N	Sc _{0.11} Al _{0.89} N
c-axis lattice constant (nm)	0.4946	0.4971	0.4975
Relative dielectric constant	13.1	13.85	16.8
Longitudinal wave velocity (m/s)	11187.0	10927	10509
Electromechanical coupling k_t^2 (%)	3.8	4.8	5.8
Average TCF (ppm/°C)	-28.1	-29.0	-24.7

	Sc _{0.14} Al _{0.86} N	Sc _{0.21} Al _{0.79} N	Sc _{0.28} Al _{0.68} N
c-axis lattice constant (nm)	0.4981	0.4999	0.5002
Relative dielectric constant	15.0	18.3	17.8
Longitudinal wave velocity (m/s)	10226	9752	9379
Electromechanical coupling k_t^2 (%)	5.7	6.4	7.4
Average TCF (ppm/°C)	-26.3	-28.0	-35.8

	Sc _{0.34} Al _{0.66} N	Sc _{0.37} Al _{0.63} N	Sc _{0.39} Al _{0.61} N
c-axis lattice constant (nm)	0.5000	0.4992	0.4975
Relative dielectric constant	22.6	23.5	23.8
Longitudinal wave velocity (m/s)	8814	8475	8588
Electromechanical coupling k_t^2 (%)	8.9	10.1	10.1
Average TCF (ppm/°C)	-35.9	-38.0	-37.4

	Sc _{0.41} Al _{0.59} N	Sc _{0.47} Al _{0.53} N	Sc _{0.52} Al _{0.48} N
c-axis lattice constant (nm)	0.4917	0.5082	0.5153
Relative dielectric constant	26.7	36.3	27.2
Longitudinal wave velocity (m/s)	8023	7967	8814
Electromechanical coupling k_t^2 (%)	12.0	5.1	0.4
Average TCF (ppm/°C)	-44.3	-41.9	-53.3

	Sc _{0.63} Al _{0.37} N
c-axis lattice constant (nm)	0.5147
Relative dielectric constant	55.6
Longitudinal wave velocity (m/s)	9266
Electromechanical coupling k_t^2 (%)	0.04
Average TCF (ppm/°C)	-58.0

References

- [A.1] K. M. Lakin and J. S. Wang, Appl. Phys. Lett., vol. 38, pp. 125, (1981).
- [A.2] R. Ruby, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 1029, (2007).
- [A.3] J.H. Collins, P.J. Hagon, G.R. Pulliam, et al., Ultrasonics, vol. 8, pp. 218, (1970).
- [A.4] K. Tsubouchi and N. Mikoshiba, IEEE Trans. on Sonics and Ultrason., vol. SU-32, pp. 634, (1985).
- [A.5] M. Hara, T. Yokoyama, T. Sakashita, S. Taniguchi, M. Iwaki, T. Nishihara, M. Ueda, and Y. Satoh, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, vol. 49, pp. 07HD13, (2010).
- [A.6] M. Akiyama, T. Kamohara, K. Kano, A. Teshigahara, Y. Takeuchi, and N. Kawahara, Adv. Mater., vol. 21, pp. 593, (2008).
- [A.7] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Brich, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, Phys. Rev. Lett., vol.104, pp. 137601, (2010).
- [A.8] C Tholander, IA Abrikosov, L Hultman, F Tasnadi, Phys. Review B, vol. 87, pp. 094107, (2013).
- [A.9] M. Moreira, J. Bjurstrom, I. Katardjev, and V. Yantchev, Vacuum, vol. 86, pp. 23, (2011).
- [A.10] R. Matloub, A. Artieda, C. Sandu, E. Milyutin, and P. Muralt, Appl. Phys. Lett. vol. 99, pp. 092903, (2011).
- [A.11] K. Hashimoto, S. Sato, A. Teshigahara, T. Nakahara, and K. Kano, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 60, pp. 637, (2013).
- [A.12] JCPDS card, No. 044-1294.
- [A.13] JCPDS card, No. 025-1133.

付録 A c 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数
および縦波音速の Sc 濃度依存性

- [A.14] G. Wingqvist, F. Tasnadi, A. Zukauskaitė, J. Birch, H. Arwin, and L. Hultman,
Appl. Phys. Lett. 97, 112902 (2010).
- [A.15] K. M. Lakin, K. T. McCarron, and J. F. McDonald, in Proc. IEEE Ultrason.
Symp. pp. 855 (2000).

付録 A c 軸垂直 ScAlN 薄膜の GHz 領域における電気機械結合係数
および縦波音速の Sc 濃度依存性

付録 B

希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

GaN には、バンドギャップが 3.4 eV、絶縁破壊電界が 3.3×10^6 V/cm と大きい、電子移動度が 2.5×10^7 cm/s と適度に大きいといった特徴がある。そのため、GaN 薄膜は発光ダイオードや薄膜トランジスタに最適な材料であり、現在実用化、量産化が進んでいる^[B.1]。AlN と同様に、GaN も六方晶系ウルツ鉱構造と立方晶系閃亜鉛鉱構造をとり、前者が常温常圧下では安定な構造となる。ウルツ鉱構造 GaN では圧電性を有し、GaN と AlGaN のヘテロ構造を形成すると、界面には自発分極と圧電分極による大きなキャリア密度を持った 2 元電子ガスを容易に形成でき、大きな電流密度のヘテロ接合電界効果トランジスタ (HFET) を得ることができる^[B.2]。

逆圧電効果により超音波を励振する GaN 薄膜音響共振子 (GaN FBAR) は上述した半導体デバイスとの同一基板上への形成および同一形成プロセス利用が可能であり、半導体デバイスとの融合も期待できる。同じ III 族系窒化物である AlN を用いた FBAR は現在、移動体通信用 GHz 帯周波数フィルタとして実用化されている。フィルタの帯域幅、温度安定性はそれぞれ、FBAR の厚み縦モード電気機械結合係数 k_t 、周波数温度係数 TCF に依存し、AlN FBAR の TCF は $-27 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ ^[B.3]、 k_t 値は約 6.5%^[B.4]である。一方、GaN 単結晶における Brillouin 散乱法の結果から、GaN FBAR の TCF は $-13 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 程度であると予測される^[B.5]。この値は AlN 薄膜と比べると大きく、GaN FBAR を用いることでフィルタの温度安定性は AlN より高くなると期待できる。しかしながら、GaN FBAR の k_t の

付録 B 希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上 および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

値は小さく、フィルタ帯域幅が狭くなることが問題となる。そのような状況の中で、近年、AlN や GaN といった III 族系窒化物への Sc 添加による結晶構造の不安定性増加に起因した圧電性向上が第一原理計算により予想された [B.6-B.8]。実験的には、ScAlN 薄膜に関しては付録 A で詳述したように多くの報告がなされているが、ScGaN 薄膜については実験的な実証は報告されていない。

そこで本章では、Sc およびその他希土類を添加した GaN 薄膜を作製し、GaN 薄膜の圧電性向上を誘起する希土類材料を調査した。また YbGaN 薄膜での圧電性向上を発見したので、電気機械結合係数 k_t の Yb 濃度依存性について報告する。

B.1 希土類添加 GaN 薄膜形成

希土類添加 GaN は Fig. B-1 に示す陽極 RF バイアス RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した。まず、Fig. B-2 のように Ga 粒を窒素雰囲気中で真空溶解することで Ga ターゲットを作製した。そしてその Ga ターゲット上に 1 粒 0.03g 程度の希土類粒を均等に配置したターゲット用いて成膜を行った。Ga と希土類粒を窒素雰囲気中で同時にスパッタ、基板に到達することで、希土類添加 GaN 薄膜が形成される。その成膜中に、陽極に周波数 60 MHz の RF 電力を投入する。それによって基板表面に自己負バイアスが生じ、正イオンが基板に向かって加速、照射される。第 4 章ではこの正イオン照射により c 軸垂直 AlN 系薄膜の極性制御を実現したが、本章では、薄膜の窒化を促進させるために正イオン照射を利用した。

成膜条件を Table B.1 に示す。基板には、下部電極として(0001)配向 Ti 電極膜(半値幅約 2° - 3°)を成膜した石英基板($25 \times 50 \times 0.5 \text{ mm}^3$)を用いた。金属固体やセラミックターゲットを用いた成膜では陰極に印加する RF 電力は通常、数十 W-数百 W である。しかし、Ga の融点が低く、スパッタ中、ターゲット表面は液体

付録 B 希土類添加による *c* 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上
 および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

となる．通常電力を印加すると成膜速度が異常に速くなり，窒化膜が得られず，導電性をもつ Ga 金属膜が形成された．そのため低電力 10 W で成膜を行った．

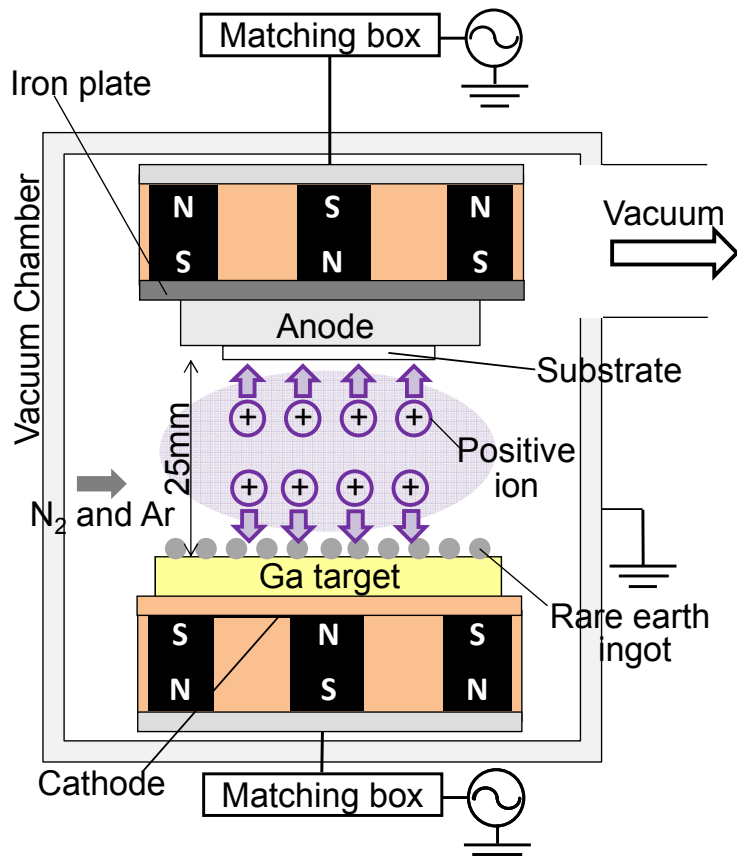


Fig. B-1 Schematic of anode RF bias RF magnetron sputtering deposition for rare earth doped GaN film

Ga metal ingots were put on the Cu dish.



Vacuum-heating
by N₂ gas discharge

Ga target



Fig. B-2 Image of Ga target

付録 B 希土類添加による *c* 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上
および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

Table B-1 Rare earth doped GaN film growth condition

Base pressure	$<10^{-3}$ Pa
Total gas pressure	0.75 Pa ($N_2/Ar = 1/2$)
RF power	10 W
RF bias power	1–5 W (60 MHz)
Substrate	(0001) Ti (100 nm)/Silica glass ($25 \times 50 \times 0.5$ mm ³)
Film thickness	1.5–5 μ m

B.2 希土類添加 GaN 薄膜の電気機械結合係数 k_t

Table B-2 に作製した希土類添加 GaN 薄膜の薄膜中の希土類濃度，結晶配向性， k_t 値について示す．希土類濃度はエネルギー分散型 X 線分析により評価した．同量の粒を配置したのにもかかわらず，希土類濃度が添加する希土類材料によって異なっている．これは各材料でのスパッタ率の違いによるものと思われる．結晶配向性は X 線回折法によって評価した．純 GaN, Sc, Y, Gd, Dy, Tm, Yb 添加 GaN 薄膜では，ウルツ鉱(0002)ピークは観測され，*c* 軸が基板に対して垂直に配向した薄膜が形成されていることが確認できた．また，これらの希土類添加 GaN 薄膜での(0002)ピーク角度は純 GaN 薄膜より低角になっており，希土類を添加することで *c* 軸格子定数が伸びていることが判明した．一方で，La, Pr, Nd, Sm, Ho 添加 GaN では (0002) ピークは観測されず，低結晶化またはアモルファス薄膜形成が確認された．

次に k_t 値を評価するため，試料上に Cu (80-110 nm)の上部電極を蒸着し，上部電極/圧電薄膜/下部電極/基板構造の HBAR を作製した．2.5.1 節で示した測定系を用いて各試料での縦波変換損失の周波数特性を測定し，Mason の等価回路モデルから算出される理論曲線と比較することで電気機械結合係数 k_t を決定した．理論計算に用いる密度 ($\rho=6087.5$ kg/m³)^[B-9] や誘電率 ($\epsilon_{33}=10.4$)^[B-10] は GaN の値とした．音速は共振周波数の理論値と実測値が一致するように調節した．

付録 B 希土類添加による *c* 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上
および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

YGaN 薄膜と DyGaN 薄膜の k_t^2 はそれぞれ 0.6 %, 0.8 % となり, 純 GaN 薄膜の k_t^2 (0.45%)^[B-11] よりわずかに大きい. 第一原理計算では, ScGaN や YGaN の圧電定数 d_{33} はそれぞれ純 GaN 薄膜の 911 %, 521 %と予想されていたが^[B-8], 実験的には Sc, Y 添加による著しい圧電増幅は見られなかった. 一方で, YbGaN 薄膜の k_t^2 値は 2.0 %であった. 純 GaN 薄膜より著しく増幅しており, Yb を添加することで, GaN 薄膜の圧電性が増幅することを発見した.

Table B-2 Stoichiometric, crystallographic, and piezoelectric properties of rare earth substituted GaN film

	Ingots (g)	Atomic ratio (%)	(0002) XRD (deg.)	RC FWHM (deg.)	k_t^2 (%)
GaN	0	0	34.62	6.5	0.4 ^a
ScGaN	1.5 ^b	1	33.95	2.6	0.3
ScGaN	0.5	13	—	—	—
YGaN	0.6	4	34.40	5.1	0.6
YGaN	2.5	10	34.36	7.0	0.6
LaGaN	1.0	8	—	—	—
PrGaN	1.0	14	—	—	—
NdGaN	1.0	10	—	—	—
SmGaN	1.0	24	—	—	—
GdGaN	1.0	8	34.34	14.5	0.0
DyGaN	1.5	14	33.82	7.3	0.8
HoGaN	1.0	6	—	—	—
TmGaN	1.0	9	34.29	7.4	—
YbGaN	1.0	17	34.07	5.5	2.0

a Reference [B.11]

b Sc concentration is very small. Sputtering rate of Sc ingot is considerably low because used ingots are quite large.

B.3 YbGaN 薄膜の電気機械結合係数 k_t の Yb 濃度依存性

B.2 節で圧電性向上が発現した YbGaN 薄膜の電気機械結合係数 k_t の Yb 濃度依存性を調査した。Fig. B-1 で示した陽極 RF バイアス RF マグネトロンスパッタ法を用いて Yb の濃度を変化させた $\text{Yb}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($0 < x < 0.47$) 薄膜を作製した。Yb 濃度はターゲット上に配置する粒の量を変化させることで調節した。成膜条件は Table B-1 に示したものを使用している。Fig. B-3 にエネルギー分散型 X 線分析法によって評価した薄膜内の Yb 濃度とターゲット上の Yb 粒量の関係を示す。Yb 濃度は粒量の増大に伴い、比例的に増幅することが確認できた。

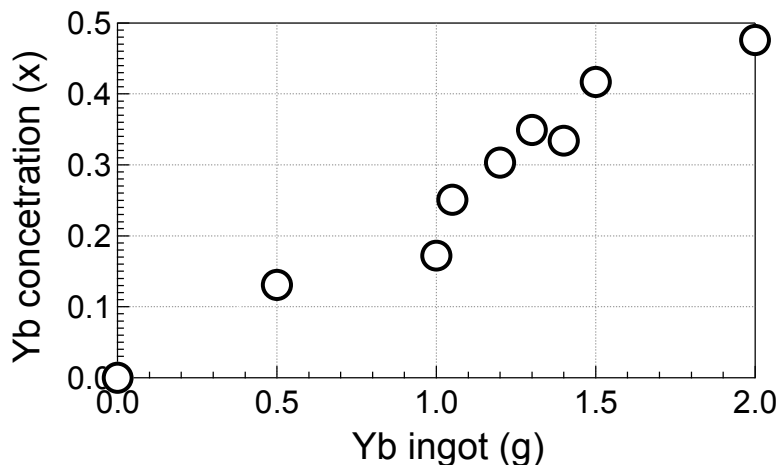


Fig. B-3 Yb concentration of the $\text{Yb}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ films as a function of the weight of Yb

X 線回折法によって結晶配向性を評価したところ、(0002) ピークがすべての試料で現れ、*c* 軸垂直 YbGaN 薄膜の形成を確認した。B.2 節と同様に、Yb 濃度の異なる *c* 軸垂直 YbGaN 薄膜を用いて HBAR を作製し、その縦波変換損失の周波数特性から k_t を決定した。Fig. B-4 に各試料のロッキングカーブ半値幅および Yb 濃度と k_t の関係を示す。半値幅が小さくなっただけでなく、Yb の添加量の増加に伴い、 k_t 値も増大した。Yb_{0.30}Ga_{0.70}N 薄膜において k_t 値は最大の 3.1 % となり、この値は MOCVD で作製した純 GaN 薄膜の約 2.5 倍である。一方、Yb35%

付録 B 希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上
および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

添加した試料では k_t 値の推定が出来ない微弱の音波が観測され、Yb40%以上を添加した試料では音波の励振がまったく確認されず、Yb 濃度が 35%以上の YbGaN 薄膜では k_t 値は著しく低下した。Yb_{0.30}Ga_{0.70}N 薄膜での k_t 最大値および Yb 濃度 35%以上での k_t の著しい低下から、30–35%付近に六方晶から圧電性のない結晶相への相転移が存在すると考えられる。相転移付近での著しい圧電性の増幅や相転移による圧電性の消失は付録 A で詳述した ScAlN 薄膜でも観測されている^[B.13]。

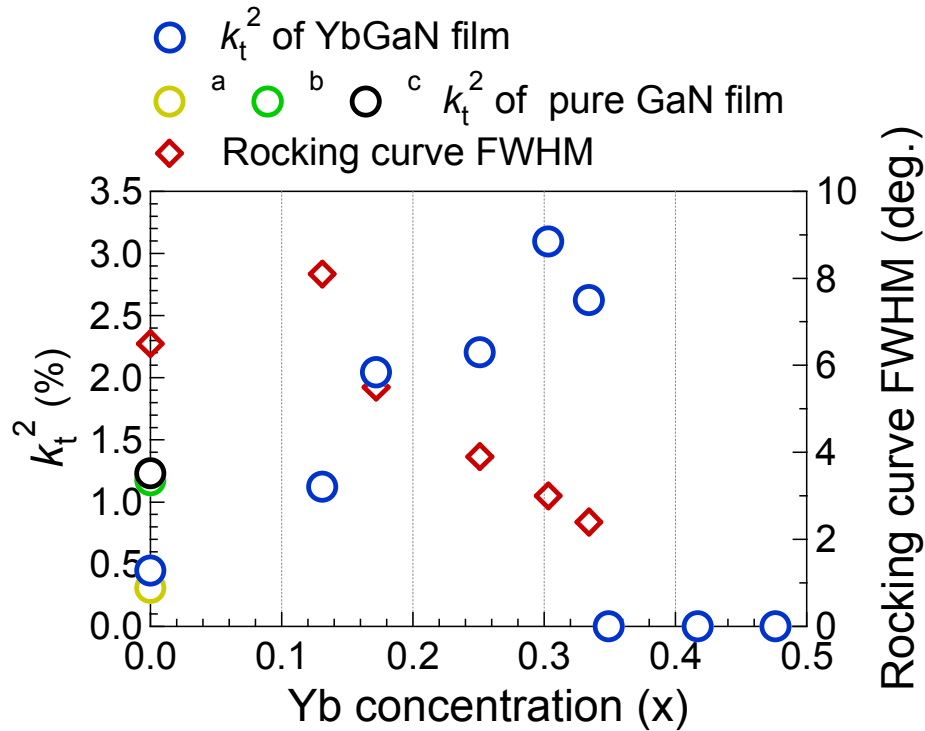


Fig. B-4 Relationship between k_t^2 or rocking curve FWHM and Yb concentration (x) in Yb_xGa_{1-x}N films. a: Ref. [B.9]; b: Ref. [B.11]; c: Ref. [B.12].

B.4 結論

第一原理計算により圧電性向上が予想されている Sc およびその他希土類を添加した GaN 薄膜を実験的に作製し、GaN 薄膜の圧電性向上を誘起する希土類材料、また YbGaN 薄膜における電気機械結合係数の Yb 濃度依存性について調

付録 B 希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上 および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

査した. $\text{Y}_{0.10}\text{Ga}_{0.90}\text{N}$ 薄膜 ($k_t^2=0.6\%$) 及び $\text{Dy}_{0.14}\text{Ga}_{0.86}\text{N}$ 薄膜 ($k_t^2=0.8\%$) では, k_t^2 は GaN 薄膜 ($k_t^2=0.4\%$) よりわずかに増加した. 一方で $\text{Yb}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ 薄膜では, k_t^2 値は 2.0% となり, 著しく増加した. これらのことから, Yb を添加することで, GaN 薄膜の圧電性が増幅することを初めて発見した. YbGaN 薄膜では, Yb 濃度を $0\% - 30\%$ の範囲で増加させると k_t^2 もそれに伴い増加した. また相転移付近の $\text{Yb}_{0.30}\text{Ga}_{0.70}\text{N}$ 薄膜で k_t は最大($k_t=3.1\%$) となり, その値は純 GaN 薄膜の約 2.5 倍に匹敵する. この巨大圧電性をもつ YbGaN 薄膜は, GaN FBAR を用いた周波数フィルタと産業化されている GaN 薄膜半導体デバイスとのモノリシック集積化の可能性を広げると考えられる.

References

- [B.1] 高橋清, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, (森北出版, 2006).
- [B.2] O. Ambacher, B. Foutz, J. Smart, J. R. Shealy, N. G. Weimann, K. Chu, M. Murphy, A. J. Sierakowski, W. J. Schaff, L. F. Eastman, R. Dimitrov, A. Mitchell, and M. Stutzmann, J. Appl. Phys., vol. 87, pp. 334, (2000).
- [B.3] K. M. Lakin, K. T. McCarron, and J. F. McDonald, in Proc. IEEE Ultrason. Symp., pp. 855, (2000).
- [B.4] M. Hara, T. Yokoyama, T. Sakashita, S. Taniguchi, M. Iwaki, T. Nishihara, M. Ueda, and Y. Satoh, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1, vol. 49, pp. 07HD13, (2010).
- [B.5] H. Ichihashi, T. Yanagitani, S. Takayanagi, M. Kawabe, and M. Matsukawa, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control, vol. 61, pp. 1307, (2014).
- [B.6] A. Alsaad and A. Ahmad, Eur. Phys. J. B, vol. 65, pp. 65, (2008).

**付録 B 希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上
および $YbGaN$ 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性**

- [B.7] F. Tasnadi, B. Alling, C. Hoglund, G. Wingqvist, J. Brich, L. Hultman, and I. A. Abrikosov, Phys. Rev. Lett. vol.104, pp. 137601, (2010).
- [B.8] C Tholander, IA Abrikosov, L Hultman, F Tasnadi, Phys. Review B, vol. 87, pp. 094107, (2013).
- [B.9] Y. Ohashi and J. I. Kushibiki, Proc. Symp. Ultrason. Electron., vol. 32, pp. 51, (2011).
- [B.10] A. S. Barker, Jr. and M. Ilegems, Phys. Rev. B vol. 7, pp. 743, (1973).
- [B.11] M. E. Levinstein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur, Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, and SiGe (Wiley, New York, 2001).
- [B.12] K. Shimada, T. Sota, and K. Suzuki, J. Appl. Phys. vol. 84, pp. 4951, (1998).
- [B.13] T. Yanagitani and M. Suzuki, Appl. Phys. Lett., vol. 105, pp. 122907-1, (2014).

付録 B 希土類添加による c 軸垂直 GaN 薄膜の圧電性向上
および YbGaN 薄膜での電気機械結合係数の Yb 濃度依存性

付録 C

c 軸傾斜配向 AIN 膜の構造が横波音響特性におよぼす影響

横波を励振する圧電薄膜は横波トランスデューサやすべりモード薄膜共振子に応用できる^[C.1-C.12]。横波は液体/固体境界において、液体中へのエネルギー漏洩が小さいため、液体中でも共振でき、液体の粘性、導電率センサや抗原抗体反応センサに応用することができる^[C.4-C.6,C.10-C.12]。これらのセンサ応用の際には、高いすべりモード電気機械結合係数 k_{15} を持つ膜が要求される。しかし、AIN や ZnO といったウルツ鉱構造薄膜は石英基板上にスパッタ成膜する場合、Bravious 経験則により *c* 軸が基板に対して垂直に成長する。そのため、 k_{15} はゼロとなり、横波を励振することはできない。ウルツ鉱構造圧電材料においては、電界方向に対する *c* 軸傾斜角度に依存して電気機械結合係数が増加する。1.4.4 節で示したように、AIN の場合、*c* 軸傾斜角度=30°付近において最も高い $k'_{15} = 0.23$ を示す。しかし、*c* 軸傾斜 AIN 膜や ZnO 膜を用いたすべりモード FBARs は多く報告があるが、単結晶で予想される高い k'_{15} は得られていない^[C.1, C.4-6]。これは小さい *c* 軸傾斜角度、不十分な配向性が主な原因だと考えられる。

傾斜多結晶膜形成には、通常スパッタ粒子を基板に対して傾斜角度を持って到達させる GLAD (Glancing angle deposition) 法が用いられる。GLAD 法では、粒子入射角度が大きくなると自己陰影効果 (Self-shadowing effect) が発生することが知られている^[C.13-C.15]。自己陰影効果が発生すると、Fig. C-1 のようにスパッタ粒子は傾斜した結晶粒間の影になる部分に侵入することのできず、結晶粒間に隙間が生じ、ナノファイバー状の構造を持つ膜が形成される。それを利用す

ることで薄膜内のナノ構造をデザインすることができ、ジグザク構造や螺旋構造をもつ光学薄膜形成が報告されており^[C.16-C.18]、通常の膜構造とは異なった光学特性が得られている。すべりモード FBAR で高い k'_{15} が得られていない c 軸傾斜 AlN, ZnO 薄膜でも自己陰影効果による膜構造変化が生じ、それに起因する音響特性劣化が、小さい c 軸傾斜角度、不十分な配向性と相まって k_{15} を低下させているのではないかと推測した。

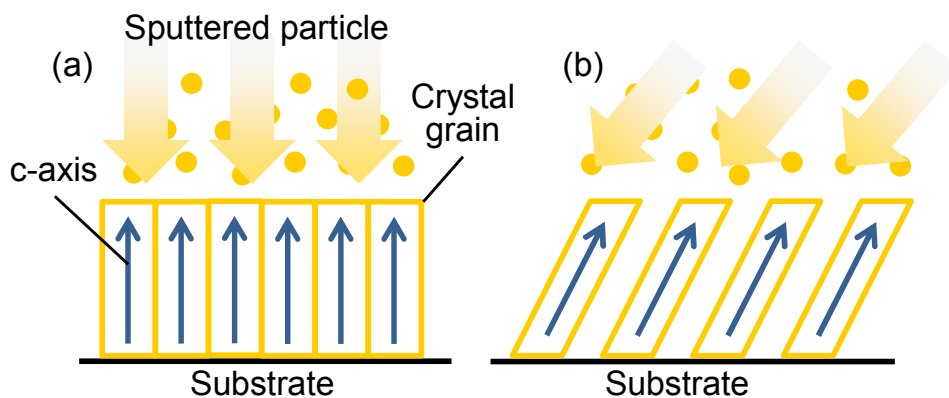


Fig. C-1 Schematic of the tilted porous fiber structure resulting from self-shadowing during the GLAD (glancing angle deposition) process

そこで本章では、GLAD 法によって形成した c 軸傾斜 AlN 膜の横波音響特性と膜構造の関係について調査し、 k'_{15} 低下の原因となるか考察した結果を報告する。まず、本実験での GLAD 法による c 軸傾斜 AlN 薄膜形成について述べ、極点 X 線回折法による結晶配向性評価の結果を示す。また、 c 軸傾斜 AlN 薄膜 HBAR を作製し、横波音響特性を評価する。また、断面 SEM 画像で膜構造を観察し、横波音響特性と膜構造の関係について記す。

C.1 GLAD 法による c 軸傾斜 AlN 薄膜の形成

Fig. C-2 に GLAD 法による c 軸傾斜 AlN 薄膜の形成に用いた RF マグネトロンスパッタ装置の概略図を示す. 高い k'_{15} を持つ c 軸傾斜 AlN 膜の条件は, 良好な結晶配向性かつ c 軸が基板面法線方向に対して, 25° - 30° 傾斜していることである. この条件を満たすために, c 軸傾斜角度と密接に関係のある基板配置と配向性に影響を与える基板温度を調節する必要がある. 基板温度を変化させた 3 つの試料を作製した. 基板温度を 60°C (冷却あり), 230°C (冷却なし, 加熱なし), 450°C (加熱あり) で成膜を行った. 基板温度は冷却台, 加熱台を導入することで調節している. 試料成膜時の基板はすべて同じ配置とし, 基板とターゲットを平行, かつ基板端が陽極中心 O 点から 20 mm の位置となるように配置した. O 点からの距離が変わるとスパッタ粒子の入射角度が変化するので, 同一基板上に c 軸傾斜角度の変化した AlN 薄膜を形成できる. したがって, いずれかの部分に 25° - 30° 傾斜した AlN 膜が得られるはずである. その他の共通成膜条件は Table C.1 に示す. 基板には, Al 電極膜を真空蒸着法により形成した石英ガラス基板を用いた. AlN 膜厚を触針段差計 (小坂研究所, Surfcoorder SE500) を用いて測定した. Fig. C-3 に基板温度 60°C および 450°C で形成した試料の膜厚分布を示す. どちらの試料も陽極中心からの距離が離れると膜厚が薄くなっていることが確認できる. また, 膜厚分布の傾向は変わらないので, 成膜レートは基板温度にはほぼ依存しないこともわかった.

Table C-1 c-axis tilted AlN film growth condition

Base pressure	$<10^{-3}\text{ Pa}$
Total gas pressure	$0.35\text{ Pa (only N}_2\text{)}$
RF power	150 W
Substrate	Al(100 nm)/Silica glass ($25\times 100\times 0.5\text{ mm}^3$)
Deposition time	8 hours

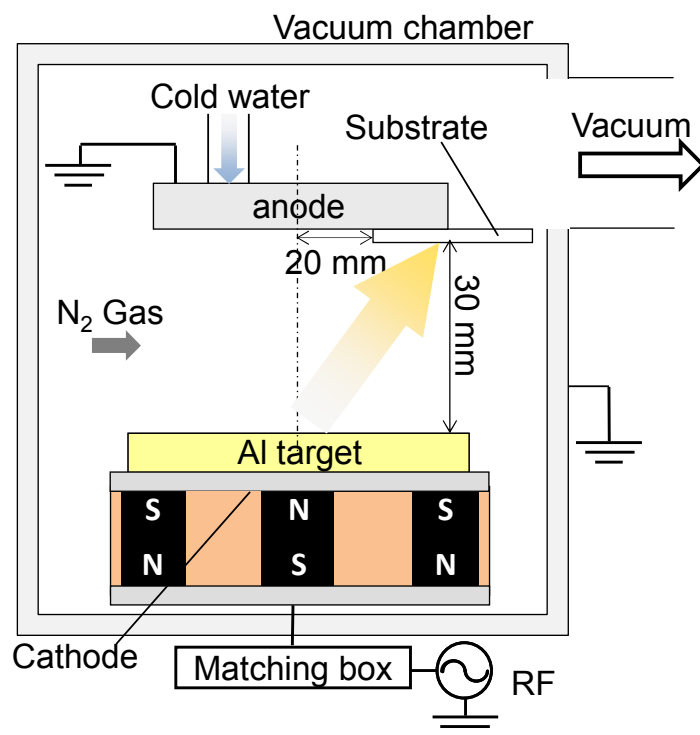


Fig.C-2 Schematic of glancing angle RF magnetron sputtering deposition for *c*-axis tilted AlN films

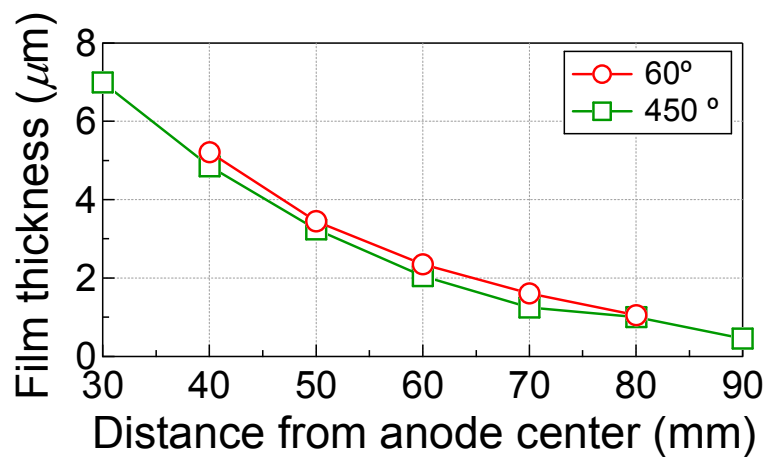


Fig. C-3 Film thickness of *c*-axis tilted AlN films as a function of the distance from the anode center

C.2 c 軸傾斜 AlN 薄膜の結晶配向性

2.2.2 節で紹介した極点 X 線回折法を用いて、各試料の c 軸傾斜角度と結晶配向性を評価した。Fig. C-4 に基板温度 60°C で形成した AlN 薄膜の陽極中心から 40, 60, 90 mm で測定した(0002)面極点図を示す。半径方向の ψ 角度は基板面法線方向に対する c 軸傾斜角度, 円周方向の ϕ 角度は c 軸面内方向を示している。陽極中心から 40 mm の AlN 薄膜では, $\psi=23^\circ$, $\phi=84^\circ$ で集中していることから, c 軸は 23° 陽極中心方向に傾斜し, かつ c 軸面内方向は一方向であることがわかる。60 mm では, $\psi=31^\circ$, $\phi=86^\circ$ に, 90 mm では, $\psi=44^\circ$, $\phi=86^\circ$ で極集中が観測されたことから, それぞれ 31° , 44° 陽極中心方向に傾斜しており, c 軸面内方向は一方向であることがわかる。

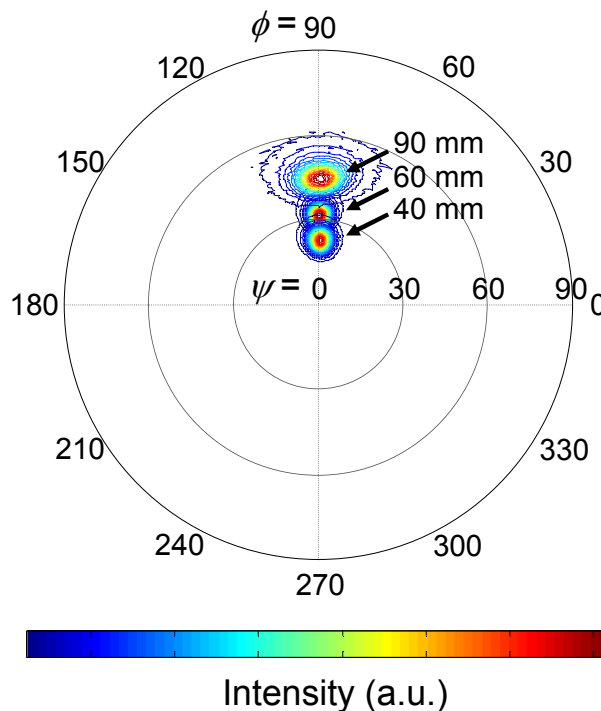


Fig. C-4 (0002) pole figure of AlN film grown at 60°C

Fig. C-5 に各試料，各位置での ψ 走査カーブを示している．ピーク角度は *c* 軸傾斜角度，ピーク強度は結晶化度， ψ 走査半値幅 (ψ -FWHM) は *c* 軸傾斜角度のバラツキを示している．Fig. C-6(a), (b) に各試料の *c* 軸傾斜角度と ψ -FWHM 分布をそれぞれ示す．Fig. C-5 に示す ψ 走査カーブに注目すると，60°C で作製した試料では，3 つの試料の中でピークが最も強くでている．一方，より高温の 230°C，450°C で作製した試料ではピーク強度が弱く，高温で成膜するほど結晶化度が小さくなった．本実験では，基板に真空蒸着アモルファス Al 膜/石英ガラスを使用している．そのため，230 °C，450°C で形成した試料では，アモルファス Al 膜上でのローカルエピタキシャルが発生し，AlN 薄膜の配向性に作用することで，結晶化度が小さくなったと推測している．また，高温時にはチャンバや基板台から不純物ガスが発生している可能性もある．不純物ガスとスパッタ粒子が反応し，AlN の結晶成長を妨げているかもしれない．

Fig. C-6 に示す各試料の *c* 軸傾斜角度と ψ -FWHM 分布に注目すると，いずれの試料においても陽極中心からの距離が離れる，つまりスパッタ粒子の基板への入射角度が大きくなると *c* 軸傾斜角度は大きくなる．高い k'_{15} の条件となる *c* 軸傾斜角度 30° 付近の AlN 薄膜は，基板温度によって異なるが陽極中心から 40mm から 60mm の範囲で形成を確認した．また，基板温度 60 °C で作製した試料では高温で作製した試料に比べて半値幅が小さく結晶配向性が良いことがわかる．以上の結果より，高い k'_{15} を持つことが期待できる *c* 軸傾斜 AlN 膜は，基板温度は低温かつ陽極中心から 40–60 mm の範囲で形成されたことが判明した．

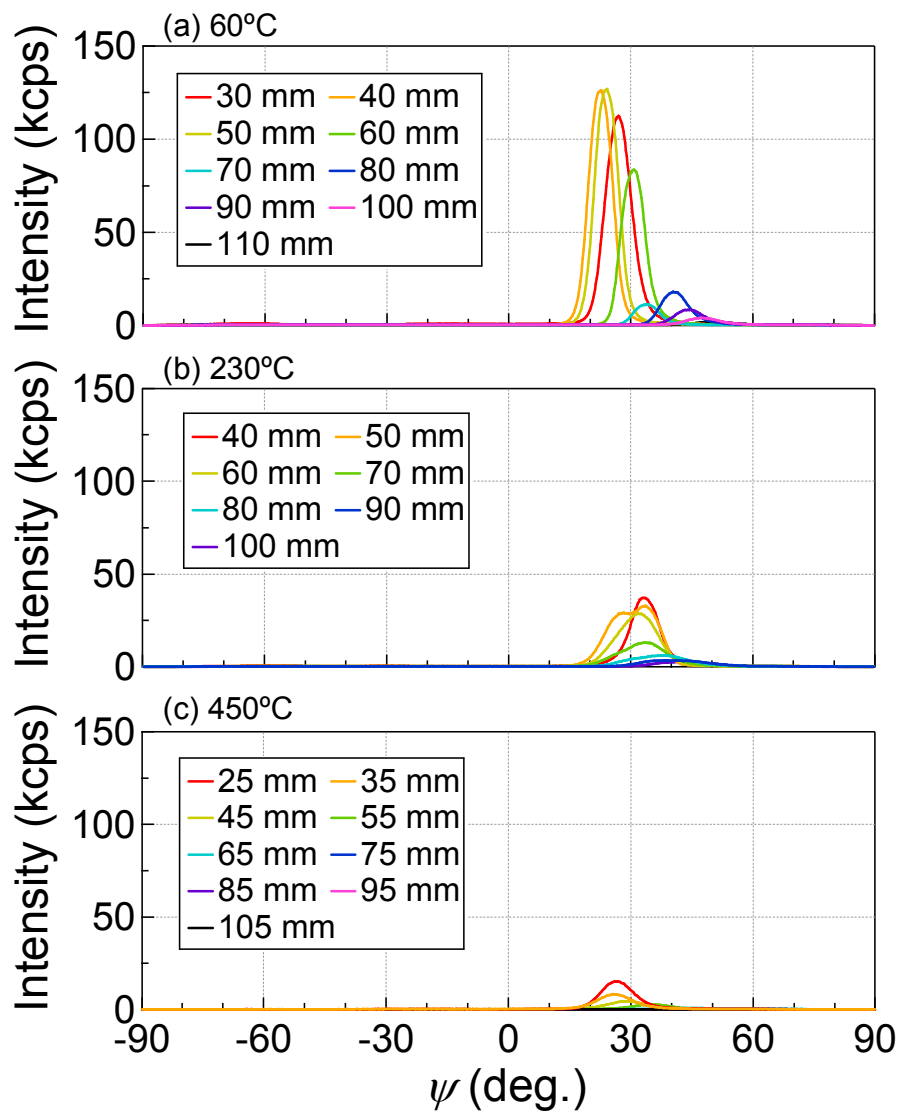


Fig. C-5 ψ -scan curve for c -axis tilted AlN film grown at (a) 60°C, (b) 230°C, and (c) 450°C.

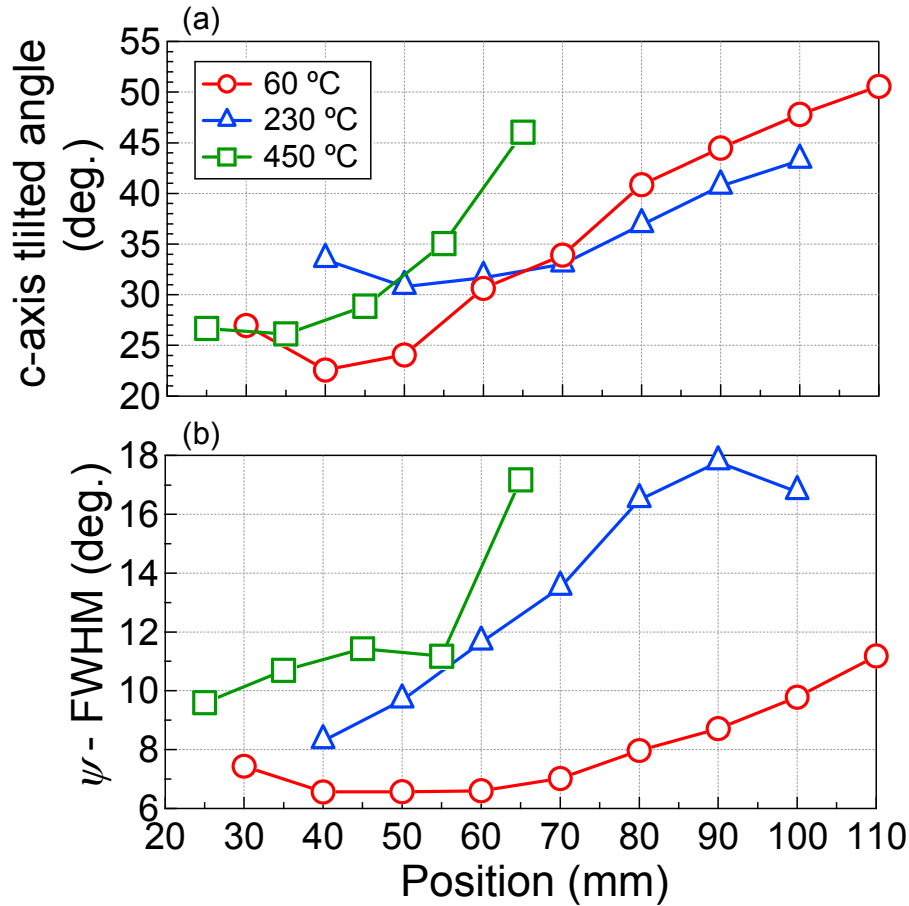


Fig. C-6 (a) c-axis tilted angle and (b) ψ -scan FWHM distribution for c-axis tilted AlN film grown at (a) 60°C, (b) 230°C, and (c) 450°C.

C.3 c 軸傾斜 AlN 薄膜の横波音響特性と膜構造の関係

本節では c 軸傾斜 AlN 膜 HBAR を作製し、縦波および横波変換損失の結果から、膜の音響特性および電気機械結合係数 k'_{33}, k'_{15} を評価し、膜の構造との関係を考察した. HBAR(Cu/AlN/Al/SiO₂)形成には、最も結晶配向性および結晶化度が良好な基板温度 60°C で作製した c 軸傾斜 AlN 薄膜を使用した. また, HBAR を形成したのは、試料内で k'_{15} が大きくなると予想される c 軸傾斜角度 23° (@ 40 mm), c 軸傾斜角度 31° (@ 60 mm) を部分である. 2.5.1 節で示した測定系を用いて縦波、横波変換損失の周波数特性を測定し、2.5.4 節で示した Mason の等価回

路モデルから算出される理論曲線と比較することで、膜の音響特性および k'_{33}, k'_{15} を決定した. Fig. C-7 に c 軸傾斜角度 23° の AlN HBAR, Fig. C-8 に c 軸傾斜角度 31° の AlN HBAR の縦波, 横波変換損失および断面 SEM 画像を示す. 理論曲線算出のための Mason の等価回路モデル内で用いる物理定数は AlN 単結晶の値^[C.19]を用いており, Table C.2 に示す.

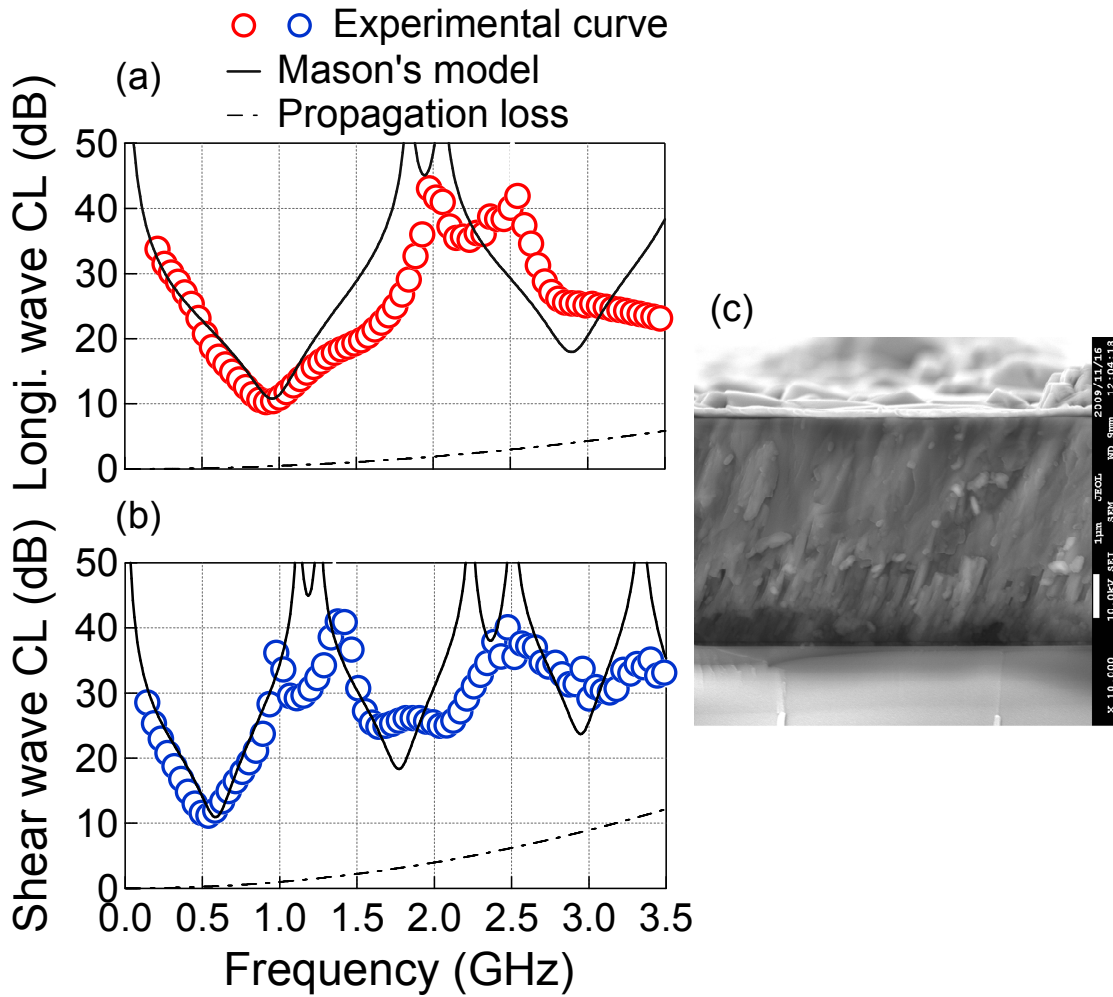


Fig. C-7 (a) Longitudinal wave and (b) shear wave conversion loss (CL) of c-axis tilted AlN film HBAR (c-axis tilted angle = 23°). (c) cross sectional SEM image of the AlN film

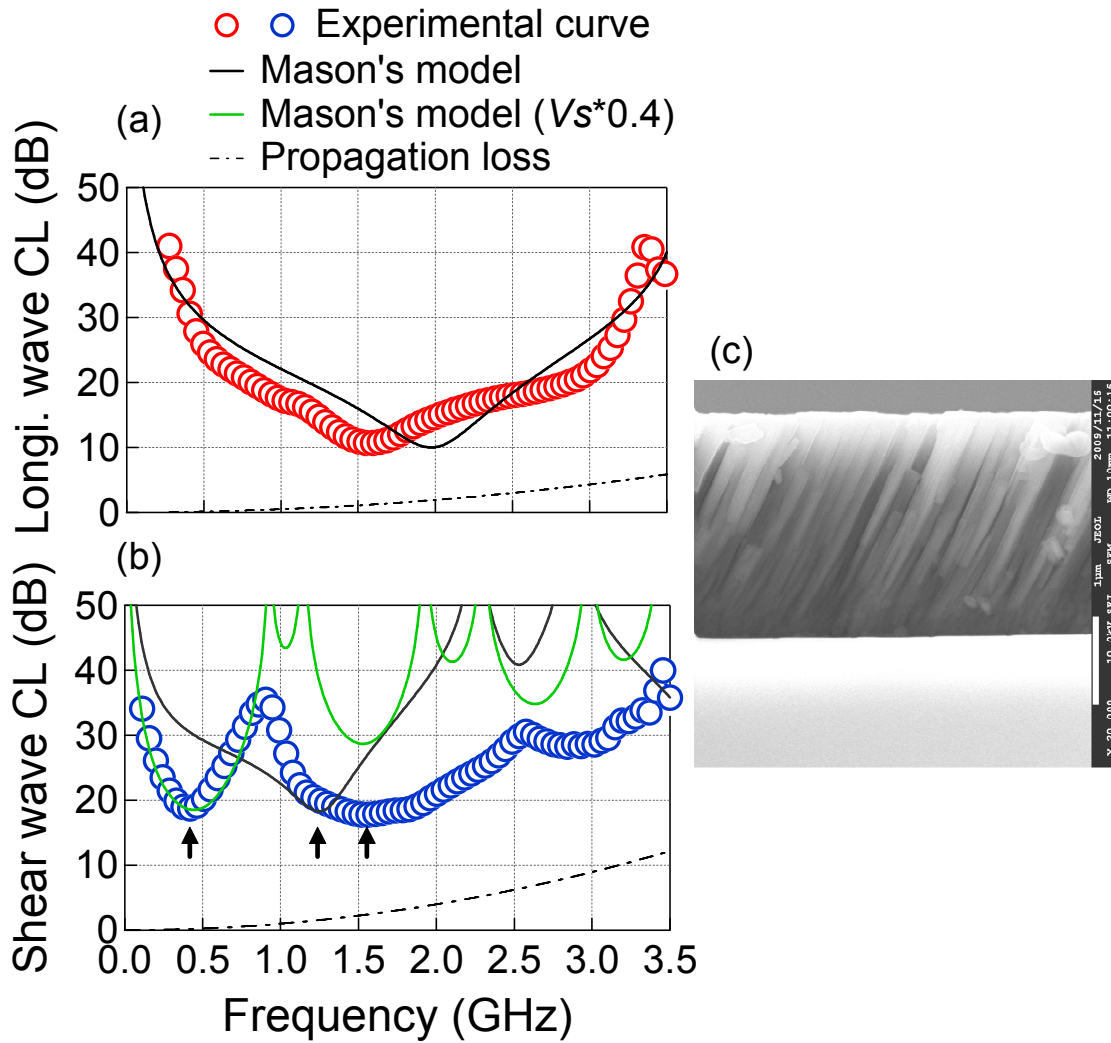


Fig. C-8 (a) Longitudinal wave and (b) shear wave conversion loss (CL) of c-axis tilted AlN film HBAR (c-axis tilted angle =31°). (c) Cross sectional SEM image of the AlN film

Table C-2 Physical constants for Mason's model of each layers in c-axis tilted AlN HBAR^[C.19]

	c-axis tilted (23°) AlN film	c-axis tilted (31°) AlN film
Density (kg/m ³)	3260	
Dielectric constant ϵ_{33}	9.5×10^{-11}	
Film thickness (µm)	5.2	2.35
Longitudinal wave velocity (m/s)	10842	10687
Shear wave velocity (m/s)	6503	6687

付録 C *c* 軸傾斜配向 AlN 膜の構造が横波音響特性におよぼす影響

c 軸傾斜角度 23° の AlN HBAR では、縦波、横波ともに、理論曲線と実測曲線の比較的相違は小さく、半波長共振が観測された(Fig. C-7(a),(b)). 半波長共振は両端自由端振動、つまり膜の音響インピーダンスが石英ガラスの音響インピーダンスより大きいことを示している. Fig. C-7(c)に示す断面 SEM 画像を用いて膜構造を観察すると、緻密な構造となっており、自己陰影効果が生じていないことがわかる.

一方で、*c* 軸傾斜角度 31° の AlN HBAR では、縦波に関しては同様に、変換損失の理論曲線と実測曲線の相違は比較的小さく、半波長共振が観測された(Fig. C-8(a)). しかしながら、横波では理論曲線と実測曲線の相違が大きく、また半波長共振でなく、1/4, 3/4 波長共振が観測された (Fig.C-8(b)). 1/4, 3/4 波長共振は AlN 膜/石英ガラス境界が固定端の片端固定端振動になっていること、つまり膜の横波音響インピーダンスが石英ガラスの横波音響インピーダンスより小さいことを示している.

音響インピーダンス Z は弾性定数 c と密度 ρ から $Z = \sqrt{\rho \cdot c}$ で求められる. この AlN 膜の縦波音響インピーダンスは著しく低下せず、圧縮方向弾性定数、膜密度は低下していないことがわかる. 膜密度は低下していないので、横波音響インピーダンスの著しい低下はすべり方向弾性定数の低下を示唆している. Fig. C-6 (c)に示す断面 SEM 画像によりこの薄膜の構造を観察すると、斜めに走った結晶粒界がはっきりと観測され、自己陰影効果による隙間が存在していることがわかる. この隙間は圧縮方向応力と比較するとすべり方向応力への影響が大きくなると予想され、横方向の応力に対する弾性定数の著しく低下の原因であると考えられる.

弾性定数 c と音速 V には $V = \sqrt{c/\rho}$ の関係がある. そこで、横波音速を 0.4

倍にして理論曲線を算出，実測曲線と比較すると，1/4 波長共振のところで近い特性となった．この結果からも横波音速の低下，つまりすべり方向応力に対する弾性定数が低下していることが確認できた．

次に，実測曲線と理論曲線の比較により， k'_{33} ， k'_{15} を推定すると，*c* 軸傾斜角度 23° の AlN 薄膜では $k'_{33} = 0.11$ ， $k'_{15} = 0.11$ となった．*c* 軸傾斜角度 23° AlN 単結晶では， $k'_{33} = 0.23$ ， $k'_{15} = 0.22$ であるので(Fig. 1-7(b).)， k'_{33} ， k'_{15} ともに AlN 単結晶の約 50%である．

c 軸傾斜角度 31° の AlN 薄膜では $k'_{33} = 0.12$ ， $k'_{15} = 0.07$ と推定された．*c* 軸傾斜角度 31° AlN 単結晶では $k'_{33} = 0.18$ ， $k'_{15} = 0.23$ であり， k'_{33} は単結晶の約 67%であるのに対して， k'_{15} は約 30%となっている．

本実験で作製した AlN 薄膜は多結晶薄膜であることを考慮すると，*c* 軸傾斜角度 23° の AlN 薄膜での k'_{33} ， k'_{15} および *c* 軸傾斜角度 31° の AlN 薄膜での k'_{33} は妥当な値と考えられる．しかし，*c* 軸傾斜角度 31° の AlN 薄膜での k'_{15} の著しい低下は，多結晶であることに加えて，Fig. C-8(c)で観測された粗密な膜構造も原因であると推測される．

C.4 結論

本節では，GLAD 法によって形成した *c* 軸傾斜 AlN 膜の横波音響特性と膜構造の関係，自己陰影効果による膜構造の変化が k'_{15} 低下の原因となるか調査した．自己陰影効果により結晶粒界に空間のある高角度 *c* 軸傾斜 AlN 膜では横波速度の減少が観測された．このことは傾斜膜をすべりモード FBAR に応用する上で重大な問題点であり，一般に観測されるすべりモード電気機械結合係数と k'_{15} 低下にも膜構造が関係している可能性が高い．

References

- [C.1] T. Yanagitani and M. Suzuki, Scripta Materialia, vol. 69, pp. 724, (2013).
- [C.2] J. Bjurstrom, G. Wingqvist and I. Katardjiev, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelect., Freq. Contr., vol. 53, pp.2095, (2006).
- [C.3] F. Martin, M.-E. Jan, S. Rey-Mermet, B. Belgacem, D. Su, M. Cantoni, and P. Muralt, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., vol. 53, pp.1339, (2006).
- [C.4] F. Martin, M. E. Jan, B. Belgacem, M. A. Dubois, P. Muralt, Thin Solid Films, vol. 514, pp. 341, (2006).
- [C.5] G. Wingqvist, J. Bjurstrom, L. Liljeholm, V Yantchev and I. Katardjiev, Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 123, pp. 466, (2007).
- [C.6] J. Enlund, D. M. Martin, V. Yantchev, and I. Katardjiev, IEEE SENSORS JOURNAL, vol. 10, pp. 1903, (2010).
- [C.7] 皆方誠, 東北大学博士論文 1974.
- [C.8] 松尾 卓也, 松川 真美, 渡辺 好章, 柳谷 隆彦, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2007, pp. 21, (2007).
- [C.9] J. S. Wang and K. M. Lakin, vol.42, pp. 352, (1982).
- [C.10] J. Weber, W. M. Albers, J. Tuppurainen, M. Link, R. Gabl, W. Wersing and M. Schreiter, Sensors and Actuators A, vol.128, pp. 84, (2006).
- [C.11] M. Link, M. Schreiter, J. Weber, R. Primig, D. Pitzer, and R. Gabl, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelect., Freq. Contr., vol. 53, pp. 492, (2006).
- [C.12] M. Link, J. Weber, M. Schreiter, W.Wersing O. Elmazria, and P. Alnot, Sensors and Actuators B, vol. 121, pp. 372, (2007).
- [C.13] Pritosh and D. J. Srolovitz, J. Appl. Phys., vol. 102, pp. 1963, (2002).

- [C.14] D. Vick, L. J. Friedrich, S. K. Dew, M. J. Brett, K. Robbie, M. Seto,
and T. Smy, Thin Solid Films vol. 339, pp. 88, (1999).
- [C.15] K. Starbova, J. Dikova, and N. Starbov, J. Non-Crystal. Solids,
vol. 210, pp. 261, (1997).
- [C.16] K. Robbie, D. J. Broer, and M. J. Brett, Nature, vol. 399, pp. 764, (1999).
- [C.17] I. Hodgkinson and Q. H. Wu, Adv. Mater., vol. 13, pp. 889, (2001).
- [C.18] M. J. Brett and M. M. Hawkeye Science, vol. 319, pp. 1192, (2008).
- [C.19] Y. Ohashi, M. Arakawa, J. Kushibiki, B. M. Epelbaum,
and A. Winnacker, Appl. Phys. Express, vol. 1, pp. 077004, (2008).

謝辞

修士から現在に至るまで、様々なご指導頂き、また研究成果を本論文にまとめるようご示唆と励ましの言葉を頂いた名古屋工業大学の一瀬郁夫教授にまずもってここから謝意を表します。

本研究を進めていくにあたって、学部生時代から現在まで、直接研究ご指導、助言、研究に対する考え方を学ばせて頂き、さらに研究環境から学会発表、論文執筆まで支援して頂いた名古屋工業大学の柳谷隆彦助教に深く感謝の意を表します。

学会のみならず、様々な先生方に助言と叱咤激励を頂いたことは、本研究を進めるにあたって大きく影響しております。ここですべての方のお名前を挙げることはできませんが、深くお礼申し上げます。

本研究において、柳谷研究室の修士学生および学部生の助力は不可欠なものでした。2011 年度菅沼信広君には ScAlN 膜の成膜法の確立、2012 年度伊藤一也君には希土類 GaN 膜成膜法確立、2013 年度片田克吉君、2014 年度森君、小林さんには Ti 膜成膜に尽力して頂きました。

また、様々な助力を頂いた同志社大学の高柳真司助教、松川真美教授に感謝致します。

最後に、これまで生活の面で支えて頂いた私の家族に感謝の意を表します。

本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費（13J05891）の助成を受けたものです。

鈴木 雅視

公表論文および発表リスト

査読付き論文

- [1] Takahiko Yanagitani and **Masashi Suzuki**, “Significant shear mode softening in a c-axis tilt nanostructured hexagonal thin film induced by a self-shadowing effect”, Scripta Materialia, vol. 69, no. 10, pp. 724-727, 2013.
- [2] Takahiko Yanagitani and **Masashi Suzuki**, “Enhanced piezoelectricity in YbGaN films near phase boundary”, Applied Physics Letters, vol. 104, no. 8 pp. 082911-1- 082911-4, 2014.
- [3] **Masashi Suzuki**, Takahiko Yanagitani, and Hiroyuki Odagawa, “Polarity-inverted ScAlN film growth by ion beam irradiation and application to overtone acoustic wave (000-1)/(0001) film resonators”, Applied Physics Letters, vol. 104, no. 17, pp. 172905-1 – 172905-4, 2014.
- [4] Takahiko Yanagitani and **Masashi Suzuki**, “Electromechanical coupling and gigahertz elastic properties of ScAlN films near phase boundary”, Applied Physics Letters, vol. 105, no. 12, pp. 122907-1- 122907-4, 2014.

国際会議論文

- [5] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “Influence of shadowing effect on shear mode acoustic properties in the c-axis tilted AlN films”, 2010 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, pp. 1478-1481, 2010.
- [6] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “c-axis parallel oriented AlN film resonator fabricated by ion-beam assisted RF magnetron sputtering”, 2011 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, pp. 1230-1233, 2011.
- [7] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “Polarization-inverted multilayered pure shear mode AlN film resonator”, 2011 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, pp. 312-315, 2011.
- [8] **Masashi Suzuki**, Takahiko Yanagitani, and Hiroyuki Odagawa, “Polarization inverted (0001)/(000-1) ScAlN film resonators operating in second overtone mode”, 2012 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, pp. 1-4, 2012.
- [9] Hayato Ichihashi, Takahiko Yanagitani, **Masashi Suzuki**, Shinji Takayanagi, and Mami Matsukawa, “Effect of Sc concentration on shear wave velocities in ScAlN films measured by micro-brillouin scattering technique”, 2014 IEEE Ultrasonics Symposium Proceedings, pp. 2521-2526, 2014.

学会発表リスト

国際学会

(筆頭：口頭 8 件，ポスター 4 件)

- [1] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “Influence of shadowing effect on shear mode acoustic properties in the c-axis tilted AlN films”, 2010 IEEE Ultrasonics Symposium, 11D-2 & P2-5, San Diego, Oct. 2010. (口頭とポスター)
- [2] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, ”c-axis parallel oriented AlN film resonator fabricated by ion beam assisted RF magnetron sputtering”, 2011 IEEE Ultrasonics Symposium, 6F-11&PS-16, Orland, Oct. 2011. (口頭とポスター)
- [3] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “Polarization-inverted multilayered pure shear mode AlN film resonator”, 2011 IEEE Ultrasonics Symposium, 4C-2, Orland, Oct. 2011. (口頭)
- [4] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “Polarization inverted (0001) / (000-1) ScAlN film resonators operating in second overtone mode”, 2012 IEEE Ultrasonics Symposium, 6H-4, Dresden, Oct. 2012. (口頭)
- [5] **Masashi Suzuki**, Yanagitani Takahiko, and Hiroyuki Odagawa, 「Polarization control of c-axis normal ScAlN film by ion beam irradiation」, 『5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials』, 2029A, 名古屋, Jan. 2013. (ポスター)
- [6] **Masashi Suzuki** and Yanagitani Takahiko, “Enhancement of electromechanical coupling kt in rare earth doped c-axis oriented GaN films”, 2013 Joint UFFC, EFTF and PMF Symposium, IUS3-H-5, Prague, July. 2013. (口頭)
- [7] **Masashi Suzuki** and Yanagitani Takahiko, “Electromechanical coupling kt and GHz longitudinal wave velocity in ScAlN films near phase boundary”, 2013 Joint UFFC, EFTF and PMF Symposium, IUS4-G-1, Prague, July 2013. (口頭)
- [9] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “c-axis parallel oriented multilayer AlN film grown by ion-beam assisted deposition”, 第 23 回日本 MRS 年次大会, Q-P10-012, 横浜, Dec. 2013. (ポスター)
- [10] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “RF bias induced polarity inversion of ScAlN film for overtone mode BAW resonator”, 2014 IEEE Ultrasonics Symposium, 5I-5, Chicago, Sep 2014. (口頭)

(非筆頭：口頭 4 件，ポスター 4 件)

- [11] Ryo Ikoma, Takahiko Yanagitani, Shinji Takayanagi, **Masashi Suzuki**, Hiroyuki Odagawa, and Mami Matsukawa, “Polarization control of the c-axis oriented ZnO films by ion bombardment during an RF magnetron sputtering”, 2012 IEEE International Ultrasonics Symposium, PS-1, Dresden, Oct. 2012. (ポスター)
- [12] Takahiko Yanagitani, **Masashi Suzuki**, and Nobuhiro Suganuma, “Metal grain ingot sputtering method for ScAlN film fabrication and for searching alternative element of Sc”, 2012 IEEE International Ultrasonics Symposium, 6H-2, Dresden, Oct. 2012. (口頭)
- [13] Takahiko Yanagitani, **Masashi Suzuki**, and Kiyotaka Wasa, “High electromechanical coupling of PMnN-PZT thin film resonator operating in the GHz range”, 2012 IEEE International Ultrasonics Symposium, P2H-3, Dresden, 2012.10 (ポスター)
- [14] Takahiko Yanagitani, **Masashi Suzuki**, and Kiyotaka Wasa, “Characterization of GHz Electromechanical Properties of PZT Single Crystalline Thin Films without Removing Substrate “, 2013 Joint UFFC, EFTF and PMF Symposium, ISAF3-I1-3, Prague, July 2013. (口頭)
- [15] Ryosuke Hashimoto, Takahiko Yanagitani, Ryo Ikoma, Shinji Takayanagi, **Masashi Suzuki**, Hiroyuki Odagawa, Mami Matsukawa, “Polarity control of c-axis oriented ZnO films and application to polarity-inverted ZnO multilayer resonators”, 2013 Joint UFFC, EFTF and PMF Symposium, IUS3-H-6, Prague, July 2013. (口頭)
- [16] Katsuyoshi Katada, Takahiko Yanagitani, and **Masashi Suzuki**, “Second harmonic mode polarization inverted resonator consisting of PbTiO₃ thin film”, 2014 IEEE International Frequency Control Symposium, Taiwan, May 2014. (ポスター)
- [17] Takahiko Yanagitani, Katsuyoshi Katada, **Masashi Suzuki**, and Kiyotaka Wasa, “High electromechanical coupling in PZT epitaxial thick film resonators at 550 °C”, 2014 IEEE International Frequency Control Symposium, Taiwan, May 2014. (ポスター).
- [18] Takahiko Yanagitani, Katsuyoshi Katada, **Masashi Suzuki**, and Kiyotaka Wasa, “Second overtone mode polarization inverted resonator consisting of (001)/(00-1) PbTiO₃ thin film”, 2014 IEEE Ultrasonics Symposium, 5H-5, Chicago, Sep. 2014 (口頭).

国内学会

(筆頭：口頭 11 件，ポスター 9 件)

- [1] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “Piezoelectric properties of c-axis highly tilted AlN films”, The 30th Symposium on UltraSonic Electronics USE2009, 3P3-3, 京都, 2009.11. (ポスター)
- [2] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “傾斜配向 AlN 膜の構造が横波音響特性におよぼす影響”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2010, A-3, 仙台, 2010.2. (口頭)
- [3] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “傾斜配向 AlN 膜の結晶粒界と横波音響特性”, 日本音響学会 2010 年春季研究発表会, 3-Q-4, 東京, 2010.3. (ポスター)
- [4] **Masashi Suzuki** and Takahiko Yanagitani, “In-plane and out-of-plane orientation control of AlN films by ion beam assisted RF magnetron sputtering”, The 31st Symposium on Ultrasonic Electronics USE2010, 3P-26, 東京, 2010.12. (ポスター)
- [5] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “c 軸平行配向 AlN 膜を用いた極性反転すべり共振子”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2011, G-3, 仙台, 2011.1. (口頭)
- [6] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “IBAD 法を用いた c 軸平行配向 AlN 薄膜の作製および極性反転すべり共振子への応用”, 電気通信情報学会, US2011-54, 仙台, 2011.9. (口頭)
- [7] **Masashi Suzuki**, Nobuhiro Suganuma, Takahiko Yanagitani, “Polarization-inverted multilayer shear mode resonator with c-axis parallel AlN film fabricated by IBAD”, The 32nd Symposium on Ultrasonic Electronics USE2011, 2P3-7, 京都, 2011.11. (ポスター)
- [8] **鈴木雅視**, 菅沼信広, 柳谷隆彦, 小田川裕之, “(0001)配向 AlN および ScAlN 薄膜を用いた極性反転共振子”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2012, C-5, 仙台, 2012.1. (口頭)
- [9] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “c 軸平行配向 AlN 圧電膜を用いた高次モード極性反転すべりモード共振子”, 日本音響学会 2012 年春季研究発表会, 2-P-13, 神奈川, 2012.3. (ポスター)
- [10] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “イオンビームアシストスパッタ法による c 軸平行 AlN 薄膜/石英基板の形成”, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 17a-B5-2, 東京, 2012.3. (口頭)
- [11] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, 小田川裕之, “c 軸垂直極性反転 ScAlN 多層膜を用いた高次モード音響共振子”, 日本音響学会 2012 年秋季研究発表会, 2-P-a4, 長野, 2012.9. (ポスター)

- [12] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, 小田川裕之, “イオンビーム照射成膜による(0001)配向 ScAlN 薄膜の極性制御と極性反転構造の実現”, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 13a-C3-9, 松山, 2012.9 (口頭)
- [13] **Masashi Suzuki**, Takahiko Yanagitani, and Hiroyuki Odagawa, “ScAlN multilayer second overtone mode resonator fabricated by Al₂O₃ ingot sputter deposition!”, The 33rd Symposium on Ultrasonic Electronics USE 2012, 3Pb3-6, 千葉, 2012.11. (ポスター)
- [14] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “AlN 系薄膜におけるイオンビームを用いた c 軸平行螺旋構造および c 軸垂直極性反転構造の形成”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2013, A-4, 仙台, 2013.1. (口頭)
- [15] **鈴木雅視**, 伊藤一也, 柳谷隆彦, “希土類を添加した GaN 薄膜の相境界付近における巨大圧電性”, 2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会, 27a-PB1-3, 神奈川, 2013.3. (ポスター)
- [16] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “イオンビームアシスト成膜による c 軸平行極性反転 AlN 多層構造の形成”, 2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会, 29p-B2-16, 神奈川, 2013.3. (口頭)
- [17] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “イオンビームアシスト成膜法による c 軸平行螺旋構造 AlN 薄膜の形成”, 2013 年秋季第 74 回応用物理学会学術講演会, 19a-A12-2, 京都, 2013.9. (口頭)
- [18] **Masashi Suzuki**, and Takahiko Yanagitani, “Temperature coefficient of elastic and GHz piezoelectric properties in ScAlN films”, The 34th Symposium on Ultrasonic Electronics USE 2012, 2P3-3, 京都, 2013.9. (ポスター)
- [19] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, 片田克吉, “c 軸傾斜 ScAlN 薄膜の擬似すべりモード電気機械結合係数”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2014, E-4, 仙台, 2014.1. (口頭)
- [20] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “イオンビーム照射成膜による c 軸垂直配向希土類 GaN 薄膜の形成”, 2014 年春季第 61 回応用物理学関係連合講演会, 17a-F4-3, 神奈川, 2014.3. (口頭)
- [21] **鈴木雅視**, 柳谷隆彦, “イオン照射による c 軸垂直配向 ScAlN 薄膜の極性反転現象”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A14-16, 北海道, 2014.9. (口頭)

(非筆頭：口頭 15 件，ポスター4 件)

- [22] 柳谷隆彦, 荒川和樹, 鈴木雅視, 加納一彦, 勅使河原明彦, 秋山守人, “c 軸傾斜配向 ScAlN 膜の擬似すべりモードにおける巨大圧電性”, 電気通信情報学会, (16), 仙台, 2010.9. (口頭)
- [23] Takahiko Yanagitani, Kazuki Arakawa, Masashi Suzuki, Kazuhiko Kano, Akihiko Teshigawara, and MoritoAkiyama, “Giant shear mode electromechanical coupling in c-axis tilted ScAlN films”, The 31st Symposium on Ultrasonic Electronics USE2010, 3P-24, 東京, 2010.12. (ポスター)
- [24] Nobuhiro Suganuma, Masashi Suzuki, and Takahiko Yanagitani, “Electromechanical coupling in ScAlN films fabricated by sputtering of Sc grain ingot”, The 32nd Symposium on Ultrasonic Electronics USE2011, 2P3-8, 京都, 2011.11. (ポスター)
- [25] 菅沼信広, 鈴木雅視, 柳谷隆彦, “Sc 粒スパッタによる巨大圧電性(0001)ScAlN 薄膜の作製－効率的な Sc 代替材料探索を目指した成膜法－”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2012, B-2, 仙台, 2012.1. (口頭)
- [26] 柳谷隆彦, 菅沼信広, 鈴木雅視, “Sc 粒スパッタによる巨大圧電性(0001)配向 ScAlN 薄膜共振子の作製”, 2012 年春季第 59 回応用物理学関係連合講演会, 18p-C3-1, 東京, 2012.3. (口頭)
- [27] 生駒遼, 柳谷隆彦, 高柳真司, 鈴木雅視, 小田川裕之, 松川真美, “RF マグネトロンスパッタ法における基板へのイオン照射を用いた c 軸配向 ZnO 薄膜の極性制御”, 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 13a-C3-10, 松山, 2012.9. (口頭)
- [28] Ryo Ikoma, Takahiko Yanagitani, Shinji Takayanagi, Masashi Suzuki, Hiroyuki Odagawa, and Mami Matsukawa, “Control of Zn- or O-polar c-axis oriented ZnO films by different ion bombardment conditions”, The 33rd Symposium on Ultrasonic Electronics USE 2012, 1Ja3-4, 千葉, 2012.11. (口頭)
- [29] Kazuya Ito, Masashi Suzuki, and Takahiko Yanagitani, “Giant electromechanical coupling in c-axis oriented ScAlGaIn films”, The 33rd Symposium on Ultrasonic Electronics USE 2012, 3Pb1-4, 千葉, 2012.11. (ポスター)
- [30] 伊藤一也, 鈴木雅視, 柳谷隆彦, “希土類を添加した AlN および GaN 薄膜の圧電特性”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2013, A-7, 仙台, 2013.1. (口頭)
- [31] 柳谷隆彦, 鈴木雅視, 和佐清孝, “PZT 系単結晶薄膜の GHz 帯圧電特性とバイアス印可時の分極反転挙動”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2013, D-1, 仙台, 2013.1. (口頭)

- [32] 生駒遼, 柳谷隆彦, 高柳真司, 鈴木雅視, 小田川裕之, 松川真美, “c 軸配向 ZnO 膜の極性制御と極性反転高次モード共振子への応用”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2013, D-5, 仙台, 2013.1. (口頭)
- [33] 生駒遼, 柳谷隆彦, 高柳真司, 鈴木雅視, 小田川裕之, 松川真美, “c 軸配向 ZnO 薄膜を用いた極性反転高次モード多層共振子”, 2013 年春季第 60 回応用物理学関係連合講演会, 29a-B5-3, 神奈川, 2013.3. (口頭)
- [34] Takahiko Yanagitani, Masashi Suzuki, and Kiyotaka Wasa, “Investigation of polarization switching behavior in epitaxial PZT films by using GHz ultrasonic excitation characteristics”, The 34th Symposium on Ultrasonic Electronics USE 2012, 1J3-4, 京都, 2013.11. (口頭)
- [35] 柳谷隆彦, 片田克吉, 鈴木雅視, 和佐清孝, “エピタキシャル PZT 系厚膜の 550°Cにおける高い電気機械結合係数”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2014, B-1, 仙台, 2014.1. (口頭)
- [36] 片田克吉, 柳谷隆彦, 鈴木雅視, 和佐清孝, “PZT 系エピタキシャル薄膜を用いた二次モード分局反転共振子”, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2013, F-1, 仙台, 2014.1. (口頭)
- [37] 片田 克吉, 鈴木 雅視, 柳谷 隆彦, “エピタキシャル PZT 厚膜を用いた高温 600°Cにおける高効率超音波励振”, 日本音響学会 2014 年春季研究発表会, 3-P4-4, 東京, 2014.3. (ポスター)
- [38] 片田克吉, 柳谷隆彦, 鈴木雅視, 和佐清孝, " PbTiO₃ エピタキシャル薄膜を用いた二次モード分極反転共振子", 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 18a-A9-8, 北海道, 2014.9. (口頭)
- [39] 片田克吉, 柳谷隆彦, 鈴木雅視, 和佐清孝, " PbTiO₃ エピタキシャル薄膜を用いた二次モード分極反転共振子", 電子情報通信学会-超音波-, 静岡, US2014-54, 2014.10. (口頭)

受賞等

- [1] 学生研究奨励賞副学長表彰, 鈴木雅視, 2011.3
- [2] 第 28 回日東財団学術振興財団 海外派遣助成, 鈴木雅視, 2011.9
- [3] 学生研究奨励賞学長表彰, 鈴木雅視, 2012.3
- [4] 公益財団法人 NEC C&C 財団 国際会議論文発表者助成, 鈴木雅視, 2012. 4
- [5] 日本音響学会 第 5 回 (2012 年春季研究発表会) 学生優秀発表賞, 鈴木雅視, 2012.9
- [6] 学生研究奨励賞副学長表彰, 鈴木雅視, 2013.3
- [7] 第 34 回 (2013 年春季) 応用物理学会講演奨励賞, 鈴木雅視, 2013.9
- [8] 学生研究奨励賞副学長表彰, 鈴木雅視, 2014.3