



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2006091S

BL番号：BL11

(様式第5号)

RFスパッタ法で作製した窒化物圧電薄膜の エックス線吸収微細構造解析

X-ray absorption fine structure analysis of Nitride-based piezoelectric thin films
prepared by radio-frequency sputtering

大曲 新矢、上原 雅人

Shinya Ohmagari, Masato Uehara

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

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

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Beyond 5G/6G用途の高周波共振デバイスとして応用が期待される Sc 添加 GaN 圧電薄膜に関して、Sc および Ga 原子周囲の局所構造を、NEXAFS/EXAFS 法により解析した。Sc を添加した GaN 圧電薄膜 ($\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) の NEXAFS Sc K-edge スペクトルでは、4490 eV 付近に明瞭な pre-edge peak が観察された。これは 3d 遷移金属である Sc の配位構造が四面体対称であることに起因すると考えられる。Sc 濃度に対する pre-edge peak の強度依存性を評価したところ、Sc 濃度の高濃度化に伴いピーク強度が減少した。これは Sc の配位構造の変化を反映していると考えられる。

(English)

The local structure near Sc and Ga atoms in Sc-doped GaN piezoelectric thin films, which are expected to be used as high frequency resonant devices for Beyond 5G/6G applications, has been investigated by NEXAFS/EXAFS. Sc-doped GaN piezoelectric thin films ($\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) showed a clear pre-edge peak around 4490 eV. The intensity dependence of the pre-edge peak on the Sc concentration was evaluated, and the peak intensity decreased with increasing Sc concentration, which would reflect the change in the coordination structure of Sc atoms.

2. 背景と目的

ウルツ鉱型で c 軸方向に自発分極を持つ窒化物圧電体は、比誘電率が低く、ヤング率が高いことから、高周波フィルタ*1 やセンサ、エネルギーハーベスタ等の正圧電効果を利用する素子として応用されている。例えば、窒化アルミニウム (AlN) は、Q 値*2が高いことから、SAW や BAW などの高周波共振デバイスに用いられており、スマートフォンなどの移動端末に搭載されている。

今後、Beyond 5G/6G 通信の高周波数化や周波数帯の近接化に向けて、圧電性の更なる向上が求められている。産総研の秋山らは、AlN 中にスカンジウム (Sc) を添加することで、圧電性が大きく向上することを発見し [Akiyama *et al.*, *Adv. Mater.* (2009)], Sc 固容量が 43% のときに窒化物材料中で最高の圧電性 (圧電定数 d_{33} : 28 pC/N) を示すことを見出した。このブレークスルーをきっかけとして、窒化ガリウム (GaN) 圧電体についても作製が試みられ、AlN 薄膜と同様に Sc 添加によって圧電性が大きく向上することが報告された [Uehara *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* (2019)]。これまでに、Sc-AlN と Sc-GaN のいずれも、Sc 添加によって c 軸及び a 軸方向の格子定数比 (c/a) が減少することが XRD によって明らかになっている。また、多くの第一原理計算では、ウルツ鉱特有の四面体配位構造が Sc 添加により変化することが示されている。

本研究では、窒化物圧電薄膜の元素添加による配位構造や結合状態の変化を調べることを目的として、X 線吸収微細構造解析 (NEXAFS/EXAFS) に取り組む。RF スパッタ法で圧電性の異なる窒化物圧電薄膜を作製し、Ga-N、Sc-N の結合状態の変化を系統的に調べることを目的とする。

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

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

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

反応性スパッタリング法により、Si 基板上にスカンジウムを添加した窒化物圧電薄膜を形成した。薄膜の微細構造を解明するために、BL11 にて NEXAFS/EXAFS 測定を行った。

測定対象元素および吸収端のエネルギー

- ・ Sc-K 端 (4.5 keV)
- ・ Ga-K 端 (10.4 keV)

測定法

- ・ 転換電子収量法 (Conversion electron yield: CEY)
- ・ 蛍光法 (Fluorescence yield : FY)

XAFS 解析には、Athena、Artemis を用いた。

4. 実験結果と考察

図 1 に、Sc を添加した GaN 圧電薄膜 ($\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) の NEXAFS Sc K-edge スペクトルを示す。いずれの試料でも 4490 eV 付近に明瞭な pre-edge peak が観察された。これは 3d 遷移金属である Sc の配位構造が四面体対称であることに起因する [Yamamoto., *X-Ray Spectrom.* (2008)]。図 2 に Sc 濃

度に対するピーク強度変化を示す。ピークの強度が Sc 濃度の高濃度化により減少していることがわかった。これは Sc の配位構造が 4 配位から 5 配位、6 配位に変化すると第一原理計算で示されている現象を実験的にとらえていると考えられる。

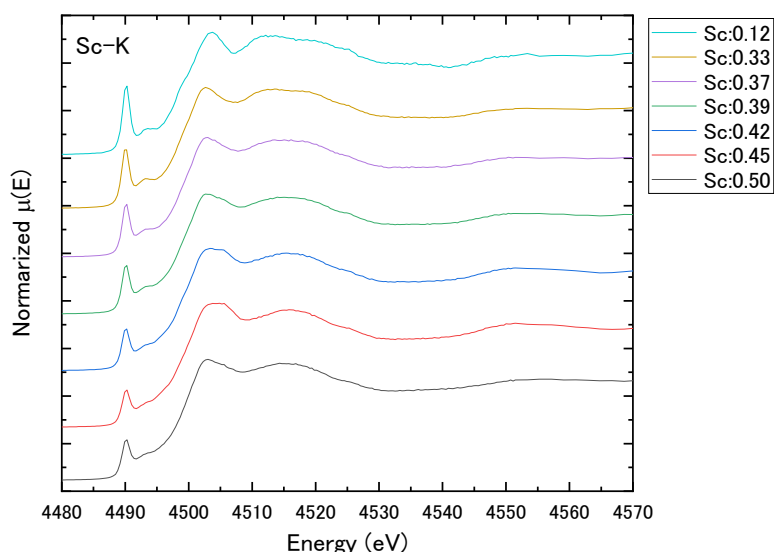


図 1 Sc を添加した GaN 圧電薄膜 ($\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$) の NEXAFS Sc K-edge スペクトル

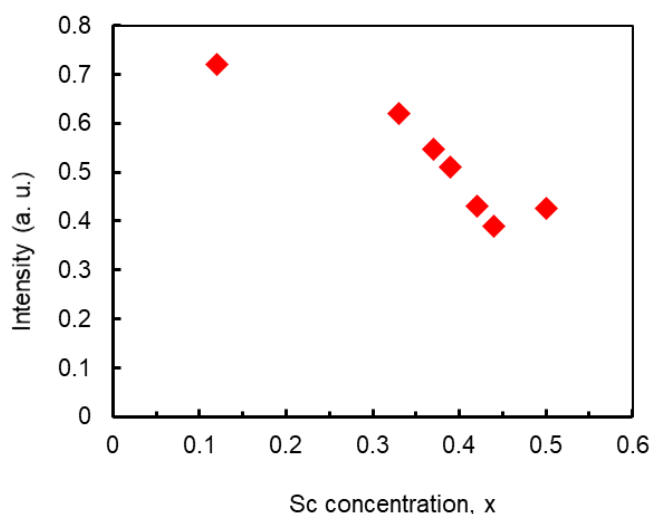


図 2 Pre-edge peak の強度と Sc 濃度(x)の関係

5. 今後の課題

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

6. 参考文献

- **M. Uehara**, Y. Amano, S. A. Anggraini, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure, Ceram. Int., in press (2021)

- S. A. Anggraini, **M. Uehara**, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Polarity Inversion of Aluminum Nitride Thin Films by using Si and MgSi Dopants, Sci. Rep., 10, 4369 (2020)
- S. A. Anggraini, **M. Uehara**, K. Hirata, H. Yamada, and M. Akiyama, Effects of different divalent cations in mTi-based codopants (m = Mg or Zn) on the piezoelectric properties of AlN thin films, Ceram. Intel., 46, 4015-4019, (2020)
- **M. Uehara**, T. Mizuno, Y. Aida, H. Yamada, K. Umeda, and M. Akiyama, Increase in the Piezoelectric Response of Scandium-doped Gallium Nitride Thin Films Sputtered Using a Metal Interlayer for Piezo MEMS, Appl. Phys. Lett., 114, 012902 (2019)
- K. Hirata, H. Yamada, **M. Uehara**, S. A. Anggraini, and M. Akiyama, First-principles study of piezoelectric properties and bonding analysis in (Mg, X, Al)N solid solutions (X = Nb, Ti, Zr, Hf), ACS Omega, 4, 15081-15086 (2019)
- S. A. Anggraini, **M. Uehara**, H. Yamada, and M. Akiyama, Mg and Ti codoping effect on the piezoelectric response of aluminum nitride thin films, Scr. Mater., 159, 9-12 (2019)
- **M. Uehara**, H. Shigemoto, Y. Fujio, T. Nagase, Y. Aida, K. Umeda, and M. Akiyama, Giant increase in piezoelectric coefficient of AlN by Mg-Nb simultaneous addition and multiple chemical states of Nb, Appl. Phys. Lett., 111, 112901 (2017)

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

窒化物圧電薄膜、高周波フィルタ、GaN、AlN、スカンジウム

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

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2022年 3月)