## 小特集

# 反応性スパッタリング成膜による 複合窒化物薄膜の応用展開

Application Development of Composite Nitride Piezoelectric Thin Films Prepared by Reactive Sputtering Deposition

# 1. はじめに

## 1. Introduction

 
 秋山守人

 AKIYAMA Morito

 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 (原稿受付:2022年5月20日)

第4世代通信システム(4G)から第5世代(5G)網への 整備が進む現在において、高速通信に伴う高周波化に応じ てスマートフォンなどの小型情報端末に搭載される高周波 フィルタの高性能化がますます高まっている. 高周波フィ ルタには大きく分けて,表面弾性波 (SAW) フィルタとバ ルク弾性波(BAW)フィルタの二つのタイプがある. BAW フィルタには圧電体薄膜として窒化アルミニウム (AIN) 薄膜が使用されている. AIN 薄膜は, 弾性波の伝播 速度,温度係数性能等が優れているため,BAW フィルタ の圧電材料として最適である.しかし、AIN 薄膜は他の圧 電体と比較して, 圧電性が低く高い動作電圧が必要とな り、省電力化が困難で、フィルタの挿入損失が大きくなる 問題があった.そこで,著者らはスカンジウム (Sc) 元素 を添加することによって、ScAIN 薄膜の圧電性が向上する ことを2009年に見出し、この問題を解決した[1]. 2017年 には、米 Broadcom 社より ScAIN 薄膜を用いた BAW フィ ルタが量産され、スマートフォンに現在でも搭載されてい る.

ScAIN 薄膜を作製する際には、プラズマプロセスの一種 である反応性マグネトロンスパッタリング法を用いた.ス パッタリング法は、プラズマ中のイオンをターゲット材料 の表面に引き込むことで、ターゲット表面から金属原子を たたき出し基材上に堆積させ薄膜を形成させる.反応性ス パッタリング法は、窒化や酸化などの化学反応を生じさせ るための反応性媒質としてもプラズマを利用する. 本小特集には、スマホ用高周波フィルタや超音波セン サ,エネルギーハーベスティングなどの電子デバイスの開発において重要な役割を担っている,ScAIN 薄膜を中心とした複合窒化物薄膜の最近の注目される研究動向とともに、国内外の具体的な研究例について述べる.また、複合窒化物薄膜の新たに見出された圧電性の増加や強誘電性などの物理的な特性についても解説し、現在の複合窒化物薄膜分野の研究開発状況を俯瞰的に紹介する.

第2章では、第一原理計算を用いた複合窒化物圧電材料 の探索について述べる.Sc元素を添加することにより、 AIN 薄膜の圧電性が飛躍的に向上することが報告されて以 来、単元素添加による圧電性向上の試みが行われてきた. しかし、Sc元素を超える元素種はいまだ見出されていな い.そこで、新たな試みとして二元素同時添加が注目され ているが、効率的に有効な元素の組み合わせを見出すこと が課題であった.ここでは、第一原理計算を利用した複数 添加元素の探索結果と圧電性向上のメカニズムについて紹 介する.

第3章では、反応性スパッタリング法による、ウルツ鉱 型窒化物の圧電性への元素添加効果に関する研究を紹介す る.多元同時スパッタリング法により、Scと同じⅢ族元素 の単独添加や Mg と遷移金属添加の共添加など、様々な研 究が行われおり.その結果から、著者らはウルツ鉱結晶の 格子定数比 c/a と圧電定数に相関があることを実証し、 MgNb 共添加では Sc 添加に匹敵する効果を見出した [2].また、最近では、Si や MgSi の添加によって分極が反 転することを見出し、様々な分野で注目されている[3].

Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tosu, SAGA 841-0052, Japan

author's e-mail: m.akiyama@aist.go.jp

第4章では,窒化物圧電薄膜のセンサ応用技術開発について述べ,ウルツ鉱型結晶構造を持つAINやScAIN圧電薄膜を利用したセンサとその活用を目指した取り組みについて紹介する.特に,金属薄板上に成膜して作製した厚さ1mm程度の薄型センサは,アコースティック・エミッション(AE)を検出可能かつ取付け場所の制限を受け難いため,半導体プロセスや機械加工プロセスの異常検知用として,また生産設備の状態診断用として広く活用できる.その適用効果を高める機械学習手法と組合せた手法についても紹介する.第5章では,最近新たに見出されたScAIN

の強誘電性や発電性能などの特性について紹介し,各種高 性能デバイスの実現に向けた課題,そして今後の展望につ いて述べる.

## 参考文献

- [1] M. Akiyama and T. Kamohara *et al.*, Adv. Mater. **21**, 593 (2009).
- [2] M. Uehara, T. Mizuno *et al.*, Appl. Phys. Lett. **114**, 012902 (2019).
- [3] S.A. Anggraini, M. Uehara et al., Sci. Rep. 10, 4369 (2020).



## 2. Searching for Novel Piezoelectric Nitrides Using First-Principles Calculations

山田浩志,平田研二 YAMADA Hiroshi and HIRATA Kenji 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 (原稿受付: 2022年 5月20日)

窒化アルミニウムにSc元素を添加することにより圧電応答が大幅に向上することが報告されて以来,新たな 金属元素添加物の探索が国内外で積極的に行われている.産業技術総合研究所(産総研)では,計算機シミュレー ションを利用した効率的な材料探索に取り組んでおり,得られた知見を材料開発にフィードバックする試みを実 施している.本章では,まず金属元素添加による圧電向上メカニズムについて解説した後に,第一原理計算を利 用した二元素添加に関するこれまでの取組とその成果について紹介する.

#### Keywords:

piezoelectricity, first-principles calculation, nitride, metal dopant, wurtzite structure

## 2.1 はじめに

第一原理計算は、量子力学の原理に基づいてシュレディ ンガー方程式を解くことで、物質中の電子状態、結晶構造、 各種物性等を実験によるパラメータを一切用いずに計算す る計算機シミュレーションの一つの手法である[1].もと もと理論物理を専門とする研究者が扱っていた方法である が、近年のソフトウェアや計算機の進展により実験を主と する研究者にも広く用いられるようになり、材料研究者に とっては電子顕微鏡装置やX線回折装置と同じような材料 解析ツールの一つとなっている.また未知物質の物性を予 測することが可能であることから、近年では新材料探索 ツールとしても利用されている.

産総研では圧電応答の向上を目的に窒化物圧電膜への金 属元素添加の研究開発に長年取り組んでいる.一方,二元 素以上の金属元素について実験的に調べることは時間やコ スト面から非常に困難な作業で,限られた元素の組合せや 組成域しか調べ切れておらず,材料探索としては不十分で あった.最近我々は第一原理計算を利用することで,これ までに報告されていない元素の組合せや組成域での圧電物 性の予測に取り組んでいる.実験での実証などまだ不十分 な点はあるが,本章ではその研究成果の一端を紹介する. なお第一原理計算の手法や計算モデルについては本稿では 説明しないので,ご興味ある方は原著論文や第一原理計算 の書籍,解説書を参照していただきたい[1,2].

#### 2.2 圧電応答向上のメカニズム

窒化アルミニウム (AIN) はウルツ鉱型結晶構造を持ち, *c* 軸方向に自発分極を持つことから (0001) 配向させた膜 は圧電性を示す. 産総研の秋山はAINにスカンジウム (Sc) 元素を添加することで最大5倍近くまで圧電歪定数 d<sub>33</sub> を 向上させることに成功した[3]. ここで圧電の性能指標と なる圧電定数について注記しておく. 圧電定数にはデバイ ス用途に応じて様々な指標が用いられているが,本章では 圧電歪定数 d<sub>33</sub> と圧電応力定数 e<sub>33</sub> のみを取り扱う. 圧電歪 定数 d<sub>33</sub> はピエゾメーターで実験的に測定される定数であ り,アクチュエータの性能指数として一般的に使われてい る.一方,圧電応力定数 e<sub>33</sub> は第一原理計算で直接計算され る定数であり,ウルツ鉱型結晶では式(1)で表される.

$$e_{33}(x) = e_{33}^{\text{clamped-ion}}(x) + \frac{4eZ_{33}(x)}{\sqrt{3}a(x)^2} \frac{\mathrm{d}u(x)}{\mathrm{d}\varepsilon}$$
(1)

第1項は原子位置を固定した際の e<sub>33</sub>,第2項の Z<sub>33</sub> はボル ン有効電荷,du/de は内部パラメータの歪感度となる.ま た圧電歪定数 d<sub>33</sub> と圧電応力定数 e<sub>33</sub> の間には弾性定数 C<sub>33</sub> を用いて式(2)の関係が近似的に成り立っている.

$$d_{33} \approx e_{33} / C_{33} \tag{2}$$

さて Sc 元素添加 AIN (ScAIN) による圧電向上について 話を戻すと,そのメカニズムについて第一原理計算による 詳細な解析結果がTasnádi等により報告されている[4].彼 らの報告によると添加したScはAIサイトに置換しており, 各金属イオン (Al, Sc)の内部パラメータの歪感度(式 (1)における du/dɛ)の増大により圧電応力定数 e<sub>33</sub>が増加 していることがわかった.一方,弾性定数 C<sub>33</sub> も Sc の添加 により減少しており, Sc 添加による圧電歪定数 d<sub>33</sub>の増加 は弾性的な軟化に起因していると考えられている.また,

Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tosu, SAGA 841-0052, Japan

corresponding auhtor's e-mail: hiro-yamada@aist.go.jp

この弾性的な軟化は、ウルツ鉱構造から無極性窒化ホウ素 (BN)型構造への遷移とそれに伴う格子定数比 c/a の変化 に関連することが指摘されている[5].たとえば理想的な ウルツ鉱型構造は4配位構造で格子定数比 c/a は1.63であ る.一方,BN型構造は六方晶で、金属-窒素の結合が c 面内に3配位と c 軸方向上下に2配位を有する5配位の結 晶構造を取る.すなわち、ウルツ鉱構造を c 軸に圧縮した ような構造で、格子定数比 c/a は1.2程度となる.ScAIN の場合、Sc 濃度が高くなると、c/a が急激に低下すること が実験・理論計算により報告されており、AIN への添加元 素による c/a の低下は、圧電特性を議論する上での一つの 指標として捉えられている.

## 2.3 Mg と V 族, Ⅳ 族元素の共添加効果

添加する金属元素の選択方法として、構成原子をイオン と考える方法が行われている. すなわち AIN の場合, AI イオンは三価であることから、添加元素候補としてホウ素 (B) イオン, ガリウム(Ga) イオン, インジウム(In) イオン, イットリウム(Y)イオンなどの三価イオンがこれまで考え られてきた.しかしながらこれらの金属元素添加は圧電性 能の向上にはあまり効果がなかったことから、価数の異な る二種類の元素を共添加する新たな方法が岩崎等から提案 された[6]. 岩崎等は、二価と四価もしくは二価と五価の イオンを合計の価数が三価となるよう組成を調整して共添 加することを提案した.二価であるマグネシウム(Mg)と 四価であるチタン(Ti), ジルコニウム(Zr), ハフニウム (Hf),五価であるニオブ(Nb)の二元素添加による実験や 計算による結果が報告されており,いずれも圧電性能の向 上に有効であることが示されている[6-13]. 図1に実験結 果と計算結果の比較を示す.計算については我々の第一原 理計算による結果を載せている.計算モデルや用いた計算



図1 AIN, Sc 添加 AIN, 二元素添加 AIN の圧電定数 d<sub>33</sub>の計算 値および実験値. Adapted with permission from Ref. 13. Copyright {2019} American Chemical Society.

手法については原著論文を参照していただくとして,要点 は簡易的なモデルを利用したにもかかわらず低濃度添加量 (12.5 at%)において計算値と実験値がよく一致してお り,我々の使った計算手法の妥当性がある程度担保されて いることを示している.また図2にこれらの圧電応力定数  $e_{33}$ と弾性定数 $C_{33}$ の計算結果を示すように,AINと比較し ていずれの金属元素添加でも圧電応力定数 $e_{33}$ は増加し, 弾性定数 $C_{33}$ は減少しており,これはSc元素添加と同様に 圧電性能の向上は弾性軟化に起因することを示している. 実際に,計算した電子状態からCOHP(Crystal Orbital Hamilton Population)解析を利用して原子間の化学結合状 態を評価したところ,Mg-N,Ti-N,Nb-N間で共有結合が 弱くなっていることがわかり,共添加による弾性軟化は共 有結合の弱結合化に起因していることを我々は主張してい る.

これまでは金属イオンの価数を固定して考えていたが, 産総研の上原等はMgNb二元素添加AIN圧電膜 (MgNbAIN)において,Nbの価数状態が三価,四価,五価 の複数の状態(多価数状態)で存在していることを報告し た[11].またNbイオンの多価数状態は添加したMg/Nb 比に応じて変化しており,圧電歪定数 d<sub>33</sub> も添加濃度と添 加元素比に大きく依存していることを報告している.この ような多価数状態は MgTi 共添加 AIN (MgTiAIN)でも報 告されており[12],遷移金属特有の現象だと考えられる.

我々はこの特異な現象を明らかにするため,MgNbAIN について第一原理計算を利用した解析に取り組んでおり, その成果を次に紹介する[14].Mg/Nb比を1,1.67,2と変 えた時のMg+Nb添加濃度依存性を図3に示す.圧電歪定 数 d<sub>33</sub>,圧電応力定数 e<sub>33</sub>はMg+Nb濃度の増加とともに増 大,弾性定数 C<sub>33</sub>は減少し高濃度側で反転する.それぞれ の物性定数の添加濃度依存性はScAINの場合と共通してお



図2 AIN, Sc 添加 AIN, 二元素添加 AIN の圧電応力定数 e<sub>33</sub> と弾性定数 C<sub>33</sub>の計算結果. Adapted with permission from Ref. 13. Copyright {2019} American Chemical Society.



図 3 各 Mg/Nb 比における Mg+Nb 共添加 AIN の添加濃度依存 性. (a) 圧電歪定数 *d*<sub>33</sub>, (b) 弾性定数 *C*<sub>33</sub>, (c) 圧電応力定 数 *e*<sub>33</sub>.

り,式(1)の du/dε の解析結果も総合的に考えて, Mg+Nb 濃度増加による圧電性能の向上は弾性軟化によるものと考 えている.一方,高濃度側の反転現象については ScAIN でも見られており, BN 型への相転移に起因するものであ る. Mg/Nb比依存性に関しては,圧電定数の最大値やその Mg+Nb 濃度値が異なっており,Mg/Nb=1.67 で最も高い 値となり実験結果の傾向と整合していた.圧電応力定数  $e_{33}$ の詳細な解析から,これらの添加濃度依存性や Mg/Nb 比依存性は主に Nb の  $Z \times du/d\epsilon$  (式(1)を参照)と相関し ていることがわかった.現在,各イオンの原子間結合に関 する解析を進めており,先に述べた Nb の多価数状態も含 めた現象の理解に繋がるものと期待している.また,圧電 特性は、固溶体の結晶構造モデルによって影響を受ける可 能性があり、実験結果との比較には注意を要する.実験結 果においても結晶性や配向性、極性の分布などの視点に よって圧電特性の解釈は異なる.ゆえに計算結果と実験結 果の整合性を議論するには、多方面からの詳細な分析や解 析に基づいた解釈が必要であり、本研究においてはこの点 が今後の課題といえる.

## 2.4 Mg と遷移金属元素(VI 族)の共添加効果

前節で述べた通り、添加金属元素のうち遷移金属の価数 は多価数状態にあった.したがって、固定した価数の元素 に限定されるのではなく、より多くの選択肢(添加元素の 組合せ)があるのではないかとの考えに至った. そこで 我々は Mg と組み合わせる金属元素を遷移金属元素すべて に広げて材料探索を行っている.本節では二元素添加 AIN のMgのカウンターパート元素にVIA 族元素(クロム (Cr), モリブデン (Mo), タングステン (W)) を組合わ せた場合の第一原理計算の結果について紹介する[15]. 図4に MgCr 共添加 AlN (MgCrAlN), MgMo 共添加 AlN (MgMoAlN), MgW 共添加 AlN (MgWAlN)の格子定数 の共添加濃度依存性を示す. ここでは添加二元素の比は1 として計算している.格子定数比 c/a はウルツ鉱型結晶構 造の構造状態を評価する重要な指標であり圧電性能と相関 がある [16]. c/a が1.633の時, 理想的なウルツ鉱型構造と 呼ばれ圧電定数はゼロに近く、それから cla が減少するに つれて圧電定数は増大する関係にある. c/a = 1.2 で BN 型構造に構造相転移し圧電性は消失する.以上の情報をも とに図を眺めると、MgCrAlN, MgMoAlN, MgWAlNのい ずれの共添加においても添加量の増加とともに c/a は減少 しており、総合添加濃度(x+y) 0.5から0.8で急激に1.2 に近づいている.この計算結果は添加量の増加にともない 圧電性が向上し高濃度側で BN 型構造に相転移し圧電性を 示さなくなることを示唆している.

次に圧電歪定数 $d_{33}$ , 圧電応力定数 $e_{33}$ , 弾性定数 $C_{33}$ の添 加濃度依存性を図5に示す. c/aの濃度依存性から示唆さ れた通り, すべての添加元素の組合せで圧電性の向上が確 認できた. 圧電歪定数 $d_{33}$ の添加濃度依存性から 0.25  $\leq$  x+y  $\leq$  0.5 の濃度範囲で, MgMoAIN と MgWAIN は高い $d_{33}$ 値を示し, これはTalley ら[5]が報告したScAIN の計算値(同じ濃度範囲で最大 $d_{33} \approx 30$  pC/N)に匹敵す る. x+y > 0.25 の濃度範囲の MgCrAIN は MgMoAIN と MgWAINに比べ圧電歪定数 $d_{33}$ がそれほど大きくはなって いない. この傾向は, この濃度範囲では圧電応力定数 $e_{33}$ がほとんど変化せず,弾性定数 $C_{33}$ がMgMoAIN や MgWAINに比べて高いことに起因している. また添加濃 度の増加に伴う弾性定数の減少がみられるため, ScAIN と同様に MgTMAIN(TM=Cr, Mo, W)でも弾性軟化が  $d_{33}$ の上昇に寄与していることが明らかになった.

次に MgTMAIN (TM=Cr, Mo, W)の弾性軟化の起源 を原子間結合の観点から考察した. AIN は共有結合性化合 物であり, AlとNの強い引力相互作用により高い弾性定数 を持つ. 添加元素による弾性軟化を評価するためには, 原



図4 (a) MgCrAIN, (b) MgMoAIN, (c) MgWAIN におけるウ ルツ鉱構造の格子定数 a, c, c/a の計算結果. Reprinted from J. Phys. Chem. Sol., 152, Kenji Hirata, Hiroshi Yamada, Masato Uehara, Sri Ayu Anggraini, and Morito Akiyama, Enhancement of piezoelectric property in MgTMAIN (TM = Cr, Mo, W): First-principles study, 109913, Copyright (2021), with permission from Elsevier.

子間結合(イオン結合と共有結合)を調べる必要がある. イオン結合については,原子の価数をBader 電荷解析に よって評価し,共有結合に関しては,金属原子と窒素原子 間の電子状態を COHP 解析によって調べた. Al の Bader 電荷は 2.35 であり,Mgと TM (Cr, Mo, W)の電荷は 1.59 と Al の電荷より低いことがわかった. この解析結果は, MgTMAIN が AIN よりもイオン結合が弱いことを示唆し ており,弾性軟化に関与している可能性がある.積分



図5 MgTMAIN (TM = Cr, Mo, W)の圧電特性の計算結果.(a) 圧電歪定数 d<sub>33</sub>, (b)圧電応力定数 e<sub>33</sub>, (c)弾性定数 C<sub>33</sub>. Reprinted from J. Phys. Chem. Sol., 152, Kenji Hirata, Hiroshi Yamada, Masato Uehara, Sri Ayu Anggraini, and Morito Akiyama, Enhancement of piezoelectric property in MgTMAIN (TM = Cr, Mo, W): First-principles study, 109913, Copyright (2021), with permission from Elsevier.

COHP (ICOHP) の解析結果を図6に示す. ICOHP は結合 対の強さを示し、負の値が大きいほど共有結合が強いこと を意味している. Mg-NのICOHP は Al-Nよりも大きく、こ れは Mg-Nの共有結合が Al-Nよりも弱いと理解される. さ らに、Cr-NのICOHP は Mo-N および W-N 結合のそれより も低かった. この結果は、MgCrAINが MgMoAINや MgWAINよりも共有結合が強いことを示している. した がって、MgCrAINが MgMoAINや MgWAINよりも弾性定



図 6 (a) MgCrAIN, (b) MgMoAIN, (c) MgWAIN のフェルミ エネルギー(EF) における金属と窒素のペアの ICOHP の計 算値. Reprinted from J. Phys. Chem. Sol., 152, Kenji Hirata, Hiroshi Yamada, Masato Uehara, Sri Ayu Anggraini, and Morito Akiyama, Enhancement of piezoelectric property in MgTMAIN (TM = Cr, Mo, W): Firstprinciples study, 109913, Copyright (2021), with permission from Elsevier.

数 C<sub>33</sub> が高いのは, Cr-N の共有結合が比較的強いことに起 因すると考えられる.また添加濃度の増加とともに共有結 合性の弱い Mo-N, W-N が相対的に増加することが弾性軟 化の原因だと考えられる.

## 2.5 まとめ

2.3節では、すでに実験的に確かめられている二元素添 加AINについて第一原理計算による圧電物性計算の確かさ を実証してきたことについて述べた. その中で添加する金 属元素は複数の価数状態を取っており、材料設計として固 定された価数に基づいた指針に限定されない可能性を示し た. その研究成果を踏まえ, Mg と VI 族遷移金属の組合せ による新たな二元素添加 AIN の圧電性に関する計算機シ ミュレーションの結果を4節で紹介した.これらについて は,現在,成膜実験による圧電物性の検証が行われており ScAlN を超える材料の実現が期待されている.元素周期表 を眺めると二元素添加でもその組み合わせは膨大であり, この未開の材料探索空間を調べることは計算機シミュレー ションを利用するにしても現実的ではない. 産総研では手 始めに Mgを固定してカウンターパート元素としてすべて の遷移金属を網羅的に調べたが[17],次の探索空間として Mgの価数安定性に着目しHf(四価)をMgに代わる固定 元素として網羅的な計算を実施している[18]. 論文への未 発表データもあり本章では詳細については述べないが、有 望な元素の組合せを見出すとともに、元素周期や最外殻電 子数と圧電物性の間に新たな相関関係を見出しており、今 後の詳細な解析により弾性軟化とは異なる新たな圧電向上 機構が見つかるものと期待している.

## 参 考 文 献

- [1]小口多美夫:バンド理論(内田老鶴圃, 1999).
- [2] 寺倉清之: 固体物理 35,620 (2001).
- [3] M. Akiyama et al., Adv. Mater. 21, 593 (2009).
- [4] F. Tasnádi et al., Phys. Rev. Lett. 104, 137601 (2010).
- [5] K.R. Talley et al., Phys Rev. Mater. 2, 063802.
- [6] Y. Iwazaki et al., Appl. Phys. Express 8, 061501 (2015).
- [7] T. Yokoyama *et al.*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control **61**, 1322 (2014).
- [8] T. Yokoyama *et al.*, 2016 IEEE International Ultrasonic Symposium (IUS), pp1-4 (2016).
- [9] C. Tholander *et al.*, Phs. Rev. B: Condens. Mater. Mater. Phys. **92**, 174119 (2015).
- [10] K. Tagami et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 058004 (2017).
- [11] M. Uehara et al., Appl. Phys. Lett. 111, 112901 (2017).
- [12] S.A. Anggraini *et al.*, Scr. Mater. **159**, 9 (2019).
- [13] K. Hirata et al., ACS Omega 4, 15081 (2019).
- [14] Y. Mori et al., 第80回応用物理学会秋季学術講演会 19a-PB1-1 (2019).
- [15] K. Hirata et al., J. Phys. Chem. Sol. 152, 109913 (2021).
- [16] H. Momida and T. Oguchi, Appl. Phys. Express 11, 041201 (2018).
- [17] K. Hirata et al., US 2022/0073348 A1.
- [18] 平田研二 他:特開 2021-123199.

# 小特集 反応性スパッタリング成膜による複合窒化物薄膜の応用展開 3.反応性スパッタリング成膜によるウルツ鉱型窒化物の 圧電性への元素添加効果に関する研究

## 3. Investigation of Alloying Effect on Piezoelectricity in Wurtzite Nitride by Reactive Sputtering Deposition

アンガライニ スリ アユ,上原雅人 ANGGRAINI Sri Ayu and UEHARA Masato 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 (原稿受付: 2022年 5 月20日)

AlNの圧電性へのSc添加効果が見出されて以来,様々な元素添加効果の研究が行われている.我々はスパッ タリング法で実際に成膜し,Scに匹敵するMgとNbの2元素添加効果などを見出してきた.その他の多くの元 素探索調査から,複合窒化物の圧電定数は格子定数比 c/a やヤング率と相関があることが実験でも明らかになっ た.更に,元素添加は極性制御にも利用できることがわかり,様々な分野で注目されている.

## Keywords:

nitride, wurtzite, co-sputtering, alloying, crystal structure, polarization

## 3.1 はじめに

圧電材料はセンサやアクチュエータ,共振子など様々な MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスに使 われている. 窒化アルミニウム (AIN) にスカンジウム (Sc) 添加することで圧電性能が飛躍的に向上することが 見出されて以来,センサや通信用高周波フィルタなどの先 端的な MEMS デバイスへの ScAIN の利用が広がっている. 本グループでは,第一原理計算による物性予測を踏まえた 上で,実際に成膜して高い圧電性を示す複合窒化物の開発 を進めている.

本研究の成膜にはスパッタリング法を用いている. AIN や窒化ガリウム (GaN) などの窒化物薄膜はエレクトロニ クス分野での活躍を目にすることが多く,その作製には有 機金属化学気相法 (MOCVD法)が用いられている. しか し,MEMSデバイスはシリコン基板や金属電極層が組み込 まれるので,これらがダメージを受けたり,化学反応しな いように,低いプロセス温度が求められる.低温での成膜 が見込めるスパッタリング法で,性能の高い圧電薄膜を開 発することは生産プロセスの観点からも重要である.

本研究では,AINやGaNの圧電性能を高める効果的な添 加元素を探索している.複数のカソードを用いた多元同時 スパッタリング法は、様々な元素を検討する上で便利であ る.また、窒素ガス雰囲気での反応性スパッタリング法を 採用している.窒化物ターゲットの作製は容易ではなく, GaNなどの販売されている一部を除き、時間や費用のコス トがかかる.少なくとも、本研究のような材料探索の段階 では金属ターゲットを用いてプロセス中に窒素と反応させ る方法が効率的と考えている.

ところで, 圧電材料の利用は必ずしも単結晶である必要 はない. 我々の研究対象であるウルツ鉱型結晶は, 図1に 示すように*c*軸方向に極性を持つ[1]. これが圧電性の起源 であるので, 図2のような*c*軸に配向した多結晶で十分な 性能を発揮する[2]. 但し, *c*軸配向膜であっても,極性方 向の制御が必要である. 極性方向は成膜条件等によって変 化するので,極性が反対の結晶が混在する場合がある [3,4]. 反対方向の極性が互いに打ち消しあってしまい,全 体としての圧電反応を示さない状態にならないよう,極性 方向に注意する必要がある.

以上のような視点で,実際にスパッタリング法で成膜し て材料開発を進めている.まず第3.2節で,実際に圧電性が 向上した元素添加効果について述べる.ScがGaNの圧電性 にも効果的であることの実証や,AINへのSc以外の元素添 加効果について紹介する.第3.3節では元素添加による極 性制御について紹介する.上で述べたように,圧電材料の デバイス利用には,極性方向を揃える必要があるが,最近 では,極性方向の制御技術が先端的なMEMSデバイスの開 発で注目されている.

## 3.2 高い圧電性を示す複合窒化物の探索

## 3.2.1 GaN 圧電薄膜の作製と Sc 添加効果

LED やパワーエレクトロニクスでよく知られている GaN は, AIN と同じウルツ鉱型結晶であり,同程度の弾性 率や比誘電率特性をもつなど,似た材料である. GaN の圧 電性に関する研究は少ないが,圧電性は結晶の電子や光物

Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tosu, SAGA 841-0052, Japan

corresonding author's e-mail: m.uehara@aist.go.jp



図1 AIN の結晶構造と極性の模式図(参考文献[1]の図1を引 用).



図2 作製したGaN膜の電子顕微鏡写真. Reproduced from 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, Applied Physics Letters 114, 012902 (2019); https://doi.org/10.1063/ 1.5066613, with the permission of AIP Publishing.

性にも関与することから,我々は,エレクトロニクスで活 躍する GaN の圧電性についても研究している.

前節で述べたように、GaNの成膜は一般にMOCVD法が 用いられるが、MEMS応用にはシリコン上へのスパッタリ ング成膜技術が必要である. 我々は、中間層にハフニウム (Hf) やモリブデン (Mo) を用いることで、単結晶と同等 の圧電性能を示す、比較的良質なGaN配向膜をシリコン基 板上に作製することに成功している (図2および3)[2].



図3 Sc<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nの圧電定数の変化. Reproduced from 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, Applied Physics Letters 114, 012902 (2019); https://doi.org/10.1063/ 1.5066613, with the permission of AIP Publishing.

ターゲットには市販のGaN焼結体ターゲットを用いた.こ のときの成膜温度は400℃だが,更に低い温度でも成膜可 能であることを確認している.MOCVD成膜(800℃以上) に比べて低温で成膜できるので,デバイス構築における基 板や電極材料の選択の幅が広がる.

この方法を使って GaN への Sc 効果を調査した. 図 3 に 示すように,AIN と同様,飛躍的な圧電性の向上が見られ た.GaN の圧電(歪)定数  $d_{33}$  は 3~4 pC/N だが,Sc 添加 によって大きく向上し,最大で 14 pC/N,GaN の約 4 倍に 達した[2].また,試作した共振デバイスで評価した電気 機械結合係数( $K_t^2$ )についても大幅な向上が認められた.

詳しくは本小特集の第2章を参照していただきたいが, 第一原理計算での研究によると,Sc添加によって結晶の格 子軟化や格子定数比 c/a の減少が示されており,これらが 圧電性能向上に寄与すると考えられている[5]. AlN の実 験でヤング率の低下や格子定数比の減少が確認されてお り,計算による考察が支持されている.今回の GaN でも同 じように,格子定数比 c/a の減少やヤング率の低下が確認 されおり,AlN と同じ原理で圧電性能が向上すると考えら れる.

以上のように、GaNもSc添加によって魅力的な圧電性を 持つことがわかった. GaNのバンドギャップはSc添加に よって拡大する[6]. 最近ではScGaNの強誘電性も見出さ れており[7]、今後、エレクトロニクスや他分野への ScGaNの利用が広がることを期待している.

#### 3.2.2 AIN への Sc 以外の元素添加効果

Sc の添加効果の発見以来, 元素添加によるウルツ鉱型窒 化物の圧電性制御が注目されるようになった. Sc は希少金 属の一つであり, 資源供給の偏在性による相場安定の問題 があるので, 代替元素が求められている. このような学術 的, 経済的背景のもと, Sc 以上の効果を求めて, 様々な研 究機関で新材料の探索が行われている.



図4 Sc<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Nの結晶格子定数の変化. Reproduced from 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, Applied Physics Letters 114, 012902 (2019); https://doi.org/10.1063/ 1.5066613, with the permission of AIP Publishing.

## 3.2.2.1 単独元素添加 -Yb 添加効果-

様々な研究グループから第一原理計算によって、イット リウム(Y)やクロム(Cr)など様々な元素がScと同等の 有効性をもつことが示されている[8-10].しかし、実際に はScほど圧電性能を向上させた例はなく、示されている d<sub>33</sub>の実験値は10 pC/Nにも満たない.このことから、圧電 性を発揮するのに十分な高品質をもつ複合窒化物の薄膜作 製は容易でないことが推察される.スパッタリング成膜に は、基板温度、圧力、ガス比(圧力や流量)、カソード出力、 試料/ターゲット間距離など多くの制御因子があり、最適 な組合せを求めることは容易ではない.特に、2つ以上の ターゲットを用いた多元同時スパッタリングでは、各ター ゲットのスパッタリング性質が異なるので一層複雑であ る.我々は、実験計画法を用いてその最適解を求めている. 詳細は、AINへのイッテリビウム(Yb)の添加効果に関す る論文で記述しているので、参照していただきたい[11].

Yb は第一原理計算で Sc と同様な効果が予測されていた [12]. Sc と同じ III 族元素であり性質が比較的似ているこ と、3 族元素の中では、イオン半径が比較的 Sc に近いこと からも同様の効果が期待された. 我々は、実験計画法によ る成膜条件最適化において、制御因子を Yb ターゲット出 力、圧力、窒素/Ar ガス比、基板温度に絞り、それぞれの  $d_{33}$  への影響について解析し、最適条件を求めた. その条件 の基で得られた $d_{33}$  のYb濃度依存性を図5に示す. Sc添加 と同様に、 $d_{33}$  は Yb濃度の増加とともに増大した. x=0.33で約 12 pC/N に達した. これは単独元素の添加として は、Sc に次ぐ値である. 少なくとも、x=0.33 までの $d_{33}$ の増加挙動は Sc と同等であり、実用化されている ScAIN と遜色ない.

このときの結晶の格子定数の変化を図6に示す.Scと同様にa軸とc軸の増加, c/a比の減少が見られる.また,ヤング率の低下も確認されており,Ybの添加効果はScと同



図5 Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N の圧電定数の変化. Reprinted from Ceram. Int. 47, Masato Uehara, Yuki Amano, Sri Ayu Anggraini, Kenji Hirata, Hiroshi Yamada, and Morito Akiyama, Preparation of YbAIN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure, 16029-16036, Copyright (2021), with permission from Elsevier.



図 6 Yb<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>N の結晶格子定数の変化. Reprinted from Ceram. Int. 47, Masato Uehara, Yuki Amano, Sri Ayu Anggraini, Kenji Hirata, Hiroshi Yamada, and Morito Akiyama, Preparation of YbAlN piezoelectric thin film by sputtering and influence of Yb concentration on properties and crystal structure, 16029-16036, Copyright (2021), with permission from Elsevier.

様の原理によると考えられる.しかし,ScほどYbをAIN に固溶させることができず,d<sub>33</sub>も期待通りには増加しな かった.第一原理計算による予測では,Scと同等な濃度で 特性向上が予測されている.今後,Ybをより多く固溶でき る成膜プロセスを開発する必要があると考えている.

3.2.2.2 2元素添加効果 一MgとNbの同時添加効果-上記のように、Yb添加でd<sub>33</sub>の増加は確認できたが、Sc ほどの効果は得られなかった.現在のところ、他の単独元 素でもScほどの効果をもたらす実験例はない.そのような 状況の中、横山らは2種類の元素の同時添加の効果を示し た[13-15]. Alと置換固溶する元素として、3価元素の単 Special Topic Article 3. Investigation of Alloying Effect on Piezoelectricity in Wurtzite Nitride by Reactive Sputtering Deposition S.A. Anggraini and M. Uehara

独ではなく、2価と4価元素の対(組成比で1/1)、Mgと Zr, またはMgとHfの組合わせである.第一原理計算で予 測し,実際に作製して12 pC/N程度のd<sub>33</sub> 値を示している. Tholander らも第一原理計算により、2価元素として Mg, Ca, Zn, 4価元素として Ti, Zr, Hf を挙げ,同様の可能 性を示した[16].

これら2元素添加は材料探索の幅を拡大させる研究では あるが、単独元素添加と同様に、実験値としてScほどの効 果は示されていなかった.我々はMgとNbの組合せで、成 膜条件や組成比を詳細に検討した結果、Scに匹敵する効果 を実証することができた[17].

図7は、*d*<sub>33</sub>と Mg/Nb 組成比(Al に対する添加割合55~65 at.%)の関係を示すものである.図に示すように、*d*<sub>33</sub>は Mg/Nb比によって変化し、最大で約22.5 pC/Nに増加した.注目していただきたいのは、Mg/Nb比である.電荷補償に基づく上の横山らの提案によると、MgとNbは2価元素と5価元素なので、Mg/Nb比は2となる.しかし、実際には Mg/Nb=1.6 で*d*<sub>33</sub>は最大値を示す.この差異は、今回の組成比の詳細な検討によって明らかになった.

この原因を解明すべく,各元素の化学状態を X 線光電子 分光法 (XPS) で調査した.Al や N, Mg はそれぞれ Al<sup>3+</sup>, N<sup>3-</sup>, Mg<sup>2+</sup>と帰属できたが,Nb は Nb<sup>3+</sup>,Nb<sup>4+</sup>,Nb<sup>5+</sup>の 多様な状態で存在することがわかった.**図8** は最も大きな  $d_{33}$  を示したMg<sub>0.39</sub>Nb<sub>0.25</sub>Al<sub>0.36</sub>NのNb3dのスペクトルであ る.ピーク面積からNb<sup>5+</sup>の割合は少なく,むしろNb<sup>3+</sup>と Nb<sup>4+</sup>で9割を占めることがわかった.これが**図7**の最 適な Mg/Nb が2でない理由と考えられる.しかし, Mg/Nb=1.6 は電荷補償だけでは説明できないので,今後, 更に詳細な構造解析が必要である.他の Mg/Nb 比の試料 についても調査すると,Nb<sup>3+</sup>/Nb<sup>4+</sup>比は明確に Mg/Nb 比 依存に依存し,Mg が多いほどNb<sup>4+</sup>が多くなった.このよ うな遷移金属の化学状態変化は,Mg-Ti,Mg-Ta などでも



図7 MgNbAINの圧電定数とMg/Nb比の関係. Reproduced from M. Uehara, H. Shigemoto, Y. Fujio, T. Nagase, Y. Aida, K. Umeda, and M. Akiyama, Giant increase in piezoelectric coefficient of AIN by Mg-Nb simultaneous addition and multiple chemical states of Nb, Applied Physics Letters 111, 112901 (2017); https://doi.org/10.1063/ 1.4990533, with the permission of AIP Publishing.



図8 Mg<sub>0.39</sub>Nb<sub>0.25</sub>Al<sub>0.36</sub>N の Nb3d の XPS スペクトル. Reproduced from 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, Applied Physics Letters 111, 112901 (2017); https://doi.org/10.1063/ 1.4990533, with the permission of AlP Publishing.

確認された[18-20]. これらは遷移金属元素の化学状態の 柔軟性を示しており,材料設計における元素選択も柔軟に 検討すべきと考えられる.

ところで、この系ではMgとNbを多量に添加できる. 最 大の $d_{33}$ 値を示す $M_{g_{0,39}}Nb_{0,25}Al_{0,36}N$ において、Alに対する MgとNbの合計割合は64 at.%であり、前節のYb添加 (~33 at.%)に比べて、かなり多い濃度である.この試料 は、電子顕微鏡観察でも異相は確認されず、ウルツ鉱型結 晶の単相であった.元素添加による圧電性能の向上はその 濃度に依存するので、Mg-Nb添加で大幅に $d_{33}$ が向上した 要因の一つに固溶量が挙げられる.

この系でも格子定数比 c/a の減少やヤング率の減少が見 られ, Sc や Yb と同じような原理で圧電性が向上すると考 えられる.様々なグループが第一原理計算で効果的な元素 を示しているが,実際に固溶できた濃度は予測より少な く,理論通りの圧電性能は発揮されていない.前節でも述 べたが,今後,多量に固溶できる系や成膜方法の開発が鍵 となると考えている.

## **3.3** 元素添加による極性制御

AIN の極性は圧電性や強誘電性の起源であるが,結晶内 の電子や光の物性など様々な性質に影響する.先端デバイ スにおいて極性制御は重要な技術となっている.例えば, 極性方向が反対同士を積層させた膜の利用による,高い周 波数の共振デバイスが実証されている[21-24].

極性制御技術にはいくつかある. 基板あるいは中間層を 利用する技術は広く利用されているが[25,26],中間層の 厚さが特性に影響されるので,厚さに機微な共振デバイス の設計に制限が出てしまう.中間層を用いない技術とし て,産総研では,AINのスパッタリング成膜中の圧力や酸 素ガス微量導入による方法を見出している[3,4].

ここでは、元素添加による制御技術を紹介する.水野ら



図 9 Si を添加した SiAINの圧電定数変化 (参考文献[1]の図 1 を 引用).



図10 MgとSiを同時添加したMgSiAINの圧電定数変化(参考文 献[1]の図5を引用).

は、AIN にゲルマニウム(Ge)添加によって極性が反対に なることを見出した[24].中間層を必要としないこの方法 によって、極性方向が反対同士を積層させたN極性 GeAIN/AI 極性 AIN の積層型共振器の共振周波数は、同じ 厚さの AI 極性 AIN の2 倍になることを実証した.

我々は、より汎用的な元素である Si 添加で同様な効果を 見出している[1]. **図9**に AlN の  $d_{33}$  への Si 添加の影響を 示す. Si を添加しない AlN の  $d_{33}$  は約 6.7 pC/N である. Si を 1 at.%添加すると、 $d_{33}$  は -5.8 pC/N となり、絶対値はほ ぼ変わらずに符号の反転が確認された. このときに結晶性 の低下はほとんどなかった. すなわち、Si の微量添加に よって、結晶性をほとんど損なうことなく、極性を反転さ せられることがわかった.

一方, MgとSiを同時に添加した場合,その組成比に よって極性の符号が変化した.図10は Mg/Si 比の d<sub>33</sub> への 影響を示すグラフである.なお, MgとSi の全添加量は 15~30 at.%である.SiAlNの図9では,Si 量が15 at.%以上 では圧電反応はなかった(d<sub>33</sub> がほぼゼロ)が, Mgと同時 添加することで, 圧電反応が確認され,  $d_{33}$  は約-6 pC/N であった. Mgを増やした Mg/Si=1 では  $d_{33}$  が 6 pC/N となり, 符号反転が確認された. Mg/Si $\geq$ 3 では圧電反応は低下した.

このような元素添加による極性反転現象は、格子欠陥の 形成と関係すると考えている. Youngman と Harris は, 酸 素導入による極性反転の研究で、Al サイトの空孔 (V<sub>Al</sub>)の 存在が、Al 周辺の配位構造の反転を誘発し、結晶全体の極 性が反転するとしている[27,28].本研究のSi添加でもVAI の形成が考えられる. XPS によって, SiAIN 中で Si は Si<sup>4+</sup> で存在することが確認できている. Si4+は Al3+と置換する ので、このとき AI サイトに空孔が生ずる (V<sub>AI</sub>). この V<sub>AI</sub> の形成よって極性反転が生じると考えている。更に、図10 の Mg と Si の共添加では, Si<sup>4+</sup>と Mg<sup>2+</sup>は互いに相殺され る. Mg/Si=1のとき、VAI は形成されないので、極性は AIN と同じ符号となる. Mg が過剰の場合,結晶構造解析でウ ルツ鉱結晶以外の異相が確認されることから、過剰な Mg は異相中に存在し、ウルツ鉱結晶の極性に寄与しないこと が考えられる.元素添加による AIN の極性反転のメカニズ ムを明らかにするには、更に詳細な構造評価等が必要であ るが、少なくとも、微量添加によって結晶性をあまり損な わず,極性反転できることは有効である.特に,層厚に機 微なデバイスには重要と考えている.

#### 3.4 おわりに

本グループでは,第一原理計算による物性予測と実験の 両輪で研究を進めている.物性予測は実験の指針となり, 成膜条件探索の意欲の元になる.予測通りにならない場 合,成膜プロセスの改良や開発につながる.一方で,計算 では予測できなかった現象にも遭遇する.最初に触れたよ うに,圧電材料やデバイスにとってスパッタリング成膜は 重要なプロセスである.材料探索と同時にプロセス開発も 念頭に,窒化物圧電材料の開発を進めていきたい.

## 参 考 文 献

- [1] S.A. Anggraini et al., Sci. Rep. 10, 4369 (2020).
- [2] M. Uehara et al., Appl. Phys. Lett. 114, 012902 (2019).
- [3] M. Akiyama et al., Appl. Phys. Lett. 93, 021903 (2008).
- [4] T. Kamohara et al., Appl. Phys. Lett. 89, 243507 (2006).
- [5] F. Tasnadi et al., Phys. Rev. Lett. 104, 137601 (2010).
- [6] S. Zhang et al., J. Appl. Phys. 114, 133510 (2013).
- [7] M. Uehara et al., Appl. Phys. Lett. 119, 172901 (2021).
- [8] P.M. Mayrhofer *et al.*, Acta Mater. **100**, 81 (2015).
- [9] S. Manna et al., J. Appl. Phys. 122, 105101 (2017).
- [10] S. Manna et al., Phys. Rev. Appl. 9, 034026 (2018).
- [11] M. Uehara *et al.*, Ceram. Int. 47, 16029 (2021).
- [12] K. Hirata et al., Materials 14, 309 (2021).
- [13] T. Yokoyama *et al.*, IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control. **62**, 1007 (2015).
- [14] T. Yokoyama *et al.*, Proc. 2016 IEEE International Ultrasonics Symposium, DOI: 10.1109/ULTSYM.2016. 7728552.
- [15] Y. Iwazaki et al., Appl. Phys. Exp. 8, 061501 (2015).
- [16] C. Tholander et al., Phys. Rev. B 92, 174119 (2015).

Special Topic Article 3. Investigation of Alloying Effect on Piezoelectricity in Wurtzite Nitride by Reactive Sputtering Deposition S.A. Anggraini and M. Uehara

- [17] M. Uehara et al., Appl. Phys. Lett. 111, 112901 (2017).
- [18] S.A. Anggraini *et al.*, Scr. Mater. **159**, 9 (2019).
- [19] S.A. Anggraini *et al.*, Mater. Chem. Phys. **276**, 125394 (2022).
- [20] S.A. Anggraini et al., Ceram. Int. 46, 4015 (2020).
- [21] M. Suzuki et al., Appl. Phys. Lett. 104, 172905 (2014).
- [22] Y. Owada et al., Jpn. J. Appl. Phy. 59, SKKC03 (2020).
- [23] T. Yanagitani and S. Takayanagi, Jpn. J. Appl. Phy. 60, SD0803 (2021).
- [24] T. Mizuno *et al.*, 19th International Conference on Solid -State Sensors, Actuators, Microsystems (Transducer), 1891 (2017).
- [25] J.K. Hite *et al.*, Phys. Status Solidi (a) **208**, 1504 (2011).
- [26] E. Milyutin et al., J. Vac. Sci. Tech. B 28, L61 (2010).
- [27] J.H. Harris et al., J. Mater. Res. 5, 1763 (1990).
- [28] R.A. Youngman and J.H. Harris, J. Amer. Ceram. Soc. 73, 3238 (1990).

# ●●● 小特集 反応性スパッタリング成膜による複合窒化物薄膜の応用展開

# 4. 窒化物圧電薄膜のセンサ応用技術開発

## 4. Development of Sensor Application Technology for Nitride Piezoelectric Thin Films

石田秀一,田原竜夫 ISHIDA Shuichi and TABARU Tatsuo 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 (原稿受付:2022年5月23日)

ウルツ鉱型結晶構造を持つAINやScAINの圧電薄膜を利用したセンサとその活用をめざした取り組みについ て紹介する.これら窒化物を金属薄板上に成膜した厚さ1mm程度の薄型センサは、アコースティック・エミッ ション(AE)信号を検出でき設置場所の制限も受け難いため、半導体製造や機械加工等の場面でのプロセスや設 備診断用に活用できる.その検出信号に機械学習を適用した取り組みについても紹介する.

## Keywords:

scandium aluminum nitride, acoustic emission, plasma, sputtering, anomaly detection, etching, machine learning, vacuum pump, wire bonding

## 4.1 はじめに

ウルツ鉱型結晶構造を持つ窒化アルミニウム(AIN)は 6.2 eVのバンドギャップを持つ直接遷移形の半導体材料で あり,他にも多くの魅力ある特長を有する窒化物材料であ る.主要な特長だけでも高い熱伝導率や電気絶縁性,シリ コンに近い熱膨張係数,優れた機械的特性や耐プラズマ 性,多くの溶融金属に対する濡れにくさなど,様々な分野 において利用価値を見出すことができる.特に半導体プロ セスとの相性の良さと比較的良好な圧電性能を背景に, AIN 薄膜はBAW (Bulk Acoustic Wave)フィルタを構成す る共振子用圧電薄膜として検討されてきた.そして現在で は,AIN の AI の一部を Sc で置換して圧電性能を向上させ た窒化スカンジウムアルミニウム (ScAIN)がモバイル通 信用高周波フィルタとして実用化されている.

著者らは高温で稼働する設備の状態診断技術の必要性に 着目し、AINの持つ圧電性と耐熱性を活かせば800℃程度 まで利用できるAE (Acoustic emission)センサを実現でき るのではないかと考え、その開発を始めた.AE は固体材 料中に蓄積されたひずみエネルギーが塑性変形や亀裂の発 生・生長に付随して解放される過程で生じる弾性波放出現 象であり、固体中を伝播してきたAE 波の検知に用いるの がAEセンサである.AE信号には素材や部品の製造時不具 合や設備・工具等の異常に関連する情報が含まれうるの で、例えば歯車など機械部品の噛み合わせ具合や軸受の摩 擦磨耗状態の変化などを掴むことができれば、航空機や発 電・化学プラントなど大型構造物のヘルスモニタリングに 有益である.しかしながらAE 波はその伝播過程で減衰し、 部材結合部や異種材料界面等では反射,散乱等を起こすため,発生源近傍で検出するのが望ましい.つまり高温環境 を有する部材等の状態診断には高温で使用可能な AE セン サが必要となる.

そのような狙いで進めた高温用 AE センサの開発を通じ て、いわゆる耐熱合金に属するニッケル基超合金上に成膜 した AIN 薄膜が良好な圧電特性を示すことがわかってきた [1-3]. そこで成膜用基板としてインコネル600を選定し、 その薄板上に形成した薄膜圧電素子を用いて狭小領域にも 設置可能な厚さ約1mmの薄型の圧電センサを考案した. 周辺部材の耐熱性による制限のため常用可能な上限温度こ そ約250℃程度に抑えられるものの、超小型の AE センサ が3mm 程度の高さは必要とすること、一般的な AE セン サの使用上限は約80℃であること、耐熱性を付与した特 殊な AE センサはより大型になることなどを考えると、従 来なかった特長的なセンサであり、これまで対応できずに いた技術領域を開拓できるのではないかとの期待が湧いて くる.

本章では,著者らが実施してきた AIN やScAIN をセンサ として利用するための取り組みについて述べる.まず反応 性スパッタ成膜した AIN 系薄膜を用いた耐熱 AE センサ や,成膜プロセスの重要性について概説する.その後,薄 型 AE センサで取得した検出データを活用した事例とし て,機械学習を用いた油回転真空ポンプの異常検知とワイ ヤボンディング工程の全数検査をめざした取り組みを紹介 する.

Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tosu, SAGA 841-0052, Japan

authr's e-mail: t-tabaru@aist.go.jp

#### 4.2 窒化物圧電薄膜センサ

#### 4.2.1 耐熱 AE センサ

対象として取り扱ってきた窒化物は主に AIN であり, そ の圧電薄膜を用いたセンサ応用を進めてきた.ウルツ鉱型 結晶構造を持つ AIN は c 軸方向に極性を持つ焦電体である ため,うまく極性を揃えながら c 軸配向させて薄膜や圧膜 結晶の育成ができると,それらは高温でも安定な圧電セン シング材料となりうる.強誘電体のように外部電界による 分極制御ができない代わりに,いったん形成された結晶は 乱れにくく安定だからである.

Noma らは反応性スパッタ法を用いてシリコン基板上に 形成させた AIN 薄膜を用いて高温用の AE センサを製作 し,700 ℃でも機能することを示した[4].そのセンサ構 造と外観を図1に示す.AIN 薄膜形成後に上部電極として 白金 (Pt)を成膜した圧電素子 (AIN element)を銀ペース トでアルミナ板 (Wear plate)に固定しつつインコネル600 相当合金製筐体に収めている.単純な構造ながら,使用す る材料をこのように適切に選定できれば,図2に示すよう に700 ℃での使用も可能である.さらにアルミナ板を耐熱 金属であるインコネル600板に置き換え,その上に良質な AIN 薄膜圧電体を直接成膜して完成させたセンサは,ケー ブル耐久性に制約があるものの,センサヘッド自体は著し い機能低下を示すことなく800 ℃で 600 h 以上の繰り返し 評価試験に耐えた.工場などセンサの実用性を問われる場 面での評価にまでは至っていないが,将来的に高温部での



 図1 シリコンウェーハ上に形成した AIN 薄膜素子(AIN element)を用いて製作した高温用 AE センサの断面構造概略 と外観(参考文献[4]の図1より引用).



図2 金属丸棒端面に高温用AEセンサと市販AEセンサを対向固 定し、所望のトーンバースト信号を電気炉外に位置する市 販センサに与えて生じた弾性波を炉内の高温用AEセンサ で検知した際の受振波形:(a)市販センサに印加した周波 数200kHzの励振用トーンバースト信号波形と、高温用AE センサで炉内温度(b)300℃、(c)500℃、(c)700℃の時に検 出した受振波形(参考文献[4]の図4より引用).

計測や診断ニーズが高まった場合には,改めて注目を浴び るに違いないと期待している.

#### 4.2.2 応力の影響とその制御

各種耐熱合金などを基板として成膜した AIN 薄膜の圧電 応答性を評価したところ,金属系材料ではインコネル600 (IN600)や IN750 X などのニッケル基合金で総じて良好か つ安定した特性が得られた.ニッケルが窒素とは結合しに くい元素であることや,同一条件での成膜では強い圧縮応 力を残す傾向にあることが影響したと考えている.図3に フェライト系ステンレスとインコネルを成膜用基板として 成膜した AIN 薄膜(厚さ約1.5 mm)に発生する応力の温度 依存性を示す.温度が上がると基板との熱膨張差に起因す る引張応力のため薄膜に亀裂が入りうるが,インコネルで は圧電薄膜に強い圧縮応力が残っているために亀裂の発生 を抑止する効果が高かったと考えることができる.より厳 密には AIN 柱状結晶の短軸径の影響なども含めた考察が必 要になってくると考えられる[2].

応力の作用は高温時だけの問題ではない.例えば高圧電 材料である ScAIN をシリコンウェーハ上に形成して MEMSプロセスでカンチレバーを作製した場合,応力制御 が施されていなければカンチレバーは大きく反りかねな い.反ったままの状態で例えば振動発電デバイスとして利 用しても,ScAIN の優れた材料特性を十分に活かすことは できない.ScAIN 圧電薄膜には1GPa もの圧縮応力が発生 することもあるが,その場合にはシリコンと ScAIN との間 にAIN層を挿入して応力緩和を行えば反りの低減とともに 66%の発電性能の改善を図ることができる[5].

デバイス構成を複雑にする層の追加ではなく成膜プロセスの検討で圧電薄膜の応力低減ができるのが最善である. そのような例を図4に示す[6]. Sc<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>N 薄膜をスパッ タ成膜する際に,高ガス圧(1.0 Pa)で成膜すると残留応力 をごく低く抑えた sample B(d33=9.8 pC/N)が得られる が,化学組成から期待される 20 pC/N を超える高圧電性は 示さない.これに対し低ガス圧(0.4 Pa)であれば高圧電薄 膜 sample A(19.2 pC/N)を得ることができるが,これには 800 MPa を超える応力がかかってしまう.そこで低ガス圧 で成膜を開始して結晶の安定成長が開始したと思われる時 点(0.4 Pa/1 h)でガス圧を1.0 Pa に上げると,圧電性は維



図3 フェライト系ステンレスとインコネルを成膜用基板として スパッタ成膜した AIN 薄膜に生じる応力の温度依存性. *T*<sub>Depo</sub>は成膜温度, σ<sub>b</sub>(AIN)は AIN 焼結体の曲げ破断応力. 持したまま応力レベルを低減させた sample C (20.1 pC/N) を得ることができる. つまりスパッタ成膜中にガス圧を変 化させるだけの簡単な操作でScAIN薄膜の圧電応答性を損 なうことなく残留応力を緩和できる. この"two-step"法で 成膜した薄膜の応力は,図4中のほぼ"stress free line"上に あることから,高ガス圧での成膜中には膜成長応力の蓄積 がなかったということを理解できる. 成膜初期の圧電層形 成が重要であること,ならびにその後のガス圧や時間の調 整によりセンサやデバイスに適した応力レベルの制御も可 能であることを示唆する結果である.

## 4.2.3 薄型 AE センサ

AIN圧電薄膜の高温での安定した圧電応答特性とともに 注目すべき点として、薄膜ならではの薄さがある. 著者ら は IN600薄板上に AIN や Sc04Al06N の圧電薄膜を形成した 薄型AEセンサ作りに取り組んできた. AEセンサには微弱 な圧電信号の検出が求められるため、十分な S/N を得るに は環境ノイズへの配慮が重要である. そのような繊細な AE センサを半導体製造装置のプラズマ処理槽内で発生す る異常放電の検知用として利用できるようにしようと試作 を重ねる中で,差動型構造のセンサに至った.開発した薄 型AEセンサのヘッド部断面構造の概略を図5に示す [7]. 上下二枚の圧電素子を対向させ、両者間にダンパー 材を挿入した構造になっており、横方向に出したケーブル 部を除くとヘッド部の厚さは約1mm, 接地部面積は約 1.5 cm<sup>2</sup>である.上下二つの素子で発生した信号の差分を取 りセンサ出力とするが、この際に信号増幅も兼ねて差動ア ンプを利用する. 差動アンプに同一の入力があればセンサ としての出力は零になるので、プラズマ処理中に印加され る高周波電力に起因する同相信号は原理的に除去される. 一方,この薄型センサの下面を設置面とした場合に AE 波



図4 スパッタ成膜中ガス圧力を 0.4 Pa, 1.0 Pa, 圧力可変 (twostep: 0.4 Pa で 1 h, そのままガス圧のみ 1.0 Pa へ変更して 継続) として成膜した Sc<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>N 薄膜内応力の膜厚依存 性. "stress free line"は 0.4 Pa あるいは 1.0 Pa で 1 h 成膜 した後には応力が蓄積しないと仮定した場合の応力の膜厚 依存性を表している. Reprinted from Thin Solid Films, 692, Tatsuo Tabaru and M. Akiyama, Residual stress reduction in piezoelectric Sc<sub>0.4</sub>Al<sub>0.6</sub>N films by variablepressure sputtering from 0.4 to 1.0 Pa, 137625, Copyright (2019), with permission from Elsevier.



図5 金属基板上に成膜した AIN 圧電薄膜を使用した薄型 AE センサの概略構造(参考文献[7]の図2より引用).

が下側圧電素子に入ると、下側圧電素子を透過した弾性波 はダンパーで減衰するために上側圧電素子では検出されず 微弱な AE 波でも検出できる仕組みである.

目的としたプラズマ処理槽内での異常放電検知にあたっ ては、薄型センサの設置性の良さを活かしてウェーハス テージの静電チャック直下に内蔵して利用した.その結 果,異常放電の発生に伴い検出するAE波にはMHz域の周 波数成分が観測され、この特徴的な成分の検出をもって異 常放電を検知したと判断できることを示した.詳細は笠嶋 らによる既報で述べられているのでそちらをご参照頂きた い[8].なお、2.2節で述べた成膜手法により形成した ScAIN 圧電薄膜を用いて図5に示す薄型AEセンサを製作 することもできる.次章で紹介する産業用機器やプロセス の診断技術構築をめざした取り組みでは、AE計測信号を 効果的に活用できるよう高い S/N を期待してこの ScAIN タイプの薄型AE センサを使用した.

## 4.3 薄型 AE センサと機械学習の適用による産業 用機器・プロセスの診断技術構築

薄型 AE センサは、従来センサを設置できなかった狭小 部でのAE計測を実現できる可能性がある.AEをその発生 源直近で計測できることは最大のメリットである.逆に、 発生源から離れるほど AE 波は減衰・分散し、発生源近く で検出したならば得られたであろう多くの有用情報を喪失 することになる.さらには他の要因で生じた信号が重畳し 易くなり、検出波形の分析や処理を複雑化させてしまう不 利益も生じかねない.

本章では二つの取り組みついて述べる. どちらも検知し たい異常や事象の発生する直近部に AE センサを設置し, そこで得た多くの有用情報を含むであろう AE 信号に機械 学習の手法を適用している. 対象となる産業機器やプロセ スの状態を表す新たな定量的価値情報へと変換するための 方法論を開発しその効果を検証しようとする取組みであ る.

## 4.3.1 オートエンコーダを用いた油回転真空ポンプの異 常検知

真空ポンプなど回転機器の異常検知には振動計を用いた 手法が主に用いられ、予め取得信号と異常との関係を明ら かにしておき異常を検知する.それゆえ、未知の異常は通 常検知できない.また産業用機器は正常に稼働することこ そが価値であるため、既知の異常であってもそのデータを 十分に確保しておくことは困難である.したがって,正常 データのみを用いて教師なし学習をして外れ値検出を行う というのが異常検知のための基本的な考え方になる.

オートエンコーダは深層学習にも用いられるニューラル ネットの一つである. 簡単な構造図を用いて説明すると, 図6に示すような入力,中間,出力からなる三層構造を持 ち,中間層で次元圧縮を行った後に出力層では入力層を再 構成(再現)させようとする教師なし学習アルゴリズムで ある.これに正常なデータのみを学習させておくと,正常 データは正しく再構成され入力同等の出力となり,異常 データは正しく再構成され入力同等の出力となり,異常 データは入力とは異なった出力となる.したがって,入力 と出力とに生じる差を指標化してしまえば,それが正常か らのずれを表現することになり,異常の尺度として利用で きる.そこで図7に示す実験設備を用意して薄型 AE セン サにより真空ポンプ動作時の信号を検出し,オートエン コーダを用いた異常検知ができるか検討した[9].

実験の概略と異常検知の手続きをそれぞれ図8,図9に



Input layer Hidden layer Output layer

図6 オートエンコーダ(入力,中間,出力の三層からなる ニューラルネットワーク)の構造(参考文献[9]の図1より 引用).



図7 真空ポンプの異常検出に用いた実験設備の外観(参考文献 [9]の図3より引用).



図8 異常検知実験の概略模式図. 真空ポンプを稼働させ, 真空 計の値に応じて電磁バルブを自動開閉(0.5 Paで開/ 0.1 MPaで閉)し, 排気動作中(0.1 Mpa から 0.5 Pa まで) のAEセンサ信号を増幅して収録. 比較のため圧力信号およ びモーター電流も同時に計測(参考文献[9]の図4より引 用). 示す.真空ポンプを連続稼働させつつ電磁バルブの開閉を 繰り返すことでオイルミストトラップのフィルタ目詰まり を意図的に発生させる実験である.電磁バルブは真空計の 値に応じて自動開閉(0.5 Paで開/0.1 MPaで閉)させ, 0.1 MPaから0.5 Paまでの排気動作中のAEセンサ信号を増 幅して収録した.電磁弁の動作に応じて取得するデータ長 は毎回異なるため,AE信号をパワースペクトルに変換し てオートエンコーダへの入力信号長Nが一定になるように した.始めの2000回分を学習データとし,以降に得られた 4327回分をテストデータとして評価した.ちなみに計 6327回の開閉を終えた実験終了後のトラップ内フィルタは オイルで満たされ異常な状態にあった.

AE センサ信号をもとに得られた結果を図10に示す.横軸は2001回目からの排気動作回数,縦軸は再構成誤差である.ここで再構成誤差は,毎回の排気動作に対応して得られる入出力値の差分 N 個の二乗平均値であり,0.21×10<sup>-3</sup>に引かれた点線は初期2000回分の学習データの再構成誤差の平均 $\mu$ と標準偏差 $\sigma$ をもとに定めた( $\mu$ +3 $\sigma$ )値,つまり学習データをもとに統計的な意味を持たせて定めた閾値である.再構成誤差は上昇傾向を示した後,No.3200付近以降で急激にその値を増した.比較のために計測して同様の処理を施した圧力計信号も No.3200を過ぎてから急激な再構成誤差の上昇を示したが,そこに至るまでの期間では値の上昇を示さなかった.つまり,No.3200付近から圧力値の異常を伴う現象が発生したということになる.この圧力上昇を示さなかった区間においても徐々に再構成誤差が上昇した点が,AE 信号を用いる有益性を示しており,意図した



図 9 排気動作中の薄型 AE センサ信号を用いた異常検知システムの構成図 (参考文献[9]の図 2 より引用).



図10 AE 検出信号から算出した再構成誤差の推移(参考文献[9]の図6より引用).

フィルタ詰まりに向けて状態が徐々に変化していく様子に 対応していたと考えることができる.つまり,オートエン コーダの再構成誤差を用いることで,正常状態から逸脱し ていく様子を定量的に評価できたというわけである.

## 4.3.2 ワイヤボンディング工程での全数検査移行に向け た技術開発の取り組み

ワイヤボンディング(WB)は多くの電気・電子部品の 製造に用いられており、ワイヤ先端に超音波振動を印加し てこれを電極パッドに圧接する配線技術である.量産用 WB工程での接合部品質は破壊検査を伴う抜取り検査によ り保証され、この工程内抜取り検査と出荷前製品検査とに より不良品流出防止が図られているが、出荷後に異常とな るケースもある.したがってWB後の状態を検査するので はなく、WB中の状態から精度良く接合部品質を評価でき る全数検査手法の確立が望まれる.ここで重要なのは、超 音波振動が接合部に適切に印加されなければ健全な接合部 形成ができないということ、そして超音波印加時にはワイ ヤ先端を介して周囲へと弾性波が伝播していくということ である.つまりこの弾性波を接合部直近で計測すれば、毎 回のWBに対して接合部の状態推定ができると考えられる.

図11のように、実際に薄型 AE センサを量産ラインに設 置して波形検出トライを行ったところ, 接合部形成時なら びに機器が主要な動作をする際の波形取得に成功した [10]. そこで実用的検査技術開発に向け、品質工学の分野 で用いられる MT法の適用を検討した [11]. MT法は教師 なし学習同様に正常品のデータセットを用いて単位空間な る正常集団を定義し、判別対象が単位空間の中心からどの くらい離れているかを算出して良否判定を行う.計算負荷 が軽く処理時間が短い一方で、主に二つの課題が存在す る.一つ目は、単位空間のサンプル数が特徴量の次元数に 対しておよそ10倍未満では判別性能が著しく低下するこ と、二つ目は単位空間の定義の仕方がユーザーに委ねられ るため性能がばらつくことである.著者らはこれらの解決 手法としてアンサンブル学習の概念を導入したアンサンブ ル MT 法を提案し, 公開データセットを用いてその効果を まず確認した.その後,卓上型ワイヤボンダを使用して薄 型 AE センサによる計測を進めながら各種条件でのサンプ ル作製を行い、さらに破壊検査(ワイヤプルテスト)によ り接合強度を評価した.メーカー技術者推奨条件で作製し て破壊検査に合格したものを良品、デフォルト条件から意 図的に条件変更して作製したものを擬似不良品とした. こ れらのサンプルに対して得られた AE 信号を用いて従来手 法とアンサンブル MT 法により 良否判定を行った際の正判 別率を図12に示す「12」,提案手法は従来法に比べて優れた 判別性能,特に小標本領域で顕著な効果を示した.また最 大で96%もの高い判別性能が得られたことから、WB接合 部の品質評価に薄型 AE センサ信号が極めて有用であるこ とも確認できた. 詳細については文献[11]をぜひご覧いた だきたい.

### 4.4 まとめ

窒化物圧電薄膜を用いたセンサ応用技術として、薄型



図11 量産ワイヤボンディング工程での薄型 AE センサを用いた 弾性波検出実験の模式図.機器動作により発生した弾性波 はフレーム、フレーム押さえ、ウェーブガイドを伝播して 薄型 AE センサで検出された後、増幅されて HDD に収録さ れる(参考文献[10]の図1より引用).



図12 アンサンブル MT 法と従来 MT 法との判別性能の比較結果 (参考文献[11]の図 6 より引用).

AE センサ開発に至った経緯とともに狭小部への設置性に 長ける薄型センサを用いた異常検知技術について紹介し た. 薄膜とはいえこれをセンサやデバイスで利用できる状 態にするためには、所望する特性に加え応力状態にも配慮 する必要があり、応力制御のための一手法についても紹介 した. 真空ポンプの排気口そばに薄型 AE センサを取り付 けた試みでは、オートエンコーダの再構成誤差を利用する ことで異常へと向かって状態が推移していく様子を定量的 に評価できることがわかった.また MT 法が抱える課題の 解決を図ったアンサンブル MT 法と併せると, ワイヤボン ディング接合部の品質を精度よく評価でき、抜き取り検査 主体の検査を工程内での全数検査に変えられる可能性を示 した.本稿では意図的な異常や擬似不良品を扱った取り組 みを紹介したが、プレスや切削といった機械加工工程など も含め、実際の生産ラインでの評価検証がより重要であ る.新たなデバイスの開発だけでなく、それを活かすため の情報処理技術や効率的な運用手法などにも目を向けなが ら,実用的な技術開発を今後も進めていく予定である.

#### 参考文献

- [1] K. Kishi et al., J. Eur. Ceram. Soc. 26, 3425 (2006).
- [2] D. Nishijima et al., Mater. Sci. Forum 561-565, 1221 (2007).
- [3] I. Ohshima et al., Jpn. J. Appl. Phys. 45, 5169 (2006).

Special Topic Article

- [4] H. Noma et al., J. Acoust. Emiss. 25, 107 (2007).
- [5] R. Takei *et al.*, 2017 19th Int. Conf. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems, IEEE, 1879 (2017).
- [6] T. Tabaru and M. Akiyama, Thin Solid Films **692**, 137625 (2019).
- [7] Y. Kasashima, J. Vac. Soc. Japan 57, 272 (2014).
- [8] 笠嶋悠司 他: プラズマ・核融合学会誌 96,111 (2020).
- [9] 内田雅人 他:計測自動制御学会論文集 54,599 (2018).
- [10] 石田秀一 他: 電気学会論文誌 D. 134, 840 (2014).
- [11] S. Ishida *et al.*, Estimation of Wire Bonding State by the Ensemble Based MT Method and Thin AE Sensor, Trans. Japan Inst. Electron. Package. 9, E16-002-1 (2016).
- [12] 石田秀一 他:エレクトロニクス実装学会誌 20,203 (2017).

# ● ● 小特集 反応性スパッタリング成膜による複合窒化物薄膜の応用展開

# 5. おわりに

## 5. Conclusion

 秋山守人
 AKIYAMA Morito
 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 (原稿受付:2022年5月20日)

本小特集では,第一原理を用いた材料探索や反応性ス パッタリング法による複合窒化物薄膜の作製,センサ応用 技術開発について紹介してきた.最後に,複合窒化物薄膜 の今後の応用展開として,不揮発性メモリやエネルギー ハーベスターデバイス材料への応用に関して述べる.

AIN 自体は焦電体の一つであり, ScAIN のバンドギャッ プはSc濃度に依存し,経験的な計算によって4.3から3.4 eV であり,広いバンドギャップを持つ絶縁体であり,ScAIN も当初は焦電体と考えられており,強誘電体とは思われて いなかった.しかし,2013年に Zhang らの第一原理計算に よって,ScAIN が強誘電体である可能性がはじめて示され た[1].そして,2019年には Fichtner らによって実験的に 実証され[2],ScAIN が強誘電体であることは他の研究で も確認された.ScAIN の転移温度は1100℃以上であり [3],100  $\mu$ C/cm<sup>2</sup>以上の大きな残留分極値から,低電圧分 極反転などが可能になれば,不揮発性メモリ材料としても 実用化される可能性がある[2].

ScAIN の強誘電性の発現は, Sc 濃度が増加するにつれて 単位格子における c/a 比の減少, つまり陽イオンの配位環 境が4配位から5配位へ変化する(原子の配列がフラット になる), つまり, 窒化スカンジウム(ScN)と同じ結晶構 造をとることよって陽イオンの移動が容易になるため, 絶 縁破壊限界を下回る電圧で分極反転が得られたものと推測 されている.

また、HAXPES 法による詳細な観察によって、置換した Sc 原子が電場によって上下に移動していることが分かっ た.さらに、ScAINの強誘電性は膜厚 9 nm まで特性が劣化 しないことが確認され、Sc 濃度は27%以上が必要と思われ ていたが10%でも強誘電性が確認され、不揮発性メモリな どへの応用がますます期待される状況である[4].

一方, AIN の発電性能指数(figure of merit: FOM)は 13GPa であり, PZT の FOM (14 GPa) に匹敵するほど高い. AIN 薄膜は半導体製造プロセスで広く使用されているスパッタリング技術により,シリコンウエハー基板上に直接作製することができ, AIN 薄膜の絶縁破壊電界強度(12 MV/cm)は PZT 薄膜より高いという長所も持つ. 著者らは、7.2 pC/N の圧電性を持つ ScAIN 薄膜を用い て、MEMS 技術によりカンチレバー型の振動エネルギー ハーベスター (vibration energy harvester: VEH) を作製し 性能評価を行った結果、VEH は 2.1 V で最大 0.21 µW の電 力を発生することを確認した.また、ベルギーの IMEC は、AIN 薄膜を用いたエネルギーハーベスターによるタイ ヤ空気圧モニタリングシステムを2011年に発表した.この システムはタイヤ内の圧力を測定し、圧力がある値よりも 低下すると運転手に知らせる仕組みになっている.MEMS 振動チップは、車の振動を AIN 薄膜を使い電力に変化さ せ、時速 70 km で 42 µW を発生させ、共振点 (1011 Hz) 付 近では最大 489 µW であり、電子回路を動かすには十分な 電力を得ている.

最近では、He らが AlN 薄膜を用いたエネルギーハーベ スターデバイスを作製し、プロトタイプの平均電力は 56  $\mu$ W であり、855  $\mu$ W/cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup> の最大出力電力密度を得て いる[5]. Yarar らは、56.9 GPa の FOM を示す Sc<sub>0.27</sub>Al<sub>0.73</sub>N 薄膜を用いてエネルギーハーベスターを作製し、 15.8 mW/cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup>最大出力電力密度を得ている[6]. Nguyen らは 22 GPa の FOM を示す MgHfAlN 薄膜を用い てエネルギーハーベスターを作製し、34.9 mW/cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup> の 最大出力電力密度を得ている。もし、67 GPa の FOM を示 す ScAlN 薄膜で同様なデバイスを作製すると、単純な計算 では 106 mW/cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup> の最大出力電力密度を得ることも可 能になる.

AIN 薄膜は酸化物薄膜に匹敵する発電性能指数を示 し、ScやYb、MgZr、MgHf、MgNb、MgTaなどの他元素 添加によってさらに性能指数は向上してきている。特に、 ScAIN 薄膜では15.8 mW/cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup>、MgHfAIN 薄膜では 34.9 mW/cm<sup>3</sup>/g<sup>2</sup>の最大出力電力密度が得られており、簡 単な電子回路を動かすには十分な電力である。分散型電源 として、注目されているデジタルトランスフォーメーショ ン (DX) 技術の普及に伴って、センサーネットワークの形 成に必要とされる AIN系薄膜を用いた圧電振動発電の活躍 が期待される。

Sensing System Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tosu, SAGA 841-0052, Japan

author's e-mail: m.akiyama@aist.go.jp

## 参考文献

- [1] S. Zhang and D. Holec *et al.*, J. Appl. Phys. **114**, 133510 (2013).
- [2] S. Fichtner and N. Wolff *et al.*, J. Appl. Phys. **125**, 114103 (2019).
- [3] M.R. Islam and N. Wolff *et al.*, Appl. Phys. Lett. **118**, 232905

(2021).

- [4] S. Yasuoka and T. Shimizu *et al.*, J. Appl. Phys. **128**, 114103 (2020).
- [5] X. He and Q. Wen *et al.*, Appl. Energy **228**, 881 (2018).
- [6] E. Yarar and S. Fichtner *et al.*, J. Microelectrro. Systems 28, 1019 (2019).

小特集執筆者紹介



秋山守人

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・首席研究員, 1993年九州大学大学院総合理工学研究科博士 課程修了.

20

専門は、スパッタリング法を用いた窒化物薄膜の作製と、窒化 物薄膜の物性・結晶構造に関する研究を約30年間行ってきて います.長年やってきたにも関わらず、未だに予測とは異なる 研究結果ばかりが得られており、なぜ?なぜ?なぜ?と驚 き、考える日々が未だに続いています.



## 山田浩志

産業技術総合研究所 センシングシステム研究 センター センシングマテリアル研究チーム チーム長.理学博士(九州大学大学理学研究科 院物理学専攻).高分解能X線回折法,放射

光,計算機シミュレーションを利用して酸化物高温超伝導体 の構造物性,光機能性材料の機構解明,窒化物圧電材料の物性 評価等の研究開発に従事してきました.現在は試行錯誤しな がらチームのコア技術の社会実装に向けて様々な連携活動に 取り組んでいます.



## 平田研二

産業技術総合研究所 センシングマテリアル研 究チーム 研究員. 2018年 博士 (工学) 九州工 業大学. 学生時代は第一原理計算を利用した 合金状態図の熱力学的解析や原子拡散の評

価,実験による形状記憶合金の開発に従事しました.最近は第 一原理計算による窒化物圧電材料の物性評価だけでなく実際 に薄膜の作製にも取り組んでいます.趣味は魚釣り.内湾の筏 でのクロダイ釣りや沖磯でのメジナ釣りを楽しんでいます.



## ŜRI AYŪ ANGGRAINI

産業技術総合研究所 センシングシステム研究 センター,センシングマテリアル研究チーム・研究員.2014年九州大学大学院・博士(工 学).ガスセンサーやその構成材料の開発,電

気化学反応の評価を専門としており、近年は反応性スパッタ 法により新規窒化アルミニウム(AIN)系圧電材料の開発を数 多く手がけています.



## うえ はら まさ と上原雅人

-00

00

産業技術総合研究所主任研究員.1998年九州 大学大学院にて博士(工学)取得.九州大学助 手を経て、2003年に産総研入所.バルクやナノ 粒子、電顕分析など様々な材料研究に携わっ

てきましたが、2014年以降,窒化物圧電薄膜開発に埋没.周期 表を眺めて様々な元素と窒素の化学結合の多体問題を妄想 し,成膜し,一喜一憂する日々です.最近,X線分光も始めま した.一方で,2匹の猫との同居と休日の乗馬も楽しんでいま す.



# いしだしゅういち

産業技術総合研究所 センシングシステム研究 センター 生産プロセス評価研究チーム 主任 研究員.専門はロボティクス,機械学習,品質 工学.現在は生産現場でのセンシングおよび

異常検知技術の開発に従事.2013年九州工業大学大学院生命 体工学研究科博士後期課程修了.博士(工学).同年産業技術 総合研究所 産総研特別研究員.2014年同所入所.



#### た ばる たっ ぉ 田 原 竜 夫

産業技術総合研究所 センシングシステム研究 センター 生産プロセス評価研究チーム 研究 チーム長.専門は耐熱構造材料.現在は薄膜圧 電体のセンシング応用に関する研究,ならび

に生産設備や製造プロセスの状態診断技術の開発などに従 事.1997年東北大学大学院工学研究科博士後期課程修了.博士 (工学).