

サファイア基板上での強誘電体エピタキシャル薄膜

— 表面弾性波素子への応用 —

藤村 紀文・伊藤 太一郎

大阪府立大学工学部 593 堺市学園町1-1

(1996年6月10日受理)

Epitaxially Grown Ferroelectric Thin Films
— Application to Surface Acoustic Device —

Norifumi FUJIMURA and Taichiro ITO

College of Engineering, Osaka Prefecture University
1-1, Gakuen-machi, Sakai 593

(Received June 10, 1996)

LiNbO_3 (以下LNと称す) 結晶は、空間群 $R3c$ 、三方晶系に属し、イルメナイト型に似たLN型と呼ばれる結晶構造を有している。その空間対称性のために強誘電性、圧電性、焦電性などの特性を有する。近年は、その高い電気光学効果を利用した光導波路素子、二次電気感受率を利用した非線形光学素子、圧電性を利用した表面弾性波素子などへの応用研究が盛んに行われている。これらの非常に優れた特性を薄膜デバイスとして利用するために、1970年代前半に様々な方法で薄膜化が検討され、ヘテロエピタキシャル膜も報告されている。ここ数年、強誘電体メモリーブームも相まって良質のヘテロエピタキシャル膜の報告が相次いでいる。また、凍結した強誘電体といわれているLNが薄膜化することによって室温で分極反転する、アモルファス薄膜がP-Eヒステリシスを示す等の興味深い現象も見いだされている。本解説では、LN薄膜の様々な応用の中でも特にエピタキシャル膜として重要な表面弾性波応用に絞りを絞り、そのエピタキシャル方位を制御した結果得られた表面弾性波特性の向上について報告する。また、成長方位制御と面内エピタキシャル方位関係との関係を界面でのクーロンポテンシャル計算を用いて説明する。

1. 圧電体薄膜の表面弾性波応用

インターディジタル型電極 (IDT: Inter Digital Transducer) の発明以来、表面弾性波 (SAW: Surface Acoustic Wave) 素子は精力的に研究が行われており、特に周波数フィルター利用においては、TV受像器の中間周波数フィルターとして大量に使用されてきた。近年の携帯電話等の移動体通信の普及に伴って、その通信用周波数フィルターの高周波数化や小型化への要求が高まり、様々な研究がなされている。SAWを用いた周波数フィルターは図1のような構造をとるが、その周波数 f は図1中に示したようにSAWの伝搬速度 V_s と電極間隔 λ によって決定される。すなわちこの構造をとる周波数フィルターの高周波数化のためには、電極間隔を狭くするか伝搬速度を上げるしかない。固体の音速は、物質固有のもの

であるので事実上電極間隔を狭くすることで高周波数化が図られてきた。

一方、音速の速いサファイア等の非圧電基板上に圧電体薄膜を成長させ高次の弾性波を用いる試みによって、高周波数化に新たな期待が寄せられている。原理的にはSAWの励振を圧電体で行い、伝搬を音速の速い非圧電基板を用いると考えればわかりやすい。非圧電基板上の圧電体薄膜のデバイス応用に関しては塩寄の解説¹⁾を参照していただきたい。

2. エピタキシャル膜とその方位制御の必要性

前述のような周波数フィルターとしての用途に圧電体膜を用いる場合、その膜の結晶方位が非常に重要になる。すなわち図1においてIDTに直角に圧電定数の高い方位が成長していることがデバイス特性の向上につながる。

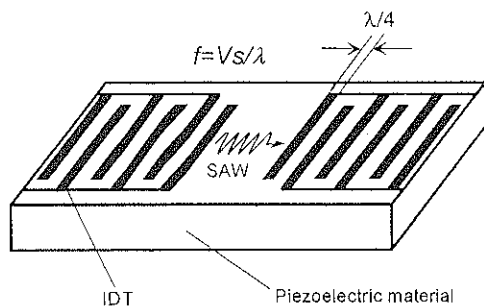


図1 SAWデバイスの模式図

圧電性結晶は一般的に非常に異方性が大きいために、薄膜の成長方位や面内のエピタキシャル方位がどのようになっているかでデバイス特性は大きく左右される。薄膜の成長方位を変化させるためには基板（その方位も含めて）を変えればよいが、SAWデバイスの場合、基板の音速が速いという条件が付加されるために問題は簡単ではない。音速特性を考慮すれば、基板としてはダイヤモンドやサファイアを用い、圧電特性を考慮すればLNやAlNを膜として用いるのが望ましい。

そこで我々は、比較的良質の単結晶基板であるサファイアを基板として選び、膜としてRFマグネトロンスパッタリング法によって成長させたLNを用いて実験を行った。基板の方位は音速を考慮してR-cut ($01\bar{1}2$)とした。

3. LN薄膜のエピタキシャル成長方位の制御

基板 ($01\bar{1}2$) サファイア上にLN薄膜をヘテロエピタキシャル成長させた場合、($01\bar{1}2$)LNが成長することが知られている。両者は同じ結晶系であるので同じ方位で成長するのが自然である。しかしながらLNの最も圧電定数の高い方向は $[0001]$ であり、($01\bar{1}2$)LNが成長した場合 $[0001]$ はIDTに対して直角にならず、SAWの励振において伝搬ロスすることになる。我々はこれまでに $\text{ZnO}^{3)}$ や $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2^{3)}$ 等の共有結合性物質の成長方位をガラスや単結晶基板上で変化させることに成功しており、($01\bar{1}2$) 以外の方位を持つLNを ($01\bar{1}2$) サファイア基板上に成長させることを試みた。

イオン結晶であるLNは ZnO や $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CuO}_2$ のように結合に方向性がないために、優先配向させることが難しい。薄膜自身が優先配向を形成しにくいということは、単結晶基板を用いた際に、その基板表面のポテンシャルの影響を受けやすく、エピタキシーには有利である。そのため、イオン結晶は、半導体結晶に比べてヘテロエピタキシャル成長させる際の格子のミスマッチの許容度が大きくなる。逆に考えると、イオン結晶のヘテロエピタキシャル方位を制御することは困難であると言える。

表1 スパッタリング条件と膜中のLi濃度との関係

Li concentration in targets	Low	↔	High
rf power	Low	↔	High
total sputtering gas pressure	Low	↔	High
Oxygen partial pressure	Low	↔	High
substrate temperature	High	↔	Low
Li concentration in films	Low	↔	High

イオン結晶はアニオンの充填の仕方によって構造の骨格が決まり、カチオンはその隙間に静電的な釣合を保って分布している。また、アニオンの充填の仕方は、カチオンとアニオンのイオン半径比によって決まる配位数により支配される。LNにおいても、酸素八面体を基本とし、八面体の隙間の2/3をカチオンが占める。従ってLNの形成に関しては酸素八面体の形成が関与するが、目的は、その形成ではなく方向性の制御（例えば点、線、面結合）であるため、カチオン量を変化させることによって成長方位が変化することを期待した。薄膜の成長にはRFマグネトロンスパッタリング法を用いた。成長膜のSIMS分析の結果、成膜条件を変化させることにより表1のようにLi濃度が変わることがわかったので、それらを変化させて配向性の評価を行った。

その結果、($01\bar{1}2$) サファイア基板上において、Li濃度の増加に伴って、主配向が ($01\bar{1}2$) から ($11\bar{2}0$) を経て ($10\bar{1}0$) へと変化することがわかった⁴⁾。詳細な検討の結果、単一配向面を有する ($01\bar{1}2$) および ($10\bar{1}0$) エピタキシャルLN膜を ($01\bar{1}2$) サファイア基板上に形成できた。

4. ($01\bar{1}2$)LN薄膜と($10\bar{1}0$)LN薄膜の比較

LNおよび LiTaO_3 (以下LTと称す) 薄膜はその優れた圧電性、電気光学特性の興味によって70年代より様々な検討がされているが、両者とも ($01\bar{1}2$) サファイア基板上においては ($01\bar{1}2$) エピタキシャルLN膜の報告しかなかった。図2に ($01\bar{1}2$) および ($10\bar{1}0$) エピタキシャルLN膜のX線回折結果を示す。RHEEDおよび背面反射ラウエ写真によって、そのエピタキシャル方位関係を確認した。その結果、($01\bar{1}2$)LNの場合、LN $[0\bar{1}11]$ //サファイア $[0\bar{1}11]$ で、ミスマッチは $[0\bar{1}11]$ 方向に7.14%、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に8.20%であった。($10\bar{1}0$)LNの場合、LN $[0001]$ //サファイア $[0\bar{1}11]$ で、ミスマッチは $[0\bar{1}11]$ 方向に0.4%、 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 方向に-2.89%となり、($10\bar{1}0$)LNの方がミスマッチが少ないことがわかった。また、両方の膜ともに面内で結晶が 180° 回転したダブルポジショニングを起こしていることも確認された。($10\bar{1}0$)LNの場合、もしこの方位の薄膜を作ることができれば、ミスマッチが少ないために結晶

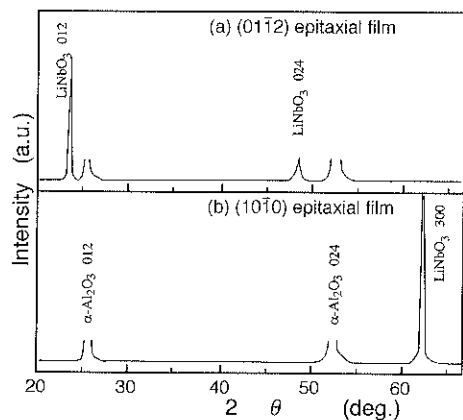


図2 同一基板上に配向制御されたLN薄膜からのX線回折図形

性に優れたものが形成されることが予想できる。X線ロッキングカーブ測定によると(10 $\bar{1}$ 0)LNは48.4 arcminであるのに対し、(01 $\bar{1}$ 2)LNの場合は、67.0 arcminと(10 $\bar{1}$ 0)LNの方が方位分布が少ないことがわかった。しかしながらその結果、(10 $\bar{1}$ 0)LNは 1.68×10^{10} dyn/cm²と(01 $\bar{1}$ 2)LNの 1.37×10^{10} dyn/cm²に比べて強い内部応力を有していた。

5. 面内でのエピタキシャル方位関係

以上のことより、(10 $\bar{1}$ 0)LNが(01 $\bar{1}$ 2)サファイア基板上に成長する場合、(01 $\bar{1}$ 2)LNが成長する場合に比べて界面エネルギーの低減化が生じ、比較的結晶性の高い良好な薄膜が成長するのではないかと考えられる。そのことを界面での凝集エネルギーを計算して確認した。その結果を図3に示す。計算方法は原著論文を参照していただきたい^{3,4)}。この場合ポテンシャルはクーロン項のみしか考慮していない。(10 $\bar{1}$ 0)LNは基板との相対角(基板の[0 $\bar{1}$ 11]と膜の[0001]との相対角度を0°とする)90°, 270°で凝集エネルギーが最大になり、この角度で最も安定な界面を形成することになる。(01 $\bar{1}$ 2)LNの場合は相対角0°, 180°で最大になる。このそれぞれの相対角は前述のエピタキシャル方位関係に一致し、180°のダブルポジショニングを取ることも理解できる。また、凝集エネルギーの最大値は(10 $\bar{1}$ 0)LNの方がはるかに大きく、この界面がエピタキシャル成長にとって有利であるために結晶性が良くなったということも理解できる。

6. エピタキシャル方位制御のメカニズム

(10 $\bar{1}$ 0)LNはC軸が面内に存在し、その高い圧電定数、電気光学定数、そして非線形光学定数を有効に利用できる点で応用上有益であるが、なぜこのような現象が起こるのかを追究することは、薄膜の結晶成長のメカニズム

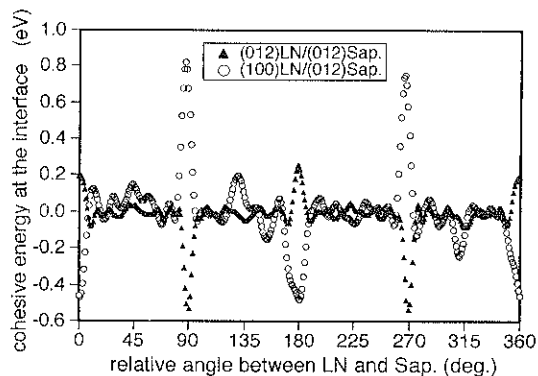
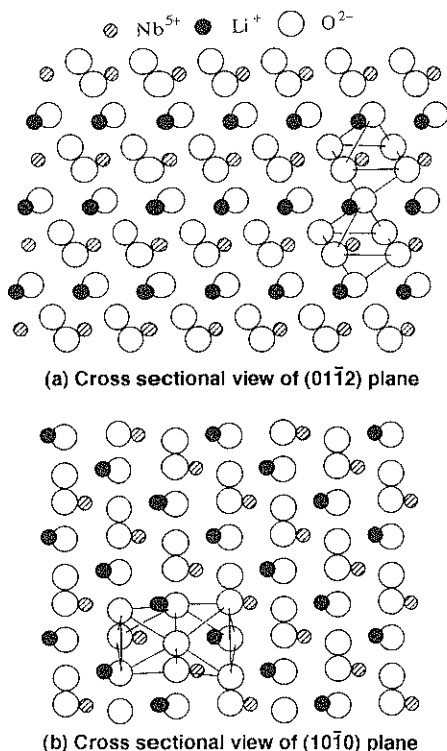


図3 (10 $\bar{1}$ 0)LNと(01 $\bar{1}$ 2)LNのR-cutサファイア基板上での凝集エネルギーの面内方位依存性

を明らかにする上で非常に重要であるので、これまでの結果から成長機構を推測したい。

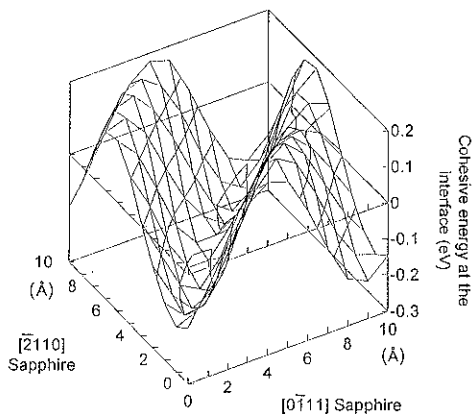
LNは三方晶系に属し、その結晶構造はイルメナイト構造に良く似た構造であるとされていた。しかしながらその後の研究によって、イルメナイト型とはカチオンの配置に若干の異なりを持つような構造であることが明らかになり、現在ではLiNbO₃型とも呼ばれることも多くなった。このように複雑な構造を持つ材料の酸素八面体の結合を様々な方向から見て考察を行うのは容易でない。そのために、既知の原子位置、空間群からイオン配置を算出し、LNの格子定数分の1ユニットを様々な面上でかつ様々な方位から観察できるようなシステムを作製し、それを見ながら考察を進めた。図4にそれぞれの膜の側面図を示す。(01 $\bar{1}$ 2)LNが形成する場合、その面法線方向にはNb層、O層、O層、Li層、O層、Nb層と成長し、カチオンの層においては、各単一カチオンのみの存在する層が形成される。これを酸素八面体で考えると、Nbを中心位置に置いた酸素八面体がLi層を越えて次のNbを中心位置に置いた酸素八面体へと点結合でつながっている。このためにLi濃度が低くても比較的自由度の高い点結合で、ある程度の骨格を組むことができると考えられる。一方(10 $\bar{1}$ 0)LNの場合、その法線方向にはNbイオン、Liイオンが同一平面に存在しており、そのごく近傍にOイオンが存在している。すなわち同一平面に2種類の(Li, Nb)カチオンを中心とした酸素八面体が稜結合で互い違いに存在している。また面法線方向にも稜結合で2種類の酸素八面体が結合している。このような状態で結晶成長するためには2種類のカチオンが過不足なしに存在していることが必要になると思われる。LNを成膜する場合、Liの蒸気圧が高いためにその制御が難しく、Li量が少なすぎるとLiNb₃O₆が形成される。2種類のカチオンを過不足なしに存在させるということは、言

図4 (10 $\bar{1}0$)LNと(01 $\bar{1}2$)LNのイオン配置の側面図

いかえればLiをNbと同等に存在させるということになる。これらのことからLiの濃度を増加させることによって(01 $\bar{1}2$)LNから(10 $\bar{1}0$)LNへと変化させることができたと推測できる。Li量がNb量に比べて少なくとも(01 $\bar{1}2$)LNを形成することは可能であるが、(01 $\bar{1}2$)サファイアとの格子のミスマッチが大きいために良好な単結晶膜を得ることが難しい。(10 $\bar{1}0$)LNは、LiをNbと同等に存在させなければ形成できないが、ミスマッチが小さいために結晶性の良いものが得られると考えられる。

7. LiTaO₃(LT)薄膜のエピタキシャル方位制御

LTは二次高調波素子としての効率はLNに劣る。また、LTをSAW素子として使用した場合、SAW伝搬速度や電気機械結合定数はやはりLNに劣る。しかし、LTはレーザー損傷に強く、しかも温度係数がゼロになる点が存在する数少ない材料であり、LTとLNはお互いに相補的な関係にあるといえる。また、結晶系が同じで若干格子定数が異なるだけであるという点も興味深い。そこでLTに関しても、同様の検討を行った。その結果、LNと同様に(01 $\bar{1}2$)サファイア上に二種類のエピタキシャル膜を作ることに成功した⁹⁾。しかしながら、その方位はLNの場合とは異なり、従来から報告されている(01 $\bar{1}2$)

図5 (11 $\bar{2}0$)LT/(10 $\bar{1}0$)サファイア界面での凝集エネルギーの面内分布

LTと(11 $\bar{2}0$)LTであった。LNにおいては(10 $\bar{1}0$)LNであったもう一つの配向が、LTでは(11 $\bar{2}0$)LTになっているのは、界面での凝集エネルギーによるものである。若干の格子定数の違いによって、ある方向〔0001〕LTと〔 $\bar{2}110$ 〕サファイアが20°の角度)の凝集エネルギーが非常に高くなることがわかった。図5にこの界面の凝集エネルギーの変化を示す。明瞭な山と谷が見られ、このポテンシャルバリアによって原子位置が規定されたために生じたエピタキシーであると推測される。また、LTの場合もエピタキシャル方位関係は凝集エネルギーの計算から求められるものと一致していた。

8. 配向制御による高機能化

LNやLTの最も圧電定数の高い方向は〔0001〕であり、(01 $\bar{1}2$)LNが成長した場合その〔0001〕はIDTに対して直角にならず、SAWの励振において伝搬ロスすることになる。しかしながら、LNの場合の(10 $\bar{1}0$)配向やLTの場合の(11 $\bar{2}0$)配向の場合、圧電軸〔0001〕は面内に存在するためにIDTに対して直角にすることが可能である。そこで同一基板上に作成された2種類のLNエピタキシャル膜、(01 $\bar{1}2$)LNと(10 $\bar{1}0$)LNの表面弾性波速度の膜厚依存性を測定した(図6)。横軸は kh であり、 $k = 2\pi/\lambda$ 、 λ はSAW波長、 h は膜厚である。電極幅は5 mmとし、薄膜はIDT形成後にポーリング処理を行った。今回新しく見つかった(10 $\bar{1}0$)エピタキシャルLN膜においては約6500 m/sが得られた(図6黒丸)。これは、LN単結晶を用いたSAWデバイスの約二倍であり、もし電極幅を0.5 mmにすれば23 GHzの周波数が得られることになる。また、エピタキシャル成長の方位制御によって、従来の(01 $\bar{1}2$)LN膜(図6白丸)より約10%表面弾性波速度が速くなることが確認された。

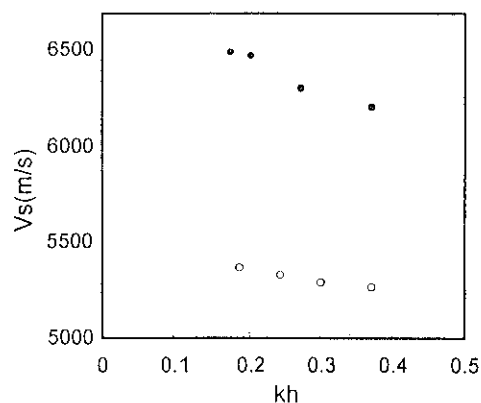


図6 (10 $\bar{1}$ 0)サファイア上に形成した(10 $\bar{1}$ 0)LNと(01 $\bar{1}$ 2)LNのSAW速度の膜厚依存性

9. お わ り に

薄膜の配向を変えるために共有結合結晶においては特に気相中での分子の結合状態に注目してきたが、イオン結合結晶に関して、結晶を構成するカチオンを中心に配置した酸素の八面体の結合方向とその自由度に着目して

実験を行った結果、表面弾性波素子として重要なLN、LT薄膜の成長方位の制御に成功した。本文中にも記したが、これらの結果はこれらの薄膜結晶がその機能に異方性があるために応用上非常に興味のある結果となった。

謝 辞

この研究は、文部省科学研究費補助金重点領域研究“原子レベルでの結晶成長機構” No. 03243226, 04227225, 05211218の一環として行われた。

文 献

- 1) 塩 崙 忠: 応用物理 **51**, 954 (1982).
- 2) N. Fujimura, T. Nishihara, S. Goto, J. Xu and T. Ito: J. Cryst. Growth **130**, 261 (1993).
- 3) S. Nagai, H. Tanaka, N. Fujimura and T. Ito: J. Appl. Phys. **77**, 3805 (1995).
- 4) N. Fujimura, M. Kakinoki and T. Ito: J. Appl. Phys. **75**, 2169 (1994).
- 5) N. Fujimura, H. Tsuboi and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 5163 (1995).