

ハフニア基薄膜の圧電効果応用に向けた 異種基板上でのスタック構造の検討

東北大学 金属材料研究所 白石貴久

Fabrication of Piezoelectric Hafnia-based Thin Films on Flexible Metal Foil Substrates

Takahisa Shiraishi

Institute for Materials Research, Tohoku University

本研究は、蛍石型酸化物の1つである強誘電体 HfO_2 基薄膜が有する正圧電効果を積極的に利用することを目的として、柔軟性に優れた金属基材上に、極性の起源である直方晶相を有したハフニア基薄膜を作製するための条件やスタック構造を検討した。その結果、Ce を添加した ZrO_2 をバッファ層として用いることで、金属基材上に強誘電体 HfO_2 基薄膜が作製可能であることを明らかにした。また、バッファ層と薄膜を単結晶基板上にエピタキシャル成長させることで、膜の結晶相がバッファ層種に依存することを X 線回折測定および透過電子顕微鏡観察から明らかにした。さらに、バッファ層の組成を制御することで、新たな蛍石型酸化物強誘電体 ($\text{CeO}_2\text{-HfO}_2$) を見出した。

In this study, to fabricate the sensors and energy harvesters, the ferroelectric HfO_2 -based thin films were deposited on the flexible metal foil substrates coated with buffer layer. As a result, it was found that HfO_2 -based thin films with a metastable ferroelectric phase can be fabricated by using Ce doped and ZrO_2 as a buffer layer. In addition, it was succeeded in fabricating the stack structure (film/buffer) epitaxially grown on single crystal substrates. X-ray diffraction measurements and TEM observations revealed that the crystalline phase of the deposited film strongly depends on the kind of buffer layer. Furthermore, by controlling the chemical composition of the buffer layer, we found that Ce doping is effective way to stabilize the metastable polar phase.

1. はじめに

種々の元素をドーピングしたハフニア (HfO_2) 基薄膜は、膜厚 20 nm 以下で強誘電性を示すことから、ナノスケールで応用可能な強誘電体および圧電体デバイスの実現に繋がる材料として注目されている。¹⁻³⁾ 強誘電性の起源は準安定な直方晶相であることから、直方晶相の安定化に関する研究(製膜技術やドーパント種の検討)が行われている。そのため、多くの研究者が強誘電体 HfO_2 基薄膜を容易に作製できるようになってきた。^{4,5)} 近年では、不揮発性メモリやアクチュエータなどのデバイスも作製されており、デバイス性能の向上に関する研究も行われている。^{6,7)}

これまでに検討されているデバイスの多くは、『薄膜に電界を印加することで強誘電性および圧電性を制御すること』を基本原理としていることから、低い印加電界で制御できることが望ましい。つまり、抗電界の低い強誘電体薄膜が求められる。しかし、 HfO_2 基

薄膜の抗電界は 2 MV/cm 以上であり、従来の強誘電体薄膜と比較すると 10 倍以上も高いことから、実用上の大きな課題となっている。⁸⁾

以上の背景から、本研究では強誘電体 HfO_2 基薄膜を全く別のデバイスに応用することで、抗電界の高さを根本的に課題としない点に着目した。強誘電体が有する物性の一つに“圧電効果”が挙げられる。これは、エネルギーハーベスターやセンサに利用されている物性であり、『応力を印加することで、圧電性を変化させる』性質を指している。そこで、強誘電体 HfO_2 基薄膜を用いてエネルギーハーベスターやセンサを実現すれば、高抗電界を根本的に課題とすることなく、これらデバイスのナノスケール化が期待できる。

圧電効果を発現するための主な応力源は環境振動である。そこで、エネルギーハーベスターやセンサの設置場所は、人や動物の体、インフラなどの構造物、自動車のボディやタイヤなど多岐に渡る。そのため、望ましいデバイス構造は“フレキシブルデバイス”である。特に、デバイス自身の耐熱・耐寒・耐湿・高強度を考慮すると、強誘電体 HfO_2 基薄膜をフレキシブルな金属箔上に製膜することが不可欠である。しかし、既往研究は Si 基板もしくは単結晶基板が用いられており、基板種の拡張は十分に検討されていない。さらに、金属箔上で、準安定な直方晶相を発現させる技術は確立されていない。

本研究では、膜と基板の間にバッファ層を導入したスタック構造を検討し、得られた膜の物性を明らかにすることで、基材種に依存することなく直方晶相の形成を可能にする技術の確立を目指した。

2. 実験方法

Ar ビームスパッタリング法により Ar ガス雰囲気下の室温でバッファ層と強誘電体 $(\text{Hf,Zr})\text{O}_2$ (HZO) 薄膜を作製し、 N_2 ガス雰囲気下で 900°C , 10min の条件で結晶化処理を施した。基材にはイットリア安定化ジルコニア単結晶 (YSZ) と厚み $50\ \mu\text{m}$ の Ni 基金属箔を用いた。バッファ層には HfO_2 、 ZrO_2 、 Ce:HfO_2 (CHO)、 Ce:ZrO_2 (CZO) を用い、数 nm ~ 数十 nm の厚みで検討した。キャパシタを作るための下部電極には Pt または $\text{Sn:In}_2\text{O}_3$ (ITO) を検討し、上部電極には Pt を用いた。

得られたサンプルの結晶構造は X 線回折測定と透過電子顕微鏡によって評価した。また、電気特性はインピーダンスアナライザーと強誘電体テスターによって評価した。

3. 結果と考察

3.1 金属基材上への成膜

Fig. 1 は、金属箔基材上に HZO 薄膜を直接堆積させた場合と、バッファ層として CZO を導入した場合での X 線回折測定の結果を示している。バッファ層の厚みは 10 nm である。金属箔上に直接させた際は常誘電相である単斜晶相 (M 相) に起因する回折ピークのみが明瞭に観察されたのに対し、バッファ層を導入した場合は、直方晶相 (O 相) と正方晶相 (T 相) に起因した回折ピークが観察された。バッファ層として他の材料を導入した際も M 相に起

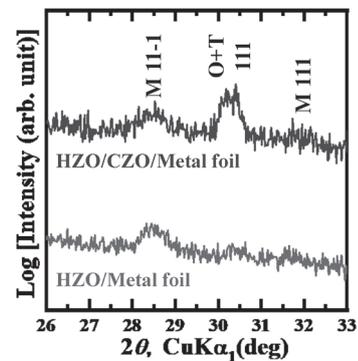


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for HZO/CZO and HZO deposited on metal foil. M, O, and T mean monoclinic, orthorhombic, and tetragonal phases.

因した回折ピークのみが観察されたことから、CZOの導入が準安定なO相の形成に有効であることが示唆された。しかし、X線回折測定では、OとTの相同定が困難であるため、目的であるO相の形成を明らかにするために強誘電性を評価した。

Fig. 2は、Pt/HZO/CZO/Metal foil スタック構造における分極-電界(P - E)ヒステリシスループの測定結果を示している。これより、強誘電性に起因したループが観測され、直方晶相の形成が明らかとなった。また、今回のサンプルでは上部電極(Pt)と下部電極(Metal foil)の間に常誘電体であるCZOが存在しているため、斜めに傾いたループとなっている。これを解決するにはバッファ層と薄膜の間に電極を形成する必要がある。しかし、本項の結果から、バッファ層導入の有効性と、適したバッファ層種の決定に至った。

3.2 エピタキシャル成長したスタック構造

Fig. 3は、(001)YSZ単結晶基板にエピタキシャル成長させたスタック構造のX線回折測定の結果を示している。バッファ層にCZOを用いた場合(Fig. 3(a))、YSZの回折ピークの両側にHZO薄膜とCZOバッファ層の回折ピークが観察された。一方、バッファ層にCHOを用いた場合(Fig. 3(b))、YSZの回折ピークの左側にのみ回折ピークが検出された。どちらのスタック構造もエピタキシャル成長していることは確認できたことから、バッファ層種によってHZO薄膜の結晶相が変化することが示唆された。

HfO₂とZrO₂は化学的に非常に類似した材料であると考えられているが、数十nmの薄膜になると得られる結晶相が大きく異なる。HfO₂は広い膜厚範囲でM相であるのに対し、ZrO₂は膜厚の低下に伴いT相となる。⁹⁾これは、カチオンサイズに依ることが報告されている。¹⁰⁾そのため、CZOとCHOにおいても結晶相や格子定数などが異なり、HZO薄膜の結晶相が変化すると推測される。この結果は、金属基材上の結果と良い一致を示しており、CZOがバッファ層として最適であることが明らかとなった。

3.3 CeO₂-HfO₂強誘電体薄膜

前項で、カチオンサイズが蛍石型酸化物の結晶相に大きく影響することを述べた。そこで、バッファ層であるCZOおよびCHOを用いて、O相の形成が可能な組成を探索した。

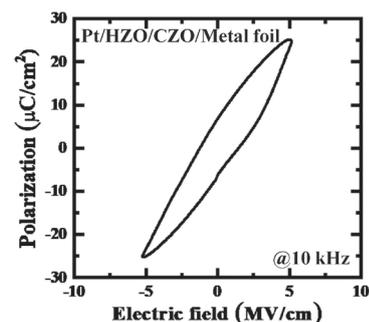


Fig. 2 P - E hysteresis loop of HZO thin film deposited on CZO/Metal foil substrate.

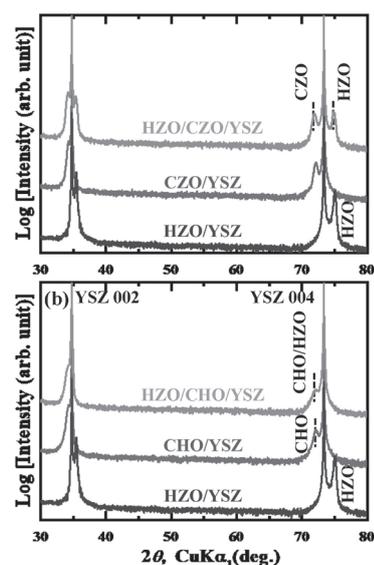


Fig. 3 X-ray diffraction patterns for (a) HZO/CZO and (b) HZO/CHO deposited on (001)YSZ substrates.

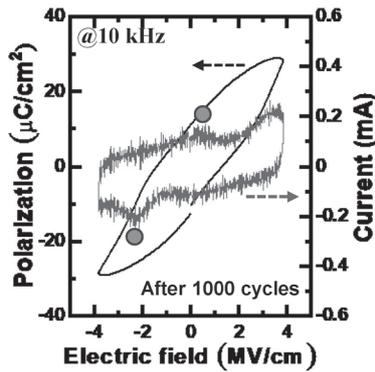


Fig 4 P - E hysteresis loop of CHO thin film. Filled circles indicate the specific peaks in current curve.

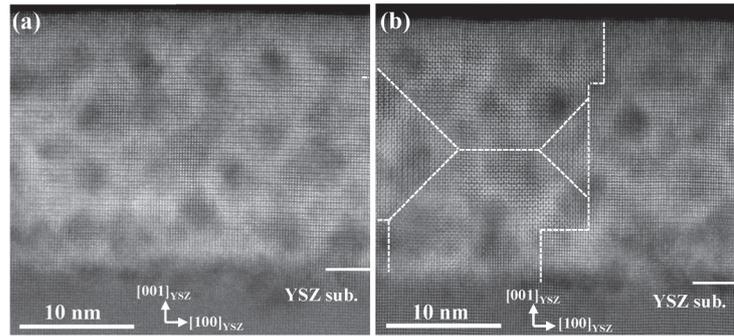


Fig 5 (a) and (b) Cross-sectional HAADF-STEM images of CHO thin film deposited on (001)YSZ substrate along [010]YSZ zone axis. Dashed lines indicate domain boundaries.

その結果、Ce を 0.1 mol 置換した HfO_2 ターゲットを用いて製膜した際に、強誘電性ヒステリシスループを観測することに成功した (Fig. 4)。また、電流 - 電界ヒステリシスループにおいて、分極反転に起因したピークも観測された (●マーク)。しかし、リーク成分が大きいため、十分に飽和したループは得られなかった。

Fig. 5 は、強誘電性が観測された CHO 薄膜における膜断面方向から観察した走査透過電子顕微鏡観察像を示している。これより、薄膜は YSZ 基板上にエピタキシャル成長しており、平坦な膜表面であることが分かった。また、黒い斑点の様な領域は密度の低い場所 (ポイドなど) であり、リーク電流が大きくなった原因であると考えられる。これを改善するには、スパッタリング条件を厳密に制御する必要がある。Fig. 5(a) と 5(b) では白い丸の配列が異なる領域が観察され、そのサイズも数 nm^2 ~ 数十 nm^2 まで様々であった。この白い丸はカチオンを表しており、ナノスケールのドメイン構造が形成されていることが分かった。また、シミュレーション結果と比較することで、膜全面で準安定な O 相が形成されていることが明らかとなった。これより、新たな蛍石型酸化物強誘電体を見出した。

4. 結論

本研究では、蛍石型酸化物材料によるスタック構造を検討することで、金属基材上で準安定な直方晶相の形成を目指した。その結果、 Ce:ZrO_2 をバッファー層に用いることで直方晶相の形成に成功した。また、単結晶基板上にエピタキシャル成長させることで、バッファー層種が薄膜の結晶相に与える効果も明らかとなった。最後に、カチオンサイズに着目した組成探索を行うことで、強誘電体となる新たな組成を見出した。

5. 謝辞

本研究は平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行われたものであり、ここに謝意を示す。

6. 参考文献

- 1) M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. Do Kim, and C. S. Hwang, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400610 (2014).

- 2) M. H. Park, H. J. Kim, Y. J. Kim, T. Moon, K. Do Kim, and C. S. Hwang, *Nano Energy* **12**, 131 (2015).
- 3) M. Pešić, C. Künneth, M. Hoffmann, H. Mulaosmanovic, S. Müller, E. T. Breyer, U. Schroeder, A. Kersch, T. Mikolajick, and S. Slesazeck, *J. Comput. Electron.* **16**, 1236 (2017).
- 4) X. Sang, E. D. Grimley, T. Schenk, U. Schroeder, and J. M. LeBeau, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 162905 (2015).
- 5) H. J. Kim, M. H. Park, Y. J. Kim, Y. H. Lee, W. Jeon, T. Gwon, T. Moon, K. D. Kim, and C. S. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 192903 (2014).
- 6) T. Schenk, N. Godard, A. Mahjoub, S. Girod, A. Matavz, V. Bobnar, E. Defay, and S. Glinsek, *Phys. Status Solidi RRL*. 14, 1900626 82020).
- 7) H. A. Hsain, P. Sharma, H. Yu, J. L. Jones, F. So, and J. Seidel, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 022905 (2018).
- 8) P. D. Lomenzo, Q. Takmeel, C. Zhou, C. M. Fancher, E. Lambers, N. G. Rudawski, J. L. Jones, S. Moghaddam, and T. Nishida, *J. Appl. Phys.* **117**, 134105 (2015).
- 9) J. Müller, T. S. Böske, U. Schröder, S. Mueller, D. Bräuhaus, U. Böttger, L. Frey, and T. Mikolajick, *Nano Lett.* **12**, 4318 (2012).
- 10) U. Schroeder, C. Richter, M. H. Park, T. Schenk, M. Pešić, M. Hoffmann, F. P. G. Fengler, D. Pohl, B. Rellinghaus, C. Zhou, C. C. Chung, J. L. Jones, and T. Mikolajick, *Inorg. Chem.* **57**, 2752 (2018).