

博士学位論文審査要旨

2014年1月7日

論文題目: Unusual growth of ZnO film induced by ion bombardment and applications of ZnO film to acoustic wave devices (イオン照射による酸化亜鉛薄膜の結晶配向制御と酸化亜鉛薄膜の弾性波デバイスへの応用)

学位申請者: 高柳 真司

審査委員:

主査: 同志社大学大学院理工学研究科 教授 松川 真美
副査: 同志社大学 名誉教授 大鉢 忠
副査: エコール・セントラル理工科学院連合リール校 教授 Philippe Pernod

要 旨:

Micro-Electro-Mechanical System (MEMS) 技術の発展を受けて、各種の薄膜デバイスの開発が行われている。特に異方性材料の薄膜は結晶配向によりその電気的性質、力学的性質などが異なるため応用性が高く、薄膜中の結晶配向を制御する技術開発が重要視されている。このような背景のもと、本論文では圧電材料の ZnO に着目し、結晶の c 軸が基板面に対して垂直あるいは平行な配向膜の形成制御手法について検討している。特に RF マグネトロンスパッタ法による成膜中に基板に照射されるイオンと薄膜の結晶性の関連を検討し、結晶配向メカニズムを明らかにしている。また実際に平行配向 ZnO 膜を用いて弾性表面波 (SAW) デバイスや Lamb 波デバイスを作製しその有用性を明らかにしている。

本論文は全八章で構成される。第一章では本研究の目的と結晶配向制御技術及び圧電薄膜デバイスについて述べている。第二章では RF マグネトロンスパッタ法の原理と成膜中の基板へのイオン照射について述べている。第三章では、従来の成膜中の基板に照射されるイオン種と照射量、照射エネルギーと ZnO 膜の結晶配向の関係を検討し、最適な成膜条件について考察している。第四章では成膜中に基板へ RF バイアス電力を投入する方法 (RF バイアス法) を提案し、c 軸平行配向 ZnO 膜の成膜を行ったほか、AlN 膜の結晶配向制御にも成功している。第五章では、圧電現象や固体の音波伝搬、電気機械結合係数などの基本的な諸特性について述べ、第六章では c 軸平行配向 ZnO 膜を用いた high-overtone bulk acoustic resonator (HBAR) を用いて ZnO 薄膜の電気機械結合係数 k_{15} および成膜初期に形成される無配向層の厚さ d_0 を推定している。また第七章では c 軸平行配向 ZnO 膜を SAW デバイスや Lamb 波デバイスに応用した際の電気機械結合係数について解析し、実際に SAW デバイスおよび Lamb 波デバイスの作製に成功している。最後に第八章にて本研究を総括している。

このように RF マグネトロンスパッタ法による ZnO 薄膜の結晶配向制御法を確立するだけでなく、実際に薄膜応用デバイスを作製してその有用性を実証しており、本論文は工学的にきわめて価値が高いものと評価できる。よって本論文は、博士 (工学) (同志社大学) の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2014年1月7日

論文題目： Unusual growth of ZnO film induced by ion bombardment and applications of ZnO film to acoustic wave devices (イオン照射による酸化亜鉛薄膜の結晶配向制御と酸化亜鉛薄膜の弾性波デバイスへの応用)

学位申請者： 高柳 真司

審査委員：

主査： 同志社大学大学院工学研究科 教授 松川 真美

副査： 同志社大学 名誉教授 大鉢 忠

副査： エコール・セントラル理工科学院連合リール校 教授 Philippe Pernod

要 旨：

本論文の提出者は、本学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士課程（前期課程）を2011年3月に修了し2011年4月に同博士課程（後期課程）に入学し現在在籍中である。

本論文の主たる内容は、Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 51, No. 7, Art.No. 07GC08, Applied Physics Letters, Vol. 101, No. 23, Art.No. 232902, Journal of Crystal Growth, Vol. 363, pp. 22-24, Journal of Physics D:Applied Physics, Vol. 46, No. 31, Art.No. 315305 に掲載され、すでに十分な評価を得ている。

2013年12月21日午後3時より約2時間にわたり提出論文に関する博士論文公聴会が開かれ、種々の質疑応答が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに公聴会終了後審査委員により、論文に関する諸問題につき口頭試験を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。なお、語学に関しては英語による論文発表のほか、本学工学研究科博士課程（後期課程）在籍中に語学試験に合格しており、十分な語学力を有しているものと認められる。以上より、本論文提出者の専門分野に関する学力並びに語学力は十分であることが確認できた。よって総合試験の結果は合格であると認める。

博士學位論文要旨

論文題目： Unusual growth of ZnO film induced by ion bombardment and applications of ZnO film to acoustic wave devices

イオン照射による酸化亜鉛薄膜の結晶配向制御と
酸化亜鉛薄膜の弾性波デバイスへの応用

氏名： 高柳 真司

要旨：

近年の Micro-Electro-Mechanical System (MEMS) 技術の発展に伴いデバイスの小型化や集積化が進み、薄膜作製技術の重要性が高まっている。特に異方性材料の薄膜では、結晶配向により電気的性質、力学的性質などが異なるため、その制御技術の確立に向け各材料において盛んに研究が行われている。

一般的に、多結晶膜は熱力学的に安定な最密面に優先配向を持つ性質がある。そのため、不安定な他の結晶面に優先配向を持つ薄膜を作製することが困難である。この1つの解決策として、エピタキシャル成長法がよく用いられる。この手法では、成膜初期には基板の結晶格子に合わせて薄膜の結晶が成長するため、適切な結晶格子を持つ基板を選択することで、その格子に整合した結晶配向の薄膜を成長させることができる。しかし一方で、この基板の選択は薄膜のデバイス応用の可能性を狭めることにもつながる。そのため、エピタキシャル成長を用いない結晶配向制御の確立が望まれる。

安定な最密面の優先配向は、成膜中に基板へイオンを照射することで抑制することができる。原子が密に詰まった面の結晶粒はイオンの衝突による損傷を受けやすく、イオン照射により成長が阻害される。一方で、原子が疎な面の結晶粒は、イオンの衝突による損傷を受けにくく、優先的に成長することが知られている。このように成膜中のイオン照射を用いることで、形成が難しい結晶配向の薄膜を得ることができる。このような手法として、イオンビームアシスト成膜法 (IBAD) が広く研究されており、実際にイットリア安定化ジルコニア (YSZ)、ZnO、TiN、AlN などの結晶配向制御が報告されている。この手法は成膜源と別にイオンビーム源を用いるため、イオン照射の制御を簡便に行うことができるが、イオンビーム源が高価なため産業応用が難しい。そこで本論文では、薄膜形成法として広く用いられている RF マグネトロンスパッタ法を用いて基板にイオンを照射する手法を提案し、圧電材料である ZnO 膜の配向制御について検討している。

ZnO は六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を持ち、最密面が(0001)面であるため、結晶の c 軸が基板面に対して垂直な(0001)面配向膜 (c 軸垂直配向膜) が成長しやすい。これまで IBAD では、酸素イオンビームの照射量および照射エネルギーを増加することにより、(11 $\bar{2}$ 0)面配向および(10 $\bar{1}$ 0)面配向 ZnO 膜の形成が達成されている。これは最密面である(0001)面配向がイオンビーム照射によって抑制され、原子が疎な(11 $\bar{2}$ 0)面、(10 $\bar{1}$ 0)面に優先配向したためと考えられる。一方、マグネトロンスパッタ法に関しては、ZnO 膜の形成中にスパッタリングターゲット付近から基板に酸素負イオンなどの高速の粒子が飛来することが報告されている。特に平均自由行程の長い低圧下において、高速粒子の基板への衝突が起りやすく、著しく(0001)面配向が悪化することが示されている。しかし、(11 $\bar{2}$ 0)面配向や (10 $\bar{1}$ 0)面配向が形成されるまでには至っていなかった。

これまでの同志社大学では、RF マグネトロンスパッタ法を用いて(11 $\bar{2}$ 0)面配向 ZnO 膜を形成することに成功している。雰囲気ガス圧およびガス種、マグネトロン形状などの成膜条件を調整することで、c 軸が基板面と平行かつ面内で一方向に揃った(11 $\bar{2}$ 0)面配向 ZnO 膜 (c 軸平行配向 ZnO

膜) が得られている。しかし、スパッタ法におけるイオン照射と結晶配向の関係については示されておらず、c 軸平行配向 ZnO 膜の形成メカニズムは明らかでなかった。

そこで本論文では、RF マグネトロンスパッタ法において基板に照射されるイオンを測定すると共に薄膜の結晶性を評価し、イオン照射を用いた結晶配向制御の有用性を示している。さらに基板へのイオン照射を促進するために基板へ RF バイアス電力を投入することを提案し、より簡便な結晶配向制御法について検討している。本研究で得られた c 軸平行配向 ZnO 膜は、安定的で得やすい c 軸垂直配向 ZnO 膜とは異なる圧電性を示す。そこで最後に、この c 軸平行配向 ZnO 膜を用いた弾性表面波 (SAW) デバイスや Lamb 波デバイスへの応用の可能性を検討し、実際にデバイスを作製することでその有用性を示している。

以下に本論文の構成について述べる。

第一章では、本研究の目的について述べ、ZnO 膜における結晶配向制御の経緯および圧電薄膜を応用したデバイスについて紹介する。特に c 軸平行配向膜をこれらデバイスに用いた場合の特長について詳しく述べている。

第二章では、本研究で用いる薄膜形成法の中心となる RF マグネトロンスパッタ法の原理を述べ、成膜中へのイオン照射について言及している。

第三章では、第二章で述べたイオン照射の原理を基に、従来の RF マグネトロンスパッタ法の装置構成における基板へのイオン照射量および照射エネルギーを四重極質量分析器付エネルギーアナライザで測定した。その結果、 O_2^+ や Ar^+ などの正イオンは数十 eV 程度のエネルギーで大量に、負イオン O^- は少量だが 200 eV 程度の高エネルギーで基板に照射されていることが判った。続いてこれらイオン照射が ZnO 膜の結晶配向に及ぼす影響を検討した。そして、雰囲気ガス圧 1 Pa の下では熱力学的に安定な (0001) 面配向 ZnO 膜が形成されたのに対し、ガス圧を 0.1 Pa と低圧にすることでイオンの照射量が増加し、(11 $\bar{2}$ 0) 面配向膜が形成されることを示した。このとき、マグネトロンスパッタ法において ZnO ターゲットが効率よくスパッタされるエロージョンエリア上で大量の高速負イオン照射が観測された。この位置で形成された (11 $\bar{2}$ 0) 面配向膜は結晶化度および配向性が高く、c 軸が基板面内で一方向に揃っていた。この結果は最密面である (0001) 面がイオン照射によって抑制されたことを示すと同時に、従来の RF マグネトロンスパッタ法で異常な結晶配向の薄膜を形成するためには、ターゲット付近から飛来する高エネルギー負イオンが必要であることを示唆している。

第四章では、結晶配向制御のための基板への簡便なイオン照射手法として、基板へ RF バイアス電力を投入する方法 (RF バイアス法) を検討した。RF バイアススパッタ法において基板に照射されるイオンの照射量、照射エネルギーを測定したところ、正イオンについて両者ともに非常に増大することが確認された。実際に RF バイアス下で ZnO 薄膜を形成すると、RF バイアスを増加させるに従って優先配向が (0001) 面、(11 $\bar{2}$ 0) 面、(10 $\bar{1}$ 0) 面の順に変化した。この優先配向変化の順は表面エネルギー密度の小さい順 (それぞれ 9.9、12.3、20.9 eV/nm²) に等しく、この順で面の原子の密度が高くなっている。RF バイアスの増加によりイオン照射量、照射エネルギーが増加することを考慮すると、この結果は上記で挙げた面の密度が高いほどイオン照射による損傷が大きいというメカニズムに一致している。さらに RF バイアス電力を増加させていくと、(10 $\bar{1}$ 0) 面の結晶化度および配向性は良好となり、(10 $\bar{1}$ 0) 面に優先配向を持つ c 軸平行配向膜が形成された。さらに RF バイアススパッタ法を六方晶系である AlN の成膜にも適応したところ、(11 $\bar{2}$ 0) 面配向 AlN 薄膜が形成された。アルゴンガスと窒素ガスを導入する AlN の成膜中には負イオンが基板に照射されないことため、大量に電離している正イオンを基板に加速する RF バイアススパッタ法は AlN 膜の結晶配向制御に効果的であると考えられる。

第五章では、第三章および第四章で形成された c 軸平行配向膜を弾性波デバイスに応用するために、圧電現象や固体の音波伝搬、電気機械結合係数などに諸特性について述べている。

第六章では、電極 / c 軸平行配向 ZnO 膜 / 電極 / 基板からなる high-overtone bulk acoustic resonator

(HBAR) 構造を作製し、その電気機械変換特性から ZnO 膜のすべりモード電気機械結合係数 k_{15} および成膜初期に形成される無配向層の厚み d_n を推定した。 d_n は通常、試料断面の透過型電子顕微鏡像 (TEM 像) や電子線回折像 (ED 像) などから判定するが、HBAR を用いた推定法では断面試料を作製する必要がない。本手法では厚み d_n の区間において一様に無配向であると仮定して値を推定しているが、実際には成長が進むにつれて次第に結晶配向は良好になっていく。そのような状況下でも、推定した d_n は断面 ED 像から判定される結晶配向と比較的良好一致を示す。

第七章では、まず c 軸平行配向 ZnO 膜を SAW デバイスや Lamb 波デバイスに応用した際の電気機械結合係数について解析した。その結果、通常、圧電デバイスに用いられる c 軸垂直配向膜よりも c 軸平行配向膜を用いた場合に高い電気機械結合係数が得られることが判った。そして、実際に SAW デバイスおよび Lamb 波デバイスを作製した。SAW デバイスではセザワ波が、Lamb 波デバイスでは一次の対称モード Lamb 波が励振された。

最後に第八章にて本研究を総括している。

なお付録 A では、ZnO の成膜時に Zn 金属ターゲットを用いた場合の c 軸平行配向 ZnO 膜形成法を検討している。ターゲットが酸化物モードの状態ですパッタ成膜すると良好な c 軸平行配向膜が形成されることが判った。この結果は酸化物モードの場合にターゲットから酸素負イオンが多く発生していることを示唆している。

また付録 B では、 c 軸が基板面に対して傾斜した ZnO 膜と c 軸垂直配向膜を組み合わせたワイドバンドな HBAR について紹介している。

本論文では、スパッタ法における基板へのイオン照射測定および ZnO 膜の作製、評価によりイオン照射を用いた結晶配向制御法の有用性について検討した。その結果、ターゲットから発生する高エネルギー負イオン照射や RF バイアスによる高エネルギー正イオン照射を用いることで ZnO 膜の結晶配向制御ができることを示した。これらイオン照射による結晶配向制御法は他材料への展開が期待される。また、これらの手法で形成された c 軸平行配向膜の弾性波デバイス応用についても検討した。理論解析では SAW デバイスや Lamb 波デバイスにおいて高い電気機械結合係数が得られ、実際にデバイスを作製することでこれら弾性波の励振が確認された。これらのデバイスの圧電特性を実験的に評価をすることで MEMS デバイスへの応用が期待される。