



本記事は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」秀でた利用成果について紹介するものです。

文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ 令和4年度秀でた利用成果

静的・動的局所結晶格子制御による酸化物材料の機能創発

^a 東京大学, ^b 株式会社 Gaianixx 田畑 仁 ^{a,b}, 山原 弘靖 ^a, 木島 健 ^{a,b}

東京大学 微細加工部門 澤村 智紀, 水島 彩子, 太田 悦子, 藤原 誠, 三田 吉郎

東京大学 微細構造解析部門 石川 亮, Feng Bin, 幾原 雄一



前列左2人目から、三田 吉郎教授, 山原 弘靖助教, 田畑 仁教授, 木島 健氏,
2列目左から2人目 水島 彩子氏, 3人目 田畑研究室 Zang Chuanlai 氏,
4人目 田畑研究室 Sarker Md Shamim 氏,
6人目から Gainixx 社 中尾 健人氏, 中野 聖大氏, 關 雅志氏
(他は東大 ARIM 関係者ならびに三田研究室教職員と学生)



左から 石川 亮准教授, 幾原 雄一教授,
馮 斌 (Feng Bin) 准教授



左から 澤村 智紀氏, 太田 悦子氏, 藤原 誠氏

1. はじめに

エピタキシャル薄膜成長は薄膜結晶成長技術のひとつであり、単結晶基板の上に結晶成長を行うことで、得られた薄膜は下地の結晶構造・結晶面を引き継ぎながら成長する。シリコンなど、基板結晶と同じ物質・同じ格子定数を持つ結晶を成長させる「ホモエピタキシャル成長」では、欠陥の少ない結晶が得られる。一方、基板結晶と違う格子定数の結晶を成長させる「ヘテロエピタキシャル成長」は、基板結晶と成長結晶の格子定数の差が大きくなるほど、格子不整合によってミスフィット転位と呼ばれる欠陥が生じ、薄膜結晶の機能低下につながる。エピタキシャル成長技術はMEMS、パワーデバイス、LED製品、電気自動車を始めとする化合物半導体製造において、高付加価値化、小型化、低価格化実現に必要不可欠である。我々は原子レベルで結晶構造制御可能な酸化物単結晶薄膜成長技術を駆使し、新規エレクトロニクス材

料の開発とその巨大物性の発現機構解明に関する基礎研究および医工学分野に向けた応用研究に取り組んでいる。本稿では東京大学マテリアル先端リサーチインフラ微細構造解析部門と微細加工部門の技術サポートのもと実施された、単結晶基板と機能性薄膜の格子不整合を利用した静的ならびに動的局所結晶格子制御の2つの研究成果を報告する。1つはフェリ磁性絶縁体で知られる希土類鉄ガーネット薄膜において、格子不整合を最適化することにより不均一な歪みの分布（傾斜格子歪み）を導入し、磁化と電気分極を共存させることに成功した（図1 (a)）。局所的な空間反転対称性の破れを創出することで、磁化と電気分極の共存を可能にし、自然界に存在しない新規物性を創出した。2つ目はSi基板上的圧電体薄膜エピタキシャル成長において、中間膜の動的格子マッチングにより多段階単結晶化を実現した（図1 (b)）。得られた圧電体エピタキシャル薄膜は世界最高性能を示す高分極・高圧電性を実現している。

静的・動的局所結晶格子制御のメカニズム解明には原

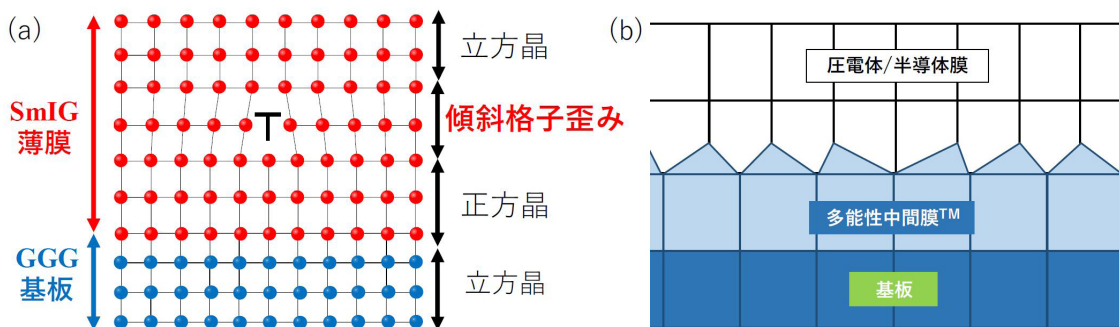


図1 (a) 傾斜格子歪み（静的局所結晶格子制御）と (b) 動的格子マッチング（動的局所結晶格子制御）の概略図

子レベルの結晶構造の可視化が必要不可欠であり、東京大学マテリアル先端リサーチインフラ微細構造解析部門の技術サポートのもと、高分解能走査型透過電子顕微鏡 (STEM) による構造解析を実施した。また、デバイス加工においては東京大学マテリアル先端リサーチインフラ微細加工部門の技術サポートのもと、電子線/レーザー描画装置をはじめとするマイクロ/ナノ構造加工装置群により実施した。

2. 傾斜格子歪みによるフレクソエレクトリック効果：磁気分極と電気分極の共存創出

希土類鉄ガーネット ($R_3Fe_5O_{12}$, RIG, R: 希土類元素) は宝石の柘榴石と同じ結晶構造を有し、バルクではフェリ磁性常誘電体である。巨大な磁気光学効果を示すことから、光通信では光アイソレータとして産業応用されている。さらに YIG (イットリウム鉄ガーネット) や LuIG (ルテチウム鉄ガーネット) は Gilbert ダンピング定数 (損失定数) が小さく、スピン波を長距離伝搬できることから、超低消費エネルギー情報媒体として研究されている。RIG は優れた磁気特性を示す一方、電気特性については結晶構造が空間群 $Ia3d$ に属する立方晶結晶であり、高い中心対称性を持つため自然界では残留分極を生じ得ない。本研究では酸化物が格子歪許容性の高いイオン結合性である特徴を活かし、エピタキシャル薄膜成長において基板と薄膜の格子不整合を制御することで傾斜格子歪み構造を形成し、中心対称性の破れによって磁気分極と電気分極を共存させることを試みた [1]。

試料はパルスレーザー堆積法で作製し、 $Sm_3Fe_5O_{12}$ (SmIG, $a_f=12.53 \text{ \AA}$) 薄膜、 $Gd_3Ga_5O_{12}$ (GGG, $a_s = 12.38 \text{ \AA}$) (001) 基板を選択した。基板と薄膜の格子不整合は -1.2%、転位が生じる臨界膜厚は 60nm が見積もられる。傾斜格子歪み構造の観察には原子レベルの結晶構造の可視化が必要不可欠であり、東京大学マテリアル先端リサーチインフラ事業微細構造解析部門で公開されている高分解能走査型透過電子顕微鏡 (STEM, JEM-ARM200F) による構造解

析を実施した。図 2 (a) に SmIG 薄膜 (膜厚 180nm) の低倍率低角度散乱暗視野法 (low-angle annular dark-field (LAADF)-STEM) 画像を示す。LAADF-STEM は歪みの情報を敏感に検出することから、局在する格子歪みの可視化に適している。50nm 以下の膜厚では均一な薄膜が得られた一方、それ以上の膜厚では転位が発生しており、格子不整合から見積もられる臨界膜厚と一致している。図 2 (b) と (c) にそれぞれ SmIG/GGG 薄膜 - 基板界面と転位付近の高分解能高角散乱環状暗視野法 (high-angle annular dark field (HAADF)-STEM) 画像を示す。SmIG/GGG 薄膜 - 基板界面ではコヒーレント成長が広範囲で見られる一方、転位の周囲では傾斜状の歪み分布が観察された。図 2(d) に SmIG 薄膜の STEM 画像拡大図とガーネット結晶構造の原子モデルを示す。格子歪みの分布を定量化するため、面内・面直方向の half-unit cell 長を Δx , Δy とし、図 1 (b, c) から厚み方向の分布を計測した。図 2 (e) に示すように GGG 基板では Δx と Δy が一致して立方晶を示す。基板 - 界面付近の SmIG 薄膜は Δx が GGG 基板と一致する一方、 Δy が伸長しており正方晶となる。これは SmIG 薄膜が GGG 基板との格子不整合によって圧縮歪みを受けている結果と合致する。観察した約 10nm の膜厚の範囲では正方晶歪みは均一であった。転位が生じる臨界膜厚付近では、図 2 (f) に示すように Δy が一定である一方、 Δx が膜厚とともに増加しており、正方晶から立方晶への格子緩和が観察された。 $c/a (= \Delta y/\Delta x)$ で表される正方晶歪みの分布を計算した結果、図 2 (g) に示すように 15nm の膜厚にわたって格子緩和が生じており、傾斜格子歪み $\partial u/\partial x=9 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$ を得た。フレクソエレクトリック効果は傾斜格子歪みによって生じる誘電分極で $P_{\text{flexoelectricity}}=\mu \partial u/\partial x$ で表される (ここで μ はフレクソエレクトリック係数)。SmIG の比誘電率 ($\epsilon \sim 20$) と傾斜格子歪みからフレクソエレクトリック分極 $P_{\text{flexoelectricity}}$ は $0.02 \mu\text{Ccm}^{-2}$ が見積もられる。傾斜格子歪み層における分極ドメインの存在は非線形誘電率顕微鏡、磁化と保持場の増大は X 線磁気円二色性によって確認された。以上の研究成果は、不均一な結晶格子歪み分布の制御形成により新たな物性 (スピンと双極子分極の共存) が発現可能となり、将来の不揮発性メモリやスピントロニクスデバ

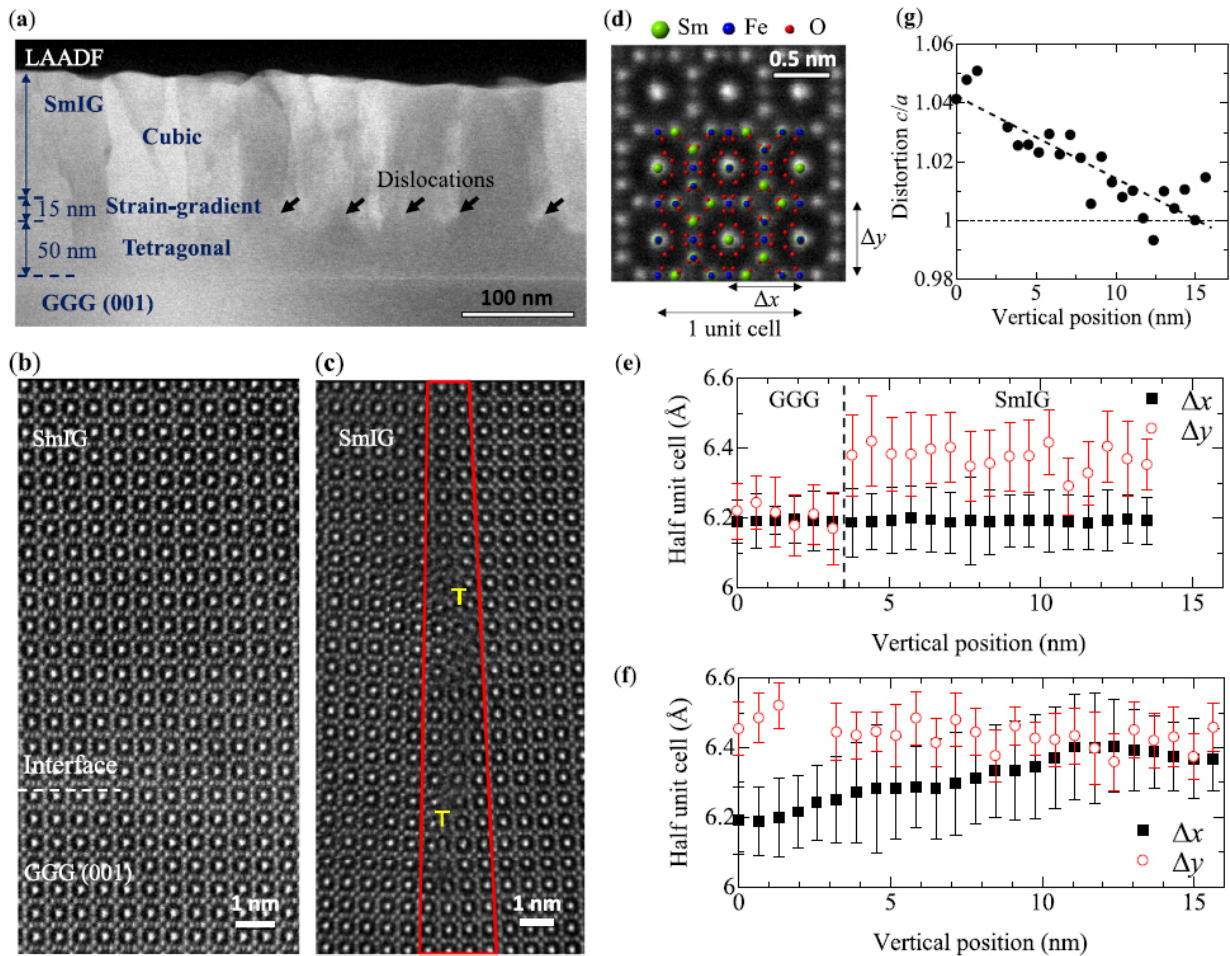


図2 高分解能走査型透過電子顕微鏡によるSmIG薄膜(膜厚180nm)の原子構造解析,
 (a) 低倍率LAADF-STEM画像, 転位を矢印で示している, (b) SmIG/GGG界面と(c) 転位付近の高分解能HAADF-STEM画像,
 (d) SmIG薄膜のSTEM画像拡大図とガーネット結晶構造の原子モデル, 面内・面直方向のhalf-unit cell長を $\Delta x, \Delta y$ とした,
 (e) SmIG/GGG界面と(f) 転位付近の $\Delta x, \Delta y$ の膜厚分布, (g) 格子歪(c/a)の膜厚分布(参考文献[1]より転載)

イスへの応用が期待される。

3. Siウェハ上HfO₂中間膜の動的格子マッチングとPbTiO₃薄膜の高分極単結晶成長

IoT時代においてセンサは重要な役割を担っており、世界でMEMSベースのセンサとアクチュエータは年間300億個、200億ドルの市場規模に達している。圧電体材料を用いるMEMSセンサは自動運転に用いられるLiDAR、ジャイロセンサ、圧電体マイクロフォン・スピーカー、5G通信への高周波フィルタ、超音波メス、環境振動発電など、様々な分野で利用される。多岐にわたる応用への要求を満たすためには、センサの小型化・薄膜化・高感度化・変位量増大が求められる。そこでSi基板上への単結晶圧電体薄膜ヘテロエピタキシャル成長が精力的に研究されているが、圧電体の物理・電気特性を十分に引き出す理想的な界面を有する単結晶薄膜は得られていない。本研究ではSi基板と下部電極間のバッファ層として蛍石型構造HfO₂を用いることで、Si基板の単結晶配向を引き

つぐPbTiO₃(PT)圧電体単結晶薄膜を作製した。HfO₂はマルテンサイト変態によって基板と薄膜の格子不整合を緩和させる動的格子マッチングメカニズムに基づき、圧電体薄膜の高性能化に寄与している。その結果、Si基板上のPT圧電体単結晶薄膜成長において、これまで困難とされてきたcube-on-cubeのエピタキシャル結晶成長で欠陥がほとんど存在しない高品質単結晶薄膜を得ることに成功した。

HfO₂薄膜(膜厚30nm)はパルスレーザ堆積法で作製し、続いてSrRuO₃(20nm)/Pt(100nm)をDCスパッタ法、PT薄膜(1 μ m)をRFスパッタ法により成膜した。その後、大気中、800 $^{\circ}$ Cで8時間のポストアニールを行い、アニールの効果を評価した。図3(a, b)にPT薄膜のアニール前後のX線結晶構造解析(XRD)を示す。成膜直後のPT膜は(001)配向が支配的である一方、約10%の(100), (111)配向を含んでいる。アニール後には(100), (111)のピークが消失し、(00L)のc軸配向が促進されている。図3(c, d)にPT薄膜のアニール前後の電気特性(強誘電体ヒステリシス曲線)を示す。成膜直後のPT膜は比誘電率 $\epsilon_r=180$ 、残留分極 $P_r=40\mu\text{Ccm}^{-2}$ 、抗電界

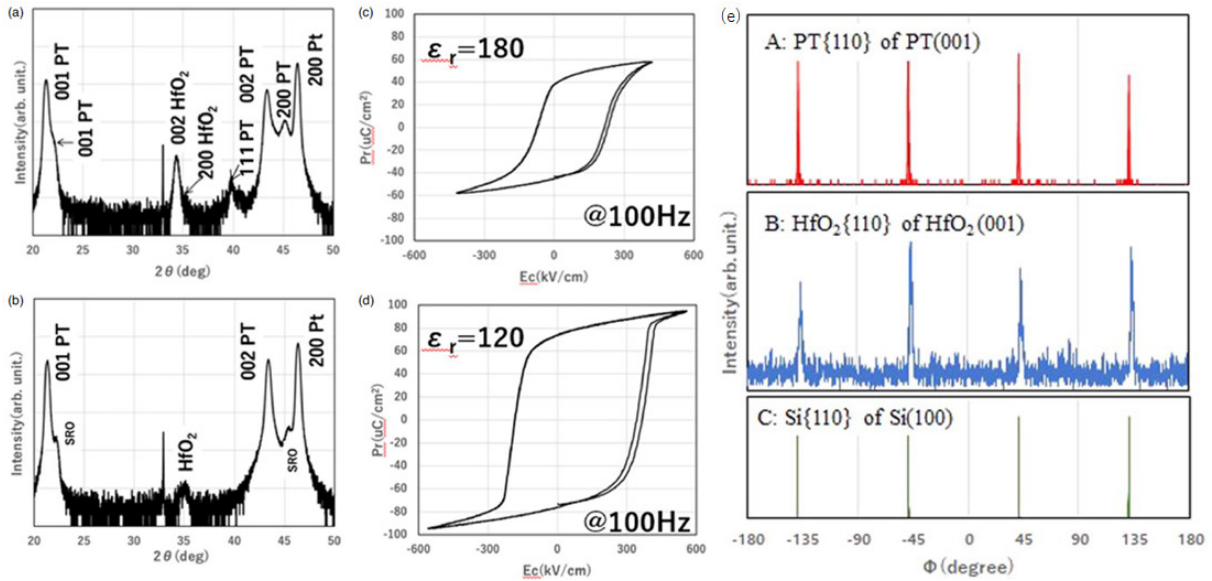


図3 (a-d) SrRuO₃ (20nm)/Pt (100nm)/HfO₂ (30nm)/Si (100) 上に成膜した PbTiO₃ (PT) 薄膜 (1μm) の X線結晶構造解析 (XRD) と強誘電体ヒステリシス曲線, (e) XRD in-plane 測定 (Φ スキャン), (a, c) は成膜直後, (b, d, e) は 800°C, 8 時間のアニール後の試料の測定結果を示す (参考文献 [2] より転載)

$E_c=150\text{kVcm}^{-1}$ であった。アニール後には $\epsilon_r=120$, 残留分極 $P_r=80\mu\text{Ccm}^{-2}$, 抗電界 $E_c=250\text{kVcm}^{-1}$ に強誘電性が向上し, PT バルク単結晶に匹敵する性能を得た。アニールによって強誘電性ととともに圧電定数 d_{31} は -80pmV^{-1} から -160pmV^{-1} に増加した。以上の優れた強誘電性・圧電性は HfO₂ 薄膜バッファ層の動的格子マッチングによる PT 薄膜の単結晶化に起因すると考えられる。アニール後の PT 薄膜の in-plane 測定 (Φ スキャン) において PT (110), HfO₂ (110), Si (110) は明瞭な 4 回対称を示しており, (図 3 (e)), PT 薄膜と Si 基板の格子不整合は単純な a 軸格子定数の比較で 39% と非常に大きいにもかかわらず, cube-on-cube の単結晶エピタキシャル成長をしていることが明らかとなった。

PT 単結晶薄膜エピタキシャル成長のメカニズム解明を

目的とし, TEM, STEM による構造解析を実施した。図 4(a, b) に示すようにアニール後の PT 薄膜は観察した 30nm × 30nm の範囲で格子欠陥が無く, さらに点欠陥・線欠陥が無い明瞭な界面が観察された。したがって, 800°C, 8 時間のアニール後においても Pb の損失はなく, PT 薄膜の単結晶が保たれている。図 4 (c-e) に HfO₂ 薄膜 (膜厚 30nm) の TEM 画像と制限視野電子回折 (SAED) を示す。HfO₂ 薄膜単体では Si 単結晶基板の結晶情報を継承したエピタキシャル成長を示している。図 4 (f-i) に HfO₂ 薄膜上に PT(1μm)/SrRuO₃ (20nm)/Pt (100nm) を成膜し, アニールした試料の TEM 画像と SAED を示す。HfO₂ バッファ層は図 4 (e) で示された正方晶に加えて, 斜方晶を含んでおり, マルテンサイト変態によって 30° 傾いている (図 4 (h))。450°C でエピタキシャル薄膜成長を行い,

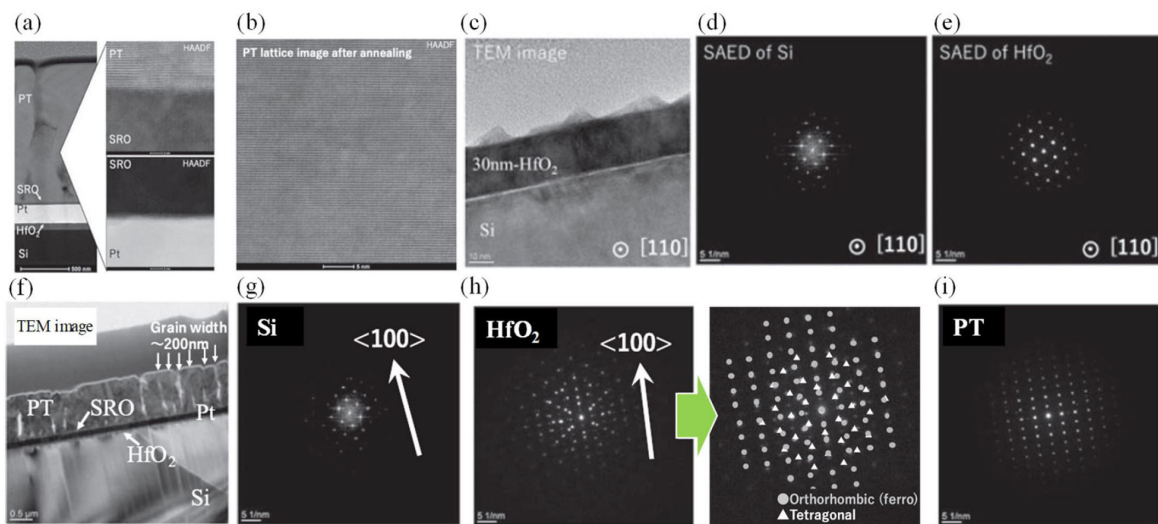


図4 (a, b) 800°C, 8 時間アニール後の PT 薄膜の STEM 画像, (c-e) HfO₂ 薄膜の TEM 画像と Si 基板および HfO₂ バッファ層の SAED, (f-i) 800°C, 8 時間アニール後の TEM 画像と Si 基板, HfO₂ バッファ層, PT 薄膜の SAED (参考文献 [2] より転載)

冷却後、Si 基板と PT 単結晶薄膜の格子定数はバルク単結晶の値に戻っている (Si: 0.5431nm, PT: 0.3904nm). 30°傾いた Si (0.4703nm) と PT (001) a 軸長 (0.3904nm) を比較すると、格子不整合は 0.38% に改善されることが見積もられ、実験結果と一致する. 成膜温度 (450℃) から室温 (25℃) への冷却過程において Si 基板と PT 薄膜間の格子不整合によって生じるせん断応力は $\sigma = \Delta\alpha TE = -1.02\text{GPa}$ (熱膨張係数 $\alpha = 12 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $E = 200\text{GPa}$) が見積もられ、約 1GPa の引張応力が HfO₂/Si 界面で生じる. マルテンサイト変態は冷却過程で 0.5GPa 近傍の引張応力によって起きることが知られており、正方晶から単斜晶への相変態が報告されている. 本研究では HfO₂ のマルテンサイト変態は 7% 体積膨張を生じるため、30°の傾きが生じたと考えられる. その結果、格子不整合による引張応力が緩和され、Si 上へ cube-on-cube の PT 薄膜単結晶成長が実現された. 800℃でアニールした HfO₂ 薄膜は斜方晶を含んでおり、斜方晶 HfO₂ は強誘電性を示すことが知られている. 詳細な評価が必要であるが、HfO₂ の強誘電性が PT 膜の性能向上にも影響していると考えられる.

4. まとめ

本稿では東京大学マテリアル先端リサーチインフラ微細構造解析部門と微細加工部門の技術サポートのもと実施された、単結晶基板と機能性薄膜の格子不整合を利用した静的ならびに動的局所結晶格子制御の2つの研究成果を報告した.

静的局所格子歪制御として、格子不整合を最適化することでナノスケールの傾斜結晶格子歪みを有する希土類鉄ガーネット薄膜の作製に成功し、磁化と誘電分極が共存することを見出した. 磁化と誘電分極の共存は、これまでにマルチフェロイクスと呼ばれる材料でも報告されてきたが、その多くは 100K 以下の極低温での現象である. 本研究では室温でも動作可能な新機能材料として応用が期待され、不均一な結晶歪みによる物質機能開拓への道を開くことができると期待される. 東京大学マテリアル先端リサーチインフラによる共用機器利用・機器技術サポートは物性評価・デバイス加工に継続展開されており、下記の論文を参照されたい [3][4][5][6].

一方、動的局所格子歪制御として、電子デバイスにおいて母基板といえる Si ウェハ上への PbTiO₃ 圧電体薄膜成長において、HfO₂ 中間膜が格子不整合を駆動力に双晶型マルテンサイト変態を生じることで、その上に形成される機能性薄膜と動的格子マッチングし、同膜が単結晶化できることを見出した. 動的格子マッチングのメカニズム解明は HfO₂ 薄膜の新たな機能を見出しており、PbTiO₃ 薄膜だけでなく様々な機能性酸化物の Si 基板上単結晶薄膜成長を実現する. 従来は難しいとされてきた多段階の

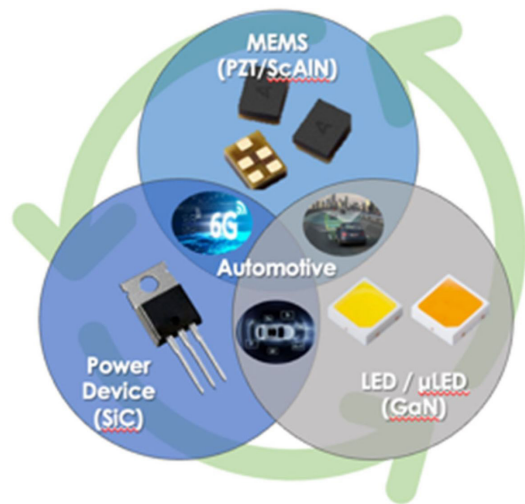


図5 多能性中間膜™で人類に貢献する(株) Gaianix

単結晶薄膜成長を実現するコア技術であり、圧電 MEMS やパワー半導体等、様々な素子性能を大幅に向上させることが期待される. 本研究成果を実用化し半導体業界の革新と社会貢献を実現するために、2021年11月に東京大学発ベンチャー企業(株) Gaianix を設立し [7], 東京大学との共同研究を推進している. 同社は近年、社会ニーズの高いパワー半導体デバイスや超音波診断等の医療機器デバイスをはじめ、多種多様な新機能デバイスを創出する基盤となる機能性半導体ウェハ、機能性材料、機能性薄膜を提供している (図5).

5. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省「マテリアル先端リサーチインフラ」(課題番号:A-21-UT-0295, F-21-UT-0020) の支援を受けて実施されました. 深く御礼申し上げます.

本研究の一部は JSPS 科研費 JP 16K21001, 19K15022, 18H04285, 19H04535, 20H05651, 22K18804, 23K03937, 23H04099, JST CREST の課題番号 JPMJCR2202, AMED の課題番号 JP22zf0127006, Beyond AI 連携事業による共同研究費、公益財団法人村田学術振興財団、公益財団法人中谷医工計測技術振興財団、公益財団法人池谷科学技術振興財団、公益財団法人鈴木謙三記念医科学応用研究財団の助成を受けたものです.

参考文献

- [1] Hiroyasu Yamahara, Bin Feng, Munetoshi Seki, Masaki Adachi, Md Shamim Sarker, Takahito Takeda, Masaki Kobayashi, Ryo Ishikawa, Yuichi Ikuhara, Yasuo Cho, Hitoshi Tabata, "Flexoelectric nanodomains in rare-earth iron garnet thin films under strain gradient",

- Commun. Matter. 2, 95 (2021).
- [2] Hansol Park, Takeshi Kijima, Hitoshi Tabata, "Epitaxial growth technique for single-crystalline PbTiO₃ thin film on Si substrate using an HfO₂ buffer layer", Jap. J. Appl. Phys. 60, SFFB14 (2021).
- [3] Md Shamim Sarker, Hiroyasu Yamahara, Lihao Yao, Siyi Tang, Zhiqiang Liao, Munetoshi Seki and Hitoshi Tabata, "Sensitivity enhancement in magnetic sensor using CoFeB/Y₃Fe₅O₁₂ resonator", Sci. Rep., 12, 11105 (2022).
- [4] Md Shamim Sarker, Lihao Yao, Hiroyasu Yamahara, Kaijie Ma, Zhiqiang Liao, Kenyu Terao, Siyi Tang, Sankar Ganesh Ramaraj, Munetoshi Seki, Hitoshi Tabata, "Reconfigurable magnon interference by on-chip dynamic wavelength conversion", Sci. Rep. 13, 4872 (2023).
- [5] Zhiqiang Liao, Hiroyasu Yamahara, Kenyu Terao, Kaijie Ma, Munetoshi Seki, Hitoshi Tabata, "Short-term memory capacity analysis of Lu₃Fe₄Co_{0.5}Si_{0.5}O₁₂-based spin cluster glass towards reservoir computing", Sci. Rep. 13, 5260 (2023).
- [6] Chuanlai Zang, Haolong Zhou, Kaijie Ma, Yasuo Yano, Shuwei Li, Hiroyasu Yamahara, Munetoshi Seki, Tetsuya Iizuka, Hitoshi Tabata, "Electronic nose based on multiple electrospinning nanofibers sensor array and application in gas classification", Front. Sens. 4, 1170280 (2023).
- [7] <https://gaianixx.com/>
- (東京大学 田畑 仁, 山原 弘靖, 株式会社 Gaianixx 木島 健, 東京大学マテリアル先端リサーチインフラ事業微細加工部門 澤村 智紀, 水島 彩子, 太田 悦子, 藤原 誠, 三田 吉郎, 東京大学マテリアル先端リサーチインフラ事業微細構造解析部門 石川 亮, Feng Bin, 幾原 雄一)



【お問い合わせ】

東京大学マテリアル先端リサーチインフラ
データハブ拠点

☎ 微細構造解析部門：03-5841-6372

☎ 微細加工部門：03-5841-1506

E-mail info@arim.t.u-tokyo.ac.jp

ホームページ

<https://arim.t.u-tokyo.ac.jp/>