

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7097074号
(P7097074)

(45)発行日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(24)登録日 令和4年6月29日(2022.6.29)

(51)国際特許分類		F I	
H 0 1 L	41/187 (2006.01)	H 0 1 L	41/187
H 0 1 L	41/09 (2006.01)	H 0 1 L	41/09
H 0 1 L	41/113 (2006.01)	H 0 1 L	41/113
B 8 1 B	3/00 (2006.01)	B 8 1 B	3/00

請求項の数 5 (全9頁)

(21)出願番号	特願2019-20273(P2019-20273)	(73)特許権者	301021533 国立研究開発法人産業技術総合研究所 東京都千代田区霞が関1-3-1
(22)出願日	平成31年2月7日(2019.2.7)	(74)代理人	100132621 弁理士 高松 孝行
(65)公開番号	特開2020-129572(P2020-129572 A)	(74)代理人	100123364 弁理士 鈴木 徳子
(43)公開日	令和2年8月27日(2020.8.27)	(72)発明者	山田 浩志 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究 開発法人産業技術総合研究所九州センタ ー内
審査請求日	令和3年8月16日(2021.8.16)	(72)発明者	江藤 和也 佐賀県鳥栖市宿町807-1 国立研究 開発法人産業技術総合研究所九州センタ ー内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 窒化物圧電体およびそれを用いたMEMSデバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

化学式 $A_{1-x}Zr_xN$ で表され、 x は 0.315 以上で 0.4 以下の範囲にあることを特徴とする圧電体。

【請求項2】

x が 0.328 以上で 0.391 以下の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の圧電体。

【請求項3】

格子定数比 c/a が 1.28 以上で 1.43 以下の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の圧電体。

【請求項4】

格子定数比 c/a が 1.28 以上で 1.39 以下の範囲にあることを特徴とする請求項2に記載の圧電体。

【請求項5】

請求項1～4の何れか1項に記載の圧電体を用いたMEMSデバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ジルコニウムを添加した窒化アルミニウムの圧電体およびそれを用いたMEMSデバイスに関するものである。

【背景技術】

【0002】

圧電現象を利用するデバイスは、幅広い分野において用いられており、小型化および省電力化が強く求められている携帯電話機などの携帯用機器において、その使用が拡大している。その一例として、薄膜バルク音響波共振子 (Film Bulk Acoustic Resonator; FBAR) を用いた FBAR フィルタがある。

【0003】

FBAR フィルタは、圧電応答性を示す薄膜の厚み縦振動モードを用いた共振子によるフィルタであり、ギガヘルツ帯域における共振が可能であるという特性を有する。このような特性を有する FBAR フィルタは、低損失であり、かつ広帯域で動作可能であることから、携帯用機器のさらなる高周波対応化、小型化および省電力化に寄与することが期待されている。

10

【0004】

このような FBAR に用いられる圧電体薄膜の圧電体材料としては、例えばスカンジウムを添加した窒化アルミニウム (特許文献 1 参照) や、安価なマグネシウムとニオブを添加した窒化アルミニウム (非特許文献 1 参照) 等が挙げられる。特にスカンジウムを添加した窒化アルミニウムは、高い圧電定数を有し、次世代の高周波フィルタへの利用が期待されている。また、スカンジウムを添加した窒化アルミニウムは、圧力センサや加速度センサ、ジャイロセンサなどの物理センサ、アクチュエータ等の様々な MEMS デバイスへの利用が期待されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特開 2009 - 10926 号公報

【非特許文献】

【0006】

【文献】M. Uehara, H. Shigemoto, Y. Fujio, t. Nagase, Y. Aida, K. Umeda and M. Akiyama, Appl. Phys. Lett. 111, 112901 (2017)

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、スカンジウム (Sc) は高価な希土類元素であり、スカンジウムを添加した窒化アルミニウム (AlN) で構成された圧電体は他の物質で構成された圧電体と比較して、製造コストが高額になってしまうという問題点があった。また、添加する元素の濃度 (モル%) が等しい場合において、スカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体が存在していなかった。

【0008】

さらに、窒化アルミニウムに添加する元素の種類を増やすと、圧電体の組成制御や製造時のプロセス管理が煩雑になるという問題点があった。

40

【0009】

本発明は上述した事情に鑑み、同濃度 (モル%) のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも高い圧電定数 d_{33} を有する窒化物圧電体およびそれを用いた MEMS デバイスを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の発明者は、上述した問題点に関して鋭意研究を続けた結果、窒化アルミニウム (AlN) にジルコニウム (Zr) を添加する (ドーピング) と、同濃度のスカンジウム (Sc) を添加した窒化アルミニウムと比較して、格子定数比 c/a が小さくなることを発見した。そして、本発明の発明者は、ジルコニウムを添加した窒化アルミニウムは、同

50

濃度のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも高い圧電定数 d_{33} を有することを見出し、以下のような画期的な圧電体を発明した。

【0011】

上記課題を解決するための本発明の第1の態様は、化学式 $Al_{1-x}Zr_xN$ で表され、 x は0より大きく0.4より小さい範囲にあることを特徴とする圧電体にある。

【0012】

かかる第1の態様では、同濃度のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体を提供することができる。

【0013】

本発明の第2の態様は、 x は0より大きく0.375以下の範囲にあることを特徴とする第1の態様に記載の圧電体にある。

10

【0014】

かかる第2の態様では、同濃度のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体を提供することができる。

【0015】

本発明の第3の態様は、 x は0より大きく0.3より小さい範囲にあることを特徴とする第1の態様に記載の圧電体にある。

【0016】

かかる第3の態様では、 x が0.3より小さい範囲では、ウルツ鉱型結晶構造の混合エンタルピーの方が、岩塩型結晶構造の混合エンタルピーよりも低い数値となるので、結晶構造がより安定した圧電体を提供することができる。

20

【0017】

本発明の第4の態様は、格子定数比 c/a が1.25以上で1.60以下の範囲にあることを特徴とする第1の態様に記載の圧電体にある。

【0018】

かかる第4の態様では、同濃度のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも、より高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体を提供することができる。

【0019】

本発明の第5の態様は、格子定数比 c/a が1.29以上で1.60以下の範囲にあることを特徴とする第2の態様に記載の圧電体にある。

30

【0020】

かかる第5の態様では、同濃度のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも、さらに高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体を提供することができる。

【0021】

本発明の第6の態様は、格子定数比 c/a が1.42以上で1.60以下の範囲にあることを特徴とする第3の態様に記載の圧電体にある。

【0022】

かかる第6の態様では、同濃度のスカンジウムを添加した窒化アルミニウムよりも、特に高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体を提供することができる。

【0023】

本発明の第7の態様は、第1～第6の態様の何れか1つに記載の圧電体を用いたMEMSデバイスにある。

40

【0024】

ここで、「MEMSデバイス」とは、微小電気機械システムであれば特に限定されず、例えば、圧力センサ、加速度センサ、ジャイロセンサなどの物理センサやアクチュエータ、マイクロフォン、指紋認証センサ、振動発電機等が挙げられる。

【0025】

かかる第7の態様は、低損失であり、かつ広帯域で動作可能である。したがって、この圧電体を用いることにより、高周波対応化、小型化および省電力化されたMEMSデバイスを提供することができる。特にMEMSデバイスがセンサの場合には、従来のセンサと比

50

較して、低損失であり、かつ広帯域で動作可能なものを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0026】

【図1】図1は実施形態1に係るシミュレーションに用いた $Al_{1-x}Zr_xN$ の計算モデルの一例を示す図である。

【図2】図2は Zr および Sc の濃度 X と、得られた各格子定数 a 、 c および各格子定数比 c/a との関係を示すグラフである。

【図3】図3は Zr および Sc の濃度 X と、圧電応力定数 e_{33} との関係を示すグラフである。

【図4】図4は Zr および Sc の濃度 X と、弾性定数 C_{33} との関係を示すグラフである。 10

【図5】図5は Zr および Sc の濃度 X と、得られた各圧電体の圧電定数 d_{33} との関係を示すグラフである。

【図6】図6は Zr の濃度 X と、 $Al_{1-x}Zr_xN$ の結晶構造がウルツ鉱型の場合の混合エンタルピーおよび岩塩型の場合の混合エンタルピーとの関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下に添付図面を参照して、本発明に係る圧電体の実施形態を説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

(実施形態1)

【0028】 20

まず、本発明の発明者が、アルミニウム (Al) と窒素 (N) のみからなる窒化アルミニウム (ノンドープ AlN) に対して行ったシミュレーションについて説明する。シミュレーションには、第1原理計算 (first-principle calculation) と呼ばれる計算方法を採用している VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) というソフトウェアを用いた。ここで、第1原理計算とは、フィッティングパラメータ等を使用しない電子状態計算方法の総称であり、単位格子あるいは分子等を構成する各原子の原子番号と座標だけで、電子状態を計算することができる手法である。

【0029】

本実施形態のシミュレーションでは、2個のアルミニウム原子と2個の窒素原子とからなる単位格子を、 a 軸、 b 軸方向に4倍、及び c 軸方向に2倍した64個のアルミニウム原子と64個の窒素原子とからなるスーパーセルのウルツ鉱型結晶構造のノンドープ AlN をシミュレーションに用いた。そして、このウルツ鉱型結晶構造の AlN に対して、原子座標、セル体積およびセル形状の全てを同時に動かして第1原理計算を行い、安定構造のノンドープ AlN の電子状態を計算した。 30

【0030】

表1は、第1原理計算で求めた安定構造の AlN の電子状態から算出した a 軸方向の格子定数、 c 軸方向の格子定数および a 軸方向の格子定数と c 軸方向の格子定数との比 (c/a) (計算値) である。また、実際にスパッタ法を用いてノンドープ AlN 膜を成膜して、この AlN 膜に対してX線回折法を用いて測定した実験値についても表1に示す。 40

【0031】

【表1】

	a軸方向の格子定数 (Å)	c軸方向の格子定数 (Å)	c/a
計算値	3.13	5.02	1.60
実験値	3.11	4.98	1.60

【0032】

この表に示すように、各計算値は、実験値とほぼ同じ数値となり、これらの相対誤差は1%以内に収まっている。この結果より、本実施形態におけるシミュレーションは、十分に信頼できることが分かった。

【0033】

次に、窒化アルミニウム(A1N)に、ジルコニウム(Zr)をドーブ(添加)させた $A1_{1-x}Zr_xN$ ($0 < x < 0.5$)に対して行ったシミュレーションについて説明する。図1は、本実施形態に係るシミュレーションに用いた $A1_{1-x}Zr_xN$ の計算モデルの一例を示す図である。

【0034】

この図に示すように、このドーブA1Nの計算モデルは、64個のA1原子と64個のN原子とからなる単位格子のうち、16個のA1原子をZr原子に置き換えたウルツ鉱型結晶構造となっている。ここで、A1原子数およびZr原子数の総数を1としたときの、Zr原子の個数(濃度)を x とする。すると、このシミュレーションに用いたZr原子の濃度 x は、0.25(25at.%)となる。なお、 $A1_{1-x}Zr_xN$ の圧電体は、上述した特許文献1に記載された製造方法で実際に作製することができる。

【0035】

この $A1_{1-x}Zr_xN$ についても、ノンドーブA1Nの場合と同様に、第1原理計算により安定構造の電子状態を計算することができる。そして、この電子状態から a 軸方向の格子定数、 c 軸方向の格子定数および格子定数比 c/a を算出することができる。

【0036】

なお、このシミュレーションにおいて、添加するZr原子の結晶構造中の位置は、Zr原子をA1原子の位置にランダムに配置するSQSモデル(Special quasi-random structure model)を用いた。結晶構造中のZr原子の配置により、シミュレーション結果は大きく変動する。そこで、SQSモデルを用いることによって、人為的なZrの配置を排除できるので、本実施形態のシミュレーション結果は、現実の結晶構造に近く、信頼性の高いものとなる。

【0037】

図2に、ZrおよびScの濃度 x と、得られた各格子定数 a 、 c との関係と、得られた各格子定数比 c/a との関係を示す。

【0038】

この図から、ZrをドーブさせたA1Nの格子定数比 c/a は、同濃度のScをドーブさせたA1Nのものよりも小さくなることが分かった。したがって、ZrをドーブさせたA1Nは、同濃度のScをドーブさせたA1Nよりも高い圧電定数 d_{33} を有することが分かった。

【0039】

次に、 $A1_{1-x}Zr_xN$ の結晶格子に微小な歪みを強制的に加える。すると、その際の全エネルギーの微小変化から、 $A1_{1-x}Zr_xN$ の圧電応力定数 e_{33} および弾性定数 C_{33} をそれぞれ計算することができる。すなわち、第1原理計算を用いて、 $A1_{1-x}Zr_xN$ の圧電応力定数 e_{33} および弾性定数 C_{33} をそれぞれ計算することができる。また、同様にして、 $A1_{1-x}Sc_xN$ の圧電応力定数 e_{33} および弾性定数 C_{33} もそれぞれ計算することができる。それらの結果を図3および図4に示す。ここで、四角マークはZrをドーブさせたA1Nの計算結果であり、丸マークはScをドーブさせたA1Nの計算結果である。

【0040】

さらに、 c 軸方向の圧電定数 d_{33} と、圧電応力定数 e_{33} および弾性定数 C_{33} の間には、下記の数1の関係式が成立する。そこで、この関係式に、上記で算出された $A1_{1-x}Zr_xN$ の圧電応力定数 e_{33} および弾性定数 C_{33} をそれぞれ代入することによって、 $A1_{1-x}Zr_xN$ の圧電定数 d_{33} を算出することができる。

【0041】

【数1】

10

20

30

40

50

$$d_{33} = \frac{e_{33}}{c_{33}}$$

【0042】

また、Scをドーブさせた窒化アルミニウム ($Al_{1-x}Sc_xN$ ($1 < x < 0.5$)) についても、同様にして $Al_{1-x}Sc_xN$ の圧電定数 d_{33} を算出した。

【0043】

図5に、ZrおよびScの濃度Xと、得られた各圧電体の圧電定数 d_{33} との関係を示す。ここで、四角マークはZrをドーブさせた AlN の計算結果であり、丸マークはScをドーブさせた AlN の計算結果である。

10

【0044】

この図に示すように、 $Al_{1-x}Zr_xN$ は、Xが0より大きく0.4 (40 at.%) より小さい場合には、同濃度のScを添加した窒化アルミニウム ($Al_{1-x}Sc_xN$) よりも高い圧電定数 d_{33} を有し、Xが0.4以上になると、圧電定数 d_{33} が急激に減少して同濃度のScを添加した窒化アルミニウムのものよりも低い値になることが分かった。なお、このXの範囲において、格子定数比 c/a は、1.25以上で1.60以下の範囲にあることが好ましい。

【0045】

また、 $Al_{1-x}Zr_xN$ の圧電定数 d_{33} は、Xが0.375の時に最も高い値を有し、0.375を超えると小さくなることから、Xは0より大きく0.375以下の範囲が好ましい。なお、このXの範囲において、格子定数比 c/a は、1.29以上で1.60以下の範囲にあることが好ましい。

20

【0046】

さらに、図6に、Zrの濃度Xと、 $Al_{1-x}Zr_xN$ の結晶構造がウルツ鉱型の場合の混合エンタルピー (Mixing Enthalpy) および岩塩型の場合の混合エンタルピーとの関係を示す。ここで、ひし形マークはウルツ鉱型の場合の混合エンタルピーを示し、四角マークは岩塩型の混合エンタルピーを示す。

【0047】

この図に示すように、Xが0.3 (30 at.%) よりも小さい場合には、結晶構造がウルツ鉱型の $Al_{1-x}Zr_xN$ が安定であり、Xが0.3よりも大きい場合には岩塩型の $Al_{1-x}Zr_xN$ が安定であることが分かる。ここで、ウルツ鉱型の結晶は圧電性を示すが、岩塩型の結晶は圧電性を示さないと考えられている。したがって、Xは0より大きく0.3より小さい範囲が好ましい。この範囲の $Al_{1-x}Zr_xN$ は結晶構造がより安定した圧電体となる。なお、このXの範囲において、格子定数比 c/a は1.42以上で1.60以下の範囲にあることが好ましい。

30

【0048】

加えて、Zrの濃度Xが上述した範囲にあって、高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体は、低損失であり、かつ広帯域で動作可能である。したがって、Zrの濃度Xが上述した範囲の圧電体を用いることにより、携帯用機器のさらなる高周波対応化、小型化および省電力化に寄与することができるMEMSデバイスを提供することができる。

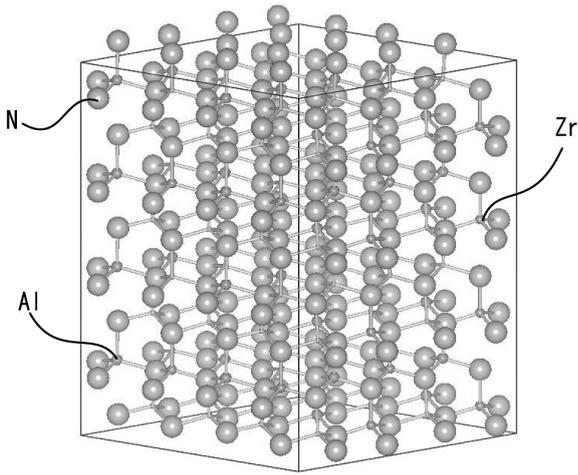
40

【0049】

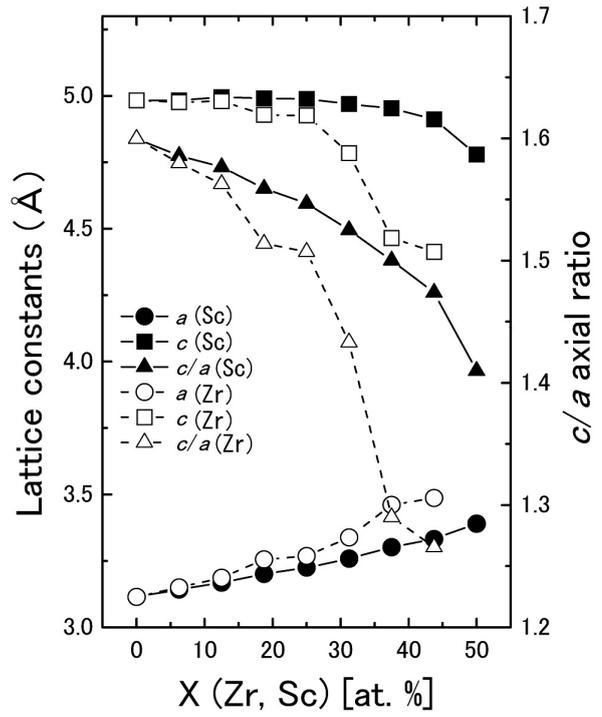
さらに、Zrは、地表または地表近くに多量に存在し、かつ広く分布している。その結果、本発明によれば、地政学的な影響を受けずに、高い圧電定数 d_{33} を有する圧電体およびその圧電体を用いたMEMSデバイスを提供することができる。

【 図面 】

【 図 1 】



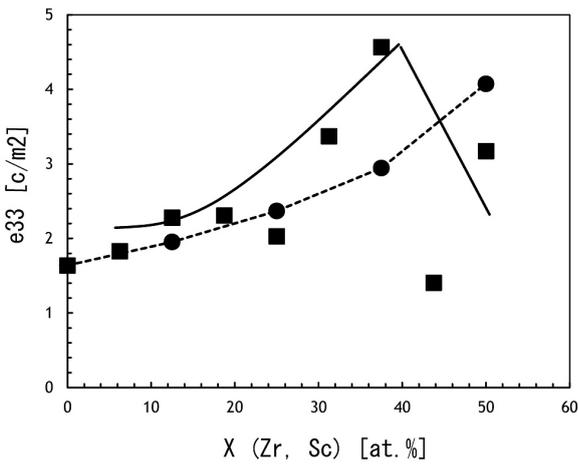
【 図 2 】



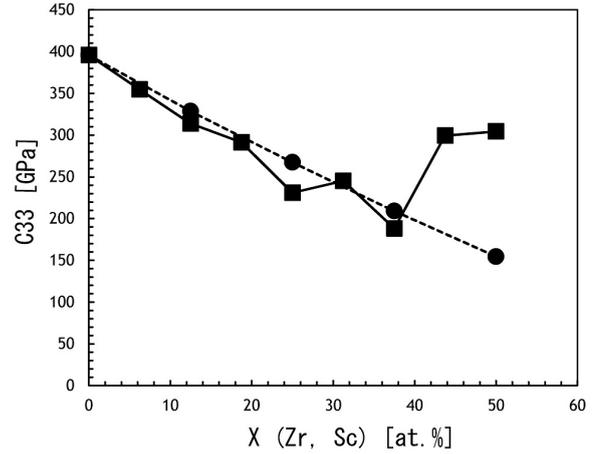
10

20

【 図 3 】



【 図 4 】

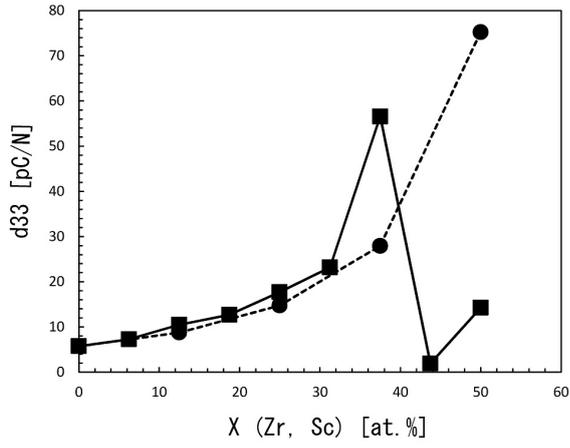


30

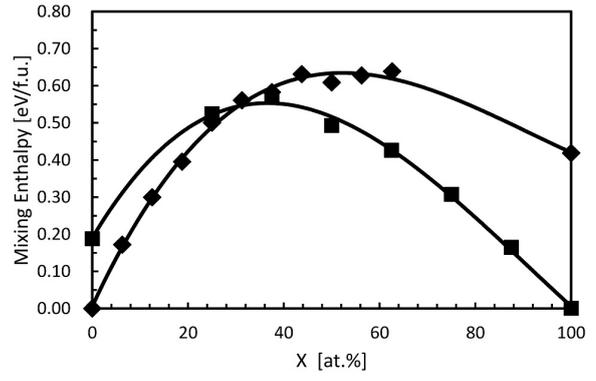
40

50

【 5 】



【 6 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (72)発明者 平田 研二
佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター内
- (72)発明者 上原 雅人
佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター内
- (72)発明者 アンガライニ スリ アユ
佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター内
- (72)発明者 秋山 守人
佐賀県鳥栖市宿町 8 0 7 - 1 国立研究開発法人産業技術総合研究所九州センター内
- 審査官 小山 満
- (56)参考文献 特開 2 0 1 3 - 0 4 6 1 1 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 2 1 9 7 4 3 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 1 4 7 7 1 9 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 6 / 1 0 4 0 0 4 (W O , A 1)
米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 2 7 8 2 3 0 (U S , A 1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 L 4 1 / 1 8 7
H 0 1 L 4 1 / 0 9
H 0 1 L 4 1 / 1 1 3
B 8 1 B 3 / 0 0