

文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム 平成 30 年度秀でた利用成果

## 巨大誘電率を実現する $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ 積層膜の検討

<sup>a</sup> パナソニック株式会社, <sup>b</sup> 大阪大学 辻田 卓司 <sup>a,b</sup>, 森田 幸弘 <sup>a,b</sup>, 西谷 幹彦 <sup>b</sup>, 北川 雅俊 <sup>b</sup>  
北海道大学 大西 広, 中野 和佳子, 平井 直美, 松尾 保孝



(左から) 辻田 卓司, 森田 幸弘, 西谷 幹彦, 北川 雅俊



(左から) 大西 広, 中野 和佳子, 平井 直美, 松尾 保孝



### はじめに

近年、電気自動車、ウェアラブルセンシングデバイスの加速的な普及に伴い、安全、且つ高速充電が可能な蓄電デバイスの開発が勢力的に行われている。特に人体に直接装着するウェアラブルセンシングデバイスでは、未装着感と安心の実現が必須であり、薄い・軽い・曲がる・安全等の性質が電源に求められる。このような中、キャパシターへの応用が可能な高誘電率材料は注目を集めており、誘電率の高い  $\text{TiO}_2$  を使いこなす取り組みが広く行われて

おり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  を組合せた材料も多くの研究機関で開発が進められている [1][2][3]。我々は、Wei Li 等により報告された  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  積層膜 [4] に注目した。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  積層膜では、各層の厚みを 1nm 程度に制御することで Maxwell-Wagner 効果 [5] が発現し、誘電率 >1000 を実現できることが報告されており、キャパシターへの応用が期待できる。

本研究では、作製した  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  積層膜の電気特性、及び物性評価から、巨大誘電率の発現メカニズムを調査し、巨大誘電率と電子絶縁性が両立する材料の実現を目的とした。そこで、文部科学省ナノテクノロジープラッ

トフォーム事業（北海道大学 微細加工プラットフォーム）の支援を受け、ピンホールレス、且つナノレベルの膜厚制御が可能な原子堆積法（Atomic Layer Deposition : ALD）を用いた成膜を実施した。

ALD では、基板上有機金属を付着させ、これを H<sub>2</sub>O やオゾン等で酸化することで酸化物が得られるが、Wei Li 等と同様、この酸化剤に H<sub>2</sub>O を用いた場合には、積層デバイスのリーク電流が大きく、蓄電用途への応用が難しいことが分かった。そこで、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を形成する際の酸化剤を変更した積層膜を形成し、その電気特性と物性評価の結果から、酸化剤に H<sub>2</sub>O と O<sub>3</sub> を併用することの有用性を見出した。さらに、集電体と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜の界面を制御することにより、巨大誘電率を維持しながら、絶縁性を確保できることを見出した。

## 実験

図 1 に、電気特性評価用の簡易デバイスの模式図を

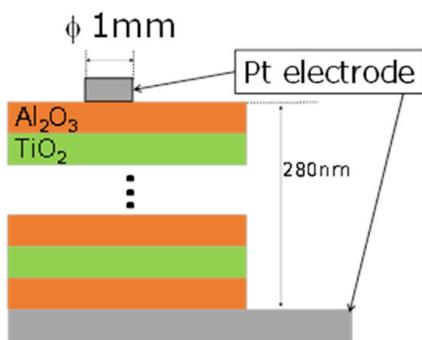


図 1 電気特性評価用のデバイスの模式図

示す。金属電極（Pt or Au）付きガラス基板上に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜を形成し、最上部に、1mmφ の金属電極を EB 蒸着で形成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜は ALD（Picosun, SUNALE-R, 図 2）で作製し、Al 及び Ti 供給源である有機金属として、それぞれ Trimethylaluminum (TMA) と TiCl<sub>4</sub> を選択した。また、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 用の酸化剤には H<sub>2</sub>O と O<sub>3</sub> を、TiO<sub>2</sub> には H<sub>2</sub>O を用いた。

形成した積層膜の物性評価には STEM, EDX 及び EELS (Hitach HD-2000, JEOL JEM-ARM200F) を用い、LCR メータで電気特性評価を行った。

## 結果と考察

酸化剤に H<sub>2</sub>O を用いて作製した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜の STEM 及び EDX マッピング像を図 3 に示す。ナノメートルオーダー厚みで制御された Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び TiO<sub>2</sub> 層が形成できていることが確認できる。

次に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜の全厚を 280nm に固定し、各

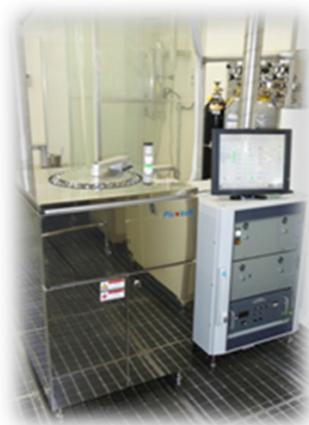


図 2 ALD 装置写真

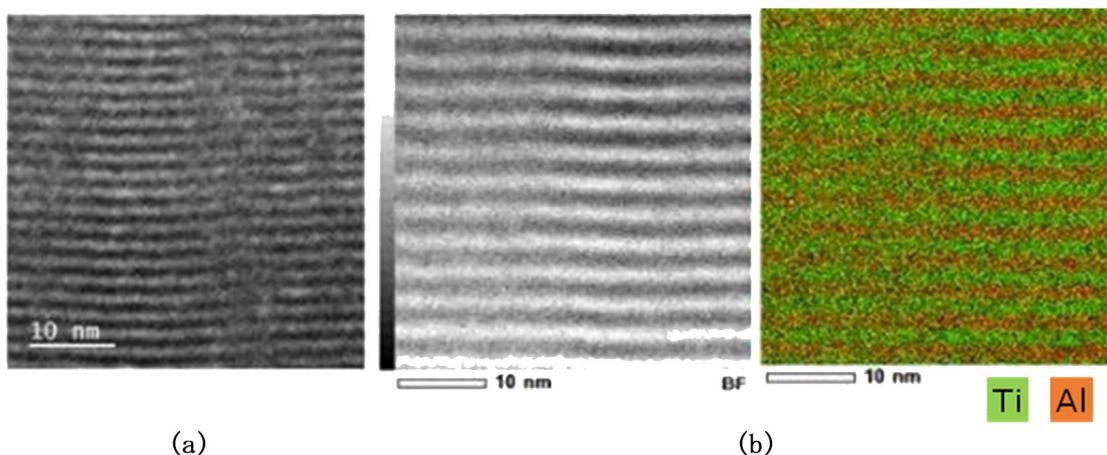


図 3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜の STEM 及び EDX マッピング像  
(a) 各層 1nm, (b) 各層 2nm の STEM 及び EDX マッピング

層の厚みを変化させたときの絶縁性、及び誘電率の測定結果を図4に示す。測定周波数は100Hzであり、誘電率測定結果には、Wei Li等の報告結果、及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とTiO<sub>2</sub>を独立のコンデンサーとみなして、直列に繋げた場合の計算結果も併記する。Wei Li等と同様、すべての酸化剤にH<sub>2</sub>Oを用いてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜した場合(○)、各層の厚みを1nmにすると絶縁特性が急激に悪化し、誘電率測定を行うことができなかった。酸化剤にH<sub>2</sub>Oを用いた場合に、膜中に何らかの電子リークパスが形成されているのではないかと推測し、絶縁性の確保を目的に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の形成時の酸化剤をO<sub>3</sub>に変更した(●)。O<sub>3</sub>を酸化剤に用いた場合には、絶縁性の大幅な良化を確認することができたが、コンデンサーの直列モデルに比べ、誘電率は若干、向上するものの、巨大誘電率の出現には至らなかった。

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層形成時の酸化剤の違いによる差異を調査するた

め、H<sub>2</sub>O及びO<sub>3</sub>を用いて作製した50nm厚のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜のI-V特性評価を行った。その結果を図5に示す。図5より、酸化剤にO<sub>3</sub>を用いることで、大幅な絶縁特性の向上が確認できる。

図6は、各層を60nmで作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜のEELS測定(O-K<sub>L</sub>)の結果である。本測定により、H<sub>2</sub>OでAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を作製した場合、TiO<sub>2</sub>層の表面に近い界面付近に酸素欠陥が形成されているのに対し、O<sub>3</sub>でAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を作製すると、酸素欠陥が消失していることが判明した。この結果は、TiO<sub>2</sub>層上にTMAが吸着した際にTiO<sub>2</sub>層表面に酸素欠陥が形成されるが、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層形成時の酸化剤により、この酸素欠陥の補填を行うか否かの違いが観測されたのだと考えている。

これらの物性評価結果とWei Li等の報告を鑑みて、巨大誘電率材料の実現には、酸素欠損を残した電子伝送性の高いTiO<sub>2</sub>層、及び絶縁性の高いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を各々1nm以

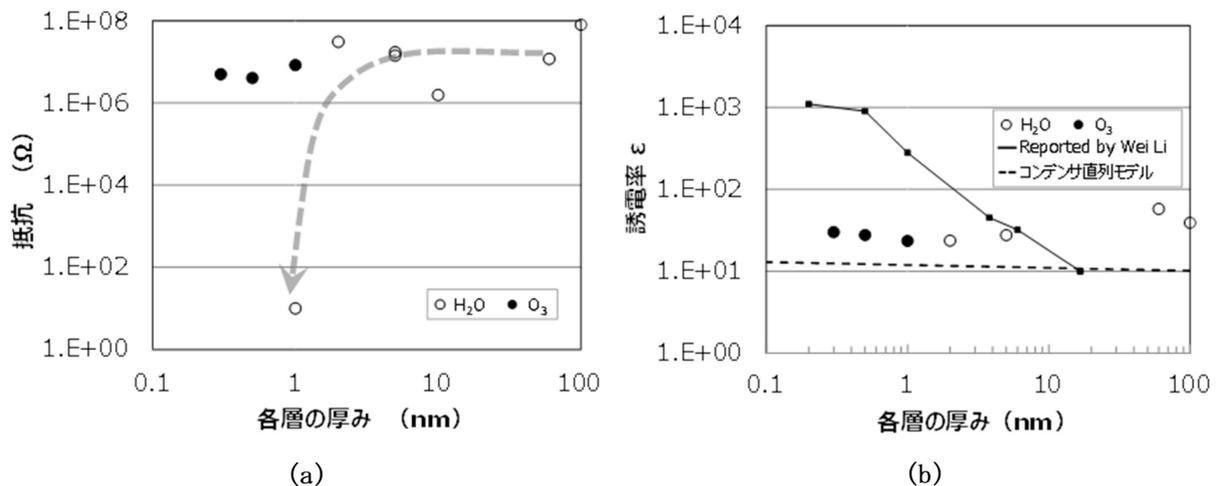


図4 各層の厚みを変化させたときの (a) 絶縁性、及び (b) 誘電率の測定結果

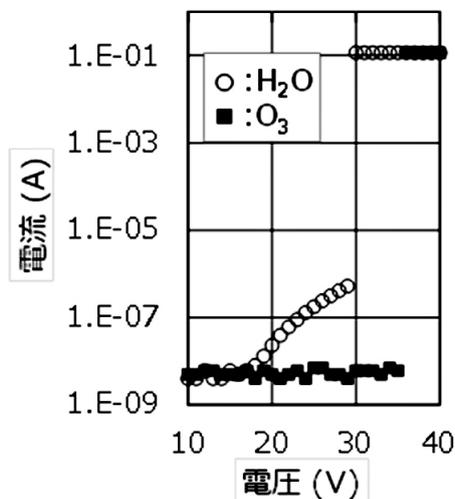


図5 各種酸化剤で作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜(50nm)のI-V特性評価

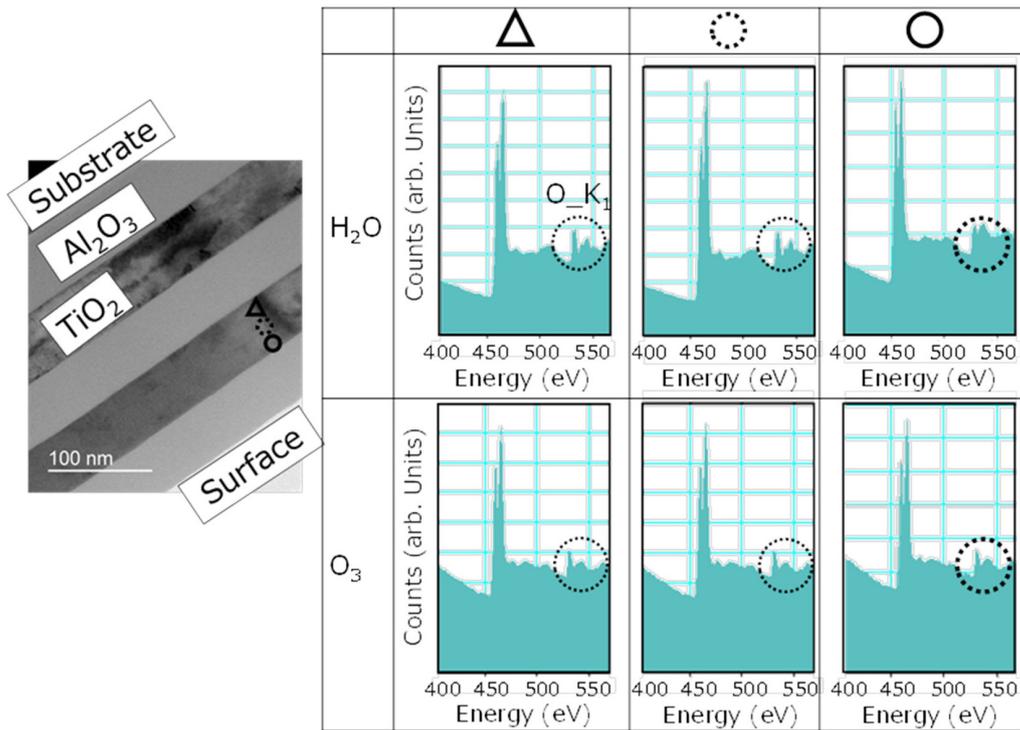


図6 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層形成時の酸化剤を変更した時のEELS測定(O-K<sub>1</sub>)の結果

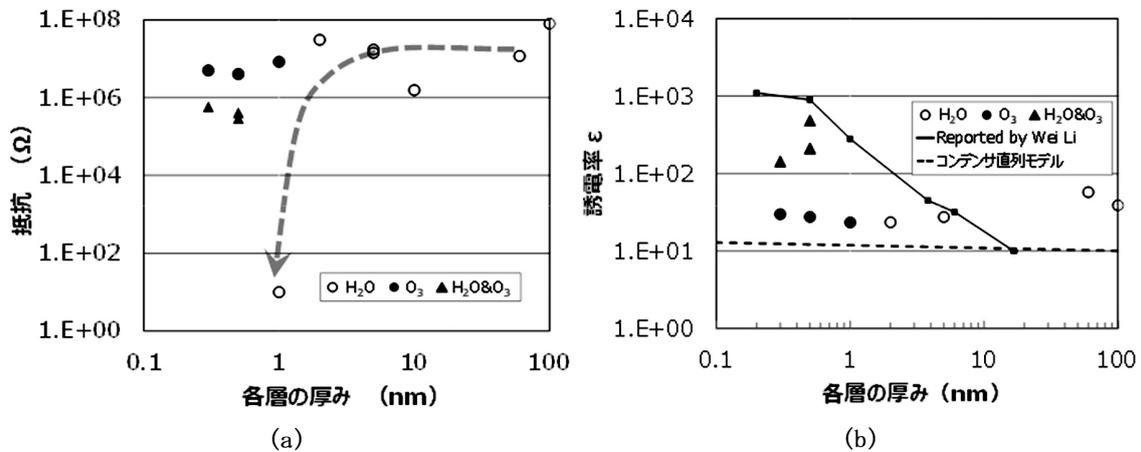


図7 各層の厚みを変化させたときの (a) 絶縁性, 及び (b) 誘電率の測定結果

下で積層することが必須であると考えた. この仮説に基づき, 酸化剤に O<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O を併用して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を形成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜を形成し, 電気特性評価を行った. 図7は, 図4の結果に本結果を追記したものである. 絶縁性を確保しつつ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層形成時に O<sub>3</sub> のみを用いた場合と比較して誘電率が向上し, 誘電率 >500 を実現することができた.

更なる絶縁性の向上を目指し, O<sub>3</sub> と H<sub>2</sub>O を併用して Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を形成した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層膜の集電体直近のみに厚い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を設置した. デバイスの模式図を図8に示す. また, 2nmの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を追加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 積層

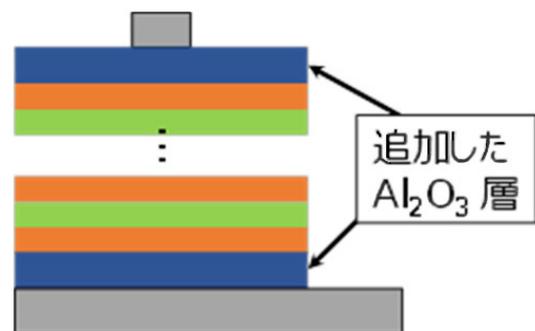


図8 集電体直近のみに, 厚い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層を設置した. デバイスの模式図

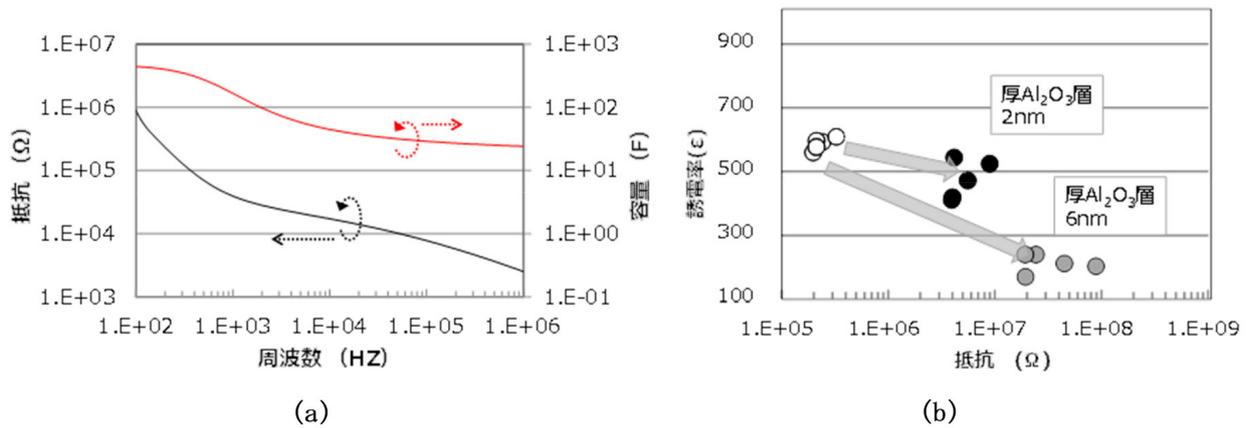


図9 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を追加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜の電気特性評価結果  
 (a) 2nmのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を追加したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜の電気特性評価  
 (b) 周波数100Hzで測定した時の抵抗と誘電率の関係

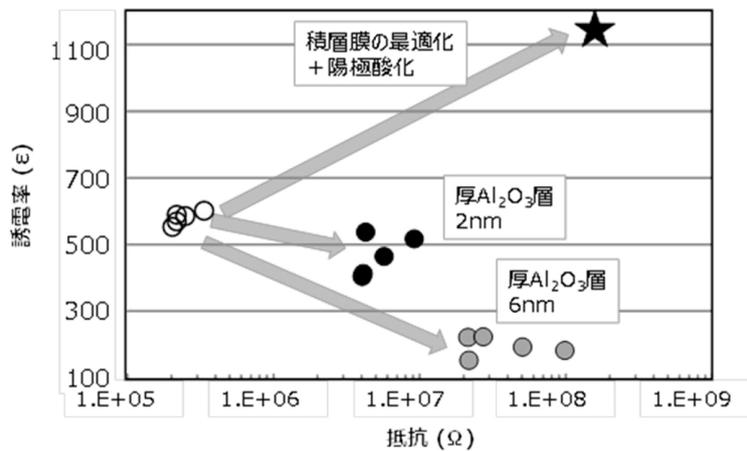


図10 陽極酸化を行ったAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜の電気特性評価結果

膜の電気特性評価の結果を図9(a)に、図9(a)と同様の電気特性評価を行い、周波数100Hzの時の抵抗と誘電率の関係をまとめたものを図9(b)に示す。集電体直近に2nmにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を設置することで、誘電率：～500を維持しつつ、絶縁性を1桁以上向上できることが明らかになった。

集電体とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜の界面の絶縁性を確保することの重要性が明らかになったため、次の施策として、絶縁性を上記の界面で確保しつつ、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜部分の誘電率が向上するよう、成膜プロセスの最適化を試みた。図10は、図9(b)の結果に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜の成膜条件、及び積層膜と集電体の界面層の形成条件を最適化したデバイスの電気特性評価結果を追加したものである。界面層により電子リークを低減できること、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>積層膜部分での絶縁性確保の制限が緩和したことから、 $1.7 \times 10^8 \Omega / 1\text{mm}\phi$ 、誘電率>1000 (@100Hz)を実現することに成功した[6]。

### 謝辞

本研究は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（北海道大学 微細加工プラットフォーム及び、微細構造解析プラットフォーム）の方々に多大なご協力を賜り、推進させて頂きました。ここに厚く御礼申し上げます。また、センター・オブ・イノベーション（COI）プログラム（大阪大学）の支援を受けております。この紙面をお借りし、感謝申し上げます。

### 参考文献

- [1]. V. Mikhelashvili, E. Garshtein and G. Eisenstein, *IEEE Electron Device Lett.* 27(5), 344 (2006).
- [2]. O. Auciello, W. Fan, B. Kabius, S. Saha and J. A.

- Carisle, R. P. H. Chang, C. Lopez, E. E. Irena and R. A. Baragiola, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 042904 (2005).
- [3]. S. K. Kim, G. J. Choi, J. H. KIM and C. S. Hwang, *Chem. Mater.* **20**, 3723 (2008).
- [4]. W. Li, O. Auciello, R. N. Premnath and B. Kabius, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 162907 (2010).
- [5]. G. Lee, B. Lai, C. Phatak, R. S. Katiyar and O. Auciello, J. *Appl. Phys.* **114**, 027001 (2013).
- [6]. T. Tsujita, Y. Morita, M. Nishitani, *MRS Advance*. **23(3)**, PP.1285-1291(2018)
- (パナソニック株式会社 辻田 卓司)



**【お問い合わせ】**

微細加工プラットフォーム

北海道大学

☎ 011-706-9340

E-mail [nanoplat@cris.hokudai.ac.jp](mailto:nanoplat@cris.hokudai.ac.jp)

ホームページ

<http://www.cris.hokudai.ac.jp/cris/nanoplat>