

令和 6 年 6 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01797

研究課題名(和文)次世代高熱伝導材料BAsの高品位薄膜成長と高機能化

研究課題名(英文)Growth of high-quality thin film and performance improvement of next generation high thermal conductivity material BAs

研究代表者

生田 博志 (Ikuta, Hiroshi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：30231129

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：新規高熱伝導率材料として注目されているBAsの薄膜成長に関する知見を得ることを目的に、分子線エピタキシー(MBE)法による薄膜作製に取り組んだ。様々な基板を用いて、幅広く成膜条件を変えて成膜を行った。また、低温成膜後に高温でポストアニールを行うことや、原料の再蒸発を防ぐためのキャップ層なども含めて、広い範囲で成長手法の検討及び、成長条件探索を行った。さらに、関連物質であるBSbの成膜も行って比較を行った。これらの薄膜を詳細に解析することで、成膜条件と得られる薄膜の関係について、幅広く知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電子素子の小型化・高集積化に伴って素子の発する単位面積あたりの熱量が急激に増大している。この高密度に発生する熱は、素子の誤動作や短寿命化の原因となり、信頼性低下につながるため、大きな問題となっている。その解決には、発生した熱を効率よく輩出できる、高熱伝導率材料が望まれている。最近、理論計算によりBAsの熱伝導率が非常に高いことが予想され、実験的にも検証された。しかし、BAsの結晶成長は容易ではなく、比較的小さな単結晶しか得られていない。また、薄膜はこれまでで化学気相堆積法でアモルファス膜が報告されたのみである。本研究で得られた知見は、この系の薄膜成長に関する理解を進展させるものと期待される。

研究成果の概要(英文)：BAs is attracting attention as a novel high thermal conductivity material, since there is strong demand on materials that can efficiently discharge the heat generated by electronic devices. Here, the deposition of BAs films by molecular beam epitaxy (MBE) was studied to gain knowledge on the thin film growth of this compound. The films were deposited on various substrates under a wide range of deposition conditions. In addition to the simple co-deposition method, several growth methods were also studied, including post-annealing at high temperature after low-temperature deposition and a cap-layer deposition to prevent re-evaporation of the raw materials. In addition, film deposition of a related material, BSb, was also carried out to compare the results with that of BAs. By analyzing these thin films in detail, several insights into the relationship between the deposition conditions and the thin films were obtained.

研究分野：応用物性

キーワード：硼化砒素 BAs 高熱伝導率薄膜

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

半導体をはじめとする電子素子は、小型化・高集積化することで高機能を実現してきた。しかし、それに伴って素子の発する単位面積あたりの熱量も急激に増大している。この高密度に発生する熱は、素子の誤動作や短寿命化の原因となり、信頼性低下につながるため、近年、大きな問題となっている。その解決には、発生した熱を効率よく排することが必要であり、それに利用可能な熱伝導率が高い材料が望まれている。ダイヤモンドやグラファイトは熱伝導率が高い材料として良く知られているが、ダイヤモンドは高品位薄膜の作製が困難で高価であること、グラファイトは異方性が高いことなど、広く実用化されるには至っていない。それに対して、最近、理論計算により B と V 族元素の化合物の熱伝導率が高いことが予想され、特に BAs の熱伝導率がダイヤモンドに次いで高いと報告された[1,2]。その後、BAs の高品位単結晶が作製され、熱伝導率の測定によって理論的な予想の正しさが検証された[3-5]。しかし、BAs の結晶成長は容易ではなく、比較的小さな単結晶しか得られていない。また、薄膜についてはこれまで化学気相堆積法で作製されたアモルファス薄膜の報告が 1 件あるのみであり[6]、他の成膜手法や、広く基板を変えたときの依存性などについての知見は得られていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、BAs の薄膜成長に関する知見を得ることを目的に、分子線エピタキシー(MBE)法による成膜に取り組んだ。また、BAs との比較を目的に、As を同じ V 族元素である Sb に変えた BSb の成膜も行った。様々な基板を用いて、幅広く成膜条件を変えることで薄膜作製を行った。さらに、低温成膜後にポストアニールを行うことや、原料の再蒸発を防ぐためのキャップ層なども含めて、広い範囲で成長手法の検討及び、成長条件探索を行った。

### 3. 研究の方法

薄膜成長には MBE 法を用い、ヒ素(As)およびアンチモン(Sb)の蒸着源にはクヌーセンセル (K-cell)を使用した。一方、ホウ素(B)は融点が高いため、電子ビーム蒸着セルを用いた。得られた薄膜は X 線回折により結晶相形成の確認や不純物相の有無を調べた。また、X 線小角散乱を行うことで、膜厚を測定した。組成分析には、B が軽元素であるため、当初、オージェ電子分光法を用いた。しかし、本研究期間中に学内共同利用施設であったオージェ電子分光装置が使用不能となったため、後述のように、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)のスペクトル強度を指標として用いた。また、研究期間最終盤には学内に新たな共同利用施設として X 線光電子分光(XPS)装置が整備されたので、一部の薄膜については XPS による組成分析を行った。相同定のために、顕微鏡ラマン分光と、フーリエ変換赤外分光 (FTIR)測定を行った。基板には GaAs (001)、GaAs (111) A 面、GaAs (111) B 面、GaP (001)、MgO (001)、MgO (111)、MgF<sub>2</sub> (001)、CaF<sub>2</sub> (111)、ZnO (0001)、Si (111)、KBr (001)を用い、幅広く成膜条件を変化させた。基板の平坦性の確認や薄膜のモフォロジー測定には、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。また、一部の薄膜では成膜後のポストアニールを行った。ポストアニールは、真空チャンバー内で温度を上昇させる *in-situ* 法を用いた。

### 4. 研究成果

最初に、B の供給量を一定として、As フラックス量と基板温度を様々に変えて MgO (001)基板上に薄膜を成長した。基板はサーマルクリーニングを行うことで清浄化した。膜厚は B の供給量でほぼ決まり、標準的に用いた条件では 65~70 nm であった。様々に条件を変化させて作製した薄膜のオージェ電子分光測定の結果、低温では As が十分に薄膜に付着するものの、成膜温度を 200 以上に上げると、As フラックスが  $5 \times 10^{-4}$  Pa 以下ではほとんど As が基板に付着しないことが分かった。これは、GaAs など他の III-V 族半導体と同様に、単体 As の基板への付着率が低いことを意味している。As を供給していても、B-As 結合が形成される前に蒸気圧の高い As が再蒸発したために As が取り込まれなかったものと考えられる。一方、低温成膜では As フラックス量の広い範囲にわたって As が基板に付着したものの、X 線回折からは BAs 結晶相の形成を示す結果は得られなかった。

次に、MgO (111)、GaAs (001)、GaP (001)、Si (111)、MgF<sub>2</sub> (001)、CaF<sub>2</sub> (111)、ZnO (0001)、KBr (001)などの基板にも成膜を行った。これらの基板は、BAs との格子定数の整合性が異なるため、その依存性を調べるためである。GaAs と GaP 基板は、成膜前に 800 で 15 分間加熱することで、酸化膜を除去した。また、ZnO 基板については、GaN 成膜の先行研究を参考に、マイグレーションを高めるために平坦性を上げることを目的に、ZnO 雰囲気下で熱処理を行った。熱処理後の ZnO 基板は、AFM 測定により 1 原子ステップのレベルで平坦化したことを確認して成膜に用いた。その他の基板は成膜前にサーマルクリーニングを行って使用した。これらの基板に、MgO (001)基板の時と同様に、As フラックス量と基板温度を様々に変化させて成膜を行ったが、ほぼ同様な結果が得られた。これらのことから、低温成膜では As フラックス量の広い範囲にわたって As が基板に付着するものの結晶成長を駆動するための熱エネルギーが十分ではなく、B-As 結合の形成にはより高温で As の再蒸着を防ぐ必要があることが分かった。実際、成長様式の手掛かりを得るために、第一原理計算により BAs (111)面への原料原子の吸着過程を調べたところ、

As 供給量が高い条件では As が層状に吸着し、結晶成長する可能性があることが分かった。

そこで、主に  $\text{MgF}_2(001)$  基板を用いて、基板温度 500 ~ 700 で As フラックス圧が最大で約  $1 \times 10^{-3}$  Pa という、装置限界に近い高 As 供給量の条件で成膜を行った。その結果、高温での成膜であるにも関わらず、薄膜中に As が取り込まれていることが確認できた。特に、500 で成膜した薄膜は As/B 組成比が 0.76 と、比較的目的組成に近い。また、得られた薄膜は赤褐色をしており、バルク単結晶の報告に合致している。しかし、X 線回折の結果、BAs 結晶相に対応する散乱ピークは観測されなかった。このような高温では As が単体で薄膜に付着したとは考えにくい。また、これらの薄膜をオージェ電子分光法、もしくは XPS により、組成の深さ分布測定を行ったところ、試料内部にわたってほぼ組成が一定であった。したがって、成膜後の冷却過程で表面にのみ As が付着したわけでもない。これらのことから、化学気相成長法を用いた先行研究[6]同様、BAs のアモルファス薄膜が得られたと考えられる。

なお、これらの実験で一部の薄膜で BAs 相の X 線散乱ピークに対応する角度に近い散乱ピークが観測される場合があった。しかし、ラマン分光による測定から BAs 相は形成されていないことが分かった。このことから、観測された X 線ピークは、実際には BAs 相ではなく、基板の固定に使用した In が高温で融解した結果、薄膜に回り込んだのが原因と推測される。この傾向は、GaAs 基板で特に強いことが分かった。また、これらの実験の途中で、前記の通り、組成分析に使用していた学内共同利用施設のオージェ電子分光装置が使用不能となった。そこで、EDX 法により組成分析を試みたが、B の同定に用いる特性 X 線が測定可能なエネルギー範囲のほぼ下限に位置するため、定量的に組成を決定することが難しいことが分かった。そこで、それまでにオージェ電子分光法で測定していた試料の EDX 分析を行い、B と As の特性 X 線のピーク強度比と、オージェ電子分光法で決定した組成比の関係を調べた。その結果、両者には正の相関があることがわかり、それ以降は EDX のピーク比を組成の指標として用いることとした。

以上のように、幅広く成膜条件を変えたにもかかわらず、BAs の結晶相の形成は困難であり、アモルファス相が形成されることが分かった。そこで、結晶成長の手掛かりを得ることを目的に、As を同じ V 族元素である Sb に置き換えた BSb の成膜を行った。BSb については PLD 法による成膜を報告した先行研究があるため[7]、これを参考にまず基板温度を 300 とし、様々な Sb フラックス圧で薄膜成長を行った。その結果、X 線回折パターンが、報告されているものとよく一致する薄膜を得ることができた。しかし、回折角度を詳細に比較したところ、BSb 相で期待されるものよりも、むしろ Sb 単体の X 線散乱ピークの位置によく一致することが分かった。一方 FTIR 測定を行った結果、薄膜内に部分的に BSb で期待される波数に散乱ピークが観測された箇所があったものの、場所依存性があることが分かった。また、FTIR では不活性である Sb が、ラマン分光測定では明瞭に観測された。これらのことから、この薄膜は多結晶の Sb が主相である可能性が高いことがわかった。つまり、先行研究では X 線回折の結果から BSb が形成されていると主張されているが、これは多結晶 Sb と見誤った可能性が高い。実際には、部分的に BSb は形成されているものの、結晶相のほとんどは単体 Sb であるものと考えられる。そこで、基板温度を上げて成膜を行ったが、500 以上では薄膜中に取り込まれる Sb の量が急速に減少することが分かった。そのため、基板温度を 400 に固定して、Sb フラックスを様々な温度に変化させた。しかし、Sb フラックス圧を装置限界に近い  $1 \times 10^{-3}$  Pa とした成膜でも、BSb の結晶相の成長はみられなかった。以上のことから、BSb の場合にも低温では結晶成長の駆動力が十分でない一方で、高温では Sb が薄膜中から脱離するために相形成が困難であることが分かる。

これらのことから、BAs の結晶相の成長には高温で As の再蒸着を抑制することが必要であることが分かる。しかし、一般的な MBE 装置では  $1 \times 10^{-3}$  Pa 程度のフラックス圧が限界であり、上記のようにある程度の As が取り込まれるものの、まだ十分ではない。そこで、B と As を低温で蒸着後に、その上に B を蒸着することで薄膜をキャップし、その後に温度を上げることで結晶化を試みた。B キャップにより As の脱離が妨げられ、高温アニールにより B-As 結合の形成が促進されると期待される。まず基板温度 125、As フラックス約  $5 \times 10^{-4}$  Pa の条件で  $\text{MgF}_2(001)$  基板上に成膜し、その上に B キャップ層を成長した。この B キャップ層は、薄膜の約 1/3 の厚さとした。その後、基板温度を様々な温度に上げて 15 分間熱処理を行った。基板温度 500 ~ 650 で熱処理した薄膜の EDX ピーク強度比から、B キャップ層を用いずに成膜した薄膜に比べて明らかに As が多く膜中に残存していることがわかった。しかし、より高温で熱処理を行うと、最終的に薄膜中の As 量が減少した。そこで、B キャップ層を約 3 倍の厚み（薄膜と同程度の厚み）に増やした結果、800 で熱処理を行っても薄膜中に As が残存することが分かった。しかし、X 線回折の結果からは BAs の結晶相は観測されなかった。通常、薄膜成長は非平衡プロセスであるが、ここで用いた成膜後の熱処理はバルク結晶の成長と同様な、熱平衡に近いプロセスである。したがって、この手法で BAs 結晶相を得るには、バルク体同様により高温で熱処理を行う必要があり、それに耐えられる加熱機構が必要であることが分かった。

[1] L. Lindsay, D. A. Broido and T. L. Reinecke, Phys. Rev. Lett. **111**, 025901 (2013).

[2] T. Feng, L. Lindsay and X. Ruan, Phys. Rev. B **96**, 161201 (2017).

[3] J. S. Kang, M. Li, H. Wu, H. Nguyen and Y. Hu, Science **361**, 575 (2018).

[4] S. Li, Q. Zheng, Y. Lv, X. Liu, X. Wang, P. Y. Huang, D. G. Cahill and B. Lv, Science **361**, 579 (2018).

[5] F. Tian, B. Song, X. Chen, N. K. Ravichandran, Y. Lv, K. Chen, S. Sullivan, J. Kim, Y. Zhou, T.-H. Liu, M. Goni, Z. Ding, J. Sun, G. A. G. Udalamatta Gamage, H. Sun, H. Ziyace, S. Huyan, L. Deng, J. Zhou, A.

- J. Schmidt, S. Chen, C.-W. Chu, P. Y. Huang, D. Broido, L. Shi, G. Chen and Z. Ren, *Science* **361**, 582 (2018).
- [6] T. L. Chu and A. E. Hyslop, *J. Electrochem. Soc.* **121**, 412 (1974).
- [7] S. Das, R. Bhunia, S. Hussain, R. Bhar, B. R. Chakraborty and A. K. Pal, *Appl. Surf. Sci.* **353**, 439 (2015).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Peiyang Cai, Toru Akiyama, Tomomasa Kiyozawa, Takafumi Hatano, Shunta Harada, Miho Tagawa, Hiroshi Ikuta, Toru Ujihara (蔡沛陽、秋山 亨、清澤 知正、畑野 敬史、原田 俊太、田川 美穂、生田 博志、宇治原 徹)
2. 発表標題 Surface Stability of reconstructions on BAs (111) surface: An Ab Initio-Based Approach (BAs(111)表面における各種再構成構造の安定性の第一原理計算)
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	飯田 和昌  (Iida Kazumasa)  (90749384)	日本大学・生産工学部・教授    (32665)	
研究分担者	浦田 隆広  (Urata Takahiro)  (30780530)	名古屋大学・工学研究科・助教    (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------