

低熱伝導性窒化物薄膜の開発

安達 真樹 藤田 利晃

Development of Low Thermal Conductive Nitride Thin Film

Masaki ADACHI Toshiaki FUJITA

Abstract

We have developed low thermal conductive nitride thin films, using the TDTR method (time domain thermoreflectance method). While nitride materials are generally used as high thermal conductive materials, in this study, we carried out the material design applied phonon engineering technique, and have developed low thermal conductive materials of less than 1.0 W/mK in M-Si-N (M=Cr,Mn,W,Mo) semiconductor and M-Si-N (M=Ta,Hf) insulator. Moreover, applying mixed anion technique in Te including M-Si-N, we have established a material design method achieving an extremely low lattice thermal conductivity less than 0.5 W/mK, expecting to be used in the fields of thermal management and thermoelectricity.

キーワード：熱伝導，熱流制御，フォノン，窒化物，スパッタリング法

1. 緒 言

持続可能な省エネルギー社会の構築には、温度センサによる熱監視、熱電発電による排熱利活用等、高度な熱制御が不可欠となる。フォノンエンジニアリング分野にて実験、理論の両側面において学術的体系化が進んでおり、ナノスケールにおける特殊な固体熱輸送の物理を探索理解するとともに、高度な熱制御技術を開発することによって、省エネルギーな半導体デバイスの実現や、熱電変換によりグリーントランスフォーメーション (GX) に貢献する多岐にわたる研究開発が行われている。

IoT 機器の高集積化に伴う発熱密度増加の課題を克服するには、熱マネジメントと省エネルギーの両立を可能とする能動的熱制御を基軸としたサーマルソリューションが待望される。従来の放熱技術及び断熱技術だけでは対応が難しく、固体の電気伝導と熱伝導の独立制御に加え、高熱伝導材と低熱伝導材を組み合わせた高度な熱流制御技術が必要となる。

一般的に、AlN 等、窒化物材料は、高熱伝導材として用いられるが、今後は、用途に応じて熱伝導率を変量させた柔軟な材料設計が求められる。本研究では、反応性スパッタリング法により M-Si-N (M = 遷移金属元素) 窒化物薄膜の開発を進め、窒化物半導体、絶縁体それぞれにおいて、1.5 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を見出したので報告する。

2. 実験方法

2.1 材料設計戦略

熱伝導率 κ は、格子熱伝導率 κ_{lat} と電子熱伝導率 κ_{ele} の和で表される。Wiedemann Frantz 則より、電子熱伝導率 κ_{ele} と電気伝導率 σ に正の相関関係があり (L: ローレンツ関数, T: 温度) 電気伝導率 σ と熱伝導率 κ のコントラスト比 (σ/κ) を評価することができる。

$$\kappa = \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{ele}} = \kappa_{\text{lat}} + L\sigma T \quad (1)$$

$$\sigma/\kappa = (LT)^{-1}(1 - \kappa_{\text{lat}}/\kappa) \quad (2)$$

一般的に電気伝導制御の材料設計が容易なため、格子熱伝導率 κ_{lat} が低い材料を用いることで、 σ/κ 比を大きくする材料設計が容易となり、サーマルデバイスの設計幅を広げることが可能となる。この手法は、古くから熱電変換デバイスの材料設計において活用されている^{1,2)}。近年、熱流スイッチ、熱ダイオード、熱トランジスタを例に、能動的熱流制御を可能とするサーマルデバイスの研究開発においても活用されており、フォノンエンジニアリング技術を駆使した格子熱伝導率の制御が重要課題となっている³⁻⁵⁾。

我々は、格子熱伝導の低い半導体と絶縁体の材料設計するにあたり、我々は遷移金属窒化物の共有結合性とイオン結合性の共存に着目した^{6,7)}。窒化物は、AlN, BN など高熱伝導体として用いられているが、結合の不均一性を利用すれば、低熱伝導化が可能だと考えた。

まず、母物質 MN (M = 遷移金属元素) を選択するに

あたり、以下の点を留意した。

- ・バルク材料の熱伝導率が 5 W/mK 未満であること。
- ・スパッタにより固相法と異なる結晶系で、窒素空孔が導入された気相法独自の組成設計が可能。
- ・当社独自の窒化物サーミスタ技術を応用し、耐熱性のある窒素空孔を活かした材料設計が可能^{7,8)}

材料探索の結果、母物質の低熱伝導性半導体（電気抵抗率 $\rho < 1 \Omega\text{cm}$ ）として、CrN, MnN, WN, MoN 等を選定し、低熱伝導性絶縁体（ $\rho > 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$ ）については、Ta_{0.5}N, HfN を選定した。さらに、Si が部分置換された M-Si-N 系にて、Si-N 結合導等の結合不均一性を導入し、フォノン散乱を増長し、低熱伝導化する手法を採用した。

さらに、従来のフォノンエンジニアリング技術を活用し、フォノンの粒内散乱、粒界散乱を制御することで、低熱伝導の材料設計の確立を目指した。具体的には以下の手法を導入した。

- ・重元素置換効果
- ・薄膜組織制御（非晶質／ナノ結晶）
- ・窒素空孔サイトへの Te 導入（複合アニオン効果）

2.2 実験手法

様々な組成比からなる M-Si（M=Cr, W, Ta, Hf）ターゲットを用いて、反応性スパッタリング法により、ガラス基板上に窒化物薄膜を 200 nm 成膜した。基板加熱を実施しない室温成膜とした。

得られた膜に対し、各種機器分析（XRD, XPS, SEM, TEM）を実施した。電気抵抗率は、面内方向は Van der pauw 法、面直方向は 2 端子法にて測定した。

薄膜熱伝導率の測定には、時間領域サーモリフレクタンス法（Time Domain Thermo-Reflectance 法：TDTR 法）を用いた⁹⁻¹²⁾。本手法は、レーザーフラッシュ法よりも短い熱拡散時間の計測が可能で、膜厚方向の熱伝導率測定に適した手法である。図 1 に示すように、基板上に形成された薄膜試料をパルスレーザーで瞬間的に加熱し、薄膜内部への熱拡散による表面温度の低下速度、あるいは、裏面温度の上昇速度を測定することで、薄膜の膜厚方向の熱浸透率もしくは熱拡散率を求めることができる。本研究では、前者の FF 法（表面加熱／表面测温）を用いて、熱浸透率を計測した。装置は NETZSCH Japan 製 PicoTR 装置を用いた。トランスデューサーには Mo（膜厚 100 nm）を採用した。測定例を図 2 に示す。

TDTR 法の FF 法では熱浸透率が実測されるので、熱伝導率算出には、熱容量（＝膜密度×比熱）が必要となる。

$$\text{熱伝導率} = (\text{熱浸透率})^2 \div (\text{熱容量}) \quad (3)$$

なお、膜密度は、X 線反射率にて計測した。比熱はバルクの値を参照し、3 元以上の材料系については、ベガード則の成立を仮定して見積もった。

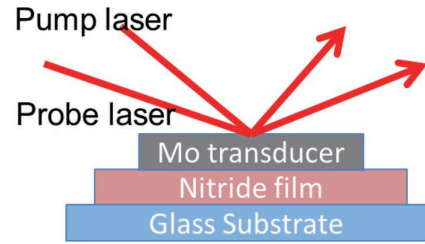


図 1 TDTR 法（時間領域サーモリフレクタンス法）による薄膜熱伝導率測定の概要図

Schematic diagram of thin-film thermal conductivity measurement by TDTR method

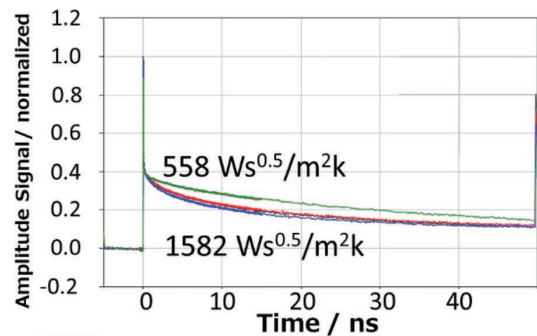


図 2 TDTR 法（時間領域サーモリフレクタンス法）による薄膜熱浸透時間の測定プロファイル

Measurement signal of the TDTR method

3. 結果と考察

3.1 M-Si-N（M=Cr, W, Ta, Hf）の膜組織解析

薄膜 XRD 回折実験と断面 SEM, TEM 観察を用いて、膜組織解析を実施した。CrN, W₂N は、高い結晶性の柱状結晶組織を有していたが、MSiN 薄膜は、M=Cr, W, Ta, Hf いずれも、母物質 MN よりも結晶性が低い XRD 回折パターンが得られ、TEM 解析の結果、粒径が 5 nm 未満のナノ結晶を有する緻密な構造組織を確認した。SiN_y 膜はアモルファス膜であった。代表して、図 3 に、Ta_{0.5}Si_{0.5}N, SiN_y 膜の薄膜 XRD, 断面 TEM の結果を示す。

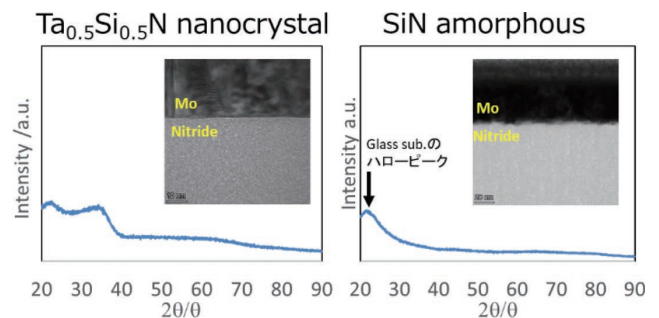


図 3 Ta_{0.5}Si_{0.5}N と SiN_y の薄膜 X 線回折の結果と断面 TEM 像
GI-XRD and cross-sectional TEM results of Ta_{0.5}Si_{0.5}N and SiN_y films

3.2 M-Si-N (M=Cr, W) 半導体の低熱伝導化

$\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$, $\text{W}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ は, $x=1$ (SiN) を除き, 25℃の電気抵抗率は $1 \text{ m}\Omega\text{cm} \sim 100 \text{ m}\Omega\text{cm}$ を示し, 半導体特性を示す。図 4, 5 に $\text{Cr}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$, $\text{W}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ の薄膜熱伝導率の評価結果を示す。なお, 各試料のスパッタ条件は統一されている。(3) 式に従い, TDTR 法にて実測した熱浸透率の評価結果をもとに, 薄膜熱伝導率を算出した。Si 添加により, 1.5 W/mK 未満の低い熱伝導率を実現されている。Si/(M+Si) 比 0.5 近傍では 1 W/mK を下回る結果が得られている。

Wiedemann-Franz 則を用いて, 電子熱伝導率と格子熱伝導率の分離も試みた結果, 電子熱伝導率の寄与は 0.1 W/mK 未満で小さいことが判明している。Si 添加によりフォノン散乱が増大し, 1.5 W/mK 未満の低い格子熱伝導率を実現したと考えられる。

3.3 M-Si-N (M=Ta, Hf) 絶縁体の低熱伝導化

$\text{Ta}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$, $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ は, 25℃の電気抵抗率は $10^8 \Omega\text{cm}$ 以上を示し, 高い電気的絶縁特性を示す。図 6, 7 に $\text{Ta}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$, $\text{Hf}_{1-x}\text{Si}_x\text{N}$ の薄膜熱伝導率の評価結果を示す。なお, 各試料のスパッタ条件は統一されている。TDTR 法にて実測した熱浸透率の評価結果をもとに, 薄膜熱伝導率を算出した。

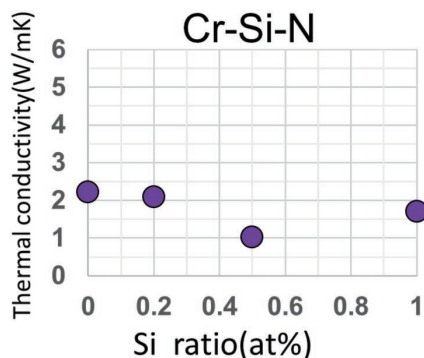


図 4 Cr-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果
Thermal conductivity of Cr-Si-N thin films

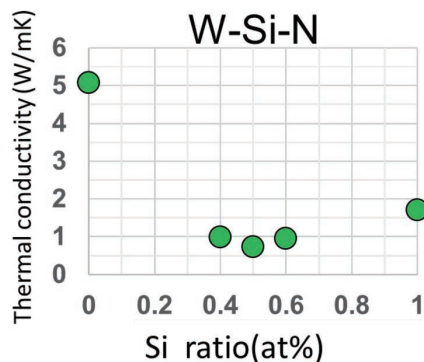


図 5 W-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果
Thermal conductivity of W-Si-N thin films

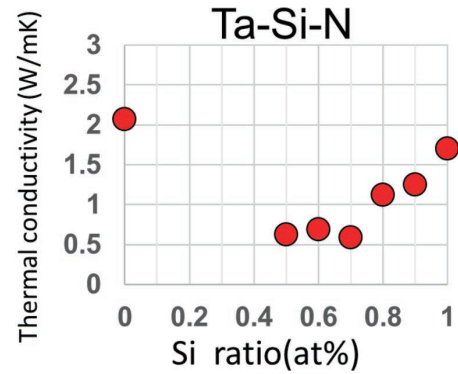


図 6 Ta-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果
Thermal conductivity of Ta-Si-N thin films

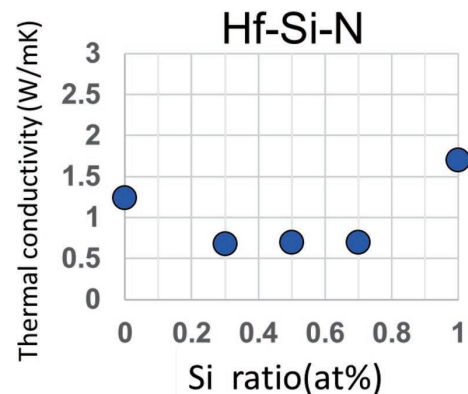


図 7 Hf-Si-N 薄膜の熱伝導率測定結果
Thermal conductivity of Hf-Si-N thin films

Si 比ゼロの TaN, HfN では, やや高い熱伝導率を示したが, Si 比が 30-70 at% の組成では, 熱伝導率は 1 W/mK 未満の低い熱伝導率を示した。Si 比が 80 at% 以上では, 熱伝導率は 1 W/mK を超えた。電気抵抗率が極めて高く, 電子熱伝導率はゼロと見なされ, Si 比が 30-70 at% の組成域で, 1 W/mK 未満の低い格子熱伝導率を有することを見出した。

3.4 格子熱伝導の解析

M-Si-N 窒化物半導体, M-Si-N 窒化物絶縁体の双方において, 1.5 W/mK 未満の低い結果が得られており, Si/(M+Si) 比 0.5 近傍では, 1 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を実現されている。

注目すべき点は, M-Si-N ナノ結晶薄膜の熱伝導率が, SiN_y 膜よりも下回っている点である。低熱伝導化の要因として, 膜構造由来のフォノンの粒界散乱と, 組成起因のフォノンの粒内散乱が考えられる。次に, 代表して, 電子熱伝導の寄与が無い Ta-Si-N 系にて, 構造要因と組成要因の 2 つの観点より, 格子熱伝導率の低減の要因を考察した。

3.1 章の膜組織解析をもとに, 構造要因の解析を進めた。図 8, 9 は Ta_{0.5}Si_{0.5}N 膜, 窒化ケイ素 (Si-N) 膜の断

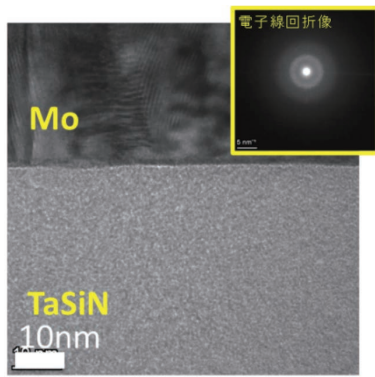


図8 Ta_{0.5}Si_{0.5}N 薄膜の断面 TEM 像と電子線回折像
Cross-sectional TEM image and ED pattern of Ta_{0.5}Si_{0.5}N film

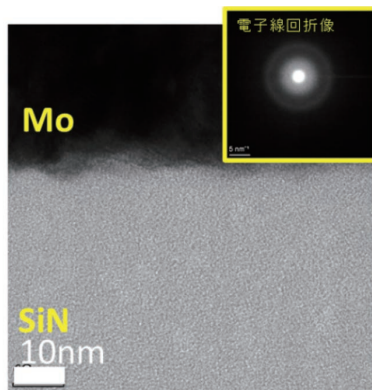


図9 SiN_y 薄膜の断面 TEM 像と電子線回折像
Cross-sectional TEM image and ED pattern of SiN_y film

面 TEM 像と電子線回折像を示す。Ta_{0.5}Si_{0.5}N 膜、Si-N 膜の熱伝導率は、それぞれ、0.7 W/mK、1.7 W/mK を示した。高密度な膜組織が形成されており、Ta_{0.5}Si_{0.5}N 膜は、5 nmφ 未満のナノ結晶構造組織を有する。粒界近傍の酸化、偏析、界面酸化は観測されておらず、均一組成膜を有している。一方、SiN_y 膜は、ナノ結晶構造組織が認められず、周期性を持たないアモルファス構造を有する。

以上の結果より、TaSiN 膜の低熱伝導化の構造的要因として、ナノ結晶化による、長波長フォノン輸送割合の減少が、格子熱伝導低減に寄与したと考えられる。SiN_y アモルファスには、粒界散乱に起因するフォノン散乱の寄与が無く、膜中のフォノンの透過割合が大きくなっている（格子熱拡散時間が長くなる）ため、1 W/mK 以上の格子熱伝導率が計測されている。

次に、粒内フォノン散乱に着目した組成要因の解析を進めた。組成起因としては、Ta、W などの重元素置換効果に伴うフォノン散乱増大、窒素空孔導入などに起因する化学結合種の増加に伴うフォノン散乱増大、が挙げられる。

後者について、XPS 化学状態解析による詳細な解析を進めた。TaN 膜、Ta_{0.5}Si_{0.5}N 膜、SiN_y 膜の XPS 化学状態解析を実施し、Ta4f, Si2p, N2p スペクトルを取得した。

図 10、11 には、Ta_{0.5}Si_{0.5}N ナノ結晶膜、SiN_y アモルファス膜の Si2p スペクトルを示す。SiN_y と比べて、Ta_{0.5}Si_{0.5}N の Si2p のピークが低エネルギー側にシフトしており、さらに、低エネルギー側にショルダーピークを有している。このピークシフトは、TaSiN ナノ結晶内に窒素空孔由来の化学結合が生成したことを示唆する結果と考えられる。

以上の結果より、Ta_{0.5}Si_{0.5}N の格子熱伝導率の低減は、窒素空孔によるフォノン散乱モードにより、フォノンの粒内散乱の頻度が向上した効果と推察した。

さらに、熱伝導率の温度依存性を取得し、格子熱伝導の解析を進めた。図 12 に、M-Si-N (M=Cr, W) 半導体、M-Si-N (M=Ta, Hf) 絶縁体の熱伝導率の温度依存性を示す。遷移金属の種類を問わず、温度の上昇に伴って熱伝導率が増加する振舞を示す。電子熱伝導率の寄与は小さく、格子熱伝導率の温度依存性も同様な振舞を示す。通常、Si₃N₄ 多結晶焼結体のような高結晶性バルク体では、室温以上では、温度上昇とともに熱伝導率が低下する振舞いを示すが¹³⁾、図 12 は逆の温度依存性を示す。本材料のデバイ温度は室温以下と考えられ、単純にナノ構造化起因の機構では説明できない特異的な機構が要因と考えている。

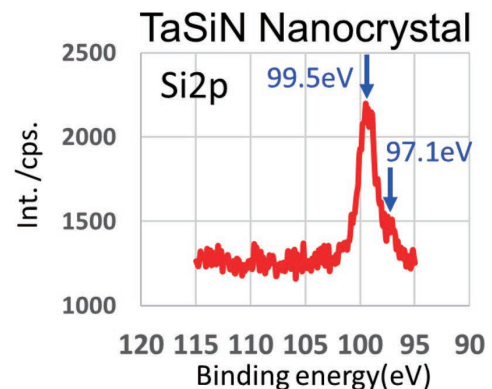


図10 Ta_{0.5}Si_{0.5}N 薄膜の Si2p XPS スペクトル
Si2p XPS profile of Ta_{0.5}Si_{0.5}N film

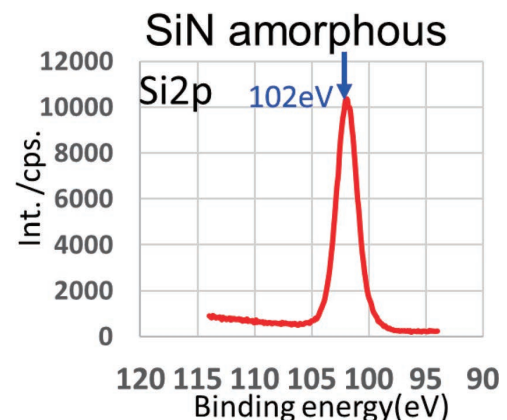


図11 SiN_y 薄膜の Si2p XPS スペクトル
Si2p XPS profile of SiN_y film

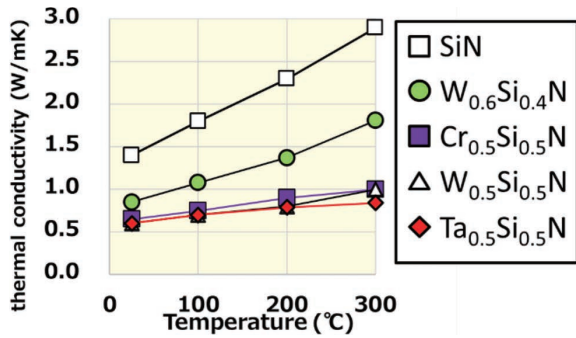


図 12 M-Si-N (M=Cr,W,Hf,W) 薄膜の熱伝導率の温度依存性

Temperature dependence of thermal conductivity of M-Si-N (M=Cr,W,Hf,W) films

以上の結果より、我々は、格子熱伝導率の低減の要因として、「ナノ結晶化による粒界散乱増大効果」、「重元素置換による粒内散乱増大効果」よりも、「窒素空孔由来の粒内散乱増大効果」が支配的と考えている。スパッタ法により作製した窒化物薄膜の窒素空孔は、300℃程度高い耐熱性を有しており、高度な熱流制御技術に適用可能な材料系と考えられる。

3.5 Te 添加窒化物による極小格子熱伝導化

フォノンの散乱機構を明確化し、格子熱伝導を極小化させることで、さらなる低熱伝導化を目指した。重元素置換効果と複合アニオン効果を組み合わせた新規材料設計指針を構築し、Te が添加された窒化物材料系にて、0.5 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を見出している。表 1 に薄膜熱伝導率の評価結果を示す。

TEM 解析の結果、粒径が 5 nm 未満のナノ結晶を有する緻密な構造組織を確認した。Wiedemann–Franz 則を用いた電子熱伝導率と格子熱伝導率の解析の結果、Te 添加による格子熱伝導率の低下が主要因であると特定した。

前節同様、XPS 化学状態解析による詳細な解析を進めた。図 13, 14, 15 には、 $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ ナノ結晶膜の Ta4f, Si2p, Te3d5 のスペクトルを示す。複数の化学結合種を想起させる複数のピークが観測されている。Si 添加による Ta-Si 結合の生成に加え、Te 添加による Ta-Te, Si-Te 結合の生成を示唆する結果となっており、窒素空孔サイトへ Te アニオンの導入が示唆される観測結果となっている。すなわち、Te 添加による重元素置換、複合アニオン効果により、フォノンの粒内散乱の頻度が向上したことが示唆される。フォノン分散など、さらなる詳細解析が必要だが、我々は、この重元素置換効果と複合アニオン効果の複合化が「窒素空孔由来の粒内散乱増大効果」をさらに強め、格子熱伝導の極小化につながったと考えている。

表 1 M-Si-N-Te (M=Cr,W,Ta) 薄膜の熱伝導率
Thermal conductivity of M-Si-N-Te (M=Cr,W,Ta) thin films

	材料系	熱伝導率 (W/mK)
半導体 $\rho = 7 \text{ m}\Omega\text{cm} \sim 1 \text{ }\Omega\text{cm}$	$\text{Cr}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$	0.3
	$\text{W}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$	0.25
絶縁体 $\rho > 1 \text{ k}\Omega\text{cm}$	$\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$	0.2
	$\text{SiN}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$	0.4

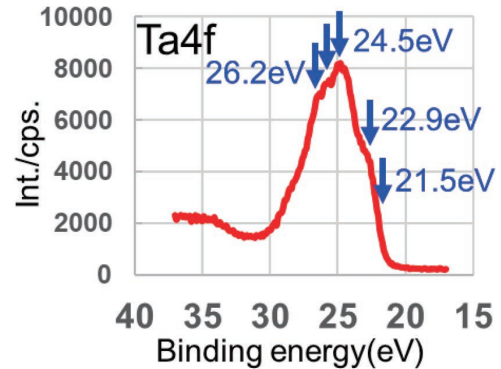


図 13 $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 薄膜の Ta4f XPS スペクトル
Ta4f XPS profile of $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ film

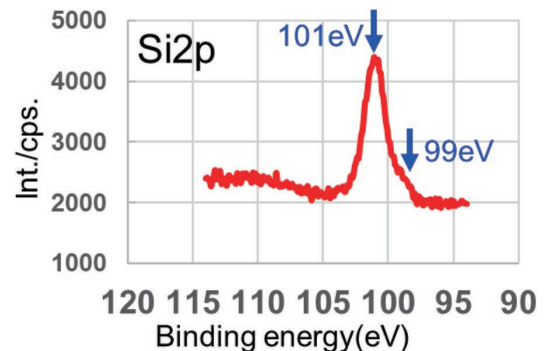


図 14 $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 薄膜の Si2p XPS スペクトル
Si2p XPS profile of $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ film

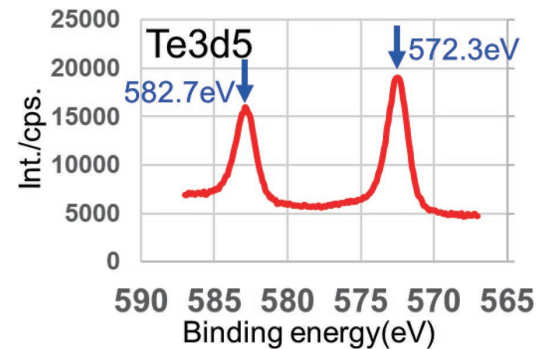


図 15 $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ 薄膜の Te3d XPS スペクトル
Te3d5 XPS profile of $\text{Ta}_{0.3}\text{Si}_{0.7}\text{N}_{0.9}\text{Te}_{0.1}$ film

4. 結 言

共有結合性の高い窒化物材料にて、業界初の 1.5 W/mK 未満の低熱伝導材料を開発した。特に Si/(M+Si) 比 0.5 近傍の M-Si-N 系にて、格子熱伝導率が極小化し、1 W/mK を大幅に下回る極めて低い熱伝導材料を設計した。格子熱伝導が低減した要因として、「ナノ結晶化による粒界散乱増大効果」、「重元素置換による粒内散乱増大効果」よりも、「窒素空孔由来の粒内散乱増大効果」が支配的であることを明らかにした。

さらに、重元素置換効果と複合アニオン効果を組み合わせた新規材料設計指針を構築し、Te が添加された窒化物材料系にて、0.5 W/mK 未満の極めて低い熱伝導率を見出した。

今後は、熱電変換材料、熱流スイッチング材料など、革新的熱制御材料を用いたサーマルデバイスの設計に取り組む。フォノンの散乱機構が明確化された熱伝導の学術的理解を深め、本材料系を実用的な熱流制御技術へ適用し、電気伝導と熱伝導の独立制御を可能とする新規ソリューションの実現を目指す。

文 献

- 1) G. J. Snyder, et al., *Nat. Mater.*, **7**, 105–114 (2008).
- 2) K. Kouoto and T. Mori, *Springer Series in Materials Science*, **182**, 3 (2013).
- 3) K. Hirata, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **60**, 124004 (2021).
- 4) T. Matsunaga, et al., *Mater. Trans.*, **62**(1), 16–19 (2021).
- 5) K. Hirata, et al., *Mater. Trans.*, **61**(12), 2402–2406 (2020).
- 6) J. C. Phillips, “Bonds and Bands in Semiconductors”,

Academic express (1973) p. 2656.

- 7) T. Fujita, et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **124**(6), 653–658 (2016).
- 8) S. Suzuki, et al., *J. Ceram. Soc. Japan*, **129**(7), 355–358 (2021).
- 9) S. H. Firoz, et al., *Measurement Science and Technology*, **22**(2), 024012 (2011).
- 10) T. Baba, N. Taketoshi, K. Hatori, K. Shinzato, T. Yagi, Y. Sato and Y. Shigesato, *Proc. 25th Jpn. Symp. Thermophys. Prop.*, 240 (2004).
- 11) N. Taketoshi, et al., *Rev. Sci. Instrum.*, **76**, 094903 (2005).
- 12) JIS R 1689 ファインセラミックス薄膜の熱拡散率の測定方法 パルス光加熱サーモリフレスタンス法
- 13) H. S. Dow, et al., *AIP Advances*, **7**, 095022 (2017).



安達 真樹 Masaki ADACHI
成膜・表面領域 研究員



藤田 利晃 Toshiaki FUJITA
成膜・表面領域 主任研究員
博士 (理学)