

温度可変放射光 X 線回折による CVD-SiO₂/Si 界面および Si 基板表面の熱特性評価

Evaluation of Thermal Characteristics of CVD-SiO₂/Si Interface and Si Substrate Surface by Temperature Variable X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation

横川 凌^{a,b}, 小笠原 凱^a, 佐原 敬太^a, 張 桐人^a, 柴山 裕貴^a, 伊藤 佑太^a, 寿川 尚^a,
渡辺 剛^c, 廣沢 一郎^{d,b}, 小椋 厚志^{a,b}

Ryo Yokogawa^{a,b}, Gai Ogasawara^a, Keita Sahara^a, Kirito Cho^a, Yuki Shibayama^a, Yuta Ito^a,
Syo Sugawa^a, Takeshi Watanabe^c, Ichiro Hirose^{d,b}, Astushi Ogura^{a,b}

^a 明治大学, ^b 再生可能エネルギー研究インスティテュート, ^c (公財)高輝度光科学研究センター,
^d (公財)佐賀県産業振興機構

^a Meiji University, ^b MREL, ^c JASRI, ^d SAGA-LS

本課題では、次世代熱電発電デバイス材料として注目されているシリコン(Si)において、低熱伝導率の要因の一つである酸化膜(SiO₂)/Si 界面の熱特性を明らかにすべく、温度可変放射光 X 線回折を実施した。前回の課題では熱酸化膜について評価を行い、それらの結果を踏まえつつ本課題では化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)で作製された CVD-SiO₂ 膜に着目し、放射光 X 線回折で得られる Crystal Truncation Rod (CTR)散乱から SiO₂/Si 界面の熱特性を詳細に評価および検討を行った。

キーワード： SiO₂/Si 界面、X 線回折法、CTR 散乱

背景と研究目的：

今日、情報端末のみではなくあらゆる「モノ」がワイヤレス通信により情報交換や制御できる IoT (Internet of Things) 社会が到来すると期待されており、エネルギー収支の観点から、デバイスの低消費電力化のみならず、熱・光・振動などの環境エネルギーを用いた発電を可能とし、自立運用を達成するための新たな発電デバイスの確立が急務となる。熱電発電技術は廃熱エネルギーを有効に再利用でき、新たな再生エネルギーデバイスとして近年注目を集めている技術の一つである。今後、常温付近動作達成へ向け、外部から印加される温度差は数 K から数十 K ほどになると考えられ、低熱伝導率が求められる。

シリコン(Si) は微細加工をすることで熱伝導率が大きく低減し、また他材料と比較して簡便なプロセス、安全性も確立されており、近年新たな熱電材料として注目されている。現在、Si の更なる飛躍的な熱伝導率低減へ向けて、熱の伝導を担うフォノン(格子振動の量子化)の散乱機構を積極的に導入することが提案されている。中でも我々は熱伝導率低減の一つの方法として酸化膜(SiO₂) 被覆[1]に着目し、SiO₂/Si 界面近傍の熱特性およびフォノン輸送解明に現在取り組んでいる。微小な温度差を発電素子部分に集中させるための熱・フォノンエンジニアリング[2]が今後重要になり、SiO₂/Si 界面近傍の低次元におけるフォノン散乱機構の正しい理解、実測が急務となる。

しかしながら、フォノン測定技術として用いられる中性子散乱、非弾性 X 線散乱法では Si 表面および界面近傍におけるフォノンエネルギーのみを直接取得することは困難であり、界面近傍のみ捉えた熱特性の実測、および評価は現状行われていない。以上を踏まえ、本研究課題では放射光 X 線回折(XRD: X-ray diffraction)で得られる SiO₂/Si 界面の構造を反映した Crystal Truncation Rod (CTR) 散乱を含んだ X 線散乱プロファイルを取得し、温度依存性を評価することで SiO₂/Si 界面と Si 基板の熱特性を明確に分離し、SiO₂/Si 界面近傍における熱輸送を詳細に把握することを目的としている。本課題では化学気相成長法 (CVD: Chemical Vapor Deposition) で作製された CVD-SiO₂/Si 界面に注目し、評価に取り組んだので報告する。

実験：

測定試料は CVD-SiO₂/Si (100) 基板を準備した。測定手法は XRD であり、BL19B2 の HUBER 社製の多軸 X 線回折計を使用した。X 線エネルギーは 10 keV に設定し、[001] 方向の正側の CTR 散乱測定を実施した。

一般に CTR 散乱由来の信号は非常に微弱であることから、精度良くデータを得るためにはバックグラウンドの正確な把握が必要である。また動的な挙動が異なる SiO₂/Si 界面の温度変化を緻密に検討するため、可能な範囲で広い波数域にて 00L の各 L の波数に対応した two theta 角で rocking profile を測定して CTR 散乱強度を得た。温度は Anton Paar 社製の小型高温アタッチメント DHS1100 を用いて室温および高温(600 K)の 2 条件に設定し、温度可変放射光 XRD 測定を行った。

結果および考察：

図 1 に放射光 XRD の θ -2 θ 測定で得られた Si 008 Bragg ピークの温度依存性を示す。結果、試料間で低角側において CTR 散乱の差が生じず、概ね一致していることが明らかになった。これらの結果を踏まえ、CVD-SiO₂/Si の界面においてデバイワラー因子の温度変化が生じず、他の酸化膜と振舞いが異なることが考えられる。

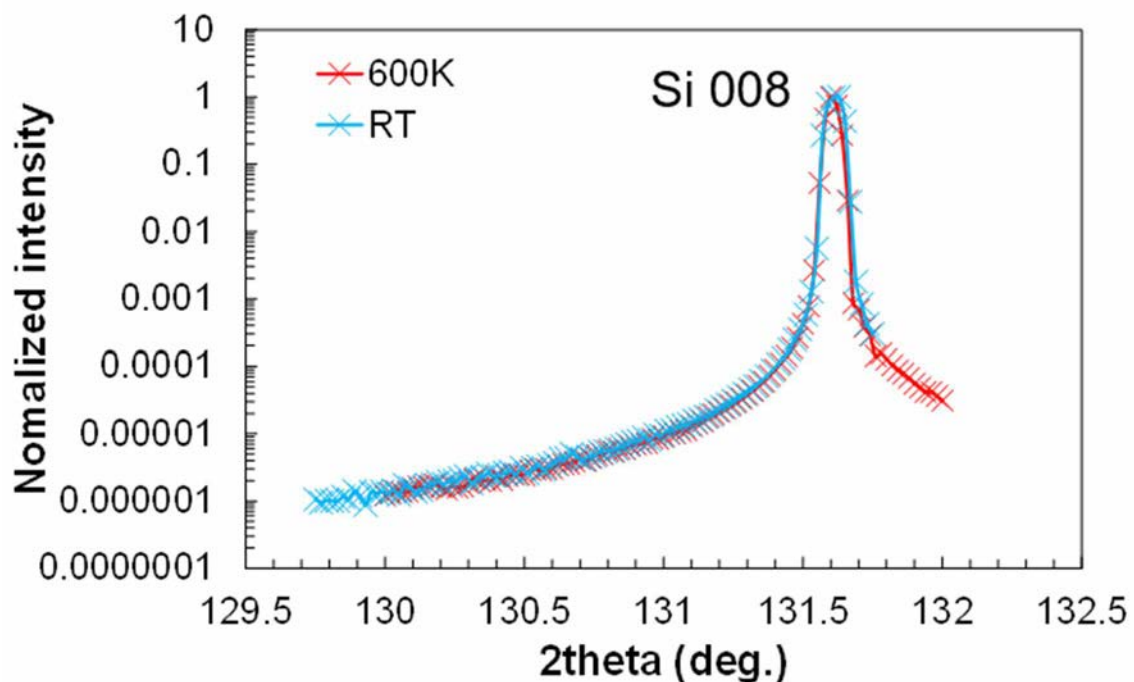


図 1. CVD-SiO₂/Si 008 Bragg ピーク(低角側の CTR 散乱を含む、室温および 600K で比較)

図 2 に放射光 XRD の θ -2 θ 測定で得られた CVD-SiO₂/Si 試料の 006 Bragg ピークを示す。SiO₂/Si 界面の歪の影響で、本来禁制反射である 006 由来の Bragg ピークも確認した。さらに 006 近傍に Si 基板由来ではないと思われる Extra peak も観測し、このピークは前回の課題にて熱酸化 SiO₂/Si および熱酸化 + Ar⁺イオン注入を行った SiO₂/Si 試料でも確認された。

Si 基板上的熱酸化 SiO₂ に対して 111 Bragg 反射から伸びる CTR 上の低角度側に Extra peak が観測されており[3]、熱酸化 SiO₂ 由来であるエピタキシャルな関係を維持した何らかの秩序構造を持つと報告されている。しかしながら本課題で発見された Extra peak は熱酸化 SiO₂/Si 試料のみではなく、Si 基板から成長履歴が無い CVD-SiO₂/Si 試料でも観測されたことから、酸化膜プロセスに関わらず Si 基板内部の別の情報を反映している可能性がある。この結果に関しては 006 近傍にて逆格子マッピングを行うなど、詳細な検討および考察が必要である。

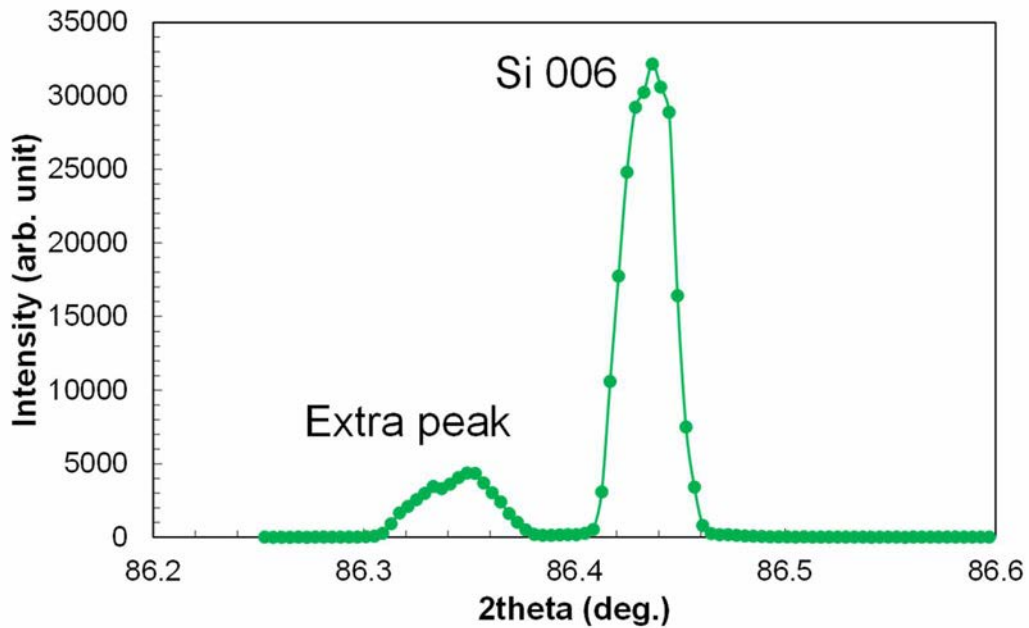


図 2. CVD-SiO₂/Si 008 Bragg ピークと Extra peak

今後の課題：

デバイワラー因子の詳細な温度依存性を詳細に検討すべく、得られた CTR 散乱強度プロファイルのフィッティングを行い、微視的な熱輸送メカニズム解明に取り組む。さらに Si 006 近傍で得られた Extra peak に関して起源を明らかにすべく 006 近傍の逆格子マッピングを実施する予定である。

これらの結果を踏まえつつ、熱電発電デバイス実用化へ向けた SiO₂ 形成プロセス最適化へフィードバック検討を試みる。

参考文献：

- [1] T. Zushi et al., *Phys. Rev. B* **91**, 115308 (2015).
- [2] M. Nomura et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143102 (2015).
- [3] K. Tatsumura et al., *Phys. Rev. B* **69**, 085212 (2004).