

温度可変放射光 X 線回折による SiO₂/Si 界面の熱特性評価 Evaluation of Thermal Characteristics of SiO₂/Si Interface by Temperature Variable X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation

横川 凌^{a,b}, 張 桐永^a, 柴山 裕貴^a, 佐原 敬太^a, 渡辺 剛^c, 廣沢 一郎^c, 小椋 厚志^{a,b}
Ryo Yokogawa^{a,b}, Kirito Cho^a, Yuki Shibayama^a, Keita Sahara^a, Takeshi Watanabe^c, Ichiro Hirose^c,
Astushi Ogura^{a,b}

^a 明治大学, ^b 明治大学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
^a Meiji University, ^b MREL, ^c JASRI

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。今回の課題にて、放射光 X 線回折で得られる Crystal Truncation Rod (CTR)散乱は SiO₂/Si 界面の熱特性を適切に反映していることが示唆され、Si の低次元における熱輸送を理解するための結果の一つであると考えられる。

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、情報端末が急速に普及し、今後は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。特に、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、ウェアラブルデバイス・センサを発展・応用していく上で重要な課題の一つは温度勾配の確保であり、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。

上記の背景を鑑み、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、電子デバイスと親和性が高いことから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、欠陥[1]、表面ラフネス(荒れ)導入、フォノンニック構造[2]など熱の伝導を担うフォノンの散乱機構を積極的に導入することが提案されている。また、酸化膜(SiO₂)を被覆することで SiO₂/Si 界面近傍に無秩序な低周波数の振動状態が発生し、これが低熱伝導率の要因であると分子動力学計算によって予測されており、酸化膜被覆は熱伝導率低減の一つの方法として注目されている[3]。以上を踏まえ、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 線散乱法は入射プローブの侵入長を考えると、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、SiO₂/Si 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。

実験：

測定試料は SiO₂/Si (100)基板(1. 熱酸化のみ、2. 熱酸化 + Ar⁺イオン注入(Ar⁺イオン注入量: 1.0 × 10¹⁴/cm²))の2水準を準備した。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 ピークを示す。結果、試料間で低角側において明瞭な CTR 散乱の差が生じ、Ar⁺イオン注入の有無で SiO₂/Si 界面の状態が変化していることを確認した。また、600 K でも CTR 散乱の回折強度に違いが生じていることを確認し、これらの結果を踏まえ、界面状態によってデバイワーラー因子の温度変化が異なることが示唆され、微視的な熱特性を反映していると考えられる。

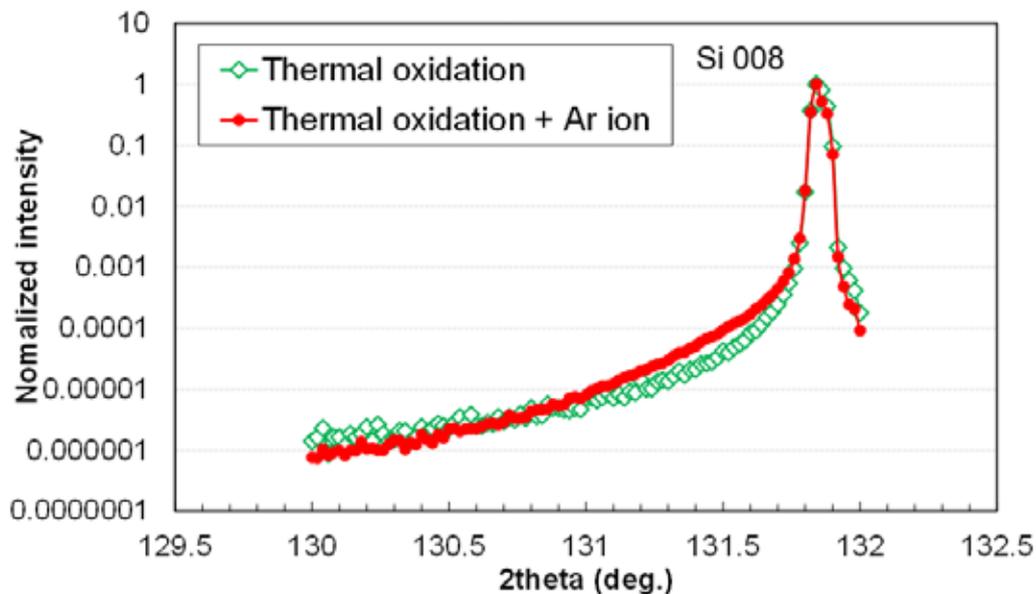


図1. Si 008 Bragg ピーク(低角側の CTR 散乱を含む)

図2に放射光 XRD の θ -2 θ 測定で得られた Si 006 Bragg ピークを示す(熱酸化のみの SiO₂/Si 試料)。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、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、このような Extra peak は 111 Bragg 反射近傍以外から発見されておらず、本課題で発見された Extra peak も仮に熱酸化 SiO₂ の情報を反映するのであれば、Si 基板とエピタキシャルな関係を持つ強力な証拠となる可能性があり、更なる考察が必要であると考える。

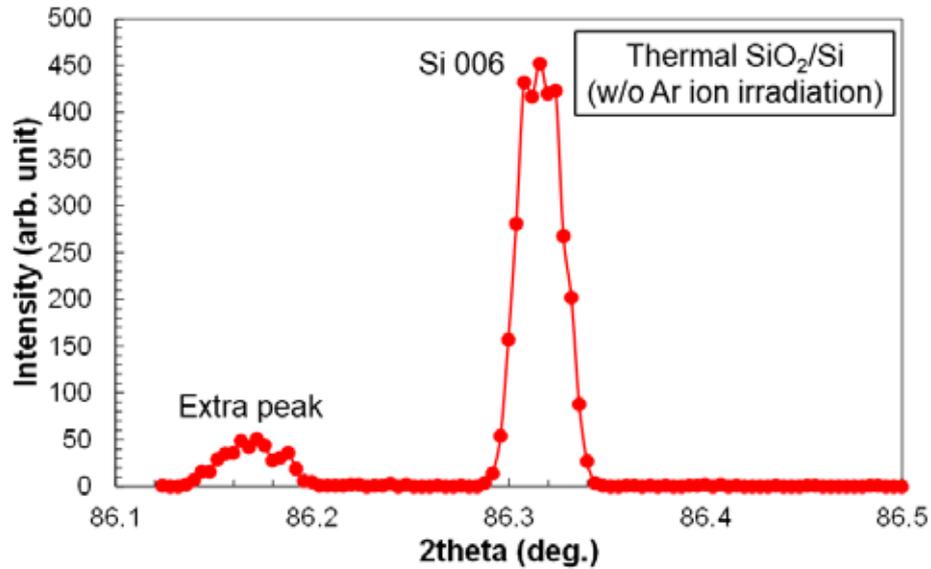


図 2. Si 008 Bragg ピークと Extra peak (熱酸化のみの SiO₂/Si 試料)

今後の課題：

今後の検討として、酸化膜を形成していない Si 基板と化学気相成長法(CVD: Chemical Vapor Deposition)で形成した SiO₂ 膜の測定を行うことで 006 Bragg 反射近傍に出現する Extra peak の有無を確認し熱酸化の履歴を有するか否かチェックをする。

CTR 散乱プロファイルの温度依存性を測定し、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予定である。

参考文献：

- [1] K. F. Murphy et al., *Nano Lett.* **14**, 3785 (2014).
- [2] M. Nomura et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 143102 (2015).
- [3] T. Zushi et al., *Phys. Rev. B* **91**, 115308 (2015).
- [4] K. Tatsumura et al., *Phys. Rev. B* **69**, 085212 (2004).