

## 温度可変放射光 X 線回折によるスパッタ SiO<sub>2</sub>/Si 界面の 熱特性およびダメージ評価

### Evaluation of Thermal Characteristics and Damages of Sputtered SiO<sub>2</sub>/Si Interface by Temperature Variable X-ray Diffraction with Synchrotron Radiation

横川 凌<sup>a,b</sup>, 小笠原 凱<sup>a</sup>, 佐原 敬太<sup>a</sup>, 小島 遥希<sup>a</sup>, 柴山 裕貴<sup>a</sup>, 伊藤 佑太<sup>a</sup>, 寿川 尚<sup>a</sup>,  
渡辺 剛<sup>c</sup>, 小椋 厚志<sup>a,b</sup>

Ryo Yokogawa<sup>a,b</sup>, Gai Ogasawara<sup>a</sup>, Keita Sahara<sup>a</sup>, Haruki Kojima<sup>a</sup>, Yuki Shibayama<sup>a</sup>, Yuuta Ito<sup>a</sup>,  
Syo Sugawa<sup>a</sup>, Takeshi Watanabe<sup>c</sup>, Astushi Ogura<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> 明治大学, <sup>b</sup> 再生可能エネルギー研究インスティテュート, <sup>c</sup> (公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup> Meiji University, <sup>b</sup> MREL, <sup>c</sup> 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(SiO<sub>2</sub>)膜に対しスパッタリング法で形成された SiO<sub>2</sub>/Si (001)界面の熱特性およびダメージによる影響を明らかにすべく、温度可変放射光 X 線回折を実施した。放射光 X 線回折で得られる 00L 方向の Crystal Truncation Rod (CTR)散乱から SiO<sub>2</sub>/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： SiO<sub>2</sub>/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 IV 族半導体の一種で既に多くの半導体デバイス材料に適用されている。また、微細加工をすることでキャリア移動度を維持しつつ熱伝導率が顕著に低下するため、新たな熱電発電デバイス材料として期待されている。Si の更なる飛躍的な熱伝導率低減へ向け、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おり[1]、中でも我々は熱伝導率低減の一つの方法として酸化膜(SiO<sub>2</sub>)被覆に着目している。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が今後必須になり、SiO<sub>2</sub>/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、実測が重要となる。

しかしながら、界面近傍のみ捉えた微視的な熱特性の実測、および評価報告は現状行われていないため、本研究課題では放射光 X 線回折(XRD: X-ray diffraction)に着目した。SiO<sub>2</sub>/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 SiO<sub>2</sub>/Si 界面と Si 基板の熱特性を明確に分離し、SiO<sub>2</sub>/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。本課題ではスパッタリング法で形成したスパッタ SiO<sub>2</sub>/Si 界面に注目し、熱特性およびスパッタリングダメージによる影響について評価に取り組んだので報告する。

#### 実験：

測定試料はスパッタ SiO<sub>2</sub>/Si (100)基板を準備した(スパッタリングパワー: 200 W、膜厚: 25 nm)。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 SiO<sub>2</sub>/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  $\theta$ -2 $\theta$  測定で得られた Si 004 Bragg ピークの温度依存性を示す。結果、温度上昇に伴い Si 004 の Bragg peak が低角側にシフトした。これは熱膨張により格子定数が増大した影響だと考えられる。また、温度間で異なる CTR 散乱強度分布が得られ、低角側では温度上昇により散乱強度がやや増大していることが分かった。これらの CTR 散乱強度は熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 試料と比較して CTR 散乱強度分布の変化が小さく、スパッタリングによるダメージを反映していると考えられる。また、UV 励起光源を用いたラマン分光法の結果からもスパッタリングによりダメージを反映したラマンスペクトルが得られ、CTR 散乱強度分布の傾向と概ね良い一致を示していることを確認した。

以上 CTR 散乱強度分布より、これまで得られた結果と比較検討を行った結果、Si 基板に直接成長した熱酸化 SiO<sub>2</sub> 膜界面とスパッタリング法で形成された基板履歴のないスパッタ SiO<sub>2</sub> 膜界面では異なる温度依存性を有することが示唆された。

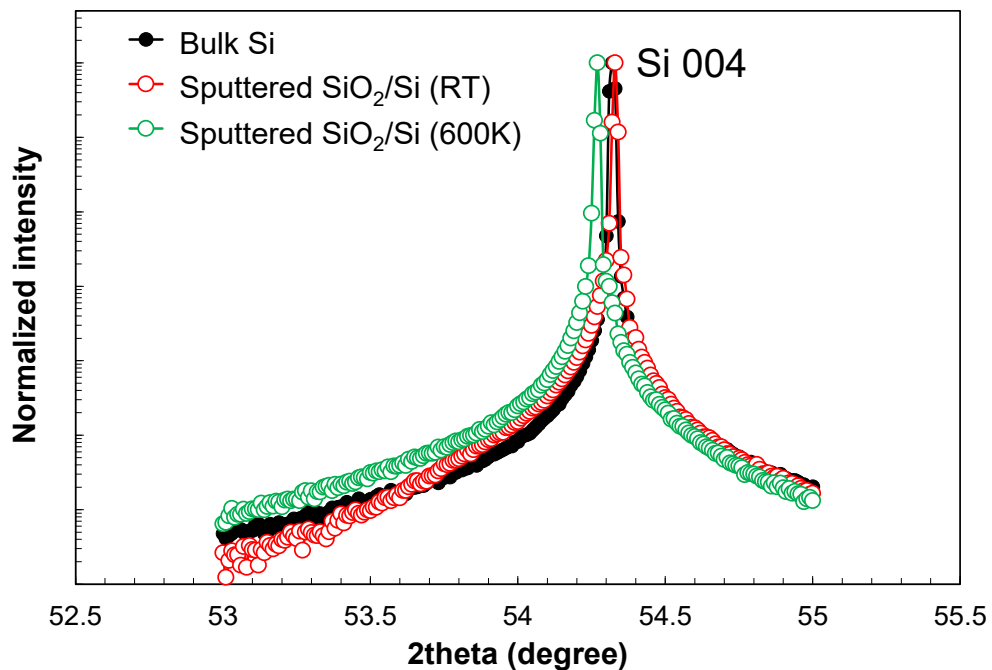


図 1. スパッタ SiO<sub>2</sub>/Si 004 Bragg ピーク(室温および 600K で比較)

#### 今後の課題：

原子の熱的揺らぎを反映するデバイワラー因子を組み込んだ 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。さらにこれまで得られた熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si、Ar<sup>+</sup>イオン注入を行った熱酸化 SiO<sub>2</sub>/Si 試料の結果とも注意深く比較検討を行い、熱発電デバイス実用化へ向けた SiO<sub>2</sub> 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] K. F. Murphy et al., *Nano Lett.* **14**, 3785 (2014).