

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業

研究成果報告書



令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：32689

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K14793

研究課題名（和文）Si/SiO₂界面状態の制御による熱伝導率変調技術の開発研究課題名（英文）Development of technique of heat conduction control by condition of Si/SiO₂ interface

研究代表者

富田 基裕（Tomita, Motohiro）

早稲田大学・理工学術院・講師（任期付）

研究者番号：90770248

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：低エネルギーのフォノンモードはフォノン分散がブロードになっていること、平均二乗変位の大きい部分が点在していることから、SiO₂/Si界面の熱伝導率低減効果に関与していると考えられる。また、低エネルギーのフォノンモードが結晶内で点在するためには歪分布が不均一である必要があることも分かった。つまり、熱酸化や高エネルギーのスパッタなど、作成する膜が成膜対象の基板と化学結合を生じるような条件の成膜方法が熱伝導率低減に効果的であると結論することができる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究にて開発する技術は、熱が関係する様々なデバイスの設計に不可欠になると考える。熱電デバイスについては高出力もしくは高効率なデバイスが作成できるようになる。また、スイッチングデバイスについては自己発熱による過熱を防ぐための、より繊細な熱エンジニアリングが可能となり、素子寿命の延長につながる。さらに、過熱による漏れ電流が低減できるため、社会全体の低消費電力化の一助にもなる。今後は熱エンジニアリングによって熱輸送を精密にコントロールすることにより、次世代デバイスの性能は上がり、環境への負荷を低減できると考える。

研究成果の概要（英文）：The low-energy phonon modes are thought to be involved in the thermal conductivity reduction effect at the SiO₂/Si interface because of the broad phonon dispersion and scattered areas with large mean-square displacements. It was also found that the strain distribution must be non-uniform for low-energy phonon modes to be scattered in the crystal. In other words, it can be concluded that deposition methods such as thermal oxidation and high-energy sputtering, in which the film to be created forms chemical bonds with the substrate to be deposited, are effective in reducing thermal conductivity.

研究分野：半導体物性

キーワード：シリコン 酸化膜 分子動力学

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

あらゆるモノがワイヤレス通信でつながった Internet of Things (IoT) 社会の到来が期待される現在、電子機器には高機能化と小型化が求められ、それに伴って半導体デバイスには高性能化、高密度化、低消費電力化などが要求されている。IoT 社会を招来するアプリケーションの一つとして、環境へのばらまきセンサが例として挙げられる（参考論文 1）。これは“スマート・ダスト”と呼ばれており、 mm^3 スケールの空間にプロセッサ、無線素子、電源、センサを詰め込んだセンサ・ノードである。現在、研究段階の“スマート・ダスト”には電源として太陽電池とバッテリーが搭載されており、環境の微弱なエネルギーを収集するエネルギー・ハーベスティングによって無給電で動作するよう設計されている。しかし、太陽電池は時間や気候によって発電量が大きく変化し、バッテリーは空間と重量を大きく圧迫するうえに寿命という制限も存在する。環境にばらまくセンサという観点から、“スマート・ダスト”は半永久的に動作することが望ましいため、バッテリーへの依存を減らし、なおかつその他のエネルギーも積極的に取り入れていく必要がある。

太陽電池以外のエネルギー・ハーベスティングにはいくつかの候補が挙げられているが、無尽蔵に存在する熱を利用できる熱電変換は注目を集めている技術の一つである。2008 年に Si をナノワイヤ加工することで熱伝導率が $1/100$ になり、熱電変換材料として有用になると実証され、Si ナノワイヤを用いた熱電発電に注目が集まっている（参考論文 2）。なにより、Si は毒性がないこと、環境に豊富に存在するクリーンな元素であることから“スマート・ダスト”との相性も良好である。今後“スマート・ダスト”を発展させていく上で重要な課題の一つが温度差の確保である。“スマート・ダスト”は常温付近で動作することになるため、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る。よって、**この微小な温度差を発電素子部分に集中させるための熱エンジニアリングが重要になる。**

申請者が現在所属している研究室（以下、当研究室）では Si ナノワイヤの熱伝導率が下がる原因の一つである、表面の SiO_2 酸化膜が Si ナノワイヤの熱伝導率に与える影響を調査してきた。当研究室では MD 計算によるフォノン解析と非平衡 MD 法による Si ナノワイヤの熱伝導シミュレーションによって、熱伝導率の低下とフォノン振動状態の変化についての相関を定量的に調査した（参考論文 3）。MD 計算では原子軌跡データを時空間フーリエ変換する方法でフォノンの振動状態を解析することができる。その結果、 **SiO_2/Si 界面によって無秩序な低周波数の振動状態が発生し、これが原因で熱伝導率が低下することを突き止めた。**図 1 に実際に MD 法によって出力されたフォノン分散関係を示す。無秩序な低周波数の振動が、ワイヤの中心部分では観測できないが（図 1b）、 SiO_2/Si 界面近傍でのみ発生している（図 1c）。分散関係が無秩序であるということはその振動モードは伝搬しないことを表しており、この振動が熱の伝達を阻害していると考えられる。

しかし、実験的に SiO_2/Si 界面と熱伝導率低下の関係性を実証することができていなかった。従来の熱伝導率測定手法では試料表面に光加熱および温度測定用の金属膜を最上層に設けて測定を行う。したがって、我々が測りたい試料は金属/ SiO_2/Si という積層構造を使うことになるが、 SiO_2 の熱伝導率は 1.4 W/mK であり、Si や金属の熱伝導率である数百 W/mK と比べて $1/100$ 程度であるため、 SiO_2/Si 界面近傍の熱伝導率変化が小さいと、 SiO_2 の低い熱伝導率に埋もれてしまうため実測が難しい。これに対し、我々はラマン分光法を用いることで、間接的に SiO_2/Si 界面と熱伝導率の関係を観測することに成功した。ラマン分光法は試料にレーザー光を照射し、非弾性散乱光を観測する手法である。このとき、レーザー光を照射した部分が加熱され、上昇温度が照射するレーザーパワーに比例する。照射部分の熱伝導率が低いほど熱が逃げにくいいため、レーザーパワー上昇時の温度上昇も大きくなる。

この性質を利用し、熱酸化膜 SiO_2/Si 界面に Ar イオンを照射した前後の熱拡散速度の変化を評価した。その結果、 SiO_2/Si 界面に Ar イオンを照射すると、我々の予想とは逆にイオン照射前の方が熱拡散速度が低いことがわかった（参考文献 4）。我々はイオン照射によって結晶性が崩れるために、照射後の方が熱拡散速度が下がると思っていたが、熱伝導率低下に大きく寄与している SiO_2/Si 界面の強固な結合がイオン照射によって崩れて、結果として熱伝導率を低くする効果を失ってしまったと考えている。しかしながら、この考察が正しいのかはまだ確認が得られていない。上記の結果については、実験データは得られているが、MD 計算による再現がまだできていない。よって本研究では MD 計算によりイオン注入のシミュレーションを行い、その後

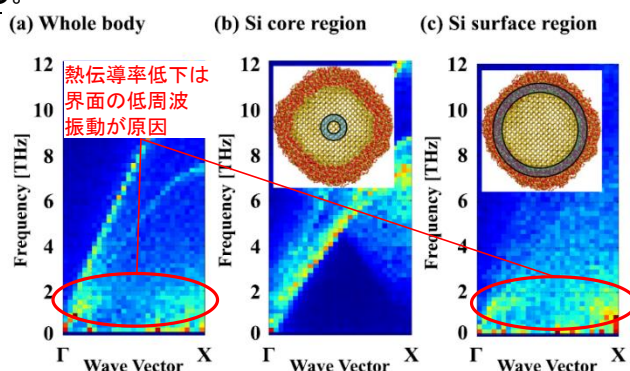


図1 MD計算によって求めた酸化膜被服Siナノワイヤフォノン分散

の構造をモデルとして、上記現象のメカニズムを調べることとした。

(参考文献) (1) B. Warneke et al., Computer **34**, 44 (2001). (2) A.I. Boukai et al., Nature **451**, 168 (2008). (3) T. Zushi et al., Phys. Rev. B **91**, 115308 (2015). (4) R. Yokogawa et al., Jpn. J. Appl. Phys. **58**, SDDF04, (2019).

2. 研究の目的

本研究では今まで研究がなされていなかった SiO_2/Si 界面が界面近傍の熱伝導に与える影響を解明する。そして、最終的に SiO_2 成膜手法のチューニングによって Si/SiO_2 界面近傍の熱伝導を制御する手法を確立することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で取り組む内容は、下記の3項目に集約される

- ① ラマン分光を用いた SiO_2/Si 界面の熱伝導特性評価手法の確立
- ② TEM、3D アトムプローブを用いた構造解析手法から MD 計算用モデルの構築手法を確立
- ③ 所望の熱伝導特性を満たす酸化手法をデザインする指針を作る

①に関してはすでに先行研究で結果が得られており、今後はどこまで熱拡散速度変化の分解能を上げられるかに焦点を当てて、本手法の改善を行っていく。

②に関してはこれまでにない新しいアプローチである。まずは 3D アトムプローブにより得られた原子マップを MD モデルへと変換するが、3D アトムプローブには空孔欠陥を再現できないという欠点がある。この部分を TEM による分析によって補うことで、より現実のモデルへと MD 計算を近づけることができると考える。申請者は SiO_2/Si 界面の結合状態、ひいては欠陥の有無が重要な役割を果たしていると考ええる。

③では①と②で得られた結果を基に、どの酸化手法を使えば、あるいはどの追加処理を行えば熱伝導率が下がるのか、あるいは上がるのかを体系的にまとめる。そして、所望の熱伝導率を得る酸化手法をチューニングできる指針をまとめることで、熱エンジニアリングに新しい技術をもたらす。

4. 研究成果

上記の3項目について成果を報告する。

- ① ラマン分光を用いた SiO_2/Si 界面の熱伝導特性評価手法の確立

先行研究として参考文献 4 の中では熱酸化膜 SiO_2/Si 界面構造について、熱酸化直後で止めたものを Process A、その後 Ar イオンを打ち込んだものを Process B、Ar イオン注入後結晶性回復アニールを行ったものを Process C として3つのサンプルを比較していた。Ar イオンを照射した前後の熱拡散速度の変化を評価したところ、 SiO_2/Si 界面に Ar イオンを照射すると、イオン照射前の方が熱拡散速度が低いと報告していた(図 2)。しかしながら、Ar イオン照射に伴って結晶性に变化が生じて、反射率が変化しているとすると、それを補正する必要があった。実際に分光エリプソメトリーによって反射率スペクトルを取得し、ラマン分光測定で使用するレーザー波長の反射率を取り入れて補正を行ったところ、 SiO_2/Si 界面に Ar イオンを照射しても熱拡散速度に変化がないという結論に変わった(図 3)。以上のことから光学的なパラメータによる補正は熱拡散速度の評価に置いて必須であると結論する。

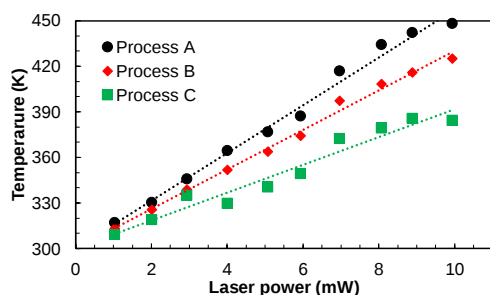


図 2 ラマンプローブレザーパワーと照射部分の温度上昇の関係 (反射率補正前)

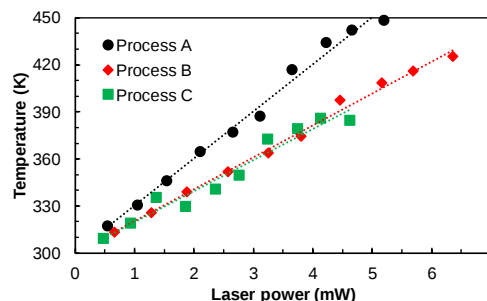


図 3 ラマンプローブレザーパワーと照射部分の温度上昇の関係 (反射率補正後)

- ② TEM、3D アトムプローブを用いた構造解析手法から MD 計算用モデルの構築手法を確立

東芝ナノアナリシス株式会社へ 3D アトムプローブの外注検査を依頼し、熱酸化 $\text{SiO}_2/\text{SOI}/\text{BOX}/\text{Si-Sub}$ の積層構造について形状データを入手した(図 4,5)。しかしながら、表面酸化膜と SOI 層密着性が弱いため測定中に構造が破壊されることが頻発した。このことから分析結果の凹凸像の精度も期待できず、MD 計算に流用することは難しいと考えられる。

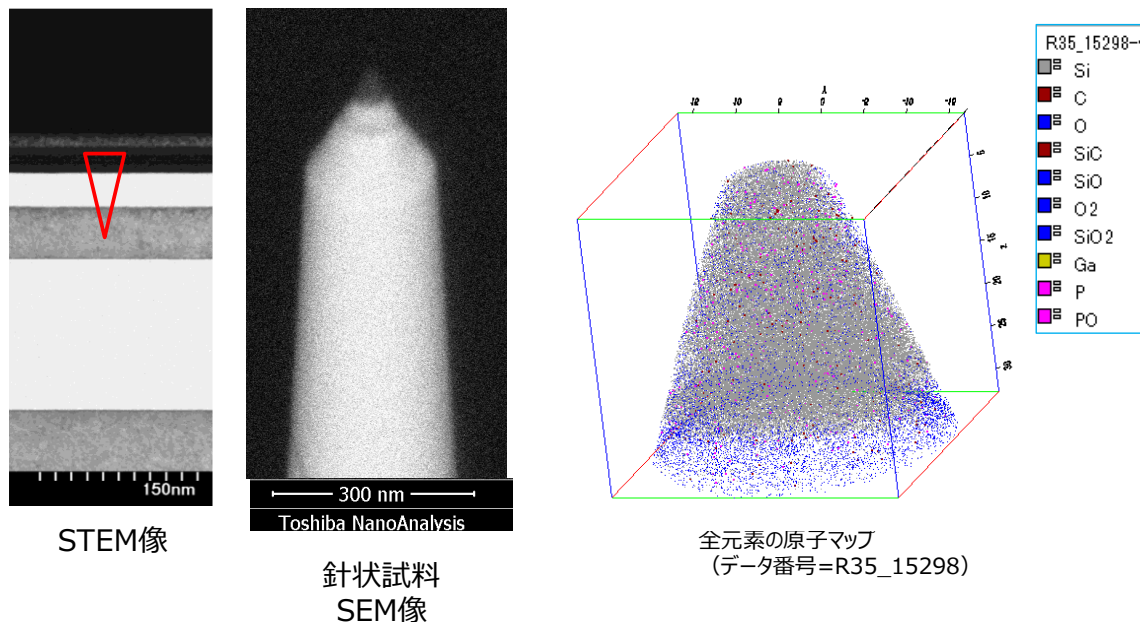


図4 熱酸化 $\text{SiO}_2/\text{SOI}/\text{BOX}/\text{Si-Sub}$ の断面 STEM 像、3D アトムプローブ用に加工した針状試料の SEM 像、および 3D アトムプローブ分析結果の原子マップ

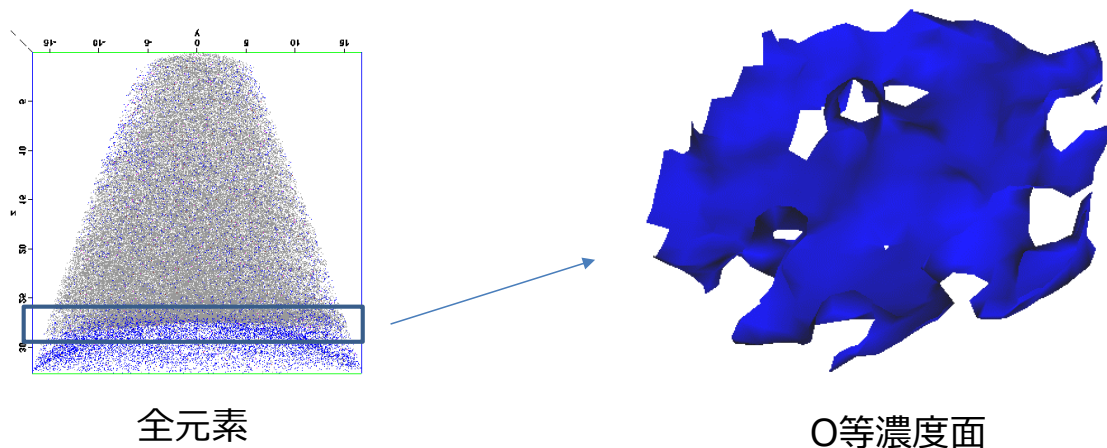


図5 3D アトムプローブ分析結果の原子マップから可視化した熱酸化 SiO_2/SOI 界面の凹凸

③ 所望の熱伝導特性を満たす酸化手法をデザインする指針を作る

Si 薄膜の上下を Layer-by-layer モデルにより酸化した $\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{SiO}_2$ 構造について MD 計算を行った。計算に用いたモデルを図 6 に示す。モデルのサイズは $16.3 \times 2.2 \times 4.6 \text{ nm}^3$ で、 xy 方向に 2 次元周期的境界条件を課している。原子間ポテンシャルについては Extended-Stillinger-Weber ポテンシャルを用いた。フォノンの分散関係は MD 計算から得られた原子運動履歴から動的構造因子を求めることにより解析した。また、フォノンモードの平均二乗変位は各原子の変位履歴に対してフーリエ変換、バンドパスフィルタ、逆フーリエ変換を作用させることで抽出した。

図 7 に Si 原子のフォノン分散関係(PDR)を示す。PDR を見ると、各フォノン分枝がブロードニングを起こしており、それぞれが霧のように広がっている。特に TA フォノンの分枝は波数 0.5 から X 点に近づくにつれて 1~5 THz の低エネルギー側に広がっている。フォノン分枝の半値幅はフォノンのライフタイムと関係しており、このブロードニングが熱伝導率の低減に関わっていると予測できる。次に、図 8 に(a) SiO_2/Si 界面の断面図、(b)X 点 2 THz のフォノン振動 (Fig.2 の赤×印で表示)に対する平均二乗変位、(c)垂直歪エネルギーの分布を示した。平均二乗変位を見ると、 SiO_2/Si 界面付近の Si 原子の一部が特に振動しており、それぞれの振動が点在しているように見える。

また、歪エネルギーの分布を見ると、 SiO_2/Si 界面に不均一な歪が生じており、さらに界面から Si 側へも不均一な歪分布が影響をおよぼしているように見える。この結果を解析したところ、歪んだ Si 領域に囲まれた 無歪の Si クラスターが振動していることがわかり、この領域が点在していて、ラットリング現象のように熱伝導率を下げてしていると推察している。

以上の結果より、低エネルギーのフォノンモードはフォノン分散がブロードになっていること、平均二乗変位の大きい部分が点在していることから、 SiO_2/Si 界面の熱伝導率低減効果に関

与していると考えられる。また、低エネルギーのフォノンモードが結晶内で点在するためには歪分布が不均一である必要があることも分かった。つまり、熱酸化や高エネルギーのスパッタなど、作成する膜が成膜対象の基板と化学結合を生じるような条件の成膜方法が熱伝導率低減に効果的であると結論することができる。

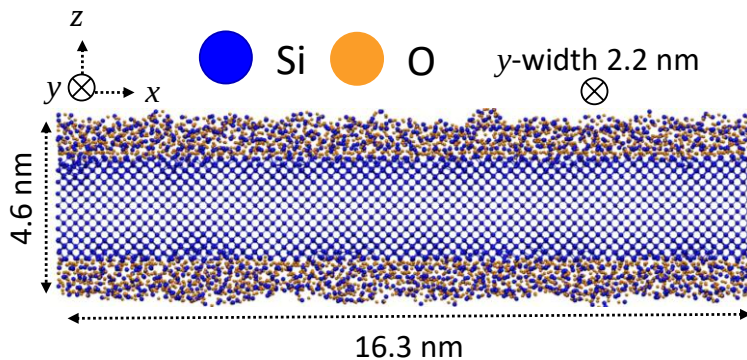


図 6 Cross sectional schematic of SiO₂/Si/SiO₂ film model.

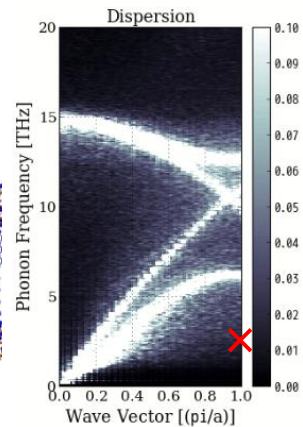


図 7 Phonon dispersion relationship (PDR) of Si.

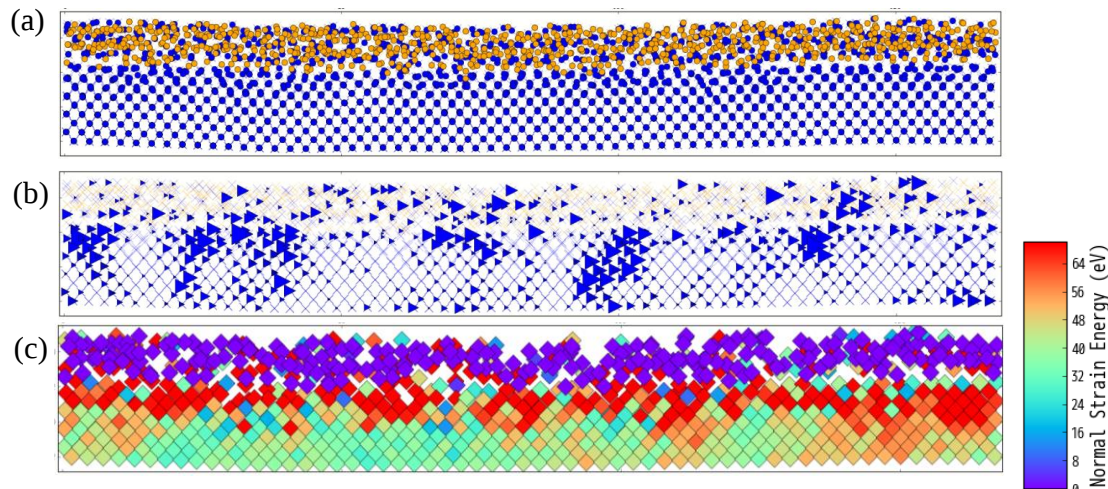


図 8 (a) Cross-sectional view of model, (b) displacement intensity of 2 THz phonon mode at X-point , and (c) distribution of normal strain energy.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yee Chung Sylvia Yuk, Tomita Motohiro, Yokogawa Ryo, Ogura Atsushi, Watanabe Takanobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Atomic mass dependency of a localized phonon mode in SiGe alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 115225 ~ 115225
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0071699	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Chung Sylvia Yuk Yee, Tomita Motohiro, Takizawa Junya, Yokogawa Ryo, Ogura Atsushi, Wang Haidong, Watanabe Takanobu	4. 巻 11
2. 論文標題 Dependency of a localized phonon mode intensity on compositional cluster size in SiGe alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 075017 ~ 075017
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0055307	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 山中湧司, 滝澤諄弥, 富田基裕, 渡邊孝信
2. 発表標題 Si/SiO ₂ 界面の酸化面方位が熱伝導率に与える影響
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 富田基裕, Sylvia Yuk Yee Chung, 横川 凌, 小椋 厚志, 渡邊 孝信
2. 発表標題 分子動力学法を用いたSiGe中の低エネルギーフォノンモードの変位解析
3. 学会等名 第5回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名	Sylvia Yuk Yee Chung, Motohiro Tomita, Junya Takizawa, Ryo Yokogawa, Atsushi Ogura, Haidong Wang, Takanobu Watanabe
2. 発表標題	Effect of cluster size on local phonon mode intensity in SiGe alloys
3. 学会等名	第5回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	Sylvia YukYee Chung, Motohiro Tomita, Junya Takizawa, Ryo Yokogawa, Atsushi Ogura, Haidong Wang, Takanobu Watanabe
2. 発表標題	Effect of cluster size distribution in SiGe alloys on local phonon mode intensity
3. 学会等名	第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	富田 基裕, S. Y, Y. Chung, 横川 凌, 小椋 厚志, 渡邊 孝信
2. 発表標題	分子動力学法を用いたSiGe混晶内の低エネルギー局在フォノンの振動モード解析
3. 学会等名	第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2021年

1. 発表者名	富田 基裕, 横川 凌, 小椋 厚志, 渡邊 孝信
2. 発表標題	分子動力学法を用いたSiO2/Si/SiO2薄膜内の低エネルギーフォノンの振動モード解析
3. 学会等名	第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年	2021年

1．発表者名 Sylvia Yuk Yee Chung, Motohiro Tomita, Junya Takizawa, Ryo Yokogawa, Atsushi Ogura, Haidong Wang, Takanobu Watanabe
2．発表標題 Identifying an Anomalous Phonon Mode in SiGe Alloy using Molecular Dynamics Simulation
3．学会等名 電子デバイス界面テクノロジー研究会 第27回研究会
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

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
---------	---------