様　式　C－19、F－19－1、Z－19　(共通)

科研費
KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　4 年　6 月 21 日現在

機関番号：３２６８２
研究種目：研究活動スタート支援
研究期間：2020～2021
課題番号：２０Ｋ２２４１８

研究課題名（和文）温度可変放射光X線回折による熱電発電Siデバイスの局所領域熱特性評価に関する研究

研究課題名（英文）Study on evaluation of thermal properties for thermoelectric Si device by temperature dependent X-ray diffraction with synchrotron radiation

研究代表者
横川　凌（Yokogawa, Ryo）

明治大学・理工学部・助教

研究者番号：１０８８０６１９

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,200,000円

研究成果の概要（和文）：高効率熱電発電素子の実現へ向け、温度可変放射光X線回折を用いたシリコン(Si)微小領域の熱伝導特性評価に取り組んだ。Siの飛躍的な熱伝導率低減を達成するには、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重要であり、本研究では熱伝導率低減の一つの方法として酸化膜被覆プロセスに着目した。酸化膜を異なるプロセスで被覆し、放射光X線回折で得られるX線散乱強度プロファイルを比較検討を行い、Si界面近傍で熱輸送に影響があるか評価を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義
本研究で用いた放射光X線回折で得られるCrystal truncation rod (CTR)散乱は酸化膜/Si界面の構造に敏感であり、Si微小領域の熱伝導特性に有効であることが示唆された。また、Si酸化膜被覆プロセスによってX線散乱強度分布が異なったことから、高効率熱電発電デバイスへ向けてSi酸化膜被覆プロセスを適切に選択する必要があることを示した。そして放射光X線回折は熱電発電デバイスプロセスの1つの評価手法として有効であり、今後も応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：In order to realize a high-efficiency thermoelectric device, we demonstrated evaluation of thermal properties in silicon (Si) using temperature dependent X-ray diffraction with synchrotron radiation. In order to further dramatically reduce the thermal conductivity of Si, it is important to induce phonon scattering. In this study, we focused on covering oxide film on Si to achieve low thermal conductivity of Si. Oxide films were covered with Si by different processes, and the X-ray scattering intensity profiles obtained by X-ray diffraction with synchrotron radiation were compared and examined to evaluate an effect on heat transport near the Si interface.

研究分野：結晶工学

キーワード：シリコン　熱電変換　酸化膜　界面　X線回折　放射光

※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。

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９（共通）

１．研究開始当初の背景

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いる。IoT 社会に向けてウェアラブル機器が発達すると共に超小型化・軽量化され電源からの供給が難化する。現在、未だエネルギー収支の観点で課題が残っており、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、消費されたエネルギーの大部分が熱となることから、排熱の有効活用が求められている。熱電発電はこの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、低熱伝導率化が求められる。

上記背景を踏まえ、シリコン(Si)はナノワイヤ状に微細加工することで熱伝導率が大きく低減し、また多材料と比較して簡便なプロセス、安全性も確立されている。さらに電子デバイスと親和性が高いことから近年新たな熱電発電材料として注目されている。現在、Si ナノワイヤの更なる飛躍的な熱伝導率低減へ向けて、欠陥、Si 酸化(SiO_2)膜被覆、表面ラフネス(荒れ)導入、歪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。ゆえに、微小な温度差を発電素子部分に集中させるための熱輸送、いわゆるフォノンエンジニアリングが今後重要になり、ナノオーダーでのフォノン散乱機構の正しい理解が急務となる。

既に最先端 Si 電子デバイスへ向け、電荷キャリア伝導メカニズムは明らかになっており、デバイス構造は概ね最適化されている。しかしながら一方、微視的な熱輸送を考える上で重要なフォノンの振舞いは評価技術が未発達で、未だ理論的予測に留まっている。これまで熱電特性評価は温度、熱伝導率、熱抵抗などが大部分を占めている。現在、場当たり的/デバイスプロセスの局所的最適化がほとんどで、どのフォノン散乱機構が飛躍的な熱伝導率低減に寄与するのか総合的に分かっていない。ゆえに、今後熱特性評価技術確立および科学的な考察に基づくプロセス開発がより重要であり、それによって Si ナノワイヤ熱電発電デバイスの更なる発展が期待できると考えている。

２．研究の目的

本研究では、結晶構造に敏感な放射光 X 線回折(XRD: X-ray Diffraction)を用いた Si 極微小領域における熱特性評価を検討し、新たな熱伝導特性評価技術として確立することを目指す。Si 微小領域における微視的な熱伝導機構を明らかにし、放射光 X 線回折により、飛躍的な熱伝導率低減を可能とするフォノン散乱機構を実証する。最終的には Si 極微細熱電発電デバイスプロセスへフィードバックを行い、熱電性能を大幅に向上させることを目的とする。具体的には、Si 表面・界面由来の CTR (Crystal Truncation Rod)散乱を高精度に測定し、X 線散乱強度分布からフォノン散乱機構(酸化膜被覆、欠陥など)の効果を実証する。

３．研究の方法

主な測定対象として、熱酸化膜およびスパッタリング法で作製した SiO_2 膜を Si (100)基板上に作製した試料を準備した。測定手法は放射光 XRD を用い、兵庫県にある大型放射光施設 SPring-8 の BL19B2 で実験を実施した。BL19B2 の HUBER 社製の多軸 X 線回折計を使用し、X 線エネルギーは 10 keV に設定し、[001]方向の正側の CTR 散乱強度分布測定を実施した。

一般に CTR 散乱由来の信号は非常に微弱であるため、輝度が高い放射光が必要である。さらに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重要となる。また動的な挙動が異なる SiO_2/Si 界面の温度変化を緻密に検討するため、本研究では可能な範囲で広い波数域にて逆格子空間上の 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。

４．研究成果

(1)放射光 XRD により得られる CTR 散乱強度分布の比較

主な研究成果として、図 1 に放射光 XRD の θ-2θ 測定で得られた熱酸化 SiO_2/Si 試料の Si 004 Bragg peak 近傍の温度依存性を示す(室温と 600 K で比較)。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 Si の格子定数が増大した影響だと考えられる。Bulk Si(Si 酸化膜被覆無し)と比較した結果、CTR 散乱強度分布と一致せず、これは SiO_2/Si 界面は熱酸化により形成された SiO_2 の影響で微小な歪が印加されていると考えられる。さらに 600 K では CTR 散乱強度分布が室温と異なることが分かり、SiO_2/Si 界面の歪状態および熱振動の振舞いが温度によって異なることが示唆される結果となった。

図 2 に放射光 XRD の θ-2θ 測定で得られたスパッタリング酸化膜/Si 試料の Si 004 Bragg peak 近傍の温度依存性を示す(室温と 600 K で比較)。図 1 と比較すると異なる CTR 散乱強度分布が得

られ、CTR 散乱強度は熱酸化 SiO_2/Si 試料と比較して CTR 散乱強度分布の変化が小さいことが分かった。これはスパッタリングにより SiO_2/Si 界面近傍にダメージが発生し、その影響を反映していると考えられる。
以上、放射光 XRD で得られた CTR 散乱強度分布より、SiO_2作製プロセス間で比較検討を行った結果、Si 基板に直接成長した熱酸化 SiO_2 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_2 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。

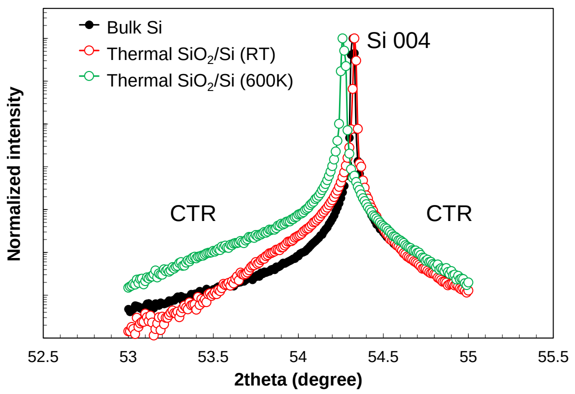

図 1 熱酸化 SiO_2/Si 試料の Si 004 Bragg peak 近傍の温度依存性

(2) Si 006 近傍で観測される Extra peak の観測
放射光 XRD を用いて CTR 散乱強度測定を行う際、本来禁制反射である Si 006 由来の Bragg peak を確認し、さらに Si 006 近傍に新たな Extra peak を発見した。一例として図 3 にチョクラルスキー法で作製された Si 基板の Si 006 近傍の逆格子マッピング像を示す。Si 006 Bragg peak の直下に明瞭な peak、さらにクロス状に分布する特徴的な X 線散乱強度分布を観測した。
面内回転しつつ逆格子空間マッピングを行った結果(φ scan)、φ の変化に伴い Si 006 Bragg peak 直下の明瞭な peak、クロス状に分布する X 線散乱強度分布も変化し、φ に依存することも確認した。これらの分布はフローティングゾーンで作製された Si 基板でも観測された。現段階では、これら peak の起源は Si 基板内部の酸素析出物起因と考えているが詳細な証拠は未だ見つかっていない。今後、結晶成長条件と詳細に照らし合わせ、これらの特異な peak の起源を解明する予定である。
過去の文献では、Si 基板上の熱酸化 SiO_2 に対して 111 Bragg 反射から伸びる CTR 上の低角度に Extra peak が観測されており、熱酸化 SiO_2 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、これまで得られている Si 006 周りの Extra peak は酸化膜無しの Si 基板でも観測されていることから、酸化膜プロセスに依存しないことが示唆され、Si 基板内部の構造・変化を反映している可能性がある。本研究課題の目的としている Si 極微小領域とは測定対象が異なるが、これらの結果は Si の結晶工学応用上重要な物性を表しており、酸素析出物由来である場合には Si 結晶内部の情報を適切に反映していると考える。

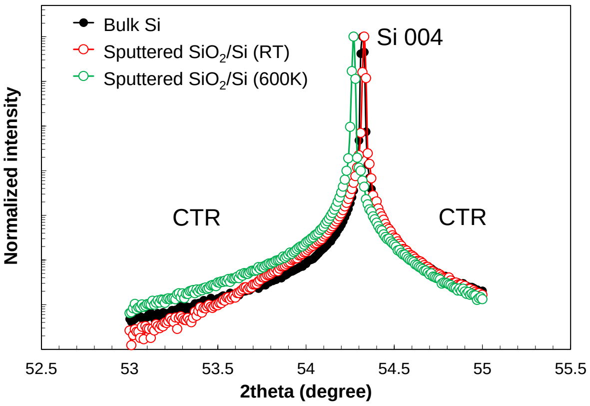

図 2 スパッタリング SiO_2/Si 試料の Si 004 Bragg peak 近傍の温度依存性

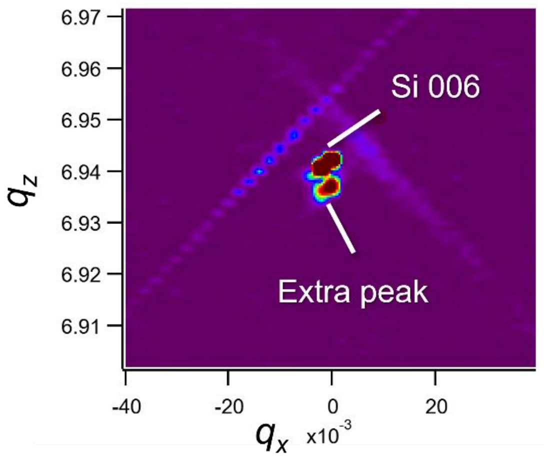

図 3 チョクラルスキー法で作製された Si 基板の Si 006 近傍の逆格子マッピング

(3) 今後の展望
原子の熱的揺らぎを反映するデバイワーラー因子を組み込んだ CTR 散乱強度プロファイルの高精度なフィッティングを行い、原子レベルでの微視的な熱輸送メカニズム解明に取り組む。また、材料の熱電特性評価手法として用いられる時間分解サーモリフレクタンス法を用い、SiO_2/Si 界面熱抵抗と相関があるか比較検討を行う。Si 006 Bragg peak 近傍で得られた特徴的な X 線散乱強度分布に関しては、酸素析出物の比率が異なる試料の測定を行い、散乱強度分布が異なるか検証する予定である。

５．主な発表論文等

〔雑誌論文〕　計1件（うち査読付論文　1件／うち国際共著　0件／うちオープンアクセス　0件）

１．著者名 Yokogawa Ryo、Kobayashi Hiroto、Numasawa Yohichiroh、Ogura Atsushi、Nishizawa Shin-ichi、Saraya Takuya、Ito Kazuo、Takakura Toshihiko、Suzuki Shinichi、Fukui Munetoshi、Takeuchi Kiyoshi、Hiramoto Toshiro	４．巻 59
２．論文標題 Origin of carrier lifetime degradation in floating-zone silicon during a high-temperature process for insulated gate bipolar transistor	５．発行年 2020年
３．雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	６．最初と最後の頁 115503～115503
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.35848/1347-4065/abc1d0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 －

〔学会発表〕　計5件（うち招待講演　2件／うち国際学会　1件）

１．発表者名 吉岡 和俊，小原田 賢聖，小笠原 凱，廣沢 一郎，渡辺 剛，横川 凌，小椋 厚志
２．発表標題 X線逆格子空間マッピングを用いたメサ構造状カーボンドープシリコンにおける3軸歪評価
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 小原田 賢聖，佐竹 雄太，横川 凌，小椋 厚志
２．発表標題 ラマン分光法によるAsイオン注入Siの歪評価
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 Ryo Yokogawa, Atsushi Ogura
２．発表標題 Strain Behaviors and Characteristics of Phonon Transports in Group IV Semiconductors Observed by Synchrotron Radiation Techniques
３．学会等名 Material Research Meeting 2021 (MRM2021)（招待講演）（国際学会）
４．発表年 2021年

１．発表者名 横川 凌，小椋 厚志
２．発表標題 放射光技術を利用した次世代熱電発電デバイス用IV族半導体の微小領域熱特性評価
３．学会等名 第9回SPring-8次世代先端デバイス研究会/第72回SPring-8先端利用技術ワークショップ 「半導体プロセス開発の現状と放射光の役割」（招待講演）
４．発表年 2022年

１．発表者名 横川 凌，渡辺 剛，廣沢 一郎，富田 基裕，渡邉 孝信，小椋 厚志
２．発表標題 温度可変放射光X線回折による熱酸化およびスパッタSiO2/Si界面の熱特性評価
３．学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
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