

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05032

研究課題名(和文) Si-3次元フォノン結晶が熱電特性に与える影響

研究課題名(英文) Effect of three-dimensional Si phononic crystal on thermal-electric characteristics

研究代表者

石河 泰明 (Ishikawa, Yasuaki)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：70581130

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：熱電素子の変換効率向上には、半導体内にナノ構造を導入し、それによる熱の伝搬を抑制することが重要である。本研究では、ナノ構造を半導体膜内に簡単に形成する手法を提案し、導入したナノ構造が熱の伝搬に与える影響を検討した。レーザーを利用したナノ構造形成法により、ZnOやSi半導体膜内に3次元周期的ナノ構造の形成に成功した。また、ZnO-3次元周期的ナノ構造体の熱伝導率を計測したところ、従来薄膜の200分の1程度まで熱伝導率が低減できることを見出し、本研究で導入した手法が、熱電素子高効率化に期待できることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

身の回りには利用できていない熱が多量に存在し、かつそれらは廃棄されている。これら廃熱を高効率に再利用する熱電素子を環境にやさしい材料で実現することが求められている。またナノ構造形成には、複雑なプロセスが必要であった。本研究では、環境にやさしいZnOやSi材料を用い、かつ簡単なプロセスで熱電特性の改善が可能なナノ構造形成に成功した。形成したナノ構造は周期的特性を有している。この構造特性が熱電特性の改善に有効であることは理論的には示されていたが、実験的にも本研究で明らかになり、理論的考察の確からしさを支持する結果となった。

研究成果の概要(英文)：It is crucial that thermal conductivity is suppressed by the nano-structure embedded in semiconductor materials when we improve the efficiency of a thermoelectric generator. This research introduced a fabrication technology of nano-structure in semiconductor thin-films in a simple way and investigated an effect of the nano-structure in terms of thermal conductivity. The laser-based technique successfully provided 3-dimensional periodic nano-structures in ZnO and Si. The results of the thermal conductivity measurement for the fabricated nano-structured ZnO yielded the thermal conductivity as low as one two-hundredth of that of the conventional ZnO thin film, indicating that the introduced technology can improve the efficiency of a thermoelectric generator.

研究分野：固体電子物性

キーワード：3次元周期的ナノ構造 液体材料 テンプレート 液体シリコン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーの製造・利用時や地球環境において、“熱”という形でのエネルギー損失が多量に発生している。高温領域は、コジェネレーションシステムの導入による廃熱の再利用が試みられているが、室温～200 度以下の低温領域は、現在においても多くは廃棄されている。この領域の熱量は広く分散しているため極めて膨大である。エネルギーハーベスト(環境発電)は、光・熱・振動等、微小に存在するエネルギーを有効利用するものであるが、本研究は、室温～200度の膨大な“熱”を熱電変換により利用する研究を推進する。これにより、今後発展が見込まれるスマートスキンやウェアラブル端末の電源、実質的にエネルギー収支がゼロになるZEB・ZEH の進展を促し、低炭素・持続可能社会の発展に貢献する。

熱電変換の高効率化は世界中で広く研究されてきたが、近年、ナノ構造導入によりフォノン散乱を促進し熱伝導率の低減を図ることで、熱電変換効率の性能指数 $ZT(=S^2T\sigma/\kappa)$ 、 S :ゼーベック、 T :絶対温度係数、 σ :電気伝導率、 κ :熱伝導率)の向上が精力的に試みられてきた。熱電材料としても様々な素材の組み合わせが研究されてきたが、現状では、低温領域での高 ZT 値の目安である $ZT>1$ はBi-Te 系で実現されている。しかし、Bi、Te 双方とも地球埋蔵量が少なく、広く分散した熱量を回収できるほど素材が存在しない。つまり、元素戦略として、豊富に存在する材料による高 ZT 化が重要となっている。そこで、近年、Si など豊富な元素を基にナノ構造埋込化、材料低次元化が世界的に試みられてきた。しかし、熱電発電普及に必要な $ZT>1$ の条件は未だ実現されていない。理由として、 κ を下げる的同时に σ も低下してしまい、上記式より ZT が増加せず、また、十分 κ も下げられていない。そこで、 κ のみを効果的に下げることが目的にフォノンニック結晶(Pn.C)が考案された。

Pn.C は、周期的なナノ構造によりフォノン伝搬のコヒーレント効果を考慮することで、効果的に κ の低減を図ることができる。1次元・2次元結晶が実現され、その効果が確認されてきた。しかし、理論解析では更なる熱伝導率低減効果が期待される3次元構造はまだ実現されていない。これは、作製自体が極めて困難なためである。本研究で提案の手法は、本課題を解決できる。簡便に3次元周期的ナノ構造を形成する手法と液体半導体材料の充填プロセスを融合する手法により3次元Pn.Cの形成を目指す。更に、 κ の低減効果及び σ を含めた熱電特性への影響を実験的に明らかにする。

2. 研究の目的

ナノ構造導入が κ の低減に有効であることから、これまで、1次元～3次元のナノ構造形成技術の開発が広く行われてきた。その中で、レーザーナノパターニング(LNP)技術がある(図1)。レジストにフェーズシフトマスクを設置したのち、レーザー等のコヒーレント光を照射することで、レジスト内に照射濃淡が3次的に瞬時に形成されることを利用している。本研究では、図1に示したLNP法により3次元(3D)で周期的に形成されたナノ構造の空隙に液体半導体としてZnOやSiを充填し、半導体の3D-Pn.C形成を行う。3D-Pn.Cによる κ の低減効果、熱電特性への影響を明らかにし、豊富な元素であるZnやSiを用いた高 ZT 化の可能性を示す。

3. 研究の方法

本研究では、LNP法により形成する3次元周期的ナノ構造の空隙に液体ZnOおよびSiを充填することで、ZnOおよびSiによる3D-Pn.Cを実現し、 κ 低減の実証、熱伝導率1W/mKの実現を目指すことで、ZnOおよびSi-3D-Pn.Cのナノ構造サイズが熱電特性に与える影響を示すことが、大きな目標となる。

液体ZnO(SYM-Zn20、高純度化学)の充填では、スピコート法により空隙に均一に前駆体を充填させ、3D-Pn.Cを作製する。充填材料の固化においては、ZnO前駆体の反応温度から400度熱処

理を行う。液体 Si の固体化においても 400 度の熱処理を行い、アモルファス Si を得る。本研究では、3 次元的な空隙に液体 Si を充填することから、充填条件(液体 Si の溶液条件を含む)を大きく調整する必要がある。充填された液体 Si 内の溶媒蒸発により、Si 固体化後のナノ構造は、レジストに形成したナノ構造サイズと変わることが容易に想像される。熱電特性解析は、ZnO および Si-3D-Pn.C 膜に対して行う。電気伝導率、熱伝導率評価を行う。熱伝導率は 3 ω 法を用いた。

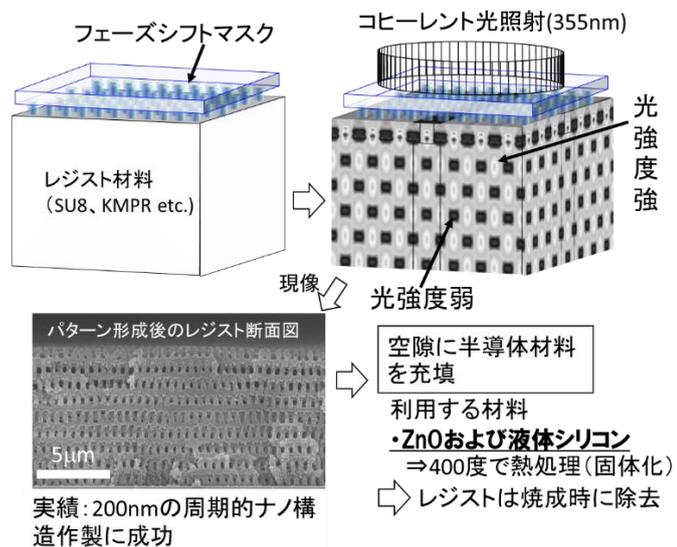


図1 3次元周期的ナノ構造作製を実現するレーザーナノパターニング(LNP)法の概要

LNP 法によるナノ構造サイズは、現在 500~1000 nm 程度である。しかし、ナノサイズの制御がどの程度可能か不明である。数値解析を中心に、LNP 法で実現可能な構造サイズの検討を行う。

4. 研究成果

4.1 ZnO-3D-Pn.C の形成

Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)によりフェーズシフトマスクを形成し、ガラス基板上に成膜したネガ型レジストの SU-8(MicroChem、膜厚:~10 μ m)上に設置した。波長 355 nm の Nd:YAG レーザーを照射し、SU-8 膜内に 3 次元周期的ナノ構造を形成する。充填後、410 度、4 時間焼成し、SU-8 テンプレートを除去した。図 2 に示す様に、均一な ZnO-3D-Pn.C 形成を確認した。

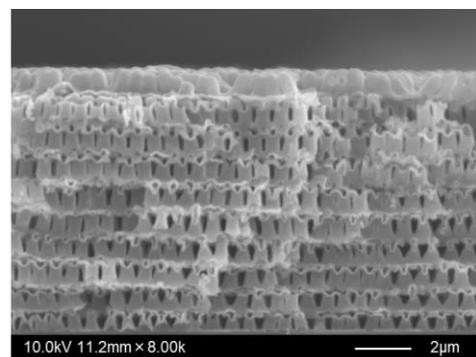


図2 液体 ZnO 前駆体を充填して形成した ZnO-3D-Pn.C

4.2 Si-3D-Pn.C の形成

同様な SU-8 周期的ナノ構造体に液体 Si を充填した。露点温度を-60 度以下に制御したグローブボックス内で、シクロペンタシランをテンプレートに滴下し、スピナーで膜を均一化した後、減圧雰囲気(~数 Pa)で静置することで空隙内に存在する気泡を除去した。その後、130 度で 1 分仮焼成した。更に 400 度、15 分の本焼成を行った。テンプレートは 410 度、4 時間で熱処理し SU-8 を除去した。結果を図 3 に示す。液体 Si 利用の場合でも、想定される 3 次元周期的ナノ構造形成に成功した。スピナーの回転数、脱泡処理時間、仮焼成温度および時間、本焼成温度および時間を種々検討したが、依然として周期間隔に若干の変位が見られている。今後、特に仮焼成温度および時間の更なる検討が必要と思われる。

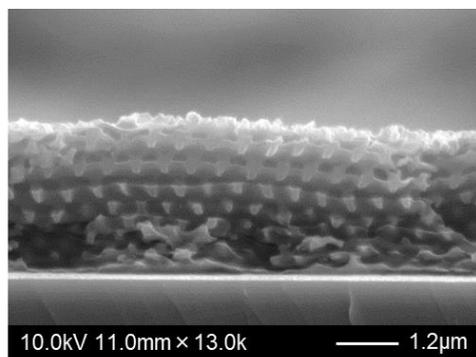


図3 液体 Si 前駆体を充填して形成した Si-3D-Pn.C

4.3 熱電特性評価

4.3.1 電气的特性評価

ZnO-3D-Pn.C の方がより良い周期性が得られているため、ZnO-3D-Pn.C の熱電特性を評価する

こととした。充填する液体 ZnO 前駆体の濃度を変更させナノ構造内の空隙量を調整した ZnO-3D-Pn.C に対して、ゼーベック係数及び電気伝導率を評価した。表1に結果を示す。液体 ZnO 前駆体の濃度増加で、ゼーベック係数が増加した。また、同時に低伝導率化されることで、最も高いパワーファクターが得られた。より濃度の高い条件で作製した ZnO-3D-Pn.C が適していることを示唆している。

表1 液体 ZnO 前駆体の濃度を増加させた場合の熱電物性(電気的特性)の変化

	S-2-1	S-2-2	S-2-3	S-2-4
Concentration of ZnO (mol/L)	0.95	0.47	0.30	0.23
Thickness (μm)	10.6	8.9	8.6	8.4
Electric conductivity (S/cm)	0.0535	0.268	0.329	0.196
Seebeck coefficient (μV/K)	-219.98	-155.38	-134.66	-101.97
Power factor (mW/mK ²)	2.59x10 ⁻⁴	6.47x10 ⁻⁴	5.97x10 ⁻⁴	2.04x10 ⁻⁴

4. 3. 2 熱伝導率評価

3ωにより熱伝導率を求めた。0.30~0.73 W/mK と、極めて低い熱伝導率が得られ、本研究の目標値を達成した。ナノ構造を有さない ZnO 膜の熱伝導率は通常 130 W/mK であり、また、他研究機関が形成した ZnO-3 次元周期的ナノ構造体でも 3.6 W/mK^[1]と報告されていることから、本研究で試みた手法により、極めて低い熱伝導率が実現できることが実証された。

ここで、電気伝導率評価と熱伝導率評価に利用した ZnO-3D-Pn.C はそれぞれ異なる試料である。測定装置限界により低抵抗薄膜の熱伝導率評価が出来ず、ZT 算出にまで至らなかった。今後、低抵抗薄膜でも熱伝導率が測定できる環境を構築することで、高 ZT 化が期待できる ZnO-3D-Pn.C の形成が実現できるものと思われる。

4. 4 作製プロセスの検討

4. 4. 1 プロセス温度低温化

上記作製プロセスで、テンプレートの SU-8 除去に 400 度以上の長時間熱処理が必要であり、その間に、充填した半導体材料の物性変化が起こる可能性がある。そこで、テンプレート材料(レジスト)の低温除去プロセス開発を行った。同じネガ型レジストで、溶液除去プロセスが可能でかつ、レジストのベーキング温度も 100 度程度で行えるレジストとして KMPR(富士フィルム和光純薬社製)を検討した。レーザー照射条件は SU-8 とは異なるが、SU-8 と同等の周期的ナノ構造の形成に成功した。KMPR は専用溶液(Remover PG (MicroChem))を用いることで完全に除去できることも確認できた。これにより、熱処理により半導体物性が変化するような材料に対しても本プロセスが適用できることが期待できる。

4. 4. 2 ナノ構造の小サイズ化

本研究で提案したプロセスでは、フェーズシフトマスク(FSM)に形成するピラー高さ、間隔により形成されるナノ構造周期性が制御できる。実際に形成する前に、数値解析的にどこまで小サイズ化が可能かを検討しなければならない。本研究では、COMSOL Multiphysics を用いてレジスト内に形成される光散乱強度を計算し、本プロセスで可能な限界サイズを調査した。既存パターンサイズとナノ構造形成結果後のサイズの関係性、及びその際の光強度比を参考に FSM のパターンを変化させた。その時、

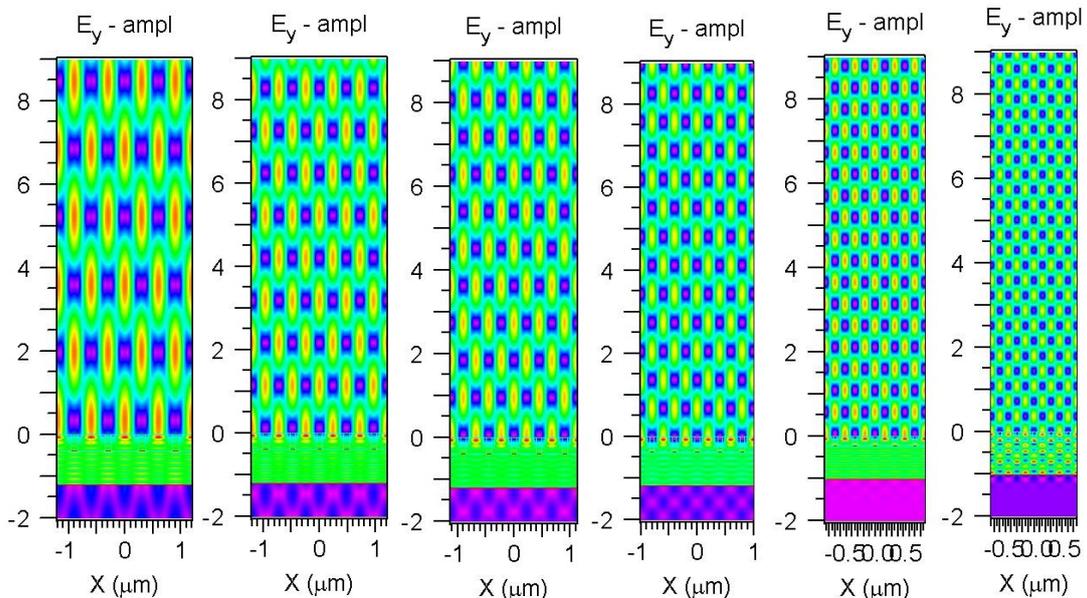


図4 フェーズシフトマスクの周期を変化した時に形成されるナノ構造サイズ
(周期：600 nm, 480 nm, 450 nm, 400 nm, 350 nm, 300 nm)

FSM において、各ピラーの面積(Top view)が各周期領域の 50%を維持するようにした。

図 4 にその際の干渉パターンを示す。本結果を利用し、また、ZnO-3D-Pn.C 形成時のテンプレートサイズ、ZnO ナノ構造サイズの変化率を参考に、FSM のピラー周期間隔を変化させた時の縦方向ナノ構造サイズ(周期サイズ)変化を図 5 に示す。周期間隔 300 nm にすることで、縦方向の周期は 250 nm まで小さくできることが予想される。先に示した 3 ω 法による熱伝導率は、膜厚方向の物性を評価している。

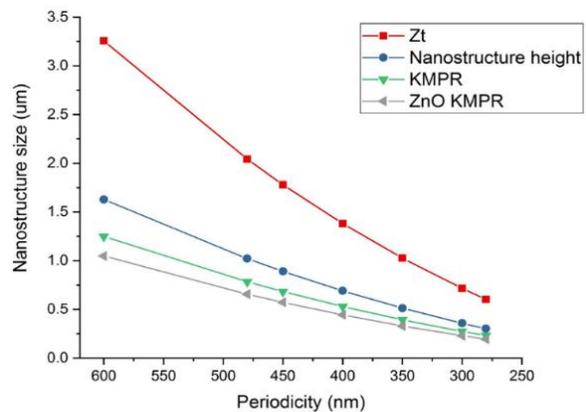


図5 フェーズシフトマスクのサイズを変化させた時に形成されるナノ構造サイズ(計算)

1000 nm 程度の周期性およびナノ構造でも効果的な熱伝導率の低下が示されたことから、本プロセスを進展することで、更なる低熱伝導率化が期待できる。本研究では、Si-3D-Pn.C の熱電特性評価を得るまではできなかったが、本研究で ZnO-3D-Pn.C で明確な効果が得られ更なる改善も予測する結果が出ており、今後の研究進展により Si-3D-Pn.C においても同様な効果が期待できる。

4.5 まとめ

LNP 法により形成した 3 次元周期的ナノ構造を有したレジスト膜をテンプレートとして、液体半導体材料を充填し、テンプレートを除去するプロセスを経ることで、ZnO および Si による 3D-Pn.C 作製に成功した。また、ZnO-3D-Pn.C において、前駆体濃度を上げることでパワーファクターが向上すること、膜厚方向の熱伝導率が従来に比べても 200 分の 1 程度まで低下させることに成功した。テンプレート除去の低温化プロセスも開発し、また、250 nm 程度までナノ構造サイズ低減が期待できることを示した。更なる高性能化を予測できる結果が出たことで、今後の研究進展により Si-3D-Pn.C で高性能な熱電素子実現が期待できる。

引用文献

[1] K. Kim, *et al.* *Nanoscale* 10.6 (2018): 3046–3052.

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 1件）

1. 著者名 Xudongfang Wang, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Mutsunori Uenuma, and Yukiharu Uraoka	4. 巻 -
2. 論文標題 Removing Process of the Three-Dimension Periodic Nanostructure Fabricated from KMPR Photoresist	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 SDDF08(1-7)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/1347-4065/ab0dea	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 -

1. 著者名 Araki Shinji, Ishikawa Yasuaki, Wang Xudongfang, Uenuma Mutsunori, Cho Donghwi, Jeon Seokwoo, Uraoka Yukiharu	4. 巻 12
2. 論文標題 Fabrication of Nanoshell-Based 3D Periodic Structures by Templating Process using Solution-derived ZnO	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 419(1-9)
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1186/s11671-017-2186-6	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4件（うち招待講演 0件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Xudongfang Wang, Yasuaki Ishikawa, Mutsunori Uenuma and Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Removing Process of the Three-Dimension Periodic Nanostructure Fabricated from KMPR Photoresist
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Xudongfang Wang, Yasuaki Ishikawa, Shinji Araki, Yukiharu Uraoka, and Seokwoo Jeon
2. 発表標題 Three-dimension periodic nano-structure fabricated by proximity nano-patterning process
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子ディスプレイ研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 王 旭東方, 石河 泰明, 上沼 睦典, 浦岡 行治
2. 発表標題 ZnO溶液を用いたテンプレートプロセスによる三次元周期的ナノ構造の作製
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Pongsakorn Sihapitak, Yasuaki Ishikawa, Xudongfang Wang, Mutsunori Uenuma, Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Effects of phase shift mask design on three-dimension nanostructure fabrication
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020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
連携研究者	上沼 睦典 (Uenuma Mutsunori) (20549092)	奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教 (14603)	
連携研究者	増田 貴史 (Masuda Takashi) (70643138)	北陸先端科学技術大学院大学・先端生命科学研究科・助教 (13302)	