

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656576

研究課題名(和文) ナノ加工による Si 熱電変換性能の探究

研究課題名(英文) Research on Si based thermoelectric material by nanostructuring

研究代表者

野村 政宏 (Nomura, Masahiro)

東京大学・生産技術研究所・准教授

研究者番号：10466857

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000 円、(間接経費) 930,000 円

研究成果の概要(和文)：本研究は、低環境負荷なシリコンにナノ加工を施し、高い変換効率を有する熱電変換材料に昇華させる可能性を探求した。高性能化の鍵は、熱伝導率を低下させることであり、熱伝導を担うフォノンの輸送を制御することである。

フォノン工学の学理に基づいて熱伝導率の人工制御に挑戦した。100 nm 程度の世界最小周期をもつエアブリッジ構造の形成技術の開発と、ナノ・マイクロ構造の熱伝導率を光学的手法で高速・高信頼度で測定できる時間領域マイクロ熱反射測定法を確立した。ナノ構造特有のバリスティックフォノン伝導を室温で観測し、フォニック結晶ナノ構造で、明確な熱伝導率の低減を観測することに成功し、本手法の有効性を示した。

研究成果の概要(英文)：The objective of this research is investigation of the possibility of enhancement of the thermoelectric conversion efficiency of nanostructured Si, which has low environmental load. The key is control of phonon transport, which results in higher performance by reducing the thermal conductivity

We challenged the artificial control of thermal conductivity on the basis of phononics. Formation technology of as small as 100-nm-period air-suspended Si nanostructure has been developed. A high throughput and reliable time-domain micro thermoreflectance system for thermal conductivity measurements for micro/nano structures has been developed. We have succeeded in observing a characteristic ballistic phonon transport at room temperature in nanostructures and clear reduction in thermal conductivity in phononic crystal nanostructures compared with those in nanowires. This result shows that this structure is useful for thermal conduction engineering.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：エネルギー学

キーワード：ナノ伝熱 フォノン工学 フォニック結晶 廃熱利用

1. 研究開始当初の背景

サーモエレクトロニクスは、熱と電気の直接相互変換を可能にする技術であり、ゼーベック効果やペルチエ効果などで知られている。大型の発電設備が不要で、至る所にある低品位な排熱源を利用して発電可能という利便性と、可動部不要という絶対的な安定性などを有するため、将来有望なエネルギーリサイクル技術として注目されている。しかし、現状は機械サイクルよりも遥かに劣る数%程度という変換効率の低さが問題点となり、活躍の場は変換効率よりも信頼性や利便性を優先する宇宙産業などのごく一部の用途に限られている。現在、熱電変換の性能指数 ZT の高い材料として、Bi, Te, Pb などの重元素を含む材料系が挙げられるが、高価で有害な元素が多いため、低環境負荷な高効率熱電変換材料の開発が行われている。

90年代後半から、熱電変換効率の向上にナノ構造導入の有効性が指摘され、フォノンの粒子的性質で解釈できる様々な研究が行われてきたが、20年近くが経過してこれらの手法による性能向上の上限が見え始めたように思える。そこで、本研究では、フォノンの波動性に着目するコヒーレントな熱伝導制御を採用し、フォノン結晶(PnC)ナノ構造によって Si を高効率熱電変換材料に昇華させることに挑戦した。

2. 研究の目的

本研究は、Si PnC ナノ構造における熱伝導の物理的理解と熱電変換材料としてのポテンシャルを探求することを目的として行った。高い熱電変換効率の実現に繋がる熱伝導制御を実現するため、フォノン結晶ナノ構造によるコヒーレント熱伝導制御の手法を採用し、熱伝導率の低減を実現することを目的とした。

3. 研究の方法

まず、室温において Si 中でフォノン結晶効果によるコヒーレント熱伝導制御が可能かどうかを理論計算によって検証し、可能であるとの結論を得た。そのため、周期 100-300 nm 程度のエアブリッジ状 Si PnC ナノ構造の形成技術の開発と、ナノ構造の熱伝導率を、一般的な電気測定と比較し、圧倒的なスループットを持つ光学測定可能なマイクロ時間領域熱反射測定システムの構築を行った。これらの物理系および測定系を用いた計測と、物理シミュレーターによるデータ解析により、Si ナノワイヤーと PnC ナノ構造における熱伝導比較が可能となり、ナノ構造化が熱伝導に及ぼす影響を定量的に評価することが可能になった。

4. 研究成果

(1)はじめに

熱電変換材料の熱電変換効率は、材料の性能指数 $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ で決定される。ここで、 S

はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は温度、 κ は熱伝導率である。大きな ZT の値を実現するアプローチとして、パワーファクター $S^2\sigma$ の増大を狙う電子論的なものと、格子熱伝導率 κ の低減を狙う構造論的なものがあり、長年にわたって様々な材料系を用いた取り組みがなされてきている。 κ の低減を狙う手法は多々あり、ナノワイヤーなどのフォノンの MFP 程度の微小構造やナノコンポジット、多孔質構造を用いて、表面散乱や境界散乱を増加させてフォノン輸送を阻害する系などで研究が進んでいる。これらの研究がフォノンの粒子的な側面で議論する現象である一方で、フォノンの波動的な側面で議論するフォノン結晶に基づくコヒーレントなフォノン輸送制御による手法への関心が高まっている。本手法は、上記の応用可能性だけでなく、何桁もの周波数に渡って存在するフォノンの伝搬による熱伝導現象を、比較的単純な人工周期構造によって制御可能なのかという、基礎学術的に極めて興味深い問いに対する答えを与えるものである。

我々は、ナノ加工技術が最も成熟している Si を材料に選択し、PnC ナノ構造による熱伝導率の人工制御の実現を目指して研究を行っている。今回、SOI 基板上にエアブリッジ状の様々な幅をもつ Si ナノワイヤーと一次元 PnC ナノ構造を形成し、これらの熱伝導率を測定、比較した。特に一次元 PnC ナノ構造について物理的に興味深い結果を得た。

(2)フォノン結晶ナノ構造による熱伝導制御の可能性

ナノワイヤーやナノコンポジットを用いた散乱増大によるフォノン輸送の阻害は、フォノンの位相情報を必要としない粒子的な取り扱いである。一方、フォノン結晶によるフォノン輸送制御は、波動的性質に基づいた手法であり、コヒーレントなフォノン輸送制御となる点で、大きく異なる。したがって、本構造は、フォノンのコヒーレンス長よりも短い周期であることが前提である。Chenらによって提案された累積熱伝導率を用いた考察によると、室温のバルクシリコンにおいて、熱伝導を担うフォノンの 86%が、100 nm より長い平均自由行程を有するとの報告がある。平均自由行程とコヒーレンス長が同程度と考えると、100 nm の周期をもつ PnC ナノ構造によるコヒーレントなフォノン輸送制御の可能性は、充分にあると言える。ただし、PnC ナノ構造は、バルクとは異なり、平均自由行程よりも短いスケールの微細構造となるため、必要条件を満足しているにすぎないことは、注意が必要である。

PnC ナノ構造は、layer by layer 成長による、面直方向に原子層レベルの周期を有する構造と、電子線描画などを用いた面内に周期を有する構造が考えられる。本研究では、先に述べた理論計算で示された可能性を基に、設計自由度の高い電子線描画を用いた手法を選択し、本手法で作製可能な空間分解能

でどのような設計が効果的かを探索した。

設計方法論としては、まず、図 1(a)に示すようなユニットセルについて Floquet 条件を適用し、図 1(b)に示すようなフォノンバンドダイアグラムを計算する。この取り扱いは、固体物理学の Bloch の定理と同様である。そして、各ブランチの振動モードを解析し、大きなフォノンバンドギャップ(図 1(b)中のグレーのバンド)が開くように構造パラメータを調整する。このバンドエンジニアリングは、フォトニック結晶で、光子の伝播制御を行うときと同様であり、同じアナロジーで理解できる。

図 1(b)は、周期 100 nm, $X = 50$ nm, $Y = 125$ nm, $w = 30$ nm の PnC ナノ構造について計算したフォノンバンドダイアグラムである。約 16-21 GHz に、中心周波数の 25%を超える極めて広いバンドギャップを開けることができた。また、各ブランチも結晶の高対称点 ($k = 0, \pi/a$) 近傍で大幅な群速度の低下を示している。フォノンバンドギャップでは、フォノンモードが存在しないことと、そのエッジの周波数近傍では群速度の低いモードに状態密度が集中することを用いて、熱伝導を著しく抑制することができる。周波数が高くなるほど、様々な機械振動モードによるブランチが密に出現するため、バンドギャップが開くのは、低次のモードに限定される。そのため、フォニクスによるフォノン輸送の効果は、室温で見られるとすれば、運動量空間の折り返しによる群速度低減効果の寄与が大きな割合を示すと思われる。

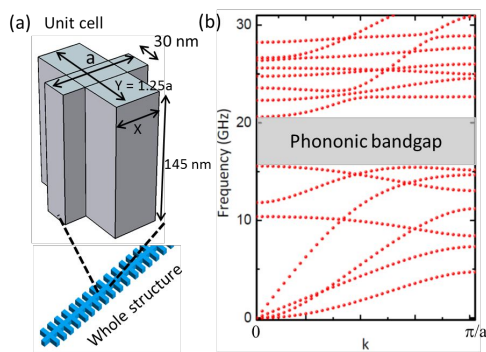


図 1 (a) 検討した 1D PnC ナノ構造のユニットセル。 (b) そのフォノンバンド構造。

(3) シリコンナノ構造の熱伝導率測定のための構造形成技術と測定技術開発

シリコンナノ構造形成技術の開発

Si ナノ構造の形状が、どのように熱伝導率に反映されるのかを調べるための試料構造として、図 2 に示すようなエアブリッジ状のナノ構造形成技術を開発した。使用した SOI 基板は、活性層の厚みが 145 nm で、埋め込み酸化膜層の厚さは 1 μm であり、電子線描画装置やドライエッチング装置などを用いてナノワイヤーと一次元 (1D) PhC ナノ構造を作製した。作製した構造は、中心部に 3 μm 角の Si アイランドがあり、その上に 2 μm 角

で厚さ 125 nm の Al が蒸着されている。そのアイランドは図 2(b)に示す長さ 15 μm のナノワイヤーまたは図 2(c)に示す PnC ナノ構造によって四方向からの支持によって図 2(d)の概略図のように浮いた構造になっている。作製したナノ構造は、ワイヤーは幅が、60, 67, 80, 92, 122, 152 nm のであり、1D PnC 構造は、周期が 300nm で、細い部分が 89 nm, 太い部分が 290 nm であった。厚みは全て活性層厚の 145 nm となっている。詳細は 4 で述べるが、細い部分と太い部分の対を 1 周期とする、周期構造が運動量空間に折り返しを生じさせ、群速度の低下とフォノンバンドギャップを形成することで、コヒーレントフォノン輸送制御が可能になる。

マイクロ時間領域熱反射測定技術の開発

で述べた構造における熱伝導を、光学的手法により評価できるマイクロ領域時間分解熱反射測定系を構築した。本測定法の特徴は、熱伝導電子線描画装置により半導体チップに千個単位で描画された様々な構造パラメータを有する構造について、電気的手法に比べ、桁違いに高いスループットで評価できる点である。

図 2(d)のように、励起用レーザー (642 nm) を用いて長さ 500 ns の疑似連続光を集光することによって繰り返しレート 100 Hz で中央の Al パッドを加熱した。同一の光路でプローブの連続光 (785 nm) を照射し、反射光強度の時間変化 (TDTR 信号) を測定した。これらのビームは、N.A. = 0.6 の顕微鏡対物レンズによって、直径 0.7 μm 程度のスポットで Al パッド上に集光されている。熱拡散チャンネルが非常に小さいことから、ダイナミクスが 10 μs 程度であり、Al と Si アイランドは、この時間スケールと比較して、十分に早く熱平衡状態に達する。また、Al の反射率が温度に依存するため、線形性が保たれる温度上昇範囲においては、反射光強度の時間変化がアイランドの温度変化を正しく反映する。Al パッドに与えられた熱は、測定対象となるナノワイヤーもしくは PnC ナノ構造を通じてのみ散逸可能であるため、これらの構造の熱伝導率の情報を含んだデータを高い信頼度で得ることが可能である。なお、実験は室温で行っており、周辺気体への熱散逸を避けるため、真空チャンバー中で行った。

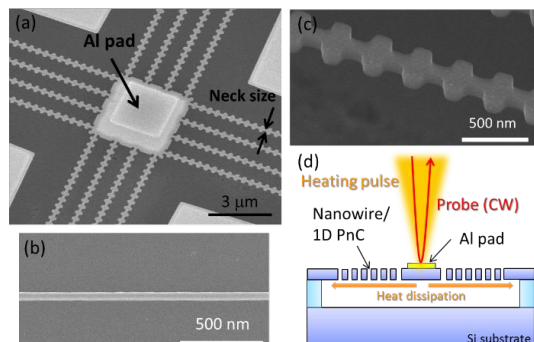


図2 (a-c) 周期 300 nm の PnC ナノ構造の SEM 像。(d) マイクロ時間領域熱反射測定法の概念図。

シミュレーションによる熱伝導率の導出
 測定対象のナノ構造は、走査型電子線顕微鏡 (SEM) により、寸法を正確に把握した。その構造パラメータを用いて、COMSOL Multiphysics で、同一の系を熱伝導率のみを変数としてシミュレートし、上記に述べた手法により測定された TDTR 信号と比較することで、最適な熱伝導率を導出した。取り込んだ物理モデルは、式(1)のように、伝熱のみであるため、表面散乱による熱伝導低減の効果はナノ構造全体の実効的な熱伝導率に均一に反映されることになる。

$C_p \frac{T}{t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) + \rho C_p \frac{dT}{dt} = Q$ (1)
 材料はシリコン単結晶で、 ρ は密度 2329 kg/m³, C_p は定圧比熱 700 J/kgK, u は熱流束、 Q は熱量である。実験と同様に、時刻 $t = 0$ から 500 ns の間、Al パッドにエネルギーをガウス分布で与え、熱拡散の様子をシミュレートし、Al パッドの表面温度の時間変化を実験結果と比較した。図3(a)は、一例として $\tau = 1.5 \mu\text{s}$ での系全体の温度分布を表した図である。

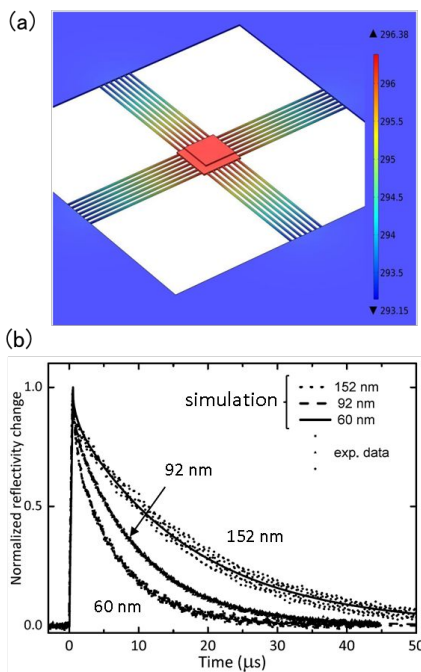


図3 (a) 測定対象を通じた熱拡散のシミュレーション結果($\tau = 1.5 \mu\text{s}$)。 (b) 各幅のナノワイヤーからの TDTR 信号と計算によるフィッティング。

(4) シリコンナノワイヤーと PnC ナノ構造の熱伝導率測定

まず、様々な幅 w を持つナノワイヤー構造について、マイクロ時間分解熱反射測定を行

った。本構造では、Si アイランドは 28 本のナノワイヤーによって支持されており、その平均が測定された。図3(b)に $w = 60, 92, 152$ nm のナノワイヤー構造の TDTR 信号(ドット)と、それぞれに最もよく再現された κ で計算した温度の時間発展(実線, 破線, 点線)のデータを示す。光加熱は $t = 0$ から 500 ns で行われ、プローブ光の反射光強度が、加熱に伴って増加している。これは、Al のサーモリフレクタンス係数がプローブ波長において、正(約 1.5×10^{-4} /K) であることに起因する。加熱中および加熱後は、測定対象となるナノワイヤーからのみの熱拡散で、Si アイランドおよび Al パッドの温度は低下し、10 μs 程度の時間で室温に戻る。

各幅のナノワイヤーについて、最適な κ を探索して得たシミュレーション結果は、実験データを極めてよく再現しており、 κ は上記の幅の順に 47, 60, 65 W/mK であった。幅の小さなナノワイヤーほど、熱散逸が遅く、室温に戻るまでに時間がかかることは自明であるが、熱伝導率自体も幅の小さなナノワイヤーほど低くなっており、緩和時間に大きな差が出る方向になっている。これは、ナノワイヤー表面が、フォノンを拡散的に散乱し、ナノワイヤーの軸方向のフォノンの運動量を散乱前後で大きく変化させていることに起因する。

この実験結果を微視的に考察すると、室温における熱フォノンの波長が、1 nm 程度と計算されることと、SEM 観察により、本構造にナノ加工によって数 nm 程度の粗さが表面に形成されていることを考慮すれば、妥当であると考えられる。

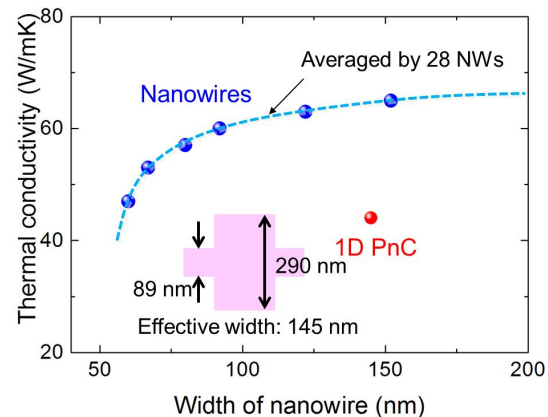


図4 Si ナノワイヤーと PnC ナノ構造の熱伝導比較。PnC 構造で明確な熱伝導率の低減を観測した。

図4は、実験とシミュレーションの比較によって得られた κ を $w = 60, 67, 80, 92, 122, 152$ nm のナノワイヤーおよび PnC ナノ構造についてまとめた結果である。ナノワイヤー(青丸)については、先ほど述べた表面フォノン散乱により、 w の減少にともなう κ の急激な低下が明瞭に観測されており、上記の幅の

順に、47, 53, 57, 60, 63, 65 W/mKを得た。バルクシリコン中では、室温における主なフォノン散乱過程は、ウムクラップ散乱であるが、この結果は、表面散乱が主なフォノン散乱過程であることを示しており、本系でパリスティックなフォノン伝導が支配的であることを示している。

PnC ナノ構造（赤丸）については、形状が異なるため、最も狭い部分(89 nm)と広い部分(290 nm)の割合から計算した実行幅(145 nm)を用いて評価し、同程度の幅をもつナノワイヤーよりも30%以上小さい κ を示し、興味深い結果を得た。この結果の定性的な説明としては、幅が均一なナノワイヤーと比較して、本周期構造の太い部分が、フォノンの軸方向の輸送を妨げる空間として機能しており、熱伝導率が低減されたという可能性があらう。

ナノワイヤーの熱伝導率のデータを図中の破線に従って幅の広いほうに外挿すると、約70 W/mKとなる。この値は、145 nmのシリコン薄膜の熱伝導率と近い値を示すと期待でき、実際、過去に報告されている70 W/mKという値と極めてよい一致を示した。

PnC ナノ構造の場合、表面散乱の効果に加えて、理論的にはコヒーレントなフォノン伝導抑制効果が存在する。過去の文献において、周期500 nmの構造で、室温でフォノン効果の観測可能性を報告した例もあるため、検討したPnC ナノ構造によるコヒーレントな効果がフォノン伝導に影響を与えた可能性も考えられる。しかし、本実験データからは、表面散乱とコヒーレントフォノン輸送制御の効果を分離できないため、後者を明確に示すためには、表面-体積比が等しく、フォノンバンドエンジニアリングに基づいて設計した、フォノン輸送制御効果の異なる構造を複数用意するなど、系統的な実験が必要である。

(5) まとめと将来展望

本研究は、PnC ナノ構造による熱伝導制御と熱電変換材料としてのポテンシャルを探索するため、熱伝導制御に焦点を絞って行われた。ナノ構造形成技術と熱伝導率測定系を構築し、対象となるナノ構造の熱伝導率を測定することができた。

エアブリッジ状のシリコンナノワイヤーおよびPnC ナノ構造を作製し、光学的手法と有限要素法を用いた解析により、熱伝導率を測定した。ナノワイヤーでは、細くなるにつれて表面散乱の増大に起因する熱伝導率の低減が観測され、幅60 nmのナノワイヤーで47 W/mKであった。PnC ナノ構造では、平均幅で比較すると44 W/mKとなり、著しい熱伝導率低減効果を観測した。幅広の部分におけるフォノン散乱が軸方向へのフォノン散乱の低減に大きく寄与したと考えられる。

PnC ナノ構造において、コヒーレント熱伝導制御効果を観測するまでには、低温実験もしくは、サブ100 nmの微細構造化が必要で

あると思われる。本研究期間内では、その効果を明確に観測には至らなかったが、熱電変換効率の向上につながる、熱伝導率の低減効果を実現することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件, 他2件査読中)

J. Maire and M. Nomura, "Reduced Thermal Conductivities of Si 1D periodic structure and Nanowires," Jpn. J. of Appl. Phys., **53**, 06JE09 (2014).

〔学会発表〕(計23件, うち招待講演9件)

1. M. Nomura (invited), "Thermal conduction engineering by 1D phononic crystal nanostructures", International Conference on Thermoelectrics, USA (2014.7.8).
2. M. Nomura (invited) "Thermal conduction control by phonon-band engineering and application to thermoelectrics," Photonic North, 25.30, Canada (2014.5.29).
3. M. Nomura and J. Maire, "Reduced thermal conduction in Si nanowires and phononic crystal nanostructures fabricated using EB lithography," The 9th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, T1G-1, Hawaii, USA (2014.4.15).
4. M. Nomura (Plenary invited), "From photonic to phononic - toward heat transfer control by MEMS nanostructures," Symposium on Design, Test, Integration and Packaging of MEMS/MOEMS, Plenary invited 2, France (2014.4.2).
5. J. Maire and M. Nomura, "Thermal Conductivity in 1D and 2D Phononic Crystal Nanostructures," 2013 Material Research Society Fall meeting, BB10.09, Boston, USA (2013.12.4).
6. J. Maire and M. Nomura, "Reduced Thermal Conductivities of Si 1D Phononic Crystal and Nanowire", 26th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 6B-2-3, Sapporo, Japan (2013.11.6).
7. J. Maire and M. Nomura, "Thermal conductivity measurements in phononic crystal nanostructures," International NAMIS Autumn School, 7, Korea (2013.9.4).
8. M. Nomura, "Theoretical analyses of coherent effect of phononic crystal nanostructures on heat transfer in Si," The 18th International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and nanostructures, Tu2-3, Matsue, Japan (2013.7.2)

- 3).
9. J. Maire and M. Nomura, "Reduced the thermal conductivity in a 1D Si phononic crystal nanostructure," The 18th International Conference on Electron Dynamics in Semiconductors, Optoelectronics and nanostructures, TuP-30, Japan (2013.7.24).
 10. M. Nomura (invited), "Si phononics for thermoelectrics," 11th Nano and Microsystems (NAMIS) workshop, W-2, USA (2013.7.9).
 11. M. Nomura (invited), "Toward Si thermoelectric devices based on phononics," LIMMS Workshop -Beyond the Frontiers of Nanoscience and Biosystems-, 4-4, CNRS Paris (2013.5.17).
 12. M. Nomura, "Si phononic crystal nanostructures for controlling thermal conduction," 25th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 1C-6-2, Kobe, Japan (2012.11.1).
 13. M. Nomura (Invited), "Manipulation of thermal conduction by semiconductor nanostructures," NAMIS International Autumn School 2012, Japan (2012.9.14).
 14. 野村政宏 (招待講演), Jeremie Maire, "フォノンナノ構造による伝熱制御にむけて," 第51回日本伝熱シンポジウム, F233, 浜松 (2014.5.22).
 15. 坂田昌則, 小宅教文, Jeremie Maire, 堀琢磨, 野村政宏, 塩見淳一郎, "焼結シリコン界面の熱コンダクタンス," 第51回日本伝熱シンポジウム, D334, 浜松 (2014.5.23).
 16. Jeremie Maire, 堀琢磨, 塩見淳一郎, 野村政宏 "シリコン一次元周期ナノ構造における熱伝導率低減の起源に関する考察," 第61回応用物理学会春季学術講演会, 19p-F11-10, 青山学院大学, 神奈川 (2014.3.19).
 17. 野村政宏, Jeremie Maire, "Si ナノ構造における熱伝導率の低減," 第5回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 7PM1-C-3, 宮城 (2013.11.7).
 18. 野村政宏, Jeremie Maire, "シリコンフォノンナノ構造の熱伝導率測定," 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 19a-D6-7, 同志社大学, 京都 (2013.9.19).
 19. 野村政宏, "フォノンナノ構造を用いた熱伝導制御の検討," 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C13-3, 同志社大学, 京都 (2013.9.20).
 20. Jeremie Maire, 野村政宏 "一次元Siフォノンナノ構造の熱伝導率測定," 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-C13-4, 同志社大学, 京都 (2013.9.20).

21. 野村政宏 (依頼講演) "フォノンクスによる熱伝導制御と熱電変換応用," 革新的熱技術に関するワークショップ, 科学技術振興機構 (2013.6.29).
22. 野村政宏 (招待講演) "光・格子系のバンドエンジニアリングとその応用," 日本物理学会第68回年次大会, 27pXG-5, 広島大学 (2013.3.27).
23. 野村政宏, Jeremie Maire, 田邊遼平, "フォニック結晶ナノ構造による熱伝導制御の検討," 第73回応用物理学会学術講演会, 13a-PA5-16, 松山大学, 愛媛 (2012.9.13).

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:
取得状況(計 0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.nlab.iis.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

- (1)研究代表者
野村 政宏 (NOMURA, Masahiro)
東京大学・生産技術研究所・准教授
研究者番号: 10466857
- (2)研究分担者 なし
()
研究者番号:
- (3)連携研究者 なし
()
研究者番号: