

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709090

研究課題名(和文) ナノ加工によるSi熱電変換デバイスの創製

研究課題名(英文) Development of Si thermoelectric devices 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) 19,200,000円

研究成果の概要(和文)：フォノン結晶と呼ばれる周期ナノ構造を用いて熱伝導を制御し、低環境負荷なシリコンを用いた熱電変換デバイスへの応用を行った。正方格子状に円孔が配列したシリコン薄膜を用いて、ナノワイヤーや薄膜と熱伝導率を比較した。熱フォノンの平均自由行程が数桁にもわたるマルチスケール性を認識し、適切に材料を設計することで効率よく熱伝導率を低減できることを示した。この技術を用いて多結晶シリコン熱電変換材料を作製し、3倍の性能向上を達成した。また、世界で初めてフォノン結晶の短距離秩序制御による熱伝導率チューニングを実現した。これは、伝熱制御技術を粒子的領域から波動的領域に拡張するマイルストーン的成果となった。

研究成果の概要(英文)：This research aimed to control thermal conduction using phononic crystal nanostructures and apply to thermoelectric devices. We used square-lattice phononic crystal with circular holes in Si thin films and compared thermal conductivity with those of nanowires and membranes. We demonstrated that efficient thermal conduction control can be possible by taking account of the multiple scale thermal phonon mean path. By using this technology, we demonstrated three fold enhancement of thermoelectric performance of poly-crystalline Si thin film. We also demonstrated the first thermal conductivity tuning by changing the crystal order in a phononic crystal. This is a mile-stone work in this field by expanding thermal conduction control technology from particle to wave regimes.

研究分野：フォノンクス

キーワード：phonon engineering phononics phononic crystal thermoelectrics

1. 研究開始当初の背景

人類が作り出すエネルギーの 2/3 が熱として環境に放出されているため、廃熱を電気にリサイクル可能な熱電変換技術は、大きな期待を集めているエネルギー変換技術である(図1)。熱電変換デバイスは、可動部不要という絶対的な安定性を有し、工場やエンジン部、パソコン内部など、至る所にある分散熱源からのエネルギーハーベスティングが可能である。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と、材料(Bi, Pbなどの重元素)の環境負荷の高さが問題となり、普及への道りは遠い。名古屋大、九州工大、産総研や様々な企業が、変換効率の向上を目指して研究を行い、東京理科大などでシリサイド系材料、阪大でSiナノ構造を、海外ではSiGeなどを用いた環境を意識した研究が行われている。図2に示すように、格子振動の量子(フォノン)を表面や界面のナノ構造で散乱させる手法が90年代後半にブレイクスルーをもたらしたが、その手法も伸び止まりを見せており、新しい手法の提案が期待されている。

そこで申請者は、低環境負荷なSiを材料に選択し、従来法とは異なるフォノン結晶(PnC)ナノ構造を利用したフォノンの群速度エンジニアリングを導入して熱電変換の性能指数(ZT)の増強を狙った。

2. 研究の目的

本研究は、フォノンクスに基づく熱伝導制御技術を用いた高効率Si熱電変換デバイスの実現を目的として行った。熱電変換能を決定する基礎物理とデバイス化に伴う課題を明らかにして解決を行い、デバイス応用への道を拓くことを狙った。具体的には、次の3点を目的とした。

- ・系統的な実験により、理論的に示されたフォノンクスによる熱伝導制御を検証する
- ・熱電変換能に寄与する基礎物理の探求・理解と高性能化への指針探索
- ・デバイス化に必須なバルク性能の確保のための大面積作製に伴う課題の明示と解決

3. 研究の方法

フォノン結晶ナノ構造中の熱伝導率は、独自開発の光学的手法を用いたマイクロTDTR法で測定した。様々な構造パラメータを振ったフォノン結晶ナノ構造を用意して系統的な測定を行うことで、ナノスケールフォノン熱輸送の物理についての知見を得た。特に、人工結晶の短距離秩序を制御して乱した構造と完全結晶構造を比較することにより、初めて熱フォノンの波動性に基づいた熱伝導について研究することができた。熱電変換材料開発では、ドイツ・フライブルク大学との共同研究によって多結晶シリコン薄膜を材料に用い、東大でナノ加工することにより、熱電変換の性能指数(ZT)をどれだけ増強できるかを定量的に明らかにした。

4. 研究成果

① シリコンフォノン結晶ナノ構造の作製と熱伝導率測定系の構築

厚さ145 nmの単結晶または多結晶シリコンを活性層にもつSOI基板を購入し、電子線描画装置、ドライエッチング装置などを用いて周期300 nmで正方格子状に円孔を配列したフォノン結晶ナノ構造を形成した。その中央には、熱伝導率測定のためのAl薄膜が蒸着されている。パターンングエリア下は気相フッ酸によりSiO₂が除去され、エアブリッジ構造が形成されている(図1)。

熱伝導率測定には、パルスおよび連続光レーザーが用いられ、光パルスによってAl薄膜を瞬間過熱し、フォノン結晶ナノ構造を通じて熱が散逸する。この温度変化をCW光で反射率変化を通して測定することで、ナノ構造の熱伝導率をシミュレーションと合わせることで得ることができる。

本研究で開発したマイクロサーモリフレクタンス法は、光による非接触測定であるため、従来の電気測定と比較して100倍以上のスループットを持つ。そのため、これまでに不可能であった系統的な研究が可能になり、本分野の測定技術に新しい手法を提供した。

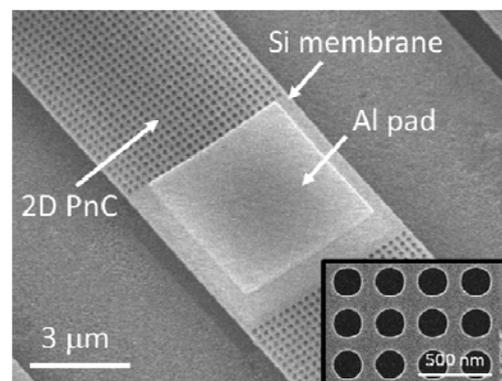


図1. 作製したシリコンフォノン結晶ナノ構造を含むエアブリッジ構造のSEM像。

② 熱フォノンのマルチスケール性を考慮した高効率熱伝導率制御の実現

構造を設計する際には、熱フォノンがボルツマン分布により、広い周波数域に分布していることを考慮することが重要である。累積熱伝導率(実線)が急激に立ち上がる100 nmから10 μmの平均自由行程領域が主な熱フォノンが分布する領域であり、散乱機構を導入すべきターゲットである。フォノン結晶ナノ構造によって、バルク中では平均自由行程が100 nm程度以上のフォノンモードを散乱するが、平均自由行程が100 nm程度以下の熱フォノンには大きな影響がない。したがって、数十 nmの領域に分布する結晶粒径をもつ多結晶薄膜を用いれば、短い平均自由行程をもつ熱フォノンを効率的に散乱する

ことが期待できる。定性的な議論ではあるが、散乱スケールの異なる粒界散乱とフォニック結晶ナノ構造による表面散乱によって広い平均自由行程領域に分布する熱フォノンをマルチスケールでカバーすると考えられる。

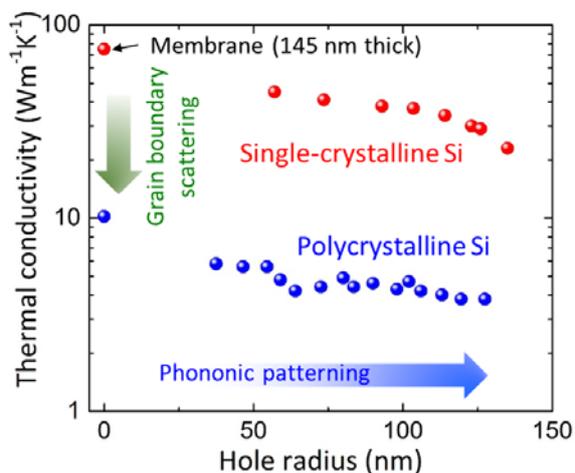


図2. 単結晶および多結晶シリコンフォニック結晶ナノ構造における熱伝導率の円孔半径依存性。

③ フォノンの波動性を用いた熱伝導制御の実現

本研究最大の目的であった、フォノンの波動性を用いた熱伝導制御を実現した。フォニック結晶ナノ構造を形成すると、薄膜に孔をあけるため、熱伝導率変化が孔の側壁のフォノン散乱によるものなのか、フォニック結晶の周期性に起因する波動性の効果なのかを切り分けることが不可能であった。そこで我々は、図3に示すような完全結晶構造に加えて、ランダムに円孔位置をずらしたアモルファス構造を作製し、熱伝導率を測定した。ポイントは、円孔半径を完全に同一にして、異なる構造での熱伝導率変化が純粋に周期性の乱れのみにも帰着できるようにした点である。この測定により、室温では、インコヒーレント散乱が主であるため、周期性の乱れに依存しない熱伝導率を観測したが、波動性が顕著になる4 Kでは、完全結晶構造に近づくにつれて熱伝導が抑制される様子を観測することができた。

本成果は、これまでの熱伝導制御技術が粒子的描像の範囲内を出なかった状況から、初めて波動性を用いた領域に踏み出したというマイルストーン的成果と位置づけられる。

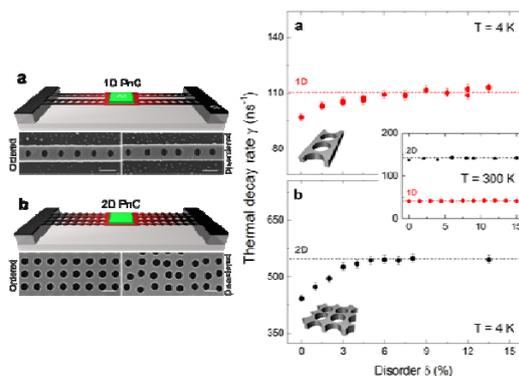


図3. (左) 一次元および二次元フォニック結晶の模式図とSEM像。(右) 熱拡散時間の円孔位置ずれ量依存性。室温では孔の位置ずれに対して感度がないが、波動性がある4 Kでは、完全結晶に近いほどフォノン閉じ込めが強く、熱伝導が抑制される。

④ 熱フォニクスの学理創出にむけた取り組み

三角、正方、ハニカム格子についてのフォノンバンドダイアグラムを計算するプログラムを構築し、任意のフォニック結晶構造においてバンドダイアグラムを報告した (PRB 2016)。これまでに、フォニック結晶における基本格子のバンドの系統的な研究がなされていなかったことから、本分野に基本的な情報を提供する研究となった。熱フォニクスの領域では、拡散伝導領域と逆の振る舞いになることがある、ということを具体的に示した (PRB 2015)。

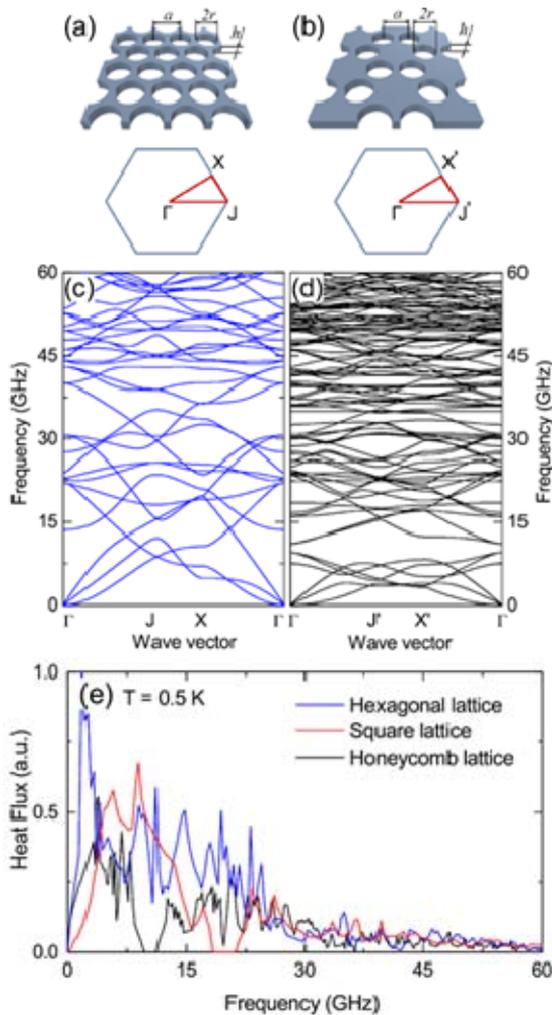


図4. 三角格子とハニカム格子のフォノンバンドダイアグラムと、それらに加えて正方格子について計算した熱流束スペクトル。ハニカム格子の方が三角格子よりも体積が多いにもかかわらず熱を通しにくいことがわかる。

⑤ 高効率シリコン熱電変換デバイス応用への取り組み

②に記載した熱フォノンのマルチスケールアーキテクチャの考え方にに基づき、粒径が100 nm以下の多結晶シリコン薄膜にフォノン結晶ナノ構造を形成することで ZT の増大を試みた研究を紹介する。ドーピングした厚さ145 nmの多結晶シリコン薄膜にフォノン結晶ナノ構造をパターンニングすることで、どの程度の性能向上が可能かを調べた。p 型および n 型の多結晶シリコン二次元フォノン結晶ナノ構造の四端子測定法およびマイクロサモリフレクタンス法で電気伝導率と熱伝導率を測定した。電気伝導率も熱伝導率と同様に円孔半径の増大とともに減少する傾向にあるが、熱伝導率と異なって減少率が緩やかであることと、薄膜値からの不連続な減少が見られなかった。これは、電荷の平均自由行程がフォノンのそれよりも一桁程度短く、フォノン結晶ナノ構造による表面散乱の影響が少ないためである。ゼーベッ

ク係数は、p 型、n 型試料についてそれぞれ $240 \mu\text{V}/\text{K}$ 、 $-81 \mu\text{V}/\text{K}$ であり、これらの値を用いて ZT の値を計算した結果を図 5 に示す。円孔の増大とともに ZT の値は増加することがわかり、 $r = 110 \text{ nm}$ の構造で、p 型は約 2 倍、n 型は約 4 倍の性能指数の増大がみられた。これら一連の結果は、電子とフォノンの平均自由行程の差を利用した熱電変換材料設計が有効であることを示している (APL 2015)。今回はドーピング濃度を最適化していないため、ZT 値はさらに大きくすることが可能である。シリコンは、高温で最高性能を示すため、室温付近のチャンピオン材料である BiTe よりもかなり低い、次節で述べる利点により、低消費電力用途への応用が広く見込めると考えられる。

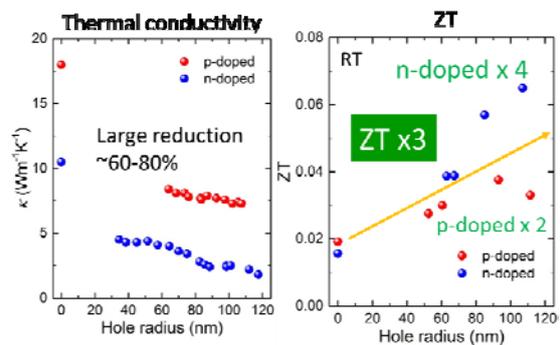


図5. 多結晶シリコンにフォニック結晶ナノ構造を形成することによる熱伝導率の低減 (左) と ZT (右) の円孔半径依存性。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

- ① M. Nomura, "Control of Phonon Transport by Phononic Crystals and Application to Thermoelectric Materials," *Materials Transactions*, accepted.
- ② S. Volz, J. Shiomi, M. Nomura, and K. Miyazaki, (Invited Paper) "Heat conduction in nanostructured materials," *J. of Therm. Sci. and Technol.* **11**, 15-00529 (2016).
- ③ 野村政宏, "フォノン結晶によるフォノン輸送制御と熱電材料への応用," *日本金属学会誌* **79**, 555-561 (2015).
- ④ 野村政宏, "フォトニクスからフォニクスへ～熱フォニクスによる熱伝導制御～," *日本機械学会誌* **77**, 7-12 (2015).
- ⑤ R. Anufriev and M. Nomura, "Reduction of thermal conductance in two-dimensional phononic crystals by

coherent phonon scattering,” Phys. Rev. B **93** 045410 (2016).

- ⑥ R. Anufriev, J. Maire and M. Nomura, “Reduction of thermal conductivity by surface scattering of phonons in periodic silicon nanostructures,” Phys. Rev. B, **93** 045411 (2016).
- ⑦ J. Nakagawa, Y. Kage, T. Hori, J. Shiomi, and M. Nomura, “Crystal structure dependent thermal conductivity in two-dimensional phononic crystal nanostructures,” Appl. Phys. Lett. **107**, 023104 (2015).
- ⑧ R. Anufriev and M. Nomura, “Thermal conductance boost in phononic crystal nanostructures,” Phys. Rev. B. **91**, 245417 (2015).
- ⑨ M. Nomura, Y. Kage, D. Muller, D. Moser, and O. Paul, “Electrical and thermal properties of polycrystalline Si thin films with phononic crystal nanopatterning for thermoelectric applications,” Appl. Phys. Lett. **106**, 223106 (2015).
- ⑩ M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, R. Anufriev, D. Moser, and O. Paul, “Impeded thermal transport in Si multiscale hierarchical architectures with phononic crystal nanostructures,” Phys. Rev. B **91**, 205422 (2015).
- ⑪ M. Nomura, “Phononic band engineering for thermal conduction control and similarity with photonic band engineering,” J. of Microsys. Technol. **22**, 473 (2015).
- ⑫ M. Nomura, J. Nakagawa, Y. Kage, J. Maire, D. Moser, and O. Paul, “Thermal phonon transport in silicon nanowires and two-dimensional phononic crystal nanostructures,” Appl. Phys. Lett. **106**, 143102 (2015).
- ⑬ M. Nomura and J. Maire, “Towards heat conduction control by phononic nanostructures,” Thermal Science and Engineering, **22**, 67-72 (2014).
- ⑭ M. Nomura and J. Maire, “Mechanism of reduced thermal conduction in fishbone type Si phononic crystal nanostructures,” J. Electron. Mater. **44**, 1426 (2014).
- ⑮ J. Maire and M. Nomura, “Reduced thermal conductivities of Si 1D periodic structure and Nanowires,” Jpn. J. Appl. Phys., **53**, 06JE09 (2014).

〔学会発表〕(計54件)国際25+国内29件招待講演の一部を15件まで記載する。

- ① M. Nomura (Invited), “Thermal phonon engineering for thermoelectric materials,”

EMN Spring Meeting 2016, Taiwan, Mar (2016).

- ② J. Maire, O. Paul and M. Nomura (Invited), “Silicon phononic crystals for thermoelectric applications,” EMN Meeting on Thermoelectric Materials 2016, A29, Orlando, USA, Feb (2016).
- ③ M. Nomura (Invited), “Heat Transfer in Phononic Crystal Nanostructures and Thermoelectric Applications,” 12th International Conference on Flow Dynamics, OS10-3, Sendai, Japan, Nov. (2015).
- ④ M. Nomura (Invited) and O. Paul, “Thermophysical property of poly-Si phononic crystals for thermoelectrics,” CMCEE-T1-S2-013, Vancouver, Canada, June (2015).
- ⑤ M. Nomura (Keynote, invited), “Thermal conduction control by phononic crystal nanostructures,” 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, Santa Cruz, USA, July (2014).
- ⑥ M. Nomura (Invited), “Thermal conduction engineering by 1D phononic crystal nanostructures”, International Conference on Thermoelectrics, A6, Nashville, USA, July (2014).
- ⑦ M. Nomura (Invited), “Thermal conduction control by phonon-band engineering and application to thermoelectrics,” Photonic North 2014, 25.30, Montreal, Canada, May (2014).
- ⑧ 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, Cannes Cote d’Azur, France, Apr. (2014).
- ⑨ M. Nomura (Invited), “Toward Si thermoelectric devices based on phononics,” LIMMS Workshop –Beyond the Frontiers of Nanoscience and Biosystems-, 4-4, CNRS Paris, May (2013).
- ⑩ 野村 政宏 (招待講演), “フォノンニック結晶ナノ構造による熱伝導制御,” 日本物理学会第71回年次大会 21pBG-2, 東北学院大 (2016).
- ⑪ 野村政宏 (招待講演), “シリコンフォノンクスと応用への展望,” 応用物理学会 応用電子物性研究会, 3, 東京 (2015).
- ⑫ 野村政宏 (招待講演), “ナノ構造による伝熱制御と熱電変換材料設計への応用,” KRIクライアントワークショップ, 3-3 (2015).

研究者番号：

- ⑬ 野村政宏（招待講演），“フォノンの波動性を利用した熱伝導制御，” 第62回応用物理学会春季学術講演会特別シンポジウム，14a-B2-4，神奈川（2015）。
- ⑭ 野村政宏，“フォノンバンドエンジニアリングと熱電変換応用，” 科学技術未来戦略ワークショップ フォノンエンジニアリング，日本科学技術振興機構，7 東京（2014）。
- ⑮ 野村政宏，Jeremie Maire，“フォノンニック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）。

〔図書〕（計 1 件）

- ① 野村政宏，“ナノ加工シリコン熱電変換，” 桑野博喜、竹内敬治編集「エネルギーハーベスティングの設計と応用展開」第2編第6章，シーエムシー出版

〔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

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()