

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：32601

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02621

研究課題名（和文）低熱伝導率を狙いとした構造異方性3次元フォノンニック結晶の設計と高性能化

研究課題名（英文）Design and development of structural-anisotropic three-dimensional phononic crystal toward low thermal conductivity material

研究代表者

石河 泰明 (Yasuaki, Ishikawa)

青山学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：70581130

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：熱電素子の高性能化には、半導体へのナノ構造導入が効果的である。本研究では、3次元周期的ナノ構造体をZnO（酸化亜鉛）薄膜に導入するプロセスを確立し、実際に熱電物性の一つである熱伝導率の評価・分析を行った。その結果、3次元周期的ナノ構造体を導入することで、熱伝導率を約70%低減させることに成功した。更に3次元周期的ナノ構造体に構造異方性を持たせることで、熱伝導率を変化させることができることも明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の身の回りには利活用できず廃棄されて熱が多量に存在している。これら廃熱を再利用する熱電素子を資源豊富な元素で実現することが求められている。更に、熱電材料の高性能化にはナノ構造の導入が効果的である。そこで、熱電素子化に有利かつ性能の更なる向上が期待できる3次元周期的ナノ構造体の実現を進めた。本構造導入による熱電物性の改善が本研究により初めて実証され、更なる改善に向けた提案も行われた。

研究成果の概要（英文）：Introducing nanostructures in semiconductor materials is an effective way to lower the thermal conductivity. In this research, we developed a fabrication process of three-dimensional periodic nanostructures in ZnO materials. Evaluation of the thermal conductivity of the provided samples was carried out, as well. We accomplished that the introduced three-dimensional periodic nanostructure gave us around 70% reduction of thermal conductivity. In addition, it is found that structural anisotropy of the three-dimensional periodic nanostructures is able to alter the thermal conductivity of each direction.

研究分野：半導体工学

キーワード：3次元周期的ナノ構造 構造異方性 熱伝導率

### 1. 研究開始当初の背景

電気エネルギーを製造及び利用する際、廃熱としてのエネルギー損失が大量に発生している。特に、室温～200 度程度の低温領域での廃熱量が多い。本領域の熱量は広く分散しているためである。環境発電は、光や熱、振動等、微小に存在するエネルギーを有効活用するものであるが、本研究は、その中でも熱電変換に注目した研究である。

熱電変換は、性能指数 $ZT(=S^2T\sigma/\kappa)$ 、 $S$ :ゼーベック、 $T$ :絶対温度係数、 $\sigma$ :電気伝導率、 $\kappa$ :熱伝導率)で評価されるが、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。一方、 $Te$ は地殻中に豊富に存在する元素ではないため、広く分散している低温領域の熱を回収するには、元素が圧倒的に足りない。即ち、地殻中に豊富に存在する元素による高 $ZT$ 化が重要である。例えば、資源豊富な元素の代表である $Si$ に対してのナノ構造埋込化、材料低次元化が世界的に試みられてきた。半導体材料へのナノ構造導入によりフォノン散乱が促進され、それにより熱伝導率の低減が図られる。しかし、熱電発電普及に必要とされる $ZT > 1$ の条件は未だ実現されていない。一因として、 $\kappa$ を下げると同時に $\sigma$ も低下してしまい、上記関係式より $ZT$ があまり増加せず、また、十分 $\kappa$ も下げられていないことがある。そこで、 $\kappa$ の一部である格子熱伝導率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)が検討されている。

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し、 $\kappa$ の効果的な低減を可能にするものである。ナノ構造界面の散乱による $\kappa$ の低減もある程度見込まれる。これまで、1次元・2次元でのPn.C結晶が実現され、 $\kappa$ の低減効果が確認されてきた[1,2]。ここで、1次元・2次元Pn.Cは、現実的な熱電デバイス化に適さない構造であり、デバイス化が容易な3次元Pn.Cが望まれる。即ち、3次元Pn.Cの実現と熱電物性(熱伝導率など)の相関解明が強く望まれる。

実際のPn.C化は、材料をナノスケールで加工して作製するため、周期サイズに分布を持ち、想定された周波数帯域でフォノンニックバンドが形成されず、期待した熱伝導率の低減がなされない可能性が高い。例え3次元Pn.Cを実現しても同様な課題が予測できる。即ち、 $ZT > 1$ に向けて、熱伝導率を可能な限り低減させる3次元Pn.Cの実現だけでなく、熱物性制御できる新たな構造提案が必要であり、その構造を導入した3次元Pn.Cと熱電物性の相関解明も求められる。

### 2. 研究の目的

一般的に、3次元的に等方な材料では、熱は3次元的に等方に伝搬するが、熱伝導率が抑制されているPn.Cであっても同様である。そこで、3次元Pn.C薄膜へ構造異方性を付与することで、より高い熱伝導を示す方向が熱流を支配し、他方の熱流を低減させられると考え、3次元Pn.Cへの構造異方性とその熱伝導率の関係を検討する。本研究では、資源豊富な $ZnO$ の3次元Pn.C薄膜を実現し、かつ膜厚・面内方向の周期性を制御することで構造異方性を導入する。更に、その構造が熱伝導率に与える影響の解明を目的とする。

### 3. 研究の方法

ナノ構造サイズの異方性を持たせるために、レーザーナノパターニング法および溶液充填法を組み合わせたナノ構造作製プロセスを用いる。光感光性レジスト膜(SU8、マイクロケム社製)にPDMS(ポリジメチルシロキサン)により形成したフェーズシフトマスクを介したパルスレーザー照射(波長 355 nm)を行い、レジスト膜内に発生する3次元の光回折パターンを利用して3次元ナノパターニングを行う。現像および焼成することで、SU-8によるナノ構造のテンプレートが形成できる(図1)。その後、塗布型 $ZnO$ 前駆体溶液(SYM-Zn20、高純度化学研究所)を充填し、 $410^\circ\text{C}$ で熱処理する。本熱処理時にテンプレート材料であるSU-8は蒸発し、 $ZnO$ によるナノ構造体薄膜のみが残る。膜厚方向のナノ構造サイズは、フェーズシフトマスクのピラー

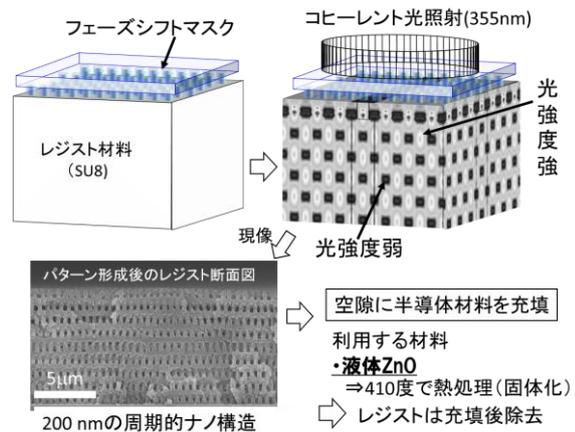


図1 レーザーナノパターニング法による3次元周期的ナノ構造形成プロセスの概要

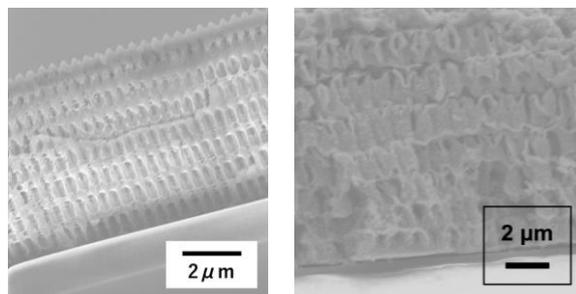


図2 レーザーナノパターニング法により形成したSU-8テンプレート(左)、および $ZnO$ -3次元周期的ナノ構造体(右)

間隔で制御でき、面内方向のナノ構造サイズは、ピラー高さなどで制御できる。作製した ZnO-3 次元 Pn.C 薄膜の熱伝導率の評価は、3 $\omega$ 法を用いて行う。3 $\omega$ 法では、半導体薄膜の膜厚方向の熱伝導率が評価できる。

#### 4. 研究成果

まず、作製条件を種々検討することで、3 $\omega$ 法で熱伝導率が測定できる試料サイズ 2 cm $\times$ 2 cm 程度の試料作製プロセスを確立した。図 2 に、作製した試料の走査電子顕微鏡 (SEM) の断面像を示す。SEM 像より、面内方向の周期性に若干の乱れがあり、構造体も一部歪んでいた。このことから、現状では Pn.C ということはいえないため、3 次元周期的ナノ構造体薄膜と呼ぶこととする。左側が SU-8 テンプレート、右側が ZnO-3 次元周期的ナノ構造体薄膜である。SU-8 の空孔部に ZnO が導入されている。ZnO-3 次元周期的ナノ構造体に、膜厚方向と面内方向でサイズ異方性を有していることを確認した。

ZnO 充填は、塗布型 ZnO 前駆体溶液の粘度を調整した後に行うため、1 回の充填および焼成プロセスではテンプレートのナノ構造に適切な量の ZnO 充填ができない。そこで、6 回までの充填サイクルによるナノ構造サイズの変化を調査した。ここで、充填サイクル数を 6 回までとしたのは、6 回目の充填後テンプレートに空隙がなくなり、更なる ZnO 充填ができないためである。表 1 に各充填サイクルによるナノ構造サイズの平均値、空隙サイズの平均値を示す。SEM 像を基に算出したためそれほど精度が得られないことから、10 nm 単位での評価とした。充填サイクルを増やすに従って、面内方向の ZnO ナノ構造サイズが大きくなる傾向が見られた。それにより平均空隙サイズも小さくなった。充填サイクルを増やすと充填した前駆体量が増えるため、妥当な変化と思われる。更に分析を進めた結果、充填サイクル数を増やすとナノ構造サイズのばらつきが抑制できることが分かった。

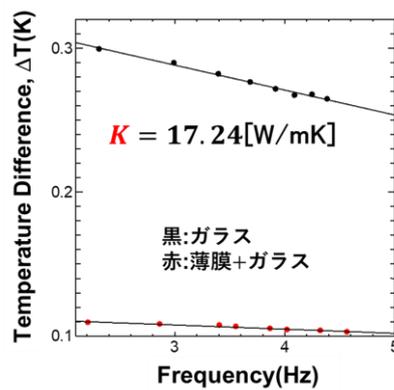
これら各充填サイクルで作製した ZnO-3 次元周期的ナノ構造体薄膜の膜厚方向の熱伝導率を評価した。評価結果を図 3 に示す。図 3(a)は、ZnO 薄膜 (ナノ構造無し)、図 3(b)は、ZnO-3 次元周期的ナノ構造体薄膜 (充填サイクル 1 回) の測定結果を示す。傾きから熱伝導率を求めることができる。尚、各薄膜はガラス基板上に作製しているため、ガラス基板の熱伝導率を求めたうえで、薄膜部の熱伝導率を抽出した。ナノ構造のない ZnO 薄膜の熱伝導率が 17.24 (W/mK)であったのに対して、ZnO-3 次元周期的ナノ構造体薄膜の熱伝導率は 7.82 (W/mK)となり、3 次元周期的ナノ構造体を導入することで約 55%熱伝導率が低減することが実証された。

同様な評価を各充填サイクルにより作製した試料に対して行った結果を図 4 および表 2 に示す。充填サイクルが増えるに従って熱伝導率が低下し、充填サイクル数 6 回の時に最も低い値となる 5.16 (W/mK)を示した。ZnO 薄膜と比較すると約 70%の熱伝導率低減に成功したと言える。

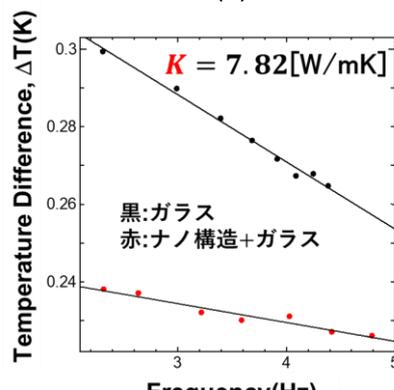
ここで、本研究で評価したのは膜厚方向の熱伝導率である。膜厚方向のナノ構造サイズは大きく変わっていない。フェーズシフトマスクのピラー間隔により決まる Talbot 距離との関係とほぼ一致しており、また、本研究で採用しているレーザーナノパターニングプロセスでは、SU-8 テンプレートの膜厚方向の構造は比較的強固なためである。一方、面内方向

表 1 ナノ構造体の面内方向平均サイズ

サイクル数	平均空隙 [nm]	平均構造サイズ [nm]
1	360	190
2	260	250
3	200	350
4	70	460
5	80	490
6	70	490



(a)



(b)

図 3 熱伝導率測定結果:(a)ZnO 薄膜および (b) ZnO-3 次元周期的ナノ構造体薄膜

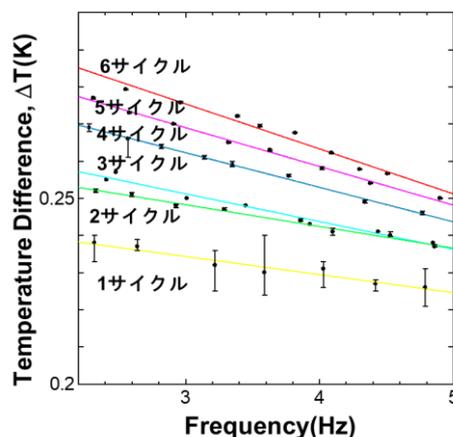


図 4 各充填サイクル時の熱伝導率測定結果

のナノ構造サイズは、表 1 にもあるように大きく異なる。即ち、面内方向の空隙サイズが小さいほど面内方向の熱流が増加すると共に、膜厚方向の熱流が低減したと示唆される。本結果は、3 次元ナノ構造サイズに膜厚・面内方向に異方性を持たせることで、更なる熱伝導率の低減を実現するための設計指針を与えることになる。

本研究では、主に作製したナノ構造サイズは、作製プロセスの再現性を確保するため、膜厚方向は固定した。膜厚方向のナノ構造サイズも変化させることで、熱伝導率の構造異方性をより詳細に評価できる。また、本研究で利用したレーザー照射によるナノパターンニングは、光の回折現象を利用しているため、露光パターンが計算で求められる。そこで、数値解析により露光パターンを計算し、フェーズシフトマスク内のピラーの高さと間隔が空隙率に与える影響を計算した(図 5)。膜厚方向のナノ構造サイズをより小さくするには、ピラー間隔を短くしなければいけないが、その場合、ピラーの高さも低くしなければ空隙率が保てずナノ構造体の形成が難しいことが明らかとなった。これまで検討してきた 3 次元周期的ナノ構造体の作製に利用したフェーズシフトマスクから計算される空隙率は約 20% である。同様の空隙率で議論するには、ピラー高さを 220 nm 程度を検討しなければならないことが、本計算から明らかとなった。これら結果を基に、膜厚及び面内方向の熱伝導率の異方性をより詳細に検討することで、熱電素子構造に合わせたナノ構造体の形成が実現できるものと期待される。

<引用文献>

- 1) J. Maire, *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **53**, 06JE09 (2014).
- 2) J.-K. Yu, *et al.*, Nat. Nanotechnol. **5**, 718 (2010).

表 2 各充填サイクル時の熱伝導率

サイクル数	熱伝導率 [W/mK]
1	7.82
2	7.01
3	6.65
4	5.42
5	5.21
6	5.16

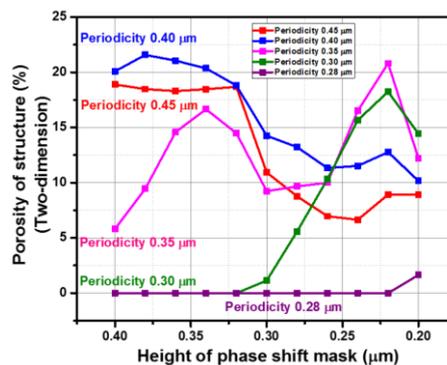


図 5 フェーズシフトマスク内のピラー間隔および高さが、形成されるナノ構造体の空隙率に与える影響

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 P. Sihapitak, Y. Ishikawa, X. Wang, M. Uenuma, and Y. Uraoka
2. 発表標題 Relationship of Phase Shift Mask Design and Size of Three-Dimension Nanostructures
3. 学会等名 The 27th International Workshop on Active-Matrix Flatpanel Displays-TFT Technologies and FPD Materials (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Miyajima, I. Nakahara, and Y. Ishikawa
2. 発表標題 Development of three-dimensional periodic nanostructured film using SU-8 template and solution-derived ZnO for the thermoelectric material
3. 学会等名 35th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
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
研究分担者	上沼 睦典  (Mutsunori Uenuma)  (20549092)	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    (14603)	

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