

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月24日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760191

研究課題名（和文） 組成傾斜薄膜を利用した2次元熱ダイオードの創製

研究課題名（英文） The invention of a two-dimensional thermal diode by using a compositionally graded thin film

研究代表者

西山 貴史（NISHIYAMA TAKASHI）

九州大学・工学研究院・助教

研究者番号：80363381

研究成果の概要（和文）：

2次元熱ダイオードの実現に向けて、MEMS技術によりSi窒化膜のみを残した架橋状態とした基板の上に組成傾斜薄膜を作製し、可能な限り基板の影響を小さくすることにより、薄膜の面内熱伝導率を正確に計測することを検討した。窒化膜の厚さは100 nm以下であり、サンプルの膜厚500 nm～1 μmに対して熱的に十分薄いため、薄膜の熱伝導率計測にはほとんど影響を及ぼさない。また、Si酸化膜よりも窒化膜のほうが強度に優れており架橋構造形成に適している。架橋構造はSi酸化膜付きのウェハのMEMS加工により、センサーおよびヒーターとして使用できるPt細線を用いた。Pt薄膜は厚さ50 nm、幅10 μmの細線を基本とし、フォトリソグラフィとリフトオフ法によって作製できる。これは面内の2方向の熱伝導率計測を容易に行える構造となった。

熱ダイオードを構成する組成傾斜薄膜の作製には、研究代表者らが考案した重力場支援レーザーアブレーション法（GAPLA）を用いた。約5,000 Gの高重力場を高速回転によって発生し、レーザーアブレーションによる製膜と組み合わせて組成傾斜薄膜を作製した。その材料の質量勾配による熱整流作用を調査するのが本研究の目的であった。最終年度には熱整流効果の発現が予測される軽い元素と重い元素の組み合わせとして、B-Biの組成傾斜薄膜の作製実験を行った。重い元素であるBiリッチ側と、より軽いBリッチ側が生成され、理論的にはB→Biよりも、Bi→Bへの熱伝導のほうが大きくなることが予想されたが、結果としては軽元素であるBの薄膜への残留量の制御が困難であり、熱整流の実現には至っていない。しかしながら、本研究の過程において得られたSi-Fe系をはじめとする種々の組成傾斜薄膜に関する知見は今後の研究に大いに役立つものであった。

研究成果の概要（英文）：

The thermal diode samples are fabricated by the gravity assisted pulse laser ablation method (GAPLA). GAPLA is one of the compositionally graded thin film fabrication methods that is combined pulsed laser deposition and high gravity effect. The purpose of this research is to investigate the thermal rectification by the mass gradient of thin film material.

As a combination of a light element and a heavy element suitable for revelation of a thermal rectification effect, the GAPLA experiments of the compositionally gradient thin film of B-Bi were conducted. It is difficult to control the residual volume to the thin film of boron because of its very light weight, and has not resulted in realization of thermal rectification. However, the knowledge about compositionally graded thin films including the Si-Fe system obtained in the process of this research became what is greatly useful for future research.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：マイクロ・ナノスケール伝熱、熱ダイオード、組成傾斜、薄膜、高重力場

1. 研究開始当初の背景

電気伝導に関しては、絶縁体、半導体、超電導などの特性を備えた材料が存在し、ほぼ思い通りに制御することが可能となったが、電気と類似の性質を持つ熱伝導の制御に関しては、未だそのレベルには遙かに及ばない状況である。ところが、Science 誌に熱整流効果の実験結果(C. W. Chang et al., Science 314, 1121, 2006) が掲載された。それは、カーボンナノチューブ(CNT)およびボロンナイトライドナノチューブ(BNNT)において、熱コンダクタンスが熱流の向きによって最大7%の差が生じるというものである Fig.1 にその実験で用いられた試料の TEM 画像を示す。これは BNNT の片方にプラチナ化合物を蒸着して意図的に原子量差を付けたものであり、原子の質量が大きい側から小さい側へ伝わる熱流が優位となっている。熱伝導に異方性を示す材料はこれまでも数多く発見され利用されてきたが、「向き」によって熱伝導率が異なる材料の発見はこれが初めてであった。

このような熱ダイオードのメカニズムに関する研究は、2002 年の理論提案 (M. Terraneo et al., Phys. Rev. Lett. 87, 094302, 2002)が最初のものである。以後、Fig.2 に示す 1 次元格子モデルの理論解析(N. Yang et al., Phys. Rev. B 76, 020301R, 2007) により、フォノンの状態密度のオーバーラップが熱流の向きによって異なることが確認されるなど、熱整流デバイスは理論的にはその実現可能性が証明されている。しかしながら、前述の Science 誌の論文以外に実験的研究に関しては全く報告が無い。その理由の第一に実験技術の難しさが挙げられる。熱整流を実現するには原子量の差に対して十分な温度差を付与することが必要で、実験に使用するサンプルの作製は容易ではなく、その熱計測となるとさらに困難なものとなる。

申請者は遠心力による高重力場とレーザーアブレーション法 (Pulsed Laser Ablation : PLA) を組み合わせた新しい製膜方法「重力場支援レーザーアブレーション (GAPLA) 法」を開発している。この方法を応用することにより、薄膜の面内方向へ急勾配の組成傾斜をもつ材料を作製すること

が可能である。

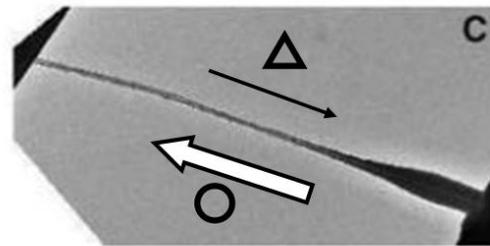


Fig.1 片方に質量を付加したBNNTのTEM画像

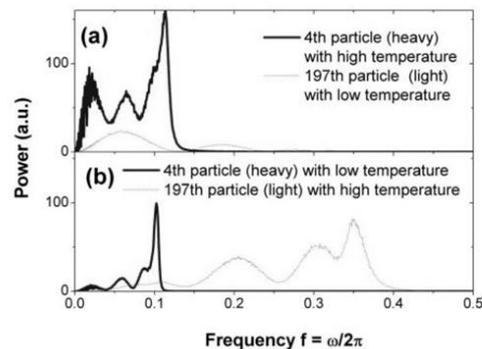
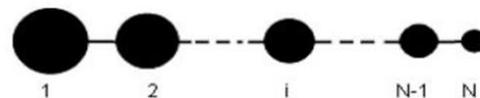


Fig.2 軸方向に質量傾斜をもつ1次元モデルとフォノンの状態密度 (DOS)

2. 研究の目的

熱ダイオードを薄膜で実現する。そのために、原子量が大きく異なる 2 種類の元素を用いて急勾配の組成傾斜薄膜を開発し、MEMS 技術により薄膜の熱伝導率の傾斜方向依存性を計測する。これまで、実材料の熱整流作用が報告されたのは 1 回しかなく、実用には程遠いモデル試験であった。理論的に熱整流作用の発現が証明されている質量勾配を独自の薄膜技術で形成することによって 2 次元熱ダイオードを創製し、3 次元化への扉を開く。

3. 研究の方法

薄膜の熱伝導率を正確に計測するため、組成傾斜薄膜の架橋状態を形成する。まず、ディープエッチングにより Si 窒化膜のみを残した部分を作り、その上に GAPLA 法による 2 元素の組成傾斜薄膜を堆積させることで、薄膜と窒化膜のみの架橋構造とする。Fig. 3 に GAPLA 法の概略図および GAPLA 法を用いて作製した 10 mm×10 mm の鉄シリサイド系薄膜の EDX 分析結果を示す。0 G においては計測位置によらずほぼ一定の組成比であるが、5,400 G の重力場下で作製した場合は、重力場の向きに沿って組成比が変化している。この方法で、薄膜の面内方向へ急勾配の組成傾斜をもつ材料を作製することが可能である。薄膜の組成分布はエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で調べ、原子量比の勾配が大きくなる条件を決める。薄膜部分にヒーターおよびセンサーとなる Pt 細線を MEMS 技術によって形成し、微小領域に対して大きな温度差を与える。熱伝導率計測には 4 端子法を利用して計測誤差を小さくし、向きの違いによる熱整流作用を評価する。

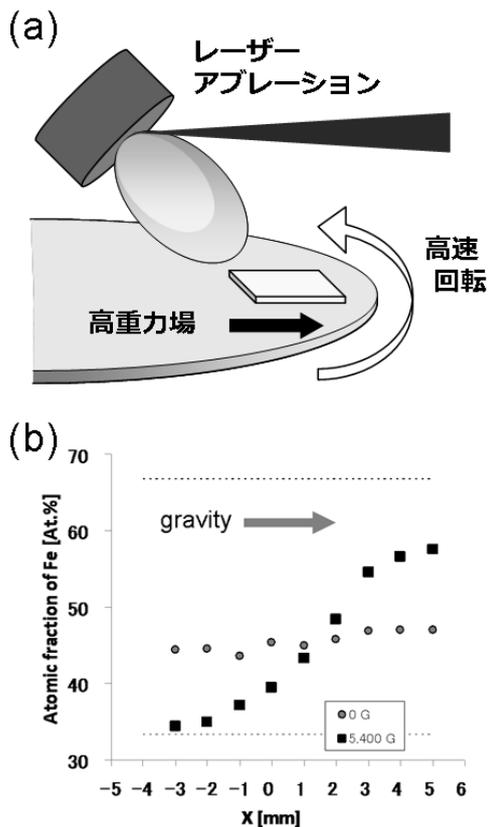


Fig. 3 (a) GAPLA 法の概略図
(b) 薄膜の EDX 分析結果

4. 研究成果

熱ダイオードを構成する組成傾斜薄膜の作製には、研究代表者らが考案した重力場支援レーザーアブレーション法 (GAPLA) を用いた。約 5,000 G の高重力場を高速回転によって発生し、レーザーアブレーションによる製膜と組み合わせて組成傾斜薄膜を作製した。その材料の質量勾配による熱整流作用を調査するのが本研究の目的であった。Fig. 4 に Si-Fe 系および Al-Cu 系の材料についての GAPLA による組成傾斜と使用するレーザーのフルエンスとの関係を示す。Fe-Si 系の方が組成傾斜の度合いが大きいこと、およびいずれの材料においても組成傾斜に適したレーザーフルエンスが存在し、その値は Si-Fe 系および Al-Cu 系ともにおおよそ 3 J/cm² で一致する結果となった。フルエンスの最適値については、アブレーションによる製膜を高フルエンスで行なっているため、薄膜の堆積と同時にすでに堆積した薄膜材料の再蒸発も起こっているため、堆積速度と各元素の再蒸発速度とのトレードオフによって最適値が決まるものと考えている。

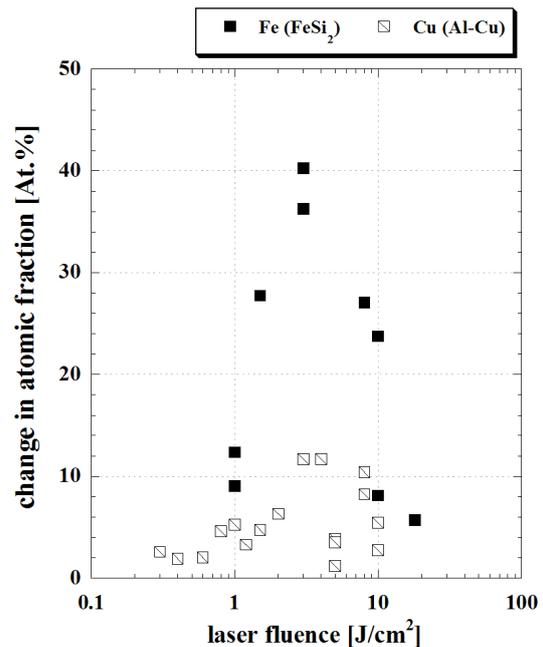


Fig. 4 Si-Fe 系および Al-Cu 系材料の GAPLA 法による組成傾斜のレーザーフルエンス依存性

最終年度には熱整流効果の発現が予測される軽い元素と重い元素の組み合わせとして、B-Bi の組成傾斜薄膜の作製実験を行った。重い元素である Bi リッチ側と、より軽い B リッチ側が生成され、理論的には B → Bi よりも、Bi → B への熱伝導のほうが大きくなることが予想されたが、結果としては軽元素

であるBの薄膜への残留量の制御が困難であり、熱整流の実現には至っていない。しかしながら、本研究の過程において得られたSi-Fe系をはじめとする種々の組成傾斜薄膜に関する知見は、今後の研究に大いに役立つものとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

(1) Takashi Nishiyama, Takashi Kajiwara, Kunihito Nagayama, Compositionally gradient thin film deposition by pulse laser ablation under high gravity, Defect and Diffusion Forum, 査読有, 323-325, 2012, 559-563
DOI:10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.559

〔学会発表〕(計2件)

①K. Nagayama, T. Nishiyama, T. Kajiwara, Dimat2011, 5 July 2011, Dijon (France)

②西山 貴史、梶原 隆司、永山 邦仁、重力場支援レーザーアブレーション法による組成傾斜薄膜形成に関する考察、第72回応用物理学会学術講演会、平成23年8月30日、山形県山形市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西山 貴史 (NISHIYAMA TAKASHI)
九州大学・工学研究院・助教
研究者番号：80363381