

修士論文

多結晶シリコンフォノンニック結晶ナノ構造における

熱伝導に関する研究

**Thermal Conduction in Polycrystalline Si Phononic  
Crystal Nanostructures**

平成 27 年 2 月 5 日提出

指導教員

野村政宏 准教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻

電気電子工学コース

37-136443

鹿毛 雄太

# 目次

## 第1章 序論

- 1.1 研究背景
- 1.2 熱電発電の原理と性能指数
- 1.3 熱電材料の高効率化の歴史
- 1.4 格子熱伝導率とフォノン散乱
  - 1.4.1 境界散乱
  - 1.4.2 不純物散乱
  - 1.4.3 粒界散乱
  - 1.4.4 Umklapp 散乱
- 1.5 電気キャリアによる熱伝導
- 1.6 熱電材料開発の現状課題と解決法
  - 1.6.1 ナノ構造による熱伝導率の低減
  - 1.6.2 フォノンニック結晶による熱伝導の低減
  - 1.6.3 多結晶化による熱伝導率の低減
  - 1.6.4 各種散乱を併用した熱伝導率の低減
- 1.7 研究テーマ及び研究手法

## 第2章 ナノワイヤ及びフォノンニックナノ結晶の設計と作製評価

- 2.1 はじめに
- 2.2 多結晶シリコンの熱電応用可能性
- 2.3 過去の研究
- 2.4 多結晶シリコン薄膜の構成
- 2.5 ナノ構造の寸法及びデザイン
- 2.6 試料作製法
  - 2.6.1 ナノデザイン
  - 2.6.2 電子線描画
  - 2.6.3 電子線蒸着
  - 2.6.4 ドライエッチング
  - 2.6.5 気相フッ酸エッチング法
- 2.7 ナノワイヤ及びフォノンニックナノ結晶の走査型電子顕微鏡像

## 第3章 多結晶シリコンナノワイヤ及び2DPnC ナノ構造の熱伝導率測定

### 3.1 マイクロサーモリフレクタンス法

### 3.2 シミュレーションによる熱伝導率の決定

### 3.3 ナノワイヤの熱伝導率

#### 3.3.1 薄膜及びナノワイヤの温度減衰曲線及び熱伝導率

#### 3.3.2 p型及びn型のナノワイヤの熱伝導率

#### 3.3.3 ナノワイヤの熱伝導率に関する考察

### 3.4 2DPnC ナノ構造の熱伝導率

#### 3.4.1 2DPnC ナノ結晶の熱伝導率

#### 3.4.2 p及びn型の2DPnCの熱伝導率

#### 3.4.3 2DPnCの熱伝導率に関する考察

### 3.5 結論

## 第4章 多結晶シリコン2DPnCの電気伝導率測定

### 4.1 ナノ構造化による電気伝導率の変化

### 4.2 試料作製

#### 4.2.1 ナノデザイン

#### 4.2.2 電子線描画&電子線蒸着

#### 4.2.3 ドライエッチング

#### 4.2.4 アルミ除去

#### 4.2.5 フォトリソグラフィ

#### 4.2.5 現像及び電極蒸着

#### 4.2.6 顕微鏡及び走査型電子顕微鏡での評価

### 4.3 測定結果

### 4.4 2DPnCの抵抗率に関する考察

## 第5章 結論

### 参考文献

本研究に関する発表

謝辞

# 第 1 章 序論

## 1.1 研究背景

近年のエネルギー供給の減少からエネルギーハーベスティングへの関心が高まっている。エネルギーハーベスティングとは、太陽光、風力、廃熱等の環境に存在するエネルギーを変換し電気エネルギーにする技術である。中でも熱エネルギーはエネルギーを使用した際必ず現れるが現在の技術では上手く利用できていない。図 1.1 に示す日本の 2010 年度のエネルギーフローによると、一次供給エネルギーの  $22 \times 10^{18}$  J のエネルギーが消費段階までに 1/3 程度廃熱になっていることがわかる [1]。また、現在の車用エンジンや発電タービン等の熱機関の効率はおよそ 50 % 程度であり、それらの高効率化についてもそれらの廃熱を利用することが肝心である。それらの熱を利用するための技術が熱電変換技術である。

熱エネルギーは利用するには効率の悪い低質なエネルギーの部類であり、熱電変換においても 10 % 程度といった低い変換効率が実用化の大きな課題になる。しかし、条件によっては単位面積当たりの発電量は太陽電池の数倍となることが報告されており [2]、また、後に述べる性能指数である  $ZT$  は 1.5 から 2.0 程度では乗用車のエンジン部、4.0 以上では工業廃熱利用で実用できるとされる [3][2]。熱電変換素子はそれらの温度帯で  $ZT$  が 1.0~1.5 周辺であるため [4]、さらなる性能向上が必要であるが実用化は十分考えられる。

性能向上の方向性として、1990 年代からの熱電材料の探索から結晶構造やナノ構造化という方向へシフトしている。現にナノ構造を用いることでより性能向上に成功しており [5][6]、トップデータが更新されている [7]。ナノスケールの熱輸送の研究報告は現在少ないため、今後の研究によって熱利用の道が拓ける可能性がある。

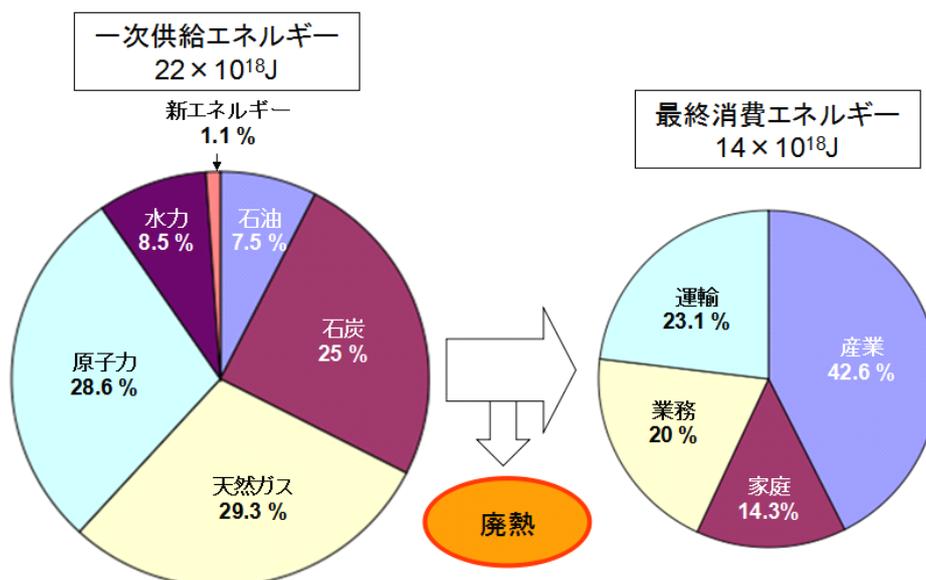


図 1.1 2010 年度日本国内のエネルギーフロー [1].

熱電変換素子は、電気エネルギーから温度差を生み出す機能と、温度差から電気エネルギーを生み出す機能を持っている。これらの機能により、冷却ファンや振動の無い温度制御、熱機関の高効率化、電子素子の微電力用電源などの応用が期待される。特に期待されるのは今までにない新規の用途であり、そのひとつの例となるのが熱電変換素子の無線センサへの電源利用である。

例えば、建造物の老朽化による微振動を観測し倒壊による事故を防ぐためのセンサを考える。電源にはコスト面から無線電源を搭載する必要があるが、最も使用されているハーベスタの太陽電池では防塵等の対策が必要であり、また寿命は数十年程度であるため適用しにくい。一方、熱電変換素子は稼働部が無く長寿命であり、わずかな温度差で動作できる。温度差は近くに気体や液体の流れがあるような水管や壁でも数度程度あるため、センサの動作に必要な数 $\mu\text{W}$ 程度の発電することができる。そのためこのような用途では熱電変換は有望であると思われる。

そのようなニーズを満たすため、熱電発電素子の効率のトップデータだけではなく、材料や生産プロセスも考慮した低コストかつ大量生産が可能だという要素も今後普及のために重要となると思われる。

本研究では、これらの要素を考慮し豊富かつ環境に悪い影響を与えず、低コストかつナノプロセスと大量生産技術が確立しているシリコンに注目し、シリコンのナノ構造化による熱特性について報告する。

## 1.2 熱電発電の原理と性能指数

熱電変換素子は図 1.2 のように、p 型・n 型の半導体を接続し両端に温度差を与えると半導体内の電子や正孔の移動を引き起こし、各端にキャリア密度の差が生じ起電力が生じることにより発電する。

この現象は 1821 年に Seebeck により「二種類の異なる導電体の回路を作りその間の温度差によって起電力が発生する」という要旨で報告された。この効果はゼーベック効果と呼ばれており、現在の熱電発電研究の発端である。また、起電力の大きさ  $\delta V$  は物質により決まる物性値と温度差  $\delta T$  によって決定されることも分かり、ゼーベック係数を  $S$  とすると

$$\delta V = S\delta T \quad (1.1)$$

と表される。1834 年には Peltier によって「二種類の異なる導電体の閉回路に電流を流すと 2 つの接合面に吸熱と発熱が起こる」ことが発見された。ペルチェ効果と呼ばれ、熱流を  $Q_p$  とおくとゼーベック係数と接合部の温度  $T$  を用いて以下のように表される。

$$Q_p = STI \quad (1.2)$$

先ほど述べた発電と吸熱発熱性能は  $ZT$  で評価され、以下の式で計算される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1.3)$$

$ZT$  に関する変数として、電流の流れやすさを示す電気伝導率  $\sigma$  [ $1/\Omega\text{m}$ ]、温度差あたりの起電圧を示すゼーベック係数  $S$  [ $\text{V/K}$ ]、熱流の流れやすさを示す熱伝導率  $\kappa$  [ $\text{W/mK}$ ] がある。この式が意味するのは、温度差によってキャリアの偏りが生じやすく、電流を流しやすく、熱を通しにくい材料が適しているということである。

高温部温度  $T_h$ 、低温部温度  $T_c$  による変換効率は以下のように計算される。

$$\eta_{\max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{M_0 - 1}{M_0 + T_c / T_h}$$

$$M_0 = \sqrt{1 + Z(T_h + T_c) / 2} \quad (1.4)$$

図 1.3 に  $ZT$  と変換効率の関係性を示す。図が示すように  $ZT$  が高く、両端の温度が異なるほど高効率となる。図 1.3 から、例えば車のエンジンの高温部分では  $1000\text{ K}$  近くとなるため、 $ZT=0.5$  で  $10\%$ 、 $1.0$  で  $18\%$ 、 $2.0$  で  $25\%$  の変換効率となる。

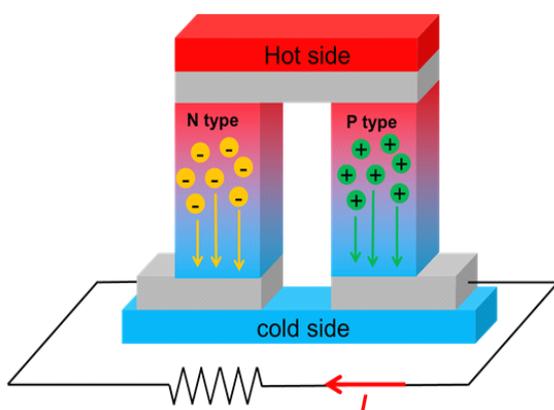


図 1.2 熱電発電素子の模式図。

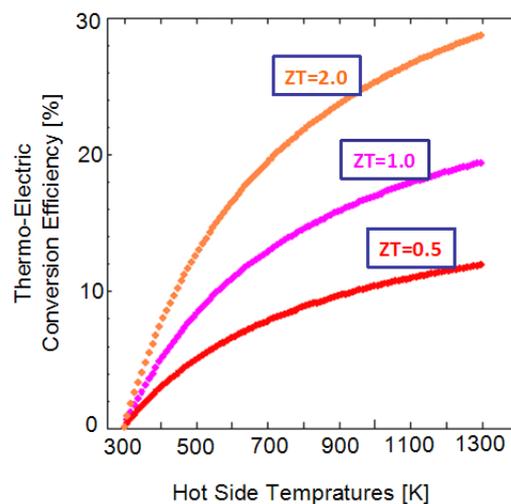


図 1.3  $ZT$  及び熱源温度と変換効率の関係 (低温部温度は  $300\text{K}$ )。

続いて温度制御の性能について説明する. 図 1.4 は室温での  $ZT$  による COP(Coefficient of Performance) 変化を示している [3]. COP は(出力熱エネルギー / 消費エネルギー)によって定義される. この図から冷蔵庫での現在の性能 COP5.0 以上を達成するには  $ZT4.0$  が必要であることがわかり, 室温にて最大の  $ZT$  を持つ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の 4 倍の値であることからブレークスルーが必要であるといえる. また, 図 1.4 に Ferrotec が販売している  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  熱電モジュールの冷却性能を示す [8]. グラフから  $1\sim 2$  A という値で COP は最大となることが分かる. 温度差 10 程度では 2014 年現在の空調のおおよその COP4.5 に匹敵するとはいえないものの現時点で COP3.5 の値を出している.

次に,  $ZT$  の式に含まれる各パラメータについて説明する. 半導体内での電気伝導率は移動度  $\mu$  とドーパ濃度  $N$  を用いて決定され,

$$\sigma = -q\mu N \quad (1.5)$$

とあらわされる. ドープ密度はプロセスによって制御できることから, 高い移動度を持つ材料を用いることが重要となる. 一般的には自由電子を豊富に持つ金属が  $10^7$  S/m 程度であるのに対し, 半導体ではキャリア濃度  $10^{20}$  cm<sup>-3</sup> において  $10^5$  S/m 程度と 100 倍程度の大きな差がある.

続いて半導体での熱伝導率  $\kappa$  は電気キャリアによる熱伝導率  $\kappa_{el}$ , 格子振動による熱伝導率  $\kappa_{ph}$  を用いて

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (1.7)$$

と表される. 半導体ではキャリア濃度や結晶配置によって広い幅を持つ. 一般的に  $\kappa_{ph}$  は, 軽い原子かつ同一原子で構成されているものが高い数値を持ち, 例えば炭素のみによって構成されるカーボンナノチューブはその代表例であり数千 W/mK の値を示す [9]. 金属のような主な熱のキャリアが電子であるものでは Wiedemann-Franz 則によって近似が以下のようにされる.

$$\kappa_{el} = LT\sigma \quad (1.6)$$

ここで  $T$  は絶対温度,  $L$  はローレンツ数で物質によらない普遍的な定数であり  $2.5 \times 10^{-8}$  V<sup>2</sup>/K<sup>2</sup>) である. 金属などの大部分の熱キャリアが電子である材料は,  $ZT$  の要素である  $\sigma/\kappa$  が定数で近似されるという意味を示した式である. この式から, 金属では電気伝導率と熱伝導率が紐付けられることがわかる.

続いて, ゼーベック係数  $S$  [V/K] について説明する. ゼーベック係数は 1 度の温度差当たりの起電力であり, この物理量は試料の形状によらず, 材料によって決定される. 材料のキャリア濃度によってほぼ決定され,

$$S = \frac{k_B}{e} \left( -\log\left(\frac{n}{n_0}\right) + 1 \right) \quad (1.8)$$

である。金属は非常にこの値が低く数 $\mu\text{V/K}$ であるが、半導体では数百 $\mu\text{V/K}$ という値を持ち性能指標  $ZT$ にはこのゼーベック係数が二乗でかかるため半導体が  $10^4$  程度大きい値を示す[10]。このゼーベック係数はキャリアが電子ならば負、正孔ならば正の値を示す。

ゼーベック係数及び電気伝導率のキャリア濃度による変化を示したものが図 1.5 である。ゼーベック係数と電気伝導率のみ考慮した場合では  $ZT$  が最も高くなるキャリア濃度は  $10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  の間であるとされる。

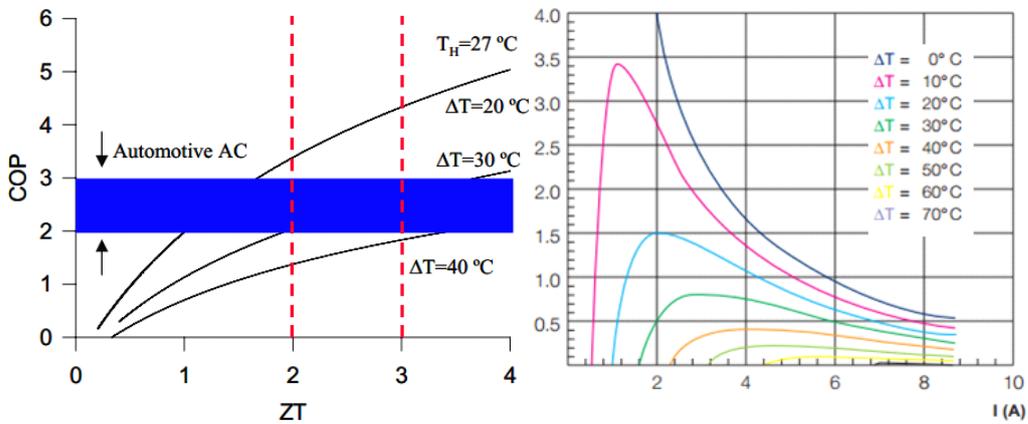


図 1.4 室温での  $ZT$  と COP (左)[3]、実際のモジュールの電流による COP(右)[4].

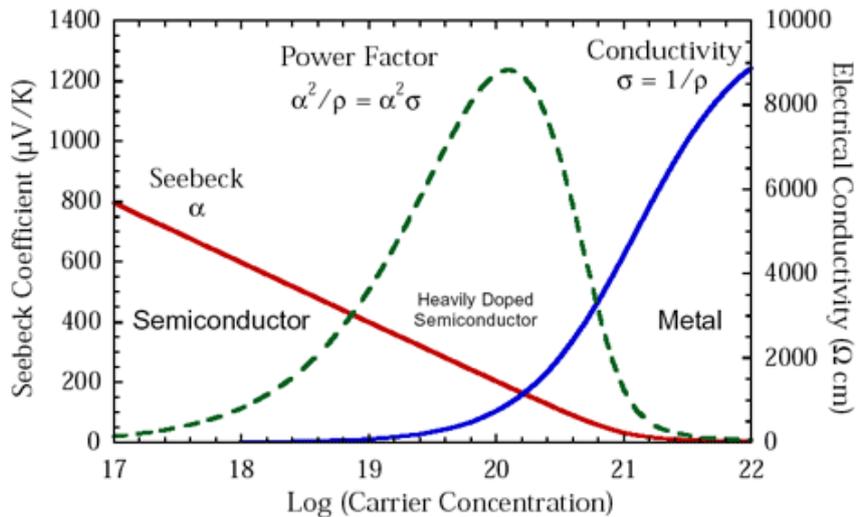


図 1.5 電気伝導率及びゼーベック係数のキャリア濃度依存性[11].

### 1.3 熱電材料の高効率化の歴史

図 1.6 に  $ZT$  の年表を示す。現在、室温で主流の材料は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  であり [12][13]、室温で  $ZT$  1 程度の高性能を示す。この物質は電気キャリアが高移動度をもつ半導体である。また図 1.7 のように  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は菱面体結晶の単位胞に Bi 原子 2 個と Te 原子 3 個 を含む層状構造である [14]。結晶異方性が高く、熱電特性も方位により変化し c 軸に垂直方向で熱電性能が最大となる。重い原子で構成されており、質量がそれぞれ異なるため格子熱伝導率が低く、室温で熱伝導率は  $1.4 \text{ W/mK}$  と低いいため熱電特性が高い [14]。

温度によって適した材料は異なるため使用する温度帯によって材料を選ぶ必要がある。テルル化合物である PbTe 系は  $800 \text{ K}$  の高温で  $ZT=0.9$  という性能を示す。高温の  $1000 \text{ K}$  周辺では SiGe は  $ZT=0.9$  という性能を示す。SiGe はシリコン材料であるが、Ge と合金化することによりフォノン散乱が増加し熱を伝えにくくなる性質を示す [15]。

1994 年 Slack らは熱電材料の理想的な性質として PGEC (phonon glass electron crystal) を提唱した [16]。意味は、「格子振動にとってはガラスのように熱を伝えにくく電子にとっては結晶のように電気を通しやすい材料」である。Slack は  $ZT$  はナノ構造を導入することで 4 程度になることを示し、さらに結晶とゆるく結合した原子が振動する構造にすることで熱伝導率がさらに減少すると予想した [16]。このような振動はイオン半径より小さな隙間にイオンが存在することで rattle (子供のおもちゃであるがらがらの意) を実現できる。このようにラットリング原子を持つ材料として開発されたのが充填スキテルダイトであり、1970 年代から伸び悩んでいた  $ZT$  は 1.4 まで上昇した [17]。結晶構造を図 1.7 に示す。

それに続き、ナノ構造を用いた熱電素子研究が過熱し、図 1.6 から 2002 年には  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  の超格子を用いた構造により  $ZT=2.4$  への急激な性能向上をし、また PbSeTe 及び PbTe の量子ドットを用いることで  $ZT$  が 2.5 を超えたという報告があったことが分かる。

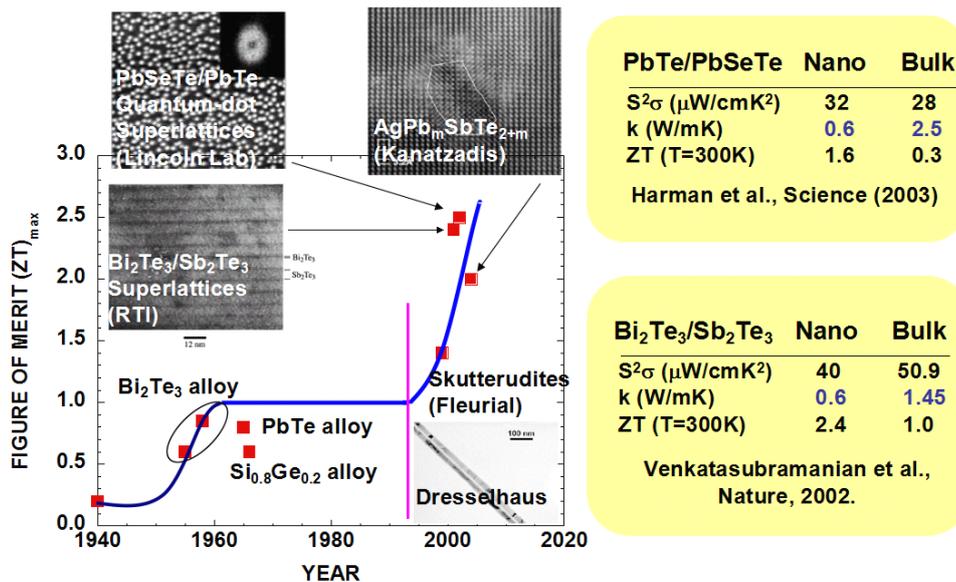


図 1.6 熱電材料探索及びナノ化による  $ZT$  推移年表 [2]。

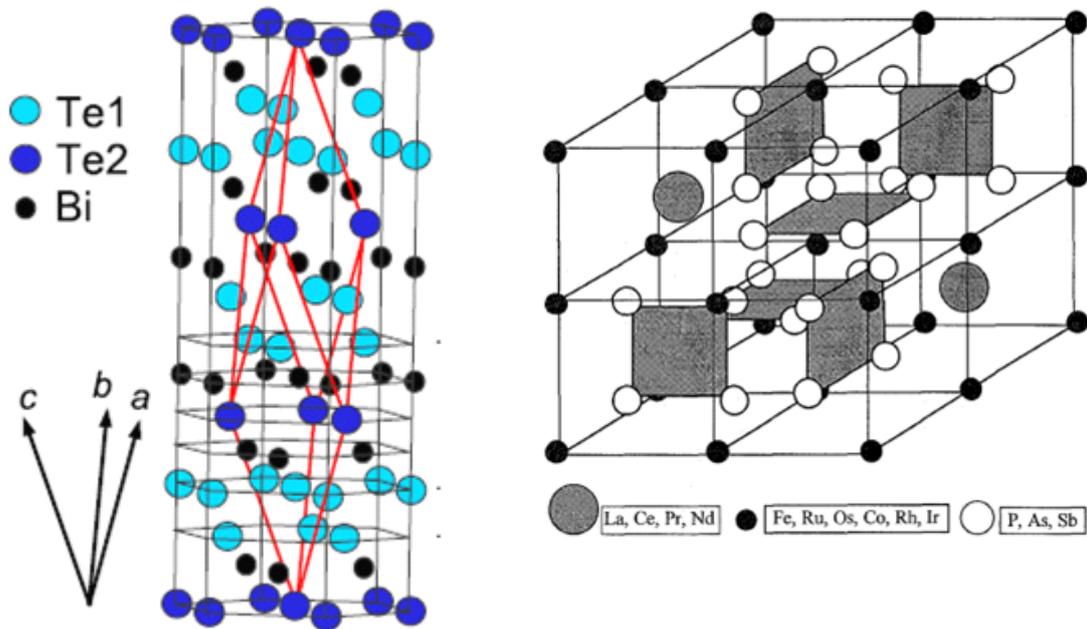


図 1.7 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> の結晶構造(左)[14], スクッテルダイト構造(右)[17].

性能向上の主な理由は、ナノ構造化による熱伝導率  $\kappa$  の改善である。図 1.6 に示す二つの例でも熱伝導率の 50~75 % 程度の減少を示している。

熱伝導率がナノ構造によって減少する原理について説明する。ナノ構造では、物質境界の間隔が小さくなる。後に説明するフォノン(熱キャリアである格子振動を量子化したもの)の平均自由行程 (MFP) より小さい物質境界間隔では、フォノンが障壁に衝突し、散乱が生じ熱キャリア伝播の妨げになる。散乱後のフォノンは鏡面的に反射されるかエネルギー的に分裂し振動数の低い複数のフォノンになるなどして再び熱キャリアとして働くため、結果としてバルク結晶より長い平均自由行程のフォノンが熱キャリアとなり、再びナノ構造にトラップされることによって熱伝導率が低減する。

図 1.8 に、バルクシリコンでの平均自由行程と累積熱伝導率の計算による関係を示す[18]。この図は MFP を 0 から積分し、熱伝導率への寄与を表したものであり、一定以上の平均自由行程を持つフォノンをカットした場合の熱伝導率を確認する際に有用である。もし代表長さ 100nm のナノ構造を作製し、それによって 100 nm 以上のフォノンをカットできるとすればバルクシリコンの熱伝導率である 145 W/mK の 10%、つまり 15 W/mK の材料を作製することができる。

また、シリコンでの主な熱キャリアとなる平均自由行程の範囲が 100 nm~1 mm であることも分かり、その範囲のフォノンをカットするナノ構造を作製するといった目安になる。

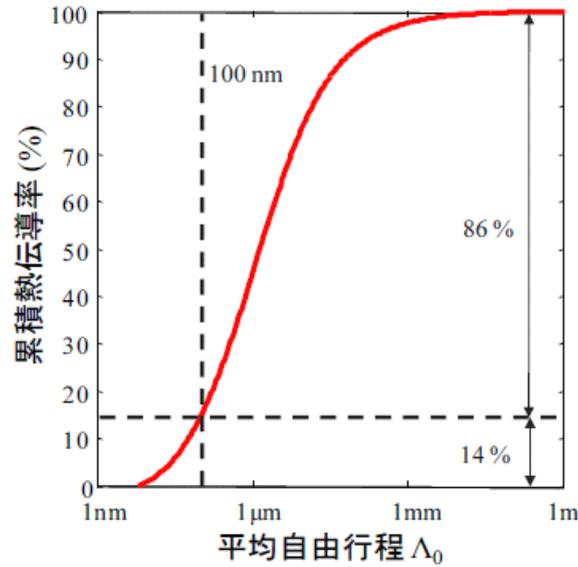


図 1.8 バルクシリコンの規格化熱伝導率のフォノンの MFP 寄与の関係 (300 K)[18].

#### 1.4 格子熱伝導率の原理とフォノン散乱

フォノンとは，半導体及び絶縁体で主となる格子振動による熱キャリアを量子としてみなしたものを示す．熱伝導はフォノンだけではなく電子や正孔がキャリアとなる．それぞれの熱伝導の寄与の仕方は材料のキャリア密度，結晶や材料の構造，温度によって異なる．この節ではフォノンによる熱伝導を説明する．

格子振動とは熱エネルギーによって結晶を構成する原子が振動する現象であり，熱キャリアとなる．格子振動を量子化したものをフォノンと呼ぶ．

通常，結晶は隣り合う原子同士が結合することによって構成されているが，格子振動は，結晶内の原子が隣り合う原子の運動エネルギーにより振動することによって引き起こされる．熱伝導特性は結晶を構成する原子，欠陥，結晶構造等によって決定される．例として，高い伝導率を示すものの代表としてはダイヤモンドやカーボンナノチューブがあり熱伝導率は 400~6000 W/mK と高い[19][9]．その要因は軽い単一原子で構成されるためである．

フォノンによる熱伝導率  $\kappa_{ph}$  は，熱容量  $C$  及び群速度  $v_g$ ，平均自由行程  $\Lambda$  を用いて，

$$\kappa_{ph} = \frac{1}{3} \int C(\omega) v_g(\omega) \Lambda_{ph}(\omega) d\omega \quad (1.9)$$

である．また平均自由行程は緩和時間  $\tau$  を用いて

$$\Lambda_{ph} = v_g \tau \quad (1.10)$$

と表現される．群速度はバルクのフォノンバンドの傾き  $d\omega/dk$  によって決定される．

前章で述べたように、一般的な材料では、ナノからマイクロ領域の材料でフォノンに影響を受け始め、障壁でのフォノンの散乱により熱伝導率を下げる事ができる。また、MFPと周波数についても関係があり、図 1.9 に示すように低い MFP は高い周波数のフォノンであることが分かる[20]。このことは光の散乱と同様に周波数の高いものが散乱されやすいことと似ている。また、低温領域ではフォノンの MFP は増加する。それに従い熱伝導に寄与する MFP の領域も変化し図 1.8 のグラフが右方向にシフトする。結果、寄与するフォノンの波長帯が長くなり障壁の散乱のされ方が変化する。後の 1.4.1 に示す式のようにフォノンの障壁散乱は表面ラフネスと波長によって変わるとされ、波長がラフネスより十分に長いと鏡面散乱的になり、逆に波長が短いと散乱方向が拡散的になる。

障壁散乱だけでなくフォノンが散乱する要因は複数あり、フォノン同士の散乱である Umklapp 散乱、不純物による不純物散乱などがある。Umklapp 散乱は格子振動が活発化する高温領域で主な散乱要因となり、不純物散乱は高周波数のフォノンに影響する。

緩和時間  $\tau$  は各種の緩和時間を含む Matthiessen's rule によって決定され、それぞれの逆数の和をとった形になる。

$$\tau^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_I^{-1} + \tau_U^{-1} + \dots \quad (1.11)$$

(それぞれ境界散乱、不純物散乱、Umklapp 散乱による要素)

以上により、各種散乱を効果的に利用し、幅広い周波数帯のフォノンを散乱させる材料を作製することが低熱伝導率につながり、高い ZT を達成することにつながる。

各種散乱は、適用する材料や温度帯によって効果の大小が決まる。次節から各種散乱の説明をする。

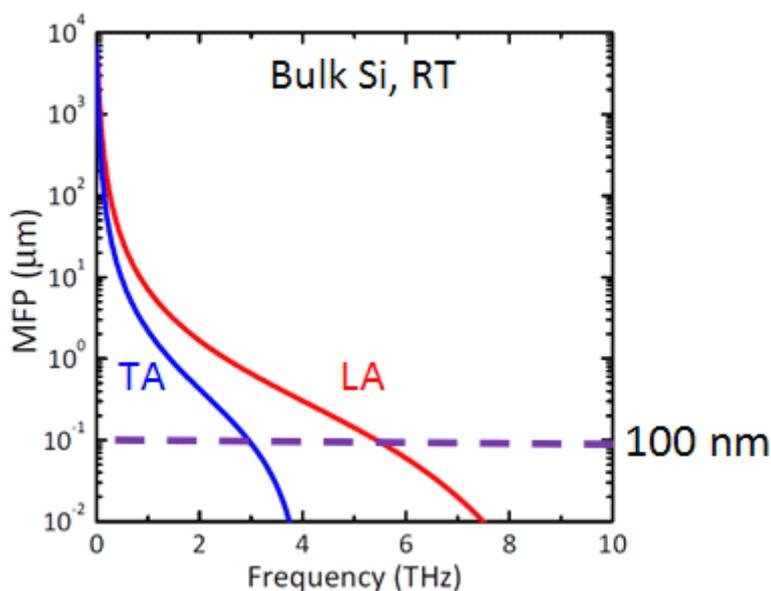


図 1.9 バルクシリコンのフォノンの MFP と周波数の関係 (300 K)[20].

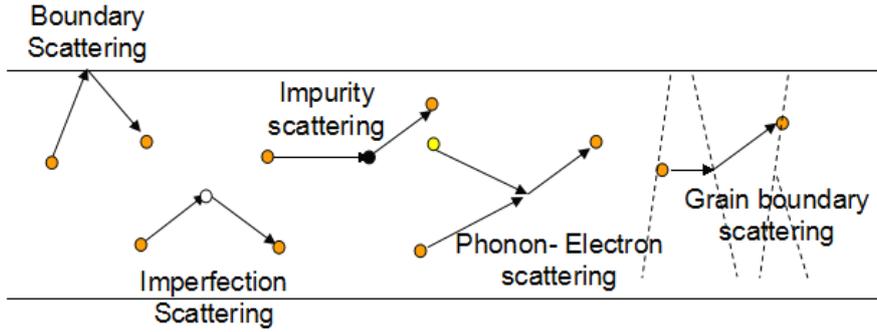


図 1.10 ナノ構造におけるフォノン散乱のイメージ.

### 1.4.1 境界散乱

境界散乱とは、物質間の境界によって生じるフォノン散乱のことである。ナノ構造などの境界間が短い試料で影響が大きい。バルクの群速度  $v_g$ 、構造等の代表長さ  $L$  を用いて、境界散乱による緩和時間  $\tau_B$  の逆数である境界散乱頻度は、

$$\tau_B^{-1} = \frac{v_g}{L} \quad (1.11)$$

と表される[21][22]。この式より代表長さが小さい構造では境界散乱の頻度が上昇することが分かる。この式は完全に拡散的な散乱の場合の近似であり鏡面反射を考えた散乱頻度は、

$$\tau_B^{-1} = \frac{v_g}{L} \left( \frac{1 - \rho(\omega)}{1 + \rho(\omega)} \right), \quad \rho(\omega) = \exp[-(2\eta_{\text{eff}}\omega / v_g)^2] \quad (1.12)$$

$\rho$  は鏡面反射率、 $\eta_{\text{eff}}$  は実効ラフネスである。周波数が低い領域では鏡面反射となり散乱頻度に影響を及ぼさない。また代表長さを小さくすることで散乱が増加することが式よりわかる。境界散乱の特徴は、拡散反射ならば代表長さ以上の MFP のフォノンに影響を与えることである。この特徴は他の散乱ではみられないためその他の散乱と併用が見込める。勿論、図 1.9 から MFP の長い  $\mu\text{m}$  程度以上に推移すると、周波数が急激に低くなるため鏡面反射率が高くなり熱伝導への影響が小さくなる可能性があることも考慮に入れる必要がある。また一般的に低温では、フォノンの平均自由行程が長くなるため境界散乱の影響は大きくなり、熱伝導率が減少する。

### 1.4.2 不純物散乱

不純物散乱は、結晶内の質量数の異なる不純物によってフォノンが散乱される現象である。不純物散乱の緩和時間  $\tau_I$  は定数  $A$  を用いて、

$$\tau_I^{-1} = A\omega^4 \quad (1.13)$$

で近似される[21]。また原子配列の欠損による散乱も  $\omega$  の 4 乗に比例し、定数  $A$  の違いにより表現することができる[22]。式より周波数の高いフォノンに対して影響が大きいことが

わかる。例えば合金である SiGe でも同様な効果が生じ、高周波数帯が影響を受け主な熱キャリアが低周波数帯に変化し、図 1.8 のような累積熱伝導率の平均自由行程依存を見た場合、バルクシリコンと比較し高い平均自由行程帯での寄与を持つ。

### 1.4.3 粒界散乱

粒界散乱は多結晶材料で生じるフォノン散乱である。ある周波数帯のフォノンの粒界散乱の式は、群速度  $v_g$ 、グレインサイズ  $d$ 、鏡面反射率  $p$  を用いて

$$\tau_{\text{grain}}^{-1} = \frac{v_g}{d} \left( \frac{1-p(\omega)}{1+p(\omega)} \right) \quad (1.14)$$

となり、境界散乱と同様に表せる[21][22]。ただし、鏡面反射率については粒子の形状やサイズといった詳細な情報が必要となるため詳しく知られていない。

式から低い鏡面反射率のフォノン、つまり高い周波数帯のフォノンに対して粒界散乱が起きることが分かる。粒界は高い周波数帯のフォノンを主に散乱し、図 1.7 の MFP と累積熱伝導率の関係では MFP が長い領域にシフトすると考えられる。

多結晶粒子はグレインサイズを成長温度で変化させることができ、高温で結晶性がよくなり構成する粒子が大きくなる。図 1.11 に示すように、バルクシリコンでは 570°C 程度で多結晶化がおき、それ以降の成長温度では熱伝導率が高くなっていることからグレインと熱伝導率の関係性を確認することができる[23]。

粒界散乱は高い周波数帯のフォノンに主な影響を与え、また、成長温度次第でサイズが人工的なナノ構造と比較しナノからマイクロレベルまで広く存在するように設定できるため、ナノ構造による境界散乱ではカバーすることができない短い平均自由行程帯のフォノンをブロックすることができ、熱電材料の改善に応用できる可能性がある。ただし電気的な特性を単結晶と比較し大幅に下げないようにグレインサイズを設計する必要がある。

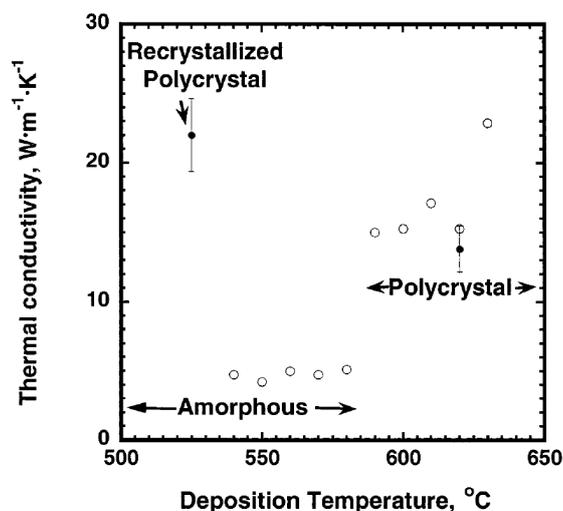


図 1.11 シリコンの成長温度における結晶性及び熱伝導率の関係[23]。

### 1.4.4 Umklapp 散乱

Umklapp 散乱はフォノン同士の散乱であり，フォノンの動きが活発化する高温で主に影響する。散乱の式は定数  $B$  を用いて，

$$\tau_U^{-1} = BT^3\omega^2 \quad (1.15)$$

フォノン周波数の二乗に比例し温度に影響する。

図 1.12 のように  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が他の物質とは異なりきわめて低い温度である 10 K 以降で熱伝導率が減少するのは主にこの散乱のためとされている。逆に 10 K 以下の極低温では MFP が長くなるため境界散乱と不純物散乱の影響が大きくなっている。

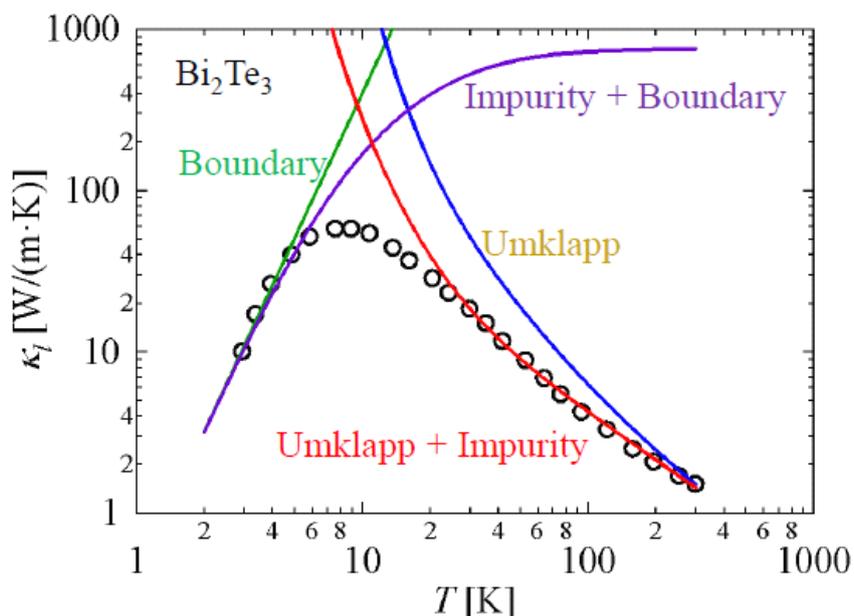


図 1.12  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の温度帯による散乱の影響[24].

### 1.5 電気キャリアによる熱伝導

金属のような自由電子をもつ材料では電子つまり電気キャリアが熱のキャリアとなる。金属では銀，銅，金が代表的な熱伝導率の良い材料である。熱伝導率を決定する要素は，格子定数が大きい，自由電子の数，原子軌道（電子をトラップしやすい  $d$  軌道が埋まっていると熱伝導率が良い）といった要素で決まる。電気キャリアの寄与は，図 1.13 によると格子熱伝導率の低い  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  では，キャリア濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以上で始まるとされている[25].

一般的に電気キャリアによる熱伝導率の低減は難しい。なぜなら電子や正孔の MFP は 10nm 程度であり，数百 nm 程度のフォノンの MFP と比較して，ナノ構造による散乱は起こりにくいからである。電気伝導率に関しても同様な理由で，100nm 程度のナノ構造において減少する電気伝導率は熱伝導率の減少と比較して小さい。多結晶やアモルファスでは

数 nm の結晶界面を実現することができ、電子正孔の散乱が期待できるが電気性能の劣化につながる。そのため電気伝導率と熱伝導率の比が最も高くなる関係を模索する必要がある。

半導体への不純物ドーピングでも、電気的キャリアの濃度増加による熱伝導率の変化が問題となる。1.1.2 で示したとおり、熱伝導率は  $\kappa_{EL}$  が増加し結果として増え、キャリア濃度が増加することで電気伝導率もゼーベック係数も変化する。

しかし、ドーピング濃度変化によるシリコンの熱伝導率は図 1.13 に示されるように一般的にドーピング濃度に従い増加傾向にあるといわれているが[25]、図 1.14 に示すようにドーピング濃度の増加によって一様に増加するとはいえない。熱伝導率は  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  以降で減少傾向にあるという報告もある[26]。シリコン結晶の Si の密度は  $10^{28} \text{ cm}^{-3}$  オーダであり、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  のオーダでは不純物の割合はきわめて小さく十分に無視できる。しかし、ドーピングによる熱伝導率の減少は図 1.14 より大きいことが分かる。その原因は、不純物による格子熱伝導率の低減、電子-フォノン散乱、ドーピングによる結晶の変化（特にアニール時）が考えられるが、その影響について適格に論じている研究は少なく、今後研究される必要がある。

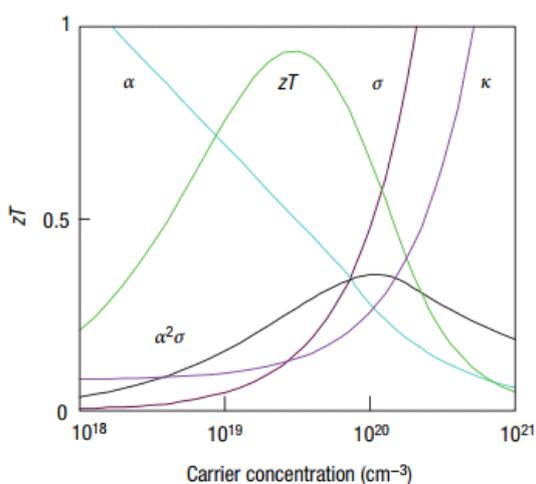


図 1.13  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のキャリア濃度による熱電性能の変化[25].

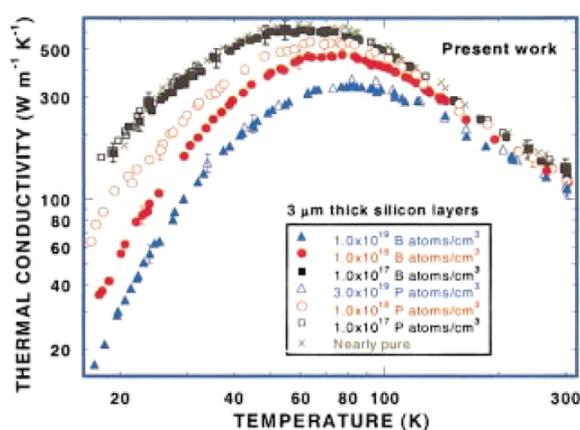


図 1.14 ドーパント及びキャリア濃度による熱伝導率の実験値[26].

## 1.6 熱電材料開発の現状課題と解決法

現状の大きな課題は材料の選択性である。図 1.15 に示すように、材料によって  $ZT$  は異なる温度帯でピークを示す[4]。各材料は、ピークの急峻さから  $\pm 50$  度程度しかカバーできないことが分かり、また、800 K 以降の材料はあまり開発されていないことが分かる。また、主な材料は環境負荷が大きいものであり、また、希少金属であり制限も多い。これらの要因からシリコン系材料の開発は有意であると考えられるが、現在、高い  $ZT$  を持つシリコン系材料は  $\text{SiGe}$  を除いてないという状況である。シリコンはその他の熱電材料と比較し高い熱伝導率を持つため、低い性能を示す。

そこで近年、シリコン系の材料をナノ加工し熱伝導率を下げるという研究が多くなされている。次節にその研究例を示す。

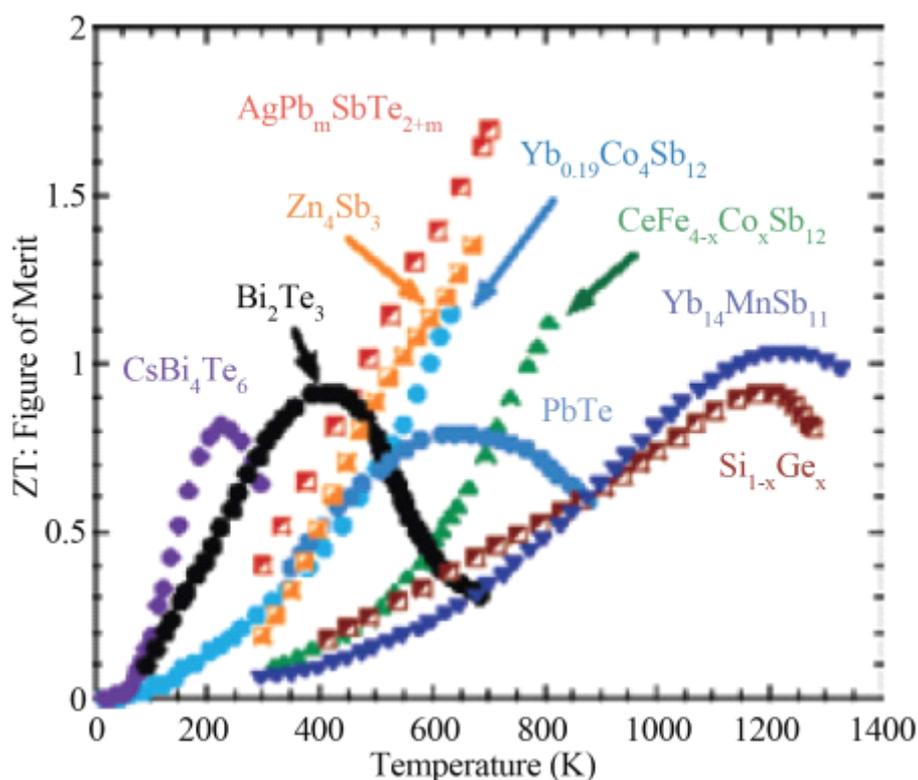


図 1.15 温度帯での各材料の熱電性能[4].

### 1.6.1 ナノ構造の形状による熱伝導率の低減

図 1.16 は、単結晶シリコン薄膜の厚さに対し熱伝導率をプロットしたものである [27]. この熱伝導率は薄膜の面内方向への熱流に対しての値である.

この研究から、厚さ方向は 300 nm 以下ではバルクシリコンと比較し低い熱伝導率を示すことがわかる. また、厚さ 20 nm 程度では 25 W/mK と低い熱伝導率を示す. これは図 1.7 で代表長さ 200 nm 程度のナノ構造を持つ際のシリコンの熱伝導率である. 同様に、厚さ 100nm では代表長さは 1  $\mu\text{m}$  を超える長さである.

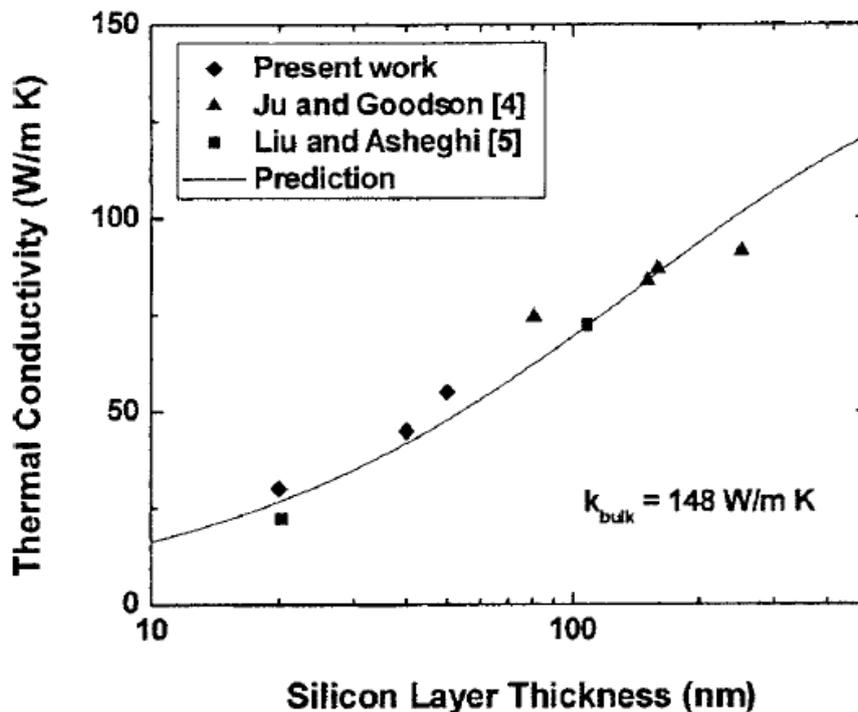


図 1.16 シリコン薄膜の熱伝導率の膜厚依存性[27].

また、図 1.17 はシリコンナノワイヤの熱伝導率特性である [28]. 厚さ 145 nm の薄膜をナノワイヤ化したものであり、室温にて測定された. 結果から、薄膜同様一定に、寸法が縮小する方向で熱伝導率が減少し、60 nm 付近で 47 W/mK を示している.このことから、薄膜はナノワイヤ化することでさらに熱伝導率が低減されることが分かる.

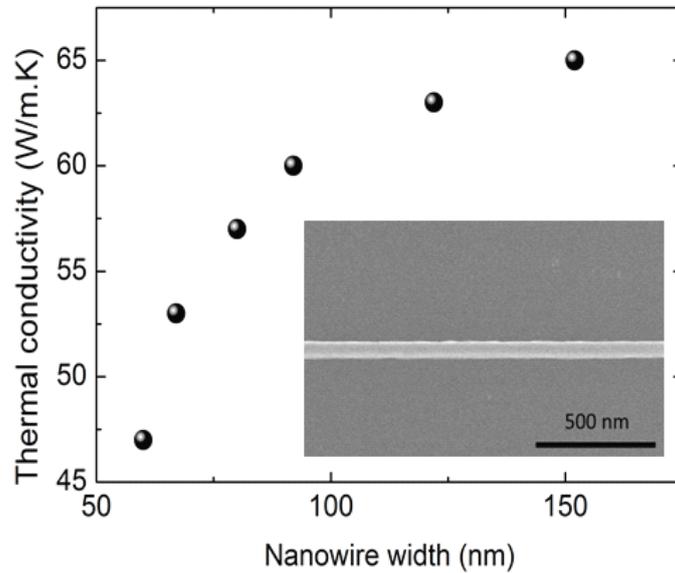


図 1.17 ナノワイヤの幅による熱伝導率特性(厚さ 145 nm)[28].

続いて、図 1.18 は、基板上にナノサイズの金ドロップを作製し、シリコン系ガス雰囲気中でナノワイヤを成長させたものの熱伝導率のデータである[29]。形状は円柱状であり、成長法から単結晶とは異なるシリコンとなることが考えられる。

低温では平均自由行程が長くなるため熱伝導率のピークが見られる。しかしナノワイヤのサイズが小さくなるにつれ低温でのピークが見られなくなる。その理由としては、フォノンの平均自由行程より十分に細いナノワイヤの場合、低温での長い平均自由行程による影響が小さくなることが挙げられる。

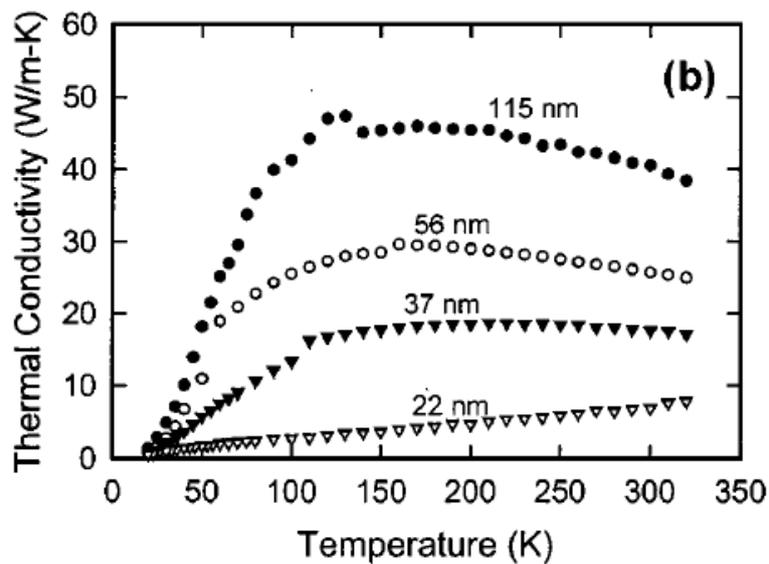


図 1.18 ナノワイヤの幅及び温度依存性[29].

図 1.19 に各形状のナノ構造の熱伝導特性を示す[30]. この研究では, 複数種類のナノ構造を作製し熱伝導率について言及している. ナノメッシュ NM, ナノワイヤアレイ NWA, 薄膜 TF, EBM の 4 種類を作製している. この結果から NM と NWA が低い熱伝導率を示していることがわかる. その原因としてこの論文では, Surface/Volume のためと説明しており, 界面が増加することでフォノン散乱が増加したためであると解釈している. また, NWA の S/V が NM より高い値であるのに関わらず熱伝導率が高いのは, NM が二次元的な構造であり, フォノンの逆方向散乱を起こしやすいためだと考察される. 同様の理由で TF と EBM の結果についても説明できる. また低温ではそれらの差が小さくなっていることも推察される. この原因は 100K 程度の温度では寄与する平均自由行程帯がナノ構造のサイズより十分に長いため, 散乱効果を受けやすくなり差が小さくなったということが考察される. これらの結果によりナノ構造の熱伝導率低減には, 比表面積及び構造の種類の種類を考慮する必要があるといえる.

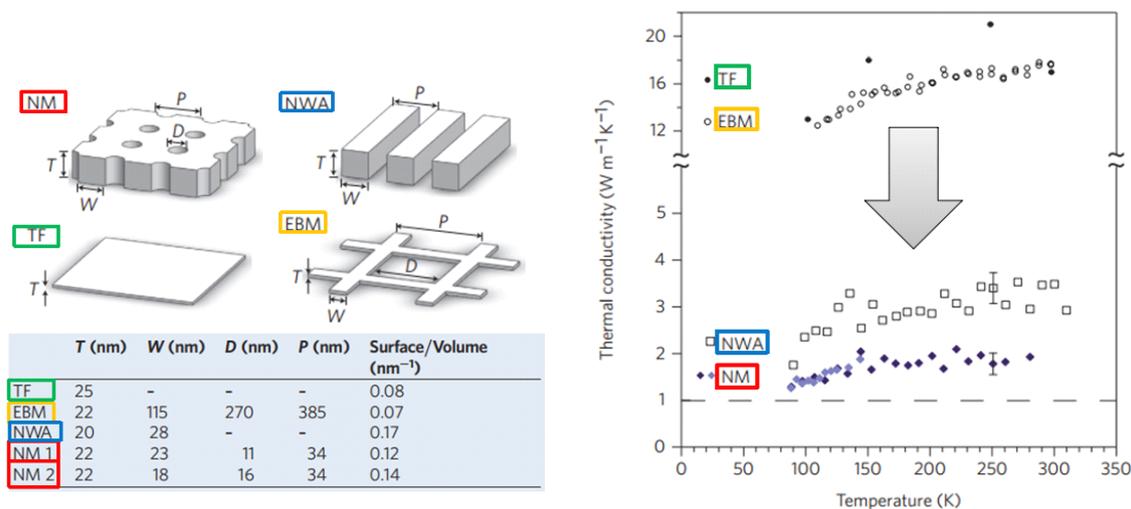


図 1.19 各形状におけるナノ構造の熱伝導率[30].

次に多結晶シリコンの熱伝導率について述べる. 図 1.20 のデータは二種類の厚さ 1  $\mu\text{m}$  の多結晶薄膜での面内方向の熱伝導率を表している. 室温では A の 20 W/mK と比較し B の 10 W/mK のほうが熱伝導率は低い. その原因は, フォノンの進行方向が面内方向であることから平均自由行程の長いフォノンの影響を減少させることであると考えられる. 低温では熱伝導に寄与するフォノンの平均自由行程の帯域は高くなり, 低周波のフォノンがメインとなると考えられる. そのため多結晶のグレイン散乱の効果が小さくなると思われるが, 単結晶と比較しても低温でも差が十分に見られる. この結果は薄膜の厚さが小さく長い平均自由行程のフォノンが寄与しにくい結果とも考えられるため, 断面方向での熱伝導の検討が必要である.

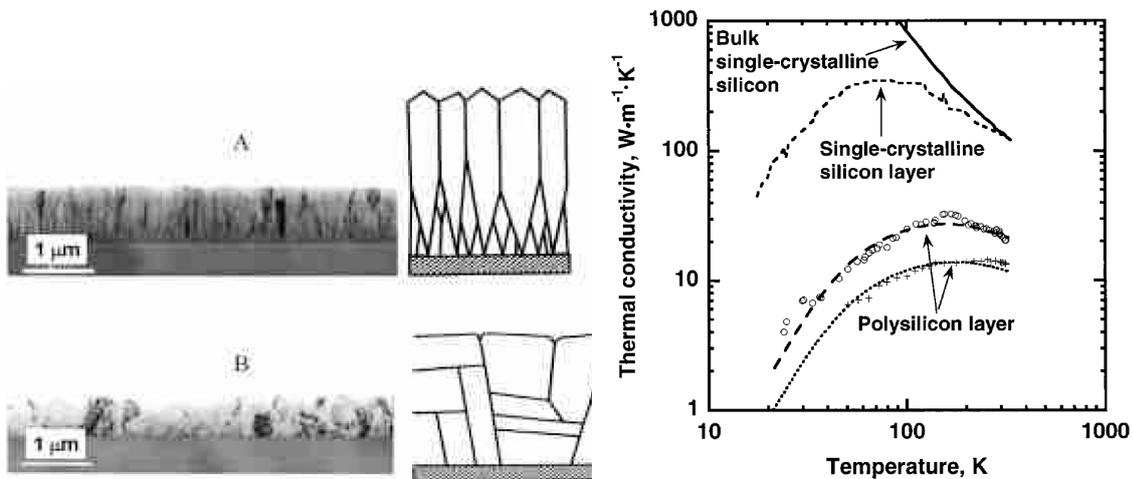


図 1.20 厚さ  $1 \mu\text{m}$  の多結晶シリコンの熱伝導率特性[23].

(○は A, +は B)

### 1.6.2 フォノンニック結晶による熱伝導の低減

フォノンニック結晶は、周期性を持たせたナノ構造であり、新たなフォノンバンドを形成させ熱流をコントロールすることができる。今までの節では主に散乱による熱伝導変化を主としたインコヒーレントな熱伝導を説明したが、フォノンニック結晶ではフォノンの波動性を利用したコヒーレントな熱伝導を主とする。フォノンニック結晶の効果は実証段階ではないが計算による論文が多い[31][32][20].

通常バルクではフォノンバンドは第一ブリルアンゾーンの関係より格子定数  $a$  を用いて、波数空間で  $0$  から  $\pi/2a$  が重要なエリアとなるが、例えば結晶周期を  $1 \mu\text{m}$  とすることで、 $\pi/2 \times 1 \mu\text{m}$  と短い範囲となるためバンドの折りたたみが生じバンドがフラットになり群速度が減少しバンドギャップが生じるという原理である。フォノンニック結晶の効果は結晶周期とフォノンの平均自由行程が比較できる程度で無ければ確認することはできない。そのため平均自由行程が長くなる低温領域で確認できる。本研究はフォノンニック結晶を扱うが室温での測定のためこのような効果は得られないことを先に述べておく。

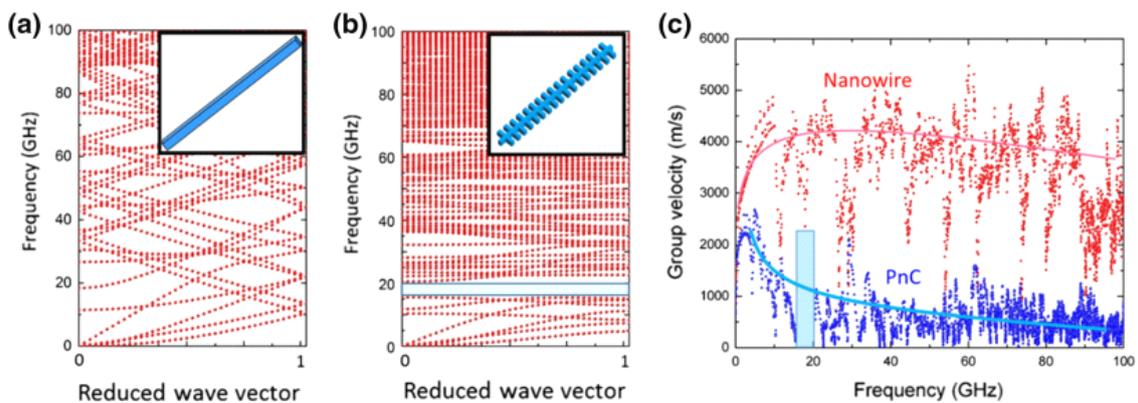


図 1.21 (a)ナノワイヤのフォノンバンド, (b)1次元フォノンニック結晶のバンド, (c)群速度の比較[33].

### 1.6.3 多結晶化による熱伝導率の低減

単結晶と多結晶シリコンの熱伝導率の違いを生み出しているのは粒界散乱である。グレインでは主に高い周波数を持つフォノンが散乱される。

第1章にて、平均自由行程と周波数の関係を示したように、短い平均自由行程では周波数は高い数値を示す。そのため多結晶化によって影響を受ける平均自由行程帯は図 1.22 のようになる（図は単結晶シリコンの熱伝導率曲線である）。そのため、メインの熱キャリアは平均自由行程の長いフォノンとなる。続いてナノ構造では長い平均自由行程帯が影響を受ける。多結晶によって寄与率が高くなった平均自由行程の高いフォノンがブロックされることになるため、多結晶とナノ構造の併用は可能であると考えられる。

しかし、ナノ構造による散乱とその他の散乱を利用した熱伝導率の低減に関しては実験データが少なく、ナノ構造と多結晶グレインのフォノン散乱に関しても、効果が併用することが可能かという検証を行う必要がある。この研究では、多結晶シリコンの薄膜をトップダウンで加工しナノ構造を作製し熱伝導率の測定を行う。この結果により、多結晶の BiTe, GaAs, SiGe といったものの熱電性能をナノ構造によってさらに、向上させられるかどうかを予測することが可能になると思われる。

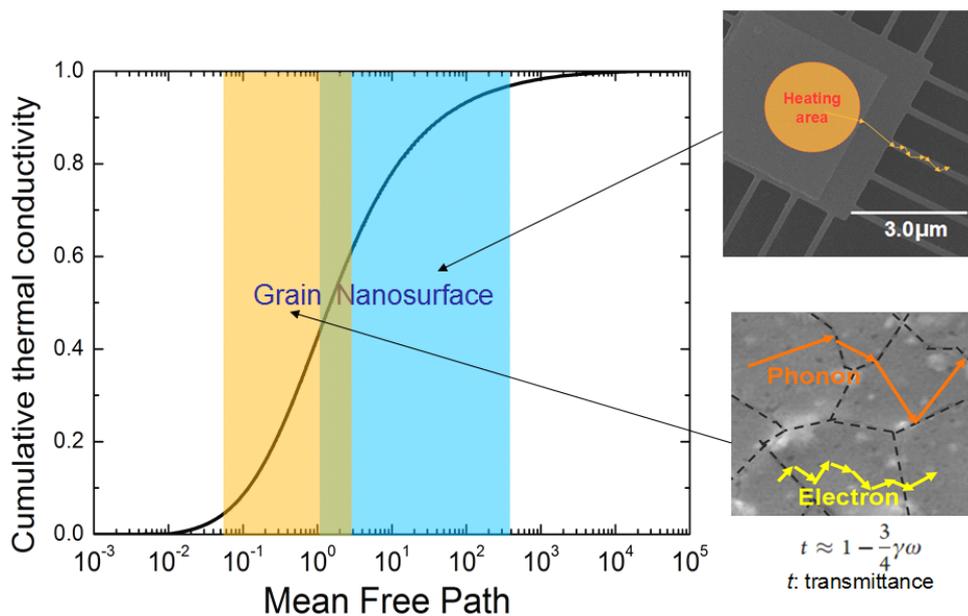


図 1.22 多結晶シリコンのナノ構造化における熱伝導率の変化予測。

### 1.6.4 各種散乱を併用した熱伝導率の低減

図 1.23 はバルク PbTe に不純物，ナノ SrTe 結晶，グレインを組み合わせた際の  $ZT$  及び格子熱伝導率の変化を示している[34]. ナノ SrTe 結晶は $\sim 20$  nm, 多結晶グレインのサイズは $\sim 2 \mu\text{m}$  と異なりその違いによってフォノンの平均自由行程を広くカバーし熱伝導率を低減させる狙いがある. 結果, もともと 800 K 周辺で  $0.9\text{W/mK}$  と低い PbTe の格子熱伝導率をさらに下げることに成功し,  $ZT$  ももとの材料の 2 倍の 2.2 まで向上させている.

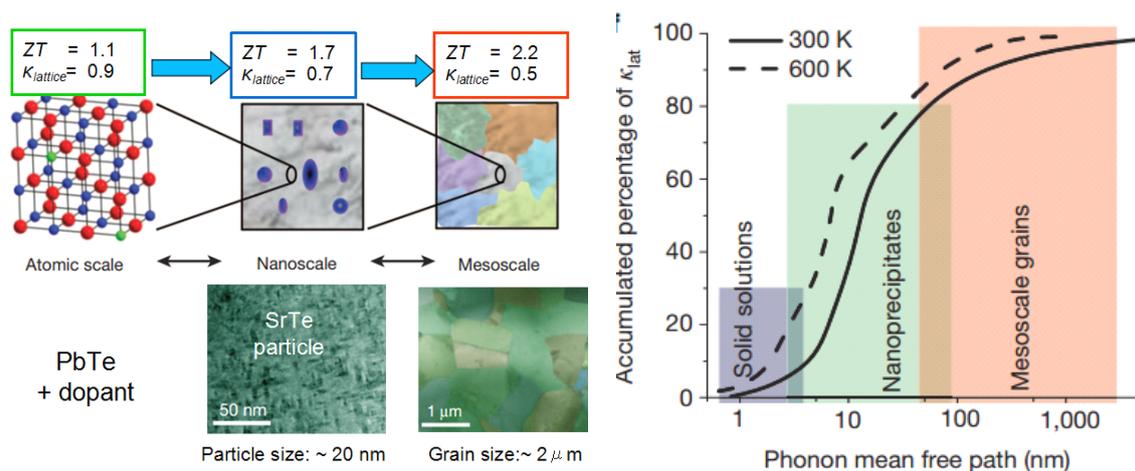


図 1.23 バルク PbTe の SrTe ナノ結晶及び多結晶グレインを導入した際の性能[34].

### 1.7 研究テーマ及び研究手法

本章では, 熱電発電の概要, 性能向上のために行われているアプローチについて述べた. 現状課題としては, 変換効率が低いということ, 太陽電池や CMOS トランジスタでは使われない希少金属を使わざるを得ないということである. この二つを解決することで, 実用化や大量生産が可能になると考えられる. その解決法として, 現在  $ZT$  が低いシリコン(室温にて  $ZT=0.01$ )をナノ構造化することで長い平均自由行程をもつフォノンをブロックし熱伝導率を低減し性能指標を挙げることは有効である.

本研究ではさらなる熱伝導率の低減を目指し, 多結晶による粒界散乱・ナノ構造による界面散乱の併用によるマルチスケールでのフォノン散乱が生じることを期待し, 多結晶シリコンのナノ構造を設計・作製した.

また, それらの二つの相乗効果の有効性と, ドーピングによる電気キャリアの増加の効果等を測定し考慮することで, 実用化に近い条件での熱伝導率の推定を行い, 今後行われるべき研究の方針について論ずる.

## 第2章 ナノワイヤ及びフォノンナノ結晶の設計と作製評価

### 2.1 はじめに

多結晶シリコンの熱伝導率については様々な結果が報告されており，一般的に室温付近で単結晶シリコンの熱伝導率である  $150 \text{ W/mK}$  と比較し低い値を示す．しかし，多結晶シリコンをナノ構造化したものについては報告例が少なく，結晶性とナノ構造の併用による熱伝導率への効果は不明である．

この章では，まず結果を述べる前に試料作製に使用した多結晶シリコンの情報及び作製プロセスについて説明を行った後，熱伝導率測定用の試料の構造の SEM イメージを示す．

### 2.2 多結晶シリコンの熱電応用可能性

多結晶シリコンは，単結晶シリコンと比較すると精製が簡単でありコストも単結晶の  $1/4$  程度と低く，使用例として大面積化する必要がある太陽電池やディスプレイ表面の TFT(Thin Film Transistor)として利用される．多結晶シリコンはナノ~マイクロレベルの単結晶粒子で構成されており，界面による電子や格子振動といった電気及び熱伝導に影響を与える．熱電発電への応用を考えた際には熱伝導率が単結晶より低いという点で都合が良い．シリコン材料は，現在熱電デバイスの主流の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  などと比較し，環境影響が少ない，低コストというメリットがある．またシリコンのナノプロセスは豊富であり，現在の半導体デバイスがシリコンベースであるため安価かつ現在のデバイスに組み込むことを考えても都合が良い．

一般的にグレインのサイズが小さいと熱伝導率の減少が起こるが，電気特性も下がるのが問題となる．通常，CVD などの大面積用の製造プロセスにて結晶化された多結晶シリコンは熱伝導率が元の  $30\%$  程度になるが，太陽電池研究での比較によると電気伝導率は  $70\%$  程度と熱電発電の  $ZT$  向上において多結晶化は問題にならないといえる[24]．

代表的な材料である BiTe とシリコンの室温でのゼーベック係数，電気伝導率，熱伝導率の比較を示す．室温付近で  $ZT$  は  $100$  倍異なるが，熱伝導率も  $100$  倍であるため熱伝導率で BiTe は優秀であることが分かる[13]．このことから，シリコンの熱伝導率を下げることで  $ZT$  を改善する要素であるといえ，熱伝導率を下げる多結晶化は有効であるといえる．

本研究では，単結晶 Si よりも安価な熱電材料として多結晶 Si を今回選択し，ナノ構造化による熱伝導率の低減効果を調べる．

## 2.3 過去の研究

図 2.1 は多結晶シリコン薄膜(厚さ 300 nm)の熱電特性であり, フレイブルグ大学の IMTEK の研究グループによって測定されたものである [35]. p 型はドーパントがホウ素でありドーパ濃度のオーダーが  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , n 型はリンでありドーパ濃度のオーダーは  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  である. 結果から分かるように, ゼーベック係数はドーパの低い p-doped が高くなり温度上昇に伴い上昇, 電気伝導率はドーパの高い n-doped が高く温度変化が少ない, 熱伝導率では単結晶シリコンの  $145 \text{ W/mK}$  より低い値を示しているが, 図 1.15 とは逆に高いドーパ濃度で低い値を示している.

この手法はすべて電気測定によって行われており, 電気伝導率, 熱伝導率, ゼーベック係数全ての値を出すことが可能だが, 問題として試料の面積の問題から EB 描画装置を使用しでの作製が難しいことが挙げられ, ナノ構造のサイズ依存性等の系統的なデータを出すことが難しい.

そのため, 本研究では前回同様のプロセス通りで作製した  $145\text{nm}$  の多結晶シリコンの薄膜を依頼し, ナノ加工を行い我々の研究室の測定設備によって多結晶シリコンナノ構造の熱伝導率の特性を調べることで熱電材料としてのシリコンの応用可能性を模索する.

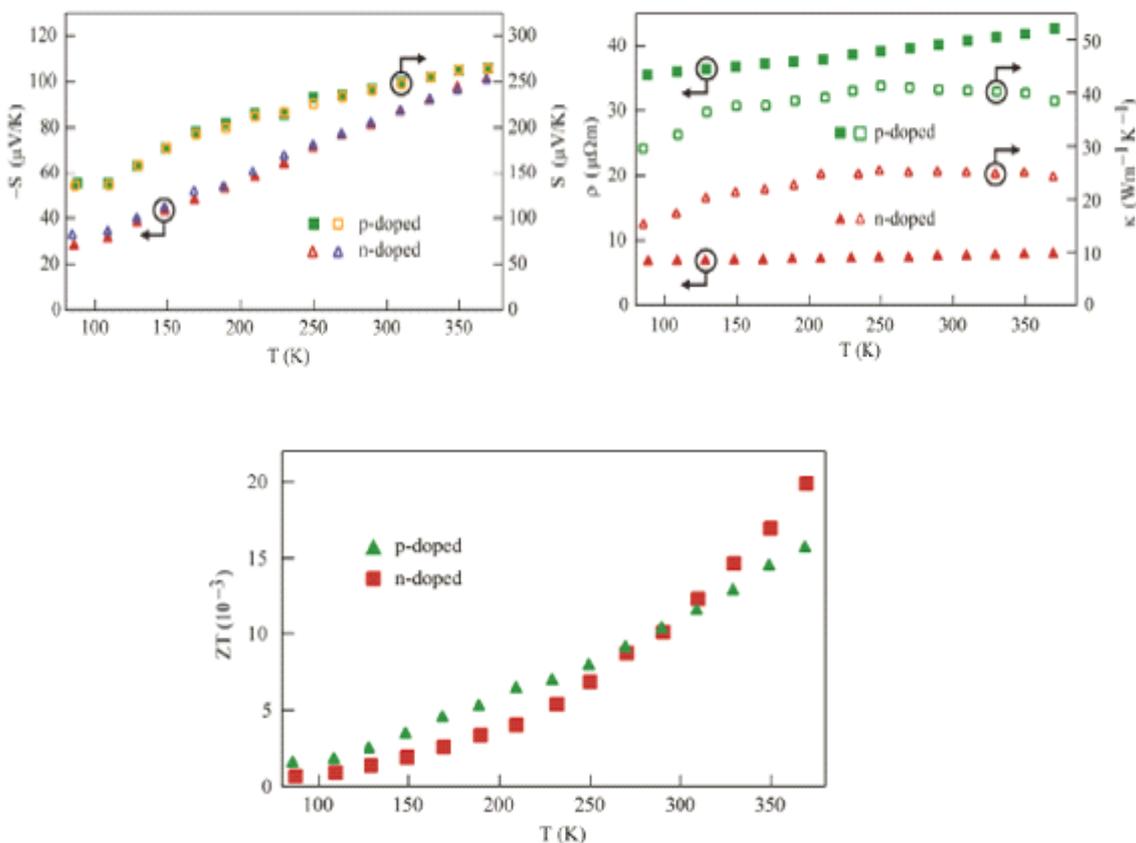


図 2.1 多結晶薄膜(300nm)の熱電材料特性[35].

## 2.4 多結晶シリコン薄膜の構成

試料はシリコン基板の上に  $1\ \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  層,  $145\ \text{nm}$  の多結晶 Si 層を CVD 法によって堆積したものを使用した. 成長温度は, 未ドーブ:  $900\ \text{K}$ , n 型:  $850\ \text{K}$ , p 型:  $830\ \text{K}$ , ドープの条件は  $1320\ \text{K}$  で  $30\ \text{分}$   $\text{N}_2$  雰囲気中にて行った(以降それぞれ undoped, n-doped, p-doped と呼ぶ). 今回はドーブによる電気キャリアの影響を調べるために 2.3 節の作製と同様に飽和するまでドーブを行い, p 型ではホウ素をオーダで  $10^{19}\ \text{cm}^{-3}$ , n 型ではリンを  $10^{20}\ \text{cm}^{-3}$  ドープした多結晶 Si を用意した.

各基板断面の TEM イメージを図 2.2 に示す. それぞれの試料にて, グレインの境界を見ることができ, 斜方状のグレインであることが分かる. 図 2.3 に示すそれぞれのグレインのサイズのヒストグラムから undoped では  $30\ \text{nm}$ , n-doped では  $250\ \text{nm}$ , p-doped では  $60\ \text{nm}$  程度のグレインサイズの情報が得られた. それぞれのグレインサイズが異なる理由として, まず作製温度による違いが考えられる. ドープを行ったものは高いグレインサイズとなった理由はドーブの温度による再形成のためである. p 型のドーパントとして用いたホウ素は多結晶中に局在しないが, n 型のリンはグレイン境界に局在化するとされる[9]. p 型と n 型で大きなグレインサイズの差が見られたのは, そのようなドーパントの特徴の違いによる影響だと考えられる.

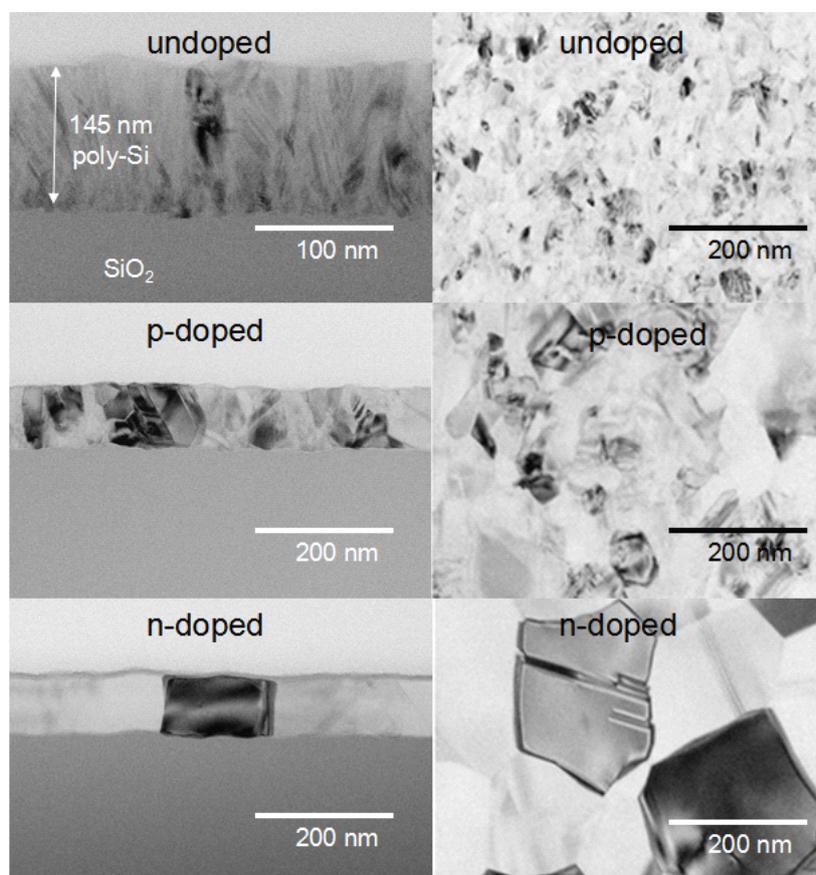


図 2.2 undoped, p-doped, n-doped 基板の断面(左), 俯瞰図(右).

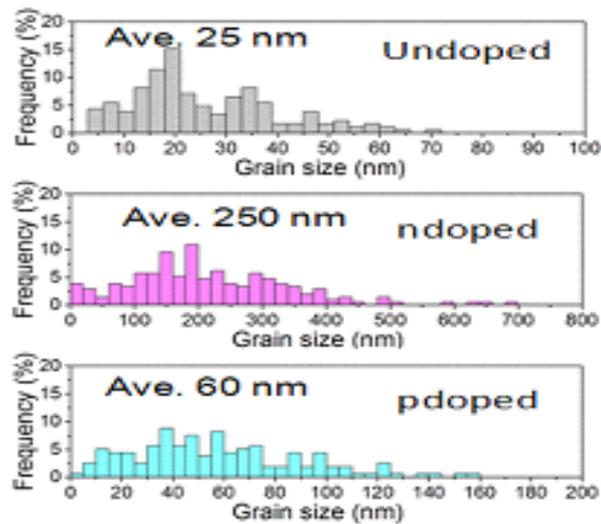


図 2.3 各種多結晶シリコンのグレインサイズのヒストグラム.

## 2.5 ナノ構造の寸法及びデザイン

今回作製した構造はナノワイヤと二次元フォノン結晶(以降 2DPnC)である.

ナノワイヤは表面ラフネスや幅の不均一性によって結果に誤差が出やすい構造である. そのため図 2.4 のように複数本のナノワイヤを持つ構造を作製することによってそれらの誤差を平均化し誤差を小さくする. その他のメリットは, 試料をエアブリッジ構造にする際に支えやすいということが挙げられる. ナノワイヤでは幅を変化させることでフォノン散乱効果の増減による熱伝導率の変化を観測する. 幅の設計値は 50, 75, 100, 125, 150 nm を設定した. また, 近年研究されている 2DPnC においても作製を行った. 表 2.1 のように周期とエアホールのサイズを変化させることで特性を観察する. 熱伝導率減少確認のリファレンスとして, 5  $\mu\text{m}$  の幅の薄膜を作製した.

表 2.1 2D-PnC の設計値

2D-PnC	
Period	Diameter
300	90
	110
	130
	150
	170
	190
	210
	230
	250
	270

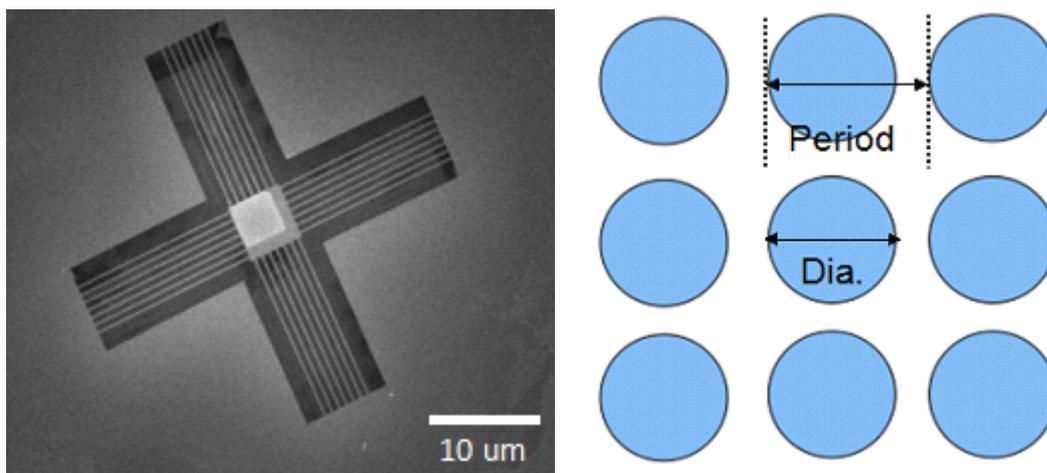


図 2.4 ナノワイヤの構造(左)[28], 2DPnC 構造のイメージ(右).

## 2.6 試料作製法

作製プロセスは①クリーニング, ②スピンコート③EB リソグラフィ④現像⑤金属蒸着⑥EB リソグラフィ&現像⑦ドライエッチング⑧HF エッチングの順に行った. 各行程のイメージを図 2.5 に示す(構造は 2DPnC).

今回作製する試料のサイズは, 光学測定でのレーザ半径以上のサイズである必要があり, 反射部として中央部のアルミ板(4×4 μm)が必須である. その周辺にナノ構造をパターンニングし, 熱が基板厚さ方向に逃げないためにナノ構造の下部の犠牲層である SiO<sub>2</sub> を取り除くことによって完成する.

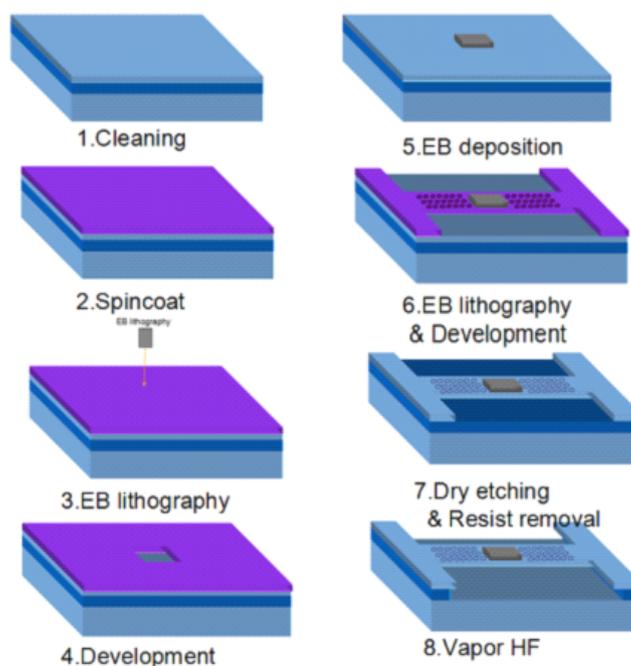


図 2.5 ナノ構造作製のプロセスフロー.

### 2.6.1 ナノデザイン

電子線描画装置に描画させるパターンは、Python の CAD デザインプログラムを用いて作成した。この方法では、作製したいデザインを作製するクラスを用意し、そのクラスに変数を定義し、クラス呼び出しの際に変数のみを変更することで、複数のデザインを生成することが可能であり、その変数依存性を調べることができる。

今回の研究では主に、熱伝導率がナノ構造の幅や空孔等の障害物、周期の大きさに依存すると予想されるため、それらを変数化することによってナノワイヤ、2DPnC 構造の CAD デザインを作成した。またそれぞれの構造で、構造の周辺の比較的広いエリア、ナノワイヤ周辺や空孔等のナノレベルの精度が必要なエリアのレイヤを分けることで電子線描画の際にドーズ量を制御できるように設計した。ナノワイヤの長さは  $5\ \mu\text{m}$ 、2DPnC は  $8\ \mu\text{m}$  とした。

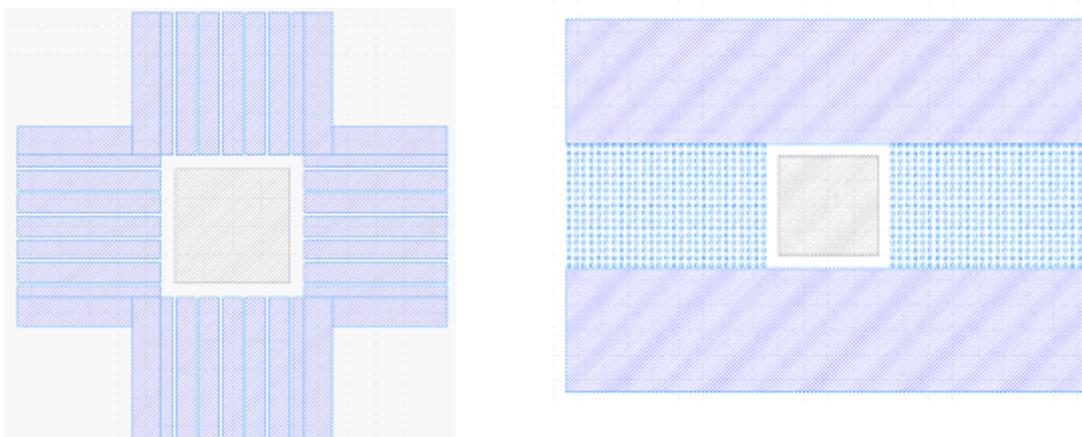


図 2.6 ナノワイヤ及び 2DPnC の CAD デザイン。

### 2.6.2 電子線描画

電子線描画は、電子線により任意のパターンを描画する方法であり、主にナノ構造などの数ナノオーダーの試料を作製する際に用いられる。試料上にレジスト薄膜を製膜しその上から CAD デザイン通りの電子線描画をすることでレジストを感光させ、感光した部分を現像液によって取り除くことにより描画したとおりのパターンのレジストホールが出来上がる。今回はレジストとしてポジ型（ネガ型は電子線を当てていない部分が現像によって取り除かれる）である ZEP520A を用いた。またレジストの厚さはスピコート回転速度にて設定できる[36]。今回は後の行程であるドライエッチングの犠牲層に十分な  $300\ \text{nm}$  程度の厚さにするためスピコート回転数を  $4500\ \text{rpm}$  とした[37]。

また、本行程では 2 度の電子線描画を行う必要があり 2 度目の描画では 1 度目の描画とのずれをなくす必要がある。今回のアライメントのずれは、図 2.5 の中央部の白いエリアと灰色のアルミのずれの許容値であり  $0.5\ \mu\text{m}$  である。

描画ではドーズ量と呼ばれる単位面積当たりの電子線の量を設定できる。ドーズ量はレジストの種類と構造の最小サイズを考慮して決定する必要がある。ドーズ量が少ないとサイズの小さいエリアの場合レジストの下部まで電子が届かない恐れがあり、多すぎると時間がかかり現像時に設計値より膨らむ傾向にある[38]。今回は広いエリアでは  $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、空孔等の細かいパターンには  $300 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  のドーズ値を利用した。

### 2.6.3 電子線蒸着

EB 蒸着は電子線を蒸着したい金属などのターゲットに衝突させ、その粒子を試料に堆積させる方法である。その他の蒸着法である真空蒸着やスパッタ法と比較しても、膜厚や結晶性の制御の面で優れている。

特に熱伝導測定の際は、金属の熱容量が重要なファクターであり、低温領域で純度が一桁異なると熱容量も桁が変わるなどセンシティブであるため、蒸着の純度が一定になるようなシステムは重要である[39]。

金属の種類も今回の光学測定では重要であり、レーザの周波数帯によって決定する必要がある。中でもアルミは波長  $780 \text{ nm}$  周辺でよい感度であるため都合が良い。本プロセスでは  $4 \mu\text{m}$  四方のアルミを  $125 \text{ nm}$  ナノ構造の上に設置することで、光学測定の反射板として用いた。

### 2.6.4 ドライエッチング

ドライエッチング法は、主に用いられる液体薬品を用いずに、プラズマ化したガスによって試料を削る方法である。今回使用した ICP(Inductively Coupled Plasma etching)の原理としては、エッチング用のガスと不活性ガスをチャンバーに一定量になるように保ち、コイル状の電極に数百 V の交流電圧をかけることでグロー放電を起こしガスをプラズマ化する。そして反応性ガスと不活性ガスのイオンの中性ラジカルが基板に印加されたバイアス電圧によって速度が上昇し試料に衝突する。

図 2.7 に温度、 $\text{O}_2$  濃度、バイアス、ICP によるエッチングの違いを示す[40][37]。これらの 4 つのパラメータはホールの形状に大きな影響を与える。温度は反応性の仕方に関わり、低温では物理的な衝突によるエッチングが主となり垂直性が増す。 $\text{O}_2$  濃度はシリコンではエッチング壁の酸化を引き起こし横方向への反応を防ぐ。バイアス電圧は高くすることで衝突速度が上がりエッチングレートが上昇し底周辺の衝突が多くなり形状が変わる。ICP はプラズマ化に関わりエッチングレートに影響する。

今回は  $\text{SF}_6$  と  $\text{O}_2$  を用いて、チャンバー温度は液体窒素を用いて  $-140$  度とした。表 2.2 に今回使用した条件を示す。エッチングの時間は 20 秒とした。

表 2.2 ドライエッチングに使用した条件

O <sub>2</sub>	SF <sub>6</sub>	ICP	RF	Etching time	He pressure	Temp.
17.5 sccm	60 sccm	500 W	50 W	20 sec	9.8 × 10 <sup>2</sup> Pa	-140 °C

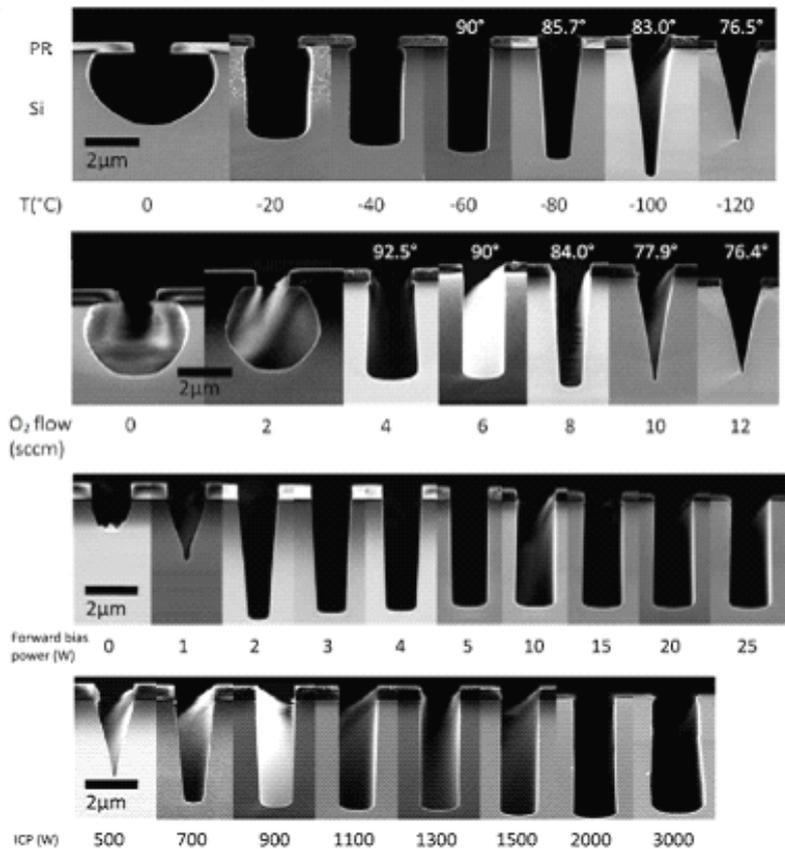


図 2.7 温度，O<sub>2</sub>濃度，バイアス電圧，ICP によるエッチング形状の違い[37].

### 2.6.5 気相フッ酸エッチング法

気相フッ酸エッチング法はフッ酸の蒸気によって試料のエッチングを行う方法である[41]。今回のようなエアブリッジ構造を作製する際に、犠牲層（今回は 1μm の SiO<sub>2</sub> 層）を取り除く必要があるが、液体によりエッチングをした際にはスティッキングという液体の表面張力により試料部分が曲げられ基板に接触する可能性がある。また、今回のように試料上にアルミ薄膜を設置した際は液体であるフッ酸を使用した際にはアルミ薄膜も除去される。この解決策としてフッ酸蒸気を用いることで、アルミに特に影響を与えず、表面が親水性である SiO<sub>2</sub> はフッ酸蒸気によりエッチングが生じ、SiO<sub>2</sub> とフッ酸の反応物はガスであるため取り除かれる。

この方法で気をつけるパラメータは、試料温度、フッ酸濃度、湿度である。基板の温度が低すぎると蒸気が液化しやすく液体エッチングになってしまい、温度が高いと蒸気が液

化せずにエッチングが進まない。水によるフッ酸濃度の変化は気化のしやすさと SiO<sub>2</sub> 表面の親水性表面でのエッチングに関わる。湿度は、フッ酸溶液の気化しやすさ

今回は主に、35°Cの基板温度にて、フッ酸(濃度 49%)と水を 1:1 で混ぜ合わせたものを使用し、適切な時間にてエッチングを行った。

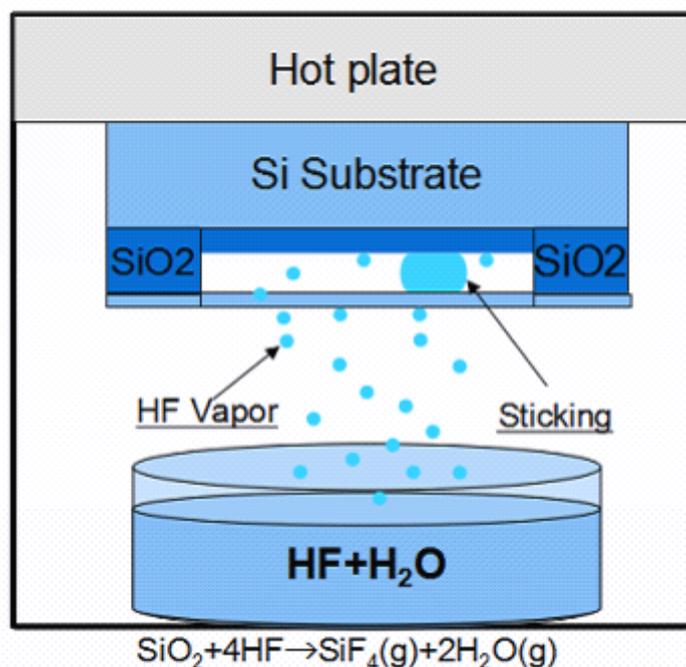


図 2.8 気化フッ酸エッチング法.

## 2.7 ナノワイヤ及びフォノンニックナノ結晶の走査型電子顕微鏡像

図 2.9 は HF エッチング後の 5 μm 幅の薄膜の中空状態を確認した走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。ブリッジ構造の下の SiO<sub>2</sub> の犠牲層が取り除かれていることが分かり、エッチングが十分なことと、測定用のアルミパッドがフッ酸によって取り除かれていないことが分かる。このことからエッチングエリアが 2.5 μm 以上であることが分かり、ナノワイヤ、2dPnC においても十分なエッチングが行えているといえる。また俯瞰図から確認しても、試料構造の周辺の変色している部分は HF エッチングされたエリアであると思われ、3 μm 以上エッチングされていることが分かる。

ナノワイヤは各種基板にて 100,125,170 nm の幅、2DPnC は周期 300 nm、空孔の直径が 120 ~ 250 nm 程度の試料を作製した。

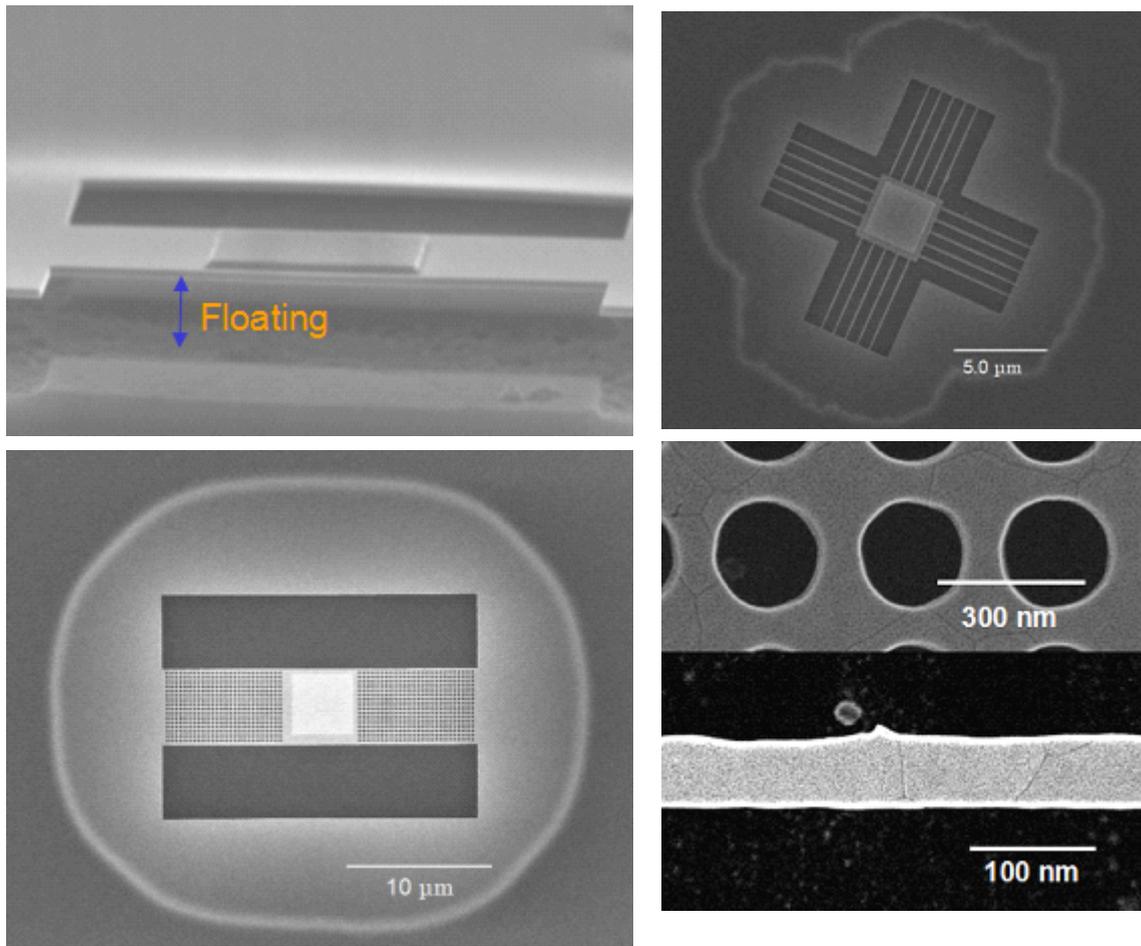


図 2.9 プロセス後の試料の SEM イメージ.

### 第3章 光学測定による多結晶シリコンナノ構造の熱伝導特性の評価

#### 3.1 マイクロサーモリフレクタンス法

測定は図 3.1 の様に二つのレーザを使用するマイクロサーモリフレクタンス法によって行った[42][43]. 波長 642 nm のレーザはパルス波であり試料にエネルギーをあて瞬間的に加熱するために用いる. ふたつめの波長 785 nm のレーザは試料中心のアルミ板の反射を観るために用いる. この二つのレーザにより, 温度の時間減衰をアルミのレーザ反射で確認することができる. マイクロサーモリフレクタンス法では, 温度変化による反射率変化を観測する. 温度  $T$ , 反射率  $R$  と サーモリフレクタンス係数  $\partial R / \partial T$  を用いると,

$$\Delta R = \left( \frac{\partial R}{\partial T} \right) \Delta T \quad (3.1)$$

とみなせる. サーモリフレクタンス係数は測定温度, レーザ波長の条件によって定まるため,  $\Delta R$  を観測すると温度変化である  $\Delta T$  を知ることができる.

本手法の優れた面としては, 試料密度が非常に高くできワンチップに 1000 個以上の構造を設置できるということと, 非接触型測定による信頼性の高さが挙げられる. 前者の利点は, 少なくともミリスケールの電極の必要な電気測定ではできないことである. 本手法では用いるレーザの波長によって最小の試料サイズが決定され, アルミの温度変化による反射率の変化がセンシティブである波長 700 nm では  $4 \mu\text{m}$  ほどのエリアが必要となり, 周辺のナノ構造の長さを考慮しても,  $10 \mu\text{m}^2$  程度の大きさで試料を作製することが可能である. 後者の信頼性に関しても, 複数試料を測定することが可能であることからアベレージングによる高信頼化や電極の劣化等による測定誤差も小さい.

今回はアベレージングのためにそれぞれの構造にて 4 つのセットを用意し測定を行った. また, ポンプ光のパルスの周期は測定曲線が十分に減衰することに気をつけて設定し, パルス幅とその強さは試料温度の変化は 3 K ほどになるように設定した.

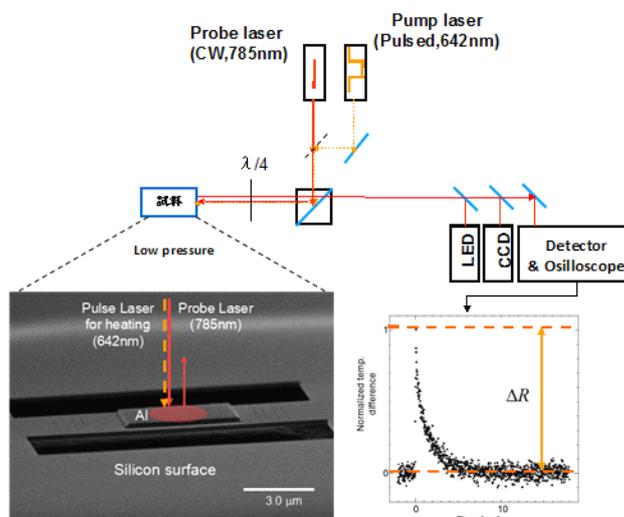


図 3.1 マイクロサーモリフレクタンス法による熱伝導率測定.

### 3.2 シミュレーションによる熱伝導率の決定

今回は物理計算ソフトである COMSOL に 3D モデルを作製しシミュレーションを行うことでフィッティングを行った。実際に作製したものの寸法を 3D モデルで再現し、中央部のアルミ板にパルス熱を加え、温度減衰のデータを出力する。

測定部の熱伝導率をパラメータとし、それ以外の薄膜部分の値は以前測定した値を設定した。出力した計算結果を測定によって得られた時間減衰とフィッティングすることで、熱伝導率を特定する。本測定法では金属(アルミ板)の温度をレーザ反射で確認することで測定するが、事前の確認により熱の減衰に十分に影響しないほど早くアルミ板から試料表面に対し熱平衡が起きていることをシミュレーションにて確認した。そのため試料温度と近似して測定曲線を扱うことができる。

シミュレーションの伝熱モデルは以下のものである。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = k \nabla^2 T \quad (3.2)$$

$\rho$  は密度、 $C_p$  は熱容量、 $k$  は熱伝導率である。この式は熱拡散方程式であり、一般解は減衰の式であり、温度は加熱部からの距離や時間によって指数的に減衰する。今回は初期温度を室温、最外部の端の温度は常に室温、図 3.2 の  $k$  をパラメータとし設定することでシミュレーションを行った。

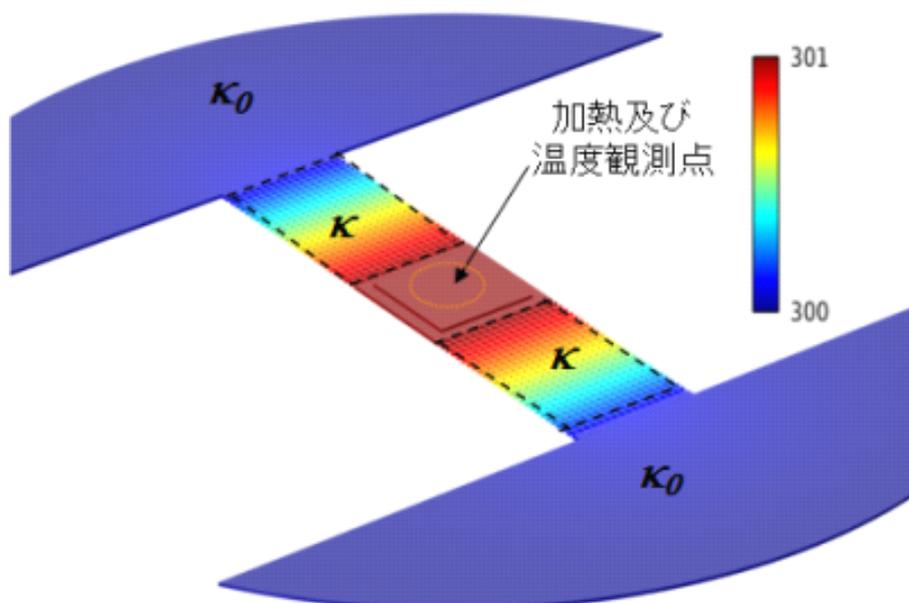


図 3.2 COMSOL を用いた 2DPnC の温度分布。

### 3.3 多結晶シリコンナノワイヤの熱伝導率

#### 3.3.1 薄膜及びナノワイヤの温度減衰曲線と熱伝導率

図 3.3 に undoped の多結晶シリコンナノワイヤ及びリファレンス用の薄膜のマイクロサ-モリフレクタンス法による測定曲線を示す. この結果からワイヤが細いものほど温度減衰が遅くなっていることが確認できる.

測定のシミュレーションによるフィッティングの結果, 以下のような熱伝導率が得られた. グラフのように多結晶 Si の薄膜と単結晶 Si の薄膜はそれぞれ 11 W/mK と 75 W/mK と大きな違いが見られる. その差の要因としては, グレインによる散乱と試料表面のラフネス等の影響が考えられる.

単結晶シリコンにおいても一様にワイヤ幅の減少に応じ熱伝導率も減少し主に 100 nm 以下で大きな変化が見え始める. 多結晶シリコンは薄膜と比較し値の変化の幅は小さいが, 図 3.3 に示すとおり薄膜からの変化の割合としては 1.7 倍ときわめて大きい. この結果から, 多結晶構造はナノ構造によって熱伝導率の低減に有効であることが言える.

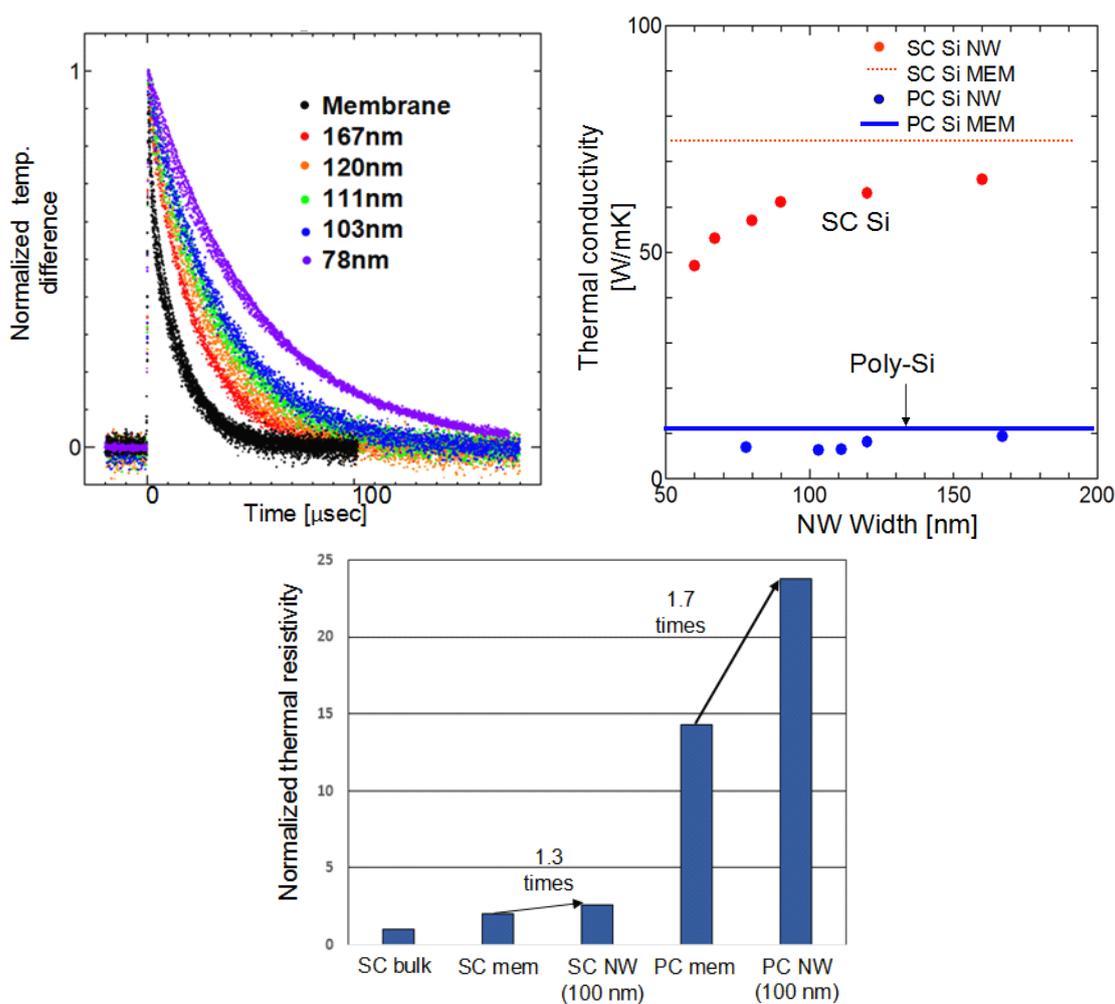


図 3.3 ノンドープの単結晶及び多結晶シリコンの熱特性.

### 3.3.2 薄膜及びナノワイヤの p 型・ n 型多結晶シリコンの熱伝導率

前節で述べた未ドーパ時の多結晶シリコンと同様に n 型及び p 型の試料を作製した。測定結果は図 3.4 のようになった。まずは薄膜のデータを比較すると、ドーパをすることで n-doped では 2W/mK の上昇、 p-doped では 10W/mK の上昇が見られる。ナノワイヤでもおおよそ同じ程度の上昇の結果が見られた。これらのドーピングによる熱伝導率の上昇の要因としては、電気キャリアによる熱伝導の寄与、各種類の基板の結晶性の違いが考えられる。前者に関しては、ドーパ濃度が n-doped の  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  より低い  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の p-doped で熱伝導率が高く見られていることから一概に言うことができない。また図 1.13 のように以前の研究にてドーパ濃度が高くなるほど熱伝導率が減少することから、電子による寄与より不純物散乱による熱伝導率の低減が大きいといえる。後者の結晶性については、第 2 章の図 2.2 のように n-doped のグレインは他の種類と比較し大きい。そのため n-doped のほうが高い熱伝導率を持つと予想される。実際にそうでないことから図 2.2 のようにグレインサイズの分布の広さによる広い MFP 帯のフォノンの散乱を起し熱伝導率が減少したと予想する。特にシリコンでは 100~1000 nm 帯の MFP のフォノンの熱伝導率の寄与が大きい。そのため、n 型のグレインサイズが 250 nm 周辺であったことが要素として大きいと考える。

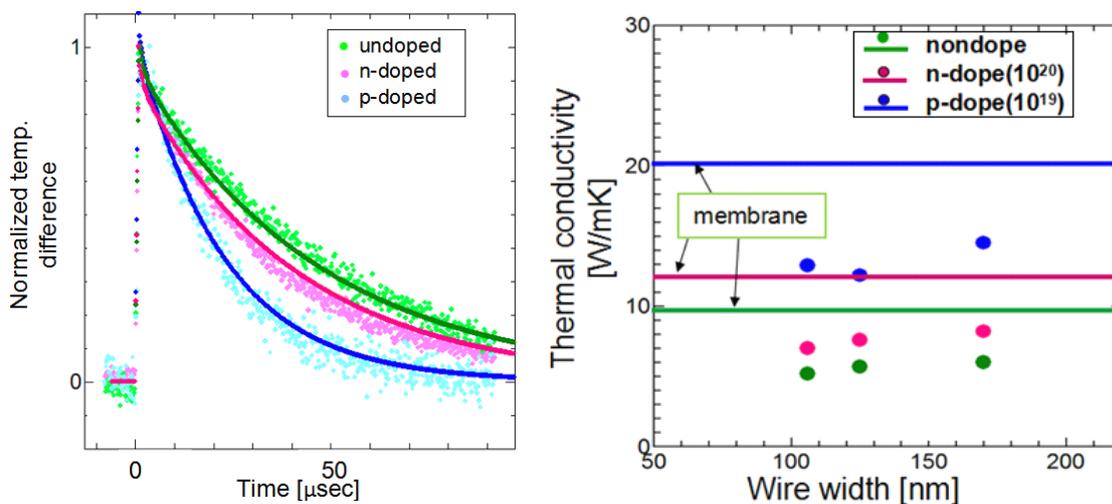


図 3.4 ドーパの異なる多結晶シリコンの熱特性.

### 3.3.3 多結晶シリコンナノワイヤの熱伝導率に関する考察

多結晶シリコンナノワイヤの熱伝導率の考察にあたり，多結晶化の効果とナノワイヤ化の効果を考える必要がある．ここでは単純化のためナノ構造表面の散乱の鏡面反射を 0 とし(本論文の付録を参照)，それ以外の散乱を考えない(実際には Umklapp 散乱の影響もあると考えられる)．また鏡面反射率は周波数により変化せず定数であると仮定する．散乱の頻度は，1.4 節の式を用いて

$$\tau^{-1} = \tau_B^{-1} + \tau_{grain}^{-1} = \frac{\nu_g}{L} + \frac{\nu_g}{d} \left( \frac{1-p(\omega)}{1+p(\omega)} \right) \quad (3.2)$$

のように表せる．

単結晶シリコン薄膜と多結晶シリコン薄膜の熱伝導率を比較すると 75 W/mK から 10 W/mK に減少している．薄膜の厚さは 145 nm のだがバルクから薄膜化による熱伝導率減少率が 150 W/mK から 75 W/mK の 50%であることを考慮し図 1.7 から  $L=1 \mu\text{m}$ ，グレインサイズ  $d$  は多結晶 undoped のサイズ平均である 25 nm と仮定すると，

$$\tau^{-1} = \nu_g \left[ 0.001 + 0.04 \left( \frac{1-p(\omega)}{1+p(\omega)} \right) \right] \times 10^9 \quad (3.3)$$

多結晶シリコン薄膜にすることで熱伝導率の比 75/10 倍に散乱頻度が上昇したとすると，

$$\begin{aligned} 75/10 &= \left[ \frac{1}{1000} + \frac{1}{25} \left( \frac{1-p(\omega)}{1+p(\omega)} \right) \right] / 0.001 \\ &= \left[ 1 + 40 \left( \frac{1-p(\omega)}{1+p(\omega)} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.4)$$

より鏡面反射率は 0.72 となる．仮定は含むものの多結晶粒界ではロス無く通過するフォノンと鏡面反射されるフォノンが含まれていると予想する．

また，ドーピングの影響は第 1 章で述べたようにドーピング濃度が増加すると熱伝導率は減少する傾向にあるといえ今回の実験でも p-doped と n-doped の試料を比較すると同様の結果となった(勿論グレインサイズとドーパントが異なるため今回の実験で結論をつけることはできない)．undoped と比較し p-doped が高い熱伝導率をもつ理由はグレインサイズが 60 nm と大きいためであるといえ，このサイズのグレイン散乱と不純物散乱は  $10^{19} \text{cm}^{-3}$  程度のオーダーでは後者の影響は小さいことが考えられる．

結果を総括すると，不明点が多かった多結晶とナノ構造という組み合わせの熱伝導率低減効果について，今回，多結晶シリコンをナノ構造化させることで熱伝導率の低減が確認でき，この効果は多結晶とナノ構造によるマルチスケールブロッキングによる効果であると考えられる．また， $10^{19} \text{cm}^{-3}$  という熱電素子に使用できるドーピング濃度でもナノ構造化により十分に低い熱伝導率を得ることができたといえる．

### 3.4 多結晶シリコンの二次元 PnC ナノ構造の熱伝導率

#### 3.4.1 二次元 PnC ナノ結晶の熱伝導率

図 3.5 は厚さ 145 nm の単結晶及び多結晶薄膜の 2DPnC の熱伝導率についてプロットしたものである。周期は全て 300 nm である。

多結晶について議論すると、ナノワイヤの熱伝導率である 6 W/mK と比較し 4.5 W/mK と低い熱伝導率が 2DPnC によって得られた。その影響の違いは、ナノワイヤでは障壁が熱勾配方向に沿っているのに対し、2DPnC では熱勾配方向つまりフォノンの主な進行方向を阻害するように障壁が設置されているためだと考えられる。

単結晶では薄膜が 75 W/mK、2DPnC(半径 100 nm)が 40 W/mK、多結晶は 11 W/mK と 5.0 W/mK である。このことから、多結晶での 2DPnC の熱伝導率の減少効果は単結晶より大きいといえる。

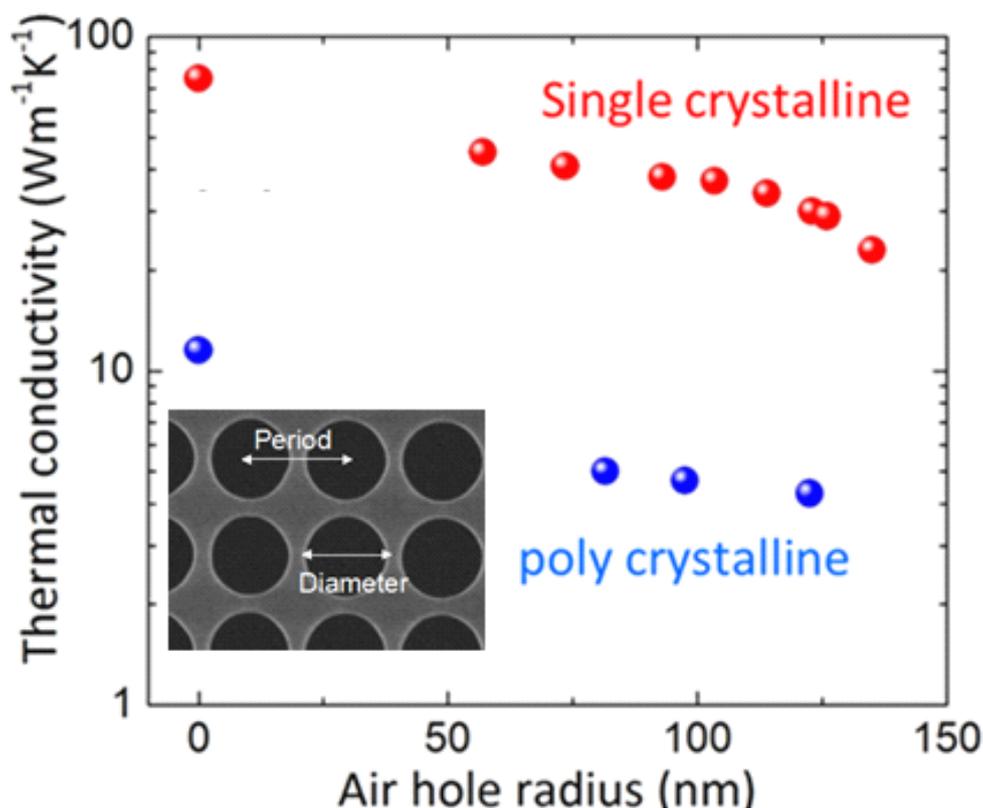


図 3.5 単結晶及び多結晶シリコンの 2DPnC の熱伝導率 (周期 300 nm)。

### 3.4.2 p 及び n 型多結晶シリコン二次元 PnC の熱伝導率

図 3.6 は、200~400 nm のホールの周期とドーパ別、 $2r/a$  の依存性について示している。すべてのドーパの種類、周期のセットで直径が大きくなるにつれて、熱伝導率の低減が生じている。この効果はナノ構造の代表長さが小さくなることによる界面散乱の影響の増大による。

熱伝導率の大きさは、p-doped は、10~14 W/mK、n-doped は 2~6W/mK となっており、両者、無加工時の薄膜と比較し熱伝導率が 10 程度減少していることがわかる。この効果はドーパなしと比較し大きい。

また、各種の薄膜と直径/周期が 0.3 付近の最初のプロットを比較すると急激に減少していることがわかる。直径が小さい 2DPnC は薄膜と似た熱伝導が起きると思われるが図 3.5 及び 3.6 では差が出ていることから、両者は決定的に熱伝導の仕方が違うといえる..

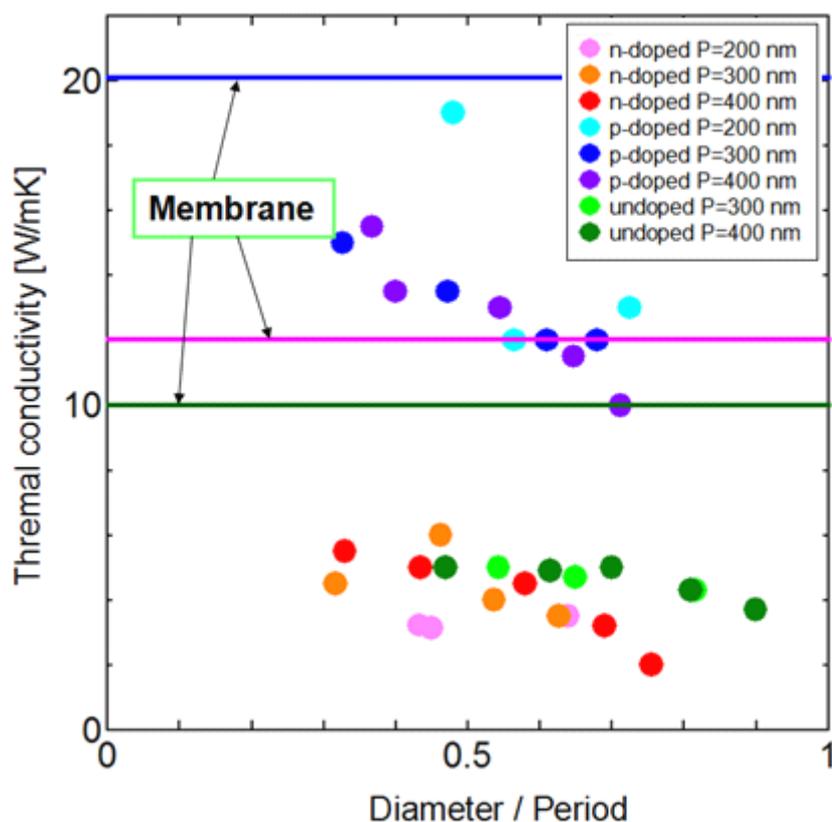


図 3.6 各種ドーパの 2DPnC の周期 200, 300, 400 nm における直径/周期による熱伝導率の変化。

### 3.4.3 多結晶シリコン二次元 PnC の熱伝導率に関する考察

2DPnC の結果において不明な点とその考察を行う。

① 小さい空孔の 2DPnC においても薄膜と大きな差が出る理由

この効果は空孔による逆方向へのフォノンの散乱のためだと考えられる。結果、フォノン同士の散乱が生じやすくなった、もしくはフォノンのトラップが起き薄膜より長い距離を伝導せざるを得なくなったため熱伝導率が減少したと思われる。

② 2DPnC はナノワイヤと比較し熱伝導率の低減が大きい理由

ナノワイヤは熱流方向に障壁がないため構造上散乱が少ない、または、逆方向散乱の生じやすさによる実質的な平均自由行程の変化が考えられる。

③ p-doped, n-doped の 2DPnC 導入による効果が undoped より大きいこと

図 3.7 に n-doped のマルチスケールフォノンブロッキングのイメージを示す。NW と 2DPnC のカットオフ領域は図 1.18 と単結晶のデータから推測した。n-doped はほぼ全ての領域の MFP に対応できることがわかる。同様に p-doped は粒子のサイズ分布が $\sim 200$  nm であり寄与する MFP をカバーしており、広域分布でないため重点的にその帯域をブロックできると思われる。一方、undoped は $\sim 70$  nm 帯と熱フォノンがあまり存在しない領域をブロックし、熱フォノンが増える  $100\sim 400$  nm 帯をカバーできていないため 2DPnC ではそれほど大きく熱伝導率が低減しないと考えられる。

④ undoped 薄膜では他と比較し低い熱伝導率を示すこと

undoped は、粒子のサイズが小さいため単位体積あたりに存在する粒界が多い。MFP が長いフォノンも確率は低い散乱が生じる可能性があり、熱伝導率が低いと考えられる。

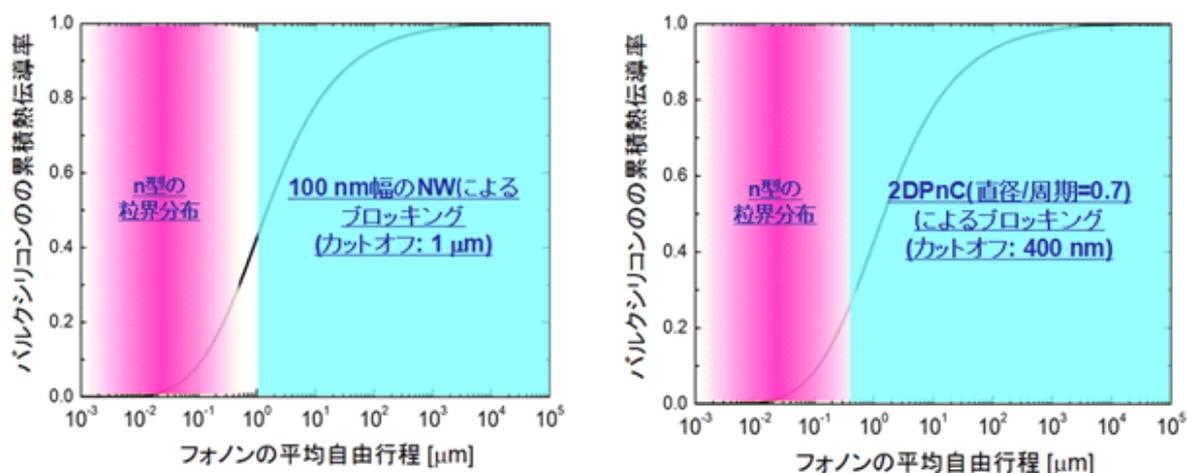


図 3.7 n-doped のマルチスケールフォノンブロッキングのイメージ

### 3.5 結論

3章では、多結晶シリコンという元々熱伝導率が低い材料でも、ナノ構造導入による大幅な熱伝導率の低減が可能であることを示した。また、ナノワイヤと2DPnCは多結晶シリコンのドーピングの種類において異なる影響を与えることがわかった。この効果の最も考えられる要因はグレインサイズの分布の広がりであると推測する。

また、ドーピング後のシリコンでは電子による寄与があるためナノ構造では大きく熱伝導率を減少させることができないとも予想されたが、格子熱伝導率が大きいシリコン材料では可能であることがわかり、この結果は熱電材料としての応用につながると思われる。

## 第4章 多結晶シリコン 2DPnC の電気抵抗率測定

### 4.1 ナノ構造化による電気伝導率の変化

ナノ構造化による電気伝導率に対する影響としては、散乱頻度の増加による減少、キャリアの量子閉じ込め効果による電気伝導率の増加が考えられる[18][44].

単結晶シリコンでは、電子の平均自由行程はフォノンと比較し短く、300 K では 30 nm 程度といわれている。そのため、ナノ構造によってフォノン以上に散乱されることは無いと考えられ、 $ZT$ に重要である電気伝導率と熱伝導率の比では問題は無い。

しかし今回使用した多結晶シリコンは、一般的に、単結晶のものと比較し電気伝導率が劣る。このことから、グレインによって電子のブロックが生じていることが分かる。グレインのサイズが数 $\mu\text{m}$  オーダでも電気伝導率の減少が起こると同様に、100 nm 程度のナノ構造でも電気伝導率の変化が生じる可能性がある。

そのため、今回はドーブ後の多結晶シリコンにて周期 300 nm の 2 次元フォノンニック結晶を作製し電気伝導率を測定することでその影響について調べた。

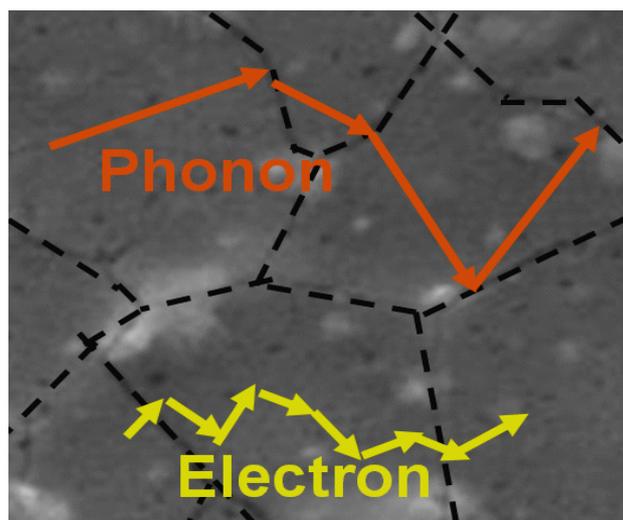


図 4.1 ナノスケールでの電子及びフォノン輸送のイメージ。

### 4.2 試料作製

試料作製は、①デザイン設計②クリーニング・スピコート③電子線露光④電子線蒸着⑤リフトオフ⑥ドライエッチング⑦金属除去⑧フォトリソグラフィ⑨電極蒸着のように行った。

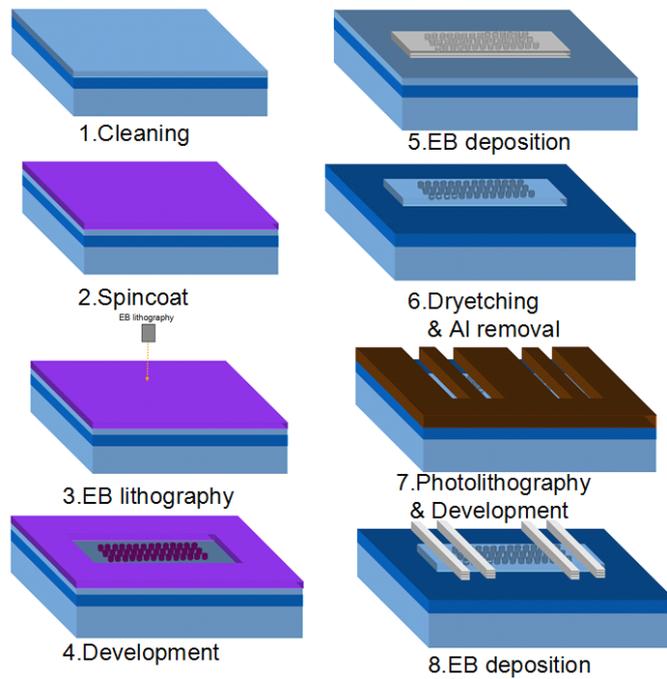


図 4.2 電気測定用試料のプロセスフロー.

#### 4.2.1 2DPnC のデザイン

電気伝導率を測定するために、四端子法を用いた。この方法では四端子の 2 つは電流源、残りは電圧値を測定する。抵抗率を求める際に、構造の形状を考慮し計算し求める。

図 4.3 のように中央部のエリアに 4 つの測定部を設置する。図 4.3 の上部、左部、右部が 2DPnC，下部がリファレンス用のナノパターン無しの薄膜である。電極の作製の際、電極の面積が大きく、電極のずれを防ぐためのアライメントエラーが大きく設定できたため、フォトリソグラフィを用いることにした。今回は、直径 100, 140, 180, 220 nm の 4 種類を用意し 2DPnC の電気伝導率特性を調べた。

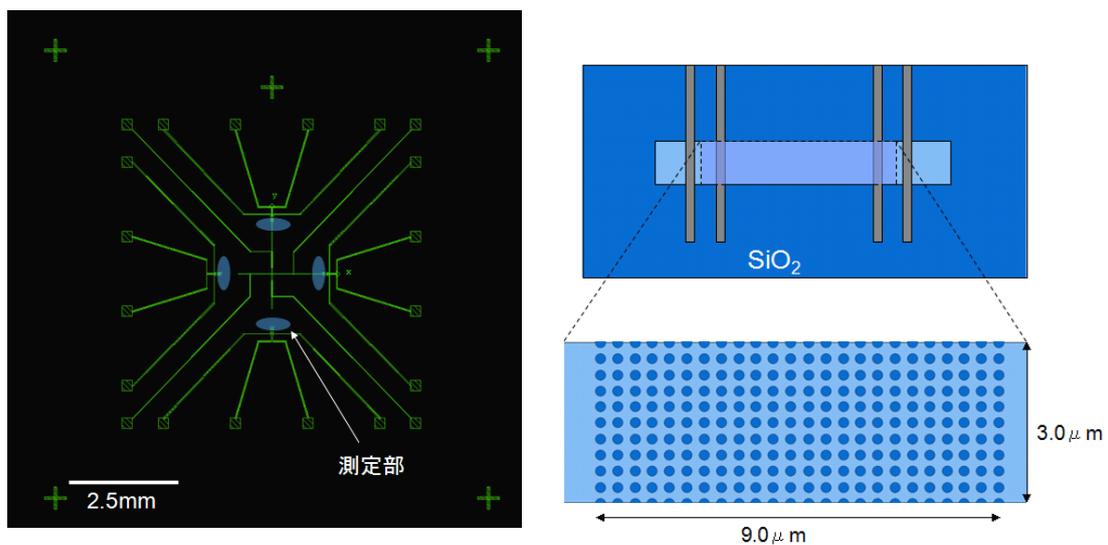


図 4.3 電極用 CAD パターン(左), 測定部の模式図(右).

#### 4.2.2 電子線描画&電子線蒸着

作製する試料は、電気測定であるため基板によるリーク電流をなくす必要がある。そのため、測定部以外の多結晶シリコンは取り除くのが好ましいためエッチング領域が極めて大きくなる。通常このような場合はレジストをネガ型にし、電子線を当てる領域を減らす。今回はナノ構造の再現性を可能な限りよくするため、電子線を当て現像した後に金属のナノパターンを作製する。

2.6.3と同様にアルミを蒸着した後、レジストとして用いたZEP520Aとその上に堆積させたアルミを除去(リフトオフ)するために薬品としてZDMACを用いた。

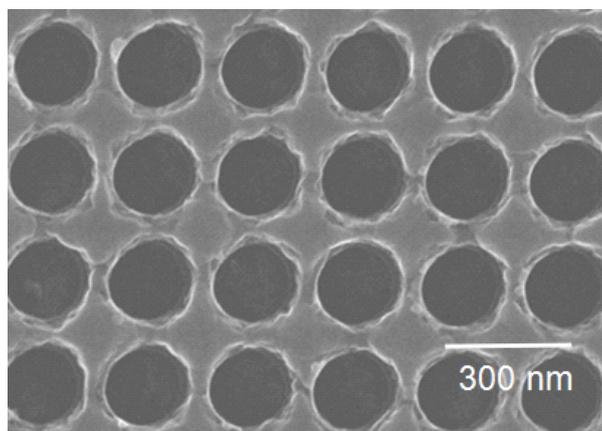


図 4.4 リフトオフ後の表面。

#### 4.2.3 ドライエッチング

作製するのは電気測定用であるためリーク電流を避けるために、SOIのSiO<sub>2</sub>層まで確実にエッチングする必要がある。このオーバーエッチのSiO<sub>2</sub>層と多結晶シリコンの厚さ145 nmを足した高さ以上の電極を作成する必要がある。図4.5よりアルミ表面はリフトオフの影響か凹凸が見られる。また断面の様子から酸化シリコン層までオーバーエッチができており、今回はSiO<sub>2</sub>層を65 nm程度オーバーエッチしていることがわかる。条件は2.6.4のエッチング時間のみを変化させ25秒とした。

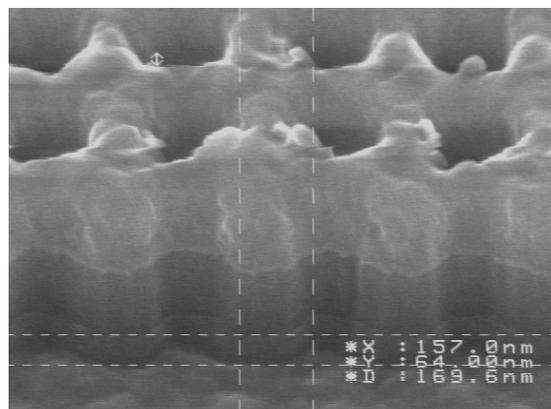


図 4.5 ドライエッチ後の断面図(上からアルミ,多結晶シリコン,酸化シリコン).

#### 4.2.4 アルミ除去

カバー層であるアルミの除去にはアルミ混酸液を用いた。この溶液はリン酸，硝酸，酢酸と水を含む薬品である。溶液温度を 80 °C とし，10 分間浸漬させることでアルミを取り除き，後処理としてバッファード HF を用いて表面の汚れ及び酸化膜を取り除いた。アルミエッチャントは粘着性が強く，バッファードフッ酸によるクリーニングを行わず次の電極作製を行うと電極が取れやすくなる恐れもある。また，この酸化による絶縁膜化を防ぐために作業後から時間を空けずに次のプロセスに移す必要がある。

#### 4.2.5 フォトリソグラフィ

フォトリソグラフィは紫外光を用いてレジストを感光させる。紫外線をマスクの上から一度に露光させるため，電子線露光装置と違い，大量の露光面積の場合でも時間がかからないというメリットがある。短所としては解像度が数 $\mu\text{m}$  程度でアライメントの精度も一般的に電子線露光装置と比較しよくない。電極等の作製の際に便利であるため今回のプロセスで使用した。

紫外光で感光するレジスト AZ-1500 を用いた。スピンコートの回転数は 4500 rpm とし，オープンにて 10 分間 90 度でベーキングを行った後，紫外線露光を行う。

#### 4.2.5 現像及び電極蒸着

AZ-1500 の現像液は AZ-Developer であり室温で 30 秒の現像，純水で 30 秒のリンスを行った。その後の蒸着では金属としてアルミを選択し厚さは 250 nm とした。蒸着の後のリフトオフではアセトンに 3 分浸漬させレジストを除去し，その後超音波洗浄にてアルミ膜を取り除くことで試料を完成させた。

#### 4.2.6 顕微鏡及び走査型電子顕微鏡での評価

図 4.6 に試料の概観を示す。アルミ電極が切れておらず位置あわせも問題なく測定部である多結晶シリコン部に乗っていることが分かる。また図 4.7 よりアルミは十分に測定部の多結晶シリコンを覆っていることが分かる。SEM により確認した直径は平均で 105, 121, 186, 223 nm であった。

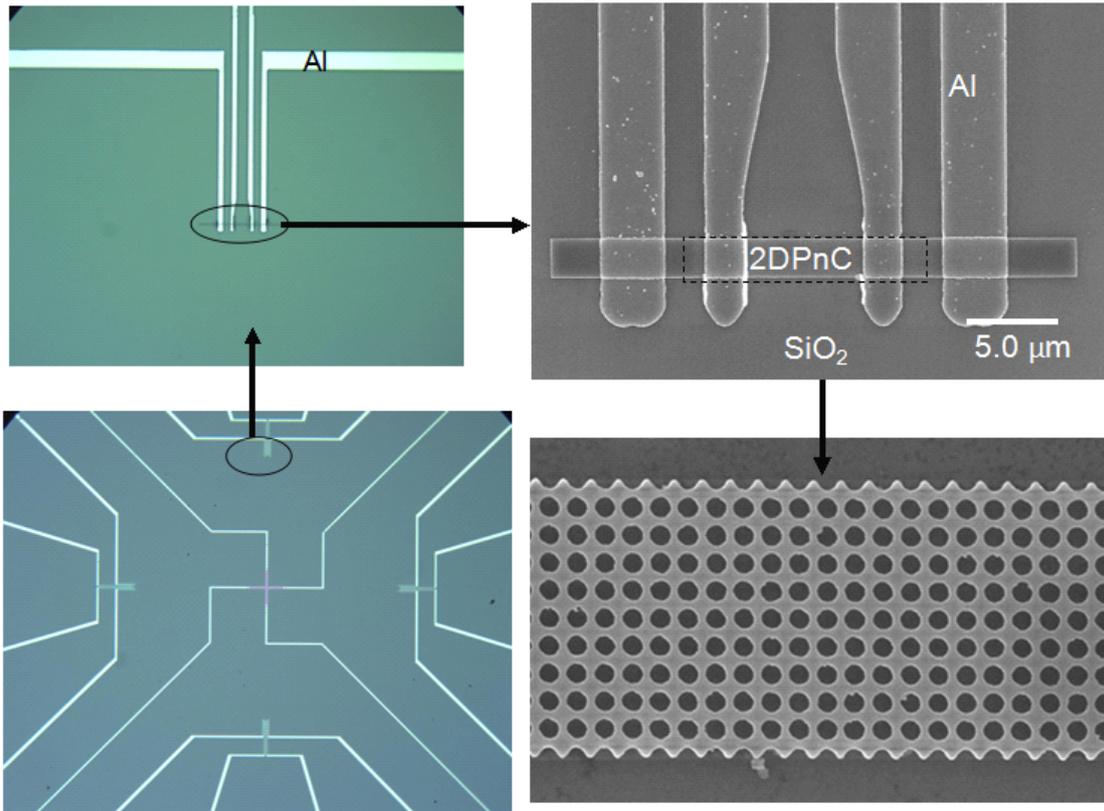


図 4.6 光学顕微鏡(左)と走査型電子顕微鏡(右)による測定試料の概観.

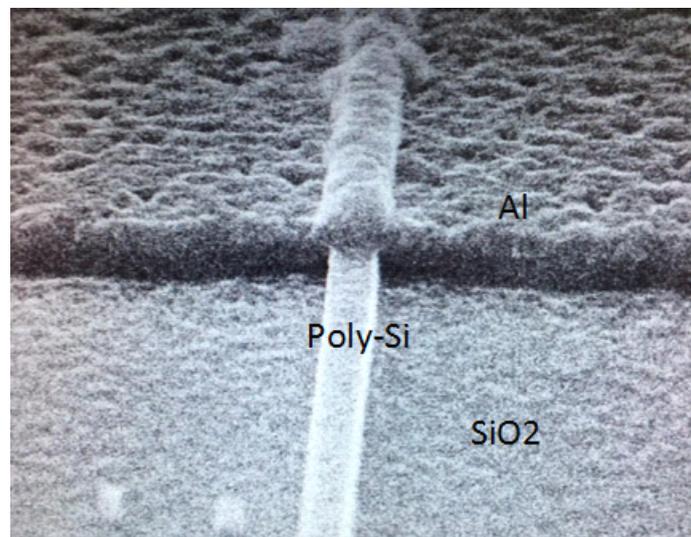


図 4.7 アルミ電極と多結晶シリコンの表面.

### 4.3 測定結果

測定結果を表 4.1 と図 4.8 に示す。ゼーベック係数は 2.3 節で得られたデータを用い、p-doped は  $240 \mu\text{V/K}$ , n-doped は  $-81 \mu\text{V/K}$  とした。それぞれの直径の試料は 3 箇所を設置し測定したため 3 つのデータの平均を用いた。結果、誤差は 5 %程度で信頼できる範囲は  $\pm 5\%$ 程度であると思われる。抵抗率は、熱伝導率の際と同様に COMSOL シミュレーションによって得た。

結果から、2DPnC の直径を増加させると抵抗率が上昇する傾向が得られた。また、 $ZT$  は薄膜と比較すると改善できていることが分かり、2.3 節のデータより p-doped では 2.4 倍、n-doped では 3.6 倍となった。

表 4.1 n-doped と p-doped の薄膜及び 2D-PnC の抵抗率

p-dope 構造	抵抗 [ $\Omega$ ]	誤差
薄膜	1205	$\pm 1 \%$
2D-PnC 105 nm	1521	$\pm 3 \%$
121 nm	1753	$\pm 5 \%$
186 nm	2460	$\pm 2 \%$
223 nm	3856	$\pm 1 \%$
n-dope 構造	抵抗 [ $\Omega$ ]	誤差
薄膜	268	$\pm 3 \%$
2D-PnC 105 nm	366	$\pm 1 \%$
121 nm	401	$\pm 2 \%$
186 nm	461	$\pm 4 \%$
223 nm	682	$\pm 4 \%$

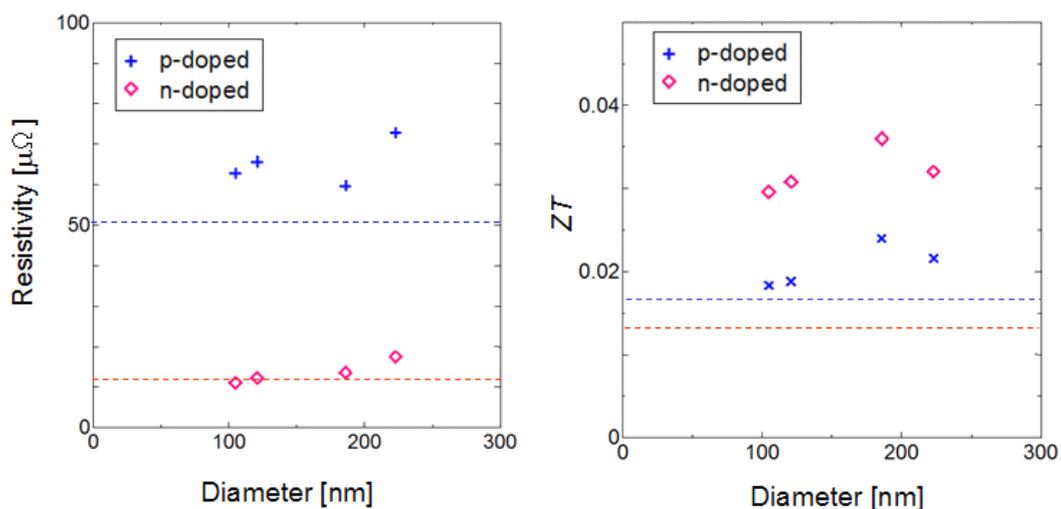


図 4.8 p-doped の薄膜及び 2D-PnC の抵抗率(左)・ $ZT$ (右)

#### 4.4 2DPnC の抵抗率に関する考察

図 4.8(左)から直径/周期の比を上昇させ、ナノ空孔を大きくすると抵抗率が上昇することが分かる。また右図の  $ZT$  より性能は、今回の場合、直径が 150~200 nm 程度で最大となり、2DPnC では極限まで空孔サイズを大きくしても熱電性能が純粋に大きくなるわけではないといえる。得られた最大値  $ZT=0.036$  は目標とした 0.1 には 3 倍程度の改善をする必要があることから、フォノンと電子の散乱機構の違いについて理解しその違いを利用することが不可欠である。

現在、ナノ構造導入による電気伝導率の低下の報告は少なく、特殊な場合においてのみこのような現象が見られる可能性もあり、今後様々な形状にて電気測定を行い、原因を探ることが重要である。

考えられる原因を述べる。ナノ構造表面の散乱、ネックサイズ減少による電子移動の距離が増加するということが考えられる。前者は今まで報告されておらず電子の MFP は数十 nm と小さいことから生じにくいといえる。後者は、今回のナノ構造ではネックサイズは 100 nm 以下であるため、電子の閉じ込めが生じ、回り込み等の輸送のロスが生じるという可能性である。解決方法はネックサイズを大きくし、電子トラップが減るようにすることである。

これらを考慮すると、直径/周期を高く設定しながら周期を今回の倍以上の 1000 nm 程度にするなど、ネックサイズを大きくした 2DPnC を作製し再度測定し、今回のような効果が起きないことを確認することができれば電子移動の理解につながると思われる。

## 第5章 結論

### 5.1 結論

本研究では、3種類の多結晶シリコンを利用しナノ構造を作製し、その熱伝導率の変化について調べ、抵抗率についても測定を行った。結果、抵抗率の減少が見られたものの  $ZT$  は増加したことを確認した。本研究で得られたであろう知見としては、

- ①熱フォノンのマルチスケールブロッキングにより、単結晶と比較し多結晶シリコンはナノ構造導入による大きな熱伝導率の低減が生じた
- ②ドーピング後の材料においてもナノ構造化の影響が大きく  $ZT$  改善につながるということ（シリコンが格子熱伝導率の高い材料であることが要因と考えられる）
- ③多結晶サイズが数百 nm と大きいものでは、100~1000 nm 帯というシリコンの主な熱寄与のフォノン MFP をカットできることから影響が大きいという推測
- ⑤電気伝導率が 100 nm オーダのナノ構造により悪化する可能性があるということ

本研究から今後行われるべき研究内容は、電気伝導率のナノ構造依存性、多結晶サイズをより広域に分布させたシリコンナノ構造の熱電特性、ドーピングによる電子寄与の熱伝導率の計算、ナノ構造の形状による熱伝導率の違いの理解である。

## 付録 非対称ナノ構造における熱伝導

### [研究背景・目的]

半導体ナノ構造におけるフォノン散乱の理解は、熱電変換材料の高性能化などに重要である。本研究では、サブ $\mu\text{m}$ スケールの非対称ナノ構造の熱伝導の方向依存性を調べ、フォノン散乱の鏡面反射率  $p$  をパラメータとしたシミュレーションと比較することで非対称熱伝導の発現に関する知見を得たので報告する。

### [実験]

図 6.1(a)に測定試料の形状を示す。厚さ 145 nm の薄膜単結晶シリコンに、200nm 程度の非対称空孔を六方格子状に 4 列配置したエアブリッジを作製し、室温及び低温での順方向および逆方向の熱伝導を調べた。

測定解析法としてマイクロ領域サーモリフレクタンス法による伝熱解析を用いて 5.0 K から 300 K での各熱方向での熱伝導特性を測定した。測定は、室温および平均自由行程が極めて長くなる液体 He 温度で行った。

図(b)はパルス加熱した試料表面の温度の時間発展を示しており、減衰時間が熱伝導率を反映するが、5 K において熱伝導に有意な非対称性は観測できなかった。図(c)は、各鏡面反射率  $p$  による熱流非対称性の計算結果である。 $p = 0$  では、非対称性はほぼ見られないものの、 $p = 0.2$  以降では非対称性が現れることから、作製した試料の非対称空孔の予想される表面粗さ数 nm 程度において、フォノン反射は散乱的であったため非対称熱伝導が得られなかったと考えられる。実験およびシミュレーションから、極低温において非対称構造におけるフォノン散乱の際に高い鏡面反射率が実現できれば非対称熱伝導を実現できることがわかった。

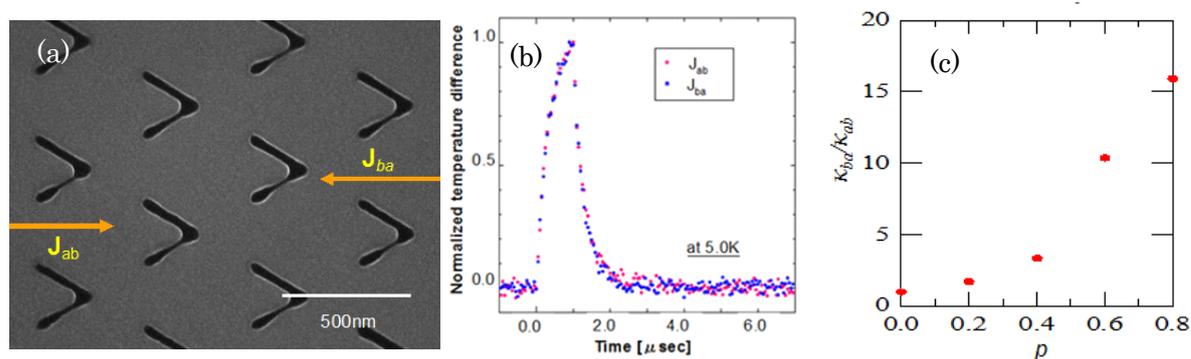


図 6.1 (a)作製した非対称 Si ナノ構造の SEM 像. (b)5 K でのパルス加熱による試料温度変化. (c)各鏡面反射率  $p$  によるの熱伝非対称性.

### [考察及び結論]

この結果から電子線描画装置及びドライエッチングを用いた単結晶シリコンナノ構造の表面散乱は 4.0 K という低温においても十分に拡散的であることが分かる。

低温では熱伝導に寄与するフォノンの平均自由行程が高くなり周波数が低くなる。そのため 1.4.1 節で述べた鏡面反射率が高くなると考えられるが、今回の実験では鏡面反射による非対称熱伝導を確認することができなかった。

非対称熱伝導を実現するほかの方法としては、多結晶シリコンの成長させる際に斜方成長することを利用し、その形状の非対称性を用いるという方法が考えられる。図に示す薄膜の上下各方向の熱伝導の比較をすることで非対称性をみるという方法である。この場合も鏡面反射率を考える必要があるが、ナノ表面のダングリングボンドの原子より、不整合のみの多結晶のほうが鏡面反射率は高い可能性がある。これらを研究する際の課題として、多結晶グレインのフォノン反射の理解、計算の際の結晶性のモデル化などが問題ある。

この研究の知見は、今後の熱伝導非対称性の研究や、PnC 結晶のコヒーレント熱伝導の研究に役立つと思われる。

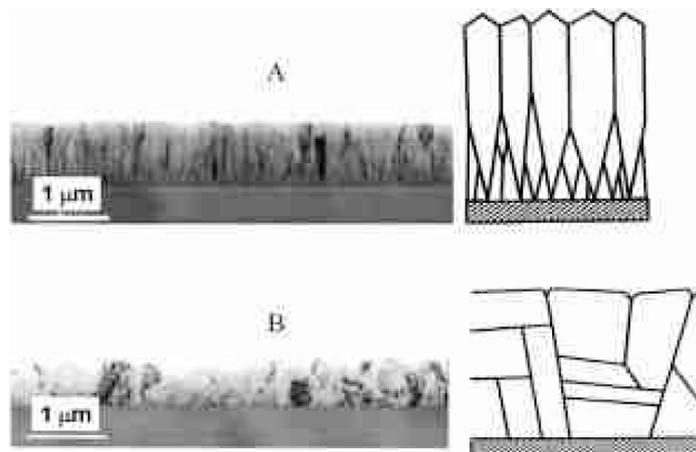


図 6.2 多結晶成長のイメージ[21].

## 参考文献

- [1] 経済産業省, “エネルギー白書,” 2014. [Online]. Available:  
[http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014gaiyou/whitepaper2014pdf\\_h25\\_nenji.pdf](http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2014gaiyou/whitepaper2014pdf_h25_nenji.pdf).
- [2] 梶川武信, 熱電変換技術ハンドブック. NTS 社.
- [3] J. W. Fairbanks, “Thermoelectric Developments For Vehicular Applications,” *DEER Conf.*, 2006.
- [4] J. Jarman, E. Khalil, and E. Khalaf, “Energy Analyses of Thermoelectric Renewable Energy Sources,” *Open J. Energy Effic.*, vol. 2013, no. December, pp. 173–189, 2013.
- [5] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. a Goddard, and J. R. Heath, “Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials,” *Nature*, vol. 451, no. January, pp. 168–171, 2008.
- [6] J. Tang, H. T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, “Holey silicon as an efficient thermoelectric material,” *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 4279–4283, 2010.
- [7] J.-C. Zheng, “Recent advances on thermoelectric materials,” *Front. Phys. China*, vol. 3, no. 3, p. 12, 2011.
- [8] “Ferrotec Thermoelectrics device catalog.” [Online]. Available:  
[http://www.ferrotec.co.jp/pdf/products/thermo/catalog\\_pdf/thermo.pdf](http://www.ferrotec.co.jp/pdf/products/thermo/catalog_pdf/thermo.pdf) .
- [9] J. a. Thomas, R. M. Iutzi, and A. J. H. McGaughey, “Thermal conductivity and phonon transport in empty and water-filled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 81, no. November 2009, pp. 1–7, 2010.
- [10] S. Kasap, “Thermoelectric Effects in Metals,” *Dep. Electr. Eng. Univ. Saskatchewan, Canada*, pp. 1–11, 2001.
- [11] G. J. Snyder, “The Science of Thermoelectric Materials.” [Online]. Available:  
<http://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/index.html>.

- [12] H. Goldsmid, “Bismuth Telluride and Its Alloys as Materials for Thermoelectric Generation,” *Materials (Basel)*, vol. 7, pp. 2577–2592, 2014.
- [13] L. M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, a. G. Rolo, F. Völklein, and J. H. Correia, “Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation,” *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 2816–2821, 2010.
- [14] H.-J. Noh, H. Koh, S.-J. Oh, J.-H. Park, H.-D. Kim, J. D. Rameau, T. Valla, T. Kidd, P. D. Johnson, Y. Hu, and Q. Li, “Spin-orbit interaction effect in the electronic structure of \BiTe \ observed by angle-resolved photoemission spectroscopy,” vol. 57006, 2008.
- [15] P. D. Maycock, “Thermal conductivity of silicon, germanium, III–V compounds and III–V alloys,” *Solid. State. Electron.*, vol. 10, pp. 161–168, 1967.
- [16] G. A. Slack, *Handbook of Thremoelectrics*. CRC press, 1995, p. 407.
- [17] T. Caillat, A. Borshchevsky, and O. G. Drive, “Skutterudites: An Update,” pp. 1–11, 1997.
- [18] 塩見淳一郎, “Vol. 50, No. 211 2011. 4,” 伝熱, vol. 50, no. 211, p. 21, 2011.
- [19] D. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. Yoon, J. Ahn, S. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Li, “Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, pp. 2–7, 2002.
- [20] E. Dechaumphai and R. Chen, “Thermal transport in phononic crystals: The role of zone folding effect,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, 2012.
- [21] A. D. McConnell, S. Uma, and K. E. Goodson, “Thermal conductivity of doped polysilicon layers,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 10, no. 3, pp. 360–369, 2001.
- [22] J. E. Graebner, M. E. Reiss, L. Seibles, T. M. Hartnett, R. P. Miller, and C. J. Robinson, “Phonon scattering in chemical-vapor-deposited diamond,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 6, pp. 3702–3713, 1994.
- [23] S. Uma, a. D. McConnell, M. Asheghi, K. Kurabayashi, and K. E. Goodson, “Temperature-dependent thermal conductivity of undoped polycrystalline silicon layers,” *Int. J. Thermophys.*, vol. 22, pp. 605–616, 2001.

- [24] M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y. Zheng, K. Miyazaki, M. Yahiro, and C. Adachi, “Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 2011, pp. 2011–2014, 2011.
- [25] G. J. Snyder and E. S. Toberer, “Complex thermoelectric materials.,” *Nat. Mater.*, vol. 7, no. February, pp. 105–114, 2008.
- [26] M. Asheghi, K. Kurabayashi, R. Kasnavi, and K. E. Goodson, “Thermal conduction in doped single-crystal silicon films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 91, no. 2002, pp. 5079–5088, 2002.
- [27] Y. S. Ju, “Phonon heat transport in silicon nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, pp. 1–3, 2005.
- [28] J. Maire and M. Nomura, “Reduced thermal conductivities of Si one-dimensional periodic structure and nanowire,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, 2014.
- [29] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar, “Thermal conductivity of individual silicon nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, pp. 2934–2936, 2003.
- [30] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, “Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures.,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. October, pp. 718–721, 2010.
- [31] D. Feng, D. Xu, G. Wu, B. Xiong, and Y. Wang, “Extending of band gaps in silicon based one-dimensional phononic crystal strips,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, pp. 2–5, 2013.
- [32] J. O. Vasseur, P. a. Deymier, B. Chenni, B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, and D. Prevost, “Experimental and theoretical evidence for the existence of absolute acoustic band gaps in two-dimensional solid phononic crystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 86, pp. 3012–3015, 2001.
- [33] M. NOMURA, “Mechanism of the Reduced Thermal Conductivity of Fishbone-Type Si Phononic Crystal Nanostructures,” *Electron. Mater.*, vol. DOI: 10.10, 2014.
- [34] M. G. Kanatzidis, “All-Scale Hierarchical Architectures,” *Nature*, vol. 489, pp. 414–418, 2012.

- [35] D. Moser, D. Ilkaya, D. Kopp, and O. Paul, "Determination of the Thermoelectric Figure of Merit of Doped Polysilicon Thin Films by Micromachined Test Structures," pp. 2–5, 2012.
- [36] "ZEP520A Technical Report."
- [37] Z. Liu, Y. Wu, B. Harteneck, and D. Olynick, "Super-selective cryogenic etching for sub-10 nm features.," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 015305, 2013.
- [38] C. S. Wu, Y. Makiuchi, and C. Chen, "High-energy Electron Beam Lithography for Nanoscale Fabrication," no. February, 2010.
- [39] N. E. Phillips, "Heat Capacity of Aluminum between 0.1 K and 4.0 K," *Phys. Rev.*, vol. 114, no. 1954, p. 676, 1959.
- [40] J. Bhardwaj, H. Ashraf, and a McQuarrie, "Dry Silicon Etching for MEMS," *Int. Symp. Microstruct. Microfabr. Syst.*, pp. 118–130, 1997.
- [41] a Witvrouw, B. Du Bois, P. De Moor, a Verbist, C. Van Hoof, H. Bender, and K. Baert, "A comparison between wet HF etching and vapor HF etching for sacrificial oxide removal," *Micromach. Microfabr. Process Technol. Vi*, vol. 4174, pp. 130–141, 2000.
- [42] A. J. Schmidt, X. Chen, and G. Chen, "Pulse accumulation, radial heat conduction, and anisotropic thermal conductivity in pump-probe transient thermoreflectance," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 79, no. 2008, 2008.
- [43] W. Capinski, H. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, and D. Katzer, "Thermal-conductivity measurements of GaAs/AlAs superlattices using a picosecond optical pump-and-probe technique," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 12, pp. 8105–8113, 1999.
- [44] N. Neophytou, X. Zianni, M. Ferri, a. Roncaglia, G. F. Cerofolini, and D. Narducci, "Nanograin effects on the thermoelectric properties of Poly-Si nanowires," *J. Electron. Mater.*, vol. 42, no. 7, pp. 2393–2401, 2013.

## 学会発表

- [1] 鹿毛 雄太, Maire Jeremie, Moser Dominik, Paul Oliver, 野村政宏, “単結晶および多結晶シリコンナノワイヤーの熱伝導特性比較,” 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 18p-A7-15, 札幌(2014).
  
- [2] Kage Yuta, Masahiro Nomura Maire Jeremie, “Low Thermal Conductivity of Poly-Si Nanostructures”, NAMIS International School 2014, Taipei, December(2014)
  
- [3] M. Nomura, J. Maire, Y. Kage, D. Moser, and O. Paul, “Reduced thermal conductivity in 1D and 2D phononic crystal nanostructures,” Eurotherm 103, Nanoscale and Microscale Heat Transfer IV, Wip-02 , Lyon, France, October (2014).
  
- [4] 鹿毛 雄太, 萩野春俊, 宮崎康次, 野村政宏, “非対称シリコンナノ構造における熱伝導に関する研究”, 第76回応用物理学会春季学術講演界, 12a-A22-5, 東京(2015) 発表予定
  
- [5] Yuta Kage, Jeremie Maire, Dominik Moser, Oliver Paul, Masahiro Nomura, ” Large reduction in thermal conductivity of polycrystalline Si by phononic patterning”, 2015 MRS Spring Meeting, 2135413, April (2015)

## 謝辞

本研究を行うに当り、多くの方にご助力をいただきました。また日々のひとつひとつの温かいお言葉のお陰で気力を維持しながら2年間研究をすることができました。ここに、心より感謝の意を表します。

私の指導教員である野村政宏准教授には、最も多くの指導をしていただきました。未熟者の私に対し、目線の高さを揃え根気強くご指導していただきました。この2年間は私の人生の中で一番自分が変わっていくのを実感した期間です。1年目の12月にはドイツでの2年間の研究のため研究室を不在とされ、大変不安になったのを覚えております。しかし、それと同時に残されたメンバーとの結束や共同研究グループとのコラボレーションによる新しい風が吹き込んでくるのを感じました。非常にエキサイティングな研究生活を送れたのは先生が常に新しいことに挑戦してくださったためだと考えております。いずれ世の中を大きく変えるようなインパクトのある成果が当研究室から出ることを心から願っております。

平川一彦教授には、野村先生が不在となった私たちを温かく指導及び見守ってくださったことに感謝いたします。合同ミーティングの際には理にかなった的確な指摘をしていただいたことが私の研究の質の向上につながったと考えております。感謝いたします。

吉田健治助教は、研究に対する真摯な姿勢や科学に関する深い知識を持っており尊敬できる存在でした。気軽に食事にも誘っていただきめったに外食をしない私でも多少ですがおいしいお店を知ることができました。ありがとうございます。大塚由紀子助教には、安全講習や薬品の使い方などを教えていただきました。事故なく安全に研究を行うために役立ったと思います。張亜氏は、私のつたない英語に我慢してつきあっていただきフレンドリーに話しかけてくださったことに感謝いたします。杜少卿氏は真面目に研究に向き合っておりクリーンルームで良くお会いしたことが印象的です。趣味の山登りや写真で楽しい日本生活を過ごされることを願っています。渡辺康行氏は私の同期であり、つらいことや楽しいこと何でもないようなこと様々なことを共有してきました。私とは全く間逆と言ってよいほど習慣や性格が異なっていたと思いますが、そのためか会う度に感心することがありました。一緒に飲みに行ったことが一番の思い出です。職場の近くに行く機会にまた飲みましょう。李晨陽氏は日本語堪能であり初めにあった際驚きました。また、常に笑顔なのが印象的でした。これから今以上に充実した学生生活を送れるように頑張ってください。谢泽柯氏は非常にユニークかつ野心的で話すと面白い話を聞くことができました。

Jeremie Maire氏は、私が研究室に配属されてから修了するまで常に指導とアドバイスをいただきました。特に一年目の数ヶ月は私が平日は高い確率でクリーンルームに行くために指導の面ではご迷惑をかけたかもしれません。先生が不在となってから研究室の大黒柱と言うにふさわしい存在感で私たちをリードしてくださいました。また、氏の研究とスポ

一ツ等を両立している姿を見て、全力で人生を楽しもうとする気持ちとバイタリティの高さを感じました。私にとってまさに模範であり尊敬できる先輩です。ありがとうございました。Roman Anufriev氏は、わずか半年の間でしたが非常に大きな影響と衝撃を受けました。研究室に来てから急激に様々なことを吸収していく姿と日々の論理的かつはっきりとした議論を見て、研究者としての能力だけではなくこれからの自分に必要なことを気づかされました。せつかくの日本生活ですので趣味の音楽、スキーに加えて様々なものに触れる機会を持ち、楽しい日々を過ごされることを祈っています。スパシーバ！

中川純貴氏は、私とJeremie氏のみとなった研究室に新しく加わったメンバーであり、その際非常にうれしく思ったことを覚えております。研究室にはあまりいない文化人であり、音楽へのあまりにも深い教養に驚いた記憶があります。研究においては素直かつ真面目に取り組んでいたため指導する立場としては非常に助かりました。強いてアドバイスをすれば研究の基本である疑問を持ち、考え、自発的に行動するという一連の流れを常に行うことで、きっとこれからの基礎となる能力を身につけられるはずです。あと英語を話す努力をしましょう。後に続く人は前の人を見ているわけであり、それを超えるように工夫することができます。4月から加わる新入生はきっと中川君を参考にするはずです。自分の置かれた立場を自覚し矯正していただだけでも相当有意義な学生生活になるでしょう。期待していますので頑張ってください。

荒川泰彦教授、岩本敏准教授には本研究を行うために必要な装置の使用許可を下さったことに感謝いたします。本研究成果はご協力なしでは決して得られませんでした。感謝しております。石田悟己助教は、ほとんどの実験装置に精通しており、使い方を教えてくださっただけでなく、迅速な修理等、非常にお世話になりました。滞りなく装置を使えたのは氏のお陰です。ありがとうございました。

壹岐太一氏、黒木理宏氏はSHAFTの仲間としてお世話になりました。意図せずとも塞ぎがちになってしまう研究生活では、研究に関する会話や頑張っている姿を見ることはモチベーションの維持につながりました。それぞれの進む道は異なりましたが、いつか同期のメンバーと一緒に会える機会を作りましょう。

最後に常に私を信じ背中を後押ししてくださった私の両親に対し深く感謝します。今までご迷惑をかけてきた分これから恩返しします。

2年間、お世話になった全ての方に感謝いたします。

平成 27 年 2 月