

Title	熱マネジメントシステムへの応用に向けた低次元ナノ構造材料の熱伝導解析
Author(s)	西野, 俊佑
Citation	
Issue Date	2016-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10119/13531">http://hdl.handle.net/10119/13531</a>
Rights	
Description	Supervisor:小矢野 幹夫, マテリアルサイエンス研究科, 博士

# 熱マネジメントシステムへの応用に向けた低次元ナノ構造材料の熱伝導解析

小矢野研究室 1340010 西野俊佑

【研究の背景】原発事故以後，省エネルギーの徹底した推進，および純国産エネルギーである再生可能エネルギーの導入拡大が強く叫ばれるようになった [1]．近年特に注目が集まっているのが未利用廃熱の有効利用である．日本の供給一次エネルギーのうち，実に7割ものエネルギーが未利用のまま廃熱として捨てられており，そのほとんどは150℃以下の低温廃熱である [2, 3]．故に，未利用熱回収に向けた革新的な技術開発が要求されており，これを実現するキーテクノロジーの一つとして「熱電変換技術」が挙げられている．熱電変換技術とはゼーベック効果やペルチェ効果を利用して熱エネルギーと電気エネルギーを相互に直接変換する技術である．材料の熱電変換性能はゼーベック係数  $S$ ，材料の電気伝導率  $\sigma$ ，格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  および電子熱伝導率  $\kappa_{\text{el}}$  を含む関数である無次元性能指数  $ZT$  で議論される．近年，多結晶材料の粒径を微小化することにより格子熱伝導率を低減し， $ZT$  を向上させる手法が一般化してきた．材料の結晶粒径を小さくしていくと，平均自由行程の違いからフォノンのみが結晶粒界で選択的に散乱される一方，電子（正孔）は粒界の影響をあまり受けない状態となるため，電気伝導を妨げることなく格子熱伝導のみが選択的に抑制される．したがって，ナノスケール熱制御の実現は，高性能な新規熱電変換材料の開発に向けた重要な戦略となる．

【目的】本研究では，高い熱電変換性能が見込まれ，かつデバイス応用に有利な特長を有する三種類のナノ構造材料—(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>熱電インク，液体急冷法で作製した MnSi<sub>7</sub> 系リボン状試料，周期的ナノ構造を有する多結晶 Si 膜—に着目した．

(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>熱電インクは本研究室で創製を進めている材料で，(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>粉末試料を溶媒中で湿式粉砕したものである．工業用インクジェットプリンタによる印刷を既の実現しており，熱電モジュールとして動作することが確認されている．しかしながら，印刷後の微粒子凝集体の熱伝導率測定が実現しておらず，実際の熱電変換性能は未知であった．

MnSi<sub>7</sub> (Higher manganese silicide, HMS) は安価で高性能な次世代熱電材料として期待されている．本研究では，熱伝導率低減のため，従来の固溶限界を大きく超える量の重元素置換を実現する液体急冷法に着目した．しかし，液体急冷法で作製される試料は表面凹凸や独特の巻き癖を有するリボン状で，熱伝導率測定が非常に困難であった．

周期的ナノ構造を有する多結晶 Si (poly-Si) 膜は，アモルファス Si (a-Si) 膜に対してフラッシュランプアニーリング (Flash Lamp Annealing, FLA) 法と呼ばれる瞬間熱処理法を適用することにより作製される試料である．直径 10 nm 程度の微小結晶粒のみからなる領域と，数百 nm サイズの比較的大きな結晶粒を含む領域が交互に自己組織的に形成されるという非常に特徴的な構造を有する．そのため低い熱伝導率を示すことが予想されたが，熱電物性は未だに報告されていなかった．

未だに明らかにされていないこれらのナノ構造材料の熱物性を測定するための手法を検討し，実際に測定を行い，熱マネジメントシステムへの応用展開の可能性を探ることを本研究の目的とした．

【実験結果および考察】本研究では，一般に薄膜の熱伝導率測定手法として知られ，バルク体やワイヤ状の試料にも応用される  $3\omega$  法を利用した熱伝導率測定システムを構築した [4-7]． $3\omega$  法では，基板上

に作製した薄膜試料に対し、ヒーターと温度センサの役割を兼ねる金属細線を積層した構造を用意し、金属細線に角周波数 $\omega$ の交流電流を印加する。細線両端に発生する電圧の $3\omega$ 振動成分 $V_{3\omega}$ の測定結果から細線の温度上昇 $\Delta T$ を求めることで、試料の熱伝導率が得られる。本研究で構築した測定システムは図1に示すように被測定試料と参照抵抗、交流電源が直列に接続された測定回路となっており、自作した測定プログラムで各電圧信号を処理する。石英ガラス基板を用いて本測定システムの校正を行った結果、 $V_{3\omega}$ の振幅と位相から $\Delta T$ を実数部と虚数部に分解して求めることに成功した。実数部および虚数部それぞれから算出された石英ガラスの熱伝導率は文献値と比較して誤差6%以内に抑えられており、本装置が良い精度で熱伝導率を測定できることが確認された。通常の $3\omega$ 法は平坦な試料表面にヒーターを設置する必要があるが、本研究では、表面に大きな粗さを持つ膜状試料に $3\omega$ 法を適用できるように、独自の二方向熱流モデルと、それを実現するための実験配置を考案した[5-6]。図2に示すように積層の順序を入れ替えており、基板上に直接金属細線を形成し、絶縁層を挟んで被測定試料を設置し、Alのブロックで上から加圧するという構造である。この構造の場合、金属細線で発生した熱が基板方向と試料方向の二方向に分流する。既知の熱伝導率を持つガラス基板を使用して $3\omega$ 測定を行うと、二方向熱流の分流比が得られるため、膜状試料の熱伝導率を推定できる。

この二方向熱流モデルを導入した $3\omega$ 法を利用して、 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 微粒子凝集体試料の熱伝導率測定を行った。

本試料は、熱電インクを基板等に滴下し乾燥、熱処理の工程を加えたものである。 $3\omega$ 測定の結果、熱処理前試料の熱伝導率は $\kappa_{\text{sample}} = 0.2 \sim 0.3 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 、熱処理後試料は $\kappa_{\text{sample}} = 0.4 \sim 0.7 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ となった。図3は、実験結果から推測される熱処理前後の微粒子凝集体試料の模式図である。熱処理前試料では、微粒子を覆う保護剤が微粒子間の空隙を埋めるような構造である。保護剤の熱伝導率は非常に低いため、必然的に熱処理前試料も非常に低い熱伝導率を示す。一方、熱処理後試料では、熱処理により保護剤が除去され、粒成長が起きることで熱伝導パスが確保される。したがって、熱処理後試料のほうがより高い熱伝導率を示すと理解できる。これらの結果から、 $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 熱電インクの $ZT$ を初めて見積もることに成功し、その値が0.3~0.6程度となることを明らかにした。

液体急冷法で作製したりボン状HMS試料については、二方向熱流モデルを導入した $3\omega$ 法およびQuantum Design社製のPhysical Property Measurement Systemを応用した定常熱流法の二通りの手法で熱伝導率測定を試み、後者の方法で測定に成功した。図4にその実験配置を示す。二本の金属棒(端子)を折り曲げエポキシ系接着剤でガラスエポキシ基板に固定し、そこに試料を橋渡しするように固定した。母体および置換系HMS試料の熱伝導率測定結果を図5に示す。母体試料 $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$ では

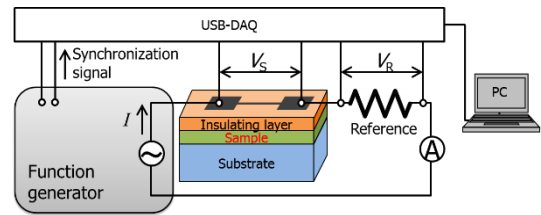


図1 熱伝導率測定システムの測定回路

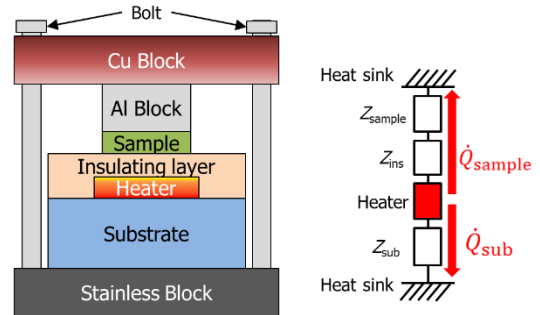


図2 二方向熱流モデルの模式図

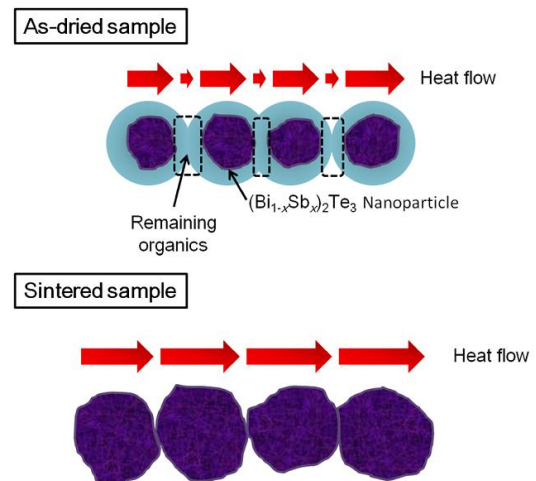


図3 熱処理前後の $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ 微粒子

50~200 K まではほぼ一定値を保つが、2つの試料で一定値が大きく異なるため  $\kappa_{\text{sample}} = 2.2 \pm 0.8 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  となり、大きな不確かさを示す。一般的な母体 HMS バルク試料の熱伝導率が 300 K で  $2.5 \sim 3.0 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  であることを考慮すると、絶対値としては妥当であると言える。置換系試料  $\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$  の熱伝導率は 120 K 以上で  $\kappa_{\text{sample}} = 2.9 \pm 0.2 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  となり、母体試料の熱伝導率の不確かさの範囲に収まり、本実験からは重元素置換による熱伝導率低減効果は確認できない。しかしながら本実験においては基板の熱コンダクタンス  $K_{\text{substrate}}$  に比べて試料の熱コンダクタンス  $K_{\text{sample}}$  が非常に小さいために、 $K_{\text{sample}}$  の測定値が大きな不確かさを有しており、それが熱伝導率測定結果に反映されるという問題がある。今後、測定用基板を棒や弦に変更するなど  $K_{\text{substrate}}$  を低減する工夫を導入することで、熱伝導率測定精度の向上が見込める。本手法の適用範囲は液体急冷法で得られるリボン状試料に限らず、自立膜やシート状試料の熱電物性測定にも応用が期待される。

FLA-poly-Si 膜および a-Si 膜の熱伝導率は、一般的な  $3\omega$  法で測定した。ガラス基板に、膜厚 200 nm の Cr 層をスパッタリング法で形成し、続いて Cat-CVD 法で膜厚 4  $\mu\text{m}$  の a-Si 層を堆積させた [8]。この a-Si 膜に FLA 処理を施し結晶化させた。  $3\omega$  測定のために、Cat-CVD 法を再度用いて  $\text{SiN}_x$  を堆積させて絶縁膜とし、金をマスク蒸着してヒーターを形成した。Si 膜を含まず、それ以外すべて同じ工程で作製した参照用試料も併せて用意した。a-Si 膜の  $3\omega$  測定結果を図 6 に示す。参照用試料と比較して、Si 膜を含む試料は温度振幅  $\Delta T$  が大きく、a-Si 膜の熱抵抗が検出できていることがわかる。ここから導かれた a-Si 膜の熱伝導率  $\kappa = 1.7 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  は、一般的な a-Si バルク試料の熱伝導率と同程度の値であり [9, 10]、a-Si 膜の熱伝導率測定に成功したと言える。しかしながら FLA-poly-Si 膜について同様に実験を行ったところ、温度振幅  $\Delta T$  が参照用試料よりも低い値を示し、測定に失敗した。その原因は FLA-poly-Si 膜が持つ表面粗さと考えられる。図 7 に示すように、FLA 後の膜は表面凹凸を有しており、ヒーターと試料の接触面積が増加するため、より多くの熱が基板に緩和する。FLA-poly-Si 膜の表面凹凸はウェットエッチングで低減できることを実験的に確認しており、今後、  $3\omega$  法での FLA-poly-Si 膜の熱伝導率測定の実現が期待できる。

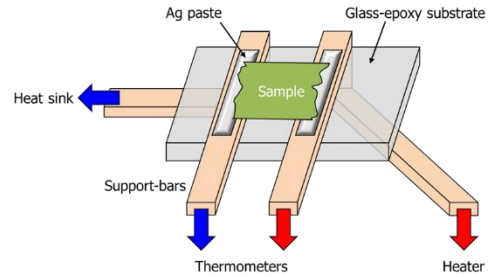


図 4 定常熱流法の実験配置

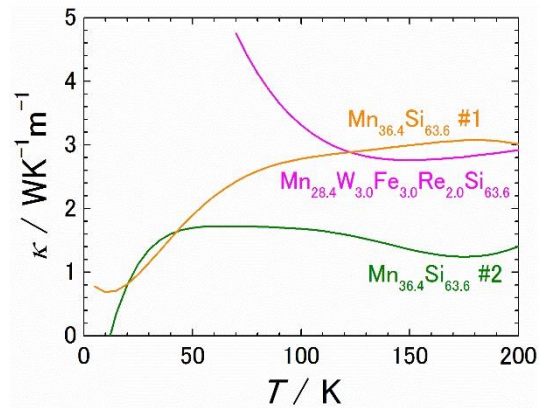


図 5 HMS 試料の熱伝導率測定結果

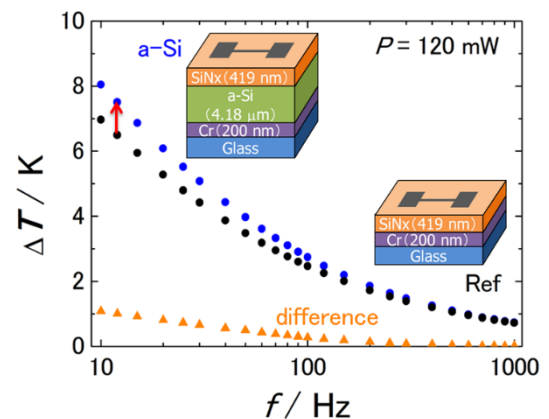


図 6 a-Si 膜の  $3\omega$  測定結果

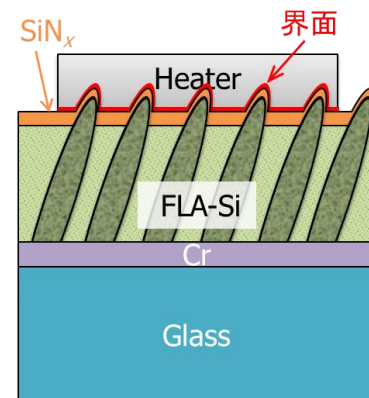


図 6 FLA-poly-Si 膜における表面粗さ

## 参考文献

- [1] 経済産業省, 長期エネルギー需給見通し(2015):  
[http://www.meti.go.jp/press/2015/07/20150716004/20150716004\\_2.pdf](http://www.meti.go.jp/press/2015/07/20150716004/20150716004_2.pdf)
- [2] JST CRDS 調査報告書, 中低温熱利用の高度化に関する技術調査報告書(2013):  
<http://www.jst.go.jp/crds/pdf/2013/RR/CRDS-FY2013-RR-02.pdf>
- [3] 河本洋, 科学技術動向, 2008年9月号, pp.20-32 (2008).
- [4] D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- [5] S. Nishino, M. Koyano, K. Suekuni, and K. Ohdaira, *J. Electron. Mater.* **43**, 2151 (2014).
- [6] S. Nishino, M. Koyano, and K. Ohdaira, *J. Electron. Mater.* **44**, 2034 (2015).
- [7] M. Takashiri, M. Takiishi, S. Tanaka, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *J. Appl. Phys.* **101**, 1 (2007).
- [8] K. Ohdaira, *J. Vac. Soc. Japan* **55**, 535 (2012).
- [9] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson, *Phys. Rev. B* **50**, 6077 (1994).
- [10] Y. He, D. Donadio, and G. Galli, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 144101 (2011).

## 論文目次

1. 序論.....	1
2. ナノ構造材料への適用に向けた熱伝導率測定システムの構築 .....	19
3. (Bi, Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 熱電微粒子凝集体の熱伝導率測定 .....	42
4. 液体急冷法で作製された MnSi <sub>γ</sub> 系リボン状試料の熱伝導率測定 .....	51
5. 周期的ナノ構造を有する poly-Si 膜の熱電物性測定.....	66
6. 結論.....	81

## 業績リスト

1. **S. Nishino**, M. Miyata, K. Ohdaira, M. Koyano, and T. Takeuchi, “Thermal conductivity measurement of liquid-quenched higher manganese silicides”, *J. Electron. Mater.* (in press).
2. M. Singh, M. Miyata, **S. Nishino**, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, “Chalcopyrite Nanoparticles as a Sustainable Thermoelectric Material”, *Nanomaterials* **5**, 1820-1830 (2015).
3. **S. Nishino**, M. Koyano, and K. Ohdaira, “Thermal Conductivity Measurements of Aggregated (Bi<sub>1-x</sub>Sb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Nanoparticles Using 3ω Method”, *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 6, pp. 2034–2038, 2015.
4. **S. Nishino**, M. Koyano, K. Suekuni, and K. Ohdaira, “Development of a thermal conductivity measurement system using the 3ω method and application to thermoelectric particles”, *J. Electron. Mater.*, vol. 43, no. 6, pp. 2151–2156, 2014.
5. S. Verma, M. Singh, D. Ahuja, H. Shimose, **S. Nishino**, M. Miyata, D. Mott, M. Koyano, and S. Maenosono, “Chalcopyrite nanocomposite material for sustainable thermoelectrics”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, p. 120301, 2014.