

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

## 目次

1. 序論 .....	1
1.1. 熱マネジメントシステムの必要性 .....	1
1.2. 熱電変換技術 .....	5
1.3. 熱電変換材料 .....	10
1.4. 低次元ナノ構造化による格子熱伝導率低減効果 .....	13
1.5. 本研究の目的 .....	15
1.6. 本論文の構成 .....	17
参考文献 .....	18
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
2.1. 熱伝導率測定方法 .....	19
2.1.1. 定常熱流法 .....	19
2.2.2. レーザフラッシュ法 .....	20
2.2.3. サーモリフレクタンス法 .....	22
2.2. $3\omega$ 法 .....	24
2.3. 測定システム構築 .....	28
2.4. 測定システムの校正 .....	32
2.5. 二方向熱流モデル .....	35
参考文献 .....	41
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
3.1. (Bi, Sb) <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> 微粒子凝集体の作製 .....	42
3.2. 微粒子凝集体の構造評価 .....	44
3.3. 二方向熱流モデルを適用した $3\omega$ 測定結果 .....	46
3.4. まとめ .....	49
参考文献 .....	50
4. 液体急冷法で作製された MnSi <sub>7</sub> 系リボン状試料の熱伝導率測定 .....	51
4.1. 液体急冷法によるリボン状試料作製 .....	51
4.2. 二方向熱流モデルを適用した $3\omega$ 測定 .....	53
4.3. 定常熱流法による熱伝導率測定 .....	57
4.4. まとめ .....	63
参考文献 .....	64
5. 周期的ナノ構造を有する poly-Si 膜の熱電物性測定 .....	65
5.1. フラッシュランプアニールによる poly-Si 膜の作製 .....	65
5.2. ゼーベック係数および電気抵抗率の測定 .....	68
5.3. $3\omega$ 法による熱伝導率測定 .....	70
5.4. 面内方向熱伝導率測定に向けたサスペンデッドワイヤ構造の実現 .....	74

参考文献.....	78
6. 結論.....	80
謝辭.....	82

## 1. 序論

### 1.1. 熱マネジメントシステムの必要性

2011年3月11日に発生した東日本大震災および東京電力福島第一原子力発電所事故によって、日本のエネルギー政策は大きな転換期を迎えることとなった。事故以前の日本においては、火力発電6割、原子力発電3割、水力発電1割のエネルギーバランスが20年以上に渡り維持されており（図1.1）、温室効果ガス排出削減の観点から、原子力発電および新しいクリーンエネルギーの利用拡大のための政策が進められていた。しかしながら、原発事故を機に過去のエネルギーバランスは崩壊し、2014年時点においては年間発電量の8割以上が火力発電によるものとなっている。火力発電に負担が一極化している現状は、全世界的に取り組まれている地球温暖化防止の観点から見ても好ましくない。加えて、火力発電に必要な化石燃料の供給についてはほぼ100%海外からの輸入に依存しており、安定供給の実現を考慮しても、あるいは財政面から見ても、非常に大きなリスクを抱えていることに疑いの余地はなく、早急に解決すべき課題となっている。このような時代背景から、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]。

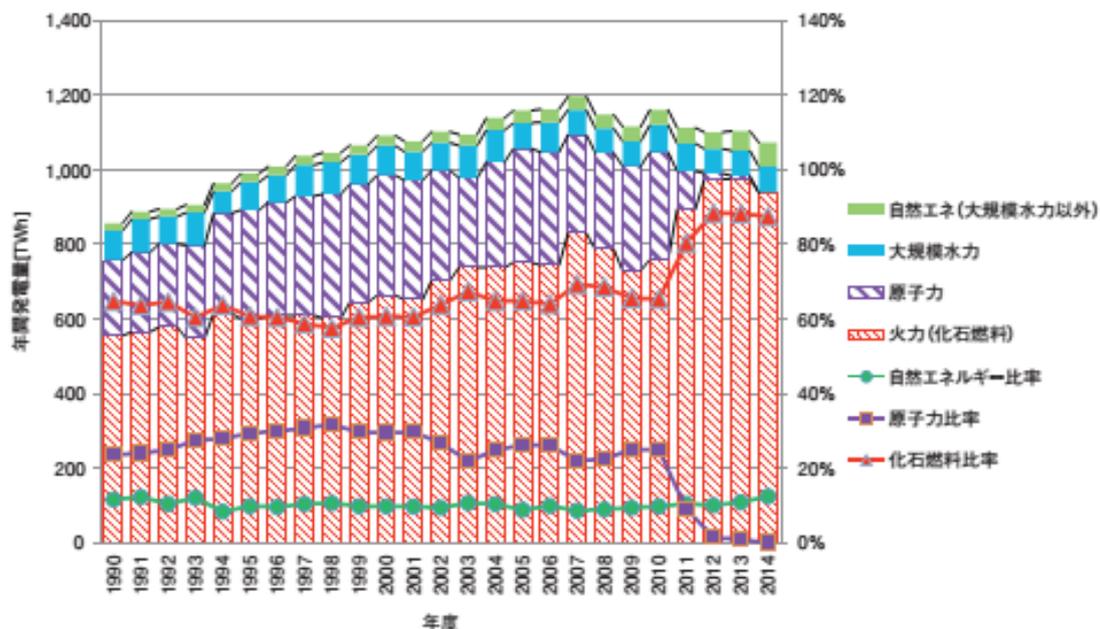


図 1-1 日本における電源構成（発電量）の推移 [2]

近年、特に注目が集まっているのが未利用熱エネルギー、いわゆる廃熱の有効利用である。図 1-2 に 2013 年度における日本のエネルギー・フローを示す。供給される一次エネルギー約  $21 \times 10^{18} \text{ J}$  に対して、最終的に消費者に届くエネルギーは約  $14 \times 10^{18} \text{ J}$  となり、3 分の 2 程度に減少している。これは、化石燃料を製品に転換する際、あるいは発電をする際の損失によって、3 分の 1 ものエネルギーが失われていることを意味する。さらに、消費者が実際にエネルギーを利用する段階において、半分以上のエネルギーが配管での放熱などといった廃熱として失われている。このことを考慮すると、供給された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に廃熱として捨てられているという驚愕の結果に辿り着く。

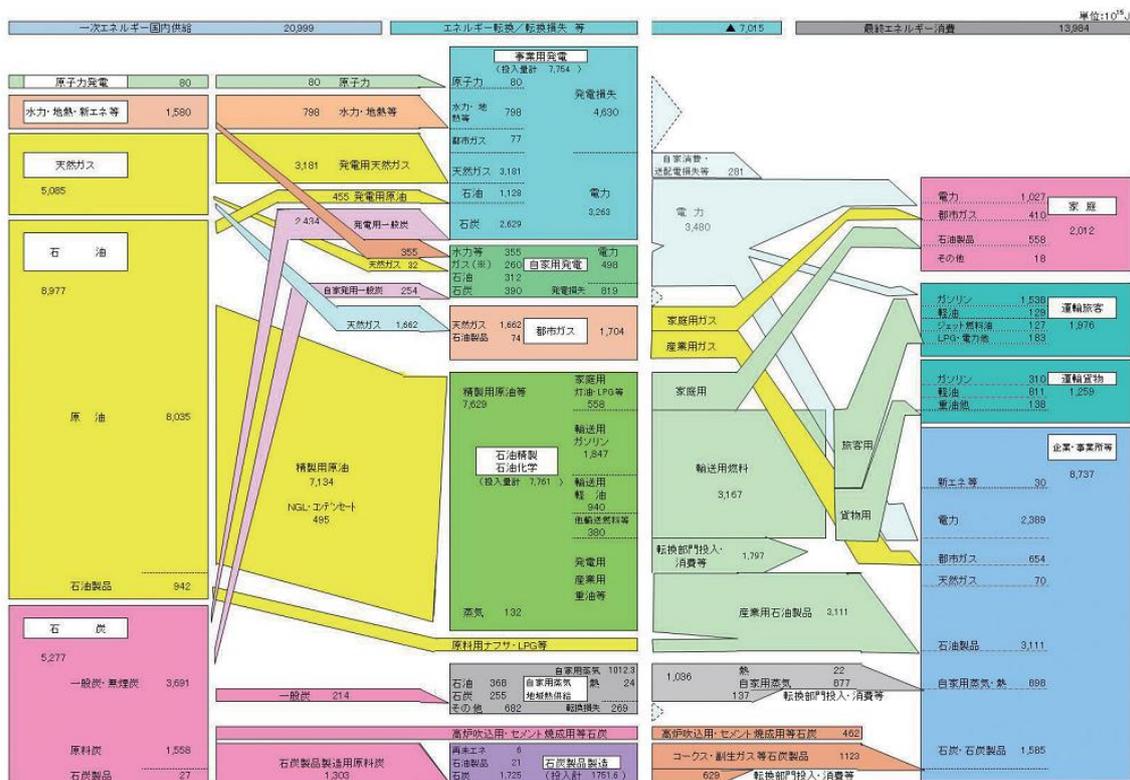


図 1-2 日本のエネルギーバランス (2013 年), 単位は  $10^{15} \text{ J}$  [3]

図 1-3 に産業部門別の熱需要と廃熱の温度を、図 1-4 に代表的な社会システムにおける廃熱温度とその排出量を示す。現行の社会システム、産業分門において、廃熱のほとんどが  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  以下の低温になっていることが窺える。その一方で、自動車の廃熱排出量もまた非常に多く、その温度は  $300 \sim 750 \text{ }^\circ\text{C}$  と多岐に渡る。これらの膨大なエネルギー損失(未利用熱エネルギー)を回収することができれば、一次エネルギーの需要を抑える省エネルギーに繋がるとともに、純国産の

エネルギー資源にもなり得る。

廃熱の回収や再利用を考える場合には、一般的な蒸気タービンを用いた発電が想定される。ところが、150℃以下の低温廃熱では、蒸気タービンを満足に回すことができない。したがって、低温廃熱や自動車廃熱といった未利用熱を回収するための革新的な技術開発が要求される。

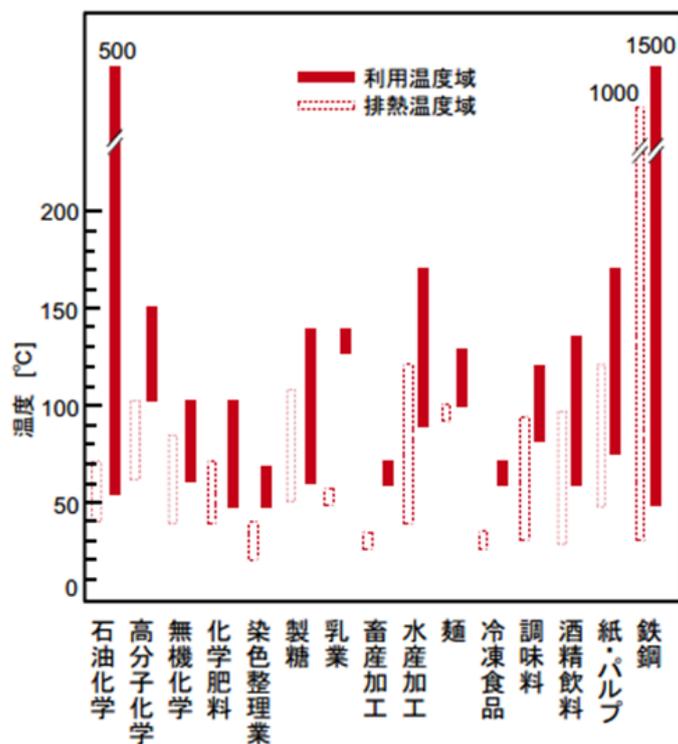


図 1-3 産業部門別の熱需要の利用温度および廃熱温度 [4]

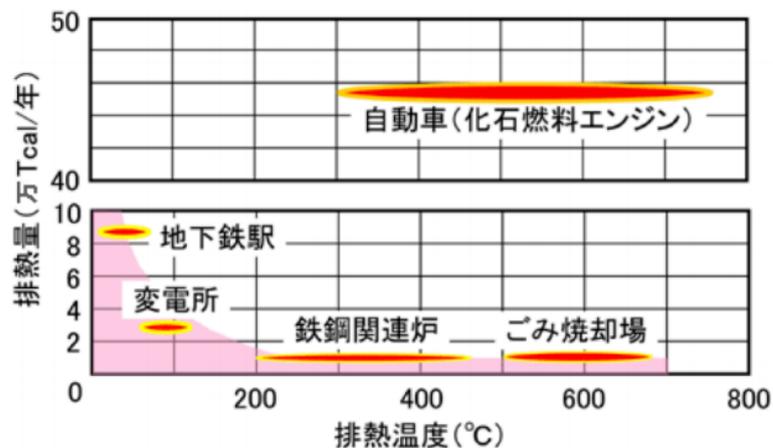


図 1-4 各種社会システムの廃熱温度と年間排出量 [5]

実際に、文部科学省と経済産業省を含む産学官の連携施策「未来開拓研究」の一部として「未利用熱エネルギーの革新的活用技術開発研究」が平成 25 年度より開始された。コンセプトとして「熱の 3R」が掲げられ、熱の使用量を減らす（=Reduce）蓄熱・断熱・遮熱技術，熱を再利用する（=Reuse）ヒートポンプ技術，熱を電気に変換して利用する（=Recycle）熱電変換技術がキーテクノロジーに指名された。これらの技術を融合し，自動車や社宅，工場などの熱マネジメントシステムを実用化することがプロジェクトの目標となっている。

## 1.2. 熱電変換技術

未利用熱エネルギー利用のためのキーテクノロジーの一つとして挙げられ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。本研究で注目する熱電発電は、1821年にJ. T. Seebeckが発見したゼーベック効果を利用するものである。その概念を図1-5に示す。材料の両端に温度差 $\Delta T$ を与えた場合、高温側のキャリアは低温側よりも大きな運動エネルギーを得るため、低温側へと拡散する。したがって、材料内部にはキャリア濃度分布による電界が発生し、材料の両端に熱起電力 $\Delta V$ として現れる。熱起電力 $\Delta V$ と温度差 $\Delta T$ の間には次式が成立する。

$$\Delta V = S \cdot \Delta T \quad (1.1)$$

この比例係数 $S$ はゼーベック係数と呼ばれており、物質固有の値となっている。

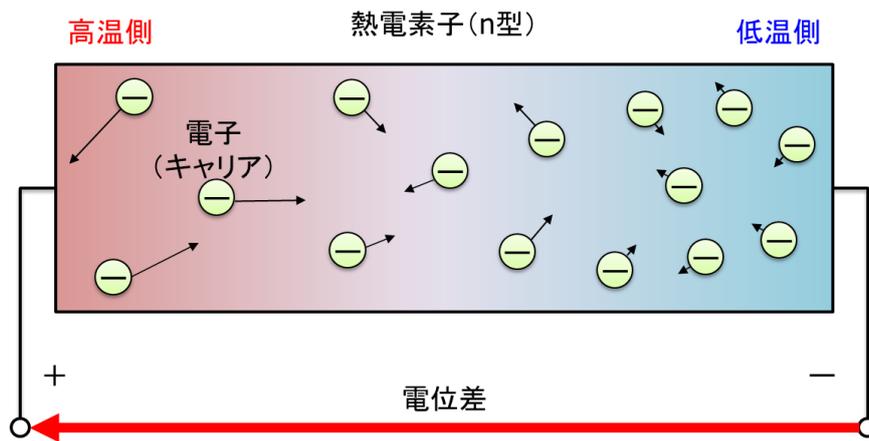


図 1-5 熱電発電の原理

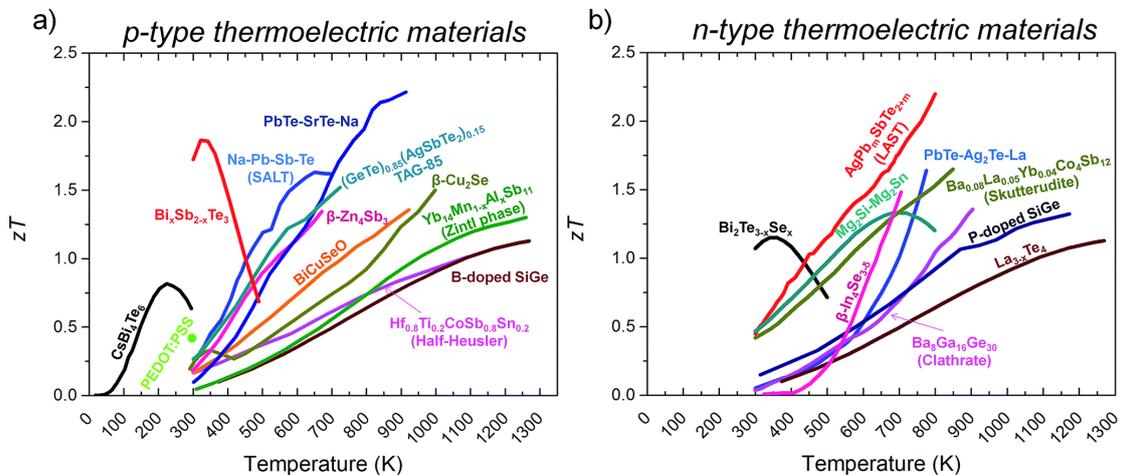


図 1-6 主要な熱電材料の  $ZT$  の温度依存性 [6]

通常，材料の熱電変換性能は，次式で示す無次元性能指数  $ZT$  で議論される。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}}} T \quad (1.2)$$

ここで， $\sigma$  は材料の電気伝導率， $\kappa_{\text{lat}}$  および  $\kappa_{\text{el}}$  はそれぞれ格子熱伝導率と電子熱伝導率， $T$  は絶対温度である．種々の熱電材料の  $ZT$  を図 1-6 に示す． $ZT$  が最大となる温度は材料によって異なる．したがって，熱源の温度に合わせて最適な材料を選定し利用することで，様々な温度領域で熱電発電が可能となる．現在，低温廃熱源（150 °C 以下）に対して有力な材料は  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系のみである．一方で，自動車廃熱源（300 ~ 750 °C）に相当する温度域では， $\text{PbTe}$  系をはじめとして，酸化物系やスキテルダイト系，シリサイド系など様々な候補が存在する．なお，実際の熱電変換効率  $\eta$  は，無次元性能指数  $ZT$  を用いて次式で表すことができる．

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z\bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z\bar{T}} + \frac{T_L}{T_H}} \quad (1.3)$$

$T_H$  は材料の高温側温度， $T_L$  は低温側温度， $\bar{T}$  は平均温度である．右辺の第一項はカルノー効率であり，第二項は常に 1 以下の正数となる．したがって，熱電変換効率  $\eta$  はカルノー効率を超えることはない．

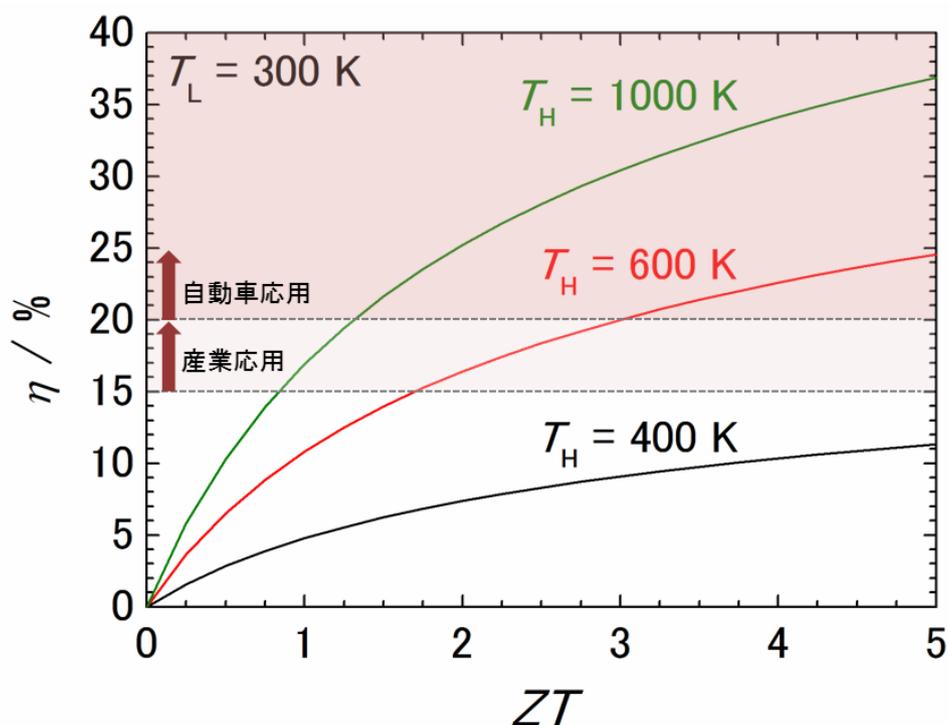


図 1-7 無次元性能指数  $ZT$  と熱電変換効率  $\eta$  の関係

図 1.7 は、低温側温度  $T_L$  を 300 K に固定して、高温側温度  $T_H$  を 400 ~ 1000 K まで変化させた各場合における効率  $\eta$  を  $ZT$  に対してプロットしたものである。材料の  $ZT$  を高めることで、 $\eta$  はカルノー効率に漸近する形で増加する。実用化の目安としては、 $\eta$  が 15% に達すれば各種産業排熱への応用が加速し、20% を超えてくれば自動車応用への道が拓けると言われている。「未利用熱エネルギーの革新的活用技術開発研究」プロジェクトの最終目標では、自動車への熱電変換技術応用を実現するために  $ZT = 4.0$  という非常に高い目標値が設定されており、熱電材料の性能向上が急務となっている。

式(1.2)によると、熱電材料の  $ZT$  を向上するためには、高いゼーベック係数  $S$  と電気伝導率  $\sigma$ 、低い熱伝導率  $\kappa (= \kappa_{\text{lat}} + \kappa_{\text{el}})$  を同時に実現する必要がある。しかしながら、熱電変換における上記パラメータのキャリア密度依存性 (図 1-8) を見てみると、キャリア密度の増加に伴い  $S$  が低減する一方、 $\sigma$  および  $\kappa_{\text{el}}$  は増加傾向を示すことがわかる。したがって、式(1.2)の分子に相当し、素子の出力電力にも関係するパラメータである出力因子  $S^2\sigma$  は、特定のキャリア密度で最大値をとる。材料によって多少異なるが、一般的には、このときのキャリア密度は  $10^{25} \text{ m}^{-3} (= 10^{19} \text{ cm}^{-3})$  となることが知られている。

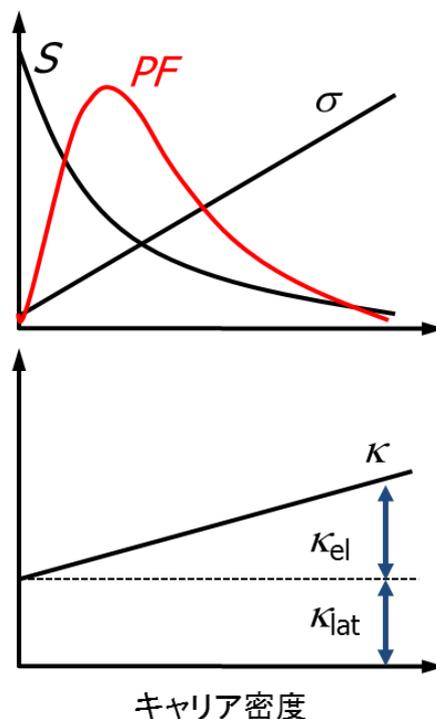


図 1-8 各種熱電物性のキャリア密度依存性の模式図

このことを踏まえると、材料の熱電変換性能を向上するための戦略は二種類に大別される。一つは、出力因子  $S^2\sigma$  が最大となるように材料中のキャリア密度を制御すること、もう一つは、キャリア密度に依存しない格子熱伝導率において、極端に低い値を実現することである。

材料中のキャリア密度制御は、一般に元素置換で実現できる。材料を構成する元素の一部を、価数が異なる別の元素で置換することで、材料中に電子あるいは正孔を供給する。典型的な例としては、Si に B (ボロン) あるいは P (リン) をドーピングして行う  $pn$  制御が挙げられる。

低い格子熱伝導率を実現するためには、そもそも本質的に格子熱伝導率が低い材料を見つけることが大事である。具体的には、単位格子内に多数の原子を含む、重元素から構成される、複雑な結晶構造を有する、といった要素を満たす材料が好ましい。最も単純に、固体中のフォノンをフォノン気体として考えた場合には、格子熱伝導率は次式で表現される。

$$\kappa_{\text{lat}} = \frac{1}{3} C v l \quad (1.4)$$

$C$  は格子比熱、 $v$  はフォノンの平均速度 (音速)、 $l$  はフォノンの平均自由行程であり、各パラメータを低減することにより、低い格子熱伝導率を実現できる。

単位格子内に原子が  $m$  個存在する場合を考えると、フォノンのモードは  $3m$  個となる。しかし、その中で熱伝導に寄与するのはたった 3 個の音響フォノンモードのみであり、残りの  $3(m-1)$  個の光学フォノンモードは熱伝導に寄与しない。このことは、熱伝導に寄与する比熱  $C$  が実効的に  $(m-1)^{-1}$  倍になったと解釈することができる [7]。さらに、光学フォノンモードが低いエネルギーにおいても数多く存在することになるので、ウムクラップ散乱の確率が高まり、フォノンの平均自由行程  $l$  が低くなる。また、同一のサイトを複数種類の元素がランダム占有するなどの複雑な結晶構造を持つ材料では、それ自体がフォノンの散乱中心となるため、 $l$  が低くなる。音速  $v$  は、重元素で構成される材料で低くなる。単純な単原子 1 次元格子の分散関係を考えると、デバイのカットオフ周波数  $\omega$  と原子質量  $M$  の間には  $\omega \propto M^{-1/2}$  の関係がある。したがって、 $M$  が大きくなると分散曲線の傾きが緩やかになっていき、フォノンの群速度  $v$  が低下する。

既存の材料の格子熱伝導率を低減する場合には、材料中でのフォノン散乱を効果的に発生させる工夫が必要となる。そのための有力な手法のひとつが合金化である。母体を構成する原子に対して、一部のサイトを、質量が大きく異なる他原子で置換する。質量が異なる原子は固有振動数が異なるため、フォノン散乱中心となる。加えて、イオン半径も異なるために置換によって格子歪みが生じ、それもまたフォノン散乱を引き起こす。このような合金散乱の散乱確率は次式で表される [8]。

$$\frac{1}{\tau_{pd}} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{a}{v_s}\right)^3 \left(\frac{k_B T}{\hbar}\right)^4 y(y-1) \left[ \left(\frac{\Delta M}{M}\right)^4 + \varepsilon_s \left(\frac{\Delta a}{a}\right)^2 \right] \xi^4 \quad (1.5)$$

ここで、 $a$  は平均原子体積の 3 乗根、 $\Delta a$  は母体原子と置換原子の  $a$  の差、 $v_s$  は平均音速、 $k_B$  はボルツマン定数、 $y$  は合金組成、 $M$  は平均原子質量、 $\Delta M$  は母体原子と置換原子の質量差、 $\varepsilon_s$  は点欠陥散乱における歪みパラメータ、 $\xi = E/k_B T$  である。式(1.5)を見ると、合金散乱のレートは  $y(y-1)$  に比例するため、 $y=0.5$  の場合に最大となる。加えて、質量差  $\Delta M$  が大きいほど効果的に散乱されることがわかる。

### 1.3. 熱電変換材料

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、室温付近で最も高い  $ZT$  を示す熱電材料として知られる。図 1-9(a) に示すように、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は  $c$  軸方向に  $\text{Bi}$  層と  $\text{Te}$  層が積層した六方晶構造となっており、 $\text{Te}$ - $\text{Te}$  層間がファンデルワールス結合であるため  $c$  面内で劈開しやすい。結晶異方性に由来して、物理的にも  $c$  面の面内方向と面直方向とで高い異方性を持ち、面内方向のほうが高い熱電変換性能を示すことが明らかになっている。実用材料では、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に対し  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  や  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  を固溶させることでキャリア密度を最適化している [8]。図 1-9(b) に実用熱電材料  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  ( $p$ -type) および  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  ( $n$ -type) の熱電物性を示す。いずれも室温付近 (300 K) において、電気抵抗率  $\rho$  は  $10^{-5} \Omega\text{m}$ 、ゼーベック係数  $S$  は約  $200 \mu\text{VK}^{-1}$ 、熱伝導率  $\kappa$  は  $1.5 \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  程度で、 $ZT \sim 0.8$  となる。

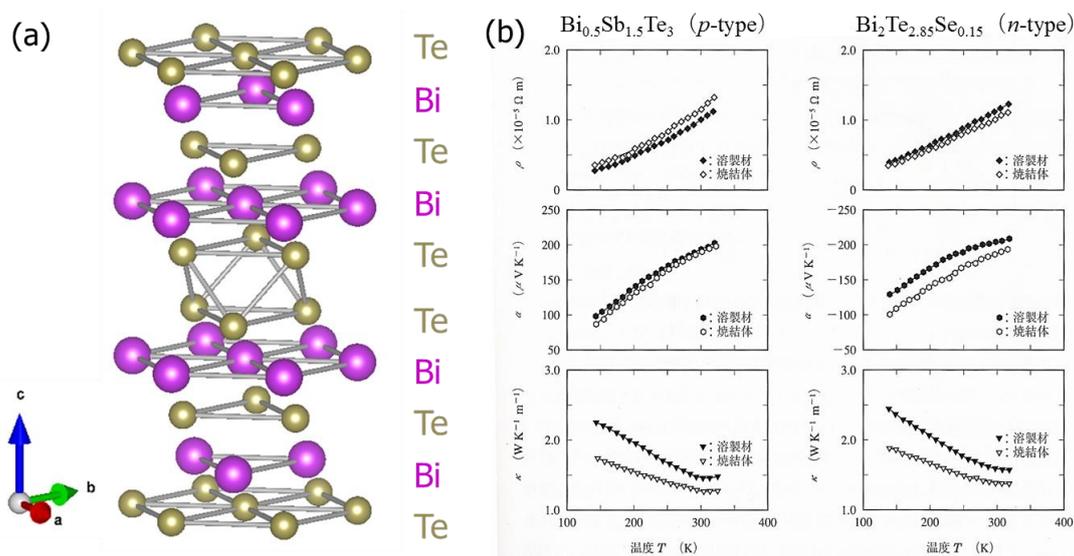


図 1-9 (a) $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造, (b)実用熱電材料の熱電物性測定結果 [8]

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  や  $\text{PbTe}$  をはじめとするテルライド系材料は高い熱電変換性能を有する一方で、希少元素から構成されているために、材料コストの高さが問題となる。図 1-10 は地殻中における各元素の存在比率を示したものである。特に、 $\text{Te}$  は  $\text{Pt}$  に匹敵するほど希少性が高いことがわかる。熱電材料の実用化を考える上では、構成元素の原料コストや環境負荷、人体に対する安全性も当然検討しなければならない要素となる。このことから、地球上に潤沢に存在し、かつ人体に対して安全な元素から構成される新たな熱電材料を創生するという戦略が進められてきている。酸化物や硫化物、シリサイド、クラスレート、ホイスラー合金など、その研究分野は多岐に渡る。

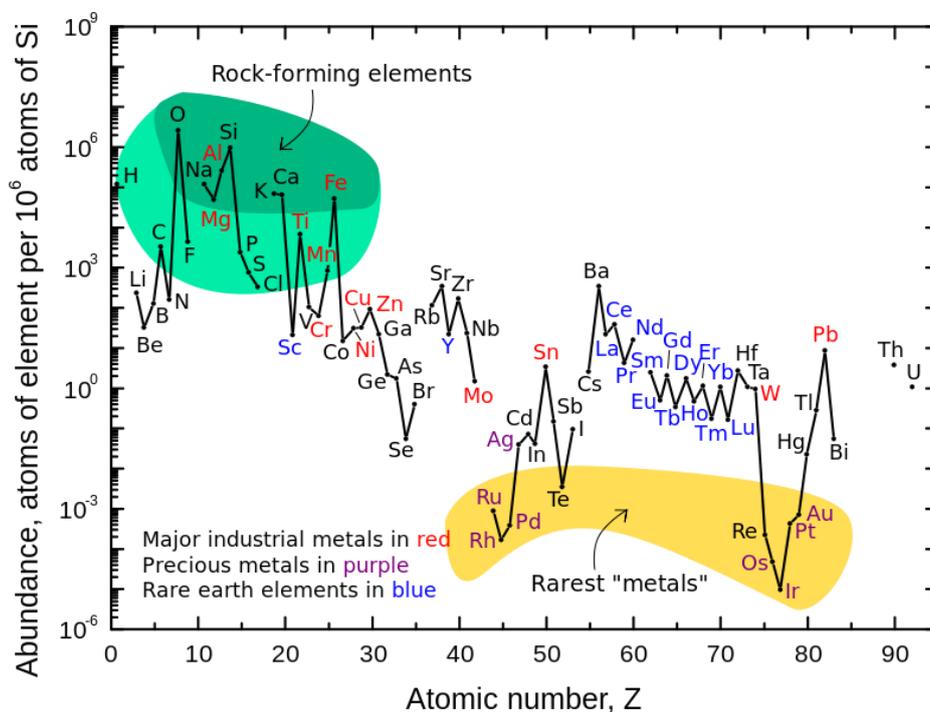


図 1-10 地殻中の各元素の存在比 [9]

その中でも、 $\text{MnSi}_7$  (Higher Manganese Silicide; HMS) は、地殻中の埋蔵量が非常に豊富である Mn および Si から構成されており、安価でかつ高性能な新規熱電材料として有望視されている。図 1-11 に示すように、Mn と Si の副格子がそれぞれ c 軸方向に積層されており、Mn 原子が煙突状の骨格を形成し、その内部を Si 原子が螺旋階段のように重なっていく特徴的な構造 (チムニー・ラダー構造) を有する。Mn 副格子と Si 副格子とでは、c 軸方向の高さに差があるために積層周期が異なる。その比率  $\gamma$  が無理数 ( $\gamma \sim 1.75$ ) となるために結晶構造が複雑化し、結果として低い熱伝導率が実現している。

図 1-11 に、母体 HMS および Mn の一部を Fe で置換した系の熱電物性を示す。母体試料は 800 K で電気伝導率  $\sigma \sim 2.5 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$  (電気抵抗率  $\rho \sim 4 \times 10^{-5} \Omega\text{m}$ )、ゼーベック係数  $S \sim 250 \mu\text{VK}^{-1}$  という前述の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に匹敵する良い電気的特性を示す。その一方で、熱伝導率は  $\kappa \sim 3.0 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の 2 倍以上の値を示しているため、 $ZT$  は 0.45 程度に留まる。

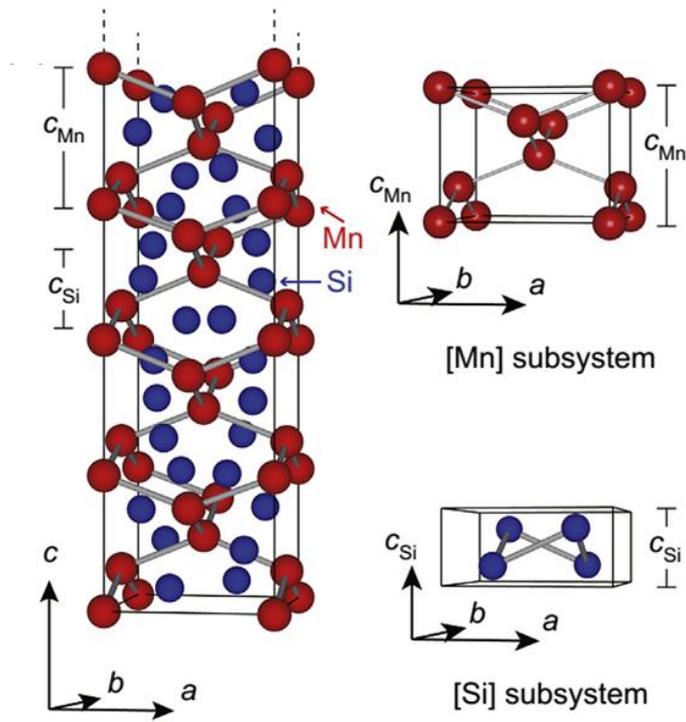


図 1-11  $\text{MnSi}_7$  ( $\gamma \sim 1.73$ ) の結晶構造 [10]

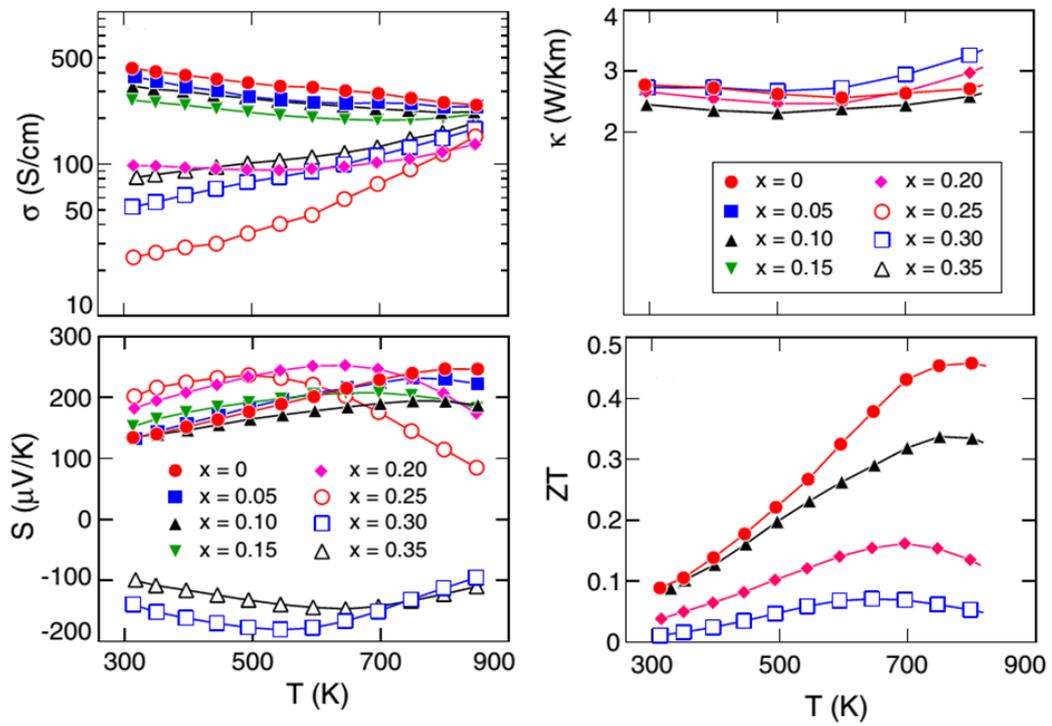


図 1-12  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_7$  ( $\gamma \sim 1.73$ ) の熱電物性 [11]

#### 1.4. 低次元ナノ構造化による格子熱伝導率低減効果

近年、多結晶材料の粒径を微小化することで格子熱伝導率を低減する手法が一般的になってきている。1993年、HicksとDresselhausは、熱電材料を低次元化することで、状態密度の変化によるゼーベック係数増大、およびフォノン散乱促進による格子熱伝導率低減が同時に引き起こされ、熱電変換性能が飛躍的に上昇するという予測を発表した [12]。これを受け、薄膜やナノワイヤ、ナノ結晶等の低次元ナノ構造材料の研究が世界的に加速した。ゼーベック係数の増大については現在も実験的な確認はされていないが、格子熱伝導率の低減は実証されている。Bi-Te系材料の例を紹介すると、2007年、Takashiriらが、フラッシュ蒸着法で作製した平均粒径60 nmのBi-Te系ナノ粒子薄膜の熱伝導率が、平均粒径30  $\mu\text{m}$ のバルク体試料と比較して  $1.6 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  から  $0.8 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  へと半減したことを報告している [13]。2008年には、Poudelらがビーズミルで機械的に粉砕した平均粒径20 nmのBi-Te系ナノ粒子をホットプレスした焼結体について、その熱電物性を報告しており、100  $^{\circ}\text{C}$ のとき、通常バルク体と比べて熱伝導率が  $1.4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  から  $1.0 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  へと低減し、 $ZT$ が1.0から1.4に改善された [14]。

以上のようなナノ構造材料における格子熱伝導率の低減は、フォノンと電子（正孔）の平均自由行程の違いに起因している。一般的には、格子熱伝導に寄与するフォノンの平均自由行程は、電気伝導に寄与する電子や正孔と比較すると約10倍の長さを持つと言われている。ここで、実際に  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  におけるフォノンおよび電子の平均自由行程の比較を行うことにする。

一般的な固体中における電子の平均自由行程について考えると、電気伝導に寄与するのはフェルミ準位近傍の電子のみであるため、平均自由行程  $l$  は電子のフェルミ速度  $v_F$  と緩和時間  $\tau$  の積となる。 $v_F$  は式(1.6)で表され、ドルーデの式(1.7)を適用すると、 $l$  は式(1.8)で表現できる。

$$v_F = \frac{\hbar}{m} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (1.6)$$

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.7)$$

$$l = v_F\tau = \frac{\hbar\tau}{m} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} = \frac{\hbar\sigma}{ne^2} (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (1.8)$$

ここで、 $\hbar = h/2\pi$ 、 $m$  は電子質量、 $n$  は電子密度、 $\sigma$  は固体の電気伝導率、 $e$  は電荷素量である。2013年のKatoらの報告によると、実際に式(1.8)を用いた場合に、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  における電子の平均自由行程は20 nm程度と見積もられる [15]。

固体中のフォノンの平均自由行程は、フォノン気体モデルの式(1.4)に比熱容量と群速度の周波数依存性を導入したうえで計算を行う必要がある。2010年に

Tanaka らによって報告された計算結果によると、300 K における単結晶  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  のフォノン平均自由行程は数 nm から数十  $\mu\text{m}$  まで幅広く分布しており、およそ 110 nm が中間値となる [16, 17]. 以上の結果より、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  においてもフォノンと電子の平均自由行程に差があることが理解できる.

したがって、材料の結晶粒径を小さくしていくと、フォノンのみが結晶粒界で選択的に散乱される一方で、電子（正孔）は粒界の影響をあまり受けない状態となる. その結果として、電気伝導を妨げずに格子熱伝導のみを選択的に抑制することが可能となる. この様子を模式図で表現したのが図 1-13 である. 先の  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の例であれば、結晶粒径を 110 nm 程度にすることによって、材料の熱伝導率を半減させることができることになる.

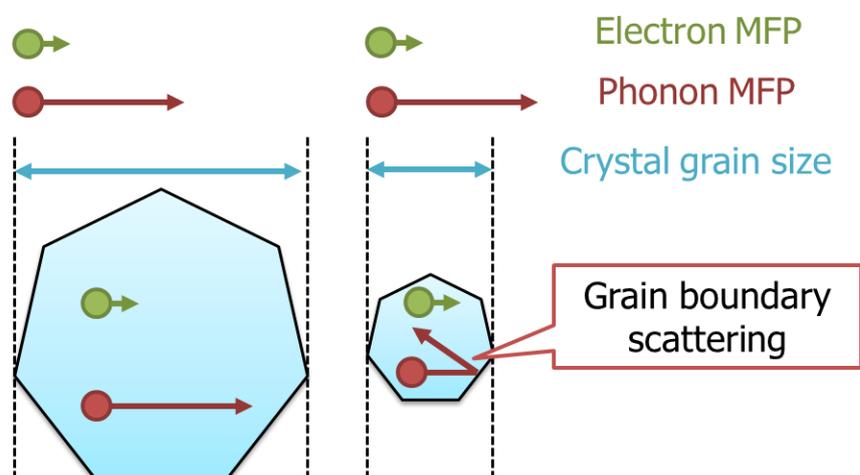


図 1-13 ナノサイズ結晶中におけるフォノンおよび電子の様子

近年、ナノ構造化による格子熱伝導率低減効果の恩恵を受けて、一段と注目が高まっている材料のひとつが Si である. Si は、不純物ドーピングにより優れた電気的特性（高いゼーベック係数と電気伝導率）を示すことが知られており、安価で毒性もなく、資源も豊富に存在するといった、熱電材料として優れる要素を多く持っていたものの、同時に  $\kappa \sim 150 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  という、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の約 100 倍に相当する非常に高い熱伝導率を示すため、 $ZT$  は非常に低かった. しかしながら、近年のナノテクノロジーの発展に伴い、Si においても、ナノスケールでの熱制御が現実のものとなりつつある. 2008 年の Hochbaum らの報告によると、表面の粗い直径 50 nm の Si ナノワイヤにおいて、 $\kappa \sim 2 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  という極端に低い熱伝導率が観測されている [18]. さらに、2014 年には、Nakamura らが結晶方位を揃えて連結した Si ナノドット結晶で  $\kappa \sim 0.78(12) \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  を実現した [19]. この値は、2014 年時点での Si の熱伝導率における世界最小値である.

## 1.5. 本研究の目的

ナノスケールでの熱制御の実現は、新規高性能熱電変換材料の開発に向けて大変重要な戦略である。しかしながら、近年のナノテクノロジーの発展は目覚ましいものがあるとは言え、依然としてナノ構造材料の作製には高度な専門技術や多くのコストが必要となる場合が多い。また、ナノスケールでの熱輸送現象を正確に理解するためにはナノスケールでの熱計測技術が必要不可欠となるが、これも同じく非常に高度な技術や設備が要求される。

1.3 節でも述べたが、熱電変換技術の広範な応用を展開するためには、性能面の向上に加えて、デバイスとしての安全性や生産性も見落とせない重要な課題となる。そこで、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以下のナノ構造材料群に着目した。

1. (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 熱電インク
2. 液体急冷法で作製した MnSi<sub>γ</sub> 系リボン状試料
3. 周期的ナノ構造を有する多結晶 Si 膜

(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 熱電インク試料は、(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 粉末試料を溶媒中で湿式粉砕することにより作製されたもので、インクジェット印刷技術を利用したモジュール作製を目指して本研究室で創製を進めている材料である。インク中の(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子の平均粒径は 300 nm 程度に留まっており、平均粒径を 100 nm 以下まで小さくするための研究は現在も進行中である。この熱電インクに関しては、市販の工業用インクジェットプリンタを用いた印刷が既に実現しており、熱電モジュールとして動作することが確認されているが、印刷した後の微粒子凝集体の熱伝導率測定は実現しておらず、 $ZT$  でどの程度の性能を示すのかは不明である。

MnSi<sub>γ</sub> は、1.3 節で既に述べた通り、安価で高性能な次世代熱電材料としての期待が高まっている材料である。本研究では、熱伝導率低減を狙い、液体急冷法を用いて、通常の合成方法における固溶限界を大きく超えた量の重元素置換を実現する手法に着目した。液体急冷法で作製される試料は、表面の大きな凹凸や独特の巻き癖を有するリボンのような形状をしており、それ故に熱伝導率測定が大変難しいという問題を抱えていた。

周期的ナノ構造を有する多結晶 Si 膜は、アモルファス Si 膜に対して、フラッシュランプアニーリング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しており、低い熱伝導率を示すことが予想される。しかしながら、本材料はもともと太陽電池作製プロセスとして研究されているものであり、したがって熱電物性に関しては一切の測定がなされていない。それ

に加えて、フラッシュランプアニーリング法によるナノ構造多結晶 Si 膜の作製プロセスは大面積にも応用可能であるため、大量生産に向けたハードルも比較的低いと考えられ、本材料の熱電物性を明らかにすることは大きな意味があると言える。

本研究では、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目的として、以下の各項を検討した。

1. 熱伝導率測定システムの構築と校正
2.  $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  ナノ微粒子凝集体の熱伝導率測定
3.  $\text{MnSi}_7$  系リボン状試料の熱伝導率測定
4. 周期的ナノ構造を有する多結晶 Si 膜の熱電物性測定

## 1.6. 本論文の構成

本章（第1章）では，熱電変換技術の概要とそれを取り巻く背景である日本のエネルギー事情について紹介し，本研究の目的について述べた。

第2章では，低次元ナノ構造材料におけるナノスケールの熱計測を実現する技術について説明する。また，本研究で利用した  $3\omega$  法の基本的な理論について述べ，解析に用いた独自の二方向熱流モデルを紹介するとともに，自ら構築した熱伝導率測定システムの概要を説明する。

第3章から第5章にかけては，本研究で注目した種々の低次元ナノ構造材料ひとつずつに焦点を当て，各材料の概要と測定手法を紹介したうえで，実験結果について議論する形式をとる。具体的には，第3章では，本研究室で開発された  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  熱電インクを基に作製した  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  微粒子凝集体について紹介し，その熱伝導率測定結果について議論する。第4章では，液体急冷法で作製された Mn-Si 系リボン状試料の熱伝導率測定結果を報告する。自作装置を用いた  $3\omega$  法による測定に加えて，市販装置である Physical Property Measurement System (PPMS; Quantum Design Inc.) を用いて定常熱流法による測定を行ったので，各測定手法の詳細を紹介し，その実験結果について議論する。第5章では，周期的ナノ構造を有する多結晶 Si 膜の熱電物性測定手法およびその実験結果について述べる。

最後に，第6章で本研究の結果を総括し，本研究で取り扱ったナノ構造材料の熱電材料としての可能性や，熱測定技術の今後の展望について簡単に述べる。

## 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] 環境エネルギー政策研究所, 自然エネルギー白書 2015 サマリー版, pp. 12 (2015).
- [3] 経済産業省 資源エネルギー庁, 平成 26 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2015), pp. 108 (2015).
- [4] 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>
- [5] 河本洋, 科学技術動向, 2008 年 9 月号, pp.20-32 (2008).
- [6] M. Rull-Bravo, A. Moure, J. F. Fernández, and M. Martín-González, *RSC Adv.* **5**, 41653 (2015).
- [7] 寺崎一郎, 日本金属学会会報 までりあ, 第 **43** 巻, 第 5 号, pp.411-417 (2004).
- [8] 坂田亮 編集 熱電変換-基礎と応用- 裳華房 (2005).
- [9] G. B. Haxel, J. B. Hedrick, G. J. Orris, *USGS Fact Sheet*, 087-02 (2002).
- [10] Y. Kikuchi, T. Nakajo, K. Hayashi, and Y. Miyazaki, *J. Alloys Compd.* **616**, 263 (2014).
- [11] Y. Miyazaki, Y. Saito, K. Hayashi, K. Yubuta, and T. Kajitani, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 035804 (2011).
- [12] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **47**, 16631 (1993).
- [13] M. Takashiri, M. Takiishi, S. Tanaka, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, *J. Appl. Phys.* **101**, 1 (2007).
- [14] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **320**, 634 (2008).
- [15] K. Kato, Y. Hatasako, M. Kashiwagi, H. Hagino, C. Adachi, and K. Miyazaki, *J. Electron. Mater.* **43**, 1733 (2014).
- [16] 田中三郎, 高尻雅之, 宮崎康次, 熱物性, Vol.24, pp.94-100 (2010).
- [17] 株式会社情報機構, 熱電変換材料 実用・活用を目指した設計と開発, pp.187-194, (2014).
- [18] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, *Nature* **451**, 163 (2008).
- [19] Y. Nakamura, M. Isogawa, T. Ueda, S. Yamasaka, H. Matsui, J. Kikkawa, S. Ikeuchi, T. Oyake, T. Hori, J. Shiomi, and A. Sakai, *Nano Energy* **12**, 845 (2014).

## 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

### 2.1. 熱伝導率測定方法

本項では、熱電変換材料の性能評価に用いられる一般的な熱伝導率 $\kappa$ の測定手法について述べる。

#### 2.1.1. 定常熱流法

定常熱流法は、主にバルク状試料の熱伝導率評価に用いられる測定法である。図 2-1 に定常熱流法の原理を示す。断面積 $S$ 、厚さ $\Delta x$ の試料を用意し、ヒーターとヒートシンクで挟み込む。ヒーターから試料に対し一定熱量を供給し続けた場合、断面に対して垂直の方向に熱の移動（熱流）が発生し、試料両端に温度差 $\Delta T$ が生じる。単位時間あたりの熱の移動量を $Q$ （単位はワット）とする。 $\Delta T$ および $Q$ が時間的に変化しない定常状態に達したとき、次式に示す Fourier 則が成立する。

$$\frac{Q}{S} = -\kappa \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2.1)$$

$Q$ の向きを正とした場合 $\Delta T$ が負となるため、右辺に負号がついている。試料の温度差 $\Delta T$ を熱電対で測定することにより熱伝導率 $\kappa$ が得られる。実際に測定を行う際には、試料表面からの熱輻射や熱電対の熱伝導、ヒーターやヒートシンクとの界面熱抵抗などによる熱損失の影響が大きな問題となる。熱量 $Q$ の正確な見積もりが困難であるため、定常法においては、一般的に 10 ~ 20% の測定誤差が測定結果に現れるとされている。

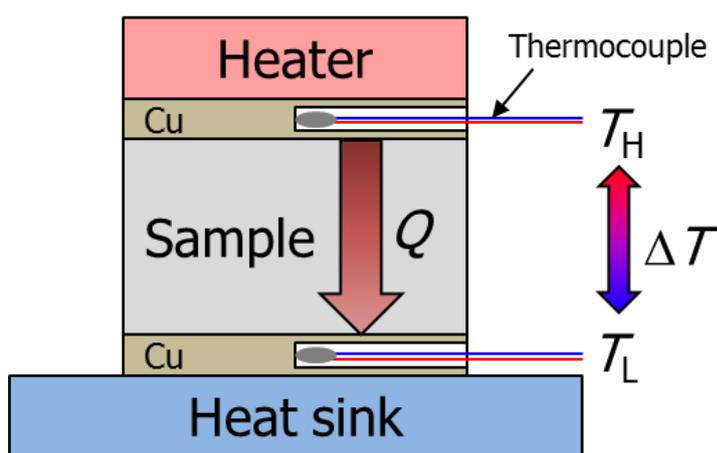


図 2-1 定常熱流法の模式図

## 2.2.2. レーザフラッシュ法

レーザフラッシュ法は、試料表面にレーザ光を照射して熱を投入し、試料裏面の温度応答を測定することで、熱拡散率を求める手法である。図 2-2 にその模式図を示す。薄い円盤状に加工した試料にレーザパルス光を照射し、表面を均一に加熱すると、試料内部に一次元方向の熱流が流れ、試料裏面へと伝導していく。このとき、赤外線検出器などを利用して試料裏面の温度上昇  $T$  を測定すると、レーザ照射からの経過時間  $t$  に対し、 $T$  は図 2-3 のような応答を示す。試料裏面の温度が最大値  $T_{\max}$  の半分に到達するまでの時間を  $t_{1/2}$ 、試料の厚さを  $d$  とすると、熱拡散率  $D$  が次式で表される [1]。

$$D = 1.37 \frac{d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.2)$$

さらに、試料の断面積を  $S$ 、密度を  $\rho$ 、レーザパルスによって試料に与えられた熱量を  $Q$  とすると、試料の比熱  $C$  は次式で与えられる。

$$C = \frac{Q}{S} \frac{1}{\rho d T_{\max}} \quad (2.3)$$

式(2.2)および(2.3)で求めた熱拡散率  $D$  と比熱  $C$  を用いると試料の熱伝導率  $\kappa$  は

$$\kappa = \rho C D \quad (2.4)$$

と得られる。ただし、 $C$  を求める際に必要となる  $Q$  の計測は技術的に難しく、実際には他の方法で求めた  $C$  を用いることも多い。

レーザフラッシュ法は非接触法であるため測定作業が容易で繰り返し精度も高い。また、定常法などでは熱輻射の問題に悩まされる高温での測定精度が安定している点で有力視されている。ただし、実際に測定を行う際には、試料が全体に渡って均質であること、試料表面が均一に加熱されること、レーザパルス照射時間が裏面温度上昇に要する時間に対し十分に短いこと、などの条件を満たす必要があり、それ故にレーザフラッシュ法の適用範囲は限られてくる。それでも解析方法の検討や、計測システムの時間分解能向上などの工夫を加えることにより、積層型の複合材料や薄膜の測定も可能となる。

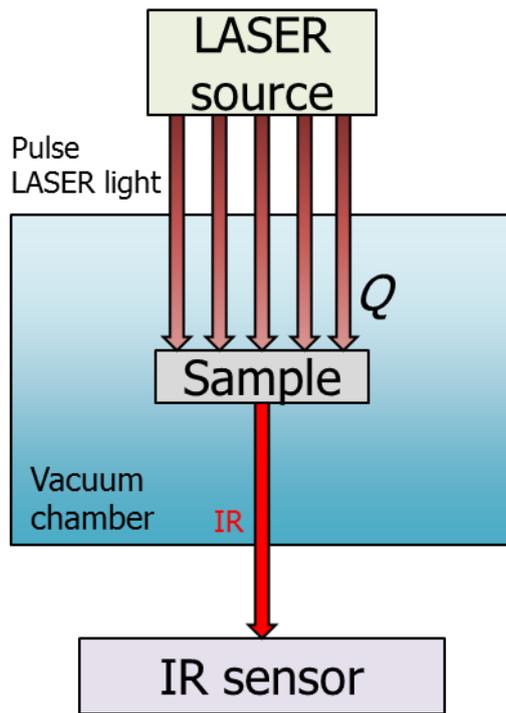


図 2-2 レーザフラッシュ法の模式図

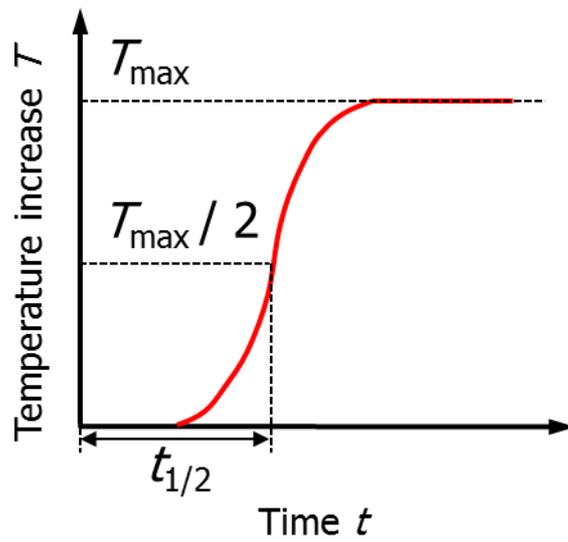


図 2-3 レーザパルス光照射後の試料裏面の温度上昇

### 2.2.3. サーモリフレクタンス法

サーモリフレクタンス法は、金属における反射率の温度依存性を利用し、薄膜試料の熱拡散率を測定する手法である。原理を図 2-4 に示す。金属薄膜の片面にパルスレーザー光を照射して加熱すると、加熱面の温度が瞬間的に上昇したのち、熱拡散によって減少傾向を示す。一方、加熱面と反対の面の温度は時間とともに上昇する。試料が断熱されていれば、最終的に試料内部の温度は均一となる。

そこで、温度を調べたい面に対して、加熱用とは別に測温用のパルスレーザー光を照射して反射強度を測定する。こうして反射率の変化を調べることで、被測定面における温度の時間的な応答を知ることができる。熱拡散が終了するまでの時間  $\tau$  を調べることで、次式の関係から薄膜の熱拡散率  $D$  を求めることができる [2]。

$$D = \frac{d^2}{\tau} \quad (2.5)$$

なお、 $d$  は薄膜試料の膜厚である。

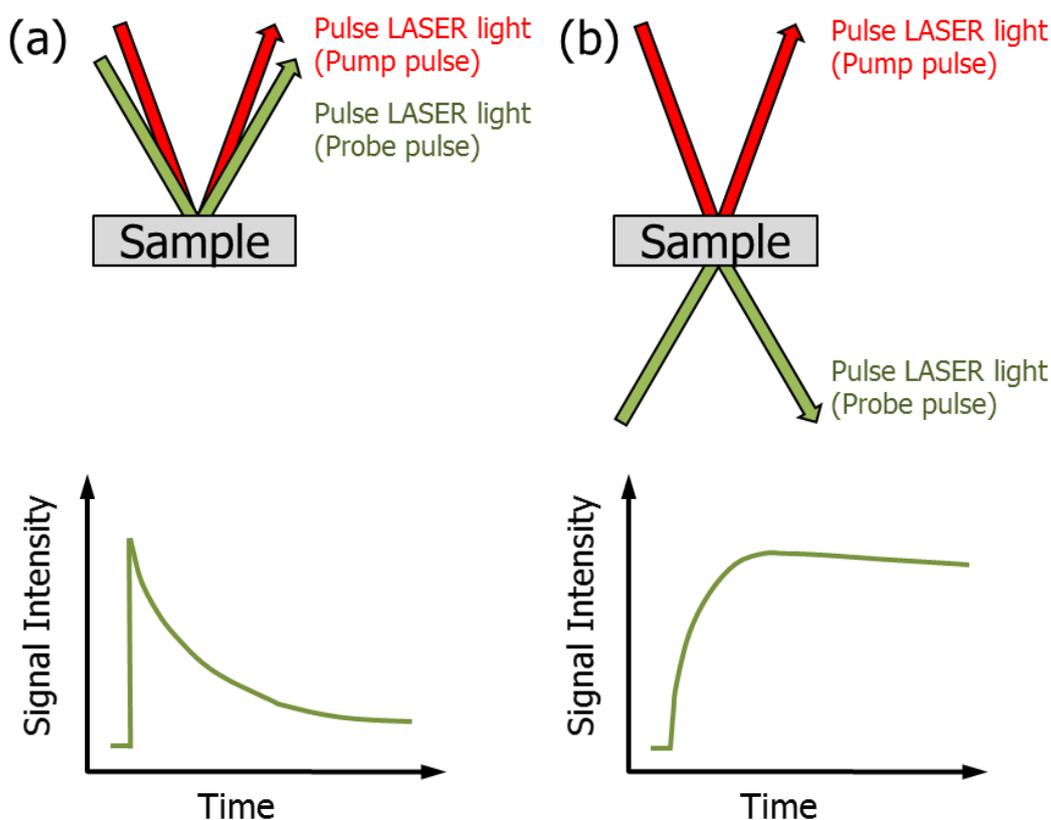


図 2-4 サーモリフレクタンス法の模式図とレーザーパルス反射強度の典型例,  
(a)Front heating front detection method, (b)Front heating rear detection method

実際に熱拡散時間 $\tau$ を調べるためには、 $\tau$ を未知数とした物理モデルを構築し、実験値を再現するようにフィッティングをさせていく作業を行う。したがって、解析のための適切な物理モデルの構築が、測定精度を大きく左右する大変重要な要素となる。また、反射率の温度依存性が低い材料の場合は、薄膜表面に薄い金属層を形成して適切な物理モデルを適用することで測定を実現可能である。2014年にはNomuraらがフィッシュボーン状のSiフォノンニック結晶の長さ方向の測定を実現している [3]。図 2-5 に示すように、Alで作製されたパッドにパルスレーザー光を照射し、その熱がSiフォノンニック結晶へと緩和する様子をサーモリフレクタンスで観測している。

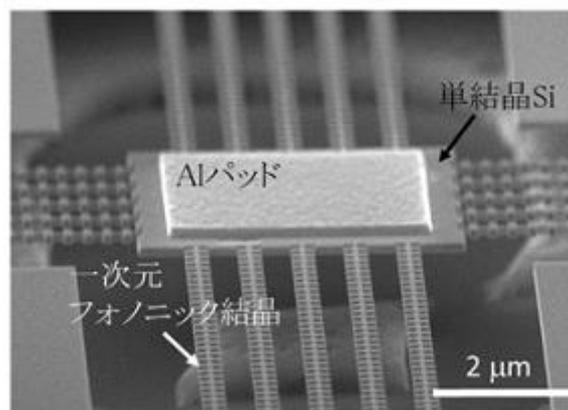


図 2-5 Si フォノンニック結晶のサーモリフレクタンス測定用実験配置 [3]

このように、サーモリフレクタンス法はナノスケールでの熱輸送現象の計測を実現するための非常に強力な手法であるが、試料によっては測定準備や物理モデルの構築、測定結果の解析が非常に複雑化してしまう。また、測定システムの構築には、経済的および技術的に高いコストが要求され、習熟に時間を要する。

## 2.2. 3 $\omega$ 法

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 $\omega$ 法に着目した [4-11]. 一般的な薄膜 3 $\omega$ 法の原理を図 2-6 に示す. 基板の上に作製した被測定薄膜試料に対し、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する. 金属細線に振幅  $I_0$  で角周波数  $\omega$  の交流電流  $I$

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t) \quad (2.6)$$

を印加すると、細線にはジュール熱  $P$  が生じる.

$$P(t) = I_0^2 R \cos^2(\omega t) = P_{\text{DC}} + P_{2\omega} \cos(2\omega t) \quad (2.7)$$

$R$  は金属細線の抵抗値である. 上式から、 $P$  には直流成分  $P_{\text{DC}}$  と  $2\omega$  振動成分  $P_{2\omega}$  が含まれることがわかる. 細線にジュール熱が生じると、細線の温度が上昇する. このときの温度上昇  $\Delta T$  は  $P$  によって決まり、次式で表される.

$$\Delta T(t) = \Delta T_{\text{DC}} + \Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi) \quad (2.8)$$

$\Delta T$  も直流成分  $\Delta T_{\text{DC}}$  と  $2\omega$  振動成分  $\Delta T_{2\omega}$  から成り、 $\varphi$  はジュール熱が細線の温度を上昇させる際に生じる位相遅れである. ここで、細線の抵抗値  $R$  が温度変化に対して線形応答する場合、当然ながら抵抗値  $R$  にも  $2\omega$  振動成分が生じてくるはずであり、次式で表せる.

$$\begin{aligned} R(t) &= R_0 \{1 + \alpha \Delta T(t)\} \\ &= R_0 (1 + \alpha \Delta T_{\text{DC}}) + R_0 \alpha \Delta T_{2\omega} \cos(2\omega t + \varphi) \end{aligned} \quad (2.9)$$

ここで  $R_0$  は発熱していない状態での細線抵抗値、 $\alpha$  は細線の抵抗値の温度係数である. いま、細線両端に現れる電位差  $V$  を考えると、角周波数  $\omega$  の電流  $I$  と、 $2\omega$  振動成分を持つ抵抗  $R$  の積

$$\begin{aligned} V(t) &= [I_0 R_0 (1 + \alpha \Delta T_{\text{DC}}) \cos(\omega t)] \\ &\quad + \left[ \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T_{2\omega} \cos(\omega t + \varphi) \right] \\ &\quad + \left[ \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T_{2\omega} \cos(3\omega t + \varphi) \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

となり、最終的に  $3\omega$  振動成分  $V_{3\omega}$  が重畳する.

$$V_{3\omega} = \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha \Delta T_{2\omega} \quad (2.11)$$

上式から、細線の温度上昇の  $2\omega$  振動成分  $\Delta T_{2\omega}$  は、

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{2V_{3\omega}}{I_0 R_0 \alpha} \quad (2.12)$$

となり、電圧の  $3\omega$  振動成分  $V_{3\omega}$  および細線の抵抗値の温度係数  $\alpha$  を測定することで導出できることがわかる.

ここで、図 2-6 に示したように、薄膜試料の熱伝導率が高ければ、細線に発生したジュール熱はその多くが薄膜を通過し基板へと緩和していく。逆に、試料の熱伝導率が低ければ、細線に生じたジュール熱があまり基板側に緩和せず、細線の温度上昇に寄与することとなる。したがって、細線の温度上昇を見て熱緩和の様子を調べることができれば、試料の熱伝導率を求めることが可能となる。これが  $3\omega$  法の基本的な考え方である。

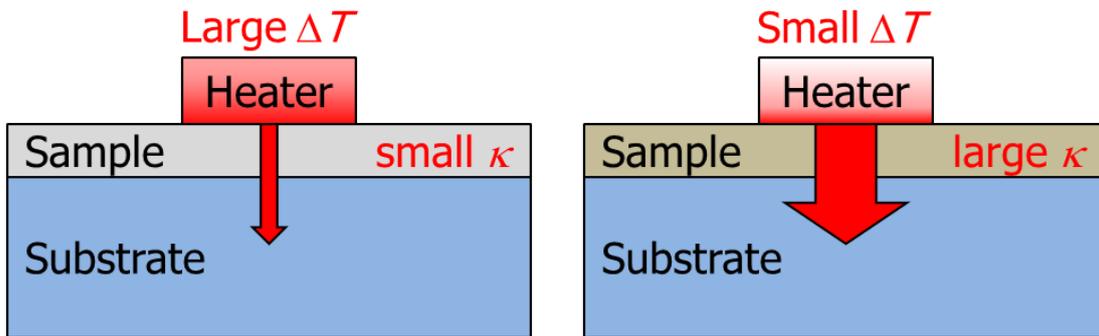


図 2-6 一般的な薄膜  $3\omega$  法の原理

$3\omega$  法の解析解は Cahill が明らかにしている [4]。半無限固体表面上に細線を設置した場合、つまり基板上に細線を直接形成した場合に、細線の温度上昇の  $2\omega$  振動成分  $\Delta T_{2\omega}$  は次式で近似される複素数となる。

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{P}{2\pi l \kappa_S} \left( -\frac{1}{2} \ln f - i \frac{\pi}{4} + C \right) \quad (2.13)$$

$P/l$  は細線の単位長さあたりに発生するジュール熱で、当然  $P = R_0 I_0^2$  となる。 $\kappa_S$  は基板の熱伝導率、 $f$  は入力電流の周波数で、 $C$  は定数である。 $\Delta T_{2\omega}$  は複素数であるため、実数部と虚数部に分解することができ、そのいずれからでも  $\kappa_S$  を求めることができる。 $\Delta T_{2\omega}$  の実数成分  $\text{Re}[\Delta T_{2\omega}]$  は、

$$\text{Re}[\Delta T_{2\omega}] = -\frac{P}{4\pi l \kappa_S} \ln f + C \quad (2.14)$$

となり、 $\ln f$  に対して直線的に減少することを示している。上式の両辺を  $\ln f$  で微分すると、 $\kappa_S$  が次式で得られる。

$$\kappa_S = -\frac{P}{l} \frac{1}{4\pi \frac{d\text{Re}[\Delta T_{2\omega}]}{d \ln f}} \quad (2.15)$$

この式は、 $\text{Re}[\Delta T_{2\omega}]$  の周波数依存性を測定することにより  $\kappa_S$  が算出できることを示している。一方、 $\Delta T_{2\omega}$  の虚数成分  $\text{Im}[\Delta T_{2\omega}]$  は次式となる。

$$\text{Im}[\Delta T_{2\omega}] = -\frac{P}{8l\kappa_S} \quad (2.16)$$

$\text{Im}[\Delta T_{2\omega}]$  は  $\text{Re}[\Delta T_{2\omega}]$  と異なり周波数依存性を持たないことがわかる。上式を変形すると、 $\kappa_S$  が次式で表せる。

$$\kappa_S = -\frac{P}{8l} \frac{1}{\text{Im}[\Delta T_{2\omega}]} \quad (2.17)$$

よって、周波数に対して変化せず定数となる  $\text{Re}[\Delta T_{2\omega}]$  を求めることで、 $\kappa_S$  を得ることができる。

続いて、薄膜試料が基板上に設置された、一般的な薄膜  $3\omega$  法の場合について考える。ここで、細線幅が薄膜試料の厚さに対して十分に大きい場合には、薄膜試料内を通過して基板へと緩和する熱流が一次元熱流であるとみなせる。この仮定が成立するとき、薄膜試料の存在は単に熱抵抗として考えることが可能である。基板と金属細線の間には熱抵抗が存在する場合、基板への熱緩和が妨げられ、そのぶん細線温度が上昇することになり、結果として  $\Delta T_{2\omega}$  は次式で近似される。

$$\Delta T_{2\omega} = \frac{P}{2\pi l \kappa_S} \left( -\frac{1}{2} \ln f - i \frac{\pi}{4} + C \right) + \frac{P}{l} \frac{d_F}{2b\kappa_F} \quad (2.18)$$

ここで  $\kappa_F$  は薄膜試料の熱伝導率、 $d_F$  は薄膜試料の膜厚、 $2b$  は金属細線幅である。式(2.13)で示した基板のみの場合における  $\Delta T_{2\omega}$  に対して、薄膜の熱抵抗によって生じる第二項が加えられた形となっている。この第二項は、入力電流の周波数には依存しない。したがって、薄膜試料がある場合の  $\Delta T_{2\omega}$  を  $\Delta T_S$ 、基板のみの場合の  $\Delta T_{2\omega}$  を  $\Delta T_R$  と書き直すと、式(2.13)と式(2.18)の比較から、次式で  $\kappa_F$  を得られる。

$$\kappa_F = \frac{P}{l} \frac{d_F}{2b(\Delta T_S - \Delta T_R)} \quad (2.19)$$

実際には、測定したい薄膜試料と金属細線との間を電氣的に絶縁するために、薄い絶縁層が挿入されることが多い。その場合、図 2-7 に示すように、参照用の試料にも絶縁層を形成したものをを用いる。これらの比較により、薄膜試料のみの熱抵抗分の寄与を見ることができる。

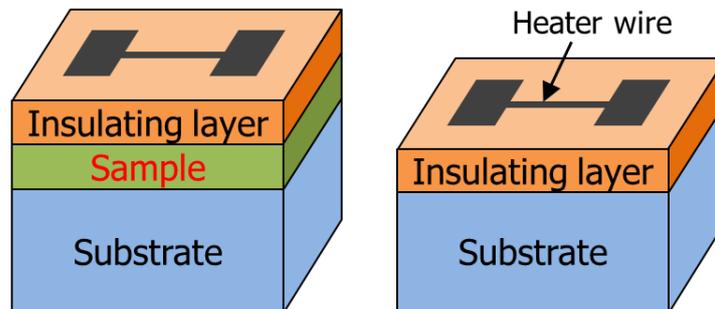


図 2-7 薄膜  $3\omega$  法における実験配置

3 $\omega$ 法では，細線の抵抗値の温度係数 $\alpha$  および電圧の 3 $\omega$  振動成分  $V_{3\omega}$  の測定結果から試料の熱伝導率を求める．両者ともに比較的測定しやすいパラメータであり，高い測定精度が得られる．それゆえに，数ある熱伝導率測定手法の中でも，3 $\omega$ 法は精度良く熱伝導率を求めることができる手法として知られている．

実際に 3 $\omega$ 測定を行うためには，試料に絶縁膜および金属細線を設置する必要がある．絶縁層の形成には SiO<sub>2</sub> スパッタなどがよく利用され，膜厚はおおよそ 100 nm 程度である．金属細線はマスク蒸着等で容易に作製可能である．故に，試料準備にかかる手間はそこまで大きくない．ただし，表面粗さが大きな材料の場合は，試料の上うまく絶縁膜や金属細線を設置できないため，3 $\omega$ 法を適用するのが困難である．

### 2.3. 測定システム構築

本研究で構築した  $3\omega$  測定システムの測定回路を図 2-8 に、使用機器の一覧を表 2-1 に示す。被測定試料の他に参照抵抗を用意し、交流電源と直列接続した。なお、参照抵抗とは、温度係数の低い金属皮膜抵抗を機械油に浸漬させたものである。温度変化による抵抗値の変化、 $3\omega$  電圧  $V_{3\omega}$  の発生を抑え、電圧の  $\omega$  成分  $V_{\omega}$  だけを取り出すために使用する。試料および参照抵抗の両端電圧、交流電源の同期信号は、データ集約装置 (USB-DAQ) を通して PC 内の測定プログラムへと取り込まれる。

$3\omega$  測定プログラムは、National Instruments 社製の測定システム開発用ソフトウェアである LabVIEW を用いて構築した。測定プログラムのフローチャートを図 2-9 に示す。試料の電圧波形  $V_S$ 、および参照抵抗の電圧波形  $V_R$  は、DAQ により  $10\ \mu\text{s}$  毎に取得された各電圧値が  $10^5$  個並んだ配列としてデータ化される。したがって、1 セットの波形データの取り込みに約 1 秒の時間を要する。なお、本研究で使用した DAQ は 2 種類の波形データを同時に取り込むことができない仕様であり、 $V_S$  および  $V_R$  の取得タイミングに  $5\ \mu\text{s}$  のズレが生じる。後に行う減算処理を正しく実行するため、このズレを補正する処理を施す。

得られた電圧波形データ  $V_S$  は、 $3\omega$  振動成分  $V_{3\omega}$  と  $\omega$  振動成分  $V_{\omega}$  を含み、 $V_R$  は  $V_{\omega}$  を含む。一般に  $V_{3\omega}$  は  $V_{\omega}$  の 1000 分の 1 程度であり、非常に小さい。この信号を観測するために、 $V_S$  および  $V_R$  に減算処理を施し、 $V_{\omega}$  を相殺する。具体的にプログラム上では、 $V_S$  と  $V_R$  を比較して  $V_{\omega}$  の振幅が一致するよう適当な係数  $a$  を  $V_R$  に乗じ (図 2-10(a))、その後で  $V_S - aV_R$  という処理を行う。これにより、 $V_{\omega}$  が相殺された試料の電圧波形が得られる (図 2-10(b))。さらにこの波形データに FFT 処理を施すと図 2-10(c) のようなスペクトル信号が得られ、試料電圧  $V_S$  に含まれる  $3\omega$  振動成分  $V_{3\omega}$  の振幅および位相を測定できる。

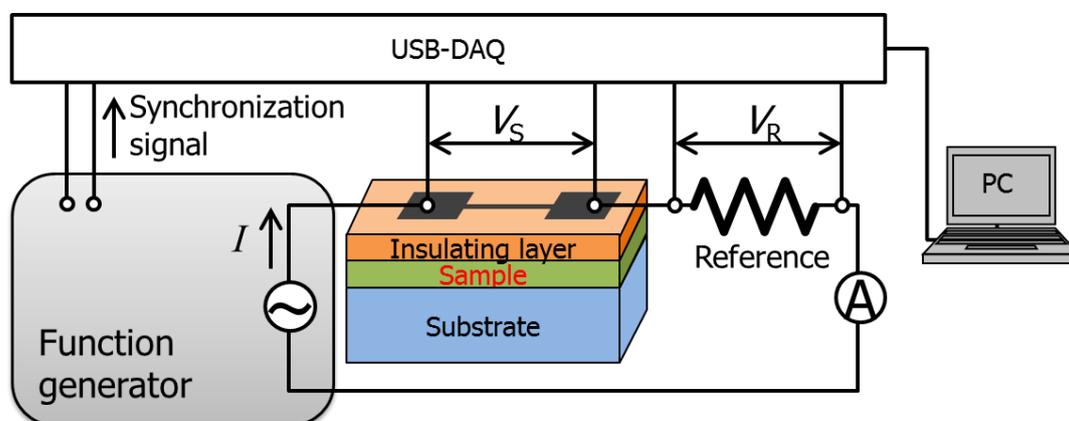


図 2-8 測定回路

表 2-1 使用機器一覧

機器名	メーカー	型番	使用用途
交流電源	NF CORPORATION	WAVEFACTORY 1956	入力電流制御 入力周波数制御
デジタル マルチメーター	KEITHLEY	2001	電流値測定
バッテリー ハイテスタ	HIOKI	BT3562-01	抵抗値測定
ペルチェ コントローラー	Daitron	DPC-100	試料温度制御
データ集約装置 (USB-DAQ)	NATIONAL INSTRUMENTS	USB-6212	電圧波形取得 同期信号取得
パソコン	TOSHIBA	Dynabook R731/36B	測定プログラム 実行, データ解析

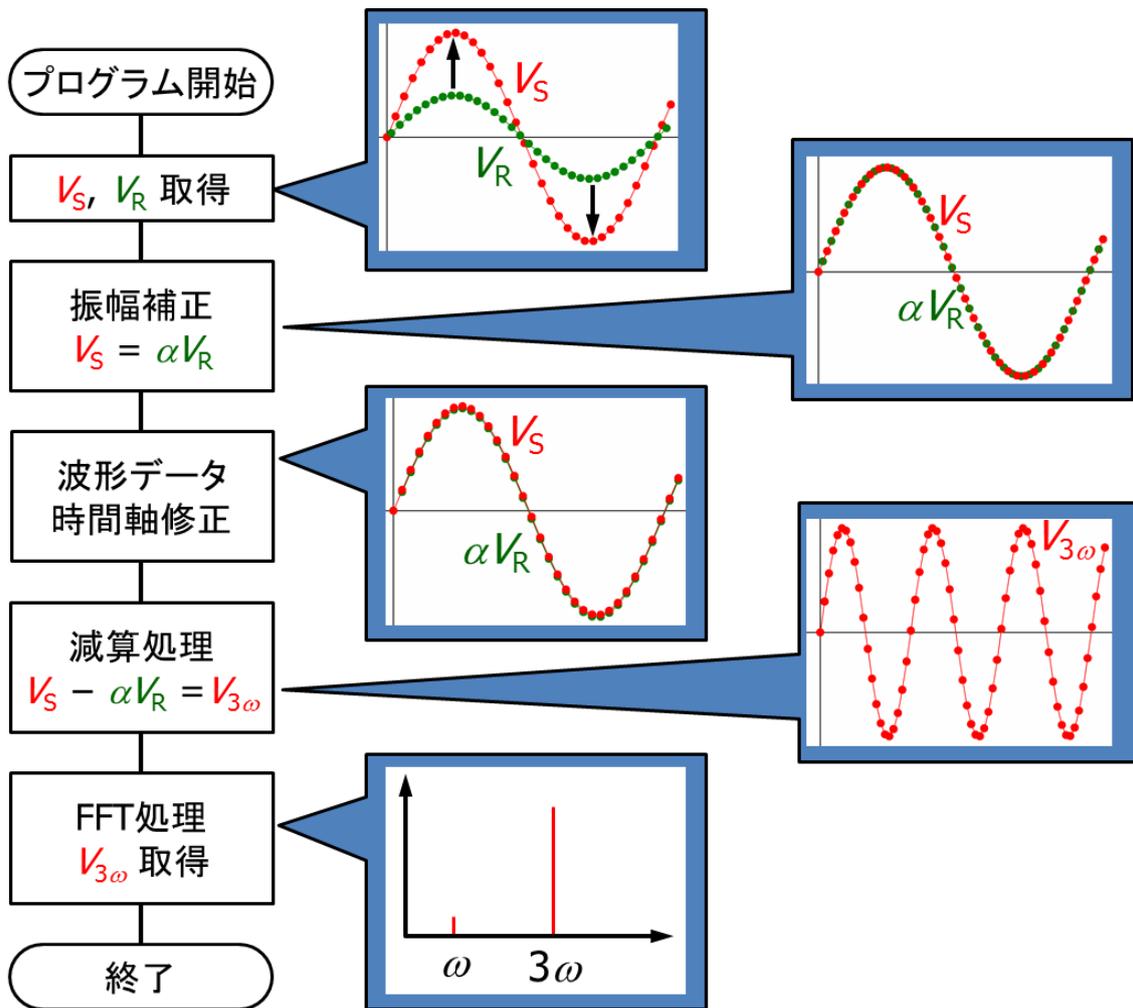


図 2-9  $V_{3\omega}$ 測定プログラムのフローチャート

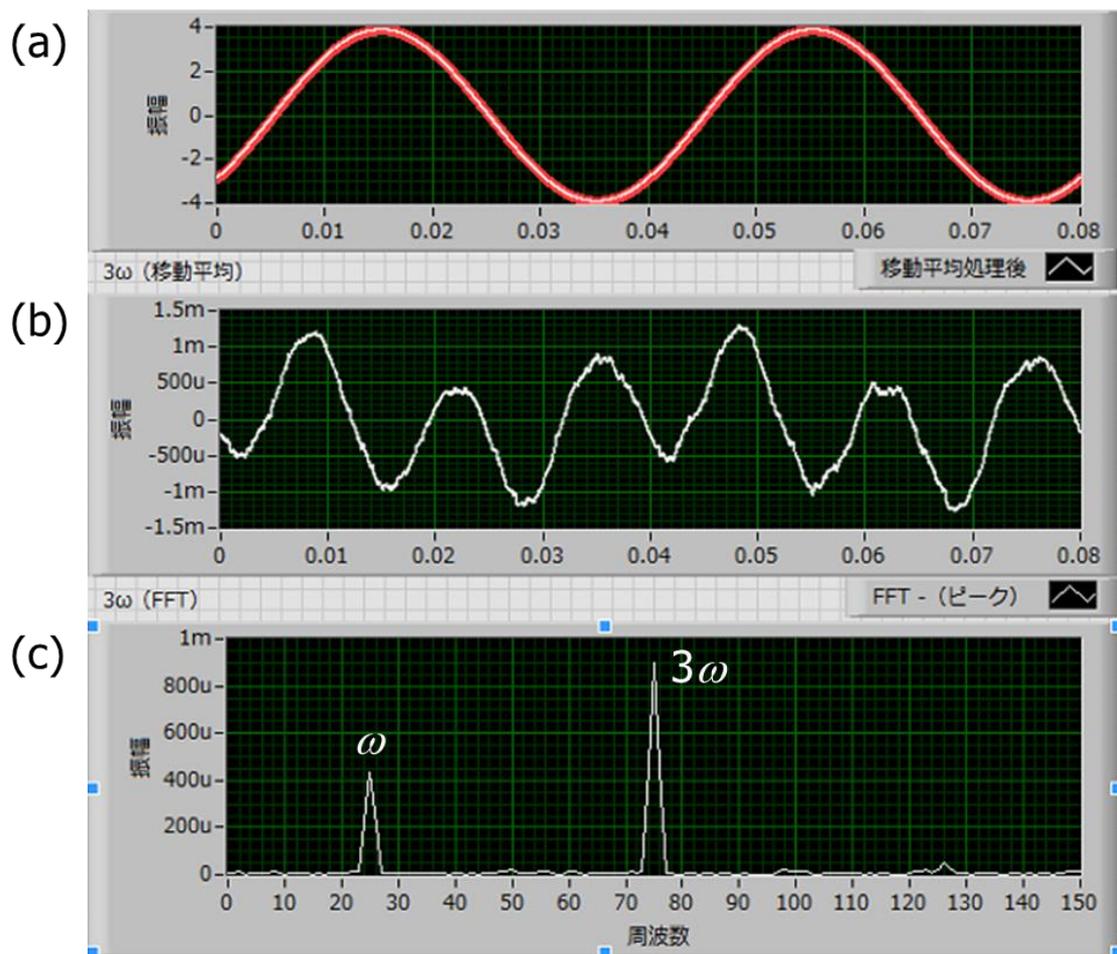


図 2-10  $V_{3\omega}$ 測定プログラム画面

## 2.4. 測定システムの校正

前項で構築した  $3\omega$  測定システムの校正を行った. 校正用の試料には 20 mm 角の石英ガラス基板を用い, 真空蒸着法で Al の金属細線を形成した. 蒸着に使用したメタルマスクの寸法を図 2-11(a) に示す. 1 枚の基板に, 長さ 8 mm および 2 mm の細線が各 2 本ずつ作製可能である. すべての細線の幅は  $100\ \mu\text{m}$  であり, 各細線の両端には 2 mm 角の端子部分が用意される. 実際にガラス基板上に蒸着された Al 細線の様子を図 2-11(b) に示す. なお, 本研究ではすべての  $3\omega$  測定において, 長さ 2 mm の細線を用いた.

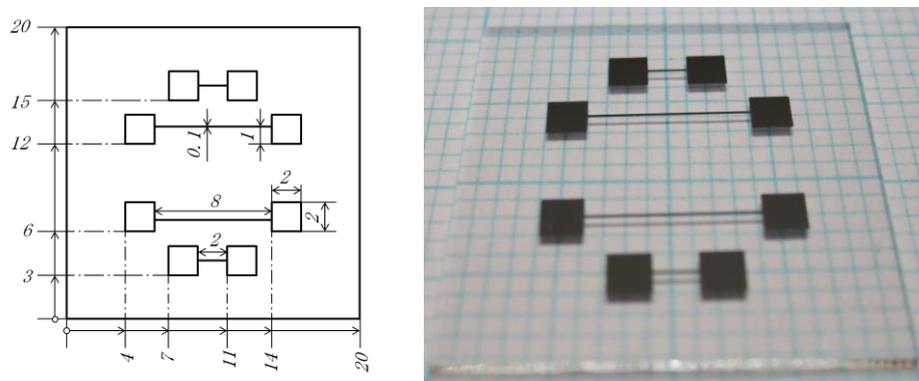
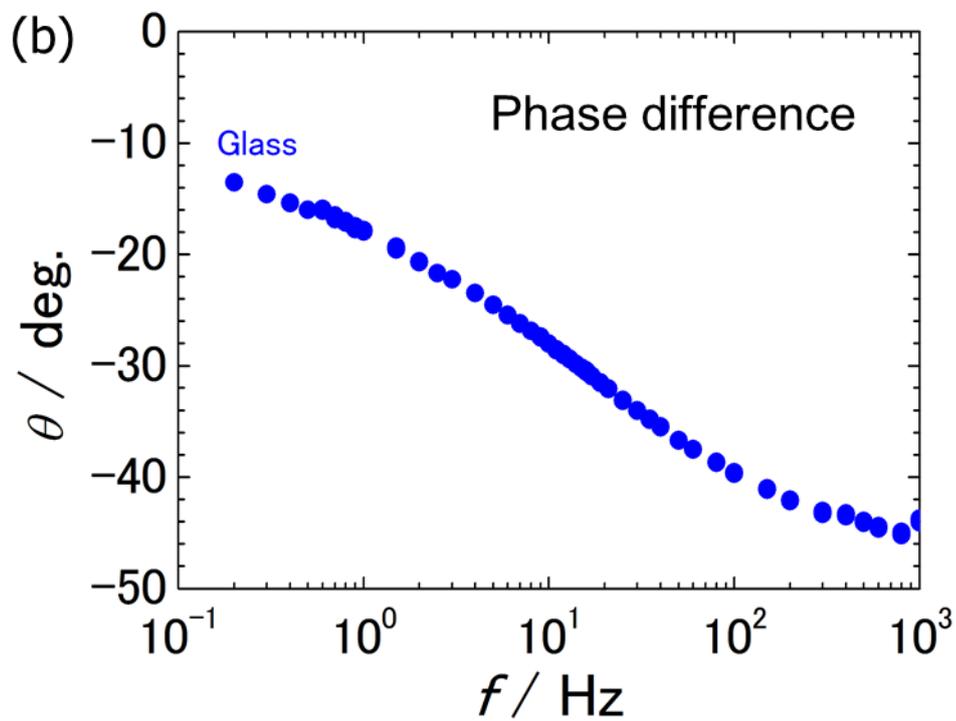
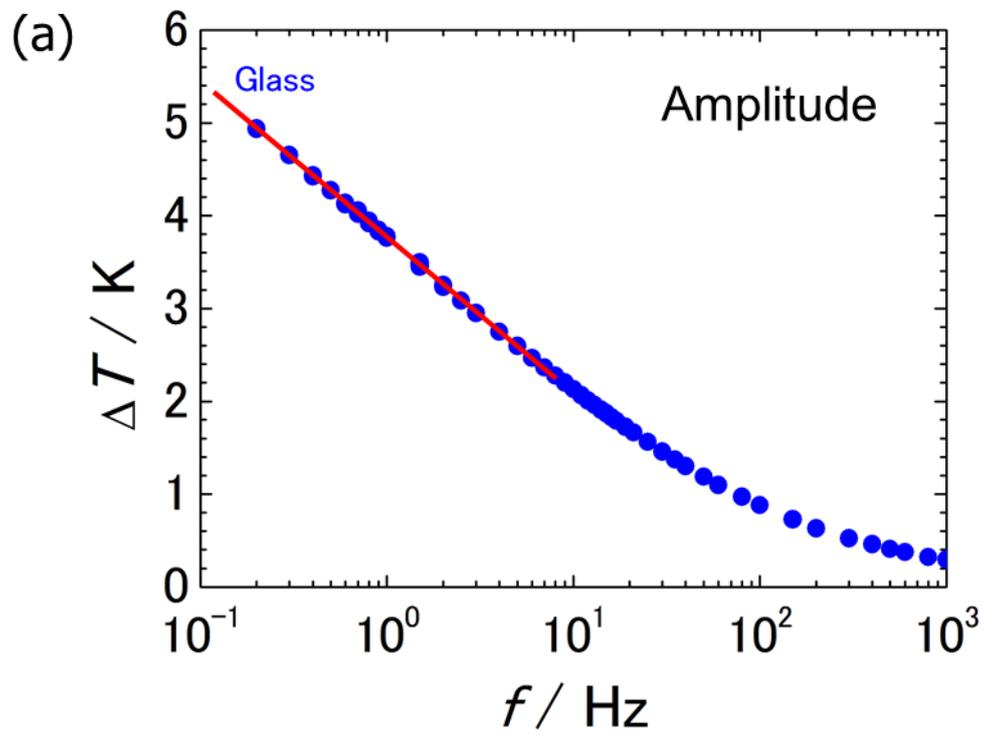


図 2-11 (a)メタルマスク設計図および(b)真空蒸着後の Al 細線

実際に  $3\omega$  測定を行い, 得られた  $3\omega$  振動成分  $V_{3\omega}$  を基にして式(2.12) により温度振幅  $\Delta T$  を求めた. 絶対値  $\Delta T$  は,  $\ln f$  に対し直線的に減少した後で一定値に落ち着く典型的な振る舞いをみせた (図 2-12(a)). また, 入力電流との位相差  $\theta$  は, 全周波数領域で位相遅れを示しており, 高周波側ほどその大きさが増加していく傾向をみせた (図 2-12(b)). これらのデータを基にして,  $\Delta T$  を実数成分  $\text{Re}[\Delta T]$  と虚数成分  $\text{Im}[\Delta T]$  に分解した (図 2-12(c)).  $\text{Re}[\Delta T]$  は絶対値と同様の振る舞いをみせている.  $\text{Im}[\Delta T]$  はすべての周波数領域で負の値となり, 低周波側ではほぼ一定の値をとるように見えるが, 実際には極小値を持ち, その周波数は  $\text{Re}[\Delta T]$  において直線的減少を示す周波数領域と対応する. 以上の結果を用いて, ガラス基板の熱伝導率  $\kappa_S$  を求めた. 絶対値  $\Delta T$  を式(2.15) に適用した場合, 実数成分  $\text{Re}[\Delta T]$  を式(2.15) に適用した場合, および虚数成分  $\text{Im}[\Delta T]$  を式(2.17) に適用した場合の各結果を表 2-2 に示す. 文献値  $\kappa_S = 0.908\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  [12] と比較しすべての場合で誤差を 6% 以内に抑えられた. 特に  $\text{Re}[\Delta T]$  を利用した場合には精度が高く, その誤差はわずか 2% であった.

この結果より, 本研究で構築した  $3\omega$  測定システムにより, 誤差 6% 以内での熱伝導率測定が実現可能であることが確認された.



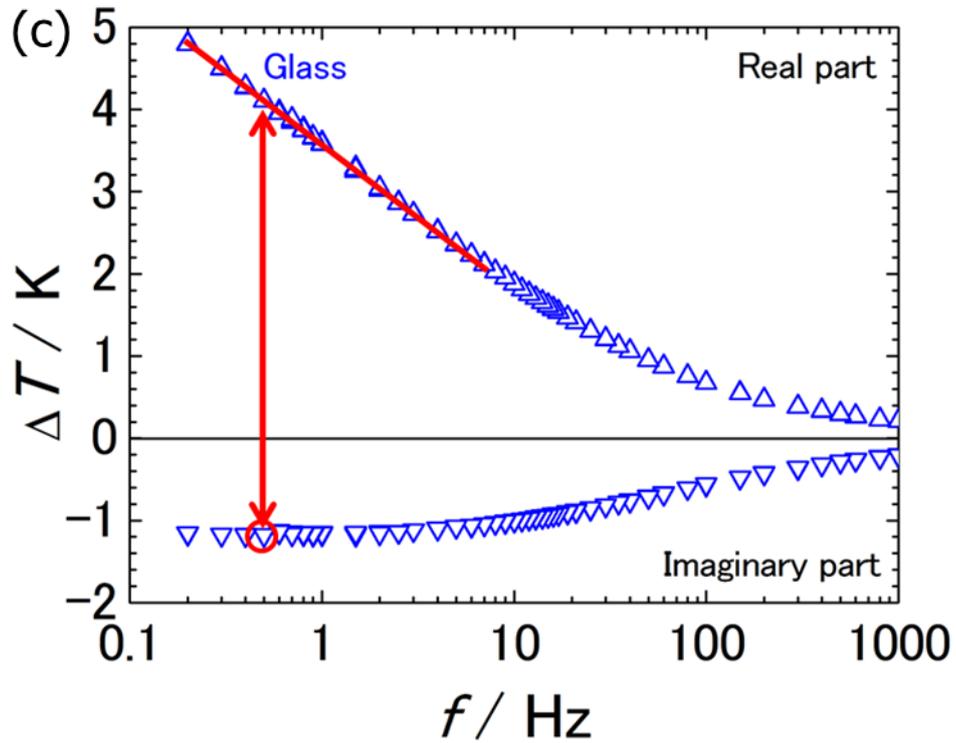


図 2-12 石英ガラスの  $3\omega$  測定結果(a)振幅, (b)位相差, (c)  $\text{Re}[\Delta T]$ および  $\text{Im}[\Delta T]$

表 2-2 熱伝導率測定結果

解析条件	$\kappa / \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$
絶対値 $\Delta T$	0.96
実数成分 $\text{Re}[\Delta T]$	0.92
虚数成分 $\text{Im}[\Delta T]$	0.93
文献値	0.908

## 2.5. 二方向熱流モデル

本研究では、表面に大きな粗さを有する膜状試料に  $3\omega$  法を適用するために、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]. 一般的な  $3\omega$  法の実験配置と本研究で提案する新たな実験配置、およびそれぞれに対応する熱流モデルを電気回路のアナロジーで模式的に示したのが図 2-13 である. 従来の  $3\omega$  法では、金属細線から発生した熱が試料を通過して基板に緩和する一次元熱流を想定している (図 2-13 (a), (b)). 一方、本研究で提案する新たな実験配置は、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、最後にヒートシンクの機能を有する Al のブロックで上から加圧するという構造である (図 2-13 (c)). しっかりと加圧することで、試料と絶縁膜および Al ブロック界面の熱抵抗を抑制している.

この構造の場合、金属細線で発生した熱が基板方向に緩和する熱流  $\dot{Q}_{\text{sub}}$  と、試料方向に緩和する熱流  $\dot{Q}_{\text{sample}}$  との二方向に分流することになる (図 2-13 (d)). ここで、熱と電気のアナロジーを用いると、熱流  $\dot{Q}_{\text{sample}}$  は試料の厚さの逆数  $L^{-1}$  に比例し、その一方で  $\dot{Q}_{\text{sub}}$  は一定値となる. この系全体の熱伝導率  $\kappa_{\text{total}}$  は二つの熱流の和に比例するはずであり、 $L^{-1}$  の一次関数となる.

$$\kappa_{\text{total}} \equiv aL^{-1} + b \quad (2.20)$$

ここで  $a$  および  $b$  は定数である. 上式より、二つの熱流の比率は

$$\frac{\dot{Q}_{\text{sample}}}{\dot{Q}_{\text{sub}}} = \frac{a}{b} L^{-1} \quad (2.21)$$

で表すことができる. 熱流比は、基板の熱伝導率  $\kappa_{\text{sub}}$  と試料の熱伝導率  $\kappa_{\text{sample}}$  の比に等しくなると考えると、次式が成立する.

$$\kappa_{\text{sample}} = \kappa_{\text{sub}} \frac{\dot{Q}_{\text{sample}}}{\dot{Q}_{\text{sub}}} \quad (2.22)$$

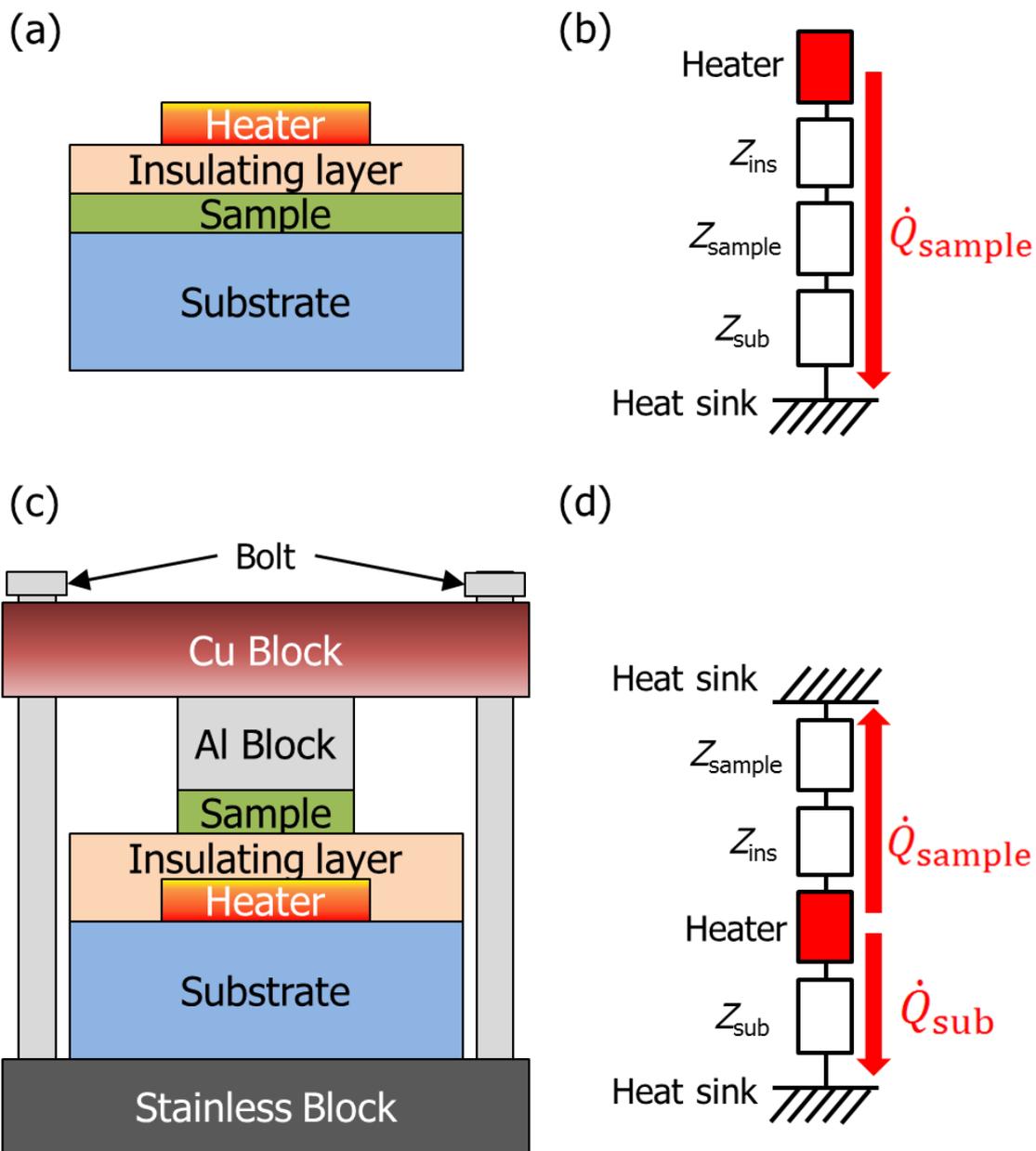


図 2-13 二方向熱流モデルの模式図

この二方向熱流モデルについて、有限要素法による熱流シミュレーションを行った。シミュレーションソフトウェアとして Flow Science Inc.製の FLOW-3D を用いた。厚さ  $L$  の  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  を試料として、図 2-14 に示すような二方向熱流モデルに従う実験配置をソフトウェア上に構築した。なお、この構造は、次章で説明する  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  測定用の実験配置と同一であり、ヒーターに Al、絶縁層には  $\text{SiN}_x$  を用いた。

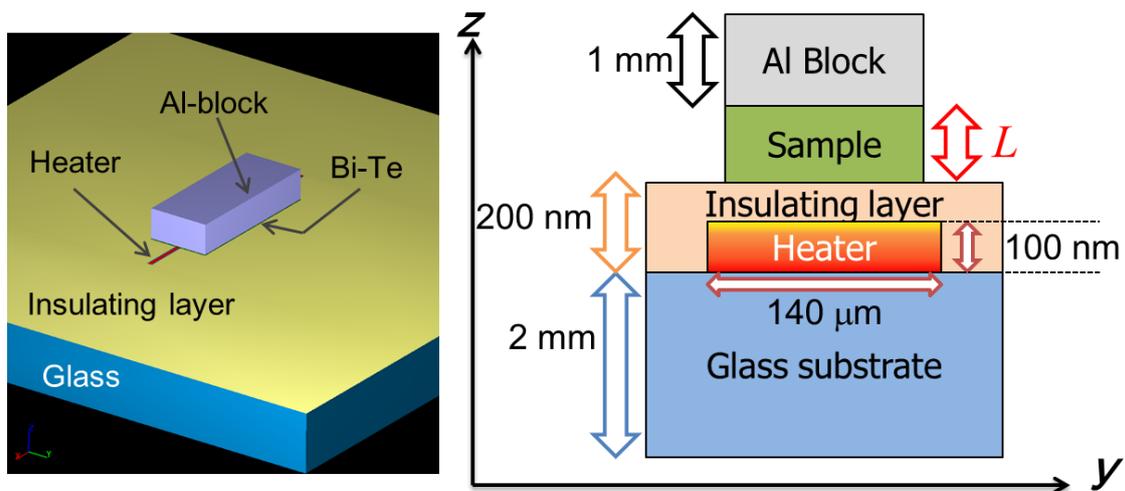


図 2-14 FLOW-3D 上で構築した  $3\omega$  実験配置

初期温度 300 K の上記構造において、ヒーターとなる Al 細線に対し式(2.7)に従う交流ジュール熱を入力し、基板方向および試料方向に流れる熱流の時間的および空間的变化を調べた。入力電流の周波数を  $f=100$  Hz、試料厚さ  $L=30$   $\mu\text{m}$  と設定して計算を行った。ジュール熱を加えてから 0.01 秒が経過した後の温度分布を図 2-15 に示す。ヒーターの上下方向に一次元的に熱が流れている様子が確認できる。また、 $L$  を 10, 30, 100  $\mu\text{m}$  と変化させて計算した温度分布の  $z$  方向依存性を図 2-16 に示す。なお、図中に Glass と表記したデータは、Al ブロックと試料が存在しない、ヒーターとガラス基板（と絶縁膜）のみの場合の計算結果である。これらの結果から、基板および試料内部の温度分布が、 $z$  方向に対して指数関数的になることがわかる。また、Al ブロック内はほぼ一定の温度になることが確認された。

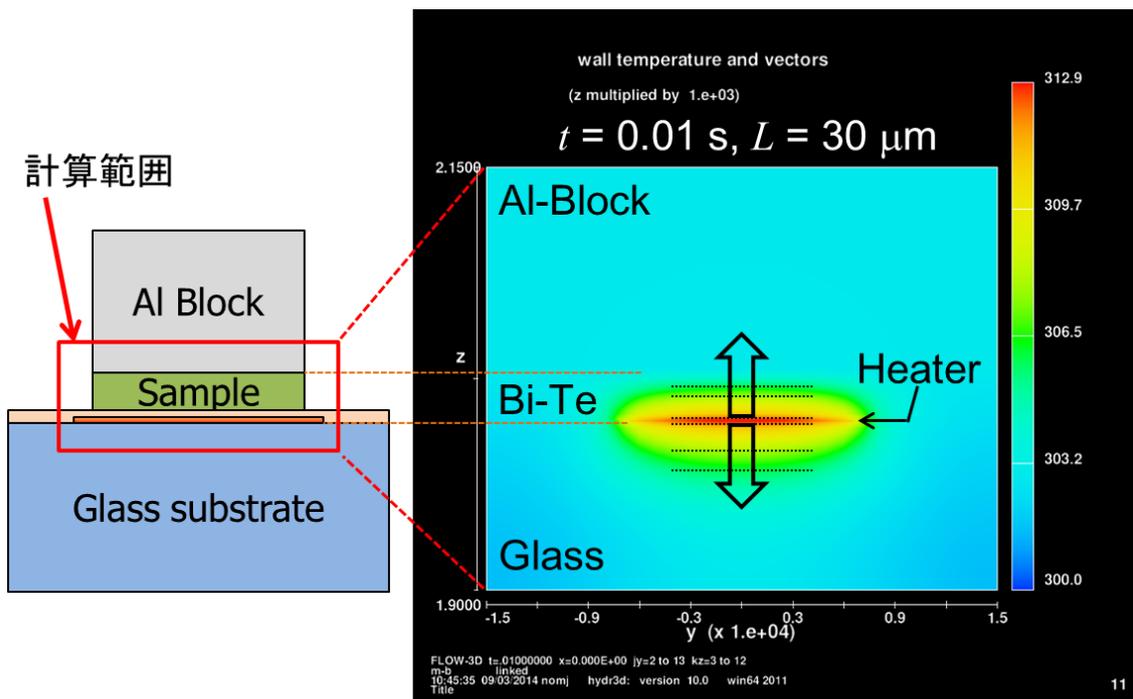


図 2-15  $3\omega$  実験時における温度分布の計算結果

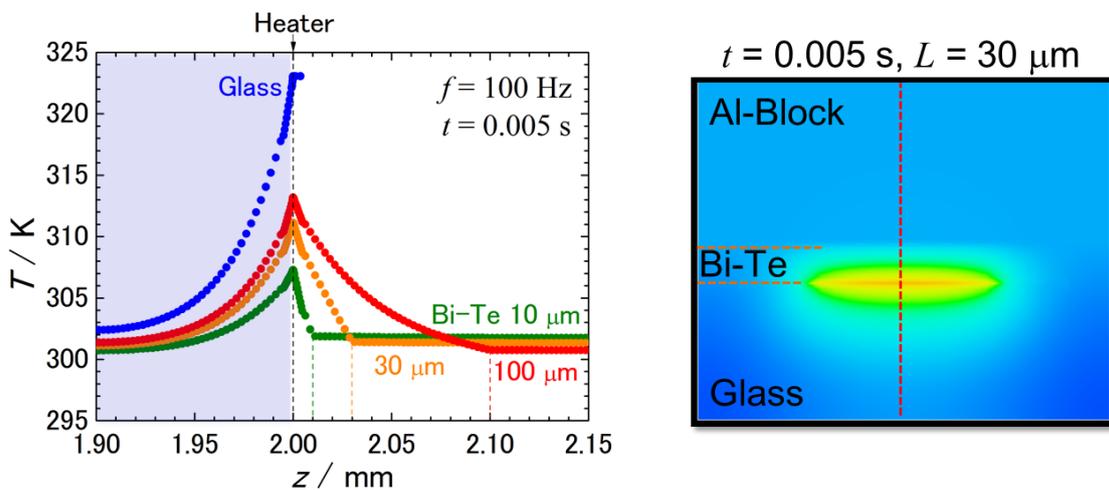


図 2-16 二方向熱流モデルにおける温度分布の深さ方向依存性計算結果

続いて、入力電流の周波数  $f$  を 15, 25, 100 Hz と変化させた際の温度の時間的変化を、ヒーター中心部および試料内部の二点に注目して調べた。具体的に計算を行った測定位置を図 2-17(a) に、各周波数での計算結果を図 2-17(b)~(d) に示す。まずヒーターの温度に注目すると、いずれの場合も時間的に振動しながら上昇した。その温度上昇は交流成分と直流成分の和となっており、式(2.8)に従うこと

が確認された。試料内部の温度も同様の振る舞いを示しているものの、温度振幅はヒーター中心部のそれから大きく減衰している。特に、高周波側における振幅減衰は顕著であり、 $f = 100 \text{ Hz}$  の場合には試料内部にはほとんど温度振幅が存在しておらず、交流熱流が試料内部に伝わっていないことがわかる。

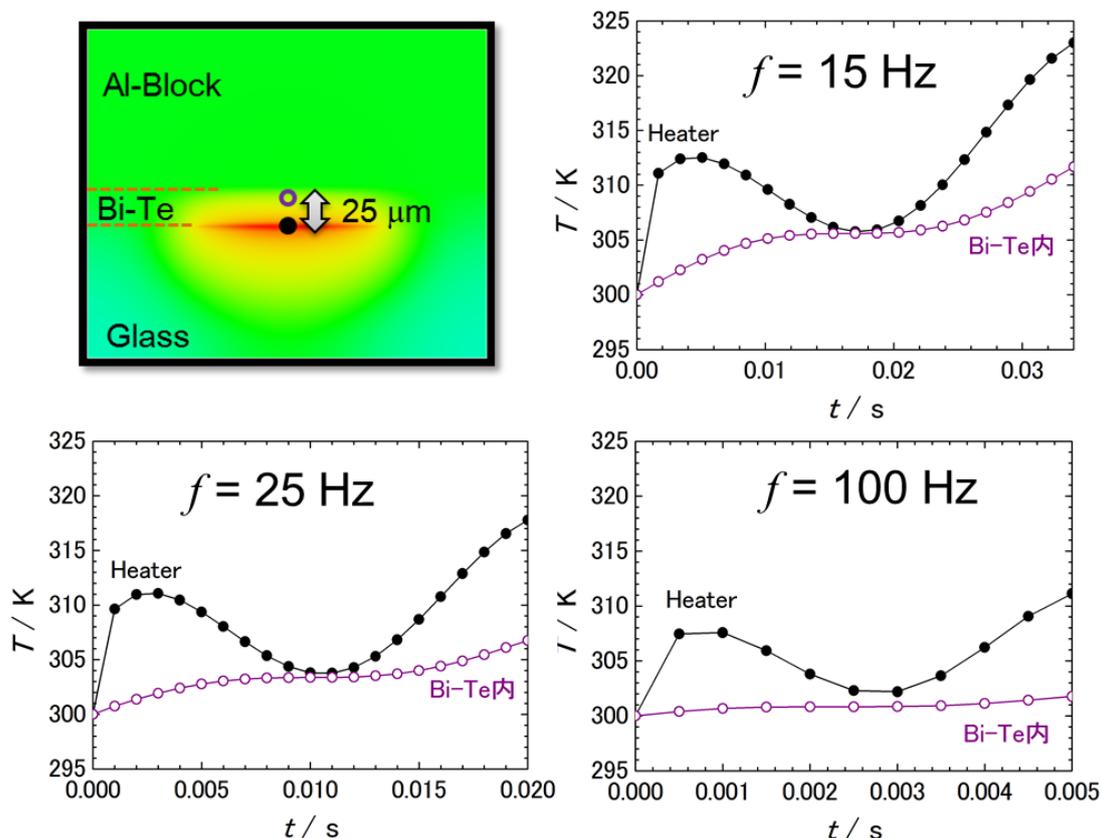


図 2-17 被測定試料内部における温度振幅の様子

以上の結果からヒーターの温度振幅 $\Delta T$ を抽出し、周波数  $\ln f$  に対しプロットした結果を図 2-18 に示す。3 $\omega$ 法の理論に従う通りに、 $\Delta T$ が  $\ln f$  に対して直線的に減少する。また、試料厚さ  $L$  が厚くなるほど直線の傾きが急になることが確認できる。図 2-19 は、これらの結果を式(2.15)に導入し、系全体の熱伝導率 $\kappa_{\text{total}}$ を計算した結果である。式(2.20)に従う通り、 $\kappa_{\text{total}}$ は  $L^{-1}$  に対して直線に増加することがわかった。

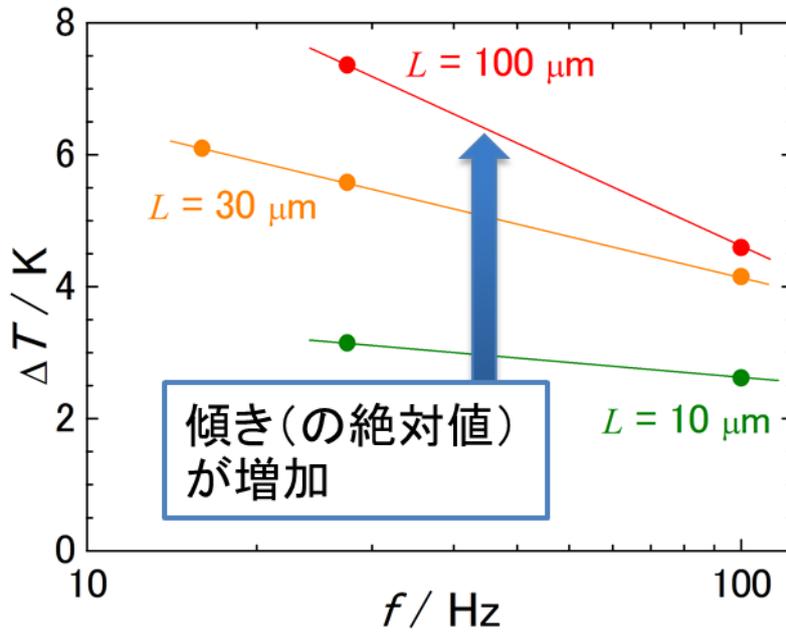


図 2-18 ヒーターの温度振幅の周波数依存性

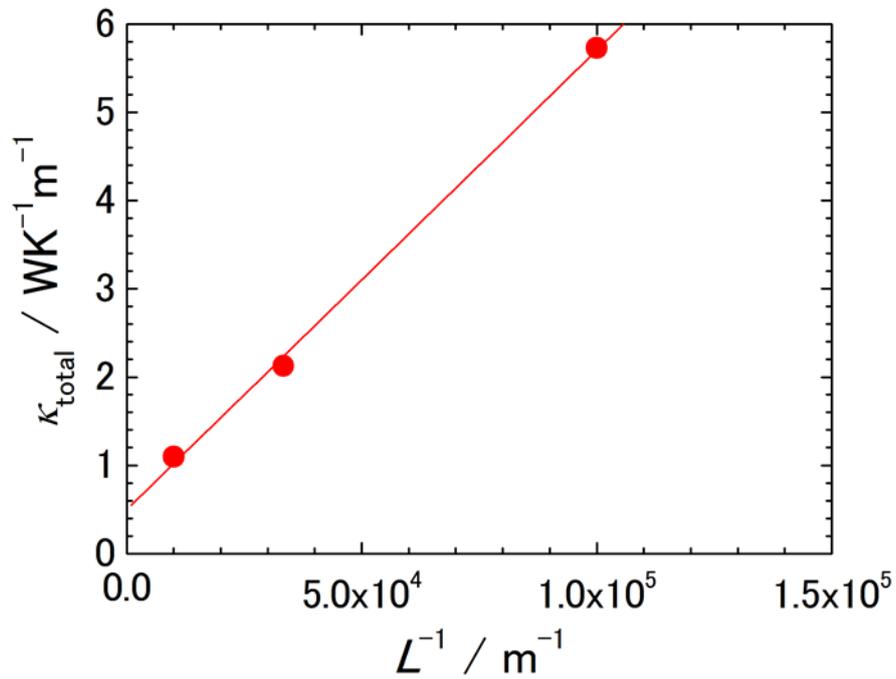


図 2-19 系全体の熱伝導率 $\kappa_{\text{total}}$ の試料厚さ依存性の計算結果

## 参考文献

- [1] 坂田亮 編集 熱電変換-基礎と応用- 裳華房 (2005).
- [2] N. Taketoshi, T. Yagi, and T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 05EC01 (2009).
- [3] M. Nomura and J. Maire, *J. Electron. Mater.* **44**, 1426 (2014).
- [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] A. Holtzman, E. Shapira, and Y. Selzer, *Nanotechnology* **23**, 495711 (2012).
- [9] T. Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1 (2005).
- [10] D. W. Oh, A. Jain, J. K. Eaton, K. E. Goodson, and J. S. Lee, *Int. J. Heat Fluid Flow* **29**, 1456 (2008).
- [11] X. J. Hu, A. a. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, and K. E. Goodson, *J. Heat Transfer* **128**, 1109 (2006).
- [12] Corning 1737 AMLCD Glass Substrates Material Information (<http://www.vinkarola.com/pdf/Corning%20Glass%201737%20Properties.pdf>).

### 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

#### 3.1. (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子凝集体の作製

1.5 節で述べたように、(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 熱電インク試料は、インクジェット印刷技術を利用したモジュール作製を目標に本研究室で創製を進めている材料である [1-4]。出発原料である (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 粉末 (粒径 50 μm 以下, 株式会社 KELK 提供) を、酸化防止の保護剤を微量に含む *n*-Butanol 中でビーズミルすることにより、溶媒中に微粒子が分散したスラリー試料, すなわち熱電インクが得られる。モジュール作製時には、インクを基板等へ塗布した後、溶媒を除去するための乾燥工程および熱処理を加える必要がある。

本研究では、この熱電インクで作製した印刷モジュールの熱伝導率を明らかにすべく、印刷後のモジュールを模した (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子凝集体試料を作製した。本試料は、熱電インクを基板等に滴下して乾燥、熱処理の工程を加えたもので、(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子が膜状に凝集している。基板と試料が一体化しているため定常法などによる熱伝導率測定は困難である。さらに、試料表面が 1 μm を超える表面粗さを有しており、通常の  $3\omega$  法も適用できない。そこで本研究では二方向熱流モデルを導入した  $3\omega$  法での測定を試みた。

二方向熱流モデルに従う実験配置を実現するために、図 3-1 に示す手順で試料作製を行った。粒度 #4000 のラッピングフィルムで表面研磨した Al ブロック上に *p*-type の (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 熱電インクを滴下し、グローブボックス内で 60 分間真空乾燥を行った。さらに高速アニール炉で 400 °C で 7 分間の熱処理を加えることで溶媒および保護剤を除去し、これにより厚膜状の (Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 微粒子凝集体試料を得た。

一方で、ガラス基板には真空蒸着法で Al 細線を形成し、その上に SiN<sub>x</sub> 層を堆積させ絶縁層とした。この SiN<sub>x</sub> 層形成には Cat-CVD 法を利用している [5]。この  $3\omega$  測定用基板の上に試料を配置し、ステンレスおよび銅のブロックで自作した加圧用セルを用いて加圧し、二方向熱流モデルを実現した。

(a) Dropping TE ink (b) Vacuum drying (c) Thermal treatment (f) Setup using pressure anvil cell

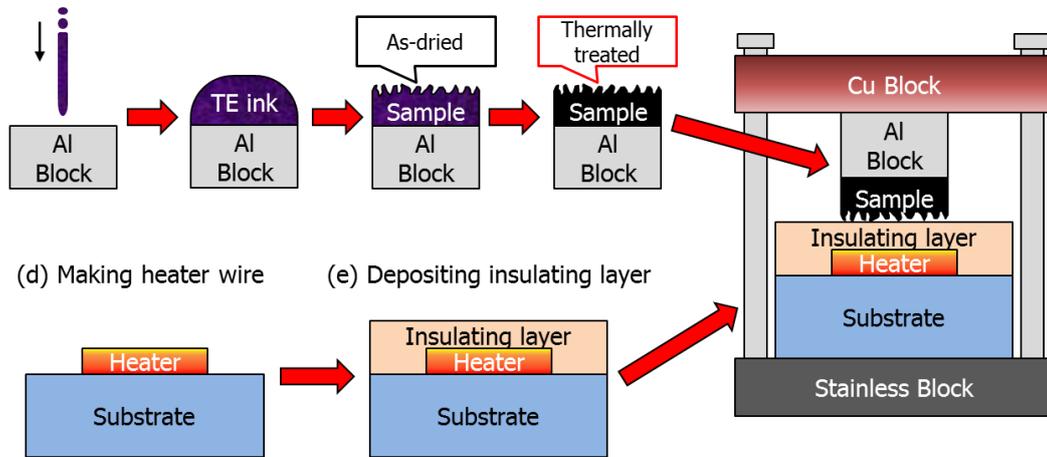


図 3-1 二方向熱流モデルの試料準備手順

### 3.2. 微粒子凝集体の構造評価

乾燥および熱処理の工程における試料状態の変化の有無を確認するために、粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。図 3-2 にその結果を示す。XRD パターンから、熱処理前後のいずれの試料も  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の結晶構造を有することが確認された。ただし、熱処理後試料では図中に示すように Te 単体の存在を示すピークが出現した。本実験で用いた  $p$ -type  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の Bi が一部 Sb に置換された試料であり、熱処理過程においては Sb が酸化し  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  を形成すると考えられる。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  は溶媒中に含まれる保護剤によって除去されるが、Sb と結合していた Te は単体のまま試料内部に残留する。したがって、Te 単体の存在は、熱処理過程において試料が酸化したことを意味する [2]。

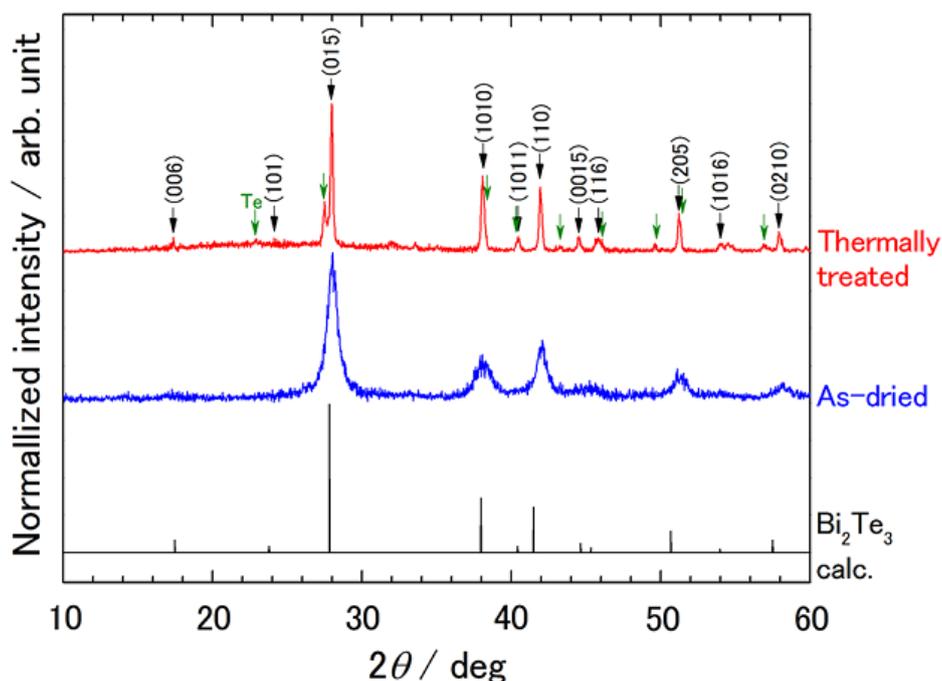


図 3-2  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  熱電微粒子の熱処理前後における粉末 XRD 回折パターン

熱処理前後の試料について最も強度の強い(015)ピークを比較すると、半値幅が大きく異なることがわかる。そこで、この半値幅を用いて、Scherrer の式(3.1)で結晶子径  $D$  を計算した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.1)$$

なお、 $\lambda$  は使用した X 線の波長、 $\beta$  はピークの半値幅、 $\theta$  はそのピーク位置である。Scherrer 定数  $K = 0.94$ 、測定に利用した X 線の波長  $\lambda = 1.5418 \times 10^{-10}$  m を

(3.1)式に適用して計算した結果、熱処理前の試料の結晶子径が 9 nm となるのに対して、熱処理後試料では 38 nm という値が得られた。これらの結果の比較により、熱処理によって粒成長が起きていることが示唆される。

また、熱処理前後の試料について導通チェックを行ったところ、熱処理前試料が絶縁性を示した一方で、熱処理後試料は電気伝導性を示した。熱処理前試料に含まれる絶縁体は、残留した保護剤だと考えられる。この結果は、乾燥工程だけでは保護剤を除去することができないことを示す。

### 3.3. 二方向熱流モデルを適用した $3\omega$ 測定結果

試料厚さ  $L$  を  $3\sim 60\ \mu\text{m}$  の範囲で変化させた  $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  微粒子凝集体を複数個作製し、室温空气中で  $3\omega$  測定を行った。なお、2.2 節で示したように、 $3\omega$  測定においては、 $\Delta T$  を実数成分および虚数成分に分解してそれぞれから熱伝導率を求めるが、本章の  $3\omega$  測定に限っては、 $\Delta T$  の絶対値をそのまま計算に利用している。2.4 節で示したように測定結果の精度には大差はないと考えられるため、ご了承願いたい。

図 3-3 に測定結果の一例を示す。入力電流の周波数  $f = 2\sim 18\ \text{Hz}$  で、 $\Delta T$  が  $\ln f$  に対して直線的減少を示した。これはすべての試料に共通する結果である。試料と基板を含む測定系全体の熱伝導率  $\kappa_{\text{total}}$  を式(2.15)で計算し、試料厚さ  $L$  の逆数に対してプロットした結果を図 3-4 に示す。熱処理前後いずれの場合も、 $\kappa_{\text{total}}$  は途中までは二方向熱流モデルの式(2.20)に従って直線的に増加するが、そのうち飽和するような振る舞いを見せた。この結果は、2.5 節で行った熱流シミュレーション結果に反しており、試料が薄い場合に二方向熱流モデルが成立しなくなること示す。この原因は、試料厚さに依存しない界面熱抵抗と考えられる。

一方、熱処理前後の試料の結果を比較すると、 $\kappa_{\text{total}}$  の飽和値に有意な差が見られる。そこで、式(2.22)で試料のみの熱伝導率  $\kappa_{\text{sample}}$  を求めた。なお、基板の熱伝導率  $\kappa_{\text{sub}}$  は、2.4 節でシステム校正を行った際に実測した値 ( $0.96\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ ) を用いた。計算の結果、熱処理前試料では  $\kappa_{\text{sample}} = 0.2\sim 0.3\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 、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。これらの結果は、熱処理により熱伝導率が増大したことを示す。また、いずれの試料も、熱伝導率は一般的なバルク  $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  試料の値  $\kappa = 1.3\ \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  と比較して半分以下となっている [6-7]。

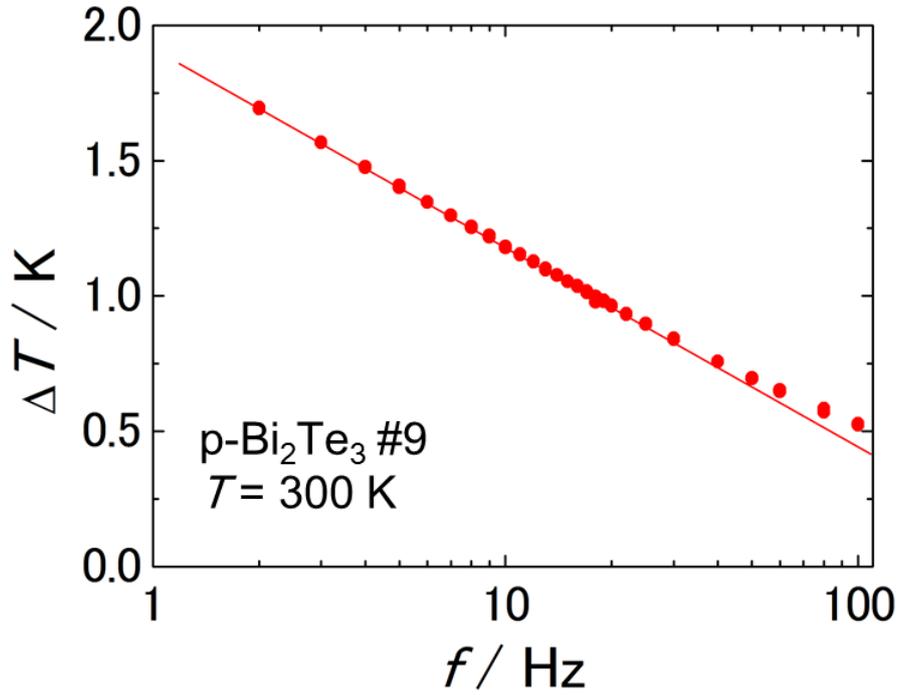


図 3-3  $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  微粒子厚膜試料の  $3\omega$  測定結果 (一例)

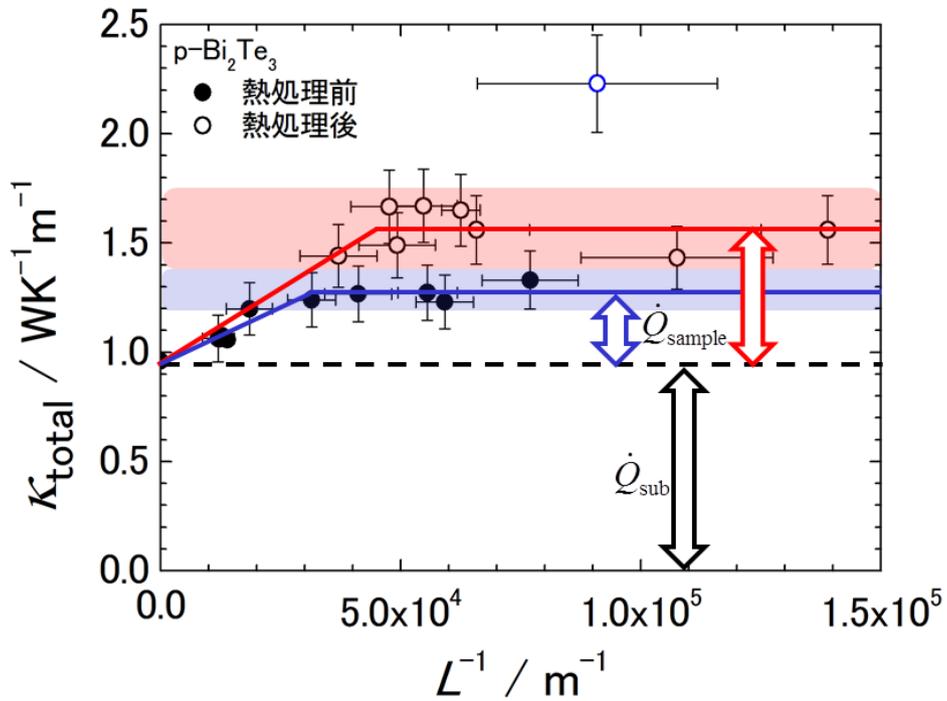


図 3-4  $3\omega$  測定により得られた  $\kappa_{\text{total}}$  の試料厚さ依存性

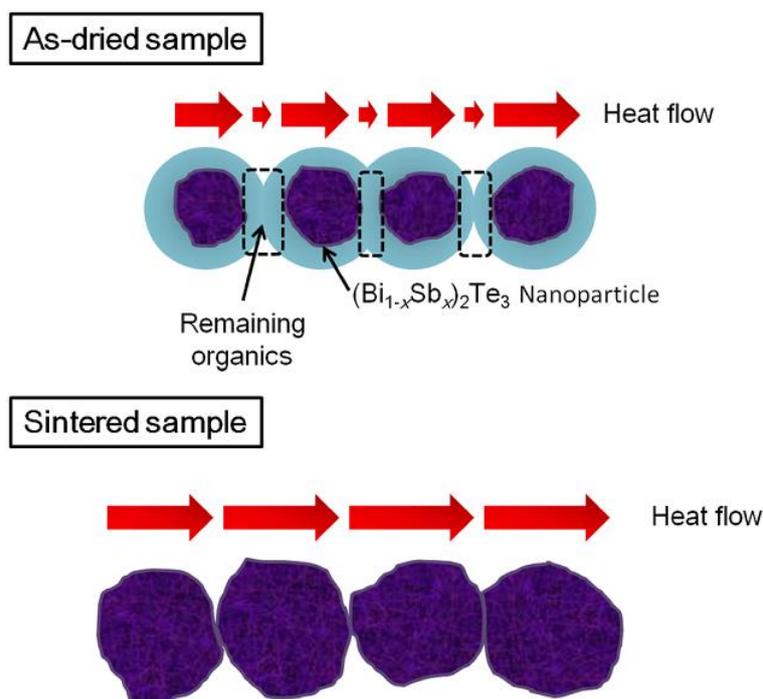


図 3-5 熱処理前後における $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  熱電微粒子の模式図

図 3-5 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。この保護剤の熱伝導率は非常に低いので、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、熱処理によって保護剤が除去され、粒成長が起きる。これにより熱伝導パスが確保されるために、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。

最後に、本結果を基に、 $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  熱電インクの  $ZT$  の導出を試みた。過去の研究で報告された出力因子  $S^2\sigma \sim 8 \mu\text{WK}^{-2}\text{cm}^{-1}$  [2] を用いて、式(1.2)で計算した結果、本試料の  $ZT$  は 0.3 ~ 0.6 程度と推測される。図 1-9(b)で示した一般的な Bi-Te 系材料と比べて熱伝導率  $\kappa$  を低減できた一方で、電気伝導率  $\sigma$  も低下したため、 $ZT$  は既存材料以下の値に留まる。

### 3.4. まとめ

本章では、本研究室で創製された $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  熱電微粒子凝集体の熱伝導率測定および無次元性能指数  $ZT$  での性能評価に初めて成功したことを報告した。二方向熱流モデルを実現するための実験配置を検討し、試料と測定用基板を別途準備したうえで、自作加圧セルを用いて圧着する方法を考案した。3 $\omega$  測定結果から、本試料の熱伝導率が従来のバルク体に比べて約半減していることを見出した。また、熱処理の有無による熱伝導率の変化にも注目し、その理由について凝集体試料の構造評価の結果を絡めて議論した。

熱電インク試料の性能向上に関する研究は現在も精力的に行われている最中である。本手法を応用することで、 $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  微粒子の粒径低減による格子熱伝導率のさらなる低減や、結晶配向性の改善による熱電性能向上などの取り組みの効果を実験的に明らかにすることが可能となる。したがって、印刷モジュールの実現に向けた研究のさらなる加速に寄与できると考えられる。

## 参考文献

- [1] 清水瑛史, 北陸先端科学技術大学院大学修士論文 (2011).
- [2] 高橋孝平, 北陸先端科学技術大学院大学修士論文 (2012).
- [3] 山越宏樹, 北陸先端科学技術大学院大学修士論文 (2014).
- [4] 大熊高光, 北陸先端科学技術大学院大学修士論文 (2015).
- [5] S. Okada and H. Matsumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 7035 (1997).
- [6] B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. S. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren, *Science* **320**, 634 (2008).
- [7] X. B. Zhao, X. H. Ji, Y. H. Zhang, T. J. Zhu, J. P. Tu, and X. B. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 1 (2005).

## 4. 液体急冷法で作製された $\text{MnSi}_y$ 系リボン状試料の熱伝導率測定

### 4.1. 液体急冷法によるリボン状試料作製

1.3 節で述べたように、 $\text{MnSi}_y$ (HMS)は安価かつ高性能な新規熱電材料として注目を浴びているものの、格子熱伝導率が  $2\sim 3 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  程度と高いために、 $ZT$ としては0.45程度に留まっていた。Takeuchiらは、Mnの一部をより重い元素であるWやReで置換することで電子物性に大きな影響を与えずに格子熱伝導率のみを低減できることを見出した [1, 2]。Reは希少元素であるためWの利用が重要視されるが、HMSにおけるWの固溶限界は0.25 at.%と低い。そこで、Wを過剰ドープしたHMS試料の作製のため、液体急冷法が導入された。液体急冷法（メルトスピン法）は、高温で熔融させた試料を高速回転する金属製のホイールに滴下して急速に冷却、固化させる技術である（図4-1） [3-6]。この方法を用いることにより、従来の固溶限界を大きく上回る3.6 at.%のWドープを実現可能である。実際に液体急冷法で作製されたHMS試料の写真を図4-2に示す。得られる試料は幅1 mm、厚さ10  $\mu\text{m}$  程度のリボン状の形をしている。ホイールの表面形状が反映され、大きな表面凹凸と巻き癖を有する。折り曲げに弱く壊れやすいこともあり、その取り扱い是非常に難しい。Takeuchiらは出力因子  $S^2\sigma$  の測定に成功したが、熱伝導率  $\kappa$  の測定は特に困難であり、実現されていなかった。

本研究では、 $3\omega$  法と定常熱流法の二種類の方法を用いてリボン状HMS試料の熱伝導率測定に挑戦した [7]。各方法で測定した試料の組成を表4-1に示す。母体試料  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  に加え、Mnの一部をWとFeで置換した  $\text{Mn}_{32.4}\text{W}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$ 、さらにReを加えた  $\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$  を用意した。なお、置換系試料でFeが同時にドープされているのは、キャリア密度を調整するためである。

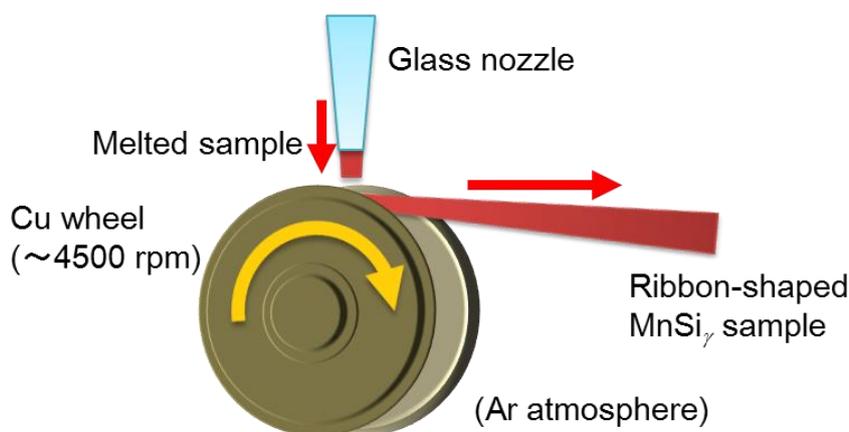


図 4-1 液体急冷法の模式図

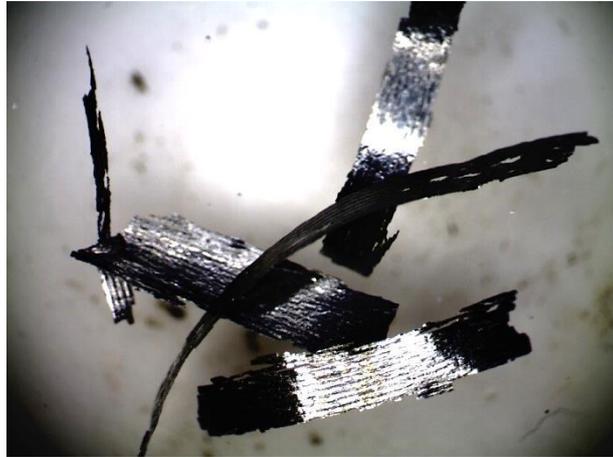


図 4-2 液体急冷法で作製された HMS リボン状試料

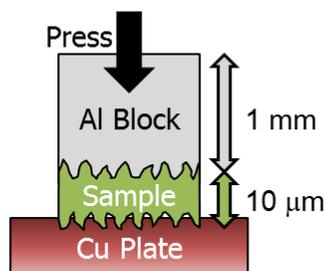
表 4-1 HMS 試料の組成一覧

試料組成	3 $\omega$ 法	定常熱流法
Mother material $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$	○	○
W-doped $\text{Mn}_{32.4}\text{W}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$	○	—
W and Re-doped $\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$	○	○

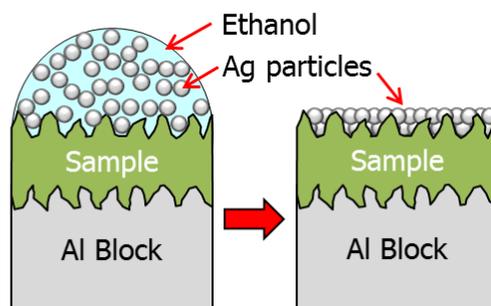
## 4.2. 二方向熱流モデルを適用した $3\omega$ 測定

HMS 試料において二方向熱流モデルを適用するための実験配置を、図 4-3 に示す手順で準備した。はじめに、ハンドプレス機を用いて HMS リボン状試料を Al ブロックに圧着した。Al が塑性変形を起こして HMS 試料と一体化するため、測定を困難にしていた材料強度の問題が解決される。次に、Ag 粉末 (粒径  $1\ \mu\text{m}$ ) を混合したエタノールを試料表面に滴下した。エタノールの乾燥に伴い Ag 粒子が試料表面の凹凸を埋めていくために、表面粗さを改善する効果が期待できる。この試料を、3.1 節で示した  $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$  微粒子凝集体の場合と同様の手順で加圧セルにセットし、室温空气中において  $3\omega$  測定を行った。

(a) Pressure bonding



(b) Ag particles deposition



(c) Setup using pressure anvil cell

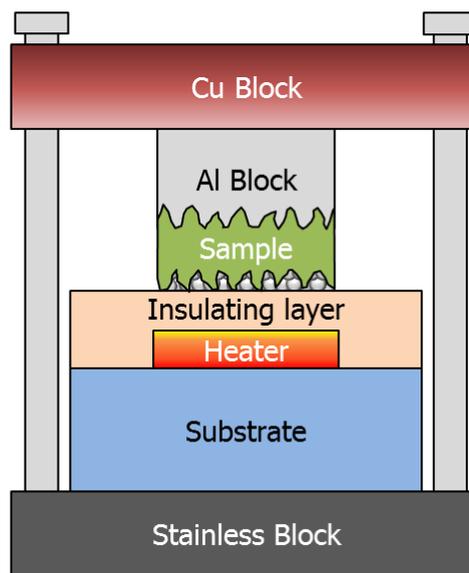


図 4-3 HMS リボン状試料への二方向熱流モデルの適用

図 4-4 に、母体試料の  $3\omega$  測定結果を実数成分および虚数成分に分解したものを示す。なお、比較対象としてガラス基板をそのまま測定した場合および Ag 粉末を使用せずに測定した場合の結果も併せて掲載した。これらの結果から系全体の熱伝導率  $\kappa_{\text{total}}$  を計算した結果を表 4-2 に示す。Ag 粉末を使用した場合には  $\Delta T$  の実数成分、虚数成分ともにその大きさが減少し、 $\kappa_{\text{total}}$  が増加する。以上の結果より、Ag 粉末の使用により界面熱抵抗が少し改善されていることが窺える。

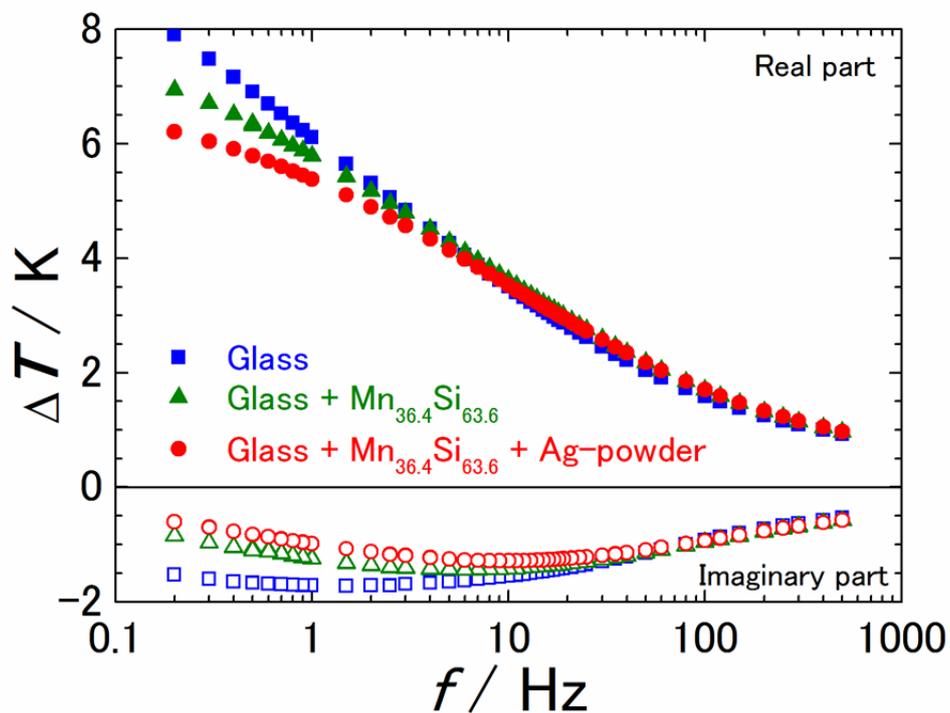


図 4-4 Ag 粉末使用による HMS リボン状試料の  $3\omega$  測定結果の変化

表 4-2  $3\omega$  測定結果から求めた  $\kappa_{\text{total}}$  の変化

	Calculated $\kappa_{\text{total}} / \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$	
	from Re[ $\Delta T$ ]	from Im[ $\Delta T$ ]
Glass	1.28	1.32
Glass + Mn <sub>36.4</sub> Si <sub>63.6</sub>	1.52	1.59
Glass + Mn <sub>36.4</sub> Si <sub>63.6</sub> + Ag powder	1.67	1.78

しかしながら、本測定で得られた $\kappa_{\text{total}}$ は、基板の熱伝導率と母体試料の熱伝導率を含むことを考慮すると非常に低い値となっており、絶対値測定ができていないことがわかる。試料由来でない熱抵抗、おそらくはAlブロックとの圧着やAg粉末の使用では抑えきれなかった試料の界面熱抵抗が存在しており、その影響が大きく効いている可能性が原因として考えられる。そこで、仮に界面熱抵抗が存在する場合に $3\omega$ 測定結果にどのような影響が生じるのかを確かめるため、FLOW-3Dによる熱流シミュレーションを行った。図4-5(a)および(b)に示すように、二方向熱流モデルを満たす構造をソフトウェア中に構築した。(a)は試料表面が完全に平滑な場合である。(b)は試料表面に深さ $1\mu\text{m}$ の凹凸が導入されており、これにより仮想的に界面熱抵抗を再現している。ヒーターに交流電流を印加し、一定時間経過後のヒーター内部およびヒートシンクの温度の時間変化を図4-5(c)および(d)に示す。ヒーター温度は界面熱抵抗の有無による変化がほとんど見られないのに対し、ヒートシンクの温度振幅は、界面熱抵抗導入によって6割以上減少している。この結果は、界面熱抵抗が試料方向の熱流を大きく妨げてしまうことを示しており、これにより $3\omega$ 測定の精度が界面熱抵抗の効果で著しく低下することが明らかにされた。

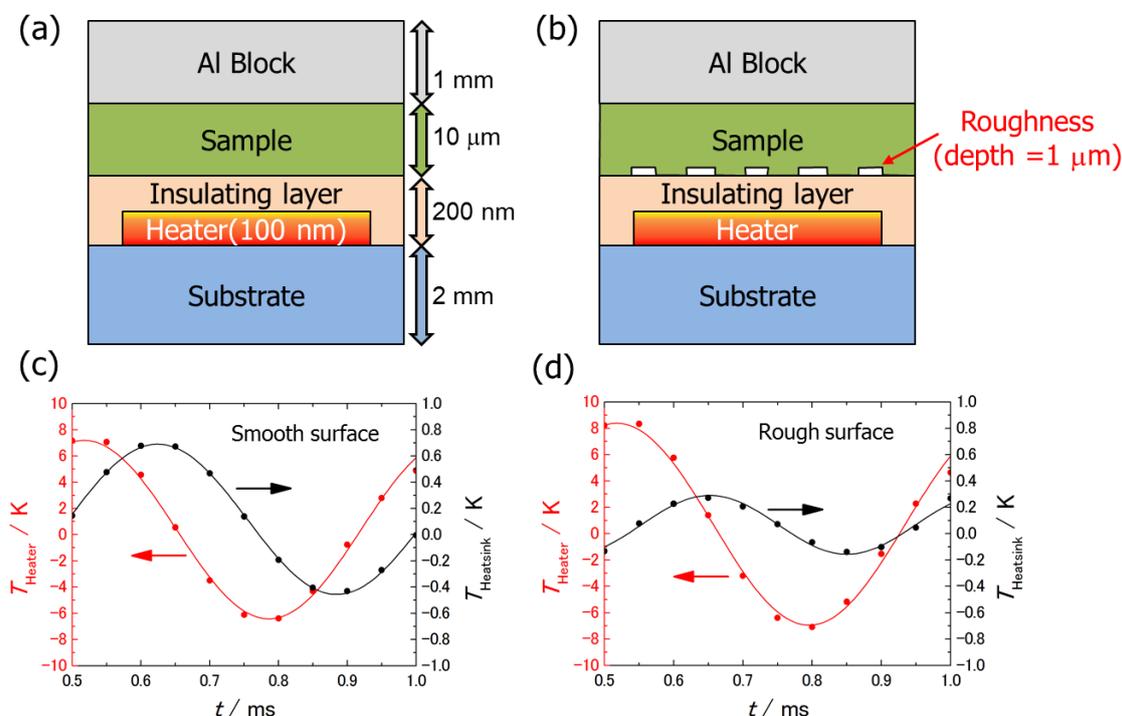


図 4-5 試料に表面粗さがある場合のヒーターおよびヒートシンク内の温度振幅

本測定においては、試料の表面粗さに起因する界面熱抵抗を抑制しきれず、HMS 試料の熱伝導率の絶対値を正確に測定することはできなかった。そこで、置換系試料を同様に測定し比較することで、相対的に熱伝導率低減効果を確認できるかどうかを調査した。測定結果を図 4-6 および表 4-3 に示す。母体試料と二種類の置換系試料の測定結果はいずれも誤差の範囲で一致しており、 $3\omega$  測定からは、置換による熱伝導率低減効果を実験的に確認することはできなかった。

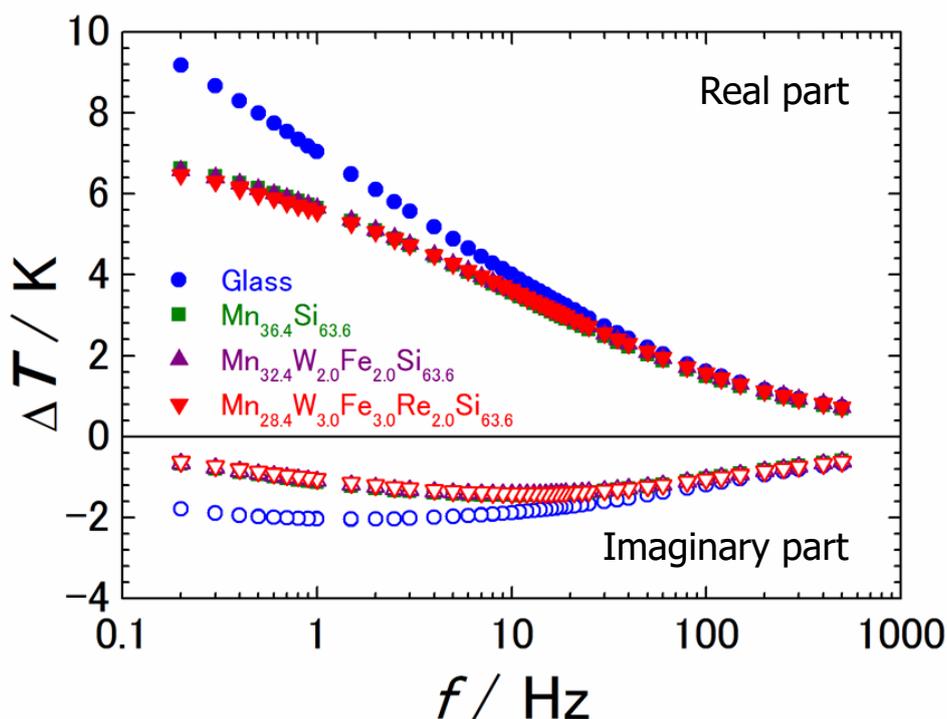


図 4-6 置換系 HMS リボン状試料の  $3\omega$  測定結果

表 4-3 置換系 HMS 試料における  $\kappa_{\text{total}}$  計算結果

	Calculated $\kappa_{\text{total}} / \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$	
	from Re[ $\Delta T$ ]	from Im[ $\Delta T$ ]
$\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$	1.76	1.87
$\text{Mn}_{32.4}\text{W}_{2.0}\text{Fe}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$	1.78	1.89
$\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$	1.79	1.92

### 4.3. 定常熱流法による熱伝導率測定

本学所有の Quantum Design 社製 Physical Property Measurement System(PPMS) に搭載されているオプション製品の Thermal Transport Option(TTO) を利用して、定常熱流法による HMS リボン状試料の熱伝導率測定を試みた。その実験配置を図 4-7 に示す。ガラスエポキシ基板を 0.3 mm 程度まで薄く削り、二本の金属棒を図のように折り曲げエポキシ系接着剤で固定し、測定用端子とした。端子間の距離は約 1 mm である。端子上に Ag ペーストを塗り、試料を橋渡しするように設置、固定した。各端子の先にはヒーターとヒートシンク、高温側および低温側の温度計を接続した。これを測定用の真空チャンバーに入れ、340 K から 10 K までの温度範囲で、試料温度を 0.5 K/min で降下させながら測定を行った。

二端子間に試料温度  $T$  の 1% に相当する温度差  $\Delta T$  を加え、熱コンダクタンス  $K_1$  を測定した。このとき、熱コンダクタンス  $K_1$  は、図 4-8(a) に示すように試料の熱コンダクタンス  $K_{\text{sample}}$  とガラスエポキシ基板由来の  $K_{\text{substrate}}$  という二成分の和となる。 $K_1$  測定後、他の条件を一切変えずに HMS 試料のみを取り外し、同様の方法で再び熱コンダクタンス  $K_2$  を測定した。このとき、 $K_2$  は図 4-8(b) に示すように  $K_{\text{substrate}}$  のみから成る。したがって、以下の計算から  $K_{\text{sample}}$  が得られる。

$$K_1 = K_{\text{sample}} + K_{\text{substrate}} \quad (4.1)$$

$$K_2 = K_{\text{substrate}} \quad (4.2)$$

$$\therefore K_{\text{sample}} = K_1 - K_2 \quad (4.3)$$

また、熱伝導率  $\kappa_{\text{sample}}$  は次式で表現される。

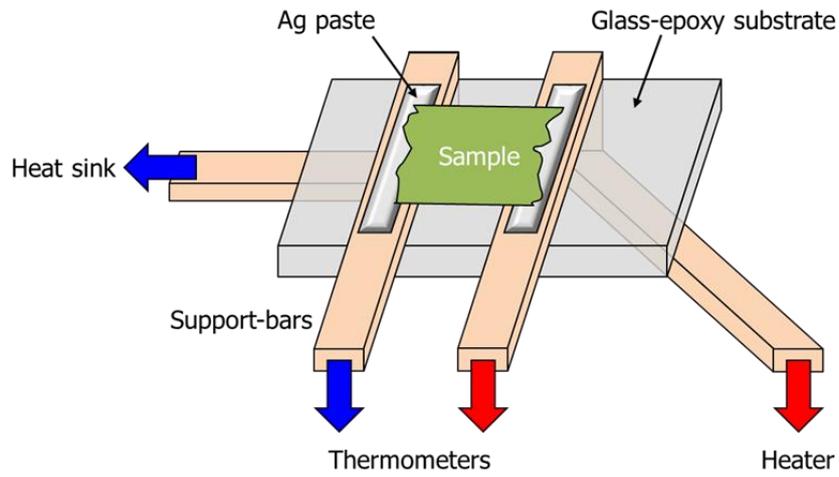
$$\kappa_{\text{sample}} = \frac{P_{\text{sample}} L_{\text{sample}}}{\Delta T S_{\text{sample}}} = K_{\text{sample}} \frac{L_{\text{sample}}}{S_{\text{sample}}} \quad (4.4)$$

ここで  $P_{\text{sample}}$  は試料に供給された熱量である。また、 $L_{\text{sample}}$  は試料長さ、 $S_{\text{sample}}$  は試料断面積であり、これらの試料寸法についてはメイジテクノ社の光学顕微鏡 RZ-2 および株式会社ミットヨ製のマイクロメーター MDQ-30 を用いて決定した。

なお、 $K_1$  測定時に端子間の電位差を測定することで、HMS 試料のゼーベック係数を求めることが可能である。ここでのゼーベック係数の測定は、試料と端子の間で電氣的、熱的接続が確保されていることを確かめる意味でも有用である。

母体試料 ( $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  #1, #2)、および置換系試料 ( $\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$ ) について、上記の手法で熱伝導率およびゼーベック係数の測定を行った。

(a) Schematic picture



(b) Photographs



図 4-7 定常熱流法の実験配置, (a)模式図, (b)実際の写真

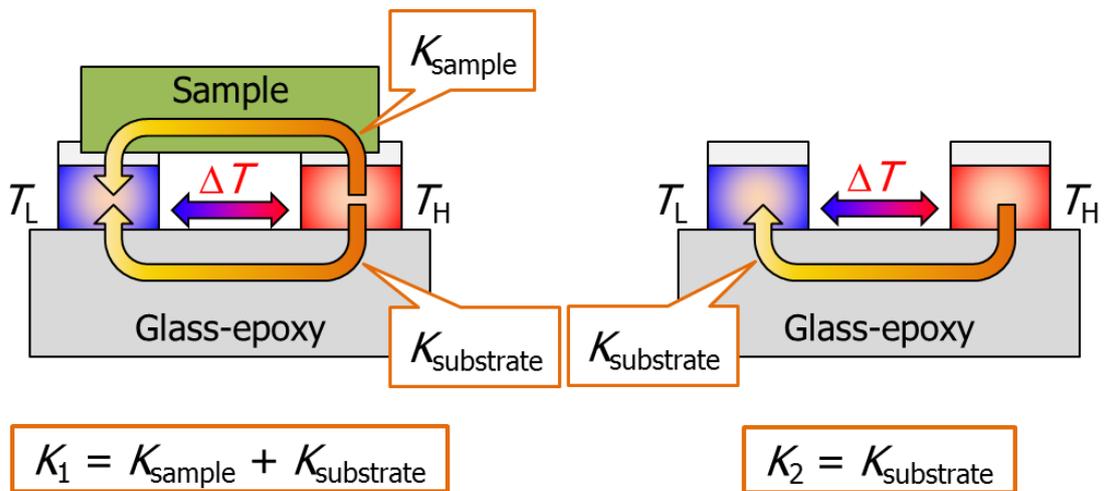


図 4-8 定常熱流法による熱コンダクタンス測定原理

PPMS-TTO を用いたゼーベック係数  $S$  の測定結果を図 4-9 に示す. 150 K 以下の温度領域においては, すべての試料で  $S$  の振る舞いが一致した. 150 K 以上になると各試料で  $S$  の増加量に差が出はじめ, 温度上昇に伴って乖離していく. 母体 HMS 試料では 300 K で  $S \sim 120 \mu\text{VK}^{-1}$  を示すことが知られており (図 1-12), それと比較すると母体試料  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  #2 は非常に良く一致していることから, 測定が信頼できると言える.  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  #1 に関しては, 特に 250 K 以上の温度域で #2 との乖離が目立つ. 温度差  $\Delta T$  の測定精度, つまりは試料の実験配置に何らかの問題を抱える可能性が示唆されるものの, 200 K 以下の温度域に限れば #2 とおおむね一致しており, 測定の信頼性は確保されていると言える. 置換系試料  $\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$  については, 図 1-12 に示す Fe 置換系試料におけるゼーベック係数  $S$  の Fe 置換量依存性を参考に, W および Re の置換で電子状態がほぼ変化しないことを考慮すると, 300 K において母体試料とほぼ同様の値を示すことが予想される. 今回の測定では, 母体試料 #2 に比べて若干低めの値となっているが, 測定精度に大きな問題はないと考えられる.

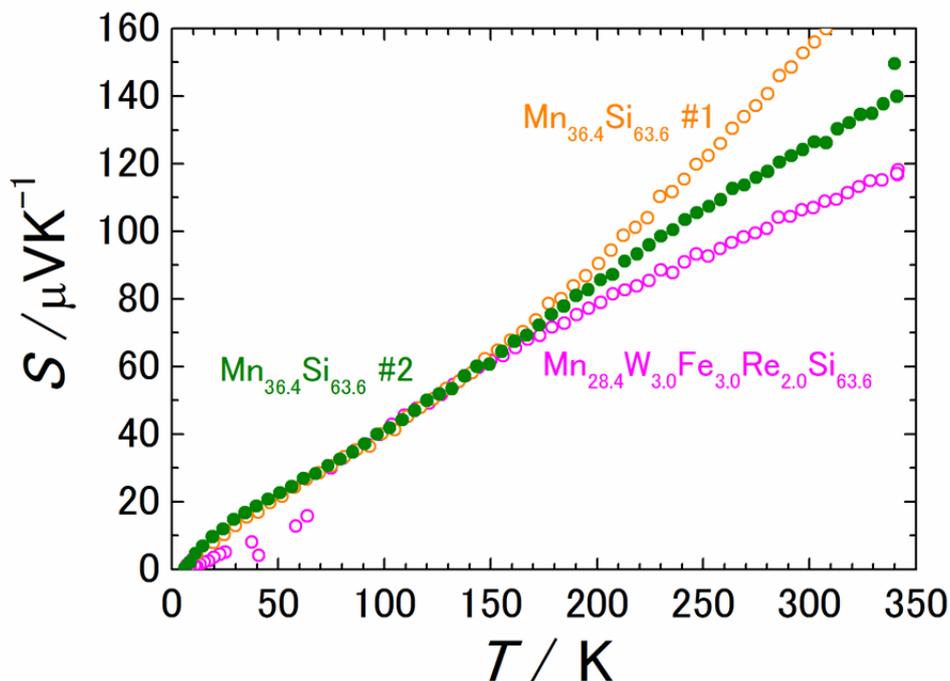


図 4-9 PPMS-TTO によるゼーベック係数測定結果

次に、母体試料  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  #1 の熱コンダクタンス  $K_1$  および  $K_2$  の測定結果を図 4-10(a)に示す。全温度域で  $K_1$  が  $K_2$  よりも大きい値を示していることから、試料の熱コンダクタンス  $K_{\text{sample}}$  の観測に成功したと考えられる。ただし、式(4.3)の減算処理を実際に行うためには、 $K_1$  および  $K_2$  の測定時に試料に与える温度差  $\Delta T$  を一致させるべきである。PPMS-TTO において、 $K$  は試料に温度差  $\Delta T$  を与えるために供給した熱量  $P_{\text{sample}}$  を調べることで測定される。したがって、もし  $K_1$  および  $K_2$  の測定時で  $\Delta T$  が異なるのであれば、そもそも測定条件が異なることになるため、それらを同列に扱って減算処理を行うことはできない。

ここで、二度の  $K$  測定時における  $\Delta T$  の実測値を図 4-10(b)に示す。 $\Delta T$  は試料温度  $T$  の 1% と設定しており、図中の直線に従うはずである。220 K 以下の温度域では、二度の測定のどちらの場合も  $\Delta T$  が設定値とよく一致した。しかしながら、それ以上の温度域では  $\Delta T$  が設定値から大きく外れており、想定通りに試料に温度差を与えられていないことがわかる。さらに、250 K 前後では二度の測定時の  $\Delta T$  に大きな差が出た。以上の結果から、本測定においては 220 K 以上の温度域では式(4.3)の減算処理を適用できないことがわかった。この原因については現在も不明だが、母体  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  #2 および置換系試料  $\text{Mn}_{28.4}\text{W}_{3.0}\text{Fe}_{3.0}\text{Re}_{2.0}\text{Si}_{63.6}$  についても同様の結果が得られたことから、PPMS-TTO 内部で、特に温度制御に関して、系統的なエラーが生じている可能性がある。

図 4-10(a)において、実際に式(4.3)の減算処理を行い、 $K_1$  および  $K_2$  から求めた試料の熱コンダクタンス  $K_{\text{sample}}$  を赤線で示した。 $K_{\text{sample}}$  の大きさは基板由来の熱コンダクタンス  $K_{\text{substrate}} = K_2$  の大きさと比較して非常に小さく、200 K において  $K_{\text{substrate}}$  の 1 割にも満たない。したがって、 $K_1$  および  $K_2$  の測定値に数パーセントの不確かさが存在することを考慮すると、 $K_{\text{sample}}$  には数十パーセント台に達する大きな不確かさが含まれる可能性があることに注意しなければならない。

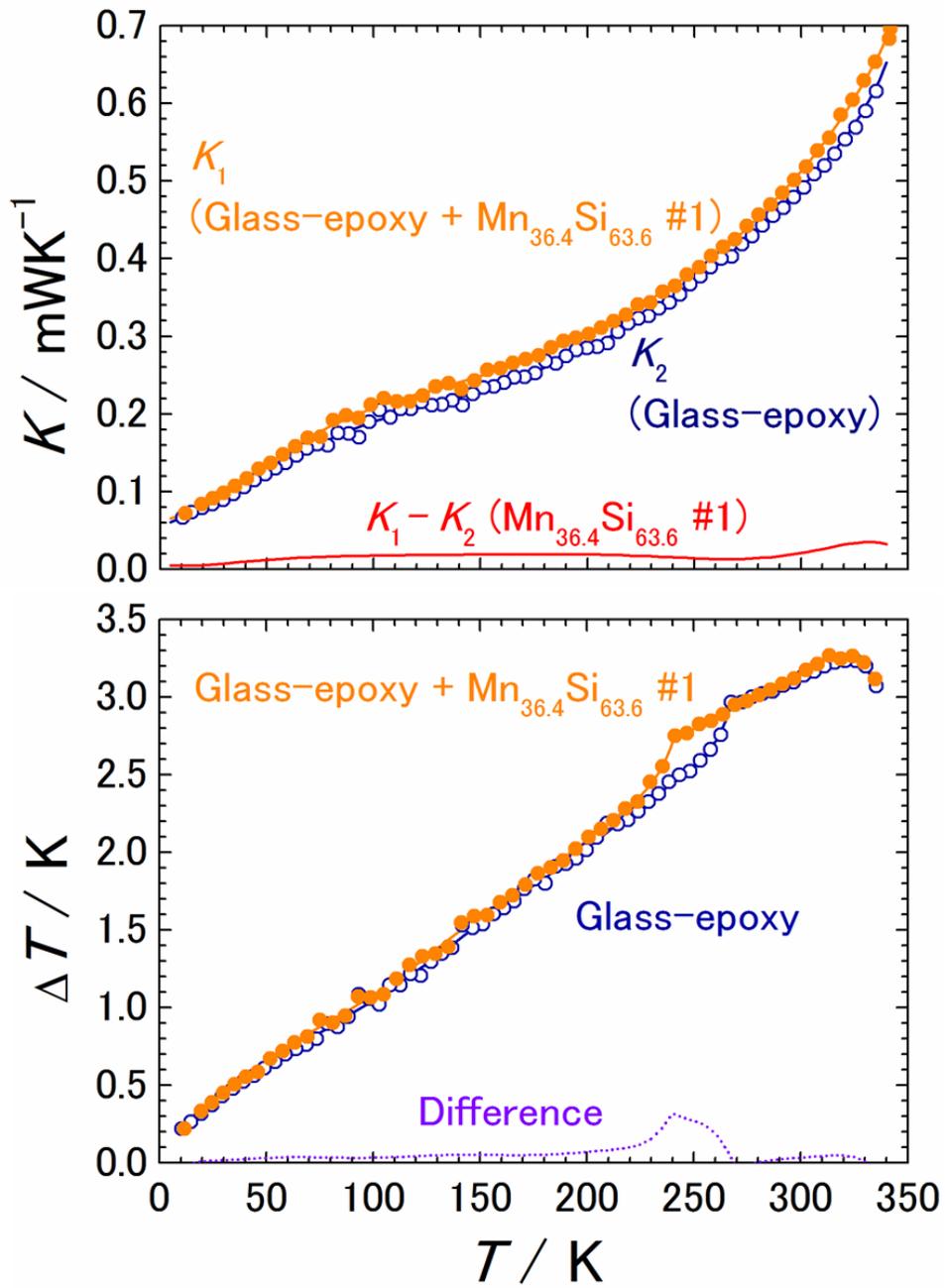


図 4-10 母体 HMS 試料#1 の(a)熱コンダクタンスおよび(b)温度差の測定結果

式(4.4)で求めた各試料の熱伝導率 $\kappa_{\text{sample}}$ を図 4-11 に示す. 母体試料  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  については#1 および#2 のいずれも 50 K 以下で温度上昇に伴い $\kappa_{\text{sample}}$ が上昇したあと, 200 K までほぼ一定の値を保つ振る舞いを見せた. ただし, その一定値は #1 が  $3.0 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ , #2 が  $1.4 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  と大きく異なっており, これらの測定結果から母体試料  $\text{Mn}_{36.4}\text{Si}_{63.6}$  の熱伝導率は $\kappa_{\text{sample}} = 2.2 \pm 0.8 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  となる. 一般的な母体 HMS バルク試料の熱伝導率は図 1-12 で既に示したように 300 ~ 700 K の範囲でほぼ一定となり, その値はおおよそ  $2.5 \sim 3.0 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  程度であるため, この値と比較すると妥当な結果であると判断される. しかしながら大きな不確かさを有しており, これは試料の熱コンダクタンス  $K_{\text{sample}}$  の測定値が含む大きな不確かさに由来するものと考えられる. この問題を改善するためには, 基板由来の熱コンダクタンスを可能な限り小さくする工夫が求められ, 例えば金属端子の固定にガラス基板ではなくガラス棒やあるいは弦のようなものを用いることで改善が見込める.

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 以上においては誤差の範囲内で一定の値 $\kappa_{\text{sample}} = 2.9 \pm 0.2 \text{ WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  をとることがわかった. この値は, 母体試料の熱伝導率の不確かさの範囲に収まっており, この結果からは重元素置換による熱伝導率低減効果を実験的に確認することはできなかった. なお, 120 K 以下の温度域では熱伝導率が母体と大きく異なる挙動を示している. この原因は断定できていないが, 本置換系試料においては測定中に約 70 K で試料の破損 (ひび割れ) が生じる問題が発生しており, したがって 70 K 近傍で熱伝導率が温度の低下に伴い急激に増加していく振る舞いは, 試料破損の影響による測定ミスである可能性が示唆されている.

実際には置換系試料の熱伝導率も母体試料と同程度の不確かさを有することが予想される. 現時点では不確かさの幅が広いために, 母体試料と置換系試料の測定結果がほぼ重なっているように観測されているが, 前述の方法で  $K_{\text{sample}}$  の測定精度を改善することで, HMS 試料の重元素置換効果を実験的に明らかにできるのではないかと考えている.

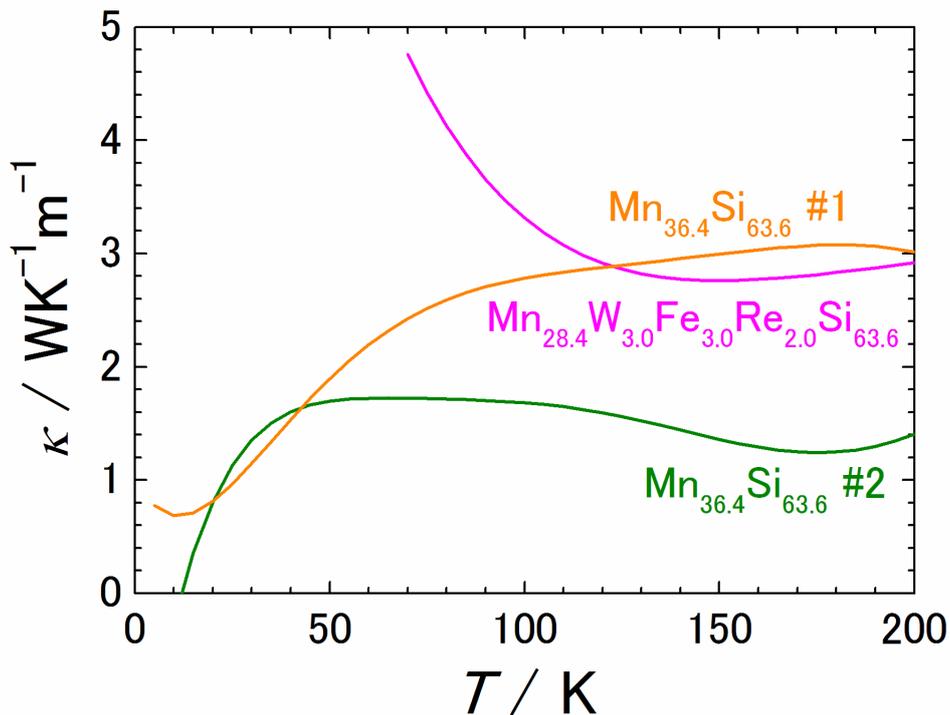


図 4-11 母体および置換系 HMS 試料の熱伝導率測定結果

#### 4.4. まとめ

本章では、液体急冷法で作製された  $\text{MnSi}_7$  系リボン状試料の熱伝導率測定に挑戦した。二方向熱流モデルを導入した  $3\omega$  法では、Ag 微粉末の導入などの新たな工夫を取り入れたものの、界面熱抵抗の影響を完全には抑制しきれずに終わった。そこで、新たに定常熱流法による測定法を考案し、市販装置による熱測定を実現し、 $\text{MnSi}_7$  試料の熱伝導率測定に成功した。測定結果に含まれる不確かさが大きく、現時点では重元素置換による熱伝導率低減効果を実験的に確認するには至っていないものの、実験配置の改良によりそれを実現できる可能性が高いことを示した。

液体急冷法で実現することができる重元素が過剰に固溶した材料の創製は、電子物性に大きな影響を与えず格子熱伝導率のみを低減する、熱電性能向上のための戦略に対し有効と考えられるが、液体急冷法で得られるリボン状試料の熱伝導率測定技術が確立されていなかった。本手法がリボン状試料の熱伝導率測定を実現することで、液体急冷法を駆使した新規熱電材料開発がより加速すると考えられる。

## 参考文献

- [1] 竹内恒博, 広石尚也, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会講演予稿集, 18p-A7-8, pp.09-096 (2014).
- [2] 竹内恒博, 広石尚也, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 12p-A22-11, pp.08-091 (2015).
- [3] W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, and C. Uher, *Intermetallics* **19**, 404 (2011).
- [4] W. Luo, H. Li, F. Fu, W. Hao, and X. Tang, *J. Electron. Mater.* **40**, 1233 (2011).
- [5] G. Tan, W. Liu, S. Wang, Y. Yan, H. Li, X. Tang, and C. Uher, *J. Mater. Chem. A* **1**, 12657 (2013).
- [6] G. Tan, Y. Zheng, and X. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 183904 (2013).
- [7] S. Nishino, M. Miyata, K. Ohdaira, M. Koyano, and T. Takeuchi, *J. Electron. Mater.*, in press.

## 5. 周期的ナノ構造を有する poly-Si 膜の熱電物性測定

### 5.1. フラッシュランプアニールによる poly-Si 膜の作製

フラッシュランプアニール (Flash Lamp Annealing: FLA) は、ガラス基板上に形成した非晶質 Si (amorphous Si: a-Si) を結晶化する技術であり、既に薄膜結晶 Si 太陽電池の作製プロセスとして研究が進められている。図 5-1 に示すように、キセノンランプからの瞬間放電を利用してミリ秒台のパルス光を基板に照射し、 $\mu\text{m}$  台の膜厚を有する a-Si 膜を加熱する。これにより a-Si 膜は瞬間的に結晶化を起し、多結晶 Si (polycrystalline Si: poly-Si) 膜となる。FLA で作製された poly-Si 膜の断面 TEM 像を図 5-2 に示す [1]。粒径 10 nm 程度の微小結晶粒から成る領域と、粒径数百 nm の比較的大きな結晶粒を含む領域が存在しており、二つの領域が交互に現れるという非常に特徴的な周期的ナノ構造を有していることが確認されている。FLA では、最も高温に熱される a-Si 膜端部から結晶化が開始する。この際、a-Si が結晶 Si (c-Si) に遷移するのに伴い発熱が生じ、これが膜の横方向に伝導していく。この熱と、膜上面から伝導する FLA 光による熱の和により、結晶化は膜厚方向に対して斜めに進行する。この際に、a-Si 相への熱の流入量が増減しており、熔融を伴う結晶化と固相核生成が交互に発生するために、粒径の異なる二領域が自己組織的に形成されるという理解がなされている。なお、熔融を伴い結晶化した領域では、熔融 Si が押し出される形で表面隆起を起こす。このことに由来して、FLA-poly-Si 膜は約 500 nm の表面粗さを有する。

FLA で作製された poly-Si 膜が持つ周期的ナノ構造は、1.4 節で述べたようなメカニズムに従って数十 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  の平均自由行程を持つフォノンを効果的に散乱する効果を持ち、低い格子熱伝導率を実現している可能性があり、次世代熱電材料として期待できる。そこで本研究では、未だに報告例が存在しない FLA-poly-Si 膜の熱電物性の測定に挑戦した。

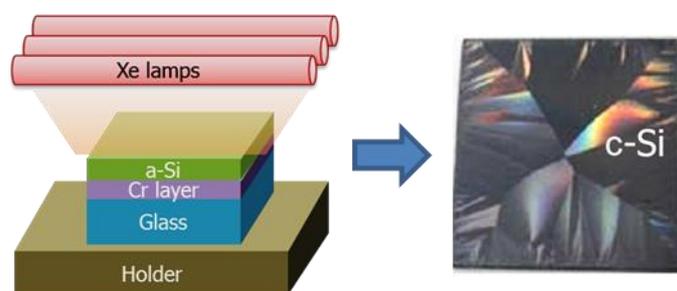


図 5-1 フラッシュランプアニールの模式図と作製された多結晶 Si 膜 [1]

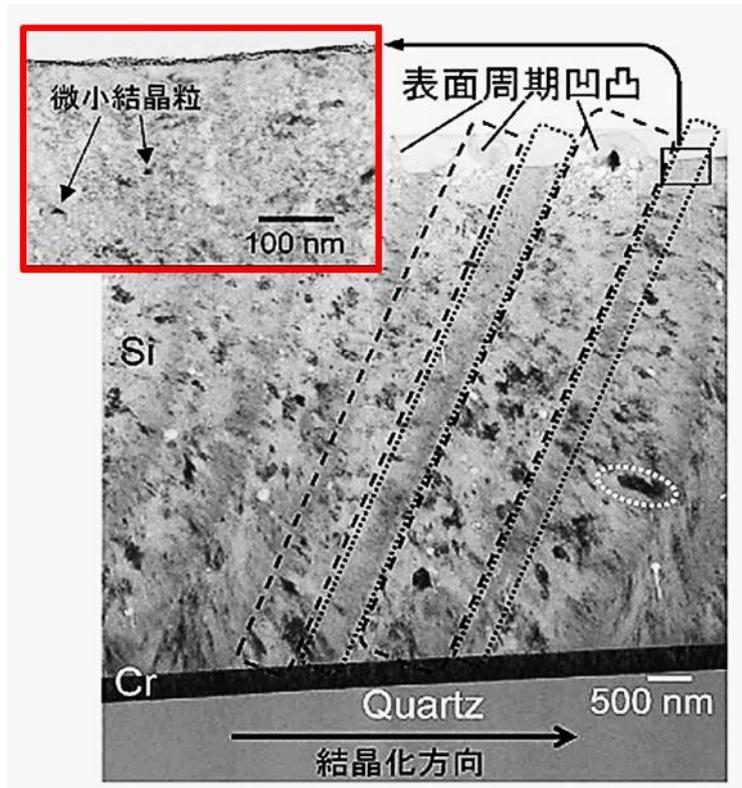


図 5-2 FLA で作製された poly-Si 膜の断面 TEM 像 [1]

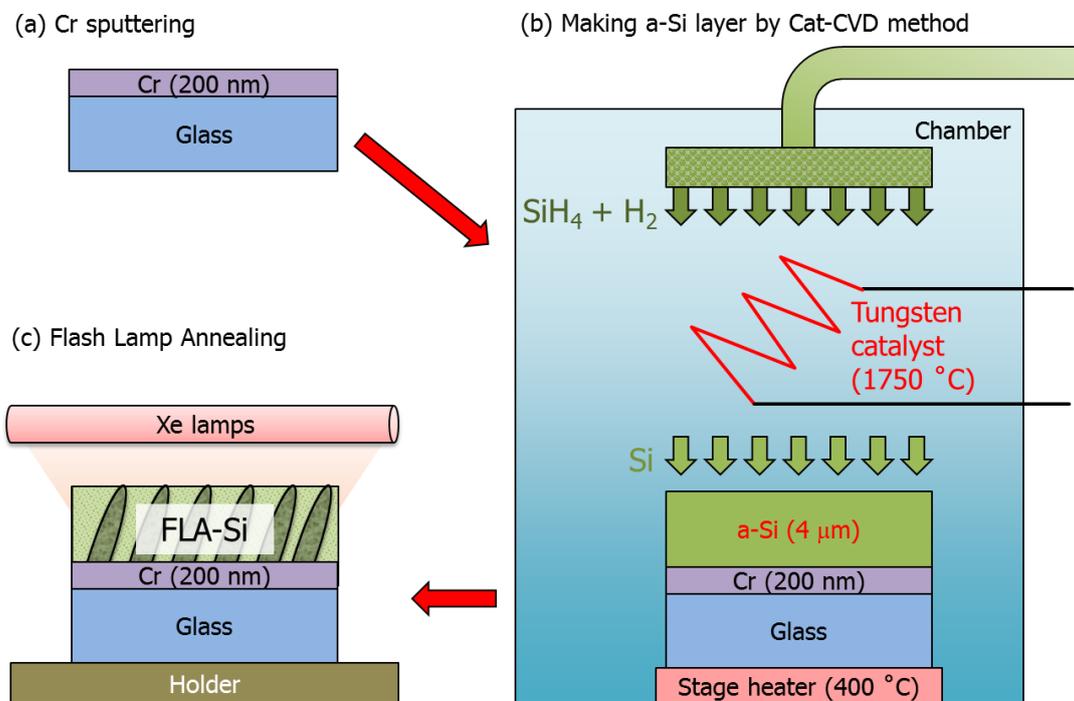


図 5-3 FLA-poly-Si 膜の作製手順

FLA による poly-Si 膜の作製手順を図 5-3 に示す。20 mm 角，厚さ 0.7 mm のガラス基板上に，膜厚 200 nm の Cr 層をスパッタリング法で形成した。この Cr 層は，FLA 時において，Si 層の膜剥がれを防止するために必須である。続いて Cat-CVD 法で膜厚 4.18  $\mu\text{m}$  の a-Si 層を堆積させた。Cat-CVD 法では原料となるシラン ( $\text{SiH}_4$ ) ガスと  $\text{H}_2$  ガスをチャンバー内に導入し，1750 $^\circ\text{C}$  に熱した高温の W 触媒に接触させる。ここでの触媒反応で原料ガスを分解，堆積させることによって a-Si 層が形成される。不純物ガスを同時に導入することでキャリア制御が可能であるが，本研究においては不純物ドーピングをせずに a-Si 膜を作製した。このようにして得た a-Si 膜に FLA を実行した。利用したパルス光のパルス幅は 5 ms，強度は 20 J/cm<sup>2</sup> である。

## 5.2. ゼーベック係数および電気抵抗率の測定

FLA-poly-Si 膜および FLA 前の a-Si 膜について、図 5-4 に示す実験配置を用意し、膜厚方向のゼーベック係数および電気抵抗率の測定を試みた。

はじめに、試料に対して HF と HNO<sub>3</sub> の混合溶液を用いたウェットエッチングを施した。ガラス基板上に作製した Si 膜の一部のみを除去し、露出した Cr 層を裏面電極とした。Si 膜表面には Au を真空蒸着し電極とした。T 型熱電対を Au ペーストで表裏の電極に接着し、ナノボルトメータに配線した。Si 層における光起電力発生を抑制するために、試料全体は暗幕で覆った。ペルチェモジュールの上に試料をセットし、表面電極にシリコングリスを薄く塗ったあと、上からヒートシンクを設置した。ペルチェモジュールの温度制御を利用して Si 膜の上下面に温度差を与え、両面の温度と電位差をナノボルトメータで測定した。また、T 型熱電対の Cu 線を介して電気抵抗値  $R$  を測定した。さらに Si 膜の膜厚  $d$  を KLA-Tencor 社製の触針段差計 Alpha-step 500 で、膜の面積  $A$  をメイジテクノ社の光学顕微鏡 RZ-2 でそれぞれ測定し、Si 膜の電気伝導率を次式で求めた。

$$\rho = R \frac{A}{d} \quad (5.1)$$

その結果、FLA 前の a-Si 膜の電気抵抗率は  $\rho = 2.4 \times 10^3 \Omega\text{m}$ 、FLA-poly-Si 膜では  $\rho = 0.86 \times 10^3 \Omega\text{m}$  となった。両者の結果を比較すると、結晶化による電気抵抗率の低減が確認できる。どちらもほとんど真性半導体に近いほど高い値であるが、今回作製した Si 膜は不純物ドーピングを施していないため、妥当な結果だと言える。

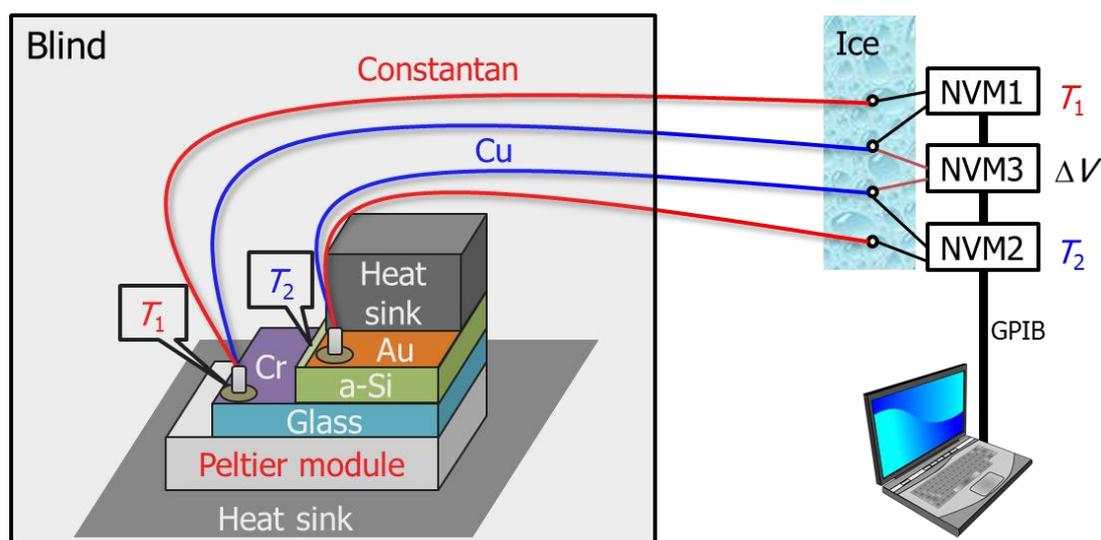


図 5-4 FLA-poly-Si のゼーベック係数および電気抵抗率測定用実験配置

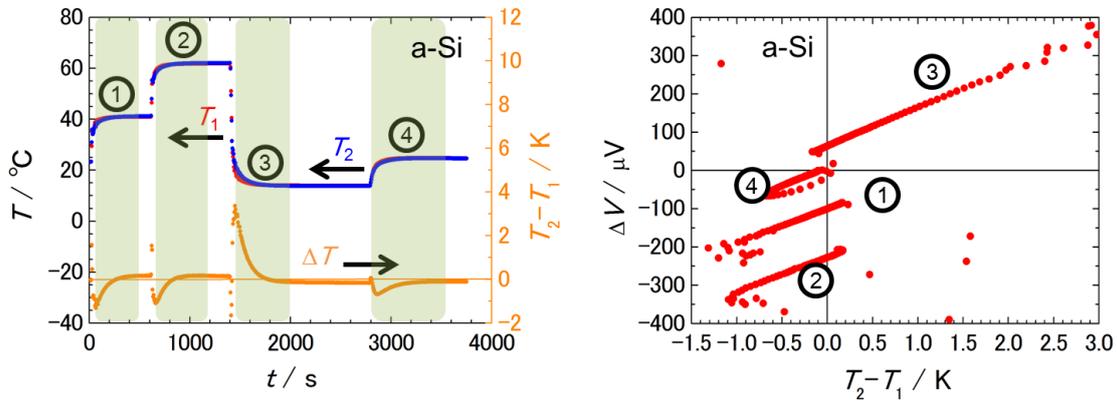


図 5-5 a-Si 膜のゼーベック係数測定結果

続いて、ペルチェモジュールの温度を① $40^{\circ}\text{C}$ 、② $60^{\circ}\text{C}$ 、③ $15^{\circ}\text{C}$ 、④室温に設定し、その間の a-Si 膜の裏面温度  $T_1$  と表面温度  $T_2$ 、温度差  $\Delta T = T_2 - T_1$ 、端子間に発生したゼーベック電圧  $\Delta V$  を測定した。図 5-5(a) に温度測定の結果を、(b) に電圧測定の結果をそれぞれ示す。 $T_1$  および  $T_2$  はペルチェモジュールの設定温度によく追従しており、過渡応答時を除いてほとんど温度差がついていないことがわかる。起電力  $\Delta V$  を見ると、温度差  $\Delta T$  に対して直線的な変化を示しており、この傾きから式(1.1)でゼーベック係数を求めると、 $S = 100 \mu\text{VK}^{-1}$  程度となる。図 1-8 で既に示したように、キャリア密度の観点で見ると、電気伝導率  $\sigma$  が低い材料、すなわち電気抵抗率  $\rho$  が高い材料は  $S$  も高い傾向にあるはずであるが、測定結果はこれに反しており、期待値を大きく下回っている。

現状の実験配置においては、試料膜厚が薄いため温度差が非常につきにくく、その微小な温度差を検出するための温度測定精度は確保されていない。したがって、本手法によるゼーベック係数測定は、現状のままでは実現できないと判断される。また、 $\Delta V - \Delta T$  直線の切片がペルチェモジュールの設定温度に伴って変化する不思議な振る舞いを見せているが、これについても原因は不明である。

### 5.3. $3\omega$ 法による熱伝導率測定

FLA-poly-Si 膜および a-Si 膜の熱伝導率  $\kappa$  を、式(2.19)に従うような参照用試料との差分を用いる  $3\omega$  法で測定した。図 5-6 にその実験配置を示す。ガラス基板上に作製された Si 膜の上に、Cat-CVD 法で  $\text{SiN}_x$  を 419 nm 堆積させ、絶縁膜とした。さらにその上に、マスクを用いて金を真空蒸着し、ヒーターとした。Si 膜を含まず、それ以外は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。

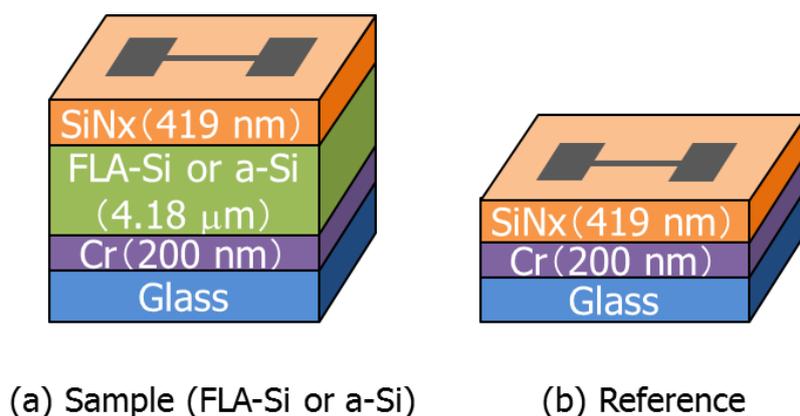


図 5-6 Si 膜の  $3\omega$  測定用実験配置

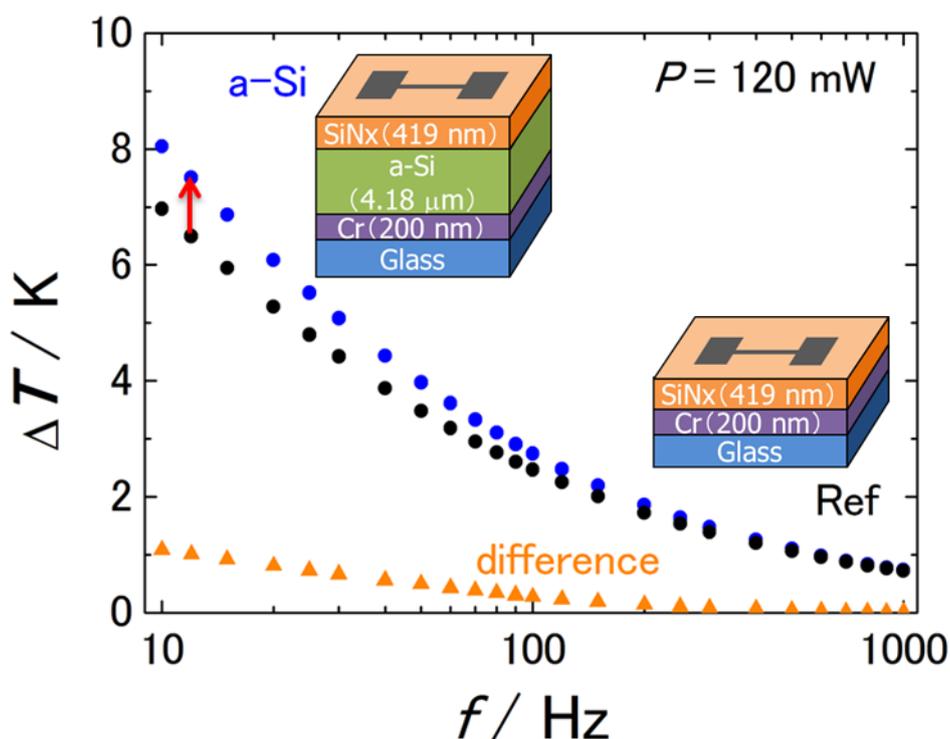


図 5-7 a-Si 膜の  $3\omega$  測定結果

表 5-1  $3\omega$  測定時における諸パラメータ

ヒーター幅 $2b$	140 $\mu\text{m}$
ヒーター長 $l$	2.00 mm
印加電力 $P$	120 mW
試料膜厚 $d_F$	4.18 $\mu\text{m}$

a-Si 膜の  $3\omega$  測定結果を図 5-7 に、その際の測定条件を表 5-1 に示す。参照用試料と比較すると、Si 膜を含む試料のほうが大きな温度振幅  $\Delta T$  を示しており、a-Si 膜の熱抵抗が検出できていることがわかる。しかしながら、差分  $\Delta T$  の絶対値は  $f = 10 \sim 1000$  Hz の周波数領域において一定値ではない。ここで、熱的波動がその形状を保ったまま到達できる距離である熱浸透長  $d_{th}$  を考える。 $d_{th}$  は次式で表される。

$$d_{th} = \left( \frac{D}{4\pi f} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.2)$$

ここで  $f$  は入力電流の周波数、 $D$  は物質の熱拡散率である。この式からわかるように、熱拡散長  $d_{th}$  は周波数に依存する。本実験に用いた各材料の  $d_{th}$  を式(5.2)で求めた結果を表 5-2 に示す。

表 5-2 各種物質の熱浸透長計算結果

	熱拡散率 / $\text{m}^2\text{s}^{-1}$	熱浸透長 / $\mu\text{m}$	
		$f = 1000$ Hz	$f = 10$ Hz
Si	$88.0 \times 10^{-6}$	83.7	837
SiN <sub>x</sub>	$0.8 \times 10^{-6}$	8.0	80
ガラス	$1.0 \times 10^{-6}$	8.9	89

これを見ると、本実験配置における Si 層および SiN<sub>x</sub> 層の膜厚は、 $f = 1000$  Hz ですでに熱浸透長よりも十分に大きく、したがってヒーターから発生した温度振幅は試料を通過し基板に緩和しているはずであり、前述の実験結果に反する。この結果から、ヒーターと SiN<sub>x</sub> 絶縁膜の界面熱抵抗が存在し、その影響で実際には熱浸透長が短くなっているという可能性が示唆される。いずれにせよ、熱浸透長の長い低周波側の測定結果のほうが正しく a-Si 膜の熱抵抗を検出していると

考えられる。図 5-7 の実験結果に式(2.19)を適用し、実際に a-Si 膜の熱伝導率を計算した結果を表 5-3 に示す。

表 5-3 a-Si 膜の熱伝導率計算結果

$f / \text{Hz}$	$\Delta T_{\text{sample}} - \Delta T_{\text{ref}} / \text{K}$	$\kappa_{\text{F}} / \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$
10	1.08	1.7
30	0.66	2.7
100	0.27	6.5

最も低い周波数である、 $f=10\text{Hz}$  の値を用いて計算すると、a-Si 膜の熱伝導率は  $\kappa_{\text{F}} \sim 1.7 \text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$  となった。この値は、一般的な a-Si バルク試料の熱伝導率と同程度の値である [2, 3]。したがって、低周波側の  $3\omega$  測定結果を用いることで、式(2.19)から Si 膜の熱伝導率を得られることがわかった。

次に、FLA-poly-Si 膜についても同様に実験を行った。 $3\omega$  測定結果を図 5-8 に示す。FLA-poly-Si 膜の場合、温度振幅  $\Delta T$  が参照用試料よりも低い値を示した。この場合は温度振幅の差分  $\Delta T_{\text{sample}} - \Delta T_{\text{ref}}$  が負になっており、式(2.19)を適用した際に熱伝導率  $\kappa_{\text{F}}$  が負となるため、明らかに測定が失敗していると言える。この原因は FLA-poly-Si 膜が持つ表面粗さである。図 5-9 に示すように、膜表面が粗い場合、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してしまう。したがって、 $\Delta T_{\text{sample}}$  が大きく低下すると考えられる。以上の結果より、 $3\omega$  測定で FLA-poly-Si 膜の熱伝導率  $\kappa_{\text{F}}$  を求めるためには、膜の表面凹凸の除去が必須となることがわかった。

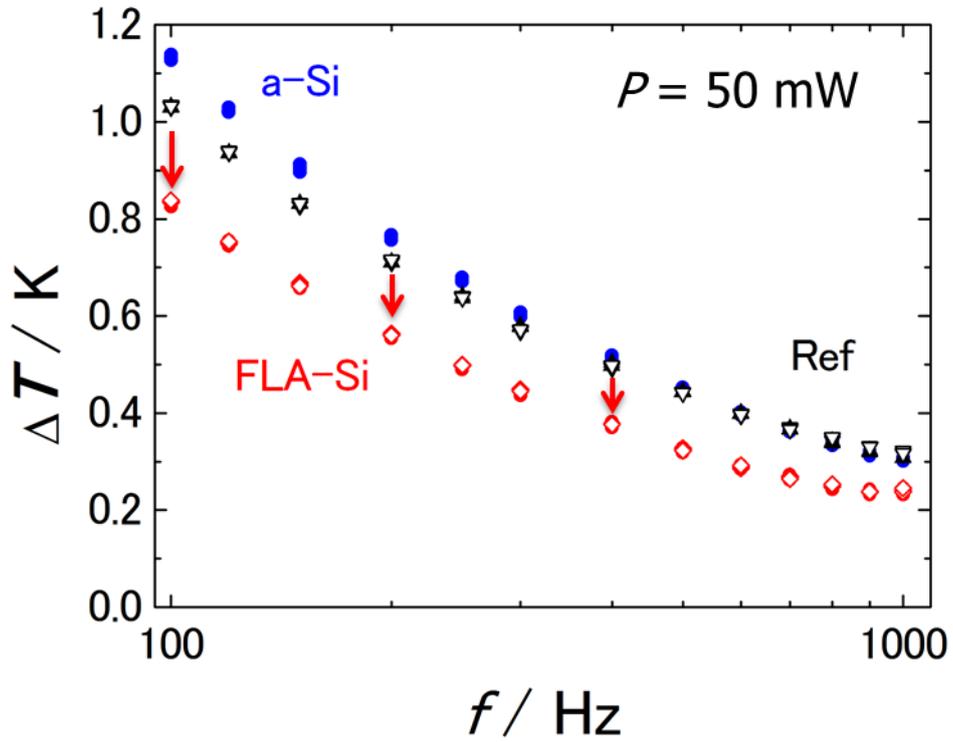


図 5-8 FLA-poly-Si 膜の  $3\omega$  測定結果

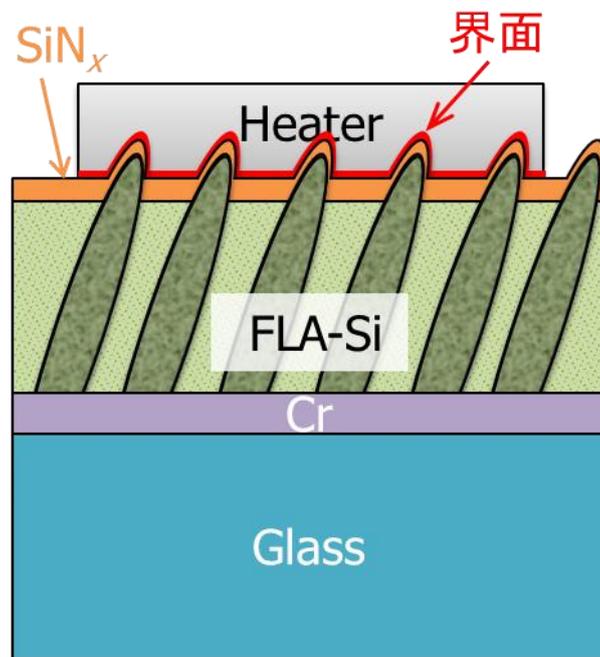


図 5-9 FLA-poly-Si 膜における表面粗さの影響

#### 5.4. 面内方向熱伝導率測定に向けたサスペンデッドワイヤ構造の実現

FLA-poly-Si 膜の熱伝導率測定に向けたさらなるアプローチとして、ワイヤ状試料における  $3\omega$  法に着目した。ワイヤ状の試料そのものに交流電流を印加し、ヒーターおよび温度センサとして用いることで、長さ方向の熱伝導率を測定することができる手法であり、その実験配置は図 5-10 に示すように、金属端子上にワイヤ状試料を設置したものである。ただし、試料から基板への熱リークを防ぐために、端子間を基板から浮かせた構造（サスペンデッドワイヤ構造）をとる必要がある。さらに、試料から周囲の空気への熱リークを抑制するために真空中での測定が求められる。被測定試料が非常に薄くて長く、低周波限界において熱浸透長が試料長さよりも長いという条件が満たされる場合には、ワイヤ状試料両端に発生する  $3\omega$  電圧は次式で近似される [4]。

$$V_{3\omega} = \frac{4I_0^3 LR_0}{\pi^4 \kappa S} \frac{dR}{dT} \quad (5.3)$$

ここで、 $L$  は試料長さ、 $S$  は試料断面積である。式(5.3)より、ワイヤ状試料の熱伝導率  $\kappa$  が求まる。

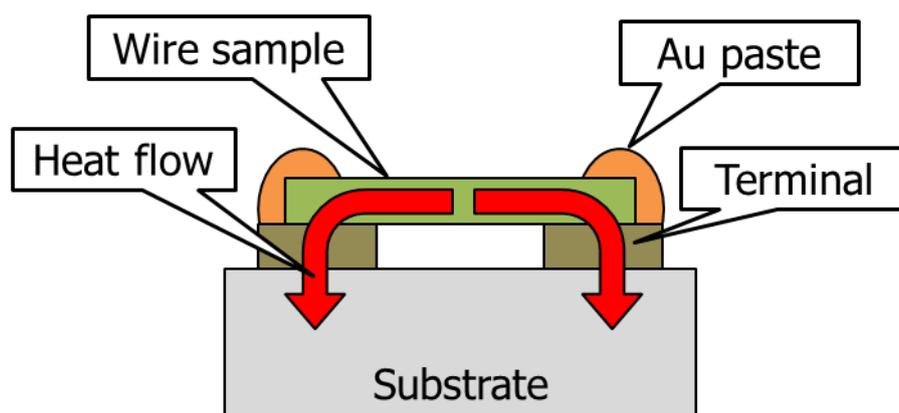


図 5-10 ワイヤ状試料における  $3\omega$  法の実験配置

FLA-poly-Si 膜をサスペンデッドワイヤ構造に加工することができれば、ワイヤの長さ方向、すなわち膜の面内方向の熱伝導率測定が実現できると考えられる。そこで、フォトリソグラフィとウェットエッチングを用いて FLA-poly-Si 膜を加工し、ワイヤ状のパターンを作製した。その手順を図 5-11 に示す。FLA-poly-Si 膜上にネガ型のフォトリソレジスト (OMR-85) を塗布し、図 2-11(a) に示したものと同一メタルマスクを用いて現像した。剥離液に浸漬させて、硬化していない部分のフォトリソレジストを除去した。続いて、HF と HNO<sub>3</sub> の混合溶液中に試料を浸漬させて Si のウェットエッチングを施した後、専用の剥離液を利用して硬化したレジストを除去した。これにより、ワイヤ状 FLA-poly-Si 試料の作製に成功した。

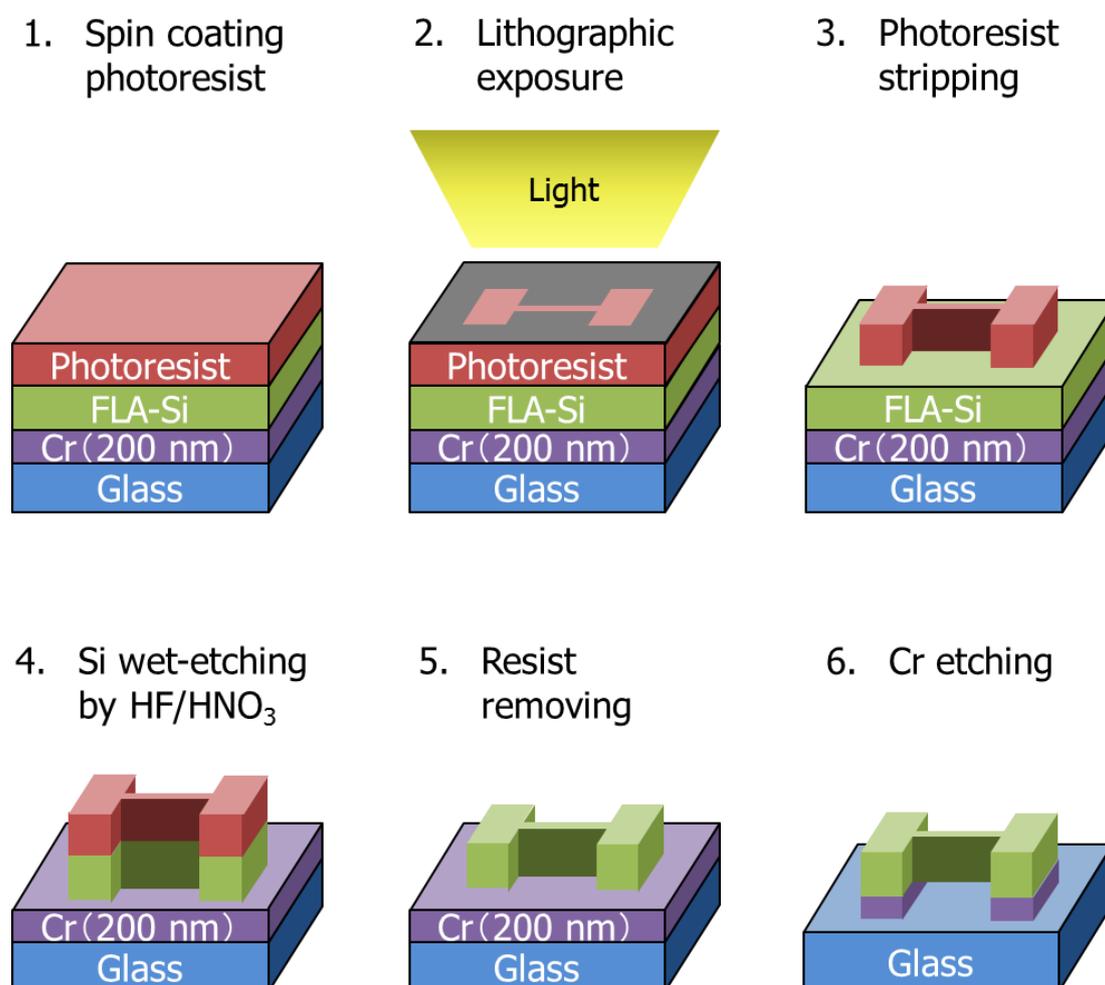


図 5-11 サスペンデッドワイヤ状 FLA-poly-Si 試料の作製プロセス

続いて、ワイヤをサスペンデッド構造に加工するために、専用の剥離液（硝酸二アンモニウムセリウム）に試料を浸漬させ Cr のウェットエッチングを試みた。ワイヤ幅  $140\ \mu\text{m}$  に対して、端子部分が  $2\ \text{mm}$  角と大きいため、ワイヤ直下の Cr が除去された時点でも端子直下の Cr が残留したままとなり、サスペンデッド構造が実現するのではないかと考えていたが、実際には Cr 層の支えを失った FLA-poly-Si ワイヤはそのまま耐えることができずに、基板から剥離する結果となった。Cr エッチング前後における試料の様子を図 5-12 に示す。Cr エッチング後は、FLA-poly-Si ワイヤが根元から折れ、失われてしまったことがわかる。

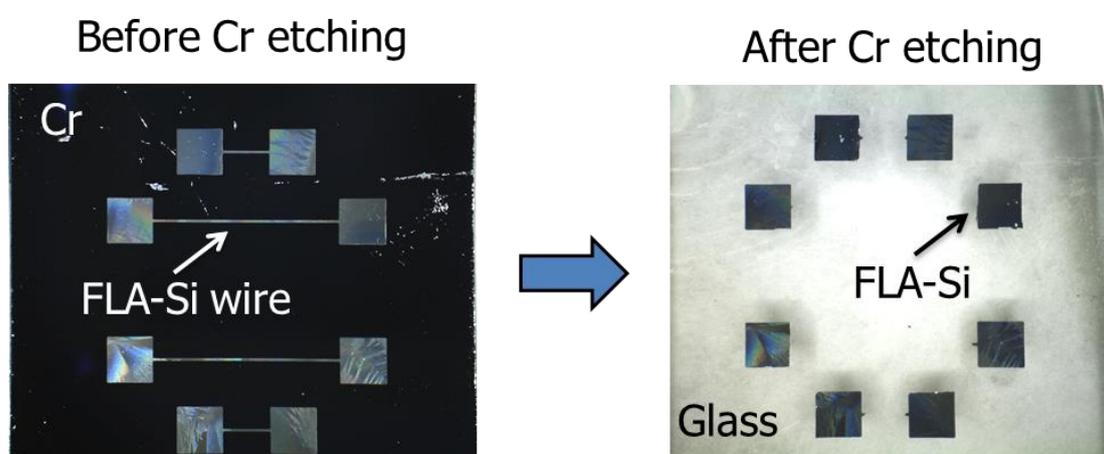


図 5-12 Cr エッチング前後の試料の様子

剥離したワイヤはエッチング液中に沈降していたため、回収して市販のプリント基板（端子幅および端子間長さ： $0.2\ \text{mm}$ ）に設置し、金ペーストで固定したところ、FLA-poly-Si ワイヤのサスペンデッド構造の実現に成功した（図 5-13）。本試料は不純物ドーピングを行っておらずほぼ絶縁体であり、試料に対し交流電流を印加することができないため、 $3\omega$  法を実施することは叶わなかった。しかしながら、不純物ドーピングを行った FLA-poly-Si 膜に本手法を適用すれば、面内方向の熱伝導率測定を実現することが可能である。

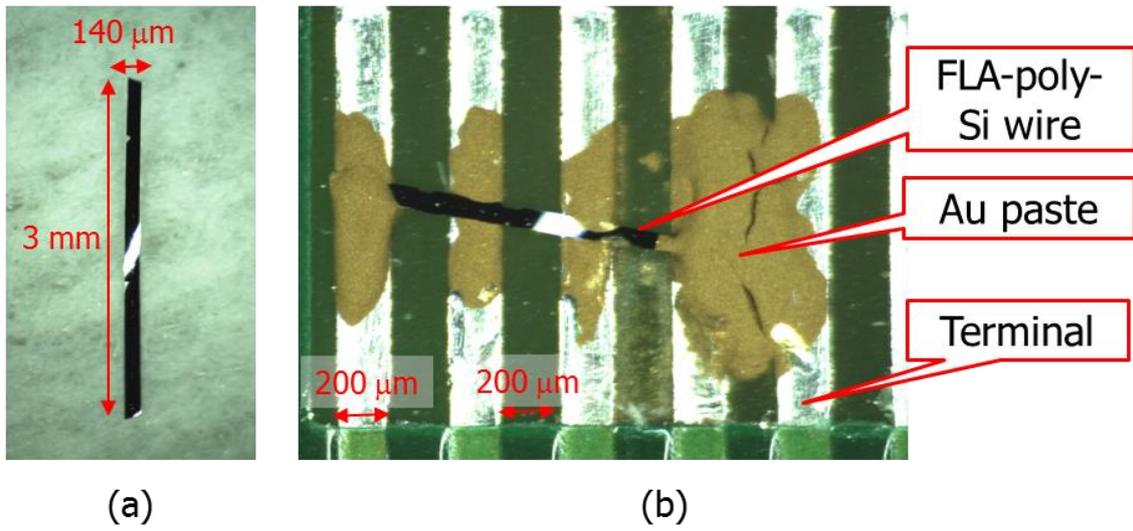


図 5-13 (a)基板から剥離した FLA-poly-Si ワイヤ試料,  
(b) FLA-poly-Si ワイヤのサスペンデッド構造

## 5.5. まとめ

本章では、フラッシュランプアニール(FLA)で作製された、周期的ナノ構造を有する poly-Si 膜の熱電物性測定を行った。ゼーベック係数および電気抵抗率を測定するための実験配置を検討し実証した結果、試料膜厚の薄さに起因し、試料に温度差を与えることが困難であることがわかった。測定を実現するためには、より高度な実験配置を準備しなければならない。熱伝導率に関しては、参照試料との比較による一般的な  $3\omega$  法を用いた測定を試し、FLA を行う前の a-Si 膜の熱伝導率測定に成功した。しかしながら、FLA-poly-Si 膜に関しては、膜の表面凹凸の影響が大きく、正しい測定のためには表面凹凸を除去することが必須となることがわかった。

また、熱伝導率測定に向けたさらなるアプローチとして、フォトリソグラフィとウェットエッチングによって FLA-poly-Si 膜をワイヤ状に加工し、さらにそれを用いてサスペンデッドワイヤ構造を実現することに成功した。不純物ドーピングを適切に行った試料であれば、ワイヤ状試料における  $3\omega$  法を適用することが可能であり、ワイヤの長さ方向、すなわち膜の面内方向の熱伝導率測定を実現できることが示された。

## 参考文献

- [1] K. Ohdaira, *J. Vac. Soc. Japan* **55**, 535 (2012).
- [2] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson, *Phys. Rev. B* **50**, 6077 (1994).
- [3] Y. He, D. Donadio, and G. Galli, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 144101 (2011).
- [4] L. Lu, W. Yi, D. L. Zhang, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2996 (2001).

## 6. 結論

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持ったナノ構造材料群— $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  熱電微粒子凝集体,  $\text{MnSi}_7$ 系リボン状試料, および周期的ナノ構造を有する poly-Si 膜—に注目した。これらの材料は、通常の測定手法で扱うことが非常に困難であり、それゆえに熱伝導率が未だに測定されていなかった。そこで、自作装置と独自の熱流モデルを導入した  $3\omega$  法を軸にしつつ、それぞれに適した熱伝導率測定方法を検討し、実際に測定に挑戦した。各章で述べた内容を以下にまとめ、本論文の総括とする。

第 1 章では、日本のエネルギー事情について述べ、未利用熱エネルギー有効利用のための熱マネジメントシステムの必要性を説いた。その中でも切り札的存在となり得る熱電変換技術、熱電変換材料の概要について説明し、特に精力的に進められている低次元ナノ構造材料に関する研究の必要性を強調した。そのうえで、本研究の注目物質について簡単に触れ、本研究の目的を述べた。

第 2 章では現在多く利用されている主要な熱伝導率測定手法の概要について示した後、本研究で利用する  $3\omega$  法について、基礎理論から説明した。 $3\omega$  法による熱伝導率測定を実現するため、実際に測定装置を設計・構築し、ガラス基板を用いて装置を校正した結果、誤差 6%以内で測定が可能であることを示した。さらに、一般的な  $3\omega$  法では扱うことのできない表面凹凸の大きな試料を測定するために、 $3\omega$  法を拡張した二方向熱流モデルを考案した。モデルの導出過程について説明し、有限要素法による熱流シミュレーションでその正しさを確認した。

第 3 章では、本研究室で創製された  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  熱電微粒子凝集体の熱伝導率測定および無次元性能指数  $ZT$  を用いた性能評価に初めて成功したことを報告した。二方向熱流モデルを実現するための実験配置を検討し、試料と測定用基板を別途準備したうえで、自作加圧セルを用いて圧着する方法を考案した。 $3\omega$  測定結果から、本試料の熱伝導率が従来のバルク体に比べて約半減していることを見出した。また、熱処理の有無による熱伝導率の変化にも注目し、その理由について凝集体試料の構造評価の結果を絡めて議論した。

第 4 章では、液体急冷法で作製された  $\text{MnSi}_7$ 系リボン状試料の熱伝導率測定に挑戦した。二方向熱流モデルを導入した  $3\omega$  法では、Ag 微粉末の導入などの新たな工夫を取り入れたものの、界面熱抵抗の影響を完全には抑制しきれずに終わった。そこで、新たに定常熱流法による測定法を考案し、市販装置による熱測定を実現し、 $\text{MnSi}_7$ 試料の熱伝導率測定に成功した。測定結果に含まれる不確かさが大きく、現時点では重元素置換による熱伝導率低減効果を実験的に確認するには至っていないものの、実験配置の改良によりそれを実現できる可能性

が高いことを示した。

第5章では、フラッシュランプアニール(FLA)で作製された、周期的ナノ構造を有する poly-Si 膜の熱電物性測定に挑戦した。二方向熱流モデルを使用せず、参照用試料との比較による一般的な  $3\omega$  法を用いた測定を試し、FLA を行う前の a-Si 膜の熱伝導率測定に成功した。しかしながら、FLA-poly-Si 膜に関しては、膜の表面凹凸の影響が大きく、正しい測定のためには表面凹凸を除去することが必須となることがわかった。また、熱伝導率測定に向けたさらなるアプローチとして、フォトリソグラフィとウェットエッチングによって FLA-poly-Si 膜をワイヤ状に加工し、さらにそれを用いてサスペンデッドワイヤ構造を実現することに成功した。不純物ドーピングを適切に行った試料であれば、ワイヤ状試料における  $3\omega$  法を適用することが可能であり、ワイヤの長さ方向、すなわち膜の面内方向の熱伝導率測定を実現できることが示された。

## 謝辞

本博士論文は、北陸先端科学技術大学院大学 マテリアルサイエンス研究科 小矢野研究室において、博士前期および後期課程で遂行した研究の成果をまとめたものです。本研究の遂行にあたり、本当に多くの皆様から、多大なるご支援を賜りましたことを、心より御礼申し上げます。

指導教員の小矢野幹夫准教授には、博士課程の五年間を通して大変お世話になりました。実験技術だけでなく、研究に対する真摯な姿勢や心構えなど精神的な部分も含めて、研究者としての基礎から熱心に指導して頂いたおかげで、研究実績も経験も何も無かった素人の私でもここまで来ることができました。心より感謝申し上げます。

広島大学大学院先端物質科学研究科の末國晃一郎助教（旧 本学小矢野研究室助教）には公私ともに大変お世話になりました。特に、同じ場所で過ごした修士時代には、若手研究者としての戦い方をすぐそばで見せて頂きました。今後も、良きお手本とさせて頂きたいと思えます。

本研究の立ち上げにあたり、九州工業大学工学部機械知能工学科の宮崎康次教授および熱デバイス研究室の皆様には、実際に  $3\omega$  測定装置の見学をさせて頂きました。ノウハウの部分も含めて詳細な情報を快く提供して頂いたことに深く感謝申し上げます。

$\text{MnSi}_7$  リボン状試料に関しては、豊田工業大学の竹内恒博教授にご提供頂きました。学会会場で共同研究のお誘いを頂いた際には、私の研究に興味を持ってくれる方がいることを実感し、感激いたしました。大変ご多忙の中、投稿論文に関しても添削、助言をしていただきました。心より御礼申し上げます。

$3\omega$  測定に必要な絶縁膜形成、および FLA-poly-Si 試料作製に関しては、本学グリーンデバイス研究センターの大平圭介准教授、ならびに大平研究室の渡邊大貴氏、野澤尚樹氏にご助力を頂きました。ご自身の実験等でご多忙の中でも、試料作製を快く引き受けて頂いたこと、誠に感謝しております。

本学グリーンデバイス研究センターの下田達也教授には、 $3\omega$  測定時に必要な金属細線を形成するための真空蒸着装置や、熱流シミュレーション用のソフトウェアである FLOW-3D、FLA-poly-Si 試料の微細加工を行うための研究設備を提供して頂きました。また、副指導教員として、五年間、ご指導を頂きました。心より感謝申し上げます。

FLOW-3D の操作に関しては、本学グリーンデバイス研究センターの深田和宏研究員にご指導頂きました。ご多忙の中、ソフトウェアの管理をして頂きまして誠にありがとうございました。

本学グリーンデバイス研究センターの徳光永輔教授，羽賀健一助教には，副テーマ研究を通じ，Si プロセスや微細加工技術を基礎から指導して頂きました。私自身全く経験の無かったクリーンルームでの作業に関しても丁寧に指導して頂き，非常に良い経験となりました。深く感謝申し上げます。

また，本学下田研究室の永原幸児氏には，各種微細加工装置の使用法をご指導頂きました。数少ない同期ということもあって，公私ともに大変お世話になり，誠にありがとうございました。今後もよろしく願いいたします。

Bi-Te 系熱電インクに関して，原材料となる微粉末は株式会社 KELK より提供頂きました。特に，プロセス技術部の田中哲史様には，企業視点で見た熱電業界・研究についての情報もお話しを頂く機会が多く，大変参考になりました。心より御礼申し上げます。

測定に使用した熱電インクは，小矢野研究室卒業生の山越宏樹氏，大熊高光氏よりご提供いただいたものです。ここに感謝申し上げます。

国際会議参加のための海外遠征においては，一般財団法人 丸文財団様および公益財団法人 村田学術振興財団様のご支援を頂きました。心より御礼申し上げます。

五年間を共に過ごした小矢野研究室の先輩，同期，後輩の皆様にも，深く感謝いたします。特に，現 本学グリーンデバイス研究センター研究員の有賀智紀氏には，五年間を通じて公私にわたりアドバイスを頂き，大変お世話になりました。また，大津顕裕氏，高橋孝平氏，鶴田光次郎氏，牧田賢枝氏，Do Van Lam 氏ら先輩方，同期の富澤雄基氏，菅純一氏，竹村健氏，Nguyen Van Tang 氏，後輩の亀井勇人氏，西村太輔氏，山越宏樹・なつみ夫妻，土田貴之氏，宮田全展氏，大熊高光氏，百井龍也氏，秋山拓海氏，佐久間佑氏，林祐司氏，水谷慎吾氏，Pham Xuan Thi 氏に，篤く御礼申し上げます。皆様の温かいご支援のお陰で，JAIST での五年間を心身ともに健康に過ごすことができ，無事に本論文の執筆へと至りました。皆様に心からの感謝を送ります。誠にありがとうございました。