

微細構造を有する薄膜の熱伝導特性と その制御

九州工業大学大学院工学府機械知能工学専攻

萩野 春俊

目次

第1章 序論

1.1 研究背景	2
1.2 フォノン熱伝導	2
1.3 微細構造を用いた熱物性制御	4
1.4 微細構造による熱物性制御の研究動向	7
1.5 本研究の目的と概要	9
引用文献	11

第2章 熱電半導体薄膜の横方向熱伝導率

2.1 はじめに	14
2.2 ビスマステルライド系薄膜	15
2.2.1 薄膜の作製	16
2.2.2 周期加熱法を用いた熱伝導率測定	18
2.2.3 測定手順	19
2.2.4 測定結果と評価	22
2.3 PEDOT-PSS 薄膜	26
2.3.1 薄膜の作製	28
2.3.2 測定手順	29
2.3.3 測定結果と評価	31
2.4 まとめ	35
引用文献	36

第3章 多孔 Si 薄膜の熱・電気輸送特性

3.1 はじめに	40
3.2 Si マイクロブリッジの作製	40
3.3 熱，電気伝導率測定	42
3.3.1 発熱時の温度分布	42
3.3.2 通電加熱時のブリッジ温度測定	44
3.3.3 熱，電気伝導率の同時測定	45
3.3.4 測定手順	47
3.3.5 周期加熱法を用いた熱伝導率測定	49
3.4 結果と考察	49
3.5 まとめ	53
引用文献	54

第4章 薄膜のフォノン輻射輸送計算	
4.1 はじめに	56
4.2 ボルツマン輸送方程式	56
4.2.1 フォノン輻射方程式	57
4.2.2 放射伝熱	58
4.2.3 フォノンとフォトンの類似性	62
4.3 計算結果	63
4.4 まとめ	70
引用文献	71
第5章 非対称構造による熱輸送への影響	
5.1 はじめに	74
5.2 非対称形状 Si 薄膜の熱伝導	74
5.2.1 赤外線カメラによる観察	74
5.2.2 フォノン計算と実験との比較	78
5.3 非対称構造による熱輸送への影響	84
5.3.1 フォノン計算	84
5.3.2 構造による影響の評価	93
5.4 まとめ	96
引用文献	97
第6章 結言	
結言	99

謝辞

著者の発表論文，学会講演等

第 1 章 序論

1.1 研究背景

近年、微細加工技術の発達に伴い、ナノドット⁽¹⁾、ナノワイヤー^(2,3)、超格子構造^(4,5)、微細孔構造⁽⁶⁻⁸⁾等マイクロ、ナノオーダーの構造を用いて物性を制御する研究が盛んに行われており、自然界に存在しない熱物性を持つ物質を作製した研究が数多く報告されている。熱伝導は Fourier の記述したように温度差と熱伝導率で熱流束が決まり、熱移動が起こる現象である⁽⁹⁻¹¹⁾。ただし、この法則は均質で、比較的大きな制したいを対称にして平均的に得られた観測結果を現象論的モデルとして表現したもので、熱工学においてはほとんどの場合には適用に問題はないが、原子・分子の振る舞いに着目した微視的な領域では適用に限界がある⁽¹²⁾。すなわち熱の担い手である格子振動の量子(フォノン)の平均自由行程と構造の代表長さが同程度になる微細構造中においては非フーリエ熱伝導となり、微視的視点に則った熱伝導(フォノン輸送)の取り扱いが必要である。しかし、構造の代表寸法に着目したフォノンへのサイズ効果を用いた熱伝導制御についての研究は多く行われているが、構造の形、構造がフォノン輸送に影響を及ぼすのかについての研究は進んでおらず、構造を用いた新しい熱伝導機能の発現のためには構造によるフォノン輸送制御のメカニズムを把握することが必要である。

1.2 フォノン熱伝導

熱伝導による熱移動は巨視的には温度差のある媒体が相対的に動いていない状態を想定して高温側から低温側に熱エネルギーが伝わる現象である。しかし、物質の構成因子としての原子・分子の振る舞いに注目した微視的な領域では熱の移動機構はキャリア粒子に依存し、物質の種類や内部構造によりその機構は複雑であるため、一概にフーリエ則だけでは表現できない。結晶体では弾性バネのようなもので結合した原子の集合体が多自由度の振動をしながら隣の集合体に熱エネルギーを伝えており、原子・分子レベルの運動や振動の激しさが温度の指標として表示される⁽¹³⁾。固体内の各原子がそれぞれの平衡位置を中心としながら熱振動

し、他原子との熱振動と相互作用を持ちつつ分散したり、重ね合わさったりしながら局在化した波束が出現する。格子振動の振幅は量子力学によって規定され、 $h\omega$ の整数倍でなければならない。ここで h はプランク定数、 ω は格子振動の波数である。ある周波数と波数を有するフォノンが結晶全体に渡るが、複数の周波数のフォノンの重ねあわせにより局在化した波束として考えられる⁽¹⁴⁾。波束は結晶表面で囲まれた空洞内において様々な振動モードを持つ定常波となり満たされていると考えることができ、この振動モードをフォノンという。黒体空洞を満たす電磁波モードを光子という粒子と捉えられるのと同様に、波束の大きさが結晶の大きさよりも十分に小さい場合は固体結晶を満たすフォノンも粒子として扱える。フォノン粒子を用いると、Fig.1.1(a)のようなバネマスで表現される結晶格子の振動を容器に閉じ込められた気体分子のような粒子として捉えられるFig.1.1(b)。これをフォノン気体と言い、気体運動論の輸送問題と同様にボルツマン輸送方程式が支配方程式となる⁽¹²⁾。固体の熱抵抗の大きさはフォノンの観点から考えると、フォノンの進行を邪魔し、進行の向きを反転させる機構(原子間相互作用の非調和性)の存在の量であると言える。フォノンの進行の向きを反転させる要因として、フォノン同士の相互作用(ウムクラップ過程)、点欠陥(不純物、同位元素)による散乱、試料または結晶粒の境界による散乱、転移による散乱である。この際に粒子の性質(速度、緩和時間、平均自由行程)がフォノン周波数及び波数に依存するため、性質の異なるフォノンが存在し、フォノン気体は単一の粒子から構成されるのではなく周波数、波束の異なるフォノンが存在する⁽¹²⁾。一般的な理論から求めた熱伝導率と古典的な運動学的理論を用いた熱伝導率は

$$\kappa = \dot{Q} / (A \Delta T / \Delta x) = \frac{1}{3} c_v \Lambda v \quad (1.1)$$

と表せる。一般的な理論から求める熱伝導率は単位時間あたりの熱量 \dot{Q} 、断面積 A 、距離 Δx だけ離れた点での温度勾配 $\Delta T / \Delta x$ で表した。運動学的理論ではフォノンの比熱 C_v 、平均自由行程 Λ 、フォノンの音速 v で表した^(12,14,15)。

1.3 微細構造を用いた熱物性制御

近年の微細加工技術の向上により構造のサイズはフォノン平均自由行程と同程度に近づき、フォノン輸送が構造の影響を受けるようになったためフォノンへの構造の影響を加味した熱設計が必要であり、さらにはフォノンの輸送をコントロールすることで熱物性をデザインする取り組みも行われている^(12,15)。現在フォノン輸送に着目したナノスケール特有の物理が実験、計算共に盛んに議論されている。サイズ効果による物性制御のコンセプトはフォノンの平均自由行程と構造のサイズが関係する。フォノンの平均自由行程が構成要素のスケールを上回り、フォノンの非平衡性や界面散乱などがデバイス性能に強く影響する。多孔構造を有する Si 薄膜の熱伝導率制御に関する先行研究を Fig.1.2 に示す^(6,17-20)。図中の実線はマティーンセン則⁽²¹⁾を用いて代表寸法とフォノンの平均自由行程から計算される熱伝導率の予測である。先行研究では構造のサイズが小さくなるにつれて熱伝導率が減少し、その減少量はマティーンセン則に従っている。このように平均自由行程に着目した熱伝導率制御は構造のサイズ効果を用いることで可能となる^(12,16)。実際には Fig1.3 のように $d < \Lambda$ のフォノンと $d > \Lambda$ のフォノンが混在する。そのため、フォノンの全熱伝導率に対する平均自由行程に占める割合が重要となる。つまり、ある大きさまでのフォノンは通すが、それ以上の大きさのフォノンは分散させることで通さないようにするフィルタのような構造を作りフォノンの制御を行なっている。Figure 1.3 のような代表長さ d のナノ結晶中でフォノンが平均自由行程 Λ で移動するとする。このとき $d < \Lambda$ の時にフォノンは界面に達する前に拡散される(拡散フォノン輸送, Fig1.4(a), (d))。一方 $d > \Lambda$ の場合にはフォノンは運動量を変えずに界面まで移動する(弾道フォノン輸送 Fig1.4(c), (e))。弾道フォノン輸送されるフォノンの総量が全熱伝導率であり、構造のサイズによりフォノンの平均自由行程が制限され、フォノンの拡散性と弾道性のバランスが変わり、熱物性が変化する。

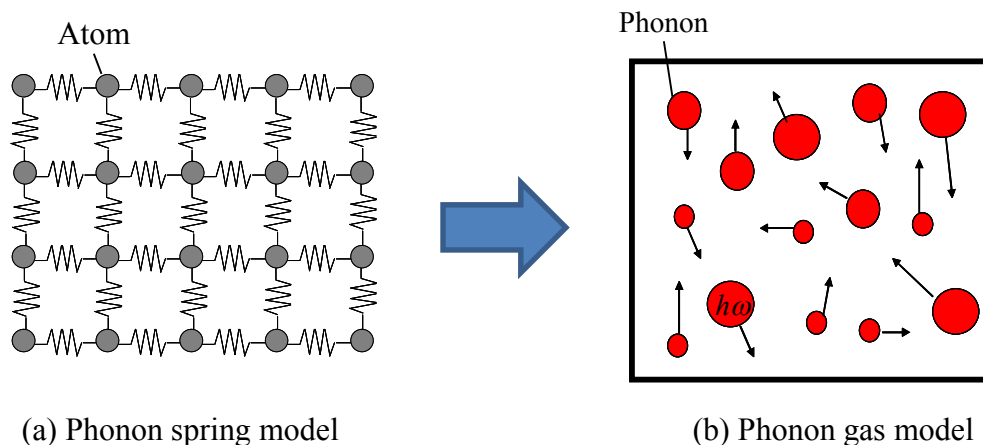


Fig.1.1. Phonon gas model.

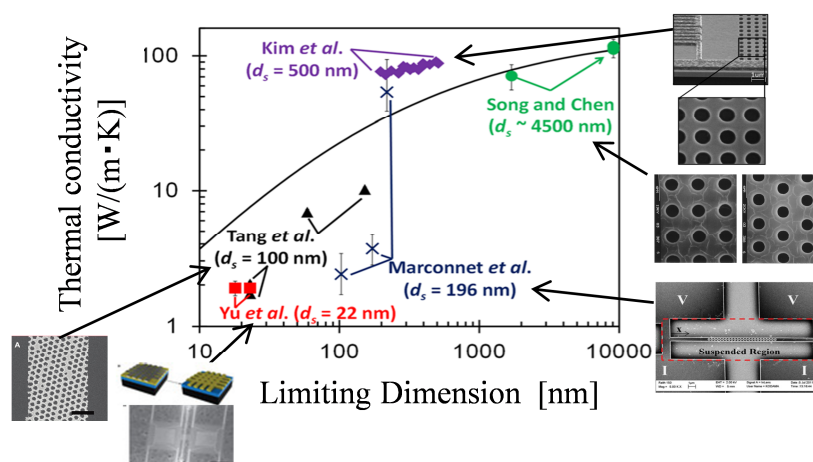
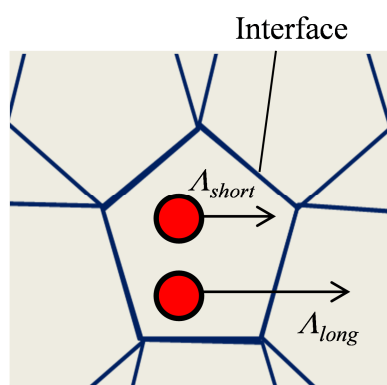
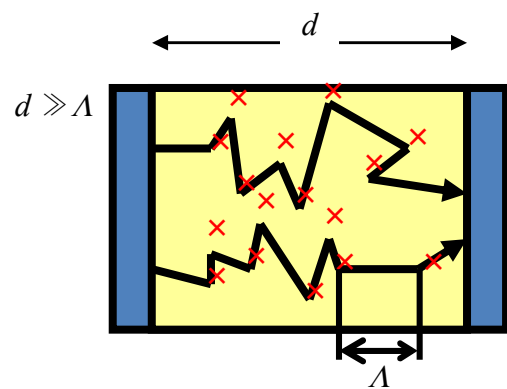
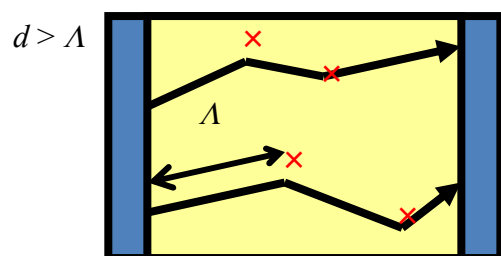
Fig.1.2. Thermal conductivity of porous Si membrane as a function of the limiting dimension^(6,17-20).

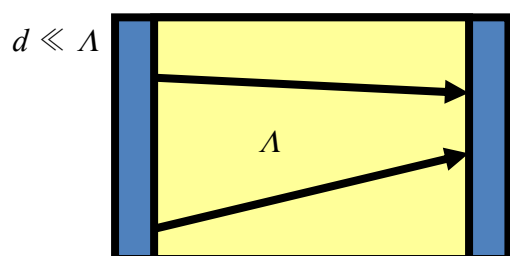
Fig.1.3 Phonon transfer model in nano structure.



(a) Diffusive transport



(b) Semi-ballistic transport



(c) Ballistic transport



(d) Diffusive transport in porous



(e) Ballistic transport in porous

Fig.1.4 Phonon transport model.

1.4 微細構造による熱物性制御の研究動向

微細構造を用いた熱物性制御の例として熱電半導体への応用が挙げられる．熱電半導体は熱起電力を利用して，熱エネルギーと電気エネルギーを直接変換できる材料である．通常，電気を作り出すためにはタービンなど運動エネルギーを変換して行うことが必要である．しかし，熱電半導体は単純な構造で熱と電気を変換可能であり，温度差をつけることで発電が可能である．電気 - 物理的にエネルギーを取り出すため損失が少なく，熱源があるところなら発電できるため近年でも研究が盛んに行われている．熱電半導体材料の性能を示す指標として，

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa_t} T \quad (1.2)$$

が用いられる．ここで， ZT は無次元性能指数， S はゼーベック係数， σ は電気伝導率， T は絶対温度， κ_t は全熱伝導率である．さらに， κ_t はキャリアが運ぶ熱と，格子が運ぶ熱に分けることができ，

$$\kappa_t = \kappa_e + \kappa_l \quad (1.3)$$

で表すことができる． κ_e はキャリア熱伝導率， κ_l は格子熱伝導率であり，高い発電効率を達成するためにはいかに熱伝導率を減少されるかが鍵とねっている．1990 年ごろにナノスケールの低次元構造体による発電性能の向上が達成された⁽²²⁾．これはナノスケールで影響の強い界面でのフォノン散乱を促す事によって熱伝導率を低減させつつも構造による電気伝導率の低下を防いだことにより達成された．これらはフォノンによる熱輸送と電子による電気輸送を微細構造によって制御することで達成されている．Fig.1.5 に近年の ZT の推移を示す．一般にフォノンと電子の平均自由行程の長さが異なるため，同じ微細構造中において構造や界面により受ける影響が異なり，結果としてフォノンと電子が異なる輸送特性を示すことがある．熱電半導体中にフォノンの平均自由行程より小さく，電子の平均自由行程より大きい代表寸法を持つナノ構造を設けると，構造界面においてフォノンの散乱のみが増加するためフォノンによる熱輸送が低減する．一方で電子

輸送は古典的な範囲で構造の影響を受けるのみで、大きな電気的特性の低下は見られず、結果として高い熱電特性が得られることが報告されている^(3-5,7,22-25)。新たな構造を用いたフォノン輸送制御を用いたデバイスとしてフォノン結晶が注目されている⁽²⁶⁻²⁹⁾。フォノン結晶は原子の振動に起因する固体中を進む音を制御することを目的として開発されていたが、これを原子の振動に起因する熱の制御へと利用しようという取り組みが行われている⁽²⁹⁻³¹⁾。通常、半導体の微細加工技術を使って、弾性体に周期的な孔を開けて作られる。ナノ構造を有する半導体フォトン結晶を使って光子を操作するのと似たやり方で、フォノン結晶による音響フォノンの操作を行う。振動としての熱と音の振動としての熱と音の違いは周波数の違いであり⁽³¹⁾、音の振動周波数は最大でもキロヘルツのレベルだが、熱の振動周波数はテラヘルツレベルである。また熱フォノンの周波数の帯域分布は音と比べて広い。フォノン結晶による音響フォノン操作技術を熱の操作に応用する場合、熱フォノンを狭帯域化してから周波数を下げ、熱流の向きに対してフォノンが界面により受ける影響が異なり、フォノン輸送に異方性を持つ。そのため単一材料でありながら熱伝導率に異方性を持つ。音の周波数領域

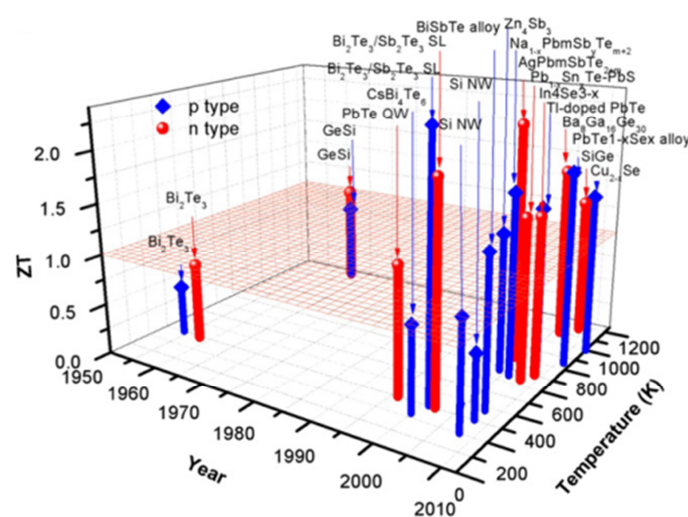


Fig.1.4 ZT as a function of temperature and year revealing the important development of thermoelectric materials. [25]

に近づける必要があるとする．極超音速熱のレベルでの周波数低減は、ナノ構造化された薄膜材料の界面でのフォノン散乱を用いた平均自由行程のカットオフ効果を使うこと実現されている． κ の低減とともに、熱フォノンの周波数も低周波側にシフトすると考えられ、シミュレーション、実験の両方で確認されている⁽²⁹⁻³¹⁾．サーモクリスタルによる熱操作技術が適用できる用途として、図中の (a) 熱導波路、(b) 熱格子、(c) 熱イメージング、(d) 熱オプティクス、(e) 熱ダイオード、(f) 熱の不可視化（クローキング）などがあり、サーモクリスタルを用いた実デバイスによる熱操作の実現可能性は十分あると考えられる[31]．本研究の目的であるサーマルレクティファイヤもサーモクリスタル技術を用いたデバイスであり、順方向に熱を良く流し逆方向に熱を流しにくいという熱整流効果を持つ．異種の物質を組み合わせることで熱の整流素子を与えることが大変に容易に実現できるが、この作用を構造のみで実現するデバイスである．構造中にフォノン平均自由行程程度の大きさを持つ非対称な構造を設けると

1.5 本研究の目的と概要

本研究では、薄膜において構造がフォノン輸送に与える影響を評価する．構造が等方性の構造の場合には膜厚、膜面方向熱伝導率は等しくなるが、異方性の構造の場合には膜厚、膜面方向の熱伝導率はその構造により異なる．微細化の進む電子デバイスでは、発熱の制御が性能や寿命を決める重要な課題となっており、構造による熱伝導率への影響を評価する必要がある．また、構造を用いたフォノン輸送制御の応用として、非対称構造を利用したサーマルレクティファイヤの作製を行なった．多孔構造を有する Si 薄膜を半導体加工技術である MEMS 技術を用いて作製し、熱伝導率測定結果より構造による熱物性への影響を評価した．また、フォノンとフォトンの類似性よりボルツマン輸送方程式を計算し、構造中のフォノン輸送の解析を行なった．

第 1 章では格子振動を量子化したフォノン輸送の観点から微細構造中の熱輸送について述べることで緒言とした。第 2 章では構造を用いた応用がなされている熱電半導体薄膜の熱伝導率を測定した。熱電半導体の発電効率向上のために結晶粒の粒界や微細構造界面におけるフォノン散乱を用いた熱物性制御を利用している。本研究では結晶化したビスマステルライド系薄膜をアーク蒸着源を用いた成膜法を使い作製、評価した。また、近年無機熱電材料と並んで導電性高分子を有機熱電材料としての利用が注目されており、無機材料に引けをとらない材料が次々と発表されている。有機熱電材料は結晶性高分子であることが多く、高分子の熱伝導率は主鎖、分子間結合、架橋により複雑に変化する。そのため、高い性能を持つ有機熱電材料の物性は異方性を持つことが知られている。本研究では結晶化した有機熱電材料の薄膜の熱伝導率を測定した。第 3 章微細構造による熱・電子輸送特性への影響を調べるため、MEMS 技術を用いた選択的エッチングにより微細孔構造を有する自立膜からなる薄膜 Si マイクロブリッジを作製した。面方向熱・電気伝導率の測定は自立膜部を通電加熱により自己発熱させ、発熱時の電気抵抗から同時測定した。測定結果から物性を得るには、通電加熱時のジュール発熱と、発熱に伴う熱伝導を把握する必要がある。COMSOL Multiphysics を用いて数値解析した。数値解析結果をもとに解析モデルを単純化し、測定結果から熱、電気伝導率を得て、微細構造が熱・電気輸送に与える影響を考察した。第 4 章では ANSYS Fluent を使いボルツマン輸送方程式を用いた熱伝導計算を行った。多孔構造中のフォノン輸送をフォノン平均自由行程と構造の代表寸法に注目し、構造によるフォノン輸送への影響を評価した。第 5 章では非対称構造を作製、熱伝導率測定結果より非対称な構造を有する薄膜における熱整流効果を検討した。第 6 章では本論文の各章を総括し、構造による熱物性制御のための設計指針を提案し、さらに、本研究の応用と今後の課題についてまとめた。

引用文献

- (1) P. B. Joyce, et.al, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 981-984.
- (2) M. S. Gudiksen, et.al, *Nature*, **415** (2002) 617-620.
- (3) A. I. Hochbaum, et.al, *Nature*, **451** (2008) 163-168.
- (4) R. Venkatasubramanian et.al, *Phys. Rev. B*, **61** (2000) 3091-3097.
- (5) R. Venkatasubramanian et.al, *Nature*, **413** (2001) 597-602.
- (6) D. Song, et.al, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 687-689.
- (7) M. Kashiwagi, et.al, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 023114.
- (8) P.E. Hopkins, et.al, *Nano Lett.* **11** (2011) 107-112.
- (9) 荒木信幸, ”フーリエの法則と非フーリエ熱伝導”, ”伝熱”, **50**(2011)
- (10) 甲藤好郎, ”伝熱概論”, 養賢堂, (1964)
- (11) Max Jacob,” Heat Transfer”, John Wiley & Sons (1962)
- (12) G. Chen, “Nanoscale Energy Transport and Conversion” Oxford Press (2005).
- (13) Ashcroft, et.al, “*Solid State Physics*”, Harcourt College Publishers (1976)
- (14) キッテル “固体物理学入門 第 8 版〈上〉”, 丸善, 第 8 版, (2005)
- (15) (社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会, “熱電変換材料 (環境調和型新材料シリーズ)”, 日刊工業新聞社, (2005)
- (16) A. Hilaal, et.al, *Nano Energy* **2. 2** (2013) pp.190-212.
- (17) A. M. Marconnet, et.al, *J. Heat. Trans* **135. 6** (2013) 061601.
- (18) Kim, B., et.al, *IEEE25th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, Paris, France, Jan. 29–Feb. 2, pp. 176–179.
- (19) Yu, J.-K., et.al, *Nat. Nanotechnol.*, **5. 10** (2010) pp.718–721.
- (20) Tang, J., et.al, *Nano Lett.* **10** 10 (2010) pp.4279–4283.
- (21) L. W. Nordheim , et.al, *Actes Scientifiques et Industrielles*, **131**, Hermann & Cie, Paris.(1934)

- (22) A. Majumdar, *Science* **303**.5659 (2004) pp.777-778.
- (23) M. Takashiri, et.al, *J. Appl. Phys.*, **104** (2008) 084302.
- (24) Chen, Zhi-Gang, et al. *Progress in Natural Science: Materials International* **22**, 6 (2012) pp.535-549.
- (25) Chen, Zhi-Gang, et al. *Natural Science: Materials International*, **22**.6 (2012) pp.535-549.
- (26) A. N. Cleland, et al, *Physical Review B*, **64**.17 (2001): 172301.
- (27) O. Iii, et al, *Measurement Science and Technology*, **20**.1 (2009): 012002.
- (28) P. E. Hopkins, et al. *Nano letter*, **11**.1 (2010) pp.107-112.
- (29) M. Maldovan, *Physical review letters*. **110**.2 (2013): 025902.
- (30) A. A. Maznev, et al, *Wave Motion*, **50**.4 (2013) pp.776-784.
- (31) M. Maldovan, *Nature* **503**.7475 (2013) pp.209-217.

第 2 章 熱電半導体薄膜の横方向熱伝導率

2.1 はじめに

この章では、薄膜熱電材料の熱伝導率測定について述べる．小型熱電素子である薄膜型熱電発電モジュールは小型化が容易，成膜法を選択すれば安価に製造可能，超格子構造⁽¹⁾などの微細構造を薄膜中に設けやすい利点があり，構造のサイズ効果による熱伝導率減少効果によって熱電発電素子の発電効率向上が可能である点から注目を浴びている⁽²⁾．本来，物性によって性能が決まるが⁽³⁻⁵⁾，超格子構造などナノ構造の構築により電氣的な特性をそのままにフォノン散乱による熱伝導率減少効果による熱電性能向上を提案されており⁽⁶⁾，実用化の目安である性能指数 $ZT=1$ を超えた結果も次々と報告されている⁽⁷⁻¹³⁾．現在，世に出ている熱電素子は Fig.2.1 (a)のように p, n タイプのブロック状の素子を Π 型に並べ，鉛直方向の温度差から発電を行う．薄膜熱電素子は Fig.2.1(b)のような薄膜構造となるため膜面方向の熱流を取り扱う．熱電材料の薄膜化と微細構造によるサイズ効果を用いることで熱伝導率を低下させつつ高い熱起電力と電気伝導率を維持すれば高い発電効率を持つ薄膜熱電素子を作製することができる．しかし，一般に用いられる熱電材料は結晶性を持つことによる物性の異方性を持つ^(1,3,14)．また，構造を設けている場合には熱流方向と構造の形状により熱抵抗に異方性が生じる場合がある．

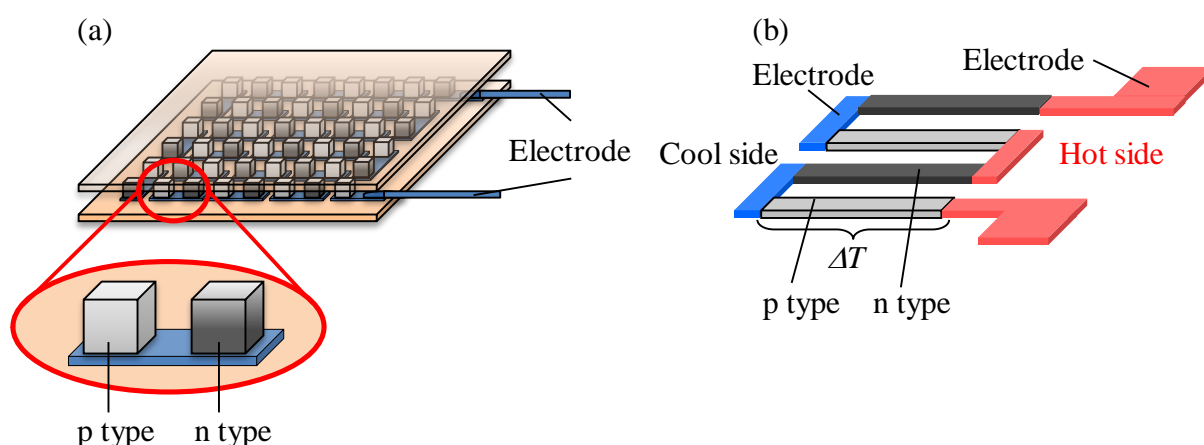


Fig.2.1. Schematic of thermoelectric modules: (a) cross-plane type, (b) in-plane type.

そのため同一試料において異方性を持つ構造が物性にどのように影響を与えるかを評価することは素子の性能の評価の、設計のためには必要である。本研究では、一般に用いられている無機熱電材料であるビスマステルライド系 (Bi_2Te_3) 薄膜，実用化が注目されている有機熱電材料の Poly (3,4-ethylenedioxythiophene) – polystyren esulphonic acid (PEDOT-PSS) 薄膜を作製し，熱伝導率を測定した。

2.2 ビスマステルライド系薄膜

ここではビスマステルライド系 (Bi_2Te_3) 薄膜の作製手順とその観察，物性の評価を述べる。ビスマステルライド系の材料は室温で最も熱電変換効率が良く現在最も多く市場に出ている熱電材料である^(1,3)。 Bi_2Te_3 化合物は三方晶系 $R\bar{3}m$ の結晶対称性を持つ。Fig2.2(a)は Bi_2Te_3 の結晶構造を示したものである。赤玉は Te，青玉は Bi 原子を表す。各層中の原子の数は六角形セルの外側に示され，Bi および Te の六角対称原子層が $\langle 111 \rangle$ 方向 (c 軸方向) に積層しており，Te-Te 間の結合は Van der Waals 力によるため c 面内で著しいへキ開性を示す。Bi-Te は共有性イオン結合によって結合し、Te-Te は弱いイオン結合である^(1,3)。本研究におい

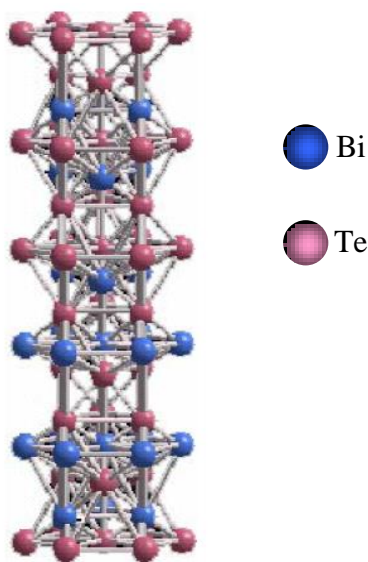


Fig.2.2. Schematic of crystal structure of Bi_2Te_3 .

て薄膜はアークプラズマガンを用いた真空アーク蒸着法により成膜を行い、XRDによる結晶性分析を行なった。横方向熱伝導率は周期加熱法を用いて測定し、膜厚方向の熱伝導率は3 ω 法を用いて比較を行なった。

2.2.1 薄膜の作製

薄膜はアークプラズマガンを用いた真空アーク蒸着法により成膜を行なった。Figure.2.3 に真空アーク蒸着源 (ULVAC, APG-1000)の概要を示す。ターゲットと基板との距離は 150 mm とした。Fig.2.3 は、この蒸着源の作動イメージを示している。ターゲットがカソード電極に接続され、ターゲットの周囲には内側から順に絶縁碍子、トリガ電極、アノードが同軸上に配置されている。動作方法は、トリガ電極より沿面放電により電子を発生させ、トリガをかける。その後、外部のコンデンサに充填させた電荷を一気にカソード電極（ターゲット）に放電させ、ターゲットをプラズマ化して基板に飛来・付着させる。この充放電を繰り返し行うことで成膜を行う⁽¹⁵⁾。出力と放電回数を制御することで放電1回ごとの成膜レートを調整でき、高精度の膜厚制御が可能であること、蒸着粒子のエネルギーが高いこと、合金において組成比を壊さず成膜することができる利点がある^(16,17)。製膜条件は焼結した n 型 Bi_2Te_3 の粉体を蒸着源とし、ターボ分子ポンプにより 5.0×10^{-3} Pa 以下の真空度で放電電圧を 80 V に設定し、厚さ $12.5\mu\text{m}$ のポリイミド膜上に 1 秒間隔で放電を繰り返した。放電回数は 500, 1000, 1500 回とした。膜厚はそれぞれ 0.22, 0.35, $1.1\mu\text{m}$ となった。成膜した熱電薄膜の結晶配向性を高めるためアニール処理を行った。製膜後の薄膜はアモルファスな膜となっているが、アニールを行うことでサンプルに熱を与え、固相成長させることで結晶化を促すことができる^(16,18,19)。アニール炉内を雰囲気ガス(H_2 : 5 Vol.%+Ar: 95 Vol.%)を充填し、アニール温度を 473, 523, 573K として 1 時間アニールを行なった。膜厚 $1.1\mu\text{m}$ のサンプルにおいて同条件でガラス上に成膜した薄膜の XRD 測定結果を Fig.2.4 に示す。アニールを行っていないサンプルの信号におけるピークはガラスの

XRD 信号である．アニールを行うことで Bi_2Te_3 のピークが見られ，そのピーク強度はアニール温度を上げるほど強くなる．ピークする点を見てみると c 軸方向に強いピークが見られ，XRD の観測結果より c 軸に成長していることがわかる．

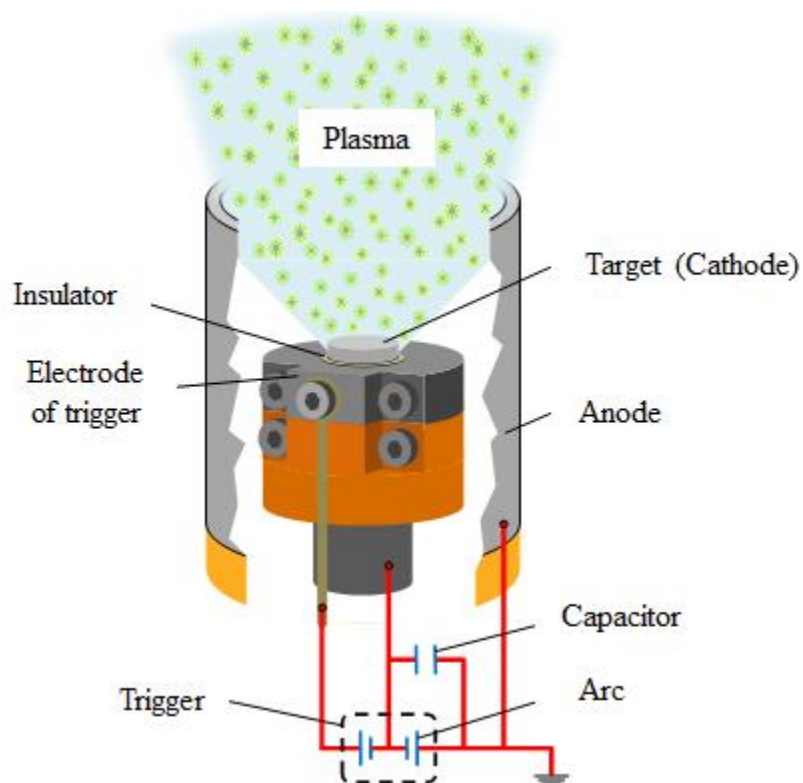


Fig.2.3. Schematic view of vacuum arc evaporation source.

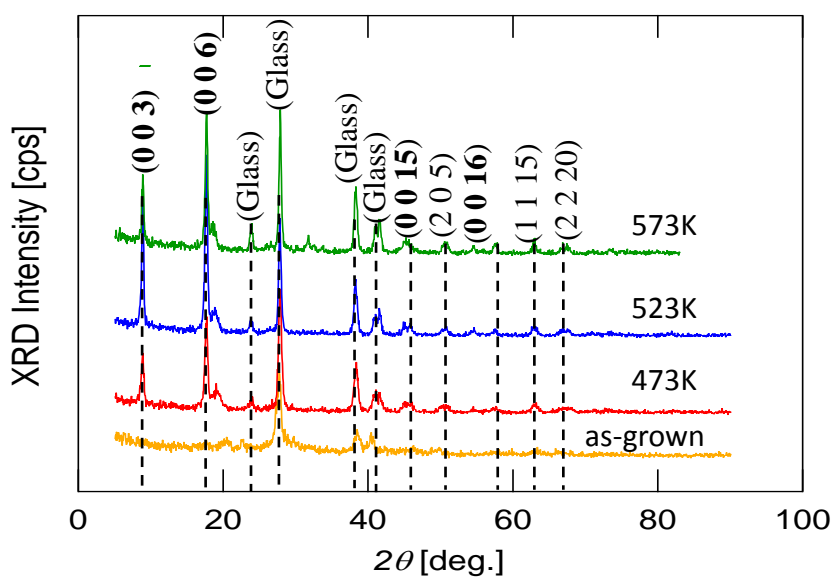


Fig.2.4. XRD pattern of Bi_2Te_3 thin film on glass plate

2.2.2 周期加熱法を用いた熱伝導率測定

薄膜の熱伝導率の測定はレーザーを用いた周期加熱法により測定した熱拡散率より求める。周期加熱法とは物質を周期加熱し、加熱周期に応じた温度応答を測定することによってサンプルの熱拡散率を高精度で測定することができる方法である⁽²⁰⁾。加熱周波数を十分低くすると温度は薄膜面方向に一様に上昇し、サンプルの温度上昇は次式で得られる。

$$T(x) = [Q/4\pi f \rho c h] \exp \left[-mx - i \left(mx + \frac{\pi}{2} \right) \right] \quad (2.1)$$

Q は吸収熱流束 [W/m^2], c は比熱 [$\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$], f は変調周波数 [Hz], h は膜厚 [m], ρ は密度 [kg/m^3] である。試料を移動させレーザーとセンサ間の距離を $L[\text{m}]$ にしたときその距離に応じてサンプルの熱拡散率に応じた熱応答を示す。温度信号の振幅と距離 L の関係は次式で表すことができる。

$$\ln T(L) = \ln \left(\frac{Q}{4\pi f \rho c h} \right) - mL \quad (2.2)$$

ここで m は $m = (\pi f / a)^2$ で、サンプルの熱拡散率と加熱周期により決まる。距離 L だけ離れたレーザーと温度センサの信号の位相差は加熱量によらず加熱点とセンサ間の距離より次式で表される。

$$\varphi(L) = -mL - \frac{\pi}{2} \quad (2.3)$$

実験において温度センサ端を初期位置と決めるのは難しいので温度センサとレーザーの初期位置 L と設定すると信号の位相差は次式のようにになる。

$$\varphi(L) - \varphi(L_0) = -m(L - L_0) \quad (2.4)$$

ここからレーザーとセンサ間の距離の変化における位相差の依存性から熱拡散率は次式のように計算される⁽²¹⁾。

$$\alpha = \frac{\pi f}{(d\varphi/dL)^2} \quad (2.5)$$

この式は薄膜内部が均熱条件を満たすとき加熱が試料内部で一様で、試料厚さ方向の1次元の系として扱うことができるときに成り立つ。均熱条件はサンプル形

状と熱拡散長さにより決まる．ここで熱拡散により内部が均熱になるまでの時間を表す $\tau_{int}[s]$ ($\tau_{int}=9.5d^2/\alpha$) を用いると、膜厚 $d[m]$ 、加熱点と温度センサ間距離 $x[m]$ 、加熱周期 $f[s^{-1}]$ のとき、測定点と温度センサ間距離が膜厚より大きく ($x/d>1$)、熱拡散長さが膜厚よりも十分大きく温度分布が一様になるまで十分な時間を設けた ($f \tau_{int} \ll 1$) 時に均熱条件を満たす⁽²⁰⁾．

2.2.3 測定手順

熱拡散率の測定のためにレーザーを用いて周期加熱した．測定装置を Fig2.5、測定装置の概略図を Fig2.6 に示す．薄膜端部に熱応答を測定する熱電対として銅とニッケルを真空蒸着法により蒸着し、温度センサとした．LD 励起 CW 固定レーザー(波長 1064nm)を熱源としてメカニカルチョッパーを用いて断続的にレーザーの照射を行い、薄膜を周期的に加熱した．このときの温度センサとレーザー加熱位置の距離は 0~100 μm とした．試料ステージを動かしレーザーと温度センサとの距離を制御した．試料ステージを動かしレーザーと温度センサとの距離を制御した．温度センサにより得られた信号をロックインアンプとオシロスコープを用いて信号の位相差を求めた．温度センサである熱電対の電極に銀ペーストを用いて接続し、試料ステージに固定した．レーザーを光学顕微鏡を通してサンプルに照射することで、照射位置をカメラで確認することができ、視覚的に温度センサとレーザー加熱位置の距離を制御した．温度センサから得られた信号はロックインアンプを用いて増幅させ、オシロスコープで位相を測定した．Fig2.7(a)に測定された信号を示す．赤いグラフがレーザーによる加熱、黒がセンサの信号を示す．加熱点とセンサの距離、サンプルの熱拡散率により位相差が変化する．Fig2.7(b)に位相差と L の関係を示す． L が増加すると位相差が大きくなり、位相差の距離依存性より熱拡散率を計算する⁽²²⁾．



Fig2.5. Experimental setup.

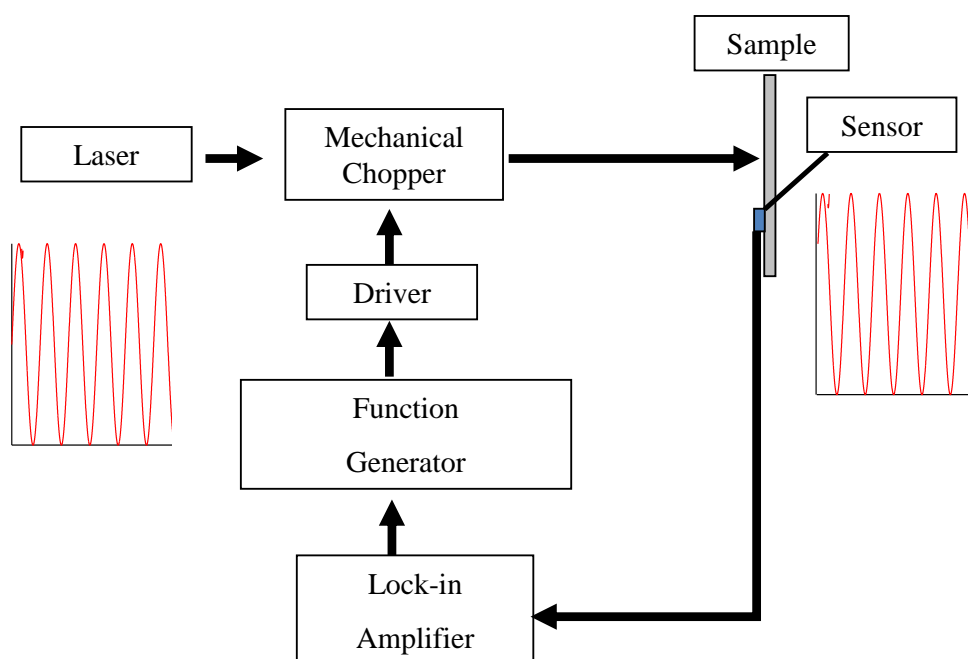
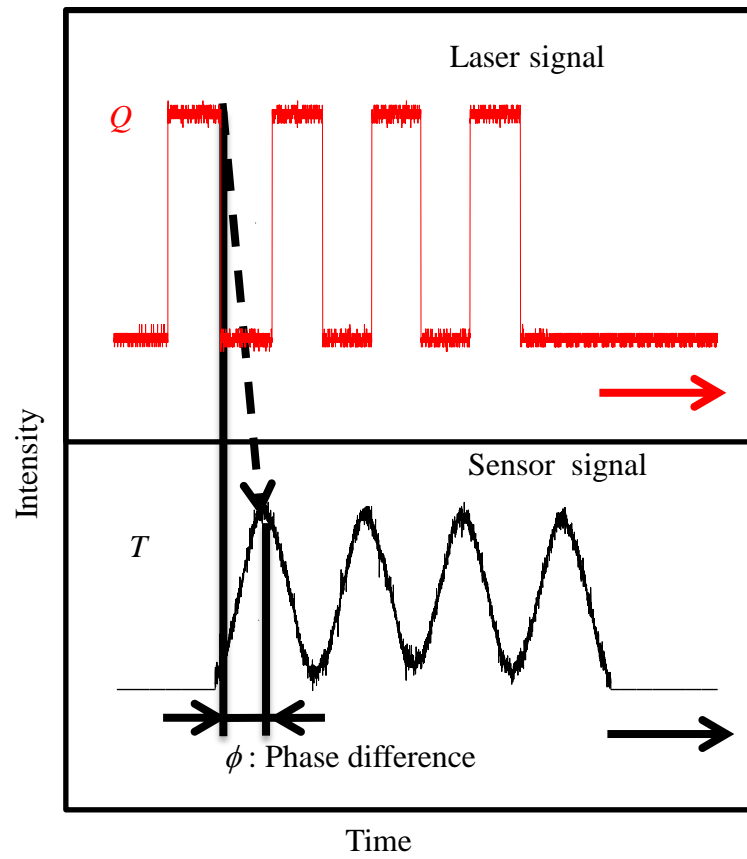
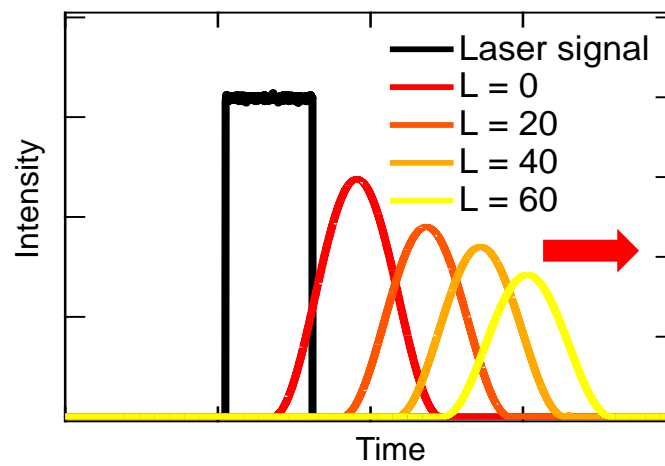


Fig2.6. Diagram of laser heating measurement



(a)



(b)

Fig2.7. Variations in signal amplitude (a) laser signal and sensor signal and (b) change in phase delay depending on the distance L from the heated source to the thermocouple sensor.

2.2.4 測定結果と評価

多層薄膜において膜面方向の見かけの熱伝導率を考える際には熱はそれぞれの膜に熱が拡散していく．そのため，見かけの熱伝導率はそれぞれの膜の熱抵抗から考える必要がある．Fig.2.8 のような長さ L ，幅 w の薄膜が2層となっているような薄膜における見かけの熱伝導率を考える．薄膜の熱伝導率 κ_f ，熱抵抗を R_f ，膜厚 t_f ，基板の熱伝導率 κ_s ，熱抵抗を R_s ，膜厚 t_s とすると，

$$R_f = \frac{L}{\kappa_f t_f w}, \quad R_s = \frac{L}{\kappa_s t_s w} \quad (2.6)$$

となる．ここで全体の熱抵抗 R は両端の温度差から以下のようになる．

$$\frac{1}{R} = \frac{T_1 - T_2}{Q} = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_s} \quad (2.7)$$

有効熱伝導率 $\kappa_{effective}$ とすると全体の膜厚を t_{total} とした時に(2.6)，(2.7)から

$$\kappa_f = \frac{\kappa_{effective} t_{total} - \kappa_s t_s}{t_f} \quad (2.8)$$

となり，見かけの熱伝導率を求めることにより薄膜の熱伝導率が計算できる．

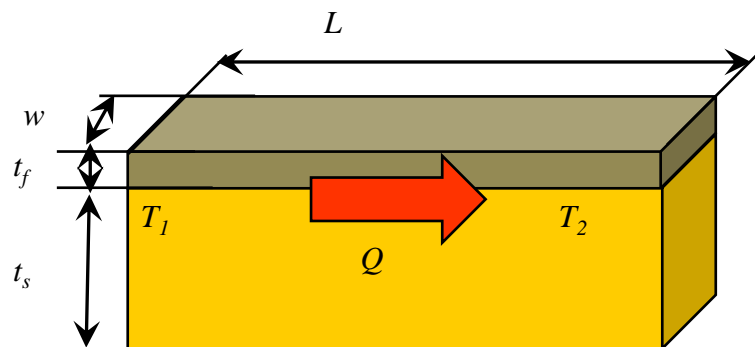


Fig.2.8 Heat conduction model of two-layered film.

Fig.2.9 にポリイミドを周期加熱法により測定した際の熱応答を示す。Lが増加すると位相差は変化し、この変化率から求めた熱拡散率と熱伝導率を Table2.1 に示す。Fig.2.10 に各 Bi_2Te_3 薄膜について測定された位相差を示す。これより求めた熱拡散率と熱伝導率をそれぞれ Fig2.11,2.12 に示す。図中の直線はバルクサイズの Bi_2Te_3 の拡散率を示す。熱拡散率はバルクのものに比べて小さく、アニール温度により異なる値を示した。これは薄膜化によるサイズ効果により構造より長い平均自由行程を持つフォノンが影響を受けたためである^(18,19,23)。膜厚が小さくなるほど熱拡散率、熱伝導率共に小さくなり、薄膜のサイズ効果による影響が強くなる。

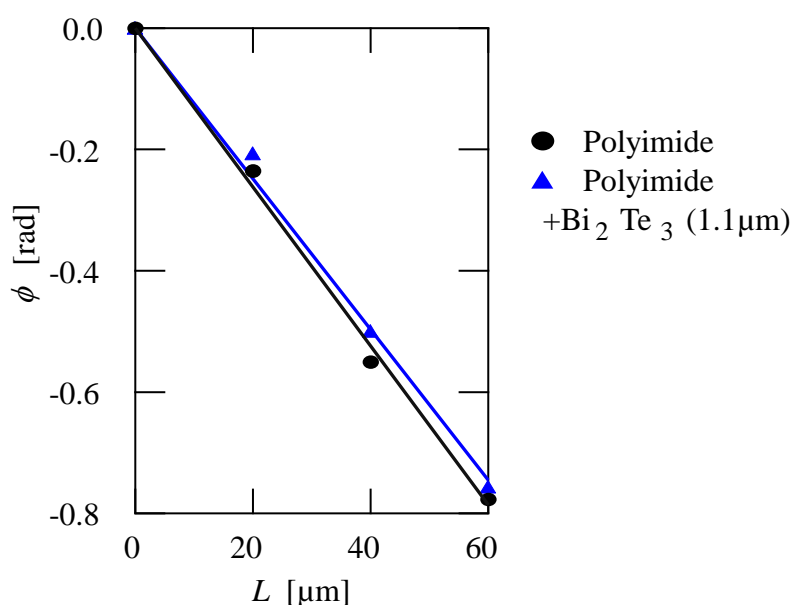


Fig.2.9. Measured in-plane phase differences of polyimide.

Table.2.1 Thermal diffusivity and thermal conductivity of polyimide.

a [$10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$]	k [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]
0.115	0.20(± 0.07)

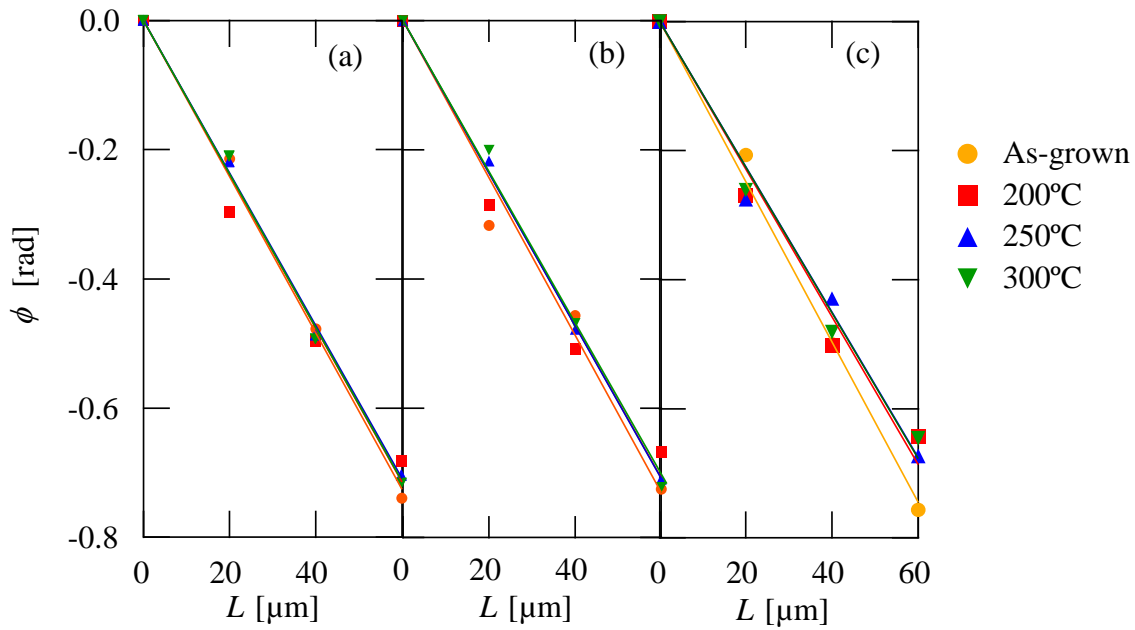


Fig.2.10. Measured in-plane phase differences of polyimide. Film thickness of (a), (b) and (c) was 0.11, 0.35 and 1.1 μm .

なっている．図中に膜厚 1.1 μm の膜厚の薄膜において同条件でアルミナ基板上に成膜したものについて 3 ω 法^(24,25)を用いて測定した結果を示す．この結果よりアニールを行う前は膜面，膜厚方向の熱伝導率は等しいが，アニールを行うことにより熱伝導率に異方性が見られた．これはアニールを行うことにより c 軸に成長したため，結晶構造が異方性を持つため熱伝導率が異方性を持ったためである⁽¹⁴⁾．また，測定結果よりアニール温度が上昇すると熱伝導率が上昇している．Fig2.12(a)に三菱科学製ロレスタを用いて測定した電気伝導率の結果を示す．アニールを行うことで電気伝導率が上昇しており，キャリアの寄与する熱伝導率成分が上昇したためである．キャリア熱伝導率 κ_e と電気伝導率は比例関係にあり，ヴィーデマン・フランツ則 (Wiedemann-Franz law) を用いると次式で与えられる(24)．

$$\kappa_e = L_0 \sigma T \quad (2.9)$$

ここで， L_0 はローレンツ数で $2.45 \times 10^{-8} [\text{W} \cdot \Omega / \text{K}^2]$ ， T は絶対温度であり非常に低温の場合を除いて適用できる関係式となる． κ_t を全熱伝導率， κ_l を格子が運ぶ熱伝導率にすると，

$$\kappa_t = \kappa_l + \kappa_e \quad (2.10)$$

と分けることができる．この式よりフォノンの寄与する格子熱伝導率を求めると Fig2.12(b)となる．これを見るとアニールによる熱伝導率上昇効果は電子の寄与する成分が大きいことがわかる．

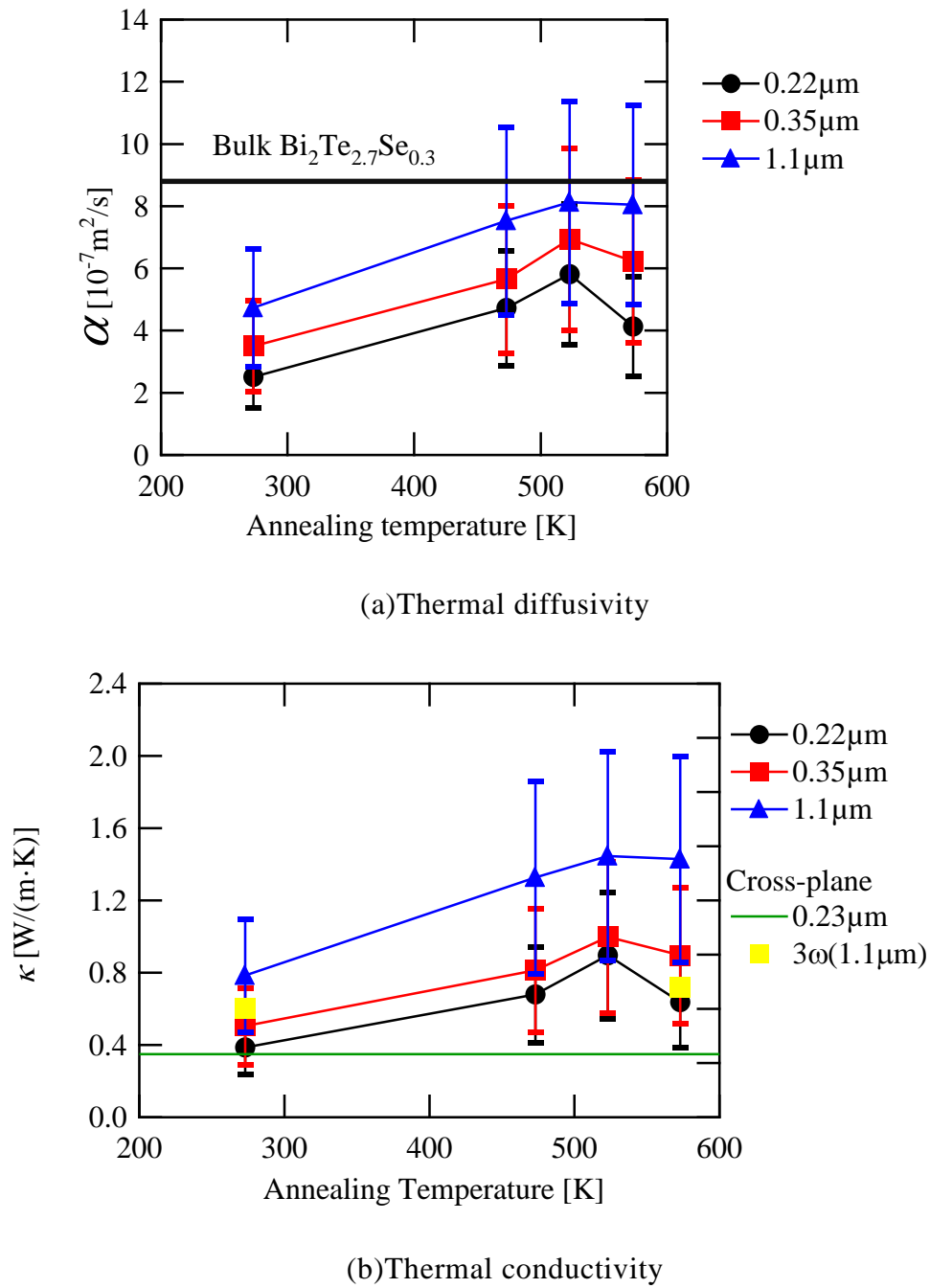


Fig.2.11 Measured thermal diffusivity and thermal conductivity.

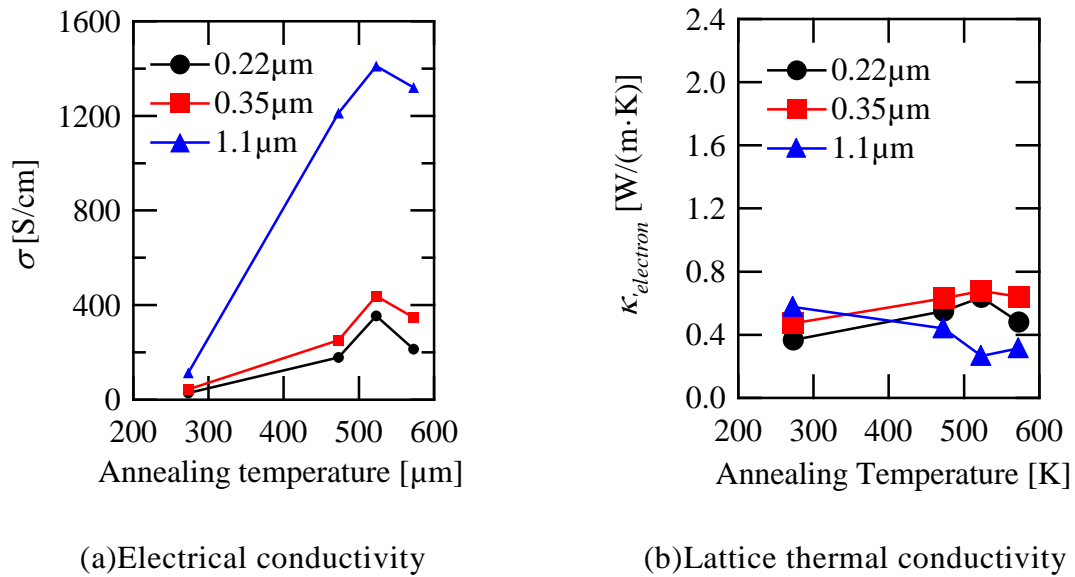
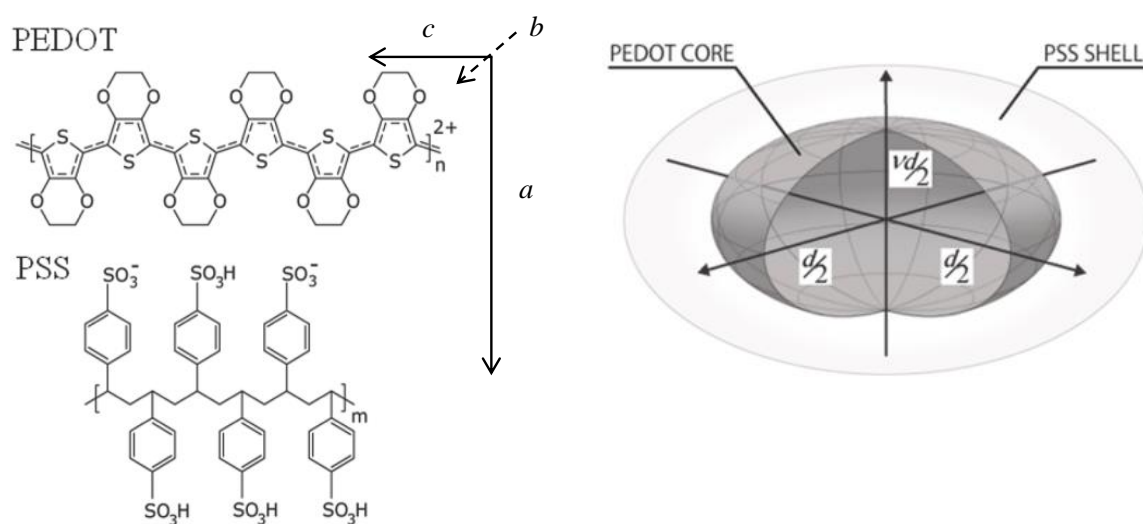


Fig.2.12. Measured electrical conductivity and lattice thermal conductivity

2.3 PEDOT-PSS 薄膜

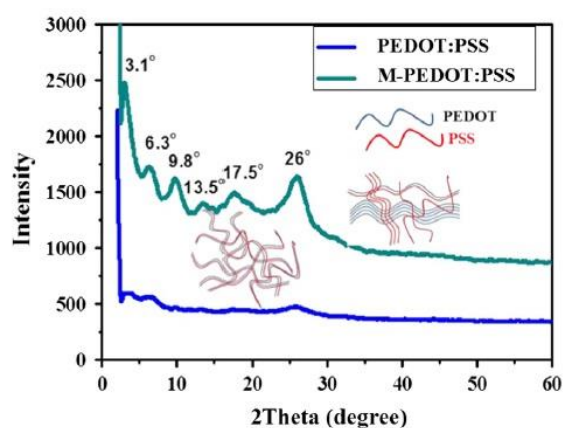
有機熱電材料の歴史は浅く、その始まりは有機電化移動錯体⁽²⁷⁾であり 1954 年にペリニン-臭素錯体の導電性の発見より始まり⁽²⁸⁾、1973 年の TTF-TCNQ(テトラチアフルバレン-テトラシアノキノジメタン)錯体⁽²⁹⁾、1977 年の導電性ポリアセチレンの発見等の発見が導電性高分子の応用につながった⁽³⁰⁾。透明電極や有機太陽電池等の利用として一般化しているが、戸嶋らのグループが導電性高分子の熱起電力に注目し、有機熱電材料としての利用を提言した。有機熱電材料の利点は(1)炭素を主成分とするので資源が豊富で環境負荷が少ない(2)熱伝導率が無機材料に比べ低く熱電変換に有利(3)加工が容易で軽くフレキシブルで大面積化が容易。欠点は無機材料に比べて寿命が低く熱起電力が低いいため熱電変換性能が低いことである⁽³¹⁾。しかし、重合法と加工方法の発展によりポリチオフェン系の Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)- polystyrene esulphonic acid(PEDOT-PSS)において無機物に匹敵する ZT が報告されている⁽³²⁻³⁴⁾。Fig.2.13(a)に PEDOT-PSS の分子構造を示す。PEDOT 鎖(平均分子量 1000-2500)と PSS 鎖(平均分子量 100000)が

結合した2次元構造であることが知られており、PEDOT鎖はPSS鎖より短いためPSS鎖に対して多数のPEDOT鎖が付着している。PEDOTは難溶性でありPSSは可溶性であるため、溶液中ではPSS鎖がPEDOTの周りを覆う3次元構造体となる(Fig.2.13(b))^(31,35-37)。Fig.2.14にPEDOT系材料の近年のZTの推移を示す。伝導率を向上させる(Fig2.13(c))。その後エチレングリコール等のアルコール類を用いて洗浄を行い、ドーパントであるPSSを一部除去し、PEDOT-PSSを溶媒と一緒に製膜を行い熱処理をすることで結晶化させて電気伝導率を向上させZTを上昇させている。結晶性が高ZTの鍵となるが、その際に高分子鎖の配向性および



(a)Molecular geometry

(b)Graphic image of PEDOT-PSS



(c)XRD pattern of crystallized PEDOT-PSS

Fig2.13. Structure of PEDOT-PSS^(31,35-37).

結晶性による熱電特性の異方性を持つ。高分子材料において熱伝導率を決める要素として高分子の主鎖，副鎖，分子間結合が挙げられる。そのため，熱電発電素子への利用を行う際には物性の異方性を考慮した評価が必要になる。

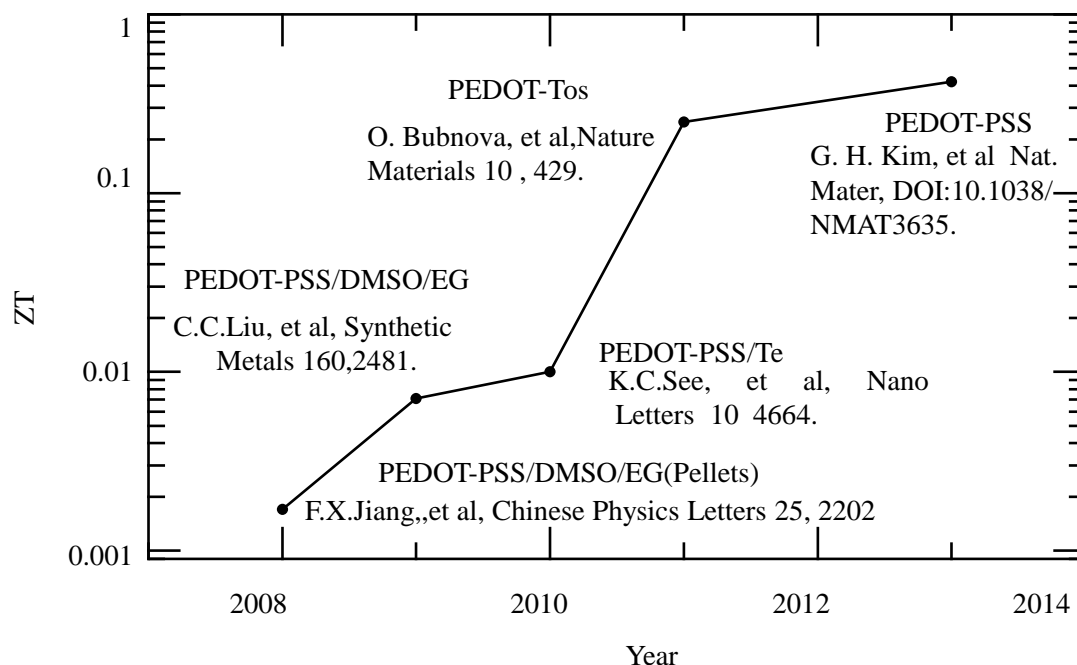


Fig.2.14. ZT as a function of temperature and year revealing the important development of PEDOT-PSS ⁽³⁸⁻⁴²⁾.

2.3.1 薄膜の作製

PEDOT-PSS 溶液（H.C. Starck 社製）に対して体積比 5%のジメチルスルホキシド(DMSO)および体積比 3%のエチレングリコール(EG)を加え，混合溶液を石英基板に塗布する．大気中 40℃で 15 h 乾燥，その後真空中 110～150℃で 2 h 乾燥させ，基板より剥離させることで PEDOT-PSS 膜を得た．サンプルの膜厚は DMSO を用いたもので 3～26 μm ，EG を用いたもので 4～23 μm である．作製したサンプルの写真を Fig2.15 に示す．同条件で作製した PEDOT-PSS の XRD 測定結果を Fig2.16 に示す．サンプルは XRD パターンよりサンプルは結晶化しており，膜厚が小さいほど信号の強度が強くなり，結晶化度が高い。

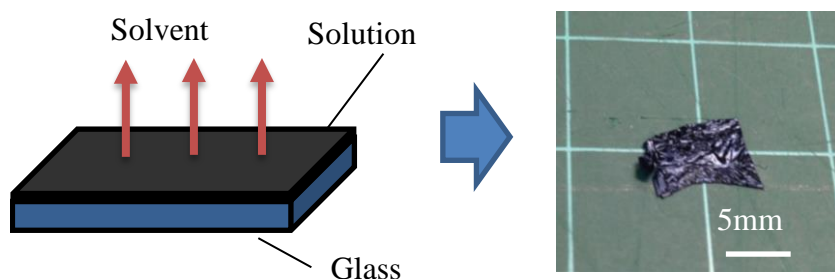


Fig.2.15. Prepared PEDOT-PSS thin film

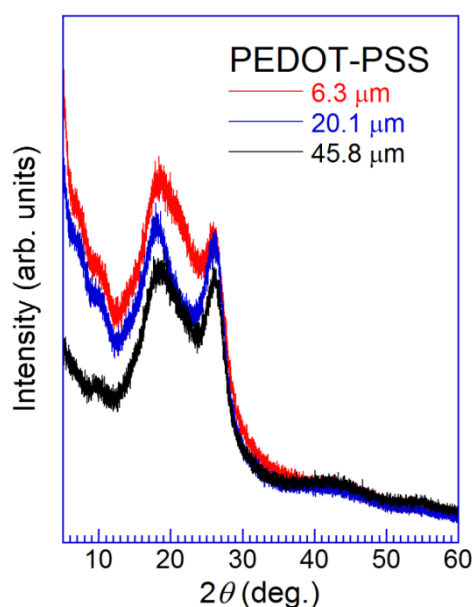


Fig.2.16. XRD pattern of PEDOT-PSS thin film

2.3.2 測定手順

Bi_2Te_3 薄膜と同様にレーザーを用いてサンプル表面を周期的に加熱し、サンプル裏面の熱応答を温度センサで測定することで膜厚方向の熱拡散率を測定する。横方向熱伝導率の測定手順は **2.2.3** と同様である。膜厚方向の熱伝導率はサンプル表面を加熱し、裏面に設置した温度センサを用いて温度応答を測定する。この時の加熱周期を高周波数で行うと熱拡散長さがサンプルの膜厚より小さくなる。温度波は減衰され膜厚方向に温度勾配が生じ、加熱周期とサンプル裏面の温度応答の位相に遅れが発生する。サンプルの膜厚を $h[\text{m}]$ とすると、温度センサが検出する温度上昇は次式となる。

$$T(h) = \frac{2Q}{nk} \frac{e^{-nh}}{1 - e^{-2nh}} \quad (2.18)$$

ここで n は $n = 2(\pi f / \alpha_{\perp})^{1/2}$ である．レーザーの加熱周期とサンプル裏面の温度変化の位相差は次式となる．

$$\phi(f) = \frac{\pi}{4} + \frac{1}{2}y + \arctan \left\{ \frac{e^y \sin(y)}{1 - e^y \cos(y)} \right\} \quad (2.19)$$

ここで y は $y = 2(\pi f / a_{\perp})^{1/2} h$ であり，位相差の加熱周波数依存性から膜厚方向熱拡散率を求めることができる^(20,21)．PEDOT-PSS は熱により変質するため真空蒸着法によるセンサの成膜はできないので，ガラス上に Cu-Ni 薄膜熱電対を成膜し，測定ステージとした．設置時の模式図を Fig. 2.17 に示す．膜面方向は Fig. 2.17(a)のようにフリースタANDINGになるように設置し，熱の流れが膜面方向になるように設置する．膜厚方向の測定はセンサ上にサンプルを圧着した．設置時の写真を Fig. 2.18 に示す．

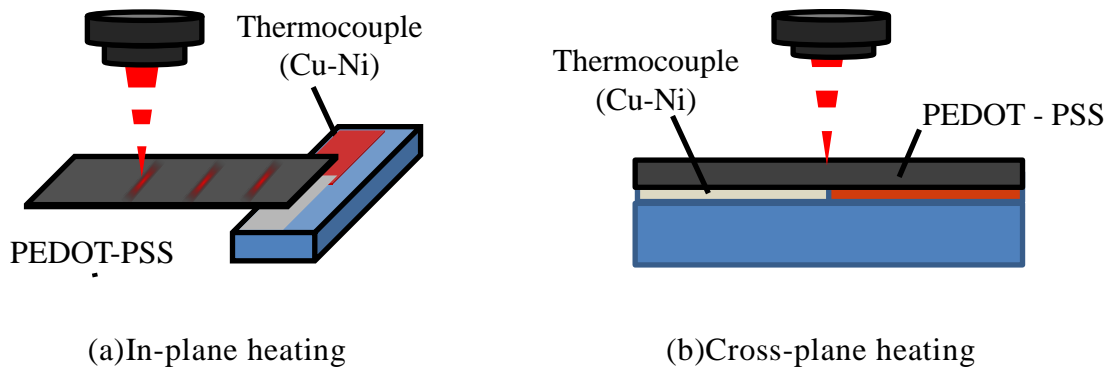


Fig. 2.17 Schematic of heating and measurement setup, showing the relative heating point and thermocouple.

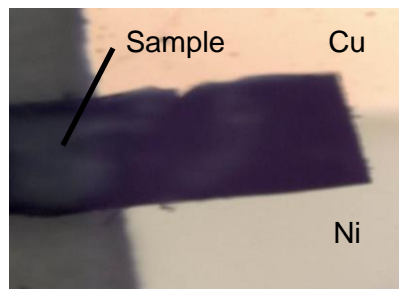


Fig. 2.18 Picture of the PEDOT-PSS thin film on the Cu-Ni thin-film thermocouple.

2.3.3 測定結果と評価

PEDOT-PSS 薄膜の断面像を Fig. 2.19 に示す. PEDOT-PSS は膜面方向に結晶成長していることが見て取れる. この傾向は基板に近いほど強くなる. 面方向熱伝導率の測定結果を Fig. 2.20, 2.21, 膜厚熱伝導率の測定結果を Fig. 2.22, 2.23, 熱拡散率, 熱伝導率を Table.2.2 に示す. 各測定条件における位相差遅れから求めた誤差をエラーバーとして図中に示す. 面方向の熱伝導率は膜厚が小さくなるほど小さくなり, 膜面方向の熱伝導率は膜厚による熱伝導率の変化はあまり見られなかった. いずれの結果でも溶液による熱伝導率の違いは見られない. 熱伝導を比較すると, 面方向の熱伝導率が膜厚方向熱伝導率よりも高くなっている. Fig. 2.24 にそれぞれのサンプルの膜厚方向, 膜面方向熱伝導率の比を示す. この原因として PEDOT-PSS の高分子鎖が面方向に対して平行に配向しているためだと考えられる. 高分子材料の熱輸送特性は原子の振動に起因し, 分子鎖方向に熱を伝えやすい⁽⁴³⁾. PEDOT-PSS 薄膜中の分子鎖は膜面方向に配向しやすく⁽⁴⁴⁾, キャスト法による薄膜作製の過程で PEDOT-PSS の高分子鎖が面方向に配向したため面方向にフォノンが伝わりやすく, 面方向熱伝導率が膜厚方向の熱伝導率よりも高くなったと考えられる. Fig. 2.25 に膜厚方向熱伝導率の温度依存性を測定した結果を示す. 温度が上がるほど熱伝導率が上昇する. 温度依存性は実際に熱電半導体素子として使用するとき性能を評価する点で重要である.

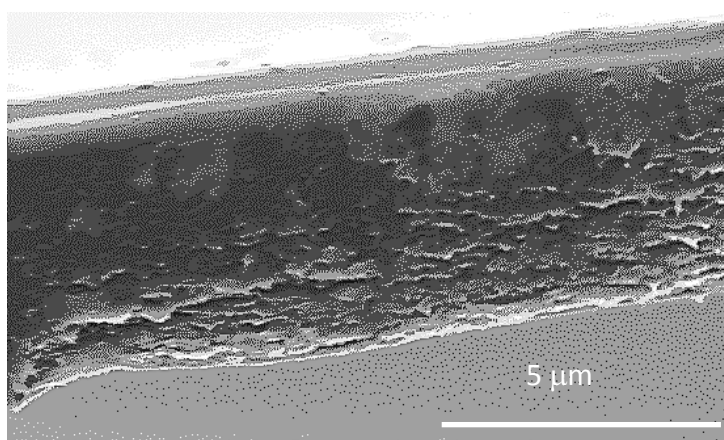


Fig. 2.19. SEM image of PEDOT-PSS membrane.

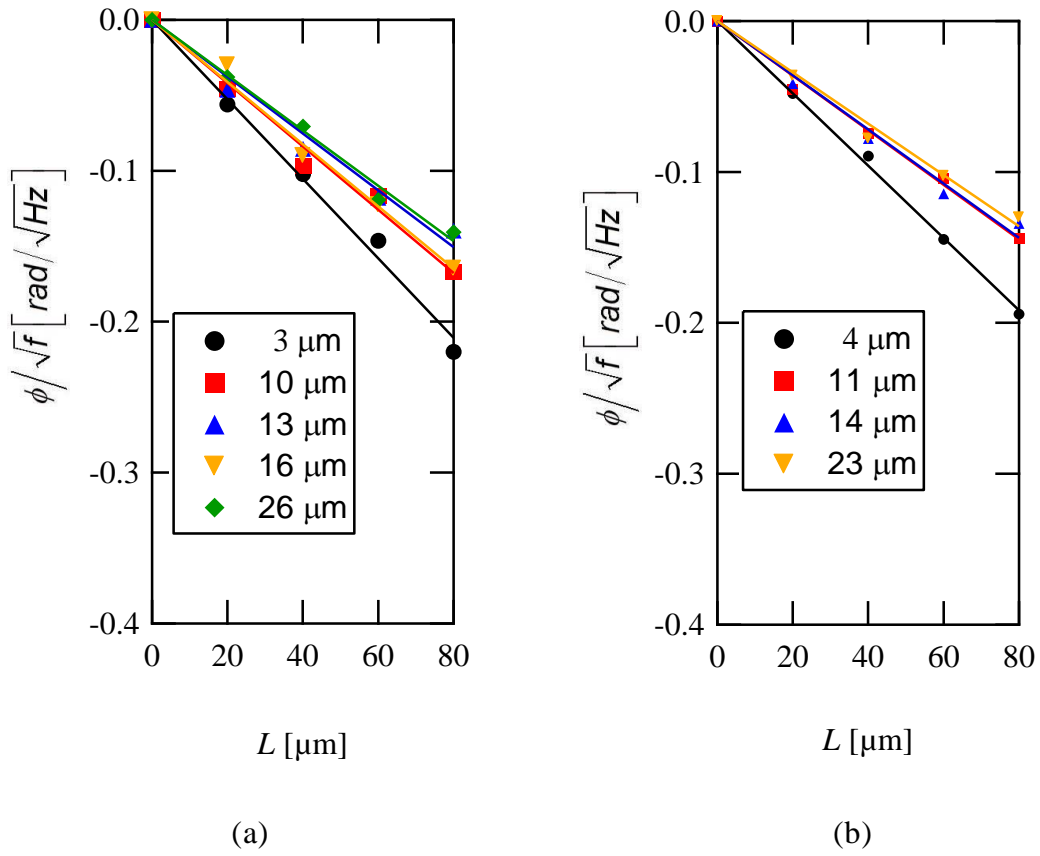


Fig. 2.20. Measured in-plane phase differences: (a) DMSO-mixed samples and (b) EG-mixed samples.

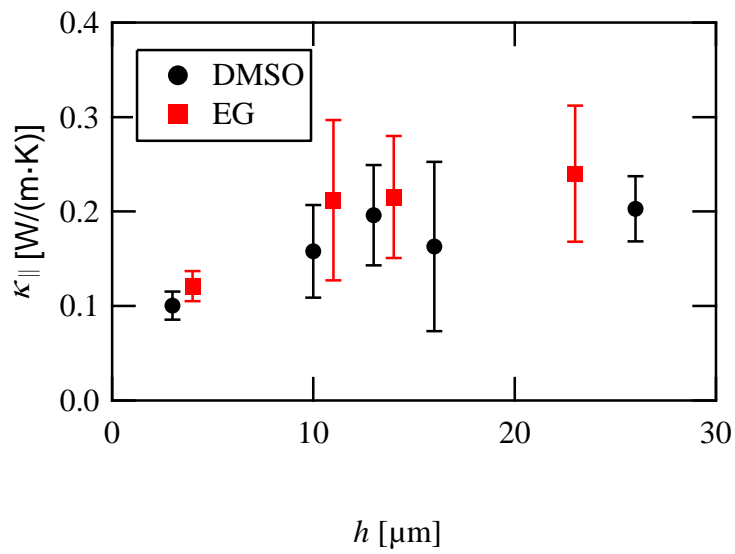


Fig. 2.21. Measured in-plane thermal conductivity.

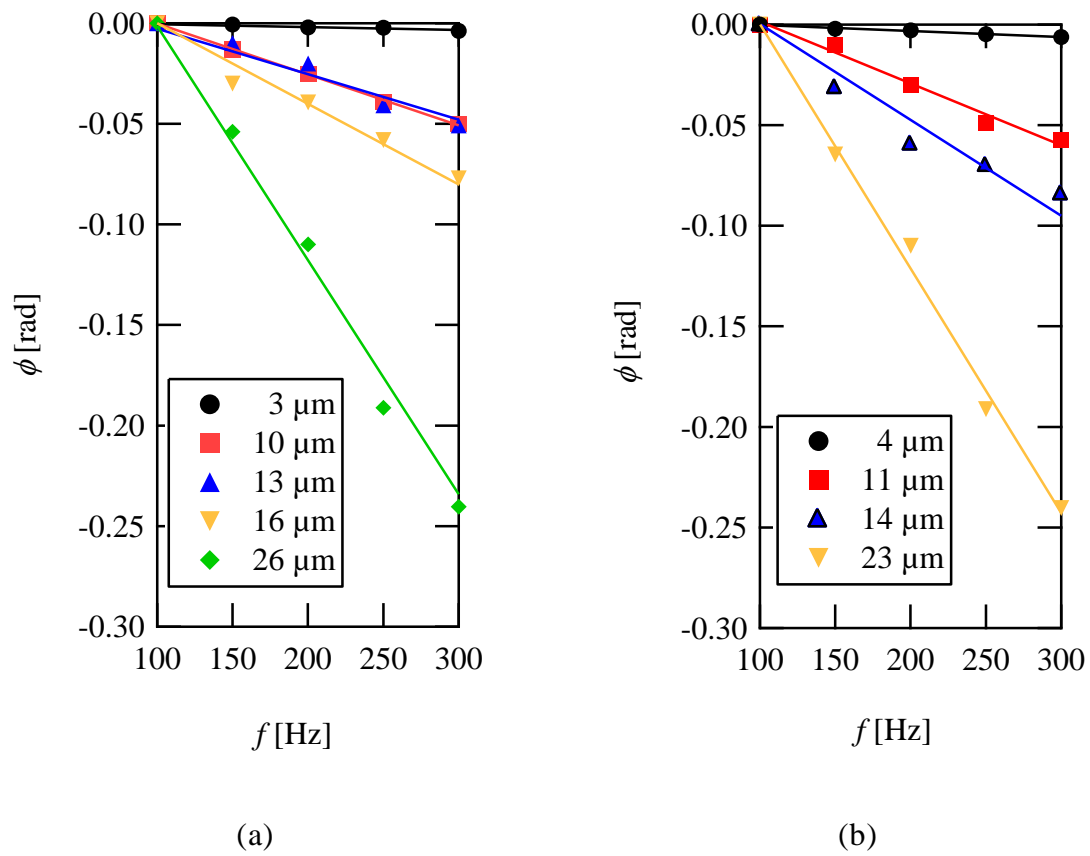


Fig. 2.22. Measured in-plane phase differences: (a) DMSO-mixed samples and (b) EG-mixed samples.

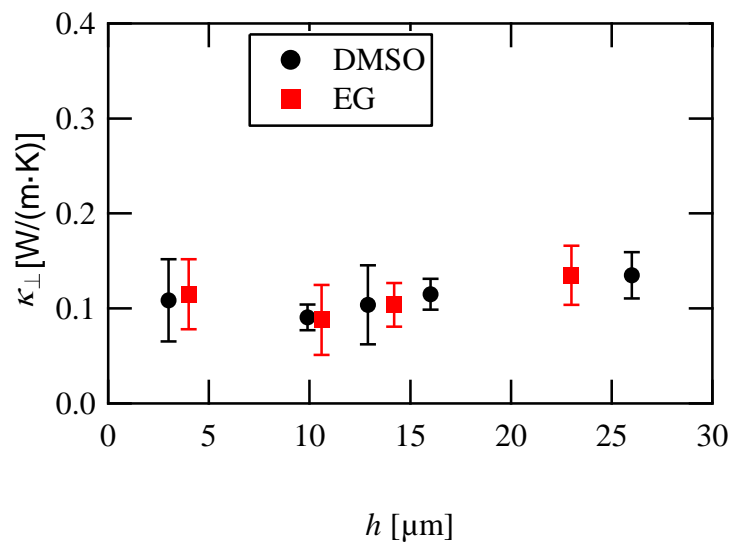


Fig. 2.23. Measured cross-plane thermal conductivity.

Table 2.2. Measured thermal diffusivity

Volume ratio	h [μm]	α_{\parallel} [$\times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$]	α_{\perp} [$\times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$]	$\alpha_{\parallel}/\alpha_{\perp}$
PEDOT-PSS:DMSO = 1:0.05	3.0	4.51 ± 1.51	5.02 ± 2.00	0.89 ± 0.66
	9.9	7.13 ± 1.01	4.10 ± 0.61	1.73 ± 0.50
	12.9	8.88 ± 0.79	4.70 ± 1.88	1.89 ± 0.93
	16	7.40 ± 2.92	6.11 ± 1.24	1.21 ± 0.71
	26	9.32 ± 1.51	6.10 ± 1.08	1.52 ± 0.49
PEDOT-PSS:EG = 1:0.03	4.0	5.50 ± 0.69	5.22 ± 1.70	1.05 ± 0.48
	10.6	9.62 ± 0.71	3.98 ± 1.67	2.42 ± 1.10
	14.2	9.74 ± 1.22	4.70 ± 1.03	2.07 ± 0.69
	23	10.9 ± 3.17	6.11 ± 1.42	1.78 ± 0.93

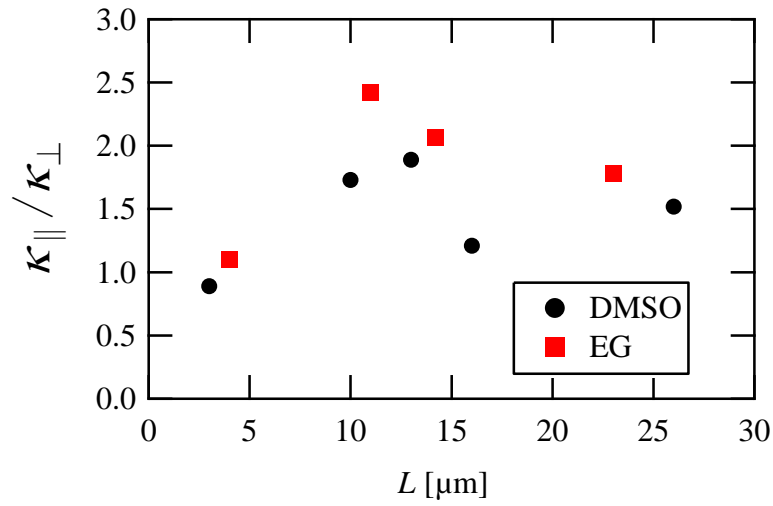


Fig. 2.24. The ratio of measured in-plane and cross-plane thermal conductivity

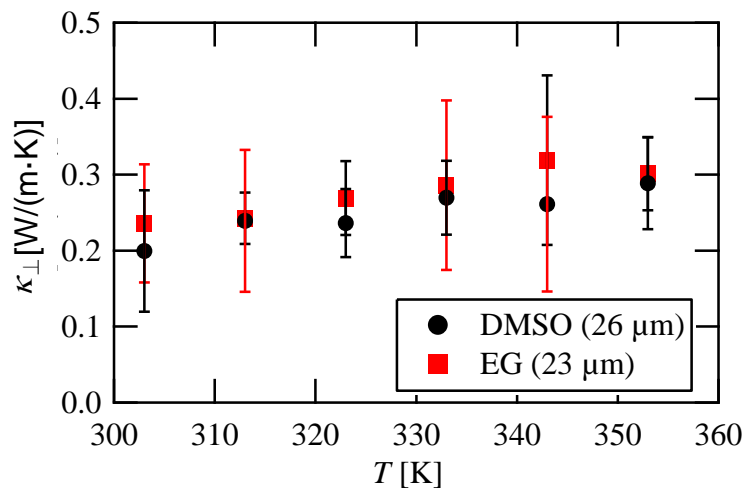


Fig. 2.25. Measured temperature dependence of in-plane thermal conductivity.

2.4 まとめ

結晶化した熱電薄膜の熱伝導率を測定した．無機材料のビスマステルライド系薄膜をアーク蒸着源を用いた成膜， $\text{Ar}+\text{H}_2$ 雰囲気中でアニール処理を行なった．XRD の観察より成膜した膜は結晶成長していなかったが，アニール処理を行うと結晶化し，温度により結晶度は異なり， c 軸方向に結晶成長した．膜厚方向の熱伝導率は 3ω 法を用いて測定した．膜面方向の熱伝導率はレーザーを用いた周期加熱法より測定した．結晶化度により熱伝導率は変化し，結晶化度が高いと膜厚方向と膜面方向の熱伝導率は異なり，異方性を持っていた．PEDOT-PSS も同様に結晶化した膜の場合には熱伝導率に異方性が生じている．結晶化は熱電半導体の性能を決める重要なパラメータであり，熱電性能の正確な評価のためには膜面，膜厚方向の正確な評価が必要である．

引用文献

- (1) G. Chen, et al, *J. Heat Transfer*, **124** (2002) pp.242-252.
- (2) L. D. Hicks, et al. *Phys. Rev. B*, **47**, (1996) pp. 12727-12731.
- (3) (社) 日本セラミックス協会・日本熱電学会, “熱電変換材料 (環境調和型新材料シリーズ)”, 日刊工業新聞社, (2005)
- (4) Rowe, D. M. *CRC Handbook of Thermoelectrics.*, CRC Press, (1995)
- (5) G. Chen. et al, *J. Heat Trans*, **124**, (2002) pp.242-252.
- (6) L. D. Hicks, et al, *Phys. Rev. B*, **47**, (1996) pp. 12727-12731.
- (7) R. Venkatasubramanian, et al, *Nature*, **413**, (2001) pp. 597-602.
- (8) T. C. Harman, et al, *Science*, **297**, (2002) pp. 2229-2232.
- (9) H. Ohta, et al, *Nature Materials*, **6**, (2008) pp. 129-134.
- (10) A. I. Hochbaum, et al, *Nature*, **451**, (2008) pp. 163-168.
- (11) B. Poudel, et al, *Science*, **320**, (2008) pp. 634-638.
- (12) J. P. Heremans, et al, *Science*, **321** (2008) pp. 554-557.
- (13) M. Kashiwagi, et.al, *Appl. Phys. Lett.*, **98** (2011) 023114.
- (14) X. Yan et al. *Nano Lett.* **10**, (2010) pp.3373–3378
- (15) Y. Yamamoto et al. *International Conference on Ion Implantation Proceeding, 1998*, **2**, 1148 (1999)
- (16) Uchino, M., et al. *J. elec. mat.* **42.7** (2013) pp.1814-1819.
- (17) Kato, Kunihiisa, et al. *Adv. Mat. Interfaces* **1.2** (2014).
- (18) M. Takashiri, et al. *Sensors and Actuators A: Physical* **138.2** (2007) pp.329-334.
- (19) Takashiri, Masayuki, et al. *J. appl. Phys.* **101.7** (2007) 074301.
- (20) I. Hatta, *Int. J. Thermophys*, **11**, 2, (1990) pp.293–303
- (21) G. Chen, *J. Heat Transf.*, **116**, (1994) pp.325–331
- (22) H. Hagino, et al. *Int. J. Thermophys.* (2014) pp.1-17.

- (23) 田中三郎, 他, *日本熱物性学会熱物性誌*, (2010) pp.94-100,
- (24) D. G. Cahill, et al, *Phys. Rev. B*, **35**, (1987) pp.4067-4073.
- (25) D. G. Cahill, et al, *Phys. Rev. B*, **50**, (1994) pp.6077-6081.
- (26) N. W. Ashcroft, et al, “Solid State Physics”, Harcourt, (1976)
- (27) G. Inzelt, *Springer*. (2008) pp. 265–269.
- (28) H. Akamatu, *Nature*, **173** (1954) pp.168-169.
- (29) Cohen, Marshall J., et al. *Physical Review B* **10**.4 (1974) 1298.
- (30) Shirakawa, Hideki, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **16** (1977) pp. 578-580.
- (31) 戸嶋直樹：有機熱電変換材料－開発の歴史と将来への期待，「熱電変換技術ハンドブック」梶川武信 エヌ・ティ・エス, (2008) pp.312-319
- (32) O. Bubnova, *Nat. Mater.*, **10**, (2011) pp. 429–433,
- (33) G. H. Kim, et al, *Nat. Mater.*, (2013) DOI:10.1038/ NMAT3635.
- (34) R. Yue, et al, *Synthetic metals*, **162**.11 (2012) pp.912-917.
- (35) S. Kirchmeyer, *J. Mater. Chem.*, **15**, (2005) pp. 2077-2088
- (36) Y. S. Hsiao, et al, *J. Mater. Chem.*, **18**, (2008) pp. 5948-595
- (37) C.-H. Chiang and C.-G. Wu, *Organic Electronics*, **14** 1769 (2013).
- (38) F.X.Jiang, et al, *Chinese Phys. Let.*, **25**, (2008) 2202
- (39) C.C.Liu, et al, *Synthetic Metals*, **160** (2009) 2481
- (40) K.C.See, et al, *Nano Let*, **10** (2010) 4664
- (41) O. Bubnova, et al, *Nature Materials*, **10**, (2011) 429
- (42) G. H. Kim, et al *Nat. Mater*, (2013) DOI:10.1038/ NMAT3635.
- (43) K. Kurabayashi, *Int. J. Thermophys*, **22**, 277 (2001)
- (44) T. Takano, et al., *Macromolecules*, **45**, 9, (2012) 3859-3865

第 3 章 多孔 Si 薄膜の熱・電気輸送特性

3.1 はじめに

この章では微細構造による熱・電子輸送特性への影響を調べるため、MEMS 技術を用いた選択的エッチングにより微細孔構造を有する自立膜からなる薄膜 Si マイクロブリッジを作製した⁽¹⁾。面方向熱・電気伝導率の測定は自立膜部を通電加熱により自己発熱させ、発熱時の電気抵抗から同時測定した。測定結果から物性を得るには、通電加熱時のジュール発熱と、発熱に伴う熱伝導を把握する必要があり、COMSOL Multiphysics を用いて数値解析した。数値解析結果をもとに解析モデルを単純化し、測定結果から熱、電気伝導率を得て、微細構造が熱・電気輸送に与える影響を考察した。

3.2 Si マイクロブリッジの作製

SOI (Silicon-on-Insulator) 基板を加工することで Si マイクロブリッジを作製した。Si マイクロブリッジは多孔構造を有する自立膜を持ち、4 つの電極部からなる (Fig. 2.3.1)。SOI 基板は Si 基板上に絶縁層の薄膜 SiO_2 と薄膜の Si が積層されて構成されている (Fig. 3.1 (a))。電極部を作製するためにイオン注入機でリンを注入した。この時フォトリソグラフィによるパターンニングを行い電極部以外に SiO_2 を成膜し、電極部にのみ選択的にイオンが注入されるようにした (Fig. 3.1 (b))。 SiO_2 を除去後 Si 上にフォトリソグラフィを用いて目的のブリッジ構造を持つマスクを作製した (Fig. 3.1 (c))。次に RIE による選択的エッチングを行い、マイクロブリッジのパターンを作製した。このとき同時に微細孔構造部のエッチングも行った (Fig. 3.1 (d))。次に自立膜ブリッジ裏側の Si を KOH によるウェットエッチングで除去するが、表面の Si を保護するための保護膜をプラズマ CVD によりパターン上に成膜する。エッチング時に薄膜 Si と絶縁層の SiO_2 の内部応力により自立膜部が破損するため SiN と SiO_2 からなる保護膜をブリッジのパターン表面に成膜し、応力を緩和させた。エッチング後、保護膜 (SiN 層と SiO_2 層) とブリッジ裏面の絶縁層 (SiO_2 層) を BHF 溶液中で選択的に除去することで薄

膜 Si 自立膜ブリッジとし、熱と電気の流れを同一方向になるようにした (Fig. 3.1 (e)). 電極部には真空蒸着装置を用いてアルミを蒸着した. 電極部の Si-Al 間のショットキーバリアを回避するため 450 度で 90 分アニールを行いオーミックな接合とした.

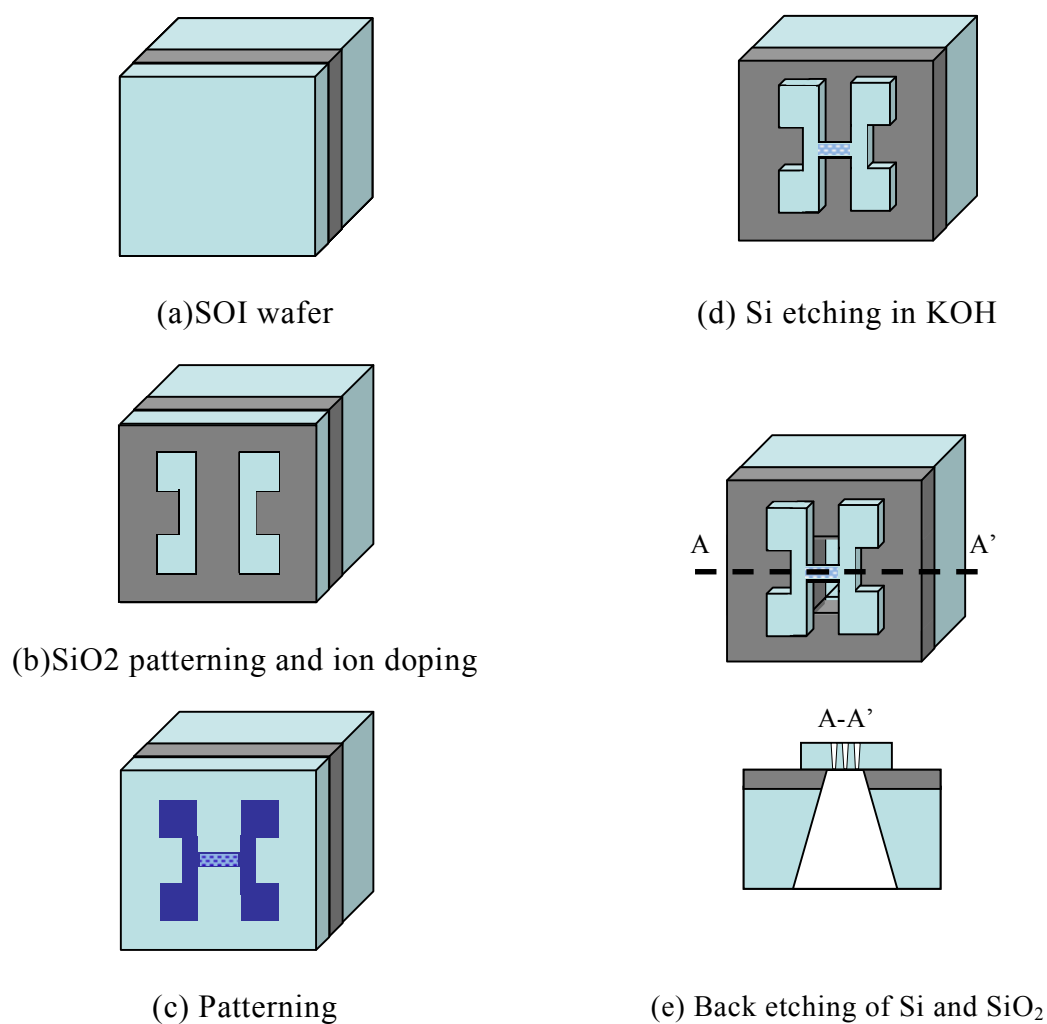


Fig. 3.1. Fabrication steps of a free-standing Si membrane in SOI wafer.

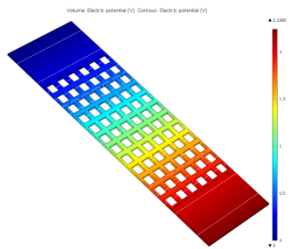
3.3 熱，電気伝導率測定

3.3.1 発熱時の温度分布

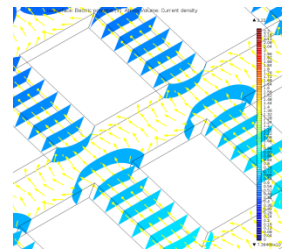
本研究では薄膜 Si マイクロブリッジを通電加熱し，熱伝導率を測定した．このときマイクロブリッジは一様に加熱される．このときの平均上昇温度を用いて熱伝導率を求めた．平均上昇温度は電気抵抗の温度依存性より測定した．こうすることによりマイクロブリッジ自身を加熱するヒーターと自身の温度を測定する温度計として利用した．マイクロブリッジの電気抵抗の温度依存性はマイクロブリッジの温度を一様に温度変化させることで測定した．通電加熱時の発熱による解析モデルの妥当性を確認するため，発熱時の温度分布を電気伝導と熱伝導を同時に扱う汎用シミュレーションソフト（COMSOL Multiphysics）を用いて温度分布を計算した．見かけの物性値での応答を得るため，フォノン（熱）もエレクトロン（電気）も拡散輸送を仮定した．Maxwell 方程式を用いて自立膜に生じている電界から構造中の電流密度を計算しジュール発熱分布を求め，この発熱分布を用いて定常状態における温度分布を熱伝導方程式の数値解析から得た．解析モデルは長さ $280\mu\text{m}$ ，膜厚 $2\mu\text{m}$ ，幅 $90\mu\text{m}$ の自立膜構造で，孔間隔が 5, 6, 7.5, 10, $15\mu\text{m}$ として孔を周期的に配列した．この時の孔の幅は孔間隔の 2 倍であり，ブリッジ幅を調整して空隙率が同じになるよう設定した．多孔構造は端部より $50\cdot\mu\text{m}$ 離れた地点より存在する．初期条件は 20°C の雰囲気下で，真空中において $20\mu\text{A}$ で発熱させた時の温度，電位，ジュール発熱分布を解析した．境界条件としてブリッジ端部を 20°C の等温とした．一例として孔間隔 $5\mu\text{m}$ 時の各分布についての解析結果を Fig3.2 に示す．ジュール発熱は電流の分布を追従しており，長さ方向の通路部分で良く発熱して一様に発熱していなかったが (Fig3.2 (c))，熱伝導の数値解析結果としては，熱伝導が熱の拡散輸送現象であるため，局所的な分布が鈍されて，長さ方向に一次元的な温度分布となった (Fig3.2 (e))．

孔間隔を $5\sim 15\mu\text{m}$ に設定した際の電圧分布を Fig3.3 に，定常状態における温度分布を Fig3.4 に示す．各分布は発熱時の構造中央部における状態を比較している．

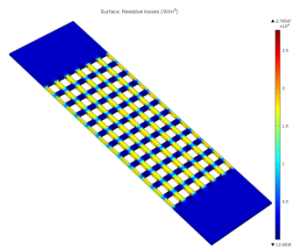
温度分布は細孔・通路の構造により局所的に凹凸が発生していたが各孔構造において温度分布の概形には大きな違いはなかった．ブリッジ端部の孔を持たない部分における温度分布の変化は孔構造部の二次曲線的な温度の変化よりも変化量が少ない．この数値解析結果を参考として，構造を持つブリッジの平均発熱温度を求める際には構造を持たない部分での発熱による温度上昇から構造部端部の温度を求め，通電加熱により得られた平均発熱温度から差し引くことで構造部のみの平均発熱温度を計算する．



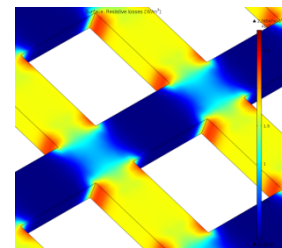
(a) Overall of electrical potential distribution



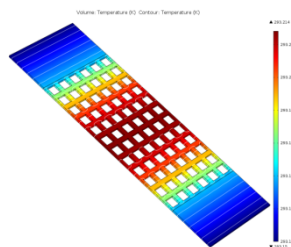
(b) Electrical potential distribution in porous



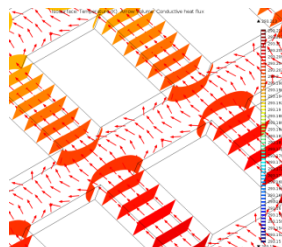
(c) Overall of joule heating distribution



(d) Joule heat generation distribution in porous



(e) Overall of temperature distribution



(f) Heat flux distribution in porous

Fig. 3.2. Calculated results of a self-heating porous thin film.

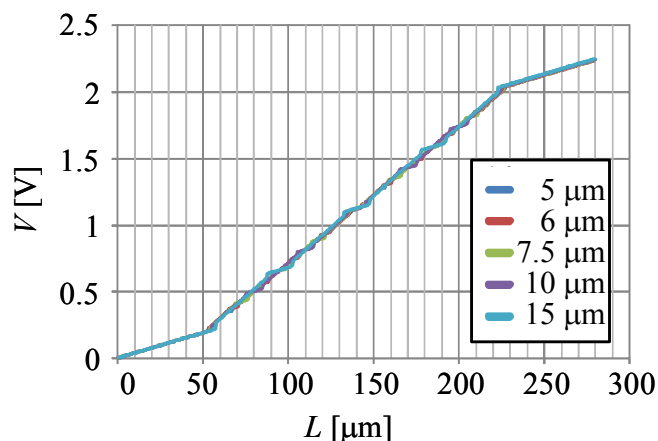


Fig. 3.3. Distance between holes dependence of spatially averaged electrical potential calculated by COMSOL Multiphysics.

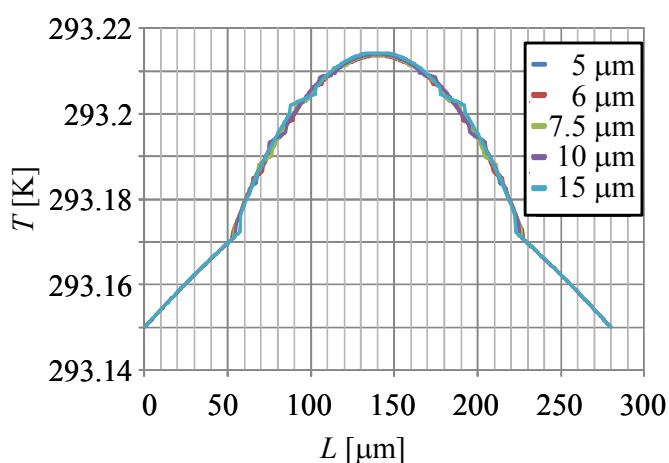


Fig. 3.4. Distance between holes dependence of spatially averaged temperature distribution calculated by COMSOL Multiphysics.

3.3.2 通電加熱時のブリッジ温度測定

熱伝導率の測定のために通電加熱法によりマイクロブリッジをジュール発熱させて温度勾配を発生させた。このときの平均発熱温度 T_{AVE} とブリッジ端部温度 T_0 から熱伝導率を求めた。しかし、 T_{AVE} はマイクロブリッジの強度の問題から接触法での測定ができないので、電気抵抗の温度依存性から求めた。マイクロブリッジを設定温度に温度変化させ、このときの電気抵抗の変化率から電気抵抗の温

度係数を測定した．電気抵抗の温度係数は以下の式で表す⁽²⁾．

$$\beta = \frac{\Delta R}{\Delta T R_0} \quad (3.1)$$

電気抵抗の温度係数 $b[1/K]$ は電気抵抗の変化量 $\Delta R[W]$ ，発熱前の電気抵抗 $R_0[W]$ ，設定温度と発熱温度の変化量 $\Delta T[K]$ を用いて表せる．ジュール発熱時の電気抵抗 $R[W]$ ，熱電対を用いて測定した T_0 を用いると以下の式で T_{AVE} は求められる．

$$\begin{aligned} \Delta T = T_{AVE} - T_0 &= \frac{\Delta R}{\beta R_0} \\ T_{AVE} &= \frac{R - R_0}{\beta R_0} + T_0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

3.3.3 熱，電気伝導率の同時測定

通電加熱法は直接抵抗加熱法とも言い，発熱体に電気を流すことにより発生するジュール熱を利用する方法である．温度が一定のときに一様に通電加熱を行うと，加熱された試料中央付近の温度分布は軸方向に対して均一な温度分布になる．電気伝導性のある固体試料に直接通電加熱を行い，試料雰囲気温度を自らのジュール熱によって達成させるので，データが容易に得やすい．導線に定常電流を流した場合の一定時間内に発生するジュール熱の量はジュールの法則に従う．この関係式は以下のように表せる．

$$P = I^2 R \quad (3.3)$$

ここで発熱量 $P[W]$ ，電流値 $I[A]$ ，抵抗値 $R[W]$ である．導線にはそれぞれ固有の抵抗があるが，どんな材質の導線であろうと電流を流した場合に発生する熱量はすべてこの式で求められる．Fig.3.5 にマイクロブリッジの発熱時の温度分布の模式図を示す．このときの発熱時の温度は構造によって異なるが，通電加熱法により加熱するので軸を中心に一様に加熱される．熱伝導方程式より

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{q}{c\rho} \quad (3.4)$$

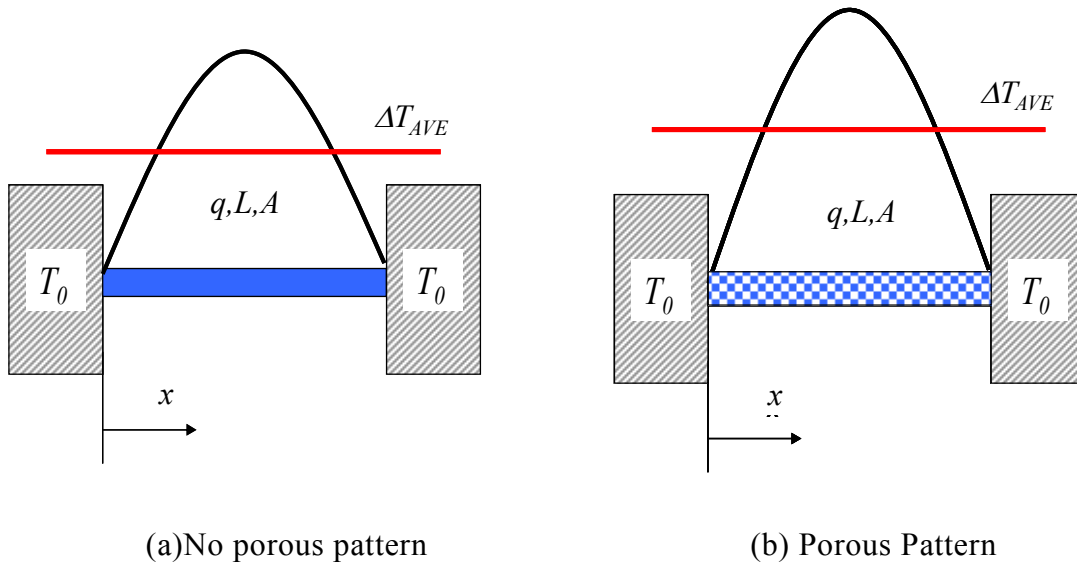


Fig. 3.5. Physical model of a free standing Si membrane during joule heating.

ここで熱拡散率 a [m^2/s], 単位体積あたりの発熱量 q [W / m^3], 比熱 c [$\text{J}/(\text{g} \cdot \text{k})$], 密度 ρ [kg/m^3]であり, 定常状態において測定すると

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = -\frac{q}{c\rho\alpha} = -\frac{q}{\kappa} \quad (3.4)$$

両辺を x で積分すると

$$T = -\frac{q}{2\kappa}x^2 + C_1x + C_2 \quad (3.5)$$

ここで以下の境界条件を用いると発熱時の温度 T は

$$\begin{cases} x=0, T=T_0 \\ x=L, T=T_0 \end{cases} \rightarrow T = -\frac{q}{2\lambda}(x^2 - Lx) + T_0 \quad (3.6)$$

が得られる. したがって区間で積分すると発熱時の平均温度 T_{AVE} は

$$T_{AVE} = \frac{1}{L} \int_0^L T dx = T_0 + \frac{q}{12\kappa} L^2 \quad (3.7)$$

これより熱伝導率は次式から求められる

$$\kappa = \frac{qL^2}{12(T_{AVE} - T_0)} \quad (3.8)$$

電気伝導率は外部電源より直流電源を印加してジュール発熱させ、このときの電気抵抗から求める。測定原理は電圧電流法と同義である。このときの電気抵抗はマイクロブリッジのジュール発熱時の電圧と電流をデジタルマルチメーターにより測定し求めた。このときの電気伝導率 $\sigma[\text{S}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ は測定対象のジュール発熱時の電気抵抗 $R[\Omega]$ とブリッジの断面積 $A[\text{m}^2]$ と長さ $L[\text{m}]$ から以下の式で表せられる。

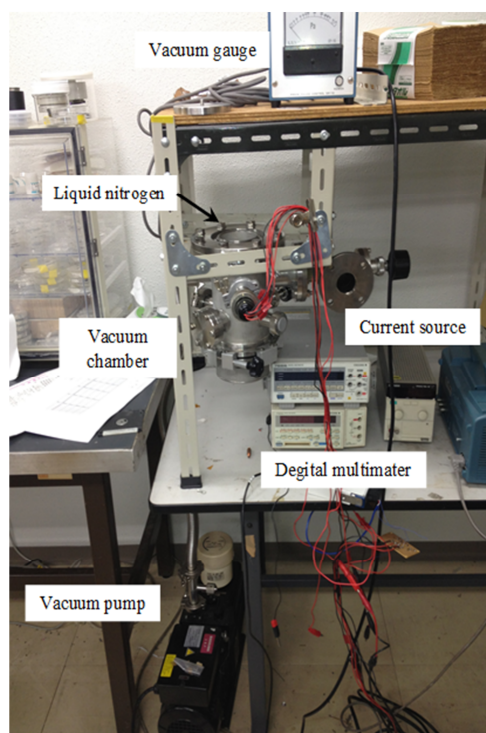
$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (3.9)$$

直流電流を印加することでジュール加熱するが、大きな電力をかけると自身の発熱が大きくなる。測定は自由電子が飽和している飽和領域で行うが、発熱して高温になると Si 中の不純物が熱励起し、オーミックな発熱を行えない。

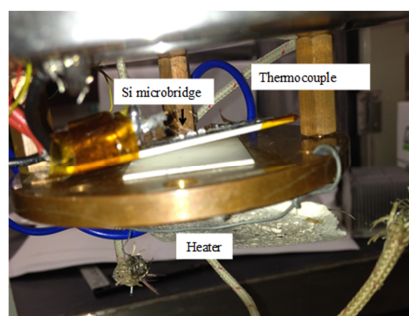
3.3.4 測定手順

Fig3.6(a)に装置の外観、Fig3.6(b)にサンプル設置時の様子を示す。Fig3.6(c)に測定装置の模式図を示す。マイクロブリッジの電極に銀ペーストを用いて接続し、装置内のサンプルホルダーに固定した。電気抵抗の温度依存性は真空チャンバー内で液体窒素とヒーターにより温度制御したマイクロブリッジの電気抵抗を4端子法により測定して求めた。この時マイクロブリッジの自立膜部は真性半導体となるよう不純物をドーピングせず、電気抵抗は温度に対して単調増加した。構造を持たないマイクロブリッジの端部温度 T_0 は熱電対を用いて測定した、構造を有するマイクロブリッジの場合には Fig3.5 に示す温度分布を仮定し、構造を持たないブリッジ部の熱伝導率と電気伝導率を用いて、構造部と非構造部の境界温度を端部温度 T_0 から求め、それを改めて T_0 とした。ブリッジ長さ L もその分短くする。発熱量は印加した電流と電圧から得た。真空ポンプを用いて $1 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 以下の真空度において測定し、対流伝達による熱のリークを抑えた。上部には液体窒素の投

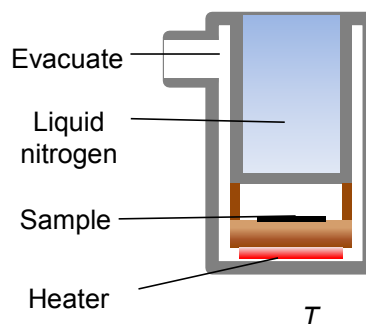
入口があり，そこに液体窒素を流し込むことで装置全体を冷却する．内部にはセラミックヒーターを設置しており，液体窒素とヒーターによりサンプルの温度調整ができるようにした．温度測定にはアルメルとクロメル細線を用いて作ったK型熱電対を用いた．熱・電気伝導率測定は真空チャンバー内に設置したマイクロブリッジに直流電圧(1V, 100mA)を印加し，ジュール発熱させながら，ブリッジ部の電気抵抗を測定することで進めた．熱伝導率はブリッジ平均発熱温度 T_{AVE} ，発熱時の端部温度 T_0 ，発熱量から求める．ブリッジ平均発熱温度 T_{AVE} は発熱時の電気抵抗から求めた．電気抵抗の温度依存性は真空チャンバー内で液体窒素とヒーターにより温度制御したマイクロブリッジの電気抵抗を4端子法により測定して求めた．この時マイクロブリッジの自立膜部は真性半導体となるよう不純物をドーピングせず，電気抵抗は温度に対して単調増加した．



(a)



(b)



(c)

Fig 3.6. Experimental setup.

3.3.5 周期加熱法を用いた熱伝導率測定

膜面方向熱伝導率は熱電薄膜を測定した時と同様に周期加熱法を用いた。熱拡散率の測定のために周期加熱法によりマイクロブリッジの自立膜をレーザーを用いて周期加熱し、温度センサより温度応答を信号として検出した。このときの温度センサとレーザー加熱位置の距離は $0\sim 100\mu\text{m}$ とした。薄膜 Si マイクロブリッジの自立膜端部に熱応答を測定する熱電対として銅とニッケルを真空蒸着法により蒸着し、温度センサとした。温度センサである熱電対の電極に銀ペーストを用いて接続し、試料ステージに固定した。レーザーを光学顕微鏡を通してブリッジに照射することで、照射位置をカメラで確認することができ、視覚的に温度センサとレーザー加熱位置の距離を制御した。温度センサから得られた信号はロックインアンプを用いて増幅させ、オシロスコープで位相を測定した。

3.4 結果と考察

ブリッジ寸法は幅 $200\mu\text{m}$ 、厚さ $2\mu\text{m}$ 、長さ $600\mu\text{m}$ である。各微細周期孔構造の SEM 像を Fig3.7 に示す。微細孔構造が熱輸送、電気輸送に与える影響を調べるため、微細孔構造を持たないものと 3 種類の微細孔構造を用意した。孔構造は作製時の制限により端部から $50\mu\text{m}$ 離れた地点から存在する。パターン 1 は $10\mu\text{m}$ の孔が孔間隔 $5\mu\text{m}$ で格子状に配列されている。パターン 2 は $11\mu\text{m}$ の孔が孔間隔 $3\mu\text{m}$ で格子状に配列され、パターン 3 ではパターン 1 と同じ孔を孔間隔 $5\mu\text{m}$ で千鳥状に配列している。3 種類の構造はいずれも空隙率が同じに

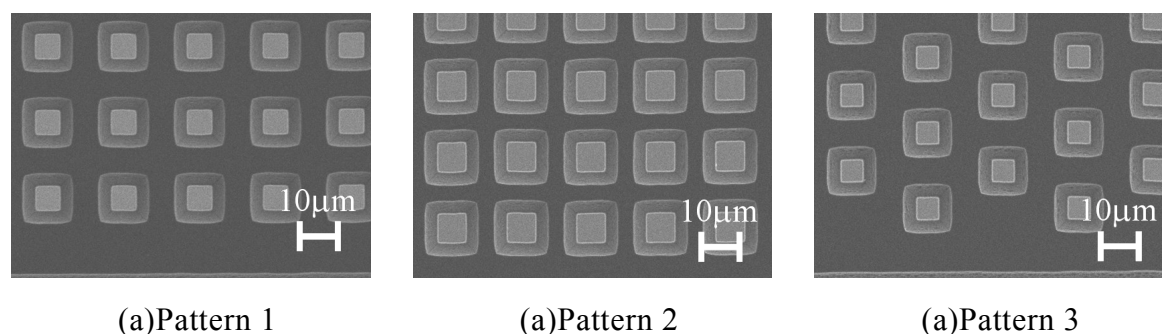


Fig 3.7 SEM images of free-standing porous Si micro bridges.

なるように孔を配置しブリッジ幅を調整した. $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ において対象の Si 薄膜の熱伝導率, 電気伝導率を測定した. 各温度の平均発熱温度をパラメータとし, 構造の有無による電気伝導率の比を Fig2.8, 熱伝導率の比を Fig2.9 に示す. ここで

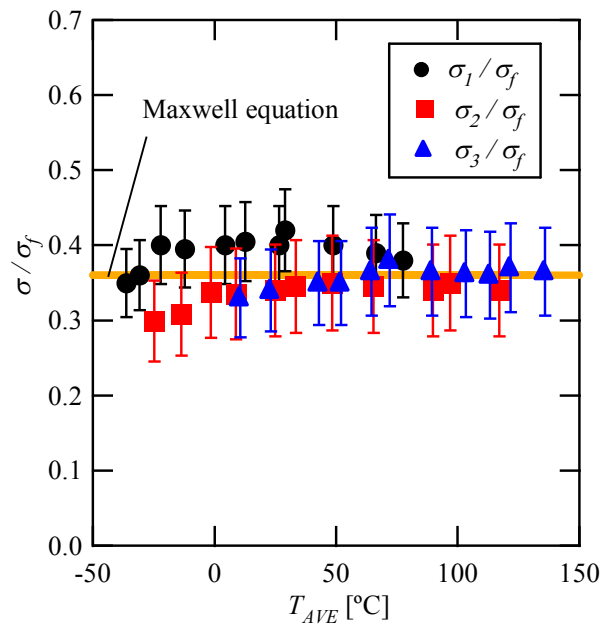


Fig 3.8 Measured electrical conductivity.

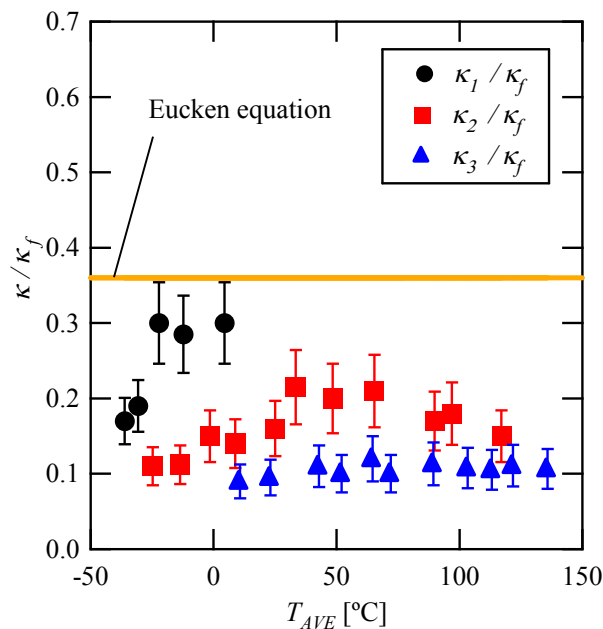


Fig 3.9 Measured thermal conductivity.

添字の f は構造無し，各番号は各パターンと対応している．各パターンにおいて薄膜化による熱，電気伝導率への影響と構造による影響が混在しているが，構造の有無による熱，電気伝導率の比を見ることで構造による影響を評価することができる．ここで通電加熱による測定では平均発熱温度を用いて物性を測定するが，Fig 3.5 のような温度分布をとる．電気伝導率，熱伝導率は温度依存性を持つため最高温度，最低温度において物性が異なる．最高温度，最低温度における各物性を求めエラーバーとして示した．電気伝導率については構造の空隙率をほぼ等しくなるように作製しているため，電気伝導率比は各パターン間で大きな差は見られなかった．これより電子の平均自由行程は構造より小さく，構造中でバルクのように拡散輸送をしていると説明できる．多孔構造の空隙率から電気伝導率を予測する Maxwell の式⁽³⁾を用いて空隙率を計算したところ，構造部の空隙率は 52% だった．一方で熱伝導率は電気伝導率と異なり，各パターンにおいて異なる応答を示し，孔の配置の違いにより大きな影響を受けた．このときパターン 1 において測定温度を上げると電気的特性が一様にならず事前に測定した電気抵抗の温度依存性の条件から外れたため熱伝導率の測定ができなかった．ブリッジ部の電気伝導率より Wiedemann-Franz の法則から電子の寄与する熱伝導率を求めるといずれのパターンも 1.0×10^{-5} [W/(m · K)] 程度となった．熱伝導はフォノン輸送が主であるため，パターンによる熱伝導率の変化はフォノンの輸送形態の変化によるものと考えられる．3 種類のパターンを比較したところ熱伝導率は孔の配列を変えずに孔間隔を狭くするよりも，孔間隔を変えずに千鳥状に配列する方が熱伝導率は大きく減少した．高温ではその差は小さいが，低温になるほど千鳥状の構造を有するマイクロブリッジの熱伝導率は減少している．これは微細構造中でフォノン輸送が準弾道輸送となり，格子状に孔を配列した場合に孔の間を通る構造の影響を受けないフォノンが千鳥状に孔を配列することで影響を受けやすくなったからだと考えられ，孔の配置によるフォノン輸送への影響を評価した先行研究と同様の傾向を示している⁽⁴⁾．室温における Si の電子の平均自由行

程は 100nm 程度と短いがフォノンの平均自由行程は長いもので数 10 μm まで達する⁽⁵⁻⁸⁾. Si では、構造が数 μm 程度となると、孔のサイズだけでなく、孔配列の違いでも熱伝導率を低減できることを示している. Figure 3.9 の直線は空隙率 52% として Eucken の式⁽⁹⁾から求めた熱伝導率であり、実験で得られた熱伝導率は予測値よりも低い. Eucken の式ではフォノンの拡散輸送が暗黙のうちに仮定されている. しかし上記で述べたように Si のフォノンの平均自由行程が長いことから、マイクロブリッジ中ではフォノンが準弾道輸送しており、その際熱伝導率は低減する. 低温においてフォノンの平均自由行程は伸びるが、構造のあるパターンの熱伝導率の低減が低温でやや大きくなることもつじつまが合っている. Figure 3.10 にレーザーとセンサ間距離を変化させた時の加熱周期と温度変化の位相差を示す. 縦軸は各サンプルの測定周波数で正規化した. 位相差は L が大きくなるほど大きくなり、その変化はサンプルによって異なる. 位相差の変化率から求めた熱拡散率と熱伝導率を Fig3.10 に示す. 熱拡散率は各パターンで異なり、いずれも孔を設けると孔を持たない薄膜の熱伝導率よりも低くなった. 構造を持たない場合の熱伝導率はバルク Si の熱伝導率 148[W/(m \cdot K)]よりも低く、 κ_f (=87W/(m \cdot K)) は

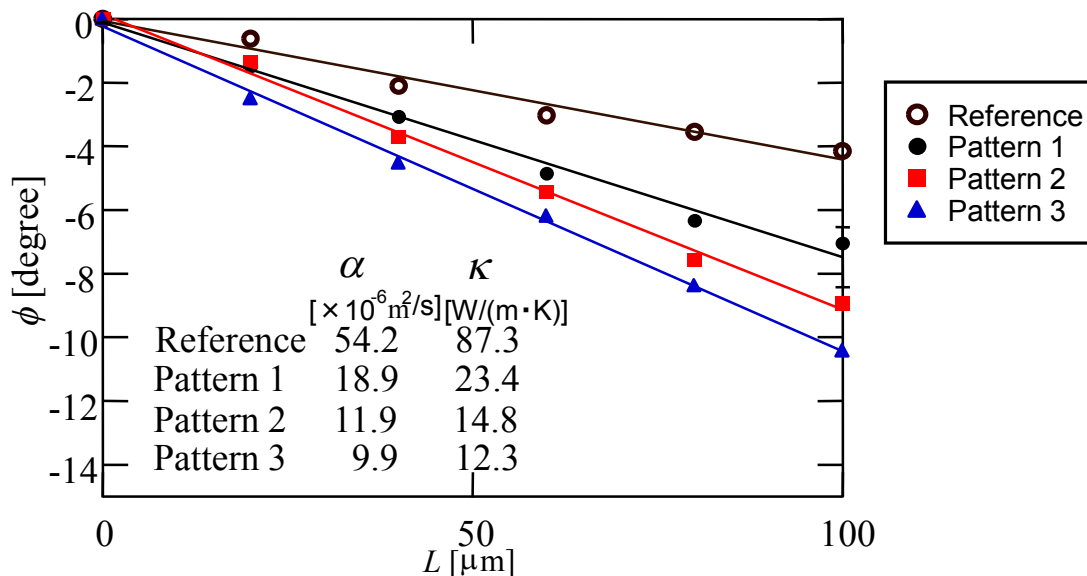


Fig 3.10. Measured phase delay, thermal diffusivity and thermal conductivity of Si microbridge.

バルク Si の熱伝導率の 58% となり，同程度の薄膜 Si の熱伝導率測定結果ともよく一致していた⁽¹⁰⁾．これは薄膜化によるフォノンの表面散乱の増加による影響であると考えられる．この熱伝導率の減少率より Fuchs-Sondheimer の式から膜厚を代表長さとするフォノンの Kn 数をフィッティングパラメーターとしてフォノンの平均自由行程を求めると平均自由行程が $3\mu\text{m}$ 程度と概算される．薄膜化によるフォノン散乱の影響だけでなく数 μm 程度の微細孔構造を設けることで構造界面の影響によりフォノンが散乱し，準弾道的な輸送をしているため熱伝導率は減少したと考えられる^(11,12)．したがって室温でも数 μm 程度の微細構造においては，フォノン輸送特性と電子輸送形態が異なり，電気伝導率の減少率は構造によって大きな違いが見られなかったが，熱伝導は孔構造の違いによって異なる応答を示し，空隙率が同じでも，孔の配置，孔間隔の違いにより異なる熱伝導率が測定された．これはフォノンと電子の平均自由行程の差によって考察でき，微細構造よりも大きな平均自由行程を持つフォノンの輸送は準弾道輸送となり，電子輸送は拡散輸送となっているためと考えられる．

3.5 まとめ

MEMS技術を用いて微細孔構造を持つSi薄膜マイクロブリッジを作製し，通電加熱法により面方向の熱伝導率・電気伝導率を測定した．微細孔構造により，電気伝導率の減少率は構造によって大きな違いが見られなかったが，熱伝導は孔構造の違いによって異なる応答を示し，空隙率が同じでも，孔の配置，孔間隔の違いにより異なる熱伝導率が測定された．これはフォノンと電子の平均自由行程の差によって考察でき，微細構造よりも大きな平均自由行程を持つフォノンの輸送は準弾道輸送となり，電子輸送は拡散輸送となっているためと考えられる．

引用文献

- (1) Y. C. Tai, et al, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) pp.1442-1447.
- (2) X. Zhang, et al, **21** (2000) pp. 965-980.
- (3) J.C. Maxwell; “A Treatise on Electricity and Magnetism”, 3rd ed. **1** (1904) 435-441, Oxford University Press, Cambridge.
- (4) K. Miyazaki, et al, *IEEE trans. on CPMT*, **29** (2006) pp. 247-253.
- (5) N. W.Ashcroft, et al, “Solid State Physics”, (1976) Saunders College Publishing.
- (6) S. M. Sze; “Physics of Semiconductor Devices”, (1981) John Wiley & Sons
- (7) N. Savvides, et al, *Phys. Lett. A*, **41**, (1972) pp.193-194
- (8) C. Dames et al, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) pp.682-693
- (9) R. Kato, et al, *Int. J. Thermophysics*, **20**, (1999) pp.977-986
- (10) R. Kato, et al, *Int. J. Thermophysics*, **20**, (1999): 977-986
- (11) M. A. Marconnet, *J. Heat Trans.*, **135** (2013): 061601.
- (12) M. Asheghi, et al, *J. Heat Trans.*, **120** (1998) 30-36.

第 4 章 薄膜のフォノン輻射輸送計算

4.1 はじめに

Si をはじめとする多くの半導体材料の熱輸送特性はフォノンの輸送形態で決まる．微細構造の大きさがフォノンの平均自由行程程度の大きさの場合に，構造界面にてフォノンの散乱が増加し，マクロスケールでは拡散的に輸送するフォノンが弾道的に輸送される⁽¹⁾．構造によるフォノン輸送制御効果を用いることで，構造を用いた物性コントロールができる．本研究では ANSYS Fluent を用いた熱伝導計算を行い，構造を有する薄膜における熱整流効果を検討した．

4.2 ボルツマン輸送方程式

ボルツマン輸送方程式はフーリエの法則だけではなく，流体力学に不可欠であるベルヌーイの方程式など，他の分野でも多く用いられるエネルギー保存則全ての基礎となった方程式である⁽²⁾．直交座標 \mathbf{r} と速度 \mathbf{v} との 6 次元空間を取り扱う．古典分布関数 $f(\mathbf{r}, \mathbf{v})$ は，

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) d\mathbf{r} d\mathbf{v} = d\mathbf{r} d\mathbf{v} \text{ 内にある粒子数} \quad (4.1)$$

の関係式によって定義される．分布関数に対する時間変位 dt の効果を考える．古典力学のリウヴィルの定理より，衝突のない場合，我々が流線に沿って体積要素を追いかけていくとすれば，分布は保存される⁽²⁾．

$$f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) = f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) \quad (4.2)$$

衝突があれば分布関数に対する時間変位を考慮すると

$$f(\mathbf{r} + d\mathbf{r}, \mathbf{v} + d\mathbf{v}) - f(\mathbf{r}, \mathbf{v}) = dt(\partial f / \partial t)_{\text{collision}} \quad (4.3)$$

となり，

$$dt \left(\frac{df}{dt} \right) + d\mathbf{r} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + d\mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (4.4)$$

が得られる．加速度 $d\mathbf{v}/dt$ を α で表すと，

$$\partial f / \partial t + \mathbf{v} \cdot \text{grad}_{\mathbf{r}} f + \alpha \cdot \text{grad}_{\mathbf{v}} f = dt \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{coll}} \quad (4.5)$$

となる．これがボルツマン輸送方程式(Boltzmann transport equation)である^(1,2)．

また，輸送される粒子が衝突するときの散乱項は，散乱した後に新たに散乱するまでの時間である緩和時間 τ を導入することによって論じられる．

$$(\partial f / \partial t)_{\text{coll}} = -(f - f_0) / \tau \quad (4.6)$$

ここで， f_0 は熱平衡状態での分布関数である．速度の非平衡分布が外部の力より発生した時，平衡状態になる際の分布関数の変化式(4.6)から次のように得られる．

$$\frac{\partial (f - f_0)}{\partial t} = -\frac{f - f_0}{\tau_R} \quad (4.7)$$

ただし，平衡分布は定義によって $\partial f_0 / \partial t = 0$ であり，

$$(f - f_0)_t = (f - f_0)_{t=0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (4.8)$$

なる解をもっている． 式(4.1), (4.4)及び(4.5)より，緩和時間近似におけるボルツマン輸送方程式を得る．

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \alpha \cdot \text{grad}_v f + v \cdot \text{grad}_r f = -\frac{f - f_0}{\tau_R} \quad (4.9)$$

定常状態において分布関数に対する時間変位はないため一次元のボルツマン輸送方程式とみなせ，以下の式になる．

$$\frac{\partial f_\omega}{\partial t} + v_x \frac{\partial f_\omega}{\partial x} = \frac{f_\omega^0 - f_\omega}{\tau_R} \quad (4.10)$$

式(4.9)の第 2 項において熱の輸送のキャリアであるフォノンが輸送過程において振動数をほとんど変化せずに輸送されるため経路変化がないため無視できる．ここで v_x はフォノンの音速， t は緩和時間であり，式(4.10)より分布関数 f_ω が求まると全フォノンの分布関数と音速が決まり，固体中の熱流束を求めることができる．

$$q_x(x, t) = \sum_k v_x(k) f_k(x, t) \hbar \omega_k = \int v_k f_\omega(x, t) \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (4.11)$$

格子振動のモードの状態密度を $D(\omega)$ とする．定常状態では式(4.10)で $df/dt = 0$ となるので，左辺は以下のようになる．

$$\frac{df_\omega}{dx} = \frac{df_\omega^0}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (4.12)$$

これより分布関数をフォノンの輸送経路における温度依存性から求めることができ，式(4.10)を分布関数について書き換えると，

$$f_\omega(x) = f_\omega^0(x) - \tau v_x \frac{df_\omega^0}{dT} \frac{dT}{dx} \quad (4.12)$$

ここで $f_\omega^0(x)$ と v_x はどの方向にも等しいので，熱流束は以下のように書き換えられる．

$$q_x = -\frac{dT}{dx} \int \tau v_x^2 \frac{df_\omega^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (4.13)$$

ここでフーリエ則に熱流束を代入すると $v_x^2 = v^2/3$ なので熱伝導率 κ は，

$$\kappa = \frac{1}{3} \int \tau v_x^2 \frac{df_\omega^0}{dT} \hbar \omega D(\omega) d\omega \quad (4.14)$$

となり，フォノンの音速と周波数により決まる^(1,2)．

4.2.1 フォノン輻射方程式

式(4.14)はフーリエ則を基としており，カシミヤ限界となる微視的な領域は成

立していない．そこで，ボルツマン輸送を用いた輻射計算を発展させたフォノン輻射輸送式を適用する．フォノンとフォトンどちらも波をエネルギーを持つ粒子がボーズアインシュタイン分布に従い輸送されている類似性より，フォノンの輸送を式(4.9)のようにフォトンの輸送として計算できる^(1,2)．ここでフォノン強度 I_ω を以下のように定義すると，

$$I_\omega(\theta, \phi, x, t) = \sum_p v(\theta, \phi) f_\omega(x, t) \hbar \omega D(\omega) \quad (4.15)$$

フォノン伝播方向における単位面積，単位時間，単位角度においてフォノン強度からエネルギー束を求めることができる．ボルツマン輸送方程式(式(4.10))を I_ω を用いて表すと

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I_\omega}{\partial t} + \mu \frac{\partial I_\omega}{\partial x} = \frac{I_\omega^0(T(x)) - I_\omega}{v \tau(\omega, T)} \quad (4.16)$$

ここで $v_x = v\mu$ で， μ はフォノン伝播方向の角度成分で， I_ω^0 は黒体放射強度である．これは輻射輸送式と同義である．

$$\frac{1}{c} \frac{\partial I_\omega}{\partial t} + \mu \frac{\partial I_\omega}{\partial x} = a I_\omega^0 - (a + \sigma) I_\omega + \frac{\sigma}{4\pi} \int_{4\pi} \Phi(\Omega' - \Omega) I'_\omega d\Omega \quad (4.17)$$

ここで c は光の速度， a は吸収係数， σ は散乱係数であり， Φ は位相項， Ω は角度を示す．式(4.16) と(4.17)の違いは(1)ERT には内部散乱項が入っている．これは輻射を考えているときにフォノンが固体内の欠陥や不純物を要因とする内部散乱による減衰を示す．今回の計算においては構造による影響のみを評価するため，内部散乱は考えていない．(2)ERT の放射，吸収項でフォトンとガス粒子のような輸送をしている．EPRT から熱流束を求めると以下ようになる．

$$q(x) = \int_{\Omega=4\pi} \int_0^{\omega_D} \mu I_\omega(x, \omega, \Omega) d\omega d\Omega \quad (4.18)$$

4.2.2 放射伝熱

本研究では通常気体に対して行う放射伝熱を用いて微細領域による熱輸送を考察する．4.2 に詳しく述べたが，微小領域になると同じ物質でも領域のサイズが異なるため熱物性値が変化する．そこで空間熱輸送と考えるため放射伝熱を用いる⁽²⁾．物体の持つ熱エネルギーは，熱伝導や対流のように物質を介して移動するほかに，直接，空間を通して電磁波の形で移動する．すなわちこの場合の熱移動は，物体の内部エネルギーが電磁波の形で放出され，他の物体で吸収されて再び内部エネルギーに変換されることにより行われる．この放射現象は，波動理論により説明されるが，これが量子である．言い換えれば，放射伝熱は電磁波あるいは光子の面のみで行い，量子として考えるならば，放射エネルギーは光子により光速で輸送されるので以下のように求めることができる．

$$e_p = h\nu \quad (4.19)$$

また参考として、電磁波を用いて放射伝熱を考察する時の基礎方程式も示す。

$$v l = c_0 \quad (4.20)$$

放射問題の取り扱い、ある固体表面からの放射と二つ以上の表面相互間での放射伝熱に分けられる。表面からの放射を考える場合、黒体、灰色体、および非灰色体が対象となるが、黒体は理想的な放射性質をもつものとして定義されている。黒体表面は全波長域に対して放射をすべて吸収すると同時に最大の射出能力を持つが、実在固体の表面は波長依存性を有する非灰色体で黒体より吸収・射出能力は小さいのである。灰色体は実在固体をモデル化したもので、表面の放射特性は波長依存性を持たず、全波長域に対し黒体より吸収・射出能力が同じ割合で小さくなる。ここでは定性的、定量的な値を求めることを目的としているので、境界面は黒体を用いた理想的な放射性質を用いた。フォノン輻射は半球状に放射されるので、面積 A_1 上の微小面積 dA_1 から全方向に射出される放射エネルギーを考え、これを囲む図 2.4 の面積 A_2 の半球状の微小面積 dA_2 に到達する場合、 dA_1 から dA_2 への放射伝熱量 dQ_{1-2} は面積 dA_1 、立体角 $d\Omega$ 、 $\cos\theta$ の各値に比例し

$$dQ_{1-2} \propto dA_1 d\Omega \cos\theta \quad (4.21)$$

ゆえに、比例定数として放射強度 I の概念を導入すると

$$dQ_{1-2} = I dA_1 d\Omega \cos\theta \quad (4.22)$$

となり、これがランベルトの余弦法則である⁽¹⁾。黒体及び灰色体では、この放射強度 I が角度 θ 、 ϕ いずれの射出方向に対しても一定値になるが、実在固体の場合には余弦法則から外れ $I(\theta, \phi)$ と考えなければならないこともある。式(4.22)の両辺を dA_1 で除し、単位面積あたり $dQ_{1-2}/dA_1 = dq$ と表せば、

$$dq = I d\Omega \cos\theta \quad (4.23)$$

これを前半球面について積分すると

$$q = \int_Q I d\Omega \cos\theta = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} I \cos\theta \sin\theta d\theta \quad (4.24)$$

実際面の放射強度である灰色体ではプランクの式で示されるものとは異なるが I が一定値の場合は

$$q_b = I_b \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi/2} \cos\theta \sin\theta d\theta = 2\pi I_b \left[\frac{1}{2} \sin^2\theta \right]_0^{\pi/2} = \pi I_b \quad (4.25)$$

となる。黒体の場合を考えると

$$q = \pi I \quad (4.26)$$

またボルツマン輸送方程式を用いたフォノン放射強度を示す。

$$I_\omega(\theta, \phi, x, t) = \sum_p v_p(\theta, \phi) f_p(x, t) h\omega_p(q) D(\omega) \quad (4.27)$$

式(4.27)は Fig4.1 より熱容量も同様に求めることができる。

$$q(x) = \sum_p \sum_q v_p(\theta, \phi) f_p(x, t) h\omega_p(q) D(\omega) = \int_{\Omega=4\pi} \int_0^{\omega_D} u I_\omega(x, \omega, \Omega) d\omega d\Omega \quad (4.28)$$

$d\Omega$ は立体角の増加量を指しているの、 θ と ϕ を用いると $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ となる。ボルツマン輸送方程式に放射強度を適用した場合、どのような原理で微小領域での熱流束が計算を行うかを以下に示す。またフォノンの放射強度に対して ϕ 方向が独立しているとする式(4.27)は以下のように熱流束は立体角における放射強度の変化となる。

$$q(x) = 2\pi \int_{-1}^1 \int_0^{\omega_D} u I_\omega(x, \omega, \Omega) d\omega du \quad (4.29)$$

また式(4.10)に式(4.30)を代入することで、ボルツマン輸送方程式にエネルギーを与えた形となり、非平衡状態での熱容量を求めることができる。

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I_\omega}{\partial t} + u \frac{\partial I_\omega}{\partial x} = \frac{I_\omega^0(T(\omega)) - I_\omega}{v\tau_R(\omega, T)} \quad (4.30)$$

ここで定常状態で平衡になるとき、フォノンの放射強度はエネルギーが伝わらないので熱流束もゼロとなる。また、熱流束はフォノン放射強度を周波数と $-1 < u < 1$ 全体にわたって積分したもので、以下の式が導き出せる。

$$\frac{dq}{dx} = 2 \int_0^{\omega_D} \frac{I_\omega^0}{v\tau_R(\omega, T)} d\omega - \int_0^{\omega_D} \frac{d\omega}{v\tau_R(\omega, T)} \left(\int_{-1}^1 I_\omega du \right) \quad (4.31)$$

平衡状態の時はフォノンの輸送経路に関して熱流束の変化がないため左辺の項はゼロになるので右辺の二つの項は等しくなる。熱容量はフォノンの放射強度を全ての周波数に対して積分したものを示す。また、式(4.30)は元々ボルツマン輸送方程式を用いて非平衡状態を想定しているので、この周波数の内、ある特定の周波数で非平衡条件を持っているといえる。しかし、特定の周波数のみを計算するのは困難である。したがって簡単な近似解を得るためにあらゆる周波数における放射強度が非平衡状態と仮定した。

$$I_\omega^0(T) = \frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_\omega du \quad (4.32)$$

式(4.33)に(4.35)を代入することで、平衡状態の時の放射強度を非平衡状態時で表せる。

$$\frac{1}{v} \frac{\partial I_\omega}{\partial t} + u \frac{\partial I_\omega}{\partial x} = \frac{\frac{1}{2} \int_{-1}^1 I_\omega du - I_\omega}{v\tau_R(\omega, T)} \quad (4.33)$$

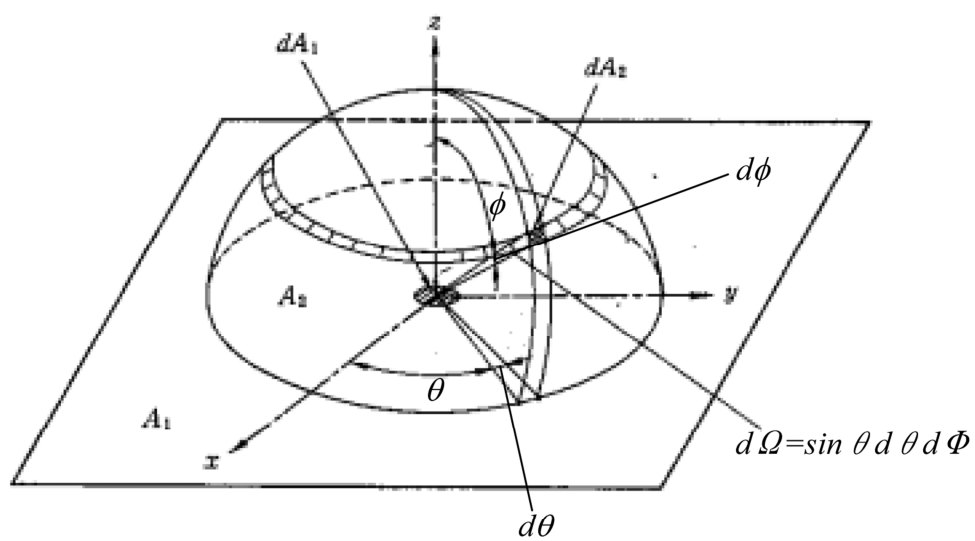


Fig.3.1. Hemisphere face and radiative intensity.

4.2.3 フォトンとフォノンの類似性

フォトンとフォノンの間には運動論的な類似性が存在する．フォトンは電磁波を量子化したもの，フォノンは格子振動を量子化したものとして表現され，どちらも波をエネルギーの粒子としてボース=アインシュタイン分布に従う粒子である．本研究ではフォトン輸送について示した輻射輸送の式を，フォノン輸送の式として扱う．

$$dI(\vec{r}, \vec{s})/ds + (a + \sigma)I(\vec{r}, \vec{s}) = an^2\sigma T^4/\pi + \sigma/4\pi \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}')\Phi(\vec{s}, \vec{s}')d\Omega' \quad (4.34)$$

ここで左辺第一項は経路線分 ds における輻射強度 I の変化，第 2 項は散乱放出と吸収による減少，右辺第一項は放射による増大，第 2 項は散乱入射による増大を示す．フォノンの平均自由行程と構造の関係は光学厚さより決まる．光学厚さとは輻射の問題において輻射がどれだけ吸収(または散乱)するかを表す無次元数である．

$$\text{光学厚さ} = \frac{(a + \sigma)L}{L} \quad (4.35)$$

ここでの吸収率は材料中の吸収率である． L は対面する 2 つの壁面間の代表距離を示す．計算は DOM(Discrete ordinates method)を用いた．これは，輻射方程式を四分円(2次元)において $N\phi \times N\phi$ に離散化されたある立体角を通る輻射量から単位面積当たりの輻射強度を求める．今回の計算では材料中のフォノン散乱は考慮せず壁面での散乱のみを考慮するため散乱項簡略化，緩和時間近似を用いると以下の式のようになる^(1,4)．

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + aI(\vec{r}, \vec{s}) = \frac{aI_0}{\pi} \quad (4.36)$$

壁面での散乱は拡散反射と鏡面反射を考慮するため，壁面拡散係数 d を定義した．壁面でフォノンが拡散反射するときにはフォノンの壁面への入射方向に無関係に反射し，半球状に拡散する．鏡面反射する際にはフォノンの壁面への入射方向に依存し，鏡面的に入射角に依存した反射を行う⁽⁵⁻⁷⁾．一般的に拡散係数は以下の式のようにフォノンの波長 $\lambda[\text{m}]$, 表面粗さ $\delta[\text{m}]$ から以下の式で表せる⁽⁵⁾．

$$d = 1 - \exp\left(-\frac{16\pi^3\delta^2}{\lambda^2}\right) \quad (4.37)$$

一般的に $\delta/\lambda < 0.1$ を満たすときに完全に拡散反射する⁽³⁾．微視的には表面粗さや内部構造に起因する複雑な吸収，反射，散乱が混在しており，反射の方向は表面粗さと輻射物性に依存する．例えば平滑な金属表面では鏡面に近く黒体は拡散的になる． Kn は平均自由行程と代表寸法の比なので，吸収係数を用いると以下のようになる．

$$Kn_d = \frac{1}{da} \quad (4.37)$$

これより構造中のフォノン輸送を代表寸法と吸収係数を用いることで計算できる^(1,2).

4.3 計算結果

計算では Fig4.2 のような三つのモデルを用いた. 幅 100mm 長さ 500mm の二次元モデルを作製した. パターン 1 では幅 20mm 長さ 20mm の四角形の孔を 2 つ配列している. パターン 2 では同じ穴を 16 個格子状に配置し, パターン 3 では千鳥状に配列している. 全パターン孔間隔 20mm で配列しており, 孔間の寸法を代表寸法とした. 計算条件は輻射モデルを DOM とし, 壁面の拡散係数を設定することで拡散反射, 鏡面反射とした. 上面, 下面の温度を設定し, 長さ方向に熱流束が流れるようにし, 温度条件を逆転させることで熱流束の向きを変化させ, 構造と熱流束の向きによる影響を評価した. 吸収係数は 100, 10, 1[1/m] とした. 構造を持たないものについてみると, Kn を大きくするにつれて温度勾配が平坦になり, 従来の解析結果より得られていたカシミール限界へ近づく傾向と同様となっている^(1,2,8,9). これは全ての構造で同じ傾向を示している. Fig4.7 に熱流束より求めた熱伝導率を示す. いずれも Kn が増加すると熱伝導率は減少している. 温度分布と比べるとカシミール限界に近づいていく時の傾向と等しい. また, 拡散反射面の時には構造による差は見られなかったが, 鏡面反射面の時は Kn が大きくなるほど熱伝導率に差が見られた. 構造を設けた場合に構造によるフォノン散乱(Back scattering)による熱抵抗が発生し, 構造部での温度ジャンプが見られ, 熱伝導率は構造を持たないものに比べて小さくなった^(2, 9-11). これよりフォノン輸送は壁面の反射条件と構造とフォノン平均自由行程のサイズにより変化することがわかった.

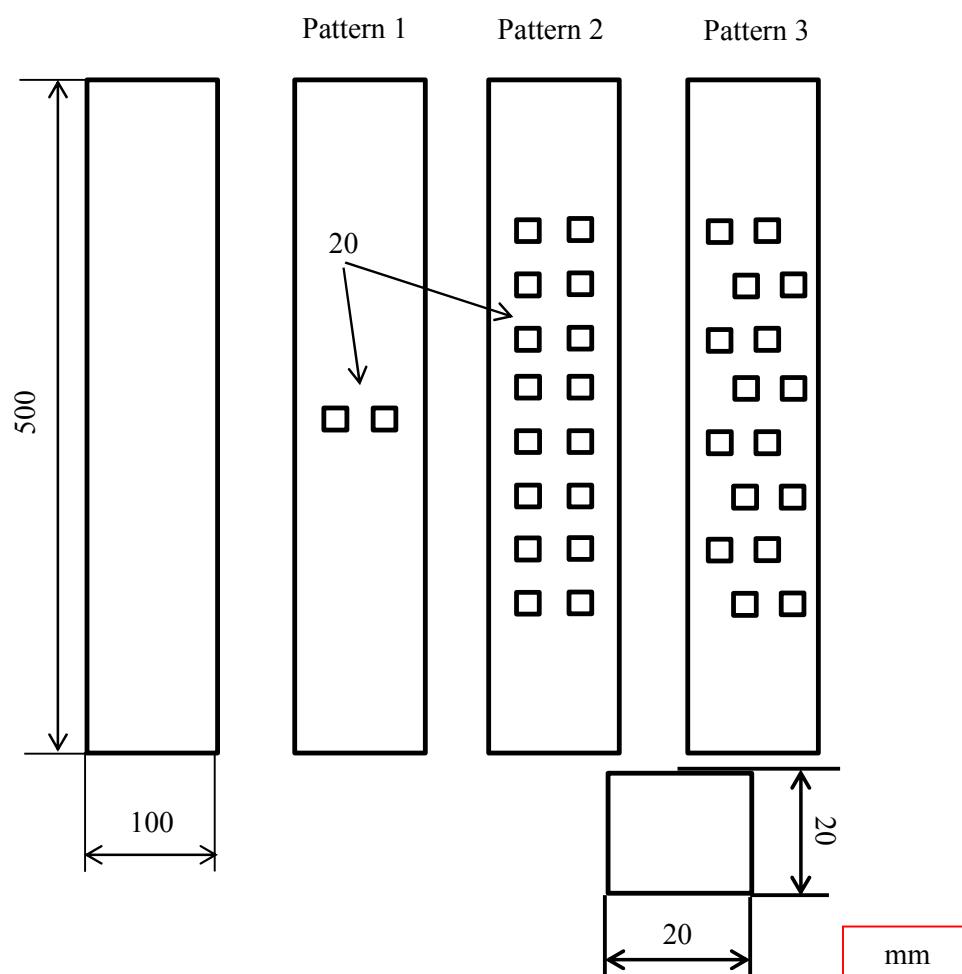
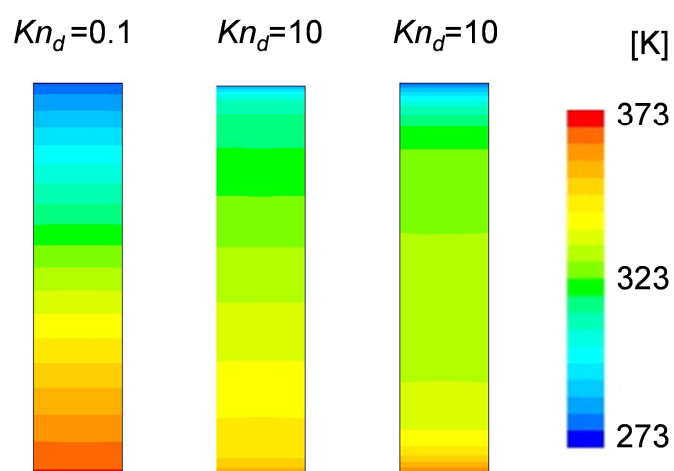
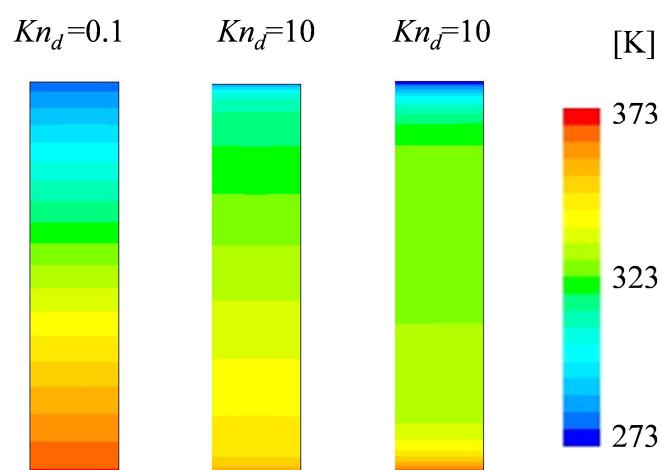


Fig.4.2 Schematic figure of calculated model.

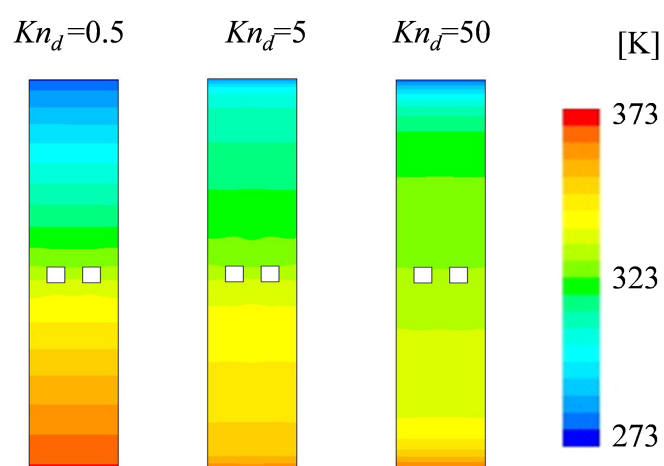


(a) Diffusivity wall condition

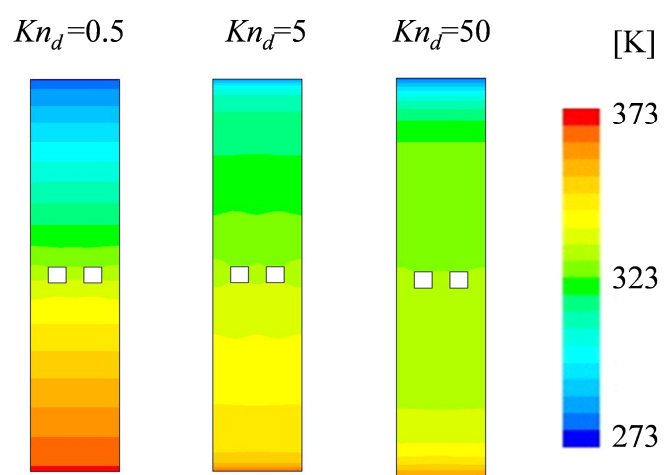


(b) Specularity wall condition

Fig.4.3. Calculated temperature distributions in membranes.

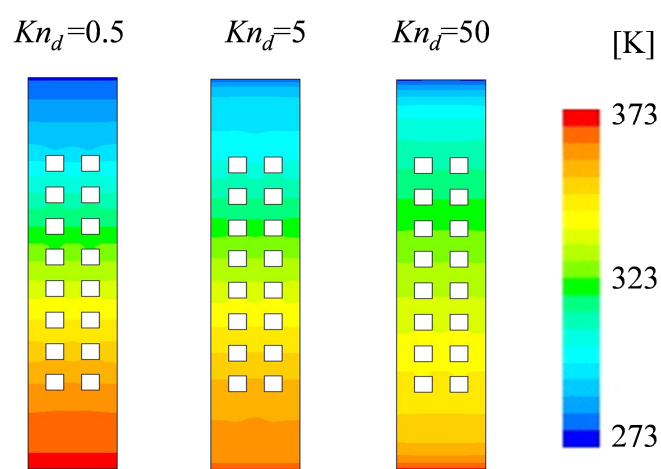


(a) Diffusivity wall condition

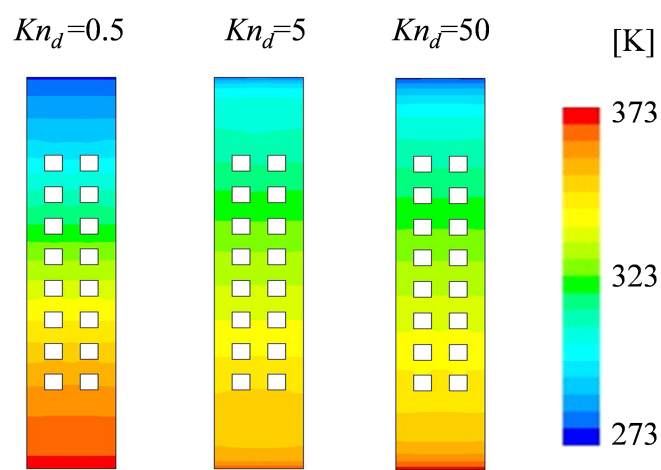


(b) Specularity wall condition

Fig.4.4. Calculated temperature distributions in Pattern 1.

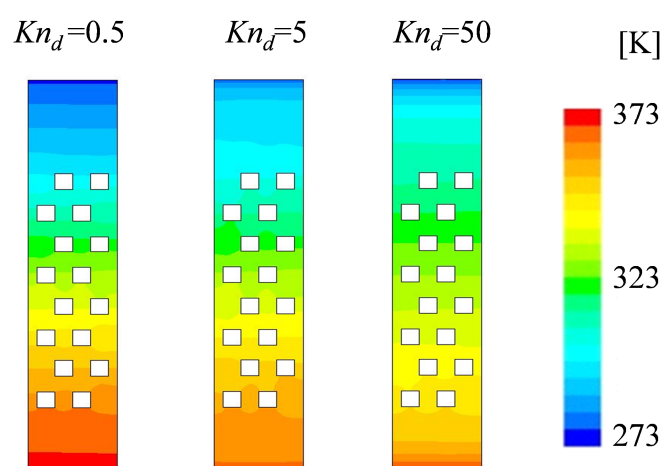


(a) Diffusivity wall condition

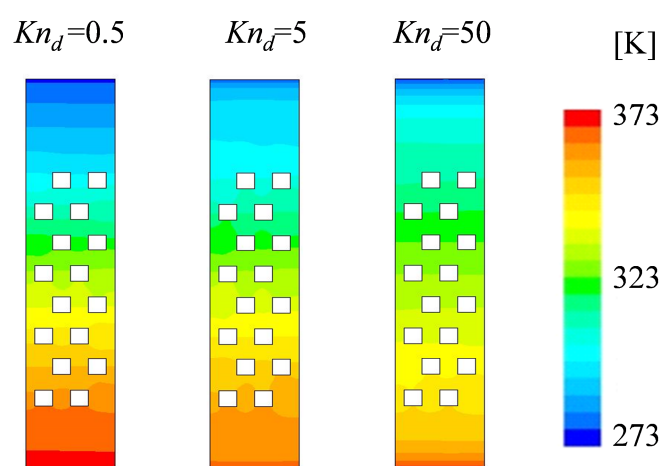


(b) Specularity wall condition

Fig.4.5. Calculated temperature distributions in Pattern 2.

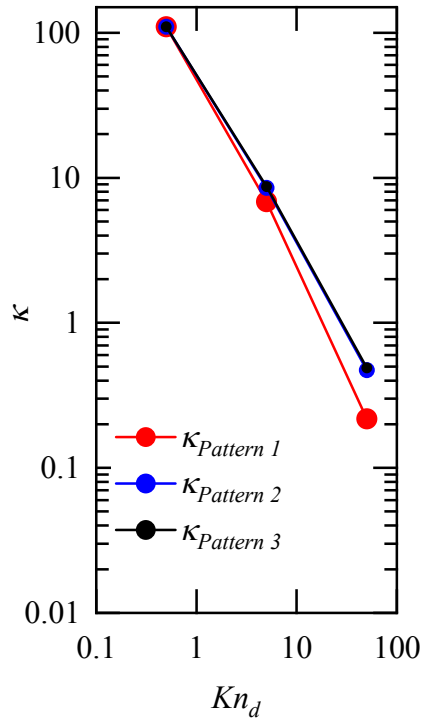


(a) Diffusivity wall condition

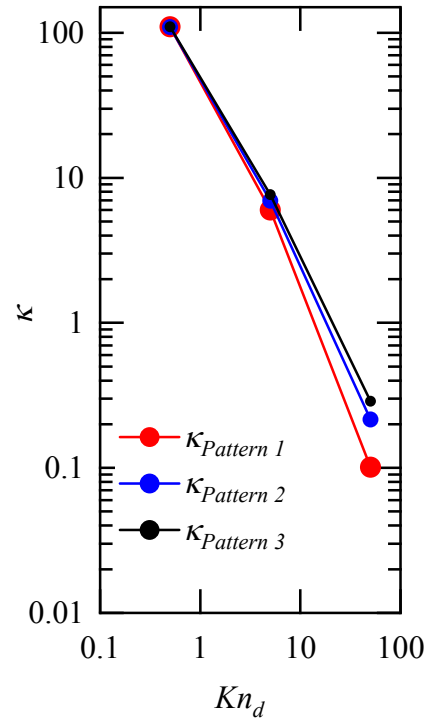


(b) Specularity wall condition

Fig. 4.6. Calculated temperature distributions in Pattern 3.



(a) Diffusive phonon scattering wall



(b) Specularity phonon scattering wall

Fig. 4.7. Calculated thermal conductivity of porous thin film with triangular porous.

4.4 まとめ

ANSYS Fluent の輻射計算を用いて多孔薄膜中のフォノンの熱伝導計算を行った。平均自由行程が構造のサイズより大きくなるにつれて構造による影響が大きくなり、十分に平均自由行程が構造サイズより大きいとカシミール限界へと達した。壁面の反射条件を考慮した計算より、フォノン輸送は壁面の反射条件と構造とフォノン平均自由行程のサイズにより変化することがわかった。構造近傍ではフォノンの平均自由行程が構造のサイズと同程度、もしくはそれ以上の場合には構造部でのフォノンが発生し、温度ジャンプが見られ、熱伝導率が構造を持たないものに比べて小さくなった。このように構造を設けた際の構造界面によるフォノン散乱によって内部のフォノン輸送の形態が変化し、それによって熱伝導率が変化する。

参考文献

- (1) A. Majumdar. *J. Heat Transf.*, **115** (1993) pp.7-16.
- (2) G. Chen. Academic Press, Oxford (2005) pp. 279-315.
- (3) A. A. Joshi, A. Majumdar. *J. Appl. Phys.*, **74**.1 (1993) pp.31-39.
- (4) D. Lacroix, et al, *Phys. Rev. B* **72**.6 (2005): 064305.
- (5) J. M. Ziman, Electron and phonons, Oxford University Press, (1985)
- (6) M.Quinn. John Wiley&Sons,Inc. Illinois. (1992) pp. 231-248
- (7) D. Lacroix, et al, *Phys. Rev. B* **72**.6 (2005): 064305.
- (8) T. Klitsner, Tom, et al. *Physical Review B* 38.11 (1988): 7576.
- (9) G. Chen, *Int. J. thermal sciences*, **39**.4 (2000) pp. 471-480.
- (10) R. Yang, et al. *Phys. Rev. B* **69**.19 (2004): 195316.
- (11) R. Prasher, *J. Appl. Phys.* **100**.6 (2006): 064302

第 5 章 非対称構造による熱輸送への影響

5.1 はじめに

微細構造の大きさがフォノンの平均自由行程程度の大きさの場合、構造界面でのフォノンの散乱が増加し、マクロスケールでは拡散的に輸送されているフォノンが弾道的に輸送される。構造による熱物性制御の利用として熱流の流れを一方向に制限する熱整流効果があり、構造の非対称性を利用することで熱整流効果が発生することが提唱されている⁽¹⁻³⁾。本研究では ANSYS Fluent を用いた熱伝導計算を行い、非対称な構造を有する薄膜中の熱輸送特性を評価した。MEMS 技術を用いて非対称な多孔構造を有する自立膜を持つ薄膜 Si マイクロブリッジを作製し、赤外線カメラを用いた測定により構造による熱輸送特性への影響を評価した。

5.2 非対称形状 Si 薄膜の熱伝導

5.2.1 赤外線カメラによる観察

MEMS 技術を用いて多孔構造を有する薄膜を作製した。ブリッジ寸法は幅 $500\mu\text{m}$ 、厚さ $10\mu\text{m}$ 、長さ $1500\mu\text{m}$ である。微細周期孔構造の SEM 像を Fig. 5.1 に示す。孔は一辺 $100\mu\text{m}$ の正方形の孔(Fig. 5.1(a), (c))と正三角形(Fig. 5.1(b), (d))で、共に孔間隔 $100\mu\text{m}$ で千鳥状に配列している。測定対象と赤外反射拡大鏡を同軸上に配置し、拡大鏡によって反射された像を赤外温度計測カメラ(TVS-200EX, NEC Avio テクノロジー株式会社製)により結像して計測する(Fig. 5.2)⁽⁴⁾。赤外反射拡大鏡は Au をコーティングした。拡大鏡の曲率半径は $r=80\text{mm}$ 、測定対象とミラーの距離を $f=40\text{mm}$ とした。加熱源には LD 励起 CW 固体レーザー（波長 1064nm ）を使用し、自立膜端部を加熱する。赤外温度計測カメラにより測定された加熱時の温度分布を Fig. 5.3 (a), 5.4(a)に示す。レーザーで加熱する点を変えることにより数値解析のように熱流を Forward 方向、Reverse 方向となるようにした。経路中央に沿った温度分布を Fig. 5.3 (b), 5.4(b)に示す。構造部の温度勾配は構造がない部分よりも大きくなり、これは構造を設けることにより見かけの密度が減少したため熱伝導率が減少したためだと考えられる⁽²⁾。

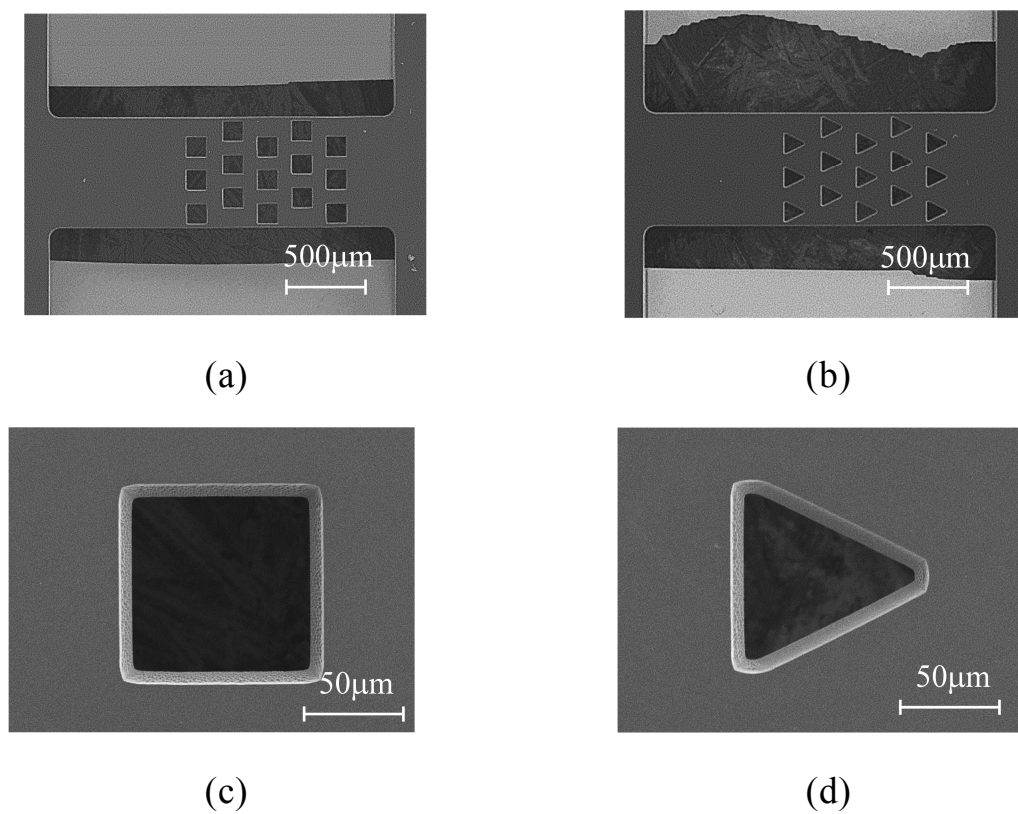


Fig.5.1. SEM images of free-standing porous Si micro bridges.

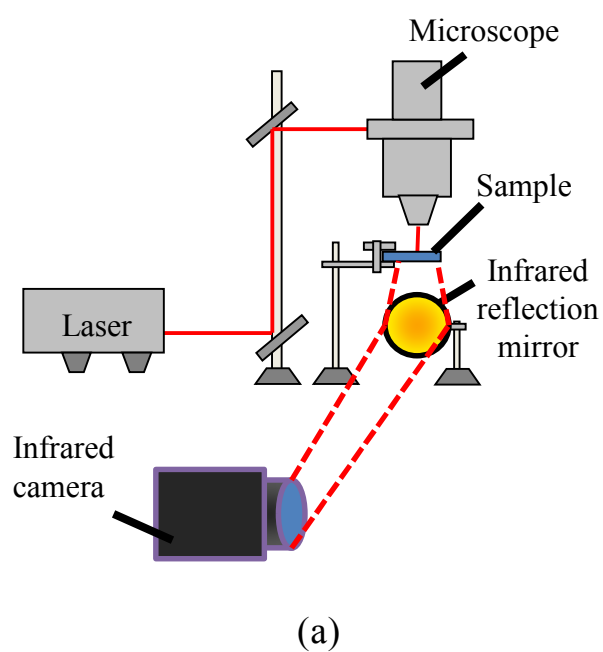
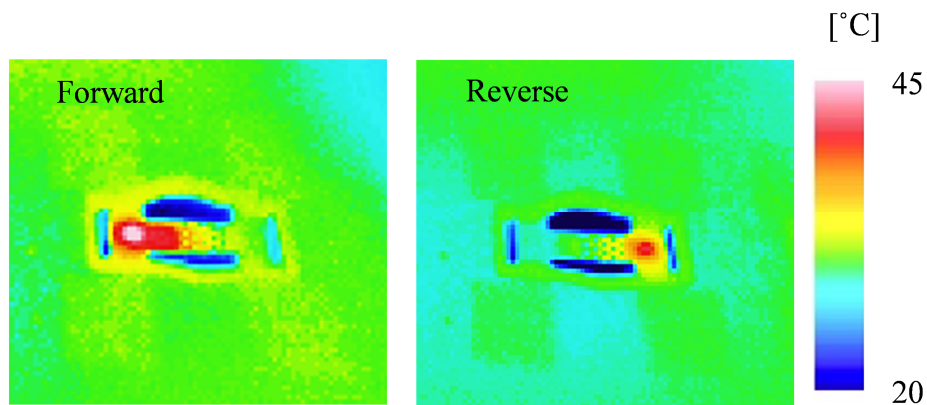
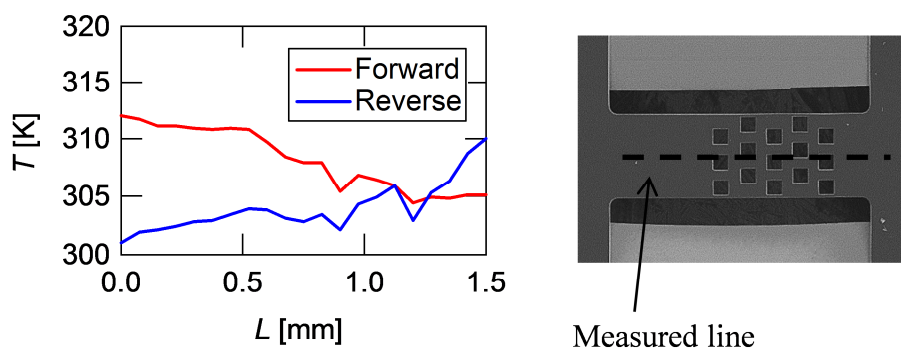


Fig.5.2. Schematic and picture of experimental setup.

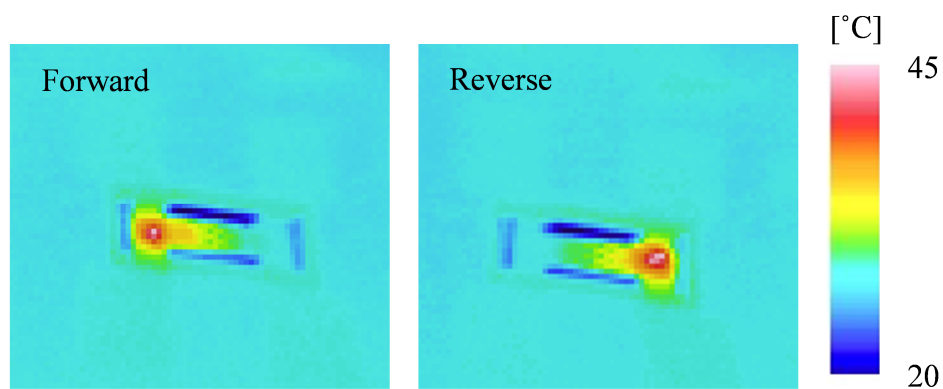


(a) Temperature distribution

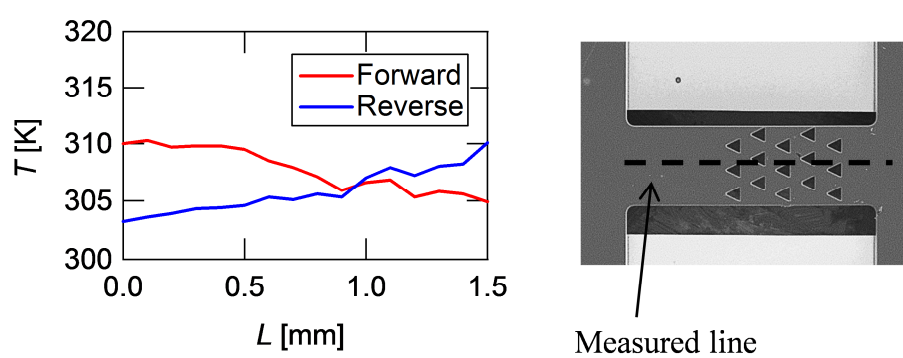


(b) Temperature profile

Fig.5.3 Infrared camera images of free-standing tetragon porous Si membrane at heating.



(a)



(b)

Fig.5.4 Infrared camera images of free-standing tetragon porous Si membrane at heating.

5.2.2 フォノン計算と実験との比較

5.2.1 にて測定したような四角と三角形の穴を片側に寄せた構造についてのフォノン輻射解析を行い、実験結果と比較した。計算モデルを Fig.5.5 に示す。100×500mm の 2 次元平板中に一辺 20mm の正方形の孔を孔間隔 20mm で千鳥状に配置した。加熱面、冷却面の温度をそれぞれ 373K, 273K とし、加熱面と冷却面を逆転させ、熱流束 q の向きが構造に対して Forward 方向と Reverse 方向となるようにした。四角形の孔を持つものについて温度分布の解析結果を Fig.5.6 , 5.7 に、三角形の孔を持つものについて Fig.5.8, 5.9 に示す。それぞれ壁面におけるフォノンの反射を拡散反射、鏡面反射とするように設定してある。 Kn を大きくするにつれて温度勾配が平坦になり、従来の解析結果より得られていたカシミール限界へ近づく傾向と同様となっている⁽⁵⁻⁷⁾。これはフォノンの平均自由行程が代表寸法よりも非常に大きく、弾道的に輸送されているからだと考えられる。 Kn と熱流束の方向を変えると、構造部での温度勾配、熱流の変化量が大きくなった。 Kn が大きくなるにつれて熱伝導率は減少していくが、壁面が拡散反射となるように設定した時には熱伝導率の異方性はみられなかった。赤外線カメラによる測定結果と計算結果について温度 T 、長さ x を無次元化したものをまとめた結果を Fig.5.10 に示す。この時の壁面の条件はサンプルサイズが Si のフォノン平均自由行程より十分大きいので拡散反射面としている⁽⁵⁾。測定結果の温度勾配は $Kn=0.5$ と近い。室温における Si のフォノンの平均自由行程は長いもので数 10 μm まで達する⁽⁵⁾。孔間隔は 100 μm と平均自由行程よりも大きいので、構造中のフォノンは弾道輸送をしていないと考えられる。今後はさらなる構造の微小化と高解像度の測定を検討し、フォノンの弾道輸送時の熱輸送を確認する。

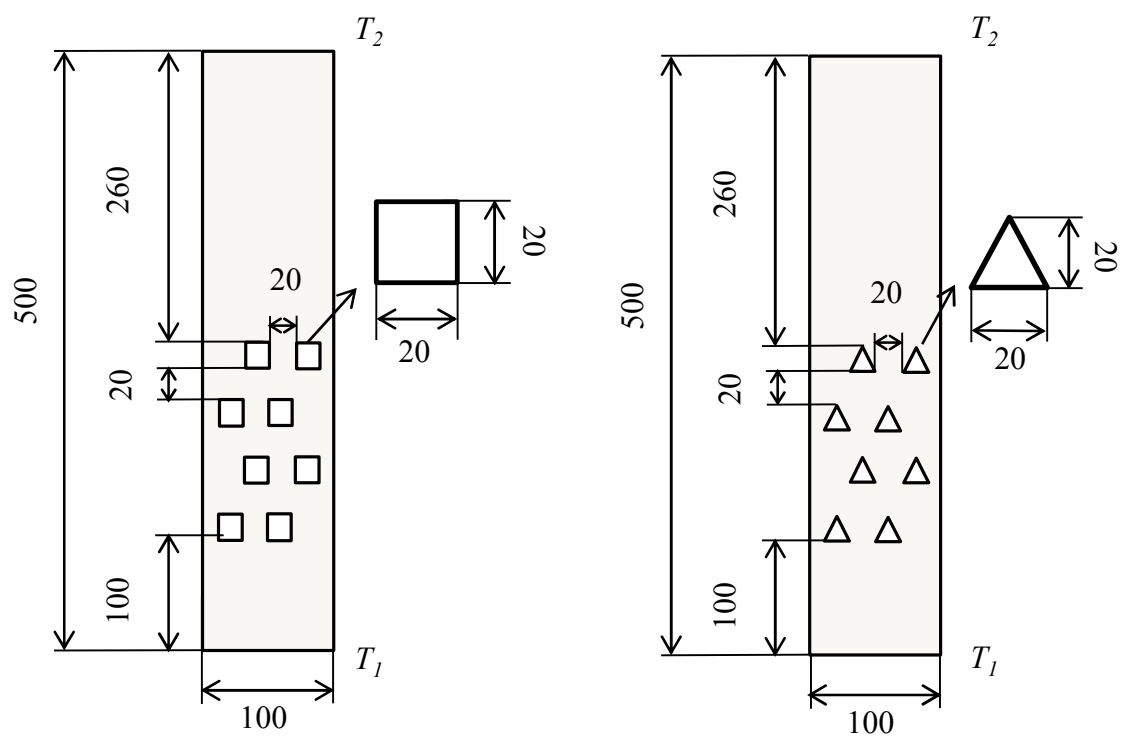
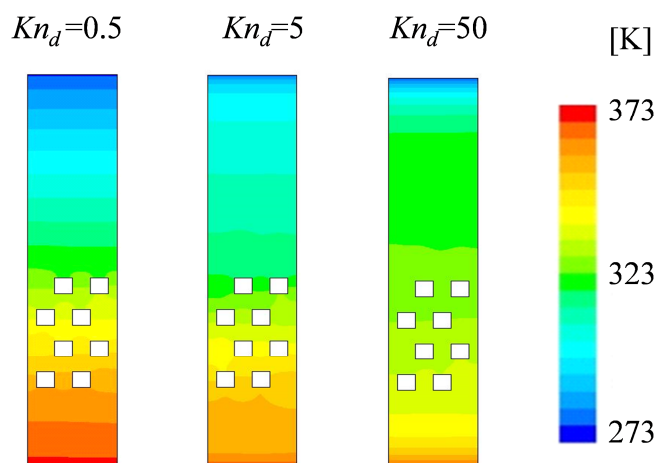
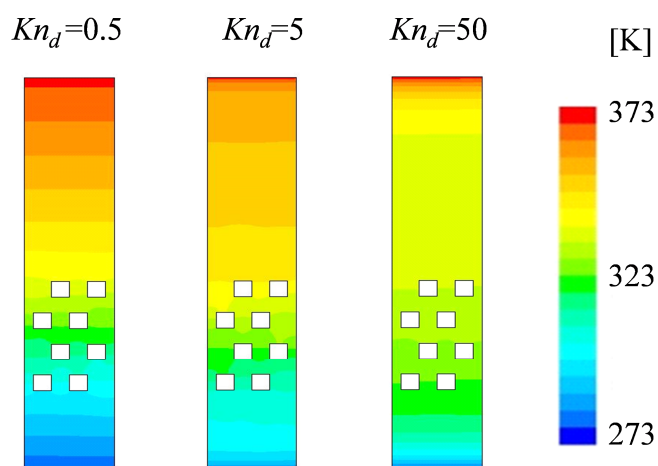


Fig.5.5 Schematic figure of the porous membranes.



(a)Forward direction



(a)Reverse direction

Fig.5.6 Temperature distribution image in membrane with tetragon porous on the condition of phonon diffusive scattering wall.

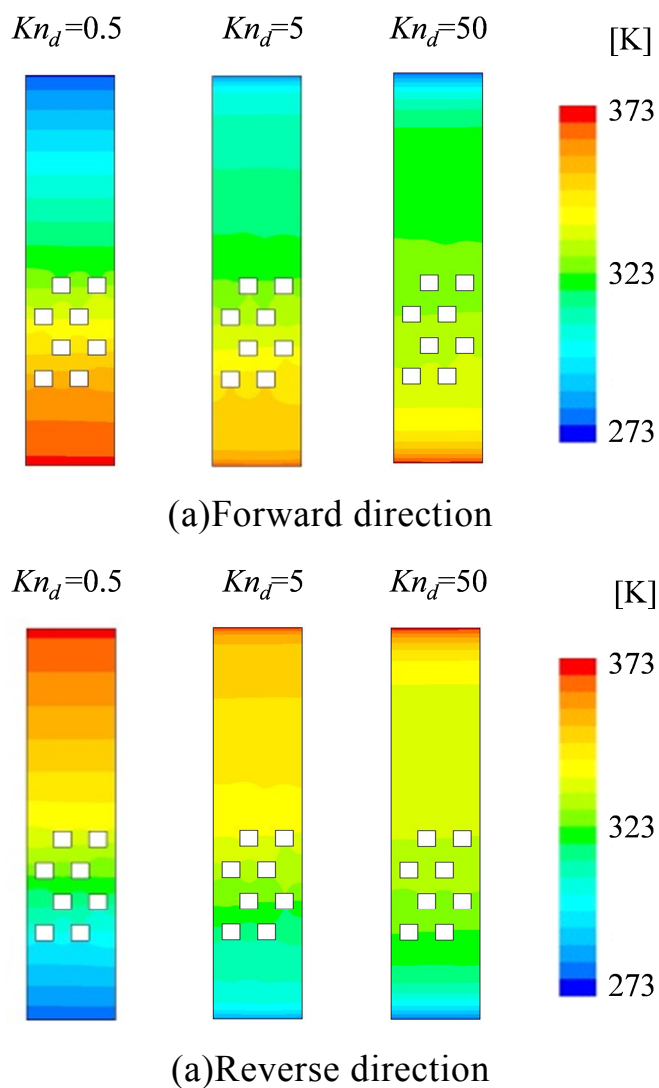


Fig.5.7 Temperature distribution image in membrane with tetragon porous on the condition of phonon secular scattering wall.

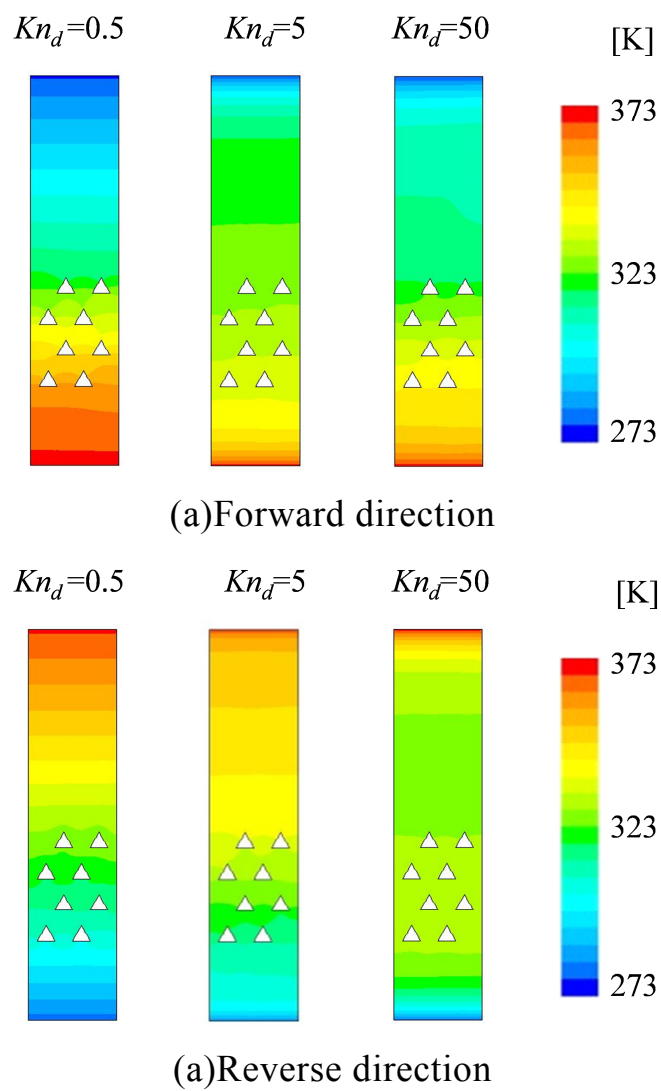


Fig.5.8 Temperature distribution image in membrane with triangular porous on the condition of phonon diffusive scattering wall.

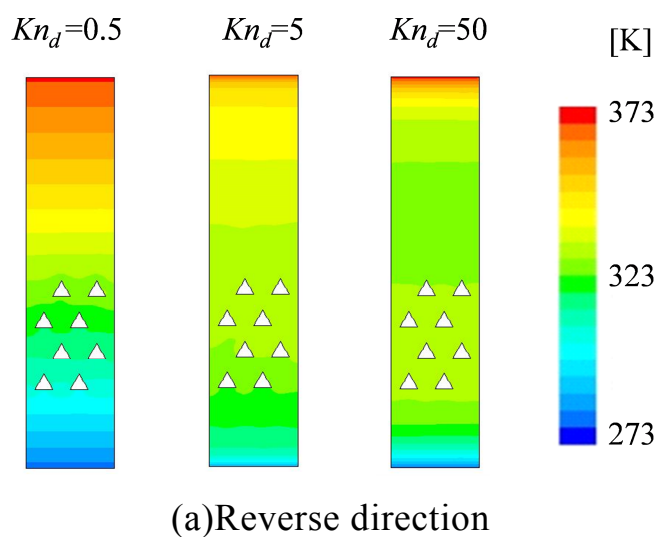
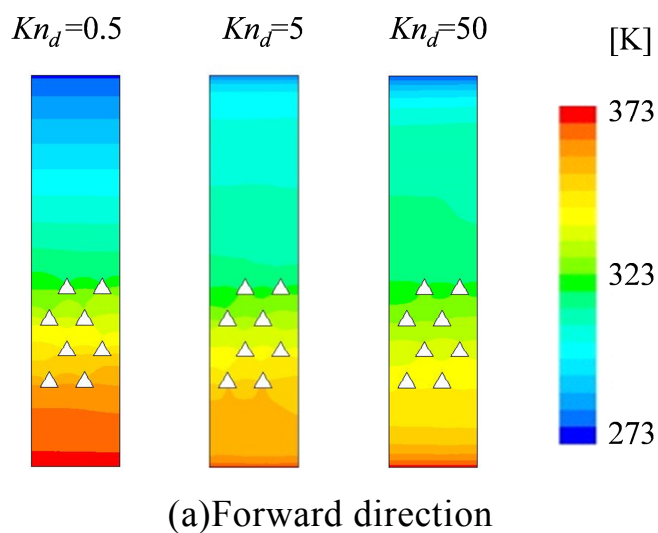


Fig.5.9 Temperature distribution image in membrane with triangular porous on the condition of phonon secular scattering wall.

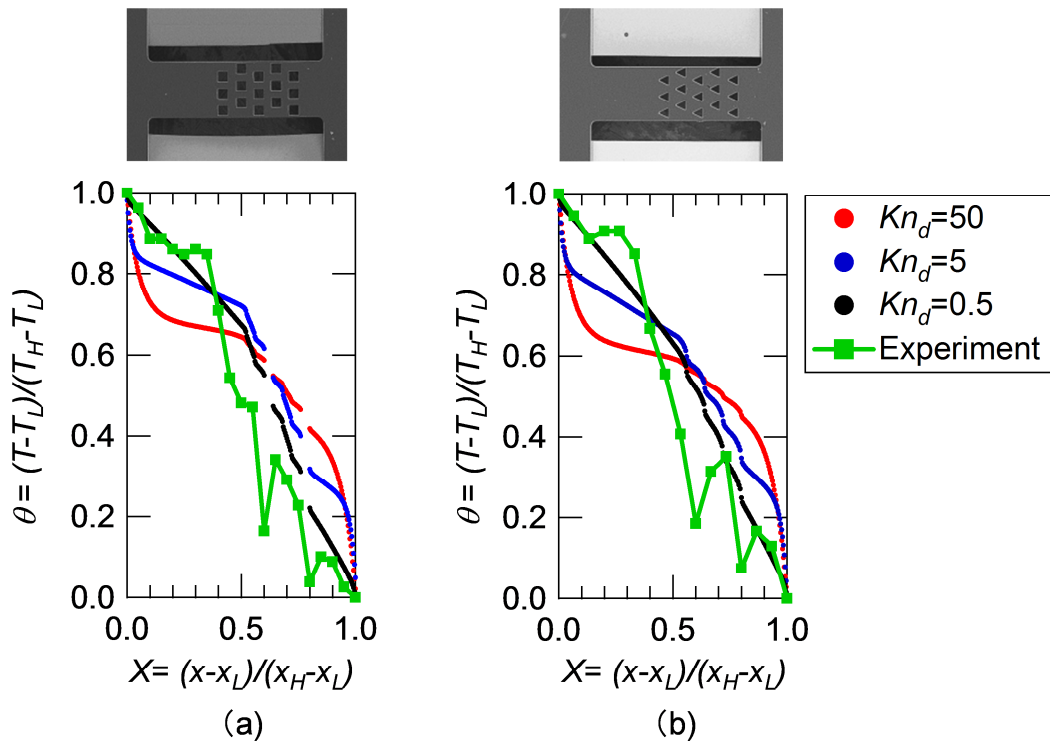


Fig.5.10 Calculated and measured dimensionless temperature distribution.
(a) tetragon porous thin film (b) triangular porous thin film.

5.3 非対称構造による熱輸送への影響

5.3.1 フォノン計算

構造の形状によるフォノン輸送制御のため，非対称な孔を有する薄膜においてフォノン輻射輸送方程式を計算した．計算モデルを Fig5.11 に示す．各構造は $100 \times 500\text{mm}$ の 2 次元平板で，Pattern 1 には $20 \times 5\text{mm}$ の四角形の孔，Pattern 2, 3 には一辺 20mm の正三角形の孔を配置した．Pattern 1, 2 には孔間隔 5mm で孔を 4 つ 1 列に配置し，Pattern 3 には孔間隔 20mm で孔 2 個を 8 列に配置している．加熱面，冷却面の温度をそれぞれ 373K ， 273K とした．それぞれ壁面におけるフォノンの反射を拡散反射，鏡面反射とするように設定してある．Pattern 1, 2, 3 の計算結果について Fig.5.12-17 に各構造の温度分布についての解析結果を示す．Pattern 1 の構造では熱流の向きによらず温度分布は等しくなった．Pattern 2 の構造では熱流を逆転させると熱流方向に対する温度勾配が変化し，Forward 方向の結果は

Reverse 方向よりも Kn による変化が大きく、熱輸送の異方性が確認できる。また、孔を増やすと温度勾配の変化は大きくなった。これは第3章で述べたように構造界面におけるフォノン散乱による熱抵抗の影響による温度ジャンプの結果であり、多段の構造にした場合に散乱の頻度が上昇し、構造界面の効果が大きくなったと考えられる^(9,10)。熱輸送の異方性は界面における散乱が完全拡散反射の際には見られず、鏡面反射の割合が大きくなるにつれて異方性が大きくなる。拡散反射したフォノンは異方性のある界面での散乱の際に界面に入射した角度を維持せず、散乱後はランダムな方向に進み、半球状にフォノンは散乱していく。界面においてフォノンが鏡面反射する条件において、フォノンは構造界面へ入射する角度を維持するため、同一孔であってもフォノンが界面に衝突する際の構造界面の角度によってフォノン散乱後のフォノンが輸送される向きに変化が生じる。今回の構造は三角形の孔を設けているが、三角形の頂点側からフォノンが輸送されている時はフォノン輸送方向に対して界面が角度を持っているが、底辺側からフォノンが輸送されているときは界面がフォノン輸送方向に対して垂直となる。また、フォノン輸送方向から見た時に界面の投影面積がことなり、頂点側からフォノンが輸送されているときには底辺側からよりも投影面積が大きく、界面でのフォノン散乱が起きやすいと考えられる⁽¹⁻³⁾。Fig5.18 に計算した熱伝導率の熱流の向きで比を計算したものを各界面での反射条件でまとめたものを示す。フォノンの平均自由行程が大きくなると構造による影響が大きくなり、孔近傍のフォノン輸送形態は弾道輸送となると考えられる。フォノンが弾道輸送となると非対称な構造において熱流方向に対する影響が異なるため熱輸送の異方性が発生したと考えられる。今回は単純な三角形孔において熱整流効果が得られたが、より高い熱整流効果を実現するためには構造の角度成分と投影面積の影響を定量的に評価する必要がある。

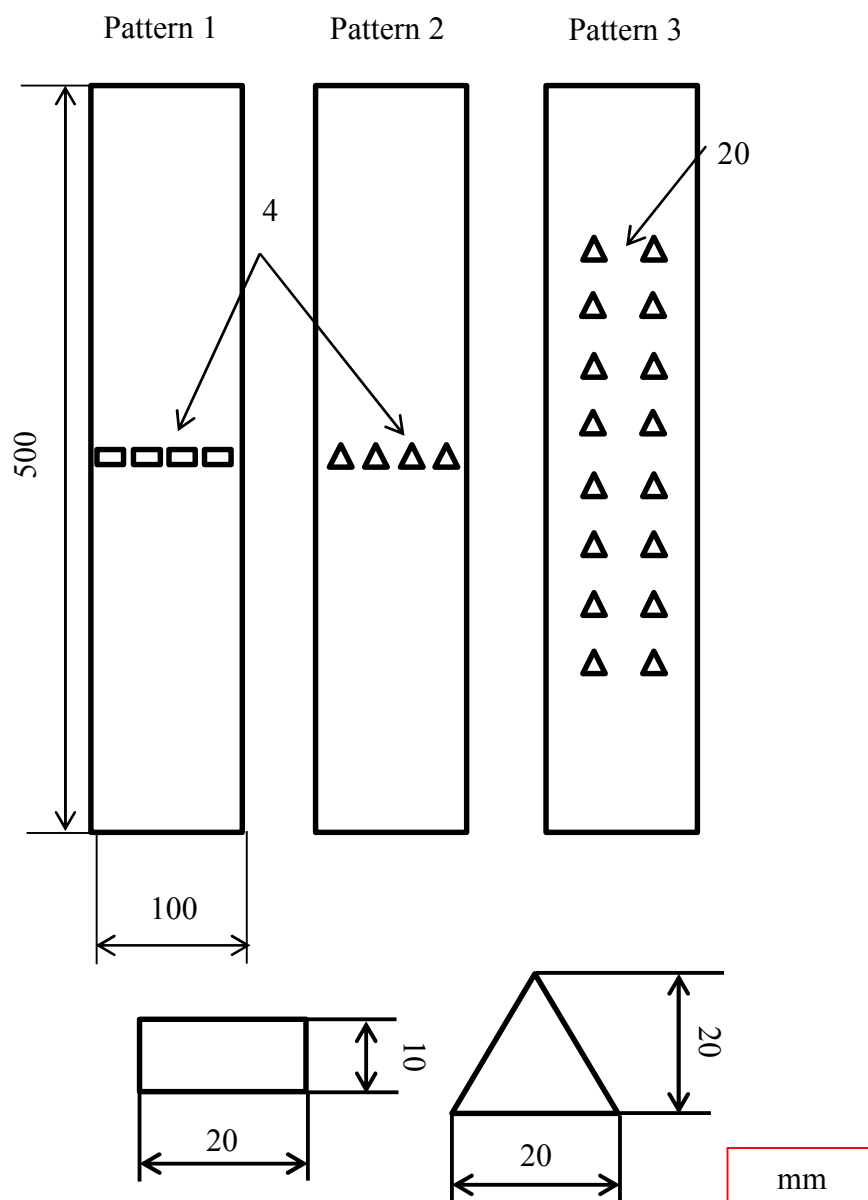
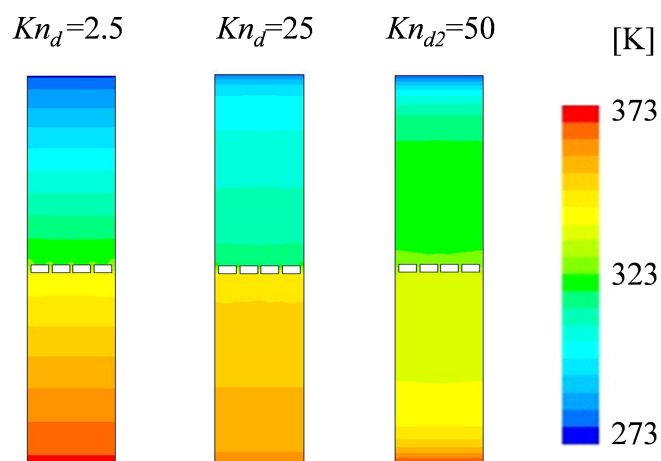
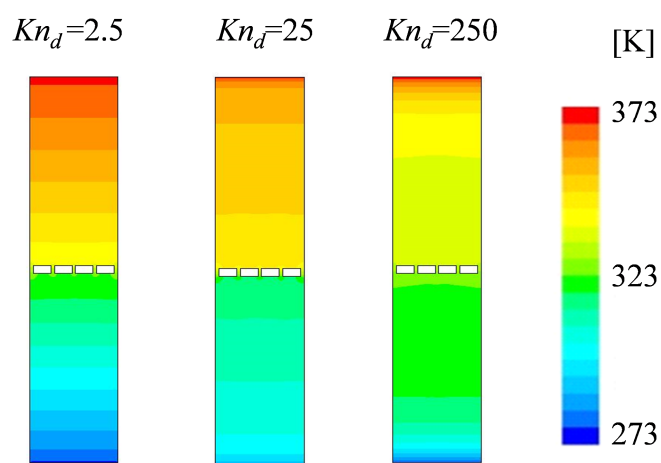


Fig.5.11 Schematic figure of the porous membranes.

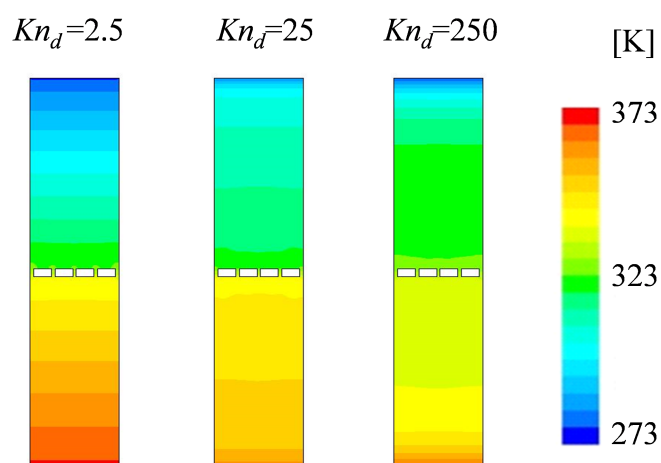


(a) Forward direction

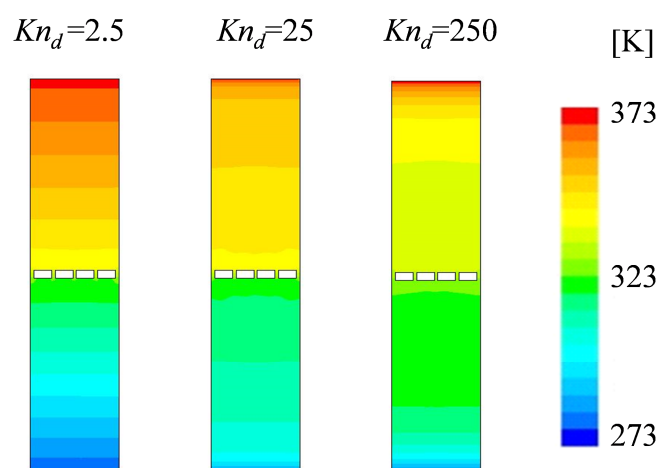


(b) Reverse direction

Fig.5.12 Calculated temperature distributions in membranes with diffusivity wall condition.

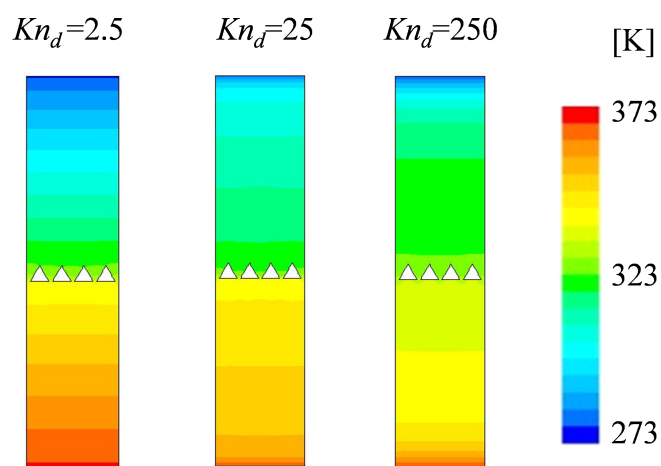


(a) Forward direction

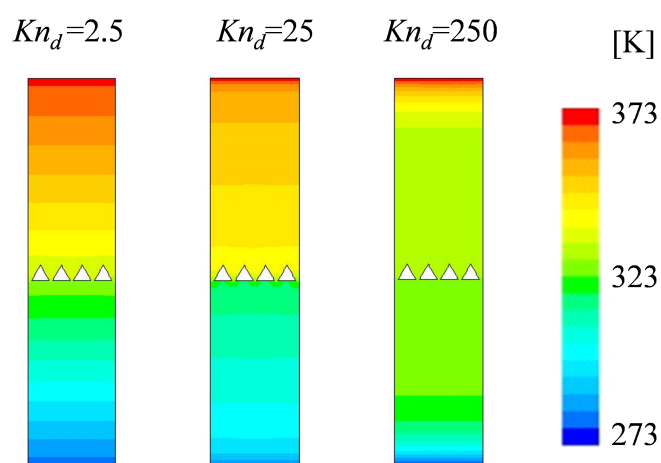


(b) Reverse direction

Fig 5.13. Calculated temperature distributions in membranes with specular wall condition.

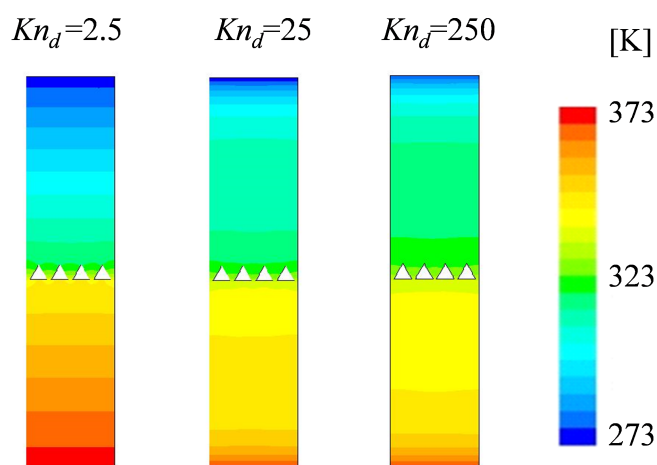


(a) Forward direction

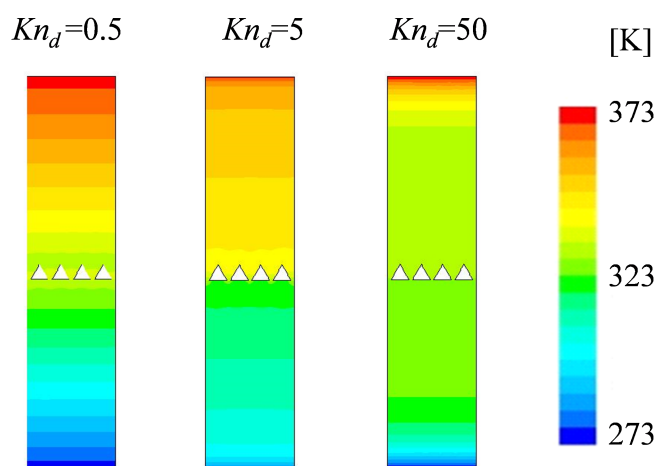


(b) Reverse direction

Fig.5.14. Calculated temperature distributions in membranes with Diffusivity wall condition.

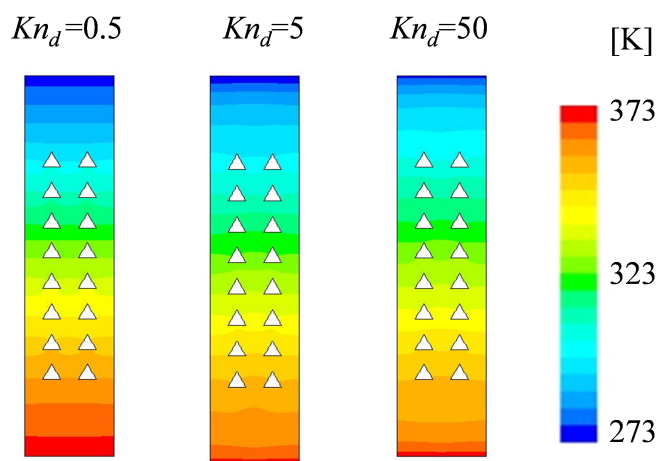


(a) Forward direction

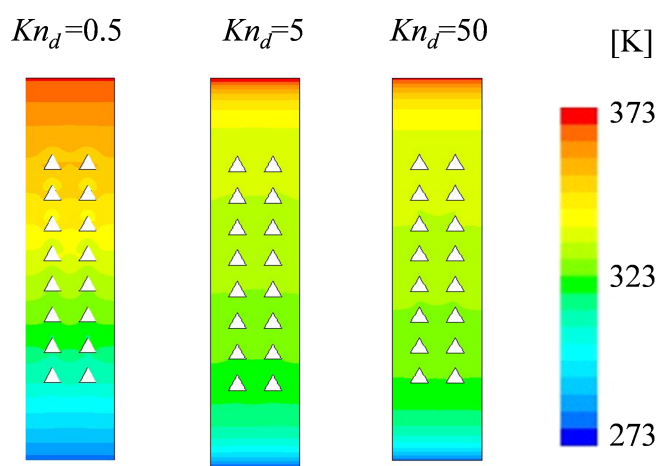


(b) Reverse direction

Fig.5.15. Calculated temperature distributions in membranes with Specularity wall condition.

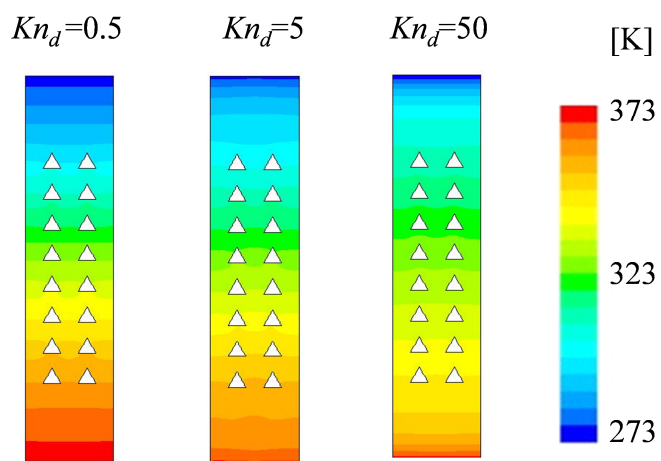


(a) Forward direction

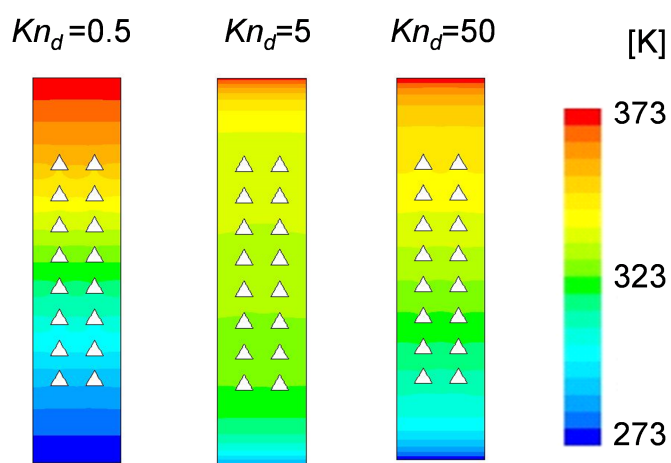


(b) Reverse direction

Fig.5.16. Calculated temperature distributions in membranes with specular wall condition.



(a) Forward direction



(b) Reverse direction

Fig.5.17. Calculated temperature distributions in membranes with Specularity wall condition.

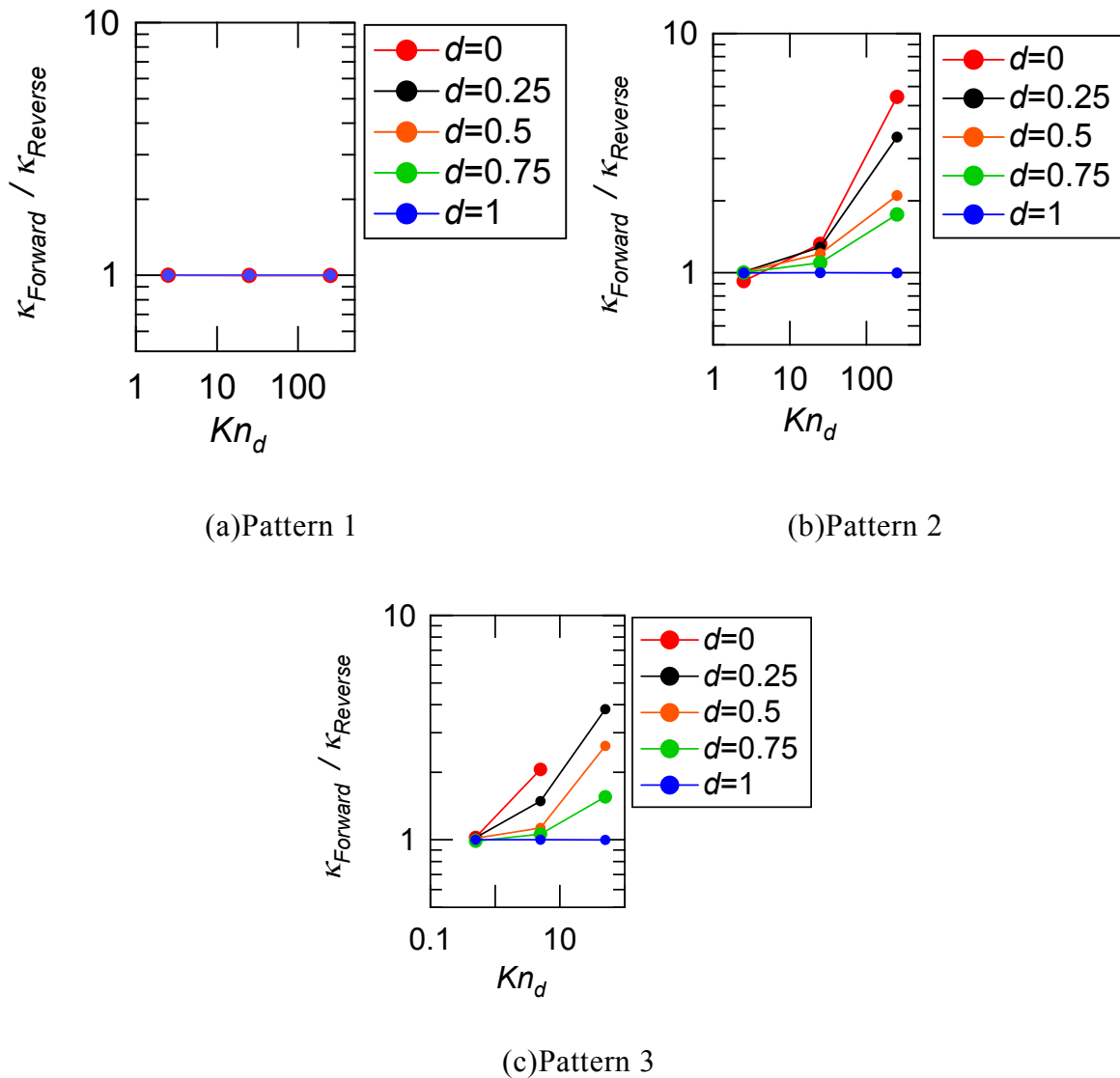


Fig.5.18. The ratio of thermal conductivity with forward direction and reverse direction.

5.3.2 構造による影響の評価

構造による熱輸送への影響を評価するため、微細周期孔構造を有するマイクロブリッジを作製した。ブリッジ寸法は幅 $200\mu\text{m}$ 、厚さ $2.5\mu\text{m}$ 、長さ $600\mu\text{m}$ である。各微細周期孔構造の SEM 像を Fig.5.19 に示す。構造が熱輸送に与える影響を調べるため、周期孔構造を持たないものと空隙率の等しい 3 種類の周期孔構造を用意した。孔構造は作製時の制限により端部から $50\mu\text{m}$ 離れた地点から存在する。孔は一辺 $5\mu\text{m}$ の正方三角形が孔間隔 $5\mu\text{m}$ で配列している。パターン 1 は孔を格子

状に整列しており，パターン 2 では孔が千鳥状に配列している．パターン 3 は三角形を 90° 回転させたものをパターン 1 と同じ条件で配列した．Table 1 に各パターンの熱拡散率と熱伝導率を示す．薄膜 Si の熱伝導率はバルク Si の熱伝導率 $148[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$ よりも低く，同程度の膜厚の熱伝導率測定結果に近い値となっている[8]．薄膜化することにより膜厚の長さ以上の平均自由行程を持つフォノンが界面の影響を受け，フォノンは準弾道輸送しているため熱伝導率が減少したと考えられる．孔を設けると孔を持たない薄膜の熱伝導率よりも低くなった．パターン 1 と 3 を比べると熱伝導率が同程度であったが，孔の配列を格子状から千鳥状にした場合熱伝導率が減少した．これは微細構造中でフォノン輸送が準弾道輸送となっており，千鳥状に配列した孔がより多くのフォノン輸送に影響を与えることから説明できる．パターン 1, 2 に注目すると測定方向により熱伝導率は変化し，Forward 方向から測定する場合よりも Reverse 方向から測定した場合に熱伝導率が低くなっており，熱伝導率が異方性を有すると言える．界面の反射は構造表面粗さとフォノンの波長によって決まり，構造のサイズがフォノンの波長よりも十分小さい時に鏡面反射となる^(10,11)．フォノンの平均波長は数 nm 程度であるが，平均自由行程のように波長もスペクトル性を持ち，数 100nm 以上の長い波長を持つフォノンも存在する^(12,13)．この長波長のフォノンは構造界面で鏡面反射していると考えられ，今回の構造中では拡散反射と鏡面反射が混在する準鏡面反射となっていると考えられ，その結果，熱伝導率に異方性が生じていると考えられる．

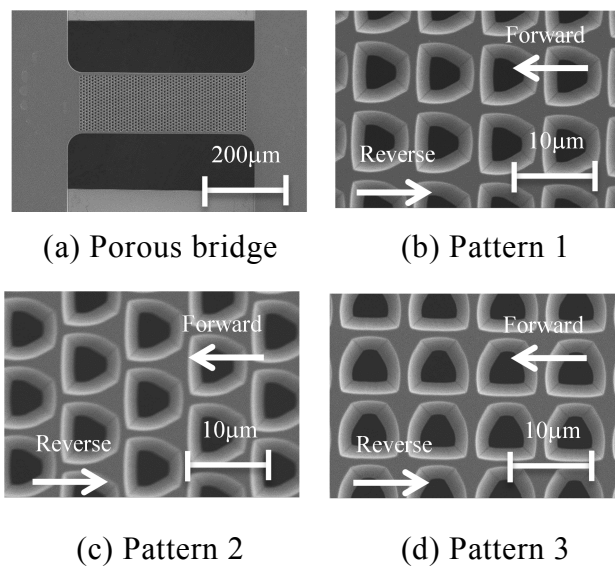


Fig.5.19 SEM images of free-standing porous Si micro bridges.

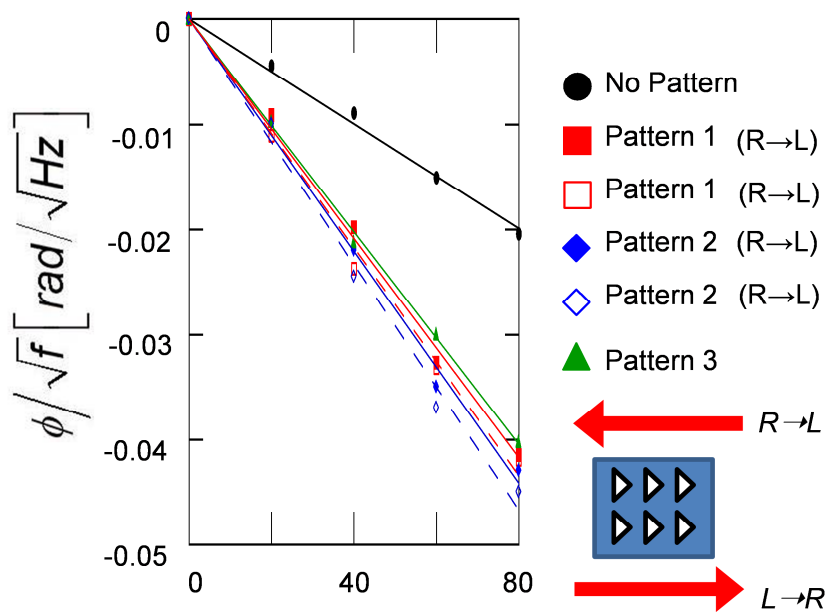


Fig.5.20 Measured in-plane phase differences:

Table.1 Summary of the experimental results

	$\alpha_{Forward}$	$\alpha_{Reverse}$	$\kappa_{Forward}$	$\kappa_{Reverse}$
	$[\times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}]$		$[\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})]$	
Non pattern	46.8 \pm 6.8		75.4 \pm 11.0	
Pattern 1	12.0 \pm 2.4	11.1 \pm 2.6	19.4 \pm 4.2	17.9 \pm 4.1
Pattern 2	10.9 \pm 2.5	8.7 \pm 2.6	16.1 \pm 3.2	14.0 \pm 2.5
Pattern 3	12.3 \pm 1.2		19.8 \pm 2.0	

5.5 まとめ

ANSYS Fluent の輻射計算を用いて多孔薄膜中のフォノンの熱伝導計算を行った．平均自由行程が構造のサイズより大きくなるにつれて構造による影響が大きくなり，非対称な孔を持つ薄膜において熱流方向により異なる熱伝導特性を示し，鏡面散乱面において熱整流効果が発生した．MEMS を用いて多孔 Si 薄膜を作製し，赤外温度計測カメラを用いてマイクロ領域の熱輸送を評価した．構造の有無により熱輸送が異なるが熱整流効果は見られず，サブ μm オーダーの構造中ではフォノンは拡散輸送していると考えられる．三角形の孔を周期的に配列した薄膜を持つ Si 薄膜のマイクロブリッジを作製し，レーザー周期加熱法を用いて熱伝導率を求めた．薄膜化によりバルクの Si よりも熱伝導率は減少し，多孔構造を設けることでさらに熱伝導率が減少した．これは Si 中のフォノンが構造の影響を受けて準弾道的な輸送をしたためである．三角形の構造を設けると三角形の頂点方向から熱流が流れている場合に最も熱伝導率が下がり，熱伝導率に異方性が見られた．これは鏡面反射と拡散反射が混在する準鏡面反射の状態となっていたため構造による影響で熱伝導率に異方性が生じたと考えられる．以上より，熱整流効果の実現のためには非対称構造と平均自由行程の関係と，壁面の散乱の状態を把握し，フォノン散乱によるフォノン輸送の異方性を制御することが重要である．

参考文献

- (1) C. Dames, *Int. J. Heat Transfer*, **131**, 6, (2009) 061301.
- (2) A. A. Maznev, et al. *Wave Motion*, **50**, 4, (2013) pp.776-784.
- (3) M. Maldovan, *Nature* **503**.7475 (2013) pp.209-217.
- (4) 大徳, 他, 第 50 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, (2013) pp.88-89.
- (5) A. A. Joshi. et al., *J. Appl. Phys.*, **74**.1 (1993) pp.31-39.
- (6) A. Majumdar, *J. Heat Transfer*, 115. 1, (1993) pp.7-16.
- (7) G. Chen, *Int. J. thermal sciences*, **39**.4 (2000) pp. 471-480.
- (8) M., John, et al, *ASME 2009 Heat Transfer Summer Conference collocated with the InterPACK09 and 3rd Energy Sustainability Conferences. American Society of Mechanical Engineers*, (2009).
- (9) R. Yang, et al. *Phys. Rev. B* **69**.19 (2004): 195316.
- (10) R. Prasher, *J. Appl. Phys.* **100**.6 (2006): 064302.
- (11) J. M. Ziman, “Electrons and Phonons”, Clarendon Press, Oxford, (1960).
- (12) M.Quinn, John Wiley&Sons,Inc. Illinois. (1992) pp.231-248
- (13) T. Klitsner, et al. *Phys. Rev. B*, **38**.11 (1988) 7576.
- (14) G. H. Zhu, et al. *Phys. Rev. let.* **102**.19 (2009): 196803

第 6 章 結言

本研究では構造の形や構造の配列がどのようにフォノン輸送に影響を及ぼすのかについて測定、フォノン輻射輸送方程式計算より評価した。第2章では結晶化した熱電薄膜の熱伝導率を測定した。無機材料のビスマステルライド系薄膜をアーク蒸着源を用いた成膜、アニール処理によるc軸方向への結晶化を行なった。膜厚方向の熱伝導率は3 ω 法、膜面方向の熱伝導率はレーザーを用いた周期加熱法より測定した。結晶化度により熱伝導率は変化し、結晶化度が高いと膜厚方向と膜面方向の熱伝導率は異なり、異方性を持っていた。PEDOT-PSSも同様に結晶化した膜の場合には熱伝導率に異方性が生じている。結晶化は熱電半導体の性能を決める重要なパラメータであり、熱電性能の正確な評価のためには膜面、膜厚方向の正確な評価が必要である。第3章ではMEMS技術を用いて微細孔構造を持つSi薄膜マイクロブリッジを作製し、通電加熱法により面方向の熱伝導率・電気伝導率を測定した。微細孔構造により、電気伝導率の減少率は構造によって大きな違いが見られなかったが、熱伝導は孔構造の違いによって異なる応答を示し、空隙率が同じでも、孔の配置、孔間隔の違いにより異なる熱伝導率が測定された。これはフォノンと電子の平均自由行程の差によって考察でき、微細構造よりも大きな平均自由行程を持つフォノンの輸送は準弾道輸送となり、電子輸送は拡散輸送となっているためと考えられる。同一孔、同数の孔でも孔の配列により物性をコントロールすることができ、サイズ効果とともに構造によって物性が変化することを明らかにした。第4章ではフォノン輻射計算より多孔薄膜中のフォノン輸送を評価した。平均自由行程が構造のサイズより大きくなるにつれて構造による影響が大きくなり、十分に平均自由行程が構造サイズより大きいとカシミール限界へと達した。また、構造界面におけるフォノン散乱から熱抵抗が発生し、温度ジャンプが発生していた。壁面の反射条件を考慮した計算より、フォノン輸送は壁面の反射条件と構造とフォノン平均自由行程のサイズにより変化することがわかった。拡散反射する場合には構造による効果はなく、鏡面反射のときに構造による影響が強くなる。これはフォノン散乱後のフォノンの輸送する方向が拡散反

射では入射角の情報がなくなるが、鏡面反射では構造界面への入射角をたもち、構造界面の形状によってフォノン輸送をコントロールできるからである。

第 5 章では非対称構造中のフォノン輸送を評価した。三角形の孔を有する Si マイクロブリッジを作製し、周期加熱法で評価した。薄膜化によりバルクの Si よりも熱伝導率は減少し、多孔構造を設けることでさらに熱伝導率が減少した。これは Si 中のフォノンが構造の影響を受けて準弾道的な輸送をしたためである。三角形の構造を設けると三角形の頂点方向から熱流が流れている場合に最も熱伝導率が下がり、熱伝導率に異方性が見られた。これは、フォノン輻射輸送方程式で壁面が鏡面拡散面であると仮定した時と同様の構造を計算した結果と同じ傾向を持つ。構造の形状の異方性により熱伝導率の変化を定性的に評価できた。構造の角度や構造の配列による影響を定量的に評価できれば、熱整流効果を持つデバイスの設計指針が提案できると考えられる。赤外温度計測カメラを用いてマイクロ領域の熱輸送を評価した。構造の有無により熱輸送が異なるが熱整流効果は確認できず、サブ μm オーダーの構造中ではフォノンは拡散輸送していると考えられる。より細かな三角形の構造を設けると三角形の頂点方向から熱流が流れている場合に最も熱伝導率が下がり、熱伝導率に異方性が見られた。これは鏡面反射と拡散反射が混在する準鏡面反射の状態となっていたため構造による影響で熱伝導率に異方性が生じたと考えられる。構造による熱整流効果の実現のためには非対称構造と平均自由行程の関係と、壁面の散乱の状態を把握することが重要である。

謝辞

本研究は多数の方々のご協力により出来上がりました。この場を借りて感謝を表明したいと思います。本研究は、九州工業大学大学院工学研究科、宮崎康次教授、矢吹智英助教の御指導のもとで公私ともに指導を受け行われたものである。

本研究を遂行するにあたり、同先生方に賜りました御指導とご鞭撻に対し、深く感謝の意を表します。鶴田隆治教授、中尾基教授、松本要教授、長山暁子准教授には審査を通じ貴重なご意見をくださりありがとうございます。無機熱電材料の測定、評価において御指導、御助言を賜りました東海大学工学部材料科学科高尻雅之准教授、日本大学工学部機械工学科田中三郎助教授に深く感謝致します。PEDOT-PSS 膜の提供と御助言を賜りました山口東京理科大学戸嶋直樹教授、阿武宏明准教授、外園昌弘様には深く感謝致します。Si マイクロブリッジ作製、分析において協力していただいた北九州学研都市・共同研究開発センターの職員の皆様、九州工業大学・機器分析センターには深く感謝致します。薄膜の熱輸送解析において協力をしていただいたみずほ総合研究所谷村直樹様、川原庸資様、廣田将人様には深く感謝致します。学会で多くの助言と激励をいただいた多くの皆様に深く深く感謝致します。2012 年 9 月から 2013 年 3 月まで l'École de Nancy にて指導を頂いた Bertrand Lenoir 教授と研究室のみなさんのおかげで、無機熱電材料の知識を学ぶことができました。また、これまで研究室で御世話になりました皆様のおかげで大変充実した研究生活が送れました。九州工業大学には 9 年間お世話になりました。多くの出会いと思い出ができました。

2014 年 4 月から 2015 年 3 月まで学術振興会特別研究員(DC2)として特別研究員奨励費(課題番号 26・6441)の助成を受けて研究を遂行いたしました。

最後に、多くの面で支えとなってくれた家族に感謝します。

2014 年 萩野 春俊

著者の発表論文，学会講演等

発表論文

- ・ Harutoshi Hagino, Yosuke Kawahara, Aimi Goto, Koji Miyazaki; “Simultaneous measurements of thermal conductivity and electrical conductivity of micro-machined Silicon films.” *In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **31**, 1, (2012) 012020
- ・ Akihiro Yamamoto, Harutoshi Hagino, Yoshihiro Hashimoto, Koji Miyazaki; “The Effects of Thermoelectric Film Thickness on Performance of In-Plane Thermoelectric Modules” , *J. Electronic Materials*, **41**, 6, pp. 1799-1804 (2012)
- ・ Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, Harutoshi Hagino, and Koji Miyazaki; “Combined effect of nanoscale grain size and porosity on lattice thermal conductivity of bismuth-telluride-based bulk alloys” , *J. Applied Physics*, **112**, (2012) 084315
- ・ Kunihisa Kato, Harutoshi Hagino, and Koji Miyazaki; “Fabrication of Bismuth Telluride Thermoelectric Films Containing Conductive Polymers Using a Printing Method” *J. Electronic Materials*, (2013) DOI:10.1007/s11664-012-2420-z
- ・ Michitaka Uchino, Kunihisa Kato, Harutoshi Hagino and Koji Miyazaki; “Fabrication by Coaxial-Type Vacuum Arc Evaporation Method and Characterization of Bismuth Telluride Thin Films” , *J. Electronic Materials*, DOI: 10.1007/s11664-012-2438-z (2013)
- ・ Kunihisa Kato, Yoshika Hatasako, Makoto Kashiwagi, Harutoshi Hagino, Chihaya Adachi, Koji Miyazaki; "Fabrication of a Flexible Bismuth Telluride Power Generation Module Using Microporous Polyimide Films as Substrates", *J. Electronic Materials*, (2013) DOI: 10.1007/s11664-013-2852-0
- ・ Paolo Mele, Shrikant Saini, Hiroaki Honda, Kaname Matsumoto, Koji Miyazaki, Harutoshi Hagino, and Ataru Ichinose; “Effect of substrate on thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin films” , *Appl. Phys. Lett*, **102**, 25. (2013) 253903

-
- Kunihiisa Kato, Harutoshi Hagino, and Koji Miyazaki; “Fabrication of Bismuth Telluride Thermoelectric Films Containing Conductive Polymers Using a Printing Method” *J. Electronic Materials*, **42**, 7, (2013) pp.1-6
 - Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, Harutoshi Hagino, Koji Miyazaki, ” Strain and grain size effects on thermal transport in highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony telluride thin films International Journal of Heat and Mass Transfer “, *Journal of Heat and Mass Transfer*, **76** (2014) pp. 376-384
 - Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Naoki Tanimura, Koji Miyazaki, “Thermal and Electrical Conductivities of Porous Si Membranes.” *International Journal of Thermophysics*, (2014) pp. 1-17
 - 萩野春俊, 岩田尚, 谷村直樹, 宮崎康次「多孔 Si 薄膜の熱・電気輸送特性」, *日本熱物性学会熱物性誌*, 28, 3, (2014)
 - Kusagaya, Kyosuke, Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Koji. Miyazaki, Masayuki. Takashiri; "Structural and Thermoelectric Properties of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Under Compressive and Tensile Strain." *Journal of Electronic Materials* (2014): pp.1-5.
 - Masayuki Takashiri, Masato Uyama, Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Yoshitake Nishi; "Comparison of crystal growth and thermoelectric properties of n-type Bi-Se-Te and p-type Bi-Sb-Te nanocrystalline thin films: Effects of homogeneous irradiation with an electron beam." *Journal of Applied Physics* **115**.21 (2014): 214311.
 - Masayuki Takashiri Kazuo Imai, Masato Uyama, Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Yoshitake Nishia; "Effects of homogeneous irradiation of electron beam on crystal growth and thermoelectric properties of nanocrystalline bismuth selenium telluride thin films." *Journal of Alloys and Compounds* (2014).
 - Masayuki Takashiri, Saburo Tanaka, Harutoshi Hagino; “Strain and grain size effects on thermal transport in highly-oriented nanocrystalline bismuth antimony telluride thin films.” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **76**, (2014). pp.376-384.

• Kudo, S., Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Koji Miyazaki, Masayuki Takashiri; “Determining the Thermal Conductivity of Nanocrystalline Bismuth Telluride Thin Films Using the Differential 3ω Method While Accounting for Thermal Contact Resistance.” *Journal of Electronic Materials*, (2015) pp1-5.

学会発表

• Harutoshi Hagino, Yosuke Kawahara, Aimi Goto, Koji Miyazaki;” Effects of Micro-Structures on Thermal Conductivity and Electrical Conductivity”6th EEIGM International Conference Advanced Materials Research, France (2011)

• Harutoshi Hagino, Koji Miyazaki; ” In-plane Thermal Conductivity of Silicon Thin Films with Periodic Micro-pores” 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena -Science and Engineering-, USA (2011)

• Harutoshi Hagino, Yosuke Kawahara, Aimi Goto, Koji Miyazaki; “In-Plane Thermal Conductivity and Electrical Conductivity Measurements of Silicon Thin Film” Proceedings of The Eighth KSME-JSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Korea (2012)

• Harutoshi Hagino, Yousuke Kawahara Aimi Goto, Toru Hiwada, Koji Miyazaki; “ Effects of Micro-Structures on In-Plane Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of Silicon Thin Film ” , Eighteens Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, Co, USA, (2012).

• Harutoshi Hagino, Masahiro Hokazono, Hiroaki Anno, Naoki Toshima and Koji Miyazaki; “In-Plane Thermal Conductivity of PEDOT-PSS Thin Films” , The 24th International Symposium on Transport Phenomena, Yamaguchi, Japan (2013)

• Harutoshi Hagino, Ashish Kulkarni, Juliusz Leszczynsk, Philippe Masschelein, Viktoriia Ohorodniichuk, Christophe Candolfi, Anne Dauscher, Koji Myazaki and Bertrand Lenoir; “Termoelectric Properties of In- and Ge-Doped CoSb₃ Based

Skutterudites” , The 32nd International Conference on Thermoelectrics, Kobe, Japan (2013)

・ Harutoshi Hagino, Saburo Tanaka, Naoki Tanimura, Koji Miyazaki; “Thermal and Electrical Conductivities of Porous Si Membranes”, ATPC 2013, Korea, (2013)

・ Harutoshi Hagino, Koji Miyazaki; “THERMAL TRANSPORT PROPERTY OF PHONONS IN ASYMMETRIC STRUCTURE”, 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena -Science and Engineering-, USA (2014)

・ Harutoshi Hagino, Koji Miyazaki; “THERMAL RECTIFIER BY USING SEMI-BALLISTIC TRANSFER OF PHONONS IN ASYMMETRIC LINER STRUCTURE”, ISTP-25 (2014)

・ Harutoshi Hagino, Masahiro Hokazono, Hiroaki Anno, Naoki Toshima, Koji Miyazaki; “THERMAL TRANSPORT PROPERTIES OF PEDOT-PSS THIN FILMS”, Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference, IHTC-15, *Kyoto, Japan*, (2014)

・ 萩野 春俊, 宮崎康次; 「薄膜 Si の面方向熱伝導率と電気伝導率の同時測定」, 超微細加工グループ連携ワークショップ, 茨城 (2011)

・ 萩野 春俊, 川原 庸資, 後藤 愛美, 宮崎 康次; 「薄膜 Si の面方向熱伝導率と電気伝導率の同時測定」, 日本機械学会九州支部第 65 期総会講演会, 佐賀 (2012)

・ 萩野 春俊, 川原 庸介, 後藤 愛美, 宮崎 康次; “多孔薄膜 Si の面方向熱伝導率と電気伝導率測定” , 第 49 回日本伝熱シンポジウム, 富山 (2012)

・ 萩野 春俊, 川原 庸介, 岩田 尚, 宮崎 康次; “レーザー周期加熱による薄膜の膜面方向熱伝導率測定” , 第 50 回日本伝熱シンポジウム, 仙台 (2013)

・ 萩野 春俊, 内野 道隆, 高尻 雅之, 田中 三郎, 宮崎 康次; “ビスマステルライド薄膜の面方向熱伝導率測定” , 第十回日本熱電学会学術講演会, 名古屋 (2013)

・ 萩野 春俊, 廣田 将人, 宮崎 康次; “多孔構造薄膜の熱輸送特性計測” , 日本機械学会 九州支部 第 67 期総会・講演会, 福岡 (2014)

- ・萩野 春俊, 宮崎 康次「非対称形状 Si 薄膜の熱伝導」第 35 回日本熱物性シンポジウム, 東京(2014)
- ・萩野 春俊, 外園 昌弘, 阿武 宏明, 戸嶋 直樹, 宮崎 康次, 「薄膜 PEDOT-PSS の熱輸送特性の評価」, 第 51 回日本伝熱シンポジウム, 静岡 (2014)
- ・工藤 奨平, 佐々木 勇輔, 栗田 健介, 萩野 春俊, 田中 三郎, 宮崎 康次, 西 義武, 高尻 雅之, 「電子線照射により歪みを付加したビスマステルル薄膜の熱輸送特性」日本機械学会第 6 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 島根 (2014)
- ・萩野 春俊, 宮崎 康次. 「非対称形状 Si 薄膜の熱伝導」, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2014, 東京 (2014)
- ・田中三郎, 工藤奨平, 萩野春俊, 宮崎康次, 佐々木直栄, 高尻雅之, “3 オメガ法を用いた接触熱抵抗評価によるナノ構造ビスマステルライド薄膜の熱電特性”, 日本機械学会 熱工学コンファレンス 2014, 東京 (2014)
- ・今井和朗, 宇山将人, 萩野春俊, 田中三郎, 宮崎康次, 西義武, 高尻雅之.” ビスマス・テルライド系薄膜の構造・熱電特性における電子線照射の効果”, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 神奈川 (2014)

