

単結晶 Si とアモルファス SiGe フォノンニック結晶ナノ構造
における熱伝導

Thermal Conduction in Single-crystalline Si and
Amorphous SiGe Phononic Crystal Nanostructures

平成 28 年 2 月 4 日 (木) 提出

指導教員

野村政宏 准教授

東京大学大学院 工学系研究科

電気系工学専攻 電気電子工学コース

37-146466 中川 純貴

内容

1	序論	3
1.1	研究背景	3
1.2	熱電変換の原理と性能指数 ZT	5
1.3	熱電変換材料開発の歴史と材料のナノ構造化	9
1.4	本研究の目的	11
2	ナノ構造でのフォノン熱輸送と熱制御に関する研究動向	12
2.1	フォノンの分散関係	12
2.2	累積熱伝導率	13
2.3	フォノンの散乱過程	14
2.4	ナノスケールでのフォノン熱輸送の形態	16
2.5	フォノンの粒子的描像に基づいたナノスケール熱伝導制御に関する研究例	17
2.5.1	ナノワイヤー	17
2.5.2	ナノ結晶薄膜	18
2.5.3	ポーラス薄膜	18
2.6	フォノンの波動的描像に基づいたナノスケール熱伝導制御に関する研究例	20
2.6.1	超格子	20
2.6.2	ナノメッシュ構造	21
2.6.3	フォノンニック結晶(PnC)構造	21
3	PnC ナノ構造の設計と作製方法	25
3.1	熱電変換応用に向けた Si 系材料のナノ構造化	25
3.2	先行研究と PnC ナノ構造の設計指針	26
3.3	エアブリッジ型 PnC ナノ構造の作製	28
3.3.1	試料作製の手順	28
3.3.2	PnC パターンの設計と CAD デザイン	29
3.3.3	電子線描画と現像	29
3.3.4	電子線蒸着	30
3.3.5	誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング	31
3.3.6	気相フッ酸エッチング	33
3.4	マイクロサーモリフレクタンス法による熱伝導率測定	35
3.5	COMSOL を用いたシミュレーションとフィッティング	38
4	単結晶 Si PnC ナノ構造のフォノンおよび熱輸送特性	39
4.1	PnC ナノ構造の設計	39
4.2	試料構造の観察結果	40
4.3	室温における PnC ナノ構造の熱伝導率測定の結果と考察	42

4.3.1	温度減衰曲線のフィッティング結果.....	42
4.3.2	PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性.....	43
4.3.3	空隙率変化に伴う熱伝導率変化に対する考察.....	44
4.3.4	格子構造変化に伴う熱伝導率変化に対する考察.....	46
4.3.5	ナノワイヤーと PnC ナノ構造の熱伝導率比較.....	48
4.3.6	解析結果と実験結果の熱伝導率比較.....	49
4.4	低温測定結果と考察.....	52
4.4.1	PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性.....	52
4.4.2	室温の測定結果との比較.....	53
4.5	PnC ナノ構造を用いた熱ダイオード効果の観測.....	54
4.5.1	熱ダイオードの研究背景と原理.....	54
4.5.2	PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性.....	56
4.5.3	COMSOL モデルによる熱流束の計算.....	57
4.5.4	室温における熱ダイオード効果と考察.....	58
4.6	まとめ.....	60
5	アモルファス SiGe PnC ナノ構造のフォノンおよび熱輸送特性.....	61
5.1	バルク SiGe 合金の熱伝導率.....	61
5.2	試料構造の観察結果.....	63
5.2.1	透過型電子顕微鏡(TEM)による表面観察.....	63
5.2.2	走査型電子顕微鏡による表面観察.....	63
5.3	室温における PnC ナノ構造の熱伝導率測定の結果と考察.....	66
5.3.1	PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性.....	66
5.3.2	測定結果に対する考察と単結晶 Si との比較.....	67
5.4	まとめ.....	70
6	結論と今後の課題.....	71

参考文献

本研究に関する学会発表・学術論文

謝辞

1 序論

1.1 研究背景

近年、「熱」を利用することで、環境問題の解決や省エネルギー社会の形成につながるというコンセプトが重要視されている。熱エネルギーは、工場やゴミ焼却炉、自動車や家庭の中など社会における様々なところで使用されているが、その大部分の熱は未利用のまま廃熱として捨てられて、日本国内でも年間 1 兆 kWh にものぼることが報告されている[1]。この未利用の熱エネルギーの再利用に注目し、有効利用する熱マネジメント技術の確立が望まれている。具体的には、熱を逃さない技術(断熱)、熱を貯める技術(蓄熱)、熱を電気に変換する技術(熱電変換)などの技術開発を一体的に行うことが重要と考えられており[2]、特に熱電変換技術に関する研究開発が活発化している。

社会で消費される電力のうち、約 9 割が化石燃料に依存しており、化石燃料の使用による二酸化炭素の増大は深刻な環境問題につながっている。その中で環境問題の解決や省エネルギー社会の実現に貢献する技術として、熱電変換技術の期待が高まっている。熱電変換技術は熱エネルギーを電気エネルギーに、あるいは電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換することが可能な技術であり、原理や特徴、性能などについては 1.2, 1.3 節で説明する。現在、排熱温度が高い(約 300°C~600°C)鉄鋼関連炉やゴミ焼却場などでは熱電変換技術を用いた排熱エネルギーの回収が行われているが、排熱温度が低い(約 40~80°C)変電所や地下鉄の駅などではエネルギーの回収技術は確立されていない[3]。図 1.1 に示すように年間に社会で生み出される排熱の大部分は、150°C以下の比較的低い温度の熱エネルギーが占めており、この温度領域の熱を有効利用することが、望まれている[4]。従って、社会全体のエネルギー消費削減の達成に向けて、より広い温度領域で使用可能な熱電変換デバイスの開発を行っていくことが今後重要である。

また、熱電変換による発電の形態の一つである「エネルギーハーベスティング技術」が注目を集めている。この技術は私たちの身の周りに存在する微小なエネルギーを収穫(ハーベスト)し、電力に変換する技術である。先述した大規模な発電とは異なり、携帯電話や腕時計といった小型電子機器の電源に使えるマイクロワットから数ワット程度の小規模な発電をするもので、様々な場所で発電できる利点から「環境発電」とも呼ばれている。エネルギーハーベスティング技術は周囲の環境にエネルギーが存在する限り、電力を供給し続けることが可能なため、電源配線や電池の交換、充電などをせず、長期間にわたって自立電源として使用できる点が大きな魅力である[5]。この技術が最も利用される可能性が高い分野に、ワイヤレスセンサネットワークがある。図 1.2 に示すように様々な場所や分野における環境情報を取得するために膨大な数のセンサを設置する必要があり、センサの供給源としてエネルギーハーベスティング技術を用いた発電は有効的とされている[6]。他にも、私たちの社会は「モノのインターネット(IoT)」が急速に発展しており、インターネットでつな

がるモノが増え続けるにつれて必要となる電源も増大する。IoT の市場においてもエネルギーハーベスティング技術は今後拡大していくものと考えられる。

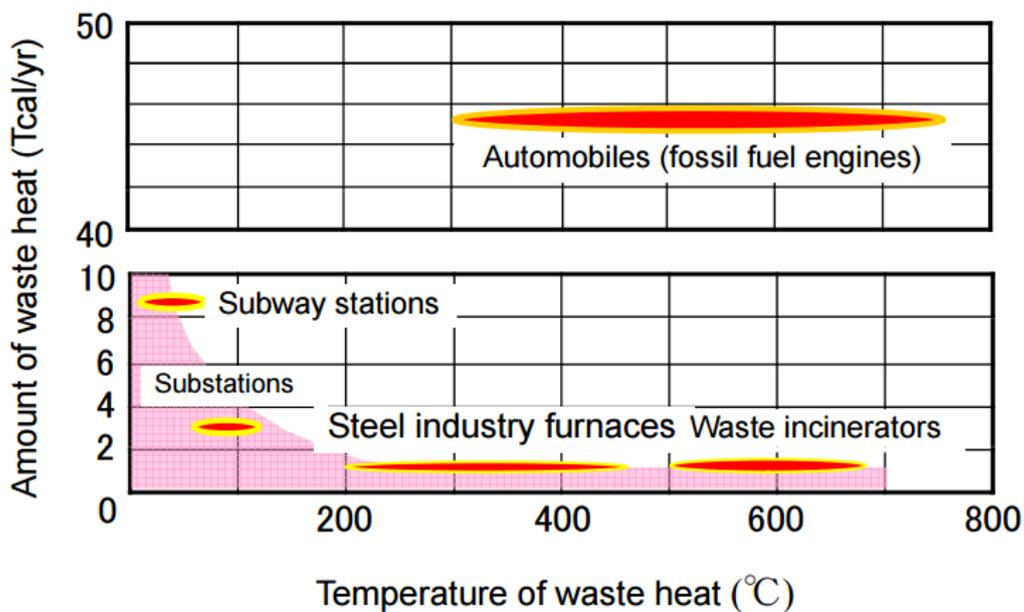


図 1.1 排熱温度と年間排熱量[4].



図 1.2 ワイヤレス環境センサシステムの適用例[6].

1.2 熱電変換の原理と性能指数 ZT

熱電変換技術は 1821 年に発見されたゼーベック効果を利用した技術であり、環境と共生するエネルギー変換技術として、近年その価値が再認識されている。ゼーベック効果とは、金属や半導体の両端に温度差を与えると、温度差 ΔT に比例した電圧(熱起電力) V が発生し、電流が流れるという現象であり、式(1.1)のように表される[7].

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

式(1.1)における比例係数 S はゼーベック係数と呼ばれる。熱電変換素子は、図 1.3 に示すように p 型半導体と n 型半導体を導電材料を介して直列に接続することで構成される。上部に熱を与えると下部との温度差が生じ、それが駆動力となり高エネルギーの n 型半導体中の電子および p 型半導体中の正孔が低温方向に流れることで、電流が生じる。そこに導線を用いて負荷をつけることで電気エネルギーが得られるという原理である。

熱電変換素子の利点としては、①小型で高い分散性を有すること、②可動部がないことにより長寿命・メンテナンスフリーであること、③廃棄物を出さないことなどが挙げられる。また抱える問題点としては、①高環境負荷・希少材料の使用、②低い変換効率が挙げられる。特に社会での実用化に向け、変換効率の向上は最も重要な課題となっている。

熱電変換材料の性能指数は式(1.2)のように無次元性能指数 ZT で表される。

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

S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 T は温度、 κ は熱伝導率である。高効率な熱電変換材料となるのは高い電気伝導と、大きな熱起電力、低い熱伝導率をもつ物質であることがわかる。性能指数 ZT は変換効率 η と式(1.2)のような関係性を示す[8].

$$\eta_{max} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \times \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_C/T_H} \quad (1.2)$$

式(1.2)において第 1 項は理想的熱機関に対する指標であるカルノー効率であり、第 2 項は材料の物理的性質によって決定する材料効率である。また T_H は高温熱源の温度、 T_C は低温熱源の温度であり、図 1.4 に示す ZT と変換効率の関係より、温度差がより大きくなるにつれて変換効率は上がっていくことがわかる。現在、熱電変換デバイスの用途や温度領域にもよるが、実用化に向けて $ZT > 3$ を満たす新材料の開発が不可欠とされている[9].

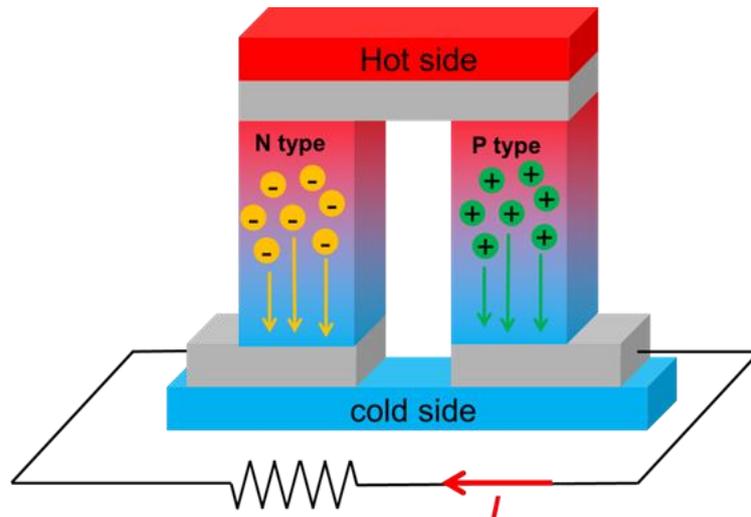


図 1.3 熱電変換デバイスの模式図

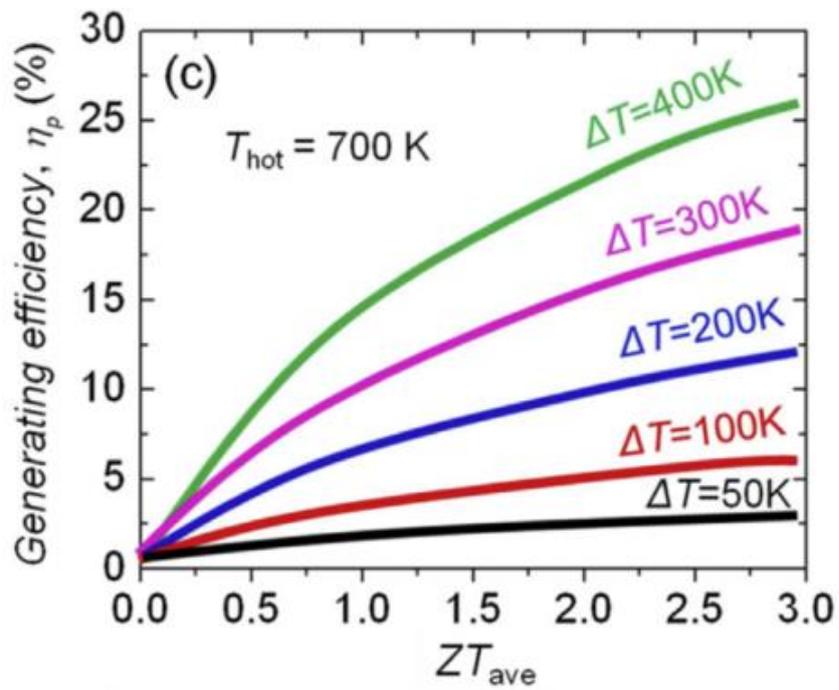


図 1.4 $T_{hot}=700K$ のときの温度差における熱電変換材料の性能指数 ZT と変換効率との関係性[10]

図 1.5 に熱電変換デバイスの性能指数に含まれるゼーベック係数 S ，電気伝導率 σ ，熱伝導率 κ のキャリア濃度依存性を示す[11]．熱伝導率は式(1.3)に示すように，電子による熱伝導率成分と格子振動による熱伝導率成分の和で表される．

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (1.3)$$

キャリアが低い絶縁体では格子振動のみが熱を伝播し，一方キャリア濃度が高い金属では，電子と格子振動によって熱が運ばれているが，電子による寄与率が大きく，電気伝導と同時に熱伝導も電子輸送に支配されている．また，半導体においては電子によっても熱が運ばれているが，図 1.5 より格子振動による寄与の方が大きいことがわかる．

性能指数 ZT を向上させるためには式(1.2)より，高い電気伝導率を保ったまま，熱伝導率を低減させる必要がある．しかし，式(1.4)に示すビーデマン-フランツ則より金属の熱伝導率 κ_{el} と電気伝導率の比 σ は金属の性質によらず定数となるため，電気伝導率と熱伝導率を独立して制御することは困難であり，熱伝導率の低減のためには格子熱伝導率をいかに制御できるかが鍵となる．

$$\frac{\kappa_{el}}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = LT \quad (1.4)$$

式(1.4)において L はローレンツ数と定義されており， $L = 2.72 \times 10^{-13}$ の値をもつ．また金属のゼーベック係数は小さいため，金属は通常，良い熱電変換材料にならない．

図 1.5 より，パワーファクターと呼ばれるゼーベック係数と電気伝導率をかけ合わせた成分の最大値は，半導体の領域で高い ZT を示すことがわかる．キャリア濃度 n に対する起電力は，

$$S = \frac{k_B}{e} \left(-\log \frac{n}{n_0} + \delta \right) \quad (1.5)$$

と書くことができる[7]．式(1.5)における δ は 1 の大きさ程度の定数であり， n_0 は式(1.6)で与えられる．

$$n_0 = \frac{1}{2} \left(\frac{2mk_B T}{\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.6)$$

最適キャリア濃度は n_0 程度であり，室温で $10^{19} \sim 10^{20} [\text{cm}^{-3}]$ となっている[7]．この結果から，半導体が熱電変換材料として最適であることがわかる．

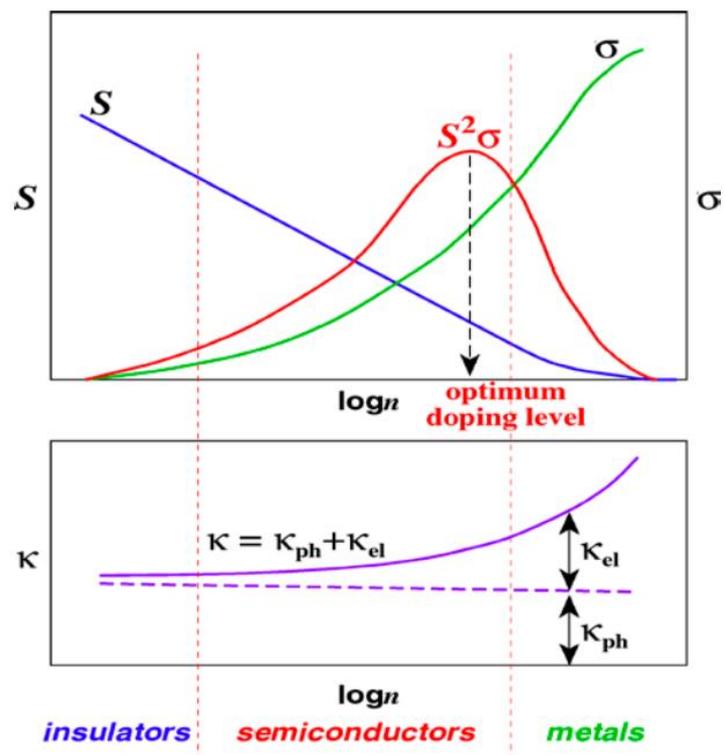


図 1.5 ゼーベック係数，電気伝導率，熱伝導率のキャリア濃度依存性[11].

1.3 熱電変換材料開発の歴史と材料のナノ構造化

図 1.6 に 1950 年代から現在に至るまでの熱電変換材料開発の歴史を示す。1960 年代から 1990 年代に入るまでは、半導体材料の合金化などで格子熱伝導率を低減することが ZT 向上のための材料開発戦略とされていた[7]。しかし、図 1.6 に示されるように長い間 ZT は 1 で頭打ちとなっており、1990 年中頃から ZT は大幅な向上を見せ、 $ZT > 2$ を超える材料が数多く見つかった[12]。この飛躍的な ZT の向上を導いたのは「①複雑な結晶構造をもつ新材料の探索」と、「②材料のナノ構造化」という 2 つの斬新なアイデアである[13]。半導体材料においてキャリアを最適化すると、電子系の物性は決定されてしまうため、この 2 つのアプローチによって格子熱伝導率を低減させることが重要であるとされてきた。

まず、「①複雑な結晶構造をもつ新材料の探索」が始まった背景には、1995 年代に Slack によって提案された「Phonon glass and Electron crystal (PGEC)」の概念がある。つまり、フォノン輸送に対してはガラスのような不秩序で輸送されにくい構造としてはたらき、電子輸送に対しては結晶のように整然とした輸送されやすい構造としてはたらく材料が良い熱電変換材料であること報告されたためである[14]。PGEC の概念の下、新しい結晶構造を有する材料の探索が行われ、材料充填スキュテルナイト化合物やクラスレート化合物といった有効な熱電変換材料が発見された。充填スキュテルナイトは、結晶の中で R-イオンがランダムに振動する「ラットリング効果」によって格子熱伝導率が低減されるもので、La や Ba といった元素を含んだ CoSb_3 化合物などが報告されてきた[15]。半導体クラスレート化合物は籠型構造の結晶であり、結晶格子内の空隙にある原子のフォノン散乱効果で格子熱伝導率を低減させる[9]。これまでに、タイプ VIII 構造の $\text{Ba}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_2$ [16] や、タイプ I 構造の $\text{K}_8\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}$ [17] などのクラスレート化合物で高い ZT が得られたという報告がある。

一方、「②材料のナノ構造化」は 1993 年に Hicks と Dresselhaus によって提案されたアプローチである。Hicks の Bi_2Te_3 を用いた超格子で ZT が飛躍的に向上することが報告されたことから[18]、ナノ構造化がパワーファクターの増大と格子熱伝導率の低減を同時に達成させる手法として有効的であることがわかった。Hicks の報告を皮切りに、ナノ構造材料の研究開発が一気に加速し、他の超格子材料や薄膜、量子細線などで ZT の向上が見込めることが報告されてきた。ナノ構造材料では量子閉じ込め効果により、フェルミ準位近傍の状態密度が上がり、ゼーベック効果が増大することが考えられているが、この効果が有効に働かなかつたとしてもフォノン散乱が促されることで大幅な熱伝導率の低減効果が見込める[9]。2001 年に Venkatasubramanian らによって作製された $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超格子構造では、界面でのフォノンの反射により熱伝導率が低減され、「Phonon-blocking/Electron-transmitting(フォノン遮断・電子透過)」の現象が見られたことが報告された[19]。これより、材料にナノ構造を導入し、フォノンに対して表面や界面での散乱を促すことで、大幅な熱伝導率の低減効果を望めることが明らかになった。

現在、熱電変換材料として広く使用されている Bi_2Te_3 は熱電変換材料開発の初期にあたる 1950 年代に発見されたものである。 Bi_2Te_3 は室温から約 450K までの比較的低い温度域で使える熱電変換材料であり、室温で ZT は約 0.85 と高い性能指数を示している[9]。しかし、Bi は資源が特定地域に偏在し希少性が高く、また Te は高い毒性を持つ材料である。そこで近年の研究動向として、無害、安価かつ安定的に入手できるシリコン系材料をベースとした熱電材料開発が盛んに行われてきている。室温におけるバルク単結晶シリコンの ZT は約 0.001 程度と極めて低く、熱電変換材料として使用するためには、先述したナノ構造を導入し熱伝導率を低減させる研究が有効である。2.5, 2.6 節で、ナノ構造を用いた熱伝導制御に関する研究の具体例とそれぞれの構造で格子熱伝導率低減をもたらすメカニズムについて詳しく述べる。

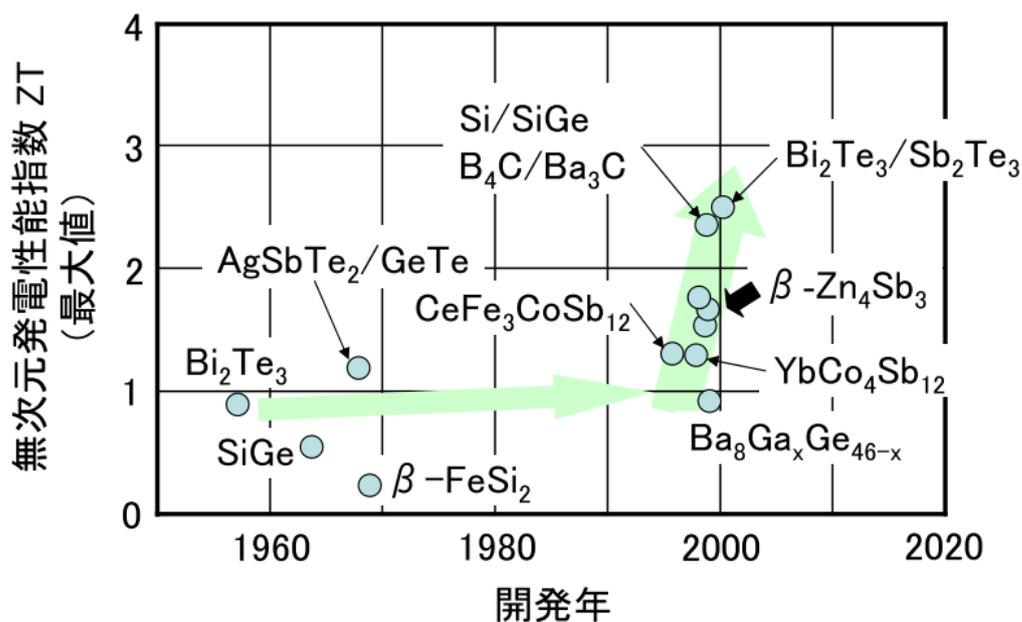


図 1.6 代表的な熱電変換材料の性能指数 ZT の開発の歴史[12].

1.4 本研究の目的

本章では、熱電変換の原理や性能指数、歴史などについて述べてきた。1.3節で述べたように、ナノ構造を用いた熱伝導制御の研究が熱電変換材料の歴史に大きなブレークスルーを起こし、性能指数を大幅に引き上げたことは注目すべき点であり、高効率化に向けて極めて有効的なアプローチであると言える。今後実用化に向けて、さらなる熱伝導率の低減を目指すためには、ナノ構造におけるフォノン熱輸送のより深い理解が必須となり、それを考慮した上で適切なスケールの代表長さをもつナノ構造を設計・作製することが重要である。

そこで本研究では、ナノ構造を設計・作製し、実験的にフォノンおよび熱輸送特性を調べることで、高効率熱電変換材料の設計に向けた有効な指針を得ることとした。次章では、本研究を進めるにあたり必要となるナノ構造におけるフォノンおよび熱伝導の理論と、ナノ構造を用いた熱伝導制御に関するこれまでの研究動向について述べる。

2 ナノ構造でのフォノン熱輸送と熱制御に関する研究動向

本章では、ナノ構造におけるフォノンおよび熱伝導の理論と、これまでに行われてきたナノ構造を用いた熱伝導制御に関する研究について述べる。

2.1 フォノンの分散関係

1.3節で半導体における熱キャリアの担い手がフォノンであることを述べた。本節ではSiにおけるフォノンについて説明する。

固体中において熱は格子振動の波の伝播によって伝わっていく。この格子振動のエネルギーを量子化したものがフォノンであり、フォノンのエネルギー E は、

$$E = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.1)$$

で表される。ここで \hbar はプランク定数、 ω は格子振動の周波数、 n は0以上の整数である。Siはダイヤモンド構造であり、基本単位格子に2個の原子を含んでいる。振動の自由度との掛け合わせで6個のモードが存在しているが、2つの原子が位相を合わせて振動する音響フォノンモードと、逆位相で振動する光学フォノンモードに分けられる。Siの場合は音響モードの熱伝導への寄与率は95%程度、光学モードの熱伝導率への寄与率は5%程度であり、音響モードのフォノンが多くの熱を伝えることがわかっている[20]。また、音響フォノンモードについて1つの縦波(Longitudinal Acoustic : LA)モードと2つの横波(Transverse Acoustic : TA)モードが存在し、同様に光学フォノンにおいても縦波(Longitudinal Optical : LO)と横波(Transverse Optical : TO)がある。図2.1にバルクSiにおける分散関係を示す[21]。なお、これ以降のフォノン熱輸送は音響フォノンによる熱輸送として述べる。

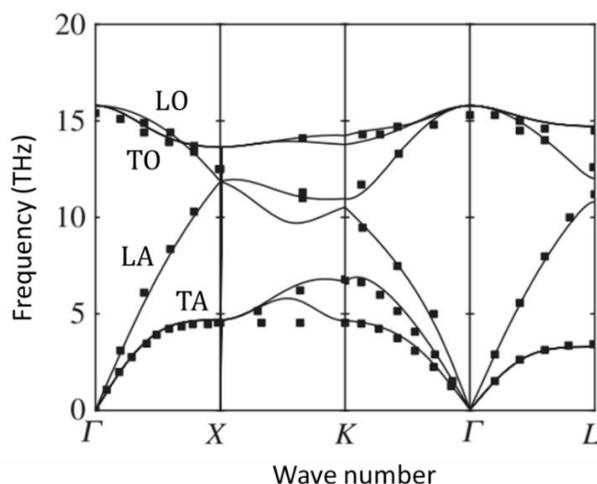


図 2.1 Si の分散関係[21].

2.2 累積熱伝導率

図 2.1 に示した Si の分散関係からわかる通り、フォノンの周波数帯は非常に広い。このマルチスケール特性はフォノン熱輸送解析を困難にしている。図 2.2 に示すように、音響フォノンの平均自由行程(MFP) Λ は周波数に大きく依存し、短いものでは 10 nm 程度、長いものでは 1 m にも及ぶことがわかっている[20]。そこで、どの程度の MFP をもつフォノンが熱伝導に寄与するかを考えるために、累積熱伝導率の概念を用いる。2005 年に Chen らによって提案された累積熱伝導率は、フォノンの MFP の熱伝導への寄与率を $\Lambda = 0$ から $\Lambda = \Lambda_0$ まで足しあげたものであり、式(2.1)のように表される[22]。

$$\kappa_{accum}(\Lambda_0) = \int_0^{\Lambda_0} \frac{1}{3} C(\Lambda) v(\Lambda) \Lambda d\Lambda \quad (2.1)$$

C は平均自由行程 Λ における比熱、 v はフォノンの群速度である。累積熱伝導率の概念を用いることによって、どの程度のスケールをもつ構造を設計するのが熱伝導率低減のために有効的かを考えることができる。

図 2.3 に式(2.1)を基に計算された、バルク Si の累積熱伝導率曲線を示す[23]。これはバルクの熱伝導率 κ_0 で規格化されたものである。図 2.3 より、300 K においてはバルクの単結晶 Si では、曲線が急峻になっている約 100 nm ~ 100 μ m の MFP をもつフォノンが主に熱伝導に寄与することがわかる。従って、単結晶 Si の場合では、100nm 程度の代表長さをもつ構造を施すことによって、広いスペクトル範囲における MFP のフォノン熱輸送を阻害できる可能性が考えられる。

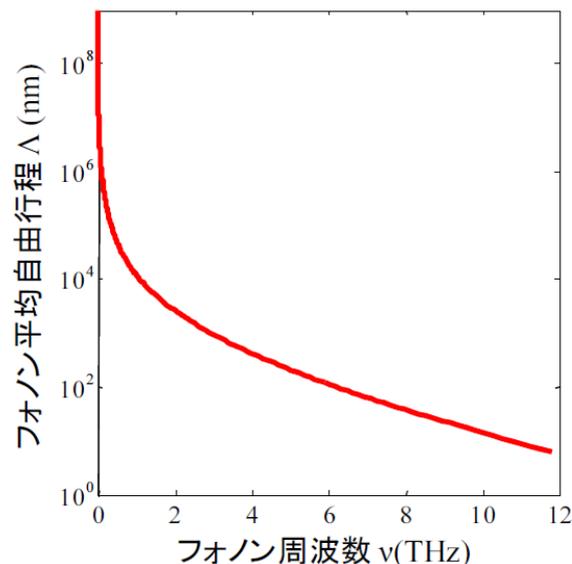


図 2.2 バルク Si のフォノン MFP と周波数の関係[20]

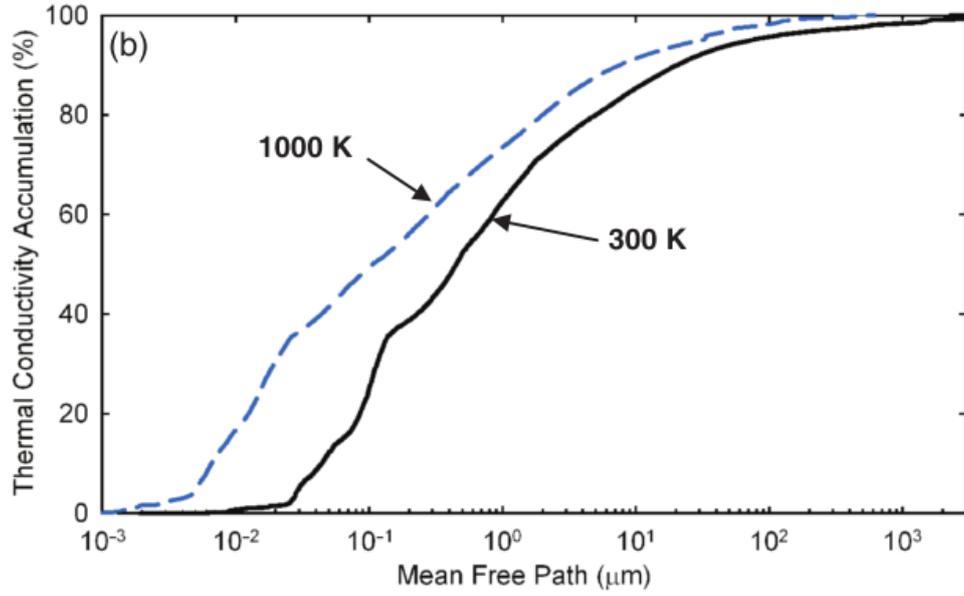


図 2.3 バルク Si の累積熱伝導率[23]

2.3 フォノンの散乱過程

フォノン熱輸送を考える際、重要になるのは散乱過程である。フォノンの散乱過程として主に考えられるのは不純物散乱，ウムクラップ散乱，境界散乱である。それぞれの散乱の緩和時間を τ_I ， τ_U ， τ_B とし，散乱の全緩和時間を τ とすると，Matthiessen の規則により，

$$\tau^{-1} = \tau_I^{-1} + \tau_U^{-1} + \tau_B^{-1} \quad (2.2)$$

と表すことができる。そして緩和時間近似のボルツマン輸送方程式[9]，

$$-\mathbf{v} \cdot \nabla f(\mathbf{k}) - \frac{f(\mathbf{k}) - f_B(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})} = 0 \quad (2.3)$$

の緩和時間に取り込むことによってフォノン熱輸送解析が可能になる。式(2.3)において $f(\mathbf{k})$ は散乱に起因する分布関数， $f_B(\mathbf{k})$ はボーズ・アインシュタイン分布関数である。

ウムクラップ過程はフォノン-フォノン散乱過程であり，熱抵抗を引き起こす重要な散乱過程である。 \mathbf{k}_1 と \mathbf{k}_2 の波数ベクトルをもつ2つのフォノンが衝突し， \mathbf{k}_3 の波数ベクトルをもつフォノンが生成する3フォノン過程において，衝突の前後で運動量変化がない過程は正常過程($\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$)，運動量変化がある場合はウムクラップ過程($\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3 + \mathbf{G}$ ： \mathbf{G} は逆格子ベクトル)と呼ばれる[24]。ウムクラップ散乱の緩和時間は，

$$\tau_U^{-1} = B e^{-\theta_D/bT} T^3 \omega^2 \quad (2.3)$$

と表される[25]. B と b は材料によって異なる定数であり、 θ_D はデバイ温度である. 図2.4は, バルクの Bi_2Te_3 における熱導率の温度依存性を示したものであるが, 室温付近では熱導率がウムクラップ散乱に支配されて減少することがわかる[26].

不純物散乱は結晶中に存在する異なった質量の原子や同位体によって引き起こされる散乱であり, 低温において支配的になる. 不純物散乱による緩和時間は,

$$\tau_I^{-1} = A \omega^4 \quad (2.4)$$

と表される[25]. ここで A は定数である.

境界散乱は構造の境界でフォノンが散乱されるメカニズムで, 構造のサイズがナノスケールになるにつれて効果は大きくなり, 熱抵抗を増大させる. 境界散乱の緩和時間はフォノンの群速度 v_g と構造の代表長さ L を用いて,

$$\tau_B^{-1} = \frac{v_g}{L} \quad (2.5)$$

で表される[27]. 式(2.3)における L の長さがナノスケールになると, 一般的な熱伝導現象である拡散過程とは異なる, 構造に敏感な弾道的フォノン輸送に基づく熱伝導熱輸送の形態が生じる. 2.4節ではナノスケールにおけるフォノン熱輸送の形態について説明する.

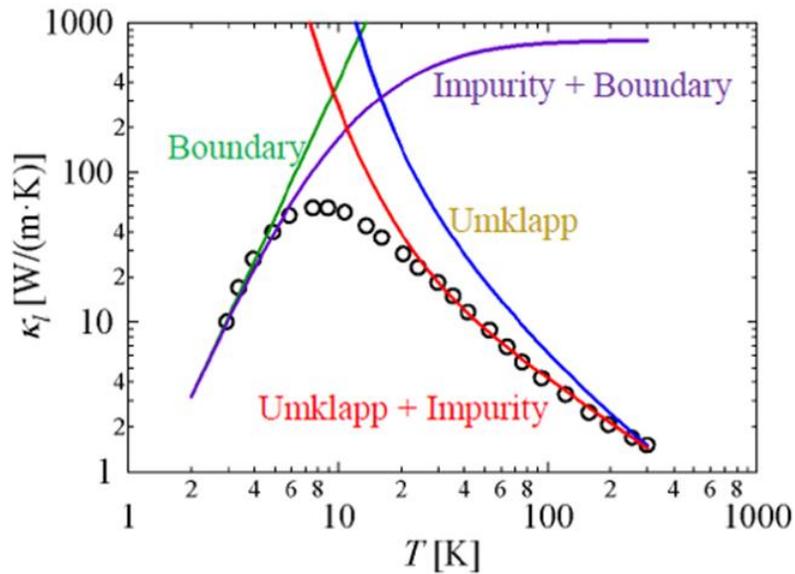


図 2.4 バルク Bi_2Te_3 における熱伝導率の温度依存性[26].

2.4 ナノスケールでのフォノン熱輸送の形態

熱伝導は、フォノンの平均自由行程 Λ が物質の代表長さ L と比較し、十分大きな系ではフーリエの法則に基づく拡散輸送として扱うことができる。伝わる熱の移動量はその位置の温度勾配に依存し、式(2.6)のように表される。

$$\mathbf{q} = -\kappa \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad (2.6)$$

\mathbf{q} [W/m²]は熱流束と呼ばれ、単位時間あたりに単位面積を流れる熱量である。式(2.6)は熱の移動が弾道的なものではなく、図 2.5 の(a)に示すように多くの衝突を受けてランダムに進む拡散的現象であることを示しており、熱工学を扱うほとんどの場合に適用できる。

しかし、フォノンの MFP と物質の代表長さが同程度になるナノスケールの場合、構造の表面や界面などでフォノン散乱が起こり、サイズ効果を受ける影響で弾道輸送となるフォノンが現れる[28]。つまり、ナノスケール熱伝導の形態は、図 2.5 の(b)に示すような拡散輸送と弾道輸送が混合した準弾道フォノン輸送となる。図 1.3 で示したような熱電変換材料の著しい性能向上が物語るように、ナノ構造の導入は新たなデバイス設計に向けて非常に有効的である。さらなる向上を目指すためには、ナノスケールにおけるフォノン熱輸送の正確な理解が重要な鍵となる。2.5, 2.6 節ではこれまでに行われてきたナノ構造を用いたフォノン熱伝導制御に関する研究例を紹介する。

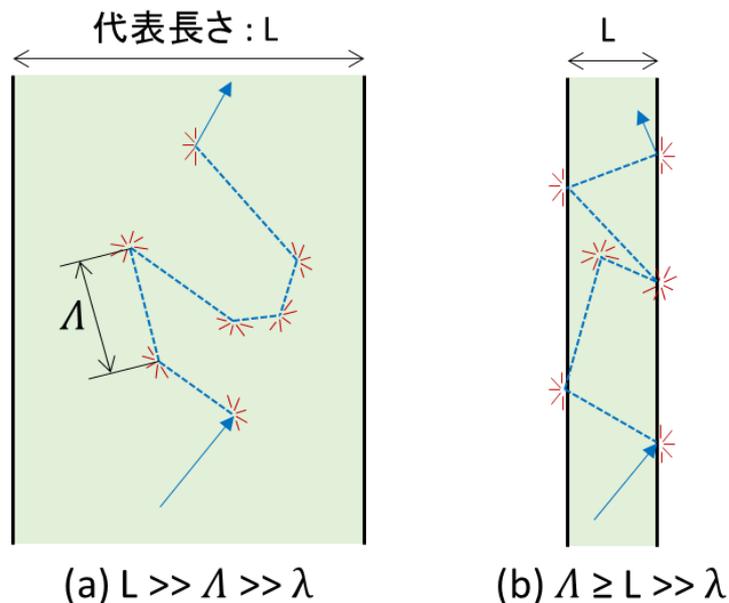


図 2.5 (a) バルクにおける拡散的熱伝導 (b) ナノスケールにおける準弾道熱伝導。

2.5 フォノンの粒子的描像に基づいたナノスケール熱伝導制御

に関する研究例

本節では、これまでに報告されてきたナノスケール構造でのフォノン熱伝送に関する研究例について述べる。本節ではまず、フォノンの粒子的描像に基づいた散乱過程によって熱伝導率低減を達成した研究例を紹介する。

2.5.1 ナノワイヤー

2008年にChenらによって、シリコンを材料としたナノワイヤーを用いた研究成果が報告された[29]。ナノワイヤーのSEM写真と熱伝導率の温度依存性の結果を図2.6に示す。ワイヤーの直径は37 nm, 56 nm, 115 nmの3パターンあり、それぞれについてVapor-liquid-solid 薄膜成長法(VLS法)によって作製されたものと電気的エッチング法(EE法)によって作製されたものがある。

図2.6(b)よりワイヤーの直径が短くなるにつれて、熱伝導率が減少していく傾向がわかる。これはワイヤーの直径が小さくなるにつれて、表面散乱の頻度が増加するためである。また、ナノワイヤーの表面のラフネスの違いによる熱伝導率変化も明確になっている。同じ直径のナノワイヤーであっても、VLS法によって作製されたワイヤーよりも、電気的エッチングにより作製されたワイヤーの方が表面が粗く、大幅に低い熱伝導率を示すことがわかる。ワイヤー構造の表面のラフネスは熱伝導率に大きな影響を与え、より粗いラフネスの場合はフォノンの拡散的な反射や逆向きの散乱が促進されることが報告されている。以上の結果から、ナノワイヤーにおける表面散乱やラフネス散乱がフォノン熱伝送に大きな影響を与えることが明らかになった。

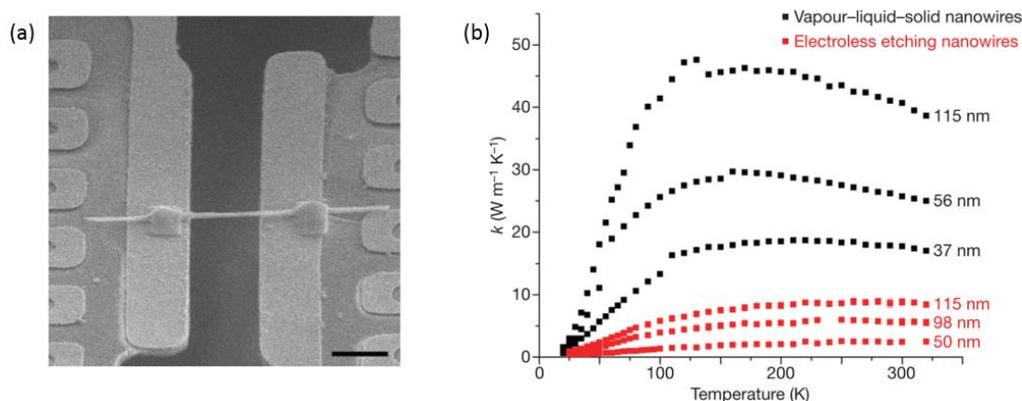


図 2.6 シリコンナノワイヤーに関する研究報告 (a)電気的エッチングにより作製されたナノワイヤーのSEM写真 (b)ナノワイヤーの熱伝導率の温度依存性[29].

2.5.2 ナノ結晶薄膜

次に、2008年に宮崎らによって報告された BiTe を用いたナノ結晶薄膜に関する研究を紹介する[30]. 図 2.7 に作製されたナノ結晶薄膜構造の断面 SEM 像と格子熱伝導率の結晶粒径の依存性を示す. 粒径が小さくなるにつれて熱伝導率は減少していき, ナノサイズになると特に急激に減少している. 最小の熱伝導率は, 平均で約 10 nm の粒径サイズをもつナノ結晶薄膜で $0.61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となり, バルクの熱伝導率と比較し, 大幅に低減されているのがわかる. これはフォノンが結晶粒界で散乱される影響で, 粒径以上の MFP をもつフォノン熱輸送を制御できているためだと考えられる.

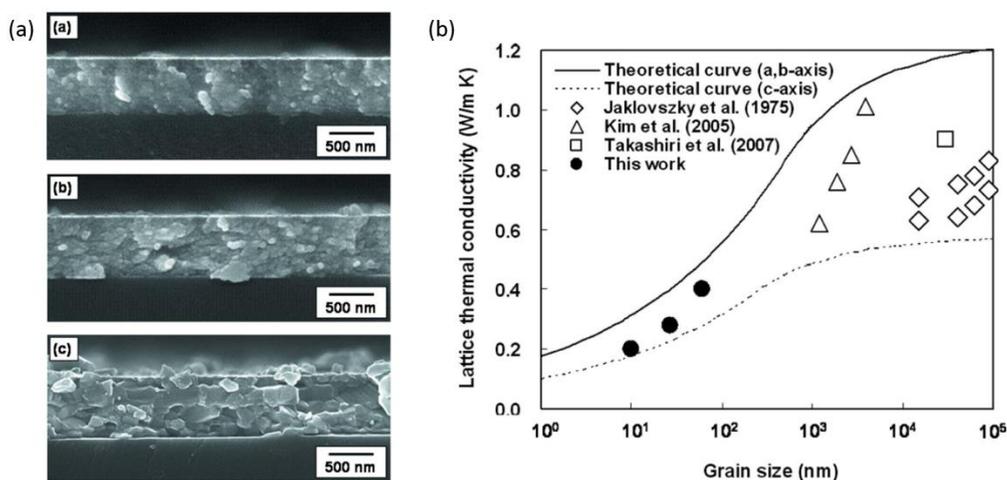


図 2.7 (a)ナノ結晶材料薄膜構造の断面 SEM 像 (b)格子熱伝導率の結晶粒径依存性[30].

2.5.3 ポーラス薄膜

2010年に単結晶シリコン薄膜に円孔を施した(ポーラス)Si 薄膜における熱伝導率低減効果が Tang らによって報告された[31]. 図 2.8 に 3 種類のポーラス薄膜の SEM 像とそれぞれの熱伝導率の温度依存性の結果を示す. 本構造の熱伝導率低減につながるメカニズムはネック効果である. ネック効果とは, 円孔のネック幅より長い MFP をもつフォノンが円孔の側壁での表面散乱を受けることにより, 劇的に MFP が短くなることで熱伝導率が低減される効果であり, 熱伝導率低減に最も大きな影響を与えている効果とされている[32]. 図 1.9 に示した温度依存性の結果より, 円孔のピッチサイズが 350 nm, 140 nm, 55 nm と狭くなるにつれて, 熱伝導率が低減されていることがわかる. 従って, 2.5.1 で述べたナノワイ

ヤーと同様にして、狭いネック幅の構造ほど広スペクトル範囲の MFP におけるフォノン制御が可能であると考えられる。

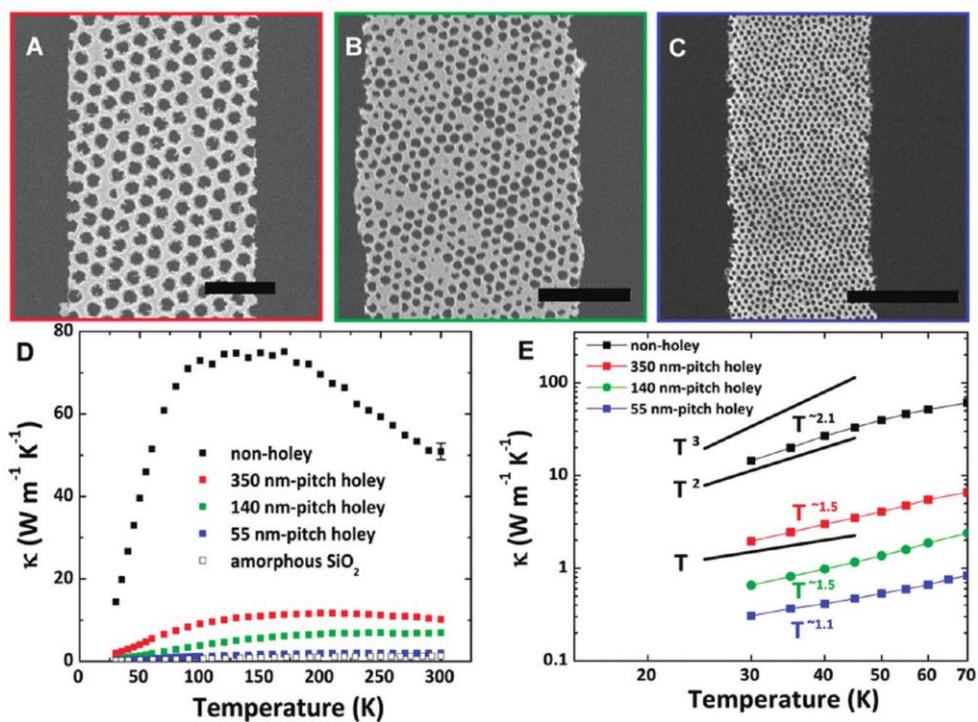


図 2.8 ポーラス薄膜構造の SEM 像と熱伝導率の温度依存性[31].

ここまで、フォノンの粒子的描像に基づいたナノ構造による熱伝導制御の研究例を述べてきた。ナノ構造の表面あるいは界面でのフォノン散乱効果は、大幅な熱伝導率低減につながることから、熱電変換材料の設計に対して、ナノ構造化が有効的であることがわかった。

2.6 フォノンの波動的描像に基づいたナノスケール熱伝導制御 に関する研究例

2.5 節ではフォノンの粒子的描像に基づいたナノ構造による熱伝導制御について述べたが、本節では、フォノンの波動的描像に基づいたコヒーレント熱伝導制御の研究例を紹介する。光や電磁波の量子である光子と同様に、フォノンも粒子性と波動性をもっている。フォノンの波動性を生かした熱伝導制御の研究は 2010 年頃より活発になってきたもので、研究の報告数はまだ少数であるが、熱伝導制御の研究に新たな選択肢をもたらすものとして注目されている。

2.6.1 超格子

周期的ナノ構造である超格子の熱伝導においてフォノンのコヒーレント効果が観測されたことが、2010 年に Luckyanova らによって報告された[33]。図 2.9 (a)に示すような有機金属気相成長法(MOCVD 法)を用いて GaAs 層と AlAs 層を交互に成長させた超格子において、周期数が増加するにつれて、熱伝導率が線形的に上がっていくことがわかった。図 2.9 (b)に熱伝導率の周期数依存性を示す。

図 2.9 (b)において周期数の変化に伴い熱伝導率が変化していく現象は、フォノンの波動的描像に基づいたコヒーレント効果に起因するものとされている。このことから、インコヒーレント領域で考えた場合は、超格子の界面がフォノン輸送を拡散させる散乱体として機能すると考えられているのに対し、コヒーレント領域で考えた場合は、構造中を伝播する格子振動の干渉を起こし、分散関係に変化を生み出すものとして機能すると考えられている。尚、本研究では MFP が超格子の厚さより長いフォノンがコヒーレント効果をもたらすフォノンとされている。

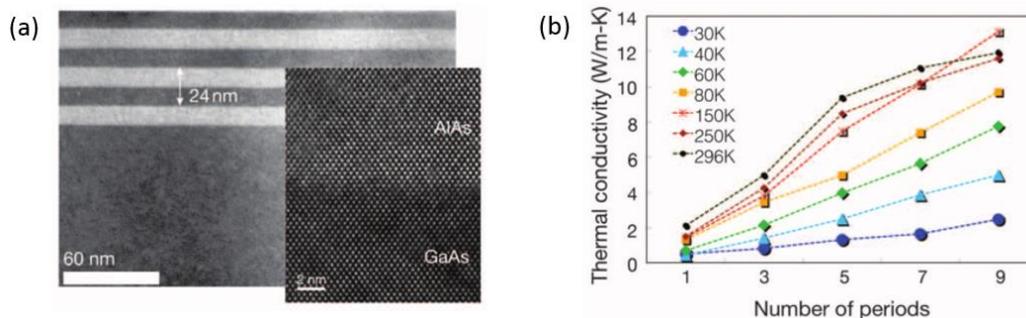


図 2.9 超格子構造における熱伝導率低減効果 (a)超格子の断面 TEM 像 (b)熱伝導率の周期数依存性, (c)熱伝導率の温度依存性[33].

2.6.2 ナノメッシュ構造

2010年にYuらによって単結晶シリコンにナノ加工を施した様々な構造(ナノワイヤー, 薄膜, ナノメッシュ構造, 周期的な空孔をもったナノメッシュ構造の4種類)における熱伝導率の比較が報告された[34]. 図2.10(a)にそれぞれの構造を示す. フォノンが構造の表面で散乱されるため, 表面積と体積の比率が大きい構造のものほど表面散乱が促進され, 熱伝導率も低減すると予測される. 図2.10(b)の結果より, 高い比率のナノワイヤーと周期的なナノメッシュ構造は, 他の2つの構造と比較すると大幅に低い熱伝導率を示しているのがわかる. しかし, ナノワイヤーとナノメッシュ構造同士を比較すると, 比率はナノワイヤーの方が高いが, 熱伝導率はナノメッシュ構造の方が低い. この結果から, フォノン熱輸送にコヒーレント効果が含まれている可能性があることが指摘された.

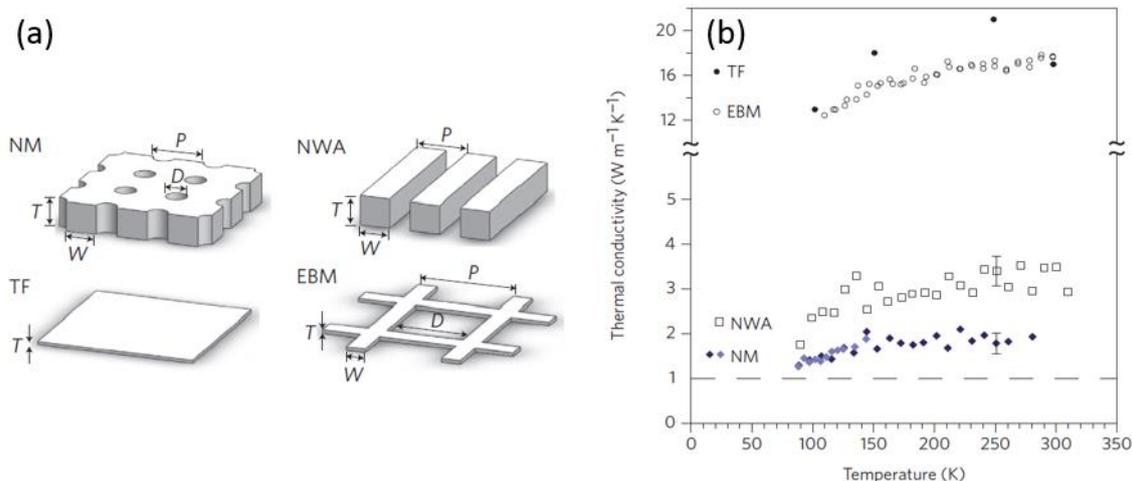


図 2.10 (a)ナノメッシュ構造(NM), ナノワイヤー構造(NWA), 薄膜構造(TF), 周期的なナノ構造(EBM)の模式図 (b)各ナノ構造における熱伝導率の温度依存性[34].

2.6.3 フォノンニック結晶(PnC)構造

2.6.1 で述べたコヒーレント熱伝導制御が, フォノンニック結晶(PnC)構造でも考えられており, 研究が盛んになってきている. PnC 構造は, 超格子と同じような周期的構造であり, フォトニック結晶による光伝播制御の機能と PnC 構造による格子振動伝播制御機能には類似点がある. 本節では PnC 構造を用いた熱伝導制御の主な研究例とそのメカニズムについて述べる.

2010年にHopkinsらによって単結晶Siを用いたPnC構造を用いて室温において極め

て低い熱伝導率が報告された[35]. 図 2.12 に示すような $60\mu\text{m}$ の幅, $200\mu\text{m}$ の長さの薄膜に周期(a)が 500nm , 直径(d)が 300nm で円孔を施した PnC 構造において, 室温での熱伝導率が 6.8 W/mK という結果が得られた. さらに, バルクと比較し PnC 構造では低周波数帯における状態密度が高くなり, フォノンの群速度が低減されるという計算結果も同時に報告されたことから, 構造の周期性がフォノンの分散関係を変化させ, 熱伝導率に影響を与えるていことが明らかになった. ボルツマン輸送方程式の中で考えられるフォノン表面散乱効果だけでは考えられない熱伝導率低減のメカニズムが, PnC 構造中に存在する可能性がわかった. しかし, 本研究の熱伝導率低減の大部分は, 2.3 節で述べたフォノンの表面散乱効果の影響を受け生じたものと結論付けられている.

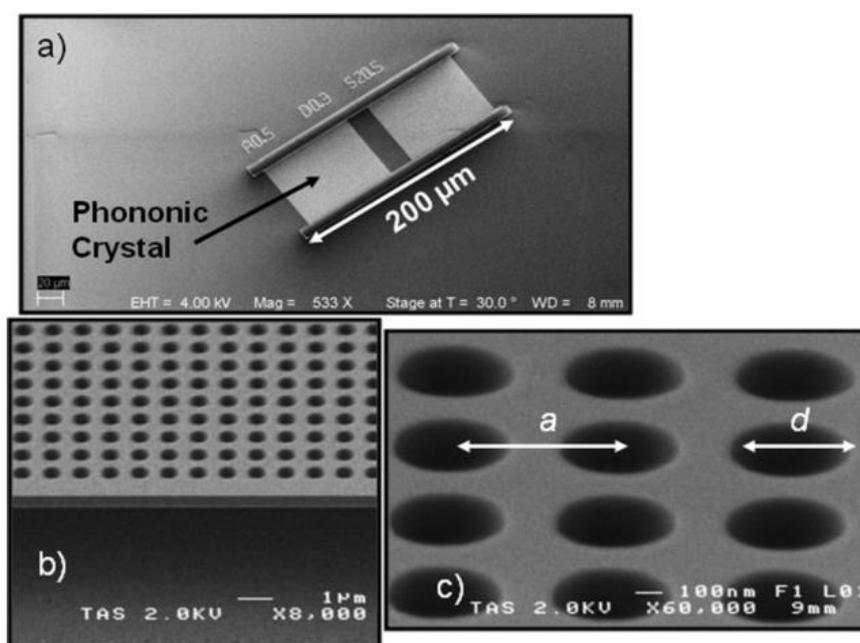


図 2.11 単結晶 Si を用いた PnC 構造の SEM 像[35]

Hopkins らの研究報告を受け, 2012 年には Chen らによってコヒーレント領域とインコヒーレント領域に分けた PnC 構造の熱伝導率計算が行われた[36]. インコヒーレント領域とコヒーレント領域を分けるフォノンのカットオフ MFP が代表長さと比較長いコヒーレント領域では, zone-folding 効果によって新たなフォノンの分散関係が得られる. Zone-folding 効果とは, 人工結晶の新たな周期の導入によってフォノンの分散関係が第 1 ブリリユアンゾーン内に折りたたまれる効果であり, その結果フォノンの群速度($v = d\omega/dk$)が図 2.12 のように低下し, 熱伝導率の低減につながる[37]. コヒーレント領域での zone-

folding 効果にインコヒーレント領域でのフォノン散乱効果が加えられることで、大幅な熱伝導率が低減されると考えられている。

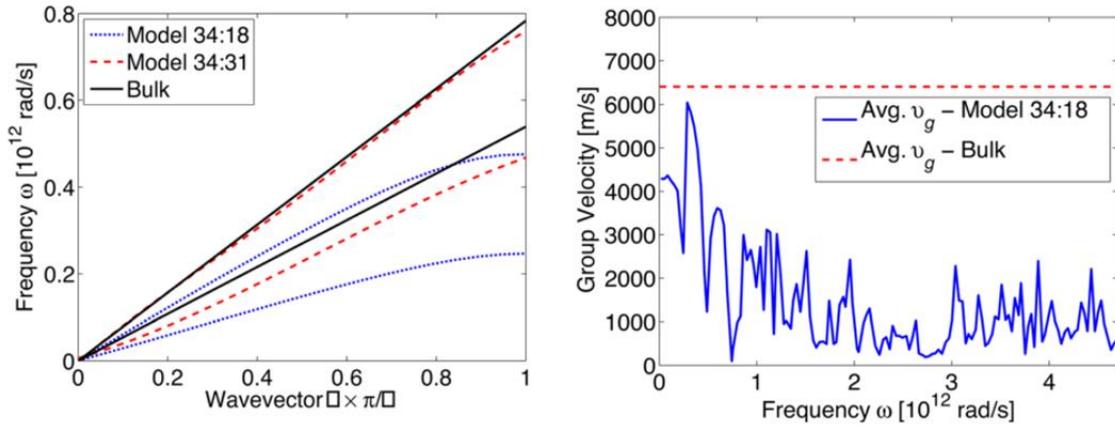


図 2.12 PnC 構造の Zone-folding 効果による分散関係と群速度の変化[36].

また PnC 構造では、適切な周期で設計することで、先述した zone-folding 効果による群速度の低減効果に加え、フォノンニックバンドギャップの効果が生じることが Zen らによって報告された[38]. 図 2.13 に示すように周期が 970 nm と 2425 nm の PnC 構造で zone-folding 効果の影響が見られるが、周期が 970 nm のフォノンニック結晶では 3.3 ~ 4.0 GHz にバンドギャップが形成されており、熱伝導への寄与が少ない周波数帯が発生していることがわかる。しかし、群速度の低下は広い周波数帯で起こるのに対し、バンドギャップはモード密度が疎である低周波数帯でのみ発生するため、極低温の時に効果を発揮する。これより室温では zone-folding 効果による熱伝導への影響が大きいと考えられる。

これまで述べた研究報告以外にも、PnC 構造を用いた熱伝導制御の研究例が存在し、大幅な熱伝導率の低減が達成されている[39][40].

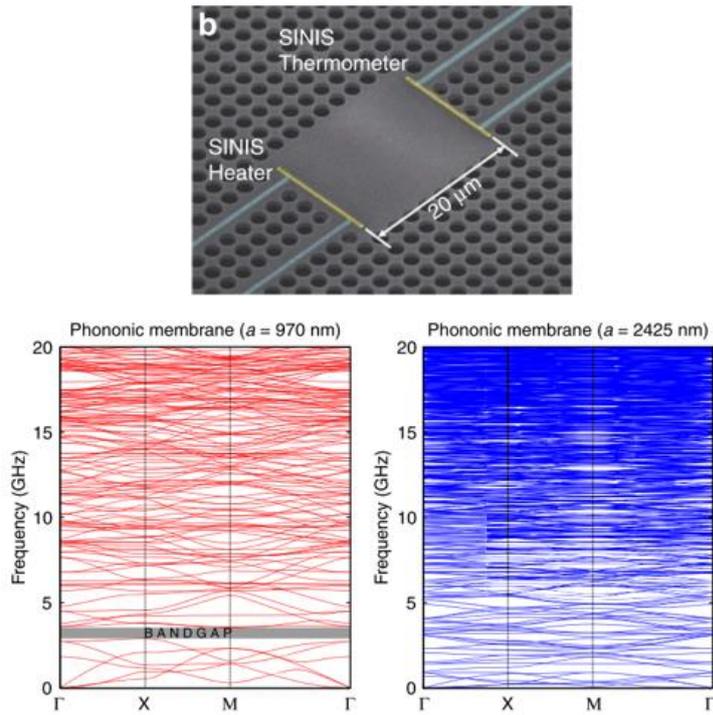


図 2.13 PnC 構造における分散関係と低周波数帯でのバンドギャップの形成[38].

本節では、フォノンの波動的描像に基づいた熱伝導制御を目指した研究例を紹介してきた。中でも特に PnC 構造を用いた研究は増加しており、PnC 構造におけるコヒーレント効果が熱伝導率低減につながるということが計算結果で解明されつつある。しかし、実験においてコヒーレント効果を実証することは未だ困難な状況である。室温では構造の表面や界面でのフォノン散乱が熱伝導制御に対し支配的であるため、現段階ではそのインコヒーレント効果に上乗せする形でコヒーレント効果が存在しているという結論に留まっている。今後は、熱伝導制御にコヒーレント効果がどの程度含まれるかを追及していく必要がある。

3 PnC ナノ構造の設計と作製方法

PnC 構造ではフォノン熱伝導が粒子的描像で記述されるインコヒーレント領域でのフォノン散乱効果に加え、フォノンの波動的性質を反映した伝播特性の変化も加えられ、大幅な熱伝導率の低減を見込めることを 2.6.3 で述べた。PnC 構造に関する研究は 2010 年以降に増加してきたが、結晶構造変化に伴う熱伝導率変化や他のナノ構造と比較したときの評価など、明確になっていないことが多いのが現状である。PnC 構造における熱伝導率を実験的に理解し、より高効率な熱伝導率低減を実現することで、熱電変換材料の設計指針を得ることは重要である。そこで、本研究で扱うナノ構造として、PnC 構造を選択した。本章では、Si 系材料を用いた PnC ナノ構造の設計指針や、試料の作製方法、熱伝導率の測定法などについて述べる。

3.1 熱電変換応用に向けた Si 系材料のナノ構造化

1.3 節で述べたように、近年の熱電変換材料の研究動向として、低環境負荷材料である Si 系材料のナノ構造を用いた熱伝導制御の研究が活発化している。Si 系材料は豊富に存在し、低コストであり、ナノ加工も容易である。現在の半導体デバイスにおいて Si 系材料は最も多く使用されており、デバイス応用に直結しやすいという大きなメリットもある。また Si におけるフォノンの MFP(100 nm~数 10 μm)は電子の MFP(約 30 nm 程度)と比較し十分長いことがわかっており[29]、ナノ構造ではこの差を利用することで電子輸送に影響を与えることなく、フォノン輸送のみ阻害することが可能であると考えられる。これらの理由から、Si 系材料にナノ構造を施し、熱電変換材料としての特性を上げることは有効な指針である。そこで、本研究では PnC ナノ構造を施す材料として、Si 系材料を使用することにした。

図 3.1 に現在の主な熱電変換材料の ZT を示す。バルク Si は他の熱電変換材料と比較し、室温付近での ZT が極めて低く、ナノ構造の導入により熱伝導率をバルクの 1/50 程度まで低減することが望まれている[41]。一方、バルクの SiGe 合金は室温で高い ZT を示すため、熱電変換材料の候補として有望であり、ナノ構造を施して熱伝導率を低減させることで、さらなる ZT の向上が期待できる。

本実験では、これまで多くのナノ構造が報告されてきた単結晶 Si と SiGe 合金を材料に選定し、それぞれの PnC ナノ構造におけるフォノンおよび熱輸送特性を調べることにした。

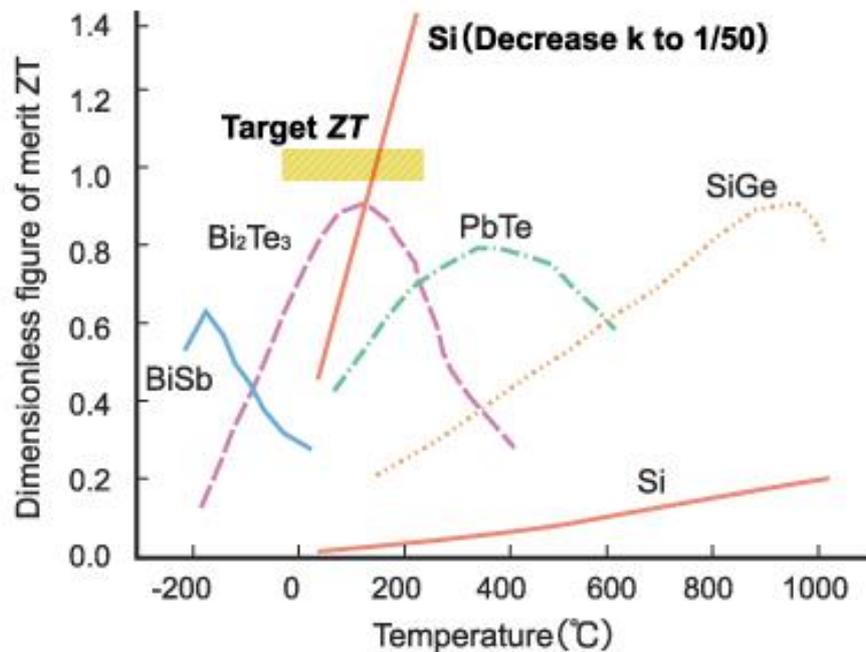


図 3.1 主な熱電変換材料のバルクでの性能指数 ZT [41].

3.2 先行研究と PnC ナノ構造の設計指針

これまでに報告されてきた PnC 構造を用いた熱伝導制御に関する研究の多くは、主に正方格子状の結晶構造によるものだったが、他の格子状の結晶構造も考えられており、格子構造の変化により熱伝導率が変化する可能性がこれまでの計算結果で示唆されている [42][43]. 2004 年にはマイクロスケールの周期サイズをもった単結晶 Si のポーラス薄膜における熱伝導に関する研究が Chen らによって報告された [44]. 本研究では、図 3.2 (a) に示すような円孔配列が整列された構造と円孔がずれた構造がマイクロスケールの周期で作製され、それぞれの構造の熱伝導率が測定された. 図 3.2 (b) より、大きなサイズ効果の影響を受け、円孔の存在しない薄膜から熱伝導率が低減されることがわかったが、円孔配列変化による熱伝導率の差は明確に観測されていない.

2.2 節で述べた累積熱伝導率の概念より、Si ではナノスケールの MFP をもつフォノンが熱伝導に大きく寄与することがわかっている. 先行研究におけるマイクロスケールの円孔配列変化ではナノスケール MFP 帯の弾道的フォノン熱輸送を効果的に阻害することができていないため、円孔のずれの影響が明確に観測できなかった可能性がある. ナノスケールの MFP をもつフォノンの輸送を阻害するためには、ナノスケールの周期サイズをもった構造を施す必要があると考える.

そこで本研究では、PnC 構造の円孔配列をナノスケール周期で施し、円孔配列変化や空隙率変化がフォノン熱輸送に与える影響について調べ、熱電変換材料の設計に向けた有効な指針を得ることとした。なお、本実験で作製する PnC ナノ構造の代表長さは室温におけるフォノンの波長と比較し充分長く、コヒーレント効果が顕著に現れないと予測できるため、粒子的描像に基づいたフォノン散乱効果による熱伝導率の低減効果に焦点を当てて考察する。

また、ナノスケール熱制御技術では熱ダイオード効果のコンセプトに注目が集まっている。本実験で作製した単結晶 Si PnC ナノ構造を用いて熱伝導率の依存性を測定し、室温における熱ダイオード効果の観測も行ったので報告する。熱ダイオード効果に関する研究動向や原理などの詳細については 4.5 節で述べる。

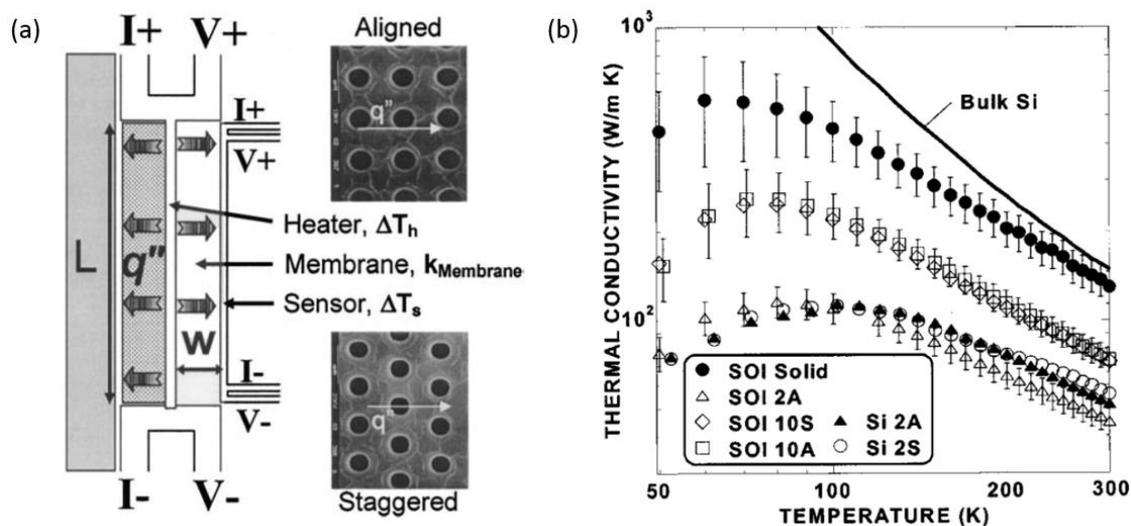


図 3.2 マイクロスケールの周期サイズをもったポーラス薄膜における熱伝導率変化 (a)円孔が整列された構造とずれた構造の SEM 像 (b)熱伝導率の温度依存性[44]. $10\ \mu\text{m}$ と $2\ \mu\text{m}$ の周期をもつポーラス薄膜では円孔配列の違いによる熱伝導率の明確な差は観測できていない。

3.3 エアブリッジ型 PnC ナノ構造の作製

後述する熱伝導率測定法では、測定精度を上げるために、熱散逸チャンネルを測定対象の構造のみに限定している。本節では、PnC ナノ構造を下の SiO₂ から分離し、エアブリッジ構造とするためのプロセスおよび PnC ナノ構造の作製手順について述べる。

3.3.1 試料作製の手順

まず本実験で使用した基板について述べる。単結晶 Si PnC ナノ構造の作製では、Si 基板上に厚さ 1 μm の SiO₂ 層、145 nm の単結晶 Si 層を CVD 法によって堆積させた SOI ウェハを使用した。また、アモルファス SiGe PnC ナノ構造の作製では、Si 基板上に厚さ 1 μm の SiO₂ 層、150 nm のアモルファス SiGe 合金層を MBE 法で堆積させた SOI ウェハを使用した。なお SiGe のウェハは東京都市大学・澤野憲太郎准教授の研究室で作製していただいた。

作製手順は、図 3.3 に示すように①クリーニング、②スピコート、③電子線描画+現像、④電子線蒸着+レジスト剥離、⑤レジスト塗布、⑥電子線描画+現像、⑦ドライエッチング+レジスト剥離、⑧フッ酸エッチングの順で行った。本手法により、熱が基板の厚さ方向に逃げないエアブリッジ状の構造を作製することができ、高精度で PnC ナノ構造の熱伝導率測定を行うことが可能になる。ここで、Al パッドは熱伝導率測定において温度変化を見る際に必要となる。以下、各行程について詳細を述べる。

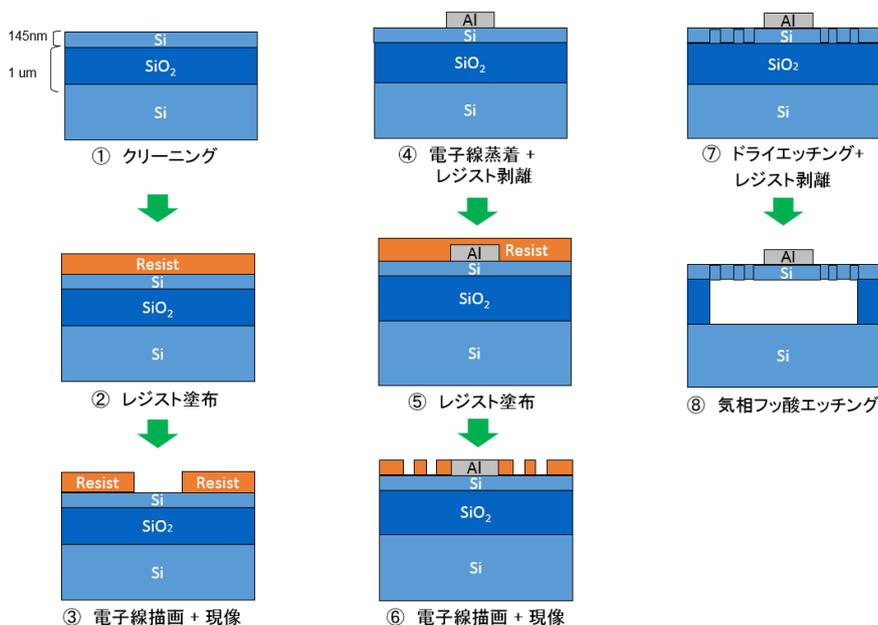


図 3.3 エアブリッジ型 PnC ナノ構造のプロセスフロー。

3.3.2 PnC パターンの設計と CAD デザイン

電子線描画で描画するパターンの作製は Python の CAD デザインプログラムを使用し、作成した。本プログラムではデザインを作成するクラスを用意し、クラス中の変数の値を変化させることで、様々なナノスケール構造を設計できるため、パラメータの依存性を調べる事が可能である。

本実験では、正方格子構造と六方格子構造で別のクラスを作り、それぞれのクラスの中で半径の値を変えて様々な PnC パターンを作成した。また、パターンを複製することが可能であるため、同じ半径をもった構造を 6 パターン用意し、より信頼度が高い熱伝導率測定を行えるようにした。図 3.4 に空隙率 40%におけるそれぞれの格子構造の CAD デザインを示す。図中の赤いエリアが電子線で描画されるエリアを表している。

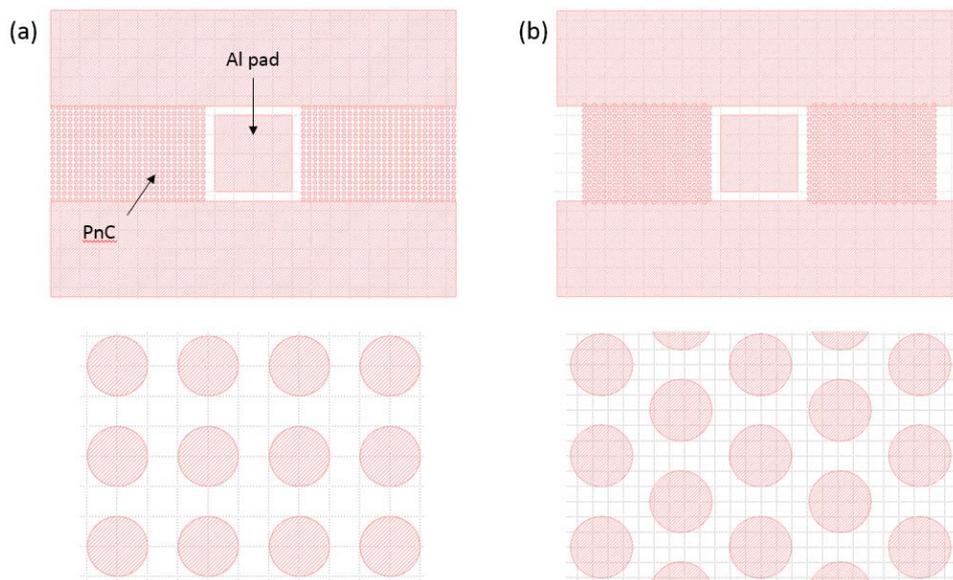


図 3.4 PnC ナノ構造の CAD デザイン (a)正方格子構造 (b)六方格子構造。

3.3.3 電子線描画と現像

電子線描画は電子線を用いてレジストにパターンを描画する方法である。試料の上に感光物質であるレジストをスピニングにより塗布し、電子線を当てることで作製したいパターンを描画することができる。従来多く用いられてきた、光を用いてパターンを形成するフォトリソグラフィ技術では、光波の干渉によりパターンがぼやけてしまうため、光の波長(約 $0.5 \mu\text{m}$)より細かいパターンを作製するのは困難である。しかし、電子線描画

では加速電圧を変化させることで、照射する電子ビーム径を数 nm 程度まで絞ることが可能であるため、ナノスケールのパターンを作製できる。電子線描画でパターンを施した後、試料を現像液に浸すことで、レジストの感光部分が溶解し、描画したパターンを得ることができる。本実験では、単位面積あたりの電子線の量であるドーズ量を、 $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ に設定した。

また、本実験のプロセスでは、Al 蒸着のためのパターン作製、PnC ナノ構造のパターン作製の 2 度電子線描画を行う必要がある。また 2 度目の描画では、1 度目の描画とのずれを無くするため、アライメントの作業が必要となる。ここで、位置のずれの許容値は $0.5 \mu\text{m}$ 以内である。

本実験で用いたレジストは ZEP520A-7 であり、以下のようなレシピでスピコートを行い、ドライエッチングの際に必要な約 300 nm の厚さをもつ犠牲層を形成した。

- ① 回転数 500 rpm で 5 秒間スピコート
- ② 5 秒間で回転を加速させ、 4500 rpm まで回転数を上げる
- ③ 回転数 4500 rpm で 60 秒間スピコート

スピコート終了後に、 180°C に設定したホットプレート上で、 2 分間プリベークを行った。

また電子線描画後の現像は以下の手順で行った。

- ① 16°C で ZED-N50 に 1 分 30 秒間浸す。
- ② ZMD-B に 1 分間浸す。
- ③ 140°C に設定したホットプレートの上で 3 分間ポストベーク

現像後に光学顕微鏡を用いて、レジストが溶解してパターンが形成されていることを確認した。

3.3.4 電子線蒸着

電子線蒸着は、高真空雰囲気中において電子線を蒸発材料に照射し、それらを加熱蒸発させて基板に薄膜を形成する手法である。蒸発材料の粉末を入れたるつぼをチャンバーの下部に置き、電子線をるつぼに照射することで蒸着材料が高温となり蒸発する。そして蒸発した材料が上部に設置した基板に付着することで成膜が行われる[45]。本手法の利点としては、蒸発粒子がナノオーダーであるため結晶構造制御が可能であることや、広範な薄膜制御が可能であることなどが挙げられ、スパッタ手法とともにナノスケール薄膜製造技術として広い分野で使用されている。

本手法を用いて、熱伝導率測定の際に必要な Al を、SOI 基板の活性層上に 125 nm の厚さで蒸着させた。

3.3.5 誘導結合型プラズマ反応性イオンエッチング

活性層である Si 層にパターンを施す際に、誘導結合型プラズマ(ICP : Inductively Coupled Plasma)を用いた反応性イオンエッチング(RIE : Reactive-ion Etching)を用いた。本手法は、微細加工技術であるドライエッチングの一つであり、プラズマ化した反応性ガスで試料を削り、電子線描画などでレジストに作製したパターンをマスクとして、半導体に溝や空孔を作製する手法である。高密度プラズマである ICP を使用した本手法は、Si 系材料を用いた MEMS のドライエッチングで広く用いられている。図 3.5 に本実験で用いた低温の ICP-RIE 装置の概要を示す。4 インチの Si ウェア上に試料を乗せて装置のチャンバー内に入れ、ソレノイド状のコイルに交流電圧をかけることで ICP が発生し、エッチング作用がある活性ラジカルやイオンとなる。そして、活性ラジカルとウェハ表面で化学反応が起きてエッチング生成物が生じ、試料から脱離するという原理になっている。

図 3.6, 3.7 にエッチング後の単結晶 Si とアモルファス SiGe の断面 SEM 像を示す。それぞれの図より、酸化膜層まで垂直方向にエッチングが完遂されており、エッチング時間が充分であることがわかる。なお、単結晶 Si の試料のエッチングは本研究室、アモルファス SiGe の試料については東京都市大学・澤野憲太郎准教授の研究室で遂行された。それぞれのエッチング条件は表 3.1, 3.2 に示す。

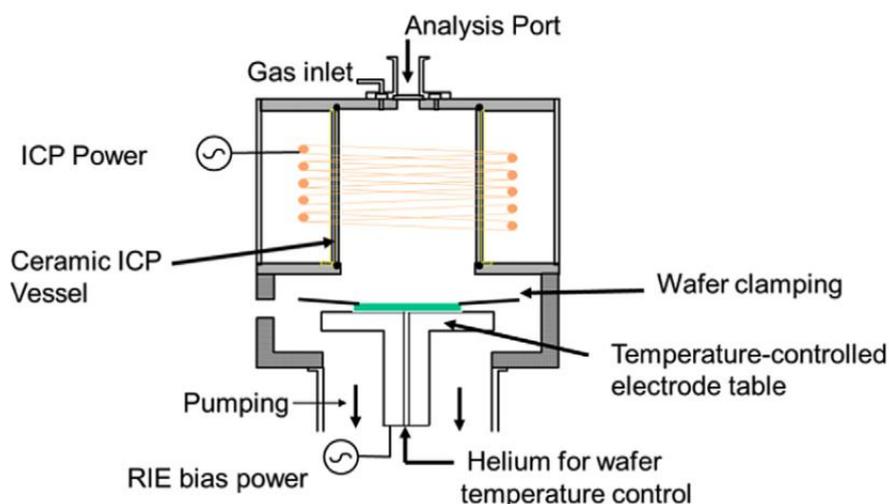


図 3.5 本実験で用いた ICP-RIE 装置の概要図[46].

表 3.1 エッチングに使用した条件 (単結晶 Si)

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

表 3.2 エッチングに使用した条件(アモルファス SiGe).

C ₄ H ₈	SF ₆	He	ICP	RF	Etching time	He pressure	Temp.
10 sccm	8 sccm	5 sccm	400 W	15 W	40 sec	3.0 Pa	-140 °C

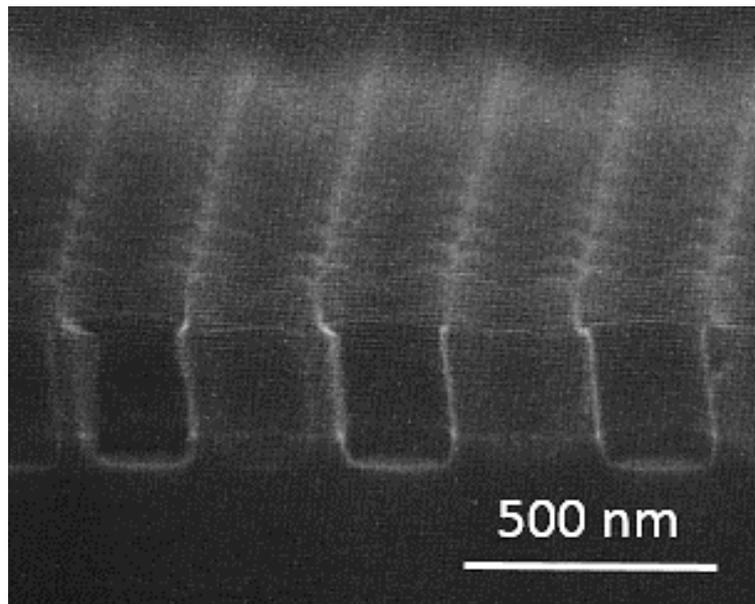


図 3.6 単結晶 Si PnC ナノ構造におけるドライエッチング後の断面 SEM 像.

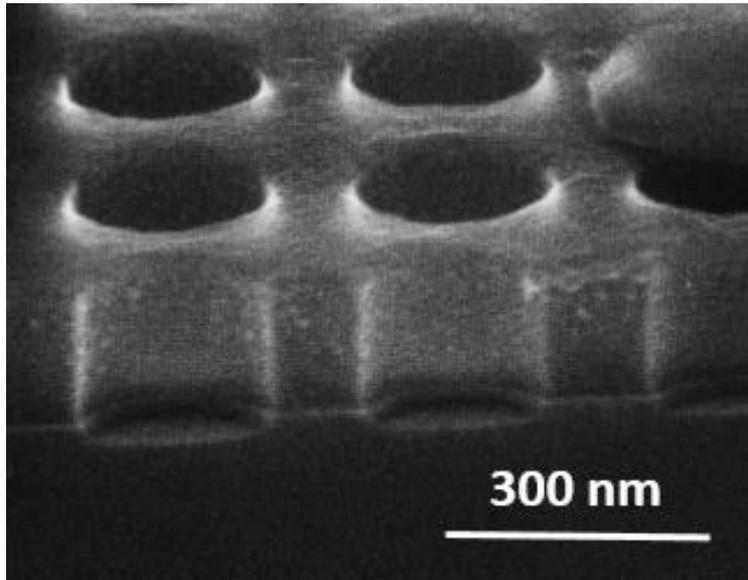


図 3.7 アモルファス SiGe PnC ナノ構造におけるドライエッチング後の断面 SEM 像.

3.3.6 気相フッ酸エッチング

試料作製の最終工程として、SOI ウェハの酸化膜層(SiO_2)を除去するために、フッ酸(HF)蒸気を用いたエッチングを行った。Si や SiGe は HF と反応しないため、活性層のエアブリッジ構造を作製することができる。また、HF 蒸気を用いることでアルミに影響を与えることなくエッチングを行うことが可能である。

エッチングでは、水と濃度 49%HF を 1:3 の割合で混ぜた混合液を使用した。単結晶 Si 試料では基板温度を 35°C 、アモルファス SiGe 試料では、 34°C に設定しエッチングを行った。図 3.8 に示すように SEM で観察した際、エッチング範囲は構造の周りに干渉縞のように現れる。一定時間間隔で試料の SEM チェックを行い、エッチング時間が充分であることを確認しながらエッチングを行った。気相フッ酸エッチング後の単結晶 Si とアモルファス SiGe の PnC ナノ構造の SEM 像は、4.2 節と 5.2 節でそれぞれ示す。

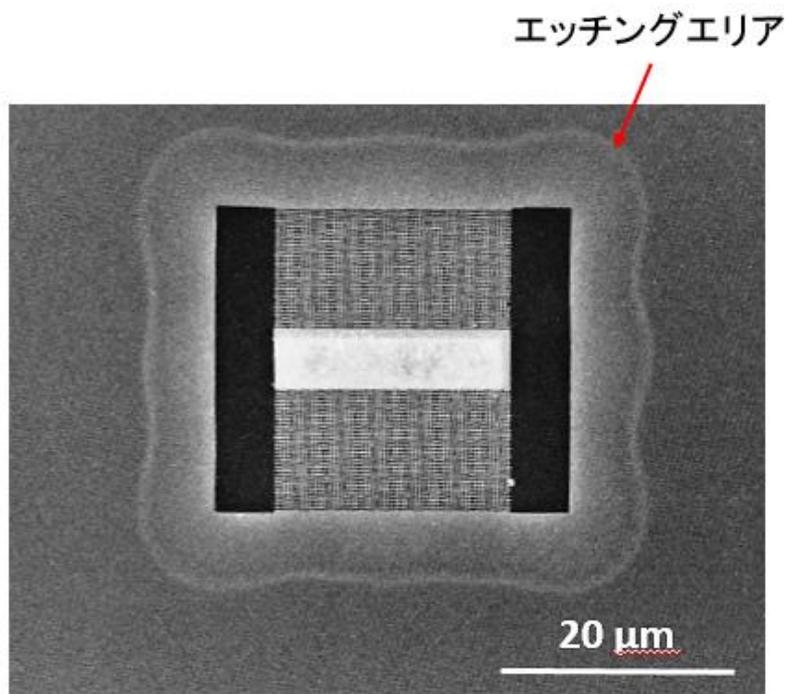


図 3.8 気相フッ酸エッチング後の PnC ナノ構造の SEM 像.

3.4 マイクロサーモリフレクタンス法による熱伝導率測定

本研究では PnC ナノ構造の空隙率・円孔配列変化に伴う熱伝導率変化を観測するため、様々な PnC ナノ構造の熱伝導率を系統的に測定する必要がある。従来のナノスケール構造の熱伝導率測定で多く用いられてきた電気的手法は電極のフットプリントが大きいため、1チップで測定できる構造が数個に限られる。そのため、真空中および特に低温測定は、試料交換に時間を要し、パラメータを広く変えた系統的な測定が困難である。そこで本研究では、高いスループットをもち、1チップ上で多くの構造の熱伝導率測定が可能なマイクロサーモリフレクタンス法を用いた。本手法では一つの PnC ナノ構造の測定を5分以内で行えるため、一日に100個以上の PnC ナノ構造の測定が可能である。また他の利点として、温度測定を非接触で行うことが可能であることや、高い時間分解能での測定が可能であることなどが挙げられる。

本手法は、光学的ポンプ・プローブ法とサーモリフレクタンスを組み合わせた測定法である。図 3.9 に本手法の測定系を示す[47]。波長 642 nm のレーザは蒸着させた Al パッドにパルス波を当てて瞬間的に加熱する励起用レーザであり、波長 785 nm のレーザは Al パッドの反射率を観測するプローブ用レーザである。2種類のレーザを、マイクロスコープ用対物レンズ(NA = 0.6)を用いて Al パッド上に集光させ、ビームスポットが約直径 700 nm 以内に収まるように設定した。Al パッドは光を熱エネルギーへと変換する役割を果たしているため、温度変化を反射率変化として観測することが可能である。また光検出器はオシロスコープと直接接続されているため、測定を行いながら反射率変化を確認できる。

Al パッドの温度変化が 1~10K 程度の範囲では、表面温度変化と反射率変化は線形近似でき、温度 T 、反射率 R 、サーモリフレクタンス係数 $\partial R/\partial T$ を用いて、

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

と表せるため、反射率変化 ΔR から温度変化 ΔT を得ることが可能である。従って、加熱によるアルミの温度上昇が 10 K 程度に収まるように、ポンプ光の強度を調整しながら測定を行った。サーモリフレクタンス係数は物性値であり、図 3.10 に示すように波長依存性が高いため、本実験ではポンプレーザの波長と良い感度を示す Al を蒸着材料に選定した[48]。

図 3.11 にマイクロサーモリフレクタンス法の概念図と測定で出力される反射率変化を示す。Al パッドに与えられた熱エネルギーは PnC ナノ構造を通じて散逸していくが、温度変化が小さく材料の物理パラメータの変化が温度に対して無視できる範囲では、その散逸時間 τ は反射率変化と、式(3.2)のように指数関数を用いた関係式で結び付けられる。

$$\frac{\Delta R}{R} = A e^{-t/\tau} \quad (A \text{は定数}) \quad (3.2)$$

式(3.2)における散逸時間 τ は 3.4 節で述べるシミュレーションとのフィッティングの際に必要なパラメータである。

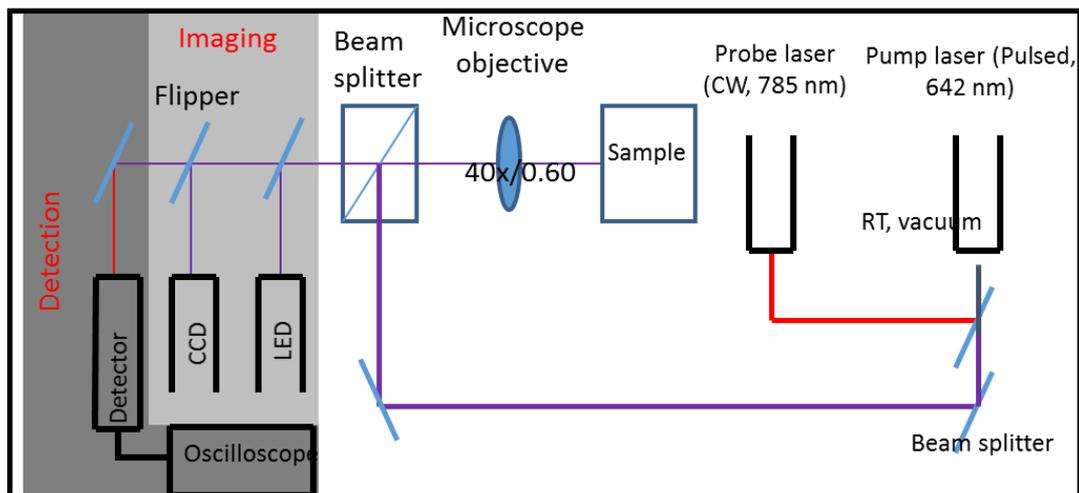


図 3.9 マイクロサーモリフレクタンス法の測定系の模式図[47].

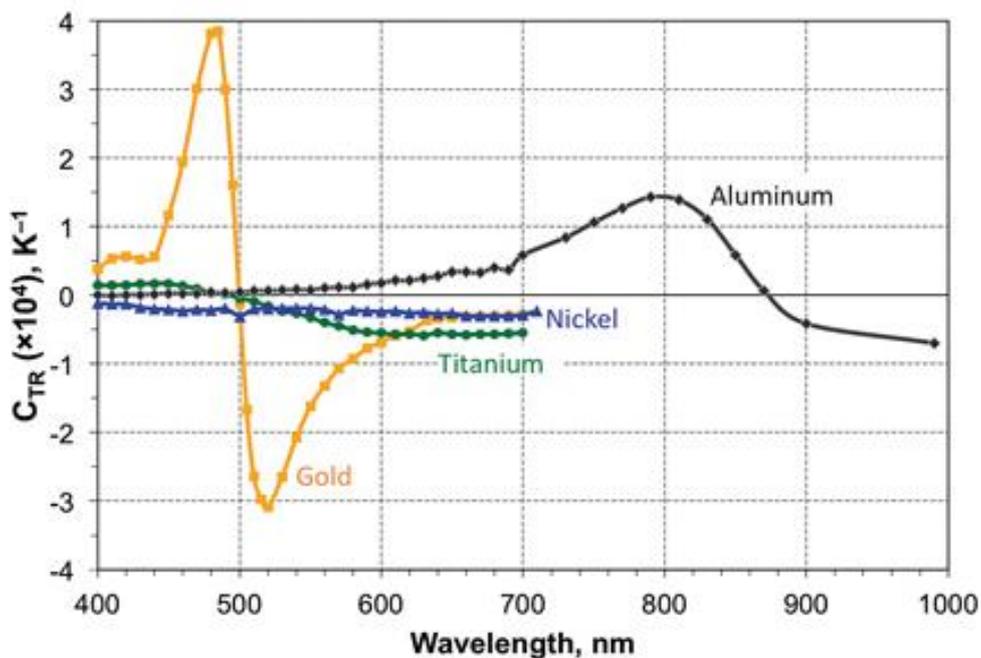


図 3.10 様々な材料における光の波長とサーモリフレクタンス係数の関係性[48].

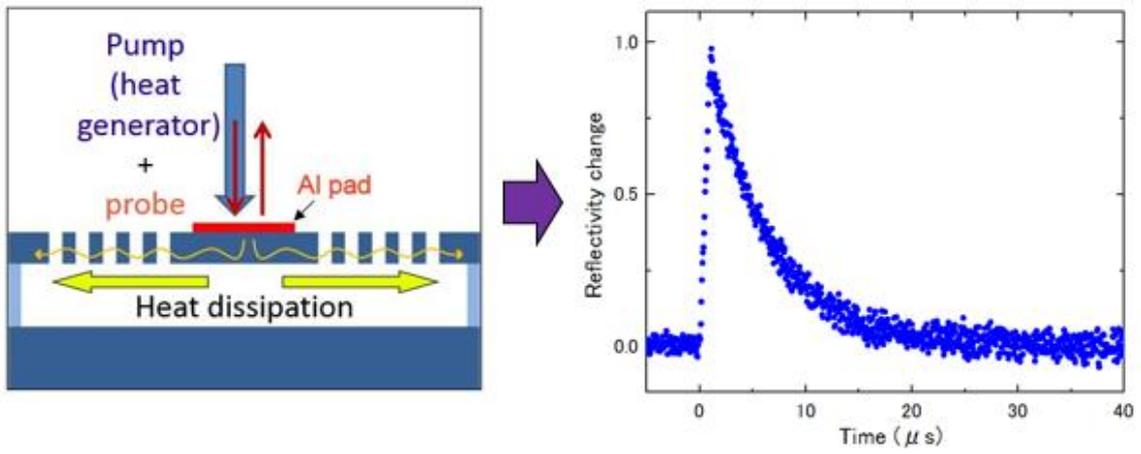


図 3.11 マイクロサーモリフレクタンス法の概念図と測定から得られる反射率変化.

3.5 COMSOL を用いたシミュレーションとフィッティング

汎用物理シミュレーションソフトである COMSOL を使用してシミュレーションを行い、測定結果とのフィッティングを行った。COMSOL では、有限要素法(FEM)を用いている。実験で作製した構造の直径や膜厚を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて正確に測定し、そのデータに基づいて 3D モデルを作製した。シミュレーションに取り込んだ物理モデルは、伝熱モデルであり、式(2.2)に示すような熱拡散方程式で表される。

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \kappa \Delta T = Q(t) \quad (2.2)$$

ここで ρ (kg/m^3) は密度、 C_p ($\text{J}/\text{kg} \cdot \text{K}$) は熱容量、 κ ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$) は熱伝導率、 $Q(t)$ (W/m^3) は加熱光パルスで与えられる時間依存の体積あたりの熱量である。測定と同様にして、時刻 $t = 0 \sim 500 \text{ ns}$ の間に Al パッドにエネルギーを加えた。

シミュレーションの手順として、まず PnC ナノ構造を施していないモデルで薄膜の熱伝導率 κ_0 を計算した。次に求めた熱伝導率 κ_0 を PnC ナノ構造モデルの薄膜部分に取り込み、PnC ナノ構造部分の熱伝導率 κ のみを変数パラメータに設定して、シミュレートした。そして COMSOL で出力された温度減衰曲線とサーモリフレクタンス法で求めた温度減衰曲線の散逸時間 τ が合うようにフィッティングさせることで、PnC ナノ構造の熱伝導率を決定させた。図 3.12 に半径が 115 nm の PnC ナノ構造モデルにおける温度分布を示す。シミュレーションにより Al パッドに与えられた熱が測定対象部分を通じて拡散していることが確認できる。

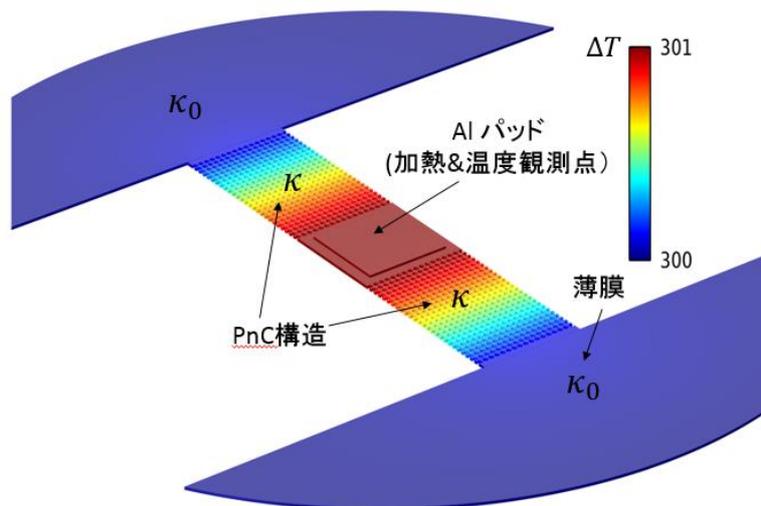


図 3.12 R = 115 nm の PnC ナノ構造モデルで、パルス波による Al パッド加熱後 $t = 15 \mu\text{s}$ における温度分布図。

4 単結晶 Si PnC ナノ構造のフォノンおよび熱輸送特性

本章では, 単結晶 Si を用いた PnC ナノ構造における熱伝導率の測定結果と, 結果から得られた知見について述べる.

4.1 PnC ナノ構造の設計

PnC ナノ構造は周期的な結晶構造であるため, 単位格子中における空隙率を変化させることで様々な PnC ナノ構造を作製し, 熱伝導率変化が観測できるように設計した. 以下に設計方法についての詳細を述べる.

正方格子構造の周期を P , 円孔の半径を R_s とすると, 正方格子の空隙率 ϕ_s は

$$\phi_s = \frac{\pi R_s^2}{P^2} \quad (3.1)$$

と定義できる. 一方, 六方格子構造の空隙率 ϕ_h は, 円孔の半径を R_h とすると,

$$\phi_h = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\pi R_h^2}{P^2} \quad (3.2)$$

で定義できる. 周期 P は 300 nm, 薄膜の厚さ T は 145 nm であり, 本実験では不変のパラメータである. また一つの円孔に対し最も近い円孔との距離をネック幅 $N (= P - 2R)$ と定義した. 熱伝導率のパラメータ依存性が明確に見えるように, 両構造の空隙率を 0% から 65% の間で変化させ, 様々な孔径を有する PnC ナノ構造を設計した. PnC ナノ構造を施す薄膜の長さとは幅はそれぞれ 8 μm , 6 μm であり, 両構造の周期数は 26 で統一した.

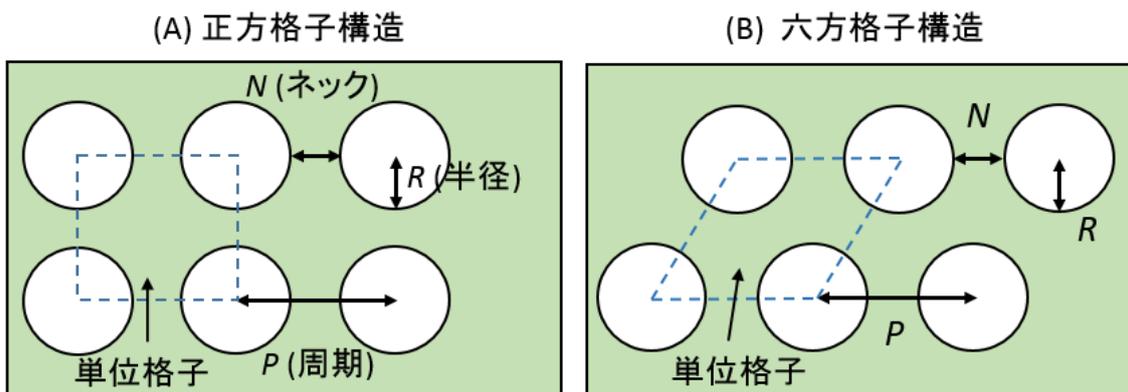


図 4.1 正方格子状と六方格子状の PnC ナノ構造の設計図とパラメータの定義.

4.2 試料構造の観察結果

作製した単結晶 Si の PnC ナノ構造の走査型電子顕微鏡(SEM)による観察像を示す。図 4.2 は正方格子状 PnC ナノ構造、図 3.3 は六方格子状 PnC ナノ構造を示しており、(a)は構造の全体像、(b)と(c)は PnC パターン部分の拡大像である。構造設計で示したように、様々な空隙率を有する PnC ナノ構造を作製することに成功し、正方格子構造では 9 パターン、六法格子構造では 7 パターンの PnC ナノ構造を得ることができた。

SEM 観察では、はじめに①フッ酸エッチング時間が充分であり、構造がエアブリッジ構造になっていること、②レジストが除去され、円孔が明確に見えることの 2 点を確認した。図 4.2 (a)と 4.3 (a) における試料周辺の干渉縞より、フッ酸によるエッチング時間が充分であり、(b)、(c)で円孔のエッジが明確に見えることからレジストが除去されていることがわかる。また、COMSOL のモデル作製で必要になるため、作製した全ての PnC ナノ構造について円孔の孔径サイズを測定した。ここで、円孔の垂直方向と水平方向の直径を正確に測定し、その平均値を孔径とした。

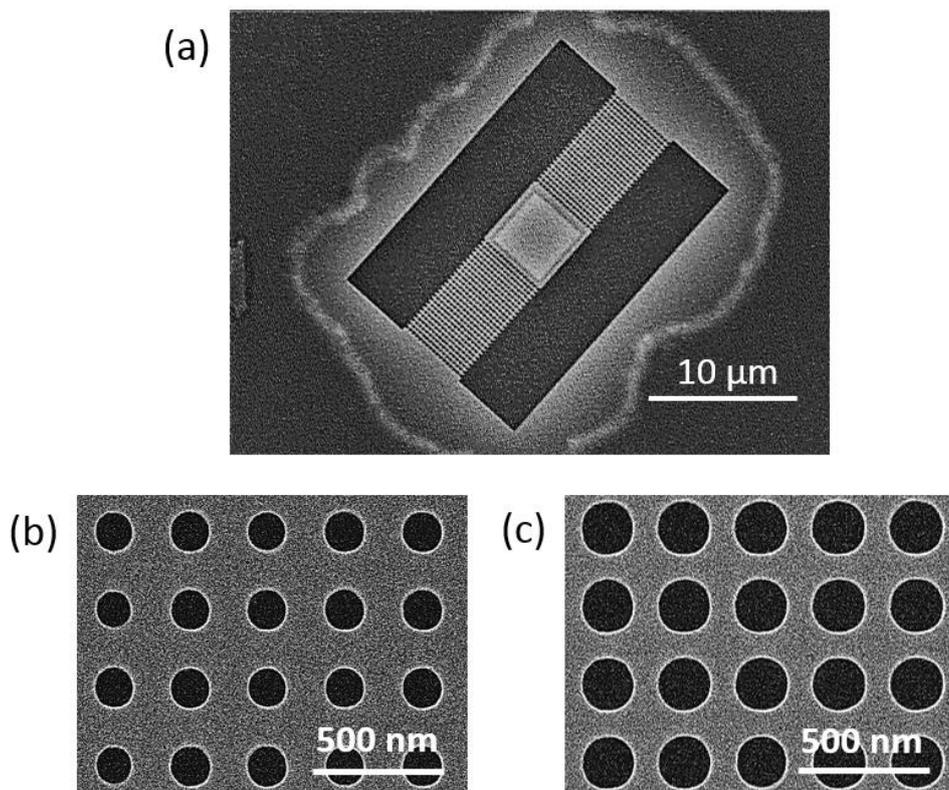


図 4.2 (a) 単結晶 Si の正方格子状 PnC ナノ構造の全体像 (b) PnC パターンの拡大図 (空隙率：20%) (c) PnC パターンの拡大図 (空隙率：41%)。

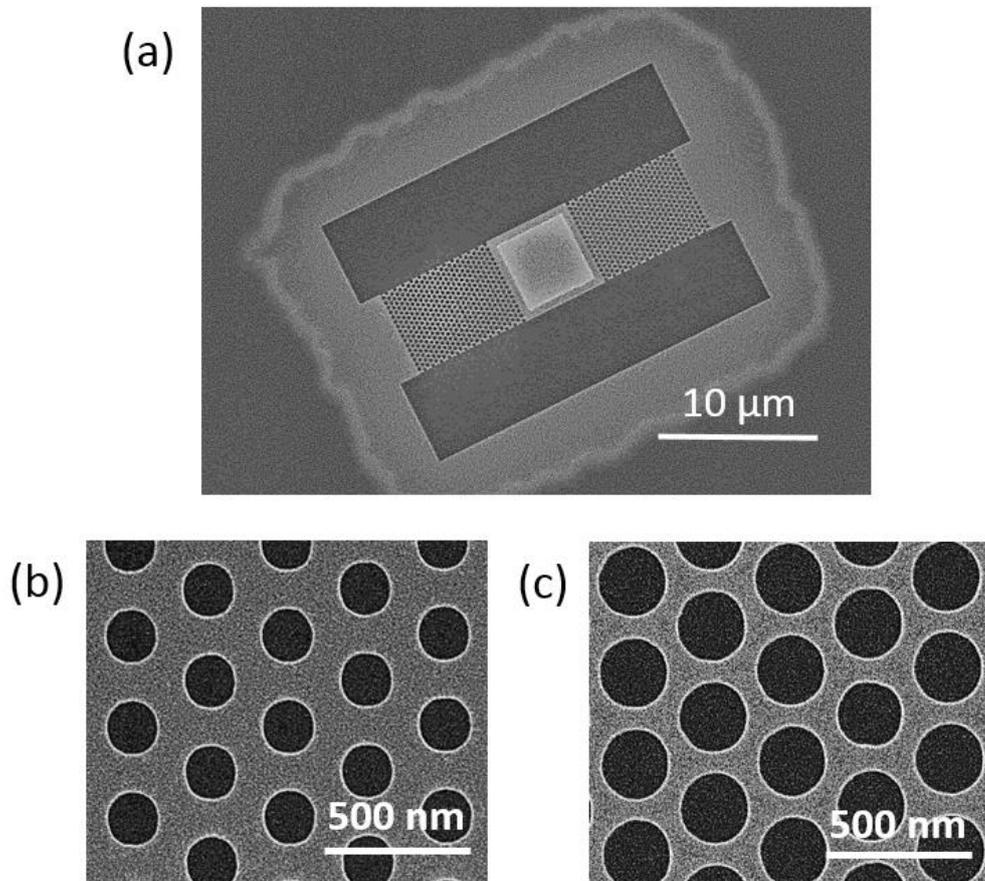


図 4.3(a) 単結晶 Si の正方格子状 PnC ナノ構造の全体像 (b) PnC パターンの拡大図 (空隙率 : 20 %) (c) PnC パターンの拡大図 (空隙率 : 41 %).

4.3 室温における PnC ナノ構造の熱伝導率測定の結果と考察

4.3.1 温度減衰曲線のフィッティング結果

3.4 節で述べたマイクロサーモリフレクタンス法を用いて、作製した全ての PnC ナノ構造について温度減衰曲線の測定を行った。また、SEM 観察で得た円孔の孔径サイズを基に COMSOL で PnC ナノ構造の 3D モデルを作製し、シミュレーションによる温度減衰曲線とのフィッティングを行った。COMSOL モデルに取り込んだ単結晶 Si の熱容量 C_p は $700 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 、密度 ρ は 2328 kg/m^3 である[49]。

図 4.4 に正方格子構造と六方格子構造それぞれにおける実験とシミュレーションのフィッティング結果を示す。点で示したものが実験データで、実線で示したものがシミュレーションデータであり、良いフィッティングが行えていることがわかる。また両方の格子構造で空隙率が大きくなるにつれて散逸時間が長くなっていることがわかる。

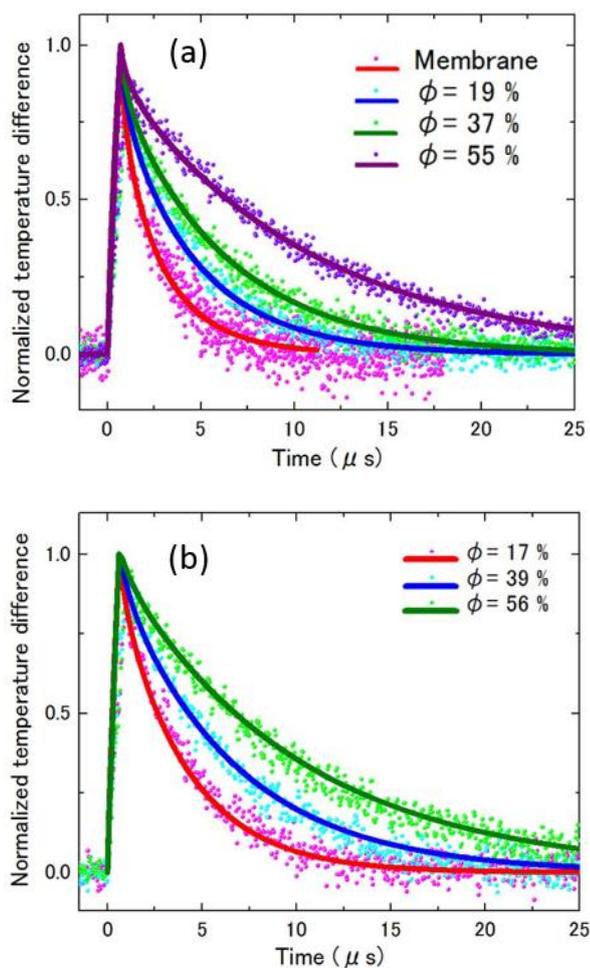


図 4.4 単結晶 Si PnC を通じた温度減衰曲線 (a)正方格子構造 (b)六方格子構造.

4.3.2 PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性

図 4.5 は室温(300K)における, 単結晶 Si PnC ナノ構造の熱伝導率の空隙率依存性である. 赤いプロットと青いプロットはそれぞれ正方格子状 PnC 構造と六方格子状 PnC 構造の測定値を示しており, オレンジと水色の曲線はそれぞれを多項式フィッティングしたものである. また, 緑の線は両構造の熱伝導率の差を表しており, 式(4.1)により計算されたものである.

$$D(\Phi) = \frac{\kappa_s(\Phi) - \kappa_h(\Phi)}{\kappa_s(\Phi)} \quad (4.1)$$

Φ は空隙率, $D(\Phi)$ は熱伝導率の差を表す.

$\Phi = 0\%$ の構造, すなわちパターンを施していない薄膜の熱伝導率は $75 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ あり, バルク Si の熱伝導率 $150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ から約 50%熱伝導率を低減している. 次に, 両構造において空隙率が増加するに伴い熱伝導率は減少する傾向を示した. 最小の熱伝導率の値は, 正方格子状 PnC 構造で $23 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\Phi = 64\%$), 六方格子状 PnC 構造で $22 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ($\Phi = 63\%$) であり, 薄膜と比較し約 70%熱伝導率を低減している.

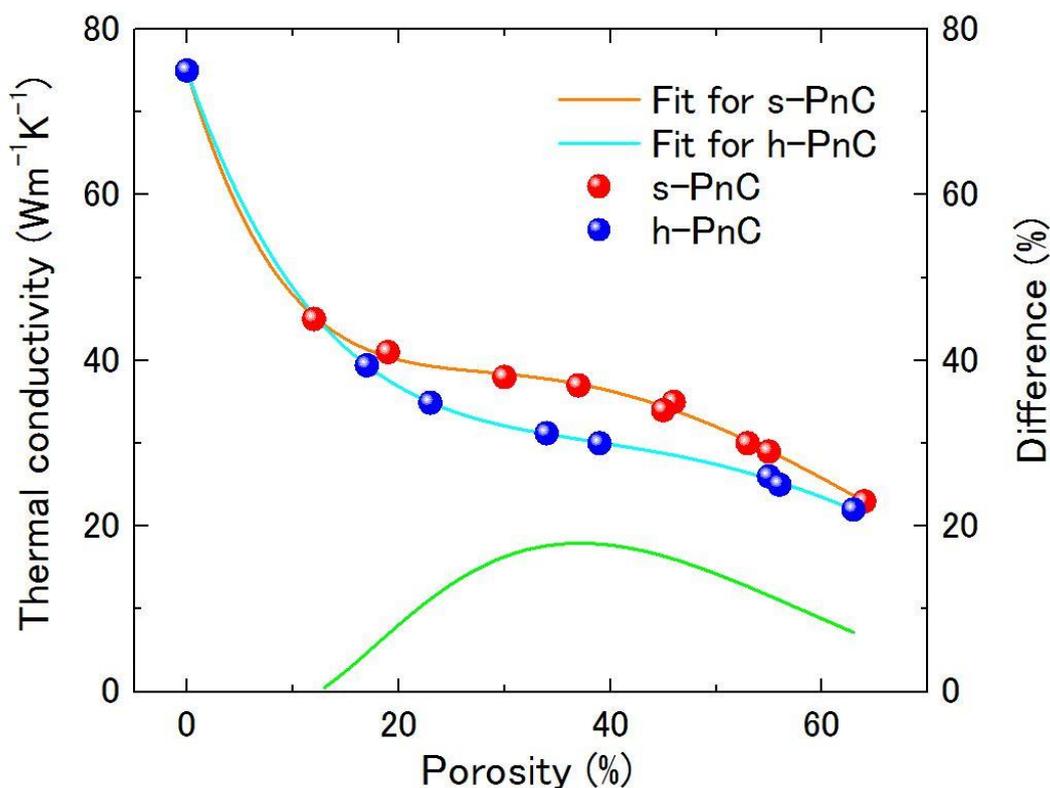


図 4.5 単結晶 Si PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性 (室温)[50].

また、同じ空隙率を有する正方格子状と六方格子状の PnC ナノ構造において、熱伝導率の差が明確に見えることがわかった。約 20 ~ 50%の空隙率の範囲で熱伝導率の差は大きくなり、15 ~ 20%の差が生じた。本結果より、3.2 節で述べたマイクロスケールの周期サイズを有する構造では見られなかった円孔配列変化に伴う熱伝導率変化が、ナノスケールの周期サイズを有する構造では観測できることが明らかになった。

4.3.3 空隙率変化に伴う熱伝導率変化に対する考察

はじめに、バルクから薄膜の間で大きな熱伝導率の低減が生じたことについて考察する。図 4.6 に Yu らによるモンテカルロ法で計算された薄膜化によるシリコンの累積熱伝導率変化を示す[32]。図 4.6 より、薄膜化により膜厚以上の MFP をもつフォノンの熱伝導への寄与が小さくなり、ナノスケールの MFP を持つフォノンによる熱伝導への寄与が大きくなっていることがわかる。本実験においても薄膜での表面フォノン散乱効果が生じた結果、熱伝導に寄与する実効的なフォノンの MFP 帯が大幅に短くなったため、熱伝導率が低減されたと考えられる。

次に、PnC ナノ構造の空隙率増加に伴う熱伝導率の減少傾向について、正方格子状 PnC ナノ構造の結果のみを用いて考察する。図 4.6 より薄膜の膜厚が狭くなるにつれて熱伝導に寄与する MFP 帯は短くなるが、数 10 nm から数 100 nm の MFP をもつフォノンの熱伝導への寄与率はあまり変化していない。PnC ナノ構造では、薄膜化で影響を受けなかったこのナノスケール MFP 帯のフォノン熱輸送に影響を与えているため、さらなる熱伝導率の低減が達成されたと考える。本実験で熱伝導率低減につながるメカニズムは 2.5.3 で述べたネック効果である。図 4.7 のように、ネック幅より長い MFP をもつフォノンが円孔側壁で後方散乱を受けた結果、熱流方向に対し逆方向への温度勾配が発生し、全体の熱伝導率低減につながったと考える。

また、熱伝導率の減少傾向が空隙率の範囲によって異なることも注目すべき点である。薄膜では、表面フォノン散乱が起きる壁面は全て熱流方向に平行である。一方で、PnC ナノ構造では薄膜表面でのフォノン散乱効果に加え、熱流と垂直方向にもフォノンを散乱する円孔側壁が存在し、フォノンの後方散乱が促される。このことから、薄膜と空隙率 12%の範囲で大きく熱伝導率が低減されたと考える。また、空隙率 12%から 40%の範囲では系の代表長さが薄膜の 145 nm であり、ネック効果の影響は強く効いてこないため、熱伝導率の変化は緩やかであるが、空隙率 40%以上の範囲ではネック幅が系の代表長さとして効果的になるため、空隙率の増加に伴い熱伝導率が急激に減少していくと考える。

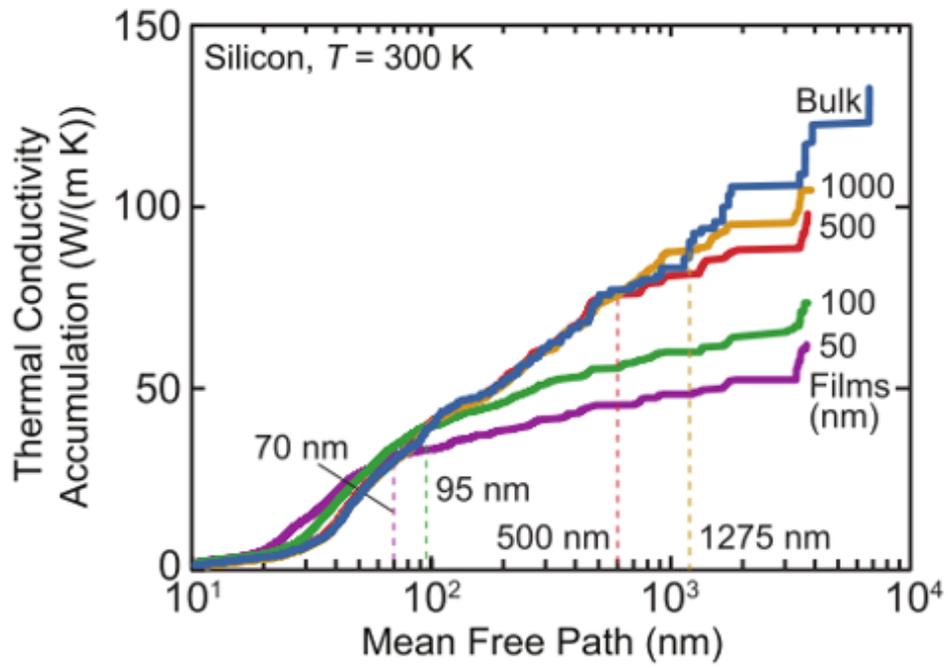


図 4.6 単結晶 Si 薄膜の膜厚変化に伴う累積熱伝導率変化[32].

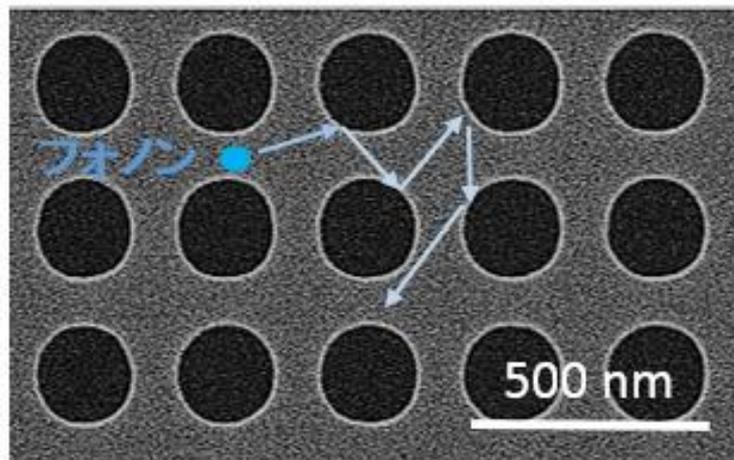


図 4.7 正方格子状 PnC ナノ構造における表面フォノン散乱効果.

4.3.4 格子構造変化に伴う熱伝導率変化に対する考察

正方格子状と六方格子状の PnC ナノ構造の熱伝導率比較により、六方格子状の PnC ナノ構造の方が低い熱伝導率を示すことがわかった。本節ではその要因について考察する。

2014年に Tang らによって、モンテカルロ法を用いた三次元ナノポーラス薄膜の円孔配列変化による熱伝導率変化が報告され、その中で示された熱流束ベクトルと熱流方向との関係性を用いて考察をする[51]。三次元ナノ構造における熱流束ベクトル \mathbf{q} は三成分に分けられ、熱流の進行方向を x 成分、熱流に対して垂直方向を y 成分、薄膜の厚さ方向を z 成分とする。この三成分のうち、 x 成分が実効的な熱伝導率として考えられ、式(4.2)のように表される。

$$q_x = |\mathbf{q}| \cos \beta = \sqrt{q_x^2 + q_y^2 + q_z^2} \cos \beta \quad (4.2)$$

角度 β は薄膜内部の任意の点における熱流束ベクトル \mathbf{q} とその x 方向成分 q_x がなす角度である。図 4.8 に示すナノポーラス薄膜における角度 β の分布図より、(b)の円孔配列がずれた構造の方が(a)の円孔配列が整列された構造よりも β が大きくなる範囲が広がり、熱流が乱されていることがわかる。

本実験で作製した PnC ナノ構造においても、正方格子構造を整列された円孔配列と考えると、六方格子構造は正方格子構造の偶数列を y 方向に半周期分ずらした配列と捉えることができ、 yz 平面に円孔を射影した場合、熱流方向(x 方向)を妨げる構造になっている。六方格子構造では円孔側壁によるフォノン散乱頻度が正方格子構造より増加し、熱流方向に対し弾道的に進むフォノンをより効果的に散乱できているため、熱伝導率が低減されると予測する。以上のことから、六方格子構造では正方格子構造で弾道的輸送と考えられたフォノンが円孔配列変化による影響を受け、熱輸送に寄与するフォノンの MFP 帯がより短くなっていると考えられる。

また、図 4.9 (a)に示す正方格子構造と六方格子構造におけるネック幅と空隙率の関係性より、同じ空隙率では正方格子構造の方が狭いネック幅をもつことがわかる。従って、同じ空隙率では正方格子構造の方が大きなネック効果の影響を受け、低い熱伝導率を示すことが予測できる。しかし、図 4.9 (b)に示す熱伝導率のネック幅依存性の結果を見ると、六方格子構造の方が低い熱伝導率を示していることが明らかである。特にその違いは、大きな空隙率をもつ PnC 構造において顕著である。従って、両構造の熱伝導率の差はネック効果の差で生じたものではなく、円孔配列のずれにより弾道的フォノンの散乱頻度が増加したことで生じたものと結論付けられる。

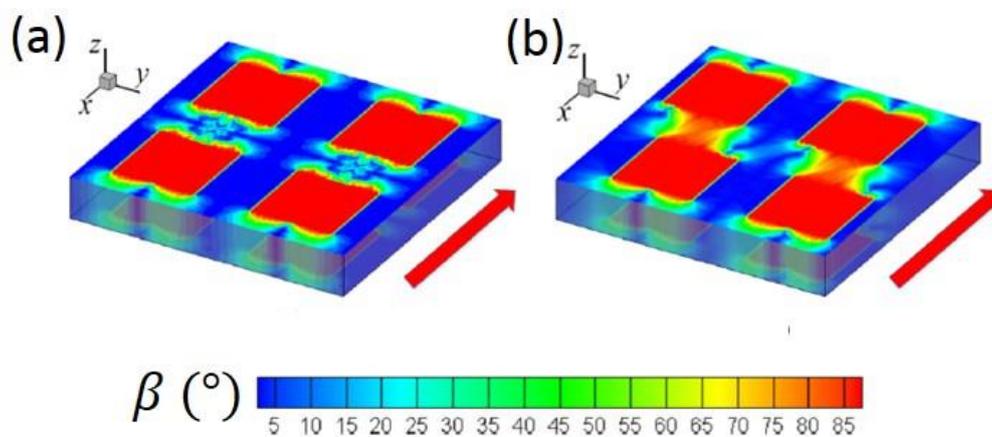


図 4.8 三次元ナノポーラス薄膜における熱流の乱れ (a) 円孔配置が整列された構造 (b) 円孔配置が乱された構造[51].

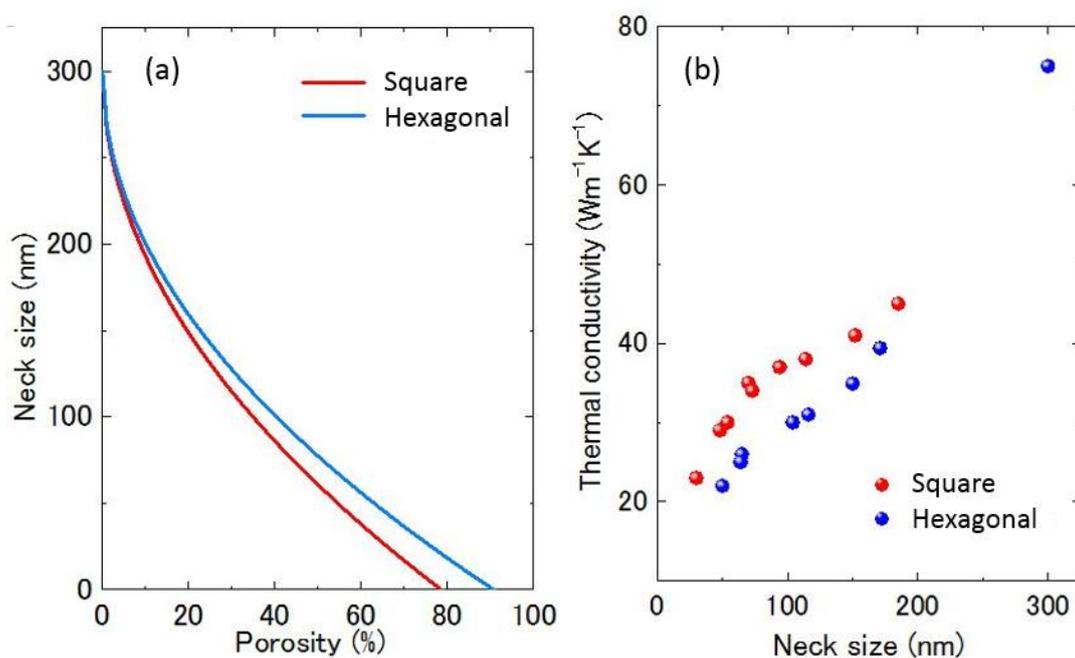


図 4.9 (a) PnC ナノ構造のネックサイズと空隙率の関係性 (b) PnC ナノ構造における熱伝導率のネック幅依存性.

4.3.5 ナノワイヤーと PnC ナノ構造の熱伝導率比較

本節では、熱伝導率低減に向けた PnC ナノ構造の有効性を示すため、先行研究の単結晶 Si ナノワイヤー[52]との熱伝導率比較を行う。図 4.10 は、ナノワイヤーのワイヤー幅と PnC ナノ構造のネック幅を実効的な幅(系の代表長さ)として同じグラフ上にプロットした結果である。ネック効果を受け、幅が小さくなるにつれて表面フォノン散乱の頻度が増えるため、両構造で熱伝導率が減少していくのが確認できる。また、同程度の代表長さにおいて PnC ナノ構造の熱伝導率はナノワイヤーの熱伝導率の約 60 %の値を示している。2.5.1 で述べた Yu らによるナノメッシュ構造とナノワイヤーの比較と近い結果となっているが、本実験の結果はフォノンのコヒーレント効果の影響で生じた熱伝導率の差ではなく、表面フォノン散乱効果の違いによって生じた差である可能性が高い。本実験で作製した PnC ナノ構造の円孔周期は 300 nm であり、室温におけるフォノンの波長と比較すると十分長いいため、フォノンのコヒーレント効果を考えるのは困難である。従って、PnC ナノ構造ではナノワイヤーと比較し、円孔側壁によって熱伝播方向に対し逆方向への散乱頻度が高くなったため、熱伝導率の差が生じたと考える。

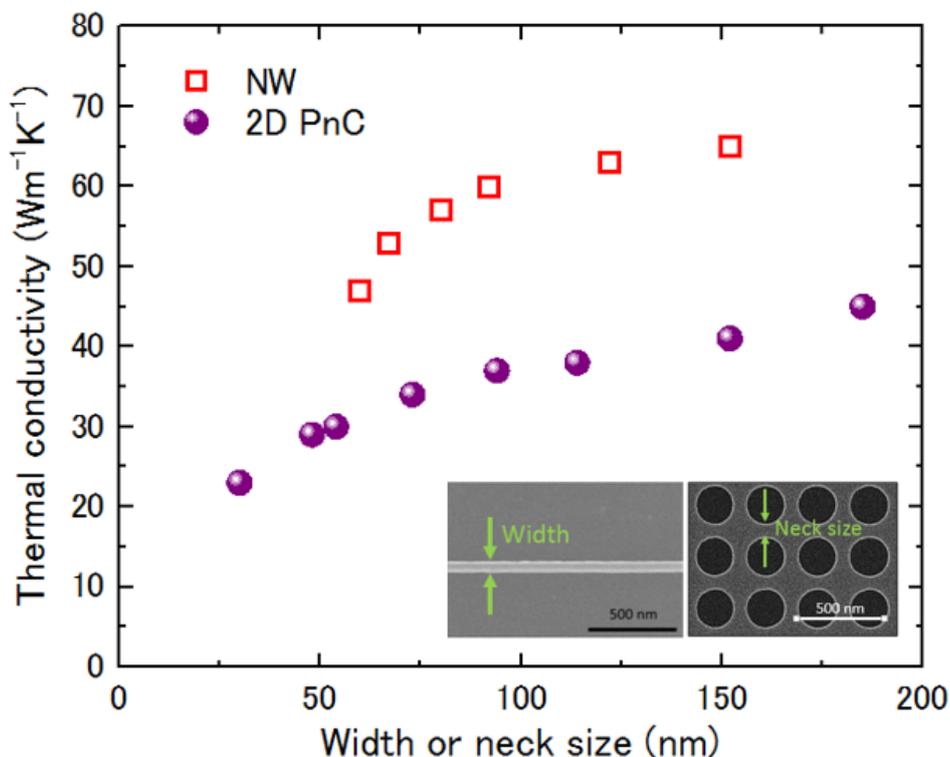


図 4.10 単結晶 Si のナノワイヤーと PnC ナノ構造の熱伝導率比較。

4.3.6 解析結果と実験結果の熱伝導率比較

4.3.2 で述べた PnC ナノ構造における熱伝導率変化の実験結果の妥当性を示すため、計算結果との比較を行った。以下に計算手法の流れについて述べる。

ナノスケール構造では、弾道的フォノンが構造表面での散乱効果を受けるため、熱伝導に寄与するフォノンの MFP が短くなる。ナノスケール構造における熱伝導率は、式(4.3)のように定義される。

$$\kappa = \frac{1}{3} C v_s \Lambda_{eff} \quad (4.3)$$

ここで C は比熱、 v は1つのモード s における群速度、 Λ_{eff} はナノスケール構造における実効的な MFP である。一方、散乱によるモードの変化がないと仮定した場合、Landauer の式から、ナノ構造における熱伝導率は式(4.4)で求められる[25]。

$$\kappa/L = \frac{1}{2} C v_s \int_0^{\pi/2} \tau_{12}(\theta, \Lambda_{bulk}) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (4.4)$$

τ_{12} は構造長さ L の全体のナノ構造を通したフォノンの透過確率を表しており、MFP 変化を求める方法であるモンテカルロ (MC) レイトレーシング法を用いて求められる[53]。また θ は、図 3.10 に示すような熱流方向とフォノンが表面散乱方向のなす角度を表している。式(3.2)と式(3.3)を連立させると、 Λ_{eff} は式(4.5)のように記述される[54]。

$$\Lambda_{eff} = \frac{3}{2} L \int_0^{\pi/2} \tau_{12}(\theta, \Lambda_{bulk}) \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (4.5)$$

式(4.5)を用いることで、バルク Si の MFP である Λ_{bulk} の入力から、 Λ_{eff} を求めることが可能であり、ナノスケール構造の熱伝導率を算出できる。図 4.12 に Λ_{eff} から求められた PnC ナノ構造における累積熱伝導率を示す[53]。グラフ中の R は円孔の半径を示しており、半径が大きくなるにつれて熱伝導に寄与するフォノンの実効的な MFP 帯が短くなっていくことがわかる。

次に、本手法を用いて得られた計算結果と 3.2.3 で述べた実験結果の比較について述べる。円孔半径を x 軸にとり、それぞれの熱伝導率を同グラフ上にプロットしたものを図 4.13 に示す。この図において最も注目すべき点は、計算結果でも六方格子構造が正方格子構造よりも低い熱伝導率を示すことが見て取れる点であり、円孔配列のずれがフォノン熱輸送に影響を与えていることが確認できる。また、計算結果でも熱伝導率は円孔半径に依存して減少傾向を示し、 $R = 115$ nm 以上の範囲では急激に熱伝導率が減少していくことがわかった。実験結果の熱伝導率は計算結果よりも低い値を示しているが、これは円孔側壁のラフネスの影響による表面フォノン散乱効果に起因していると考えられる。

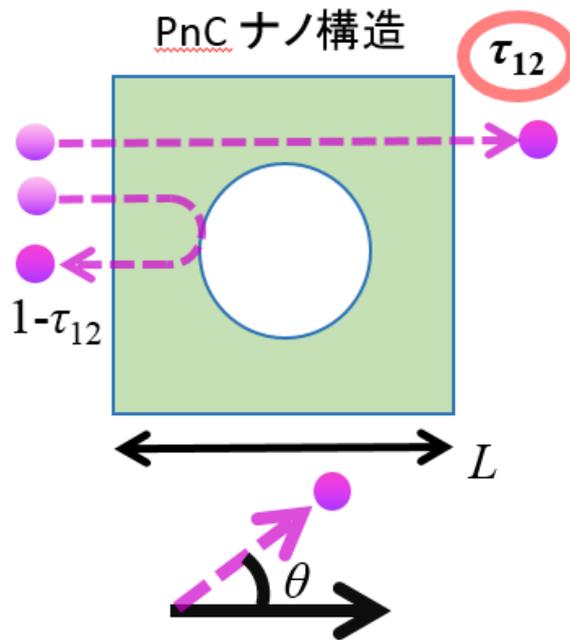


図 4.11 レイトレーシング法による PnC ナノ構造でのフォノン透過確率 τ_{12} .

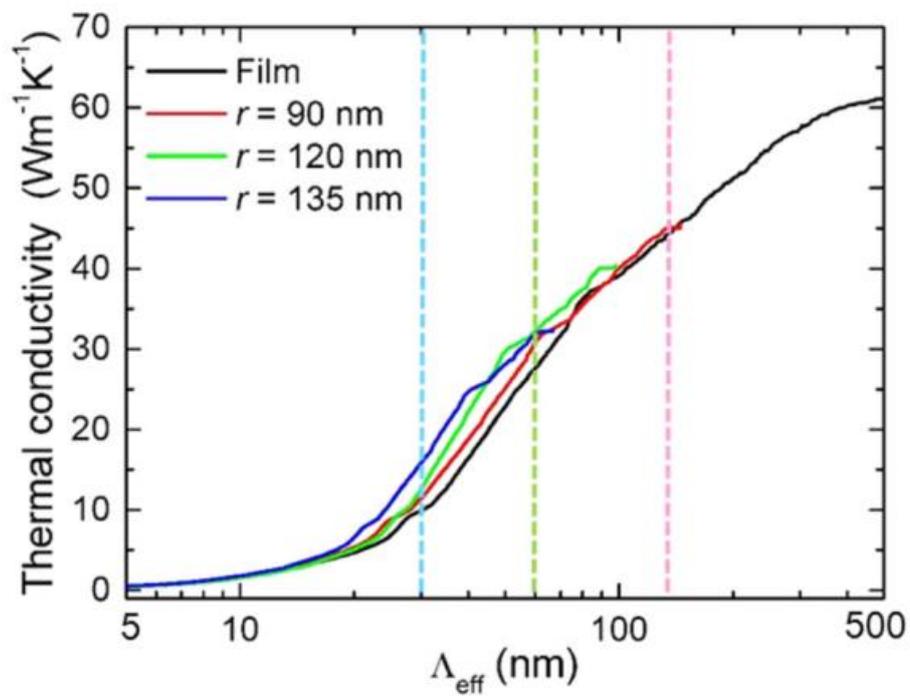


図 4.12 単結晶 Si PnC ナノ構造における実効的な MFP 計算から得られた累積熱伝導率 [53].

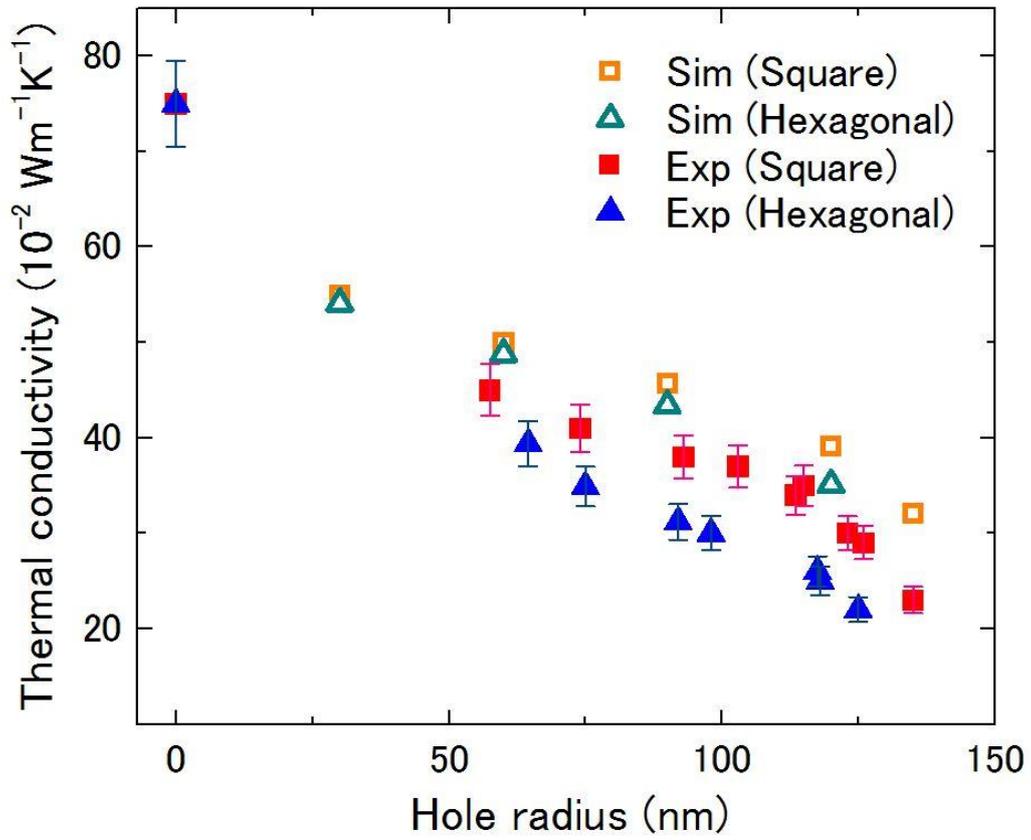


図 4.13 単結晶 Si PnC ナノ構造における実験結果と解析結果の熱伝導率比較.

4.4 低温測定結果と考察

4.4.1 PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性

図 4.14 に液体ヘリウム温度(4K)で測定した, PnC ナノ構造の熱伝導率の空隙率依存性を示す. 約 20~50%での空隙率における正方格子構造と六方格子構造の熱伝導率差は室温と近い傾向を示す結果となり, 4 Kにおいても円孔配列のずれがフォノン熱輸送に影響を与えることがわかった. しかし, 室温と比較し最も異なる点は, 薄膜と比較したときの正方格子の $\phi_s = 12\%$ と六方格子の $\phi_h = 17\%$ の熱伝導率の減少率が, 室温のそれよりも大きくなっている点である. 薄膜の熱伝導率は $0.0488 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, 正方格子構造 $\phi_s = 12\%$ と六方格子構造 $\phi_h = 17\%$ における熱伝導率はそれぞれ $0.0138 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $0.011 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となった. 従って, 薄膜と比較し正方格子構造では約 72%, 六方格子構造では 77%熱伝導率を低減していることがわかる. 一方, 室温ではそれぞれの低減率は約 40%と約 51%であり, 4 K における減少率の方が大きいことが明らかになった. その理由については, 次節で述べる.

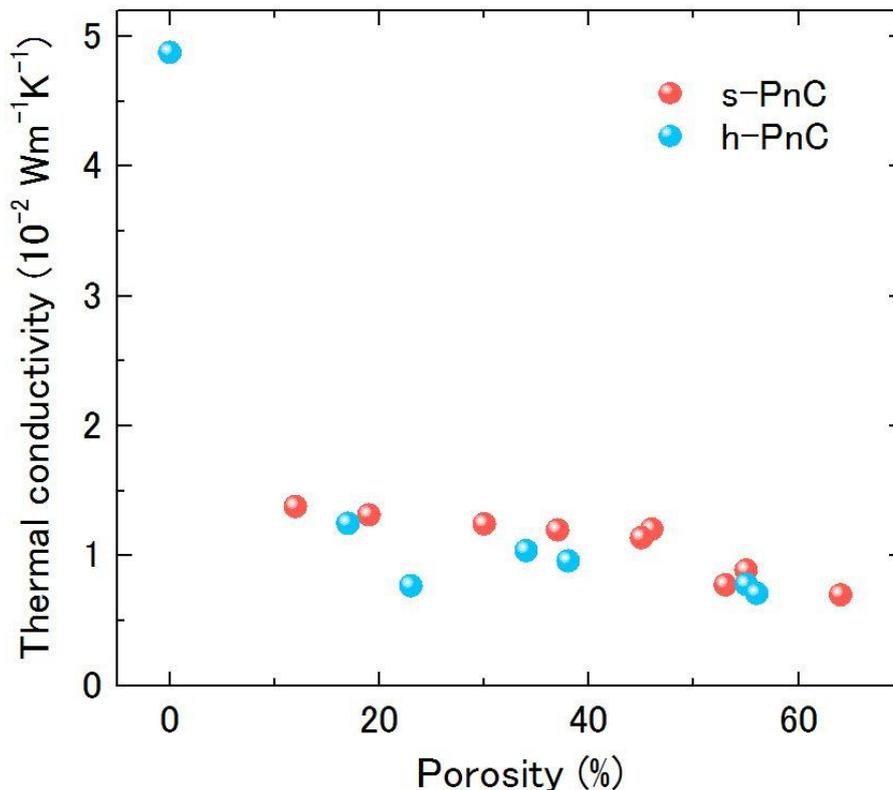


図 4.14 単結晶 Si PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性 (低温).

4.4.2 室温の測定結果との比較

本節では 4 K と 4.3.2 で示した室温における熱伝導率の減少傾向の違いについて考察する。4 K ではエネルギーが高い短波長のモードはあまり励起されず、長波長のモードが励起されており、比較的長い MFP をもつフォノンのみ存在すると考えられる。室温でフォノン熱輸送を制御するメカニズムの一つとして考えられていたウムクラップ散乱が 4 K では熱伝導率の制限に効果的ではなくなり、図 4.15 に示すような拡散的フォノン輸送がほとんど考えられない弾道的フォノン輸送として捉えられる。従って、フォノンは PnC ナノ構造の表面散乱の影響をより強く受けるようになる。これに起因して、薄膜と数十%の空隙率を有する PnC ナノ構造の間で大きな熱伝導率の減少が生じたと考える。

以上のことから、4K では PnC パターニングがフォノン熱輸送に与える影響が室温よりも大きくなり、熱伝導率に対し実効的なフォノンの MFP が短くなることがわかった。

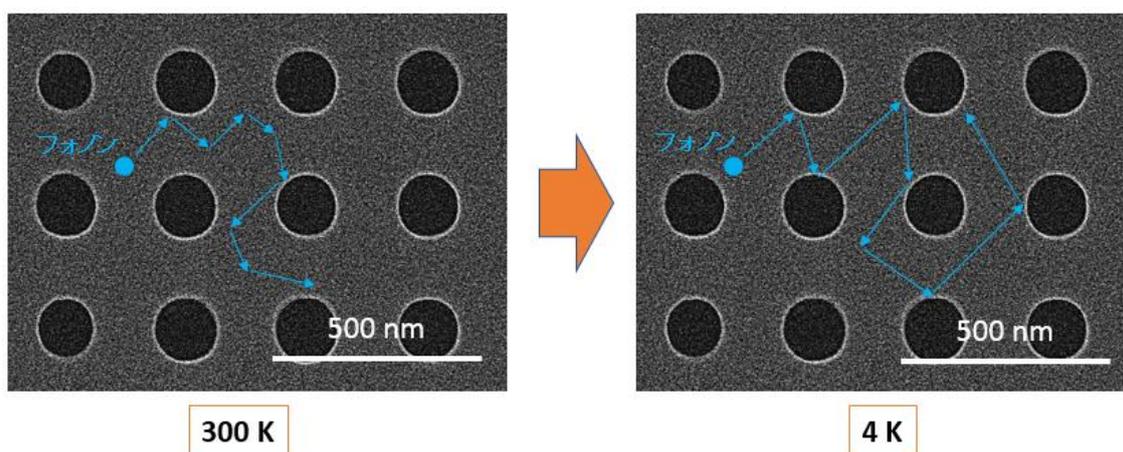


図 4.15 空隙率 12%の正方格子状 PnC ナノ構造における室温と低温でのフォノン熱輸送の違い。

4.5 PnC ナノ構造を用いた熱ダイオード効果の観測

本実験で作製した単結晶 Si の PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性を測定し、室温で熱ダイオード効果を観測できる可能性が示せたので、本章で報告する。

4.5.1 熱ダイオードの研究背景と原理

電流のダイオード効果は、現在に至るまで盛んに研究が行われてきており、様々なデバイスに応用されている。一方、順方向には熱を良く通し逆方向には熱を通さない「熱のダイオード」に関する研究報告はごくわずかであり、現象の解明は始まった段階と言える。通常、熱はあらゆる方向に均一に拡散していくが、熱ダイオードを作製できれば、より効率良く可動する熱電変換デバイスが実現される可能性があり、熱スイッチや熱メモリなどの新規熱デバイスの作製にもつながると考えられる。これまでにピラミッド型の材料[55]やグラフェンナノリボン[56]などの材料で熱ダイオード効果が実証されている。また MIT の Maldovan によって、PnC ナノ構造のような熱結晶を用いることで熱ダイオード効果を生み出せる可能性も報告されている[57]。今後は室温付近で動作する熱ダイオードの開発に向けた研究が必要になるであろう。

2006 年に Peyrard により、熱伝導率の温度依存性が異なる 2 種類の材料を接合させることで、熱整流効果を得られることが予測された[58]。本原理について、図 4.16 に示すような逆符号の勾配をもつ材料 A と B が接合された構造を用いて述べる。材料 A と B の熱流束は積分を用いて、

$$q_A = \int \frac{\kappa_A(T)}{L_A} dT \quad (4.6)$$

$$q_B = \int \frac{\kappa_B(T)}{L_B} dT \quad (4.7)$$

とそれぞれ表される。つまり、両端の温度と熱伝導率の温度依存性で囲まれた部分の面積が熱流束を表し、面積が大きいほど流れる熱量は多くなる。A と B を接合した材料の両端の温度を固定して考えると、(1)A から B に熱が流れる場合の熱流束($q_{A \rightarrow B}$)と、(2)B から A に熱が流れるときの熱流束($q_{B \rightarrow A}$)は図 4.17 のようになり、熱流束に違いが生じる。ここで、全体の熱流束は一定であるので、①と②それぞれのピンク色の部分と水色の部分の面積は等しくなっている。②の面積と①の面積を比較すると、②の面積の方が大きくなっていることが明らかであるため、B から A に熱を流す場合の方が、熱量が多いことがわかる。以上が熱伝導率の温度依存性を用いた熱ダイオードの原理である。

本実験ではこの原理を利用し、作製した単結晶 Si PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性を調べ、室温付近で熱ダイオード効果を観測できる可能性を調べることにした。

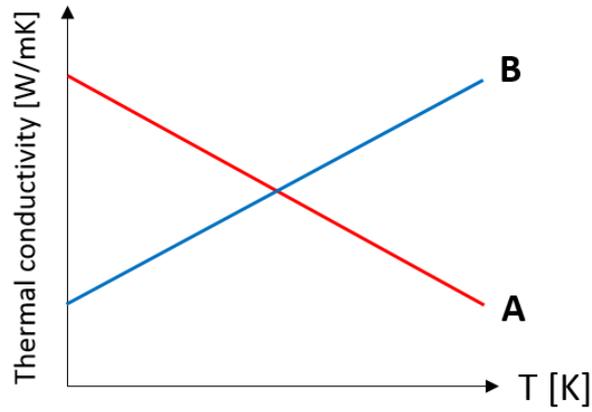


図 4.16 材料 A と B の熱伝導率の温度依存性.

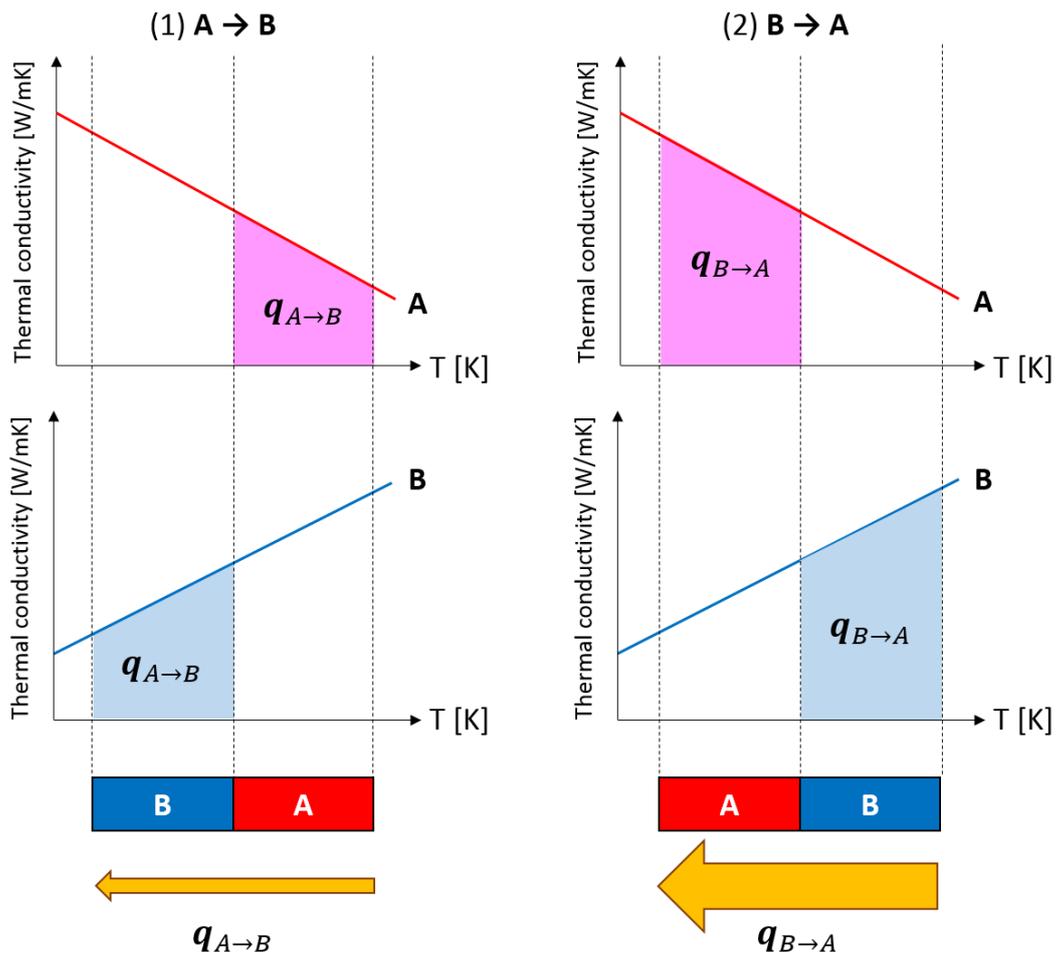


図 4.17 材料 A と B を接合させたときの熱ダイオード効果.

4.5.2 PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性

図 4.18 に単結晶 Si の PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性の測定結果を示す。本実験では、正方格子状 PnC ナノ構造における空隙率 0%(薄膜), 12%, 53%, 64%の構造を用いて測定を行った。測定した温度領域は 300 ~ 350K であり、10 K の間隔で温度を上昇させていき、熱伝導率変化を観測した。熱伝導率の求め方は、3.4 節で述べたように、マイクロ時間領域サーモリフレクタンス法と COMSOL によって得た熱散逸曲線のフィッティングにより求めた。図中の点は熱伝導率の測定値であり、破線は温度依存性を見るために、線形近似させたものである。

表 4.1 に図 4.18 における破線の勾配と切片を示す。最も勾配が大きい構造は薄膜構造であり、空隙率が大きくなるにつれて、勾配が小さくなることがわかった。温度上昇に伴い、短波長のフォノンが多く励起されてウムクラップ散乱の頻度が増加するため、薄膜や空隙率が小さい PnC ナノ構造では熱抵抗が増加し、熱伝導率変化が大きくなったと考える。一方、空隙率が大きい構造では円孔側壁の表面フォノン散乱の影響が大きく、ウムクラップ散乱の増加の影響を受けにくいいため、熱伝導率変化が小さくなったと考えられる。

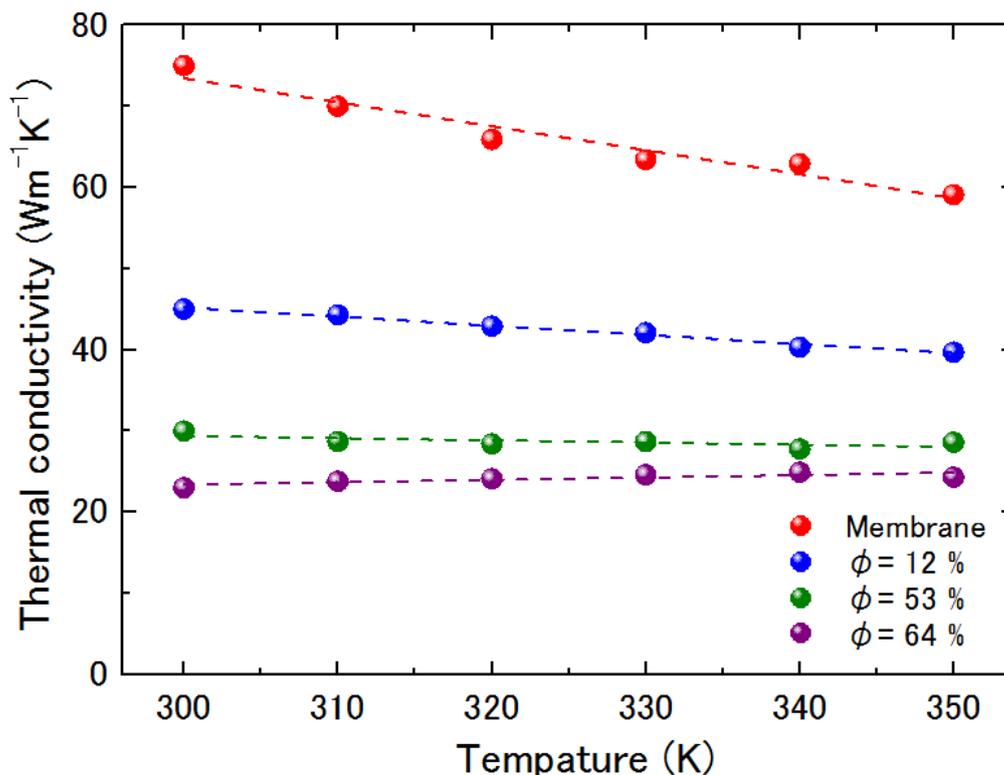


図 4.18 単結晶 Si PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性。

表 4.1 各 PnC ナノ構造の温度依存性における勾配と切片

空隙率(%)	勾配 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)	切片($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
0	-0.295	162.0
12	-0.112	78.9
53	-0.027	37.4
64	0.029	14.6

4.5.3 COMSOL モデルによる熱流束の計算

4.5.1 で述べた Peyrard の理論より，熱整流比 R は

$$R = \left| \frac{q_F}{q_R} \right| \quad (3.1)$$

のように熱流束比で与えられる[58]. 本実験では COMSOL モデルに 4.5.3 で得られた温度依存性を取り込んでシミュレートさせ，熱流束を求めた. 図 4.19 に COMSOL で作製した簡単な 3D モデルを示す. A と B は $8 \mu\text{m}$ の長さ， $5 \mu\text{m}$ の幅， 145 nm の厚さをもつ薄膜であり，それらを接合させている. また， q_F は A から B に熱が流れる場合の熱流束， q_R は B から A に熱が流れる場合の熱流束を示している.

シミュレーションの手順としては，まず A と B に表 4.1 に示した薄膜および PnC ナノ構造における熱伝導率の温度依存性を取り込んだ. 次に薄膜 B の端を 300 K で固定し，A の端の加熱温度を 300 K から 350 K まで少しずつ増やしていき，それぞれの温度差における熱流束 q_F を求めた. 同様にして，A の端を 300 K で固定し B の端を加熱ポイントとした場合の熱流束 q_R を求め，式(3.1)に従って熱整流比を算出した. A と B に薄膜と 3 パターンの PnC ナノ構造の温度依存性を取り込み，計 6 個の接合パターンで熱整流効果を調べた. 次節では計算結果とそれに対する考察を述べる.

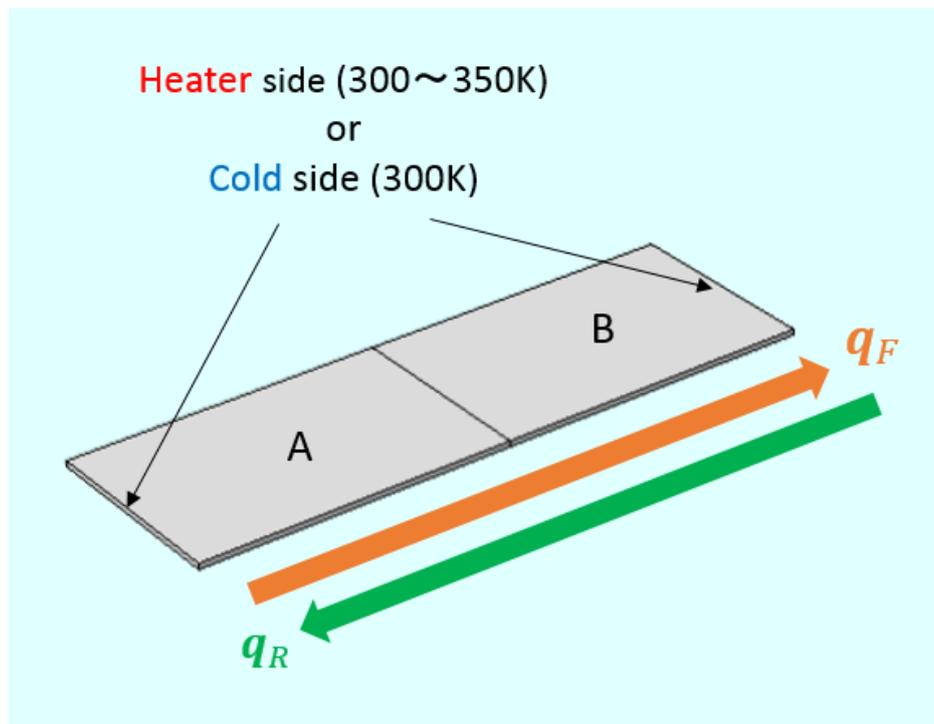


図 4.19 熱流束比を求める際に作製した COMSOL モデル.

4.5.4 室温における熱ダイオード効果と考察

図 4.20 に COMSOL シミュレーションで得られた 6 パターンの組合せにおける熱整流比を示す. 横軸は加熱ポイントの温度を表している. 温度差がより大きくなると流れる熱量が増えるため, 加熱ポイントの温度上昇に伴い, それぞれの組合せで熱整流比は増加していく. また, 薄膜と空隙率 64%の PnC ナノ構造の組合せが最も大きな熱整流比を示す. 従って, 熱伝導率の温度依存性において勾配と切片がより離れている材料同士を接合させることで, より大きな熱整流効果を生むことができると結論付けられる. 今回のシミュレーションでは接合部の温度が観測できず, 面積の違いを計算できなかったが, 本結果についても 4.5.1 で述べた原理を用いて説明できると考えられる.

熱伝導率の温度依存性と COMSOL シミュレーションの結果より, わずかではあるが, 室温で熱ダイオード効果を得られる可能性を示すことができた. より大きな熱ダイオード効果を得るために考えられる有力な手法として, 膜厚を厚くすることが挙げられる. 本手法を用いれば, ウムクラップ散乱の増加の影響がより効果的になり, 薄膜の熱伝導率の温度依存性の勾配はより急峻になると考える. 一方, PnC ナノ構造は表面フォノン散乱の効果が大きいいため, 本実験と近い勾配を示すことが予測できる. 従って, 勾配と切片がさらに離れた

材料同士の組合せが可能となり、それに伴い熱ダイオード効果は大きくなっていくと思われる。今後の課題として、実際に温度依存性が異なる材料を組み合わせた構造を設計し、熱ダイオード効果を観測する必要がある。

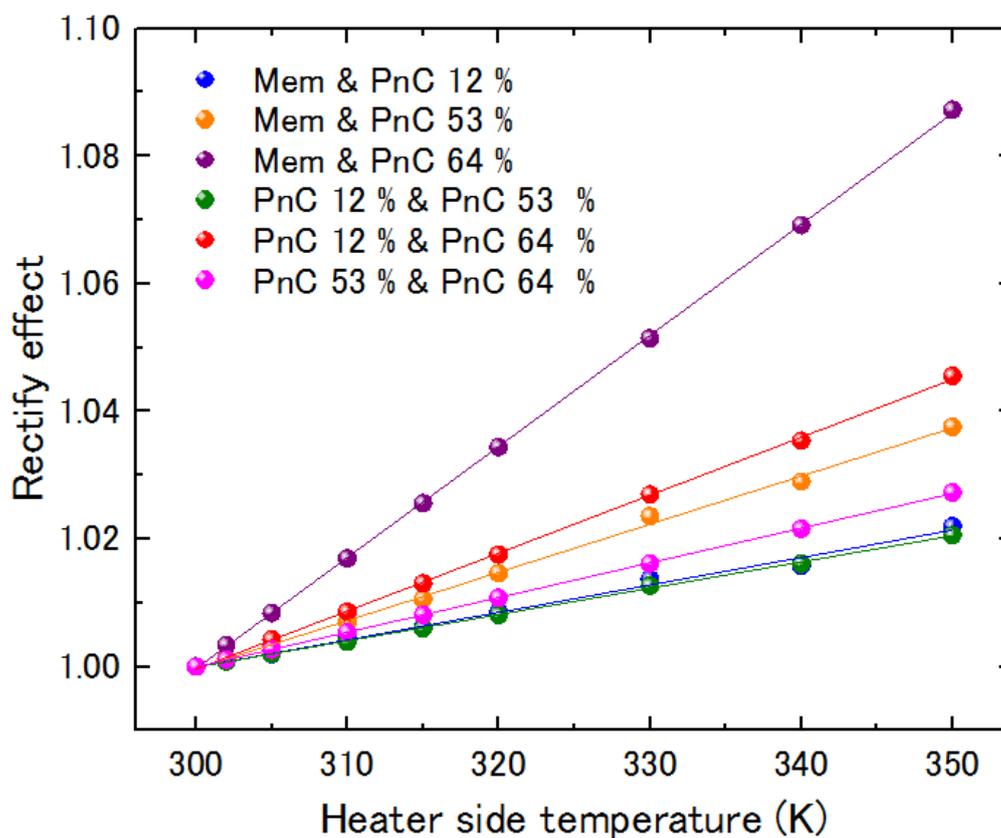


図 4.20 COMSOL シミュレーションによって得られた熱整流比。

4.6 まとめ

本章では、単結晶 Si を用いた PnC ナノ構造の熱伝導測定結果と、結果に対する考察を行った。また、熱伝導率の温度依存性を測定し、室温における熱ダイオード効果に対する考察も行った。以下に実験で得られた結果と知見についてまとめる。

- ① PnC ナノ構造の空隙率が大きくなるにつれて、ネック効果の影響が増大し、熱伝導率は減少傾向を示す。また、空隙率の範囲によって減少傾向が異なる。
- ② 円孔配列のずれがフォノン熱輸送の乱れをもたらすため、六方格子状 PnC ナノ構造は正方格子状のものと比較し、低い熱伝導率を示す。
- ③ PnC ナノ構造では円孔側壁でフォノン後方散乱の頻度が増加するため、ナノワイヤーと比較し、低い熱伝導率を示す。
- ④ 4 K では PnC ナノ構造の影響をより受けやすくなるため、室温と比較し、熱伝導に寄与する実効的なフォノンの MFP が短くなる。
- ⑤ 解析結果と実験結果では、ラフネス散乱の影響で熱伝導率の値で差が生じるが、熱伝導率変化は同じ傾向を示す。
- ⑥ 異なる熱伝導率の温度依存性をもつ PnC ナノ構造を接合させることで、室温付近でわずかな熱ダイオード効果を得られる可能性がある。

5 アモルファス SiGe PnC ナノ構造のフォノンおよび熱輸送特性

第4章では、単結晶 Si を用いた PnC ナノ構造におけるフォノンおよび熱輸送特性について述べた。本章では、アモルファス SiGe の PnC ナノ構造における熱伝導率の測定結果とそれに対する考察を述べる。また単結晶 Si の PnC 構造と比較したときのフォノン熱輸送の違いについても考察する。

5.1 バルク SiGe 合金の熱伝導率

SiGe 合金は、Si や Ge と比較して室温で極めて低い熱伝導率をもつため、Si 系材料の中では格好の熱電変換材料として注目を浴びている。室温(300K)における Ge の含有率変化に伴う SiGe 合金の熱伝導率変化を図 5.1 に示す[59]。図 5.1 より、Ge の含有率が 0 ~ 10% で熱伝導率は急激に減少し、20 ~ 80%の範囲では熱伝導率は含有率に依存せずほぼ一定となり、90 ~ 100%の範囲では熱伝導率が急激に上がっていく傾向を示す。20 ~ 80%の範囲における室温でのバルクの熱伝導率は約 $8.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と考えられており[49]、バルクの単結晶 Si の熱伝導率 $150 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と比較し、SiGe 合金は 2 桁程度低い熱伝導率をもつことがわかる。

SiGe 合金において、Ge の含有率増加に伴う大幅な熱伝導率減少をもたらすメカニズムとして、単結晶 Si では存在しない合金散乱がある。合金散乱とは、結晶を構成する原子が一種類でない場合、構成原子の質量の違いによりフォノンが散乱される現象であり、熱電変換材料の候補として考えられるハーフホイスラー化合物などの熱伝導に影響を与える重要なメカニズムとして知られている[60]。合金散乱の緩和時間 τ_{pd} は、摂動論を用いて、

$$\frac{1}{\tau_{pd}} = \frac{\pi}{2} g \omega^2 D(\omega) \quad (5.1)$$

と表される[59]。式(5.1)において、 ω はフォノンの周波数、 $D(\omega)$ は仮想結晶におけるフォノンの状態密度を示している。ここで仮想結晶とは、2 種類以上の原子が混ざった合金のポテンシャルを、組成された原子のポテンシャルの平均値とし、周期的な結晶とみなしたものである。また式(5.1)の g は質量の違いの大きさを示すもので、

$$g = \sum_i f_i \left(1 - \frac{m_i}{\bar{m}}\right)^2 \quad (5.2)$$

と表される[61]。式(5.2)において、 f_i と m_i はそれぞれ組成された原子の濃度と質量、 \bar{m} は合金における原子の平均質量を示している。式(5.1)により求められた合金散乱の緩和時間 τ_{pd} を式(2.2)に取り入れることで、バルク SiGe 合金におけるフォノンの MFP を計算することが可能である[62]。

これまでの研究報告ではドーピングをしていない SiGe 合金が 300 K で約 $5 \sim 10 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ の熱伝導率を示すことや、さらに低い熱伝導率を得るために、粒界散乱などのナノ構造の導入が有効であることも示唆されている[63]. 実際に、分子動力学法を用いた計算により SiGe ナノワイヤーで大きな熱伝導率の低減効果が達成された例や[64], 室温において $8.3 \mu\text{m}$ 以下の幅をもつ SiGe ナノワイヤーで弾道的フォノン輸送が観測された例[65]など、SiGe 合金を用いたナノ構造におけるフォノンおよび熱輸送特性に関する研究報告が解析面と実験面の両アプローチで増加してきている.

本実験では、SiGe 合金を活性層に用いた基板に PnC ナノ構造を施し、室温における熱伝導率変化を測定した.

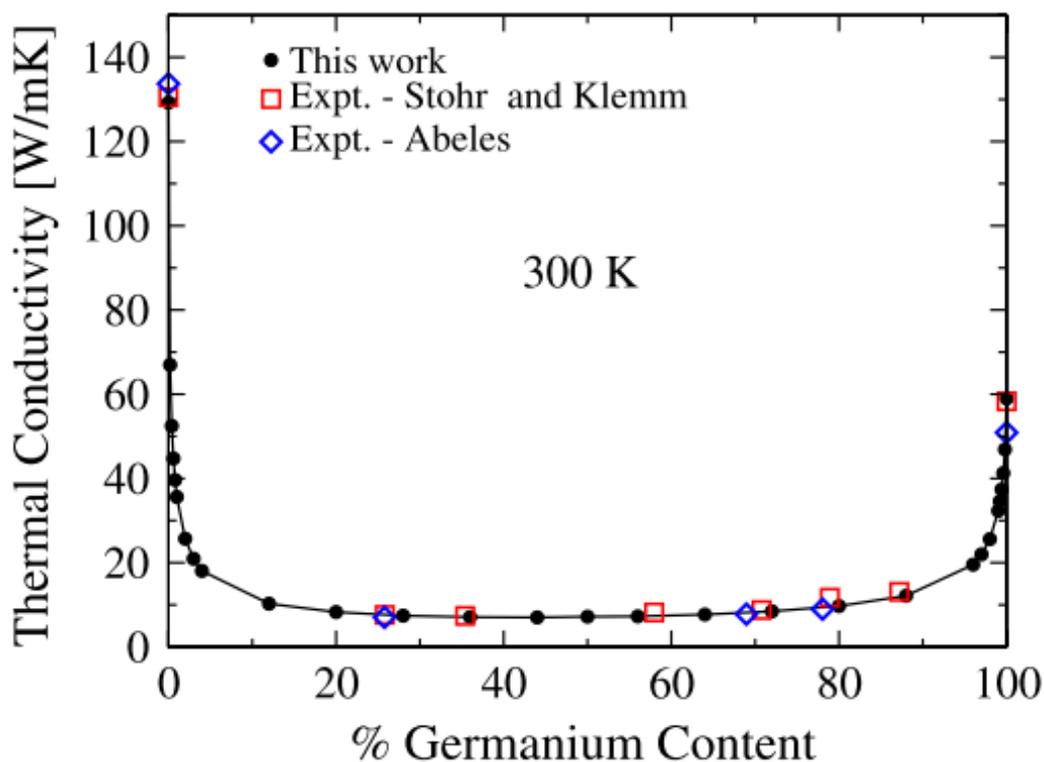


図 5.1 SiGe 合金材料における Ge の含有率変化に伴う熱伝導率変化[59].

5.2 試料構造の観察結果

5.2.1 透過型電子顕微鏡(TEM)による表面観察

SiGe 層の表面 TEM 像を図 5.2 に示す。TEM の観察条件は、加速電圧が 300 kV、総合電圧が 2,000,000 倍となっている。図 5.2 より SiGe 層は結晶性が低く、アモルファス状になっていることがわかった。本実験で使用した試料は、結晶化における熱酸化炉でのアニーリング温度が低かったため、多結晶にならなかったと考えられる。本試料のアニーリングは 600 °C で 30 秒間行ったが、多結晶化するためには 800 °C で 30 秒間のアニーリングが適切な条件であったと考えられる。また、本実験の SiGe 合金における Si と Ge の組成比は 1:1 である。

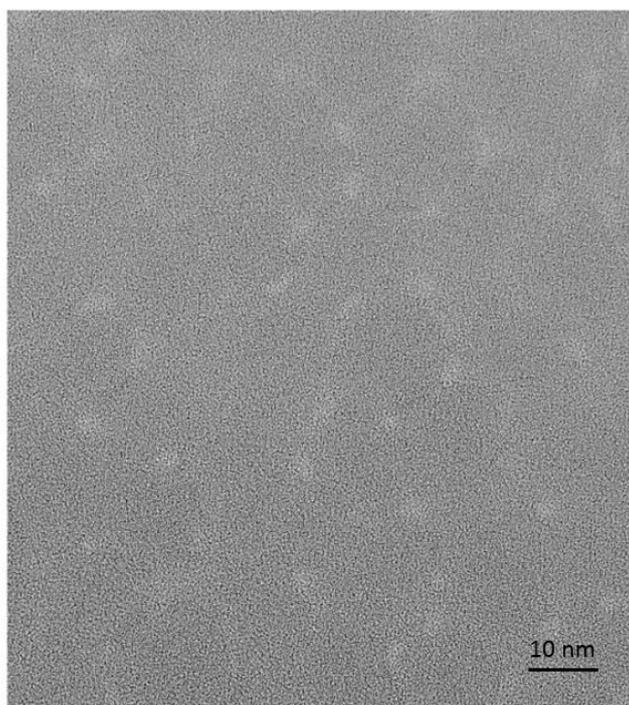


図 5.2 SiGe 層の表面 TEM 像.

5.2.2 走査型電子顕微鏡による表面観察

アモルファス SiGe を材料として作製した PnC ナノ構造の SEM 像を図 5.3, 5.4 に示す。図 5.3 は正方格子状構造，図 5.4 は六方格子構造を示しており，(a)は構造の全体像，(b)と

(c)は PnC パターン部分の拡大像である。アモルファス SiGe の PnC ナノ構造の円孔の周期は 300 nm であり、空隙率変化の範囲と円孔半径の設計は単結晶 Si の場合と同様に行った。高い S/N 比を確保するプローブ光強度を確保するため、不要な温度上昇を低減するため構造を工夫する必要がある。SiGe は単結晶 Si と比較して極めて熱伝導率が低く、より薄膜方向へ熱が逃げやすい構造にするため、薄膜の幅は 20 μm に設計した。それに伴い、Al パッドの大きさも 4 \times 19 μm の長方形になっている。COMSOL で 3D モデルを作製し、Al パッド上の加熱ポイントを何パターンか変化させてシミュレートすることで、ポイントの変化に伴い温度分布が変化しないことを確認した。これにより、測定において Al パッド上に加熱スポットが存在すれば、スポットが Al パッドの中心からずれていた場合でも、同様の反射率変化を測定可能であることがわかった。

本実験でも、単結晶 Si の場合と同じように、様々な空隙率を有する PnC ナノ構造を作製し、正方格子構造では 7 パターン、六方格子構造では 6 パターンの構造を形成した。

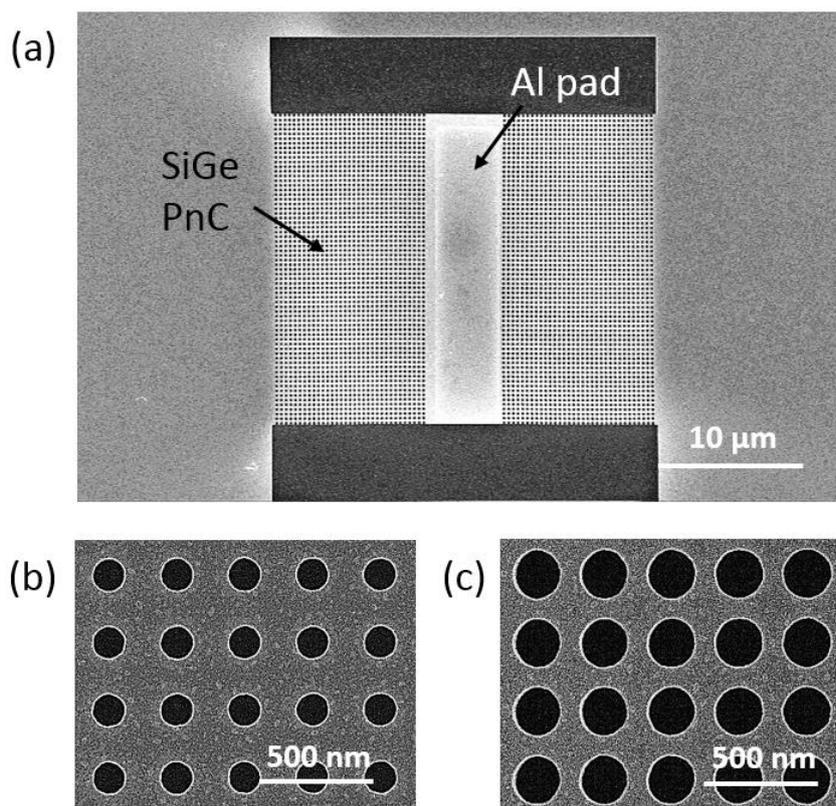


図 5.3 作製した構造の SEM 像 (a) アモルファス SiGe の正方格子状 PnC ナノ構造の全体像 (b) PnC パターンの拡大図 (空隙率 : 20%) (c) PnC パターンの拡大図 (空隙率 : 41%)。

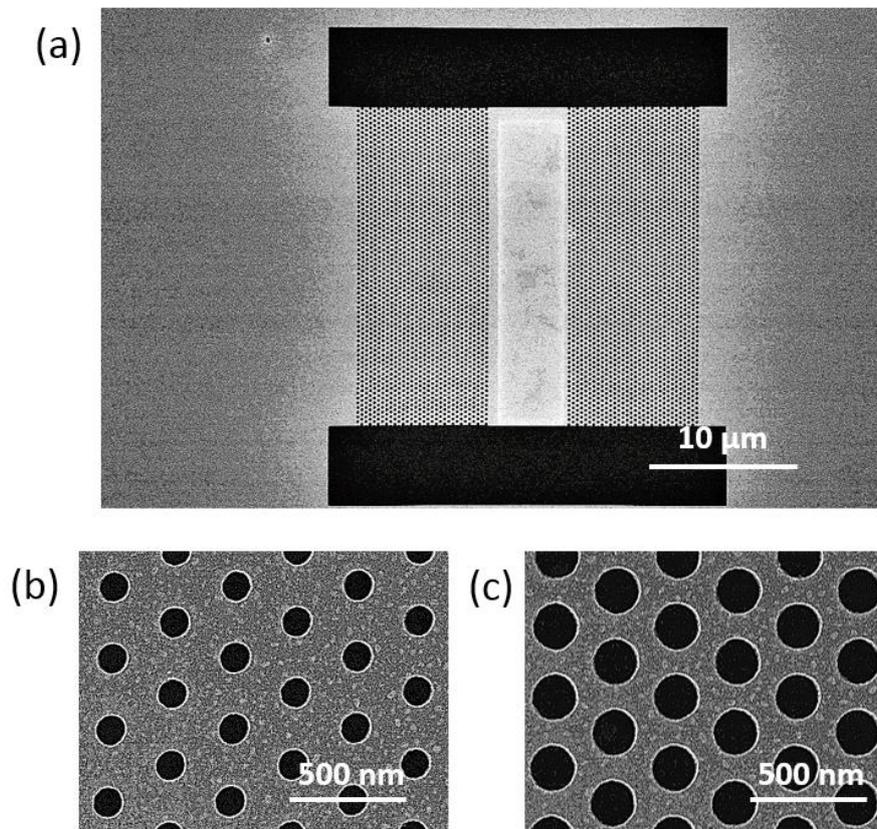


図 5.4 作製した構造の SEM 像 (a) アモルファス SiGe の六方格子状 PnC ナノ構造の全体像 (b) PnC パターンの拡大図 (空隙率 : 19%) (c) PnC パターンの拡大図 (空隙率 : 44%).

5.3 室温における PnC ナノ構造の熱伝導率測定の結果と考察

5.3.1 PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性

図 5.5 にマイクロサーモリフレクタンス法によって得られたアモルファス SiGe の正方格子状 PnC ナノ構造における反射率変化を示す. 単結晶 Si の場合と同様に, 空隙率が高い構造ほど熱散逸が遅くなっていることが確認できる. また, 単結晶 Si の場合と比較し, 散逸時間が大幅に長くなっている. 本実験で, COMSOL モデルに取り込んだアモルファス SiGe の熱容量 C_p は $505 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 密度 ρ は $3827 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ である[49].

室温でのアモルファス SiGe の PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性を図 5.6 に示す. 熱伝導率の減少傾向は単結晶 Si の結果とほぼ同じ傾向を示すことがわかった. しかし, 単結晶 Si と大きく異なる点は, 正方格子構造と六方格子構造の熱伝導率の差が単結晶 Si では明確に見えたのに対し, アモルファス SiGe ではその差がほぼ見られなくなった点である. また, 薄膜と数十%の空隙率の熱伝導率の減少率は約 21%であり, 単結晶 Si の減少率 40%と比較し小さくなっている. 次節では本結果に対する考察を述べる.

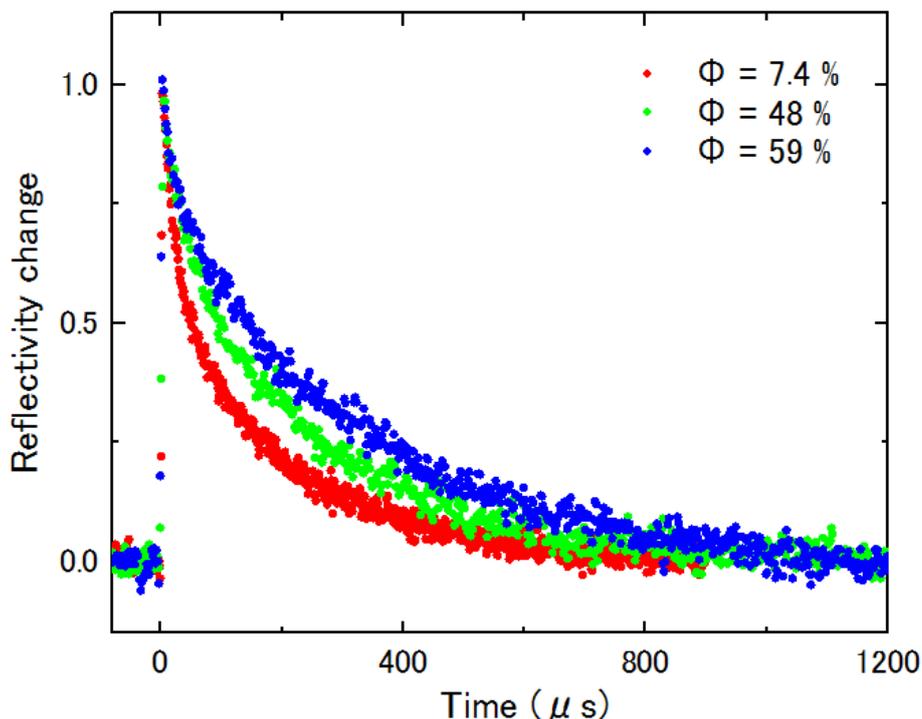


図 5.5 マイクロサーモリフレクタンス法によって得られたアモルファス SiGe の正方格子状 PnC ナノ構造における反射率変化.

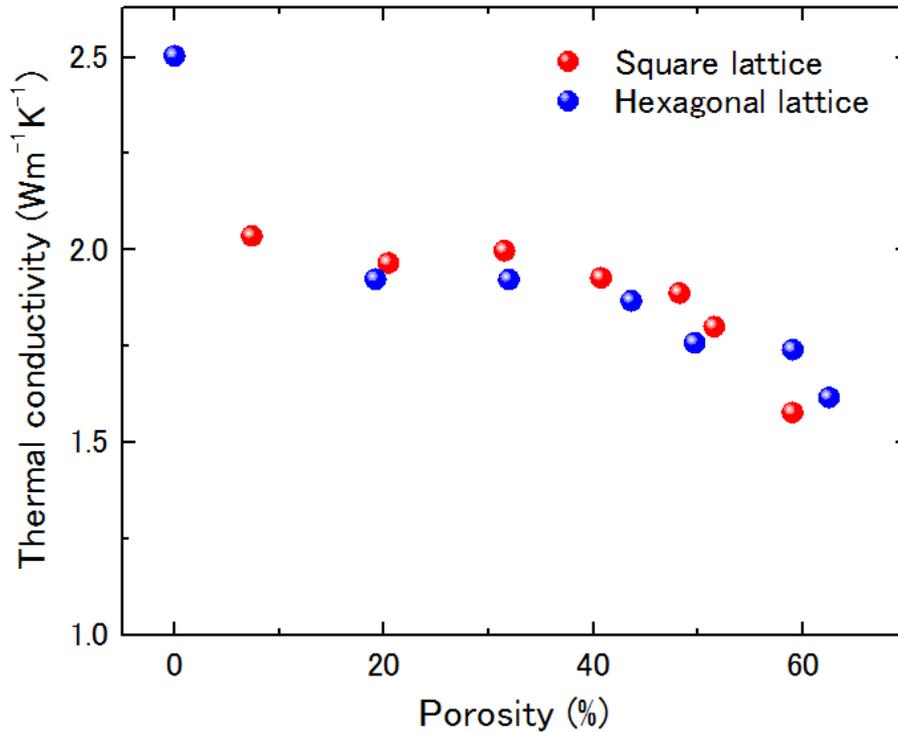


図 5.6 アモルファス SiGe PnC ナノ構造における熱伝導率の空隙率依存性 (室温).

5.3.2 測定結果に対する考察と単結晶 Si との比較

正方格子構造と六方格子構造の PnC ナノ構造の熱伝導率の差がほぼ見られなくなった要因として、熱伝導に寄与するフォノンの MFP 帯が単結晶 Si とアモルファス SiGe で異なることが考えられる。本節では、2.2 節で述べた累積熱伝導率の概念を用いて考察する。

図 5.7 に Volz らによって計算された、室温におけるバルク単結晶 Si と SiGe 合金(Si と Ge の組成比が 1:1)の累積熱伝導率の比較を示す[66]。SiGe 合金ではマイクロスケールの MFP の範囲で曲線が急峻になっており、約 10 μm 以上の MFP のフォノンによる熱伝導への寄与が大きいことがわかる。また、Garg らによって報告された第一原理計算を用いた計算結果においても、300K では 0.2 ~ 3 μm の MFP をもつフォノンによって全体の約 60%の熱が運ばれていることが報告されている[59]。一方、先述したように単結晶 Si は 100 nm ~ 100 μm の MFP のフォノンが熱を運んでおり、ナノスケールの MFP をもつフォノンによる熱伝導への寄与率が高い。従って、本実験で作製したアモルファス SiGe 薄膜では、ナノスケール MFP をもつフォノンの熱伝導への寄与率が単結晶 Si 薄膜より低くなっているため、円孔配列変化によるフォノン熱輸送の乱れが熱伝導率に与える影響が小さいと考えられる。

x 軸にネック幅をとり，熱伝導率を再プロットした結果を図 5.8 に示す．アモルファス SiGe PnC ナノ構造においてもネック効果の影響を強く受けるため，両方の格子構造の熱伝導率の減少傾向は，全体的に単結晶 Si と同じ傾向を示した．ネック幅が 100 nm 以下の範囲では，ネック幅が系の代表長さとしてより効果的になるため，熱伝導率が急激に減少していく．しかし，図 5.8 においても熱伝導率の差が明確に観測できないことから，円孔配列のずれによる弾道的フォノンの散乱が効果的ではなくなり，両構造において同程度のネック効果が表れている確認できる．図 5.7 の SiGe の累積熱伝導率を考慮すると，1 ~ 10 μm 程度の周期サイズをもつ PnC 構造を施した場合に，円孔配列変化に伴う熱伝導率変化が現れてくると予測する．

また図 5.6 より，薄膜と数十%の空隙率の熱伝導率の減少率は約 21%となっており，単結晶 Si の減少率 40%と比較して小さいことがわかる．さらに 40%以下の範囲では，大きな熱伝導率変化が明確に観測できないため，空隙率が小さい範囲では PnC ナノ構造の空隙率変化の影響をあまり受けないと考えられる．よって，このことからナノスケール MFP をもつフォノンの熱伝導への寄与率が単結晶 Si より低いと予測できる．

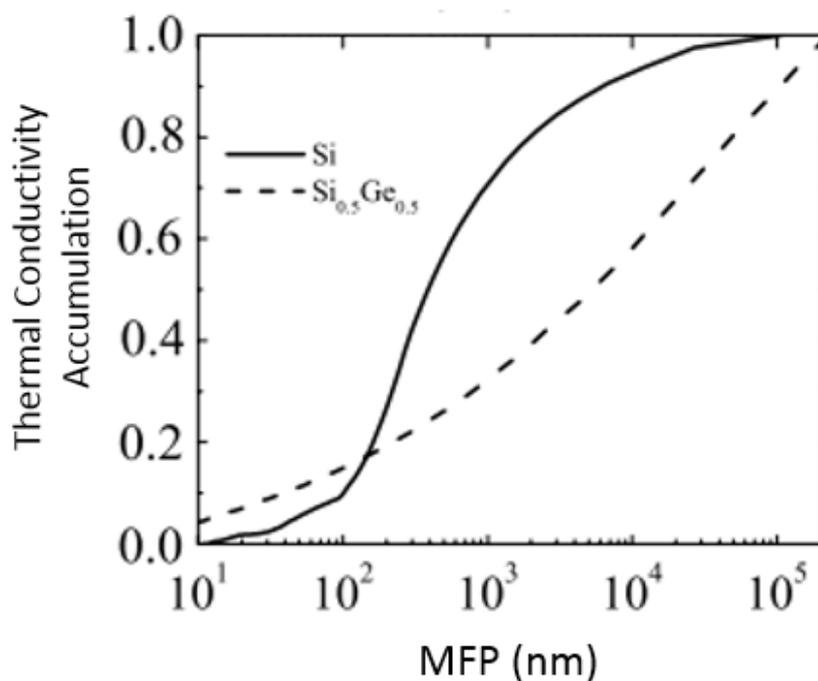


図 5.7 バルク単結晶 Si と SiGe 合金における累積熱伝導率の比較[66].

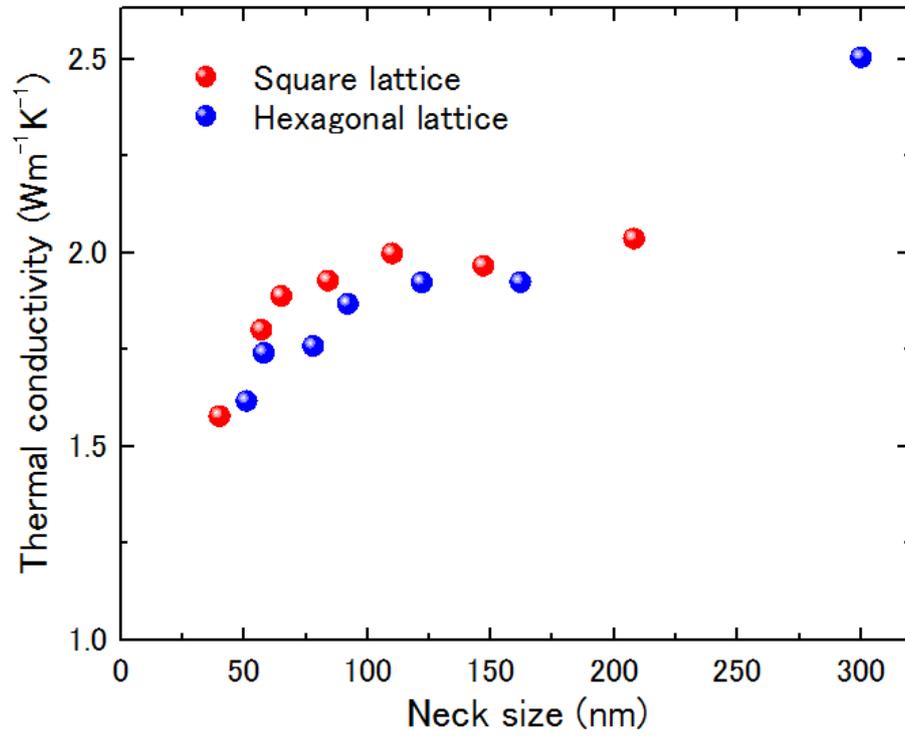


図 5.8 アモルファス SiGe PnC ナノ構造における熱伝導率のネック幅依存性.

5.4 まとめ

本章では、組成比が 1:1 のアモルファス SiGe を用いた PnC ナノ構造の熱伝導測定結果と、結果に対する考察を行ってきた。本章で得られた知見に対するまとめを以下に述べる。

- ① 単結晶 Si と同様にネック効果の影響を強く受けるため、空隙率の増加に伴い熱伝導率は減少傾向を示す。
- ② アモルファス SiGe PnC ナノ構造において、ナノスケール MFP をもつフォノンの熱伝導への寄与率は小さいため、円孔配列のずれによるフォノン熱輸送の乱れが熱伝導率変化に与える影響は単結晶 Si と比較して小さい。
- ③ 空隙率が小さい範囲では、ナノスケール MFP をもつフォノンが空隙率変化の影響をあまり受けないため、熱伝導率の減少率が小さくなる。

6 結論と今後の課題

本研究では、単結晶 Si とアモルファス SiGe を材料とし、それぞれの PnC ナノ構造における熱伝導率変化をサーモリフレクタンス法による測定で調べた。また得られた結果に対する評価と比較を行い、フォノンおよび熱輸送について粒子的描像に基づいて考察を行った。

本実験で作製した PnC ナノ構造では、これまでのナノ構造では観測できなかった興味深いフォノンおよび熱輸送特性が得られた。材料によって異なる熱フォノンの実効的な MFP 帯を考慮した上で PnC ナノ構造を設計・作製することが、フォノン熱輸送の制御に向けて重要であることは知られていたが、本研究は単結晶 Si とアモルファス SiGe を材料としてナノ構造を形成し、熱伝導の違いを比較した初めての研究である。ネック効果によるフォノン熱輸送の制御効果はたいていの材料で観測できると予測するが、熱伝導に寄与するフォノンの MFP 帯がそれぞれの材料で異なるため、熱伝導率の減少傾向や減少率などに違いが生じると結論付けられる。さらに、熱伝導への寄与が大きいフォノン MFP 帯と近いスケールサイズをもつ構造では、円孔配列変化によるフォノン熱輸送の乱れが熱伝導率変化に影響を与えることも明らかになった。本研究で得られた知見は、今後の高効率熱電変換材料の開発に向けた有効な指針になると思われる。

最後に今後の課題について述べる。本研究では PnC ナノ構造を用いて、熱伝導率の低減効果のみを評価したが、熱電変換デバイスとしての応用を考えた場合、性能指数 ZT での評価が必須となる。最適なキャリア濃度でドーパさせた PnC ナノ構造を作製し、その熱伝導率や電気伝導率、ゼーベック係数の測定なども積極的に進めていき、 ZT の評価を行う必要がある。また、熱電変換材料の候補として考えられている材料のナノ構造中で、どの程度の MFP をもつフォノンが熱伝導へ寄与しているのかを、実験と計算の両アプローチから突き詰めていくことも重要である。

本研究では、フォノンの粒子的描像に基づいた散乱効果に焦点を当て、PnC ナノ構造による熱伝導制御を説明したが、フォノンの波動的描像に基づいたコヒーレント効果による熱伝導制御もフォノンニクス of the 新たな発展をもたらすテーマとして魅力的である。今後はコヒーレント効果の明確な観測に向け、より小さなナノスケール周期をもった PnC ナノ構造の作製や極低温での測定などを行っていく必要があると考える。

参考文献

- [1] “平成25年度特許出願技術動向調査：熱電変換技術。” [Online]. Available: <http://techon.nikkeibp.co.jp/article/COLUMN/20150612/422944/>.
- [2] “未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発 事前評価報告書 評価小委員会.”
- [3] 新藤尊彦, 中谷祐二郎, and 大石高志, “未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム,” 東芝レビュー, vol. 63, no. 2. pp. 7–10, 2008.
- [4] H. Kawamoto, “R&D trends in high efficiency thermoelectric conversion materials for waste heat recovery,” *Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 54–69, 2009.
- [5] 竹内敬治, “エネルギーハーベスティング技術,” 電気評論, vol. 11, 2012.
- [6] K. Yamamoto, “Wireless Environmental Sensor Node Using Energy Harvesting Technology,” 2015.
- [7] 梶川武信, 熱電変換技術ハンドブック. NST社, 2008.
- [8] D. Paul, “Thermoelectric Energy Harvesting,” *ICT - Energy - Concepts Towar. Zero - Power Inf. Commun. Technol.*, pp. 49–77, 2014.
- [9] 日本セラミックス協会・日本熱電学会, 熱電変換材料. 2012.
- [10] X. Zhang and L.-D. Zhao, “Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity,” *J. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 92–105, 2015.
- [11] M. Ohtaki, “Oxide Thermoelectric Materials for Heat-to-Electricity Direct Energy Conversion,” *Kyushu Univ. Glob. COE Progr. Nov. Carbon Resour. Sci. Newsl.*, vol. 5, 2010.
- [12] 河本洋, “排熱回収用高効率熱電変換材料の研究開発動向,” 科学技術動向, no. September, pp. 3,20–32, 2008.
- [13] J.-F. Li, W.-S. Liu, L.-D. Zhao, and M. Zhou, “High-performance nanostructured thermoelectric materials,” *NPG Asia Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 152–158, 2010.
- [14] C. Xiao, J. Xu, B. Cao, K. Li, M. Kong, and Y. Xie, “Solid-Solutioned Homojunction Nanoplates with Disordered Lattice ;,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, p. 7971, 2012.

- [15] X. Shi, J. J. Yang, J. R. Salvador, M. Chi, J. Y. Cho, H. Wang, S. Bai, J. J. Yang, W. Zhang, and L. Chen, “Multiple-filled skutterudites: High thermoelectric figure of merit through separately optimizing electrical and thermal transports,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 20, pp. 7837–7846, 2011.
- [16] Y. X. Chen, K. Niitani, J. Izumi, K. Suekuni, and T. Takabatake, “Vertical Bridgman growth of thermoelectric clathrate Ba₈Ga₁₆Sn₃₀ with a type-VIII structure,” *J. Cryst. Growth*, vol. 402, pp. 312–318, 2014.
- [17] V. Baran, A. Fischer, W. Scherer, and T. F. Faessler, “Synthesis of Large Single Crystals and Thermoelectrical Properties of the Type-I Clathrate K₈Zn₄Sn₄₂,” *Zeitschrift Fur Anorg. Und Allg. Chemie*, vol. 639, no. 12–13, pp. 2125–2128, 2013.
- [18] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, “Effect of quantum-well structures on the thermomagnetic figure of merit,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, no. 19, pp. 727–731, 1993.
- [19] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O’Quinn, “Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit.,” *Nature*, vol. 413, no. 6856, pp. 597–602, 2001.
- [20] 塩見淳一郎, 他, “Vol. 50, No. 211 2011. 4,” 伝熱, vol. 50, no. 211, 2011.
- [21] C. de Tomas, A. Cantarero, a F. Lopeandia, and F. X. Alvarez, “Thermal conductivity of group-IV semiconductors from a kinetic-collective model,” *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 470, no. 2169, pp. 20140371–20140371, 2014.
- [22] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, and J. Malen, “Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance.,” *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1640, 2013.
- [23] T. Ackbarow and M. J. Buehler, “Hierarchical Coexistence of Universality and Diversity Controls Robustness and Multi-Functionality in Protein Materials,” *J. Comput. Theor. Nanosci.*, vol. 5, no. 7, pp. 1193–1204, 2008.
- [24] A. A. Maznev and O. B. Wright, “Demystifying umklapp vs normal scattering in lattice thermal conductivity,” *Am. J. Phys.*, vol. 82, no. 11, pp. 1062–1066, 2014.
- [25] G. Chen, *Nanoscale Energy Transport and Conversion*. Oxford, 2005.
- [26] 宮崎 康次, “ナノテクで熱を有効利用 「熱電変換の高効率化」 ,” 2012. [Online]. Available: <http://shingi.jst.go.jp/abst/p/12/1231/kyusyu07.pdf>.
- [27] M. G. Holland, “Phonon scattering in semiconductors from thermal conductivity studies,” *Phys. Rev. A*, vol. 134, no. 1964, pp. 471–480, 1964.

- [28] J. Lee, J. Lim, and P. Yang, “Ballistic Phonon Transport in Holey Silicon,” *Nano Lett.*, p. 150410123418004, 2015.
- [29] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, “Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires,” *Nature*, vol. 451, no. 7175, pp. 163–167, 2008.
- [30] M. Takashiri, K. Miyazaki, S. Tanaka, J. Kurosaki, D. Nagai, and H. Tsukamoto, “Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 104, no. 8, pp. 084302–1–084302–6, 2008.
- [31] J. Tang, H. T. Wang, D. H. Lee, M. Fardy, Z. Huo, T. P. Russell, and P. Yang, “Holey silicon as an efficient thermoelectric material,” *Nano Lett.*, vol. 10, no. 10, pp. 4279–4283, 2010.
- [32] A. Jain, Y. J. Yu, and A. J. H. McGaughey, “Phonon transport in periodic silicon nanoporous films with feature sizes greater than 100 nm,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 19, pp. 1–8, 2013.
- [33] M. N. Luckyanova, “Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices Maria N. Luckyanova,” vol. 936, no. 2012, 2012.
- [34] J.-K. Yu, S. Mitrovic, D. Tham, J. Varghese, and J. R. Heath, “Reduction of thermal conductivity in phononic nanomesh structures,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 5, no. 10, pp. 718–721, 2010.
- [35] P. E. Hopkins, C. M. Reinke, M. F. Su, R. H. Olsson, E. a. Shaner, Z. C. Leseman, J. R. Serrano, L. M. Phinney, and I. El-Kady, “Reduction in the thermal conductivity of single crystalline silicon by phononic crystal patterning,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 1, pp. 107–112, 2011.
- [36] E. Dechaumphai and R. Chen, “Thermal transport in phononic crystals: The role of zone folding effect,” *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 7, 2012.
- [37] M. Nomura and J. Maire, “Mechanism of the Reduced Thermal Conductivity of Fishbone-Type Si Phononic Crystal Nanostructures,” *J. Electron. Mater.*, vol. 44, no. 6, pp. 1426–1431, 2015.
- [38] N. Zen, T. a Puurtinen, T. J. Isotalo, S. Chaudhuri, and I. J. Maasilta, “Engineering thermal conductance using a two-dimensional phononic crystal,” *Nat. Commun.*, vol. 5, p. 3435, 2014.

- [39] M. Nomura, J. Nakagawa, Y. Kage, J. Maire, D. Moser, and O. Paul, “Thermal phonon transport in silicon nanowires and two-dimensional phononic crystal nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 14, p. 143102, 2015.
- [40] S. Alaie, D. F. Goettler, M. Su, Z. C. Leseman, C. M. Reinke, and I. El-Kady, “Thermal transport in phononic crystals and the observation of coherent phonon scattering at room temperature,” *Nat. Commun.*, vol. 6, p. 7228, 2015.
- [41] “Development of highly efficient silicon thermoelectric materials using nanoscale structure control.” [Online]. Available: <http://thermoelectric-nanosilicon.jp/en/purpose/index.html>.
- [42] Y. Pennec, J. O. Vasseur, B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzyński, and P. a. Deymier, “Two-dimensional phononic crystals: Examples and applications,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 65, no. 8, pp. 229–291, 2010.
- [43] R. Anufriev and M. Nomura, “Reduction of thermal conductance by coherent phonon scattering in two-dimensional phononic crystals of different lattice types,” *Phys. Rev. B*, vol. 045410, pp. 13–15, 2016.
- [44] D. Song and G. Chen, “Thermal conductivity of periodic microporous silicon films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 5, p. 687, 2004.
- [45] 佐藤 和郎森脇 耕介, “電子ビーム蒸着装置,” *Tech. Sheet*, no. 11004, 2011.
- [46] Y. Wu, D. L. Olynick, a. Goodyear, C. Peroz, S. Dhuey, X. Liang, and S. Cabrini, “Cryogenic etching of nano-scale silicon trenches with resist masks,” *Microelectron. Eng.*, vol. 88, no. 8, pp. 2785–2789, 2011.
- [47] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, D. Moser, and O. Paul, “Multiscale phonon blocking in Si phononic crystal nanostructures,” *arXiv:1502.02789*, vol. 1, 2015.
- [48] and A. S. K. Yazawa, D. Kendig, P. E. Raad, P. L. Komarov, “Understanding the Thermoreflectance Coefficient for High Resolution Thermal Imaging of Microelectronic Devices,” *Electron. Cool. Mag.*, 2013.
- [49] T. General and N. Si, “The General Properties of Si, Ge, SiGe, SiO₂ and Si₃N₄,” *Tables*, no. June, pp. 5–9, 2002.
- [50] J. Nakagawa, Y. Kage, T. Hori, J. Shiomi, and M. Nomura, “Crystal structure dependent thermal conductivity in two-dimensional phononic crystal nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 2, p. 023104, 2015.

- [51] B. Fu, G. H. Tang, and C. Bi, “heat fluxes Thermal conductivity in nanostructured materials and analysis of local angle between heat fluxes,” vol. 124310, 2014.
- [52] J. Maire and M. Nomura, “Reduced thermal conductivities of Si one-dimensional periodic structure and nanowire,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 6 SPEC. ISSUE, 2014.
- [53] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, R. Anufriev, D. Moser, and O. Paul, “Impeded thermal transport in Si multiscale hierarchical architectures with phononic crystal nanostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 20, p. 205422, 2015.
- [54] T. Hori, J. Shiomi, and C. Dames, “Effective phonon mean free path in polycrystalline nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 106, no. 17, p. 171901, 2015.
- [55] D. Sawaki, W. Kobayashi, Y. Moritomo, and I. Terasaki, “Thermal rectification in bulk materials with asymmetric shape,” *Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, p. 4, 2011.
- [56] J. Hu, X. Ruan, and Y. P. Chen, “Thermal Conductivity and Thermal Rectification in Graphene Nanoribbons: a Molecular Dynamics Study,” p. 13, 2010.
- [57] M. Maldovan, “Narrow Low-Frequency Spectrum and Heat Management by Thermocrystals,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 110, no. 2, p. 025902, 2013.
- [58] M. Peyrard, “The design of a thermal rectifier,” *Europhys. Lett.*, vol. 76, no. 1, pp. 49–55, 2006.
- [59] J. Garg, N. Bonini, B. Kozinsky, and N. Marzari, “Role of disorder and anharmonicity in the thermal conductivity of silicon-germanium alloys: A first-principles study,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 106, no. 4, pp. 1–4, 2011.
- [60] H. Xie, H. Wang, C. Fu, Y. Liu, G. J. Snyder, X. Zhao, and T. Zhu, “The intrinsic disorder related alloy scattering in ZrNiSn half-Heusler thermoelectric materials,” *Sci Rep*, vol. 4, p. 6888, 2014.
- [61] S. I. Tamura, “Isotope scattering of dispersive phonons in Ge,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 2, pp. 858–866, 1983.
- [62] N. Mingo, D. Hauser, N. P. Kobayashi, M. Plissonnier, and a. Shakouri, “Nanoparticle-in-alloy approach to efficient thermoelectrics: Silicides in SiGe,” *Nano Lett.*, vol. 9, no. 2, pp. 711–715, 2009.
- [63] Y. Lee and G. S. Hwang, “Microsegregation effects on the thermal conductivity of silicon-germanium alloys,” *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 17, p. 174910, 2013.

- [64] J. Chen, G. Zhang, and B. Li, “Tunable thermal conductivity of Si_{1-x}Ge_x nanowires,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 95, no. 7, p. 073117, 2009.
- [65] T.-K. Hsiao, H.-K. Chang, S.-C. Liou, M.-W. Chu, S.-C. Lee, and C.-W. Chang, “Observation of room-temperature ballistic thermal conduction persisting over 8.3 μm in SiGe nanowires,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 8, no. 7, pp. 534–538, 2013.
- [66] C. Bera, N. Mingo, and S. Volz, “Marked effects of alloying on the thermal conductivity of nanoporous materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 104, no. 11, pp. 1–4, 2010.

学会発表

○ 国内学会

- [1] 中川 純貴, 鹿毛 雄太, Maire Jeremie, 野村 政宏, “単結晶 Si 二次元フォノンニック結晶における熱伝導率の空隙率依存性,” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-A22-10, 神奈川(2015).
- [2] 野村 政宏, 鹿毛 雄太, 中川 純貴, Maire Jeremie, Moser Dominik, Paul Oliver, “マルチスケールフォノンブロッキングによる熱伝導の低減効果,” 第 62 回応用物理学会春季学術講演会, 12a-A22-8, 神奈川(2015).
- [3] 中川 純貴, 鹿毛 雄太, Maire Jeremie, 野村 政宏, “Si 二次元フォノンニック結晶ナノ構造における熱伝導率の結晶構造依存性,” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 13p-2T-8, 名古屋(2015).
- [4] 野村 政宏, Maire Jeremie, Anufriev Roman, 中川 純貴, “サーモクリスタルを用いた熱伝導制御,” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-2C-18, 名古屋(2015).
- [5] 中川 純貴, Maire Jeremie, 澤野 憲太郎, 野村 政宏, “アモルファス SiGe フォノンニック結晶ナノ構造の熱伝導,” 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 東京(2016) 発表予定.

○ 国際学会

- [1] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, D. Moser, and O. Paul, “Efficient reduction of thermal conductivity in Si multiscale architecture,” 34th Annual International Conference on Thermoelectrics, Dresden, Germany, June (2015).
- [2] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, J. Maire, D. Moser, and O. Paul, “Multiple-Scale Phonon Transport Control by Polycrystalline Si Phononic Crystal Nanostructures,” Phononics 2015, Mo-1-4, Paris, France, May (2015).

学術論文

- [1] J. Nakagawa, Y. Kage, T. Hori, J. Shiomi and M. Nomura, “Crystal structure dependent thermal conductivity in two-dimensional phononic crystal nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 023104, (2015).

- [2] M. Nomura, Y. Kage, J. Nakagawa, T. Hori, J. Maire, J. Shiomi, R. Anufriev, D. Moser, O. Paul, “Impeded thermal transport in Si multiscale hierarchical architectures with phononic crystal nanostructures,” *Phys. Rev. B*, **91**, 205422, (2015).

- [3] M. Nomura, J. Nakagawa, Y. Kage, J. Maire, D. Moser, and O. Paul, “Thermal phonon transport in silicon nanowires and two-dimensional phononic crystal nanostructures,” *Appl. Phys. Lett.*, **106**, 143102, (2015).

謝辞

修士課程の2年間、多くの方々のご協力を得て本研究を遂行することができました。

私の指導教員である野村政宏准教授には、最もお世話になりました。研究を進める上で必要となる基礎知識や研究の進め方について事細かく教えていただいたため、自信を持って研究を進めていくことができました。またそれ以外でも、効率良く仕事を進めるためのノウハウや、文章やプレゼン資料作成のコツ、プレゼン発表で心掛ける点など様々なことを丁寧に教えていただきました。論文執筆や学会への出席の機会をいただき、貴重な経験をさせていただきましたこと、非常に嬉しく思っております。またいつも研究室の中で気軽に声をかけていただいてありがとうございました。これから社会人として生きていく中で、野村先生に教えていただいたことを忘れず、大切にしていきたいと思えます。

平川一彦教授には合同ミーティングにおいて、多角的に質問・助言をしていただきました。見落とししていた点や、必要な知識を多く指摘していただいて、もっと勉強をしなければという気持ちになり、私を奮い立たせてくださいました。研究の専門分野以外でも豊富な知識を持っており、感銘を受けました。

荒川泰彦教授、岩本敏准教授には本研究を行うために、装置や薬品を使用させていただきました。本研究は、荒川・岩本研究室のご協力無くしては遂行できませんでした。誠にありがとうございました。また、荒川研究室の石田悟己助教にはSEMの検定試験やドライエッチング装置に関することで、大変お世話になりました。

塩見淳一郎准教授には、本研究における熱伝導率の計算や熱ダイオードの実験を進める上で、貴重な助言をいただきました。塩見研究室の堀琢磨氏には熱伝導率の計算手法を丁寧に教えていただき、また議論させていただき、研究に対する理解が深まりました。

野村研究室は国際色豊かで、それぞれのメンバーが個性的でかつ明るく、刺激的な毎日を過ごすことができました。最初は英語に戸惑い、会話についていくのが必死でしたが、次第に慣れていくことができました。Jeremie Maire氏は、研究室の大黒柱的存在で、かつ日本語も話せるため、私の研究室生活の中で心の支えとなる存在でした。実験装置や測定装置のことをはじめ、研究に必要な基礎知識など多くのことを教えていただきました。Roman Anufriev氏は仕事を進めるスピードが極めて速く、なおかつ効率的に行っていて、常に尊敬していました。熱ダイオードのシミュレーションに関することでは何度も相談させていただきました。いつかRomanさんのように仕事がこなせるようになりたいです。また、RomanさんとJeremieさんの研究室での会話がいつもコントをしているようで、非常に面白く、笑わせていただくことが多かったです。Aymeric Ramiere氏は、緻密な作業を丁寧にこなし、さらに他の研究室のメンバーへの気配りを常に忘れず、その姿勢に見習うべき点がたくさんありました。高度な実験を進めており、素晴らしい結果が出ることを楽しみにしています。M1のAnthony君は日本語がとても上手くて驚きました。クラシック音楽の話

で盛り上がることができ、またオーケストラの演奏会に聴きに来てくれて嬉しかったです。また M1 の柳澤君は、新しいことを吸収する力や仕事の速さに私も圧倒され、焦りすら覚えることがありました。積極的に勉強や研究に取り組んでおり、指導しやすかったです。アイドルの話題ではついていけないことも多々ありましたが、ラグビーやテニスなどスポーツの話題で盛り上がることができ、楽しい雑談ができました。これから研究室の中核を担う存在になっていくと思うので、引き続き頑張ってください。でも、あまり飛ばしすぎず、家に帰ってしっかり睡眠時間は確保してください。また、もうすでに卒業してしまいましたが、本研究室の先輩である鹿毛雄太氏には入学して不安だらけだった状態の私に、基本的な知識や実験手順などを一から十まで丁寧に教えてくださり、大変お世話になりました。クリーンルームに何度も呼んでしまい、申し訳なかったです。ここまで研究を進めてくることができたのは鹿毛さんのご尽力によるおかげです。ありがとうございました。

2015 年 11 月に研究室のメンバーで行った静岡・大井川旅行は、思い出として強く心に残っております。私が行ってみたい場所というだけで、大井川に決めてしまいましたが、皆さんがとても喜んでくださったので安心しました。夢の吊り橋や SL 列車、温泉に美味しい料理など、紅葉美しい大自然の中でゆっくりと秋を満喫できた時間は最高でした。研究室旅行は良い気分転換になり、研究を進めていく上で効果的だと感じるので、ぜひ来年以降も研究室旅行を続けてもらいたいです。柳澤君の計画力に期待しております。

平川研究室の方々にも大変お世話になりました。吉田健次助教は、私がこれまで出会ってきた人の中で、最も深い教養を兼ね備えている方だと感じました。様々な分野における雑学をもっており、私が好きなクラシック音楽や野球・プロレスなどの話題で深いお話できたことは、良き思い出となりました。また研究室の帰りに、夕飯を食べに連れて行っていただいたことも多く、リフレッシュできる時間を過ごせました。また大塚由紀子助教には薬品の使い方などを教えていただきました。何より、新橋のアルテリーベに誘っていただき、グラインドピアノで演奏させていただけたことを大変嬉しく思います。おいしいお食事とお酒もご馳走になってしまい、申し訳ありませんでした。張亜助教には、昼食の時に中国語や中国の文化などを教えていただきました。杜少卿氏は、写真好きということで、日本の美しい自然の写真を沢山見せていただきました。M1 の細野君はさわやかな男子という感じですが、飲み会の席ではかなり踏み込んだ内容の話まですることができ、刺激的でした。これからの時期、就活と研究の両立は大変だと思いますが、ポジティブに考えながらバランスよく進めていくように心掛けてください。もし何か困ったことがあったらいつでも相談に乗るので、また気軽に連絡ください。

また 2 年間仲良くしてくれた SHAFT の同期メンバーに感謝します。みんな明るい性格の持ち主で、話していて笑いが絶えませんでした。また機会を作って飲みに行きましょう。

最後に、私の学生生活を長い間支援してくれた両親をはじめ家族に心より感謝します。

2 年間本当にありがとうございました。

平成 28 年 2 月