【論文】

多孔 Si 薄膜の熱・電気輸送特性

Thermal and Electrical Transport Properties of Porous Si Thin Films

萩野春俊*,** 岩田尚* 谷村直樹**,*** 宮崎康次*,**

Harutoshi Hagino, Hisashi Iwata, Naoki Tanimura and Koji Miyazaki

微細構造による熱・電気輸送特性への影響を調べるため MEMS 技術を用いて微細孔構造を持つ薄膜 Si マイクロブリッジを作製し、通電加熱により面方向の熱・電気伝導率を測定した。微細孔構造の存在により、熱・電気伝導率は減少した。特に熱伝導率は孔の配置や孔間隔に応じて異なる減少を示した。熱輸送を担うフォノンの平均自由行程は電気輸送を担う電子の平均自由行程より長いので、微細構造中においてフォノンの輸送は準弾道輸送となり、一方で電子輸送は拡散輸送だったため、熱・電気輸送は微細構造に対して異なる応答を示したと考えられる。

We studied the effects of micro-structures on both thermal and electrical transport by making Si thin films with micro-pores. The in-plane thermal and electrical conductivity of the Si thin films were measured simultaneously by using a self-heating method. Both of thermal and electrical conductivity of porous Si thin films were lower than those of Si thin film without pores. The huge reductions of thermal conductivities were measured although the reductions of electrical conductivity were explained by classical model. The mean free path of phonon is much longer than the characteristic length of porous Si thin films. The semi-ballistic phonon transport caused huge reduction of thermal conductivity of micro-structured Si thin films.

[**Keywords:** Silicon, Thermal conductivity, Electrical conductivity, Phonon mean free path]

1. はじめに

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・電気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。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。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。これを利用した例として、熱から電気へ直接変換を行う熱電半導体が挙げられる。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[3-5,7,9,10]。微細構造を用いた物性制御ではフォノンと電子の平均自由行程に焦点を絞り、微細構造の寸法効果を用いて構造設計を行う場合が多いが、実際にフォノンと電子が構造からどのような影響を受けつつ輸送されているか把握する必要がある。

本研究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。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

* 九州工業大学 大学院工学研究院 機械知能工学研究系、〒804-8550 福岡県北九州市戸畑区仙水町 1-1.
Department of Mechanical and Control Engineering, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550.

FAX: 093-884-3168 E-mail: miyazaki@mech.kyutech.ac.jp

** 技術研究組合 BEANS 研究所 Life BEANS センター九州 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡 744.

Life BEANS Center Kyushu, 744 Motoooka, Nishi-ku, Fukuoka, Fukuoka 819-0395.

*** みずほ情報総研株式会社 サイエンスソリューション部 バイオエンジニアリングチーム

〒101-8443 東京都千代田区神田錦町 2-3.

Mizuho Information & Research Institute, 2-3 Nishiki-cho, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo 101-8443.

Fax: 03-5281-5331 E-mail: naoki.tanimura@mizuho-ir.co.jp

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。

2. 測定原理

薄膜 Si マイクロブリッジの全体図を図 1 に示す。マイクロブリッジは 4 つの電極部 (図 1(a)) と微細孔構造を持つ自立膜 (図 1(b)) からなるブリッジ構造となっている[11]。自立膜部がジュール発熱し、両端は温度 T_0 で一定であると仮定すると図 2 のような温度分布が得られる。定常状態における一次元熱伝導方程式の解より温度分布 T は以下の式となる。

$$T = -\frac{q}{2\kappa}x^2 + \frac{qL}{2\kappa}x + T_0 \quad (1)$$

ここで q は単位体積あたりの発熱量 [W/m^3]、 κ は見かけの熱伝導率 [$\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]、 L はブリッジの長さ [m]、 T_0 はブリッジ端部の温度 [K] である。ブリッジの平均発熱温度 T_{AVE} は、式(1)を積分してブリッジ部の長さで平均すると求められる。

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

これより κ は次式で得られる。

$$\kappa = \frac{qL^2}{12(T_{AVE} - T_0)} \quad (3)$$

このとき見かけの電気伝導率 $\sigma [\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}]$ は発熱時の電気抵抗 $R [\Omega]$ とマイクロブリッジの各寸法要素 (ブリッジの断面積 $A [\text{m}^2]$ 、ブリッジ長さ $L [\text{m}]$) を用いて次式で求まる。

$$\sigma = \frac{L}{RA} \quad (4)$$

次式のように電気伝導率の温度依存性を T_{AVE} に対して予

(a) Top view

(b) Birds-eye view

Fig. 1 SEM images of a free standing Si micro-bridge

Fig. 2 Analytical model of a self-heating method

め較正しておくことでブリッジの平均温度が得られ、見かけの熱伝導率が得られる[12]。

$$R_{meas} = R_{ref} + \alpha(T_{AVE} - T_0) \quad (5)$$

ここで α はブリッジ部電気抵抗の温度係数である。

3. 数値解析

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) も電子 (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。

Fig. 3 Calculated results of a self-heating porous thin film

多孔構造は端部より $50\mu\text{m}$ 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図3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(図3(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(図3(e))。孔間隔を5, 6, 7.5, 10, $15\mu\text{m}$ に設定した際の電圧分布を図4に、定常状態における温度分布を図5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生じたが

Fig. 4 Distance between holes dependence of spatially averaged electrical potential calculated by COMSOL Multiphysics

Fig. 5 Distance between holes dependence of spatially averaged temperature distribution calculated by COMSOL Multiphysics

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熱伝導率を式(3)で求める時には、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。

4. 実験方法

4.1 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。SOI 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(図6(a))。

Fig. 6 Fabrication steps of a free-standing Si membrane in SOI wafer

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 (図 6 (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 (図 6 (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 (図 6 (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

Fig. 7 SEM images of free-standing porous Si micro bridges

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 (図 6 (e))。電極部にはアルミを蒸着した。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 像を図 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なるように孔を配置しブリッジ幅を調整した。

4.2 熱・電気伝導率の同時測定

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パせず、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、

Fig.8 Measured electrical conductivity of porous Si thin films

構造を有するマイクロブリッジの場合には図 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。

5. 実験結果と考察

-100~0°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図 8、熱伝導率の比を図 9 に示す。ここで添字の 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、図 2 のように温度分布をとる。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

Fig.9 Measured thermal conductivity of porous Si thin films

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。これよりエレクトロン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[13]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樣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の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[14]。室温におけるSiのエレクトロンの平均自由行程は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[15-18]。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。図9の直線は空隙率52%としてEuckenの式[19]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。構造のないSi薄膜の熱伝導率をレーザー周期加熱法[20]によって室温で測定すると κ_f ($=87\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) はバルク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[21]。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。熱伝導率の減少率からFuchs-Sondheimerの式[22]を用いて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た解析を行うとフォノンの平均自由行程が3 μm 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。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、フォノン輸送は準弾道輸送、電子輸送は拡散輸送になっていると考えられる。

5. 結論

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。

謝辞

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術開発機構(NEDO)による異分野融合型次世代デバイス製造技術開発プロジェクト(BEANS)の一環として行われた。研究を進めるにあたり財団法人ファジィシステム研究所から温かい助言を頂いたこと、研究室を修了した鶴慶彦君と川原庸資君に協力頂いたことを記して謝意を表する。

参考文献

- [1] P. B. Joyce, T. J. Krzyzewski, G. R. Bell, B. A. Joyce and T. S. Jones; "Composition of InAs quantum dots on GaAs (001): Direct evidence for (In, Ga) As alloying", Phys. Rev. B, **58** (1998) 981-984.
- [2] M. S. Gudiksen, L. J. Lauhon, J. Wang, D. C. Smith, C. M. Lieber; "Growth of nanowire superlattice structures for nanoscale photonics and electronics", Nature, **415** (2002) 617-620.
- [3] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C. Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, P. Yang; "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires", Nature, **451** (2008) 163-168.
- [4] R. Venkatasubramanian; "Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures", Phys. Rev. B, **61** (2000) 3091-3097.
- [5] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts B. O'Quinn; "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit", Nature, **413** (2001) 597-602.
- [6] D. Song, G. Chen; "Thermal conductivity of periodic microporous silicon films", Appl. Phys. Lett., **84** (2004) 687-689.
- [7] M. Kashiwagi, S. Hirata, K. Harada, Y. Zheng, K. Miyazaki, M. Yahiro, C. Adachi; "Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride", Appl. Phys. Lett., **98** (2011) 023114.
- [8] P.E. Hopkins, C.M. Reinke, M.F. Su, R.H. Olsson, 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. **11** (2011) 107-112.
- [9] 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.*, **104** (2008) 084302.
- [10] 田中三郎, 高尻雅之, 宮崎康次; 「 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3.0}\text{Sb}_{1.6}$ ナノ多孔体の熱伝導率」, *熱物性*, **24** (2010) 94-100.
- [11] Y. C. Tai, C. H. Mastrangelo and R. S. Muller; “Thermal conductivity of heavily doped low-pressure chemical vapor deposited polycrystalline silicon films”, *J. Appl. Phys.*, **63** (1988) 1442-1447.
- [12] X. Zhang, I. Hatta, S. Fujiwara, M. Fujii; “Measurements of Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of a Single Carbon Fiber”, *Int. J. Thermophysics*, **21** (2000) 965-980.
- [13] J.C. Maxwell; “A Treatise on Electricity and Magnetism”, 3rd ed. **1** (1904) 435-441, Oxford University Press, Cambridge.
- [14] K. Miyazaki, T. Arashi, D. Makino, H. Tsukamoto, “Heat conduction in microstructured materials”, *IEEE trans. on CPMT*, **29** (2006) 247-253.
- [15] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; “Solid State Physics”, (1976) Saunders College Publishing.
- [16] S. M. Sze; “Physics of Semiconductor Devices”, (1981) John Wiley & Sons.
- [17] N. Savvides, H. J. Goldsmid; “Boundary scattering of phonons in silicon crystals at room temperature”, *Phys. Lett. A*, **41**, (1972) 193-194.
- [18] C. Dames and G. Chen; “Theoretical phonon thermal conductivity of Si/Ge superlattice nanowires”, *J. Appl. Phys.*, **95** (2004) 682-693.
- [19] Eucken, A; “Allgemeine gesetzmäßigkeiten für das wärmeleitvermögen verschiedener stoffarten und aggregatzustände”, *Forschung auf dem Gebiet des Ingenieurwesens (Ausgabe A)* **11** (1940).
- [20] R. Kato, A. Maesono, R. P. Tye, I. Hatta. "Thermal diffusivity by modified ac calorimetry using a modulated laser beam energy source", *Int. J. Thermophysics*, **20**, (1999) 977-986.
- [21] Marconnet, Amy M, M. Asheghi, and K. E. Goodson. "From the Casimir Limit to Phononic Crystals: 20 Years of Phonon Transport Studies Using Silicon-on-Insulator Technology", *J. Heat Trans.*, **135** (2013) 061601.
- [22] M. Asheghi, M. N. Touzelbaev, K. E. Goodson, Y. K. Leung, S. S. Wong; “Temperature-dependent thermal conductivity of single-crystal silicon layers in SOI substrates”, *J. Heat Trans.*, **120** (1998) 30-36.
- [Received Sep. 28, 2013 , Accepted May 28, 2014]