

整理番号	H26-J-036	報告者氏名	長谷川 靖洋
------	-----------	-------	--------

研究課題名：ナノワイヤー熱電変換素子における巨大ゼーベック効果の実証

<代表研究者> 機関名：国立大学法人埼玉大学 職名：准教授 氏名：長谷川 靖洋

<共同研究者> 機関名：国立大学法人茨城大学 職名：准教授 氏名：小峰 啓史

機関名：産業技術総合研究所 職名：研究員 氏名：村田 正行

<研究内容・成果等の要約>

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換可能な熱電変換現象は、日本のエネルギー事情を一変させる大きな可能性を秘めている。その動作原理が極めて直観的であることから社会的な要求は極めて高いものの、エネルギー変換効率が数%という現状を鑑みると、その発展・普及には飛躍的な変換効率の向上が不可欠と言える。これまでの熱電変換材料の開発は、多元系材料の組み合わせによる最適化に重きが置かれていたものの、そのエネルギー変換効率は残念ながら大きく上昇していないのが現状であり、飛躍的な性能向上のためには、量子効果の導入が不可欠であると結論づけた。そこで、量子効果を導入するために、1絶縁物である石英ガラス製の石英テンプレートと呼ばれるナノスケールの空孔（ナノ空孔）を有する鋳型を用いる手法に着目し、Biを液化させ石英ガラステンプレート中のナノ空孔に圧入することによって、単結晶Bi製ナノワイヤー熱電変換素子の開発を進めている。

本研究において、量子効果導入が期待される石英テンプレート外径1mm、最小ナノワイヤー直径79nmの新しいナノワイヤー熱電変換素子の開発に成功した。ワイヤー直径が小さくなると、ワイヤー端部への電極接合が困難となり、従来法による電極接合が困難になることが明らかになっている。そこで本研究ではGaイオンならびに電子ビームが利用できるデュアル集束イオンビーム（FIB）を用い、石英ガラステンプレート中のBiナノワイヤーに対してナノ加工を導入し、局所電極形成を行い、ゼーベック係数測定が行えるサンプル作成を試みた。

現段階で、量子効果導入が期待できるワイヤー直径100nmのBiナノワイヤー熱電変換素子に対して、その物性測定の問題点やナノ加工技術の最適化を進めている。本研究を通して、ワイヤー直径79nmのBiナノワイヤー熱電変換素子にナノ加工を行い、その知見を得たことは大きな成果と言える。また、これらのナノ加工技術に対して、共同研究者が日本機械学会第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウムで若手優秀講演表彰を受賞するなどの評価を受けた点も大きな成果といえる。

本研究によって得られた知見を元に、石英ガラステンプレートの開発とナノ加工技術の最適化によって、量子効果による巨大ゼーベック効果の実証を進めていく。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

村田正行, 山本淳, 長谷川靖洋, 小峰啓史, 石英ガラスを利用した Bi ナノワイヤーの作製と熱電物性の評価, 日本機械学会第6回マイクロ・ナノ工学シンポジウム・くにびきメッセ

※本発表で、若手優秀講演表彰受賞（平成27年10月28日に表彰式）

本間 亮英, 寺門 宏樹, 長谷川 靖洋, 村田 正行, 山本 淳, 小峰 啓史, バルク熱電材料のゼーベック係数・抵抗率・熱拡散率の同時測定, 第62回応用物理学関係連合講演会・東海大学

ポスター発表

Komine Takashi, Tomosuke Aono, Yasuhiro Hasegawa, Enhancement of Seebeck coefficient by field effect in Bi nanowires, 13th European Conference on Thermoelectrics / 34th International Conference on Thermoelectrics・ドイツ・ドレスデン, 2015年6月28日～7月2日

紙上発表

Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Hiroki Terakado, Hiroyuki Morita, Takashi Komin, “Simultaneous measurement of Seebeck coefficient and thermal diffusivity for bulk thermoelectric materials”, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54, 026602 (2015)

Takashi Komine, Tomosuke Aono, Yuta Nabatame, Masayuki Murata, Yasuhiro hasegawa, “Enhancement of Seebeck coefficient by field effect in Bi nanowires”, *Journal of Electronic Materials*, Accepted.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

研究背景

熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換可能な熱電変換現象は、日本のエネルギー事情を一変させる大きな可能性を秘めている。その動作原理が極めて直観的であることから社会的な要求は極めて高いものの、エネルギー変換効率が数%という現状を鑑みると、その発展・普及には飛躍的な変換効率の向上が不可欠と言える。これまでの熱電変換材料の開発は、多元系材料の組み合わせによる最適化に重きが置かれていたものの、そのエネルギー変換効率は残念ながら大きく上昇していないのが現状である。

申請者はマイクロワイヤーアレイ熱電変換素子と磁場効果を利用したエネルギー変換効率向上の研究を行い、性能向上を実験的に確認した。しかし、飛躍的な性能向上のためには、量子効果の導入が不可欠であると結論づけた。そこで、量子効果を導入するために、1次元材料、特にナノスケールのワイヤー直径とミリスケール長さを有する Bi ナノワイヤー熱電変換材料の理論・実験に着目し、研究を推進している。理論計算の理想的な条件を満たすために、絶縁物である石英ガラス製の石英テンプレートと呼ばれるナノスケールの空孔（ナノ空孔）を有する鋳型を用いる手法に着目し、独自に光ファイバーの線引き技術を応用したナノ空孔の作製を試みてきた。Bi 材料と石英テンプレートを真空中で加熱し、Bi を液化させ石英ガラステンプレート中のナノ空孔に圧入することによって、単結晶 Bi 製ナノワイヤー熱電変換素子を開発している。

ナノワイヤー熱電変換素子の作製例を図 1 に示す。ナノワイヤー熱電変換素子の研究分野において 4.2~300K までの広い温度範囲で、世界初のゼーベック係数・抵抗率温度依存性の同時測定を行った。当時測定したワイヤー直径は 850nm

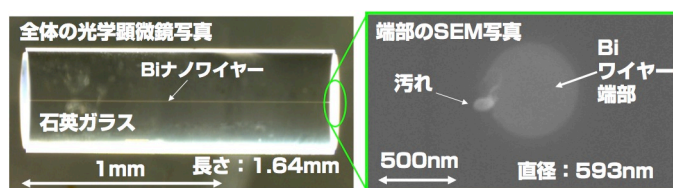


図 1：直径 593nm の単一 Bi ナノワイヤー熱電変換素子の外観図と端部電子顕微鏡写真

であり 3次元形状であるが、ナノワイヤー側面でキャリアの散乱が促進され、結果として移動度が小さくなるという平均自由行程制限モデルを用いて、ゼーベック係数・抵抗率の温度依存性の説明にも成功している。さらにワイヤー直径を徐々に小さくすることにも成功していく過程で、ワイヤー直径 200nm までの結果については、3次元平均自由行程制限モデルから予想された値、つまり温度の減少と共にゼーベック係数の絶対値が小さくなるという結果となったが、ワイヤー直径がさらに小さくなった場合、モデル計算から予想された値よりも極めて大きなゼーベック係数が得られることが実験的に明らかになってきた。

このため、本研究ではワイヤー直径が 100nm 以下の単一ナノワイヤー熱電変換素子を用いたゼーベック係数の測定を行い、その巨大ゼーベック係数の実証を目的とした。

研究内容 単一ナノワイヤー熱電変換素子の作製

これまでの研究において、石英ガラスに封入されたナノワイヤー熱電変換素子の開発を進めてきており、単一ナノワイヤー熱電変換素子においてはワイヤー直径 160nm を実現している。しかし、石英ガラス外径が 0.3mm と小さく、ワイヤー端部に電極を取り付けるために行う研磨工程において、Bi だけが選択的に削られ、結果として良好な電極接合ができないという問題が挙げられていた。このため、本研究では石英ガラスの線引き工程を見直し (図2)、石英ガラスの外径が

1mm 程度で、100nm 程度の空孔を作成することに成功した。

この石英ガラステンプレート外径 (1mm 程度、長さ 1mm 以上) と高純度熱電変換材料 (今の場合 Bi) を石英試験管に入れ、真空を引きつつ昇温 (約 370°C) し、材料を液化させる。Bi が液化した後に、Ar ガスを介して 100MPa 程度の圧力をかけ、ナノ空孔中に Bi 材料を充填する。その後、全体を冷却し、インゴット中から石英ガラステンプレートを取り出せば、ナノワイヤー熱電変換素子が完成する。

直径 100nm 程度の空孔を持った石英ガラステンプレートへの Bi 材料の圧入が完了し、ナノワイヤー熱電変換素子の作製を行った。本研究を通して、石英テンプレート外径 1mm, 最小ナノワイヤー直径 79nm の新しいナノワイヤー熱電変換素子の開発に成功した。

研究内容 ナノワイヤー熱電変換素子へのナノ加工とそのゼーベック係数測定

ワイヤー直径が 300nm を下回ると、ワイヤー端部への電極接合が困難となり、従来法による電極接合が困難になることが明らかになっている。以上のような結果を受けた上で本研究を進めるにあたり、これまでに開発を行ってきたナノ加工技術を利用した。ナノ加工については、埼玉県産業技術センター(SAITEC)に設置されている Ga イオンならびに電子ビームが利用できるデュアル集束イオンビーム (FIB) を用いた。加工中にチャージアップを防ぐために金属膜のコーティングが必要である。一方、ガラスへの金属膜を蒸着するにあたりその密着強度を保つために、Ti もしくは Cr などのバッファ層としての電極接合が必要であり、その上にハンダなど濡れ性の良い金属薄膜を蒸着することとした。使いやすさの面から、Ti/Cu 電極膜を選択した。試料の Ti/Cu 電極膜表面に Ti/Cu をミリングし、Bi ナノワイヤー表面が加工面に接近すると、SEM 像に黒い像 (以降、「ワイヤー影」と定義する) が現れた。

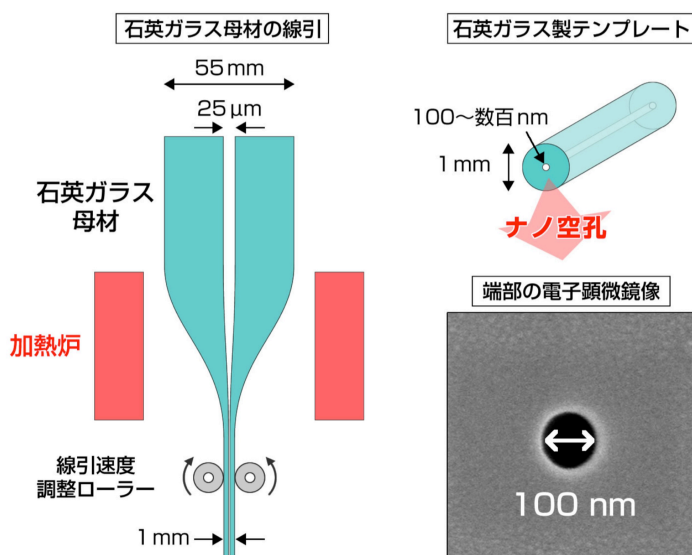


図2：ファイバー化装置と石英ガラステンプレートの概要

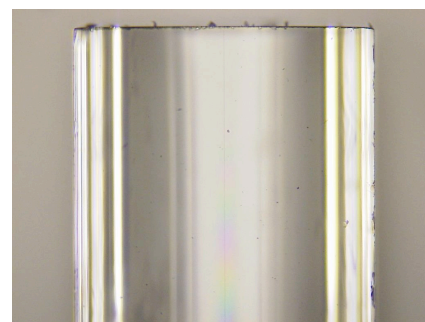
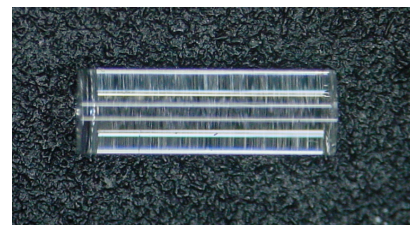


図3：ワイヤー直径 79nm (石英ガラステンプレート外径 1.02mm, 長さ 2.36mm) のナノワイヤー熱電変換素子光学顕微鏡写真

これは一次電子が円筒形の Bi ナノワイヤーの曲面に衝突することで、ワイヤーから発生する二次電子が散乱され検出量が小さくなったことが原因と考えられる。このワイヤー影を観察しながらナノ加工を行うことにより、79nm の Bi ナノワイヤーの側面を露出させることに成功した。

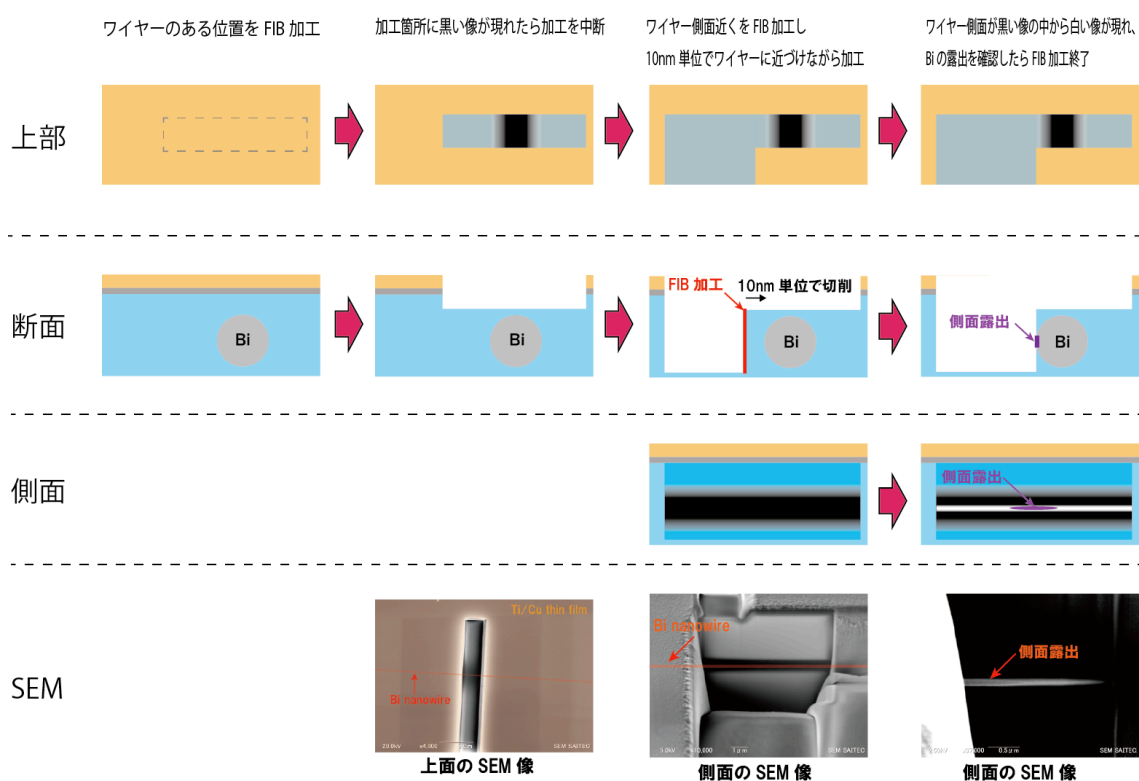
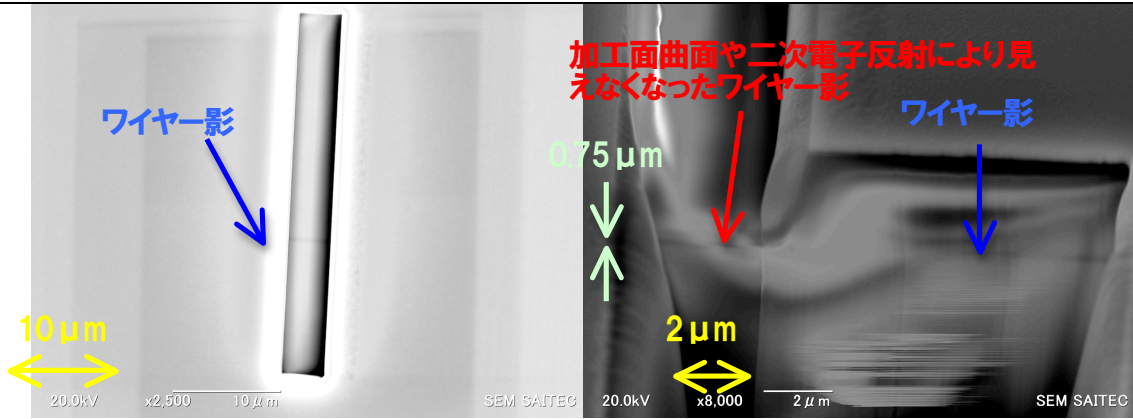


図4 Bi ナノワイヤーへのナノ加工概要図

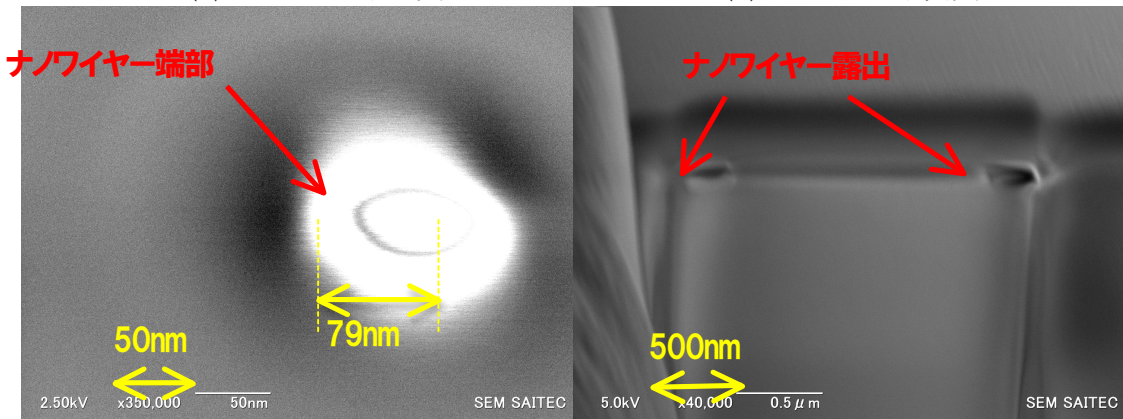
露出させた Bi ナノワイヤーと Ti/Cu 電極膜間への電気接合方法として、FIB-CVD を用いて電気配線を行った。使用した集束イオンビーム装置 (日本電子製 JIB-4600F) のガスインジェクションシステムに導入可能な化学物質は、フェナトレン($C_{14}H_{10}$)、タングステンヘキサカルボニル ($W(CO)_6$)、メチルシクロペンタジエニルトリメチルプラチナ(C_9H_7Pt)の3種類があり、それぞれカーボン、タングステン、プラチナを堆積させることができる。本研究では、3種類の中で最も抵抗率の小さいタングステンのデポジションを実施した。タングステンヘキサカルボニルを $52^{\circ}C$ に加熱して真空チャンバーに気体導入し、試料表面に気体を付着させて電子ビームにより化学分解してタングステン成膜を行った。なお、Ga イオンビームによる成膜も可能であるが、Ga イオンのエネルギーが大きいため試料表面にダメージを与えることから、エネルギーの小さい電子ビームを用いた。

以上のような手法にて、ワイヤー直径 79nm のナノワイヤー熱電変換素子へのナノ加工を行った。上面の Bi ナノワイヤー影の SEM 像を図 5(1)、側面加工時に現れたワイヤー影の SEM 像を図 5(2)、ワイヤー端部を図 5(3)、ワイヤー露出部を図 5(4)、電気配線成功時の SEM 像を図 5(5)、Bi ナノワイヤーが漸線した SEM 像を図 5(6)に示す。



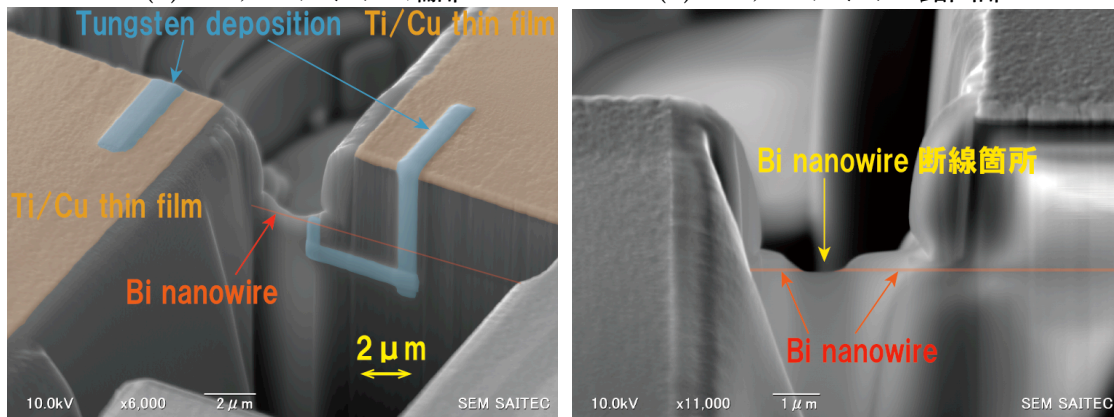
(1) ワイヤー影上面

(2) ワイヤー影側面



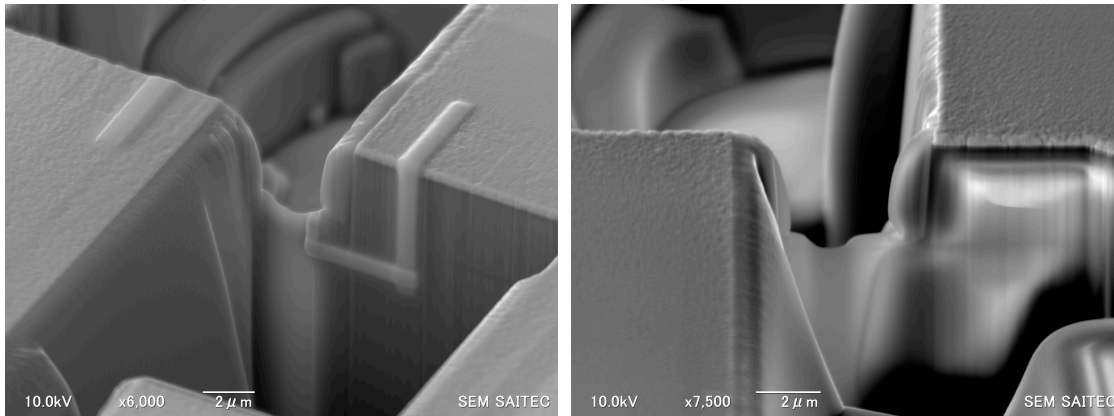
(3) Bi ナノワイヤー端部

(4) Bi ナノワイヤー露出部



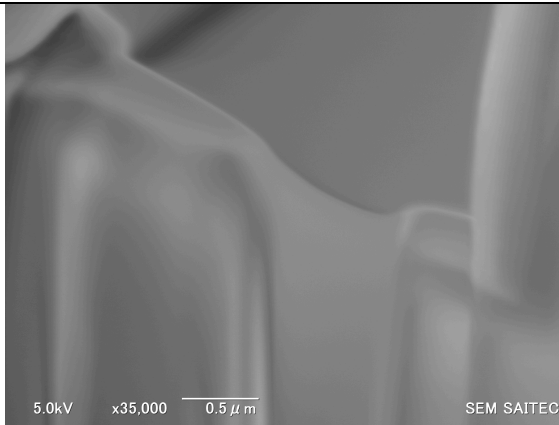
(5) 電気配線加工後

(6) Bi ナノワイヤー断線

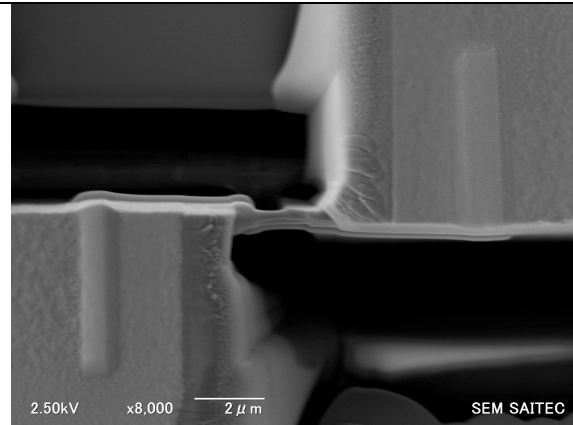


(7) 電気配線加工後 (SEM オリジナル)

(8) Bi ナノワイヤー断線 (SEM オリジナル)



(9)ワイヤー断線箇所拡大図鳥瞰図



(10) ワイヤー断線箇所拡大図上部

図5 直径79nmのBi ナノワイヤーSEM像

ワイヤー直径が小さくなることで石英ガラス中のBi ナノワイヤーから散乱される二次電子が非常に少なくなるため、内部情報であるBi ナノワイヤー影が現れたときは表面とナノワイヤー影中心との距離は約 $0.75\mu\text{m}$ であった。この距離はナノ加工を進めていく上で加工難度を上げることになった。図5(2)のように、加工面にわずかに曲面であると二次電子情報が分散してワイヤー影が薄くなり、加えて他の加工面から反射される二次電子情報によりワイヤー影が消えてしまった箇所があり、ナノ加工の位置決めが難しくなった。

さらにBi ナノワイヤー側面を露出させるために 10nm ずつワイヤー影にナノ加工箇所を近づけていくと、Ga イオンが散乱することにより加工箇所近傍にわずかにダメージを与えることがわかった。このダメージにより、約 $0.75\mu\text{m}$ 厚の石英ガラスが薄くなり、図5(6)のように最終的にBi ナノワイヤーが断線してしまった。

現時点においては、量子効果が期待できるワイヤー直径 100nm 以下の単一単結晶ナノワイヤー熱電変換素子が完成したものの、ゼーベック係数を測定する際に必要なナノ加工プロセスの最適化を行っている段階にある。並行して測定を行っていたワイヤー直径 156nm のナノ加工ならびにゼーベック係数測定を行ったが、内部インピーダンスが大きく、信頼度の高いゼーベック係数の結果は残念ながら得られていない。これまでの研究で、ワイヤー側面へのIn-situ電極膜形成を行う際に、電子ビームの加速電圧によってタングステン膜の抵抗値が大きく異なるなどの点も明らかになってきている。

本研究を通して量子効果が期待できるワイヤー直径 100nm 以下のナノワイヤー熱電変換素子の作製に成功し、その物性測定の問題点が明らかになった。また、これらの問題に対してナノ加工法の検討・最適化を行うことで問題点を克服し、今後の測定につなげていくことを予定している。