

シリコン薄膜の新規空孔形状の
解析に基づく熱電性能向上Thermoelectric Enhancement by Numerical Study of New Nanohole
Designs in Silicon Thin Films*三菱電機㈱ 設計技術開発センター
†同社 先端技術総合研究所(理博)
‡京都大学(理博)

要 旨

近年、脱炭素や省エネルギーの観点から未利用熱を電力として回収する技術が注目されている。熱電変換は温度差を直接電力に変換する技術であり、排熱利用の有効な手段として期待されているが、現状では発電効率(熱電性能)の低さが課題である。今回の研究では、材料中のシリコン薄膜に形成されたナノスケールの孔(以下、“空孔部”という。)を設けることで性能を向上させる手法に着目し、性能向上に有効な空孔形状を解析的に検討した。検討対象は安価で量産性に優れたシリコン薄膜とした。検討の結果、熱流方向と直交する切り欠きを備えた空孔形状が特に有効であることを明らかにした。この知見に基づいて新規構造を提案し、空孔部を持たないシリコン薄膜と比べて熱電材料の性能を表す指標 ZT を約4倍に向上させることを示した。

1. ま え が き

近年、エネルギー問題の解決に向けて、排熱をはじめとする環境中の未利用エネルギーを活用するエナジーハーベスト技術の重要性が高まっている。中でも熱電変換技術は、環境中に存在する僅かな温度差からでも発電可能であり、排熱利用の有効な手段として注目されている。一方、現在実用化されている熱電変換材料には、ビスマスや鉛のように希少性が高いものや、有害元素を含むものが多い等の課題がある。そのため、低コストかつ環境負荷が小さく、大量生産に適した代替材料の活用が望まれている。こうした観点から、資源面でも有利で安全性が高く、半導体プロセスとの親和性にも優れて、量産にも適したシリコンが、有力な候補材料として注目されている。

熱電変換材料の性能は、式(1)に示す無次元性能指数 ZT によって評価される。 ZT は、その値が大きいほど熱電変換性能が高いことを示し、熱電材料の性能を評価する代表的な指標として広く用いられている。ここで、 S はゼーベック係数であり、材料内の温度差に応じて発生する起電力の大きさを表す物性値である。 σ は電気伝導率、 T は絶対温度、 κ は熱伝導率である。

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \dots\dots\dots (1)$$

式(1)に示すように、熱電性能に優れた高 ZT の材料は、電気伝導率 σ が大きく、かつ熱伝導率 κ が小さい材料である。しかし、通常これらの物性値は正の相関関係にあるため、その両立は一般的に困難である。特にシリコンは熱伝導率が非常に高いため、そのままでは熱電材料としての性能が低いといった課題がある。そこで近年では、シリコンにナノ構造を導入し、熱伝導率だけを選択的に低下させることで、 ZT を高める研究が進められている。中でも、シリコン薄膜にナノスケールの孔を形成する手法は、半導体プロセスを用いた生産が可能であるため量産性の観点で有望であり、多くの研究が行われている。今回の研究では、複雑な形状の空孔部を持つシリコン薄膜の性能を解析的に評価する手法を構築するとともに、空孔部の幾何学的特性が ZT に与える影響を評価し、それらの知見に基づいて新規の空孔を提案した。図1に、ナノ構造を持つシリコン薄膜と薄膜内を流れる熱流の模式図、及びナノ構造を形成したシリコン薄膜の走査型電子顕微鏡(SEM)の写真例を示す。この研究では、薄膜の面内方向に流れる熱流をナノ構造によって制御することを対象としている。模式図及びSEM写真に示すのは、後述する ZT 向上が見込まれるH形状の空孔部を持つ構造である。SEM写真は、電子線リソグラフィ及び反応性イオンエッチングによって作製した試作構造の一例であり、このような複雑なナノ構造であっても半導体プロセスによって製造可能であることを示している。

本稿では、試作構造の選定に至った解析的検討結果をまとめた。2章では、解析的検討に用いた新規手法の開発について述べる。3章では、熱電性能の向上に有効なナノスケール空孔形状の選定に関する検討結果を示す。

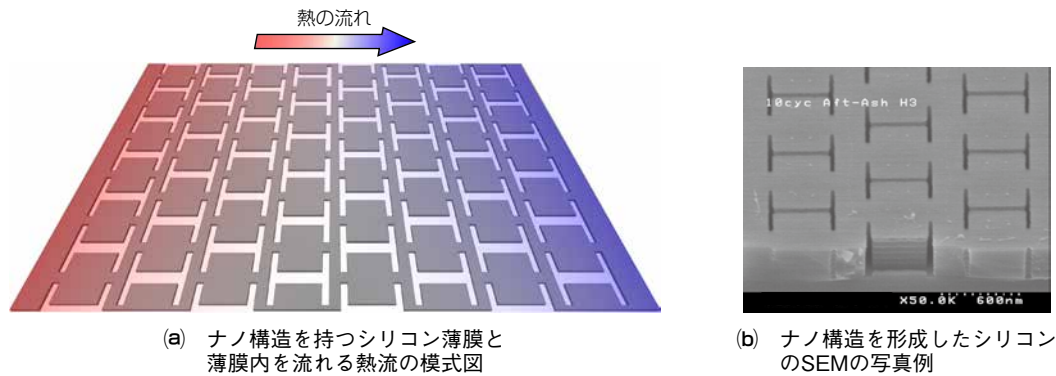


図1-ナノ構造を持つシリコン薄膜の、熱流の模式図及びSEMの写真例

2. ナノ構造を持つシリコン薄膜のキャリア輸送解析手法

この章では、ナノ構造を持つシリコン薄膜のキャリア輸送解析手法について述べる。

2.1 ナノ構造がキャリア輸送に与える影響

シリコン材料では、電気伝導のエネルギーキャリアは電子及びホール、熱伝導のエネルギーキャリアはフォノンである。固体中のキャリア輸送現象は、これらのエネルギーキャリアの粒子的描像で示されて、キャリア同士が散乱を繰り返しながら材料中を移動する。キャリアが散乱を受けずに進行できる距離は平均自由行程と呼ばれる。

図2に、エネルギーキャリアの平均自由行程と空孔界面間の距離の関係が輸送特性に与える影響を模式的に示す。白色部は空孔部、灰色部は材料部を示す。また、矢印は、一つのキャリアが他のキャリア又は界面との散乱を受けながら輸送される挙動を模式的に示している。図2(a)のように空孔界面間の距離がキャリアの平均自由行程よりも十分に大きい場合、キャリアは界面に到達するまでに複数回の散乱を受けるため、キャリアの輸送で界面での散乱の影響はキャリア同士の散乱と比べて小さい。このような輸送は拡散的輸送と呼ばれ、特に熱輸送では、熱流が温度勾配に比例するフーリエ則で表すことができる。一方、図2(b)のように、空孔界面間の距離が平均自由行程と同程度、又はそれ以下になると、キャリアの輸送が弾道的になる。その結果、キャリア同士の散乱よりも、界面散乱の影響が増大する。このようにキャリアの弾道性が高まる条件では、特に熱輸送でフーリエ則が成り立たなくなる。室温のシリコン結晶では、電子・ホールの平均自由行程は数nmから数十nm程度であるのに対して、フォノンの平均自由行程は数百nmから μm オーダーに及ぶ。この差を利用してナノ構造の寸法を適切に設計することで、電気伝導率の低下を抑えつつ熱伝導率だけを効果的に低下させることができるため、熱電性能の向上が期待される。このような構造の検討には、数値解析が有効である。しかし、キャリアの弾道性が高いナノスケールの熱輸送ではフーリエ則が成り立たないため、一般的な熱伝導解析では十分な評価が難しく、フォノン輸送を考慮した解析手法が用いられる。2.2節では、今回の研究で開発したフォノン輸送解析での新規手法について述べる。

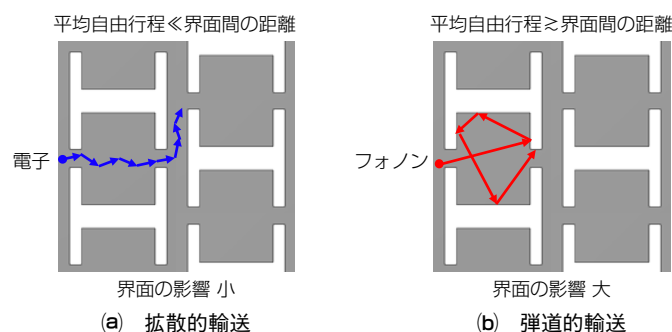


図2-エネルギーキャリアの平均自由行程と空孔界面間の距離の関係が輸送特性に及ぼす影響を示す模式図

2.2 複雑なナノ構造を対象とした新規解析手法

フォノン輸送解析は、一般的な熱伝導解析に比べて計算負荷が非常に高い。特に、複雑なナノ構造を持つ材料では、ナノ構造の界面に沿った複雑なメッシュが必要になり、解析負荷が更に増大する。そこで今回の研究では、単純な正方形メッシュを用いながら複雑なナノ構造の界面を表現できる新規手法を開発し、効率的な熱輸送解析を可能にした⁽¹⁾。図3に、材料Aと材料Bの2種類の材料から成る系に対して、この手法を適用した場合のナノ構造界面の表現を模式的に示す。この手法では、複数材料から成る系を等間隔の計算セルに分割し、材料Aだけを含むセル、材料Bだけを含むセル、及び両材料の界面を含むセルとして取り扱う。さらに各セルに対して、材料Aの占有率及び構造界面の法線ベクトルの情報を与える。これによって、複雑な形状の界面であっても、単純な計算格子で表現した上で、界面でのフォノン散乱の影響を効率的に評価できる。なお、この手法の詳細については参考文献(1)を参照されたい。電気伝導については、今回の研究で対象とする界面間の距離が電子及びホール平均自由行程に比べて十分に大きいことから、一般的な連続体モデルに基づく電気伝導解析を採用した。

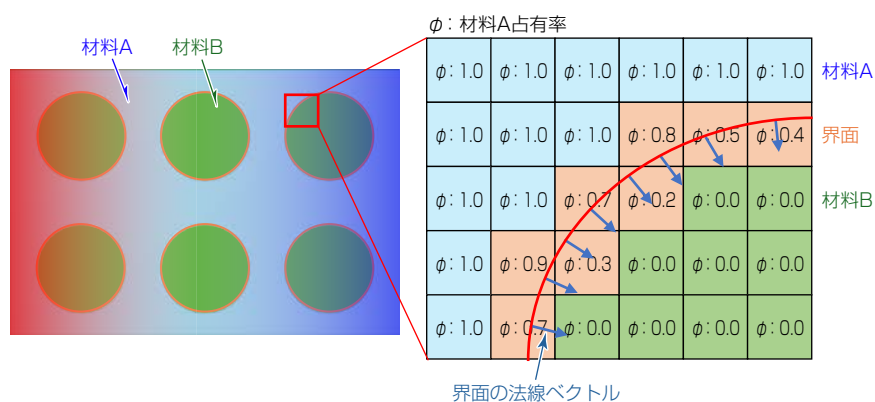


図3-新規解析手法でのナノ構造界面の模式図

3. 熱電性能向上に有効なナノスケールの空孔形状の検討

この章では、熱電性能向上に有効なナノスケールの空孔形状の検討について述べる。

3.1 従来構造及び新規構造

シリコン薄膜に形成される従来の空孔形状の例を図4(a)に示す。従来構造には、円形や正方形などの単純形状に加えて、熱流方向に沿って切り欠きを設けた形状が挙げられる。これらの構造は、空孔部の側壁や切り欠き部がフォノンの進行方向に対する障壁になり、フォノンを後方に散乱させて熱伝導率を低減することを目的とする。図4(a)では、単純形状の一例としてSquare(正方形)形状を、熱流方向に沿った切り欠き部を持つ形状の一例としてHourglass(砂時計)形状を示している。本稿では、熱流の主方向をX方向と定義し、熱流方向に沿った切り欠き部をX方向のフォノントラップと呼ぶ。図4(a)の青線部がX方向のフォノントラップに該当する。これに対して今回の研究では、熱流方向と直交するY方向の切り欠き部、すなわちY方向のフォノントラップに着目した。図4(b)に、Y方向のフォノントラップを持つ新規構造の一例を示す。図4(b)の赤線部は、上下に配置された二つのY方向のフォノントラップが一对になる構造単位である。Y方向のフォノントラップは、従来構造のようにフォノンの進行方向に対する障壁として後方散乱を促すものではなく、図2(b)に示すように、上下一対のトラップ内部でフォノンを複数回散乱させることで、その進行の抑制を期待したものである。

本稿では、従来構造を含む様々な空孔形状に対して熱伝導率、電気伝導率及びZTを比較した。さらに、これらの従来構造及び新規構造に対して、図5に示すように、空孔配置としてStaggered(千鳥)配置及びAligned(整列)配置の2種類、空孔間隔として大・中・小の3種類のモデルを設定し、ナノ構造を持つ系の熱伝導率、電気伝導率、及びZTを評価した。解析モデル及び計算条件の詳細については、参考文献(2)を参照されたい。

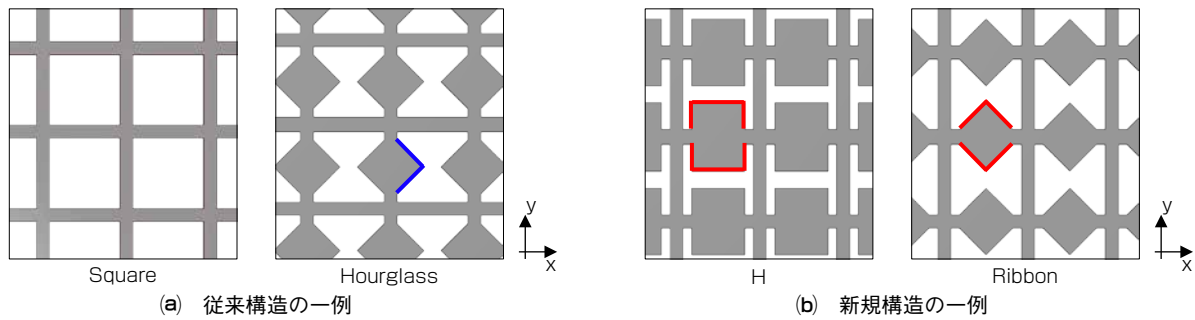


図4-解析で評価した空孔形状

	空孔間隔 小	空孔間隔 中	空孔間隔 大
Aligned 配置			
Staggered 配置			

図5-空孔配置と空孔間隔の影響評価に用いた解析モデル

3.2 解析結果及び考察

結果の詳細は後述するが、 ZT を向上させるためには、①空孔配置をStaggered配置とすること、②空孔間隔を更に小さくすること、③Y方向のフォノントラップを持つこと、の3点が重要であることが明らかになった。そこで今回の研究では、これらの有効な特徴を組み合わせた構造として、Inverse fishbone(逆フィッシュボーン)構造を新たに提案した。図6左に、両端に高温部及び低温部を設定したInverse fishbone構造の定常状態での温度分布を示す。なお、この構造の幾何形状は、参考文献(3)での検討結果に基づいて選定したものであり、詳細は参考文献(3)を参照されたい。Y方向のフォノントラップの効果を確認するため、図6左の破線に沿った温度分布を抽出し、電気伝導解析によって得られた電位分布と比較した。その結果を図6右に示す。図6から、Y方向のフォノントラップで囲まれた領域では、温度分布の勾配が電位分布の勾配に比べて小さくなることが確認できる。この差異は、電気と熱のキャリアの拡散性／弾道性の違いを表している。この条件で熱のキャリアであるフォノンは弾道性が高く、界面の影響を受けやすいため、Y方向のフォノントラップによって進行が阻害されると考えられる。

図7に全空孔形状、空孔間隔、配置条件での相対熱伝導率 κ/κ_0 、相対電気伝導率 σ/σ_0 、相対無次元性能指数 ZT/ZT_0 を示す。ここでは簡易的な比較のため、空孔を持たない系の熱伝導率 κ_0 、電気伝導率 σ_0 、無次元性能指数 ZT_0 を基準とした相対評価を行った。従来の研究で述べられているように、①空孔をStaggered配置とすること、②空孔間隔を小さくすること、の2点によって ZT/ZT_0 が増大する傾向が得られている。さらに、従来のSquare形状やX方向のフォノントラップを持つHourglassと比較すると、Y方向のフォノントラップを持つ新規構造では ZT/ZT_0 が高い。例えば、Staggered配置かつ空孔間隔が小さい条件では、H形状で従来構造と比較して1.5倍以上の ZT 向上の効果が得られている。

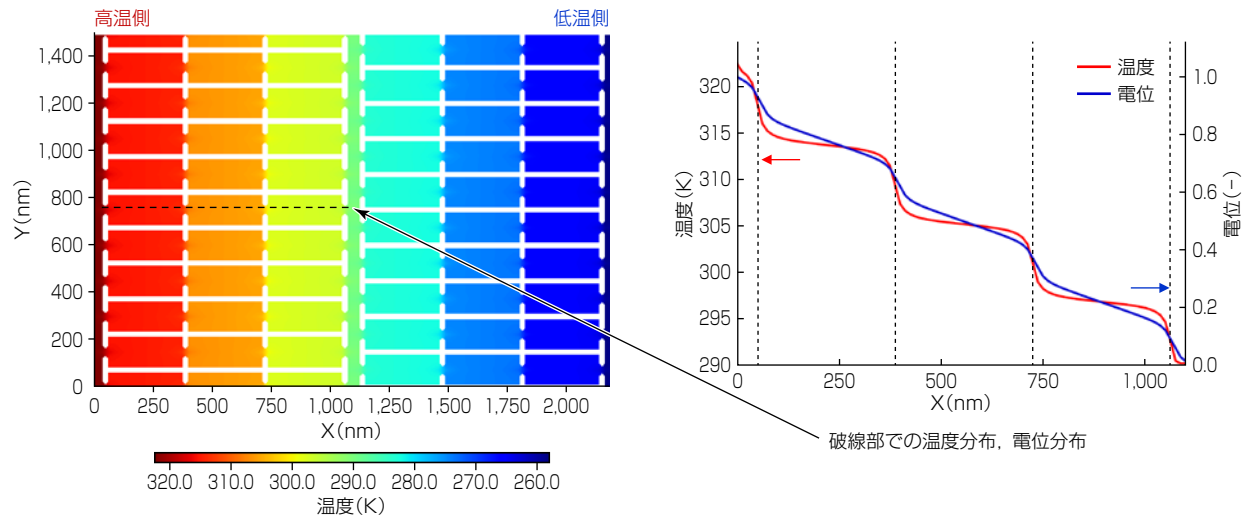


図6-Inverse fishbone構造の定常状態での温度分布(左)及び左図破線部での一次元温度分布, 一次元電位分布の比較(右)

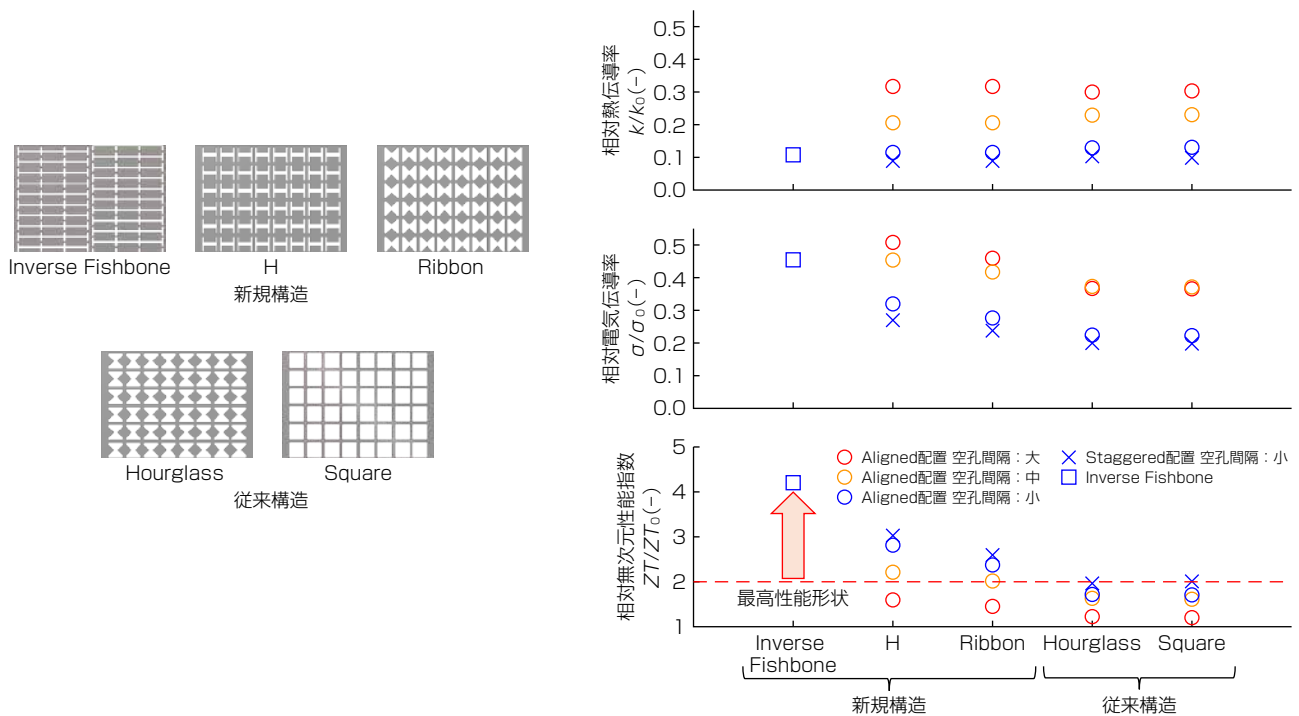


図7-各空孔形状, 配置条件及び空孔間隔での相対熱伝導率, 相対電気伝導率, 相対無次元性能指数

Y方向のフォノントラップが有効な理由として, この構造が, 拡散的な電気伝導特性と弾道的な熱輸送特性に対して異なる影響を与えることが挙げられる。図7に示す相対電気伝導率 σ/σ_0 の結果では, 空孔面積が大きいほどキャリアが輸送できる有効面積が減少するため, 空孔面積の大きいSquare形状ほど電気伝導率は低下する傾向にある。一方, 相対熱伝導率 κ/κ_0 は逆の傾向を示しており, 特に界面の影響が顕著になる空孔間隔が小さい条件では, Square形状よりもY方向のフォノントラップを持つ新規構造の方が熱伝導率は小さい。これは, Y方向のフォノントラップが, 空孔面積の増加による影響を上回ってフォノン輸送を妨げる効果を持っているためと考えられる。さらに, 提案構造であるInverse fishbone形状では, 性能が最大になり, 空孔を持たないシリコン薄膜に対して ZT は4倍以上向上し, 従来構造と比較すると2倍以上の ZT 向上が見込まれることが分かった。

4. む す び

今回の研究では、シリコン薄膜にナノスケールの空孔を導入した構造に着目し、熱電性能向上に有効な形状について解析的に検討した。まず、ナノスケールの熱輸送を効率的に評価するための新規解析手法を構築し、空孔形状、空孔配置、空孔間隔が熱電性能に与える影響を評価した。その結果、 ZT 向上には、Staggered配置、空孔間隔の低減、及びY方向のフォノントラップが有効であることを明らかにした。さらに、これらの知見に基づいてInverse fishbone構造を提案し、空孔を持たないシリコン薄膜に対して性能指数を4倍以上向上させて、正方形など過去に提案された単純な構造と比較しても2倍以上の向上が期待できることを示した。

参 考 文 献

- (1) Takahara, Y., et al.: Phonon transport simulation with an extended VOF scheme for nano-structured thin film, Applied Physics Letters, **124**, No.17, 172204 (2024)
- (2) Kajinami, N., et al.: Si Thin Film With Nanohole Structures to Improve Thermoelectric Performance Part 1: Effects of Shape and Arrangement in Periodic Holes, ASME Journal of Heat and Mass Transfer, **148**, No.1, 012501 (2026)
- (3) Kajinami, N., et al.: Si Thin Film With Nanohole Structures to Improve Thermoelectric Performance Part 2: Inverse Fishbone Holes, ASME Journal of Heat and Mass Transfer, **148**, No.2, 022501 (2026)

~~~~~