

## 学位論文

集束イオンビーム装置を用いたナノ加工方法の確立および  
高抵抗ビスマスナノワイヤーの熱電物性測定方法に関する研究

埼玉大学大学院 理工学研究科

理工学専攻 環境科学・社会基盤コース

主指導教員 長谷川靖洋 准教授

森田 寛之

2020年3月



# 概要

人口増加および発展途上国の経済成長等により、世界のエネルギー消費量は増加し世界規模にてエネルギー資源の需要が高まっている。石油、石炭、天然ガス等のエネルギー資源の利用時に発生する未利用熱エネルギーが廃熱されており、熱を直接電気に変換できエネルギー回収が可能な熱電変換素子に着目した。熱電変換材料は、温度差により熱起電力が発生するゼーベック効果を利用して熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換するものである。焼却炉や火力発電所で発生する数百度の高温となる廃熱はボイラー等に再利用されているが、自動車や電子機器から発生する低温の廃熱はほとんどが大気中に捨てられており、回収・再利用手段の1つとして熱電変換素子の適用が注目されている。しかし、熱電変換素子の熱電変換効率は市販されているモジュールで約10%と小さいため、広く普及していないのが現状である。熱電変換素子の性能改善方法として、新材料の開発だけでなく、量子効果による性能向上についての理論計算が示されており、様々な研究が盛んになっている。熱電変換材料を超格子やナノワイヤー化のように低次元化することにより、キャリアの状態密度の変化によるゼーベック係数の向上や、フォノン散乱の促進により熱伝導率の低減から熱電変換効率の改善が期待されている。

ビスマスは熱電変換素子の基本材料として知られており、単結晶構造やバンド構造に関する研究が行われている。現在までにビスマスナノワイヤーの熱電特性であるゼーベック係数、抵抗率の測定だけでなく、ホール測定結果についても報告されてきた。ナノ構造を形成した熱電変換材料の研究では、測定値だけでなく、文献値を用いて解析が行われてきたため、実際に測定した試料の評価を行うにはさらなる物性値の測定が必要であった。ゼーベック係数と抵抗率、抵抗率とホール係数の測定結果に関する報告がされているが、ゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を同一試料の測定結果は報告されていないため、3つの物性値を測定する方法に関する研究を行った。加えて直径の小さなビスマスナノワイヤーは形状効果により高抵抗となることから、現在の測定装置環境では電圧測定が困難となることが想定されることも考慮し、測定方法に関する検討および研究を行った。

本研究では、直径 $1\mu\text{m}$ 以上の空孔を有する長さ $1\text{mm}$ 以上の石英ガラステンプレートを作製し、高温にて熔融したビスマスを石英ガラスの空孔に高压にて圧入し、空孔内を全てビスマスで満たした後に冷却・再結晶化させることにより石英ガラスで覆われたビスマスワイヤーを試料として作製し、成形・研磨した材料を使用した。石英ガラスに

ビスマスナノワイヤーを覆うことにより静電気による損傷を抑制することができ、かつ取り扱いが容易となり作業性が高くなった。

はじめに、集束イオンビーム装置を用いたナノ加工の最適化を行った。成形・研磨した試料表面にイオンプレーティング法にてチタン/銅膜を蒸着した後、集束イオンビーム装置にて試料をミリングし、石英ガラスに覆われたビスマスワイヤーを露出させる方法を確立した。露出したビスマスに電気接合を行うため、報告で示唆されていた電子ビームによるタングステンの蒸着条件を最適化し、露出させたビスマスに蒸着し電気接合を行った。電気接合方法として電子ビームを用いたタングステン蒸着を行い検証したが、加熱によりタングステン膜が損傷することがわかった。ビスマスとの電気接合方法として、露出したビスマスに電子ビームによるカーボン膜を保護膜として蒸着した後、Ga イオンビームにてカーボン膜上にタングステンを蒸着し電気配線を形成する方法を検証した。この時にカーボン膜およびタングステン膜蒸着条件の最適化を行い、蒸着膜の抵抗低減させることによりビスマスへの電気配線を行った。

最適化したナノ加工を用いて、直径 100nm 以下のビスマスナノワイヤーの熱電物性測定を検討した。長さ 2mm、直径 100nm 以下のビスマスナノワイヤーは 100k  $\Omega$  以上と高抵抗のため、現在の測定環境では電圧測定が困難と考えられた。そこで、高抵抗ビスマスナノワイヤーの長さに比例するように温度差を与えることにより、ビスマスナノワイヤーの電子計測器にて測定可能な抵抗値となるナノ加工箇所間の熱起電力を測定しゼーベック係数を求める測定方法に関する研究を行った。ナノワイヤー化したビスマスを用いるとナノ構造化により量子閉じ込めによる熱電物性値の変化が考えられるため、比較評価できるよう、バルク特性を有する直径 1  $\mu$  m 以上のビスマスワイヤーを用いた。ゼーベック係数測定に試料の両端部を Ag エポキシ樹脂にて銅ブロックと接合し、銅ブロックにヒーターを取り付けて温度差を与えて熱起電力測定を行った。しかし、ナノ加工した箇所での熱起電力とビスマスワイヤーの距離との関係が線形性をとるように試料の両端部をカバーガラスにより浮かせることで熱移動を試料両端部に制限した。この方法により電極間の熱起電力はワイヤー長さに比例しゼーベック係数の評価を行うことが可能となった。

この測定方法を用いて、直径 1.90  $\mu$  m、長さ 1,554  $\mu$  m のビスマスマイクロワイヤーの熱電物性測定を行った。ビスマスマイクロワイヤーのゼーベック係数、抵抗率、ホール係数が同一試料にて測定でき、バルクビスマスと同等の輸送係数となった。さらに、現有の測定環境にて測定が困難であった高抵抗のビスマスナノワイヤーに対して、この測定方法を適用することにより、熱電物性を測定し解析することが可能となった。

# Abstract

Bismuth is a semi-metal and is known as a fundamental material in a thermoelectrics that convert heat to electricity directly, and our research group has focused on fabricating a low dimensional density of nanowire structure. We tried to measure the Seebeck coefficient, the resistivity and Hall coefficient using a  $1.90\ \mu\text{m}$  diameter bismuth microwire. Measurements were performed after exposing the side surfaces of the bismuth nanowire and making local contact at the side of it and applying nanofabrication using a dual-beam focused ion beam (FIB) apparatus. Carbon and tungsten electrodes were deposited on the bismuth nanowire to achieve electrical contact by using FIB. The method of carbon deposition were optimized to contact and to protect the surfaces of the bismuth nanowire by using FIB, and tungsten deposition were optimized to wiring between surfaces of the bismuth wire and deposited tungsten/copper film on the template.

To measure the Seebeck coefficient, Bismuth wire embedded in the glass template clamped by two copper blocks using silver epoxy in a suspended condition from quartz sheet. A glass plate was installed under one of the blocks to introduce a temperature difference attached on Cu blocks to directly. The top surface of the template-deposited Cu film was utilized as several electrode pads by an isolation trench using the optimized FIB process. Each electrode pad attached on the side of the wire was connected to the Cu pad using an optimized tungsten/copper film deposited by FIB processing.

We successfully and simultaneously measured the resistivity, magneto-resistivity, Hall coefficient and Seebeck coefficient using a  $1.90\ \mu\text{m}$  diameter individual bismuth wire embedded in a quartz template. Using the measured values, the transport properties were also analyzed using a simple three-dimensional parabolic isotropic two-band model. The estimated values were similar to those for bulk bismuth, because the diameter of the wire was  $1.90\ \mu\text{m}$ .

The nanofabrication method and the proposed approach for measurements can be applied to obtain evidence of quantum effects using much narrower wire which has high-resistance.

# 目次

第1章 序論 .....	1
1.1 熱電変換素子の概要.....	1
1.1.1 日本国内における廃熱回収技術.....	2
1.1.2 熱電変換素子の研究背景.....	4
1.1.3 熱電変換素子を用いたモジュールおよび廃熱回収 .....	5
1.2 これまでの研究動向.....	7
1.2.1 ビスマスナノワイヤーの研究動向.....	7
1.2.2 従来のビスマスナノワイヤーの作製方法.....	9
1.2.3 従来のビスマスナノワイヤーのゼーベック係数と抵抗率の測定方法.....	9
1.2.4 ビスマスナノワイヤーのホール測定方法.....	10
1.3 本研究の目的.....	12
1.4 本論文の構成.....	13
第2章 ビスマスナノワイヤーの作製.....	14
2.1 長さ 1mm 以上のビスマスナノワイヤーの作製.....	14

2.2 長さ 1mm 以上のビスマスナノワイヤーの成形研磨 .....	15
第 3 章 ビスマスナノワイヤーへのナノ加工方法の最適化 .....	17
3.1 イオンプレーティング法によるチタン/銅電極膜の作製 .....	18
3.2 集束イオンビーム装置を用いたビスマスナノワイヤーへのナノ加工の検証.....	21
3.3 ナノ加工によるビスマス-Ti/Cu 電極膜間の電気接合の検証 .....	27
3.4 ナノ加工によるビスマス-Ti/Cu 電極膜間の電気配線方法の検討.....	33
3.5 ビスマスナノワイヤーへのナノ加工の確立 .....	37
3.5.1 電極膜へのリード線配線.....	37
3.5.2 電子ビームにて蒸着したタングステン膜の加熱による損傷.....	39
3.5.3 Ga イオンビームにて蒸着したタングステン膜の最適化 .....	41
3.5.4 電子ビームを用いた保護層としてのカーボン膜の適用 .....	47
3.5.5 ビスマスワイヤーへ電気配線した Ti/Cu 電極膜へのリード線接合.....	54
第 4 章 高抵抗ビスマスナノワイヤーの熱電物性評価.....	57
4.1 熱電物性測定システムの概要 .....	57
4.2 測定システムと試料の結線.....	58
4.3 高抵抗ビスマスナノワイヤーのゼーベック係数評価方法に関する検討 .....	59

4.3.1 絶縁テープを用いたゼーベック係数評価方法に関する検討.....	61
4.3.2 Si ウェハ上にて Ag エポキシ樹脂により銅ブロックを固定した方法の検討.	63
4.3.3 石英ガラス基板上への試料設置に関する検討.....	66
4.3.4 試料を宙吊りに設置した場合の熱起電力測定結果 .....	68
4.3.5 熱起電力測定を用いたゼーベック係数評価 .....	72
4.4 直径 1.90 $\mu\text{m}$ 、長さ 1,554 $\mu\text{m}$ のビスマスマイクロワイヤーの熱電物性測定..	75
4.4.1 四端子抵抗測定結果 .....	75
4.4.2 ホール係数測定結果 .....	77
4.5 直径 1.90 $\mu\text{m}$ 、長さ 1,554 $\mu\text{m}$ のビスマスワイヤーの熱電物性評価 .....	78
4.6 直径 1.90 $\mu\text{m}$ 、長さ 1,554 $\mu\text{m}$ のビスマスワイヤーの熱電物性の温度依存性..	82
4.7 試料のセッティング時のビスマスナノワイヤーへの損傷.....	84
第 5 章 総括 .....	86
5.1 研究のまとめ .....	86
5.2 今後の展望.....	87
謝辞 .....	89
付録 A 集束イオンビーム装置を用いたナノ加工（ミリング） .....	91



付録 B ビスマスナノワイヤーとの電気接合のための石英ガラス鏡面研磨.....	102
参考文献.....	107
発表実績.....	111

# 第 1 章 序論

## 1.1 熱電変換素子の概要

1821 年にトーマス・ヨハン・ゼーベック(Thomas Johann Seebeck)により、図 1.1 のように金属棒内部に温度勾配があるときに金属棒両端間に電位差が発生することを発見した[1-3]。その後、1834 年にジャン・シャルル・ペルチェ(Jean-Charles Peltier)により、異なる 2 種類の金属を接合し電流を流すと接合部にて放熱または吸熱が起き、電流の流れを反転すると吸熱または放熱が発生するペルチェ現象が発見された[1, 2]。ウィリアム・トムソン(William Thomson)により金属に温度勾配のあるときに電流を流すとジュール熱の他に吸熱または放熱が発生するトムソン現象を発見した。これらゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果を熱電効果といい、熱電変換素子材料の主な現象を示している。

熱電変換材料の熱電性能を示す値として、無次元性能指数  $ZT$  が用いられ、式(1.1)で表される。

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \quad (1.1)$$

$T$  は絶対温度[K]、 $\alpha$  は単位温度あたりに発生する熱起電力を表すゼーベック係数[V/K]、 $\rho$  は電気抵抗率[ $\Omega\text{m}$ ]、 $\kappa$  は熱伝導率[W/m]を表す。ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率は材料固有の値であり、熱電変換材料の研究開発の指針となっている。

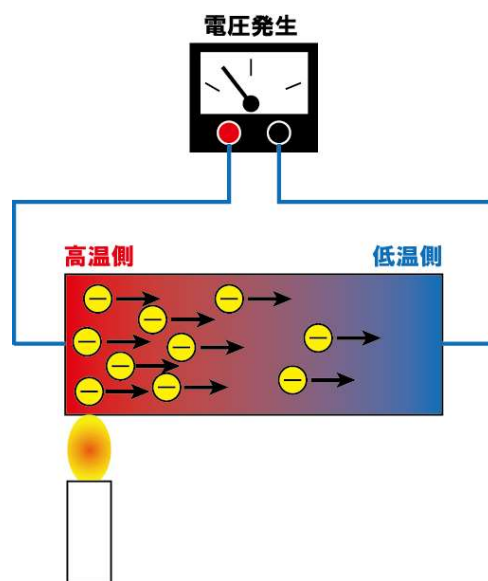


図 1.1 ゼーベック効果の概略図

### 1.1.1 日本国内における廃熱回収技術

日本は石油、天然ガス等の自然エネルギーに乏しく、海外からの輸入に頼らざる得ない状況であることから、経済産業省では、廃熱の再利用に関する研究開発を推進している。日本政府は 2018 年 7 月に「第 5 次エネルギー基本計画」で、2050 年までに温室効果ガスを 80%削減することを目標とし、目標達成のため、エネルギーの転換、脱炭素社会を推進している[4]。しかし、石油、石炭、天然ガス等の一次エネルギーから電気エネルギーの変換時に熱としてエネルギーの一部を利用せずに廃熱しているのが現状である。図 1.2 のように、日本国内の一次エネルギーにおいて、廃熱の約三分之一から二分之一が 200℃以下の低温であることから、第 5 次エネルギー基本計画の中で、この未利用熱エネルギーの有効活用が挙げられている。図 1.3 に示すように熱の使用量を減らす技術「蓄熱・遮熱・断熱」、熱を再利用する技術「ヒートポンプ」、熱を変換して使用する技術「熱電変換・排熱発電」、と大別し、それぞれの技術に対して研究開発が行われ、未利用熱エネルギーを効果的に利用できるような国家をあげて推進している。

未利用熱エネルギーの利用技術の一つとして取り上げられた熱電変換技術は、電気を熱に直接変換できることから、局所的に発熱している箇所、例えば電子機器内のヒートシンクといった様々な熱源から電気として発電可能である。熱電変換素子は、(1)小型化することで様々な場所で利用可能、(2)機械的な駆動部がないため高耐久性が望める、(3)安定した熱源があれば持続的な発電が可能、といった利点がある。しかし熱電変換素子は熱から電気への変換効率が約 10%程度と低いため、宇宙環境や試験的な発電等、特殊かつ限定されたところで利用されていた。現在では、たき火やコンロの温度差から発電する熱電変換素子を利用した商品が市販化されてきており、さらには環境発電(エナジーハーベスティング)によるセンサ駆動・データ送受信の電源として期待されている。しかし、熱電変換素子の最大の課題である、熱を温度に変換する変換効率は約 10%と低いため、熱電変換技術の実用化、普及を目指し、変換効率の改善に関する研究が進められている。

## 国内の一次エネルギー活用状況

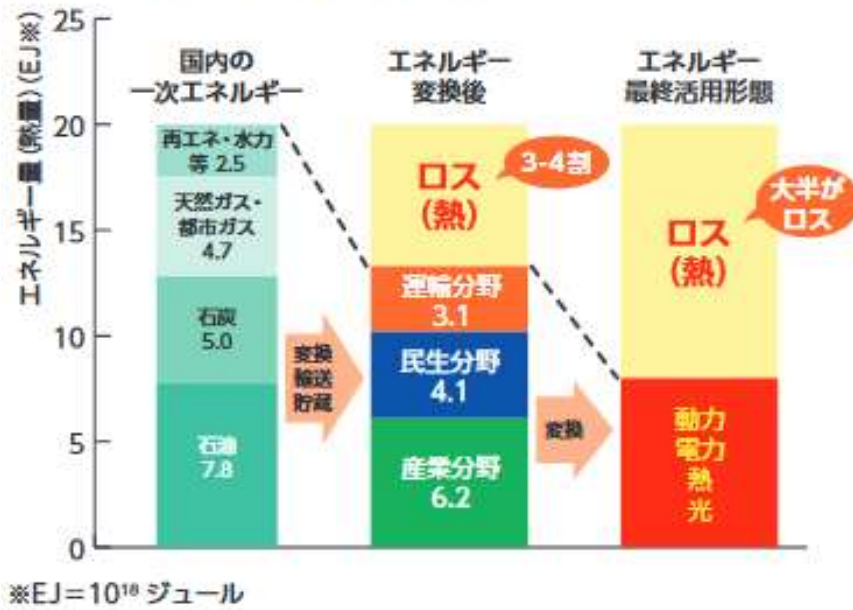


図 1.2 日本国内のエネルギーの活用状況

(出典：資源エネルギー庁 「平成 29 年度 (2017 年度) エネルギー需給実績 (速報)」)



図 1.3 未利用熱エネルギーの活用技術研究開発

([https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP\\_100097.html](https://www.nedo.go.jp/activities/ZZJP_100097.html))

### 1.1.2 熱電変換素子の研究背景

1821年にゼーベック効果が発見されてから、図 1.4 に示すように様々な材料を用いた低温域から高温域に至るまでの熱電変換材料が開発されている[5]。現在では低温側の熱電変換素子を用いたペルチェ素子や熱電モジュールとして実用化・市販されている。しかし、エネルギー変換効率はコンプレッサーに比べて低く、熱電変換素子の性能を改善し、熱からエネルギーの効率的に変換できるよう研究が進められている。熱電変換素子の性能改善方法の一つとして、熱電変換材料の形状を低次元化することにより、無次元性能指数  $ZT$  が改善されるという理論が Dresselhaus らにより報告された[5-7]。その後、様々な研究者からナノワイヤーや超格子に関する研究が盛んに報告されている。[8-25]

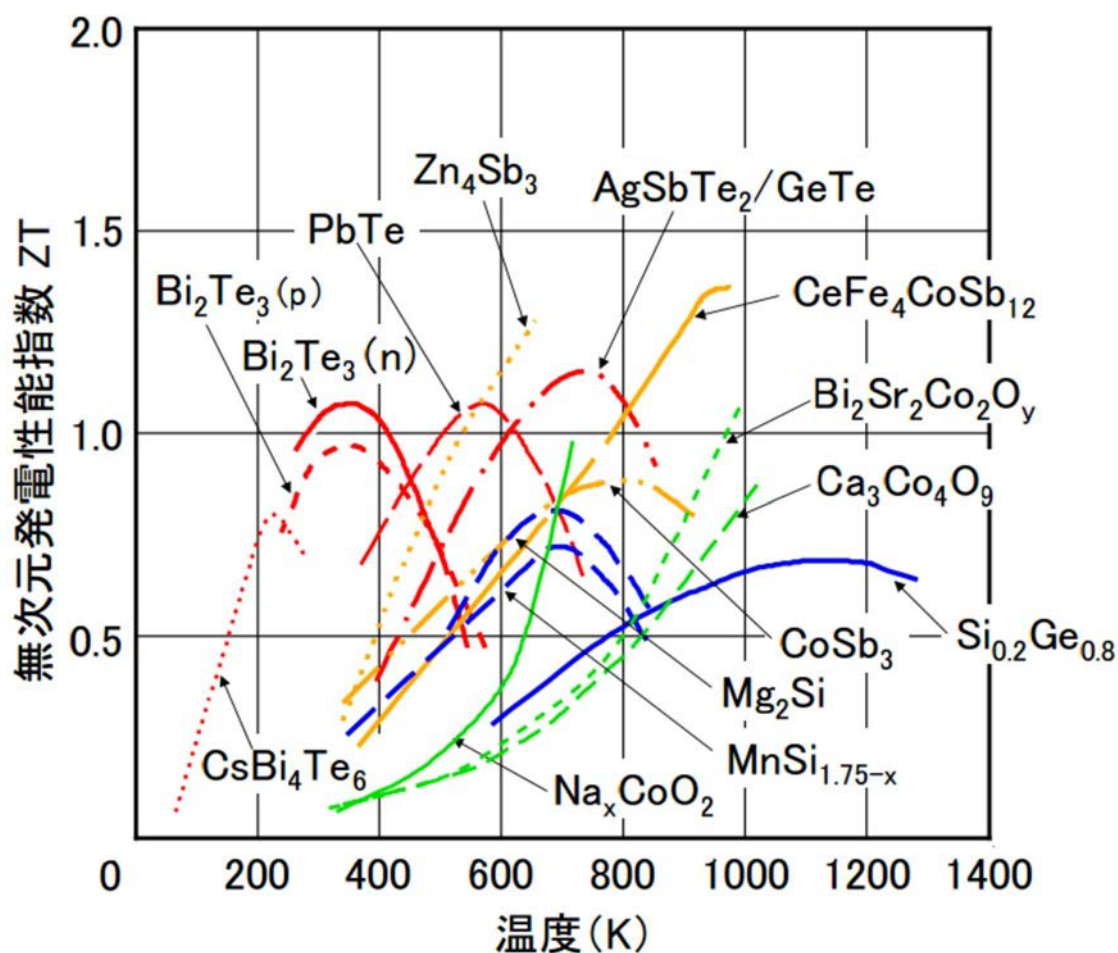


図 1.4 代表的な熱電変換材料の無次元性能指数  $ZT$

### 1.1.3 熱電変換素子を用いたモジュールおよび廃熱回収

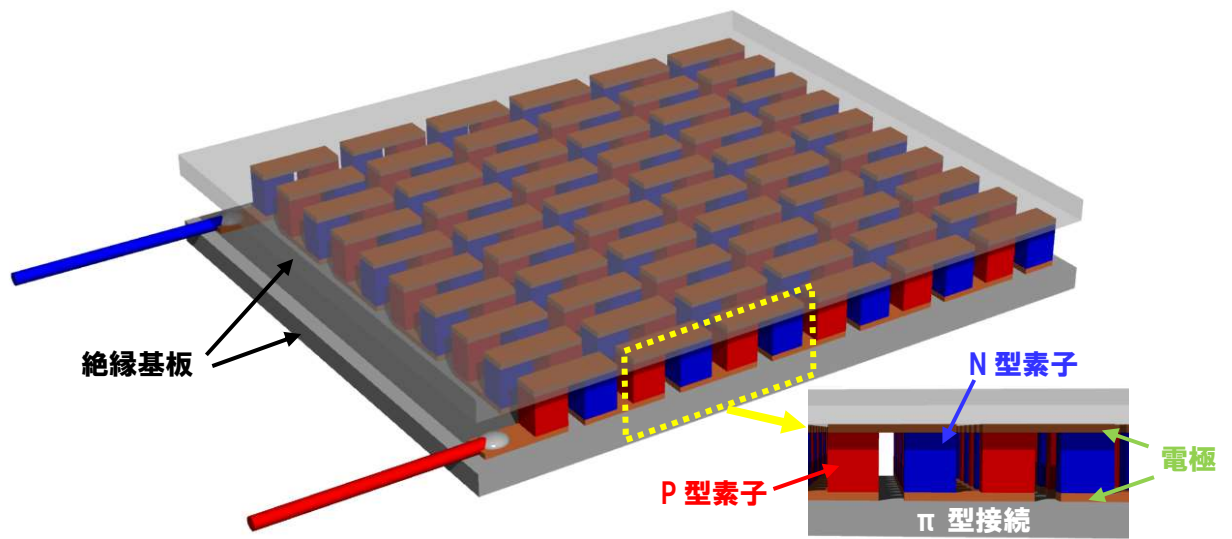
熱電変換素子の有するゼーベック効果を利用し、温度差から電気を直接変換して取り出すことを熱電変換と呼ぶ。熱電変換素子のエネルギー変換効率  $\eta$  は

$$\eta = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1+ZT}-1}{\sqrt{1+ZT}+\frac{T_L}{T_H}} \quad (1.2)$$

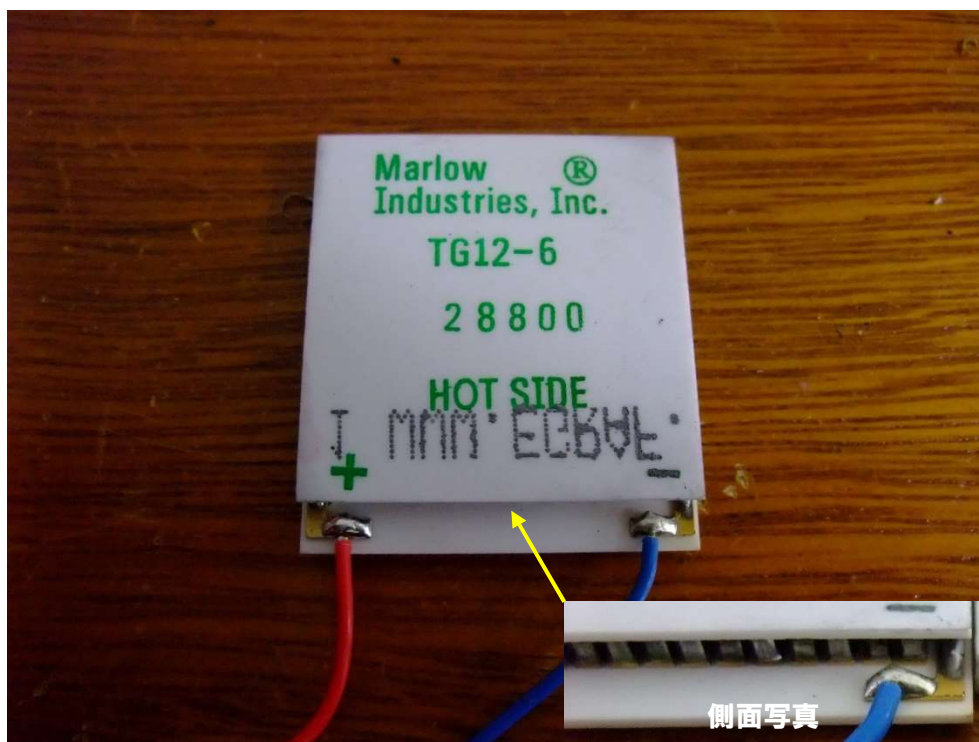
の式で表される[2]。ここで、 $T_H$ は高温側の絶対温度[K]、 $T_L$ は低温側の絶対温度[K]、 $\Delta T$ は高温側と低温側の温度差  $T_H-T_L$ [K]、 $T$ は高温と低温の平均  $(T_H+T_L)/2$ [K]を示す。また、式(1.1)に示すように  $Z$ は性能指数[K<sup>-1</sup>]を表し、この値が大きくなればエネルギー変換効率が大きくなる。市販されている熱電変換素子であるビスマステルルは  $ZT$ が約1であり、高温側が400K、低温側が300Kの場合の変換効率は約4.8%となり、高温側が600K、低温側が300Kの場合の変換効率は約10%となる。

熱から電気へ変換するエネルギー量を大きくするため、熱電変換素子はキャリアとして正孔が支配的なP型素子、電子が支配的なN型素子を直列に接続することにより温度差から電気エネルギーを得る。市販されている熱電変換モジュールは図1.5(1)のようにP型およびN型を交互に複数の素子を直列接続することで、大きな出力が得られる。図1.5(2)のように熱電変換素子のモジュールは直列に接続した複数の素子をアルミナ基板のような熱伝導率の高い絶縁基板にて挟み込み固定し、リード線を接続してモジュール化された構造をとっている。

熱電変換モジュールの応用例の一つとして、図1.6に示すようにキャンプで薪などを燃やしたときの炎の熱をヒートシンクにて伝導させ熱電変換モジュールに温度差を与えて電気に変換して取り出し、変換した電気を電子回路により一定電圧を出力する機構を搭載したキャンプ用品が販売されており、スマートフォンへの充電が可能となっている。熱電変換モジュールの利用範囲として、屋外で電気が望めないような状況での利用も広がり始めている。さらに、昨今の自然災害発生時に連絡方法としてSNSの有効性が話題となったが、通信機器の充電方法の一つとして熱電変換モジュールは電気がない避難場所での利用が期待できる。



(1) 熱電変換モジュールの外観図



(2) 市販されている熱電変換モジュール写真

図 1.5 熱電変換モジュールの構造



図 1.6 熱電変換モジュールを利用したキャンプ用品  
(<https://www.bioliteenergy.jp/>)

## 1.2 これまでの研究動向

### 1.2.1 ビスマスナノワイヤーの研究動向

熱電変換材料として最も基本的な材料であるビスマスは、単結晶の研究からバンド構造等の物性についてよく知られている。また、フェルミ波長が長いことから量子閉じ込めに適していると考えられ、理論計算から材料の低次元化により性能指数が向上するという理論が示されている[6,7,15]。

これまでに表 1.1 に示すようにナノワイヤーのゼーベック係数と抵抗率を同一試料で測定した実験結果が報告され、ホール係数および磁気抵抗の測定について報告されてきた[16-25]。測定結果からキャリアの振るまいが次第に解析されてきたが、バルクの実験結果等の他の文献値を解析に用いているのが現状である。同一試料にて測定されたゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を測定した結果は報告されていない。






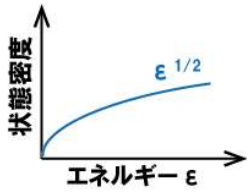
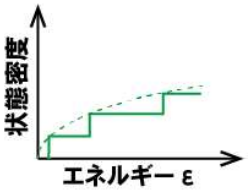
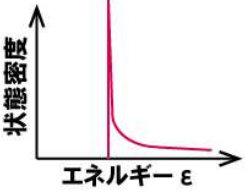






	バルク	ナノシート	ナノワイヤー
熱電物性			
状態密度			
ゼーベック係数 $\alpha$ [V/K]	—	上昇 	上昇 
電気抵抗率 $\rho$ [ $\Omega\text{m}$ ]	—	上昇 	上昇 
熱伝導率 $\kappa$ [W/mK]	—	低下 	低下 
性能指数 $Z$ [ $\text{K}^{-1}$ ]	—	$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ による	$Z = \alpha^2 / \rho \kappa$ による

図 1.7 バルクおよびナノ構造における状態密度と熱電物性の比較

表 1.1 報告されたビスマスナノワイヤーの測定結果

文献	ワイヤー直径	長さ	抵抗または 抵抗率	ゼーベック係数	ホール係数
<i>Kai Liu et al.</i> <i>Phys. Rev. B</i> <b>58</b> , 14681(1998)	200nm~2 $\mu\text{m}$	---	1.6 $\Omega$	---	---
<i>J. Heremans et al.</i> <i>Phys. Rev. B</i> <b>59</b> , 12579(1999)	200nm	50 $\mu\text{m}$	0.14 $\Omega$	-30 $\mu\text{V/K}$	---
<i>T.E. Huber et al.</i> <i>Phys. Rev. B</i> <b>60</b> , 16880(1999)	6nm	55 $\mu\text{m}$	0.21 $\mu\Omega\text{m}$	---	---
<i>Yu-Ming Lin et al.</i> <i>Appl. Phys. Lett.</i> <b>81</b> , 2403(2002)	40~65nm	---	---	-54 $\mu\text{V/K}$	---
<i>T.W. Comelius et al.</i> <i>J. Appl. Phys.</i> <b>100</b> , 114307(2006)	150nm~1 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$	3.15 $\mu\Omega\text{m}$	---	---
<i>Wooyoung Shim et al.</i> <i>Nano Lett.</i> <b>9</b> , No.1, 18(2009)	100~600nm	100 $\mu\text{m}$	1.29 $\mu\Omega\text{m}$	---	---
<i>M. Murata et al.</i> <i>Appl. Phys. Lett.</i> <b>94</b> , 192104 (2009).	850nm	---	1.31 $\mu\Omega\text{m}$	-57 $\mu\text{V/K}$	---
<i>M. Murata et al.</i> <i>J. Electron. Mater.</i> <b>39</b> , No. 9, (2010)	593nm	1.87 $\mu\text{m}$	1.35 $\mu\Omega\text{m}$	-59 $\mu\text{V/K}$	---
<i>M. Murata et al.</i> <i>Nano Lett.</i> <b>17</b> , No.1, 110(2017)	700nm	2.69mm	1.26 $\mu\Omega\text{m}$	---	-0.633 $\text{cm}^3\text{C}^{-1}$

### 1.2.2 従来のビスマスナノワイヤーの作製方法

ナノワイヤーの作製技術は、様々な方法が開発されてきた[8-12]。例えば、種となる物質を基板の上に配置しガスを基板に照射し、化学反応によりガスを構成する原子を種物質に一方方向へ物質を成長させることによりナノワイヤーを作製する化学気相法がある[8,9]。または、陽極酸化法は、アルミニウム基板にアルマイト処理を行うことにより図 1.7 のような多孔質アノード酸化皮膜を形成させ、ナノホールに物質を蒸着により堆積させてナノワイヤーアレイを作製し、蒸着により熱電材料を空孔に詰め込む方法がある[10-12]。しかし、上述の二つの方法ではアルミ板の厚さが  $10\sim 200\mu\text{m}$  程度と薄いため、作製したナノワイヤーの長さは  $200\mu\text{m}$  未満となることから熱電変換材料に大きな温度差を与えることが困難である。さらに効率よく熱から電気を取り出すために、何百～何千本のナノワイヤー全てに良好な接触抵抗の小さい電気接合を行う必要があることから、実用化へのハードルは高いと考えられる。

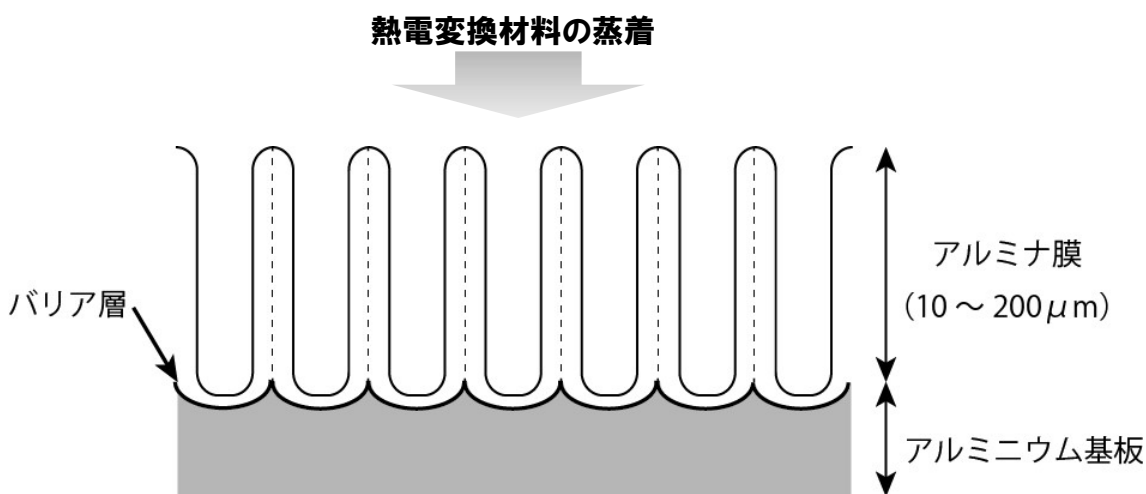


図 1.7 陽極酸化法によるナノワイヤーアレイの作製方法

### 1.2.3 従来のビスマスナノワイヤーのゼーベック係数と抵抗率の測定方法

ビスマスナノワイヤーの熱電特性を測定するため、我々研究グループは石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤー両端部を成形・鏡面研磨し、両端部にイオンプレーティングにより大気開放することなく連続で Ti、Cu を順次蒸着し積層した。両端部と銅板とバインダーとして銀ペーストを用いて焼結して電氣的に接続し、図 1.8 のようにセッティングし、ゼーベック係数および抵抗率を測定した[23,26-29]。しかし、抵抗測定は二

端子測定のため、銅板自体の抵抗、および銅板-バインダー-ビスマスナノワイヤー間に発生する接触抵抗が抵抗値に含まれるため、抵抗率測定を行うには、二端子測定法から四端子測定法による抵抗測定に変更する必要があった。

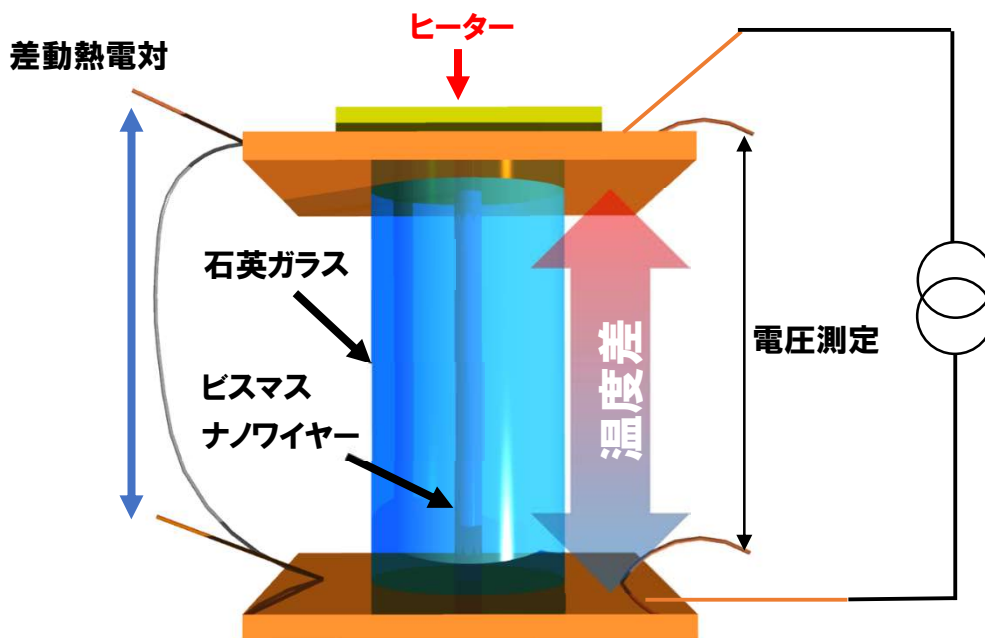


図 1.8 ビスマスナノワイヤーの熱起電力測定方法概略図

#### 1.2.4 ビスマスナノワイヤーのホール測定方法

上述の二端子測定により、ビスマスナノワイヤーの熱起電力および抵抗の測定が可能となった。さらに、集束イオンビーム装置を用いたナノ加工により、石英ガラステンプレートに覆われたビスマスナノワイヤーに対してホール測定および四端子法による抵抗測定が可能となる電気接続を行い、ホール測定および四端子測定法を行った[24,30,31]。ビスマスナノワイヤーを有する石英ガラステンプレートの両端面および側面部に対して鏡面研磨し、側面部はレーザー顕微鏡を用いて側面研磨面とビスマスナノワイヤー表面の間が数  $\mu\text{m}$  となるよう調整した。イオンプレーティング法にてチタンを 100nm、銅を 1,000nm、研磨面に成膜し、ナノ加工によりビスマスナノワイヤーの側面に合計 6 カ所、両端部 2 カ所にナノ加工による電気配線を行い、Ti/Cu 電極膜に電気配線した。金線を Ti/Cu 電極膜に Ag エポキシ樹脂にて焼結し配線した。このナノ加工によりビスマスナノワイヤーへの電氣的なコンタクトが可能となり、四端子測定法

によるホール測定および磁気抵抗率が行われた [24,25,32-35]。

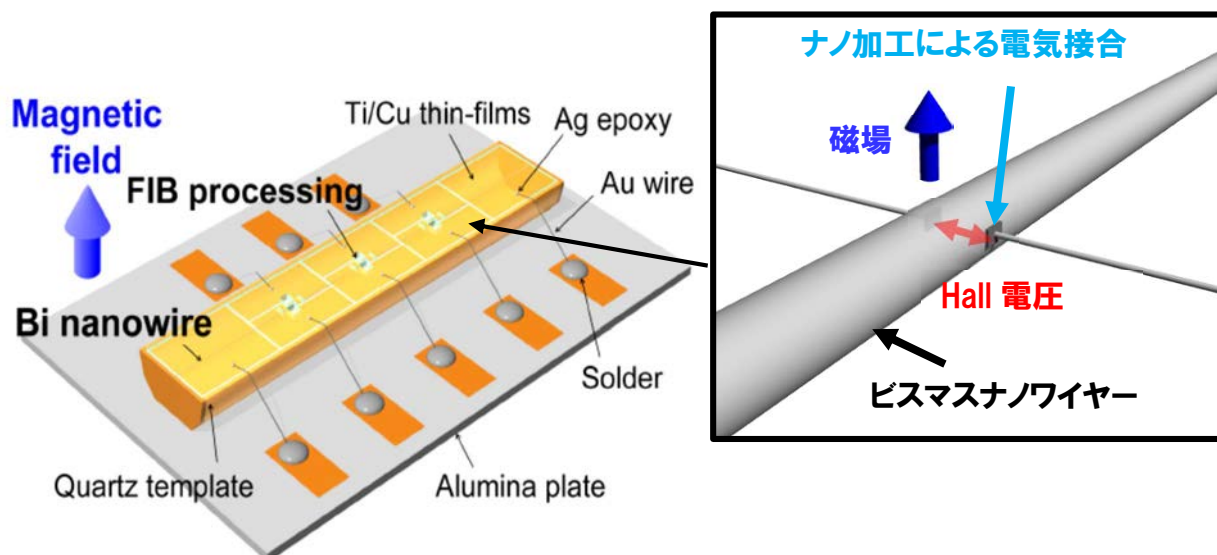


図 1.9 ホール測定および4端子法による磁気抵抗測定概略図[25]

### 1.3 本研究の目的

従来のビスマスナノワイヤーの研究において、キャリアの振る舞い等を議論するために測定結果としてゼーベック係数や抵抗率を用いて議論してきた。しかし測定結果では熱電物性の一部を他の文献値から引用しており、測定結果をより深く議論するためには同一試料の熱電物性を測定し、測定値から評価を行うこと重要である。これまでの研究では村田らの報告[24,25,30,31]により、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーに集束イオンビーム装置を用いたナノ加工により、四端子抵抗測定およびホール係数のおよび磁気抵抗率の測定に成功した。しかし、測定したビスマスナノワイヤーのキャリアの振る舞いについて解析するには、ゼーベック係数の測定結果が重要である。そこで、ホール係数、抵抗率、磁気抵抗率だけでなく、さらにゼーベック係数が測定可能な測定方法を検討した。

また、ホール測定を行うにあたり、ナノ加工は必須となるが、村田らの報告にはナノ加工に関するプロセスであるミリングや蒸着のナノ加工条件に関して詳細について言及されていなかった。加えて集束イオンビーム装置の機種の違いにより加工条件が異なることや装置の仕様によりナノ加工が制限される可能性があり、ナノ加工のプロセスにおける設定や条件を明確にする必要があった。本研究ではナノ加工の最適化・確立を行うため、集束イオンビーム装置により蒸着したタングステン膜とビスマスが良好な電気接続を行うための加工設定条件を洗い直し、蒸着した電気配線の電気抵抗を低減するよう蒸着条件を求めた。

確立したナノ加工方法を用いて、ビスマスナノワイヤーの長さ方向に温度差を与えて熱起電力を測定しゼーベック係数の評価方法を検討する。直径の小さく高抵抗なビスマスナノワイヤーに対し、この測定方法を用いることにより、現在の測定環境では熱起電力の測定が困難になることが想定されることから、ビスマスナノワイヤーのナノ加工を施した間の距離に発生した熱起電力を測定することによりゼーベック係数の評価可能な測定方法を確立する。

この測定方法を確立するため、量子閉じ込め効果の発現しないバルク特性を有する直径の大きなビスマスワイヤーを用いる。直径  $1.90\ \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554\ \mu\text{m}$  のビスマスワイヤーに用いることにより、ワイヤーの長さ方向に温度差を与え、ワイヤー距離と温度差が比例するようにゼーベック係数、抵抗率、磁気抵抗率、ホール係数の測定結果からキャリア移動度の評価を行う。この測定方法を用いることで、高抵抗のビスマスナノワイヤーの熱電物性を測定することが可能となり、量子閉じ込めによりキャリアの振る舞いやキャリア濃度を解析することが可能となることが期待される。

## 1.4 本論文の構成

第 2 章では、直径  $1\ \mu\text{m}$  未満の空孔を有する石英ガラステンプレートを用いたビスマスナノワイヤーの作製方法について説明し、作製したビスマスナノワイヤーの試料にナノ加工を行う前の成形・研磨方法について説明した。

第 3 章では、石英ガラステンプレートに覆われたビスマスナノワイヤーのビスマスの露出加工および露出箇所への電気接合を行うためのナノ加工方法について説明した。石英ガラス表面に電極パッドになる Ti/Cu 電極膜の成膜条件を説明し、ナノ加工により石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤー側面を露出する方法を述べる。露出したビスマスと Ti/Cu 電極膜を電気配線するためのタングステン膜の成膜方法および電子ビームによる蒸着、および Ga イオンビームによる異なった蒸着条件による電気抵抗値（二端子法）を比較し、さらに加熱によるタングステンおよびカーボン膜の変化を確認し、最適な蒸着条件および蒸着膜の構成を評価した。

第 4 章では、ビスマスナノワイヤーの同一試料を用いて、ゼーベック係数、抵抗率、ホール係数について同時に測定を行うことができるよう、ビスマスナノワイヤーの長さ方向に温度差を与えたときのセッティング方法を検討し測定を行った。より直径の小さなビスマスナノワイヤーの抵抗値は大きくなることから、現有測定機器の性能限界を超えてしまうことが予想された。そこで、ワイヤー両端部の熱起電力を測定するのではなく、複数の箇所へナノ加工を施したビスマスナノワイヤーのナノ加工間の熱起電力を現有電子計測器測定した。ビスマスナノワイヤーの距離に比例するように試料をセッティングし、測定したナノ加工間の距離から温度差を算出し、ゼーベック係数を評価可能な手法を確立した。確立した測定方法を用いて、バルク特性を有する直径  $1.90\ \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーを測定し、ビスマスバルクの特性を有する結果を得ることで測定方法が良好であることを確認した。またゼーベック係数、抵抗率、ホール係数の測定結果を用いて、ビスマスマイクロワイヤーのキャリア移動度を評価した。

付録 A では、使用する集束イオンビーム装置の特性や、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤー側面を露出するまでのミリング加工の最適プロセスについて説明した。

付録 B では、石英ガラステンプレート中のビスマスナノワイヤーの探索とナノ加工を行うための鏡面研磨面方法および研磨条件について説明した。

## 第2章 ビスマスナノワイヤーの作製

量子効果を利用して熱電変換素子の無次元性能指数を改善するため、基本的な熱電変換材料であるビスマスを用いて、ビスマスを直径 $1\ \mu\text{m}$ 未満の円柱形に整形したナノワイヤーを作製した。

### 2.1 長さ 1mm 以上のビスマスナノワイヤーの作製

ナノワイヤー形状の熱電変換素子の研究は盛んに行われているが、陽極酸化法により作製したナノワイヤーは、長さが数十～数百 $\mu\text{m}$ と短いため、長さ方向へ温度差を与えることが困難である。

そこで、我々研究グループでは、ビスマスナノワイヤーの鑄型となる、直径 $1\ \mu\text{m}$ 未満、長さ 1mm 以上のナノホールを有する石英ガラステンプレートを作製した。作製方法および洗浄方法の詳細については、本研究室修了生で現産業技術総合研究所の村田正行氏の学位論文を参照していただきたい[35]。

石英ガラステンプレートを用いたビスマスナノワイヤーの作製方法は図 2.1 および下記の通りである。

- ① 洗浄・乾燥した石英ガラステンプレートを高純度 99.9999%のビスマスとともにガラス管に入れて真空中にて $340^\circ\text{C}$ に加熱した。
- ② 熔融したビスマスに石英ガラステンプレートを沈めた状態でアルゴンガスを導入し、100MPa の高圧下で約 1 ヶ月から 3 ヶ月かけながら空孔内に熔融したビスマスを圧入した。
- ③  $340^\circ\text{C}$ から室温になるまで冷却し、空孔内のビスマスを冷却・固化してビスマスナノワイヤーを作製した。
- ④ 金槌にてガラス管を割り、作製したビスマスナノワイヤーを有する石英ガラステンプレートを固化したビスマスの塊の中をカッターにて削り出し取り出した。

以上の工程により、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーを作製した。石英ガラスで覆われたビスマスナノワイヤーは、(1)サイズが大きくなり取り扱いや作業が容易、(2)静電気や過電流により発生したジュール熱の石英ガラスへ拡散による焼損の抑制、(3)大気に暴露させないことによるビスマスの酸化防止、のメリットが得られた。

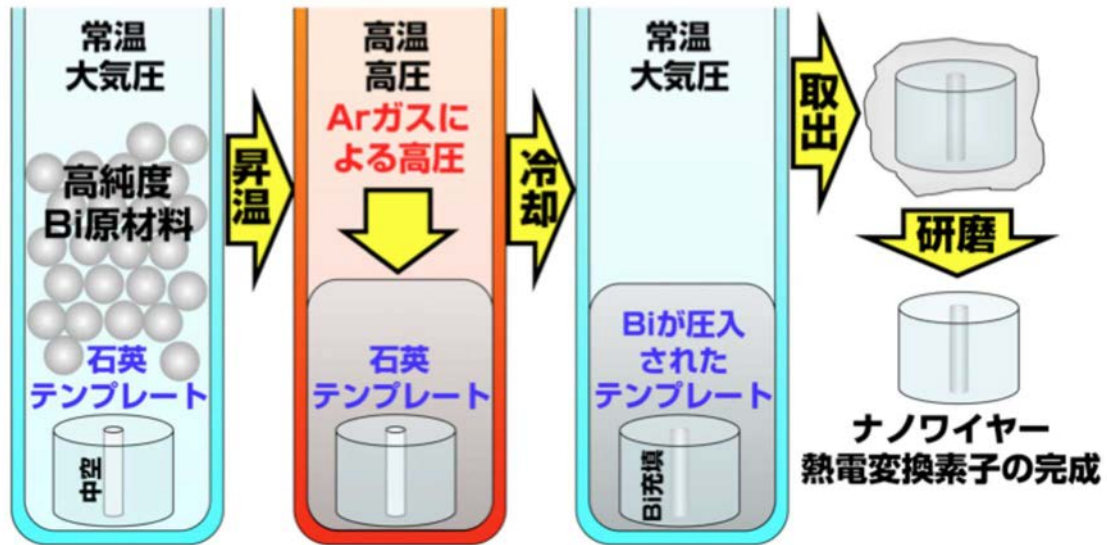


図 2.1 ビスマスナノワイヤーの作製方法

## 2.2 長さ 1mm 以上のビスマスナノワイヤーの成形研磨

石英ガラステンプレートに圧入したビスマスワイヤーの試料について、両端部および側面の研磨を行った(図 2.2)。研磨方法の詳細に関して、付録 B を参照していただきたい。

- ① ビスマスを溶融、圧入した試料をワックスにて研磨治具に固定し、粗い紙ヤスリにて純水を流しながら石英ガラステンプレートの側面を回転研磨機にて粗研磨し、ワイヤーと研磨面が  $20\sim 30\ \mu\text{m}$  の距離になるまで研磨した。
- ② 細かい紙ヤスリに変更して研磨し、ワイヤーと研磨面が約  $10\ \mu\text{m}$  の距離になるまで純水を流しながら回転研磨機にて研磨し、粗研磨による研磨面の粗さを低減した。
- ③ IC パッドを用いて研磨剤 (COMPOL50) を流しながら鏡面研磨し、ワイヤーと研磨面が約  $5\ \mu\text{m}$  になったら研磨を終了する。清潔な不織布などで純水を流しながら試料に付着した研磨材を洗い流した。
- ④ 試料両端部の面をビスマスナノワイヤーに垂直になるように紙ヤスリにて粗研磨、細研磨を行い、研磨剤にて鏡面研磨を行った。



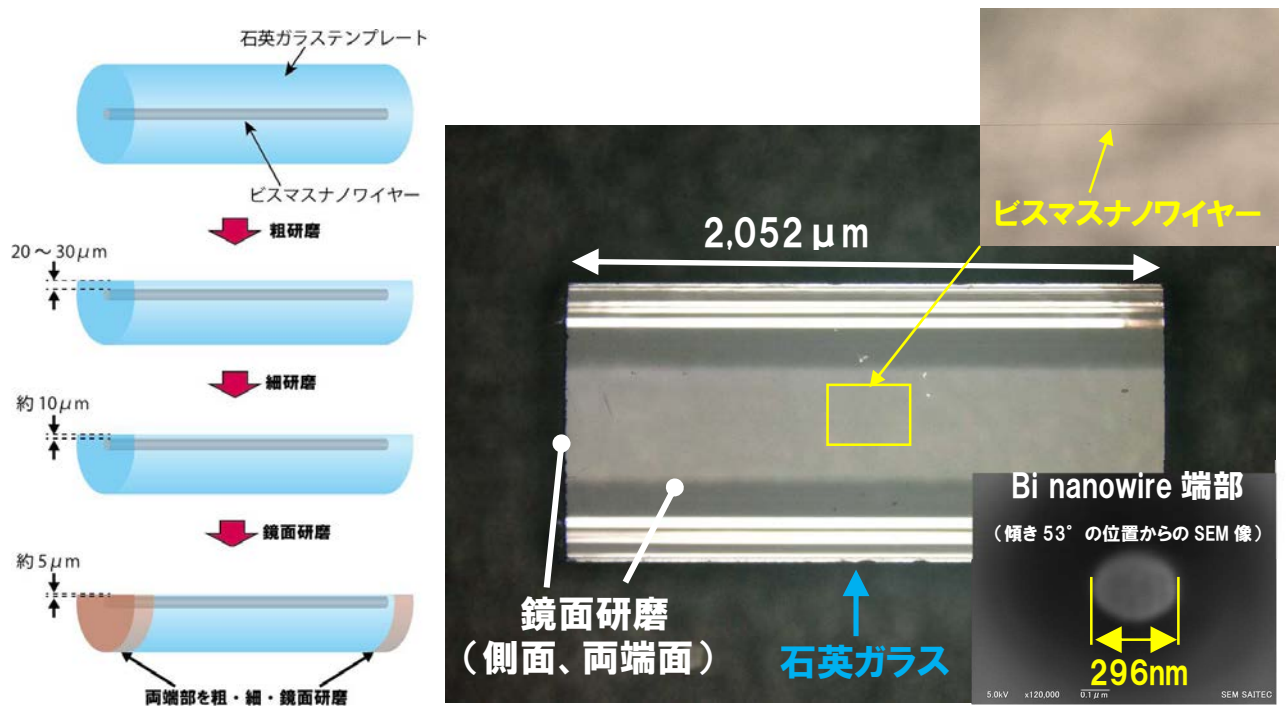


図 2.2 成形研磨したビスマスナノワイヤー

## 第 3 章 ビスマスナノワイヤーへのナノ加工方法の最適化

作製したビスマスナノワイヤーの熱電物性測定を実施するために、電気接続を行った。そのプロセスを図 3.1 に示す。ビスマスナノワイヤー側面から数  $\mu\text{m}$  まで鏡面研磨を行った後、純水にて拭き取り洗浄した。その後、アセトンを用いて超音波洗浄し、研磨面にイオンプレーティング法にて Ti/Cu 電極膜を蒸着した。Ti/Cu 電極膜は、集束イオンビーム装置にてナノ加工を行うためのチャージアップ防止のための導電膜であり、かつパターン加工を施すことでビスマスナノワイヤーとリード線との電気接合のための電極パッドとした。Ti/Cu 電極膜を蒸着した研磨面を集束イオンビーム装置の Ga イオンビームにてミリングし、石英ガラス中のビスマスナノワイヤーの位置を SEM 像から特定した。さらにミリングによりビスマス表面を露出させ、パターン形成した電極パッドとビスマス間を蒸着・配線し電気接続を行った。

上述のプロセスの加工方法および加工条件の最適化についての詳細を以下に説明する。

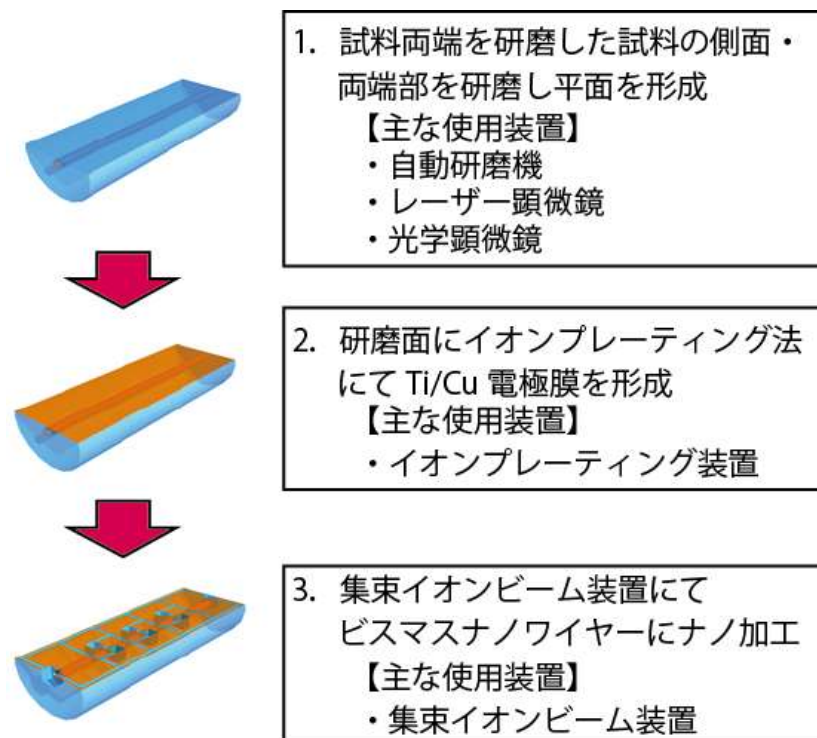


図 3.1 成形研磨からビスマスナノワイヤーのナノ加工までのプロセス概略図

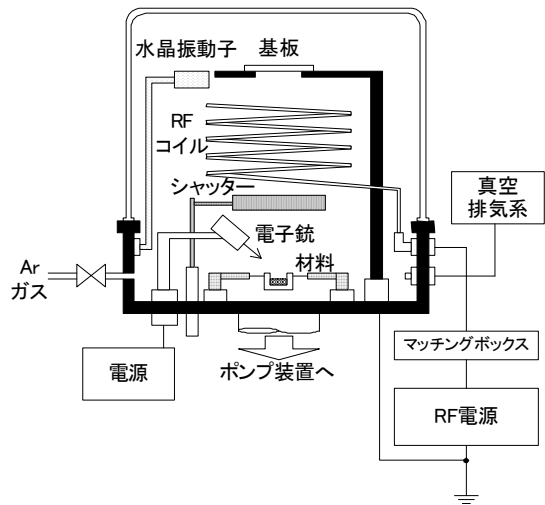
### 3.1 イオンプレーティング法によるチタン/銅電極膜の作製

石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーへのナノ加工には、集束イオンビーム装置を用いるが、電子ビームによるチャージアップ防止やビスマスとの配線先となる電極として、試料の研磨面に金属膜を成膜する必要がある。そこで、イオンプレーティング法を用いて電極膜を作製した。イオンプレーティング法を用いることにより、アルゴンプラズマによるイオンアシストにより蒸発させた金属原子を正電荷に帯電させ、バイアス電圧により金属原子を加速させて基板に密着性の良好な膜を作製することが可能である。我々研究グループではビスマスナノワイヤー両端部に電気接合した実績のあるイオンプレーティング法を用いたバリア層となるチタン上に電気接合の容易な銅を蒸着した二重構造を有する電極膜(Ti/Cu 電極膜)を採用した。石英ガラスとの良好な密着性を有するチタンの上に、電気的抵抗が低くかつ Ag ペーストやはんだ、ワイヤーボンディングといった配線が容易な電極膜を作製した。

チタンおよび銅の蒸着方法の詳細については下記の通りである。

- ① チャンバー内ドーム基板ホルダに試料を、二個のるつぼにそれぞれチタン、銅を入れてハースにセッティングした。
- ②  $5 \times 10^{-4}$  Pa の高真空までチャンバー内を減圧した。
- ③ チャンバー内に Ar ガスを 10ml/min 導入した。
- ④ 基板にバイアス電圧-100V 印加し、RF コイルにて 100W の高周波プラズマを発生させ、アルゴンプラズマを基板に暴露させることによる基板洗浄を 10 分行った。
- ⑤ シャッターを閉じた状態にて、るつぼ内のチタン、銅に電子ビームを照射して溶融させた。
- ⑥ 基板洗浄後、高周波プラズマを維持した状態にて、シャッターを開放してチタンを電子ビームにて蒸発させて成膜速度 0.5nm/min にてチタンを 100nm 膜厚になるまで蒸着した。
- ⑦ 大気開放せずにアルゴンプラズマを維持した状態で銅を 1.0 nm/min の成膜速度にて 500nm 膜厚になるまで蒸着した。
- ⑧ 成膜後、基板、電子銃およびターゲットを 15 分冷却し、試料を取り出した。

この電流の流れやすい電極膜を蒸着することにより、集束イオンビーム装置での高エネルギーの電子ビームおよび Ga イオンビームを使用してもチャージを抑制することが可能になった。



(a) イオンプレーティング装置の概略図



(b) 使用したイオンプレーティング装置  
(日本電子製 SIP-650)

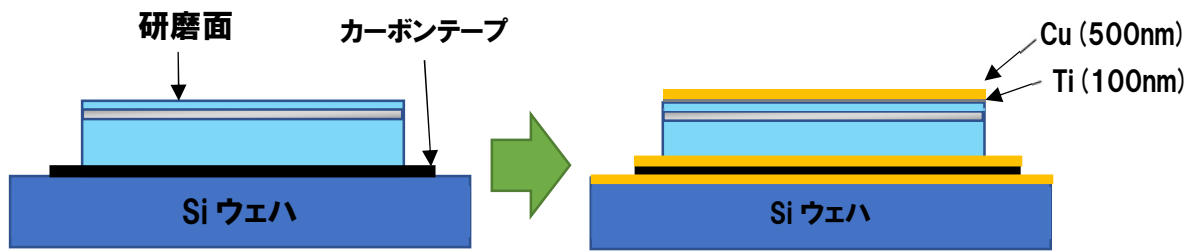


(c) チタン蒸着時の写真



(d) 銅蒸着時の写真

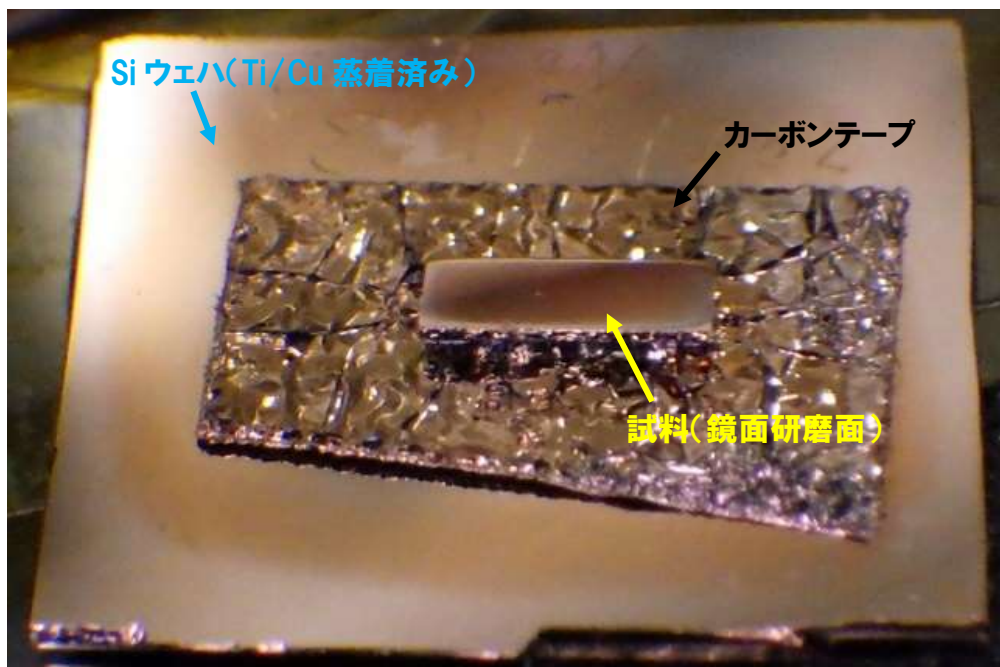
図 3.2 イオンプレーティング装置を用いた Ti/Cu 電極膜蒸着



(1) 研磨面を上面になるように試料を Si ウェハ上に接着剤またはカーボンテープで固定

(2) 試料の研磨面にイオンプレーティング法にて Ti/Cu 蒸着

(a) Ti/Cu 電極膜成膜のための試料のセッティング概略図



(b) Ti/Cu 電極膜蒸着後の試料

図 3.3 試料の Ti/Cu 電極膜蒸着のための固定方法および蒸着後の写真

## 3.2 集束イオンビーム装置を用いたビスマスナノワイヤーへのナノ

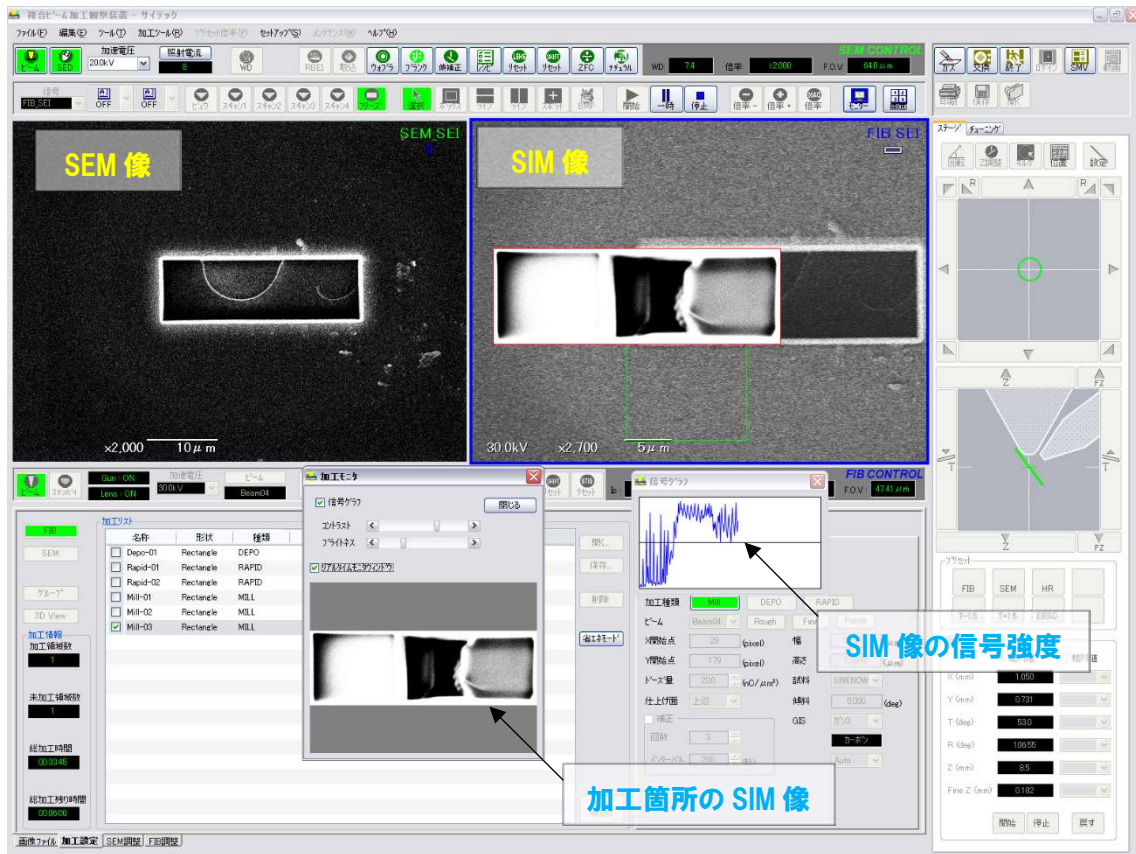
### 加工の検証

ナノ加工を行うにあたり、はじめに本研究にて使用する集束イオンビーム装置にて試料へのナノ加工であるミリングおよび蒸着を行い、改善・改良する必要があるかを検証した。ナノ加工に使用する集束イオンビーム装置(図 3.4) (日本電子製、型式:JIB-4600F)は、ガスカートリッジ(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( $C_9H_{16}Pt$ ))を交換し電子ビームまたは Ga イオンビームのいずれかを選択・照射することによりカーボン膜、タングステン膜、プラチナ膜を蒸着可能である。本研究では、カーボン膜およびタングステン膜の蒸着を採用した。

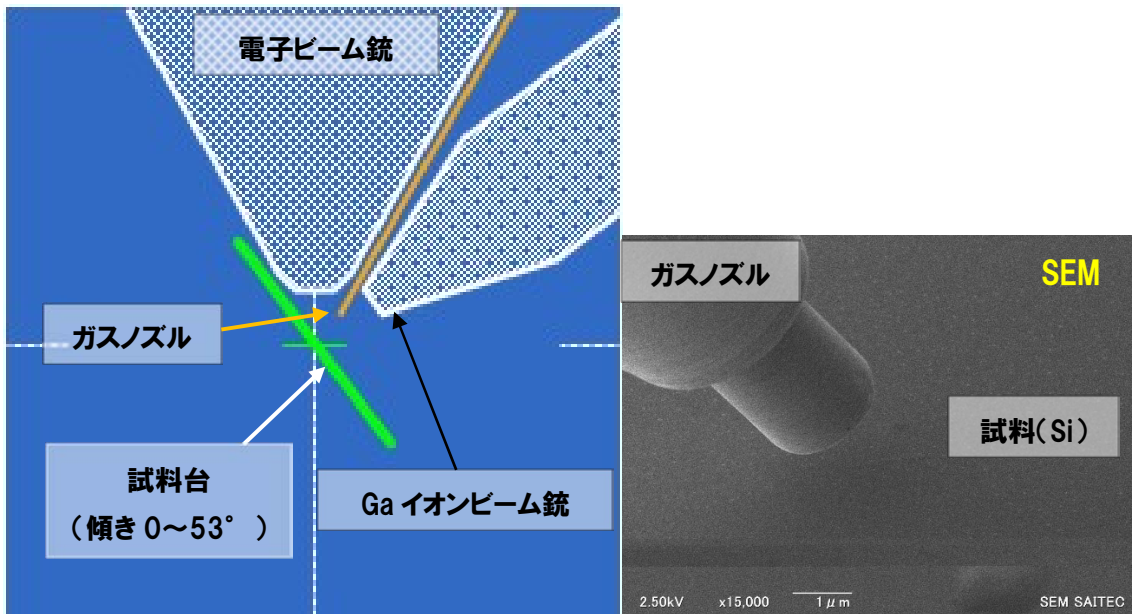
ナノ加工を行うにあたり、図 3.5(1)の操作画面を用いて、SEM 像および SIM 像にて加工箇所や観察箇所を確認し、SIM 像にミリングや蒸着を行う箇所を点、線、矩形により指定して各箇所に加工条件を設定した。Ga イオンビームによるミリング・蒸着加工中に検出する二次電子の信号強度や加工箇所の SIM 像を観察しながら加工状況、加工の異常等がないか否か信号の大きさにより判断した。また、図 3.5(2)から観察・加工する試料の位置・傾きと電子ビーム銃、Ga イオンビーム銃、ガスノズルの配置を示す。ナノ加工では、試料を立体的に加工することが必要となり、試料台を回転させたり  $0\sim 53^\circ$  まで傾けたりすることによりナノ加工箇所の観察や位置を変更してナノ加工を行った。



図 3.4 収束イオンビーム装置(日本電子製 JIB-4600F)



(1) 集束イオンビーム装置操作画面



(2) 電子ビーム銃、Ga イオンビーム銃、ガスノズル、試料の位置関係

図 3.5 集束イオンビーム装置の概要

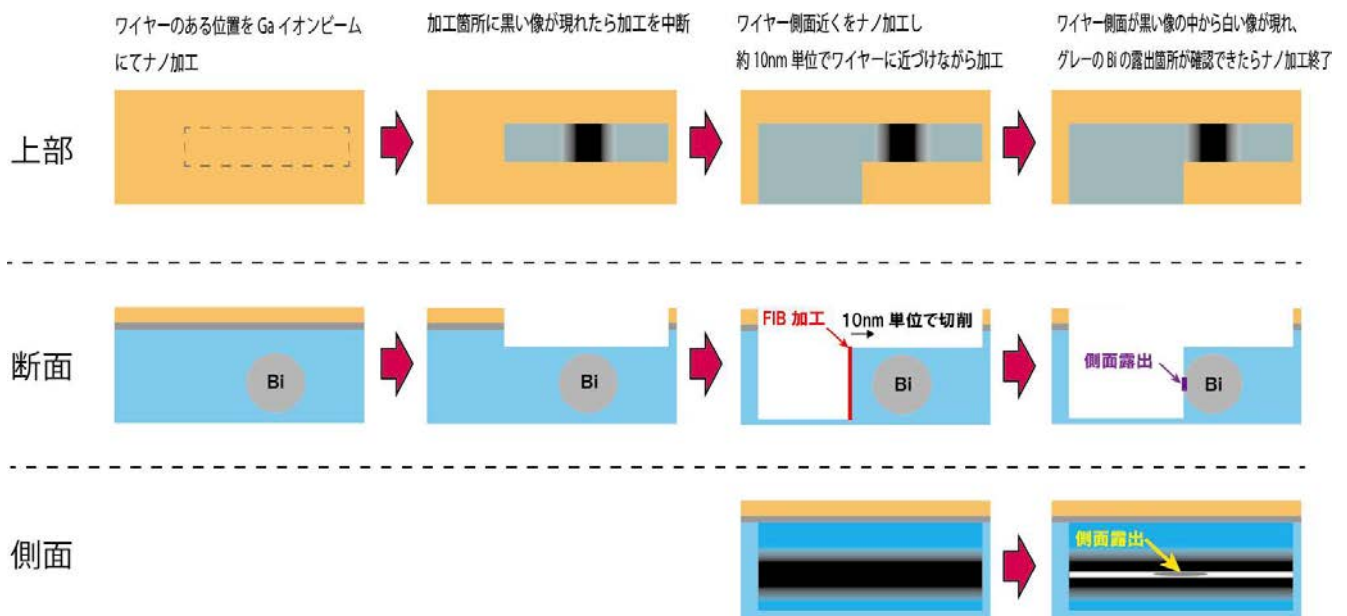
石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーの試料をそのまま集束イオンビーム装置にセットすると、チャージアップにより SEM 像および SIM 像にノイズが現れたりするため、電気伝導度の良好な Ti/Cu 電極膜を蒸着した試料を使用しナノ加工を行った。Ti/Cu 電極膜を蒸着した試料へ良好な電気接続を行うため、報告[25,30,31,35]を参考に集束イオンビーム装置の Ga イオンビームを用いて、Ti/Cu 電極膜を蒸着した研磨面に図 3.6 のようにミリングし、SEM 像にて確認しながらビスマスワイヤー側面表面を露出させた。

ビスマスナノワイヤーへの電気接合方法として、報告[25,35]では、石英ガラスから露出させたビスマス上に電子ビームにてカーボン膜を蒸着し、その上に Ga イオンビームにてタングステン膜を蒸着したが、本研究では、露出させたビスマスへのダメージのない電子ビームによるタングステン蒸着を試みた。カーボン膜は高抵抗のため電気接合には向かないことから[35]、タングステン膜を蒸着し、ビスマスナノワイヤーへの電気接合を行うことを検証した。

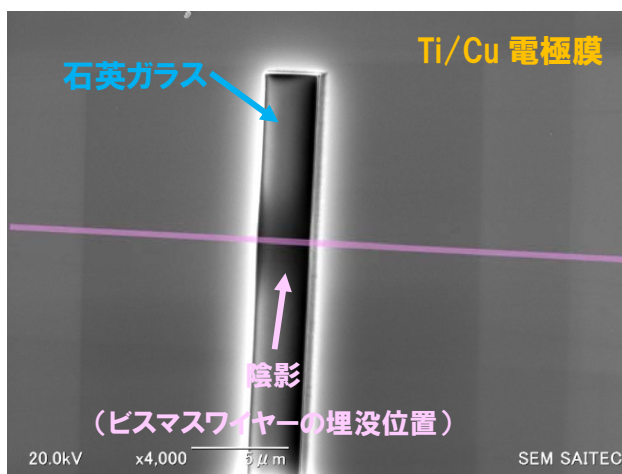
石英ガラステンプレートから露出させたビスマスナノワイヤーとの電気接続を行うため、図 3.7 のように集束イオンビーム装置のイオンビームおよび電子ビームを利用したタングステン膜を蒸着することにより、ビスマスナノワイヤー露出箇所と Ti/Cu 電極膜間の電気配線を試みた。過去に実験した結果から、タングステンヘキサカルボニル ( $W(CO)_6$ ) を詰めたガスカートリッジを交換して 52°C に 1 時間加熱し、真空チャンバー内にガスを導入して  $1 \times 10^{-3}$  Pa 程度にした。蒸着するための電子ビーム設定を加速電圧 5.0kV、照射電流 5pA、 $1 \mu m^2$  あたりに 600 秒照射とし、図 3.7 のようにタングステン膜の蒸着を行い、配線に成功した

ナノ加工時にドリフトによる SEM 像の不鮮明さがなく確認され、さらに SEM 像の陰影からナノ加工時にビスマスナノワイヤーが石英ガラス中に埋没している位置の特定できた。ビスマスの露出箇所も SEM 像のコントラストおよびブライツネスを調整することによりわずかなビスマスの露出を捉え、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤー側面部のビスマス露出面もコントラストにより鮮明に確認した。本装置を用いてのミリングによりビスマスナノワイヤーの露出に成功した。

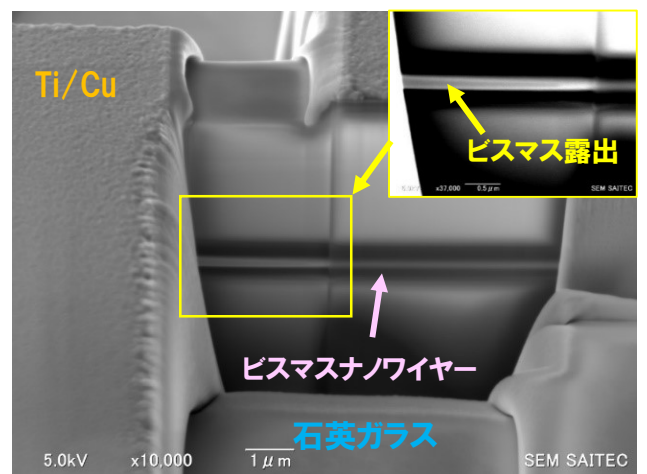




(1) 石英ガラスに覆われたビスマスワイヤーの露出方法概略図

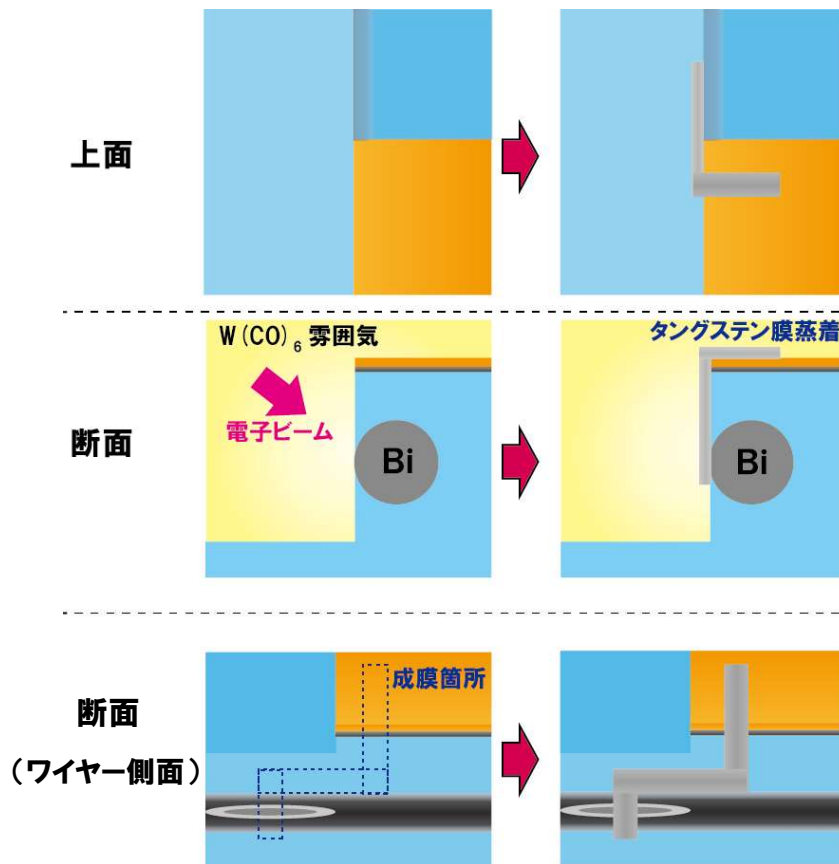


(2) 試料上面からみたワイヤー埋没箇所の特

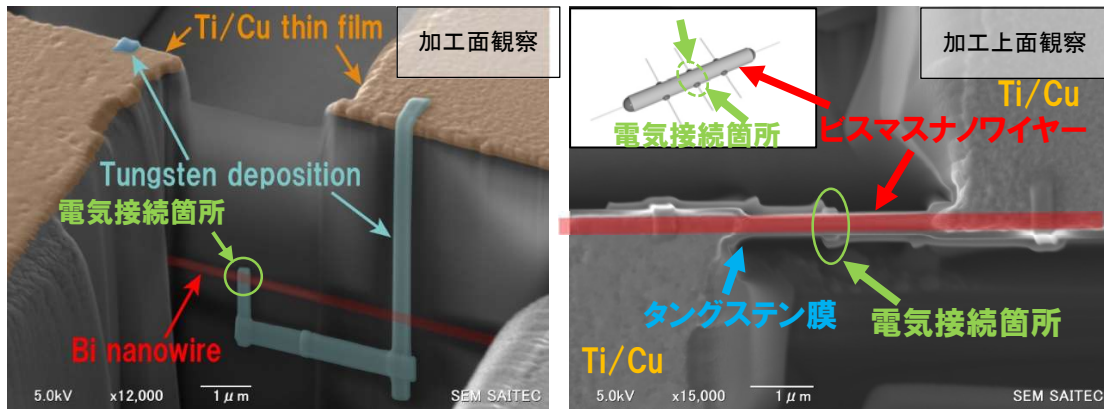


(3) 側面から見たナノ加工によるビスマスナノワイヤーの露出

図 3.6 ナノ加工を用いたビスマスナノワイヤーの側面露出方法



(1) ナノ加工を用いたビスマスナノワイヤーと Ti/Cu 電極膜との電気接合概略図

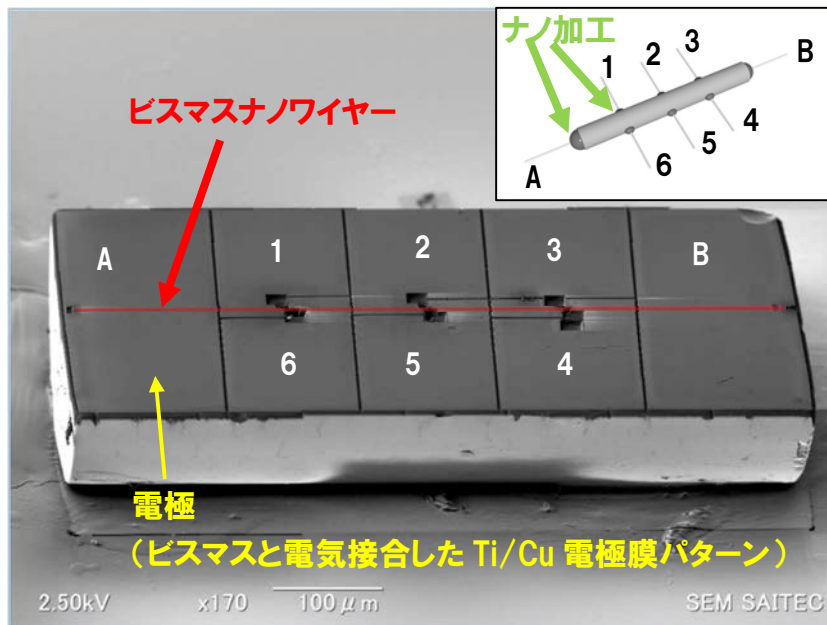


(2) ナノ加工による電気接続(側面像)

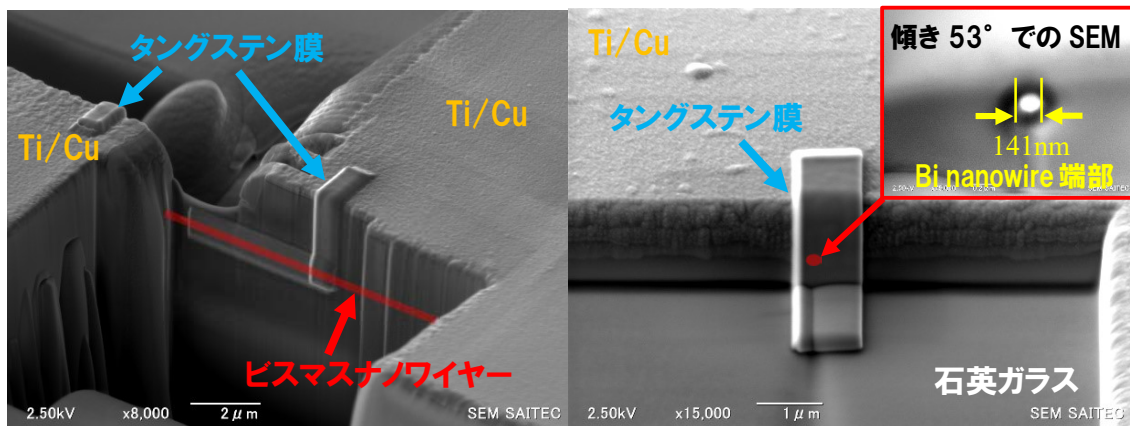
(3) ナノ加工による電気接続(上面像)

図 3.7 ビスマスナノワイヤーへのナノ加工

また、ビスマスナノワイヤーの露出面からタングステン膜により配線した Ti/Cu 電極膜を Ga イオンビームによりパターン状にミリング加工を行い、ナノ加工を施したビスマスナノワイヤーと電子計測器に接続する電極パッドにした。図 3.8 のようにビスマスナノワイヤーへの電気配線は、ワイヤー端部に 2 箇所、ワイヤー側面に 3 箇所、さらに対になるように反対が側に 3 箇所の計 6 箇所にナノ加工を行った。ビスマスナノワイヤーへの電気接合箇所と電極膜の位置関係は図 3.8 の右上図に対応させた。ナノ加工を施すビスマスナノワイヤー露出部と Ti/Cu 電極膜間の電気接合では、導通不良または高抵抗により電子計測器で良好に計測できないことが発生した場合、他の導通の良好な箇所間にて測定ができるように合計 8 箇所にナノ加工を行った。



(1) ビスマスナノワイヤーにナノ加工しパターン形成した試料



(2) ワイヤー側面のナノ加工

(3) ビスマスワイヤー端部のナノ加工

図 3.8 ナノ加工したビスマスナノワイヤー

以上の結果から、使用した集束イオンビーム装置を用いることにより本研究のナノ加工にて必要な下記の事項が成功し、ナノ加工が可能であることを実証した。

- (1) 石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーの位置を特定
- (2) 石英ガラス内のビスマスナノワイヤーの側面を露出
- (3) ナノ加工したビスマス露出部と Ti/Cu 電極膜間のタングステン膜蒸着による配線
- (4) ナノ加工による Ti/Cu 電極膜へのパターン形成

### 3.3 ナノ加工によるビスマス-Ti/Cu 電極膜間の電気接合の検証

ナノ加工した図 3.8 のビスマスナノワイヤーのナノ加工箇所が電氣的に接続されたか否か導通試験を行った。図 3.9 のようにナノ加工電気接続した箇所と接続した Ti/Cu 電極膜のパッドに直径  $50\ \mu\text{m}$  の銅線をピンセットで固定し各電極間 2 カ所に銅線先端を接触させることにより、ビスマスナノワイヤー間に導通があるか直流電圧表示のテスターにて確認した。テスター表示が  $0.0\text{mV}$  になった時を導通あり、電圧が発生したときを導通不良と判定することとし、結果が表 3.1 となりすべて導通不良となった。しかし、電極 A-B 間に交流電流を通電したところ電流が流れたことから、ビスマスとタングステン間に何かしら静電容量となる絶縁物が介在したものと推定する。

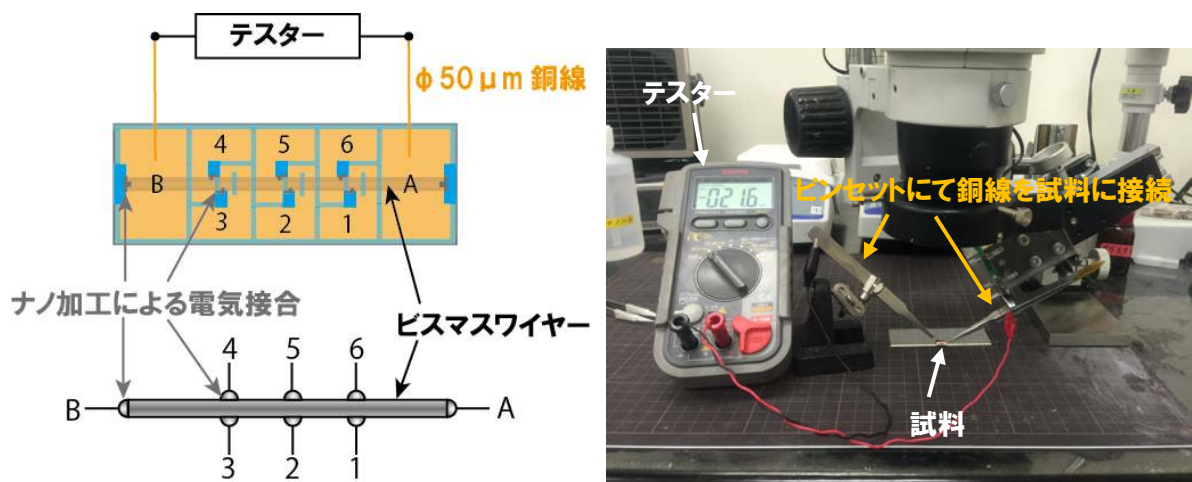


図 3.9 ビスマスナノワイヤーへのナノ加工による電気接続概略図

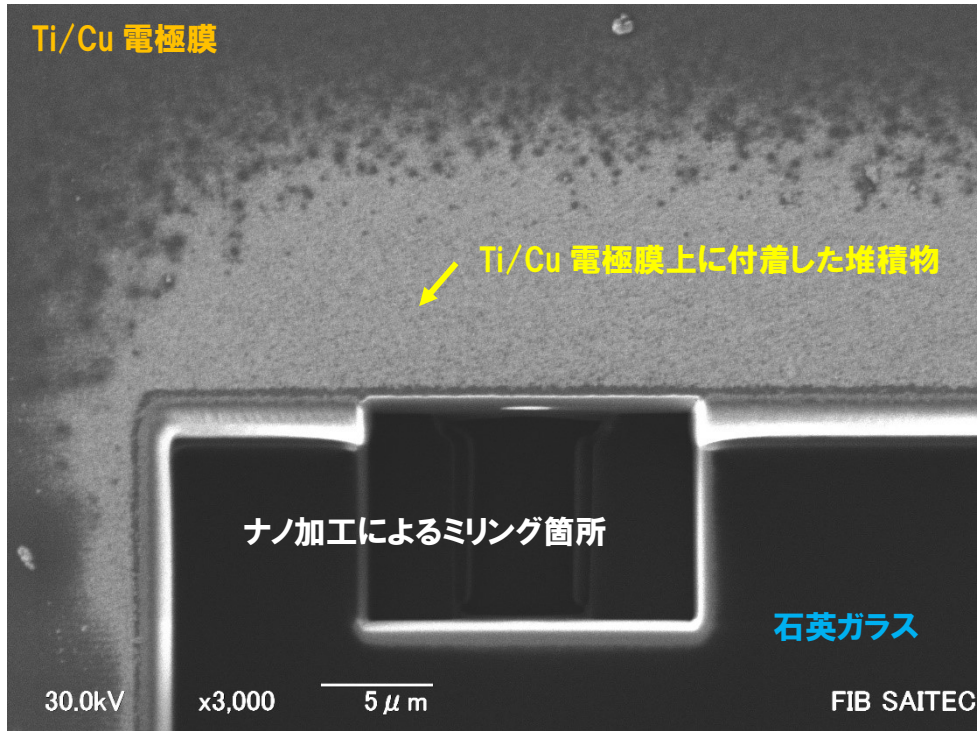
表 3.1 各電極間の導通試験結果

電極	A	B	1	2	3	4	5	6
A	---	×	×	×	×	×	×	×
B	---	---	×	×	×	×	×	×
1	---	---	---	×	×	×	×	×
2	---	---	---	---	×	×	×	×
3	---	---	---	---	---	×	×	×
4	---	---	---	---	---	---	×	×
5	---	---	---	---	---	---	---	×
6	---	---	---	---	---	---	---	---

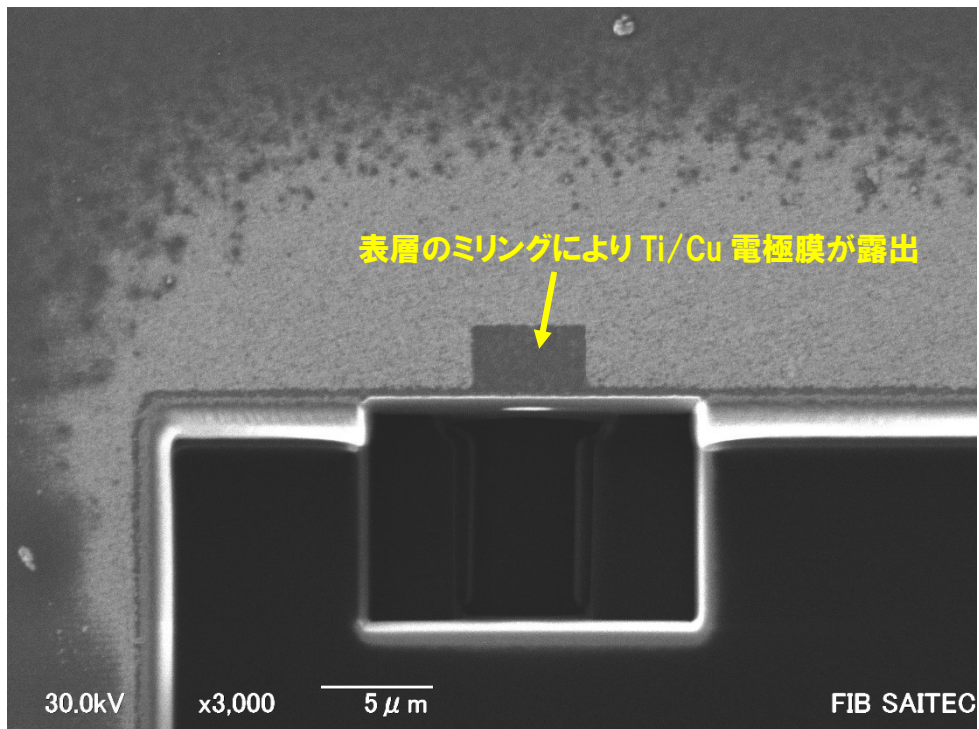
○:電極間にて導通あり    ×:電極間にて導通なし

石英ガラスをミリング後の試料を SIM 像にて観察したところ、図 3.10(1)の像が現れた。ミリング加工箇所周辺に何かが堆積したようになっており、石英ガラスに Ga イオンが衝突し石英ガラスがスパッタされ加工箇所周辺に石英ガラスの粒子が付着したことが考えられる。

堆積物除去のため、Ga イオンビームにて表層をミリングした結果を図 3.10(2)に示す。白く堆積したものが消え、表面に銅と同じコントラストが現れたことから、この堆積物が絶縁体となりビスマスと Ti/Cu 電極膜との電気接合を阻害したものと推定される。



(1) 石英ガラスミリング直後の SIM 像



(1) Ga イオンビームを用いた堆積物除去後の SIM 像

図 3.10 ナノ加工箇所周辺に発生した堆積物と思われるもの (SIM 像)

ナノ加工した電気接続部に直流電流が流れなかった原因が図 3.10 の堆積物か否かを確認するため、Ga イオンビームにより Ti/Cu 電極膜表層を除去しなかった電極と除去した電極の間の導通確認試験を行った。図 3.11 のように直径  $1.95\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーの両端 2 カ所、側面 2 カ所にナノ加工によるビスマスマイクロワイヤーと Ti/Cu 電極膜間へタングステン膜蒸着による電気接続を行った。電極 A、1 はビスマスマイクロワイヤーと Ti/Cu 電極膜との間を電子ビームにてタングステン膜を蒸着し、電極 B、2 は Ti/Cu 電極膜表層を Ga イオンビームによりミリングして除去した後に Ti/Cu 電極膜の箇所とビスマスマイクロワイヤーを電子ビームにてタングステン膜を蒸着し電気接合を行った。この Ti/Cu 電極膜表層除去を行いビスマスマイクロワイヤーと電気接合した試料を用いて、導通試験を行った。各 Ti/Cu 電極膜間の導通テストは表 3.2 となり、Ti/Cu 電極膜表層をミリングにより除去したことにより、ビスマスマイクロワイヤーと Ti/Cu 電極膜との間で導通が良好な結果が得られた。

図 3.12(1)のように、ナノ加工による電気接合箇所の Ti/Cu 電極膜表層を除去し、電気接続の改善を行った。また、光学顕微鏡にて Ti/Cu 電極膜表層を除去した箇所の色が加工しない箇所に比べて変わっていたことから、表面が酸化されたものと思われる。この銅の酸化層や、Ti/Cu 電極膜表層に付着したほこりや、ミリングによる絶縁物の堆積物は電気抵抗の増大や電気絶縁につながる可能性があるため、Ga イオンビームにて除去を除去し、図 3.12(2)のようにパターン形成した Ti/Cu 電極膜表層を Ga イオンビームにて  $100\sim 200\ \mu\text{m}$  角のサイズで除去した。

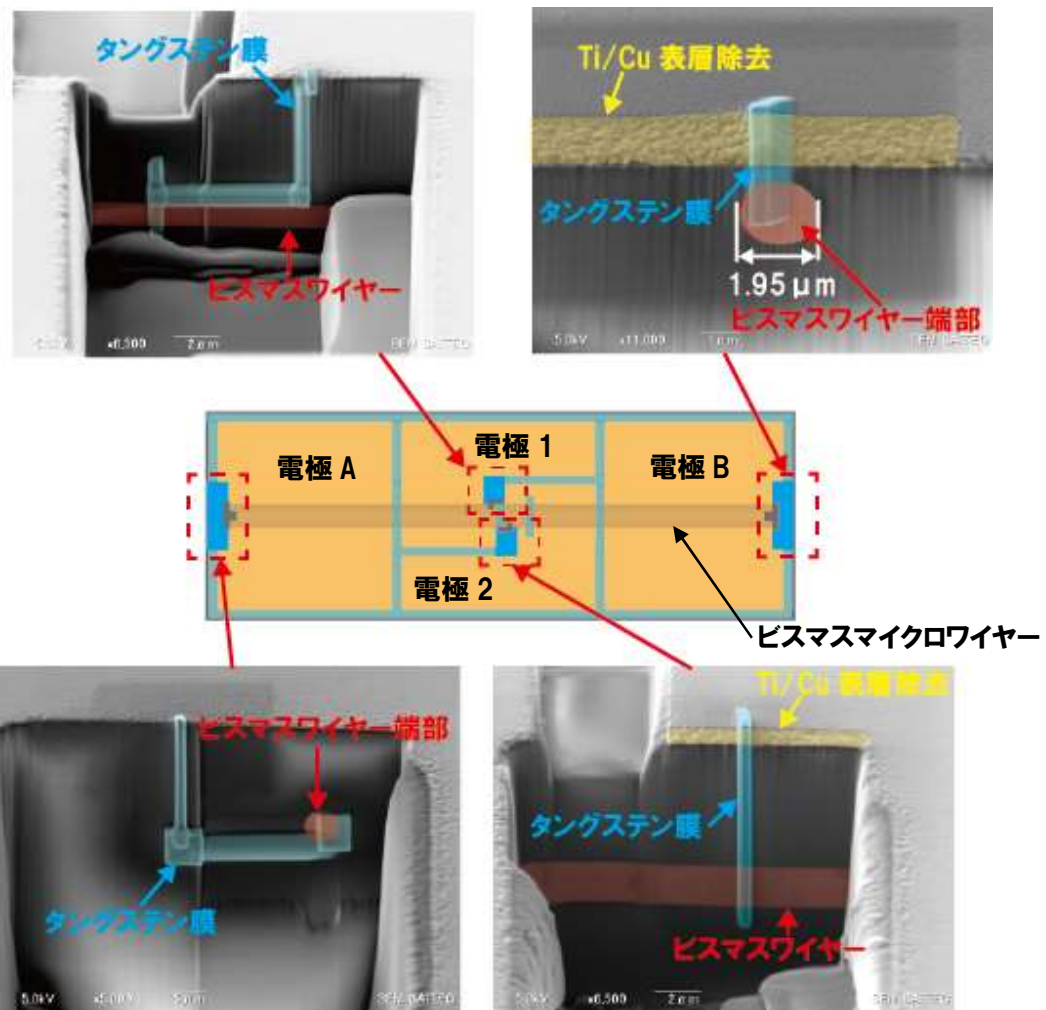


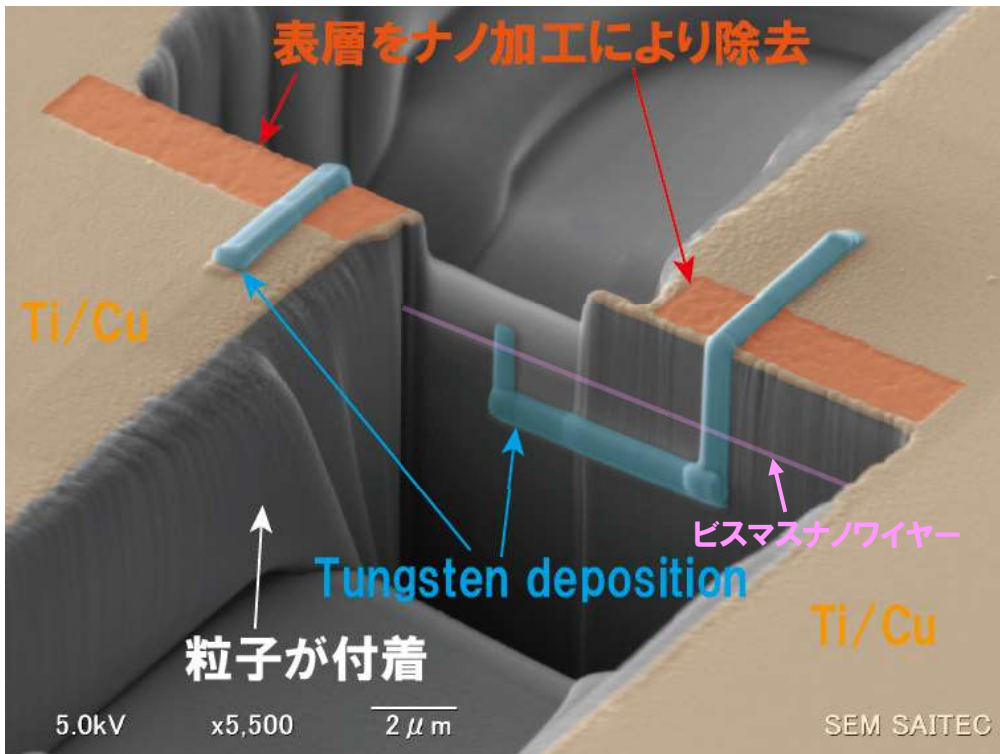
図 3.11 Ti/Cu 電極膜表層除去の有無による導通確認試料

表 3.2 ナノ加工により電気接合した電極間の導通試験結果

電極	A	B (表層除去)	1	2 (表層除去)
A	---	×	×	×
B (表層除去)	---	---	×	○
1	---	---	---	×
2 (表層除去)	---	---	---	---

○: 電極間にて導通あり    ×: 電極間にて導通なし





(1) Ga イオンビームにより Ti/Cu 電極膜表層を除去しナノ加工した SEM 像



(2) Ti/Cu 電極膜の表層を除去した SEM 像

図 3.12 Ga イオンビームを用いて Ti/Cu 電極パターン表層を除去したときの SEM 像

### 3.4 ナノ加工によるビスマス-Ti/Cu 電極膜間の電気配線方法の検討

村田らの報告[25,35]では、露出させたビスマスナノワイヤー側面箇所にはカーボン膜を電子ビームにより成膜した後に Ga イオンビームによりタングステン膜を成膜しビスマスの露出箇所と Ti/Cu 電極膜間を接続したが、より良好な電気接続方法として、電子ビームによるタングステン膜単体の配線に置き換えることを示唆した。これは、使用した集束イオンビームの制約上、ビスマスを露出する集束イオンビーム装置とタングステンを蒸着する装置が異なったことから、露出したビスマスの酸化を抑制するためにカーボン膜で露出部を保護し、装置を変えて Ga イオンビームでタングステン膜を蒸着せざるを得なかった。そのことから表 3.3 のようにナノ加工でのビスマスと電極膜間を電子ビームで蒸着する方法を提示している。しかし村田らの報告では、Ga イオンビームによりタングステン膜を蒸着したことから、蒸着時に Ti/Cu 電極膜表層の堆積物をミリングしたため、Ti/Cu 電極膜上に現れる堆積物による導通不良が起きなかったものと考えられる。そこで、石英ガラスのミリングにより Ti/Cu 電極膜表層に現れた堆積物は導通に大きな影響を与えたことから、Ti/Cu 電極膜との電気接合箇所全てに表層除去のミリング加工を行うこととした。

次に、ナノ加工にてビスマスと Ti/Cu 電極膜間を局所的に電気配線するため、蒸着条件の検討を行った。本研究で使用した日本電子製集束イオンビーム装置(型式: JIB-4600F)では、ガスカートリッジに詰められた化学物質(フェナトレン( $C_{14}H_{10}$ )、タングステンヘキサカルボニル( $W(CO)_6$ ))を加熱・気化させ、チャンバー内を高真空  $1 \times 10^{-4}$ Pa から約  $1 \times 10^{-3}$ Pa の状態にした。装置の電子ビームまたは Ga イオンビームのいずれかを選択して試料に蒸着したい箇所やビームの強さ等を設定することにより、カーボン膜またはタングステン膜、プラチナ膜の 3 種類が蒸着可能である。本装置の電子ビームを用いてタングステン膜形成をビスマスナノワイヤーの測定に適用し、測定可能か否か検証した。

集束イオンビーム装置を用いた蒸着方法や条件について文献を参考にし[36-42]、ナノ加工の条件設定を検討した。条件設定として、蒸着膜の抵抗を低減することを基準として実験を行った。

表 3.3 報告されたナノ加工と改良案との比較表

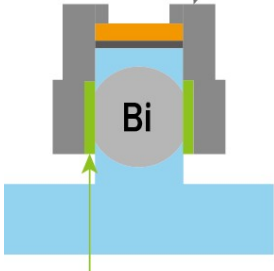
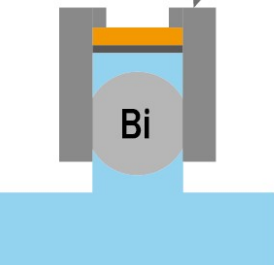
項目	報告されたナノ加工方法 [19,29]	示唆されたナノ加工方法 (案)[19,29]
ビスマスナノワイヤーへの ナノ加工後の断面概要図	<p>FIBにてW膜成膜</p>  <p>EBにてC膜成膜</p>	<p>EBにてW膜成膜</p> 
ナノ加工方法	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 露出したビスマスに保護層であるカーボン膜を電子ビームにて蒸着し、Ga イオンビームにてタングステン膜を成膜</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 露出したビスマスに電子ビームによりタングステン膜を成膜</li> </ul>
特徴	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 二種類のガスカートリッジを使用</li> <li>・ Ga イオンビームのため密着性の良い膜が蒸着</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・ 一種類のガスカートリッジのみ使用可能</li> <li>・ 電子ビームのためビスマスの損傷がほぼなし</li> </ul>

図 3.13 のように Ti/Cu 電極膜間に絶縁となる溝を Ga イオンビームのミリングにより形成し、溝の間にタングステン膜を蒸着して配線した(図 3.14)。蒸着の条件として、加速電圧を 5~20kV、電子ビームの照射電流量を 0.3~5pA に変化させてタングステン膜にて電気配線を行った。蒸着後、絶縁した溝に配線したタングステン膜と Ti/Cu 電極膜との間の抵抗を二端子法にて測定した結果が図 3.15 となり、最も小さい抵抗値は 698Ωとなった。電子ビームの照射電流量が小さい場合、抵抗値が大きくなり、電流量を大きくすると抵抗が低減する傾向となった。これは、照射電流値が小さい場合、照射した電子ビームのエネルギーが小さいため、蒸着箇所の表面に吸着したタングステンヘキサカルボニルに含有するタングステン原子とカルボニル基の結合切れず、表面

に堆積するタングステン膜がカルボニル基を含有し、タングステンの密度が粗になったため、抵抗が大きくなったものと推定される。

また、5pA より大きな照射電流を使用した場合、ドリフトにより SEM 像が安定しなくなり、成膜したい箇所に照射する電子ビームを固定することが困難になった。そのため、電子ビームを用いてタングステン膜を成膜する場合、電子ビームの加速電圧 10kV、照射電流量を 5pA が良好な蒸着条件であることがわかった。

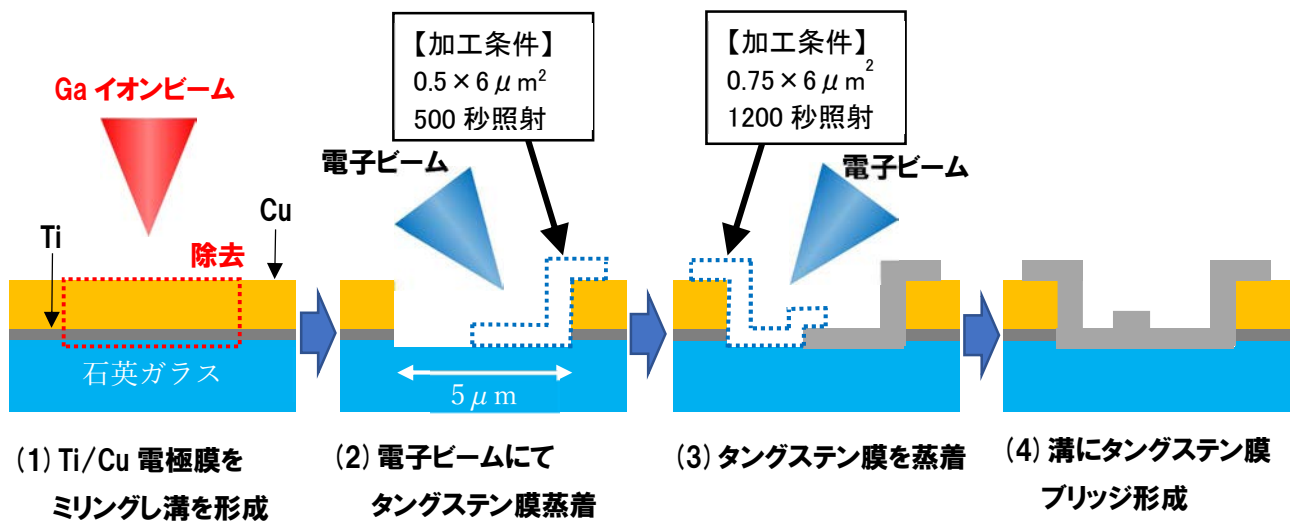


図 3.13 タングステン膜の蒸着概略図

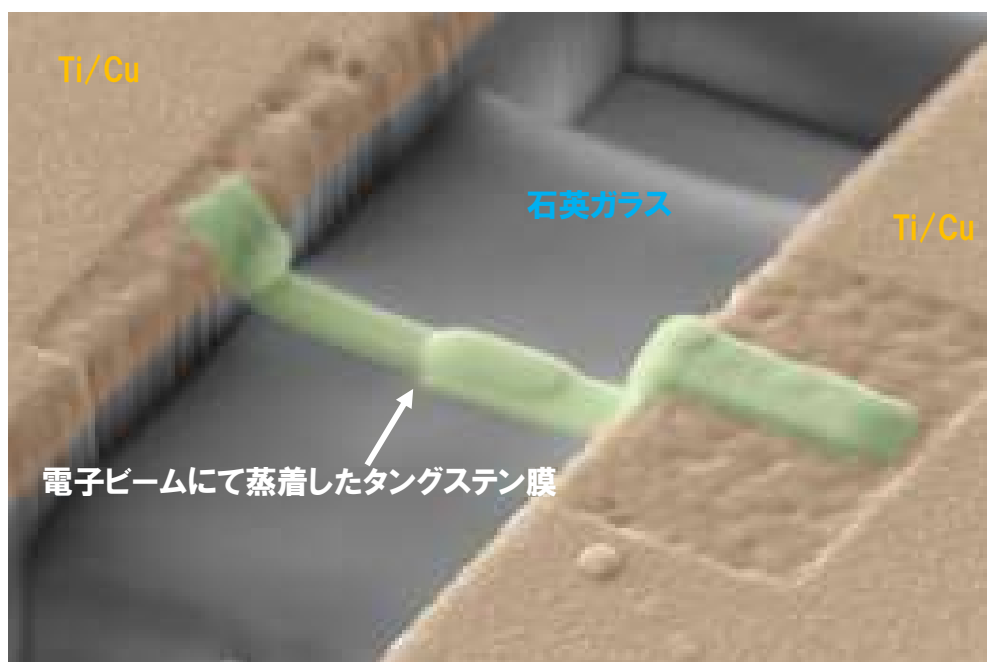


図 3.14 電気絶縁した Ti/Cu 電極膜間に蒸着したタングステン膜

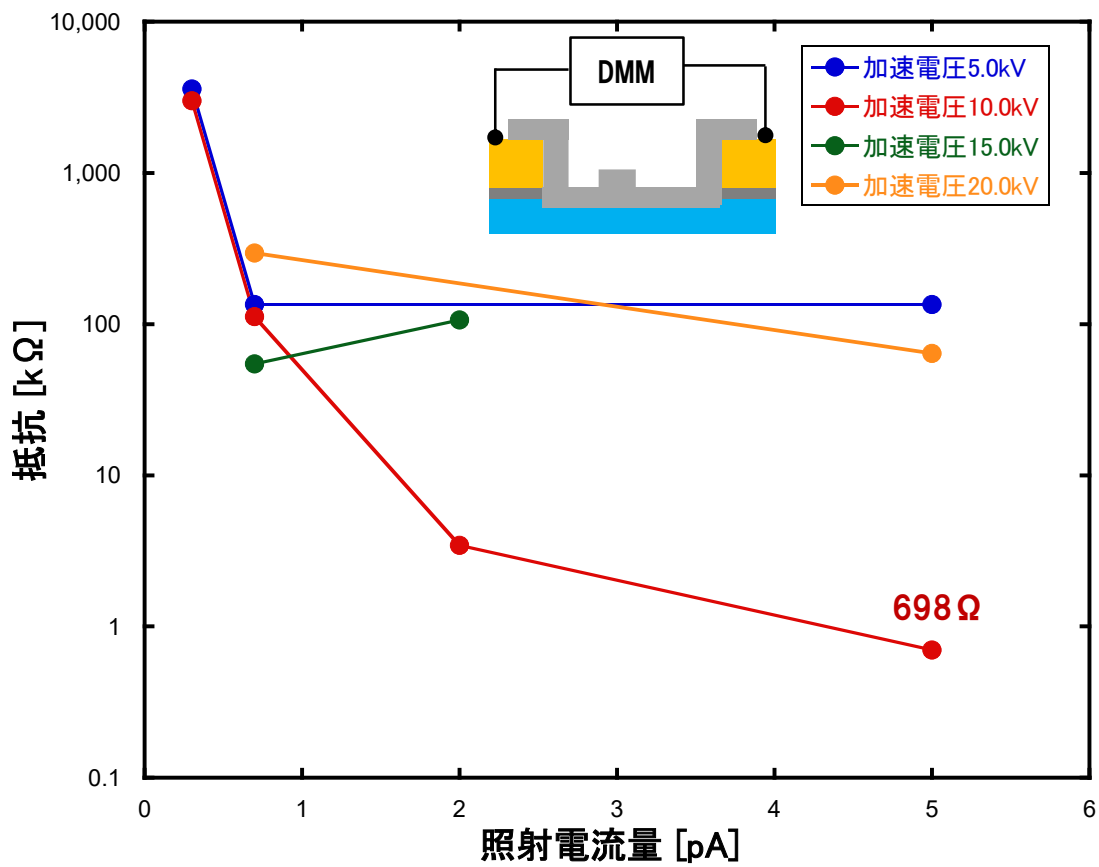


図 3.15 電子ビームを用いた時の照射電流量とタングステン膜の抵抗特性

電子ビームにて蒸着したタングステン膜を含めた Ti/Cu 電極膜間の抵抗は 698 Ω となり、タングステン膜が電気配線として実用的な値が得られた。

この結果から、電子ビーム Ti/Cu 電極膜にワイヤーを接合することでビスマスナノワイヤーの電気測定が可能と考えられる。

## 3.5 ビスマスナノワイヤーへのナノ加工の確立

### 3.5.1 電極膜へのリード線配線

図 3.16 のようにナノ加工によりビスマスナノワイヤーへ電気接合を行った試料の Ti/Cu 電極膜のパターン上にリード線として直径  $25\ \mu\text{m}$  の金線を配線した。金線の端部を表層除去した Ti/Cu 電極膜上に配置し、金線端部と Ti/Cu 電極膜 Ag ペーストを塗布した。同様に他の Ti/Cu 電極膜 7 カ所へ金線-Ti/Cu 電極膜間に Ag エポキシ樹脂 (Epoxy technology H20E) を塗布した後、ホットプレート上で試料を  $120^\circ\text{C}$ 、20 分加熱し、Ag エポキシ樹脂を焼結して Ti/Cu 電極膜と金線との電気接続を行った。

その後、ビスマスナノワイヤーと電気接続した Ti/Cu 電極間の導通を確認したところ、導通不良となった箇所が現れた。ナノ加工を施した部分を確認した SEM 像が図 3.17 となり、導通不良となったナノ加工箇所では、蒸着したタングステン膜が全体的に損傷し断線した状態になっていた。加熱によりタングステン膜が損傷した要因として、チャンバー内で気化したタングステンヘキサカルボニルが試料に吸着し電子ビームの照射時にタングステン原子とカルボニル基との結合が完全に切れずにタングステン膜内にカルボニル基が残留した、またはタングステン膜がガスを内包していたため、加熱時に蒸着したタングステン膜内のガスが膨張し耐えきれなかったことでタングステン膜が損傷したこともものと考えられる。加えて、蒸着したタングステン膜と石英ガラスの熱膨張率が大きく異なり膨張率の差でタングステン膜が損傷した可能性も想定される。

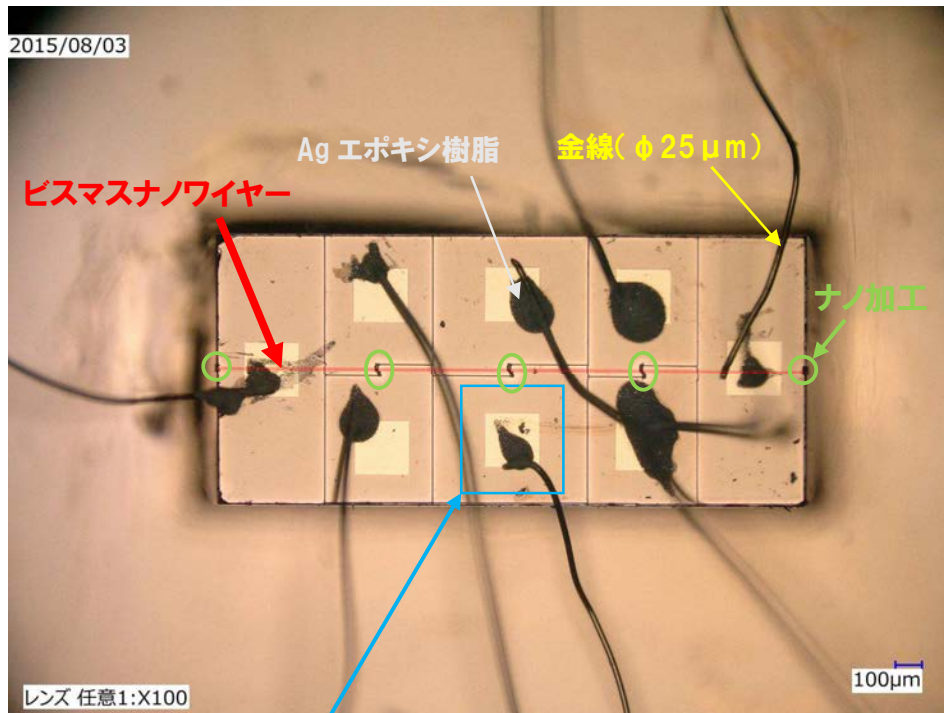
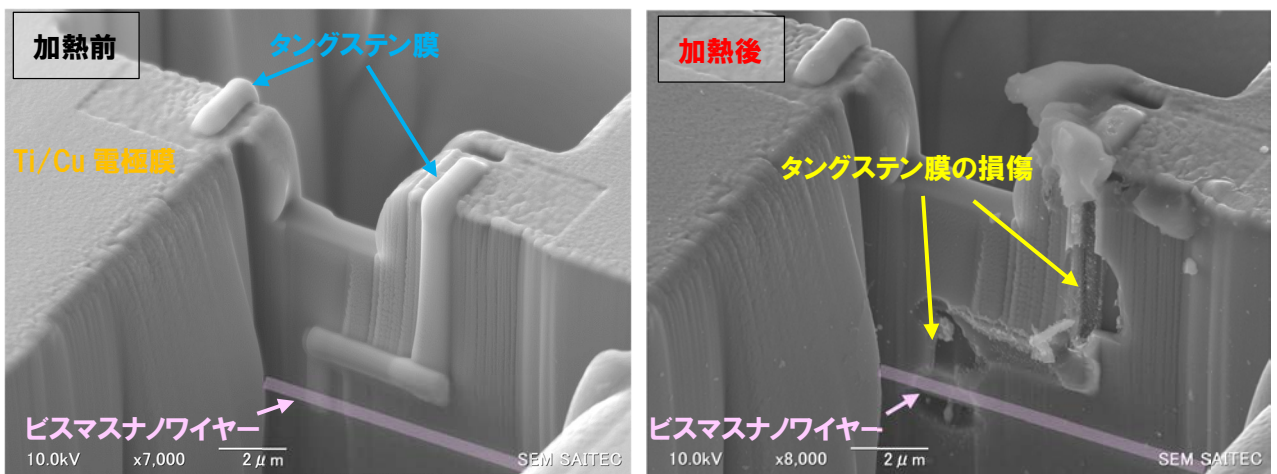


図 3.16 Ag エポキシ樹脂を用いた Ti/Cu 電極膜への直径 25 μm の金線接続方法



(1) ナノ加工直後の SEM 像

(2) 導通不良確認後の SEM 像

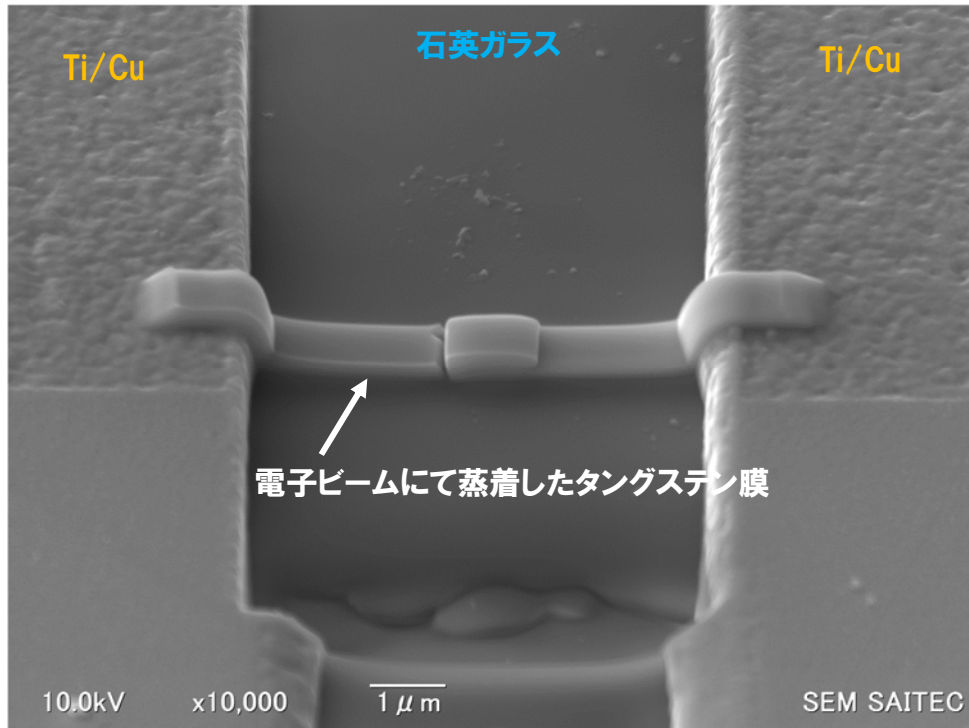
図 3.17 銀エポキシ樹脂焼結前後のナノ加工箇所の SEM 像

### 3.5.2 電子ビームにて蒸着したタングステン膜の加熱による損傷

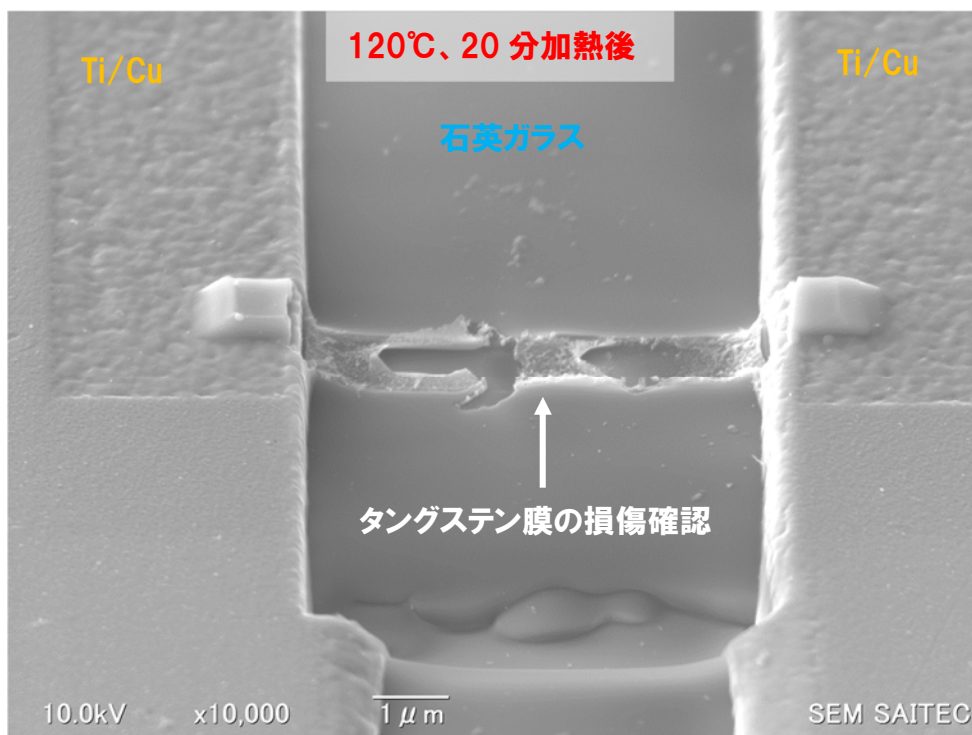
加熱によるタングステン膜損傷を検証するため、前述の図 3.13 のように Ti/Cu 電極膜を Ga イオンビームにてミリングし溝を形成した。溝の段差にて断線しないように、加速電圧 10kV、照射電流 5pA、300 秒の蒸着設定で電子ビームを両脇の Ti/Cu 電極膜間をタングステン膜にて電気配線するように試料を 53° に傾けて電子ビームを照射して蒸着した。蒸着したタングステン膜を大気中にて 120°C、20 分ホットプレートにて加熱した後、室温まで冷却して SEM にてタングステン膜を確認した結果を図 3.18 に示す。この SEM 像を観察すると、ガラス上に蒸着したタングステン膜全体が損傷し、Ti/Cu 電極膜上のタングステン膜は損傷が軽微であることが確認できた。この結果から、蒸着したタングステン膜が石英ガラスに密着していなかったため、加熱によりガラスの膨張率と蒸着したタングステン膜の膨張率の差により膜の損傷が起きやすくなった可能性が高いものと考えられる。またはタングステンヘキサカルボニルのカルボニル基を電子ビームでは完全に結合を切ることができずにタングステン膜内にカルボニル基が残留し加熱により膨張しやすくなったことが推定される。さらに図 3.18(1)からわかるように、加熱前のタングステン膜の重畳箇所にクラックの発生が確認された。この結果より、蒸着したタングステン膜は脆く段差や凹凸のある箇所ではクラックが発生し抵抗が高くなる可能性があることから、電子ビームでタングステン膜を蒸着する電気接合方法はビスマスナノワイヤーへのナノ加工には不適と考えられる。

そこで、集束イオンビーム装置のもう一つの蒸着方法である Ga イオンビームによるタングステン膜の蒸着方法を用いて、Ga イオンビームによるタングステン膜蒸着時に蒸着箇所に与える損傷について検証を行った。電子ビームに比べてエネルギーの高い Ga イオンビームを用いることにより、密度が高く密着性の良い蒸着膜が期待できる。なお、文献[36]では、Ga イオンビームにて蒸着した幅 180nm、長さ 11.7  $\mu\text{m}$  のカーボン膜の抵抗は 1.9G $\Omega$  (380  $\Omega\text{cm}$ )と報告されており、Ga イオンビームを用いて蒸着し電気接合に成功しても、電流が流れず電圧測定も困難と考えられるため、カーボン膜の Ga イオンビームによる蒸着は行わなかった。





(1) Ti/Cu 電極膜の溝に蒸着・配線したタングステン膜



(2) 120°C、20分加熱した後のタングステン膜

図 3.18 電子ビームにより蒸着したタングステン膜の加熱前後の SEM 像

### 3.5.3 Ga イオンビームにて蒸着したタングステン膜の最適化

次に、Ga イオンビームを用いたタングステン膜蒸着について検証した。使用する集束イオンビーム装置(日本電子製 JIB-4600F)では、Ga イオンビームを用いた蒸着法の最適なビーム照射電流は 50~300pA と記載されている。しかし、ビスマスナノワイヤーへのミリングによるビスマス露出までのナノ加工を行った経験から、蒸着に使用する照射電流は 50pA より小さい値を使用することにした。さらにビスマスは Ga イオンビームによるミリング速度が石英ガラスや銅に比べて早かったため、蒸着した時、表面上はタングステン膜が堆積しているように観察されても、実際には Ga イオンビームによりビスマスに大きなダメージを与えた可能性が考えられる。特に直径が小さいビスマスナノワイヤーへの適用を考慮すると、Ga イオンビームによる損傷をできるだけ軽減する必要があった。

そこで、Ga イオンビームによる損傷を軽減しかつ低抵抗な膜を蒸着するため、Ga イオンビームの設定を変更することとした。集束イオンビーム装置(日本電子製 JIB-4600F)のミリング・観察に使用する Ga イオンビーム初期設定では、図 3.19 のように Ga イオンビーム径が半分重なるようになっており(設定では、X:0.5、Y:0.5)、照射電流より大きなエネルギーの Ga イオンビームが加工箇所照射されたものと同等であった。そこで、Ga イオンビームの照射によりビスマスへの損傷を押しやるためにビームが重ならないように設定を X:0.5、Y:0.5 から X:0、Y:0 に変更した。

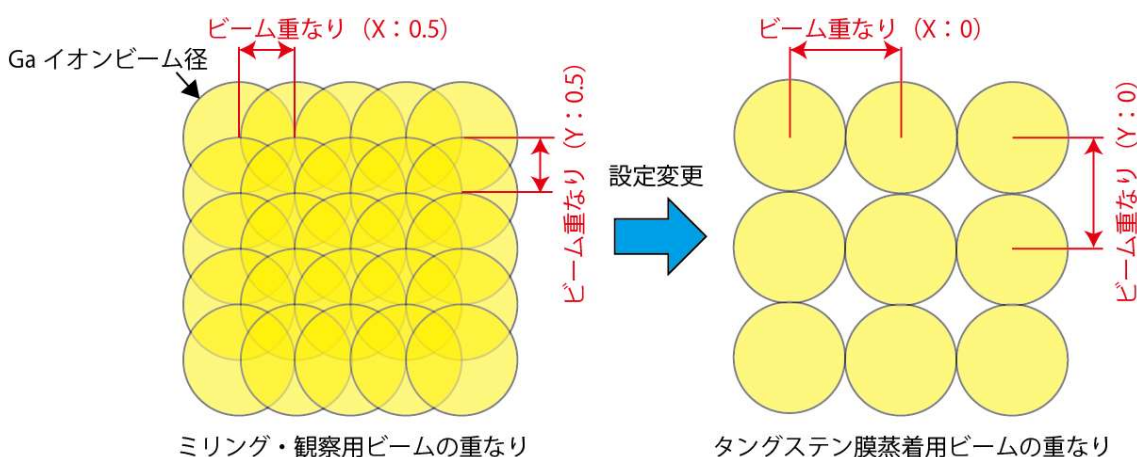
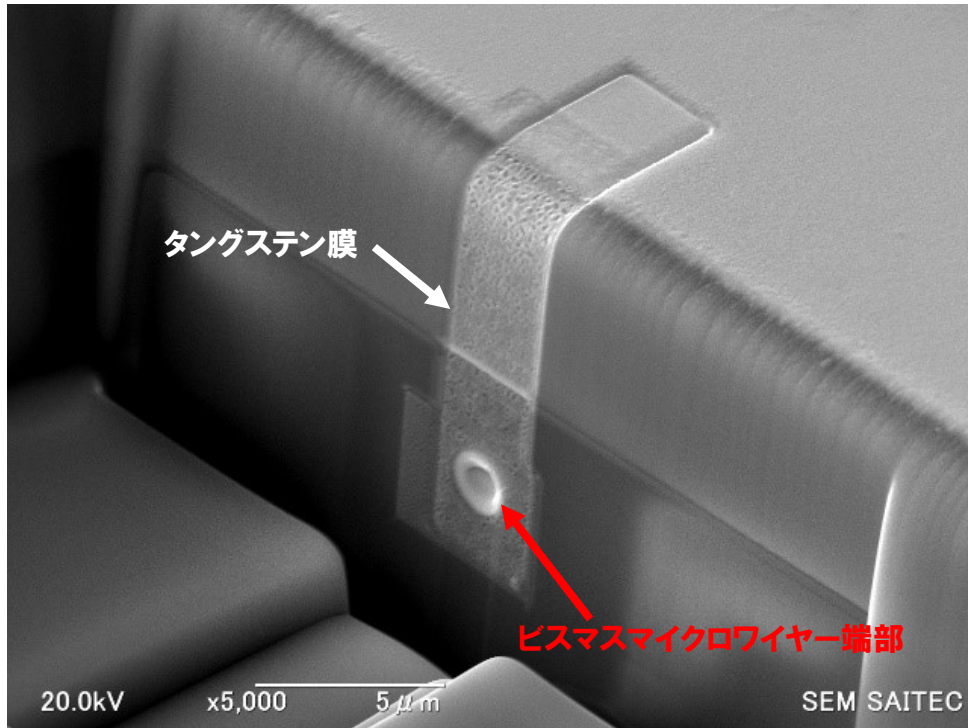


図 3.19 タングステン膜蒸着のための Ga イオンビームの設定変更

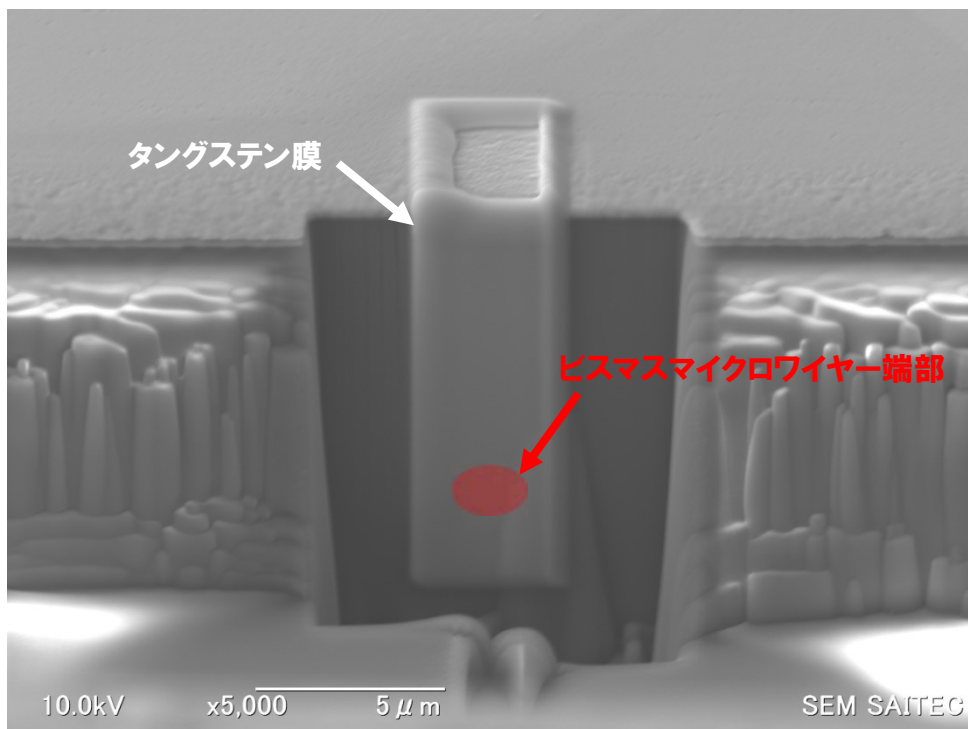
表 3.4 照射電流値による Ga イオンビーム直径 (取扱説明書から作成)

照射電流 [pA]	30,000	10,000	5,000	3,000	1,000	500	300	100	50	30	10	3
直径[nm]	1,350	360	220	140	76	50	42	27	22	20	15	7.8

表 3.4 を参考にし、SIM 観察用である照射電流 3pA より大きな照射電流 10pA を用いてビスマスワイヤー端部へ Ga イオンビームによる蒸着試験を行った。設定条件を加速電圧 30kV、照射電流 10pA とし、Ga イオンビームを用いてビーム束が重なるようにした時に蒸着した時と、重ならないようにして蒸着したタングステン膜の蒸着結果を図 3.20 に示す。図 3.20(1)では Ga イオンビーム径が重なっていたため、照射したビームは大きく加工箇所表面にわずかにタングステン膜が白い像となって蒸着したが、ビスマスワイヤー端部がミリングされて凹み、ダメージを受けたことがわかった。Ga イオンビーム径の重なりを 0 にした場合、図 3.20(2)のように厚みのあるタングステン膜が確認できた。Ga イオンビーム径が重なった場合、試料表面に吸着し Ga イオンビームにより蒸着したタングステンが堆積する速度と Ga イオンビームによるミリング速度が同等のため、タングステンがほとんど堆積しなかったものと推定される。Ga イオンビーム径が重ならないように設定したことによりミリング速度を低減し、タングステン膜を成膜することが可能となった。



(1) Ga イオンビーム設定変更前(ビーム重なり 0.5)のタングステン膜成膜結果 (SEM)



(2) Ga イオンビーム設定変更後(ビーム重なり 0)のタングステン膜成膜結果 (SEM)

図 3.20 Ga イオンビームの重なりの有無によるタングステン膜の成膜状況の SEM 像

電子ビームにより蒸着したタングステン膜は 120℃、20 分の加熱により損傷したことから、加熱による損傷がないか確認を行った。Ga イオンビーム径が重ならないように設定し、加速電圧 30kV、照射電流 10pA にて図 3.21 のように蒸着したタングステン膜を蒸着した後、120℃、20 分ホットプレート上にて大気中で加熱した。加熱前後によるタングステン膜の状態を SEM にて確認した結果を図 3.22 に示す。Ga イオンビームにより成膜したタングステン膜は 120℃、20 分の加熱により損傷しなかったことがわかり、ナノ加工による電気配線に適用可能と判断した。

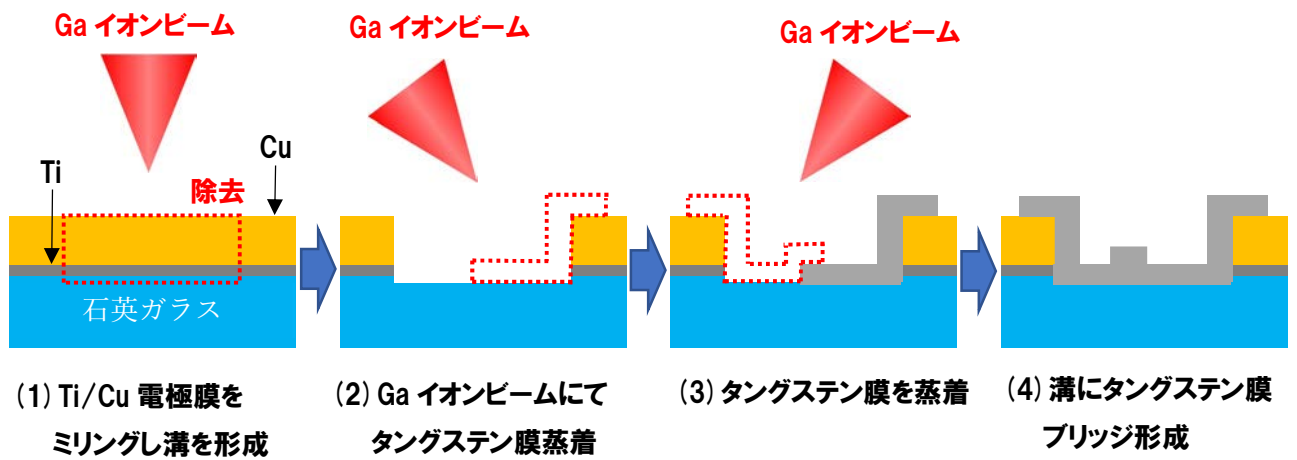
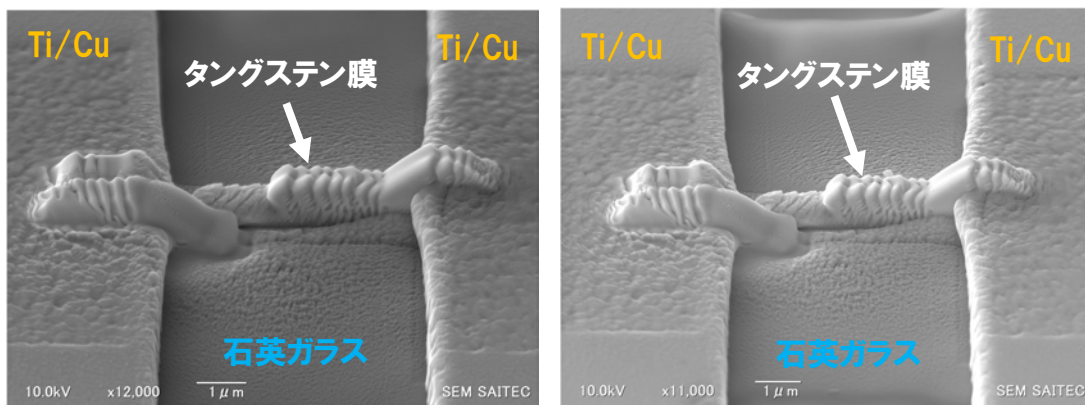


図 3.21 Ga イオンビームを用いたタングステン膜の蒸着概略図(加熱用)



(1) 加熱前

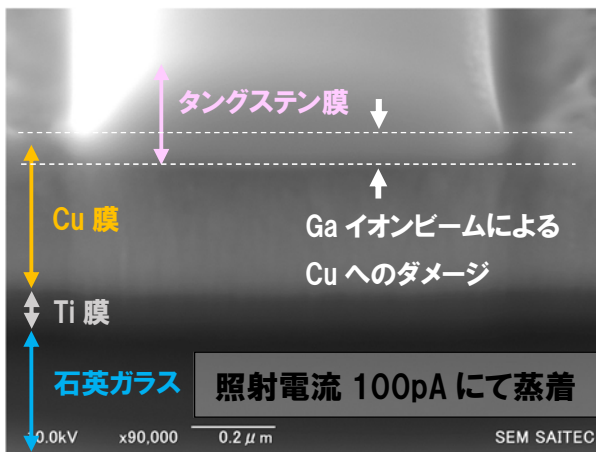
(2) 120℃、20 分加熱後

図 3.22 Ga イオンビームにて成膜したタングステン膜の加熱前後写真

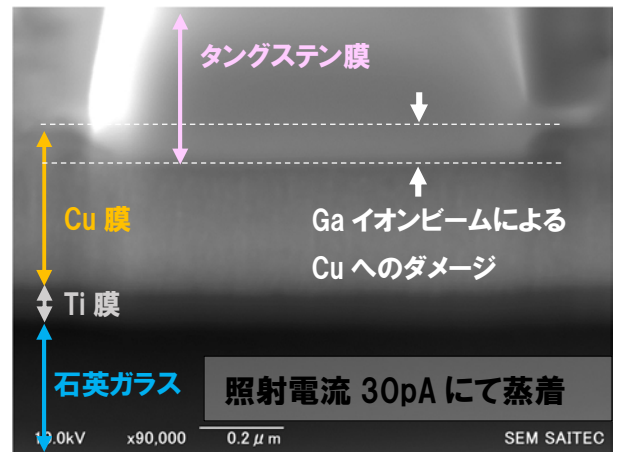
Ga イオンビーム径の重なりを変更することにより、図 3.20(2)のようにタングステン膜の蒸着に成功したが、Ga イオンビームの照射は試料をミリングするほどのエネルギーを持つことから、タングステン膜を蒸着した際に Ga イオンビームが蒸着先の材料にどのくらい影響を与えるか検証した。加速電圧 30kV の Ga イオンビームの照射電流を 100pA、30pA、10pA に設定し、タングステン膜を Ti/Cu 電極膜上に成膜した断面の SEM 像を図 3.23 に示す。Ti/Cu 電極膜に直接 Ga イオンビームにより成膜したタングステン膜が照射電流 100pA (図 3.23(1)) および 30pA (図 3.23(2)) の場合、Cu 膜層に約 90nm 埋没しており、蒸着開始直後に Ga イオンビームにより Cu 膜表面がミリングされ、その後にタングステン膜が堆積したものと考えられる。また、Ga イオンビームを用いたナノ加工では、加工用として最もエネルギーの小さい照射電流 10pA の場合においても図 3.23(3)のように Cu 電極層に約 40nm 埋没しており、Ga イオンビームによるタングステン膜蒸着には基板へのダメージを与えることがわかった。

このことから、Ga イオンビームを使用したタングステン膜をビスマスへ直接蒸着する際にビスマスへのミリングが起き、ビスマスナノワイヤーの形状が変化しホール電圧からホール係数を求めるときに不確定な要因となることが容易に考えられる。直径 200nm 以下のビスマスナノワイヤー両側面へ直接タングステン膜を蒸着することを考慮すると、ミリングによりワイヤーの断面形状が大きく変わることによってキャリアの移動を妨げる可能性があり、最悪ビスマスナノワイヤーが断線してしまうことが予想される。

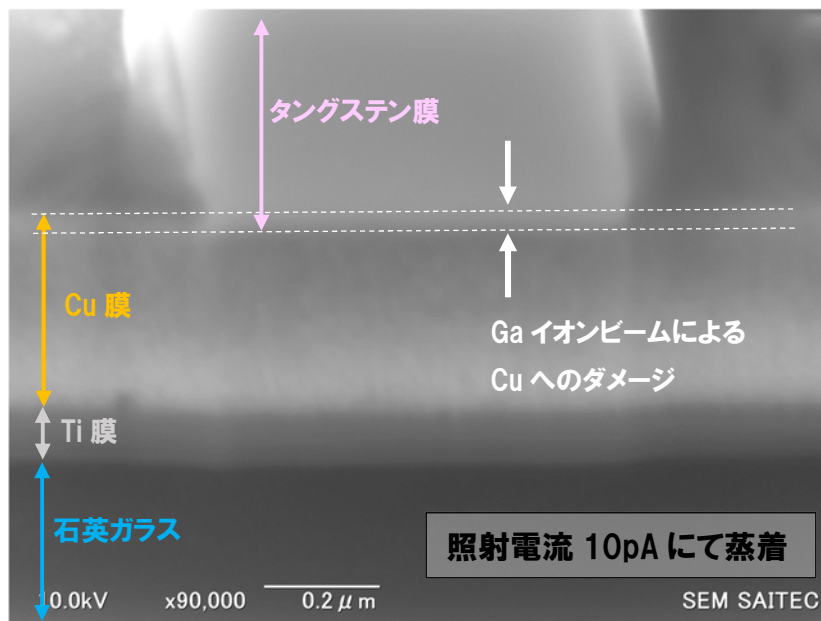
そこで、Ga イオンビームによるタングステン膜蒸着時にビスマスナノワイヤーをミリングから保護する必要がある。その方法として露出したビスマスに保護膜を形成することが挙げられるが、露出したビスマスを大気中に暴露させると表面に酸化膜ができるため、集束イオンビーム装置内で保護膜を蒸着させる必要があった。使用する装置では電子ビームにてカーボン膜またはタングステン膜のいずれかを成膜することになる。しかし、電子ビームを用いて蒸着したタングステン膜は加熱による損傷が起きたことがあり実績もないため保護膜として不適と判断した。カーボン膜は集束イオンビーム装置にて断面観察ではナノ加工箇所を保護するために蒸着した実績があることから、保護膜として検証することとした。



(1) 照射電流 100pA で成膜した時



(2) 照射電流 30pA で成膜した時



(3) 照射電流 10pA で成膜したタングステン膜

図 3.23 Ga イオンビームにて成膜したタングステン膜の断面 SEM 像

### 3.5.4 電子ビームを用いた保護層としてのカーボン膜の適用

Ga イオンビームを用いた Ti/Cu 電極膜上へのタングステン蒸着結果から、ビスマスナノワイヤーへの損傷を抑えるため、小さいエネルギーである電子ビームにより露出したビスマス上に保護膜を形成した後に Ga イオンビームを用いてタングステン膜を作製する方法を検討した。保護層としてタングステンまたはカーボンのいずれかの選択肢があったが、電子ビームで蒸着したタングステン膜は加熱時に損傷したこと、村田らによりカーボン膜での測定が成功したことから、保護層としてカーボン膜を採用した。

次に、加速電圧を 30kV に固定し、Ga イオンビームによりタングステン膜の最適化を行うため、ガスカートリッジ内をタングステンヘキサカルボニルからフェナトレンに変更し、図 3.13 と同様の蒸着方法にて Ti/Cu 電極膜間にカーボン膜を蒸着した。そのとき、タングステン膜蒸着の結果を参考として加速電圧 10kV に固定して照射電流を 1~5pA にて 600 秒蒸着し、照射電流 5pA に固定して加速電圧を 5~20kV にて図 3.24 のようにカーボン膜を 600 秒蒸着した。蒸着したカーボン膜にて電気配線した Ti/Cu 電極膜間の抵抗を二端子法にて測定した結果を図 3.25 に示す。照射電流を 5pA より大きく設定した場合、SEM 像は 5.0~20.0kV のどの加速電圧にしてもドリフトが発生し、設定した加工箇所にカーボンが蒸着できなかった。そのため、測定結果から加速電圧 5.0kV、照射電流 5pA が最も低抵抗なカーボン膜であり、カーボン膜の蒸着設定条件とした。

文献[36]では、加速電圧 5kV、照射電流 1pA の電子ビームにて蒸着した幅 180nm、長さ 11.7  $\mu\text{m}$  のカーボン膜には電流が流れず高抵抗のため測定できなかったと報告されている。本実験では使用した電子ビームの照射電流は 5pA と高いエネルギーであるため蒸着膜の密度が高く形状により抵抗値が低くなったため、抵抗値の測定に成功したものとする。以上の結果から、電子ビームによる蒸着によりカーボン膜の抵抗低減に成功した。ビスマスナノワイヤーの露出したビスマスに保護層として蒸着するカーボン膜は、薄く成膜することで抵抗を低減し、さらにタングステン膜を蒸着するために使用する Ga イオンビームによる損傷から保護する蒸着条件を検討した。



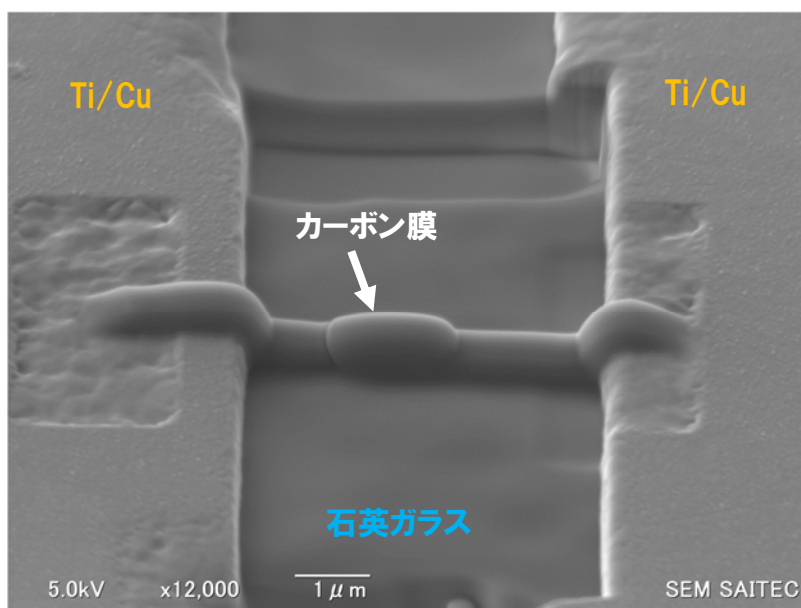


図 3.24 電気絶縁した Ti/Cu 電極膜間に蒸着したカーボン膜

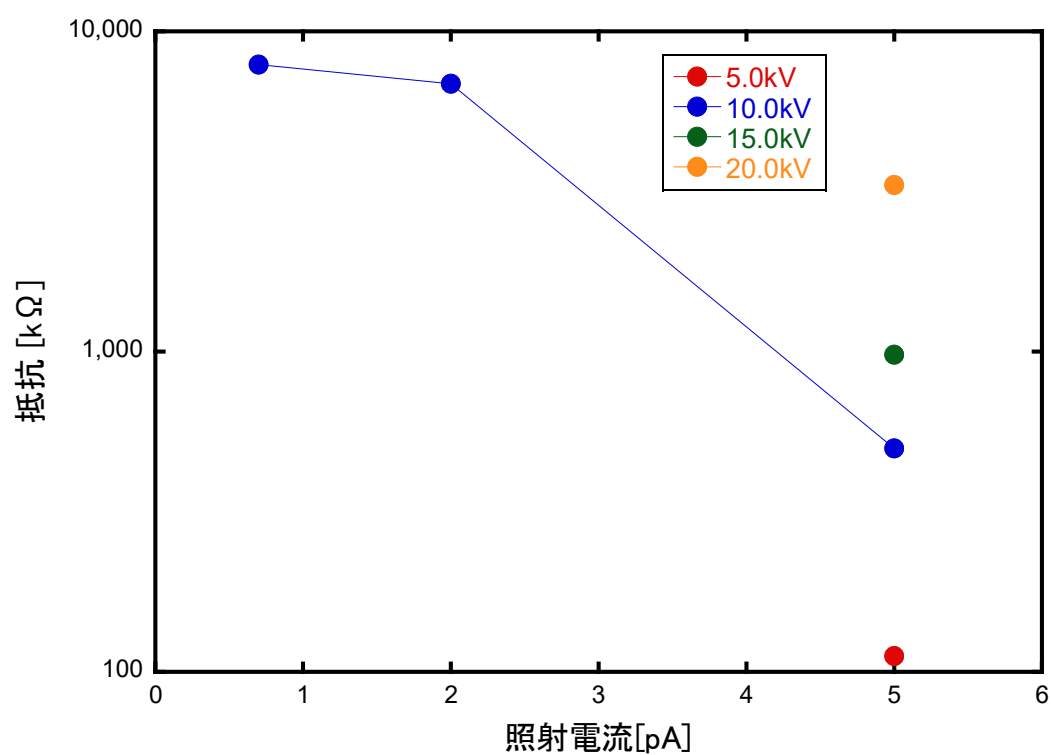
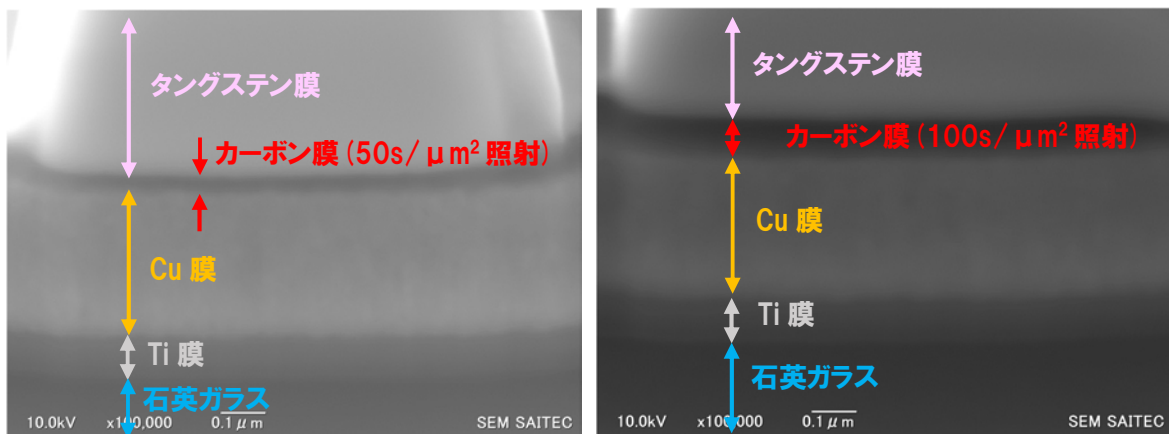


図 3.25 電子ビームにより蒸着したカーボン膜の抵抗測定結果(2 端子抵抗測定法)

Ga イオンビームによるミリングに対しての保護膜としてカーボン膜がどの程度のものであるか Ga イオンビームの影響を確認した。Ti/Cu 電極膜上に電子ビームによるカーボン膜を蒸着したその上に Ga イオンビームによりタングステン膜を蒸着し、カーボン/タングステン膜を Ga イオンビームにてミリングし断面を観察した。カーボン膜の蒸着条件は、加速電圧 5.0kV、照射電流 5pA に設定した電子ビームを  $2\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$  の範囲に照射時間 300 秒 ( $50\text{秒}/\mu\text{m}^2$ ) または 600 秒 ( $100\text{秒}/\mu\text{m}^2$ )、タングステン膜の蒸着設定は、加速電圧 30.0kV、照射電流 10pA、ドーズ量  $3.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$  と設定した Ga イオンビームを  $1\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$  の範囲に照射しタングステン膜を蒸着した。作製したカーボン/タングステン膜をミリングして断面を SEM にて観察した結果を図 3.26 に示す。タングステン膜下のカーボン膜 ( $1\mu\text{m}^2$  あたり 50 秒蒸着) の膜厚は約 30nm、100 秒蒸着のカーボン膜厚は約 100nm となり、Ti/Cu 電極膜へタングステン膜蒸着時の Ga イオンビームによりカーボン膜が損傷し Ti/Cu 膜層へダメージを与えなかったことが確認できた。



(1) 50 秒/ $\mu\text{m}^2$  照射時のカーボン膜

(2) 100 秒/ $\mu\text{m}^2$  照射時のカーボン膜

図 3.26 Ti/Cu 電極膜上に成膜したカーボン膜およびタングステン膜断面 SEM 像

300 秒 ( $50\text{秒}/\mu\text{m}^2$ )、600 秒 ( $100\text{秒}/\mu\text{m}^2$ ) 電子ビームを照射して蒸着した保護膜となるカーボン膜は膜厚を大きくした方がミリングによる損傷低減には良いが、抵抗が増大すること、電子ビームにて蒸着したタングステン膜のように加熱による損傷が発生する可能性が予想される。そこで、電子ビームを単位面積 ( $1\mu\text{m}^2$ ) あたり 50 秒照射しカーボン膜を蒸着した。

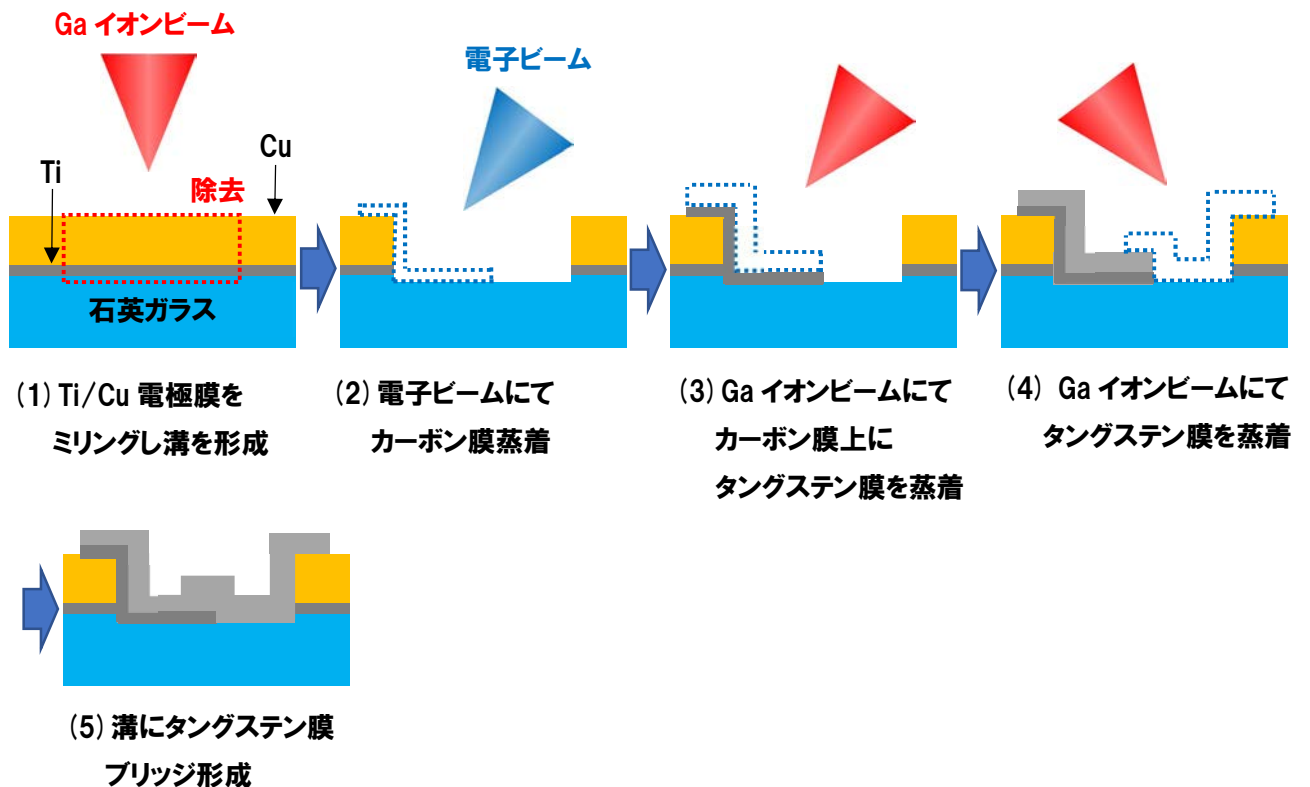
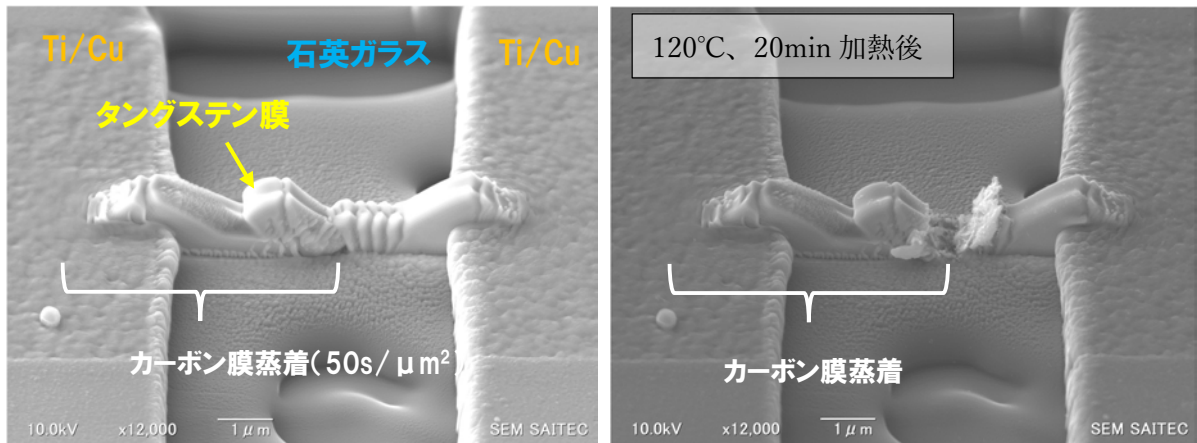


図 3.27 保護層としてカーボン膜を用いたタングステン膜の電気配線概略図

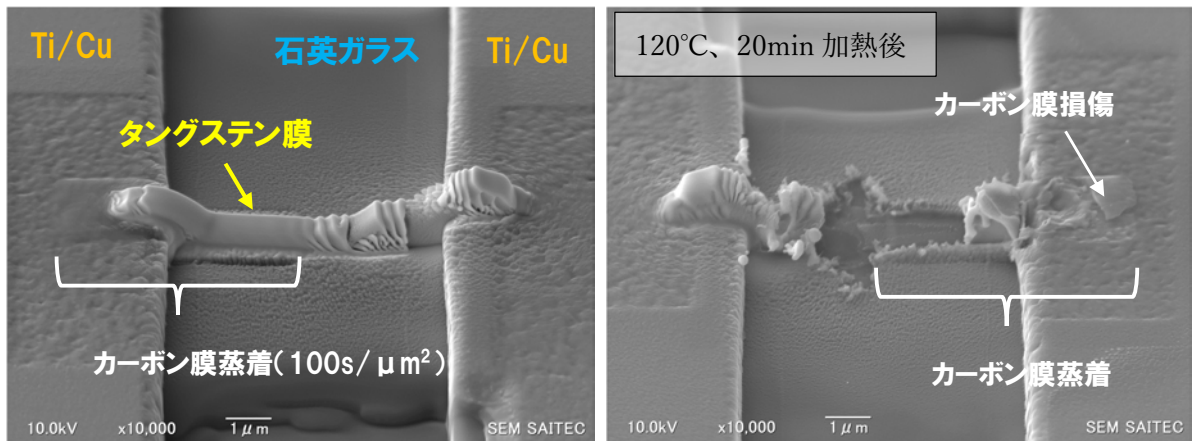
図 3.27 のようにガラス基板上に成膜・加工した Ti/Cu 電極膜の溝の片側に保護膜としてカーボン膜を電子ビームにて蒸着し、その上に加速電圧 30kV、ドーズ量  $3.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$  に固定して Ga イオンビームによりタングステン膜を成膜した。作製したカーボン/タングステン膜の SEM 像は図 3.28(1)および(2)となり、2 端子抵抗測定にてそれぞれ  $30\ \Omega$ 、 $500\ \Omega$  となった。その後カーボン/タングステン膜をホットプレートにて  $120^\circ\text{C}$ 、20 分加熱し SEM にて状態を確認した結果を図 3.28 に示す。50 秒/ $\mu\text{m}^2$  条件にてカーボン膜を蒸着した試料は一部損傷が発生した。損傷箇所は蒸着時にタングステン膜が重なる箇所であったためそこにガスが膜内に残留し加熱により蒸着した膜が膨張し損傷したものと考えられる。また、図 3.28(2)に示すように、100 秒/ $\mu\text{m}^2$  条件にてカーボン膜を蒸着した試料は  $120^\circ\text{C}$ 、20 分加熱後、大きく損傷したことが確認できた。石英ガラス上に蒸着した箇所も損傷し、かつ Ti/Cu 電極膜上に蒸着したカーボンも損傷した。カーボン膜を蒸着した箇所で損傷が発生したため、その上に蒸着したタングステン膜も損傷してしまったものと考えられる。以上のことから、カーボンの膜厚を大きくすることは、抵抗値を大きくするだけでなく熱による損傷の危険性も大きくなることが推定

される。

また、電子ビームにてカーボン膜を蒸着した後に Ga イオンビームにて蒸着したタングステン膜は 1 桁小さい  $30\Omega$  となったことから、Ga イオンビームにて蒸着したタングステン膜はナノ加工による電気接合に良好な蒸着膜と考えられる。



(1) カーボン膜を  $50\text{ 秒}/\mu\text{m}^2$  にて電子ビームを照射し下地にした場合

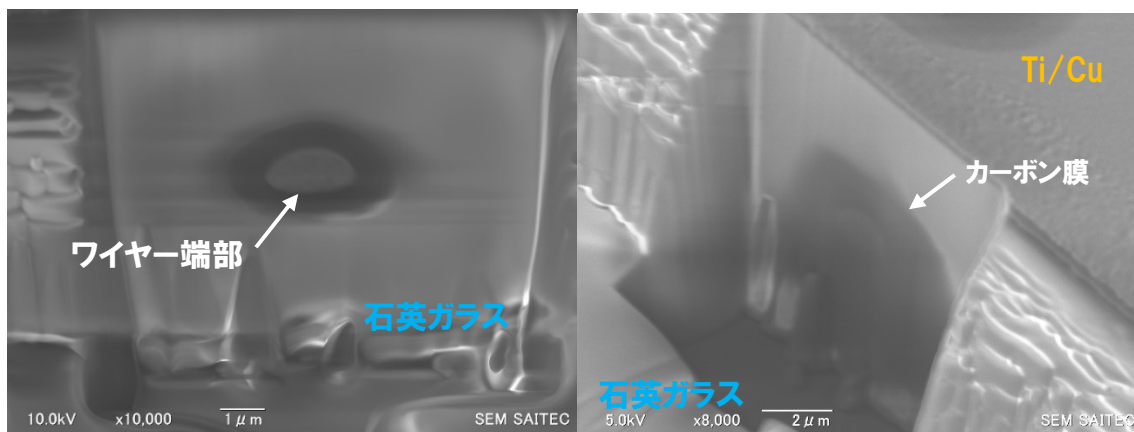


(2) カーボン膜を  $100\text{ 秒}/\mu\text{m}^2$  にて電子ビームを照射し下地にした場合

図 3.28 電気絶縁した Ti/Cu 電極膜間に蒸着したカーボン/タングステン膜

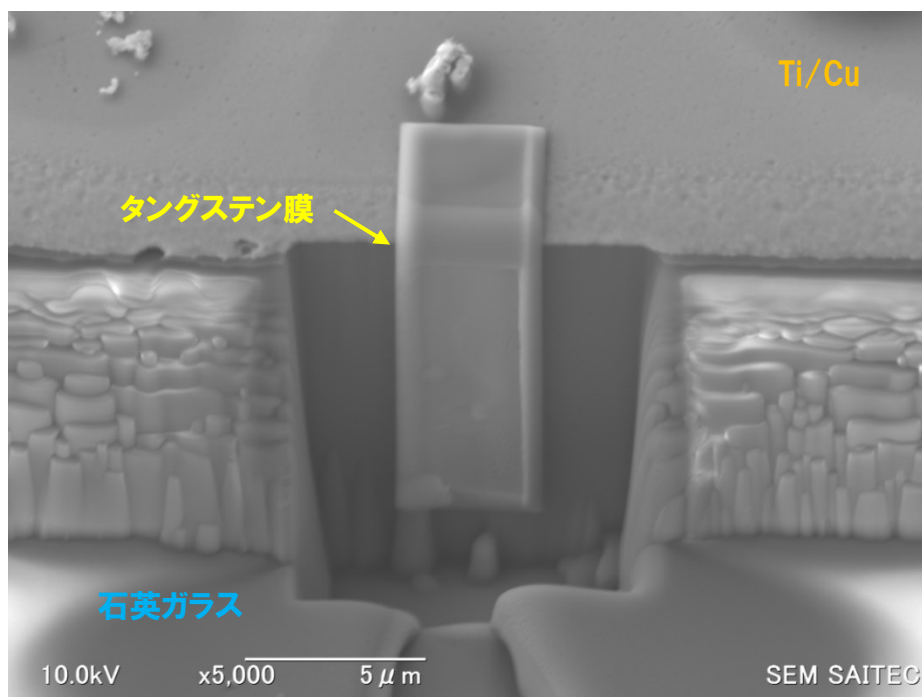
図 3.28 の実験結果からもカーボン膜の蒸着時間は  $50\text{ 秒}/\mu\text{m}^2$  以下に設定した方が良かったことがわかった。図 3.26(1)の観察結果からもカーボン膜は約  $30\text{nm}$  と薄く、Ga イオンビームによるビスマスの保護の目的もあるため、ナノ加工にはカーボン膜の蒸着条件は速電圧  $5.0\text{kV}$ 、照射電流  $5\text{pA}$ 、照射時間  $50\text{ 秒}/\mu\text{m}^2$  と決定した。タングステン

を蒸着する Ga イオンビームによる蒸着条件は、図 3.28(1)の抵抗が  $30\ \Omega$ と低かったこと、図 3.26(1)からカーボン膜を用いて Ga イオンビームのミリングから保護できたこと、を考慮して、加速電圧 30kV、照射電流 10pA、Ga イオンビームの重ね合わせを 0 と設定した。



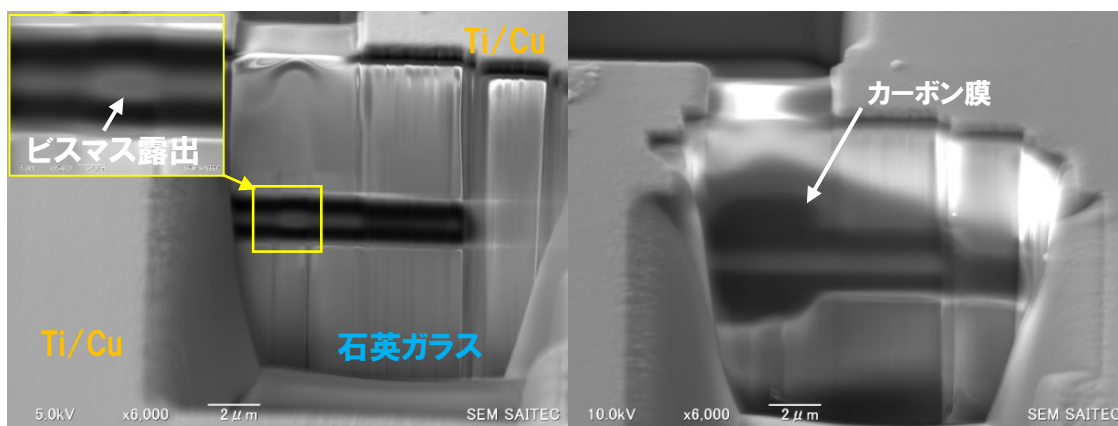
(1) ワイヤー端部露出

(2) 電子ビームによりカーボン膜蒸着



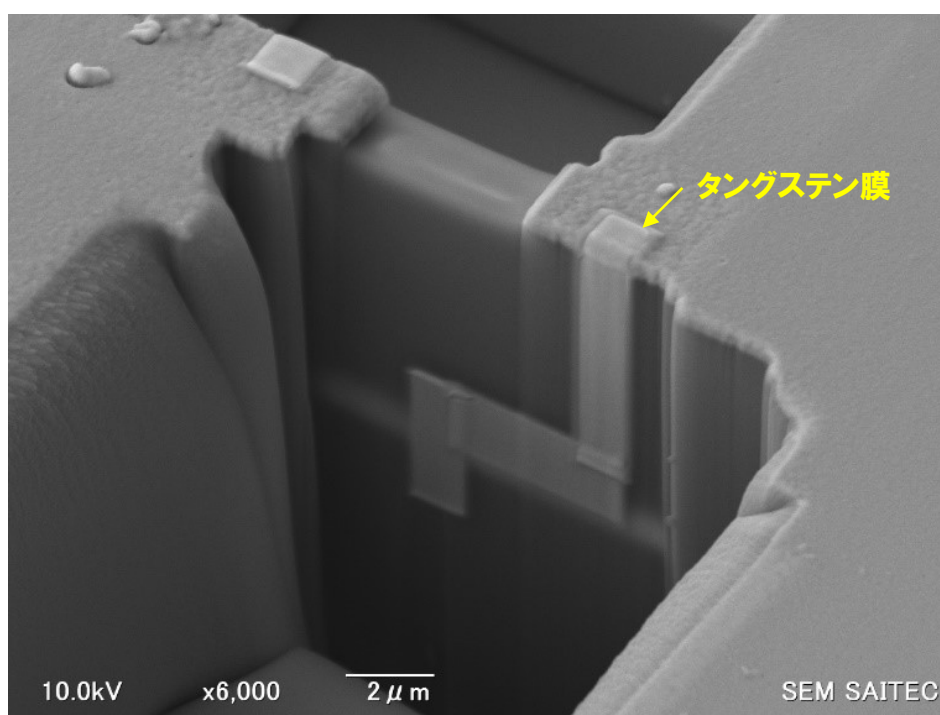
(3) Ga イオンビームによりタングステン膜をカーボン膜上に蒸着

図 3.29 ビスマスワイヤー端部へのナノ加工による電気接合



(1) ワイヤ側面ビスマス露出

(2) 露出部へのカーボン膜蒸着



(3) Ga イオンビームによりタングステン膜をカーボン膜上に蒸着

図 3.30 ビスマスワイヤ側面へのナノ加工による電気接合

以上の実験結果から、電子ビームを用いたタングステン膜を蒸着した電気接合方法は露出したビスマスへのダメージを抑えることができるが熱に弱いことがわかった。電子ビームにて蒸着したカーボン膜にて Ga イオンビームからダメージと酸化からビスマスを保護し、Ga イオンビームにてタングステン膜を蒸着することによりナノ加工による良好な電気接合が可能となった。図 3.29、図 3.30 のように最適化したナノ加工を用いてビスマスワイヤにナノ加工結果の外観から良好に配線できたと考えられる。

### 3.5.5 ビスマスワイヤーへ電気配線した Ti/Cu 電極膜へのリード線接合

ナノ加工した試料を加熱しないよう、Ti/Cu 電極膜とリード線の電気接合方法について改良した。従来では、直径  $25\ \mu\text{m}$  の金線を Ti/Cu 電極膜上に設置し Ag ペーストを塗布し  $120^\circ\text{C}$ 、20 分間焼結して電気接合を行ってきたがナノ加工箇所への加熱による損傷を回避するため、改良方法として室温でのワイヤーボンディングによる配線を検討した。金線を用いることを考えたが、金線を用いたボンディングは試料を加熱することが一般的であることから、加熱しないことが目的のため不適とした。また、銅線を用いたワイヤーボンディングも検討したが、銅線の表面酸化によりボンディングが難しいこともあり検討除外とした。そこで、一般的に使用されているアルミワイヤーを用いて Ti/Cu 電極膜への接合を検証した。試料のパターン形成した Ti/Cu 電極膜の表層が空気中の酸素により酸化しているため、ボンディングを行う直前に Ga イオンビームにより  $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$  角範囲で Ti/Cu 電極膜表層を除去した。表層を除去した Ti/Cu 電極膜に直径  $25\ \mu\text{m}$  の図 3.31 のワイヤーボンディングにて Ti/Cu 電極膜と銅パッド間を配線した。

ナノ加工後のビスマスワイヤーにアルミワイヤーをボンディングしたところ、すべてのナノ加工箇所にて導通不良が発生した。原因を調査したところ、ワイヤーボンディングとグラウンド間に電位差が発生していたため、ボンディング時にビスマスとカーボン/タングステン膜の電気接続部に電位差により発生した電流がナノ加工箇所に突入し、大きなジュール熱が瞬間的に発生してナノ加工による蒸着箇所が損傷したことがわかった。そこで、ワイヤーボンディングをグラウンドに接続して接地し、さらにグラウンドに接続したリード線を接続したニードルを用いてボンディング前にナノ加工した試料と銅ブロック、銅パッドを接地した。

図 3.32 のようにアルミワイヤーをボンディングした試料の導通試験結果は表 3.5 のようになり、導通不良となった電極パターンはなかった。以上のことから、直径  $25\ \mu\text{m}$  のアルミワイヤーを用いて Ti/Cu 電極パターンへの配線に成功し、試料への加熱といったナノ加工箇所への損傷を抑制することができた。

以上、最適化したナノ加工とワイヤーボンディングを用いてビスマスナノワイヤーの熱電物性であるゼーベック係数、抵抗率、ホール係数の測定可能な方法について検討を行った。

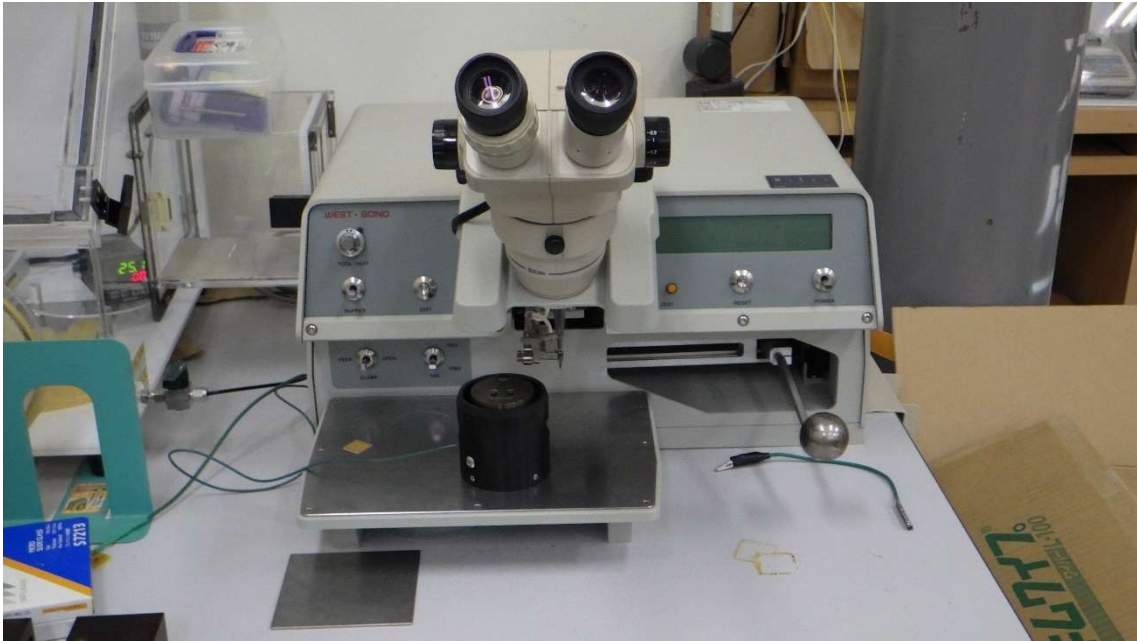


図 3.31 使用したワイヤーボンディング

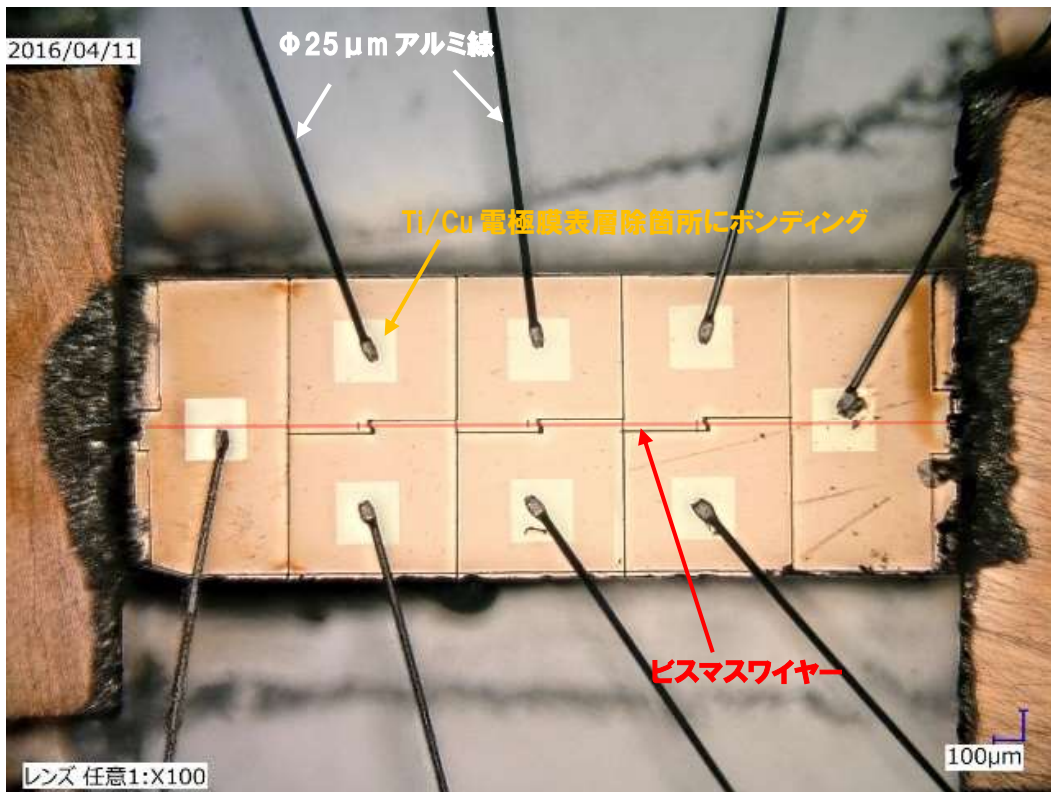


図 3.32 ワイヤーボンディングによる Ti/Cu 電極膜へのリード線配線写真



表 3.5 ワイヤーボンディングによる配線後の導通試験結果

電極	A	B	1	2	3	4	5	6
A	---	○	○	○	○	○	○	○
B	---	---	○	○	○	○	○	○
1	---	---	---	○	○	○	○	○
2	---	---	---	---	○	○	○	○
3	---	---	---	---	---	○	○	○
4	---	---	---	---	---	---	○	○
5	---	---	---	---	---	---	---	○
6	---	---	---	---	---	---	---	---

○:電極間にて導通あり    ×:電極間にて導通なし

## 第 4 章 高抵抗ビスマスナノワイヤーの熱電物性評価

量子閉じ込め効果による熱電変換素子の性能指数の改善が予想される直径 100nm のビスマスナノワイヤーでは、抵抗率  $1.3 \mu \Omega \text{m}$ 、長さ 2mm と仮定すると抵抗値は  $331 \text{k}\Omega$  と大きな値となり、ビスマスナノワイヤー両端部にナノ加工を実施して電圧を測定することは現有の電子計測機器では困難である。現測定環境下にて、ナノ加工を利用して直径 100nm 以下のビスマスナノワイヤーの熱電物性評価を可能とすることを目的として研究を進めた。

### 4.1 熱電物性測定システムの概要

熱電物性を測定するために使用した装置の外観を図 4.1 に、主な装置の内訳について表 4.1 に示した。測定する試料はクライオスタットのサンプルステージに設置し、高真空中にてサンプル用 GM 冷凍機にて試料台を冷却しながらクライオスタット中に超伝導コイルが設置され試料のホール測定を行う際に磁場を印加しホール抵抗を測定した。さらに試料台や試料にセットしたヒーターを加熱し、試料に取り付けた温度センサや差動熱電対の測定結果からフィードバックをかけ PID 制御にて試料の温度に対して精密制御を行った。



図 4.1 熱電物性測定システム

表 4.1 熱電物性測定システムの主な内訳

名称	メーカー	型式	使用用途
クライオスタット	鈴木商館	---	低温維持用真空容器
GM 冷凍機	住友重工業	---	試料冷却
超伝導用コイル用 GM 冷凍機	住友重工業	---	超伝導コイル冷却
ポンプ	アネスト岩田	---	真空容器内気体排気(低真空排気に使用)
ターボ分子ポンプ	大阪真空	---	真空容器内気体排気(高真空排気に使用)
ナノボルトメータ	Keithley	2182A	差動熱電対電圧測定
デジタルマルチメータ	Keithley	2002	熱起電力、抵抗測定
デジタルマルチメータ	Keithley	2010	電圧、抵抗測定
デジタルマルチメータ	Keithley	2000	ヒーター電圧測定
スイッチングシステム	Keithley	7001	各配線接続変更
AC/DC 電流源	Keithley	6221	ヒーター加熱 試料への電流印加
ロックインアンプ	Stanford Research Systems	SR850	交流印加時の電圧測定 (ホール係数、抵抗測定)
ロックインアンプ	Stanford Research Systems	SR850	交流印加時の電圧測定 (ホール係数、抵抗測定)
温度コントローラ	Lake Shore	LS340	試料の温度測定 ヒーター制御
超伝導用コイル用電源	Oxford	IPS120	磁場印加用電源

## 4.2 測定システムと試料の結線

ビスマスナノワイヤーの測定において、デジタルマルチメータ(Keithley 2002, 2010)、AC/DC 電流源(Keithley 6221)、スイッチングシステム(Keithley 7001)、ロックインアンプ(Stanford Research Systems SR850) およびデジタルマルチメータ(Keithley 2002, 2010)を図 4.2 のように試料のリード線に接続しスイッチングシステムにより各電極間の組み合わせを設定して切り替えて電圧測定を行う事によりゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を評価した。

また、図 4.3 のようにワイヤー端部に接触させた銅ブロックに取り付けたヒーターに電流を通電して試料に与えた温度差を測定し、スイッチングシステムを用いて配線接続を変更して各電極間の熱起電力を測定した。

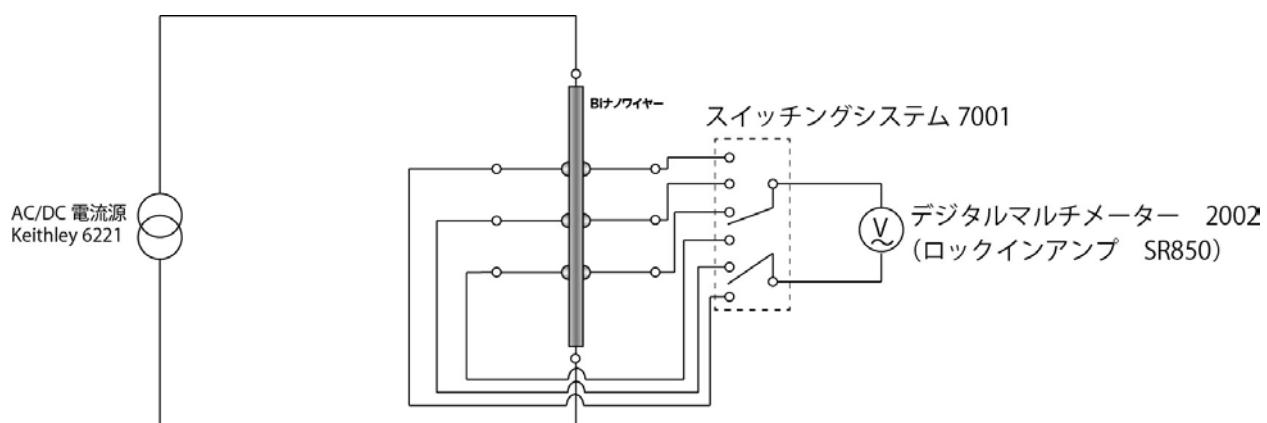


図 4.2 抵抗測定およびホール測定における結線図

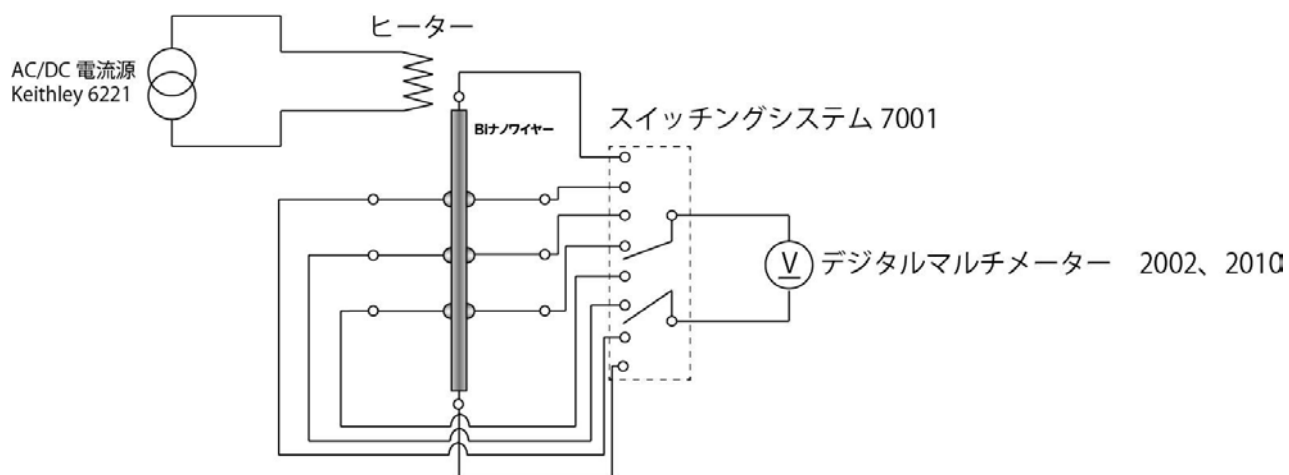


図 4.3 熱起電力測定における結線図

### 4.3 高抵抗ビスマスナノワイヤーのゼーベック係数評価方法に関する検討

集束イオンビーム装置を用いたナノ加工の最適化およびワイヤーボンディングを用いることにより、ビスマスワイヤーのホール係数および抵抗率の測定準備が整った。しかし、ホール係数および抵抗率測定可能なナノ加工済みのビスマスナノワイヤーの試料を用いて、もう一つの熱電特性であるゼーベック係数を測定し評価した報告はない。同一の試料から得られたゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を用いてキャリアの振る舞いを評価することは非常に重要である。そこで、ホール係数、抵抗率測定が可能

なナノ加工を施したビスマスナノワイヤーからゼーベック係数を測定するため、長さ方向に温度差を与える手法について検討した。

ビスマスナノワイヤーは直径 1mm の円柱型の石英ガラスに覆われているため、取り扱いが非常に容易であり、ビスマスナノワイヤーの両端は石英ガラスの両端部にあることから、石英ガラス片端部をヒーターで加熱することで温度差を与えることが可能である。しかし、ビスマスナノワイヤーの直径が小さくなるほど抵抗が大きくなり、ビスマスナノワイヤー両端部での熱起電力の測定は現在の測定環境では困難になってくるのが想定される。そこで図 4.4 のように、ビスマスナノワイヤーの一部、例えばナノ加工により電気接合した電極間の熱起電力を測定することにより、ビスマスナノワイヤーのゼーベック係数を評価することが可能な方法を検討した。ヒーターを取り付けた銅ブロックを熱浴として試料の片端部に密着させ、もう片端部に銅ブロックを取り付けて銅ブロック間の温度差を測定し、高抵抗ビスマスナノワイヤーに対して熱電物性を測定する方法を評価した。

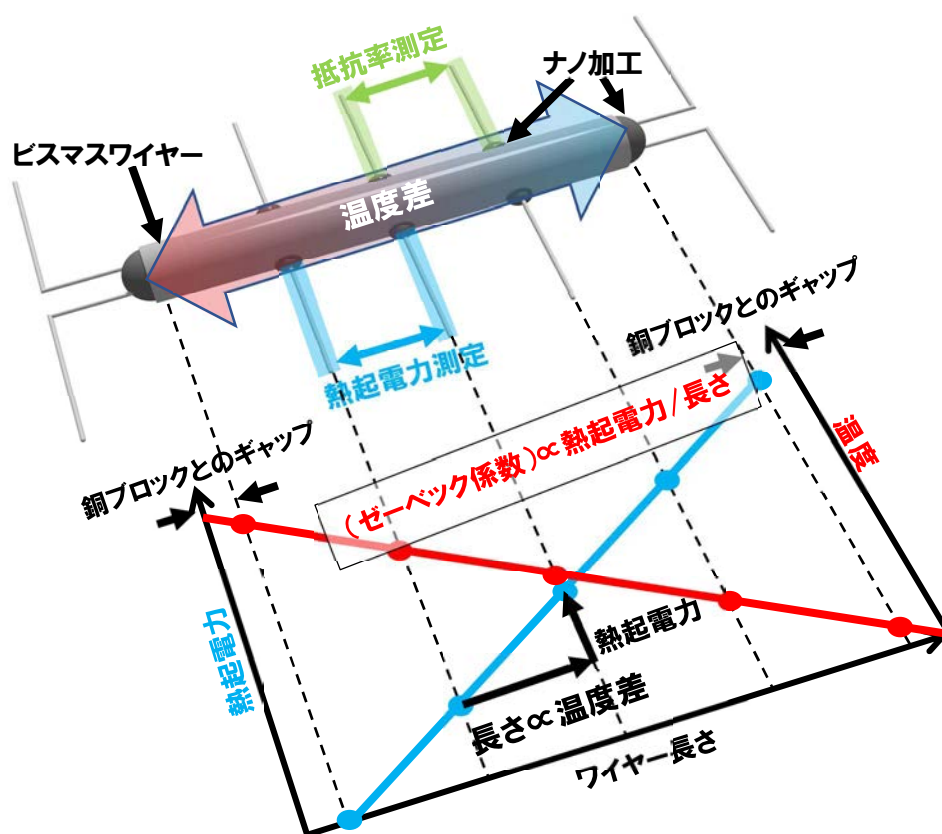
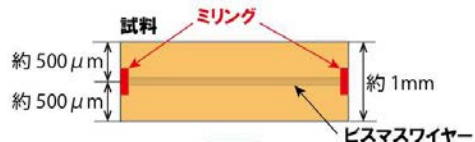


図 4.4 高抵抗ビスマスナノワイヤーの熱電物性測定方法概略図

### 4.3.1 絶縁テープを用いたゼーベック係数評価方法に関する検討

ホール測定および4端子抵抗測定を行った試料のセッティング方法を基本として改良する方法を検討した。はじめにビスマスワイヤーを有する試料を図4.5のようにナノ加工を実施し、ビスマスナノワイヤー両端部をTi/Cu電極膜に接合し電極A、Bを形成し、3対となるようにビスマスナノワイヤー側面にナノ加工を行い、電極1~6を形成した。図4.6のように試料の両端に絶縁テープにて絶縁し両端に接触させた銅ブロックの片側にヒーターを取り付け、ヒーターを加熱してビスマスナノワイヤー両端間に温度差を与えるようにセットした。

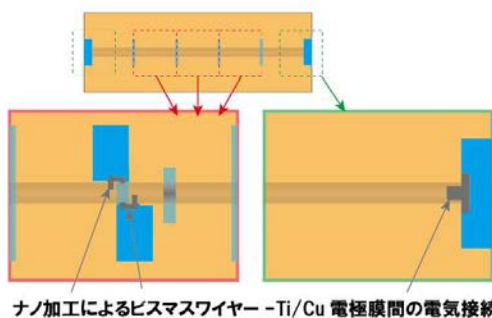
- (1) 試料両端中央部に  $20 \times 50 \mu\text{m}^2$  範囲に  $50 \text{nC}/\mu\text{m}^2$  設定で Ga イオンビームでミリングし、ワイヤー両端部を露出



- (2) 試料の長さ方向に対し 5 等分になるように  $5 \times 50 \mu\text{m}^2$  範囲にドーズ量  $4.0 \text{nC}/\mu\text{m}^2$  設定で Ga イオンビームでミリングし Ti/Cu 電極膜を除去



- (3) ビスマスナノワイヤーの露出させた両側面および両端部をナノ加工によりビスマス露出部と Ti/Cu 電極膜間を電気接続



- (4) 電気接続した加工穴とナノ加工したパターン間を Ga イオンビームにて  $5 \mu\text{m}$  幅にて Ti/Cu 電極膜をミリング・除去しパターン形成さらに Ti/Cu 電極膜パターンに Ga イオンビームを照射し酸化層を除去

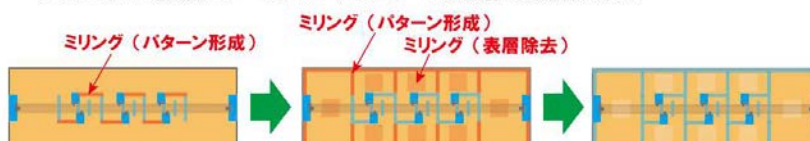


図 4.5 ビスマスナノワイヤーのナノ加工の概略図

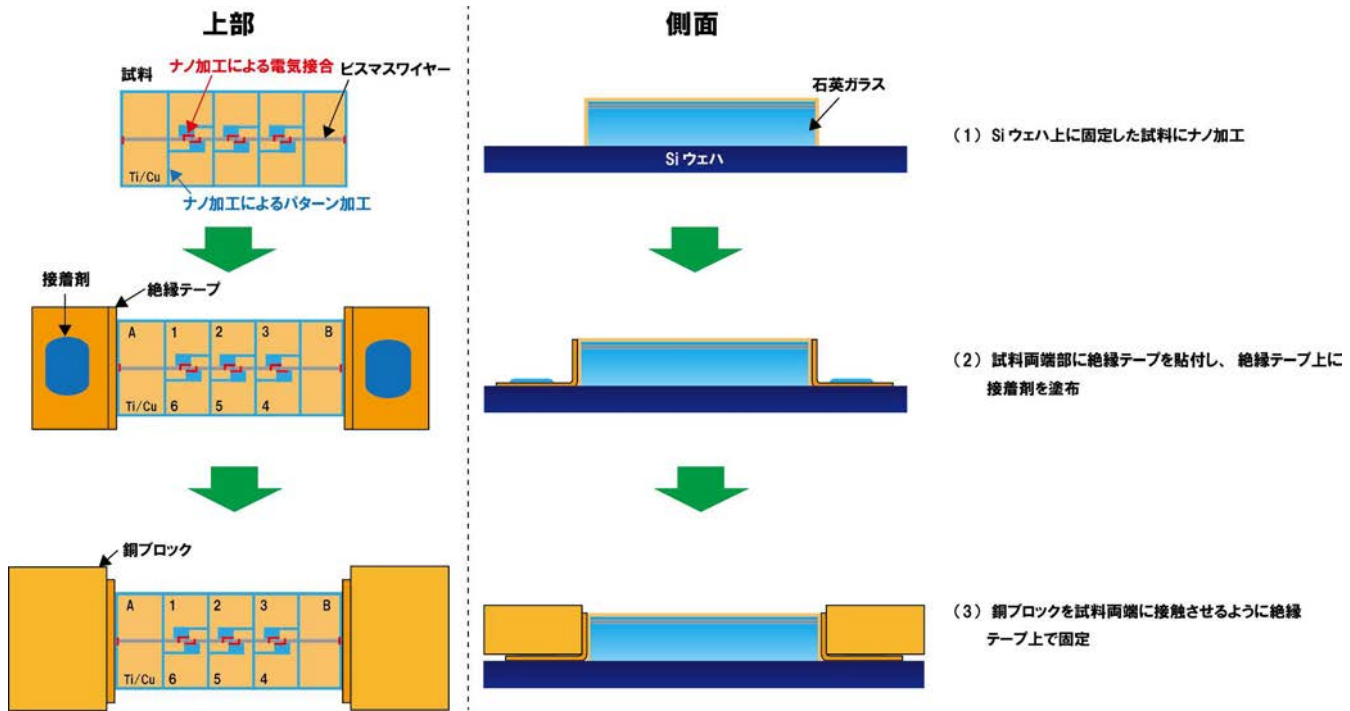


図 4.6 絶縁テープを用いたビスマスナノワイヤーのセッティング概略図

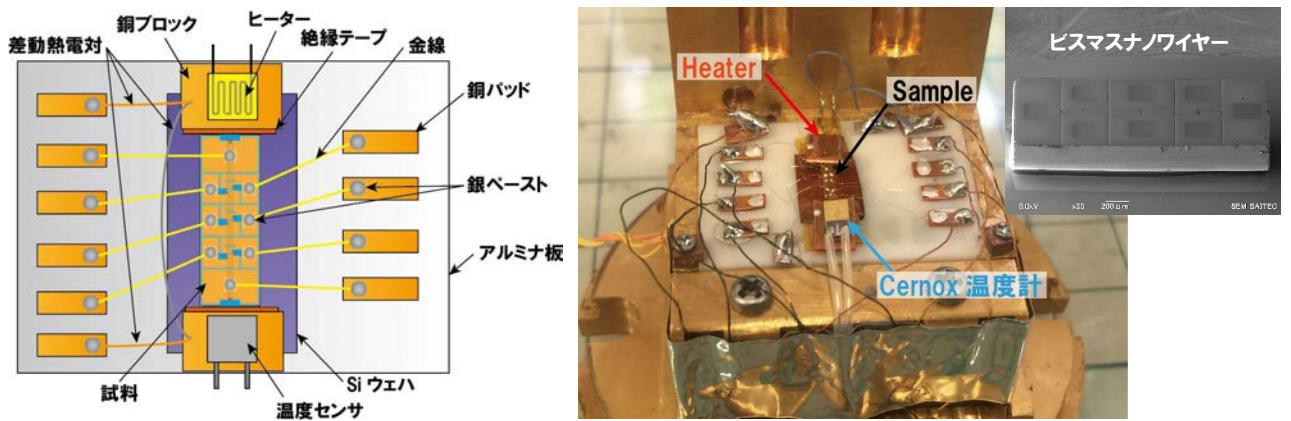


図 4.7 ビスマスナノワイヤー測定セッティング概略図

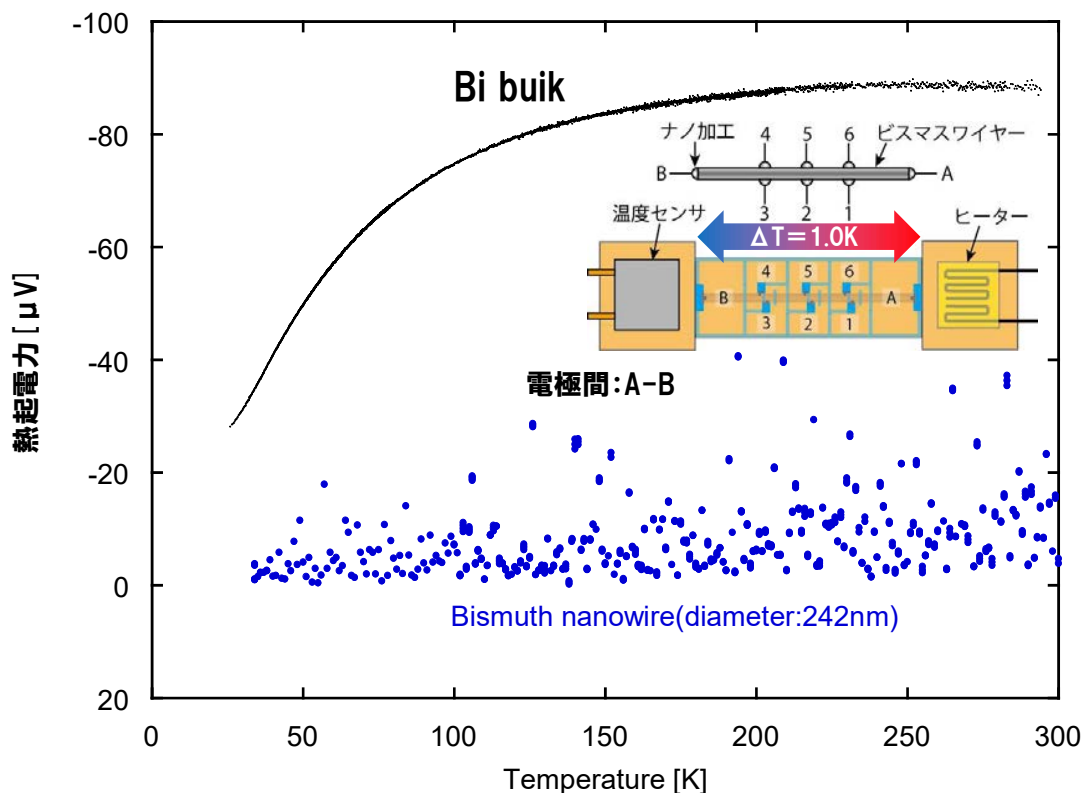


図 4.8 ビスマスナノワイヤーの熱起電力測定結果(絶縁テープ使用)

温度依存性について熱起電力測定を行った結果、図 4.8 のグラフから熱起電力のばらつき不安定な測定値を示し、ビスマスナノワイヤーへ実際に与えられた温度差が安定しなかったため熱起電力が安定しなかったことが要因と考えられる。熱起電力のばらつきの要因として、(1) 銅ブロックと絶縁テープが良好に試料と密着していなかったため試料にスムーズに熱が流れなかった、(2) 絶縁テープがヒーターから試料への熱の伝導を妨げた、(3) 試料と銅ブロックを経由して基板から試料に移動した熱が小さく温度差がうまくできなかった、の 3 点が挙げられる。以上のことから、絶縁テープを使用したセッティング方法では良好に測定できないことがわかった。

#### 4.3.2 Si ウェハ上にて Ag エポキシ樹脂により銅ブロックを固定した方法の検討

試料と銅ブロック間に絶縁テープを挿入した時には熱起電力の値がばらつき安定した結果が得られなかったため、銅ブロックと試料との接触・密着性を改善し熱伝導を妨



げないように試料と銅ブロックとの間の接合に熱伝導性の高い Ag エポキシ樹脂をバインダーとして使用した。しかし、Ag エポキシ樹脂は電気伝導性を持つため、銅ブロックと試料を直接接着すると Ag エポキシ樹脂がナノ加工箇所流れ込み、ビスマスワイヤーと銅ブロックが電氣的に接続されてしまい、熱起電力が測定できなくなる可能性があった。そのため、Ga イオンビームにて試料両端部をミリングすることにより、銅ブロックと接触したビスマスナノワイヤー両端部をミリング時に除去・断線することで銅ブロックや Ag エポキシ樹脂と絶縁した。

直径 2.10  $\mu\text{m}$ 、長さ 2,469  $\mu\text{m}$  のビスマスワイヤーの試料を成形研磨後、イオンプレーティングにて Ti/Cu 電極膜を蒸着した。図 4.9 の工程で Ag エポキシ樹脂を塗布した銅ブロックを蒸着した試料両端に接続した。銅ブロックは Si ウェハへの熱の移動を抑制するためにカバーガラスにより浮かせて固定した。Ag エポキシ樹脂は加熱による焼結を行わず、集束イオンビーム装置にてナノ加工を行う時を除いて真空中にて約 1 ヶ月以上かけて室温にて固化させた。

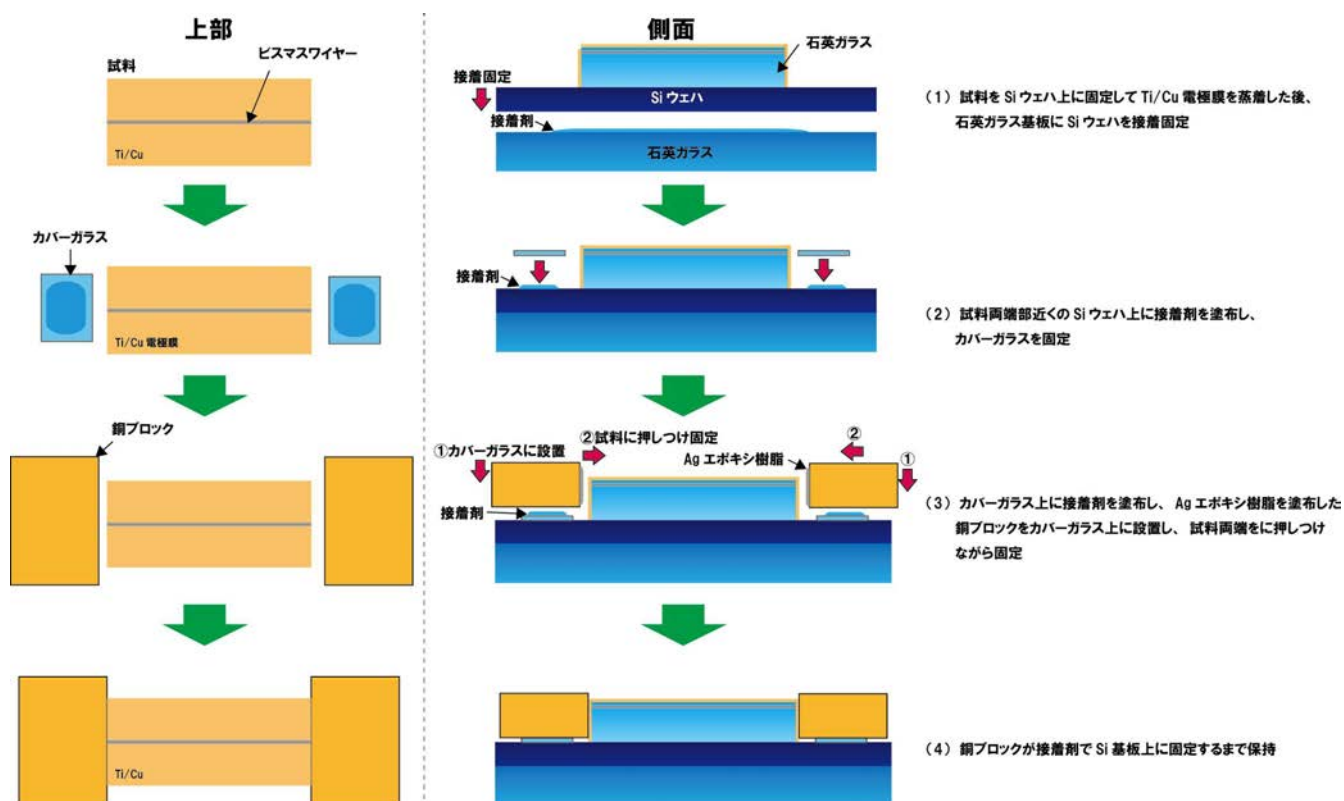


図 4.9 Si ウェハ上への試料のセッティング概略図

試料両端部に銅ブロックを接続した後、図 4.5 のプロセスにてビスマスワイヤーへの

ナノ加工を行い、図 4.10 に示すようにワイヤーボンディングにて銅パッドに配線、ヒーターや温度センサ、差動熱電対を取り付けた。測定治具にセットした試料を測定装置に電気接続し、ヒーターで加熱して銅ブロック間に温度差を与えたときの各電極間の測定を行った。



図 4.10 ナノ加工した試料のセットアップ図

銅ブロックに取り付けたヒーターを用いて銅ブロック間に温度差 1.0K を与えた時、電極 A を基準として、電極 1、2、3、B 間の熱起電力と距離の測定結果は図 4.11 となった。銅ブロック間に温度差 1K を与えると、ビスマスワイヤー両端(電極 A-B 間)での熱起電力は $-67.7 \mu V$  となり、バルクのビスマスの熱起電力に近い値となった[44]。熱起電力測定に関して、図 4.8 のように絶縁テープを介しての銅ブロック接触では安定しなかったが、Ag エポキシ樹脂による銅ブロック接合により、測定結果は安定した。この結果から、銅ブロックとの接合に Ag エポキシ樹脂を使用することにより試料への温度差の付与が可能となった。また、ワイヤー端部の電極 A から各電極間の距離と熱起電力の特性は、線形性をとらなかった。熱起電力はゼーベック係数と温度差の積で表されるため、ビスマスワイヤーの長さ方向に温度差が比例しなかったことがわかり、ヒーターの熱が試料から Si ウェハへ逃げてしまったことが要因と考えられる。今回の測定ではビスマスマイクロワイヤーといった抵抗が小さい試料を用いたため、両端間の熱起電力から大まかなゼーベック係数が予想できるが、例えば電極 3-B 間の熱起電力からゼーベック係数を評価することは困難と考えられる。そのため、Si ウェハに試料を接着固定した測定方法では、高抵抗ビスマスナノワイヤーの一部の区間の熱起電力測定結果からゼーベック係数を求めることは困難であると判断した。

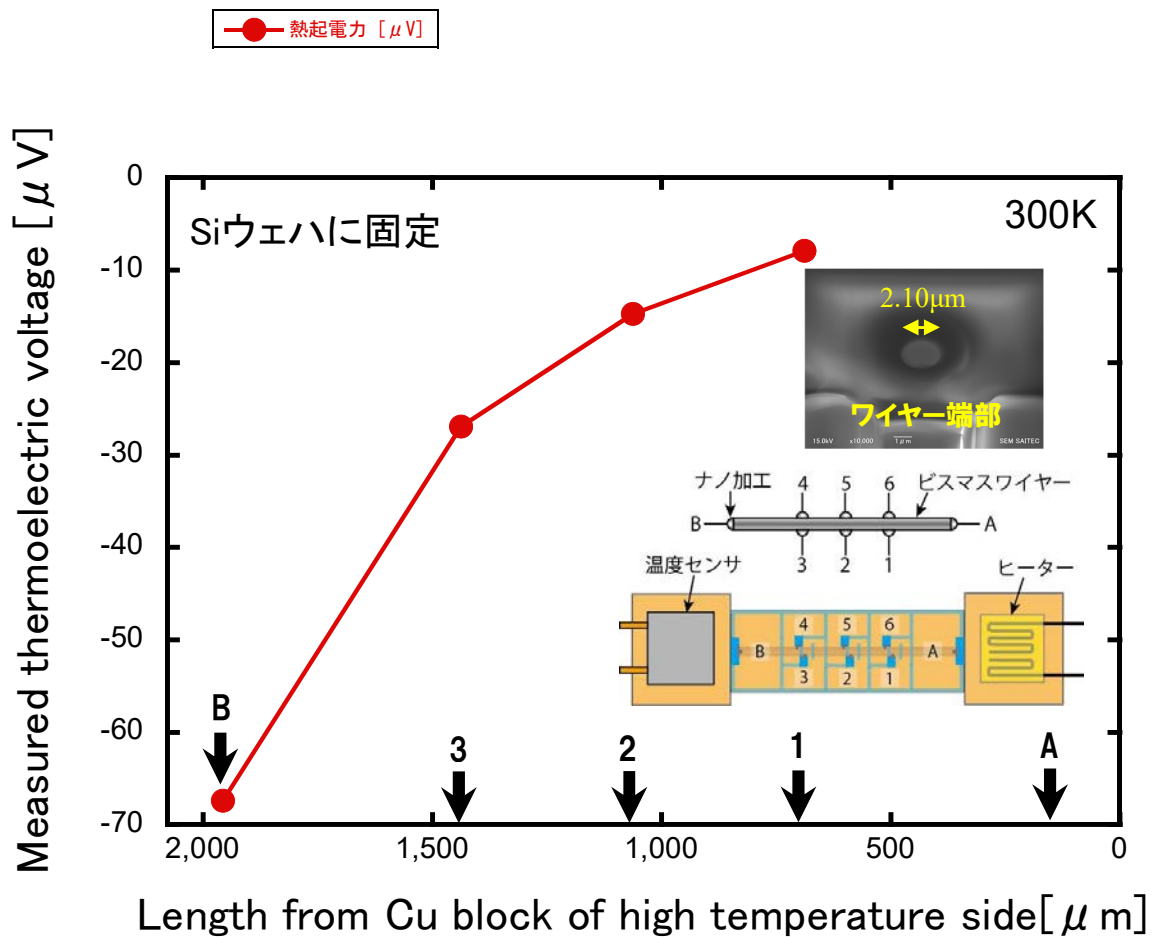


図 4.11 ビスマスワイヤーのナノ加工した箇所での熱起電力測定結果

#### 4.3.3 石英ガラス基板への試料設置に関する検討

Si ウェハ上に試料を接着固定した方法では、熱起電力と銅ブロック間の距離に線形性がみられなかったため、試料のセッティング方法を変更した。銅ブロックに取り付けたヒーターの熱が試料から Si ウェハに逃げたことと考えられることから、試料の石英ガラスと同材料で熱伝導率が Si より小さい石英ガラス基板上に試料を接着固定する方法を採用し、検討を行った。

直径 1.41  $\mu m$ 、長さ 2,469  $\mu m$  のビスマスワイヤーを有する試料を成形研磨し Ti/Cu 電極膜を蒸着した。図 4.12 のように Ag エポキシ樹脂にて銅ブロックを蒸着した試料両端部と接続し、図 4.5 のプロセスにてナノ加工した試料を測定治具にセッティングした(図 4.13)。

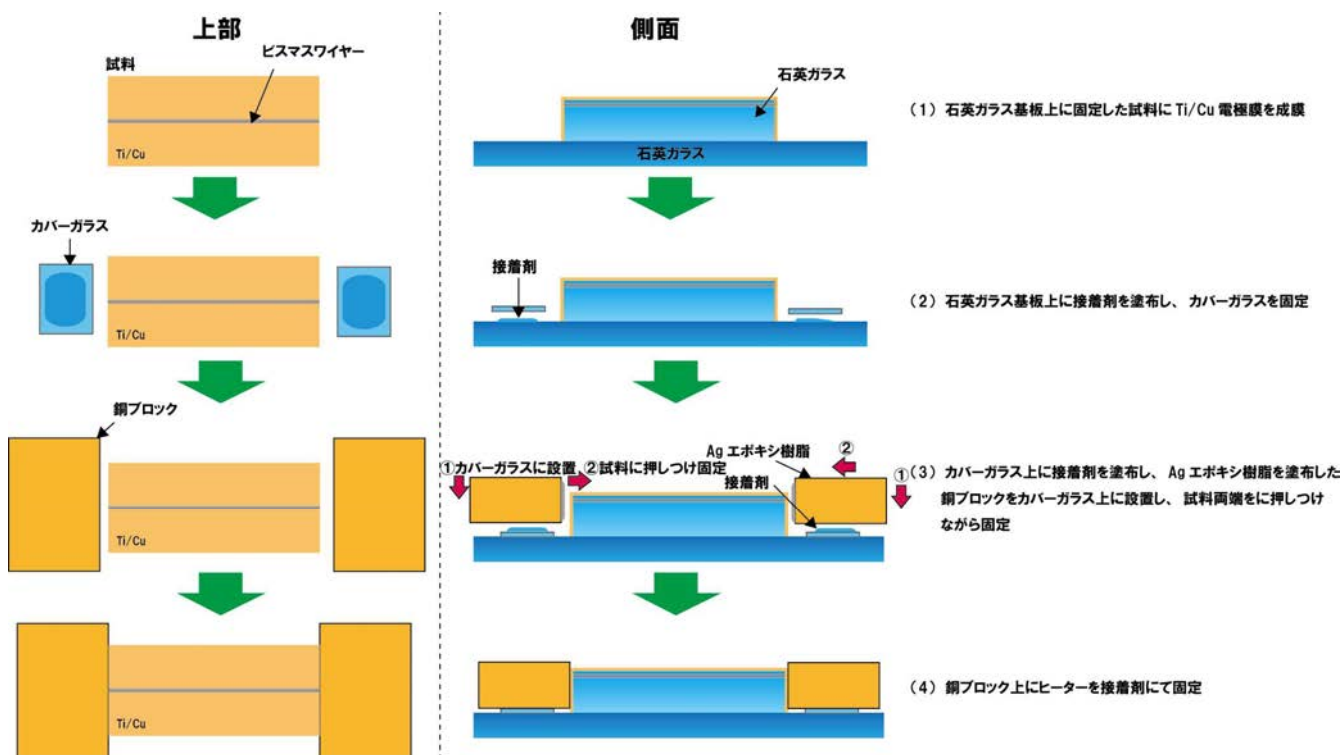


図 4.12 石英ガラス基板上への試料のセッティング概略図



図 4.13 試料のセッティング図

銅ブロック間に温度差 1.0K 与えると、ビスマスワイヤー両端部(電極 A-B 間)には熱起電力 $-63.3 \mu V$ が測定されバルクのゼーベック係数と同等の値が得られ[38]た。ナノ加工した電極 A を基準に電極 1、2、3、B 間の熱起電力は図 4.14 となり、Si ウェハ基板に試料を接着固定したと同様に、熱起電力と距離との関係は曲線を示した。石英ガラス基板に接着固定しても銅ブロックに取り付けたヒーターの熱が試料から移動し試料の長さ方向に比例するように温度分布ができなかったことが原因と考えられる。また、試料の長さが異なるため、銅ブロック間の距離を 1 とした場合、Si ウェハの結果との比

較を図 4.14 内に示した。Si ウェハに比べて石英ガラス基板に接着固定した時の熱起電力のグラフのカーブは直線に近くなったことから石英ガラスの低い熱伝導率により熱が試料から基板へ逃げる量が小さくなったことが推定される。

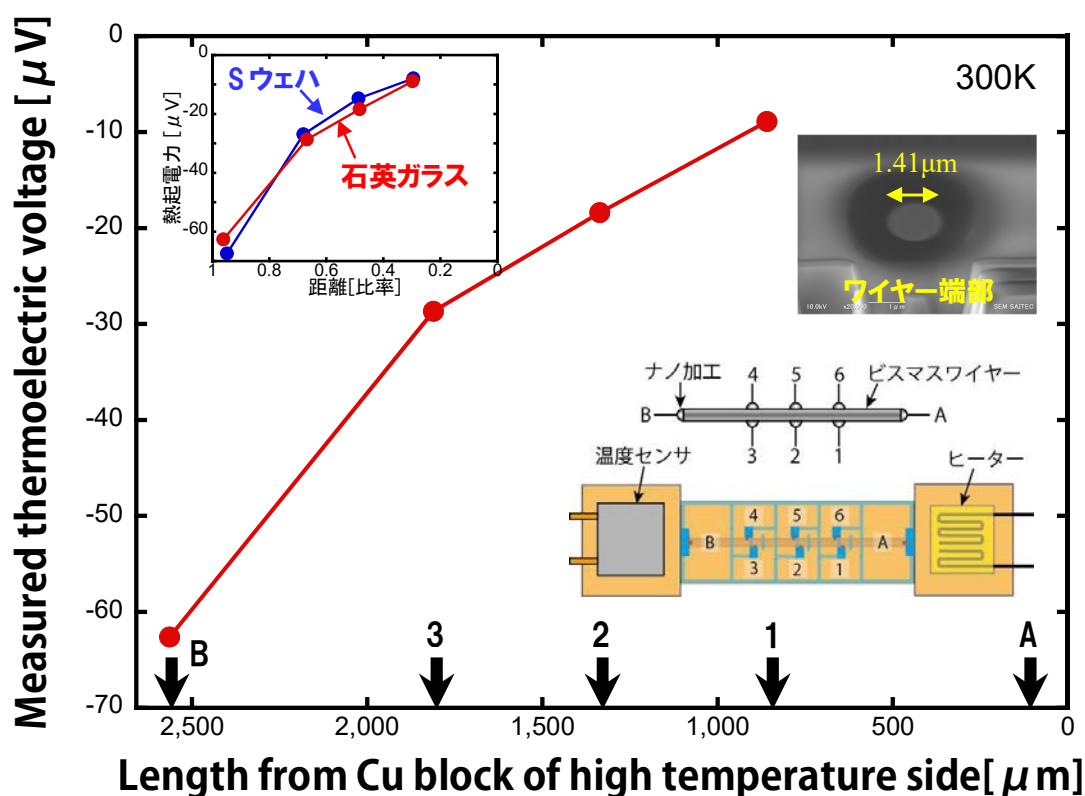


図 4.14 石英ガラス基板上に接着した時のビスマスワイヤーの熱起電力測定結果

以上の結果から、Si ウェハおよび石英ガラス基板へ接着固定させた試料は、銅ブロックに取り付けたヒーターの熱が試料から Si ウェハや石英ガラスに逃げてしまい、ビスマスマイクロワイヤーに長さ方向に比例した温度差を与えることができなかったと考えられる。

#### 4.3.4 試料を宙吊りに設置した場合の熱起電力測定結果

これまでのビスマスナノワイヤーの電極間に発生した熱起電力の測定結果は、ビスマスワイヤーの長さ方向に温度差が比例しなかったことを示している。Si ウェハや石英ガラス基板への試料の接着固定により、ヒーターの熱が試料から Si ウェハや石英ガラ

スに移動するため、ビスマスナノワイヤーのナノ加工した電極間の距離に温度差が比例しなかったため、ゼーベック係数の評価が困難である。そこで、試料から基板へ熱が直接逃げないように、試料を宙吊りにして石英ガラス基板から外しする方法を検討した。ワイヤーボンディングにより Ti/Cu 電極膜にアルミ線を超音波融着するため、力がかかっても試料が銅ブロックから外れないように試料両端部 100  $\mu\text{m}$  未満の長さをカバーガラス上に乗せるようにし、図 4.15 のプロセスにて試料のセッティングを行った。はじめに銅ブロック下面に厚さ 0.2~0.3mm のカバーガラスを接着し、上部から見てカバーガラスがわずかに銅ブロックの側面から数十  $\mu\text{m}$  突き出るように接着固定した。カバーガラスが突き出した銅ブロック側面に Ag エポキシ樹脂を塗布し、石英ガラス基板上にカバーガラスが下面にして、Ag エポキシ樹脂を塗布した側面が向かい合うように銅ブロックを 2 個接着した。接着剤および Ag エポキシ樹脂が固化する前に Ti/Cu 電極膜を成膜したビスマスワイヤーの両端部が突き出したカバーガラス上に設置し試料がブリッジ上に宙吊りになるように銅ブロックを押しつけて銅ブロックと試料端部を接着した。接着剤がある程度固化するまで銅ブロックを試料に押しつけた状態を約 10 分維持し、銅ブロックが石英ガラス基板上から固定されたことを確認した後、銅ブロックが接着剤で石英ガラス基板に確実に固定されるまで数日間真空デシケータ内で保管した。その後、石英ガラス基板に固定した試料に対して、図 4.5 のように集束イオンビーム装置にて直径 1.90  $\mu\text{m}$ 、長さ 1,554  $\mu\text{m}$  のビスマスワイヤーにナノ加工を施した。

また、ナノ加工工程において、図 4.16 のようにワイヤー端部から Ti/Cu 電極膜間に配線するタングステン膜を 1 本から 2 本に分岐させ、電極 A を電極 A<sub>1</sub> および A<sub>2</sub>、電極 B を電極 B<sub>1</sub> および B<sub>2</sub> と 2 分割して改良した。従来は測定環境上、電流印加から電圧測定に変更する場合、試料の配線を接続先の AC/DC 電流源からデジタルマルチメータに配線を手動で切り替える必要があった。この手動切り替えは試料に静電気や電位差を与える要因となることから、この改良により、配線変更をする必要がなくなり、静電気等による試料への損傷といったトラブルを回避した。

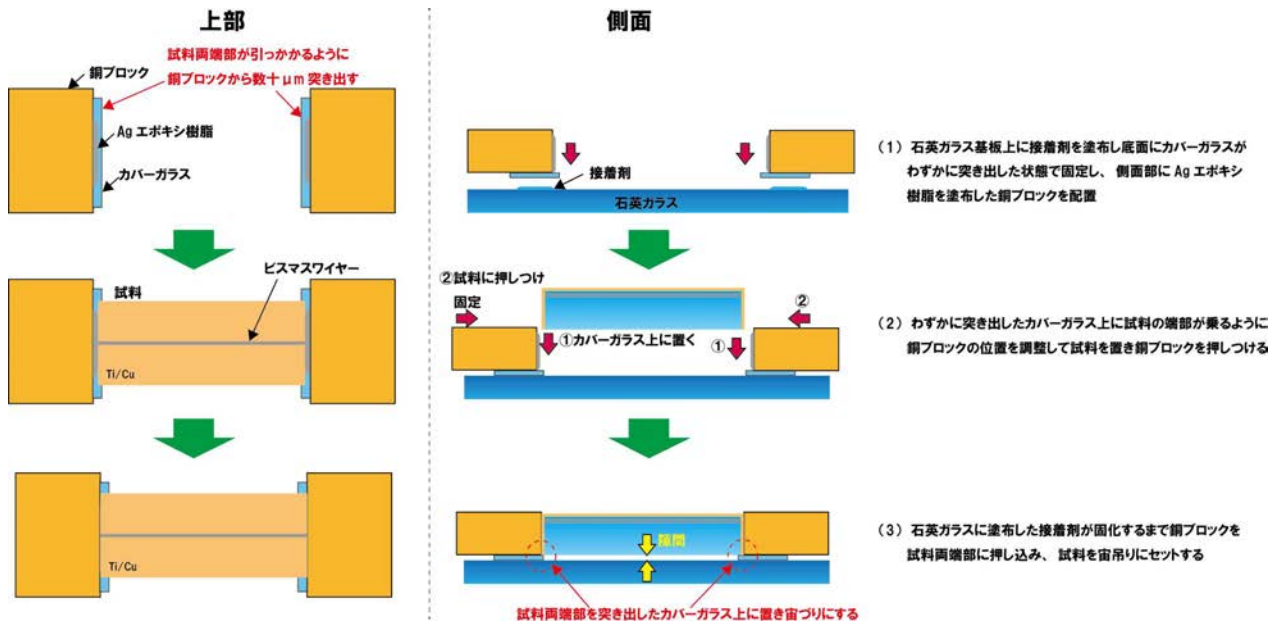
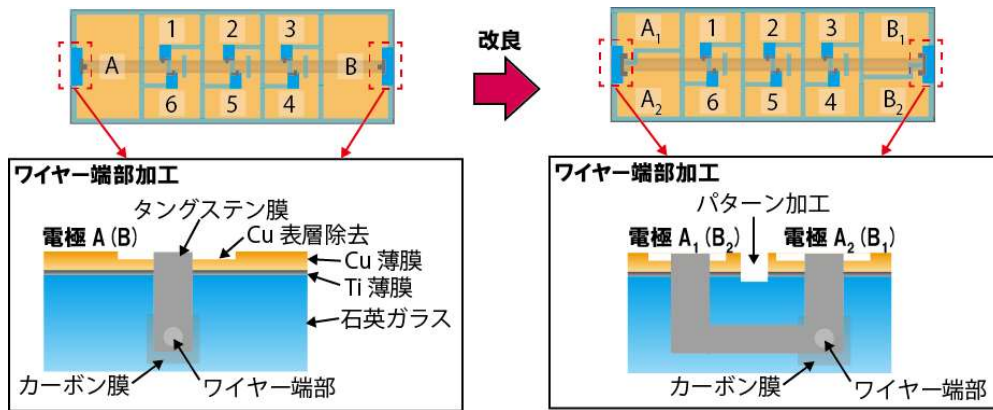
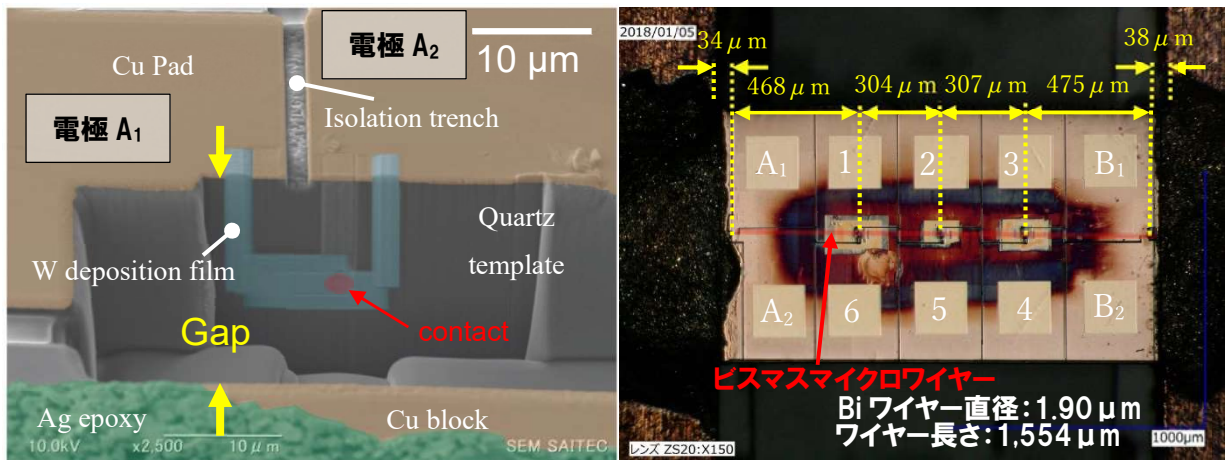


図 4.15 カバーガラスを用いた試料の宙吊りセッティング概略図



(1) ビスマスワイヤー両端部へのナノ加工の変更概略図



(2) ナノ加工変更後の SEM 像

(3) 試料の光学顕微鏡写真

図 4.16 試料のセッティング方法およびナノ加工写真

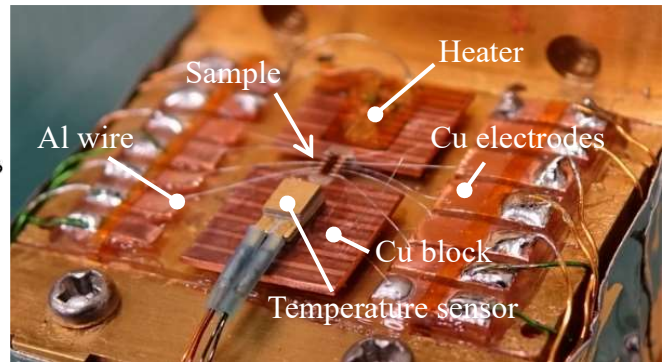
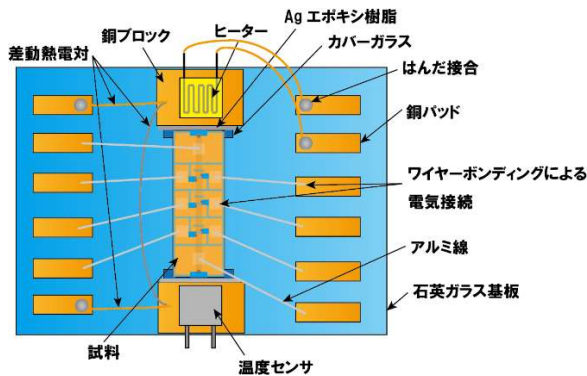


図 4.17 ビスマスマイクロワイヤーのセッティング図

ヒーターにて試料に温度差を与え、電極  $A_2$  を基準として電極間ごとの熱起電力を測定した結果を図 4.18 に示す。試料を装置に接続し、導通試験を行っている時に電極 2 および 5 は電圧測定にて不安定になったため、測定対象から外した。電極  $A_2$ 、6、 $4B_2$  を用いて測定した熱起電力は距離に比例したことから、試料から Si ウェハや石英ガラス基板上への熱の移動を抑制し、ビスマスマイクロワイヤーの長さ方向へ線形的に温度勾配ができたものと考えられる。試料両端部が石英ガラス基板に固定したカバーガラスに接触している構造のため、ヒーターの熱が石英ガラス基板に移動したことが想定されるため、今後の検討課題である。また測定の際に電圧が不安定となったことも調査、改良を進める必要がある。



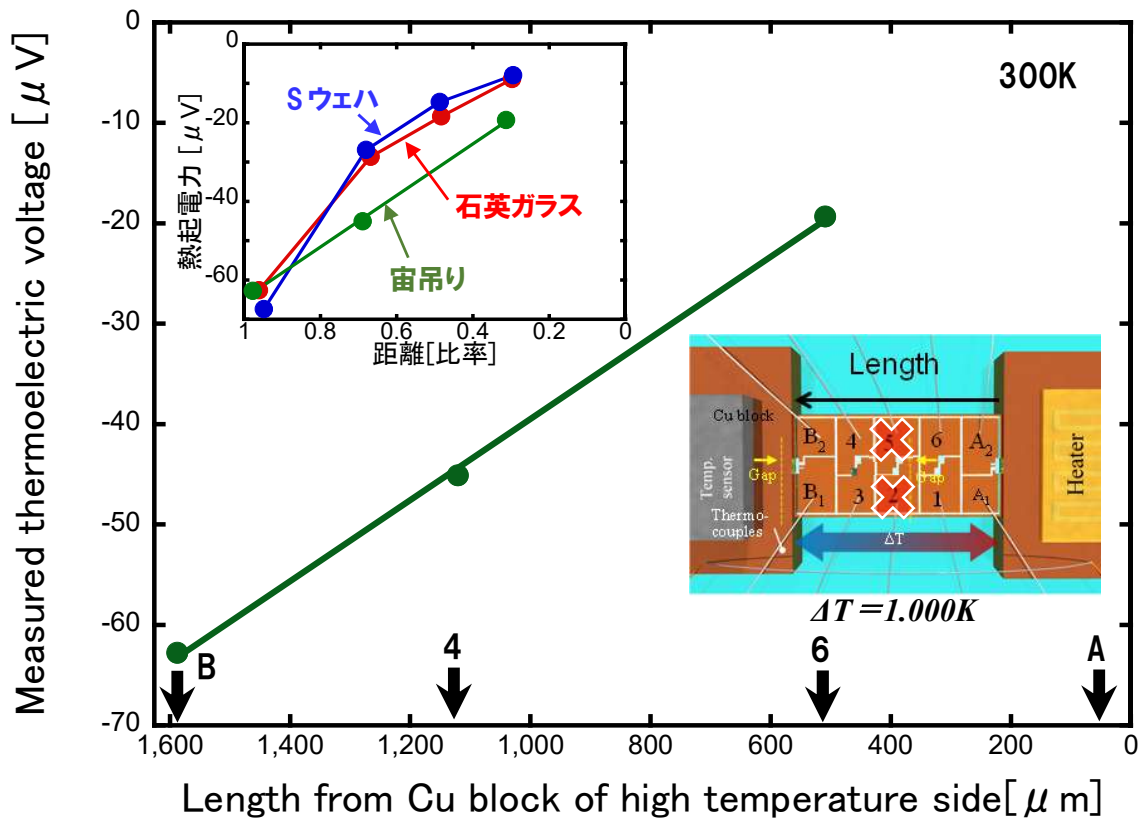


図 4.18 ビスマスワイヤーのワイヤー距離と熱起電力特性

#### 4.3.5 熱起電力測定を用いたゼーベック係数評価

図 4.18 のように、ビスマスワイヤーの長さ方向と熱起電力の関係が線形的になった。このことから、ヒーターの熱が試料から Si ウェハや石英ガラス基板へ逃げることを無視することができ、銅ブロック間にヒーターの熱が一樣に移動し試料の長さ方向に温度差が比例するように分布したものと考えられる。しかし、銅ブロックを Ag エポキシ樹脂により接続した試料は、ナノ加工により銅ブロックや Ag エポキシ樹脂と電氣的にビスマスワイヤー両端とリングにより除去・絶縁した。そのため、ナノ加工したワイヤー端部と銅ブロックの間にギャップが発生した状態であり、温度差がギャップにもあることを考慮してゼーベック係数を求めなければならない。

銅ブロック間の温度差を 1.000K から 2.000K、3.000K と変化させた場合、各電極間の熱起電力は図 4.19 のようになり、ワイヤー距離に比例した熱起電力の値を示したことから、ワイヤー距離と温度差は比例したものと考えられる。このことはゼーベック係数

を長さで割った値  $U(=\alpha / \Delta L)$  に換算した値もそれぞれ、 $-40.4 \text{ mV/Km}$ 、 $-41.4 \text{ mV/Km}$ 、 $-41.7 \text{ mV/Km}$ 、銅ブロック間に与えた単位温度差あたりの熱起電力に換算すると、それぞれ  $-65.7 \mu \text{ V/K}$ 、 $-67.3 \mu \text{ V/K}$ 、 $-67.9 \mu \text{ V/K}$  となり、距離に比例したことを示している。

さらに電極  $A_2$ - $B_2$  間の熱起電力と銅ブロック間の温度差 ( $\Delta T=1.000\text{K}$ ,  $2.000\text{K}$ ,  $3.000\text{K}$ ) の関係性を求めると、図 4.20 のような線形性をとった。試料を宙に浮かせた時の熱起電力測定結果について、ワイヤー端部と銅ブロック間のギャップ (銅ブロックとワイヤー端部の距離  $34 \mu \text{ m}$ 、 $38 \mu \text{ m}$ ) を考慮した時のゼーベック係数評価の検討を行った。銅ブロック間の温度差を  $\Delta T$ 、銅ブロック間の距離を  $L$ 、ビスマスワイヤーの長さを  $L_{A-B}$ 、電極 A-B 間の熱起電力を  $\Delta V_{A-B}$  とすると、温度差は長さに比例したため、電極 A-B 間の温度差  $\Delta T_{A-B}$  は式 (4.1) と置き換えることができる。

$$\Delta T_{A-B} = \frac{L_{A-B}}{L} \Delta T \quad (4.1)$$

温度差  $\Delta T$  を変化させた時の熱起電力  $V_{A-B}$  および温度差  $\Delta T_{A-B}$  の関係は図 4.20 のようにワイヤー両端間の温度差  $\Delta T_{A-B}$  と熱起電力  $\Delta V_{A-B}$  の関係は線形性を示し、この傾きからビスマスワイヤーのゼーベック係数が  $-64.6 \mu \text{ V/K}$  と求めることができ、ビスマスバルクと同等であった[44]。

熱起電力の測定結果から、試料を宙吊りにすることでビスマスワイヤーの熱起電力が長さ方向に比例した結果は、長さに対して温度差が比例したことを表している。つまり、ビスマスワイヤー両端間に温度差を与えた場合、ビスマスワイヤーの一部の区間の熱起電力を測定することで電極間の距離から両端間の熱起電力を評価することが可能となった。さらに銅ブロック間に与える温度差を変化させることでビスマスワイヤー温度-熱起電力の関係性からゼーベック係数を評価することに成功した。

今回の実験では、マイクロワイヤーのゼーベック係数評価に電極 A-B 間の熱起電力の測定結果を用いたが、電極 A-4 や電極 A-6 間の熱起電力の測定結果からも得ることが可能となった。試料を宙吊りにするセッティング方法を採用することにより、直径がさらに小さくなったビスマスナノワイヤーのような、電子計測器の測定限界に近いまたは以上となる高抵抗な試料であっても電子計測器で測定できる一部の区間からもゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を評価可能となった。

また、試料の両端部が数十  $\mu \text{ m}$  カバーガラスに接触したセッティング方法であることから、今後は完全に試料を銅ブロックのみと接触したセッティング方法を開発検討していく。

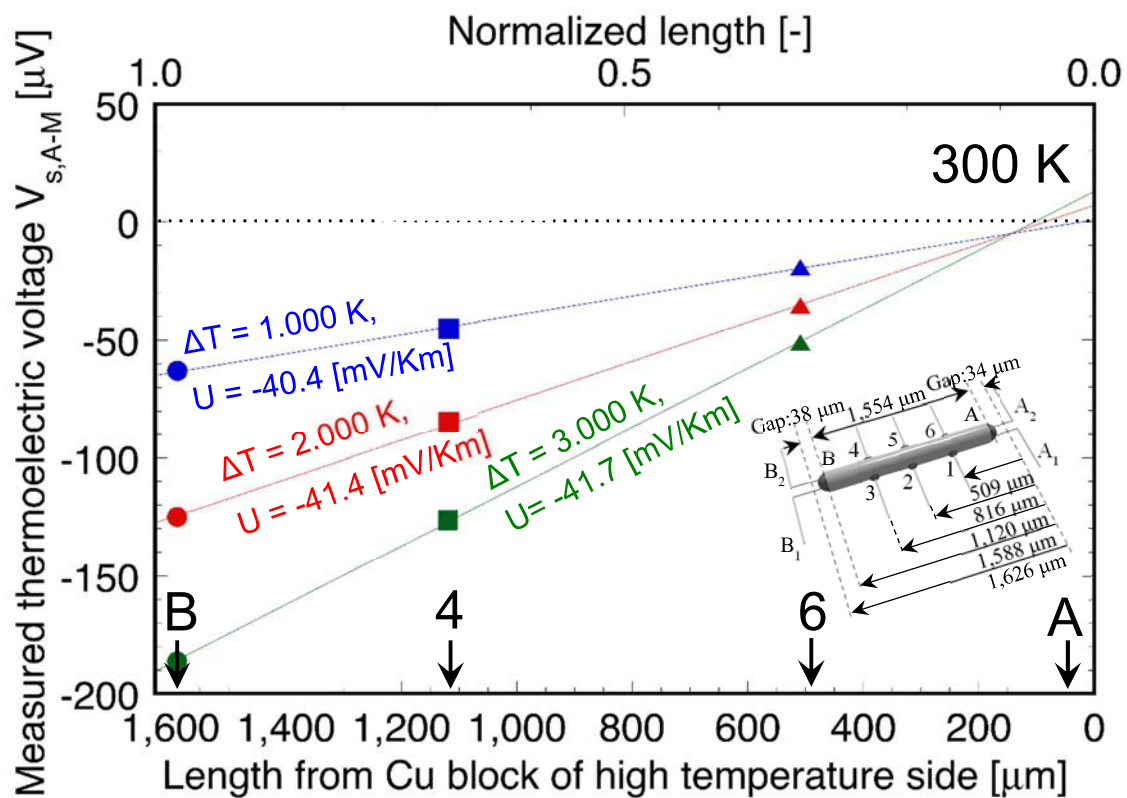


図 4.19 温度差を変化させた時の各電極間の熱起電力の変化

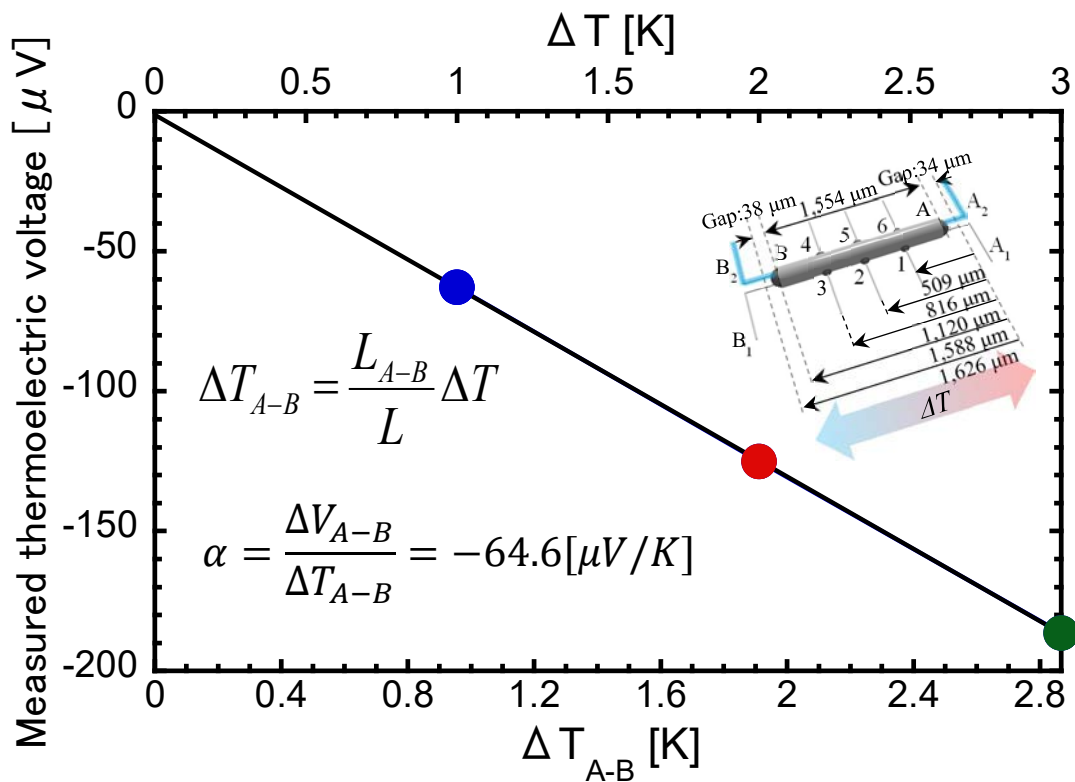


図 4.20 温度差変化時の熱起電力の変化とビスマスワイヤーの温度差の関係

## 4.4 直径 $1.90\ \mu\text{m}$ 、長さ $1,554\ \mu\text{m}$ のビスマスマイクロワイヤーの熱

### 電物性測定

ナノ加工を行ったビスマスワイヤーの電気接続が良好か否かを判定するため、測定試料としてバルクビスマスの特性を有する直径  $1.90\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーを用いてゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を評価した。

#### 4.4.1 四端子抵抗測定結果

ビスマスマイクロワイヤーの両端部である電極  $A_1$ - $B_1$  間に直流電流を通電し、電極  $A_2$ - $B_2$ 、電極 1-4、電極 1-6 間の電圧を測定した結果を図 4.21 に示す。直流電流と測定電圧は線形となり電極  $A_2$ - $B_2$  および電極 1-4 の抵抗および抵抗率はそれぞれ  $692\ \Omega$  ( $1.26\ \mu\ \Omega\text{m}$ )、 $278\ \Omega$  ( $1.29\ \mu\ \Omega\text{m}$ ) を示し、バルクビスマスと同等の値となった[38]。ただし、ビスマスマイクロワイヤー両端部は、図 4.16(2)のようにナノ加工により端部からタングステン膜の電気配線にて 2 分岐されているため、電極  $A_2$ - $B_2$  抵抗にはタングステン両端部のカーボン/タングステン膜の抵抗が含まれていることから、ビスマスマイクロワイヤーの抵抗率を電極 1-4 で測定した  $1.29\ \mu\ \Omega\text{m}$  とした。また、ビスマスワイヤー両側面に接続した電極 1-6 間の抵抗は  $0.09\ \Omega$  となった。この値は、ナノ加工によりビスマスとカーボン/タングステン膜の接触箇所は電極 1 と 6 では完全にビスマスワイヤー長さ方向に対称でなかったため、電圧降下が発生し抵抗となったものと推定される。

この結果から抵抗測定は良好であり、良好なナノ加工が行えたものと考えられる。また、電極  $A_1$ - $B_1$  間に  $-300\sim+300\text{nA}$  の電流を通電しても電極間の抵抗はオーミック性を示した。ビスマスマイクロワイヤーが熱容量の大きな石英ガラスに覆われているため、印加した電流から発生したビスマスマイクロワイヤーに発生したジュール熱が石英ガラスに拡散し、温度上昇を抑制したためと推定される。また、測定時に電圧変化が観測されなかったことから、ナノ加工により形成したカーボン膜およびタングステン膜、またはビスマスとカーボン、タングステンの接触箇所では損傷が起きなかったものと推定する。さらにビスマスマイクロワイヤーに流した電流を電流密度に換算すると  $100\text{kA}/\text{m}^2$  以上と非常に大きな値となったが、ジュール熱によりビスマスワイヤーやナノ加工したカーボン膜、タングステン膜が損傷することがないことも確認できた。ビスマスワイヤーやカーボン膜、タングステン膜が石英ガラスに接触していたため、電流印加時に発生した

ジュール熱が石英ガラスに拡散したことで損傷しなかったものと考えられる。

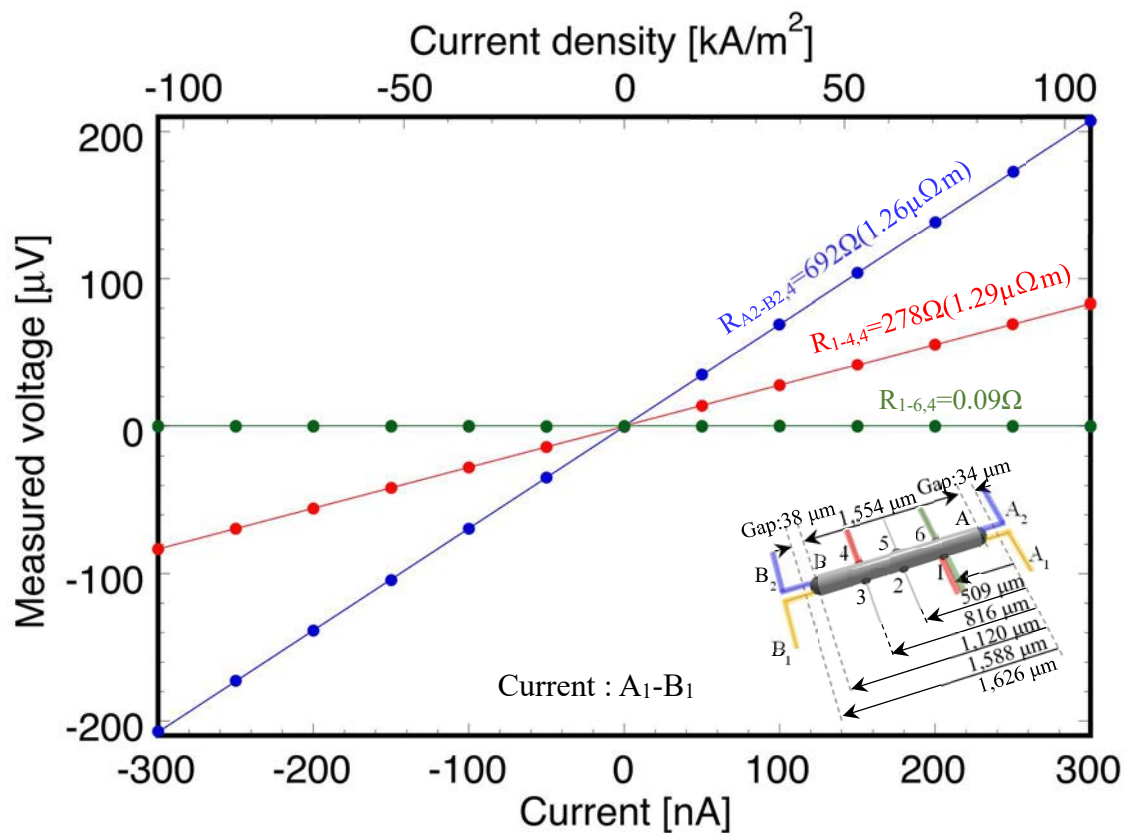


図 4.21 ビスマスマイクロワイヤーの抵抗測定結果

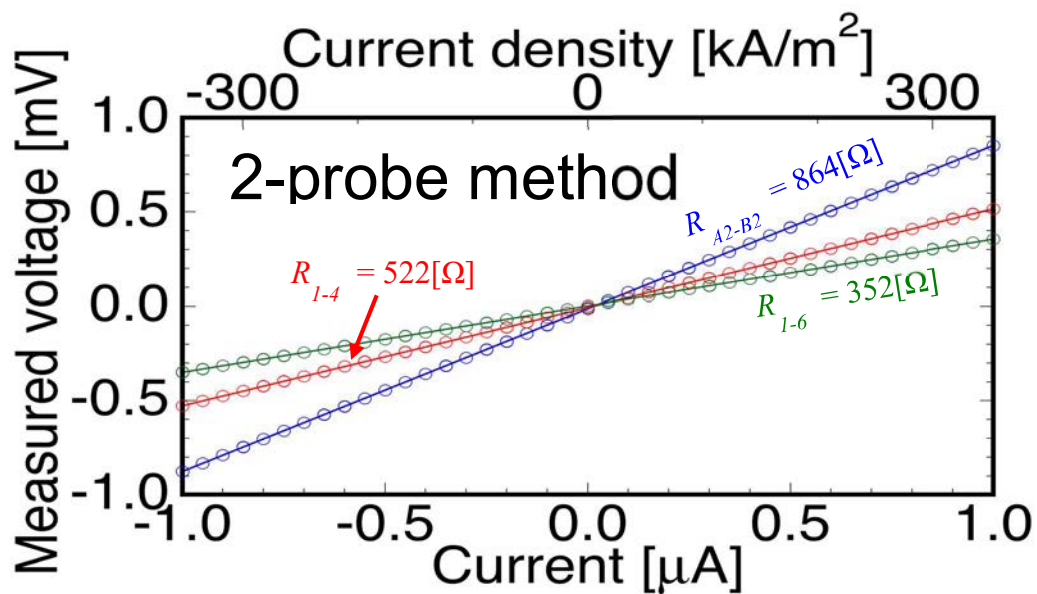


図 4.22 ビスマスマイクロワイヤーの2端子電流-電圧測定

さらに、電極  $A_2$ - $B_2$ 、電極 1-4、電極 1-6 間に電流を通電し、通電した端子間の電圧測定を行った結果を図 4.22 に示す。電気配線間に  $-1.0 \mu A \sim 1.0 \mu A$  を通電したところ、測定電圧は電流に比例した値をとり、この結果からビスマスワイヤーとナノ加工による電気接合はオーミック接合であることがわかった。また、4 端子抵抗測定法で用いた  $300nA$  より大きな  $1.0 \mu A$  の電流を通電できたことから、カーボン膜を保護膜とした Ga イオンビームにより蒸着したタンゲステン膜の電気配線の構成は最適なナノ加工であると考えられる。ホール測定のように微小な電気測定時により大きな電流を通電することで直径の小さなビスマスナノワイヤーに対する測定が期待できる。

また、村田らの報告[19,29]ではナノ加工を施した石英ガラスに覆われた直径  $500nm$  のビスマスナノワイヤーへの  $100 \mu A$  の電流を通電し、オーミック性があったことが報告されている。今後、通電電流を大きくし、直径の小さなビスマスナノワイヤーのホール電圧大きくして測定できるよう、オーミック性が維持できる電流の大きさについて検討する必要がある。

#### 4.4.2 ホール係数測定結果

直径  $1.90 \mu m$  のビスマスワイヤーを用いてホール抵抗測定および磁気抵抗率を実施した。超伝導コイルにより発生した磁場をビスマスワイヤーの長さ方向に対して垂直に印加し、電極  $A_1$  と電極  $B_1$  間に交流電流 ( $100nArms$ ,  $11.234Hz$ ) を通電し、ビスマスワイヤー側面に接続した電極 1-6 間の電圧をロックインアンプにて測定した。電極 1 および 6 にて、ナノ加工によりビスマスとカーボン/タンゲステン膜との接触箇所はワイヤー長さ方向に完全に対称とならずにずれが発生していたこと、接触箇所が約  $1 \mu m$  と幅があったため、対角抵抗が発生したと推定される。そのため、測定された抵抗はホール抵抗と対角抵抗の和となり、対角抵抗とホール抵抗を分ける必要があった。そこで、磁場に対して、対角抵抗は偶関数、ホール抵抗は奇関数であることから、負磁場での抵抗値と正磁場の抵抗値の差をとりホール抵抗成分を取り出した。また、磁場の二乗  $B^2$  と磁気抵抗のグラフは図 4.23 の内グラフとなり、弱磁場近似は約  $0.09T$  以下と示された。また磁場  $0T$  時の抵抗率  $\rho_0$  ( $=1.29 \mu \Omega m$ ) と磁気抵抗率  $\rho_B$  の比率  $(\rho_B - \rho_0) / \rho_B$  と磁場  $B$  との関係は図 4.23 のようになり、磁場とホール抵抗の比  $R_{Hall} / B$  の値が  $-74.6m\Omega / T$  を用いて、ホール係数  $R_H$  を求めた。

ホール係数  $R_H$  は

$$R_H = R_{Hall} \frac{d\pi}{4B} \quad (4.2)$$

で示され、 $R_{Hall}$ はホール抵抗、 $d$ はビスマスワイヤーの直径、 $B$ は磁場を表している。この結果から、ホール係数は $-0.111 [\text{cm}^3/\text{C}]$ となり、バルクビスマスのホール係数 $-0.36 [\text{cm}^3/\text{C}]$ に比べて低い値を示した[44]。

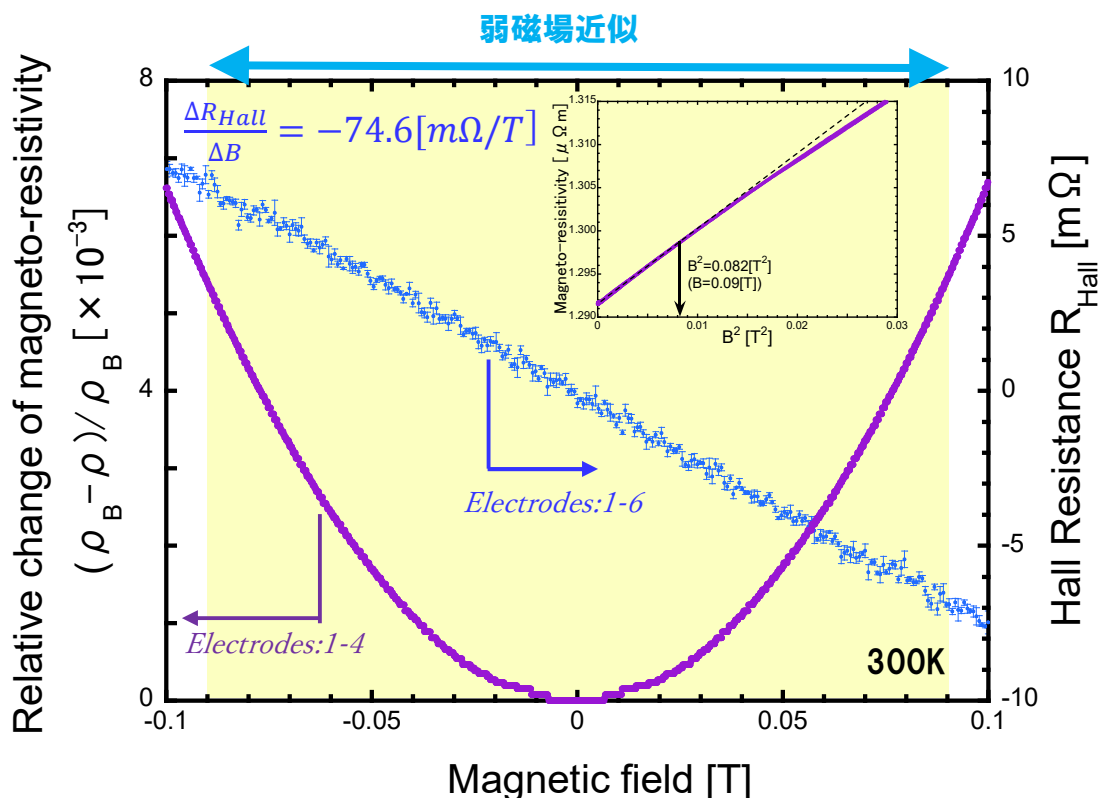


図 4.23 直径  $1.90 \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554 \mu\text{m}$  のビスマスワイヤーのホール測定結果

#### 4.5 直径 $1.90 \mu\text{m}$ 、長さ $1,554 \mu\text{m}$ のビスマスワイヤーの熱電物性評価

直径  $1.90 \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554 \mu\text{m}$  のビスマスナノワイヤーから得られた測定結果を用いて物性の解析を行った。緩和時間を用いたバンドモデルと弱磁場近似[38,39]から、直径  $1.90 \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554 \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーを用いて得られた、熱電特性であるゼーベック係数、抵抗率、ホール係数の結果は、表 2 となり、ビスマスマイクロワイヤーのキャリア移動度を求めた。

各熱電物性値に関する式は、緩和時間近似のもとに低磁場近似領域でのボルツマン方程式を解くことで得られ[27]、緩和時間  $\tau$  は(4.3)となる。

$$\tau = \tau_0 \left( \frac{\varepsilon}{k_B T} \right)^r \quad (4.3)$$

$\tau_0$  は緩和時間の比例係数、 $\varepsilon$  はキャリアのエネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数、 $T$  は絶対温度、 $r$  は散乱因子を示す。散乱因子  $r$  は、音響フォノン散乱の場合は-1/2、イオン化不純物散乱の場合は+3/2 となる。

ビスマスの格子構造にあるホールと電子の有効質量は異なる軸対して非等方性となり、特に  $L$  点にはホールと電子のバンド構造、 $T$  点にはホールのバンド構造にて Lax モデルと放物モデルによるホールと電子のバンド構造で説明される[46]。電子およびホールの散乱は同様のプロセスとみなして(2 バンドモデル)、ボルツマン方程式を解くことにより、バンド構造を 3 次元の等方的な放物線モデルとして利用した[46]。

バンド構造は図 4.24 のような 2 バンドモデルを仮定し、電子とホールのバンドギャップエネルギー  $\varepsilon_G$  は(4.4)のように表される。

$$\varepsilon_G = -(E_{F,n} + E_{F,p}) \quad (4.4)$$

$E_{F,n}$  および  $E_{F,p}$  はそれぞれ電子とホールのフェルミエネルギーを示し、ビスマスは半金属であることから電子およびホールのバンドは重なり、 $\varepsilon_G$  の値は負をとる。また、測定した直径  $1.90 \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーの結晶構造を確認していなかったため、多結晶構造と仮定し有効質量の異方性について考慮しないものとした。

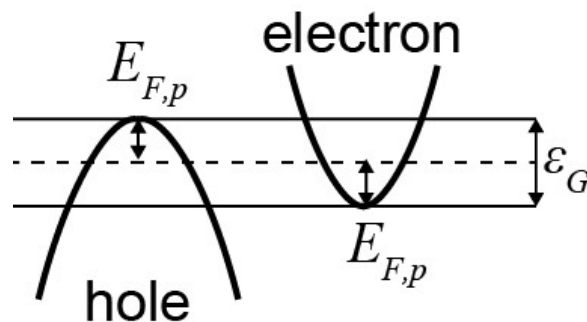


図 4.24 ビスマスのバンド構造



表 4.2 300K における直径 1.90  $\mu\text{m}$  のビスマスナノワイヤーの測定結果

Measured parameter	Resitivity $\rho$	Slope of relative change $(\rho_B - \rho_0)/\rho_B B^2$	Hall coefficient $R_H$	Seebeck coefficient $\alpha$
Input	Alternating current $A_I - B_I$	Alternating current $A_I - B_I$	Alternating current $A_I - B_I$	Direct current into heater
Electrodes used for measurement	1-4	1-4	1-6	A <sub>2</sub> -B <sub>2</sub>
Current frequency	11.234 [Hz]	11.234 [Hz]	11.234 [Hz]	Direct current
Measured value	1.292 [ $\mu\ \Omega\text{m}$ ]	0.676 [T <sup>-2</sup> ]	-0.111 [cm <sup>3</sup> C <sup>-1</sup> ]	-64.6 [ $\mu\ \text{VK}^{-1}$ ]

ボルツマン方程式を解くことにより、ホール係数  $R_H$ 、電気伝導度  $\rho$ 、ゼーベック係数  $\alpha$ 、磁気抵抗率  $\rho_B$  は式 (4.5) ~ (4.8) となる[44]。

$$\sigma_n = en\mu_n, \quad \sigma_p = ep\mu_p, \quad \rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_n + \sigma_p} \quad (4.5)$$

$$\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}, \quad \alpha_i = \pm \frac{k_B}{e} \left\{ \left( r + \frac{5}{2} \right) \frac{F_{r+\frac{3}{2}}(\xi_i)}{F_{r+1/2}(\xi_i)} - (\xi_i) \right\} \quad (i = n, p) \quad (4.6)$$

$$R_H = \frac{r_H}{e} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{(p\mu_p + n\mu_n)^2}, \quad r_H = \frac{3\sqrt{\pi}}{4} \frac{\left(2r + \frac{3}{2}\right)!}{\left[\left(r + \frac{3}{2}\right)!\right]^2} \quad (4.7)$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_B B^2} = \frac{\rho_B - \rho_0}{\rho_B B^2} = \frac{9\pi}{16} \left\{ \frac{\left(3r + \frac{3}{2}\right)!}{\left[\left(r + \frac{3}{2}\right)!\right]^3} \frac{p\mu_p^3 + n\mu_n^3}{p\mu_p + n\mu_n} - \left( \frac{\left(2r + \frac{3}{2}\right)!}{\left[\left(r + \frac{3}{2}\right)!\right]^2} \frac{p\mu_p^2 - n\mu_n^2}{p\mu_p + n\mu_n} \right)^2 \right\} \quad (4.8)$$

$\sigma$ : 電気伝導度、 $\sigma_p$ : ホールについての電気伝導度、 $\sigma_n$ : 電子についての電気伝導度、 $n$ : 電子の密度、 $p$ : ホールの密度、 $\mu_p$ : ホールの移動度、 $\mu_n$ : 電子の移動度、 $e$ : 電気素量 ( $=1.602 \times 10^{-19}\text{C}$ )、 $\alpha$ : ゼーベック係数、 $\alpha_p$ : ホールについてのゼーベック係数、 $\alpha_n$ : 電子についてのゼーベック係数、 $R_H$ : ホール定数、 $r_H$ : ホール因子  $\rho_B$ : 磁気抵抗率、 $\rho_0$ : 抵抗率 ( $B=0$ ) を示す。

また、フェルミ積分  $F_j(\xi_i)$  は

$$F_j(\xi_i) = \frac{1}{j!} \int_0^\infty \frac{x^j}{\exp(x - \xi_i) + 1} dx \quad (4.9)$$

キャリアの還元されたフェルミエネルギー  $\xi_i$  は

$$\xi_i = \frac{E_{F,i}}{k_B T} \quad (4.10)$$

の式で表される。

ゼーベック係数、抵抗率、磁気抵抗率、ホール係数を測定から求めることができたため、99.9999%の高純度ビスマスでビスマスマイクロワイヤーを作製したことから、真性条件 ( $n = p$ ) を用いて各パラメータ (キャリア密度、移動度、フェルミエネルギー) を計算した。Gallo らの報告[47]から、300K における単結晶バルクビスマスの値である  $\varepsilon_G = -102\text{meV}$  を用いて、キャリアのフェルミエネルギーを求めた。

散乱因子  $r$  はフォノン散乱を示す値  $-1/2$  から、不純物散乱を示す  $+3/2$  に変化させたときの各パラメータの計算結果を表 4.3 に示す。

表 4.3 300K における直径  $1.90 \mu\text{m}$  のビスマスナノワイヤーの各パラメータ計算結果

散乱因子 $r$ [-]	キャリア密度 $n (= p)$ [ $10^{18}\text{cm}^{-3}$ ]	自由電子		ホール	
		移動度 $\mu_e$ [ $\text{m}^2/\text{Vs}$ ]	フェルミエネルギー $E_{F,n}$ [meV]	移動度 $\mu_h$ [ $\text{m}^2/\text{Vs}$ ]	フェルミエネルギー $E_{F,h}$ [meV]
-1/2	3.85	0.655	7.46	0.582	94.54
0	2.97	0.866	11.79	0.780	91.21
+3/2	7.14	0.361	25.07	0.316	76.93

測定から得られた結果は、報告された 300K における自由電子のキャリア密度  $2.2 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ [44]と比較するとわずかに大きな値をとった。加えて、自由電子の移動度はホールに比べて大きな値となり、ゼーベック係数およびホール係数が負の値であったことが自由電子の移動度  $\mu_n$  が大きかった事が要因と考えられる。また、キャリアの移動度の値は単結晶ビスマスバルクに比べてわずかに低く、移動度の比  $b = \mu_n / \mu_h$  は約 1.1 となり、ビスマスバルクの約 1.5 ( $=0.88/0.59$ ) [44] に比べて低い値となった。さらにバンドギャップエネルギー  $\varepsilon_G = -(E_{F,h} + E_{F,n})$  より求めたフェルミエネルギー  $E_{F,n}$  は単結晶、または多結晶よりも小さい値[44,46]を示したが、バルクと同等の特性を示した。これは、使用したビスマスマイクロワイヤーが直径  $1.90 \mu\text{m}$  と小さくバルク特性を有するためと推定される。

## 4.6 直径 $1.90\ \mu\text{m}$ 、長さ $1,554\ \mu\text{m}$ のビスマスワイヤーの熱電物性の

### 温度依存性

直径  $1.90\ \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーの熱電物性について、 $20\sim 300\text{K}$  における温度依存性を測定し、銅ブロック間に温度差を与えて電極  $A_2$  から  $B_2$  に発生した熱起電力を測定し、式(4.1)からゼーベック係数を求めた結果を図 4.25 に示す。低温になるにつれてビスマスマイクロワイヤーのゼーベック係数はバルクと同様に減少した。また、抵抗率の温度依存性は図 4.26 となり、直径  $2.0\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーと一致した[25,35]。また、ホール測定結果から、式(4.2)および弱磁場近似を用いたホール係数は図 4.27 となった。

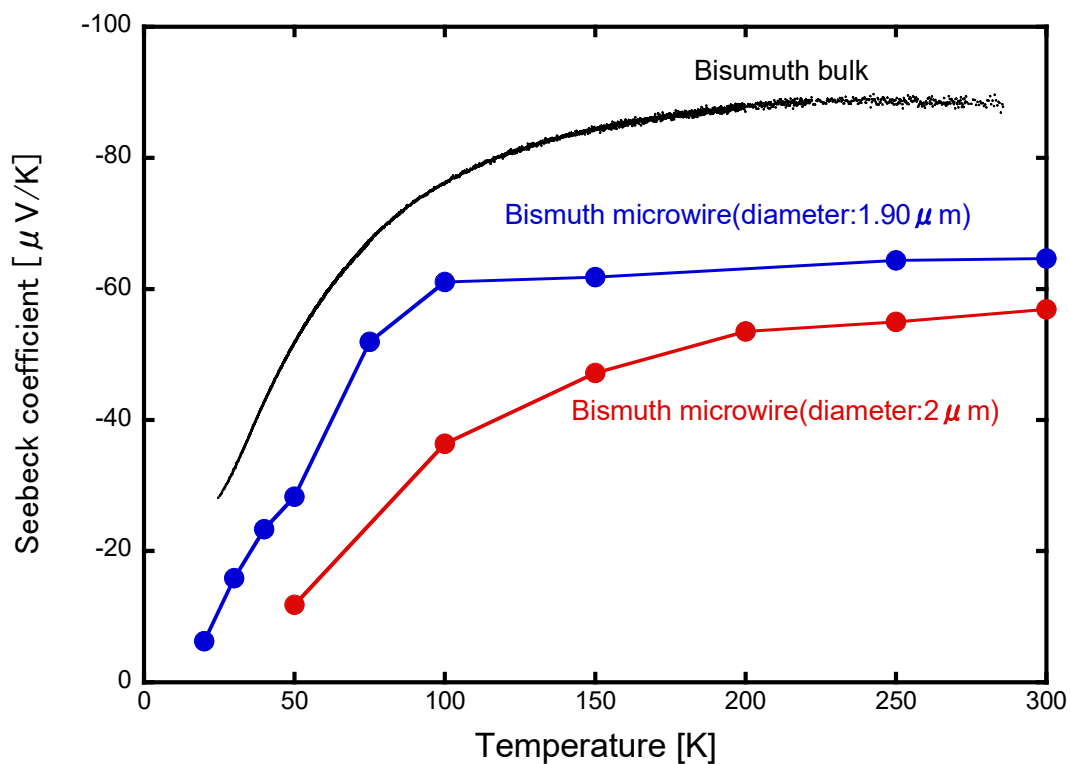


図 4.25 直径  $1.90\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーのゼーベック係数の温度依存性

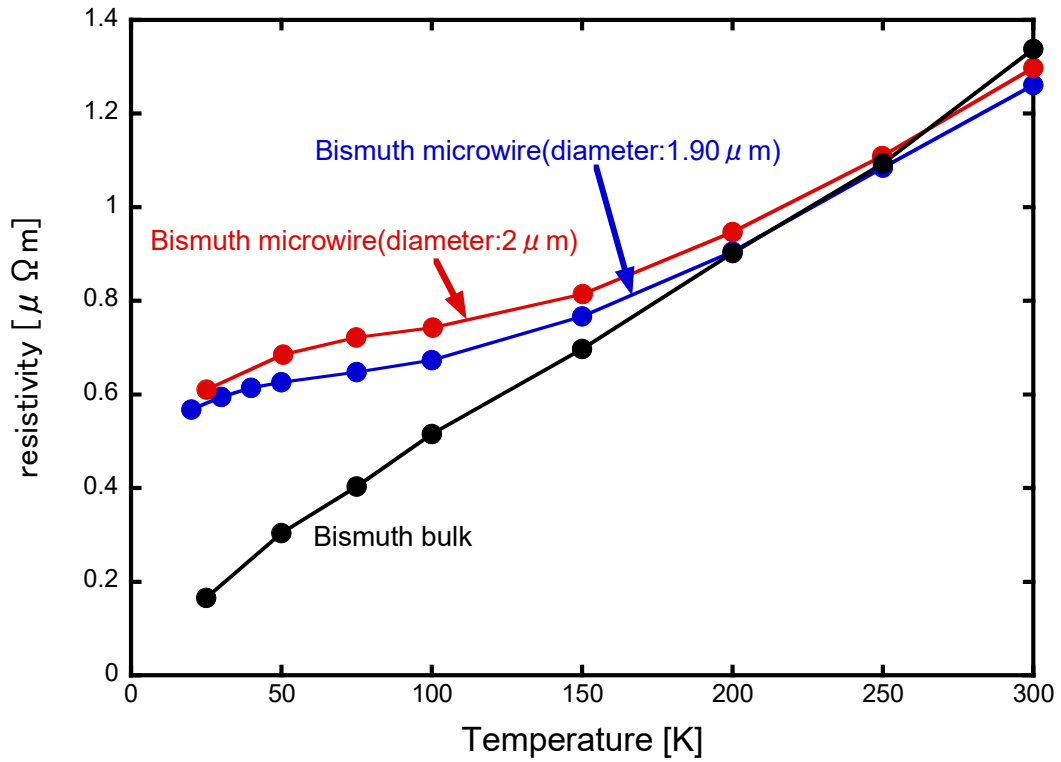


図 4.26 直径  $1.90\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーの抵抗率の温度依存性

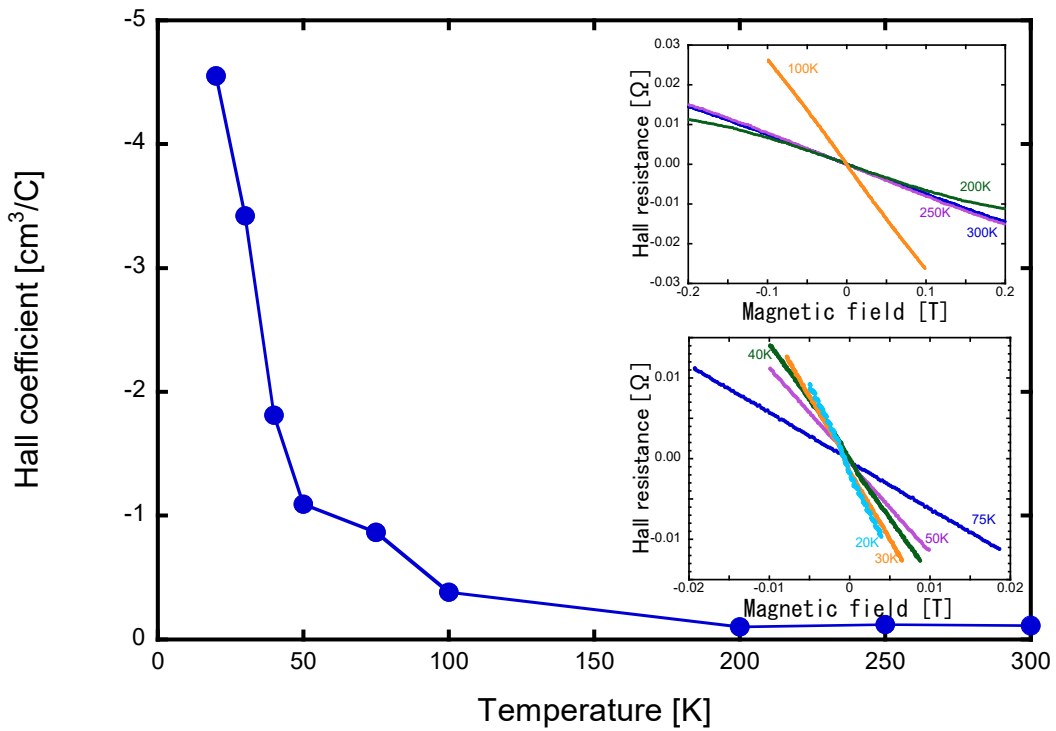


図 4.27 直径  $1.90\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーのホール係数の温度依存性

ナノ加工した直径  $1.90\ \mu\text{m}$ 、長さ  $1,554\ \mu\text{m}$  のビスマスナノワイヤーの長さ方向に磁場を垂直に印加し、電極 1-6 間のホール電圧を測定した時の磁気抵抗およびホール電圧測定結果からホール係数を求めた。図 4.27 のような測定結果となり、低温でのホール測定に成功した。今後、キャリアの輸送係数について解析していく。

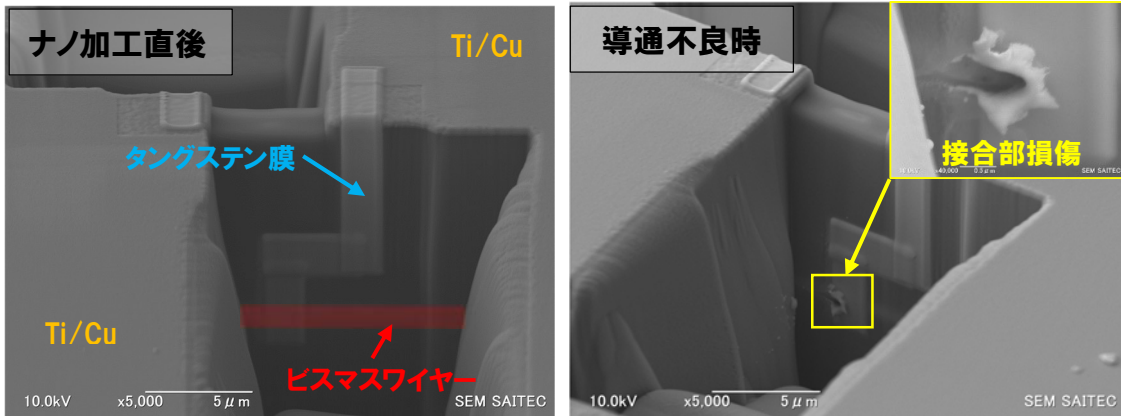
#### 4.7 試料のセッティング時のビスマスナノワイヤーへの損傷

測定システムの装置に試料を配線接続した後、スイッチングシステムにて試料との配線を切り替え、ビスマスマイクロワイヤーやビスマスナノワイヤーのデジタルマルチメータにて導通試験を行った時、電流は流れるが測定箇所の電圧値が不安定となったり、電極間にて導通不良が起きた。このような現象が起きたナノ加工箇所を SEM にて観察すると、直径  $1\ \mu\text{m}$  以上のビスマスマイクロワイヤーでは、図 4.28 のようにカーボン/タングステン膜が損傷したことが確認された。特にビスマスワイヤー側面露出部とカーボン/タングステン膜と電気接合箇所である箇所での損傷がみられた。損傷箇所は接合部の接触抵抗に大きな電流が流れジュール熱により損傷したことが考えられる。この原因として、スイッチングシステムにより各電極間の導通試験を行ったときに配線切り替え時に損傷が発生した可能性があることから、試料側のリード線と電子計測器側のリード線の間で電位差が発生し、各リード線をスイッチングシステムにより接続した瞬間に突入電流が流れたためと想定される。特にナノ加工を行ったビスマスワイヤー側面は、電気接合した面積が端部に比べて非常に小さいため接触抵抗が大きくなり、電流が流れた時の接続箇所に発生するジュール熱によりカーボン膜が瞬間的に加熱されビスマスワイヤーやカーボン/タングステン膜が損傷したこともものと推定する。

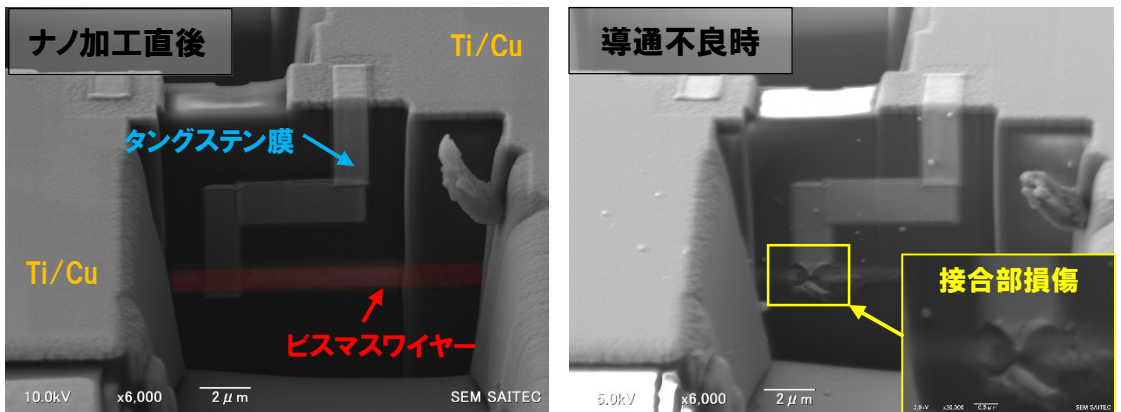
さらに直径  $389\text{nm}$  のビスマスナノワイヤーでは、測定システムの装置に試料を配線接続した後、導通不良が発生し、図 4.29(2) のように、ナノ加工を施した箇所でビスマスナノワイヤーの断線が確認された。直径が小さいビスマスナノワイヤーとカーボン/タングステン膜の接触面積がビスマスマイクロワイヤーより小さくなり接触抵抗が大きくなったため、瞬間的に電流が流れた時に発生したジュール熱が大きく、ビスマスまで加熱され、致命的な損傷が発生したものと考えられる。

今後、 $1\ \mu\text{m}$  未満、特に  $100\text{nm}$  以下の直径の小さいビスマスナノワイヤーを測定する時、ナノ加工によりビスマスの露出した面積は非常に小さくなることから、ナノ加工により電気接合した箇所の接触抵抗は大きくなり、損傷がさらに発生しやすくなることが予想される。そのため、電子計測器と試料を接続する前にグラウンドに落として電位差

を 0V にし、ナノ加工箇所へ突入電流が流れビスマスナノワイヤーに損傷が発生しない対策を講じる。

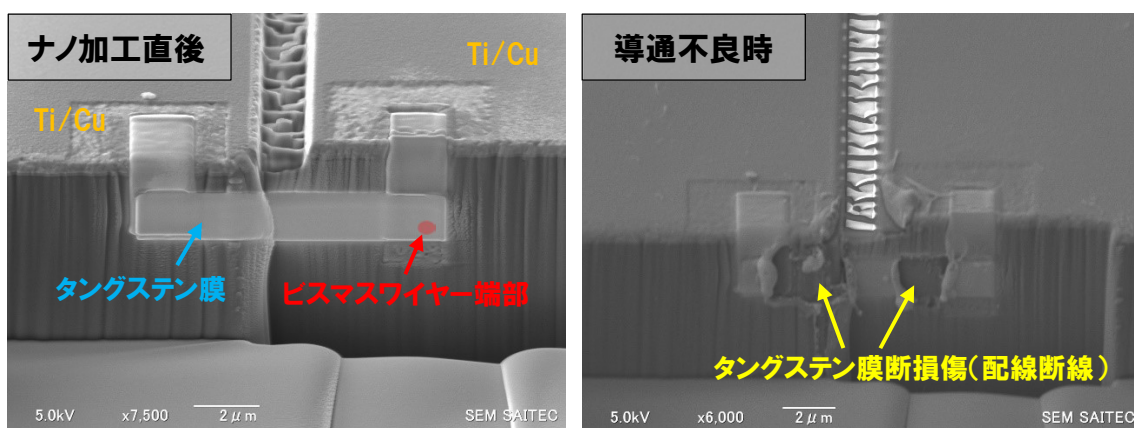


(1) 直径 1.4  $\mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーのナノ加工箇所の SEM 像

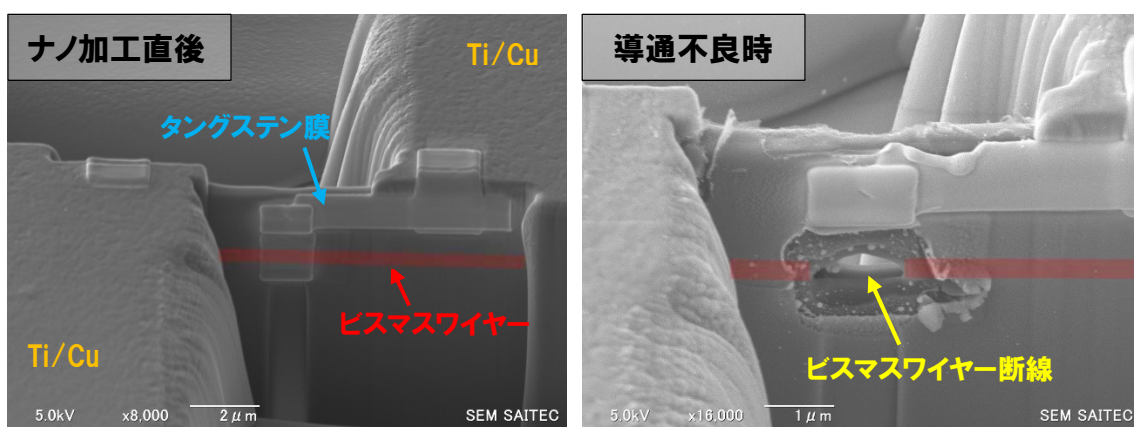


(2) 直径 2.1  $\mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーのナノ加工箇所の SEM 像

図 4.28 導通不良となったビスマスマイクロワイヤーのナノ加工箇所の SEM 像



(1)直径 389nm のビスマスワイヤーのセッティング後に導通不良発生箇所 SEM 像



(2)直径 389nm のビスマスワイヤーのセッティング後に導通不良となった箇所の SEM 像

図 4.29 導通不良となったビスマスナノワイヤーのナノ加工箇所の SEM 像比較

## 第 5 章 総括

### 5.1 研究のまとめ

ビスマスナノワイヤーのキャリアの振る舞いを解析するため、ゼーベック係数、磁気抵抗率、ホール係数の熱電物性が同一試料にて測定可能な測定方法に関する研究を行った。従来の研究[25,35]では、集束イオンビーム装置を用いたナノ加工によりビスマスへ電気接合を行ったが、ナノ加工条件について最適化されていなかったことから、集束イオンビーム装置を用いたナノ加工方法の確立を行った。特に過去の報告から示唆された[25,35]電気接合・配線に電子ビームで蒸着したタングステン膜は蒸着条件の最適化を行ったが、熱に弱いことがわかった。露出したビスマスに電子ビームに

てカーボンを成膜し、その上から Ga イオンビームにてタングステン膜を電気配線する構造を最適化した。

ナノ加工を行ったビスマスナノワイヤーの熱起電力の測定方法に関して検討を行った。試料両端を銅ブロックで挟み込み、カバーガラスにて石英ガラス基板上からビスマスワイヤーを吊し、銅ブロック間に温度差を与えた。ビスマスワイヤーの熱起電力がワイヤーの長さ方向に比例した結果が得られたことから、ビスマスワイヤーに長さ方向に比例した温度差ができたと考えられ、その結果を用いてゼーベック係数を求めた。ビスマスバルクとの比較を行うため、バルク特性を有する直径  $1.90\ \mu\text{m}$  のビスマスマイクロワイヤーを使用し、ナノ加工を行いゼーベック係数、抵抗率、ホール係数を測定することに成功した。この測定結果を用いてキャリア移動度を計算したところ、ビスマスバルクと同等の値が得られた。以上の結果から、本測定方法を用いることでゼーベック係数、抵抗率、ホール係数の 3 つの熱電物性値の測定が可能となったものと考えられる。直径の小さなビスマスナノワイヤーの一部をナノ加工にて電気接合を行い測定することで、計測器の測定限界以上の高抵抗を有するビスマスナノワイヤーのゼーベック係数をはじめとした熱電物性を求めることが期待できる。

測定にあたり、測定システムとの接続および測定時にデータの異常が現れたことがあった。SEMにて確認した結果、ナノ加工を施したビスマスワイヤーの損傷が何度も発生し、原因として配線の接続時に電位差が発生することによる突入電流が原因で、接触抵抗となるビスマスと蒸着膜との接触箇所にジュール熱が発生し損傷したものと考えられる。ワイヤー直径が小さくなると露出させたビスマスとナノ加工で配線した蒸着膜との電気接合の接触面が小さくなり接触抵抗が大きくなることから、スイッチング時にナノ加工箇所が損傷しないよう対策することが今後重要である。

## 5.2 今後の展望

本研究により、ナノ加工の最適化および、同一試料によるゼーベック係数、抵抗率、ホール係数の測定が可能となった。今後、直径を  $1\ \mu\text{m}$  未満のナノホールを有する石英ガラステンプレートを作製し、ビスマスナノワイヤーの作製を進める。例として、直径  $500\text{nm}$ 、 $300\text{nm}$ 、 $200\text{nm}$ 、 $100\text{nm}$  のビスマスナノワイヤーをそれぞれ作製し、最適化したナノ加工による電気接合したビスマスナノワイヤーの熱電物性の測定を行う。直径によりビスマスナノワイヤーのゼーベック係数、抵抗率、ホール係数がどの様に変化する



か、熱電物性値からキャリアの振る舞いについてどの様に変化するのか研究を進める。

最終的には直径が 100nm 未満のビスマスナノワイヤーへ最適化されたナノ加工により熱電物性測定および解析を行い、熱電変換素子の量子効果による性能指数の改善を進めていく。

### (1) 静電気やセッティング時に発生したビスマスナノワイヤーへの損傷防止

ナノ加工を施したビスマスナノワイヤーの熱電物性測定において、静電気やセッティング時の配線接続にてナノ加工箇所が損傷し、導通不良となった。静電気や電位差により瞬間的に電流が流れ、ナノ加工で蒸着したカーボン/タングステン膜のみならず、ビスマスナノワイヤーが熱と考えられる損傷、断線が発生している。ビスマスナノワイヤーへの損傷・断線はカーボン/タングステン膜の再蒸着による再生も不可能となり損傷防止対策が急務である。このような現象は主にスイッチングシステムによる配線のつなぎ替えて導通不良が発生していることが多く、SEM にて導通不良箇所を確認するとタングステンが溶けたような状態である。直径の小さいビスマスナノワイヤーではナノ加工によるビスマスの露出面積が非常に小さくなるため、カーボン/タングステン膜との接触抵抗が大きくなることが想定される。ビスマスマイクロワイヤーでは損傷があまり起きなかったが、ビスマスナノワイヤーではこのような現象が頻発する可能性がある。そこで、スイッチングにより配線切り替えを行う前に配線をグラウンドに落として電位差を 0V にしてから接続するというようなシステムを構築する必要がある。

### (2) 直径 100nm 以下のビスマスナノワイヤーの開発・作製

これまでに、直径 200nm 級のビスマスナノワイヤーの作製およびナノ加工に成功した。今後、大幅なゼーベック係数の増大が想定される直径 100nm 以下空孔を有する石英ガラステンプレートを作製し圧入によりビスマスナノワイヤーを形成し、最適化したナノ加工が直径 100nm 以下の試料にも適用可能なことを確認する。

### (3) ナノ加工による電気接合部へ流す電流の最大値の検証

直径が小さくなることにより、ビスマスナノワイヤーのホール測定時のホール電圧値が小さくなることが想定される。ホール電圧を大きくするために流す電流量を大きくする必要があり、ナノ加工箇所が損傷しないよう最大電流値について検証しなければならない。

#### (4) ビスマスナノワイヤーのセッティング方法の改良

ゼーベック係数測定において、ビスマスナノワイヤーの両端部数十  $\mu\text{m}$  をカバーガラスに置いて宙吊りにする方法を採用した。これは、アルミワイヤーボンディング時に試料に力がかかり銅ブロックから外れないようするための補強だったが、ビスマスワイヤーに与えた熱が接触したカバーガラスを通して石英ガラス基板への移動したことが考えられた。ワイヤーボンディング時に銅ブロックから外れないような試料の固定方法を検討し、試料への熱の移動が銅ブロック間のみとなるようなセッティング方法を検討し改良する必要がある。

#### (5) ナノ加工によるキャリア散乱への影響の検証

ビスマスナノワイヤーへのナノ加工による電気接合方法は、ナノワイヤーの側面を数 nm 程度ミリングすることでビスマスを露出させている。直径が小さくなるにつれて、ミリングにより凹面となった電気接合箇所が発生するキャリア散乱が測定値にどの程度影響するのか調べる必要がある。また、ミリング量を小さくしてビスマスの露出面積をさらに小さくすることも検討しなければならない。

## 謝辞

本論文の作成にあたりまして、これまで多くの方々にご指導ご助言をいただき厚く御礼申し上げます。業務により研究に携わることがなくなった時期もありましたが、平成15年の共同研究から博士課程在籍後の現在までご指導だけでなく様々な経験をさせていただきました指導教員の長谷川靖洋准教授に厚く御礼申し上げます。研究のご指導ご助言をいただきました茨城大学理工学研究科の小峰啓史准教授に厚く御礼申し上げます。集束イオンビーム装置を用いたナノ加工や測定に関する経験や知識をご教授いただきました国立研究開発法人産業技術総合研究所の村田正行主任研究員に厚く御礼申し上げます。

博士課程後期への進学および研究にあたりまして、ご指導ご助言をいただきました埼玉県産業技術総合センターの関根正裕前技術支援室長に厚く御礼申し上げます。

森田寛之

## 付録 A 集束イオンビーム装置を用いたナノ加工（ミリング）

集束イオンビーム装置（日本電子 JIB-4600F）を用いてビスマスナノワイヤーへのナノ加工を検討した。

ナノ加工にあたり、(1)ビスマスナノワイヤーの側面露出のためのミリング、(2)電子ビームによる局所的な蒸着、(3)Ga イオンビームによる局所的な蒸着、の3項目の加工プロセスが必要となり、そのうちのビスマスを露出させるミリングについて検討した。

ミリングは、集束イオンビーム装置の Ga イオンビームを照射することにより、Ga イオンを加速させて対象物にたたきつける。使用した装置では、Ga イオンビームを束ねて加工箇所を照射することにより、Ga イオンの衝突により対象物表面の材質がスパッタされることでミリングされる。このため、照射電流を大きくすると、Ga イオンビームの直径が大きくなり、照射された Ga イオンビームによるミリング量は大きくなり加工速度が速くなるが粗い加工となる。ビスマスのような柔らかい半金属では、Ga イオンビームによるダメージは大きくなることが考えられ、ビームの照射電流を小さくする必要がある。しかし、小さな照射電流のビームでは加工時間が非常に長くなることが予想されるため、どの程度照射電流の大きいビームを使用するかが重要になる。さらに集束イオンビーム装置ごとに特徴が異なることから、本研究で使用する集束イオンビーム装置（日本電子製 JIB-4600F）を用いて、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーの側面を露出させるまでのナノ加工方法の検討および手順の作成は作業性を含めて重要であると考えた。そこで、石英ガラスに覆われたビスマスナノワイヤーの側面露出させるためのナノ加工方法を検討した。ミリング加工について、(1)石英ガラスへの大きな範囲を加工する粗加工、(2)ビスマスナノワイヤーの露出前までの中加工、(3)ビスマスを露出するための精密加工、の3つに分類し検証を行った。

日本電子製 JIB-4600F の集束イオンビーム装置において、照射電流と Ga イオンビーム径は図 A.1 に示すような関係となり、一般的な粗加工は照射電流 5,000～30,000pA、微細加工は 500～5,000pA、蒸着は 50～500pA が推奨されている。しかし、ビスマスは金属では柔らかく、それを覆う石英ガラスは非常に硬いため、推奨されている加工に合っているか検証しなければならない。

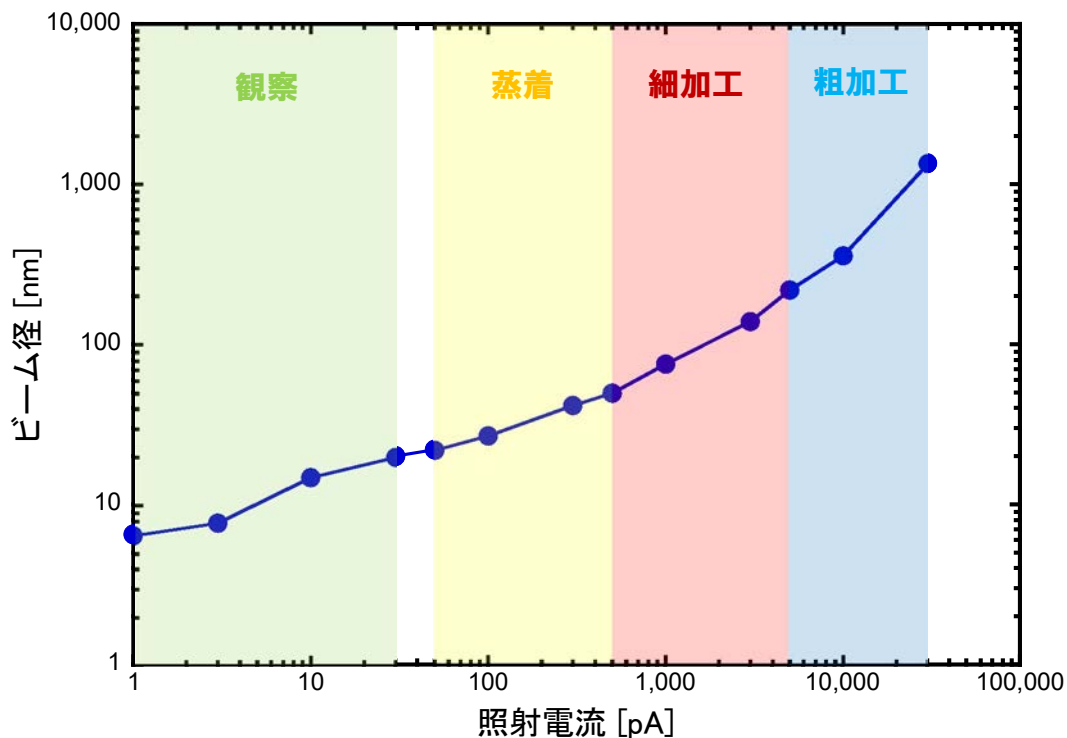


図 A.1 集束イオンビーム装置の照射電流と Ga イオンビーム径の関係  
(日本電子製 JIB-4600F 取扱説明書参照)

そこで、石英ガラスに覆われたビスマスマイクロワイヤーを用いて Ga イオンビームの照射電流と加工した箇所について検証した。検証にあたり、試料には Ti/Cu 電極膜を成膜し、チャージを抑制した。

ビスマスナノワイヤーへのナノ加工は、主に(1)ビスマスを露出するまでのミリング、(2)露出したビスマスと Ti/Cu 電極膜を電気接合するために蒸着する、(3)電極膜のパターン形成、の 3 点であり、最も注意することはビスマスをできるだけ損傷させないようにすることである。ビスマスの露出には弱いビームを使用し、蒸着するときはビスマスまで Ga イオンビームが照射されないようカーボン膜で覆い、カーボン膜を貫通しないような設定を行い、電極膜へのパターニング時には石英ガラスを深くミリングしないようにすることが必要となる。

はじめに、ビスマスを露出させる前にビスマスナノワイヤーがどのあたりに埋没しているか確認する必要がある。そのため、ビスマスナノワイヤーがあると思われる領域に Ga イオンビームを照射しミリングしながら SEM 像または SIM 像にてビスマスナノワイヤーの陰影を特定しなくてはならない。その条件は、陰影の位置を確認した後でミリング

を中止するためには加工速度が遅く、加工箇所が平坦であることが望ましい。図 A.2 のように照射電流 500pA、または 100pA にてミリング加工を行った結果を示す。500pA では Ti/Cu 電極膜を表面に蒸着した石英ガラスへの加工表面は、Ti/Cu 電極膜内にボイドがあった場合、図 A.2 のように Ga イオンビームによるミリングはボイドから広がるように凹凸がはっきりと見えるように加工され、ビームの照射電流が大きいほどその傾向が強くなった。ビームの照射電流が小さいとボイドの影響による凹凸が現れにくくなり、凹凸箇所がならされて消えていったことがわかった。

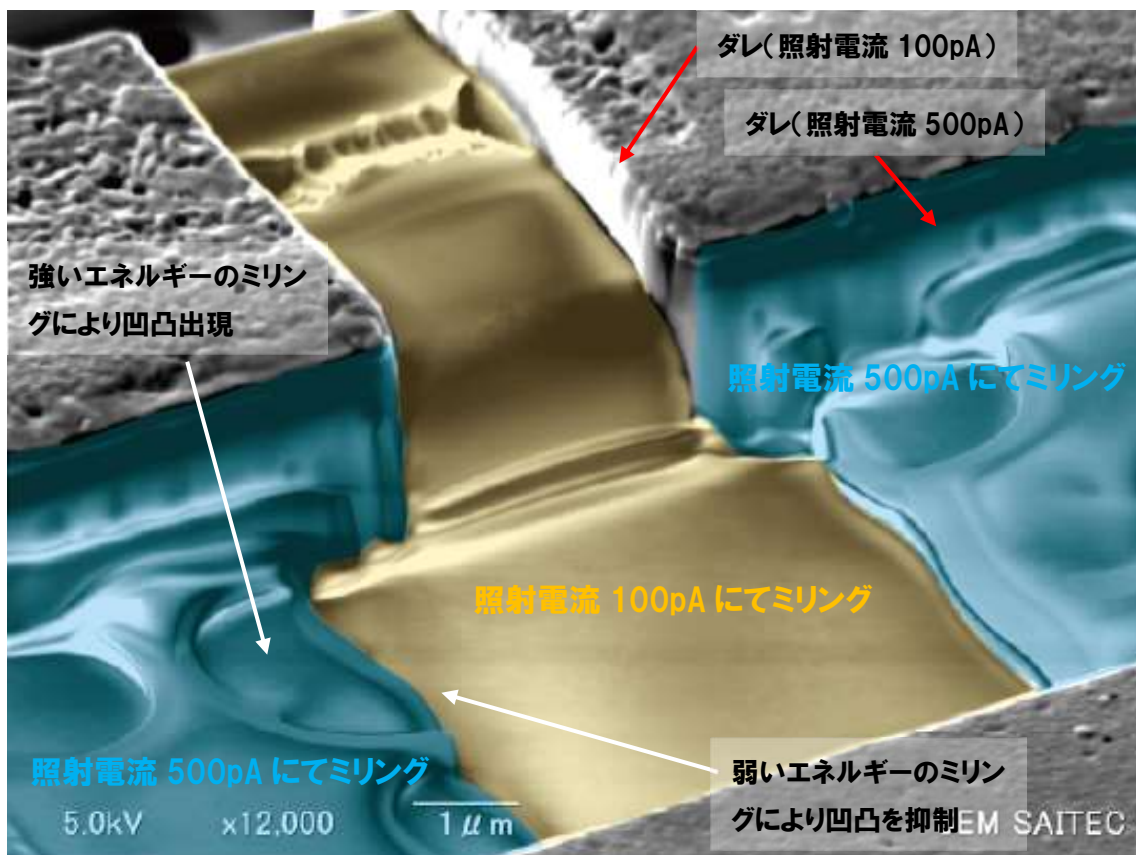


図 A.2 ミリング時の加工箇所の表面観察

ミリングの照射電流を 100pA から 50pA、30pA と小さくすることにより加工面の凹凸の抑制が期待できるが、加工時間が 2 倍 3 倍と長くなるため、使用した集束イオンビーム装置にて現実的には 100pA が最も現実的ではないかと考えられる。ただし、照射電流 100pA に設定してミリング加工しても凹凸が現れることがあったため、ミリング加工中の SIM 像を確認しながら照射電流を小さく設定する等、変更する必要がある。

さらに、Ga イオンビーム照射時に照射電流の大きいと加工面エッジのダレが現れることも図 A.2 から確認できた。指定した加工箇所から外れて飛んできた Ga イオンが加工境界をミリングしてダレが発生したものと推定する。ダレを抑制するには、エネルギーを小さくすること、ミリング加工時間を短くすることで抑制できるものと考えられる。その他、様々な条件設定での加工などから、下記の傾向が確認できた。

- A) Ga イオンビームの照射電流を小さくして試料に垂直に照射することにより、加工箇所の凹凸を抑制できる。(図 A.2)
- B) 加工箇所の境界面は照射電流が大きく加工時間が長いほどダレが発生しやすい。(図 A.2)
- C) 試料に傾斜をつけてミリングした場合、加工箇所に凹凸が発生する。(図 A.3)
- D) ミリングによる加工断面を平坦化、または加工箇所にできるダレ抑制をする場合は照射電流小さくしてミリングする。
- E) 段差等がある箇所やボイド箇所をミリングすると、段差の境界部やボイド箇所からミリングされていく傾向がある。
- F) ミリング時に加工箇所周辺にスパッタされた試料が堆積される。

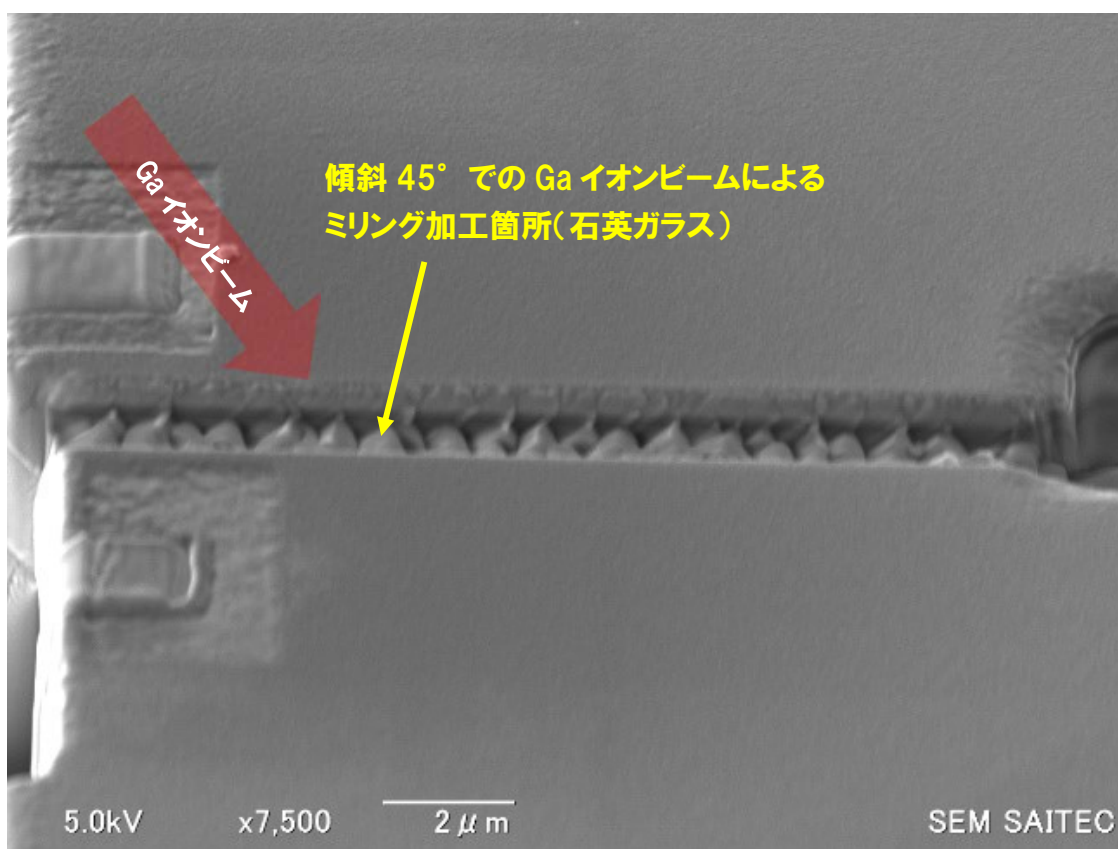


図 A.3 傾斜をつけたときの Ga イオンビームによるミリング箇所の凹凸発生 SEM 像

鏡面研磨面から数  $\mu\text{m}$  埋没したビスマスナノワイヤーの試料に Ti(100nm)/Cu(500nm)を蒸着した後、集束イオンビーム装置にてミリングにより Ti/Cu 膜を除去しても、加速電圧および照射電流を大きくした SEM では、数  $\mu\text{m}$  埋もれたビスマスナノワイヤーの位置を特定することはできなかった。そこで、傾向 A)~F)を考慮して様々なテストを行い試行錯誤の結果、ビスマスナノワイヤーの位置を特定するため下記の①~⑦のように試料両端部をミリングすることによりワイヤー両端部の位置を確認する方法を採用した(図 A.4 参照)。

- ① 試料の片端部で中央あたりに  $50\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$  の範囲を照射電流 10,000pA、ドーズ量  $50\text{nC}/\mu\text{m}^2$  にてミリングする。加速電圧 20kV、照射電流 5pA に設定した SEM 像にて加工した断面を確認し、ビスマスナノワイヤー端部の位置を特定する。端部が確認できなかった場合、加工箇所より深いところにビスマスナノワイヤーがある可能性があるため、同箇所に再度ミリング加工を行う。
- ② ビスマスナノワイヤー端部が確認できたら、 $20\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$  の範囲を加速電圧 30kV、照射電流 500pA、ドーズ量  $10\text{nC}/\mu\text{m}^2$  にて Ga イオンビームでミリングし、加工断面の凹凸を小さくする。
- ③ さらに  $10\mu\text{m}\times 1\mu\text{m}$  の範囲を加速電圧 30kV、照射電流 100pA、ドーズ量  $10\text{nC}/\mu\text{m}^2$  にて Ga イオンビームでミリングし、ビスマスワイヤー端部を平坦にする。
- ④ 傾き  $45^\circ$  にし、加熱したカートリッジ内のガスを噴出するガスノズルを下げる。(ガスノズルを下げる設定を行わずに電子ビームにて蒸着できるが、ガスノズルを下ろすときに SEM 像が動き、蒸着する位置が変わってしまうため注意が必要となる。)
- ⑤ ビスマスナノワイヤー端部を中央になるよう  $3\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$  の蒸着範囲を設定し、加速電圧 5.0kV、照射電流 5pA の電子ビームを 450 秒(=50 秒/ $\mu\text{m}^2\times 9\mu\text{m}^2$ ) 照射し、終了後に SEM にて蒸着を確認する。
- ⑥ Ti/Cu 電極膜に堆積した絶縁物を除去するため、Ti/Cu 電極膜上への電気接合箇所に  $5\mu\text{m}\times 3\mu\text{m}$  の加工範囲を設定し、加速電圧 30kV、照射電流 10pA、ドーズ量  $1.5\text{nC}/\mu\text{m}^2$  にてミリングする。
- ⑦ 傾きを  $8^\circ$  に設定して Ga イオンビームを照射し、カーボン膜に覆われたビスマスナノワイヤー端部に加速電圧 30kV、照射電流 10pA、ドーズ量  $0.1\text{nC}/\mu\text{m}^2$



にて Ga イオンビーム(ビーム重なり X:0、Y:0 に設定)にてタングステン膜を幅 2  $\mu\text{m}$  にてビスマスワイヤー端部と表層を除去した Ti/Cu 電極膜間を蒸着・配線する。

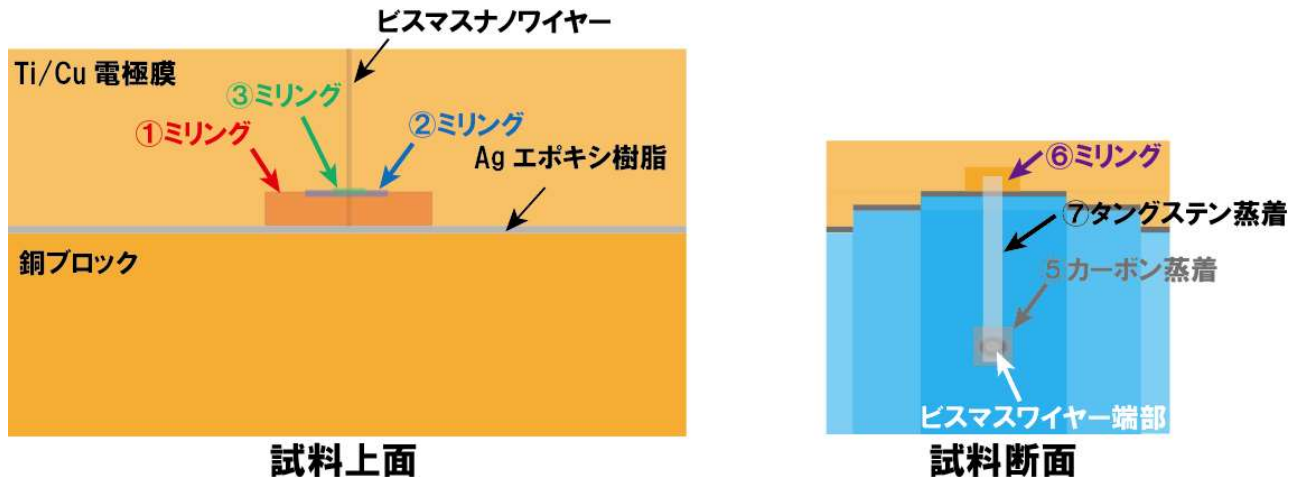


図 A.4 ビスマスワイヤー端部のナノ加工

石英ガラスに覆われたビスマスワイヤーを露出、図 A.5 のように電気接合方法について様々なテストを行い、ナノ加工条件を詰めていった結果を下記に示す。

- ① ビスマスワイヤー両端部を加工後、両端部が SEM 像にて水平になるように回転・調整する。
- ② 試料を 5 等分するよう Ga イオンビームにて Ti/Cu 電極膜に印のミリングを行う。例えば印として、加速電圧 30kV、照射電流 10,000pA、ドーズ量  $1.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の条件で幅  $5\mu\text{m}$ 、長さ  $100\mu\text{m}$  の溝を作製する。
- ③ 5 等分した各電極の中央から  $40\sim 50\mu\text{m}$  離れた位置でかつ①で調整しビスマスワイヤーの埋没が想定される箇所に Ga イオンビームにて加速電圧 30kV、照射電流 100pA、ドーズ量  $5.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件にて  $5\mu\text{m}\times 25\mu\text{m}$  の範囲をミリングする。
- ④ ミリング加工した箇所を加速電圧 30kV、照射電流 100pA にてドーズ量  $0.5\sim 2.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$  に調整しながらビスマスワイヤーの陰影が確認できるまでミリングを行う(図 A.6 参照)。
- ⑤ 陰影からビスマスワイヤーの位置を特定して 5 等分した各電極の中央かつビスマスワイヤーの埋没位置に加速電圧 30kV、照射電流 100pA にてドーズ量  $4.0\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件で  $5\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$  の範囲にてミリングを行った。そのとき、ミリング

時に Ti/Cu 電極膜が完全に除去され石英ガラスが表出したら加工を終了してもよい。

- ⑥ ⑤で加工した位置から下部に  $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  の範囲にて加速電圧 30kV、照射電流 10,000pA、ドーズ量  $50\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件にてビスマスナノワイヤー側面の状態を確認するための加工穴をミリングして形成した。その時⑤の加工箇所の左側の加工境界部を  $15\ \mu\text{m} \times 25\ \mu\text{m}$  の左側境界部の位置に合わせる。
- ⑦ ⑥の加工面上部の未加工箇所に  $3\sim 5\ \mu\text{m}$  程突き出るように上部にミリング加工面  $15\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$  を設定する。加速電圧 30kV、照射電流 3,000pA、ドーズ量  $25\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件にてミリングする。
- ⑧ ⑦の加工面上部の未加工箇所に  $0.5\sim 1.0\ \mu\text{m}$  程突き出るように上部にミリング加工面  $15\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$  を設定する。加速電圧 30kV、照射電流 500pA、ドーズ量  $10\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件にてミリングする。ミリング後、加速電圧 20kV、照射電流が大の時の SEM にて加工面に陰影が現れたか確認する(図 A.6(1) 参照)。確認できない場合は同様のミリングを行う。陰影が確認できた時、SEM の加速電圧を 10kV に下げてワイヤーの陰影が現れるまでミリングを行い(図 A.6(2) 参照)、陰影が確認できたら SEM の加速電圧を 5kV に変更する。
- ⑨ ミリング加工面  $10\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ 、加速電圧 30kV、照射電流 100pA、ドーズ量  $10\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件にて、ビスマスナノワイヤーに接近させるように  $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$  加工面を上部へずらしてミリングを行い、陰影に白い像が現れるまで加工する(図 A.7(3) 参照)。
- ⑩ ミリング加工面  $1.0\ \mu\text{m} \times 0.3\ \mu\text{m}$ 、加速電圧 30kV、照射電流 100pA、ドーズ量  $10\text{nC}/\mu\text{m}^2$  の加工条件にて、上部に  $5\sim 20\text{nm}$  加工面をずらしながらミリングし図 A.6(3) のようにビスマスが露出するまで加工を行う(図 A.7(4) 参照)。

以上、①～⑩のミリング加工を行うことにより石英ガラスに覆われたビスマスワイヤーの露出が可能となった。露出したビスマスへの電気接合については第3章に詳細な方法を記述したので、ご覧いただきたい。

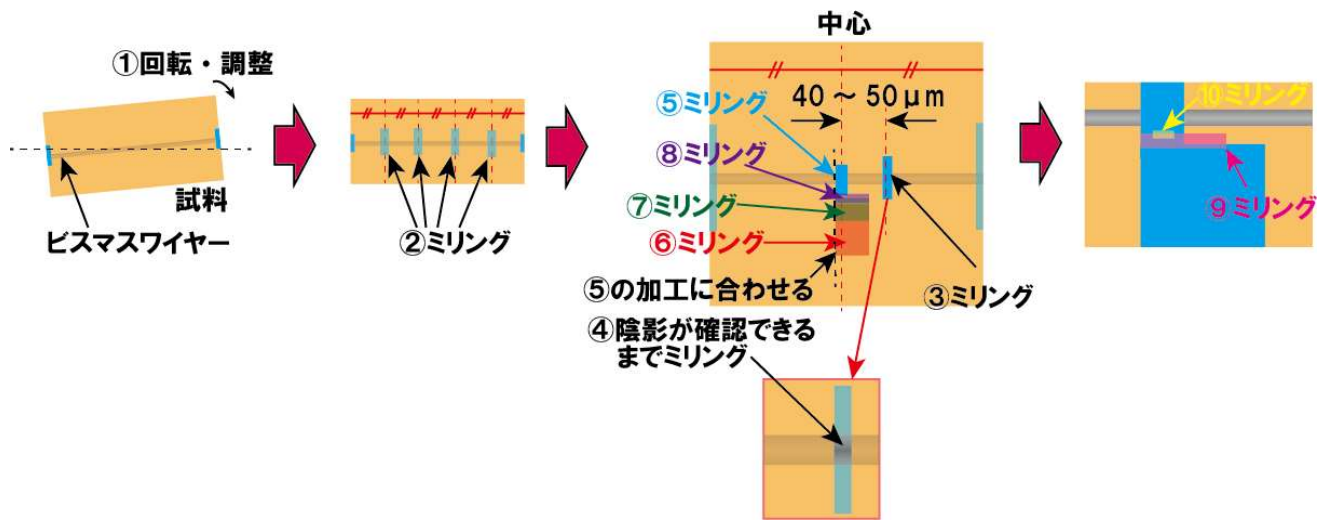


図 A.5 ビスマスワイヤー露出のナノ加工概略図

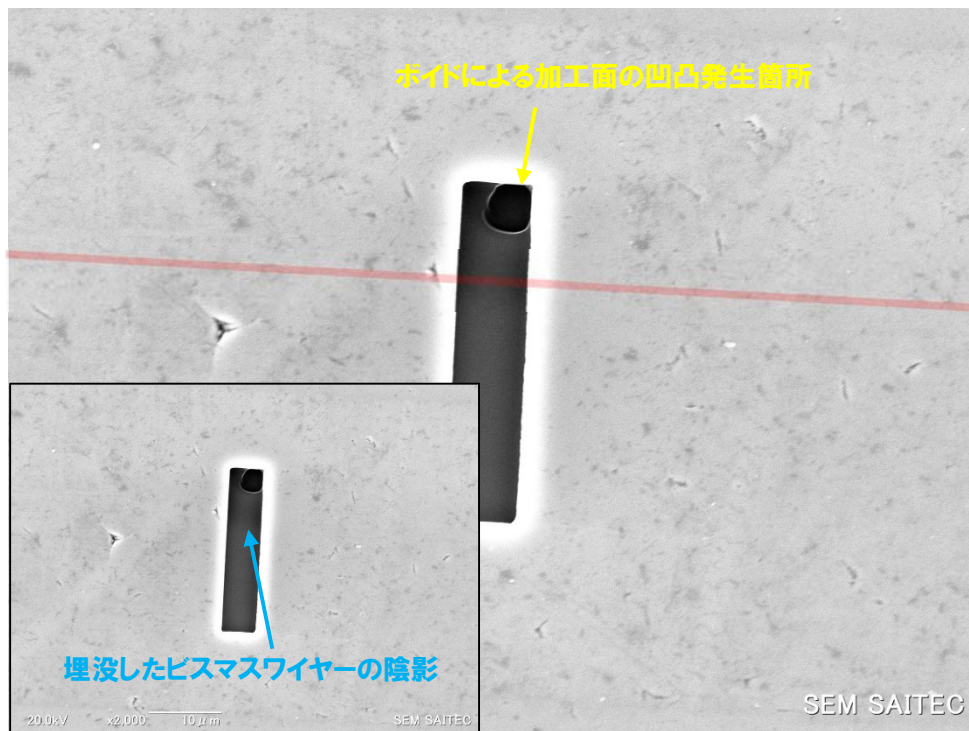
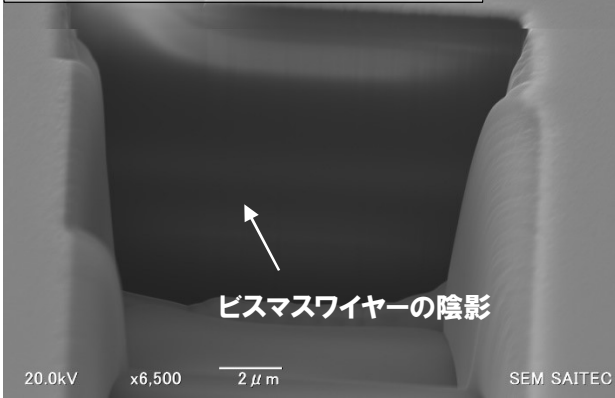


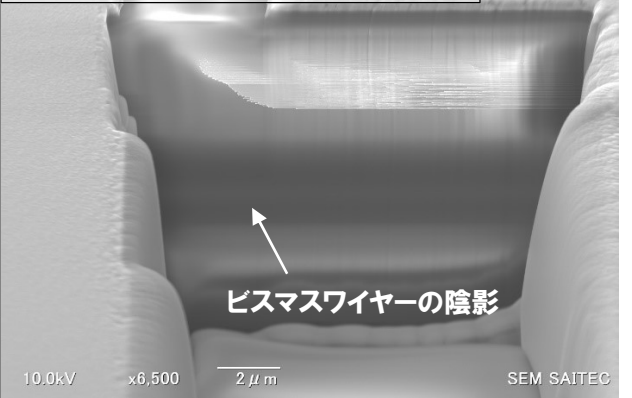
図 A.6 ビスマスナノワイヤーの陰影

SEM(加速電圧 20kV,照射電流 5pA)



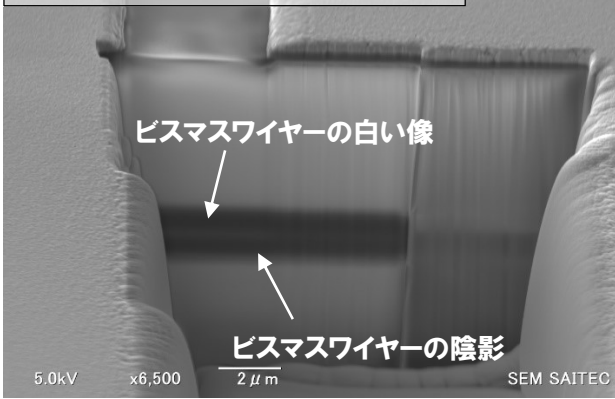
(1) 加速電圧 20kV 時のワイヤーの陰影

SEM(加速電圧 10kV,照射電流 5pA)



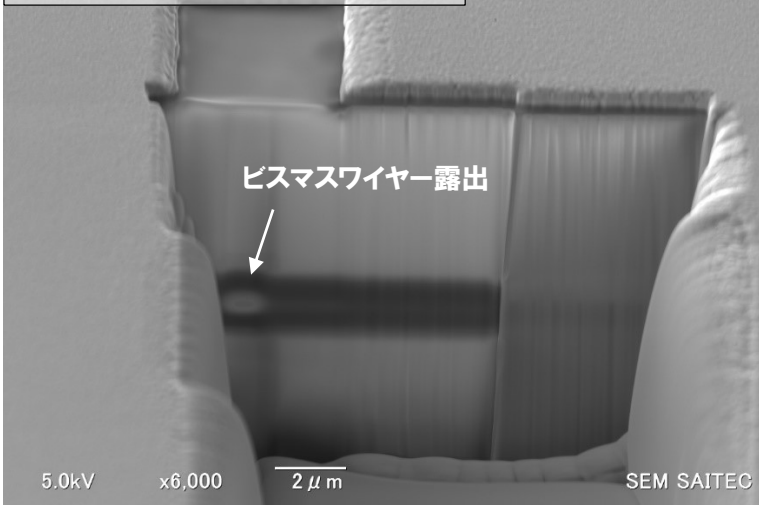
(2) 加速電圧 10kV 時のワイヤーの陰影

SEM(加速電圧 5kV,照射電流 5pA)



(3) 加速電圧 5kV 時のワイヤーの陰影

SEM(加速電圧 5kV,照射電流 5pA)



(4) ナノ加工によるビスマス露出時の SEM 像

図 A.7 ナノ加工によるビスマスナノワイヤーの露出までの SEM 像

また、ナノ加工時において、Ga イオンビームは加工面周辺にも飛散しており、直径の小さなビスマスナノワイヤーにおいて、図 A.8 のように Ga イオンビームにより石英ガラスをミリングし埋没した直径 78.3nm のビスマスナノワイヤーが断線した。このようなことが起きないように、現在では鏡面研磨時にビスマスナノワイヤーを  $5\mu\text{m}$  以上石英ガラスに埋没させてワイヤー上部にある石英ガラスを厚くすることにより、Ga イオンビームによりミリングされるワイヤー断線を抑制する方法を採用している。

なお、使用した集束イオンビーム装置のナノ加工条件をまとめたものが図 A.9 となり、メーカー推奨の加工設定である図 A.1 と比べて細加工や蒸着条件が大きく異なることがわかった。

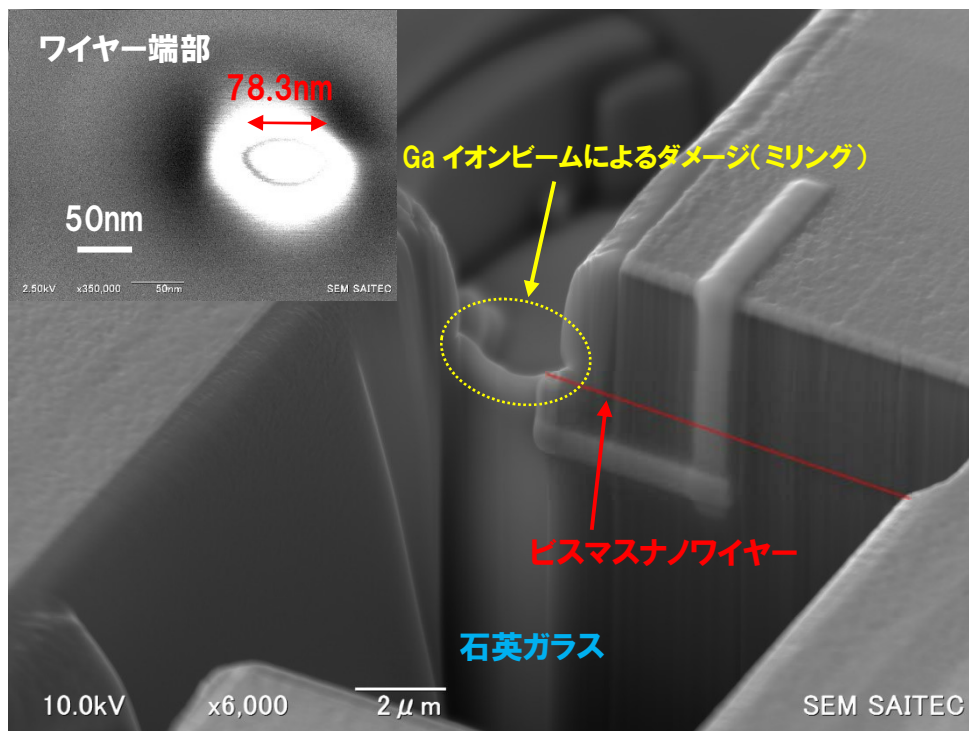


図 A.8 加工部周辺への Ga イオンビームのダメージによるビスマスナノワイヤー断線

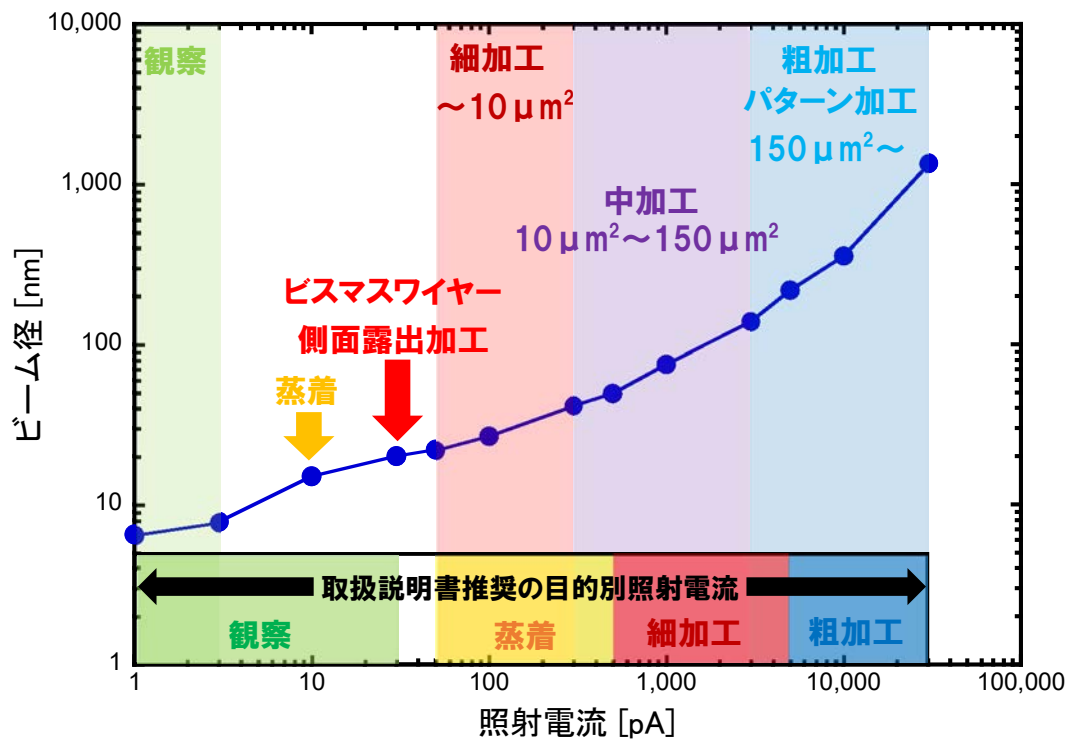


図 A.9 ビスマスナノワイヤー露出・蒸着のため使用した Ga イオンビーム条件

## 付録 B ビスマスナノワイヤーとの電気接合のための 石英ガラス鏡面研磨

石英ガラステンプレートに覆われたビスマスナノワイヤーへのナノ加工を行うにあたり、ビスマスナノワイヤー側面に平行になるよう鏡面研磨した平面を形成し、両端部はワイヤーに垂直になるように鏡面研磨を行った。

実際には、石英ガラステンプレートの直径は約 1mm であることから、研磨方法について下記のように進めた。なお、図 B.1～B.3 の治具および装置を用いて研磨面とビスマスワイヤーの距離を確認しながら下記の①～⑦の内容で研磨および研磨剤除去を実施した。

- ① 図 A.1 の研磨治具を 120°C に加熱し、試料をマウンティングワックス (GATAN 社 780004621) にて治具上に設置・冷却固定し、図 A.2 (1) の研磨装置の研磨台に紙ヤスリ (例えば 800 番) をセットし、回転を 50rpm にてビスマスナノワイヤーと研磨面が約 20～30  $\mu\text{m}$  の距離になるまで純水を流しながら粗研磨を行った。

(注意点) 紙ヤスリの凹凸により研磨面に深さ数  $\mu\text{m}$  の傷があるため、ビスマスワイヤーと研磨面の距離は 20  $\mu\text{m}$  以上にした方が望ましい。また、レーザー顕微鏡にてワイヤーの有無を確認する時、研磨面の凹凸が粗いため焦点が合ってもワイヤーを確認できない場合がある。

- ② 回転板の紙ヤスリを細かいもの (例えば 4000 番) に変更し、50rpm にてビスマスナノワイヤーと研磨面が約 10  $\mu\text{m}$  未満になるまで純水を流しながら粗研磨を行った。
- ③ 回転板に IC パットを取り付け、研磨剤 (COMPOL50) を流しながら、30～50rpm にて研磨し、中心付近の研磨面とビスマスナノワイヤーの距離を 5～8  $\mu\text{m}$  まで鏡面研磨した。

(注意点) 研磨剤が乾燥すると固化し純水で洗っても溶け出さないため、固化前に入念に洗い流す。

- ④ 研磨が終了したら、濡らしたキムワイプで拭きながら純水で洗い流し、乾いたキムワイプにて強く拭き取り、研磨剤を除去した。

- ⑤ 鏡面研磨面の反対側を紙ヤスリ(4000番)および研磨剤(COMPOL50)にて鏡面研磨した。  
(注意点) 試料を安定して設置させるため、鏡面研磨を行い平坦にする。
- ⑥ 治具にて試料端部を紙ヤスリ(4000番)および研磨剤(COMPOL50)にて研磨した。反対側の端部も同様に鏡面研磨した。
- ⑦ 研磨した試料両端部を④のように拭き取り、研磨剤を除去した。

ビスマスワイヤーの位置は、図 B.4 のようにビスマスワイヤーの状態がレーザー顕微鏡にて観察し、ワイヤーが断線していないか確認し、断線を確認した試料は研磨・ナノ加工を中止した。また、鏡面研磨時にはビスマスワイヤーのワイヤーとの表面と研磨面との距離をレーザー顕微鏡で測定し、表 B.1 のようにダレにより中心付近の距離  $t_2$  より端部の  $t_1$ 、 $t_3$  は短く、最大  $3.9 \mu\text{m}$  の差ができたことがわかった。そのため、研磨時には頻りにレーザー顕微鏡で試料の状態を確認し、ワイヤーを削らないように十分注意しながら研磨を進めた。



図 B.1 手動研磨用治具



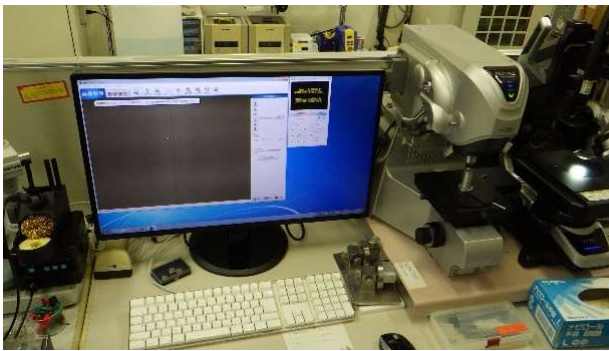


(1) 回転研磨装置（粗研磨用）



(2) 回転研磨装置（鏡面研磨用）

図 B.2 研磨装置



(1) レーザー顕微鏡



(2) 光学顕微鏡

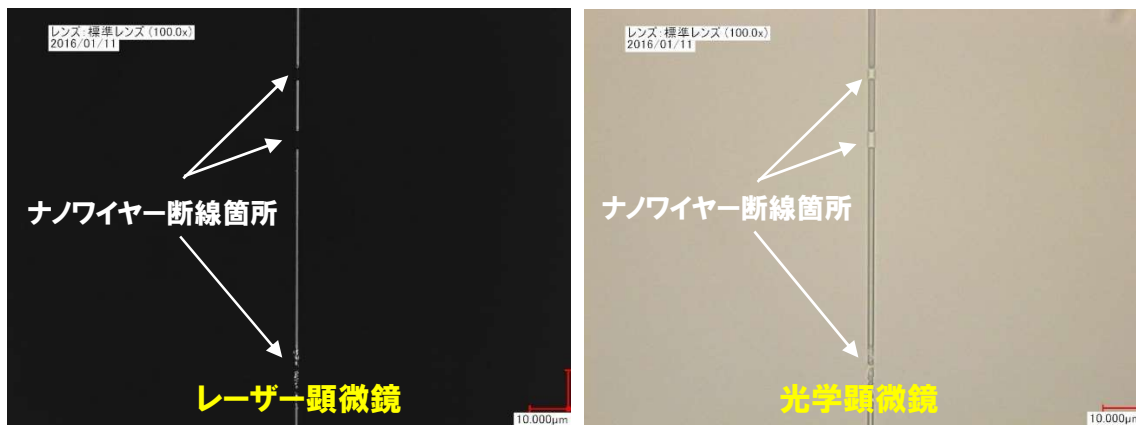
図 B.3 研磨面の状態観察およびビスマスワイヤーと研磨面の距離測定に使用した装置

表 A.1 ビスマスワイヤーと鏡面研磨面との距離の計測結果

ビスマスワイヤーと鏡面研磨面との距離概略図	試料	$t_1$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_2$ [ $\mu\text{m}$ ]	$t_3$ [ $\mu\text{m}$ ]
<p>試料の側面図</p>	A	5.1	5.9	2.0
	B	4.6	4.6	2.6
	C	4.4	4.2	1.2
	D	4.5	5.5	5.9
	E	5.3	5.6	5.6
	F	8.0	7.1	5.4
	G	3.5	3.4	1.1
	H	3.0	3.6	2.5
	I	4.6	4.7	2.5
	J	4.7	6.0	3.4



(a) ビスマスナノワイヤー端部(断線箇所なし)



(b) ビスマスナノワイヤー中央箇所 (断線箇所あり)



(c) ビスマスナノワイヤー端部 (断線箇所あり)

図 B.4 レーザー顕微鏡および光学顕微鏡でのビスマスナノワイヤーの確認写真

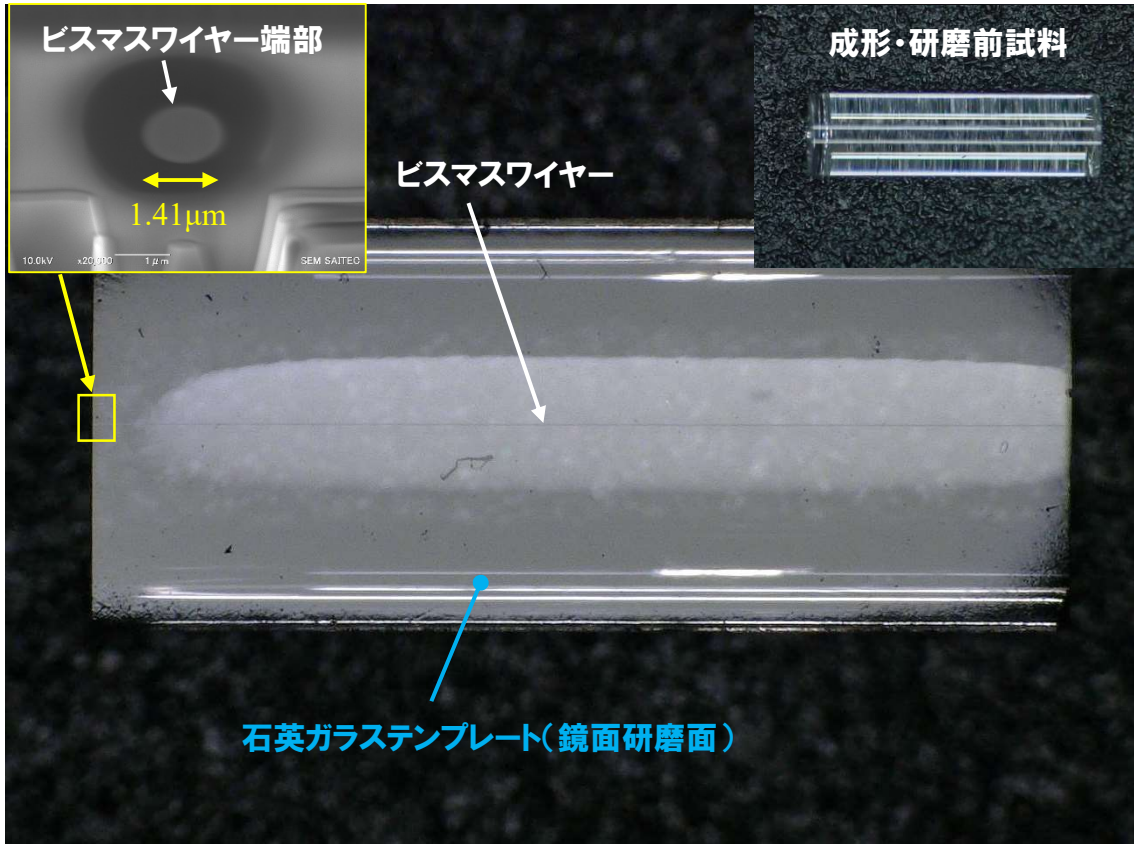


図 B.4 成形・研磨した試料

## 参考文献

- [1] 上村欣一, 西田勲夫. 熱電半導体とその応用. 日刊工業新聞社, 1988.
- [2] 坂田亮. 熱電変換—基礎と応用—. 裳華房, 2005.
- [3] *G. S. Nolas, J. Sharp, and J. Goldsmid, Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments (Springer, Berlin, 2001).*
- [4] 経済産業省 エネルギー庁 第5次エネルギー基本計画
- [5] 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 2008年9月号, pp.20-32.
- [6] *L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. Physical. Review. B, Vol. 47, pp. 12727–12731, May 1993.*
- [7] *L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus. Thermoelectric figure of merit of a one-dimensional conductor. Physical. Review. B, Vol. 47, pp. 16631–16634, 1993.*
- [8] *J. R. Lim, J. F. Whitacre, J.-P. Fleurial, C.-K. Huang, M. A. Ryan, N. V. Myung. Fabrication Method for Thermoelectric Nanodevices, Advanced Materials, Vol.17, 12, pp.1488-1492, 2005.*
- [9] *Jeongmin Kim, Jong Wook Roh, Hongjae Moon, and Wooyoung Lee. Observation of anisotropy in thermoelectric properties of individual single-crystalline bismuth nanowires. Journal of Applied Physics, Vol.122, 034303, 2017.*
- [10] *Jongmin Lee, Shadyar Farhangfar, Jaeyoung Lee, Laurent Cagnon, Roland Scholz, Ulrich Gösele and Kornelius Nielsch. Tuning the crystallinity of thermoelectric Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanowire arrays grown by pulsed electrodeposition, Nanotechnology, Vol.19, 36, 2008.*
- [11] *Wei Wang Falong Jia, Qinghua Huang, Jianzhong Zhang. A new type of low power thermoelectric micro-generator fabricated by nanowire array thermoelectric material, Microelectronic Engineering, Vol.77, 3-4, pp.223-229, 2005.*
- [12] *A.R. Abramson, Woo Chul Kim, S.T. Huxtable, Haoquan Yan, Yiyang Wu, A. Majumdar, Chang-Lin Tien, Peidong Yang. Fabrication and characterization of a nanowire/polymer-based nanocomposite for a prototype thermoelectric device. Journal of Microelectromechanical Systems, Vol.13, 3, pp.505-513, 2004.*
- [13] *Chaochao Dun, Corey A. Hewitt, Huihui Huang, Junwei Xu, David S. Montgomery, Wanyi Nie, Qike Jiang, David L. Carroll. Layered Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Nanoplate/Polyvinylidene*

- Fluoride Composite Based n-type Thermoelectric Fabrics. *Applied Materials & Interfaces*, Vol. 7, 13, pp.7054-7059, 2015.
- [14] Shaolin Sun, Jing Peng, Renxi Jin, Shuyan Song, Pinwen Zhu, Yan Xing. Template-free solvothermal synthesis and enhanced thermoelectric performance of Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> nanosheets. *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.558, 5, pp.6-10, 2013.
- [15] M.S. Dresselhaus, Y.M. Lin, O. Rabin, A. Jorio, A.G. Souza Filho, M.A. Pimenta, R. Saito, G. Samsonidze, and G. Dresselhaus. Nanowires and nanotubes. *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 23, No. 1-2, pp. 129 – 140, 2003.
- [16] Kai Liu, C. L. Chien, and P. C. Searson. Finite-size effects in bismuth nanowires. *Physical Review B*, Vol. 58, pp. R14681–R14684, 1998.
- [17] J. Heremans and C. M. Thrush. Thermoelectric power of bismuth nanowires. *Physical. Review. B*, Vol. 59, pp. 12579–12583, 1999.
- [18] T. E. Huber and M. J. Graf. Electronic transport in a three-dimensional network of one-dimensional bismuth quantum wires. *Physical. Review. B*, Vol. 60, pp. 16880–16884, 1999.
- [19] Yu-Ming Lin, Stephen B. Cronin, Jackie Y. Ying, M. S. Dresselhaus, and Joseph P. Heremans. Transport properties of Bi nanowire arrays. *Applied Physics Letters*, Vol. 76, No. 26, pp. 3944–3946, 2000.
- [20] T. W. Cornelius, M. E. Toimil-Molares, R. Neumann, and S. Karim. Finite-size effects in the electrical transport properties of single bismuth nanowires. *Journal of Applied Physics*, Vol. 100, No. 11, pp. 114307–114325, 2006.
- [21] A. Nikolaeva, T. E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko. Diameter-dependent thermopower of bismuth nanowires. *Physical Review B*, Vol. 77, p. 035422, 2008.
- [22] Wooyoung Shim, Jinhee Ham, Kyoung-il Lee, Won Young Jeung, Mark Johnson, and Wooyoung Lee. On-film formation of bi nanowires with extraordinary electron mobility. *Nano Letters*, Vol. 9, No. 1, pp. 18–22, 2009.
- [23] M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, D. Uematsu, S. Nakamura, and T. Taguchi. Electrical Nanocontact Between Bismuth Nanowire Edges and Electrodes. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 39, No. 9, pp.1536-1542, 2010
- [24] M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine. Experimental and Theoretical Evaluations of the Galvanomagnetic Effect in an Individual Bismuth

- Nanowire. *Nano Letter*, Vol.17, pp.110-119, 2017.
- [25] Masayuki Murata, and Yasuhiro Hasegawa. Focused ion beam processing to fabricate ohmic contact electrodes on a bismuth nanowire for Hall measurements. *Nanoscale Research Letters*, Vol.8, 400, 2013.
- [26] M. Otsuka, R. Homma, and Y. Hasegawa. Temperature Dependence of the Resistivity and Seebeck Coefficient of Individual Single-Crystal Bismuth Nanowires of 345-nm and 594-nm Diameters Encased in a Quartz Template. *Journal of ELECTRONIC MATERIALS*, Vol. 46, No. 5, pp.2976-2985, 2017.
- [27] Y.-M. Lin, X. Sun, and M. S. Dresselhaus. Theoretical investigation of thermoelectric transport properties of cylindrical Bi nanowires. *Physical Review B*, Vol.62, pp.4610-4623, 2000.
- [28] M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, V. Jovovic, and J. P. Heremans. Thermoelectric properties of bismuth nanowires in a quartz template. *Applied Physics Letters*. 94, 192104, 2009.
- [29] M. Murata, D. Nakamura, Y. Hasegawa, T. Komine, T. Taguchi, S. Nakamura, C. M. Jaworski, V. Jovovic, and J. P. Heremans. Mean free path limitation of thermoelectric properties of bismuth nanowire. *Journal Applied Physics*. 105, 113706, 2009.
- [30] M. Murata, Y. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine. Fabrication of a Nanoscale Electrical Contact on a Bismuth Nanowire Encapsulated in a Quartz Template by Using FIB-SEM. *Journal Electron Materials*, Vol.46, No.5, pp.2782-2879, 2017.
- [31] M. Murata, A. Yamamoto, Y. Hasegawa, and T. Komine. Theoretical modeling of electrical resistivity and Seebeck coefficient of bismuth nanowires by considering carrier mean free path limitation. *Journal Applied Physics*, 121, 014303, 2017.
- [32] K. Storm, F. Halvardsson, M. Heurlin, D. Lindgren, A. Gustafsson, P. W. Wu, B. Monemar, and L. Samuelson. Spatially resolved Hall effect measurement in a single semiconductor nanowire. *Nature Nanotechnology*, 7, 718, 2012.
- [33] C. Blömers, T. Grap, M. I. Lepsa, J. Moers, S. Trellenkamp, D. Grützmacher, H. Lüth, and T. Schäpers. Hall effect measurements on InAs nanowires *Applied Physics Letters*, Vol.101, 152106, 2012.
- [34] J. P. DeGrave, D. Liang, and S. Jin. A General Method To Measure the Hall Effect in Nanowires: Examples of FeS<sub>2</sub> and MnSi. *Nano Letters*, Vol.13, 2704, 2013.

- [35]村田正行. 単結晶ビスマスナノワイヤーの作製とナノ加工を用いた熱電物性測定に関する研究, 学位論文, 埼玉大学, 2013.
- [36]Jun-ya Igaki, Kazuhiro Kanda, Yuichi Haruyama, Masahiko Ishida, Yukinori Ochiai, Jun-ichi Fujita, Takashi Kaito, Shinji Matsui. Comparison of FIB-CVD and EB-CVD growth characteristics. *Microelectronic Engineering*, Vol.83, pp.1225–1228, 2006.
- [37]S. Matsui, T. Kaito, J. Fujita, M. Komuro, K. Kanda, Y. Haruyama. Three-dimensional nanostructure fabrication by focused-ion-beam chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol.18, 3181, 2000.
- [38]J. Fujita, M. Ishida, T. Sakamoto, Y. Ochiai, T. Kaito, S. Matsui. Observation and characteristics of mechanical vibration in three-dimensional nanostructures and pillars grown by focused ion beam chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol.19, 2834, 2001.
- [39] H.W. Koops, J. Krets, M. Rudolph, M. Weber, G. Dahm, K.L. Lee. Characterization and Application of Materials Grown by Electron-Beam-Induced Deposition. *Journal Applied Physics*, Vol.33, 1, pp.7099-7107, 1994.
- [40]M. Ishida, J. Fujita, T. Ichihashi, Y. Ochiai, T. Kaito, S. Matsui. Focused ion beam-induced fabrication of tungsten structures. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 21, 2728, 2003.
- [41]V.V. Aristov, N.A. Kislov, I.I. Khodos. Direct electron-beam-induced formation of nanometer-scale carbon structures in STEM. - I. Nature of "long-range" growth outside the substrate. *Microscopy Microanalysis Microstructures*, Vol.3, 313, 1992.
- [42]Y.K. Park, T. Nagai, M. Takai, C. Lehrer, L. Frey, H. Ryssel. Comparison of beam-induced deposition using ion microprobe. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol.148, p25-31, 1999.
- [43]C. A. Volkert and A. M. Minor. Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining. Volume 32, Issue 5, pp. 389-399, 2007 ,
- [44]T. Arisaka, M. Otsuka, and Y. Hasegawa. Investigation of carrier scattering process in polycrystalline bulk bismuth at 300 K. *Journal Applied Physics*, Vol.123, 235107, 2018.
- [45]K. Seeger, *Semiconductor Physics*, 9<sup>th</sup> edition, (Springer, Berlin, 2004)
- [46]C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, and P. H. Sutter. Transport Properties of Bismuth

Single Crystals. *Journal Applied Physics*, Vol.34, 144, 1963.

## 発表実績

### 誌上発表

#### 国際誌 査読あり 筆頭

1. **Hiroyuki Morita**, Taichi Arisaka, Mioko Otsuka, and Yasuhiro Hasegawa, Simultaneous transport coefficient measurements for an individual bismuth wire embedded in a quartz template applying nano-fabrication *Applied Physics Express* 12, 011008 (2019)

#### 国際誌 査読あり 共著

1. Mioko Otsuka, Yasuhiro Hasegawa, Taichi Arisaka, Ryo Shinozaki, **Hiroyuki Morita**, Dimensionless figure of merit and its efficiency estimation for transient response of thermoelectric module based on impedance spectroscopy, *Applied Physics Express*, Vol. 10, 115801(2017)
2. Ryoei Homma, Yasuhiro Hasegawa, Hiroki Terakado, **Hiroyuki Morita**, Takashi Komine, Simultaneous measurement of Seebeck coefficient and thermal diffusivity for bulk thermoelectric materials, *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 54 026602 (2015)

### 口頭発表

1. 「ナノ加工を用いた Bi ワイヤーのゼーベック係数および抵抗率の測定」, 森田寛之, 有坂太一, 大塚美緒子, 長谷川靖洋, 第 65 回応用物理学会春期講演会, 2018,3



2. 「3 $\omega$ 法によるワイヤー系熱電材料の熱伝導率評価」, 森田寛之、寺門宏樹、本間亮英、長谷川靖洋、小峰啓史, 第十一回日本熱電学会学術講演会, 独立行政法人物質・材料研究機構, 2014, 9