

研究終了報告書

「新奇ドーピング機構に基づく高出力フレキシブル熱電変換シート」

研究期間：2017年10月～2021年3月

研究者：都甲 薫

1. 研究のねらい

トリリオンセンサから成るIoT社会の到来が近づく中、センサの配置・配線・電源(電池交換)に伴う課題が顕在化しており、熱電変換の技術に注目が集まっている。特に、軽くてやわらかいプラスチック上に熱電材料を薄膜合成した「フレキシブル熱電変換シート」は、微小エネルギー(μW ～ mW)を利用したセンサやウェアラブル・デバイスへの応用が期待されている。このようなデバイスにおいては、利用者の健康に直結する用途も想定されるため、環境耐性があり性能劣化がなく、無毒で安心・安全な「エコマテリアル」の選択が重要である。

宇宙探査機に搭載されたバルク SiGe 熱電素子は 40 年以上にわたって稼働しており、熱電材料の中で圧倒的な信頼性を誇る。また、SiGe 薄膜には Si プロセスで培われたリソグラフィ技術が適応可能である。したがって、比較的安価で無毒かつ高い信頼性をもつ熱電材料として、薄膜熱電デバイスへ応用する研究が活発化している。しかし、SiGe 膜はプロセス温度が低くなるほど導電率(ドーパント含有量および活性化率)が顕著に低下するため、プラスチックの耐熱温度(ゼノマックス®: 500 °C)以下の低温プロセスにおいて、高い性能(出力因子)を得ることは難しかった。

本研究では、「低温での固相中原子拡散」の学理を追求する。すなわち、「原子が動きづらい低エネルギー下において、如何に結晶格子を組ませるか」という課題に挑戦し、低温プロセスでありながら高い出力因子を有する p 型/n 型 SiGe 薄膜を実現する。さらに、プラスチック上 SiGe をベースとした環境調和型のフレキシブル熱電変換デバイスを試作し、室温における微小温度差において μW 出力を実証することを目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、「金属誘起層交換(Fig. 1)」をシーズ技術として SiGe 薄膜の低温合成を行い、(1)出力因子向上と伝導型制御、(2)厚膜合成の技術構築、(3)デバイス試作と高出力実証の3項目を遂行した。

項目(1)について、Al、Zn、Ag、Au の4種類の金属において SiGe 薄膜との低温層交換

(≤ 500 °C)に成功し、p 型/n 型ともに高いキャリア密度(10^{20} cm^{-3})を実現した。最大の出力因子および無次元性能指数 ZT は、p 型 SiGe 膜で $850 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ および 0.12、n 型 SiGe 膜で $1000 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ および 0.19 となった。これらは低温合成された SiGe 膜として最高値である。項目(2)について、Al 誘起層交換を例にとりて SiGe 層の厚膜化を検討したところ、現状の合成条件では約 $1.5 \mu\text{m}$ 程度が上限である一方、層交換を繰り返す「逐次層交換」により制限なく膜厚

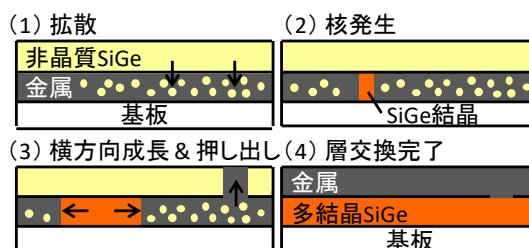


Fig. 1. 金属誘起層交換現象の概要

化が可能であることも見出した。項目(3)について、Ag 誘起層交換で合成した p 型/n 型 SiGe 膜(膜厚 50 nm)を用いて簡易なデバイスを試作した結果、室温、温度差 10 °Cにおいて、ガラス基板で出力密度 2.5 nW/cm²、プラスチックフィルム上で 0.4 nW/cm² が得られた。p 型/n 型 SiGe 薄膜の組み合わせの最適化、厚膜化(数 μm)、およびプラスチックフィルムを用いたプロセスの適正化により、1 μW/cm² のフレキシブル熱電素子を達成可能と考えている。

一方、当初計画にはなかったが、高耐熱プラスチック基板(ゼノマックス®フィルム)の活用により、500 °Cプロセスである「高密度固相成長 Ge」のフレキシブル・デバイス応用が可能となったため、その熱電特性を評価した。その結果、n 型 Ge 膜で非常に高い出力因子(2400 μW/mK²) が得られ、熱伝導率は未だ低くはない(5.9 W/mK)ものの、ZT は 0.12 に及んだ。GeSiSn 混晶化や結晶粒界の制御によって熱伝導率を低減することにより、さらなる ZT の向上が期待される。また、膜厚に原理上制限がないため、熱電デバイスの高出力化も可能と考えられる。

以上、IV 族半導体の材料研究を遂行し、低温プロセスにおいて従来最高の熱電性能を実証した。安価で無毒かつ高い信頼性を有する安心・安全なフレキシブル熱電変換シートの開発に直結する成果である。また、本研究では一貫して「低温という原子が動きづらい、十分なエネルギーが得られない状況」において、「(ドーパントの格子置換も含め)如何に結晶格子を組ませるか」という課題に取り組んだ。その結果、「原子の移動速度を触媒により促進すること(金属誘起層交換)」および「原子が移動に必要な距離を短縮すること(高密度固相成長)」という2つの解を導き出した。幅広い材料群へ応用可能な、普遍性の高い学理である。

(2) 詳細

研究テーマA「金属誘起層交換によるSiGe膜の低温合成とデバイス実証」

A-1: 出力因子向上と伝導型制御

層交換においては、金属触媒の種類によって得られる Si や Ge の特性が劇的に変化する。本研究では、様々な金属触媒を検討した結果、Al、Zn、Ag、Au の4種類の金属が SiGe 混晶薄膜の層交換合成を可能とすることを見出した。層交換発現の温度帯は金属種および組成により異なるが、全ての条件でポリイミド(ゼノマックス®)の耐熱温度(500 °C)以下での結晶化に成功した(Fig. 2(a))。特に Zn 誘起層交換では極低温(80 °C)での Ge 結晶化が見られた。

Al は Si と Ge、Zn は Ge に対してアクセプタとして働く金属である。Al と Zn で得られた SiGe 膜は全て p 型伝導を示し、また、正孔密度は Ge 組成の増加に伴い増加した(Fig. 2(b))。正

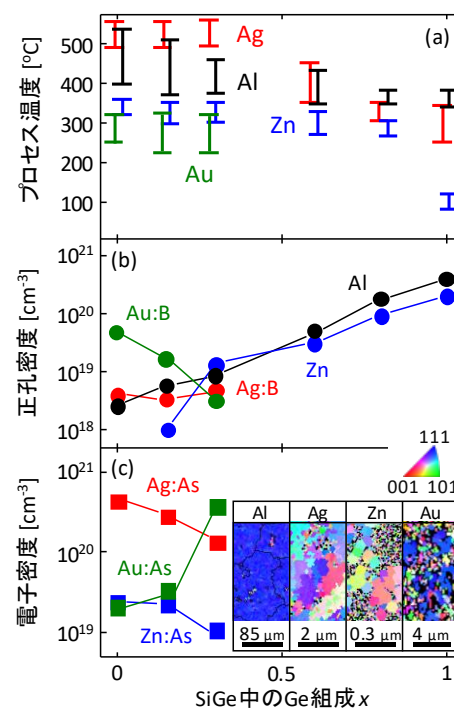


Fig. 2. SiGe膜の層交換における金属触媒種と組成の影響。(a)プロセス温度。(b)正孔密度。(c)電子密度およびSiの結晶方位マップ。

孔密度はSiGeにおける各金属の固溶限とおおむね一致した。この事実は、層交換がSiGeの低温結晶化と同時に固溶限相当の不純物を自己組織的にドーピングできる、ユニークな手法であることを示している。また、SiGeにとってドーパントとならないAgやAuにあらかじめドナー(As)を添加することにより、n型SiGeを得ることに成功した(Fig. 2(c))。このような低温プロセスで、 10^{20} cm^{-3} を超える電子密度を有するSiGe膜が得られたのは本研究が初めてである。SiGe層の結晶粒径は金属触媒種によって劇的に変化した一方(Fig. 2(c))、組成による大きな違いはなかった。

室温での出力因子PFの最高値は、p型で $400 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ (Al誘起成長 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$)、n型で $1000 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ (Ag誘起成長 $\text{Si}_{0.85}\text{Ge}_{0.15}$)に及んだ(Fig. 3)。また、n型SiGe膜の熱伝導率は $1.6 \text{ W}/\text{mK}$ であり、無次元性能指数ZTは0.19となった。これらのPFやZTは、低温合成($\leq 500 \text{ }^\circ\text{C}$)した無機のエコマテリアル薄膜として最高水準である。

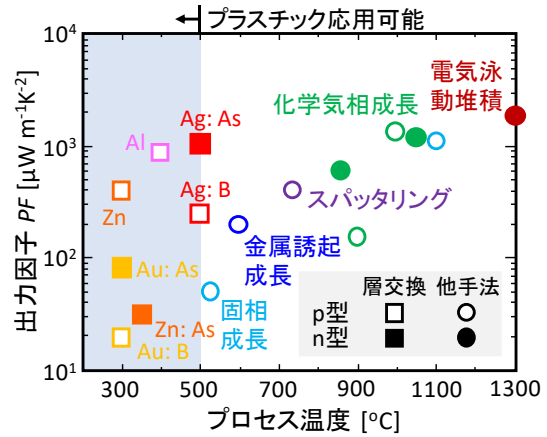


Fig. 3. SiGe膜におけるプロセス温度と出力因子(室温)の関係。

A-2: 厚膜合成の技術構築

A-1で研究してきたSiGe膜は非常に薄い膜(50 nm)であり、高出力化には厚膜化が必須となる。そこで、Al誘起層交換を例にとって、SiGe層の厚膜化を検討するとともに、熱電特性への影響を調査した。

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 全組成域($x = 0, 0.6, 1$)において、層交換のキーパラメータの一つである「金属/半導体界面」を変調することによって、約 $1.5 \mu\text{m}$ の厚膜合成に成功した。SiとGeについては、厚膜化に伴い導電率が低下し、PFは低下した。一方、 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ のPFは膜厚500 nmでピークを持ち、 $850 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ に及んだ。組成によって膜厚に対する移動度の挙動が異なることに起因しており、微細構造の差異を評価中である。熱伝導率が $2.2 \text{ W}/\text{mK}$ であったことから、ZTは0.12と算出された。低温合成したp型SiGe膜として最高値である。さらに、層交換を繰り返し行う「逐次層交換」により、 $2 \mu\text{m}$ の厚膜 $\text{Si}_{0.4}\text{Ge}_{0.6}$ を得た(Fig. 4(a))。面内方向に温度差($10 \text{ }^\circ\text{C}$)を設けて出力を測定した結果、出力密度はおおむね膜厚に比例した(Fig. 4(b))。

以上、SiGeのAl誘起層交換において、現状の合成条件では膜厚約 $1.5 \mu\text{m}$ 程度が上限であると判った。ただし、合成条件探索の余地は大きく、その制御により、さらなる厚膜合成が可能と考えられる。また、層交換を繰り返し行う「逐次層交換」により制限なく膜厚化が可能であることも見出した。

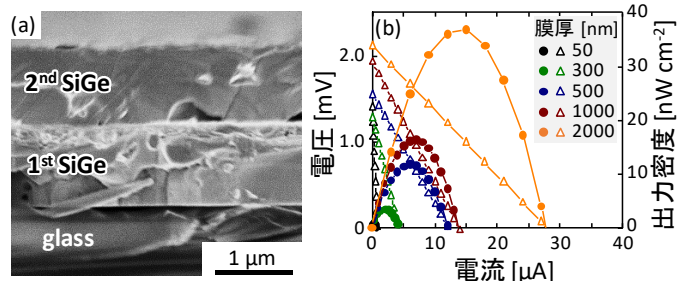


Fig. 4. Al誘起層交換SiGe層の厚膜化の検討。(a)逐次層交換したSiGe層の断面SEM像。(b)p型SiGe膜における出力密度と膜厚の関係(室温、温度差 $10 \text{ }^\circ\text{C}$)。

A-3: デバイス試作と高出力実証

Ag 誘起層交換を用いて p 型/n 型 SiGe 膜(膜厚 50 nm)を同一ガラス基板上に形成し、面内方向に温度差を設ける構造の簡易なデバイスを試作した(Fig. 5(a))。その結果、室温、温度差 10 °Cにおいて出力密度 2.5 nW/cm² が得られた(Fig. 5(b))。本構造では、p 型素子に抵抗の高い Ag:B 誘起層交換 SiGe 膜を用いているため、出力密度(電流)を一桁ロスしているが、Al 誘起層交換で合成した低抵抗 p 型 SiGe 膜を用いることで解決が見込める。プラスチック(ゼノマックス®フィルム)上に同様の素子を形成したところ、出力はガラス上素子に比べて劣化した(Fig. 5(c))。これは、SiGe 膜の導電率の低下に起因しており、プラスチック基板に適したプロセス条件を検討中である。現在、出力向上を目指し、p/n 型 SiGe 膜の組み合わせ最適化、厚膜化、プラスチック基板プロセスの適正化を推進している。

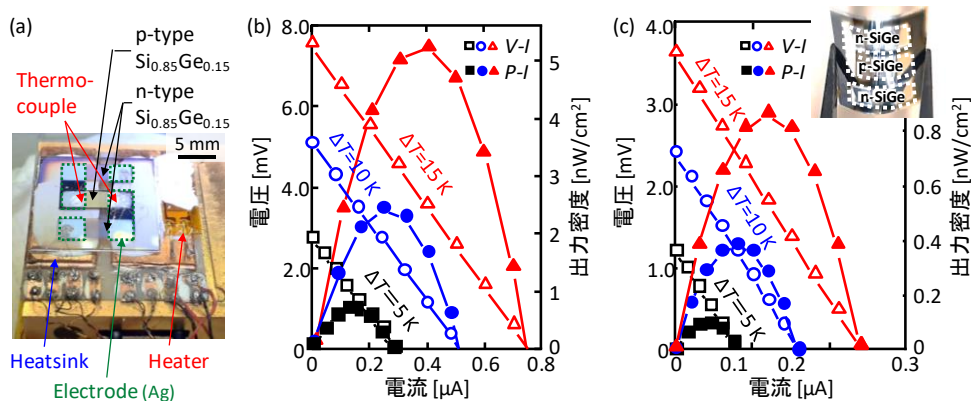


Fig. 5. Ag 誘起層交換で合成した p/n 型 SiGe 膜を用いた熱電デバイス。(a) ガラス基板上素子の測定の様子と(b) 室温の出力特性。(c) プラスチック上素子の写真と室温の出力特性。

研究テーマ B 「新技術: 高密度固相成長 Ge 系薄膜の熱電応用」

ゼノマックス®フィルム上に「高密度固相成長」で合成(500 °C)した多結晶 Ge 膜は、高いキャリア移動度(正孔 690 cm²/Vs)を示す。本 Ge 膜の熱電変換応用を検討した。P(リン)および Ga 拡散材を用いて作製した n 型/p 型 Ge 膜の熱電特性を評価した結果、PF はそれぞれ室温で約 2400 μW/mK²、1100 μW/mK² に達した(Fig. 6)。キャリア密度の制御により、PF のさらなる向上が見込まれる。熱伝導率は未だ高い値(5.9 W/mK)ではあるが、GeSiSn 混晶化や結晶粒界によるフォノン散乱の積極的導入により、大幅な改善が期待される。また、製法上膜厚に制限がない点は、熱電デバイスの高出力化に有利である。

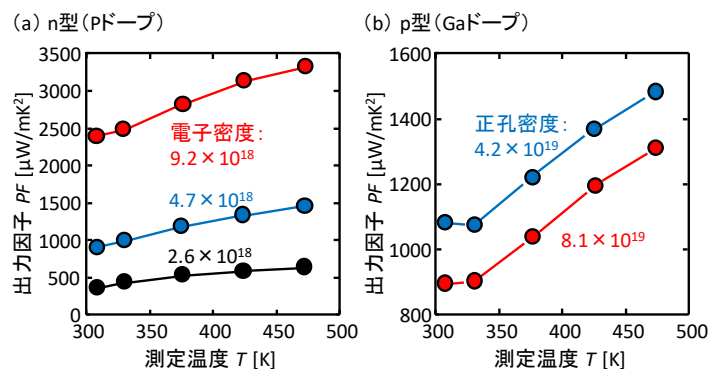


Fig. 6. n 型/p 型固相成長 Ge 膜における出力因子とキャリア密度の関係。

3. 今後の展開

環境調和型フレキシブル熱電変換シートの実現に向け、熱電材料として最も高い信頼性をも

つ SiGe の低温プロセス技術の開発とデバイス実証を目指し、研究を遂行した。

「層交換」により従来最高性能の SiGe 薄膜をプラスチックフィルム上に合成することに成功した一方、未だデバイスの出力は低い値 (SiGe 膜厚 50 nm、室温、温度差 10 °Cにおいて 0.4 nW/cm²)にある。この要因は、「膜厚が薄いこと」「p 型/n 型 SiGe 膜の組み合わせが最適ではないこと」および「プラスチックフィルムを用いたプロセスが(ガラス基板と比べて)最適化されていないこと」である。残りのさきがけ研究期間において、p 型/n 型膜の組み合わせを導電率(すなわち直列抵抗)の観点から最適化するとともに、プラスチック上で数十 nW 出力を実証すべく研究を進めている。膜厚向上に関して、p 型 SiGe 膜においては膜厚 2 μm を達成し、成長条件の制御によってさらなる厚膜化も期待される。n 型 SiGe 膜については研究期間内における厚膜実証に至らなかったが、原理的には数 μm を十分に合成可能と考えられる。現状のデバイス性能を考慮すると、上記の改善により出力密度 1 μW/cm² が達成可能である。技術構築した後、センサ用自立電源等への応用研究を推進する。

また、「高密度固相成長」で低温合成した高キャリア移動度の多結晶 Ge 薄膜が、極めて高い出力因子を示すことを発見した。キャリア密度の制御による出力因子向上や IV 族混晶化による熱伝導率低減など、学術的にも研究の余地は大きい。信頼性が高く安心・安全なフレキシブル熱電変換シートに向けた新たなプロセス技術として期待される。

以上の研究過程で構築した「低温での固相中原子拡散」に関する学理は、多様な材料およびデバイスに応用可能性がある。今後ますますニーズの高まる電子デバイスのフレキシブル化やモノリシック集積に対して利用価値の高い学理であり、幅広い分野への展開を目指したい。

4. 自己評価

研究期間内において目標とする出力の実験実証に至らなかったことは反省すべき点である。しかしながら、従来最高性能をもつ p 型/n 型 SiGe 膜の低温合成技術、およびその厚膜化の指針を構築し、室温・微小温度差で 1 μW/cm² 出力の可能な「環境調和型フレキシブル熱電変換シート」を実現する道筋は示すことができた。本成果は、熱電変換の研究に必要な装置の導入などの設備面に加え、領域研究者の協力によるところが大きい。また、SciFoS 活動の企業訪問を契機として、当初計画にはなかった新しいアプローチを開拓できた点も収穫であり、学術面・応用面の両方から今後の発展が期待される。

上記目標に邁進する過程で広範な材料・プロセス技術探索を行い、21 件に及ぶ多くの学術論文に結実した点は特筆される。国内における受賞に加え、海外における招待講演や Review paper の依頼執筆、Featured Article (Applied Physics Letters 誌)や Editor's Pick (Journal of Applied Physics 誌)への選出、国際的科学情報サイト(Atlas of Science)への掲載など、国際的にも高い評価を受けている。また、著書執筆やプレスリリース等により、社会へ広く研究成果を発信した。国際的な産業化を見据え、PCT 出願にも至っている。

以上のさきがけ研究を通して、熱電分野における研究者自身のプレゼンスを高めることができたと考えている。また、本研究で構築した技術を薄膜トランジスタに応用する提案が NEDO プロジェクトにも採択された。IV 族半導体は熱電変換や薄膜トランジスタ、太陽電池、二次電池等の多様なデバイスへ応用可能であることに加え、本研究で新たに構築された「低温での固相中原子拡散」に関する学理は、幅広い材料に波及効果がある。企業に向けた研究紹介・討議は現在も継続しており、社会実装に向けたニーズを把握しながら、分野にとらわれない「利用価値のある

基礎研究」を続けていきたいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 21件

1. K. Toko and T. Suemasu, Metal-induced layer exchange of group IV materials, Journal of Physics D: Applied Physics, 2020, 53, 373002 (Review paper)
当該論文は、本研究で用いた IV 族半導体の結晶成長技術である「金属誘起層交換」に関して、20 年以上に及ぶ研究史を総括した初の Review paper である。結晶成長のメカニズムから合成膜の特徴やその制御パラメータに加え、熱電変換素子、太陽電池、トランジスタ、Li イオン電池などの多様なデバイス応用について、国内外の研究を網羅している。
2. M. Tsuji, K. Kusano, T. Suemasu, and K. Toko, Zn-induced layer exchange of p- and n-type nanocrystalline SiGe layers for flexible thermoelectrics, Applied Physics Letters, 2020, 116, 182105 (Featured Article in Applied Physics Letters)
Zn を用いた層交換法により、初めて n 型 SiGe 薄膜を低温合成した論文である。Applied Physics Letters 誌の「Featured Article」に選出されるなど、注目を集めている。また、当該論文の n 型 SiGe 薄膜は低い熱電性能に留まったが、Ag 誘起層交換に関する続報 (Applied Physics Letters, 2020, 117, 162103) では性能を大きく向上した。
3. K. Moto, R. Yoshimine, T. Suemasu, and K. Toko, Improving carrier mobility of polycrystalline Ge by Sn doping, Scientific Reports, 2018, 8, 14832 (Highlighted in Atlas of Science)
本研究で熱電応用を検討した「高密度固相成長 GeSn」に関する論文である。高密度な非晶質 Ge 薄膜に微量な Sn を添加することで、固相成長後に得られる多結晶薄膜の結晶性、電気的特性が劇的に向上することを見出した。国際的な科学情報サイトである「Atlas of Science」にも取り上げられるなど、注目を集めている。

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 2 件(特許公開前のもも含む)

1	発 明 者	都甲 薫、末益 崇
	発 明 の 名 称	半導体装置とその製造方法および光電変換装置
	出 願 人	筑波大学
	出 願 日	2018/9/3
	出 願 番 号	特願 2018-164916
	概 要	本研究で構築した層交換の技術を太陽電池に応用し、ガラス上の多結晶 GaAs 薄膜として最高性能の光学特性を実証した。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】 K. Toko “Polycrystalline Ge-based thin films with high carrier mobility” PRiME



2020(USA, Hawaii → オンライン)2020年10月6日

【招待講演】 K. Toko “Low-temperature synthesis of group IV semiconductors on insulators” MRS Spring Meeting (USA, Phoenix) 2019年4月25日

【受賞】 本多記念研究奨励賞「半導体と金属の固相反応と薄膜デバイス応用に関する研究」2021年2月23日

【受賞】 船井学術賞「IV族材料薄膜の低温合成技術と新規エネルギーデバイスの研究」2020年2月27日

【受賞】 応用物理学会シリコンテクノロジー分科会研究奨励賞「High-hole mobility polycrystalline Ge on an insulator formed by controlling precursor atomic density for solid-phase crystallization」2019年3月10日

【著作物】 都甲薫「第9章 第4節 劣化しない安心・安全なフレキシブル熱電変換薄膜」(『次世代自動車の熱マネジメント—車室内の温熱快適性・廃熱利用技術—』, 技術情報協会)2020年12月25日

【プレスリリース】「劣化しない高性能フレキシブル熱電薄膜を開発 ～様々なIoT機器に搭載可能な電源素子への応用に期待～」2018年10月24日