

令和 3 年 5 月 27 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04939

研究課題名（和文）アモルファスまたは微結晶酸化物半導体の熱電応用に関する研究

研究課題名（英文）Improving thermoelectric properties of amorphous and nanocrystal oxide semiconductor thin films

研究代表者

上沼 睦典（Uenuma, Mutsunori）

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：20549092

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究はアモルファス酸化物半導体薄膜を中心に熱電性能評価とその基礎物性理解を目的とし、成膜条件や異種材料積層効果および結晶性の影響を評価した。成膜時の圧力条件により熱電性能は変化し、それらは材料のエネルギーポテンシャル障壁とフェルミ準位の関係に由来することが分かった。また、アモルファス状態とナノ結晶状態では、熱電性能に大きな違いは見られなかった。一方でTFT構造を用いると単膜を超える熱電性能を示すことが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、情報化社会において重要となるIoTセンサー機器の自立型電源として応用可能な発電技術である。さらに熱電発電技術は、身近なエネルギー利用に対する意識をグリーンエネルギーへ変革させるものであり、本研究がさらに進展すれば、Society 5.0の実現やSDGs達成に貢献する。

研究成果の概要（英文）：The thermoelectric characteristics of amorphous oxide semiconductor thin films the effects of lamination with different materials and the effects of crystallinity were evaluated. It was found that the pressure conditions at the sputtering are derived from the difference in the relationship between the energy potential barrier and the Fermi level in the material. There was no significant difference in thermoelectric performance between the amorphous and nanocrystalline states. On the other hand, it was also clarified that the use of the TFT structure shows thermoelectric performance exceeding that of a single film.

研究分野：熱電発電素子

キーワード：熱電材料 酸化物 薄膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

熱電発電素子は一部実用化も進みつつあるが、その適応範囲はいまだ限定的である。熱電素子の適応範囲を拡大するためには、既存材料とは異なる利用価値の材料を開発する基礎研究の取り組みが必要である。近年では、フレキシブルや透明熱電素子の研究が盛んになっており、従来のバルク材料では利用できない特別な用途での応用を目指している。申請者は、新たな利用価値をもたらす透明・フレキシブル熱電発電材料として透明酸化物半導体に注目している。アモルファス-InGaZnO に代表される透明酸化物半導体は、すでにディスプレイ用薄膜トランジスタ(TFT)のチャンネル材料として研究されており、透明やフレキシブルディスプレイの研究もすでに行われている。特に日本においては、アモルファス酸化物材料技術に強みを持っており、透明やフレキシブル TFT 関連の基礎技術が多く蓄積されている。この透明酸化物半導体の技術を熱電素子へ応用できれば、透明・フレキシブル熱電素子の実現が加速すると考えられる。

熱電材料の設計指針の一つとして、約20年前に Phonon Glass and Electron Crystal が提唱され、このコンセプトに基づき材料設計が研究されてきた。結晶 Si や Ge は、ホール移動度が高く、ゼーベック係数も大きい、熱伝導率が非常に大きいため、熱電性能指数 ZT は低くなる。一方、Si や Ge のアモルファス状態では、熱伝導率は非常に低い移動度も $1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以下に低下してしまうため熱電材料としては利用が困難である。そのため、クラスレート構造のような特殊な結晶構造などを使い、移動度を $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 程度保ちながら、熱伝導率を 1.0 W/mK 程度に低減する材料が研究されてきた。このようにアモルファス材料は熱電には利用が困難と考えられてきた。しかし、薄膜 TFT 材料として研究されている InGaZnO などの透明酸化物半導体はアモルファス状態でありながら比較的高い移動度があるため、新しい熱電材料としての候補になり得る。さらに、アモルファス酸化物半導体は、透明やフレキシブル素子への応用も容易である。申請者は予備実験でアモルファス材料でも中高温領域では他の多結晶酸化物材料と同等の性能が有ることを示した。しかし、室温付近での実用化には、さらに熱電性能を向上させる必要がある。

2. 研究の目的

本研究ではアモルファス酸化物半導体の熱電発電素子実現に必要な材料やプロセスを開発し、アモルファス酸化物材料の熱電に対するポテンシャルを検証すること、および、微結晶や TFT 構造を利用した構造などを用いてアモルファス酸化物材料の熱電特性の改善を目的とする。

下記の4項目について検討を行った。

- (1) アモルファス InGaZnO 薄膜のスパッタ成膜時の成膜条件による影響
- (2) 微結晶 InGaZnO 膜とアモルファス InGaZnO 膜の熱電特性
- (3) 原子層堆積法に形成した積層酸化物膜の評価
- (4) TFT 構造を利用したアモルファス InGaZnO の熱電特性改善

3. 研究の方法

薄膜の作製には、DC マグネトロンスパッタおよび原子層堆積法(ALD)を利用し、合成石英基板上に約 100 nm の膜厚で目的の酸化物薄膜を堆積した。膜の評価には、SIMS, XPS, XRD を用い、水素量、酸素の結合状態、結晶性の評価を行った。熱電特性評価用の試料には、電極用に Mo または Au を抵抗線加熱蒸着により堆積した。ゼーベック係数および電気伝導度の評価には、定常法による測定装置または物理物性評価装置 PPMS を用い 100 K から 400 K の温度範囲で測定した。

4. 研究成果

- (1) アモルファス InGaZnO 薄膜のスパッタ成膜時の成膜条件による影響

スパッタ成膜時の酸素分圧は膜のキャリア密度に影響し、最適値があることは既に報告しているが[1]、その他に成膜時の圧力も熱電性能に影響することが明らかとなった。また、理論計算により検討した結果、その違いは、材料におけるエネルギーポテンシャル障壁とフェルミ準位の関係に違いに由来することが分かった。圧力が低い状態で成膜すると膜密度が向上し、In 原子同士の距離が近くなることでポテンシャル障壁の高さが小さくなり、移動度の向上および熱電性能が増加したと考えられる。

- (2) 微結晶 InGaZnO 膜とアモルファス InGaZnO 膜の熱電特性

InGaZnO 薄膜に対しアモルファスおよび微結晶による熱電特性の違いと水素含有雰囲気での熱処理効果の影響を明らかにした。c 軸配向膜に一部ランダム配向を含む膜では、非晶質や c 軸配向膜に比べて水素の取り込みにより熱電性能が大幅に変化することを見出した。しかし、アモルファスとナノ結晶状態では、熱電性能に大きな違いは見られなかった。

- (3) 原子層堆積法に形成した積層酸化物膜の評価

原子層堆積法により、ZnO 層と HfO_2 層または TiO_2 層の積層構造を作製し、その電気伝導度およびゼーベック係数を評価した。ZnO 薄膜に HfO_2 層を挿入することで電気伝導度およびゼーベック係数の熱サイクル安定性の向上を実現した。XPS により膜中酸素結合を評価し、熱サイクル後

の HfO₂ 層挿入膜は、酸素欠陥由来の結合の増加が抑制されていることを見出した。

(4) TFT 構造を利用したアモルファス InGaZnO の熱電特性改善

アモルファス InGaZnO 薄膜をチャネルとする薄膜トランジスタ構造により、蓄積状態での電気伝導度およびゼーベック係数を評価し、薄膜に比べ熱電性能が向上することを明らかにした。チャネル長が 0.9 μm である比較的大きな薄膜トランジスタ構造から得られた電気伝導度及びゼーベック係数の結果に対し、パーコレーション伝導を取り入れた Kamiya-Nomura model [2] からポテンシャル障壁の違いにより実験結果が説明できることを明らかにした。アモルファス InGaZnO 薄膜では、膜中のポテンシャル障壁の高さに大きな分散が存在することにに対し、薄膜トランジスタの蓄積状態となる絶縁膜との界面付近では、ポテンシャル障壁の分散が小さいことが示唆された。さらに、熱電性能の向上とポテンシャル障壁によるエネルギーフィルタリング効果が関連していることを見出した。

まとめ

本研究はアモルファス酸化物半導体薄膜を中心に熱電特性評価とその基礎物性理解を目的とし、異種材料との積層効果および結晶性の影響を評価した。また薄膜の限界を超える熱電特性が薄膜トランジスタ構造により可能であることを明らかにした。図 1 に示すように、アモルファス酸化物材料は、酸素量の制御により電気伝導度を上げるとゼーベック係数が小さくなり、キャリア密度が 10^{19} 1/cm³ 後半で熱電性能（パワーファクター）が最大となる。移動度が高い InSnZnO などは、比較的高い性能を示す。一方で TFT 構造を用いると単膜を超える熱電性能を示し、理論計算により予測される図 2 の薄青線領域における高い熱電性能値を実現できることが明らかとなった。しかし、熱電性能（パワーファクター）が 0.1 mW/mK² を超えるには、さらに高移動度なアモルファス酸化物材料の開発または、ナノ効果・量子効果を取り入れた改善が必要になると考えられる。

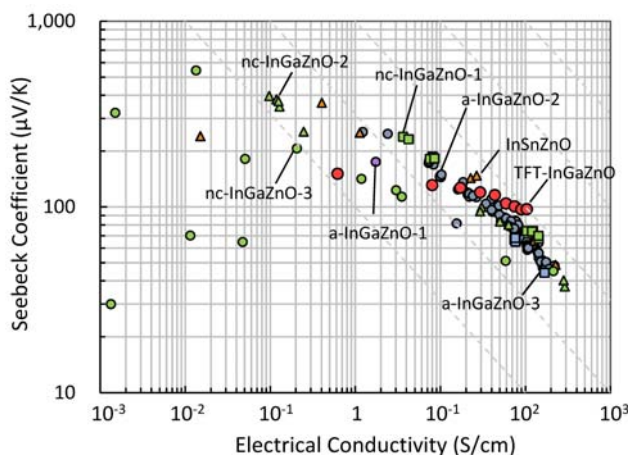


図 1 アモルファス酸化物薄膜 (a-InGaZnO, a-InSnZnO), ナノ結晶酸化物薄膜 (nc-InGaZnO) および TFT 構造 (TFT-InGaZnO) の熱電物性値

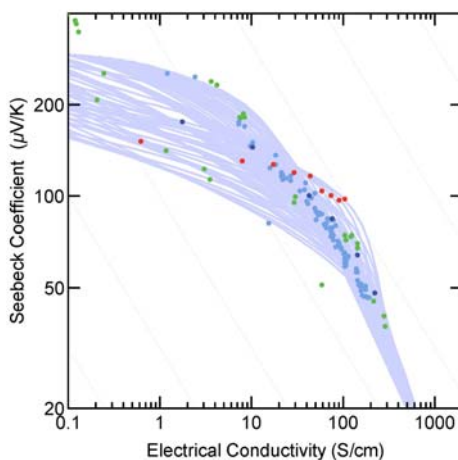


図 2 アモルファス (青点)・ナノ結晶 (緑点)・TFT 構造 (赤点) における実験値とポテンシャル障壁をある一定の範囲で変化させた場合の理論計算による熱電物性値 (薄青線) の比較

<引用文献>

- [1] Y. Fujimoto, et al. AIP advances, 5, (2015) 97209
- [2] T. Kamiya, et al. Appl. Phys. Lett. 96 (2010) 122103

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Uenuma M., Felizco J. C., Senaha D., Uraoka Y.	4. 巻 1052
2. 論文標題 Transparent Thin Film for Energy Harvesting	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012011 ~ 012011
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1052/1/012011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Umeda K., Uenuma M., Senaha D., Felizco J. C., Uraoka Y., Adachi H.	4. 巻 1052
2. 論文標題 Amorphous Thin Film for Thermoelectric Application	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Physics: Conference Series	6. 最初と最後の頁 012016 ~ 012016
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/1742-6596/1052/1/012016	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Uenuma Mutsunori, Umeda Kenta, Felizco Jenichi, Senaha Daiki, Uraoka Yukiharu	4. 巻 48
2. 論文標題 Flexible TEG Using Amorphous InGaZnO Thin Film	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1971 ~ 1975
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-018-06854-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件（うち招待講演 2件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 村川 星斗, 上沼 睦典, 石河 泰明, 浦岡 行治
2. 発表標題 薄膜熱電材料のpn接合界面が熱電特性に及ぼす影響
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 上沼睦典
2. 発表標題 薄膜材料を用いた熱電変換素子
3. 学会等名 シリコン材料・デバイス研究会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 上沼睦典
2. 発表標題 薄膜を用いた熱電素子による環境発電
3. 学会等名 電気関係学会関西連合大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Mutsunori Uenuma and Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Film TEG with Controlled Heat Flow
3. 学会等名 17th European Conference on Thermoelectrics (ECT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hoshito Murakawa, Mutsunori Uenuma, Jenichi Felizco and Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Thermoelectric Properties in Thin Film with pn Junction
3. 学会等名 17th European Conference on Thermoelectrics (ECT2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jenichi Clairvaux Felizco, Mutsunori Uenuma, Hoshito Murakawa, Yasuaki Ishikawa and Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Inducing Thermoelectricity in C-axis Aligned Crystalline InGaZnO Thin Film via Hydrogen Annealing
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jenichi Clairvaux Felizco, Mutsunori Uenuma, Jarkko Etula, Camilla Tossi, Yasuaki Ishikawa and Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Thermoelectric Transport in Atomic Layer Deposited Hf and Ti-doped ZnO Thin Films
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 村川星斗, 上沼 睦典, Jenichi Felizco, 石河 泰明, 浦岡 行治
2. 発表標題 p型薄膜熱電材料の評価と応用
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Jenichi Felizco, Mutsunori Uenuma, Daisuke Senaha, Kenta Umeda, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Single Crystalline InGaZnO Nanowires for Potential Thermoelectric Applications
3. 学会等名 37th/16th International and European Conference on Thermoelectrics (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅田鉄馬, 上沼睦典, 藤本裕太, 石河泰明, 木村睦, 浦岡行治, 足立秀明
2. 発表標題 透明半導体を用いた薄膜熱電変換素子
3. 学会等名 第15回日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Jenichi Felizco, Mutsunori Uenuma, Daisuke Senaha, Kenta Umeda, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka
2. 発表標題 Thermoelectric Properties of Bimetal-catalyzed InGa03(ZnO)4 Nanowire
3. 学会等名 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 梅田鉄馬, 上沼睦典, Jenichi Felizco, 石河泰明, 浦岡行治, 足立秀明
2. 発表標題 アモルファスInGaZnOを用いた透明フレキシブル薄膜熱電変換素子
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会 第15回研究集会 TFMD2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 村川星斗, 上沼睦典, 梅田鉄馬, Jenichi Felizco, 石河泰明, 浦岡行治
2. 発表標題 pn接合を有する熱電薄膜の熱起電力評価
3. 学会等名 第66回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<http://mswebs.naist.jp/LABS/uraoka/PUBLIC/top/top.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
フィンランド	Aalto University			