研究成果報告書 科学研究費助成事業

E

令和 2 年 6月 9 日現在

| 機関番号: 1 4 5 0 1 | | | |
|---|--|--|--|
| 研究種目: 挑戦的研究(萌芽) | | | |
| 研究期間: 2018 ~ 2019 | | | |
| 課題番号: 1 8 K 1 9 0 0 5 | | | |
| 研究課題名(和文)界面電子状態密度制御によるSiナノワイヤの熱電変換指数巨大化への挑戦 | | | |
| | | | |
| 亚空理暗夕(英文)Ephancomont of thermoelectric property of core shall SiNMe | | | |
| 研充課題名(英文)Enhancement of thermoerectric property of core-shell Shwis | | | |
| | | | |
| 研究代表者 | | | |
| 磯野 吉正(Isono, Yoshitada) | | | |
| | | | |
| 神戸大学・工学研究科・教授 | | | |
| | | | |
| | | | |
| 研究者番号:20257819 | | | |
| 交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 4,800,000円 | | | |

研究成果の概要(和文):本研究では、シリコンナノワイヤ(SiNWs)に堆積させた原子スケール被覆絶縁層中の 固定電荷に着目し、コアシェル構造SiNWsの熱電変換特性の大幅な向上を目指した。 QSCV計測の結果、ワイヤの被覆絶縁層に採用したAI203は - 9.82×1011 cm-2の固定電荷密度を有していることが わかり、同被膜によってp-SiNWの表面にホール蓄積層を誘起できることがわかった。一方、開発したシリコンナ ノワイヤを埋め込んだマイクロ発電デバイスでは、不純物拡散濃度の影響により、常温付近では大きな出力因子 を得ることが困難であった。今後、不純物濃度を高めるとともに、より広い温度領域において評価する必要があ る。

研究成果の学術的意義や社会的意義 SiNWsのMEMSプロセスへの融合によるマイクロ発電デバイスの開発研究は、将来の社会実装という可能性を秘め ている。今後のIoT (Internet of Things) 社会を支える情報端末やマイクロセンサへの最適なエネルギ供給源 が重要になってくるが、とくに、膨大な数のセンサノードを繋ぐセンサネットワーク社会を構築するには、電池 交換で対応することは困難であり、如何にして電源を確保するかという問題が必ず生じる。至るところに存在す る熱エネルギを電源として利用できれば、電源確保の概念が変わるだけでなく、IoT社会の早期構築によって 我々の生活を劇的に変える潜在能力がある。

研究成果の概要(英文): The objective of this research is to develop a thermoelectric power generation device with embedded p-type silicon nanowires (p-SiNWs) wrapped with Al203 shell, in order to enhance the power factor (PF) of SiNWs by the fixed oxide charge in the shell. As a result of QSCV measurement, it was found that Al203 shell has a fixed oxide charge density of -9.82×10^{11} cm⁻², and that the shell can induce a hole accumulation layer on the surface of p-SiNWs. On the other hand, it was difficult to obtain a large PF around room temperature in the power generation device attributed to the lower impurity concentration in p-SiNWs. In the future, it is necessary to establish a technique to increase the impurity concentration only in the surface layer of SiNWs and to evaluate it in a wider temperature range.

研究分野:ナノマイクロ科学

キーワード: Siナノワイヤ 熱電変換 界面電子状態

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)

1.研究開始当初の背景

当申請の研究目的は、『界面電子状態密度制御型 SiNWs (NWs: Nanowires)』を新開発する ことでSiNWs の熱電変換指数 ZT 値の巨大化を実現するとともに、同 SiNWs を埋め込んだモバ イル用マイクロ発電デバイスの新創成に挑戦することである。理論上、ZT 値 (=S²σT/λ; S:ゼー ベック係数、σ:電気伝導率、λ:熱伝導率)を増大させるには、ゼーベック係数と電気伝導率を 向上させると同時に、熱伝導率を低減させる必要がある。しかしながら、ゼーベック係数の主 たる支配因子であるキャリア拡散の増加は、同時に熱伝導率の増加も招くことから、両者はト レードオフの関係にある。

2.研究の目的

上記の背景の下、本研究では、SiNWs に堆積させた原子スケール被覆絶縁層中の固定電荷に 着目し、ワイヤと絶縁層との界面領域でのみ電子状態密度の変化を誘発させることで、界面近 傍でのみキャリア拡散とキャリア移動を促進し、ゼーベック係数および電気伝導率の大幅な増 大を図る。その一方で、体積の大部分を成すワイヤコア領域では、一次元化したワイヤ特有の フォノン散乱によって熱伝導率を低減させ、SiNWsのZT値の大幅な向上を目指す。また、MEMS 技術との融合により、多数の界面電子状態密度制御型 SiNWs を埋め込んだマイクロ発電デバイ スの新開発に挑戦する。

3.研究の方法

半導体ナノ細線において、これまでの常識を覆すほどの巨大な熱電変換指数を達成する『界 面電子状態密度制御型 SiNWs』を新開発するには、如何にしてボトムアップ成長 SiNWs に原 子スケール絶縁層を被覆するかが鍵となる。また、多数の SiNWs を埋め込んだマイクロ発電デ バイスを設計・開発する前段階として、SiNWs 単体でのゼーベック係数と熱伝導率を定量評価 しておくことが重要となる。以下に研究実施項目とその方法の概略を示す。

(1) 絶縁層被覆 SiNWs の形成技術の確立

研究代表者が開発したLPCVD装置を用いて、Vapor-liquid-solid (VLS)法による直径約50nmの p型に拡散したSiNWsの形成と、ALD(Atomic Layer Deposition)法による同NWs周囲への原子スケ ールAl₂O₃絶縁層の形成手法を確立する。ここでは、ALD法では、トリメチルアルミニウム(TMA) と水蒸気を原材料とした約10nm程度の均一なAl₂O₃絶縁層をSiNWs周囲に被覆する。Al₂O₃絶縁層 はプロセス中に微弱な負の電荷を帯電することが報告されているが、本研究ではAl₂O₃薄膜の極 性および固定電荷密度をQSCV(Quasi-Static Capacitance-Voltage)法で定量評価し、これを確認する。 また、比較検討のための、絶縁膜であるSiO₂層についても併せて評価する。

(2) MEMS技術を用いた熱電変換特性評価デバイスの開発

SiNW単体の電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率を高精度に定量評価するため、MEMS技術を用いて熱電変換特性評価デバイスを開発する。ここでは、ゼーベック係数評価のために、デバイスにはマイクロヒーターを集積し、ワイヤ両端に温度勾配を発生させる構造とする。

(3) SiNW単体でのオンチップ熱電変換特性評価

上記(2)項で開発したデバイスを用いて、SiNW単体での熱電変換特性(電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率)を計測し、ZT値を求める。ここで、熱伝導率評価には、電流印加に伴うジュール発熱を考慮した一次元熱伝導方程式から導出される30法[1],[2]を採用する。

先ず、熱電変換特性評価デバイスを真空チャンバー内に設置し、10⁻³ Paの圧力の下で上記3種 類の物理量計測を実施する。ゼーベック係数は、SiNW両端での温度差に伴って発生する熱起電 力の大きさを示すものであり、次式で示される。

$$S = \frac{V_S}{T_h - T_m}$$

本研究では、デバイス加熱部のマイクロヒーターにのみ電圧を印加して、高温側の温度T_hを実 現し、低温側に当たる固定部のマイクロヒーターには電圧を印加せずに室温T_mを維持した。一 方、SiNW単体に対する熱伝導率λの計測では、30法を採用した。30法は、電気伝導性と抵抗値 の温度依存性を持つ金属細線や半導体細線材料に対して、角振動数00の交流電流を流して周期加 熱を実施した際、細線の交流温度と温度振幅の各周波数依存性を測定することで熱伝導率を算出 する方法である。交流温度は細線の電気抵抗値の温度変化から求め、温度振幅は細線両端から交 流電圧中の300成分を検出して測定する。ここで、300成分の交流電圧は次式で表される。

 $V_{3\omega} = \frac{4I^3 LRR}{\pi^4 \lambda A \sqrt{1 + (2\omega\gamma)^2}}$

同式中,Iは交流電流値 I_0 を 2で除した値,Lは細線長さ,Rは電気抵抗値,R'は抵抗値の温度依存係数,Aは細線断面積である。ここで、 γ は= $L^2/\pi^2 \alpha$ で表され, α は熱拡散率である。

上式において、R'を予め別の実験にて計測しておけば、未知数はλとγの2種類になることから、 少なくとも2つの周波数の交流電流により周期加熱し、V3∞を計測すればλが実験的に求められる。

(4) マイクロ発電デバイスの設計・試作・評価

MEMS 技術とボトムアップ NWs 結晶成長技術を融合して、SiNW 単体ではなく、マイクロギャップ間に多数の SiNWs 群が架橋成長したマイクロ熱電デバイスを開発し、熱起電力および出力因子を評価する。通常の熱電変化素子には p-n 接合構造が用いられるが、本研究では、同SiNWs と金属との Uni-leg 構造を採用し、プロセスの複雑さとコストの低減を図る。

SiNWs 群は、SOI (silicon-on-insulator)基板のデバイス層を加工した幅 10 µm、深さ 5 µm、長 さ 1000 µm のマイクロトレンチ内部に架橋成長させる。SiNWs 群をボトムアップ結晶成長させ る VLS-CVD 法においては、SiNWs は主に基板の<111>方位に沿って成長することが報告され ており、SiNWs がマイクロトレンチ側壁に対して垂直に架橋成長するように、側壁結晶面が {111}面となるように設計した。また、基板表層は不純物拡散により低抵抗の p 型 Si 層とする ことで、SiNWs および金属電極との間でオーミックな電気的接続を得られるようにする。熱電 デバイス中央部には、Cr/Au 薄膜細線からなるマイクロヒーターにより表面加熱部を設置する。 マイクロトレンチ近傍においても、Cr/Au 薄膜細線からなる温度センサ構造を設け、デバイス 中央およびマイクロトレンチ近傍の温度を、同薄膜細線の電気抵抗値の変化から計測できるよ うにしている。

4.研究成果

(1) 絶縁層被覆 SiNWs の形成技術の確立

絶縁層 Al2O3 で被覆 SiNW の形成のため、絶縁層被覆である Al₂O₃層が有する固定電荷の極 性および固定電荷密度を実測した。ここで、本研究に使用する絶縁層被覆層は Al₂O₃ であるが、 比較検討のため SiO₂ 薄膜も併せて用いて、固定電荷計測用デバイスを作製した。SiO₂ は正の固 定電荷が、また Al₂O₃ は負の固定電荷を有していると報告されており、前者は TEOS-CVD 法に て、後者は ALD 法にて成膜した。固定電荷計測用デバイスには、p-Si 基板表面上に SiO₂ およ び Al₂O₃ をそれぞれ成膜し、また、表面、裏面には電極となる Al 電極を設けており、QSCV 測 定を実施した。

固定電荷密度を算出するのに必須なパラメータである、金属と半導体の仕事関数の差 Φ_{ns} は、 p-Si 基板と p-Si 基板上の Al に対する不純物濃度と仕事関数の関係から推定した。本研究で使 用した p-Si 基板の比抵抗は 8~12 Ω ·cm であったため、不純物濃度を 1 × 10¹⁵ cm⁻³ と概算された ことから、 p-Si 基板と Al の仕事関数の差は Φ_{ns} = - 0.9 V を得た。

図1にSiO₂基板とAl₂O₃基板のC-Vグラフを示す。SiO₂は-5~5V,Al₂O₃は-3~1Vの範囲 で電圧を印加した。SiO₂と比較してAl₂O₃の印加電圧の範囲が小さいのは、Al₂O₃において1V

を超える電圧においてリーク電流が発生したためである。 同図より,SiO₂は負の電圧方向に,Al₂O₃が正の電圧方向 にシフトしていることが確認できる。また、フラットバ ンド電圧 $V_{\rm fb}$ = 0.9 C_{ax} となる電圧は、SiO₂において $V_{\rm fb}$ = -3 V、Al₂O₃において $V_{\rm fb}$ = 0 V となった。この結果を踏まえ て、両絶縁膜皮膜層の固定電荷密度は、SiO₂ が Q_f = + 9.97 ×10¹¹ cm⁻²、Al₂O₃ が Q_f = - 9.82 × 10¹¹ cm⁻² と算出された。 すなわち、当初の想定に従って、SiO₂ は正の固定電荷、 Al₂O₃は負の固定電荷が含まれていることが示された。こ のことから、p-SiNW 上に Al₂O₃ 被膜の形成によって、 p-SiNWs の表面にホール蓄積層を誘起させることができ ると考えられる。



(2) MEMS 技術を用いた熱電変換特性評価デバイスの開発

SiNW単体のゼーベック係数S、比抵抗 ρ ,および熱伝導率 λ を計測するため、熱電変換特性評価デバイスを開発した。図2(a),(b)に同デバイスのSEM像を示す。同図(a)において、評価デバイスは加熱部と固定部から構成されるナノワイヤ試験片部、支持梁部、および支持バネ部から構成されている。加熱部と固定部との間には3 μ mのギャップを設けて、SiNW単体を自立固定できるようにしている。ここで、ゼーベック係数評価の際にSiNWの両端に温度勾配を発生させる必要があることから、加熱部および固定部には、同図(b)に示す幅1.5 μ mの金薄膜製マイクロヒーターを集積している。図示は省略するが、同ヒーターのパターン寸法形状は、有限要素法によるジュール熱・熱伝導連成解析を実施して決定しており、0.64Vの印加電圧によって加熱部構造体の温度が5K上昇する設計となっている。また、加熱部および固定部には、各2本、合計4本の金薄膜製リード線が設けられ、この4本全てにSiNW単体が交差するように設置される。これは、SiNWのS、 ρ , λ を4端子法によって電気的に計測するためである。

一方、支持梁部は、マイクロヒーターによって昇温した加熱部から基板部への熱伝導を抑制 するため、一つの梁の長さが280 µm,幅が8 µmと細長い構造とし、計4本の支持梁で加熱部 を基板部から自立させている。また、支持バネ部は、昇温時の加熱部構造体の熱膨張に伴うギ

ャップ間距離の変化を抑制するために設けている。同支持バネ の寸法形状は、5Kの温度上昇時に設計時のギャップ間距離 3 μm を維持できるように、有限要素法による熱伝導・弾性構造連成 解析によって決定している。すなわち、支持バネは、ゼーベッ ク係数計測時に ,SiNW の歪み発生を抑制するためのものである。

以上により、SiNW の破損を抑制しつつ、かつ1つのデバイス 上で熱電変換性能評価指数ZT を概算するために必要な3種類の 物理量を計測することが可能となる。SiNW 単体のゼーベック係 数 S,比抵抗ρ,および熱伝導率λの計測に当たっては、試験片 部ギャップ間に SiNW を架橋し、かつ4本の金リード線に交差 するように設置する必要がある。本研究では、同ギャップ間へ の SiNW の架橋は,FIB-SEM 内に設置されたナノプロービング システムを用いて実施した。図3に示すように、VLS-CVD 法に よって SiNW 群が結晶成長した Si 基板から、ナノプローブによ って SiNW 単体を捕獲する。その後、プローブを加熱部と固定 部のギャップ位置に移動させ、同図に示すように、4本のリード 線全てに接触させる。この状態を維持しながら、接触点にイオ

ンビーム照射するとともにタングス テンを含んだ化合物ガスを供給する ことで、SiNW とリード線とを電気的 に接続しつつ同ギャップ間に固定し た。本研究で架橋に成功した SiNW の 長さは 8.34 µm,直径は 292 nm となっ た。

以上より、熱電変換特性評価デバイ スの製作に成功した。

(3) SiNW 単体でのオンチップ熱電変換特性評価

SiNW 単体に対するゼーベック係数 S、比抵抗p、およ び熱伝導率λの計測では、SiNW を固定した計測用デバイ ス上の4 配線のうち、内側の2 配線を用いて2 端子法に て実施した。計測用デバイスの設計、製作の当初は、前 述のように、高精度計測のために4 端子法計測を想定し たが、架橋後の予備計測の結果、外側2 本のうち1 本の リード線で導通が確認されなかったためである。この理 由は、SiNW 架橋時のタングステンによるデポジション が不十分であったため、SiNW と配線が接触していない ことに起因するものであった。

図4に、マイクロヒーターを用いて構造体を加熱した 際のSiNWの温度依存係数と、室温(300 K)での*I-V*特性 を示す。同図より、SiNWの室温での比抵抗と室温近傍 での温度依存係数は、それぞれ $3.34 \times 10^{-3} \Omega \cdot m$, 3.72×10^{-1} m $\Omega \cdot cm/K$ であった。得られた比抵抗は、ハイドープ(不 純物濃度約 $1 \times 10^{19} cm^{-3}$)された SiNWの比抵抗 $3 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$ [3]より 2 桁大きい値を示した。また、温度依存係数も、 ハイドープ SiNWの $2.5 \times 10^{-3} m\Omega \cdot cm/K$ [3]より 2 桁大きい 値となった。すなわち、計測に用いた SiNWの不純物濃 度は非常に低いと考えられる。

図 5 に、加熱部側だけをマイクロヒーターで加熱した 際に生じた SiNW の熱起電力を示す。SiNW 両端に 5 K の温度差を与えた時の熱起電力は 0.74 V であり、計測結 果と温度差の関係からゼーベック係数Sは76.1 μV/Kと算 (a) Heating part Support Spring Si substrate covered with 1-µm-thick SiO, (b) Gap for NW bridge (distance: 3.04 µm) C C AB: Au-wire micro heater C, D. Wires to outer electrodes

> 図 2 熱電変換特性評価 デバイスの SEM 像



図 3 SiNW 単体のデバイスへの架橋 SEM 像



出された。これは、他研究で得られているハイドープ(不純物濃度約 3×10¹⁹ cm⁻³)の SiNW に対 する 200 µV/K[4]に比べて小さい。一般に、半導体材料のゼーベック係数 S は不純物濃度が低い ほど高いとされていることから、得られた SiNW のゼーベック係数は相反する結果となった。 これは、SiNW 架橋時に付着したガリウム及びタングステンから成るフレアガスによる影響と考えられ る。

SiNW の V_3 に対する交流電流周波数依存性を図 6 に示す。同図より、SiNW 単体の熱伝導率は 1.82×10^{-1} W/(m·K)と算出された。この値は、直径 52 nm のハイドープ SiNW に対する 1.6 W/(m·K)[3]より 1 桁小さいであった。以上より、環境温度(300 K)での SiNW 単体での ZT(=S² σ T/ λ)

値は 2.86×10-3 となり、これまでに報告されているハイド ープ SiNW の ZT 値 0.2~0.6 [3], [4]より 2 桁小さい結果と なった。これは、2 桁小さい比抵抗とゼーベック係数に 起因するものである。今後は、SiNW の不純物濃度をさ らに高める必要がある。

(4) マイクロ発電デバイスの設計・試作・評価

架橋成長した SiNWs を含む熱電変換発電デバイスの SEM 像と、SiNWs 架橋部の拡大 SEM 像をそれぞれ図 7(a), (b)に示す。SiNWs 群の平均的な直径はそれぞれ約 100 nm

であった。また、マイクロトレンチの反対側の側壁まで 成長した SiNWs は、マイクロトレンチ側壁に対して垂直 に、すなわち<111>方位に成長したものもあるが、成長す 過程で異なった方位へと折曲成長したものも多く存在し ている。これは、SiNWs 成長に必要となるモノシランガ スのマイクロトレンチ内部への流入の不均一性に金した ものと考えられる。SiNWs 架橋成長後、同ワイヤ群に不 純物ドーピングを実施し、また、ALD 法による Al₂O³ 層 の形成、各種金属リード線および電極を形成し、デバイ ス作製は完了した。

SiNWs の抵抗計測結果から、平均の比抵抗は 0.19×10^3 Ω ·cm(表面不純物層では $0.69 \times 10^2 \Omega$ ·cmと推定) 表面 不純物濃度は 2.32×10^{14} cm⁻³程度であると推定された。 これは研究計画当初の表面不純物濃度× 10^{20} cm⁻³より低 い値となった。

一方、図 8 に温度差 6~8K での起電力計測結果を示す。 半導体のゼーベック係数は不純物濃度が低いほど高いと されているが、SiNWs 群のゼーベック係数は 1266 μV/K となり、既に報告されている低濃度ドープバルク Si(不純 物濃度 3.6×10¹⁴ cm⁻³)の 1200 μV/K [5]と近い値を示した。

図9に、計測で求められた比抵抗およびゼーベック係 数を用いて25~40 °Cの温度範囲で概算した出力因子(PF) を示す。SiNWsの25 °CでのPFは0.85 µW/(m·K²)となり、 これはビスマステルルの4000 µW/(m·K²)[6]やハイドー プSiNWの3000 µW/(m·K²)[3]の4桁小さい値となった。 ゼーベック係数が大きい値にも係わらずPFの極端な低 下を招いた原因は、大きい比抵抗(低い不純物濃度)に よる影響と考えられる。このことから、実用水準を満た すためには、SiNWs群への電気伝導率の増大を図る必要 があると言える。また、PFは温度依存性があり、材料毎 に高性能が得られる温度領域が異なる。そのため、今後 はより広い温度領域において比抵抗およびゼーベック係 数の計測を行うことで、高い性能が得られる温度領域を 解明する必要もある。

< 引用文献 >

[1] N. O. Birge, "Specific-heat spectroscopy of glycerol and propylene glycol near the glass transition", Phys. Rev. B, Vol. 34, No. 3, pp. 1631–1642 (1986)

[2]L. Lu, W. Yi, and D. L. Zhang, " 3ω method for specific heat and thermal conductivity measurements", Review of Scientific Instruments, Vol. 72, No. 7, pp. 2996–3003 (2001) [3] A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado, W. Liang, E. C.



Garnett, M. Najarian, A. Majumdar, and P. Yang, "Enhanced thermoelectric performance of rough silicon nanowires", Nature, Vol. 451, pp.163–167 (2008)

[4] A. I. Boukai, Y. Bunimovich, J. Tahir-Kheli, J.-K. Yu, W. A. Goddard, and J. R. Heath, "Sillicon nanowires as efficient thermoelectric materials", Nature , Vol. 451 , pp. 168–171 (2008)

[5]古藤誠, "VLS 法による半導体ナノワイヤの成長とその応用に関する研究," 関西大学博士論 文,(2011)

[6] J. H. Bahk, H. Fang, K. Yazawa, A. Shakouri, "Flexible thermoelectric materials and device optimization for wearable energy harvesting", Journal of Materials Chemistry C (2015)

5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計2件(うち招待講演 0件/うち国際学会 0件)1.発表者名

北川諒,井本大暉,上杉晃生,菅野公二,磯野吉正

2 . 発表標題

VLS成長SiNW単体に対する熱電変換特性評価

3 . 学会等名

第35回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム

4.発表年 2018年

1 . 発表者名 北川 諒, 岸本 卓巳, 小國 凌, 上杉 晃生, 菅野 公二, 磯野 吉正

2.発表標題

架橋成長Si ナノワイヤの熱電特性評価に関する研究

3 . 学会等名

第36回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム

4.発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

_

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 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|