

令和 6 年 5 月 30 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01358

研究課題名（和文）狭ギャップ半導体の量子輸送制御による高環境調和型熱電変換シートの開発

研究課題名（英文）Environmentally Friendly Thermoelectric Conversion Sheet by Controlling Quantum Transport in Narrow-Gap Semiconductors

研究代表者

都甲 薫 (Toko, Kaoru)

筑波大学・数理解物質系・准教授

研究者番号：30611280

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：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、IoT社会で不可欠となる微小エネルギー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。その社会実装には、無毒で安全かつ高い信頼性をもつエコマテリアルの選択が重要となる。本研究では、狭ギャップ環境半導体であるGe系IV族混晶の熱電薄膜に着眼するとともに低温合成技術を開発し、環境調和型熱電変換シートとして最高水準の性能を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高度情報化社会におけるエネルギーの確保のため、身の回りの熱を電気に変換する熱電発電の技術が注目されている。環境調和型材料を用いて高性能なフレキシブル熱電変換シートを実証した点に、本研究の社会的意義がある。また、IV族系混晶半導体材料の結晶性と熱電特性の相関が実験的に明らかにされたことは学術的に特筆すべき点であり、トランジスタや太陽電池など他分野への応用も期待される。

研究成果の概要（英文）：Flexible thermoelectric conversion sheets, which are thin films of thermoelectric materials synthesized on light and soft plastics, are expected to be applied to sensors and wearable devices that utilize micro energy, which is indispensable in the IoT society. For their social implementation, it is important to select eco-materials that are non-toxic, safe, and highly reliable. In this study, we focused on thermoelectric thin films of Ge-based group IV crystals, which are narrow-gap environmental semiconductors, and developed low-temperature synthesis technology to achieve the highest level of performance as environmentally friendly thermoelectric conversion sheets.

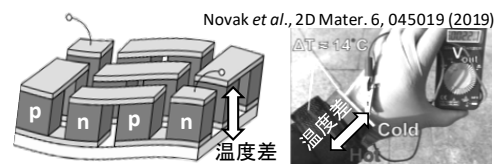
研究分野：半導体

キーワード：半導体

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

IoT 技術を駆使したトリリオンセンサ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（ $\mu\text{W}\sim\text{mW}$ ）を利用したセンサやウェアラブル・デバイス



Novak et al., 2D Mater. 6, 045019 (2019)
 電池フリー 配線フリー メンテナンスフリー 設置自由度
 図 1. フレキシブル熱電変換シート(面直型、面内型)

への応用が期待されている (図 1)。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。熱電変換材料の性能は、「無次元性能指数 $ZT = \text{出力因子 } PF (= \text{導電率 } \sigma \times \text{ゼーベック係数 } S^2) / \text{熱伝導率 } \kappa \times \text{温度 } T$ 」で示される。熱や経時による劣化なく $ZT > 0.1$ を示すエコマテリアル薄膜を、プラスチックの耐熱温度以下で合成した例はこれまでになかった。

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、熱電材料の中で最高の変換効率と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 膜は合成温度が低くなるほど導電率が顕著に低下するため、低温プロセスで高い出力因子は得難かった。一方、狭ギャップ (0.66 eV) 半導体である Ge は導電率が高いため、熱起電力を得難い室温付近では、SiGe よりも出力因子の点で優位である。また、Ge は結晶化に必要なエネルギーが小さく低温プロセスに適している。さらに、同じ IV 族元素である Si や Sn を添加することにより、混晶フォノン散乱で熱伝導率を低減できる。無機材料の中では柔らかく、フレキシブル・デバイスとの相性も良い。したがって、薄膜熱電の材料として、Ge を主成分とした「Ge 系 IV 族半導体」は高いポテンシャルを有する。

2. 研究の目的

我々は Ge の薄膜トランジスタ応用に向けた「固相成長」を研究してきた。前駆体となる非晶質 Ge 薄膜の密度を変調することで、結晶粒径およびキャリアの粒界障壁を制御し、多結晶 Ge 系薄膜の最高移動度を劇的に更新した。最近では、プラスチック上 GeSn 薄膜で正孔移動度 $690 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を達成している。高移動度薄膜を簡易な低温プロセス ($\leq 500^\circ\text{C}$) で合成できる革新技术である。本 Ge 薄膜は、その低い粒界障壁 ($< 5 \text{ meV}$) により粒界がキャリア輸送に与える影響が小さく、室温の移動度は単結晶 Ge の値に漸近する。一方、フォノンは欠陥に対して敏感であるため、熱伝導率は単結晶 Ge より 1 桁低い値を示す。高い ZT を得るためには、高いキャリア移動度 (導電率) と低い熱伝導率の両立が鍵となるため、このような物性は極めて好適と言える。

そこで本研究では、「Ge を主成分とした IV 族半導体が、薄膜熱電材料の有望な候補となり得るか」という問いのもと、優れた熱電性能を有する Ge 系 IV 族混晶薄膜の低温形成技術の構築を目的とした。

3. 研究の方法

本研究ではまず、典型的な汎用基板であるガラスを基板に用い、三元混晶 GeSiSn 薄膜のプロセス技術構築を目指した。基板を加熱しながら $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 膜を分子線堆積することにより、固相成長の前駆体となる非晶質膜の密度を制御した。次に、堆積した試料を窒素中で熱処理し、固相成長を誘起した。続いて、試料表面に拡散剤 (p 型 : Ga, n 型 : P) を塗布した後、不純物を拡散・活性化させるために熱処理を行った。最終的に試料表面の不純物層はフッ化水素酸に浸漬して除去した。合成した多結晶 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜の結晶粒径を電子線後方散乱回折 (EBSD) により算出し、ドーピング前後の電気的特性を Hall 効果測定、ゼーベック係数を熱電特性評価装置により評価した。

4. 研究成果

図 2(a-f)より三元混晶 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ において数 μm 程度の結晶粒径が維持されている。これは多結晶 Ge 系薄膜としては非常に大きな粒径であり、非晶質前駆体の密度を制御した効果である。x と y を変調することで、その結晶粒径は変化した。特に $y \leq 0.03$ では大粒径化するが、 $x > 0, y > 0.03$ では小粒径化した。ドーピング前の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 膜は Ge 中のアクセプタ欠陥に起因して

p型伝導を示す。正孔密度 p は結晶粒径の挙動を反映しており、概ね x と y の増加に伴い増加する (図 2(g))。正孔移動度 μ_p はキャリアの有効質量と粒界散乱を反映して図 2(h) のようになった。Ge と同様に三元混晶においても高いキャリア移動度が得られたことは特筆すべきである。

図 3(a),(b) より、ドーピング後の全試料において正孔密度 p は 10^{19} cm^{-3} 台、電子密度 n は 10^{18} cm^{-3} 台であることが判る。 n が p よりも低いのは Ge 中の P の活性化率が Ga より低いことに起因する。またこれらのキャリア密度は、固相成長 Ge の熱電特性における最適値に近い。正孔移動度 μ_p および電子移動度 μ_n は高濃度のドーピングによる不純物散乱のため、ドーピング前より減少している。また、 x および y の増加に伴い低下する傾向にあった (図 3(c),(d))。この挙動は、Si および Sn 添加に起因した小粒径化による粒界散乱の増加に加えて、キャリアの合金散乱の影響を示唆している。しかしながら、 μ_p と μ_n はこれまで報告されている $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ に比べて高い値となっている。これは、本研究における $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜が従来よりも一桁大きな結晶粒径を有しており、粒界でのキャリアの散乱の影響が相対的に小さいためであると考えられる。

p と μ_p および n と μ_n の振る舞いを反映し、導電率 σ は組成に応じて $100\text{--}400 \text{ S cm}^{-1}$ の範囲で変動した (図 4(a),(b))。ゼーベック係数の絶対値 $|S|$ は p と n の影響を大きく受けて、逆相関の傾向があることが判る (図 4(c),(d))。出力因子 $PF (= \sigma S^2)$ は x と y の増加に伴い概ね減少する一方、 σ と $|S|$ のバランスから p 型、n 型ともに $\text{Ge}_{0.92}\text{Si}_{0.06}\text{Sn}_{0.02}$ ($x = 0.06, y = 0.02$) において、特異的なピーク (p 型: $1160 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$, n 型: $2040 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$) が現れた (図 4(e),(f))。これらの値は固相成長 Ge ($x = 0, y = 0$) に匹敵する。さらに、フォノンの混晶散乱の寄与により、 $\text{Ge}_{0.92}\text{Si}_{0.06}\text{Sn}_{0.02}$ の熱伝導率 ($3.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) は Ge ($5.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$) よりも低い値を示した。その結果、 $\text{Ge}_{0.92}\text{Si}_{0.06}\text{Sn}_{0.02}$ において室温における ZT は p 型で 0.12、n 型で 0.20 と算出された。このように、Ge 中における微量の Si と Sn 添加は、高い PF を維持しつつ熱伝導率の低下を可能とした。

以上、我々は固相成長法により組成を制御して、Ge をベースとした三元混晶 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜を合成した。その結果、結晶性と電気的特性は x と y の増加により多少悪化した。しかしながら、 $x < 0.15$ と $y < 0.05$ では、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 膜は数 μm の粒径を維持し、高いキャリア移動度を示した。特に x と y の増加はフォノンの合金散乱を増加させ、効果的に κ を低減させた。Ga と P をドーピングすることにより、キャリア濃度を p 型では 10^{19} cm^{-3} 、n 型では 10^{18} cm^{-3} のオーダーで制御することができた。

p/n 型ともに、 PF のピークは $x = 0.06$ と $y = 0.02$ で、室温でそれぞれ p 型が $1160 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ 、n 型が $2040 \mu\text{W m}^{-1} \text{K}^{-2}$ となった。 κ が $3.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ とすると、 ZT は p 型で 0.12、n 型で 0.20 と算出された。ドーピング方法の工夫によりプラスチック基板上においても同性能の膜が得られており、デバイスを試作中であるが、一部のセンサ電源として利用可能な μW オーダーの出力が期待される。これらの結果は高い信頼性を持つ環境調和型熱電材料の発展に寄与するものである。本研究をご支援いただいた日本学術振興会に感謝申し上げます。

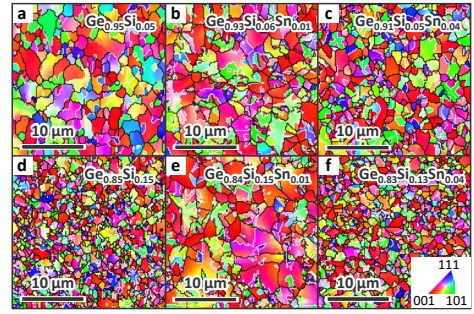


図 2. ノンドープ多結晶 GeSiSn 薄膜の (a-f) 結晶方位マップ (EBSD 像)、(g) 正孔密度 p 、および (h) 正孔移動度 μ_p 。

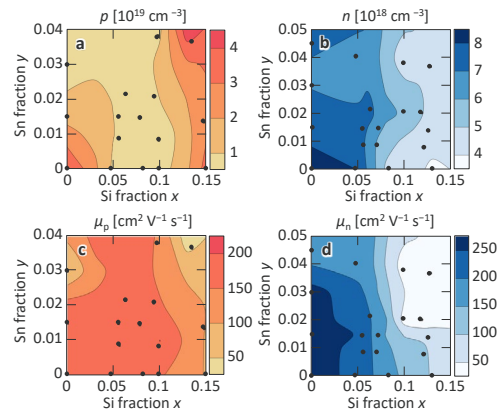


図 3. 不純物ドーピングした多結晶 GeSiSn 薄膜の電気的特性: (a) 正孔密度 p 、(b) 電子密度 n 、(c) 正孔移動度 μ_p および (d) 電子移動度 μ_n 。

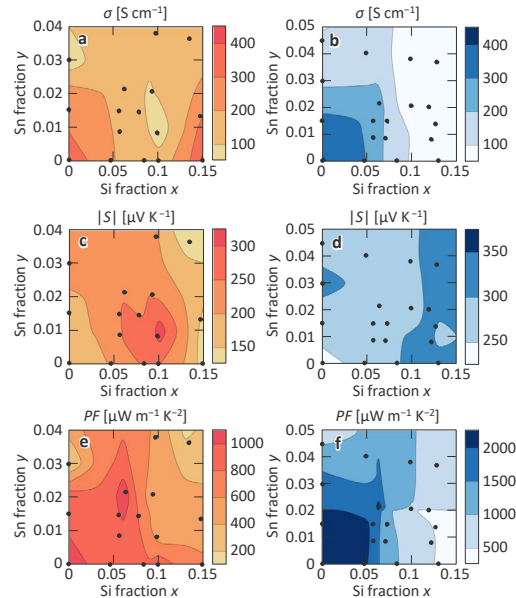


図 4. 不純物ドーピングした (a,c,e) p 型および (b,d,f) n 型多結晶 GeSiSn 薄膜の熱電特性: (a,b) 導電率 σ 、(c,d) ゼーベック係数 S 、および (e,f) 出力因子 PF 。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 T. Ishiyama, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 2
2. 論文標題 Machine learning of fake micrographs for automated analysis of crystal growth process	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science and Technology of Advanced Materials: Methods	6. 最初と最後の頁 213
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/27660400.2022.2082235	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 T. Imajo, T. Ishiyama, K. Nozawa, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 12
2. 論文標題 Acceptor defects in polycrystalline Ge layers evaluated using linear regression analysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 14941
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-19221-5	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 K. Nozawa, H. Murata, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 5
2. 論文標題 Metal-Catalyzed Nanostructured Silicon Films as Potential Anodes for Flexible Rechargeable Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 170050
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.2c04476	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 -
1. 著者名 S. Maeda, T. Ishiyama, T. Nishida, T. Ozawa, N. Saitoh, N. Yoshizawa, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 14
2. 論文標題 High Thermoelectric Performance in Polycrystalline GeSiSn Ternary Alloy Thin Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 54848
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acсами.2c14785	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 -

1. 著者名 K. Nozawa, T. Nishida, T. Ishiyama, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 5
2. 論文標題 n-Type Polycrystalline Germanium Layers Formed by Impurity-Doped Solid-Phase Growth	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Electronic Materials	6. 最初と最後の頁 1444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.2c14785	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 -

1. 著者名 T. Mizoguchi, T. Ishiyama, K. Moto, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 16
2. 論文標題 Solid-phase crystallization of GeSn thin films on GeO ₂ -coated glass	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters	6. 最初と最後の頁 2100509-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/pssr.202100509	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 -

1. 著者名 T. Ozawa, M. Murata, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 15
2. 論文標題 Flexible Thermoelectric Generator Based on Polycrystalline SiGe Thin Films	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 608-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15020608	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 T. Ozawa, T. Imajo, T. Suemasu, and K. Toko	4. 巻 119
2. 論文標題 High thermoelectric power factors in polycrystalline germanium thin films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 132101-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0056470	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17件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 8件）

1. 発表者名 前田 真太郎, 石山 隆光, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 多結晶Ge薄膜の三元混晶化による熱電性能向上
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田真太郎, 末益崇, 都甲薫
2. 発表標題 IV 族三元混晶の薄膜合成と高熱電性能実証
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Maeda, Takamitsu Ishiyama, Toshifumi Imajo, Takashi Suemasu and Kaoru Toko
2. 発表標題 Grain size control of in solid-phase crystallization of Ge thin films using nucleation layer
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Maeda, Tomoki Ozawa, Takashi Suemasu and Kaoru Toko
2. 発表標題 Group IV Semiconductor Alloy Thin Films for Environmentally Friendly Thermoelectric Generators
3. 学会等名 2022 International Conference on Solid State Devices and Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Maeda, Takamitsu Ishiyama, Toshifumi Imajo, Takashi Suemasu and Kaoru Toko
2. 発表標題 Nucleation control in the solid-phase crystallization of amorphous Ge layer leading to high hole mobility
3. 学会等名 IURMS-ICYRAM 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shintaro Maeda, Tomoki Ozawa, Takashi Suemasu and Kaoru Toko
2. 発表標題 Thermoelectric Properties in Group IV Ternary Alloy Thin Films Formed by Advanced Solid-phase Crystallization
3. 学会等名 The 6th Asia-Pacific Conference on Semiconducting Silicides and Related Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Toko
2. 発表標題 Low-temperature thin-film growth of group IV semiconductors for thermoelectric applications
3. 学会等名 JST Colloquium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 K. Toko
2. 発表標題 Layer exchange of group IV materials: crystal growth and device applications
3. 学会等名 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 都甲 薫
2. 発表標題 低温多結晶IV族半導体薄膜の熱電性能
3. 学会等名 熱電研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田真太郎, 小澤知輝, 今城利文, 末益崇, 都甲薫
2. 発表標題 SiGeを用いたフレキシブル熱電変換素子
3. 学会等名 JST CREST・さきがけ複合領域 令和3年度成果展開VRシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小澤知輝, 今城利文, 末益崇, 都甲薫
2. 発表標題 多結晶Ge膜の熱電応用と高出力因子の実証
3. 学会等名 第12回半導体材料・デバイスフォーラム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小澤 知輝, 今城 利文, 末益 崇, 都甲 薫
2. 発表標題 拡散剤を用いた多結晶Ge薄膜の伝導制御と熱電応用
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 都甲 薫
2. 発表標題 半導体薄膜の低温合成とエネルギーデバイス応用
3. 学会等名 JACIエネルギー分科会研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 都甲 薫
2. 発表標題 IV族材料薄膜の金属誘起固相成長
3. 学会等名 応用物理学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 都甲 薫
2. 発表標題 IV族半導体を用いたフレキシブル熱電素子
3. 学会等名 磁気学会スピントロニクス専門研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Toko
2. 発表標題 Low-temperature solid-phase crystallization of group IV material thin films
3. 学会等名 AMFPD21（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoki Ozawa, Toshifumi Imajo, Takashi Suemasu, and Kaoru Toko
2. 発表標題 Solid-phase Diffusion Doping in Polycrystalline Ge Thin Films Leading to High Thermoelectric Power Factors
3. 学会等名 SSDM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 都甲薫	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 7
3. 書名 環境調和型材料による高信頼性熱電変換シートの研究開発	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 半導体装置とその製造方法	発明者 都甲薫, 末益崇	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2022-040483	出願年 2022年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 半導体装置、及び、半導体装置の製造方法	発明者 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2022/028747	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

産業財産権の名称 半導体装置、及び、半導体装置の製造方法	発明者 都甲薫, 中村宗敦, 前田郷司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、国際出願(台湾) 第111133669号	出願年 2022年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------