

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25400530

研究課題名(和文) プラズマアシストによる熱電半導体Mg₂Si薄膜合成の低温化研究課題名(英文) Low temperature synthesis of a Mg₂Si thin film with help of plasma

研究代表者

池畑 隆 (IKEHATA, TAKASHI)

茨城大学・理工学研究科・教授

研究者番号：00159641

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：地球温暖化や資源の有効利用の観点から、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換技術が注目されている。マグネシウムシリサイドMg₂Siは無害で資源豊富な点で有望であるが、マグネシウムとシリコンの物性の違いから良質のMg₂Si膜を合成することが難しい課題があった。また従来単結晶シリコンのみが基板として利用された。筆者らは、Si/Mg逐次堆積と希ガス中アニール処理を組み合わせ、良質の多結晶Mg₂Si膜を単結晶サファイア基板上に合成することに初めて成功した。また、予備的ながら、高周波プラズマアシスト処理により合成最低温度が300℃から約250℃まで低下するデータを得た。

研究成果の概要(英文)：From view points of the global warming and the effective use of natural resources, there is a growing attention in the thermoelectric energy conversion that yields electricity from wasted heat. Magnesium silicide Mg₂Si has been expected as a promising thermoelectric material because it consists of harmless and resource-abundant elements. However, it has a problem that a high-quality Mg₂Si thin film is difficult to be synthesized because there are differences in thermodynamic properties between Mg and Si.

By adopting a combination of the sequential sputter deposition of Si and Mg and the sample annealing in inert gas atmosphere, the authors have succeeded in making a high-quality polycrystalline Mg₂Si film on a sapphire substrate for the first time. In addition, we obtained a preliminary result that a high-frequency plasma helped to decrease the synthetic temperature from 300℃ to about 250℃.

研究分野：プラズマ理工学

キーワード：マグネシウムシリサイド 熱電半導体 薄膜 固相合成 熱処理 スパッタリング 熱処理 結晶構造

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の背景

将来のエネルギー源として、火力や原子力は、資源・環境・安全の観点から持続性に懸念があり、再生可能エネルギーの開発、未利用エネルギーの資源化が世界的な関心を集めている。未利用エネルギーの主なものは熱である。熱エネルギーでは、わが国は世界第3位の地熱エネルギー資源量を有し、今後の開発が期待されているが、さらに有望な未利用熱エネルギー源は、工場、輸送機械などから出る300以下の中低温廃熱である。わが国では、年間に原油換算で約6億kLのエネルギーを消費し、その約70%が廃熱として大気環境に放出されている[1]。さらにその廃熱の約90%が中低温領域に含まれる[2]。従って、中低温で安定かつ高効率に動作する熱電変換材料およびデバイスが開発されれば、持続的エネルギー源として極めて有望と考えられる。熱電変換材料としては、Bi-Te系(150以下の低温用)、Pb-Te系(中高温用)が先行開発され、熱電変換モジュールとして実用化されている[2]が、有害元素(Pbなど)を含み、資源量も少ないなど、大規模利用に対して問題を有している。

(2) マグネシウムシリサイド Mg_2Si の合成

本研究対象のマグネシウムシリサイド(Mg_2Si)は、格子定数0.6351nmの面心立方格子構造と0.6-0.8eVのバンドギャップをもつ間接遷移型半導体であり、熱電変換材料としては200から600の中低温領域で動作し、有害元素を含まず、資源量も豊富な、環境に優しい材料である。バルク単結晶については、ブリッジマン法等で作製され、種々の物性が測定されている[3]。しかしながら、大面積対応の薄膜堆積法は十分確立されていない。その理由は、(1)Mgが酸化物を作りやすいこと、(2)Siに比べてMgの凝縮率が低く気化しやすいため、膜組成が化学量論比からずれやすいこと、などである。これまでいくつかの合成実験が報告されている。Mahanら[4]は、分子線エピタキシー(MBE)を用いて、加熱された単結晶Si基板(200-500)へのMg堆積を試みたが、ほとんど堆積しなかったと報告している。これはMgの凝縮率が低いためである。そこで、Si基板の上に室温でMgを堆積させ、周囲に十分高圧の希ガス(Ar)を導入して、熱処理中のMgの蒸発を防ぎながら固相合成する(Mg原子とSi原子の相互拡散による)方法がXiaoら[5]から提案された(希ガス雰囲気中アニール法)。真空と320PaのAr雰囲気中で500の熱処理を5時間実施した結果、Ar雰囲気中でのみX線回折

(XRD)分析から Mg_2Si 結晶の合成が確認された。筆者らは、簡易に大面積の Mg_2Si 熱電薄膜を形成する技術としてこの希ガス雰囲気中熱処理法が有望であると判断し、この研究を進展させることを計画した。

2. 研究の目的

(1) 希ガス雰囲気中アニール法による Mg_2Si 薄膜合成の最適条件探索と物性評価

前述のXiaoらの研究では、 Mg_2Si 膜の物性評価が行われていないために熱電変換材料としての性能が不明であった。そこで、X線回折、レーザーラマン分光、走査電子顕微鏡による結晶構造解析、熱起電力測定、分光透過率測定等により合成された薄膜の物性を調査する。加えて、薄膜合成の最適条件(希ガス圧力、アニール温度)を調査する。また、Xiaoらの研究では単結晶Si基板上にMgを堆積させたが、本研究では単結晶サファイア(Al_2O_3)基板を用い、化学量論比のMgとSiを堆積させることで Mg_2Si の合成を試みる。薄膜物性の基板依存性を知ることができ、将来様々な基板に合成する際の基礎技術を提供できる。

(2) プラズマ援用による Mg_2Si 合成の低温化(目標200)

プラスチックやポリマーなどのフレキシブル素材に十分高品質の Mg_2Si 膜を合成できれば、廃熱の資源化利用が一気に広がると考えられる。しかし、Xiaoらの研究では合成温度は500であった。本研究では、目標温度をフッ素樹脂が耐えられる200とした。

低温合成を実現するためにプラズマ技術を援用する。パルス的なプラズマ照射では、照射面と基板との間に過渡的に大きな温度勾配を持たせることができる(ラピッドアニール)、すなわち、基板を低温に保ったまま膜表面を加熱できる。(関連技術例として、非晶質Si膜に大気圧プラズマジェットを照射して熱処理により多結晶化させた例[6]がある。)また原料をプラズマ化すると、イオン・ラジカル反応のために低温での薄膜合成が可能になる(プラズマCVD)[7]。両方のアプローチを検証することを目標とする。

(参考文献)

- [1]舟橋良次、浦田さおり、応用物理、77,45-48(2008).
- [2]進藤尊彦、応用物理、79,810-814(2010);
- [3]H. Uono, et al, J. Phys. Chem. Sol., (in press).
- [4]J.E. Mahan, et al, Phys. Rev. B, 54,16965-16971(1996).
- [5]Q.Q. Xiao, et al, Adv. Mater. Res.,

129-131, 290-294(2010).

[6]S. Higashi, et al, Jpn. J. Appl. Phys., 45, 4313-4320(2006).

[7]宮崎誠一、薄膜作製応用ハンドブック(ネヌ・ティー・エヌ、2003)、第2編第3節、pp.384-393.

3. 研究の方法

(1) 実験装置

実験装置を図1に示す。真空容器上部(Si堆積用)と斜め45度(Mg堆積用)に直線移動可能な2台の1インチマグネトロンスパッタ装置を設置している。低抵抗のMgターゲットは直流電源、高抵抗のSiターゲットは高周波電源(13.56 MHz)で駆動する。単結晶サファイア基板(10mm×10mm×0.5mm, r面)上にMg膜とSi膜をスパッタ堆積させ、Arガス中でアニール処理を行う。MgとSiを合わせた膜厚は約1 μ m 標準合成条件を、Ar圧力900Pa, アニール温度350 $^{\circ}$ C, アニール時間2時間とした。基板上部にシャッターが取り付けられており、成膜前の基板汚染を防ぐ。また真空容器側面にはロードロックチャンバーが取り付けられており、真空を破ることなく基板を交換することが可能である。

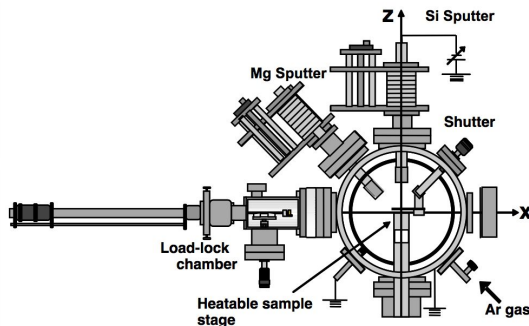


図1 実験装置の概略

(2) 実験方法

薄膜合成の手順は以下の通りである。単結晶サファイア基板(10mm×10mm×5mm, r面)をアセトン中で15分間超音波洗浄,その後真空容器内の基板ヒーター上にセット、300 $^{\circ}$ Cで15分間ベーキングし、吸着する水分や炭化水素を除去する。また成膜前にターゲットを純アルゴンで2分間プレスパッタし、ターゲット表面の酸素や不純物層を取り除く。合成試料は自然冷却され、温度が100 $^{\circ}$ C未満まで下がってからロードロックチャンバーに移送、大気解放して取り出される。

本研究では、合成後の目標膜厚を1 μ m (Mg₂Si単結晶換算)とした。そのために必要なMgとSiの膜厚は、計算からそれぞれ720nm、310nmとなった。これらの膜厚を実現するためにマグネトロンスパッタの動作条件を決定す

る必要があった。筆者らは、基板ヒーターの位置に水晶振動子式膜厚計の振動子を設置し、距離と電力を変化させてMgとSiの堆積レートを詳細に調査した。図2は、Siスパッタの測定例で縦軸が堆積レート、横軸が時間である。高周波電力を10 Wずつ増加させ、1分間キープした。そして堆積レートの定常値をデータとして読み込み、電力との関係をグラフにした。測定結果の例(Mg₂Si合成に用いられた)を図3に示す。

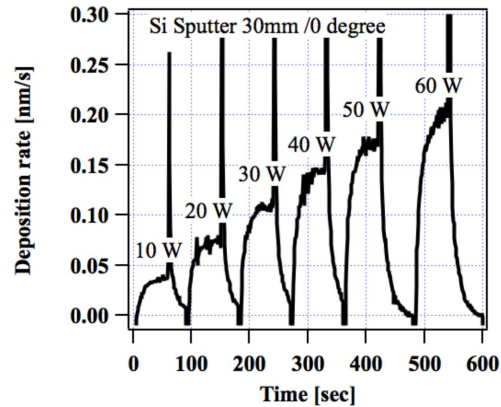


図2 水晶振動子式膜厚計による堆積レートの測定例 (Si高周波スパッタ、z=30mm, $\theta=0$)

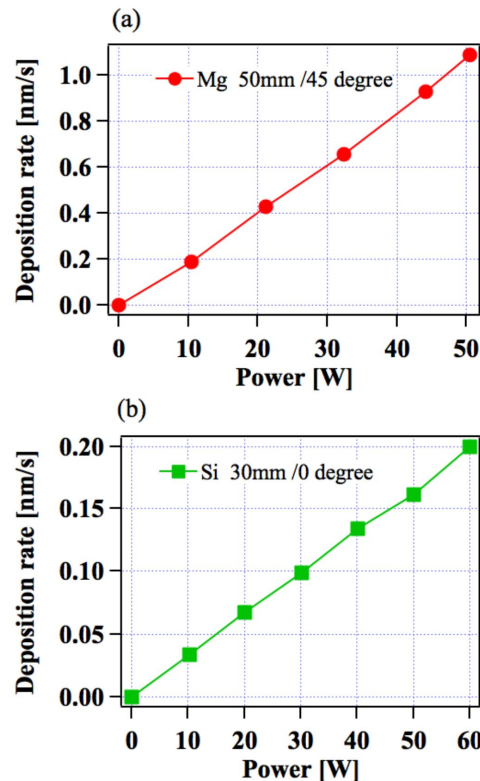


図3 (a)Mg, (b)Si堆積レートの電力依存性

本研究のMg₂Si合成は、Xiaoらの方法をベー

スにしている。すなわち、MgとSiを室温で基板に堆積させ、Arガス雰囲気(900 Pa)中で熱処理(アニール処理)を行い、Mg₂Si膜を固相合成する。ここでMgとSiの堆積には3つのケースが考えられる。(a)Mgを堆積しその後Siを堆積する、(b)Siを堆積しその後Mgを堆積する、(c)MgとSiの同時堆積、である。3つのケースを調査した結果、ケース(a)では、合成膜が基板から簡単に剥離し、分析できない問題が発生した。またケース(b), (c)ではX線回折およびラマン分光からMg₂Siの合成を確認できた。特にケース(b)はX線回折強度が強く、より良質の膜が合成されていると考えた。よって、本研究ではケース(b)を主に調査することとした。

4. 研究成果

(1) 希ガス雰囲気中アニール法による合成膜の物性評価

前述の検討結果をもとに、標準合成条件および手順を以下のように決定した。まず、室温で60 W, 26分のスパッタにより310 nmのSi膜をサファイア基板上に堆積、その上に30 W, 20分のスパッタで720 nmのMg膜を堆積する。次に900 PaのArガスを満たし、基板を加熱する。その時間変化は、室温から350℃まで10分で立ち上げ、350℃を2時間維持する。その後自然冷却する。

図4はX線回折測定(XRD法, Rigaku Ultima)の結果である。(a)は標準合成条件でサファイア基板に合成した試料(SN194)である。(b)は単結晶Si(111)基板にMgのみを堆積させ、同様の条件で合成したもの(SN197)である。(c)はMg₂Si粉体のX線回折(データベース)である。Mg₂Si粉体の回折ピーク(c)は(220)面の40.12°が最大で次に(111)面24.25°である。他にも様々な回折ピークが現れている。単結晶Si(111)基板に合成したMg₂Si膜(b)の回折ピークは、(220)[163カウント], (111)[48カウント]の順であり、(400), (422)ピークも見られ、(c)の粉体データベースに酷似したパターンである。よって、Si基板上に合成した膜は基板に対して無配向であると言える。これは、Mg原子が熱拡散して単結晶Si格子中に侵入する過程で構造の崩壊(転移と多結晶化・ランダム配向化)が起こったと考えている。一方、サファイア基板(a)では、(111)ピークが[2297カウント]と圧倒的に大きく、(220)ピークは数十程度であり、図からは観測できない。すなわち、単結晶サファイア基板上での合成では、膜が強く(111)配向していることが分かった。合成後の試料から膜を除いてサ

ファイア基板を見ると、鏡面であり、目視ではほとんど変化がないように見える。すなわち、基板表面の原子の配向の影響を受けながら、堆積させたMgとSiが固相での相互拡散により合成されたと想像される。

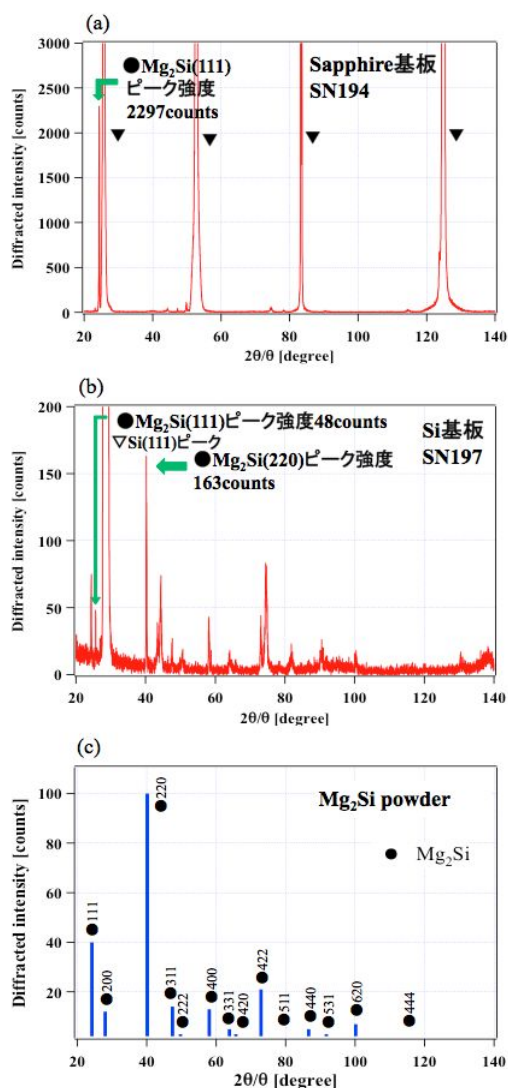


図4 X線回折プロファイル。(a)単結晶サファイア基板(r面)上合成膜(SN194)、(b)単結晶Si(111)基板上合成膜(SN197)、(c)Mg₂Si粉体データベース

次にレーザーラマン顕微鏡(Thermo Fisher Scientific DXR、波長532 nm、スポット直径80 μm)により合成試料(SN199)のラマンスペクトルを測定した。(SN199は、SN194と同一条件で合成された試料。)Mg₂Siバルク単結晶の測定結果とあわせて図5に示す。SN199においては、膜の4隅と中心の5箇所測定し全て図5に載せた。5箇所ではほぼ同じスペクトルが得られたことから、一様な膜であることが分かった。代表的な257cm⁻¹(TO/LO)の鋭いピーク他、348cm⁻¹(LO), 696cm⁻¹(2LO)が

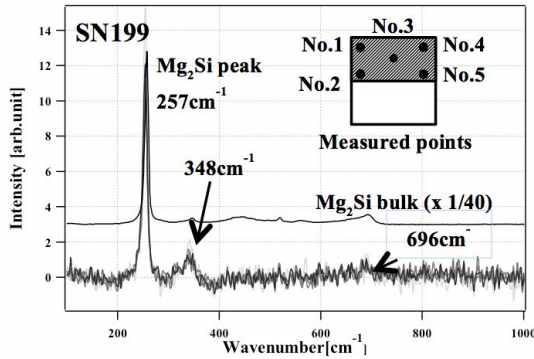


図5 合成膜(SN199)と Mg₂Si バルク単結晶のラマンスペクトル

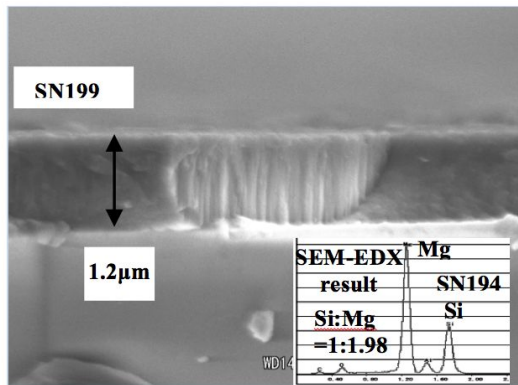


図6 合成膜(SN199)の断面 SEM 像と膜表面の SEM-EDS スペクトル

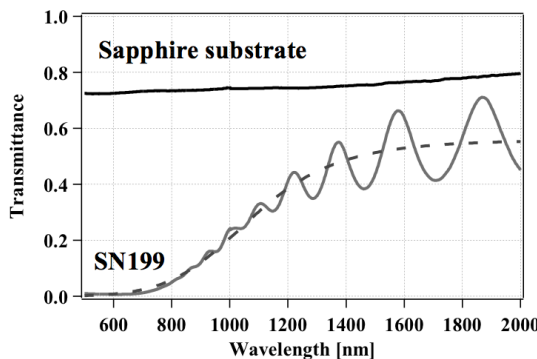


図7 合成膜(SN199)とサファイア基板の分光透過率

認められる。これらのラマンスペクトルはバルク単結晶のものと酷似しており、結晶性が高いこと(多結晶体ではあろうが)を示唆している。

合成膜の断面構造を観察するため、試料(SN199)を切断し、断面を SEM 観察した。また表面の元素組成を SEM-EDS で調査した(SN194)。結果を図6に示す。基板に垂直な柱状結晶構造が明瞭に現れている。ポイドなどは見られず緻密な膜である。SEM 像から評価された膜厚は 1.2 μm であり、触針式段差計の測定値 1.3 μm に近い値となった。設計

膜厚の 1.0 μm に比べると若干大きな値である。これは、設計値を Mg₂Si の単結晶を仮定して計算しているのに対し、実際は多結晶であり、密度が低下する分、膜厚が増しているためと考えられる。膜表面の SEM-EDS スペクトルが図6の挿入図に示されている。表面の数十 μm 角をスキャンし、カウントを積分したものである。Mg, Si ピーク以外に、強度は小さいが、基板由来と思われる Al, O ピークが認められる。C, Ar は不純物である。Ar はスパッタ堆積中に膜中に閉じ込められたと考えられる。EDS から Si と Mg の組成比は 1:1.98 であり、Mg₂Si の化学量論比 1:2 に極めて近い値が得られた。Mg, Si のスパッタフラックス制御が機能している証と考えている。

最後に、可視・近赤外領域の分光透過率を測定した。測定では広帯域(215-2500 nm)のランプ光源(Ocean Optics DT-MINI-2-GS)を用い、ファイバーオプティクスにより膜の中心に照射された光の透過光を可視、赤外分光器(Ocean Optics HR4000, NIRQUEST)に導き、分光分析した。まずサファイア基板のみの透過率 $T(\text{substrate})$ を求めた。次にサファイア基板上に合成された試料(SN199)の透過率 $T(\text{sample})$ を求めた。そして、計算式 $T(\text{film}) = T(\text{sample}) / T(\text{substrate})$ により、合成膜のみの透過率 $T(\text{film})$ を導いた。そして、2つの分光器(可視及び近赤外分光器)から得られた透過率データを波長 1000 nm で接続した。なお、膜表面や界面での反射は無視した。図7に $T(\text{film})$ および $T(\text{substrate})$ の波長依存性を示す。SN199に見られる振動は薄膜干渉のためである。この実線をスムージングすることにより、薄膜干渉を除いた透過率カーブ(破線)を得ることができる。この破線を見ると、可視領域では強い吸収があり、近赤外領域では約 54%の透過率があることが分かる。すなわち、光学バンドギャップの存在を示唆する。過去の研究において、Mg₂Si のバンドギャップは概ね 0.6-0.8 eV と報告されている。このエネルギー範囲は、波長に換算して 1550-2067 nm (光の吸収端波長) に対応するが、図7を見ると 1500nm 以下の短波長側に吸収端があるように見える。いずれにしても、分光透過率から光学バンドギャップを評価するには、更なるデータの蓄積と注意深い検討が必要である。

(2) Mg₂Si 薄膜合成の最適条件探索

前述のように、合成前の Mg, Si 堆積においては、Si Mg 逐次堆積がベストであった。ここでは、アニール温度(熱処理温度)が合成膜に及ぼす効果を調査したので報告する。な

お、アニール時の Ar 圧力を 900 Pa、アニール時間を 2 時間に固定し、温度のみを変化させた。結晶性の評価指標として X 線回折ピークの大きさをを用いた。合成によって結晶粒が成長し、密度も高くなれば回折強度も大きくなるからである。回折強度のアニール温度依存性を図 8 に示す。

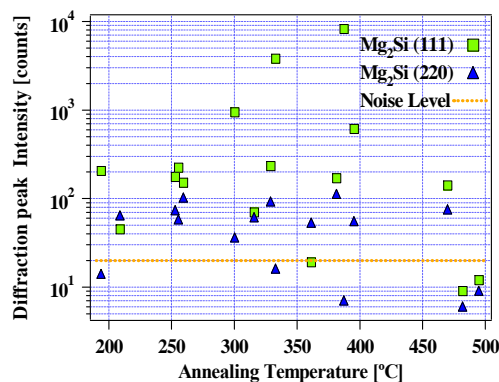


図 8 Mg₂Si(111), (220)回折ピーク強度のアニール温度依存性

データのばらつきが大きいものの、(111)ピークは概ね 300 から 400 の間で 1000 カウント以上の大きな値を持つ。250 以下では (220)ピーク強度と同程度になる。高温(~500)では、膜が一部、分解・蒸発したような形跡が見られ、全体として薄くなっているように見えた。回折強度は(111),(220)ともに弱い。(220)ピークは全ての温度で 100 カウント以下であり、(111)ピークほど顕著な温度依存性を示さなかった。(111)と(220)を比べると 300-400 で配向性が強くなっていることが分かる。

ラマン分光でも調査した。300-400 では、Mg₂Si に特徴的な 257cm⁻¹ の鋭いラマンピークが見られる一方、200 近傍では、金属性の反射光が認められた。257cm⁻¹ のラマンピークは見られなかった。また、500 近傍では極めて興味深いデータが得られた。単結晶 Si に対応する 521cm⁻¹ の鋭いピークが現れた。Mg₂Si 由来の 257cm⁻¹ ピークは全く見えない。なお、Si スパッタ膜のみを室温、およびアニール後にラマン観察したが、521cm⁻¹ のピークは見られなかった。したがって、以下の機構が可能性として考えられる。Mg₂Si は Si 面心立方格子に Mg 原子が挿入された構造を取る。最初 Mg₂Si 結晶ができてから、高温で Mg 原子のみが抜けて後に Si 結晶が残ったのではないかと。今後より詳しく調べてみたい。まとめると Mg₂Si 合成に最適なアニール温度は 300-400 であった。

(3) プラズマ援用による Mg₂Si 合成の低温化

加熱したサファイア基板の上に Mg, Si 同時堆積で膜を形成した。その際、外部 ICP アンテナに 200 W の高周波電力を投入し、密度 10¹⁰cm⁻³ オーダーのプラズマを発生、Si, Mg 蒸気の活性化、結晶合成の低温化を狙った。本研究は現在進行中であり、確定的な結果を得るに至っていないが、250 程度の比較的低温でもラマンピークが現れるなど、可能性が出て来ている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Ikehata, T. Ando, T. Yamamoto, T. Takagi, N.Y. Sato, H. Udono, "Solid-phase growth of Mg₂Si by annealing in inert gas atmosphere", *Physica status solidi c*, 査読有, Vol.10, No.12, 2013, pp.1708-1711
DOI: 10.1002/pssc.201300358

〔学会発表〕(計 14 件)

西城要, 國武和広, 笹島良太, 河原航, 高木雄太, 佐藤直幸, 池畑隆, 鶴殿治彦, 『サファイア基板へのマグネシウムシリサイド薄膜固相合成 - 第二報』, 2015 年電気学会 A 部門大会, 2015.9.19, 金沢大学(石川県・金沢市)

高木雄太, 張月, 國武和広, 佐藤直幸, 池畑隆, 鶴殿治彦, 『サファイア基板上 Mg/Si 共堆積膜のポストアニールによる Mg₂Si 膜固相合成』, 第 75 回応用物理学会秋期学術講演会, 2014.9.20, 北海道大学(北海道・札幌市)

池畑隆, 『HiPIMS-高密度金属プラズマが拓く未来』, 第 74 回応用物理学会秋期学術講演会プラズマエレクトロニクスシンポジウム招待講演, 2013.9.18, 神奈川工科大学(神奈川県・厚木市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

池畑 隆 (IKEHATA TAKASHI)
茨城大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号: 00159641

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

佐藤 直幸 (SATO NAOYUKI)
鶴殿 治彦 (UDONO HARUHIKO)
東 欣吾 (AZUMA KINGO)