

レアメタルフリー酸化物半導体 Ga-Sn-O の熱電効果の研究

代表研究者：龍谷大学 理工学部 教授 木村 睦

共同研究者：龍谷大学 革新的材料・プロセス研究センター 客員研究員 松田 時宜

1. 緒言

近年、工場廃熱やクルマの排ガスの熱を使い発電することが注目され、様々な熱電素子の実用化研究が進められているが、発電効率とコストが課題である。一方、 SiTiO_3 (STO) や NaCo_2O_4 といった酸化物材料や、ディスプレイに使われる In-Ga-Zn-O (IGZO) の熱電効果も発見されている。これら酸化物材料による熱電素子の低コスト化が期待されているが、いずれも Ti (チタン)、Co (コバルト)、In (インジウム) というレアメタルが必要で、依然としてコスト課題は残る。また、IGZO に含まれる Zn は、酸素との結合が弱いことによる動作の不安定性という課題がある。

そこで我々は、新たなレアメタルフリー酸化物材料 $\text{Ga}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}$ (GTO) に着目した。その特長は下記の通りである。

- ・ Sn は In に似た電子構造で高い電界効果移動度が期待でき、発電効率の向上が可能
- ・ Zn を含まないため安定した動作が可能で、In も含まないので低コスト化が可能
- ・ 液体プロセスも可能であり、低コストかつ大面積の熱電素子が実現可能

我々は、組成比・出発材料の状態・成膜条件などの詳細な検討ののち、良好な半導体特性を持つ GTO 薄膜の作製に成功した。そして、GTO 薄膜を用いた電界効果型トランジスタを世界で初めて作製し、優れた電気的特性を確認した。

さらに、GTO 薄膜のゼーベック係数を測定し、 $137\mu\text{V/K}$ という、酸化物半導体の低温成膜薄膜かつレアメタルを含まない熱電材料としては非常に大きな熱電効果を観測した (図 1 の★)。但し、この GTO 薄膜は、あくまで組成比・出発材料の状態・成膜条件などを電界効果型トランジスタの特性向上のために最適化したものであって、熱電素子で最適であるとは限らない。一般に熱電効果を向上させるには、電子の高移動度化 (高電気伝導率) と低熱伝導率化が求められ、前者は組成、後者は構造に強く関連することが知られている。

本研究では、まず、GTO の熱電効果について、結晶構造や格子欠陥との相関を調べるなど、その発生メカニズムを明らかにする。様々な組成比・成膜条件の GTO 薄膜を成膜し、様々な評価手法で系統的な解析を行う。成膜方法としては、低コストかつ大面積の成膜が可能なマグネトロンスパッタと、その効果をさらに高める液体プロセスであるミスチ化学気相成長 (CVD) を試みる。評価手法としては、X 線回折法 (XRD) ・ X 線光電子分光 (XPS) ・ 熱電評価などによる評価を試みる。これらの結果から、さらなる熱電効果の向上を目指し、最終的に実際の熱電素子を作製する (図 2)。

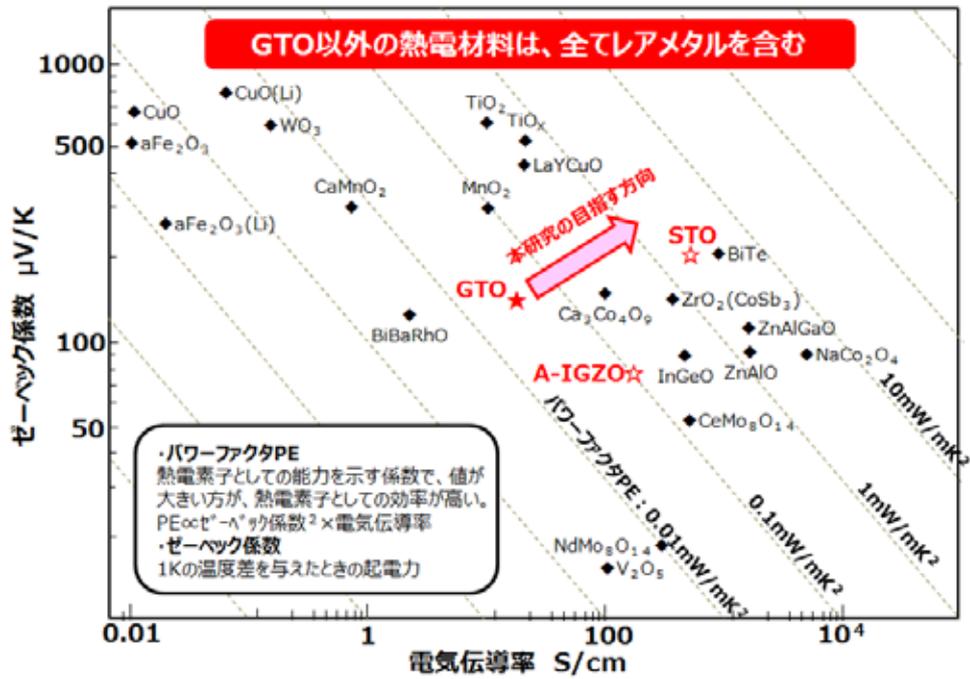


図1 酸化物材料の熱電効果

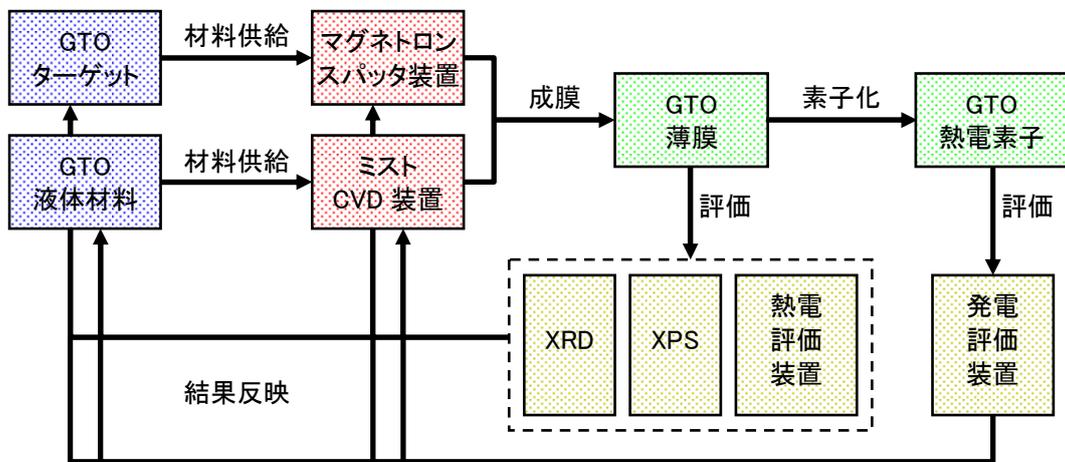


図2 成膜方法と評価手法

2. マグネトロンスパッタで成膜した GTO 熱電素子

2. 1. 実験方法

石英基板に、RF マグネトロンスパッタリング法を用いて、GTO (Ga:Sn=1:3 at%) 薄膜を堆積した。次に、真空蒸着法を用いて、Au / Ti 電極を成膜した。図 3 に、マグネトロンスパッタで成膜した GTO 熱電素子を示す。

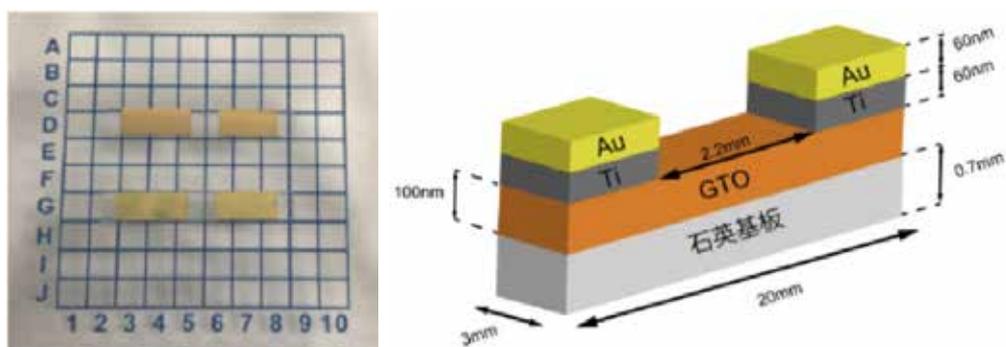


図 3 マグネトロンスパッタで成膜した GTO 熱電素子

はじめに、スパッタリング時の成膜圧力に対する熱電性能の依存性を調べた。表 1 に、成膜条件を示す。ゼーベック係数 S 及び電気伝導率 σ の測定は定常法による装置を用いて行った。その後、 S および σ よりパワーファクタ PF を算出した。また、van der Pauw 法によりキャリア濃度 n およびホール移動度 μ_{Hall} を測定した。さらに、XRD・XPS を用いて結晶性および表面の状態を調べた。

次に、アニール処理の温度に対する熱電性能および結晶構造の依存性を調べた。表 2 に、成膜条件を示す。成膜圧力依存性と同様に熱電性能を調べた。そのあと XRD を用いて結晶構造の有無を調査した。

表 1 成膜圧力依存性調査の成膜条件

Ar/O ₂ [sccm]	20/4
成膜圧力[Pa]	0.53, 0.66, 1.3, 2.0, 2.6
成膜時間[min]	10
投入電力[W]	60
基板温度[°C]	150
アニーリング[°C] (1 hour, air)	350

表 2 アニール温度依存性調査の成膜条件

Ar/O ₂ [sccm]	20/0
成膜圧力[Pa]	0.46
成膜時間[min]	10
投入電力[W]	60
基板温度[°C]	150
アニーリング[°C] (1 hour, air)	なし, 350, 400, 500, 600, 700, 800, 900

ゼーベック効果測定装置を図4に示す。熱電変換素子をゼーベック効果測定装置にセットする。装置のスイッチを入れると左右にあるヒーターが稼働し、熱電変換素子に温度差が与えられる。そのときの電気伝導率とゼーベック効果による起電圧を専用のアプリケーションで読み取る。

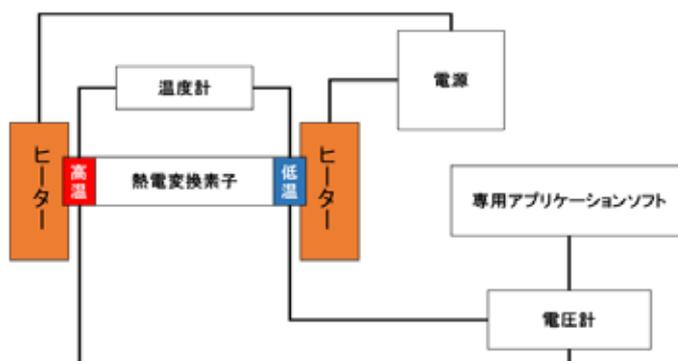


図4 ゼーベック効果測定装置

2. 2. 実験結果

図5に、スパッタリング時の成膜圧力に対する熱電性能の依存性を示し、表3に、ホール効果特性の依存性を示す。今回測定した素子はすべてn型半導体であり、ゼーベック係数は絶対値をとった。図5より成膜圧力を低圧にすると熱電性能が改善し、0.53 Paのとき $PF=0.0137 \text{ mW/mK}^2$ と最も良好な結果となった。同様に、表3より、成膜圧力を低圧にすると、ホール移動度が高移動度となった。成膜圧力 2.0, 2.6 Pa については、抵抗値が高抵抗すぎて、熱電特性およびホール効果特性が測定できなかった。また、図6・図7に、成膜圧力 0.66 Pa としたときの XRD および XPS の結果を示す。

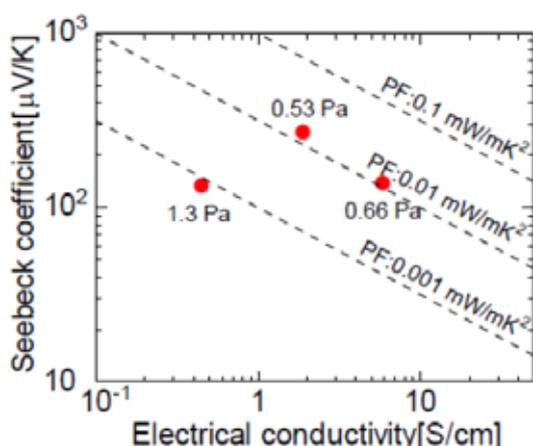


図5 スパッタリング時の成膜圧力に対する熱電性能の依存性

表3 スパッタリング時の成膜圧力に対するホール効果特性の依存性

成膜圧力 [Pa]	キャリア濃度 n [$/\text{cm}^3$]	ホール移動度 μ_{Hall} [cm^2/Vs]
0.53	1.98×10^{18}	16.7
0.66	5.78×10^{18}	10.7
1.3	4.86×10^{18}	1.41

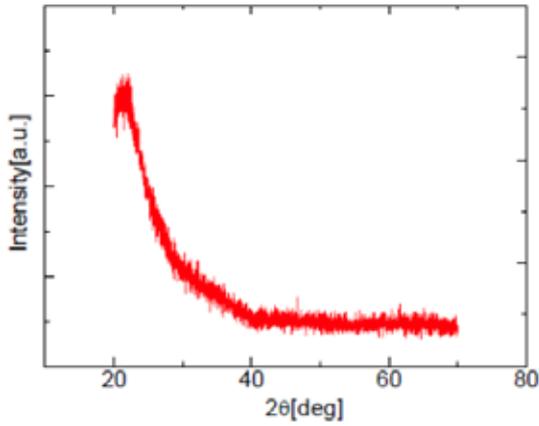


図 6 成膜圧力 0.66 Pa としたときの XRD 測定結果

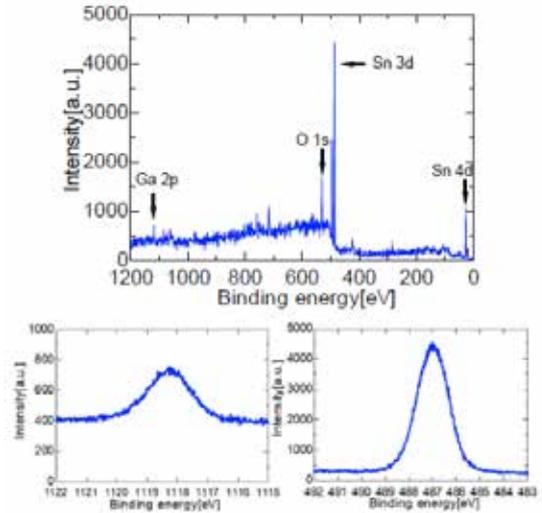


図 7 成膜圧力 0.66 Pa としたときの XPS 測定結果

図 8 にアニール温度に対する熱電性能の依存性を示す。350 °Cアニールのとき $PF=0.00831 \text{ mW/mK}^2$ と最も良好な結果となった。また、アニール温度を高温にするにつれて PF が低下し、700 °C以上になると高抵抗となり測定不可となった。また、アニール処理を施していない素子も高抵抗のため測定ができなかった。図 9 に、様々なアニール温度に対する XRD 測定結果を示す。アニール処理前から $2\theta=34.1 \text{ deg}$ でピークが表れ、アニール温度を高温にするにしたがって強度が強くなった。また、700 °Cアニールから $2\theta=26.8 \text{ deg}$ で顕著なピークが表れている。

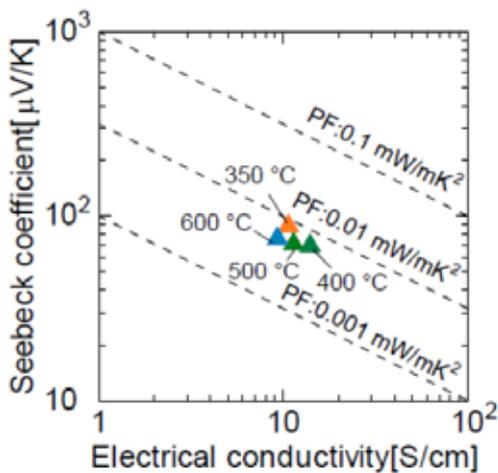


図 8 アニール温度に対する熱電性能の依存性

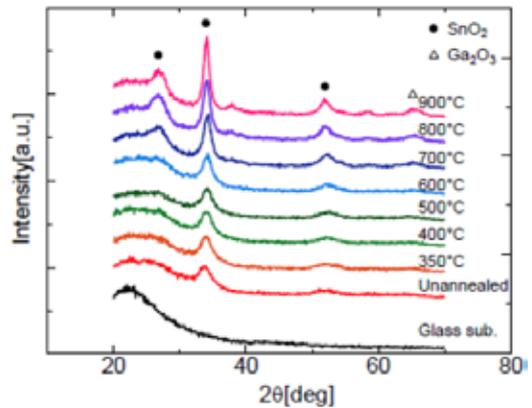


図 9 様々なアニール温度に対する XRD 測定結果

2. 3. 考察

図 5 および表 3 より、成膜圧力が低圧になると、PF が良好となりホール移動度が高移動度となるという結果になった。この原因として、スパッタリング時の成膜圧力を低圧にすると、膜密度が高密度となり、電気伝導率が増加するからだと思われる。一方、成膜圧力が高圧になると、膜密度が低密度となり、電気伝導率が減少し、熱電特性およびホール効果特性が測定できなかつたと思われる。したがって、成膜圧力により熱電性能が左右されることを確認できた。また、図 6・図 7 より、GTO 薄膜はアモルファスであり、Ga と Sn の酸化物の混晶から成る薄膜であることがわかつた。

図 8 より、350 °C アニールが最も良好な結果となつたが、400・500・600 °C アニールであっても特性は少し劣るものの PF=0.01 mW/mK² あたりを維持していることがわかつた。しかし、700 °C 以上のアニール処理を施すと抵抗値が急増した。その原因としては、GTO 薄膜の酸素欠損が減少し、微結晶化したからだと思われる。事実、図 9 の 700 °C アニールから $2\theta=26.8$ deg でピークが表れている。図 8 でアニール処理前より $2\theta=34.1$ deg でピークが表れているのは、スパッタリング時に低酸素かつ低成膜圧力で 150 °C の基板加熱を行ったためだと考えられる。

3. ミスト CVD で成膜した GTO 熱電素子

3. 1. 実験方法

ミスト CVD で成膜した GTO 熱電素子の作製方法を以下に示す。まず、ミスト CVD 法を用いて GTO 薄膜を石英ガラス基板上に成膜した。このとき、Ga:Sn 比に対する PF の依存性を評価するために、Ga:Sn=1:2, 1:2.5, 1:3, 1:3.5, 1:4 に設定した溶液を使用し、希釈ガスを 5 L/min、成膜温度 400°C、成膜時間 10 min、キャリアガス 0.5 L/min で固定し成膜を行った。次に、真空蒸着法を用いて Au / Ti 電極を成膜した。ミスト CVD 装置を図 10 に示す。レジプロオイルフリーコンプレッサで空気を圧縮して送り、レギュレーターで大気圧に調整する。流量計でキャリアガス、希釈ガスの流量を調整し、ミストガスの濃度を変化させて成膜を行った。図 11 に、ミスト CVD で成膜した GTO 熱電素子を示す。

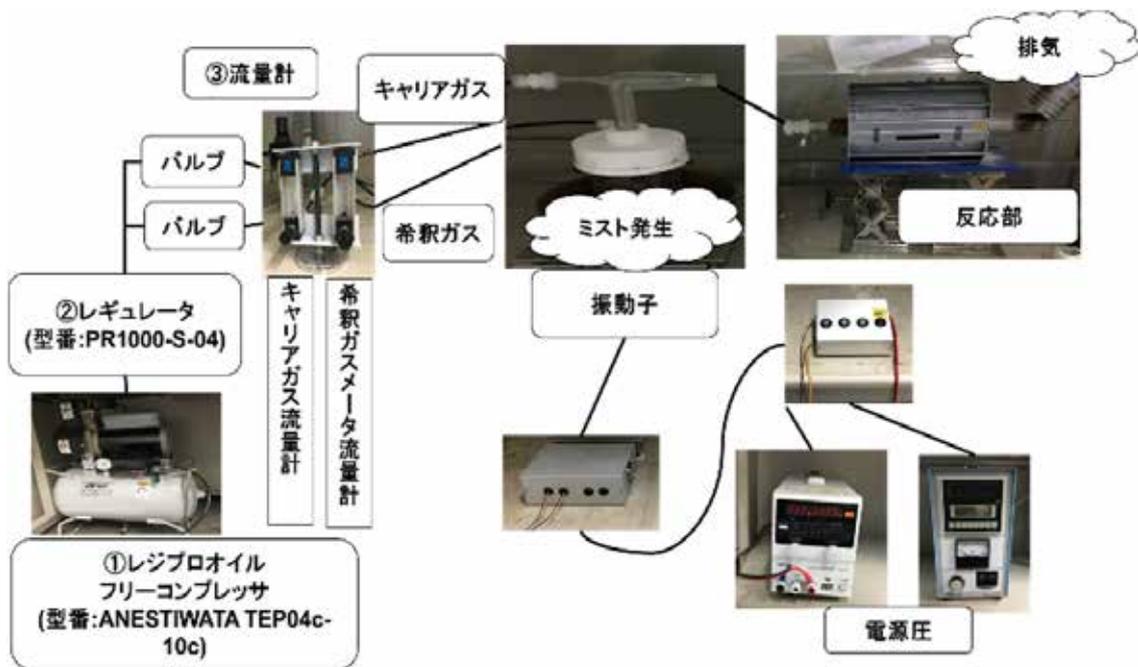


図 10 ミスト CVD 装置

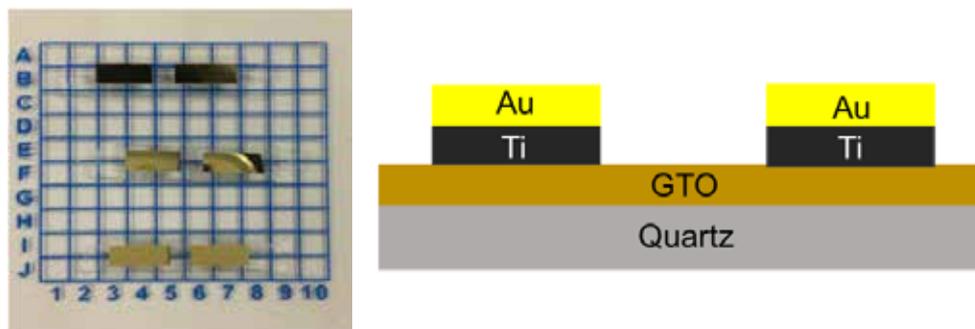


図 11 ミスト CVD で成膜した GTO 熱電素子

3. 2. 実験結果と考察

作製した GTO 熱電素子のゼーベック係数 S ・電気伝導率 σ ・膜厚・算出した PF を図 12・図 13・表 4 に示す。図 12 より Sn 比が増加するにつれて電気伝導率が増加している。これは、Ga はクーロン力により酸素の脱離を抑制する役割があるため、Ga の量が減少すると酸素量が少なくなりキャリア密度が増加したからであると考えられる。また、Sn は電子軌道を形成する役割があるため Sn の量が増加すると電気伝導率が高くなると考えられる。同様な理由で Sn 比が減少するにつれてゼーベック係数が減少していると考えられる。結果として、ゼーベック係数と電気伝導率はトレードオフの関係にあることがわかる。

図 13 より、Ga:Sn=1:3.5 のとき PF が最も高くなっている。これは Ga:Sn=1:3.5 のとき、キャリア密度が $10^{19}\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度であるからと考えられる。ゼーベック係数と電気伝導率はどちらもキャリア密度の関数であり独立に制御することはできない。そのため高い PF を得るためにはキャリア密度を最適化する必要がある。最適キャリア密度は $10^{19}\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度と見積もられている。

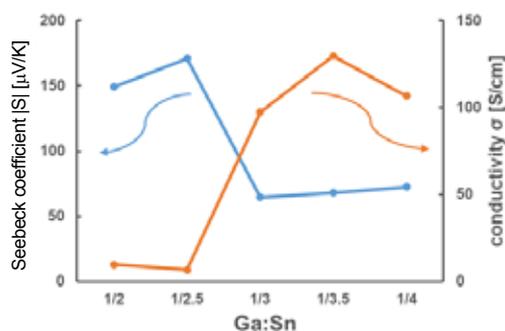


図 12 Ga:Sn 比に対するゼーベック係数と電気伝導率の依存性

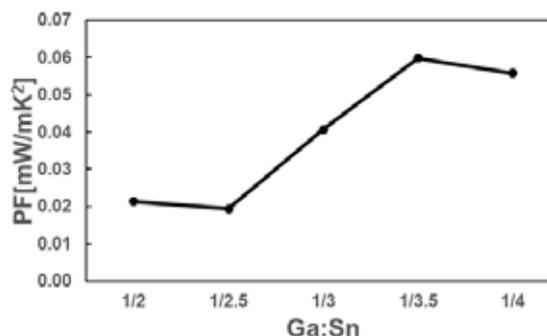


図 13 Ga:Sn 比に対する PF の依存性

表 4 Ga:Sn 比に対するゼーベック係数・電気伝導率・膜厚・PF の依存性

Ga:Sn	S [$\mu\text{V/K}$]	σ [S/cm]	膜厚 [nm]	PF [mW/mK ²]
1:2	-149	9.58	35	0.0213
1:2.5	-171	6.64	40	0.0194
1:3	-64.6	97.4	40	0.0407
1:3.5	-67.9	130	60	0.0598
1:4	-72.3	107	40	0.0558

他の酸化物半導体との熱電効果を比較するために、酸化物半導体の熱電効果を示すグラフを作成し比較を行った。作成したグラフを図 14 に示す。図 14 は横軸が電気伝導率、縦軸がゼーベック係数であり、斜めの破線は等 PF 線である。図 14 より、GTO と IGZO の PF の差はほとんど無い。このことから、熱電発電の分野においても、GTO は IGZO の代替材料になる可能性があると考えられる。また、図 14 の IGZO は RF マグネトロンスパッタリング法によって真空中で成膜されている。それに対して、GTO はミスト CVD 法によって非真空中で成膜されている。このことから、非真空中で成膜を行うミスト CVD 法でも真空中で成膜を行う RF マグネトロンスパッタリング法と同等の PF が得られると期待される。

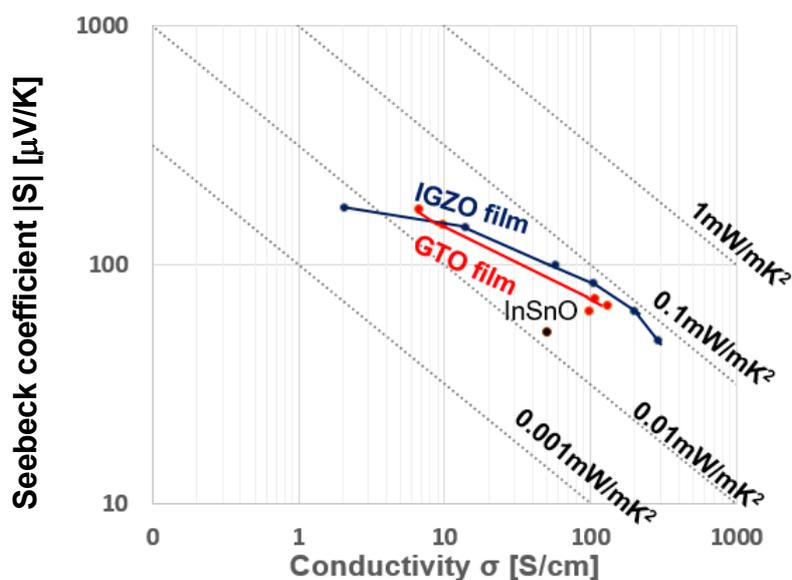


図 14 酸化物半導体の熱電効果

4. 結論

本研究では、まず、マグネトロンスパッタで成膜した GTO 熱電素子を用いて研究を行った。はじめに、スパッタリング時の成膜圧力に対する熱電性能の依存性を調べたところ、成膜圧力が低圧になると、PF が良好となりホール移動度が高移動度となるという結果になった。この原因として、スパッタリング時の成膜圧力を低圧にすると、膜密度が高密度となり、電気伝導率が増加するからだと思われる。また、GTO 薄膜はアモルファスであり、Ga と Sn の酸化物の混晶から成る薄膜であることがわかった。次に、アニール処理の温度に対する熱電性能および結晶構造の依存性を調べたところ、350 °Cアニールが最も良好な結果となったが、400・500・600 °Cアニールであっても特性は少し劣るものの PF=0.01 mW/mK² あたりを維持していることがわかった。700 °C以上のアニール処理を施すと抵抗値が急増した。その原因としては、GTO 薄膜の酸素欠損が減少し、微結晶化したからだと思われる。

続いて、ミスト CVD で成膜した GTO 熱電素子を用いて研究を行った。Ga:Sn 比に対する PF の依存性を評価したところ、Ga:Sn=1:3.5 のとき PF が最も高くなった。これは Ga:Sn=1:3.5 のとき、キャリア密度が最適値とされる 10¹⁹~10²⁰ cm⁻³ 程度であるからと考えられる。また、他の酸化物半導体との熱電効果を比較したところ、GTO と IGZO の PF の差はほとんど無く、熱電発電の分野においても、GTO は IGZO の代替材料になる可能性があると考えられる。また、非真空中で成膜を行うミスト CVD 法でも真空中で成膜を行う RF マグネトロンスパッタリング法と同等の PF が得られると期待される。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団の研究助成によるものであり、心から感謝いたします。

研究業績リスト

学術論文（査読あり）

- Tokiyoshi Matsuda, Mutsunori Uenuma, and Mutsumi Kimura, Thermoelectric Effect of Amorphous Ga-Sn-O Thin Film, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 56, No. 7, 070309, June 2017

招待講演

- 木村 睦, 酸化物半導体の研究開発と電子デバイスへの新規応用, 第 2 回 NEDIA Day 関西, 2017 年 3 月
- Mutsumi Kimura, Toshio Kamiya, Tokiyoshi Matsuda, Kenta Umeda, Asuka Fukawa, and Yasuhiko Nakashima, Research and Applications of Amorphous Metal-Oxide Semiconductor Devices - In-Ga-Zn-O and Ga-Sn-O Thin-Film Devices -, ICDT 2018, Apr. 2018
- 木村 睦, アモルファス金属酸化物半導体の研究開発とエレクトロニクス・エネルギーハーベスト・ニューロモーフィックデバイスへの新規応用, 平成 30 年度 半導体エレクトロニクス部門委員会 第 1 回研究会, 2018 年 7 月
- Mutsumi Kimura, Amorphous Metal-Oxide Semiconductors and Novel Applications, SID Taipei Chapter, Student Branch, Aug. 2018

学会発表（査読あり）

- Yoku Ikeguchi, Kota Imanishi, Ryuki Nomura, Mutsumi Kimura, Kenta Umeda, and Mutsunori Uenuma, Evaluation of Ga-Sn-O Thermoelectric Element, IMFEDK 2018, pp. 66-67, June 2018
- Tatsuya Aramaki, Ryuki Nomura, Tokiyoshi Matsuda, Mutsumi Kimura, Kenta Umeda, Mutsunori Uenuma, and Yukiharu Uraoka, Thermoelectric Conversion Devise using Ga-Sn-O Thin Film prepared by mist CVD Method, IMFEDK 2018, pp. 82-83., June 2018

学会発表（査読なし）

- 池口 翼, 荒牧 達也, 梅田 鉄馬, 上沼 睦典, 是友 大地, 曲 勇作, 古田 守, 木村 睦, Ga-Sn-O 薄膜の熱電特性及び構造のアニール依存性, 映像情報メディア学会, IDY2018-59, pp. 33-36, 2018 年 12 月
- 荒牧 達也, 野村 竜生, 池口 翼, 松田 時宜, 梅田 鉄馬, 上沼 睦典, 木村 睦, ミスト CVD 法により作製した Ga-Sn-O 薄膜熱電変換素子の評価, 映像情報メディア学会, IDY2018-60, pp. 37-40, 2018 年 12 月