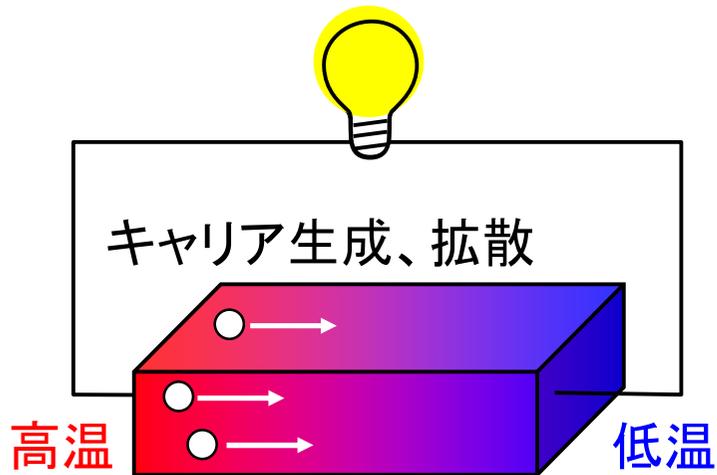


Siプロセス技術と整合する ナノ結晶形成技術を用いた 環境調和型IV族系熱電材料の製造

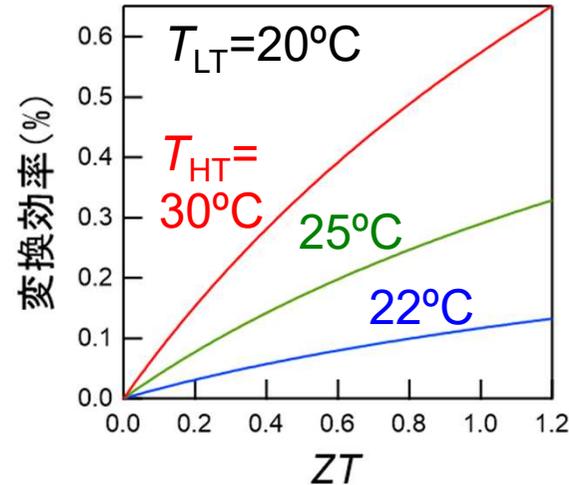
大阪大学 大学院基礎工学研究科
システム創成専攻 電子光科学領域
教授 中村 芳明

2023年1月12日

熱電変換



変換効率

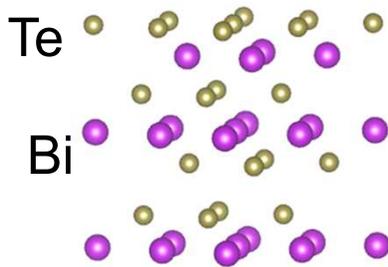


無次元性能指数 ZT

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

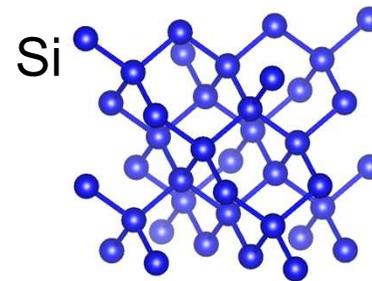
- T : 絶対温度 (K)
- S : ゼーベック係数 (VK^{-1})
- σ : 電気伝導率 ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
- κ : 熱伝導率 ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

従来の熱電材料



レアメタル (重元素)

- ・低 κ 、高 ZT ($\sim 0.9 @ 300\text{K}^{[1]}$)
- ・環境負荷大、高価格



ユビキタス元素 (軽元素)

- ・環境低負荷、低価格
- ・高 κ 、低 ZT ($\sim 0.008 @ 300\text{K}^{[2]}$)

[1] Adv. Energy Mater. 5, 1500411 (2015).

[2] Adv. Funct. Mater. 19, 2445 (2009).

Siプラットフォーム上の環境調和型“薄膜”熱電材料

Si基板上のSi系薄膜熱電材料

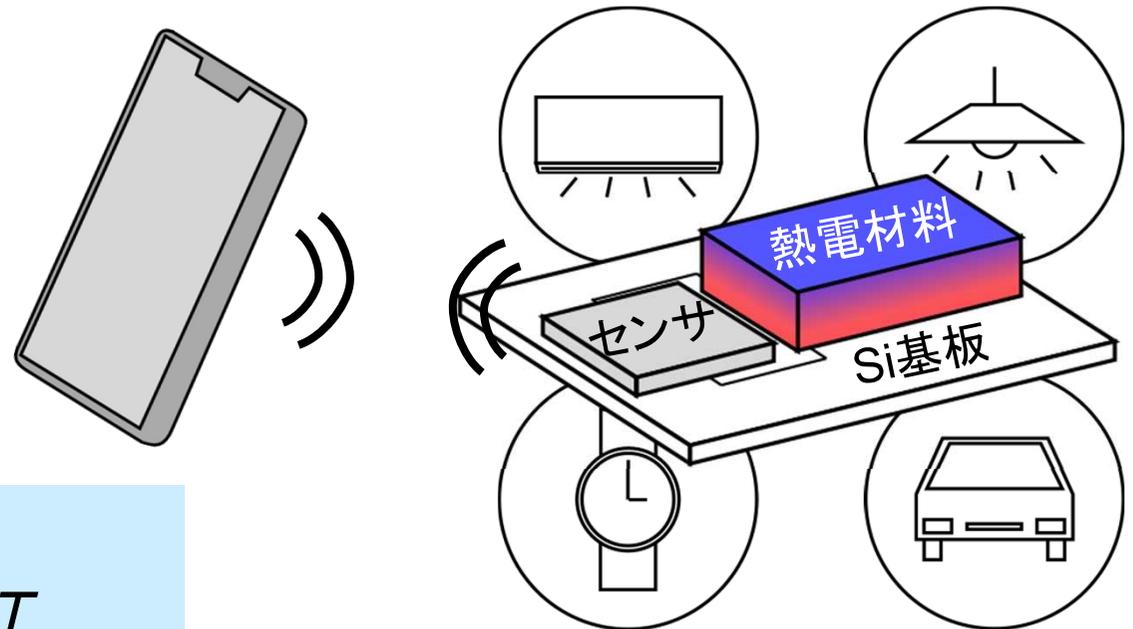
身の周りの熱を活用できればIoT社会に貢献

メリット

- ・センサと電源のワンチップ化
- ・軽量(身につける用途)
- ・環境にやさしい材料
- ・シリコンプロセスの利用

デメリット

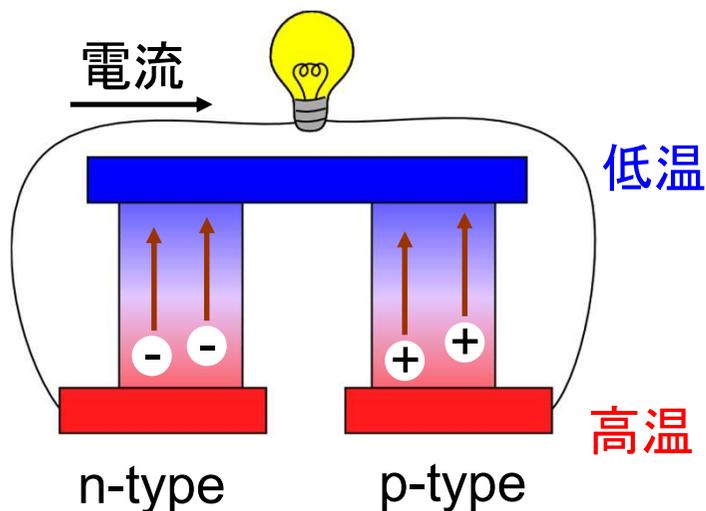
- ・高 κ による低いZT・低い温度差 ΔT



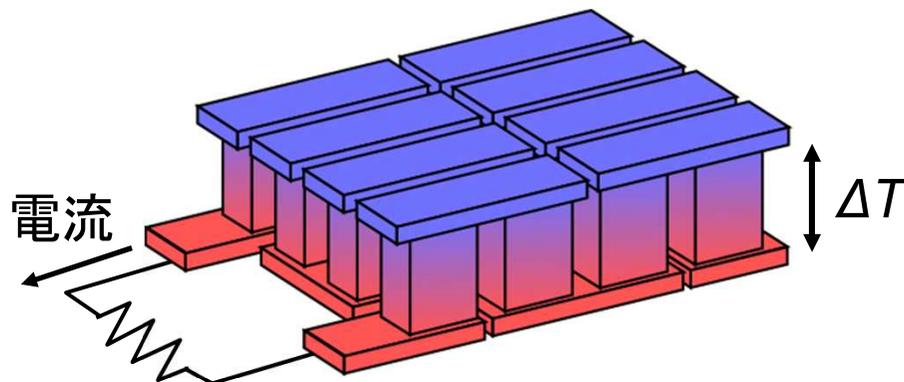
安価・無毒・環境低負荷材料(ユビキタス材料)の低 κ 化が必要

熱電モジュールと薄膜熱電デバイス

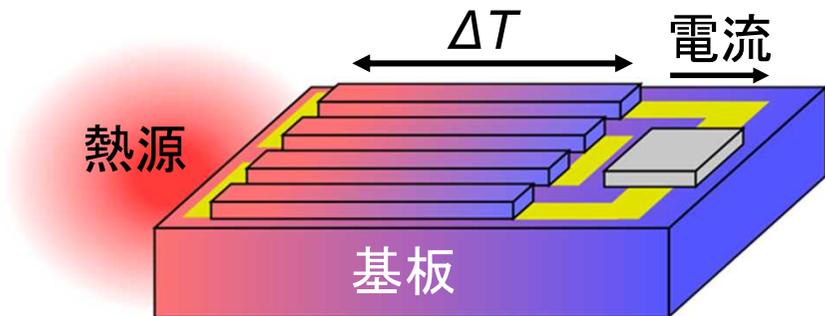
π型熱電変換セル



バルク材料を使った熱電モジュール



薄膜熱電デバイス



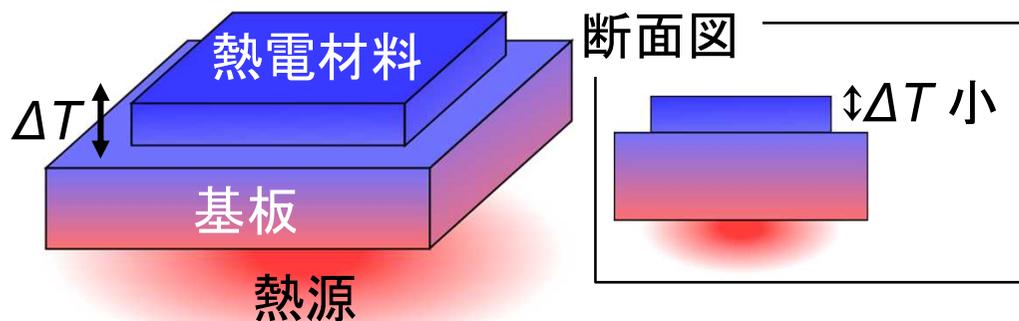
バルク熱電モジュール

- ・サイズが大きいため ΔT 大
- ・工業廃熱等の固定場所

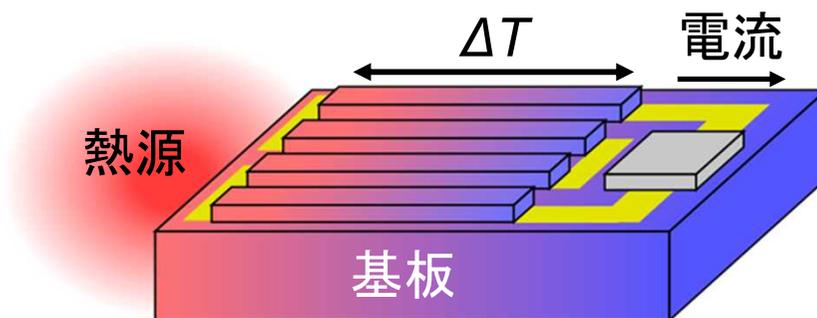
薄膜熱電デバイス

- ・LSI等とのワンチップ化可能
- ・ポータビリティがあり、身の周りの熱源利用に適性

薄膜熱電デバイス設計の困難な点

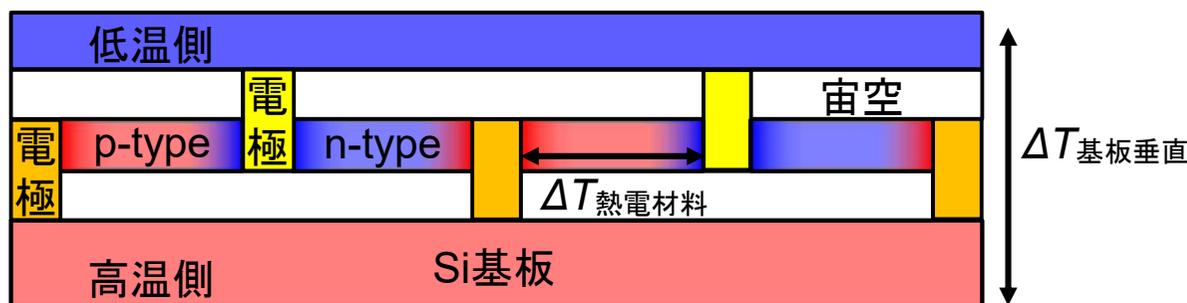


縦方向温度差が熱電材料に生じにくい

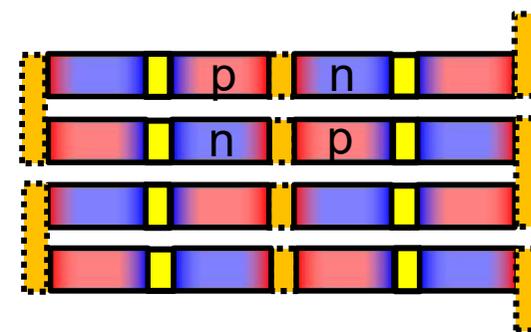


横方向の集積化が困難、
温度差方向が実用に不向き

薄膜トランスバース型熱電デバイスの構造



断面図



上面図

利点: ①基板面直方向の温度差で発電可能 ②集積可能

欠点: 複雑な加工方法

→ シリコンプロセス

熱電材料に温度差が生じにくい

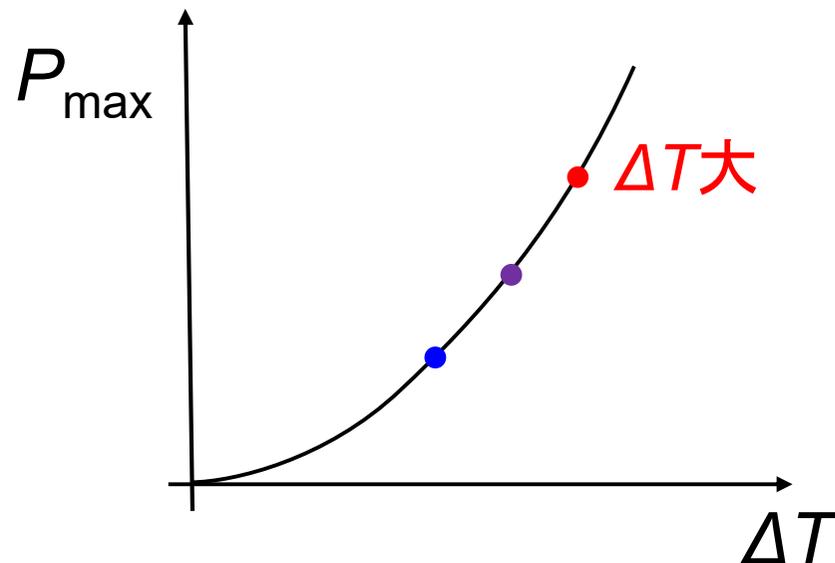
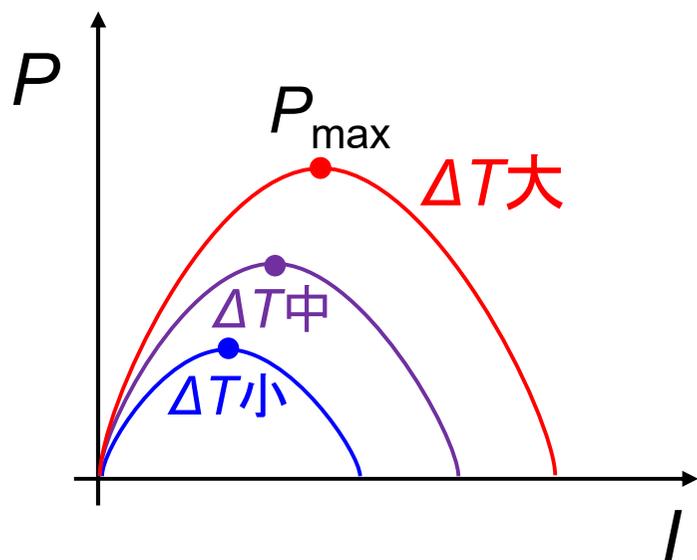
→ 低 κ が重要

出力電力

最大出力電力 P_{\max}

$$P_{\max} = \frac{(S\Delta T)^2}{4(R + R_C)}$$

ΔT : 温度差 R : 薄膜材料抵抗、 R_C : コンタクト抵抗



(例) $\Delta T=20$ Kで $P_{\max}=50 \mu\text{W cm}^{-2}$ の熱電デバイス^[1]
→ 1 cm²のサイズでIoTセンサが駆動可能

[1] Adv. Electron. Mater. 4, 1700496 (2018).

ΔT の確保 →

デバイス構造

低 κ 材料

出力電力増大への課題

最大出力電力 $P_{max} = \frac{(S\Delta T)^2}{4(R + R_C)}$

① ΔT の確保

・デバイス構造の工夫 → Siプロセスの利用

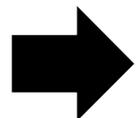
・低 κ 材料

② 抵抗の低減

・ R_C 制御 → Si系材料の知見

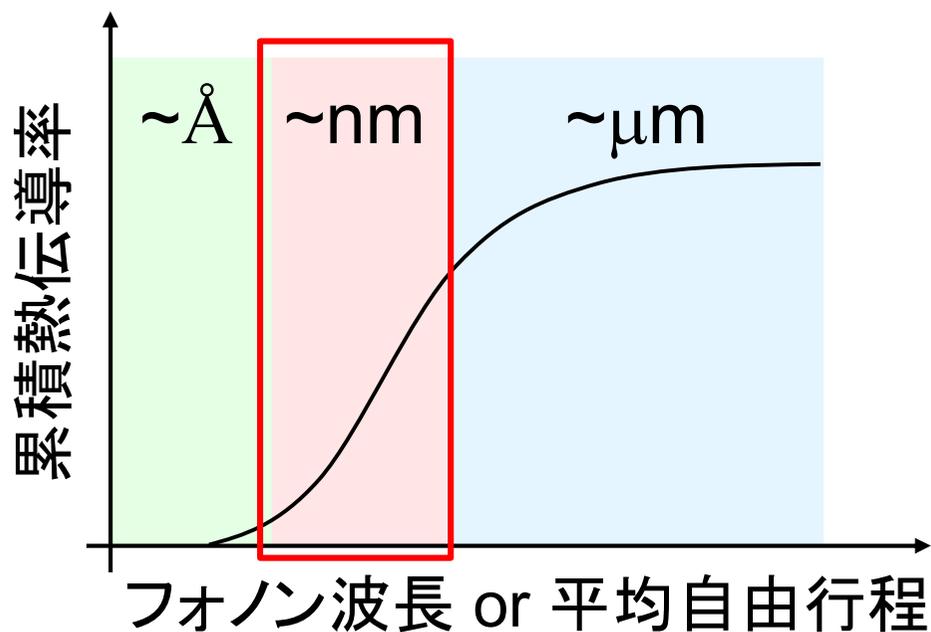
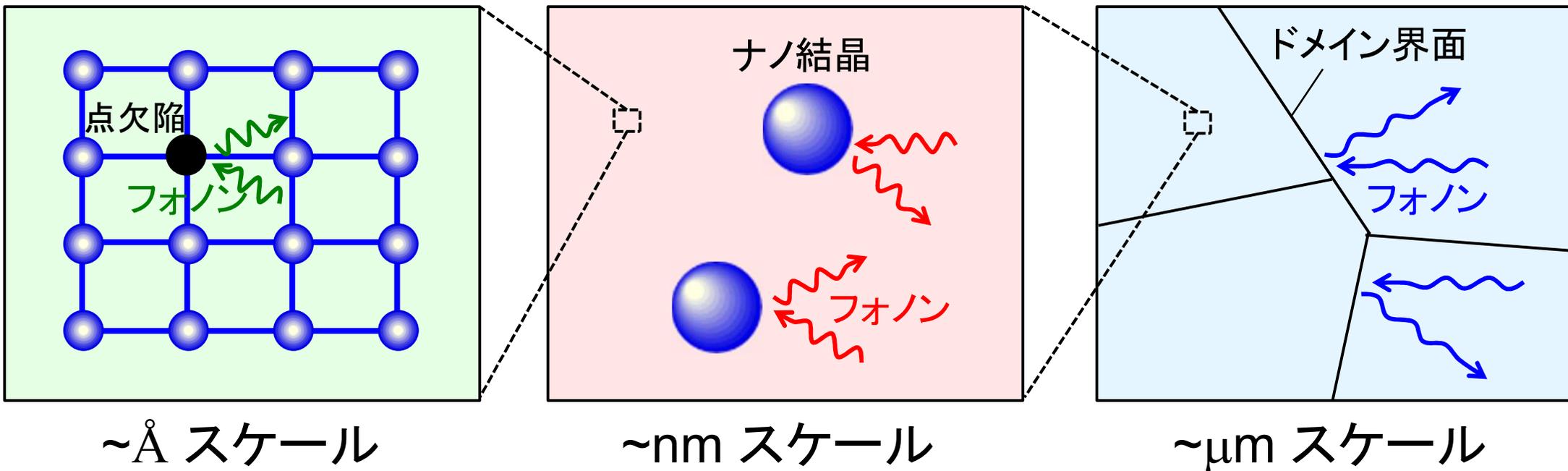
・ R の低減

トレードオフの打破が必要: κ 小, R 小 (σ 大)



高 σ 、低 κ を持つSi系材料をSi基板上に製造する技術

ナノ結晶を用いた κ 低減



nmスケールの散乱

ナノ界面の形成が困難
従来の多結晶だと κ 低下

新技術の特徴

- ・超高度に制御した極小ナノ結晶を高密度に導入した薄膜の製造
→極小熱伝導率・高電気伝導率の同時実現による高熱電性能
- ・レアメタルフリーでありSiプロセスと整合するIV族元素ベース材料

新技術(極薄酸化膜ナノ結晶形成技術)

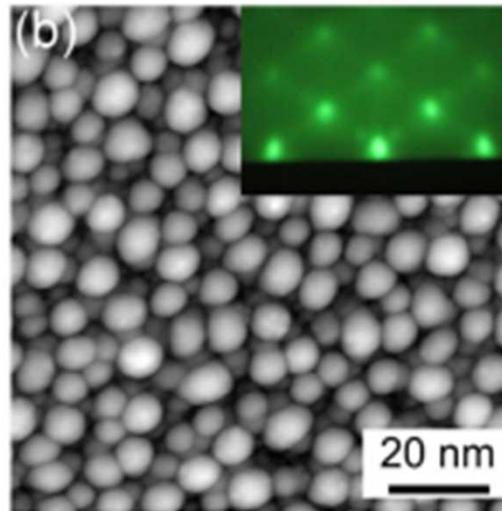
- ・結晶サイズ可変(2~100 nm)
- ・高密度なナノ結晶形成(10^{12} cm⁻²)
- ・Si基板上エピタキシャル成長(方位制御)

従来技術(SK成長)

- ・結晶サイズ ~100 nm
- ・低密度($\sim 10^{10}$ cm⁻²)
- ・Si基板上エピタキシャル成長

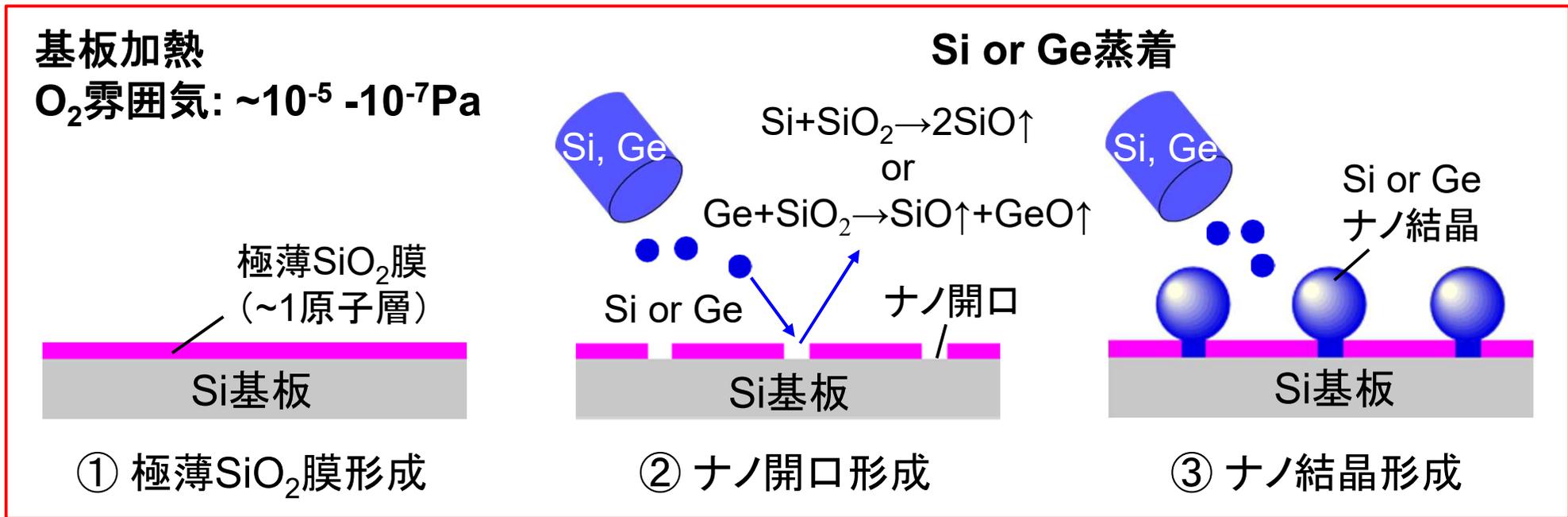
高密度な Si上Geナノ結晶

Scientific Reports 5,
14490 (2015).

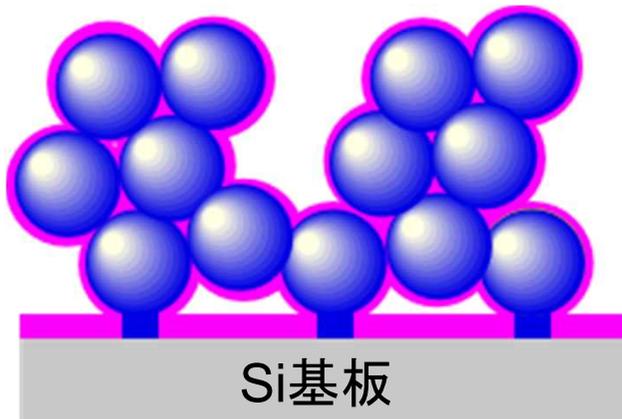


従来のレアメタル含有
高性能熱電材料とは異なり
環境調和型でSiプロセスと整合
した熱電材料

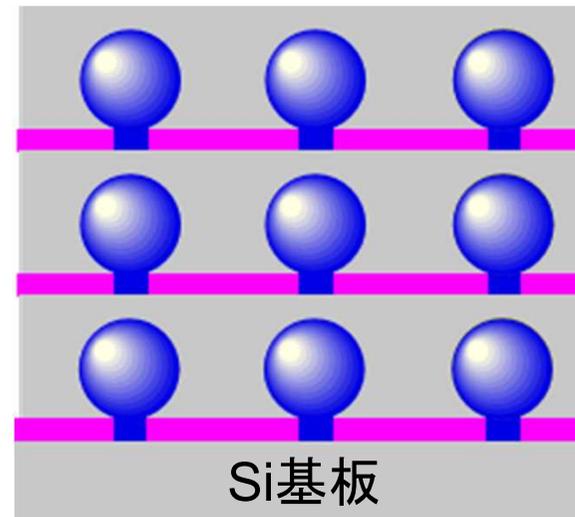
極薄酸化膜を利用したナノ結晶形成技術



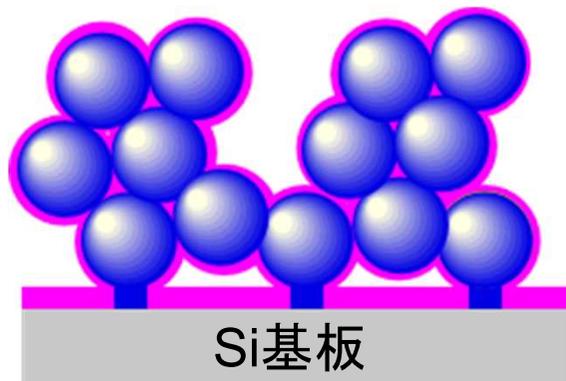
応用例1. ナノ結晶連結構造



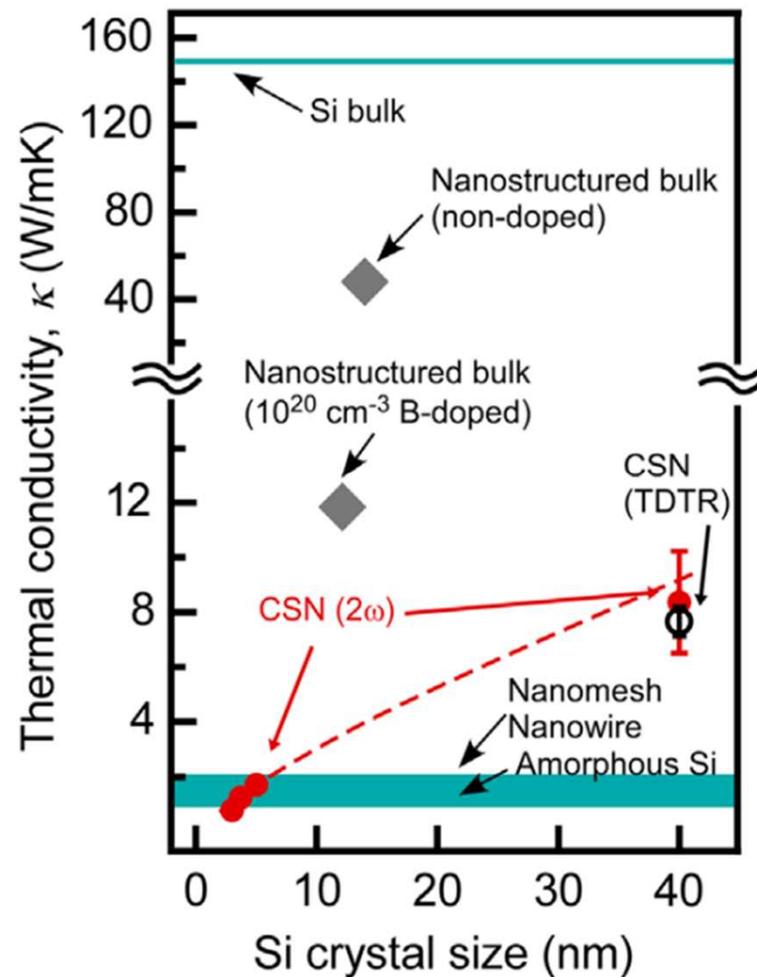
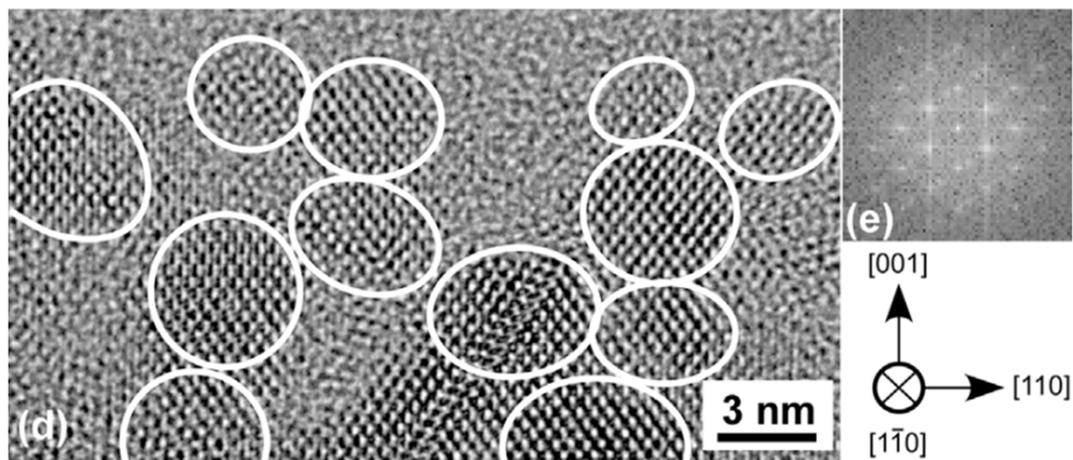
応用例2. ナノ結晶含有薄膜



Siナノ結晶連結構造の熱伝導率(例1)



CSN
(connected
Si nanodot)

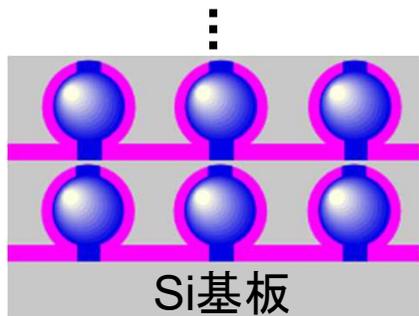
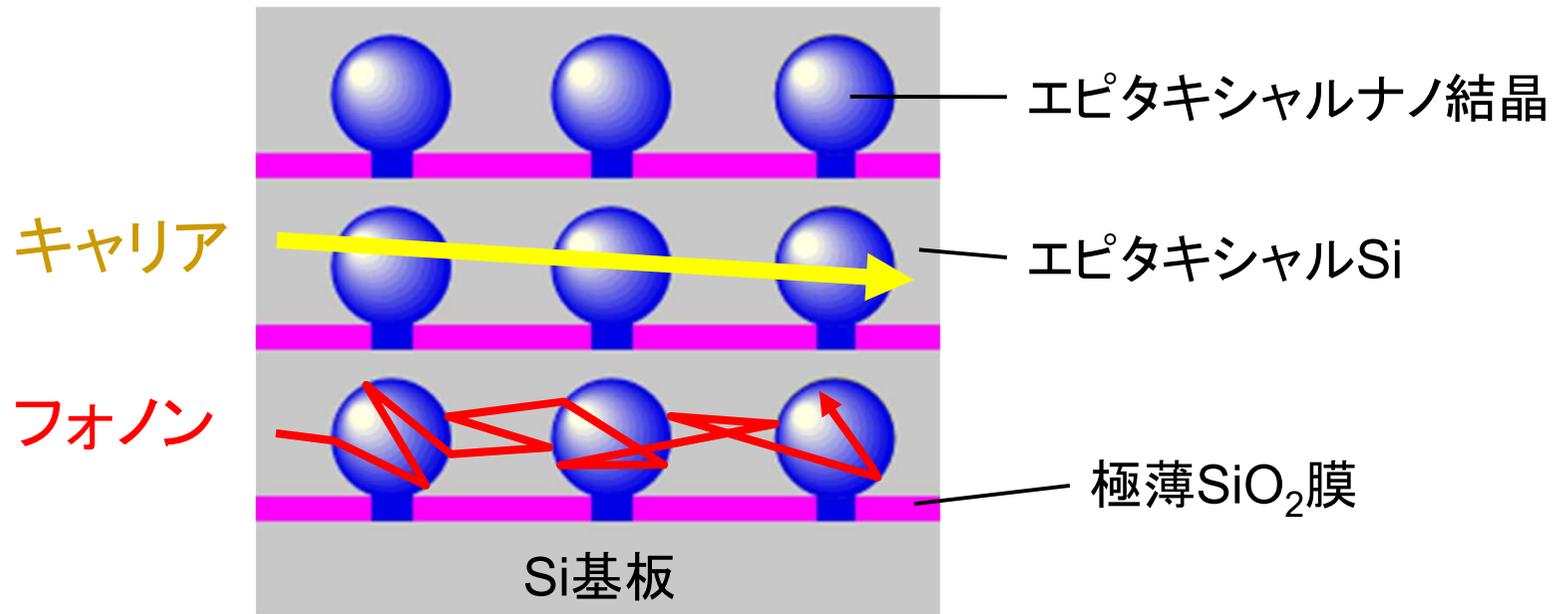


Yoshiaki Nakamura et al., Nano Energy 12, 845 (2015).

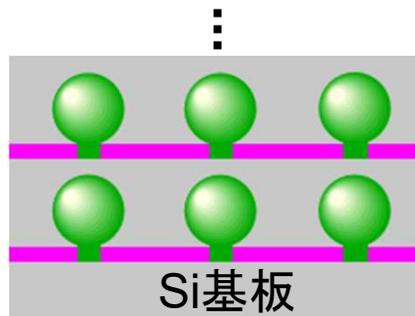
ナノ結晶連結構造の形成に成功
アモルファス限界に匹敵する κ を実現

ナノ結晶を用いた κ 低減の戦略(例2)

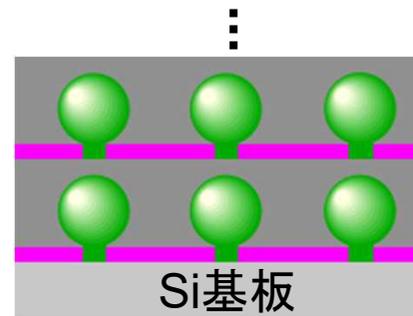
エピタキシャル成長+ナノ結晶により σ 維持しながら κ 低減



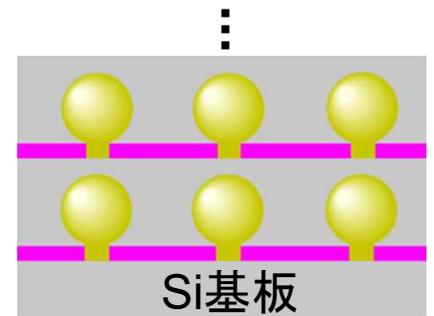
Siナノ結晶/Si



Geナノ結晶/Si

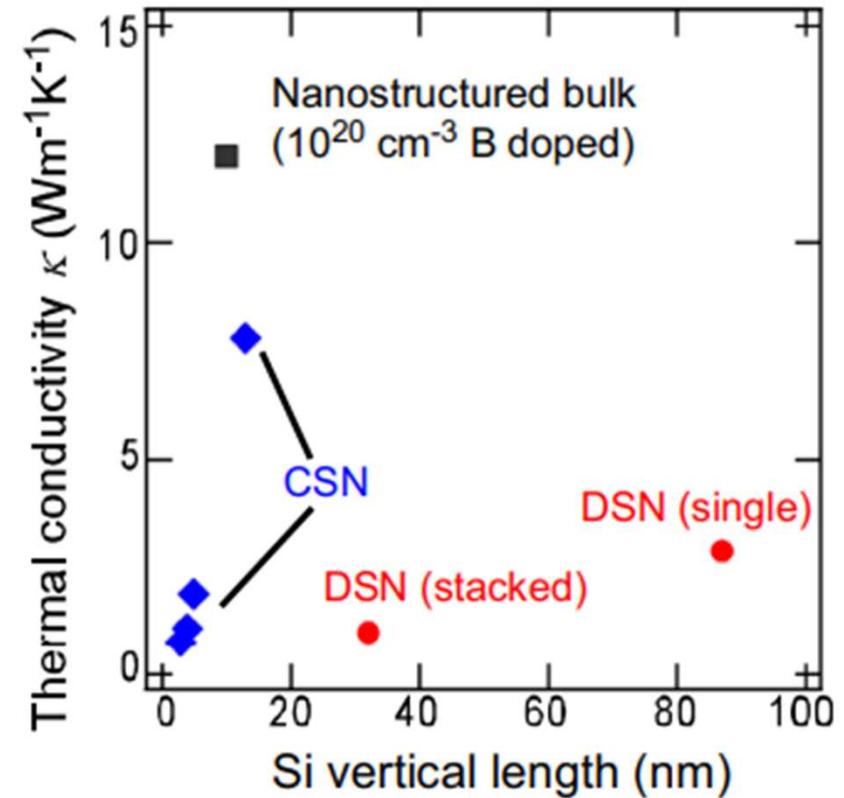
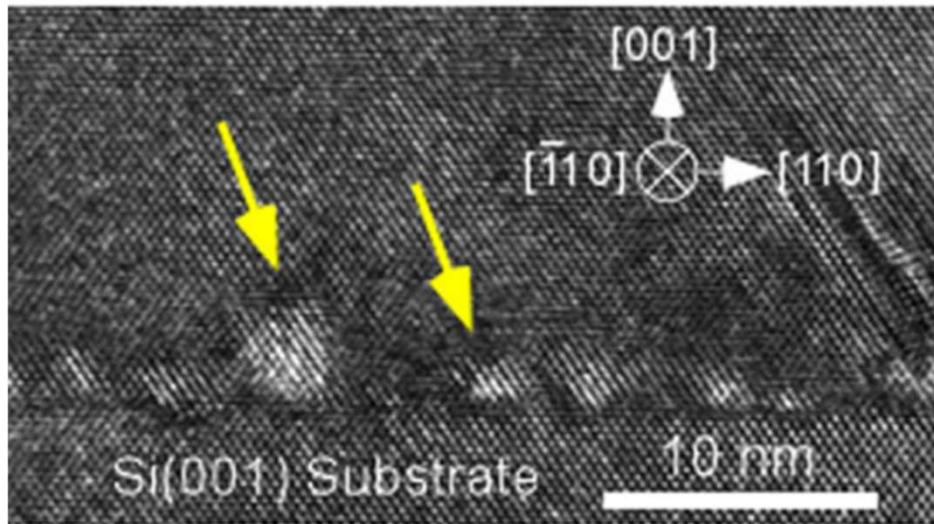
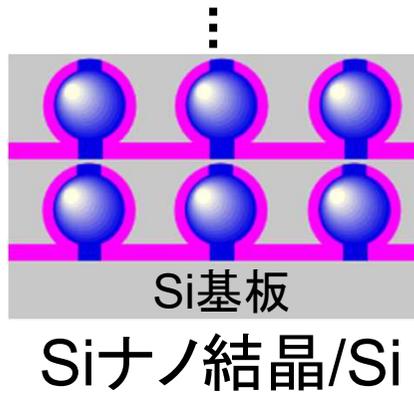


Geナノ結晶/SiGe



FeSi₂ナノ結晶/Si

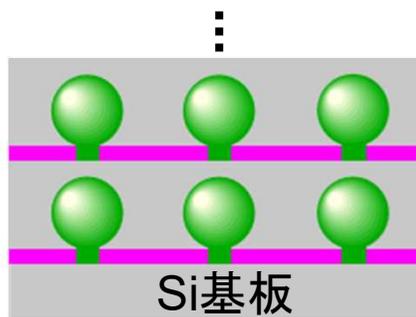
Siナノ結晶含有Si薄膜へのドーピング(2-1)



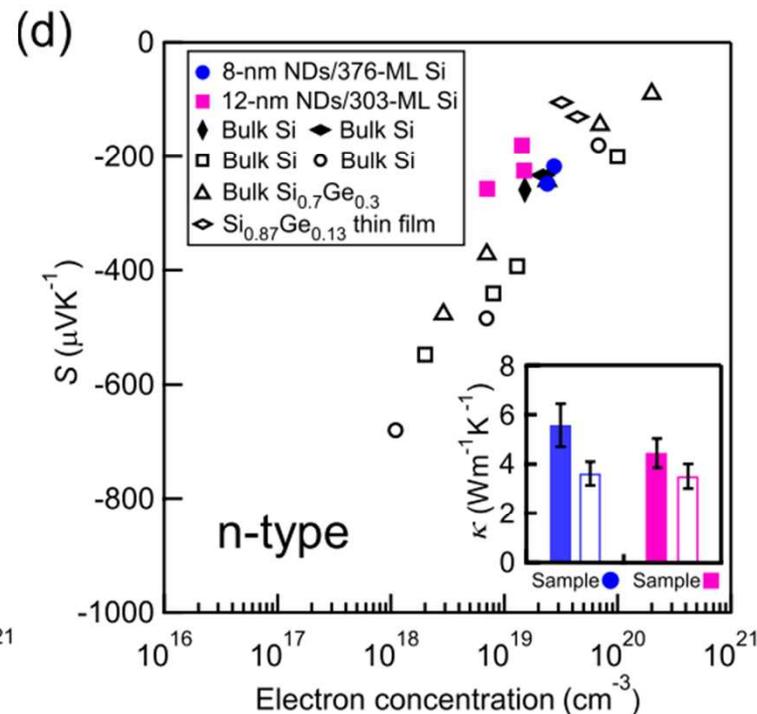
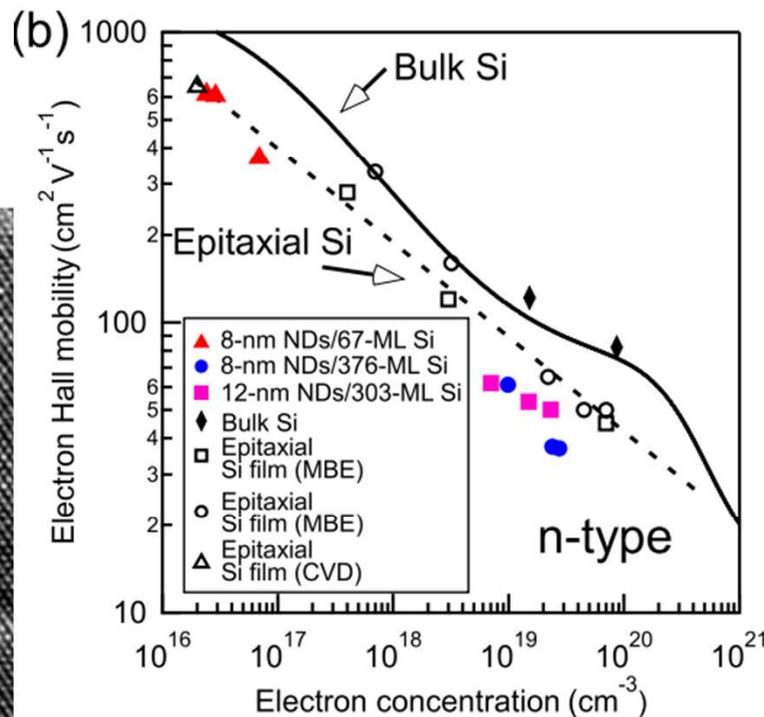
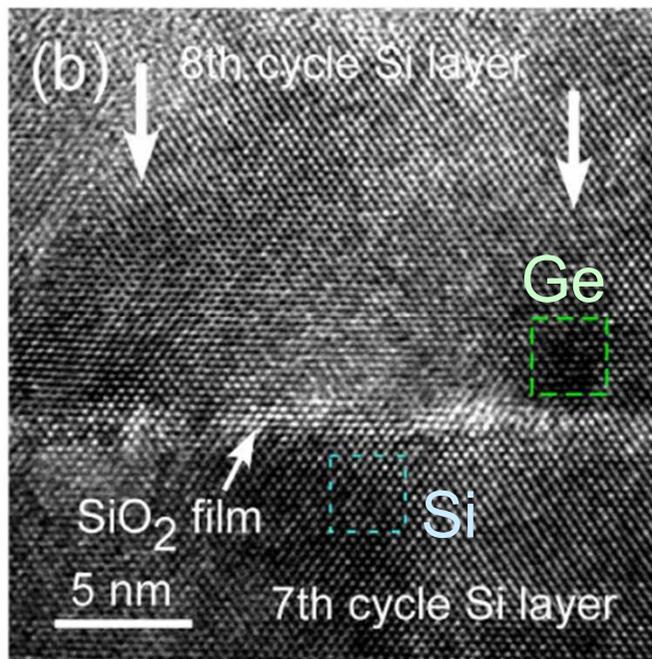
Tomohiro Ueda et al., Journal of Electronic Materials 45, 1914 (2016).

Siナノ結晶含有Si薄膜でもアモルファスSi並の低 κ

Geナノ結晶含有Si薄膜と熱電特性(2-2)

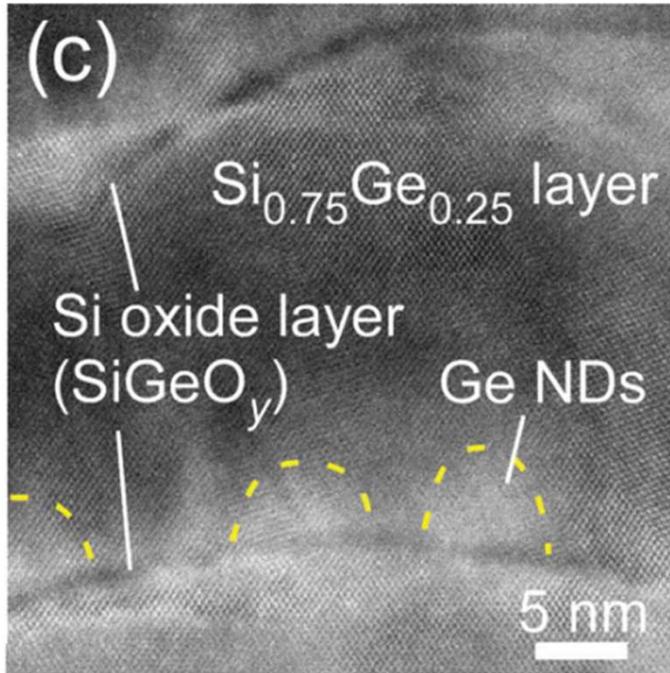
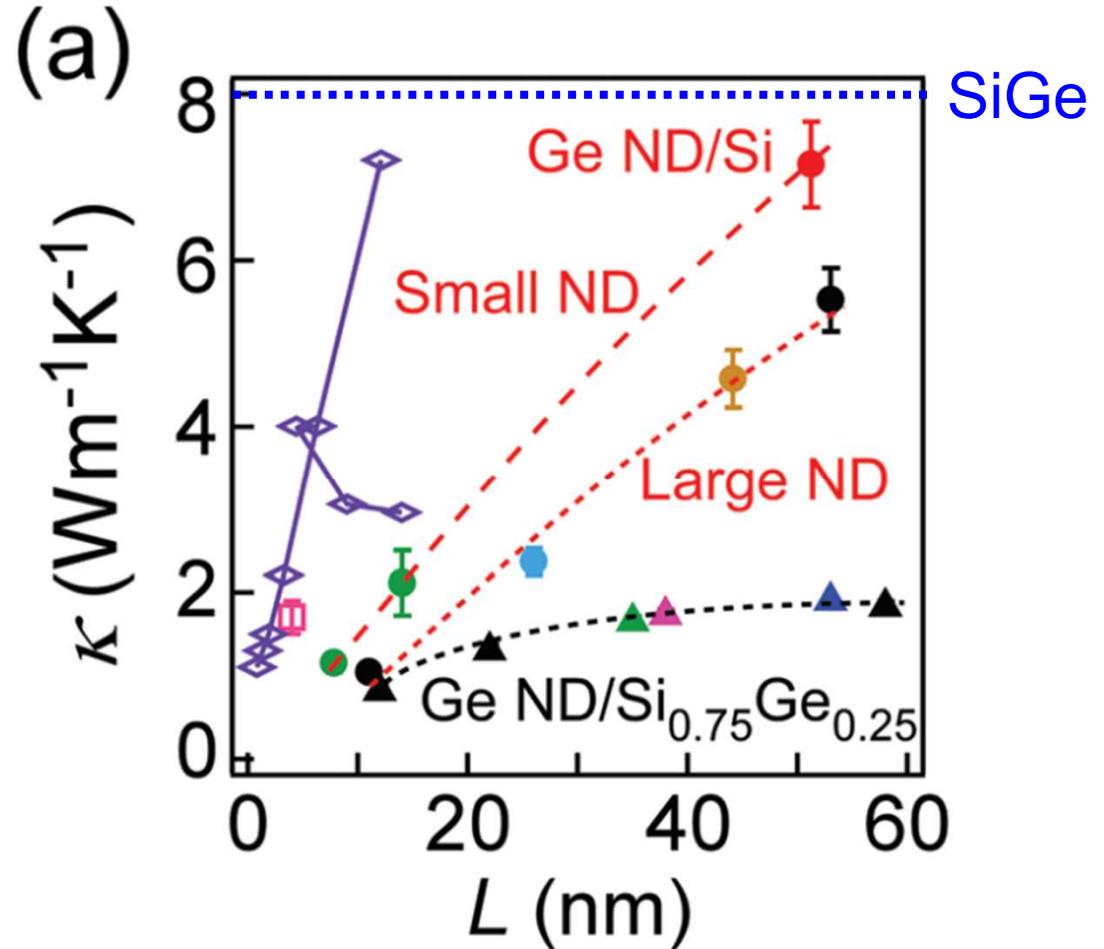
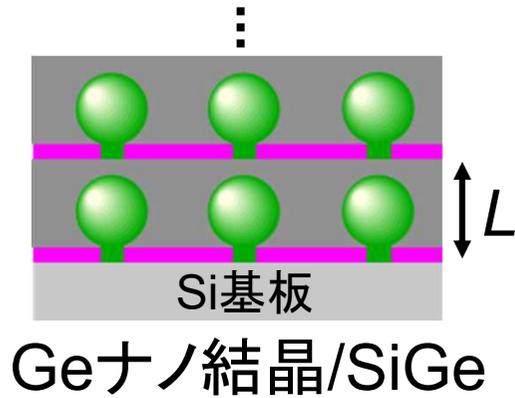


Geナノ結晶/Si



Shuto Yamasaka et al., Scientific Reports 6, 22838 (2016).

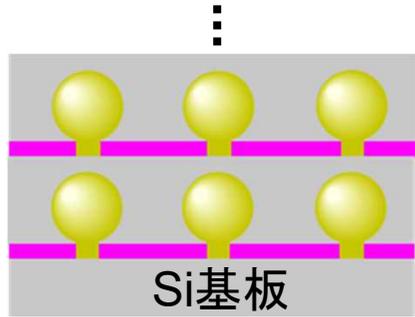
エピタキシャルSiとほぼ同じSと σ 、かつドーピング試料にて低 κ



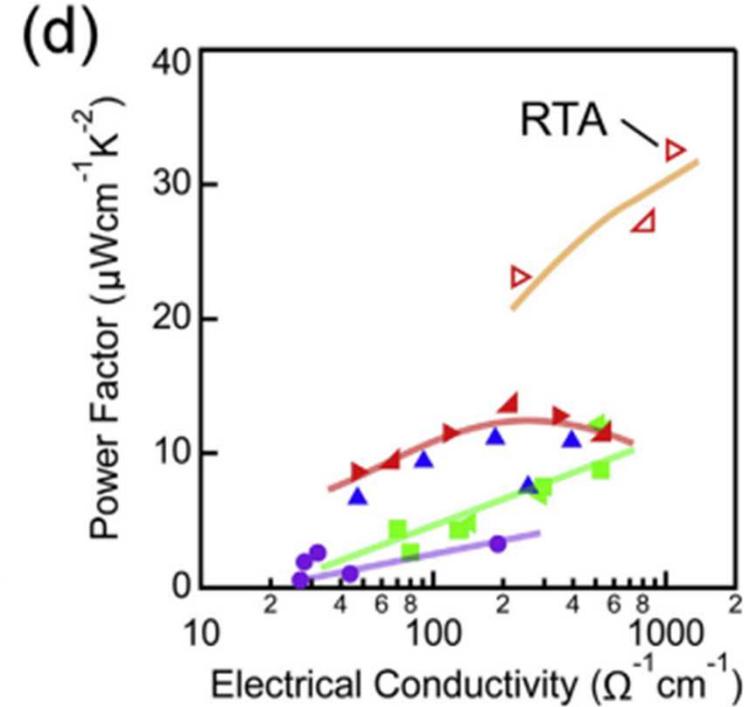
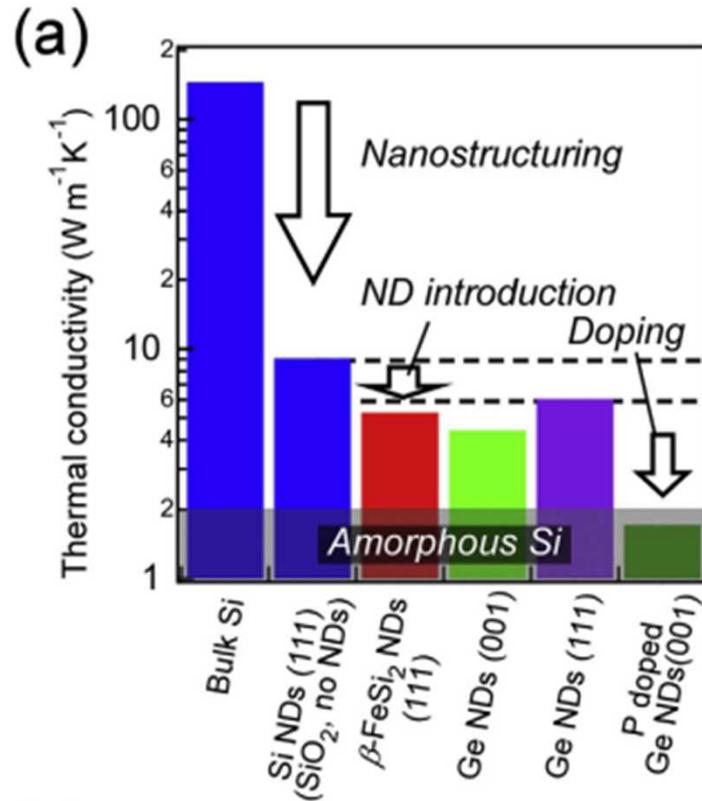
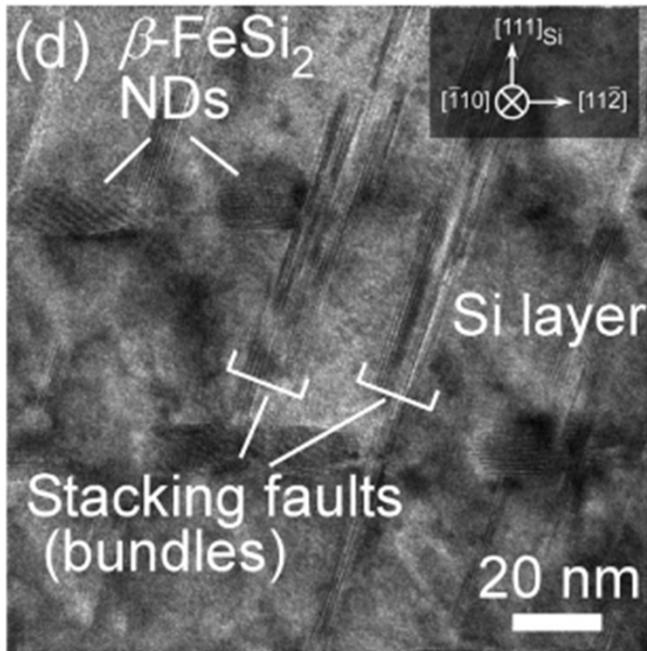
Tatsuhiko Taniguchi et al., *Nanoscale* 13, 4971-4977 (2021).

Geナノ結晶含有SiGeにて、さらなる低 κ 実現

ナノ結晶含有 FeSi_2 薄膜の高出力因子(2-4)



FeSi_2 ナノ結晶/Si



Shunya Sakane et al., Materials Today Energy 13, 56-63 (2019).

より環境低負荷な材料で他のナノ結晶含有薄膜よりも高出力因子 ($S^2\sigma$)

従来技術の κ との比較

	κ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)
本技術 (Siナノ結晶連結構造) ^[1]	0.78
本技術 (Geナノ結晶/SiGe薄膜) ^[2]	0.81
SK成長Geナノ結晶/SiGe超格子 ^[3]	1.5
多結晶Siフォノンニック結晶 ^[4]	4
ナノ構造導入バルクSiGe ^[5]	2.5
ナノ構造導入バルクSi ^[6]	12

ナノ結晶形成技術が低 κ 化に有効

[1] Yoshiaki Nakamura et al., Nano Energy 12, 845 (2015).

[2] Tatsuhiko Taniguchi et al., Nanoscale 13, 4971-4977 (2021).

[3] J. Appl. Phys. 115, 044312 (2014).

[5] Nano Lett. 8, 4670, (2008).

[4] Phys. Rev. B 91, 205422 (2015).

[6] Adv. Funct. Mater. 19, 2445, (2009).

極薄SiO₂膜を利用した、高密度なエピタキシャルナノ結晶形成技術を用いて、Si基板上に低 κ 高 σ のSi系熱電材料を製造する技術開発

- ・Si基板上に製造可能
- ・ナノ結晶によるフォノン散乱促進
- ・エピタキシャル成長による電気伝導率維持

→Si系の高性能熱電材料薄膜をSi基板上に製造可能

想定される用途

- センサ+熱電デバイスのワンチップ型
IoT用自立電源
- Siプラットフォーム上のナノ構造による
熱流制御材料

実用化に向けた課題と企業への期待

- ナノ結晶導入薄膜を用いたデバイスの作製プロセス開発
- ナノ結晶導入薄膜を用いたデバイスの高熱電変換効率化

本技術に関する知的財産権

- ・ 発明の名称 : 熱電材料及びその製造方法並びに
それをを用いた熱電変換モジュール
- ・ 出願番号 : 特願2013-543430、PCT/JP2013/63580
- ・ 出願人 : 国立研究開発法人科学技術振興機構
- ・ 発明者 : 中村芳明 他

お問い合わせ先

国立研究開発法人科学技術振興機構

知的財産マネジメント推進部 知財集約・活用グループ

TEL 03-5214-8486

e-mail license@jst.go.jp