

劣化しない高性能フレキシブル熱電薄膜を開発
～様々な IoT 機器に搭載可能な電源素子への応用に期待～

研究成果のポイント

1. 熱電変換素子として実用化されているシリコンゲルマニウムを、フレキシブルなプラスチック基板上に直接合成する技術を開発しました。
2. アルミニウムとシリコンゲルマニウムの「層交換」現象を利用することで、低温プロセスでありながら高い性能を持つ薄膜を実現しました。
3. 廃熱回収や IoT 機器の電源として広汎に利用できるフレキシブル熱電素子の実現が期待されます。

国立大学法人筑波大学数理物質系の都甲薫准教授、末益崇教授、同大学院数理物質研究科の草野欽太(博士前期課程2年生)、および産業技術総合研究所の山本淳研究グループ長らの研究グループは、無機材料を用いた高性能フレキシブル熱電薄膜の開発に成功しました。

あらゆるモノの状態を把握・制御できる無線センサネットワークは、IoT^{注1)}社会のコア技術とされています。そのセンサ用電源として、配線や電池交換を不要とする「熱電変換^{注2)}」の技術が急速に注目を集めています。中でもシリコンゲルマニウム(SiGe)混晶^{注3)}は、熱電変換材料としてトップクラスの変換効率(約10%)をもつ無機材料であり、惑星探査機用の電源として30年以上稼働してきた実績があります。もし、軽くて柔らかいプラスチックの上にSiGe膜を形成することができれば、あらゆるモノに設置可能なフレキシブル熱電変換素子の開発が期待されます。しかし、プラスチックは耐熱温度が低いため、優れたSiGe膜を直接合成することは困難とされてきました。

本研究では、アルミニウム(Al)層とSiGe層の「層交換^{注4)}」というシンプルかつ斬新なプロセスを用いることで、SiGeの結晶化に必要な温度を200℃以上低減し、プラスチック(ポリイミド:耐熱温度400℃)基板上にSiGe結晶層を直接合成することに成功しました。得られたSiGe膜は、膜中に含まれるAl原子により高い電気伝導度を持ち、熱電変換の性能指標となるパワーファクター^{注5)}は低温合成膜として最高レベルの値(約200 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$)を示しました。さらに、試料を湾曲させてもパワーファクターの低下は見られず、高いフレキシビリティを実証しました。過酷な環境にも耐えられる無機材料であるが故に劣化等の心配はなく、また合成法は簡便であることから、フレキシブル熱電変換素子の実応用に則した革新技術として期待されます。

本研究の成果は、2018年10月22日付「ACS Applied Energy Materials」誌に出版されました。

* 本研究は、JSTさきがけ(No. JPMJPR17R7)、旭硝子財団、および文部科学省科学技術人材育成費補助金(Nanotech CUPAL)によって実施されました。

研究の背景

あらゆるモノの状態を把握・制御できる無線センサネットワークは、IoT社会のコア技術とされています。そのような中、様々なモノに設置されたセンサの電源として、配線や電池交換を不要とする「熱電変換技術」の研究が活発化しています。特に、軽くて柔らかいプラスチック基板上に優れた熱電変換薄膜を形成することができれば、フレキシブルな熱電変換素子の開発につながります。プラスチック基板は耐熱温度が低いため、低い温度で製膜可能な有機半導体材料を用いた研究が国内外で行われてきました。しかしながら、有機材料は電気伝導度が低いため十分な熱電性能が得難く、また、熱による経時劣化が課題となっていました。

一方、シリコンゲルマニウム(SiGe)は、熱電変換材料としてはトップクラスの変換効率(約 10%)をもつ無機材料であり、惑星探査機用の電源として 30 年以上稼働してきた実績があります。しかし、Si と Ge は難焼結材であるため、バルク SiGe の作製プロセスは高コストであり、民生応用には至っていません。そこで、安価な基板上に SiGe を薄膜合成する研究が行われてきました。しかし、優れた熱電性能を得るために必要な不純物ドーピングの過程で、高いプロセス温度が必要となり、プラスチックなどの低耐熱基板上に高性能な SiGe 膜を合成することは困難でした。

研究内容と成果

本研究では、「層交換法」を利用することで、上記の問題を解決しました。層交換法は、任意の基板上に金属層、非晶質半導体層を順次堆積した後、熱処理を施すことで層の交換を誘起し、基板上に半導体結晶層を得る手法です。半導体層の結晶化に必要な温度を劇的に低減することが可能であり、プロセスが簡便である点も魅力です。本研究では、金属層をアルミニウム(Al)、非晶質半導体層を SiGe として層交換を誘起することにより、プラスチック(ポリイミド:耐熱温度 400 °C)基板上に SiGe 結晶層を直接合成することに成功しました(図 1)。

また、結晶化温度の低減のみならず、層交換で得られた SiGe 膜中には、固溶限相当の Al 原子(アクセプタ)が自己組織的にドーピングされることを明らかにしました。通常、ドーパントを電氣的に活性化させるには高温(>500°C)の熱処理が必要となりますが、層交換で合成した SiGe 膜は、低温プロセス(350 °C)であるにも関わらず 100%に迫る活性化率を示しました。これにより SiGe 膜の電気伝導度は向上し、熱電変換の性能指標となるパワーファクターは高い値(約 200 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$)を示しました(図 2)。プラスチック上に直接合成した熱電薄膜としては、最高レベルの値になります。さらに、試料を湾曲させてもパワーファクターの低下は見られず、高いフレキシビリティを実証しました(図 3)。過酷な環境にも耐えられる無機材料であるが故に劣化等の心配はなく、また合成法は非常にシンプルであることから、フレキシブル熱電変換素子の実応用に則した革新技術であると言えます。

今後の展開

本研究で合成したプラスチック基板上 SiGe 膜(50 nm)は、Al をドーパントとしているため、p 型半導体となっていますが、熱電変換デバイスの開発には、n 型半導体を形成する必要があります。また、センサ駆動に十分な出力を得るためには、より厚みのある SiGe 膜(数 μm)が必須となります。現在、伝導型の制御および厚膜化に向けた要素技術を構築するとともに、デバイス試作を進めています。さらに、本研究で構築した結晶成長の技術・知見は、SiGe に留まらず、その他の混晶半導体や化合物半導体など、様々な熱電変換材料への応用が期待されます。

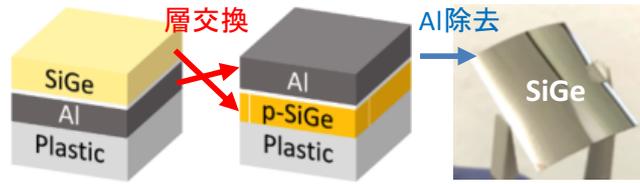


図 1. 層交換法の模式図(左)と、今回形成したプラスチック基板上 SiGe 膜の写真(右)。

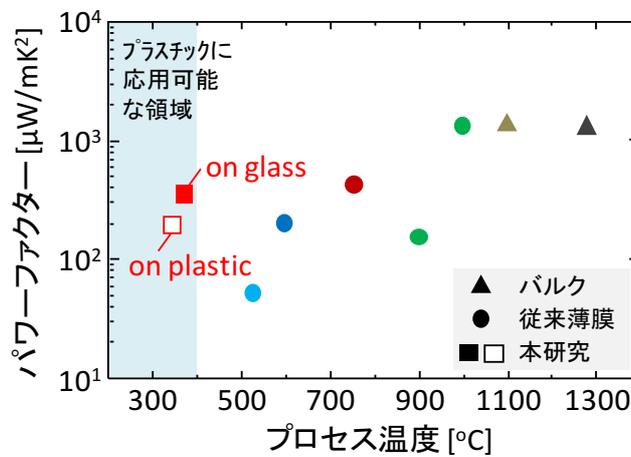


図 2. SiGe のパワーファクターとプロセス温度の関係。プロセス温度が低温でありながら、高いパワーファクターを維持していることが判る。また、プラスチック上に SiGe 膜を合成したのは本研究が初となる。

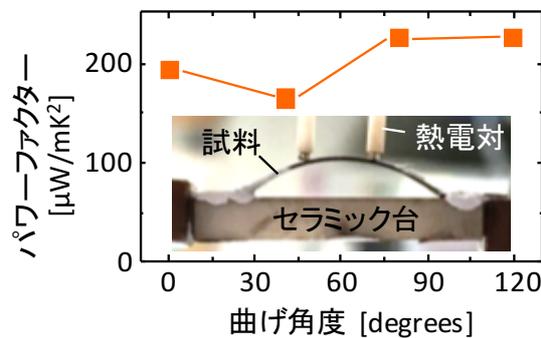


図 3. プラスチック上 SiGe 膜のパワーファクターと曲げ角度の関係。写真は曲げ角度 80° の測定の様子。曲げによるパワーファクターの劣化がなく、高いフレキシビリティを有することが判る。

用語解説

注1) IoT

モノのインターネット(Internet of Things)。モノがインターネット経由で通信することにより、あらゆるモノの状態を遠隔で把握・制御できる。その実現には、モノにセンサを設置することが必須となるが、センサ駆動用の電源の確保が課題となっている。

注2) 熱電変換

温度差によって起電力が生じるゼーベック効果を利用することで、熱から電力を得るクリーンなエネルギー変換。

注3) シリコンゲルマニウム混晶

シリコンとゲルマニウムの混晶半導体。高い熱起電力が得られることに加え、合金散乱により高い熱抵抗を持つため、熱電材料として古くから実用化されている。

注4) 層交換

金属層と非晶質半導体層の積層体を熱処理することで、拡散、固溶、析出のプロセスを経て層が交換し、任意の基板上に半導体結晶層が得られる手法。

注5) パワーファクター

ゼーベック係数の2乗と電気伝導率の積で表される、単位温度差当たりの発電電力。熱電変換素子の出力に関わる性能指標。

掲載論文

【題名】 Thermoelectric Inorganic SiGe Film Synthesized on Flexible Plastic Substrate
(フレキシブル・プラスチック基板上に合成された無機 SiGe 熱電膜)

【著者名】 Kinta Kusano, Atsushi Yamamoto, Mitsuki Nakata, Takashi Suemasu, Kaoru Toko

【掲載誌】 ACS Applied Energy Materials (DOI: 10.1021/acsaem.8b00899)

問合わせ先

都甲 薫 (とこう かおる)

筑波大学 数理物質系 准教授