

フラッシュ蒸着法による n 形ビスマステルライド系薄膜の生成*

高 尻 雅 之*¹, 白 川 寿 照*²
宮 崎 康 次*³, 塚 本 寛*³Fabrication of n-type Bismuth-Telluride Thin Films
by Flash Evaporation MethodMasayuki TAKASHIRI*⁴, Toshiteru SHIRAKAWA,
Koji MIYAZAKI and Hiroshi TSUKAMOTO*⁴ Department of Biological functions and Engineering, Kyushu Institute of Technology,
2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka, 808-0196 Japan

n-type bismuth-telluride thin films are fabricated by flash evaporation method. Effects of hydrogen annealing on the thin films are investigated for potential application in micro thermoelectric devices. The thin films are grown up to 1 μm on a glass substrate by flash evaporation method. The hydrogen annealing is carried out in the temperature range between 200–350°C on an atmospheric pressure. The electrical resistivity and Seebeck coefficient are measured at room temperature. Both the electrical resistivity and Seebeck coefficient are improved by the treatment of hydrogen annealing, then the power factor of the n-type bismuth-telluride thin film reaches 8.8 μW·cm⁻¹·K² at annealing temperature of 350°C. The structure of the thin films, which is composition and crystallinity, is studied by electron probe micro analyzer and X-ray diffraction pattern, respectively. The composition of bismuth-telluride thin films is relatively constant until higher annealing temperature. The X-ray diffraction patterns indicate that the crystallinity of the thin films is improved as higher annealing temperature.

Key Words: Flash Evaporation Method, Thermoelectrics, Seebeck Effect, Peltier Effect, Hydrogen Annealing, Bismuth-Telluride Thin Film

1. 結 言

ビスマステルライド系半導体は、熱電素子として室温付近で高い性能を持つ数少ない材料の一つであり、Seebeck効果を利用した熱電発電素子^{(1)~(3)}や、Peltier効果を利用した熱電冷却素子^{(4)~(7)}に利用されている。熱電素子の特徴は、可動部がなく故障を起こしにくいことや、フロンを使用せず加熱・冷却が行えるため、環境への負荷が小さいことである。しかし、熱電素子が使用されている製品は大きな市場を獲得しているとはいえない。その理由は主に二つ考えられる。第一は、熱電素子の性能がコンプレッサなどの代替の方法に比べて低いことである。熱電素子の性能を示す第一の指標は性能指数 Z であり、 $Z = \alpha^2 / (\rho \cdot \kappa)$ で示される。ここで α はゼーベック係数、 ρ は電気抵抗率、 κ は熱伝導率である。従来、物質の電気抵抗率は熱伝導率に反比例するため、どちらか一方の物性値のみを制御することは不可能であると思われていた。

しかし近年、物質の低次元化、例えば超格子構造を持った多層膜を製作することで、熱伝導率のみを制御できることがわかってきた^{(8)~(10)}。今後、このような構造を持つ熱電素子を利用することで、熱電素子の性能向上が期待されている。第二の理由は、熱電素子材料の微細化・形状に制約があるためである。熱電素子の製造方法は、始めに粉体を高温で加圧焼結、ダイシングを行い、その後、基板電極上にハンダ等を用いて組立てるのが通常である。しかし、この方法では製作できる素子サイズの微細化や形状の自由度に限界があり、熱電素子の応用の多様化を制約してきた。このような熱電素子の現状を打破するためのナノ構造化ならびに形状自由度の改善方法に、薄膜化技術が挙げられる。薄膜熱電素子の成膜方法には、フラッシュ蒸着法^{(11)~(14)}、スパッタリング法⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾、Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾、Molecular Beam Epitaxy (MBE)^{(19)~(21)}、Hotwall Epitaxy^{(22)~(24)}、Pulsed Laser Deposition⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾ などがある。このように数多くの成膜方法があるが、高価な装置が必要なことや、実用化に耐える物性を持った薄膜を生成できておらず、実用化にまで至っていないのが現状である。著者らは薄膜熱電素子の成膜方法として、フラッシュ蒸着法を採用して研究を行った。この

* 原稿受付 2006年5月1日。

*¹ 九州工業大学大学院生命体工学研究科 (☎ 808-0196 北九州
市若松区ひびきの2-4)。*² 学生員、九州工業大学大学院生命体工学研究科。*³ 正員、九州工業大学大学院生命体工学研究科。

E-mail: miyazaki@life.kyutech.ac.jp

成膜方法を採用した理由は、組成ずれが起こりにくく、装置および製造コストを低く抑えることが可能であることから、産業への展開に有利であると判断したためである。ただし、フラッシュ蒸着法は、真空中で粉体化した熱電素子材料を瞬時に蒸発させて基板上に薄膜を製作するため、薄膜の結晶化度が小さく、膜中応力が残留しているという問題点が存在する。このような問題点を解決する方法として、一般的に不活性ガスまたは窒素ガス中でのアニール処理が提案されているが、ビスマステルライド系合金中のテルルが優先的に蒸発するという問題が発生する⁽²⁷⁾。本研究では n 形ビスマステルライド系薄膜をフラッシュ蒸着法で生成し、水素ガスをアニール処理に使用することでテルルの優先的な蒸発を抑制し、薄膜の結晶性を向上させることで、n 形ビスマステルライド薄膜の性能向上を試みた。

2. 主な記号

Z : 性能指数 K^{-1}

α : ゼーベック係数 V/K

κ : 熱伝導率 $W/(m \cdot K)$

ρ : 電気抵抗率 $\Omega \cdot m$

3. 薄膜蒸着と薄膜評価

本研究で使用したフラッシュ蒸着装置 (ULVAC VPC-260) の概略を、図 1 に示す。チャンバ内部は、基板支持台、ヒータと粉体をヒータ上に導入するためのガイドから構成される。ヒータと薄膜を蒸着する基板との距離は 30 mm である。ヒータはタングステン製であり、粉体がヒータからこぼれ落ちないように、中心部に幅 50 mm × 10 mm、深さ 2 mm のくぼみ部が

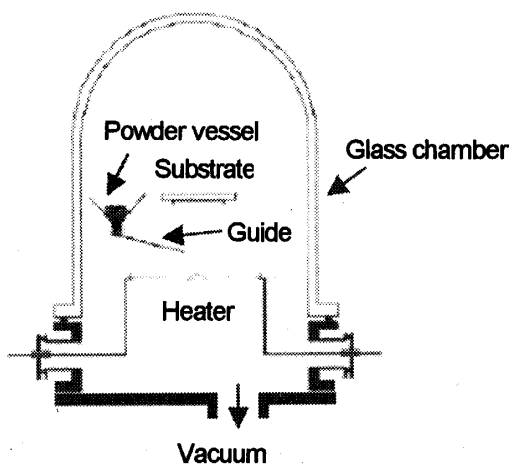


Fig. 1 Schematic diagram of a flash evaporation reactor

加工されている。ガイドはステンレス製で、粉体が滑りやすいよう、表面はテフロンコーティングが施されている。使用した原料粉体の平均粒径は約 20 μm であり、組成は $Bi_2Te_{27}Se_{0.3}$ + ドーパントである。基板にはコーニング 7059 ($\square 55 mm \times 25 mm$) を使用した。チャンバの真空排気には、ロータリポンプおよび N_2 トラップ付きの油拡散ポンプを用いた。内部の真空度が $1.4 \times 10^{-3} Pa$ に到達した時点でヒータに電流を 80 A 印加、ヒータを白熱させた。基板温度を 200°C まで加熱し、ガイドを通じて原料粉体 5 g をヒータくぼみ部に導入して粉体材料を蒸発させた。得られた薄膜の膜厚は約 1 μm であり、ほぼ均一な膜厚分布が得られることを、断面 SEM 観察の結果から確認した。

薄膜の評価として、電気抵抗率とゼーベック係数を室温大気中で測定した。電気抵抗率は 4 端子法で測定した。ゼーベック係数は、基板の両端に 1~5 K の温度差を与えたときに発生する熱起電力の傾きから算出した。アニールの効果を正確に把握するため、一つの成膜サンプルを $\square 25 mm \times 3 mm$ の小さな短冊上に切り、それぞれ異なる温度でアニール処理を行った。アニール処理には電気炉を使用した。水素ガスは大気圧下で、0.5 SLM の流量を炉内に供給した。アニール温度は 5°C/min で昇温し、200~350°C で 1 時間保持した。水素アニール処理後の薄膜の物性評価として、再度電気抵抗率とゼーベック係数を室温大気中で測定した。薄膜の構造解析には、Electron Probe Micro Analyzer (EPMA) による薄膜の元素組成の定量分析および面分析 (カラーマップ) と、X 線回折による結晶性の評価を行った。

4. 実験結果および考察

フラッシュ蒸着法で製作した n 形ビスマステルライド系薄膜のゼーベック係数は低く、電気抵抗率が高い結果となった (表 1)。このままでは熱電薄膜として使うことができないため、水素雰囲気中でアニールすることで、熱電性能の改善を図った。図 2 に水素アニール温度をパラメータとしたときの熱電特性を示す。アニール温度が 30°C のデータは、水素アニールを行っていない室温放置したサンプルである。このときの電気抵抗率は 3.1 $m\Omega \cdot cm$ である。水素アニール処理を 200°C で行うことで、電気抵抗率は 5.4 $m\Omega \cdot cm$ まで上昇した。さらにアニール温度を高めると、電気抵抗率は低下し、アニール温度が 350°C での電気抵抗率は 1.9 $m\Omega \cdot cm$ となり、アニール未処理のサンプルよりも小さくなった。ゼーベック係数のアニール温度

Table 1 Properties of n-type bismuth telluride thin films

	α [$\mu\text{V}/\text{K}$]	ρ [$\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$]	at %
n-type Bi_2Te_3 bulk	-200	1.5	Bi:40, Te:54, Se: 6
As grown thin film	-33.5	3.1	Bi:37, Te:59, Se: 4
Thin film annealed at 200°C	-152.1	5.4	Bi:34, Te:62, Se: 4
Thin film annealed at 300°C	-163.6	3.3	Bi:34, Te:58, Se: 8
Thin film annealed at 350°C	-129.5	1.9	Bi:38, Te:54, Se: 8

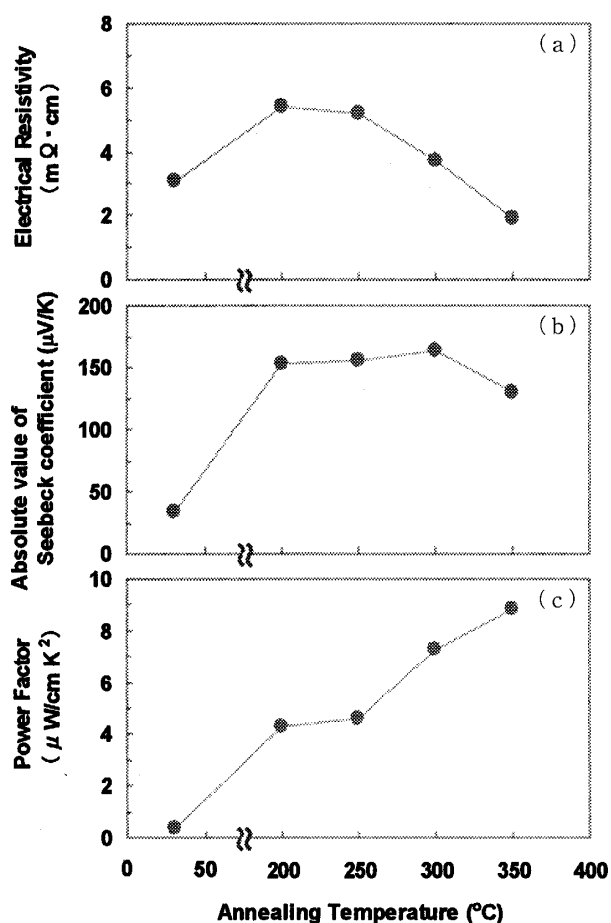


Fig. 2 Thermoelectric properties, electrical resistivity (a), Seebeck coefficient (b), and Power factor (c), for n-type bismuth-telluride compounds thin films as a function of hydrogen annealing temperature

依存性は、電気抵抗率のそれとは異なった。アニール未処理のサンプルのゼーベック係数が $33.5 \mu\text{V}/\text{K}$ と非常に小さい値であったのに対し、水素アニール処理を 200°C で行うことで、ゼーベック係数は $152.1 \mu\text{V}/\text{K}$ と大きく改善した。アニール温度が 300°C までは、ゼーベック係数はほぼ一定の値を示し、 350°C では $129.5 \mu\text{V}/\text{K}$ まで低下した。しかし、パワーファクタ

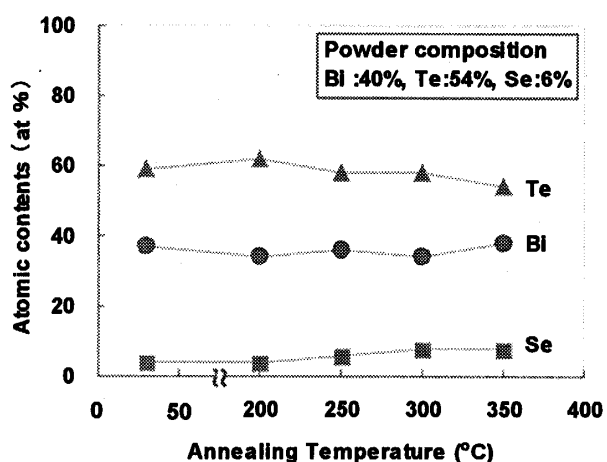


Fig. 3 Atomic contents of Bi, Te and Se for n-type bismuth-telluride compounds thin films as a function of hydrogen annealing temperature

(α^2/ρ) はアニール温度が 350°C のときに最大値 ($8.8 \mu\text{Wcm}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$) を示した。

n 形ビスマステルライド系薄膜の水素アニール温度をパラメータとしたときの、元素組成の定量分析結果を図 3 に示す。この分析結果は、膜全体の各元素組成の平均値を示したものである。原料粉体の組成が Bi:40 at%, Te:54 at%, Se:6 at% であるのに対し、水素アニールを行っていないフラッシュ蒸着薄膜 ($T=30^\circ\text{C}$) は、Bi:37 at%, Te:59 at%, Se:4 at% と組成ずれが観測された。フラッシュ蒸着法の特徴の一つは組成ずれが少ないことであるので、著者らの成膜方法について最適化が必要である。水素アニールの処理温度を高めることで Bi 量は増加傾向、Te 量は減少傾向であるが、この変化量はわずかであった。アニール未処理のサンプルと、 350°C アニール処理のサンプルの Te 量を比較した場合、その減少率 (350°C アニールサンプルの Te 量/アニール未処理サンプルの Te 量) は、6% であった。著者らはアルゴン雰囲気でも、アニール処理を同様な条件で実施した。そのときの

Te量の減少率は39%と、水素アニール処理に比べて6倍であった。このことからアニール処理に水素ガスを使用することで、テルルの優先的な蒸発を抑制することができたと考えている。

図4に、水素アニール温度をパラメータとした、n形ビスマステルライド系薄膜に含まれるビスマスの面分析結果を示す。アニール処理を行っていない薄膜では約50 μm の円状で、周囲とは色の異なった部分が複数見られる。これはビスマス成分が低くなっていることを示している。また、青い円状の部分はすべてのサ

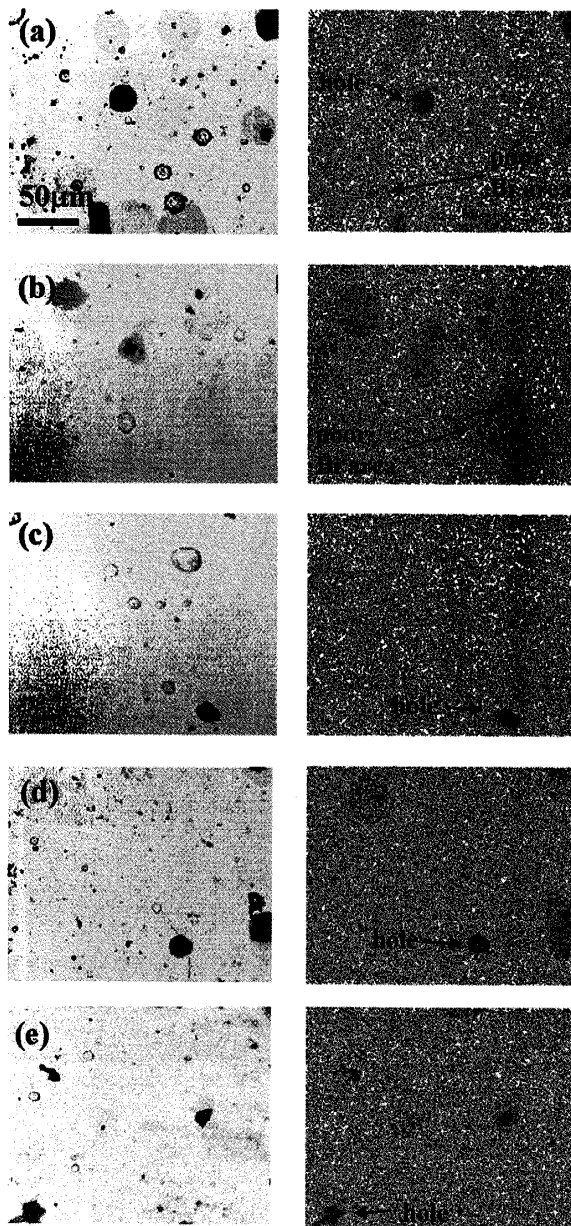


Fig. 4 Surface morphologies and composition maps of bismuth in n-type bismuth-telluride compounds thin films with as-grown (a), at hydrogen annealing temperature of 200°C (b), 250°C (c), 300°C (d), and 350°C (e)

ンプルで観測されているが、これは膜に開いた穴の部分であり、下地のガラス基板の信号を検出している。ビスマス成分が部分的に低くなっているのは、アニール処理を行っていないサンプルとアニール温度が200°Cのサンプルである。アニール温度が250°C以上のサンプルでは、ビスマス成分が部分的に低くなっている箇所は減少しており、ビスマスが膜全体に均一に拡散していると思われる。このほか、テルルやセレンについても面分析を行っており、ビスマスと同様な結果が得られた。

図5に、n形ビスマステルライド系薄膜の水素アニール温度をパラメータとしたときの、X線回折パターンを示す。回折角度が10°付近のブロードなピークがすべてのサンプルで観測されるが、これはビスマステルライド系薄膜のピークではなく、X線回折装置が示すバックグランド信号である。アニール未処理の薄膜では回折ピークの強度が小さく、結晶化度が小さい。アニール温度を高めることで回折ピーク強度が増加し、薄膜の結晶化が進んでいると考えられる。それと同時に、回折ピークの半値幅も狭くなっている。例えば、(10 10)の回折ピークでは、アニール未処理のサンプルの半値幅が0.34°であるのに対し、アニール温度が350°Cのサンプルでは半値幅は0.16°となり、アニール未処理のものに比べ、約半分の半値幅になってい

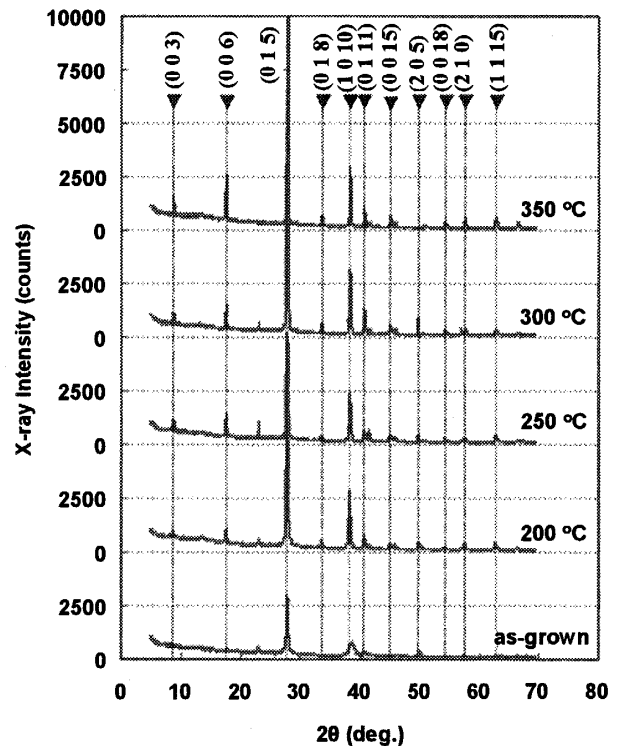


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of n-type bismuth-telluride compounds thin films

る。このように回折ピークの半値幅が小さくなる要因は、結晶粒の成長と膜中の応力緩和の可能性が考えられる。

ここで、n 形ビスマステルライド系薄膜の物性および構造における、水素アニール処理の温度依存性を考察する。水素アニール処理の温度依存性は、温度を三つの領域に分けることができる(第1領域: ~200°C未満, 第2領域: 200~300°C, 第3領域: 300°C以上)。

第1領域(200°C未満)では、電気抵抗率とゼーベック係数が同時に高くなる。図5の X 線回折パターンが示すように、アニール未処理のサンプルは、結晶化度が小さい薄膜である。この薄膜は高い欠陥密度を有することが推測される。欠陥がドナーとして働き、キャリア濃度を高めることで電気抵抗率が低くなり、さらにゼーベック係数を低く抑えていると思われる。200°Cでアニール処理することで、欠陥密度が減少してキャリア濃度が低くなる。この結果、電気抵抗率が上昇し、それと同時にゼーベック係数も増加したと考えられる。

第2領域(200~300°C)では電気抵抗率は低下するが、ゼーベック係数は 150 $\mu\text{V}/\text{K}$ 付近で安定している。元素の組成ムラが小さくなり、テルルの蒸発量も小さく薄膜の結晶化が進むので、電気抵抗率は小さく、ゼーベック係数は高い値を保つことができると考えられる。

第3領域(300°C以上)では、電気抵抗率はさらに低下するが、それとともにゼーベック係数も低下した。アニール処理に水素ガスを用いることで、テルルの優先蒸発を抑制できるが、300°C以上の高温では次第にテルルの蒸発が進んでいる(図3)。このことにより、薄膜の組成変化またはテルルが蒸発することで発生した欠陥が原因で、キャリア濃度が増加して電気抵抗率とゼーベック係数がともに低くなったと考えられる。

5. 結 言

本研究ではビスマステルライド薄膜をフラッシュ蒸着法で生成し、さらに水素アニール処理を行うことで n 形ビスマステルライド系薄膜の熱電特性を改善した。この要因を検討するため、EPMA による薄膜の元素組成の定量分析および面分析を行ったところ、水素アニールによる薄膜中の特定元素の優先的な蒸発が小さく、各構成元素の組成ムラも、アニール処理温度を高めることで改善できることが確認された。X 線回折による薄膜の結晶性の評価では、アニール温度を高めることで薄膜の結晶性が向上することが確認できた。

ビスマステルライド薄膜を生成するに当たり、原料粉体からの組成ずれを極力小さくすることや、サンプル間の熱電性能のばらつきを抑えることなど、フラッシュ蒸着法の成膜方法の最適化を図る必要はあるものの、通常アニール処理に用いられる窒素ガスや希ガスの代わりに水素ガスを用いることで、薄膜中の元素組成の均一化ならびに結晶性の改善が達成され、十分な熱起電力を持つ n 形ビスマステルライド系薄膜を得ることができた。

本研究に関してご支援いただいた(株)小松製作所研究本部・若井秀之所長、佐野精二郎技監、秋葉浩永主任研究員に感謝する。また、本研究の薄膜の評価・分析に協力していただいた(株)小松製作所・分析計測グループの方々に感謝する。

文 献

- (1) Kishi, M. et al., Micro-thermoelectric Modules and Their Application to Wrist-watches as an Energy Source, *Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics*, (1999-8), pp. 301-307.
- (2) Jacquot, A. et al., Modeling of On-membrane Thermoelectric Power Supplies, *Sensors and Actuators A*, Vol. 116, No. 3 (2004), pp. 501-508.
- (3) Matsubara, I. et al., Fabrication of an All-oxide Thermoelectric Power Generator, *Applied Physics Letters*, Vol. 78, No. 23 (2001), pp. 3627-3629.
- (4) <http://www.komatsu-electronics.co.jp/>
- (5) Zou, H. et al., Single Layer Polymer Electroluminescent Devices Incorporating New Electron Transport Materials, *Thin Solid Films*, Vol. 408, No. 1-2 (2002), pp. 270-274.
- (6) da Silva, L. W. and Kaviani, M., Micro-thermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 47, No. 10-11 (2004), pp. 2417-2435.
- (7) Volklein, F. et al., Modeling of a Microelectromechanical Thermoelectric Cooler, *Sensors and Actuators A*, Vol. 75, No. 2 (1999), pp. 95-101.
- (8) Hicks, L. D. and Dresselhaus, M. S., Effect of Quantum-well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Physical Review B*, Vol. 47, No. 19 (1993), pp. 12727-12731.
- (9) Venkatasubramanian, R. et al., Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-temperature Figures of Merit, *Nature*, Vol. 413 (2001), pp. 597-602.
- (10) Haman, T. C. et al., Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science*, Vol. 297 (2002), pp. 2229-2232.
- (11) Volklein, F. et al., Transport Properties of Flash-evaporated $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ Films I: Optimization of Film Properties, *Thin Solid Films*, Vol. 187, No. 2 (1990), pp. 253-262.
- (12) Nakagiri, Y. et al., The Development of Film-shaped Thermoelectric Materials for Thermoelectric Module, *Energy and Resources* (in Japanese), Vol. 16, No. 4 (1995), pp. 446-453.
- (13) Giani, A. et al., Micromachined Thermal Inclinator Based on Flash Evaporated $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3(\text{p})/\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}$

- Te_{2.7}(n) Thermocouples, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 107 (2004), pp. 94-98.
- (14) Miyazaki, K. et al., n-type Bi₂Te₃ Thin Film Fabrication by using a Flash Vapor Deposition Method, *Proceedings of the 3rd European Conference on Thermoelectrics*, (2005-8), pp. 116-118.
- (15) Noro, H. et al., The Thermoelectric Properties and Crystallography of Bi-Sb-Te-Se Thin Films Grown by Ion Beam Sputtering, *Journal of Applied Physics*, Vol. 73, No. 3 (1993), pp. 1252-1260.
- (16) Zhang, L. T. et al., Thermoelectric Properties of Zn₄Sb₃ Thin Films Prepared by Magnetron Sputtering, *Thin Solid Films*, Vol. 443, No. 1-2 (2003), pp. 84-90.
- (17) Venkatasubramanian, R. et al., MOCVD of Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ and Their Superlattice Structures for Thin-film Thermoelectric Applications, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 170, No. 1-4 (1997), pp. 817-821.
- (18) Giani, A. et al., MOCVD Growth of Bi₂Te₃ Layers using Diethyltellurium as a Precursor, *Thin Solid Films*, Vol. 315, No. 1-2 (1998), pp. 99-103.
- (19) Boyer, A. and Cisse, E., Properties of Thin Film Thermoelectric Materials: Application to Sensors using the Seebeck Effect, *Materials Science and Engineering B*, Vol. 13, No. 2 (1992), pp. 103-111.
- (20) Cho, S. et al., Antisite Defects of Bi₂Te₃ Thin Films, *Applied Physics Letters*, No. 75, No. 10 (1999), pp. 1401-1403.
- (21) Inoue, T. and Miyazaki, K., Molecular Deposition and Thermoelectric Evaluation of Bismuth Telluride Films, *Thermal Science and Engineering*, Vol. 7, No. 6 (1999), pp. 95-101.
- (22) Lopez-Otero, A., Hot Wall Epitaxy, *Thin Solid Films*, Vol. 49, No. 1 (1978), pp. 1-57.
- (23) Ferhat, M. et al., Comparative Studies between the Growth Characteristics of Bi₂Te₃ Thin Films Deposited on SiO₂, Si(100) and Si(111), *Journal of Crystal Growth*, Vol. 167, No. 1-2 (1996), pp. 122-128.
- (24) Ferhat, M. et al., Mechanisms of Spiral Growth in Bi₂Te₃ Thin Films Grown by the Hot-wall-epitaxy Technique, *Journal of Crystal Growth*, Vol. 218, No. 2-4 (2000), pp. 250-258.
- (25) Dauscher, A. et al., Pulsed Laser Deposition of Bi₂Te₃ Thin Films, *Thin Solid Films*, Vol. 280, No. 1-2 (1996), pp. 61-66.
- (26) Caylor, J. C. et al., Pulsed Laser Deposition of Skutterudite Thin Films, *Journal of Applied Physics*, Vol. 89, No. 6 (2001), pp. 3508-3513.
- (27) Shibata, I. and Nishide, T., Preparation and Thermoelectric Properties of Peltier Cooling Modules by Printing Processes, *Journal of Advanced Science*, Vol. 9, No. 3-4 (1994), pp. 183-187.