

R. F. マグネトロンスパッタリングにより成膜した Mg₂Si 膜の熱電特性評価

Thermoelectric properties of Mg₂Si film
Prepared by R. F. magnetron sputtering

鹿毛涼太¹⁾

指導教員 黒木雄一郎¹⁾, 研究協力者 井上裕之²⁾

- 1) サレジオ工業高等専門学校 機械電子工学科 電子セラミック研究室
2) 株式会社テックスイージー

近年、熱電デバイスは排熱を利用した発電など、多くの場所での活躍が期待されている。本研究はR.F. マグネトロンスパッタリングにより Mg₂Si を成膜し、熱電特性を評価することを目的とした。ガラス基板上に Mg₂Si をスパッタリングにより成膜し、ラマン散乱分光にて Mg₂Si の振動モードを確認した。また得られた薄膜試料を 300°C で熱処理することでバルクの約 1/3 (-150 μV/K@300°C) のゼーベック係数が得られた。

キーワード： Mg₂Si, 薄膜, スパッタリング, ゼーベック係数

1. 序論

熱電材料は熱エネルギーと電気エネルギーを相互変換する特性を持つ材料である。環境低負荷半導体であり毒性も極めて低い Mg₂Si は、中温度域 (300~600°C) での熱電変換デバイス材料として期待されている。また薄膜化により熱電デバイスのみならず、集積回路の形成や磁気センサー、精密温度センサーなど多くの技術に応用できる。そこで本研究では、R.F. マグネトロンスパッタリングにより Mg₂Si を成膜し、熱電特性を評価することを目的とした。

2. 実験方法

プレパレートガラス基板を 2-プロパノール中で 10 分間、超音波洗浄した。次に Mg₂Si 膜をスパッタリングにより堆積した。ターゲットには Mg₂Si のバルクと粉末を石英ガラスに敷き詰めたものを使用した。使用した粉末の XRD パターンを図 1 に示す。これまでに報告された Mg₂Si の XRD パターン[1] と一致し、すべてのピークに回折指数をアサインした。スパッタ装置のチャンバーを背圧 6.6 × 10⁻⁴ Pa 以下まで真空引きした後、Ar ガスを流入し、ガス圧を 4 Pa に設定した。スパッタ電力を 75 W に設定し、

プレスパッタ、本スパッタの順でスパッタリングを行った。プレスパッタは 30 min とし、本スパッタは 10 および 30 min とした。得られた薄膜試料について段差計を用いて膜厚を測定した。次に X 線回折 (株式会社リガク, RINT2500) とラマン散乱分光器 (光源 532nm 波数分解能 約 1.3 cm⁻¹/ch) により相同定を行った。さらに熱電特性評価装置 (アドバンス理工株式会社 ZEM-3) によりゼーベック係数を測定した。

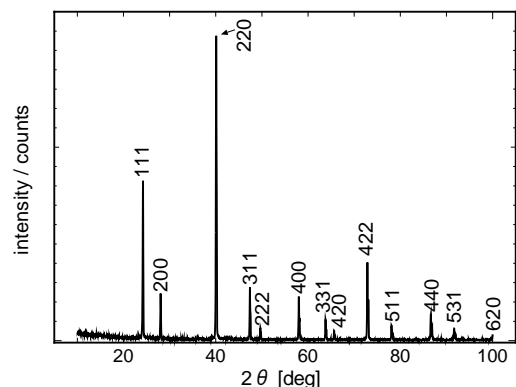


図 1 Mg₂Si 粉末の XRD パターン

3. 結果

膜厚測定の結果、スパッタレートは 0.01 μm/min (膜厚 100~300nm) であることがわかった。

次に薄膜試料のX線回折パターンを図2に示す。10および30minともにハローパターンを確認し、薄膜試料がアモルファスであることがわかった。

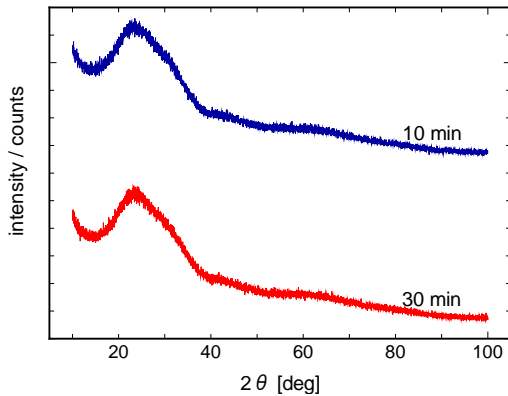


図2 XRDパターン

図3にラマン散乱分光器により振動解析を行った結果を示す。ターゲットに使用したMg₂Siバルクとスパッタリングした薄膜試料のラマンスペクトルの両方において、Mg₂Siに起因する257cm⁻¹のピーク[2]を確認した。表面が徐々に白くなっていたことから、298cm⁻¹のピークはMg(OH)₂に起因するものと考えられる[3]。バルクでこのピークが小さかったのは、スパッタされた薄膜試料に比べて比表面積が小さかったためだと考えられる。時間が経過した薄膜試料の表面は白く、目視で確認できるほどの変化があった。

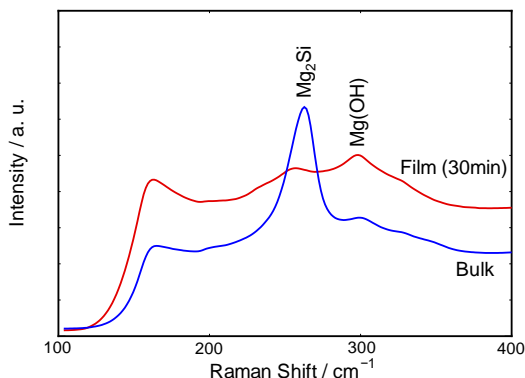


図3 ラマンスペクトル

図4に薄膜試料のゼーベック係数を示す。10、30minともに測定前は正の値を示したが、温度上昇に伴い負の値へ移行した。特に、30minの薄膜試料は大きく負の値に移行した。これは、

基板として用いたガラスの特性が大きく表れたものと考えている。更に温度を上昇したところ、300℃付近で2つの薄膜試料のゼーベック係数はほぼ同じ値(-150 μV/K)を示し、バルクで報告されている値(-500 μV/K[4])の約1/3となった。300℃で同じ値になったのは、アニール効果によるものと考えられる。また実線のように温度を下降させても、値に大きな差は見られなかった。

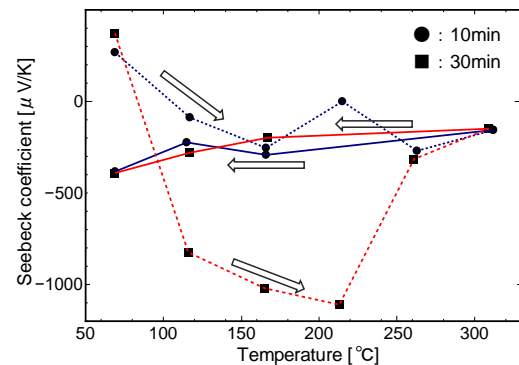


図4 温度変化に対するゼーベック係数の変化

4.まとめ

本研究では、R.F. マグネトロンスパッタリングによりMg₂Siを成膜した。X線回折の結果からはアモルファスであることを確認したが、ラマン散乱からはMg₂Siの振動モードを確認した。得られた薄膜試料を300℃で熱処理することでバルクの約1/3程度(-150 μV/K@300℃)のゼーベック係数が得られた。薄膜化により熱電デバイスの小型化、フィルム化が可能となる他、精密温度センサーなどへの応用も期待できる。

参考文献

- [1] ICDD #35-0773
- [2] 池畑 隆, Si基板Mgスパッタ膜のアルゴン雰囲気中アニール処理によるMg₂Si膜の合成, 第60回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集 p. 14 (2013).
- [3] Aslihan Suslu, *et al.*, Unusual dimensionality effects and surface charge density in 2D Mg(OH)₂, SCIENTIFIC REPORTS, 6, 20525 (2016).
- [4] J.Tani and H.Kido, Thermoelectric properties of Bi-doped Mg₂Si semiconductors, Physica B, 364, p. 218 (2005).