

ナノ構造 Si-Ge 熱電材料による 高感度サーモパイル赤外線センサ

Highly Sensitive Thermopile Sensors Using Nanostructured Si-Ge
Thermoelectric Materials

岳山 恭平*
Kyohei Kakuyama

廣瀬 光太郎
Kotaro Hirose

足立 真寛
Masahiro Adachi

竹内 恒博
Tsunehiro Takeuchi

木股 雅章
Masafumi Kimata

本論文ではナノ構造 Si-Ge 熱電材料を用いたサーモパイル赤外線センサの特性について報告する。サーモパイル赤外線センサは電力消費なく動作できる特長がある。一方で、低感度であることが短所であった。私達はこの感度を向上するため、低い熱伝導率と高いゼーベック係数*1が期待できるナノ構造 Si-Ge 熱電材料の開発に取り組んだ。ナノ構造 Si-Ge 熱電材料は、従来の Si-Ge 結晶と比較して、1/8 倍の低い熱伝導率 (0.8W/(m·K)) と 2.8 倍のゼーベック係数 (330 μ V/K) を示し、それをを用いることで、サーモパイル赤外線センサの高感度化が期待できる。実際に、本材料を応用したサーモパイル赤外線センサは雰囲気圧力 1×10^{-1} Pa 以下にて 1200V/W を示し、高感化を実現した。

This paper reports on the characteristics of a thermopile infrared sensor using nanostructured Si-Ge thermoelectric materials. While thermopile infrared sensors have the advantage of operating without power consumption, they have low sensitivity. To address this limitation, we have developed nanostructured Si-Ge thermoelectric materials that are expected to have a low thermal conductivity and a high Seebeck coefficient. With a thermal conductivity of 1/8 (0.8W/(m·K)) and a Seebeck coefficient 2.8 times higher (330 μ V/K) than that of conventional Si-Ge crystals, the nanostructured Si-Ge thermoelectric materials are expected to enhance the sensitivity of the thermopile infrared sensor. The thermopile infrared sensor using these materials achieved a sensitivity of 1200 V/W at pressures below 1×10^{-1} Pa, demonstrating high sensitivity.

キーワード：サーモパイル赤外線センサ、熱電材料、ナノ構造、Si-Ge、高感度

1. 緒言

赤外線センサの用途は、COVID-19 の蔓延によって注目されている非接触体温測定だけでなく、産業、民生、学術分野におけるセキュリティ、軍事活動、資源探査、ガス検出、建築構造物診断、車両、消防、医療など、広い範囲に広がっており、赤外線センシング技術の重要性は高くなっている。特に、3~14 μ m の中波長および長波長の赤外線を検出すれば、人の体温を検知できるだけでなく NOx などの有害ガスの検出も可能であるため、この領域の赤外線センシング技術が重要視されている。

赤外線センサの検出方式は量子型と熱型の2種類に大別されている^{(1)~(5)}。量子型は極めて高い感度を持つ特長を有するが、半導体材料の持つバンドギャップ*2を超えたエネルギーの赤外線吸収により電子を励起させて赤外線を検出する方式であるため、検出可能な赤外線の波長が限定される。また、原理上、冷却機構が必須であり、システムが大型化し、コストは高くなる。さらに検出器の材料は HgCdTe などの化合物半導体が主に使われており、有害かつ高価であることも問題である。

熱型はサーモパイル^{(3), (6), (7)}、ボロメーター⁽⁵⁾、ダイオード⁽⁸⁾、焦電⁽⁹⁾の4種類に分けられている。いずれにおいても、量子型と異なり、冷却機構が不要のため、低コスト化

が可能である。しかし、応答速度が遅く、感度が低いという短所がある。私達は熱型赤外線センサの中でも電力を消費することなく動作が可能なサーモパイル赤外線センサの感度を向上できれば、将来的にモバイル機器への搭載が期待できると考え、材料開発に取り組んだ。本論文では、まず初めに、ナノ構造 Si-Ge 熱電材料^{(10), (11)} に関して説明した後、それを応用して開発したサーモパイル赤外線センサの特性を示す。

2. サーモパイル赤外線センサの作製プロセスとその動作原理

試作したサーモパイル赤外線センサの模式図を図1に示す。サーモパイル赤外線センサは Si 基板上に SiN や SiO₂ で構成される支持膜を形成した後、n 型および p 型熱電材料を π 型に配置した。さらに、熱電材料の上に赤外線を吸収し熱に変換する赤外線吸収膜を成膜した。その後、基板への熱の流出を抑制するために、基板を裏面からドライエッチングにて薄層化した。

赤外線吸収膜が照射された赤外線を吸収すると、温接点のあるセンサの中心部分の温度が上昇する。一方、冷接点は基板側に形成されているため、温度がほぼ変化しないの

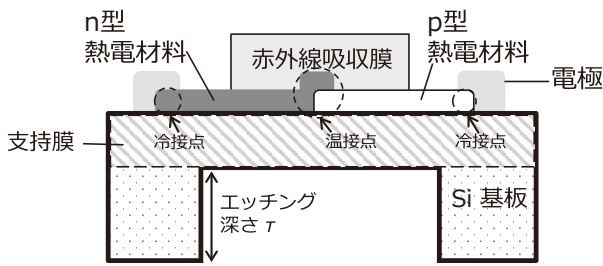


図1 サーマピルセンサの断面図

で、両接点間に温度差ができ、その結果、熱電対の両端に電圧が発生する。n型とp型の熱電材料のペアを直列に接続することで、各ペアで発生した熱起電力の総和を得ることができる。サーモピル赤外線センサの感度 S_V は以下の式で表される（後述するが、ここでは簡易化のため、放射による熱伝達の影響はないと仮定して考えている）。

$$S_V \approx N (\alpha_p - \alpha_n) R_{th} \propto (\alpha_p - \alpha_n) / \kappa_{th} \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここで N は熱電材料の対数、 α_p 、 α_n は、それぞれp型、n型の熱電材料のゼーベック係数、 R_{th} はサーモピル赤外線センサの熱抵抗、 κ_{th} は熱電材料の熱伝導率である。 R_{th} は SiO_2 や SiN で構成される支持膜と熱電材料の熱伝導率によって決まるが、おおよそ熱電材料の熱伝導率 κ_{th} に反比例する。そのため、感度の高いサーモピル赤外線センサを実現するためには、熱電材料の低い熱伝導率と高いゼーベック係数を両立する必要がある。

3. ナノ構造Si-Ge熱電材料

3-1 ナノ構造による熱伝導率の低減

私達は低い熱伝導率と高いゼーベック係数を両立するナノ構造Si-Ge熱電材料を開発した。ここでは、まず、熱伝導率を低減させた方法を説明する。

熱電材料の熱伝導率 κ_{th} は、電子による熱伝導率 κ_{ele} とフォノンによる熱伝導率 κ_{lat} を用いて、以下の式(2)で表される⁽¹²⁾。

$$\kappa_{th} = \kappa_{ele} + \kappa_{lat} \quad \dots\dots\dots (2)$$

κ_{ele} の低減には、材料中の電子の輸送を抑制すればいいが、その方策ではサーモピル赤外線センサの電気抵抗が増大してしまう。そこで私達は、 κ_{ele} でなく、 κ_{lat} に注目し、この低減を試みた。一般的に κ_{lat} を低減するには、熱を輸送するフォノンを材料内に形成したナノ構造で散乱させる手法があり^{(10)~(15)}、超格子⁽¹³⁾やナノワイヤ⁽¹⁴⁾、量子ドット⁽¹⁵⁾といった構造を活用した研究がなされている。私達は、アモルファス構造を有する熱電材料を熱処理する

手法により、アモルファス構造を有する母相内にナノ結晶を析出させた。このナノ構造によりフォノン散乱を増大させ、格子熱伝導率を大幅に低減させた⁽¹⁶⁾。本手法は他手法と比較して、簡易な熱処理だけでナノ構造の占める体積を増加させることができ、生産性に優れる手法である⁽¹⁷⁾。実際に作製したナノ構造Si-Geの断面TEM像を図2に示す。白い破線で囲んだ原子の規則的整列が認められる領域がナノ結晶であり、その外側はアモルファス構造の母相である。

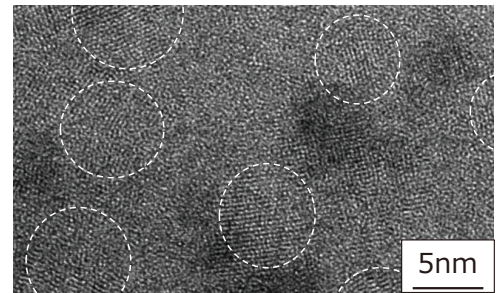


図2 ナノ構造Si-Ge熱電材料の断面TEM像

図3にナノ構造Si-Ge熱電材料における熱伝導率のナノ結晶粒径依存性を示す。ナノ構造Si-Geでは、平均粒径を5nm以下にすることで、 $1W/(m \cdot K)$ 以下の小さな熱伝導率が得られ、従来の単結晶Si-Geの熱伝導率と比較すると1/8倍まで低減できている^{(10)~(12)}。

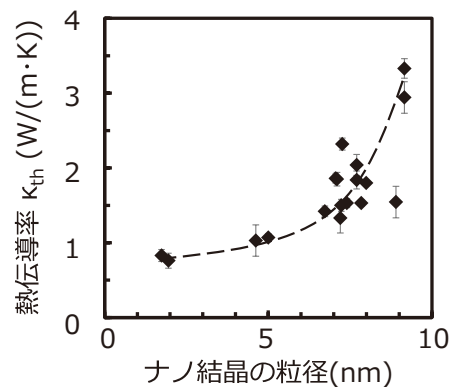


図3 ナノ構造Si-Ge熱電材料における熱伝導率のナノ結晶粒径依存性

3-2 共添加によるゼーベック係数の向上

次に、ナノ構造Si-Ge熱電材料のゼーベック係数を向上させた方法を説明する。ゼーベック係数は、材料中の電子の持つエネルギーに依存することが分かっており、特

にフェルミ準位 E_F 近傍 $\pm 5k_B T$ 以内のエネルギーの持つ電子を制御することが重要である^{(18),(19)}。ここで k_B はボルツマン定数を、 T は温度を示している。電子構造を制御するために2つの元素を材料に添加する共添加技術を採用した^{(18),(19)}。共添加の役割は2つあり、1つ目はエネルギー幅の狭い不純物準位をバンド端近傍に形成させること、2つ目は新規準位近傍にフェルミ準位を調整することである。まず、所望の新規準位を形成可能な元素を第一原理計算により試算した。その結果、Au を数 at.% 添加することが有効であることがわかった⁽¹⁸⁾。また、フェルミ準位の調整には Si や Ge と置換可能な B を採用した。実際に、Au と B を共添加した試料を作製し、評価したところ、低い熱伝導率は維持したまま、ゼーベック係数が単結晶 Si-Ge の 2.8 倍である $330 \mu\text{V/K}$ まで向上することを確認できた⁽²⁰⁾。

4. 他材料との比較

サーモパイル赤外線センサに用いられている従来の熱電材料 (Al, poly-Si, Bi, Sb, Si-Ge) とナノ構造 Si-Ge 熱電材料の室温特性を比較した結果を図4に示す^{(21)~(24)}。図中の破線は、サーモパイル赤外線センサが比較的な簡易な同一構造であると仮定した時に算出される感度の期待値を示している。従来材料と比較して、ナノ構造 Si-Ge 熱電材料は熱抵抗率とゼーベック係数が飛躍的に向上していることがわかる。本材料をサーモパイル赤外線センサにおいて適用した場合、従来材料の10倍以上である感度 1000V/W 以上が期待できる。

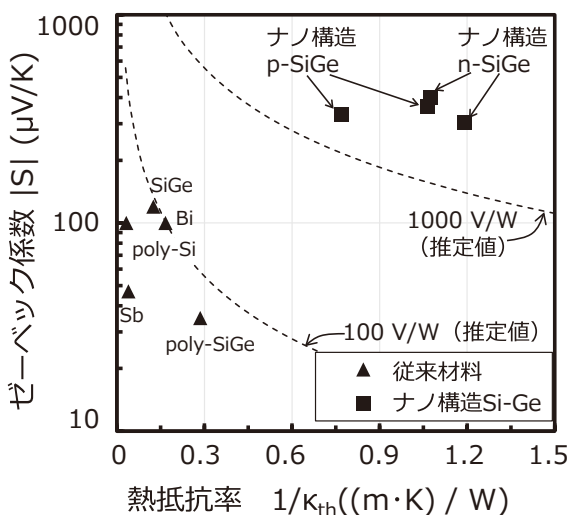


図4 サーマパイル赤外線センサに用いられる熱電材料の室温特性の比較 (破線は同一構造にて想定されるセンサの感度の推定値)

5. 気体への放熱による感度への影響

5-1 熱経路の解析およびその定式化

従来の熱電材料と比較して、低い熱伝導率を持つ熱電材料を用いる場合には、赤外線を吸収し発熱する赤外線吸収膜から周囲への放熱によるセンサの感度低下を無視できない。そのため、ナノ構造 Si-Ge 熱電材料の高いポテンシャルを引き出し、高感度なサーモパイル赤外線センサを実現するには赤外線の吸収により発生した熱が放熱しないように制御する必要がある⁽²⁵⁾。ここではまず、サーモパイル赤外線センサの熱の経路を考慮した物理モデルを紹介する。

図1に示すように、赤外線吸収膜で吸収された熱は、熱電材料や支持膜、周囲への放射、センサ周りに存在する気体の3つの経路で流れる。それぞれの経路における熱コンダクタンス^{*3}を G_{sup} , G_{rad} , G_{gas} とすると、以下の式 (3) ~ (6) のように表記できる^{(25),(26)}。

$$G_{gas} = \frac{\kappa_{gas}(p) \times A_d}{\tau} \dots\dots\dots (3)$$

$$G_{rad} = 4 \times \sigma_{sb} \times A_d \times T_d^3 \dots\dots\dots (4)$$

$$G_{all} = G_{sup} + G_{gas} + G_{rad} = \frac{1}{R_{th}} \dots\dots\dots (5)$$

$$\kappa_{gas} = \frac{\kappa_0 + \kappa_{flow}}{1 + \frac{7.6 \times 10^{-5}}{p \times \frac{\tau}{T_d}}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで κ_{gas} は対流を考慮した気体の実効的な熱伝導率、 p は圧力、 τ はエッチング深さ、 A_d は検出器の面積、 σ_{sb} はステファン・ボルツマン定数、 T_d は受光部の温度、 κ_0 は大気の実効的な熱伝導率、 κ_{flow} は対流による実効的な熱伝導率である。 G_{all} はサーモパイル赤外線センサのトータルの熱コンダクタンスであり、サーモパイル赤外線センサの感度はこの G_{all} に反比例する。 G_{all} の構成要素の多くはセンサの構造に起因しているが、同一構造において感度を向上させるには G_{gas} を低減することが必要であり、そのためにはセンサの周囲の気体圧力を減少させる、すなわち、真空中に近づけることが求められる。

5-2 高真空度による高感度の実証

前節の物理モデルの検証のため、サーモパイル赤外線センサを真空装置の中に入れて、赤外線を照射したまま、装置内の圧力を変化させながら、センサの出力電圧を測定した。実験値と式 (3) ~ (6) から求まる計算値を比較した結果を、図5に示す。実測値と計算値は良い一致を示している。圧力が $1 \times 10^2 \text{Pa}$ を下回るとセンサの感度は増加をはじめ、 $1 \times 10^1 \text{Pa}$ 以下において 1200V/W に到達した。このように、サーモパイル赤外線センサに適合するように物性を改質したナノ構造 Si-Ge 熱電材料を用いることで高感度なサーモパイル赤外線センサが実現可能であることを実証できた。

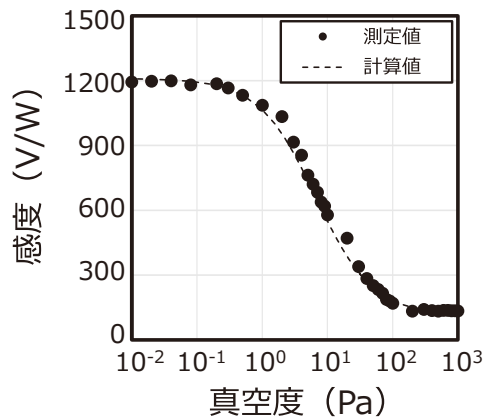


図5 サーマピル赤外線センサにおける感度の真空度依存性

6. 結 言

本論文では従来のSi-Ge結晶と比較して、1/8倍の低熱伝導率 ($0.8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) と2.8倍の高ゼーベック係数 ($330\mu\text{V}/\text{W}$) を持つ、ナノ構造Si-Ge熱電材料を用いて、高感度が期待できるサーモピル赤外線センサを作製した。このセンサの感度は雰囲気圧力が $1 \times 10^{-1}\text{Pa}$ 以下において、 $1200\text{V}/\text{W}$ にまで到達した。今回は、材料の物性検証のため、単純な構造のサーモピル赤外線センサにて開発を進めたが、より高性能なセンサを開発するためには、材料だけでなくセンサ構造の改良が必要である。例えば、アレイセンサで用いられる支持構造や赤外線吸収膜面積を増加できる傘構造の適用⁽²⁷⁾、支持膜の薄層化、支持膜や熱電材料へのフォノンニック結晶の導入⁽²⁸⁾、⁽²⁹⁾、などが候補として挙げられ、開発の検討を進めている。

7. 謝 辞

本研究開発を進めるにおいて、防衛大学の岡本教授から多大なご助言を頂きました。感謝申し上げます。

用語集

※1 ゼーベック係数

材料全体の温度差に応じて発生する電圧の大きさを示す指標。値が大きいほど、高感度なサーモピルセンサの実現が期待できる。

※2 バンドギャップ

結晶中における伝導帯と価電子帯のエネルギー差のこと。材料固有であり、バンドギャップの大きさを利用して、特定の波長で発光や吸光させるような光デバイスなどに活用されている。

※3 熱コンダクタンス

熱抵抗の逆数であり、熱の流れやすさを示す。

参 考 文 献

- (1) A. Rogalski, and K. Chrzanowski, in *Infrared Devices and Techniques*, 2nd ed. (Optoelectronics Review, 2002), pp. 111-136
- (2) A.W. Van Herwaarden, and P.M. Sarro, in *Thermal Sensors Based on the Seebeck Effect* (Sens. Actuators, 1986), pp. 321-346.
- (3) A. Graf, M. Arndt, M. Sauer, and G. Gerlach, "Review of micromachined thermopiles for infrared detection," *Meas. Sci. Technol.* 18 (7), R59-R75 (2007)
- (4) A. Rogalski, "Quantum well photoconductors in infrared detector technology," *Journal of Applied Physics* 93 (8), 4355-4391 (2003)
- (5) P.L. Richards, "Bolometers for infrared and millimeter waves," *Journal of Applied Physics* 76 (1), 1-24 (1994)
- (6) E. M. Barrentine, A. D. Brown, C. A. Kotecki, V. Mikula, R. A. Reid, S. H. Yoon, and A. T. Joseph, in *Image Sensing Technologies: Materials, Devices, Systems, and Applications VI*, edited by N.K. Dhar, A.K. Dutta, and S.R. Babu (SPIE, Baltimore, United States, 2019), p. 13.
- (7) S.B. Mbarek, N. Alcheikh, and M.I. Younis, "Recent advances on MEMS based Infrared Thermopile detectors," *Microsyst Technol* 28, 1751-1764 (2022)
- (8) M. Mansoor, I. Haneef, S. Akhtar, A. De Luca, and F. Udrea, "Silicon diode temperature sensors—A review of applications," *Sensors and Actuators A: Physical* 232, 63-74 (2015)
- (9) A. Sixsmith, N. Johnson, and R. Whatmore, "Pyroelectric IR sensor arrays for fall detection in the older population," *J. Phys. IV France* 128, 153-160 (2005)
- (10) 足立真寛 他, 「ナノ構造熱電材料開発-多重薄膜によるナノ構造制御の検討」, SEIテクニカルレビュー第190号, pp.143-147 (2017)
- (11) S. Nishino, S. Ekino, M. Inukai, M. Omprakash, M. Adachi, M. Kiyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, "Thermoelectric Properties of Nanograined Si-Ge-Au Thin Films Grown by Molecular Beam Deposition," *Journal of Elec Materials* 47 (6), 3267-3272 (2018)
- (12) K. Hirose, M. Adachi, M. Murata, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, in *Quantum Sensing and Nano Electronics and Photonics XVII*, edited by M. Razeghi, J.S. Lewis, G.A. Khodaparast, and P. Khalili (SPIE, San Francisco, United States, 2020), p. 19.
- (13) H. Böttner, G. Chen, and R. Venkatasubramanian, "Aspects of Thin-Film Superlattice Thermoelectric Materials, Devices, and Applications," *MRS Bull.* 31 (3), 211-217 (2006)
- (14) N. Samaraweera, J.M. Larkin, K.L. Chan, and K. Mithraratne, "Reduced thermal conductivity of Si/Ge random layer nanowires: A comparative study against superlattice counterparts," *Journal of Applied Physics* 123 (24), 244303 (2018)

- (15) D. Yang, C. Lu, H. Yin, and I.P. Herman, "Thermoelectric performance of PbSe quantum dot films," *Nanoscale* 5 (16), 7290 (2013)
- (16) H. Takiguchi, M. Aono, and Y. Okamoto, "Nano Structural and Thermoelectric Properties of SiGeAu Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.* 50 (4), 041301 (2011)
- (17) P. Jood, M. Ohta, A. Yamamoto, and M.G. Kanatzidis, "Excessively Doped PbTe with Ge-Induced Nanostructures Enables High-Efficiency Thermoelectric Modules," *Joule* 2 (7), 1339-1355 (2018)
- (18) M. Adachi, S. Nishino, K. Hirose, M. Kiyama, Y. Yamamoto, and T. Takeuchi, "High Dimensionless Figure of Merit $ZT = 1.38$ Achieved in p-Type Si-Ge-Au-B Thin Film," *Mater. Trans.* 61 (5), 1014-1019 (2020)
- (19) T. Takeuchi, "Conditions of Electronic Structure to Obtain Large Dimensionless Figure of Merit for Developing Practical Thermoelectric Materials," *Mater. Trans.* 50 (10), 2359-2365 (2009)
- (20) H. Lai, Y. Peng, J. Gao, H. Song, M. Kurosawa, O. Nakatsuka, T. Takeuchi, and L. Miao, "Reinforcement of power factor in N-type multiphase thin film of $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ by mitigating the opposing behavior of Seebeck coefficient and electrical conductivity," *Appl. Phys. Lett.* 119 (11), 113903 (2021)
- (21) P. G. Klemens, and T.K. Chu, *Thermal Conductivity* 14 (Springer, Boston, 2013)
- (22) B. Abeles, and R.W. Cohen, "Ge-Si Thermoelectric Power Generator," *Journal of Applied Physics* 35 (1), 247-248 (1964)
- (23) M. Strasser, R. Aigner, C. Lauterbach, T.F. Sturm, M. Franosch, and G. Wachutka, "Micromachined CMOS thermoelectric generators as on-chip power supply," *Sensors and Actuators A: Physical* 114 (2-3), 362-370 (2004)
- (24) C. F. Gallo, B. S. Chandrasekhar, and P.H. Sutter, "Transport Properties of Bismuth Single Crystals," *Journal of Applied Physics* 34 (1), 144-152 (1963)
- (25) H. Wu, S. Grabarnik, A. Emadi, G. de Graaf, and R. F. Wolffenbuttel, "Characterization of thermal cross-talk in a MEMS-based thermopile detector array," *J. Micromech. Microeng.* 19 (7), 074022 (2009)
- (26) 木股雅章、「赤外線センサ 原理と技術」、科学情報出版(株)、つくば市、pp. 34-36 (2018)
- (27) M. Kimata, "Uncooled infrared focal plane arrays: UNCOOLED INFRARED FOCAL PLANE ARRAYS," *IEEJ Trans Elec Electron Eng* 13 (1), 4-12 (2018)
- (28) N. Tambo, K. Takahashi, K. Nakamura, Y. Naito, E. M. Ashley, P. J. Duda, P. F. Nealey, and M. Fujikane, in *Image Sensing Technologies: Materials, Devices, Systems, and Applications VIII*, edited by N.K. Dhar, A.K. Dutta, and S.R. Babu (SPIE, Online Only, United States, 2021), p. 3.
- (29) K. F. Gray, J. F. Muth, and W. Carr, in *2016 IEEE SENSORS* (IEEE, Orlando, FL, USA, 2016), pp. 1-3

執筆 者

岳山 恭平* : 伝送デバイス研究所



廣瀬光太郎 : 伝送デバイス研究所



足立 真寛 : 伝送デバイス研究所 主幹
博士 (工学)



竹内 恒博 : 豊田工業大学 教授
博士 (工学)



木股 雅章 : 技術コンサルタント
博士 (工学)



* 主執筆者