

原子状水素による Mg_2Si の熱電性能向上化について

日大生産工(院) ○吉留 孝堯
日大生産工 清水 耕作

1. 背景

LSI用高純度シリコン(以降Si)の11Nや太陽電池用Siの10Nに比べて熱電素子の純度は3Nから4Nで利用できるため、LSI用シリコンインゴットからウェハ加工時に生じるSi切粉にフッ酸洗浄を行うことで、シリサイド系熱電材料のケイ化マグネシウム(以降 Mg_2Si)の出発材料として再利用可能となる。

Mg_2Si は、人体や自然環境に有害な成分を含まない環境調和型半導体の一つで、廃材の再利用、廃熱の再利用の観点から盛んに研究が行われている。

2. 目的

熱電素子の性能を示す熱電性能指数 Z は次式で求められる。但し、ゼーベック係数 S [V/K]、導電率 σ [S/m]、熱伝導率 κ [$W/m \cdot K$]とする。

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (1)$$

式(1)より、 S と σ は高く、 κ は低いほど熱電素子の性能は増加する。しかし、本研究室の Mg_2Si は S 、 σ が非常に低く、このため、同様に熱電性能も低い。これは、 Mg_2Si 合成時に酸化マグネシウム(以降 MgO)が生成するためである。 MgO は絶縁体であるため、 Mg_2Si 内に大量に存在すると熱電性能を低下させる。本研究では、熱電性能向上のために、原子状水素を用いて MgO の除去を行うことを目的とする。

3. 実験方法および測定方法

3.1 Mg_2Si の固相合成

先行研究¹⁾から洗浄後のSi粉末と市販の純Mg粉末(99.9%、フルウチ化学株式会社製)を出発材料としている。不活性ガス(N_2)雰囲気下の管状炉を用いて、原子状水素を発生させながら反応させた。このときの合成条件を表1に示す。

合成時の原子状水素による MgO の減少を評価するため、3種類の反応用の容器を用いた。一つは市販の容器に蓋を被せない場合、二つ目は容器に蓋をかぶせた場合、三つ目は実験用に

作製した回転容器である。Fig.1に回転容器の概略図を示す。

表1 固相合成条件

Temperature[°C]	500
Time[min]	60
Gas type	Ar 95%, H ₂ 5%
Feed pressure[MPa]	0.2
Gass flow[sccm]	1250
Hot-Wire Temperature[°C]	1400
Sample Mass[g]	3.0

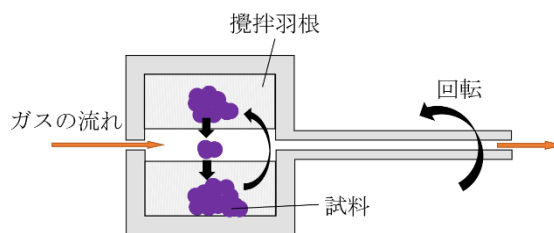


Fig. 1 回転容器の概略図

回転容器は円筒容器の蓋と底に $\phi 4$ mmの穴があり、内部に攪拌羽根2枚を取り付けた容器である。回転容器を用いて合成することで試料が攪拌され、原子状水素を試料全体に接触させることが可能となる。そのため本実験では、回転容器による合成方法と通常の容器での合成方法と比較し、 MgO の減少を確認した。

Fig.2に使用した管状炉全体の概略図を示す。合成時に原子状水素を接触分解法で生成させるため、 $\phi 0.3$ mmのタングステン線(以降、Hot-Wire)を管状炉内に導入している。本実験では、合成時にはHot-Wireに電流を7~8 A加え1400°Cに加熱した。

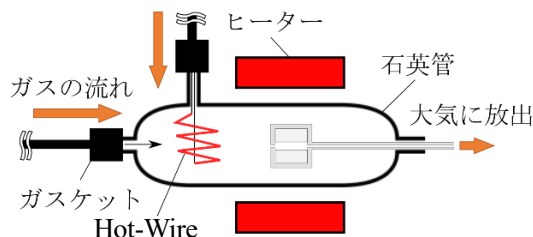


Fig. 2 管状炉の全体概略図

Improvement of thermoelectric performance of
Magnesium silicide by Atomic hydrogen.

Takaaki YOSHIDOME and Kousaku SHIMIZU

3.2 XRD

本実験では試料の同定のために、粉末X線回折装置(Bruker社 D2 Phaser)を使用した。定量分析のためにリートベルト解析を行い、解析ソフトウェアとしてVESTA²⁾、RIETAN-FP³⁾を使用した。

4. 実験結果および検討

Fig.3に合成時の容器ごとのXRD結果を示す。Fig.3内のStandardは蓋無し容器、Coveredは蓋有り容器、Rotationは回転容器を指す。各結晶相の同定にはNIMS 物質・材料データベース(MatNavi)内の無機材料データベース(AtomWork)を参考にした。4)~6)

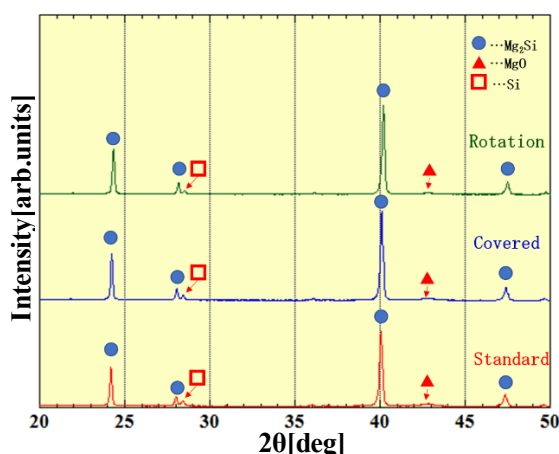


Fig. 3 合成容器ごとのXRD結果

Fig. 3より、どの容器を用いてもMg₂Siの合成が可能であることがわかる。また、MgOとSiが検出されているため、合成時にMgが酸化されSiが未反応となったことが考えられる。

次に、Fig. 4にそれぞれ複数回行った合成実験のXRD結果にリートベルト解析を行い定量分析した結果を示す。同様に、Standardは蓋無し容器、Coveredは蓋有り容器、Rotationは回転容器を指す。それぞれのMgO濃度はStandardの平均値は6.2 mol%、Coveredの平均値は4.6 mol%、Rotationの平均値は3.4 mol%であった。

Fig. 4より、回転容器を使用することで蓋をかぶせた場合のMgO濃度より有為に減少することが確認できる。蓋が無い場合でMgO濃度が高い原因として、管状炉壁面に物理的に吸着した大気及び酸素が大量に存在することが考えられる。さらに、原子状水素は試料表面付近のみ接触し作用することが考えられるため、蓋が無い場合では原子状水素の効果が回転容器と比較して限定的であったことが考えられる。

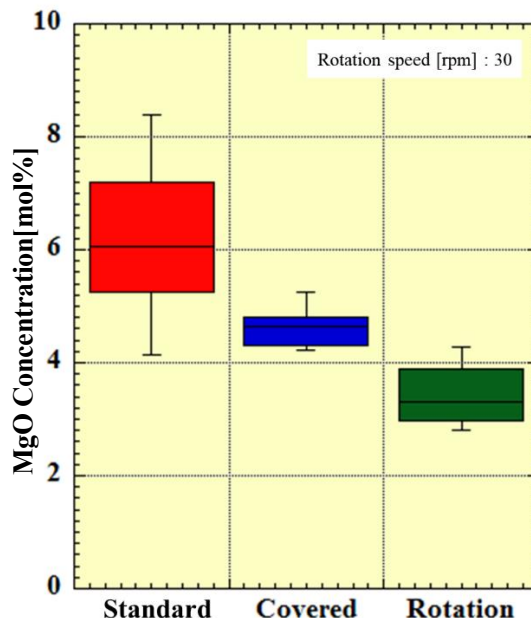


Fig. 4 リートベルト解析による定量分析結果

5. まとめ

熱電性能の低下の原因となるMgOの除去について原子状水素を用いて行った。合成実験の結果から、原子状水素を発生させ回転容器を用いて合成することにより、MgOの濃度は有為に減少することが確認された。このため、Mg₂Si熱電素子表面のMgOの除去による接合界面の改善が可能である。

今後の予定として、実際に熱電モジュールを作製し、発電性能を評価することで原子状水素による接合界面の改善性を評価、最適化する。

参考文献

- 1) 稲木光昭, 熱電変換素子用廃シリコンの洗浄方法とシリコン焼結体の物性評価, 卒業論文, 日本大学生産工学部, (2016)
- 2) K. Momma and F. Izumi, J. Appl. Crystallogr., 44, 1272–1276 (2011).
- 3) F. Izumi and K. Momma, Solid State Phenom., 130, 15–20 (2007).
- 4) Mater. Trans., JIM,1992,33,845-850,Noda Y., Kon H., Furukawa Y., Otsuka N., Nishida I.A., Masumoto K.,
- 5) J. Alloys Compd.,1999,282,,72-75,Karen P., Kjekshus A., Huang Q., Karen V.L.,
- 6) Inorg. Mater.,1987,23,,1835-1837,Atdaev B.S., Grin' V.F., Sal'kov E.A., Chalaya V.G.,