

平成21年 5月29日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19740345  
 研究課題名（和文） 廃熱を高効率で電力に変換する酸化亜鉛系薄膜熱電素子の創生  
 研究課題名（英文） Generation of ZnO film thermo-electric device for high efficient thermoelectric conversion of waste heat  
 研究代表者  
 三沢 達也（MISAWA TATSUYA）  
 佐賀大学・理工学部・助教  
 研究者番号： 70346873

## 研究成果の概要：

廃熱を高効率で電力に変換する薄膜熱電素子の実現の為に、放電プラズマ焼結法（SPS法）を用いた酸化亜鉛系セラミックスの焼結、本焼結法の固有パラメータである試料内部電流の磁気プローブを用いた非接触・定量的計測と焼結挙動との比較を行い、焼結メカニズムの解明、制御、最適化およびプラズマ成膜を用いた熱電材料の薄膜化を目指した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,100,000	0	1,100,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,100,000	300,000	2,400,000

研究分野： 数物系科学

科研費の分科・細目： プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：放電プラズマ焼結法，熱電変換材料，酸化亜鉛セラミックス，金属酸化物薄膜材料，プラズマスパッタリング

## 1. 研究開始当初の背景

現代社会では、人間の日常生活を支えるほぼすべての機器やプラントから、多量の廃熱を放出している。廃熱の有効利用については、火力発電所や大型プラントなどからの廃熱を再利用する試みがなされているが、利用範囲がプラント周辺などに限られており、有効に使用されているとは言い難い。また夏季の都市部においては、都市からの多量の廃熱と都市構造との相互作用により、ヒートアイランド現象などによる都市の亜熱帯化及びそれに伴う冷房用電力の増加が進み、廃熱の抑制と熱エネルギーの再利用は今後非常に重

要な問題となることが予想される。

地球温暖化防止の為に二酸化炭素削減、エネルギー源の確保などの観点から、さらなる省エネルギーが求められており、これまであまり考慮していなかった熱エネルギー（廃熱）のより効率的な有効利用技術の確立が将来的に必要となると予想される。これまで見過ごされてきた廃熱の高効率再利用技術を確立する上で、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換材料は欠くことができない重要な基礎技術となると考えられる。

## 2. 研究の目的

本研究では、これまであまり注目されなかった廃熱の有効利用という観点から、次世代の熱電材料として期待される酸化亜鉛系セラミックスに着目し、実用的に使用可能な高効率で廃熱を熱電変換する熱電材料の創生を目的としている。微量の酸化アルミニウムなどを添加し焼結させた酸化亜鉛系セラミックスは、高い電気伝導率、高いゼーベック係数を持ち、毒性が低く、埋蔵量が豊富で、従来の金属熱電材料よりも高温での使用に耐え、低い熱伝導率を持つことから、より高温での使用を必要とする次世代の熱電材料として期待されている。

本研究の具体的目的としては主に、放電プラズマ焼結法（SPS 法）を用いた高効率酸化亜鉛系熱電材料の生成と最適化、複数ターゲットを用いたプラズマスパッタリングによる酸化亜鉛系高効率熱電材料薄膜の生成を目指す。

放電プラズマ焼結法（SPS 法）を用いた高効率のバルク状熱電材料の生成を行うと共に、放電プラズマ焼結法の焼結メカニズムについても明らかにすることを目指した。高速かつ高品質の焼結を特長とする放電プラズマ焼結法（SPS 法）を用いることにより、より高効率の焼結材料を生成することができると考えられる。

また、より汎用性のある熱電材料とするために、熱電材料の薄膜化技術を確認することを目指した。本研究で作成した熱電材料を、高電気伝導率、高ゼーベック係数、低熱伝導率などの熱電特性を保ったまま薄膜化することが非常に重要である。そこで、プラズマスパッタリング法を用いて基板に堆積させ、バルク材料と同様の特性を持った熱電材料薄膜の生成を試みた。

## 3. 研究の方法

放電プラズマ焼結法を用いた酸化亜鉛材料の焼結実験では、SPS シンテックス株式会社製放電プラズマ焼結機 SPS-3.20 MK-IV（佐賀県工業技術センター所属）を用いた。本装置は焼結を行う真空容器、真空排気系、冷却機構、焼結用電源および制御装置からなる（図 1）。真空容器内には、プレス機構を兼ねた上下 2 つのプレス電極が設置されており、プレス電極間にカーボングラファイト製焼結容器を挟んで加圧しながら大電流を流すことによって、粉末材料を加圧、焼結する。真空容器およびプレス電極内には冷却水を流して冷却を行う。

焼結容器は円筒形のカーボングラファイト製ダイ（外径 70mm、内径 30mm、長さ 60mm）と、2 つのカーボングラファイト製パンチ（直径 30mm、長さ 40mm）を用い、円筒形ダイの

側面に穴を開け、磁気プローブを挿入する（図 2）。焼結容器に焼結電流  $I_s$  を流すと、アンペールの法則に従って、電流に巻きつくような磁束密度  $B_s$  の磁場が発生する。この時、発生する磁場は時間的に変動することから、焼結容器内および試料内に磁場に鎖交する様にコイルを設置すると、コイルの両端には磁場および電流の時間変化に比例した逆起電力が発生する。この時、焼結容器及び試料内部を流れる電流の分布が軸対象であると仮定すると、コイルによって検出される磁場は、コイル位置よりも内側の領域を流れる電

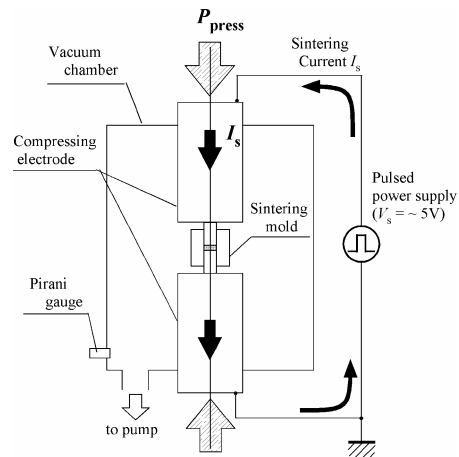


図 1 放電プラズマ焼結装置概略図

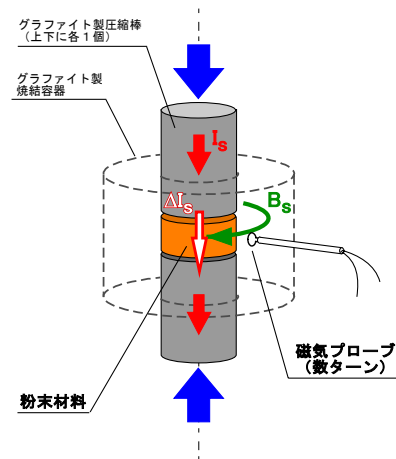


図 2 磁気プローブを挿入した焼結容器

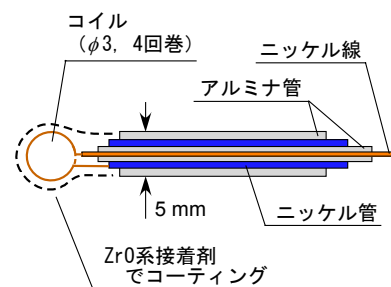


図 3 同軸構造を持った磁気プローブ

流によって決定される。このことから理論的には、コイル位置を径方向に移動させながら計測することによって、焼結容器内および試料内の電流分布を評価することが可能である。コイル信号から計測電流を評価する際には、(1)式を積分することで、電流値を得ることができる。実験では、磁気プローブから得られた電圧信号を数値積分することで、電流値を評価する。

コイルで検出される信号は数十  $\mu\text{V}$  程度と非常に微弱である為、数 kA 程度の焼結電流によって発生する磁場ノイズの影響を抑え、高倍率の増幅を行う必要がある。そこで、コイル部分のみが磁気信号を検出し、それ以外の部分では磁気ノイズの影響を極力抑える様な同軸構造を持った磁気プローブおよびケーブルを作成し、信号の S/N 比の向上を図った (図 3)。磁気プローブは焼結中の試料とほぼ同温度程度になることから、十分な耐熱性を持った材料で作成している。コイルの先端は、絶縁のために ZrO 系接着剤でコーティングをし、試料および焼結容器に直接接触しない構造となっている。また、プローブ信号を増幅するための専用の増幅器を作成した。数十～数百  $\mu\text{V}$  程度の信号を計測器で測定可能は数 V 程度まで増幅する必要があるため、増幅器の増幅率は 13000 倍程度とした。さらに、磁気ノイズの影響を抑えるために、磁気シールドの役割を果たす軟鉄製シャーシ内に増幅器を入れ、同時に、増幅器を SPS 装置から離れた位置に設置した。

試料の焼結条件としては、グラファイト焼結容器に試料を入れて仮成形 (3MPa) した後、真空中 (5~10 Pa) で圧縮棒を上下から加圧 (20 MPa) すると同時に通電 ( $V_{\text{max}} \sim 5\text{V}$ ,  $I_{\text{max}} \sim 3\text{kA}$ ) して焼結を行った。焼結中の温度条件としては、昇温スピード  $1^\circ\text{C}/\text{s}$  で室温から最高温度  $1000^\circ\text{C}$  まで昇温し、 $1000^\circ\text{C}$  で 3 分間一定に保った後、焼結を終了して自然冷却によって室温まで冷却した。

今回の実験で使用した焼結試料は、微量の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoO}$  を添加した ZnO 粉末試料と、粒径 20nm,  $1\mu\text{m}$  の平均粒径を持つ ZnO 粒子を用いた。ZnO 系粉末試料は ZnO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の粒径  $1\sim 2\mu\text{m}$  程度のものを用いた。材料の組成比はモル比で  $\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2:\text{CoO} = 100:2:2:2$  である。試料は、ジルコニアボール (直径 5mm) とエタノールを用いた湿式混合を 24 時間行った後、 $100^\circ\text{C}$  程度で加熱、乾燥させて調製した。

焼結した試料の内部構造は、SEM 及び微小領域 XRD (Cr ターゲット,  $\lambda = 2.29\text{\AA}$ , ビーム径: 1mm) を用いて内部構造の評価を行っ

た。微小領域 XRD では、焼結試料の水平面 (焼結電流に対して垂直面) 及び鉛直面 (電流に対して平行) の 2 方向から計測を行い、結晶の配向性について評価した。また ZnO 粉末を用いた実験においては、焼結温度を  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  で終了した場合の内部構造についても評価を行った。

また、熱電材料の薄膜化を行うために、複数ターゲットを用いたプラズマスパッタリングによる酸化亜鉛系高効率熱電材料薄膜の生成を試みた。高電気伝導率と高ゼーベック係数を持つ熱電材料薄膜の作製のために、容量結合型 RF プラズマ装置を用い、数十 Pa 程度の Ar ガス中で RF プラズマを生成し、ターゲット材をスパッタさせて基板上に堆積させることで、薄膜の電気抵抗率と熱伝導率の制御を行い、高性能の熱電変換薄膜材料の創製を目指した。

#### 4. 研究成果

磁気プローブの動作特性を確認するために、空の円筒形カーボンダイ中に磁気プローブを設置し、ダイ中を一様に流れる焼結電流の磁氣的計測を行った (図 4)。磁気プローブから得られた誘導起電力 (図 4 (a)) を数

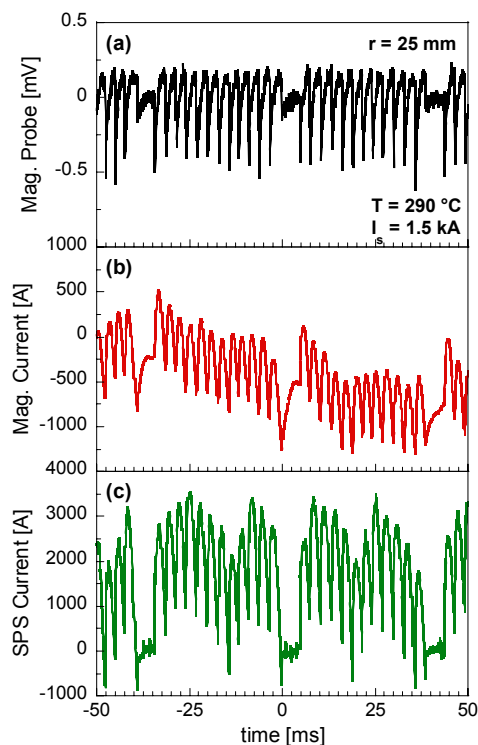


図 4 同軸構造を持った磁気プローブ

(a):磁気プローブによる検出信号,(b):評価された検出電流,(c):容器全体に流れる焼結電流.

値積分することによって、内部電流（図4(b)）が得られる。カーボンダイ中の内部電流とSPS装置から得られた焼結電流を比較すると、電流パターン及び電流の絶対量が理論値とほぼ一致していることから、開発した磁気プローブ計測システムは、カーボンダイ内部を流れる電流量を定量的に評価していると考えられる。

この計測システムを用いて、微量の $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $CoO$ を添加した酸化亜鉛粉末の焼結中における試料内部電流の計測を行った（図5）。磁気プローブは焼結試料の側面に設置し、試料内部のみに流れる電流を検出できるようにした。

焼結容器温度の上昇及び試料の収縮に伴って、容器に流れる全焼結電流および試料内部電流が増加していく様子が観測された。焼結初期の状態から500A程度の電流（図5(b),(c)中の灰色領域）が流れているが、未焼結の酸化亜鉛材料の導電率は非常に低いことから、プローブの位置のズレによって発生する誤差電流であると考えられる。誤差電流を差し引いた試料内部電流は、試料の収縮が増加するのに伴って800°C（1073K）程度から徐々に増加し、最終的に200A程度の電流が直径30mmの焼結材料に流れていることが分

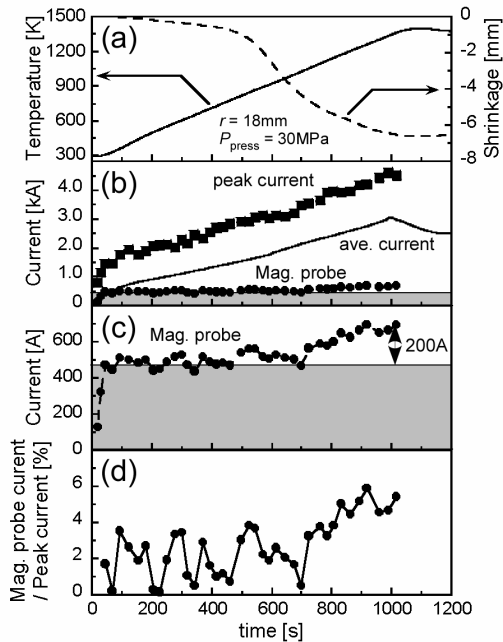


図5 微量の $Al_2O_3$ を添加した酸化亜鉛粉末の焼結中における試料内部電流の時間依存性

(a): 焼結容器温度と試料の収縮量, (b): 焼結電流, (c): 試料内部電流 (拡大), (d): 全焼結電流に対する試料内部電流の比率.

かった。この電流量は全焼結電流の5%程度に達している。このことから、絶縁性材料であっても放電プラズマ焼結法における試料内部電流が、セラミックスの焼結挙動に大きな影響をあたえていることが予想される。他の研究者による報告では、試料内部電流に伴う材料自体のジュール加熱、粉末材料間の放電の発生、エレクトロマイグレーションなどが影響を与えているとの指摘があるが、今回計測した内部電流がどのような性質を持つものなのかはまだよく分かっていない。本研究で行った放電プラズマ焼結プロセス中の試料内部電流の定量的な評価と焼結挙動との比較は、これまでほとんど行われておらず、国内及び国際的にも注目されている [学会発表⑥]。また、計測システムの詳細については、論文を論文誌に投稿し、掲載された [投稿論文①]。

さらに、放電プラズマ焼結での試料内部電流が焼結挙動、特に焼結体の内部構造に与える影響を明らかにするために、酸化亜鉛ナノ粒子を焼結した場合の内部電流と焼結挙動との比較を行った。

図6に20nmと $1\mu\text{m}$ の粒径を持つ酸化亜鉛粉末を焼結した場合の内部電流の時間変化を示す。粒径の違いによって、収縮の開始温度と試料内部電流の温度依存性が大きく異

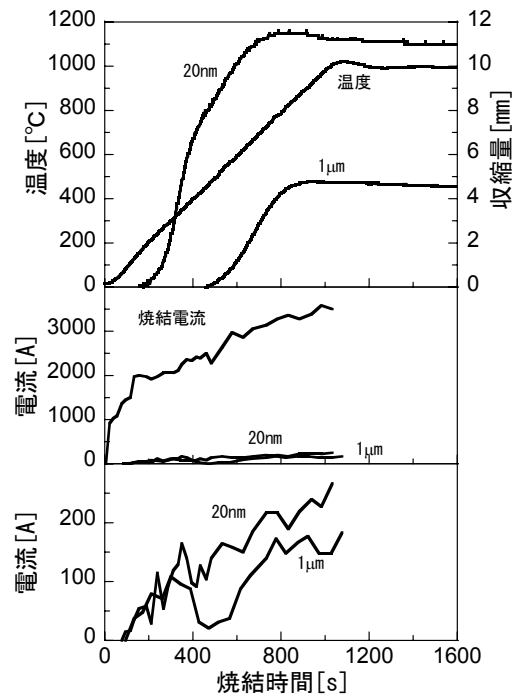


図6 20nm および  $1\mu\text{m}$  の酸化亜鉛粉末の焼結中における試料内部電流の時間依存性 (a): 焼結容器温度と試料の収縮量, (b): 焼結電流, (c): 試料内部電流 (拡大).

なる様子が観測された。特に、20nmの超微粒子では 200°C 付近から収縮が開始しており、試料内部電流も同時に増加を始めている。それに対して 1 $\mu$ m の試料では、電流が一度増加した後、減少に転じ、300~400°C に収縮が始まると同時に内部電流が再び増加する様子が観測されている。

図 7 に粒径 20nm, 1 $\mu$ m の材料を用いた試料水平断面の微小領域 XRD 分析結果を示す。20nm の超微粒子の試料では、原材料では観測されていた (002), (102), (103) 軸のピークが観測されないことが分かった。粒径 1 $\mu$ m の酸化亜鉛焼結体でも同様に分析を行ったが、粒径 20nm, 1 $\mu$ m の原料粉末の XRD 結果と同じであり、20nm の水平断面のみで選択的配向性が観測された。これらのことから、20nm の超微粒子を使用した場合にのみ、ZnO の特定の軸が焼結体の水平方向（焼結電流と垂直方向）に向いており、水平面内ではランダムに向いていることが判明した。粒径 14nm, 200nm, 1 $\mu$ m の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末についても同じ実験（焼結温度は 1250°C）を行い、微小領域 XRD による内部構造の解析を行ったが、焼結に伴う特定の結晶軸の配向は観測されなかった。焼結中の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 試料の抵抗値は ZnO に較べて 3 桁ほど高いことから、試料内部に電流が流れないために配向性が見られなかった可能性がある。

図 8 に粒径 20nm の水平方向の微小領域 XRD 結果の温度依存性を示す。焼結終了温度はそれぞれ、300°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C であり、収縮開始から焼結終了までの各温度の内部状態を示している。焼結がまだ進んでいない 300°C では、ZnO の (002) のピークが観測されているが、300~600°C で収縮が進むの

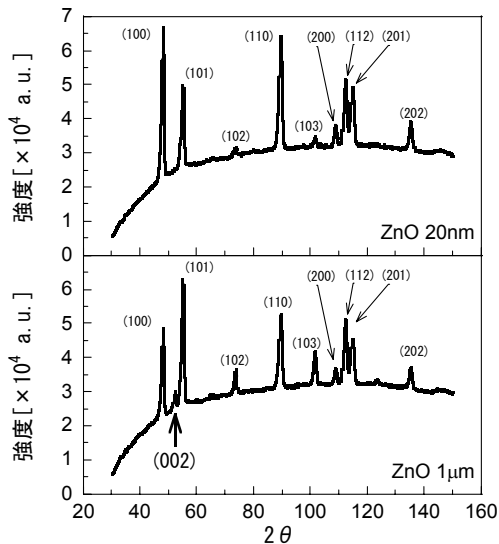


図 7 粒径 20nm, 1 $\mu$ m の ZnO 焼結試料における微小領域 XRD 結果（水平面）  
（上から、20nm, 1 $\mu$ m）

と同時に (002) のピークが徐々に弱くなり、800~1000°C では観測されなかった。また、(102), (103) 軸についても同様な傾向を示している。このことから、特定の結晶軸の配向性が、SPS プロセスの進展と関係していることが示された。これらの特定の結晶軸が配向性を持つメカニズムについてはまだ分からないが、試料内部電流が超微粒子を用いた焼結体の内部結晶構造に影響を与えていることが予想される。また、このメカニズムは放電プラズマ焼結プロセスだけではなく、プラズマ成膜などにも応用できる可能性が高い。詳細についてはさらに研究を進める必要がある。

さらに、以上の研究において生成した焼結体材料を用い、プラズマスパッタリングを利用した酸化亜鉛薄膜の生成実験を行ったが、必要な特性を持つ薄膜材料を得ることができなかった。スパッタ量が十分ではなく、解析に十分な厚さの膜を得ることができな

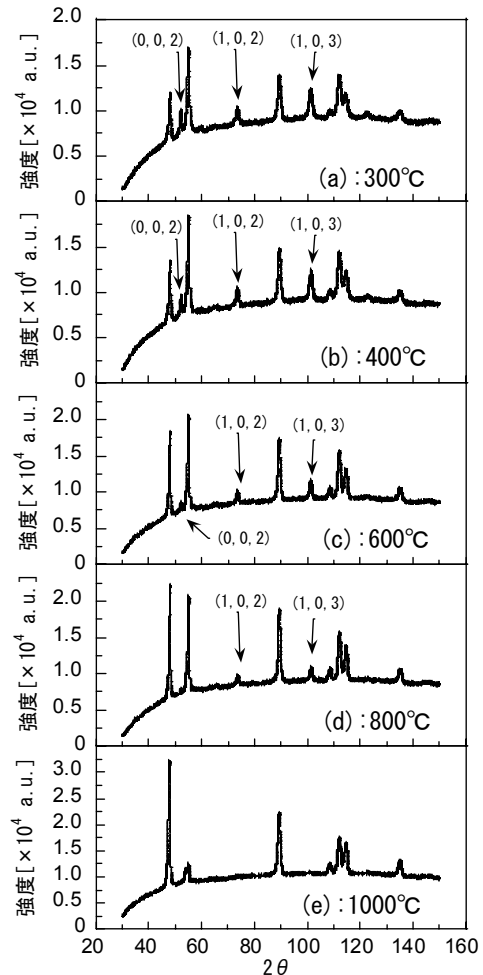


図 8 粒径 20nm の ZnO 焼結試料における微小領域 XRD 結果の温度依存性（水平面）  
(a): 300°C, (b): 400°C, (c): 600°C, (d): 800°C, (e): 1000°C.

ったことや、通常のプラズマスパッタリングでは均一な酸化亜鉛膜となることで熱伝導率が増加し、熱電特性が悪化する可能性などの問題点が明らかになった。今後、低熱伝導率、高導電率、高ゼーベック係数を持つ薄膜材料の開発の為に、マグネトロンスパッタリングを用いた不規則な内部構造を持つ酸化亜鉛薄膜材料の開発を進める予定である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

① Tatsuya Misawa, Noboru Shikatani, Yuji Kawakami, Takashi Enjoji, Yasunori Ohtsu and Hiroharu Fujita, "Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method", Journal of Materials Science, 44, pp.1641-1651, 2009, 査読有り.

② 鹿谷昇, 三沢達也, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, 藤田寛治, "PCS法により作製した ZnO-TiO<sub>2</sub>-CoO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系熱電材料の抵抗温度特性", 粉体および粉末冶金, 55, pp.10-16, 2008, 査読有り.

[学会発表] (計8件)

① 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, "放電プラズマ焼結法を利用したアルミナ添加酸化亜鉛熱電薄膜の堆積", プラズマ科学シンポジウム2009/第26回プラズマプロセスング研究会 (PSS-2009/SPP-26), 2009年2月3日, 名古屋大学豊田講堂.

② 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, 藤田寛治, "放電プラズマ焼結法を用いた酸化亜鉛系熱電材料の開発とプラズマ応用", 日本機械学会環境工学部門第5回「大気圧プラズマ流による人間環境保全技術に関する講演会」, 2008年11月8日, 東京工業大学大岡山キャンパス.

③ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, "放電プラズマ焼結プロセスを用いた焼結試料の配向性に対する試料内部電流の影響", 粉体粉末冶金協会平成20年度秋季大会, 2008年11月6日, 九州大学医学部百年講堂.

④ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, "藤田寛治, 放電プラズマ焼結プロセスにおける焼結挙動の試料内部電流の影響", 2008年5月28日, 粉体粉末冶

金協会平成20年度春季大会, 早稲田大学国際会議場.

⑤ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, 藤田寛治, "パルス通電焼結法を用いた酸化亜鉛系セラミックスの焼結における試料内電流の磁氣的計測", 粉体粉末冶金協会平成19年度秋季大会, 2007年11月21日, 京都工芸繊維大学.

⑥ Tatsuya Misawa et. al., "Observation of internal pulsed current flow through the ZnO specimen in the spark plasma sintering method", 7th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, 2007年11月13日, 上海国際中心(中国・上海)(Invited Talk)

⑦ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, 藤田寛治, "パルス通電焼結法による酸化亜鉛系セラミックスの焼結における試料内部電流の効果", 第68回応用物理学会学術講演会, 2007年9月5日, 北海道工業大学.

⑧ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 大津康徳, 藤田寛治, "パルス電流焼結法における試料内部電流の磁気プローブを用いた計測", 粉体粉末冶金協会平成19年度春季大会, 2007年6月5-7日, 早稲田大学国際会議場.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

特になし

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

三沢 達也 (MISAWA TATSUYA)

佐賀大学・理工学部・助教

研究者番号: 70346873