

機関番号：17201
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21740401
 研究課題名（和文） プラズマスパッタリングとプラズマ流を利用した微粒子含有酸化亜鉛薄膜熱電素子の開発
 研究課題名（英文） Development of ZnO thermoelectric thin film with fine particle using plasma sputtering and plasma flow
 研究代表者
 三沢 達也（MISAWA TATSUYA）
 佐賀大学大学院工学系研究科・助教
 研究者番号：70346873

研究成果の概要（和文）：

高性能の熱電薄膜材料の実現の為に、放電プラズマ焼結プロセスにおける内部構造制御のメカニズムの解明と、プラズマスパッタリングとプラズマ流を併用した微粒子含有酸化亜鉛薄膜のプラズマ成膜装置の開発を行った。

研究成果の概要（英文）：

For the realization of the high-performance thermoelectric thin film materials, the study of mechanism of the internal construction control in sintered specimen on Spark Plasma Sintering process and development of ZnO thermoelectric thin film with fine particle using plasma sputtering and plasma flow were carried out.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,200,000	660,000	2,860,000

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：放電プラズマ焼結プロセス、プラズマスパッタリング、熱電変換材料、酸化亜鉛セラミックス、金属酸化物薄膜

1. 研究開始当初の背景

本研究では、省エネルギー技術の一環として廃熱の有効利用という観点から、廃熱を高効率で熱電変換する酸化亜鉛系熱電材料と廃熱利用技術の開発を目的としている。

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おり、非常に大きなエネルギー損失となっている。現在、大型プラントにおいては廃熱の再利用技術が運用されているが、巨大な設備を必要とし、利用可能範囲がプラントの周辺設備などに限られるなど、有効に使用されているとは言い難い。一方、廃熱熱源

のかなりの部分を占める小規模の機器に関しては、廃熱利用はほとんど省みられておらず、潜在的かつ多量のエネルギー損失が生じていると言える。

地球温暖化防止や二酸化炭素削減などの観点から、さらなる省エネルギー技術として①様々な規模のプラントや機器で利用できる効率的な廃熱再利用技術の確立は、将来的に必要である。また近年、原油や資源の枯渇と価格上昇に伴って、エネルギー及び資源の獲得競争が国際的に激しくなることが、非常に懸念されている。これらの点から、②比較的豊富な資源を利用した廃熱の高効率利用

による省エネルギー技術の開発が必要であり、廃熱の高効率再利用技術を確立する上で、③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及び廃熱利用技術は欠くことができない重要な基礎技術となると予想される。

2. 研究の目的

これまで、高温で利用可能な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、高性能 ZnO 熱電材料の開発、製造技術の最適化、薄膜熱電材料の開発を行ってきた。高性能 ZnO 熱電材料の開発とその製造技術の最適化に関しては、有意な研究成果を得ている。これらの技術を、様々な機器で使用可能な汎用性の高い技術にするためには、高電気伝導率、高ゼーベック係数、低熱伝導率などの特性を維持したままプラズマ成膜技術を用いて薄膜化する必要がある。

高電気伝導率及び高ゼーベック係数を持つ薄膜については、液晶ディスプレイなどに使用される導電性薄膜のプラズマ成膜技術を利用して生成可能である。それに対して、低熱伝導率の薄膜形成に対しては、均一な薄膜では材料内のフォノン熱伝導率が増加する為、均一な成膜を得意とするプラズマスパッタリングなどの通常のプラズマ成膜技術では実現が困難である。これらの問題を解決する為には、薄膜内の結晶構造や内部構造を制御し、サブミクロン～ミクロンオーダーの粒径を持つ多結晶構造の薄膜を作成するプラズマスパッタリング技術を確立する必要がある。

そこで本研究では、実用的に使用可能な高性能の酸化亜鉛系熱電材料薄膜の生成を目的として、プラズマ成膜における薄膜内部のミクロンオーダーの結晶構造制御技術に着目し、酸化亜鉛薄膜中の結晶構造を制御することによって熱伝導率の制御を行い、高電気伝導率、高ゼーベック係数、低熱伝導率などの特性を維持した酸化亜鉛系熱電材料の薄膜化技術の開発を行い、廃熱を熱電変換する熱電材料及び廃熱利用技術の開発を目的としている。具体的な目的は、以下の項目である。

(1) これまでの研究より、放電プラズマ焼結 (SPS) プロセスによる酸化亜鉛焼結体内部において、優先的な配向性が観察されている。配向性の発生には、焼結体内部での電流や電界が影響を与えている可能性があり、このメカニズムを明らかにすることで、放電プラズマ焼結プロセスやプラズマ成膜における内部構造制御技術の実現を目指す。

(2) 対向形プラズマスパッタリングとプラズマ流を併用した新たなプラズマ成膜技術の開発を行い、サブミクロン～ミクロンオーダーの結晶状微粒子を含有する薄膜の生成技術を確立する。プラズマ成膜、プラズマ中

の微粒子制御、放電プラズマ焼結法の各技術を併用し、実現を目指す。

3. 研究の方法

3-1. 放電プラズマ焼結プロセスにおける内部構造制御のメカニズム解明

これまでの研究より、放電プラズマ焼結プロセスを用いた ZnO ナノ粒子の焼結体で観測される特定の結晶軸 ((002), (102), (103)) 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ている。焼結中に試料に流れる電流および電界がこれらの配向性に影響を与えている可能性が予想されることから、試料内部電流と加圧力を制御した状態での SPS プロセスを行い、ナノ粒子を用いた焼結体の内部結晶構造に対する試料内部電流や加圧力の依存性について実験を行った。実験では、SPS シンテックス製放電プラズマ焼結機 SPS -3.20 MK-IV を用いた。(放電プラズマ焼結装置の概略は、Fig. 2 から RF 電力による誘導加熱装置を除いたものと同じである。) SPS プロセス中の試料内部電流と加圧力を制御する為には、アルミナ板を試料上下に挿入した焼結容器と、焼結試料に加圧力が加わらない様にパンチ長さを切り詰めた焼結容器で焼結を行い、微小領域 XRD による配向性の評価を行った (Fig. 1)。試料内部電流を制御した実験では、内径 30 mm のグラファイト製焼結容器に封入した酸化亜鉛粉末 (住友大阪セメント製 ZnO ナノ粒子、平均粒径 20nm) を 573-1273 K の 5 つの焼結終了温度で焼結し、焼結体の水平断面 (内部電流及び加圧力方向に対する垂直面) における XRD 解析及び SEM を用いた粒成長の観測を行った。また、加圧力を制御した実験では対照実験として、SPS プロセスと同じ加圧力で仮成形した粉末試料を無加圧の状態で大気炉を用いて焼結し、同様の分析を行った。

3-2. 加熱プロセスと試料内部電流の効果を独立制御した放電プラズマ焼結プロセスの開発

試料内部電流及び電界の効果を解明して制御することで、より良好な内部構造制御技術を開発することが可能になると期待できる。放電プラズマ焼結プロセスに対する電流、電界の効果を明らかにするために、内部電流の効果と加熱プロセスを独立に制御する誘導加熱を利用した焼結装置の開発を行った (Fig. 2)。通常の SPS 装置では、導電性焼結容器から生じるジュール加熱によって加熱が行われる。そこで、高周波コイル (13.56MHz) を用いた誘導加熱を採用することで、加熱プロセスを内部電流の効果と分離する。真空環境下 ($p = 10\text{-}3\text{Pa}$ 程度) で真空容器内に加圧機構を持つ上下の水冷ラムと

粉末材料(住友大阪セメント製 ZnO ナノ粒子, 平均粒径 20nm, 質量 9.0g) を封入した外径 40mm, 内径 20mm のカーボングラファイト製焼結容器を設置し, 粉末試料に加圧力を印加しながら焼結容器を加熱して焼結を行う. 加えて, 上下水冷ラム間にパルス電源を接続し, 電流を誘導加熱と独立に焼結容器に印加し, 印加されたパルス電流は焼結試料の電気的特性に依存して, グラファイトダイと焼結試料に分かれて流れる.

3-3. 対向形プラズマスパッタリングとプラズマ流を併用したプラズマ成膜技術の開発

対向形プラズマスパッタリングと外部プラズマ源を併用したプラズマ成膜装置の開発を行った. 本研究では, プラズマスパッタリングを用いて気相中での材料粒子の成長を促進し, 成長した材料微粒子を基板上に輸送する為の外部プラズマ源を利用することで, 基板上に微粒子を内包する微粒子含有型薄膜の堆積を行うことを目指している. 上で述べた放電プラズマ焼結プロセスの研究結果より, 薄膜中の内部構造が印加される電気パラメータに依存して変化する可能性があり, 微粒子を内包するプラズマ成膜に応用することにより, 高機能の薄膜の生成が期待できる. 真空容器内にスパッタリング用ターゲット(直径 50mm) 2 枚を対向する様に設置し, ターゲット間に RF 電力 ($f=13.56\text{MHz}$) を印加することにより, CCP プラズマを生成, ターゲット材料をスパッタリングによって気相中に供給する. ガス圧を高く維持することによってスパッタされた粒子を気相中で凝集, 微粒子化し, 電界によって捕捉, 成長させる. 捕捉された微粒子は, 容器上方から気流又は設置した ICP プラズマ源からのプラズマ流によって下方に輸送する. 堆積する薄膜中に微粒子を含有する様に輸送することで, 微粒子含有薄膜を生成する. なお, 使用するターゲット ($\phi 50$, 厚さ 2~3mm) の製作は放電プラズマ焼結法を用いて製作した.

4. 研究成果

4-1. 放電プラズマ焼結プロセスにおける内部構造制御のメカニズム解明

Fig. 4 に放電プラズマ焼結プロセスにおける内部電流制限条件での XRD ピーク強度および平均粒径の温度依存性を示す. (100) ピーク強度で規格化した (002) ピーク強度の温度依存性によると, 内部電流の有無によって配向性が発生し始める温度に違いがあるものの, 同様に生じている. (Fig. 4(a)). また, 焼結試料断面における粒成長の温度依存性によると, 内部電流が存在することによって試料内の粒成長が抑制されている. 粒成長の開始温度も電流制限条件に比べて 100K 程度

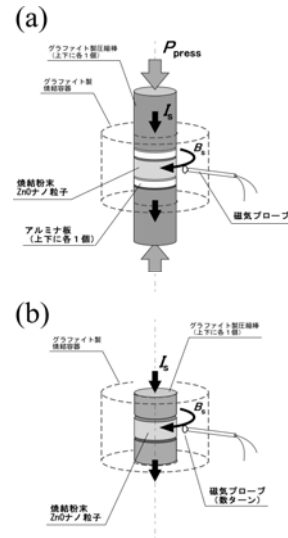


Fig.1 内部電流と加圧力を制御した SPS 実験概略図. (a): 試料内部電流制限, (b): 加圧力制限.

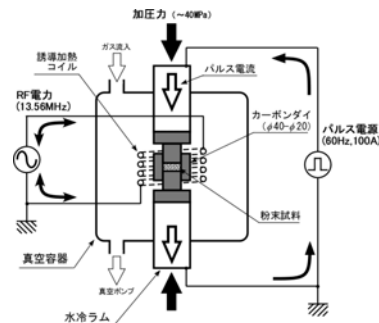


Fig.2 内部電流と加熱プロセスを制御した放電プラズマ焼結プロセス 概略図

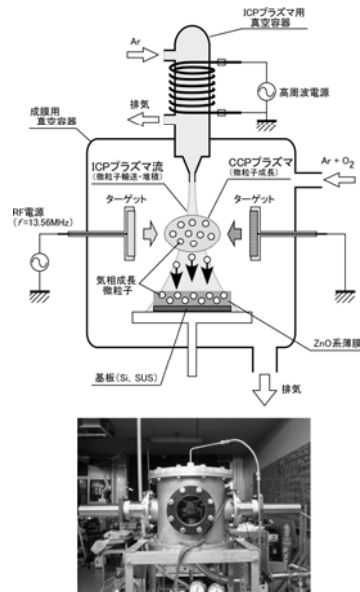


Fig.3 対向形プラズマスパッタリングとプラズマ流を併用したプラズマ成膜装置 概略図

高い温度から始まっており、1173K 程度になると、粒成長が同程度になることが分かった (Fig. 4(b)). これらのことから、配向性及び焼結の進展に対する電流の効果が比較的低温において顕著であり、温度が上昇するに従って加熱による効果の方が顕著になっている可能性が示された。

また、加圧力制御、通常 SPS、大気炉焼

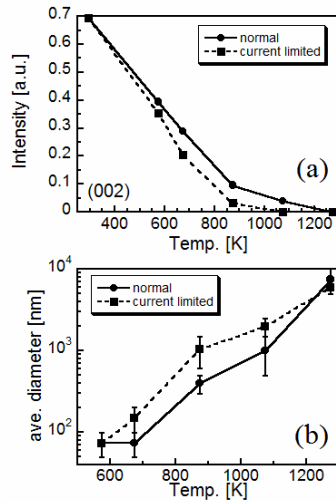


Fig.4 内部電流を制限した場合の ZnO ナノ粒子焼結体の配向性及び粒径の温度依存性. (a): (002)ピーク相対強度, (b): 平均粒径

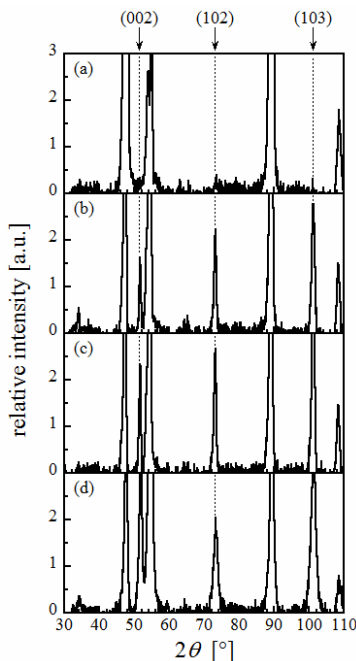


Fig.5 ZnO ナノ粒子焼結体内の配向性の焼結条件依存性. (a): 通常の SPS プロセス, (b): 無加圧の SPS プロセス, (c): 大気炉焼結, (d): 材料粉末. 焼結温度は(d)を除いて 1273K.

結の XRD ピークの比較では、通常の SPS プロセスでは観測されない(002), (102), (103) ピークが無加圧 SPS、大気炉の順で徐々に大きくなり (Fig. 5 (a)-(c)), 大気炉の場合には原料粉末とほぼ同じく、配向性が観測されなかった. 大気炉焼結での状態は、加圧力と内部電流を無くした場合に相当する. このことから、試料内部電流と加圧力が複合的に関わることで、酸化亜鉛材料中の配向性が生じていることが示唆される。

4-2. 加熱プロセスと試料内部電流の効果を独立制御した放電プラズマ焼結プロセスの開発

通常のグラファイト製焼結容器 (Fig. 1(a) から試料上下のアルミナ板を除いた物) を水冷ラム間に設置し、誘導加熱コイルに 2kW の RF 電力を印加して加熱を行ったところ、温度上昇に伴う放出ガス ($p = 1\text{Pa}$ 程度) によって焼結容器周辺で放電が発生し (Fig. 6 (b)), 放出ガスが減少してプラズマが停止した後にも誘導加熱が不安定となり、630K 程度の温度

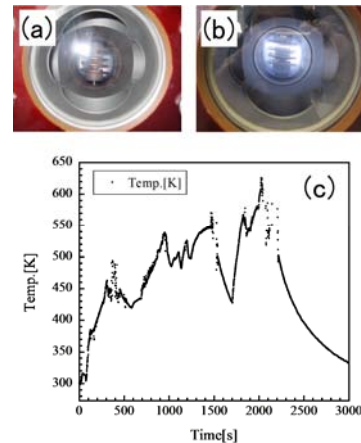


Fig.6 焼結中に発生する放電現象と温度変化 (a): 焼結前, (b): 焼結中, (c): 温度変化

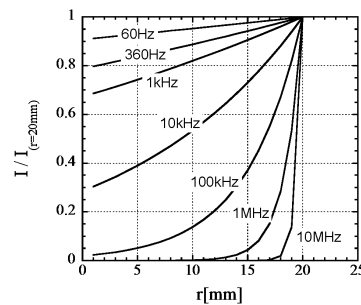


Fig.7 グラファイトダイ内部を流れる電流の誘導加熱周波数依存性 ($\phi 40$ のグラファイト円柱を仮定し、側面 ($r = 20\text{mm}$) での電流値に対する内部電流の比率を示す.)

上昇に留まって、不十分な加熱となった。不十分な加熱の原因としては、表皮効果による加熱効率の低下が考えられることから、グラファイト中に流れる誘導電流量の評価を行ったところ (Fig. 7), 周波数 10MHz 程度になるとグラファイト容器の側面から深さ 1mm 程度の浅い領域のみに誘導電流が流れる条件となり、十分な誘導加熱が生じていないと考えられる。

さらに, Fig. 7 の結果を通常の SPS プロセスに適用すると, 表皮効果によってグラファイトダイ内部および試料内部の焼結電流がパルス電流の周波数やパルスパターンに依存して変化することを示し, また比較的低い周波数でもグラファイトダイの肉厚の増加に伴って試料内部電流が減衰することを示している。

内部電流の周波数依存性を明らかにする為に, 有限要素法を用いて焼結容器内部の電流分布を評価した。計算モデルとしては直方体モデルを用い (Fig. 8(a)), 焼結容器上下に $V=1[V]$ の交流電源が接続されているとした。容器の対称形を考慮して全体の 8 分の 1 の領域について計算を行った (Fig. 8(b))。また,

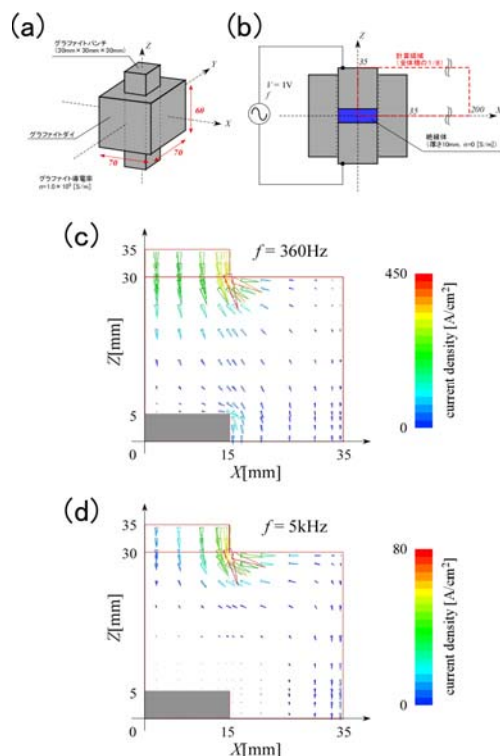


Fig.8 有限要素法を用いた焼結容器内部を流れる電流の電流分布
(a):計算モデル俯瞰図, (b):計算モデル断面図及び接続回路, (c):周波数 $f = 360\text{Hz}$ の場合の電流密度分布, (d): 周波数 $f = 5\text{kHz}$ の場合の電流密度分布.

焼結材料 (Fig. 8(b)中, $x=15\text{mm}$ 以下, $z=5\text{mm}$ 以下) は絶縁体を仮定し(導電率 $\sigma = 0[\text{S/m}]$), 焼結容器はグラファイトを仮定してとしている (導電率 $\sigma = 10^5 [\text{S/m}]$). 周波数を一般的な SPS プロセスと同程度の 360Hz の場合

(Fig. 8(c)), 焼結試料周辺でも電流が流れ, 特に焼結試料側面部に電流が集中しているが, 5kHz の場合 (Fig. 8(d)), 内部電流が急激に減衰し, 焼結容器側面部に電流が流れることが分かる。また, 容器全体に流れる電流量も大きく減少しており, SPS プロセスが電源周波数に強く影響を受けることが示唆される。効率的な容器の加熱を行い, 加熱プロセス及び試料内部電流の焼結に対する影響を明らかにするために, 100kHz~300kHz 程度の低周波誘導加熱を利用した放電プラズマ焼結装置の開発を進める予定である。

4-3. 対向形プラズマスパッタリングとプラズマ流を併用したプラズマ成膜技術の開発

Fig. 3 の対向形プラズマスパッタリングと ICP プラズマ流を併用したプラズマ成膜装置の製作を行った。ターゲット材料は酸化亜鉛材料を想定し, 放電プラズマ焼結装置を用いて焼結条件は加圧力 20MPa, 1273K として焼結を行った (Fig. 9 (a)). 製作した焼結材料は, XRD 解析より, 上述と同様の配向性を持つ焼結材料であることが分かった。Ar ガス圧 10~40mTorr でターゲット間に RF 電力を印加し, CCP 放電を生成し (Fig. 9 (b)), ターゲット間でのプラズマの電子密度の電力, ガス圧依存性を評価し, 典型的なガス圧としては, $3.0 \times 10^{15} \text{m}^{-3}$ 程度となった。現在のところ,

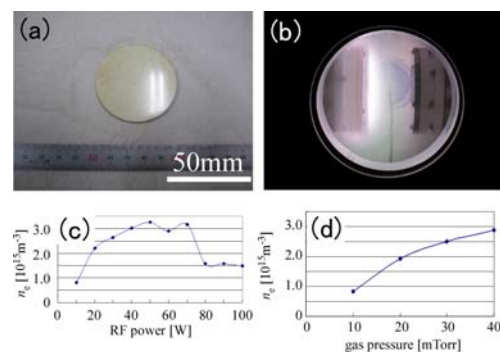


Fig.9 対向形プラズマスパッタリングによるプラズマ成膜装置

(a):放電プラズマ焼結プロセスを用いて作成した酸化亜鉛ターゲット, (b):ターゲット間に生成した CCP プラズマ. (c):電子密度の RF 電力依存性 ($p = 40\text{mTorr}$), (d):電子密度のガス圧依存性 ($P = 50\text{W}$).

堆積膜としては微粒子を含まない様な薄膜がガラス基板上に堆積することが分かっている。今後、ガス圧、RF電力、フロー量などの制御を行い、微粒子の発生条件および微粒子含有薄膜の堆積を進めていく予定である。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件) 全て査読有

- ① T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji and Y. Ohtsu, "Influence of Internal Pulsed Current on the Sintering Behavior of Pulsed Current Sintering Process", Materials Science Forum, vol. 638-642, pp. 2109-2114, 2010.
- ② N. Shikatani, T. Misawa, Y. Kawakami, M. Ohta, "Microstructure and Thermoelectric Properties of Al-doped ZnO Sintered Body", Materials Science Forum, Vol. 638-642, pp. 2172-2177, 2010.
- ③ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 川原正和, 大津康徳, "放電プラズマ焼結プロセスにおける焼結試料の構造形成に対する試料内部電流の効果", 粉体および粉末冶金, 第56巻, pp. 744-751, 2009.

[学会発表] (計9件)

- ① T. Misawa, S. Ishibashi, T. Hirai, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, M. Kawahara, Y. Ohtsu, "Orientation of ceramics using ZnO nano powder sintered by Spark Plasma Sintering Process", 20th MRS-Japan Academic Symposium, December 20, 2010, Yokohama Port Opening Plaza, Yokohama Media & Communications Center, Hatoba Kaikan, Yokohama.
- ② 三沢達也, "パルス通電焼結プロセス中の電流評価と制御" 中部電気利用基礎研究振興財団開催助成講演会「パルス通電焼結基礎科学討論会」, 2010年12月11日, かながわサイエンスパーク KSP 西棟7階711号室.
- ③ 三沢達也, 石橋奏太郎, 平井智紀, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 川原正和, 大津康徳, "内部電流と加熱プロセスを制御した放電プラズマ焼結プロセスの開発", 粉体粉末冶金協会平成22年度秋季大会, 2010年11月11日, 京都大学百周年時計台記念館.
- ④ 三沢達也, 石橋奏太郎, 鹿谷昇, 平井智紀, 川上雄士, 円城寺隆志, 川原正和, 大津康徳, "放電プラズマ焼結プロセスを利用した酸化亜鉛ナノ粒子焼結体の特性", 第71回応用物理学会学術講演会(秋季大会), 2010年9月17日, 長崎大学.
- ⑤ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 川原正和, 大津康徳, "放電プラズマ焼結

プロセスを用いた ZnO 焼結体の配向性に対する内部電流と加圧力の影響", 粉体粉末冶金協会平成22年度春季大会, 2010年5月26日, 早稲田大学国際会議場.

- ⑥ T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji, Y. Ohtsu, "Characteristics of Al-doped ZnO thermoelectric materials using Spark Plasma Sintering Process", 27th Symposium of Plasma Processing, February 1-3, 2010, Yokohama Port Opening Plaza, Yokohama.
- ⑦ T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji and Y. Ohtsu, "Generation of Al-doped Thermoelectric Materials using Spark Plasma Sintering Method", Seventh Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE 2009), September 23, 2009, Bexco Conference Center, Korea.
- ⑧ T. Misawa, N. Shikatani, Y. Kawakami, T. Enjoji and Y. Ohtsu, "Influence of Internal Pulsed Current on the Sintering Behavior of Pulsed Current Sintering Process", International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec' 2009), August 27, 2009, Maritim Hotel, Berlin, Germany (Invited talk).
- ⑨ 三沢達也, 鹿谷昇, 川上雄士, 円城寺隆志, 川原正和, 大津康徳, "放電プラズマ焼結プロセスにおける焼結試料の構造形成に対する試料内部電流の効果", 粉体粉末冶金協会平成21年度春季大会, 2009年6月3日, 京都工芸繊維大学(招待講演).

[図書] (計1件)

- ① 三沢達也 (分担執筆), "パルス通電場プロセス総説集(関西パルス通電懇話会編集委員会編)", 2010年6月20日 第1版第1刷発行, 編集: 関西パルス通電懇話会編集委員会(編集代表者 巻野勇喜雄), 関西パルス通電懇話会, 株式会社ティール・アイ・シー, pp. 50-59.

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三沢 達也 (MISAWA TATSUYA)
佐賀大学大学院工学系研究科・助教
研究者番号: 70346873