

Short Report

ゾル-ゲル法による Al-ZnO 薄膜熱電材料の作成と熱電特性

長南安紀¹, 仲野谷将太¹, 相澤健吾¹, 山口博之¹, 小宮山崇夫¹, 青山隆¹¹ 秋田県立大学システム科学技術学部電子情報システム学科

熱電材料は、現在捨てられている廃熱から直接発電することによって省エネルギーや独立電源としての利用が可能であり、温度勾配は自然や人工物の至るところに存在することから、近年、エネルギーハーベスティングの発電の候補として熱電発電が注目を集めている。エネルギーハーベスティングに用いられる熱電材料の温度領域は 200℃以下であるが、その領域は大気に捨てられている廃熱の 80%以上を占めている。これらへの n 型熱電材料として ZnO を用いたゾル-ゲル法による n 型薄膜熱電材料に注目した。Al-ZnO 薄膜は酢酸亜鉛二水和物と添加剤としてのモノエタノールアミンを 2-プロパノールに混合し、この溶液に硝酸アルミニウム九水和物を混合した。その後、80℃、400rpm 1h で還流攪拌され、500rpm の条件でスピコーティングを 5 回繰り返すことにより膜厚 5 μm を持つ Al-ZnO 薄膜を作成できた。これらの熱電特性は、電気伝導度がバルクのそれに比べて 2 桁ほど小さくなった。これは、Al-ZnO 結晶粒界に微細なクラックが発生したものと考え、より緻密な Al-ZnO 薄膜の作成が必要である。

キーワード：ZnO、ゾル-ゲル法、熱電材料、エネルギーハーベスティング

現在、新しい再生可能エネルギーシステムの開発が急務となっており、その次世代の発電方法として熱電変換による発電が候補の一つとして注目されている。

熱電変換とはゼーベック効果を利用し、熱（温度差）を直接電気エネルギーに変換するものであり、熱電変換素子による発電は材料によるエネルギー変換でありモジュールに駆動部分が無い。そのため小型化が容易であり、既存の工場や発電所、焼却炉、自動車の排気ガス等で排出されている大量の廃熱を利用し電気エネルギーとして回収することが可能である点で優れている。また、その機構上 CO₂ ガスを発生させない事から環境に優しい点も次世代のエネルギー技術として注目されている。

大気中に捨てられている排熱の温度とその量に関して、調査が行われている。新藤、中谷、大石ら¹の報告によると排熱温度によって発生源や排熱量は大きく異なっており、高温域に比べ低温域（~200℃）

の排熱量は格段に大きく全体の 80%以上である事が報告されている。このように 200℃以下の領域では大量の熱が排出されているものにもかかわらずその変換効率の低さからこれまで注目されて来なかった。しかしながら、近年、低温排熱による熱電変換発電が、変電所におけるコージェネレーション発電や、

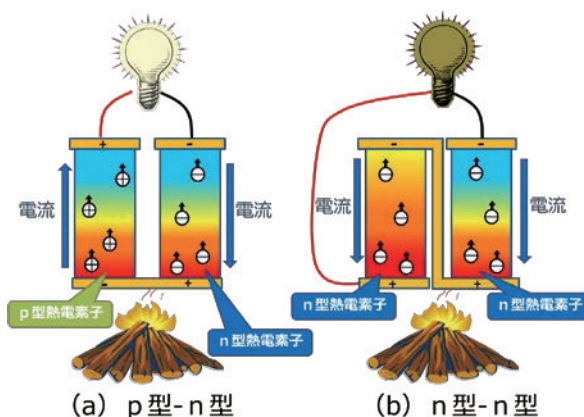


図1 熱電変換モジュールの構造

周囲の環境から微小なエネルギーを収穫（ハーベス
ト）して電力に変換するエネルギーハーベスティング
としての独立・自立電源として注目を集め始めて
いる。

そして、低温領域のエネルギーハーベスティング
のための熱電材料の形状は薄膜であることが要求さ
れている。

一般的な熱電変換モジュールは図 1 (a) に示すよ
うに p 型、n 型の熱電材料を π 型に交互に組み合わ
せた熱電変換素子を複数直列に接続した構造を持つ
ている。これは、図 1 (b) に示すように P 型もし
くは n 型の一方の素子のみで接続した構造を用いた
場合、熱伝導性が高い電極部を介して熱が移動して
しまい熱電変換素子両端の温度差が低くなり十分な
性能が発揮できなくなるからである。低温領域の薄
膜熱電材料として、p 型には安価で高性能な有機物
熱電材料として PDOT : PSS 系が有望な材料として
候補に挙がっている。しかしながら、n 型薄膜熱電
材料の開発が遅れている現状がある。

そこで今回我々は n 型熱電材料である酸化物系熱
電材料 (ZnO) を用いたゾル-ゲル法による n 型薄膜
熱電材料に注目した。

ZnO は酸化物熱電材料の中では移動度と電気伝導
度が高く、資源が豊富で安価、人体に無害なため産
業への応用が極めて容易である。また、酸化物熱電
材料は金属系熱電材料とは異なり高温領域での利用
の際材料の酸化による劣化が無いため、500°C 以上の
利用を目的としたバルク型熱電材料として広く研究
がなされている。本研究グループでも、ZnO をベー
スとした高温領域での高効率熱電材料 (バルク材)
の研究を行っており、Ohtaki, M, et al. (1996) ら²に
よる ZnO への電気伝導度向上を目的とした Al の
2% ドープが有効であるとの報告をもとに、
Yamaguchi, H, et al. らは熱伝導率抑制を目的とした
Ni の共ドープを行い 1400°C, 10h の焼結処理を施す
ことにより、電気伝導度 (σ) のさらなる向上と熱
伝導率 (κ) の抑制の両立を達成し、熱電特性の向
上に有効であることを明らかにした³。

また、薄膜作成方法であるゾル・ゲル法は圧粉体
を焼結することでセラミクスを得る粉体焼結法と違

い、溶液から出発し加水分解・縮重合などの化学反
応を経てゲルを作製し、それより溶媒の除去及び緻
密化を促進させることでセラミクスを得る方法であ
る。そのため、粉体焼結法に比べ低温で容易に作
製することが可能な特徴を持つ。しかしながらゾル
の状態の ZnO は十分な流動性を持つため膜厚を制
御するためには、各種条件の最適化が必要となる。

そこで本研究では低温領域での高効率 n 型熱電薄
膜材料の開発を目的とし、その第一ステップとして、
Al-ZnO 薄膜のゾル-ゲル法による塗布条件、アニー
ル条件及び Al のドープが低温領域の薄膜熱電材料
の熱電性能に及ぼす影響に関して検討した。

実験方法

1. 出発溶液の作成及び還流攪拌

試薬の混合は室温、大気中で行い、酢酸亜鉛二水
和物と添加剤としてのモノエタノールアミン
(MEA) をモル比で Zn : MEA = 1 : 1 となるよう 2-
プロパノールに混合し、Zn 濃度 0.5mol/l の出発溶
液を作製し、この溶液に所定のモル比になるように
硝酸アルミニウム九水和物を混合した。その後、出
発溶液は還流装置を利用し、80°C, 400rpm の条件で
1h の還流攪拌がされ、加水分解及び重合反応を促進
させ、Al-ZnO 粒子を成長させた。

2. 基板洗浄

コーティングする基板には、10mm 角の石英基板
を用いた。石英基板は超音波洗浄器内において、超
純水、セミコクリーン 56、超純水の順番で各々
10min の条件で洗浄を行い、その後ブローアで基板
上の水滴を除去した。

3. コーティング及び乾燥

スピコート装置を用いてゾル溶液を基板に塗布
した。真空吸着で基板を固定し、回転速度を
500~2000 rpm, 20s の条件でコーティングを行った。

コーティング後の基板はホットプレート上にて、
大気中 300°C, 10min の条件で乾燥処理を行った。
また本工程を 1 回, 3 回, 5 回, 10 回繰り返した試
料を作成した。

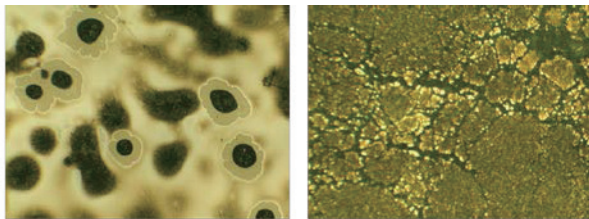
4. アニール処理

乾燥後の Al-ZnO 膜を小型電気炉内で大気中 1000°C, 1h の条件で結晶化処理を行った。その後、水素雰囲気中 400°C, 1h の条件で水素アニール処理を行った。

試料の電気的特性は RZ2001i (オザワ科学) を用い大気中, 室温~100°C の条件で測定を行った。また, 表面形状は金属顕微鏡を用いて観察を行い, 膜厚は SEM 観察により測定した。

結果及び考察

スピンドコーティング時の回転数が ZnO 膜形成に及ぼす影響を調査するために回転数を 500 ~ 2000rpm まで変化させて Al 1at%-ZnO 膜の成膜を行った。図 2 に光学顕微鏡による結晶化アニール後の Al 1at%-ZnO 膜表面像を示す。図 2 (b) から分かるように回転数 500rpm の場合は基板上に Al-ZnO 膜が形成されている事が確認されたが, 他の条件では 図 2 (a) に示すように Al-ZnO 結晶は基板上にまばらに存在するだけであり, Al-ZnO 結晶のほとんどが基板上に残らない事が確認できた。



(a) 2000 rpm, 塗布回数: 1回 (b) 500rpm, 塗布回数: 1回

図 2 異なる回転数で成膜した試料の表面像

図 3 に 500rpm の条件で Al-ZnO 膜の塗布の繰り返した試料のアニール後の光学顕微鏡による表面像を示す。図 3 (a) に示すように塗布回数 1 回の試料に関しては, 結晶化アニール時に結晶が粗大化した結果, 結晶同士間で隙間が出来てしまい試料の導通を確認できなかった。また, 図 3 (d) に示す塗布回数 10 回の試料に関しては十分な膜厚は確認出来たものの結晶化アニール時にクラックが入り導通を確認できなかった。図 3 (b), (c) に示す試料では, いずれも場合も導電性の確認が出来た。しかしながら

塗布回数 3 回の試料は抵抗の値が非常に高く電気的特性の測定は不可能であった。

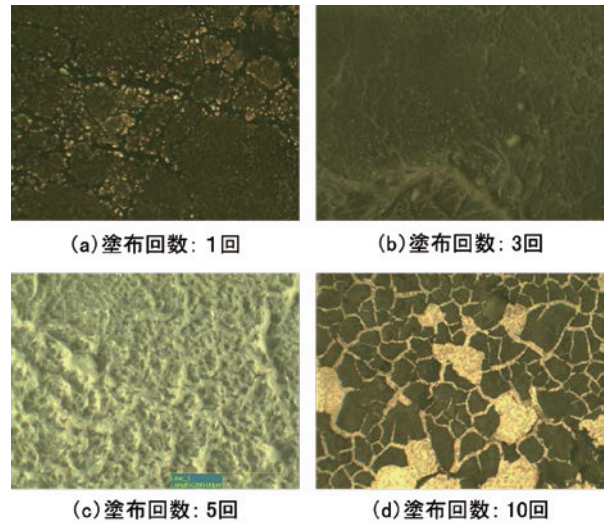


図 3 結晶化アニール後 表面光学顕微鏡像

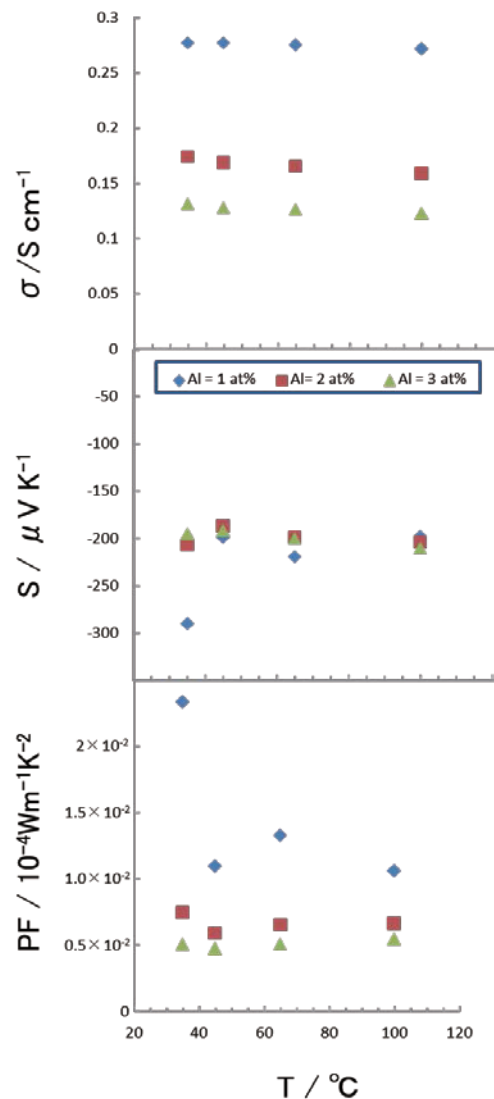


図 4 Al-ZnO 薄膜の熱電特性の温度依存性

石英と ZnO の熱膨張率の違いによるものと考えられる。よって測定が可能な試料の作成条件は 回転数 500rpm, 塗布回数 5 回だけであった。

この試料の膜厚を測定するために断面 SEM 観察を行った結果その膜厚は約 $5 \mu\text{m}$ であった。

図 4 に 500rpm, 塗布回数 5 回の条件で Al を 1at%, 2at%, 3at% ドープした Al-ZnO 薄膜の電気伝導率 (σ), ゼーベック係数 (S), パワーファクター (PF) の温度依存性を示す。各種特性は, エネルギーハーベスティングにおける利用温度範囲である常温から 100°C の範囲で測定を行った。Ohtaki らの報告によると粉末のプレス後 1400°C , 10h の条件で焼結させた Al-ZnO のバルク体の場合, Al 2at% の時に主に σ の向上による熱電性能の向上が見られたとされるが, 本研究結果では Al=1at% の時にその値は最大になった。しかしながら, その σ の値はバルクの場合に比べ二桁ほど小さくその値は ZnO バルク体のそれよりも小さい。したがって, その原因としては Al のドープによる影響ではなく基板上に成膜された薄膜の結晶間に多くの隙間が存在しておりその構造に起因すると考えられる。このことは図 3 (d) に示されているように塗布回数が増えた結果スピコート時に十分な膜厚成長した試料は, 結晶化アニール時結晶の粗大化と共に収縮をしようとするが基板上に成膜されているためバルク体と比べ収縮が抑制される。その結果微細なクラックが結晶粒界に発生した物と考えられる。したがって, より緻密な Al-ZnO 薄膜の作成手法の確立が必要である。

結論

Al-ZnO 薄膜熱電材料に関して, 薄膜作成条件の最適化を行った。スピコーティング時の 500rpm の条件で 5 回塗布を繰り返すことにより膜厚 $5 \mu\text{m}$ を持つ Al-ZnO 薄膜を作成できた。

それら薄膜の電気伝導度は, バルクのそれに比べて 2 桁低い値となり, その原因として, 結晶化アニール時の Al-ZnO の収縮によって結晶粒界に微細なクラックが発生したものと考えられる。

文献

- 1 新藤尊彦, 中谷裕二郎, 大石高志 (2008). 「未利用エネルギーを有効に活用する熱電発電システム」 『東芝レビュー』 163(2) 7-10.
- 2 Ohtaki, M., Tsubota, T., Eguchi, K., Arai, H.(1996). High-temperature thermoelectric properties of $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}$ „*Japanese Journal of Applied Physics*. 79 (3)
- 3 Yamaguchi, H., Chonan, Y., Oda, Komiyama, T., Aoyama, T., Sugiyama, S. (2010). Thermoelectric Properties of ZnO Ceramics Co-Doped with Al and Transition Metals, *Journal of Electronic Materials*. Volume 40, (5), 723-727,

〔平成 27 年 6 月 30 日受付〕
〔平成 27 年 7 月 31 日受理〕

Formation and thermoelectric properties of Al-doped ZnO thin-films by sol-gel method

Yasunori Chonan¹, Shota Nakanoya¹, Kengo Aizawa¹, Hiroyuki Yamaguchi¹, Takao Komiyama¹,
Takashi Aoyama¹

¹ *Department of Electronics and Information Systems, Faculty of Systems Science and Technology, Akita Prefectural University*

Thermoelectric materials enable energy savings and independent power production by generating electricity from untapped waste heat. Temperature gradients and heat flow are present in natural and human-made settings and offer the opportunity to harvest energy from the environment. In recent years, thermoelectric power generation has attracted attention as a new technology for power generation through energy harvesting. The operating temperatures of thermoelectric materials used in energy harvesting range from RT to 200° C. The thermoelectric properties of (Zn_{1-x}Al_x)O (x = 0.01, 0.02, and 0.03) mixed-oxide thin films were investigated. Al-ZnO thin films were prepared by the sol-gel method using zinc acetate dihydrate and aluminum chloride as cation sources, 2-propanol as a solvent, and monoethanolamine as a sol stabilizer. The sol of the precursor solution was spin-coated (500 rpm, 20 s) onto quartz substrates. The spin-coating process was repeated five times. The resulting films were crystallized in air at 1000° C for 1 h and subsequently annealed under hydrogen at 400° C for 1 h. The resulting films exhibited weak thermoelectric properties because of cracks at their grain boundaries.

Keywords: ZnO, Sol-gel method, Thermoelectric conversion element, energy harvesting