



マイクロ熱電発電素子に関する研究

山口 栄雄* 米田 征司**

Study on thermoelectric microdevices

Shigeo YAMAGUCHI* Seiji YONEDA**

1. はじめに

日本は石油や天然ガスなどのエネルギーを海外から輸入しているが、この第一次供給エネルギーを燃焼により発電している。しかし、有効に利用しているエネルギーは全体の約30%にすぎず、残りの70%は大気中または水中に排熱として捨てられている。この膨大な排熱エネルギーの有効利用はエネルギーの残量問題、また、環境問題において重要課題の一つである。

一方、二酸化炭素あるいは放射性物質等を排出することなく、またタービン等の可動部無しで排熱を電気エネルギーに直接変換することのできる熱電発電は、エネルギー環境技術の中において、産業用から民生・家庭用まで、分散的に存在する排熱エネルギーを電力に変換する分散熱エネルギー有効利用技術と位置づけられている。第一次供給エネルギーの削減とそれともなうCO₂排出量の削減に直接貢献するため、その実現が期待される技術である。

以上のことは従来から提唱されている用途であるがわれわれは、むしろ積極的な熱エネルギーの用途として、マイクロデバイスの電力源としての用途を究極的には実現したいと考えている。近年、ユビキタス社会に向け電気電子機器の小型化によるウェアラブル、インプラントブルといった実装可能な小型コンピュータなどが求められている。それらには電源力をどこから取るかという問題が生じてくるが、この場合、人間の体温を効率よく利用できればその問題も解決する。とくに、III族窒化物は、発光ダイオードなので、すでに、デバイスプロセスが確立されているため、材料の効率増大に成功すれば、実現は容易であると考えられる。

ここで、熱電変換材料の性能指数は次式で表される。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$$

ゼーベック係数(熱電能) α 、電気伝導率 σ および、熱伝導率 κ に依存するが、前の二者を制御することは困難であるため、本研究課題では、熱伝導率の低減による変換効率を大幅に改善、すなわち、熱伝導率を材料の微視的構造から制御をおこない、具体的には、熱伝導率が熱拡散率、比熱、質量密度の三要素から構成されていることに着目し、とくに、熱拡散率を、アモルファス材料を用いることで低減化の実現を狙うと共に、高効率な薄膜のデバイス、

*助教授 電子情報フロンティア学科
Associate Professor,
Dept. of Electronics and Informatics Frontiers
**助手
Research Associate,
Dept. of Electronics and Informatics Frontiers

また回路に組み込み可能な小型化デバイスの作成を目的とする。

2. 研究項目

①Ⅲ族窒化物半導体薄膜作製

- (1)作製方法：反応性高周波スパッタ法
- (2)使用原料：金属 Al, In, Ga、およびスパッタ用ガス：Ar, N₂
- (3)SEM、XRD、評価型表面粗さ測定器による測定

②薄膜の熱電的評価

- (1)光交流法熱定数測定装置を用いた熱拡散率の測定
- (2)光交流法熱定数測定装置を用いた比熱の測定
- (3)高精度デジタル天秤による質量密度の測定
- (4)熱直流法によりゼーベック係数の測定
- (5)ホール効果による電気抵抗率の測定
- (6)(1)～(3)により得られた測定値から、熱伝導率の値実験的に見積もる。さらに、(4)、(5)の実測値考慮して変換効率を見積もる。

③Ⅲ族窒化物半導体デバイスの試作

- (1) マスクパターンの作製
- (2) 作製・使用原料は①に同じ

④デバイス出力特性(電圧・電力)の評価

- (1) 熱電出力測定装置による電圧・電力出力測定
- (2) 結果をふまえて、マスクパターンの考慮また薄膜作製の条件にフィードバックさせ、高効率化を目指す

3. 実験結果

薄膜実験

アモルファス構造のⅢ族窒化物薄膜を作成することで、窒化物薄膜の熱伝導率を低減化させることを目的として、反応性高周波(RF)スパッタリング法を用いて成膜をおこなった薄膜(自立サンプル)を、光交流法熱定数測定装置を用いて熱拡散率、比熱の測定をおこない、実測による質量密度とから、熱伝導率の算出をおこなった。また電気特性の測定をおこない、熱伝導率とから熱電材料の変換効率を示

す、無次元性能指数の算出をおこなった。

[薄膜作製法]

薄膜作製には反応性高周波(RF)スパッタリング法(図1)を用いた。成長基板温度 100[°C]、放電電力を 70[W]、ターゲットには Al、InN また、雰囲気ガスを Ar:N₂=5:5 で流入させ、酸化物作製の際には O₂ ガス流量を 0.01～0.5[scm]として、石英ガラス基板上(SiO₂)に InN を主としたアモルファス構造のⅢ族窒化物(AlInN、InN)およびⅢ族酸窒化物薄膜(AlInON、InON)を各～100[μm]で成膜した。

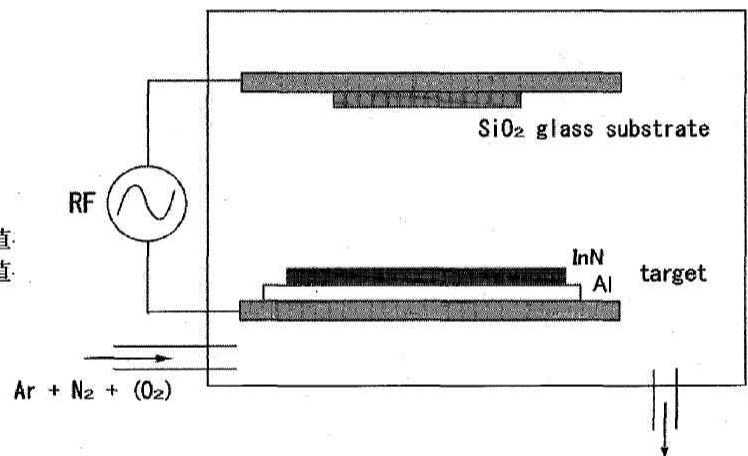


図1 RF スパッタリング装置概略図

[薄膜測定法]

ac カロリメーター法を応用した光交流法熱定数測定装置(図2)を用いて、成膜した InN、AlInN、InON 薄膜(各：～100[μm])の熱拡散率、比熱の測定をおこなう。窒化薄膜を基板より剥離し、ペースト剤(金ペースト)により熱電対(chromel-alumel)交差点に接着させてから、試料の受光面に表面が一様に黒くなるようにカーボン塗布し、300-773[K]の範囲で熱拡散率、比熱の測定をおこない、実測による質量密度とから熱拡散率を算出する。

・熱拡散率測定

光交流法熱定数測定装置は ac カロリーメーター法を応用し、熱拡散率 $D[m^2/s]$ の測定をおこなう。薄膜(自立)の試料の片面に交流化された単位面積当たり振幅 Q の熱エネルギーを照射し、このとき反対側の面に取り付けられた熱電対で検出される交流温度 Tac は、試料面方向の移動距離 L の関数として次式で与えられる。

$$|Tac| = \frac{Q}{2(i\omega cd + 1/R)} \exp\left(-\frac{i\omega cd + 1/R}{Sd} L\right) \quad (1)$$

このとき、 S は試料面方向の熱伝導率、 R は試料と熱欲との熱抵抗である。

試料面方向の熱拡散長の逆数 K と、熱拡散率 D との関係式は

$$K = \sqrt{\pi f/D} \quad (2)$$

となる。ここで f は測定周波数(光源チョッパー周波数)である。

R と f を大きくする($\omega cdR \gg 1$) と (1) 式は次のようになる。

$$Tac = \frac{Q}{2\omega cd} \exp(-KL - i(KL + \sqrt{\pi/2})) \quad (3)$$

(3) 式から明らかなように、距離 L における試料の交流温度 Tac の絶対値 $|Tac|$ は、 $Q/2\omega cd = A$ とおくと、

(1) 式は次のようになる。

$$|Tac| = Ae^{-KR} \quad (4)$$

(4) 式を変形すると次式となる。

$$\text{Log}(|Tac|) = \text{Log}A - KL \quad (5)$$

(5) 式では、 K は L を変数とする関数 $\text{log} |Tac|$ の勾配とから K を求め、(2) 式に代入して拡散率 D を求めることができる。

・比熱測定

チョッパー周波数 f における受光吸収熱量に比例して試料温度が上昇する原理を利用して比熱値が既値である標準試料サンプル(Ni) との比較測定から未知サンプルの比熱

$Cp[J/gK]$ を見積る。

理論的に、交流温度振幅 $|Tac|$ と比熱には以下の関係をもつ。

$$|Tac| = \frac{Q}{2\pi f Cp \rho d} \quad (6)$$

ここで、 Q は吸収熱量、 f は周波数、 Cp は比熱、 ρ は密度、 d は厚さである。

式(6)で吸収熱量 Q と周波数 f を一定にすると、 $Cp, \rho, d, |Tac|$ が一定になることがわかる。この関係より、単位面積当たりの比熱 $Cp\rho$ を比較法で測定できる。

$$Cp \rho_s = \frac{Cp \rho_r \cdot d_r \cdot |Tac|_r}{d_s \cdot |Tac|_s} \quad (7)$$

ここで、 r は標準試料につて、 s は未知試料についてである。

標準試料の比熱、厚さ、未知試料の厚さおよび、それぞれの交流温度幅を測定し、式(7)より未知試料の比熱を求めることができる。

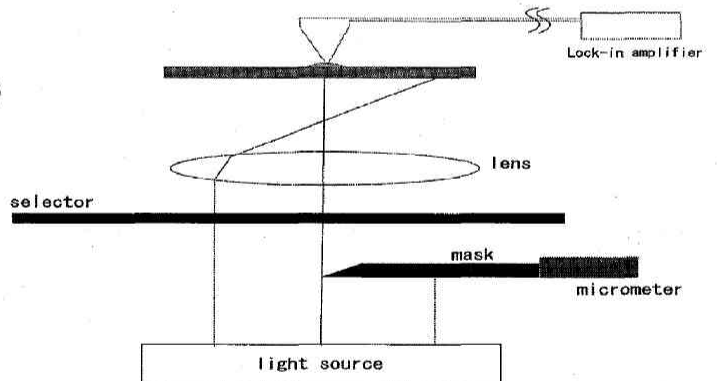


図2 光交流法熱定数測定装置概略図

・質量密度測定

実測(質量測定:高精度デジタル天秤、高性能膜圧測定:評価型表面粗さ測定器、膜面積:実測)による質量密度 $\delta[g/cm^3]$ の測定をおこなった。

・熱伝導率の算出

上記で求めた、熱拡散率 D 、比熱 Cp 、質量密度 δ から熱伝導率 $k[W/mK]$ を

$$k = DCp\delta$$

(8)

の関係式より求める。

[薄膜測定結果]

・熱拡散率測定結果 (測定周波数 1Hz)

光交流法による移動距離 L における $\ln |T_{ac}|$ の値を図3に示す。図3の勾配より式(2)を用いて算出した熱拡散率 D と温度との関係を図4に示す。

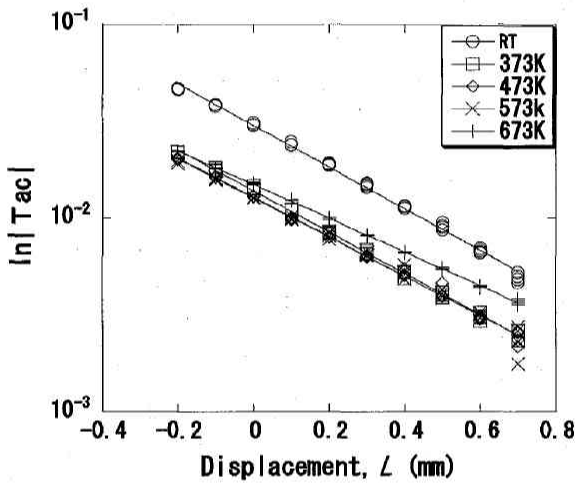


図3 InN 移動距離と振幅信号

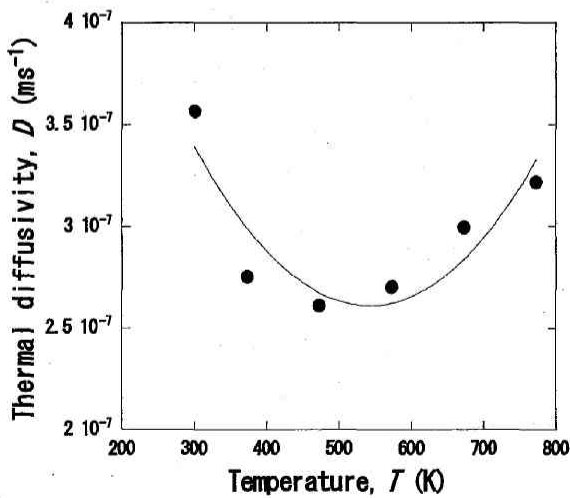
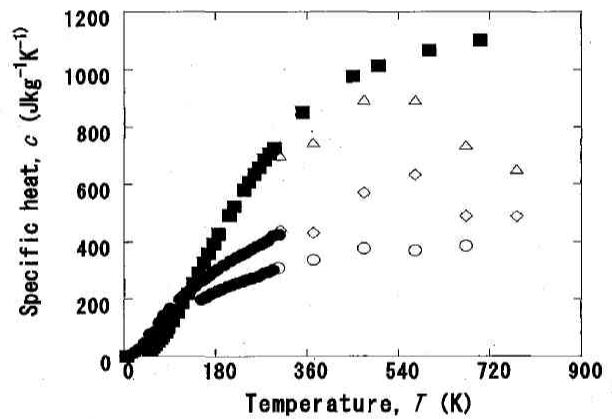


図4 InN 熱拡散率の温度依存

・比熱測定結果

InN 薄膜では、膜を粉末にし、DSC(Differential Scanning Calorimetry)法により比熱測定をおこない、光交流法(ac)での測定との比較をおこなった。なお、光交流法では、測定周波数 0.5、0.7、1.0Hz での平均値を、測定感度「200」での値になるよう計算した。実測による $Al_{0.35}In_{0.65}N$ 薄膜の膜厚 $31\mu m$ 、質量密度 $4.80[g/cm^3]$ であった。実測による $In_{0.82}N_{0.86}$ 薄膜の膜厚 $37\mu m$ であった。これらから求めた InN、AlInN、InON の比熱測定結果を図5に示す。実測による InN 薄膜の膜厚 $98\mu m$ 、質量密度 $5.78[g/cm^3]$ であった。



Close circles : 文献値(■ : AlN、◆ : GaN)
 Open circles : 測定値(△ : InON、◇ : AlInN、● : InN-DSC、○ : InN)

図5. 文献値による比熱と測定値

・熱伝導率算出結果

各薄膜各測定データ、および式(8)より算出し、熱伝導率の温度依存特性をそれぞれ示す。熱伝導率には、測定精度を6%のerror barを付けて表してある。

・InN 薄膜

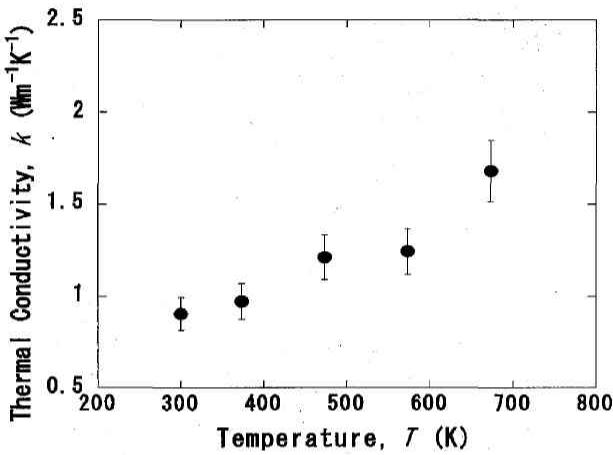


図6 InN 熱伝導率の温度依存特性

われわれの成膜したアモルファス構造 InN 薄膜、373[K]での熱伝導率 0.97[W/mK]は、報告されているバルクの値 80 ± 20 [W/mK] に比べ、2桁程の低減が確認できた。測定した単位面積当たりの比熱は、バルクの値とほぼ同じであることから、アモルファス構造にしたことで、熱拡散率が大幅に低減し、熱伝導率が低減していると考えられる。

・AlInN 薄膜

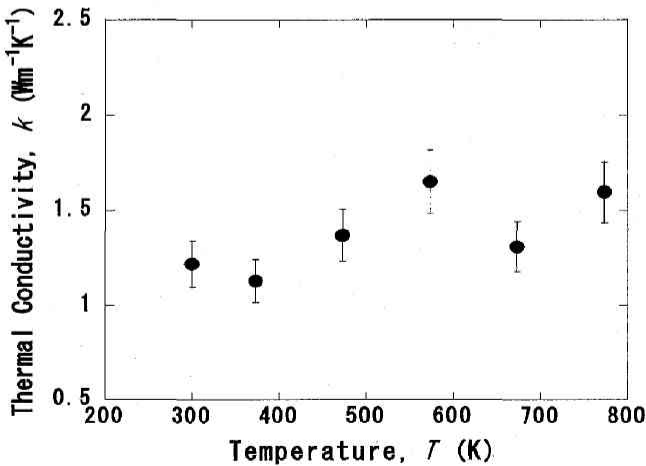


図7 Al_{0.35}In_{0.65}N 熱伝導率の温度依存特性

われわれの成膜したアモルファス構造 AlInN 薄膜、373[K]での熱伝導率 1.06[W/mK]は、報告されているバルクの値 285[W/mK]に比べ、2桁以上の大幅な減少した値が得られた。これは InN 薄膜と同様のアモルファス構造化による減少だけではなく、混晶化による熱伝導率減少が一因と考えられる。

・電気特性測定結果

ゼーベック係数 α の測定、ホール効果による電気抵抗率 ρ の測定をおこない、それらの結果より Power factor(出力因子)の算出をおこなった。算出をおこなった Power factor の温度依存を以下に示す。

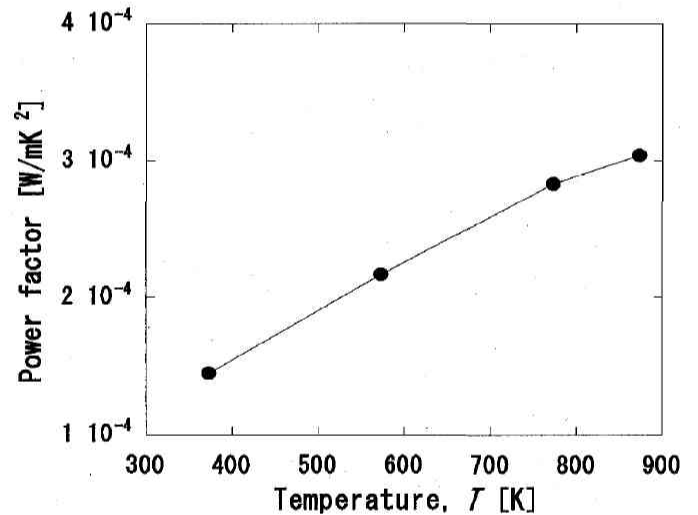


図8 InN 薄膜の電気特性

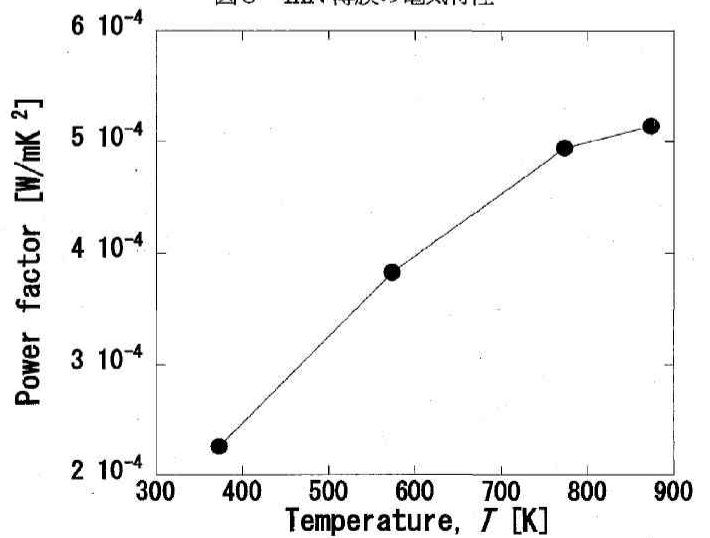


図9 AlInN 薄膜の電気特性

・ZT算出

上記で求めた電気特性 α^2 と、熱伝導率 κ より、関係式

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$$

から熱電変換材料の変換効率を示す無次元性能指数 ZT の算出をおこなった。それぞれの算出した値を表1、表2に示す。

表1 InN 薄膜の無次元性能指数

Temperature [K]	RT	373	473	573	673
Thermal conductivity [W/mK]	0.91	0.97	1.24	1.23	1.74
Power factor		1.45E-04		2.17E-04	
ZT		0.06		0.10	

表2 AlInN 薄膜の無次元性能指数

Temperature [K]	RT	373	473	573	673
Thermal conductivity [W/mK]	1.17	1.06	1.29	1.54	1.23
Power factor		2.26E-04		3.83E-04	
ZT		0.08		0.14	

表の結果からもわかるように、373[K]にて0.02から0.08の値が得られた。これらの値は熱電変換効率として小さな値であるが、材料探索の初期値として遜色ないといえるだろう。

デバイス実験

12、20、25、50 対の InN および AlInN 薄膜熱電変換デバイスの作製をおこなった。作製したデバイスを、熱電特性評価装置を用いて、両端に温度差 ΔT を与え、各温度差での電流をパラメータとした出力電圧・電力の測定をおこなった。

[デバイス作製法]

薄膜作製と同様にスパッタリング法を用いて、石英ガラス基板 (SiO_2) 上、ポリイミド基板に薄膜熱電変換デバイス、各 ~ 2 [μm]で成膜した。n 型($\alpha < 0$)にはアモルファス構造の InN、AlInN 薄膜、また p($\alpha > 0$)型には、chromel を用いた。後者は、スパッタリング法による p 型の窒化物薄膜の作製は非常に困難であることから使用した。

[作製したデバイス]

SiO_2 基板上に作製したデバイスを図10に示す。

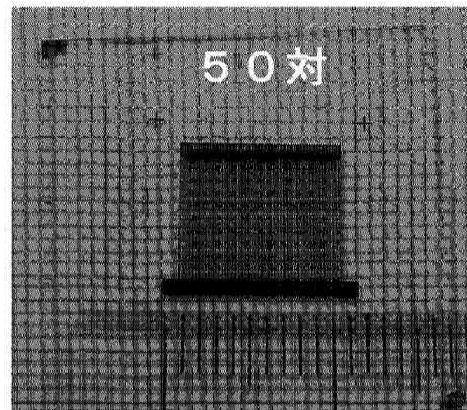
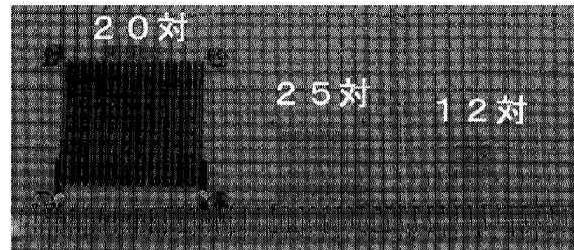


図10 SiO_2 基板上デバイス

[デバイス測定]

薄膜デバイスの両端を挟み込んだ状態で、一方のステンドレスをヒーターにより高温 (T_h) にし、もう一方は室温 (T_c) 約 300[K]の状態、温度差 ΔT ($= T_h - T_c$) を与え、各温度差で電流をパラメータとして、出力電圧 (V)・電力 (P) の測定をおこなった。それぞれの測定結果を以下に示す。

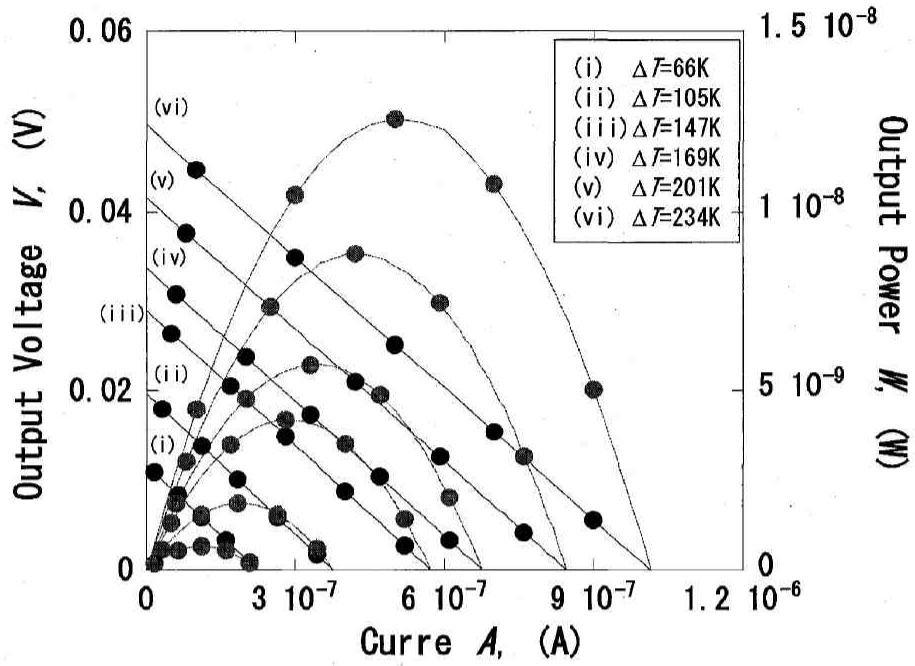


図1 1 InN-chromel 1 2 对各温度差での出力特性

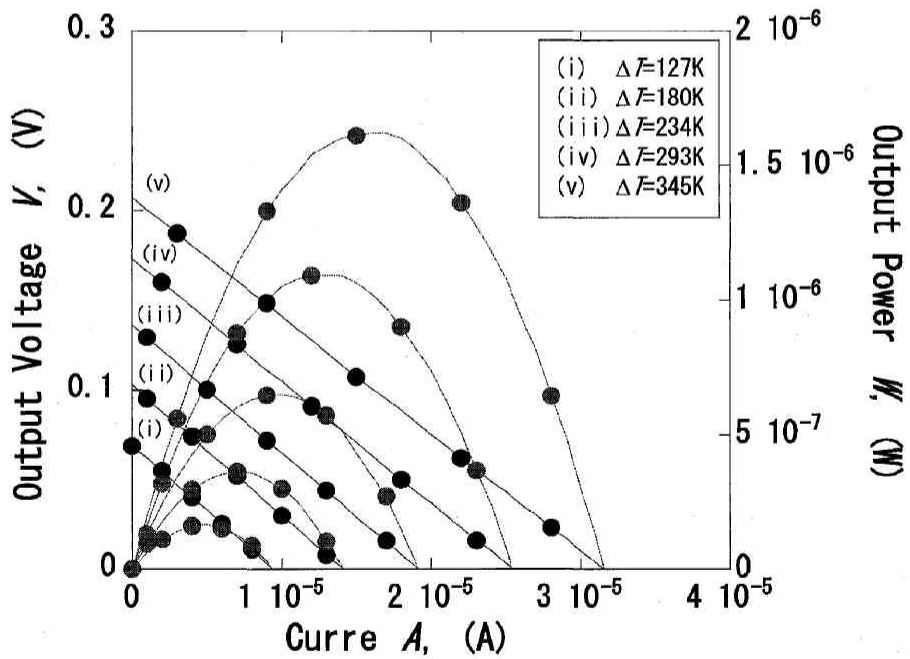


図1 2 AlInN-chromel 2 0 对各温度差での出力特性

表3 各デバイスの出力特性

		12対 InN	20対 InN	20対 AlInN	25対 InN	50対 InN
$\Delta T \approx 100$ [K]	V_{op} [V]	0.02	0.06	0.07	0.05	0.01
	P_{max} [W]	19×10^{-10}	25×10^{-9}	17×10^{-8}	32×10^{-10}	0.8×10^{-10}
	R_n [k Ω]	54	3.2	6.5	145	1190

これらの結果より、20対デバイスがもっとも大きな値が得られているが、20対は他のデバイスに比べて対の幅が広く、デバイス総面積が大きいことから抵抗が最も低くなったと考えられる。また対が総面積に対してもっとも満であり、対の幅が狭い50対は抵抗が非常に大きく、出力電圧・電力共に小さな値となった。

5. まとめ

成膜をおこなったアモルファス InN 薄膜の熱伝導率は、373[K]にて0.97[W/mK]の値が得られた。この値は、報告されているバルク InN の 80 ± 20 [W/mK]と比べて、

2桁程の低減が確認できた。またアモルファス AlInN 薄膜においても、373[K]にて1.06[W/mK]の値が得られ、バルク AlInN の 285[W/mK]に比べ、2桁以上の大幅な減少した値が得られた。AlInN 薄膜に関しては、アモルファス構造化による減少のみならず、混晶による熱伝導率の減少も一因と考えられる。

6. 参考文献

- [1] R. Izaki, N. Kaiwa, M. Hoshino, and T. Yaginuma, S. Yamaguchi, and A. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 87, 2435080 (2005).
- [2] S. Yamaguchi, T. Matsumoto, J. Yamazaki, N. Kaiwa, and A. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 87, 201902 (2005).
- [3] S. Yamaguchi, R. Izaki, N. Kaiwa, and A. Yamamoto, Appl. Phys. Lett., 86, 252102 (2005).