研 究

熱電マイクロデバイスへの応用を目指したBi-Sb系球形単分散粒子の作製

市来 浩一^{☆1}, 浅野 峰生^{☆1}, 川崎 亮^{☆2}, 渡辺 龍三^{☆2}, 宮島 雅史^{☆3}^{☆1} 東北大学大学院, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉. ^{☆2} 東北大学大学院工学研究科, 〒980-77 仙台市青葉区荒巻字青葉. ^{☆3} ダイキン工業㈱, 〒305 つくば市御幸が丘3.

Preparation of Monodisperse Spherical Particles of Bi-Sb System for Thermoelectric Microdevices

Kouichi Ichiki^{☆1}, Mineo Asano^{☆1}, Akira Kawasaki^{☆2}
Ryuzo Watanabe^{☆2} and Masashi Miyajima^{☆3}^{☆1} Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki-Aza-Aoba Aoba-ku, Sendai 980-77.^{☆2} Department of Materials Processing, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Aramaki-Aza-Aoba Aoba-ku, Sendai 980-77. ^{☆3} Daikin Industries, Ltd., 3 Miyukigaoka, Tsukuba 305.

Received March 27, 1997

SYNOPSIS

Monodisperse spherical particles of Bi-12at%Sb alloy with diameter of 200 μ m were fabricated by the pulsed orifice injection method (POIM), in which molten metal is injected from a small orifice by clipping action of a pressure transmitting diaphragm driven by piezoelectric actuator. The Bi-Sb alloy is a candidate material for thermoelectric cooling micro-devices because of its excellent thermoelectric property at low temperature.

The shape of the obtained particles is spherical with small caps on their surface consisting of Bi phase with negligible Sb content. It has been found that the surface is covered with very thin oxide layer which is less than 100nm as detected by Auger electron spectroscopy. The microstructure is much finer than that of casted material. The effect of injection atmosphere on microstructural change has been discussed on the basis of cooling rate of molten particle during injection.

KEY WORDS

pulsated orifice injection method, monosized spherical particle, thermoelectric material, Bi-Sb alloy, microdevices.

1 はじめに

著者らは粒子配列制御による材料の傾斜機能化を提案し¹⁾, そのための原料粒子の調製および配列技術について研究開発を進めてきた²⁾. 一方最近, 機能性微小粒子を規則的に配置することによる機能材料の創製が試みられている³⁾. 一つの機能性粒子を要素として組み立てることにより, マイクロマシンやマイクロデバイス等は構築することは可能であると考えられる. 例えば, このようにして作製した熱電マイクロデバイスはCPUなどの電子デバイスの局所冷却を可能とし, 省エネルギーや小型化など電子デバイスの高性能化に結びつくと考えられる⁴⁾. このような粒子配列制御材料を作製するためには, 機能が制御された粒径の揃った

微小球形粒子すなわち球形単分散粒子が配列技術上望ましい.

球形粒子を作製する方法としては一般にアトマイズ法, プラズマ回転電極法⁵⁾ やゾル-ゲル法^{6,7)} などがあるが, いずれもある程度の粒度幅があり, 場合によっては機械的分級が必要で粒径に限られるなどの問題を抱えている. 著者らは, 任意粒径の球形単分散粒子作製の方法としてパルス圧力付加オリフィスインジェクション法 (POIM)^{8,9)} を提案し, 本法を用いてフリップチップボンディング^{10,11)} 用の任意粒径 Pb-Sn 球形単分散粒子の作製が可能であることを示した¹²⁾.

本研究では, マイクロデバイス構成のための Bi-Sb 系熱電合金の球形単分散粒子作製を試みた. また, 形

Fig.1 The schematic diagram of the main part of POIM system.

成された粒子の表面状態および粒内組織の解析を行い、作製条件や雰囲気ガスが粒子性状に与える影響について検討した。

2 パルス圧力付加

オリフィスインジェクション装置

POIM装置の噴射部および概略図をそれぞれFig.1およびFig.2示す。Fig.1はFig.2の (a) 部にあたる。本装置は試料室に予圧をかけ、圧電アクチュエータでダイアフラムに変位を与え、タンディッシュ内の熔融金属に直接圧力を付加することによりオリフィスから熔融金属を瞬時に押し出し、液滴を形成するものである。ダイアフラム変位1サイクルにつき1個の液滴が噴射され、しかもダイアフラムが同一の波形で変位を繰り返すので毎回一定量の液滴が押し出されることから粒径が揃った粒子、すなわち単分散粒子が得られることになる。本研究でオリフィスは直径200 μ mであり、圧電アクチュエータ、メタルダイアフラムおよびパワーアンプ等は既報⁹⁾と同様である。装置内は不活性ガスで置換され、試料の酸化を防いでいる。粒子作製は、コンピュータで発生させた任意のパルス波形をパワーアンプで電圧を増幅した後、圧電アクチュエータに印加し、ダイアフラムに変位を与える事によって行った。噴射状況はCCDカメラで観察した。

3 実験方法

3.1 試料

Bi-Sb系合金は、Sb濃度が5~40at%において低温域で優れたn形半導体を示し^{13,14)}、かつ良好な熱電特性を示す組成は温度範囲が80~300KにおいてSb濃度が7~12at%付近¹⁵⁾であることが知られている。本研究ではアーク溶解されたBi-12at%Sb溶製材を作製し、溶製

Fig.2 The schematic diagram of POIM system. (a) Injection device shown in Fig.1, (b) CCD camera, (c) Power amplifier, (d) Computer, (e) Oscilloscope, (f) Shutter.

Fig.3 Trapezoid wave form applied to piezoelectric actuator with wave parameter: t_{up} , t_{hold} , t_{total} .

Table 1 Chemical composition of arc-melted Bi-12at%Sb alloy used for the experiment.

Elements	Bi	Sb	Ca	Si
Composition	Balance	7.36wt% (12at%)	0.0002wt%	0.001wt%

材を粉砕し粉末状にしたものを用いた。化学組成をTable 1に示す。

3.2 粒子噴射条件及び最適化

アクチュエータに印加する電圧は台形状パルス波を用いた。Fig.3に基本波形を模式的に示す。波形を立ち上がり時間 t_{up} 、電圧保持時間 t_{hold} 、総合時間 t_{total} の3つに分ける。これらのパラメータを用いて、以後、波形パラメータを t_{up} - t_{hold} - t_{total} と表すことにする。立ち上がり特性については直線的に立ち上がる波形を用いた。噴射周波数は10Hz、チャンパー-試料室間圧力差は1.96kPaとし、波形パラメータ(t_{up} - t_{hold} - t_{total})、メタルダイアフラムの変位量を変化させて噴射実験を行った。

溶湯温度およびチャンパーの雰囲気ガスが粒子形状および粒子表面に及ぼす影響を調べるため、溶湯温度を603~638Kの間で変化させた。また、冷却速度の変化による組織変化をみるため、Ar及びHe雰囲気中に噴射し粒子を作製した。

3.3 粒子形状および組織観察

形成された粒子についての粒度分布測定は光学顕微鏡と連動した画像解析装置（日本アビオニクス製, EXCEL TVIP-4100）で行った。CCDカメラより入力した粒子画像を二値化し、円相当径を測定した。なお、粒子球形度は光顕像およびSEMを併用して検討した。形成粒子の表面等の詳細観察はSEMにより行い、表面解析はオージェ電子分光分析（AES）により行った。粒子断面の観察は反射電子像（SEM-BSE），組成分析はEPMAにより行った。また比較検討のため液体室素急冷インゴットに対しても同様にSEM-BSE像の観察を行った。

4 結果および考察

4.1 粒子噴射条件の最適化

メタルダイアフラム変位量の影響を調べるために立ち上がり時間を20 μ sから10 μ sごとに50 μ sまで変化させて噴射を行った。Fig.4に立ち上がり時間とメタルダイアフラム変位量との関係を示す。図中に示すように噴射可能領域と噴射不可能領域とは明瞭に分かれた。これはある一定値以上の変位をメタルダイアフラムに与えなくては粒子の噴射は起こらないことを示している。粒子が噴射ができる最低変位を臨界変位と呼ぶこ

Fig.4 Particle formation map in relation to the displacement and rise-time of diaphragm motion. S.D. shows standard deviation(μ m). Wave parameter: $t_{up} - (2000 - t_{up}) - 5000$, Molten temperature: 608K, Atmosphere: Ar, Injectoin frequency: 10Hz, Supplied pressure of reservoir: 1.96kPa.

とにする。メタルダイアフラムに押し出された溶湯は、オリフィスおよび試料室に連結する補給管の抵抗に抗して流動する。その際、メタルダイアフラム変位速度が十分大きいと仮定しても、与えるメタルダイアフラム変位量が小さい場合は、溶湯は一度押し出されるが切断はされず、再度オリフィス内に押し戻される¹²⁾。しかし、臨界変位量以上では、溶湯は補給管を逆行す

Fig.5 Particle size distributions and SEM photographs of Bi-12at%Sb particles prepared by POIM. Wave parameter: 30-1970-5000, Molten metal temperature: 608K, Atmosphere: Ar, Injectoin frequency: 10Hz, Supplied pressure of reservoir: 1.96kPa, Displacement of diaphragm (a) 4.54 μ m, (b) 5.67 μ m.

Table 2 Physical properties of Bi-12at%Sb and Pb-63wt%Sn alloys^{16,17)}.

Element	Surface tension	Viscosity	Density	Specific heat	Thermal conductivity
	σ [N/m]	μ [Pa · s]	ρ [Kg/m ³]	c [J/Kg · K]	λ [W/m · K]
Bi-12at%Sb [623K]	0.373	0.00188	9.65×10^3	160.76	16.256
Pb-63wt%Sn [553K]	0.49	0.00197	8.51×10^3	210	17.67

ると同時にオリフィスより液滴として押し出される。Fig.4からわかるように臨界変位は立ち上がり時間の増加と共に大きくなっている。これは液滴分離が起こるためには液滴分離に必要な運動エネルギーを液滴に与えなくてはならないためであると考えられる。

オリフィスからまっすぐ直下へ定期的に再現性よく噴射できたのは立ち上がり時間が30~50 μ sでメタルダイアフラム変位量が臨界変位の直上にあるときであり、この条件のとき単分散粉末が得られた。

4.2 平均粒径および粒径分布

Fig.5にメタルダイアフラム変位量に対する粒度分布および対応するSEM写真を示す。単分散粉末は、立ち上がり時間が30 μ s、保持時間が1970 μ s、総合時間が5000 μ sの条件で得られた。メタルダイアフラムの変位量が増加すると、微小粒子形成が著しくなり、バイモダルな粒度分布、あるいはブロードな粒度分布となる。臨界変位を越えてなおメタルダイアフラム変位量を増加させた場合、押し出される溶湯量は増加し粒径は大きくなるはずである。しかし、実際には溶湯の運動エネルギーと表面エネルギーとの釣り合いで液滴の大きさが決定されるために、押し出された溶湯の先端付近で切断が起こり、残った部分は再度オリフィス内に引き戻されるか、その過程で一部が分断され、微

小な二次粒子が形成されると考えらる。更に、二次粒子が形成された場合、メタルダイアフラムの変位量は常に一定であるため、押し出される液滴量も一定となることから、二次粒子の粒径も一定になり、Fig.5 (b)に示すような2つのピークからなる粒度分布になったと考えられる。

Bi-Sb系の場合重要な点は、Pb-Sn系に比べて試料室に与える予圧依存性が極めて大きく、最適予圧は1.96~2.94kPaの限られた範囲にあり、1.47kPa以下では大きなダイアフラム変位を与えても全く噴出しなかったに対して予圧が2.94~3.92kPa以上では、わずかなダイアフラム変位で溶湯が流失した。比較のためBi-12at%SbとPb-63wt%Snの物性値をTable 2に示す。但し、Bi-12at%Sbの場合は実測値ではなく線形則に従うと仮定して算出した値なので一概には言えないがPb-Sn系に比べBi-Sb系の粘性及び表面張力がより小さいことが原因であると考えられる。

4.3 粒子表面性状

Fig.6は作製した粒子のSEM写真を溶湯温度に対して示したものである。608K上ではすべてが球形となった。Arガス雰囲気中で603Kで噴射した場合、固相線温度付近のため楕円のまま凝固しているものが存在していた。粒子表面はPb-Sn系の場合と異なり、平滑で

Fig.6 The SEM photographs showing the influence of molten metal temperature on the shape of Bi-Sb particles injected in He. Wave parameter: 30-1970-5000, Injection frequency:10Hz, Supplied pressure of reservoir: 1.96kPa, Temperature, Displacement of diaphragm, Atmosphere (a) 608K, 6.24 μ m (b) 623K, 7.94 μ m (c) 638K, 7.94 μ m.

Fig.7 BSE image of cross-section of the injected particle. Wave parameter: 30-1970-5000, Molten metal temperature: 638K, Atmosphere: He, Injectoin frequency: 10Hz, Supplied pressure of reservoir: 1.96kPa, Displacement of diaphrgam: 7.94μm.

はなくレンズ状突起あるいは縞状突起がある。

608Kから623Kでは、表面はわずかに滑らかになり溶湯温度による効果が現れたが、それ以上の温度では変化が見られなかった。

Fig.7に粒子断面のBSE像を示す。白色部はほぼBi相に相当し、灰色部はSb固溶相である。Fig.7に示すように半円状突起部にBi相が現れている。つまり、表面で凹凸が発生するのは組織的偏析が原因と考えられる。また、半円状突起部は最終凝固部であると考えられる。

本装置ではチャンパー内を高純度不活性ガスで満たした状態で溶湯を噴射しており、形成された粒子表面の酸化は十分に抑制されているものと思われる。その

Fig.8 Composition distribution of particle surface by Auger electron spectroscopy.

ため酸化膜による粘度増加がなく、真球粒子が形成され易くなっていると考えられる。Fig.8にAES分析の結果を示す。酸素原子のオージェピークは表層数十nmまで現れているのがわかる。このことより粒子表面は2~3原子層の極めて薄い酸化皮膜で覆われていると見なされる。

4.4 粒子内部の組織

Fig.9にPOIM粒子と急冷インゴット材の断面組織を比較して示す。いずれの組織もデンドライト状偏析組織であるが急冷インゴット材と比べて、POIM法で作製した粒子断面組織は極めて微細であることがわかる。更に冷却媒体である雰囲気ガスの種類による組織変化を観察した結果、Ar雰囲気中で作製された粒子の組織よりHe雰囲気中で作製された粒子の組織ほうが明らかに微細化している。これはAr雰囲気中の冷却速度に

Fig.9 BSE images of Bi-12at%Sb alloy, (a) particle cross-section injected in Ar, (b) particle cross-section injected in He, Wave parameter: 30-1970-5000, Injection frequency: 10Hz, Supplied pressure of reservoir: 1.96kPa, Displacement of diaphragm, Molten metal temperature (a) 4.54μm, 608K (b) 7.94μm, 623K (c) rapidly cooled ingot in liquid N₂.

(a)

(b)

Fig.10 Antimony concentration detected by EPMA; (a) particle cross-section injected in Ar, (b) particle cross-section injected in He. (a) Wave parameter: 30-1970-5000, Injection frequency: 10Hz, Supplied pressure of reservoir: 1.96kPa, Displacement of diaphragm and molten metal temperature (a) 4.54 μ m, 608K (b) 7.94 μ m, 638K.

比べてHe雰囲気中の冷却速度が大きいためであると考えられる¹⁸⁾。

さらに作製された粒子断面に対してEPMA解析を行った結果をFig.10に示す。作製された粒子はともにBi濃度が数at%～約25at%という幅広い分布となっているがHe雰囲気中で作製された粒子の偏析の程度は小さくより均一な組織であった。またAr雰囲気中で作製された粒子はHe雰囲気中より徐冷されたため中心部ではSb rich となったと思われる。

5 結 論

パルス圧力付加オリフィスインジェクション法によりBi-Sb系熱電合金の清浄な球形単分散粒子を作製することがわかった。

作製された粒子の断面組織はデンドライト状偏析組織であり、その組成はほぼ0～25at%に分布している。粒子表面の半円突起はBi相であり最終凝固した部分と考えられる。一方、Ar及びHe雰囲気中で作製された粒子の断面組織を比較した場合、Ar雰囲気中の冷却速度に比べてHe雰囲気中の冷却速度が大きいためHe雰囲気中で作製された粒子の断面組織はAr雰囲気中に比べて微細化されている。また、POIM粒子はインゴット材の組織に比べて極めて微細であることが分かった。

文 献

- 1) 新野正文, 平井敏雄, 渡辺龍三: 日本複合材料学会誌, 13 (1987) 257.
- 2) 渡辺龍三, 川崎亮: 粉体および粉末冶金, 39 (1996)

1273-1278.

- 3) 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭満, 新谷紀雄: 粉体工学会誌, 33 (1996) 176-181.
- 4) 太田敏隆: まてりあ, 35 (1996) 956-960.
- 5) 磯西和夫, 小林昌彦, 時実正治: 鉄と鋼, 75 (1989) 99.
- 6) Eric.A.Barringer and H.Kent.Bowen, J. Am. Ceram. Soc., 65 (1982) C199.
- 7) Lawrence H.Edelson and Andreas M.Glaeser, J. Am. Ceram. Soc., 71 (1988) C198.
- 8) 黒木康德, 川崎亮, 渡辺龍三: 粉末および粉末冶金, 38 (1991) 700-706.
- 9) A.Kawasaki, Y.Kuroki, R.Watanabe: Proc 1993 Powder Metall. World Congress, (1993) 27-30.
- 10) 三浦寛: 溶接学会論文集, 13 (1995) 169.
- 11) 佐藤武彦: 溶接学会論文集, 13 (1995) 183.
- 12) 浅野峰生, 永井直樹, 川崎亮, 渡辺龍三: 粉体および粉末冶金, 40 (1996) 1273-1278.
- 13) A.W.Jain: Phys.Rev., 114 (1959) 1518-1529.
- 14) 管義夫, 熱電半導体, 槇書店, (1966) .
- 15) G.E.Smith and R.Wolfe: J. Appl. Phys., 33 (1962) 841-846.
- 16) 長崎誠三ら: 金属データブック 改訂二版, 丸善, (1984) .
- 17) 今野栄行, 木村仁, 高田九二尾: 分析化学, 35 (1986) T57.
- 18) 三浦秀士, 高木研一訳: 粉末冶金の科学, 内田老鶴圃, (1996) .