印刷技術によるビスマステルライド薄膜の生成

Printed bismuth telluride thin films and those thermoelectric properties

○学 橋本 佳弘 (九州工大院) 加藤 邦久 (リントック) 正 宮崎 康次 (九州工大)

Yoshihiro HASHIMOTO, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka
 Kuniyoshi KATO, Lintec Corporation, 5-14-42 Nishiki-cho, Warabi-shi, Saitama
 Koji MIYAZAKI, Kyushu Institute of Technology, 1-1 Sensui-cho, Tobata-ku, Kitakyushu, Fukuoka

Key Words: Printing method, Thermoelectric, Thin film, Conductive polymer

1. 緒言

近年、環境問題などからエネルギーハーベスティング技術が注目されている⁽¹⁾。我々は、その中で熱電発電に着目し、室温付近で最も効率の高い熱電半導体であるビスマステルライド⁽²⁾⁽³⁾を用いて熱電半導体の作製を行ってきた。従来のフラッシュ蒸着法や MOCVD 法や PVD 法などの成膜法は高コストで大面積、大量生産に不向きであった。そこで、我々は印刷技術に着目した。スピンコートやインクジェットと言った印刷技術は、従来の物理蒸着法などに比べ、迅速かつ大面積化も可能で材料利用効率も高いので、低コスト化にも適している。熱電半導体もナノ粒子を用いることでスピンコートやインクジェットと言った印刷技術による成膜が可能となる。そこで、本研究では微粒子を作製し、導電性高分子などを混合して、インクを作製することで、印刷技術によりビスマステルライド薄膜の生成を行い、作製した薄膜の熱電特性の評価を行った。

2. 実験

2.1 微粒子の作製

本研究では、微粒子を作製するために、湿式ビーズミル法を用いた。まず、出発材料として平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ のビスマステルライド粒子を用意した。湿式粉碎のために溶媒として凝集を防ぐために分散剤 (DisperBYK-192) を 1wt % 添加したエタノール 500 g、ビーズには粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ の ZrO_2 粒子 500 g を用意して、ビスマステルライド粒子とエタノールと ZrO_2 ビーズの混合液を湿式ビーズミル機 (アシザワ・ファインテック株式会社 MINI CER) により 3900 rpm で 6 時間運転して微粒子を作製した。作製した微粒子を回収して、アニール装置を用い Ar 雰囲気中で、 60°C 、360 min 加熱、乾燥させた。粉碎した結果平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ の微粒子が得られた。粉碎した微粒子の SEM 画像を図 1 に示しており、粉碎した微粒子からナノ粒径の粒子も得ることが出来た。

2.2 熱電薄膜の生成

粉碎したビスマステルライド微粒子を用いてインクを作製した。インクには、PEDOT:PSS 及びバインダーとしてグリセリンを用いた。作製したインクをスプレー印刷によりアルミナ基板上に成膜した。成膜後 Ar 雰囲気中で 130°C で 10 min 乾燥させた。作製した熱電薄膜は、ゼーベック係数と電気伝導率を測定して評価した。ゼーベック係数は薄膜の片側を加熱し、もう一方を放熱しながら両端の電位差と温度差を測定を行い、電気伝導率は 4 端子法により測定を行った。

Fig.1 SEM micrograph of bismuth telluride nanoparticles.

Fig.2 Electric conductivity and Seebeck coefficient of P-type bismuth telluride thin film.

Fig.3 Electric conductivity and Seebeck coefficient of N-type bismuth telluride thin film.

Fig.4 Power factor of PEDOT:PSS mixed with P-type bismuth tellride thin film.

Fig.5 Power factor of PEDOT:PSS mixed with N-type bismuth tellride thin film.

Fig.6 Power factor of PEDOT:PSS mixed with P-type bismuth tellraide in parallel and series models.

Fig.7 Power factor of PEDOT:PSS mixed with N-type bismuth tellraide in parallel and series models.

3. 実験結果と考察

作製したビスマステルライド薄膜の電気伝導率及び、ゼーベック係数を測定したものを図2, 3に示す。横軸はビスマステルライドの重量パーセント濃度であり、縦軸はそれぞれ、電気伝導率、ゼーベック係数を示している。グラフより、p, n型ともに重量パーセント濃度が増えるにつれてゼーベック係数の増加が見られ、逆に電気伝導率は低下した。これは、ゼーベック係数と電気伝導率はトレードオフの関係にあるからである。電気的特性である P.F.を図4, 5に示した。グラフより図2, 3のトレードオフの関係から、p型では90wt%, n型では94wt%でP.F.は最大となった。また、今回作製した複合材料における計算値と実験値を比較したグラフを図6, 7に示す。横軸はPEDOT:PSSの重量パーセント濃度で、縦軸はP.F.をとっている。計算値を求めるにあたり、以下の式を用いた。

Series model

$$S = \frac{S_1 \cdot \frac{1}{\kappa_1} \cdot x}{\frac{1}{\kappa_1} \cdot x + \frac{1}{\kappa_2} \cdot (1-x)} + \frac{S_2 \cdot \frac{1}{\kappa_2} \cdot x}{\frac{1}{\kappa_1} \cdot x + \frac{1}{\kappa_2} \cdot (1-x)} \quad \dots(1)$$

$$\sigma = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{x \sigma_2 + (1-x) \sigma_1} \quad \dots(2)$$

Parallel model

$$S = \frac{S_1 \cdot \sigma_1 \cdot x + S_2 \cdot \sigma_2 \cdot (1-x)}{\sigma_1 x + \sigma_2 (1-x)} \quad \dots(3)$$

$$\sigma = \sigma_1 x + \sigma_2 (1-x) \quad \dots(4)$$

p, n型ともに計算値より小さくなった。計算値と比較すると特に電気伝導率の低下が著しかった。この原因として材料自体の酸化が考えられる。粉碎後の微粒子の組成をEDSにより分析した結果、微粒子の酸化が確認できた。粉碎前微粒子では酸化は確認できなかったもので、粉碎過程における酸化と考えられる。それによって、粒子境界面での電気抵抗が増大し、大幅な電気伝導率の低下につながったと考えられる。また、今回は単純に材料を混合させただけのものを成膜したために、各材料界面での抵抗も大きかったと考えられる。

4. 結言

湿式ビーズミルを用いてビスマステルライド微粒子の作製をした。作製した微粒子を用いて、インクを調合して熱電薄膜の作製、熱電特性の評価を行った。導電性高分子材料を添加することで、印刷技術によるビスマステルライド薄膜の作製が出来た。導電性高分子材料の添加により印刷技術への応用が可能であることが分かった。今後としては、微粒子作製時の酸化を防ぐために、有機溶媒の選定や分散剤の検討、還元雰囲気下での粉碎を行うなどプロセスの再検討をする必要がある。

参考文献

- (1) 舟橋良次：「熱電変換技術の基礎と応用」, (2011) 1-6.
- (2) Toprak M. S. et al., 2004 Adv. Funct. Mater 14 1189.
- (3) Song D. W. et al., 2004 Appl. Phys. Lett. 84 1883.