JAIST Repository
https://dspace.jaist.ac.jp/

Title	プリンティング熱電デバイスを指向したBi-Te熱電インクの高性能化
Author(s)	小矢野，幹夫
Citation	科学研究費助成事業研究成果報告書：1-6
Issue Date	2018-05-07
Type	Research Paper
Text version	publisher
URL	http://hdl.handle.net/10119/15398
Rights	
Description	基盤研究(C)（一般），研究期間：2015～2017，課題番号：15K04720，研究者番号：60195873，研究分野：固体物理，熱電変換

JAIST
JAPAN
ADVANCED INSTITUTE OF
SCIENCE AND TECHNOLOGY

Japan Advanced Institute of Science and Technology

様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

平成　３０　年　　５　月　　７　日現在

機関番号：　１３３０２
研究種目：　基盤研究(C)（一般）
研究期間：　2015～2017
課題番号：　１５Ｋ０４７２０

研究課題名（和文）プリンティング熱電デバイスを指向したBi-Te熱電インクの高性能化

研究課題名（英文）Improvement of Bi-Te thermoelectric ink directed to printing thermoelectric devices

研究代表者

小矢野　幹夫（KOYANO, Mikio）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授

研究者番号：６０１９５８７３

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　3,500,000円

研究成果の概要（和文）：　熱電発電は熱電材料を用いて温度差から電力を得る技術であり，無駄に捨てている廃熱を電力として有効利用する新技術として注目を浴びている．熱電発電の産業応用のためには，低コストで大面積・高密度の熱電デバイスを作製することが求められており，国内外の多くのグループがプリンティング熱電デバイスの開発研究を行っている．本研究課題において我々は，プリンティング用Bi-Te系熱電インクを開発し，(1)熱処理条件とナノバルク中での結晶配向を制御することにより，市販品と同等の性能を実現することに成功した．また，(2)インプリンティング技術を導入することにより，微小サイズの熱電素子パターンを得ることに成功した．

研究成果の概要（英文）：Thermoelectric power generation is a technology to obtain electric power from a temperature difference by using thermoelectric materials, and is attracting attention as a new technology to effectively utilize waste heat. For industrial application of the thermoelectric power generation, it is required to manufacture printing-thermoelectric-device with low cost, large area / high density. Thus, many groups in Japan and abroad are developing researches on that printing thermoelectric devices.
In this research project, we developed a Bi-Te thermoelectric ink for the printing, and (1) succeeded in realizing performance equivalent to that of a commercial product by controlling heat treatment conditions and crystal orientation in the nanobulk. Moreover, (2) we succeeded in obtaining a micro-size thermoelectric element pattern by introducing imprinting technology. This achievement is a key-technology for industrial application of thermoelectric technology and will help solve energy problems.

研究分野：　固体物理，熱電変換

キーワード：　熱電変換　熱電インク　エネルギーハーベスティング　廃熱利用　環境・エネルギー　インプリンティング

１．研究開始当初の背景

世界的にエネルギー問題は深刻化の度合いを増しており，持続可能なエネルギー源の開発やエネルギー効率の向上が精力的に行われている．その中で，産業活動で無駄に捨てられている膨大な量の排熱を回収して，一次エネルギーの需要を抑制する技術改革が求められている．

熱電発電はゼーベック効果を利用して温度差発電を行うものであり，(1) 可動部が無くメンテナンスが容易，(2) 静音性，(3) 閾値を持つスターリングサイクルなどと異なりスケーリングが成り立つ，などの利点を有しており，この技術革新の有力候補と目されている．熱電発電には，熱電素子（熱電材料）を組み込んだ熱電モジュールが使用される．現在実用化されている熱電モジュールは，熱電素子として高性能熱電材料の Bi_2Te_3 や Sb_2Te_3（以下 Bi-Te と表記）などの固体熱電半導体を用いている．

次世代の熱電発電では，広く排熱を回収するために大面積でかつ安価な熱電モジュールを使用する必要がある．そのためプリンティング熱電モジュールの開発が世界各国で盛んとなっている．一例として，2011 年に産総研が試作したプリンティング熱電モジュールでは熱電材料としてカーボンナノチューブと高分子ポリマーの混合溶液を用いており，これを塗布・乾燥させることでフレキシブルモジュールを作製している．素子の材料として熱電性能があまり高くないカーボンナノチューブを用いているため，実質性能としては ZT ～0.03 程度に留まっている．ここで用いられている熱電性能指数 ZT は，熱電材料の電気伝導率 σ，熱電能 S および熱伝導率 κ から

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

で導出され，この値が大きいほど性能が良い熱電材料とされる．商用化されている Bi-Te バルクインゴットでは，およそ ZT ～1 であり，この値が実用化への最終目標であると言える．

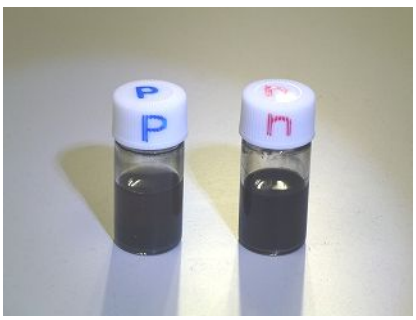

図 1 Bi-Te 熱電インク

これらの研究と独立に，申請者のグループは JST 重点地域研究開発推進プログラム（育成研究）において，p 型および n 型の『Bi-Te 熱電インク（図 1)』を開発し，インクジェットプリンティングのみで世界初の Bi-Te 熱電モジュールを作製することに 2012 年に成功した．この熱電インクは，種々の方法で作製した Bi-Te ナノ粒子を保護剤とともに有機溶媒に分散させたものである．このときに試作したインクジェットプリンティング熱電モジュールの起電力は，温度差に対して理想的な線形性を示し，モジュール自体の実質性能指数 ZT は約 0.1 まで向上した．しかしながら，プリンティングモジュール素子の内部抵抗が高いため発電時の電流が小さく，実用に十分な電力を得るためには，インクの高性能化と最適化が必要であることが明確になった．

２．研究の目的

以上のような新規熱電モジュール作製プロセスの開発の現状を見据え，本研究課題ではプリンティング熱電素子の実現を目指し，我々が開発した Bi-Te 熱電インクの高性能化を目指した．この問題を解決するためには，単にモジュール作製プロセスを見直すだけでなく，異方性を持つ極性ナノ粒子が溶液中でどのように分散しているのか，それが熱処理の際にどのように凝集・再構成していくのかという科学的知見が必要不可欠である．

具体的には，バルクの表面接触角測定から Bi-Te 材料結晶の表面エネルギーの情報を得た後，結晶の c 面に結合しやすい官能基または a 面に結合しやすい官能基を有する保護剤を Bi-Te ナノ粒子分散系に添加した．それぞれにおける微粒子の分散状態を調査した後，以下の 2 つのプロジェクトを段階的に行う事により，最終的に p 型，n 型とも商用バルク製品と遜色ない性能を持つプリンティング熱電素子を作製することに成功した．

(1) ホットプレスを用いて Bi-Te 熱電インクからバルク体インゴットを作製し，このバルク体中の結晶子の配向性と熱電特性の関係を明らかにするとともに，(2) インゴットに塑性変形を加えることにより固体中での微粒子配向を制御して Bi-Te 熱電インクの高性能化を実行する．(3) さらに，インゴットや厚膜の熱処理過程へ，レオロジー・プリンティング法を導入し，素子内部のナノ組織構造を制御するとともに微小サイズのプリンティング熱電素子の作製も行う．

３．研究の方法

(1) ホットプレスを用いたナノバルクインゴットの作製と評価

市販の n 型および p 型 Bi-Te 粉末を，ビーズミル装置（アシザワファインテック社　ラボスターミニ)を用いて 180 分間湿式粉砕し，

熱電インクを作製した．一度乾燥させた熱電インクを，ホットプレス装置のダイスに充填し，アルゴンガス雰囲気中で 400℃，40 MPa の条件で 15 分間加圧成形を行い，ナノバルクインゴットを得た．

結晶性と配向度はプレス方向に水平および垂直に切り出した面の表面 XRD から算出した Lotgering factor により評価した．

熱電物性は，ナノバルクからプレス方向に対して水平および垂直に切り出した直方体試料の電気伝導率 σ，熱電能 S および熱伝導率 κ を測定し，その値から性能指数 ZT を算出することにより評価した．熱電物性の測定には Quantum Design 社製 PPMS-TTO を使用した．

(2) 塑性変形を用いた結晶子の配向制御と熱電物性

ホットプレスで作製したナノバルクインゴットに，T_{PD}=350℃～500℃の条件下で一軸応力を与えることによりインゴットを塑性変形させ（図 2）ナノバルク中の結晶子の配向制御を行った．配向性および熱電物性の測定は，上記(1)と同様に行った．なお熱電物性の異方性は，加圧面に平行方向を(//)，垂直方向を（⊥）として表記する．

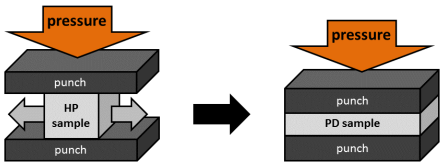

図 2 塑性変形プロセスの模式図

(3) レオロジー・プリンティング法を用いた微小サイズのプリンティング熱電素子の作製

図 3 に示すように，表面処理を施したシリコン基板上に熱電インクを塗布し厚膜を形成した．ローラーを用いて厚膜の平坦化処理を行った後，離型剤を滴下し，80℃，20 MPa でステンレス製モールドを押しつけることによりパターンの転写を行った．モールドのパターンは，幅 100 μm～30 μm，長さ 2 mm のラインパターンおよび同サイズのスクウェアドットパターンである．パターンの深さはどちらも 8 μm である．

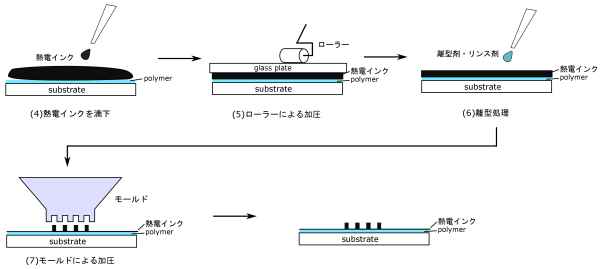

図 3 レオロジー・プリンティング法による微小パターンの転写行程

4．研究成果

全てのホットプレス試料および塑性変形試料は，バルク Bi-Te と同じ XRD パターンを示しており，実験過程において変性や酸化および大きな組成ずれが無いことが確かめられた．また SEM 観察では明確な結晶が組織内に見られないことから，作製したナノバルクインゴットの結晶子の大きさは SEM の解像度より小さい 100 nm 以下であることが明らかとなった．

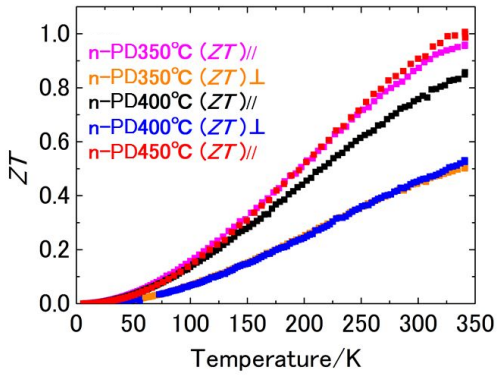

図 4　n 型ナノバルクの性能指数 ZT の温度依存性

図 4 に n 型ナノバルクの性能指数 ZT の温度依存性を示す．ZT は温度とともに上昇し，T_{PD}=350℃，// の試料では 340 K で ZT=1 に到達している．この値は，現時点においてインク状の熱電材料から作製した熱電素子の中で最も高い性能を示したものである．n 型の場合は一軸応力の向きに対する異方性が大きく，平行方向(//)の方が垂直方向（⊥）よりも高い性能を示している．これは，一軸応力により 100 nm 以下の大きさの結晶子が配向したことを強く示唆している．一方で，プロセス温度 T_{PD} を変化させても，熱電性能は顕著な変化を示さない．

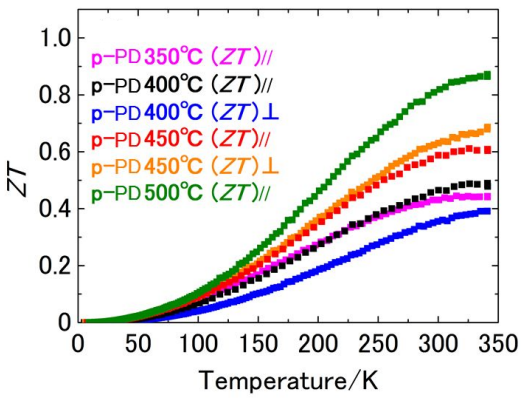

図 5　p 型ナノバルクの性能指数 ZT の温度依存性

図 5 に p 型ナノバルクの性能指数 ZT の温

度依存性を示す．n型と同じく ZT は温度とともに上昇し，T_{PD}=500℃，// の試料において 340 K で ZT=0.9 に到達している．n 型の場合と異なり異方性はそれほど顕著ではない．その一方でプロセス温度 T_{PD} には敏感で，T_{PD} を上昇させると熱電性能も上昇することが認められる．

このように，n 型と p 型両方の熱電インクから作製したナノバルク体の結晶配向性を制御することにより，我々は ZT～1 の熱電素子を作製することに世界で初めて成功した．その上で，n型材料と p 型材料でナノ結晶子の配向メカニズムが異なることを発見した．

図 6 にその模式図を示す．p 型ナノバルクの場合（図 6(a)）は，一軸応力を加える際のプロセス温度 T_{PD} の上昇により個々の結晶子が成長し，その再結晶化過程において結晶配向性が変化する．これはよく知られた，塑性変形による再結晶・配向成長過程と同様である．これに対して，n 型ナノバルクの場合（図 6(b)）は，結晶子のサイズは成長せず，一軸応力による塑性変形のみによって配向性が成長する．これらの違いは，p 型と n 型で結晶欠陥生成エネルギーが異なることに起因していると解釈される．

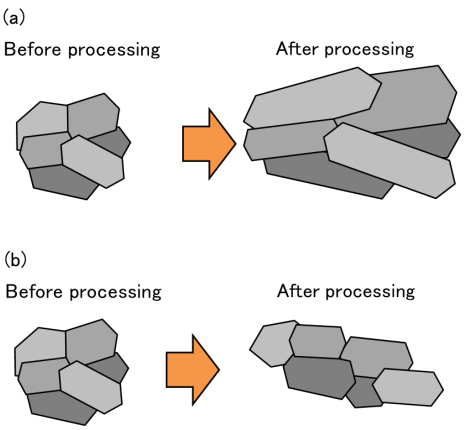

図 6 (a) p 型ナノバルクおよび (b) n 型ナノバルクにおけるナノ結晶子の配向過程

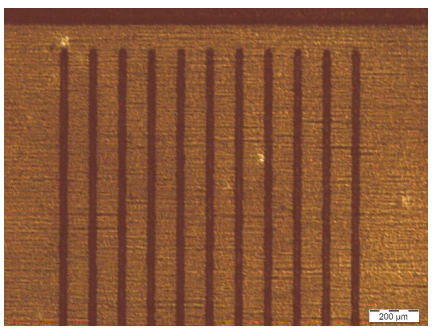

図 7 幅 30 μm 長さ 2 mm のラインパターン

以上のように高性能化を達成した熱電インクに，レオロジー・プリンティング法を適用して微小サイズのプリンティング熱電素子の作製を行った．図 7 に，n型熱電インクより作製した幅 30 μm 長さ 2 mm のラインパターンを示す．基板上に非常に綺麗な印刷形状が形成されていることがわかる．接触段差

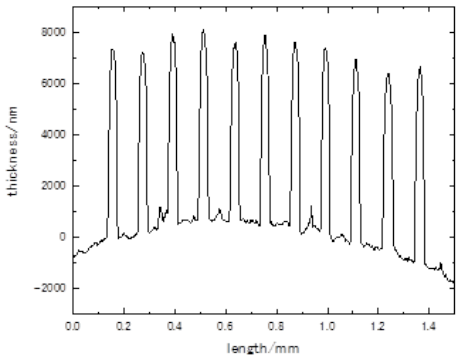

図 8 ラインパターンの厚さプロファイル

計を用いて測定したこのパターンの厚さプロファイルを，図 8 に示す．素子の高さが約 7 μm の非常に急峻なパターンが形成できていることが実証された．これはエネルギーハーベスティングを行う際に必要な温度差を得るのに十分な素子厚さである．さらに図 9 に示すような 30 μm 角のスクウェアドットパターンの作製にも成功しており，本課題研究を通じて，エネルギーハーベスティングを指向した微小熱電モジュールの開発のためのプリンティング要素技術を確立することができた．

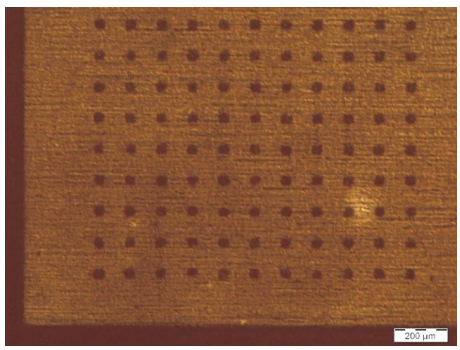

図 9　30 μm 角の微小スクウェアドットパターン

５．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕（計 2 件）

1. M. Koyano, S. Mizutani, Y. Hayashi, S. Nishino, M. Miyata, T. Tanaka, and K. Fukuda, High-oriented thermoelectric nano-bulk fabricated from thermoelectric ink”, Journal of Electronic Materials, 査読有り, Vol. 46(5), 2873-2879 (2017).

2. S. Nishino, M. Koyano, and K. Ohdaira, Thermal Conductivity Measurements of Aggregated $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ Nanoparticles Using 3ω Method, Journal of Electronic Materials, 査読有り, Vol. 44(6), 2034-2038 (2015).

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 大滝 健悟, 宮田 全展, 田中 哲史, 福田 克史, 小矢野 幹夫,
p 型 Bi_2Te_3ナノバルクへの Te 添加による物性変化, 第 65 回応用物理学会春期学術講演会, 2018 年 3 月 18 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京都新宿区)[9.4 応用物性・熱電変換, 18p-P3-8].

2. 大滝 健悟, 宮田 全展, 田中 哲史, 福田 克史, 小矢野 幹夫,
Bi_2Te_3ナノバルクに対する過剰 Te の添加効果, 第 78 回応用物理学会秋期学術講演会, 2017 年 9 月 6 日, 福岡国際会議場 (福岡県福岡市).

3. M. Koyano ＜招待講演＞,
Development of Printing Thermoelectric Module and Quest of New Thermoelectric Materials for Energy and Environmental, JSAP-KPS K-J Joint Symposium, 2017 年 10 月 26 日, 慶州市コンベンションセンター (慶州市韓国).

4. 小矢野幹夫 ＜招待講演＞
熱電変換技術を活用した未利用熱の高効率回収 ～ プリンティング熱電モジュールの作製と熱電鉱物の開発 ～ , 共同シンポジウム (金沢大学・北陸先端科学技術大学院大学)「エネルギー創製デバイスの将来展望」, (2016 年 12 月 14 日, しいのき迎賓館 (石川県金沢市).

5. 小矢野 幹夫, 宮田 全展, Pham Xuan Thi ＜招待講演＞
マクロに見た熱電材 ミクロに見る熱電変換, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年 9 月 16 日, 新潟コンベンションセンター朱鷺メッセ (新潟県新潟市).

6. M. Koyano, S. Mizutani, Y. Hayashi, S. Nishino, M. Miyata, T. Tanaka, and K. Fukuda
High-oriented thermoelectric nano-bulk fabricated from thermoelectric ink, The 35th International Conference and The 1st Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2016), 29 May - 2 June, 2016, Wuhan, China.

7. 林 祐司, 水谷 慎吾, 西野 俊佑, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, 田中 哲史, 福田 克史, 基板表面に担持した Bi-Te 熱電微粒子の AFM 観察, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会, 2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区).

8. 水谷 慎吾, 林 祐司, 西野 俊佑, 宮田 全展, 小矢野 幹夫, 田中 哲史, 福田 克史, 熱電インクを用いた Bi_2Te_3 配向ナノバルクの低温作製, 第 63 回応用物理学会春期学術講演会, 2016 年 3 月 19-22 日, 東京工業大学大岡山キャンパス (東京都目黒区).

9. M. Koyano＜招待講演＞
Thermoelectric technology for energy and environmental , The 1st International Symposium of Energy and Environment in JAIST (I SEE JAIST 2016), 26 Feb 2016, Japan Advanced Institute of Science and Technology (Nomi, Ishikawa, Japan).

10. M. Koyano
Development of new fabrication process for thermoelectric modules using Ink-jet technique, JAIST Symposium on Advanced Science and Technology (JAIST-SAST2015), 15 Nob 2016, Japan Advanced Institute of Science and Technology (Nomi, Ishikawa, Japan).

11. 小矢野幹夫
熱電インクを用いたプリンティング熱電デバイスの作製, 第 7 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2015 年 10 月 28 日, 新潟コンベンションセンター朱鷺メッセ(新潟県新潟市).

〔図書〕(計 1 件)
1. 小矢野幹夫,
CMC 出版, フレキシブル熱電変換材料の開発と応用 (中村雅一監修), 【第Ⅲ編 モジュール開発】 第 2 章 インクジェットを活用した Bi-Te 系フレキシブル熱電モジュールの開発, 発行日: 2017 年 7 月 31 日, 8 ページ.

〔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
http://www.jaist.ac.jp/ms/labs/kotai/koyano/index.html

６．研究組織

(1)研究代表者
小矢野幹夫（Koyano Mikio）
北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・教授
研究者番号：60195873