

# 熱・電気直接変換方式による発電デバイスの試作研究

村 瀬 正 義\*

## Research by Trial Manufacture of Electric Power Generation Device by Thermal-Electric Direct Conversion Method

Masayosi MURASE

The author has been aiming at the development of thermoelectric generation elements (semiconductor) with high efficiency for a low grade heat thermoelectric generation between 30℃ and 50 ℃ . This time, the trial manufacture of multi-layer thermoelectric elements was carried out with a ternary type sputtering apparatus, using various materials (Bi,Te, Sb,Mo and others). As the results, considerably better thermoelectric characteristics were able to be obtained than the case of single layer elements.

According to the above results, what effect do the number of layers and the condition and time of vapor deposition exert to the thermoelectric characteristics was elucidated, therefore, those are reported.

### 1. まえがき

昨年度までは、30～50 [℃] の低温度差で高効率な熱電発電素子（半導体）の開発をめざして各種の試作研究を行ってきたが、今回は、三元式スパッタリング装置にて各種素材（Bi, Te, Sb, Mo など）を使って多層構造の薄膜熱電発電素子の試作を行い、蒸着層数・蒸着時間・基板温度の変化が熱電特性にどのような変化を及ぼすかを調べてみたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2-1 薄膜熱電発電素子の試作

試作装置は、高温・三元同時スパッタリング装置（HSR-552S形 島津SS）を利用して行った。

---

\*電気工学科

### 〔1〕薄膜熱電発電素子の組成

表-1に示す組成に基づき基板（30×70×0.8mm のガラス板）上に素材を蒸着し、試作した。

### 〔2〕試作方法

素材（Bi，Te，Sb，Moなど）を利用して、表-2、表-3、表-4の試作条件にて蒸着を行う。

### 2-2 熱電特性の測定

試作した薄膜熱電発電素子の熱電出力は、図-1の測定回路にて測定した。図中の冷却方法は、低温側に放熱器を取り付けそれを氷水に浸して冷却するようにし、加熱方法は高温側に温度が可変できる電気ヒーターを取りつけて昇温するようにした。

熱電能 $\alpha$ は、素子の長さ方向に50〔℃〕の温度差を与えた時に発生する熱起電力（無負荷）から算出した。

素子の抵抗率 $\rho$ は、四端子法を用いた低抵抗率計（MPC-T400 三菱油化）を使用して測定した。

熱伝導率 $\kappa$ は、全自動レーザフラッシュ法熱定数測定装置（TC-7000 真空理工）にて測定した。

熱電性能指数 $Z$ は、 $Z = \alpha^2 / \rho \kappa$  にて求めた。

試作品番号	組 成
1	$\text{Bi}_{1.95}\text{Sb}_{0.07}\text{Te}_{0.12}$
2	$\text{Bi}_{3.90}\text{Sb}_{0.14}\text{Te}_{0.24}$
3	$\text{Bi}_{0.65}\text{Sb}_{0.07}$
4	$\text{Bi}_{1.95}\text{Sb}_{0.14}\text{Mo}_{0.02}$
5	$\text{Bi}_{4.60}\text{Sb}_{0.14}\text{Mo}_{0.04}$
6	$\text{Bi}_{0.18}\text{Te}_{1.78}$
7	$\text{Bi}_{0.27}\text{Te}_{2.67}$
8～12	$\text{Bi}_{0.27}\text{Te}_{2.67}$
13～15	$\text{Bi}_{1.95}\text{Sb}_{0.14}\text{Mo}_{0.02}$
16～18	$\text{Bi}_{2.60}\text{Sb}_{0.14}\text{Mo}_{0.04}$
19～23	$\text{Bi}_{1.30}\text{Sb}_{0.07}\text{Mo}_{0.02}$

表-1 各種薄膜熱電発電素子の組成

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 蒸着層数-熱電特性

図-2～図-4に温度差に対する熱電出力を示す。

図-5に蒸着層数に対する性能指数の関係を示す。

以上の結果より、層の多い方が熱電出力及び性能指数が増大していることがわかる。

図-2では、層数が2倍で温度差50〔℃〕では熱電出力は1.22倍（100〔℃〕では1.25倍）、性能指数は1.79倍

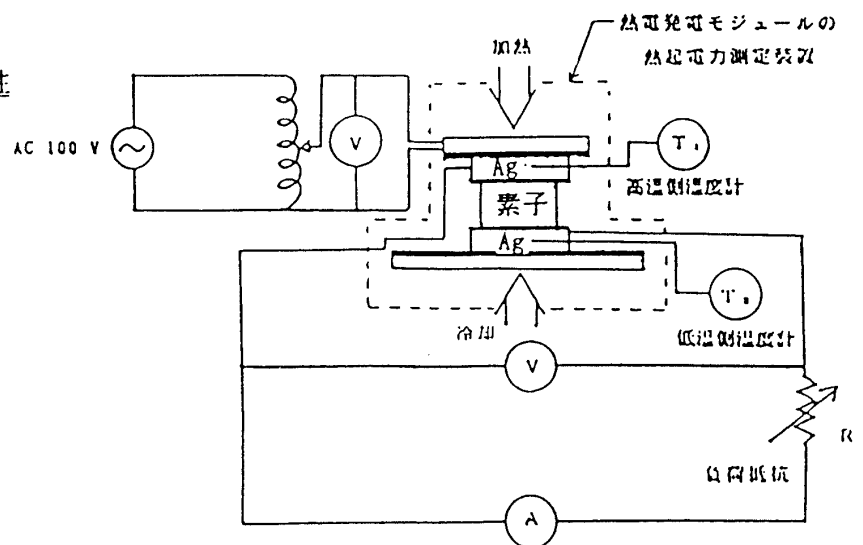


図-1 熱電発電素子の熱起電力測定回路

となっている。図-3では、図-2と同じようにBiを主成分としてこれにSbとMoを交互に混ぜて蒸着したものであるが、3層と4層とを比較してみると50〔℃〕においては、4層の方が3層より1.4倍大きくなっている。しかし、図-5での性能指数では逆に4層が3層より1/4倍と減少している。この減少原因としては、4層の熱伝導率が約6倍と大きくなっているためではないかと思われる。

図-4では、Teを主成分としてこれにBiを混合して蒸着したものであるが、やはり層数が多い方が1.2倍と大きくなっている。また、性能指数でも1.7倍と大きくなっている。次に、図-2～4において同じ3層の素子のみについて熱電特性を比較してみると、一番特性の良いものは図-3の中の試作品番号4の素子である。この場合は他の2つの素子は蒸着時間が10分間なのに対して、試作品番号4の素子は15分間蒸着しているためと思われる。

試作品 番号	素子構造	高周波電源出力 (W)				層数	基板温度 (℃)	蒸着時間 (分)	チャンバー内 Arガス流量 (ccm)		基板 回転数 (rpm)
		Bi	Te	Sb	Mo				圧 力 (Torr)		
1	Bi	200				1	50	10	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Sb	200		27		2	50	10			
	Bi:Te	200	27			3	50	10			
2	Bi	200				1	50	5	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Sb	200		27		2	50	5			
	Bi:Te	200	27			3	50	5			
	Bi	200				4	50	5			
	Bi:Sb	200		27		5	50	5			
	Bi:Te	200	27			6	50	5			
3	Bi:Sb	200		27		1	50	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
4	Bi:Sb	200		27		1	50	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	50	15			
	Bi:Sb	200		27		3	50	15			
5	Bi:Sb	200		27		1	50	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	50	15			
	Bi:Sb	200		27		3	50	15			
	Bi:Mo	200			27	4	50	15			
6	Bi:Te	27	200			1	50	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	15			
7	Bi:Te	27	200			1	50	10	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	10			
	Bi:Te	27	200			3	50	10			

表-2 薄膜熱電発電素子試作条件(1)

試作品 番号	素子構造	高周波電源出力 (W)				層数	基板温度 (°C)	蒸着時間 (分)	チャンバー内 Arガス流量 (ccm)	圧力 (Torr)	基板 回転数 (rpm)
		Bi	Te	Sb	Mo						
8	Bi:Te	27	200			1	50	5	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	5			
	Bi:Te	27	200			3	50	5			
9	Bi:Te	27	200			1	50	10	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	10			
	Bi:Te	27	200			3	50	10			
10	Bi:Te	27	200			1	50	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	15			
	Bi:Te	27	200			3	50	15			
11	Bi:Te	27	200			1	50	20	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	20			
	Bi:Te	27	200			3	50	20			
12	Bi:Te	27	200			1	50	25	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Te	27	200			2	50	25			
	Bi:Te	27	200			3	50	25			
13	Bi:Sb	200		27		1	30	5	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	30	5			
	Bi:Sb	200		27		3	30	5			
14	Bi:Sb	200		27		1	30	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	30	15			
	Bi:Sb	200		27		3	30	15			
15	Bi:Sb	200		27		1	30	30	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	30	30			
	Bi:Sb	200		27		3	30	30			
16	Bi:Sb	200		27		1	33	5	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	33	5			
	Bi:Sb	200		27		3	33	5			
	Bi:Mo	200			27	4	33	5			
17	Bi:Sb	200		27		1	33	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	33	15			
	Bi:Sb	200		27		3	33	15			
	Bi:Mo	200			27	4	33	15			

表-3 薄膜熱電発電素子試作条件(2)

試作品番号	素子構造	高周波電源出力 (W)				層数	基板温度 (°C)	蒸着時間 (分)	チャンバー内 Arガス流量   圧力		基板 回転数 (rpm)
		Bi	Te	Sb	Mo				Arガス流量 (ccm)	圧力 (Torr)	
18	Bi:Sb	200		27		1	50	30	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	50	30			
	Bi:Sb	200		27		3	50	30			
	Bi:Mo	200			27	4	50	30			
19	Bi:Sb	200		27		1	50	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	50	15			
20	Bi:Sb	200		27		1	100	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	100	15			
21	Bi:Sb	200		27		1	150	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	150	15			
22	Bi:Sb	200		27		1	200	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	200	15			
23	Bi:Sb	200		27		1	250	15	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Mo	200			27	2	250	15			
24	Bi	200				1	50	5	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Sb	200		27		2	50	5			
	Bi:Te	200	27			3	50	5			
25	Bi	200				1	200	5	10	$2 \times 10^{-2}$	30
	Bi:Sb	200		27		2	200	5			
	Bi:Te	200	27			3	200	5			

表-4 薄膜熱電発電素子試作条件 (3)

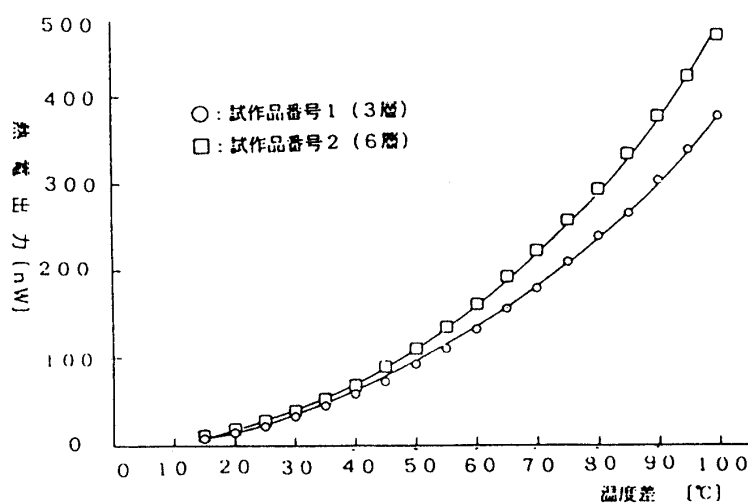


図-2 蒸着層数の変化に対する熱電特性 (1)

## 3-2 蒸着時間-熱電特性

図-6～図-8に温度差に対する熱電出力の関係を示す。

図-9に蒸着時間変化に対する性能指数の関係を示す。

以上の結果より、蒸着時間が長い程熱電出力が増大していることが分かる。その中でも試作品番号12の特性が他のものと比べて著しく優れている。

試作品番号12の素子とは、Biを主成分としてそれにTeを少量まぜて

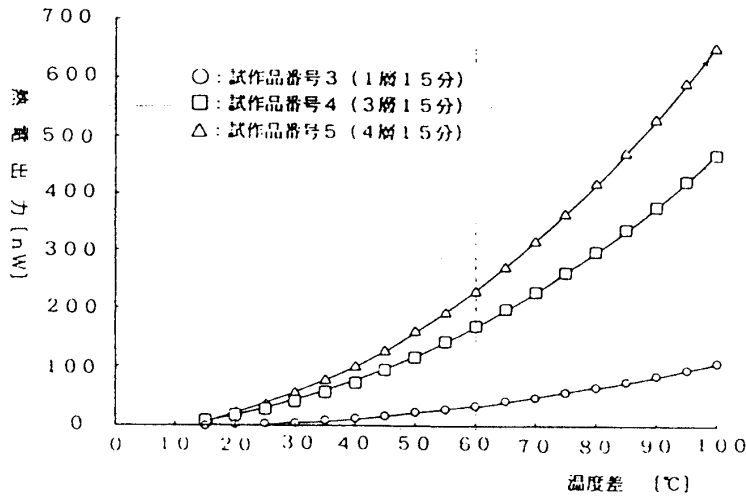


図-3 蒸着層数の変化に対する熱電特性 (2)

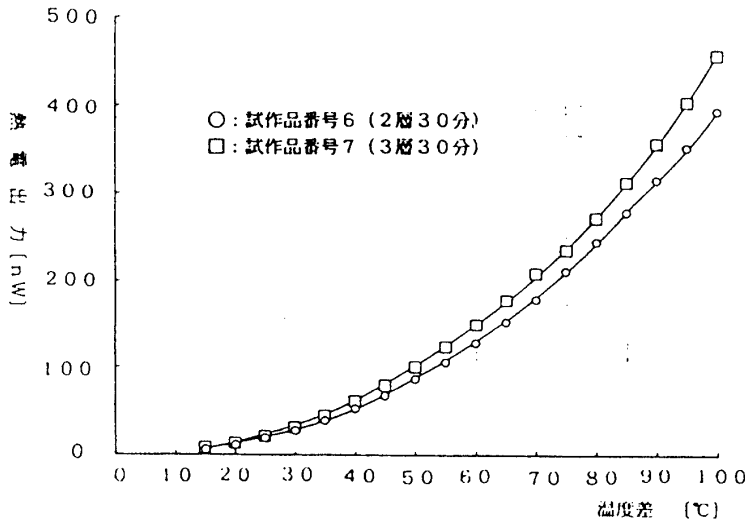


図-4 蒸着層数の変化に対する熱電特性 (3)

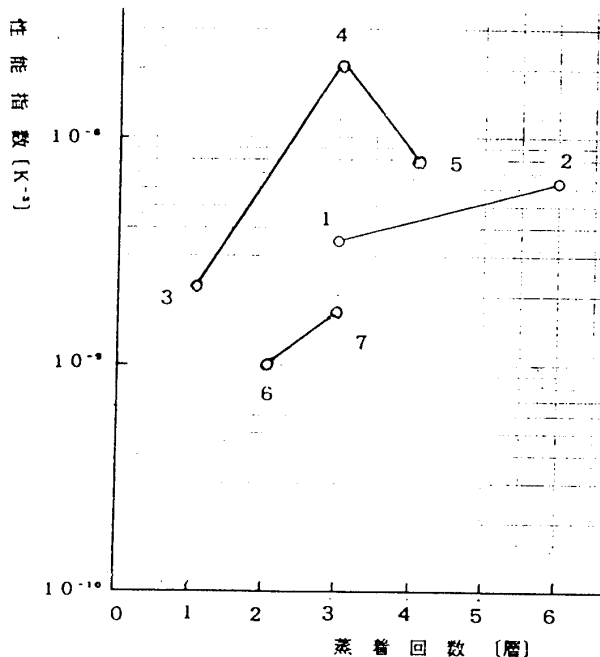


図-5 蒸着回数変化に対する性能指数

25分間蒸着したものを3層重ねたものである。

試作品番号12よりも蒸着時間が長い試作品番号15や試作品番号18と比較してみると試作品番号15に対しては、2.2倍(50℃において)であり試作品番号18では、1.5倍となっている。特に試作品番号18では、蒸着時間が1.6倍と長くなっているのにこのような特性になっている。

その主な原因として考えられることは素子の組成であり、試作品番号12がBiとTeとによって構成されているのに対して、試作品番号15や試作品番号18ではBiとSb, Moなどにより構成されているためと考えられる。

しかし、性能指数の面から考察してみると、図-9に示されているように試作品番号18が最も大きい。

熱電出力が最も大きかった試作品番号12と比較すると約10倍の差が出て

いる。その原因を検討してみると、試作品番号12は熱電能 $\alpha$ は試作品番号18より2倍ほど大きい値を持っていたが、抵抗率 $\rho$ は約1.3倍であり熱伝導率 $\kappa$ は約3倍という値であった為に、このような結果が出たものと思われる。

また、試作品番号15の性能指数が試作品番号14より減少しているのは、熱伝導率 $\kappa$ が4.7倍と大きいのが原因となっている。

これは、試作品番号15の素子が試作後空气中に晒されている内に酸化した為ではないかと思われる。

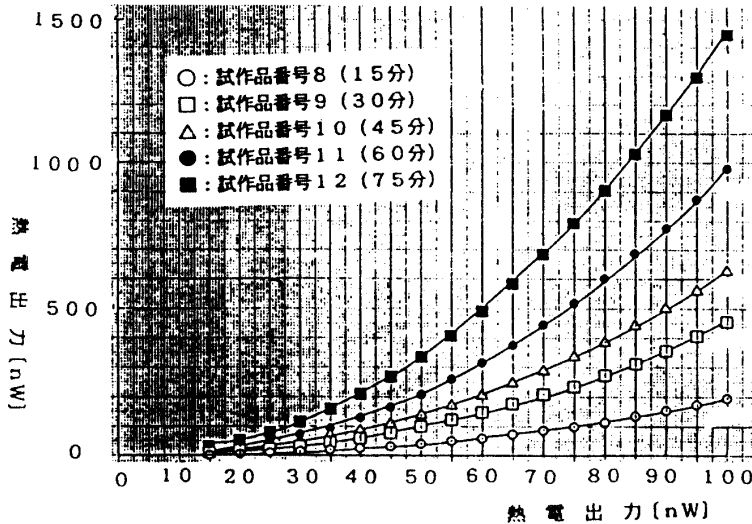


図-6 蒸着時間の変化に対する熱電特性 (1)

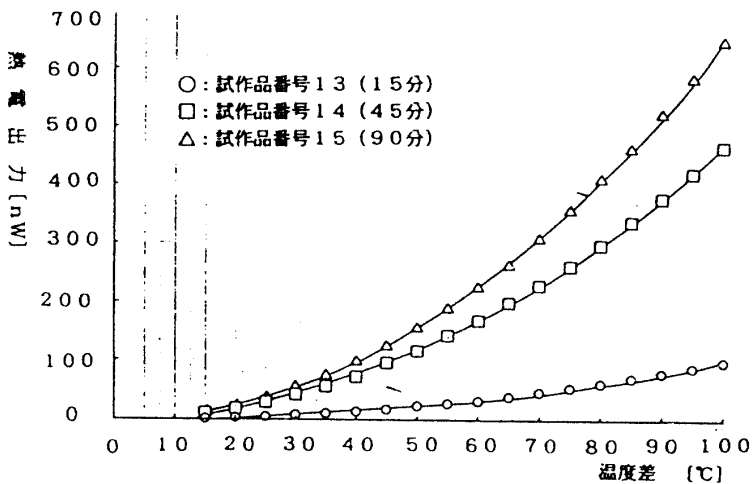


図-7 蒸着時間の変化に対する熱電特性 (2)

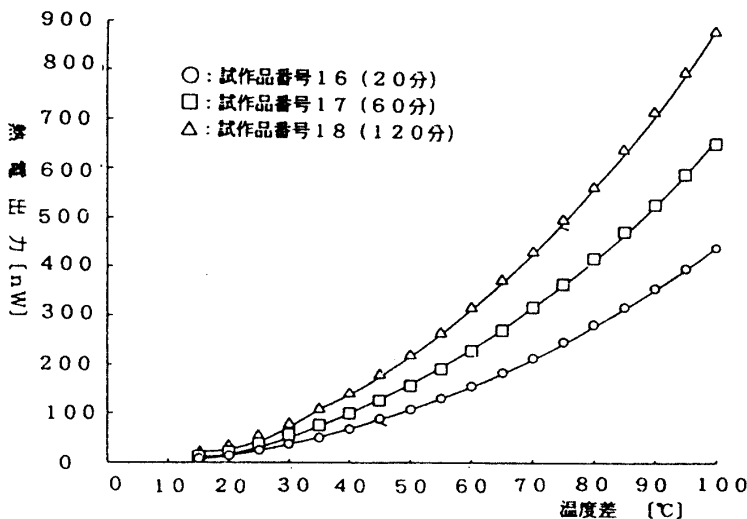


図-8 蒸着時間の変化に対する熱電特性 (3)

### 3-3 基板温度-熱電特性

素材を蒸着する基板の温度を50 [°C] ~ 250 [°C] まで50 [°C] 間隔で変化して素材を蒸着した素子の温度差に対する熱電出力特性を図-10~11に示す。

また、基板温度変化に対する性能指数の関係は図-12に示す。

熱電出力特性については、Biを主成分としたものにTe, Sbなどを混合蒸着した試作品番号24と試作品番号25では、基板温度が高いほど熱電出力が上昇しているが、BiにSb, Moを混合して蒸着した試作品番号19~23では、これらの関係が成立していない。

すなわち、基板温度が100 [°C] の試作品番号20が最も熱電出力が大きく、250 [°C] の試作品番号23が最小の出力となっている。

この原因として考えられることは、Biの融点が272.37 [°C] と低いために蒸着時でのBiの蒸発が起きているのではないかと推察される。

同じ200 [°C] で蒸着した試作品番号22と試作品番号25とを比較してみると、あまり大差が無いのでこの点から考えてもうなずける。

実際に250 [°C] 以上で蒸着した素子は、蒸発が激しく熱電特性が不安定で測定が困難であった。

次に、基板温度に対する性能指数の関係では、試作品番号24と25は温度上昇に伴って性能指数が増加しているが、試作品番号19~23

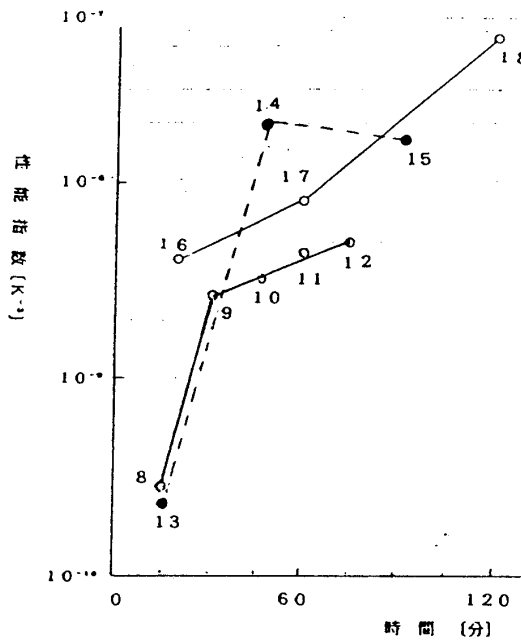


図-9 蒸着時間変化に対する性能指数

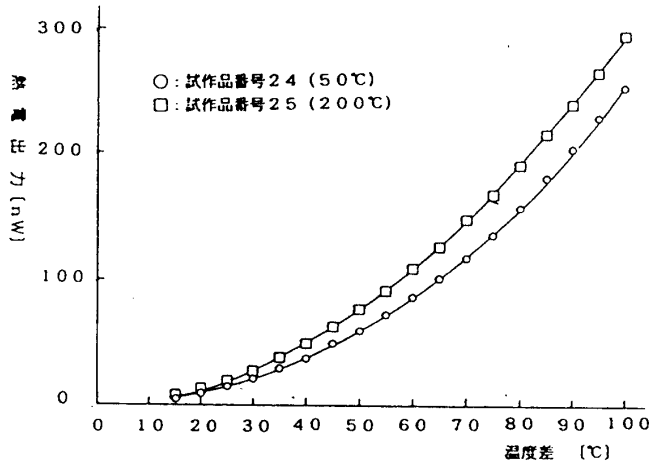


図-11 基板温度変化に対する熱電特性 (2)

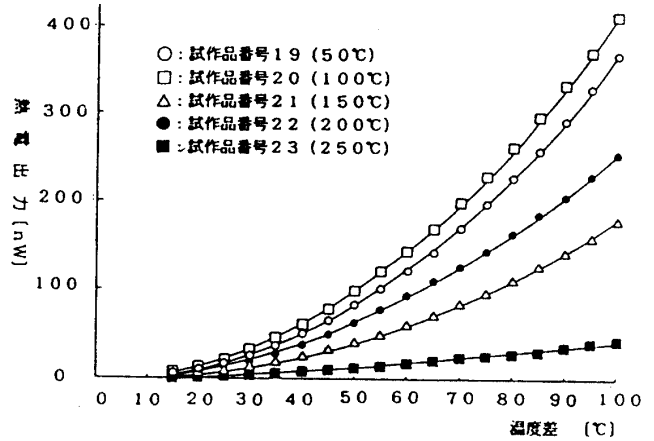


図-10 基板温度変化に対する熱電特性 (1)

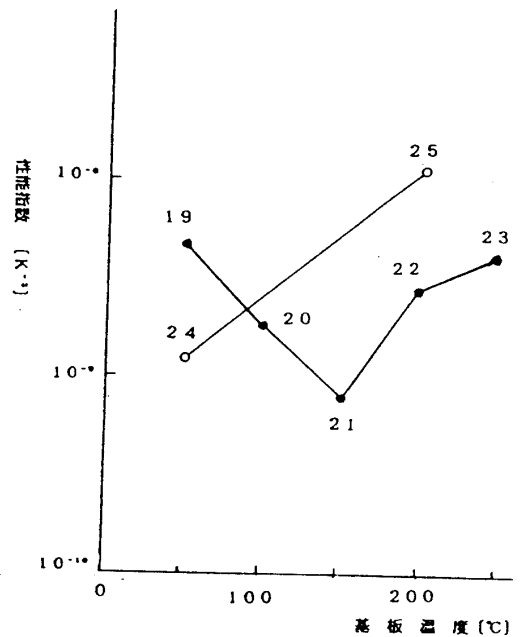


図-12 基板温度変化に対する性能指数

ではV字特性になっている。このとき最低値となった試作品番号21は、その原因を調べてみると抵抗率 $\rho$ が1.6倍、熱伝導率 $\kappa$ が1.5倍、熱電能 $\alpha$ が0.6倍(特性のよい試作品番号19と比較)という結果が出ており、すべて悪い特性になっている。

他の素子で基板温度を150[℃]で蒸着したものが無いので比較検討が不可能であるため特性の悪い理由が不明である。

しかし、熱電出力を中心に判断すると基板温度が100[℃]以下の蒸着がBiを中心とした素子には適していると思われる。

### 3-4 X線回析装置による結晶構造の観測

図-13~14に回析結果を示す。



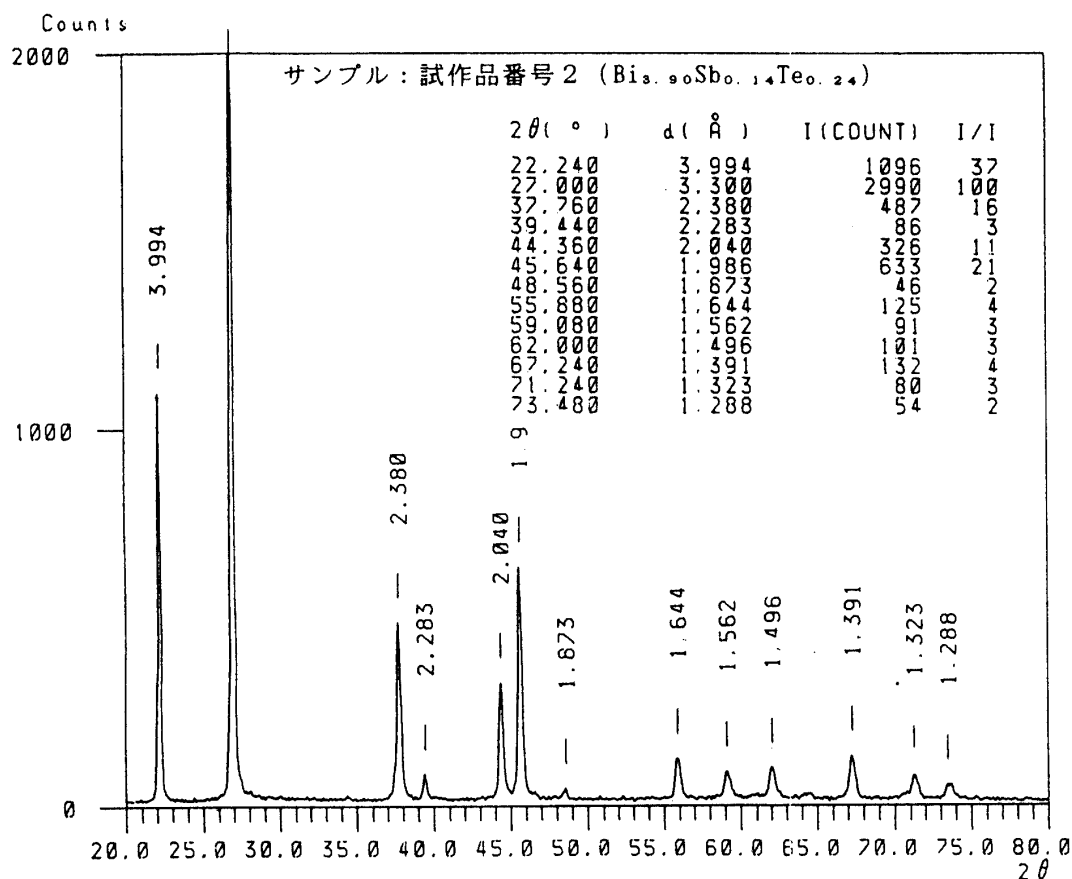


図-13 試作品番号 2 の X 線回析装置による回析データ

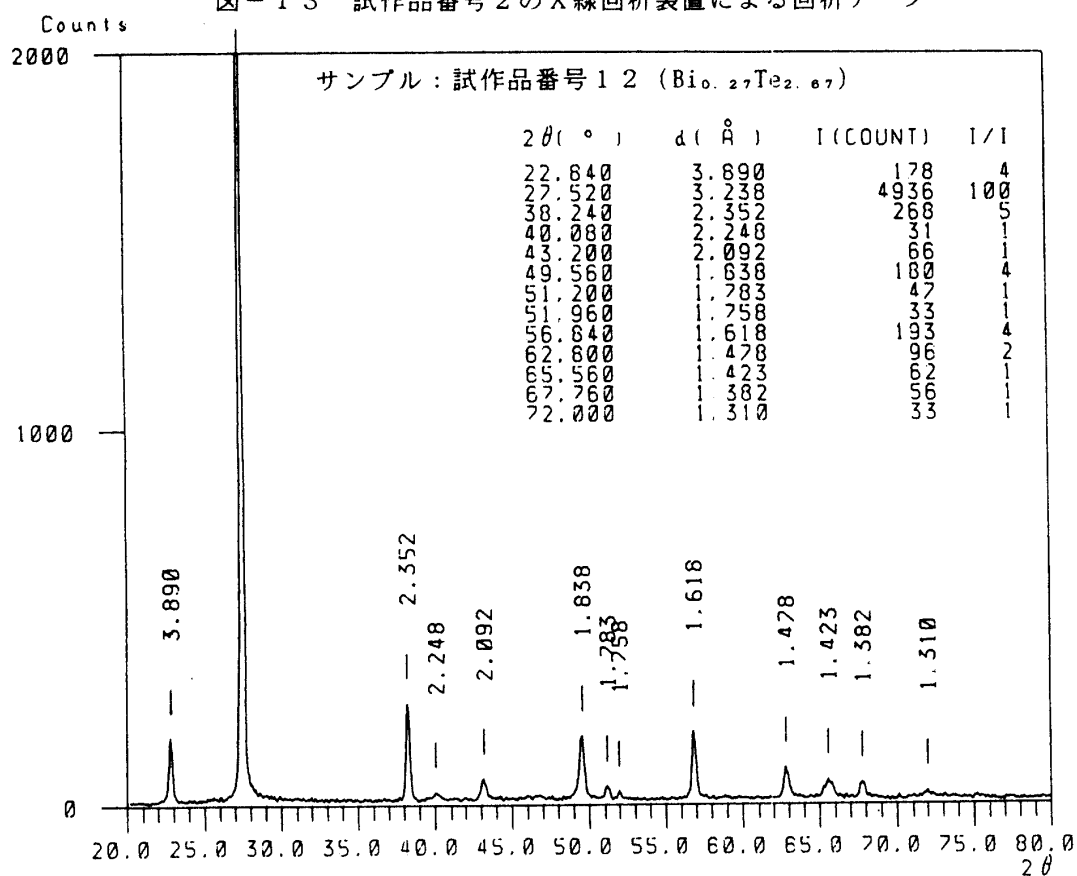


図-14 試作品番号 12 の X 線回析装置による回析データ

### 3-5 電子線分析装置（電子顕微鏡）による定量分析

表-5 に特に熱電特性の良かった3つの素子の電子顕微鏡による定量分析結果を示す。

試作品番号	Bi [%]	Te [%]	Sb [%]	組 成
2	95.5	3.6	1.6	$\text{Bi}_{3.90}\text{Sb}_{0.14}\text{Te}_{0.24}$
11	98.4	8.0		$\text{Bi}_{0.27}\text{Te}_{2.67}$
12	95.7	9.1		$\text{Bi}_{0.27}\text{Te}_{2.67}$

表-5 熱電発電素子の定量分析表（電子線分析装置にて）

上記の結果より、ほぼ予定通り  
基板に素子が蒸着されていることが  
わかる。

### 3-6 蒸着表面の観察

図-15と図-16に試作した  
熱電発電素子（試作品番号12）  
の表面に素材がどのように蒸着し  
ているかを観測するために、走査  
式電子顕微鏡にて写真撮影を行っ  
たのでその写真を示す。

素子の粒径がかなりバラついて  
不規則に並んだ状態であることが  
観測できる。

図-15は倍率が1万倍、図-  
16は2万倍の状態を示す。

### 4 まとめ

スパッタリング装置により半導  
体超格子の熱電発電素子の開発を  
めざして各種の試作研究を行って  
きたが、まだ基礎的段階で十分な  
成果は得られていない。

今回の試作研究の中で一番特性  
の良かった熱電発電素子の試作条  
件は次の通りである。

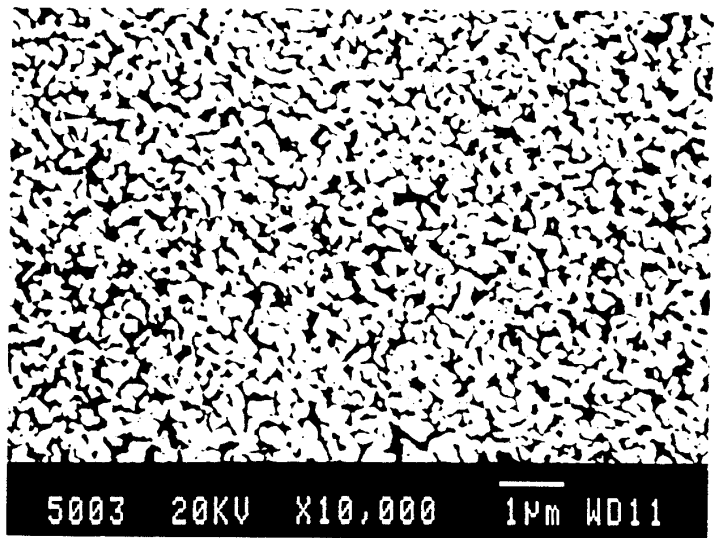


図-15 蒸着表面の電子顕微鏡写真（1）

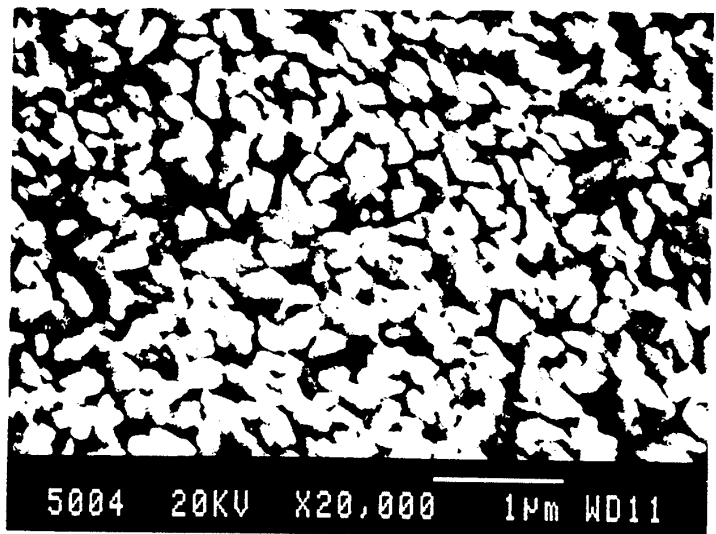


図-16 蒸着表面の電子顕微鏡写真（2）

①基板温度・・・50～100〔℃〕

②蒸着素材・・・Teを主材とした組成 ( $\text{Bi}_{0.27}\text{Te}_{2.67}$ )

③蒸着層数・・・4層（蒸着の総時間が同じものでも、層数が多いほど特性がよい）

④蒸着時間・・・熱電出力や性能指数は、蒸着時間が長くなるにつれて大きくなっている。

しかし、蒸着時間が同じでも蒸着する素材の種類によって熱電出力や性能指数の大きさが変化するので、蒸着する素材の種類での最適蒸着時間を見付ける必要がある。

チャンバー内へのArガスの流量は10〔ccm〕，チャンバー内圧力は $2 \times 10^{-2}$ 〔Torr〕一定として今回は試作実験を行ってきたが、これらの値にも最適値があると思われるので今後の研究課題としたい。

また、試作した熱電発電素子から得られた熱電能 $\alpha$ は、一番よいものでも表-6に示した値となっている。表-7に参考文献より得た厚膜素子やバルク素子の熱電能 $\alpha$ の一覧表を示

試作品番号	半導体種類	熱電能 $\alpha$ 〔 $\mu\text{V}/\text{deg}$ 〕
18	p形半導体	66.7
12	n形半導体	-132.8

したが、これらのデータから比較すると蒸着方法での素子は、p形で約1/4倍、n形で約1/2倍という状態となっている。

これは素子の厚みの薄いのが主な原因と考えられるが、しかし、蒸着方法の工夫により、これらのデータ

表-6 試作した熱電発電素子の最高熱電能 $\alpha$ に近づくことは可能と考えられる。

素子の種類	半導体種類	熱電能 $\alpha$ 〔 $\mu\text{V}/\text{deg}$ 〕
厚膜素子	p形半導体	250
	n形半導体	-205
バルク素子	p形半導体	195
	n形半導体	-220

表-7 参考文献よりの熱電発電素子の熱電能 $\alpha$

#### 参 考 文 献

- 1) 電子技術総合研究所調査報告書 第208号「低熱落差利用熱電発電」工業技術院電子技術総合研究所
- 2) 小長井 誠：半導体超格子入門
- 3) 小林春洋、細川直吉：薄膜技術入門
- 4) 金森 繁：スパッタリング現象「基礎と薄膜」
- 5) W.W.Lee and D.Oblas, J.Vac. Sci.Techno 1.7(1970) 129
- 6) 村瀬正義：「低温度差用熱電発電素子の試作研究（そのⅢ）」

福井工業大学研究紀要 第24号 pp27～36.

7) 大田、梶川、熊代：「熱電発電モジュール用  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Sb})_3$  系厚膜素子の特性」T.IEE Japan, Vol.109 - B, No.5, '89

(平成6年12月17日受理)