

低温度差用熱電発電素子の試作研究(そのIII)

村 瀬 正 義*

Study on the Trial Manufacturing of Thermoelectric Generation Elements for a Low Grade Heat Thermoelectric Generation (III)

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°C and 50°C. This time, the author tried to manufacture the thermoelectric generation elements as an experiment using ternary sputtering unit, making use of various materials such as Bi, Te, Sb, etc., and he would like to report the relation between trial manufacturing condition and thermoelectric characteristics made clear by measurement of thermoelectric power, electric conductivity, thermal conductivity and thermoelectric ability index of those elements manufactured by way of trial.

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）の開発をめざしてドクター・ナイフ方式とプレス・シンター方式などについて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を利用した各種素材（Bi, Te, Sbなど）の薄膜熱電発電素子の試作を試み、それらの熱電特性を測定することにより試作条件と熱電特性の関係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

試作方式は、高温・三元同時スパッタリング装置（HSR-552S形 SHIMADZU）を利用して行った。（スパッタ性能：スパッタアップ方式、高周波マグネトロン放電 13.56MHz 0～500W 同時励起電源3出力形、電極間距離70mm、ターゲットホルダ 3個）

〔1〕薄膜熱電発電素子の組成

表-1に示す組成にもとずき基板（30×70mmのガラス板）上に蒸着、試作した。

*電気工学科

〔2〕試作方法

(a) Bi, Te, Sbの単体素材の蒸着

ターゲットホルダに上記の素材を装着し、チャンバー内の真空度を 10^{-5} [Torr] した後、アルゴンガスを10 [CCM] 一定にして流入し、メインバルブを調整してチャンバー内の圧力を所定の大きさにする。次に高周波電源 100 [W] を印加して放電させ蒸着を行なう。その際、蒸着時間を変化して試作を行う。

(b) Bi, Te, Sbのうち2種の素材を混合蒸着

熱電発電素子の主成分であるTeに 200 [W] の高周波電源を印加し、他の素子に 20 ~ 80 [W] の高周波電源を印加して混合蒸着を行う。

試作品番号	組 成
1	Bi
2	Te
3	Sb
4	Te + Bi
5	Te + Sb
6	Bi + Sb
7	Te + Bi + Sb

表-1 熱電発電素子の組成

その際、基板ホルダーの回転数を 60 [rpm] とし、蒸着時間の 10 ~ 50 [min] 間を変化して試作を行う。ただし、放電方法は (a) と同様とする。

(c) Bi, Te, Sbの三素材を混合蒸着

熱電発電素子の主成分であるTeを中心として 200 [W]、他の素子には 40 ~ 200 [W] の高周波電源を印加して混合蒸着を行う。

その際、蒸着時間 30 [min]、基板ホルダーの回転数を 60 [rpm] 一定とし、放電方法は (a) と同様であるが、Arガスの流量を 10 ~ 3 [CCM] と変化して行う。

〔3〕熱電発電素子の熱電特性の測定

測定回路を図-1に示す。

低温側に放熱器を取付けそれを氷水に浸して冷却するようにし、高温側には温度が可変できる電気ヒーターを取り付けて昇温した。

熱電能 α 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から算出した。

抵抗率 ρ は、四端子法を用いた低抵抗率計 (MPC-T400)

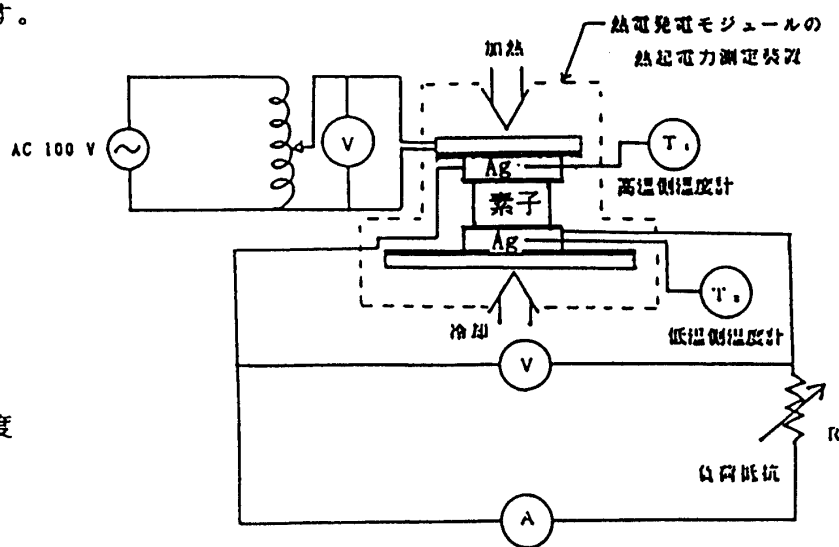


図-1 熱電発電素子の熱起電力測定回路

三菱油化(株)製を使用して測定した。

熱伝導率 κ の測定には、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)を用いて行った。

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

3. 測定結果および考察

3-1 Bi, Te, Sbの単体素材の蒸着による熱電発電素子について

表-2に試作した単体素材熱電発電素子の内で特性が良いと思われるものの試作条件と熱電特性を示す。

また、図-2～図-4に各素子の温度差に対する熱電出力特性を示す。

この結果から総体的にはBiよりTeの方が特性が良いということが分かるが、しかし、(Bi 1-2)の特性は、他を引き離してずば抜けてよい結果が出ている。

Biは、蒸着時間の増加に従い素子の膜厚の大きさが順当に伸びているが、Teは20分辺りの所でやや伸びが鈍い。熱電能の面においては、Biは蒸着時間が15～20分辺りの所で特に良くなっているが、Teは25分の所で最高になっている。

試作品番号	蒸着時間 (min)	高周波電源 出力(W)	膜 厚 (μm)	熱起電力 (mV)	熱電出力 (nW)	熱 電 能 ($\mu\text{V/deg}$)
Bi 1-1	10	100	1.993	-0.89	8.726	17.8
Bi 1-2	15	100	2.534	-2.78	152.888	55.6
Bi 1-3	20	100	4.313	-2.26	108.040	45.2
Bi 1-4	25	100	6.477	-1.87	69.958	37.4
Bi 1-5	30	100	8.013	-2.38	106.855	47.6
Te 2-1	10	100	1.912	1.24	15.256	24.8
Te 2-2	15	100	3.280	1.86	28.553	37.2
Te 2-3	20	100	3.353	2.03	50.016	40.6
Te 2-4	25	100	5.522	2.68	77.236	53.6
Te 2-5	30	100	8.599	2.54	97.261	50.8
Sb 3-1	10	100	1.792	0.21	-0.305	10.5
Sb 3-2	15	100	2.357	0.54	1.158	10.8
Sb 3-3	20	100	2.833	0.45	0.760	9.0
Sb 3-4	25	100	3.658	0.51	0.977	10.2
Sb 3-5	30	100	5.044	0.55	1.362	11.0

表-2 単体素材素子の試作条件と熱電特性

また、BiはN形半導体に、TeはP形半導体になっている事が分かる。

Sbについては、膜厚は蒸着時間の増加に従い伸びているが熱電特性が悪い事がわかる。

熱電能の面では、BiやTeは二桁台で想像していたよりは大きな値を示しているが、Sbは二桁台ではあるが非常に小さくなっている。

次に温度差に対する熱電出力特性については、図-2～図-4に示してある様に、いずれの素子も温度差の上昇に対しても熱電出力が増加しているが、その中でもBi 1-2とTe 2-5などが特に著しい変化を示している。

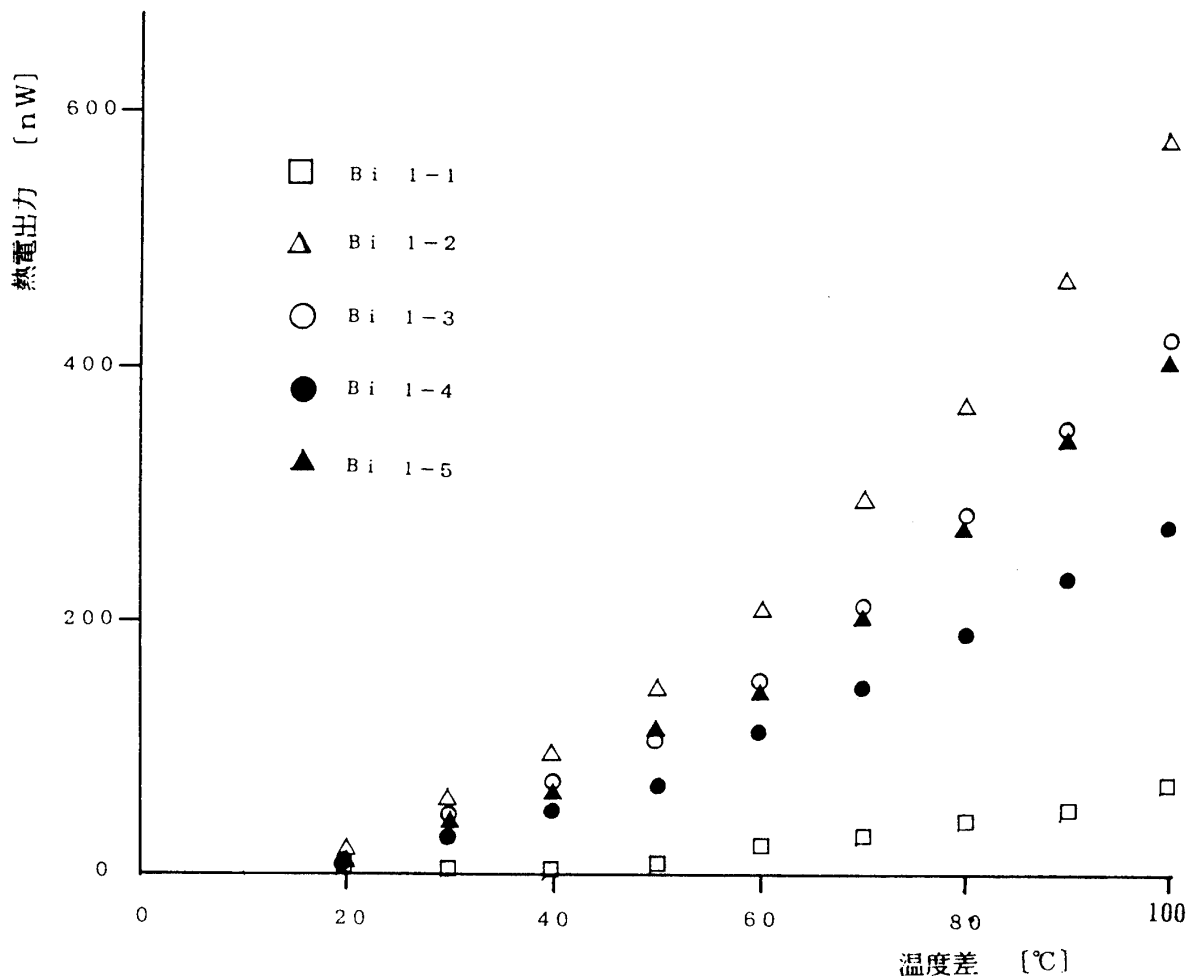


図-2 Bi素子の温度差に対する熱電出力特性

3-2 2種の素材を混合蒸着した熱電発電素子について

表-3に試作した熱電発電素子の試作条件と熱電特性の一例を示す。

図-5～図-6に各素子の温度差に対する熱電出力特性を示す。

表-3は、混合比を5:1で蒸着した時間の変化に対する熱電出力特性を示したものであるが、その中ではTe-Sb 5-3が一番特性が良い結果が出ている。しかしTe-Sb 5-1～Te-Sb 5-3の膜厚特性を見ると蒸着時間と膜厚の大きさが逆になっている。

この原因として考えられることは、膜厚の大きさ測定が接触式の計器を利用しているた

低温度差用熱電発電素子の試作研究(そのIII)

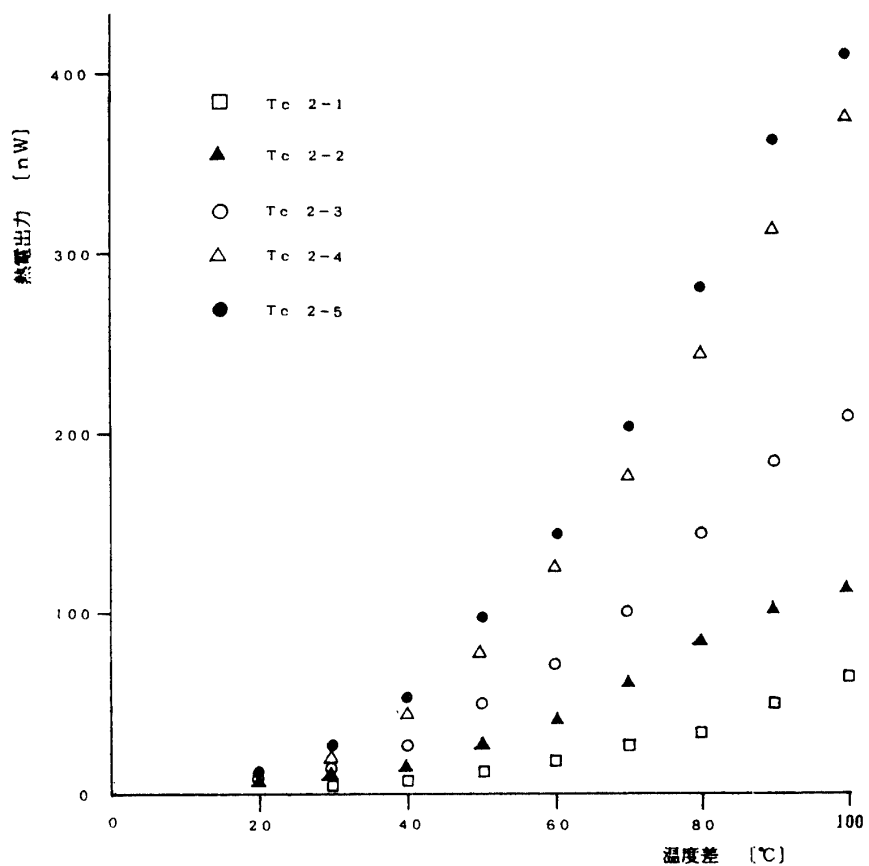


図-3 Tc素子の温度差に対する熱電出力特性

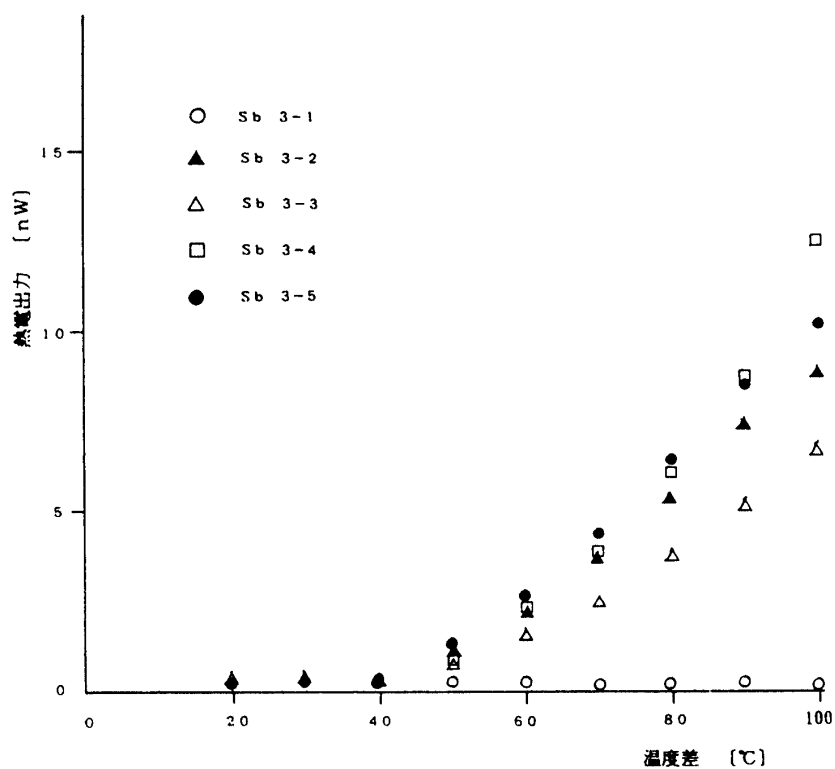


図-4 Sb素子の温度差に対する熱電出力特性

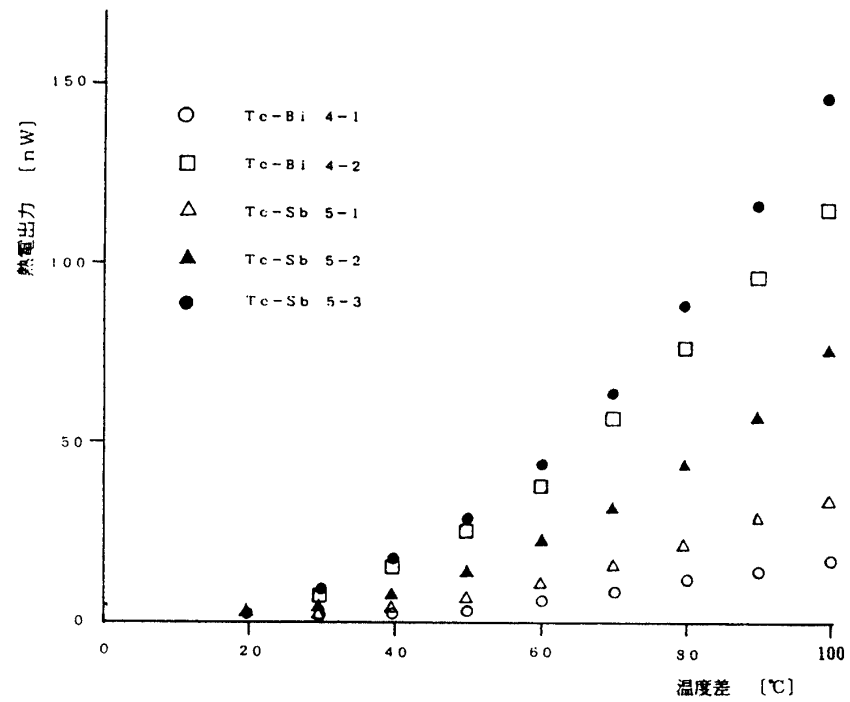


図-5 Tc-Bi, Tc-Sb素子の温度差に対する熱電出力特性

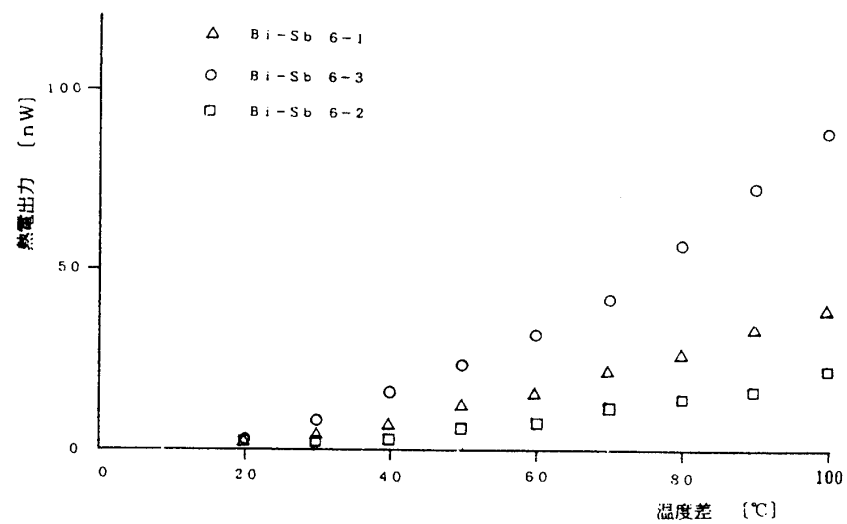


図-6 Bi-Sb素子の温度差に対する熱電出力特性

試作品番号	熱起電力 (mV)	熱電出力 (nW)	抵抗率 ρ ($10^{-2} \Omega \text{cm}$)	熱伝導率 κ (W/cm deg)	熱電能 ($\mu\text{V/deg}$)	熱電性能指数 (10^{-10}K^{-1})
Bi+Te+Sb 7- 1	-3.00	177.818	6.812	0.350	68.2	1950.860
Bi+Te+Sb 7- 2	-2.02	86.068	11.813	0.293	46.8	632.796
Bi+Te+Sb 7- 3	-2.33	87.503	11.203	0.130	51.0	1785.923
Bi+Te+Sb 7- 4	-0.59	7.399	12.690	0.171	14.2	92.922
Bi+Te+Sb 7- 5	-0.88	16.840	7.708	0.168	22.8	401.438
Bi+Te+Sb 7- 6	-2.29	101.105	14.273	0.216	51.2	850.298
Bi+Te+Sb 7- 7	-1.96	77.733	13.273	0.318	52.0	640.635
Bi+Te+Sb 7- 8	-2.07	87.789	12.277	0.169	51.4	1273.348
Bi+Te+Sb 7- 9	-1.58	55.609	9.476	0.319	49.2	800.782
Bi+Te+Sb 7-10	-1.90	64.895	11.173	0.379	53.0	663.350
Bi+Te+Sb 7-11	-0.93	18.582	10.189	0.202	26.0	328.446
Bi+Te+Sb 7-12	-1.94	78.166	9.952	0.366	48.4	643.131
Bi+Te+Sb 7-13	-1.94	72.075	11.307	0.150	49.6	1450.500

表-5 三種類素材混合素子の熱電特性一覧表 (混合比 4:10:5)

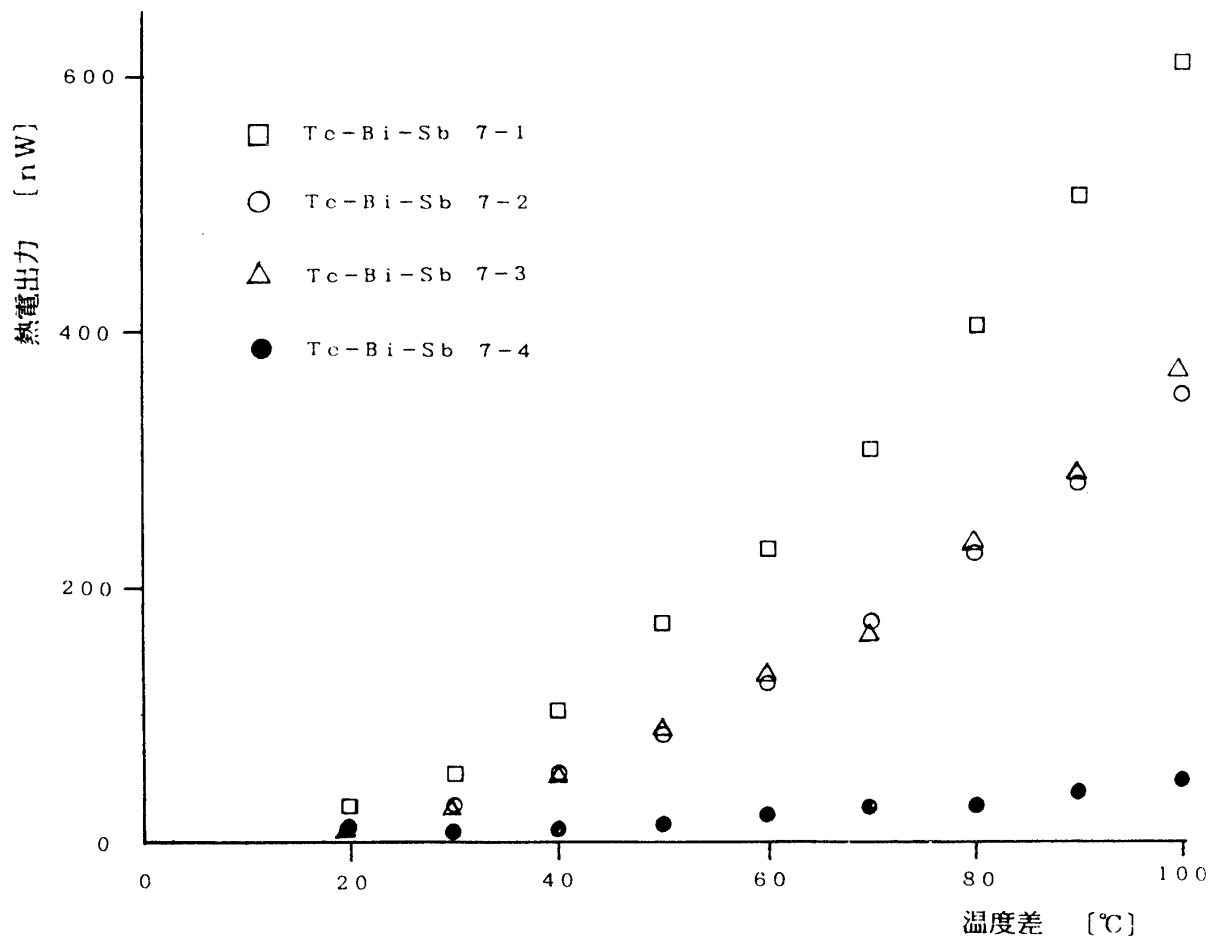


図-7 Tc-Bi-Sb素子の温度差に対する熱電出力特性(1)

めに不安定であり、そのような誤差が生じたものと考えられる。

また、TeとBiを混合した素子が思うように特性が伸びないのは、素子の混合比が不適当であるのが原因だと思われる。

なお、Bi-Sb系の混合素子はN形半導体になっていることがこの結果からわかる。

試作品番号	蒸着時間 (min)	高周波電源1 出力(W)	高周波電源2 出力(W)	膜 厚 (μm)	熱起電力 (mV)	熱電出力 (nW)	熱 電 能 ($\mu\text{V/deg}$)	熱電性能指数 (10^{-10}K^{-1})
Te-Bi 4-1	15	200	40	1.131	1.70	4.33	34.0	0.107
Te-Bi 4-2	20	200	40	2.147	2.17	25.67	43.4	0.544
Te-Sb 5-1	10	200	40	0.705	1.15	7.04	23.0	0.213
Te-Sb 5-2	15	200	40	0.657	1.30	13.38	26.0	0.486
Te-Sb 5-3	20	200	40	0.615	1.50	26.44	30.0	0.984
Bi-Sb 6-1	15	200	40	0.930	-0.97	10.91	-19.4	0.210
Bi-Sb 6-2	20	200	40	1.497	-0.60	5.87	-12.0	0.155
Bi-Sb 6-3	30	200	40	2.953	-1.62	17.21	-32.4	0.803

表-3 二種類素材混合素子の試作条件と熱電特性一覧表 (混合比 5:1)

3-3 三種類の素材を混合蒸着した熱電発電素子について

表-4に三種類の素材を混合蒸着した熱電発電素子の試作条件を、表-5にその熱電特性の一例を示す。図-7～図-9に各素子の温度差に対する熱電出力特性を示す。

試作品番号	蒸着時間 (min)	高周波電源1 出力(W)	高周波電源2 出力(W)	高周波電源3 出力(W)	膜 厚 (μm)	基板回転数 (rpm)	アルゴンガス流量 (CCM)
Bi+Te+Sb 7-1	120	80	200	100	5.500	60	3
Bi+Te+Sb 7-2	90	80	200	100	5.793	60	3
Bi+Te+Sb 7-3	60	80	200	100	4.382	60	3
Bi+Te+Sb 7-4	30	80	200	100	1.578	60	3
Bi+Te+Sb 7-5	30	80	200	100	1.590	20	3
Bi+Te+Sb 7-6	30	80	200	100	1.619	30	3
Bi+Te+Sb 7-7	30	80	200	100	1.741	40	3
Bi+Te+Sb 7-8	30	80	200	100	2.288	50	3
Bi+Te+Sb 7-9	30	80	200	100	2.432	70	3
Bi+Te+Sb7-10	30	80	200	100	2.432	30	2
Bi+Te+Sb7-11	30	80	200	100	2.204	30	4
Bi+Te+Sb7-12	30	80	200	100	2.015	30	6
Bi+Te+Sb7-13	30	80	200	100	2.947	30	8

表-4 三種類素材混合素子の試作条件一覧表 (混合比 4:10:5)

低温度差用熱電発電素子の試作研究(そのIII)

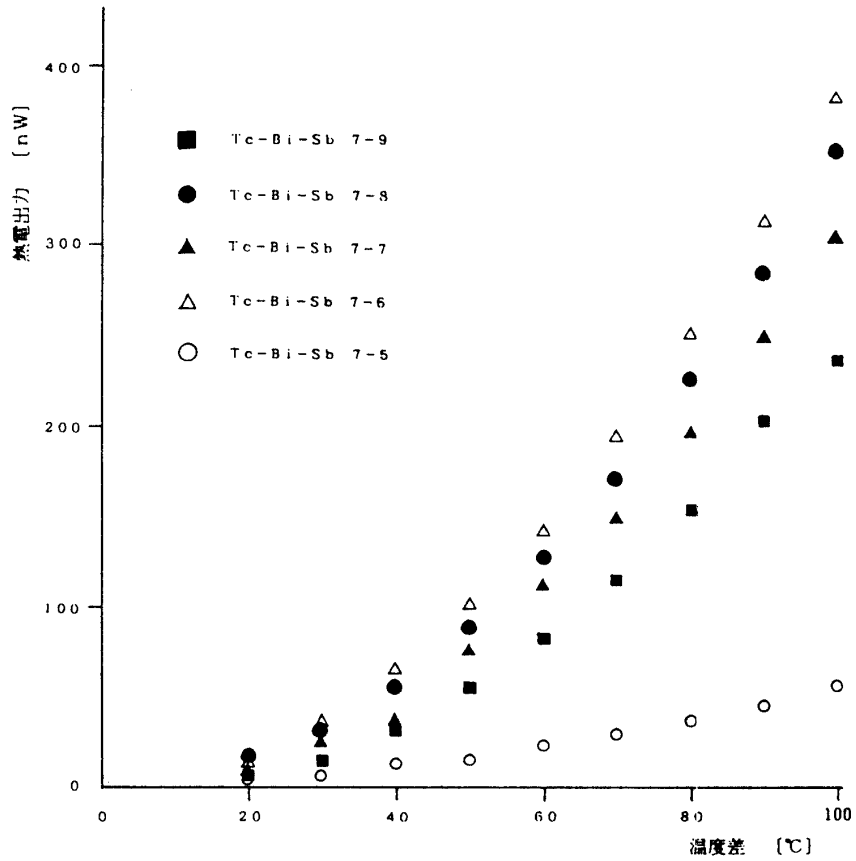


図-8 Tc-Bi-Sb素子の温度差に対する熱電出力特性(2)

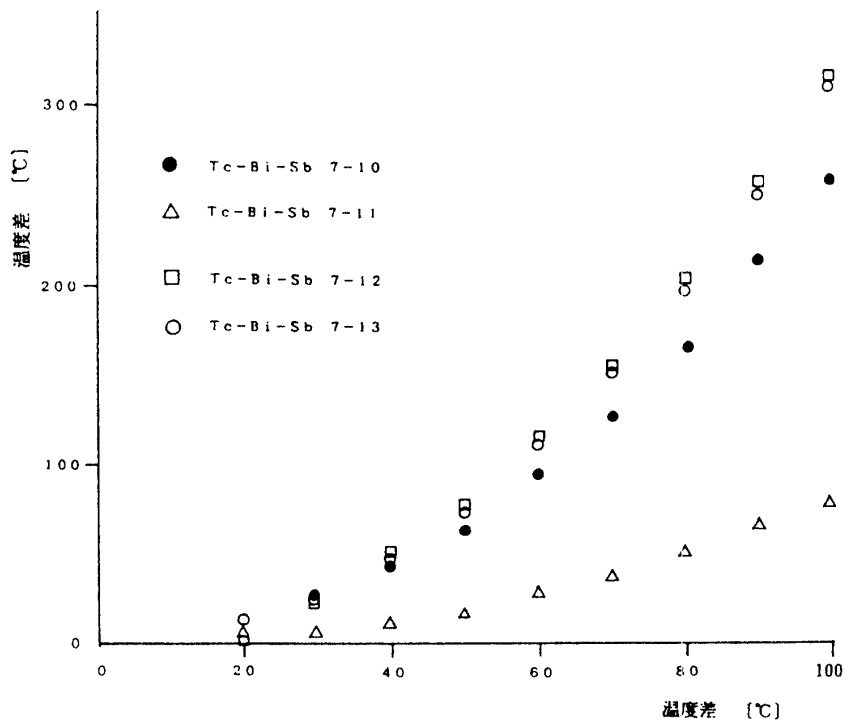


図-9 Tc-Bi-Sb素子の温度差に対する熱電出力特性(3)

Bi-Te-Sb 7-1~Bi-Te-Sb 7-4 までの結果は、素材の混合比(4:10:5)を一定にして蒸着時間を変化した場合の特性であり、このことから蒸着時間が長い程膜厚が大きくて熱電特性が良好である事がわかる。

Bi-Te-Sb 7-5~Bi-Te-Sb 7-9 までの結果は、基板の回転数のみを変化した時の特性でありこのことから回転数が 50 [rpm] の時がよい特性が得られる事がわかる。

Bi-Te-Sb 7-10 ~Bi-Te-Sb 7-13 では、チャンバー内に流入させるアルゴンガスの流量の変化させた時の結果であり、このことからガスの流量が多い程よい特性が得られる様であるが、しかし、この結果にはばらつきが多く最小の 3 [CCM] でもかなりよい特性が得られている。

今回の素材の混合比(4:10:5)では、N形半導体になる事がわかる。

4. まとめ

三元式スパッタリング装置を利用した各種素材(Bi, Te, Sbなど)の薄膜熱電発電素子は、プレス・シンター方式などと比較すると特性にばらつきが多く、しかも薄膜のためか出力が十分に得られないことがわかった。

薄膜熱電発電素子の試作条件と熱電特性の関係は、まず、でき得るかぎり膜厚を大きくする様に努力しなければならないが、膜厚を大きくすると剥離しやすくなったり、膜厚にばらつきが生じて不安定になりやすいので注意を要する。

蒸着の際の基板の回転数は、早い程よい結果が得られているが、反面遅い回転の時にもよい特性が得られているので、その判別が難しい。しかし、蒸着する素材の種類により最適の回転数がある様に思われる。

次にチャンバー内に流入させるアルゴンガスの流量であるが、実験の結果では8~10 CCMが最もよい特性が得られているが、3[CCM]でもかなり良い特性が得られている。

この事はガス圧に関係してくる事になり、ガス圧が低い程、原子・イオン間の衝突が少なく高速の粒子が多く存在し、そのために1個の粒子の薄膜中への混入の確率が格段に高くなるからで、ガス圧が低い状態の蒸着についてさらに詳しく調べていく必要がある。

今後は、薄膜熱電発電素子の製作に最も適した蒸着方法について研究を進めて行きたい。

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) G.Carter, J.S.Colligan and J.H.Leck, Proc.Phys.Soc. (1962) 229
- 3) W.W.Lee and D.Oblas, J.Vac.Sci.Technol.7 (1970) 129
- 4) G.C.Schwartz and R.E.Jones, IBM J.Res.Dev.14 (1970) 52

(平成5年12月18日受理)