

令和元年6月13日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04282

研究課題名(和文) 無機 有機材料界面に生じる熱抵抗メカニズム解明とその応用

研究課題名(英文) Thermal resistance at organic-inorganic materials interface

研究代表者

宮崎 康次 (Miyazaki, Koji)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70315159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,000,000円

研究成果の概要(和文)：Bi₂Te₃微粒子にPEDOT:PSSを混ぜインクとし、印刷した薄膜の熱伝導率を測定したところ、従来の予測式では説明できない小さい値が得られた。この低減メカニズムを調べるため、PEDOT:PSS-Bi₂Te₃の有機-無機材料界面に着目した。PEDOT:PSSとBi₂Te₃の積層薄膜を生成し、その全熱抵抗を3オメガ法で測定することで界面に存在する界面熱抵抗を得た。有機-無機材料の界面熱抵抗は、無機-無機材料の界面熱抵抗よりも10倍ほど高く、さらに測定された界面熱抵抗を用いて塗布薄膜の有効熱伝導率に換算したところ、測定された低い熱伝導率を定量的に説明でき、熱伝導率予測手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱電モジュールを印刷技術で生成できた場合、従来の手法と比較して大幅な低コスト化が期待できる。これまでにPEDOT:PSSとBi₂Te₃を混合して印刷する手法で熱電モジュールを生成できることも示してきたが、モジュールの高い特性に直結している低い熱伝導率の発現メカニズムが不明確であった。本研究を通して、そのメカニズムが明らかになっただけでなく、新しい材料の組み合わせについても有効熱伝導率を見積もる手法を提案した成果は学術的に意義深く、本生成手法が実用化された際には熱電モジュールの低価格化につながるため、その社会的な意義も大きい。

研究成果の概要(英文)：We measured thermal conductivity of the printed composite of PEDOT:PSS and Bi₂Te₃ thin film. The measured thermal conductivity was much lower than that of predicted value by using conventional model. We focused on the interfacial thermal resistance between PEDOT:PSS and Bi₂Te₃ to understand the thermal conductivity reduction mechanism. We made multi-layer thin films of PEDOT:PSS and Bi₂Te₃, and measured the total thermal resistance by using 3 omega method. The interfacial thermal resistance between PEDOT:PSS and Bi₂Te₃ was calculated from the measured thermal resistance, and it was 10 times higher than interfacial thermal resistance of inorganic-inorganic materials interface. The measured low thermal conductivity of the printed films of PEDOT:PSS and Bi₂Te₃ was well explained by the measured interfacial thermal resistance. We proposed the thermal model for evaluating the effective thermal conductivity of the composite of organic-inorganic materials.

研究分野：熱工学

キーワード：界面熱抵抗 有効熱伝導率 熱電変換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

半導体により熱エネルギーから直接発電する熱電発電が未利用熱の有効利用技術として欧米アジアで注目されており、高効率化に関する研究が盛んである。その効率は温度差からどれだけ電圧を得られるかを示すゼーベック係数 S V/K, 電気伝導度 σ S/m, 熱伝導率 λ W/(m·K) で計算でき、無次元性能指数 ZT ($Z = \sigma S^2 / \lambda$, 温度 T K) が高いほど発電効率が高く、実用化の目安が $ZT=1$ とされている。通常は ZT 0.5 程度であるため、発電量に対して高すぎる製造コストが問題となっている。無次元性能指数 ZT 向上が実用化に必須となり、ナノワイヤーやナノコンポジット、ナノポーラスといったナノテク利用や材料開発研究が粘り強く進められている (D.G. Cahill et al., Appl. Phys. Rev. (2014)). 一方、熱電発電デバイスの形状が複雑であるため、プロセスの工夫で製造コストを抑えることも ZT 向上と同様に重要である (Yazawa et al., Environ. Sci. Tech. (2011), Shannon et al., Energy Environ. Sci. (2013)). そこで我々は、高 ZT と低コストプロセスを両立する高温、高真空を必要としない印刷技術の開発も進めてきた。室温で最も高い効率を示す Bi_2Te_3 を無機材料とし、イオン液体を混合させたポリイミドを有機材料とすることで熱伝導率を 0.2 W/(m·K) までに抑え $ZT > 1$ を達成した。しかし、無機-有機ハイブリッド材料は、開発ベースで改良が進められてきたため、熱伝導率、電気伝導度がどの程度になるか定量的に予測することが難しく、他材料へ展開が難しい。PbTe 無機材料をベースとした有機-無機ハイブリッドで、無機材料 PbTe の熱伝導率が $1/100$ にまで低減されている (Ong et al., Nature Mater. (2013)) が、その熱伝導率は定量的に説明されるまでに至っていない。従来のコンポジット熱伝導率予測式 (例えば Eucken の式など) が適用できないことに起因しており、具体的には材料自身の熱伝導率だけでなく、材料内に無数に生じる無機-有機界面での熱抵抗が熱伝導現象で支配的になっているためと指摘されている。微粒子直径 D が小さくなるほど、表面積 D^2 /体積 D^3 が増大し、相対的に表面 (界面) の効果が増大するからである。このように研究開発当初は、有機-無機材料の混合物薄膜の熱伝導率を定量的に予測する手法を確立する必要性に迫られている背景があった。

2. 研究の目的

本研究では、有機-無機材料からなる有効熱伝導率を定量的に予測する手法を確立する。有効材料に混合した無機材料粒子の直径がサブミクロンオーダーになると、有機-無機材料界面のもつ界面熱抵抗が支配的になると考えられ、従来の熱伝導率予測式が使えなくなる。3 オメガ法による有機-無機積層薄膜の有効熱伝導率測定、分子動力学計算によるアプローチを通して、有機-無機混合材料の有効熱伝導率の定量的な予測手法を確立する。定量的な予測を通して、低コスト高効率熱電発電の更なる高効率化を可能とするだけでなく、同様な技術が使われている高熱伝導率絶縁材料の開発にもつなげ、高集積回路をはじめとする熱マネジメント問題にも寄与することを目的とする。

3. 研究の方法

有機材料を PEDOT:PSS, 無機材料を Bi_2Te_3 として、膜厚や積層順を変えて積層薄膜を生成した (図 1)。それらの積層薄膜の全熱抵抗を 3 オメガ法で測定し、熱抵抗が厚みに比例すること

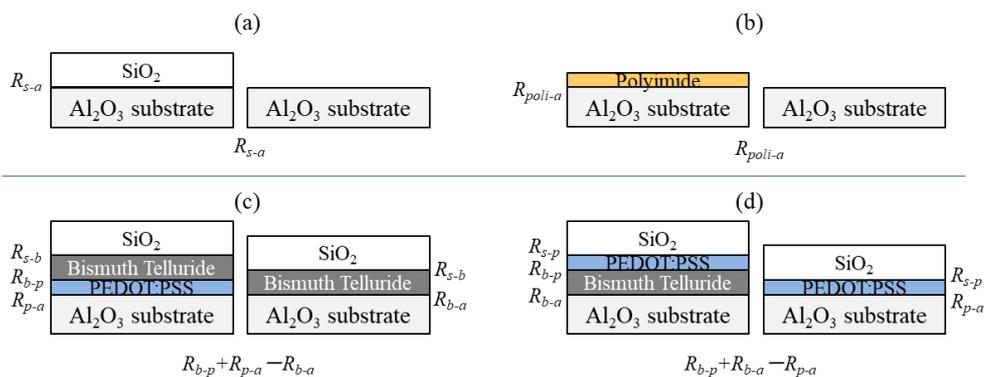


図 1 生成した有機-無機積層薄膜の模式図

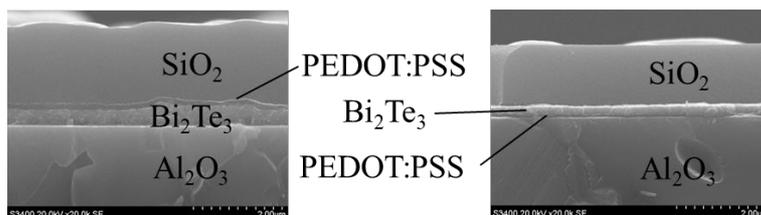


図 2 生成した積層薄膜の断面 SEM 観察写真

を利用して、測定値を膜厚 0 まで補外することで界面熱抵抗を得た。基板まで含めると 2 つの界面による界面熱抵抗の情報が含まれるため、積層順を変えて方程式を 2 つ作り、2 つの未知数を得ることとした。基板にはアルミナ、 Bi_2Te_3 薄膜生成にはアークプラズマ蒸着法、PEDOT:PSS 薄膜生成にはスピンコート法を用いた。膜厚は、触針型膜厚測定器 DEKTAK を用いた。生成した積層薄膜の断面 SEM 写真の一例を図 2 に示す。PEDOT:PSS と Bi_2Te_3 の界面は SEM 観察レベルでは隙間なく密着している。異種材料の接触が悪い場合は $10^{-5}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ オーダーの極めて高い熱抵抗となることが知られている。これら積層薄膜表面に電氣的絶縁のために SiO_2 薄膜を e-beam 蒸着装置で生成し、さらに 3 オメガ法熱伝導率測定のために $15\mu\text{m}$ 幅のシャドウマスクを通してアルミ細線を蒸着した。

4. 研究成果

3 オメガ法による測定結果の一例を図 3(a)に示す。PEDOT:PSS と SiO_2 薄膜の膜厚を一定として、 Bi_2Te_3 薄膜の膜厚を 100nm , 330nm , 550nm と変えて生成した積層薄膜の温度上昇を測定した結果である。Reference は PEDOT:PSS と SiO_2 薄膜のみの結果となる。横軸に加熱周波数、縦軸に温度上昇をプロットしており、傾きから基板であるアルミナの熱伝導率が得られ $24\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった。さらに膜厚を横軸、全熱抵抗を縦軸にプロットした結果を図 3(b)に示す。全熱抵抗は膜厚に比例することから、傾きから Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率が $1.3\pm 0.13\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と計算された。アルミナ、 Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率の値はそれぞれ従来報告されている値とほぼ同様の値となっている。同様に PEDOT:PSS の膜厚を変えて測定した結果を図 4 に示す。図 4(b)の傾きから得られる PEDOT:PSS の熱伝導率は $0.34\pm 0.13\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ となった。図 3(a)と図 4(a)の y 切片より、PEDOT:PSS- Bi_2Te_3 界面の界面熱抵抗が測定でき、 $1.1\pm 1.2\times 10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ と通常、無機-無機材料界面に生じる熱抵抗の 10 倍程度高い値が測定された。一方で同様の手法で無機-無機材料の組み合わせとして、 Al_2O_3 - SiO_2 の界面熱抵抗を測定したところ $4.1\times 10^{-8}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ と低い値が測定された。 SiO_2 の熱伝導率は $1.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、文献値と同様の値となった。PEDOT:PSS に変えてポリイミド薄膜として、有機-無機界面を測定したところ、ポリイミド- Bi_2Te_3 薄膜の界面熱抵抗は $2.5\times 10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ 、ポリイミド-アルミナ薄膜の界面熱抵抗は $4.3\times 10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$ と測定され、無機-無機界面より 1 桁大きい値が測定された。

さらに PEDOT:PSS と Bi_2Te_3 の混合物薄膜の熱伝導率は $0.3\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と測定されていた。これは古典的な混合物の熱伝導率予測式で得られる値 $1.0\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と比較するとかなり小さく、定量的に説明できなかったが、 Bi_2Te_3 の微粒子直径と混合物薄膜内における体積割合から PEDOT:PSS と Bi_2Te_3 の界面数が計算でき、1 界面当たりの熱抵抗である $1.1\pm 1.2\times 10^{-7}(\text{m}^2\cdot\text{K})/\text{W}$

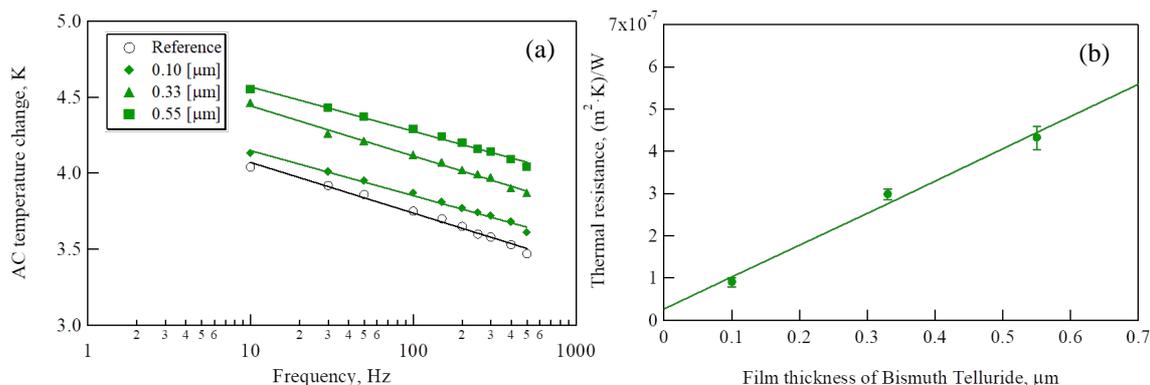


図 3 (a) Bi_2Te_3 -PEDOT:PSS 薄膜の 3 オメガ法測定結果 (b) Bi_2Te_3 の膜厚と積層薄膜の全熱抵抗測定結果

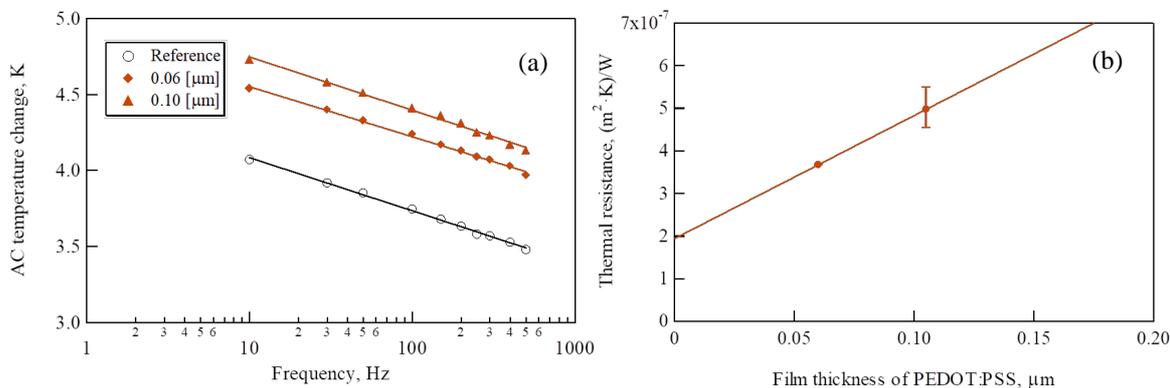


図 4 (a) PEDOT:PSS- Bi_2Te_3 薄膜の 3 オメガ法測定結果 (b) PEDOT:PSS の膜厚と積層薄膜の全熱抵抗測定結果

を用いて増加する熱抵抗を見かけの熱伝導率に換算し直すと、定量的にもよく測定結果を説明した。これにより、有機 - 無機材料からなる混合物の有効熱伝導率を説明する手法を提案できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

栗山 洸, 矢吹 智英, 宮崎 康次, 3 オメガ法を用いた有機 - 無機界面の熱抵抗測定, *Thermal Science and Engineering*, 査読有, Vol.27(2019)pp.53-58. DOI: <https://doi.org/10.11368/tse.27.53>

Kunihisa Kato, Kou Kuriyama, Tomohide Yabuki, Koji Miyazaki, Organic-inorganic Thermoelectric Material for a Printed Generator, *Journal of physics : Conf. Series*, 査読有, Vol.1052 (2018) 12008. DOI :10.1088/1742-6596/1052/1/012008

〔学会発表〕(計 23 件)

Koji Miyazaki, Printed Thermoelectric Device, PowerMEMS2018 (2018).

Koji Miyazaki, Interfacial Thermal Resistance between Bismuth Telluride and PEDOT:PSS, 37th International Conference on Thermoelectrics (2018).

宮崎 康次, 印刷技術を用いた熱電エネルギーハーベスターの開発, 日本化学会 第99春季年会 (2018).

宮崎 康次, ナノ構造を利用した熱輸送制御, 第9回マイクロナノ工学シンポジウム(2018).

宮崎 康次, ビスマステルライド-PEDOT:PSS 複合材によるフレキシブル熱電モジュールの開発, 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム (2018).

Koji Miyazaki, Printable Thermoelectric Device, 19th International Heat Pipe Conference (2018).

宮崎 康次, 有機 - 無機材料を用いたフレキシブル熱電モジュールの開発, 日本熱電学会 第23回研究会 (2018).

Koji Miyazaki, Printed Thermoelectric Generator, The Taiwan-Japan Workshop on Mechanical and Aerospace Engineering 2018 (2018).

栗山 洸, 矢吹 智英, 宮崎 康次, 3 オメガ法を用いた有機 - 無機界面の熱抵抗測定, 第55回日本伝熱シンポジウム(2018).

宮崎 康次, 有機・無機複合材料の低熱伝導率を利用した熱電特性向上, 第65回応用物理学会春季学術講演会 (2018).

宮崎 康次, ビスマステルライド - 導電性材料コンポジットによる熱電変換デバイス, 第65回応用物理学会春季学術講演会(2018).

Koji Miyazaki, Enhanced Thermoelectric Properties in a Printed Material, TMS2018, 147th Annual Meeting & Exhibition (2018).

Koji Miyazaki, Printed Flexible Thermoelectric Device of the Organic/Inorganic composite, International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics 2018 (2018).

Koji Miyazaki, Organic-Inorganic Thermoelectric Material for a Printed Generator, PowerMEMS2017 (2017).

Koji Miyazaki, Interfacial Thermal Resistance between Polyimide and Bismuth Telluride, International Symposium on Measurement Technology in Thermal Science and Engineering (2017).

宮崎 康次, 印刷による熱電発電モジュールの作製, 高分子討論会 (2017).

宮崎 康次, 有機 - 無機コンポジットによるフレキシブル熱電発電デバイス, 第78回応用物理学会秋季学術講演会 (2017).

Koji Miyazaki, Interfacial Thermal Resistance between Bismuth Telluride and Polyimide, IUMRS-ICAM2017 (2017).

Koji Miyazaki, In-plane and cross-plane thermal conductivity of Bismuth Telluride Thin Film, 36th International Conference on Thermoelectrics (2017).

Koji Miyazaki, Printed Thermoelectric Device, 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena (2017).

21 栗山 洸, 濱 翔太, 矢吹 智英, 宮崎 康次, 3 オメガ法によるポリイミド - ビスマステルライドの界面熱抵抗測定, 第54回日本伝熱シンポジウム(2017).

22 Shota Hama, Kou Kuriyama, Laurent Tranchan, Tomohide Yabuki, Koji Miyazaki, Thermal Resistance at an Organic-Inorganic materials interface, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016 (2016).

23 Satoki Ikeuchi, Kenji Shimada, Saburo Tanaka, Tomohide Yabuki, Koji Miyazaki, 2 omega and 3 omega Thermal Conductivity Measurements for Thin Dielectric films, The 27th International Symposium on Transport Phenomena (2016).

〔図書〕(計 2 件)

宮崎 康次, プリンテッドエレクトロニクス実用化最前線 第4章 2.印刷できる有機 - 無機ハイブリッド材料, シーエムシー出版 (2018).

〔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

https://research02.jimu.kyutech.ac.jp/html/26_ja.html

九州工業大学が公開する研究者データベース

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名: 高尻 雅之

ローマ字氏名: TAKASHIRI, Masayuki

所属研究機関名: 東海大学

部局名: 工学部

職名: 教授

研究者番号 (8 桁): 50631818

研究分担者氏名: 田中 三郎

ローマ字氏名: TANAKA, Saburo

所属研究機関名: 日本大学

部局名: 工学部

職名: 講師

研究者番号 (8 桁): 30713127

(2) 研究協力者

研究協力者氏名: 加藤 邦久

ローマ字氏名: KATO, Kunihisa

研究協力者氏名: ロングウェイ ヤン

ローマ字氏名: YANG, Ronggui

研究協力者氏名: ベルトラン レノア

ローマ字氏名: LENOIR, Bertrand

研究協力者氏名: セバスチャン ボルツ

ローマ字氏名: VOLZ, Sebastian

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。