



(21)申請案號：102137412

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01L35/34 (2006.01)*

(71)申請人：國立交通大學(中華民國) NATIONAL CHIAO TUNG UNIVERSITY (TW)
新竹市大學路 1001 號

(72)發明人：黃華宗 WHANG, WHA TZONG (TW)；陳軍華 CHEN, CHUN HUA (TW)；蔡宗
哲 TSAI, TSUNG CHE (TW)

(74)代理人：黃孝惇

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 17 頁

(54)名稱

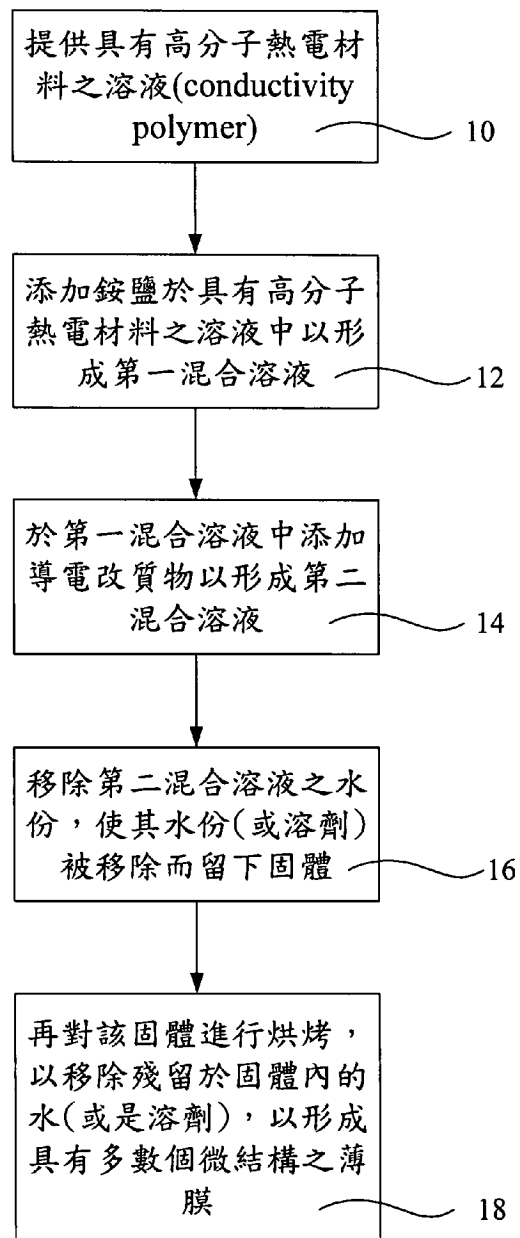
熱電薄膜的形成方法

METHOD FOR FORMING THERMOELECTRIC THIN FILM

(57)摘要

一種熱電薄膜的形成方法，其包含先提供具有高分子熱電材料溶液、在具有高分子熱電材料溶液中添加銨鹽以形成第一混合溶液、將導電改質物添加於第一混合溶液中以形成第二混合溶液、移除第二混合溶液之水份以得到一固體以及烘烤此固體以形成具有多數個微結構之薄膜，該薄膜即為熱電薄膜，而其具有良好的導電性以及低導熱性。

A method for forming thermoelectric thin film is provided. The method includes a solution with polymer thermoelectric material therein which is provided. An ammonium is added into the solution with polymer thermoelectric material to form a first mixture. A conductive modified material is added into the first mixture to form a second mixture. A water or solvent is removed from the second mixture to form a solid. The solid is cured to form a thin film with a plurality of micro-structure therein, whereby the thin film is the thermoelectric thin film which includes a good conductivity and lower heat dissipation.



步驟 10 . . . 提供具有高分子熱電材料之溶液(conductivity polymer)

步驟 12 . . . 添加銨鹽於具有高分子熱電材料之溶液中以形成第一混合溶液

步驟 14 . . . 於第一混合溶液中添加導電改質物以形成第二混合溶液

步驟 16 . . . 移除第二混合溶液之水份，使其水份(或溶劑)被移除而留下固體

步驟 18 . . . 再對該固體進行烘烤，以移除殘留於固體內的水(或是溶劑)，以形成具有多數個微結構之薄膜

第1圖

201517336

發明摘要

※ 申請案號： 102137412

※ 申請日： 102. 10. 17

※IPC 分類：H01L35/34 (2006.01)

【發明名稱】

熱電薄膜的形成方法/Method For Forming Thermoelectric Thin Film

【中文】

一種熱電薄膜的形成方法，其包含先提供具有高分子熱電材料溶液、在具有高分子熱電材料溶液中添加銨鹽以形成第一混合溶液、將導電改質物添加於第一混合溶液中以形成第二混合溶液、移除第二混合溶液之水份以得到一固體以及烘烤此固體以形成具有多數個微結構之薄膜，該薄膜即為熱電薄膜，而其具有良好的導電性以及低導熱性。

【英文】

A method for forming thermoelectric thin film is provided. The method includes a solution with polymer thermoelectric material therein which is provided. An ammonium is added into the solution with polymer thermoelectric material to form a first mixture. A conductive modified material is added into the first mixture to form a second mixture. A water or solvent is removed from the second mixture to form a solid. The solid is cured to form a thin film with a plurality of micro-structure therein, whereby the thin film is the thermoelectric thin film which includes a good conductivity and lower heat dissipation.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 1 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

步驟 10 提供具有高分子熱電材料之溶液(conductivity polymer)

步驟 12 添加銨鹽於具有高分子熱電材料之溶液中以形成第一混合溶液

步驟 14 於第一混合溶液中添加導電改質物以形成第二混合溶液

步驟 16 移除第二混合溶液之水份，使其水份(或溶劑)被移除而留下固體

步驟 18 再對該固體進行烘烤，以移除殘留於固體內的水(或是溶劑)，以形成具有多數個微結構之薄膜

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

熱電薄膜形成方法/Method For Forming Thermoelectric Thin Film

【技術領域】

【0001】 本發明係有關於一種熱電薄膜的形成方法，更特別的是一種將鉍鹽及導電改質物加入導電高分子溶液中，以增加熱電薄膜的導電性及導熱性。

【先前技術】

【0002】 目前全球各國致力於發展高性能的熱電材料，因此繼太陽光電材料之後熱電材料係可成為最具廣泛應用性及未來商機之綠色能源，因此各國莫不積極的針對此技術領域及產業進行佈局。然而對高分子熱電材料而言，過去由於熱電轉換效率遠不及各式的無機熱電材料，無法具有立即性的應用價值，因此並未受到高度的重視，因此也並沒有發現有任何純高分子熱電材料所製成的商業產品。

【0003】 一般來說 PEDOT:PSS 係為導電高分子材料其具有水分散性的特性，其廣泛的應用在光電元件中，於過去的技術中係將導電高分子材料 PEDOT:PSS 與 DMSO 混合之後，於所形成的薄膜的導電性會增加，但是在同時其薄膜的西貝克常數(Seebeck coefficient)卻會驟降，即使當所加入的 DMSO 非常的小例如 0.5 重量百分比，但相對於 DMSO 的濃度變化仍然不大，在此要說明的是，西貝克常數係定義為材料電動勢的變化相對於溫度的變化。

【0004】 由於西貝克常數很難單獨來控制且其不同的有機/無機熱電

材料的導電性及混合程度係提供了較將的混合熱電組成的參數。而於另一習知技術中，係針對甲酸銨(ammonium formate, AF)為於西貝克係數、導電度及熱電強度係數(power factor)及 PEDOT:PSS 薄膜來說明。在此習知技術中甲酸銨係將甲基或側鏈由苯中隔斷，這使得當甲基銨可有效的提供一摻質(dopant)至導電高分子內以改變其電性。此外，在一實驗中可以得知甲基銨會解離至甲酰胺(formamide)及加熱的水中，藉由兩個步驟製程可以將該溶液進行乾燥而得到具有奈米或是微米孔徑的 PEDOT:PSS，且其聲子散射(phonon scattering)有可能會發生，而 PEDOT:PSS 的導熱性會降低。

【0005】 於上述實驗，在第一次乾燥步驟係在低溫條件下進行，於此步驟中可以將水或是溶劑移除而初步的將混合有甲酸銨的導電高分子薄膜初步的烘乾，而在此薄膜中具有較少的甲酸銨摻質會在此乾燥步驟中分解而進入氣相中。

【0006】 接著，再進行第二次乾燥步驟，其係在高溫條件下進行，於此步驟中會讓被捕捉的一些固體的甲酸銨摻質分解，而形成封閉或是開放的通道(channel)而分散在整個薄膜上。雖然藉由甲酸銨鹽類可以增加其薄膜的西貝克常數但是其導電率會大幅的降低，對於熱電材料來說這是本發明欲要解決的課題。

【發明內容】

【0007】 根據習知技術之缺點，本發明的主要目的是揭露一種可以同時增加導電性及熱電薄膜的西貝克常數(seeback coefficient)熱電薄膜的形成方法，使得該熱電薄膜可以同時具有導電性及具有低導熱性。

【0008】 本發明的另一目的在於在具有導電改質物的條件下，由於熱電薄膜的西貝克常數上升，可使熱電強度係數(power factor)大於單純只有添加 DMSO 之具有導電高分子材料的溶液。

【0009】 本發明的再一目的係在於，在聚合物熱電材料溶液中添加鉍鹽，藉由在烘烤熱電薄膜的過程中，將鉍鹽有效的進行熱分解，在這過程中會在熱電薄膜上形成多數個微結構，而熱電薄膜的導熱係數會有明顯的下降，使得熱電優質係數(figure of merit, ZT)再度的提升。

【0010】 根據上述目的，本發明提供一種熱電薄膜的形成方法，其包含先提供具有聚合物熱電材料溶液、在具有聚合物熱電材料溶液中添加含酸鉍(ammonium formate)之鹽類以形成第一混合溶液、將導電改質物添加於第一混合溶液中以形成第二混合溶液、移除第二混合溶液之水份以得到一固體以及烘烤此固體，以形成具有多數個微結構之薄膜，該薄膜即為熱電薄膜其具有良好的導電性以及低導熱性。

【圖式簡單說明】

【0011】 第 1 圖係根據本發明所揭露之技術，表示熱電薄膜的形成方法之步驟流程圖。

【0012】 第 2 圖係根據本發明所揭露之技術，表示熱電薄膜的形成方法之另一實施例之步驟流程圖。

【0013】 第 3 圖係根據本發明所揭露之技術，表示熱電薄膜的形成方法之再一實施例之步驟流程圖。

【0014】 第 4 圖係根據本發明所揭露之技術，表示利用氫氧化鈉來改變已經添加導電改質之具有聚合物熱電材料溶液的酸鹼值之關係示意圖。

【實施方式】

【0015】 請參考第 1 圖。第 1 圖係為本發明所揭露之熱電薄膜的形成步驟流程圖。於步驟 10，係先提供具有高分子熱電材料之溶液(conductivity polymer)。於本實施例中，其高分子熱電材料係為 PEDOT:PSS((poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate))，其具有水分散性的特性，因此可溶於水中。

【0016】 接著，於步驟 12，係將鹽類添加於具有高分子熱電材料之溶液中以形成第一混合溶液。於此步驟 12 中，其鹽類為含酸銨(ammonium formate)之鹽類，例如具有 20%固體含量的硝酸銨(ammonium nitrate)或是固體含量為 15%的磷酸二氫銨(ammonium hydrogenphosphate)。

【0017】 緊接著，於步驟 14，係於第一混合溶液中添加導電改質物以形成第二混合溶液。於此步驟 14 中，所添加的導電改質物係為 DMSO 或是乙二醇。接著為步驟 16，係移除第二混合溶液之水份，使其水份(或溶劑)被移除而留下固體，於此步驟中，移除第二混合溶液的水份(或溶劑)的方法係可以利用在溫度約 50 度的條件下，對第二混合溶液加熱，其加熱時間約為 1 小時，直到第二混合溶液中的液體逐漸被移除之後，所留下含有些許溶液之固體即為熱電薄膜。

【0018】 最後於步驟 18，係再對該固體進行烘烤，以移除殘留於固體內的水份(或是溶劑)，以形成具有多數個微結構之薄膜。於此步驟 18 中進行烘烤時的溫度相對於步驟 16 所執行的溫度係為高溫烘烤，其烘烤的溫度約為 100 度，且烘烤時間約為 1 小時，其目的也是為了將步驟 16 所得到的固體內的水份完全移除。且於此步驟 18 中，在固體內的銨鹽會因為受到高溫的影響，而進行熱分解反應，使得銨鹽氣化，這也會使得在烘烤完成之後的薄膜上會有多數個微結構，這些微結構可以是開放式的通道或是封閉式的通道，而微結構會影響熱電薄膜的聲子散射(phonon scattering)。

【0019】 於另一實施例中，其熱電薄膜的形成步驟係於前述步驟 10 至步驟 18 相似，然而不同的是在於，前述實施例的步驟 12 及步驟 14 可以相互交換，即在步驟 12 中先在高分子熱電材料之溶液中添加導電改質物以形成第一混合溶液，然後接著在步驟 14 中再於第一混合溶液中添加含甲酸銨(ammonium formate)之鹽類。

【0020】 根據上述的步驟流程，本發明揭露一實施例，首先根據步驟 10，係提供 PEDOT:PSS 型號為 PH1000 做為具有高分子熱電材料之溶液。接著，係根據步驟 12 將具有 10%固體的銨鹽，例如甲酸銨(ammonium formate, AF)，加入具有高分子熱電材料之溶液中以形成第一混合溶液。緊接著，根據步驟 14 將做為導電改質物的 DMSO 或是乙二醇，其濃度約為 5wt%加入第一混合溶液中，以形成第二混合溶液。接著，經過步驟 16 及步驟 18 的移除水份及烘烤之後形成薄膜，此薄膜的熱電優質係數(figure of merit, ZT)為 0.088。相較於原始溶液(PEDOT:PSS 加 DMSO)，其熱電優質係數約提高四個級數(order)。

【0021】 另外，根據上述步驟流程，本發明揭露另一實施例，根據步驟 10，係提供 PEDOT:PSS 型號為 PH1000 做為具有高分子熱電材料之溶液。接著根據步驟 12，將具有 15%固體的銨鹽例如磷酸二氫銨(ammonium hydrogenphosphate)加入具有高分子熱電材料之溶液中，以形成第一混合溶液。緊接著，根據步驟 14，將做為導電改質物的 DMSO 或是乙二醇，其濃度約為 5wt%，加入第一混合溶液中，以形成第二混合溶液。接著，經過步驟 16 及步驟 18 的移除水份及烘烤之後形成薄膜，其可以得到此薄膜的熱電強度係數(power factor)為原始溶液兩倍。

【0022】 此外，於再一實施例，其同樣也是根據前述步驟流程來進行。根據步驟 10，係提供 PEDOT:PSS 型號為 PH1000 做為具有高分子熱電材料之溶液。接著，根據步驟 12，將具有 20%固體的銨鹽例如硝酸銨

(ammonium nitrate)，加入具有高分子熱電材料之溶液中，以形成第一混合溶液。緊接著，根據步驟 14，將做為導電改質物的 DMSO 或是乙二醇，其濃度約為 5wt%，加入第一混合溶液中，以形成第二混合溶液。接著，經過步驟 16 及步驟 18 的移除水份及烘烤之後所形成薄膜，其可以得到提升約 3 個級數的熱電強度係數(power factor)。

【0023】 另外，請參考第 2 圖，係表示本發明所揭露之熱電薄膜的形成方法之另一實施例之步驟流程圖。如第 2 圖所示，步驟 20 係提供具有高分子熱電材料之一溶液。與第 1 圖之實施例相同的是具有高分子熱電材料之溶液為 PEDOT:PSS 型號為 PH1000 之高分子熱電材料其具有水分散的特性，因此可溶於水而形成混合溶液。接著於步驟 22，係移除溶液之水份以得到固體。於此步驟 22 中，係可以利用加熱將水份移除。接著於步驟 24，係添加鹽類於導電物質以形成混合溶液。於此步驟 24 中，其鹽類與導電物質係與前述實施例相同，故不再重覆陳述。

【0024】 緊接著於步驟 26，係利用混合溶液對固體進行處理。於此步驟 26 中，其處理的方式係利用浸泡或是噴灑的方式進行。接著，步驟 28 係烘烤步驟 26 已處理之固體以形成薄膜。同樣的於此步驟 28 中，其烘烤時間約為 1 小時其烘烤溫度為攝氏 100 度。且於此步驟 28，在固體內的銨鹽會因為受到高溫的影響，而進行熱分解反應，使得銨鹽氣化。

【0025】 根據本發明第 2 圖所述之實施例中，無論是直接以鹽類及導電改質物混合溶液進行處理或是在混合液處理前先以導電改質物進行處理，對於具有高分子熱電材料之溶液 (PEDOT:PSS (pristine P = 0.009 $\mu\text{W}/\text{mK}^2$)) 而言，其提升的幅度在 1 至 3 個級數(order)以上。

【0026】 此外，本發明還提出一種熱電薄膜的形成方法。請參考第 3 圖。第 3 圖係表示熱電薄膜的形成方法之再一實施例之步驟流程圖。如第 3 圖所示，步驟 30，係提供具有高分子熱電材料之第一溶液。其中高分子熱

電材料係與前述第 1 圖及第 2 圖所揭露的高分子熱電材料相同，因此，在此不再加以陳述。

【0027】 於步驟 32，係移除第一溶液之水份以得到固體。步驟 34 係提供具有導電改質物之導電改質溶液。接著於步驟 36 中，係對步驟 32 所得到的固體利用步驟 34 所得到之導電改質溶液進行處理。於此步驟 32 中，處理的方式係包含浸泡、潤濕或是噴灑。緊接著，於步驟 38 係提供具有鹽類的混合液。於此步驟 38 中，其鹽類係為銨鹽，且與前述第 1 圖及第 2 圖所述之實施例中之銨鹽相同因此不再此加以陳述。於步驟 40，係將經由導電改質物處理過之固體利用具有鹽類之混合液進行處理。最後於步驟 42，係烘烤經過鹽類之混合液處理之固體，以得到具有多數個微結構之薄膜。

【0028】 於此實施例中，沒有利用導電改質液對於步驟 32 所得到之固體做處理，係只有利用不同濃度之具有鹽類之混合液對步驟 32 所得到之固體做處理，相對於在未處理之前的西貝克係數為 $14.73 \mu\text{V/K}$ ，而熱電強度係數(power factor) P 也有一個級數以上的提升。另外在本實施例中，也將導電改質物與混合溶液的處理順序變換，其可以得到當先利用具有鹽類之混合溶液處理再經過導電改質物處理之後，其西貝克係數為 16.15 V/K 、導電係數為 $0.7(\text{S/cm})$ 以及熱電強度係數為 $0.016 (\text{uW/mK}^2)$ 。若先做導電改質物處理再進行具有鹽類之混合液進行處理則西貝克係數為 $21.46 \mu\text{V/K}$ 、導電係數為 $572.6 (\text{S/cm})$ 以及熱電強度係數為 $26.37 (\text{uW/mK}^2)$ 。很明顯的可以得到先進行導電改質物處理在進行具有鹽類之混合液進行處理係西貝克係數以及熱電強度係數相對的提高很多。

【0029】 因此，根據以上實施例所述，可以得知本發明藉由在具有高分子熱電材料之溶液中加入導電改質物及銨鹽所形成的熱電薄膜可以提高其熱電強度係數以及提高熱電優質係數(ZT)，因此可以大幅的改善習知的熱電薄膜具有高導電性但具有低導熱性的問題或是熱電薄膜的導電性不高的

問題。另外，根據自然法則，因熱電強度係數為 $p = N_{\mu} \exp(-eS/k_B)$ ，所以西貝克係數為 $S \propto -\log(\frac{P}{N_{\mu}})$ 。亦即當載子濃度的熱電強度係數 P 下降，西貝克係數 S 將提升。

【0030】 另外，於本發明還揭露一實施例係利用氫氧化鈉來改變已經添加導電改質之具有高分子熱電材料溶液的酸鹼值。如第 4 圖所示，藉由氫氧化鈉來調整 PSS-H 和 PSS-Na 的比例，隨著鹼性上升，提供載子的 PSS-H 變成載子提供能力差的 PSS-Na，進而提升 PEDOT:PSS 的西貝克係數。此法提高的幅度與單純加入導電改質物不相上下(亦即 NaOH 並不具改質上的意義)，然而 NaOH 的添加對於西貝克係數的提升最高可達 100%，由此可以證實了載子濃度上升下降能夠控制西貝克係數高低。因此藉由本發明所形成的熱電薄膜在與太陽能電池的共同應用中，其可以增加導電性也可以具有低導熱性，並且藉由本發明所揭露之熱電膜可以將太陽能電池經烈日曝曬之後，將其所產生大量的低維度廢熱回收。

【符號說明】

【0031】

步驟 10 提供具有高分子熱電材料之溶液(conductivity polymer)

步驟 12 添加銨鹽於具有高分子熱電材料之溶液中以形成第一混合溶液

步驟 14 於第一混合溶液中添加導電改質物以形成第二混合溶液

步驟 16 移除第二混合溶液之水份，使其水份(或溶劑)被移除而留下固體

步驟 18 再對該固體進行烘烤，以移除殘留於固體內的水(或是溶劑)，以形成具有多數個微結構之薄膜

步驟 20 提供具有高分子熱電材料之一溶液

步驟 22 係移除溶液之水份以得到固體

步驟 24 係添加鹽類於導電改質物以形成混合溶液

步驟 26 係利用混合溶液對固體進行處理

步驟 28 烘烤已處理之固體以形成具有多數個微結構之薄膜

步驟 30 提供具有高分子熱電材料之第一溶液

步驟 32 移除第一溶液之水份以得到固體

步驟 34 提供具有導電改質物之導電改質溶液

步驟 36 利用導電改質溶液對固體進行處理

步驟 38 提供具有鹽類的混合液

步驟 40 將經由導電改質物處理過之固體利用具有鹽類之混合液進行處理

步驟 42 烘烤經過鹽類之混合液處理之固體，以得到具有多數個微結構之薄膜

申請專利範圍

1. 一種熱電薄膜的形成方法，包含：
 - 提供一具有高分子熱電材料之溶液；
 - 添加一銨鹽於該具有高分子熱電材料之溶液中以形成一第一混合溶液；
 - 添加一導電改質物於該第一混合溶液中以形成一第二混合溶液；
 - 移除該第二混合溶液之水份以得到一固體；以及
 - 烘烤該固體以形成具有多數個微結構之一薄膜。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中該高分子熱電材料為 PEDOT:PSS ((poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate)))。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中該銨鹽可以是甲酸銨(ammonium formate)、磷酸二氫銨(ammonium hydrogenphosphate)或硝酸銨(ammonium nitrate)。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中該導電改質物為 DMSO 或乙二醇。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中在烘烤該薄膜更包含將該銨鹽分解氣化。
6. 如申請專利範圍第 1 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中該些微結構係為封閉(closed)或開放(open)式通道(channel)。
7. 一種熱電薄膜的形成方法，包含：
 - 提供具有高分子熱電材料之一第一溶液；
 - 移除該第一溶液之水份以得到一固體；
 - 提供具有一導電改質物之一第二溶液；
 - 添加一鹽類於該第二溶液以形成一第三溶液；

利用該第三溶液以處理該固體；以及
烘烤經該第三溶液處理之該固體以形成具有多數個微結構之一薄膜。

8. 如申請專利範圍第 7 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中利用該第三溶液處理該固體之方法係包含浸泡、噴灑或潤溼。

9. 一種熱電薄膜的形成方法，包含：

提供具有高分子熱電材料之一第一溶液；

移除該第一溶液之水份以得到一固體；

提供具有一導電改質物之一導電改質溶液；

利用該導電改質溶液處理該固體；

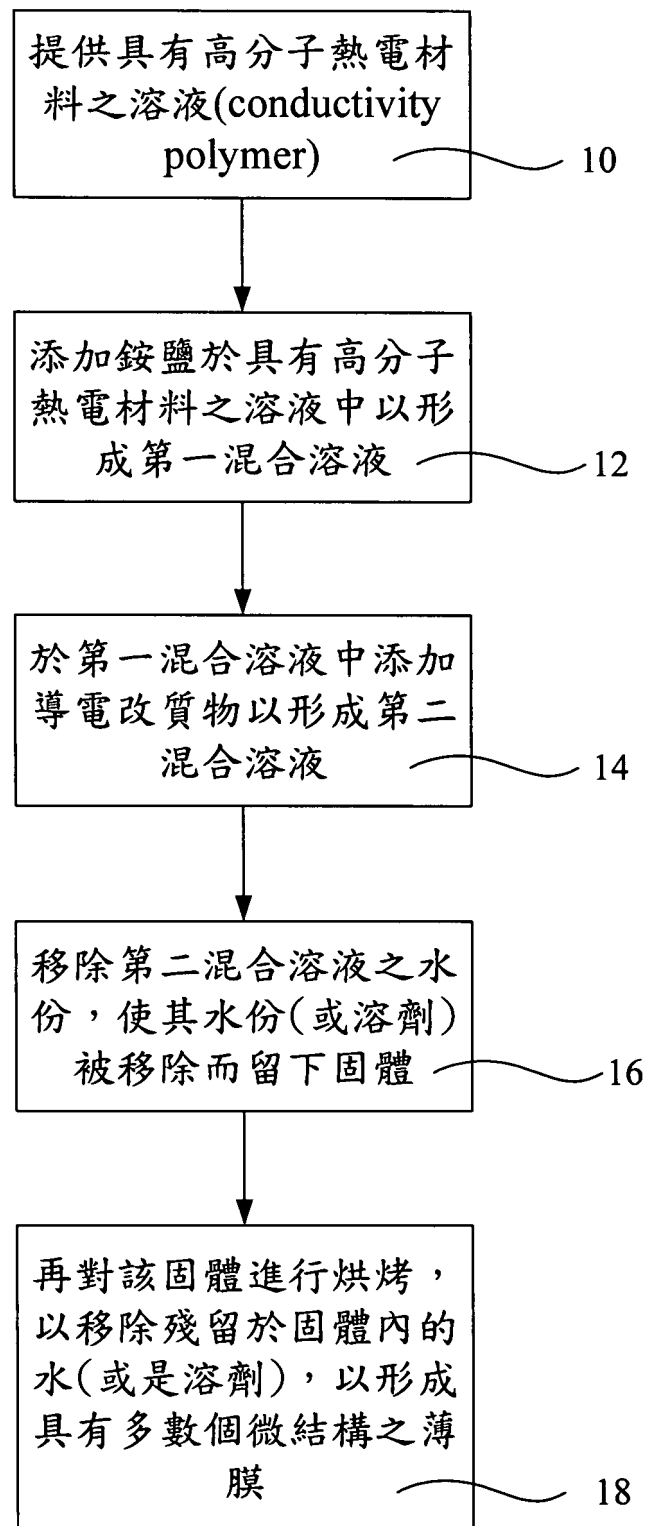
添加一鹽類於水中以形成一混合溶液；

利用該混合溶液處理該固體；以及

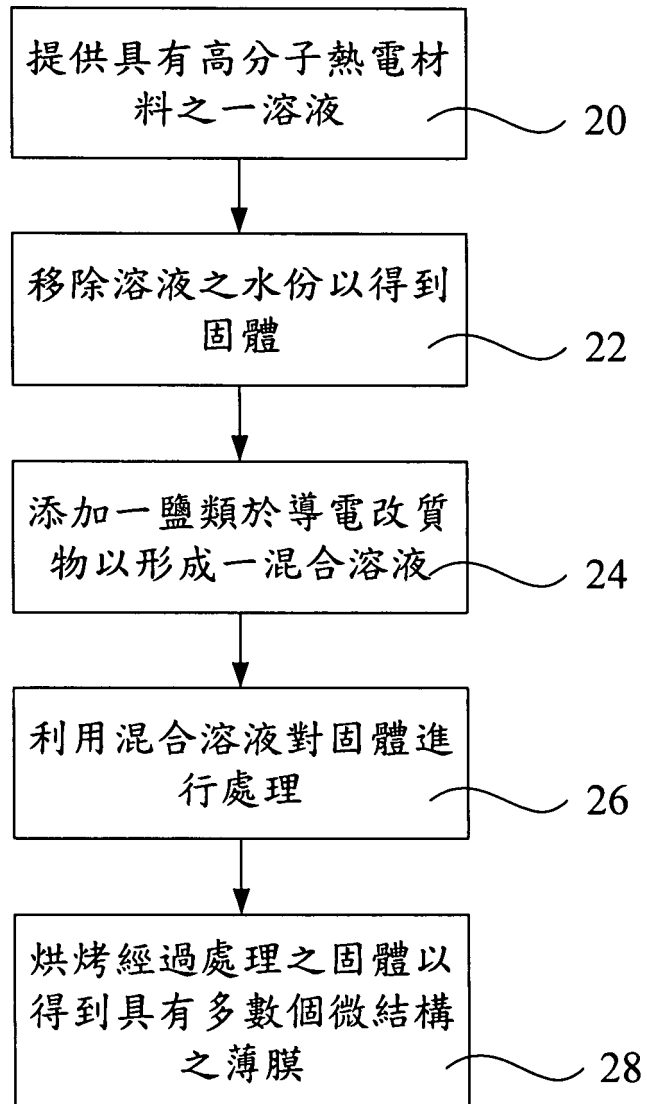
烘烤經過該混合溶液處理之該固體以得到具有多數個微結構之一薄膜。

10. 如申請專利範圍第 9 項所述之熱電薄膜的形成方法，其中該混合溶液處理該固體之方法包含浸泡、噴灑或潤溼。

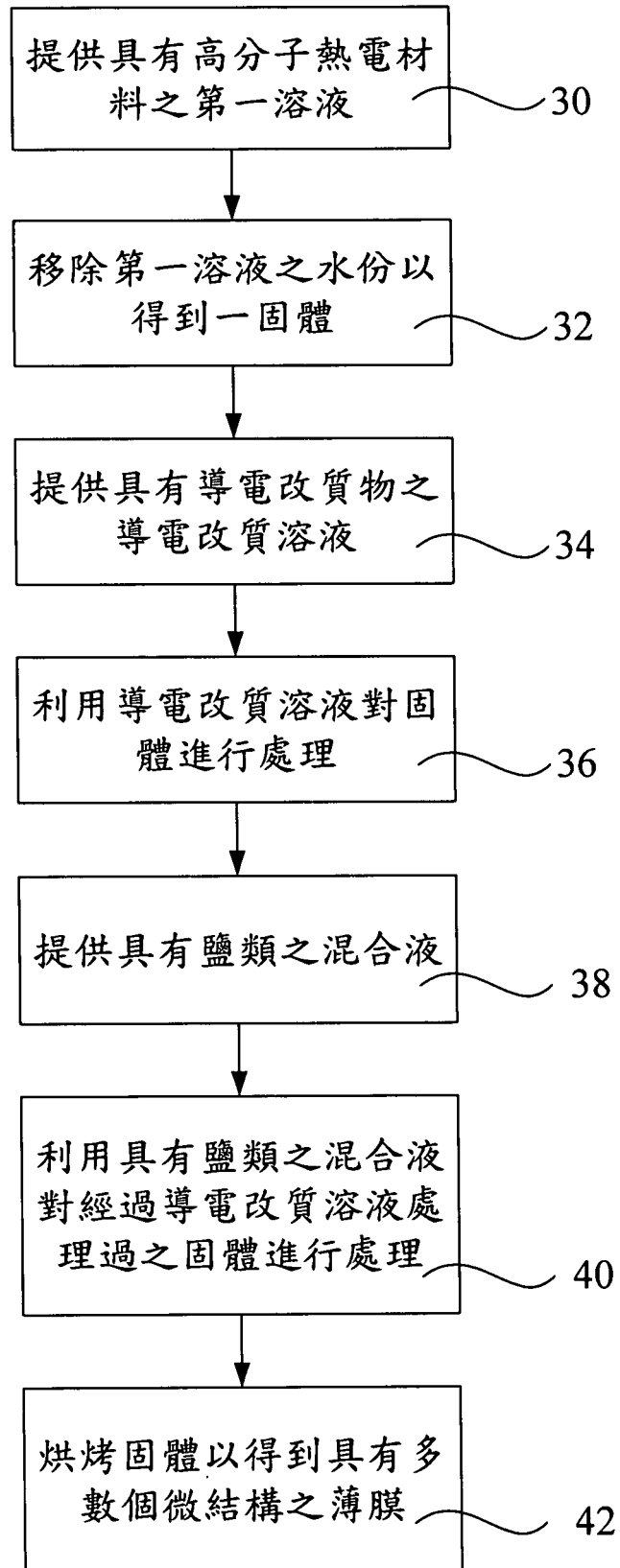
圖式



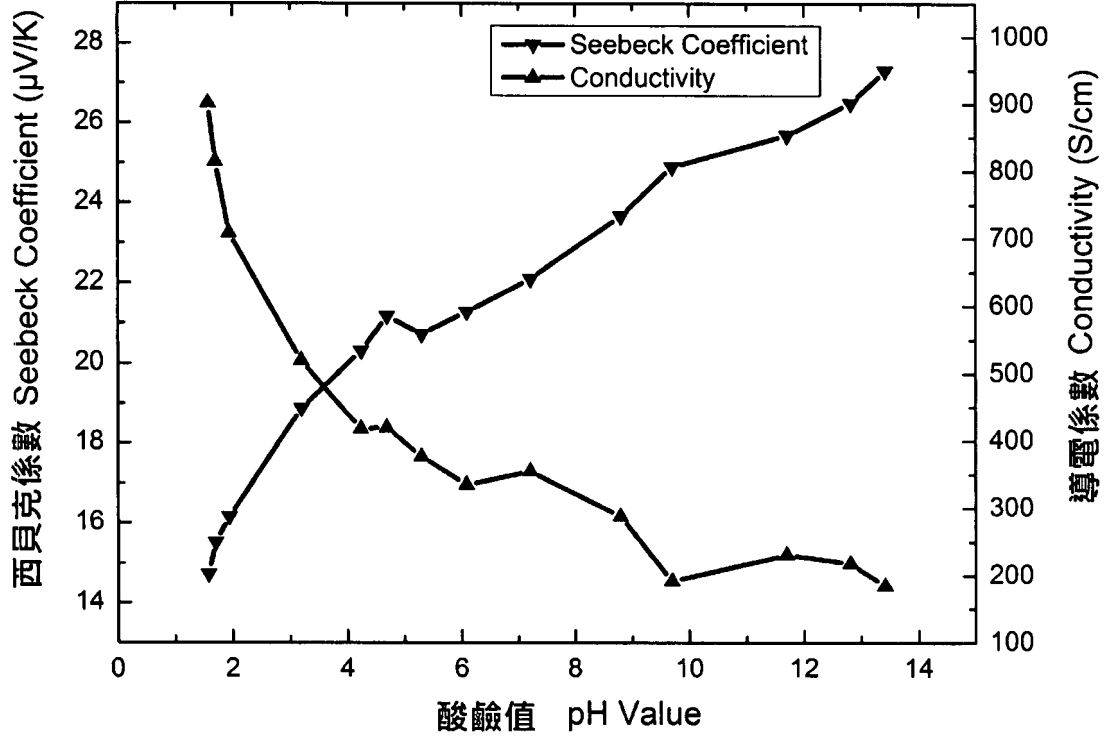
第1圖



第2圖



第3圖



第4圖