

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「微小エネルギーを利用した  
革新的な環境発電技術の創出」  
研究課題「メカノ・サーマル機能化による  
多機能汎用熱電デバイスの開発」

## 研究終了報告書

研究期間 2016年 10月～2020年 3月

研究代表者：塩見 淳一郎  
(東京大学工学系研究科 教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

熱電変換技術は駆動部や化学反応を伴わないことから、安定熱源さえあれば半永久的に発電し続けられる電源として、環境発電への応用が期待されている。一方で、(1)材料・プロセスのコストが高いことから費用対効果が低く、(2)実際の複雑表面形状(粗面・曲面・伸縮面)への設置・装着性が悪いことから実装した際の変換効率の劣化が大きいと、実用化が限定的であるのが現状である。そこで、本研究では、材料レベルとデバイスレベルの両方での機械的特性と伝熱特性を複合した新しい機能(メカノサーマル機能)を付加することによって、上述の課題(1)と課題(2)の両方を解決することを目指して研究を進めた。シリコン(Si)を基盤材料として、ナノ構造化によるひずみエンジニアリングを活用し、低コストで応用に十分な性能指数を有するバルク熱電材料(材料系1)および薄膜熱電材料(材料系2)を開発し、さらに伸縮可能なフレキシブルデバイスを作製した。

まず、設計指針にもとづいた材料開発を行うために、いくつかの基盤技術を開発して実践した。解析技術としては、弾道性と拡散性が混在した準弾道輸送による熱電性能を計算できるようにし、いくつかのモデル系において電子とフォノンのトレードオフへのナノ構造の形状やひずみの影響を明らかにした。加えて、材料開発を加速するために、新しいマテリアルズ・インフォマティクス技術を開発した。ナノ構造の熱輸送を計算する手法とベイズ最適化手法を組み合わせ、ナノ構造内の原子の組成や構造そのものを記述子とすることで、全候補数の数パーセントの数の構造を計算するだけで最適構造を同定できることを示した。また、実験を用いた探索手法としてコンビナトリアルスパッタ成膜技術を適用する手法の開発を進めた。当該成膜装置では、あらかじめ異なる成膜条件を設定すれば、それらを自動的に変化させながら全自動で複数の異なるサンプルを作製することができ、組成、結晶構造・配向性を最適化した超格子の作製が可能である。また、スパッタ粒子のエネルギーを精密に制御することにより、ナノ界面構造を変化させることも可能とした。さらに、その応用技術として、熱電薄膜を傾斜加熱アニールして結晶ひずみが連続的に変化したコンビナトリアルサンプルを作製し、熱電・結晶特性をマッピング計測することで得られるデータをもとに機械学習でモデルを構築し、熱電性能を向上させるひずみを同定することに成功した。

以上を通じた基礎学術的な成果として、熱電材料開発の新たな自由度となる「熱電ひずみエンジニアリング」の可能性を示した。また、ハイスループットスパッタリングによって作製したアモルファス超格子膜の熱伝導率計測および解析から、ナノ構造化により結晶だけでなくアモルファスにおいても伝搬モードである「プロパゴン」の境界散乱を通じて熱伝導率を大幅に低減できることを見出した。

これらで得られた技術や知見をもとに材料開発を遂行した。材料系1においては、メタルアシストエッチングで作製した Si ナノワイヤーをプラズマ焼結によってナノ構造化し、ナノ多結晶構造、ナノ細孔構造、表面・界面粗さ、メタル析出相の階層構造を有する「マルチスケールナノ構造 Si 熱電材料」を開発した。方向別の熱伝導率と電気伝導率を計測する手法によって材料の熱電性能を評価した結果、物性は概ね等方的でありながら室温の熱伝導率が最小で約 2 W/m-K となり、室温での最大性能指数として  $ZT=0.3$  が得られた。熱伝導低減機構を理解するために、上記の様々なナノ構造を考慮したマルチスケールフォノン輸送シミュレーションを行い、さらにナノインデントやラマン分光測定を行った結果、界面ひずみ由来の格子の軟化によってフォノン輸送が低減(ひずみエンジニアリング)していることがわかった。ここで開発した材料は、本研究で目的とした熱電技術の広域な応用に耐えうる費用対効果の実現を大きく前進させる成果である。さらに、熱電のひずみエンジニアリングの有用性を示したことは、今後の熱電材料の開発の加速に大きく貢献することが期待される。

材料系2の Si 系ナノ構造制御薄膜については、一般的なシリサイド熱電材料であるケイ化マグネシウムおよびケイ化鉄系材料を対象とした。ケイ化マグネシウム薄膜成膜条件のうち、RF 印加電力、基板温度を変化させ、結晶構造、パワーファクターを評価した。ケイ化マグネシウム薄膜は、それら成膜条件の違いにより、大きな性能変化、p、n型の変化が起こることがわかった。

さらに、この知見を基盤として、ケイ化マグネシウムと錫の超格子材料を作製、熱電特性を評価した。低温(250°C)アニールにより、初期のナノ構造が変化する過程で、ゼーベック係数、電気伝導率の変化は少ないままに、熱伝導率だけが低減する現象が見られた。超格子を構成する膜の厚さにより、熱電特性に大きく影響を及ぼすことがわかった。ケイ化鉄薄膜においても超格子を作製し、その界面周期と熱電特性との相関を研究した。材料系2についてはまだ大きな性能指数向上には至っていないが、超格子化によりゼーベック係数と電気伝導率を共に向上させられる可能性を見出すことができたことで、今後の発展が見込まれる。

延伸性を有する熱電デバイスの設計および評価に関しては、硬く延伸しないが高性能な熱電素子を用いつつ、デバイス全体としては柔軟性・延伸性を得ることを目標とした。その実現手法として、エラストマ埋め込み型熱電デバイスと折り紙型熱電デバイスの2つの構成法を考案した。これら2つの構成法により硬い熱電素子を用いつつデバイス全体として柔軟性・延伸性が得られることを実証するため、まずは硬い熱電素子として一般的に良く用いられているBiTe系の熱電素子を用いて熱電デバイスを製作し、特性計測および評価を行った。その後、チーム内で製作したSiナノワイヤー焼結体の実装を行った。エラストマ埋め込み型熱電デバイスは、デバイスの全体寸法が28 mm × 21 mm × 1.3 mmに対して1.5 mm × 1.5 mm × 1.0 mmと硬いが小さい熱電素子を36個配置し、これらをフレキシブルな配線をつなげ、エラストマに埋め込まれた構造となっている。作製した熱電デバイスの基礎的な熱電特性を自然対流・強制対流の環境下において測定した。また、熱電デバイス用に設計・作製した無線センサ端末を使用して、温度モニタリングを実施した。熱電デバイスをホットプレートに設置・加熱して、その出力をキャパシタに充電し、無線センサ端末を駆動することで、約2分に1回の温度情報の無線送信を実現した。また、折り畳み伸縮を用いた、フィン機構と延伸機構の一体型構造をもつ折り紙型熱電デバイスを試作し、基礎特性の評価を行った。折り紙型熱電デバイスは、熱電素子を実装する平板部と、熱電素子同士を接続する折り畳み部からなる。折り畳み部が折れ曲がることにより、硬い熱電素子チップを実装する変形しない平板部は無変形のまま、熱電デバイス全体が伸縮することができると共に、折り畳み部が放熱フィンの機能を果たす。折り紙型熱電デバイスにおいて、延伸変形ができることおよび、延伸変形により特性が大きく変化しないことを確認した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1.

##### 概要:

ベイズ最適化を用いた機械学習と分子シミュレーションとを用いた熱輸送計算を交互に組み合わせたマテリアルズ・インフォマティクス手法により、熱電変換の性能指数を最大にするナノ構造を設計できる手法を開発し、その高い最適化効率を示した。例としてナノ構造化グラフェンに適用し、最適な構造は従来から考えられてきた周期的な超格子ではなく、非周期的な構造であることを明らかにし、非直感的な最適構造を設計できる有用性を示した。また、低熱伝導率と高パワーファクターのように一般に相反する目的関数を両立するマテリアルズ・インフォマティクスを実現した。

#### 2.

##### 概要:

ナノ構造化結晶Si材料のサイズ効果の限界とそのメカニズムを明らかにすることを目的に、粒径が約3 nmのSiナノ多結晶体の熱伝導率の温度依存性(70K-300K)を計測し、フォノン輸送シミュレーションで解析した。その結果、全温度域において、結晶材料であるにも関わらずアモルファスSiよりも熱伝導率が優位に小さく、その際、フォノンの平均自由行程がその波長の半分またはそれ以下になっている「フォノン輸送の究極の抑制」が生じていることを明らかにした。

### 3.

#### 概要:

フラーレンをカーボンナノチューブに内包することで生じるひずみによって、熱伝導率が低減し、ゼーベック係数が向上するメカニズムを明らかにし、熱電物性のひずみエンジニアリングができることを示した。

#### < 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

### 1.

#### 概要:

メタルアシストエッチングにより作製したポーラスナノワイヤーをプラズマ焼結するスケーラブルなプロセスにより、ナノ多結晶、軟化粒界、ナノ細孔、ナノ析出層の階層的に有するナノ構造化膜材料を開発し、室温での  $ZT=0.3$  を実現した。シリコンのみからできているバルクに展開できる熱電材料の中では世界最高の性能を達成し、熱電技術の低コスト化を通じた普及拡大に向けて大きく前進した。また、本材料の特異に低い熱伝導率を粒界の軟化により説明し、熱電材料における「ひずみエンジニアリング」の有用性を示した。本成果は、JST から PCT 国際出願するに至っている。

### 2.

#### 概要:

プロセスの精確な制御により、薄膜の組成・結晶構造・ナノ構造制御が可能な高度化されたコンビナトリアルスパッタコーティング法を開発した。これにより、モードの異なるフォノン散乱を制御し、効率的に熱伝導率を低減し、薄膜熱電特性を向上する手法を見出した。また、コンビナトリアル傾斜アニール法により結晶ひずみが連続的に変化したサンプルを作製し、その測定データ(熱伝導率・ゼーベック係数・XRD マッピング)を取得し、機械学習による熱電性能予測モデルを構築した。これは今後、「ひずみエンジニアリング」による高性能熱電材料探索に寄与するであろう。

### 3.

#### 概要:

折り紙型延伸基板を用いた熱電発電デバイスを実現し、その性能評価を行った。延伸性は良いが伝熱特性や熱電特性の悪いエラストマ基板や有機熱電素子などを用いるのではなく、延伸性を有さない基板を折り畳み、また硬く性能の良い熱電素子を用いることで、高性能・高延伸性を実現するデバイス製作法を示した。また、デバイスの基礎特性評価を行い、25%程度の延伸性を実現するとともに、延伸変形により熱電発電特性が大きくは変化しないことを確認した。

#### < 代表的な論文 >

1. Masaki Yamawaki, Masato Ohnishi, Shenghong Ju, Junichiro Shiomi, “Multifunctional structural design of graphene thermoelectrics by Bayesian optimization”, Science Advances, 4, eaar4192 (2018).
2. Takafumi Oyake, Lei Feng, Takuma Shiga, Masayuki Isogawa, Yoshiaki Nakamura, Junichiro Shiomi, “Ultimate confinement of phonon propagation in silicon nano-crystalline structure”, Physical Review Letters, 120, 045901 (2018).
3. Takashi Kodama, Masato Ohnishi, Woosung Park, Takuma Shiga, Joonsuk Park, Takashi Shimada, Hisanori Shinohara, Junichiro Shiomi, Kenneth E. Goodson, “Modulation of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes by fullerene encapsulation”, Nature Materials, 16, 892-897 (2017).
4. Makoto Kashiwagi, Yuxuan Liao, Shenghong Ju, Asuka Miura, Shota Konishi, Takuma Shiga, Takashi Kodama, and Junichiro Shiomi, “Scalable multi-nanostructured silicon for room-

temperature thermoelectrics”, ACS Applied Energy Materials (online),  
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaem.9b00893>

5. Kana Fukuie, Yoshitaka Iwata, Eiji Iwase, “Design of Substrate Stretchability Using Origami-Like Folding Deformation for Flexible Thermoelectric Generator”, Micromachines, 9, 315 (2019).

<その他の成果>

1.

概要:

材料開発を得意とする塩見 G、後藤 G と、材料ではなく構造設計を得意とする岩瀬 G の協業により、材料開発だけでは困難な延伸性を有する熱電デバイス設計が可能となった。具体的には、折り紙型構造とすることで、硬く延伸しないが熱電発電特性の良い熱電材料を用いつつ、デバイスとしては屈曲性・延伸性を実現した。このアプローチは、延伸性の設計と、熱電発電特性向上のための材料開発を分離して進めることを可能とし、研究推進の加速にも寄与した。

なお、上記の<優れた基礎研究としての成果>や<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>に記載した熱電ひずみエンジニアリングで見出された制御性は革新的な新原理であるとも言え、マテリアルズ・インフォマティクスは材料科学と情報科学の異分野融合により達成された成果で、産学官連携の推進に役立っている。

## § 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

### ① 「塩見」グループ

研究代表者: 塩見 淳一郎 (東京大学工学系研究科 教授)

研究項目

- ・ ナノ構造膜の熱電特性設計・評価
- ・ 局所熱電測定による制御の高度化
- ・ ひずみを印加した構造の統合計測系の構築
- ・ ひずみ熱電エンジニアリングの実証
- ・ 記述子のデータベース構築
- ・ インフォマティクスモデルの構築と最適化
- ・ シリコン複合ナノ焼結体の作製・評価
- ・ デバイス全体の伝熱評価

### ② 「後藤」グループ

主たる共同研究者: 後藤 真宏 (物質・材料研究機構エネルギー・環境材料研究拠点 主席研究員)

研究項目

- ・ モデルナノ構造膜の作製
- ・ ひずみ印加スパッタ試料の作製
- ・ ハイスループットスパッタ材料合成
- ・ 熱電物性のマッピング計測
- ・ 出力値のデータベース構築

### ③ 「岩瀬」グループ

主たる共同研究者:岩瀬 英治(早稲田大学理工学術院 教授)

研究項目

- ・ 熱電材料のフレキシブル基板への転写
- ・ 伸縮配線および機構の搭載
- ・ 柔軟性(延伸性)の評価
- ・ 曲面への搭載時の出力の評価
- ・ 微小エネ領域内の他のグループの材料の搭載
- ・ デバイス全体の伝熱評価

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

JST 戦略的創造研究推進事業 国際強化支援策の支援により、ロシア科学アカデミーからフォノンエンジニアリングの基礎理論で著名な Yuiry Kosevich 先生を招へいた(平成30年10月23日～12月22日)。課題名は「フォノン共鳴・干渉現象に関する知見の習得および新しい共鳴現象の計算」。成果として、Kosevich 先生との共同解析の中で「局所的構造」による新しいフォノン共鳴現象を見出し、ストップバンド形成による熱伝導制御の可能性を示した。共著論文をすでに1編発行しているが、Kosevich 先生がロシアに帰国した後も共同執筆作業を続けており、もう1編を近日中に投稿する予定である。

本領域の野村政宏先生らと応用物理学会においてフォノンエンジニアリング研究グループを発足させた。領域内外の研究者が広く参加し、フォノンエンジニアリングの科学と工学の発展に寄与している。応用物理学会フォノンエンジニアリング研究グループ JST「微小エネ」領域合同研究会を開催した(平成29年7月14～15日)。

早稲田大学内に、本領域に関わる研究者(CREST 渡邊孝信先生, CREST 勝藤拓郎先生, CREST 塩見 T 岩瀬英治, さきがけ 柳谷隆彦先生)が中心となって、早稲田大学 重点領域研究機構 として、アンビエントロニクス研究所が 2018 年に立ち上げられた(研究所長 渡邊孝信先生)。本研究所は環境発電技術の革新とアンビエント・プラットフォームの構築を目指した、早稲田大学内の全学的な組織である。シンポジウムを行うだけでなく、共通実験室を整備するなど、研究交流、技術共有を活発に行っている。