

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「メカノサーマル工学による熱電技術の
低コスト化と高付加価値化」

研究終了報告書

研究期間 2020年 4月～2022年 3月

研究代表者: 塩見淳一郎
(東京大学大学院工学系研究科
教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

塩見 G では、前半フェーズで達成したシリコン (Si) ナノ複合焼結体の高性能熱電物性のメカニズムをより深く理解するべく、ひずみ導入や金属ドーブの効果の計測系の開発および理論解析を進め、Si への能動的なひずみ導入を試験し、熱伝導率のマッピング計測装置を構築し、熱電ひずみエンジニアリングの効果を微視的な視点から直接的に示した。また、材料合成、分子シミュレーション、ナノスケール熱輸送計測、機械学習を組み合わせた手法を駆使して、超格子構造によるフォノン波によるコヒーレント熱伝導の局所化や、アモルファスの Propagon および Diffuson の界面散乱など、ナノ構造による新たな熱伝導の制御性を創成した。また、金属不純物準位がパワーファクターの増大をもたらすことを明らかにした。これらで得た知見に基づき、Si ナノ複合焼結体のバルク化を進めた。Si ナノ粒子の高速焼結を行うことで、高いパワーファクターを得ることに成功し、岩瀬 G の巴型デバイスでセンサ・通信デバイスを実現するのに十分な熱電変換性能 $ZT \sim 0.1$ を実現した。加えて、巴型デバイスの伝熱シミュレーションを通じて熱電特性解析を実施した。

加藤 G では、Si ナノワイヤーの大量作製技術および Si スラッジのナノ構造技術によってスケールアップ技術の開発を行った。Si ナノワイヤーに関しては、4 インチ 500 μm 厚の Si ウエハすべてにワイヤー構造を形成することに成功した。一方で、Si ナノワイヤーは Si ウエハを用いるためコストの増加が懸念される。そこで、産業廃棄物である Si スラッジに着目した。Si スラッジは、大きさが数 μm であるため、そのまま焼結すると高い熱伝導率 20W/mK を示す。そこで、ビーズリング法によって数十 nm まで直径を低減させることに成功した。この材料によって焼結体を作製したところ熱伝導率が 10W/mK まで低減した。さらに、銀を 2% 添加することで熱伝導率が 4W/mK まで低減した。ラマン分光の結果と充填率が 100% であることから、焼結体内にひずみが生じ、熱伝導率が低減できたことを示した。

後藤 G では、ユビキタス系薄膜熱電デバイス作製に向け、コンビナトリアルスパッタ材料合成法とパルスアニーリング装置を組み合わせてナノ構造制御された Si 系ナノ構造制御薄膜材料を作製・結晶化、交流インピーダンス法により特性評価し、新規 Si 系薄膜熱電素子の作製指針を得た。また、比較的高い ZT を有する Cu_2Se 系材料の成膜条件制御により、優れた熱電性能を有する $\text{Cu}_2\text{Se}_x\text{O}_y$ 新材料を発見した。さらに、折り紙型薄膜熱電デバイスに供する素子を作製するため、フレキシブル高分子基板上に、折り曲げ時でも安定構造を保つ熱電薄膜および電極を作製する最適条件を見出すと共に、電極による熱リークの問題、実用化時の冷却効率等を考慮した蛇腹折 λ 型素子、ならびに、リストバンド型素子を作製した。

岩瀬 G では、延伸性を有する熱電デバイスの設計および評価を行った。塩見 G、加藤 G による Si ナノ焼結体や後藤 G による Si 系ナノ構造制御薄膜といった、硬く延伸しない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、折り紙型熱電デバイスや切り紙型熱電デバイスなどの構成法を考案した。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機能を果たす。製作手法に関しては、全箇所の折り畳み部を手作業で折ることは非現実的であることから、熱収縮層とリンク構造を利用した自己折り畳み法を開発した。作製した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。また、切り紙型熱電デバイスは、切り込みを入れた薄膜基板により、熱電デバイス全体が伸縮することができると共に、切り紙の面外変形により高温源から起き上げられることにより、熱電素子に大きな温度差が得られる構造となっている。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、Si 系熱電素子を実装した切り紙型熱電発電デバイスを電力源として無線センサ端末を駆動させ温度モニタリングを実施した。その結果、約 1 分に 1 回の外気温情報の無線送信を実現した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 熱電ひずみエンジニアリングの研究基盤の構築および実証

概要:

ひずみの程度が異なる複数の手法で Si に能動的にひずみを導入し、ラマン分光によるひずみのマッピング、プローバーを用いたゼーベック係数マッピング、および今回開発した時間領域サーモフレクタンス法による熱伝導マッピングを組み合わせ、局所的な物性に基づいてひずみの効果を検証する実験基盤を構築した。さらに、それを用いて、ひずみによって熱伝導率が低減し、ゼーベック係数が増大することを確認して、熱電ひずみエンジニアリングを実証した。

2. バイズ最適化と熱輸送評価を組み合わせたマテリアルズ・インフォマティクス手法の実験的な実証および、コヒーレントな熱輸送の最適制御の実現

概要:

前半フェーズで開発したバイズ最適化と熱輸送計算を組み合わせナノ構造を最適化するマテリアルズ・インフォマティクス手法を、第一原理計算に基づく形にするとともに、ナノ界面粗さなどの実際の材料で生じる効果も取り入れ、実際に実験で実証した。それにより熱伝導率が最小となる非周期的な超格子構造を実現するとともに、その際、幅広い周波数のフォノン波が局在化していることを明らかにすることで、コヒーレント熱輸送の究極的な制御性を見出した。

3. ナノ構造による従来の限界を超えるアモルファス材料の熱伝導制御の発見

概要:

アモルファス材料の熱輸送は伝搬する Propagon と拡散する Diffuson に分けて考えられ、前者は界面で散乱できるが、後者はすでに特性長が原子間距離程度に小さいために界面の効果はないと考えられていた。それに対して、2種類のアモルファスをナノスケールで交互に積層した超格子構造の熱伝導計測と理論解析によって、実は Diffuson も界面の影響を受けて実効的な平均自由行程が短くなることを明らかにし、従来の限界を下回る熱伝導率が達成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. 室温で高い熱電性能を有するバルクスケールのシリコンナノ複合焼結体の開発

概要:

ナノ構造と金属ドーピングを組み合わせ高速焼結を行うスケーラブルなプロセスにより、高いパワーファクターと小さい熱伝導率を両立する高熱電性能のバルクスケールのシリコンナノ複合焼結体を開発した。そして「シリコンバルク熱電変換材料」が特許化された(特許第6966100)。

2. シリコンナノ複合焼結体と巴型モジュールを組み合わせ、室温から数十℃の熱電から発電してセンサ通信でデバイスを駆動する普及型の熱電デバイスの実現

概要:

切り紙巴型構造の優れた伝熱設計によって、熱源と雰囲気との温度差の半分程度が熱電材料に印加できるモジュール構造を開発し、材料に要求される性能指数を $ZT \sim 0.1$ に向上することに成功した。それによって、低コストで量産が可能な上記のシリコンナノ複合焼結体を用いて、数十℃の温度差で IoT 用のセンサ・通信デバイスを駆動できる熱電デバイスを実現した。今後のトリリオンセンサ時代における普及可能型のデバイスとして応用が期待できる。

3. フレキシブル熱電デバイスの基本構造の特許出願(2件)

概要:

硬い熱電素子を用いた延伸可能なデバイスのための“切り紙・巴型構造”などの2つの延伸可能な熱電デバイスの基本構造の特許出願を行った。これまで、延伸性を得るためにはエラストマ基板や有機熱電材料など材料の延伸性を求めるものがほとんどであったが、本発明の構成方法は基板や熱電材料に屈曲性や延伸性がなくともデバイス全体の屈曲性や延伸性が得られるものであり、材料選択の幅を格段に広げる発明である。

<代表的な論文>

1. Run Hu, Sotaro Iwamoto, Lei Feng, Shenghong Ju, Shiqian Hu, Masato Ohnishi, Naomi Nagai, Kazuhiko Hirakawa, Junichiro Shiomi, “Machine-learning-optimized aperiodic superlattice minimizes coherent phonon heat conduction,” *Physical Review X*, 10, 021050 (2020).

[DOI: 10.1103/PhysRevX.10.021050]

概要:

ベイズ最適化と第一原理熱伝導解析を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って、GaAs/AlAs 超格子の熱伝導率が最小になる最適な非周期構造を同定し、それを実際に作製して熱伝導率を計測して解析することで、手法を実験的に実証し、最適構造を実現した。さらに、コヒーレントなフォノンが局所化するメカニズムを明らかにした。1年間ですでに40回以上引用されており、Web of Science で上位1%の高被引用文献となっている。

2. Yuxuan Liao, Sotaro Iwamoto, Michiko Sasaki, Masahiro Goto, Junichiro Shiomi, “Heat conduction below diffusive limit in amorphous superlattice structures,” *Nano Energy* 84, 105903 (2021).

[DOI: 10.1016/j.nanoen.2021.105903]

概要:

アモルファス Si と SiO₂ から成る超格子構造を作製して熱伝導率の温度依存性を計測・解析することで、Propagon だけでなく、Diffuson も実効的には界面で散乱され、従来の限界以下に熱伝導率を低減できることを明らかにした。さらに、同様の知見をもとに、パナソニック社との共同研究としてアモルファス薄膜に周期的に穴を開けたフォノンニック結晶にも適用し、論文を発表するに至っている (*Science Advances* 6, eabc0075, 2020)。

3. Shingo Terashima, Eiji Iwase, “Flexible thermoelectric generator using Kirigami-folding structure,” 21st International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers2021), pp. 467-470, June 20-25 (2021).

[DOI: 10.1109/Transducers50396.2021.9495516]

概要:

切り紙・巴型熱電デバイスに関する論文。基板に切り込みを入れて面外に起き上がらせた“巴構造”とすることで、硬い熱電素子を用いた場合でも曲面熱源に貼付可能なフレキシブルデバイスを構成する方法を示した。さらに同じ体積の熱電素子を実装した場合に、従来の π 型や面外に起き上げを行わない平面型に比べ熱電素子に大きな温度差を付けることができ、同じ温度の熱源から従来の π 型の 7.3 倍、起き上げを行わない平面型の 13.4 倍の電力が得られることを示した。

§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

- ・微視的な構造制御による熱電ひずみエンジニアリングの実証・実践
- ・Si ナノ複合焼結体の高度化・多岐化によるバルク化と低コスト化
- ・Si 系ナノ構造制御薄膜材料(NanoSiTF)の物性評価と高性能化
- ・伝熱制御によるフレキシブル熱電デバイスの高効率化

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 主席研究員)

研究項目

- ・高性能 Si 系ナノ構造制御薄膜熱電材料の開発
- ・フレキシブル基板上への薄膜熱電材料作製とプロセス簡素化

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

- ・フレキシブルデバイスの高効率化
- ・低コスト・大面積なデバイス製作
- ・フレキシブルデバイスの実用性検証

④ 加藤グループ

主たる共同研究者:加藤 慎也 (名古屋工業大学工学研究科 助教)

研究項目

- ・Si ナノ複合焼結体のバルク化
- ・作製プロセスの低コスト化

(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

- ・様々な企業と実用化に向けた共同研究するに至っている。