

平成 23 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

(平成 23 年度第 3 次補正予算事業 研究開発の前倒し事業)

「多層高効率熱電デバイスの製造」

研究開発成果等報告書

平成 25 年 2 月

委託者 東北経済産業局

委託先 株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

目次

第1章 研究開発の概要	1
1-1 研究開発の背景・概要	1
1-1-1 研究開発の目的	1
1-1-2 研究開発の概要	2
1-2 研究体制	3
1-2-1 研究組織	3
1-2-2 管理体制	4
1-2-3 管理員および研究員	6
1-2-4 協力(アドバイザー)	7
1-3 研究実施場所	8
1-4 当プロジェクトの連絡窓口	8
1-5 成果概要	9
1-5-1 事業計画履行状況	9
1-5-2 目標達成度	13
1-6 投稿論文、学会発表等	14
第2章 本論	16
2-1 熱電材料の性能向上	16
2-1-1 ナノ材料技術の導入	16
2-1-2 熱電材料の熱膨張係数の調整	18
2-3 ガラス材料の最適化	18
2-3-1 材料選定	18
2-3-2 熱膨張係数と転移温度の調整	18
2-4 多層熱電デバイスの試作と特性評価	19
2-4-1 多層熱電デバイスの設計	19
2-4-2 シート工程の最適化	24
2-4-3 試作と性能評価	24
2-5 参考・引用文献	25
第3章 事業化体制と研究開発後の事業化展開	26

第1章 研究開発の概要

1-1. 研究開発の目的・概要

1-1-1. 研究開発の目的

現在、ガソリンエンジン、およびディーゼルエンジン共に熱効率を飛躍的に向上させる技術的発展が渴望されている。その解決策のひとつは、本計画の熱電デバイスの利用である。例えば、NO_x 除去装置から出た 400℃～600℃の中高温の排気ガス（熱出力は最大 76kW 程度）から 15%の効率で電気エネルギーを再生できれば、10kW 程度の回収が期待される。

本研究開発は MnSi_{1.74}（：マンガンシリサイド）あるいは Mg₂（Si, Sn）（：マグネシウムシリサイド）系のシリサイド化合物半導体をベースにして、多層熱電デバイスを開発することを目的とする。本シリサイド系半導体材料は人体に対する毒性がなく、軽量、さらに地球上の資源として豊富に存在する物質であるという利点も有する。また積層構造にすることで従来の π 型熱電デバイスに比べて、電氣的接続のための電極の大幅な減少でき、またコンパクトな形状という特長があるため、大幅なコストダウン(1/4 以下)、高出力密度が可能となる。更に、耐酸化性、耐湿度を向上することで、長期使用に耐える熱電デバイスを実現し、応用可能性を検討する。

①熱効率／実装密度の高い多層熱電デバイスの開発

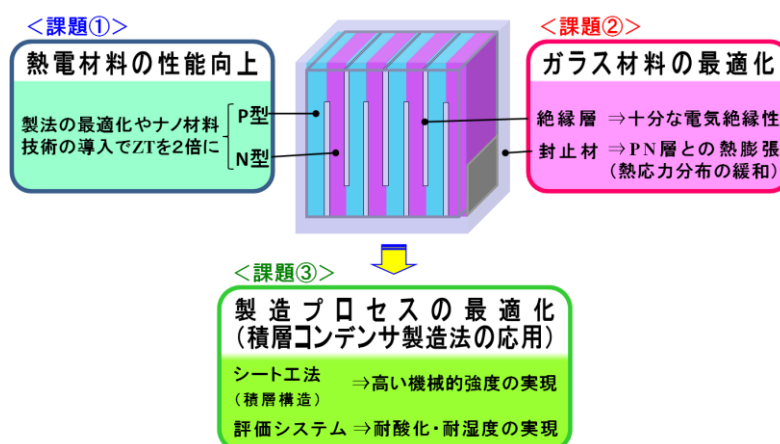
MnSi_{1.74} あるいは Mg₂（Si,Sn）系のシリサイド系熱電半導体自体の熱電性能をさらに高めることで、多層熱電デバイスにおいて高出力密度（1W/cm²）を達成可能なものとする。目標達成に対しては、十分な電気絶縁性を持つ絶縁ガラス材料の開発も行う。

②耐酸化性・耐湿度・機械的強度に優れた安価な熱電デバイスの開発

多層熱電デバイスは長期使用に耐えるものでなければ、自動車用熱回収装置として実装することができない。このため、本研究開発では耐酸化性、耐湿度に優れるとともに、pn 層の熱膨張および熱分布を緩和させることのできる、広い範囲で熱膨張係数を選択可能なガラス封止材を開発して、これを解決する。また、価格は 1cm³ のブロックあたり 1,000 円を目標とし、多層熱電デバイスの製造過程の最適化を行う。

1-1-2. 研究開発の概要

シリサイド系化合物半導体の p 型および n 型の熱電性能の向上と、双方の熱膨張係数差を圧縮させるために、熱膨張係数の制御を目的とした熱電材料の性能向上、多層熱電デバイスの層間の絶縁層とデバイス表面の封止に用いるガラス材料を得るためのガラス材料の最適化、さらに上記二つの材料技術をベースとして、多層熱電デバイスを実際に試作して評価し、応用分野での実証テストを目的とする熱電デバイスの設計と試作、性能評価に分かれる。



第 1. 1. 2-1 図 本研究課題の模式図

課題①：熱電材料の性能向上

本研究開発では、この材料系の実用化を目指し、ナノ技術の導入により性能指数 ZT を現在の 2 倍に向上させる。

課題②：ガラス材料の最適化

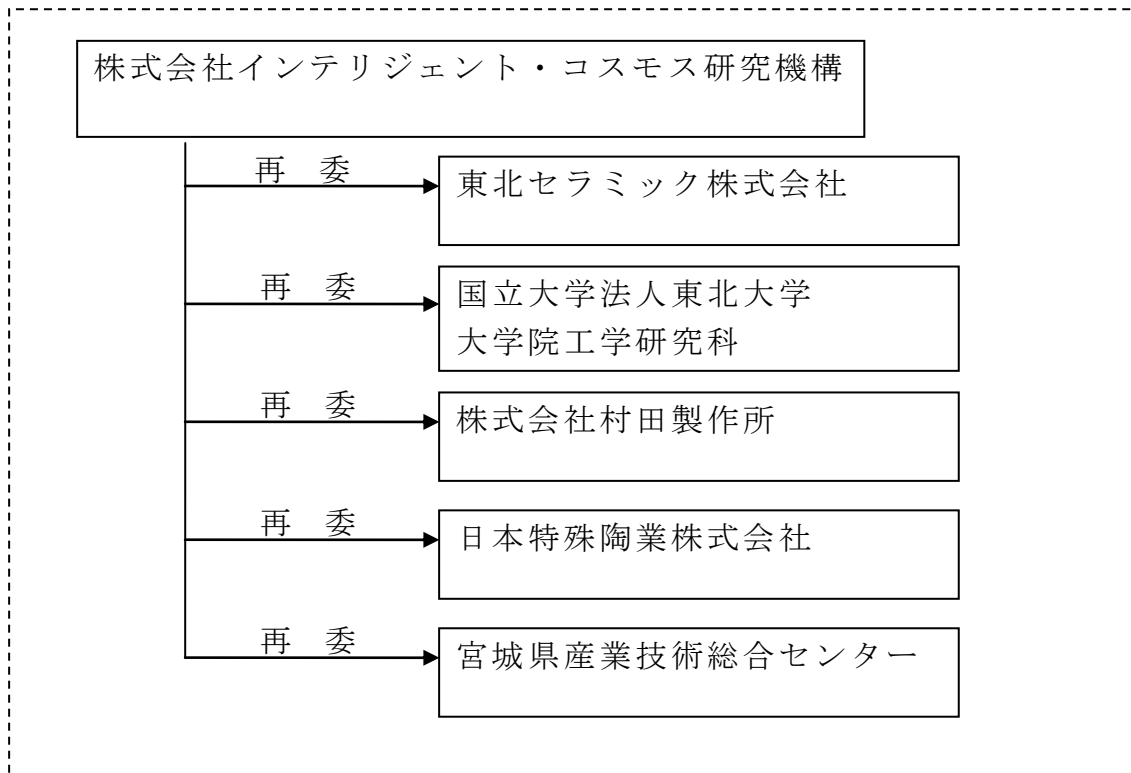
本研究開発で施策を目指す多層熱電デバイスは、ガラス材料を絶縁層と封止材料に用いることで、機械的に強く、かつ酸化環境にも耐えるものになる。主にリン酸塩スズ系ガラスをベースとし、スズ量や他元素による置換を試みて転移温度、熱膨張係数を制御して実用に耐える材料を開発する。

課題③：多層熱電デバイスの製造プロセスの最適化(設計～試作～評価)

多層熱電デバイスの製造には、積層セラミックコンデンサーの製造技術を応用する。デバイス製造プロセスの最適化により出力密度が高く、機械的強度と信頼性の優れた、安価な多層熱電デバイスを製造できる技術を確認する。

1-2. 研究体制

1-2-1. 研究組織



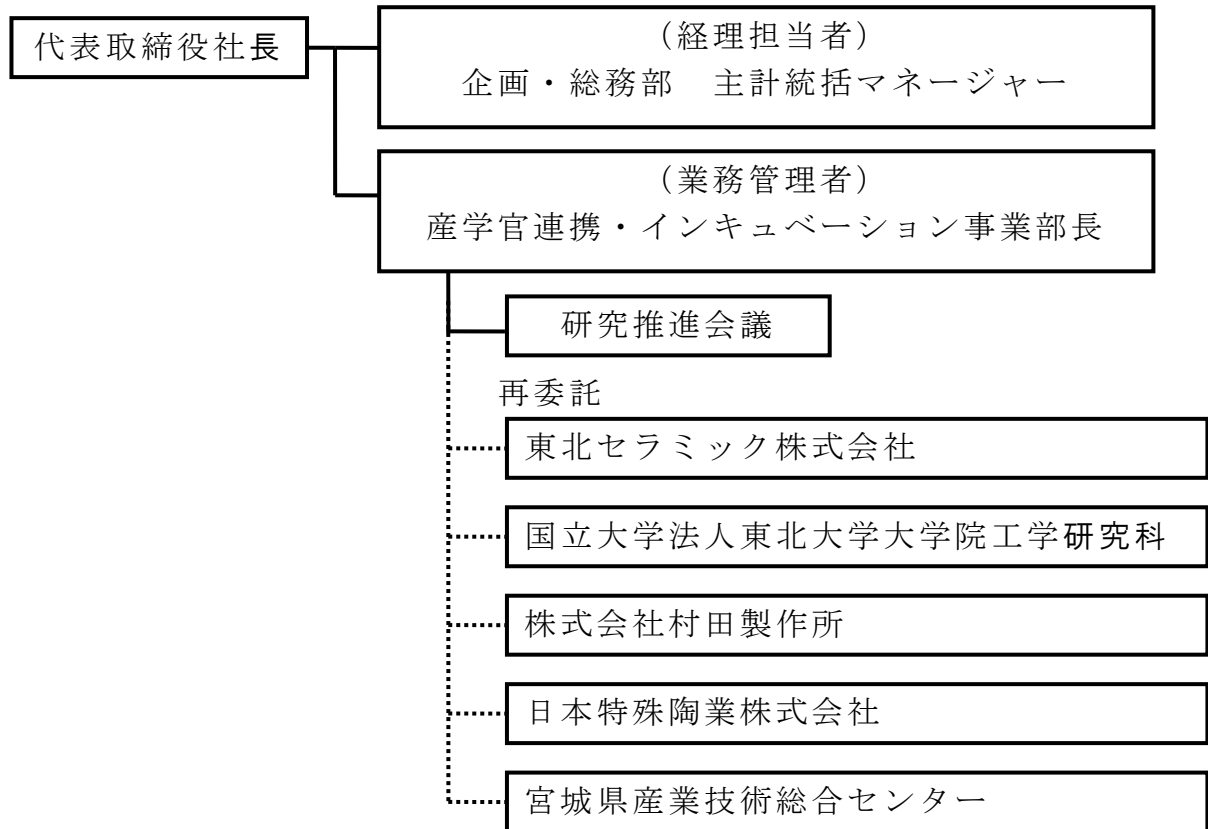
総括研究代表者（P L）
東北セラミック株式会社
常務取締役
上野 知道

副総括研究代表者（S L）
国立大学法人東北大学
大学院工学研究科 応用物理学専攻
客員教授 梶谷 剛

研究開発推進会議

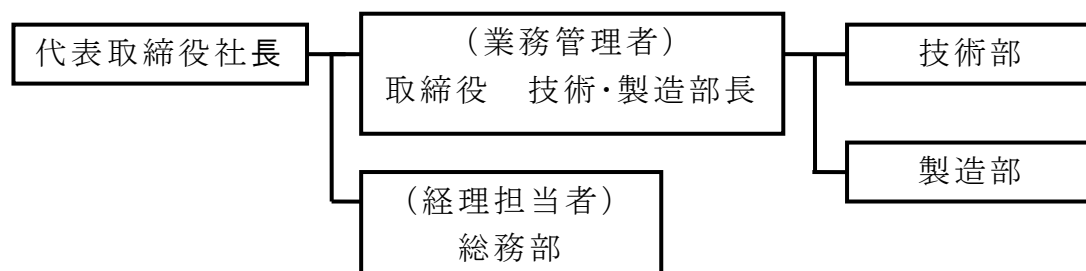
1-2-2. 管理体制

①事業管理者（株式会社インテリジェント・コスモス研究機構）

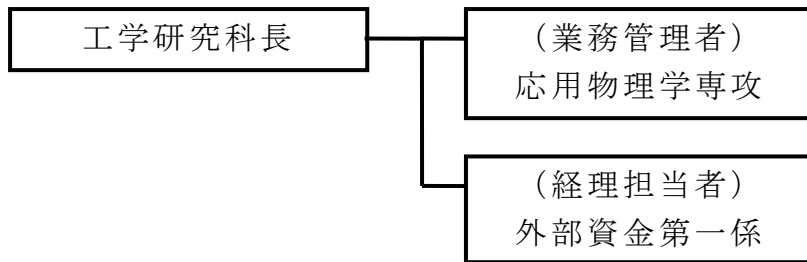


②再委託

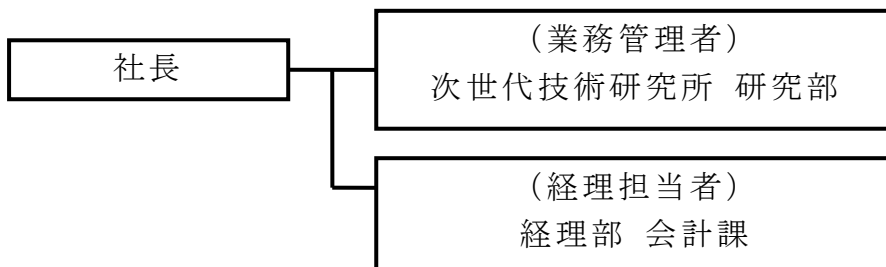
・東北セラミック 株式会社



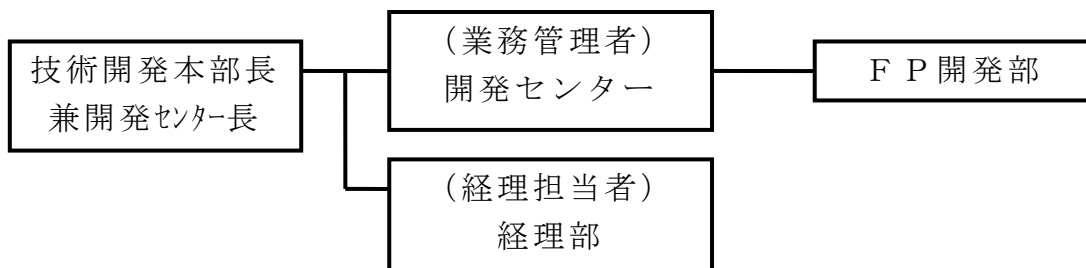
・ 国立大学法人 東北大学大学院 工学研究科



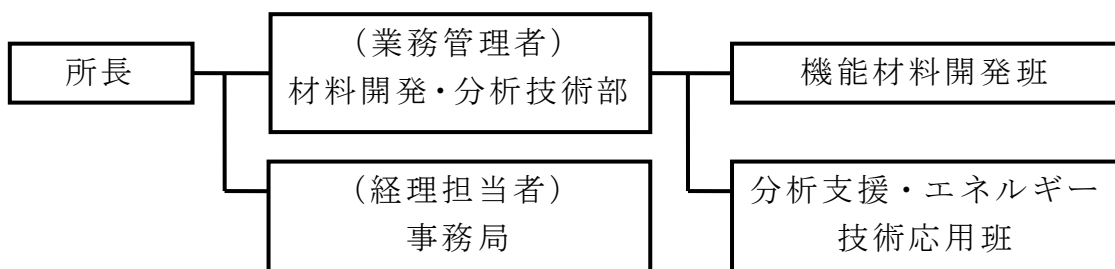
・ 株式会社 村田製作所



・ 日本特殊陶業 株式会社



・ 宮城県産業技術総合センター



1-2-3. 管理員および研究員

【事業管理者】株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

管理員

氏名	所属・役職
田村 光男	産学連携・インキュベーション事業部 プロジェクト・マネージャー
池田 由美	産学連携・インキュベーション事業部 管理員

【再委託先（研究員）】

東北セラミック 株式会社

氏名	所属・役職
上野 知道	常務取締役
上野 亨	技術部 研究員
山田 聖	技術部

国立大学法人 東北大学

氏名	所属・役職
梶谷 剛	大学院工学研究科 応用物理学専攻 客員教授
宮崎 譲	大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授
林 慶	大学院工学研究科 応用物理学専攻 助教
藤原 巧	大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授
井原 梨恵	大学院工学研究科 応用物理学専攻 助教
高橋 儀宏	大学院工学研究科 応用物理学専攻 助教

株式会社 村田製作所

氏名	所属・役職
吉川 宣弘	材料開発統括部 有機材料部 1課 課長
中村 孝則	次世代技術研究所 研究部 上級研究員

日本特殊陶業 株式会社

氏 名	所属・役職		
上木 正聡	技術開発本部	研究開発センター	主査補
高倉 雅博	技術開発本部	研究開発センター	主任

宮城県産業技術総合センター

氏 名	所属・役職		
斎藤 雅弘	材料開発・分析技術部	機能材料開発班	上席主任研究員
阿部 一彦	材料開発・分析技術部	機能材料開発班	研究員
内海 宏和	材料開発・分析技術部	機能材料開発班	技師
千葉 亮司	材料開発・分析技術部	分析支援・エネルギー技術応用班	技師

1-2-4. 協力者（アドバイザー）

氏 名	所属・役職	主な指導・協力事項
仲野 是克	国立大学法人 東北大学 流体科学研究所 客員教授	熱電デバイスの実用性と事業化に関する助言
梶谷 俊夫	元 NEC トーキン(株) 執行役員 生産技術本部長	熱電デバイスの製造技術に関する助言

1-3. 研究実施場所

東北セラミック株式会社 （最寄駅：JR 常磐線 亶理駅）

〒989-2351 宮城県亶理郡亶理町字江下1 1 1

国立大学法人東北大学大学院工学研究科 （最寄駅：JR 東北線 仙台駅）

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6 番6 号

株式会社村田製作所 （最寄駅：JR 琵琶湖線 野洲駅）

〒520-2393 滋賀県野洲市大篠原2 2 8 8

日本特殊陶業株式会社 （最寄駅：名鉄犬山線 江南駅）

〒485-8510 愛知県小牧市大字岩崎2 8 0 8

宮城県産業技術総合センター （最寄駅：JR 東北線 仙台駅）

〒981-3206 宮城県仙台市泉区明通2 丁目2 番地

1-4. 当該プロジェクトの連絡窓口

株式会社インテリジェント・コスモス研究機構

〒989-3204 宮城県仙台市青葉区南吉成6 丁目6 番地の3

電話 022-279-8811（代）

1-5. 成果概要

1-5-1. 事業計画履行状況

①熱電材料の性能向上

1) ナノ材料技術の導入

ナノメータサイズの不純物粒子や空洞（ナノボイド）を微細構造内に導入することで熱伝導率を低減し（ $3 \rightarrow 1.5 \text{ W/mK}$ ）無次元性能指数 ZT を 2 倍以上に性能向上することを目的とする。

（目標値 ZT-p 型 = 0.56 以上、ZT-n 型 = 0.14 以上 / 現行対比）

（※究極目標値 ZT-p 型 = 0.9 以上、ZT-n 型 = 0.3 以上）

1. p 型熱電材料

性能低下の原因となる第 2 相（MnSi : マンガンモノシリサイト）を抑制する目的で、溶解試料をガスジェット気流中に噴霧して包晶反応により第 2 相が生成しうる温度域（ $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ ）を急速冷却させる粉末冶金法のガスアトマイズ法の適用を試み、冷却凝固速度を制御することで、第 2 相（MnSi : マンガンモノシリサイト）の確認されない単相試料の作製に成功した。その結果、p 型の $\text{MnSi}_{1.74}$ において、無次元性能指数 ZT-p 型 ≈ 0.60 を得た。これは平成 22 年度に確認している ZT 値の約 1.2 倍の性能であり、アーク溶解法で作製されたものと対比すると 2.2 倍の性能向上となる。

2. n 型熱電材料

n 型の $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fex})\text{Si}_{1.68}$ において、Fe 置換量と γ 比 (Mn/Si の比) の最適化と Ge 置換によるキャリア密度 UP による電気伝導率の向上で性能向上を試みたが、無次元性能指数 ZT-n 型 ≈ 0.085 と現行対比 1.2 倍の性能向上であるものの目標値の 60%であった。Fe 置換量 33 が性能極大値であり、Mn サイトへの Fe 固溶による電気伝導率の向上はこれ以上見込めないと判断し、C40 型 (CrSi₂ 型) の MnAlSi 固溶体での検討を実施した。真空高周波溶解の適用で、ほぼ単相試料の作製に成功した。その結果、無次元性能指数 ZT-n 型 ≈ 0.18 を得た。これは現行対比 2.6 倍の性能向上で、目標を達成した。

2) 熱電材料の熱膨張係数の調整

シリサイド系半導体の p 型： $\text{MnSi}_{1.74}$ および n 型： $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)\text{Si}_{1.68}$ の熱膨張係数を目標範囲内に調整することを目的とする。

(目標値 $5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上、 $15 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以下)

主成分が Mn と Si であるため、製法の最適化を図ることで、ほぼ同等の熱膨張係数に制御でき、目標値を達成した。

② ガラス材料の最適化

1) 材料選定

p 型および n 型材料間の絶縁層として十分な電気抵抗特性を持つガラス材料の探索を目的とする。

SiO_2 置換したリン酸塩ガラス： $[\text{xSiO}_2 - (60-x)\text{ZnO} - 40\text{P}_2\text{O}_5]$ の熱的安定性を調査・解析するとともに、信頼性（特に耐水性）に関して調査・解析を実施し、転移温度 T_g は $500 \sim 700^\circ\text{C}$ で転移温度の目標範囲内を達成した。しかし、ガラスを大気中に放置すると白濁して劣化が進み、化学的耐久性が充分でないことが明確になった。この結果から化学的安定性を改善する目的で、Sn を添加した 4 成分系の $[\text{35P}_2\text{O}_5 - (55-y)\text{ZnO} - y\text{SnO} - 10\text{SiO}_2]$ をガラス材料として、選定した。

2) 熱膨張係数と転移温度の調整

p 型および n 型と同程度の熱膨張係数へ調整をする。またガラス転移温度 T_g を使用環境である自動車の排気ガス温度に耐え得るものに調整する。

(目標値 熱膨張係数： $5 \times 10^{-6}/\text{K} \sim 15 \times 10^{-6}/\text{K}$ 、転移温度： 550°C 以上)

SnO を添加した 4 成分系のリン酸塩ガラス $[\text{35P}_2\text{O}_5 - (55-y)\text{ZnO} - y\text{SnO} - 10\text{SiO}_2]$ を作製し、SnO 置換による熱的安定性への影響について、リン元素に結合する架橋酸素量を Raman 分光法で評価し解析を実施し、SnO 置換量 30% において、ガラス転移温度 $T_g \doteq 650^\circ\text{C}$ と H23 年度に確認しているガラス軟化点 T_g と同等値であり、また熱膨張係数も $8 \times 10^{-6}/\text{K}$ と目標値を達成した。

ZnO と SnO の結合強度が異なることで、高温での膨張特性に差異が生じたためと考えられる。またガラスの耐久性も、水中放置での白濁も確認されず、長期使用における信頼性（耐水性）も良好であった。

3) ガラスペーストの作製

p 型および n 型の絶縁層として使用するガラス材料のペースト化を実施する。具体的には、ペースト化に用いるガラス粉末の粒度を $10\ \mu\text{m}$ 程度とし、 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で焼結可能で、 $10\sim 20\ \mu\text{m}$ 厚みの絶縁層を形成可能なペーストを目指す。

平成 23 年度は、積層セラミックコンデンサの内部電極として用いられている Ag/Pd 電極ペースト中の Ag/Pd 粉末粒径と有機ビヒクル成分を分析し、ガラスペーストの組成の探索を実施した。その結果、積層セラミックコンデンサに用いられている電極ペーストの Ag/Pd 粉末粒径は数 μm レベルであり、Ag/Pd 粉末と有機ビヒクルとの比は 30 : 70 であった。絶縁層の形成方法は、積層セラミックコンデンサの電極形成方法と同じスクリーン印刷法を想定しており、ガラスペースト作製における粉末粒径とペースト組成は積層セラミックコンデンサのペースト組成と同様にした。

③多層熱電デバイスの試作と性能評価

1) 多層熱電デバイスの設計

変換効率 10% で出力密度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上が得られる p/n 型熱電材料を開発し、高い熱電性能を持つ多層熱電デバイスを設計する。

平成 22 年度は、p 型および n 型の熱電材料とガラス材料の熱的物性値（熱伝導率）と電気的物性値（電気導電率）、機械的物性値（ヤング率、ポアソン比）から、設計シミュレーションを実施し、pn 対を 25 対積層した素子寸法 $10\times 10\times 10\text{mm}$ で、変換効率 8%、出力密度 $1.25\text{W}/\text{cm}^2$ が出力する結果を得た。

2) シート工程の最適化

シート化に用いるスラリーのバインダ組成を最適化し、流動性を保ちながら最終焼結密度が高くなるようにする。またシート化工程を含む各製造プロセスの最適化を実施する。

（目標値 焼結密度 80%以上、シート強度 $100\text{gf}/\text{cm}^2$ 以上）

シート強度に影響する充填性の向上を目的に、スラリーの分散条件を検討し、スラリー作製条件の最適化を実施した。スラリーの分散時間を長くし（6→12 時間）、より均一に顔料とバインダ、可塑剤、溶媒とを混ぜ合わせることで空隙率が減少して（37.4→25.1%）、シート充填性が向上し、シート強度 $100\text{gf}/\text{cm}^2$ 以上を達成した。

3) 加圧焼結条件の最適化

多層熱電デバイスの製造コストに大きく影響する焼結工程の簡素化として 10MPa 以下の圧力下で焼結可能な条件を探索検討する。

難焼結材料の超硬 (WC) に焼結助剤として Co を添加することにより焼結を可能にする事例を参考に、熱電材料の焼結助剤等による無加圧焼結の工法開発を検討した。熱電材料本来の性能を劣化させる元素以外で、かつ熱電材料の性能向上に期待できる元素 (Co、Al、Ge、V、Mo) で添加した結果、いずれも無加圧焼結はできないことが明確になった。しかしながら熱電材料である金属間化合物の無加圧焼結の方法が確立されると、熱電業界に与える影響は非常に大きく、今後も継続して検討を進めていく。

4) 試作と性能評価

デバイス性能として出力密度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上、長期信頼性として耐酸化性、耐湿度の確保を目的とする。

具体的な目標として以下内容を目指す。

- ①出力密度：1,000 回の熱履歴後の性能劣化を 5%以内に抑える
- ②耐酸化性・耐湿度：10,000 時間後の性能劣化を 5%以内に抑える

設計製作した評価治具を用いて、試作した多層熱電デバイスの熱変換出力特性評価を実施した。その結果、多層熱電デバイス内の温度接点/冷接点間の温度差 ΔT を大きく取れる運転条件は、100km/hr～フルスロットルで、 ΔT は $550\sim 600^\circ\text{C}$ であった。その時の多層熱電モジュールの出力密度は、 $4.5\sim 6.5\text{mW}/\text{cm}^2$ であった。この値は、ラボ事前評価の値と同等であり、エンジン排気熱を利用した熱電発電を確認することが出来たが、目標とする出力密度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ の $1/150$ の性能である。開放電圧が低いことと n 型熱電材料のパフォーマンスが小さいこと ($(\text{MnFe})\text{Si}_{1.68}$ を使用/ $ZT\text{-n 型} \approx 0.03\sim 0.07$) による影響が大きいと考えられ、開放電圧と熱電材料パフォーマンスを改善可能にすると約 20 倍の $120\text{mW}/\text{cm}^2$ (\approx 目標の $1/8$) が予測される。また熱履歴 100 回および耐湿度性 1000Hr で性能劣化 5%以内を確認し、信頼性も良好である。

目標の出力密度が得られていないこと、目標時間の信頼性が確認できていないこともあり、今後も継続して性能改善、信頼性評価を推進して行く。

1-5-2. 目標達成度

	目標	H22 年度		H23 年度		H24 年度 (前倒し事業)			
		実績	実績	実績	実績	実績	実績	実績	
熱電材料									
性能指数 ZT	p 型	0.56	0.52	○	0.60	△	—	—	達成
	n 型 ※ ₁	0.14	0.07	△	0.16	△	0.18	○	達成
熱膨張係数 [×10 ⁻⁶ /K]	p 型	5~15	9.4	○	10.8	○	—	—	達成
	n 型	5~15	12.1	○	10.2	○	12.1	○	達成

ガラス材料									
熱膨張係数 [×10 ⁻⁶ /K]	5~15	8~11	○	5.5 ~6.2	○	7~8	○	達成	
転移温度 T _g ※ ₂ [°C]	550°C 以上	350 ~400	×	600 ~650	○	550 ~650	○	達成	

素子性能									
出力密度 [W/cm ²]	1.0	1.25 ※ ₃	○	1.25 ※ ₃	○	(0.12) ※ ₄	(○)	未達	※ ₄ ノコリ蓄積
信頼性 (熱履歴) ※ ₅	1000 回 ±5%	—	—	—	—	100 回 ±1.2%	(○)	達成 (性能)	
信頼性 (耐湿性) ※ ₆	10000H ±5%	—	—	—	—	1000H ±1.6%	(○)	達成 (性能)	

※ 1. 各材料組成による

H22、H23 : (MnFe)Si_{1.68}、H24 : MnAlSi 固溶体

※ 2. 各ガラス組成による

H22 : xSnO-(60-x)ZnO-40P₂O₅

H23 : xSiO₂-(60-x)ZnO-40P₂O₅

H24 : 10SiO₂-(55-x)ZnO-xSnO-35P₂O₅

※ 3. 設計シミュレーションの値

※ 4. 改善見込み数値

※ 5. 評価時間が未達、継続評価中 (評価終了予定~H25.3.31)

※ 6. 評価時間が未達、継続評価中 (評価終了予定~H26.2.28)

1-6. 投稿論文、学会発表等（ポスターセッション含む）

国際会議

1. “Crystal structure and thermoelectric properties of partially Cr-substituted MnSi_γ ($\gamma \sim 1.7$)”
Y.kikuchi, K.hayashi, K.yubuta, and Y.miyazaki
The 31st International & 10th European Conference on Thermoelectrics (July 9-12, 2012, Aalborg, Denmark)
2. “High performance p-type magnesium silicon thermoelectric semiconductor”
T.kajitani, M.kubouchi, S.kikuchi, K.hayashi, T.ueno, and Y.miyazaki
The 31st International & 10th European Conference on Thermoelectrics (July 9-12, 2012, Aalborg, Denmark)
3. “Thermoelectric properties of p-type MnSi_γ ($\gamma \sim 1.7$) substituted by transition metal elements based on VEC rule”
Y.Kikuchi, K.Hayashi, K.Yubuta, and Y.Miyazaki
IUMRS International Conference on Electric Materials (September 23-28, 2012, Yokohama, Japan)
4. “Anisotropy in thermoelectric properties of MnSi_γ film”
K.hayashi, K.Takeda, Y.Kikuchi, Y.Miyazaki
IUMRS International Conference on Electric Materials (September 23-28, 2012, Yokohama, Japan)
5. “Structural complexity of high performance p-type magnesium silicide thermoelectrics”
T.Kajitani, K.Hayashi, S.Kikuchi, M.Kubouchi, and Y.Miyazaki

国内会議

1. “ホウ素をドーピングした Mg_2Si の熱電特性”
窪内将隆, 林 慶, 上野 亨, 宮崎 讓 (口頭発表)
第 9 回日本熱電学会学術講演会, 2012 年 8 月 27-27 日, 大岡山, 東京
2. “自動車排熱をターゲットとする熱電変換材料の開発”
宮崎 讓, 菊池祐太, 齊藤祥二, 林 慶 (口頭発表)
第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11-14 日, 松山, 愛媛
3. “元素置換による p 型 MnSi_γ ($\gamma \sim 1.7$) の熱電特性向上”
菊池祐太, 齊藤祥二, 林 慶, 湯蓋邦夫, 梶谷 剛, 宮崎 讓 (口頭発表)
第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11-14 日, 松山, 愛媛
4. “Si 仕込み量を調整した ($\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$) Si_γ の熱電特性”
中條隆貴, 菊池祐太, 上野 亨, 林 慶, 宮崎 讓 (口頭発表)
第 67 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2013 年 12 月 6-7 日, 仙台
5. “(A,Mg) 2Si ; A=Sr,Ba 型 Zintl 相の単結晶構造解析”
梶谷 剛, 林 慶, 湯蓋邦夫, 上野 亨, 窪内将隆, 宮崎讓 (口頭発表)
第 67 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2013 年 12 月 6-7 日, 仙台
6. “熱電特性 A-Mg-Si (A=Ca,Sr,Ba) 系の不純物相”
梶谷 剛, 林 慶, 上野 亨, 窪内将隆, 宮崎 讓 (口頭発表)
第 67 回応用物理学会東北支部学術講演会, 2013 年 12 月 6-7 日, 仙台
7. “リン酸塩系ガラスの熱的特性とガラス構造評価”
黒江礼奈, 井原梨恵, 高橋儀宏, 藤原 巧 (ポスター)
公益社団法人日本セラミックス協会 2012 年年会, 2012 年 3 月 19 日,
京都大学
8. “リン酸塩系ガラスの作製と物性評価”
黒江礼奈, 井原梨恵, 高橋儀宏, 藤原巧 (口頭発表)
H24 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会
2012 年 11 月 8 日, 岩手大学 復興祈念銀河ホール
9. “SNO-ZnO-P2O5-SiO2 系ガラスの熱的特性とガラス構造”
井原梨恵・黒江礼奈・高橋儀宏・正井博和・藤原 巧 (ポスター)
第 59 回応用物理学関連連合講演会, 2012 年 3 月 17 日, 早稲田大学

第2章 本論

2-1. 熱電材料の性能向上

2-1-1. ナノ材料技術の導入

粉末冶金法であるガスアトマイズ法により高品質金属粉末のバルクナノ材料の作製を実施した。これにより p 型の $\text{MnSi}_{1.74}$ で無次元性能指数 $ZT\text{-p型} \approx 0.6$ を確認し、目標値を達成している(※H23年度報告)。しかしながら n 型の $(\text{MnFe})\text{Si}_{1.68}$ は同様の挙動にならず、目標未達となっていた。そこで溶解インゴットの熱処理による Fe 固溶の均一化や C 軸長比 Mn/Si の γ 値の最適化と元素置換 (Ge 等) による電気伝導率向上で性能向上を試みた。

(1) n 型 : $(\text{MnFe})\text{Si}_\gamma$ の熱処理 (アニール) 効果

作製した試料 (熱処理なし、 $950^\circ\text{C}\text{-}100\text{Hr}$ 処理、 $1050^\circ\text{C}\text{-}100\text{Hr}$ 処理) のゼーベック係数の温度変化、電気伝導率の温度変化、出力因子 PF の温度変化を調査した。出力因子 PF の温度変化は、 1050°C 熱処理品が最大の出力因子を示し、 700K で $\text{PF}_{\text{max}} = 0.31 \times 10^{-3} \text{W/K}^2\text{m}$ であった。推定される無次元性能指数 $ZT\text{-n 型}$ は 0.085 である。現行対比 1.2 倍の性能向上であるが、目標の 60% 減である。

(2) $(\text{MnFe})\text{Si}_\gamma$ の C 軸長比 (Mn/Si 比) の最適化

作製した試料 ($\gamma = 1.68 \sim 1.82$) のゼーベック係数の温度変化、電気伝導率の温度変化、出力因子 PF の温度変化を調査した。出力因子 PF の温度変化は、 $\gamma = 1.74$ が最大の出力因子を示し、 700K で $\text{PF}_{\text{max}} = 0.31 \times 10^{-3} \text{W/K}^2\text{m}$ であった。推定される無次元性能指数 $ZT\text{-n 型}$ は 0.085 である。現行対比 1.2 倍の性能向上であるが、目標の 60% 減であり、性能向上効果はあまり大きくない。

(3) Ge 置換効果

作製した試料 ($x = 0.005 \sim 0.02$) のゼーベック係数の温度変化、電気伝導率の温度変化、出力因子 PF の温度変化を調査した。電気伝導率はあまり変化がないが、 $x = 0.01$ までは若干であるが増大傾向にあるものの、ゼーベック係数は、Ge のドーパ量に沿って絶対値が減少している。これはキャリアドーパではなくホールドーパになっていると考えられる。その結果、Ge をドーパしない試料の性能が Max で、Ge ドーパとともに性能は減少していく。このことから、 MnSi_γ で効果のあった事象は、 $(\text{MnFe})\text{Si}_\gamma$ には効果がない。

(4) n 型熱電材料：MnAlSi 固溶体の検討

作製した試料 (Mn₃Al₃Si₄) のゼーベック係数の温度変化、電気伝導率の温度変化、出力因子 PF の温度変化を第 2.1.1-1 図に示す。電気伝導率 σ は、(MnFe)Si_{1.74} と比べると約 10 倍向上しているのが判る。これは Al の伝導性によるものと考えられる。ゼーベック係数 S は、(MnFe)Si_{1.74} に比べ、約 1/2 になっている。電気伝導率は約 10 倍と大幅に向上しているため、出力因子 PF は 400K で PF_{max}=1.1×10⁻³W/K²m であった。この値は(MnFe)Si_{1.74} の約 3.5 倍の値である。

図 2.1.1-2 に無次元性能指数 ZT の温度変化を示す。Al があることで若干ピーク温度が低温側にシフトしているが、647K で無次元性能指数 ZT-n 型は 0.18 を示した。この値は(MnFe)Si_{1.74} の約 2.3 倍の性能向上であり、目標の 0.14 以上を達成した。

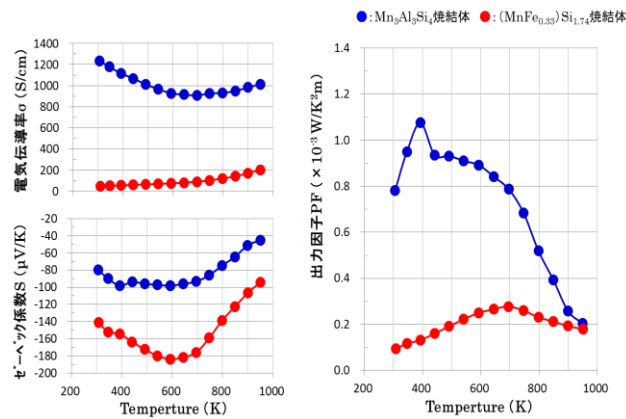


図 2.1.1-1 Mn₃Al₃Si₄ の熱電特性

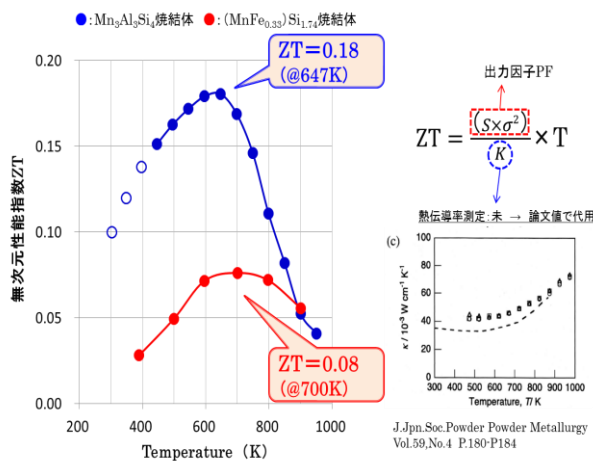


図 2.1.1-2 Mn₃Al₃Si₄ の無次元性能指数 ZT-温度変化

2-1-2. 熱電材料の熱膨張係数の調整

本研究事業で開発した熱電材料の熱膨張係数を以下に示す。
いずれの材料も目標範囲内で目標を達成した。

温度域	Mn ₃ Al ₃ Si ₄	MnSi _{1.74}	Mn _{0.67} Fe _{0.33} Si _{1.74}
50-100	11.4E-06	9.41E-06	8.82E-06
100-150		10.2E-06	9.46E-06
150-200		10.7E-06	9.89E-06
200-250	12.2E-06	10.6E-06	10.1E-06
250-300		10.8E-06	10.2E-06
300-350		10.9E-06	10.4E-06
350-400	12.8E-06	10.9E-06	10.6E-06
400-450		11.5E-06	11.0E-06
450-500		11.9E-06	11.5E-06
	<u>12.1E-06</u>	<u>10.8E-06</u>	<u>10.2E-06</u>

2-3. ガラス材料の最適化

2-3-1. 材料選定

化学的安定性の観点で ZnO を SnO で置換し、NBO（非架橋酸素）の分極率を制御することで安定性を制御可能にするため、Sn を添加した 4 成分系の [35P2O5-(55-y)ZnO-ySnO-10SiO2] をガラス材料として、選定した。

2-3-2. 熱膨張係数と転移温度の調整

SnO を添加した 4 成分系のリン酸塩ガラスを作製し、SnO 置換による熱的安定性への影響を調査した。その結果を図 2.3.2-1 に示す。SnO の含有量の増加とともにガラス転移温度 T_g が高温化していることが判る。また熱膨張係数は 7~8×10⁻⁶/K と 3 成分系ガラスよりも改善されている。これは ZnO と SnO の結合強度が異なることで、高温での膨張特性に差異が生じたためと考えられる。以上から、4 成分系ガラスにおいても熱的特性を満たす事が明確で、かつガラス転移温度 T_g および熱膨張係数も目標範囲内で目標を達成した。

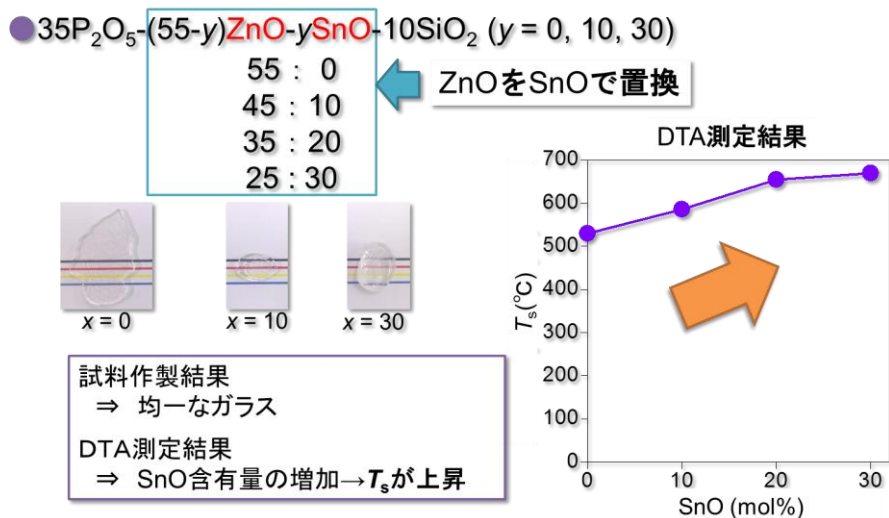


図 2.3.2-1 SnO 置換量による熱的安定性

2-4. 多層熱電デバイスの試作と性能評価

2-4-1. 多層熱電デバイスの設計

p 型および n 型熱電材料とガラス材料の多積層構造体の一体焼結に関して、剥離や割れ等の問題もなく焼結可能にする目的で、シミュレーション設計をベースに、熱電材料の層間を振った積層試料を作製し、焼結挙動と出力特性を評価した。

(1) 多積層熱電デバイスの作製工程と条件

焼結性を考慮し、多積層熱電デバイス試料は、熱電材料の層間厚みによる焼結挙動を明確にするため、① $100\ \mu\text{m}$ ② $500\ \mu\text{m}$ ③ $1000\ \mu\text{m}$ の 3 種類を準備し、焼結試料の断面組織を SEM 観察するとともに、出力特性（発電量）を確認した。多層熱電デバイスを作製する工程と条件を図 2.4.1-1 に示す。作製された焼結体の断面観察 SEM 写真を図 2.4.1-2 に示す。

スクリーン印刷で形成したガラス層は、軟化しすぎて消失することもなく均一な層として形成されていることが判る、また熱電材料も剥離やマイクロクラック等の不具合もなく、きれいに一体焼結が可能であることが判った。また図 2.4.1-3 に示す焼結体の密度をみると、pn 層間距離が $500\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜領域で、緻密性が劣ることが判った。このことから、層間 $500\ \mu\text{m}$ を基本とした。

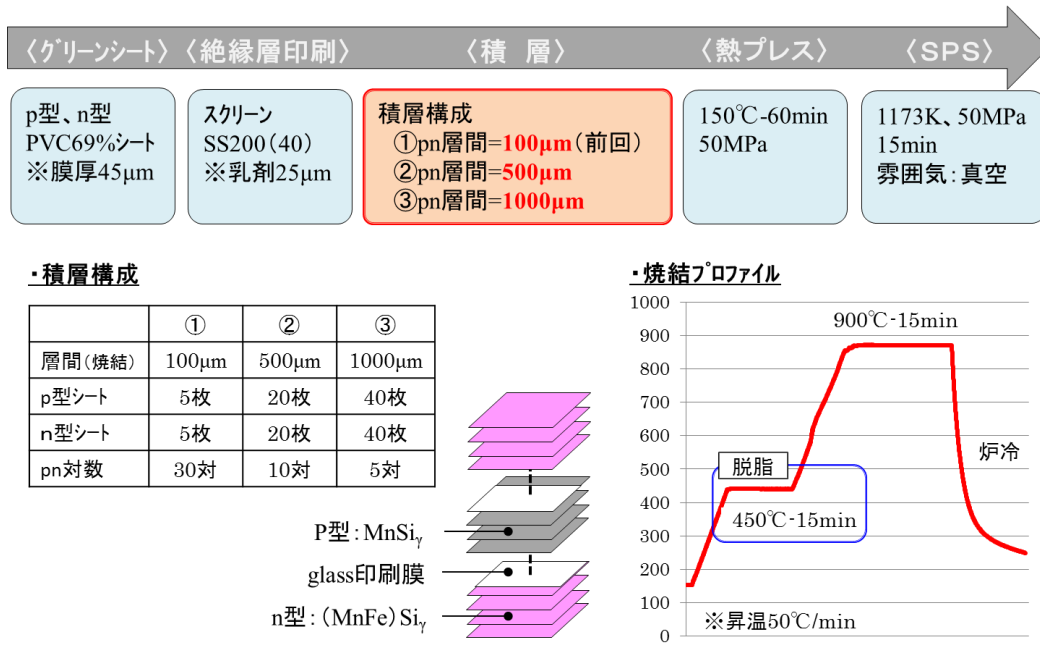


図 2.4.1-1 作製工程と作製条件

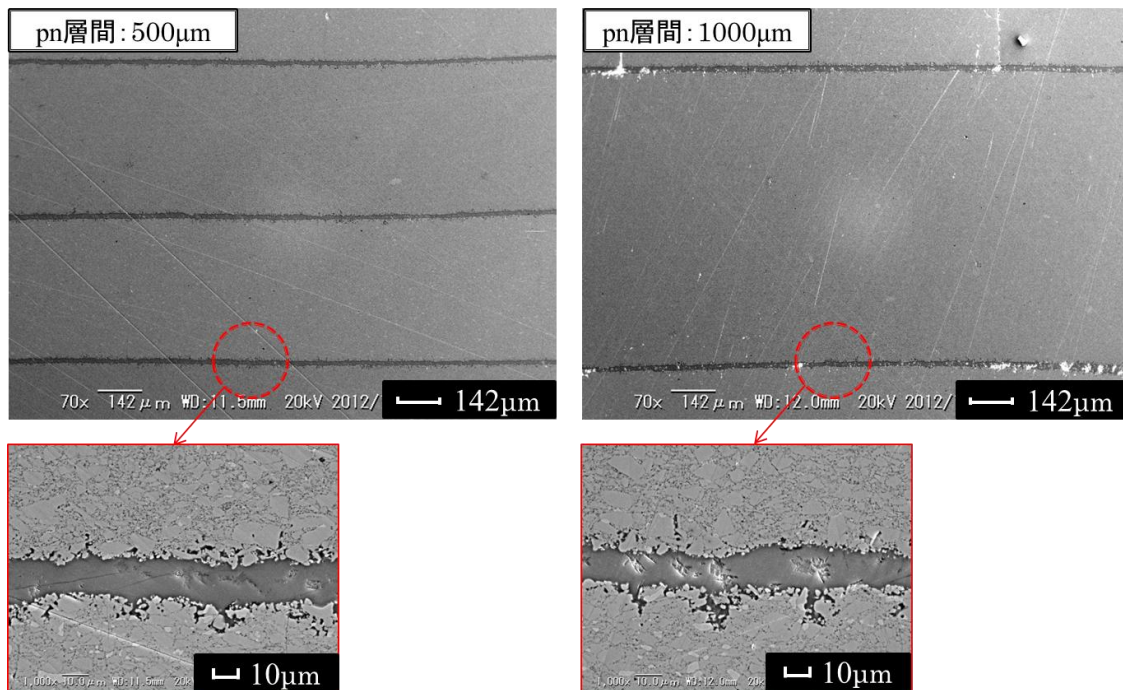


図 2.4.1-2 多層熱電デバイスの焼結断面 SEM 写真

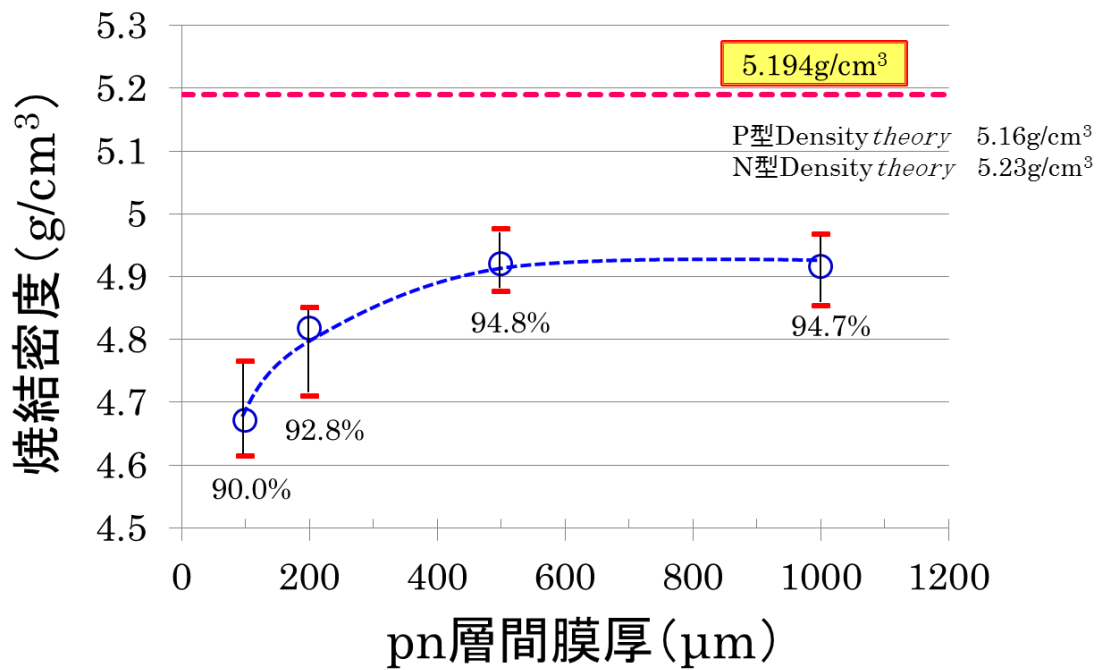


図 2.4.1-3 多層熱電デバイス焼結体の焼結密度

(2) 多層熱電デバイスの出力特性

作製された多層熱電デバイスの外観を図 2.4.1-5 に示す。その試料の出力特性は、図 2.4.1-4 に示す出力特性評価装置を用い評価した。その結果を図 2.4.1-6 に示す。

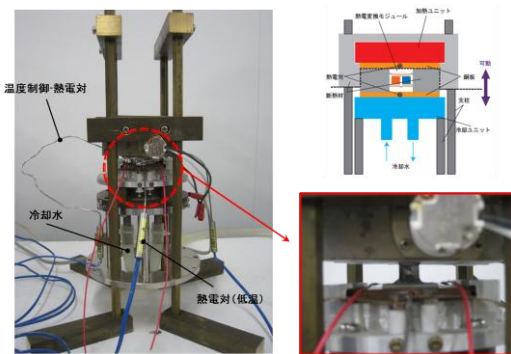


図 2.4.1-4 出力特性評価装置外観

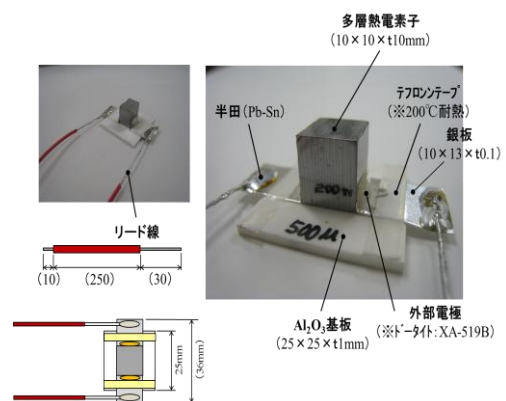


図 2.4.1-5 熱電デバイス外観

○試作モジュール出力特性(※層間500μm)

試作モジュール寸法

W9.46×D9.98×t9.93mm、pn10対

※素子抵抗≒45Ω

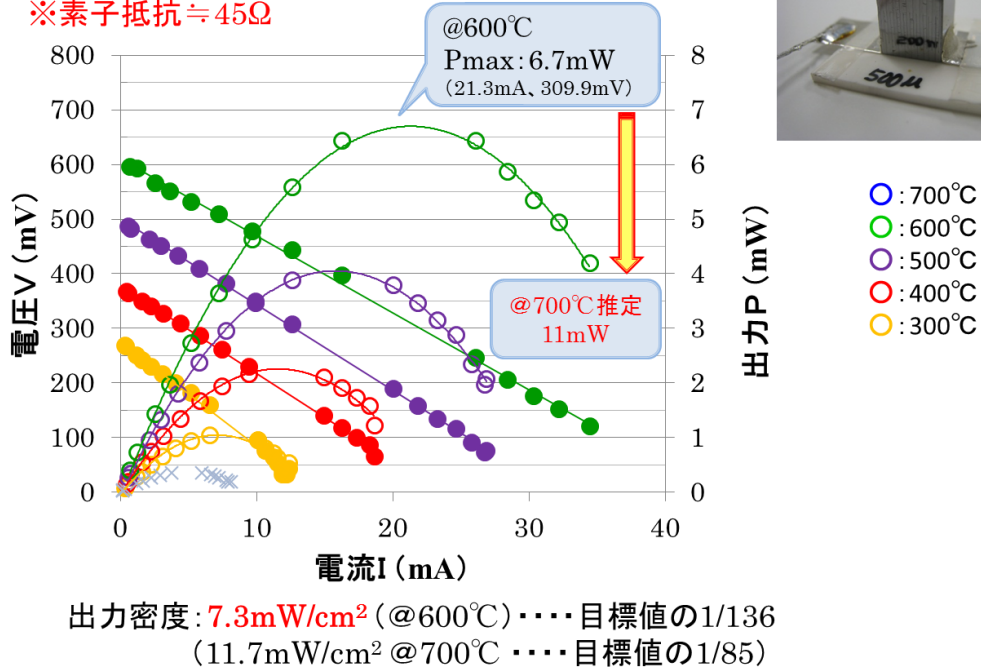


図 2.4.1-6 多層熱電デバイスの出力特性 (発電量)

多層熱電デバイスの上下端に温度差 ΔT (※ $\Delta T=300\sim 700^{\circ}\text{C}$) が与えられると、きちんと動作して出力する (発電する) ことが確認された。しかしながら、目標とする出力密度 $1\text{W}/\text{cm}^2$ には程遠く、目標値の $1/85\sim 1/136$ の値である。使用した熱電材料のゼーベック係数 (p 型= $240\mu\text{V}/\text{K}$ 、n 型= $150\mu\text{V}/\text{K}$) と対数、温度差から計算される開放電圧は約 2.5V なのに対し、実測値は $\text{Max}0.6\text{V}$ 程度で 25% して出ていない。これが出力密度が低い主な原因と考えられる。

その原因となる要素として、①p 型と n 型の重なり有効長の最適化、②pn 直接接合による接触抵抗の増大 が考えられ、それらについて検討を実施した。

(3) p/n の重なり有効長の最適化

2-4-1(2)項で出力特性を確認した多層熱電デバイスの有効長設計は、 $L=5.0\text{mm}$ である。有効長による効果を明確にするため、 1.5 倍大きくした有効長 7.5mm の多層熱電デバイスを作製し、同様に 2-4-1(2)項と同様に出力特性を評価した。その結果を図 2.4.1-7 に示す。有効長の増加分である 1.5 倍、出力密度が向上し、2-4-1(2)項で確認された

11.7mW/cm²に対し約150%となる17.3mW/cm²を確認した。しかしながら目標の約1/56の値である。限りなく有効長を長く出来れば更に性能向上が期待できる。

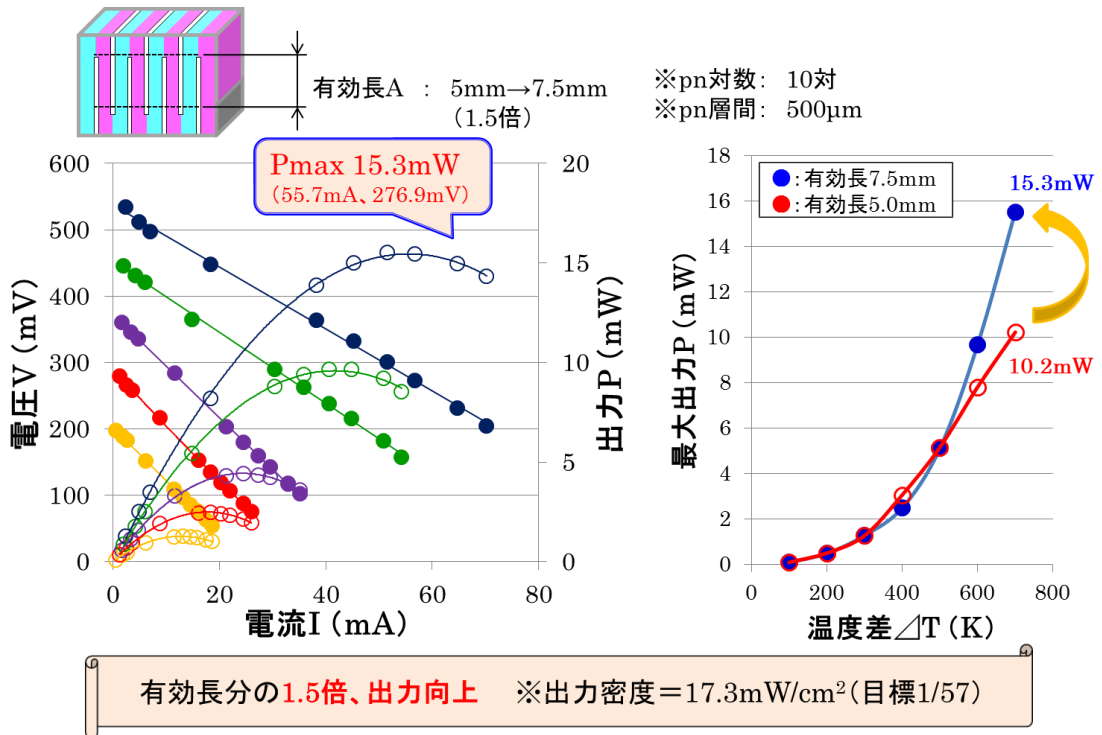
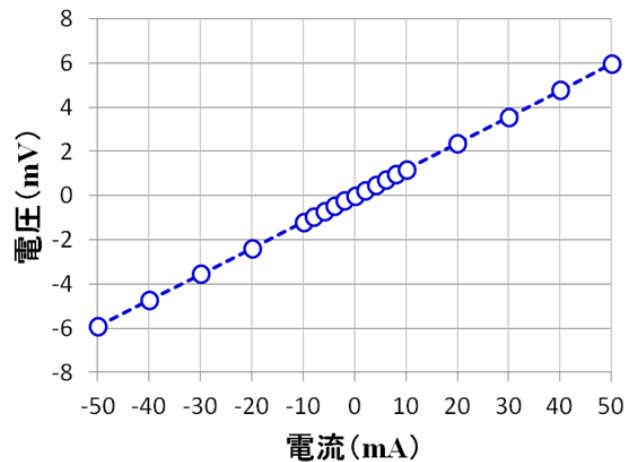


図 2.4.1-7 有効長を変更した多層熱電デバイスの出力特性

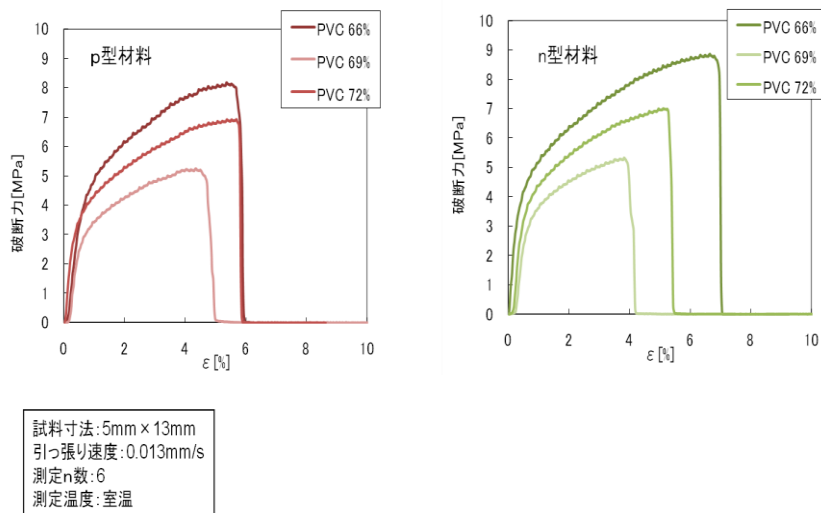
(4) p/n 接合部の接触抵抗

p型およびn型熱電材料をSPS焼結で直接接合させた試料を作製し、接合部のオーミック性を確認した。きれいなオーミック接合をしており、接触抵抗の影響は少ないと考えられる。



2-4-2. シート工程の最適化

シート強度に影響する充填性の向上と脱脂性改善の高 PVC 化、タック性抑制の可塑剤比率低減の目的で、スラリーの分散条件と可塑剤比率を検討し、スラリー作製条件の最適化を実施した。スラリー組成は、永田らが報告しているアルミナスラリー組成¹⁾を参考にした。目標であるシート強度 100gf/cm² 以上を達成している。



2-4-3. 試作と性能評価

多層熱電デバイス評価用のエンジンベンチ評価システムにおける熱効率を向上させる目的で、熱交換機の検討を実施し、熱電デバイス上下端の温度差 ΔT を向上させた。またそれらを用いてエンジンベンチ評価系での発電試験を実施した。

(1) 発電評価結果

図 2.4.3.1-9 に各運転条件における、デバイスの発電特性を示す。運転条件が高負荷となり、デバイス内の温度差が大きくなるにつれて発電量が増加した。なお水冷板と熱交換器をボルト固定したため、評価中を通じて水冷板、熱交換器、熱電デバイスが相互にズレることはなかった。

図 2.4.3.1-10 にラボで事前に測定された結果（発電量、開放電圧）との比較を示す。概ね事前評価の結果と同等となり、エンジン排気熱を利用した熱電発電を実施することができた。

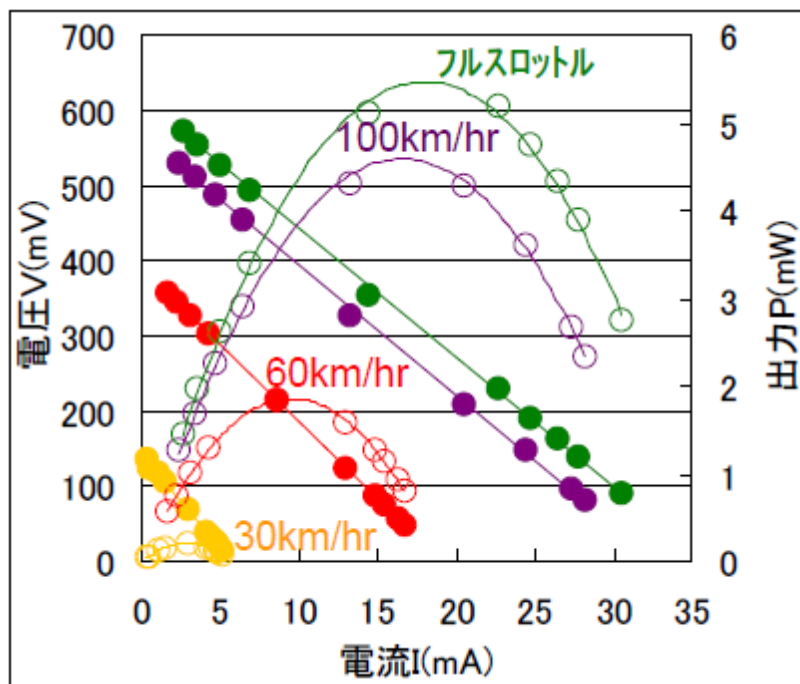


図 2.4.3.1-9 多層熱電デバイスの発電特性

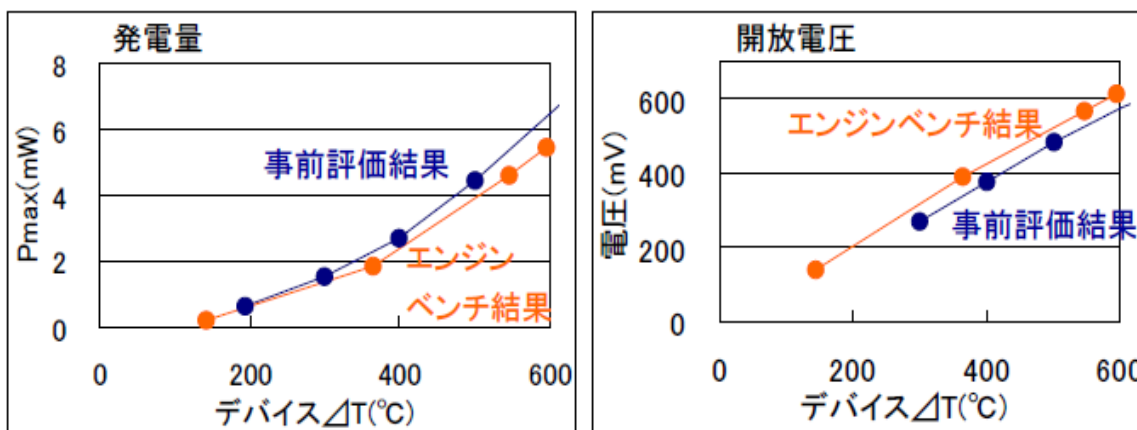


図 2.4.3.1-10 エンジンベンチでの評価結果とラボ事前評価との比較

2-5. 参考・引用文献

- [1] 永田公一，“貧溶媒比率がアルミナ懸濁液のレオロジー特性とグリーンシート特性に及ぼす影響”，紛体工学会誌，Vol.46，No.10，pp.755-762（2009）

第3章 事業化体制と研究開発後の事業化展開

3-1. 研究開発後の課題

熱電素子は、主に金属間化合物を用いた研究が多く、ホットプレスや放電プラズマ焼結（SPS）といった加圧焼結技術を使わざるを得なく、p型とn型を交互に積層してデバイスを作製するアイデアはあったものの実用化は難しいとされてきた。

本研究では、H22.8～H25.2の3年間、金属間化合物であるMnSi γ やMg₂Siなどのシリサイド系の金属間化合物を用いて、積層セラミックコンデンサの製法を応用しながら、①熱電材料の性能向上、②積層プロセス（工法）、③デバイス性能の課題に対して研究に取り組んで世界で初めて、シリサイド系熱電材料での多積層熱電デバイスの開発に成功した。

しかしながら、以下技術的課題を解決する必要がある。

①デバイス出力密度の向上

本研究期間で、発電動作を確認し、出力が得られることが確認されたが、目標とする1W/cm²には到達できていない。主な要因は使用する熱電材料のゼーベック係数とpn対数、温度差から計算される開放電圧の約3分の1しか実際は電圧が発生していないことによる。この原因究明と対策は、継続して研究開発を邁進する。

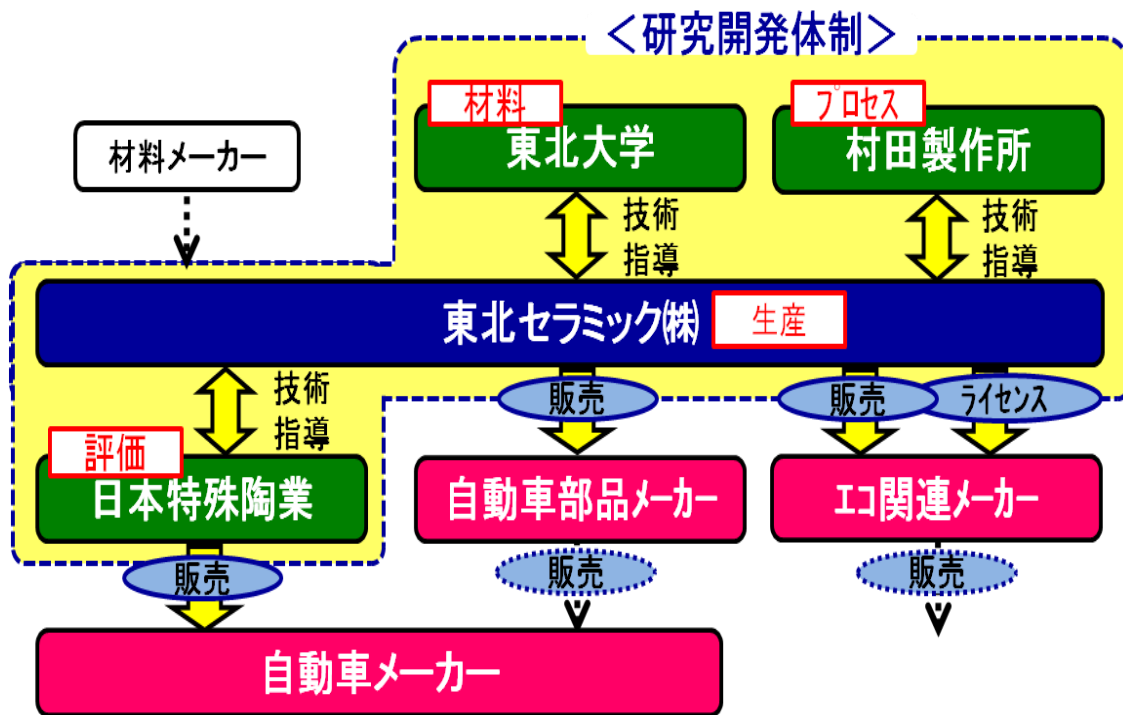
②デバイスの信頼性

熱的耐久性、耐湿性等の環境に対する信頼性についての検証が充分でなく、信頼性評価を継続する。

しかし、評価時間は短いながら、性能劣化の劣化割合は±5%以内であり、良好である。

- ・耐久性：目標1000回に対し、現在100回まで確認（※1/10）
- ・耐湿度：目標10000hrに対し、現在1000hrまで確認（※1/10）

3-2. 事業化体制



3-3. 事業化開発計画

	1年目 H25	2年目 H26	3年目 H27	4年目 H28	5年目 H29	6年以降 H30以降
出力	150W		500W			1KW
コスト	200円/W 目標		60円/W 目処			60円/W 実現
耐久性			10万キロ 10年 目処			10万キロ 10年 実現