

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「プレーナ型スケーラブル熱電発電
機構の実証と展開」

研究終了報告書

研究期間 2019年4月～2022年3月

研究代表者: 渡邊孝信
(早稲田大学理工学術院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

2015～2018 年度に実施した CREST プロジェクト前半フェーズ(JPMJCR15Q7)において、研究代表者・渡邊らが発明した「プレーナ型シリコン (Si) 熱電デバイス」の実証研究に取り組むとともに、この新アーキテクチャを、研究分担者・藤ヶ谷が開発したカーボンナノチューブ(CNT) 熱電シート材料、ならびに研究分担者・黒澤が開発した IV 族混晶薄膜に適用する研究に取り組んだ。

Si 熱電デバイスについては、研究代表者・渡邊グループで有限要素法シミュレーションを重ね、採用したデザイン・ルールの中で最も熱電性能を発揮する高密度集積モジュール構造を決定した。2020 年前半にはフォトリソグラフィ用マスクを完成させ、産業技術総合研究所スーパークリーンルーム施設において先端半導体プロセスによる試作を開始した。これと並行して、外部の熱源からデバイス内の局所領域に熱を伝えるヒートガイド用の金属配線層の形成プロセスを確立し、小規模の熱電発電デバイスの試作で所望の発電性能が得られることを確認した。また、研究分担者・鎌倉グループにおいて Si 結晶中のフォノン・ドラッグ機構を再現するモンテカルロシミュレータを開発し、Si ナノワイヤ中のフォノン輸送機構を解析した。滑らかな表面ラフネスを持つ Si ワイヤでは、幅を狭めることで、ゼーベック係数のフォノン・ドラッグ成分を保持しつつ、熱伝導率を低下させることが可能であることが示された。

CNTシートを使った熱電デバイス開発は、渡邊グループと藤ヶ谷グループの共同で進めた。渡邊グループでシミュレーションによる基本的な設計を行い、藤ヶ谷グループでデバイスの試作を行った。CNT配向を制御した不織布シートでシート面内方向に大きな温度勾配を付けることに成功し、配向制御しない従来のシートより顕著に高い発電密度が得られることを実証した。

IV 族混晶薄膜に関しては、高 Si 組成の $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ 薄膜(n 型)および $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜(p 型)で、研究分担者・黒澤がさがけプロジェクト(JPMJPR15R2)で記録した性能をさらに上回る試料を見出した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 熱電デバイスの試作も渡邊グループと黒澤グループの共同で進め、微細化・高集積化により発電密度が向上することを実証した。

また、熱電デバイスの社会実装形態の検討として、研究分担者・鎌倉グループが放射冷却による環境発電実験を実施した。夜間放射冷却に加え、昼間の太陽光放射加熱によっても温度差が生じ、得られた電力でセンシングデータの無線送信に成功した。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. 高パワーファクターIV 族混晶薄膜の実現

概要:様々な組成の IV 族混晶薄膜を探索し、n 型、p 型薄膜ともに、従来のゲルマニウムスズの性能を上回る試料を見出した。高 Si 組成の $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ 薄膜(n 型)および $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜(p 型)において、ゼーベック係数増大による高パワーファクターが得られた。n 型 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ 薄膜ではナノドットの含有による量子閉じ込め効果により、一方の p 型 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜では p 型不純物である Ga の固溶限を超える高濃度ドーピングを実現したことにより、電子状態密度分布が急峻化しゼーベック係数が増大したと考えられる。

2. カーボンナノチューブの n 型大気安定化機構の解明

概要:独自に見出していたベンズイミダゾール誘導体のドーピングによるカーボンナノチューブの大気安定 n 型化において、その大気安定化のメカニズムがドーパント分子による表面被覆によることを吸着等温測定から突き止めた。これまで数例しか報告されていないカーボンナノチューブの n 型大気安定化においてはじめてメカニズムを明らかにし、材料設計指針を示した。

3. 非弾性 X 線散乱による低エネルギー局在フォノンモードの発見

概要:放射光非弾性 X 線散乱を用いてバルク SiGe 混晶のフォノン分散を観測し、これまで知られていなかった、およそ 13meV の低エネルギーの局在フォノンモードを発見した。SiGe 分子動力学シミュレーションの結果、単純な Stillinger-Weber 型の相互作用モデルでこの局在フォノンモードを再現できることが判明した。この局在モードは熱伝導を担う音響フォノンモードと同じエネルギー領域に生じており、SiGe 混晶の低い熱伝導率と関係している可能性が考えられる。

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

1. カーボンナノチューブ不織布シートを用いた平面型熱電デバイスの実現

概要:カーボンナノチューブの配向を制御した不織布シートを開発し、面内方向の熱伝導率を抑えて厚さ方向の熱伝導率を増加させることに成功した。これによりシートの面内方向に大きな温度勾配を付けることが可能となった。この CNT 配向を制御した不織布シートを用いて平面型熱電デバイスを作製したところ、配向制御しない従来のシートより顕著に高い発電密度を実現した。この成果に基づいて、三菱ケミカル株式会社とフレキシブル熱電デバイスの実用化研究を 2021 年度からスタートした。

2. 金属/絶縁体界面の熱抵抗がLSI動作温度上昇に与える影響の解明

概要:国際デバイスおよびシステムロードマップの予測によれば、電流密度の増加に伴う大量のジュール熱の発生が、将来の集積回路の性能と信頼性に深刻な影響を与えると考えられている。本研究ではこれまで注目されなかった金属/絶縁体界面の熱抵抗を詳しく解析し、界面熱抵抗が大きい場合には最先端のLSI内で数 100°Cもの温度上昇が起こりうることを明らかにした。界面熱抵抗を下げるプロセスの制御が、将来の集積回路における熱マネジメントで重要になることを示した。

3. 放射加熱・放射冷却を利用した環境発電実験

概要:屋外での放射加熱・放射冷却によって生ずる温度差を利用した環境発電 IoT 実験を実施した。黒色塗装を施して放射率を高めたアルミ板を空に向け、裏側に接触させた熱電素子の出力を 3.3 V まで昇圧し、無線送信機 (LoRa) および温湿度センサを駆動した。夜間晴天時に生ずる放射冷却現象でデータ無線送信を行うため必要な電力を収穫できることを確認した。2021 年度から、大阪府枚方市が主催する地域課題解決プロジェクト「ひらかたアイデアソン・ハッカソンプロジェクト」の枠組みを利用し、熱電環境発電技術をスマート農業に応用する研究がスタートした。

< 代表的な論文 >

1. R. Yamaguchi, T. Ishii, M. Matsumoto, B. Angana, N. Tanaka, K. Oda, M. Tomita, T. Watanabe, T. Fujigaya, "Thermal Deposition Method for p-n Patterning of Carbon Nanotube Sheets for Planar-type Thermoelectric Generator," *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 9, p.12188 (2021).

概要:p 型および n 型領域が高精度に交互に繰り返された単層カーボンナノチューブシートを開発した。従来の溶液ドーピング法では横方向への分子拡散が大きいいため、本研究ではマスクを用いた熱蒸着法によるドライプロセスでパターニングを行った。ベンズイミダゾール誘導体を n 型ドーパントとして用い p 型単層カーボンナノチューブシートにドーブした。p-n ユニット 4 つからなる平面型熱電シートを試作し、25°C で 60 nW cm^{-2} の発電性能が実現された。

2. Y. Peng, L. Miao, J. Gao, C. Liu, M. Kurosawa, O. Nakatsuka, and S. Zaima, "Realizing High Thermoelectric Performance at Ambient Temperature by Ternary Alloying in Polycrystalline $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ Thin Films with Boron Ion Implantation," *Scientific Reports*, Vol.

9, No.1, pp.14342-1~9 (2019).

概要:ホウ素を注入した $\text{Si}_{0.864}\text{Ge}_{0.108}\text{Sn}_{0.028}$ 三元合金薄膜に短時間高速急冷アニールを施すことで熱電性能が大幅に向上し、室温で $11.3 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ という高いパワーファクターを実現した。Sn の導入により導電性が大幅に改善された上、ゼーベック係数も向上することが明らかとなった。 $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ 三元合金膜はシリコン集積回路技術と親和性が高く、稀少性および毒性の問題もない。常温付近で高い熱電性能を示す IV 族混晶薄膜は、シリコンをベースとしたウェアラブル・デバイスの実現に道を開くキー・マテリアルとなると期待される。

3. Takanobu Watanabe, Motohiro Tomita, Tianzhuo Zhan, Keisuke Shima, Yuya Himeda, Ryo Yamato, Takashi Matsukawa, Takeo Matsuki, “Cavity-Free Micro Thermoelectric Energy Harvester with Si Nanowires,” ECS Transactions, Vol. 89, pp.95-110 (2019).

概要:本プロジェクトで提案する、シリコン製平面型マイクロ熱電発電デバイスについて詳しく解説した。この熱電デバイスは、基板表面に局所的に熱流を注入した際に、注入口付近のサブミクロンオーダーの領域に形成される急峻な温度勾配を利用して駆動する。このため熱電変換材料の下に空洞を設ける必要がない。単位面積あたりの発電量は微細化によって向上し、単段の試作デバイスを用いた実験で、わずか 5K の温度差で $10 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ オーダーの発電が可能であることが示された。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 渡邊グループ

研究代表者: 渡邊 孝信 (早稲田大学理工学術院 教授)

研究項目

- ・集積化 Si ナノワイヤ熱電モジュールの開発
- ・ナノスケール局所熱電物性評価
- ・IV 族混晶デバイス用プロセス技術の開発
- ・変換効率の定式化
- ・プレーナ型熱電発電デバイスの社会実装形態の検討

② 鎌倉グループ

主たる共同研究者: 鎌倉 良成 (大阪工業大学情報科学部 特任教授)

研究項目

- ・フォノン・ドラッグモンテカルロシミュレーション
- ・変換効率の定式化
- ・プレーナ型熱電発電デバイスの社会実装形態の検討

③ 藤ヶ谷グループ

主たる共同研究者: 藤ヶ谷 剛彦 (九州大学工学研究院 教授)

研究項目

- ・CNT シート伝導異方性制御技術の確立
- ・パターンドーピング法の開発
- ・CNT シート熱電デバイスの最適設計
- ・CNT シート熱電デバイスの試作

④ 黒澤グループ

主たる共同研究者: 黒澤 昌志 (名古屋大学大学院工学研究科 講師)

研究項目

- ・IV 族混晶半導体熱電材料の探索
- ・IV 族混晶デバイス用プロセス技術の開発
- ・IV 族混晶熱電デバイスの発電性能評価

(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

研究代表者・渡邊が所長を務める早稲田大学のプロジェクト研究所「アンビエントロニクス研究所」が前半フェーズ(JPMJCR15Q7)で発足し、「微小エネルギー」複合領域のさきがけ研究者、CREST 研究代表者、研究分担者をはじめ、建築工学や情報通信分野の専門家も参加する融合領域が形成された。2020 年度からは、マルチ環境発電材料・デバイスに関する国際研究事業(日本学術振興会研究拠点形成事業 A 先端拠点形成型採択、代表:成田史生・東北大学教授)がスタートし、東北大学、早稲田大学アンビエントロニクス研究所、英・マンチェスター大学、英・チェスター大学、英・アストン大学、中国・清華大学、中国・西安交通大学の間で共同研究と若手研究者、大学院生同士の国際交流を推進した。2021 年度には、九州工業大学・環境エネルギー融合研究センター(i-ENERON、代表:宮崎 康次・九州工業大学教授)と早稲田大学アンビエントロニクス研究所の間で包括連携協定を締結し、研究・社会連携活動を推進していくこととなった。

CNT 熱電シートを用いたフレキシブル熱電発電デバイスの開発と社会実装実験を目的として、三菱ケミカル株式会社と九州大学、早稲田大学の3者間で共同研究契約を締結し、2021

年度から実働を開始した。フレキシブル CNT 熱電シート of 材料、プレーナ型熱電モジュール設計、および製造プロセスを開発し、フレキシブル熱電モジュールの活用方法について実証試験を通じて明らかにしていく。