

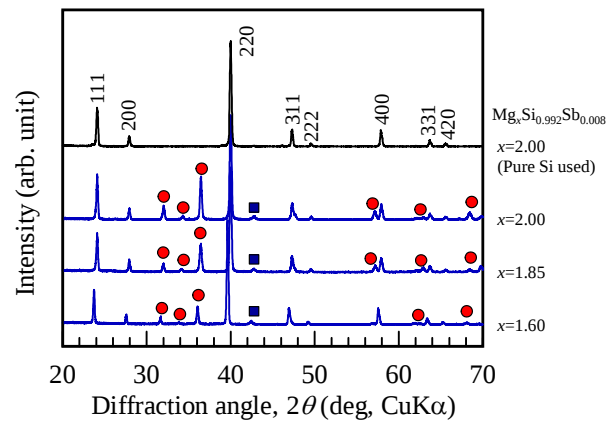
研究成果報告書

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |                                    |         |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|------------------------------------|---------|
| 研 究 題 目                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     | 廃シリコンスラッジを用いたシリサイド系熱電変換材料作製プロセスの開発 | 実 施 年 度 |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |                                    | 28 年度   |
| 代 表 研 究 者                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 所 属 | 島根大学 総合理工学研究科                      |         |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 氏 名 | 北川 裕之                              | 印       |
| 1. 研究の目的・背景                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |                                    |         |
| <p>熱電変換は、ゼーベック効果を利用した温度差発電とペルチェ効果を利用した電子冷却の総称であり、クリーンなエネルギー変換方式として注目されている。熱電変換に適した材料は、大きなゼーベック係数<math>S</math> (V/K)と小さな比抵抗<math>\rho</math> (<math>\Omega\text{m}</math>), 熱伝導率<math>\kappa</math> (W/Km)を持つ材料であり、エネルギー変換効率は無次元性能指数 <math>ZT=S^2/\rho\kappa \cdot T</math> (<math>T</math>:絶対温度)が大きいくほど良好となる。熱電変換の研究は盛んにおこなわれているが、実用化には材料の特性改善に加え、熱電素子の低コスト化など製造プロセスの改善が望まれている。<math>\text{Mg}_2\text{Si}</math> 系熱電材料は近年、特に注目を集めている中温域熱電変換材料である。同温度域で動作する <math>\text{PbTe}</math> 系材料と比較して、無毒性であること、軽量であること、希少金属を用いないことなど、実用化に有利な条件を多数備えており、活発な研究開発が進められている。</p> <p>本研究では、シリコンスラッジを原料とする <math>\text{Mg}_2\text{Si}</math> 系材料の簡便な製造プロセスを検討した。シリコンスラッジはシリコンウエハ切削時に生成される切りくずであり、発生したシリコンスラッジは、様々な不純物が混入しているものの、熱電変換材料には、通常、キャリア濃度の大きな半導体を用いられるため、不純物の電気伝導に与える影響が通常の半導体と比較して小さいこと、さらに、熱伝導率低減には、不純物が効果的な役割を果たすことから、低純度原料を用いても高性能材料が得られる可能性がある。</p> <p>廃シリコンスラッジを原料とする <math>\text{Mg}_2\text{Si}</math> 系材料については、過去にいくつかの研究例があるが、本研究では特に、スラッジ原料に特別な処理を施すことなく材料合成が出来る可能性を探った。具体的には、廃シリコンスラッジを原料とする <math>\text{Sb}</math>-ドーパ <math>\text{Mg}_2\text{Si}</math> 系材料を、固液反応法により簡便に作製する手法を検討した。</p> |     |                                    |         |

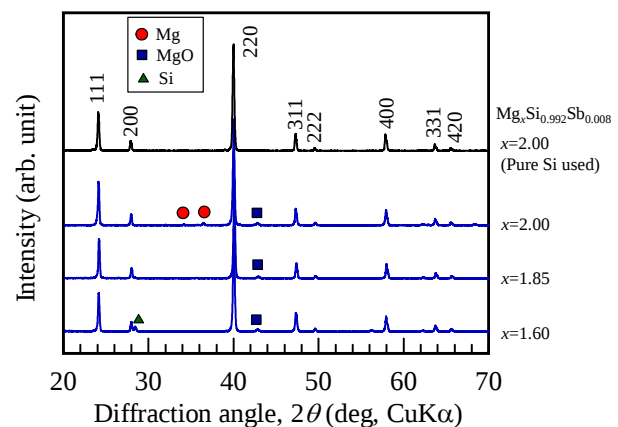
## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

本研究で用いたシリコンスラッジは、(株)新興製作所 津山事業部において排出されたものである。これに洗浄を施したものおよび無洗浄のものを原料として用いた。仕込み組成は、単相  $\text{Mg}_2\text{Si}$  系材料の作製条件検討のため  $\text{Mg}_x\text{Si}_{0.992}\text{Sb}_{0.008}$  ( $x=2.00\sim1.60$ )，キャリア濃度制御のため  $\text{Mg}_{1.85}\text{Si}_{1-y}\text{Sb}_y$  ( $y=0.008, 0.016, 0.04$ ) とした。これらの仕込み組成で秤量・混合した粉末を、固液反応法 (973 K, 1 h) により合成した後、75  $\mu\text{m}$  以下に粉砕・分級し、パルス通電焼結法 (1073 K, 10 min, 60 MPa) によって焼結した。固液反応後粉末に対して相の同定を行うため X 線回折測定を行い、焼結後試料に対して熱電物性を測定した。また、得られた熱電性能について純 Si を原料として作製された文献値と比較し、その性能を評価した。

Fig. 1 に固液反応法による  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の合成において、(a) 無洗浄シリコンスラッジを原料として用いた場合、(b) 洗浄シリコンスラッジを用いた場合の X 線回折図形を示す。無洗浄シリコンスラッジを原料として用いた場合は、仕込み組成を  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.992}\text{Sb}_{0.008}$  とした場合、多量の Mg が残留した。この残留 Mg 相は仕込み組成から Mg を  $\text{Mg}_{1.60}\text{Si}_{0.992}\text{Sb}_{0.008}$  まで減らしても残存し、消失することはなかった。一方、洗浄シリコンスラッジを用いた場合は、各仕込み組成において、無洗浄シリコンスラッジを用いた場合と比して残留 Mg 相が大幅に減少していることが認められる。仕込み組成を  $\text{Mg}:\text{Si}=1.85:1$  とすることでほぼ単相の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  粉末が得られることがわかった。 $\text{Mg}_{1.85}\text{Si}_{0.992}\text{Sb}_{0.008}$  組成においては、試料を複数個作製し、ほぼ単相の合成が再現性良く可能であることを確認した。また、スラッジ洗浄の有無によらず、少量



(a) 無洗浄スラッジを原料としたもの



(b) 洗浄スラッジを原料としたもの

Fig. 1 固液反応法により得られた  $\text{Mg}_2\text{Si}$  の X 線回折図形

の MgO 相が確認された。MgO 相は Mg<sub>2</sub>Si の熱電特性に影響を与えることが予想され、この除去は今後の課題である。以上、Mg<sub>2</sub>Si の原料としてシリコンスラッジを用いた場合、適切な洗浄を施し、仕込み組成を最適化することで、固液反応法によりほぼ単相の Mg<sub>2</sub>Si 合成が可能であることがわかった。

単相が得られた Mg<sub>1.85</sub>Si<sub>0.992</sub>Sb<sub>0.008</sub> に対して、Sb 濃度を Mg<sub>1.85</sub>Si<sub>1-y</sub>Sb<sub>y</sub> (y=0.008, 0.016, 0.04) と変化させた結果、キャリア濃度は y=0.008~0.04 の組成範囲において、2.5~14.4×10<sup>25</sup> m<sup>-3</sup> の範囲で制御できた。その結果、Mg<sub>1.85</sub>Si<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.04</sub> (キャリア濃度 14.4×10<sup>25</sup> m<sup>-3</sup>) において、大きな出力因子が得られたのと同時に熱伝導率が減少し、性能が向上した。Fig. 2 に Mg<sub>1.85</sub>Si<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.04</sub> 試料の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す。比較のため、純 Si を原料として作製されたほぼ同等のキャリア濃度 (12~18.5×10<sup>25</sup> m<sup>-3</sup>) を有する文献値 [1~2] の無次元性能指数 ZT の温度依存性を同時に示す。

Mg<sub>1.85</sub>Si<sub>0.96</sub>Sb<sub>0.04</sub> 試料の最大 ZT は 842 K において 0.66 であった。この値は純 Si を原料とした文献値と比べ、同等もしくはそれ以上である。以上のことから、シリコンスラッジに洗浄を施し、仕込み組成を工夫することで、純 Si を原料として作製されたものとはほぼ同等な性能を有する材料が得られることがわかった。

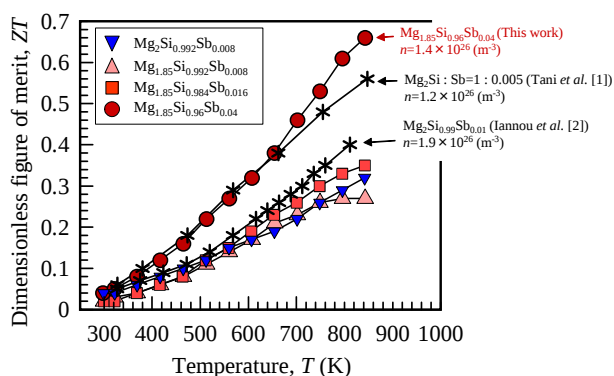


Fig. 2 固液反応法により得られた Mg<sub>2</sub>Si の X 線回折図形

[1] Tani *et al.*, Intermetallics 15 (2007) 1202.

[2] Ioannou *et al.*, J. Electron. Mater., 42 (2013) 1827.

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

消耗品に関しては、粉碎容器、焼結用型など、当初予定していた物品を購入した他、必要が生じたため研磨用消耗品、物性計測用消耗品を購入した。この差額は、学会出張および調査旅費を他の経費で補填し、不使用とすることで対応した。借料損料としては、当初予定通り熱物性測定のための島根県産業技術センター設備使用料として使用した。資料費、印刷費、謝金は当初予定に計上しておらず、また、使用実績もない。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

上記 2. で述べたように、シリコンスラッジを原料とする  $\text{Mg}_2\text{Si}$  合成において、スラッジに適切な洗浄を施し、仕込み組成を工夫することで、ほぼ単相の  $\text{Mg}_2\text{Si}$  が作製できること、Sb ドーピングによりキャリア濃度を制御できることを示した。その熱電特性は、試薬シリコンを用いたものと同レベルにまで高めることが可能であることがわかった。

しかしながら、スラッジ原料を用いた場合は、安定した熱電性能が得られるのか、スラッジの種類が変化したときにも再現良く合成が可能かという問題があり、この検証が最優先検討課題として挙げられる。さらに、シリコンスラッジを原料とする  $\text{Mg}_2\text{Si}$  は若干の  $\text{MgO}$  および不純物を含むことから、電気抵抗率は純シリコンを用いて合成したものと比してやや高く、また、本論では触れなかったが、機械的強度にやや劣るという問題点がある。これらは、スラッジ原料に限らず、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  系材料が有する問題であるものの、今後検討が必要である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

本研究期間内に下記の学会発表を行った。現在、得られた成果をまとめ、学術雑誌への投稿を準備中である。

1. 高本 淳志（指導学生）, "廃シリコンスラッジを用いた  $\text{Mg}_2\text{Si}$  系材料の作製と熱電特性", 日本金属学会 日本鉄鋼協会 中国四国支部 第 35 回若手フォーラム, ピュアリティまきび (岡山市) 12 月 20 日 (2016).
2. 高本 淳志（指導学生）, 北垣 満菜実（指導学生）, 北川 裕之, 磯田 幸宏, "廃シリコンスラッジを用いた  $\text{Mg}_2\text{Si}$  系材料の作製と熱電特性", 粉体粉末冶金協会 平成 28 年度秋季大会 (第 118 回講演大会), 東北大学 (仙台市) 11 月 9-11 日 (2016).
3. 高本 淳志（指導学生）, 北垣 満菜実（指導学生）, 北川 裕之, 磯田 幸宏, "廃シリコンスラッジを用いた  $\text{Mg}_2\text{Si}$  系熱電変換材料の作製プロセスの検討", 日本金属学会 中国四国支部 金属第 56 回・鉄鋼第 59 回中国四国支部講演大会, 島根大学(松江市)8月 22-23 日 (2016).