

# 排熱有効利用システムに向けた熱電と蓄電のデバイス融合

出 浦 桃 子<sup>\*1</sup> 引 間 和 浩<sup>\*2</sup>

**Integration of Thermoelectric and Electrical Storage Devices  
for Waste Heat Utilization System**

Momoko DEURA<sup>\*1</sup> and Kazuhiro HIKIMA<sup>\*2</sup>

We have aimed the integration of thermoelectric devices and energy storage devices to realize a waste heat utilization system. For the thermoelectric devices based on nitride semiconductors, we developed epitaxial growth technology. High-quality InGaN films with a whole range of the In content and an InAlN film without phase separation were grown. Seebeck coefficient and electrical conductivity of such InGaN and InAlN films were evaluated. The process conditions for patterning of InGaN films and ohmic electrode formation on InGaN films can be applied to those of GaN. Furthermore, cathode composite sheets and solid electrolyte sheets were fabricated to miniaturize all-solid lithium-ion batteries. The all-solid battery was operated using the cathode composite sheets fabricated using the immersion method.  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolyte sheets with high ionic conductivity at room temperature were prepared using the solution-based method.

## 1. 背景・目的

生活のあらゆる場面で利用される半導体光・電子デバイスは、小型化・高性能化・高機能化・用途拡大にともない動作熱が急増している。これはデバイスの性能やエネルギー利用効率、周辺の機器や部材の寿命を低下させるため、深刻な課題になっている。現在はデバイス自身や放熱・冷却の高効率化が検討されているが、熱力学的に熱の発生は不可避である。そこで我々は、図1に示すように、光・電子デバイスからの排熱を電気に変換して2次電池に蓄電し光・電子デバイス駆動に再利用する「排熱エネルギー回生システム」を提案している。排熱を活用しエネルギー利用効率を向上させるだけでなく、直流交流変換が不要なため低損失であることから、エネルギー・環境問題に貢献できる。さらに、停電などの非常時にも光・電子デバイスを利用可能にする点で、災害対策にも貢献すると期待される。ここで、効率的なエネルギー輸送のため、また現行の光・電子デバイスのサイズやデザインを大きく変更させないためには、光・電子-熱電-蓄電のすべてのデバイスが同一基板上に一体集積され、モジュール化されていることが望ましい。

そのために、光・電子デバイスとの親和性や低環境負荷を鑑み、これまで光・電子デバイス材料として用いられてきた窒化物半導体を熱電デバイス材料としても採用する。青色・白色LEDや中耐圧・高周波パワーデバイスをはじめ、今後もさまざまな応用展開が期待される窒化物半導体光・電子デバイスと一体集積可能であるためには、熱電材料にも窒化物半導体を用いるのが最適である。一方、蓄電デバイスの2次電池は、液漏れによる光・電子デバイスや熱電デバイスの故障を防止する観点から、液体電解質を使用しないことが望ましいため、全固体リチウムイオン電池を採用する。

排熱有効利用システムの実現における最大の課題は、窒化物半導体デバイスとリチウムイオン電池の一体集積である。そこで本共同研究において、まず熱電デバイスと蓄電デバイスの融合に取り組むこととした。すなわち、熱電デバイスで生成した電力を蓄電デバイスに充電できることを実証し、提案する排熱有効利用システムを動作実証すること、および一体集積モジュールを実現するための課題を抽出すること、を目的とした。そのために、熱電デバイス

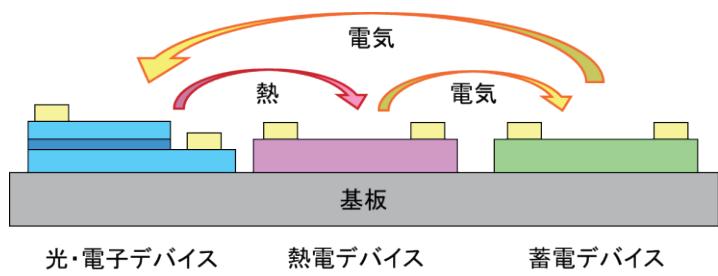


図1 排熱有効利用システムの概念図。

側では、窒化物半導体熱電薄膜の結晶成長・熱電特性評価および窒化物半導体熱電デバイスの作製に向けたプロセス検討に取り組んだ。一方、蓄電デバイス側では、全固体リチウムイオン電池の薄膜化に向けて、正極複合体層および固体電解質層の薄層化に取り組んだ。

## 2. 窒化物半導体熱電デバイスにおける検討

### ① 混晶熱電薄膜の結晶成長と熱電特性評価

窒化物半導体の熱電特性は、2000年頃から実験・計算ともに報告され<sup>(1,2)</sup>、デバイス作製の報告も見られるが<sup>(3)</sup>、詳細かつ正確な熱電特性の解明は不十分である（無次元熱電性能指数： $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 、 $S$ ：ゼーベック係数、 $\sigma$ ：電気伝導率、 $\kappa$ ：熱伝導率）。これまで熱電材料としてほとんど注目されてこなかったこと、また現状では異種基板上の薄膜成長が必須のため、高品質結晶の成長が困難、基板や下地層の影響を除去した正確な薄膜熱電特性の評価が困難、といったことが要因である。そこで本研究では、InGaN および InAlN の In 系 3 元混晶薄膜に着目した。熱電特性を系統的に解明するためには、さまざまな組成で高品質な結晶を得る必要がある。また、十分な熱電性能を得るために膜厚が大きいことが望ましい。特に高 In 組成域の In 系混晶の高品質結晶成長は一般に困難であるが、本研究では、InN 成長に有利な高周波プラズマ支援分子線エピタキシー (RF-MBE) を用いて<sup>(4,5)</sup>、100 nm 以上の混晶熱電薄膜の成長に取り組んだ。本研究では、すべて c 面サファイア基板上に GaN 層が 3 μm 程度成長されたものをテンプレート基板として用いた。

InGaN については、全 In 組成域 (In 組成 0~100%) での結晶成長に取り組んだ。成長温度、In・Ga フラックス、N<sub>2</sub> プラズマパワー、成長時間などの成長条件を制御することにより、図 2 の表面走査型電子顕微鏡 (SEM) 像に示すように、すべての In 組成において 200~300 nm 程度の膜厚でも表面平坦な InGaN 薄膜が得られた。また、単一配向・単一組成であり、結晶配向性も良好であった。ただし、中間組成域では平坦性や配向性がやや低下する傾向があり、中間組成混晶が熱力学的に不安定である非混和混晶系の性質を反映しているものと考えられる。



図 2 全 In 組成域 InGaN の表面 SEM 像。

得られた InGaN 薄膜の熱電特性として、ゼーベック係数および電気伝導率を評価した。図 3 に示すように、薄膜表面に In を付着させて簡単なオーミック電極を形成した。高 In 組成ほどゼーベック係数は低く電気伝導率は高い傾向が得られた。Ref. 3 の計算結果と比較すると傾向は一致したが、低 In 組成域では値に差が生じた。計算で考慮されていない点欠陥・転位や表面凹凸等の影響が考えられる。

一方、InAlN は 3 元混晶の中でもっとも成長が困難であるが、GaN と格子整合する In 組成 18%付近では他機関の知見も比較的多いことから<sup>(6)</sup>、本研究でも In 組成 20%程度の InAlN の成長に取り組んだ。GaN などの 2 元系材料や InGaN の成長では、III/V 比は 1 をわずかに超える程度が望ましく、GaN と InN の成長温度の間に InGaN の最適成長温度が存在するのが一般的である。しかし、この成長条件を InAlN に適用すると、相分離に起因する異常成長が発生した。InAlN の強い非混和度と、原料の Al の融点が成長温度よりも高いことに起因すると考えられるため、InN 成長温度よりも低温かつ III/V 比が 1 未満の条件で成長したところ、相分離を抑制した In 組成 25%程度の InAlN 薄膜が得られた。すなわち、他材料とは成長メカニズムが異なり、より高度な成長制御が必要であることが分かった。しかし、相分離が抑制された条件で膜厚を増加させたところクラックが発生した。結晶が柱状成長しており、結晶粒の融合時に引張応力が発生したと考えられる。相分離を抑制した薄膜のゼーベック係数は、Ref. 3 よりも大きかった。またクラックの影響は見られなかった。

### ② 热電デバイス作製検討

高品質薄膜が得られる InGaN 热電薄膜を热電デバイスに適用することとした。窒化物半導体光・電子デバイスでは、デバイス体積の大部分を GaN が占めるため、各プロセスは GaN 用に最適化されている。したがって、GaN との組成差が

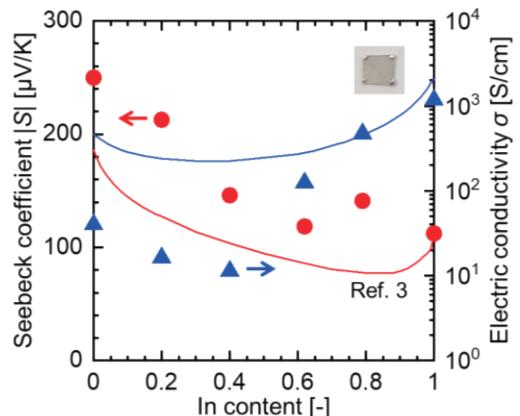


図 3 InGaN の熱電特性の In 組成依存性。  
図中の写真は電気伝導率評価用試料の表面像。

近いものと遠いものとして、In組成20%および80%のInGaNについて、作製プロセスのうちドライエッチングによるパターニングとオーミック電極形成を検討した。

一般にGaNのエッチングには、塩素ガスベースの誘導結合プラズマ反応性イオンエッチング(ICI-RIE)が用いられる。複数のエッチング条件でInGaN熱電薄膜をドライエッチングし直線パターンを形成したところ、いずれの条件でもInGaNが完全にエッチングされ、図4に示すように平滑なエッチング側壁を持つ明瞭なパターンが形成された。デバイス作製に問題ないエッチング速度が得られており、In組成が高い方がエッチング速度が低かった。ICI-RIEでは化学反応をともなうため、GaNから組成が離れるほど反応性が変化するためと考えられる。一方、GaNのオーミック電極に用いられるTi/Al電極を適用し、InGaN表面に電極パターンを形成した。成長温度より高い適切な温度での電極アニールによりコンタクト抵抗が十分に低下することが分かった。しかし測定中に測定値が不安定になる現象が見られた他、測定箇所ごとの値のばらつきも大きかった。これはInGaN薄膜中の酸素不純物などの影響が考えられる。デバイス構造については、In組成20%InGaNを用いた櫛歯型を想定しており、面内方向である櫛歯長手方向に温度差を発生させる構造を検討している。

### 3. 全固体リチウムイオン電池における検討

#### ①浸漬法による正極複合体層の薄層化

難燃性の無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン2次電池は、高い安全性を示すことから次世代電池として注目されている。熱電デバイスとの一体集積に向けて全固体電池の小型化が必要であり、そのためには各部材の薄層化が求められる。そのためのアプローチの1つに、正極複合体をシート化する手法がある。正極複合体シートの作製にあたっては、正極活性物質・導電助剤・バインダーに加えて固体電解質(SE)を均一に分散させて複合化するが、溶媒とバインダーの選定難易度が高いという課題がある。この問題を解決する複合化手法の一つとして浸漬法が提案されている<sup>(7,8)</sup>。浸漬法は、リチウムイオン電池(LIB)用の電極シートをSE溶液に浸漬して、溶媒を除去することでSEを析出させ、均一な電子・イオン伝導パスを形成する手法である。この手法は溶液を用いるためスケールアップが容易であるだけでなく、LIB用の電極シートを用いることから従来の製造設備を転用できる利点がある。そこで浸漬法により全固体電池用正極シートを作製して、全固体電池特性の評価を行った。

1 wt.%のLiNbO<sub>3</sub>-coated LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(NMC), Super C65(SC), ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を88:8:4 wt.%で混合して作製したシート電極を、80 °CのLi<sub>5.5</sub>PS<sub>4.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>溶液に10分間浸漬した。Li<sub>5.5</sub>PS<sub>4.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>溶液の溶媒には、エタノールとジメトキシエタンの混合溶媒(EtOH-DME, 20:80 vol.%)を用いた。

浸漬後、過剰な溶液を取り除いた後に180 °Cで減圧乾燥を一晩行い、750 MPaでプレスした。作製した正極複合体シートに対して、断面SEMのエネルギー分散型X線分光(EDX)観察と、動作温度60 °C・充放電レート0.05 Cでの充放電試験を行った。図5から分かるように、NMCの周りにLi<sub>5.5</sub>PS<sub>4.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>由來の硫黄が多く充填されていることが確認された。また、全固体電池を構築して充放電試験を行ったところ、図6に示すように、初回放電容量は102 mAh·g<sup>-1</sup>であり、全固体電池動作が確認された。すなわち、浸漬法により全固体電池用正極複合体シートが作製できた。ただし、10サイクル試験後の放電容量が1/5程度に低下した。

#### ②液相法を用いた固体電解質層の薄層化

全固体電池の小型化にあたって固体電解質層の薄層化も重要であるが、固体電解質シートのイオン伝導性の低さが課題である。そのため、よりイオン伝導性が高く、かつ膜厚の小さな固体電解質シートの作製が求められる。そこで本研究では、室温で高いイオン伝導性(最大5.5 mS·cm<sup>-1</sup>)が報告されている液相合成Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>(LGPS)固体電解質<sup>(9,10)</sup>を用いてシートを作製し、イオン伝導特性評価を行った。

Li<sub>2</sub>S・GeS<sub>2</sub>・P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>・Sをモル比5:1:1:10で秤量した後に乳鉢混合し、アセトニトリル・テトラヒドロフラン・エタノールを加えて攪拌した。得られた溶液を真空乾燥させて前駆体を得た。前駆体をArフロー管状炉で熱処理(550 °C, 8時間)を行ってLGPS固体電解質粉末を得た。N-メチル-2-ピロリドン(NMP)にPVDF-HFPバインダーを溶かしたもの

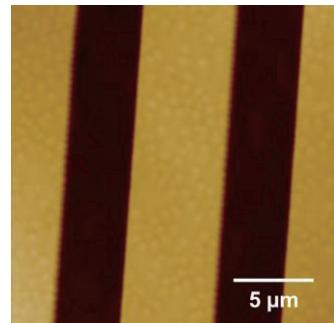


図4 直線パターンを形成したInGaN熱電薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)像。

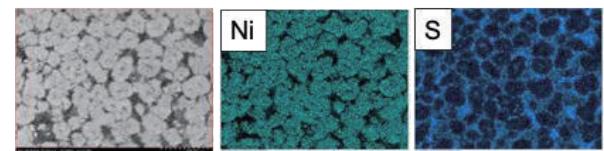


図5 正極複合体シートの断面SEM-EDX像。

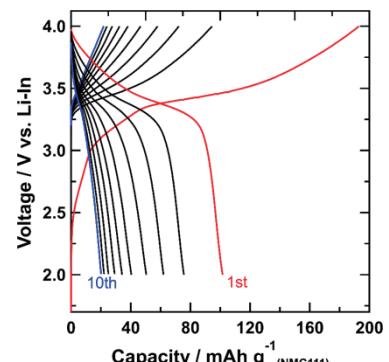


図6 作製した正極複合体シートを用いた全固体電池の充放電曲線。

LGPS:PVDF-HFP = 96:4 の重量比になるように LGPS 粉末に加えて、自転公転ミキサーを用いて 2000 rpm で 2 分間攪拌した。その後、NMP を加えて同条件での攪拌を繰り返し、固体電解質スラリーを調製した。得られたスラリーを基材上に広げ、アプリケーターを用いて塗工した。塗工したスラリーと基材を減圧乾燥して固体電解質シートを得た。作製した固体電解質シートの結晶構造を X 線回折 (XRD) によって評価した。また、一軸プレスした後に破断面の SEM 観察と EDX 分析を行った。図 7 に示すように、プレス後の固体電解質シートの膜厚は 45 μm 程度であった。また、LGPS に由来する元素と PVDF-HFP に由来する元素がそれぞれ一様に分布していたことから、本プロセスにより薄層 LGPS 固体電解質シートが作製できることが示された。作製した LGPS 固体電解質シートの室温でのイオン伝導性は  $4.3 \times 10^{-6}$  S·cm<sup>-1</sup> であり、LGPS 固体電解質粉体のイオン伝導性  $1.6 \times 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup> から 3 衡程度低下した。その要因として、(i) シート内への NMP 溶媒の残存、(ii) NMP 溶媒を用いたため LGPS 粒径の微細化による粒界抵抗の増大、(iii) バインダーの添加過多によるイオン伝導経路の遮断、などが考えられる。

#### 4.まとめと今後の展望

本研究では、排熱有効利用システムの実現に向けて、熱電デバイスと蓄電デバイスの融合のために、窒化物半導体混晶の結晶成長と熱電特性評価に取り組み、熱電デバイス作製に向けたプロセス検討を行った。InGaN については全 In 組成域での高品質薄膜の成長に成功し、ゼーベック係数と電気伝導率の In 組成依存性が評価できた。InAlN については相分離を抑制した均質薄膜の成長に成功した。また、InGaN 熱電薄膜のパターニングおよびオーミック電極形成は GaN 層の条件を転用できることを明らかにした。一方、全固体リチウムイオン電池の小型化に向けて、正極複合体層と固体電解質層の薄層化に取り組んだ。浸漬法により作製した正極複合体シートを用いた全固体電池が動作することを確認した。また、室温で高いイオン伝導性を持つ LGPS 固体電解質を液相法によりシート化することに成功した。

今後は、熱電デバイス側では、InAlN 混晶薄膜の高品質化を進めつつ、熱伝導率も含めた包括的な熱電特性解明に取り組む。また、オーミック電極形成プロセスを改善し、InGaN 薄膜を用いた熱電デバイスを作製・評価することで、全固体リチウムイオン電池との接続試験を行って、熱電変換された電力が蓄電デバイスに充電されることを実証する。さらに、熱電薄膜の性能向上にも取り組む。蓄電デバイス側では、正極複合体シートのサイクル安定性の原因究明と改善に取り組む。また、固体電解質シートのイオン伝導性を改善するため、作製プロセスを改善する。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご支援いただいた公益財団法人豊田理化学研究所と、薄膜熱電特性評価にご協力いただいた大阪大学の中村芳明教授・石部貴史講師に、深く感謝申し上げます。

#### REFERENCES

- 1) S. Yamaguchi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **82** (2003) 2065.
- 2) A. Sztein, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **113** (2013) 183797.
- 3) S. Yamaguchi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **84** (2004) 5344.
- 4) Y. Nanishi, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) 2549.
- 5) C. S. Gallinat, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **102** (2007) 064907.
- 6) T. Ive, *et al.*, *Phys. Rev. B*, **78** (2008) 035311.
- 7) D. H. Kim, *et al.*, *Nano Lett.*, **17** (2017) 3013.
- 8) K. T. Kim, *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.*, **34** (2022) 101026.
- 9) K. Hikima, *et al.*, *Chem. Commun.*, **59** (2023) 6564.
- 10) K. Hikima, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **7** (2024) 8788.

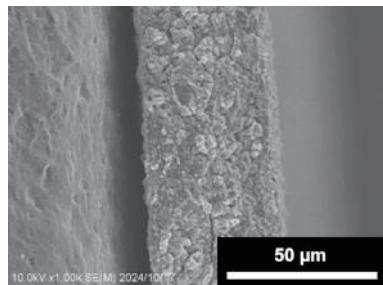


図 7 LGPS 固体電解質シートの破断面 SEM 像。