

シリコンスラッジを用いたシリサイド系熱電変換材料の開発

山本佳嗣*, 井上幸司*, 稲垣順一**, 田口 豊***,

阪西浩志***, 山本 彬***, 野出明奈***

Development of Silicide Type Thermoelectric Material with Si Sludge

Yoshitsugu YAMAMOTO, Koji INOUE, Jun-ichi INAGAKI, Yutaka TAGUCHI,
Koji SAKANISHI, Akira YAMAMOTO and Akina NODE

Silicon sludge formed in cutting Si wafers was recycled as a source of Si, and Mg₂Si powder was synthesized with the sludge-derived Si. The synthesized powder was sintered by a spark plasma sintering technique, and then processed to the thermoelectric material. From measurement of Seebeck coefficient, it was found that the material had n-type thermoelectric ability, and that the sludge-derived Mg₂Si has higher power factor than the reagent-base one.

Key words: Silicon Sludge, Magnesium Silicide, Thermoelectric Material, Seebeck Effect, Use of Energy

1. はじめに

半導体デバイス用シリコン (Si) ウェハは、円柱状の単結晶 Si インゴットを円盤状にスライスして作製される。その際、切り代にあたる部分は全量のおよそ半分程度に相当し、切り屑として発生する汚泥 (Si スラッジ) は通常、産業廃棄物として処理される。我々はこれまでの研究において、フィルタープレスによる加圧濾過及び後洗浄工程によって、Si スラッジに含まれる不純物を除去し、Si 粉末原料として再利用する手法の開発に取り組んできた¹⁾。

一方で、近年、省エネルギーや低炭素社会の実現といった観点から、エネルギー関連の技術開発が盛んに行われている。中でも、熱エネルギー (温度差) から電気エネルギーを取り出す熱電変換技術は、幅広い分野への展開が見込まれ、特に注目

すべき技術である²⁻⁴⁾。各種エネルギーを利用すると、その大半は排熱として廃棄される。特に低温～中温領域 (100℃以下～600℃程度) に相当する排熱はあらゆる場所に分散して存在しているが、ほとんどが未利用のままであり、これらの有効活用は非常に重要な課題である。中温領域 (200～600℃程度) の排熱を効率的に電気エネルギーに変換しうる材料として、シリサイド系材料が挙げられる⁵⁻¹⁰⁾。中でもマグネシウムシリサイド (Mg₂Si) は、存在量が豊富なマグネシウム (Mg) と Si からなる安全・無害な無機化合物であり、かつ軽量であることから^{9, 10)}、自動車等の移動体に組み込みやすいなど、分散する中温排熱の利用に適した実用可能性の高い材料である。

そこで、本研究では、Si スラッジ由来の Si 粉末を原料に用い、マグネシウムシリサイド熱電変換材料を作製することを目的とした。特に、実用化・事業化を視野に入れた中規模での材料合成手法を検討し、焼結体素子の作製及び得られた素子の熱電特性評価を行ったので報告する。

* プロジェクト研究課

** 窯業研究室

*** 株式会社安永

2. 実験方法

2. 1 Mg₂Si 粉体合成

2. 1. 1 ラボスケールによる予備実験

市販の Mg 粉末（純度>98.0%）と Si 粉末（純度>99.9%, ~5 μm）を mol 比 2 : 1 となるよう秤量し、乳鉢またはボールミルを用いて混合した。得られた混合物を 5~15 g 程度の所定量、アルミナ製 B1 坩堝（内径 46 mm×高さ 36 mm, 容量 30 mL）に入れ、アルミナ製の蓋で覆った。またこの際、Mg の蒸散や酸化を抑えることを目的とし、耐熱ボンドを用いて蓋を接着し、坩堝内を密封することも検討した。坩堝を雰囲気制御可能な電気炉（ADVANTEC 製 FUA112DB）に入れ、約 0.06 MPa の低圧アルゴン（Ar）雰囲気下、900~1150℃の温度で数時間、熱処理を行った。これにより、Mg が坩堝内で融解し、Mg 浴中に Si が溶解することで液相反応が進み、Mg₂Si の合成が可能となる^{10, 11)}。

冷却後、得られた試料を乳鉢で粉砕し、X 線回折測定（XRD（Rigaku 製 Ultima IV 及び RINT2500））により合成物の同定を行った。

2. 1. 2 粉体合成のスケールアップ実験

実用化・事業化を視野に入れ、規模を拡大して粉体合成を試みた。バッチ量 250 g での合成が可能となるよう、大型のアルミナ製坩堝及び蓋を作製した。坩堝胴部には、SSA-H T8 タンマン管（内径 50 mm, 高さ 180 mm, 容量約 350 mL）を用い、同タンマン管の底部を高さ 60~70 mm となるよう切断加工したものを蓋として用いた。Si 源としては、市販の Si 塊状体原料（純度>99.9999%, 4 mm 以下）、または Si スラッジ由来の Si 粉末を用いた。スラッジ由来 Si には微量の不純物元素が含まれると考えられることから、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP（SHI 製 SPS5510））を用いて微量元素の測定を行った。測定結果の一例を表 1 に記す。Mg 源には市販の Mg 金属片（純度 99.93%, MG-10 規格品）を使用した。これらに加え、キャリア濃度を増大し熱電性能を向上させることを目的として、Sb を添加した¹⁵⁾。Sb 源には市販の Sb 塊（純度 99.9%, < 10 mm）を用いた。Sb の添加を 0.5 wt% とし、仕込み組成 Mg 66.67 : Si 32.83 : Sb 0.5 となるよう秤量・混合して大型坩堝内に入れ、熱処理を行った。熱処理に

表 1 スラッジ由来 Si 中の微量元素

元素	濃度 (ppm)
Al	16.4
Ca	138.7
Cu	9.6
Fe	60.6
K	178.7
Mg	23.6
Mn	0.2
Ni	22.9
Sn	13.1

は高温雰囲気炉（富士電波工業製ハイマルチ 10000）を用い、密封系にて Mg の蒸散や酸化を抑えながら、約 0.06 MPa の低圧 Ar+水素（H₂）雰囲気下、1100~1300℃で 7 時間以上、熱処理を行うことで Mg₂Si の粉体を合成した。

一方で、合成物の組成均質性改善を目的とし、Mg-Si 相平衡図をもとに、合成手法の再検討を行った。Mg-Si 相平衡図を図 1 に記す。Mg : Si = 2 : 1 のモル比に相当する位置は 1 本の直線からなっており、固溶幅を持たないラインコンパウンドとなっている⁹⁾。このことから、Mg と Si を十分に融解反応させた後、一方向から固化することで、均質な Mg₂Si が得られると推測し、温度勾配を付けて凝固することを試みた。一方向凝固を行うに当たっては、合成炉内が約 10~15℃/cm の温度勾配の付いた温度分布で固化できるように、上下のヒーター温度を調整した。市販の Si 源を用いる際にはバッチ量を 250 g、スラッジ由来の Si 粉末を用いる際には 180 g とし、大型アルミナ坩堝に投じ、

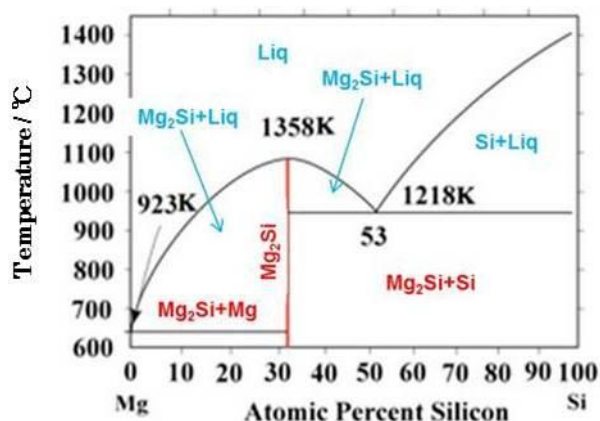


図 1 Mg-Si 相平衡図

高温雰囲気炉の炉内雰囲気を一旦真空としてから Ar で置換した。保持温度を 1150°C として 20 時間保持し、その後 10°C/時の速度で坩堝下部から一方向凝固を行った。合成した Mg₂Si を、市販の Si 源を用いたものでは坩堝上部、中部、下部の 3 種に分け、スラッジ由来の Si 粉末を用いたものでは、不純物を除去する目的で坩堝上部は除き、中部、下部をまとめて採取した。

得られた合成原料を粉碎、分級した後、その後の評価（蛍光 X 線分析 (XRF)、XRD）及び放電プラズマ焼結試験に供した。

2. 2 放電プラズマ焼結法による焼結試験

上記、中規模合成実験により得られた Mg₂Si 粉末をさらに微細に粉碎し、放電プラズマ焼結装置（富士電波工機製 SPS-1050）を用いて焼結試験を行った^{16,17}。粉体試料を直径 30 mm のグラファイトダイスに投入し、上下をグラファイトパンチで加圧しながら高周波のパルス通電を行うことで、試料に自己発熱を生じさせ、高速加熱が可能となる。本試験では、パンチに 30~50 MPa の圧力を加えながら、200°C/min で目的温度まで高速昇温し、15 分保持した後冷却することで焼結体を得た。焼結温度は、市販の Si 源を用いたものでは 870°C、スラッジ由来の Si 粉末を用いたものでは 860°C に設定した。得られたバルク焼結体を、ワイヤソーを用いて所定のサイズ及び形状に切削し、種々の測定に供した。

2. 3 熱電特性評価

放電プラズマ焼結により得られた焼結体試料を 2×2×8 mm の直方体に切削し、熱電特性評価試験に供した。熱電特性の評価には ULVAC 理工製の ZEM-3 を用い、試料のゼーベック係数、導電率、電力因子を測定することで行った。ゼーベック係数 S [V/K] は試料内の高温部と低温部との温度差 ΔT [K] と、その温度差により高温部と低温部

間に発生する電位差 E [V] を用いて $S=E/\Delta T$ で表される。また電力因子はパワーファクターとも呼ばれ、ゼーベック係数 S と導電率 σ を用いて $S^2\sigma$ で表される。いずれも、材料の熱電特性を示すパラメータの一つである⁴。

2. 4 焼結体素子への電極接合試験

熱電変換モジュールを構築する際には、素子ー導線間の接触抵抗を低減させるため、素子の上下を金属化する等して電極形成を行うことが望まれる。そこで、放電プラズマ焼結により得られた Mg₂Si 焼結体試料に対し、その上下に金属 Ni 箔を配し、再度放電プラズマ焼結を行うことで拡散接合により Ni 電極を形成することを試みた。拡散現象により異種材料を接合するには、両材料界面を接触した状態にした上で、両材料が拡散可能な温度で一定時間保持する必要がある。この際、接触状態を確保する事が重要になると考えられることから、焼結体試料と Ni 箔の接触状態の確保に着目し、試料表面の面粗度、放電プラズマ焼結時の圧力、及びグラファイトダイスへのセッティング方法を因子として変化させ、接合試験を実施した。直径 30 mm の Mg₂Si 円盤状焼結体試料の上面及び下面に同サイズの Ni 箔を置いてグラファイトダイスにセットし、その上下をグラファイトパンチで挟んで 5, 7, 及び 15 MPa の圧力を加えながら 800°C で 10 分間の放電プラズマ焼結を行った。なお、圧力を 15 MPa とした際には、グラファイトパンチと Ni 箔の間に同サイズのグラファイトペーパーを挿入した。グラファイトペーパーは、パンチと円盤状試料表面のうねりを相殺し、試料表面全体に Ni 箔を押し付ける役割を果たす。表 2 に接合試験条件を纏める。

接合後、ワイヤソーにより試料を直方体素子状に切断し、電極のテープ剥離試験を行った。テープ剥離試験は、JIS K 5600-5-6 「塗料一般試験方法ー塗膜の機械的性質ー付着性（クロスカット

表 2 Ni 電極接合試験条件と剥離試験結果

円盤状試料の表面状態		接合時の条件		剥離の有無	
処理方法	面粗度 Ra	圧力	カーボンペーパー	接合直後	熱処理後
ワイヤソーカット	0.7 μm	5 MPa	無	無	有
ワイヤソーカット	0.7 μm	7 MPa	無	無	有
研磨	0.022 μm	15 MPa	有	無	無
研磨	0.033 μm	15 MPa	有	無	無

法)」¹⁸⁾ に準じて行い、切込み工具にはマルチワイヤソーを、付着テープには住友スリーエム製両面テープ KPP-19 をそれぞれ用いた。試験は、素子作製直後と、素子を大気雰囲気中 600℃で 24 時間熱処理した後に行った。

3. 結果・考察

3. 1 Mg₂Si 粉体合成

3. 1. 1 ラボスケールによる合成

アルミナ坩堝にアルミナ蓋を被せ、900℃で 4 時間、熱処理を行った試料の外観を図 2 に示す。坩堝下部には Mg₂Si と見られる青黒色の塊が得られた。一方で、坩堝の上部には黒灰色の部分が見ら

れた。各々の部分の XRD 測定結果を図 3 に示す。坩堝下部はほぼ単相の Mg₂Si となっているのに対し、坩堝上部からは酸化マグネシウム (MgO) と Si が検出された。これらのことから、炉内に残存する酸素により Mg が酸化されていること、及び反応が十分に進んでいないことが示唆されたため、耐熱ボンドを用いてアルミナ蓋を坩堝に接着することで Mg の酸化を抑え、かつ熱処理温度を 1000~1100℃まで上げ、合成反応をより進めることを試みた。得られた試料の外観を図 4 に示す。灰色部分は存在せず、金属光沢を持つ青黒色の塊状体を得られた。XRD 測定の結果から (図 5)、Mg₂Si が単相で存在していることが確認され、Mg



図 2 小型アルミナ坩堝中、900℃で合成した試料の外観



図 4 アルミナ坩堝と蓋を接着し、1100℃で合成した試料の外観

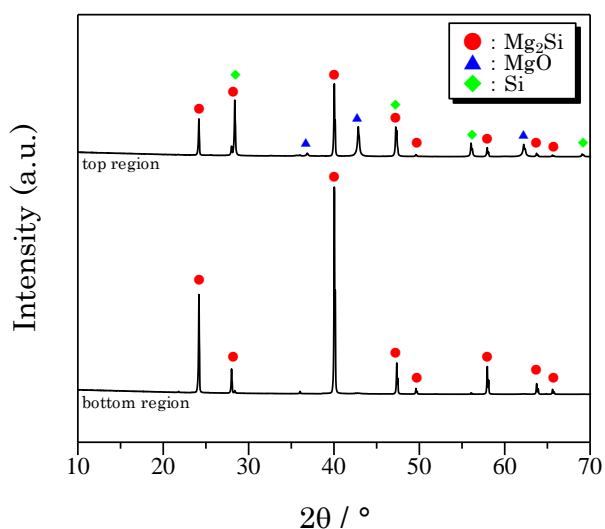


図 3 小型アルミナ坩堝中、900℃で合成した試料の XRD パターン (上: 坩堝上部, 下: 坩堝下部)

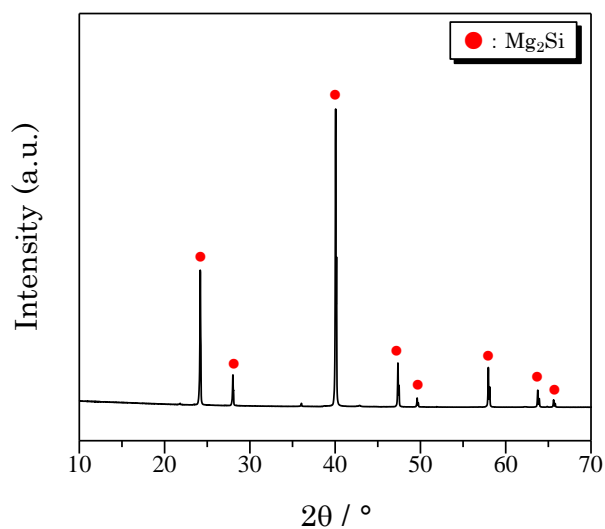


図 5 小型アルミナ坩堝と蓋を接着し、1000℃で合成した試料の XRD パターン

の酸化を抑えながら Mg_2Si を合成することに成功した。

3. 1. 2 スケールアップ実験による中規模合成

Si 源に市販の Si 塊状体原料を用い、バッチ量 250 g を大型のアルミナ製坩堝に入れて蓋をし、高温雰囲気炉により熱処理を行った試料の外観を図 6 に示す。金属光沢を持つ青黒色の塊状体が得られたが、坩堝上部には MgO と思われる白色の塊状体が生じる等、合成物の組成均質性に疑問が残る結果となった。このことから、組成均質性を改善するため、Mg-Si 相平衡図をもとに合成方法の再検討を行い、一方向凝固による合成を行った。市販の Si 塊状体原料を Si 源とし、一方向凝固により合成した試料の外観を図 7 に示す。坩堝上部は、表面に MgO と思われる白色物質の偏析が見られ、中部、下部については Mg_2Si 特有の青黒色の劈開面が観測された。これらの試料の XRD パターンを図 8 に示す。坩堝上部では Mg_2Si 以外に Al や Si のピークが観測されたが、 MgO のピークは観測されなかった。一方坩堝中部、下部においては Mg_2Si に帰属されるピークのみが観測された。Al は Mg により還元されたアルミナ坩堝由来するものと考えられ、これが一方向凝固により上方へ偏析したものと考えられる。同様に、合成過程において一部未反応のまま残留した Si も坩堝上部に偏析したものと思われる。

スラッジ由来の Si を Si 源として合成した試料の外観を図 9 に示す。坩堝上部には灰色や褐色の部分が目立ち、これらは後工程の焼結に影響するものと考え除去した。坩堝中、下部では、市販の Si 塊状体原料を用いたときに見られた劈開面は観測されなかった。図 10 に、坩堝中、下部を混合して得られた試料の XRD パターンを示す。 Mg_2Si 以外に、 MgO 、 Mg_2SiO_4 に帰属されるピークが観測された。スラッジ由来の Si は処理過程で表面が一定程度酸化されていることが想定され、これが酸素源となって原料を酸化させたものと考えられる。

3. 2 XRFによる元素分析

市販の Si 塊状体原料及び Si スラッジ由来の Si 粉末を用いて中規模合成した Mg_2Si について、XRF (Rigaku 製 ZSX Primus II) を用いて組成分析を行った。測定結果を表 3 に示す。Si スラッジ



図 6 スケールアップ試験により合成した試料の外観

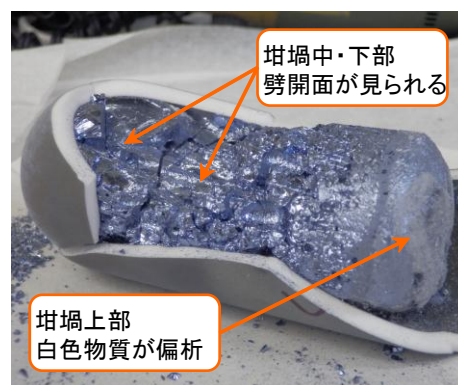


図 7 一方向凝固により合成した試料の外観

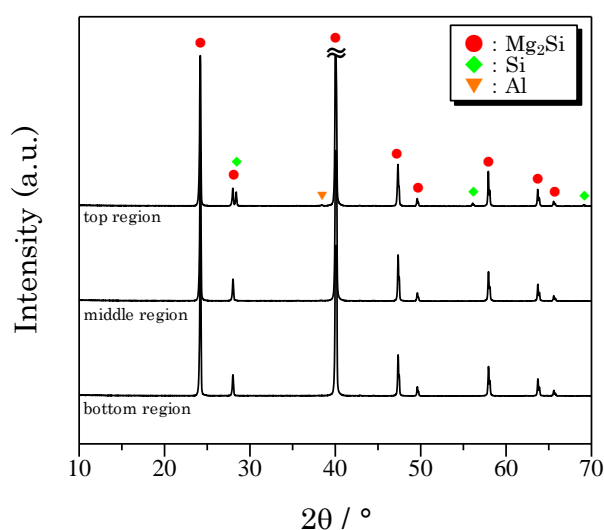


図 8 一方向凝固により合成した試料の XRD パターン

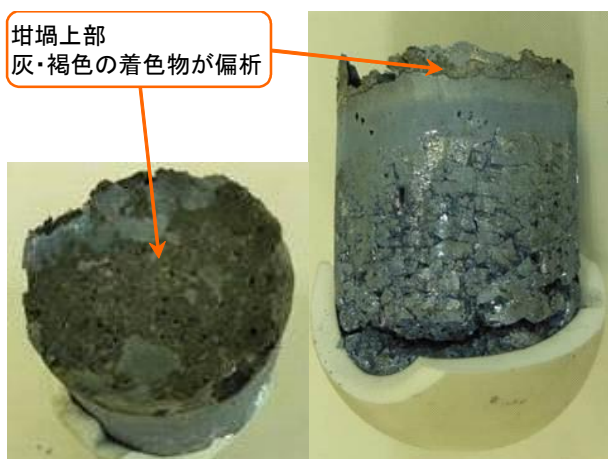


図 9 Si スラッジを用い、一方向凝固により合成した試料の外観

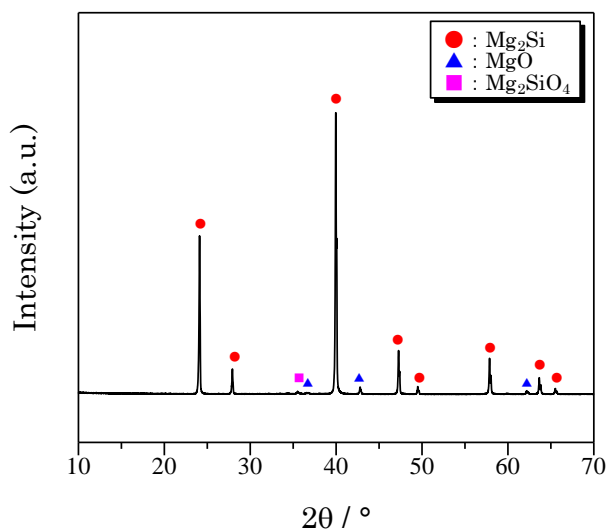


図 10 Si スラッジを用い、一方向凝固により合成した試料（坩埚中、下部混合）の XRD パターン

由来の Mg_2Si には、市販 Si 由来のものに比べ、不純物として Na や Mn, In 等の元素が微量に混入していることがわかった。これらは主にスラッジ中に含まれる不純物元素であると思われ、スラッジ洗浄時の洗浄剤等から混入した可能性が考えられるが、洗浄方法やロットの違いによってバラツキがあり、混入源の詳細は不明である。なお合成時の坩埚上部における着色物質はこれらの不純物によるものと考えられる。

3. 3 放電プラズマ焼結法による焼結試験

市販の Si 塊状体原料を Si 源とし、一方向凝固により得られた Mg_2Si 粉末を用いて焼結した試料



図 11 焼結体試料の外観

の外観を図 11 に示す。坩埚上部を用いた試料では、作製試料のほぼ半数にクラックが生じ、また焼結時に融液の漏れが生じた。坩埚中部、下部を用いた試料では、いずれもクラックは発生せず、安定的に焼結体を得ることができた。このことから、一方向凝固により品質の安定した Mg_2Si 原料の合成が可能となり、焼結体も容易かつ安定的に得られることが分かった。

また、スラッジ由来の Si を Si 源とした原料を用いても、同様の条件で焼結体を得る事ができた。

3. 4 Mg_2Si 焼結体の熱電特性評価

放電プラズマ焼結法により得られた無ドーブ Mg_2Si 焼結体、及びドーパントとして Sb をドーブし、市販 Si 及びスラッジ由来の Si を用いて作製した Mg_2Si 焼結体のゼーベック係数測定結果を図 12 に示す。ゼーベック係数が負の値を示していることから、導電キャリアとして電子が寄与する n 型の熱電変換能を有することが確認された。Sb をドーブした試料では、Si 源に関わらず、雰囲気温度に依存して直線的に係数の絶対値が大きくなっており、無ドーブ試料に比べ係数の絶対値が低くなった。この挙動は、過去の報告ともよく一致している¹⁵⁾。また、スラッジ由来の Mg_2Si では、市販 Si を用いたものと比べ係数の絶対値が全温度領域にわたって若干低くなっていた。図 13、

表 3 市販 Si 及びスラッジ由来の Si を用いて作製した Mg₂Si の元素分析結果 (XRF・FP 法による半定量)

市販 Si 由来 Mg ₂ Si		Si スラッジ由来 Mg ₂ Si	
成分	組成比 (wt%)	成分	組成比 (wt%)
Na	—	Na	0.01
Mg	52.13	Mg	53.32
Al	0.81	Al	0.14
Si	41.79	Si	40.73
P	<0.01	P	<0.01
S	0.01	S	0.01
Ca	0.04	Ca	0.01
Mn	—	Mn	0.01
Fe	0.01	Fe	0.02
Ni	0.01	Ni	0.01
Cu	0.01	Cu	0.01
Zn	<0.01	Zn	<0.01
In	—	In	0.02
Sn	0.15	Sn	0.15
Sb	5.06	Sb	5.57

14 に、これらの試料の導電率と電力因子の測定結果をそれぞれ示す。導電率は、全温度領域にわたってスラッジ由来の Mg₂Si が最も高い値を示し、無ドーブのものが最も低い値を示した。Sb をドーブしたものは無ドーブのものとは比べ、300℃以上の温度領域で電力因子の値が高くなっており、Sb のドーブは中温排熱向けの熱電変換素子作製に有効であることが確認された。また、スラッジ由来の Mg₂Si は市販 Si 由来のものより全温度領域にわたって電力因子が高く、優れた性能を示した。XRF 及び XRD の結果から、スラッジ由来の Mg₂Si には僅かながら不純物が混入されており、これが試料の電気抵抗を引き下げ、熱電特性に影響を与えていることが考えられる。

熱電変換素子としての能力を評価する際には、ゼーベック係数によって表される熱電能だけでなく、熱伝導率 κ [Wm⁻¹K⁻¹] と導電率 σ [Sm⁻¹] 及び温度 T [K] を介した無次元性能指数 $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$ を用いることが多い²⁾。すなわち、実際に熱電発電を行うためには、高い熱電能の他に、電流を取り出すための高い導電率と、温度差を保つための低い熱伝導率を確保する必要がある。よって今後、他の物性値をも測定し、試料の性能指数を見積もったうえで、熱電変換材料としての利用可能性を追求していきたい。

3. 5 焼結体素子への電極接合試験

Mg₂Si 焼結体に接合した Ni 箔電極のテープ剥離試験結果を表 2 に示す。いずれの試料も、接合直後の試験では電極の剥離は見られなかったが、ワイヤソーでカットした表面 (Ra 0.7 μm) を持つ試料を、圧力 5~7 MPa、グラファイトペーパー無しの条件で処理した試料では、600℃で 24 h の熱処理後、剥離試験により電極が剥離し、電極の密着強度が不十分であることがわかった。その外観を図 15 に示す。電極剥離が見られる部位と見られない部位が顕著に分かれており、接合処理中の Mg₂Si と Ni 箔の接触状態が部位により大きく異なる可能性が示唆された。

表面を研磨し面粗度を小さくした試料 (Ra 0.022~0.033 μm) を、圧力 15 MPa、グラファイトペーパー有りの条件で処理した試料では、600℃で 24 時間の熱処理後でも剥離試験による電極の剥離は発生しなかった。このことから、試料の面粗度と押し付け圧力、グラファイトペーパー挿入による表面うねりの相殺が、Mg₂Si と Ni 箔の接触状態を改善し、電極の接合に有効に働くことが分かった。

4. まとめ

Si ウェハー一切削時に発生する Si スラッジを Si

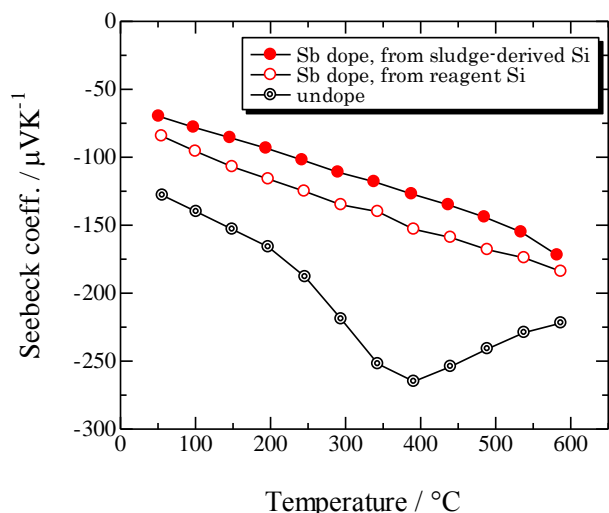


図 12 Mg₂Si 焼結体のゼーベック係数測定結果

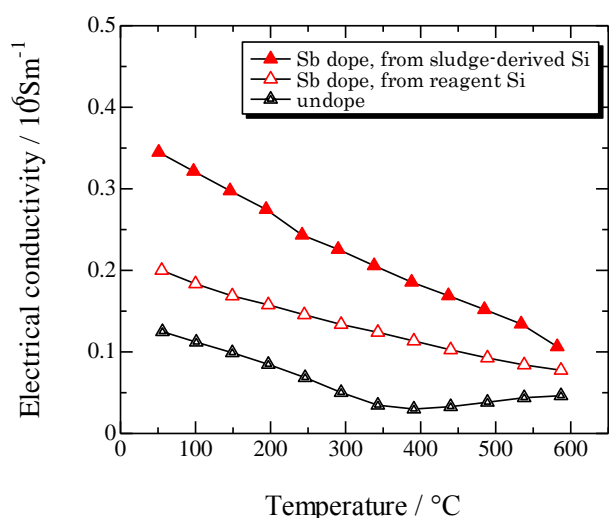


図 13 Mg₂Si 焼結体の導電率測定結果

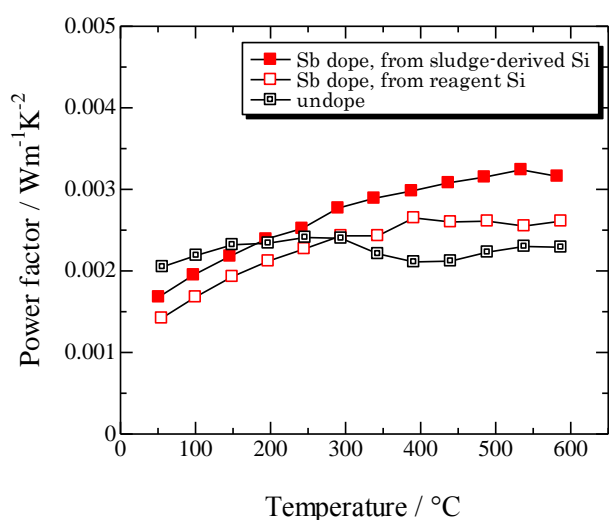


図 14 Mg₂Si 焼結体の電力因子測定結果



図 15 テープ剥離試験後、電極の剥離が見られた試料の外観（上：剥離した部位，下：剥離しなかった部位）

粉末原料として再生し、市販の Mg 原料とともに熱処理を行うことで、Mg₂Si 熱電変換素子を作製することを試み、以下の結果を得た。

- ・ Si スラッジを Si 源とし、一方向凝固により Mg₂Si の合成を行ったところ、部分的に着色や酸化が見られたが、Mg₂Si を主相として合成することができた。一方で、市販の Si 塊状体原料を Si 源とし、同様の合成を行った場合は、Mg₂Si を単相で合成できることが確認された。

- ・ Si 源を変えて合成した各 Mg₂Si 粉末を放電プラズマ焼結したところ、いずれも安定的に焼結体を得ることができた。

- ・ 得られた焼結体の熱電特性を評価したところ、Si スラッジ由来の焼結体は市販 Si 由来のものとは比べ、全測定温度領域に渡ってゼーベック係数の絶対値は低くなり、導電率と電力因子は高くなった。

- ・ 放電プラズマ焼結を用いて、拡散接合により Mg₂Si に Ni 箔電極を形成することを試みたところ、Mg₂Si と Ni 箔の接触状態を改善することで接合強度を向上させられることがわかった。

今後、熱伝導率等の物性を評価し、熱電性能指数を見積もることで、熱電変換材料としての利用可能性を追求したい。

参考文献

- 1) 稲垣順一ほか：“シリコンスラッジのリサイクル技術の開発”. 三重県工業研究所研究報告, 36, p115-117 (2012)
 - 2) 河本洋：“排熱回収用高効率熱電変換材料の研究開発動向”. 科技政策研・科学技術動向 No.90 (2008年9月号) レポート2
 - 3) 舟橋良次ほか：“熱電発電を利用した小型コージェネシステムの開発”. *Synthesiology*, 1(2), p94-100 (2008)
 - 4) 菅野勉ほか：“非対角熱電効果を用いた熱電トランスデューサ”. *Panasonic Technical Journal*, 56(2), p50-55 (2010)
 - 5) 柄木田充宏ほか：“ β -FeSi₂ のホットプレスによる合成と焼結及びその熱電特性”. *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, 55(11), p776-780 (2008)
 - 6) Y. Noda et al., “Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of Mg₂Si_{0.6}Ge_{0.4}”. *Mater. Trans. JIM*, 33(9), p851-855 (1992)
 - 7) Y. Niwa et al. : “Thermoelectric Properties of Ca-Mg-Si Alloys”. *Mater. Trans.*, 50(7), p1725-1729 (2009)
 - 8) 佐野精二郎ほか：“高効率熱電発電システムの開発”. *コマツ技報*, 49(152), p20-26 (2003)
 - 9) 飯田努：“環境低負荷型 Mg₂Si による排熱発電モジュールの開発の現状”. *日本熱電学会誌*, 6(2), p13-17 (2009)
 - 10) 丹羽陽亮ほか：“Na 添加 Mg₂Si の熱電特性”. *日本金属学会誌*, 72(9), p693-697 (2008)
 - 11) 松野光晴ほか：“液相－固相反応法によるマ
グネシウムシリサイド化合物の合成とその熱電特性”. *粉体および粉末冶金*, 56(1), p26-29 (2009)
 - 12) 杉山明ほか：“メカニカルアロイングおよびパルス通電焼結を利用した Mg₂Si-MnSi_{1.73} 熱電材料の作製”. *日本金属学会誌*, 64(5), p355-358 (2000)
 - 13) 杉山明ほか：“メカニカルアロイングを利用した Mg₂Si 基複合熱電材料の作製”. *粉体および粉末冶金*, 45(10), p952-957 (1998)
 - 14) K. Kim et al. : “Synthesis Characteristics and Thermoelectric Properties of the Rare-earth-doped Mg₂Si System”. *J. Korean Phys. Soc.*, 57(4), p1072-1076 (2010)
 - 15) J. Tani et. al. : “Thermoelectric Properties of Sb-Doped Mg₂Si Semiconductors ” . *Intermetall.*, 15, p1202-1207 (2007)
 - 16) 坂之上悦典ほか：“環境対応型熱電変換素子材料の廃熱利用可能性について”. *京都府中小企業技術センター技報*, 38, p37-41 (2010)
 - 17) 坂之上悦典ほか：“Mg₂Si 粉体の合成に関する研究（人に優しい環境に優しい次世代医療材料の開発(IV)）”. *京都府中小企業技術センター技報*, 37, p33-37 (2009)
 - 18) 日本工業規格：“塗料一般試験方法－第5部：塗膜の機械的性質－第6節：付着性（クロスカット法）”. *JIS K 5600-5-6:1999*
- (本研究は、産業廃棄物抑制型共同研究事業により実施しました.)