

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-170373

(P2018-170373A)

(43) 公開日 平成30年11月1日(2018.11.1)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
H01L 35/26 (2006.01)	H01L 35/26	4K018
H01L 35/14 (2006.01)	H01L 35/14	
B82Y 30/00 (2011.01)	B82Y 30/00	
C22C 9/00 (2006.01)	C22C 9/00	
C22C 18/00 (2006.01)	C22C 18/00	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-65842(P2017-65842)  
 (22) 出願日 平成29年3月29日(2017.3.29)

(出願人による申告)平成28年度国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「未利用熱エネルギーの革新的活用技術研究開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 000005108  
 株式会社日立製作所  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号  
 (74) 代理人 110001689  
 青稜特許業務法人  
 (72) 発明者 藪内 真  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内  
 (72) 発明者 黒崎 洋輔  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内  
 (72) 発明者 西出 聡悟  
 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子及び熱電変換モジュール

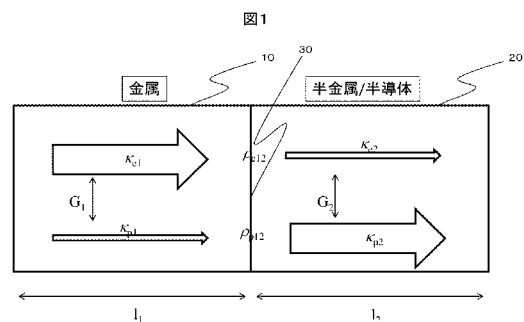
(57) 【要約】

【課題】低環境負荷及び低コスト化が可能であり、かつ高い熱電変換特性を得られる熱電変換素子及び熱電変換モジュールを提供する。

【解決手段】

組成式  $AB_x$  (組成式  $AB_x$  中、Aは、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Bi、He、Ne、Ar、Kr、Xeからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、Bは、Zn、Cu、Ag、Au、Al、Ga、In、Si、Ge、Snからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。)で表され、かつ格子熱伝導率が電子熱伝導率よりも低い第一の材料と、前記第一の材料より高いゼーベック係数を有し、かつ電子熱伝導率が格子熱伝導率よりも低い第二の材料とを含んでなり、前記第一の材料の格子熱伝導率は、前記第二の材料の格子熱伝導率より低く、前記第一の材料と前記第二の材料との界面から、前記第一の材料の端部及び前記第二の材料の端部までの距離が、それぞれ500nm以下である熱電変換素子。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

組成式  $AB_x$  (組成式  $AB_x$  中、Aは、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Bi、He、Ne、Ar、Kr、Xeからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、Bは、Zn、Cu、Ag、Au、Al、Ga、In、Si、Ge、Snからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。) で表され、かつ格子熱伝導率が電子熱伝導率よりも低い第一の材料と、

前記第一の材料より高いゼーベック係数を有し、かつ電子熱伝導率が格子熱伝導率よりも低い第二の材料とを含んでなり、

前記第一の材料の格子熱伝導率は、前記第二の材料の格子熱伝導率より低く、

前記第一の材料と前記第二の材料との界面から、前記第一の材料の端部及び前記第二の材料の端部までの距離が、それぞれ500nm以下であることを特徴とする熱電変換素子。

10

## 【請求項 2】

上記組成式  $AB_x$  において、 $x$  が  $2 < x < 13$  の範囲にあることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

## 【請求項 3】

前記第一の材料は、 $NaZn_{13}$  型結晶構造、 $BaCd_{11}$  型結晶構造、 $Mg_2Zn_{11}$  型結晶構造、 $Na_4Si_{23}$  型結晶構造、 $CaCu_5$  型結晶構造、 $BaZn_5$  型結晶構造又は  $MgCu_2$  型結晶構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

20

## 【請求項 4】

前記第一の材料は、組成式  $AB_x$  の元素 A の主たる成分が La 又は Ba であり、組成式  $AB_x$  の元素 B の主たる成分が Zn 又は Cu であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

## 【請求項 5】

前記第二の材料は、シリコンを主成分とする半導体材料又はホイスラー合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

## 【請求項 6】

前記熱電変換素子は、前記第一の材料により形成される第一の層と前記第二の材料により形成される第二の層とが交互に積層されて該第一の層と該第二の層とが接合された多層構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

30

## 【請求項 7】

前記熱電変換素子は、前記第一の材料と前記第二の材料とが同一平面上に交互に配列されて該第一の材料と該第二の材料とが接合された格子構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

## 【請求項 8】

前記第一の材料又は前記第二の材料の少なくとも一方が、ナノ粒子により構成されることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換素子。

## 【請求項 9】

前記熱電変換素子は、前記第一の材料を構成する第一のナノ粒子と前記第二の材料を構成する第二のナノ粒子とが混在して互いに接合するナノ粒子複合体により構成されることを特徴とする請求項 8 に記載の熱電変換素子。

40

## 【請求項 10】

複数の熱電変換素子と、前記熱電変換素子の間を電気的に接続する電極とを有する熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換素子として、請求項 1 に記載の熱電変換素子を有することを特徴とする熱電変換モジュール。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

50

本発明は、熱電変換素子及び熱電変換モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

排熱エネルギーを電力に変換して利用する技術として、古くから熱電変換素子が知られている。200 以下の温度で比較的効率良くゼーベック効果を得られる熱電変換材料として、例えば  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  が実用化されている。また、上記した  $\text{Bi}-\text{Te}$  系材料のように、室温近傍で高いゼーベック効果を得られる熱電変換材料は、ペルチェ効果を利用した冷却素子として適用することも可能である。

【0003】

熱電変換材料の性能は、一般に、無次元性能指数 ( $ZT$ ) で評価されており、ゼーベック係数  $S$  及び電気伝導率  $\sigma$  が高く、熱伝導率  $\kappa$  が低いほど、その値が高くなる。しかしながら、低熱伝導率と高ゼーベック係数とを同時に実現する材料を選択することは困難であり、材料の選択肢は限られている。

10

【0004】

例えば  $\text{Bi}-\text{Te}$  系材料は、性能指数  $ZT > 1$  と高い変換効率を示すが、 $\text{Bi}$  及び  $\text{Te}$  はともに高価であり、また  $\text{Te}$  は極めて毒性が強いものである。このため、大量生産や低コスト化、環境負荷低減が可能な材料で、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  に代わる高効率な熱電変換材料が求められている。

【0005】

例えば特許文献1には、安価でかつ無毒な元素により構成されたシリサイド半導体である、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  を用いた熱電変換材料が開示されている。また、特許文献2には、 $\text{Fe}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Al}$  等の低環境負荷でかつ低コストな元素によって構成された、ホイスラー合金型の結晶構造を有する熱電変換材料が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2012-104558号公報

【特許文献2】特開2004-253618号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

30

【0007】

特許文献1及び2に記載された熱電変換材料は、上記した  $\text{Bi}-\text{Te}$  系材料のような有毒なレアメタルを含まないため、産業応用上有用な材料である。しかしながら、特許文献1及び2に記載の熱電変換材料では、必ずしも  $\text{Bi}-\text{Te}$  系材料を超える熱電変換特性を得られていないため、より優れた熱電変換性能を得られる熱電変換材料が求められている。

【0008】

そこで、本発明の目的は、低環境負荷及び低コスト化が可能であり、かつ高い熱電変換特性を得られる熱電変換素子及び熱電変換モジュールを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0009】

本発明に係る熱電変換素子の好ましい実施形態としては、組成式  $\text{AB}_x$  (組成式  $\text{AB}_x$  中、 $A$  は、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ca}$ 、 $\text{Sr}$ 、 $\text{Ba}$ 、 $\text{Sc}$ 、 $\text{Y}$ 、 $\text{La}$ 、 $\text{Bi}$ 、 $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$  からなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $B$  は、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Sn}$  からなる群から選択される少なくとも1種の元素である。) で表され、かつ格子熱伝導率が電子熱伝導率よりも低い第一の材料と、前記第一の材料より高いゼーベック係数を有し、かつ電子熱伝導率が格子熱伝導率よりも低い第二の材料とを含んでなり、前記第一の材料の格子熱伝導率は、前記第二の材料の格子熱伝導率より低く、前記第一の材料と前記第二の材料との界面から、前記第一の材料の端部及び前記第二の材料の端部までの距離が、それぞれ50

50

0 nm以下であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係る熱電変換モジュールの好ましい実施形態としては、複数の熱電変換素子と、前記熱電変換素子の間を電氣的に接続する電極とを有する熱電変換モジュールであって、前記熱電変換素子として、上記した実施形態に係る熱電変換素子を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、低環境負荷及び低コスト化が可能であり、かつ高い熱電変換特性を得られる熱電変換素子及び熱電変換モジュールを実現することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】第一の材料と第二の材料とを接合した接合モデルの説明図である。

【図2】金属材料と半導体材料とを接合した接合体における、各材料領域での電子温度及び格子温度のシミュレーション結果を示す図である。

【図3】金属材料と半導体材料とを接合した接合体における、各材料領域での電子温度及び格子温度のシミュレーション結果を示す図である。

【図4】 $\text{NaZn}_{13}$ 型の結晶構造を示す図である。

【図5A】 $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する各化合物の状態密度とエネルギーとの関係を示す図である。

20

【図5B】 $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する各化合物の状態密度とエネルギーとの関係を示す図である。

【図6】 $\text{BaCu}_{13}$ の格子熱伝導率と温度との関係を計算した計算結果を示す図である。

【図7】 $\text{BaCd}_{11}$ 型結晶構造を示す図である。

【図8】 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 型結晶構造を示す図である。

【図9】 $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ 型結晶構造を示す図である。

【図10】 $\text{CaCu}_5$ 型結晶構造を示す図である。

【図11】 $\text{MgCu}_2$ 型結晶構造を示す図である。

【図12】多層構造を有する熱電変換素子の断面を模式的に示す図である。

30

【図13】二次元的な格子構造を有する熱電変換素子の斜視図である。

【図14】ナノ粒子複合体の構成を模式的に示す図である。

【図15】実施形態に係る熱電変換モジュールの斜視図である。

【図16】熱電変換ナノワイヤの製造方法を説明するための図である。

【図17】熱電変換ナノワイヤの適用例を示す斜視図である。

【図18】熱電変換ナノワイヤの適用例を示す斜視図である。

【図19】熱電変換ナノワイヤの適用例を示す斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

実施形態の熱電変換素子は、熱キャリアの主成分が互いに異なる第一の材料と第二の材料とを含んでなり、第一の材料と第二の材料とを接合してなる接合体として構成される。実施形態の熱電変換素子は、第一の材料及び第二の材料として、それぞれの格子熱伝導率と電子熱伝導率とが後述する所定の関係を満たすものを用いて接合することで、高い熱電変換特性を得ることができる。

40

【0014】

以下に、熱電変換特性について説明する。熱電変換材料の性能は、下記式(1)の無次元性能指数(ZT)で評価される。

【0015】

【数 1】

$$Z = \frac{\sigma S^2}{K} \quad \dots (1)$$

【0016】

上記式(1)において、 $\sigma$  は電気伝導率であり、 $S$  はゼーベック係数であり、 $K$  は熱伝導率である。熱伝導率  $K$  は、熱キャリアが電子と格子とからなる場合、電子からの寄与である電子熱伝導率  $K_e$  と格子からの寄与である格子熱伝導率  $K_p$  の和として表され、 $K = K_e + K_p$  となる。上記式(1)の両辺に温度  $T$  を掛けたものが、無次元性能指数 ( $ZT$ ) である。上記式(1)式において、ゼーベック係数  $S$  及び電気伝導率  $\sigma$  が高く、熱伝導率  $K$  が低いほど  $ZT$  が高くなり、高い熱電変換性能を得ることができる。

【0017】

本発明者らは、従来の熱電変換材料において、パワーファクター  $\sigma S^2$  (即ち、ゼーベック係数  $S$  や電気伝導率  $\sigma$ ) が高くても、格子熱伝導率  $K_p$  が高いために熱電変換性能の向上に限度があると考えられてきた材料に、後述する第一の材料を組み合わせることにより、高い熱電変換特性を得られることを見出した。

【0018】

以下に、第一の材料と第二の材料とを接合した場合の熱抵抗  $R$  について、図1を用いて説明する。図1では、第一の材料10である長さ  $l_1$  の金属材料と、第二の材料20である長さ  $l_2$  の半導体材料又は半金属材料とを接合界面30において接合した接合体を、模式的に示している。

【0019】

図1に示す接合体の全熱抵抗  $R$  は、以下の式(2)で表される。

【0020】

【数 2】

$$R = \frac{l_1}{K_{e1} + K_{p1}} + \frac{l_2}{K_{e2} + K_{p2}} + \frac{\alpha_e \alpha_p}{\alpha} - \frac{d_1}{K_{e1} + K_{p1}} \tanh(l_1/d_1) - \frac{d_2}{K_{e2} + K_{p2}} \tanh(l_2/d_2) \quad \dots (2)$$

【0021】

上記式(2)において、 $K_{e1}$  は金属材料の電子熱伝導率であり、 $K_{p1}$  は金属材料の格子熱伝導率であり、 $K_{e2}$  は半導体材料の電子熱伝導率であり、 $K_{p2}$  は半導体材料の格子熱伝導率である。上記式(2)において、 $\alpha_e$ 、 $\alpha_p$ 、 $d_1$  及び  $d_2$  は、それぞれ下記式(3)~(8)で示される。

【0022】

【数 3】

$$\frac{1}{K_{ai}} = \frac{1}{K_{ei}} + \frac{1}{K_{pi}} \quad \dots (3)$$

【0023】

10

20

30

40

【数 4】

$$d_i^2 = \frac{K_{ai}}{G_i} \quad \dots (4)$$

【0024】

【数 5】

$$t_{xi} = \frac{d_i}{K_{xi}} \tanh\left(\frac{l_i}{d_i}\right) \quad \dots (5)$$

10

【0025】

【数 6】

$$\alpha = \rho_{e12} + \rho_{p12} + t_{a1} + t_{a2} \quad \dots (6)$$

【0026】

20

【数 7】

$$\alpha_e = \rho_{e12} + t_{e1} + t_{e2} \quad \dots (7)$$

【0027】

【数 8】

$$\alpha_p = \rho_{p12} + t_{p1} + t_{p2} \quad \dots (8)$$

【0028】

30

上記式(3)~(8)において、 $i = 1, 2$ であり、 $x$ は $e, p, a$ のいずれかであり、 $G_i$ は金属又は半導体の電子-格子相互作用因子(electro-phonon coupling factor)である。また、上記式(3)~(8)において、 $\rho_{p12}$ は格子の界面熱抵抗であり、 $\rho_{e12}$ は電子の界面熱抵抗である。

【0029】

長さ( $l_1 + l_2$ )の複合系の有効熱伝導率 $\alpha_{eff}$ は、上記式(2)より、下記式(9)で示される。

【0030】

【数 9】

$$K_{eff} = \frac{l_1 + l_2}{R} \quad \dots (9)$$

40

【0031】

図1に示すように金属材料と半導体材料とを接合した接合体における、各材料領域での電子温度及び格子温度のシミュレーション結果を図2に示す。図2において、金属材料の熱伝導率 $\rho_1 = 10.2 \text{ W/mK}$  ( $\rho_{e1} = 9.7 \text{ W/mK}$ 、 $\rho_{p1} = 0.5 \text{ W/mK}$ )とし、半導体材料の熱伝導率 $\rho_2 = 16.5 \text{ W/mK}$  ( $\rho_{e2} = 0.1 \text{ W/mK}$ 、 $\rho_{p2} = 16.4 \text{ W/mK}$ )とした。また、電子の界面熱抵抗 $\rho_{e12} = 0.2 \text{ m}^2/\text{GW}$ とし、格子の界面熱抵抗 $\rho_{p12} = 2.8 \text{ m}^2/\text{GW}$ とした。

50

## 【0032】

図2では、接合体における金属材料側端部の温度を300.5 Kとし、半導体材料側端部の温度を299.5 Kとして、接合体の両端に温度差をつけたときの、電子温度及び格子温度それぞれのシミュレーション結果を示している。図2では、電子と格子の二種の熱キャリアが存在する金属材料及び半導体材料について、金属材料の厚さ $l_1$ 及び半導体材料の厚さ $l_2$ をそれぞれ10 nmとして、それぞれの電子温度及び格子温度のシミュレーションを行った。

## 【0033】

図2に示すシミュレーション結果では、金属材料の領域（以下、金属領域という）と半導体材料の領域（以下、半導体領域という）とで、電子温度の変化状態及び格子温度の変化状態が著しく異なっていることが確認できる。即ち、金属領域では、電子温度は殆ど変化が無いが、格子温度は大きく変化している。一方、半導体領域では、電子温度は大きく変化しているが、格子温度は殆ど変化が無い。図2のシミュレーションに対応する各条件を、上記式(2)～(9)に代入して有効熱伝導率を計算したところ、図2のシミュレーションに対応する各条件を、上記式(2)～(9)に代入して有効熱伝導率を計算したところ、接合体としての有効熱伝導率 $e_{eff}$ は1.5 W/mKであり、半導体材料単独での熱伝導率(16.5 W/mK)と比較して、その1/10程度に減少する結果が得られた。

10

## 【0034】

図2の結果より、第一の材料（金属材料）として、格子熱伝導率 $p_1$ が電子熱伝導率 $e_1$ よりも低く、電子を主な熱キャリアとし、かつその格子熱伝導 $p_1$ が、第二の材料（半導体材料）の格子熱伝導率 $p_2$ より低い材料を用い、第二の材料（半導体材料）として、電子熱伝導率 $e_2$ が格子熱伝導率 $p_2$ よりも低く、格子を主な熱キャリアとする材料を用い、これらを接合した系を用いることで、接合体全体の熱伝導率が、顕著に低減する効果を得ることができる。即ち、第二の材料として、例えば高い格子熱伝導率を有する半導体材料を用いた場合でも、上記した条件を満たす第一の材料と組み合わせることで、熱電変換素子としての熱伝導率を低減することが可能となる。

20

## 【0035】

また、上記したように、金属材料と半導体材料とを接合した接合体として、熱電変換素子を形成することで、熱電変換素子全体に占める、抵抗高い半導体相の割合が低減される。このため、半導体相単独で構成した場合と比較して、接合体全体としての電気伝導率が向上する。

30

## 【0036】

また、図2に示すシミュレーション結果では、金属材料及び半導体材料の電子熱伝導率及び格子熱伝導率( $e_1$ 、 $p_1$ 、 $e_2$ 、 $p_1$ )が、それぞれ上記した関係を有することで、電子の温度勾配の殆どが半導体領域で生じている。このため、仮に、電気伝導率の高い金属の領域のゼーベック係数が極めて低い場合でも、接合体全体の平均値としてのゼーベック係数は、半導体材料単独のゼーベック係数の8割程度の値が維持される。

## 【0037】

次に、図2で行ったシミュレーションにおいて、金属材料の厚さ $l_1$ と半導体材料 $l_2$ の厚さをそれぞれ500 nmに変更した場合の、各材料領域での電子温度及び格子温度のシミュレーション結果を示す。なお、図3では、各材料の厚さを500 nmに変更したこと以外は、金属材料、半導体材料とも同一の材料を用いた場合の温度シミュレーションを行った。

40

## 【0038】

図3に示すように、各材料の厚さを500 nmとした場合には、金属領域では、電子温度と格子温度の温度変化の差が殆ど顕れない結果となった。また、半導体領域では、接合界面近傍においては電子温度と格子温度とで、ある程度の温度差が見られたものの、半導体領域側の端部では、電子温度と格子温度の温度差は、殆ど顕れない結果となった。

## 【0039】

50

以上より、半導体材料と金属材料の厚さ  $l_1$ 、 $l_2$  を、それぞれ  $500 \text{ nm}$  とした場合には、各材料の厚さを  $10 \text{ nm}$  とした場合の図 2 のシミュレーション結果とは、大きく異なる結果となった。図 3 のシミュレーションに対応する各条件を、上記式 (2) ~ (9) に代入して有効熱伝導率を計算したところ、接合体としての有効伝導率  $\kappa_{eff}$  は  $10.7 \text{ W/mK}$  であり、半導体材料単独での熱伝導率 ( $16.5 \text{ W/mK}$ ) からの、顕著な熱伝導率の低下はみられなかった。

【0040】

図 3 に示す温度シミュレーションにおいて、熱伝導率の低下の効果が低かったのは、図 2 の場合と比較して、各材料の厚さ  $l_1$ 、 $l_2$  が厚く、これらが、電子 - 格子相互作用が大きく影響を及ぼす長さ ( $d_1$ 、 $d_2$ ) と比較して、十分に長いことに起因している。従って、第一の材料と第二の材料との接合により、熱伝導率を大幅に低減する効果を得るためには、各材料の厚さ  $l_1$ 、 $l_2$ 、即ち第一の材料と第二の材料との接合界面  $30$  から、この接合界面  $30$  を形成する第一の材料及び第二の材料の、それぞれの端部までの距離を、 $500 \text{ nm}$  以下とすることがよい。

10

【0041】

また、上記したように、複数種の材料を接合して熱伝導率を大幅に低減させるには、上記式 (2) における  $d$  値を大きくすることが有効である。また、 $d$  値を大きくするためには、電子 - 格子相互作用因子  $G$  の値を小さくすることが有効であることが、 $d$  値を定義する上記式 (4) から認められる。 $G$  値は近似的には下記式 (10) により表される (非特許文献 Phys. Rev. B 77, 075133 (2008) 075133-4 参照)。

20

【0042】

【数10】

$$G = \frac{\pi \hbar k_B \lambda \langle \omega^2 \rangle}{D(\epsilon_F)} \int_{-\infty}^{\infty} D^2(\epsilon) \left( -\frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) d\epsilon \quad \dots (10)$$

【0043】

上記式 (10) において、 $D(\epsilon)$  はエネルギー  $\epsilon$  における状態密度であり、 $\epsilon_F$  は、フェルミエネルギーであり、 $\langle \omega^2 \rangle$  は、電子 - 格子相互作用に関する物質パラメータである。式 (10) より、フェルミエネルギーにおける状態密度が高い材料のほど、 $G$  値は高くなる傾向がある。従って、有効熱伝導率  $\kappa_{eff}$  を低減する (即ち、熱抵抗  $R$  を増大させる) には、 $d$  値を大きくすることが有効であり、 $d$  値を大きくするには、フェルミエネルギーにおける状態密度が低い材料を選択して、 $G$  値を低減することが望ましい。

30

【0044】

以上より、接合体としての有効熱伝導率  $\kappa_{eff}$  を低減するには、第二の材料と組み合わせる第一の材料として、上記図 2 で説明した条件を満たすとともに、フェルミエネルギーにおける状態密度が低い材料を選択することが望ましい。

40

【0045】

格子熱伝導率が低く、かつフェルミエネルギーにおける状態密度が低い第一の材料の代表例として、 $\text{NaZn}_{13}$  型結晶構造の金属材料が挙げられる。図 4 に、 $\text{NaZn}_{13}$  型の結晶構造を示す。図 4 中、白丸は  $\text{Na}$  であり、黒丸は  $\text{Zn}$  である。図 4 に示すように、 $\text{NaZn}_{13}$  型結晶構造では、アルカリ金属である  $\text{Na}$  を、 $\text{Zn}$  が籠状に取り囲む結晶構造を有している。このような籠状の結晶構造を有する化合物は、格子熱伝導率が低減され易いため、金属側の材料として好適に用いることができる。 $\text{NaZn}_{13}$  型結晶構造の金属材料としては、例えば  $\text{BaCu}_{13}$  のように、 $\text{Na}$  サイトをアルカリ土類金属元素が占有し、 $\text{Zn}$  サイトを  $\text{Cu}$  等の金属元素が占有するものを用いることができる。

【0046】

50



図5 A及び図5 Bに、 $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造を有する各化合物の状態密度とエネルギーとの関係を示す。図5 A、図5 Bでは、 $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造のNaサイトを、アルカリ土類金属元素であるMg、Ca、Sr、Baで置換し、ZnサイトをCu、Ag、Auで置換した化合物についての、それぞれの状態密度とエネルギーとの関係を示している。

【0047】

図5 A、図5 Bから、これらの化合物は、いずれもフェルミエネルギーにおける状態密度が低いことが確認できる。また、 $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造の化合物としては、図5 A、5 Bに示す化合物に限られず、例えば、NaサイトをLiやK等のアルカリ金属で置換したものであってもよい。

10

【0048】

図6に、 $\text{BaCu}_{13}$ の格子熱伝導率と温度との関係を計算した計算結果を示す。図6に示すように、 $\text{BaCu}_{13}$ の格子熱伝導率は、300 Kにおいて1.8 W/mKである。これは、例えばシリコン単結晶の300 Kにおける格子熱伝導率156 W/mKと比較して、十分に低い値である。

【0049】

また、格子熱伝導率が低く、かつフェルミエネルギーにおける状態密度が低いその他の化合物の例としては、例えば図7～11に示すような、 $\text{BaCd}_{11}$ 型結晶構造、 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 型結晶構造、 $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ 型結晶構造、 $\text{CaCu}_5$ 型結晶構造、 $\text{MgCu}_2$ 型結晶構造の金属材料が挙げられる。

20

【0050】

なお、図7中、白丸はBaであり、黒丸はCdである。また、図8中、白丸はMgであり、黒丸はZnである。また、図9中、白丸はNaであり、黒丸はSiである。また、図10中、白丸はCaであり、黒丸はCdである。また、図11中、白丸はMgであり、黒丸はCuである。

【0051】

上記したように、格子熱伝導率が低く、かつフェルミエネルギーにおける状態密度が低い(即ち電子-格子相互作用の弱い)第一の材料としては、組成式 $\text{AB}_x$ で表される化合物が挙げられる。但し、組成式 $\text{AB}_x$ において、元素Aは、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Bi、He、Ne、Ar、Kr、Xeからなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、元素Bは、Zn、Cu、Ag、Au、Al、Ga、In、Si、Ge、Snからなる群から選択される少なくとも1種の元素である。組成式 $\text{AB}_x$ において、 $x$ が2～13の範囲にあるものは、上記した $\text{NaZn}_{13}$ 型結晶構造、 $\text{BaCd}_{11}$ 型結晶構造、 $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ 型結晶構造、 $\text{Na}_4\text{Si}_{23}$ 型結晶構造、 $\text{CaCu}_5$ 型結晶構造、 $\text{BaZn}_5$ 型結晶構造又は $\text{MgCu}_2$ 型結晶構造を有し得る。

30

【0052】

組成式 $\text{AB}_x$ の元素Bとして列挙した各元素は、例えばFe、Pt、Pd、Rh等の遷移金属元素と比較して、いずれも、フェルミエネルギーにおける状態密度が低いため、これらの元素を主に含む化合物は、電子-格子相互作用Gが低くなる。

40

【0053】

従って、組成式 $\text{AB}_x$ で示され、かつ上記した結晶構造を有する化合物は、格子熱伝導率が低く、かつ電子-格子相互作用の弱いものとなる。

【0054】

組成式 $\text{AB}_x$ の元素Bの主成分を、上記で列挙した元素のうちSi、Ge、Snを除く元素とした場合には、組成式 $\text{AB}_x$ で示される化合物は金属的な性質となる。一方、元素BにおけるSi、Ge、Snの割合を増加させた場合には、組成式 $\text{AB}_x$ で示される化合物は、キャリア密度が減少し、半金属的な性質となる。このように、組成式 $\text{AB}_x$ における元素の種類を適宜選択することで、その電気伝導性を調整することができる。

【0055】

50

組成式  $AB_x$  において、元素 B を Cu 又は Zn とした場合、これらの元素は、フェルミエネルギーにおいて低い状態密度を得られ易く、また一般に汎用されている元素であるため、低コスト化の面でも有利である。

## 【0056】

組成式  $AB_x$  において、元素 B を Al、Ga、In とした場合、これらの元素は、Cu や Zn と比較して電子 - 格子相互作用 G が高くなる傾向がある。このため、電子 - 格子相互作用 G を低減する観点からは、元素 B において Zn、Cu、Ag、Au 等の元素が占める割合が高い方が好ましい。

## 【0057】

元素 A としては、上記したように、He、Ne、Ar、Kr、Xe 等の希ガス元素を選択することが可能である。これらの希ガス元素の導入は、格子熱伝導率の低減に有効であり、イオン打ち込み等の手法により、第一の材料の主材に導入することが可能である。元素 A としては、低コスト化の観点から、La 又は Ba が好ましい。

10

## 【0058】

実施形態に係る熱電変換素子において、第二の材料としては、上記したように、電子熱伝導率が格子熱伝導率よりも低い条件を満たし、かつ第一の材料より高いゼーベック係数（即ち高いパワーファクター）を有する熱電変換材料を使用する。第二の材料としては、上記の条件を満たすものであれば、P型熱電変換材料でもよく、N型熱電変換材料でもよい。

## 【0059】

第二の材料としては、例えば Si や Ge を主とする IV 族半導体材料が、半導体デバイスとの整合性が良く安価な材料系として挙げられる。Si 等の IV 族元素を含む化合物は、半導体材料として一般に普及しており、環境低負荷で低コスト化が可能のため、第二の材料として好適に用いることができる。また、Si と金属元素との化合物であるシリサイドや、Ge と金属元素との化合物であるゲルマニドも、半導体デバイスとの整合性が良いため、用途に応じて好適に用いることができる。

20

## 【0060】

また、第二の材料としては、遷移金属元素を含む化合物も、好適な材料として挙げられる。即ち、熱電変換材料としての熱起電力は、物質の電子状態に強く依存し、高い熱起電力を得るためには、フェルミレベル近傍での状態密度の変化が急峻な材料を用いることが好ましい。状態密度の変化を大きく得るためには、局在した電子状態を有することが求められる。従って、例えば遷移金属元素のように、d 軌道の電子がフェルミレベル近傍の電子状態に寄与する材料系が、高い熱起電力を得られるため好適である。

30

## 【0061】

比較的安価な遷移金属元素としては、鉄 (Fe) やマンガン (Mn) が挙げられる。例えば Fe の 3d に由来する電子状態がフェルミレベル近傍にある化合物を、母相として含む材料系は、地殻埋蔵量が多く安価であり、また低環境負荷であるため、熱電変換材料として好適である。

## 【0062】

従って、第二の材料としては、高い熱起電力を得る観点から、 $Mn_4Si_7$  及び  $FeSi_2$  などのシリサイド半導体微粒子を好適に用いることができる。また、遷移金属元素を含む化合物としては、 $MoSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 $TiGe_2$ 、 $ZrSn_2$ 、 $V_{17}Ge_{31}$ 、 $Cr_{11}Ge_{19}$ 、 $Mo_9Ge_{16}$ 、 $Mo_{13}Ge_{23}$ 、 $Ru_2Ge_3$ 、 $Ru_2Si_3$ 、 $Os_2Ge_3$ 、 $Os_2Si_3$ 、 $Rh_{17}Ge_{22}$ 、 $Mn_4Si_7$ 、 $Re_4Ge_7$ 、 $Mn_{11}Si_{19}$ 、 $Mn_{15}Si_{26}$ 、 $Mn_{27}Si_{47}$ 、 $Mn_{26}Si_{45}$ 、 $Mn_7Si_{12}$ 、 $Mn_{19}Si_{33}$ 、 $Mn_{39}Si_{68}$ 、 $Ir_4Ge_5$ 、 $Co_2Si_3$  などをを用いても良い。第二の材料としては、これらの化合物を単独で用いてもよく、これらの遷移金属元素を含む化合物を、Si や Ge を主体とする材料と併せて用いても良い。

40

## 【0063】

また、第二の材料としては、パイライト構造を有する  $FeS_2$ 、 $AuSb_2$ 、 $CaC_2$

50

、 $\text{CoS}_2$ 、 $\text{MnS}_2$ 、 $\text{NiS}_2$ 、 $\text{NiSe}_2$ 、 $\text{OsS}_2$ 、 $\text{OsTe}_2$ 、 $\text{PdAs}_2$ 、 $\text{PtAs}_2$ 、 $\text{PtBi}_2$ 、 $\text{RhSe}_2$ 、 $\text{RuS}_2$ 等の化合物や、酸化物半導体又は硫化物半導体を用いてもよく、フルホイスラー合金、ハーフホイスラー合金、クラスレート材料、又はスクッテルダイト等を用いても良い。フルホイスラー合金としては、例えば $\text{Fe}_2\text{VAl}$ や $\text{Fe}_2\text{TiSi}$ を用いることができ、ハーフホイスラー合金としては、例えば $\text{FeNbSb}$ を用いることができ、クラスレート材料としては、例えば $\text{BaGaSn}$ を用いることができ、スクッテルダイトとしては、例えば $\text{CoSb}_3$ を用いることができる。これらの材料は、上記したIV族元素を含む化合物と比較すると、例えばSi等の半導体デバイス上での作製を行うのは困難であるが、熱電変換材料の適用対象に応じて、適宜選択することができる。

10

## 【0064】

また、第二の材料としては、上記した各化合物を母材として所望の元素をドーピングした材料を用いても良い。また、第一の材料としては、有機半導体等を用いても良い。

## 【0065】

実施形態に係る熱電変換素子は、第一の材料及び第二の材料として、第一の材料の格子熱伝導率が第二の材料の格子熱伝導率より低く、かつ第二の材料のゼーベック係数が第一の材料のゼーベック係数より高くなるように、上記に列挙した各材料からそれぞれ適宜選択して、これらを接合した接合体として構成することができる。

## 【0066】

以上説明した実施形態に係る熱電変換素子によれば、上記した第一の材料と第二の材料とを接合することで、単一の材料で構成した熱電変換素子と比較して、熱電変換性能を大幅に向上させることができる。第一の材料としては、上記したように、格子熱伝導率が電子熱伝導率より低く、かつこの格子熱伝導率が第二の材料の格子熱伝導率より低い材料であり、電子-格子相互作用が弱く、電気伝導性の高い材料を用いる。また、第二の材料としては、上記したように、第一の材料より高いゼーベック係数を有し、パワーファクター( $S^2$ )の高い材料を用いる。

20

## 【0067】

このような第一の材料と第二の材料との接合界面と、接合界面を形成する第一の材料の端部及び第二の材料の端部までの距離を、それぞれ500nm以下とすることで、単一材料で構成した熱電変換素子と比較して、大幅な熱伝導率の低減が可能となり、また、接合体全体としての電気伝導率も向上する。従って、例えば第二の材料として、格子熱伝導率の高い材料を用いた場合でも、接合体全体として、低い熱伝導率と、高い電気伝導率及びゼーベック係数を得ることができ、熱電変換性能を大幅に向上させることができる。

30

## 【0068】

また、第一の材料又は第二の材料として、安価で埋蔵量の多い材料を用いて組み合わせることで、例えばBi-Te系材料と比較して、大幅なコスト低減が可能となる。

## 【0069】

次に、上記した第一の材料と第二の材料とを用いて作製した熱電変換素子の具体的な構成例を、図12~13を用いて説明する。図12(a)に示す熱電変換素子100は、熱キャリアの主成分が高い異なる第一の材料と第二の材料とを、それぞれ層状にして交互に積層した周期構造としての多層構造を有している。即ち、熱電変換素子100は、第一の材料により形成された第一の層101と、第二の材料により形成された第二の層102とが、交互に積層されて構成されている。第一の層101と第二の層102とは、接合界面105において接合しており、接合界面105から第一の層101の端部までの距離 $l_1$ (即ち、第一の層101の厚さ $l_1$ )、及び接合界面105から第二の層102の端部までの距離 $l_2$ (即ち、第二の層102の厚さ $l_2$ )を、それぞれ500nm以下としている。これにより、図12に示す熱電変換素子は、第一の層101及び第二の層102の積層方向に、一方向に熱伝導率が低減する効果を得ることができる。

40

## 【0070】

多層構造の熱電変換素子は、例えば図12(b)に示すように、第一の材料及び第二の

50

材料のいずれとも異なる材料の層 1 0 3 を、第一の層 1 0 1 と第二の層 1 0 2 との間に介装した構造としてもよい。

【 0 0 7 1 】

熱電変換素子は、多くの場合、P型熱電変換素子、N型熱電変換素子の双方が必要となる。従って、図 1 2 ( c ) に示すように、第二の材料としての上記条件を満たす、一般的なP型熱電変換材料又はN型熱電変換材料を選択して、第二の層 1 0 2 - 1 を形成し、第一の材料としての上記した条件を満たす材料、即ち格子熱伝導率が低く、電子 - 格子相互作用の小さい材料を選択して第一の層 1 0 1 を形成し、これらを図 1 2 ( c ) に示すように積層することで、P型性能又はN型性能を適宜選択して、熱電変換素子を得ることができる。

10

【 0 0 7 2 】

熱電変換素子 2 0 0 は、図 1 3 ( a ) に示すように、第一の材料により形成された第一の格子 2 0 1 と第二の材料により形成された第二の格子 2 0 2 とを、同一平面に交互に配列して接合した、二次元的な格子構造としてもよい。また、図 1 3 ( b ) に示すように、図 1 3 ( a ) に示す格子構造の一部に、導波路構造 2 0 3 を形成してもよい。

【 0 0 7 3 】

第一の格子 2 0 1 と第二の格子 2 0 2 とは、接合界面 2 0 5 において接合しており、接合界面 2 0 5 から第一の格子 2 0 1 の端部までの距離 ( 即ち、第一の格子 2 0 1 の幅 )  $l_1$ 、及び接合界面 2 0 5 から第二の格子 2 0 2 の端部までの距離 ( 即ち、第二の層 1 0 2 の幅 )  $l_2$  を、それぞれ 5 0 0 nm 以下としている。なお、距離  $l_1$ 、距離  $l_2$  は、いずれも、接合界面 2 0 5 から、各材料の端部までの距離のうちの最長の距離をいう。

20

【 0 0 7 4 】

図 1 3 ( a )、( b ) に示す熱電変換素子では、第一の格子 2 0 1 と第二の格子 2 0 2 とが接合する方向、即ち図中矢印 A、B で示す方向に、それぞれ熱伝導率が低下する。従って、熱伝導率が低下する効果を二次元的に得ることができる。

【 0 0 7 5 】

図 1 3 ( a )、( b ) に示す例では、それぞれの格子 2 0 1、2 0 2 を正方格子として形成した構造を示したが、例えば各格子を三角形にして二次元的な周期構造を形成してもよく、又は各格子を六角形にしたハニカム構造として、二次元的な格子構造を形成してもよい。なお、図 1 3 ( a )、( b ) に示す二次元的な格子構造の一部に欠陥構造を形成することにより、平面内の一部に限り、熱伝導率を高くすることも可能である。これにより、デバイス構造の自由度を広げることが可能となる。

30

【 0 0 7 6 】

また、図示は省略するが、図 1 3 ( a ) 又は図 1 3 ( b ) に示す熱電変換素子 2 0 0 を積層することで、第一の格子 2 0 1 と第二の格子 2 0 2 とが三次元的に接合した熱電変換素子とすることも可能である。具体的には、例えば図 1 3 ( a ) に示す熱電変換素子 2 0 0 の第一の格子 2 0 1 上に第二の格子 2 0 2 が配置され、第二の格子 2 0 2 上に第一の格子 2 0 1 が配置されるように、熱電変換素子 2 0 0 上に熱電変換素子 2 0 0 を積層する。このようにして得られた熱電変換素子は、第一の格子 2 0 1 と第二の格子 2 0 2 とが接合する方向に、三次元的に熱伝導率が低下する。即ち図 1 3 ( a )、( b ) 中矢印 A、B で示す方向に加え、熱電変換素子 2 0 0 の主面と直交する方向に、熱伝導率が低減する効果を得られる。

40

【 0 0 7 7 】

また、図 1 2 ~ 1 3 に示す熱電変換素子において、第一の材料又は第二の材料のいずれか一方又は双方を、ナノ粒子により構成してもよい。具体的には、図 1 2 に示す第一の層 1 0 1 又は第二の層 1 0 2 のいずれか一方又は双方を、ナノ粒子により構成してもよく、図 1 3 に示す第一の格子 2 0 1 又は第二の格子 2 0 2 のいずれか一方又は双方を、ナノ粒子により構成してもよい。

【 0 0 7 8 】

また、図 1 4 に示すように、第一の材料を構成する第一のナノ粒子 3 0 1 と第二の材料

50

を構成する第二のナノ粒子302とを混合したナノ粒子複合体300により、熱電変換素子を構成することも可能である。ナノ粒子複合体300は、図14に示すように、第一のナノ粒子301と第二のナノ粒子302とが、互いに界面305において接した状態で混在している。

【0079】

第一のナノ粒子301と第二のナノ粒子302とは、界面305において接しており、界面305から第一のナノ粒子301の端部までの距離 $l_1$ 、及び界面305から第二のナノ粒子302の端部までの距離 $l_2$ を、それぞれ500nm以下としている。なお、距離 $l_1$ 、距離 $l_2$ は、いずれも、界面305から、各粒子の粒子端までの距離のうちの最長の距離をいう。

【0080】

図14に示すように、ナノメートルサイズまで微粒子化した各材料を混合することにより、粒子同士の界面が増加するため、フォノン散乱により、熱伝導率を大幅に低減させることが可能となる。また、例えば第一のナノ粒子と第二のナノ粒子との自己組織化により、これらの粒子が互いに接する構成としてもよい。

【0081】

また、図12(a)~(c)又は図13(a)、(b)に示す各熱電変換素子を用いて作製した熱電変換モジュール400を、図15に示す。なお、図15(a)は、図15(b)の上部電極を取り除いた状態の熱電変換モジュールの全体構成を示す斜視図である。図15において、熱電変換モジュール400には、P型熱電変換素子401とN型熱電変換素子402とが交互に配置されて構成されている。

【0082】

図15において、P型熱電変換素子401は、例えば図12(c)において、第二の層102をP型熱電変換材料により形成した熱電変換素子100や、図13(a)において、第二の格子202をP型熱電変換材料により形成した熱電変換素子200を適用することができる。また、N型熱電変換素子402も、N型熱電変換材料を用いる点以外は、P型熱電変換素子401と同様に形成することができる。

【0083】

熱電変換モジュール400は、P型熱電変換素子401とN型熱電変換素子402の一对が、これらの主面(図15(a)中上側面)において、双方に接するように設けられた上部電極403(図15(b)参照)により接続された型構造を、同一面上に多数個並べて構成したものである。図15に示す熱電変換モジュール400では、P型熱電変換素子401と、このP型熱電変換素子401と上部電極403により接続されていないN型熱電変換素子402とが、下部電極404により接続されている。

【0084】

図15に示す熱電変換モジュール400では、例えば、上部電極403側を高温とし、下部電極404側を低温とした場合、N型熱電変換素子402内部では、低温側から高温側に向かい、P型熱電変換素子401内部では高温側から低温側に向かう方向に電流が流れるように構成されている。

【0085】

次に、以上説明した熱電変換素子の製造方法について、図16を用いて説明する。図16では、第一の格子と第二の格子とを、同一平面上に交互に配列して接合するナノワイヤ型の熱電変換素子500(以下、熱電変換ナノワイヤ500と示す)を、リソグラフィ工程を用いて製造する方法を説明する。

【0086】

まず、図16(a)に示すように、Si基板501上にSiO<sub>2</sub>膜502を介してSiナノワイヤ503が形成されたSOI基板を用意する(工程1)。次に、図16(b)に示すように、例えばスピンコート法等により、SOI基板上にリソグラフィ用レジストを塗布してレジスト膜504を形成した後(工程2)、例えばマスクを用いた露光及び現像により、レジスト膜504を図16(c)に示す形状となるようにパターニングする(工

10

20

30

40

50

程 3 )。

【 0 0 8 7 】

次に、図 1 6 ( d ) に示すように、レジスト膜 5 0 4 に形成されたパターンニング領域に、第一の材料のイオン打ち込み又はスパッタリングを行い ( 工程 4 )、第一の格子 5 0 5 を形成する。工程 4 において、スパッタリングを行う場合には、例えばパターンニング後にポストバークを行った後、酸性溶液及びアルカリ性溶液に浸漬して、パターンニング領域の S i ナノワイヤ 5 0 3 を除去する。そして、S i ナノワイヤ 5 0 3 の除去領域に、スパッタリングを行う。次に、図 1 6 ( e ) に示すように、溶剤によりレジスト膜 5 0 4 を除去して、第一の格子 5 0 5 と第二の格子 5 0 6 とが、同一平面上に交互に配列された熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 を得る ( 工程 5 )。

10

【 0 0 8 8 】

以上説明した方法により、得られた熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 は、図 1 6 ( e ) 中、矢印 C で示す一方向に熱伝導率が低減する効果を得ることができ、かつ良好な電気伝導性を得ることができる。

【 0 0 8 9 】

実施形態に係る熱電変換素子は、上記したリソグラフィに限られず、例えばスパッタリング、真空蒸着、C V D 等の手法を用いて作製することが可能である。また、第一の材料又は第二の材料を、例えばメカニカルアロイングによりナノサイズの微粒子としたり、この粒子を自己組織化することで、各材料の接合界面を形成することも可能である。

20

【 0 0 9 0 】

上記のようにして製造した熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 は、例えば図 1 7 に示すように、S i O<sub>2</sub> 膜 5 0 2 を有する S i 基板 5 0 1 上に、低熱伝導率の材料により形成した断熱領域 6 0 0 と、電氣的に接続した構成とすることも可能である。

【 0 0 9 1 】

図 1 7 に示す構成において、例えば、断熱領域 6 0 0 を高温とし、熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 の末端を低温とする等により、断熱領域 6 0 0 と各熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 の末端との間に温度差を形成した場合には、各熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 においてゼーベック効果を得ることができる。また、熱電変換ナノワイヤ 5 0 0 に電圧を印加した場合には、ペルチェ効果を得られるため、S i 基板 5 0 1 上の温度コントロールを行うことも可能となる。

30

【 0 0 9 2 】

また、図 1 7 における断熱領域 6 0 0 の断熱性をより向上させる観点から、例えば図 1 8 に示すように、断熱領域 6 0 0 の直下及びその近傍領域の S i 基板 5 0 1 を除去した構成としてもよく、例えば図 1 9 に示すように、断熱領域 6 0 0 の直下及びその近傍領域の S i 基板 5 0 1 及び S i O<sub>2</sub> 膜 5 0 2 を除去した構成としてもよい。

【 0 0 9 3 】

以上説明した、実施形態に係る熱電変換素子は、例えば 2 0 0 以下の比較的低温域において使用可能である。例えば、地下鉄や変電所における排熱は、4 0 ~ 8 0 と低温であるが、実施形態に係る熱電変換素子は、このような比較的低温域の排熱を、効率的に回収利用することができる。

40

【 0 0 9 4 】

また、近年、コンピュータの速度増加に伴い、コンピュータ回路内で発生する熱量が増加しており、発熱に伴うコンピュータの性能低下を防止するために、コンピュータ回路の冷却が求められている。また、コンピュータ内の回路に限られず、例えば電化製品のインバータ等のパワーデバイスにおいて素子の冷却が求められる場合もある。実施形態に係る熱電変換素子は、コンピュータの冷却等に利用可能な室温近傍において、高い熱電変換性能を得ることができる。これにより、コンピュータや電化製品からの比較的低温域の排熱も、効率的に回収し、再利用することができる。

【 0 0 9 5 】

また、ゴミ焼却場などにおいて排出される排熱は、3 0 0 ~ 6 0 0 と高温であるが、

50

実施形態に係る熱電変換素子は、このような比較的高温域の排熱も、効率的に回収利用することができる。

【0096】

また、上記した熱電変換素子は、局所的にかつ簡便に熱制御できるため、冷却などの熱制御が可能であれば、例えば低温でのみ動作する素子と発熱素子とを混載した回路素子を、大規模な冷却装置を設けることなく稼動することが可能となる。

【0097】

上記した、コンピュータ回路等を構成する半導体デバイスの冷却には、例えばシリコン等のIV族元素を含む半導体材料が好適である。

【0098】

熱電変換材料部分の結晶構造は、X線回折(XRD)によって容易に確認ができる。また、TEM(Transmission Electron Microscope)などの電子顕微鏡により格子像を観察することや電子線回折像においてスポット状パターンやリング状パターンから単結晶若しくは多結晶の結晶構造を確認することができる。試料の組成分布はEDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)などのEPMA(Electron Probe MicroAnalyser)や、SIMS(Secondary Ionization Mass Spectrometer)、X線光電子分光、ICP(Inductively Coupled Plasma)などの手法を用いて確認できる。また、材料の状態密度の情報に関しては、紫外線光電子分光法やX線光電子分光などによって確認できる。電気伝導率及びキャリア密度は4端子法を用いた電気測定及びホール効果測定によって確認できる。ゼーベック係数は、試料両端に温度差をつけ、両端の電圧差を測定することによって確認できる。熱伝導率はレーザーフラッシュ法によって確認できる。また、熱電変換素子の格子配列、積層構造、ナノ粒子複合体等の各構造は、SEM(Scanning Electron Microscope)やTEMで容易に確認できる。

10

20

【0099】

<試料作製例>

以下、実施形態に係る熱電変換素子の試料作製の一例を示す。ここで作製例は一例であって、当該作製条件に限定されるものではないことは云うまでも無い。

【0100】

(試料作製例1)

20nm程度のSi単結晶層を有するSOI基板の上に、BaCu<sub>13</sub>ターゲットをスパッタリングして、Ba:Cu=1:13の膜を20nm程度形成し、Si単結晶層とBaCu<sub>13</sub>結晶層とが積層した、BaCu<sub>13</sub>/Siの二層構造の熱電変換素子を得た。

30

【0101】

(試料作製例2)

20nm程度のSi単結晶層を有するSOI基板の上に、BaCu<sub>12</sub>Auターゲットをスパッタリングして、Ba:Cu:Au=1:12:1の膜を20nm程度形成し、Si単結晶層とBaCu<sub>12</sub>Au層とが積層した、BaCu<sub>12</sub>Au/Siの二層構造の熱電変換素子を得た。

40

【0102】

(試料作製例3)

20nm程度のSi単結晶層を有するSOI基板の上に、Au<sub>2</sub>Biターゲットをスパッタリングし、Au:Bi=2:1の膜を20nm程度形成し、Si単結晶層とAu<sub>2</sub>Bi層とが積層した、Au<sub>2</sub>Bi/Siの二層構造の熱電変換素子を得た。

【0103】

(試料作製例4)

熱酸化膜付きSi基板の上に、N型Fe<sub>2</sub>VAlターゲットとAu<sub>2</sub>Biターゲットとを、20nmずつ交互にスパッタリングして、ホイスラー合金Fe<sub>2</sub>VAl層とAu<sub>2</sub>Bi層とを交互に積層した、Au<sub>2</sub>Bi/Fe<sub>2</sub>VAlの多層構造の熱電変換素子を得た。

50

【0104】

(試料作製例5)

熱酸化膜付きSi基板上に、MnSi<sub>1.7</sub>ターゲットとAu<sub>2</sub>Biターゲットとを、20nmずつ交互にスパッタリングして、MnSi<sub>1.7</sub>層とAu<sub>2</sub>Bi層とを交互に積層した、Au<sub>2</sub>Bi/MnSi<sub>1.7</sub>の多層構造の熱電変換素子を得た。

【0105】

(試料作製例6)

20nm程度のSi単結晶層を有するSOI基板上(図16(a)参照)に、ポジ型の電子線リソグラフィ用レジスト膜をスピコートによって形成し(図16(b)参照)、二次元格子構造となるようにレジスト膜をパターニングした(図16(c)参照)。次いで、150でポストバークを行い、その後5%程度の濃度のHFに数秒ほど浸した後、純水でリンスし、1mol/lの水酸化カリウム水溶液に2分程度浸して、パターニング部分のSiを除去した。次いで、Siを除去した領域に、BaCu<sub>13</sub>ターゲットをスパッタリングし、Ba:Cu=1:13の膜を20nm程度形成した後、レジスト膜を除去し、二次元格子構造のBaCu<sub>13</sub>/Siの人工格子構造を得た。

10

【符号の説明】

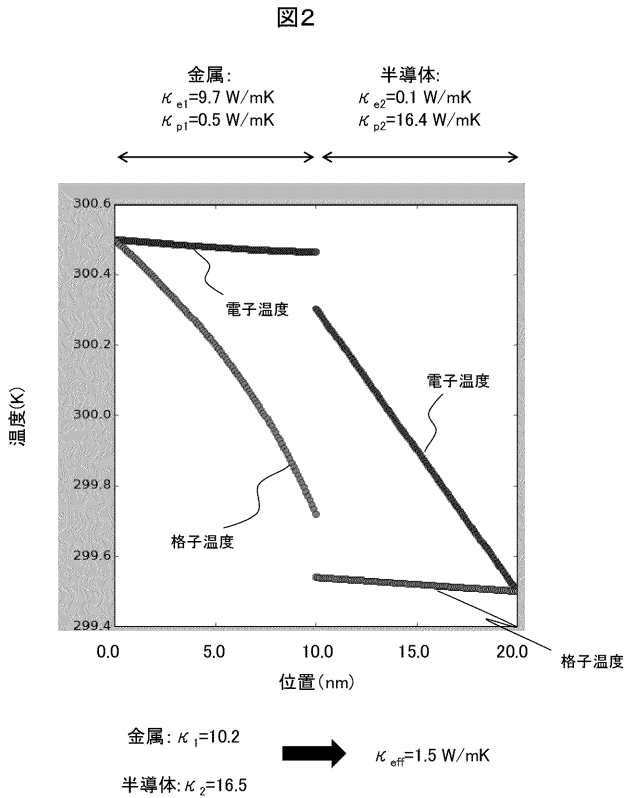
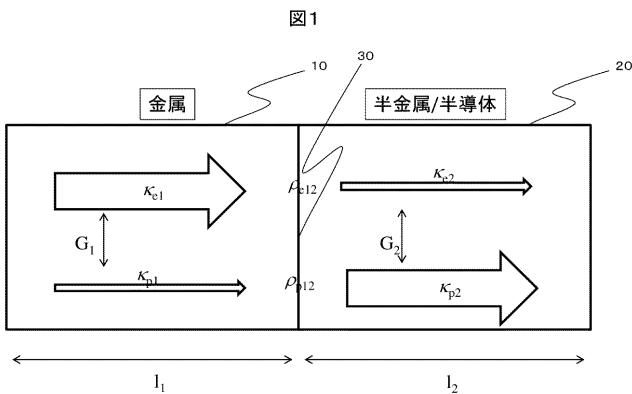
【0106】

10...第一の材料、20...第二の材料、30、105、205、305...接合界面、100、200...熱電変換素子、101...第一の層、102...第二の層、103...異なる材料の層、201、501...第一の格子、202、502...第二の格子、203...導波路構造、300...ナノ粒子複合体、301...第一のナノ粒子、302...第二のナノ粒子、400...熱電変換モジュール、401...P型熱電変換素子、402...N型熱電変換素子、403...上部電極、404...下部電極、500...熱電変換ナノワイヤ、501...Si基板、502...SiO<sub>2</sub>膜、503...Siナノワイヤ、504...レジスト膜、600...断熱領域

20

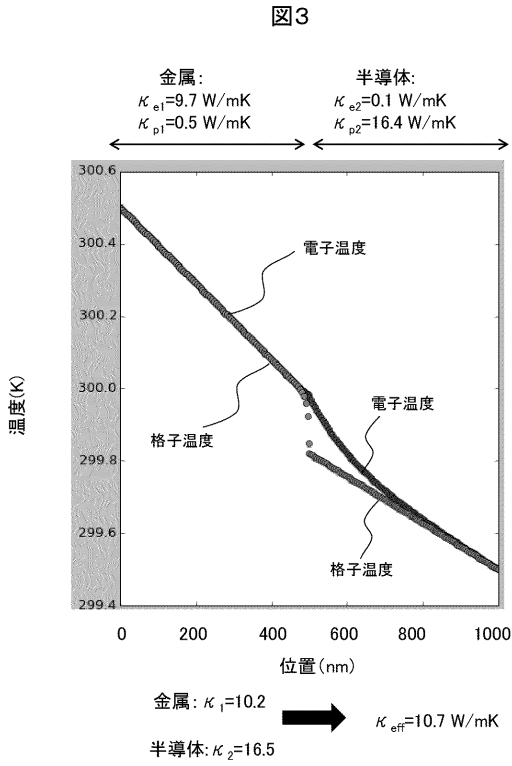
【図1】

【図2】

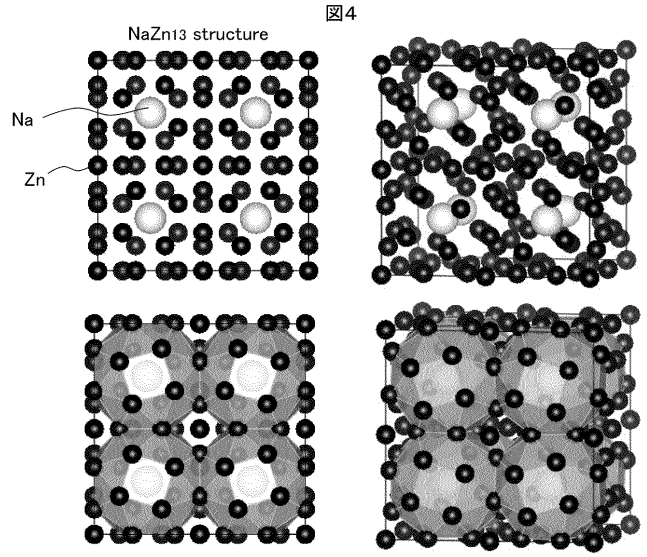




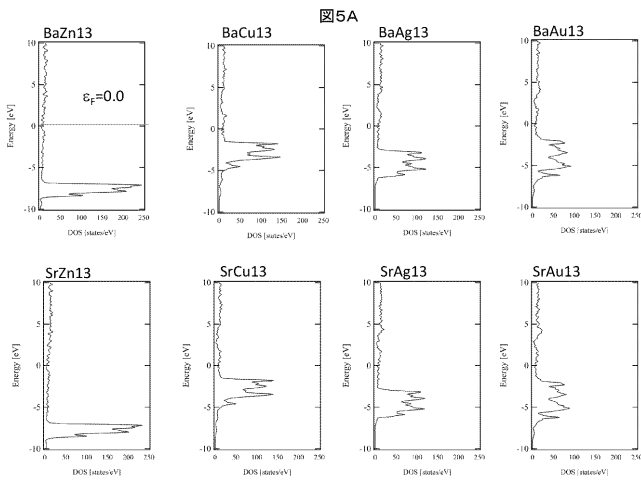
【 図 3 】



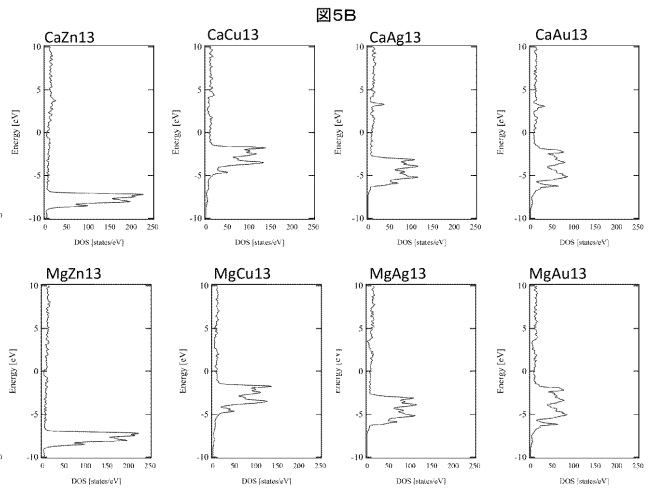
【 図 4 】



【 図 5 A 】

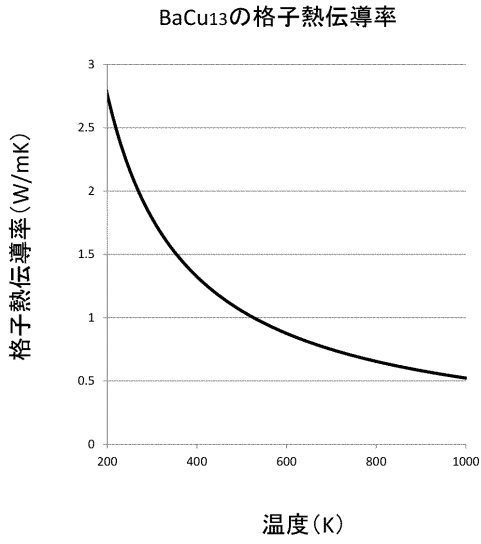


【 図 5 B 】



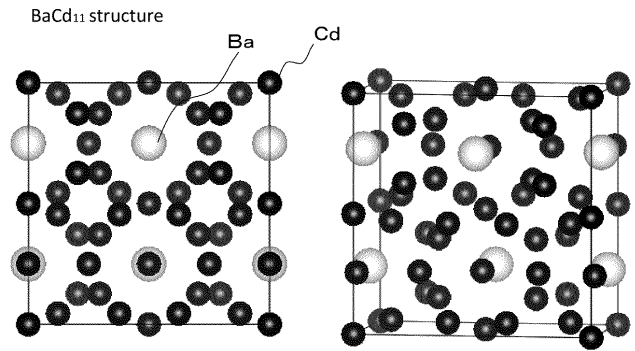
【 図 6 】

図6



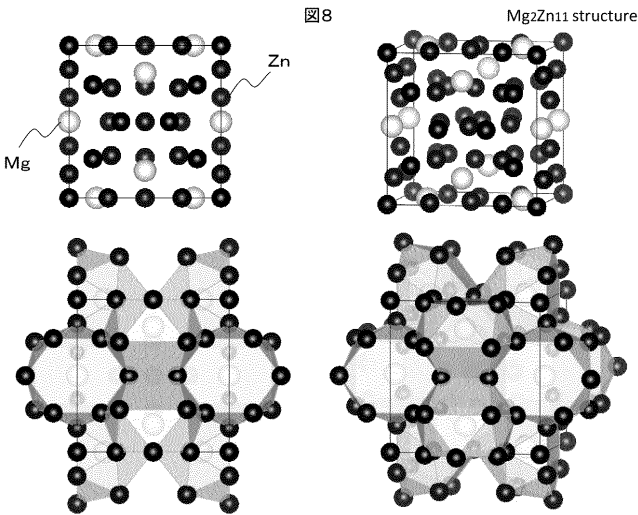
【 図 7 】

図7



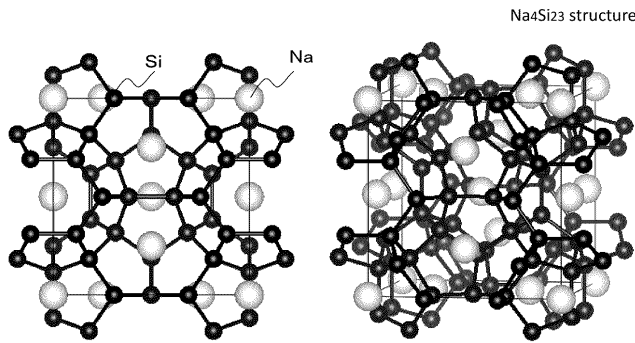
【 図 8 】

図8



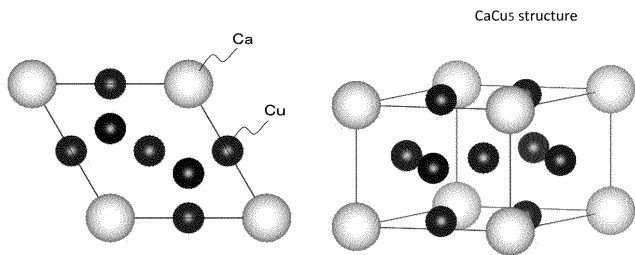
【 図 9 】

図9

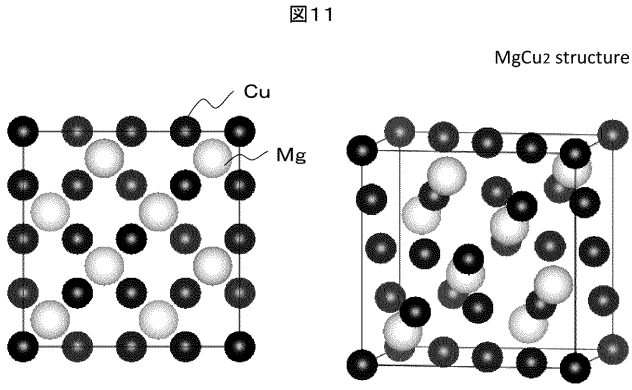


【 図 1 0 】

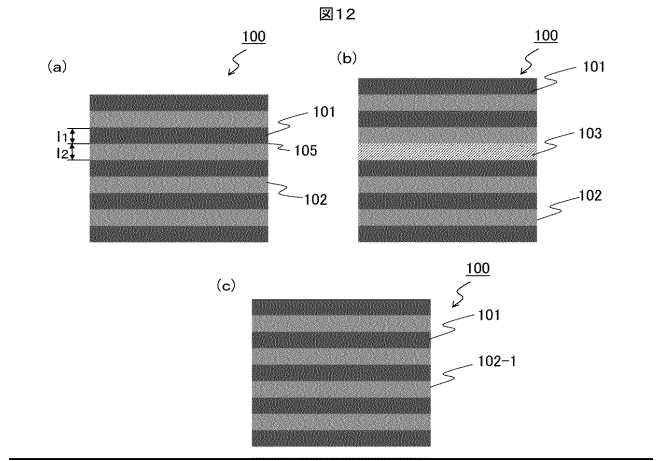
図10



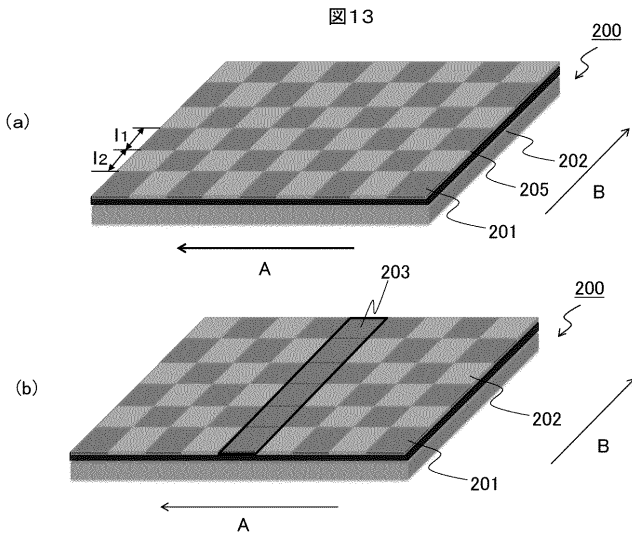
【 図 1 1 】



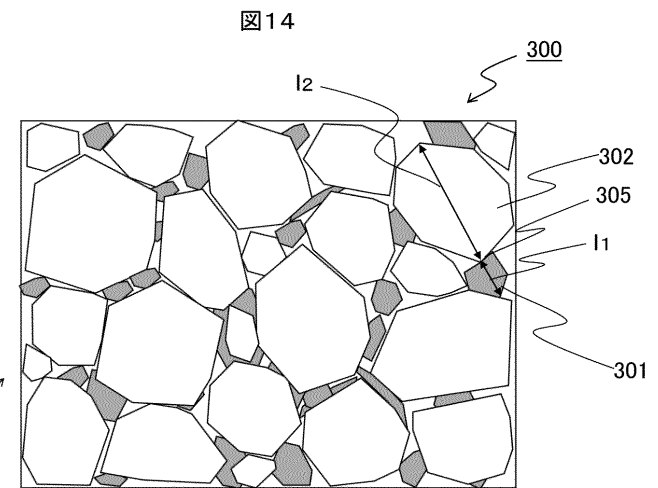
【 図 1 2 】



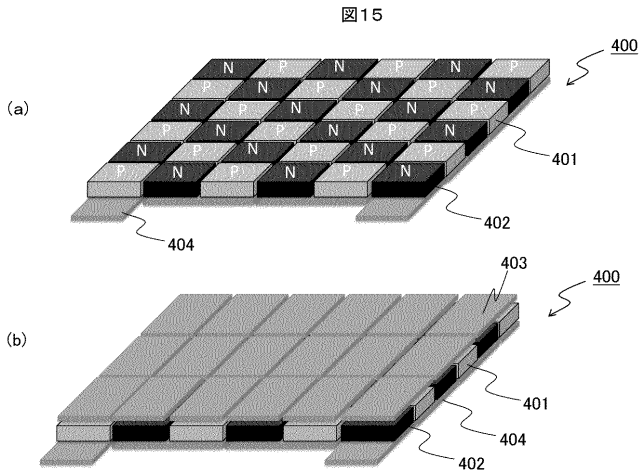
【 図 1 3 】



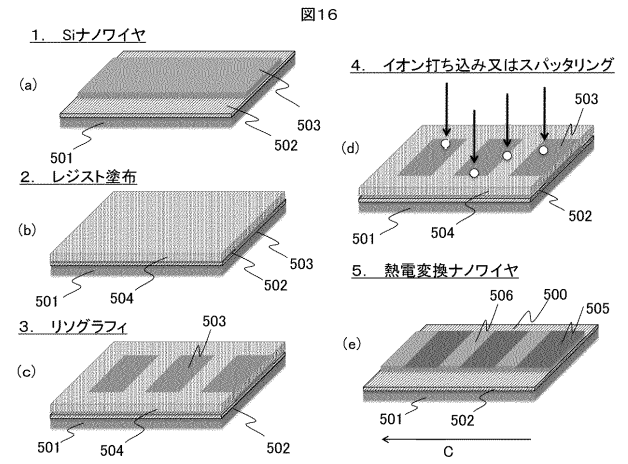
【 図 1 4 】



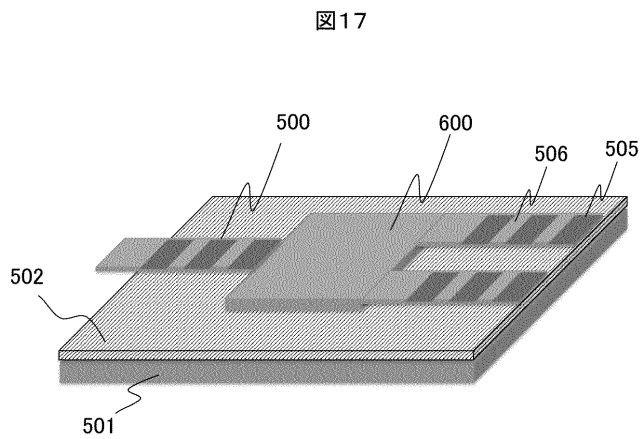
【 図 1 5 】



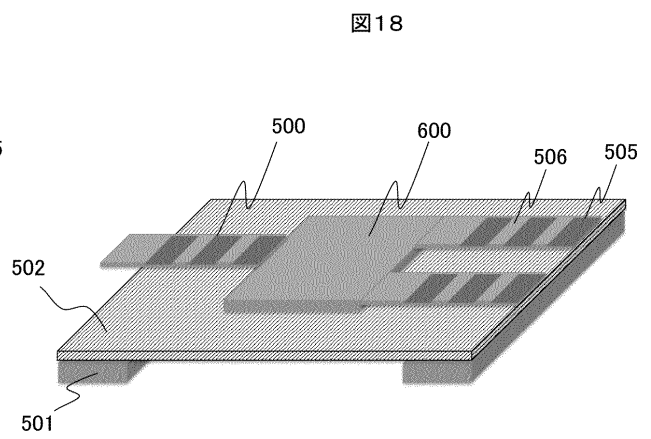
【 図 1 6 】



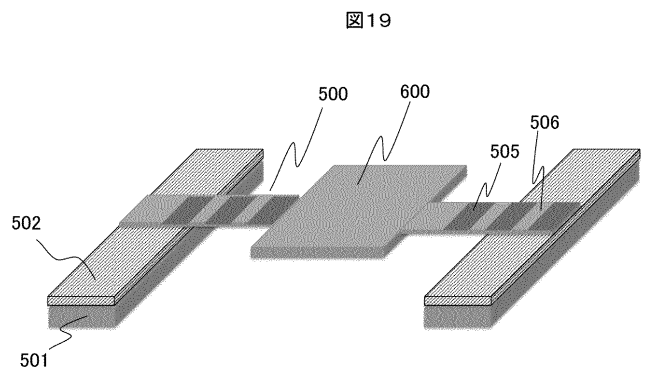
【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



【 図 1 9 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I			テーマコード(参考)
<b>B 2 2 F</b> 1/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	L	
<b>C 2 2 C</b> 5/02 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	R	
	B 2 2 F	1/00	K	
	C 2 2 C	5/02		

(72)発明者 早川 純

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

Fターム(参考) 4K018 BA01 BA02 BA10 BB05 KA07 KA32