(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 8 月 7 日(07.08.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/118959 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 35/14 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/052271

(22) 国際出願日: 2013 年 1 月 31 日(31.01.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目６番６号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 籔内 真 (YABUUCHI Shin); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目２８０番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 早川 純 (HAYAKAWA Jun); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目２８０番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 黒崎 洋輔 (KUROSAKI Yosuke); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目２８０番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 西出 聡悟 (NISHIDE Akinori); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目２８０番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP). 諏訪 雄二 (SUWA Yuji); 〒1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目２８０番地 株式会社日立製作所 中央研究所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: ポレール特許業務法人 (POLAIRE I.P.C.); 〒1040032 東京都中央区八丁堀二丁目７番１号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

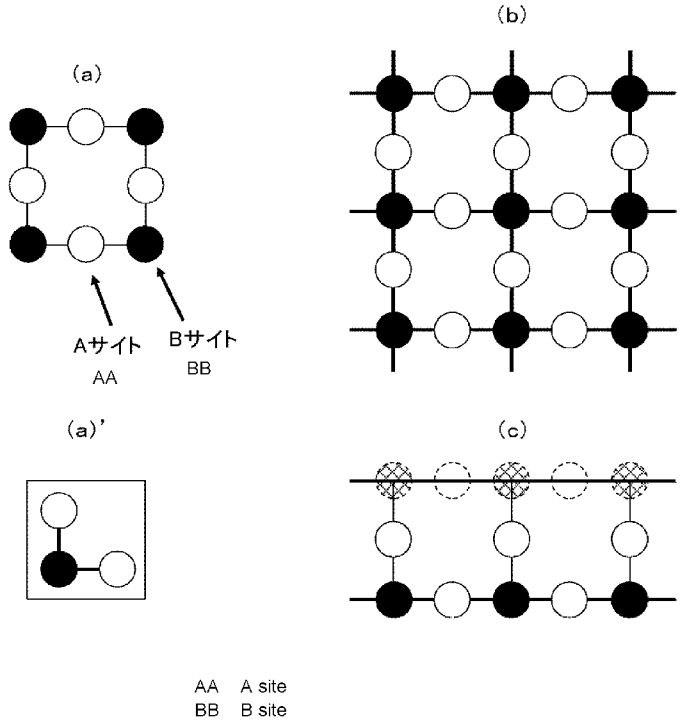
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称 : 熱電変換素子および熱電変換モジュール

図 3



(57) **Abstract**: Provided is a thermoelectric conversion element that has a high Seebeck coefficient, and has a low thermal conductivity and high performance, even in the case where materials characterized in low environmental loads and low costs are used. In the thermoelectric conversion element, there are regions having different types of conductivities that can be classified into two or more types of lattice points (A site, B site) wherein the lattices of the different types are linked, the respective numbers of the lattices of the different types are different (A site: 2, B site: 1), and the lattice structure is formed by arraying nano particles or semiconductor quantum dots.

(57) 要約: 低環境負荷および低コスト化可能な材料系を用いた場合であっても、高いゼーベック係数を有しかつ低熱伝導率で高性能な熱電変換素子を提供するために、熱電変換素子において、二種類（Ａサイト、Ｂサイト）以上の格子点に分類でき、種類の異なる格子同士が連結され、種類の異なる格子の数が異なり（Ａサイト：２、Ｂサイト：１）、格子構造はナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列することによって構成された、互いに導電型の異なる領域を有する。

WO 2014/118959 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 熱電変換素子および熱電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、人工的もしくは自己組織化を利用し、ナノサイズの格子もしくは微粒子を有する材料を用いた熱電変換素子および熱電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境・エネルギー問題や資源枯渇を背景に、化石燃料に依存せず、温室効果ガスの発生を伴わない、太陽光や風力、地熱等の自然エネルギーの積極的活用が望まれている。環境負荷が低い太陽光発電や風力発電などの普及が行われる中、熱エネルギーの有効利用も注目されている。実際、身近に存在するゴミ焼却所、地下鉄や変電所において排出されている熱エネルギーは膨大な量である。ゴミ焼却場などにおいて排出される排熱は３００～６００℃と高く、地下鉄や変電所における排熱は４０～８０℃と低い。比較的低い（２００℃以下の）また、コンピュータなどの身近な電化製品も多くの排熱を発生しており、様々なものから排熱は発生している。排熱のエネルギー総量は膨大であるが、有効なエネルギー回収技術は確立されていない。排熱のエネルギー利用方法の一つとして、古くから知られる熱電変換素子が存在する。熱電変換では、駆動部がなく温度差から電気を直接発生させるため、火力や原子力の熱から水蒸気を発生しタービンを回し発電する方法より損失が少ない。さらに、老廃物を発生しないため環境にもやさしい。また、熱電変換素子の両端に電圧をかけると温度差が発生し、この熱電変換のゼーベック効果は１８２１年に発見されていたが、変換効率が低いことが問題であった。現在、２００℃以下の温度で比較的効率の良い熱電変換材料としてBi_2Te_3が実用化されている。

[0003] また、Ｂｉ－Ｔｅの様に室温近傍で変換効率の良い熱電変換材料はペルチェ素子として、冷却素子としても使うことが可能であり、冷媒を用いない環

境負荷の少ない冷却装置に利用可能である。近年、コンピュータの速度が上昇し続けるにつれて、コンピュータ内の回路で発生する熱量も増加し続けている。多くの回路および応用例については、熱が増加するとコンピュータの性能が落ちてしまう。これらの回路は、効率的に動作するために冷却する必要がある。コンピュータ内の回路のみでなく、インバータなどのパワーデバイスにおいても素子の冷却が必要となる場合がある。また、局所的に簡便に熱を制御でき、冷却などの熱制御が可能になれば、低温でのみ動作する素子と発熱する素子とが混載された回路素子を大規模な冷却装置無しで応用可能となる。これらの半導体デバイス等の冷却には、シリコンと整合性の高い熱電変換材料系が有利だと考えられる。

[0004] 以上のように、排熱の再利用およびデバイス冷却の観点双方で、高性能な熱電変換素子が求められている。

[0005] このような熱電変換材料の性能は無次元性能指数（ＺＴ）で評価される。

[0006] [数1]

数1

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\kappa} \qquad (1)$$

[0007] ここで、σは電気伝導率、Ｓはゼーベック係数、κは熱伝導率であり、数式（１）の両辺に温度Ｔを掛けたものがＺＴである。一般に、ＺＴが高いものほど性能が良いため、数式（１）により、分子のゼーベック係数Ｓおよび電気伝導率σが高く、分母の熱伝導率κの低い材料が熱電変換材料として望ましいことが分かる。Ｂｉ－Ｔｅ系材料は性能指数ＺＴ＞１と変換効率が高いが、ＢｉおよびＴｅはともに高価であり、Ｔｅは極めて毒性が強いため、大量生産や低コスト化、環境負荷低減のために、Bi_2Te_3に代わる高効率熱電変換材料が求められている。

[0008] 低環境負荷である材料系として、シリサイド半導体やフルホイスラー合金

Fe_2VAlを基本とした熱電変換材料が特許文献１、２に報告されている。シリサイド半導体は、シリコンと金属との化合物で半導体となる材料であり、非常に安価な材料系で構成可能である。Mg_2Siは安価なＭｇとＳｉを基本としているため、低価格で無毒な材料系で構成される。またフルホイスラー合金も同様に、Ｆｅ、Ｖ、Ａｌなど低環境負荷でかつ低コストな元素によって構成されているため、Ｂｉ－Ｔｅ系材料のように有毒なレアメタルを使用せず、産業応用上価値のある材料系である。しかしながら、２００℃以下の温度領域において、Ｂｉ－Ｔｅ系を超える熱電変換特性には至っておらず、今後より一層の研究開発が必要となる。

[0009] 上記のように材料のバルク特性によっても大きく熱電変換素子の性能は変わるが、微粒子化のようなサイズ効果も熱電変換素子の性能を大きく改善できることも報告されている。材料をナノメートルサイズまで微粒子化することにより、粒子同士の界面が増加する。粒子同士の界面が増加するとフォノンを散乱する要因となり、熱伝導率を大幅に低減させることが可能となる。一般に熱電変換素子の性能指数ＺＴは熱伝導率に反比例することから、熱伝導率の低減は熱電変換素子の性能向上に極めて重要な設計指針となる。

[0010] また、低環境負荷で低コスト化の可能性のある熱電変換材料としてＦｅやＮｉなどの遷移金属硫化物も非特許文献１で報告されている。しかしながら、非特許文献１では、遷移金属硫化物へのドーピング元素種および濃度の依存性やキャリア密度の制御が行われていないため、高い熱電変換特性を発現させるために、より最適なドーピング元素の選択とキャリア密度の制御が必要である。

[0011] 以上、上記のような材料のサイズおよび特性を制御する試みがこれまでの熱電変換素子において行われてきた。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開２００４－２５３６１８号公報

特許文献2：特開２００２－２７０９０７号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：A. Mielke, J. Phys. A: Math. Gen. 24 (1991) L73.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 今後、環境・エネルギー問題はより一層重要となり、化石燃料に依存しないクリーンな発電システムへ移行して行くと思われる。その中で、地熱や排熱などこれまでにあまり利用されていないエネルギー源を活用する必要性が高まることが予想される。また、コンピュータ内の回路の排熱の再利用もしくは、コンピュータの冷却等に利用可能な室温近傍で性能が高い熱電変換素子が必要である。しかしながら、比較的低温（２００℃以下）の熱電変換材料として実用化されているＢｉ－Ｔｅ系のような有毒性のあるレアメタルを用いた熱電変換素子では、大量に安価で安定的に市場に供給できないため、一般に広く普及する可能性は低い。

[0015] 本発明の目的は、低環境負荷および低コスト化可能な材料系を用いた場合であっても、高いゼーベック係数を有しかつ低熱伝導率で高性能な熱電変換素子およびそれを用いた熱電変換モジュールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するための一実施形態として、二種類以上の格子点に分類でき、種類の異なる格子同士が連結され、前記種類の異なる格子の数が異なり、格子構造はナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列することによって構成された、互いに導電型の異なる領域を有することを特徴とする熱電変換素子とする。

[0017] また、格子の単位構造が完全グラフであり、格子構造はナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列によって構成された、互いに導電型の異なる領域を有することを特徴とする熱電変換素子とする。

[0018] また、平面グラフでかつ種類の異なる格子の副格子構造である格子をラングラフ化した格子構造が、ナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列する

ことにより構成された、互いに導電型の異なる領域を有することを特徴とする熱電変換素子。

[0019] また、上記熱電変換素子を用いて熱電変換モジュールとする。

発明の効果

[0020] 本発明によれば、低環境負荷および低コスト化可能な材料系を用いた場合であっても、高いゼーベック係数を有しかつ低熱伝導率で高性能な熱電変換素子およびそれを用いた熱電変換モジュールを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]グラフ理論におけるグラフの説明図である。

[図2]完全グラフの一例である三角格子を示す。

[図3]リープ（Lieb）型格子の例であり、（ａ）（ａ）’はユニットセルの図、（ｂ）は（ａ）に示すユニットセルを２次元方向に周期的に配列させた図、（ｃ）は（ａ）’ユニットセルを１次元方向に周期的に配列させた図である。

[図4]田崎（Tasaki）型格子の単位セルの例であり、（ａ）は三角単位セルを、（ｂ）は拡張三角単位セルを示す。

[図5]田崎格子を作る手順を説明するための図で、（ａ）は拡張単位セル、（ｂ）は連結セルを示す。

[図6]田崎格子を作る手順を説明するための図で、振幅０の端で連結したセル構造を示す。

[図7]ラングラフの作り方を説明するための図で、（ａ）は六角格子、（ｂ）は六角格子からカゴメ格子へ変化する第１段階、（ｃ）は六角格子からカゴメ格子へ変化する第２段階、（ｄ）はカゴメ格子を示す。

[図8]カゴメ格子のバンド図である。

[図9A]本発明の第１の実施例に係る熱電変換素子を構成する微粒子熱電素子の形成工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板を準備する工程を示す。

[図9B]本発明の第１の実施例に係る熱電変換素子を構成する微粒子熱電素子

の形成工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板表面にレジストを塗布する工程を示す。

[図9C]本発明の第１の実施例に係る熱電変換素子を構成する微粒子熱電素子の形成工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板表面に塗布して形成されたレジスト膜に対するリソグラフィ工程を示す。

[図9D]本発明の第１の実施例に係る熱電変換素子を構成する微粒子熱電素子の形成工程を説明するための斜視図であり、パターニングされたレジスト膜をマスクとしてＳＯＩ基板のＳｉ層にイオン打込みにより所望の金属元素をドープする工程を示す。

[図9E]本発明の第１の実施例に係る熱電変換モジュールを構成する微粒子熱電素子の形成工程を説明するための斜視図であり、イオン打込みされたＳｉ層をシリサイド化してＳｉ人工格子を形成する工程を示す。

[図10A]本発明の第１の実施例に係る熱電変換モジュールを製造する工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板上のＳｉ層に図９Ａから図９Ｅに示した工程により複数のＮ型領域および複数のＰ型領域が形成された状態を示す。

[図10B]本発明の第１の実施例に係る熱電変換モジュールを製造する工程を説明するための斜視図であり、複数のＮ型領域および複数のＰ型領域が全て直列接続され、２つの引き出し電極が形成された状態を示す。

[図11A]図１０Ｂに示す熱電変換モジュールに電圧を印加したときの電子の流れを説明するための斜視図である。

[図11B]図１１Ａに示すように熱電変換モジュールに電圧を印加したときの熱電変換モジュールの温度変化を説明するための斜視図である。

[図12A]本発明の第１の実施例に係る他の熱電変換モジュールを製造する工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板上のＳｉ層に図９Ａから図９Ｅに示した工程によりｐ型領域およびｎ型領域が形成された状態を示す。

[図12B]本発明の第１の実施例に係る熱電変換モジュールを製造する工程を説明するための斜視図であり、Ｐ型領域およびＮ型領域が部分的に直列接続さ

れ、周囲に多数の引き出し電極が形成された状態を示す。

[図13A]従来の熱電変換モジュールを説明するための斜視図であり、複数の下部電極上に複数のＰ層とＮ層とが配置された状態を示す。

[図13B]従来の熱電変換モジュールを説明するための斜視図であり、図１３Ａに示す複数のＰ層とＮ層の全てが直列接続されるように複数の下部電極に対して複数の上部電極がずれて配置された状態を示す。

[図14A]本発明の第２の実施例に係る熱電変換モジュールの組み立て直前の状態を示す斜視図である。

[図14B]本発明の第２の実施例に係る熱電変換モジュールの斜視図である。

発明を実施するための形態

[0022] Ｓｉなどの半導体デバイスと整合性が良く、安価な材料系としては、まずＳｉおよびＧｅを主としたＩＶ族半導体材料があげられる。また、Ｓｉと金属の化合物であるシリサイドやＧｅの金属の化合物であるゲルマニドも整合性の良い材料である。熱起電力は、物質の電子状態に強く依存し、フェルミレベル近傍の状態密度の変化が急峻な材料が良い。状態密度の変化が大きい材料としては、局在した電子状態である必要があるため、遷移金属のようなｄ軌道の電子がフェルミレベル近傍の電子状態に寄与している材料系が一つの候補となる。

[0023] 比較的安価な遷移金属としては、鉄（Ｆｅ）やマンガン（Ｍｎ）が挙げられる。このＦｅの３ｄに由来する状態がフェルミレベル近傍にある材料系を母相とする材料系であれば、地殻埋蔵量が多く、低環境負荷の熱電変換材料の作製が可能となる。そこで、Ｓｉ、Ｇｅなどの材料とともに、Mn_4Si_7およびβ－$FeSi_2$などのシリサイド半導体微粒子を用いることが望ましい。$MoSi_2$、$TiSi_2$、$TiGe_2$、$ZrSn_2$、$V_{17}Ge_{31}$、$Cr_{11}Ge_{19}$、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などの材料系を用いても良い。Ｓ

ｉなど半導体デバイス上で作製が困難な材料であるＢｉ－Ｔｅ系材料やパイライト構造のFeS_2、$AuSb_2$、CaC_2、CoS_2、MnS_2、NiS_2、$NiSe_2$、OsS_2、$OsTe_2$、$PdAs_2$、$PtAs_2$、$PtBi_2$、$RhSe_2$、RuS_2などや酸化物、ホイスラー合金、クラスレート材料などを用いても良い。

[0024] 上記材料系をナノ粒子にして分散もしくは、人工格子として規則的に配列させることによって、単純な材料系より、さらに高い状態密度および熱起電力を実現する。そのためには、人工格子として好ましい形状は、フラットバンドを形成する可能性のある人工格子が考えられる。フラットバンドは、電子のエネルギー分散が波数依存性をほとんど持たないバンド構造のことであり、このようなバンド構造を人工的に作ることができれば、大きな熱起電力が期待できる。フラットバンドを有する格子が多数存在することは、リープ（Lieb）、田崎、ミールケ（Mielke）らによって明らかにされている。これらの３つの格子構造を以下で説明する。

[0025] フラットバンドを有する格子を説明するために、形状を定義するためのグラフ理論について必要な概念の定義を示す。

１．Ｑを有限集合、ＥをＱの２点からなる集合とする。ＱとＥからなる組をグラフ、Ｑの元をグラフの頂点（vertex）、Ｅの元をグラフの辺（edge）と呼ぶ。また、Ｑを頂点集合、Ｅを辺集合とよび、グラフをＧと記す。

２．Ｑ＝｛１、２、……ｎ｝に対して、Ｅが$_nC_2$個からなる全ての頂点対であるとき、ＱとＥからなるグラフをｎ頂点の完全グラフとよぶ。

３．平面グラフ：複数の辺（edge）が頂点（vertex）でのみ交わっているグラフを平面グラフとする。

[0026] 図１にグラフの例を示す。図１では、グラフG_1の頂点（黒丸）集合をQ_1＝｛１、２、３、４｝、辺集合をE_1＝｛｛３、２｝、｛２、１｝、｛３、４｝｝とした例を示している。図１に示すように、頂点（黒丸）と辺（頂点同士を結ぶ線）の集合により格子同士がどのようにつながっているかを定義可能である。また、図２に完全グラフの一例である三角格子を示す。図２のよ

うに全ての頂点集合が辺によって全ての頂点とつながっているとき完全グラフと言う。このようにグラフを単位として、周期的に配列させる事によって、次元の人工格子の形状を定義できる。グラフにおける頂点部分を微粒子もしくは量子ドットを配列させる位置とし、辺を電子の飛び移りの可能な半導体細線や金属細線もしくは微粒子間の接合部と対応させることにより実際の人工格子の設計指針が得られる。

[0027] 人工格子の望ましい形状の例１：リープ型

図３はリープ（Lieb）型格子の例であり、（ａ）（ａ）’はユニットセルの図、（ｂ）は（ａ）に示すユニットセルを２次元方向に周期的に配列させた図、（ｃ）は（ａ）’ユニットセルを１次元方向に周期的に配列させた図を示す。リープ型は図３（ａ）に示すようなＡおよびＢの二つの副格子からなる格子であり、ＡとＢの間に辺（edge）がある構造である。またＡとＢの格子点の数が異なることを特徴としている。図３では格子点の比（Ａ：Ｂ）が２：１となっている例を示している。図３（ａ）では、４隅の頂点Ｂはそれぞれ１／４と数え合計１点であり、４辺Ａはそれぞれ１／２と数え合計２点となる。そこで、図３（ａ）’のように書くこともできる。このような格子構造のハミルトニアンを考えると、

[0028] [数2]

数2

$$H=\begin{bmatrix} 0 & T_{BA} \\ T_{AB} & 0 \end{bmatrix} \qquad (2)$$

[0029] 上記の数式（２）のようにとることができる。ここで、T_{BA}およびT_{AB}はＡからＢサイトへの飛び移り積分であり、T_{AB}は「Ａサイトの数」×「Ｂサイトの数」行列である。数式（２）を行と列の変換を行うと、

[0030]

[数3]

数３

$$H=\begin{bmatrix} T_{BA} & 0 \\ 0 & T_{AB} \end{bmatrix} \qquad (3)$$

[0031] 上記の数式（３）のようになる。ＡとＢの格子点の数が異なるので、「Ａサイトの数」＞「Ｂサイトの数」とすると、Ｈは少なくとも「Ａサイトの数」ー「Ｂサイトの数」個のゼロ固有値をもつ。これは、周期的な格子の場合、フラットバンドとなることを意味している。従って、リープ型で重要な規則は、ＡおよびＢの二つの副格子からなる格子からなり、ＡとＢの格子点の数が異なることを特徴としており、この条件を満たす構造が望ましい。図３の構造はその一例であり、ＡおよびＢの二つの副格子からなる格子からなり、図３（ａ）に示すＡとＢの格子点の数が異なる単位ユニットを２次元に周期的に配列した２次元格子（図３（ｂ））でも、図３（ａ）’に示す形状を１次元に周期的に配列した１次元格子（図３（ｃ））でも良い。なお、図３（ｃ）は、１次元方向にしか周期的ではないため、図３（ａ）のように４隅のすべてのＢサイトが現れるわけではなく、上の列のサイトは存在しないが、ユニットセルとの対応を分かり易くするために、点線部分を記載している。

[0032] 人工格子の望ましい形状の例２：田崎型

田崎型では、単位となるセルが完全グラフであるという特徴を持つ。田崎格子は基本となるセルの選び方が重要で、単位となるセルに生じた局在固有状態がセルを連結していっても形を変えず局在固有状態であり続けることによって、フラットバンドが作られる格子である。図２に示す三角格子は完全グラフの一例であり、全ての格子点間が辺でつながっている。図４（ａ）に示すような三角単位セルのハミルトニアンは飛び移り積分の値を１、オンサイトエネルギーも１とすると、

[0033]

[数4]

数４

$$H=\begin{bmatrix}1 & 1 & 1\\ 1 & 1 & 1\\ 1 & 1 & 1\end{bmatrix} \qquad (4)$$

[0034] 上記のような数式（４）のように表される。この固有値は２重縮退したゼロ固有値をとる。田崎型では、このようなゼロの固有状態を持つ固有状態をうまく連結していくことによって、局在固有状態を維持することにより、フラットバンドを有する格子を作ることができる。以下、田崎型の格子をつくる手順は、まず、完全グラフとなる単位セルのゼロ固有値を有する固有状態に着目する。図４（ｂ）のような拡張三角単位セルのハミルトニアンＨは、

[0035] [数5]

数５

$$H=t\begin{bmatrix}1 & \lambda & 1\\ \lambda & \lambda^2 & \lambda\\ 1 & \lambda & 1\end{bmatrix} \qquad (5)$$

[0036] 上記のような数式（５）のように表される。ここで、ｔは飛び移り積分の値、λは定数。このような系のゼロ固有値の固有状態一つΨａは、

[0037] [数6]

数６

$$\psi_a=\begin{bmatrix}0\\ 1\\ \frac{1}{\lambda}\\ -1\end{bmatrix}, \qquad (6)$$

[0038] 上記のような数式（６）のように表される。従ってこのような固有状態では、図５（ａ）に示すように各サイト（１～３）で電子はそれぞれの振幅（０、１／λ、－１）の状態となる。次に、図５（ａ）のような２つの単位セルを、図５（ｂ）のように－１の振幅をもつサイトが重なるように結合する。図５（ｂ）のような連結系のハミルトニアンH_2は、

[0039] [数7]

数７

$$H_2 = t\begin{bmatrix} 1 & \lambda & 1 & 0 & 0 \\ \lambda & \lambda^2 & \lambda & 0 & 0 \\ 1 & \lambda & 2 & \lambda & 1 \\ 0 & 0 & \lambda & \lambda^2 & \lambda \\ 0 & 0 & 1 & \lambda & 1 \end{bmatrix} \qquad (7)$$

[0040] 上記のような数式（７）のように表される。この時のゼロ固有値の固有状態の一つΨ_{H2}は、

[0041] [数8]

数８

$$\psi_{H2} = \begin{bmatrix} 0 \\ 1/\lambda \\ -1 \\ 1/\lambda \\ 0 \end{bmatrix} \qquad (8)$$

[0042] 上記のような数式（８）のように表される。これは端の振幅が０となる局在状態である。図６は田崎格子を作る手順を説明するための図で、振幅０の端

で連結したセル構造を示す。このような端の振幅が０の状態を有する連結セルができたら、次に振幅が０のサイト同士を連結していっても、局在状態は形を維持して全ハミルトニアンのゼロ固有値の固有関数であり続けることが確認できる。そして、この局在固有状態は隣のユニットセルに広がる局在固有状態と重なりを持ち、リープ型と同様にフラットバンドの固有状態は多重縮退した非直交局在状態である。以上の手順により、フラットバンドを有する格子を作製できる。従って、完全グラフである単位セルを連結して形成した格子を用いることによって、フラットバンドを実現可能であり、局在状態を有する完全グラフ形状の単位セルを有する格子が望ましい形状の一つである。

人工格子の望ましい形状の例３：ミールケ型

ミールケ型の格子は、平面グラフでかつ、Ａという格子およびＢという格子の二つのＡＢ副格子における格子をグラフＧとした時のラングラフL_Gの構造を格子としたものであるという特徴をもっている。以下、ラングラフの作り方を、図７を用いて具体的に説明する。図７（ａ）に六角格子の形をしたグラフG_hを示す。この六角格子は同一種類の格子が副格子をなしている構造と見ることができる。この六角格子系のグラフG_hの各辺の中点に新たな頂点を置く。そのように頂点を配置すると図７（ｂ）のようになる（第１段階）。新たに配置した相異なる頂点が乗っているG_hの辺が、一つのG_hの頂点で繋がっていたら、その二つを新たな辺で結ぶと図７（ｃ）のようになる（第２段階）。図７（ｄ）に示すような、上記一連の操作によりできた新しいグラフを「G_hのラングラフ」と呼び、L_Gと表す。図７（ａ）と図７（ｄ）の関係性により、六角格子形状のグラフのラングラフは、カゴメ格子（結晶格子において原子などが籠目状に配列したパターンをいう）となることがわかる。従って、カゴメ格子はミールケ型格子の一種であることがわかる。また、上記のような構造を有するミールケ型の格子において、タイトバインディングモデルを用いて、ハミルトニアンを解くとフラットバンドが存在する。カゴメ格子を飛び移り積分の値を１として、タイトバインディング

モデルで解いた時のバンド図を図８に示す。実際、エネルギーＥ＝－２においてフラットバンドがあることがわかる。従って、上記のような平面グラフでかつ、Ａという格子およびＢという格子の二つのＡＢ副格子における格子をグラフＧとした時のライングラフ$Ｌ_{G}$の構造を格子とした構造を有する人工格子形状が望ましい。

[0043] 以上のような、格子はナノ粒子もしくは量子ドットを並べることによって、構成することができる。ナノ粒子自体を格子点に配置させることによって人工格子を作っても良い。また、半導体細線の交差する領域は量子ドットとして作用することが知られており、そのような量子ドット領域を格子点としても良い。上記のような、格子構造は、電子線リソグラフィを用いて、格子構造を作製しても良い。また、微粒子の自己組織化を用いても良い。いずれの方法によって作製しても、熱電変換材料の結晶構造は、Ｘ線回折（ＸＲＤ）によって容易に確認ができる。また、ＴＥＭ（Transmission Electron Miroscope）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も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。電気伝導率およびキャリア密度は４端子法を用いた電気測定およ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、人工格子の配列はＳＥＭ（Scanning Electron Miroscope）やＴＥＭで容易に確認できる。

[0044] 以下、上記構成を有する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。

[0045] （試料作製例１）

熱酸化膜を有するＳｉ基板に、ＳｉとＭｎの組成が３：１混合ターゲットを用いて、スパッタリングすることにより３００ｎｍ程度の膜厚の薄膜を作製し、窒素雰囲気中で８００℃の条件で、１時間熱処理を行った。その後、１ｍｏｌ／ｌの水酸化カリウム水溶液に２０秒程度浸した。原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）で表面の粗さを測定した結果、表面粗さが増大した。これは水酸化カリウムに浸すことによって、Ｓｉ領域が溶かされ、$MnSi_{1.75}$を表面に露出したことによる。薄膜のＸ線回折を行って構造解析した結果、Mn_4Si_7結晶のピークが観測できた。また、ＡＦＭおよびＴＥＭを用いて粒径を測定したところ５～２０ｎｍの微粒子の作製を確認することができた。

[0046] （試料作製例２）

酸化膜を有するＳｉ基板上に厚さ１００ｎｍのＳｉ単結晶を有するＳＯＩ（Silicon on insulator）基板に対して、イオン打ち込み法によりＭｎを注入し、窒素雰囲気中で７００℃の条件で、１時間熱処理を行った。その後、ＴＥＭを用いて粒径を測定したところ５～１０ｎｍの微粒子観測でき、電子線回折から、ＳｉをホストとしたMn_4Si_7結晶の微粒子が分布した薄膜を作製することができた。

[0047] （試料作製例３）

２０ｎｍ程度のＳｉ単結晶層を有するＳＯＩ基板上に、ポジ型の電子線リソグラフィ用レジスト膜をスピンコートによって形成し、カゴメ格子構造となるようにレジスト膜をパターニングした。その後、１５０℃でポストベークを行い、その後、数秒ほど５％程度の濃度のＨＦに浸した後、純粋でリンスし、１ｍｏｌ／ｌの水酸化カリウム水溶液に２分程度浸した。その後、レジスト膜を除去し、カゴメ格子構造のＳｉの人工格子構造を得た。

[0048] （試料作製例４）

２０ｎｍ程度のＳｉ単結晶層を有するＳＯＩ基板上に、ネガ型の電子線リソグラフィ用レジスト膜をスピンコートによって形成し、カゴメ格子構造のレジストが除去された領域をパターニングした。その後、レジスト膜が付い

た試料に、スパッタリング装置によりＭｎ金属膜を１０ｎｍ積層した後、リフトオフしカゴメ格子構造のＭｎ金属膜が丈夫に積層したＳＯＩ基板を得た。その後、窒素雰囲気中で７００℃の条件で、１時間熱処理を行った。その試料を１ｍｏｌ／ｌの水酸化カリウム水溶液に２分程度浸した。ＳＥＭで薄膜を確認するとカゴメ格子構造が得られ、ＸＲＤで確認すると、カゴメ格子構造の薄膜はMn_4Si_7結晶膜であった。

[0049] （試料測定例１）

作製例３と作製例４で作製した試料に室温と２０℃の温度差を作り、ゼーベック係数を測定した。その結果、それぞれ３５０μＶ／Ｋ、３００μＶ／Ｋの高いゼーベック係数を得た。これにより、カゴメ格子構造の薄膜には、高いゼーベック係数を発現し、高い熱起電力を有する材料系であることを確認した。

[0050] 薄膜等の試料作製方法は、上記以外の分子線エピタキシーのような真空蒸着法でも、遷移金属錯体などを用いた化学気相成長を用いても良い。一般的な化学蒸着（ＣＶＤ）の方法を用いて人工的に微粒子やナノワイヤーを作製して、その後、分散し自己組織化等の手法を用いて格子構造を作製しても良い。自己組織化させる微粒子の作製方法としては、Ｓｉや遷移金属錯体を含む分子を有機溶媒中で加熱還流し、有機溶媒中で分子を熱分解させ、微粒子を作製しても良い。

[0051] ここでは、カゴメ格子にした材料としてＳｉおよびMn_4Si_7についての実施例を記したが、その他、$TiSi_2$、$TiGe_2$、$V_{17}Ge_{31}$、$Cr_{11}Ge_{19}$、Mo_9Ge_{16}、や、フルホイスラー合金もしくはハーフホイスラー合金、β－$FeSi_2$などの材料系を母材料としてドーピングを行った材料系でも良い。

[0052] 上述したように、様々な材料系の格子構造を制御することにより、人工的なバンド構造を構築し、フェルミレベルにおける電子状態を変調し、高い熱起電力を実現できる。また、安価で枯渇の懸念が少ない材料を組み合わせることによって、Ｂｉ－Ｔｅ系と比較し大幅なコスト低減が可能となる。

実施例 1

[0053] 本発明の第1の実施例について図９Ａ～図１２Ｂを用いて説明する。なお、発明を実施するための形態の欄に記載され本実施例に未記載の事項は特段の事情が無い限り本実施例にも適用することができる。

[0054] まず、本発明の第１の実施例に係る熱電変換素子を構成する微粒子熱電素子の製造工程について図９Ａ～図９Ｅを用いて説明する。図９Ａは、Ｓｉ基板１０１上にSiO_2層１０２と単結晶のＳｉ層１０３とが順次積層されたＳＯＩ基板１００を準備する工程を示す。Ｓｉ層１０３の厚さは２０ｎｍとした。次いで、ＳＯＩ基板１００のＳｉ層１０３の表面に電子線リソフラフィ用のポジ型レジストを塗布してレジスト膜１０４を形成した（図９Ｂ）。引き続き、電子線リソグラフィによってレジスト膜１０４をパターニングし、複数の開口部を有するレジスト膜１０４’とした（図９Ｃ）。開口部にはＳｉ層１０３が露出された状態となる（Ｓｉ層１０３の表面にSiO_2等の絶縁膜を有する場合もある）。次に、イオン打込み１２０により、パターニングされたレジスト膜１０４’をマスクとして所望の金属元素（ここではＭｎ）をＳＯＩ基板１００のＳｉ層１０３にドープする（図９Ｄ）。なお、キャリアタイプは価電子数の異なるＦｅやＣｒなどを導入することにより変えることができる。次に、レジスト膜１０４’を除去後、７００℃で熱処理を行って金属元素がドープされた領域をシリサイド層１３０とし、微粒子熱電素子を形成した（図９Ｅ）。なお、Ｎ型領域とＰ型領域とを造り分け、これらの領域を直列接続することにより熱電変換素子を製造することができる。また、本実施例では微粒子として説明したが量子ドットで構成してもよい。また、シリサイド層の抵抗率としては、１０μΩｍ～１０００μΩｍを用いることができる。本実施例に係る微粒子人工格子系を用いた熱電変換素子は室温近傍で無次元性能指数ＺＴが３を超えており、従来のBi_2Te_3を用いた場合に（ＺＴ≒１）に比べて熱電変換効率を５０％～１００％向上することが可能である。

[0055] 次に、本実施例に係る熱電変換モジュールの製造工程について図１０Ａお

よび図１０Ｂを用いて説明する。図１０Ａは、本実施例に係る熱電変換モジュールを製造する工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板１００に図９Ａから図９Ｅに示した工程により複数のＮ型領域１４０および複数の（ここでは、Ｎ型領域と同数の）Ｐ型領域１４５が形成された状態を示す。なお、Ｎ型領域１４０およびＰ型領域１４５の詳細構成は、図１０Ａの左側の拡大図に示すように図９Ｅと同様である。引き続き、複数のＮ型領域及び複数のＰ型領域を全て直列接続する電極と２つの引き出し電極１５０を形成する（図１０Ｂ）。電極作製の方法としては、イオン打ち込みや真空蒸着等を用いる。これにより、面内温度制御型熱電変換モジュールを製造することができる。

[0056] 図１１Ａは、図１０Ｂに示す熱電変換モジュールに電圧を印加したときの電子の流れを説明するための斜視図である。引き出し電極間に電圧を印加することにより、電子は図面右端上部の引き出し電極１５０（電源の陰極側に接続）からＰ型領域１４５に流入し、直列接続されたＮ型領域１４０へ、更にＰ型領域へと破線の矢印に示したように順次各領域を流れ、図面上端右寄り部の引き出し電極１５０（電源の陽極側に接続）から流れ出る。図１１Ｂは、図１１Ａに示すように熱電変換モジュールに電圧を印加したときの熱電変換モジュールの温度変化を説明するための斜視図である。このように電子を流すことにより、図１１Ｂに示すように、温度制御可能部分１６０である熱電変換モジュールの中央領域が冷却され、周囲の温度が上昇する。即ち、本熱電変換モジュールにより、面内の温度を制御することが可能である。

[0057] 本実施例に係る他の熱電変換モジュールの製造工程について図１２Ａおよび図１２Ｂを用いて説明する。図１２Ａは、本実施例に係る熱電変換モジュールを製造する工程を説明するための斜視図であり、ＳＯＩ基板１００に図９Ａから図９Ｅに示した工程により複数のＮ型領域１４０および複数の（ここでは、Ｎ型領域と同数の）Ｐ型領域１４５が形成された状態を示す。なお、Ｎ型領域１４０およびＰ型領域１４５の詳細構成は、図１０Ａの左側の拡大図に示すように図９Ｅと同様である。引き続き、複数のＮ型領域及び複数

のＰ型領域を部分的に直列接続する電極と複数の引き出し電極１５０を形成する（図１２Ｂ）。領域毎に印加する電圧を変えることができるため、図１０Ｂに示す熱電変換モジュールよりも精密な温度制御が可能な面内温度制御型熱電変換モジュールを製造することができる。

[0058] 以上、本実施例によれば、低環境負荷および低コスト化可能な材料系を用いた場合であっても、高いゼーベック係数を有しかつ低熱伝導率で高性能な熱電変換素子およびそれを用いた熱電変換モジュールを提供することができる。

実施例 2

[0059] 本発明の第２の実施例について説明する。なお、発明を実施するための形態の欄及び実施例１のいずれかに記載され本実施例に未記載の事項は特段の事情が無い限り本実施例にも適用することができる。

[0060] 図１３Ａ、図１３Ｂは、従来の熱電変換モジュールを説明するための斜視図であり、図１３Ａは複数の下部電極２５０の上に複数のＮ層２４０と複数のＰ層２４５とが配置された状態を、図１３Ｂは図１３Ａに示す複数のＮ層２４０と複数のＰ層２４５の全てが直列接続されるように複数の下部電極に対して複数の上部電極がずれて配置された状態を示す。本熱電変換モジュールは、全て直列接続されたＮ層とＰ層に対して、例えば、下部電極の下端右側の引き出し電極２５０に電源の陰極側を接続した場合、この引き出し電極からＮ層を介して上部電極へ電子が流れる。電子は更にこの上部電極から隣接するＰ層を介して下部電極へ流れ、最終的には下部電極の下端左側の引き出し電極（電源の陽極側に接続）から流れ出る。本従来の熱電変換モジュール２８０はデバイス面に垂直方向に温度勾配を有する面直温度制御型熱電変換モジュールである。

[0061] 本実施例では、実施例１に示した面内温度制御型熱電変換モジュールと上記従来の面直温度制御型熱電変換モジュールとを組み合わせた構成について説明する。

[0062] 図１４Ａは、本発明の第２の実施例に係る熱電変換モジュールの組み立て

直前の状態を示す斜視図である。本熱電変換モジュールは、従来の面直温度制御型熱電変換モジュール２８０と、中間デバイスの外周のみ熱を伝えるための層１７０と、図１０Ｂに示した実施例１の面内温度制御型熱電変換モジュール１８０（中間デバイス）と、中間デバイスの外周のみ熱を伝えるための層１７０と、従来の面直温度制御型熱電変換モジュール２８０とを構成要素として含む。図１４Ｂは、本発明の第２の実施例に係る熱電変換モジュールの斜視図である。この構成とすることにより、中心部の温度をより低温化可能な熱電変換モジュールとすることができる。

[0063] 以上、本実施例によれば、低環境負荷および低コスト化可能な材料系を用いた場合であっても、高いゼーベック係数を有しかつ低熱伝導率で高性能な熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールを提供することができる。また、従来の面直温度制御型熱電変換モジュールと組み合わせることにより、中心部の温度をより低温化することが可能となる。

[0064] 以上、本願発明を詳細に説明したが、以下に主な発明の特徴を列挙する。

ＳｉやＧｅおよびその金属の化合物（シリサイドやゲルマニド）をリソグラフィ技術もしくは自己組織化技術を用いてナノサイズの微粒子もしくは量子ドットにし、なおかつ微粒子もしくは量子ドットの一部もしくは全体を規則的に配列させることによって、状態密度の向上および熱伝導率を低減させることができる。また、規則的な配列を作ることにより、人工格子形成させ、フラットバンドのような電子のエネルギー分散が波数依存性をほとんど持たないバンド構造を人工的な微粒子の格子により作り、状態密度が巨大な系を作ることを特徴とする。

[0065] 具体的には、Ｓｉ、ＳｉＧｅ、シリサイド半導体ＦｅＳｉ、$MnSi_{1.7}$、β－$FeSi_2$もしくはMg_2Si主成分としたナノ微粒子をホスト材料に分散もしくは規則的な人工格子を形成させた熱電変換材料である。ナノサイズの粒子を人工格子上に配列することによって、エネルギーポテンシャルの高い領域と低い領域が形成され、電子が閉じ込められた量子ドットとなる領域が形成する。隣接した量子ドット間を電子は移動可能であり、特定の形状の

人工的な格子形状を作ることによって、電子のエネルギー分散が波数依存性をほとんど持たないフラットバンド構造が電子エネルギーバンドに含まれるようしたことを特徴とする半導体超格子熱電変換材料を提供する。

[0066] 本発明によれば、半導体材料を微粒子化することによって状態密度を向上させ、ゼーベック係数を増大させることができる。また、ナノ微粒子が分散または規則的な構造を有しており、通常のバルク材料に比べ、微粒子界面が多く存在することにより、熱伝導率を大幅に低減可能である。また、カゴメ格子（結晶格子において原子などが籠目状に配列したパターンをいう）のような人工格子を形成させる事によって微粒子を人工原子と見なした系を作製させることができ、人工原子系によるバンド構造を制御することによって系全体の状態密度を変化させ、より高い熱起電力を実現可能である。

[0067] なお、本発明は上記した実施例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施例は本発明を分かりやすく説明するために詳細に説明したものであり、必ずしも説明した全ての構成を備えるものに限定されるものではない。また、ある実施例の構成の一部を他の実施例の構成に置き換えることも可能であり、また、ある実施例の構成に他の実施例の構成を加えることも可能である。また、各実施例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

[0068] １００…ＳＯＩ基板、

１０１…Ｓｉ基板、

１０２…SiO_2層、

１０３…Ｓｉ層、

１０４、１０４’…レジスト膜、

１２０…イオン打込み、

１３０…シリサイド層、

１４０…Ｎ型領域、

１４５…Ｐ型領域、

１５０…電極、

１６０…温度制御可能部分、

１７０…中間デバイスの外周のみ熱を伝えるための層、

１８０…面内温度制御型熱電変換モジュール、

２４０…Ｎ層、

２４５…Ｐ層、

２５０…電極、

２８０…従来の熱電変換モジュール。

請求の範囲

[請求項1] 二種類以上の格子点に分類でき、種類の異なる格子同士が連結され、前記種類の異なる格子の数が異なり、格子構造はナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列することによって構成された、互いに導電型の異なる領域を有することを特徴とする熱電変換素子。

[請求項2] 格子の単位構造が完全グラフであり、格子構造はナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列によって構成された、互いに導電型の異なる領域を有することを特徴とする熱電変換素子。

[請求項3] 平面グラフでかつ種類の異なる格子の副格子構造である格子をラングラフ化した格子構造が、ナノ粒子もしくは半導体量子ドットを配列することにより構成された、互いに導電型の異なる領域を有することを特徴とする熱電変換素子。

[請求項4] 請求項３記載の熱電変換素子において、

前記格子構造はカゴメ格子構造であり、

前記ナノ粒子の配列もしくは前記半導体量子ドットの配列は、ナノコンポジットもしくは半導体薄膜を用いて形成されたものであることを特徴とする熱電変換素子。

[請求項5] 請求項１に記載の前記格子構造を有する薄膜材料の主成分が、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｍｏのいずれかであることを特徴とする熱電変換素子。

[請求項6] 請求項２に記載の前記格子構造を有する薄膜材料の主成分がＳｉ、Ｇｅ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｍｏのいずれかであることを特徴とする熱電変換素子。

[請求項7] 請求項３に記載の前記格子構造を有する薄膜材料の主成分がＳｉ、Ｇｅ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｔｉ、Ｍｏのいずれかであることを特徴とする熱電変換素子。

[請求項8] 請求項１に記載の熱電変換素子を用いたことを特徴とする熱電変換モジュール。

[請求項9] 請求項２に記載の熱電変換素子を用いたことを特徴とする熱電変換モジュール。

[請求項10] 請求項３に記載の熱電変換素子を用いたことを特徴とする熱電変換モジュール。

[請求項11] 請求項８記載の熱電変換モジュールにおいて、

面内温度制御型熱電変換モジュールと面直温度制御型熱電変換モジュールとが含まれていることを特徴とする熱電変換モジュール。

[請求項12] 請求項９記載の熱電変換モジュールにおいて、

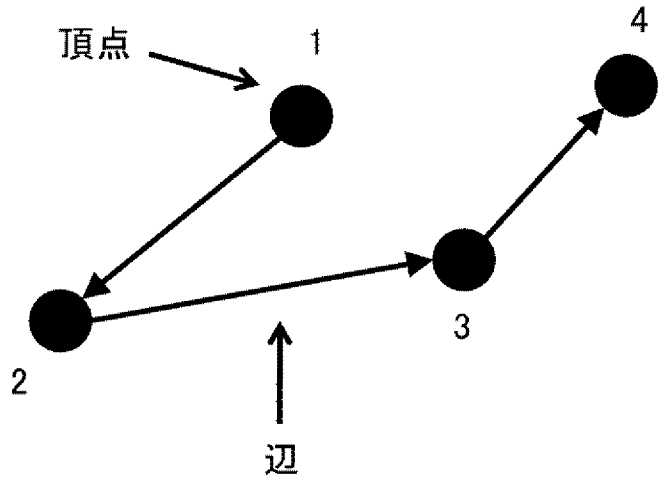
面内温度制御型熱電変換モジュールと面直温度制御型熱電変換モジュールとが含まれていることを特徴とする熱電変換モジュール。

[請求項13] 請求項１０記載の熱電変換モジュールにおいて、

面内温度制御型熱電変換モジュールと面直温度制御型熱電変換モジュールとが含まれていることを特徴とする熱電変換モジュール。

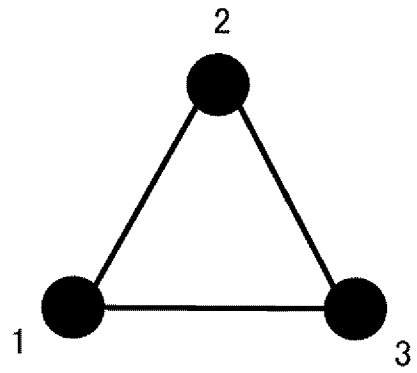
[図1]

図 1



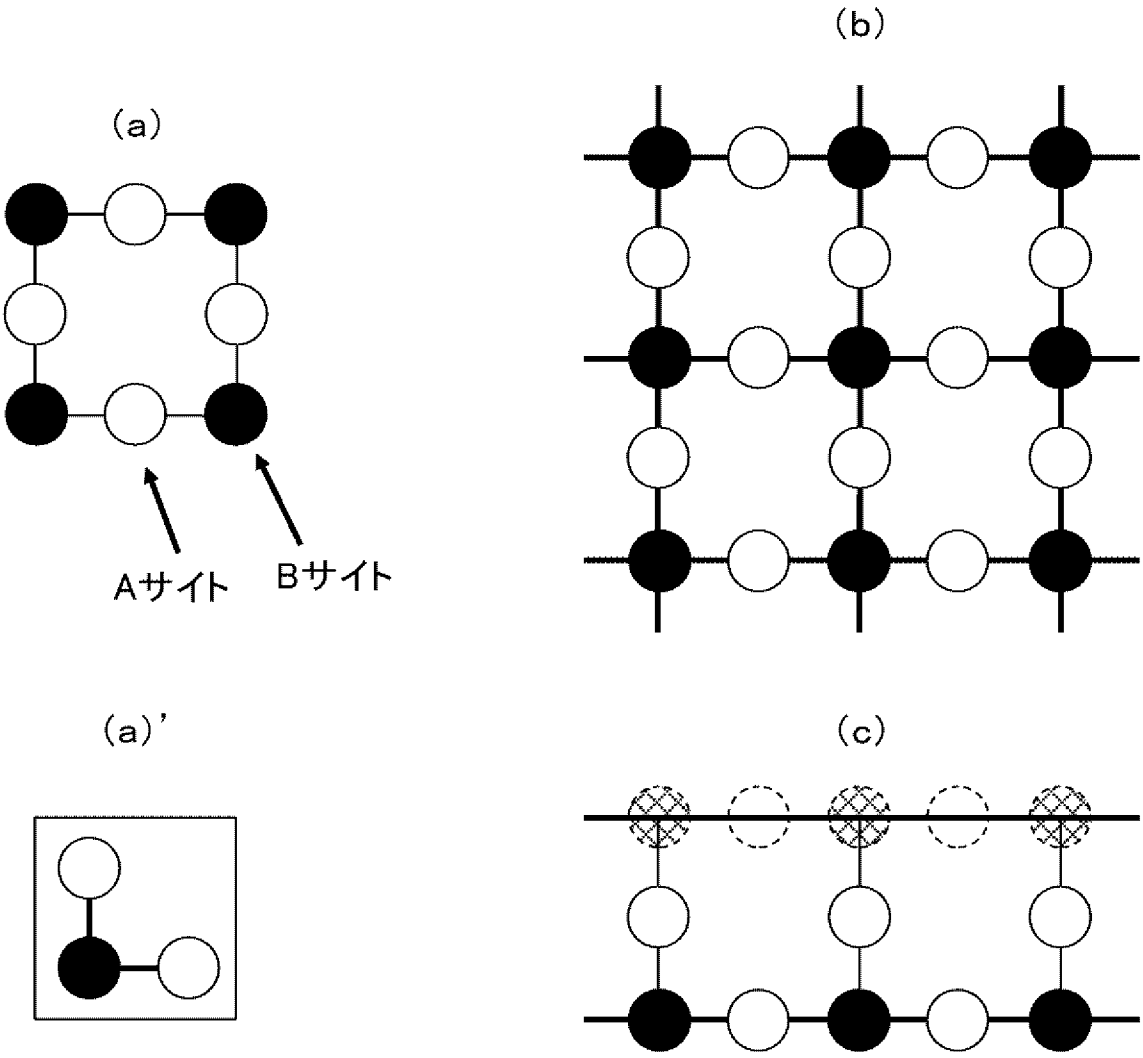
[図2]

図 2



[図3]

図 3



[図4]

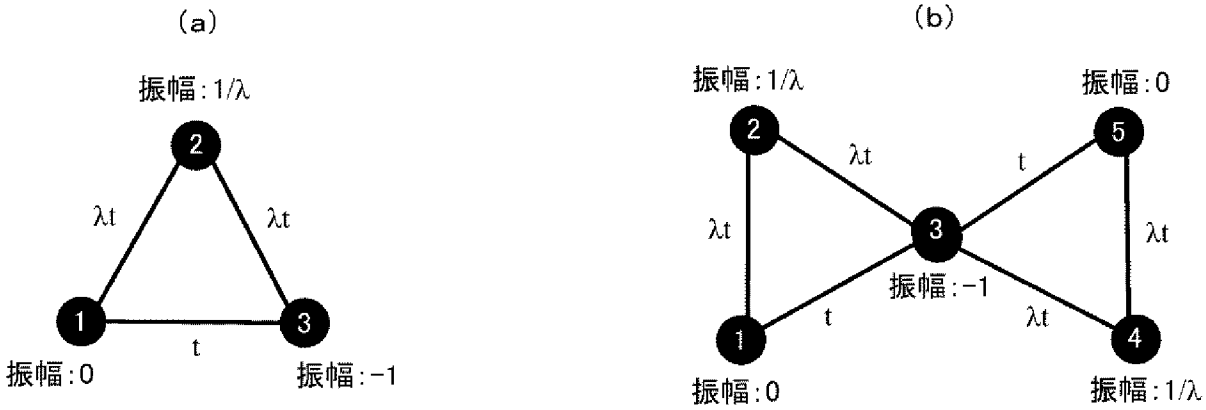
図 4



t:飛び移り積分

[図5]

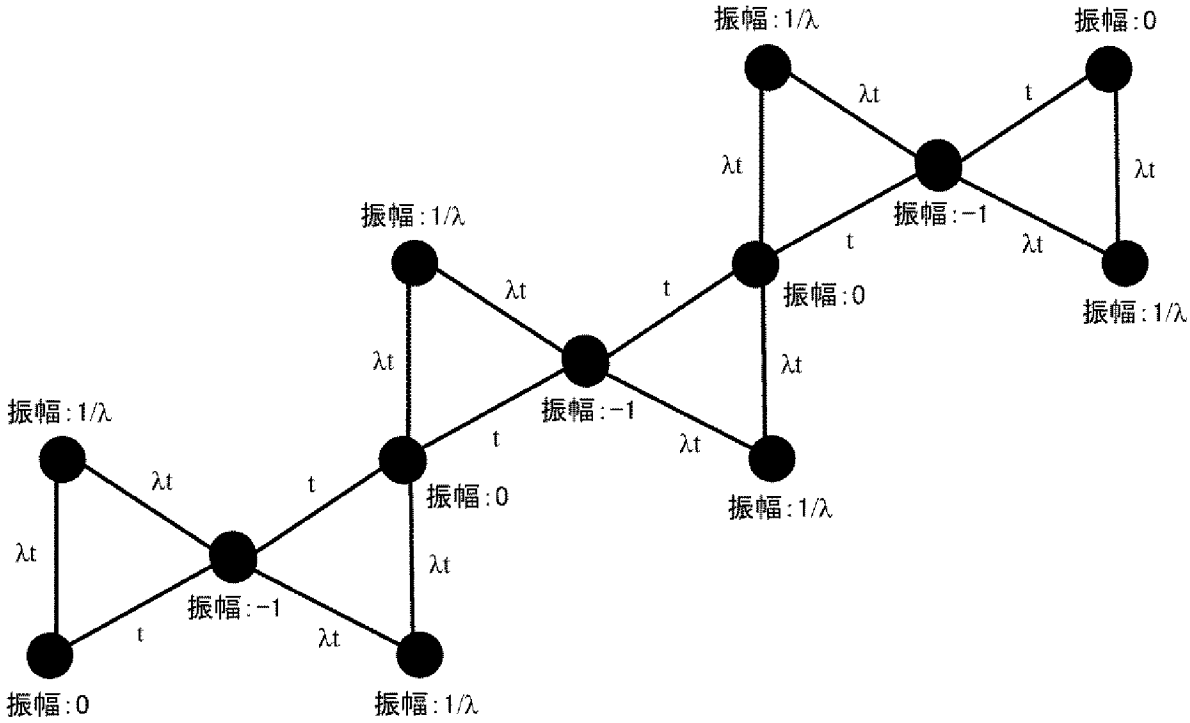
図 5



$$\psi_a = \begin{bmatrix} 0 \\ \frac{1}{\lambda} \\ -1 \end{bmatrix},$$

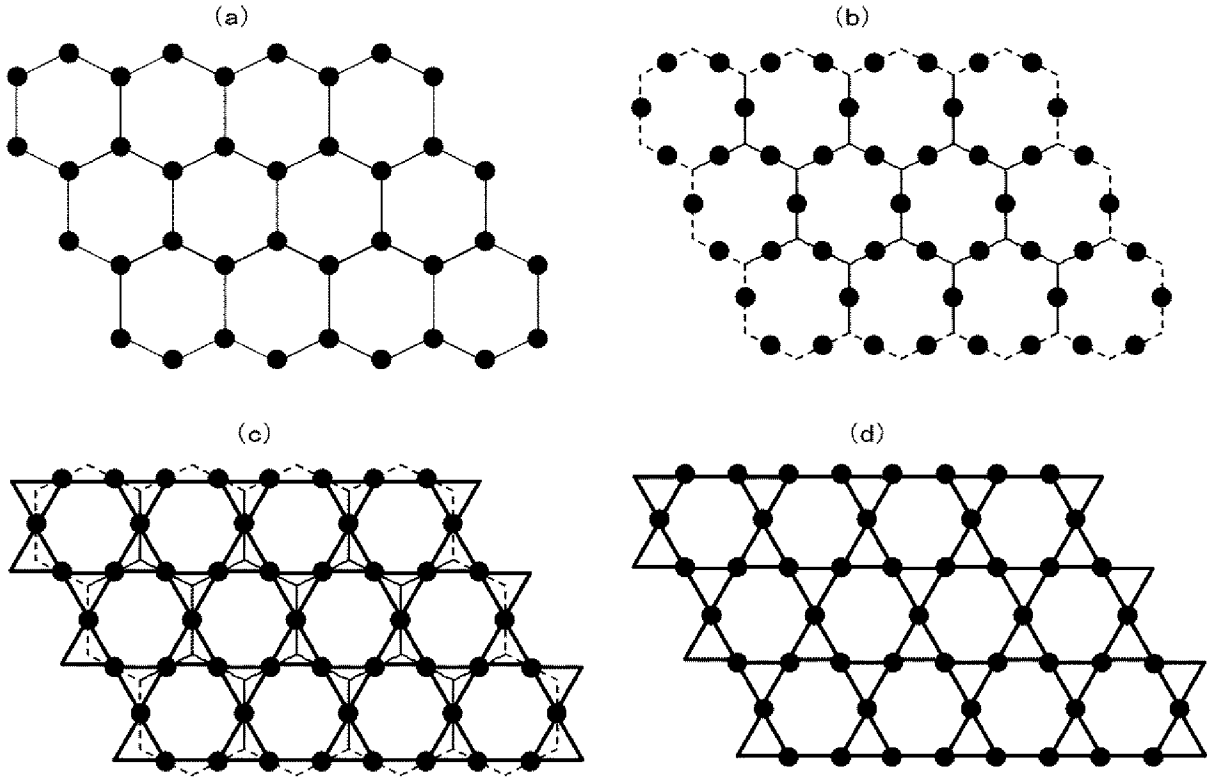
[図6]

図 6



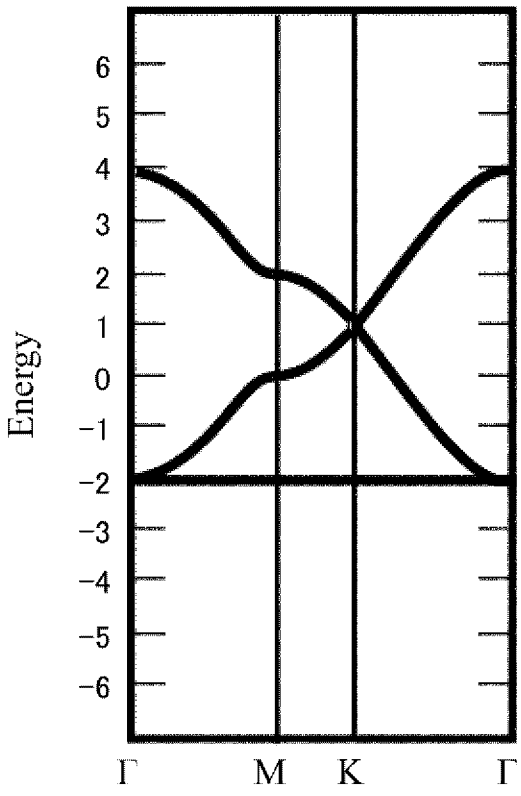
[図7]

図 7



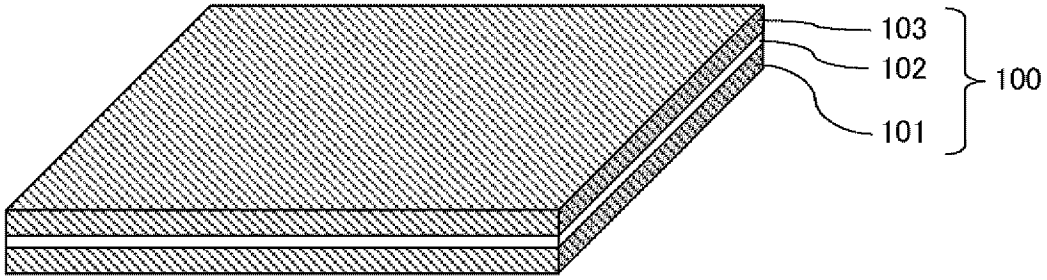
[図8]

図 8



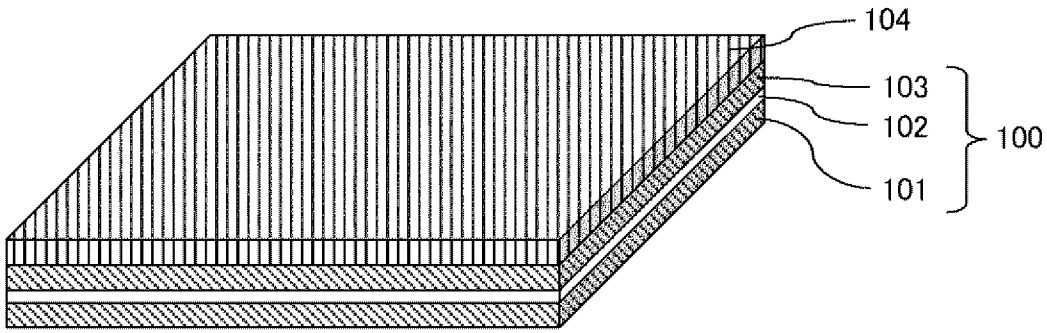
[図9A]

図 9A



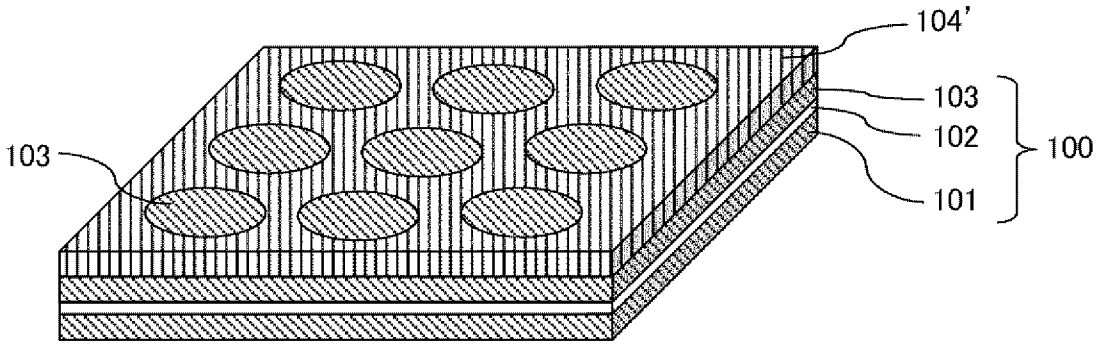
[図9B]

図 9B



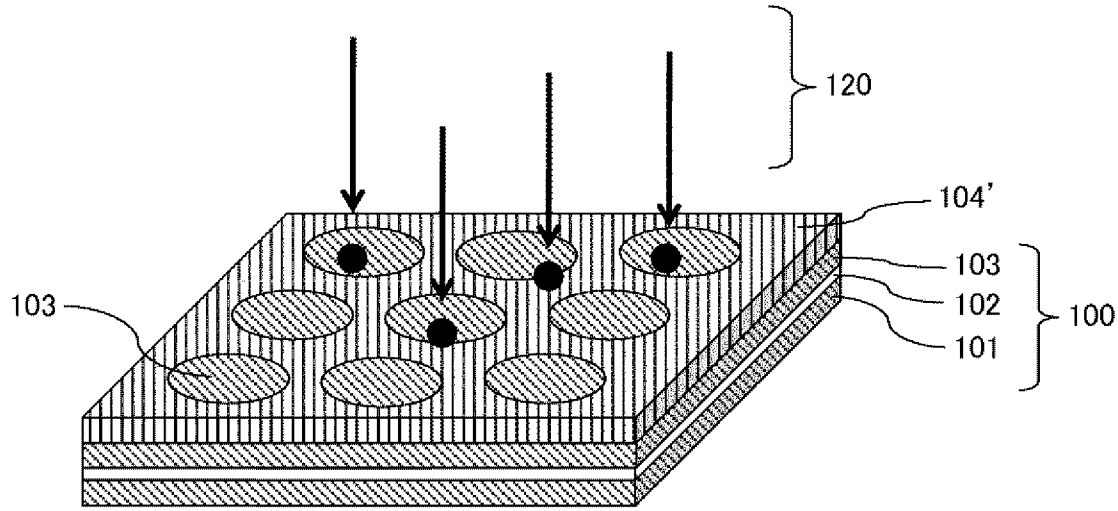
[図9C]

図 9C



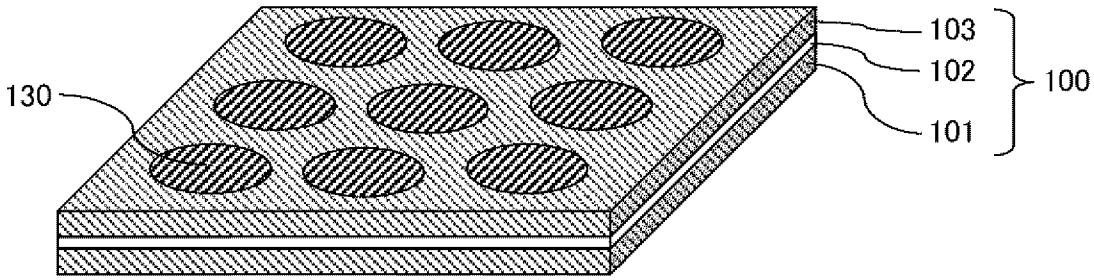
[図9D]

図 9D



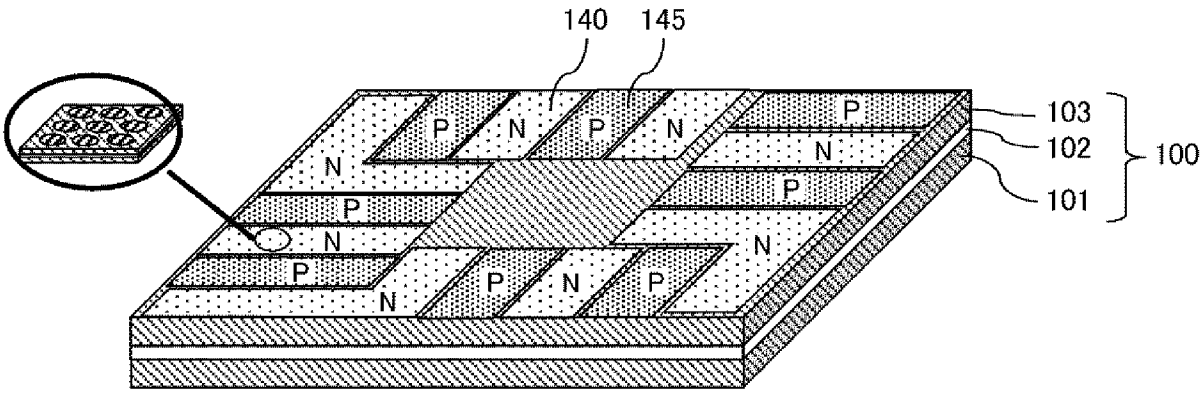
[図9E]

図 9E



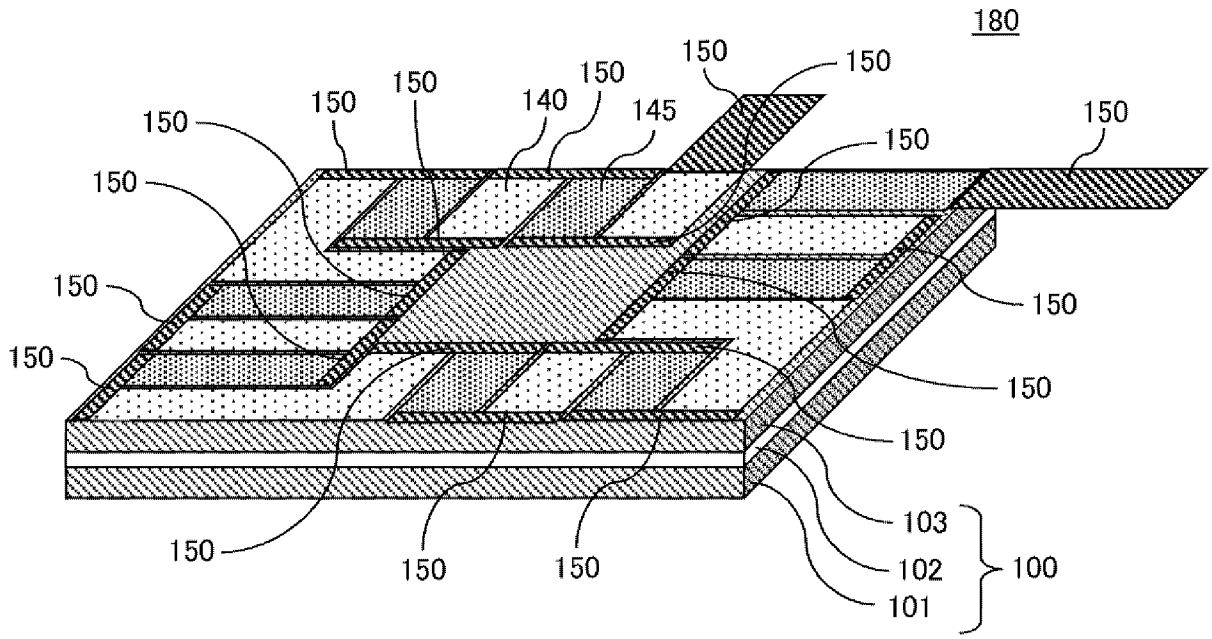
[図10A]

図 10A



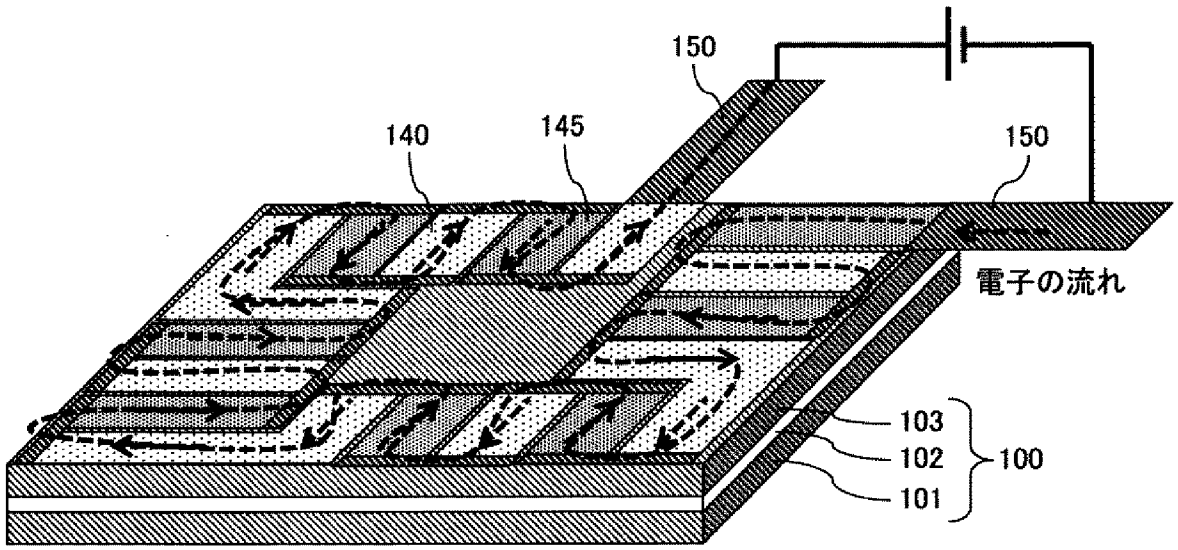
[図10B]

図 10B



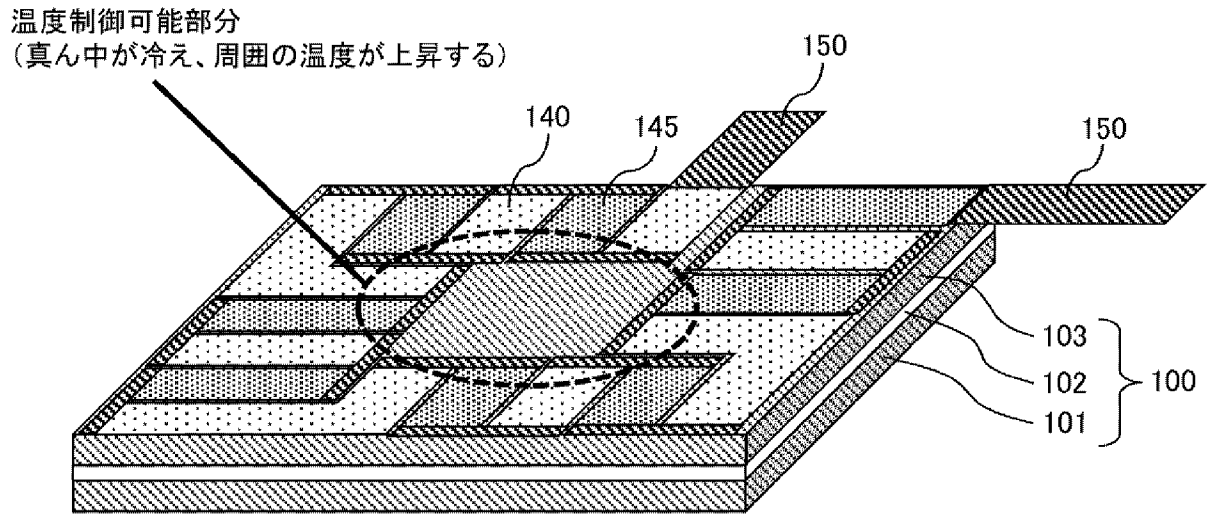
[図11A]

図 11A



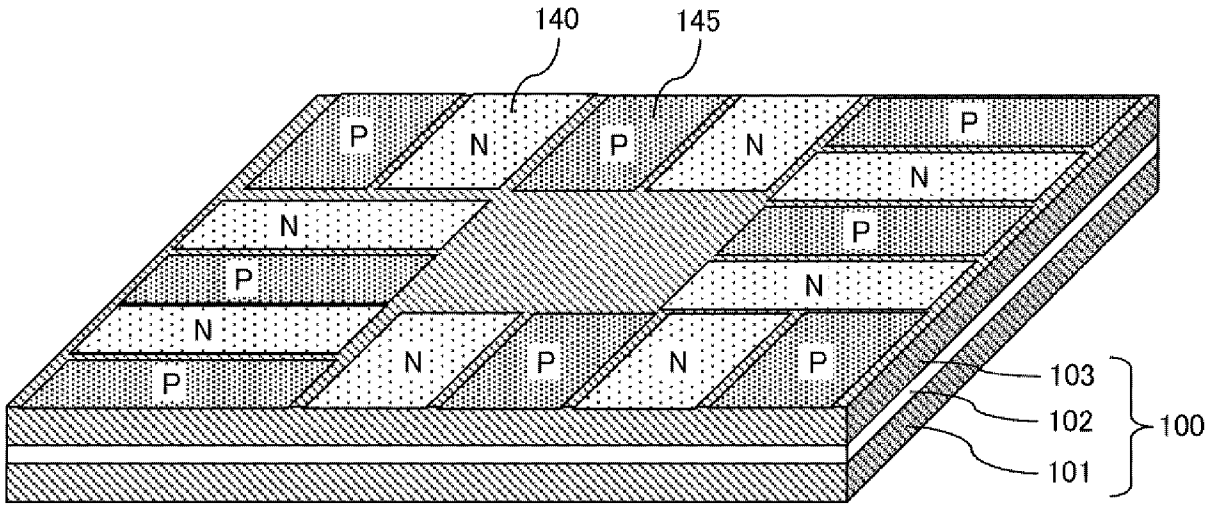
[図11B]

図 11B



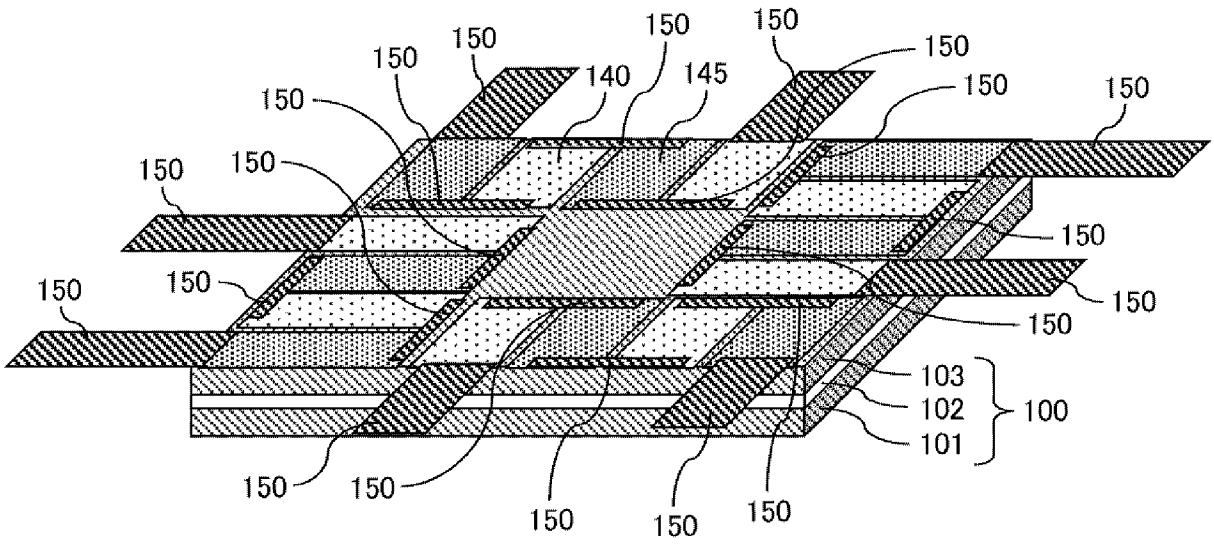
[図12A]

図 12A



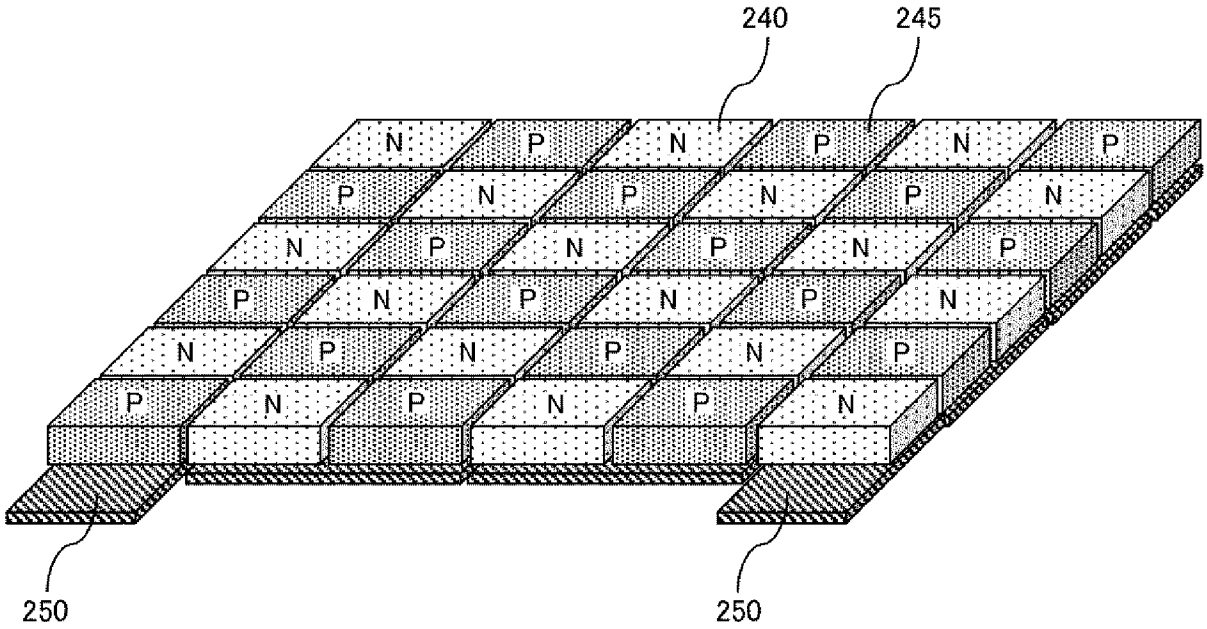
[図12B]

図 12B



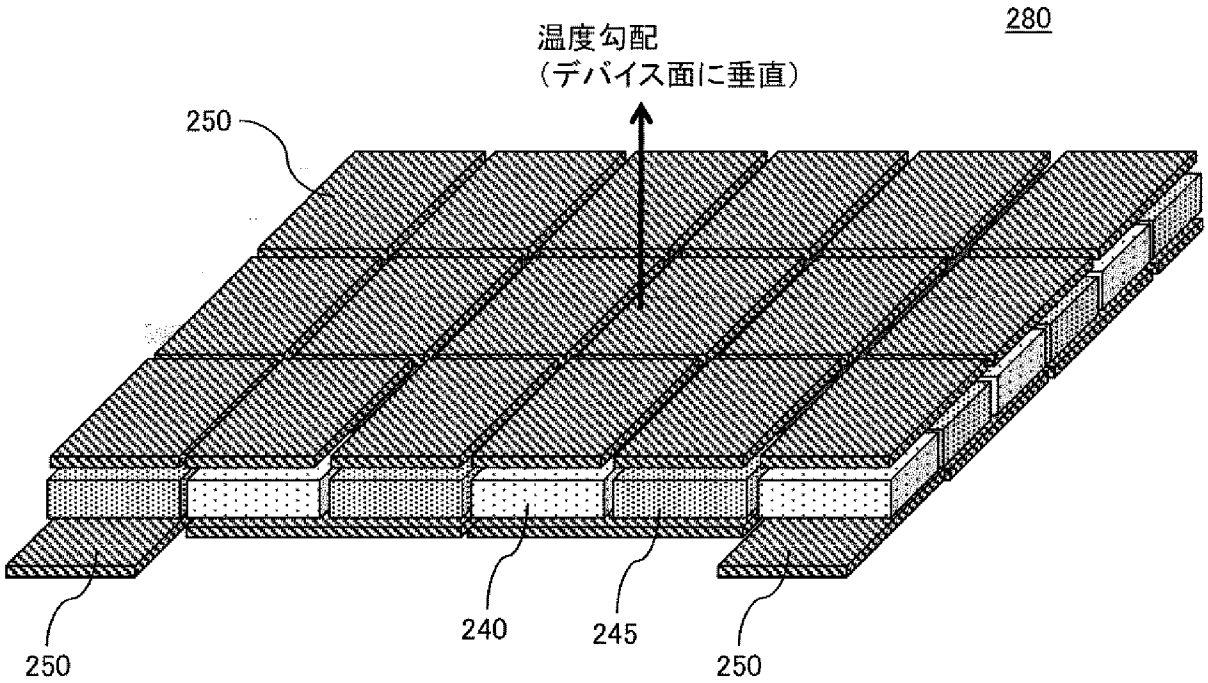
[図13A]

図 13A



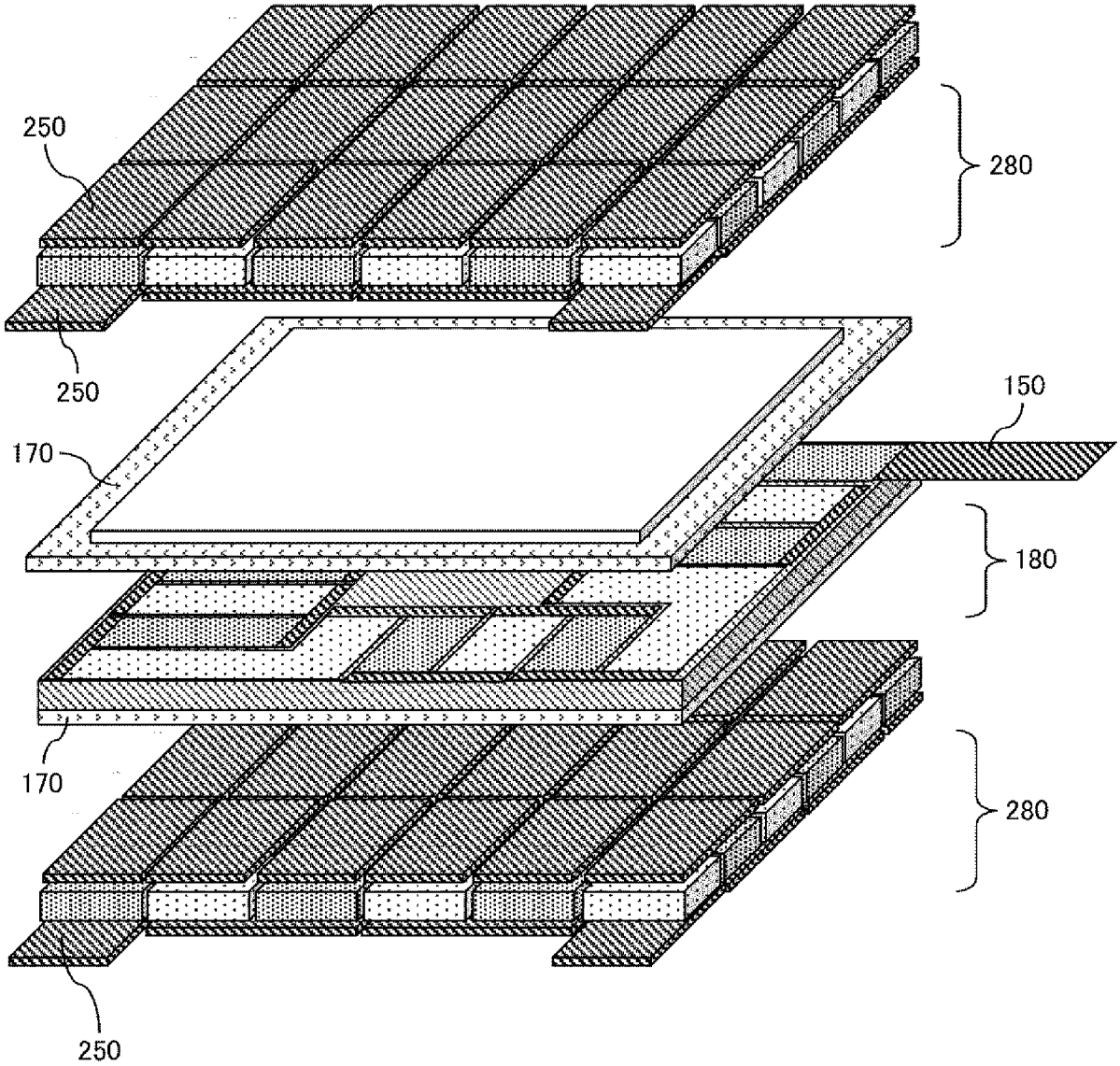
[図13B]

図 13B



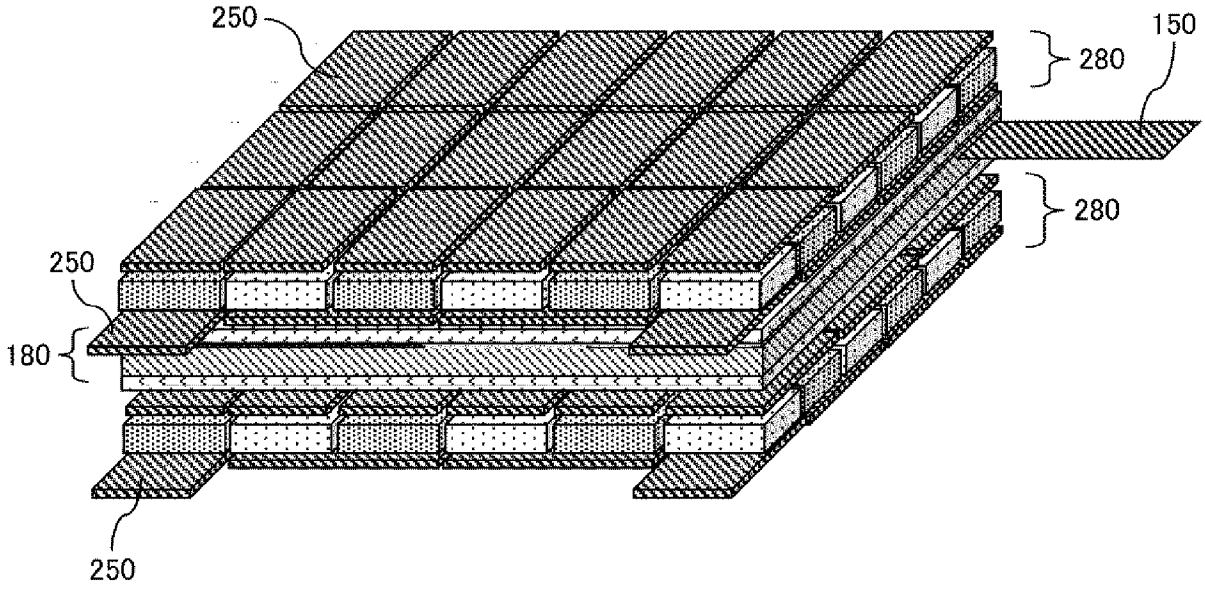
[図14A]

図 14A



[図14B]

図 14B



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/052271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L35/14(2006.01)i, *H01L35/34*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L35/14, H01L35/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-106460 A (Komatsu Ltd.), 11 April 2000 (11.04.2000), fig. 8 to 10 & US 6222242 B1	1-13
A	JP 2001-64006 A (Yamaguchi Industrial Promotion Foundation), 13 March 2001 (13.03.2001), paragraph [0022]; fig. 3 (Family: none)	1-13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 09 April, 2013 (09.04.13)	Date of mailing of the international search report 23 April, 2013 (23.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５２２７１

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/14(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/14, H01L35/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2000-106460 A (株式会社小松製作所) 2000.04.11, 図 8-10 & US 6222242 B1	1-13
A	JP 2001-64006 A (財団法人やまぐち産業振興財団) 2001.03.13, 段落【0022】, 図 3 (ファミリーなし)	1-13

☐　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０９．０４．２０１３	２３．０４．２０１３

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　５Ｏ　４０６５
羽鳥　友哉
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５５９