

(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2019-68037

(P2019-68037A)

(43) 公開日 平成31年4月25日(2019.4.25)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 L 35/14 (2006.01)		HO 1 L 35/14		4 G 0 7 2
CO 1 B 33/02 (2006.01)		CO 1 B 33/02	E	
HO 1 L 35/34 (2006.01)		HO 1 L 35/34		

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2018-95172 (P2018-95172)	(71) 出願人	000003964
(22) 出願日	平成30年5月17日 (2018.5.17)		日東電工株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2017-100107 (P2017-100107)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号
(32) 優先日	平成29年5月19日 (2017.5.19)	(74) 代理人	100107766
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 伊東 忠重
(31) 優先権主張番号	特願2017-100108 (P2017-100108)	(74) 代理人	100070150
(32) 優先日	平成29年5月19日 (2017.5.19)		弁理士 伊東 忠彦
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	貞頼 直樹
(31) 優先権主張番号	特願2017-199057 (P2017-199057)		大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東
(32) 優先日	平成29年10月13日 (2017.10.13)		電工株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	F ターム (参考)	4G072 AA02 BB01 BB02 BB05 BB12
			DD05 GG01 GG03 HH01 JJ07
			KK17 LL03 MM01 MM02 MM26
			MM38 QQ09 RR12 RR15 RR22
			RR25 TT01 TT02 TT04 TT17
			TT19 TT30 UU01

(54) 【発明の名称】 半導体焼結体、電気・電子部材、及び半導体焼結体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】低い熱伝導率を有しつつ、電気伝導率を高めることによって、熱電性能を向上させた半導体焼結体を提供する。

【解決手段】多結晶体を含む半導体焼結体であって、前記多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、前記多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が1 μm以下であり、電気伝導率が10,000 S/m以上である、半導体焼結体。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

多結晶体を含む半導体焼結体であって、  
前記多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、  
前記多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下であり、  
電気伝導率が  $10,000 \text{ S/m}$  以上である、半導体焼結体。

**【請求項 2】**

リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選択される 1 つ以上のドーパントを含有する、  
請求項 1 に記載の半導体焼結体。

**【請求項 3】**

ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムから選択される 1 つ以上のドーパントを含有する、請求項 1 に記載の半導体焼結体。

**【請求項 4】**

ゼーベック係数が  $-150 \sim 50 \mu\text{V/K}$  である、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の半導体焼結体。

**【請求項 5】**

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の半導体焼結体を含む電気・電子部材。

**【請求項 6】**

シリコン又はシリコン合金を含み、平均粒径が  $1 \mu\text{m}$  以下である粒子を準備する粒子準備ステップと、

前記粒子の表面に、ドーパント元素を含む有機化合物の被膜を形成する被膜形成ステップと、

前記被膜が表面に形成された粒子を焼結して、半導体焼結体を得る焼結ステップとを含む、半導体焼結体の製造方法。

**【請求項 7】**

前記ドーパント元素が、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選択される 1 つ以上を含む、請求項 6 に記載の半導体焼結体の製造方法。

**【請求項 8】**

前記ドーパント元素が、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムから選択される 1 つ以上を含む、請求項 6 に記載の半導体焼結体の製造方法。

**【請求項 9】**

前記焼結ステップを、 $900$  以上の温度で行う、請求項 6 から 8 のいずれか一項に記載の半導体焼結体の製造方法。

**【請求項 10】**

前記焼結ステップが、放電プラズマ焼結を行うことを含む、請求項 6 から 9 のいずれか一項に記載の半導体焼結体の製造方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体焼結体、電気・電子部材、及び半導体焼結体の製造方法に関する。

**【背景技術】****【0002】**

半導体は、温度差当たりの起電力（ゼーベック係数）が大きいことから、熱電発電のための熱電材料として有用であることが知られている。その中でも、近年、毒性が低いこと、低コストで入手可能であること、電気的特性の制御が容易であること等から、シリコン系材料に注目が集まっている。

**【0003】**

熱電材料が高い熱電性能を有するためには、材料の電気伝導特率を高く、また熱伝導特率を低くすることが求められる。しかしながら、シリコンの熱伝導率が大きいことから、シリコン系材料の熱電性能は十分であるとはいえなかった。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

これに対し、近年、ナノサイズのシリコン粒子を焼結すること等によりシリコンをナノ構造化することで、熱伝導率を低下させる技術が知られている（特許文献1、非特許文献1）。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 米国特許出願公開第 2 0 1 4 / 0 3 6 0 5 4 6 号明細書

## 【 非特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 非特許文献 1 】 Bux et al , Adv. Funct. Mater. , 2 0 0 9 , 1 9 , p . 2 4 4 5 - 2 4 5 2

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

特許文献1及び非特許文献1に記載されているようなナノ構造化によって、材料の熱伝導率を低下させることができる。しかしながら、ナノ構造化によって電気伝導率も低下してしまうため、シリコン系材料の熱電性能は十分とはいえなかった。

## 【 0 0 0 8 】

上記の点に鑑みて、本発明の一形態は、低い熱伝導率を有しつつ、電気伝導率を高めることによって、熱電性能を向上させた半導体材料を提供することを課題とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の一形態は、多結晶体を含む半導体焼結体であって、前記多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、前記多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が1 μm以下であり、電気伝導率が10,000 S/m以上である半導体焼結体である。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の一形態によれば、低い熱伝導率を有しつつ、電気伝導率を高めることによって、熱電性能を向上させた半導体材料を提供することができる。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 1 】

以下、本発明に係る実施形態について、より具体的に説明する。但し、本発明は、ここで取り上げた実施形態に限定されることはなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

## 【 0 0 1 2 】

（半導体焼結体）

本発明の一形態は、多結晶体を含む半導体焼結体であって、多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が1 μm以下であり、電気伝導率が10,000 S/m以上である半導体焼結体である。また、本発明の一形態による半導体焼結体は、シリコン又はシリコン合金を含む多結晶体であり、多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が1 μm以下であり、電気伝導率が10,000 S/m以上である。

## 【 0 0 1 3 】

熱電材料の熱電性能（熱電変換性能ともいう）を評価する場合、一般に、無次元の熱電性能指数  $ZT$  [ - ] が用いられる。 $ZT$  は次式により求められる。

$$ZT = \frac{S^2 T}{\kappa} \quad \dots (1)$$

式(1)中、 $S$  [ V / K ] はゼーベック係数、 $\kappa$  [ S / m ] は電気伝導率（単位「 S / m 」中、「 S 」はジーメンズ、「 m 」はメートル）、 $\sigma$  [ W / ( m K ) ] は熱伝導率、 $T$  は絶対温度 [ K ] を表す。ゼーベック係数  $S$  は、単位温度差あたりに発生する電位差を指す。また、熱電性能指数  $ZT$  が大きいほど、熱電変換性能が優れている。式(1)より明

10

20

30

40

50

らかなように、熱電変換性能 $ZT$ を向上させるためには、ゼーベック係数及び電気伝導度が大きく、熱伝導率が小さいことが望ましい。

#### 【0014】

シリコンはゼーベック係数が高いことが知られており、さらに本形態による上記構成によって、熱伝導率が低く且つ電気伝導率が高い半導体焼結体を得ることができるので、結果として、式(1)における熱電性能指数 $ZT$ を向上させることができる。また、シリコンは、 $Bi_2Te_3$ や $PbTe$ といった材料に比べ、毒性が小さく、また安価に入手可能である。そのため、本形態による半導体焼結体を用いることで、環境調和型の熱電変換素子(熱電発電素子)、ひいては熱電発電装置を低コストで提供することが可能となる。

10

#### 【0015】

(多結晶体の構成)

本発明の一形態による半導体焼結体は、シリコンを含む多結晶体である。具体的には、シリコン系多結晶体又はシリコン合金系多結晶体であり、すなわち、主結晶としてシリコン又はシリコン合金を含む多結晶体であることが好ましい。主結晶とは、XRDパターン等において析出割合が最も大きい結晶を指し、好ましくは多結晶体全体のうち55質量%以上を占める結晶を指す。

#### 【0016】

半導体焼結体がシリコン合金を含む多結晶体である場合には、シリコンとシリコン以外の元素との固溶体、共結晶、又は金属間化合物であってよい。シリコン合金に含まれる、シリコン以外の元素は、焼結体の低い熱伝導率を維持しつつ電気伝導率を向上させるという本発明の効果を妨げないものであれば特に限定されず、Ge、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、Ir、Pt、Ru、Mg、Ba、C、Sn等が挙げられる。これらは、シリコン合金中に1種又は2種以上含まれていてよい。また、シリコン合金としては、1種又は2種以上の上記のシリコン以外の元素を2~20質量%で含有するものが好ましい。また、シリコン合金としては、シリコン-ゲルマニウム合金、シリコン-スズ合金、シリコン-鉛合金が好ましい。中でも、熱伝導率を下げる観点から、シリコン-ゲルマニウム合金がより好ましい。

20

#### 【0017】

半導体焼結体は、多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が $1\mu m$ 以下である、いわゆるナノ構造を有する多結晶体である。また、結晶粒の平均粒径は、 $1\mu m$ 未満であると好ましく、 $800nm$ 以下であるとより好ましく、 $500nm$ 以下であるとさらに好ましく、 $300nm$ 以下であるとさらに好ましく、 $150nm$ 以下であるとさらに好ましい。結晶粒の粒径を上記範囲とすることで、結晶粒の大きさが、多結晶体におけるフォノンの平均自由行程より十分小さくなるので、界面でのフォノン散乱により熱伝導率を低下させることが可能となる。

30

#### 【0018】

また、結晶粒の平均粒径の下限は、特に限定されないが、製造上の制約から $1nm$ 以上とすることができる。

#### 【0019】

なお、本明細書において、結晶粒の平均粒径とは、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope(SEM))や透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope(TEM))等の顕微鏡で直接観察して測定した、結晶体を構成する個々の結晶粒の最も長い径のメジアン値をいう。

40

#### 【0020】

半導体焼結体の電気伝導率は、 $10,000S/m$ 以上であり、 $50,000S/m$ であることが好ましく、 $90,000S/m$ 以上であることが好ましく、 $100,000S/m$ 以上であるとより好ましく、 $110,000S/m$ 以上であるとさらに好ましい。上記電気伝導率は、27における値とすることができる。このように、向上させた電気伝

50

導率を有することで、熱電性能を向上させることができる。また、半導体焼結体の電気伝導率の上限は、27 において600, 000 S/m以下とすることができ、400, 000 S/m以下とすることができ、熱電性能ZTは、例えば527 で0.2以上とすることができ、好ましくは0.3以上、さらに0.4以上とすることができ、

#### 【0021】

本形態による半導体焼結体の熱伝導率は、25 W/m・K以下であると好ましく、10 W/m・K以下であるとより好ましい。上記熱伝導率は、27 における値とすることができ、また、半導体焼結体のゼーベック係数の絶対値は、50～150 μV/Kであると好ましく、80～120 μV/Kであるとより好ましい。上記値は、27 における値とすることができ、

10

#### 【0022】

(ドーパント)

本形態の半導体焼結体は、用途に応じて、n型又はp型のドーパントを含むことができる。ドーパントは、焼結体全体にわたり均一に分散していることが好ましい。n型のドーパントとしては、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスのうち1種を単独で又は2種以上を併せて含有していることが好ましい。また、p型のドーパントとしては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムのうち1種を単独で又は2種以上を併せて含有していることが好ましい。なお、上記ドーパント元素の導電型は例示であり、ドーパント元素がn型及びp型のいずれの型のドーパントとして機能するかは、得られる焼結体における母結晶を構成する元素の種類、結晶の構造等によって異なる。

20

#### 【0023】

焼結体中のドーパント濃度は、n型ドーパントの場合には、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として0.1～10であると好ましく、0.5～5であるとより好ましい。また、焼結体中のドーパント濃度は、p型ドーパントの場合、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として0.1～10であると好ましく、0.5～5であるとより好ましい。ドーパント濃度を大きくすることで電気伝導率を向上させることができるので熱電性能ZTは向上するものの、ドーパント濃度が過度に大きくなるとゼーベック係数が低下しかつ熱伝導率が増大するため、熱電性能ZTは低下してしまう。しかし、ドーパント濃度を上記範囲とすることで、熱電性能ZTを向上させることができる。

#### 【0024】

また、n型ドーパントは、半導体焼結体のゼーベック係数が-185～-60 μV/Kとなる濃度で含有されていると好ましく、p型ドーパントは、半導体焼結体のゼーベック係数が60～185 μV/Kとなる濃度で含有されていると好ましい。

30

#### 【0025】

(電気・電子部材)

上述のように、本形態によれば、低い熱伝導率を維持しつつ、電気伝導率を高めた半導体焼結体を得ることができる。そのため、電気・電子部材、特に、熱電素子として用いることができる。中でも、排熱を利用した発電装置、例えば、自動車や船舶等の発動機および排気系に装着される発電装置、工業的に利用される加熱炉の放熱系に装着される発電装置等において好適に用いることができる。

40

#### 【0026】

(半導体焼結体の製造方法)

本形態による半導体焼結体の製造方法は、シリコン又はシリコン合金を含み平均粒径が1 μm以下である粒子を準備する粒子準備ステップと、粒子の表面に、ドーパント元素を含む有機化合物の被膜を形成する被膜形成ステップと、被膜が表面に形成された粒子を焼結して、半導体焼結体を得る焼結ステップとを含む。

#### 【0027】

シリコン又はシリコン合金を含み平均粒径が1 μm以下である粒子を準備する粒子準備ステップでは、例えば、主結晶となるシリコン又はシリコン合金の材料を溶融し、冷却して得られる固体を、公知の粉砕方法により粉砕することにより、平均粒径1 μm以下の粒

50

子（粉末）を準備することができる。また、化学気相成長法（CVD）等の公知の結晶成長法を用いて、シリコン又はシリコン合金の原料から粒子（粉末）を合成することができる。

#### 【0028】

粒子準備ステップにおいて得られる粒子の平均粒径は、1 μm未満であると好ましく、800 nmであるとより好ましく、500 nmであるとさらに好ましく、300 nmであるとさらに好ましい。また、粒子のD90が、1 μm以下であると好ましく、500 nm以下であるとより好ましく、200 nm以下であるとさらに好ましい。焼結前の粒子の粒径を上記範囲とすることで、1 μm以下の粒径の結晶粒を有し、且つ適度に緻密化された焼結体を得ることができる。なお、粒子準備ステップにおいて準備する粒子の平均粒径の下限は限定されないが、製造上の制約から10 nm以上とすることが好ましい。なお、本明細書において、粒子の平均粒径とは、レーザ回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準のメジアン径とすることができる。

10

#### 【0029】

続いて、上記の粒子準備ステップで得られた粒子の表面に、ドーパント元素を含む有機化合物の被膜を形成する被膜形成ステップを行う。この被膜形成ステップは、粒子準備ステップで得られた粒子を溶媒に分散させた後、上記のドーパント元素を含む有機化合物を混合して、ビーズミル等で混合処理することによって行うことができる。なお、ドーパント元素を含む有機化合物は、混合物の形態として粒子の分散体に加えてもよい。その後、減圧等によって溶媒を除去し、乾燥することによって、ドーパント元素を含む有機化合物の被膜が表面に形成された粒子を得ることができる。この場合、被膜の厚さは0.5 ~ 5 nmであってよく、有機化合物の単分子膜であることが好ましい。

20

#### 【0030】

有機化合物に含有させるドーパント元素は、用途に応じて、n型又はp型の上述のドーパント元素を用いることができる。n型のドーパント元素としては、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスのうち1種又は2種以上とすることができる。p型のドーパント元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムのうち1種又は2種以上とすることができる。

#### 【0031】

また、ドーパント元素を含む有機化合物は、高分子であっても低分子であってもよい。有機化合物としては、ドーパント元素を含む水素化物、酸化物、オキソ酸等であってよい。

30

#### 【0032】

n型ドーパント元素としてリンを用いる場合、有機化合物としては、リン酸、アルキルホスホン酸、アルキルホスフィン酸及びそのエステル、ポリビニルホスホン酸、ホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン等を用いることができる。また、ホスホン酸を含むポリマー（ホスホン酸ポリマー）を用いてもよい。ドーパント元素としてヒ素を用いる場合には、アルシン等を用いることができ、アンチモンを用いる場合には三酸化アンチモン等を用いることができ、ビスマスを用いる場合には、ビスマス酸を用いることができる。

40

#### 【0033】

p型ドーパント元素としてホウ素を用いる場合には、有機化合物として、デカボラン、オルトデカボラン等のボランクラスターや、三フッ化ホウ素等を用いることができる。また、ドーパント元素としてアルミニウムを用いる場合には、三塩化アルミニウム、トリメチルアルミニウム等を用いることができ、ガリウムを用いる場合には三塩化ガリウム、トリメチルガリウム等を用いることができ、インジウムを用いる場合には三塩化インジウム等を用いることができ、タリウムを用いる場合には塩化タリウム等を用いることができる。上記有機化合物は、単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

#### 【0034】

被膜形成ステップにおいては、ドーパント元素を含む有機化合物を、粒子準備ステップ

50

で準備された粒子100質量部に対して、3～60質量部で添加することが好ましく、10～30質量部で添加することがより好ましい。

【0035】

焼結ステップは、上述の原料粒子（粉末）を焼結することのできる方法であれば、特に限定されないが、放電プラズマ焼結法（Spark Plasma Sintering（SPS））、常圧焼結法（Two Step Sintering）、加圧焼結法（Hot Pressing）、熱間等方加圧焼結法（Hot Isostatic Pressing（HIP））、マイクロ波焼結法（Microwave Sintering）等が挙げられる。これらのうち、より小さい結晶粒を得ることのできる放電プラズマ焼結法を用いることが好ましい。

10

【0036】

焼結ステップにおける焼結温度は、シリコン又はシリコン合金である主結晶の組成に応じて選択することができるが、900以上であると好ましく、1000以上であるとより好ましい。また、焼結温度は、1400以下であると好ましく、1300以下であるとより好ましい。上記範囲とすることで、焼結体の緻密化を促進し、また多結晶体の結晶粒の平均粒径を1 $\mu$ m以下に維持することができる。

【0037】

また、焼結ステップにおける昇温速度は、10～100 /分であると好ましく、20～60 /分であるとより好ましい。昇温速度を上記範囲とすることで、均一な焼結を促進すると共に、過度に急速な粒成長を抑制して多結晶体の結晶粒の平均粒径を1 $\mu$ m以下に維持することができる。

20

【0038】

焼結ステップにおいては、加圧されていることが好ましい。その場合、加圧圧力は、10～120MPaであると好ましく、30～100MPaであるとより好ましい。

【0039】

また、本形態は、シリコン又はシリコン合金を含み平均粒径が1 $\mu$ m以下である粒子を準備し、粒子の表面に、ドーパント元素を含む有機化合物の被膜を形成し、被膜が表面に形成された粒子を焼結して、半導体焼結体を得ることによって製造された半導体焼結体である。このような半導体焼結体は、低い熱導電率を維持しながらも、高い電気伝導率を有している。そのため、高い熱電性能ZTを有する半導体焼結体を提供することができる。

30

【0040】

上記のように、表面にドーパント元素を含む被膜を形成した粒子を焼結すると、焼結時には、粒子の界面から粒子の内部へとドーピング元素が熱拡散する。このような粒子界面からの熱拡散によるドーピングによって、結果として得られる焼結体の電気伝導率を向上させることができる。また、本形態による方法で得られた半導体焼結体は、同等のドーパント濃度を有するが粒子界面からの熱拡散を利用せずにドーピングされた焼結体と比較した場合であっても、より高い電気伝導率を示し得る。

【0041】

なお、上述のように、本形態による方法では、被膜形成ステップにおいて被膜にドーパント元素を含有させ、焼結ステップにおいて粒子界面からの熱拡散させることによってドーピングを行っている。しかし、粒子準備ステップの段階で予め粒子内にドーパントを含有させておいた上で、上述の被膜形成ステップを行うことができる。例えば、主結晶となるシリコン又はシリコン合金の材料を溶融する段階で、ドーパント元素単体又はその化合物を混合し、得られた溶融物を冷却、粉碎することによって、ドーパントを含む粒子（粉末）を準備することができる。また、化学気相成長法（CVD）等を用いて粒子を準備する場合には、シリコン又はシリコン合金の原料と、ドーパント元素の単体又は化合物とを気相状態で混合し、凝結させて、ドーパントを含む粒子を準備することができる。

40

【0042】

このように、粒子準備ステップの段階でドーパントを含有させた上、被膜形成ステップ及び焼成ステップによって粒子表面から粒子内へとドーパントをさらに熱拡散させること

50

によって、より高濃度のドーピングが可能となる。

【実施例】

【0043】

[n型半導体焼結体]

<実施例1>

(シリコン粒子の調製)

単体シリコン(純度99.99%以上)28g、及び単体リン(純度99.9%)1.0gを、アーク溶解装置によりアルゴン雰囲気下で融解し、その後冷却した。冷却により得られた塊状物を転動して再び融解して冷却した。この融解及び冷却を計4サイクル繰り返し、母材となるドーパント入りシリコン材を得た。このシリコン材を、ハンマークラッシャー及び遊星ボールミルを利用して、45 $\mu$ m以下に粗粉碎した。さらに、ビーズミルを用いてD90が150nm程度となるまで粉碎した。このとき、媒体としてイソプロピルアルコールを用い、ビーズとして0.05mm径のジルコニアビーズを使用した。得られたスラリーからイソプロピルアルコールを減圧して除去し、さらに乾燥してシリコン粒子を得た。

【0044】

(粒子の被覆)

得られたシリコン粒子をヘプタンに分散し、シリコン粒子5.0gに対してポリビニルホスホン酸(シグマアルドリッチ社製)1.0gを加えた混合物を上記のビーズミルに投入し、混合処理を300分間行った。その後、ヘプタンを減圧除去し、さらに乾燥して単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

【0045】

(焼結)

上記単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を、黒鉛製のダイ/パンチ治具内に装入して、放電プラズマ焼結装置を用いて1200 $^{\circ}$ Cまで昇温し、焼結体を得た。このとき、加圧圧力を80MPaとし、また昇温速度を50 $^{\circ}$ C/分として行った。得られた焼結体の外表面を粗研磨して黒鉛等に由来する不純物層を除去した。さらにダイシングソーを使用して切断し、直方体状のチップを得た。

【0046】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

【0047】

焼結体の27 $^{\circ}$ Cにおける電気伝導度は $1.1 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、10.5 W/m $\cdot$ Kであった。焼結体のゼーベック係数(-89.2 $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm $^3$ ]を単位として2.3であった。また、527 $^{\circ}$ Cにおける熱電性能指数ZTは0.30であった。

【0048】

<実施例2>

(シリコン粒子の調製)

実施例1と同様に、シリコン粒子を調製した。

【0049】

(粒子の被覆)

ポリビニルホスホン酸1.0gに代えてトリブチルホスフィン1.6gを加えた混合物を用いたこと以外は、実施例1と同様にして単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

【0050】

(焼結)

実施例1と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

10

20

30

40

50

## 【0051】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。

## 【0052】

焼結体の27における電気伝導度は $1.0 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $10.0$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $-94.9$   $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.1であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.29であった

10

## 【0053】

<実施例3>

(シリコン粒子の調製)

実施例1と同様にして、シリコン粒子を調製した。

## 【0054】

(粒子の被覆)

ポリビニルホスホン酸1.0gに代えてメチルホスホン酸1.0gを加えた混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

## 【0055】

(焼結)

実施例1と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

20

## 【0056】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

## 【0057】

焼結体の27における電気伝導度は $1.1 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $10.5$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $-91.0$   $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.3であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.30であった。

30

## 【0058】

<実施例3A>

(シリコン粒子の調製)

実施例1と同様にして、シリコン粒子を調製した。

## 【0059】

(粒子の被覆)

ポリビニルホスホン酸1.0gに代えてホスホン酸ポリマー混合物(リン含有率22wt%、日東電工(株)開発品、No.DB81)1.1gを加えた混合物を用いたこと以外は実施例1と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

40

## 【0060】

(焼結)

実施例1と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

## 【0061】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

50

## 【0062】

焼結体の27における電気伝導度は $1.2 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $10.0$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $-90.1$   $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.3であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.31であった。

## 【0063】

<実施例4>

(シリコン粒子の調製)

単体リン(純度99.9%)1.0gに代えて、単体リン(純度99.9%)0.5g及び単体ビスマス(純度99.99%以上)3.5gを用いたこと以外は実施例1と同様にして、シリコン粒子を得た。

10

## 【0064】

(粒子の被覆)

実施例1と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

## 【0065】

(焼結)

実施例1と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

20

## 【0066】

焼結体の27における電気伝導度は $1.2 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $9.0$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $-93.5$   $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.1であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.40であった。

## 【0067】

<実施例5>

(シリコン粒子の調製)

モノシラン(SiH<sub>4</sub>、純度99.9%)100モル当量、及びホスフィン(PH<sub>3</sub>、純度99.9%)3モル当量を原料とし、アルゴン/水素混合気を通じてマイクロ波プラズマ反応器により反応させてナノ粒子を合成し、インラインフィルタで捕集した。シリコンナノ粒子が、平均粒径150nm程度の凝集体として得られ、その結晶子の平均径は10nmであった。

30

## 【0068】

(粒子の被覆)

実施例1と同様に処理して、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

## 【0069】

(焼結)

実施例1と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

40

## 【0070】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

## 【0071】

焼結体の27における電気伝導度は $0.9 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $8.4$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $-95.0$   $\mu$ V/K)に基づきドーパ

50

ント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数} / \text{cm}^3]$  を単位として 2.0 であった。また、527 における熱電性能指数  $ZT$  は 0.50 であった。

【0072】

< 実施例 6 >

( シリコン合金粒子の調製 )

単体シリコン ( 純度 99.99% 以上 ) 28 g に代えて、単体シリコン ( 純度 99.99% 以上 ) 28 g 及び単体ゲルマニウム ( 純度 99.99% 以上 ) 3.0 g を用い、単体リン ( 純度 99.9% ) の量を 0.5 g に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして粒子を調製し、シリコン合金粒子を得た。

【0073】

( 粒子の被覆 )

実施例 1 と同様にして、シリコン合金粒子の表面を被覆し、単分子膜で被覆されたシリコン合金粒子を得た。

【0074】

( 焼結 )

実施例 1 と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン合金粒子を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

【0075】

( 構造及び特性 )

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の 98.5% であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 ( TEM ) で観察したところ、平均粒径 100 nm のシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

【0076】

焼結体の 27 における電気伝導度は  $1.2 \times 10^5 \text{ S} / \text{m}$  であり、熱伝導率は、 $4.2 \text{ W} / \text{m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 (  $-82.3 \mu\text{V} / \text{K}$  ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数} / \text{cm}^3]$  を単位として 3.1 であった。また、527 における熱電性能指数  $ZT$  は 0.54 であった。

【0077】

[ p 型半導体焼結体 ]

< 実施例 7 >

( シリコン粒子の調製 )

単体シリコン ( 純度 99.99% 以上 ) 28 g 及び単体ホウ素 ( 純度 99.9% ) 0.5 g を、アーク溶解装置によりアルゴン雰囲気下で融解し、その後冷却した。冷却により得られた塊状物を転動して再び融解して冷却した。この融解及び冷却を計 4 サイクル繰り返し、母材となるドーパント入りシリコン材を得た。このシリコン材を、ハンマークラッシャー及び遊星ボールミルを利用して、 $45 \mu\text{m}$  以下に粗粉碎した。さらに、ビーズミルを用いて、D90 が 150 nm 程度となるまで粉碎した。このとき、媒体としてイソプロピルアルコールを用い、ビーズとして 0.05 mm 径のジルコニアビーズを使用した。得られたスラリーからイソプロピルアルコールを減圧して除去し、さらに乾燥してシリコン粒子を得た。

【0078】

( 粒子の被覆 )

得られたシリコン粒子をヘプタンに分散し、シリコン粒子 5.0 g に対してデカボラン 0.5 g を加えた混合物を上記のビーズミルに投入し、混合処理を 300 分間行った。その後、ヘプタンを減圧除去し、さらに乾燥して単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

【0079】

( 焼結 )

上記単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を、黒鉛製のダイ/パンチ治具内に装入し、放電プラズマ焼結装置を用いて 1200 まで昇温し、焼結された固体を得た。このとき

10

20

30

40

50

、加圧圧力を80MPaとし、また昇温速度を50 /分として行った。得られた焼結体の外表面を粗研磨して黒鉛等に由来する不純物層を除去した。さらに、ダイシングソーを使用して切断し、直方体状のチップを得た。

【0080】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。

【0081】

焼結体の27における電気伝導度は $1.1 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $12.0$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数(89.4 μV/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.3であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.30であった。

10

【0082】

<実施例8>

(シリコン粒子の調製)

実施例7と同様にして、シリコン粒子を調製した。

【0083】

(粒子の被覆)

デカボラン0.5gに代えてトリブチルボラン1.6gを加えた混合物を使用したこと以外は実施例6と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

20

【0084】

(焼結)

実施例7と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

【0085】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。

30

【0086】

焼結体の27における電気伝導度は $1.0 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $11.5$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数(93.9 μV/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.1であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.31であった。

【0087】

<実施例9>

(シリコン粒子の調製)

実施例7と同様にして、シリコン粒子を調製した。

【0088】

(粒子の被覆)

デカボラン0.5gに代えてトリエチルボレート1.0gを加えた混合物を使用したこと以外は実施例7と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

40

【0089】

(焼結)

実施例7と同様にして、上記単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

【0090】

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。ま

50

た、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。

【0091】

焼結体の27における電気伝導度は $1.1 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $12.5$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数（ $89.2 \mu\text{V}/\text{K}$ ）に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.3であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.30であった。

【0092】

<実施例10>

（シリコン粒子の調製）

単体ホウ素（純度99.9%）0.5gに代えて、単体ホウ素（純度99.9%）0.5g及び単体ガリウム（純度99.99%以上）3.5gを用いたこと以外は実施例7と同様にして、シリコン粒子を調製した。

【0093】

（粒子の被覆）

実施例7と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

【0094】

（焼結）

実施例7と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を焼結して焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

【0095】

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

【0096】

焼結体の27における電気伝導度は $1.2 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $9.0$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数（ $86.6 \mu\text{V}/\text{K}$ ）に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.5であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.31であった。

【0097】

<実施例11>

（シリコン粒子の調製）

モノシラン（SiH<sub>4</sub>、純度99.9%）100モル当量とジボラン（B<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、純度99.9%）3モル当量を原料とし、アルゴン/水素混合気を通じてマイクロ波プラズマ反応器により反応させてナノ粒子を合成し、インラインフィルタで捕集した。シリコンナノ粒子が、平均粒径150nm程度の凝集体として得られ、その結晶子の平均径は10nmであった。

【0098】

（粒子の被覆）

実施例7と同様に処理して、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

【0099】

（焼結）

実施例7と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

【0100】

（構造及び特性）

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン結晶粒が密に接合した構造が観察された。

【0101】

10

20

30

40

50

焼結体の27における電気伝導度は $1.0 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $8.8$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $89.0$   $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として2.3であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.30であった。

**【0102】**

<実施例12>

(シリコン合金粒子の調製)

単体シリコン(純度99.99%以上)28gに代えて、単体シリコン(純度99.99%以上)28g及び単体ゲルマニウム(純度99.99%以上)3.0gを使用したこと以外は実施例7と同様にして粒子を調製し、シリコン合金粒子を得た。

10

**【0103】**

(粒子の被覆)

実施例7と同様にして、単分子膜被覆がされたシリコン合金粒子を得た。

**【0104】**

(焼結)

実施例7と同様にして、上記単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

**【0105】**

(構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均粒径100nmのシリコン合金結晶粒が密に接合した構造が観察された。

20

**【0106】**

焼結体の27における電気伝導度は $1.0 \times 10^5$  S/mであり、熱伝導率は、 $4.5$  W/m·Kであった。焼結体のゼーベック係数( $81.2$   $\mu$ V/K)に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20}$  原子数/cm<sup>3</sup>]を単位として3.3であった。また、527における熱電性能指数ZTは0.41であった。