(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 12 月 11 日(11.12.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/196475 A1

(51) 国際特許分類:
*H01L 35/26* (2006.01)
*B82Y 30/00* (2011.01)
*B82Y 40/00* (2011.01)
*H01L 21/203* (2006.01)
*H01L 21/205* (2006.01)
*H01L 35/14* (2006.01)
*H01L 35/22* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/064468

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 30 日(30.05.2014)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2013-117932 2013 年 6 月 4 日(04.06.2013) JP
特願 2013-226739 2013 年 10 月 31 日(31.10.2013) JP
PCT/JP2014/054868 2014 年 2 月 27 日(27.02.2014) JP

(71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目５番３３号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 足立 真寛 (ADACHI, Masahiro); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 中山 明 (NAKAYAMA, Akira); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目１番３号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 山本 喜之 (YAMAMOTO, Yoshiyuki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目１番１号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目２番７号 中之島セントラルタワー Osaka (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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SA, 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.

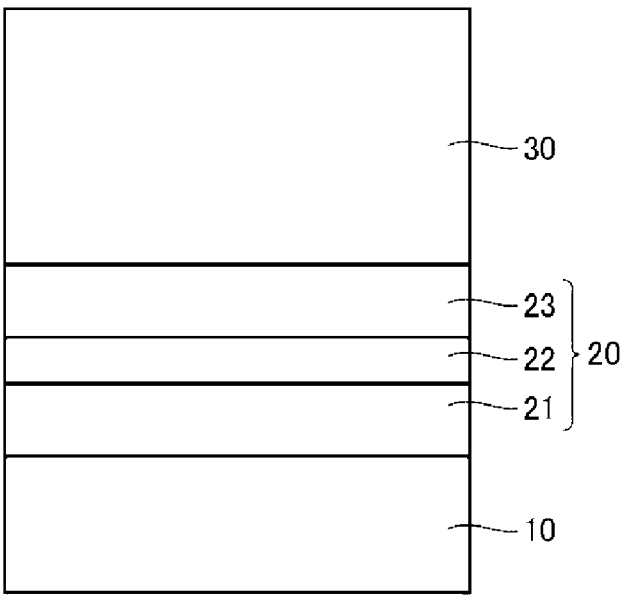
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING NANOPARTICLES, METHOD FOR PRODUCING THERMOELECTRIC MATERIAL, AND THERMOELECTRIC MATERIAL

(54) 発明の名称 : ナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法および熱電材料

FIG.1




(57) **Abstract**: Disclosed is a nanoparticle production method for forming, in a base material made of a semiconductor material constituted by a base material element, nanoparticles that include said base material element and a different element that is different from said base material element, said method comprising: a laminating step for alternately laminating a first layer (20) that includes said different element and a second layer (30) that does not include said different element; and an annealing step for forming nanoparticles in said base material by annealing a laminate in which said first layer (20) and said second layer (30) have been laminated. In said laminating step, said base material element is included in said first layer (20) and/or said second layer (30), and said second layer (30) is formed so as to be thicker than said first layer (20).

(57) 要約: 母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、異種元素を含む第１層（２０）と、異種元素を含まない第２層（３０）とを交互に積層する積層工程と、第１層（２０）と第２層（３０）とが積層された積層体をアニール処理して、母材中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、積層工程において、母材元素は、第１層（２０）または第２層（３０）の少なくとも一方に含まれ、第２層（３０）は第１層（２０）より厚く形成される。

WO 2014/196475 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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 ：

## ナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法および熱電材料

## 技術分野

[0001] 本発明は、ナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法および当該製造方法により製造される熱電材料に関する。

## 背景技術

[0002] 熱電材料は、温度差（熱エネルギー）を電気エネルギーに変換するものであり、熱電材料の性能は次式（１）で表される性能指数Ｚで示される。

[0003] $Z = \alpha^2 S / \kappa$　　式（１）

式（１）において、αは熱電材料のゼーベック係数（Ｖ／Ｋ）、Ｓは熱電材料の導電率（Ｓ／ｍ）、κは熱電材料の熱伝導率（Ｗ／ｍＫ）である。Ｚは温度の逆数の次元を有し、この性能指数Ｚに絶対温度Ｔを乗じて得られるＺＴは無次元の値となる。そして、このＺＴを無次元性能指数といい、熱電材料の性能を表す指標として用いられている。

[0004] 熱電材料を幅広く利用するために、その性能をさらに向上させることが求められている。熱電材料の性能向上のためには、式（１）より、ゼーベック係数の増加および導電率の増加、及び熱伝導率の減少が有効であることがわかる。例えば、量子井戸、量子細線によるキャリヤの低次元化およびフォノン散乱の増大により、ゼーベック係数および熱伝導率が制御できることが知られており（例えば、L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 12727（非特許文献１）、L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 16631（非特許文献２））、また実証されている（例えば、L.D.Hicks et al., PRB (1996) R10493（非特許文献３）、Y.Okamoto et al., JJAP 38 (1999) L946（非特許文献４））。

[0005] また、粒子を形成することにより、キャリヤをさらに低次元化した熱電材料が知られているが（特開２００３－３１８６０号公報（特許文献１）、特

開２００２－７６４５２号公報（特許文献２）、特開２０１１－３７４１号公報（特許文献３））、粒子径のバラつきが大きかったり、粒子径の制御ができていなかったりすることにより、熱電特性を十分に向上させることは難しかった。

[0006] なお、キャリヤを低次元化した例として、ＳｉＧｅＡｕの薄膜をアニーリングして薄膜内にＳｉＧｅのナノ粒子を形成することによりバルクのＳｉＧｅと比較して熱電特性を向上させることが報告されている（H.Takiguchi et al., JJAP 50 (2011) 041301（非特許文献５））。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：特開２００３－３１８６０号公報

特許文献2：特開２００２－７６４５２号公報

特許文献3：特開２０１１－３７４１号公報

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 12727

非特許文献2：L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 16631

非特許文献3：L.D.Hicks et al., PRB (1996) R10493

非特許文献4：Y.Okamoto et al., JJAP 38 (1999) L946

非特許文献5：H.Takiguchi et al., JJAP 50 (2011) 041301

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 非特許文献５に記載の方法によると、形成されたナノ粒子によりフォノン散乱を向上させ、熱伝導率を低下させることができるものの、ゼーベック係数を十分に向上させることはできなかった。本発明は、より優れた熱電特性を有する熱電材料を構成するナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法、および熱電材料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

[0010] 本発明者は鋭意研究したところ、非特許文献５の記載の方法により製造されたナノ粒子は、ナノ粒子同士の間隔が近すぎるために、キャリヤ（自由電子もしくは自由正孔）の波動関数の重なり積分量が大きくなってしまうことで、十分な量子効果、つまり状態密度の量子的増加が生じず、したがってゼーベック係数を十分に向上させることができなかったことを見出した。そして、本発明者は、ナノ粒子同士の間隔がゼーベック効果を向上させるために適切な間隔となるように制御する方法を見出し本発明に至った。

[0011] すなわち本発明は、母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、異種元素を含む第１層と、異種元素を含まない第２層とを交互に積層する積層工程と、第１層と第２層とが積層された積層体をアニール処理して、母材中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、積層工程において、母材元素は、第１層または第２層の少なくとも一方に含まれ、第２層は第１層より厚く形成される。

[0012] 本発明の一形態において、母材元素はＳｉおよびＧｅであり、異種元素は、Ａｕ、Ｃｕ、ＢまたはＡｌであって、積層工程において、第１層は母材元素としてＧｅを含み、第２層は前記母材元素としてＳｉを含む。

[0013] 本発明の他の一形態において、母材元素はＮおよびＧａであり、異種元素は、ＩｎまたはＡｌであって、積層工程において、第１層および第２層は母材元素としてＮおよびＧａを含む。

[0014] 上記積層工程において、第１層の厚さは好ましくは２～８ｎｍであり、上記アニール工程において形成される前記ナノ粒子は、平均粒径が好ましくは１～２５ｎｍであり、平均間隔が好ましくは３～２５ｎｍである。上記アニール工程は、積層工程の後に行っても、積層工程と同時に行なってもよい。

[0015] また、本発明は、母材元素で構成される半導体材料からなる薄膜中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を備える熱電材料の製造方法であって、異種元素を含む第１層と、異種元素を含まない第２層を交互に積層する積層工程と、第１層と第２層とが積層された積層体をアニー

ル処理して、薄膜中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、積層工程において、母材元素は、第１層または第２層の少なくとも一方に含まれ、第２層は第１層より厚く形成される。

[0016] また、本発明は、上記熱電材料の製造方法により製造された熱電材料である。熱電材料において、ナノ粒子の平均粒径は好ましくは１～２５ｎｍであり、ナノ粒子の平均間隔は好ましくは３～２５ｎｍである。

## 発明の効果

[0017] 本発明の製造方法により製造されたナノ粒子を含む材料を熱電材料として用いることにより、優れた熱電特性を発揮する熱電材料を得ることができる。

## 図面の簡単な説明

[0018] [図1]第１の実施形態において、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[図2]第２の実施形態において、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[図3]実施例１の試料について、（Ａ）積層工程後であってアニール工程前の積層体の明視野ＳＴＥＭ像を示し、（Ｂ）は（Ａ）の拡大図を示す図である。

[図4]実施例１の試料について、アニール工程前の（Ａ）低角側の回折パターンと、（Ｂ）高角側の回折パターンとを示す図である。

[図5]実施例１の試料について、アニール工程後の（Ａ）低角側の回折パターンと、（Ｂ）高角側の回折パターンとを示す図である。

[図6]実施例１の試料について、アニール工程後の高分解ＴＥＭ像を示す図である。

[図7]（Ａ）図６の高分解ＴＥＭ像の回折像を示し、（Ｂ）回折像をフーリエ変換して得られた特定の方向の結像を示す図である。

[図8]（Ａ）図６の高分解ＴＥＭ像の回折像を示し、（Ｂ）回折像をフーリエ変換して得られた図７（Ｂ）とは異なる特定の方向の結像を示す図である。

[図9]比較例１の試料について、アニール工程後の高分解ＴＥＭ像を示す図である。

[図10]（Ａ）図９の高分解ＴＥＭ像の回折像を示し、（Ｂ）回折像をフーリエ変換して得られた特定の方向の結像を示す図である。

[図11]（Ａ）図９の高分解ＴＥＭ像の回折像を示し、（Ｂ）回折像をフーリエ変換して得られた図１０（Ｂ）とは異なる特定の方向の結像を示す図である。

[図12]ゼーベック係数の測定結果を示す図である。

[図13]熱伝導率の測定結果を示す図である。

[図14]導電率の測定結果を示す図である。

[図15]無次元性能指数ＺＴの算出結果を示す図である。

[図16]第２層の膜厚と計測法１により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図17]第２層の膜厚と計測法２により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図18]第２層の膜厚と計測法３により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図19]第１層の膜厚と計測法４により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図20]第３の実施形態において、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[図21]第４の実施形態において、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[図22]（Ａ）試料７、（Ｂ）試料８、（Ｃ）試料９の明視野ＳＴＥＭ像を示す図である。

[図23]試料７の熱起電力の測定結果を示す図である。

[図24]試料９の熱起電力の測定結果を示す図である。

[図25]試料７について、（Ａ）温度差が１Ｋ以下の場合のモデルと、（Ｂ）温度差が１Ｋより大きい場合のモデルと、を示す図である。

[図26]実施例２の試料について、（Ａ）アニール工程前の明視野ＳＴＥＭ像と、（Ｂ）アニール工程後の明視野ＳＴＥＭ像と、を示す図である。

## 発明を実施するための形態

[0019] ［ナノ粒子の製造方法］

本発明は、母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、異種元素を含む第１層と、異種元素を含まない第２層とを交互に積層する積層工程と、第１層と第２層とが積層された積層体をアニール処理して、上記母材中に上記ナノ粒子を形成するアニール工程とを備える。上記積層工程において、母材元素の全ては、第１層または第２層の少なくとも一方に含まれ、第２層は第１層より厚く形成される。

[0020] 第２層の厚み$T_2$は、第１層の厚み$T_1$より厚く、好ましくは$T_1 < T_2 \leqq 3T_1$の関係を満たす。このように形成することにより、アニール処理を経て形成されたナノ粒子を含む母材を熱電材料として用いた場合に、たとえば積層工程において$T_1 = T_2$となるように第１層と第２層とが積層された場合と比較して、ゼーベック係数が向上し、無次元性能指数ＺＴが大きくことが見出された。具体的には、ゼーベック係数が３ｍＶ／Ｋ以上の熱電材料を得ることが可能である。また、無次元性能指数ＺＴが１０以上の熱電材料を得ることが可能である。これは、第２層により、これを挟んで積層された第１層中のナノ粒子の間隔が、ナノ粒子から染み出たキャリヤ(電子もしくは正孔)を弱く結合するように適切に制御されて、ゼーベック係数が向上したことによるものと解される。

[0021] 本発明の製造方法において、形成されるナノ粒子の所望の粒間隔を$G_d$とした場合に、積層工程において、第２層の厚さ$T_2$は、以下の式（２）を満たすように決定することが好ましい。なお、このように決定した第２層の厚さ$T_2$

を採用することにより、アニール工程を経て、ナノ粒子の平均粒間隔$G_m$が以下の式（３）を満たすナノ粒子を形成することができる。式（２）および式（３）の導出工程については、後述する。

[0022] 式（２）：$G_d=(2.3\pm\sigma_1)T_2-(1.3\pm\sigma_2)$

式（３）：$G_m=(2.3\pm\sigma_1)T_2-(1.3\pm\sigma_2)$

式（２）および（３）において、$\sigma_1$および$\sigma_2$は標準偏差であり、$\sigma_1$は、$0\leqq\sigma_1\leqq0.1$を満たし、$\sigma_2$は、$0\leqq\sigma_2\leqq1.9$を満たす。

[0023] 本発明の製造方法により製造されるナノ粒子の平均間隔$G_m$は、好ましくは３～２５ｎｍであり、さらに好ましくは３～１０ｎｍである。このような粒間隔とすることにより、高いゼーベック係数、大きい無次元性能指数ＺＴを得ることができる。なお、本明細書でいうナノ粒子の間隔とは、電子顕微鏡（２次元平面投影像）から計測した粒子の端から端までの最短間隔をいい、平均間隔とは、十分な数の粒子の間隔の算術平均をいう。本願においては、２２個の粒子の間隔の算術平均を平均間隔として算出した。ナノ粒子の間隔は、第２層の厚みによって調整することができる。

[0024] 本発明の製造方法においては、ナノ粒子の所望の粒径を$X_d$とした場合に、積層工程において、第１層の厚さ$T_1$は、以下の式（４）を満たすように決定することが好ましい。なお、このように決定した第１層の厚さ$T_1$を採用することにより、アニール工程を経て、ナノ粒子の平均粒径$X_m$が以下の式（５）を満たすナノ粒子を形成することができる。式（４）および式（５）の導出工程については、後述する。

[0025] 式（４）：$X_d=(32\pm\sigma_3)T_1-(81\pm\sigma_4)$

式（５）：$X_m=(32\pm\sigma_3)T_1-(81\pm\sigma_4)$

式（４）および（５）において、$\sigma_3$および$\sigma_4$は標準偏差であり、$\sigma_3$は、$0\leqq\sigma_3\leqq7$を満たし、$\sigma_4$は、$0\leqq\sigma_4\leqq20$を満たす。

[0026] 本発明の製造方法により製造されるナノ粒子の平均粒径$X_m$は、好ましくは１～２５ｎｍであり、さらに好ましくは５～２５ｎｍである。このような粒径とすることにより、高いゼーベック係数、大きい無次元性能指数ＺＴを得

ることができる。なお、本明細書において、粒径とは、電子顕微鏡で得られた像（２次元平面投影像）から計測した粒子の長径をいい、平均粒径とは、十分な数の粒子の粒径の算術平均をいう。本願においては、２２個の粒子の粒径の算術平均を平均粒径として算出した。ナノ粒子の粒径は、第１層の厚み、第２層の厚み、第１層に含まれる異種元素の原子濃度、第１層と第２層とが積層された積層体のアニール処理の条件等によって調整することができる。

[0027] 上記のような粒径、間隔のナノ粒子を得るためには、第１層の厚みは好ましくは２～８ｎｍであり、第２層の厚みは好ましくは２．５～１２ｎｍである。

[0028] 上記製造方法における母材となる半導体材料しては、シリコンゲルマニウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化ボロン、ビスマス・テルル系：$Bi_2Te_3$、$Pb_2Te_3$、マグネシウム・シリサイド系等が例示される。母材がシリコンゲルマニウムである場合、母材元素はＳｉとＧｅであり、異種元素としては、Ａｕ、Ｃｕ、Ｂ、ＡＩ、Ｐ等が例示される。母材が窒化ガリウムである場合、母材元素はＮとＧａであり、異種元素としては、Ｉｎ、ＡＩ、Ｂ等が例示される。母材がビスマス・テルル系である場合、母材元素はＢｉとＴｅもしくはＰｂであり、異種元素としては、Ａｕ、Ｃｕ、Ｂ、ＡＩ、Ｐ等が例示される。母材がマグネシウム・シリサイド系である場合、母材元素はＭｇとＳｉであり、異種元素としては、Ａｕ、Ｃｕ、Ｂ、ＡＩ、Ｐ等が例示される。

[0029] 積層工程は、各層を構成する元素を含む原料を用いて、分子線エピタキシー法（ＭＢＥ;Molecular Beam Epitaxy）、電子ビーム法（ＥＢ;Electron Beam）、スパッタ法、有機金属気相成長法（ＭＯＶＰＥ;Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)、蒸着法等によって各層を積層することができる。第１層における異種元素の原子濃度は、好ましくは０．５～５０原子％である。第１層は単層であっても、多層であってもよい。多層の場合、母材元素を含む層と、異種元素を含む層との積層体であってもよい。積層工程において

、母材元素の全ては、第１層または第２層の少なくとも一方に含まれる。たとえば、母材がシリコンゲルマニウムである場合、第１層に母材元素としてＧｅが含まれ、第２層に母材元素としてＳｉが含まれるように形成することができる。たとえば、母材が窒化ガリウムである場合、第１層および第２層ともにＮおよびＧａが含まれるように形成することができる。積層工程において、第１層と第２層とを交互に積層し、たとえば、第１層と第２層とがそれぞれ１～１０００回積層されるようにすることができる。第１層の積層回数が、形成させるナノ粒子の厚み方向の個数とほぼ一致する。

[0030] 積層工程は、本発明の実施形態においては、基板体上に第１層と第２層とを交互に積層する工程である。かかる基板体は、少なくとも第１層と接する最上層が、上記異種元素を固溶可能な材料によって形成されていることが好ましい。このように構成することにより、アニーリング処理により異種元素が拡散する際に、異種元素が基板体内にも拡散することが可能となり、特定の部分、特に第１層の基板体と接する部分に集中して異種元素が析出することを防ぐことができる。異種元素が特定の部分に集中して析出すると、かかる特定部分がリークパスを構成する場合があり、本発明の実施形態の方法により製造したナノ粒子を含む積層体を熱電材料として用いる場合に、熱電特性を低下させる原因となり得る。なお、かかるリークパスによる熱電特性の低下は、熱電材料に生じさせる温度差が大きい場合、たとえば温度差１Ｋより大きい場合に顕在化しやすい。したがって、上記最上層を有しない基板体によっても十分な熱電特性を得ることができ、特に熱電材料に生じさせる温度差が小さい場合、たとえば１Ｋ以下の場合には、上記最上層を有しない基板体によっても十分な熱電特性を得ることができる。

[0031] 上記した最上層を形成する材料は、アニール工程での処理条件下で、第１層に含まれる異種元素を固溶可能な材料であれば限定されることはなく、このような材料として、たとえば、Ｓｉ、半導体、ガラス、セラミックス、ＰＥＤＯＴ（ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン））等の有機物を挙げることができる。ガラスとしては、たとえば、アモルファスのガラス、ポ

ーラスのガラス等を挙げることができる。最上層を形成する材料としては、異種元素の拡散レートが遅い材料がより好ましい。異種元素の拡散レートが遅い方が、最上層内での異種元素の拡散を制御しやすいからである。たとえば、異種元素がＡｕである場合、Ａｕを固溶可能な材料の一例として、Ｓｉ，Ｇｅが挙げられるが、これらの内Ｓｉの方がＡｕの拡散レートが遅いので、Ｓｉを用いて最上層を形成することがより好ましい。材料における異種元素の拡散レートは、材料と異種元素との親和性、異種元素を含む材料の融点と相関があるものと予想される。

[0032] 基板体は、上記した最上層と他の層との積層体であってもよく、または最上層のみからなる単層体であってもよい。積層体である場合、たとえば、基板上に最上層を形成した積層体を用いることができる。最上層の厚さは、第１層の特定部分に集中して異種元素が析出することを防ぐことができる厚さであれば限定されることはないが、５ｎｍ以上であることが好ましく、１５ｎｍ以上であることがさらに好ましい。５ｎｍ以上であることにより、アニール工程での処理条件下で拡散する異種元素を十分に包含することができるからである。なお、上限値は特に限定されないが、コストの観点から、たとえば３０ｎｍ以下とすることができる。

[0033] アニール工程においては、第１層と第２層とが積層された積層体をアニール処理して、母材中にナノ粒子を形成する。ここでいうアニール処理とは、第１層の原子が拡散するまで加熱した後に冷却する処理をいう。したがって、アニール処理の温度および時間は、第１層の材料によって異なる。また、アニール処理の温度、時間および昇温速度を制御することにより、ナノ粒子の形成の有無、および形成されるナノ粒子の粒径を調整することができる。

[0034] 積層工程と、アニール工程とは、独立して行なってもよいし、同時に行なってもよい。独立して行なう場合は、第１層と第２層とを交互に積層する積層工程が完了した後に、アニール工程を行なう。同時に行なう場合は、アニール処理の条件下で積層工程を行ない、積層工程において同時にアニール処理がなされるようにする。独立して行なう場合は温度の制御が容易であり、

一方同時に行う場合は工程数を削減することができる。

[0035] （第１の実施形態）

第１の実施形態は、母材がシリコンゲルマニウムであり、異種元素がＡｕである場合の本発明の製造方法の一例である。図１は、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[0036] 本実施形態の積層工程においては、まずサファイア基板１０を用意し、ＭＢＥ法またはＥＢ法により、Ｇｅ、Ａｕ、Ｇｅの順に堆積させてアモルファスＧｅ（ａ－Ｇｅ）層２１／Ａｕ層２２／アモルファスＧｅ（ａ－Ｇｅ）層２３からなる第１層２０を形成し、その後Ｓｉを堆積させてアモルファスＳｉ（ａ－Ｓｉ）層からなる第２層３０を形成する。ＭＢＥ法において、Ｇｅ、Ａｕ、Ｓｉの各原料は、セル内において電子ビーム法で加熱し、分子線を作り出す。このような第１層２０と第２層３０との積層を６０回繰り返して行ない、積層体を形成する。本実施形態においては、堆積が容易であることから、第１層２０において、ａ－Ｇｅ層２１と、Ａｕ層２２とを別の層として形成しているが、第１層２０中にＧｅとＡｕとが含まれるように形成される方法であれば、この堆積方法に限定されない。

[0037] その後、積層体にアニール処理を施し、ナノ粒子を形成する。アニール処理により、ＳｉとＧｅとからなる母材中に、Ａｕを含むＳｉＧｅのナノ粒子が形成される。本実施形態においてこのようにナノ粒子が形成される機構としては、まず第１層２０中でＡｕＳｉより共晶点が低いＡｕＧｅが活性化し、その後第２層３０に含まれるＳｉを取り込んでＡｕを含むＳｉＧｅのナノ粒子が形成されるものと解される。なお、ＳｉＧｅのナノ粒子の周囲のＳｉとＧｅとからなる母材は、アモルファスＳｉＧｅ、アモルファスＧｅ、またはアモルファスＳｉである。

[0038] 本実施形態においては、粒径が１～２５ｎｍのナノ粒子を得るためには、たとえば第１層２０の厚さを２．０ｎｍ以上５．０ｎｍ未満、第２層３０の厚さを３．０ｎｍ以上６．０ｎｍ以下、第１層２０中のＡｕ層２２の厚さを

０．１ｎｍ以上０．４ｎｍ以下とするのが好ましい。また、第１層２０中のＡｕの原子濃度を０．５～５０原子％とすることが好ましい。

[0039] アニール工程におけるアニール処理の温度は、２００～８００℃の範囲内から適宜選択することができるが、粒径が５～２５ｎｍのナノ粒子を得るためにはアニール処理の温度は、３００～７００℃であることが好ましい。ナノ粒子の粒径は、第１層２０および第２層３０の厚さ、異種元素の原子濃度によるものの、たとえばアニール処理温度を２５０℃とした場合は、粒径が０．１～２ｎｍのナノ粒子を得やすく、アニール処理温度を７５０℃とした場合は、粒径が２０～１００ｎｍのナノ粒子を得やすくなる。積層工程が終了した後に行なうアニール工程におけるアニール処理の時間は、たとえば１～１２０分とすることができる。

[0040] 以上のようにして、ＳｉとＧｅとからなる母材中に、Ａｕを含むＳｉＧｅのナノ粒子を含む薄膜が形成され、これを熱電材料として用いた場合は、ナノ粒子を含むことにより含まない場合と比較して熱伝導率が低下し、ゼーベック係数が増加し、高い性能指数の熱電材料として機能する。ゼーベック係数の増加は、ナノ粒子の存在により粒界散乱が生じることと、ナノ粒子中により効果的にキャリヤを閉じ込めることが可能となることによる。さらに、本発明の製造方法によるとナノ粒子の間隔を最適化し、これにより粒界散乱をより効果的に生じさせることができ、したがってゼーベック係数をさらに増大させることができる。

[0041] （第２の実施形態）

第２の実施形態は、母材が窒化ガリウムであり、異種元素がＩｎである場合の本発明の製造方法の一例である。図２は、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[0042] 本実施形態の積層工程においては、まずサファイア基板１０を用意し、ＭＢＥ法またはＥＢ法により、Ｇａ、Ｎ、Ｉｎを堆積させてアモルファスＩｎＧａＮ（ａ－ＩｎＧａＮ）層からなる第１層４０を形成し、その後Ｇａ、Ｎ

を堆積させてアモルファスＧａＮ（ａ－ＧａＮ）層からなる第２層５０を形成する。ＭＢＥ法において、Ｇａ、Ｉｎの各原料は、セル内において抵抗加熱法で加熱し、分子線を作り出す。Ｎは、$N_2$ガスをラジカル放電によりラジカル窒素として供給する。このような第１層４０と第２層５０との積層を６０回繰り返して行ない、積層体を形成する。

[0043] その後、積層体にアニール処理を施し、ナノ粒子を形成する。アニール処理により、ＧａとＮとからなる母材中に、Ｉｎを含むＧａＮのナノ粒子が形成される。ＧａＮのナノ粒子の周囲のＧａとＮとからなる母材は、アモルファスＧａＮである。

[0044] 本実施形態においては、粒径が１～１０ｎｍのナノ粒子を得るためには、たとえば第１層４０の厚さを２．５ｎｍ以上３．０ｎｍ未満、第２層５０の厚さを４．０ｎｍ以上６．０ｎｍ以下とするのが好ましい。また、第１層４０中のＩｎの原子濃度を０．１～８０原子％とすることが好ましい。

[0045] アニール工程におけるアニール処理の温度は、１５０～１１００℃の範囲内から適宜選択することができるが、粒径が１～１０ｎｍのナノ粒子を得るためにはアニール処理の温度は、３００～８００℃であることが好ましい。積層工程が終了した後に行なうアニール工程におけるアニール処理の時間は、たとえば１～１２０分とすることができる。

[0046] 以上のようにして、ＧａとＮとからなる母材中に、Ｉｎを含むＧａＮのナノ粒子を含む薄膜が形成され、これを熱電材料として用いた場合は、ナノ粒子を含むことにより含まない場合と比較して熱伝導率が低下し、ゼーベック係数が増加し、高い性能指数の熱電材料として機能する。ゼーベック係数の増加は、ナノ粒子の存在により粒界散乱が生じることと、ナノ粒子中に効果的にキャリヤを閉じ込めることが可能となることによる。さらに、本発明の製造方法によるとナノ粒子の間隔を最適化し、これにより粒界散乱をより効果的に生じさせることができ、したがってゼーベック係数をさらに増大させることができる。

[0047] （第３の実施形態）

第３の実施形態は、第１の実施形態とは、サファイア基板１０の代わりに、基板体６０を用いている点のみが異なる。図２０は、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。基板体６０は、サファイア基板１０と、アモルファスＳｉ（ａ－Ｓｉ）層である最上層１１からなる。基板体６０は、まずサファイア基板１０を用意し、その上にＭＢＥ法またはＥＢ法によりＳｉを堆積させて最上層１１を形成する。その他の工程は、第１の実施形態と同様であるので説明を省略する。本実施形態により製造されたナノ粒子を含む積層体は、最上層１１にＡｕが拡散している構成である。

[0048] （第４の実施形態）

第４の実施形態は、第２の実施形態とは、サファイア基板１０の代わりに、基板体７０を用いている点のみが異なる。図２１は、積層工程が１回終了した状態であって、アニール処理をまだ行なっていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。基板体７０は、サファイア基板１０と、アモルファスＧａＮ（ａ－ＧａＮ）層である最上層１２からなる。基板体７０は、まずサファイア基板１０を用意し、その上にＭＢＥ法によりＧａ、Ｎを堆積させて最上層１２を形成する。その他の工程は、第２の実施形態と同様であるので説明を省略する。本実施形態により製造されたナノ粒子を含む積層体は、最上層１２にＩｎが拡散している構成である。

[0049] ［熱電材料の製造方法］

本発明の熱電材料の製造方法は、上記ナノ粒子の製造方法において、積層体をアニール処理して形成されたナノ粒子を含む薄膜をそのまま熱電材料とする製造方法である。すなわち、本発明の熱電材料の製造方法は、母材元素で構成される半導体材料からなる薄膜中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を備える熱電材料の製造方法であって、ナノ粒子からなる熱電材料を製造する方法であって、異種元素を含む第１層と、異種元素を含まない第２層を交互に積層する積層工程と、第１層と第２層とが積層された積層体をアニール処理して、薄膜中にナノ粒子を形成するアニール

工程とを備える。積層工程において、母材元素の全ては、第１層または第２層の少なくとも一方に含まれ、第２層は前記第１層より厚く形成される。積層工程およびアニール工程の詳細については、上記ナノ粒子の製造方法で説明したとおりである。このようにして熱電材料を製造することにより、高いゼーベック係数と、大きい無次元性能指数ＺＴを得ることができる。

[0050] ［熱電材料］

本発明の熱電材料は、上記熱電材料の製造方法により製造される熱電材料である。すなわち、本発明の熱電材料はナノ粒子を含み、ナノ粒子の平均粒径は好ましくは１～２５ｎｍ、さらに好ましくは５～２５ｎｍであり、ナノ粒子の間隔は好ましくは３～２５ｎｍ、さらに好ましくは３～１０ｎｍである。このような粒間隔、粒径のナノ粒子を有する熱電材料は、高いゼーベック係数と、大きい無次元性能指数ＺＴを得ることができる。ゼーベック係数が好ましくは１ｍＶ／Ｋ以上、より好ましくは２ｍＶ／Ｋ以上、さらに好ましくは３ｍＶ／Ｋ以上であって、無次元性能指数ＺＴが好ましくは１０以上である。

[0051] また、第３または第４の実施形態の製造方法により製造される熱電材料は、基板体の最上層に異種元素が拡散している構成である。このような構成においては、特定の部位に異種元素が集中して析出することがなく、リークパスの形成を防止することができることから、熱電材料に生じさせる温度差を大きくした場合であっても、高いゼーベック係数を得ることができる。

## 実施例

[0052] ［式（２）～（５）を決定する実験］

第１の実施形態の製造方法によりナノ粒子を形成した。具体的には、積層工程において、サファイア基板上にａ－Ｇｅ層／Ａｕ層／ａ－Ｇｅ層からなる第１層を、各層の厚みが１．３～１．９ｎｍ／０．２ｎｍ／１．３～１．９ｎｍで堆積し、その後Ｓｉを堆積させてａ－Ｓｉ層からなる第２層を、厚みが２．６～５．２ｎｍの範囲で堆積した。第１層中のＡｕの濃度は、２．５～１７原子％とした。そして、第１層および第２層を積層する工程を６０

回繰り返して行なった。その後、積層体を窒素雰囲気のＲＴＡ炉で６００℃の環境下に１５分間放置してアニール処理を施しアニール工程を行ない、ナノ粒子を形成した。このようにして作成した試料から、たとえば、以下に説明する計測法１～３のように、第２層の厚さとナノ粒子の平均間隔$G_m$との関係を算出し、式（２）および（３）の関係式を導いた。また、このようにして作製した試料から、たとえば、以下に説明する計測法４のよう、第１層の厚さとナノ粒子の平均粒径$X_m$との関係を算出し、式（４）および（５）の関係式を導いた。

[0053] 計測法１～４においては、上述の方法にしたがって６つの試料を作成した。なお、第１層および第２層は、３つの試料作成においては分子線エピタキシー法（ＭＢＥ法）で堆積し、残り３つの試料作成においては電子ビーム法（ＥＢ法）により堆積した。

[0054] 計測法１～３で作製した試料中のナノ粒子について、以下のようにして平均粒間隔$G_m$を算出し、第２層の膜厚と平均粒間隔$G_m$の関係を図１６～図１８にプロットした。また、計測法４で作製した試料中のナノ粒子について、以下のようにして平均粒径$X_m$を算出し、第１層の膜厚と平均粒径$X_m$の関係を図１９にプロットした。

[0055] （計測法１）

計測法１は、電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子社製）を用いて、積層方向にＦＩＢ（Focused Ion Beam）で約１００ｎｍに薄片化した後に得た高分解ＴＥＭ（Transmission Electron Microscopy）像、およびＦＦＴ（Fast Fourier Transform）変換してナノ結晶の周期構造を際立たせる処理を行ったＦＦＴ像から実測して、平均の粒間隔Ｇを算出した。図１６は、第２層の膜厚と計測法１により算出した平均の粒間隔Ｇの関係をプロットした図である。図１６に示す結果から、最小二乗法により式（３ａ）；

$$G = 2.3T_2$$

が導かれた。

[0056] （計測法２）

計測法２は、ラマン散乱測定から結晶化率ηを測定し、かかる結晶化率ηと、高分解ＴＥＭ（Transmission Electron Microscopy）像から実測して算出したナノ粒子の平均半径ｒとを用い、ナノ粒子が均一に分散しているものと仮定することで導かれる式（６）；

$$G = 2\left(r/\eta^{(1/3)} - r\right)$$

から算出した。図１７は、第２層の膜厚と計測法２により算出した粒間隔Ｇの関係をプロットした図である。図１７に示す結果から最小二乗法により式（３ｂ）；

$$G = 2.3T_2 - 0.5$$

が導かれた。

[0057] （計測法３）

計測法３においては、ラマン散乱測定から結晶化率ηを測定し、Ｘ線回折（ＸＲＤ)の測定結果に基づきシェラーの式によりナノ粒子の半径ｒを算出した。そして、結晶化率ηと、半径ｒを用いて、式（６）から粒間隔Ｇを算出した。図１８は、第２層の膜厚と計測法３により算出した粒間隔Ｇの関係をプロットした図である。図１８に示す結果から式（３ｃ）；

$$G = 2.4T_2 - 3.5$$

が導かれた。

[0058] （計測法４）

計測法４においては、Ｘ線回折（ＸＲＤ)の測定結果に基づきシェラーの式によりナノ粒子の粒径Ｘを算出した。表１は、６つの試料（試料１～試料６）について第１層の設計膜厚と計測法４により算出した粒径Ｘのデータを示し、図１９は、表１の結果をプロットした図である。

[0059]

[表1]

| | 堆積法 | 第１層の設計膜厚(nm) | 粒径Ｘ(nm) |
|---|---|---|---|
| 試料１ | ＭＢＥ | 2.8 | 8.2 |
| 試料２ | ＭＢＥ | 2.8 | 6.6 |
| 試料３ | ＭＢＥ | 2.8 | 8.2 |
| 試料４ | ＭＢＥ | 2.9 | 14 |
| 試料５ | ＥＢ | 2.8 | 6.6 |
| 試料６ | ＥＢ | 3.4 | 27 |

[0060] 表１および図１９に示す結果から最小二乗法により式（４１）；

$X = 32T_1 - 81$

が導かれた。

[0061] ［実施例１］

第１の実施形態の製造方法によりナノ粒子を形成した。具体的には、積層工程において、サファイア基板上にａ－Ｇｅ層／Ａｕ層／ａ－Ｇｅ層からなる第１層を、各層の厚みが１．３ｎｍ／０．２ｎｍ／１．３ｎｍであり合計２．８ｎｍとなるように堆積し、その後Ｓｉを堆積させてａ－Ｓｉ層からなる第２層を、厚みが５．２ｎｍとなるように堆積した。そして、かかる工程を６０回繰り返して行なった。なお、第１層中のＡｕの原子濃度は２．５原子％とした。その後、積層体を窒素雰囲気のＲＴＡ炉（Rapid Thermal Anneal：高速アニール炉）で６００℃の環境下に１５分間放置してアニール処理を施しアニール工程を行なった。なお、ナノ粒子の所望の粒径$X_d$を１０ｎｍ、ナノ粒子の所望の粒間隔$G_d$を１２ｎｍとしたので、本実施例における第１層の厚さ$T_1$の２．８ｍｍは、式（４）を満たすように決定されており、第２層の厚さ$T_2$の５．２ｎｍは、式（２）を満たすように決定されている。

[0062] 図３（Ａ）は、積層工程後であってアニール工程前の積層体について電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子社製）を用いて得た明視野ＳＴＥＭ（Scanning Transmission Electron Microscopy）像を示し、図３（Ｂ）は図３（Ａ）の第１層と第２層の積層部分の拡大像を示す。図３（Ａ），（Ｂ）から、第１層と第２層とが交互に積層されていることが確認できた。なお、図３（Ａ）の明視野ＳＴＥＭ像のＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ

線分光法）を取ると、第１層におけるａ－Ｇｅ層／Ａｕ層／ａ－Ｇｅ層はほぼ同化していることがわかり、積層工程中に混晶化したと推測された。

[0063] 図４は、積層工程後であってアニール工程前の積層体についてＸ線回折装置を用いて行なったＸ線回折測定により得られたＸ線の回折パターンを示し、図４（Ａ）は低角側の回折パターンを示し、図４（Ｂ）は高角側の回折パターンを示す。また、図５は、アニール工程後の積層体のＸ線の回折パターンを示し、図５（Ａ）は低角側の回折パターンを示し、図５（Ｂ）は高角側の回折パターンを示す。低角側の回折パターンにおいて、アニール工程前ではピークが観察されたのに対して（図４（Ａ））、アニール工程後にはピークが消失した（図５（Ａ））。これは、低角側のピークは、第１層と第２層を繰返して積層した周期構造に対応し、アニール工程によりこの周期構造が消失したものと推測された。高角側の回折パターンにおいて、アニール工程前ではピークが観察されなかったのに対して（図４（Ｂ））、アニール工程後には明確なピークが出現した（図５（Ｂ））。図５（Ｂ）で観察されるピークＰ１は、ＳｉＧｅ結晶の結晶面（１１１）に対応し、したがってアニール処理によりＳｉＧｅ結晶が形成されたものと推測された。

[0064] 図６は、アニール工程後の積層体を、電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子社製）を用いて、積層方向にＦＩＢ（Focused Ion Beam）で約１００ｎｍに薄片化した後に得た高分解ＴＥＭ（Transmission Electron Microscopy）像を示す。図６において、点線で囲んだ領域は、結晶化していると推測される領域である。図７（Ａ）、図８（Ａ）は図６の高分解ＴＥＭ像の回折像を示し、図７（Ｂ）、図８（Ｂ）は、図７（Ａ）、図８（Ａ）の回折像をフーリエ変換して得られた異なる特定の方向の結像を示す。高分解ＴＥＭ像において、アモルファスの場合、回折は見られないが、結晶化した場合、結晶粒に由来する回折が見られる。図７（Ａ）および図８（Ａ）において、たとえば点線で囲んだ領域に結晶粒に由来する回折が見られるので、結晶構造を形成していることがわかった。

[0065] 図６に示す高分解ＴＥＭ像において、結晶粒の粒径を実測すると、結晶粒

の粒径は、５～１４ｎｍであり、平均粒径は８ｎｍであった。図５（Ｂ）に示されるＸ線の回折パターンについて、ＳｉＧｅの結晶面に対応するピークＰ１について、その半値幅をシェラーの式に当てはめて結晶粒の粒径を見積もると、８．２ｎｍとなり、図６に示す高分解ＴＥＭ像において実測した値とほぼ一致した。図６に示す高分解ＴＥＭ像において、結晶粒の間隔を実測すると５～２５ｎｍであり、平均間隔は１４ｎｍであった。したがって、得られたナノ粒子の粒径$X_m$の８．２ｎｍは、第１層の厚さ$T_1$の２．８ｍｍとの関係において式（５）を満たし、また、得られたナノ粒子の平均粒間隔$G_m$の１４ｎｍは、第２層の厚さ$T_2$の５．２ｎｍとの関係において式（３）を満たすものである。

[0066] ［比較例１］

積層工程における第２層の厚みを２．６ｎｍ、すなわち第１層の合計厚さの２．８ｎｍより薄くした点以外は、実施例１と同様の製造方法によりナノ粒子を製造した。

[0067] 図９は、アニール工程後の積層体を、電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子社製）を用いて、積層方向にＦＩＢ（Focused Ion Beam）で約１００ｎｍに薄片化した後に得た高分解ＴＥＭ（Transmission Electron Microscopy）像を示す。図９において、点線で囲んだ領域は、結晶化していると推測される領域である。図１０（Ａ）、図１１（Ａ）は図９の高分解ＴＥＭ像の回折像を示し、図１０（Ｂ）、図１１（Ｂ）は、図１０（Ａ）、図１１（Ａ）の回折像をフーリエ変換して得られた異なる特定の方向の結像を示す。高分解ＴＥＭ像において、アモルファスの場合、回折は見られないが、結晶化した場合、結晶粒に由来する回折が見られる。図１０（Ａ）および図１１（Ａ）において、たとえば点線で囲んだ領域に結晶粒に由来する回折が見られるので、結晶構造を形成していることがわかった。

[0068] 図９に示す高分解ＴＥＭ像において、結晶粒の粒径を実測すると、結晶粒の粒径は、４～１５ｎｍであり、平均粒径は７ｎｍであった。図９に示す高分解ＴＥＭ像において、結晶粒の間隔を実測すると０～３ｎｍであり、平均

間隔は１ｎｍであった。

[0069] ［評価］

実施例１と比較例１の試料について、以下のようにゼーベック係数、熱伝導率、導電率を測定し熱電材料として用いた場合の熱電特性を評価した。

[0070] （ゼーベック係数の測定）

実施例１および比較例１の試料について、熱電特性評価装置（装置名：ＺＥＭ３、アルバック理工社製）でゼーベック係数を測定した。図１２は、実施例１および比較例１の試料のゼーベック係数の測定結果と、Dismukes, J. P., et al., (1964) J. App. Phys. 35, 2899-2907（ＪＡＰ３５２８９９）に示されているバルクのＳｉＧｅのゼーベック係数を示す図である。実施例１の試料は、０．７ｍＶ／Ｋ近くの高い値を示しており、バルクのＳｉＧｅと比較して高い値となっている。これはナノ粒子を有することによる効果であると解される。また比較例１の試料と比較して高い値となっているのは、ナノ粒子の間隔がナノ粒子の粒径に対して最適化されたことによる効果であると考えられる。

[0071] （熱伝導率の測定）

実施例１および比較例１の試料について、熱伝導率測定装置（装置名：ＴＭ３、ベテル社製、２ω法で測定）で熱伝導率を測定した。図１３は、実施例１および比較例１の試料の熱伝導率の測定結果と、ＪＡＰ３５２８９９に示されているバルクのＳｉＧｅの熱伝導率を示す図である。実施例１の試料は、バルクのＳｉＧｅと比較して５分の１以下の低い熱伝導率を示した。これはナノ粒子を有することによりフォノン散乱が向上したことによる効果であると考えられる。

[0072] （導電率の測定）

実施例１および比較例１の試料について、導電率測定装置（装置名：ＺＥＭ３、アルバック理工社製）で導電率を測定した。図１４は、実施例１および比較例１の試料の導電率の測定結果と、ＪＡＰ３５２８９９に示されているバルクのＳｉＧｅの導電率を示す図である。

[0073] （性能指数の算出）

以上の測定値に基づき、実施例１および比較例１の試料について無次元性能指数ＺＴを算出した。図１５は、実施例１および比較例１の試料の無次元性能指数ＺＴの算出結果と、ＪＡＰ３５２８９９に示されているバルクのＳｉＧｅの無次元性能指数ＺＴを示す図である。図１５に示すように、実施例１の試料の無次元性能指数ＺＴは、比較例１の試料およびバルクのＳｉＧｅと比較して、高い値となった。

[0074] ［基板体における最上層の有無による効果を対比する実験］

（試料７～９）

第１の実施形態または第３の実施形態の製造方法によりナノ粒子を形成した。具体的には、まず基板体を用意した。基板体は、サファイア基板のみからなる基板体と、サファイア基板上にアモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）からなる最上層を設けた基板体とを準備した。そして、基板体上に、積層工程により、ａ－Ｇｅ層／Ａｕ層／ａ－Ｇｅ層からなる第１層を、各層の厚みが１．３ｎｍ／０．２ｎｍ／１．３ｎｍで堆積し、その後Ｓｉを堆積させてａ－Ｓｉ層からなる第２層を５．２ｎｍの厚みで堆積した。第１層中のＡｕの濃度は、３．３～４．７原子％とした。そして、第１層および第２層を積層する工程を４０回繰り返して行なった。その後、積層体を窒素雰囲気のＲＴＡ炉で５００℃の環境下に１５分間放置してアニール処理を施しアニール工程を行ない、ナノ粒子を形成した。

[0075] 以下の表２に示すように、試料７はサファイア基板のみからなる基板体を用い、試料８はサファイア基板上に厚さ１５ｎｍの最上層を設けた基板体を用い、試料９はサファイア基板上に厚さ３０ｎｍの最上層を設けた基板体を用いたものである。

[0076] [表2]

| | 最上層（ａ－Ｓｉ層）の有無／厚み | Ａｕの濃度（原子％） |
|---|---|---|
| 試料７ | 無 | 4.7 |
| 試料８ | 有／15nm | 3.3 |
| 試料９ | 有／30nm | 3.5 |

[0077] 以上のようにして作成した試料７～９の積層体について、電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子社製）を用いて明視野ＳＴＥＭ（Scanning Transmission Electron Microscopy）像を取得した。図２２（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）は、それぞれ試料７、８、９について、基板１０を含む部分の明視野ＳＴＥＭ像を示す。図２２（Ａ）において、サファイア基板１０の上の層中に黒く写っている部分がＡｕである。なお、ＳＴＥＭ像において黒く写っている部分がＡｕであることは、ＳＴＥＭ像のＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）を取得することにより確認された。図２２（Ａ）に示されるように、サファイア基板１０上に最上層を設けない場合は、第１層のサファイア基板１０と接する部分にＡｕが集中して析出することが観察された。図２２（Ｂ）、（Ｃ）においては、サファイア基板１０上の最上層１１中に、Ａｕが拡散していることが確認され、最上層１１との境界付近にＡｕが集中して析出する部分は見当たらなかった。なお、最上層１１の厚さが１５ｎｍである試料８においても、図２２（Ｂ）に示すように最上層１１中にＡｕが拡散し、Ａｕが特定の部分に集中して析出することを防ぐことができることが確認された。したがって、最上層１１の厚さが、試料８における１５ｎｍの１／３である５ｎｍである場合であっても、最層層１１にＡｕを拡散させ、Ａｕが特定の部分に集中して析出することを防ぐことができるものと予想することができた。

[0078] （熱起電力の測定）

試料７および試料９について、表面に二つの電極を設けて、二つの電極間に温度差をかけ熱電特性測定装置（装置名：ＲＺ２００１ｉ、オザワ科学製）を用いて熱起電力を測定した。図２３は試料７の測定結果を示し、図２４は、試料９の測定結果を示す。図２３および図２４に示す熱起電力のグラフの傾きがゼーベット係数を表す。試料７を用いた場合は、図２３に示すように、温度差が１Ｋ以下の場合に、２ｍＶ／Ｋのゼーベック係数が得られて高性能の熱電材料を構成できることがわかった。試料９を用いた場合は、図２４に示すように、４Ｋを超える温度差が生じた場合であっても、１．３ｍＶ

／Ｋのゼーベック係数が得られて高性能の熱電材料を構成できることがわかった。

[0079] （試料７の熱電特性についての考察）

試料７について、図２３に示すように、温度差が１Ｋ以下である場合と、温度差が１Ｋより大きい場合とで、熱電特性に差が生じている理由について考察する。試料７においては、図２２（Ａ）に示すように、Ａｕがサファイア基板との境界部分に集中して析出する。かかるＡｕの析出部分が、電極部とキャリヤを介し電気的に導通し得る状態になると、リークパスを構成することになり、熱電特性を低下させることになると考えられる。具体的には、図２５（Ａ）、（Ｂ）に示すモデルが考えられる。図２５（Ａ）は、電極８３，８４の間に生じさせる温度差が小さい場合、具体的には温度差が２Ｋ以下である場合のモデルを示す。この場合、キャリヤ８１の偏りが小さく、Ａｕの析出部分８２がリークパスを構成しないと考えられる。図２５（Ｂ）は、電極８３，８４間に生じさせる温度差が大きい場合、具体的には温度差が２Ｋを超える場合のモデルを示す。この場合、キャリア８１の偏りが大きく、Ａｕの析出部分８２がリークパスを構成し得ると考えられる。

[0080] ［実施例２］

第３の実施形態の製造方法によりナノ粒子を形成した。具体的には、サファイア基板上にアモルファスシリコン（ａ－Ｓｉ）からなる厚さ３０ｎｍの最上層を形成した。その上に積層工程において、ａ－Ｇｅ層／Ａｕ層／ａ－Ｇｅ層からなる第１層を、各層の厚みが１．３ｎｍ／０．２ｎｍ／１．３ｎｍであり合計２．８ｎｍとなるように堆積し、その後Ｓｉを堆積させてａ－Ｓｉ層からなる第２層を、厚みが５．２ｎｍとなるように堆積した。そして、第１層および第２層を積層する工程を４０回繰り返して行なった。なお、第１層中のＡｕの原子濃度は４．７原子％とした。その後、積層体を窒素雰囲気のＲＴＡ炉で５００℃の環境下に１５分間放置してアニール処理を施しアニール工程を行なった。なお、ナノ粒子の所望の粒径$X_d$を１０ｎｍ、ナノ粒子の所望の粒間隔$G_d$を１２ｎｍとしたので、本実施例における第１層の厚

さ$T_1$の２．８ｍｍは、式（４）を満たすように決定されており、第２層の厚さ$T_2$の５．２ｎｍは、式（２）を満たすように決定されている。

[0081] 積層工程後であってアニール工程前の積層体と、アニール工程後の積層体について、電子顕微鏡（装置名：ＪＥＭ－２１００Ｆ、日本電子社製）を用いて明視野ＳＴＥＭ像を取得した。図２６（Ａ）は、アニール工程前の積層体のサファイア基板１０と、最上層１１とを含む積層部分の拡大像を示す。図２６（Ｂ）は、アニール工程後の積層体のサファイア基板１０と、最上層１１とを含む部分の積層部分の拡大像を示す。図２６（Ａ），（Ｂ）からわかるように、アニール工程を行なっても、Ａｕは最上層１１の境界付近に集中的に析出することはなく、最上層１１に拡散しているのが確認された。本実施例により製造された積層体は、上記試料９と同じものであり、したがって、図２４に示す熱電特性を示した。

[0082] 今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

## 符号の説明

[0083] １０　サファイア基板、１１，１２　最上層、２０，４０　第１層、２１，２３　アモルファスＧｅ層、２２　Ａｕ層、３０，５０　第２層、６０，７０　基板体、８１　キャリヤ、８２　Ａｕの析出部分、８３，８４　電極。

# 請求の範囲

[請求項1] 母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、前記母材元素と前記母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、

前記異種元素を含む第１層と、前記異種元素を含まない第２層とを交互に積層する積層工程と、

前記第１層と前記第２層とが積層された積層体をアニール処理して、前記母材中に前記ナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、

前記積層工程において、前記母材元素は、前記第１層または前記第２層の少なくとも一方に含まれ、前記第２層は前記第１層より厚く形成される、ナノ粒子の製造方法。

[請求項2] 形成されるナノ粒子の所望の粒間隔を$G_d$とした場合に、前記積層工程において、前記第２層の厚さ$T_2$は、以下の式（２）を満たすように決定し、

前記アニール工程において形成されるナノ粒子の平均粒間隔$G_m$は、前記積層工程における前記第２層の厚さ$T_2$との間で、以下の式（３）を満たす、請求項１に記載のナノ粒子の製造方法。

式（２）：$G_d=(2.3\pm\sigma_1)T_2-(1.3\pm\sigma_2)$（単位ｎｍ）

式（３）：$G_m=(2.3\pm\sigma_1)T_2-(1.3\pm\sigma_2)$（単位ｎｍ）

（式（２）および（３）において、$\sigma_1$および$\sigma_2$は標準偏差であり、$\sigma_1$は、$0\leqq\sigma_1\leqq0.1$であり、$\sigma_2$は、$0\leqq\sigma_2\leqq1.9$を満たす。）

[請求項3] 形成されるナノ粒子の所望の粒径を$X_d$とした場合に、前記積層工程において、前記第１層の厚さ$T_1$は、以下の式（４）を満たすように決定し、

前記アニール工程において形成されるナノ粒子の平均粒径$X_m$は、

前記積層工程における前記第１層の厚さ$T_1$との間で、以下の式（５）を満たす、請求項１または請求項２に記載のナノ粒子の製造方法。

式（４）：$X_d=(32\pm\sigma_3)T_1-(81\pm\sigma_4)$（単位ｎｍ）

式（５）：$X_m=(32\pm\sigma_3)T_1-(81\pm\sigma_4)$（単位ｎｍ）

（式（４）および（５）において、$\sigma_3$および$\sigma_4$は標準偏差であり、$\sigma_3$は、$0\leqq\sigma_3\leqq7$を満たし、$\sigma_4$は、$0\leqq\sigma_4\leqq20$を満たす。）

[請求項4] 前記母材元素はＳｉおよびＧｅであり、

前記異種元素は、Ａｕ、Ｃｕ、ＢまたはＡｌであって、

前記積層工程において、前記第１層は前記母材元素としてＧｅを含み、前記第２層は前記母材元素としてＳｉを含む、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項5] 前記母材元素はＮおよびＧａであり、

前記異種元素は、ＩｎまたはＡｌであって、

前記積層工程において、前記第１層および前記第２層は前記母材元素としてＮおよびＧａを含む、請求項１～請求項３のいずれか１項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項6] 前記積層工程において、前記第１層の厚さは２～８ｎｍであり、

前記アニール工程において形成される前記ナノ粒子は、平均粒径が１～２５ｎｍであり、平均間隔が３～２５ｎｍである、請求項１～請求項５のいずれか１項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項7] 前記アニール工程は、前記積層工程の後に行なう、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項8] 前記アニール工程は、前記積層工程と同時に行なう、請求項１～請求項６のいずれか１項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項9] 前記積層工程は、基板体上に前記第１層と前記第２層とを交互に積層する工程であり、　前記基板体の、少なくとも前記第１層と接する最上層は、前記異種元素を固溶可能な材料によって形成されている、

請求項１～請求項８のいずれか１項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項10] 前記基板体の前記最上層は、Ｓｉ、半導体、ガラス、セラミックス、または有機物によって形成されている、請求項９に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項11] 前記母材元素はＳｉおよびＧｅであり、

前記異種元素は、Ａｕ、Ｃｕ、ＢまたはＡｌであって、

前記基板体の前記最上層はＳｉによって形成されている、請求項１０に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項12] 前記基板体の前記最上層の厚さが５ｎｍ以上である、請求項９～請求項１１に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項13] 母材元素で構成される半導体材料からなる薄膜中に、前記母材元素と前記母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を備える熱電材料の製造方法であって、

前記異種元素を含む第１層と、前記異種元素を含まない第２層を交互に積層する積層工程と、

前記第１層と前記第２層とが積層された積層体をアニール処理して、前記薄膜中に前記ナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、

前記積層工程において、前記母材元素は、前記第１層または前記第２層の少なくとも一方に含まれ、前記第２層は前記第１層より厚く形成される、熱電材料の製造方法。

[請求項14] 前記積層工程は、基板体上に前記第１層と前記第２層とを交互に積層する工程であり、 前記基板体の、少なくとも前記第１層と接する最上層は、前記異種元素を固溶可能な材料によって形成されている、請求項１３に記載の熱電材料の製造方法。

[請求項15] 請求項１３または請求項１４に記載の製造方法により製造される熱電材料。

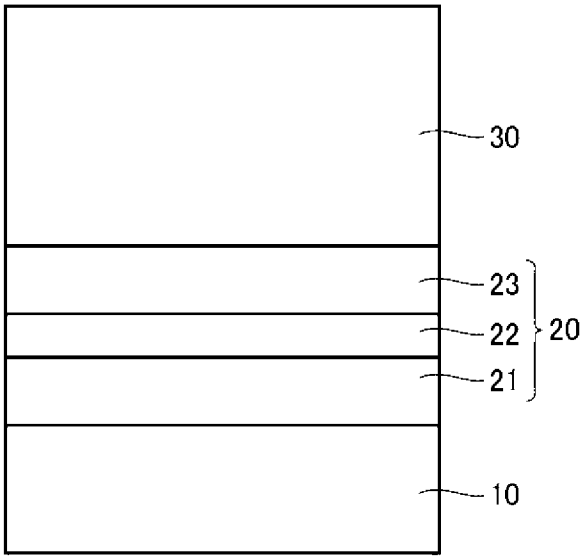
[請求項16] 前記ナノ粒子の平均粒径は１～２５ｎｍであり、前記ナノ粒子の平均間隔が３～２５ｎｍである、請求項１３または請求項１４に記載の

製造方法により製造される熱電材料。

[請求項17] 前記基板体中に前記異種元素が拡散している、請求項１４に記載の製造方法により製造される熱電材料。

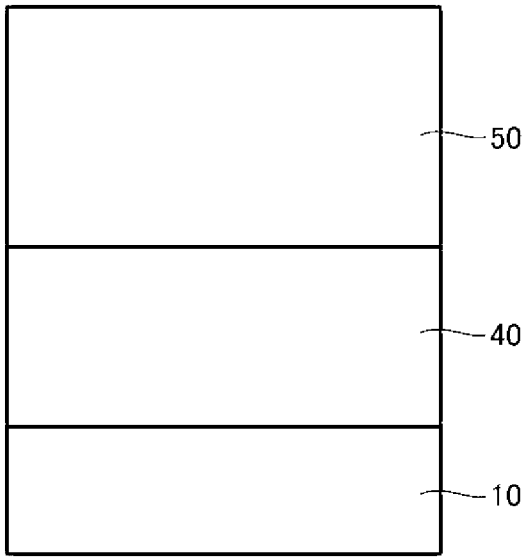
[図1]

FIG.1




[図2]

FIG.2



[図3]

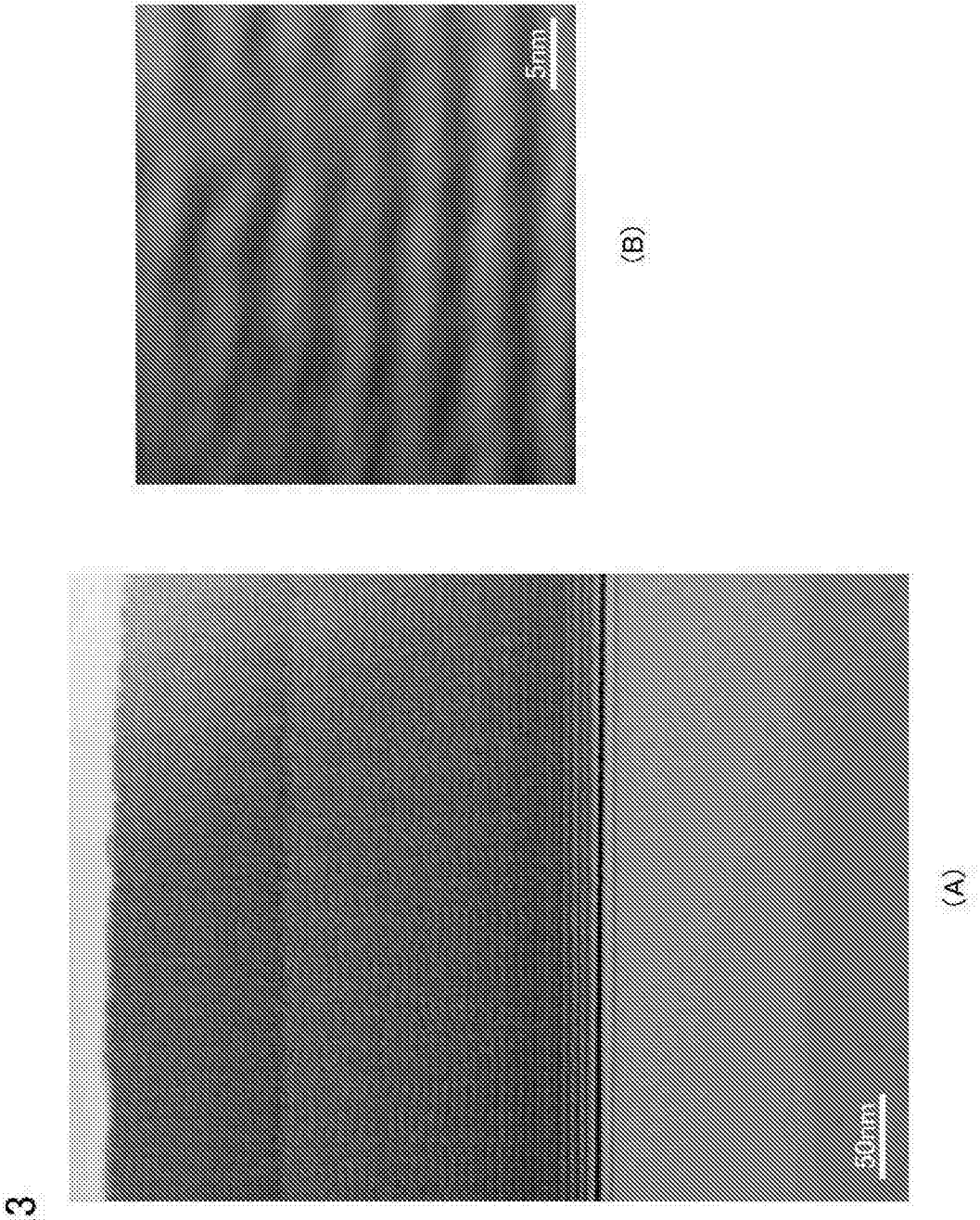
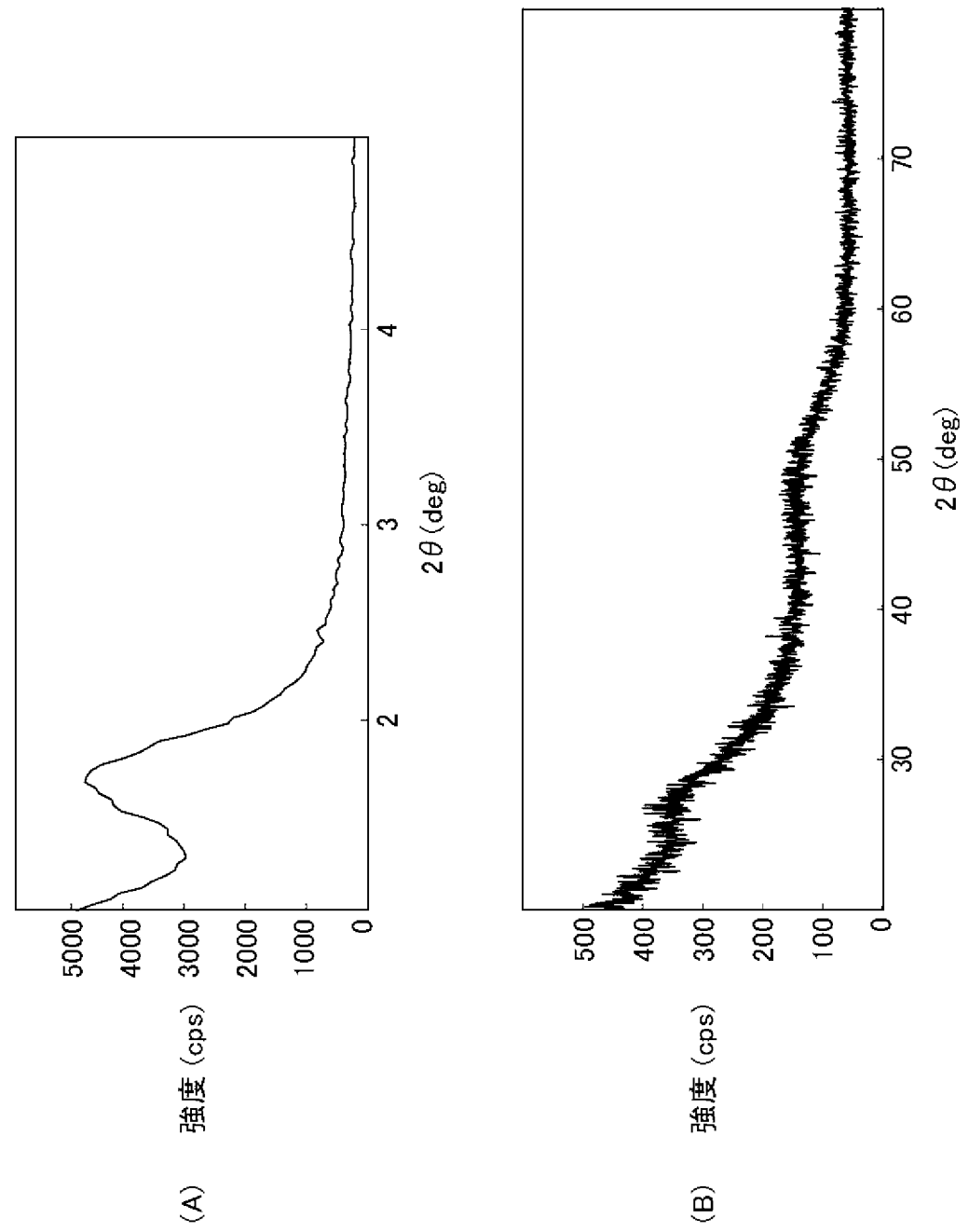



FIG.3

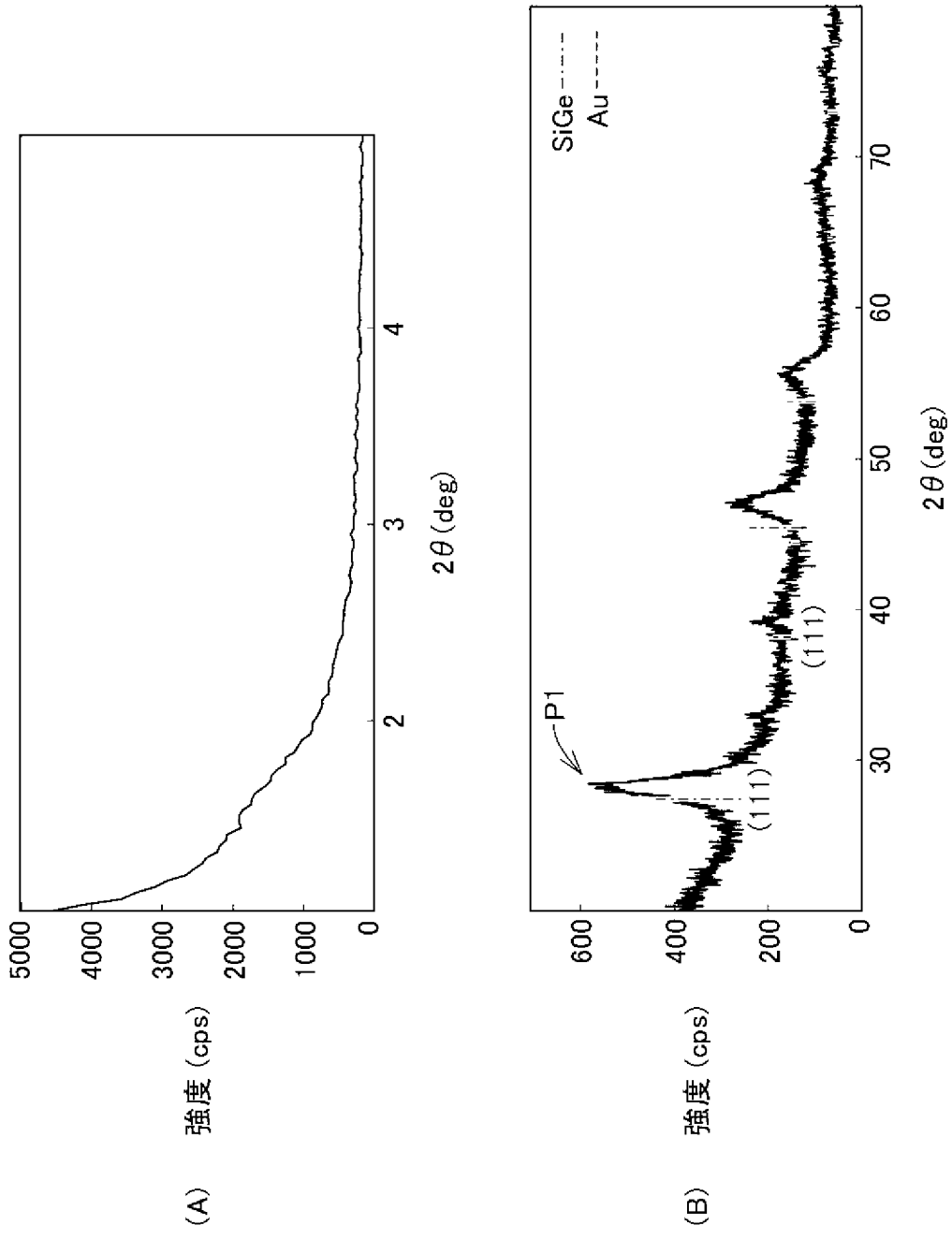
[図4]

FIG.4


(A)
強度 (cps)
5000
4000
3000
2000
1000
0
2
3
4
2θ (deg)
(B)
強度 (cps)
500
400
300
200
100
0
30
40
50
60
70
2θ (deg)

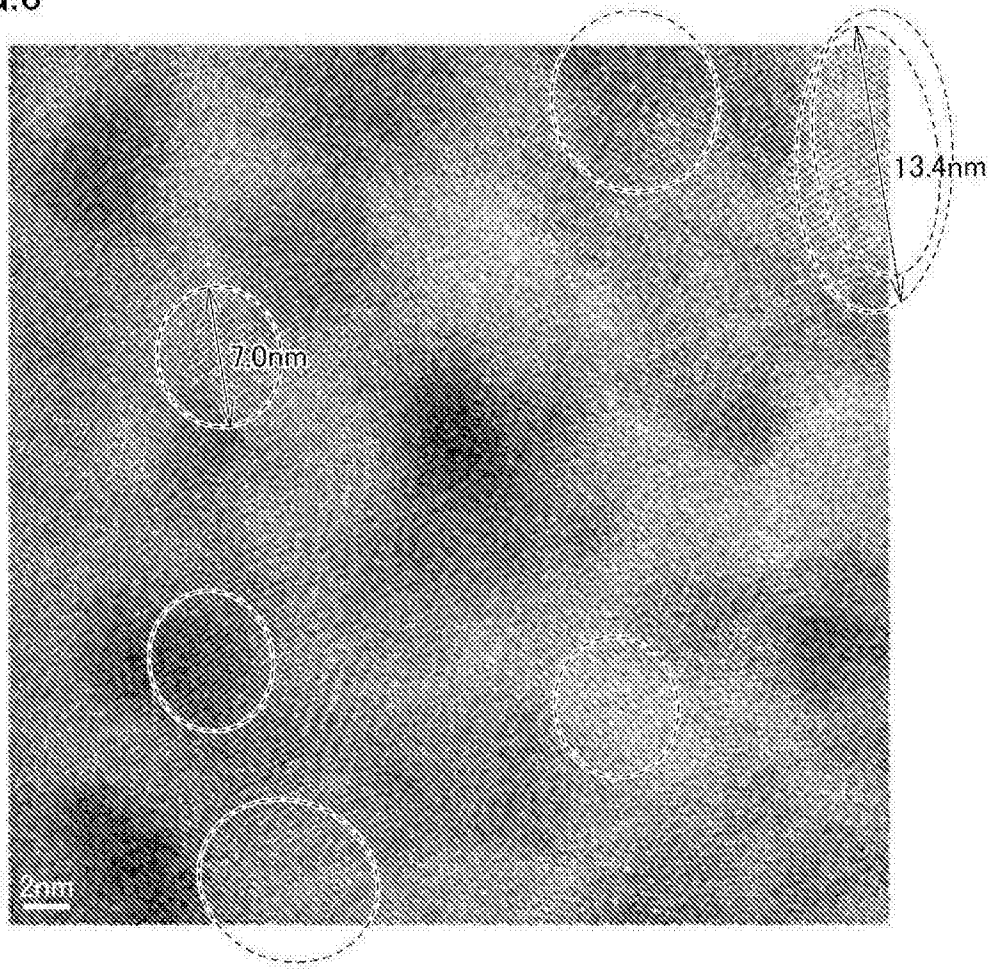
[図5]

FIG.5


(A)
強度 (cps)
5000
4000
3000
2000
1000
0
2
3
4
2θ (deg)
(B)
強度 (cps)
600
400
200
0
30
40
50
60
70
2θ (deg)
SiGe
Au
P1
(111)
(111)

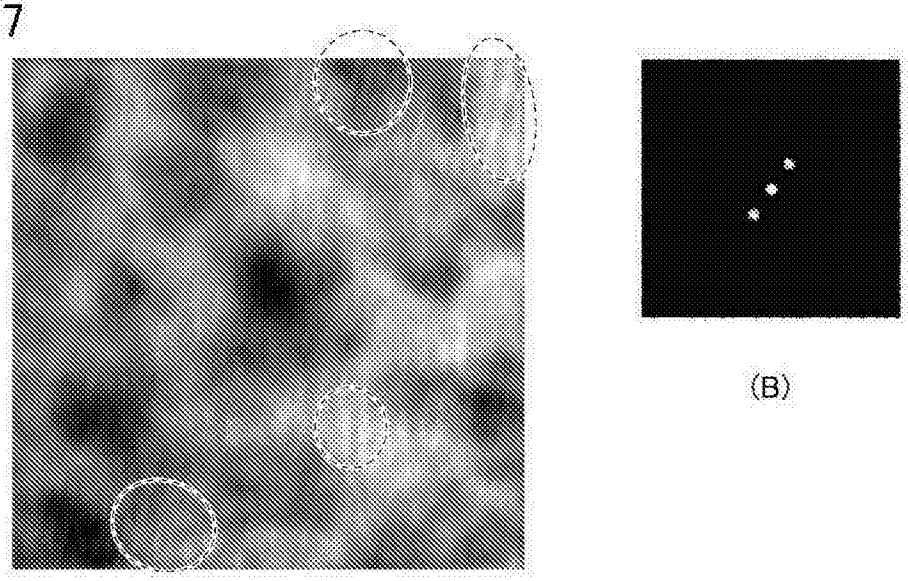
[図6]

FIG.6




[図7]

FIG.7

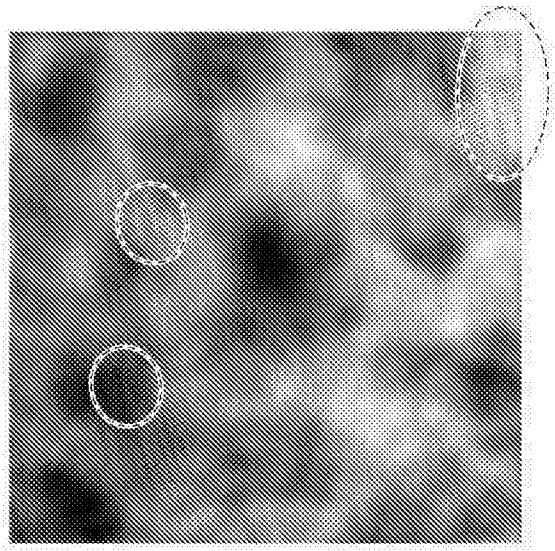


(A)

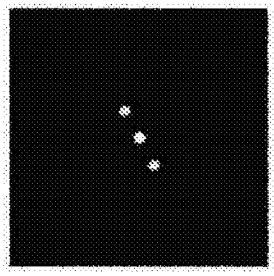
(B)

[図8]

FIG.8



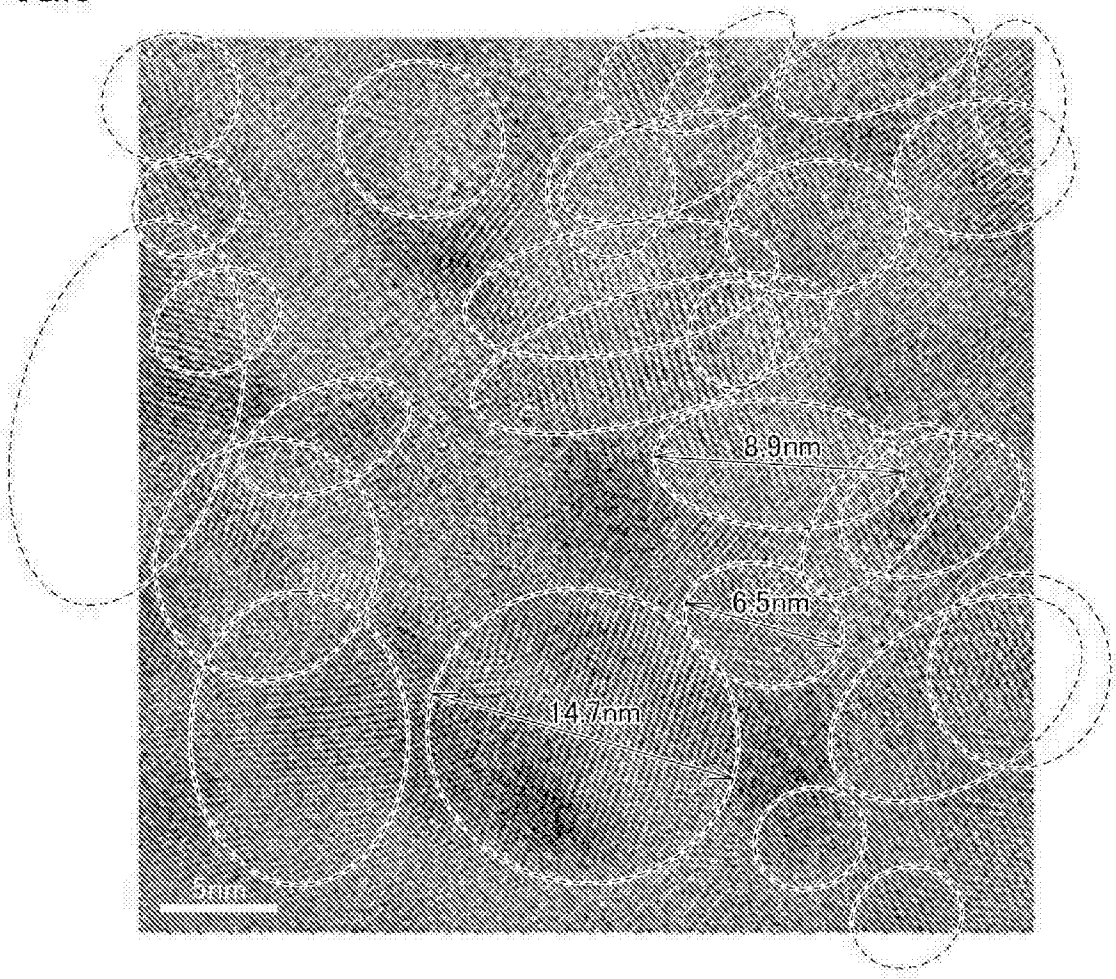
(A)



(B)

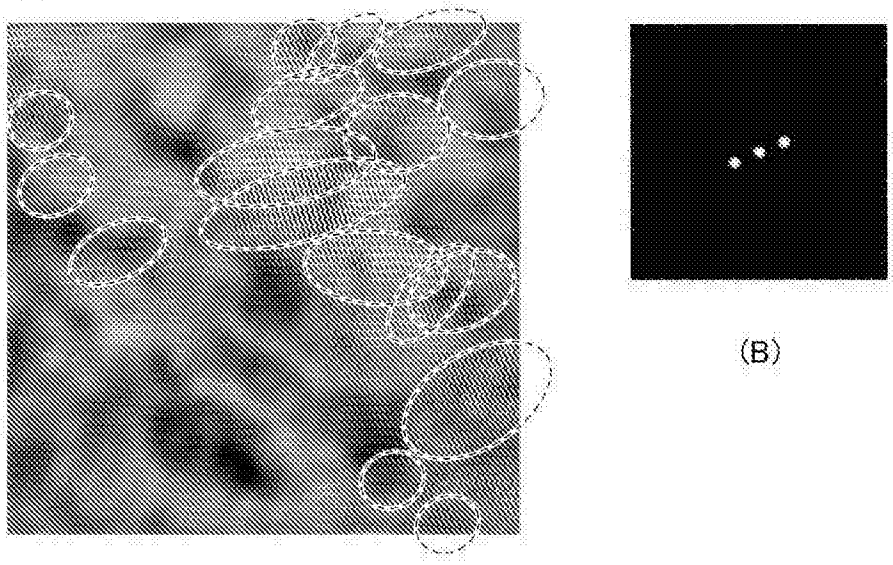
[図9]

FIG.9



[図10]

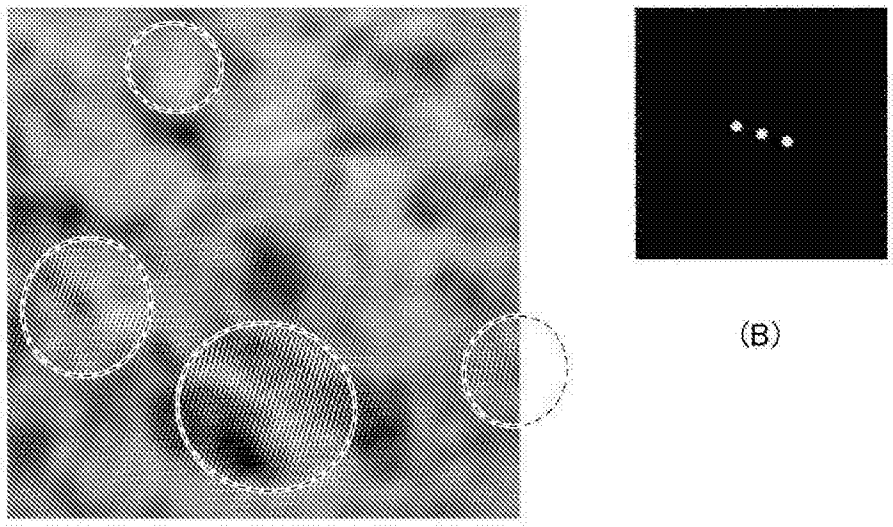
FIG.10



(A) (B)

[図11]

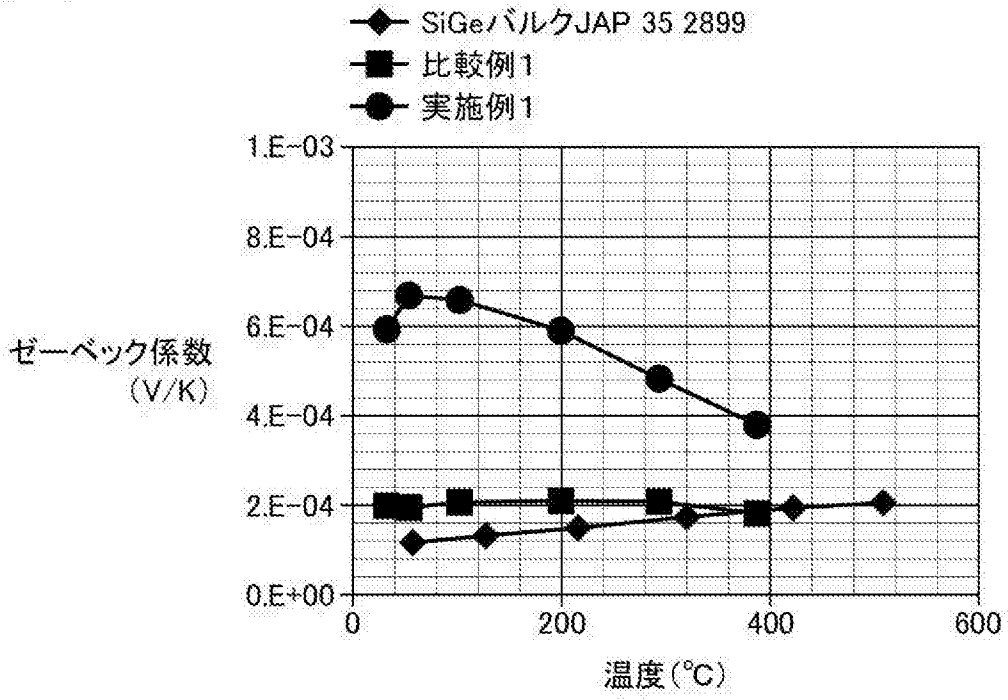
FIG.11



(A) (B)

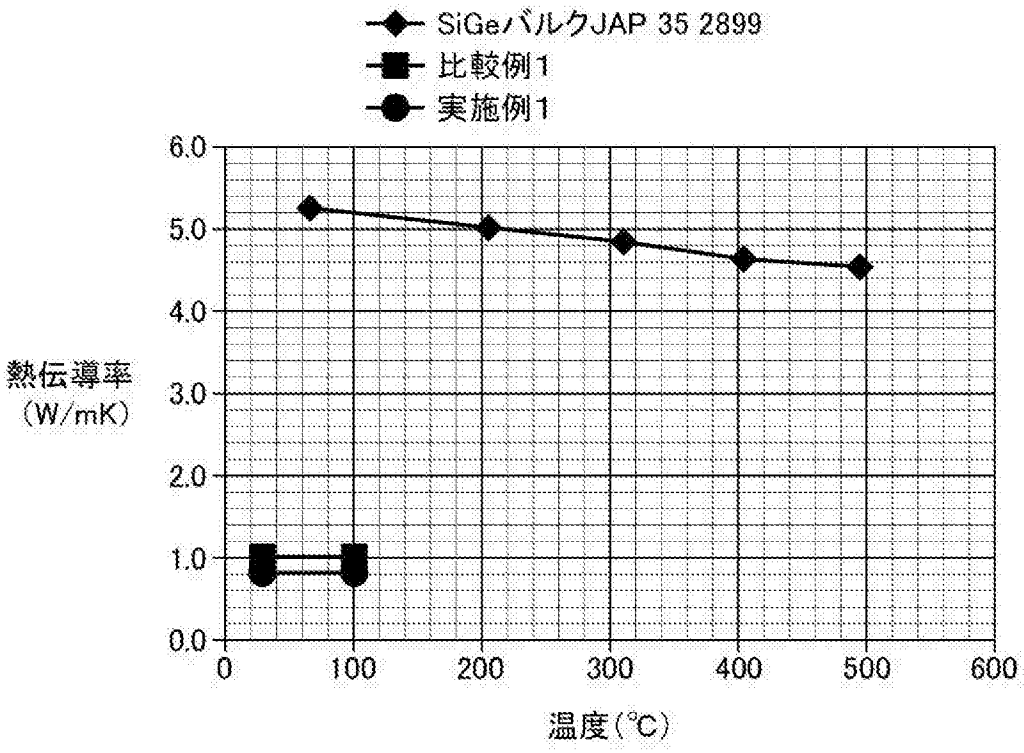
[図12]

FIG.12



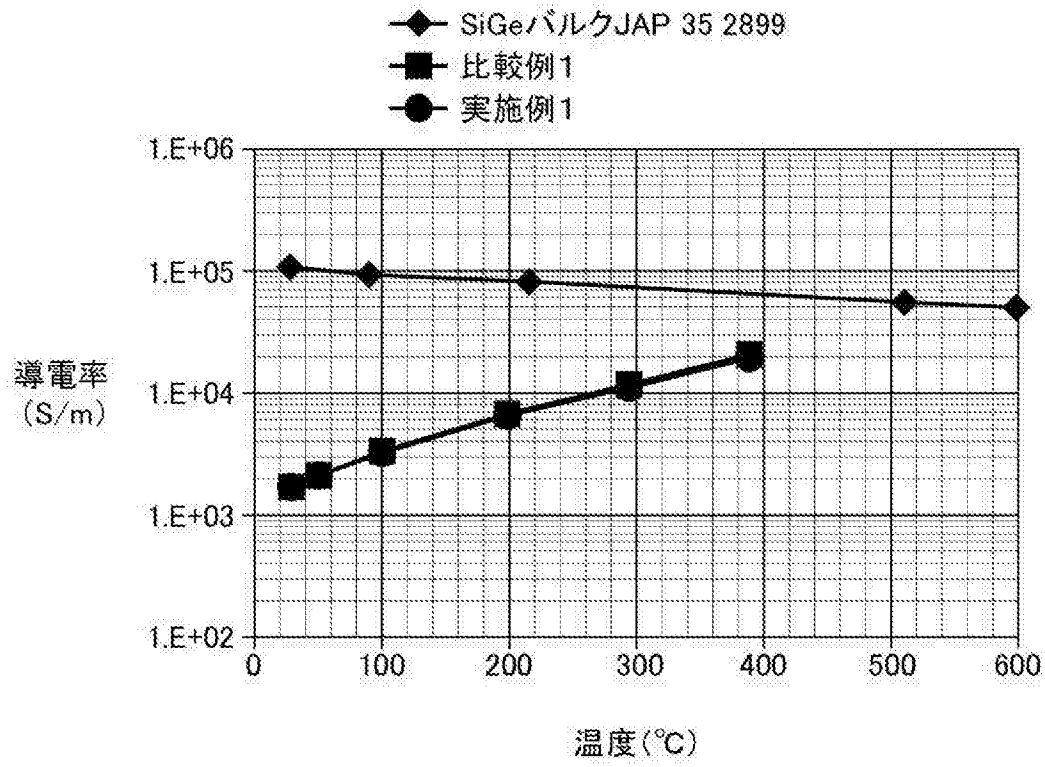

[図13]

FIG.13



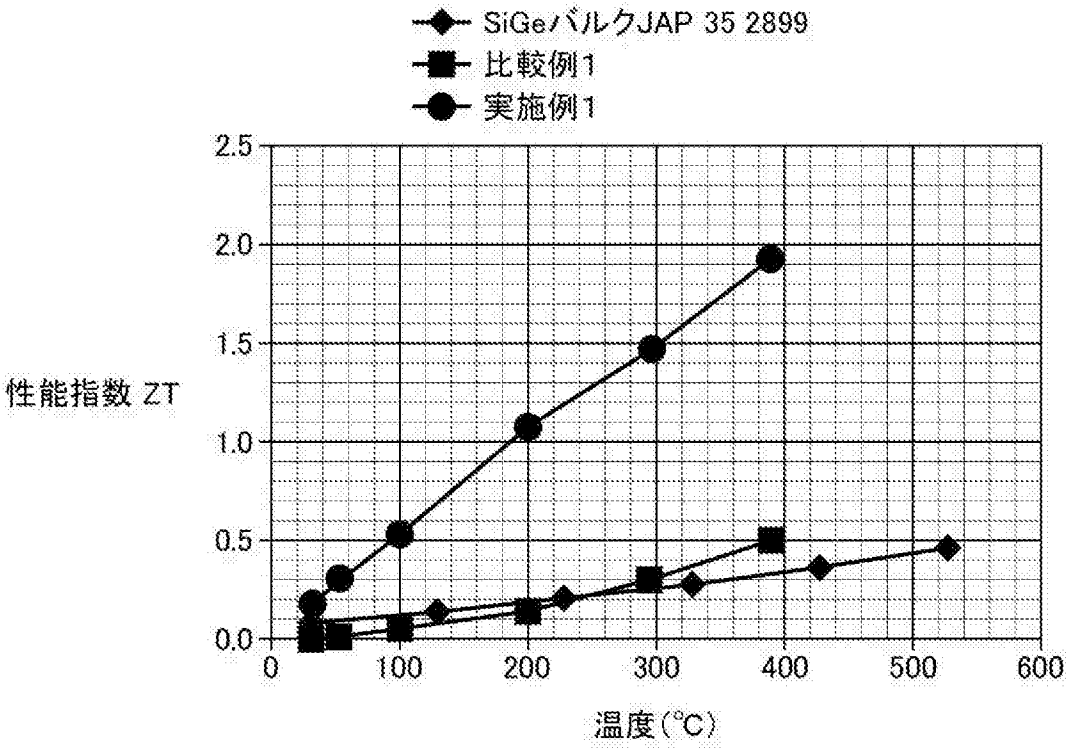
[図14]

FIG.14



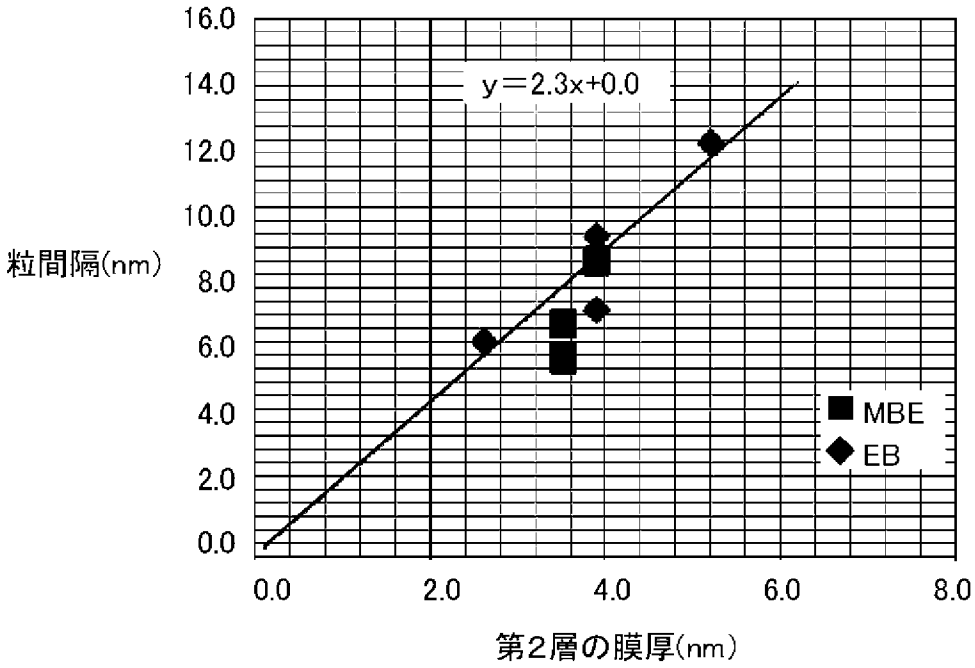

[図15]

FIG.15



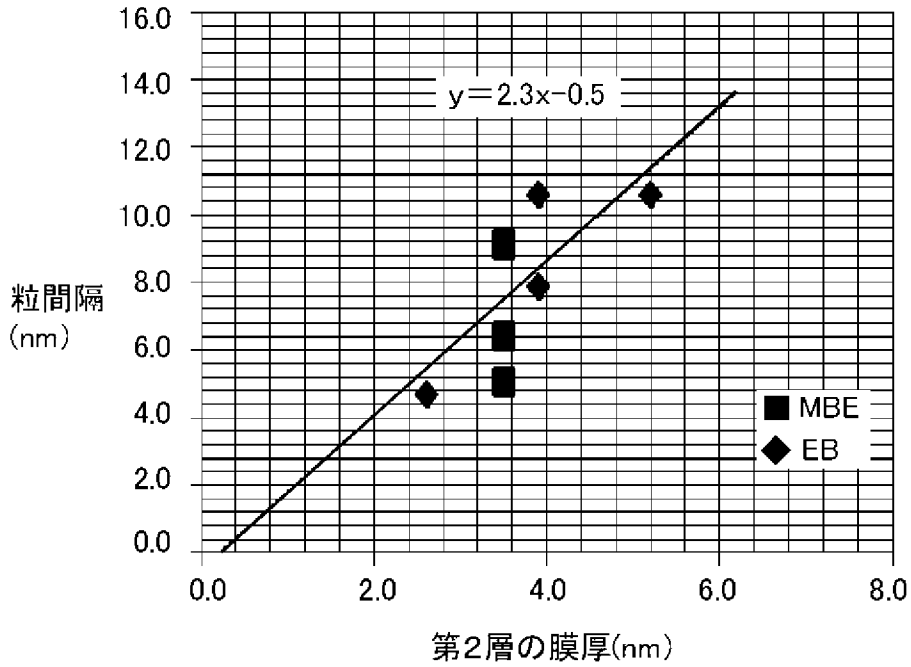
[図16]

FIG.16



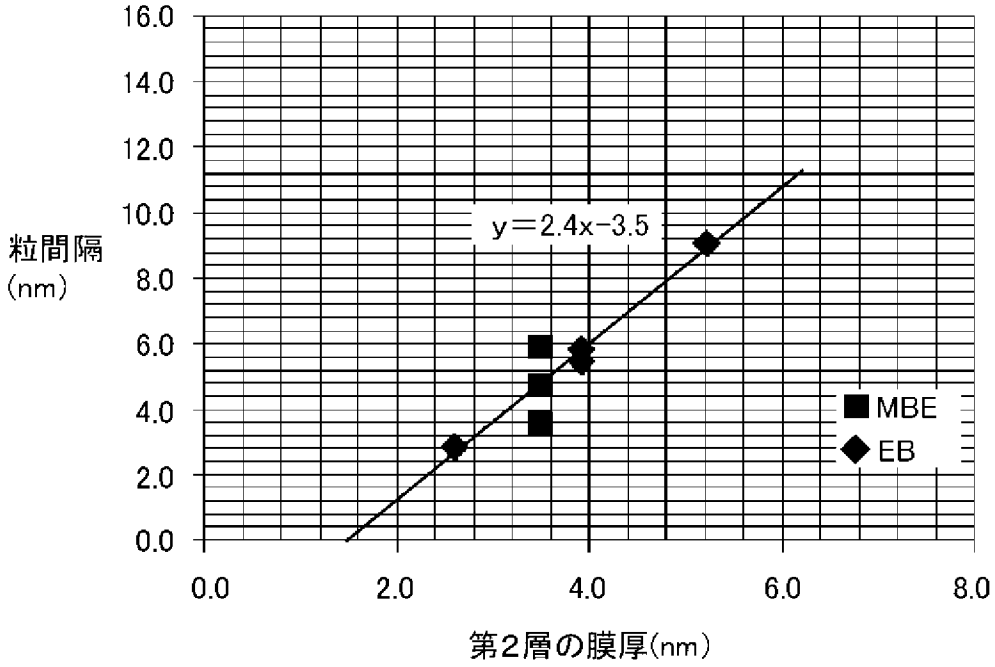

[図17]

FIG.17



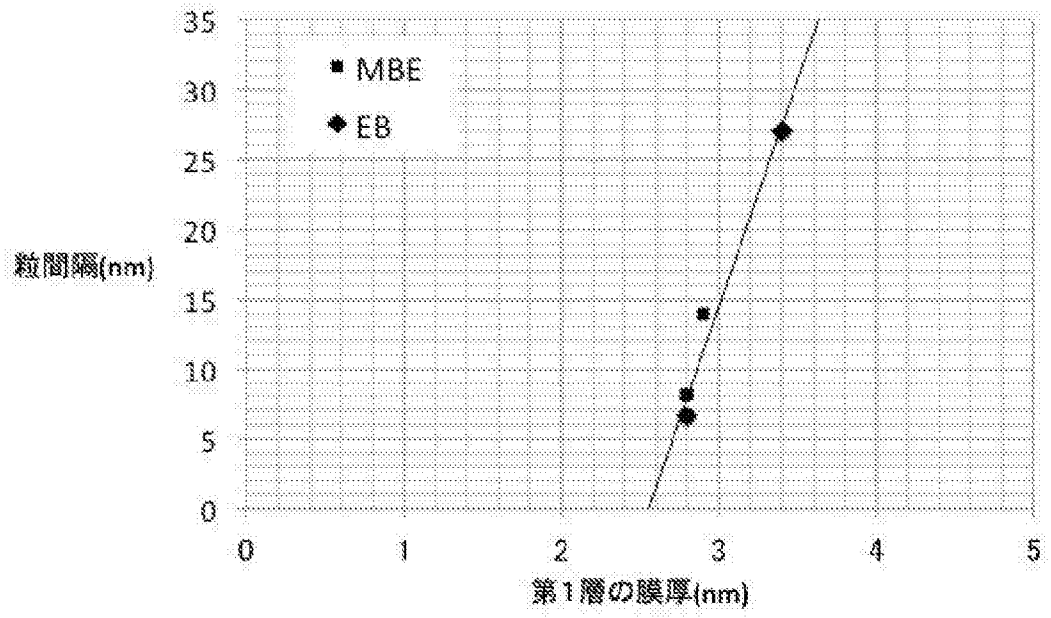
[図18]

FIG.18



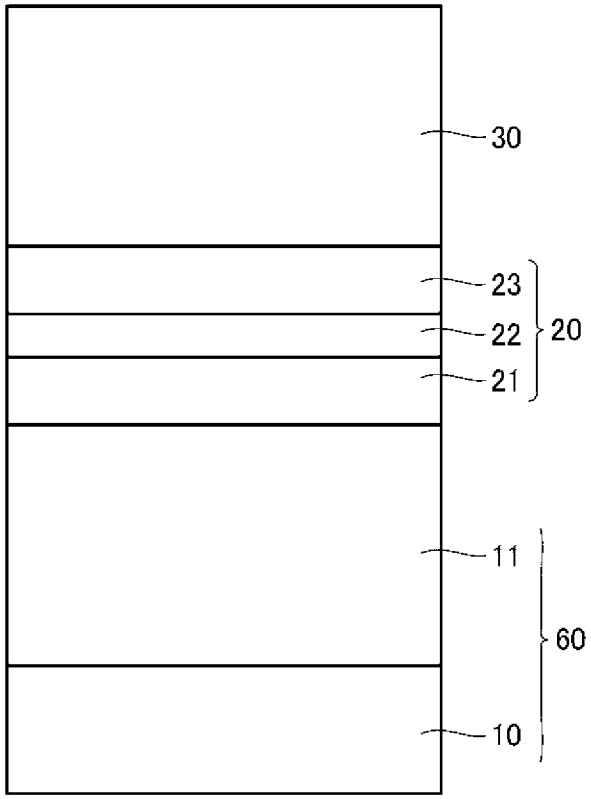

[図19]

FIG.19



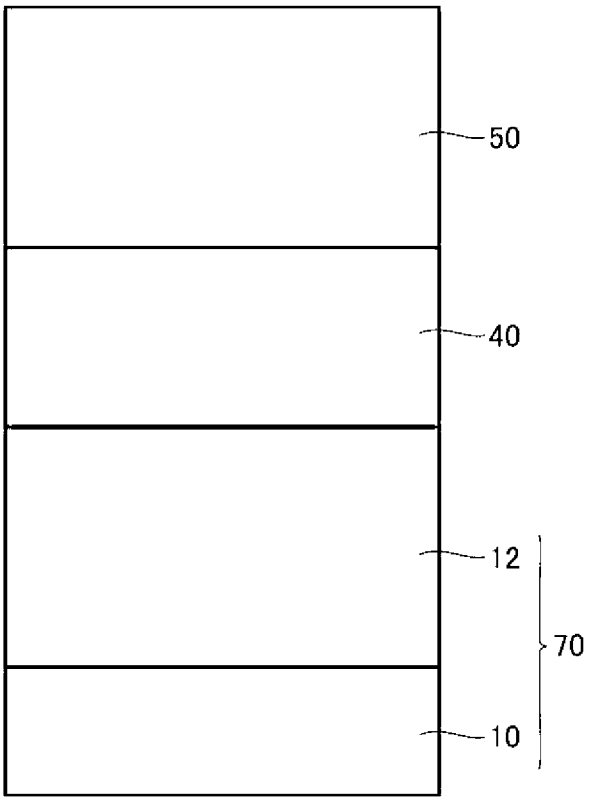
[図20]

FIG.20




[図21]

FIG.21



[図22]

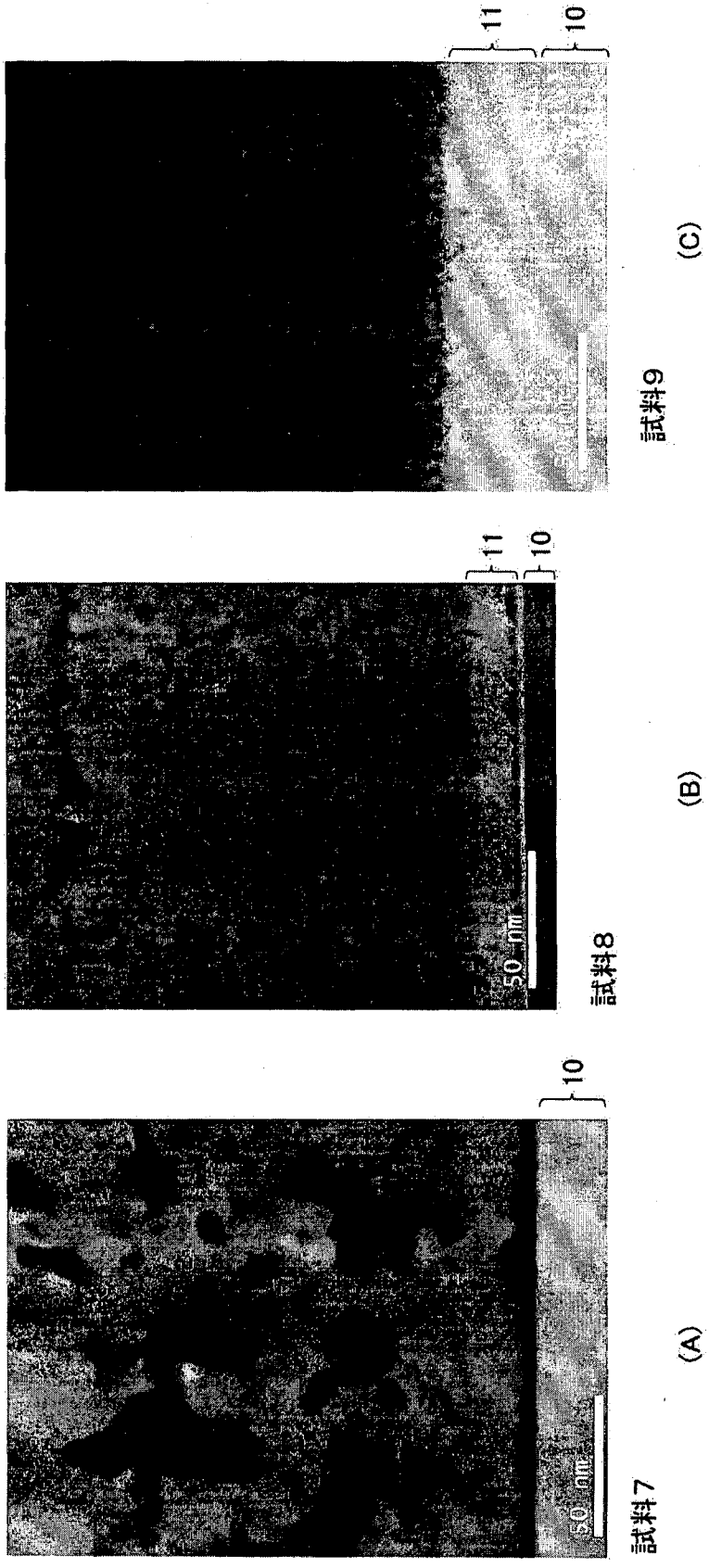
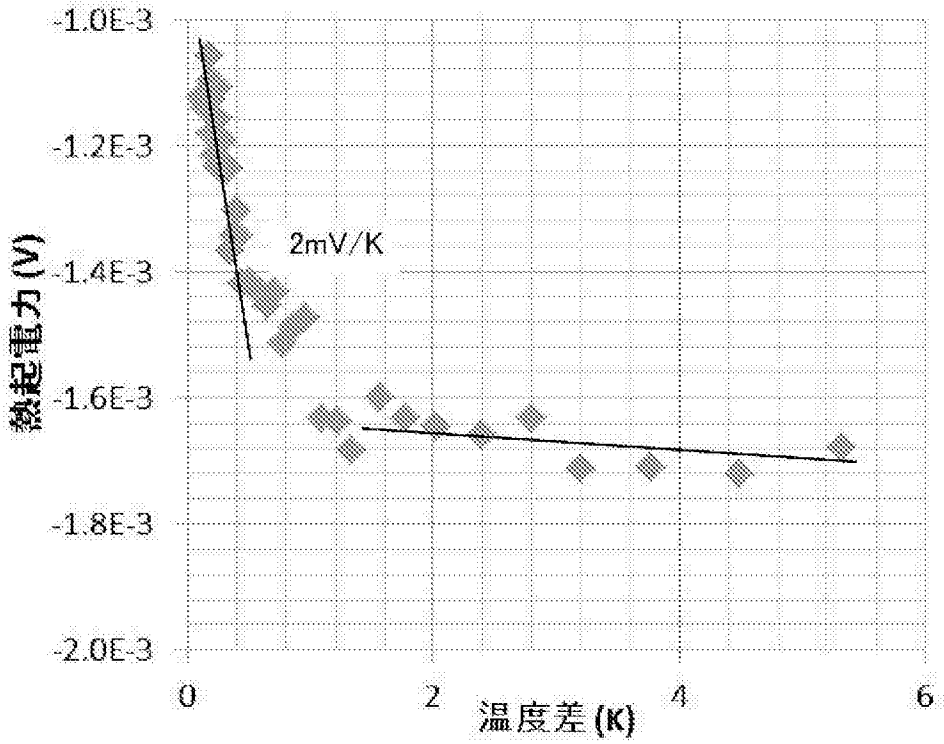



FIG.22

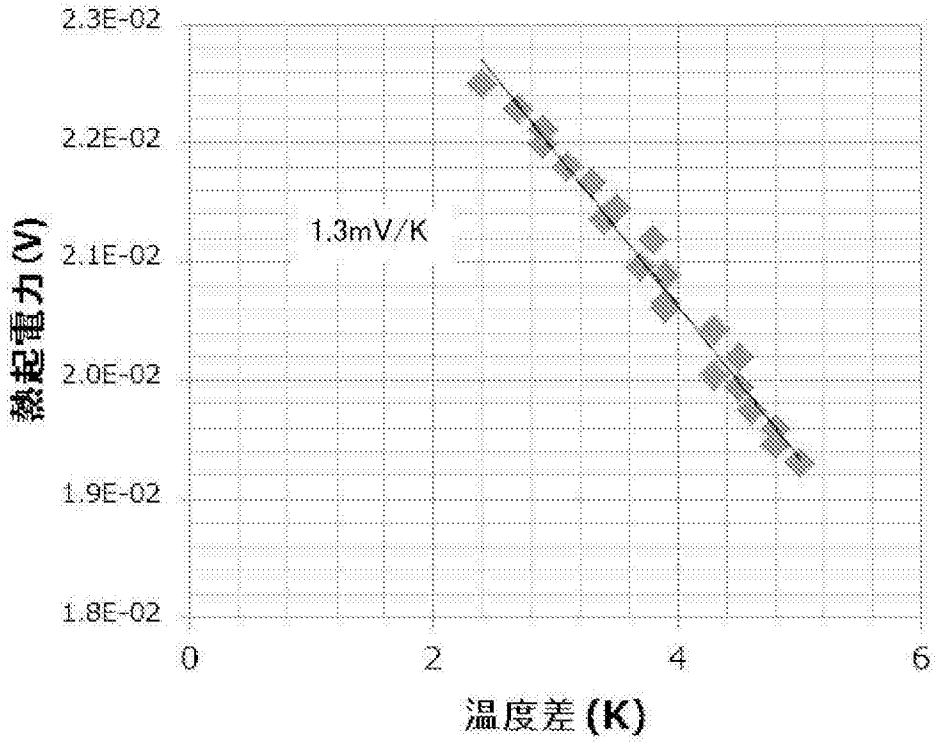
[図23]

FIG.23



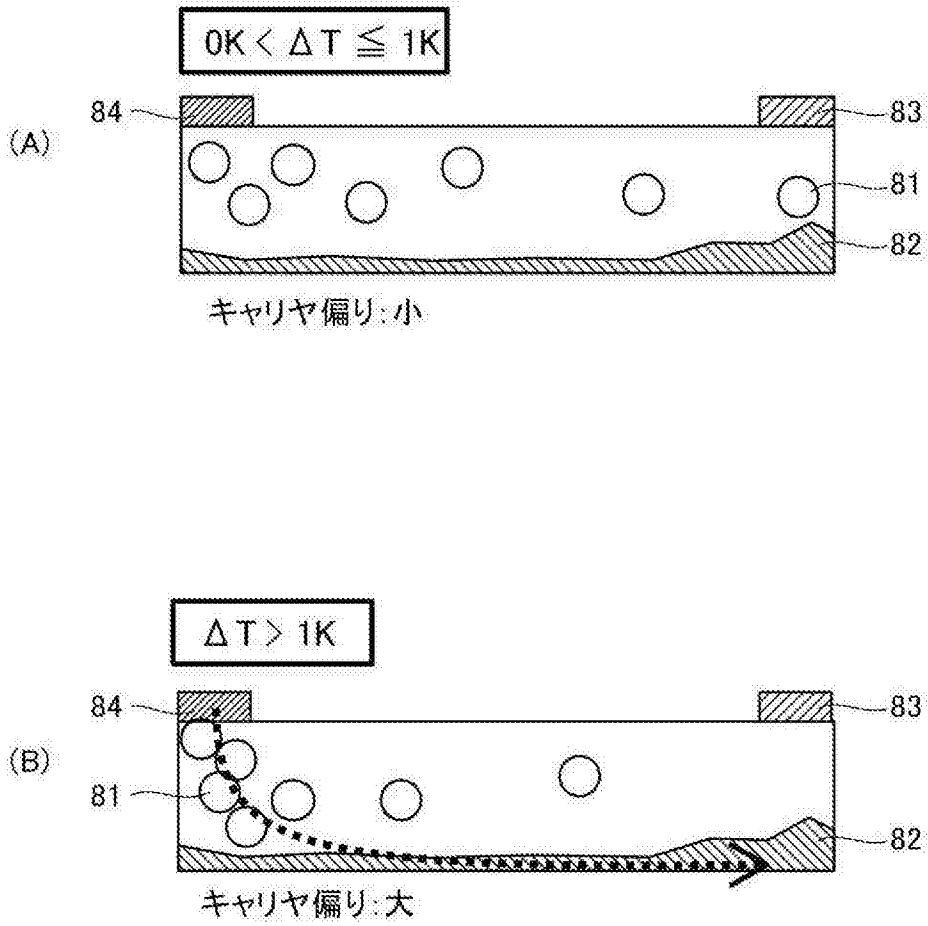

[図24]

FIG.24



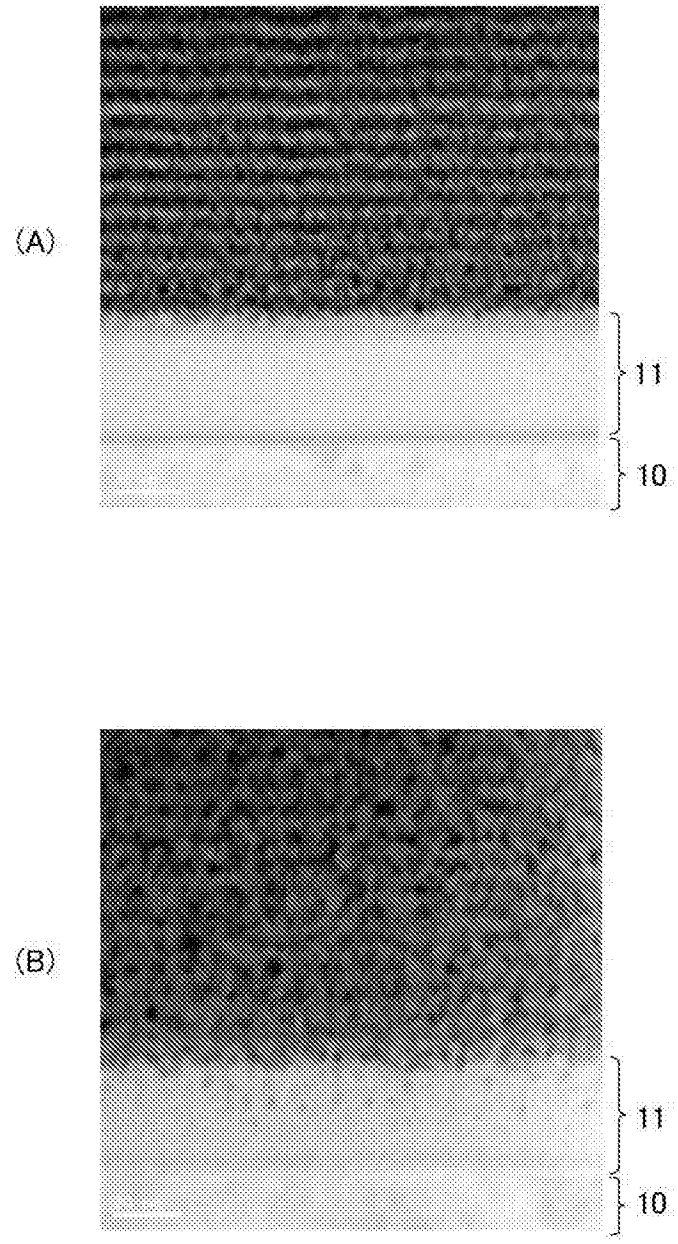
[図25]

FIG.25



[図26]

FIG.26



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/064468

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
*H01L35/26*(2006.01)i, *B82Y30/00*(2011.01)i, *B82Y40/00*(2011.01)i, *H01L21/203*(2006.01)i, *H01L21/205*(2006.01)i, *H01L35/14*(2006.01)i, *H01L35/22*(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)
H01L35/26, B82Y30/00, B82Y40/00, H01L21/203, H01L21/205, H01L35/14, H01L35/22

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| X<br>A | US 2008/0001127 A1 (Joshua M.O.Zide),<br>03 January 2008 (03.01.2008),<br>entire text; fig. 1<br>(Family: none) | 15-17<br>1-14 |
| A | WO 2012/026678 A2 (LG INNOTEK Co., LTD.),<br>01 March 2012 (01.03.2012),<br>entire text; all drawings<br>& US 2013/0192654 A1 & EP 2609635 A2<br>& KR 10-2012-0019536 A | 1-17 |
| A | JP 10-242535 A (Central Research Institute of Electric Power Industry),<br>11 September 1998 (11.09.1998),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none) | 1-17 |

☐ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 15 August, 2014 (15.08.14) | 26 August, 2014 (26.08.14) |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office<br><br>Facsimile No. | Authorized officer<br><br>Telephone No. |

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６４４６８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/22(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.　H01L35/26, B82Y30/00, B82Y40/00, H01L21/203, H01L21/205, H01L35/14, H01L35/22

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 | １９７１－２０１４年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０１４年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０１４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）

JSTPlus(JDreamIII)

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 |
|---|---|---|
| X | US 2008/0001127 A1 (Joshua M.O.Zide) 2008.01.03, 全文, 図１ | 15-17 |
| A | (ファミリーなし) | 1-14 |
| A | WO 2012/026678 A2 (LG INNOTEK Co.,LTD.) 2012.03.01, 全文, 全図 & US 2013/0192654 A1 & EP 2609635 A2 & KR 10-2012-0019536 A | 1-17 |
| A | JP 10-242535 A (財団法人電力中央研究所) 1998.09.11, 全文, 全図 (ファミリーなし) | 1-17 |

☐　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 |
|---|---|
| １５．０８．２０１４ | ２６．０８．２０１４ |


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）　５Ｆ　３０３５
柴山　将隆
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６