

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-506981

(P2013-506981A)

(43) 公表日 平成25年2月28日(2013.2.28)

| (51) Int.Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-------------------------|---------------|-------------|
| H O 1 L 35/34 (2006.01) | H O 1 L 35/34 | |
| H O 1 L 35/32 (2006.01) | H O 1 L 35/32 | A |
| H O 1 L 35/16 (2006.01) | H O 1 L 35/16 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2012-531403 (P2012-531403) | (71) 出願人 | 512082244 マイクロペルト・ゲーエムベーハー MICROPELT GMBH ドイツ国, 79110 フライブルク, エ ミー・ネーター・ストラーセ 2 |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年9月29日 (2010.9.29) | | |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成24年5月25日 (2012.5.25) | | |
| (86) 国際出願番号 | PCT/EP2010/064433 | | |
| (87) 国際公開番号 | W02011/039240 | | |
| (87) 国際公開日 | 平成23年4月7日 (2011.4.7) | (74) 代理人 | 100087941 弁理士 杉本 修司 |
| (31) 優先権主張番号 | 102009045208.7 | (74) 代理人 | 100086793 弁理士 野田 雅士 |
| (32) 優先日 | 平成21年9月30日 (2009.9.30) | (74) 代理人 | 100112829 弁理士 堤 健郎 |
| (33) 優先権主張国 | ドイツ (DE) | (74) 代理人 | 100144082 弁理士 林田 久美子 |
| | | (74) 代理人 | 100142608 弁理士 小林 由佳 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電構造体の製造方法と熱電構造体

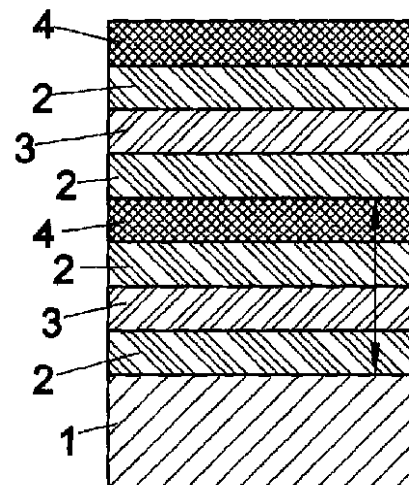
(57) 【要約】

【課題】可能な限り簡単な方法で、効率の良い熱電構造体を製造可能にする方法を提出し、さらに、可能な限り効率的で、かつ容易に製造可能な熱電構造体を提供することである。

【解決手段】複数の第一の熱電層を第一の熱電材料(20)で製造し、また複数の第二の熱電層を第二の熱電材料(30)で製造し、第一の熱電層と第二の熱電層を交互に配置する。第一の熱電層および/または第二の熱電層の製造は、少なくとも一つの第一初期層(2)の生成と、少なくとも一つの第二初期層(3, 4)の生成を含む。本発明はさらに熱電構造体に関する。

【選択図】図1A

FIG 1A



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

熱電構造体を製造する方法であって、

- 第一の熱電材料 (2 0) から成る複数の第一の熱電層の生成

- 第二の熱電材料 (3 0) から成る複数の第二の熱電層の生成

- 第一と第二の熱電層を交互に配置し、

- それぞれが、少なくとも一つの第一初期層 (2) と少なくとも一つの第二初期層 (3 , 4) を含む第一および/または第二の熱電層を形成する、熱電構造体の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 において、前記第一および/または第二の熱電層を生成する際に、第一と第二の熱電層の間に、第一および第二の熱電材料 (2 0 , 3 0) を含む中間層 (5 0) を生成することを特徴とする方法。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、前記第一および第二初期層 (2 , 3 , 4) の生成が、5 0 から 2 5 0 の温度でなされることを特徴とする方法。

【請求項 4】

請求項 1 から 3 のいずれか一項において、前記第一および/または第二の熱電層の生成が第一及び第二初期層 (2 , 3 , 4) の焼き戻しを含み、前記初期層は 1 0 0 以上、特に 2 0 0 以上、または 1 0 0 から 5 0 0 の間、特に 2 0 0 から 5 0 0 の温度にさらされることを特徴とする方法。

20

【請求項 5】

請求項 4 において、前記焼き戻しより、第一及び第二の熱電層の間に、同時に中間層 (5 0) を生成することを特徴とする方法。

【請求項 6】

先行する請求項のいずれか一項において、前記第一初期層 (2) が周期律表の第 6 の主族内の少なくとも一つの元素から成り、第二初期層 (3 , 4) が周期律表の第 5 の主族内の少なくとも一つの元素から成ることを特徴とする方法。

【請求項 7】

請求項 6 において、前記第一の熱電層の一つを生成するために、第 5 の主族の元素がビスマス、第 6 の主族の元素がテルル (T e) であり、第一の熱電層がテルル化ビスマスにより生成されることを特徴とする方法。

30

【請求項 8】

請求項 6 または 7 において、前記第二の熱電層の一つを生成するために、第 5 の主族の元素がアンチモン (S b) またはアンチモンとビスマス (B i) であり、第 6 の主族の元素がテルル (T e) であり、第一の熱電層がテルル化アンチモン-ビスマスにより生成されることを特徴とする方法。

【請求項 9】

先行する請求項のいずれか一項において、第一および第二初期層 (2 , 3 , 4) がスパッタリング、蒸着または分子線エピタキシャル成長により生成することを特徴とする方法。

40

【請求項 10】

請求項 9 において、基材を第一のスパッター・ターゲットの付着領域と第二のスパッター・ターゲットの付着領域との間で交互に移動させて、前記第一および第二初期層 (2 , 3 , 4) を基材の上に生成することを特徴とする方法。

【請求項 11】

請求項 10 において、前記第一スパッター・ターゲットが第一初期層の材料、前記第二スパッター・ターゲットが第二初期層の材料あることを特徴とする方法。

【請求項 12】

請求項 10 または 11 において、前記基材を回転させ、第一のスパッター・ターゲットの付着領域と第二のスパッター・ターゲットの付着領域を交互に通過させること特徴とす

50

る方法。

【請求項 1 3】

先行する請求項のいずれか一項において、前記第一と第二初期層の厚さがそれぞれ、3 nm以上、5 nm以上または10 nm以上であることを特徴とする方法。

【請求項 1 4】

熱電構造体を製造する方法、特に、先行する請求項に基づく製造方法であって、

- 第一の熱電材料(20)から成る複数の第一の熱電層を生成する工程と、
- 第二の熱電材料(30)から成る複数の第二の熱電層を生成する工程を備え、
- 前記第一の熱電層と第二の熱電層とが交互に配置され、かつ
- 第一と第二の熱電材料(20, 30)から成る中間層(50)を第一の熱電層と第二

10

の熱電層の間に生成し

- この第一および/または第二の熱電材料(20, 30)は、周期律表の第5の主族内の元素の少なくとも一つと、第6の主族内の元素の少なくとも一つとの化合物、または第4の主族の元素の少なくとも一つと、第6の主族内の元素の少なくとも一つとの化合物である。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 において、前記第一と第二の熱電層をスパッタリングで生成することを特徴とする方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 5 において、基材を前記第一のスパッター・ターゲットの付着領域と第二のスパッター・ターゲットの付着領域とに交互に移動させることにより、前記第一と第二の熱電層を基材の上に生成することを特徴とする方法。

20

【請求項 1 7】

請求項 1 6 において、前記第一と第二のスパッター・ターゲットが混合ターゲットであり、第一のスパッター・ターゲットが、周期律表の第5の主族内の少なくとも一つの元素と第6の主族内の少なくとも一つの元素とからなる第一の化合物を含み、第二のスパッター・ターゲットが前記第一の化合物と異なる成分の第二の化合物を含むことを特徴とする方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 において、前記第一の化合物がテルル化ビスマス、第二の化合物がテルル化アンチモンまたはテルル化アンチモン-ビスマスであることを特徴とする方法。

30

【請求項 1 9】

請求項 1 4 から 1 8 のいずれか一項において、前記第一と第二の熱電層の生成を20 から300 の間で行うことを特徴とする方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 4 から 1 9 のいずれか一項において、前記第一と第二の熱電層を、生成後に焼き戻し工程、特に100 以上、200 以上または300 以上に加熱した焼き戻し工程にかける方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 4 から 2 0 のいずれか一項において、前記第一の熱電材料(20)がシリコン(Si)で、第二の熱電材料(30)がゲルマニウム(Ge)であることを特徴とする方法。

40

【請求項 2 2】

次のような層構造を持つ熱電構造体：

- 第一の熱電材料(20)から成る複数の第一の熱電層と、
- 第二の熱電材料(30)から成る複数の第二の熱電層とを備え、
- 前記第一の熱電層と第二の熱電層が交互に配置され、かつ
- 第一と第二の熱電層の間に、第一と第二の熱電材料(20, 30)から成る中間層(50)を生成する。

【請求項 2 3】

50

請求項 2 2 おいて、前記第一と第二の熱電層が規則格子を生成することを特徴とする熱電構造体。

【請求項 2 4】

請求項 2 2 または 2 3 において、前記中間層の厚みが 3 nm 以上である熱電構造体。

【請求項 2 5】

請求項 2 2 から 2 4 のいずれか一項において、前記第一および/または第二の熱電材料 (2 0 , 3 0) が、周期律表の第 5 の主族内の少なくとも一つの元素と周期律表の第 6 の主族内の少なくとも一つの元素との化合物であることを特徴とする熱電構造体。

【請求項 2 6】

請求項 2 5 において、前記第一の材料 (2 0) がテルル化ビスマスであることを特徴とする熱電構造体。

10

【請求項 2 7】

請求項 2 5 または 2 6 において、前記第二の材料 (3 0) が、テルル化アンチモンまたはテルル化アンチモン-ビスマスであることを特徴とする熱電構造体。

【請求項 2 8】

請求項 2 2 から 2 4 のいずれか一項において、前記第一および/または第二の熱電材料 (2 0 , 3 0) が、周期律表の第 4 の主族内の少なくとも一つの元素と周期律表の第 6 の主族内の少なくとも一つの元素との化合物であることを特徴とする熱電構造体。

【請求項 2 9】

請求項 2 8 において、前記第一の材料 (2 0) がシリコン (S i) であり、第二の材料 (3 0) がゲルマニウム (G e) であることを特徴とする熱電構造体。

20

【請求項 3 0】

請求項 2 2 から 2 9 のいずれか一項において、前記第一の熱電層と第二の熱電層が互いに隣接し、第一の熱電層の第一の材料が、隣接する第二の熱電層に拡散、あるいは、逆に第二の熱電層の第二の材料が、隣接する第一の熱電層に拡散することを特徴とする熱電構造体。

【請求項 3 1】

請求項 2 2 から 3 0 のいずれか一項において、前記第一および第二の熱電層は、全体の厚さが約 5 - 2 0 μ m の層構造体であることを特徴とする熱電構造体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

複数の第一層を第一の熱電材料 (2 0) で製造し、複数の第二層を第二の熱電材料 (3 0) で製造し、第一層と第二層を交互に配置する。第一層および/または第二層の製造は、少なくとも一つの第一初期層 (2) と少なくとも一つの第二初期層 (3 , 4) から構成される。本発明はさらに熱電構造体に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

熱電構造体は、温度勾配により電圧を発生するもので、既知の技術である。特に U S 6 3 0 0 1 5 0 (特許文献 1) では、層構造の熱電構造体について記述している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 3】

【特許文献 1】U S 6 3 0 0 1 5 0

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 4】

発明の基幹となる課題は、可能な限り簡単な方法で、効率の良い熱電構造体を製造可能にする方法を示すことである。さらに可能な限り効率的で、かつ容易に製造可能な熱電構造体を提供することである。

50

【課題を解決するための手段】

【0005】

これらの問題は、請求項1による方法、請求項14による方法、および請求項22の熱電構造体により解決できる。発明の展開形態については、その他の従属請求項で述べる。

【0006】

これらは、次のような工程による熱電構造体の製造方法を含む；

第一の熱電材料から成る複数の第一の熱電層を生成する工程と、

第二の熱電材料から成る複数の第二の熱電層の生成する工程とを備え、

前記第一の熱電層と第二の熱電層は交互に配置されており、

前記第一の熱電層および/または第二の熱電層を生成する工程が、それぞれ、少なくとも一つの第一初期層(Precursor Layer)と、少なくとも一つの第二初期層とを形成する。

10

【0007】

特に、第一および第二の熱電層を、それらが規則格子構造(superlattice)を生成するように配列、生成することができる。このような規則格子構造(superlattice)は、例えば非積層構造の材料に比べて、比較的高い電気伝導率を持ちながら、熱伝導率が小さいと言う、際立った特徴がある。熱電層から成るこのような規則格子構造の熱伝導率が相対的に小さいため、熱電構造体の熱電効率が大きくなる。本発明の変形例において、熱電構造体は、全体の厚さが5 μm 以上、例えば18 μm 以上、特に5 μm 以上又は10 μm 以上の規則格子構造をもつ。第一および第二の熱電層の厚さは、例えば、それぞれ数nm(例えば、約10nm)の範囲である。

20

【0008】

初期層はそれぞれ少なくとも数層の原子膜層の厚さを持ち、例えば1nmから10nmの範囲、典型的には少なくとも3nm、少なくとも5nmまたは少なくとも10nmの厚さを有する。

【0009】

“熱電材料”は他の材料に比べて、高い熱電係数を持っており、負荷電圧(電流)により、相対的に高い温度差を発生し、また逆に温度差により他の材料に比べて高い電圧を発生することができる。例えば、ある熱電材料のゼーベック係数は50 $\mu\text{V/K}$ 以上である。このような熱電材料の例について、さらに以下で論じる。

30

【0010】

第一および第二の熱電層の形成によって特に、それらの間に第一および第二の熱電材料を含む中間層が生成されることとなる。このような中間層は、例えば、第一および第二の熱電層の焼き戻し(tempering: すなわち、熱処理)により、第一および第二初期層が生成されるときにできる。

【0011】

構造体の生産の容易化を実現するために、第一と第二の熱電層間の相境界(phase boundary)が階段状に伸びないようにすべきとされている。反対に、中間層と共に、遷移領域を生成し、その中で第一の熱電材料の密度が第一の熱電層から隣り合う第二の熱電層に向かって、あるいは、第二の熱電材料の密度が第二の熱電層から隣り合う第一の熱電層に向かって、ほぼ一定の割合で漸減する。このようにして、ソフトな遷移が第一の熱電層と第二の熱電層の間に生成され、これにより、“ソフトな”規則格子が生成される。

40

【0012】

このように、本発明の変形例においては、隣り合う熱電層の拡散を防ぐのではなく、容認することで、熱電規則格子構造の生成を容易にし、しかも、二つの層の均一な混合よりも低い熱伝導率と高い性能指数(通常ZまたはCOPで表され、熱伝導率、ゼーベック係数、および電気伝導率が考慮される)をもたせている。

【0013】

焼き戻しにより、第一と第二初期層の材料が結合し、所望の(第一と第二の)熱電層を生成する。第一および第二の層の化学量を、例えば、それぞれの初期層の厚みによって調

50

整することができる。焼き戻し処理の間に、初期層は、特に初期層の生成時よりも高い温度に曝され、その温度は、例えば100 から500 である。

【0014】

複数の第一および第二の熱電層を製造するためには、生産する熱電層当たり少なくとも二つの初期層を生成し、これにより、複数の初期層を周期的に配置する。

【0015】

本発明の他の方法では、第一初期層の材料が、周期構造の第6の主族内の元素であり、また第二初期層の材料が、周期構造の第5の主族内の元素である。例えば、第一の熱電層を生成するため、ビスマス(Bi)およびテルル(Te)を初期層の材料として用い、これにより、例えば焼き戻し工程後に、テルル化ビスマスの熱電層が生成される。

10

【0016】

第二の熱電層を生成するために、アンチモン(Sb)またはアンチモン(Sb)とビスマス(Bi)の第一初期層を、一方第二初期層にテルル化物を選択して、例えば、焼き戻し後にテルル化アンチモン(またはテルル化アンチモン-ビスマス)の第二の熱電層を生成することができる。

【0017】

本発明が、単に二つの異なった熱電材料を含む2層構造またはその製造方法に限定されるものでないことは言うまでもない。本発明は種々の熱電材料による3層以上の構造も含むものである。

20

【0018】

第一および第二初期層は、例えばスパッタリングにより生成できる。特に、スパッタリングは、第一および第二初期層が付着される基材を、第一のスパッター・ターゲットの付着領域と第二のスパッター・ターゲットの付着領域との間で交互に移動させることにより実行される。“付着領域”とは、その中でスパッター・ターゲットから飛び出したスパッター材料を基材の上に付着することができる空間領域である。

【0019】

特に、第一のスパッター・ターゲットが第一初期層の材料を、第二のスパッター・ターゲットが第二初期層の材料を含んでいる。三つ以上のターゲットを使うことも勿論可能である。例えば、(スパッター装置に固定した)ビスマス、テルル、アンチモン、またはセレンのターゲットが挙げられる。

30

【0020】

更に、基材を(スパッター室の中で)回転させ、それを、第一のスパッター・ターゲットの付着領域と第二のスパッター・ターゲットの付着領域を通して交互に移動させることも考えられる。特に、基材の回転速度により、および/またはスパッター速度により、初期層の厚さを調整することができる。

【0021】

更に、本発明が、初期層のスパッタリングによる生成に限定されるのではなく、当然他の付着方法、例えば蒸着またはMBE(分子線エピタキシー法)を使うことができる。上記のように、初期層の生成、すなわち、スパッタリング処理の後で、初期層の焼き戻しを行うこともできる。特に、この焼き戻しは別の焼き戻し装置で実施できる。

40

【0022】

本発明の他の構成は、先行する請求項に基づく、次の工程による熱電構造体の製造方法に関連している；

- 第一の熱電材料から成る複数の第一の熱電層を生成する工程と、
- 第二の熱電材料から成る複数の第二の熱電層を生成する工程とを備え、
- 前記第一の熱電層と第二の熱電層とが交互に配置されることで、第一の熱電層と第二の熱電層の間に、第一と第二の熱電材料を含む中間層が生成されており、
- 前記第一および/または第二の熱電材料が、周期律表の第5の主族内の少なくとも一つの元素と第6の主族内の少なくとも一つの元素との化合物であるか、または周期律表の第

50

4の主族の少なくとも一つの元素と第6の主族の少なくとも一つの元素との化合物である。

【0023】

従って、初期層は第一および第二の熱電層の生成に、必ず必要ということではない。むしろ、熱電層を直接生成することも可能である。例えば、第一および第二の熱電層を、特に混合ターゲットを使ったスパッタリングで生成できる。(下記参照)

【0024】

既に第一の発明内容として説明したように、基材を第一のスパッター・ターゲットの付着領域および第二のスパッター・ターゲットの付着領域を交互に通して移動(例えば、回転)させ、第一および第二の熱電層を基材の上に生成することが可能である。

10

【0025】

とりわけ、第一および第二のスパッター・ターゲットに関し、それぞれの混合ターゲットが重要であり、例えば、第一のスパッター・ターゲットは、周期律表の第5の主族内の少なくとも一つと、周期構造の第6の主族内の少なくとも一つとの化合物を含み、第二のスパッター・ターゲットは、同様な化合物で、第一の化合物と異なるものである。特に、第一の化合物はテルル化ビスマスで、第二の化合物はテルル化アンチモンである。ターゲットは、特に、使用するスパッター条件(基材の温度、スパッター速度、等)を組み合わせ、希望する特性(例えば、組成)をもつ層を生成するよう(例えば組成を)最適化する。

【0026】

20

また、第一と第二の熱電材料を同じにすることも考えられ、例えば、それぞれをテルル化ビスマスで構成する。ここでは、隣接する、例えばNi、Cr、NiCr、Ti、Pt、TiPtの熱電層の間に、遮断層(x)を作り、層構成順を $Bi_2Te_3-X-Bi_2Te_3$ とする。 $Bi_2Te_3-X-(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ の層順も考えられる。

【0027】

第一および第二の熱電層は、例えば20 から300 の間の温度で生成される。さらに第一および第二の熱電層は生成後に、特に500 までの、例えば100 以上、200 以上、あるいは300 以上に加熱するに焼き戻し工程を経る。

30

【0028】

本発明の他の変形例によれば、第一の熱電材料はシリコン(Si)で、第二の材料はゲルマニウム(Ge)であり、例えば、層の生成後、同様な焼き戻し工程があり、例えばその温度は500 以上である。

【0029】

本発明はまた次のような熱電構造体を含む：

第一の熱電材料から成る複数の第一の熱電層を有し、

第二の熱電材料から成る複数の第二の熱電層を有し、第一の熱電層と第二の熱電層とが交互に配置される。

【0030】

40

第一と第二の熱電層の間に、第一および第二の熱電材料を含む中間層が生成される。

【0031】

従って、本発明に基づく熱電構造体は、少なくとも二つの異なった熱電材料の周期的な層構造を有する。例えば隣接する(第二の)層に第一の熱電材料を付着させ、逆に、隣接する(第一の)層に第二の材料を付着させることにより、熱電的に活性な層間に生成される中間層(遷移層)を生成する。例えば、上述のような方法によって、熱電構造体の生産ができる。

【0032】

中間層の厚さは、先に述べたとおり、例えば3nm以上または5nm以上である。第一および第二の熱電材料の濃度は、中間層の中で、厚み方向で変化する。特に第一と第二の熱電

50

層の間の位置であって、第一および第二の熱電材料の濃度が対応する第一および第二の熱電層の濃度の1/4に下がった位置が、中間層の境界（これによりその厚さが定義される）とみなされる。

【0033】

本発明の一変形例において、第一および/または第二熱電材料は、周期律表の第5の主族内の少なくとも一つの元素と周期律表の第6の主族内の少なくとも一つの元素との化合物である。例えば、第一の熱電材料はテルル化ビスマスまたはセレン化ビスマスで、第二の熱電材料がテルル化アンチモンまたはセレン化アンチモンである。勿論、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3 / (\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3$ 、または $\text{Sb}_2\text{Te}_3 / (\text{Bi}, \text{Sb})_2 \text{Te}_3$ のよ

10

【0034】

更に、中間層を“第一および第二の熱電材料を含む”とする記述には、勿論、中間層において、第一および第二の熱電材料を（例えば3または4種）混合して化合物とすることも含む。例えば、テルル化ビスマスおよびテルル化アンチモンで熱電層を形成し、中間層をテルル化ビスマス-アンチモンで形成することができる。

【0035】

本発明の他の変形例において、第一および/または第二の材料が、周期律表の第4の主族の内の少なくとも一つの元素と、周期律表の第6の主族内の少なくとも一つの元素との化合物、例えばテルル化鉛またはセレン化鉛である。

【0036】

更に他の実施形態では、第一の材料がシリコン（Si）で第二の材料がゲルマニウム（Ge）である。

20

【図面の簡単な説明】

【0037】

【図1A】層構造の製造工程の一例を示す図である。

【図1B】層構造の製造工程の一例を示す図である。

【図1C】層構造の製造工程の一例を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0038】

本発明について、図を参照しながら、以下に実施形態に基づいて、詳しく説明する：

30

図1Aは基材1を示し、その上に複数の初期層2から4が周期的に配置される。その初期層は熱電の規則格子構造の生成に役立つ。特に、第一初期層2とこれに隣接する第二初期層3があり、これは第一初期層材料から成る第一の熱電層の生成に使われる。示された例では、第一初期層2はテルルで、第二初期層3はアンチモンで生成される。勿論、例えば、テルルの代わりにセレンというように、これらの初期層に、他の材料を使用することも可能である。

【0039】

第一初期層2の幾つかは、同時に、それらが、隣接する初期層3と反対側の側面で、追加の（第二の）初期層4と接するように、つまり、初期層3と初期層4の間に初期層2が存在するように配置され、第二の熱電層の生成に寄与する。この例では、初期層4はビスマスにより構成される。

40

【0040】

図1Aに示す層構造を、例えば、蒸着またはスパッタリングで製造後、この層構造を一回、または複数回の焼き戻し工程にかける。初期層の間の境界面を出発点として、第一初期層2の材料（元素）と第二初期層3または4の材料との化合物 $20, 30$ が生成される。化合物の生成は、隣接する初期層の境界面から初期層の中へ入り込み、初期層の材料（元素）は、既に生成済みの化合物を通して拡散される。これは、初期層の基本材料が反応し、第一および第二の熱電層が生成されるまで続く。この過程は図1Bに示す。示された例では、第一の熱電層はテルル化アンチモンで、第二の熱電層はテルル化ビスマスで生成される。

50

【 0 0 4 1 】

第二初期層 3 および 4 の層厚さと第一初期層 2 の厚さの比、すなわちテルル層 2 の厚さに対するアンチモン層またはビスマス層 3, 4 の厚さの比で、生成される第一および第二の熱電材料層の化学量が定まる。この例では、層の厚さは、第一の熱電層が Sb_2Te_3 で、第二の熱電層が Bi_2Te_3 で構成されるように選択される。

【 0 0 4 2 】

反応の終了、すなわち焼き戻しの終了後、層構造ができ、第一の熱電材料 2 0 (Sb_2Te_3) から成る複数の第一の熱電層と第二の熱電材料 3 0 (Bi_2Te_3) から成る複数の第二の熱電層とができ、これらが交互に配置される。図 1 C 参照。焼き戻し工程 (図 1 B) において、第二初期層 3, 4 (アンチモンおよびビスマス) の成分が逆方向に拡散して、材料 2 0、3 0 からそれぞれ成る第一と第二の熱電層の間に、 $(Bi, Sb)_2Te_3$ 、すなわち Sb_2Te_3 と Bi_2Te_3 の両方を含む、中間層 5 0 が生成される。

10

【 0 0 4 3 】

こうして、この実施形態では、焼き戻しにより第一と第二の熱電層のみでなく、同時に中間層も生成される。

【 0 0 4 4 】

したがって、図 1 C に示す層構造は第一と第二の熱電層の間に、急激な層偏移を生ずることなく、むしろ、それぞれに (緩やかな) 遷移領域を生じ、その中では、第一の熱電層から隣接する第二の熱電層に向かい材料 2 0 の割合が、また第二の熱電層から隣接する第一の熱電層に向かい材料 3 0 の割合が、それぞれ漸減する。

20

【 0 0 4 5 】

とりわけ、第一と第二の熱電層の間に中間層を生成する方法において、他の初期層、例えばテルル層の代わりにセレン層を使用して中間層を生成することもできる。

【 符号の説明 】

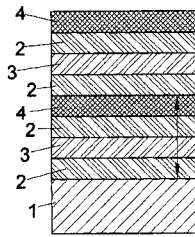
【 0 0 4 6 】

- 1 基材
- 2 第一初期層
- 3、4 第二初期層
- 2 0 第一の材料
- 3 0 第二の材料
- 5 0 中間層

30

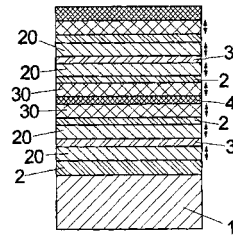
【図 1 A】

FIG 1A



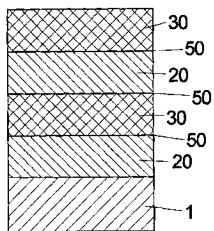
【図 1 B】

FIG 1B



【図 1 C】

FIG 1C



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/064433

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L35/26 H01L35/34
ADD.

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)

H01L

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

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

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|----------------------------------|
| X | US 6 060 657 A (HARMAN THEODORE C [US]) 9 May 2000 (2000-05-09) abstract; figures 1,2,6 column 2, line 60 - column 4, line 57 column 5, line 34 - column 6, line 7 ----- | 1,2, 9-17, 22-24, 30,31 |
| X | US 2007/222034 A1 (PARK YEONJOON [US] ET AL) 27 September 2007 (2007-09-27) | 1,2, 9-13, 22-24, 30,31 |
| A | abstract; figure 4D paragraphs [0013] - [0015] paragraphs [0031] - [0036] ----- -/- | 14,21, 28,29 |

☒ 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 document 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

17 June 2011

Date of mailing of the international search report

28/06/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deconinck, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/064433

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|------------------------------------|
| X A | US 2007/028956 A1 (VENKATASUBRAMANIAN RAMA [US] ET AL) 8 February 2007 (2007-02-08) abstract; figure 12 paragraphs [0009] - [0011] paragraph [0014] paragraph [0024] paragraph [0076] paragraphs [0079] - [0084] ----- | 1,2,6-13 14,18, 22,25-27 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/064433

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|----|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 6060657 | A | 09-05-2000 | NONE | |
| US 2007222034 | A1 | 27-09-2007 | WO 2007109403 A2 | 27-09-2007 |
| US 2007028956 | A1 | 08-02-2007 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/064433

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. H01L35/26 H01L35/34
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|----------------------------------|
| X | US 6 060 657 A (HARMAN THEODORE C [US]) 9. Mai 2000 (2000-05-09) Zusammenfassung; Abbildungen 1,2,6 Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 4, Zeile 57 Spalte 5, Zeile 34 - Spalte 6, Zeile 7 ----- | 1,2, 9-17, 22-24, 30,31 |
| X | US 2007/222034 A1 (PARK YEONJOON [US] ET AL) 27. September 2007 (2007-09-27) | 1,2, 9-13, 22-24, 30,31 |
| A | Zusammenfassung; Abbildung 4D Absätze [0013] - [0015] Absätze [0031] - [0036] ----- -/- | 14,21, 28,29 |

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

17. Juni 2011

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deconinck, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/064433

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|------------------------------------|
| X A | US 2007/028956 A1 (VENKATASUBRAMANIAN RAMA [US] ET AL) 8. Februar 2007 (2007-02-08) Zusammenfassung; Abbildung 12 Absätze [0009] - [0011] Absatz [0014] Absatz [0024] Absatz [0076] Absätze [0079] - [0084] ----- | 1,2,6-13 14,18, 22,25-27 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/064433

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 6060657 | A | 09-05-2000 | KEINE |
| US 2007222034 | A1 | 27-09-2007 | WO 2007109403 A2 27-09-2007 |
| US 2007028956 | A1 | 08-02-2007 | KEINE |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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

(74)代理人 100154771

弁理士 中田 健一

(74)代理人 100155963

弁理士 金子 大輔

(72)発明者 ヌルヌス・ヨアヒム

ドイツ国, 7 9 3 9 5 ノイエンブルク, イム クレーゲルトレ 7

(72)発明者 ベトナー・ハラルト

ドイツ国, 7 9 1 0 8 フライブルク, ザイラーヴェーク 5

(72)発明者 シューベルト・アクセル

ドイツ国, 8 1 5 4 3 ミュンヘン, ゾマー스트ラーセ 2 5