

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5703585号
(P5703585)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 35/26 (2006.01)	HO 1 L 35/26
HO 1 L 35/22 (2006.01)	HO 1 L 35/22
HO 1 L 35/32 (2006.01)	HO 1 L 35/32 A
HO 2 N 11/00 (2006.01)	HO 2 N 11/00 A
HO 1 L 23/38 (2006.01)	HO 1 L 23/38

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2010-92503 (P2010-92503)	(73) 特許権者	000005223 富士通株式会社
(22) 出願日	平成22年4月13日(2010.4.13)		神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号
(65) 公開番号	特開2011-222873 (P2011-222873A)	(74) 代理人	100090273 弁理士 園分 孝悦
(43) 公開日	平成23年11月4日(2011.11.4)	(72) 発明者	岩井 大介 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番 1号 富士通株式会社内
審査請求日	平成25年2月6日(2013.2.6)	審査官	羽鳥 友哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属層とn型半導体又はp型半導体である半導体層とが交互に積層された周期構造体と

前記周期構造体の上方及び下方に形成された一対の電極層と

を含み、

前記半導体層がn型半導体である場合には、前記金属層はAu及びNiから選ばれた1種を有すると共に、前記半導体層はn型ZnO、n型InGaZnO、n型MgZnO及びn型InZnOから選ばれた1種を有し、

前記半導体層がp型半導体である場合には、前記金属層はAu及びNiから選ばれた1種を有すると共に、前記半導体層はp型ZnO及びp型MgZnOから選ばれた1種を有し、

前記周期構造体は、前記一対の電極層のうち的一方との間に、前記周期構造体の前記金属層と接触しており、前記金属層と同じ材料で前記金属層よりも厚い基板を有することを特徴とする熱電変換素子。

【請求項2】

前記周期構造体は、前記電極層間で並列する、前記金属層と前記半導体層とが交互に積層された複数の柱状体からなることを特徴とする請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項3】

前記周期構造体では、前記金属層と前記半導体層とがオーミック接触することを特徴と

10

20

する請求項 1 又は 2 に記載の熱電変換素子。

【請求項 4】

金属層と n 型半導体又は p 型半導体である半導体層とを交互に積層して周期構造体を形成する工程と、

前記周期構造体の上方及び下方に一对の電極層を形成する工程とを含み、

前記半導体層を n 型半導体で形成する場合には、前記金属層を Au 及び Ni から選ばれた 1 種を有する材料で形成すると共に、前記半導体層を n 型 ZnO、n 型 InGaZnO、n 型 MgZnO 及び n 型 InZnO から選ばれた 1 種を有する材料で形成し、

前記半導体層を p 型半導体で形成する場合には、前記金属層を Au 及び Ni から選ばれた 1 種を有する材料で形成すると共に、前記半導体層を p 型 ZnO 及び p 型 MgZnO から選ばれた 1 種を有する材料で形成し、

前記周期構造体は、前記一对の電極層のうち的一方との間に、前記周期構造体の前記金属層と接触しており、前記金属層と同じ材料で前記金属層よりも厚い基板を有することを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項 5】

少なくとも一方の前記電極層を形成した後に、前記周期構造体を、前記金属層と前記半導体層とが交互に積層された複数の柱状体が並列するように加工する工程を更に含むことを特徴とする請求項 4 に記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項 6】

熱発生源となる電子部品と、前記電子部品から発生した熱を電気に変換する、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子と

を含むことを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱発生源から発生した熱を電気に変換する熱電変換素子及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ゼーベック効果を利用し、熱発生源から発生した熱を電気に変換する熱電変換素子は、廃熱利用の観点から環境問題に配慮した省エネルギー技術として注目されている。既に発電所における熱電変換素子、或いは腕時計用の熱電変換素子等は実用化されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2008 - 98197 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、熱電変換素子は、中出力域である mW から kW クラスでは実用化は少ない。その原因は、熱電変換素子の変換効率が低いことにある。熱電物質の特性指標(変換効率の指標)として使用される性能指数 ZT は、以下のように表される。

$$ZT = \frac{S^2 T}{\alpha \kappa}, \quad Z = \frac{m^* \mu}{\alpha \kappa}$$

T : 温度、S : ゼーベック係数、 α : 電気伝導率、 κ : 熱伝導率、 m^* : 有効質量、 μ : 移動度

【0005】

性能指数 ZT を大きくするためには、熱電変換素子の電気伝導率を大きく、熱伝導率を小さくすればよいが、従来の材料では通常、両者は比例関係にある。また通常、有効質量

10

20

30

40

50

m^* と移動度 μ も反比例の関係にある。即ち、従来の単一材料を用いた熱電変換素子では、性能指数 ZT を大きくすることは極めて困難であり、結果として、変換効率の高い熱電変換素子は未だ実現されていない現況にある。

【0006】

本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、比較的簡素な構成で、変換効率の極めて高い熱電変換素子及びその製造方法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】

【0007】

熱電変換素子の一態様は、金属層とn型半導体又はp型半導体である半導体層とが交互に積層された周期構造体と、前記周期構造体の上方及び下方に形成された一对の電極層とを含み、前記半導体層がn型半導体である場合には、前記金属層はAu及びNiから選ばれた1種を有すると共に、前記半導体層はn型ZnO、n型InGaZnO、n型MgZnO及びn型InZnOから選ばれた1種を有し、前記半導体層がp型半導体である場合には、前記金属層はAu及びNiから選ばれた1種を有すると共に、前記半導体層はp型ZnO及びp型MgZnOから選ばれた1種を有し、前記周期構造体は、前記一对の電極層のうち的一方との間に、前記周期構造体の前記金属層と接触しており、前記金属層と同じ材料で前記金属層よりも厚い基板を有する。

10

【0008】

熱電変換素子の製造方法の一態様は、金属層とn型半導体又はp型半導体である半導体層とを交互に積層して周期構造体を形成する工程と、前記周期構造体の上方及び下方に一对の電極層を形成する工程とを含み、前記半導体層をn型半導体で形成する場合には、前記金属層をAu及びNiから選ばれた1種を有する材料で形成すると共に、前記半導体層をn型ZnO、n型InGaZnO、n型MgZnO及びn型InZnOから選ばれた1種を有する材料で形成し、前記半導体層をp型半導体で形成する場合には、前記金属層をAu及びNiから選ばれた1種を有する材料で形成すると共に、前記半導体層をp型ZnO及びp型MgZnOから選ばれた1種を有する材料で形成し、前記周期構造体は、前記一对の電極層のうち的一方との間に、前記周期構造体の前記金属層と接触しており、前記金属層と同じ材料で前記金属層よりも厚い基板を有する。

20

【発明の効果】

【0009】

上記の各態様によれば、比較的簡素な構成で、変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】第1の実施形態による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略断面図である。

【図2】第1の実施形態による熱電変換素子及び発熱源を示す概略断面図である。

【図3】第1の実施形態の変形例による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略図である。

【図4】第2の実施形態による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略断面図である。

40

【図5】第2の実施形態による熱電変換素子及び発熱源を示す概略断面図である。

【図6】第2の実施形態の変形例による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略図である。

【図7】第3の実施形態による熱電変換素子及び発熱源を示す概略断面図である。

【図8】第3の実施形態の変形例による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略斜視図である。

【図9】第4の実施形態による熱電変換素子の概略構成を示す断面図である。

【図10】第4の実施形態による熱電変換素子の他の例の概略構成を示す断面図である。

【図11】第4の実施形態による熱電変換素子の他の例の概略構成を示す断面図である。

50

【図12】第4の実施形態による熱電変換素子の他の例の概略構成を示す断面図である。

【図13】第4の実施形態による熱電変換素子の他の例の概略構成を示す断面図である。

【図14】第4の実施形態による熱電変換素子の他の例の概略構成を示す断面図である。

【図15】第4の実施形態の変形例による熱電変換素子の概略構成を示す断面図である。

【図16】第5の実施形態による電子機器の概略構成を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、諸実施形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

【0012】

(第1の実施形態)

本実施形態では、1つの周期構造体を有する熱電変換素子の構成について、その製造方法と共に開示する。以下の製造方法は、本実施形態による熱電変換素子を得るための一例である。

図1は、第1の実施形態による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略断面図である。図2は、第1の実施形態による熱電変換素子及び発熱源を示す概略断面図である。

【0013】

熱電変換素子を製造するには、先ず、図1(a)に示すように、基板1を用意する。

基板1は、後述の周期構造体を形成するための基板として用いられるとともに、熱電変換素子の一对の電極のうち的一方としても機能する。基板1の材料としては、周期構造体を構成する半導体層との間でオーミック接触が得られる性質を有する金属、例えばAl又はCuが用いられる。ここでは、基板1は、例えばAlからなり厚みが100 μ m程度のものとする。

【0014】

続いて、図1(b)に示すように、基板1の表面上に周期構造体2を形成する。

詳細には、例えばスパッタ法により、半導体層2aと金属層2bとを交互にそれぞれ複数積層する。最下層は半導体層2aであり、基板1との間でオーミック接触が得られる。

半導体層2aは、比較的容易に形成できる金属とオーミック接触が得られる性質を有するn型半導体、例えばn型不純物をドープしたn-ZnO, n-InGaZnO, n-MgZnO, n-InZnO等から選ばれた1種を含む。ここでは、n-ZnOにより半導体層2aを例えば膜厚10nm~1 μ m程度に形成する。ドープするn型不純物としては、例えばGa, Al, In等が考えられるが、通常スパッタ法等により形成されたZnOは酸素欠陥に関連したn型になっている場合があり、その際は、意図的なn型不純物ドープは不要である。

【0015】

半導体層2aのn型不純物の含有濃度は、例えば $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度、ここでは $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 程度とされる。含有濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ よりも小さいと、金属層2bとの間でコンタクト抵抗を十分に低減することができない。含有濃度の上限は、特に規定されるものではない。しかしながら、含有濃度が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ よりも大きいと、半導体層2aのエネルギー準位が殆ど縮退し、金属的な振る舞いをする可能性が否定できない。そのためここでは、含有濃度の上限を $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度としている。半導体層2aのn型不純物の含有濃度を $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度とすることにより、金属層2bとの間のコンタクト抵抗が十分に低減する。

半導体層2aにn-InGaZnO、n-MgZnO、或いはn-InZnOを用いた場合にも同様に、半導体層2aのn型不純物の含有濃度は、例えば $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度とされる。

【0016】

金属層2bは、n-ZnOとオーミック接触が得られる性質を有する金属、例えばAl, Au, Ni等から選ばれた1種を含む。ここでは、Alにより金属層2bを例えば膜厚10nm~1 μ m程度に形成する。

半導体層2a及び金属層2bの層数は特に限定されるものではないが、図1(c)に示

10

20

30

40

50

す基板 1, 3 の間に熱起電力を発生させるために必要な温度差を確保できるように設定する必要がある。即ち、応用範囲により層数（基板 1, 3 の距離）は個別に設定される。図 1 (b) には、半導体層 2 a 及び金属層 2 b をそれぞれ 20 層ずつ形成した場合を例示する。

以上により、半導体層 2 a 及び金属層 2 b が交互にそれぞれ複数積層されてなる熱電変換部である超格子構造の周期構造体 2 が形成される。

【 0 0 1 7 】

続いて、図 1 (c) に示すように、周期構造体 2 上に基板 3 を形成する。

詳細には、例えば基板 1 と同様に、A 1 からなる厚み 100 μm 程度の基板 3 を用意し、周期構造体 2 上、即ち周期構造体 2 の最上層の金属層 2 b 上に、基板 3 を形成する。基板 3 は、熱電変換素子の一对の電極のうちの方としても機能する。

基板 1, 3 の所定部位に、熱電変換された電気の取り出し部となる、例えば A 1 からなる突起状の電極接続部を形成する。

以上により、本実施形態による熱電変換素子を形成する。

【 0 0 1 8 】

本実施形態による熱電変換素子では、図 2 に示すように、基板 1 が正の低温側電極、基板 3 が負の高温側電極となり、基板 3 上に発熱源 4 が当接する。基板 3 と基板 1 との間で垂直方向に温度勾配が形成される。キャリアである電子は、負極である基板 3 から、正極である基板 1 へ向かって、周期構造体 2 内を拡散する。ここで、発熱源 4 は非導電性のものとする。発熱源が導電性であり、電気的な絶縁が必要な場合には、基板 3 上に絶縁板を設け、当該絶縁板上に発熱源が当接するようにする。

【 0 0 1 9 】

熱電変換素子においては、電気伝導が大きいほど、また熱伝導が小さいほど、性能指数 Z T が増加し、熱電変換効率が高くなる。

本実施形態では、周期構造体 2 を構成する半導体層 2 a と金属層 2 b との界面には、上記のようにオーミック接触が形成されており、当該界面にはショットキ障壁が存在しない。そのためキャリアである電子は、当該界面でブロッキングされることなく周期構造体 2 内を拡散する。これにより、大きな電気伝導が得られる。

本実施形態では、半導体層 2 a 及び金属層 2 b が複数積層されて周期構造体 2 が構成されるため、半導体層 2 a と金属層 2 b との界面が多数存在する。フォノンが当該各界面で散乱されることから、電極間に配される熱電変換部内で界面が多いほど熱散乱が発生し易い。従って、周期構造体 2 における多数の界面の存在により、発熱源 4 から伝達する熱は周期構造体 2 で大きく散乱する。これにより、熱伝導率が低下する。

このように本実施形態による熱電変換素子では、大きな電気伝導が得られるも熱伝導率が小さく、極めて高い熱電変換効率を実現する。

【 0 0 2 0 】

以上説明したように、本実施形態によれば、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

【 0 0 2 1 】

(変形例)

本例では、第 1 の実施形態と同様に周期構造体 2 を有する熱電変換素子の構成について、その製造方法と共に開示するが、電極とは別体に基板を用いる点で第 1 の実施形態と相違する。

図 3 は、第 1 の実施形態の変形例による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略図であり、(a) , (b) が断面図、(c) が斜視図である。

【 0 0 2 2 】

先ず、図 3 (a) に示すように、基板 1 1 を用意する。

基板 1 1 は、周期構造体 2 を形成するための基板として用いられる。その材料としては、例えば A 1 又は C u が用いられる。ここでは、基板 1 1 は、例えば A 1 からなり厚みが 100 μm 程度のものとする。

10

20

30

40

50

【0023】

続いて、図3(b)に示すように、基板11の表面上に周期構造体2を形成する。

詳細には、例えばスパッタ法により、半導体層2bと金属層2aとを交互にそれぞれ複数積層する。第1の実施形態と同様に、半導体層2aは、比較的容易に形成できる金属とオーミック接触が得られる性質を有するn型半導体、例えばn型不純物をドーブしたn-ZnO、n-InGaZnO、n-MgZnO、n-InZnO等から選ばれた1種を含む。ここでは、n-ZnOにより半導体層2aを例えば膜厚10nm~1μm程度に形成する。ドーブするn型不純物としては、例えばGa、Al、In等が考えられるが、通常スパッタ法等により形成されたZnOは酸素欠陥に関連したn型になっている場合があり、その際には、意図的なn型不純物ドーブは不要である。金属層2bはAlで膜厚10nm~1μm程度に形成する。周期構造体2の最下層は金属層2bであり、基板11と同じ材料であるため、コンタクト抵抗の問題はない。図3(b)には、図1とは異なり、金属層2bを4層、半導体層2aを3層形成した場合を例示する。

以上により、金属層2b及び半導体層2aが交互にそれぞれ複数積層されてなる熱電変換部である超格子構造の周期構造体2が形成される。

【0024】

続いて、図3(c)に示すように、一对の電極12, 13を形成する。

詳細には、周期構造体2上、即ち周期構造体2の最上層の金属層2b上に、例えば蒸着法により電極用金属を堆積する。電極用金属としては、Ti/Au、AuGe/Au等、ここではTi/Auを用い、例えば膜厚100nm/500nm程度に堆積する。これにより、電極12が形成される。

同様に、基板11の裏面上に、例えば蒸着法により電極用金属、ここではTi/Auを、例えば膜厚100nm/500nm程度に堆積する。これにより、電極13が形成される。

電極12, 13の所定部位に、熱電変換された電気の取り出し部となる電極接続部を形成する。

以上により、本実施形態による熱電変換素子を形成する。

【0025】

以上説明したように、本例によれば、第1の実施形態と同様に、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

【0026】

(第2の実施形態)

本実施形態では、第1の実施形態と同様に1つの周期構造体を有する熱電変換素子の構成について、その製造方法と共に開示するが、周期構造体の半導体層がp型半導体である点で第1の実施形態と相違する。

図4は、第2の実施形態による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略断面図である。図5は、第2の実施形態による熱電変換素子及び発熱源を示す概略断面図である。

【0027】

まず、図4(a)に示すように、第1の実施形態の図1(a)と同様に、一对の電極のうち的一方としても機能する、例えばNiからなる基板1を用意する。

【0028】

続いて、図4(b)に示すように、基板1の表面上に周期構造体21を形成する。

詳細には、例えばスパッタ法により、半導体層21aと金属層21bとを交互にそれぞれ複数積層する。最下層は半導体層21aであり、基板1との間でオーミック接触が得られる。

半導体層21aは、比較的容易に形成できる金属とオーミック接触が得られる性質を有するp型半導体、例えばp型不純物をドーブしたp-ZnO、p-MgZnO等から選ばれた1種を含む。ここでは、p-ZnOにより半導体層21aを例えば膜厚10nm~1μm程度に形成する。ドーブするp型不純物としては、N、P等があり、ここでは例えば

10

20

30

40

50

Pが用いられる。

【0029】

半導体層21aのp型不純物の含有濃度は、第1の実施形態における半導体層2aと同様に、例えば $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度、ここでは $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度とされる。

半導体層21aにp-MgZnOを用いた場合にも同様に、半導体層21aのp型不純物の含有濃度は、例えば $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3 \sim 1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 程度とされる。

【0030】

金属層21bは、p-InGaZnOとオーミック接触が得られる性質を有する金属、例えばAu, Ni等から選ばれた1種を含む。ここでは、Niにより金属層21bを例えば膜厚10nm~1μm程度に形成する。

半導体層21a及び金属層21bの層数は特に限定されるものではないが、図4(c)に示す基板1, 3の間に熱起電力を発生させるために必要な温度差を確保できるように設定する必要がある。即ち、応用範囲により層数(基板1, 3の距離)は個別に設定される。図4(b)には、半導体層21a及び金属層21bをそれぞれ20層ずつ形成した場合を例示する。

以上により、半導体層21a及び金属層21bが交互にそれぞれ複数積層されてなる熱電変換部である超格子構造の周期構造体21が形成される。

【0031】

続いて、図4(c)に示すように、第1の実施形態の図1(c)と同様に、周期構造体21上、即ち周期構造体21の最上層の金属層21b上に、例えばAlからなる基板3を貼付する。

基板1, 3の所定部位に、熱電変換された電気の取り出し部となる、例えばAlからなる突起状の電極接続部を形成する。

以上により、本実施形態による熱電変換素子を形成する。

【0032】

本実施形態による熱電変換素子では、図5に示すように、基板1が負の低温側電極、基板3が正の高温側電極となり、基板3上に発熱源4が配される。キャリアである正孔(ホール)は、正極である基板3から、負極である基板1へ向かって、周期構造体21内を拡散する。ここで、発熱源4は非導電性のものとする。発熱源が導電性であり、電氣的な絶縁が必要な場合には、基板3上に絶縁板を設け、当該絶縁板上に発熱源が当接するようにする。

【0033】

熱電変換素子においては、電気伝導が大きいほど、また熱伝導が小さいほど、性能指数ZTが増加し、熱電変換効率が高くなる。

本実施形態では、周期構造体21を構成する半導体層21aと金属層21bとの界面には、上記のようにオーミック接触が形成されており、当該界面にはショットキ障壁が存在しない。そのためキャリアであるホールは、当該界面でブロッキングされることなく周期構造体21内を拡散する。これにより、大きな電気伝導が得られる。

本実施形態では、半導体層21a及び金属層21bが複数積層されて周期構造体21が構成されるため、半導体層21aと金属層21bとの界面が多数存在する。フォノンは当該各界面で散乱されることから、電極間に配される熱電変換部内で界面が多いほど熱散乱が発生し易い。従って、周期構造体21における多数の界面の存在により、発熱源4から伝達する熱は周期構造体21で大きく散乱する。これにより、熱伝導率が低下する。

このように本実施形態による熱電変換素子では、大きな電気伝導が得られるも熱伝導率が小さく、極めて高い熱電変換効率が実現する。

【0034】

以上説明したように、本実施形態によれば、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

【0035】

10

20

30

40

50

(変形例)

本例では、第2の実施形態と同様に1つの周期構造体を有する熱電変換素子の構成について、その製造方法と共に開示するが、電極とは別体に基板を用いる点で第2の実施形態と相違する。

図6は、第2の実施形態の変形例による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略図であり、(a)、(b)が断面図、(c)が斜視図である。

【0036】

先ず、図6(a)に示すように、第1の実施形態の図3(a)と同様に、周期構造体21を形成するための、例えばNiからなる基板11を用意する。

【0037】

続いて、図6(b)に示すように、基板11の表面上に周期構造体21を形成する。

詳細には、例えばスパッタ法により、金属層21bと半導体層21aとを交互にそれぞれ複数積層する。第1の実施形態と同様に、半導体層21aを、例えばp型不純物であるPを含有濃度 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 程度にドーピングしたp-ZnOで膜厚10nm~1 μm 程度に形成し、金属層21bをNiで膜厚10nm~1 μm 程度に形成する。周期構造体21の最下層は金属層21bであり、基板11と同じ材料であるため、コンタクト抵抗の問題はない。図6(b)には、金属層21bを4層、半導体層21aを3層形成した場合を例示する。

以上により、金属層21b及び半導体層21aが交互にそれぞれ複数積層されてなる熱電変換部である超格子構造の周期構造体21が形成される。

【0038】

続いて、図6(c)に示すように、第1の実施形態の図3(c)と同様に、周期構造体21上、即ち周期構造体21の最上層の金属層21b上に、例えばTi/Auからなる電極12を形成する。同様に、基板11の裏面上に、例えばTi/Auからなる電極13を形成する。

電極12、13の所定部位に、熱電変換された電気の取り出し部となる電極接続部を形成する。

以上により、本実施形態による熱電変換素子を形成する。

【0039】

以上説明したように、本実施形態によれば、第1の実施形態と同様に、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

【0040】

(第3の実施形態)

本実施形態では、第1の実施形態における周期構造体を複数の柱状体に加工し、これらの柱状体が並列する熱電変換素子の構成について、その製造方法と共に開示する。

図7は、第3の実施形態による熱電変換素子及び発熱源を示す概略断面図である。

【0041】

熱電変換素子を製造するには、先ず、第1の実施形態の図1(a)、(b)と同様に、Alからなる基板1上に、n型の半導体層2aと金属層2bとを交互にそれぞれ複数積層する。

【0042】

続いて、n型の半導体層2a及び金属層2bの積層体を、リソグラフィー及びArガスを用いたイオンミリング等により縦方向に複数片に分断するように加工する。ここでは、当該積層体を複数の所期の柱状体(その高さが横断面の矩形の一辺よりも大きい形状)に加工する。所期の柱状体としては、後述するように、当該積層体を縦方向に格子状に加工し、基板1上で行列状に並んで林立する形状、或いは当該積層体を縦方向に短冊状に加工し、基板1上で壁状に並列する形状等が考えられる。ここでは、前者の形状とする。以上により、半導体層2a及び金属層2bが交互にそれぞれ複数積層されてなる柱状体であり、それぞれ基板1上で行列状に並んで林立するワイヤ状周期構造体2Aが形成される。ワイ

10

20

30

40

50

ヤ状周期構造体 2 A の横断面の矩形の一辺の長さは例えば $1 \mu\text{m}$ 以下であり、横断面積は例えば $1 \mu\text{m}^2$ 以下とされる。これら複数のワイヤ状周期構造体 2 A から、本実施形態の周期構造体が構成される。

【 0 0 4 3 】

続いて、第 1 の実施形態の図 1 (c) と同様に、複数のワイヤ状周期構造体 2 A 上に、Al からなる基板 3 を貼付する。

以上により、本実施形態による熱電変換素子を形成する。

【 0 0 4 4 】

本実施形態による熱電変換素子では、図 7 に示すように、基板 1 が正の低温側電極、基板 3 が負の高温側電極となり、基板 3 上に発熱源 4 が当接する。キャリアである電子は、負極である基板 3 から、正極である基板 1 へ向かって、各ワイヤ状周期構造体 2 A 内を拡散する。ここで、発熱源 4 は非導電性のものとする。発熱源が導電性である場合には、基板 3 上に絶縁板を設け、当該絶縁板上に発熱源が当接するようにする。

【 0 0 4 5 】

本実施形態の熱電変換素子では、第 1 の実施形態と同様に、導体層 2 a 及び金属層 2 b が複数積層されて各ワイヤ状周期構造体 2 A が構成されるため、半導体層 2 a と金属層 2 b との界面が多数存在する。そのため、各ワイヤ状周期構造体 2 A における多数の当該界面の存在により、発熱源 4 から伝達する熱は各ワイヤ状周期構造体 2 A で大きく散乱する。これにより、熱伝導率が低下する。

更に本実施形態の熱電変換素子では、言わば第 1 の実施形態の周期構造体 2 が多数のワイヤ状周期構造体 2 A に加工されているため、複数のワイヤ状周期構造体 2 A の全体では表面積が大きくなる。即ち、各ワイヤ状周期構造体 2 A では、半導体層 2 a と金属層 2 b との界面に加えて、当該表面により、発熱源 4 から伝達する熱が大きく散乱する。

このように本実施形態による熱電変換素子では、大きな電気伝導が得られるも熱伝導率が小さく、更に高い熱電変換効率を実現する。

【 0 0 4 6 】

以上説明したように、本実施形態によれば、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

【 0 0 4 7 】

(変形例)

本例では、第 3 の実施形態と同様に複数のワイヤ状周期構造体 2 A を有する熱電変換素子の構成について、その製造方法と共に開示するが、電極とは別体に基板を用いる点で第 1 の実施形態と相違する。

図 8 は、第 3 の実施形態の変形例による熱電変換素子の製造方法を工程順に示す概略斜視図である。

【 0 0 4 8 】

先ず、第 1 の実施形態の図 3 (a) , (b) と同様に、Al 又は Cu からなる基板 1 1 上に、金属層 2 b と半導体層 2 a とを交互にそれぞれ複数積層する。ここでは、図 7 とは異なり、金属層 2 b を 4 層、半導体層 2 a を 3 層形成した場合を例示する。

【 0 0 4 9 】

続いて、第 1 の実施形態の図 3 (c) と同様に、一对の電極 1 2 , 1 3 を形成する。

詳細には、周期構造体 2 の最上層の金属層 2 b 上に電極 1 2 を、基板 1 1 の裏面上に電極 1 3 をそれぞれ形成する。

【 0 0 5 0 】

続いて、図 8 (a) に示すように、半導体層 2 a 及び金属層 2 b と電極 1 2 の積層体を縦方向に複数片に分断し、複数のワイヤ状周期構造体 2 A を形成する。

詳細には、半導体層 2 a 及び金属層 2 b と電極 1 2 の積層体を、リソグラフィ及び Ar ガスを用いたイオンミリング等により縦方向に格子状に加工する。これにより、最上面に電極 1 2 A を有し、基板 1 1 上で行列状に並んで林立する複数の柱状のワイヤ状周期構造体 2 A が形成される。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

ここで、複数のワイヤ状周期構造体 2 A を形成する代わりに、図 8 (b) に示すように、複数の短冊状周期構造体 2 B を形成するようにしても良い。

この場合、半導体層 2 a 及び金属層 2 b と電極 1 2 の積層体を、リソグラフィー及び Ar ガスを用いたイオンミリング等により縦方向に短冊状に加工する。これにより、最上面に電極 1 2 B を有し、基板 1 1 上で並列する複数の壁状の短冊状周期構造体 2 B が形成される。

【 0 0 5 2 】

電極 1 2 , 1 3 の所定部位に、熱電変換された電気の取り出し部となる電極接続部を形成する。

以上により、本実施形態による熱電変換素子を形成する。

【 0 0 5 3 】

以上説明したように、本例によれば、第 1 の実施形態と同様に、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。

【 0 0 5 4 】

なお、第 2 の実施形態における周期構造体を本実施形態と同様に複数の柱状体に加工し、これらの柱状体が並列する熱電変換素子を形成しても良い。この場合、各柱状体は、p 型の半導体層 2 1 a と金属層 2 1 b とが交互にそれぞれ複数積層されて形成される。

【 0 0 5 5 】

(第 4 の実施形態)

本実施形態では、第 1 及び第 2 の実施形態による周期構造体 2 , 2 1 を共に用いた熱電変換素子を開示する。

図 9 は、第 4 の実施形態による熱電変換素子の概略構成を示す断面図である。

【 0 0 5 6 】

この熱電変換素子は、表面を対向して配置される一对の基板 3 1 , 3 2 間に、電極接続された周期構造体 2 , 2 1 が交互に並列して配されて構成される。

基板 3 1 , 3 2 は、絶縁材料、ここではポリイミドを材料として形成されている。

本実施形態では、基板 3 2 が設けられているため、発熱源が導電性のものでも、熱電変換素子に影響を及ぼすことはない。発熱源としては、導電性のものでも、非導電性のものでも良いが、主に導電性のものを考えている。

また、本実施形態では、熱電変換素子の下面で接する所定部材の部分が導電性のものでも、熱電変換素子に影響を及ぼすことはない。当該所定部材の部分は、導電性のものでも、非導電性のものでも良いが、主に導電性のものを考えている。

【 0 0 5 7 】

基板 3 1 , 3 2 には、電極 3 3 が複数、並列して配置されている。図 9 における左端及び右端の電極 3 3 上には、例えば A 1 からなる突起状の電極接続部 3 3 a , 3 3 b が形成される。

電極 3 3 は、特に限定されるものではないが、例えば A 1 又は C u が用いられる。ここでは、電極 3 3 は、例えば A 1 からなり厚みは 1 μ m 程度のものとする。

【 0 0 5 8 】

図 9 において、上下の電極 3 3 の間に、第 1 の実施形態による n 型の半導体層を有する周期構造体 2 が金属層 3 4 a を介して接続される。金属層 3 4 a は周期構造体 2 を構成する n 型の半導体層との間でオーミック接触が得られる金属、例えば A 1 が用いられ、その厚みは例えば 10 nm ~ 1 μ m とする。さらに、上下の電極 3 3 の間に、第 2 の実施形態による p 型の半導体層を有する周期構造体 2 1 が金属層 3 4 b を介して接続される。金属層 3 4 b は周期構造体 2 1 を構成する p 型の半導体層との間でオーミック接触が得られる金属、例えば N i が用いられ、その厚みは例えば 10 nm ~ 1 μ m とする。

周期構造体 2 , 2 1 は、第 1 及び第 2 の実施形態と同様の手法で形成される。

【 0 0 5 9 】

10

20

30

40

50

本実施形態による熱電変換素子では、基板 3 2 上に発熱源が当接し、つまり基板 3 2 が高温側、基板 3 1 が低温側となる。

周期構造体 2 では、キャリアである電子は、基板 3 2 側から基板 3 1 側へ向かって、周期構造体 2 内を拡散する。

周期構造体 2 1 では、キャリアであるホールは、基板 3 2 側から基板 3 1 側へ向かって、周期構造体 2 1 内を拡散する。

従ってこの熱電変換素子では、電極接続部 3 3 a から電極接続部 3 3 b へ向かう、周期構造体 2 , 2 1 を交互に通って蛇行して進むキャリア（電子及びホール）の通路が形成され、この場合、電極接続部 3 3 a が電極接続部 3 3 b に対して高電位となる。

【 0 0 6 0 】

以上説明したように、本実施形態によれば、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。本実施形態では、熱電変換された電気の取り出し部となる電極接続部 3 3 a , 3 3 b が共に一方の基板側、ここでは低温側の基板 3 1 側に形成されるため、熱電変換の効率を劣化させる懸念がない。

【 0 0 6 1 】

ここで、本実施形態による熱電変換素子において、高温側に当接する発熱源、及び低温側に当接する所定部材の部分の材質（導電性又は非導電性）に応じた諸構成を開示する。

【 0 0 6 2 】

1 . 発熱源が非導電性のものである場合（ 1 ）

図 1 0 に示すように、基板 3 2 を形成しなくても良い。この場合、上部電極 3 3 に発熱源が当接することになるが、発熱源が非導電性であるために熱電変換素子への影響の懸念はない。

なおこの場合、下部電極 3 3 下には絶縁性の基板 3 1 が設けられており、所定部材の部分は基板 3 1 に当接する。そのため、所定部材の部分は導電性でも非導電性でも問題はない。

【 0 0 6 3 】

2 . 発熱源が非導電性のものである場合（ 2 ）

図 1 1 に示すように、基板 3 2 に上部電極 3 3 の表面の一部を露出する開口 3 5 a を形成する。開口 3 5 a を導電材料で埋め込み、基板 3 2 の表面から上方に若干突出するように、メッキ法等により、上部電極 3 3 と電氣的に接続される電極 3 5 b を形成する。この場合、電極 3 5 に発熱源が当接することになるが、発熱源が非導電性であるために熱電変換素子への影響の懸念はない。

なおこの場合、下部電極 3 3 下には絶縁性の基板 3 1 が設けられており、所定部材の部分は基板 3 1 に当接する。そのため、所定部材の部分は導電性でも非導電性でも問題はない。

【 0 0 6 4 】

3 . 所定部材の部分が非導電性のものである場合（ 1 ）

図 1 2 に示すように、下部電極 3 3 下の絶縁性の基板 3 1 を形成しなくても良い。この場合、下部電極 3 3 に所定部材の部分が当接することになるが、当該部分が非導電性であるために熱電変換素子への影響の懸念はない。

なおこの場合、上部電極 3 3 には絶縁性の基板 3 2 が設けられており、発熱源は基板 3 2 に当接する。そのため、発熱源は導電性でも非導電性でも問題はない。

【 0 0 6 5 】

4 . 所定部材の部分が非導電性のものである場合（ 2 ）

図 1 3 に示すように、基板 3 1 に下部電極 3 3 の表面の一部を露出する開口 3 6 a を形成する。開口 3 6 a を導電材料で埋め込み、基板 3 1 の裏面から下方に若干突出するように、メッキ法等により、下部電極 3 3 と電氣的に接続される電極 3 6 b を形成する。この場合、電極 3 6 b に発熱源が当接することになるが、発熱源が非導電性であるために熱電変換素子への影響の懸念はない。

10

20

30

40

50

なおこの場合、上部電極 33 上には絶縁性の基板 32 が設けられており、発熱源は基板 32 に当接する。そのため、発熱源は導電性でも非導電性でも問題はない。

【0066】

5. 発熱源及び所定部材の部分が共に非導電性のものである場合

図 14 に示すように、基板 32 に上部電極 33 の表面の一部を露出する開口 35a を形成する。開口 35a を導電材料で埋め込み、基板 32 の表面から上方に若干突出するように、メッキ法等により、上部電極 33 と電氣的に接続される電極 35b を形成する。この場合、電極 35b に発熱源が当接することになるが、発熱源が非導電性であるために熱電変換素子への影響の懸念はない。

更に、基板 31 に下部電極 33 の表面の一部を露出する開口 36a を形成する。開口 36a を導電材料で埋め込み、基板 31 の裏面から下方に若干突出するように、メッキ法等により、下部電極 33 と電氣的に接続される電極 36b を形成する。この場合、電極 36b に発熱源が当接することになるが、発熱源が非導電性であるために熱電変換素子への影響の懸念はない。

【0067】

(変形例)

本例では、第 4 の実施形態と同様に、複数の周期構造体を用いた熱電変換素子を開示するが、第 1 の実施形態による n 型半導体層を用いた周期構造体 2 と、従来の単一の p 型半導体層とを交互に複数配置した熱電変換素子である点で第 4 の実施形態と相違する。

図 15 は、第 4 の実施形態の変形例による熱電変換素子の概略構成を示す断面図である。

【0068】

この熱電変換素子は、表面を対向して配置される一対の基板 31, 32 間に、電極接続された周期構造体 2 と単一の p 型半導体層 37 が交互に配されて構成される。

第 3 の実施形態と同様に、基板 31 上には、下部電極 33 が並列して配置されている。下部電極 33 の左右両端には電極接続部 33a, 33b が形成されている。基板 32 下には、上部電極 33 が並列して配置されている。

【0069】

図 15 において、上下の電極 33 の間に、第 1 の実施形態による n 型の半導体層を有する周期構造体 2 が金属層 34a を介して接続される。金属層 34a は周期構造体 2 を構成する n 型の半導体層との間でオーミック接触が得られる金属、例えば Al が用いられ、その厚みは例えば 10 nm ~ 1 μm とする。さらに、上下の電極 33 の間に、単一の p 型の半導体層 37 が金属層 34b を介して接続される。p 型半導体層 37 は、例えば焼結形成された SiGe を用いる。金属層 34b は p 型半導体層 37 との間でオーミック接触が得られる金属、この場合、例えば Al が用いられ、その厚みは例えば 10 nm ~ 1 μm とする。

【0070】

以上説明したように、本例によれば、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層のみでは実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換素子を実現することができる。本実施形態では、熱電変換された電気を取り出し部となる電極接続部 33a, 33b が共に一方の基板側、ここでは低温側の基板 31 側に形成されるため、熱電変換の効率を劣化させる懸念がない。

【0071】

なお、第 4 の実施形態の変形例の代わりに、従来の単一の n 型半導体層と、第 2 の実施形態による p 型半導体層を用いた周期構造体 21 とを交互に複数配置して、熱電変換素子を構成することも考えられる。

【0072】

また、第 1 及び第 2 の実施形態による周期構造体 2, 21 を共に用いる代わりに、第 3 の実施形態を利用して、本実施形態のように熱電変換素子を形成しても良い。例えば、n 型の半導体層 2a と金属層 2b とを交互にそれぞれ複数積層してなる複数のワイヤ状周期

10

20

30

40

50

構造体 2 A と、p 型の半導体層 2 1 a と金属層 2 1 b とを交互にそれぞれ複数積層してなる複数の柱状体を用いて、図 9 のように熱電変換素子を構成する。

【 0 0 7 3 】

(第 5 の実施形態)

本実施形態では、CPU 等の L S I 素子を備えた電子機器を例示する。

図 1 6 は、第 5 の実施形態による電子機器の概略構成を示す断面図である。

【 0 0 7 4 】

この電子機器は、プリント配線基板 4 1 の上方に、CPU 4 4 と、CPU 4 4 と接続された熱電変換機構 4 5 と、蓄電機構 4 6 とを備えている。プリント配線基板 4 1 上にはハンダバンプ 4 2 a によりビルドアップ基板 4 3 が接続されており、ビルドアップ基板 4 3 上に CPU 4 4、熱電変換機構 4 5、及び蓄電機構 4 6 が設けられている。

10

【 0 0 7 5 】

CPU 4 4 は、ビルドアップ基板 4 3 上にハンダバンプ 4 2 b により接続されており、その作動に起因して当該電子機器の発熱源となっている。

熱電変換機構 4 5 は、ラジエータ 5 1、5 2 と、熱電変換素子 5 3 とを備えている。

ラジエータ 5 1 は、内部に水冷パイプを有しており、CPU 4 4 上からビルドアップ基板 4 3 上に架けて配置される。ラジエータ 5 2 は、熱電変換素子 5 3 上に配置されている。

熱電変換素子 5 3 は、上述した第 1、第 2、第 3 又は第 4 の実施形態、或いはこれらの変形例による熱電変換素子であり、その高温側がラジエータ 5 1 上に配置されている。

20

蓄電機構 4 6 は、蓄電池等であり、熱電変換素子 5 3 と接続されている。

【 0 0 7 6 】

発熱源である CPU 4 4 で発生した熱は、ラジエータ 5 1 を介して熱電変換素子 5 3 に伝達する。熱電変換素子 5 3 は、上述したように高い変換効率で熱電変換し、変換された電気が蓄電機構 4 6 に蓄電される。

【 0 0 7 7 】

本実施形態によれば、電子機器に第 1、第 2、第 3 又は第 4 の実施形態、或いはこれらの変形例による熱電変換素子を熱電変換素子 5 3 として配設する。これにより、比較的簡素な構成で、従来の単一の半導体層では実現が困難であった変換効率の極めて高い熱電変換を可能とし、廃熱のエネルギーを高効率で有効利用することができる。

30

なお、第 1 又は第 2、第 2、第 3 又は第 4 の実施形態、或いはこれらの変形例による熱電変換素子が搭載される対象は、本実施形態による電子機器に限定されるものではない。例えば、高出力・高周波電力増幅器、電気自動車の駆動モジュール等、電子デバイスの発熱源を利用した熱電変換のみならず、火力発電所、サーバシステム、体温計等、廃熱利用が考えられる全ての装置及びシステムに適用が可能である。

【 0 0 7 8 】

以下、熱電変換素子及び電子機器の諸態様を付記としてまとめて記載する。

【 0 0 7 9 】

(付記 1) 金属層と半導体層とが交互に積層された周期構造体と、前記周期構造体の上方及び下方に形成された一对の電極層とを含むことを特徴とする熱電変換素子。

40

【 0 0 8 0 】

(付記 2) 前記周期構造体は、前記電極層間で並列する、前記金属層と前記半導体層とが交互に積層された複数の柱状体からなることを特徴とする付記 1 に記載の熱電変換素子。

【 0 0 8 1 】

(付記 3) 前記周期構造体では、前記金属層と前記半導体層とがオーミック接触することを特徴とする付記 1 又は 2 に記載の熱電変換素子。

【 0 0 8 2 】

(付記 4) 前記半導体層は、 $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上の濃度に n 型不純物を含有するこ

50

とを特徴とする付記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【0083】

(付記 5) 前記半導体層は n 型不純物を含有しており、

前記金属層は Al, Au, Ni から選ばれた 1 種を有するとともに、前記半導体層は ZnO, InGaZnO, MgZnO, InZnO から選ばれた 1 種を有することを特徴とする付記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【0084】

(付記 6) 前記半導体層は、 $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上の濃度に p 型不純物を含有することを特徴とする付記 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【0085】

(付記 7) 前記半導体層は p 型不純物を含有しており、

前記金属層は Ni を有するとともに、前記半導体層は ZnO, MgZnO から選ばれた 1 種を有することを特徴とする付記 1 ~ 3, 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【0086】

(付記 8) 金属層と半導体層とを交互に積層して周期構造体を形成する工程と、

前記周期構造体の上方及び下方に一对の電極層を形成する工程と

を含むことを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【0087】

(付記 9) 少なくとも一方の前記電極層を形成した後に、前記周期構造体を、前記金属層と前記半導体層とが交互に積層された複数の柱状体が並列するように加工する工程を更に含むことを特徴とする付記 8 に記載の熱電変換素子の製造方法。

【0088】

(付記 10) 熱発生源となる電子部品と、

前記電子部品から発生した熱を電気に変換する、付記 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子と

を含むことを特徴とする電子機器。

【符号の説明】

【0089】

1, 3, 11, 31, 32 基板

2, 21 周期構造体

2a, 21a 半導体層

2A ワイヤ状周期構造体

2B 短冊状周期構造体

2b, 21b 金属層

4 発熱源

12, 13, 33, 35b, 36b 電極

33a, 33b 電極接続部

34a, 34b 金属層

35a, 36a 開口

37 p型半導体層

41 プリント配線基板

42a, 42b ハンダパンブ

43 ビルドアップ基板

44 CPU

45 熱電変換機構

46 蓄電機構

51, 52 ラジエータ

53 熱電変換素子

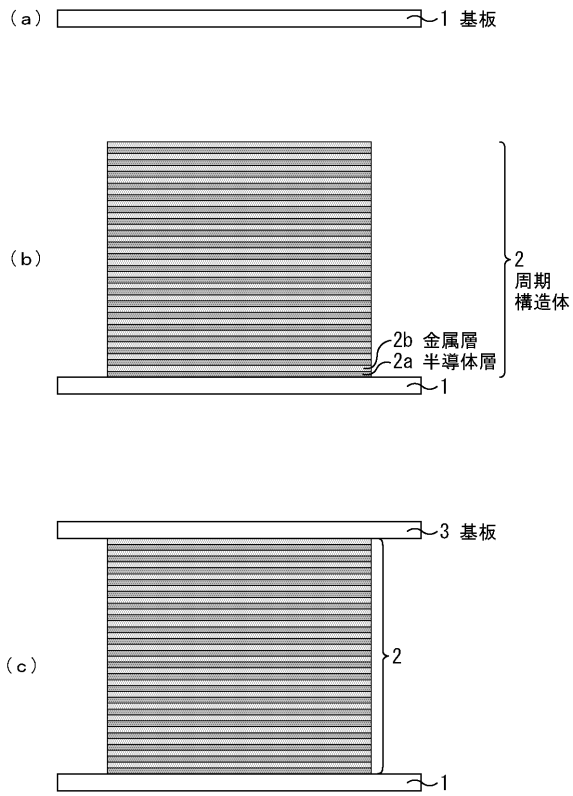
10

20

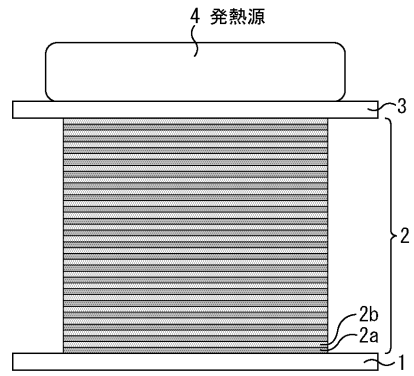
30

40

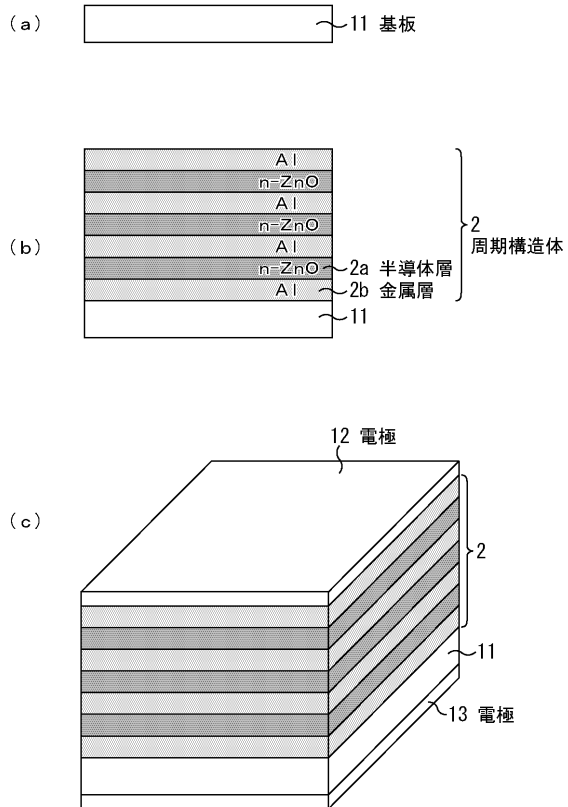
【 図 1 】



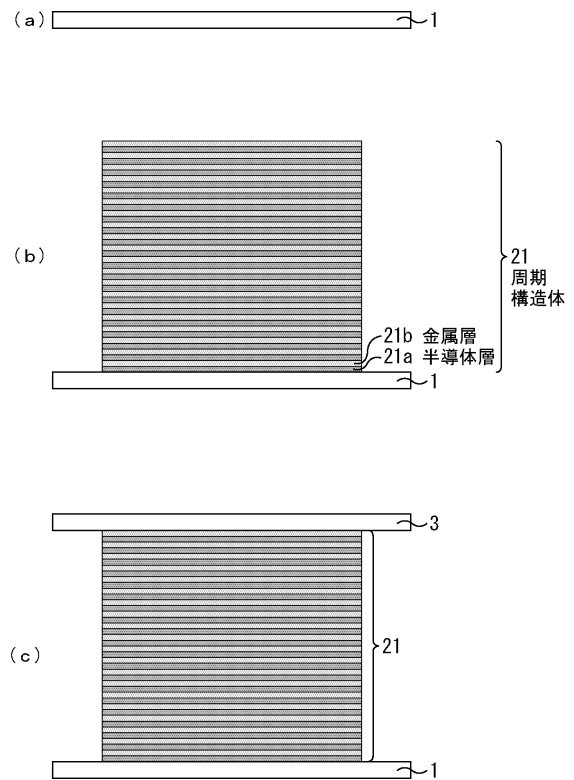
【 図 2 】



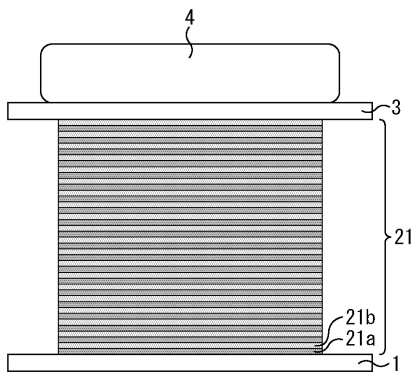
【 図 3 】



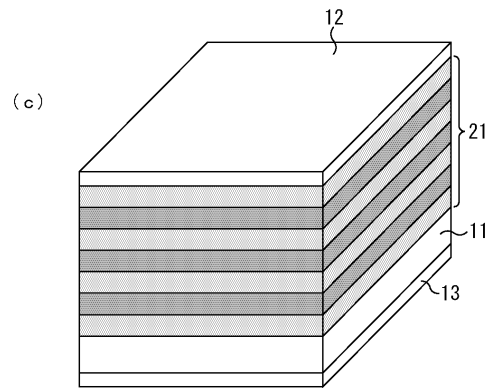
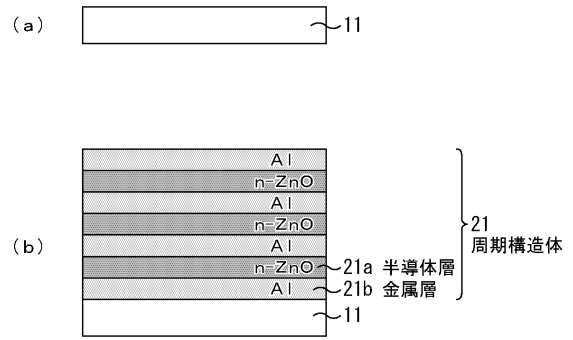
【 図 4 】



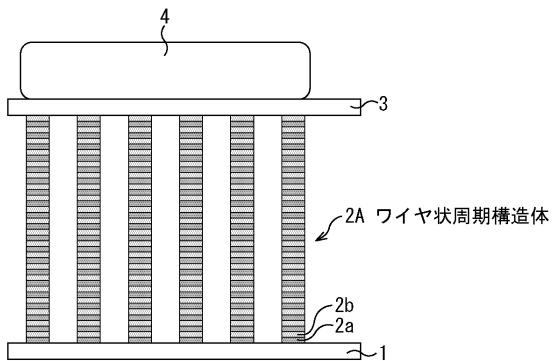
【図5】



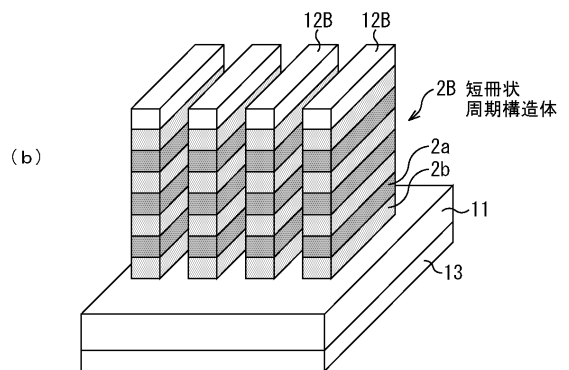
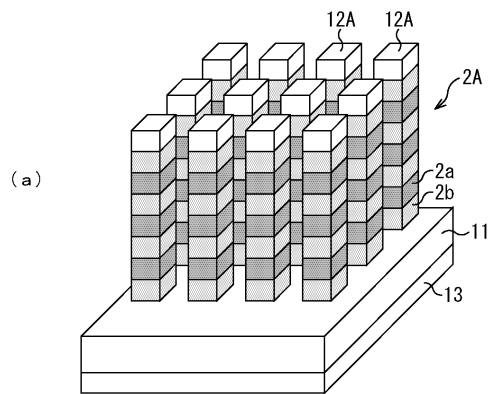
【図6】



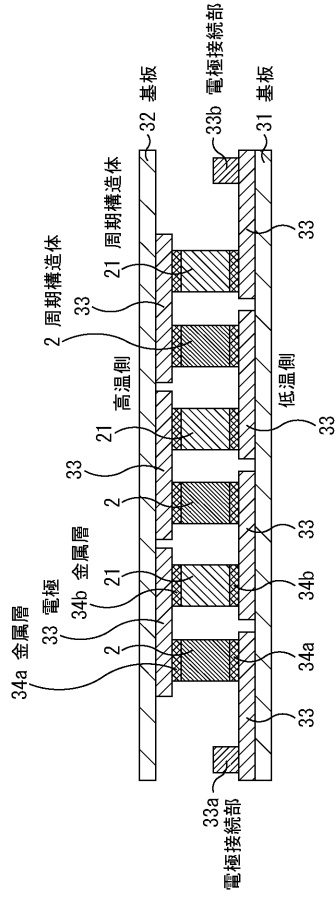
【図7】



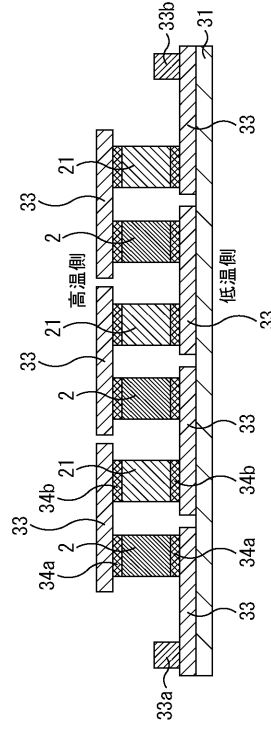
【図8】



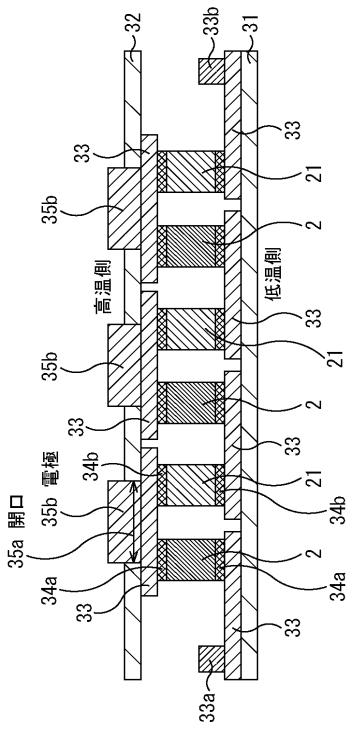
【 図 9 】



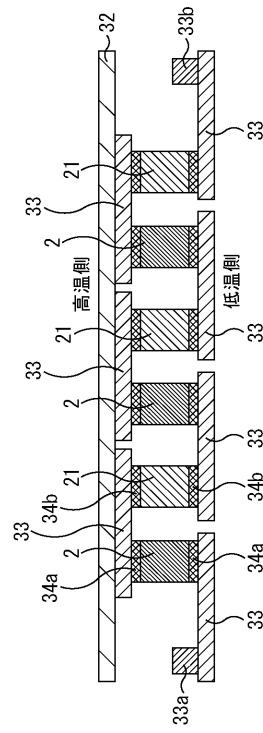
【 図 10 】



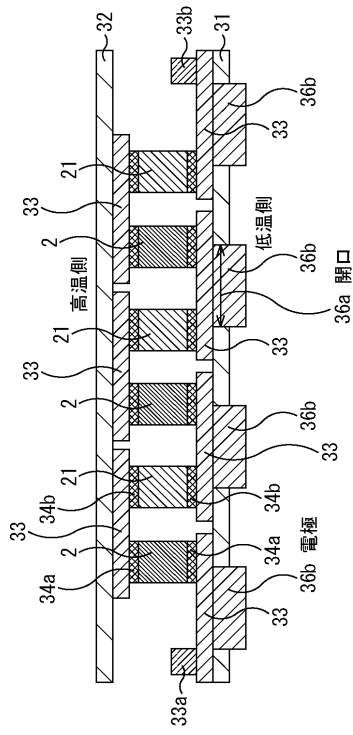
【 図 11 】



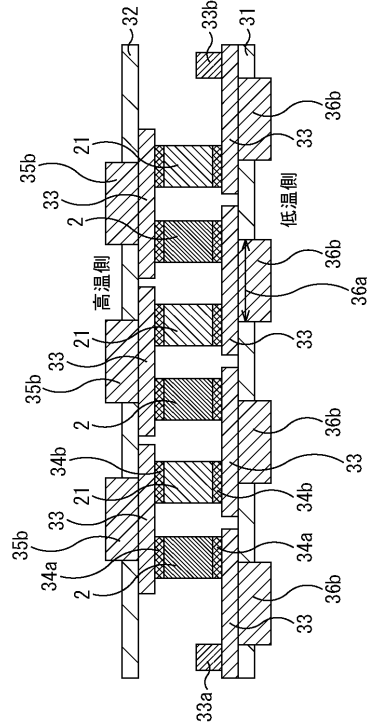
【 図 12 】



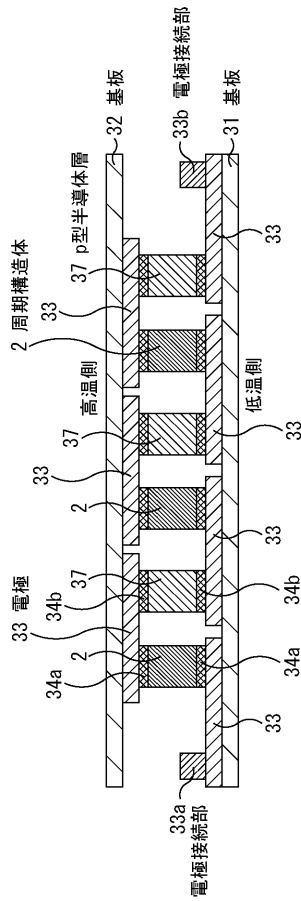
【図13】



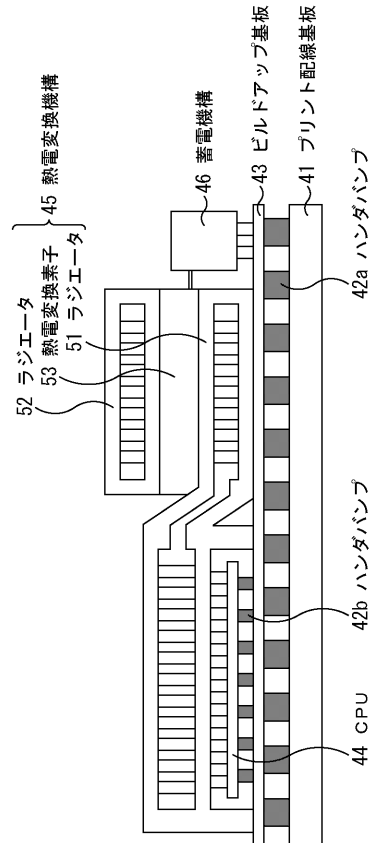
【図14】



【図15】



【図16】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2005 - 251917 (JP, A)
特開2009 - 260003 (JP, A)
特開2004 - 349584 (JP, A)
特開平09 - 036439 (JP, A)
特開2005 - 303082 (JP, A)
国際公開第2010 / 021313 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35 / 26
H01L 35 / 22
H01L 35 / 32
H02N 11 / 00
H01L 23 / 38