

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6680995号
(P6680995)

(45) 発行日 令和2年4月15日 (2020.4.15)

(24) 登録日 令和2年3月25日 (2020.3.25)

(51) Int. Cl.	F I	
H O 1 L 35/22 (2006.01)	H O 1 L 35/22	
H O 1 L 35/26 (2006.01)	H O 1 L 35/26	
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
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34	N
請求項の数 8 (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-63588 (P2015-63588)	(73) 特許権者	000006264
(22) 出願日	平成27年3月26日 (2015.3.26)		三菱マテリアル株式会社
(65) 公開番号	特開2016-184636 (P2016-184636A)		東京都千代田区丸の内三丁目2番3号
(43) 公開日	平成28年10月20日 (2016.10.20)	(74) 代理人	100120396
審査請求日	平成29年9月29日 (2017.9.29)		弁理士 杉浦 秀幸
		(72) 発明者	藤田 利晃
			茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
			テリアル株式会社 中央研究所内
		(72) 発明者	長友 憲昭
			茨城県那珂市向山1002-14 三菱マ
			テリアル株式会社 中央研究所内
		審査官	田邊 顕人
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式： $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ （但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Mo, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。 $0 < x < 1.0$ 、 $0.40 < y < 0.54$ ）で示される金属窒化物からなり、
 その結晶構造が、NaCl型であり、p型又はn型の熱電特性を有し、
 膜状に形成され、
 前記膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶であり、
 前記xが、 $0 < x < 0.2$ の範囲であることを特徴とする窒化物熱電変換材料。

【請求項 2】

請求項1に記載の窒化物熱電変換材料において、
 前記柱状結晶の結晶径が、100nm以下であることを特徴とする窒化物熱電変換材料。

【請求項 3】

絶縁性基材と、
 該絶縁性基材上に形成されたp型の薄膜熱電変換部及びn型の薄膜熱電変換部と、
 前記p型の薄膜熱電変換部と前記n型の薄膜熱電変換部とを接続する接続電極部とを備え、
 前記p型の薄膜熱電変換部及び前記n型の薄膜熱電変換部の少なくとも一方が、請求項1又は2に記載の窒化物熱電変換材料で形成されていることを特徴とする熱電変換素子。

10

20

【請求項 4】

請求項 3 に記載の熱電変換素子において、
前記絶縁性基材が、絶縁性フィルムであることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の窒化物熱電変換材料を製造する方法であって、

C r スパッタリングターゲット又は C r - M 合金スパッタリングターゲット（但し、M は T i , V , M n , F e , C o , M o , W , S i , A l , B 及び Y のうち少なくとも 1 種を示す。）を用いて窒素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜する成膜工程を有していることを特徴とする窒化物熱電変換材料の製造方法。

【請求項 6】

10

請求項 5 に記載の窒化物熱電変換材料の製造方法において、

前記反応性スパッタを、A r と N₂ との混合ガス雰囲気中又は N₂ 雰囲気中で行い、この際の N₂ ガス分率である N₂ / (N₂ + A r) を、0.2 以上 1.0 以下の範囲に設定することを特徴とする窒化物熱電変換材料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の窒化物熱電変換材料の製造方法において、

前記 N₂ ガス分率を、0.2 以上 0.5 以下の範囲に設定することを特徴とする窒化物熱電変換材料の製造方法。

【請求項 8】

20

請求項 6 に記載の窒化物熱電変換材料の製造方法において、

前記 N₂ ガス分率を、0.6 以上 1.0 以下の範囲に設定することを特徴とする窒化物熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ペルチェ素子、ゼーベック素子又はサーモパイル等に好適な窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、ペルチェ素子（冷却素子）、ゼーベック素子（熱電発電素子）又はサーモパイル等の熱電変換素子に用いる熱電材料として、B i T e 系熱電材料、ホイスラー系熱電材料、クラスレート熱電材料、酸化物熱電材料、窒化物熱電材料、有機材料による熱電材料等の種々の熱電材料が多数知られている。さらに、上記材料を用いたフレキシブル熱電デバイスの開発が盛んに行われている。フレキシブル熱電デバイスには、主に有機材料もしくは、有機材料を含むプリント材料が使用されている。

30

これらの熱電材料について、熱電性能向上のために、ゼーベック係数の絶対値および電気伝導率が大きく（電気抵抗率が小さく）、さらに熱伝導率が小さい材料が望まれている。

【0003】

例えば、窒化物熱電材料としては、特許文献 1 には、β 型炭化ケイ素 80 ~ 99 質量% と金属窒化物 1 ~ 10 質量% とを含む n 型熱電変換材料であって、熱電変換材料中に窒素元素を 0.5 ~ 5 質量% 含む n 型熱電変換材料が記載されている。

40

また、特許文献 2 では、一般式：A l_z G a_y I n_x M_u R_v D_w N_s（式中、M は遷移元素、R は希土類元素及び D は第 I V 族または第 I I 族元素からそれぞれ選ばれる少なくとも一種の元素であり、0 ≤ z ≤ 0.7、0 ≤ y ≤ 0.7、0.2 ≤ x ≤ 1.0、0 ≤ u ≤ 0.7、0 ≤ v ≤ 0.05、0 ≤ w ≤ 0.2 及び 0.9 ≤ s ≤ 1.1 の範囲であって、かつ x + y + z = 1 である。）で表され、100 以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が 50 μV / K 以上、電気抵抗率が 10⁻³ Ω m 以下である窒化物熱電変換材料が記載されている。

【0004】

50

また、特許文献3では、一般式： $Al_z Ga_y In_x M_u R_v O_s N_t$ （式中、Mは遷移元素であり、Rは希土類元素である。 $0 < z < 0.7$ 、 $0 < y < 0.7$ 、 $0 < x < 1.0$ 、 $0 < u < 0.7$ 、 $0 < v < 0.05$ 、 $0 < s < 1.7$ 、 $0 < t < 0.4$ 、 $s + t < 1.2$ の範囲であり、かつ $x + y + z = 1$ である。）で表される元素組成からなり、100以上の温度におけるゼーベック係数の絶対値が $40 \mu V / K$ 以上である酸化窒化物熱電変換材料が記載されている。

【0005】

また、特許文献4では、一般式： $Ti_{1-x} A_x O_y N_z$ （式中、Aは周期表においてTiにより近いV、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr及びNbらなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 $0 < x < 0.5$ ； $0.5 < y < 2.0$ ； $0.01 < z < 0.6$ である）で表される組成を有し、不可避なるその他の元素を含む金属酸窒化物からなる熱電変換材料が記載されている。

【0006】

さらに、特許文献5では、組成式 AE_2N により表記され、固相の AE_3N_2 とAE金属（AEは、Ca、Sr、Baから選択される少なくとも一種の元素）の蒸気との反応生成物からなる層状結晶構造を持ち、イオン式 $[AE_2N]^+ e^-$ で表記される窒化物であり、室温で $10^3 S / cm$ 以上の電気伝導度を有し、金属的電気伝導性を示す窒化物エレクトライドが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2001-274464号公報

【特許文献2】特許第4000366号公報

【特許文献3】特許第4000369号公報

【特許文献4】特許第5024745号公報

【特許文献5】特開2014-24712号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記従来の技術においても、以下の課題が残されている。

すなわち、上記熱電材料で室温において性能が良いものとしてBiSbTe系が知られている。しかしながら、このBiSbTe系は、Bi、Sb、Teといった有害元素を含むと共に、結晶構造が層状化合物であるために、フィルム上ヘスパッタリングによる薄膜形成が困難であった。薄膜を形成する場合、BiSbTe系インクを作製して印刷するプリンテッド素子にする方法があるが、性能を上げるためには、熱処理が必要であり、フィルム等に直接形成することが容易でなかった。また、有機材料による熱電材料では、p型の熱電特性がほとんどであり、n型の良好な性能を有する材料は報告されていない。さらに、窒化物系の熱電材料では、上記のようなAlN系、TiN系、CaN系が知られているが、いずれもバルク体であり、熱電性能が低いという問題があった。

【0009】

本発明は、前述の課題に鑑みてなされたもので、有害元素を用いず、良好な性能を有すると共にフィルム等への薄膜形成が可能な窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子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】

本発明は、前記課題を解決するために以下の構成を採用した。すなわち、第1の発明に係る窒化物熱電変換材料は、一般式： $(Cr_{1-x} M_x)_{1-y} N_y$ （但し、MはTi、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Si、Al、B及びYのうち少なくとも1種を示す。 $0 < x < 1.0$ 、 $0.40 < y < 0.54$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、NaCl型であり、p型又はn型の熱電特

10

20

30

40

50

性を有することを特徴とする。

【0011】

この窒化物熱電変換材料では、一般式： $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ （但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。 $0 < x < 1.0$ 、 $0.40 < y < 0.54$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、NaCl型であり、p型又はn型の熱電特性を有するので、有害元素を用いなしに熱処理なしで形成でき、室温で有機材料系よりも大きなゼーベック係数を有し、さらに200以上の高い耐熱性も有している。なお、p型の熱電特性を有するとはゼーベック係数が正であることを示し、n型の熱電特性を有するとはゼーベック係数が負であることを示している。

10

【0012】

第2の発明に係る窒化物熱電変換材料は、第1の発明において、前記xが、 $0 < x < 0.2$ の範囲であることを特徴とする。

すなわち、この窒化物熱電変換材料では、前記xが、 $0 < x < 0.2$ の範囲であるので、Crリッチの窒化物電子材料であり、NaCl型のCrN結晶構造を保ちながら、種々の元素を微量添加することにより、熱電性能向上を図ることが可能であり、例えば、ゼーベック係数の向上、電気伝導度の向上が可能となる。

【0013】

第3の発明に係る窒化物熱電変換材料は、第1又は第2の発明において、膜状に形成され、前記膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶であることを特徴とする。

20

すなわち、この窒化物熱電変換材料では、膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶であるので、膜の結晶性が高く、高い耐熱性が得られる。

【0014】

第4の発明に係る窒化物熱電変換材料は、第3の発明において、前記柱状結晶の結晶径が、100nm以下であることを特徴とする。

すなわち、この窒化物熱電変換材料では、柱状結晶の結晶径が、100nm以下であるので、ナノスケールの結晶サイズ化により、フォノン（格子）による熱が伝わり難くなることで、比較的粒子サイズの大きい（100nm以上）バルク焼結体材料に比べて、熱電薄膜の面内方向の熱伝導率が小さくなり、熱電薄膜の面内の温度差をより大きくすることができる。したがって、熱起電力が大きくなり、熱電性能を向上させることが可能となる。また、材料自体のフレキシブル性も得ることができる。なお、複数の材料系において理論計算より100nmのカットオフ平均自由工程時の累積熱伝導率が半減している結果が得られている。そのため、熱電変換材料において、粒子径を100nm以下にすることで、熱伝導率を効果的に低減することが可能となる。

30

【0015】

第5の発明に係る熱電変換素子は、絶縁性基材と、該絶縁性基材上に形成されたp型の薄膜熱電変換部及びn型の薄膜熱電変換部と、前記p型の薄膜熱電変換部と前記n型の薄膜熱電変換部とを接続する接続電極部とを備え、前記p型の薄膜熱電変換部及び前記n型の薄膜熱電変換部の少なくとも一方が、第1から第4の発明のいずれかの窒化物熱電変換材料で形成されていることを特徴とする。

40

すなわち、この熱電変換素子では、p型の薄膜熱電変換部及びn型の薄膜熱電変換部の少なくとも一方が、第1から第4の発明のいずれかの窒化物熱電変換材料で形成されているので、室温でゼーベック係数の絶対値が大きい薄膜熱電変換部により、良好な性能を有するペルチェ素子、ゼーベック素子又はサーモパイル等とすることができる。

【0016】

第6の発明に係る熱電変換素子は、第5の発明において、前記絶縁性基材が、絶縁性フィルムであることを特徴とする。

すなわち、この熱電変換素子では、絶縁性基材が、絶縁性フィルムであるので、熱処理なしで形成され絶対値の大きいゼーベック係数を有する薄膜熱電変換部により、樹脂フィルム等の耐熱性の低い絶縁性フィルムを用いることができると共に、薄型で良好な性能を

50

有するフレキシブルな熱電変換素子が得られる。

【0017】

第7の発明に係る窒化物熱電変換材料の製造方法は、第1から第4の発明のいずれかの窒化物熱電変換材料を製造する方法であって、Crスパッタリングターゲット又はCr-M合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。）を用いて窒素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜する成膜工程を有していることを特徴とする。

すなわち、この窒化物熱電変換材料の製造方法では、Crスパッタリングターゲット又はCr-M合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。）を用いて窒素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜するので、上記 $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ からなる本発明の窒化物熱電変換材料を熱処理なしで成膜することができる。また、スパッタ時の N_2 ガス分率を制御することで、熱電性能をコントロール可能であると共に、同一ターゲットによるp型半導体材料とn型半導体材料との作り分けが可能である。また、メタルマスク法等により、p型半導体材料とn型半導体材料とを配線化することで、熱電性能の優れた素子を作製することが可能である。

さらに、熱伝導率の低い絶縁基板（ガラス、樹脂フィルム）への成膜が可能であり、本発明の窒化物熱電変換材料はフレキシブル性も有するため、樹脂フィルム基板上に成膜することが可能である。

【0018】

第8の発明に係る窒化物熱電変換材料の製造方法は、第7の発明において、前記反応性スパッタを、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.2～0.5の範囲に設定することを特徴とする。

すなわち、この窒化物熱電変換材料の製造方法では、反応性スパッタを、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.2～0.5の範囲に設定するので、n型の熱電特性を有する窒化物熱電変換材料を形成することができる。

【0019】

第9の発明に係る窒化物熱電変換材料の製造方法は、第7の発明において、前記反応性スパッタを、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中又は N_2 雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.6～1.0の範囲に設定することを特徴とする。

すなわち、この窒化物熱電変換材料の製造方法では、反応性スパッタを、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中又は N_2 雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.6～1.0の範囲に設定するので、p型の熱電特性を有する窒化物熱電変換材料を形成することができる。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、以下の効果を奏する。

すなわち、本発明に係る窒化物熱電変換材料によれば、一般式： $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ （但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。0 $x < 1.0$ 、0.40 $y < 0.54$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、NaCl型であり、p型又はn型の熱電特性を有するので、有害元素を用いなしに熱処理なしで形成でき、室温で有機材料系よりも絶対値の大きなゼーベック係数を有している。

また、本発明に係る窒化物熱電変換材料の製造方法によれば、Crスパッタリングターゲット又はCr-M合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。）を用いて窒素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜するの

で、上記 $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ からなる本発明の窒化物熱電変換材料を熱処理なしで成膜することができる。

さらに、本発明に係る熱電変換素子によれば、p型の薄膜熱電変換部及びn型の薄膜熱電変換部の少なくとも一方が、第1から第4の発明のいずれかの窒化物熱電変換材料で形成されているので、室温でゼーベック係数の絶対値の大きい薄膜熱電変換部により、良好な性能を有するペルチェ素子、ゼーベック素子又はサーモパイル等とすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本発明に係る窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子の一実施形態において、熱電変換素子を示す斜視図である。

10

【図2】本発明に係る窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子の実施例において、 CrN 、 $CrSiN$ 、 $CrTiN$ 、 $CrFeN$ 、 $CrYN$ 、 $CrBN$ における窒素ガス分圧に対する窒化量： $N/(Cr+M+N)$ 比を示すグラフである。

【図3】本発明の実施例において、ターゲットの $M/(Cr+M)$ 組成比に対する膜中の $M/(Cr+M)$ 組成比を示すグラフである。

【図4】本発明の実施例において、p型の $CrSiN$ におけるX線回折(XRD)の結果を示すグラフである。

【図5】本発明の実施例において、n型の $CrSiN$ におけるX線回折(XRD)の結果を示すグラフである。

【図6】本発明の実施例において、p型の $CrTiN$ におけるX線回折(XRD)の結果を示すグラフである。

20

【図7】本発明の実施例において、n型の $CrTiN$ におけるX線回折(XRD)の結果を示すグラフである。

【図8】本発明に係る実施例において、p型の $CrSiN$ における断面SEM写真である。

【図9】本発明に係る実施例において、n型の $CrSiN$ における断面SEM写真である。

【図10】本発明に係る実施例において、p型の $CrTiN$ における断面SEM写真である。

【図11】本発明に係る実施例において、n型の $CrTiN$ における断面SEM写真である。

30

【図12】本発明に係る実施例において、p型の CrN 、 $CrSiN$ 、 $CrTiN$ 、 $CrFeN$ 、 $CrWN$ における温度とゼーベック係数との関係を示すグラフである。

【図13】本発明に係る実施例において、n型の CrN 、 $CrSiN$ 、 $CrTiN$ における温度とゼーベック係数との関係を示すグラフである。

【図14】本発明に係る実施例において、p型の CrN 、 $CrSiN$ 、 $CrTiN$ 、 $CrFeN$ 、 $CrWN$ における温度と電気伝導率との関係を示すグラフである。

【図15】本発明に係る実施例において、n型の CrN 、 $CrSiN$ 、 $CrTiN$ における温度と電気伝導率との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0022】

以下、本発明に係る窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子の一実施形態を、図1を参照しながら説明する。なお、以下の説明に用いる図面では、各部を認識可能又は認識容易な大きさとするために必要に応じて縮尺を適宜変更している。

【0023】

本実施形態の窒化物熱電変換材料は、一般式： $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ （但し、MはTi、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Si、Al、B及びYのうち少なくとも1種を示す。 $0 < x < 1.0$ 、 $0.40 < y < 0.54$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、立方晶のNaCl型（空間群Fm-3m（No. 225））であり、p型又はn型の熱電特性を有する。なお、酸素が不

50

可避不純物として含まれている。

なお、バルクのCrN系材料として、Cr₂Nがあるが、その結晶構造は、六方晶系の空間群P-31m(N_o. 162)であり、本窒化物熱電変換材料とは結晶構造が異なる。

【0024】

また、この窒化物熱電変換材料は、膜状に形成され、前記膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶である。さらに、上記柱状結晶の結晶径が、100nm以下である。

なお、この窒化物熱電変換材料の薄膜は、基板に対して垂直方向へ[111]結晶配向性に優れている。

10

【0025】

次に、本実施形態の窒化物熱電変換材料を用いた熱電変換素子について説明する。この熱電変換素子1は、図1に示すように、絶縁性基材2と、該絶縁性基材2上に形成されたp型の薄膜熱電変換部3p及びn型の薄膜熱電変換部3nと、p型の薄膜熱電変換部3pとn型の薄膜熱電変換部3nとを接続する接続電極部4と、接続されたp型の薄膜熱電変換部3pとn型の薄膜熱電変換部3nとの端部に形成された一对の電極端子部5とを備えている。

【0026】

上記p型の薄膜熱電変換部3p及びn型の薄膜熱電変換部3nの少なくとも一方は、上記窒化物熱電変換材料で形成されている。

20

なお、本実施形態では、p型の薄膜熱電変換部3p及びn型の薄膜熱電変換部3nの両方を本発明の上記窒化物熱電変換材料で形成しているが、p型の薄膜熱電変換部を有機材料の熱電材料(プリンテッド材料)で形成し、n型の薄膜熱電変換部3nを本発明の上記窒化物熱電変換材料で形成しても構わない。

【0027】

p型の薄膜熱電変換部3pとn型の薄膜熱電変換部3nとは、複数の線状又は帯状に形成され、互いに平行に延在すると共に交互に並んで配されている。また、隣接するp型の薄膜熱電変換部3pとn型の薄膜熱電変換部3nとの端部が、接続電極部4で接続され、全体が複数回折り返された一本の薄膜熱電変換部となっており、両端部に一对の電極端子部5が形成されている。

30

【0028】

上記接続電極部4と電極端子部5とは、AgやAg合金等でパターン形成されている。

一对の電極端子部5には、リード線6が接続され、リード線6が電源7に接続されている。

【0029】

上記絶縁性基材2は、熱伝導率の小さい材料で形成されていることが好ましく、例えば絶縁性フィルム又はガラス等が採用可能である。上記絶縁性フィルムとして、例えばポリイミド樹脂シートで形成されたものが採用される。なお、絶縁性フィルムとしては、他にLCP:液晶ポリマー、PET:ポリエチレンテレフタレート、PEN:ポリエチレンナフタレート等でも構わない。また、上記ガラス基板は、例えば無アルカリガラス、アルカリガラス板、ガラスフィルム等が採用可能である。

40

【0030】

上記絶縁性基材2に絶縁性フィルムを採用した場合、シート型の熱電変換素子1となる。例えば、電気エネルギーを熱エネルギーに変換し、熱輸送を行うシート型のペルチェ素子(冷却素子)、熱エネルギーを電気エネルギーに変換し、温度差発電を行うシート型のゼーベック素子(熱電発電素子)、熱電対の原理を応用した赤外線センサとなるシート型のサーモパイル等とすることができる。

【0031】

この窒化物熱電変換材料の製造方法について、以下に説明する。

まず、本実施形態の窒化物熱電変換材料の製造方法は、Crスパッタリングターゲット

50

又はCr-M合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。）を用いて窒素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜する成膜工程を有している。

【0032】

例えば、 $x = 0$ の場合（元素Mを含まない場合）は、Crスパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Ti$ の場合、Cr-Ti合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = V$ の場合、Cr-V合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Mn$ の場合、Cr-Mn合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Fe$ の場合、Cr-Fe合金スパッタリングターゲットを用いる。

10

また、 $M = Co$ の場合、Cr-Co合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Ni$ の場合、Cr-Ni合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Cu$ の場合、Cr-Cu合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Zr$ の場合、Cr-Zr合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Nb$ の場合、Cr-Nb合金スパッタリングターゲットを用いる。

また、 $M = Mo$ の場合、Cr-Mo合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Hf$ の場合、Cr-Hf合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Ta$ の場合、Cr-Ta合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = W$ の場合、Cr-W合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Si$ の場合、Cr-Si合金スパッタリングターゲットを用いる。

20

さらに、 $M = Al$ の場合、Cr-Al合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = B$ の場合、Cr-B合金スパッタリングターゲットを用い、また、 $M = Y$ の場合、Cr-Y合金スパッタリングターゲットを用いる。

【0033】

この成膜工程では、n型の窒化物熱電変換材料を作製する場合、上記反応性スパッタにおいて、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.2～0.5の範囲に設定する。

また、p型の窒化物熱電変換材料を作製する場合、上記反応性スパッタにおいて、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中又は N_2 雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.6～1.0の範囲に設定する。

30

なお、上記反応性スパッタにおいて、Arと N_2 との混合ガス雰囲気中で行い、この際の N_2 ガス分率である $N_2 / (N_2 + Ar)$ を、0.5～0.6の範囲に設定した場合でも、p型またはn型の窒化物熱電変換材料が作成できるが、p型とn型との境界となる N_2 ガス分率は組成によって異なる。

なお、接続電極部4及び電極端子部5は、メタルマスク法によりパターン形成する。

【0034】

このように本実施形態の窒化物熱電変換材料では、一般式： $(Cr_{1-x}M_x)_{1-y}N_y$ （但し、MはTi, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Si, Al, B及びYのうち少なくとも1種を示す。 $0 < x < 1.0$ 、 $0.4 < y < 0.54$ ）で示される金属窒化物からなり、その結晶構造が、NaCl型であり、p型又はn型の熱電特性を有するので、有害元素を用いないと共に熱処理なしで形成でき、室温で有機材料系よりも大きなゼーベック係数を有し、さらに200以上の高い耐熱性も有している。

40

【0035】

また、前記xを、 $0 < x < 0.2$ の範囲とすることでCrリッチとなり、Crリッチの窒化物電子材料となるので、NaCl型のCrN結晶構造を保ちながら、種々の元素を微量添加することにより、熱電性能向上を図ることが可能であり、ゼーベック係数の向上、電気伝導度の向上が可能となる。

また、膜の表面に対して垂直方向に延在している柱状結晶であるので、膜の結晶性が高く、高い耐熱性が得られる。

50

【0036】

さらに、柱状結晶の結晶径が、100nm以下であるので、ナノスケールの結晶サイズ化により、フォノン（格子）による熱が伝わり難くなることで、比較的粒子サイズの大きい（100nm以上）バルク焼結体材料に比べて、熱電薄膜の面内方向の熱伝導率が小さくなり、熱電薄膜の面内の温度差をより大きくすることができる。したがって、熱起電力が大きくなり、熱電性能を向上させることが可能となる。また、材料自体のフレキシブル性も得ることができる。

【0037】

本実施形態の熱電変換素子1では、p型の薄膜熱電変換部3p及びn型の薄膜熱電変換部3nの少なくとも一方が、上記窒化物熱電変換材料で形成されているので、室温でゼーベック係数の大きい薄膜熱電変換部3p、3nにより、良好な性能を有するペルチェ素子、ゼーベック素子又はサーモパイル等とすることができる。

10

【0038】

本実施形態の窒化物熱電変換材料の製造方法では、Crスパッタリングターゲット又はCr-M合金スパッタリングターゲット（但し、MはTi、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Si、Al、B及びYのうち少なくとも1種を示す。）を用いて窒素含有雰囲気中で反応性スパッタを行って成膜するので、上記（ $Cr_{1-x}M_x$ ） $_{1-y}N_y$ からなる本発明の窒化物熱電変換材料を熱処理なしで成膜することができる。

【0039】

20

また、スパッタ時のN₂ガス分率を制御することで、熱電性能をコントロール可能であると共に、同一ターゲットによるp型半導体材料とn型半導体材料との作り分けが可能である。また、メタルマスク法等により、p型半導体材料とn型半導体材料とを配線化することで、熱電性能の優れた素子を作製することが可能である。

さらに、熱伝導率の低い絶縁基板（ガラス、樹脂フィルム）への成膜が可能であり、本発明の窒化物熱電変換材料はフレキシブル性も有するため、樹脂フィルム基板上に成膜することが可能である。

【0040】

すなわち、反応性スパッタを、ArとN₂との混合ガス雰囲気中で行い、この際のN₂ガス分率であるN₂/(N₂+Ar)を、0.2~0.5の範囲に設定することで、n型の熱電特性を有する窒化物熱電変換材料を形成することができる。

30

また、反応性スパッタを、ArとN₂との混合ガス雰囲気中又はN₂雰囲気中で行い、この際のN₂ガス分率であるN₂/(N₂+Ar)を、0.6~1.0の範囲に設定することで、n型の熱電特性を有する窒化物熱電変換材料を形成することができる。

【実施例】

【0041】

次に、本発明に係る窒化物熱電変換材料及びその製造方法並びに熱電変換素子について、上記実施形態に基づいて作製した実施例により評価した結果を、図2から図15を参照して具体的に説明する。

【0042】

40

まず、反応性スパッタ法にて、表1及び表2に示すように、Crスパッタリングターゲット又は組成が「M/(Cr+M)比」（原子%）であるCr-M合金スパッタリングターゲットで、無アルカリガラス基板上に、様々な組成比で形成された本発明の窒化物熱電変換材料を厚さ400~600nmで成膜した。膜厚は、Veeco社製表面形状測定装置：Dektak 150で測定した。

一部のサンプルは、ポリイミドフィルム基板上へも成膜した。

【0043】

なお、比較としてBi₂Te₃のプリントド薄膜（比較例1）、Cr薄膜（比較例2）及びTiN薄膜（比較例3）をそれぞれ作製し、これら比較例についても同様に作製して評価を行った。

50

比較例１の Bi_2Te_3 のプリント膜は以下のようにして用意した。 Bi_2Te_3 微粉末をエチレングリコールと分散剤とに混合し、 Bi_2Te_3 ペーストを得た。ディスペンサーにより、液晶ポリマー（ＬＣＰ）基板に、１ミクロン程度の膜厚をもつ Bi_2Te_3 を配線化し、乾燥後、 N_2 雰囲気中で、２００℃により熱処理した。このサンプルは、フィルムとの密着もとれており、評価後、ＳＥＭにてクラックがないことを確認した。

比較例２のＣｒ薄膜、および、比較例３のＴｉＮ薄膜については、それぞれＣｒターゲット、Ｔｉターゲットを用いて反応性スパッタ法にて成膜した。

【００４４】

また、成膜工程のスパッタ条件は、到達真空度： 5×10^{-6} Pa、スパッタガス圧： 0.67 Pa、ターゲット投入電力（出力）： 300 Wで、Ａｒガス＋窒素ガスの混合ガス雰囲気下において、窒素ガス分圧を０～１００％と変えて作製した。

さらに、成膜した上記窒化物熱電変換材料の薄膜上に、一対のＡｇ電極をメタルマスク法によりパターン形成して本発明の実施例及び比較例を作製した。

【００４５】

【表１】

		M 元素	ターゲット 組成 M/ (Cr+M)比 (atom%)	窒素ガス 分圧 $\text{N}_2/(\text{Ar}+\text{N}_2)$ ガス比(%)	結晶 構造	p型 or n型	ゼーベック係 数S@R.T. ($\mu\text{V/K}$)	電気伝導率 σ @R.T. (S/cm)	power factor ($= S^2 \sigma$) ($\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K}^2)$)
比較例1	Bi_2Te_3 (プリント膜)	-	-	-	-	n	-135	11	20
比較例2	Cr	-	0	0	-	n	-3	39359	38
比較例3	TiN	-	-	75	NaCl型	n	-8	4676	31
実施例1	CrN	-	0	25	NaCl型	n	-35	210	26
実施例2				50	NaCl型	n	-18	223	7
実施例3				75	NaCl型	p	42	97	18
実施例4	CrSiN	Si	7.5	20	NaCl型	n	-25	2303	146
実施例5				40	NaCl型	n	-42	69	12
実施例6				60	NaCl型	p	58	27	9
実施例7				80	NaCl型	p	81	60	39
実施例8				100	NaCl型	p	65	58	24
実施例9			15	20	NaCl型	n	-30	3420	311
実施例10				30	NaCl型	n	-61	330	123
実施例11				40	NaCl型	n	-76	453	259
実施例12				60	NaCl型	p	61	56	21
実施例13				70	NaCl型	p	74	30	16
実施例14				80	NaCl型	p	65	30	13
実施例15	CrTiN	Ti	4	20	NaCl型	n	-16	2465	60
実施例16				40	NaCl型	n	-38	548	80
実施例17				60	NaCl型	p	59	39	14
実施例18				80	NaCl型	p	80	39	25
実施例19				100	NaCl型	p	50	130	32
実施例20			8	20	NaCl型	n	-37	475	66
実施例21				30	NaCl型	n	-57	261	85
実施例22				40	NaCl型	n	-83	506	349
実施例23				50	NaCl型	n	-50	31	8
実施例24				80	NaCl型	p	51	49	13
実施例25				100	NaCl型	p	38	49	7
実施例26	CrVN	V	4	40	NaCl型	n	-18	38	1
実施例27				60	NaCl型	p	58	90	30
実施例28				80	NaCl型	p	69	171	81
実施例29				100	NaCl型	p	58	204	69

【表 2】

		M 元素	ターゲット 組成 M/ (Cr+M)比 (atom%)	窒素ガス 分圧 N ₂ /(Ar+N ₂) ガス比(%)	結晶 構造	p型 or n型	ゼーベック係 数S@R.T. (μV/K)	電気伝導率σ @R.T. (S/cm)	power factor (= S ² σ) (μW/(m・K ²))
実施例30	CrMnN	Mn	8	60	NaCl型	p	27	114	8
実施例31				80	NaCl型	p	49	165	40
実施例32				100	NaCl型	p	32	164	17
実施例33	CrFeN	Fe	5	40	NaCl型	n	-6	61	0.2
実施例34				60	NaCl型	p	71	88	44
実施例35				80	NaCl型	p	88	192	149
実施例36				100	NaCl型	p	65	213	91
実施例37			20	70	NaCl型	p	24	89	5
実施例38				80	NaCl型	p	41	108	18
実施例39				100	NaCl型	p	43	103	19
実施例40	CrCoN	Co	8	40	NaCl型	n	-22	204	10
実施例41				60	NaCl型	p	46	279	59
実施例42				80	NaCl型	p	63	404	160
実施例43				100	NaCl型	p	49	689	164
実施例44	CrMoN	Mo	2.5	20	NaCl型	n	-23	2279	121
実施例45				30	NaCl型	n	-34	433	50
実施例46				40	NaCl型	n	-75	433	243
実施例47				80	NaCl型	p	43	82	15
実施例48				100	NaCl型	p	36	182	24
実施例49	CrWN	W	2.5	60	NaCl型	p	66	43	18
実施例50				80	NaCl型	p	67	57	26
実施例51				100	NaCl型	p	40	199	31
実施例52	CrAlN	Al	5	25	NaCl型	n	-35	110	14
実施例53				50	NaCl型	n	-8	23	0.1
実施例54				75	NaCl型	p	22	7	0.4
実施例55	CrYN	Y	2.5	20	NaCl型	n	-22	1051	50
実施例56				30	NaCl型	n	-57	179	59
実施例57				40	NaCl型	n	-59	127	45
実施例58				80	NaCl型	p	22	64	3
実施例59				100	NaCl型	p	23	67	4
実施例60	CrBN	B	2.5	20	NaCl型	n	-20	1904	77
実施例61				40	NaCl型	p	36	141	18
実施例62				60	NaCl型	p	63	50	20
実施例63				80	NaCl型	p	65	94	40
実施例64				100	NaCl型	p	59	144	51

【0046】

< 組成分析 >

反応性スパッタ法にて得られた窒化物熱電変換材料について、E P M A (Electron Probe Micro Analyzer) にて組成分析を行った。このE P M A分析加速電圧8 k V条件下で実施した。Tiを含む材料におけるTiのL線とNのKα線におけるスペクトル重なりについては干渉補正法により強度分離した。

CrN、CrTiN、CrSiN、CrFeN、CrYN、CrBNについて、窒素ガス分圧に対する窒化量： $N / (Cr + M + N)$ 比を調べた結果を、図2に示す。なお、 $N / (Cr + M + N)$ の定量精度は2%である。

n型熱電特性を示すN₂ガス分率0.2~0.5の範囲では、 $0.40 \leq N / (Cr + M + N) < 0.52$ であり、p型熱電特性を示すN₂ガス分率0.6~1.0の範囲では、 $0.51 \leq N / (Cr + M + N) < 0.54$ であった。p型材料の方が、n型材料よりも窒化量が多く、窒素欠陥量が少ないと考えられる。

なお、 $M / (Cr + M)$ 比について、定量精度2%範囲内にて、図3に示すように、ターゲットの $M / (Cr + M)$ 比組成と略同じであることを確認している。

【0047】

10

20

30

40

50

400～600nm厚のEPMA分析においては、酸素がガラス基板由来か窒化物膜中に含まれる酸素か不確定のため、一部のサンプルについて、X線光電子分光法(XPS)にて元素分析も行った。このXPSでは、Arスパッタにより、最表面から深さ20nm、60nm、100nmのスパッタ面において、定量分析を実施した。深さ20nm、60nm、100nmのスパッタ面におけるM/(Cr+M)比について、定量精度の範囲内で同じM/(Cr+M)組成比であることを確認している。

なお、上記X線光電子分光法(XPS)は、X線源をAlK α (350W)とし、パスエネルギー：46.95eV、測定間隔：0.1eV、試料面に対する光電子取り出し角：45deg、分析エリアを約800 μ m ϕ の条件下で定量分析を実施した。

その結果、いずれのサンプルにおいても、酸素比O/(Cr+M+N+O)が、0<O/(Cr+M+N+O)<0.05となり、酸素が不可避不純物として含まれていることがわかる。

10

しかしながら、熱電特性(ゼーベック係数、電気伝導率)と酸素量とに相関がないことから、酸素は熱電特性に積極的寄与しておらず、本熱電特性は金属窒化物が主体であると考えられる。

【0048】

<薄膜X線回折(結晶相の同定)>

反応性スパッタ法にて得られた窒化物熱電変換材料を、視斜角入射X線回折(Grazing Incidence X-ray Diffraction)により、結晶相を同定した。この薄膜X線回折は、微小角X線回折実験であり、管球をCuとし、入射角を1度とすると共に2 θ =20～130度の範囲で測定した。一部のサンプルについては、入射角を0度とし、2 θ =20～100度の範囲で測定した。

20

【0049】

その結果、本発明の実施例は、いずれも結晶構造が立方晶のNaCl型(空間群Fm-3m(N o .225))であり、[111]結晶配向性に優れた材料であった。

なお、バルクのCrN系材料として、Cr₂Nがあるが、その結晶構造は、六方晶系の空間群P-31m(N o .162)であり、本窒化物熱電変換材料とは結晶構造が異なっている。

XRDプロファイルの一例として、実施例7(p型のCrSiN)と、実施例5(n型のCrSiN)と、実施例18(p型のCrTiN)と、実施例16(n型のCrTiN)とについて、図4から図7に示す。

30

【0050】

<性能評価>

次に、本発明の実施例及び比較例について、ゼーベック係数S、電気伝導率 σ 及びpower factor(パワー因子： $S^2\sigma$)について評価した。なお、ゼーベック係数及び電気伝導率は、室温で測定した。

ゼーベック係数は、市販のペルチェ素子を2個用い、2個のペルチェ素子間で温度差がつくように、一方のペルチェ素子を冷却、他方のペルチェ素子を加熱するように配線し、2～10の温度差をつけて測定した。0.15mm ϕ のシース熱電対(坂口電熱 T350155 シース材：Pt、シース内充填物：MgO粉末)を使って測定し、シースを電極として熱起電力を測定すると共に、熱電対を使って温度差を測定した。得られた熱起電力と温度差との関係を最小二乗法による直線近似することで、ゼーベック係数を評価した。また、電気伝導率は、Van der Pauw法で測定した。

40

【0051】

次に、ゼーベック係数より、p型半導体材料なのか、n型半導体材料なのかについて判定した。その結果、N₂ガス分率(ガス比)であるN₂/(N₂+Ar)が、0.2～0.5の範囲にある実施例は、n型の熱電特性を有し、N₂/(N₂+Ar)が、0.6～1.0の範囲にある実施例では、p型の熱電特性を有していた。

また、電気伝導率を調べた結果、n型材料、p型材料ともに、ほとんどの材料で10S/cm以上の高い電気伝導率を有していた。特に、一部のサンプルについては、1000

50

S / c m以上のきわめて高い電気伝導率を有していた。

これらの結果、本発明の実施例は、いずれも比較的大きなゼーベック係数の絶対値であると共に、良好な電気伝導率を有していた。また、スパッタ時の N_2 ガス分率を制御することで、ゼーベック係数が変化し、同一ターゲットを用いて、熱電性能をコントロール可能であった。

【0052】

<結晶形態の評価>

次に、窒化物熱電変換材料の断面における結晶形態を示す一例として、実施例7 (p型CrSiN)と、実施例5 (n型CrSiN)と、実施例18 (p型CrTiN)と、実施例16 (n型CrTiN)との各断面SEM写真を、図8から図11に示す。

10

これらの実施例のサンプルは、へき開破断したものをを用いている。また、 45° の角度で傾斜観察した写真である。

【0053】

これらの写真からわかるように、本発明の実施例は緻密な柱状結晶で形成されている。すなわち、基板面に垂直な方向に柱状の結晶が成長している様子が観測されている。なお、柱状結晶の破断は、へき開破断した際に生じたものである。

なお、写真中の柱状結晶の粒径(結晶径)は、いずれも100nm以下であった。

【0054】

また、ここでの粒径は、基板面内における柱状結晶の直径であり、長さは、基板面に垂直な方向の柱状結晶の長さ(膜厚)である。

20

柱状結晶のアスペクト比を(長さ)÷(粒径)として定義すると、本実施例は5以上の大きいアスペクト比をもっている。柱状結晶の粒径が小さいことにより、膜が緻密となっていると考えられる。

【0055】

<耐熱性>

各実施例について、ゼーベック係数の温度依存性について評価した。その結果を、p型の窒化物熱電変換材料(実施例3, 7, 18, 34, 50)については、図12に示すと共に、n型の窒化物熱電変換材料(実施例1, 10, 21)については、図13に示す。

次に、各実施例について、電気伝導率の温度依存性について評価した。その結果を、p型の窒化物熱電変換材料(実施例3, 7, 18, 34, 50)については、図14に示すと共に、n型の窒化物熱電変換材料(実施例1, 10, 21)については、図15に示す。

30

これらの結果、本発明の実施例は、n型及びp型の両方とも200の耐熱性を有していることが分かる。ゼーベック係数については、n型及びp型の両方とも、温度上昇ともに、ゼーベック係数の絶対値が増加する傾向がみられた。電気伝導率については、n型及びp型材料ともに温度上昇ともに指数関数的に増加する傾向がみられた。したがって、n型及びp型特性をもつ本発明の窒化物熱電変換材料は、温度上昇とともに、熱電特性が向上していることがわかる。

【0056】

<膜厚方向の熱伝導率>

40

次に、ガラス基板上に本発明の窒化物熱電変換材料を成膜し、その薄膜の膜厚方向における熱伝導率を、ピコ秒サーモリフレクタンس法を用いて測定した。

まず、ガラス基板上に本発明の窒化物熱電変換材料(実施例28と同じ材料)を1246nm成膜し、また反射膜としてMo膜を100nm成膜して評価サンプルを作製した。この評価サンプルについて、パルス光加熱サーモリフレクタンس法の表面加熱及び表面测温した。

【0057】

得られた温度履歴曲線より、時定数及び温度振幅係数を求め、薄膜の膜厚方向の熱浸透率を計測した。さらに、得られた熱浸透率と比熱容量と密度とに基づいて、熱伝導率を算出した。このとき、比熱容量と密度とは、バルク(Cr_2N 、VN)の値を基準とした。

50

なお、熱伝導率の値は、薄膜と同一組成のバルク材料の比熱容量と密度とを代用して算出した推定値となるが、熱拡散率が薄膜の結晶構造や微構造に敏感に異存して大きく変化するのに対して、比熱容量と密度とは結晶構造や微構造にあまり依存しないため、緻密な薄膜であればバルクの値との差はそれほど大きくないと考えられる。

【 0 0 5 8 】

この結果、本発明の評価サンプル（実施例 2 8 と同じ材料）において、室温における膜厚方向の熱伝導率は、 $6.2 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ であった。

なお、本実施の熱伝導率評価は、 1246 nm 成膜された膜厚方向であったが、 100 nm 以下の柱状結晶で構成される面内方向においては、フォノン（格子）による熱伝導率低下が見込まれるため、 $6.2 \text{ W} / (\text{m} \cdot \text{K})$ より小さい熱伝導率であると推定される。

10

【 0 0 5 9 】

また、この評価サンプル（実施例 2 8 と同じ材料）に対して、性能指数： ZT 値を評価した。ゼーベック係数及び電気伝導率は、面内方向にて評価し、熱伝導率は膜厚方向にて評価した。その結果、室温（ 25 ）における ZT 値は、 0.004 であった。

なお、 ZT 値は、以下の式で定義される。

$$ZT = (S^2 \sigma / \kappa) \cdot T$$

（ S ：ゼーベック係数、 σ ：電気伝導率、 κ ：熱伝導率、 T ：温度）

【 0 0 6 0 】

なお、本発明の技術範囲は上記実施形態及び実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において種々の変更を加えることが可能である。

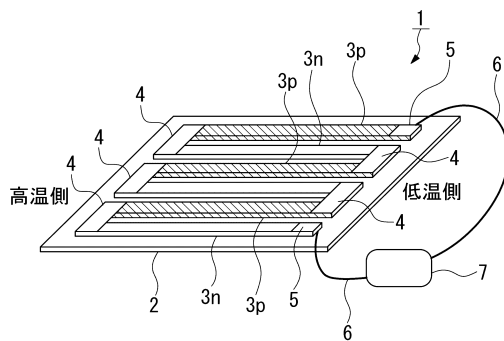
20

【符号の説明】

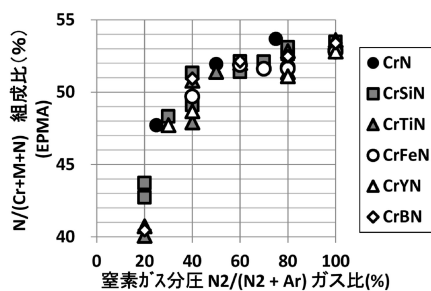
【 0 0 6 1 】

1 ... 熱電変換素子、2 ... 絶縁性基材、3 p ... p 型の薄膜熱電変換部、3 n ... n 型の薄膜熱電変換部、4 ... 接続電極部、5 ... 電極端子部

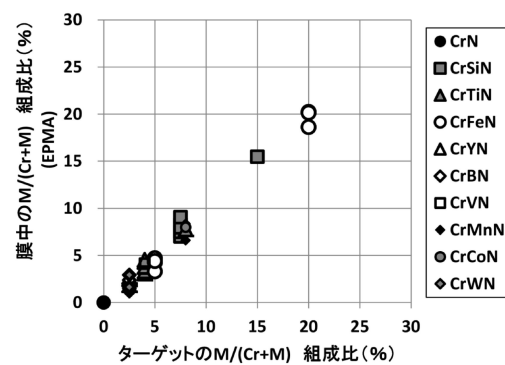
【 図 1 】



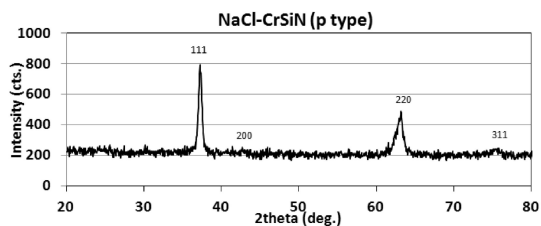
【 図 2 】



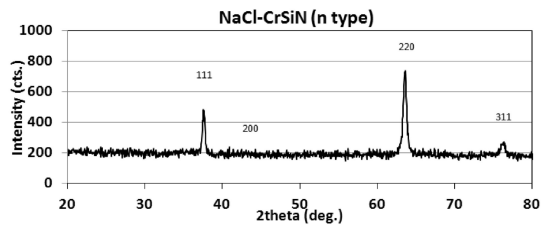
【 図 3 】



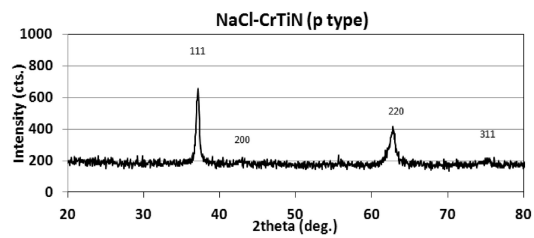
【 図 4 】



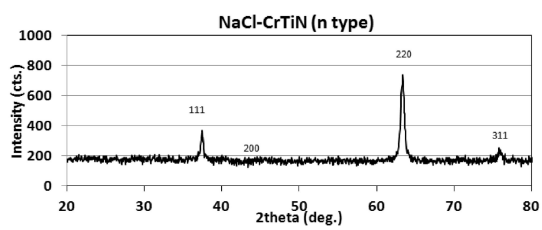
【図 5】



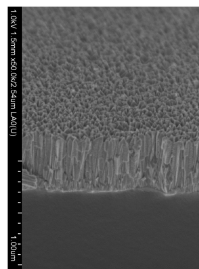
【図 6】



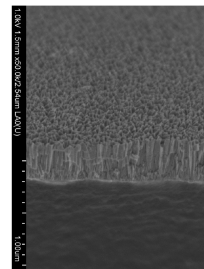
【図 7】



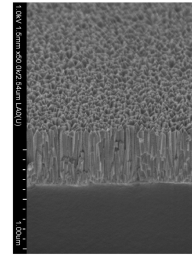
【図 10】



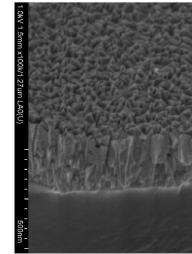
【図 11】



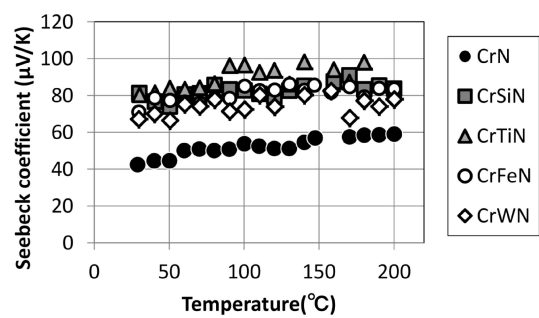
【図 8】



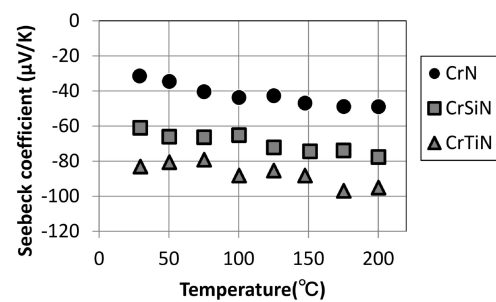
【図 9】



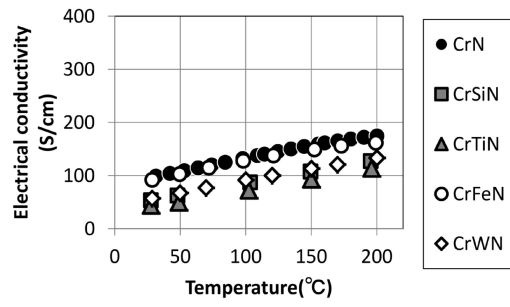
【図 12】



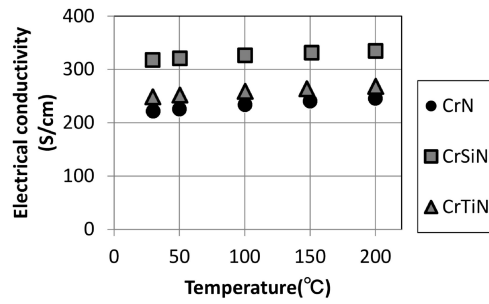
【図 13】



【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
C 0 4 B	35/58	(2006.01)	C 0 4 B	35/58	
H 0 2 N	11/00	(2006.01)	H 0 2 N	11/00	A
H 0 1 L	21/363	(2006.01)	H 0 1 L	21/363	

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 8 6 4 6 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 2 6 9 7 2 1 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 6 3 7 2 7 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 5 / 0 2 9 9 1 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 1 5 - 0 4 3 4 0 9 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 2 2 3 8 7 (J P , A)
 特開 2 0 1 4 - 1 2 3 6 4 6 (J P , A)
 米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 4 7 9 4 8 (U S , A 1)
 C. X. Quintela, 外2名, Thermoelectric properties of heavy-element doped CrN, Applied Physics Letters, 米国, AIP Publishing LLC, 2 0 1 4 年 1 月 1 3 日, Vol. 104, p. 022103-1 - 022103-5, ISSN 0003-6951, 特にp. 022103-1, 右下欄第1行 - p. 022103-3, 右下欄第12行, 同頁右下欄第14行 - p. 022103-4, 右欄第26行, 図1-5
 C. X. Quintela, 外2名, Thermoelectric properties of stoichiometric and hole-doped CrN, Applied Physics Letters, 米国, American Institute of Physics, 2 0 0 9 年 4 月 1 6 日, Vol. 94, p. 152103-1 - 152103-3, ISSN 0003-6951, 特にp. 152103-1, 左下欄第37行 - p. 152103-3, 右欄第17行, 図1-4
 王東冬, 外1名, 反応性イオンプレーティングによる窒化クロム薄膜の諸特性, 表面技術, 日本, 一般社団法人 表面技術協会, 1 9 9 0 年 5 月 1 日, Vol. 41, No. 5, p. 519 - 523, ISSN 0915-1869, 特にp. 520, 右欄第17行 - p. 521, 左欄第21行, 図2-3

(58)調査した分野(Int.Cl., D B 名)

H 0 1 L 3 5 / 2 2
 C 0 4 B 3 5 / 5 8
 C 2 3 C 1 4 / 3 4
 H 0 1 L 2 1 / 3 6 3
 H 0 1 L 3 5 / 2 6
 H 0 1 L 3 5 / 3 2
 H 0 1 L 3 5 / 3 4
 H 0 2 N 1 1 / 0 0
 J S T P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)