

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6599480号  
(P6599480)

(45) 発行日 令和1年10月30日(2019.10.30)

(24) 登録日 令和1年10月11日(2019.10.11)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 L 35/26 (2006.01)	HO 1 L 35/26	
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	
HO 1 L 35/16 (2006.01)	HO 1 L 35/16	
B 2 2 F 3/14 (2006.01)	B 2 2 F 3/14	I O I C
B 2 2 F 1/00 (2006.01)	B 2 2 F 1/00	C
請求項の数 18 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-560214 (P2017-560214)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポーグ, ヨイーデロ 128
(65) 公表番号	特表2018-523294 (P2018-523294A)	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(43) 公表日	平成30年8月16日 (2018.8.16)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(86) 国際出願番号	PCT/KR2016/007964	(72) 発明者	オージョン・クウォン 大韓民国・テジョン・34122・ユソン ーグ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
(87) 国際公開番号	W02017/014583		
(87) 国際公開日	平成29年1月26日 (2017.1.26)		
審査請求日	平成29年11月17日 (2017.11.17)		
(31) 優先権主張番号	10-2015-0103215		
(32) 優先日	平成27年7月21日 (2015.7.21)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 化合物半導体熱電材料及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

B i - T e系または B i - T e - S e系である n 型化合物半導体マトリクスと、  
前記マトリクス内に分散した  $I n S b$  または  $I n S b : S e$  である化合物半導体であっ  
て、平均粒径が  $1 \mu m \sim 100 \mu m$  である n 型粒子と、を含む化合物半導体熱電材料。

【請求項2】

前記 n 型粒子は、前記化合物半導体熱電材料の全体重量に対して  $0.1 w t \% \sim 1.0 w t \%$  で含まれたことを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

【請求項3】

前記 n 型粒子は、前記マトリクスの粒界またはグレイン内部に位置することを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

【請求項4】

前記 n 型粒子の電気伝導度は、 $10 S / c m$  以上であることを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

【請求項5】

前記 n 型粒子の電子親和度は、前記マトリクスの電子親和度に対して  $0.5 e V$  以内で類似するか又は低いことを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

【請求項6】

前記 n 型粒子は、前記マトリクス内で安定した二次相で存在することを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

## 【請求項 7】

前記マトリクスは、Cu、Zn及びIのうち少なくとももいずれか1つをさらに含むことを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

## 【請求項 8】

前記n型粒子は、変調ドーピングによる電気伝導度の向上、多数キャリアフィルタリングによるゼーベック係数の向上、または、少数キャリアフィルタリングによるバイポーラ熱伝導度の低下を誘導することを特徴とする請求項1に記載の化合物半導体熱電材料。

## 【請求項 9】

請求項1～請求項8のうちいずれか1項に記載の化合物半導体熱電材料をn型素子として含む熱電変換モジュール。

10

## 【請求項 10】

請求項1～請求項8のうちいずれか1項に記載の化合物半導体熱電材料を含む熱電発電装置。

## 【請求項 11】

請求項1～請求項8のうちいずれか1項に記載の化合物半導体熱電材料を含む熱電冷却装置。

## 【請求項 12】

Bi-Te系またはBi-Te-Se系であるn型化合物半導体マトリクス原料を用意する段階と、

前記n型化合物半導体マトリクス原料に、InSbまたはInSb:Seである化合物半導体であって、平均粒径が1μm～100μmであるn型粒子を添加する段階と、  
加圧焼結する段階と、を含む化合物半導体熱電材料の製造方法。

20

## 【請求項 13】

前記n型化合物半導体マトリクス原料を用意する段階は、  
Bi、Te及びSeを含む混合物を形成する段階と、  
前記混合物を熱処理して合成物を形成する段階と、を含むことを特徴とする請求項12に記載の化合物半導体熱電材料の製造方法。

## 【請求項 14】

前記合成物形成段階は、350～450の温度条件及び10時間～15時間の時間条件下で行うことを特徴とする請求項13に記載の化合物半導体熱電材料の製造方法。

30

## 【請求項 15】

前記合成物形成段階は、固相反応方式で行うことを特徴とする請求項13に記載の化合物半導体熱電材料の製造方法。

## 【請求項 16】

前記n型粒子添加段階は、粉末状の原料に粉末状のn型粒子を添加する方式で行うことを特徴とする請求項12に記載の化合物半導体熱電材料の製造方法。

## 【請求項 17】

前記加圧焼結段階は、放電プラズマ焼結方式で行うことを特徴とする請求項12に記載の化合物半導体熱電材料の製造方法。

## 【請求項 18】

前記加圧焼結段階は、30MPa～60MPaの圧力条件及び350～450の温度条件下で行うことを特徴とする請求項13に記載の化合物半導体熱電材料の製造方法。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、化合物半導体及びその製造方法に関し、より詳しくは、熱電変換性能に優れて熱電変換装置に有用に適用できる化合物半導体熱電材料及びその製造方法に関する。

## 【0002】

本出願は、2015年7月21日出願の韓国特許出願第10-2015-0103215号に基づく優先権を主張し、当該出願の明細書及び図面に開示された内容は、すべて本

50

出願に援用される。

【背景技術】

【0003】

化合物半導体は、シリコンやゲルマニウムのような単一元素ではなく、2種以上の元素が結合して半導体として働く化合物である。このような化合物半導体は、現在、多様な種類が開発され、多様な分野で用いられている。代表的に、熱電変換素子、発光ダイオードやレーザーダイオードなどの発光素子、太陽電池などに化合物半導体が用いられている。

【0004】

特に、熱電変換素子に用いられる化合物半導体は熱電材料と称され、このような熱電材料は熱電発電装置や熱電冷却装置などに適用され得る。一般に熱電変換素子は、n型熱電材料とp型熱電材料とが電気的には直列に、熱的には並列に連結される方式で構成される。

10

【0005】

熱電冷却は、熱電モジュールの両端に直流電流を流したとき、モジュールの両端で吸熱と発熱が発生するペルチェ効果 (Peltier Effect) を用いたものであって、電気エネルギーを熱エネルギーに変換する形態であると言える。そして、熱電発電は、熱電モジュールの両端に温度差が形成されたとき、熱起電力が発生するゼーベック効果 (Seebeck Effect) を用いたものであって、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する形態であると言える。

【0006】

20

化合物半導体熱電材料で考慮すべき重要な特性因子は、無次元熱電性能指数 (dimensionless figure of merit)  $ZT$  であり、

【数1】

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{K}$$

30

として定義される。ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導度、 $T$  は絶対温度、 $K$  は熱伝導度である。 $ZT$  値が高い化合物半導体を適用するほど、熱電変換素子の効率はさらに向上する。

【0007】

現在まで熱電材料として多種の化合物半導体が提案されてきたが、さらに高い  $ZT$  値に対する要求は高まりつつある。良好な熱電変換性能を得るため  $ZT$  値を高めるには、ゼーベック係数と電気伝導度は高く、熱伝導度は低くすることが最も効果的である。熱伝導度を減少させる手段の1つとして、熱伝導を担当するフォノン (phonon) を散乱させることが効果的であると知られ、従来からフォノン散乱用の nm スケールの微粒子を分散させた熱電材料が開発されている。化合物半導体内におけるフォノンの MFP (Mean Free Path) は ~100 nm サイズであり、キャリアの MFP は数 nm サイズである。理論的には、数十 nm スケールの微粒子が化合物半導体の内部に均一に分散していれば、フォノンのみを選択的に散乱できると知られていた。

40

【0008】

しかし、殆どの場合、フォノン散乱用 nm スケールの微粒子を分散させれば、格子熱伝導度の減少には有効である一方、電気伝導度も大きく低下してしまう傾向がある。さらに、このような熱電材料を製造するためには、nm スケール微粒子の製造及び分散に高コストの工程を使用せねばならず、量産に適していない。

【0009】

したがって、電気伝導度を低下させないと同時に熱伝導度を減少させて、十分高い  $ZT$

50

値を有する化合物半導体熱電材料及びそれを製造できる経済的な方法が必要となる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電気伝導度の低下なく優れたZT値を有することで、熱電変換性能に優れた化合物半導体熱電材料とその製造方法、そしてそれを用いた熱電モジュール、熱電発電装置及び熱電冷却装置など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】

【0011】

上記の課題を達成するため、本発明による化合物半導体熱電材料は、n型化合物半導体マトリクス；及び前記マトリクス内に分散した前記マトリクスと異種の化合物半導体であって、平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であるn型粒子を含む。

【0012】

ここで、前記n型粒子は、前記化合物半導体熱電材料の全体重量に対して $0.1\text{wt}\% \sim 1.0\text{wt}\%$ で含まれ得る。

【0013】

また、前記n型粒子は、前記マトリクスの粒界 ( grain boundary ) またはグレイン内部に位置し得る。

【0014】

また、前記n型粒子は、電気伝導度が $10\text{S}/\text{cm}$ 以上であり得る。

【0015】

また、前記n型粒子の電子親和度は、前記マトリクスの電子親和度に対して $0.5\text{eV}$ 以内で類似するか又は低い。

【0016】

また、前記n型粒子は、前記マトリクス内で安定した二次相で存在し得る。

【0017】

前記マトリクスは、Bi-Te系またはBi-Te-Se系であり得る。そして、前記n型粒子は、InSbまたはInSb:Se ( SeがドーブされたInSbを意味する ) であり得る。前記マトリクスは、Cu、Zn及びIのうち少なくともいずれか1つをさらに含むこともできる。

【0018】

前記n型粒子は、変調ドーピング ( modulation doping ) による電気伝導度の向上、多数キャリアフィルタリングによるゼーベック係数の向上、または、少数キャリアフィルタリング ( minor carrier filtering ) によるバイポーラ ( bipolar ) 熱伝導度の低下を誘導することができる。

【0019】

上記の課題を達成するため、本発明による熱電変換モジュールは、本発明による化合物半導体熱電材料をn型素子として含むことができる。

【0020】

上記の課題を達成するため、本発明による熱電発電装置と熱電冷却装置は、それぞれ、本発明による化合物半導体熱電材料を含むことができる。

【0021】

また、上記の課題を達成するため、本発明による化合物半導体熱電材料の製造方法は、n型化合物半導体マトリクス原料を用意する段階；前記n型化合物半導体マトリクス原料に、前記マトリクスと異種の化合物半導体であって、平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であるn型粒子を添加する段階；及び加圧焼結する段階を含むことができる。

【0022】

望ましい実施例において、前記n型化合物半導体マトリクス原料を用意する段階は、Bi、Te及びSeを含む混合物を形成する段階；及び前記混合物を熱処理して合成物を形

10

20

30

40

50

成する段階を含む。ここで、前記合成物形成段階は、350 ~ 450 の温度条件及び10時間~15時間の時間条件下で行うことができる。また、前記合成物形成段階は、固相反応(Solid State Reaction; SSR)方式で行うことができる。

【0023】

また、前記n型粒子添加段階は、粉末状の原料に粉末状のn型粒子を添加する方式で行うことができる。

【0024】

また、前記加圧焼結段階は、放電プラズマ焼結(Spark Plasma Sintering; SPS)方式で行うことができる。

10

【0025】

また、前記加圧焼結段階は、30MPa~60MPaの圧力条件及び350 ~ 450 の温度条件下で行うことができる。

【発明の効果】

【0026】

本発明によれば、n型化合物半導体マトリクスに、フォノンを散乱できる $\mu\text{m}$ スケールの異種化合物半導体n型粒子を添加することで、電気伝導度の低下なく熱伝導度を効果的に減少させることができる。これにより、ZT値が増加した化合物半導体熱電材料を提供することができる。

【0027】

20

特に、本発明の一態様による化合物半導体熱電材料は、向上したZT値を有することで、熱電冷却装置に用いる場合、高効率の熱電冷却を実現することができる。

【0028】

また、本発明の一態様によれば、常温から200 に至る温度範囲で電気伝導度の低下なく高いZT値を有することで、比較的に中低温での使用に適した化合物半導体熱電材料を提供することができる。

【0029】

さらに、本発明の製造方法によれば、nmスケール微粒子の製造及び添加など高コストの工程を必要とせず、 $\mu\text{m}$ スケールの異種化合物半導体を粉末状で添加する簡単な工程によって低コストで優れた熱電材料を量産することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0030】

本明細書に添付される次の図面は、本発明の望ましい実施例を例示するものであり、発明の詳細な説明とともに本発明の技術的な思想をさらに理解させる役割をするため、本発明は図面に記載された事項だけに限定されて解釈されてはならない。

【図1】本発明の一実施例による化合物半導体熱電材料の微細構造を示した概略図である。

【図2】本発明の一実施例による化合物半導体熱電材料の製造方法を概略的に示したフロー図である。

【図3】本発明の実施例及び比較例に対し、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度、格子熱伝導度及びZT値を比べて示したグラフである。

40

【図4】本発明の実施例及び比較例に対し、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度、格子熱伝導度及びZT値を比べて示したグラフである。

【図5】本発明の実施例及び比較例に対し、電気伝導度、ゼーベック係数、熱伝導度、格子熱伝導度及びZT値を比べて示したグラフである。

【図6】本発明の実施例による化合物半導体熱電材料の微細構造の写真である。

【図7】本発明の実施例による化合物半導体熱電材料の微細構造の写真である。

【図8】本発明の実施例による化合物半導体熱電材料の微細構造の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0031】

50

以下、添付された図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。これに先立ち、本明細書及び請求の範囲で使われた用語や単語は通常的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者自らは発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義できるという原則に則して本発明の技術的な思想に必ずしも意味及び概念で解釈されねばならない。

【0032】

したがって、本明細書に記載された実施例及び図面に示された構成は、本発明のもっとも望ましい一実施例に過ぎず、本発明の技術的な思想のすべてを代弁するものではないため、本出願の時点においてこれらに代替できる多様な均等物及び変形例があり得ることを理解せねばならない。

10

【0033】

本発明の他の目的及び長所は後述する説明によって理解でき、本発明の実施例によってさらに明らかに分かるであろう。また、本発明の目的及び長所が特許請求の範囲に示された手段及びその組合せによって実現できることは言うまでもない。

【0034】

図1は、本発明の一実施例による化合物半導体熱電材料の微細構造を示した概略図である。

【0035】

図1を参照すれば、本発明の一実施例による化合物半導体熱電材料100は、n型化合物半導体マトリクス110、及び前記マトリクス110内に分散した異種の化合物半導体n型粒子120を含む。n型化合物半導体マトリクス110は、焼結によって一体化した複数のグレーンの集合体である。n型粒子120はそれらグレーン内に存在する。また、n型粒子120は粒界に存在することもできる。

20

【0036】

マトリクス110は、公知の熱電材料を特に制限なく使用することができる。具体的には、Bi-Te系(Bi-Te-Se系)、Mg-Si系、Fe-Si系、Si-Ge系、Pb-Te系、Fe-V-Al系、カルコゲナイド系、スクッテルダイト系、充填スクッテルダイト系、炭化ホウ素系などが挙げられる。望ましくは、Bi-Te-Se系であり得る。現在実用化されている熱電材料の中からも、室温(約20)~200程度の低温域での優れた熱電変換性能を本来有しており、高いZT値を期待できるためである。

30

【0037】

特に、Bi-Te-Se系にCu、Zn及びIのうち少なくともいずれか1つをさらに加える組成をマトリクス110用として用いることができる。加えられるCu、Zn及びIは、Bi<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>のような代表的なn型Bi-Te系金属間化合物でBi、Te、Sbの一部を置換することもできる。このように、本明細書では構成元素の一部が他の元素で置換されたものも含む総称として「系」を用いている。

【0038】

Bi-Te系においても、(Bi, Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>はp型であり、Bi<sub>2</sub>(Te, Se)<sub>3</sub>はn型である。このように構成元素やその組成比を変えてn型を得ることができるが、金属間化合物を効率的にn型半導体化するためには、n型ドーパントを添加することもできる。ドーパントの含有量を調整することで、マトリクス110中のキャリア濃度を調整することができ、その結果、本来のZT値を高めることも可能になる。

40

【0039】

n型粒子120は、InSbまたはInSb:Seであり得る。ただし、本発明によるn型粒子120が必ずしもInSbまたはInSb:Seに限定されることはなく、n型粒子120としては、InSbまたはInSb:Seの外に、InAs、InSe、AgSeなどがさらに含まれ得る。また、このような化合物半導体を効率的にn型半導体化するため、ドーパントを添加することもできる。ドーパントはS、Se、Te、Siなどであり得る。

【0040】

50

本発明において、 $n$ 型粒子120は平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である。

【0041】

このように、本発明による化合物半導体熱電材料100は、複数のグレーンから構成された $n$ 型化合物半導体マトリクス110の他に、該 $n$ 型化合物半導体マトリクス110の粒界またはグレーン内部に、すなわち、粒界及び/又はグレーンに、異種物質として平均粒径が $1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ である $n$ 型粒子120を含む。

【0042】

例えば、本発明の構成によれば、 $\mu\text{m}$ スケールの異種化合物( $\text{InSb}$ を含む)が $n$ 型 $\text{Bi-Te-Sb}$ 系のようなマトリクス内に二次相で存在する。

【0043】

熱電材料内には多様な分布のMFPを有するフォノンが存在する。添加された $\mu\text{m}$ スケールの $n$ 型粒子120は類似したMFPを有するフォノンを効果的に散乱させる。

【0044】

本発明において、添加される $n$ 型粒子120の最大の特徴は、その添加による電気伝導度の低下を最小化(キャリア散乱効果の最小化)できるという点である。一般に、二次相の添加はフォノンとキャリアを同時に散乱させる。本発明とは別に、フォノンのみを選択的に低下させる方法としては数十nmサイズの二次相形成技術が用いられる。キャリアとフォノンはそれぞれ $\sim 100\ \text{nm}$ と $\sim 10\ \text{nm}$ のMFPを有し、その間の大きさを有する二次相はフォノンのみを選択的に低下させると知られている。

【0045】

しかし、本発明者らは、 $\mu\text{m}$ スケールの $n$ 型粒子120を添加することで、従来のnmスケールフォノンの散乱効果と略同等な程度に熱伝導度を低下させることができ、異種化合物半導体を用いる場合、電気伝導度は低下させないことを見つけた。本発明によって $\mu\text{m}$ スケールのフォノンを効果的に散乱させた結果、格子熱伝導度の低下効果が高められてZT値の向上が可能であった。

【0046】

添加される $n$ 型粒子120は、マトリクス110の電気伝導度の低下を最小化するため、次のような特徴を有することが望ましい。

【0047】

$n$ 型粒子120は、電気伝導度が $10\ \text{S/cm}$ 以上であり得る。

【0048】

$n$ 型粒子120の電子親和度は、マトリクス110の電子親和度に対して $0.5\ \text{eV}$ 以内で類似するか又は低い。

【0049】

また、 $n$ 型粒子120は、マトリクス110内で安定した二次相で存在し得る。

【0050】

$n$ 型粒子120は、その特性によって、変調ドーピングによる電気伝導度の向上、多数キャリアフィルタリングによるゼーベック係数の向上、または、少数キャリアフィルタリングによるバイポーラ熱伝導度の低下を誘導することができる。

【0051】

$n$ 型粒子120とマトリクス110との接合面において、 $n$ 型粒子120のキャリア濃度が高い場合(すなわち、 $n$ 型粒子のフェルミエネルギーレベルと伝導帯(conduction band)との間のエネルギー差が、マトリクスのフェルミエネルギーレベルと伝導帯との間のエネルギー差より小さい場合)は、変調ドーピングによってパワーファクター( $S^2$ )を向上させる。

【0052】

そして、 $n$ 型粒子とマトリクス110との接合面で弱いショットキー(schottky)接合を成している場合は多数キャリアフィルタリングによって、 $n$ 型粒子120の価電子帯(valance band)がマトリクス110の価電子帯より $4 \sim 5\ k_B T$ 以上低い場合は少数キャリアフィルタリングによってパワーファクター( $S^2$ )を向上さ

10

20

30

40

50

せる。

【 0 0 5 3 】

すなわち、本発明では、格子熱伝導度がフォノンの干渉散乱によって低下できる。第二に、ゼーベック係数は多数キャリアフィルタリング効果によって増加でき（通常、低エネルギー電子／正孔が散乱することで、ゼーベック係数が増加する）、第三に、電気伝導度は変調ドーピング効果によって増加できる。第四に、少数キャリアフィルタリング効果によってバイポーラ熱伝導度が低下できる。

【 0 0 5 4 】

このように本発明によれば、電気伝導度の低下なく格子熱伝導度を減少させるため、Z T 値を向上でき、添加される n 型粒子と n 型マトリクス物質の種類によっては、電気伝導度の増加、ゼーベック係数の増加、またはバイポーラ熱伝導度の減少が可能であるため、さらなる Z T 値の増加も可能である。したがって、本発明のこのような態様によれば、高出力発電及び高効率冷却モジュールに好適に適用可能な化合物半導体熱電材料を提供することができる。

10

【 0 0 5 5 】

表 1 には、本発明の n 型化合物半導体マトリクス 1 1 0 及び異種 n 型粒子 1 2 0 として好適な物質の例と、バンドギャップ、電子親和度を示した。

【 0 0 5 6 】

【表 1】

化合物半導体	ドーパント	バンドギャップ	電子親和度
InAs	S、Se、Te など	0.354 eV	4.9 eV
InSb	Te、Se、S、Si など	0.17 eV	4.59 eV
In <sub>4</sub> Se <sub>2.35</sub>		~0.6 eV	4.9 eV
Ag <sub>2</sub> Se		0.15 eV	4.9 eV
n 型 Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>		0.14~0.3 eV	4.125~4.525 eV

10

20

30

## 【0057】

n 型粒子 120 は、化合物半導体熱電材料の全体重量に対して 0.1 wt% ~ 1.0 wt% で含まれ得る。特に、n 型粒子 120 は、化合物半導体熱電材料の全体重量に対して 0.3 wt% ~ 0.9 wt% で添加され得る。例えば、n 型粒子 120 は、化合物半導体熱電材料の全体重量に対して 0.5 wt% で添加され得る。このような n 型粒子 120 の添加範囲で、本発明による化合物半導体熱電材料の熱電変換特性がさらに良好になり得る。

40

## 【0058】

本発明のこのような構成によれば、向上した ZT 値を有する n 型中低温用熱電材料を得ることができる。

## 【0059】

上述したように、従来はフォノン散乱用として nm スケールのみが有効であると知られ

50

、このような大きさの微粒子をフォノン散乱粒子として使用したが、該大きさのフォノン散乱粒子は熱伝導度の減少には有効である一方、電気伝導度を低下させてしまうという問題がある。そして、このような微粒子は $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ などの、熱電材料の熱電変換性能に寄与できない物質が殆どである。

**【0060】**

本発明で提案する $\mu\text{m}$ スケールの異種 $n$ 型粒子は、従来は大した効果がないと知られていた $\mu\text{m}$ レベルの $\text{MFP}$ を有するフォノンを散乱させることで、熱伝導度減少効果に優れるだけでなく、電気伝導度低下の問題もない。また、本発明の $n$ 型粒子は、それ自体がフォノン散乱粒子であるとともに、熱電材料の熱電変換性能に寄与できる化合物半導体であるため、既存の微粒子とは異なる。さらに、後述するように、従来の溶液分散、粉末コーティングなどの高コストの工程を必要とせず、粉末混合のような単純な低コストの工程で製造できるため、経済的である。

10

**【0061】**

本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電変換モジュールに適用することができる。すなわち、本発明による熱電変換モジュールは、本発明による化合物半導体熱電材料を含むことができる。熱電変換モジュールは、熱電材料で構成された熱電素子、電極及び基板などを含むが、本発明による化合物半導体熱電材料を熱電素子の材料として用いることができる。特に、熱電変換モジュールの熱電素子には、 $n$ 型材料で構成された $n$ 型素子と $p$ 型材料で構成された $p$ 型素子とを備えることができるが、本発明による化合物半導体熱電材料は、 $n$ 型素子に含まれ得る。

20

**【0062】**

本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電発電装置に適用することができる。すなわち、本発明による熱電発電装置は、本発明による化合物半導体熱電材料を含むことができる。このとき、本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電発電装置の熱電変換モジュールに $n$ 型材料として含まれ得る。特に、本発明による化合物半導体熱電材料は、高いパワーファクターを有するため、それを用いた本発明による熱電発電装置は、従来の装置に比べて発電出力が向上できる。

**【0063】**

また、本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電冷却装置に適用することもできる。すなわち、本発明による熱電冷却装置は、本発明による化合物半導体熱電材料を含むことができる。このとき、本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電冷却装置の熱電変換モジュールに $n$ 型材料として含まれ得る。特に、本発明による化合物半導体熱電材料は、高い $ZT$ 値を有するため、それを用いた本発明による熱電冷却装置は、従来の装置に比べて冷却効率が改善できる。

30

**【0064】**

また、本発明による化合物半導体熱電材料は、バルク型熱電変換材料に適用することができる。すなわち、本発明によるバルク熱電材料は、上述した化合物半導体熱電材料を含む。

**【0065】**

本発明による化合物半導体熱電材料は、次のような製造方法によって製造することができる。

40

**【0066】**

図2は、本発明の一実施例による化合物半導体熱電材料の製造方法を概略的に示したフロー図である。

**【0067】**

図2に示されたように、本発明による化合物半導体熱電材料を製造する方法は、 $n$ 型化合物半導体マトリクス原料を用意する段階(S1)、異種 $n$ 型粒子を添加する段階(S2)及び加圧焼結段階(S3)を含む。

**【0068】**

50

特に、マトリクスが Bi - Te - Se 系である場合は、混合物形成段階 ( S 1 \_ 1 ) 及び合成物形成段階 ( S 1 \_ 2 ) を含むことができる。

【 0 0 6 9 】

前記混合物形成段階 ( S 1 \_ 1 ) は、原料として、Bi、Te 及び Se を混合して混合物を形成する段階である。特に、前記 S 1 \_ 1 段階は、所望の組成比になるように Bi、Te 及び Se を秤量し、それらを混合することで混合物を形成することができる。

【 0 0 7 0 】

ここで、前記 S 1 \_ 1 段階は、各原料を粉末状で混合することができる。例えば、前記 S 1 \_ 1 段階は、Bi、Te 及び Se のショット ( s h o t ) 原料をグライディング ( g r i n d i n g ) 及びハンドミリング ( h a n d m i l l i n g ) した後、ペレット化 10 する形態で行うことができる。ただし、本発明がこのような混合方式によって限定されることはない。

【 0 0 7 1 】

前記合成物形成段階 ( S 1 \_ 2 ) は、前記 S 1 \_ 1 段階で形成された混合物を熱処理することで、例えば  $Bi_2Te_xSe_{a-x}$  (  $2.5 < x < 3.0$ 、 $3.0 < a < 3.5$  ) を合成する段階である。すなわち、前記 S 1 \_ 2 段階は、混合物内に含まれている各元素を相互反応させ、Bi - Te - Se 系粉末、例えば  $Bi_2Te_{2.68}Se_{0.32}$  粉末を形成することができる。

【 0 0 7 2 】

ここで、前記 S 1 \_ 2 段階は、350 ~ 450 の温度範囲で10時間 ~ 15時間行うことができる。例えば、前記 S 1 \_ 2 段階は、ペレット化した原料を管状炉に入れた後、12時間400 に維持することで、各原料を相互反応させることができる。 20

【 0 0 7 3 】

S 1 \_ 2 段階の熱処理は、アンプルを用いる方法、アーク溶融法、固相反応 ( S S R ) 法、金属フラックス法、ブリッジマン ( B r i d g e m a n ) 法、光学式浮遊帯域溶融 ( o p t i c a l f l o a t i n g z o n e ) 法、蒸気輸送 ( v a p o r t r a n s p o r t ) 法、機械的合金化法のうちいずれか1つの方法を用いることができる。アンプルを用いる方法は、原料元素を所定の比率で石英管または金属からなるアンプルに入れて真空に密封して熱処理する方法である。アーク溶融法は、原料元素を所定の比率でチャンバに入れ、非活性気体雰囲気下でアークを放電させて原料元素を溶融して試料を製造する 30 段階を含む方法である。S S R 法は、所定比率の原料粉末を十分混ぜて堅く加工してから熱処理するか、又は、混合粉末を熱処理してから加工し焼結する段階を含む方法である。金属フラックス法は、所定比率の原料元素、及び原料元素が高温で結晶によく成長できるように雰囲気を提供する元素をるつぼに入れて、高温で熱処理して結晶を成長させる段階を含む方法である。ブリッジマン法は、所定比率の原料元素をるつぼに入れ、るつぼの端部から原料元素が融解するまで高温で加熱した後、高温領域を徐々に移動させて試料を局所的に融解させながら試料全体を高温領域に通過させて結晶を成長させる方法である。光学式浮遊帯域溶融法は、所定比率の原料元素を棒状のシードロッド ( s e e d r o d ) とフィードロッド ( f e e d r o d ) に製造した後、フィードロッドの一点にランプの光を集光して局所的な高温で試料を溶融させながら、溶融部分を上方にゆっくり引き上 40 げて結晶を成長させる方法である。蒸気輸送法は、所定比率の原料元素を石英管の下側に入れて、原料元素部分は加熱し、石英管の上側は低温のままにすることで、原料元素が気化しながら低温部分で固相反応を起こして結晶を成長させる方法である。機械的合金化法は、原料粉末とスチールボールとを超合金素材の容器に入れて回転させ、スチールボールが原料粉末に機械的な衝撃を与えることで合金型熱電材料を形成する方法である。

【 0 0 7 4 】

中でも、前記 S 1 \_ 2 段階は、固相反応法で行われることが望ましい。同じ組成の熱電材料であっても、原料間の反応方式によって熱電性能に差が生じ得る。しかし、本発明による化合物半導体の場合、他の方式、例えば溶融 ( m e l t i n g ) 方式より固相反応方式で各原料を反応させるとき、熱電性能を一層向上させることができる。 50

## 【0075】

前記n型粒子を添加する段階(S2)は、前記S1\_\_2段階で合成されたn型Bi-Te-Se系材料に対し、異種であって、平均粒径が $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であるn型粒子を添加する段階である。ここで、n型粒子としてn型化合物半導体、例えばInSbまたはInSb:Seを添加できることは上述した通りである。

## 【0076】

前記S2段階において、n型粒子は、n型粒子が添加された混合物の全体重量に対して $0.1\text{wt}\% \sim 1.0\text{wt}\%$ で添加され得る。例えば、前記S2段階において、n型粒子としてInSbまたはInSb:Seが混合物の全体重量に対して $0.5\text{wt}\%$ で添加され得る。このような組成範囲の場合、n型粒子の添加による熱電変換性能の向上効果は一層増大できる。

10

## 【0077】

望ましくは、前記S2段階で添加されるn型粒子は粉末状であり得る。特に、前記S2段階は、粉末状の合成物に、粉末状のn型粒子を添加する方式で行われ得る。例えば、前記S2段階は、 $\text{Bi}_{2.68}\text{Te}_{2.32}\text{Se}_0.32$ 粉末にInSbまたはInSb:Se粉末を添加する混合工程方式で行われ得る。このような実施例の場合、原材料の溶融や他の複雑な工程を経ず、工程が簡素化できる。

## 【0078】

前記加圧焼結段階(S3)は、n型粒子が添加された合成物を焼結させる段階である。加圧焼結は、粉末状の合成物に粉末状のn型粒子を一体にバルク化するために必要であり、ホットプレス(Hot Pressing; HP)または放電プラズマ焼結方式で行われることが望ましい。例えば、前記S3段階は、 $30\text{MPa} \sim 60\text{MPa}$ の圧力条件下で行われ得る。また、前記S3段階は、 $350 \sim 450$ の温度条件下で行われ得る。そして、前記S3段階は、4分~10分間行われ得る。

20

## 【0079】

望ましくは、前記S3段階は、放電プラズマ焼結方式で行われ得る。化合物半導体の場合、同じ組成を有しても焼結方式によって熱電性能に差が生じ得るが、本発明による化合物半導体熱電材料をこのような放電プラズマ焼結方式で焼結すれば、熱電性能を一層向上させることができる。

## 【0080】

放電プラズマ焼結とは、真空環境(不活性雰囲気)下で、中空筒状の成形型(ダイ)中に充填された粉体を、上下2個の押圧部材(パンチ)で上下方向から加圧しながら、該上下のパンチを電極としてパルス直流電流を流して放電プラズマを発生させ、粉体内部の渦電流によってジュール熱を発生させて表面を活性化させることで、短時間に焼結できる技術である。この場合、従来の焼結法より低温で焼結することができ、生産性が高く、焼結体のグレーン成長を起こさないため微細構造が緻密になる特徴がある。さらに、熱伝導度を減少させるため、結晶粒を微細化すれば、電気伝導度が減少する傾向があるため、その場合はホットプレスや放電プラズマ焼結が望ましい。これにより、グレーンが配向すれば、電気伝導度の減少を抑制することができる。

30

## 【0081】

上記のように本発明による化合物半導体熱電材料を製造する場合、高い平均パワーファクター及びZT値を確保することができる。特に、前記製造方法によって製造された化合物半導体熱電材料の場合、 $20 \sim 250$ の温度範囲で高い平均パワーファクター及びZT値を得るのに有利である。

40

## 【0082】

一方、前記S1\_\_2段階とS2段階との間に、熱処理が完了した化合物を粉碎及び/または分級する段階をさらに含むことができる。ここで、分級に使用される篩は目の間隔が $75\mu\text{m}$ 以下であり得る。このような実施構成によれば、化合物半導体粉末の粒度が均一になって焼結性が増加でき、加圧焼結後の焼結体の密度が増加して、製造された化合物半導体の電気伝導度が向上することができる。また、このような実施構成によれば、グレー

50

ンの平均大きさが減少しながら、それによる粒界散乱効果が増大して、製造された化合物半導体の熱伝導度が減少することができる。

【0083】

このような篩目を使用すれば、焼結前の粉末粒子の平均粒径が30 μm以下、望ましくは10 μm以下になる。また、粉末粒子を効率的に微粉化するためには、微粉碎する前に粗粉碎しておくことが望ましい。粗粉碎は、ジョー・クラッシャー、ハンマー、スタンプミル、ローターミル、ピンミル、カッターミル、コーヒーミル、乳鉢などで行うことができる。粗粉碎後の微粉碎は、回転ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ウェットミル、ジェットミルなどによって行うことができる。

【0084】

本発明による熱電変換素子は、上述した化合物半導体熱電材料を含むことができる。すなわち、本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電変換素子の熱電変換材料として用いることができる。特に、本発明による熱電変換素子は、上述した化合物半導体をn型熱電材料として含むことができる。

【0085】

加圧焼結で得られたバルク熱電材料を切断加工などの方法で成形して熱電素子を得ることができる。このような素子を絶縁基板上に電極とともに集積すれば、熱電モジュールになる。絶縁基板としては、サファイア、シリコン、パイレックス(登録商標)、石英基板などを使用することができる。電極の材質はアルミニウム、ニッケル、金、チタンなどから多様に選択でき、その大きさも多様に選択できる。電極をパターンニングする方法は、周知されたパターンニング方法を制限なく用いることができ、例えば、リフトオフ半導体工程、蒸着方法、フォトリソグラフィ法などを用いることができる。

【0086】

本発明による化合物半導体熱電材料は、熱電変換材料の性能指数値であるZT値が大きく、熱電変換性能に優れる。したがって、本発明による化合物半導体熱電材料は、従来の熱電変換材料を代替するか又は従来の化合物半導体に加えて、熱電変換素子に有用に用いることができる。前記化合物半導体熱電材料を含む熱電素子、熱電モジュール及び熱電装置は、例えば、熱電冷却システム、熱電発電システムであり得、前記熱電冷却システムとしては、無冷媒冷蔵庫、エアコンなどの汎用冷却機器、マイクロ冷却システム、空調機、廃熱発電システムなどが挙げられるが、これらに限定されることはない。前記熱電冷却システムの構成及び製造方法については、当業界に周知されているため、本明細書では具体的な記載を省略する。

【0087】

以下、本発明をより具体的に説明するため、実施例及び比較例を挙げて詳しく説明する。ただし、本発明による実施例は、他の多様な形態に変形でき、本発明の範囲が後述する実施例によって限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界で平均的な知識を持つ者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0088】

<実験例>

試薬としてBi、Te及びSeショットを用意し、これらをグラインディングした後、ハンドミルで混合してBi<sub>2</sub>Te<sub>2.68</sub>Se<sub>0.32</sub>組成の混合物(BTS素材)を製作した。このようなBi-Te-Se系の性能を制御できる金属粉末、特にZn及び/またはCuを添加したものも用意した。そして、このような混合物を石英チューブ内に入れて真空封止してアンプルを製造した後、アンプルを管状炉内に位置させて400の温度で12時間熱処理した。

【0089】

このように熱処理を通じて合成された粉末を、篩目間隔75 μmの篩を用いて粉碎/分級を行った。

【0090】

n型粒子として使用するInSbとInSb:Se素材を製造するため、それぞれIn

10

20

30

40

50

、Sb、Seショットを石英管に装薬した後、真空封止した。SeはInSbに対して0.1mol%で添加した。石英管は600の炉で10分間熔融した後、空冷した。熔融で製造されたインゴットはアルミナ乳鉢を用いて粉碎して、大きさ5~75 $\mu$ mの分布を有する粉末を製造した。

【0091】

その後、InSbまたはInSb:Se粉末を全体重量に対して0.1~1.0wt%になるように添加して混合した後、50MPaに加圧して400で5分間SPS方式で焼結し、実施例の試料を得た。

【0092】

比較例の試料としては、本発明のn型粒子を添加しないものを用意した。

10

【0093】

下記表2に実施例及び比較例の組成を示した。

【0094】

【表 2】

実施例	組成	比較例	組成
実施例 1	0.1wt%InSb+BTS	比較例 1	$\text{Bi}_2\text{Te}_2.68\text{Se}_0.32$ (BTS)
実施例 2	0.1wt%InSb:Se+BTS	比較例 2	$\text{Bi}_2\text{Te}_2.68\text{Se}_0.32+0.3\text{wt}\%\text{Cu}$ (Cu-BTS)
実施例 3	1 wt%InSb+BTS	比較例 3	$0.3\text{wt}\%\text{Cu}+0.3\text{wt}\%\text{Zn}+\text{Bi}_2\text{Te}_2.68\text{Se}_0.32$ (Cu/Zn-BTS)
実施例 4	0.1wt%InSb+Cu-BTS		
実施例 5	0.3wt%InSb+Cu-BTS		
実施例 6	0.3wt%InSb:Se+Cu-BTS		
実施例 7	0.1wt%InSb+Cu/Zn-BTS		

10

20

30

40

## 【 0 0 9 5 】

&lt; 測定 &gt;

得られた実施例及び比較例試料のそれぞれの一部に対し、ZEM-3 (アルバック理工株式会社製) を使用して二探針法で電気伝導度 ( ) 及びゼーベック係数 ( S ) を測定した。そして、測定された値を用いてパワーファクター (  $S^2$  ) を計算した。また、実施例及び比較例試料のそれぞれの他の一部に対し、LFA457 (Netzsch社製) を

50

使用してレーザフラッシュ法で熱伝導度を測定した。より具体的には、ペレット状の試料の一面にレーザーを照射した後、反対面の温度を測定して熱拡散度を計算し、該熱拡散度に試料の密度と比熱を乗じて試料の熱伝導度を測定した。そして、それぞれの測定された値を用いてZ T値を計算した。

【0096】

それぞれの値は、図3～図5のように、温度変化に基づくグラフに示した。各図において、(a)は電気伝導度、(b)はゼーベック係数、(c)は熱伝導度、(d)は格子熱伝導度、(e)はZ T値である。

【0097】

まず、図3は、n型Bi-Te素材( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.68}\text{Se}_{0.32}$ )マトリクスの場合である。比較例1に比べて、本発明の実施例1～3のように、InSbまたはInSb:Seが添加された素材は、格子熱伝導度が効果的に低下してZ T性能が向上したことが分かる。そして、添加されたInSb系素材の一部はBTS素材を置換して、電荷濃度及び電気伝導度、ゼーベック係数に影響を与えることが分かる。InSbの添加によって電気伝導度とゼーベック係数が大きく低下することはなかった。

10

【0098】

図4は、0.3wt%のCuが添加されたn型Bi-Te素材( $\text{Cu-Bi}_2\text{Te}_{2.68}\text{Se}_{0.32}$ )マトリクスの場合である。比較例2に比べて、本発明の実施例4～6のように、InSbまたはInSb:Seが添加された素材は、格子熱伝導度が効果的に低下してZ T性能が向上したことが分かる。そして、添加されたInSb系素材の一部はCu-BTS素材を置換して、電荷濃度及び電気伝導度、ゼーベック係数に影響を与えることも分かる。InSbの添加によって電気伝導度は増加し、ゼーベック係数は若干減少した。

20

【0099】

図5は、0.3wt%のCu及び0.3wt%のZnが添加されたn型Bi-Te素材( $\text{Cu/Zn-Bi}_2\text{Te}_{2.68}\text{Se}_{0.32}$ )マトリクスの場合である。比較例3に比べて、本発明の実施例7のように、InSbが添加された素材は、格子熱伝導度が効果的に低下してZ T性能が向上したことが分かる。そして、添加されたInSbの一部はCu/Zn-BTS素材を置換して、電荷濃度及び電気伝導度、ゼーベック係数に影響を与えることも分かる。InSbの添加によって電気伝導度は増加し、ゼーベック係数は若干減少した。

30

【0100】

図3～図5の結果を参照して各試料に対するZ T値を見れば、本発明の実施例による化合物半導体は、比較例の化合物半導体に比べて、50～200の温度範囲で高いZ T値を有することが分かる。さらに、本発明の各実施例による化合物半導体は、全体温度測定区間において比較例の化合物半導体より高いZ T値を示している。したがって、本発明のこのような実施例による化合物半導体を用いて熱電冷却装置を構成する場合、高い冷却効率を発揮できることが分かる。

【0101】

図6～図8は、本発明の実施例による化合物半導体熱電材料の微細構造の写真である。

40

【0102】

図6は、上述した実施例7の微細構造の光学顕微鏡写真である。図7及び図8は、InSbをさらに観察するため、過量のInSbを添加した場合の微細構造の光学顕微鏡写真である(図7は3wt%、図8は10wt%を添加した場合)。

【0103】

図6～図8において、矢印は $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.68}\text{Se}_{0.32}$ マトリクス内に存在するInSb二次相を示す。該二次相の組成がInSbであることはSEM-EDSで確認した。図8では二次相の観察が一層容易である。

【0104】

図6～図8に示されたように、微細構造を確認してみた結果、InSbは最初の粉末粒

50

度とほぼ同じ大きさでBi - Te - Sb系マトリクス内に分散していることが確認できる。

【0105】

以上の結果をまとめれば、本発明による化合物半導体熱電材料の場合、n型材料であるBi - Te - Se系材料で構成されたマトリクスの内部に、異種のμmスケールn型粒子が含まれる形態で構成されると言える。そして、このようなn型粒子はフォノン散乱を起こして、熱伝導度を減少させ、ZT値を向上させることができる。すなわち、本発明による化合物半導体熱電材料の場合、比較例の化合物半導体熱電材料と比べて、ZT値が著しく向上できる。したがって、本発明の一態様による化合物半導体熱電材料は、熱電性能に優れるため、高出力熱電発電装置及び高効率熱電冷却装置に適用する熱電材料として非常に有用に用いることができる。

10

【0106】

以上のように、本発明を限定された実施例と図面によって説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、本発明の属する技術分野で通常の知識を有する者によって本発明の技術思想と特許請求の範囲の均等範囲内で多様な修正及び変形が可能であることは言うまでもない。

【符号の説明】

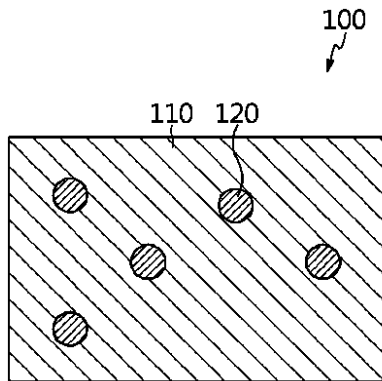
【0107】

- 100 化合物半導体熱電材料
- 110 n型化合物半導体マトリクス
- 120 n型粒子

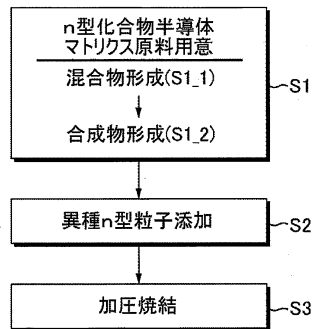
20

【図1】

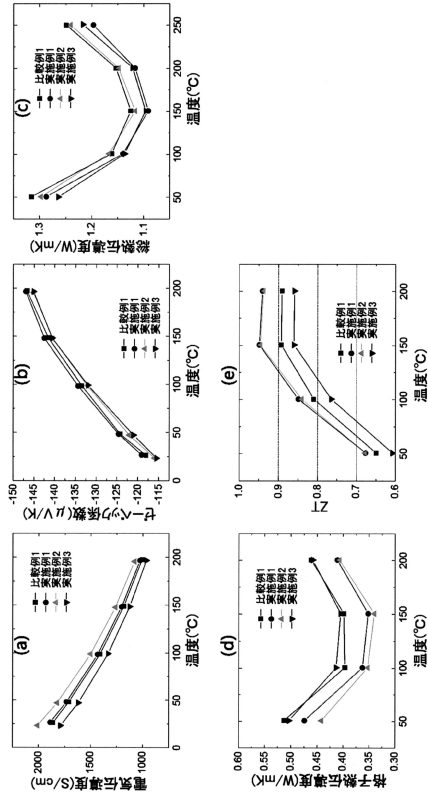
[図1]



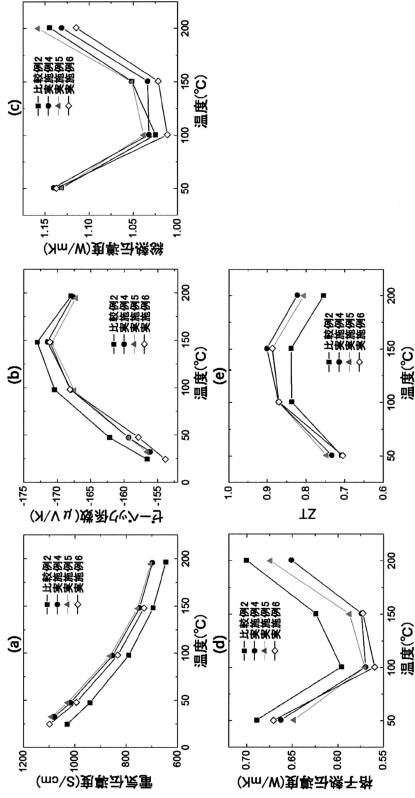
【図2】



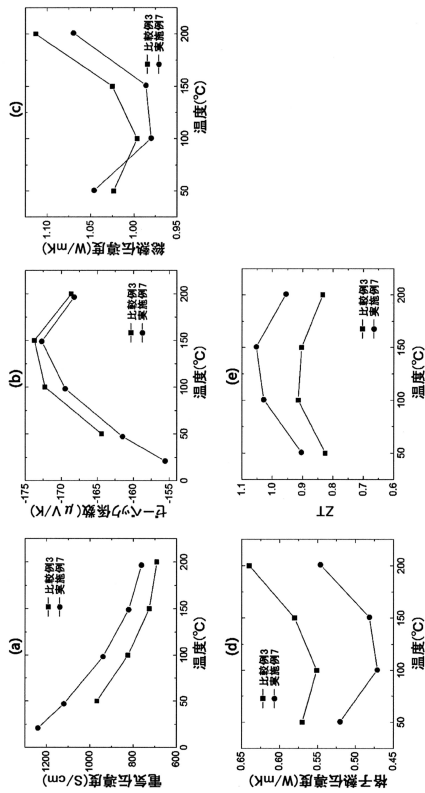
【図3】



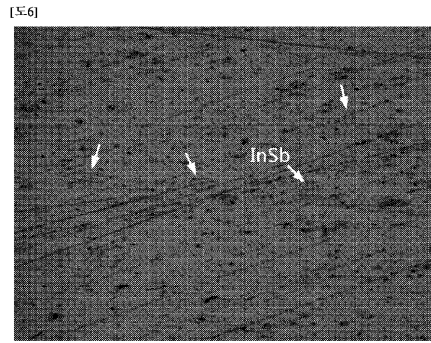
【図4】



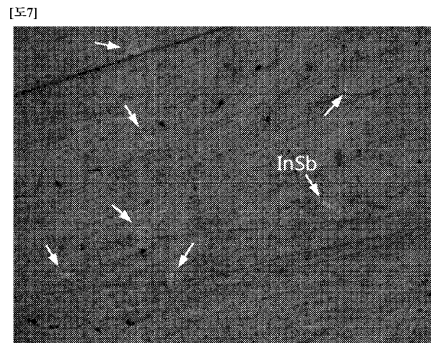
【図5】



【図6】

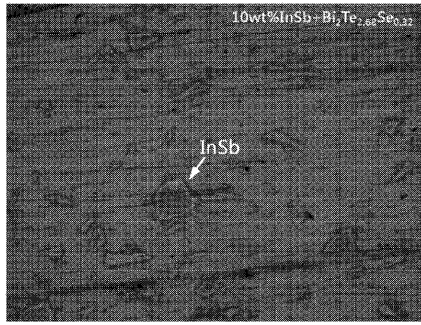


【図7】



【 8 】

[58]



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 2 C	5/06 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	R
C 2 2 C	28/00 (2006.01)	B 2 2 F	1/00	J
C 2 2 C	12/00 (2006.01)	C 2 2 C	5/06	Z
		C 2 2 C	28/00	B
		C 2 2 C	12/00	

- (72)発明者 ヒョン - ウォ・チェ  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ビョン - キュ・リム  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ミョン - ジン・ジュン  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チョル - ヒ・パク  
大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 田邊 顕人

- (56)参考文献 特開2000-164940(JP, A)  
韓国登録特許第10-1405318(KR, B1)  
特開2013-211378(JP, A)  
特表2008-523579(JP, A)  
特表2011-528849(JP, A)  
特開2014-239160(JP, A)  
米国特許出願公開第2014/0352750(US, A1)  
特開2002-033527(JP, A)  
中国特許出願公開第1731594(CN, A)  
特開2013-235971(JP, A)  
特開2002-026404(JP, A)  
米国特許出願公開第2015/0107640(US, A1)  
特開2007-088239(JP, A)  
国際公開第2015/050420(WO, A1)  
特開平09-321347(JP, A)  
国際公開第2015/046810(WO, A1)  
特開2013-157362(JP, A)  
特開2014-022674(JP, A)  
特開2007-021670(JP, A)  
米国特許出願公開第2013/0032190(US, A1)  
特開昭64-037456(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 3 5 / 2 6  
B 2 2 F 1 / 0 0  
B 2 2 F 3 / 1 4

H 0 1 L	3 5 / 1 6
H 0 1 L	3 5 / 3 4
C 2 2 C	5 / 0 6
C 2 2 C	1 2 / 0 0
C 2 2 C	2 8 / 0 0