

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年11月22日(22.11.2018)



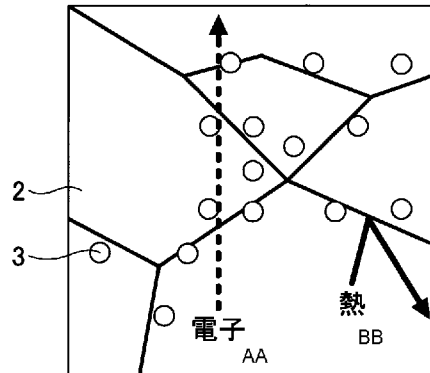
(10) 国際公開番号  
**WO 2018/212296 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 35/14* (2006.01)    *H01L 35/34* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)
- (71) 出願人: 日東 電工 株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/019160
- (72) 発明者: 貞 頼 直 樹 (SADAYORI, Naoki); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2018年5月17日(17.05.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目 1 番 1 号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 1 6 階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-100107 2017年5月19日(19.05.2017) JP  
特願 2017-100108 2017年5月19日(19.05.2017) JP  
特願 2017-199057 2017年10月13日(13.10.2017) JP
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: SEMICONDUCTOR SINTERED COMPACT, ELECTRIC/ELECTRONIC MEMBER, AND METHOD FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR SINTERED COMPACT

(54) 発明の名称: 半導体焼結体、電気・電子部材、及び半導体焼結体の製造方法

[図1A]



AA Electrons  
BB Heat

(57) Abstract: Disclosed is a semiconductor sintered compact including a polycrystal, wherein: the polycrystal includes silicon or a silicon alloy; the average grain size of crystal grains constituting the polycrystal is 1 μm or less; and nanoparticles including at least one type selected from carbides, nitrides, and oxides of silicon are present at the grain boundary of the crystal grains.

(57) 要約: 多結晶を含む半導体焼結体であって、前記多結晶は、シリコン、又はシリコン合金を含み、前記多結晶を構成する結晶粒の平均粒径が1 μm以下であり、前記結晶粒の粒界に、シリコンの炭化物、窒化物、酸化物の1種以上を含むナノ粒子が存在している、半導体焼結体。



WO 2018/212296 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,  
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,  
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：

半導体焼結体、電気・電子部材、及び半導体焼結体の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、半導体焼結体、電気・電子部材、及び半導体焼結体の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、半導体の中でもシリコンは、電気的特性を工学的に制御しやすいこと、低コストで入手可能であること、また毒性が低く環境調和性があること等の利点があり、様々な用途に用いられている。

[0003] シリコンは、比較的熱伝導率が高い材料である。そのため、低熱伝導率が求められる用途におけるシリコン系材料の実用化は難しかった。しかし、近年、ナノサイズのシリコン粒子を焼結すること等によってシリコンをナノ構造化することで、熱伝導率を低下させる技術が開発されている（特許文献1、非特許文献1）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2014/0360546号明細書

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：Bux et al, Adv. Funct. Mater., 009, 19, p. 2445-2452

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1及び非特許文献1に記載されているようなナノ構造化によって熱伝導率を低下させたシリコン材料を得ることができるものの、シリコンの電気伝導率もナノ構造化に伴って低下してしまう。そのため

、シリコン材料を、低熱伝導率と共に高電気伝導率が求められる用途に応用することは難しかった。

[0007] 上記の点に鑑みて、本発明の一形態は、低い熱伝導率を有しつつ、電気伝導率を高めた半導体材料を提供することを課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一形態は、多結晶体を含む半導体焼結体であって、前記多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、前記多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、前記結晶粒の粒界に、シリコンの炭化物、窒化物、酸化物の1種以上を含むナノ粒子が存在している、半導体焼結体である。

### 発明の効果

[0009] 本発明の一形態によれば、低い熱伝導率を有しつつ、電気伝導率を高めた半導体材料を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1A]本発明の一形態による半導体焼結体の構造を示す模式図である。

[図1B]従来技術による半導体焼結体の構造を示す模式図である。

[図2]本発明の一形態による半導体焼結体の透過型電子顕微鏡（TEM）写真である。

### 発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明に係る実施形態について、より具体的に説明する。但し、本発明は、ここで取り上げた実施形態に限定されることはなく、発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜組み合わせや改良が可能である。

[0012] （半導体焼結体）

本発明の一形態は、多結晶体を含む半導体焼結体であって、多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、結晶粒の粒界に、シリコンの炭化物、窒化物、酸化物の1種以上を含むナノ粒子が存在している。また、本発明の一形態による半

導体焼結体は、シリコン又はシリコン合金を含む多結晶体であり、多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、結晶粒の粒界には、シリコンの炭化物、窒化物、酸化物の1種以上を含むナノ粒子が存在している。

[0013] 焼結体において、低熱伝導性と高電気伝導性とはトレードオフの関係にある。そのため、従来手法で、熱伝導率を低く且つ電気伝導率を高くすることは困難であった。これに対し、本形態の上記構成によれば、低い熱伝導率を維持しつつ、電気伝導率を高めた半導体材料を得ることができる。

[0014] (多結晶体の構成)

本発明の一形態による半導体焼結体は、シリコンを含む多結晶体である。具体的には、シリコン系多結晶体又はシリコン合金系多結晶体であり、すなわち、主結晶としてシリコン又はシリコン合金を含む多結晶体である。主結晶とは、XRDパターン等において析出割合が最も大きい結晶を指し、好ましくは多結晶体全体のうち55質量%以上を占める結晶を指す。

[0015] 半導体焼結体が、シリコン合金を含む多結晶体である場合には、シリコンとシリコン以外の元素との固溶体、共晶体、又は金属間化合物であってよい。シリコン合金に含まれる、シリコン以外の元素は、焼結体の低い熱伝導率を維持しつつ電気伝導率を向上させるという本発明の効果を妨げないものであれば特に限定されず、Ge、Fe、Cr、Ta、Nb、Cu、Mn、Mo、W、Ni、Ti、Zr、Hf、Co、Ir、Pt、Ru、Mg、Ba、C、Sn等が挙げられる。これらの元素は、シリコン合金中に1種又は2種以上含まれていてよい。また、シリコン合金としては、1種又は2種以上の上記のシリコン以外の元素を2~20質量%で含有しているものが好ましい。また、シリコン合金としては、シリコン-ゲルマニウム合金、シリコン-スズ合金、シリコン-鉛合金が好ましい。中でも、熱伝導率を下げる観点から、シリコン-ゲルマニウム合金がより好ましい。

[0016] 半導体焼結体は、多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下である、いわゆるナノ構造を有する多結晶体である。また、結晶粒の平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 未満であると好ましく、 $800\ \text{nm}$ 以下であるとより好ましく、5

00 nm以下であるとさらに好ましく、300 nm以下であるとさらに好ましく、150 nm以下であるとさらに好ましい。結晶粒の粒径を上記範囲とすることで、結晶粒の大きさが、多結晶体におけるフォノンの平均自由行程より十分小さくなるので、界面でのフォノン散乱により熱伝導率を低下させることが可能となる。

[0017] また、結晶粒の平均粒径の下限は、特に限定されないが、製造上の制約から1 nm以上とすることができる。

[0018] なお、本明細書において、結晶粒の平均粒径（後述のナノ粒子の平均粒径も同様）とは、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope（SEM））や透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope（TEM））等の顕微鏡で直接観察して測定した、結晶体を構成する個々の結晶粒の最も長い径のメジアン値をいう。

[0019] （ナノ粒子）

本形態では、多結晶体の結晶粒の粒界に、シリコンの炭化物、窒化物、酸化物の1種以上を含むナノ粒子が存在している。以下、本形態による半導体多結晶の構造と従来の半導体焼結体の構造との相違について、シリコン焼結体を例に説明する。

[0020] 図1Aに、本形態によるシリコン焼結体の構造を、図1Bに、従来のシリコン焼結体の構造を、それぞれ模式的に示す。図1Bに示すように、従来のシリコン焼結体においては、焼結の過程で起こるケイ素の酸化に起因して、結晶粒2の間の界面（粒界）に沿ってケイ素酸化物（二酸化ケイ素等）の膜5が形成されている。このような従来のシリコン焼結体においては、電子の通り道が粒界のケイ素酸化物の膜5によって妨げられてしまうため、電気が通りにくい。

[0021] これに対し、本形態によるシリコン焼結体では、図1Aに示すように、粒界に沿ったケイ素酸化物の膜5は形成されておらず、ナノ粒子3が存在している。このナノ粒子3は、後述のように、シリコン粒子（粉末）を芳香族化

合物で被覆した後に焼結を行うことによって生じるものである。このようなシリコン粒子表面上の芳香族化合物は焼結時に酸化されるが、それに伴い粒界における酸素が消費されるので、本形態による焼結体では、粒界に沿ったケイ素酸化物が存在しないか、又は存在してもわずかである。そのため、電子の通り道が粒界のケイ素酸化物の膜に妨げられることなく、電気を良好に伝導することができる。また、ナノ粒子3は、界面におけるフォノン散乱に影響を与えないので、熱の通りにくさは、図1Bに示す従来の焼結体と同様、維持される。これにより、低熱伝導率を維持しつつ、高電気伝導率を有する焼結体材料を得ることができる。

[0022] 粒界に存在しているナノ粒子は、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭窒化ケイ素、酸化ケイ素のうち1種以上とすることができる。また、半導体焼結体に含まれる全ナノ粒子のうち界面に存在しているナノ粒子の割合は、90%以上であると好ましく、95%以上であるとより好ましい。

[0023] なお、粒界に存在しているナノ粒子とは、あるナノ粒子に着目したとき、当該ナノ粒子の全体が粒界に存在する場合が含まれる。また、当該ナノ粒子の一部が粒界に存在する場合、当該ナノ粒子の全体が粒界の近傍に存在している場合も含む。

[0024] ナノ粒子の平均粒径は、5~50nmであると好ましく、10~30nmであるとより好ましい。ナノ粒子のサイズを上記範囲とすることで、そのサイズに対応する波長のフォノンを効果的に散乱することができる。結晶格子や原料粒子の粒径のサイズでは散乱できない波長のフォノンを散乱することで、結果的に熱伝導率を大きく低下させることができる。

[0025] (電気・電子部材への応用)

上述のように、本形態によれば、低い熱伝導率を維持しつつ、電気伝導率を高めた焼結体材料を得ることができる。そのため、熱の通しにくさを維持しつつ電気を通しやすさを高める必要がある環境下で使用される電気・電子部材において用いることができる。

[0026] また、シリコンは、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ や $\text{PbTe}$ といった材料に比べ、毒性が小

さく、安価に入手可能であることから、本形態による半導体焼結体を用いた場合、環境調和型の電気・電子部材を低コストで提供することが可能となる。

[0027] さらに、本形態による半導体焼結体は、ドーパントを含有させること等によって電気伝導率をさらに高めて、熱電発電装置における熱電材料（熱電変換材料）として用いることもできる。

[0028] ここで、熱電材料の熱電性能（熱電変換性能ともいう）を評価する場合、一般に、無次元の熱電性能指数  $ZT$  [-] が用いられる。 $ZT$  は次式により求められる。

[0029] 
$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad \dots (1)$$

式(1)中、 $\alpha$  [V/K] はゼーベック係数、 $\sigma$  [S/m] は電気伝導率（単位「S/m」中、「S」はジーメンズ、「m」はメートル）、 $\kappa$  [W/(mK)] は熱伝導率、 $T$  [K] は絶対温度を表す。ゼーベック係数 $\alpha$ は、単位温度差あたりに発生する電位差を指す。また、熱電性能指数 $ZT$ が大きいほど、熱電変換性能が優れている。式(1)より明らかなように、熱電変換性能 $ZT$ を向上させるためには、ゼーベック係数 $\alpha$ 及び電気伝導度 $\sigma$ が大きく、熱伝導率 $\kappa$ が小さいことが望ましい。

[0030] シリコンはゼーベック係数 $\alpha$ が高いことが知られている。よって、上記のようにドーパントを含有させることで電気伝導率 $\sigma$ をさらに高めることにより、結果として、式(1)においてより高い熱電性能指数 $ZT$ の値を得ることが可能となる。

[0031] 本形態の半導体焼結体を熱電材料として用いる場合、用途に応じて、 $n$ 型又は $p$ 型のドーパントを含むことができる。ドーパントは、焼結体全体にわたり均一に分散していることが好ましい。 $n$ 型のドーパントとしては、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスのうち1種を単独で又は2種以上を併せて含有していることが好ましい。また、 $p$ 型のドーパントとしては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムのうち1種を単独で又は2種以上を併せて含有していることが好ましい。なお、上記ドーパント元素の導

電型は例示であり、ドーパント元素がn型及びp型のいずれの型のドーパントとして機能するかは、得られる焼結体における母結晶を構成する元素の種類、結晶の構造等によって異なる。

[0032] 半導体焼結体がドーパントを含有している場合、焼結体中のドーパント濃度は、n型ドーパントの場合には、 $[10^{20}\text{原子数}/\text{cm}^3]$ を単位として0.1~10であると好ましく、0.5~5であるとより好ましい。また、焼結体中のドーパント濃度は、p型ドーパントの場合、 $[10^{20}\text{原子数}/\text{cm}^3]$ を単位として0.1~10であると好ましく、0.5~5であるとより好ましい。ドーパント濃度を大きくすることで電気伝導率を向上させることができるので熱電性能ZTは向上するものの、ドーパント濃度が過度に大きくなるとゼーベック係数が低下しかつ熱伝導率が増大するため、熱電性能ZTは低下してしまう。しかし、ドーパント濃度を上記範囲とすることで、熱電性能ZTを向上させることができる。

[0033] また、n型ドーパントは、半導体焼結体のゼーベック係数が $-185\sim-60\mu\text{V}/\text{K}$ となる濃度で含有されていると好ましく、p型ドーパントは、半導体焼結体のゼーベック係数が $60\sim185\mu\text{V}/\text{K}$ となる濃度で含有されていると好ましい。

[0034] ドープされた半導体焼結体の電気伝導率は、 $10,000\text{S}/\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $50,000\text{S}/\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $100,000\text{S}/\text{m}$ 以上であることがさらに好ましく、 $110,000\text{S}/\text{m}$ 以上であるとさらに好ましい。上記電気伝導率は、 $27^\circ\text{C}$ における値とすることができる。このように、焼結体が高められた電気伝導率を有することで、焼結体の熱電性能を向上させることができる。また、半導体焼結体の電気伝導率の上限は、 $600,000\text{S}/\text{m}$ 以下とすることができ、 $400,000\text{S}/\text{m}$ 以下とすることができる。半導体焼結体の熱電性能ZTは、0.2以上にすることができ、好ましくは0.3以上、さらに0.4以上にすることができる。

[0035] 半導体焼結体の熱伝導率は、 $25\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以下であると好ましく、10

W/m・K以下であるとより好ましい。上記熱伝導率は、27℃における値とすることができる。また、半導体焼結体のゼーベック係数の絶対値は、50～150  $\mu\text{V}/\text{K}$  であると好ましく、80～120  $\mu\text{V}/\text{K}$  であるとより好ましい。上記値は、27℃における値とすることができる。

[0036] このように、半導体焼結体がドーパントを含む場合、電気伝導率をさらに高めることができ、結果として熱電性能を向上させることができる。よって、本形態による半導体焼結体は、排熱を利用した発電装置、例えば、自動車や船舶等の発動機および排気系に装着される発電装置、工業的に利用される加熱炉の放熱系に装着される発電装置等において好適に用いることができる。

[0037] (半導体焼結体の製造方法)

本形態による半導体焼結体の製造方法は、シリコン又はシリコン合金を含み、平均粒径が1  $\mu\text{m}$  未満である粒子を準備するステップと、前記粒子の表面に、芳香族化合物を含む被膜を形成する被膜形成ステップと、前記被膜が表面に形成された粒子を焼結して、半導体焼結体を得る焼結ステップとを含む。

[0038] シリコン又はシリコン合金を含み平均粒径が1  $\mu\text{m}$  以下である粒子を準備する粒子準備ステップでは、例えば、主結晶となるシリコン又はシリコン合金の材料を熔融し、冷却して得られる固体を、公知の粉砕方法により粉砕することにより、平均粒径1  $\mu\text{m}$  以下の粒子（粉末）を準備することができる。また、化学気相成長法（CVD）等の公知の結晶成長法を用いて、シリコン又はシリコン合金の原料から粒子（粉末）を合成することができる。

[0039] 粒子準備ステップにおいて得られる粒子の平均粒径は、1  $\mu\text{m}$  未満であると好ましく、800 nm であるとより好ましく、500 nm であるとさらに好ましく、300 nm であるとさらに好ましい。また、粒子のD90が、1  $\mu\text{m}$  以下であると好ましく、500 nm 以下であるとより好ましく、200 nm 以下であるとさらに好ましい。焼結前の粒子の粒径を上記範囲とすることで、1  $\mu\text{m}$  以下の粒径の結晶粒を有し、且つ適度に緻密化された焼結体を

得ることができる。なお、粒子準備ステップにおいて準備する粒子の平均粒径の下限は限定されないが、製造上の制約から10 nm以上とすることが好ましい。なお、本明細書において、粒子の平均粒径とは、レーザ回折式粒度分布測定装置により測定した体積基準のメジアン径とすることができる。

[0040] 続いて、上記の粒子準備ステップで得られた粒子の表面に、芳香族化合物を含む被膜を形成する被膜形成ステップを行う。この被膜形成ステップは、例えば、粒子準備ステップで得られた粒子を溶媒に分散させた後、上記の芳香族化合物を混合して、ビーズミル等で混合処理することによって行うことができる。その後、減圧等によって溶媒を除去し、乾燥することによって、芳香族化合物の被膜が表面に形成された粒子を得ることができる。この場合、被膜の厚さは0.5～5 nmであってよく、芳香族化合物の単分子膜であることが好ましい。

[0041] 粒子準備ステップで得られた粒子の表面に芳香族化合物の膜を形成しておくことによって、後続の焼結ステップにおいて芳香族化合物が酸化され、その際に粒子表面で酸素が消費される。これにより、シリコンと酸素との反応によってケイ素の酸化物が粒界に沿って形成されることを防止することができる。その場合、芳香族化合物とケイ素との反応によって生成したナノ粒子が粒界及びその近傍に存在する、図1Aに示すような構造が得られる。

[0042] 用いられる芳香族化合物は、単環化合物であってもよく、また多環化合物であってもよい。また、炭素と水素とからなる炭化水素系化合物であってもよいし、酸素、硫黄、窒素等のヘテロ原子を含む複素環系化合物であってもよい。また、芳香族化合物としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選択されるヘテロ原子を含む又は含まない1～6の芳香環を有する化合物を用いることができ、2～4の芳香環を有する化合物を用いることが好ましい。また、上記芳香環は6員環であることが好ましい。芳香族化合物の例としては、例えば、トルエン、キシレン、メシチレン、ナフタレン、メチルナフタレン、ビニルナフタレン、アントラセン、フェナントレン、アセナフチレン等の炭化水素が挙げられる。また、フェナントロリン、キノリン、イソキノ

リン、ピリジン、メチルピリジン等の窒素原子を含む芳香族化合物が挙げられる。これらの芳香族化合物は、単独で又は2種以上を併せて用いることができる。

[0043] 上述のように、粒子の表面に芳香族化合物の膜を形成しておくことで、後続の焼成ステップによって粒界及び／又はその近傍に二酸化ケイ素等のケイ素の酸化物を含むナノ粒子が生成されるが、芳香族化合物中に含まれる炭素もケイ素と反応して炭化ケイ素が生成され得る。また、芳香族化合物がヘテロ原子を含む場合には、ヘテロ原子がシリコンと反応するため、生成されるナノ粒子には、ヘテロ原子とシリコンとを含む化合物が生成され得る。

[0044] 被膜形成ステップにおいては、芳香族化合物を、粒子準備ステップで準備された粒子100質量部に対して、10～60質量部で添加することが好ましく、30～50質量部で添加することがより好ましい。

[0045] 焼結ステップは、上述の原料粒子（粉末）を焼結することのできる方法であれば、特に限定されないが、放電プラズマ焼結法（Spark Plasma Sintering（SPS））、常圧焼結法（Two Step Sintering）、加圧焼結法（Hot Pressing）、熱間等方加圧焼結法（Hot Isostatic Pressing（HIP））、マイクロ波焼結法（Microwave Sintering）等が挙げられる。これらのうち、より小さい結晶粒を成長させることのできる放電プラズマ焼結法を用いることが好ましい。

[0046] 焼結ステップにおける焼結温度は、シリコン又はシリコン合金である主結晶の組成に応じて選択することができるが、900℃以上であると好ましく、1000℃以上であるとより好ましい。また、焼結温度は、1400℃以下であると好ましく、1300℃以下であるとより好ましい。上記範囲とすることで、焼結体の緻密化を促進し、また多結晶体の結晶粒の平均粒径を1μm以下に維持することができる。

[0047] また、焼結ステップにおける昇温速度は、10～100℃/分であると好ましく、20～60℃/分であるとより好ましい。昇温速度を上記範囲とす

ることで、均一な焼結を促進すると共に、過度に急速な粒成長を抑制して多結晶体の結晶粒の平均粒径を1  $\mu\text{m}$ 以下に維持することができる。また、芳香族化合物の酸化によるナノ粒子の形成を促進し、粒界にケイ素の酸化物が形成されることを防止できる。

[0048] 焼結ステップにおいては、加圧されていることが好ましい。その場合、加圧圧力は、10～120 MPaであると好ましく、30～100 MPaであるとより好ましい。

[0049] 本形態による製造方法は、被膜形成ステップ後に、被膜形成により得られた粒子にドーパントを添加するドーパント添加ステップを含んでよい。このドーパント添加ステップは、形成された被膜にドーパントを塗付する、又は混入させるステップであってよい。このステップによってドーパントを添加することにより、半導体焼結体の電気伝導率を向上させることができる。

[0050] ドーパント添加ステップは、例えば、表面に芳香族化合物を含む被膜が形成された粒子に、ドーパント元素を含む有機化合物を添加して、混合処理することによって行うことができる。ドーパントとしては、用途に応じて、n型又はp型の上述のドーパント元素を含むものを用いることができる。n型のドーパント元素としては、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスのうち1種又は2種以上とすることができる。p型のドーパント元素としては、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムのうち1種又は2種以上とすることができる。

[0051] ドーパント元素を含む有機化合物は、高分子であっても低分子であってもよい。有機化合物としては、ドーパント元素を含む水素化物、酸化物、オキソ酸等であってよい。

[0052] n型ドーパント元素としてリンを用いる場合、有機化合物として、リン酸、アルキルホスホン酸、アルキルホスフィン酸及びそのエステル、ポリビニルホスホン酸、ホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン等を用いることができる。ドーパント元素とし

てヒ素を用いる場合には、アルシン等を用いることができ、アンチモンを用いる場合には三酸化アンチモン等を用いることができ、ビスマスを用いる場合には、ビスマス酸を用いることができる。

[0053] p型ドーパント元素としてホウ素を用いる場合には、有機化合物として、デカボラン、オルトデカボラン等のボランクラスターや、三フッ化ホウ素等を用いることができる。また、ドーパント元素としてアルミニウムを用いる場合には、三塩化アルミニウム、トリメチルアルミニウム等を用いることができ、ガリウムを用いる場合には三塩化ガリウム、トリメチルガリウム等を用いることができ、インジウムを用いる場合には三塩化インジウム等を用いることができ、タリウムを用いる場合には塩化タリウム等を用いることができる。上記有機化合物は、単独で又は2種以上を併せて使用することができる。

[0054] ドーパント元素を含む有機化合物の添加量は、被膜形成された粒子100質量部に対して、10～50質量部であると好ましく、20～40質量部であるとより好ましい。

[0055] また、ドーパント添加ステップは、被膜形成ステップに含めることもできる。すなわち、粒子準備ステップで得られた粒子を溶媒に分散させた後、芳香族化合物及びドーパント元素を含む有機化合物の両方を混合して、ビーズミル等で混合処理することによって行うことができる。

[0056] このようにドーパント添加ステップを行った場合、粒子の表面に形成された被膜上又は被膜内にドーパント元素が存在することになる。そのため、このような粒子を焼結すると、焼結時には、粒子の界面から粒子の内部へとドーピング元素が熱拡散する。このような粒子界面からの熱拡散によるドーピングによって、結果として得られる焼結体の電気伝導率を向上させることができる。また、本形態による方法で得られた半導体焼結体は、同等のドーパント濃度を有するが粒子界面からの熱拡散を利用せずにドーピングされた焼結体と比較した場合であっても、より高い電気伝導率を示し得る。

[0057] なお、本形態による半導体焼結体の製造方法においては、粒子準備ステッ

プの段階で予め粒子内にドーパントを含有させておくこともできる。例えば、主結晶となるシリコン又はシリコン合金の材料を熔融する段階で、ドーパント元素単体又はその化合物を混合し、得られた熔融物を冷却、粉碎することによって、ドーパントを含む粒子（粉末）を準備することができる。また、化学気相成長法（CVD）等を用いて粒子を準備する場合には、シリコン又はシリコン合金の原料と、ドーパント元素の単体又は化合物とを気相状態で混合し、凝結させて、ドーパントを含む粒子を準備することができる。このように、粒子準備ステップの段階でドーパントを含有させた上、被膜形成ステップ及び焼成ステップによって粒子表面から粒子内へとドーパントをさらに熱拡散させることによって、より高濃度のドーピングが可能となる。

[0058] また、本形態は、シリコン又はシリコン合金を含み、平均粒径が1  $\mu\text{m}$ 未満である粒子を準備し、前記粒子の表面に、芳香族化合物の被膜を形成し、前記被膜が表面に形成された粒子を焼結して、半導体焼結体を得ることにより製造される半導体焼結体である。このような半導体焼結体は、低い熱導電率を維持しながらも、高い電気伝導率を有しているため、熱の通しにくさを維持しつつ電気を通しやすさを高める必要がある環境下で使用される電気・電子部材等、様々な用途において用いることができる。

## 実施例

[0059] [n型半導体焼結体]

### <実施例1>

(シリコン粒子の調製)

単体シリコン（純度99.99%以上）28g及び単体リン（純度99.9%）1.0gを、アーク溶解装置によりアルゴン雰囲気下で融解し、その後冷却した。冷却により得られた塊状物を転動して再び融解し冷却した。この融解及び冷却を計4サイクル繰り返す、母材となるドーパント入りシリコン材を得た。このシリコン材を、ハンマークラッシャー及び遊星ボールミルを利用して、45  $\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎した。さらに、ビーズミルを用いて、D90が150nm程度となるまで粉碎した。このとき、媒体としてイソプロ

ピルアルコールを用い、ビーズとして0.05 mm径のジルコニアビーズを使用した。得られたスラリーからイソプロピルアルコールを減圧して除去し、さらに乾燥してシリコン粒子を得た。

[0060] (粒子の被覆)

得られたシリコン粒子をヘプタンに分散し、シリコン粒子25 gに対してフェナントレン2.0 gを加えた混合物を上記のビーズミルに投入し、混合処理を300分間行った。その後、ヘプタンと過剰のフェナントレンを減圧除去し、さらに乾燥して単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

[0061] (焼結)

上記単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を、黒鉛製のダイ/パンチ冶具内に装入し、放電プラズマ焼結装置を用いて1200℃まで昇温し、焼結体を得た。このとき、加圧圧力を80 MPaとし、また昇温速度を50℃/分として行った。得られた焼結体の外表面を粗研磨して黒鉛等に由来する不純物層を除去した。さらにダイシングソーを使用して切断し、直方体状のチップを得た。

[0062] (構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98.5%であった。また、焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100 nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20 nm程度であった。実施例1の顕微鏡写真を図2に示す。

[0063] 焼結体の27℃における電気伝導度は $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $11.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $-95.7 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として2.0であった。また、527℃における熱電性能指数 $ZT$ は0.30であった。

[0064] <実施例2>

(シリコン粒子の調製)

実施例 1 と同様にして、シリコン粒子を調製した。

[0065] (粒子の被覆)

フェナントレン 2.0 g に代えてアントラセン 2.0 g を加えた混合物を使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、単分子膜で被覆がされたシリコン粒子を得た。

[0066] (焼結)

実施例 1 と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0067] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの 98.5% であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均 100 nm のシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は 20 nm 程度であった。

[0068] 焼結体の 27°C における電気伝導度は  $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$  であり、熱伝導率は、 $10.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 ( $-93.5 \mu\text{V/K}$ ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$  を単位として 2.1 であった。また、527°C における熱電性能指数  $ZT$  は 0.36 であった。

[0069] <実施例 3>

(シリコン粒子の調製)

モノシラン ( $\text{SiH}_4$ 、純度 99.9%) 100 モル当量とホスフィン ( $\text{PH}_3$ 、純度 99.9%) 3 モル当量を原料とし、アルゴン/水素混合気を通じてマイクロ波プラズマ反応器により反応させてナノ粒子を合成し、インラインフィルタで捕集した。シリコン粒子が、平均粒径 150 nm 程度の凝集体として得られ、その結晶子の平均径は 10 nm であった。

[0070] (粒子の被覆)

フェナントレン 2.0 g に代えてイソキノリン 1.5 g を加えた混合物を

使用したこと以外は実施例 1 と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

[0071] (焼結)

実施例 1 と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を焼結して、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0072] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの 98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均 100 nm のシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素と窒化珪素からなる粒子状の分散物が認められ、その粒径は 20 nm 程度であった。

[0073] 焼結体の 27°C における電気伝導度は  $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$  であり、熱伝導率は、 $9.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 ( $-95.8 \mu\text{V/K}$ ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$  を単位として 2.0 であった。また、527°C における熱電性能指数  $ZT$  は 0.30 であった。

[0074] <実施例 4>

(シリコン粒子の調製)

実施例 2 と同様にして、シリコン粒子を調製した。

[0075] (粒子の被覆)

実施例 2 と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

[0076] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子 5.0 g に対して、トリブチルホスフィン 1.0 g を加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例 2 と同様にして、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0077] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの 98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均

100 nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20 nm程度であった。

[0078] 焼結体の27℃における電気伝導度は $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $9.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $-97.9 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として1.9であった。また、527℃における熱電性能指数ZTは0.36であった。

[0079] <実施例5>

(シリコン粒子の調製)

実施例3と同様にして、シリコン粒子を調製した。

[0080] (粒子の被覆)

実施例3と同様にして、単分子膜被覆がされたシリコン粒子を得た。

[0081] (焼結)

得られた単分子膜被覆が施されたシリコン粉末5.0 gに対して、トリブチルホスフィン $1.0 \text{ g}$ 添加した後に焼結を行ったこと以外は実施例3と同様にして、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0082] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100 nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素と窒化珪素からなる粒子状の分散物が認められ、その粒径は20 nm程度であった。

[0083] 焼結体の27℃における電気伝導度は $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $9.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $-91.4 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として2.3であった。また、527℃における熱電性能指数ZTは0.30であった。

## [0084] &lt;実施例6&gt;

(シリコン合金粒子の調製)

単体シリコン（純度99.99%以上）28gに代えて、単体シリコン（純度99.99%以上）28g及び単体ゲルマニウム（純度99.99%以上）3.0gを使用したこと以外は、実施例1と同様にして粒子を調製し、シリコン合金粒子を得た。

## [0085] (粒子の被覆)

実施例1と同様の処理を行い、単分子膜で被覆されたシリコン合金粒子を得た。

## [0086] (焼結)

単分子膜被覆が施されたシリコン合金粒子を、実施例1と同様に焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

## [0087] (結晶体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の98.5%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均100nmのシリコン合金粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコン合金の粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20nm程度であった。

[0088] 焼結体の27℃における電気伝導度は $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $11.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数（ $-83.0 \mu\text{V/K}$ ）に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として3.0であった。また、527℃における熱電性能指数ZTは0.40であった。

## [0089] &lt;実施例7&gt; (シリコン合金粒子の調製)

実施例6と同様にして、シリコン合金粒子を得た。

## [0090] (粒子の被覆)

フェナントレン2.0gに代えてアントラセン2.0gを加えた混合物を使用したこと以外は実施例1と同様の処理を行って、単分子膜で被覆された

シリコン合金粒子を得た。

[0091] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子5.0gに対してトリブチルホスフィン1.0gを加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例1と同様の処理を行って、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0092] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100nmのシリコン合金粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコン合金の粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20nm程度であった。

[0093] 焼結体の27°Cにおける電気伝導度は $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $6.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $-82.0 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として3.1であった。また、527°Cにおける熱電性能指数ZTは0.45であった。

[0094] <実施例8>

(シリコン合金粒子の調製)

モノシラン( $\text{SiH}_4$ 、純度99.9%)100モル%に代えて、モノシラン( $\text{SiH}_4$ 、純度99.9%)95モル%及びテトラエチルゲルマニウム( $\text{GeEt}_4$ 、純度99.9%)5モル%を使用したこと以外は実施例3と同様にして、シリコン合金粒子を調製した。シリコン合金粒子は、平均粒径150nm程度の凝集体として得られ、その結晶子の平均径は10nmであった。

[0095] (粒子の被覆)

実施例3と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン合金粒子を得た。

[0096] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子5.0gに対して、トリブチル

ホスフィン 1.0 g を加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例 3 と同様の処理を行って、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0097] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の 98% であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均 100 nm のシリコン合金粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコン合金の粒界付近に炭化珪素と窒化珪素からなる粒子状の分散物が認められ、その粒径は 20 nm 程度であった。

[0098] 焼結体の 27°C における電気伝導度は  $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$  であり、熱伝導率は、 $5.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 ( $-82.7 \mu\text{V/K}$ ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$  を単位として 3.0 であった。また、527°C における熱電性能指数 ZT は 0.40 であった。

[0099] [p 型半導体焼結体]

<実施例 9>

(シリコン粒子の調製)

単体シリコン (純度 99.99% 以上) 28 g 及び単体ホウ素 (純度 99.9%) 0.5 g を、アーク溶解装置によりアルゴン雰囲気下で融解し、その後冷却した。冷却により得られた塊状物を転動して再び融解し冷却した。このような融解及び冷却を計 4 サイクル繰り返し、母材となるドーパント入りシリコン材を得た。このシリコン材を、ハンマークラッシャー及び遊星ボールミルを利用して、 $45 \mu\text{m}$  以下に粗粉碎した。さらに、ビーズミルを用いて、D90 が 150 nm 程度となるまで粉碎した。このとき、媒体としてイソプロピルアルコールを用い、ビーズとして 0.05 mm 径のジルコニアビーズを使用した。得られたスラリーからイソプロピルアルコールを減圧して除去し、さらに乾燥してシリコン粒子を得た。

[0100] (粒子の被覆)

得られたシリコン粒子をヘプタンに分散し、シリコン粒子 25 g に対して

フェナントレン 2.0 g を加えた混合物を上記のビーズミルに投入し、混合処理を 300 分間行った。その後、ヘプタンと過剰のフェナントレンを減圧除去し、さらに乾燥して単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

[0101] (焼結)

上記単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を、黒鉛製のダイ／パンチ冶具内に装入し、放電プラズマ焼結装置を用いて 1200℃まで昇温し、焼結体を得た。このとき、加圧圧力を 80 MPa とし、また昇温速度を 50℃/分として行った。得られた焼結体の外表面を粗研磨して黒鉛等に由来する不純物層を除去した。さらに、ダイシングソーを使用して切断し、直方体状のチップを得た。アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの 98.5% であった。

[0102] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの 98% であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均 100 nm のシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は 20 nm 程度であった。

[0103] 焼結体の 27℃における電気伝導度は  $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$  であり、熱伝導率は、 $11.0 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 ( $95.7 \mu\text{V/K}$ ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$  を単位として 2.0 であった。また、527℃における熱電性能指数  $ZT$  は 0.30 であった。

[0104] <実施例 10>

(シリコン粒子の調製)

実施例 9 と同様にして、シリコン粒子を調製した。

[0105] (粒子の被覆)

フェナントレン 2.0 g に代えてアントラセン 2.0 g を加えた混合物を使用したこと以外は実施例 9 と同様にして、単分子で膜被覆されたシリコン

粒子を得た。

[0106] (焼結)

実施例9と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粉末を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0107] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20nm程度であった。

[0108] 焼結体の27°Cにおける電気伝導度は $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $10.3 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $92.6 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として2.1であった。また、527°Cにおける熱電性能指数ZTは0.30であった。

[0109] <実施例11>

(シリコン粒子の調製)

モノシラン( $\text{SiH}_4$ 、純度99.9%)100モル当量及びジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ 、純度99.9%)3モル当量を原料とし、アルゴン/水素混合気を通じてマイクロ波プラズマ反応器により反応させてナノ粒子を合成し、インラインフィルタで捕集した。シリコンナノ粒子が、平均粒径150nm程度の凝集体として得られ、その結晶子の平均径は10nmであった。

[0110] (粒子の被覆)

フェナントレン2.0gに代えてイソキノリン1.5gを加えた混合物を使用したこと以外は実施例9と同様にして、得られたシリコン粒子を処理し、単分子膜で被覆されたシリコン粒子を得た。

[0111] (焼結)

実施例9と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン粒子を焼結して

、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0112] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素と窒化珪素からなる粒子状の分散物が認められ、その粒径は20nm程度であった。

[0113] 焼結体の27°Cにおける電気伝導度は $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $9.6 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $94.7 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として2.0であった。また、527°Cにおける熱電性能指数ZTは0.30であった。

[0114] <実施例12>

(シリコン粒子の調製)

実施例9と同様にして、シリコン粒子を調製した。

[0115] (粒子の被覆)

フェナントレン2.0gに代えてアントラセン2.0gを加えた混合物を上記のビーズミルに投入し、混合処理を300分間行った。その後、ヘプタンと過剰のアントラセンを減圧して除去し、さらに乾燥して単分子膜被覆がされたシリコン粒子を得た。

[0116] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子5.0gに対してトリブチルボラン1.6gを加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例9と同様の処理を行って、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0117] (結晶体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリ

コンの粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20 nm程度であった。

[0118] 焼結体の27°Cにおける電気伝導度は $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $11.3 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $95.4 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として2.0であった。また、527°Cにおける熱電性能指数 $ZT$ は0.36であった。

[0119] <実施例13>

(シリコン粒子の調製)

実施例11と同様にして、シリコン粒子を調製した。

[0120] (粒子の被覆)

実施例13と同様にして、単分子膜被覆がされたシリコン粒子を得た。

[0121] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子5.0 gに対してトリブチルボラン1.6 gを加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例11と同様の処理を行って、焼結体を得て、さらに、直方体状のチップを得た。

[0122] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、純粋なシリコンの98%であった。の焼結体の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、平均100 nmのシリコン粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコンの粒界付近に炭化珪素と窒化珪素からなる粒子状の分散物が認められ、その粒径は20 nm程度であった。

[0123] 焼結体の27°Cにおける電気伝導度は $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は、 $9.6 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数( $90.3 \mu\text{V/K}$ )に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として2.2であった。また、527°Cにおける熱電性能指数 $ZT$ は0.35であった。

[0124] <実施例14>

(シリコン合金粒子の調製)

単体シリコン（純度99.99%以上）28gに代えて、単体シリコン（純度99.99%以上）28g及び単体ゲルマニウム（純度99.99%以上）3.0gを用いたこと以外は、実施例9と同様の処理を行い、シリコン合金粒子を得た。

[0125] (粒子の被覆)

実施例9と同様の処理を行い、単分子膜で被覆されたシリコン合金粒子を得た。

[0126] (焼結)

実施例9と同様にして、単分子膜被覆が施されたシリコン合金粒子を焼結し、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0127] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の98.5%であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡（TEM）で観察したところ、平均100nmのシリコン合金粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコン合金の粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は20nm程度であった。

[0128] 焼結体の27℃における電気伝導度は $1.0 \times 10^5 \text{ S/m}$ であり、熱伝導率は $5.5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ であった。焼結体のゼーベック係数（ $84.6 \mu\text{V/K}$ ）に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$ を単位として3.0であった。また、527℃における熱電性能指数ZTは0.40であった。

[0129] <実施例15>

(シリコン合金粒子の調製)

実施例14と同様にして、シリコン合金粒子を得た。

[0130] (粒子の被覆)

フェナントレン2.0gに代えてアントラセン2.0gを加えた混合物を用いたこと以外は実施例9と同様の処理を行い、単分子膜で被覆されたシリ

コン合金粒子を得た。

[0131] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子 5.0 g に対してトリブチルボラン 1.6 g を加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例 9 と同様の処理を行って、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0132] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉砕前のシリコン合金の 98% であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均 100 nm のシリコン合金粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコン合金の粒界付近に炭化珪素の粒子状の分散物が認められ、その粒径は 20 nm 程度であった。

[0133] 焼結体の 27°C における電気伝導度は  $1.2 \times 10^5 \text{ S/m}$  であり、熱伝導率は、 $6.2 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 ( $80.9 \mu\text{V/K}$ ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$  を単位として 3.3 であった。また、527°C における熱電性能指数  $ZT$  は 0.36 であった。

[0134] <実施例 16>

(シリコン合金粒子の調製)

モノシラン ( $\text{SiH}_4$ 、純度 99.9%) 100 モル% に代えて、モノシラン ( $\text{SiH}_4$ 、純度 99.9%) 95 モル% 及びテトラエチルゲルマニウム ( $\text{GeEt}_4$ 、純度 99.9%) 5 モル% を使用したこと以外は実施例 11 と同様にして、シリコン合金粒子を得た。シリコン合金粒子は、平均粒径 150 nm 程度の凝集体として得られ、その結晶子の平均径は 10 nm であった。

[0135] (粒子の被覆)

実施例 11 と同様にして、単分子膜で被覆されたシリコン合金粒子を得た。

[0136] (焼結)

得られた単分子膜被覆されたシリコン粒子 5.0 g に対してトリブチルボ

ラン 1. 6 g を加えた後に焼結を行ったこと以外は実施例 1 1 と同様の処理を行って、焼結体を得て、さらに直方体状のチップを得た。

[0137] (焼結体の構造及び特性)

アルキメデス法で測定した焼結体の密度は、粉碎前のシリコン合金の 98 % であった。焼結体の断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、平均 100 nm のシリコン合金粒が密に接合した構造が観察された。また、そのシリコン合金の粒界付近に炭化珪素と窒化珪素からなる粒子状の分散物が認められ、その粒径は 20 nm 程度であった。

[0138] 焼結体の 27 °C における電気伝導度は  $1.1 \times 10^5 \text{ S/m}$  であり、熱伝導率は、 $5.7 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  であった。焼結体のゼーベック係数 ( $84.2 \mu\text{V/K}$ ) に基づきドーパント濃度を算出したところ、 $[10^{20} \text{ 原子数/cm}^3]$  を単位として 3.0 であった。また、527 °C における熱電性能指数  $ZT$  は 0.40 であった。

[0139] 本出願は、2017 年 5 月 19 日に日本国特許庁に出願された特願 2017-100107 号、2017 年 5 月 19 日に日本国特許庁に出願された特願 2017-100108 号、及び 2017 年 10 月 13 日に日本国特許庁に出願された特願 2017-199057 号に基づく優先権を主張するものであり、その全内容は参照をもってここに援用される。

## 符号の説明

- [0140] 2 結晶粒  
3 ナノ粒子  
5 ケイ素酸化物の膜

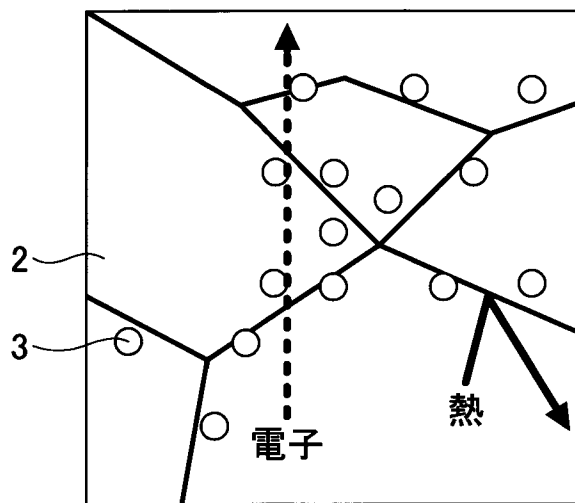
## 請求の範囲

- [請求項1] 多結晶体を含む半導体焼結体であって、  
前記多結晶体は、シリコン、又はシリコン合金を含み、  
前記多結晶体を構成する結晶粒の平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下であり、  
前記結晶粒の粒界に、シリコンの炭化物、窒化物、酸化物の1種以上を含むナノ粒子が存在している、半導体焼結体。
- [請求項2] 前記ナノ粒子の平均粒径が $10\sim 50\ \text{nm}$ である、請求項1に記載の半導体焼結体。
- [請求項3] リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選択される1つ以上のドーパントを含有する、請求項1又は2に記載の半導体焼結体。
- [請求項4] ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムから選択される1つ以上のドーパントを含有する、請求項1又は2に記載の半導体焼結体。
- [請求項5] 電気伝導率が $100,000\ \text{S/m}$ 以上である、請求項3又は4に記載の半導体焼結体。
- [請求項6] ゼーベック係数が $-150\sim 50\ \mu\text{V/K}$ である、請求項3から5のいずれか一項に記載の半導体焼結体。
- [請求項7] 請求項1から6のいずれか一項に記載の半導体焼結体を含む、電気・電子部材。
- [請求項8] シリコン又はシリコン合金を含み、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満である粒子を準備するステップと、  
前記粒子の表面に、芳香族化合物を含む被膜を形成する被膜形成ステップと、  
前記被膜が表面に形成された粒子を焼結して、半導体焼結体を得る焼結ステップと  
を含む、半導体焼結体の製造方法。
- [請求項9] 前記芳香族化合物が、酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選択されるヘテロ原子を含む又は含まない1～6の芳香環を有する、請求項8

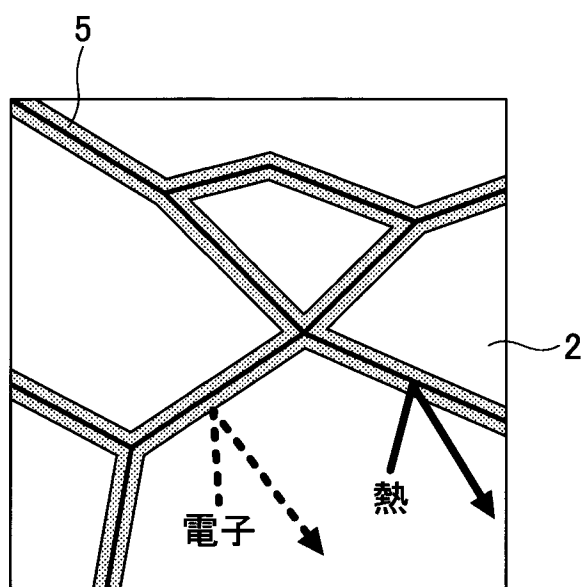
に記載の半導体焼結体の製造方法。

- [請求項10]       リン、ヒ素、アンチモン、ビスマスから選択される1つ以上を含むドーパントを添加するドーパント添加ステップを含む、請求項8又は9に記載の半導体焼結体の製造方法。
- [請求項11]       ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウムから選択される1つ以上を含むドーパントを添加するドーパント添加ステップを含む、請求項8又は9に記載の半導体焼結体の製造方法。
- [請求項12]       前記焼結ステップを900℃以上で行う、請求項8から11のいずれか一項に記載の半導体焼結体の製造方法。
- [請求項13]       前記焼結ステップが、放電プラズマ焼結を行うことを含む、請求項8から12のいずれか一項に記載の半導体焼結体の製造方法。

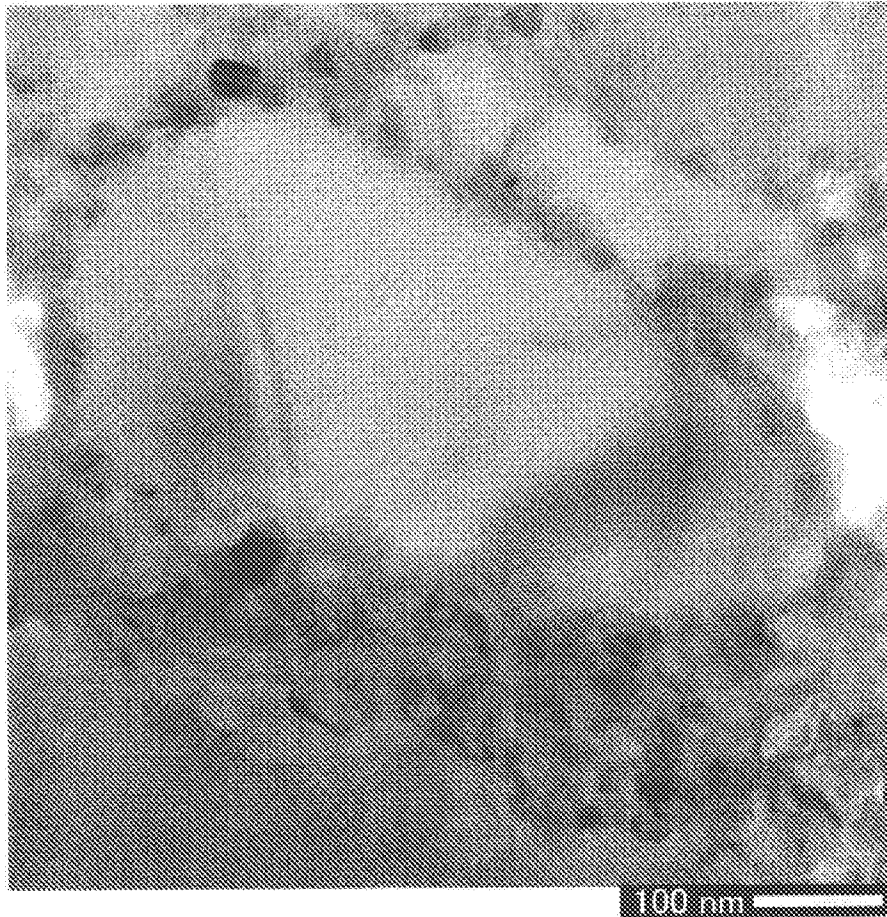
[図1A]



[図1B]



[図2]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/019160

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. H01L35/14 (2006.01) i, B82Y30/00 (2011.01) i, H01L35/34 (2006.01) i  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl. H01L35/14, B82Y30/00, H01L35/34

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2006-176859 A (CANON ANELVA CORP.) 06 July 2006, paragraphs [0009]-[0033] (Family: none)	1, 2 3, 4, 6, 7 5, 8-13
Y	JP 2016-528716 A (ALPHABET ENERGY, INC.) 15 September 2016, paragraphs [0042]-[0144], fig. 10 & US 2014/0360546 A1, paragraphs [0042]-[0142], fig. 10 & WO 2014/197762 A1 & EP 3004410 A1 & KR 2016-0018657 A	3, 4, 6, 7

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 13 July 2018 (13.07.2018)	Date of mailing of the international search report 24 July 2018 (24.07.2018)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2018/019160

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-131232 A (KOBAYASHI, Hikari) 21 July 2016, paragraphs [0082]-[0087], fig. 21 (Family: none)	1-13
A	WO 2014/118959 A1 (HITACHI, LTD.) 07 August 2014, paragraphs [0022]-[0066] & US 2015/0357543 A1, paragraphs [0045]-[0101]	1-13
A	WO 2017/057237 A1 (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 06 April 2017, paragraphs [0028]-[0066], fig. 6 (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L35/14(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, H01L35/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int.Cl. H01L35/14, B82Y30/00, H01L35/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの  
 日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2018年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2018年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 2006-176859 A（キヤノンアネルバ株式会社）2006.07.06, [0009]-[0033] （ファミリーなし）	1, 2 3, 4, 6, 7 5, 8-13
Y	JP 2016-528716 A（アルファベット エナジー インコーポレイテ ッド）2016.09.15, [0042]-[0144], 図10 & US 2014/0360546 A1, [0042]-[0142], FIG. 10 & WO 2014/197762 A1 & EP 3004410 A1 & KR 2016-0018657 A	3, 4, 6, 7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日  
 13.07.2018

国際調査報告の発送日  
 24.07.2018

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁（ISA/J P）  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員） 加藤 俊哉	5 F	9 5 5 4
電話番号 03-3581-1101 内線 3516		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2016-131232 A (小林光) 2016. 07. 21, [0082]-[0087], 図 21 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2014/118959 A1 (株式会社日立製作所) 2014. 08. 07, [0022]-[0066] & US 2015/0357543 A1, [0045]-[0101]	1-13
A	WO 2017/057237 A1 (セントラル硝子株式会社) 2017. 04. 06, [0028]-[0066], 図 6 (ファミリーなし)	1-13