

(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
2013年8月8日(08.08.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/114592 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/052283
- (22) 国際出願日: 2012年2月1日(01.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士通株式会社(FUJITSU LIMITED) [JP/JP]; 〒2118588 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): ベネキジョン デビッド(BANIECKI, John David) [US/JP]; 〒2118588 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 Kanagawa (JP). 小▲高▼ 康稔(KOTAKA, Yasutoshi) [JP/JP]; 〒2118588 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 Kanagawa (JP). 石井雅俊(ISHII, Masatoshi) [JP/JP]; 〒2118588 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 Kanagawa (JP). 栗原 和明(KURIHARA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒2118588 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 Kanagawa (JP). 山中 一典(YAMANAKA, Kazunori) [JP/JP]; 〒2118588 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 Kanagawa (JP).

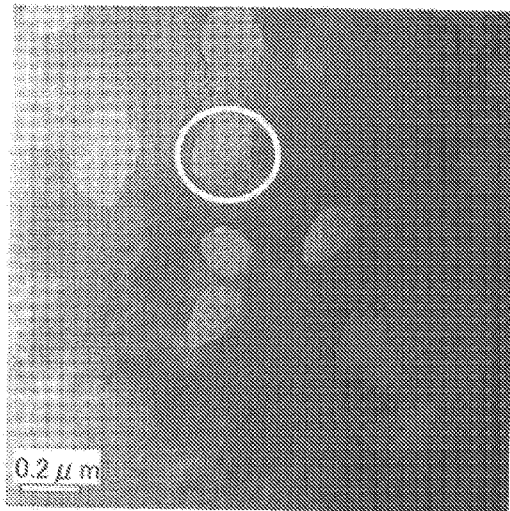
- (74) 代理人: 伊東 忠彦(ITO, Tadahiko); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 MY PLAZA (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱電変換素子およびその製造方法

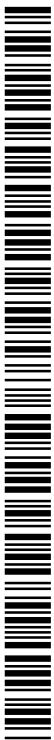
[図5A]



(57) Abstract: This thermoelectric conversion element includes a substrate, a thin film formed on the substrate and comprising a perovskite-structure compound, a first electrode provided on the substrate and contacting a top surface of the thin film in a first region, a second electrode contacting the top surface of the thin film in a second region separated from the first region, a first heating or cooling part for heating or cooling the thin film in the first region, and a second heating or cooling part for heating or cooling the thin film in the second region, the second heating or cooling part cooling the first region of the thin film when the first heating or cooling part heats the second region of the thin film, the second heating or cooling part heating the second region of the thin film when the first heating or cooling part cools the first region of the thin film, and a region having a different crystal orientation than a crystal that constitutes the perovskite-structure compound being formed in said crystal in the thin film.

(57) 要約: 熱電変換素子は、基板と、前記基板上に形成され、ペロブスカイト構造の化合物よりなる薄膜と、前記基板上に設けられ、前記薄膜の上面に第1の領域においてコンタクトする第1の電極と、前記薄膜の上面に前記第1の領域から離れた第2の領域においてコンタクトする第2の電極と、前記薄膜を、前記第1の領域において加熱または冷却する第1の加熱または冷却部と、前記薄膜を、前記第2の領域において加熱または冷却する第2の加熱または冷却部と、前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第2の領域を加熱する場合に前記薄膜の前記第1の領域を冷却し、前記第2の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第1の領域を冷却する場合に前記薄膜の前記第2の領域を加熱し、前記薄膜中には、前記ペロブスカイト構造の化合物を構成する結晶中に、前記結晶とは異なる結晶方位の領域が形成されている。

却する第2の加熱または冷却部と、前記第2の加熱または冷却部は、前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第2の領域を加熱する場合に前記薄膜の前記第1の領域を冷却し、前記第2の加熱または冷却部は前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第1の領域を冷却する場合に前記薄膜の前記第2の領域を加熱し、前記薄膜中には、前記ペロブスカイト構造の化合物を構成する結晶中に、前記結晶とは異なる結晶方位の領域が形成されている。



WO 2013/114592 A1



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱電変換素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 以下に説明する実施形態は、熱電変換素子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 現在、工場や発電所、さらには自動車などの輸送機関やコンピュータなどの情報処理装置においては、エネルギーは消費された後、環境中に、廃熱の形で放出されている。そこで、このような廃熱を回収してこれをエネルギーに変換できる熱変換素子が注目されている。

[0003] ゼーベック効果を使った熱電変換素子は、従来の熱電変換システムのような作動流体や複雑な駆動機構を必要とせず、様々なシステムからの廃熱を回収して電力に変換することができる。

[0004] 特にチタン酸ストロンチウム（以下、STOと略記する）は、従来強誘電体素子への応用の面から研究されて来たが、従来の熱電変換素子のように有毒でかつ埋蔵量の少ないテルルやビスマスなどの材料を含んでおらず、また300Kにおいて 0.8 mV K^{-1} に達する大きなゼーベック係数 S を与え、 $S^2\sigma$ で定義されるパワーファクタ（ $PF = S^2\sigma$ ）で $30\sim 40\ \mu\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}^2$ の大きな値を実現できることから、熱電変換素子の材料としても注目されている。ただし σ は熱電変換素子の電気伝導度である。なおパワーファクタ PF は、 $S^2qn\mu$ でも表すことができる（ $PF = S^2\sigma = S^2qn\mu$ ）。ここで n は単位体積当たりのキャリア濃度、 q はキャリア電荷、 μ はキャリアの移動度である。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] このようにSTOの系では、パワーファクタ PF は $35\ \mu\text{W}/\text{cm}\text{K}^2\sim 40\ \mu\text{W}/\text{cm}\text{K}^2$ の値に達するが、熱伝導率 κ がバルク結晶の場合で $11\text{ W}/\text{m}\text{K}$ と大きな値を有しているため、

[0006] [数1]

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$$

で与えられる性能指数 ZT の値が限られてしまう。ただし式 1 において T は絶対温度、 S は STO のゼーベック係数、 ρ は STO の抵抗率、 κ は STO の熱伝導率である。

[0007] このような STO よりなる熱電変換素子において大きな性能指数 ZT を得ようとする、 STO に高い導電性をもたせると同時に、その熱伝導率 κ を低減する必要がある。

特許文献1：特開2010-161213号公報

非特許文献1：Cahill, D. Rev. Sci. Instrum. 61(2), February 1990, pp802-808

非特許文献2：Cahill, D., et al. Phys. Rev. B Vol.50, Number 9, 6077-6081 (1994)

非特許文献3：Ravichandran, J., et al., Phys. Rev. B 82, 165126 (2010)

課題を解決するための手段

[0008] 一の側面によれば熱電変換素子は、基板と、前記基板上に形成され、ペロブスカイト構造の化合物よりなる薄膜と、前記基板上に設けられ、前記薄膜の上面に第1の領域においてコンタクトする第1の電極と、前記薄膜の上面に前記第1の領域から離間した第2の領域においてコンタクトする第2の電極と、前記薄膜を、前記第1の領域において加熱または冷却する第1の加熱または冷却部と、前記薄膜を、前記第2の領域において加熱または冷却する第2の加熱または冷却部と、を含み、前記第2の加熱または冷却部は、前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第2の領域を加熱する場合に前記

薄膜の前記第1の領域を冷却し、前記第2の加熱または冷却部は前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第1の領域を冷却する場合に前記薄膜の前記第2の領域を加熱し、前記薄膜中には、前記ペロブスカイト構造の化合物を構成する結晶中に、前記結晶とは異なる結晶方位の領域が形成されている。

発明の効果

[0009] 本実施形態によれば、ペロブスカイト薄膜中にマトリクスとは結晶方位の異なる複数のドメインが形成されているため、ドメイン境界の転位によりフォノンの散乱が誘起される。その結果、ペロブスカイト薄膜の熱伝導率が減少し、熱電変換素子の性能指数 ZT が向上する。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]第1の実施形態で使われるスパッタ装置を示す概略的断面図
- [図2]第1の実施形態による熱電変換素子として使われるLaとNbをドープしたSTO薄膜を示す断面図。
- [図3]第1の実施形態によるSTO薄膜の製造工程を示すフローチャートである。
- [図4]図2のSTO薄膜について、電気伝導度と合計ドープ量の関係を表すグラフである。
- [図5A]図2のSTO薄膜を、膜面に垂直な方向から見た透過電子顕微鏡像である。
- [図5B]図2のSTO薄膜の膜断面を示す透過電子顕微鏡像である。
- [図5C]比較対照例によるSTO薄膜の膜断面を示す透過電子顕微鏡像である。
- [図6A]3 ω 法による熱伝導率の測定を説明する図である。
- [図6B]3 ω 法による熱伝導率の測定を説明するグラフである。
- [図7]図2のSTO薄膜の一様性を確認する実験を説明する図である。
- [図8A]図7中、線Line 1に沿った組成プロファイルを示す図である。
- [図8B]図7中、線Line 2に沿った組成プロファイルを示す図である。

[図8C]図8Aと図8Bのプロファイルを重ねて示す図である。

[図9]図2のSTO薄膜の酸素熱処理とキャリア濃度の関係を示すグラフである。

[図10]図11の熱電変換素子のパワーファクタを示すグラフである。

[図11]第1の実施形態による熱電変換素子の構成を示す断面図である。

[図12A]第2の実施形態による熱電変換素子の構成を示す平面図である。

[図12B]図12A中、線A-A'に沿った断面図である。

符号の説明

- [0011] 10 スパッタ装置
- 11 真空容器
- 11A 排気ポート
- 11B プラズマガス導入ポート
- 12 ターゲット
- 12A ターゲット保持台
- 12B 高周波電源
- 12D ドーパント金属片
- 13 被処理基板
- 13A 基板保持台
- 22, 22A, 22B 第1電極
- 23F La, NbドーパSTO薄膜
- 23F₁, 23F₂, 23F₃, 23F₄ La, NbドーパSTO薄膜パターン
- 24 第2電極
- 41, 42 加熱/冷却部
- 41A~41D, 42A~42D 突起

発明を実施するための最良の形態

[0012] [第1の実施形態]

図1は、第1の実施形態においてSTO薄膜を形成するのに使われるスパ

ッタ装置 10 の構成を示す図である。なお本実施形態における S T O 薄膜の形成は、図 1 のスパッタ装置 10 を使ったスパッタ法に限定されるものではなく、他の P V D 法、例えばパルスレーザ堆積法などにより形成することも可能である。

[0013] 図 1 を参照するに、スパッタ装置 10 はスパッタガス導入ポート 11 B から A r などのスパッタガスを導入され排気ポート 11 A において高真空に排気される真空容器 11 を有し、前記真空容器 11 の下方には、S T O よりなるターゲット 12 を保持するターゲット保持台 12 A が設けられている。また前記真空容器 11 の上方には、被処理基板 13 を保持する基板保持台 13 A が、前記被処理基板 13 が前記ターゲット 12 に対面するように設けられている。

[0014] 前記ターゲット保持台 12 A には高周波電源 12 B が接続され、前記高周波電源 12 B から前記ターゲット 12 に前記ターゲット保持台 12 A を介して前記高周波を印加することにより、前記真空容器 11 中に前記ターゲット 12 と被処理基板 13 との間でプラズマが発生し、発生したプラズマが前記ターゲット 12 に衝突することにより、前記ターゲット 12 から、前記ターゲット 12 の成分がスパッタされる。

[0015] さらに前記基板保持台 13 A は接地されており、前記ターゲット 12 からスパッタされた成分が前記基板保持台 13 A 上の被処理基板 13 に堆積し、前記被処理基板 13 上に所望の S T O 薄膜が形成される。

[0016] その際、図 1 のスパッタ装置 10 では、前記ターゲット 12 上にチタン酸ストロンチウム薄膜にドーピングしたい金属元素の金属片 12 D が所定の割合で配置されており、これにより、前記被処理基板 13 上の S T O 薄膜を所望の金属元素により、所望の割合でドーピングすることが可能となる。

[0017] 図 2 は、第 1 の実施形態による、熱電変換素子として使われる S T O 薄膜 23 F を示す概略的断面図、図 3 は、前記図 2 の S T O 薄膜 23 F の製造工程を示すフローチャートである。

[0018] 図 2 を参照するに、前記 S T O 薄膜 23 F は酸素欠損を有する非化学量論

組成あるいは化学量論組成を有する膜であり、 $1\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲、好ましくは $10\text{ nm}\sim 1000\text{ nm}$ の範囲の膜厚を有し、ペロブスカイト構造のA席がSrにより、またB席がNbにより同時に、高濃度にドーピングされており、一般式 $(\text{Sr}, \text{La})(\text{Nb}, \text{Ti})_{1\pm\delta}\text{O}_3$ で表される組成を有している。

- [0019] 一例では、前記STO薄膜23FのA席およびB席は、 $(\text{La} + \text{Nb}) / (\text{Sr} + \text{La} + \text{Ti} + \text{Nb})$ で表したA席およびB席の合計に対するSrとNb合計の原子数の割合、従って原子濃度が20%以上、好ましくは24%以上になるように、それぞれSrおよびNbによりドーピングされている。このような高濃度ドーピングの効果については、後ほど詳細に説明する。
- [0020] 次に図3のフローチャートを参照するに、本実施形態ではまずステップ1において適当な基板、例えばチタン酸ストロンチウムあるいはランタンアルミネート (LaAlO_3) の単結晶基板13上に、前記図1のスパッタ装置10を使って、LaおよびNbにより高濃度にドーピングされたSTO薄膜23Fをエピタキシャルに形成する。
- [0021] 次にこのようにして得られたSTO薄膜23Fをステップ2において酸素雰囲気中において熱処理し、前記STO薄膜23F中の酸素欠損濃度を制御する。このように前記STO薄膜23F中の酸素欠損濃度を所定値に制御することで膜中のキャリア濃度が増大し、前記式(1)における抵抗率 ρ を低減し、電気伝導度 σ を増大させることができる。
- [0022] 図4は、このようにしてSTO単結晶基板13上に 300 nm の膜厚で形成されたLaとNbをドーピングしたSTO薄膜23Fにおいて、電子のホール(Hall)移動度と、B席を占有する原子のA席およびB席の全体に対する原子比 $(B / (A + B))$ との関係を示している。ここで縦軸は電子のホール移動度、横軸は、B席を占有する原子のA席およびB席の全体に対する原子比 $(B / (A + B))$ 、従って $((\text{La} + \text{Nb}) / (\text{Sr} + \text{La} + \text{Ti} + \text{Nb}))$ の原子比を示したものである。図3において各点に付した数値は、NbとLaの原子比 Nb / La を示している。

[0023] 図4を参照するに、本実施形態によれば、前記STO薄膜23Fの電気伝導度 σ は、上に定義したNbとLaの合計の原子濃度を増大させるにつれて増大しており、これはドーピングにより薄膜中におけるキャリア濃度が増大している状況を反映している。特に合計の原子濃度を、20%を超えて増大させた場合、前記STO薄膜23Fの電気伝導度 σ は700S/cmを超え、800S/cmに近づくことがわかる。

図4には、前記STO薄膜23FにおいてLaのドーピングを行わず、Nbのドーピングのみを行った比較対照例を示すが、この場合には、STO薄膜の電気伝導度 σ が半分以下に低減しているのがわかる。これはB席のみにドーピングを行った結果、 ABO_3 で表されるペロブスカイト型化合物の化学量論組成に対しA席とB席の間で原子数の均衡が崩れて欠陥が発生し、かかる欠陥によりキャリアが相殺されていることを示唆している。

[0024] 図5Aおよび図5Bは、前記図2のSTO薄膜23Fにおいて、LaおよびNiを同時に合計で20原子%を超える濃度でドーピングを行った場合に得られた薄膜の透過電子顕微鏡写真を、それぞれ膜上面および膜断面について示す図である。

[0025] 図5Aおよび図5Bを参照するに、このように高濃度でドーピングしたSTO薄膜23Fは、単結晶膜ではあるものの、膜中に黒く示された(001)面方位のマトリクス中に、白く示された(031)面方位の領域あるいはドメインが多数発生しているのがわかる。発生した(031)面方位のドメインの大きさは、図5Aからわかるように0.2 μ mにもおよび、マトリクスとの境界には転位が形成されているものと考えられる。

[0026] 図5A、図5Bの試料は、実際には後で実施例1において説明するように、前記基板13としてLaAlO₃(LAO)基板を使い、前記STO薄膜23FをLaにより13.02原子%の濃度で、またNbにより、8.4原子%の濃度で同時ドーピングしたものであり、前記図1のスputタ装置10において1PaのArガス雰囲気中、RFマグネトロンスputタリングを700°Cの基板温度において、75Wのパワーを供給しながら実行することにより得

られたものである。

[0027] このようなドメインを含む構造のSTO膜23Fでは、ドメイン境界に存在する転位によりフォノンの散乱が生じ、膜中における熱伝導率 κ が大きく低減されると考えられる。そこでこのようなSTO薄膜23Fを熱電変換素子に使うことにより、性能指数ZTを大きく向上できる可能性がある。

[0028] これに対し図5Cは比較対照例を示し、前記図2のSTO薄膜23FをNbのみにより14原子%の濃度にドーピングしているが、この場合には、顕著なドメイン構造は見られない。先にも述べたようにSTO薄膜23FにおいてLaおよびNbを同時にドーピングした場合には、合計のドーパント濃度が20%を超えたあたりから、図5A、図5Bのドメイン構造が出現することが確認されている。一方、Nbのみをドーピングした場合には、同様なドメイン構造は、ドーパント濃度が25%を超えたあたりから出現する。Nbのみを高濃度でドーピングした場合には、先にも説明したように膜中のキャリア濃度が低下するが、このようなドメイン構造を形成できるため、このような場合も本実施形態に含めることにする。

[0029] なお前記図5Aおよび図5Bの試料は、前記図1のスパッタ装置10において前記ターゲット12上に前記金属片12DとしてLa片とNb片を9個配置して作製しており、薄膜23F中のNb濃度は誘導結合プラズマ(ICP)分光ロスコピにより確認している。また図5Cの試料では、前記図1のスパッタ装置10において前記ターゲット12上に前記金属片12DとしてNb片を3個配置して作製しており、同様に薄膜23F中のNb濃度は誘導結合プラズマ(ICP)分光ロスコピにより確認している。

[0030] 先にも述べたように、図5A、図5Bのような、マトリクス中に多数の結晶方位の異なるドメインを含むSTO膜では、ドメイン境界を構成する転位によりフォノンが散乱され、熱伝導率 κ が大きく低減されることが予想される。このような熱伝導率 κ の低減は、先に式(1)で説明した性能指数ZTを増大させるように作用する。

[0031] そこで本実施形態では、このようなドメインが生じている構造に対し、3

ω 法により、熱伝導率の測定を行った。3 ω 法の原理および応用例は、非特許文献1, 2に解説されている。

[0032] 図6Aは測定の概要を示す図、図6Bは測定データを示すグラフである。

[0033] 図6Aを参照するに、本実施形態では、絶縁のため前記図2のSTO薄膜23F上に薄いシリコン酸化膜（図示せず）をスパッタ法などにより形成し、その上にCr/Au積層構造の導電膜によりライン状のヒータ23Hを形成し、前記ヒータ23Hに、両端の端子23A, 23Bから周波数が ω の交流を供給し、前記ヒータ23Hを周期的に加熱することにより測定を行った。

[0034] このように前記ヒータ23Hに周波数が ω の交流を供給することにより、試料は2 ω の周波数で繰り返し加熱される。そこで、前記ヒータ23Hの抵抗値を、前記交流に位相がロックされた周波数が3 ω の電圧を、前記端子23Aと23Bの間において端子23Cと23Dの間に印加することにより測定し、前記測定された抵抗値をもとに前記試料の温度振動（temperature oscillation） ΔT を、各周波数について求める。ここでは前記ヒータ23Hは温度測定器としても使われている。このような温度振動 ΔT は、周期的に加熱される前記ヒータ23Hからの熱が試料面に沿って拡散することにより生じるもので、試料の熱伝導率 κ に関する情報を含んでいる。

[0035] 図6B中、線 L_{1R} および L_{1I} は、このようにして図2の試料について得た、温度振動 ΔT と加熱周波数 ω の対数との間の関係を示す。ただし線 L_{1R} は加熱サイクルに同相となる温度振動 ΔT の実数部を表し、加熱周波数 ω の対数に対して直線をなす。一方線 L_{1I} は加熱サイクルに逆相となる温度振動 ΔT の虚数部を表し、加熱周波数 ω に対して一定となる。

[0036] さらに図6B中、線 RL_{1R} および RL_{1I} は、このようにして前記図2の試料において、STO薄膜23Fを形成せず、STO基板13上に直接に図6Aの電極を形成した場合の、前記STO基板13の温度振動 ΔT と加熱周波数 ω の対数との間の関係を示す線である。ここでも線 RL_{1R} は加熱サイクルに同相となる温度振動 ΔT の実数部を表し、加熱周波数 ω の対数に対して直線

をなす。一方線 RL_{11} は加熱サイクルに逆相となる温度振動 ΔT の虚数部を表し、加熱周波数 ω に対して一定となる。

[0037] 図6B中、前記線 RL_{1R} の傾きに基づいて、前記STO基板13 (Sub)の熱伝導率 κ が 1.2 W/mK と計算されるが、これはSTOバルク単結晶の熱伝導率として公知の値と一致している。

[0038] これに対し図2に示す、STO基板13上にSTO薄膜23Fを形成した試料 (Sub+film) では、線 L_{1R} は前記線 RL_{1R} と平行で、 0.7 K ほど上方にシフトしており、このシフト量 ΔT_{film} が前記STO薄膜23Fの熱伝導率 κ の寄与に対応する。このシフト量 ΔT_{film} は前記加熱周波数 ω に対して独立であるが、これは前記薄膜23Fが薄いため、試料の面方向への熱の拡散が無視できる事情に対応している。

[0039] 前記シフト量 ΔT_{film} から熱伝導率 κ を1次元熱伝導方程式より求めると、熱伝導率 κ として 2 W/mK の値が得られる。この値は、STOバルク単結晶の熱伝導率 (κ_{bulk}) よりもはるかに小さく、またSTO薄膜について従来報告されている $4 \text{ W/mK} \sim 5 \text{ W/mK}$ の値 (非特許文献3) の半分以下になっている。

[0040] すなわち本実施形態によるSTO薄膜23Fは、先に図5A、図5Bで説明したドメイン構造を含んでいるため、膜中においてフォノンの散乱が促進され、熱伝導率 κ が従来の、すなわち非特許文献3のSTO薄膜に比べ、さらに低減されるものと考えられる。

[0041] 以下、実施例を説明する。

実施例 1

[0042] 実施例1では、先にも述べたように前記基板13としてLAO基板を使い、その上にLaとNbを同時ドーピングした(001)面方位のSTO薄膜23Fを前記図1のスパッタ装置10により、RFスパッタ法により、減圧Ar雰囲気下、 75 W の高周波電力を供給しながら 700°C の基板温度で形成している。

[0043] 成膜後の熱処理を行わない状態で、前記STO薄膜23FはLaを13.

2原子%、Nbを8.4原子%、酸素空孔を単位胞あたり16.2%の割合でドーピングされている。

[0044] 先に図5A、図5Bで説明した通り、前記STO薄膜23F中には(001)面方位のペロブスカイトマトリクス中に多数の(031)面方位のドメインが島状に形成されており、図6A、図6Bで説明した通り、前記STO薄膜23Fの熱伝導率 κ は2W/mKにまで減少しているのが確認された。

[0045] なお、このようにして得られたSTO膜23Fについて、図7に示す直線Line1およびLine2に沿って、膜中のC(炭素)、Sr、TiおよびNbについて組成プロファイルを求めたところ、図8Aおよび図8Bに示す結果が得られた。ただし図7は膜23Fを膜面に対して垂直方向から見た透過電子顕微鏡像、図8Aは図7中、直線Line1に沿った組成プロファイル、図8Bは図7中、直線Line2に沿った組成プロファイルであり、図8Cは前記図8Aと図8Bを重ね合わせた図である。前記直線Line1および直線Line2は、図7に示すように約0.2 μ m離れている。

[0046] 図8Aおよび図8Bを参照するに、前記STO膜23F中におけるSr、Ti、Nbの前記直線Line1および直線Line2に沿った分布はほぼ一様であることがわかる。また図8Cを参照するに、前記直線Line1に沿った分布と前記直線Line2に沿った分布とは重なっており、前記直線Line1、Line2に対して直角な方向においてもSr、Ti、Nbの分布は一様であることがわかる。

[0047] なお図7の透過電子顕微鏡像において、白く見える部分が前記図5Aにおける(031)面方位の領域に対応する。

実施例 2

[0048] 実施例2では、先の実施例1の試料をさらに酸素雰囲気中で熱処理し、パワーファクタPFを最適化した。

[0049] 図9は、実施例2によるSTO薄膜23F中におけるホール効果により求めた電子濃度 n_H と、熱処理温度の関係を示すグラフである。ただし図9中、縦軸は電子濃度 n_H を、横軸は熱処理温度を示す。

[0050] 図9を参照するに、熱処理は1気圧の酸素雰囲気中にて2時間行っているが、600℃以下の温度で熱処理することにより、膜中の電子濃度 n_H を $10^{20} \text{ cm}^{-3} \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ の範囲に調整することが可能であるのがわかる。膜中の電子濃度 n_H が増大すると、冒頭に記載したように $PF = S^2 q n \mu$ で与えられるパワーファクタPFが増大する。図9は、20℃～600℃の比較的低温での酸素雰囲気中での熱処理により、STO薄膜23F中においてキャリアを捕獲したり相殺したりする酸素欠損が効果的に補償されることを示している。

[0051] 図10は、本実施例のSTO薄膜23Fを使って、後で説明する熱電変換素子を作製した場合のパワーファクタPFを示すグラフである。ただし縦軸はパワーファクタPFを、横軸はペロブスカイト構造のA席およびB席の総計(A+B)に対するB席元素の割合、すなわち $B / (A + B)$ を示す。

[0052] 図10を参照するに、このように電子濃度 n_H を最適化したSTO膜23Fにおいて、前記比率 $B / (A + B)$ を0.50近傍に選ぶことにより、パワーファクタPFが最大になっているのがわかる。これは、A席を占有するSrおよびLaの総原子数とB席を占有するTiおよびNbの総原子数が平衡し、A席あるいはB席における空格子点によるキャリアの捕獲あるいは相殺が最小となり、LaおよびNbのドーピングにより放出されたキャリア、すなわち電子の濃度が最大になる事情に対応している。

[0053] 先に図5A、図5Bで説明した(031)面方位のドメインは、前記STO薄膜23Fに対してこのような酸素雰囲気中での熱処理をした後でも、残留することが確認されている。

[0054] 次に、本実施形態による熱電変換素子20について、図11を参照しながら説明する。

[0055] 図11を参照するに、熱電変換素子20は前記単結晶STO基板13と、前記STO基板13上にエピタキシャルに形成されたSTO薄膜23Fと、前記STO薄膜23F上の第1および第2の端部近傍の領域にPtなどの耐酸化性金属よりなり例えば厚さが100nmの第1の電極22Aおよび22

Bと、前記STO薄膜23F上の、前記第1の端部と前記第2の端部の中間の領域に形成された第2の電極24とより構成されている。

[0056] 図11の熱電変換素子20では、例えば前記基板13の底面を、前記第1の端部および第2の端部近傍の領域において加熱し、前記STO薄膜23Fを、前記中間の領域において冷却することにより、あるいは前記基板13の底面を、前記第1の端部および第2の端部近傍の領域において冷却し前記STO薄膜23Fを前記中間の領域において加熱することにより、前記第1の電極22Aおよび22Bに接続された出力端子OUT1と前記第2の電極24に接続された出力端子OUT2との間にゼーベック効果による出力電圧が得られる。

[0057] なお図11の熱電変換素子20において、前記単結晶STO基板13に代えて、単結晶MgO基板やLaAlO₃基板を使うことも可能である。

[0058] [第2の実施形態]

図12Aおよび図12Bは、それぞれ第2の実施形態による熱電変換装置40の構成を示す断面図および平面図を示す。ただし図12Aは図12Bの平面図中、線A-A'に沿った断面を示している。

[0059] 図12A、図12Bを参照するに、熱電変換装置40は前記単結晶STO基板13と、前記基板13上に形成され各々は図5A、図5BのSTO薄膜23Fと同じ構造を有するSTO薄膜パターン23F₁、23F₂、23F₃、23F₄を含み、前記STO薄膜パターン23F₁はその両端部に電極22Aおよび22Bを、また中間部に電極24を有している。他のSTO薄膜パターン23F₂、23F₃、23F₄も同様である。

[0060] 前記基板13上では前記STO薄膜パターン23F₁上の電極22Aおよび22Bを並列接続して隣接するSTO薄膜パターン23F₂上の電極24に接続する第1の配線W₁が、また前記STO薄膜パターン23F₂上の電極22Aおよび22Bを並列接続して隣接するSTO薄膜パターン23F₃上の電極24に接続する第2の配線W₂が、さらに前記STO薄膜パターン23F₂上の電極22Aおよび22Bを並列接続して隣接するSTO薄膜パターン23

F₃上の電極24に接続する第3の配線W₃が、さらに前記STO薄膜パターン23F₄上の電極22Aおよび22Bを並列接続する第4の配線W₄が形成されている。

[0061] さらに前記基板13の下には、突起部41A, 41B, 41C, 41Dを有する加熱/冷却装置41が、前記突起部41A, 41B, 41C, 41Dを、それぞれ図12A中に破線で囲んで示す前記基板13のうちSTO薄膜23F₁の領域41aに、またSTO薄膜23F₁からSTO薄膜23F₂にまたがる領域41bに、またSTO薄膜23F₂からSTO薄膜23F₃にまたがる領域41cに、またSTO薄膜23F₃からSTO薄膜23F₄にまたがる領域41dに、さらにSTO薄膜23F₄の領域41eにコンタクトして設けられており、前記STO薄膜23F₁~23F₄を前記領域41a~41eにおいて加熱あるいは冷却する。前記領域41aは前記STO薄膜23F₁上に形成された電極22Aに対応しており、前記領域41bは前記STO薄膜23F₁上に形成された電極22Bおよび前記STO薄膜23F₂上に形成された電極22Aに対応しており、前記領域41cは前記STO薄膜23F₂上に形成された電極22Bおよび前記STO薄膜23F₃上に形成された電極22Aに対応しており、前記領域41dは前記STO薄膜23F₃上に形成された電極22Bおよび前記STO薄膜23F₄上に形成された電極22Aに対応しており、前記領域41eは前記STO薄膜23F₄上に形成された電極22Bに対応している。

[0062] また前記STO薄膜23F₁~23F₄の上方には、突起部42A, 42B, 42C, 42Dを有する加熱/冷却装置42が、前記突起部42A, 42B, 42C, 42Dを、それぞれ図12A中に破線で囲んで示す前記STO薄膜23F₁の領域42aに、またSTO薄膜23F₂の領域42bに、またSTO薄膜23F₃の領域41cに、またSTO薄膜23F₄の領域41dに、それぞれコンタクトして設けられており、前記STO薄膜23F₁~23F₄を前記領域42a~42eにおいて冷却あるいは加熱する。前記領域42aは前記STO薄膜23F₁上に形成された電極24に対応しており、前記領域

4 1 b は前記 S T O 薄膜 2 3 F₂ 上に形成された電極 2 4 に対応しており、前記領域 4 1 c は前記 S T O 薄膜 2 3 F₃ 上に形成された電極 2 4 に対応しており、前記領域 4 1 d は前記 S T O 薄膜 2 3 F₄ 上に形成された電極 2 4 に対応している。

[0063] 前記加熱冷却装置 4 2 は、前記加熱冷却装置 4₁ が前記基板 1 3 を介して前記 S T O 薄膜 2 3 F₁ ~ 2 3 F₄ の両端部を加熱する場合に前記 S T O 薄膜 2 3 F₁ ~ 2 3 F₄ の中央部を冷却し、また前記加熱冷却装置 4 1 が前記基板 1 3 を介して前記 S T O 薄膜 2 3 F₁ ~ 2 3 F₄ の両端部を冷却する場合に前記 S T O 薄膜 2 3 F₁ ~ 2 3 F₄ の中央部を加熱し、それぞれの S T O 薄膜 2 3 F₁ ~ 2 3 F₄ 中において、横方向の温度勾配を誘起する。さらに前記 S T O 薄膜 2 3 F₁ の電極 2 4 に出力端子 O U T₁ を接続し、S T O 薄膜 2 3 F₄ の電極 2 2 A および 2 2 B に出力端子 O U T₂ を接続することにより、前記出力端子 O U T₁ と O U T₂ の間に、各々図 1 0 の構成を有し S T O 薄膜 2 3 F₁ ~ 2 3 F₃ のいずれかを有する熱電変換素子 2 0 を直列に接続したのと等価な出力電圧を得ることができる。

[0064] 以上の各実施形態では、ドメイン構造を揺する S T O 薄膜により熱電変換素子を形成していたが、他のペロブスカイト膜、例えば B a T i O₃ 膜などを使った熱電変換素子においても、高濃度ドーピングをすることにより、ペロブスカイト膜中に同様なドメイン構造を発生させることができ、熱伝導率 κ を低減することができる。

[0065] 以上、本発明を好ましい実施例について説明したが、本発明はかかる特定の実施例に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した要旨内において様々な変形・変更が可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 基板と、
前記基板上に形成され、ペロブスカイト構造の化合物よりなる薄膜と、
前記基板上に設けられ、前記薄膜の上面に第1の領域においてコンタクトする第1の電極と、
前記薄膜の上面に前記第1の領域から離間した第2の領域においてコンタクトする第2の電極と、
前記薄膜を、前記第1の領域において加熱または冷却する第1の加熱または冷却部と、
前記薄膜を、前記第2の領域において加熱または冷却する第2の加熱または冷却部と、
を含み、
前記第2の加熱または冷却部は、前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第2の領域を加熱する場合に前記薄膜の前記第1の領域を冷却し、
前記第2の加熱または冷却部は前記第1の加熱または冷却部が前記薄膜の前記第1の領域を冷却する場合に前記薄膜の前記第2の領域を加熱し、
前記薄膜中には、前記ペロブスカイト構造の化合物を構成する結晶中に、前記結晶とは異なる結晶方位の領域が形成されている熱電変換素子。
- [請求項2] 前記薄膜は(001)面方位の SrTiO_3 の単結晶薄膜であり、前記複数の領域は、(031)面方位を有することを特徴とする請求項1記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記薄膜は SrTiO_3 の単結晶薄膜であり、熱伝導率 κ が $2\text{W}/\text{mK}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記薄膜は、少なくともLa(ランタン)とNb(ニオブ)を、合

計で20原子%以上の割合で含むことを特徴とする請求項3記載の熱電変換素子。

[請求項5] 前記Laは前記ペロブスカイト構造のA席に入り、前記Nbは前記ペロブスカイト構造のB席に入ることを特徴とする請求項4記載の熱電変換素子。

[請求項6] 前記薄膜は、Nbを25原子%以上の割合で含むことを特徴とする請求項3記載の熱電変換素子。

[請求項7] 前記薄膜は酸素欠損を含み、 $10^{20}\text{cm}^{-3}\sim 10^{22}\text{cm}^{-3}$ の範囲のキャリア濃度を有していることを特徴とする請求項3記載の熱電変換素子。

[請求項8] 基板上に形成され、ペロブスカイト構造の化合物よりなる薄膜を形成する工程と、

前記薄膜の上面に、第1の領域において第1の電極を形成する工程と、

前記薄膜の上面に、前記第1の領域から離間した第2の領域において第2の電極を形成する工程と、

前記第1の領域に加熱または冷却部を形成する工程と、

前記第2の領域に冷却または加熱部を形成する工程と、

を含み、

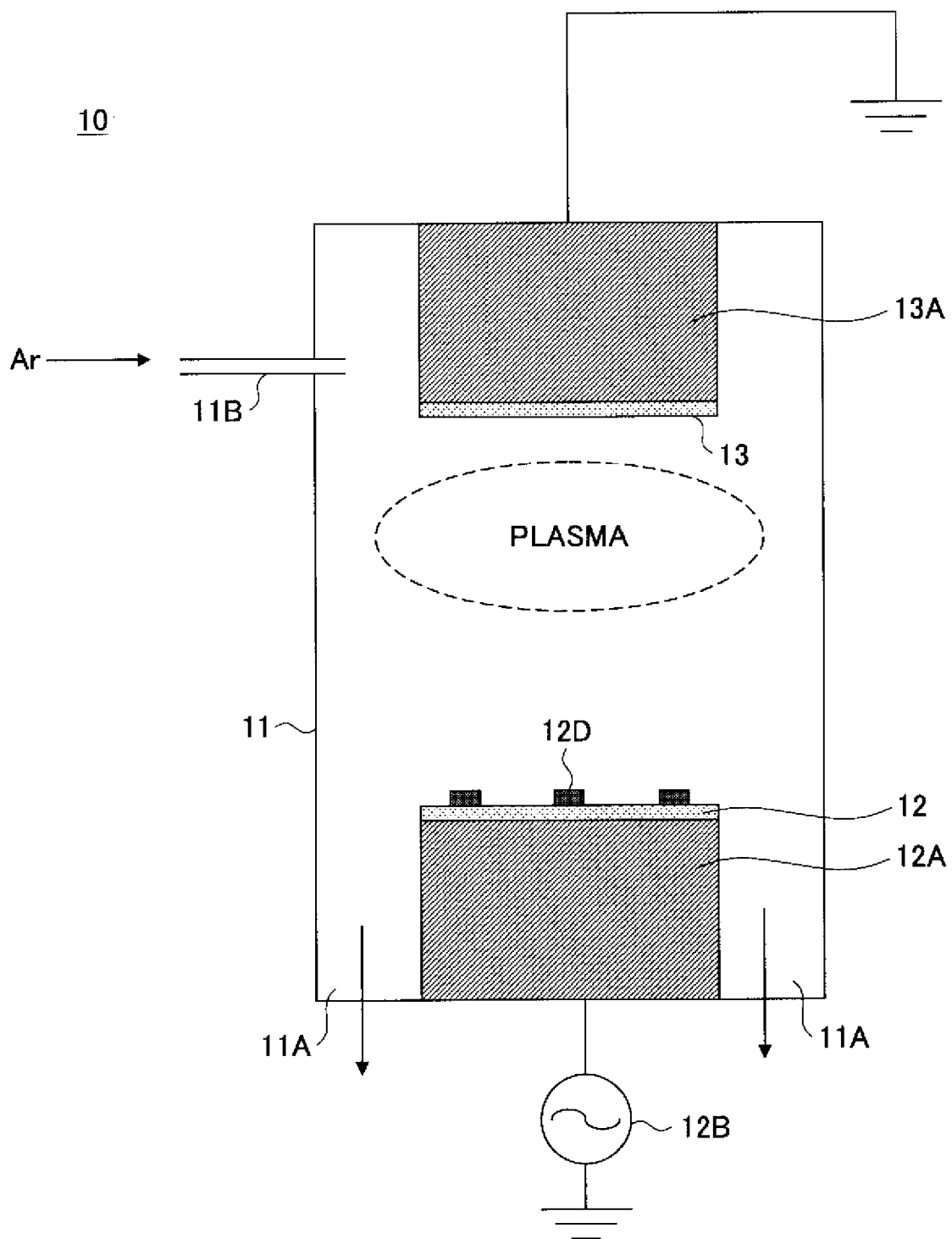
前記薄膜を形成する工程は、前記薄膜を構成する前記ペロブスカイト構造の化合物の結晶中に、前記結晶のマトリクスとは結晶方位の異なる領域が形成されるような濃度で、不純物元素をドーピングする工程を含むことを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

[請求項9] 前記ペロブスカイト構造の化合物は酸素欠損を含むチタン酸ストロンチウムであり、前記不純物元素はLa（ランタン）およびNb（ニオブ）であり、LaおよびNbは合計で20原子%以上の濃度でドーピングされることを特徴とする請求項8記載の熱電変換素子の製造方法。

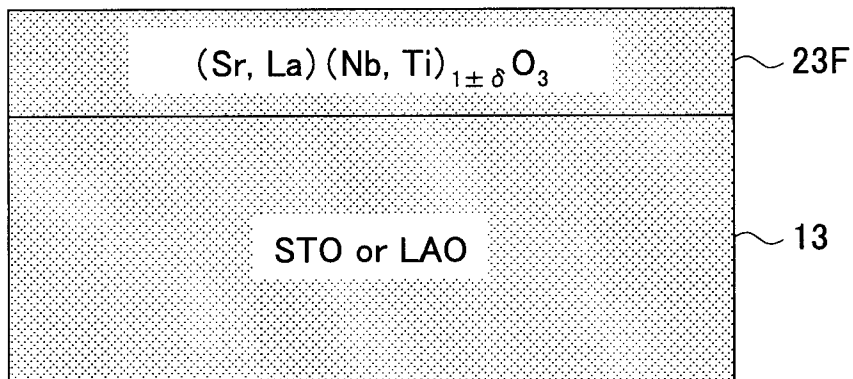
[請求項10] 前記ペロブスカイト構造の化合物は酸素欠損を含むチタン酸ストロ

ンチウムであり、前記不純物元素はNb（ニオブ）であり、25原子%以上の濃度でドーピングされることを特徴とする請求項8記載の熱電変換素子の製造方法。

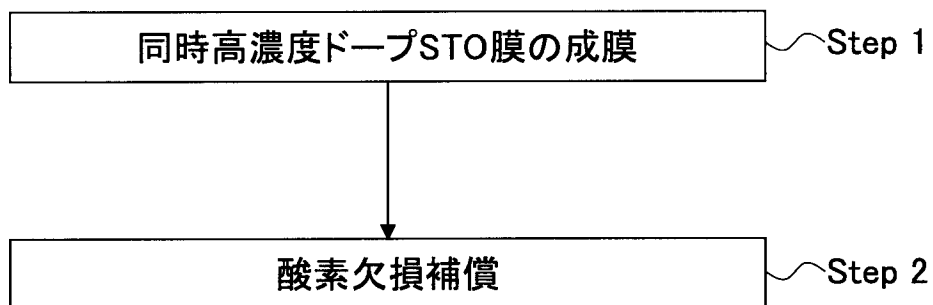
[図1]



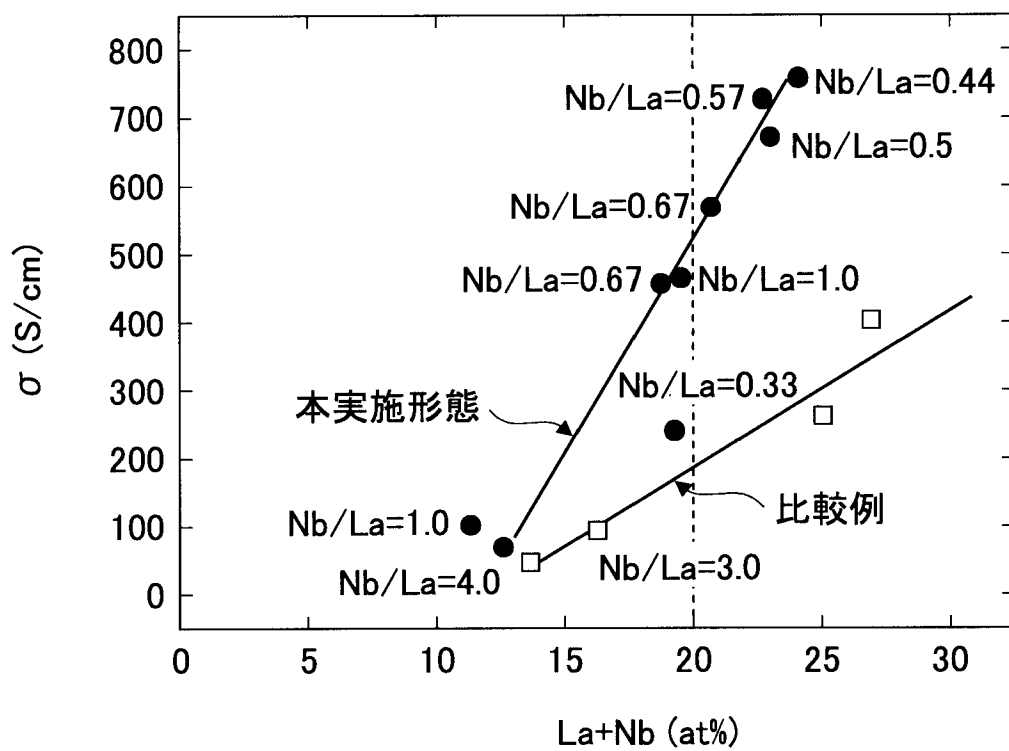
[図2]



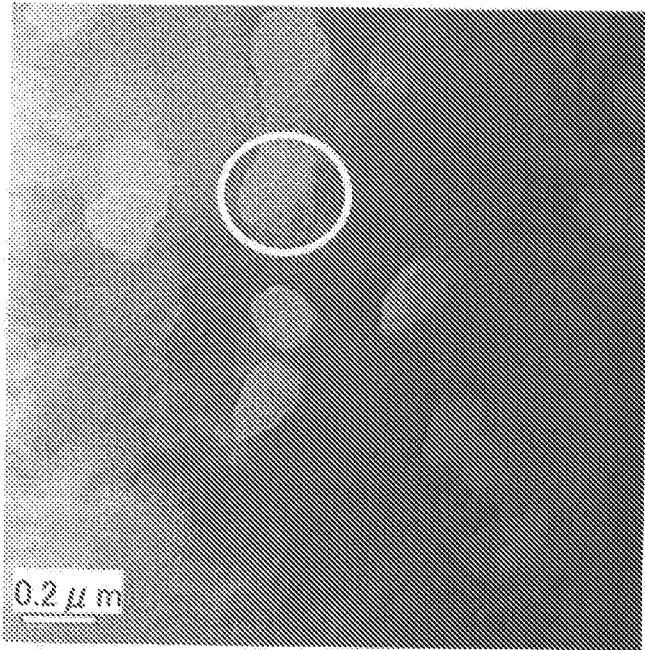
[図3]



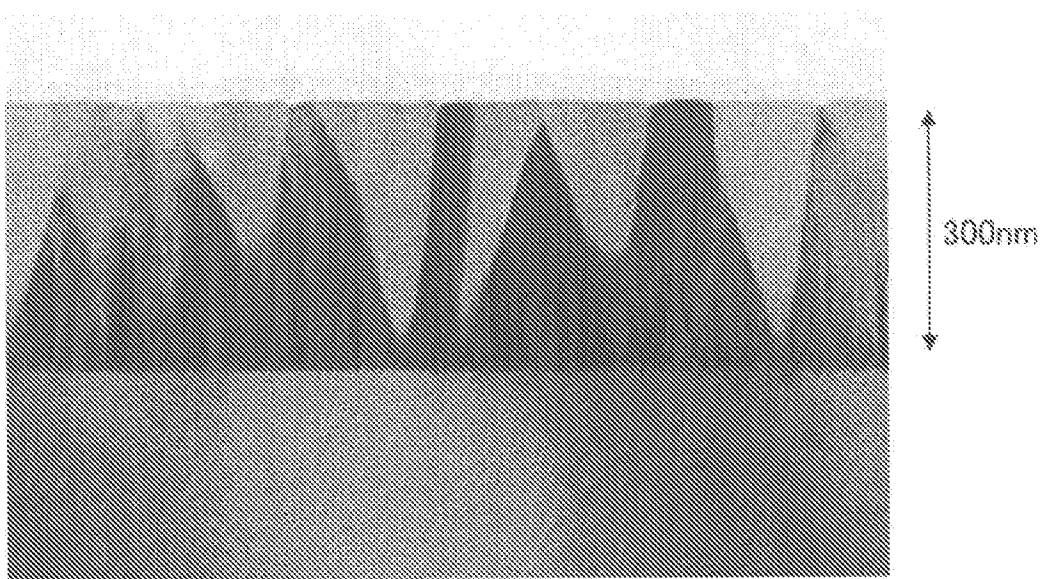
[図4]



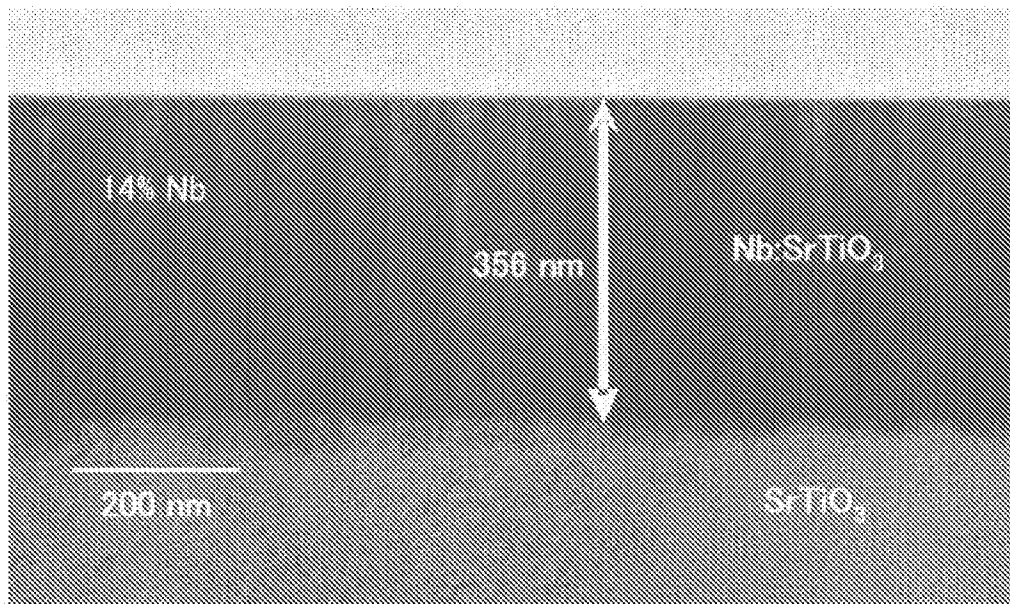
[図5A]



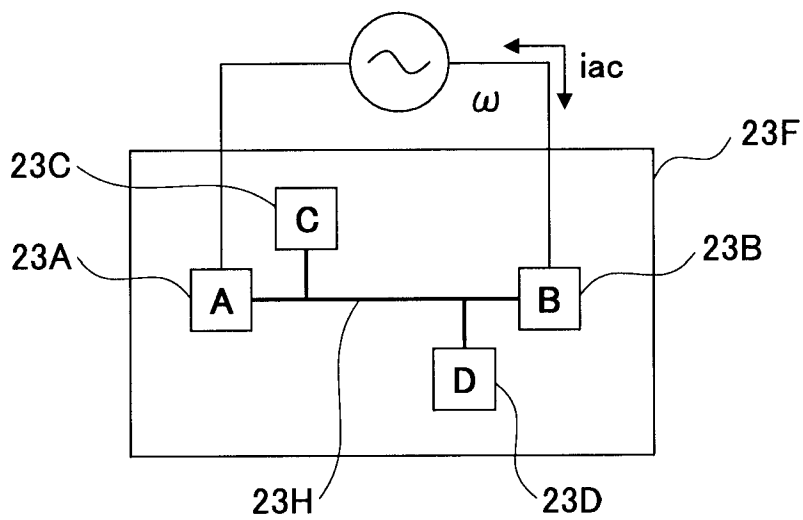
[図5B]



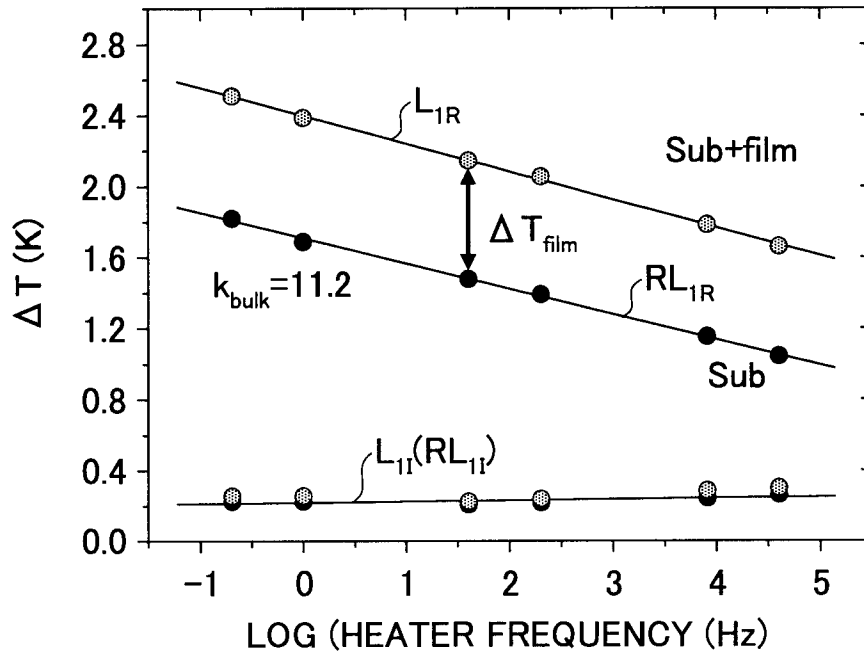
[図5C]



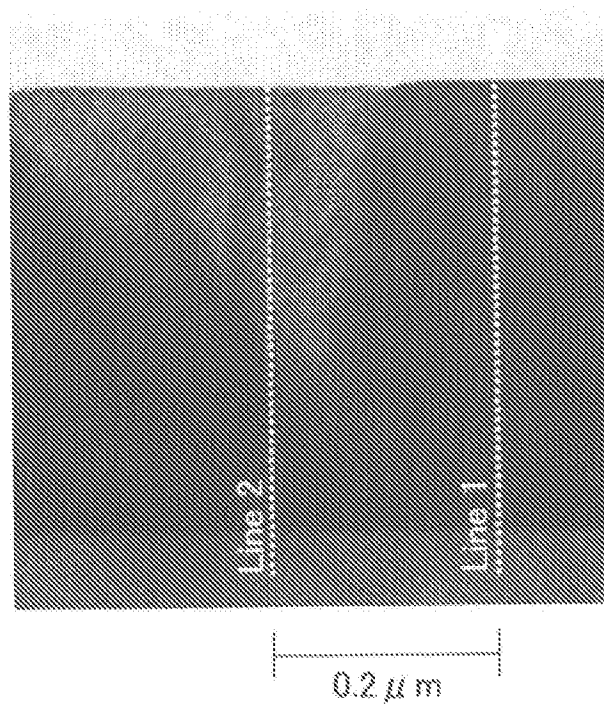
[図6A]



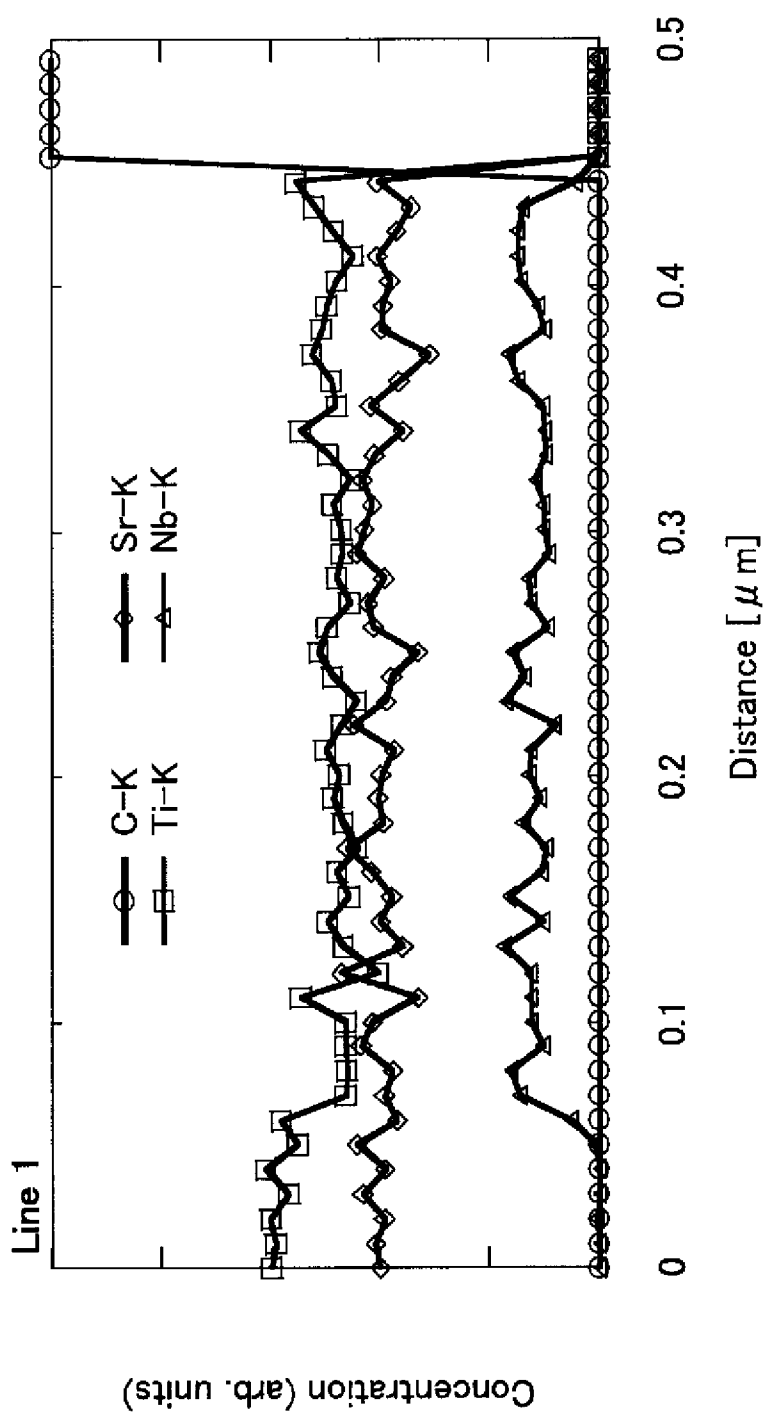
[図6B]



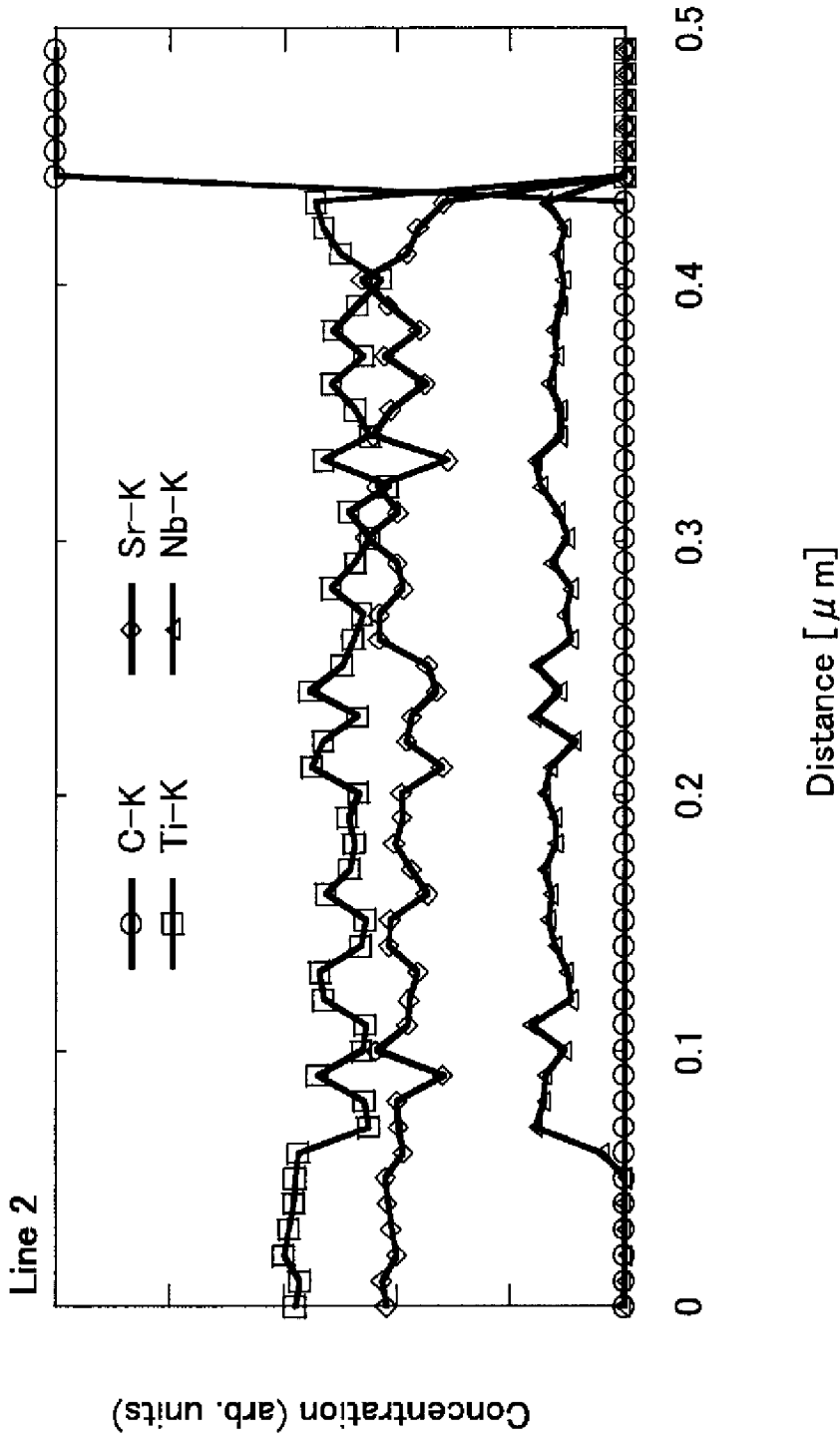
[図7]



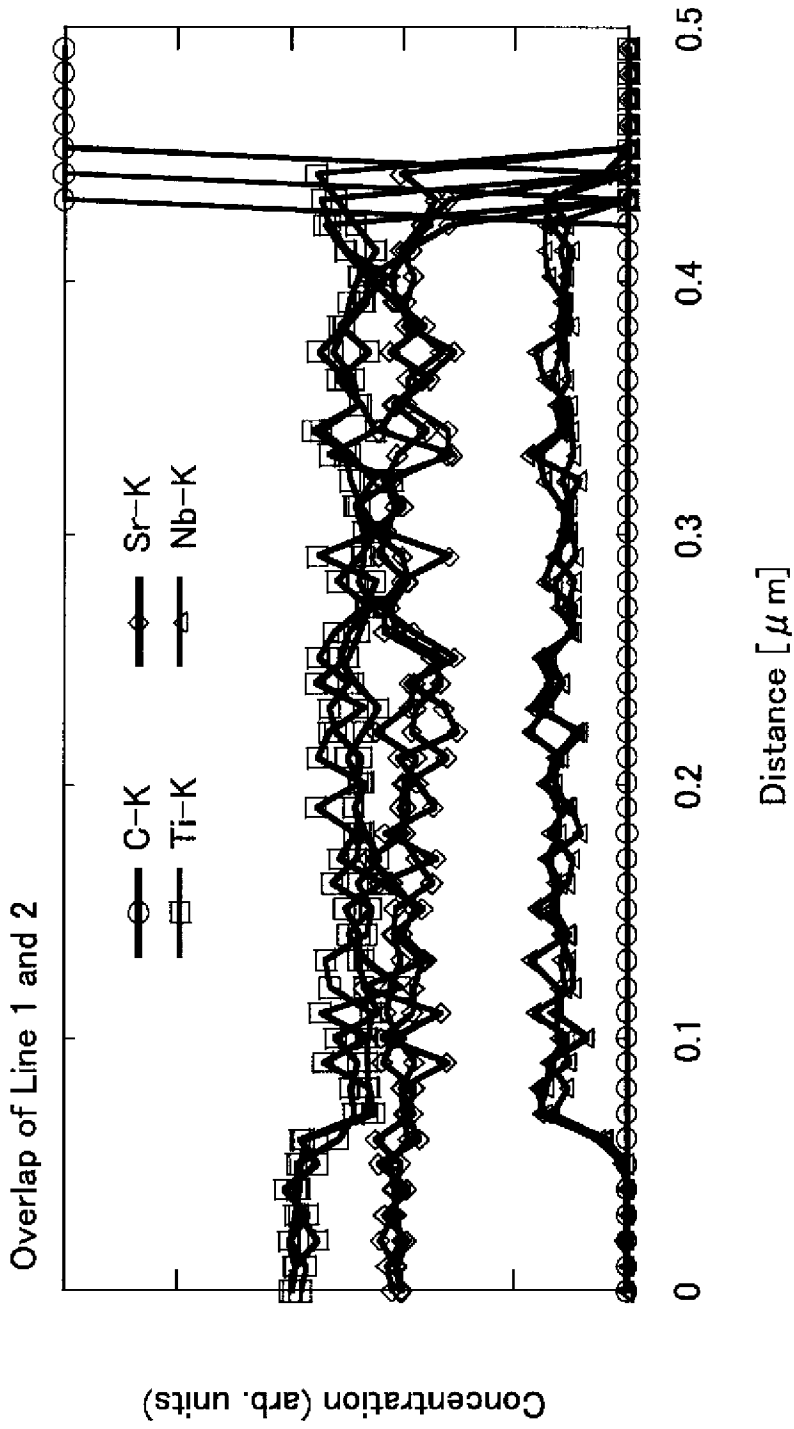
[図8A]



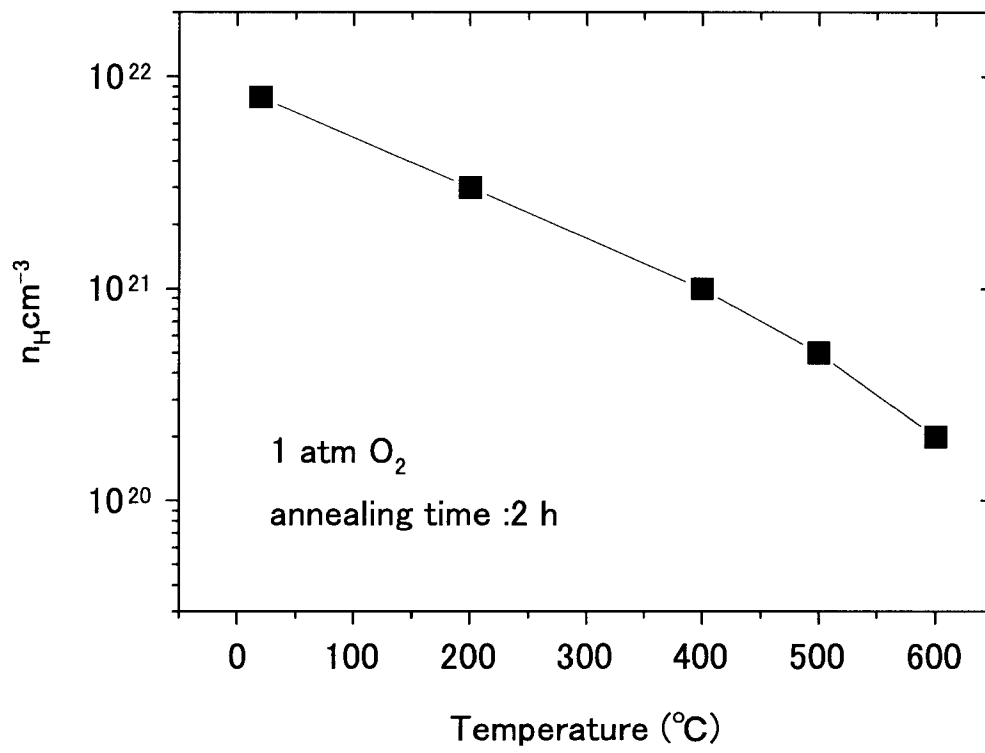
[8B]



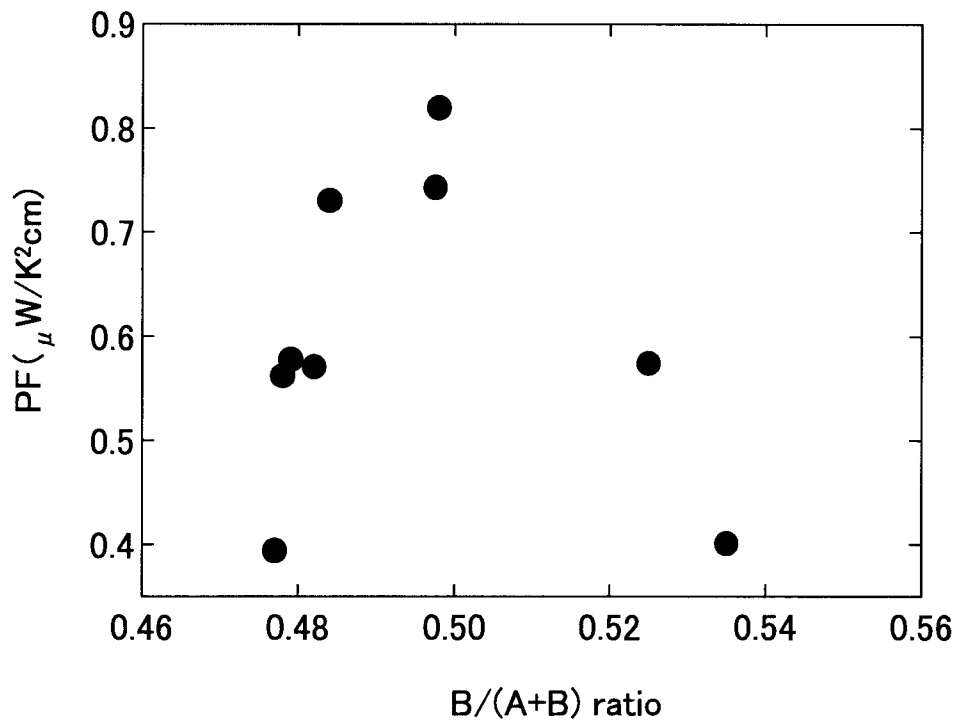
[8C]



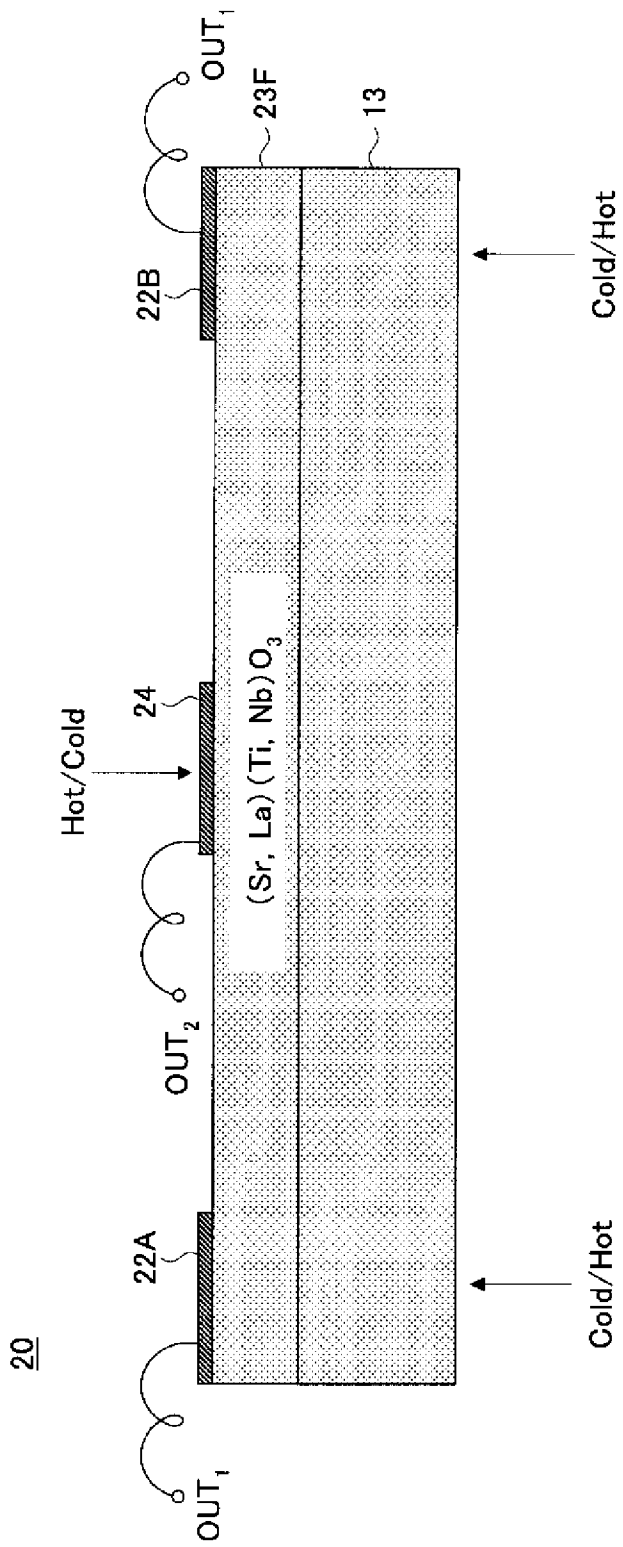
[図9]




[図10]

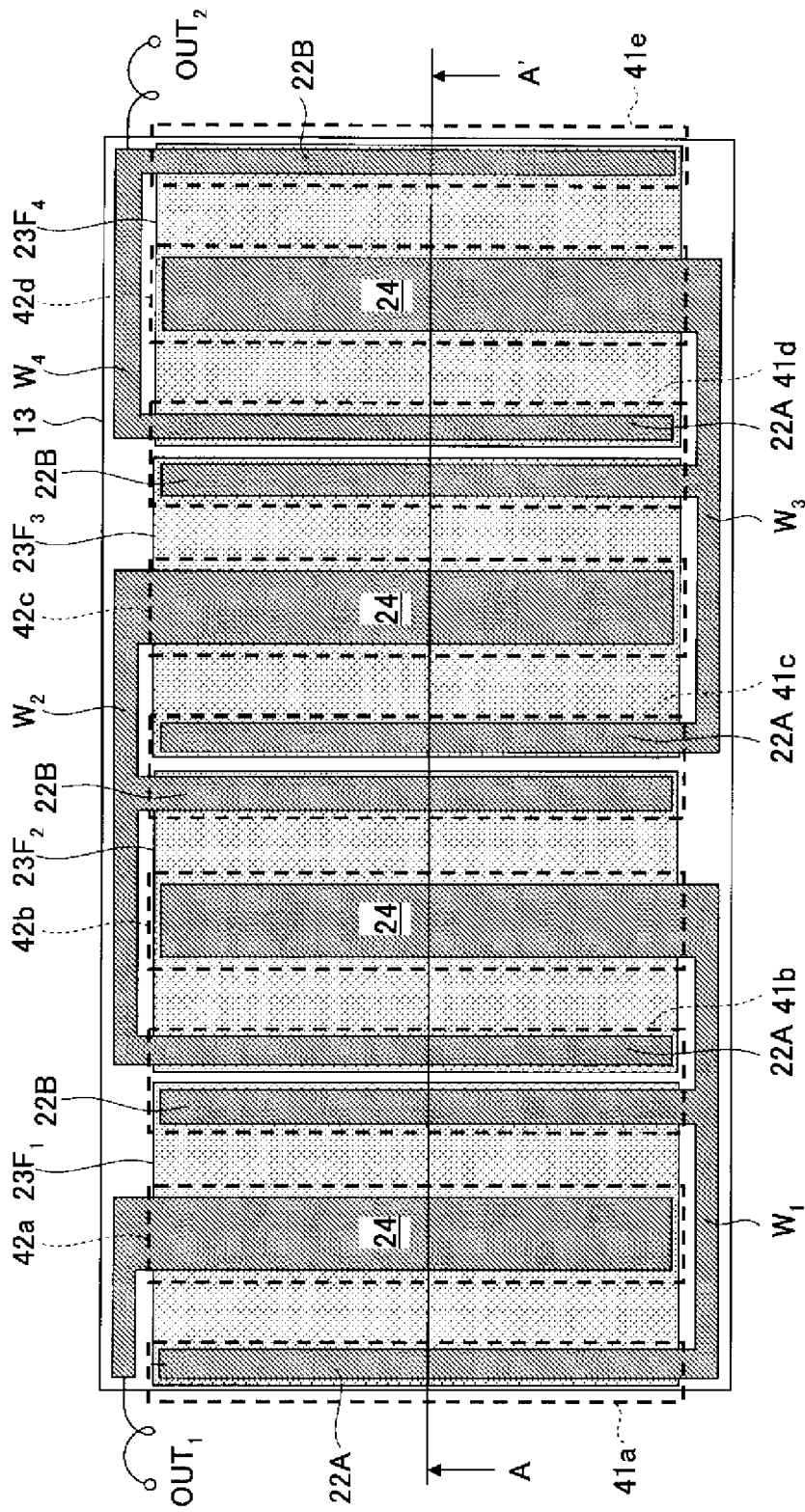


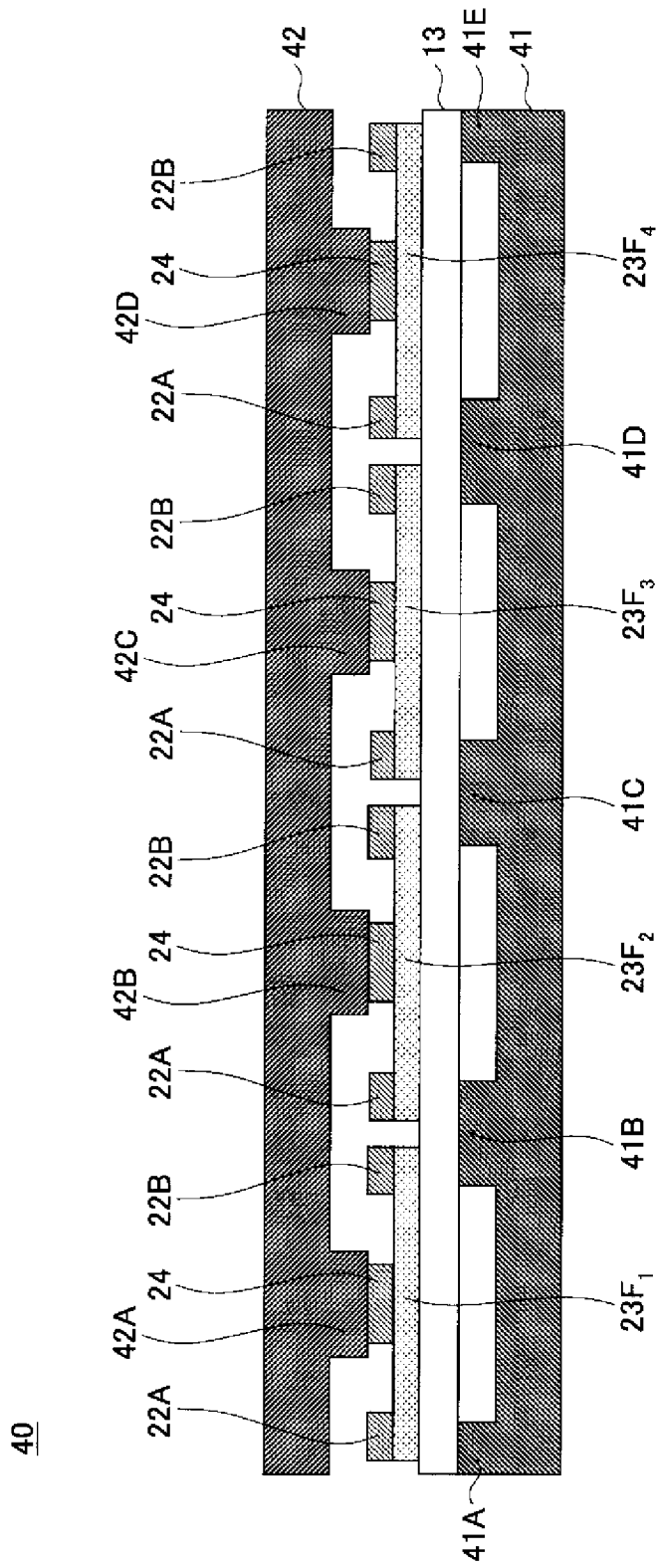
[11]



[ 12A]

40



[ 12B]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)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)

H01L35/22, C04B35/00, H01L35/34

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDREAMII), Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	J.D.Baniecki, M.Yamanaka, K.Kuirhara, A.Vailionis, Composition-Thermoelectric Property Relationships of Sputter Deposited Epitaxial Sr _x La _{1-x} Ti _{1-x} Nb ₂ O ₇ Thin Films, Dai 58 Kai Extended Abstracts, Japan Society of Applied Physics and Related Societies, 2011.03.09, 25a-KE-11	1-5, 7-9
Y	Shingo Ohta, Takashi Nomura, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Kunihiro Koumoto, Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO ₃ epitaxial film at high temperature, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2005, 87, 092108	1-3, 6-8, 10

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

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 March, 2012 (15.03.12)Date of mailing of the international search report
27 March, 2012 (27.03.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/052283

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/065185 A1 (Fujitsu Ltd.), 03 June 2011 (03.06.2011), paragraphs [0015] to [0021]; fig. 1 (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)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. H01L35/22, C04B35/00, 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 1971-2012年 日本国実用新案登録公報 1996-2012年 日本国登録実用新案公報 1994-2012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) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII) Science Direct		
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
Y	J. D. Baniecki, M. Yamanaka, K. Kuirhara, A. Vailionis, Composition-Thermoelectric Property Relationships of Sputter Deposited Epitaxial Sr _x La _{1-x} Ti ₃ Nb ₂ O ₁₀ - δ Thin Films, 第58回応 用物理学関係連合講演会 講演予稿集, 2011.03.09, 25a-KE-11	1-5, 7-9
Y	Shingo Ohta, Takashi Nomura, Hiromichi Ohta, Masahiro Hirano, Hideo Hosono, Kunihiro Koumoto, Large thermoelectric performance of heavily Nb-doped SrTiO ₃ epitaxial film at high temperature, APPLIED PHYSICS LETTERS, 2005, 87, 092108	1-3, 6-8, 10
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「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 「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) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「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 「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 「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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.03.2012	国際調査報告の発送日 27.03.2012	
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) 山田 正文 電話番号 03-3581-1101 内線 3565	5 R 8835

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
Y	W0 2011/065185 A1 (富士通株式会社) 2011.06.03, [0 0 1 5] - [0 0 2 1], 図1 (ファミリーなし)	1 - 1 0