

(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  
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号

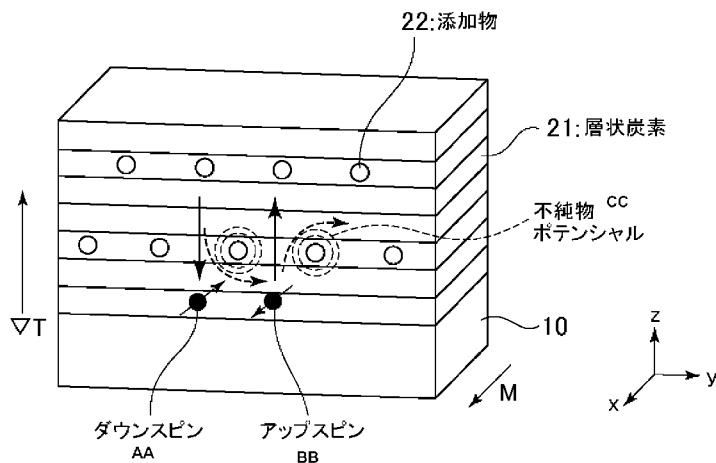
WO 2014/098041 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 29/82 (2006.01) H01L 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083646
- (22) 国際出願日: 2013年12月16日(16.12.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-277353 2012年12月19日(19.12.2012) JP
- (71) 出願人: 日本電気株式会社(NEC CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号  
Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 石田 真彦(ISHIDA Masahiko); 〒1088001  
東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会  
社内 Tokyo (JP). 桐原 明宏(KIRIHARA Akihiro);  
〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号 日本  
電気株式会社内 Tokyo (JP). 河本 滋(KOUMOTO  
Shigeru); 〒1088001 東京都港区芝五丁目7番1号  
日本電気株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 工藤 実(KUDOH Minoru); 〒1400013 東  
京都品川区南大井六丁目2番10号カドヤビ  
ル6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, BN, 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,  
IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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, 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

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 熱電変換素子及びその製造方法



(57) Abstract: With respect to a thermoelectric conversion element, it is desired to provide a new material for converting spin current into electric current. This thermoelectric conversion element is equipped with a magnetic layer that has in-plane magnetization and a photovoltaic layer that magnetically combines with the magnetic layer. The photovoltaic layer is constituted of a carbon material, has anisotropy in electrical conductivity, and contains an additive.

(57) 要約: 熱電変換素子に関して、新たなスピン流-電流変換材料を提供することが望まれる。熱電変換素子は、面内磁化を有する磁性体層と、磁性体層と磁気的に結合する起電体層と、を備える。起電体層は、炭素材料で形成され、且つ、電気伝導度の異方性を有し、更に、添加物を含有している。

21 Lamellar carbon  
22 Additive  
AA Down spin  
BB Up spin  
CC Impurity potential

WO 2014/098041 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:  
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：熱電変換素子及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、スピitzerバック効果及び逆スピンホール効果に基づく熱電変換素子、及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、「スピントロニクス (spintronics)」と呼ばれる電子技術が脚光を浴びている。従来のエレクトロニクスは、電子の1つの性質である「電荷」だけを利用してきたが、スピントロニクスは、それに加えて、電子の他の性質である「スピン」をも積極的に利用する。特に、電子のスピン角運動量の流れである「スピン流 (spin-current)」は重要な概念である。スピン流のエネルギー散逸は少ないため、スピン流を利用することによって高効率な情報伝達を実現できる可能性がある。従って、スピン流の生成、検出、制御は重要なテーマである。

[0003] 例えば、電流が流れるとスピン流が生成される現象が知られている。これは、「スピンホール効果 (spin-Hall effect)」と呼ばれている。また、その逆の現象として、スピン流が流れると起電力が発生することも知られている。これは、「逆スピンホール効果 (inverse spin-Hall effect)」と呼ばれている。逆スピンホール効果を利用することによって、スピン流を検出することができる。尚、スピンホール効果も逆スピンホール効果も、「スピン軌道相互作用 (spin orbit coupling)」が大きな物質 (例：Pt、Pd) において有意に発現する。

[0004] また、最近の研究により、磁性体における「スピitzerバック効果 (spin-Seebeck effect)」の存在も明らかになっている。スピitzerバック効果とは、磁性体に温度勾配が印加されると、温度勾配と平行方向にスピン流が誘起される現象である (例えば、特許文献1、特許文献2を参照)。すなわち、スピitzerバック効果により、熱がスピン流に変換される (熱スピン流変

換)。特許文献1では、強磁性金属であるNiFe膜におけるスピントラッキング効果が報告されている。非特許文献1、2では、イットリウム鉄ガーネット(YIG、Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)といった磁性絶縁体と起電体膜との界面におけるスピントラッキング効果が報告されている。

[0005] 尚、温度勾配によって誘起されたスピニ流は、上述の逆スピニホール効果を利用して電界(電流、電圧)に変換することが可能である。つまり、スピニトラッキング効果と逆スピニホール効果を併せて利用することによって、温度勾配を電気に変換する「熱電変換」が可能となる。

[0006] 図1は、特許文献1に開示されているスピントラッキング効果を用いた熱電変換素子の構成を示している。サファイア基板101の上に熱スピニ流変換部102が形成されている。熱スピニ流変換部102は、Ta膜103、PdPtMn膜104及びNiFe膜105の積層構造を有している。NiFe膜105は、面内方向の磁化を有する磁性膜である。更に、NiFe膜105上には、起電体膜としてPt膜106が形成されており、そのPt膜106の両端は端子107-1、107-2にそれぞれ接続されている。

[0007] このように構成された熱電変換素子において、NiFe膜105が、スピントラッキング効果によって温度勾配からスピニ流を生成する役割を果たし、Pt膜106が、逆スピニホール効果によってスピニ流から起電力を生成する、スピニ流-電流変換材料としての役割を果たす。具体的には、NiFe膜105の面内方向に温度勾配が印加されると、スピントラッキング効果により、その温度勾配と平行な方向にスピニ流が発生する。すると、NiFe膜105からPt膜106にスピニ流が流れ込む、あるいは、Pt膜106からNiFe膜105にスピニ流が流れ出す。Pt膜106では、逆スピニホール効果により、スピニ流方向とNiFe磁化方向とに直交する方向に起電力が生成される。その起電力は、Pt膜106の両端に設けられた端子107-1、107-2から取り出すことができる。

[0008] 図2は、特許文献2に開示されている縦型の熱電変換素子の構成を示している。図2に示されるように、磁性体層110上に起電体層120が積層さ

れている。縦型の熱電変換素子の場合、温度勾配は、その積層方向に印加される。

[0009] 温度勾配が積層方向に印加されると、熱スピン流は同じ方向に、つまり温度の高い方から低い方へ流れる。熱スピン流は、さらに磁性体層 110 と起電体層 120 の界面で、スピン注入と呼ばれる過程を経て、起電体膜へ純スピン流を発生させる。スピン注入とは、界面近傍で磁化方向を中心に歳差運動するスピンの、起電体膜中のスピンを持たない伝導電子と相互作用し、スピン角運動量を受け渡したり、受け取ったりする現象である。その結果、起電体層 120 中のスピン注入界面付近には、スピンを持った伝導電子による「純スピン流」が生成される。この純スピン流では、アップスピンとダウンスピンが互いに逆方向に流れるため、純スピン流の向きに電荷移動は存在しないが、スピンの運動量だけが流れる。

[0010] 起電体層 120 が大きなスピン軌道相互作用を持つ材料で形成されていた場合、逆スピンホール効果により、スピン流方向と磁化方向とに直交する方向に起電力が生成される。

[0011] 以上に説明されたようなスピン流熱電変換素子において、得られる起電力の大きさは、磁性体層で発生するスピン流の大きさに、スピン流注入効率（起電体層との界面におけるスピン流の注入効率）とスピン流－電流変換効率（スピン流が起電体層における逆スピンホール効果によって起電力に変換される効率）を掛け合わせることで得られる。従って、スピン流そのものの大きさ、スピン流注入効率、スピン流－電流変換効率の 3 つの指標を同時に大きくすることが、より出力の大きい熱電変換素子を得るために必要である。それらの中でも、起電体層におけるスピン流－電流変換効率の向上は、他のスピントロニクス素子においても重要な課題である。

[0012] ここで、起電体層の材料は、電気伝導性とスピンホール伝導性を併せ持つものである。スピンホール伝導性／電気伝導性を表す無次元の指標は、「スピンホール角」と呼ばれる。スピンホール角は、スピンホール効果の大きさの指標として用いられている。

[0013] 典型的な実験では、起電体層として、スピホール角の大きいPtが単体で用いられることが多い。同様の貴金属でAuやAg、Cuなどは、単体ではPtのスピホール角に及ばないが、例えば、Auに微量のFeを不純物として導入したり、CuにIrを添加したりすることで、Pt単体よりも大きなスピホール角が得られる場合がある。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0014] 特許文献1：特開2009-130070号公報

特許文献2：特開2011-249746号公報

### 非特許文献

[0015] 非特許文献1：Uchida et al., “SpinSeebeck insulator”, Nature Materials, 2010, vol.9, p.894.

非特許文献2：Uchida et al., “Observation of longitudinal spin-Seebeck effect in magnetic insulators”, Applied Physics Letters, 2010, vol.97, p172505.

### 発明の概要

[0016] これまでのスピントロニクス素子に用いるスピ流れー電流変換材料の探索は、主にスピホール角の増大に主眼が置かれている。その一方で、スピ流れー電流変換材料を実際の素子に用いる場合には、スピホール角の大きさ以外にも、解決すべき課題がある。一つは、製造コストの課題である。単体でスピホール角の大きな材料はPtやPdなど高価な材料である。そのため、より安価なスピ流れー電流変換材料を探索する必要がある。

[0017] 本発明の1つの目的は、熱電変換素子に関して、新たなスピ流れー電流変換材料を提供することにある。

[0018] 本発明の1つの観点において、熱電変換素子は、面内磁化を有する磁性体層と、磁性体層と磁氣的に結合する起電体層と、を備える。起電体層は、炭素材料で形成され、且つ、電気伝導度の異方性を有し、更に、添加物を含有

している。

[0019] 本発明によれば、熱電変換素子に関して、新たなスピン流－電流変換材料が提供される。

### 図面の簡単な説明

[0020] [図1]図 1 は、特許文献 1 に記載されている熱電変換素子を示す概略図である。

[図2]図 2 は、典型的な縦型の熱電変換素子を示す概略図である。

[図3]図 3 は、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子を示す概略図である。

[図4]図 4 は、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子の起電体層を説明するための概略図である。

[図5]図 5 は、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子の起電体層の作用を説明するための概略図である。

[図6A]図 6 A は、第 1 の実施例を示す断面図である。

[図6B]図 6 B は、第 1 の実施例を示す断面図である。

[図6C]図 6 C は、第 1 の実施例を示す断面図である。

[図6D]図 6 D は、第 1 の実施例を示す断面図である。

[図6E]図 6 E は、第 1 の実施例を示す断面図である。

[図6F]図 6 F は、第 1 の実施例を示す断面図である。

[図7A]図 7 A は、第 2 の実施例を説明するための概念図である。

[図7B]図 7 B は、第 2 の実施例を説明するための概念図である。

[図8A]図 8 A は、第 2 の実施例を示す断面図である。

[図8B]図 8 B は、第 2 の実施例を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0021] 添付図面を参照して、本発明の実施の形態に係る熱電変換素子及びその製造方法を説明する。

[0022] 1. 第 1 の実施の形態

1－1. 全体構成

図 3 は、第 1 の実施の形態に係る熱電変換素子を概略的に示している。熱

電変換素子は、少なくとも一つの面内方向の磁化を有する磁性体層 10 と、その磁性体層 10 と磁氣的に結合する起電体層 20 とを備えている。尚、面内方向は、互いに直交する x 方向と y 方向とで規定される。z 方向は、面内方向と直交する垂直方向であり、磁性体層 10 と起電体層 20 の積層方向に平行である。

[0023] 磁性体層 10 は、スピントラップ効果を発現する材料で形成される。磁性体層 10 の材料は、強磁性金属であってもよいし、磁性絶縁体であってもよい。強磁性金属としては、NiFe、CoFe、CoFeBなどが挙げられる。磁性絶縁体としては、イットリウム鉄ガーネット (YIG,  $Y_3Fe_5O_{12}$ )、ビスマス (Bi) をドープした YIG (Bi:YIG)、ランタン (La) を添加した YIG ( $LaY_2Fe_5O_{12}$ )、イットリウムガリウム鉄ガーネット ( $Y_3Fe_5-xGa_xO_{12}$ ) などが挙げられる。尚、電子による熱伝導を抑えるという観点から言えば、磁性絶縁体を用いることが望ましい。

[0024] 磁性体層 10 の形成方法としては、スパッタ法、有機金属分解法 (MOD 法)、ゾルゲル法、エアロゾルデポジション法 (AD 法)、フェライトめっき法、液相エピタキシー法、固相エピタキシー法、気相エピタキシー法、ディップ法、スプレー法、スピコート法及び印刷法などが挙げられる。この場合、磁性体層 10 は何らかの支持体上に成膜される。あるいは、結晶引き上げ法等を用いて形成された磁性絶縁体ファイバや、焼結法や熔融法等を用いて形成されたバルク体を、磁性体層 10 として用いることが出来る。

[0025] 起電体層 20 は、逆スピントラップ効果 (スピントラップ相互作用) を発現する材料で形成される。本実施の形態に係る起電体層 20 の詳細は後述される。

[0026] このような熱電変換素子に対して z 方向の温度勾配を印加した場合、磁性体層 10 と起電体層 20 との間の界面にスピントラップが誘起される。このスピントラップを、起電体層 20 における逆スピントラップ効果によって電氣的な起電力に変換し、電力として取り出すことで、「温度勾配から熱起電力を生成する熱電変換」が可能となる。

[0027] 1 - 2. 起電体層

本実施の形態では、起電体層 20 の材料として、炭素を母材とした導電性材料が用いられる。但し、炭素は、軽元素で有効核電荷も小さいため、大きなスピン軌道相互作用は期待できない。理論的には、一部グラフェンなどの非常に薄い特殊な炭素膜において、スピホール効果が観測される可能性が予測されているが、実際に観測されたとしても、スピン流、電流ともにグラフェン面内に生じる構成であるために、スピン流熱電変換素子には利用できない。そこで、本実施の形態では、次のような工夫が加えられる。

[0028] まず、起電体層 20 は、電気伝導度の異方性を有するように形成される。

例えば、起電体層 20 は、層状または筒状の異方性構造を有する。

[0029] 図 4 は、起電体層 20 の構成の一例を示している。図 4 の例では、起電体層 20 は、層状の異方性構造を有する。具体的には、起電体層 20 は、層状炭素 21 の積層構造を有している。各々の層状炭素 21（炭素膜）が構成する二次元面は、磁性体層 10 と起電体層 20 の界面に略平行である。

[0030] 更に、起電体層 20 の炭素材料には、添加物 22 が加えられる。図 4 に示されるように、添加物 22 は、分子、イオンなどの形で、層状炭素 21 による二次元炭素シート間に存在している。つまり、層状炭素 21 と添加物 22 が層状に堆積している。

[0031] 添加物 22 としては、例えば、最外殻に d 電子もしくは f 電子を有する元素を含んだ材料を用いることができる。この添加物 22 は、“外因性のスピホール効果”を発現させるために加えられている。外因性のスピホール効果とは、バルク中で不純物などによって特異に存在するポテンシャルでスピン流が散乱を受けるとき、スピンの向き（アップ／ダウン）によって散乱される向き（左／右）が異なる現象である。

[0032] 図 5 を参照して、本実施の形態に係る熱電変換素子における、熱スピン流一起電力変換を説明する。図 5 において、熱電変換素子は、面内磁化 M（x 方向）を有する磁性体層 10 と、その磁性体層 10 上に配置された起電体層 20 を備えている。起電体層 20 は、層状炭素 21 で形成されており、更に

、添加物 22 を含有している。

[0033] このような構造の熱電変換素子に対して、磁性体層 10 から起電体層 20 へ向かう温度勾配が印加される。この場合、磁性体層 10 には、スピン同士の相互作用を介した熱スピン流が生成する。更に、磁性体層 10 と起電体層 20 との界面では、層状炭素 21 の伝導電子にスピン角運動量を受け渡す形でスピン注入が生じ、層状炭素 21 に純スピン流が生じる。この純スピン流は、磁性体層 10 の磁化  $M$  に平行なアップスピンと、反平行なダウンスピンが共存するように発生する。そして、アップスピンは温度勾配に沿って、ダウンスピンは温度勾配をさかのぼるように流れる。

[0034] このように運動するスピン伝導電子は、近傍に添加物 22 が存在していると、その添加物 22 が作る不純物ポテンシャルを感じる。これにより、図 5 に示されるように、スピン伝導電子の運動は、添加物 22 を支点にして横向きの運動に変わる。その結果、純スピン流と直交する方向に電流が流れる、すなわち、逆スピンホール効果が発現する。

[0035] このとき生じるスピンホール伝導度は、層状炭素 21 の大きな層内電気伝導性を反映して非常に大きな値となる。一方、スピンホール角を定義する場合の層状炭素 21 の電気伝導性は小さな層間の電気伝導性を反映するため、結果として大きなスピンホール角を得ることが可能となる。

[0036] 以上に説明されたように、本実施の形態によれば、添加物 22 を炭素材料に加えることにより、外因性のスピンホール効果を得ることができる。更に、電気伝導度の異方性という新しい機構を組み合わせることによって、これまでに無いメカニズムによって大きなスピンホール角が実現される。結果として、スピン流－電流変換材料の変換効率が向上し、ひいては、スピン流熱電変換素子の変換効率も大きく向上する。

[0037] 尚、本実施の形態に係る起電体層 20 は、縦型の熱電変換素子だけでなく、図 1 で示されたような横型の熱電変換素子にも適用可能である。横型の熱電変換素子であっても同じ効果が得られる。

[0038] 2. 第 2 の実施の形態

## 2-1. 構成

例えば、起電体層 20 として、グラファイト層間化合物 (GIC) を利用することができる。図 4 で示されたように、層状炭素 21 が形成する二次元炭素シートは、磁性体層 10 と起電体層 20 との界面に平行に広がっている。それら二次元炭素シート間には、添加物 22 が、分子、イオンなどの形で、面内、面直方向ともにある周期をもって存在している。添加物 22 としては、重い遷移金属 (例えば Sr、Ba、Y、Eu、Gd、Yb、Bi など) や希土類金属を用いることができる。

[0039] 添加物 22 の周期性は、GIC を合成する際の熱処理などの条件によって調整することができるため、より大きなスピホール角が得られるように最適化することが可能である。尚、この周期性は、熱的に安定な平衡状態として存在するものであるが、外因性スピホール効果の原理に照らし合わせれば、添加物 22 が周期的に存在していなくても、当然スピホール角の増大効果は得られる。

## [0040] 2-2. 形成方法

グラファイト層間化合物 (GIC) を利用した起電体層 20 の形成方法としては、次の 2 つが考えられる: (1) まず層状炭素 21 を磁性体層 10 表面に付加した後に、液相や気相中で GIC に変化させる方法、(2) あらかじめ合成した GIC を磁性体層 10 に転写や吹き付け等の工程によって付加する方法。

[0041] 磁性体層 10 表面に層状炭素 21 を付加する方法としては、次のものが考えられる。例えば、一般に入手可能である高配向グラファイト (HOPG) やキッシュグラファイトを用いて、参考文献 1 (K. S. Novoselov et al., “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon films” Science 306 (2004) pp.666-669) に記載の薄片付着方法等を用いることが出来る。また、参考文献 2 (H. Hiura et al., “Liquid phase growth of graphene on silicon carbide”, Carbon 50

(2012) pp. 5076-5084. ) に開示されている液相成長法を用いて磁性体層 10 表面に成膜したり、グラファイトやグラフェン、カーボンナノホーンなどの層状炭素材料のエアロゾル体を、基板に吹き付けて成膜するエアロゾルデポジション (AD) 法を用いたりすることも可能である。

[0042] GIC の合成としては、参考文献 3 (M.S. Dresselhaus et al., "Intercalation compounds of graphite"

Advances in physics 51, (2002) pp.1-186) に記載された方法を用いることが出来る。具体的には、一般に入手可能である高配向グラファイト (HOPG) やキッシュグラファイトや、上記参考文献 2 に開示されている液相成長法で作成した層状炭素を原料に、目的の添加物を気相輸送法、液相法、電気化学法などの方法を用いて層間に挿入する方法である。

[0043] また GIC の合成は、先に磁性体層 10 表面へ固定した層状炭素材料を後から GIC に加工するだけではなく、磁性体層 10 表面への固定に先立って予め合成しておくことも可能である。つまり、上記参考文献 1 に記載の薄片付着方法や、AD 法によって GIC そのものを直接成膜することも可能である。

[0044] その他にも、AD 法を用いる場合に、添加物として用いる材料と同時に吹き付けて成膜する方法や、参考文献 2 に開示されているグラフェン膜の液相成長法に続く一貫工程の中で触媒原料などを変えて GIC 化工程を行うことで起電体層 20 を作成することが可能である。

[0045] このように、起電体層 20 の材料として、これまでよりも安価なものを用いることができる。また、従来よりも簡易な方法で起電体層 20 を作成することができる。

[0046] 3. 第 3 の実施の形態

起電体層 20 は必ずしも一般的な GIC に観られるステージ構造を取らなくてもよい。つまり、添加物 22 は GIC のように単原子層もしくは単分子層を構成するのではなく、1 層以上のより厚い膜で構成されるハイブリッド膜であっても良い。このとき最適な添加物 22 の量、つまり膜厚は、スピン

ホール角の増大効果と製造コスト、その他膜の耐久性や機能性など、総合的な観点から最適な条件を設定することが可能である。

[0047] 4. 第4の実施の形態

層状炭素21の代わりに、カーボンナノチューブなどの“筒状炭素材料”を用いることによっても同様の効果を得られる。この場合、カーボンナノチューブには、Gd内包フラーレンを筒内に内包したGdピーポッドなど形で、4d、5d軌道や4f、5f軌道の電子をもつ重金属を添加物として用いることが出来る。また、筒状炭素材料を用いる場合も、上記のハイブリッド膜構造を利用することが可能である。

[0048] 5. 様々な実施例

5-1. 第1の実施例

図6A～図6Fは、第1の実施例を説明するための断面図である。

[0049] 熱電変換素子が形成される基板31としては、厚さ700μmの結晶性ガドリニウムガリウムガーネット（GGG）ウェハが用いられる（図6A）。

[0050] 磁性体層10としては、ビスマス置換イットリウム鉄ガーネット（Bi：YIG、組成はBiY<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>）が用いられる（図6B）。そのBi：YIG膜32は、有機金属分解法（MOD法）により成膜可能である。溶液は（株）高純度化学研究所製のMOD溶液を用いる。この溶液中では、適切なモル比率（Bi：Y：Fe＝1：2：5）からなる金属原材料が、カルボキシル化された状態で酢酸エステル中に3%の濃度で溶解されている。この溶液をスピコート（回転数1000rpm、30s回転）でGGG基板31上に塗布し、150℃のホットプレートで5分間乾燥させた後、500℃で5分間の仮アニールを行い、最後に電気炉中で700℃の高温かつ大気雰囲気下で14時間かけて本アニールさせる。これにより、GGG基板31上に、膜厚約65nmの結晶性Bi：YIG膜32が形成された。

[0051] 続いて、起電体層20形成の第一工程として、液体ガリウムを触媒として用いた上記参考文献2に記載の液相成長法を応用してグラファイト膜を作成する。具体的には、Bi：YIG膜32と、炭素の供給源となるグラファイ

トブロック 34 とで、低融点金属であるガリウム触媒 33（液体 Ga 触媒）を挟みこむ（図 6 C）。この状態で、 $10-3\text{ Pa}$  程度の真空チャンバに導入し、 $100\text{ 度/分}$  程度の速度で、約  $900\text{ 度}$  に加熱した状態で 5 分保持し、約  $50\text{ 度/分}$  程度の速度で室温まで冷却する。

[0052] その結果、光透過率変化などを評価することによって約 5 層程度のグラファイト層 35 を確認することが出来る（図 6 D）。グラファイト層 35 の成長速度は、温度条件や処理時間に依存し、さらに試料中の温度勾配にも敏感である。加熱状態で Bi : YIG 膜 32 とグラファイトブロック 34 には、温度差が出来るだけ生じないような条件で作成を行う必要があるが、実験のセットアップによっては成長速度は大きく変化する。

[0053] グラファイト層 35 を形成した基板は、一度大気中に取り出しグラファイトブロック 34 と Ga 触媒 33 を除去し、洗浄する。その後、マグネトロンスパッタ蒸着装置に導入し、約  $1\text{ nm}$  の Gd 膜 36 を蒸着する（図 6 E）。

[0054] 更に、基板全体を  $10-3\text{ Pa}$  の真空中、 $700\text{ 度}$  で 2 時間加熱処理することで Gd-GIC 層 37 を作成する（図 6 F）。

[0055] 最後に、コンタクト用の Ti / Au パッドを蒸着したのち、 $2 \times 8\text{ mm}$  の短冊状に切断して評価用素子を作成することができる。

[0056] 熱電変換能は、基板を含む試料全体にわたり垂直方向に  $10\text{ K}$  程度の温度差をかけた状態で、約  $\pm 100\text{ mT}$  の外部磁場を印可し、パッド間の開放電圧の変化を測定することで明らかとなる。測定の結果、外部磁場の反転に応じて出力電圧が反転する様子と、温度勾配の反転に応じて出力電圧が反転する様子を測定することが出来れば、スピンゼーベック効果が観測されたと判断することが出来る。

[0057] 本実施例では、真空プロセスを用いているものの、理想的な構造の Gd-GIC を作成することによって、Pt よりも大幅に安価な炭素に少量の不純物を添加するだけで、Pt に十分匹敵する変換効率で、スピン流熱電変換素子を作成することが出来る。

[0058] 5-2. 第 2 の実施例

第2の実施例では、起電体層20を作成するための炭素材料として、カーボンナノホーン(CNH)を利用する。CNHは、液相処理によって様々な金属や分子を内包することができる。

[0059] 使用する日本電気製の高純度CNHは、直径が約100nmでサイズの揃った均質な粉体状の炭素材料で、図7Aに示されるように三角錐状の無数の突起で覆われた構造をしている。突起の表面は、単層～数層のグラファイトシートで構成されており、内部はほぼ閉じられている。

[0060] ここでは、参考文献4 (A. Hashimoto et al., "Selective deposition of a gadolinium(III) cluster in a hole opening of single-wall carbon nanohorn", *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101 (2004) pp.8527-8530.) に記載の手法に準じてGd内包CNHを合成した。まず、CNH表面に格子欠陥(図7B参照)を形成するため、100mgのCNHを0.1MPaの酸素雰囲気中580度で10分間加熱処理する。続いて、ガドリニウムトリアセテートテトラヒドレイト100mlを貧溶媒であるメタノール40mlに溶解する。さらにCNHを加え10s超音波分散処理を施してから、室温で24時間攪拌しながら安定化する。この溶液を、フィルタでろ過することで9割以上の収率でGd-CNHを得ることが出来る。

[0061] このGd-CNHを用いてエアロゾルデポジション(AD)法を行うことで、以下の通り熱電変換素子の作成を行った。

[0062] まず、図8Aに示されるように、GGG基板41上にBi:YIG膜42が形成された。GGG基板41及びBi:YIG膜42の形成方法は、上記第1の実施例の場合と同様である。

[0063] 次に、図8Bに示されるように、Bi:YIG膜42上にGd-GIC層43が形成される。具体的には、Gd内包CNHはエアロゾル発生容器に詰めておき、基板は成膜チャンバ内のホルダに固定する。次に、この状態でロ

ータリーポンプで成膜チャンバを100Pa程度まで減圧させ、成膜チャンバとエアロゾル発生容器との間に圧力差を生じさせる。これにより、Bi:YIG微粒子を成膜チャンバ内へと引き込み、ノズルを通してポリイミド基板上に吹き付ける。吹き付けられる微粒子は300m/s程度の速度で基板に衝突し、このときの衝突エネルギーによって粉砕・再結合し、基板上にGd内包CNH膜を堆積する。このとき基板表面を2次元的にスキャンすることで、基板上に均一なGd内包CNH膜を膜厚100nmで成膜することが出来る。この時の基板上的CNHはほぼ球状の外形は崩れ、炭素シートが基板表面にほぼ平行な状態で堆積した構造を取る。

[0064] 本実施例によれば、高真空を利用しない製造プロセスを用いてもスピ流熱電変換素子を作成することが可能となる。

[0065] また、MOD法で作成したBi-YIG膜42の代わりに、AD法をもちいてもBi-YIG膜42を作成することも可能である。その場合は、同じ装置内で一貫して製造プロセスを運用することができ、より製造コストを低減することができる。

[0066] 5-3. 第3の実施例

第3の実施例では、第2の実施例で用いた比較的高額なCNHの代わりに、より安価な粉体グラファイトを用いてスピ流熱電変換素子を作成する。

[0067] 磁性体層と基板は、第1、第2の実施例と同じである。粉体グラファイトは、一般に購入可能な材料で実験では、平均直径約200nmの物を利用できる。粉体グラファイトは、粉体のGdとともに真空中1100度で24時間、加熱処理を行った後、希塩酸で洗浄し余分なGdを除去することで、粉体のGd-GIC試料を作成することが可能である。この粉体Gd-GICを原材料として、Bi:YIG層上に、AD法により約100nmの厚さの起電体層20を作成する。

[0068] Pt膜を用いた素子と比較すると、高真空を利用しない製造プロセスを用いてより低コストでスピ流熱電変換素子を作成することが出来る。

[0069] 5-4. 第4の実施例

第4の実施例では、起電体層20を作成するための炭素材料として、カーボンナノチューブ（CNT）を利用する。

[0070] CNTとしては、スーパーグロース法で作成した単層CNT（SWNT）を用いて、以下の手順でSWNT浮遊溶液を作成する。まず、SWNTを400度の大気中で60分間加熱処理する。0.1mgのSWNTを秤量し、10mlのジクロロベンゼンに投入する。Ti製の超音波攪拌ヘッドを液中に浸け、10分間攪拌する。攪拌してできた混濁液は、回転半径約10cm、チューブ角度45度の遠心分離機を用いて、3000RPMで1分、遠心分離を行った後、その上清液をSWNT浮遊液として用いる。

[0071] 基板には第2の実施例に記載のAD法により2インチのガラス基板上に作成したBi:YIG基板を用いる。基板を、スピコーターのウェハーチャックに固定したら、3000RPMで連続的に回転させ、5mlのSWNT浮遊液を100μlずつ10秒間隔で連続的に滴下し、合計50回スピコートすることで、SWNT付着Bi:YIG基板を得る。

[0072] 続いて、ガドリニウムトリアセテートテトラハイドレート100mlを貧溶媒であるメタノール40mlに溶解し、さらにCNHを加え10s超音波分散処理を施してから、室温で24時間攪拌しながら安定化する。この溶液にSWNT付きBi:YIG基板を24時間浸漬する。これにより、Gd内包SWNTを起電体層として有するスピン流熱電変換素子基板を作成することが出来る。

[0073] 基板上のSWNTは、基板中心から放射状に長く伸びた状態で基板に固定されている、つまり配向しているため、素子を切り出す際も、SWNTの配向する向きに平行に切ることで、より効果的に電力を取り出すことが出来る。

[0074] 本実施例によれば、電気伝導の異方性が非常に大きいSWNTの配向膜を用いることで、より大きなスピンホール角を実現した起電体層を有するスピン流熱電変換素子を作成することができる。

[0075] 更に、本実施例ではSWNT原料の過熱処理以外には、加熱プロセスが無

く、また真空プロセスも無いため、簡便で、十分にコストを抑えることが可能である。

[0076] 以上、本発明の実施の形態が添付の図面を参照することにより説明された。但し、本発明は、上述の実施の形態に限定されず、要旨を逸脱しない範囲で当業者により適宜変更され得る。例えば、上述の実施の形態の、矛盾の無い範囲での任意の組み合わせも、本発明の実施の形態たり得る。

[0077] 上記の実施形態の一部又は全部は、以下の付記のようにも記載されうるが、以下には限られない。

[0078] (付記 1)

面内磁化を有する磁性体層と、  
前記磁性体層と磁氣的に結合する起電体層と  
を備え、  
前記起電体層は、炭素材料で形成され、且つ、電気伝導度の異方性を有し、更に、添加物を含有している  
熱電変換素子。

[0079] (付記 2)

付記 1 に記載の熱電変換素子であって、  
前記起電体層は、グラファイト層間化合物である  
熱電変換素子。

[0080] (付記 3)

付記 1 に記載の熱電変換素子であって、  
前記起電体層において、前記炭素材料と前記添加物が層状に堆積している  
熱電変換素子。

[0081] (付記 4)

付記 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、  
前記炭素材料は、カーボンナノホーンである  
熱電変換素子。

[0082] (付記 5)

付記 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、  
前記炭素材料は、筒状の炭素材料である  
熱電変換素子。

[0083] (付記 6)

付記 5 に記載の熱電変換素子であって、  
前記筒状の炭素材料は配向膜を形成する  
熱電変換素子。

[0084] (付記 7)

付記 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、  
前記添加物は、最外殻に d 電子もしくは f 電子を有する元素を含んでいる  
熱電変換素子。

[0085] (付記 8)

面内磁化を有する磁性体層を形成するステップと、  
前記磁性体層と磁氣的に結合する起電体層を形成するステップと  
を含み、  
前記起電体層は、炭素材料で形成され、且つ、電気伝導度の異方性を有し  
、更に、添加物を含有している  
熱電変換素子の製造方法。

[0086] なお、本出願は、平成 24 年 12 月 19 日に出願された日本特許出願番号  
2012-277353 に基づく優先権を主張するものであり、日本特許出  
願番号 2012-277353 における開示内容は引用により本出願に組み  
込まれる。

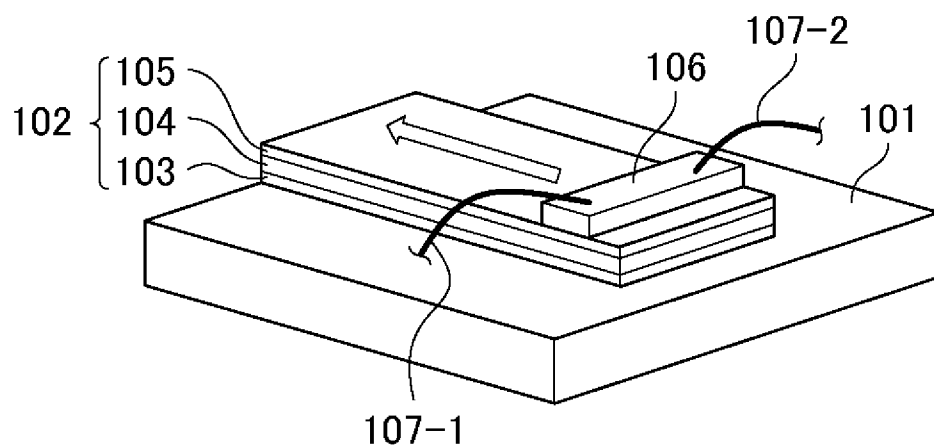
### 請求の範囲

- [請求項1] 面内磁化を有する磁性体層と、  
前記磁性体層と磁氣的に結合する起電体層と  
を備え、  
前記起電体層は、炭素材料で形成され、且つ、電気伝導度の異方性を有し、更に、添加物を含有している  
熱電変換素子。
- [請求項2] 請求項1に記載の熱電変換素子であって、  
前記起電体層は、グラファイト層間化合物である  
熱電変換素子。
- [請求項3] 請求項1に記載の熱電変換素子であって、  
前記起電体層において、前記炭素材料と前記添加物が層状に堆積している  
熱電変換素子。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、  
前記炭素材料は、カーボンナノホーンである  
熱電変換素子。
- [請求項5] 請求項1乃至3のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、  
前記炭素材料は、筒状の炭素材料である  
熱電変換素子。
- [請求項6] 請求項5に記載の熱電変換素子であって、  
前記筒状の炭素材料は配向膜を形成する  
熱電変換素子。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれか一項に記載の熱電変換素子であって、  
前記添加物は、最外殻にd電子もしくはf電子を有する元素を含んでいる  
熱電変換素子。
- [請求項8] 面内磁化を有する磁性体層を形成するステップと、

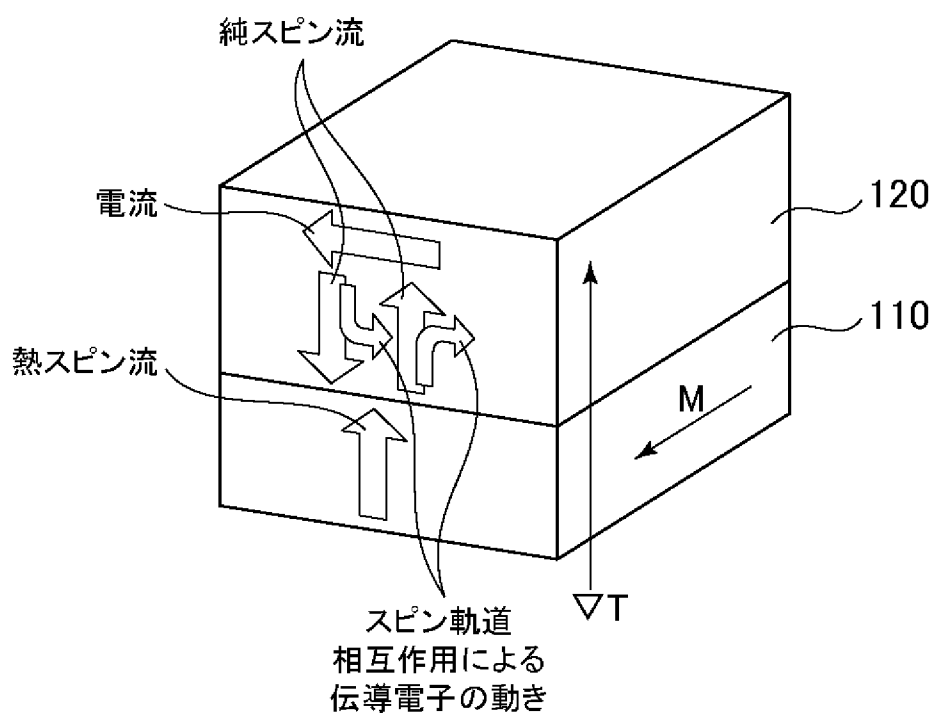
前記磁性体層と磁氣的に結合する起電体層を形成するステップと  
を含み、

前記起電体層は、炭素材料で形成され、且つ、電気伝導度の異方性を有し、更に、添加物を含有している  
熱電変換素子の製造方法。

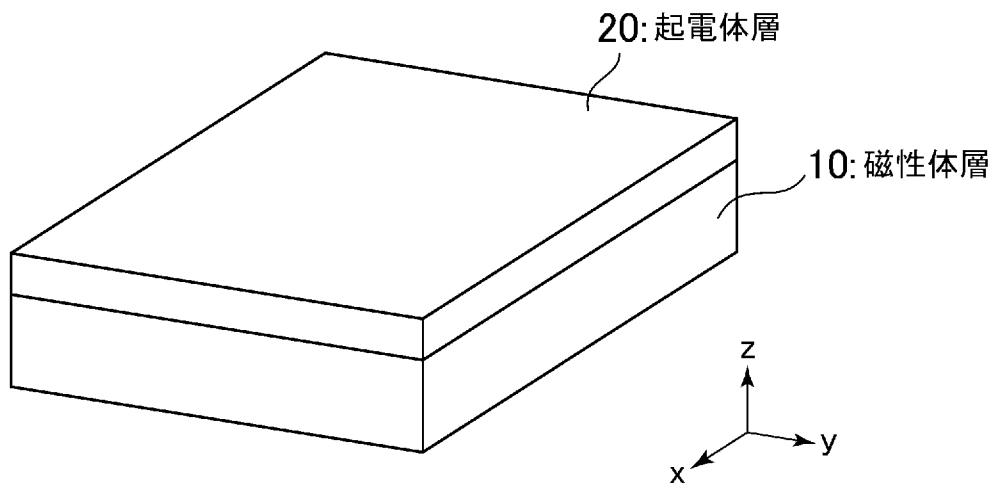
[図1]



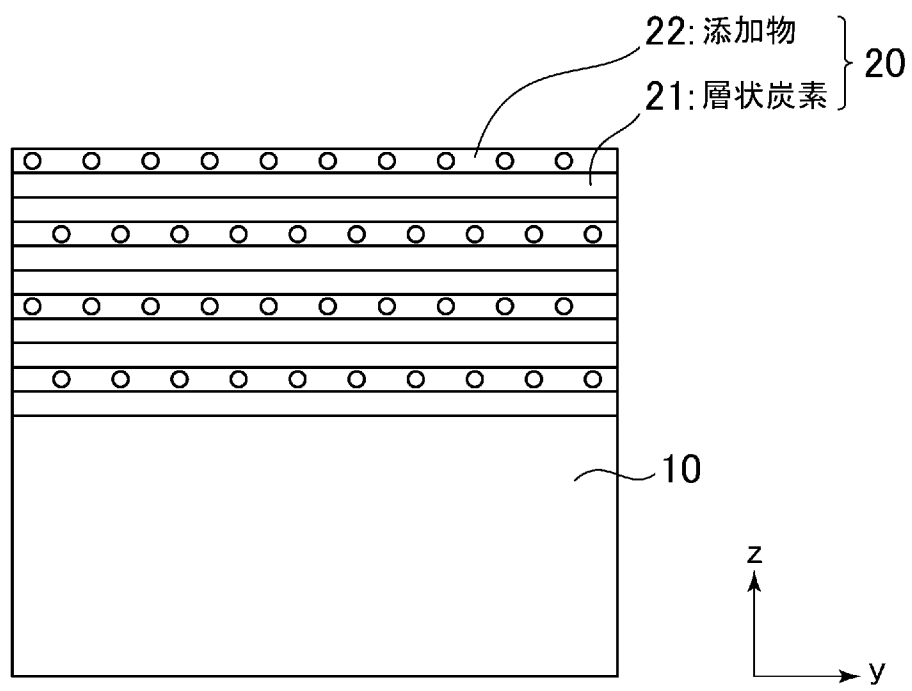
[図2]



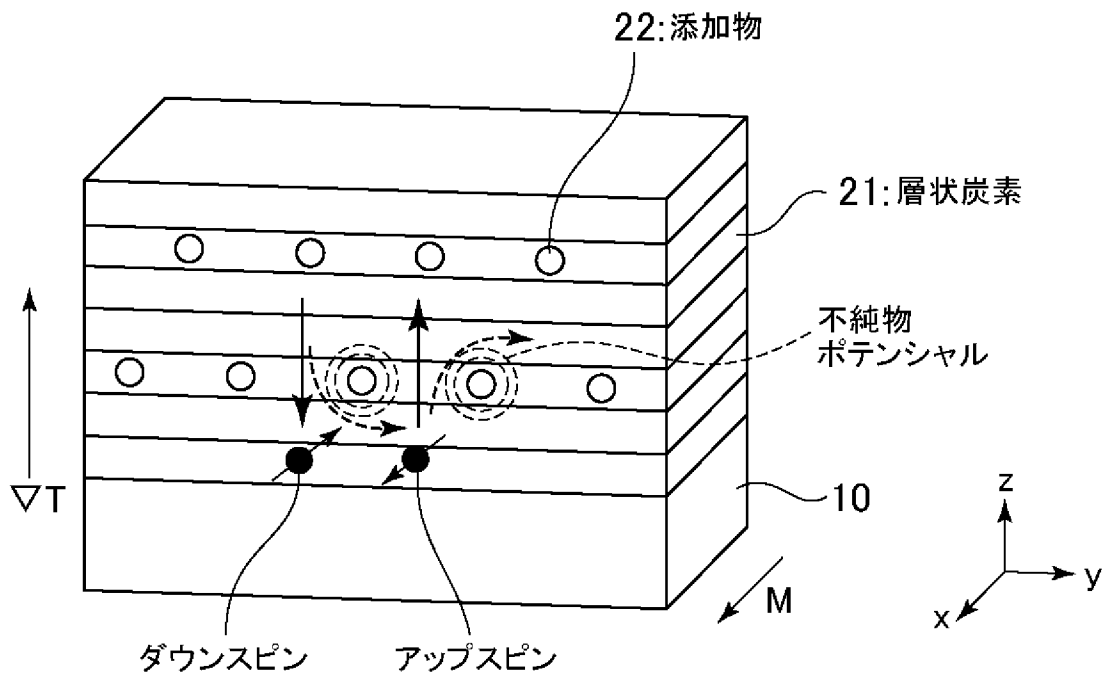
[図3]



[図4]



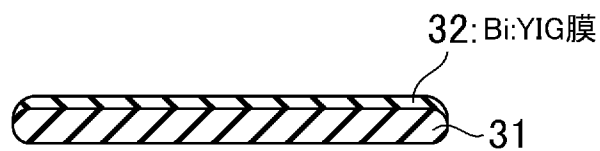
[図5]



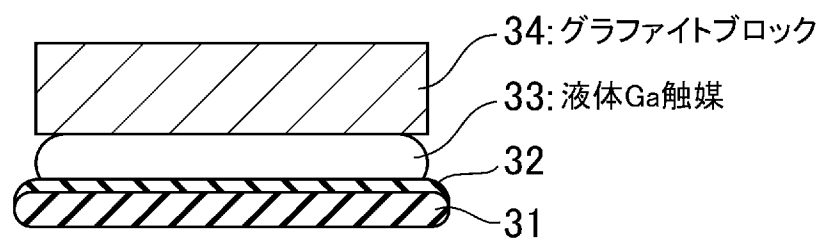
[図6A]



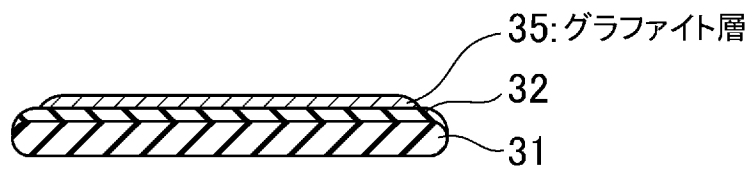
[図6B]



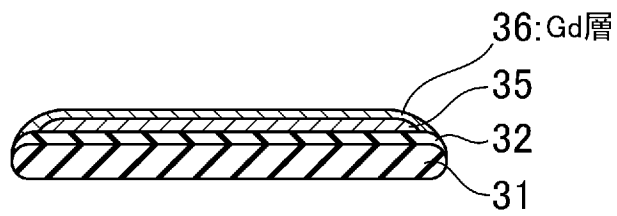
[図6C]



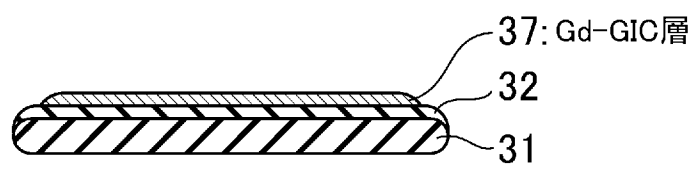
[図6D]



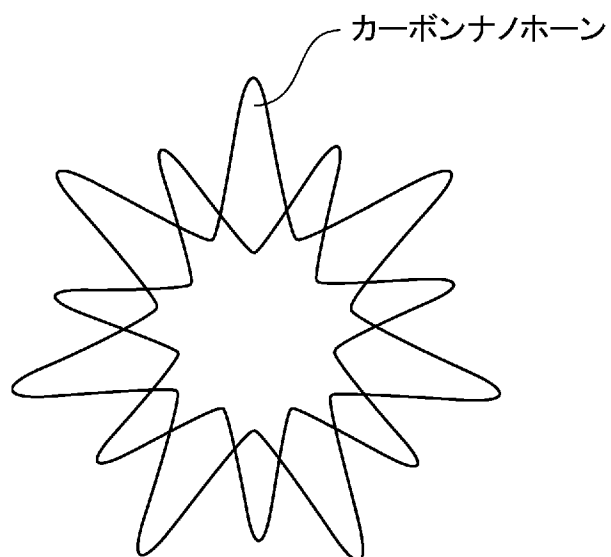
[図6E]



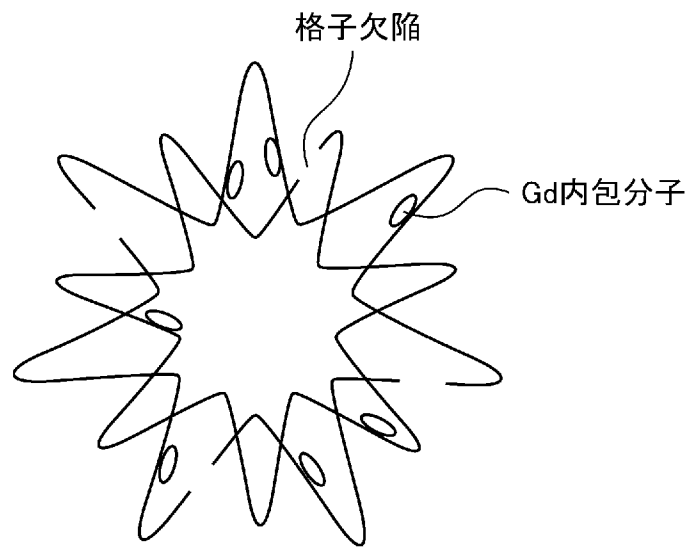
[図6F]



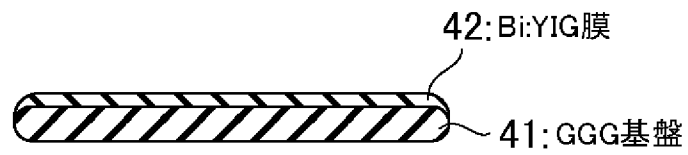
[図7A]



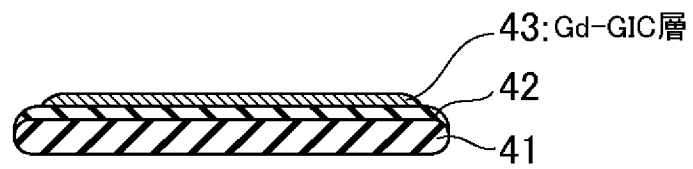
[図7B]



[図8A]



[図8B]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083646

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L29/82(2006.01)i, H01L37/00(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)

H01L29/82, H01L37/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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. |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | WO 2012/169509 A1 (NEC Corp.),<br>13 December 2012 (13.12.2012),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                          | 1-8                   |
| A         | WO 2012/161336 A1 (NEC Corp. et al.),<br>29 November 2012 (29.11.2012),<br>entire text; all drawings<br>(Family: none)                                                   | 1-8                   |
| A         | JP 2012-235092 A (Samsung Electro-Mechanics<br>Co., Ltd.),<br>29 November 2012 (29.11.2012),<br>entire text; all drawings<br>& US 2012/0279541 A1 & KR 10-2012-0123828 A | 1-8                   |

☐ 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 January, 2014 (15.01.14)

Date of mailing of the international search report  
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L29/82(2006.01)i, H01L37/00(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（I P C））

Int.Cl. H01L29/82, H01L37/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | WO 2012/169509 A1（日本電気株式会社）2012. 12. 13, 全文, 全図（ファミリーなし）                                                       | 1-8            |
| A               | WO 2012/161336 A1（日本電気株式会社、外 1 名）2012. 11. 29, 全文, 全図（ファミリーなし）                                                 | 1-8            |
| A               | JP 2012-235092 A（サムソン エレクトロメカニクス カンパニーリミテッド. ）2012. 11. 29, 全文, 全図 & US 2012/0279541 A1 & KR 10-2012-0123828 A | 1-8            |

☐ 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

「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

「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

の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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

石坂 博明

5 F

3 3 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6