

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-53432

(P2014-53432A)

(43) 公開日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
HO 1 L 35/28 (2006.01)	HO 1 L 35/28	2 G O 4 O
HO 1 L 35/16 (2006.01)	HO 1 L 35/16	
GO 1 N 25/00 (2006.01)	GO 1 N 25/00	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-196584 (P2012-196584)
 (22) 出願日 平成24年9月6日(2012.9.6)
 特許法第30条第2項適用申請有り 日本機械学会東北学生会第42回卒業研究発表講演会、社団法人日本機械学会主催、平成24年3月6日開催

(71) 出願人 504229284
 国立大学法人弘前大学
 青森県弘前市文京町1番地
 (74) 代理人 100108372
 弁理士 谷田 拓男
 (72) 発明者 笹川 和彦
 青森県弘前市文京町1番地 国立大学法人弘前大学内
 Fターム(参考) 2G040 AB18 BA25 DA03

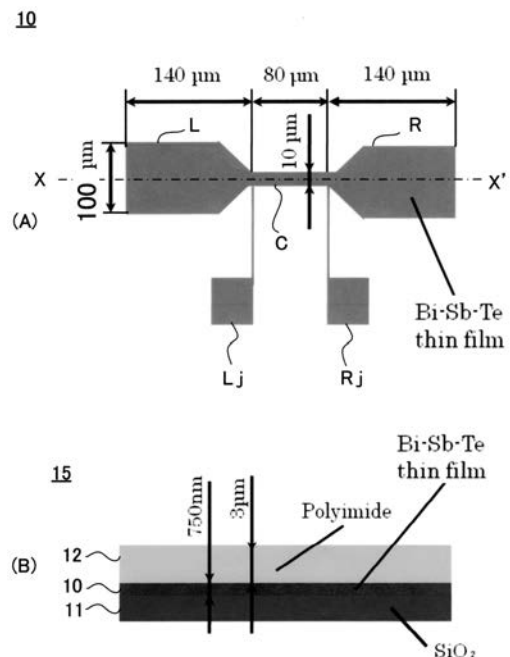
(54) 【発明の名称】 熱電半導体装置の熱電能向上方法および熱電能試験方法

(57) 【要約】

【課題】半導体薄膜において、EMの導入により保護膜の有無によって熱電材料内部の応力状態が変化し熱電効果に影響を与えることを確認することにより、熱電半導体装置の発電能力を向上させる熱電能向上方法等を提供する。

【解決手段】Bi-Sb-Te試験片10にポリイミド保護被膜12がある場合は無い場合と比較して、EMの導入により熱電能が増加することを発見した。ポリイミド保護被膜12があるときの熱電能の増加は、試験片10内の応力勾配に起因していると考えられる。SiO₂被覆基板11上に形成された試験片10と試験片10上に形成されたポリイミド保護被膜12とを有する熱電半導体装置15において、試験片10の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通電しEMを導入することにより、熱電半導体装置15の熱電能を向上させることができる

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絶縁性基板上に形成された熱電半導体と、該熱電半導体上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の熱電能向上方法であって、

前記熱電半導体の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通电しエレクトロマイグレーションを導入することにより、熱電半導体装置の熱電能を向上させることを特徴とする熱電半導体装置の熱電能向上方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の熱電半導体装置の熱電能向上方法において、前記絶縁性基板は二酸化シリコン (SiO_2) 被覆基板であり、前記熱電半導体はビスマス - アンチモン - テルリウム (Bi-Sb-Te) 薄膜であり、前記保護被膜はポリイミド保護被膜であることを特徴とする熱電半導体装置の熱電能向上方法。

10

【請求項 3】

絶縁性基板上に形成されたビスマス - アンチモン - テルリウム (Bi-Sb-Te) 薄膜と、該 Bi-Sb-Te 薄膜上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の熱電能試験方法であって、

前記熱電半導体の引き出し電極間に所定の温度差を与える温度差付与ステップと、

前記熱電半導体の引き出し電極間の熱起電力を測定する熱起電力測定ステップと、

前記熱電半導体の引き出し電極間の温度差を測定する温度差測定ステップと、

前記熱起電力測定ステップで測定された熱起電力と前記温度差測定ステップで測定された温度差とに基づき、熱電能を求める熱電能取得ステップと、

20

前記熱電半導体の引き出し電極間に温度差を与えずに、該熱電半導体の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通电してエレクトロマイグレーションを導入するエレクトロマイグレーション導入ステップと、

前記熱電半導体の引き出し電極間に所定の温度差を与える温度差再付与ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間の熱起電力を再測定する熱電能起電力再測定ステップと

、前記熱電半導体の引き出し電極間の温度差を再測定する温度差再測定ステップと、前記熱起電力再測定ステップで測定された熱起電力と前記温度差再測定ステップで測定された温度差とに基づき、エレクトロマイグレーション導入後の熱電能を求める熱電能再取得ステップと、

30

前記熱電能取得ステップで取得された熱電能と前記熱電能再取得ステップで取得されたエレクトロマイグレーション導入後の熱電能とを比較する熱電能比較ステップとを備えたことを特徴とする熱電半導体装置の熱電能試験方法。

【請求項 4】

請求項 3 記載の熱電半導体装置の熱電能試験方法において、前記保護被膜を有していない熱電半導体装置を用いて前記温度差付与ステップから前記熱電能再取得ステップまでを実行する保護被膜無し熱電能試験ステップと、

前記保護被膜を有する熱電半導体装置を用いた場合における前記熱電能取得ステップで取得された熱電能及び前記熱電能再取得ステップで取得されたエレクトロマイグレーション導入後の熱電能と、前記保護被膜無し熱電能試験ステップの熱電能取得ステップで取得された熱電能及び熱電能再取得ステップで取得されたエレクトロマイグレーション導入後の熱電能とを比較する保護被膜影響比較ステップとをさらに備えたことを特徴とする熱電半導体装置の熱電能試験方法。

40

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 記載の熱電半導体装置の熱電能試験方法において、前記絶縁性基板は二酸化シリコン (SiO_2) 被覆基板であり、前記保護被膜はポリイミド保護被膜であることを特徴とする熱電半導体装置の熱電能試験方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁性基板上に形成された熱電半導体と、当該熱電半導体上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の熱電能向上方法および熱電能試験方法に関する。

【背景技術】

【0002】

熱電効果は熱的現象と電気的現象との相互作用であり、物体の両端に温度差のみを与えた時にこの両端で電位差が発生する現象、あるいはその逆現象のことである。熱電能 (Thermoelectric Power、Thermopower) とは、この与えた温度差 1 度あたりで何ボルト発生するかを表した物性値である。従来、熱電発電、熱電冷却等の幅広い分野で熱電効果の応用が試みられている。一方、電子デバイスの微細な金属配線においては、高密度電子流による金属原子の拡散現象であるエレクトロマイグレーション (Electromigration : EM) の発生が知られている。これまで、金属薄膜、半導体薄膜に対して、熱電効果に対する EM の影響についての研究がなされてきた (金属薄膜に関しては非特許文献 1 参照、半導体薄膜に関しては非特許文献 2 参照)。金属配線において、EM の導入により保護膜の有無によって配線内部の応力状態が異なることが知られている (非特許文献 3 参照)。

10

【0003】

非特許文献 2 によれば、保護膜のない半導体薄膜において、EM の導入により Sb (アンチモン) 原子が移動し、熱電能が増加することが知られている。熱電効果は、EM 導入前に Sb 原子が一様に分布している時も、両端に温度差を与えることにより電位差が発生する。EM 導入後は、Sb 原子の濃度に偏り、即ち濃度分布が生じるため、保護膜のない半導体薄膜の熱電能が増加したものと考えられている。

20

【0004】

非特許文献 3 によれば、保護膜で被覆した金属配線において、EM の導入により配線内部に応力の分布が生じることが知られている。EM の導入により、いわゆる Blech 効果 (陽極側に原子が溜り、陰極側からは原子が流れ出るため、原子濃度の勾配が生じる) によって、応力の分布 (応力勾配 = 原子濃度の勾配) が生じたものである。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述した非特許文献 2、3 による知見だけでは、半導体薄膜において、EM の導入により保護膜の有無によって内部の応力状態が変化し、熱電効果に影響を与えるかどうかは不明であるという問題があった。そこで、本発明の目的は上記問題を解決するためになされたものであり、半導体薄膜において、EM の導入により保護膜の有無によって内部の応力状態が変化し、熱電効果に影響を与えることを確認することにより、絶縁性基板上に形成された熱電半導体と、当該熱電半導体上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の発電能力を向上させる熱電能向上方法および熱電能試験方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

この発明の熱電半導体装置の熱電能向上方法は、絶縁性基板上に形成された熱電半導体と、該熱電半導体上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の熱電能向上方法であって、前記熱電半導体の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通電しエレクトロマイグレーションを導入することにより、熱電半導体装置の熱電能を向上させることを特徴とする。

40

【0007】

ここで、この発明の熱電半導体装置の熱電能向上方法において、前記絶縁性基板は二酸化シリコン (SiO_2) 被覆基板であり、前記熱電半導体はビスマス - アンチモン - テルリウム (Bi-Sb-Te) 薄膜であり、前記保護被膜はポリイミド保護被膜とすることができる。

【0008】

50

この発明の熱電半導体装置の熱電能試験方法は、絶縁性基板上に形成されたビスマス - アンチモン - テルリウム ($B_i - S_b - T_e$) 薄膜と、該 $B_i - S_b - T_e$ 薄膜上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の熱電能試験方法であって、前記熱電半導体の引き出し電極間に所定の温度差を与える温度差付与ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間の熱起電力を測定する熱起電力測定ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間の温度差を測定する温度差測定ステップと、前記熱起電力測定ステップで測定された熱起電力と前記温度差測定ステップで測定された温度差とに基づき、熱電能を求める熱電能取得ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間に温度差を与えずに、該熱電半導体の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通电してエレクトロマイグレーションを導入するエレクトロマイグレーション導入ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間に所定の温度差を与える温度差再付与ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間の熱起電力を再測定する熱電能起電力再測定ステップと、前記熱電半導体の引き出し電極間の温度差を再測定する温度差再測定ステップと、前記熱起電力再測定ステップで測定された熱起電力と前記温度差再測定ステップで測定された温度差とに基づき、エレクトロマイグレーション導入後の熱電能を求める熱電能再取得ステップと、前記熱電能取得ステップで取得された熱電能と前記熱電能再取得ステップで取得されたエレクトロマイグレーション導入後の熱電能とを比較する熱電能比較ステップとを備えたことを特徴とする。

10

【0009】

ここで、この発明の熱電半導体装置の熱電能試験方法において、前記保護被膜を有していない熱電半導体装置を用いて前記温度差付与ステップから前記熱電能再取得ステップまでを実行する保護被膜無し熱電能試験ステップと、前記保護被膜を有する熱電半導体装置を用いた場合における前記熱電能取得ステップで取得された熱電能及び前記熱電能再取得ステップで取得されたエレクトロマイグレーション導入後の熱電能と、前記保護被膜無し熱電能試験ステップの熱電能取得ステップで取得された熱電能及び熱電能再取得ステップで取得されたエレクトロマイグレーション導入後の熱電能とを比較する保護被膜影響比較ステップとをさらに備えることができる。

20

ここで、この発明の熱電半導体装置の熱電能試験方法において、前記絶縁性基板は二酸化シリコン (SiO_2) 被覆基板であり、前記保護被膜はポリイミド保護被膜とすることができる。

30

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱電半導体装置の熱電能向上方法等は、絶縁性基板上に形成された熱電半導体と、当該熱電半導体上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置を用いる。熱電半導体の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通电しEMを導入することにより、熱電半導体装置の熱電能を向上させることができる。本発明の実験によれば、 $B_i - S_b - T_e$ (薄膜) 試験片にポリイミド保護被膜がある場合は無い場合と比較して、熱電能が増加することを発見した。ポリイミド保護被膜の有無による熱電能の増加の違いは、 S_b 原子 (あるいは B_i 原子も) のEMによる拡散移動によって $B_i - S_b - T_e$ 試験片内部に応力勾配ができるか否かが大きな違いと考えられる。よって、ポリイミド保護被膜があるときの熱電能の増加は、 $B_i - S_b - T_e$ 試験片内の応力勾配に起因していると考えられる。以上の結果、半導体薄膜 ($B_i - S_b - T_e$ 試験片) において、EMの導入により保護膜 (ポリイミド保護被膜) の有無によって内部の応力状態が変化し、熱電効果に影響を与えることを確認することができた。以上により、本発明の熱電半導体装置の熱電能向上方法等によれば、絶縁性基板上に形成された熱電半導体 ($B_i - S_b - T_e$ 試験片) と、当該熱電半導体上に形成された保護被膜 (ポリイミド保護被膜) とを有する熱電半導体装置の発電能力を向上させることができるという効果がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】 $B_i - S_b - T_e$ 試験片10の形状を示す図である。

50

【図2】Bi-Sb-Te試験片10（薄膜配線）にEMを導入するための通電試験およびEM導入前後の熱起電力の計測に用いる試験装置20を示す図である。

【図3】本発明の熱電半導体装置15の熱電能試験方法を示すフローチャートである。

【図4】通電試験時における電圧計22Bの電圧変化を示す図である。

【図5】通電試験後の薄膜配線の陰極端、陽極端の画像を示す図である。

【図6】EM導入前に、接点1（25L）と接点2（25R）との間に温度差Tを与えたときに得た熱起電力Vと温度差Tとの関係の一例をグラフで示す図である。

【図7】EM導入後に、接点1（25L）と接点2（25R）との間に温度差Tを与えたときに得た熱起電力Vと温度差Tとの関係の一例をグラフで示す図である。

【図8】EM導入前後における熱電能 T_{pb} および T_{pa} をグラフで示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、各実施例について図面を参照して詳細に説明する。

【実施例1】

【0013】

まず熱電効果とEMとについて簡単に説明する。二つの異なる導体Aと導体Bとをつないで閉回路を作り任意の位置で切り離したとき、切り離した導体Aと導体Bとの二つの接合部の温度差に応じて、切り口の両端間に熱起電力が生じる現象を熱電効果の一つであるゼーベック効果という。Bi-Sb-Te（Bismuth-Antimony-Tellurium：ビスマス-アンチモン-テルリウム）半導体においては金属よりも顕著なゼーベック効果が生じることが知られている。一方、EMは、高密度電子流およびそれに伴うジュール発熱の上昇に起因した現象であり、熱電効果との深い関連が示唆される。EMによる原子流束が不均一な箇所では局所的な原子の損失（void：ポイド）あるいは蓄積（hillock：ヒロック）が生じる。本発明で用いる試験片（後述）のEM損傷の評価にあたっては、ポイド形成にともなう電気抵抗の増加を計測し、その指標とした。

20

【0014】

次に、本発明の熱電半導体装置の熱電能向上方法について説明する。本発明の熱電半導体装置の熱電能向上方法は、絶縁性基板上に形成された熱電半導体と、当該熱電半導体上に形成された保護被膜とを有する熱電半導体装置の熱電能向上方法である。詳しくは、まず熱電半導体の一端側を陰極側とし他の一端側を陽極側として所定の高密度電流を通しEMを導入することにより、熱電半導体装置の熱電能を向上させる。熱電半導体としてはBi-Sb-Te薄膜が好適であり、絶縁性基板としては二酸化シリコン（ SiO_2 ）被覆基板が好適であり、保護被膜としてはポリイミド保護被膜が好適である。しかし、本発明が適用される熱電半導体、絶縁性基板および保護被膜の種類はこれらの例に限定されるものではなく、例えば熱電半導体としてPb（鉛）-Te系（常温から800K程度まで）、Si（シリコン）-Ge（ゲルマニウム）系（常温から1000K程度まで）を使用してもよい。保護被膜としてシリコン酸化膜（ SiO_2 ）またはシリコン窒化膜（ Si_3N_4 ）を使用してもよい。

30

【0015】

以下では、本発明の熱電半導体装置の熱電能試験方法について説明する。試験片の材料には熱電半導体装置の材料として着目される上述のBi-Sb-Teを用いる。図1（A）、（B）はBi-Sb-Te試験片（薄膜）10の形状を示す。図1（A）に示されるように、Bi-Sb-Te試験片10の左側片Lは縦が100 μm で横が140 μm の略矩形の形状であり、左側片Lと中央片Cを介して接続された右側片Rは左側片Lと対称の形状で縦が100 μm で横が140 μm の略矩形の形状である。中央片Cの左端には細片を介して引出し電極Ljが接続され、右端には細片を介して引出し電極Rjが接続された形状となっている。図1（B）は図1（A）のXX'線断面図であり、 Si 基板の表面に二酸化シリコン（ SiO_2 ）膜を形成した二酸化シリコン（ SiO_2 ）被覆基板11上に750nm厚のBi-Sb-Te試験片10が形成され、Bi-Sb-Te試験片10上に3 μm 厚のポリイミド保護被膜12が形成された熱電半導体装置15を示す。 SiO_2

40

50

基板 11 の厚さは特に示していないが、適宜設定すればよい。

【0016】

発明者は図 1 に示される形状の Bi - Sb - Te 試験片 10 (薄膜試験片) を作製し、以下で説明する実験を行った。図 1 (A)、(B) に示される Bi - Sb - Te 試験片 10 等の作製方法は、まず S_iO_2 基板 11 上にスパッタ装置を用いて Bi - Sb - Te 試験片 10 を厚さ 750 nm 堆積させ、リフトオフにより図 1 (A) に示される Bi - Sb - Te 試験片 10 の形状を形成した。リフトオフは、レジストで作製したパターンに金属を蒸着させた後にレジストを取り去ることにより、レジストが無かった部分にのみ金属のパターンが残るという手法である。その後、Bi - Sb - Te 試験片 10 の表面を保護被覆するために、厚さ約 3 μm のポリイミド保護被膜 12 を Bi - Sb - Te 試験片 10 の表面に成膜した。さらに、赤外線による温度計測を行うために、ポリイミド保護被膜 24 (サンプル) 表面全体を厚さ 3 μm の黒色塗料 (不図示) でコーティングした。

10

【0017】

図 2 は、Bi - Sb - Te 試験片 10 (薄膜配線) に EM を導入するための通電試験および EM 導入前後の熱起電力の計測に用いる試験装置 20 を示す。図 2 で図 1 と同じ符号を付した個所は同じ要素を示すため、説明は省略する。図 2 に示されるように、Bi - Sb - Te 試験片 10 に対して左右の引き出し電極 L_j および R_j 間の熱起電力 V_b (mV) を電圧計 22 A のプローブ 21 L および 21 R にて計測した。このとき、ヒータ 23 と水冷ブロック 24 とを用いて引き出し電極 L_j および R_j 間に温度差を与えた。さらにサーモグラフィ 29 を用いて、引き出し電極 L_j と電圧計 22 A との接点 1 (25 L) と引き出し電極 R_j と電圧計 22 A との接点 2 (25 R) との間 (「接点 1 (25 L) と接点 2 (25 R) との間」は、「引出し電極 L_j と R_j との間」と言ってもよい。以下同様) の温度差 T (K) を計測した。計測した温度差 T と熱起電力 V_b とから熱電能 T_{pb} ($= V_b / T$) を求めた。熱電能 T_{pb} には温度依存性があることが知られているため、接点 1 (25 L) の温度が 323、373 (K) の 2 種類に対して接点 2 (25 R) の温度を変化 (正負) させた。次に、Bi - Sb - Te 試験片 10 の薄膜配線部 (狭義には左側片 L、中央片 C および右側片 R を指す。以下、「薄膜配線部 LCR」と言う。広義には Bi - Sb - Te 試験片 10 を指す。) に EM を導入するため、定電流直流電源 26 を用い、高密度電流約 30 ~ 90 kA / cm^2 を S_iO_2 基板 11 全体の温度を 503 K に設定の下、定電流直流電源 26 の電極 27 P および 28 P により通電した。EM 導入の確認のため、電圧計 22 B の電極 27 V および 28 V 間の電圧変化を記録した。その後、通電試験前と同様の方法で電圧計 22 A を用いて熱起電力 V_a の (再) 計測を行い、EM 導入前後における熱起電力 V_b と V_a とを比較した。4 本の Bi - Sb - Te 試験片 10 を用いて以上の実験を行った。

20

30

【0018】

図 3 は、本発明の熱電半導体装置 15 の熱電能試験方法をフローチャートで示す。図 3 に示されるように、まず、Bi - Sb - Te 試験片 10 (熱電半導体) の接点 1 (25 L : 一端) 側と接点 2 (25 R : 他的一端) 側との間に接点 1 (25 L) 側を 323 K または 373 K とする所定の温度差を与える (温度差付与ステップ。ステップ S10)。次に、Bi - Sb - Te 試験片 10 接点 1 (25 L) 側と接点 2 (25 R) 側との間の熱起電力 V_b を測定する (熱起電力測定ステップ。ステップ S12)。Bi - Sb - Te 試験片 10 接点 1 (25 L) 側と接点 2 (25 R) 側との間の温度差 T を測定する (温度差測定ステップ。ステップ S14)。熱起電力測定ステップ (ステップ S12) で測定された熱起電力 V_b と温度差測定ステップ (ステップ S14) で測定された温度差 T とに基づき、EM 導入前の熱電能 T_{pb} を求める (熱電能取得ステップ。ステップ S16)。Bi - Sb - Te 試験片 10 接点 1 (25 L) 側と接点 2 (25 R) 側との間に温度差を与えずに、Bi - Sb - Te 試験片 10 の接点 1 (25 L) または左側片 L 側を陰極側 (-) とし、接点 2 (25 R) または右側片 R 側を陽極側として所定の高密度電流 (好適には 30 ~ 90 kA / cm^2) を通電して EM を導入する (EM 導入ステップ。ステップ S18)。Bi - Sb - Te 試験片 10 接点 1 (25 L) 側と接点 2 (25 R) 側との間に所定の温

40

50

度差 T' を与える（温度差再付与ステップ。ステップ S 1 9）。Bi - Sb - Te 試験片 1 0 の接点 1（2 5 L）側と接点 2（2 5 R）側との間の熱起電力 V_a を再測定する（熱起電力再測定ステップ。ステップ S 2 0）。Bi - Sb - Te 試験片 1 0 接点 1（2 5 L）側と接点 2（2 5 R）側との間の温度差 T' を測定する（温度差再測定ステップ。ステップ S 2 1）。熱起電力再測定ステップ（ステップ S 2 0）で測定された熱起電力 V_a と温度差再測定ステップ（ステップ S 2 1）で測定された温度差 T' とに基づき、EM 導入後の熱電能 T_{pa} を求める（熱電能再取得ステップ。ステップ S 2 2）。熱電能取得ステップ（ステップ S 1 6）で取得された EM 導入前の熱電能 T_{pb} と熱電能再取得ステップ（ステップ S 2 2）で取得された EM 導入後の熱電能 T_{pa} とを比較する（熱電能比較ステップ。ステップ S 2 4）。

10

【0019】

図 4 は、通電試験時における電圧計 2 2 B の電圧変化を示す。図 4 で、横軸は時間 t （s）、縦軸は電圧（V）である。図 4 に示されるように、通電（ $t = 0$ ）から 1 時間程経過した後約 3 0 % の電圧の上昇が見られた。約 3 0 % の電圧の上昇がみられるまでの経過時間は、使用した 4 本の Bi - Sb - Te 試験片 1 0 または通電条件により差があるが、概して通電から数時間あれば約 3 0 % の電圧の上昇がみられる。

【0020】

図 5 は、通電試験後の薄膜配線部 LCR の陰極端、陽極端の画像を示す。図 5 で図 2 と同じ符号を付した箇所は同じ要素を示すため、説明は省略する。図 5 において、V は薄膜配線部 LCR における左側片 L と中央片 C との接続部分の拡大図であり、H は薄膜配線部 LCR における中央片 C と右側片 R との接続部分の拡大図である。図 5 の拡大図 V および H に示されるように、薄膜配線部 LCR の表面にポイドおよびヒロックを確認することができた。以上より、Bi - Sb - Te 試験片 1 0 の薄膜配線部 LCR への EM の導入を確認することができた。

20

【0021】

上述した熱電能試験方法では、熱電半導体装置 1 5 がポリイミド保護被膜 1 2 を有していることを前提とした。しかし、保護被膜の有無によって、EM の導入による薄膜配線部 LCR 内部の応力状態の変化が熱電効果に影響を与えるかどうかを調べるためには、保護被膜がない状態で同様の熱電能試験方法を行って両者を比較する必要がある。そこで、本発明の熱電半導体装置 1 5 の熱電能試験方法では、ポリイミド保護被膜 1 2 を有していない熱電半導体装置 1 5 を用いて温度差付与ステップ（ステップ S 1 0）から熱電能再取得ステップ（ステップ S 2 2）までを実行するポリイミド保護被膜無し熱電能試験ステップ（不図示）をさらに備えている。加えて、本発明の熱電半導体装置 1 5 の熱電能試験方法では、ポリイミド保護被膜 1 2 を有する熱電半導体装置 1 5 を用いた場合における熱電能取得ステップ（ステップ S 1 6）で取得された EM 導入前の熱電能 T_{pb} および熱電能再取得ステップ（ステップ S 2 2）で取得された EM 導入後の熱電能 T_{pa} と、ポリイミド保護被膜無し熱電能試験ステップの熱電能取得ステップ（不図示）で取得された EM 導入前の熱電能 T_{pb}' および熱電能再取得ステップ（不図示）で取得された EM 導入後の熱電能 T_{pa}' とを比較するポリイミド保護被膜影響比較ステップ（不図示）とをさらに備えることができる。

30

40

【0022】

図 6 は、EM 導入前に、接点 1（2 5 L）と接点 2（2 5 R）との間に温度差 T を与えたときに得た熱起電力 V と温度差 T との関係の一例を示すグラフである。図 7 は、EM 導入後に、接点 1（2 5 L）と接点 2（2 5 R）との間に温度差 T を与えたときに得た熱起電力 V と温度差 T との関係の一例を示すグラフである。図 6 および 7 で、横軸は温度差 T （K）、縦軸はゼーベック効果による起電力（Seebeck EMF。mV）である。両図中、原図では青色菱形はポリイミド保護被膜 1 2 無しで接点 1（2 5 L）を 3 2 3（K）とした場合（W/O Passi. は Without Passivation（保護被膜無し）の略。以下同様）、黄色四角形はポリイミド保護被膜 1 2 無しで接点 1（2 5 L）を 3 7 3（K）とした場合、赤色三角形はポリイミド保護被膜 1 2 有りて接点 1（2 5 L）を 3 2 3（K）とした場合（W/ P

50

assi.はWith Passivation(保護被膜有り)の略。以下同様)、緑四角形はポリイミド保護被膜12有りて接点1(25L)を373(K)とした場合を示す。図6に示されるように、EM導入の前ではポリイミド保護被膜12の有無にかかわらず、接点1(25L)の基準とする温度が増加すると、正負の温度差 T (または温度差 T の絶対値)に対する正負の熱起電力 V (または起電力 V の絶対値)が増加していることがわかる。図7に示されるように、EM導入の後でもポリイミド保護被膜12の有無にかかわらず、正負の温度差 T が増加すると正負の熱起電力 V が増加していることがわかる。即ち、EM導入の前後共にポリイミド保護被膜12の有無にかかわらず、正負の温度差 T が増加すると正負の熱起電力 V が増加していることがわかる。さらに、図7を詳しく見ると、EM導入後において、ポリイミド保護被膜12の有無により比較すると、ポリイミド保護被膜12を有する方が(特に緑四角形)、正負の温度差 T に対する正負の熱起電力 V が増加していることがわかる。

【0023】

図8は、EM導入前後における熱電能 T_{pb} および T_{pa} を示すグラフである。図8で、横軸はEM導入の前後、縦軸は熱電能($\mu V/K$)であり、青色菱形、黄色四角形、赤色三角形および緑四角形の意味は図6、7と同様であるため、説明は省略する。図8ではEM導入後の熱電能は正の温度差 T を与えたときの熱電能を表示した。図8に示されるように、接点1(25L)を基準とする基準温度が323Kと373Kの場合におけるEM導入後の熱電能 T_{pb} および T_{pa} は、EM導入前に比べてポリイミド保護被膜12が無い場合で各々15%(青色菱形)、37%(黄色四角形)増加しており、ポリイミド保護被膜12を有する場合で47%(赤色三角形)、86%(緑四角形)増加した。以上の結果より、ポリイミド保護被膜12を有する場合の熱電能の方がより増加していることがわかる。

【0024】

熱電能が変化したことに対し、次のことが考えられる。まず、背景技術で説明した非特許文献2によれば、保護被膜の無い薄膜において、EMによりSb原子が移動し、熱電能が増加することが知られている。非特許文献3によれば、保護膜で被覆した配線にEMを導入した場合、原子の移動により配線内部には応力の分布が生じる。従って、ポリイミド保護被膜12を有する薄膜配線部LCRにおいて、EMによりSb原子が移動し熱電能が増加したことに加え、薄膜配線部LCR内部に応力分布が生じたことによって、さらに熱電能が増加したものと考えられる。

【0025】

以上より、本発明の実施例1によれば、Bi-Sb-Te試験片10にポリイミド保護被膜12がある場合は無い場合と比較して、熱電能が増加することを発見した。ポリイミド保護被膜12の有無による熱電能の増加の違いは、Sb原子(あるいはBi原子も)のEMによる拡散移動によってBi-Sb-Te試験片10内部に応力勾配ができるか否かが大きな違いと考えられる。よって、ポリイミド保護被膜12があるときの熱電能の増加は、Bi-Sb-Te試験片10内の応力勾配に起因していると考えられる。以上の結果、半導体薄膜(Bi-Sb-Te試験片10)において、EMの導入により保護膜(ポリイミド保護被膜12)の有無によって内部の応力状態が変化し、熱電効果に影響を与えることを確認することができた。以上により、二酸化シリコン(SiO_2)被覆基板11上に形成された熱電半導体(Bi-Sb-Te試験片10)と、当該熱電半導体上に形成された保護被膜(ポリイミド保護被膜12)とを有する熱電半導体装置15の発電能力を向上させる熱電能向上方法および熱電能試験方法を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0026】

本発明の活用例として、熱電発電、熱電冷却等における発電能力向上に適用することができる。

【符号の説明】

【0027】

10

20

30

40

50

10 Bi-Sb-Te 試験片 10、 11 二酸化シリコン (SiO_2) 被覆基板、
 12 ポリイミド保護被膜、 15 熱電半導体装置、 20 試験装置、 21 L、 2
 1 R プローブ、 22 A、 22 B 電圧計、 23 ヒータ、 24 水冷ブロック、
 25 L 引出し電極 L j とプローブ 21 L との接点 1、 25 R 引出し電極 R j とプロ
 ーブ 21 R との接点 2、 26 定電流直流電源、 27 P、 27 V、 28 P、 28 V
 電極、 29 サーモグラフィ、

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0028】

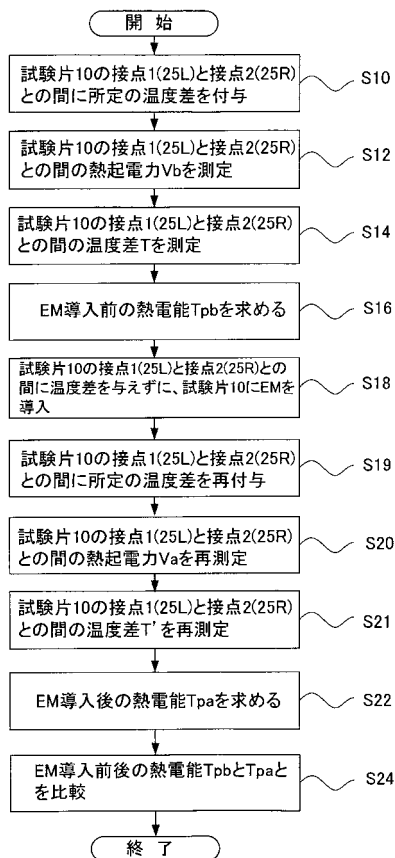
【非特許文献 1】 笹川・平野，金属薄膜熱電対の熱電効果に及ぼすエレクトロマイグレーションの影響，日本機械学会 M&M2007 講演論文集，(2007)，pp.186-187.

10

【非特許文献 2】 Chien, N. L. et al., Electrical and Thermal Transport Properties of Electrically Stressed Bi-Sb-Te Nanocrystalline Thin Films, Thin Solid Films, Vol.519, No.13, (2011), pp.4394-4399.

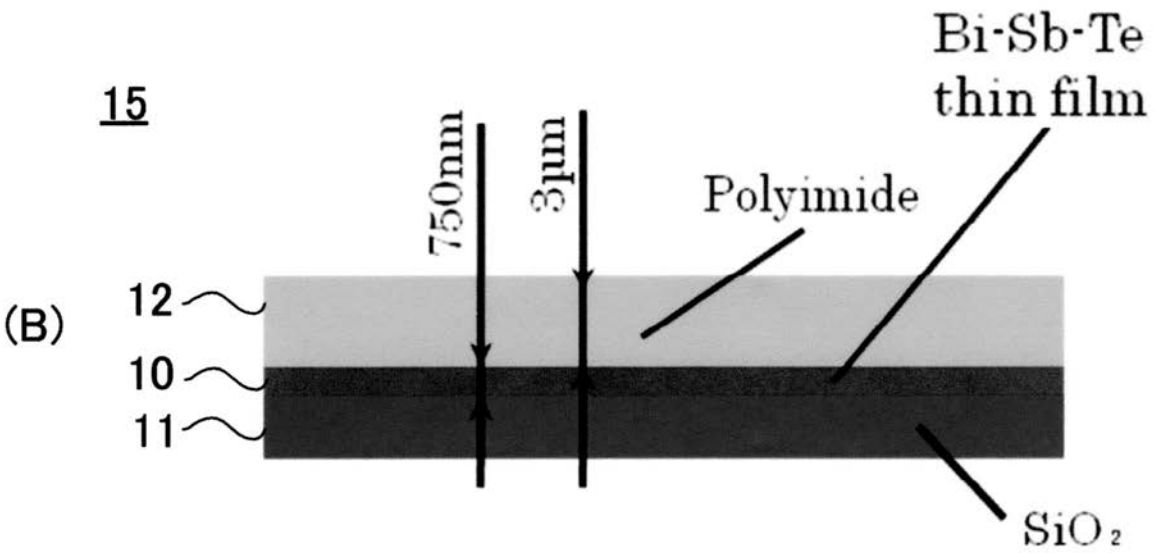
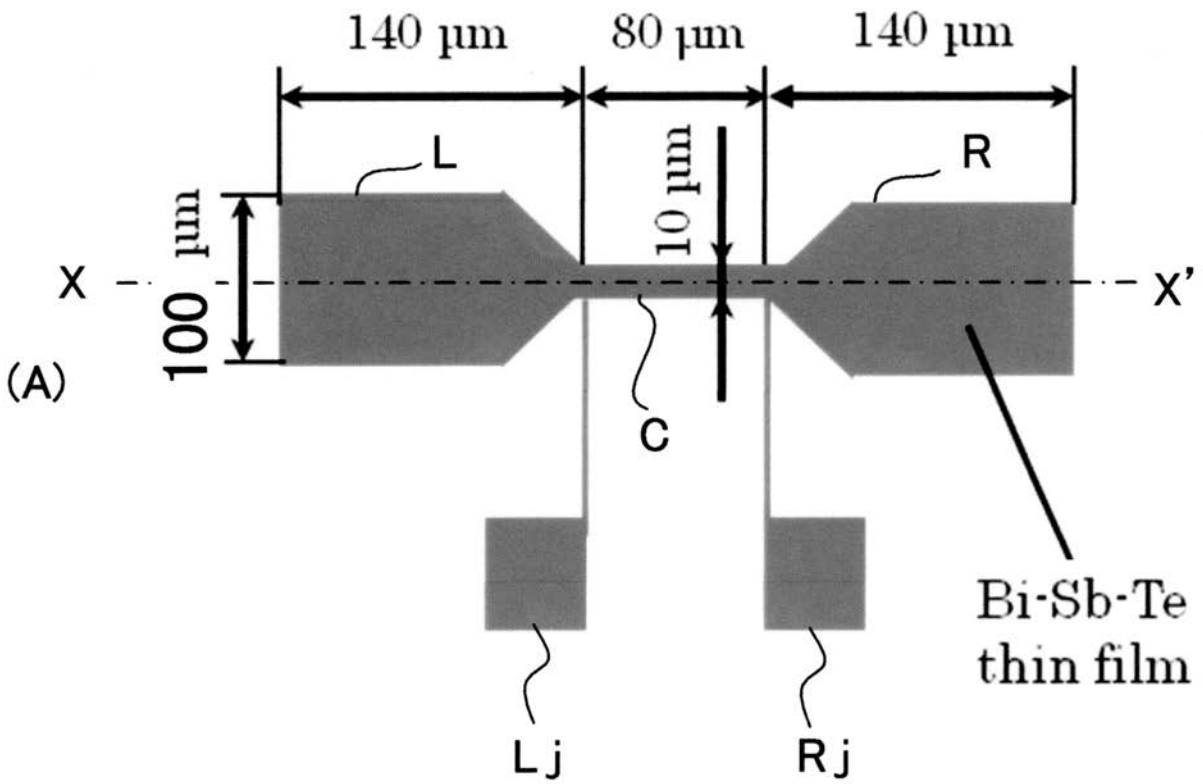
【非特許文献 3】 Sasagawa, K. et al., Prediction of Electromigration Failure in Passivated Polycrystalline Line, Journal of Applied Physics, Vol.91, No.11, (2002), pp.9005-9014.

【図 3】

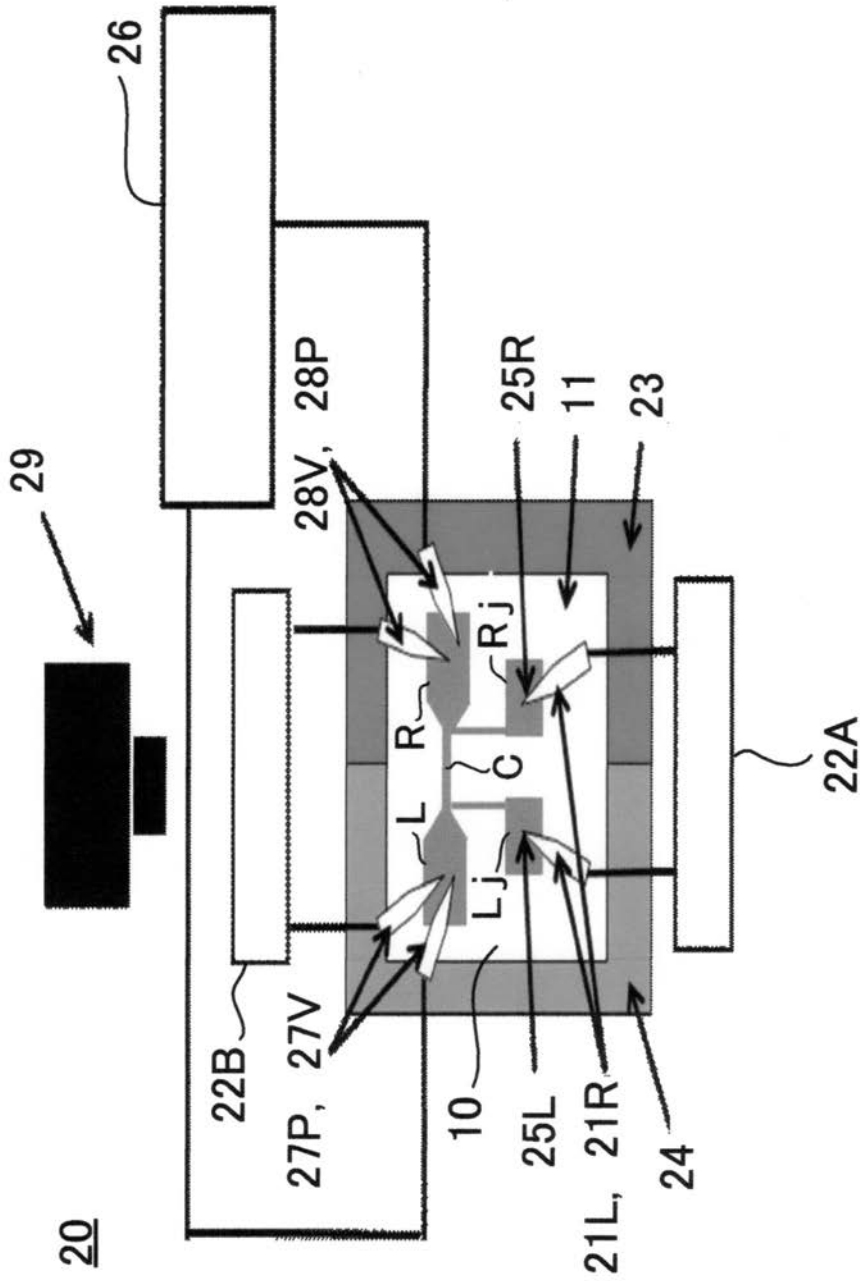


【 図 1 】

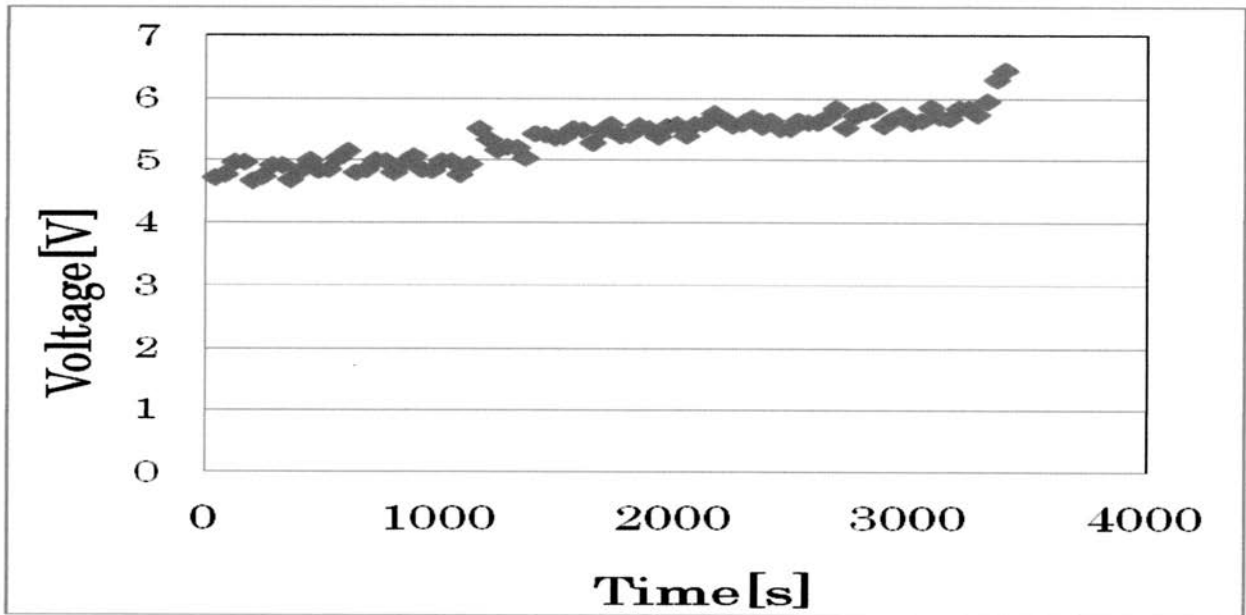
10



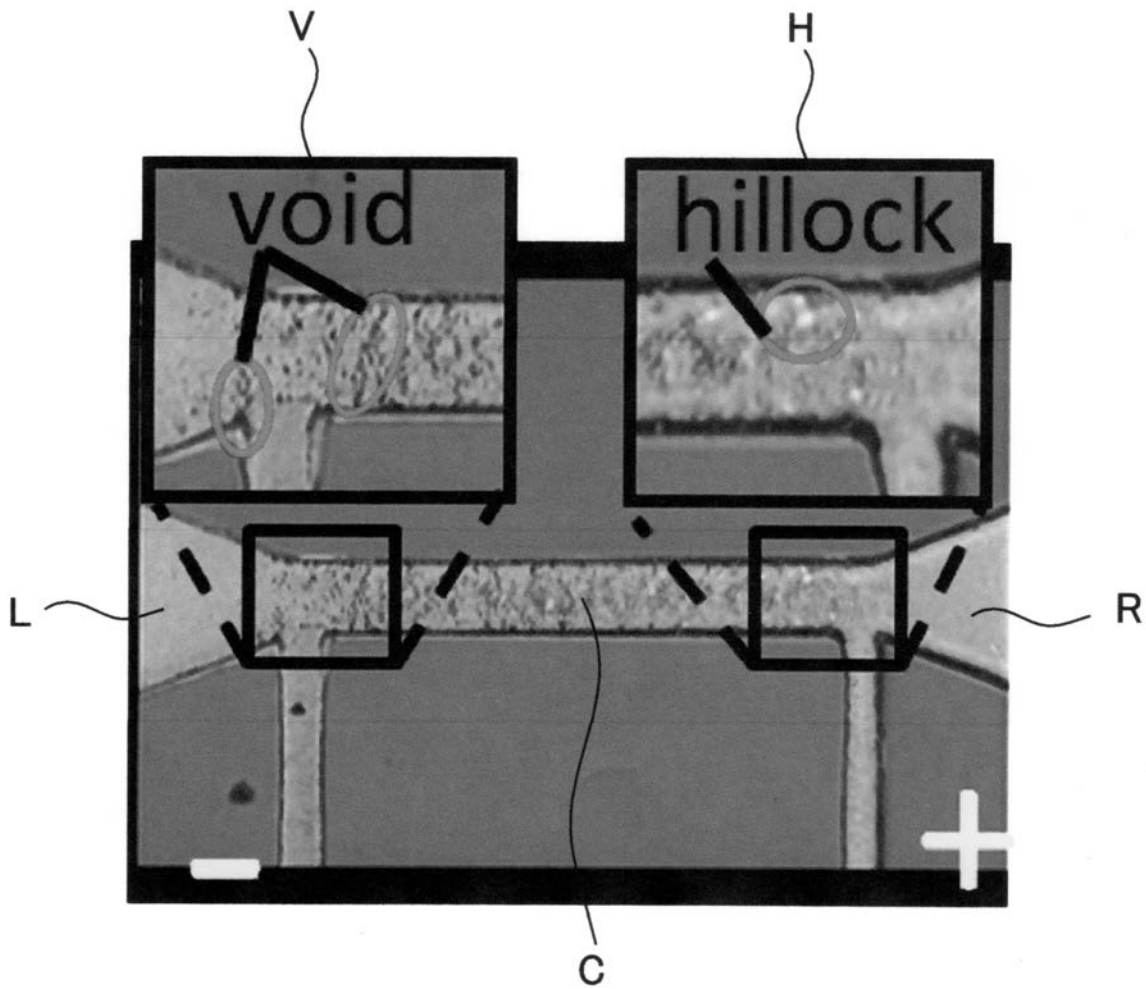
【 図 2 】



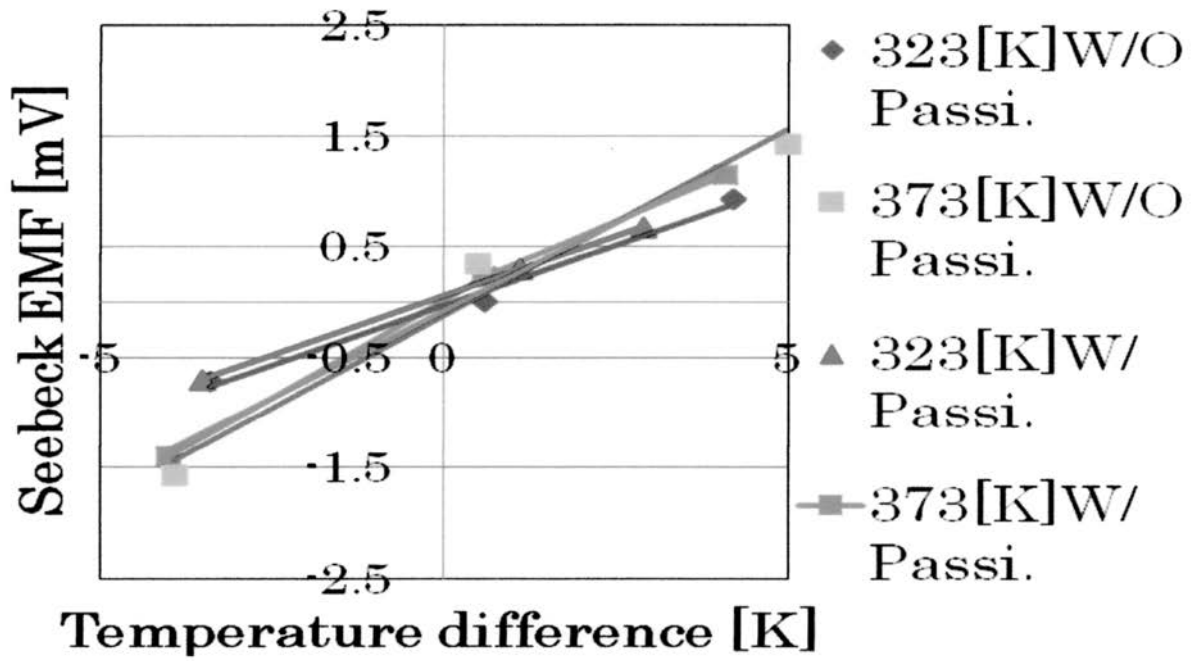
【 図 4 】



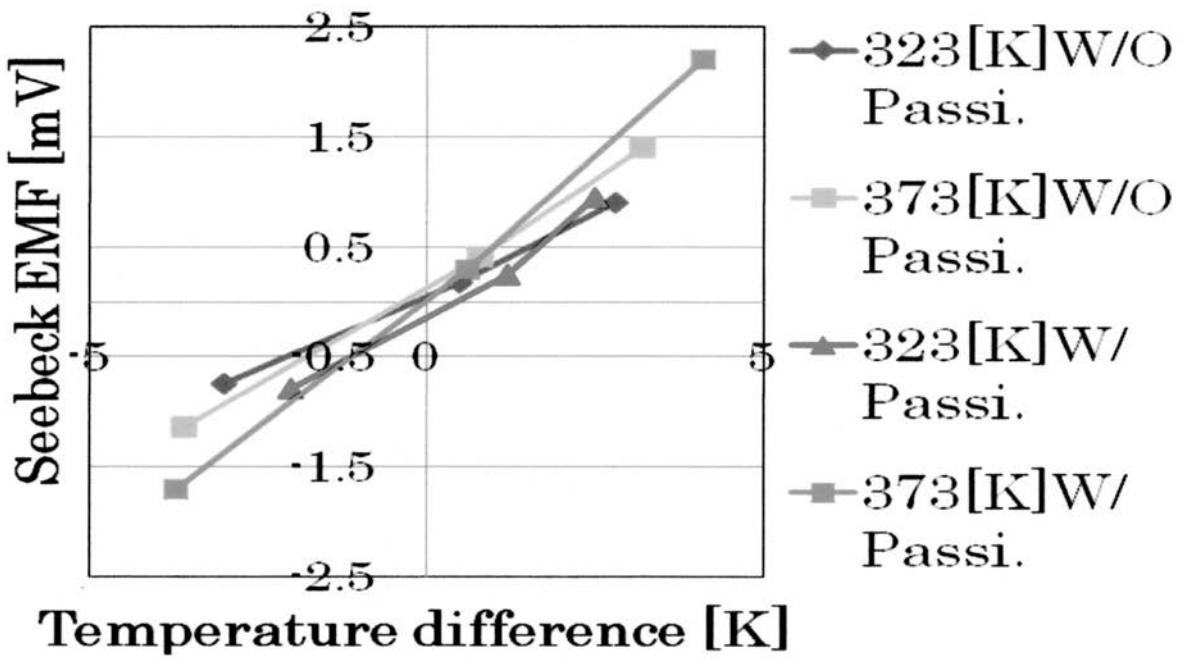
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】

