

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02006/054550

発行日 平成20年5月29日(2008.5.29)

(43) 国際公開日 **平成18年5月26日(2006.5.26)**

(51) Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 35/22 (2006.01)		HO 1 L 35/22	
HO 1 L 35/34 (2006.01)		HO 1 L 35/34	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁)

出願番号	特願2006-545060 (P2006-545060)	(71) 出願人	503360115 独立行政法人科学技術振興機構 埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2005/020939		
(22) 国際出願日	平成17年11月15日(2005.11.15)	(71) 出願人	504139662 国立大学法人名古屋大学 愛知県名古屋市千種区不老町1番
(31) 優先権主張番号	特願2004-331756 (P2004-331756)	(74) 代理人	100095577 弁理士 小西 富雅
(32) 優先日	平成16年11月16日(2004.11.16)	(74) 代理人	100114362 弁理士 萩野 幹治
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	細野 秀雄 神奈川県大和市下鶴間2784-4-212
		(72) 発明者	平野 正浩 東京都世田谷区松原5-5-6 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料及び熱電変換材料の製造方法

(57) 【要約】

新規な構成の熱電変換材料を提供する。第1の誘電体材料層と、第2の誘電体材料層と、前記第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さが1nm以下の電子局在層と、を備えてなる熱電変換材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 の誘電体材料層と、
第 2 の誘電体材料層と、
前記第 1 の誘電体材料層と第 2 の誘電体材料層との間に存在する厚さが 1 nm 以下であ
って、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層と、
を備えてなる熱電変換材料。

【請求項 2】

前記電子局在層の電子密度は前記第 1 及び第 2 の誘電体材料層のキャリア電子密度より
10 倍以上大きいこと、を特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換材料。

10

【請求項 3】

前記電子局在層の電子密度は前記第 1 及び第 2 の誘電体材料層のキャリア電子密度より
100 倍以上大きいこと、を特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換材料。

【請求項 4】

前記第 1 の誘電体材料層は Ti を含むペロブスカイト型酸化物からなり、前記第 1 の誘
電体材料層と前記第 2 の誘電体材料層との界面で酸素欠損が生じて電子を生じさせ、この
電子は当該界面及びその近傍の Ti 原子層に局在して前記電子局在層を形成する、ことを
特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 5】

前記第 1 の誘電体材料層は組成式が ATiO_3 (ここで A は Ca、Sr、Ba の群から選ばれる少な
くとも一種) で表される Ti 含有ペロブスカイト型酸化物であり、前記第 2 の誘電体材料
層は BO_2 (ここで B は Ti、Zr、Hf の群から選ばれる少なくとも一種) 若しくは組成式が ABO_3
(ここで A は Ca、Sr、Ba の群から選ばれる少なくとも一種、B は Ti、Zr、Hf の群から選ば
れる少なくとも一種) からなる、ことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の熱電
変換材料。

20

【請求項 6】

第 1 の誘電体材料層と、
第 2 の誘電体材料層と、
前記第 1 の誘電体材料層と第 2 の誘電体材料層との界面のキャリア電子密度が、前記第
1 及び第 2 の誘電体材料層の前記界面以外の部分のキャリア電子密度より 10 倍以上大き
い、ことを特徴とする熱電変換材料。

30

【請求項 7】

前記第 1 の誘電体材料層と第 2 の誘電体材料層との界面のキャリア電子密度が、前記第
1 及び第 2 の誘電体材料層の前記界面以外の部分のキャリア電子密度より 100 倍以上大
きい、ことを特徴とする請求項 6 に記載の熱電変換材料。

【請求項 8】

前記第 1 の誘電体材料層は Ti を含むペロブスカイト型酸化物からなり、前記第 1 の誘
電体材料層と前記第 2 の誘電体材料層との界面で酸素欠損が生じて電子を生じさせ、この
電子は当該界面及びその近傍の Ti 原子層に局在して前記電子局在層を形成する、ことを
特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の熱電変換材料。

40

【請求項 9】

前記第 1 の誘電体材料層は組成式が ATiO_3 (ここで A は Ca、Sr、Ba の群から選ばれる少な
くとも一種) で表される Ti 含有ペロブスカイト型酸化物であり、前記第 2 の誘電体材料
層は BO_2 (ここで B は Ti、Zr、Hf の群から選ばれる少なくとも一種) 若しくは組成式が ABO_3
(ここで A は Ca、Sr、Ba の群から選ばれる少なくとも一種、B は Ti、Zr、Hf の群から選ば
れる少なくとも一種) からなる、ことを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の熱電変換材料
。

【請求項 10】

第 1 の誘電体材料層の上へ、第 2 の誘電体材料層を気相成長させる熱電変換材料の製造
方法において、前記第 2 の誘電体材料層の形成時に前記第 1 の誘電体材料層から酸素原子

50

を引き抜くステップを含む、ことを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項 1 1】

前記第 2 の誘電体材料層の気相成長させる工程は、非平衡な条件下で行う、ことを特徴とする請求項 1 0 に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項 1 2】

前記第 1 の誘電体材料は Ti を含むペロブスカイト型酸化物からなる、ことを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の製造方法。

【請求項 1 3】

前記第 1 の誘電体材料層は組成式が $ATiO_3$ (ここで A は Ca、Sr、Ba の群から選ばれる少なくとも一種) で表される Ti 含有ペロブスカイト型酸化物であり、前記第 2 の誘電体材料層は BO_2 (ここで B は Ti、Zr、Hf の群から選ばれる少なくとも一種) 若しくは組成式が ABO_3 (ここで A は Ca、Sr、Ba の群から選ばれる少なくとも一種、B は Ti、Zr、Hf の群から選ばれる少なくとも一種) からなる、ことを特徴とする請求項 1 0 又は 1 1 に記載の製造方法。

10

【請求項 1 4】

前記気相成長法はパルスレーザ蒸着法である、ことを特徴とする請求項 1 0 ~ 1 3 のいずれかに記載の熱電変換材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換材料に係わり、特に酸化物半導体系の熱電変換材料、及び、当該熱電変換材料の製造方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境問題に対する意識が高まってきており、二酸化炭素排出量を削減するために、未利用廃熱エネルギーを使った発電システムを提供する、ゼーベック (Seebeck) 効果を利用した熱電変換素子に対する関心が高まっている。熱電変換素子の駆動原理を模式的に図 1 に示した。

図 1 に示される熱電変換素子の場合、p 型半導体と n 型半導体を金属で接合し、接合部を加熱、非接合部を冷却する。これにより、半導体のゼーベック効果 (温度差を与えたときの試料両端におけるフェルミレベルのエネルギー差に相当する起電力が生じる) を生じ、電池となる。

30

このような熱電変換素子は、人口衛星の補助電源として実用化されたものであるが、例えば地熱、工場の排熱、太陽熱、化石燃料等の燃焼熱から電力を得ることができるので、エネルギーの有効利用が有望視されている。しかし、毒性の強い重金属元素から構成される金属間化合物半導体材料を用いているため、高温でも安定な材料の開発が行われているものの、開発状況が未だ実験室レベルの域を出ていない。

【0003】

熱電変換材料における半導体試験片両端に温度差をつけると、温度差に比例した熱起電力が発生する現象 (ゼーベック (Seebeck) 効果とよばれる現象) において、その比例係数 (温度差 1 あたりの熱起電力) はゼーベック係数と呼ばれる。熱電変換材料の性能は、一般に無次元性能指数 ZT を用いて評価される。絶対温度 T における熱電変換材料の起電力を示すゼーベック係数を S、導電率を σ 、熱伝導率を κ とした時、無次元性能指数 $ZT = T(S^2 / \kappa)$ で示される。ZT の値が高いほど熱電変換材料としての特性が優れる。

40

【0004】

熱電変換素子は、一般に p 型、n 型の熱電変換材料を金属で接合した熱電対を一对とし、所望の電圧を得るために熱電対を直列接続したモジュールとして用いる。このような熱電変換素子に用いる p 型、n 型の熱電変換材料は、変換効率の高さから、 Bi_2Te_3 系金属間化合物単結晶または多結晶を使用したものが多い。 Bi_2Te_3 は室温付近の温度域では最高の熱電変換性能 ($ZT = 1$) を示すことが知られているが、変換効率が低く、体温と外気温度の差

50

を利用した腕時計などに一部実用化されたに過ぎない。

【 0 0 0 5 】

1993年に米国マサチューセッツ工科大学のDresselhausらの研究グループから半導体超格子を作製することにより、熱電変換性能が飛躍的に向上することが理論的に予測され（非特許文献1）、実験的に一部証明された（非特許文献2）。理論の詳細は、量子井戸（井戸幅1 nm程度）にキャリアを閉じ込めることにより状態密度が増加するため、井戸幅に反比例してゼーベック係数の平方が増加するというものである。具体的には、井戸幅が10 nm以上であればゼーベック係数はバルク体とほぼ同程度、1 nmであればゼーベック係数はバルク体の約2倍、0.1 nmであればゼーベック係数はバルク体の約8倍になる。

【非特許文献1】L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B47, 12727 (1993). 10

【非特許文献2】M. S. Dresselhaus et al., Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics, 12 (1997).

【 0 0 0 6 】

量子井戸は一般に半導体薄膜成長プロセスである、分子線エピタキシー（MBE）法やCVD法によって作製されるが、1 nm以下の量子井戸幅の制御は極めて困難であるため、実現できるゼーベック係数の絶対値はバルク材料の2倍程度にとどまっていた。

本発明に関連する文献として、特許文献1～4を開示する。

【特許文献1】特開平8 - 2 2 2 7 7 5号公報

【特許文献2】特開平231223号公報 20

【特許文献3】特開2003 - 2 5 7 7 0 9号公報

【特許文献4】特開2004 - 3 6 3 5 7 6号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

上述のように、量子井戸を利用することにより熱電変換性能を飛躍的に向上させることができるが、量子井戸幅を1 nm以下にすることができないため、ゼーベック係数の増加が2倍程度にとどまっていた。

【 0 0 0 8 】

そこで本発明は、例えば1 nm以下の井戸幅を有する量子井戸を用いることによりバルク体の3倍以上のゼーベック係数を示す高性能熱電変換材料を提供することを目的とする。 30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

上記の目的を達成するため、本発明によれば、第1の誘電体材料層と、第2の誘電体材料層と、前記第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さ1 nm以下であって、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層とを備える。

ここで、第1の誘電体材料層及び第2の誘電体材料層とは、誘電率が例えば5以上1万以下の材料からなる層をいう。第1の誘電体材料層は、例えば酸素欠損が生じやすい絶縁性基板（第1の誘電体層）、具体的にはTiを含むペロブスカイト型酸化物からなるのが好ましい。 40

第2の誘電体材料層は、例えばパルスレーザー蒸着法などの非平衡薄膜製造プロセスにより成長された薄膜（第2の誘電体層）からなり、第2の誘電体材料層の形成時に第1の誘電体材料層から酸素原子を引き抜く特性を有するのがこのましい。

電子局在層は、電子が局在する層をいい、キャリアの量子閉じ込め効果が発揮されることで、厚さが1 nm以下であって、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する層をいう。電子局在層は少なくとも原子一層分の厚さ、例えば0.04 nm以上であることが好ましい。

ここで、電子局在層の厚さを1 nm以下とした理由は、当該層の厚さが1 nm以下の場合、量子閉じ込め効果によって、伝導帯の状態密度の増加により、ゼーベック係数がエンハンスされるからである。一方、電子局在層の厚さが1 nm以上の場合、状態密度が、バル 50

クの状態の電子密度と同等となるためゼーベック係数はエンハンスされない。その結果、当該層の厚さが1nm以上の場合、熱電変換性能の向上は見込めないことになる。また、キャリア電子密度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上とした理由は以下の通りである。導電率は熱電変換材料の内部抵抗に相当し、可能な限り内部抵抗を下げる（すなわち導電率を高める）必要がある。ここで導電率は、「キャリア電子密度」と「キャリア移動度」と「素電荷」との掛算の合算値で表現される。「素電荷」は一定で、また、「キャリア移動度」はキャリア密度が変化してもほぼ一定であるため、導電率を高めるためには「キャリア電子密度」を高めなければならない。「キャリア電子密度」が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以下になると導電率が下がりすぎる（内部抵抗が大きすぎる）ため、熱電変換性能が悪くなる。よって「キャリア電子密度」は、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが必要である。より好ましくは、「キャリア電子密度」は $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。

10

かかる電子局在層のキャリア電子密度は第1及び第2の誘電体材料層のキャリア電子密度の10倍以上であり、更に好ましくは100倍以上である。

この発明では、キャリア電子密度分布の半値幅の密度をもって当該各層のキャリア電子密度とする。なお、第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との界面からなる電子局在層は、第1の誘電体材料層へ第2の誘電体材料層を形成するとき形成されるものであり、別個独立に形成されるものではない。しかし、熱電変換材料におけるキャリア密度プロファイルを見ると（図4参照）、明らかに電子局在層は第1及び第2の誘電体材料層とは異なるキャリア電子密度分布を呈している。従って、当該電子局在層のキャリア電子密度は第1及び第2の誘電体材料層において界面以外の部分のキャリア電子密度に比べて10倍以上（好ましくは100倍以上）大きなものとなる。なお、第1及び第2の誘電体材料層における界面以外の部分のキャリア電子密度は、界面が非常に薄いので、それぞれ第1の誘電体材料層の平均キャリア電子密度及び第2の誘電体材料層の平均キャリア電子密度で近似することができる。

20

上記のように構成することで、少なくともバルク体の3倍以上のゼーベック係数を示す高性能の熱電変換材料を提供することができる。

また、第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層（第1の誘電体層と第2の誘電体層）との組み合わせの好適な実施例として、後述する表1の実施例1の組み合わせ、または、実施例2の組み合わせを挙げることができる。

以下、具体的な技術的内容について説明すると、酸化物には3 eV以上の大きなバンドギャップを有する材料が数多く知られている。バンドギャップの小さい半導体Si（バンドギャップ1.1 eV）などとは異なり、MgOや Al_2O_3 のように完全に化学量論組成の材料は電子伝導性をほとんど示さず、絶縁体となる。また、 CaTiO_3 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 などのTiを含むペロブスカイト型酸化物は、通常はキャリア濃度が 10^{13} cm^{-3} 以下の絶縁体となるが、還元処理などにより容易に酸素欠損が生成し、半導体となることが知られている。

30

【0010】

また、これらTi含有ペロブスカイト型酸化物はベルヌーイ法などの手法により容易に大型単結晶が作製できることから、エピタキシャル薄膜、特に高温超伝導体薄膜製造用の基板材料として応用されていた。

40

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は熱電変換材料の動作原理を示す概念図である。

【図2】図2は TiO_2 薄膜（56 nm） / SrTiO_3 単結晶基板（実施例1）と TiO_2 薄膜（70 nm） / LaAlO_3 単結晶基板（比較例1）のHall移動度の温度依存性を示すグラフである。

【図3】図3は TiO_2 薄膜（56 nm） / SrTiO_3 単結晶基板（実施例1）と TiO_2 薄膜（70 nm） / LaAlO_3 単結晶基板（比較例1）のシートキャリア濃度の温度依存性を示すグラフである。

【図4】図4 aは TiO_2 薄膜（56 nm） / SrTiO_3 単結晶基板（実施例1）と TiO_2 薄膜（126 nm） / LaAlO_3 単結晶基板（比較例1-1）のキャリア濃度の深さ方向プロファイルを示し、図4 bはその模式図を示す。

50

【図5】図5 aはTiO₂薄膜(56 nm) / SrTiO₃単結晶基板(実施例1)、これから薄膜を剥離したSrTiO₃単結晶基板、及びTiO₂薄膜(70 nm) / LaAlO₃単結晶基板(比較例1)のゼーベック係数の温度依存性を示すグラフであり、図5 b同じくシート伝導度の温度依存性を示すグラフである。

【0012】

本発明を具体化したポイントは下記の通りである。Ti含有ペロブスカイト型酸化物単結晶を基板として、パルスレーザー蒸着法などの非平衡薄膜製造プロセスにより、高誘電率材料を薄膜成長させることにより、基板表面で酸素の引き抜き反応が起こり、キャリア電子が生成する。こうして生成したキャリア電子は、絶縁体(誘電体)である基板と同じく誘電体材料からなる薄膜界面近傍に閉じ込められる。閉じ込められたキャリア電子は界面近傍の数層のTi原子層に局在化するため、半導体量子井戸では実現困難な井戸幅の量子井戸ができる。このとき、生成するキャリア濃度は 10^{21} cm^{-3} オーダーであり、バルク体であればゼーベック係数が 0.15 mVK^{-1} 程度となるが、実際には 0.1 nm 程度の量子井戸に閉じ込められるため、8倍大きなゼーベック係数(1.2 mVK^{-1})を示す。また、導電率は 10^{21} cm^{-3} のキャリア濃度と $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ の移動度から、約 1000 Scm^{-1} の高い導電性が保たれるのである。すなわち熱電変換材料として理想的な大電圧・低内部抵抗を実現できる。

10

【0013】

生成したキャリア電子を 1 nm 以下の井戸幅の量子井戸に閉じ込めるためには、基板材料と薄膜材料として以下の組み合わせを用いることが好ましい。絶縁性酸化物基板としては、酸素欠損を生成しやすく、かつ伝導帯の状態密度が大きなTiを含有した材料とする。例えば、組成式が ATiO_3 (ここでAはCa、Sr、Baの群から選ばれる少なくとも一種)で表されるTi含有ペロブスカイト型酸化物を基板として用いればよい。完全絶縁体であるLaAlO₃などを基板として用いた場合にはキャリア電子が生成しないため本発明の効果は起こらない。また、薄膜材料としては、誘電率が大きな材料が好ましく、完全絶縁体であってもよい。例えば、組成式が BO_2 (ここでBはTi、Zr、Hfの群から選ばれる少なくとも一種)や組成式が ABO_3 (ここでAはCa、Sr、Baの群から選ばれる少なくとも一種、BはTi、Zr、Hfの群から選ばれる少なくとも一種)で表される化合物を用いればよい。また、エピタキシャル薄膜とすることで基板と薄膜の界面におけるキャリア散乱を低減することができるため、基板材料と薄膜材料の結晶格子マッチングが良好でなければならない。

20

【0014】

誘電体酸化物薄膜はスパッタリング法、CVD法、MBE法、パルスレーザー蒸着法の中から選ばれる少なくとも一種の手法を用いる非平衡の気相法を用いて作製することができる。

30

ここに非平衡の気相法とは、本来、結晶材料が熱的に不安定な環境下(例えば低温、超高真空中、低酸素ガス圧力、高濃度ドーピングなど)において、高周波プラズマやパルスレーザーを用いて蒸発させた材料を基板上に薄膜成長をさせる手法を指す。低酸素ガス圧により非平衡な気相成長の状態をつくり出すためには、その圧力を $1 \times 10^{-7} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ とすることが好ましい。更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \text{ Pa} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ である。

Tiを含むペロブスカイト型酸化物からなる第1の誘電体材料層の上へ、第2の誘電体材料層を気相成長させる熱電変換材料の製造方法において、第2の誘電体材料層の形成時に第1の誘電体材料層から酸素原子を引き抜くステップを含んでいることを特徴とする。第2の誘電体材料層としての誘電体酸化物薄膜は、例えばパルスレーザー蒸着法などを用いて、気相成長されるのが好ましい。

40

【0015】

中でも雰囲気酸素圧力の制御が容易で、高品質のエピタキシャル薄膜成長が可能なパルスレーザー蒸着法が本発明の熱電変換材料の製造にもっとも適している。薄膜形成の温度は 100 から 1200 の範囲内であればよい。 100 以下の成長温度では薄膜の結晶品質が低下するため好ましくない。また、 1200 以上の成長温度では薄膜や基材成分の蒸発や溶解が起こるため好ましくない。これらの点から、薄膜の成長温度として 100 から 1200 の範囲内であることが必要であり、より好ましくは 400 から 1000 の範囲内であり、更に

50

更に好ましくは600 から900 の範囲内である。

【0016】

このようにして酸素欠損の生じやすいTi含有ペロブスカイト型酸化物基板（第1の誘電体層）の上に非平衡な条件で第2の誘電体材料膜を形成すると、第1の誘電体層表面から第2の誘電体材料側に酸素が引き抜かれ、第1の誘電体層表面近傍に酸素欠損が生成する。その結果、第1の誘電体層と第2の誘電体層との間にキャリア電子が生成する。生成したキャリア電子は、誘電率の大きな材料（第1の誘電体と第2の誘電体の界面近傍）中に存在するため空間的に拡がることができず、第1の誘電体層と第2の誘電体層との間に局在化する。このとき、キャリア濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する層の厚さは1 nm以下となる。

10

かかる電子局在層はキャリアを閉じ込める点において量子井戸と同等なものとなるので、ゼーベック係数の平方が電子局在層の厚さに反比例して増加することとなり、理論上、電子局在層の厚さが1 nmであればゼーベック係数はバルク体の約2倍、0.1 nmであればバルク体の約8倍となる。

【0017】

本発明の熱電変換素子は、電氣的に接続されたn型熱電変換材料およびp型熱電変換材料からなる熱電変換素子において、前記n型熱電変換材料は、本発明の熱電変換材料であるn型の熱電変換材料であることを特徴とする。なお、p型熱電変換材料としては、 Na_xCoO_2 （非特許文献：I. Terasaki et al., Phys. Rev. B56, 12685 (1997).）やCa-Co-O系層状化合物（非特許文献：R. Funahashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1127 (2000).）などの既知の酸化物半導体材料を使用すればよい。

20

【0018】

n型熱電変換材料の一端はp型熱電変換材料の一端と共通の電極を介して接続されており、それぞれの熱電変換材料の他端は個別の電極が形成されている（図1参照）。共通の電極を高温に加熱し、個別の電極を冷却して、それぞれの熱電変換材料端部に温度差をつけることで、n型熱電変換材料とp型熱電変換材料との間に電圧が発生する。その結果、個別の電極の間に抵抗を接続すると電流が流れ、電力を取り出すことができる。

【発明の実施の形態】

【0019】

本発明の熱電変換材料について、実施例を用いて以下に詳細に説明する。

30

（実施例1）

ベルヌーイ法により作製した SrTiO_3 バルク単結晶（方位：100、 $10 \times 10 \times 0.5 \text{ mm}^3$ 、アース製薬（株））を基板として用い、パルスレーザー蒸着法により、基板温度800 で TiO_2 薄膜をエピタキシャル成長させた。薄膜成長時の真空チャンパー内酸素ガス圧力は $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とした。

【0020】

得られた薄膜をX線回折及び反射高速電子回折により調べたところ、アナターゼ型 TiO_2 が SrTiO_3 上にエピタキシャル成長したことが分かった。また、X線反射率測定の結果、膜厚は56 nmであることが分かった。次に室温においてホール効果測定（東陽テクニカ製、RESITEST8300）を行ったところ、作製した TiO_2 薄膜はn型半導体であり、シートキャリア濃度は $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度 $5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、シート抵抗 $100 \text{ } \Omega/\text{sq.}$ であることが分かった。

40

【0021】

さらにHall移動度の温度依存性を測定したところ、Hall移動度は温度の-2.7乗に比例して変化することがわかった（図2）。このことから、キャリア電子はイオン化不純物などの散乱を受けず、極性光学フォノンのみ散乱が支配的であることが分かった。一方、シートキャリア濃度は温度変化をせずほぼ一定であった（図3）。

【0022】

次にキャリアの量子閉じ込め効果を調べるためにC-V測定を行ったところ、 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア電子が基板と薄膜界面近傍0.3 nmに局在していることが分かった（図4a）。キャリア電子は実質Ti原子上に局在するため、量子井戸幅は0.1 nm（Tiイオンの直径に

50

相当)になる。図4 bは図4 aを模式的に表現したものである。

ここに、電子局在層におけるキャリア電子分布の半値幅における電子密度は $1.4 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であり、他方、 SrTiO_3 基板の平均電子密度の約1000倍であり、 TiO_2 薄膜の平均電子密度の約100倍である。

【0023】

次に室温で薄膜の両端に5~15 の温度差をつけてゼーベック係数測定を行ったところ、 -1.05 mVK^{-1} であった(図5 a)。これはキャリア電子濃度が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の SrTiO_3 や TiO_2 のバルク体のゼーベック係数(0.14 mVK^{-1})の約8倍に相当するものである。

なお、 $\text{TiO}_2/\text{SrTiO}_3$ 多層膜から薄膜部分 TiO_2 を剥離したもののシート伝導度を図5 bに示した。図5 bの結果から、基板である SrTiO_3 から TiO_2 薄膜を剥離した後はシート伝導度が剥離前の約1/10に激減している。キャリア電子が TiO_2 薄膜/ SrTiO_3 基板界面近傍に集中しているためである。

(実施例2)

【0024】

実施例1記載の方法と同様に SrTiO_3 単結晶基板上に SrTiO_3 薄膜をエピタキシャル成長させた。薄膜成長時の真空チャンパー内酸素ガス圧力は実施例1同様に $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とした。

【0025】

得られた薄膜をX線回折及び反射高速電子回折により調べたところ、 SrTiO_3 が SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長したことが分かった。また、X線反射率測定の結果、膜厚は25 nmであることが分かった。次に室温においてホール効果測定(東陽テクニカ製、RESITEST 8300)を行ったところ、シートキャリア濃度は $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度 $7 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、シート抵抗 $80 \text{ } /\text{sq.}$ であることが分かった。

【0026】

さらにHall移動度の温度依存性を測定したところ、Hall移動度は温度の-2.7乗に比例して変化することがわかった。このことから、キャリア電子はイオン化不純物などの散乱を受けず、極性光学フォノンのみ散乱が支配的であることが分かった。一方、シートキャリア濃度は温度変化をせずほぼ一定であった。

【0027】

次にキャリアの量子閉じ込め効果を調べるためにC-V測定を行ったところ、 $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア電子が基板と薄膜界面近傍0.3 nmに局在していることが分かった。キャリア電子は実質Ti原子上に局在するため、量子井戸幅は0.1 nm(Tiイオンの直径に相当)になる。

【0028】

次に室温で薄膜の両端に5~15 の温度差をつけてゼーベック係数測定を行ったところ、 -1 mVK^{-1} であった。これはキャリア電子濃度が $2 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の SrTiO_3 バルク体のゼーベック係数(0.14 mVK^{-1})の約8倍に相当するものである。

(比較例1)

【0029】

実施例1記載の方法と同様に完全絶縁体 LaAlO_3 単結晶基板上に TiO_2 薄膜をエピタキシャル成長させた。薄膜成長時の真空チャンパー内酸素ガス圧力は実施例1同様に $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とした。

【0030】

得られた薄膜をX線回折及び反射高速電子回折により調べたところ、アナターゼ型 TiO_2 が SrTiO_3 基板上にエピタキシャル成長したことが分かった。また、X線反射率測定の結果、膜厚は70 nmであることが分かった(比較例1)。同様にして126nmの膜厚に作成したものを比較例1-1とした。次に室温においてホール効果測定(東陽テクニカ製、RESITEST 8300)を行ったところ、比較例1及び比較例1-1のシートキャリア濃度は $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度 $2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、シート抵抗10,000 $/\text{sq.}$ であることが分かった。

【0031】

10

20

30

40

50

さらにHall移動度の温度依存性を測定したところ、Hall移動度はほとんど温度変化しなかった(図2)。このことから、キャリア電子はイオン化不純物または中性不純物などの散乱を受けることが分かった。一方、シートキャリア濃度は熱活性化型の挙動を示し(図3)、その活性化エネルギーは約100 meVであった。

【0032】

次にキャリアの量子閉じ込め効果を調べるためにC-V測定を行ったところ、 $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア電子がTiO₂薄膜内に均一に分布していることが分かった(図4)。このことからキャリアの量子閉じ込め効果はないと判断した。

【0033】

次に室温で薄膜の両端に5 ~ 15 の温度差をつけてゼーベック係数測定を行ったところ、 -0.36 mVK^{-1} であった(図5)。これはキャリア電子濃度が $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のTiO₂バルク体のゼーベック係数に相当するものである。

(比較例2)

【0034】

実施例1記載の方法と同様に完全絶縁体LaAlO₃単結晶基板の上にSrTiO₃薄膜をエピタキシャル成長させた。薄膜成長時の真空チャンパー内酸素ガス圧力は実施例1同様に $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ とした。

【0035】

得られた薄膜をX線回折及び反射高速電子回折により調べたところ、SrTiO₃がSrTiO₃基板上にエピタキシャル成長したことが分かった。また、X線反射率測定の結果、膜厚は130 nmであることが分かった。次に室温においてホール効果測定(東陽テクニカ製、RESITES T8300)を行ったところ、シートキャリア濃度は $7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、移動度 $4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 、シート抵抗 $1,000 \text{ } \Omega/\text{sq}$.であることが分かった。

【0036】

さらにHall移動度の温度依存性を測定したところ、Hall移動度はほとんど温度変化しなかった。このことから、キャリア電子はイオン化不純物または中性不純物などの散乱を受けることが分かった。一方、シートキャリア濃度は熱活性化型の挙動を示し、その活性化エネルギーは約100 meVであった。

【0037】

次にキャリアの量子閉じ込め効果を調べるためにC-V測定を行ったところ、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア電子がSrTiO₃薄膜内に均一に分布していることが分かった。このことからキャリアの量子閉じ込め効果はないと判断した。

【0038】

次に室温で薄膜の両端に5 ~ 15 の温度差をつけてゼーベック係数測定を行ったところ、 -0.41 mVK^{-1} であった。これはキャリア電子濃度が $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ のSrTiO₃バルク体のゼーベック係数に相当するものである。

(比較例3)

商用ペルチェ冷却素子用n型Bi₂Te₃バルク焼結体試料($20 \times 5 \times 0.6 \text{ mm}^3$)の導電率及びゼーベック係数を室温下で測定したところ、導電率 1000 Scm^{-1} 、ゼーベック係数 0.2 mVK^{-1} が得られた。このときの出力因子は $4 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。また、熱伝導率は $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、性能指数ZTは1.2であった。

【0039】

得られた室温における熱電変換出力因子及び性能指数ZTを表1にまとめて示す。

10

20

30

40

【表 1】

	試料	出力因子 ($Wm^{-1}K^{-2}$)	性能指数ZT
実施例1	TiO ₂ 薄膜 / SrTiO ₃ 単結晶基板	1.8×10^{-1}	4.5
実施例2	SrTiO ₃ 薄膜 / SrTiO ₃ 単結晶基板	2.7×10^{-1}	6.8
比較例1	TiO ₂ 薄膜 / LaAlO ₃ 単結晶基板	8.3×10^{-7}	2.1×10^{-5}
比較例2	SrTiO ₃ 薄膜 / LaAlO ₃ 単結晶基板	1.1×10^{-5}	2.7×10^{-4}
比較例3	商用Bi ₂ Te ₃ 熱電半導体	4×10^{-3}	1.2

10

【0040】

以上より、本発明の形態によれば、絶縁性酸化物半導体基板上に誘電率の大きな材料を薄膜成長させることで、薄膜/基板界面近傍 (< 1 nm) に誘起されたキャリア電子を閉じ込めることにより、バルク材料の5倍以上の高い熱起電力 (1 mVK^{-1}) を示す熱電変換材料が得られ、既存材料であるBi₂Te₃に比べ高い熱電特性を示す熱電変換材料が得られる。

20

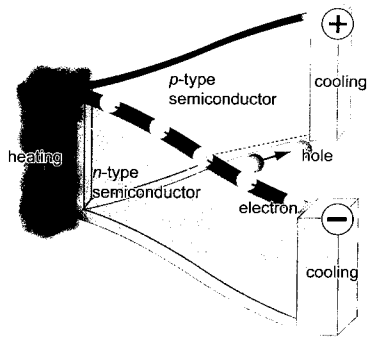
以上により、本発明によれば、第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さが1 nm以下であって、キャリア濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層とを備えることで、少なくともバルク体の3倍以上のゼーベック係数を示す高性能の熱電変換材料及びその製造方法を提供することができる。

【0041】

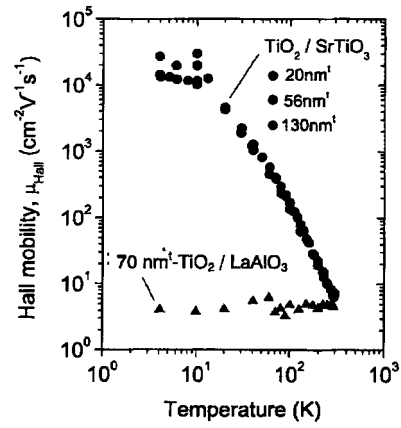
この発明は上記発明の実施の態様及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

30

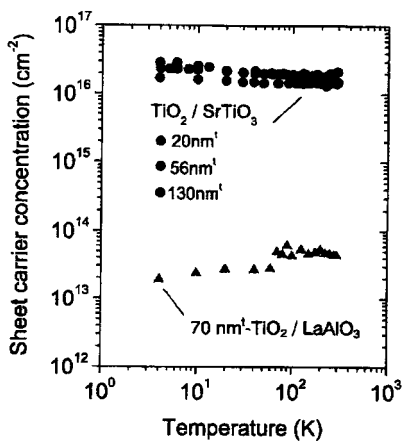
【 図 1 】



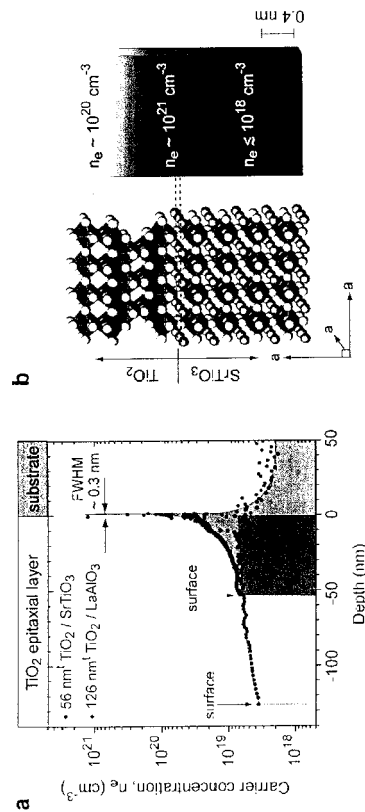
【 図 2 】



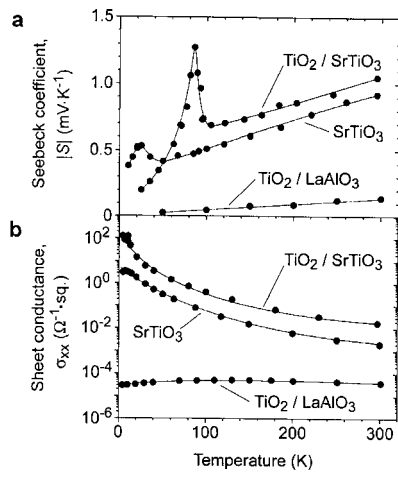
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2005/020939
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L35/22(2006.01), H01L35/34(2006.01)		
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(2006.01), H01L35/34(2006.01)		
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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006		
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 A	JP 2004-193200 A (Japan Science and Technology Agency), 08 July, 2004 (08.07.04), Claims; Par. Nos. [0022], [0026]; Fig. 3 (Family: none)	1-5 <u>6-14</u>
A	JP 9-107129 A (Sharp Corp.), 22 April, 1997 (22.04.97), Par. No. [0013] (Family: none)	1-14
A	JP 9-107130 A (Sharp Corp.), 22 April, 1997 (22.04.97), Par. No. [0007] (Family: none)	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 02 February, 2006 (02.02.06)		Date of mailing of the international search report 14 February, 2006 (14.02.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020939

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 8-222775 A (Fujitsu Ltd.), 30 August, 1996 (30.08.96), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 2003-257709 A (Zaidan Hojin Rikogaku Shinkokai), 12 September, 2003 (12.09.03), Full text (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020939

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(see extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020939

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

I. First, unity among independent claim 1, claim 6, claim 10 will be studied.

"The special technical feature" of the invention in claim 1 relates to "an electron localization layer existing between the first dielectric material layer and the second dielectric material layer, having a thickness of up to 1nm, and having a carrier electron density of at least $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ", "the special technical feature" of the invention in claim 6 relates to a matter that "the carrier electron density of the boundary between a first dielectric material layer and a second dielectric material layer is more than 10 times larger than those of portions other than the boundary between the first dielectric material layer and the second dielectric material layer, "the special technical feature" of the invention in claim 10 relates to "including the step of pulling out oxygen atoms from the first dielectric material layer when forming the second dielectric material layer". These inventions are not considered to be so linked as to form a single general inventive concept, because there is no technical relationship among those inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features.

II. Next, unity among claims 1-2, 3, 4, 5 will be studied.

The requirement of unity of invention in an international application (PCT Rule 13.1) is fulfilled only when there is technical relationship among a group of inventions in claims involving one or more of the same or corresponding special technical features (technical features that define a contribution which each of the claimed inventions, considered as a whole, makes over the prior art) as specified in PCT Rule 13.2.

In this application, a technical feature common to the inventions in claims 1-2, the invention in claim 3, the invention in claim 4, the invention in claim 5 is "a thermoelectric conversion material comprising a first dielectric material layer, a second dielectric material layer and an electron localization layer existing between the first dielectric material layer and the second dielectric material layer, having a thickness of up to 1nm and having a carrier electron density of at least $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ".

On the other hand, document 1: JP 2004-193200 A (Japan Science and Technology Agency), 08.07.2004, claims, [0022], [0026], Fig.3 discloses "a thermoelectric conversion material comprising a first dielectric material layer, a second dielectric material layer and an electron localization layer existing between the first dielectric material layer and the second dielectric material layer, having a thickness of up to 1nm and having a carrier electron density of at least $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ ". ("a CaF_2 barrier layer", "an Si well layer" in the invention in document 1 respectively correspond to "a dielectric material layer", "an electron localization layer" that are the above common technical features.)

Therefore, the above "thermoelectric conversion material comprising a first dielectric material layer, a second dielectric material layer and an electron localization layer existing between the first dielectric material layer and the second dielectric material layer, having a thickness of up to 1nm and having a carrier electron density of at least $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ " is considered to have been a publicly known technical feature at the time of filing this international application, and therefore is not a technique making a contribution over the prior art and is not considered to be a special technical feature specified in the above Rule.

(Continued to next sheet)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/020939

Continuation of Box No. III of continuation of first sheet (2)

There exists no other the same or corresponding special technical feature among the above respective inventions.

From the above reasons, there cannot exist the same or corresponding special technical feature among the above respective inventions in this international application, and respective inventions in the claims in this international application do not fulfill the requirement of unity of invention specified in PCT Rule 13.1.

Although claim 6 includes combinations of all dielectric material layers and thicknesses having characteristics that "the carrier electron density of the boundary between a first dielectric material layer and a second dielectric material layer is more than 10 times larger than those of portions other than the boundary between the first dielectric material layer and the second dielectric material layer", what is disclosed within the meaning of PCT Article 5 is only a thermoelectric conversion material provided with a combination of specific dielectric material layer and thickness mentioned in the description and is not supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, our search for claim 6 and claims referring to it has been carried out on a scope in which claim 6 is supported by and disclosed in the description, that is, as specifically mentioned in the description, "a thermoelectric conversion material obtained by epitaxially growing, by using SrTiO₃ bulk single crystal (orientation: 100) as a substrate and by a pulse laser vapor deposition method, a TiO₂ thin film to a film thickness of 56nm or an SrTiO₃ thin film to a film thickness of 25nm at a substrate temperature of 800°C and at an oxygen gas pressure in a vacuum chamber of 3×10⁻³Pa at thin film growing.

Although claim 10 includes combinations of all dielectric material layers and thicknesses and steps "including the step of pulling out oxygen atoms from the first dielectric material layer when forming the second dielectric material layer", what is disclosed within the meaning of PCT Article 5 is only a production method for a thermoelectric conversion material provided with a combination of specific dielectric material layer and thickness and steps mentioned in the description and is not supported within the meaning of PCT Article 6.

Therefore, our search for claim 10 and claims referring to it has been carried out on a scope in which claim 10 is supported by and disclosed in the description, that is, as specifically mentioned in the description, "a method of producing a thermoelectric conversion material obtained by epitaxially growing, by using SrTiO₃ bulk single crystal (orientation: 100) as a substrate and by a pulse laser vapor deposition method, a TiO₂ thin film to a film thickness of 56nm or an SrTiO₃ thin film to a film thickness of 25nm at a substrate temperature of 800°C and at an oxygen gas pressure in a vacuum chamber of 3×10⁻³Pa at thin film growing.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 0 5 / 0 2 0 9 3 9	
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), H01L35/34(2006.01)			
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(2006.01), H01L35/34(2006.01)			
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用了電子データベース (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 請求の範囲の番号	
X A	JP 2004-193200 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2004.07.08, 特許請求の範囲、【0022】、【0026】、図3 (ファミリーなし)	1-5 <u>6-14</u>	
A	JP 9-107129 A (シャープ株式会社) 1997.04.22, 【0013】 (ファミリー無し)	1-14	
A	JP 9-107130 A (シャープ株式会社) 1997.04.22, 【0007】 (ファミリー無し)	1-14	
<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 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 02.02.2006		国際調査報告の発送日 14.02.2006	
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 浩一 電話番号 03-3581-1101 内線 3462	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2005/020939
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 請求の範囲の番号
A	JP 8-222775 A (富士通株式会社) 1996.08.30, 全文 (ファミリー無し)	1-14
A	JP 2003-257709 A (財団法人理工学振興会) 2003.09.12, 全文 (ファミリー無し)	1-14

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 2005/020939

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査することを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。

I. 最初に、独立請求の範囲である、請求項1、請求項6、請求項10の間の単一性について検討する。

請求の範囲1に係る発明の「特別な技術的特徴」は「第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さが1 nm以下であって、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層」に関し、請求の範囲6に係る発明の「特別な技術的特徴」は「第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との界面のキャリア電子密度が、前記第1及び第2の誘電体材料層の前記界面以外の部分のキャリア電子密度より10倍以上大きい」に関し、請求の範囲10に係る発明の「特別な技術的特徴」は「第2の誘電体材料層の形成時に前記第1の誘電体材料層から酸素原子を引き抜くステップを含む」に関するものである。これらの発明は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的な発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

II. 次に請求の範囲1-2、3、4、5の間の単一性について検討する。

国際出願における発明の単一性の要件（特許協力条約に基づく規則13.1）は、特許協力条約に基づく規則13.2に規定されるように、請求の範囲に記載された一群の発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴（各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴）を含む技術的な関係にあるときに限り満たされる。

本件において、請求の範囲1-2に係る発明と、請求の範囲3に係る発明と、請求の範囲4に係る発明と、請求の範囲5に係る発明との間で共通する技術的特徴は、「第1の誘電体材料層と、第2の誘電体材料層と、前記第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さが1 nm以下であって、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層と、を備えてなる熱電変換材料」である。

一方、文献1：JP 2004-193200 A（独立行政法人科学技術振興機構）2004.07.08、特許請求の範囲、【0022】、【0026】、図3には、「第1の誘電体材料層と、第2の誘電体材料層と、前記第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さが1 nm以下であって、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層と、を備えてなる熱電変換材料」が記載されている。（文献1に記載された発明の「CaF₂障壁層」、「Si井戸層」は、それぞれ上記共通する技術的特徴の「誘電体材料層」、「電子局在層」に相当する。）

したがって、前記「第1の誘電体材料層と、第2の誘電体材料層と、前記第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との間に存在する厚さが1 nm以下であって、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア電子密度を有する電子局在層と、を備えてなる熱電変換材料」は本件国際出願の出願時において、既に公知の技術的特徴であったと認められるから、従来技術に対し貢献する技術といえず、上記規則に規定される特別な技術的特徴とは認められない。

また、上記各発明の間に、他に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するとも認められない。

以上の理由から、本件出願は上記各発明の間に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するということとはできず、本件国際出願の請求の範囲に係る各発明は、特許協力条約に基づく規則13.1に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2005/020939

請求の範囲6は、「第1の誘電体材料層と第2の誘電体材料層との界面のキャリア電子密度が、前記第1及び第2の誘電体材料層の前記界面以外の部分のキャリア電子密度より10倍以上大きい」という特性を有するあらゆる誘電体材料層及び厚さの組み合わせを包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の誘電体材料層及び厚さの組み合わせを備えた熱電変換材料のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、請求の範囲6及びこれを引用する請求の範囲の調査は、請求の範囲6が明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている「SrTiO₃バルク単結晶（方位：100）を基板として用い、パルスレーザー蒸着法により、基板温度800℃、薄膜成長時の真空チャンパー内酸素ガス圧力は 3×10^{-3} PaでTiO₂薄膜を膜厚56 nm、又は、SrTiO₃薄膜を膜厚25 nmエピタキシャル成長させて得た熱電変換材料」であるとして行った。

請求の範囲10は、「第2の誘電体材料層の形成時に第1の誘電体材料層から酸素原子を引き抜くステップを含む」あらゆる誘電体材料層、厚さの組み合わせ、及び、工程を包含するものであるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、明細書に記載された特定の誘電体材料層、厚さの組み合わせ、及び、工程を備えた熱電変換材料の製造方法のみであり、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。

よって、請求の範囲10およびこれを引用する請求の範囲の調査は、請求の範囲10が明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている「SrTiO₃バルク単結晶（方位：100）を基板として用い、パルスレーザー蒸着法により、基板温度800℃、薄膜成長時の真空チャンパー内酸素ガス圧力は 3×10^{-3} PaでTiO₂薄膜を膜厚56 nm、又は、SrTiO₃薄膜を膜厚25 nmエピタキシャル成長させた熱電変換材料の製造方法」であるとして行った。

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72)発明者 太田 裕道

愛知県名古屋市天白区元八事3 - 4 1 3 ドリームコート3 0 2

(72)発明者 河本 邦仁

愛知県名古屋市千種区東明町7 - 1 3 - 1 - 1 3 0 5

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。