

(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
2016年9月22日(22.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/147603 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 37/00 (2006.01) H02N 3/00 (2006.01)
H01J 45/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/001241
- (22) 国際出願日: 2016年3月8日(08.03.2016)
- (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 2015-051168 2015年3月13日(13.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP). 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 学校法人東京理科大学(TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 片岡 光浩(KATAOKA, Mitsuhiro); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 木村 裕治(KIMURA, Yuji); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番

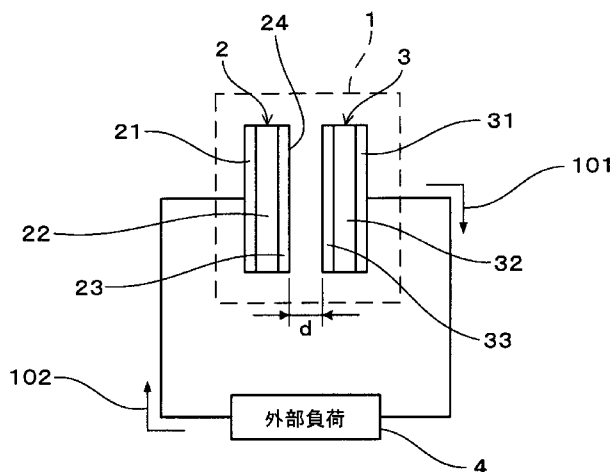
地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 祖父江 進(SOBUE, Susumu); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 森岡 直也(MORIOKA, Naoya); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地株式会社デンソー内 Aichi (JP). 山崎 聡(YAMASAKI, Satoshi); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 竹内 大輔(TAKEUCHI, Daisuke); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 加藤 宙光(KATO, Hiromitsu); 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 渡辺 一之(WATANABE, Kazuyuki); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 金 順姫(KIN, Junhi); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦2丁目13番19号 瀧定ビル6階 Aichi (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,

[続葉有]

(54) Title: THERMIONIC POWER GENERATION ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱電子発電素子及びその製造方法



4 External load

(57) Abstract: Provided is a thermionic power generation element having: an emitter (2) for generating thermions, having an emitter substrate (21) that has electrical conductivity, a first layer (22) laminated onto the emitter substrate and comprising an n-type diamond semiconductor containing phosphorus as a donor, a second layer (23) laminated onto the first layer, comprising an n-type diamond semiconductor containing nitrogen as a donor and having a film thickness of 40 nm or less, and a terminal layer (24, 24b) formed on the outermost surface of the second layer and containing one or more specific metal elements M selected from the group consisting of the alkali metals and Mg; and a collector (3) having at least a collector substrate (31) that has electrical conductivity, the collector (3) being arranged facing the emitter across a gap and collecting the thermions.

(57) 要約: 熱電子発電素子は、電気伝導性を有するエミッタ基板(21)と、リンをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体よりなり、上記エミッタ基板上に積層された第1層(22)と、窒素をドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体よりなり、40nm以下の膜厚を有し、上記第1層上に積層された第2層(23)と、アルカリ金属元素及びMgからなる群より選ばれる1種または2種以上の特定金属元素Mが含まれており、上記第2層の最表面

に形成された終端層(24、24b)とを有し、熱電子を発生させるエミッタ(2)と、電気伝導性を有するコレクタ基板(31)を少なくとも有し、上記エミッタに対面して間隙を介して配置され、上記熱電子を収集するコレクタ(3)と、を有している。

WO 2016/147603 A1



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.

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー

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：熱電子発電素子及びその製造方法

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2015年3月13日に提出された日本出願番号2015-51168号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電子発電素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0003] 熱エネルギーを電気エネルギーに変換する発電素子として、熱電子放出を利用して起電力を発生する熱電子発電素子がある。例えば、特許文献1には、導電性基板上に第1のダイヤモンド層と第2のダイヤモンド層とを形成してなる電子放出装置の例が開示されている。特許文献1の電子放出装置は、第1のダイヤモンド層に添加するドーパントにP（リン）を用い、第2のダイヤモンド層に添加するドーパントにN（窒素）を用いることにより、熱電子電流の大きさを増大させることを図っている。

[0004] しかしながら、特許文献1の熱電子放出装置は、熱電子発電素子に用いるものとしては熱電子電流の大きさが未だ不十分であり、発電効率が低いという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-238690号公報

発明の概要

[0006] 本開示は、発電効率が高い熱電子発電素子を提供しようとするものである。

[0007] 本開示の第一の態様に係る熱電子発電素子は、電気伝導性を有するエミッタ基板と、リンをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体よりなり、

上記エミッタ基板上に積層された第1層と、窒素をドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体よりなり、40nm以下の膜厚を有し、上記第1層上に積層された第2層と、アルカリ金属元素及びMgからなる群より選ばれる1種または2種以上の特定金属元素Mが含まれており、上記第2層の最表面に形成された終端層とを有し、熱電子を発生させるエミッタと、電気伝導性を有するコレクタ基板を少なくとも有し、上記エミッタに対面して間隙を介して配置され、上記熱電子を収集するコレクタと、を有している。上記熱電子発電素子は、上記エミッタ基板上に、上記第1層と、上記特定の膜厚を有する上記第2層と、上記第2層の最表面に形成された上記終端層とを備えたエミッタを有している。上記エミッタは、上記第2層の膜厚を40nm以下と薄くすることにより、比較的抵抗率の大きい上記第2層の影響が低減されることが考えられる。その結果、厚み方向におけるエミッタの内部抵抗を小さくすることができる。

[0008] また、上記第2層の最表面には特定金属元素Mが存在している。これにより、上記第2層の仕事関数を大幅に低減することができる。

[0009] 以上のように、上記エミッタは、上記特定の構成を有することにより、内部抵抗を低減させると共に仕事関数を低減することができる。これらの結果、上記熱電子発電素子は、上記エミッタから発生する熱電子電流を従来よりも格段に増大させることができ、ひいては発電効率をより向上させることができる。

[0010] 本開示の第二の態様に係る熱電子発電素子の製造方法においては、電気伝導性を有するエミッタ基板上にリンをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体よりなる第1層を形成し、次いで、該第1層上に窒素をドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体よりなる第2層を形成し、その後、該第2層の最表面にアルカリ金属元素及びMgからなる群より選ばれる1種または2種以上の特定金属元素Mを吸着させることにより終端層を形成して、上記エミッタ基板、上記第1層、上記第2層及び上記終端層を備えたエミッタを作製し、電気伝導性を有するコレクタ基板を少なくとも有するコレクタを

上記エミッタとは別に準備し、上記エミッタと上記コレクタとを間隔をあけて互いに対面させる。

[0011] 上記熱電子発電素子の製造方法によれば、上記熱電子発電素子を容易に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、
[図1]図1は、実施例1における、熱電子発電素子の説明図であり、
[図2]図2は、実施例1における、終端層の一例を示す一部拡大断面図であり、
、
[図3]図3は、実施例1における、エミッタのエネルギーバンドの説明図であり、
[図4]図4は、エミッタ基板の上に第2層のみを積層した場合のエネルギーバンドの説明図であり、
[図5]図5は、エミッタ基板の上に第1層のみを積層した場合のエネルギーバンドの説明図であり、
[図6]図6は、実施例3における、LiO基が構成された終端層の一例を示す一部拡大断面図であり、及び、
[図7]図7は、参考例における、第2層の膜厚を変更して作製した試料の熱電子電流の大きさを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 上記熱電子発電素子において、エミッタの第1層は、Pのドーパント濃度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるn型ダイヤモンド半導体から構成されていることが好ましい。この場合には、第1層における厚み方向の内部抵抗を十分に小さくでき、熱電子電流をより増大させることができる。Pのドーパント濃度は高いほど内部抵抗を小さくできるが、ドーパント濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を超える場合には、ドーパ量に見合った内部抵抗の低減効果を得ることが難しい。

- [0014] 第2層は、Nのドーパント濃度が $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるn型ダイヤモンド半導体から構成されていることが好ましい。この場合には、第2層における厚み方向の内部抵抗を十分に小さくでき、熱電子電流をより増大させることができる。Nのドーパント濃度は高いほど内部抵抗を小さくできるが、ドーパント濃度が $1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ を超える場合には、ドーピング量に見合った効果を得ることが難しい。
- [0015] 第2層の膜厚は、上述したように40 nm以下である。第2層の膜厚が40 nmを超える場合には、熱電子電流を増大させることが困難となる。一方、第2層の膜厚が過度に薄い場合には、第2層が均一に形成されにくく、第1層がエミッタの表面に露出するおそれがある。この場合には、第2層を積層させた効果が得られず、かえって発電効率が低下するおそれがある。それ故、第2層の膜厚は、1 nm以上40 nm以下であることが好ましい。
- [0016] 第2層の最表面にはアルカリ金属元素及びMgからなる群より選ばれる1種または2種以上の特定金属元素Mを含む終端層が形成されている。終端層に存在する特定金属元素Mの化学状態を特定することは困難であるが、例えば、特定金属元素Mは、第2層を構成するn型ダイヤモンド半導体の最表面に直接結合していてもよい。即ち、第2層を構成するn型ダイヤモンド半導体は上記終端層に存在する上記特定金属元素Mにより終端されていてもよい。
- [0017] 上記終端層は、例えば、マイクロ波プラズマCVD（化学気相成長）法等の方法により第1層及び第2層を順次形成した後、真空中で加熱する等の方法により最表面に結合する水素を脱離させ、その後に連続して特定金属元素Mを吸着させることにより容易に形成することができる。ここで、上述した「連続して」とは、第2層の最表面に結合した水素を脱離させた後、その最表面を大気に晒すことなく特定金属元素Mを吸着させることをいう。
- [0018] また、上記終端層は、特定金属元素M及びOを含んでいてもよい。この場合には、上記終端層に存在する特定金属元素MとOとがMO基を構成しており、上記第2層を構成するn型ダイヤモンド半導体が上記MO基により終端

されていることがより好ましい。

[0019] MO基を含む上記終端層は、例えば、上述と同様に第1層及び第2層の形成を行った後、表面酸化処理を施して第2層の最表面を酸素終端し、その後に第2層の最表面に特定金属元素Mを吸着させることにより形成することができる。上述した表面酸化処理としては、例えば、最表面をオゾンにより酸化するオゾン酸化処理等を採用することができる。

[0020] 上記終端層に含まれるアルカリ金属元素としては、例えば、Li（リチウム）、Na（ナトリウム）、K（カリウム）またはCs（セシウム）を採用することができる。第2層を構成するn型ダイヤモンド半導体が上記アルカリ金属元素により終端されている場合には、アルカリ金属元素としてNaを用いることにより、仕事関数をより小さくすることができる。

[0021] 上記終端層に含まれる特定金属元素Mの量は、0.2分子層以上10分子層以下に相当する量であることが好ましい。この場合には、上記終端層を確実に形成し、エミッタの熱電子放出特性を改善することができる。

[0022] 上記終端層に含まれる特定金属元素Mの量が0.2分子層未満の場合には、仕事関数を低減する効果が不十分となるおそれがある。一方、特定金属元素Mの量が10分子層を超える場合には、終端層に含まれる特定金属元素Mが過剰となるおそれがある。また、場合によってはエミッタの表面に特定金属元素Mの膜が形成され、比較的低い温度範囲での熱電子の放出を阻害するおそれがある。

[0023] 以上より、特定金属元素Mによる作用効果を十分に得る観点から、特定金属元素Mの量は、0.2分子層以上10分子層以下に相当する量であることが好ましい。

[0024] また、上記終端層に含まれる特定金属元素Mの量は、0.2分子層以上1分子層以下に相当する量であることがより好ましい。この場合には、上記終端層内での特定金属元素Mの安定性が向上し、高温に加熱された際に特定金属元素Mが上記終端層から脱離しにくくなる。また、この場合には、エミッタの仕事関数を効果的に小さくすることができる。これは、特定金属元素M

の量を1分子層以下にすることにより、特定金属元素Mまたは上記MO基が上記第2層の再表面に直接結合しやすくなり、結果として特定金属元素Mの吸着エネルギーが大きくなると共に表面の性質を効果的に変化させることができるためと考えられる。

[0025] ダイヤモンド層の最表面が水素終端された従来の熱電子発電素子においては、ダイヤモンド層が700℃以上に加熱されると最表面から水素が脱離し始めることが確認されている。それ故、従来の熱電子発電素子は、例えば700℃以上の高温において使用することが困難であり、発電効率の向上には限界があった。また、従来の熱電子発電素子は、長期間に亘って使用すると次第に熱電子放出特性が低下するという問題があった。

[0026] 一方、上記熱電子発電素子は、特定金属元素Mの量を上記特定の範囲にすることにより、上記終端層内からの特定金属元素Mの脱離を抑制することができる。その結果、上記熱電子発電素子は、従来の熱電子発電素子よりも高い温度においても優れた熱電子放出特性を有すると共に、長期間に亘って優れた熱電子放出特性を維持することができる。

[0027] また、エミッタ及びコレクタは、厚み方向における内部抵抗が $1\ \Omega\ \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。この場合には、熱電子に由来する電流がエミッタやコレクタを通過する際の電圧降下を小さくし、これに由来する損失を十分に低減することができる。その結果、熱電子発電素子の発電効率をより向上させることができる。

[0028] エミッタ基板は、Si（シリコン）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、Ir（イリジウム）、Ta（タンタル）、W（タングステン）、Ru（ルテニウム）、Cr（クロム）またはPt（白金）のいずれかより構成されていることが好ましい。これらの材質よりなるエミッタ基板は、第1層を作製する際にダイヤモンドの核を生成させやすい。また、これらの材質よりなるエミッタ基板上に生成したダイヤモンド半導体は、ダイヤモンド半導体を成長させる温度領域において、エミッタ基板から剥離しにくい。それ故、この場合には、欠陥等が少なく、膜質の良好なn型ダイヤモンド半導体よりな

る第1層を作製できる。その結果、厚み方向におけるエミッタの内部抵抗をより低減することができ、発電効率をより向上させることができる。

[0029] 上述した材質のうち、エミッタ基板としては、Siを用いることがより好ましい。Siは、不純物や結晶欠陥等が少なく、大面積で高品質な素材を容易に入手することができる。そのため、熱電子発電素子の製造コストをより容易に低減することができる。

[0030] また、上記エミッタは、エミッタ基板と第1層との間に界面中間層を有していてもよい。界面中間層は、その厚み方向の抵抗と、エミッタ基板との間の界面抵抗と、第1層との間の界面抵抗との和が、エミッタ基板と第1層との間の界面抵抗よりも小さくなるよう構成されていることが好ましい。この場合には、厚み方向におけるエミッタの内部抵抗をより低減することができる。その結果、熱電子発電素子の発電効率をより向上させることができる。

[0031] 上述した界面中間層としては、例えば金属炭化物を用いることができる。金属炭化物としては、例えば炭化チタン、炭化タンタル、炭化タングステン、炭化モリブデン、炭化珪素、炭化クロム等を挙げることができ、これらの中でも、炭化チタンを用いることがより好ましい。

(実施例1)

上記熱電子発電素子の実施例について、図1～図5を用いて説明する。図1に示すように、熱電子発電素子1は、熱電子を発生させるエミッタ2と、エミッタ2に対面して間隙dを介して配置され、熱電子を収集するコレクタ3とを有している。エミッタ2は、電気伝導性を有するエミッタ基板21と、エミッタ基板21に積層された第1層22と、第1層上に積層された第2層23と、第2層23の最表面に形成された終端層24とを有している。

[0032] 第1層22はPをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体より構成されている。第2層23はNをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体より構成されており、40nm以下の膜厚を有している。図2に示すように、終端層24には、0.2～10分子層に相当する量の特定金属元素Mが含まれている。なお、本例においては、特定金属元素Mとしてアルカリ金属

元素を用いている。

[0033] また、コレクタ 3 は、電気伝導性を有するコレクタ基板 3 1 を少なくとも有している。以下、熱電子発電素子 1 のより詳細な構成について、製造方法と共に説明する。

[0034] 本例のエミッタ基板 2 1 は、Mo より構成されている。エミッタ基板 2 1 は、後述するように、外部負荷 4 を接続する電極を兼ねている。

[0035] 第 1 層 2 2 を構成する n 型ダイヤモンド半導体は、例えば、炭素源として CH_4 ガス、リン源として PH_3 ガス、キャリアガスとして H_2 ガスを用いたマイクロ波プラズマ CVD 法により成膜することができる。第 1 層 2 2 の成膜条件は、例えば以下の通りである。

- [0036] ・基板温度：1000℃
- ・ H_2 ガス流量に対する CH_4 ガス流量の比 (CH_4 流量 / H_2 流量)：0.01
- ・ CH_4 ガス流量に対する PH_3 ガス流量の比 (PH_3 流量 / CH_4 流量)：0.05
- ・成膜時圧力：30 Torr
- ・マイクロ波出力：750 W
- ・膜厚 1.0 μm
- ・P のドーパント濃度 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

第 2 層 2 3 を構成する n 型ダイヤモンド半導体は、例えば、炭素源として CH_4 ガス、窒素源として N_2 ガス、キャリアガスとして H_2 ガスを用いたマイクロ波プラズマ CVD 法により成膜することができる。第 2 層 2 3 の成膜は、通常、第 1 層 2 2 の成膜が完了した後、第 1 層 2 2 を大気に露出させることなく行う。第 2 層 2 3 の成膜条件は、例えば以下の通りである。

- [0037] ・基板温度：1000℃
- ・ H_2 ガス流量に対する CH_4 ガス流量の比 (CH_4 流量 / H_2 流量)：0.01
- ・ CH_4 ガス流量に対する N_2 ガス流量の比 (N_2 流量 / CH_4 流量)：10

- ・成膜時圧力：50 Torr
- ・マイクロ波出力：1000W
- ・膜厚 40 nm
- ・Nのドーパント濃度 $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$

エミッタ基板21上に第1層22及び第2層23を成膜した後、第1層22及び第2層23を大気に露出させることなく、第2層23の最表面に特定金属元素Mを吸着させる。これにより、第2層23の最表面に終端層24を形成することができる。本例の終端層24に含まれる特定金属元素Mは、第2層23を構成するn型ダイヤモンド半導体の最表面に結合すると推定できる。即ち、第2層23を構成するn型ダイヤモンド半導体は、例えば図2に示すように、終端層24に存在する特定金属元素Mにより終端されていると推定できる。

[0038] 第2層23への特定金属元素Mの吸着は、例えばアルカリ金属ディスペンサーを用いて行うことができる。より具体的には、アルカリ金属ディスペンサーから供給した特定金属元素Mの雰囲気中に第2層23の最表面を曝露することにより、第2層23の最表面に特定金属元素Mを吸着させることができる。なお、特定金属元素Mの吸着量は、XPS（X線光電子分光法）を用いて測定することができる。また、上記ディスペンサーから供給されるアルカリ金属元素としては、例えばLi、Na、K及びCsのいずれかを用いることができる。

[0039] コレクタ3は、Moよりなるコレクタ基板31の上に、膜厚2.5 μmの第1層32と膜厚20 nmの第2層33とが順次積層された構造を有している。第1層32及び第2層33の成膜条件は、エミッタ2における第1層22及び第2層23と同様である。

[0040] エミッタ2とコレクタ3との間の間隙dの大きさは特に限定されることはないが、本例においては、間隙dが20～30 μm程度となるようにエミッタ2及びコレクタ3を配置している。また、エミッタ2とコレクタ3との間の空間は、 $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下に減圧されている。

- [0041] 熱電子発電素子 1 を動作させる場合には、図 1 に示すように、エミッタ基板 2 1 とコレクタ基板 3 1 とを外部負荷 4 を介して接続し、この状態でエミッタ 2 を加熱する。これにより、エミッタ 2 の表面から熱電子がエミッタ 2 とコレクタ 3 との間の間隙 d に放出され、コレクタ 3 に収集される。そして、コレクタ 3 に収集された電子は、コレクタ基板 3 1 から外部回路へ流れ（矢印 1 0 1 参照）、外部負荷 4 を通過してエミッタ 2 に帰還する（矢印 1 0 2 参照）。
- [0042] 次に、本例の作用効果について、図 3～図 5 を参照しつつ説明する。図 3 は、エミッタ 2 のエネルギーバンドの一例である。図 3 の縦方向の位置はエネルギー準位に対応しており、上方にある準位ほど高いエネルギー準位にあることを示している。また、エミッタの表面に対応する縦線 2 0 0 及び第 1 層 2 2 と第 2 層 2 3 との境界に対応する縦線 2 3 0 の 2 本の縦線により横方向を 3 つの領域 2 2 1、2 3 1、2 0 1 に区画した。
- [0043] そして、左側の領域 2 2 1 には第 1 層 2 2 の伝導帯の下端 2 2 2、不純物準位 2 2 3 及び価電子帯の上端 2 2 4 を示した。また、中央の領域 2 3 1 には第 2 層 2 3 の伝導帯の下端 2 3 2、不純物準位 2 3 3 及び価電子帯の上端 2 3 4 を示した。なお、終端層 2 4 の膜厚はごく薄いため、第 2 層 2 3 と終端層 2 4 との境界及び終端層 2 4 内のエネルギーバンドは、便宜上図 3 への記載を省略している。
- [0044] また、図 4 は、エミッタ基板 2 1 の上に第 2 層 2 3 のみを積層したエミッタ 2 のエネルギーバンドの一例である。図 4 の縦方向の位置は、図 3 と同様にエネルギー準位に対応している。また、表面に対応する縦線 2 0 0 に対して左側の領域 2 3 1 に第 2 層 2 3 のエネルギーバンドを示した。
- [0045] 同様に、図 5 は、エミッタ基板 2 1 の上に第 1 層 2 2 のみを積層したエミッタのエネルギーバンドの一例である。図 5 の縦方向の位置は、図 3 と同様にエネルギー準位に対応している。また、表面に対応する縦線 2 0 0 に対して左側の領域 2 2 1 に第 1 層 2 2 のエネルギーバンドを示した。なお、図 4 及び図 5 において用いた符号のうち、図 3 と同一の符号は、特に示さない限

り図3と同様の構成要素等を表す。

[0046] 図3及び図4より知られるように、第1層22を構成するn型ダイヤモンド半導体の不純物準位223は、第2層23を構成するn型ダイヤモンド半導体の不純物準位233よりも伝導帯の下端222、232に近い位置に形成される。そのため、第1層22は、第2層23に比べてホッピング伝導が起き易く、抵抗率が小さくなる。それ故、図4に示すように第1層22を設けない場合に比べて、本例のエミッタ2（図3参照）は、厚み方向における内部抵抗を低減することができる。

[0047] また、図5より知られるように、第1層22を構成するn型ダイヤモンド半導体をエミッタ2の表面に露出させると、表面の近傍において、伝導帯の下端222に上向きの曲がり225が生じる。そのため、電子6がエミッタ2から放出されにくくなり、熱電子電流を増大させにくくなる。これは、Pをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体は、エミッタ2の表面に露出させた場合に欠陥準位が形成されやすい性質を有するためと考えられる。一方、図3及び図4に示すように、Nをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体は、エミッタ2の表面に露出させた場合に欠陥準位が形成されにくく、表面近傍において伝導帯の曲がりが生じにくい。それ故、図5に示すように第1層22の上に第2層23を積層しない場合に比べて、本例のエミッタ2（図3参照）は表面近傍における障壁を低減でき、熱電子電流を増大させ易くなる。

[0048] そして、本例のエミッタ2は、第2層23の膜厚が40nm以下である。それ故、第1層22に比べて抵抗率の高い第2層23が、エミッタ2全体の内部抵抗に及ぼす影響を低減することができると考えられる。

[0049] また、本例のエミッタ2は、第2層23を構成するn型ダイヤモンド半導体が、終端層24に含まれる特定金属元素Mにより終端されている。そのため、エミッタ2の内部において熱励起された電子6がエミッタ2の表面から放出され易くなる。

[0050] 以上の結果、本例の熱電子発電素子1は、熱電子電流をより増大させ易く

なり、発電効率をより向上させることができる。

(実施例 2)

本例は、特定金属元素Mを変更したときのエミッタ 2 の仕事関数の変化を第一原理計算により評価した例である。第一原理計算は、以下の条件により行った。

- [0051] 第一原理計算に用いた計算コードは、第一原理電子状態計算パッケージ A B I N I T である。計算に用いたポテンシャル関数はノルム保存擬ポテンシャルとした。
- [0052] 構造モデルとしては、計算領域内に、第 2 層 2 3 及び終端層 2 4 に相当する膜部と、厚み方向における膜部の両側に配置された真空部とを有するスラブモデルを採用した。膜部は、ダイヤモンド単位胞が厚み方向に 1 0 層積層され、厚み方向の両側が表面からなり、周期が 2×1 である表面単位胞を有する構造を有している。また、膜部の表面に存在するダングリングボンドは、特定金属元素Mにより終端されている。
- [0053] 以上の条件及び構造モデルを用いて第一原理計算を行った。得られた結果の中から K o h n - S h a m 方程式の H a m i l t o n i a n の計算結果を抽出し、その中の有効ポテンシャルを用いて仕事関数を算出した。具体的には、まず、計算領域を厚み方向に仮想的に分割し、各領域における有効ポテンシャルの平均値を算出した。そして、真空領域の中心部における有効ポテンシャルの平均値から、計算により得られたフェルミエネルギーを差し引いた値を仕事関数とした。
- [0054] 以上の計算を、膜部を終端した元素を変更して行った結果を表 1 に示す。なお、本例においては、各元素について、吸着量が 0. 2 5 分子層相当の場合及び 1 分子層相当の場合の 2 種の構造モデルを作成し、計算を行った。また、ダングリングボンドを特定金属元素Mにより終端した場合との比較のため、ダングリングボンドを水素終端した構造モデル、及び、ダングリングボンドが終端されていない清浄表面の構造モデルについても計算を行った。

[0055]

【表 1】

膜部を終端した元素	吸着量	仕事関数(eV)
L i	0. 2 5 分子層相当	2. 7
	1 分子層相当	3. 6
N a	0. 2 5 分子層相当	2. 6
	1 分子層相当	3. 2
K	0. 2 5 分子層相当	2. 7
	1 分子層相当	—
水素終端		3. 8
清浄表面		5. 0

表 1 より知られるように、L i、N a 及び K により膜部を終端した構造モデルの仕事関数は、H（水素）により膜部を終端した構造モデルの仕事関数よりも小さくなった。

[0056] 熱電子発電素子 1 の発電特性は、例えば G. W. サットン『直接エネルギー変換』（好学社、1968 年）に記載されているように、以下の式（1）及び式（2）のように表すことができる。

$$[0057] \quad W_0 = A V_0 T_E^2 e \times p \{ - e (V_0 + \Phi_E) / k T_E \} \cdots (1)$$

$$J_0 = A T_E^2 e \times p \{ - e (V_0 + \Phi_E) / k T_E \} \cdots (2)$$

なお、上記式（1）及び式（2）において使用した記号の意味は以下の通りである。

[0058] W_0 (W / cm^2) : 単位面積当たりの最大出力密度

J_0 (A / cm^2) : 最大出力密度が得られるときの熱電子電流の電流密度

V_0 (V) : 最大出力密度が得られるときの電圧

T_E (K) : エミッタの温度

Φ_E (eV) : エミッタの仕事関数

A ($A / cm^2 K^2$) : リチャードソン定数

e (C) : 電気素量

k (J / K) : ボルツマン定数

上記式（1）及び式（2）より知られるように、エミッタの仕事関数 Φ_E の値を小さくすることにより、最大出力密度 W_0 及びそのときの熱電子電流の電

流密度 J_e を大きくすることができる。それ故、特定金属元素 M により第 2 層 23 の表面が終端されたエミッタ 2 は、従来に比べて熱電子電流をより増大させ易くなり、発電効率をより向上させることができる。

(実施例 3)

本例は、第 2 層 23 の表面を MO 基により終端した熱電子発電素子 1 の例である。本例においては、実施例 1 と同様の条件によりエミッタ基板 21 上に第 1 層 22 及び第 2 層 23 を形成する。次いで、表面酸化処理を施すことにより、第 2 層 23 の最表面に酸素を含む官能基 F (図 6 参照) を形成し、第 2 層 23 を構成する n 型ダイヤモンド半導体を酸素終端する。表面酸化処理としては、例えば、第 2 層 23 の表面を酸素雰囲気中に曝露しつつ紫外光を照射する UV オゾン処理等の方法を採用することができる。

[0059] 第 2 層 23 の最表面に表面酸化処理を施した後、第 2 層 23 の最表面に Li を吸着させる。これにより、第 2 層 23 の最表面に Li 及び O を含む終端層 24b を形成することができる。本例の終端層 24b に含まれる Li は、図 6 に一例を示すように、上述した官能基 F と反応し、 LiO 基を形成していると考えられる。即ち、第 2 層 23 を構成する n 型ダイヤモンド半導体は、終端層 24b に存在する Li と O とからなる LiO 基により終端されていると推定できる。

[0060] その他は実施例 1 と同様である。なお、本例において用いた符号のうち、実施例 1 において用いた符号と同一のものは、特に説明のない限り実施例 1 と同様の構成要素等を表す。

[0061] 本例においては、 LiO 基により第 2 層 23 の表面を終端したときのエミッタ 2 の仕事関数を第一原理計算により評価した。具体的には、実施例 2 の構造モデルにおけるダングリングボンドを LiO 基により終端した以外は、実施例 2 と同様の方法により仕事関数を算出した。その結果、 LiO 基により終端した構造モデルの仕事関数は 1.78 eV であった。

[0062] この結果から、第 2 層 23 の表面を LiO 基により終端した熱電子発電素子 1 は、エミッタ 2 の仕事関数をより低減することができ、優れた熱電子放

出特性を有することが理解できる。

(参考例)

本例は、第2層23の膜厚を種々の厚みに変更した参考例である。本例の第1層22を構成するn型ダイヤモンド半導体及び第2層23を構成するn型ダイヤモンド半導体は、実施例1と同様の条件を用いたマイクロ波プラズマCVD法により成膜した。第1層22の膜厚は $2.5\mu\text{m}$ とし、Pのドーパント濃度は $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ とした。また、第2層23におけるNのドーパント濃度は $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ とした。

[0063] また、エミッタ基板21上に第1層22及び第2層23を成膜した後、第2層23の最表面に水素プラズマ処理を施し、第2層23の最表面を水素化させる処理を行った。更に、水素プラズマ処理に続けて、エミッタ2を水素雰囲気中に置くことにより第2層23の最表面を水素終端させる処理を行った。

[0064] 本例においては、表2に示すように、第2層23の膜厚が異なる4種の試料（試料E1～E2及び試料C1～C2）を作製した。更に、本例においては、試料E1～E2及び試料C1～C2との比較のために、エミッタ基板21と第2層23とを積層させた試料C3及びエミッタ基板21と第1層22とを積層させた試料C4を作製した。試料C3における第2層23の膜厚は $2.0\mu\text{m}$ であり、Nのドーパント濃度は $3 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ である。また、試料C4における第1層22の膜厚は $2.5\mu\text{m}$ であり、Pのドーパント濃度は $1 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ である。

[0065] また、本例の試料E1は、その厚み方向における単位面積当たりの内部抵抗が約 $0.7\Omega\text{cm}^2$ となった。なお、内部抵抗の測定は、2端子法を用いて行った。内部抵抗の測定に当たっては、試料E1における第2層23の最表面に金属電極を蒸着して形成し、この金属電極とエミッタ基板21とを2端子法の測定に用いる端子として用いた。

[0066] 以上により得られた6種の試料について、以下の方法により熱電子放出性能の評価を行った。

[0067] まず、真空容器内に配置されたカソード電極に試料を取り付け、カソード電極とエミッタ基板 2 1 とを電氣的に接触させた。次いで、真空容器内の圧力が $1 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 以下となるまで真空容器内の排気を行った。真空装置内の排気が完了した後、試料を 600°C まで加熱し、カソード電極と、間隙を介してカソード電極に対面して配置されたアノード電極との間に電圧を印加し、両電極の間に電界強度が $0.025 \text{ V}/\mu\text{m}$ となる電界を形成させた。そして、試料から発生した熱電子電流を測定した。

[0068] なお、上述した方法により得られる熱電子電流の大きさは、各々の試料をエミッタ 2 として熱電子発電素子 1 を構成したときの熱電子電流の大きさに概ね比例すると考えられる。

[0069] 表 2 及び図 7 に、各試料から発生した熱電子電流の大きさをエミッタ 2 の表面における単位面積当たりの電流密度に換算した結果を示す。なお、図 7 の縦軸は熱電子電流の電流密度であり、横軸は第 2 層 2 3 の膜厚である。

[0070] 【表 2】

	第 1 層 2 2 の 膜厚 (μm)	第 2 層 2 3 の膜 厚 (nm)	熱電子電流の 電流密度 (mA/cm^2)
試料 E 1	2.5	20	18
試料 E 2	2.5	40	18
試料 C 1	2.5	60	8
試料 C 2	2.5	1000	6
試料 C 3	—	2000	6
試料 C 4	2.5	—	1

表 2 及び図 7 より知られるように、第 2 層 2 3 の膜厚が 40 nm 以下となる試料 E 1 及び試料 E 2 は、膜厚が 40 nm を超える試料 C 1 及び試料 C 2 や、第 2 層 2 3 のみを有する試料 C 3、第 1 層 2 2 のみを有する試料 C 4 に比べて、熱電子電流の電流密度が格段に大きくなった。

[0071] また、表 2 より知られるように、第 1 層 2 2 上に膜厚 60 nm の第 2 層 2 3 を積層した試料 C 1 は、第 2 層 2 3 のみを有する試料 C 3 と同程度の電流

密度を示した。このことから、第2層23の膜厚が60nm以上の場合には、第2層23の内部抵抗が熱電子放出性能に影響し、第1層22と第2層23とを積層させた効果が得られなくなっていると推測できる。従って、エミッタ基板21上に第1層22と第2層23とを積層させ、熱電子電流を増大させる作用効果を得るためには、第2層23の膜厚を40nm以下とすることが必要であることが理解できる。

[0072] なお、本例においては、特定金属元素Mを含む終端層24、24bの形成に替えて、第2層23の表面を水素終端しているが、第2層23の膜厚が熱電子電流の大きさに及ぼす影響は、特定金属元素Mを含む終端層24、24bを形成した場合と本質的に同じである。

[0073] 上述した実施例1～3及び参考例には、エミッタ基板21の上に第1層22を直接積層させた例を示したが、エミッタ基板21と第1層22との間に界面中間層を具備させる構成をとることもできる。例えば、炭化チタンよりなる界面中間層を形成させる場合には、以下の方法をとることができる。

[0074] まず、エミッタ基板21の上に、蒸着によりチタン薄膜を作製する。次いで、第1層22及び第2層23をマイクロ波プラズマCVD法等により作製する。これにより、チタン薄膜と第1層22に含まれる炭素とが反応し、炭化チタンよりなる界面中間層が形成される。

[0075] 炭化チタンよりなる界面中間層を形成する場合には、界面中間層を形成しない場合に比べて、厚み方向におけるエミッタ2の内部抵抗をより低減することができる。そのため、熱電子電流をより増大させることができ、発電効率をより向上させることができる。

[0076] 本開示は、実施例に準拠して記述されたが、本開示は当該実施例や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それらに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

- [請求項1] 熱電子を発生させるエミッタ（2）と、
上記熱電子を収集するコレクタ（3）と、を備える熱電子発電素子（1）であって、
前記エミッタは、電気伝導性を有するエミッタ基板（21）と、リンをドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体から構成され、上記エミッタ基板上に積層された第1層（22）と、窒素をドナーとして含有するn型ダイヤモンド半導体から構成され、40nm以下の膜厚を有し、上記第1層上に積層された第2層（23）と、アルカリ金属元素及びMgからなる群より選ばれる1種または2種以上のMで定義された特定金属元素が含まれており、上記第2層の最表面に形成された終端層（24、24b）と、を有し、
前記コレクタは、電気伝導性を有するコレクタ基板（31）を少なくとも有し、上記エミッタに対面して間隙を介して配置されている熱電子発電素子。
- [請求項2] 上記第2層を構成するn型ダイヤモンド半導体は、上記終端層に存在する上記特定金属元素により終端されている請求項1に記載の熱電子発電素子。
- [請求項3] 上記終端層は、更に酸素を含んでいる請求項1に記載の熱電子発電素子。
- [請求項4] 上記終端層に存在する上記特定金属元素と上記酸素とがMO基を構成しており、上記第2層を構成するn型ダイヤモンド半導体は上記MO基により終端されている請求項3に記載の熱電子発電素子。
- [請求項5] 上記アルカリ金属元素は、Li、Na、KまたはCsのいずれかである請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電子発電素子。
- [請求項6] 上記終端層に含まれる上記特定金属元素の量は、0.2分子層以上10分子層以下に相当する量である請求項1～5のいずれか1項に記載の熱電子発電素子。

- [請求項7] 上記エミッタ及び上記コレクタは、厚み方向における内部抵抗が $1 \Omega \text{ cm}^2$ 以下である請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の熱電子発電素子。
- [請求項8] 上記エミッタ基板は、Si、Ti、Mo、Ir、Ta、W、Ru、Cr または Pt のいずれかより構成されている請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の熱電子発電素子。
- [請求項9] 上記エミッタ基板と上記第 1 層との間に界面中間層を有しており、該界面中間層は、その厚み方向の抵抗と、上記エミッタ基板との間の界面抵抗と、上記第 1 層との間の界面抵抗との和が、上記エミッタ基板と上記第 1 層との間の界面抵抗よりも小さくなるよう構成されている請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の熱電子発電素子。
- [請求項10] 上記界面中間層は、金属炭化物より構成されている請求項 9 に記載の熱電子発電素子。
- [請求項11] 電気伝導性を有するエミッタ基板 (21) 上にリンをドナーとして含有する n 型ダイヤモンド半導体から構成された第 1 層 (22) を形成し、
該第 1 層上に窒素をドナーとして含有する n 型ダイヤモンド半導体から構成された第 2 層 (23) を形成し、
該第 2 層の最表面にアルカリ金属元素及び Mg からなる群より選ばれる 1 種または 2 種以上の M で定義された特定金属元素を吸着させることにより終端層 (24、24b) を形成して、上記エミッタ基板、上記第 1 層、上記第 2 層及び上記終端層を備えたエミッタ (2) を作製し、
電気伝導性を有するコレクタ基板 (31) を少なくとも有するコレクタ (3) を上記エミッタとは別に準備し、
上記エミッタと上記コレクタとを間隔をあけて互いに対面させること、を備える熱電子発電素子 (1) の製造方法。
- [請求項12] 上記第 2 層を形成した後、上記特定金属元素を上記第 2 層上に吸着

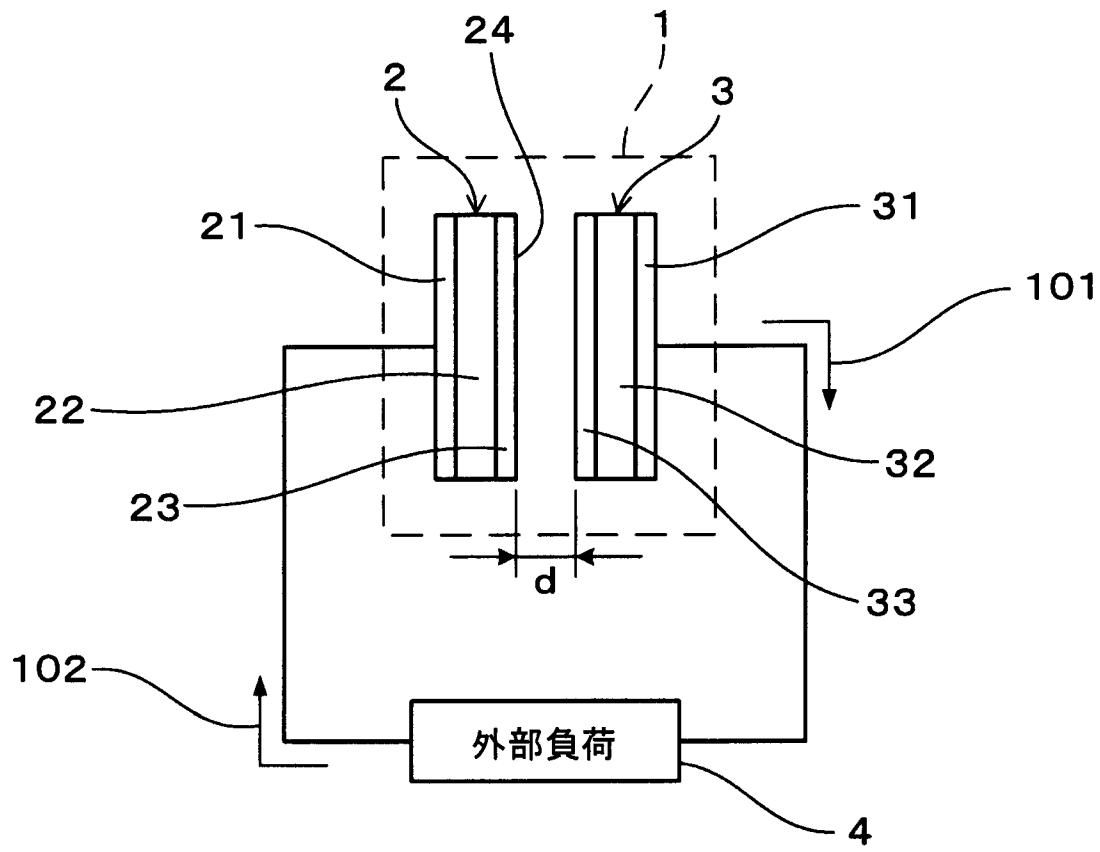
させることにより上記終端層（24）を形成すること、をさらに備える請求項11に記載の熱電子発電素子の製造方法。

[請求項13] 上記第2層を形成した後、表面酸化処理を施して上記第2層の上記最表面を酸素終端し、上記第2層の上記最表面に上記特定金属元素を吸着させることにより該特定金属元素及び酸素を含む上記終端層を形成すること、をさらに備える請求項11に記載の熱電子発電素子の製造方法。

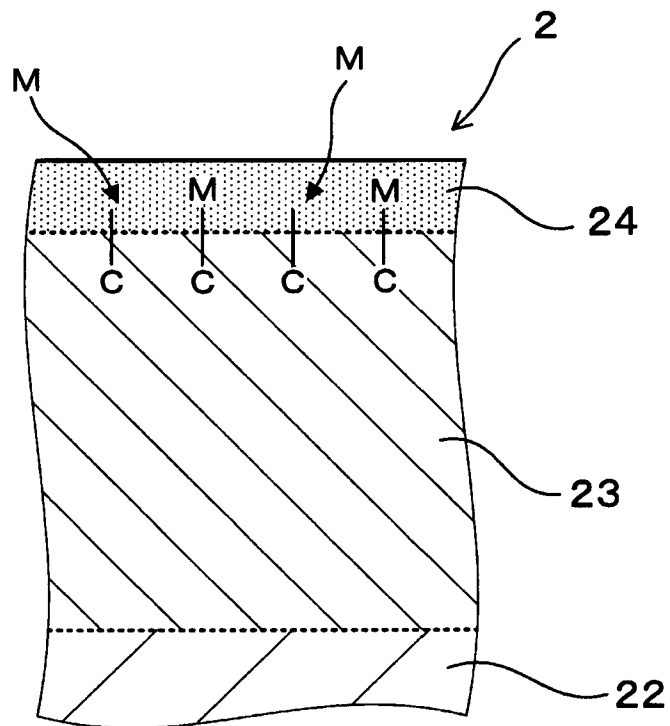
[請求項14] 上記アルカリ金属元素は、Li、Na、KまたはCsのいずれかである請求項11～13のいずれか1項に記載の熱電子発電素子の製造方法。

[請求項15] 上記第2層の上記最表面への上記特定金属元素の吸着量は、0.2分子層以上10分子層以下に相当する量である請求項11～14のいずれか1項に記載の熱電子発電素子の製造方法。

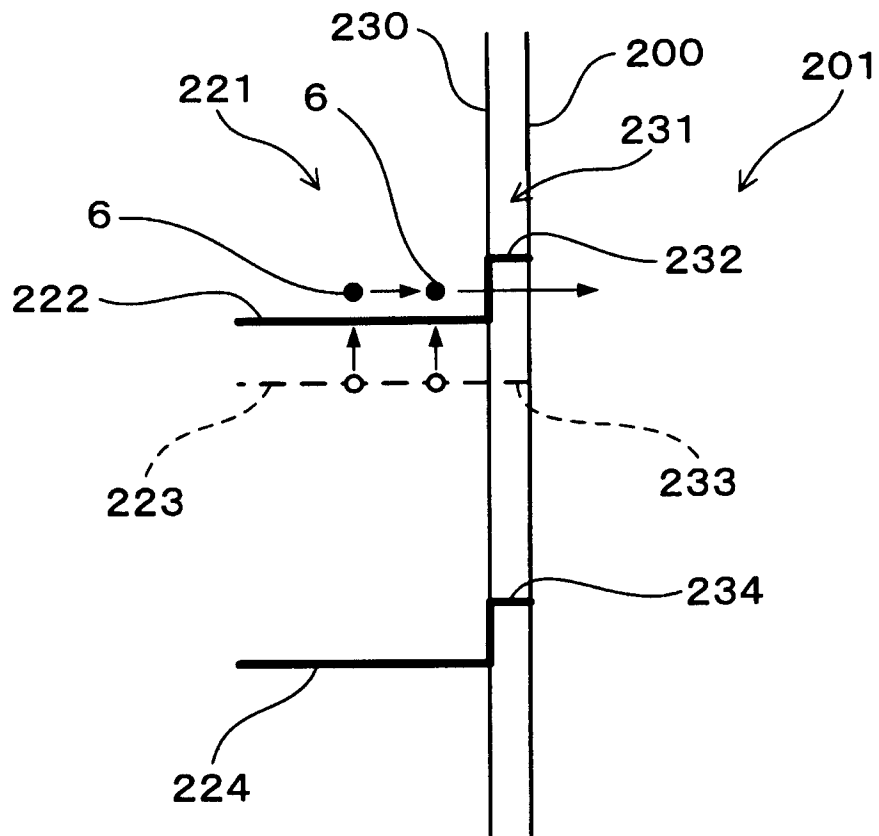
[図1]



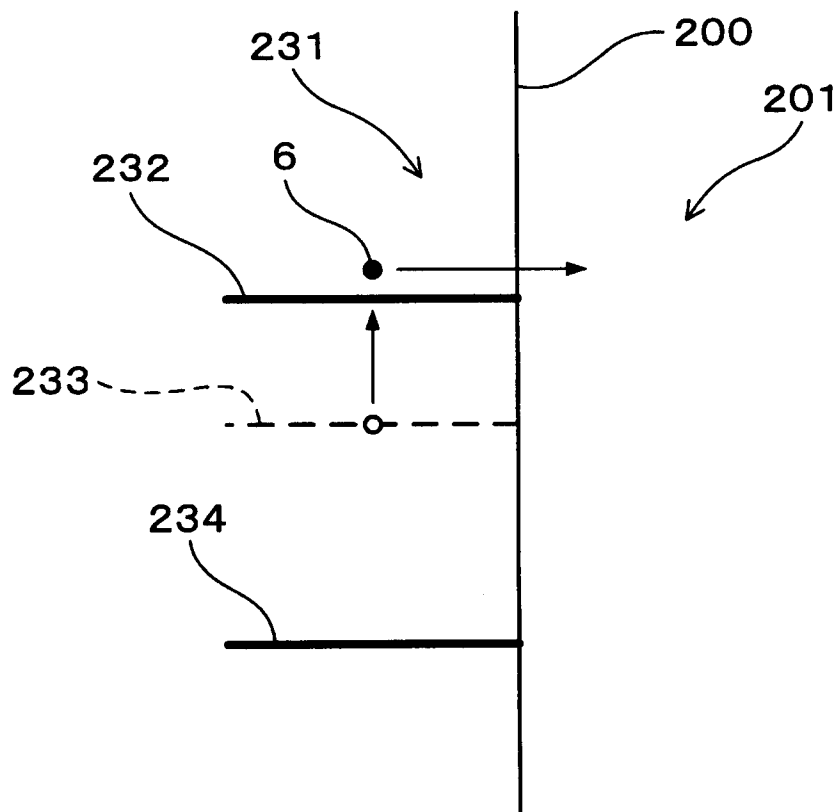
[図2]



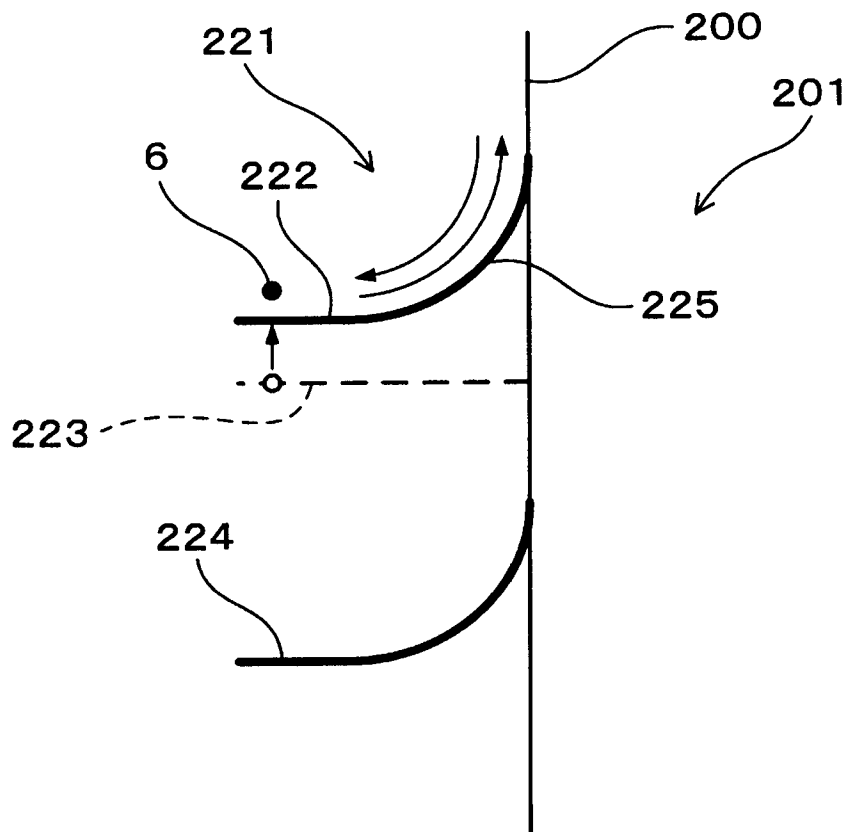
[図3]



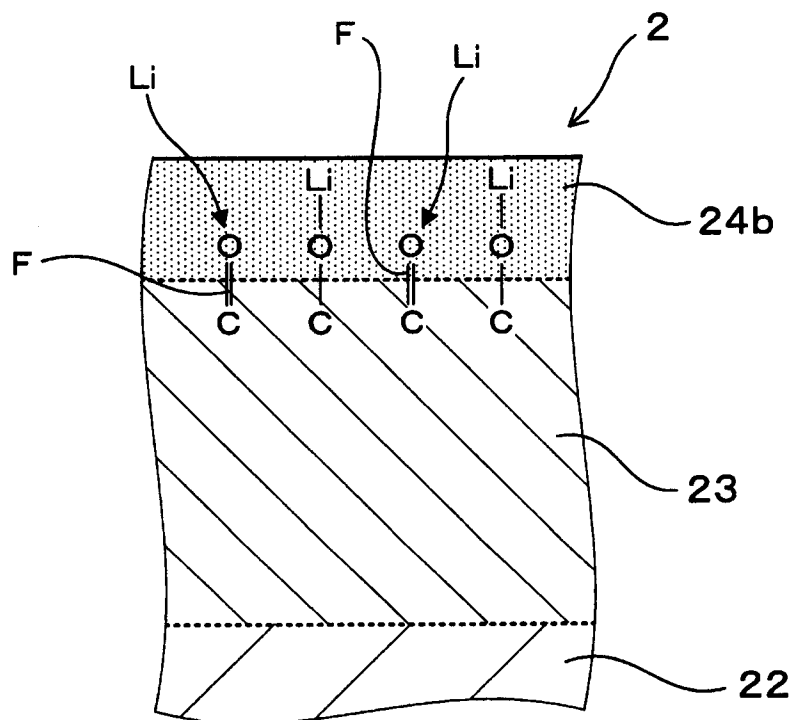
[図4]



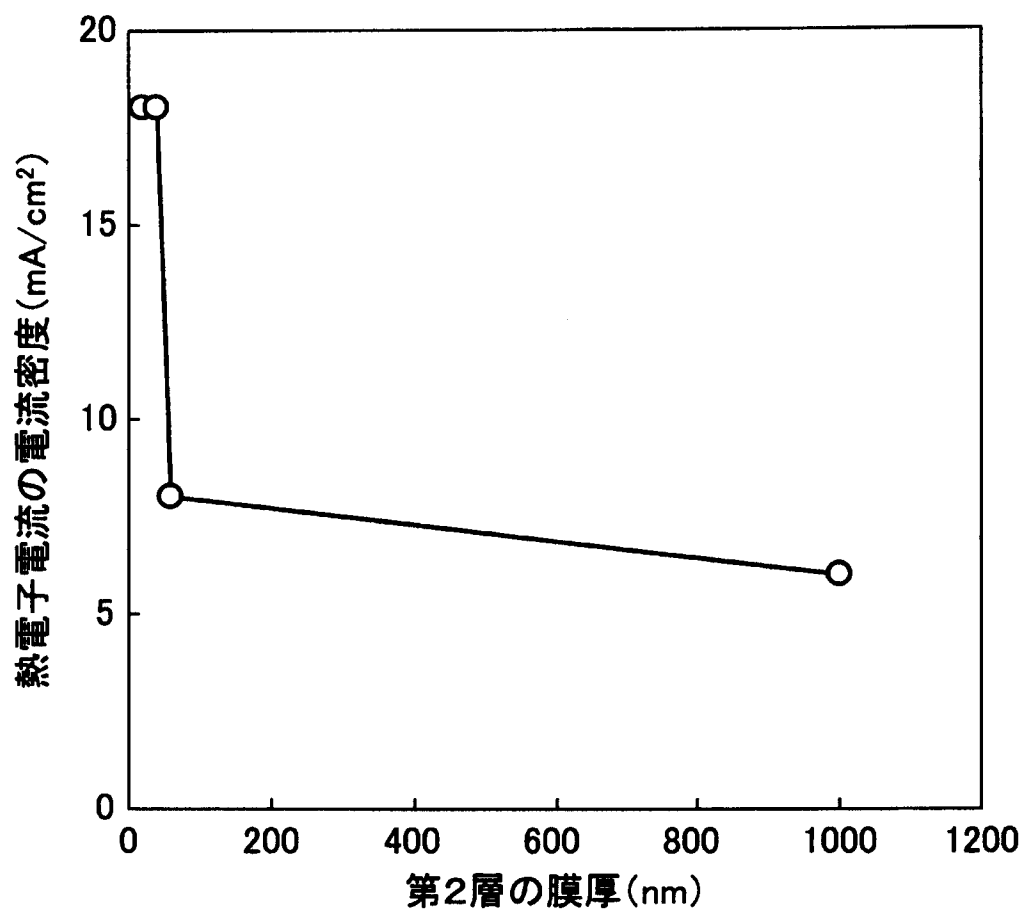
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001241

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L37/00(2006.01)i, H01J45/00(2006.01)i, H02N3/00(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)

H01L37/00, H01J1/02, H01J45/00, H02N3/00

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
Y	JP 2014-116509 A (Denso Corp.), 26 June 2014 (26.06.2014), paragraphs [0017] to [0082]; fig. 1 to 3 & US 2014/0158179 A1 paragraphs [0028] to [0124]	1-15
Y	US 2011/0221328 A1 (Robert J. NEHMANICH), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraphs [0029] to [0060]; fig. 1A to 6 (Family: none)	1-15
Y	WO 2009/119179 A1 (Toshiba Corp.), 01 October 2009 (01.10.2009), paragraphs [0010] to [0023]; fig. 1 to 6 & JP 2009-238690 A & US 2011/0050080 A1 paragraphs [0021] to [0034]	1-15



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

23 May 2016 (23.05.16)

Date of mailing of the international search report

31 May 2016 (31.05.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/001241

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-228935 A (Nagoya Institute of Technology), 25 August 2005 (25.08.2005), paragraphs [0002] to [0019] (Family: none)	1-15
Y	JP 10-223131 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 21 August 1998 (21.08.1998), paragraphs [0029] to [0031]; fig. 4 (Family: none)	1-15
Y	JP 11-120899 A (Hamamatsu Photonics Kabushiki Kaisha), 30 April 1999 (30.04.1999), paragraphs [0008] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1-15
Y	JP 10-208620 A (Hitachi, Ltd.), 07 August 1998 (07.08.1998), paragraphs [0011] to [0017]; fig. 2 (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L37/00(2006.01)i, H01J45/00(2006.01)i, H02N3/00(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. H01L37/00, H01J1/02, H01J45/00, H02N3/00

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2014-116509 A（株式会社デンソー）2014.06.26, 段落[0017]－[0082]及び図1－3 & US 2014/0158179 A1, 段落[0028]－[0124]	1－15
Y	US 2011/0221328 A1（Robert J. NEHMANICH）2011.09.15, 段落[0029]－[0060]及びFIGS. 1A－6 （ファミリーなし）	1－15

☒ 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

23.05.2016

国際調査報告の発送日

31.05.2016

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）

安田 雅彦

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

5 F

9447

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	WO 2009/119179 A1 (株式会社東芝) 2009. 10. 01, 段落[0010]－[0023]及び図 1－6 & JP 2009-238690 A & US 2011/0050080 A1, 段落[0021]－[0034]	1－15
Y	JP 2005-228935 A (国立大学法人名古屋工業大学) 2005. 08. 25, 段落[0002]－[0019] (ファミリーなし)	1－15
Y	JP 10-223131 A (浜松ホトニクス株式会社) 1998. 08. 21, 段落[0029]－[0031]及び図 4 (ファミリーなし)	1－15
Y	JP 11-120899 A (浜松ホトニクス株式会社) 1999. 04. 30, 段落[0008]－[0019]及び図 1 (ファミリーなし)	1－15
Y	JP 10-208620 A (株式会社日立製作所) 1998. 08. 07, 段落[0011]－[0017]及び図 2 (ファミリーなし)	1－15