

(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
2010 年 7 月 15 日(15.07.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/079841 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) *C04B 35/453* (2006.01)
C01G 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050299
- (22) 国際出願日: 2010 年 1 月 6 日(06.01.2010)
- (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 2009-000778 2009 年 1 月 6 日(06.01.2009) JP
特願 2009-005871 2009 年 1 月 14 日(14.01.2009) JP
特願 2009-276816 2009 年 12 月 4 日(04.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TOTO 株式会社 (TOTO LTD.) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 徳留弘優 (TOKUDOME, Hiromasa) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 TOTO 株式会社内 Fukuoka (JP). 竹内直哉 (TAKEUCHI, Naoya) [JP/JP]; 〒8028601 福岡県北九州市小倉北区中島 2 丁目 1 番 1 号 TOTO 株式会社内 Fukuoka (JP).
- (74) 代理人: 紺野昭男 (KONNO, Akio); 〒1000006 東京都千代田区有楽町 1 丁目 1 〇 番 1 号 有楽町ビル 1 1 階千代田合同特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換材料および熱電変換素子

(57) Abstract: A thermoelectric conversion material having high thermoelectric conversion characteristics. The thermoelectric conversion material comprises zinc oxide and is represented by formula (I): $Zn_{(1-x-y)}Al_xY_yO$ (I) (wherein Zn is zinc, Al is aluminum, Y is yttrium, and $x>0$, $y>0$, and $x+y<0.1$). The thermoelectric conversion material is characterized by having a structure in which the aluminum and the yttrium are at least partly present within the crystal lattices of the zinc oxide and/or between the crystal lattices.

(57) 要約: 高い熱電変換特性を発揮する熱電変換材料が開示されている。当該熱電変換材料は、亜鉛酸化物からなる熱電変換材料であって、下記式 (I) で表される熱電変換材料であって: $Zn_{(1-x-y)}Al_xY_yO$ (I) (式中、Zn は亜鉛であり、Al はアルミニウムであり、Y はイットリウムであり、 $x>0$ であり、 $y>0$ であり、 $x+y<0.1$ である) アルミニウムおよびイットリウムの少なくとも一部が、酸化亜鉛の結晶格子中および/または結晶格子間に存在する構造を有することを特徴とするものである。



WO 2010/079841 A1

明 細 書

発明の名称： 熱電変換材料および熱電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換素子に用いられる金属酸化物系の熱電変換材料に関する。

背景技術

[0002] 近年、従来の金属化合物系の熱電変換素子で問題となっていた高温耐久性・有毒性を解決する技術として、金属酸化物を用いた熱電変換素子が提案され、その研究が急速に進展している。通常、熱電変換素子の特性は、単位温度差あたりの熱起電力であるゼーベック係数 α ($\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$)、導電率 σ ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)、および熱伝導率 κ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) を用いたいくつかの特性因子によって表される。その一つとして、 $\alpha^2 \sigma$ で表される熱電出力因子があり、さらに、熱電出力因子を熱伝導率で除した性能指数 Z ($= \alpha^2 \sigma / \kappa$)、そして、性能指数 Z に絶対温度 T を乗じた無次元性能指数 ZT が性能指標として用いられる。一般的に、これらの値が大きいほど熱電特性が優れていることになる。

[0003] ここで、熱電変換素子は通常２種類の金属または半導体を組み合わせることにより作製されるが、高効率に発電するために、キャリアが正孔である p 型半導体と、電子がキャリアとなる n 型半導体の組合せることが求められる。しかし、現状の酸化物半導体においては、 p 型で金属化合物に匹敵する約 0.7 (NaCo_2O_4 多結晶体) という高い ZT が報告されているのに比べ、 n 型では約 0.3 程度の ZT までしか得られておらず、金属酸化物を用いた熱電変換デバイスの普及の障害になっている。現在は特に n 型酸化物半導体の熱電特性のブレークスルーが求める声が非常に強くなっている。

[0004] 従来、高い熱電物性を発揮する n 型酸化物半導体として、アルミニウム (Al) をドーブした酸化亜鉛 (Al-ZnO) が知られている (特許文献 1)。しかしながら、 Al-ZnO では、デバイ温度が高く、音響フォノンの

速度が速いことに起因して、熱伝導率が非常に高いことが、更なるZTの向上を妨げる要因となっている。これまでにAl-ZnOをベースとした材料の熱伝導率を低下させるため、AlとともにMgやNiをZnOに固溶させる等の検討がなされている（非特許文献1）。さらに、Al-ZnOをベースとして、Laをドーピングした系（特許文献2）、Ceをドーピングした系（特許文献3）についても報告がある。また、これら先行技術にあつて、酸化亜鉛の粒径は200nm以下が好ましいとされている（例えば、特許文献2の段落0006および0013）。

[0005] また、イットリウム（Y）をドーピングしたZnO焼結体も検討されている（特許文献4）。また同様にプラセオジウム（Pr）をドーピングした酸化亜鉛焼結体も検討されている（非特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開昭62-132380号公報
特許文献2：特開2001-284661号公報
特許文献3：特開2006-347861号公報
特許文献4：特開昭62-179781号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：J. Mater. Chem., 1998, 8(2), 409-412
非特許文献2：J. Mater. Sci., (2008) 43:368-377

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] しかしながら、上記従来の提案にもかかわらず、十分な熱電特性を有するn型酸化物半導体（n型熱電変換材料）への希求が依然として存在している。本発明は、従来の酸化亜鉛を主成分とするn型酸化物半導体と比較して、より高い熱電変換特性を発揮するn型酸化物半導体（n型熱電変換材料）を提供しようとするものである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、今般、酸化亜鉛を主成分とし、イットリウム（Y）とアルミニウム（Al）とを含む酸化亜鉛焼結体が、熱伝導率においてAl-ZnOに比べて低い特性でありながら、導電率とゼーベック係数が非常に高く、また高い熱電特性を有する優れた熱電変換材料であることを見出した。

また本発明者らは、アルミニウム（Al）をドーブした酸化亜鉛（Al-ZnO）に、さらにLa、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、およびYからなる群から選択される希土類金属をドーブした熱電変換材料について、より性能の高い材料が得られる製造方法を見出した。

本発明はこれら知見に基づくものである。

[0010] すなわち、本発明の一つの態様によれば熱電変換材料が提供され、その熱電変換材料は、下記式（I）の組成式で表される熱電変換材料であって：



（式中、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Yはイットリウムであり、 $x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $x + y < 0.1$ である）

アルミニウムおよびイットリウムの少なくとも一部が、酸化亜鉛の結晶格子中および／または結晶格子間に存在する構造を有することを特徴とするものである。

また、本発明による熱電変換材料の製造方法が提供され、その方法は、

酸化亜鉛（ZnO）粉末、希土類元素粉末、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粉末をミリングにより混合し、成型した後、所定温度で成型体を焼結処理する工程を少なくとも含んでなり、

前記希土類元素が、イットリウム（Y）、およびイットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロビウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、およびホルミウム（Ho）からな

る群から選択されるものであり、かつ

前記酸化亜鉛粉末として、その一次粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下のものを用いることを特徴とする方法である。

また、本発明によれば、別の熱電変換材料の製造方法が提供され、その方法は、

亜鉛イオン、希土類元素イオン、およびアルミニウムイオンを含んでなる水溶液を用意し、この水溶液から酸化物前駆体を生成し、この前駆体を焼成することで酸化物を得ることを少なくとも含んでなり、

前記希土類元素がイットリウム（Y）、およびイットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロビウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、およびホルミウム（Ho）からなる群から選択されるものであることを特徴とする方法である。

発明の効果

- [0011] 本発明による熱電変換材料は、高い導電率及びゼーベック係数を示し、更に低い熱伝導率を兼ね備えていることから、高い熱電変換特性が発現できる。したがって、高効率な熱電変換素子への適用が可能となる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明による熱電変換材料の導電率の温度依存性を示す図である。
[図2]本発明による熱電変換材料のゼーベック係数の温度依存性を示す図である。
[図3]本発明による熱電変換材料の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す図である。
[図4]本発明による熱電変換材料の導電率の温度依存性を示す図である。
[図5]本発明による熱電変換材料のゼーベック係数の温度依存性を示す図である。
[図6]本発明による熱電変換材料の無次元性能指数 ZT の温度依存性を示す図

である。

[図7]酸化亜鉛焼結体にドーピングする希土類金属イオンのイオン半径に対する、出力因子を示す図である。

[図8]本発明による熱電変換材料の透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法元素分析の結果を示す写真である。

[図9]本発明による熱電変換材料の透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法元素分析の結果を示す写真である。

[図10]本発明による熱電変換材料の走査型オージェ顕微鏡の結果を示す写真である。

[図11]本発明による熱電変換材料の飛行時間型二次イオン質量分析の結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 熱電変換材料

本発明による熱電変換材料は、式 (I) : $Zn_{(1-x-y)}Al_xY_yO$ で表される亜鉛酸化物を主成分とする熱電変換材料であって、アルミニウムおよびイットリウムの少なくとも一部が、酸化亜鉛の結晶格子中および／または結晶格子間に存在する構造を有するものである。

ここで、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Yはイットリウムである。

また、ZnとAlとYとの合計モル量に対するAlのモル量の比率（すなわち式 (I) の x ）は0より大きく、ZnとAlとYとの合計モル量に対するYのモル量の比率（すなわち式 (I) の y ）は0より大きく、ZnとAlとYとの合計モル量に対するAlとYとの合計モル量の比率（すなわち式 (I) の $x+y$ ）は0.10より小さい。

[0014] 本発明による熱電変換材料は、高い導電率とゼーベック係数とを有し、かつ低い熱伝導率を有するため、高い熱電特性を有する高性能なn型酸化物半導体の熱電変換材料となる。

[0015] 本発明による熱電変換材料がこのような高い熱電特性を有する理由は定か

ではないが、次のように予想される。但し、以下の理論はあくまで予想であって、本発明はこの理論に限定されるものではない。

[0016] 本発明による熱電変換材料においては、アルミニウム (Al) がドーパされた酸化亜鉛に、さらにイットリウム (Y) がドーパされている。アルミニウムは、酸化亜鉛の結晶格子中、結晶格子間、あるいは粒界等、いずれの結晶サイトに存在していてもよいが、アルミニウムが酸化亜鉛の亜鉛サイトへの置換固溶によりドーパされることで自由電子が生成し、これが高い電子伝導を担うキャリアとなり高い導電率を与えていると考えられる。またイットリウムは、酸化亜鉛の結晶格子中、結晶格子間、あるいは粒界等、いずれの結晶サイトに存在していてもよいが、イットリウムは亜鉛より大きなイオン半径を有することから、イットリウムは酸化亜鉛の亜鉛サイトへ置換固溶しにくいと考えられ、キャリアの散乱やバリア層形成による高抵抗化を起こしにくい結晶格子間の位置にイットリウムイオンが多く存在していると考えられる。つまり、本発明による熱電変換材料においては、アルミニウムのドーパによって高い導電性を発現するキャリアを生成させると共に、ドーパされたイットリウムはアルミニウムのドーパにより生成したキャリアを散乱させることなく、フォノンのみを散乱させる反応中心として機能し、これによって高い熱電特性が発現していると考えられる。

[0017] 従来の La や Ce 等の他の希土類金属をドーパした場合と比較して、イットリウムをドーパすることでより高い熱電特性が得られる理由は定かではないが、次のように予想される。但し、以下の理論はあくまで予想であって、本発明はこの理論に限定されるものではない。希土類金属は、3価、6配位を仮定した場合のイオン半径が $74.5 \text{ pm} \sim 104.5 \text{ pm}$ 程度のものがある。ここで述べるイオン半径は、シャノンにより報告されているものを用いる (R. D. Shannon, Acta Crystallography A, 32巻, 751ページ, 1976年)。ドーパする希土類金属のイオン半径が Zn^{2+} のイオン半径 (4配位では 60 pm 、6配位では 75 pm) に近いと、酸化亜鉛の結晶格子中への置換固溶が起こりやすく、Alド

ープにより生成するキャリアがこの希土類金属に散乱されて導電性が低くなる可能性がある。一方、ドーピングする希土類金属のイオン半径が大きすぎると、結晶格子中、あるいは結晶格子間への希土類金属の固溶が困難となり、希土類金属が粒界に偏析しやすくなる。偏析した希土類金属はキャリアが粒界を通過する際に高抵抗バリア層となる可能性があるため、やはり導電性が低くなる可能性がある。すなわち、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛にさらにドーピングする希土類金属としては、そのイオン半径が亜鉛のイオン半径に比べて適度に大きく、さらに結晶格子間への固溶が容易な程度に小さいことが好ましい。イオン半径が90 pmであるイットリウムを用いることで、上述のキャリアの散乱やバリア層形成による高抵抗化を起こさない結晶中の位置にイットリウムイオンの多くが存在し、より高い熱電特性をもつn型酸化物半導体の熱電変換材料を実現できるものとする。

[0018] 本発明の好ましい態様によれば、ZnとAlとYとの合計モル量に対するAlとYとの合計モル量の比率（すなわち式（I）の $x+y$ ）は0.07以下であり、より好ましくは0.06以下である。本発明の好ましい態様によれば、ZnとAlとYとの合計モル量に対するYのモル量の比率（すなわち式（I）の y ）はZnとAlとYとの合計モル量に対するAlのモル量の比率（すなわち式（I）の x ）に0.01を加えた値よりも小さく、より好ましくはZnとAlとYとの合計モル量に対するYのモル量の比率（すなわち式（I）の y ）はZnとAlとYとの合計モル量に対するAlのモル量の比率（すなわち式（I）の x ）以下である。

[0019] ここで、ZnとAlとYとの合計モル量に対するYのモル量の比率が小さすぎると、実質的にフォノン散乱中心としての機能が弱くなり熱電物性の向上が小さくなる可能性あり、一方で、Yのモル量の比率が大きすぎると未反応の希土類金属酸化物が残存することで導電性を低下させる等の可能性がある。本発明の好ましい態様においては、ZnとAlとYとの合計モル量に対するYのモル量の比率（すなわち式（I）の y ）を0.001以上0.03以下とすることで、導電率が極めて高く、高い熱電特性が得られる。また、

ZnとAlとYとの合計モル量に対するAlのモル量の比率が小さすぎると、キャリアである電子の数が少なくなって熱電物性の向上が小さくなる可能性があり、一方で、Alのモル量の比率が大きすぎると低導電性のスピネル相 (ZnAl_2O_4 等) の多量に生成して酸化亜鉛粒子の粒界に偏析することで導電性を低下させる等の可能性がある。本発明の好ましい態様においては、ZnとAlとYとの合計モル量に対するAlのモル量の比率 (すなわち式(1)のx) を0.001以上0.05以下とすることで、導電率が極めて高く、高い熱電特性が得られる。

[0020] 熱電変換材料の製造方法

本発明による熱電変換材料は、そのモジュール形態に合わせて、薄膜状、厚膜状やバルク成型体のいずれもの形態を取ることが可能である。

[0021] 薄膜状であれば、物理的製膜法 (スパッタ法、分子線エピタキシー法、真空蒸着法等)、化学的気相成長法 (CVD) 法や化学的製膜法 (スピンコート法、ディップコート法、バーコート法等の湿式製膜法等) を利用して作成することができる。

[0022] また厚膜状であれば、シート成型法、スクリーン印刷法、エアロゾルデポジション法、ドクターブレード法等を利用できる。

[0023] バルク成型体の形状は、熱電変換材料のモジュール化に最も好ましく要求されるものである。バルク成型体を作成するためには、従来のセラミック成型プロセスを利用することができ、例えば、原料として市販の酸化物粉末を用いて作成することができる。本発明の好ましい態様によれば、酸化亜鉛 (ZnO) 粉末、イットリウム酸化物 (Y_2O_3) 粉末、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末を乾式もしくは湿式ミリングにより混合し、成型した後、所定温度で成型体を焼結処理することで、バルク成型体の作成が可能である (以下、本明細書においてこの方法を「固相法」と呼ぶことがある)。また上記粉末を予め所定温度以上で焼成して、酸化亜鉛中に希土類金属やアルミニウムが十分固溶した後に、成型処理し、焼結処理することで、作成することも可能である。

また、亜鉛、イットリウム、およびアルミニウムの硝酸塩、水酸化物塩、または塩化物塩等を水に溶解し、亜鉛イオン、イットリウムイオン、アルミニウムイオンを含んでなる水溶液から酸化物前駆体を生成し、この前駆体を焼成することで酸化物とし、これを焼成、加工処理することを含んでなる、金属酸化物を得ることのできる公知または一般的な手法を用いることも可能である（以下、本明細書においてこの方法を「湿式反応法」と呼ぶことがある）。ここで、酸化物前駆体を得るための手法としては、共沈法、均一沈殿法、クエン酸法、錯体重合法などを挙げることができる。この方法によって得られた熱電変換材料にあつては、アルミニウムおよびイットリウムが、酸化亜鉛の結晶格子中または結晶格子間に存在する構造であるため、より高い熱電特性が実現できているものと考えられる。さらに、 ZnO 一次粒子の粒内に、 ZnAl_2O_4 の組成の微粒子が生成しており、この ZnO とは異なる組成の微粒子が電子の移動を妨げず（つまり高い伝導率）、他方、この微粒子がフォノンを散乱することで熱伝導率を低下させているものと考えられる（後記する例における、透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法元素分析（TEM－EDS）結果参照）。その結果、良好な熱電特性が得られているものと考えられる。

[0024] 成型方法としては、乾式成型法、湿式成型法のいずれも好適に用いることができる。乾式成型法としては、例えば、一軸プレス成型法、ホットプレス法、ホットフォージ法、等が挙げられる。湿式成型法としては、例えば、射出成型法、鋳込成型法、押出し成型法、加圧成型法、遠心成型法、等が挙げられる。また上記成型方法により成型した成型体の充填密度を向上させるために、静水圧プレス（CIP）処理を行っても良い。

[0025] 本発明において、酸化亜鉛焼結体を製造するための焼成温度は、 ZnO が焼結し、さらにドーパントが ZnO 結晶格子中に固溶する温度であれば良く、 $1000 \sim 1500^\circ\text{C}$ が好ましい。また、焼結性を向上させるために、スパークプラズマ焼結（SPS）法等を利用しても良い。更に、本発明の熱電変換材料の導電性を向上させるため、窒素等の不活性ガス中で焼成しても良

い。この方法によれば、酸素欠陥の増加により、導電性が大きく向上することが期待できる。

[0026] 本発明における熱電変換材料の熱電変換特性は、熱電特性測定装置（例えば、オザワ科学製“RZ2001i”）で測定することが可能である。各温度域（例えば、0～1000℃）で、サンプル両端に温度差をつけた際の導電率（ σ ）やゼーベック係数（ α ）の測定が可能となり、これにより熱電出力因子（ $\alpha^2 \sigma$ ）を求めることができる。

[0027] またレーザーフラッシュ熱物性測定装置（例えば、京都電子工業製、“LFA-502”）により、熱伝導率 κ を求めることができる。測定サンプルの表面に、エネルギー密度が均一なレーザービームをパルス状に照射し均一に加熱すると、その熱がサンプルの裏面に拡散する時間と温度変化を検出することにより熱拡散率が分かり、これとサンプル密度から、熱伝導率を求めることができる。以上の測定により、種々の温度域における導電率、ゼーベック係数、熱伝導率から、 $ZT (= \alpha^2 \sigma / \kappa)$ を求めることができる。

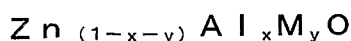
[0028] また、導電率測定装置（例えば、三菱化学製“ロレスタGP”）を用いて、室温の導電率を求めることができる。

[0029] さらに、本発明の別の態様によれば、前述の「固相法」において、酸化亜鉛粉末として、その一次粒径が0.5 μm 以上5 μm 以下のものを用いる。このような粒径の粒子を用いることで、より導電性および熱電物性の高い熱電変換材料を得ることができる。さらにイットリウム酸化物粉末および酸化アルミニウム粉末についても、その一次粒径が100 nm以下のものを用いることが好ましい。これにより、より導電性および熱電物性の高い熱電変換材料を得ることができる。この方法によって得られた熱電変換材料にあつては、アルミニウムおよびイットリウムが、酸化亜鉛の結晶格子中または結晶格子間に存在する構造であるため、より高い熱電特性が実現できているものと考えられる。さらに、ZnO一次粒子の粒内に、 YAlO_3 の組成の微粒子が生成しており、このZnOとは異なる組成の微粒子が電子の移動を妨げず（つまり高い伝導率）、他方、この微粒子がフォノンを散乱することで熱伝

導率を低下させているものと考えられる（後記する例における、透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法元素分析（TEM－EDS）結果参照）。その結果、良好な熱電特性が得られているものと考えられる。

[0030] さらに、本発明の別の態様によれば、この「固相法」において、酸化亜鉛粉末として、その一次粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下のものを用いるとの方法は、イットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロビウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、およびホルミウム（Ho）からなる群から選択されるものをドーブした、アルミニウムがドーブされた酸化亜鉛からなる熱電変換材料の製造においても好ましい方法となる。すなわち、本発明の別の態様によれば、熱電変換材料の製造方法であって、酸化亜鉛（ZnO）粉末、希土類元素酸化物粉末、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）粉末をミリング（好ましくは乾式または湿式）により混合し、成型した後、所定温度で成型体を焼結処理する工程を少なくとも含んでなり、前記希土類元素が、イットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロビウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、およびホルミウム（Ho）からなる群から選択されるものであり、かつ前記酸化亜鉛粉末として、その一次粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下のものを用いることを特徴とする製造方法が提供される。さらにこの製造方法によって製造される、希土類元素（イットリウムよりイオン半径の小さいものを除く）をドーブした、アルミニウムがドーブされた酸化亜鉛からなる熱電変換材料の組成式は、好ましくは以下のとおりである

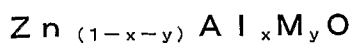
:



（式中、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Mは希土類元素（

イットリウムよりイオン半径の小さいものを除く)であり、 $x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $x + y < 0.1$ である)。この方法により、より導電性および熱電物性の高い熱電変換材料を得ることができる。さらにこの態様においても、希土類元素酸化物粉末および酸化アルミニウム粉末についても、その一次粒径が100nm以下のものを用いることが好ましい。これにより、より導電性および熱電物性の高い熱電変換材料を得ることができる。

[0031] さらに、本発明の別の態様によれば、前述の「湿式反応法」を、イットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、およびホルミウム(Ho)からなる群から選択されるものをドーピングした、アルミニウムがドーピングされた酸化亜鉛からなる熱電変換材料の製造においても好ましい方法となる。すなわち、本発明の別の態様によれば、熱電変換材料の製造方法であって、亜鉛イオン、希土類元素イオン、およびアルミニウムイオンを含んでなる水溶液を用意し、この水溶液から酸化物前駆体を生成し、この前駆体を焼成することで酸化物を得ることを少なくとも含んでなり、前記希土類元素がイットリウム(Y)、およびイットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン(La)、セリウム(Ce)、プラセオジウム(Pr)、ネオジウム(Nd)、プロメチウム(Pm)、サマリウム(Sm)、ユウロビウム(Eu)、ガドリニウム(Gd)、テルビウム(Tb)、ジスプロシウム(Dy)、およびホルミウム(Ho)からなる群から選択されるものである。本発明の好ましい態様によれば、前記酸化物が下記の組成式で表わされるものであることを特徴とする製造方法が提供される：



(式中、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Mは希土類元素(イットリウムよりイオン半径の小さいものを除く)であり、 $x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $x + y < 0.1$ である)。この方法により、より導電性および

び熱電物性の高い熱電変換材料を得ることができる。この方法によって得られた熱電変換材料にあつては、アルミニウムおよび希土類元素が、酸化亜鉛の粒内に入り込んで存在するため、すなわち酸化亜鉛の結晶格子中または結晶格子間に存在する構造であるため、より高い熱電特性が実現できているものと考えられる。

実施例

[0032] 以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0033] サンプル 1 1

湿式反応法として共沈法を用いた希土類金属及びアルミニウムを含む酸化亜鉛焼結体の作製

酢酸亜鉛（和光純薬製）0.098molと、ドーパントとなる希土類としてイットリウムを含む硝酸イットリウムn水和物（和光純薬製）0.001molを蒸留水1000mlに溶解させ、室温で約1時間攪拌した。作製した金属塩水溶液に、0.1M水酸化ナトリウム水溶液1000mlを室温で攪拌しながら1時間かけて滴下し、その後約20時間攪拌を行った。更に、この懸濁液を攪拌しながら、乳酸アルミニウム（和光純薬製）0.001molを蒸留水10mlに溶解させた溶液を10分かけて滴下し、その後約20時間攪拌を行った。攪拌終了後、遠心分離することで白色ゲルを回収し、蒸留水による洗浄処理と遠心分離を、上澄みのpHが7程度になるまで繰り返すことで白色ゲルを得た。さらに、得られた白色ゲルを吸引ろ過して、100mlのエタノールで洗浄後、60℃で2時間乾燥することで、白色の薄板状体を得た。

[0034] この薄板状体を500℃、1時間焼成して白色粉末を回収し、一軸プレス成型機でプレス処理し、さらに静水圧プレス（CIP）処理することにより、直径約25mmで厚み約7mmの円盤状ペレットを作製した。

[0035] この円盤状ペレットを、大気中で1400℃で10時間焼成することにより焼結させることでサンプル11を作製した。この焼結体の組成を分析する

ため、誘導結合プラズマ質量分析計（ICP-MS）により、定量分析を行った結果、サンプル 11 の組成は、 $\text{Zn}_{0.977}\text{Y}_{0.014}\text{Al}_{0.009}\text{O}$ であった。

[0036] サンプル 12～16

湿式反応法としてクエン酸法を用いた希土類金属及びアルミニウムを含む酸化亜鉛焼結体の作製

硝酸亜鉛六水和物（和光純薬製）、硝酸アルミニウム九水和物（和光純薬製）、希土類金属硝酸塩（硝酸イットリウム、硝酸セリウム、硝酸ランタン、それぞれ和光純薬製）を表 1 に示す所定のモル比になるように秤量し、0.25 mol のクエン酸（和光純薬製）とともに 500 ml ビーカーに入れ、250 ml の蒸留水に溶解後、約 2 時間攪拌を行った。更に、120℃で攪拌しながら水を蒸発させたあと、マントルヒーターで 450℃に加熱し、クエン酸、硝酸等の有機物を熱分解し、黒色～灰色の酸化亜鉛前駆体を得た。その後、500℃で 1 時間、更に 800℃で 4 時間仮焼し、各種金属イオンをドーピングした酸化亜鉛粉末を得た。なお、サンプル 13、14 の調製にあたってはクエン酸量を 0.75 mol とした。

この粉末を一軸プレス成型機でプレス処理し、さらに静水圧プレス（CIP）処理することにより、直径約 25 mm で厚み約 7 mm の円盤状ペレットを作製した。この円盤状ペレットを、大気中で 1400℃で約 10 時間焼成することにより焼結させ、サンプル 12～16 を作製した。

[0037] サンプル 21～73

乾式混合法による希土類金属及びアルミニウムを含む酸化亜鉛焼結体の作製

酸化亜鉛粉末（高純度化学研究所製、粒径約 1 μm ）、酸化アルミニウム粉末（ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、高純度化学研究所製、粒径約 2～3 μm ）及び希土類酸化物粉末（ Y_2O_3 、 Eu_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3 、 Er_2O_3 、 Tm_2O_3 、 Yb_2O_3 、 CeO_2 、 Sc_2O_3 、 Ho_2O_3 ：すべて信越化学製、 La_2O_3 ：第一稀元素化学工業製）を用意した。これらの原料を表 1 に示す所定のモル比になるように秤量した後、ポリエチレン製ボトルに投入し、ナイロン被覆した鉄球ボールを加え、乾式ボールミル処理を 15

時間行った。金属メッシュふるいにより粉末を分取した後、一軸プレス成型機でプレス処理し、さらに静水圧プレス（CIP）処理することにより、直径約25mmで厚み約7mmの円盤状ペレットを作製した。この円盤状ペレットを、大気中で1400℃で約10時間焼成することにより焼結させ、サンプル21～73を作製した。なお、サンプル21～26および28、38、39の調整においては、酸化アルミニウム粉末として粒径の小さいもの（ γ - Al_2O_3 、大明化学工業製、一次粒子径7nm）。また、サンプル71～73の調整においては、酸化亜鉛粉末として粒径の小さいもの（ハクスイテック製、粒径約200nm）を用いた。

なお、原料に用いた希土類酸化物粉末のうち、高純度化学研究所製の Y_2O_3 （品番：BB）についてその粒径をSEM観察したところ、粒径は20～30nmであった。また、大明化学製の γ - Al_2O_3 （品番：TM-300）についてその粒径をSEM観察したところ、粒径は100nm以下であった。

[0038] 評価1：X線回折測定

得られたサンプルのX線回折測定を行った結果、ほぼウルツ鉱型酸化亜鉛単相に帰属された。

[0039] 評価2：希土類金属及びアルミニウムを含む酸化亜鉛焼結体の常温での導電性測定

得られた酸化亜鉛焼結体を、ダイヤモンドカッターで5mm×5mm×15mmのサイズに切出し、全ての表面をサンドペーパーで研磨することにより、測定サンプルを作製した。

[0040] 抵抗率計（三菱化学製、“ロレスタGP”）を用いて、約5mm×約5mm×約15mmの角柱状に切出したサンプルを四探針法によって室温での導電率を測定した。各サンプルの組成比と室温（20℃）での導電率を表1に示す。

[0041] 評価3：希土類金属及びアルミニウムを含む酸化亜鉛焼結体の熱電物性測定

得られた酸化亜鉛焼結体を約5mm×約5mm×約15mmの角柱状に切出して測定サンプルを作成した。熱電物性測定装置（オザワ科学製、“RZ

2001i”)を用いて、各温度域（例えば、0～1000℃）におけるサンプル両端に温度差をつけた際の導電率（ σ ）及びゼーベック係数（ α ）の測定を行なった。また、レーザーフラッシュ熱物性測定装置（京都電子工業製、“LFA-502”）を用いて、得られた酸化亜鉛焼結体を5mm×5mm×1mm厚の板状に切出した測定サンプルで、室温～1000℃までの熱伝導率（ κ ）を測定した。

さらに、導電率、ゼーベック係数、熱導電率の測定結果を用いて、972℃での出力因子（ $=\alpha^2\sigma$ ）及び、無次元性能指数 ZT （ $=\alpha^2\sigma/\kappa$ ）を算出した。

各サンプルの972℃での導電率、ゼーベック係数、熱導電率、及び出力因子、無次元性能指数を表1に示す。

[0042] 図1はサンプル11での各温度における導電率を示したグラフ、図2はサンプル11での各温度におけるゼーベック係数を示したグラフ、図3はサンプル11での無次元性能指数 ZT と温度との関係を示したグラフである。図4はサンプル30、34、35の各温度における導電率を示したグラフ、図5はこれらサンプルの各温度におけるゼーベック係数を示したグラフ、図6はこれらサンプルの無次元性能指数 ZT と温度との関係を示したグラフである。

[0043] 図1に示すとおり、サンプル11において温度上昇と共に導電率がわずかに低下する傾向があり、金属的な電子伝導を示すことが確認できた。このことは、Alがドーパントとして酸化亜鉛の結晶中に固溶していることを示している。また室温～1000℃までの温度域で、 $380\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電率を示した。また図2に示すとおり、ゼーベック係数は負の値を示し、サンプル11の酸化亜鉛焼結体がn型材料であることが確認できた。また、ゼーベック係数の絶対値は、800～1000℃の温度域で、 $200\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ 以上と高い値を示した。また、972℃における ZT は、0.58であり、高い熱電特性を示した。

[0044] 図4に示すとおり、これらサンプルにおいても、温度上昇と共に導電率が

わずかに低下する傾向があり、金属的な電子伝導を示すことが確認できた。このことは、Alがドーパントとして酸化亜鉛の結晶中に固溶していることを示している。また室温～1000℃までの温度域で、 $300\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の高い導電率を示した。ゼーベック係数は負の値を示し、サンプル4、7、8の酸化亜鉛焼結体がn型材料であることが確認できた。また、図5に示すとおり、ゼーベック係数の絶対値は、800～1000℃の温度域で、 $150\text{ }\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上と高い値を示した。また972℃におけるZTは、これらサンプルで、それぞれ0.34、0.23、0.41であり、高い熱電特性を示した。

[0045] 図7に、 $\text{Zn}_{0.96}\text{M}_{0.01}\text{Al}_{0.03}\text{O}$ (M: Sc、Yb、Tm、Er、Y、Ho、Dy、Gd、Eu、Ce、La)の組成のサンプルにおける、それぞれの希土類金属のイオン半径に対する、972℃での出力因子 $\alpha^2\sigma_{972}$ を示した図を示す。図からも明らかなように、イットリウムイオン(Y^{3+})をドープしたときに、特異的に高い熱電性能を示すことが確認された。

[0046] 評価4：透過型電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光法元素分析(TEM－EDS)

サンプル11および35について、透過型電子顕微鏡による観察を行い、またZn、Al、およびYについてエネルギー分散型X線分光法により元素のマッピングを行った。その結果の写真は図8および9に示される通りであった。いずれのサンプルにおいても、アルミニウムおよびイットリウムが、酸化亜鉛の粒内に入り込んで存在することが確認された。

[0047] 評価5：走査型オージェ顕微鏡分析

図10に、共沈法で作製したサンプル11の組織構造の走査型オージェ顕微鏡(アルバックファイ製、“PHI700”)による分析結果を示す。走査型電子顕微鏡により、スピネル ZnAl_2O_4 からなる粒子を取り囲むように酸化亜鉛が覆っていることが分かった。またこの組織の元素マッピング解析を行った結果、スピネル化合物は金属としてZn、Alのみしか検出されないのに対し、周囲の酸化亜鉛部分には、Zn以外に、Al及びYが微量に

均一に分布していることが分かった。このことから、酸化亜鉛組織中には、AlとYが均一に固溶していることが示唆された。

[0048] 評価6：飛行時間型二次イオン質量分析（TOF-SIMS）

サンプル11の酸化亜鉛組織部分における微量金属の高感度分析を、飛行時間型二次イオン質量分析計（アルバックファイ製、“TRIFT V nanoTOF”）による分析を行った。その結果を図11に示す。その結果、飛行時間差により元素別の定量分析を行うことができ、酸化亜鉛の構造中にYとAlが、均一に存在することが明らかとなった。

[0049] [表1]

	金属種毎のモル比率			x+y	M種類	イオン 半径 (pm)	導電率 σ_{RT} @ 常温 (S $\cdot$ cm $^{-1}$)	導電率 σ_{972} @ 972°C (S $\cdot$ cm $^{-1}$)	ゼーベック係 数 α @ 972°C (μ V $\cdot$ K $^{-1}$)	出力因子 $\alpha^2 \sigma_{972}$ @ 972°C ($\times 10^{-4}$ W $\cdot$ K $^{-2}$ m $^{-1}$)	熱伝導率 κ @ 972°C (W $\cdot$ m $^{-1}$ ·K $^{-1}$)	ZT @ 972°C
	Zn	M (希土類)	Al									
	1-x-y	y	x									
11	0.9772	0.014	0.009	0.023	Y	90.0	765	381	258	25.3	5.40	0.58
12	0.9600	0.010	0.030	0.040	Y	90.0		270	197	10.5		
13	0.9600	0.010	0.030	0.040	Y	90.0		405	192	14.9		
14	0.9600	0.020	0.030	0.040	Y	90.0		420	195	16.0		
15	0.9600	0.010	0.030	0.040	Ce	101.0		314	164	8.5		
16	0.9600	0.010	0.030	0.040	La	104.5		285	179	9.1		
21	0.985	0.005	0.01	0.015	Y	90.0				8.2	6.23	0.21
22	0.975	0.005	0.02	0.025	Y	90.0				10.3	4.70	0.32
23	0.965	0.005	0.03	0.035	Y	90.0				12.1	4.80	0.29
24	0.955	0.005	0.04	0.045	Y	90.0				10.8	5.51	0.24
25	0.945	0.005	0.05	0.055	Y	90.0				10.5		
26	0.985	0.01	0.005	0.015	Y	90.0				9.6	4.08	0.29
27	0.98	0.01	0.01	0.02	Y	90.0	882	330	170	9.5		
28	0.975	0.01	0.015	0.025	Y	90.0				8.6		
29	0.97	0.01	0.02	0.03	Y	90.0	1422	274	181	9.0	5.02	0.26
30	0.96	0.01	0.03	0.04	Y	90.0	1498	405	191	14.0	5.41	0.34
31	0.95	0.01	0.04	0.05	Y	90.0				10.6	4.51	0.29
32	0.94	0.01	0.05	0.06	Y	90.0	-	345	155	8.3		
33	0.97	0.02	0.01	0.03	Y	90.0	330	263	173	7.9		
34	0.96	0.02	0.02	0.04	Y	90.0	743	304	185	10.5	5.77	0.23
35	0.95	0.02	0.03	0.05	Y	90.0	1259	348	199	14.5	4.26	0.41
36	0.94	0.02	0.04	0.06	Y					10.4		
37	0.93	0.02	0.05	0.07	Y	90.0	698	247	171	7.3		
38	0.95	0.025	0.03	0.06	Y	90.0				9.1	4.06	0.28
39	0.94	0.025	0.04	0.07	Y	90.0				9.4		
40	0.95	0.03	0.02	0.05	Y	90.0	-	299	158	7.2		
41	0.94	0.03	0.03	0.06	Y	90.0	-	243	170	7.0		
42	0.93	0.05	0.02	0.07	Y	90.0	-	276	163	7.3		
43	0.92	0.05	0.03	0.08	Y	90.0	-	288	154	6.9		
44	0.90	0.05	0.05	0.10	Y	90.0	405	183	179	5.9		
45	0.98	0.02	0	0.02	Y	90.0	<0.001	8	403	1.3		
46	0.96	0.01	0.03	0.04	La	104.5	-	263	169	7.5	4.65	0.20
47	0.96	0.01	0.03	0.04	Ce	101.0	490	365	144	7.6	4.57	0.21
48	0.96	0.01	0.03	0.04	Eu	94.7	350	371	142	7.5		
49	0.96	0.01	0.03	0.04	Gd	93.8	390	360	143	7.4		
50	0.96	0.01	0.03	0.04	Dy	91.2	370	379	140	7.5		
51	0.96	0.01	0.03	0.04	Ho	90.1	-	268	167	7.5		
52	0.96	0.01	0.03	0.04	Er	89.0	230	245	146	5.2		
53	0.96	0.01	0.03	0.04	Tm	88.0	35	85	158	2.1		
54	0.96	0.01	0.03	0.04	Yb	86.8	40	107	157	2.6		
55	0.96	0.01	0.03	0.04	Sc	74.5	65	128	149	2.9	2.91	0.12
56	0.99	0	0.01	0.01	-	-	-	345	151	7.9		
57	0.98	0	0.02	0.02	-	-	-	358	146	7.7	6.04	0.16
58	0.97	0	0.03	0.03	-	-	-	243	178	7.7		
59	0.95	0	0.05	0.05	-	-	-	235	163	6.3		
60	1.00	0	0	0.00	-	-	-			1.0		
71	0.96	0.01	0.03	0.04	Ce	101.0		161	180	5.2		
72	0.96	0.01	0.03	0.04	La	104.5		173	177	5.4		
73	0.96	0.01	0.03	0.04	Y	90.0		259	172	7.6		

請求の範囲

[請求項1] 下記式 (I) の組成式で表される熱電変換材料であって：



(式中、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Yはイットリウムであり、 $x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $x + y < 0.1$ である)

アルミニウムおよびイットリウムの少なくとも一部が、酸化亜鉛の結晶格子中および／または結晶格子間に存在する構造を有することを特徴とする、熱電変換材料。

[請求項2] 前記式 (I) において、 $x + y \leq 0.07$ である、請求項1に記載の熱電変換材料。

[請求項3] 前記式 (I) において、 $x + y \leq 0.06$ である、請求項1に記載の熱電変換材料。

[請求項4] 前記式 (I) において、 $y < x + 0.01$ である、請求項1に記載の熱電変換材料。

[請求項5] 前記前記式 (I) において、 $y \leq x$ である、請求項1に記載の熱電変換材料。

[請求項6] n型熱電変換材料とp型熱電変換材料とを組み合わせた熱電変換素子であって、前記n型熱電変換材料が請求項1に記載の熱電変換材料であることを特徴とする、熱電変換素子。

[請求項7] 熱電変換材料の製造方法であって、

酸化亜鉛 (ZnO) 粉末、希土類元素粉末、酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末をミリングにより混合し、成型した後、所定温度で成型体を焼結処理する工程を少なくとも含んでなり、

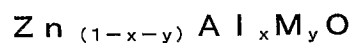
前記希土類元素が、イットリウム (Y)、およびイットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン (La)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、プロメチウム (Pm)、サマリウム (Sm)、ユウロビウム (Eu)、ガド

リニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、およびホルミウム（Ho）からなる群から選択されるものであり、かつ

前記酸化亜鉛粉末として、その一次粒径が0.5 μm以上5 μm以下のものを用いることを特徴とする、製造方法。

[請求項8] 前記希土類元素がイットリウムであり、請求項1に記載の熱電変換材料が得られる、請求項7に記載の製造方法。

[請求項9] 熱電変換材料が下記の組成式で表わされるものである、請求項7に記載の製造方法：



（式中、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Mは希土類元素（イットリウムよりイオン半径の小さいものを除く）であり、 $x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $x + y < 0.1$ である）。

[請求項10] 熱電変換材料の製造方法であって、

亜鉛イオン、希土類元素イオン、およびアルミニウムイオンを含んでなる水溶液を用意し、この水溶液から酸化物前駆体を生成し、この前駆体を焼成することで酸化物を得ることを少なくとも含んでなり、

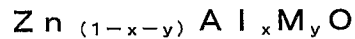
前記希土類元素がイットリウム（Y）、およびイットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素：ランタン（La）、セリウム（Ce）、プラセオジウム（Pr）、ネオジウム（Nd）、プロメチウム（Pm）、サマリウム（Sm）、ユウロビウム（Eu）、ガドリニウム（Gd）、テルビウム（Tb）、ジスプロシウム（Dy）、およびホルミウム（Ho）からなる群から選択されるものであることを特徴とする、製造方法。

[請求項11] 前記酸化物が、請求項1に記載の組成式で表わされるものであるか、また請求項9に定義される組成式で表わされるものである、請求項10に記載の製造方法。

[請求項12] アルミニウムおよび／または希土類元素の少なくとも一部が、酸化

亜鉛を主成分とする粒子の粒内に、希土類元素とアルミニウムとの酸化物 (MAI O_3) または亜鉛とアルミニウムとの酸化物 ($\text{Zn Al}_2 \text{O}_4$) からなる粒子として存在する、請求項7または10の製造方法によって得られた熱電変換材料。

[請求項13] 下記式の組成式で表される熱電変換材料であって：



(式中、Znは亜鉛であり、Alはアルミニウムであり、Mは希土類元素(イットリウムよりイオン半径の小さいものを除く)であり、 $x > 0$ であり、 $y > 0$ であり、 $x + y < 0.1$ である)

アルミニウムおよび／または希土類元素の少なくとも一部が、酸化亜鉛を主成分とする粒子の粒内に、希土類元素とアルミニウムとの酸化物 (MAI O_3) または亜鉛とアルミニウムとの酸化物 ($\text{Zn Al}_2 \text{O}_4$) からなる粒子として存在することを特徴とする、熱電変換材料

。

図 1

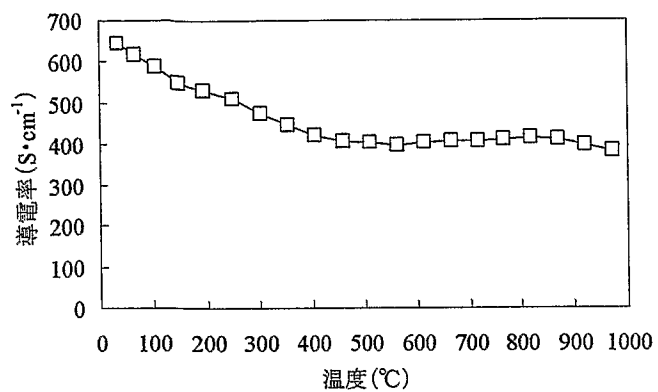


図 2

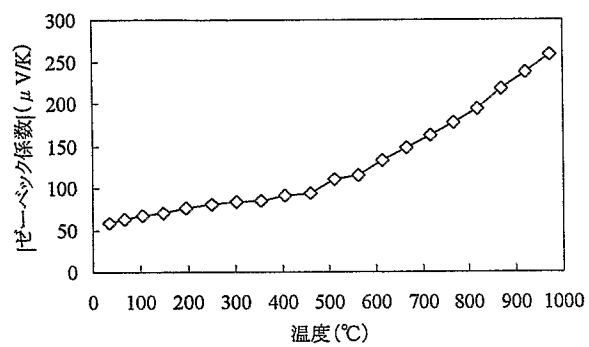


図 3

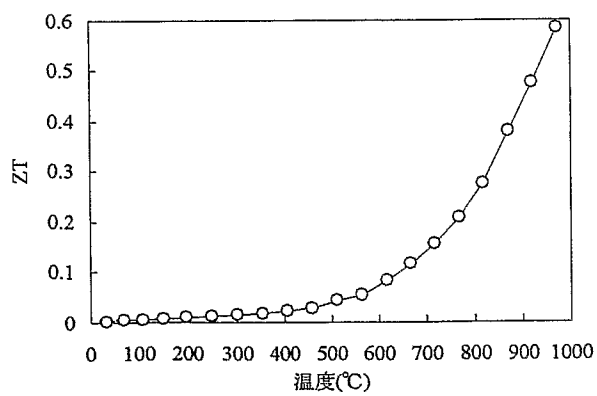


図 4

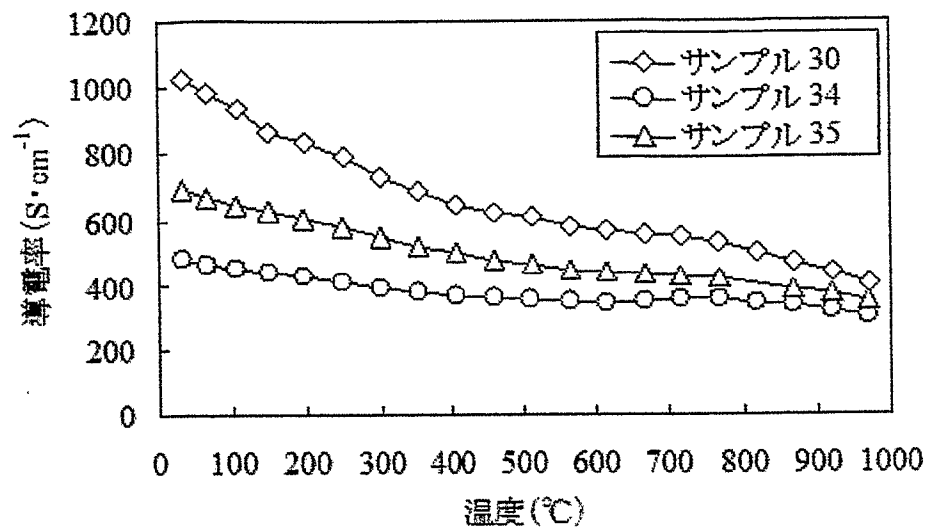


図 5

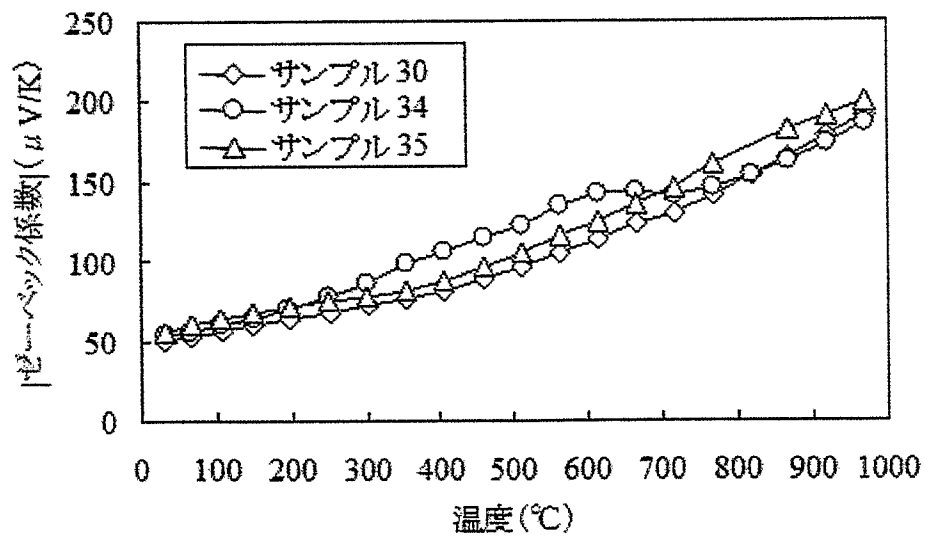


図 6

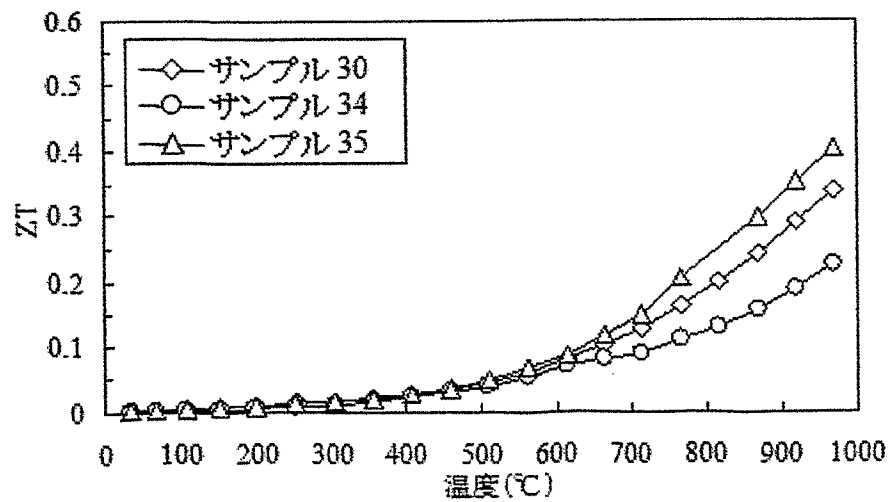


図 7

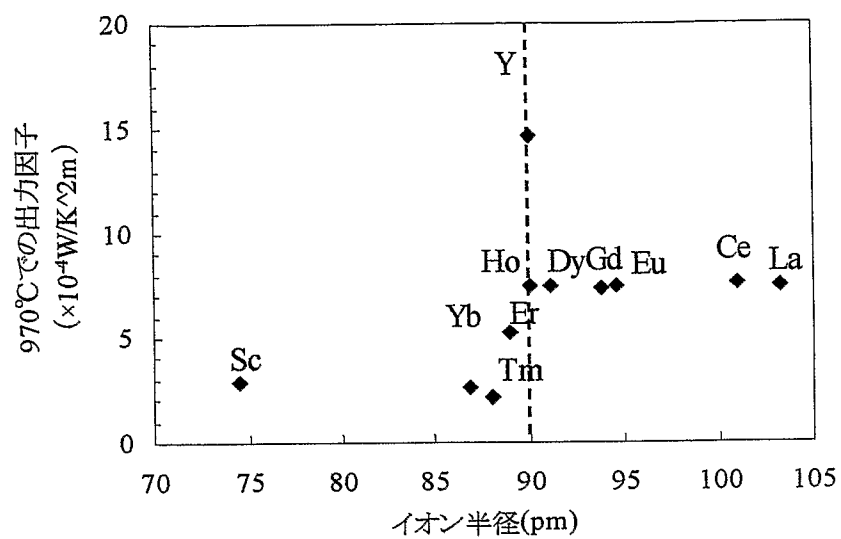
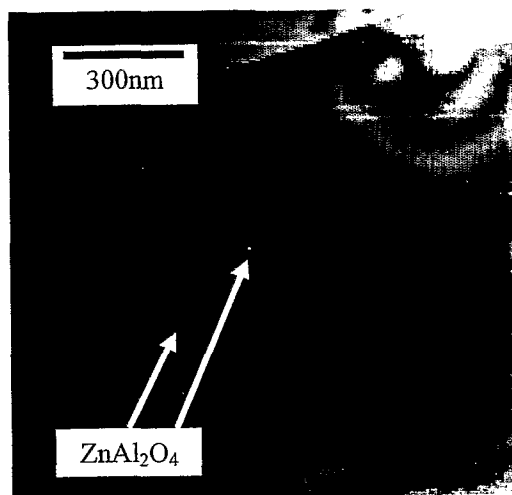
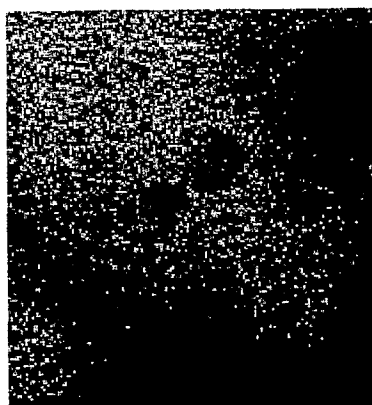


図 8



Zn



Al



Y

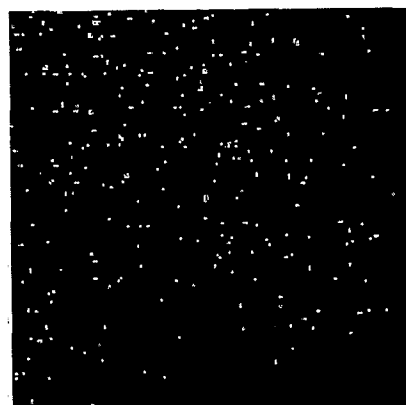
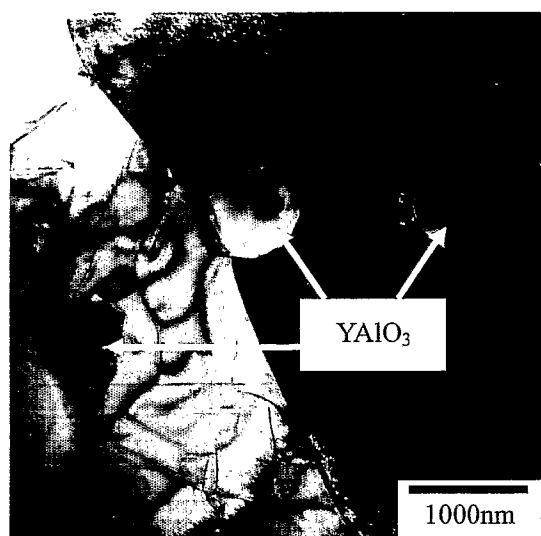
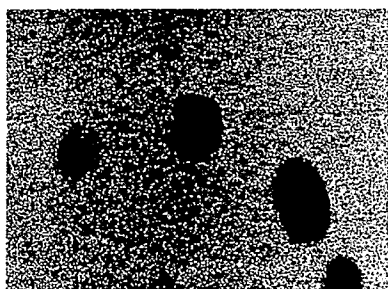


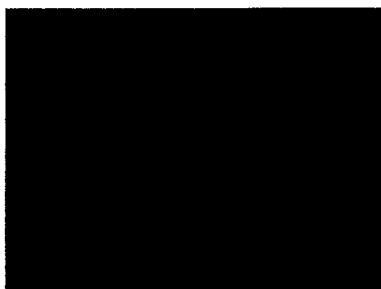
図 9



Zn



Al



Y

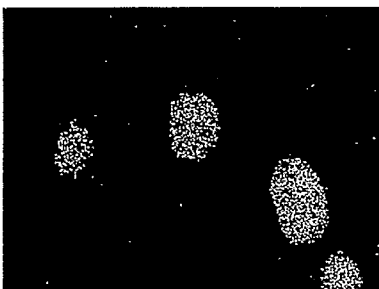
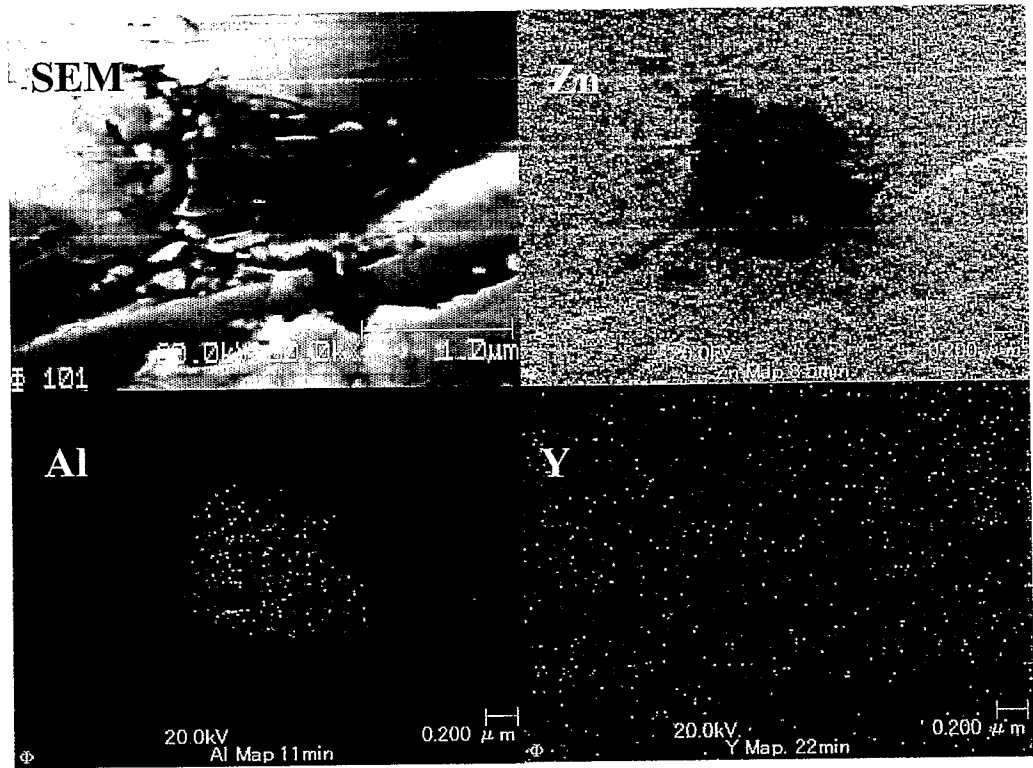
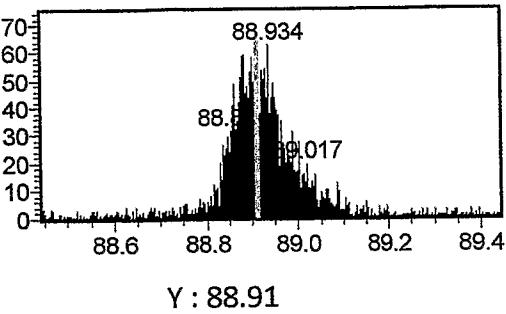
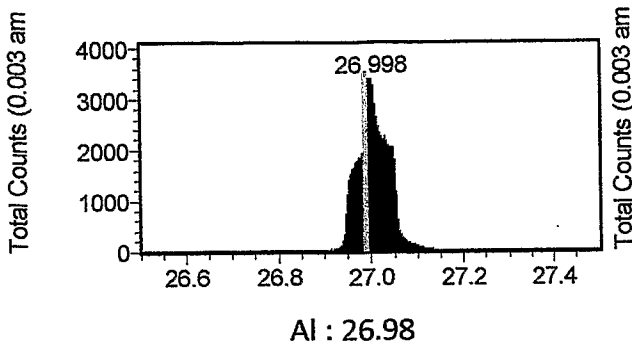


図 10



1 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, C01G9/00(2006.01)i, C04B35/453(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/22, C01G9/00, C04B35/453

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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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

Science Citation Index Expanded(Web of Science)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2007/108147 A1 (Murata Mfg. Co., Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), paragraphs [0006] to [0059]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-9 10-13
X	JP 2002-033528 A (Unitika Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), claims; paragraphs [0007] to [0022]; fig. 1 to 4 (Family: none)	7, 9
X	JP 2001-284661 A (Unitika Ltd.), 12 October 2001 (12.10.2001), claims; paragraphs [0006] to [0035] (Family: none)	7, 9

☒ 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
17 March, 2010 (17.03.10)Date of mailing of the international search report
30 March, 2010 (30.03.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050299

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 2003-286010 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 07 October 2003 (07.10.2003), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2006-347861 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 62-132380 A (Toshiba Corp.), 15 June 1987 (15.06.1987), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 62-179781 A (Toshiba Corp.), 06 August 1987 (06.08.1987), entire text (Family: none)	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050299

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
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 additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the 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/JP2010/050299

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

The invention in claim 1 and the inventions in claims 7, 10, and 13, which are independent claims, have a common technical feature which resides in a thermoelectric conversion material which comprises zinc, aluminum, a rare-earth element having a larger ionic radius than yttrium, and oxygen. However, in view of the contents disclosed in WO 2007/108147 A1, [0006]-[0059], fig. 1-3; JP 2002-033528 A, [claims], [0007]-[0022], fig. 1-4; and JP 2001-284661 A, [claims], [0006]-[0035], the technical feature does not make a contribution over the prior art and hence is not regarded as a special technical feature. Any other matter cannot be the same or corresponding special technical features common between the invention in claim 1 and the inventions in claims 7, 10, and 13.

Consequently, these inventions have no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features. They are hence not considered to be so linked as to form a single general inventive concept.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/22 (2006.01)i, C01G9/00 (2006.01)i, C04B35/453 (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. H01L35/22, C01G9/00, C04B35/453

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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)

Science Citation Index Expanded (Web of Science)

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
X A	WO 2007/108147 A1 (株式会社村田製作所) 2007.09.27, [0006] - [0059], 図1 - 図3 (ファミリーなし)	1-9 10-13
X	JP 2002-033528 A (ユニチカ株式会社) 2002.01.31, 【特許請求の範囲】, 【0007】 - 【0022】, 図1 - 図4 (ファミリーなし)	7, 9
X	JP 2001-284661 A (ユニチカ株式会社) 2001.10.12, 【特許請求の範囲】, 【0006】 - 【0035】 (ファミリーなし)	7, 9

☒ 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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

3 0 . 0 3 . 2 0 1 0

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)

栗野 正明

4 L

9 3 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

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
A	JP 2003-286010 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003. 10. 07, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2006-347861 A (出光興産株式会社) 2006. 12. 28, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 62-132380 A (株式会社東芝) 1987. 06. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 62-179781 A (株式会社東芝) 1987. 08. 06, 全文 (ファミリーなし)	1-13

請求項 1 に係る発明と、独立した請求項である請求項 7、10、13 に係る発明とは、亜鉛、アルミニウム、イットリウムよりも大きなイオン半径を有する希土類元素、及び酸素を含む熱電変換材料に係るものであるという、共通の技術的特徴を有しているが、当該技術的特徴は、WO 2007/108147 A1 の [0006] － [0059]、図 1 － 図 3、JP 2002-033528 A の【特許請求の範囲】、【0007】 － 【0022】、図 1 － 図 4、JP 2001-284661 A の【特許請求の範囲】、【0006】 － 【0035】の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、特別な技術的特徴とはいえない。また、請求項 1 に係る発明と、請求項 7、10、13 に係る発明との間にほかに同一のまたは対応する特別な技術的特徴は存在しない。

よって、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。

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（P C T 17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. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ 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. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 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ろ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項について作成した。
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項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項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項について作成した。

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はあったが、異議申立てはなかった。