

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年12月11日(11.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/196233 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/26 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) H01L 35/14 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) H01L 35/22 (2006.01)
H01L 21/203 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054868
- (22) 国際出願日: 2014年2月27日(27.02.2014)
- (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 2013-117932 2013年6月4日(04.06.2013) JP
特願 2013-226739 2013年10月31日(31.10.2013) JP
- (71) 出願人: 住友電気工業株式会社 (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 足立 真寛 (ADACHI, Masahiro); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 中山 明 (NAKAYAMA, Akira); 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 山本

喜之 (YAMAMOTO, Yoshiyuki); 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP).

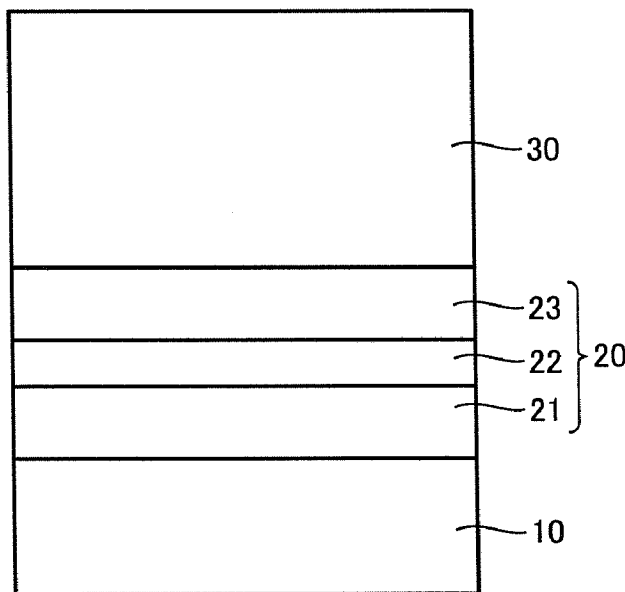
- (74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所 (FUKAMI PATENT OFFICE, P.C.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING NANOPARTICLES, METHOD FOR PRODUCING THERMOELECTRIC MATERIAL, AND THERMOELECTRIC MATERIAL

(54) 発明の名称: ナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法および熱電材料

FIG.1



(57) Abstract: Disclosed is a nanoparticle production method for forming, in a base material made of a semiconductor material constituted by a base material element, nanoparticles that include said base material element and a different element that is different from said base material element, said method comprising: a laminating step for alternately laminating a first layer (20) that includes said different element and a second layer (30) that does not include said different element; and an annealing step for forming nanoparticles in said base material by annealing a laminate in which said first layer (20) and said second layer (30) have been laminated. In said laminating step, all of said base material element is included in said first layer (20) and/or said second layer (30), and said second layer (30) is formed so as to be thicker than said first layer (20).

(57) 要約: 母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素を含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、異種元素を含む第1層(20)と、異種元素を含まない第2層(30)とが積層された積層体をア

ニール処理して、母材中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、積層工程において、母材元素の全ては、第1層(20)または第2層(30)の少なくとも一方に含まれ、第2層(30)は第1層(20)より厚く形成される。

WO 2014/196233 A1

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))
MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：

ナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法および熱電材料

技術分野

[0001] 本発明は、ナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法および当該製造方法により製造される熱電材料に関する。

背景技術

[0002] 熱電材料は、温度差（熱エネルギー）を電気エネルギーに変換するものであり、熱電材料の性能は次式（1）で表される性能指数 Z で示される。

[0003] $Z = \alpha^2 S / \kappa$ 式（1）

式（1）において、 α は熱電材料のゼーベック係数（V/K）、 S は熱電材料の導電率（S/m）、 κ は熱電材料の熱伝導率（W/mK）である。 Z は温度の逆数の次元を有し、この性能指数 Z に絶対温度 T を乗じて得られる ZT は無次元の値となる。そして、この ZT を無次元性能指数といい、熱電材料の性能を表す指標として用いられている。

[0004] 熱電材料を幅広く利用するために、その性能をさらに向上させることが求められている。熱電材料の性能向上のためには、式（1）より、ゼーベック係数の増加および導電率の増加、及び熱伝導率の減少が有効であることがわかる。例えば、量子井戸、量子細線によるキャリアの低次元化およびフォノン散乱の増大により、ゼーベック係数および熱伝導率が制御できることが知られており（例えば、L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 12727（非特許文献1）、L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 16631（非特許文献2））、また実証されている（例えば、L.D.Hicks et al., PRB (1996) R10493（非特許文献3）、Y.Okamoto et al., JJAP 38 (1999) L946（非特許文献4））。

[0005] また、粒子を形成することにより、キャリアをさらに低次元化した熱電材料が知られているが（特開2003-31860号公報（特許文献1）、特

開 2002-76452 号公報（特許文献 2）、特開 2011-3741 号公報（特許文献 3）、粒子径のバラつきが大きかったり、粒子径の制御ができていなかったりすることにより、熱電特性を十分に向上させることは難しかった。

- [0006] なお、キャリアを低次元化した例として、SiGeAu の薄膜をアニーリングして薄膜内に SiGe のナノ粒子を形成することによりバルクの SiGe と比較して熱電特性を向上させることが報告されている（H.Takiguchi et al., JJAP 50 (2011) 041301（非特許文献 5））。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献 1：特開 2003-31860 号公報
特許文献 2：特開 2002-76452 号公報
特許文献 3：特開 2011-3741 号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献 1：L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 12727
非特許文献 2：L.D.Hicks et al., PRB 47 (1993) 16631
非特許文献 3：L.D.Hicks et al., PRB (1996) R10493
非特許文献 4：Y.Okamoto et al., JJAP 38 (1999) L946
非特許文献 5：H.Takiguchi et al., JJAP 50 (2011) 041301

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 非特許文献 5 に記載の方法によると、形成されたナノ粒子によりフォノン散乱を向上させ、熱伝導率を低下させることができるものの、ゼーベック係数を十分に向上させることはできなかった。本発明は、より優れた熱電特性を有する熱電材料を構成するナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法、熱電材料の製造方法、および熱電材料を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は鋭意研究したところ、非特許文献5の記載の方法により製造されたナノ粒子は、ナノ粒子同士の間隔が近すぎるために、キャリア（自由電子もしくは自由正孔）の波動関数の重なり積分量が大きくなってしまふことで、十分な量子効果、つまり状態密度の量子的増加が生じず、したがってゼーベック係数を十分に向上させることができなかつたことを見出した。そして、本発明者は、ナノ粒子同士の間隔がゼーベック効果を向上させるために適切な間隔となるように制御する方法を見出し本発明に至つた。
- [0011] すなわち本発明は、母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であつて、異種元素を含む第1層と、異種元素を含まない第2層とを交互に積層する積層工程と、第1層と第2層とが積層された積層体をアニール処理して、母材中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、積層工程において、母材元素の全ては、第1層または第2層の少なくとも一方に含まれ、第2層は第1層より厚く形成される。
- [0012] 本発明の一形態において、母材元素はSiおよびGeであり、異種元素は、Au、Cu、BまたはAlであつて、積層工程において、第1層は母材元素としてGeを含み、第2層は前記母材元素としてSiを含む。
- [0013] 本発明の他の一形態において、母材元素はNおよびGaであり、異種元素は、InまたはAlであつて、積層工程において、第1層および第2層は母材元素としてNおよびGaを含む。
- [0014] 上記積層工程において、第1層の厚さは好ましくは2~8nmであり、上記アニール工程において形成される前記ナノ粒子は、平均粒径が好ましくは1~25nmであり、平均間隔が好ましくは3~25nmである。上記アニール工程は、積層工程の後に行つても、積層工程と同時に行なつてもよい。
- [0015] また、本発明は、母材元素で構成される半導体材料からなる薄膜中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を備える熱電材料の製造方法であつて、異種元素を含む第1層と、異種元素を含まない第2層を交互に積層する積層工程と、第1層と第2層とが積層された積層体をアニール

ル処理して、薄膜中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、積層工程において、母材元素の全ては、第1層または第2層の少なくとも一方に含まれ、第2層は第1層より厚く形成される。

[0016] また、本発明は、上記熱電材料の製造方法により製造された熱電材料である。熱電材料において、ナノ粒子の平均粒径は好ましくは1～25 nmであり、ナノ粒子の平均間隔は好ましくは3～25 nmである。

発明の効果

[0017] 本発明の製造方法により製造されたナノ粒子を含む材料を熱電材料として用いることにより、優れた熱電特性を発揮する熱電材料を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]第1の実施形態において、積層工程が1回終了した状態であって、アニール処理をまだ行っていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[図2]第2の実施形態において、積層工程が1回終了した状態であって、アニール処理をまだ行っていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[図3]実施例1の試料について、(A)積層工程後であってアニール工程前の積層体の明視野STEM像を示し、(B)は(A)の拡大図を示す図である。

[図4]実施例1の試料について、アニール工程前の(A)低角側の回折パターンと、(B)高角側の回折パターンとを示す図である。

[図5]実施例1の試料について、アニール工程後の(A)低角側の回折パターンと、(B)高角側の回折パターンとを示す図である。

[図6]実施例1の試料について、アニール工程後の高分解TEM像を示す図である。

[図7] (A) 図6の高分解TEM像の回折像を示し、(B)回折像をフーリエ変換して得られた特定の方向の結像を示す図である。

[図8] (A) 図6の高分解TEM像の回折像を示し、(B)回折像をフーリエ変換して得られた図7(B)とは異なる特定の方向の結像を示す図である。

[図9]比較例1の試料について、アニール工程後の高分解TEM像を示す図である。

[図10](A)図9の高分解TEM像の回折像を示し、(B)回折像をフーリエ変換して得られた特定の方向の結像を示す図である。

[図11](A)図9の高分解TEM像の回折像を示し、(B)回折像をフーリエ変換して得られた図10(B)とは異なる特定の方向の結像を示す図である。

[図12]ゼーベック係数の測定結果を示す図である。

[図13]熱伝導率の測定結果を示す図である。

[図14]導電率の測定結果を示す図である。

[図15]無次元性能指数ZTの算出結果を示す図である。

[図16]第2層の膜厚と計測法1により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図17]第2層の膜厚と計測法2により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図18]第2層の膜厚と計測法3により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

[図19]第1層の膜厚と計測法4により算出した粒間隔の関係をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0019] [ナノ粒子の製造方法]

本発明は、母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、異種元素を含む第1層と、異種元素を含まない第2層とを交互に積層する積層工程と、第1層と第2層とが積層された積層体をアニール処理して、上記母材中に上記ナノ粒子を形成するアニール工程とを備える。上記積層工程において、母材元素の全ては、第1層または第2層の少なくとも一方に含まれ、第2層は第1層より厚く形成される。

[0020] 第2層の厚み T_2 は、第1層の厚み T_1 より厚く、好ましくは $T_1 < T_2 \leq 3 T_1$ の関係を満たす。このように形成することにより、アニール処理を経て形成されたナノ粒子を含む母材を熱電材料として用いた場合に、たとえば積層工程において $T_1 = T_2$ となるように第1層と第2層とが積層された場合と比較して、ゼーベック係数が向上し、無次元性能指数 ZT が大きくなることを見出された。具体的には、ゼーベック係数が 3 mV/K 以上の熱電材料を得ることが可能である。また、無次元性能指数 ZT が 10 以上の熱電材料を得ることが可能である。これは、第2層により、これを挟んで積層された第1層中のナノ粒子の間隔が、ナノ粒子から染み出たキャリア(電子もしくは正孔)を弱く結合するように適切に制御されて、ゼーベック係数が向上したことによるものと解される。

[0021] 本発明の製造方法において、形成されるナノ粒子の所望の粒間隔を G_d とした場合に、積層工程において、第2層の厚さ T_2 は、以下の式(2)を満たすように決定することが好ましい。なお、このように決定した第2層の厚さ T_2 を採用することにより、アニール工程を経て、ナノ粒子の平均粒間隔 G_m が以下の式(3)を満たすナノ粒子を形成することができる。式(2)および式(3)の導出工程については、後述する。

[0022] 式(2) : $G_d = (2.3 \pm \sigma_1) T_2 - (1.3 \pm \sigma_2)$

式(3) : $G_m = (2.3 \pm \sigma_1) T_2 - (1.3 \pm \sigma_2)$

式(2)および(3)において、 σ_1 および σ_2 は標準偏差であり、 σ_1 は、 $0 \leq \sigma_1 \leq 0.1$ を満たし、 σ_2 は、 $0 \leq \sigma_2 \leq 1.9$ を満たす。

[0023] 本発明の製造方法により製造されるナノ粒子の平均間隔 G_m は、好ましくは $3 \sim 25 \text{ nm}$ であり、さらに好ましくは $3 \sim 10 \text{ nm}$ である。このような粒間隔とすることにより、高いゼーベック係数、大きい無次元性能指数 ZT を得ることができる。なお、本明細書でいうナノ粒子の間隔とは、電子顕微鏡(2次元平面投影像)から計測した粒子の端から端までの最短間隔をいい、平均間隔とは、十分な数の粒子の間隔の算術平均をいう。本願においては、 22 個の粒子の間隔の算術平均を平均間隔として算出した。ナノ粒子の間隔

は、第2層の厚みによって調整することができる。

[0024] 本発明の製造方法においては、ナノ粒子の所望の粒径を X_d とした場合に、積層工程において、第1層の厚さ T_1 は、以下の式(4)を満たすように決定することが好ましい。なお、このように決定した第1層の厚さ T_1 を採用することにより、アニール工程を経て、ナノ粒子の平均粒径 X_m が以下の式(5)を満たすナノ粒子を形成することができる。式(4)および式(5)の導出工程については、後述する。

[0025] 式(4) : $X_d = (32 \pm \sigma_3) T_1 - (81 \pm \sigma_4)$

式(5) : $X_m = (32 \pm \sigma_3) T_1 - (81 \pm \sigma_4)$

式(4)および(5)において、 σ_3 および σ_4 は標準偏差であり、 σ_3 は、 $0 \leq \sigma_3 \leq 7$ を満たし、 σ_4 は、 $0 \leq \sigma_4 \leq 20$ を満たす。

[0026] 本発明の製造方法により製造されるナノ粒子の平均粒径 X_m は、好ましくは1~25nmであり、さらに好ましくは5~25nmである。このような粒径とすることにより、高いゼーベック係数、大きい無次元性能指数 ZT を得ることができる。なお、本明細書において、粒径とは、電子顕微鏡で得られた像(2次元平面投影像)から計測した粒子の長径をいい、平均粒径とは、十分な数の粒子の粒径の算術平均をいう。本願においては、22個の粒子の粒径の算術平均を平均粒径として算出した。ナノ粒子の粒径は、第1層の厚み、第2層の厚み、第1層に含まれる異種元素の原子濃度、第1層と第2層とが積層された積層体のアニール処理の条件等によって調整することができる。

[0027] 上記のような粒径、間隔のナノ粒子を得るためには、第1層の厚みは好ましくは2~8nmであり、第2層の厚みは好ましくは2.5~12nmである。

[0028] 上記製造方法における母材となる半導体材料としては、シリコンゲルマニウム、窒化ガリウム、窒化アルミニウム、窒化ボロン、ビスマス・テルル系： Bi_2Te_3 、 Pb_2Te_3 、マグネシウム・シリサイド系等が例示される。母材がシリコンゲルマニウムである場合、母材元素はSiとGeであり、異種

元素としては、Au、Cu、B、Al、P等が例示される。母材が窒化ガリウムである場合、母材元素はNとGaであり、異種元素としては、In、Al、B等が例示される。母材がビスマス・テルル系である場合、母材元素はBiとTeもしくはPbであり、異種元素としては、Au、Cu、B、Al、P等が例示される。母材がマグネシウム・シリサイド系である場合、母材元素はMgとSiであり、異種元素としては、Au、Cu、B、Al、P等が例示される。

[0029] 積層工程は、各層を構成する元素を含む原料を用いて、分子線エピタキシー法(MBE;Molecular Beam Epitaxy)、電子ビーム法(EB;Electron Beam)、スパッタ法、有機金属気相成長法(MOVPE;Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy)、蒸着法等によって各層を積層することができる。第1層における異種元素の原子濃度は、好ましくは0.5~50原子%である。第1層は単層であっても、多層であってもよい。多層の場合、母材元素を含む層と、異種元素を含む層との積層体であってもよい。積層工程において、母材元素の全ては、第1層または第2層の少なくとも一方に含まれる。たとえば、母材がシリコンゲルマニウムである場合、第1層に母材元素としてGeが含まれ、第2層に母材元素としてSiが含まれるように形成することができる。たとえば、母材が窒化ガリウムである場合、第1層および第2層ともにNおよびGaが含まれるように形成することができる。積層工程において、第1層と第2層とを交互に積層し、たとえば、第1層と第2層とがそれぞれ1~1000回積層されるようにすることができる。第1層の積層回数が、形成させるナノ粒子の厚み方向の個数とほぼ一致する。

[0030] アニール工程においては、第1層と第2層とが積層された積層体をアニール処理して、母材中にナノ粒子を形成する。ここでいうアニール処理とは、第1層の原子が拡散するまで加熱した後に冷却する処理をいう。したがって、アニール処理の温度および時間は、第1層の材料によって異なる。また、アニール処理の温度、時間および昇温速度を制御することにより、ナノ粒子の形成の有無、および形成されるナノ粒子の粒径を調整することができる。

[0031] 積層工程と、アニール工程とは、独立して行なってもよいし、同時に行なってもよい。独立して行なう場合は、第1層と第2層とを交互に積層する積層工程が完了した後に、アニール工程を行なう。同時に行なう場合は、アニール処理の条件下で積層工程を行ない、積層工程において同時にアニール処理がなされるようにする。独立して行なう場合は温度の制御が容易であり、一方同時に行う場合は工程数を削減することができる。

[0032] (第1の実施形態)

第1の実施形態は、母材がシリコンゲルマニウムであり、異種元素がAuである場合の本発明の製造方法の一例である。図1は、積層工程が1回終了した状態であって、アニール処理をまだ行っていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[0033] 本実施形態の積層工程においては、まずサファイア基板10を用意し、MBE法により、Ge、Au、Geの順に堆積させてアモルファスGe (a-Ge)層21/Au層22/AモルファスGe (a-Ge)層23からなる第1層20を形成し、その後Siを堆積させてアモルファスSi (a-Si)層からなる第2層30を形成する。Ge、Au、Siの各原料は、セル内において電子ビーム法で加熱し、分子線を作り出す。このような第1層20と第2層30との積層を60回繰り返して行ない、積層体を形成する。本実施形態においては、堆積が容易であることから、第1層20において、a-Ge層21と、Au層22とを別の層として形成しているが、第1層20中にGeとAuとが含まれるように形成される方法であれば、この堆積方法に限定されない。

[0034] その後、積層体にアニール処理を施し、ナノ粒子を形成する。アニール処理により、SiとGeとからなる母材中に、Auを含むSiGeのナノ粒子が形成される。本実施形態においてこのようにナノ粒子が形成される機構としては、まず第1層20中でAuSiより共晶点が高いAuGeが活性化し、その後第2層30に含まれるSiを取り込んでAuを含むSiGeのナノ粒子が形成されるものと解される。なお、SiGeのナノ粒子の周囲のSi

とGeとからなる母材は、アモルファスSiGe、アモルファスGe、またはアモルファスSiである。

[0035] 本実施形態においては、粒径が1～25nmのナノ粒子を得るためには、たとえば第1層20の厚さを2.0nm以上5.0nm未満、第2層30の厚さを3.0nm以上6.0nm以下、第1層20中のAu層22の厚さを0.1nm以上0.4nm以下とするのが好ましい。また、第1層20中のAuの原子濃度を0.5～50原子%とすることが好ましい。

[0036] アニール工程におけるアニール処理の温度は、200～800℃の範囲内から適宜選択することができるが、粒径が5～25nmのナノ粒子を得るためにはアニール処理の温度は、300～700℃であることが好ましい。ナノ粒子の粒径は、第1層20および第2層30の厚さ、異種元素の原子濃度によるものの、たとえばアニール処理温度を250℃とした場合は、粒径が0.1～2nmのナノ粒子を得やすく、アニール処理温度を750℃とした場合は、粒径が20～100nmのナノ粒子を得やすくなる。積層工程が終了した後に行なうアニール工程におけるアニール処理の時間は、たとえば1～120分とすることができる。

[0037] 以上のようにして、SiとGeとからなる母材中に、Auを含むSiGeのナノ粒子を含む薄膜が形成され、これを熱電材料として用いた場合は、ナノ粒子を含むことにより含まない場合と比較して熱伝導率が低下し、ゼーベック係数が増加し、高い性能指数の熱電材料として機能する。ゼーベック係数の増加は、ナノ粒子の存在により粒界散乱が生じることと、ナノ粒子中により効果的にキャリアを閉じ込めることが可能となることによる。さらに、本発明の製造方法によるとナノ粒子の間隔を最適化し、これにより粒界散乱をより効果的に生じさせることができ、したがってゼーベック係数をさらに増大させることができる。

[0038] (第2の実施形態)

第2の実施形態は、母材が窒化ガリウムであり、異種元素がInである場合の本発明の製造方法の一例である。図2は、積層工程が1回終了した状態

であって、アニール処理をまだ行っていない状態の積層体を模式的に示す断面図である。

[0039] 本実施形態の積層工程においては、まずサファイア基板10を用意し、MBE法により、Ga、N、Inを堆積させてアモルファスInGa_nN (a-InGa_nN)層からなる第1層40を形成し、その後Ga、Nを堆積させてアモルファスGa_nN (a-Ga_nN)層からなる第2層50を形成する。Ga、Inの各原料は、セル内において抵抗加熱法で加熱し、分子線を作り出す。Nは、N₂ガスをラジカル放電によりラジカル窒素として供給する。このような第1層40と第2層50との積層を60回繰り返して行ない、積層体を形成する。

[0040] その後、積層体にアニール処理を施し、ナノ粒子を形成する。アニール処理により、GaとNとからなる母材中に、Inを含むGa_nNのナノ粒子が形成される。Ga_nNのナノ粒子の周囲のGaとNとからなる母材は、アモルファスGa_nNである。

[0041] 本実施形態においては、粒径が1~10nmのナノ粒子を得るためには、たとえば第1層40の厚さを2.5nm以上3.0nm未満、第2層50の厚さを4.0nm以上6.0nm以下とするのが好ましい。また、第1層40中のInの原子濃度を0.1~80原子%とすることが好ましい。

[0042] アニール工程におけるアニール処理の温度は、150~1100℃の範囲内から適宜選択することができるが、粒径が1~10nmのナノ粒子を得るためにはアニール処理の温度は、300~800℃であることが好ましい。積層工程が終了した後に行なうアニール工程におけるアニール処理の時間は、たとえば1~120分とすることができる。

[0043] 以上のようにして、GaとNとからなる母材中に、Inを含むGa_nNのナノ粒子を含む薄膜が形成され、これを熱電材料として用いた場合は、ナノ粒子を含むことにより含まない場合と比較して熱伝導率が低下し、ゼーベック係数が増加し、高い性能指数の熱電材料として機能する。ゼーベック係数の増加は、ナノ粒子の存在により粒界散乱が生じることと、ナノ粒子中に効果

的にキャリアを閉じ込めることが可能となることによる。さらに、本発明の製造方法によるとナノ粒子の間隔を最適化し、これにより粒界散乱をより効果的に生じさせることができ、したがってゼーベック係数をさらに増大させることができる。

[0044] [熱電材料の製造方法]

本発明の熱電材料の製造方法は、上記ナノ粒子の製造方法において、積層体をアニール処理して形成されたナノ粒子を含む薄膜をそのまま熱電材料とする製造方法である。すなわち、本発明の熱電材料の製造方法は、母材元素で構成される半導体材料からなる薄膜中に、母材元素と母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を備える熱電材料の製造方法であって、ナノ粒子からなる熱電材料を製造する方法であって、異種元素を含む第1層と、異種元素を含まない第2層を交互に積層する積層工程と、第1層と第2層とが積層された積層体をアニール処理して、薄膜中にナノ粒子を形成するアニール工程とを備える。積層工程において、母材元素の全ては、第1層または第2層の少なくとも一方に含まれ、第2層は前記第1層より厚く形成される。積層工程およびアニール工程の詳細については、上記ナノ粒子の製造方法で説明したとおりである。このようにして熱電材料を製造することにより、高いゼーベック係数と、大きい無次元性能指数 ZT を得ることができる。

[0045] [熱電材料]

本発明の熱電材料は、上記熱電材料の製造方法により製造される熱電材料である。すなわち、本発明の熱電材料はナノ粒子を含み、ナノ粒子の平均粒径は好ましくは $1\sim 25\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $5\sim 25\text{ nm}$ であり、ナノ粒子の間隔は好ましくは $3\sim 25\text{ nm}$ 、さらに好ましくは $3\sim 10\text{ nm}$ である。このような粒間隔、粒径のナノ粒子を有する熱電材料は、高いゼーベック係数と、大きい無次元性能指数 ZT を得ることができる。ゼーベック係数が好ましくは 3 mV/K 以上であって、無次元性能指数 ZT が好ましくは 10 以上である。

実施例

[0046] [式(2)～(5)を決定する実験]

第1の実施形態の製造方法によりナノ粒子を形成した。具体的には、積層工程において、サファイア基板上にa-Ge層/Au層/a-Ge層からなる第1層を、各層の厚みが1.3～1.9nm/0.2nm/1.3～1.9nmで堆積し、その後Siを堆積させてa-Si層からなる第2層を、厚みが2.6～5.2nmの範囲で堆積した。第1層中のAuの濃度は、2.5～17原子%とした。そして、第1層および第2層を積層する工程を60回繰り返して行なった。その後、積層体を窒素雰囲気中のRTA炉で600℃の環境下に15分間放置してアニール処理を施しアニール工程を行ない、ナノ粒子を形成した。このようにして作成した試料から、たとえば、以下に説明する計測法1～3のように、第2層の厚さとナノ粒子の平均間隔 G_m との関係を算出し、式(2)および(3)の関係式を導いた。また、このようにして作製した試料から、たとえば、以下に説明する計測法4のよう、第1層の厚さとナノ粒子の平均粒径 X_m との関係を算出し、式(4)および(5)の関係式を導いた。

[0047] 計測法1～4においては、上述の方法にしたがって6つの試料を作成した。なお、第1層および第2層は、3つの試料作成においては分子線エピタキシー法(MBE法)で堆積し、残り3つの試料作成においては電子ビーム法(EB法)により堆積した。

[0048] 計測法1～3で作製した試料中のナノ粒子について、以下のようにして平均粒間隔 G_m を算出し、第2層の膜厚と平均粒間隔 G_m の関係を図16～図18にプロットした。また、計測法4で作製した試料中のナノ粒子について、以下のようにして平均粒径 X_m を算出し、第1層の膜厚と平均粒径 X_m の関係を図19にプロットした。

[0049] (計測法1)

計測法1は、電子顕微鏡(装置名:JEM-2100F、日本電子社製)を用いて、積層方向にFIB(Focused Ion Beam)で約100nmに薄片化した後に得た高分解TEM(Transmission Electron Microscopy)像、

およびFFT (Fast Fourier Transform) 変換してナノ結晶の周期構造を際立たせる処理を行ったFFT像から実測して、平均の粒間隔Gを算出した。図16は、第2層の膜厚と計測法1により算出した平均の粒間隔Gの関係をプロットした図である。図16に示す結果から、最小二乗法により式(3a)；

$$G = 2.3 T_2$$

が導かれた。

[0050] (計測法2)

計測法2は、ラマン散乱測定から結晶化率 η を測定し、かかる結晶化率 η と、高分解TEM (Transmission Electron Microscopy) 像から実測して算出したナノ粒子の平均半径 r とを用い、ナノ粒子が均一に分散しているものと仮定することで導かれる式(6)； $G = 2 (r / \eta^{(1/3)} - r)$

から算出した。図17は、第2層の膜厚と計測法2により算出した粒間隔Gの関係をプロットした図である。図17に示す結果から最小二乗法により式(3b)；

$$G = 2.3 T_2 - 0.5$$

が導かれた。

[0051] (計測法3)

計測法3においては、ラマン散乱測定から結晶化率 η を測定し、X線回折(XRD)の測定結果に基づきシェラーの式によりナノ粒子の半径 r を算出した。そして、結晶化率 η と、半径 r を用いて、式(6)から粒間隔Gを算出した。図18は、第2層の膜厚と計測法3により算出した粒間隔Gの関係をプロットした図である。図18に示す結果から式(3c)；

$$G = 2.4 T_2 - 3.5$$

が導かれた。

[0052] (計測法4)

計測法4においては、X線回折(XRD)の測定結果に基づきシェラーの式によりナノ粒子の粒径 X を算出した。表1は、6つの試料(試料1～試料6

) について第1層の設計膜厚と計測法4により算出した粒径Xのデータを示し、図19は、表1の結果をプロットした図である。

[0053] [表1]

	堆積法	第1層の設計膜厚(nm)	粒径X(nm)
試料1	M B E	2.8	8.2
試料2	M B E	2.8	6.6
試料3	M B E	2.8	8.2
試料4	M B E	2.9	14
試料5	E B	2.8	6.6
試料6	E B	3.4	27

[0054] 表1および図19に示す結果から最小二乗法により式(41) ;

$$X = 3.2 T_1 - 8.1$$

が導かれた。

[0055] [実施例1]

第1の実施形態の製造方法によりナノ粒子を形成した。具体的には、積層工程において、サファイア基板の上にa-Ge層/Au層/a-Ge層からなる第1層を、各層の厚みが1.3nm/0.2nm/1.3nmであり合計2.8nmとなるように堆積し、その後Siを堆積させてa-Si層からなる第2層を、厚みが5.2nmとなるように堆積した。そして、かかる工程を60回繰り返して行なった。なお、第1層中のAuの原子濃度は2.5原子%とした。その後、積層体を窒素雰囲気下のRTA炉で600℃の環境下に15分間放置してアニール処理を施しアニール工程を行なった。なお、ナノ粒子の所望の粒径 X_d を10nm、ナノ粒子の所望の粒間隔 G_d を12nmとしたので、本実施例における第1層の厚さ T_1 の2.8nmは、式(4)を満たすように決定されており、第2層の厚さ T_2 の5.2nmは、式(2)を満たすように決定されている。

[0056] 図3(A)は、積層工程後であってアニール工程前の積層体について電子

顕微鏡（装置名：JEM-2100F、日本電子社製）を用いて得た明視野STEM（Scanning Transmission Electron Microscopy）像を示し、図3（B）は図3（A）の第1層と第2層の積層部分の拡大像を示す。図3（A）、（B）から、第1層と第2層とが交互に積層されていることが確認できた。なお、図3（A）の明視野STEM像のEDX（エネルギー分散型X線分光法）を取ると、第1層におけるa-Ge層/Au層/a-Ge層はほぼ同化していることがわかり、積層工程中に混晶化したと推測された。

[0057] 図4は、積層工程後であってアニール工程前の積層体についてX線回折装置を用いて行なったX線回折測定により得られたX線の回折パターンを示し、図4（A）は低角側の回折パターンを示し、図4（B）は高角側の回折パターンを示す。また、図5は、アニール工程後の積層体のX線の回折パターンを示し、図5（A）は低角側の回折パターンを示し、図5（B）は高角側の回折パターンを示す。低角側の回折パターンにおいて、アニール工程前ではピークが観察されたのに対して（図4（A））、アニール工程後にはピークが消失した（図5（A））。これは、低角側のピークは、第1層と第2層を繰返して積層した周期構造に対応し、アニール工程によりこの周期構造が消失したものと推測された。高角側の回折パターンにおいて、アニール工程前ではピークが観察されなかったのに対して（図4（B））、アニール工程後には明確なピークが出現した（図5（B））。図5（B）で観察されるピークP1は、SiGe結晶の結晶面（111）に対応し、したがってアニール処理によりSiGe結晶が形成されたものと推測された。

[0058] 図6は、アニール工程後の積層体を、電子顕微鏡（装置名：JEM-2100F、日本電子社製）を用いて、積層方向にFIB（Focused Ion Beam）で約100nmに薄片化した後に得た高分解TEM（Transmission Electron Microscopy）像を示す。図6において、点線で囲んだ領域は、結晶化していると推測される領域である。図7（A）、図8（A）は図6の高分解TEM像の回折像を示し、図7（B）、図8（B）は、図7（A）、図8（A）の回折像をフーリエ変換して得られた異なる特定の方向の結像を示す。高

分解TEM像において、アモルファスの場合、回折は見られないが、結晶化した場合、結晶粒に由来する回折が見られる。図7(A)および図8(A)において、たとえば点線で囲んだ領域に結晶粒に由来する回折が見られるので、結晶構造を形成していることがわかった。

[0059] 図6に示す高分解TEM像において、結晶粒の粒径を実測すると、結晶粒の粒径は、5～14nmであり、平均粒径は8nmであった。図5(B)に示されるX線の回折パターンについて、SiGeの結晶面に対応するピークP1について、その半値幅をシェラーの式に当てはめて結晶粒の粒径を見積もると、8.2nmとなり、図6に示す高分解TEM像において実測した値とほぼ一致した。図6に示す高分解TEM像において、結晶粒の間隔を実測すると5～25nmであり、平均間隔は14nmであった。したがって、得られたナノ粒子の粒径 X_m の8.2nmは、第1層の厚さ T_1 の2.8nmとの関係において式(5)を満たし、また、得られたナノ粒子の平均粒間隔 G_m の14nmは、第2層の厚さ T_2 の5.2nmとの関係において式(3)を満たすものである。

[0060] [比較例1]

積層工程における第2層の厚みを2.6nm、すなわち第1層の合計厚さの2.8nmより薄くした点以外は、実施例1と同様の製造方法によりナノ粒子を製造した。

[0061] 図9は、アニール工程後の積層体を、電子顕微鏡(装置名: JEM-2100F、日本電子社製)を用いて、積層方向にFIB(Focused Ion Beam)で約100nmに薄片化した後に得た高分解TEM(Transmission Electron Microscopy)像を示す。図9において、点線で囲んだ領域は、結晶化していると推測される領域である。図10(A)、図11(A)は図9の高分解TEM像の回折像を示し、図10(B)、図11(B)は、図10(A)、図11(A)の回折像をフーリエ変換して得られた異なる特定の方向の結像を示す。高分解TEM像において、アモルファスの場合、回折は見られないが、結晶化した場合、結晶粒に由来する回折が見られる。図10(A)お

よび図11(A)において、たとえば点線で囲んだ領域に結晶粒に由来する回折が見られるので、結晶構造を形成していることがわかった。

[0062] 図9に示す高分解TEM像において、結晶粒の粒径を実測すると、結晶粒の粒径は、4~15nmであり、平均粒径は7nmであった。図9に示す高分解TEM像において、結晶粒の間隔を実測すると0~3nmであり、平均間隔は1nmであった。

[0063] [評価]

実施例1と比較例1の試料について、以下のようにゼーベック係数、熱伝導率、導電率を測定し熱電材料として用いた場合の熱電特性を評価した。

[0064] (ゼーベック係数の測定)

実施例1および比較例1の試料について、熱電特性評価装置(装置名:ZEM3、アルバック理工社製)でゼーベック係数を測定した。図12は、実施例1および比較例1の試料のゼーベック係数の測定結果と、Dismukes, J. P., et al., (1964) J. App. Phys. 35, 2899-2907 (JAP352899)に示されているバルクのSiGeのゼーベック係数を示す図である。実施例1の試料は、0.7mV/K近くの高い値を示しており、バルクのSiGeと比較して高い値となっている。これはナノ粒子を有することによる効果であると解される。また比較例1の試料と比較して高い値となっているのは、ナノ粒子の間隔がナノ粒子の粒径に対して最適化されたことによる効果であると考えられる。

[0065] (熱伝導率の測定)

実施例1および比較例1の試料について、熱伝導率測定装置(装置名:TM3、ベテル社製、2 ω 法で測定)で熱伝導率を測定した。図13は、実施例1および比較例1の試料の熱伝導率の測定結果と、JAP352899に示されているバルクのSiGeの熱伝導率を示す図である。実施例1の試料は、バルクのSiGeと比較して5分の1以下の低い熱伝導率を示した。これはナノ粒子を有することによりフォノン散乱が向上したことによる効果であると考えられる。

[0066] (導電率の測定)

実施例 1 および比較例 1 の試料について、導電率測定装置（装置名：ZEM3、アルバック理工社製）で導電率を測定した。図 14 は、実施例 1 および比較例 1 の試料の導電率の測定結果と、JAP352899 に示されているバルクの SiGe の導電率を示す図である。

[0067] (性能指数の算出)

以上の測定値に基づき、実施例 1 および比較例 1 の試料について無次元性能指数 Z_T を算出した。図 15 は、実施例 1 および比較例 1 の試料の無次元性能指数 Z_T の算出結果と、JAP352899 に示されているバルクの SiGe の無次元性能指数 Z_T を示す図である。図 15 に示すように、実施例 1 の試料の無次元性能指数 Z_T は、比較例 1 の試料およびバルクの SiGe と比較して、高い値となった。

[0068] 今回開示された実施形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

符号の説明

[0069] 10 サファイア基板、20, 40 第1層、21, 23 アモルファス Ge 層、22 Au 層、30, 50 第2層。

請求の範囲

[請求項1] 母材元素で構成される半導体材料からなる母材中に、前記母材元素と前記母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を形成するナノ粒子の製造方法であって、

前記異種元素を含む第1層と、前記異種元素を含まない第2層とを交互に積層する積層工程と、

前記第1層と前記第2層とが積層された積層体をアニール処理して、前記母材中に前記ナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、

前記積層工程において、前記母材元素の全ては、前記第1層または前記第2層の少なくとも一方に含まれ、前記第2層は前記第1層より厚く形成される、ナノ粒子の製造方法。

[請求項2] 形成されるナノ粒子の所望の粒間隔を G_d とした場合に、前記積層工程において、前記第2層の厚さ T_2 は、以下の式(2)を満たすように決定し、

前記アニール工程において形成されるナノ粒子の平均粒間隔 G_m は、前記積層工程における前記第2層の厚さ T_2 との間で、以下の式(3)を満たす、請求項1に記載のナノ粒子の製造方法。

式(2) : $G_d = (2.3 \pm \sigma_1) T_2 - (1.3 \pm \sigma_2)$ (単位 nm)

式(3) : $G_m = (2.3 \pm \sigma_1) T_2 - (1.3 \pm \sigma_2)$ (単位 nm)

(式(2)および(3)において、 σ_1 および σ_2 は標準偏差であり、 σ_1 は、 $0 \leq \sigma_1 \leq 0.1$ であり、 σ_2 は、 $0 \leq \sigma_2 \leq 1.9$ を満たす。)

[請求項3] 形成されるナノ粒子の所望の粒径を X_d とした場合に、前記積層工程において、前記第1層の厚さ T_1 は、以下の式(4)を満たすように決定し、

前記アニール工程において形成されるナノ粒子の平均粒径 X_m は、

前記積層工程における前記第1層の厚さ T_1 との間で、以下の式(5)を満たす、請求項1または請求項2に記載のナノ粒子の製造方法。

$$\text{式(4)} : X_d = (32 \pm \sigma_3) T_1 - (81 \pm \sigma_4) \quad (\text{単位 nm})$$

$$\text{式(5)} : X_m = (32 \pm \sigma_3) T_1 - (81 \pm \sigma_4) \quad (\text{単位 nm})$$

(式(4)および(5)において、 σ_3 および σ_4 は標準偏差であり、 σ_3 は、 $0 \leq \sigma_3 \leq 7$ を満たし、 σ_4 は、 $0 \leq \sigma_4 \leq 20$ を満たす。

)

[請求項4]

前記母材元素はSiおよびGeであり、

前記異種元素は、Au、Cu、BまたはAlであって、

前記積層工程において、前記第1層は前記母材元素としてGeを含み、前記第2層は前記母材元素としてSiを含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項5]

前記母材元素はNおよびGaであり、

前記異種元素は、InまたはAlであって、

前記積層工程において、前記第1層および前記第2層は前記母材元素としてNおよびGaを含む、請求項1～請求項3のいずれか1項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項6]

前記積層工程において、前記第1層の厚さは2～8nmであり、

前記アニール工程において形成される前記ナノ粒子は、平均粒径が1～25nmであり、平均間隔が3～25nmである、請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項7]

前記アニール工程は、前記積層工程の後に行なう、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項8]

前記アニール工程は、前記積層工程と同時に行なう、請求項1～請求項6のいずれか1項に記載のナノ粒子の製造方法。

[請求項9]

母材元素で構成される半導体材料からなる薄膜中に、前記母材元素と前記母材元素とは異なる異種元素とを含むナノ粒子を備える熱電材料の製造方法であって、

前記異種元素を含む第1層と、前記異種元素を含まない第2層を交互に積層する積層工程と、

前記第1層と前記第2層とが積層された積層体をアニール処理して、前記薄膜中に前記ナノ粒子を形成するアニール工程とを備え、

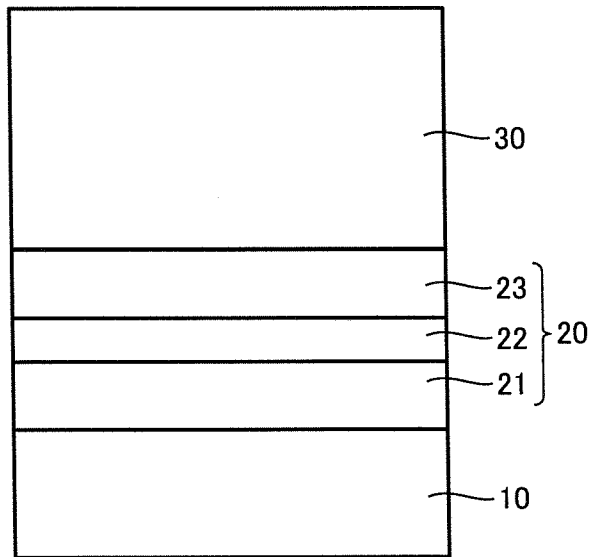
前記積層工程において、前記母材元素の全ては、前記第1層または前記第2層の少なくとも一方に含まれ、前記第2層は前記第1層より厚く形成される、熱電材料の製造方法。

[請求項10] 請求項9に記載の製造方法により製造される熱電材料。

[請求項11] 前記ナノ粒子の平均粒径は1～25nmであり、前記ナノ粒子の平均間隔が3～25nmである、請求項10に記載の熱電材料。

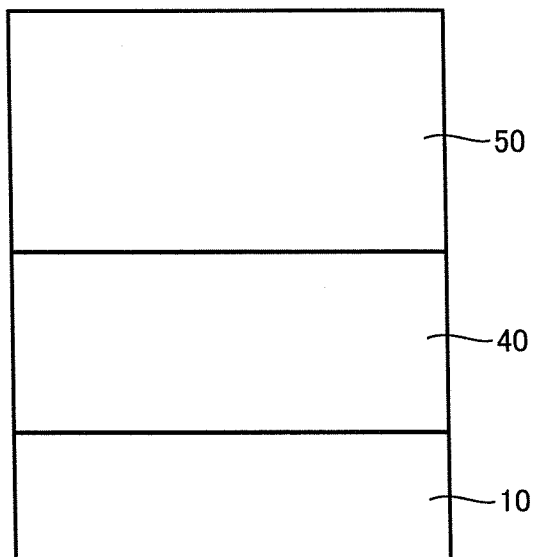
[図1]

FIG.1



[図2]

FIG.2



[]3

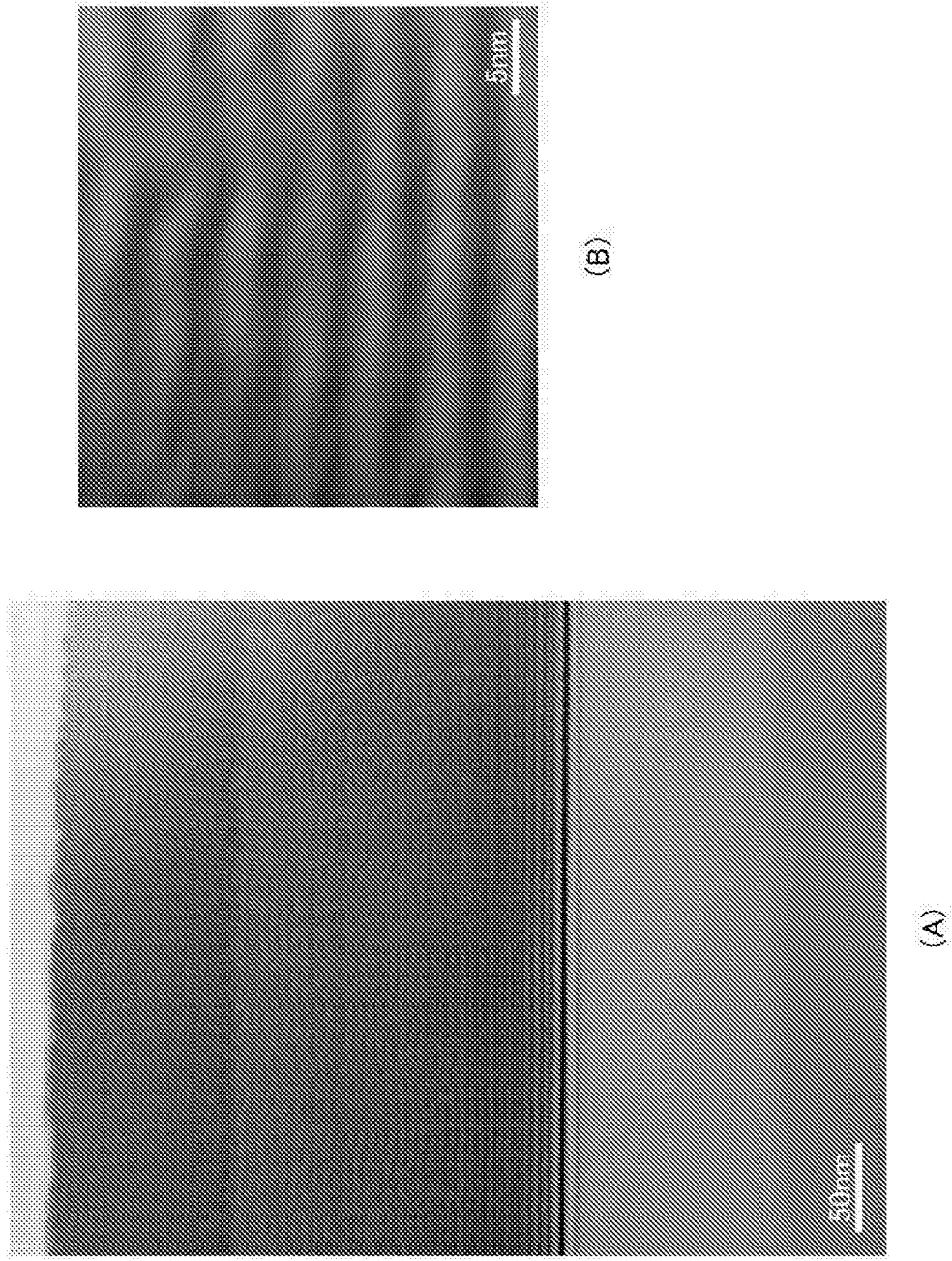
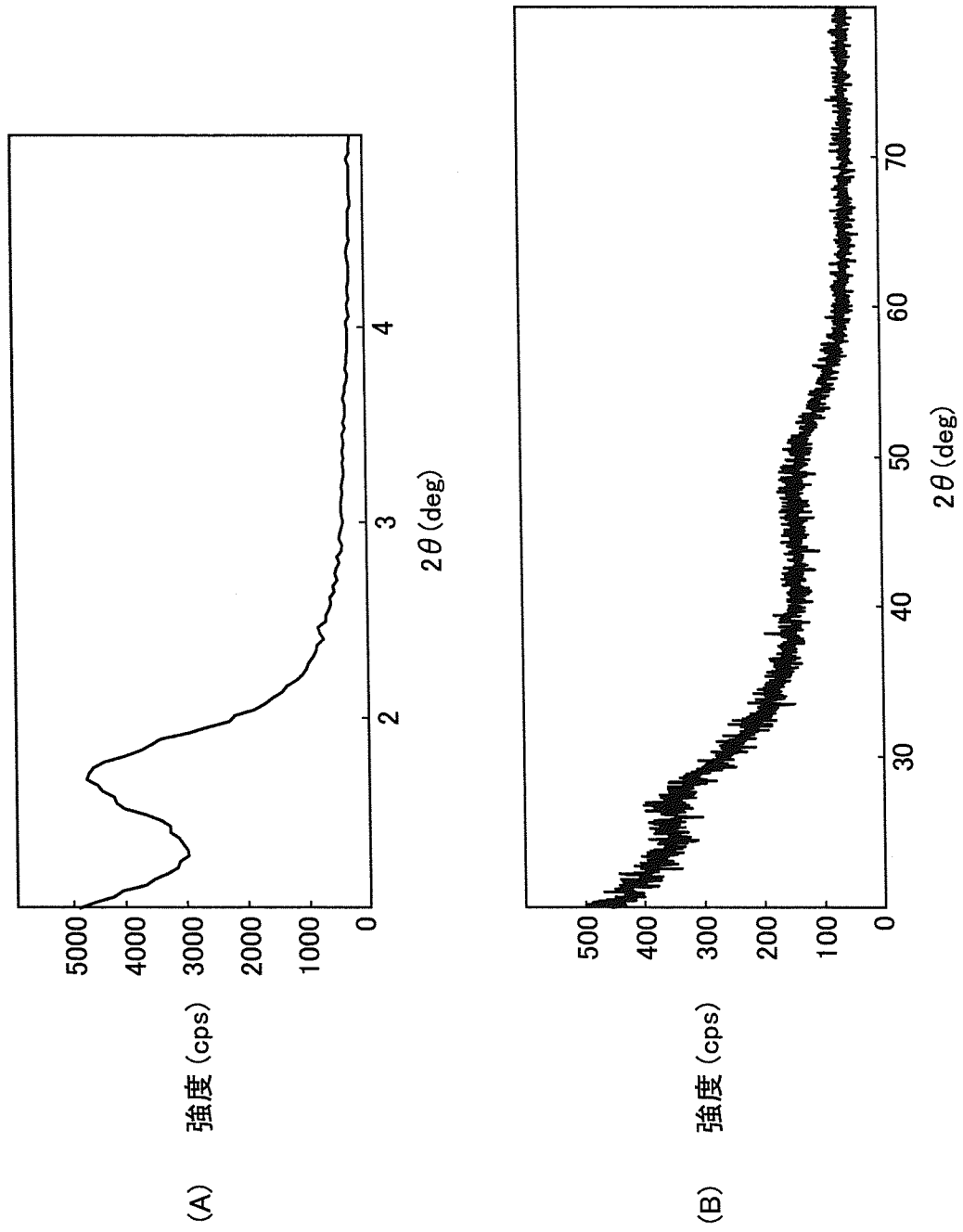


FIG.3

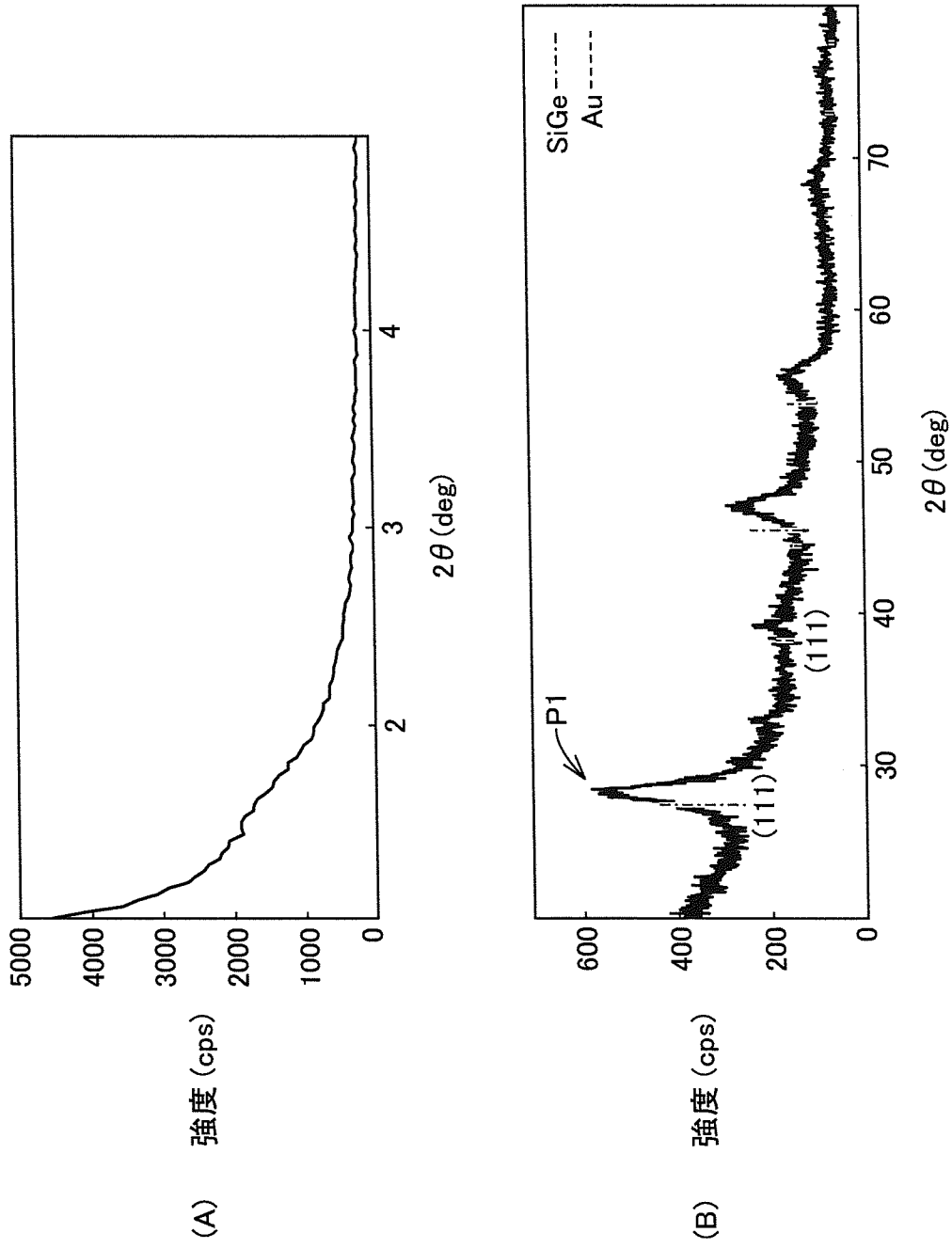
[図4]

FIG.4



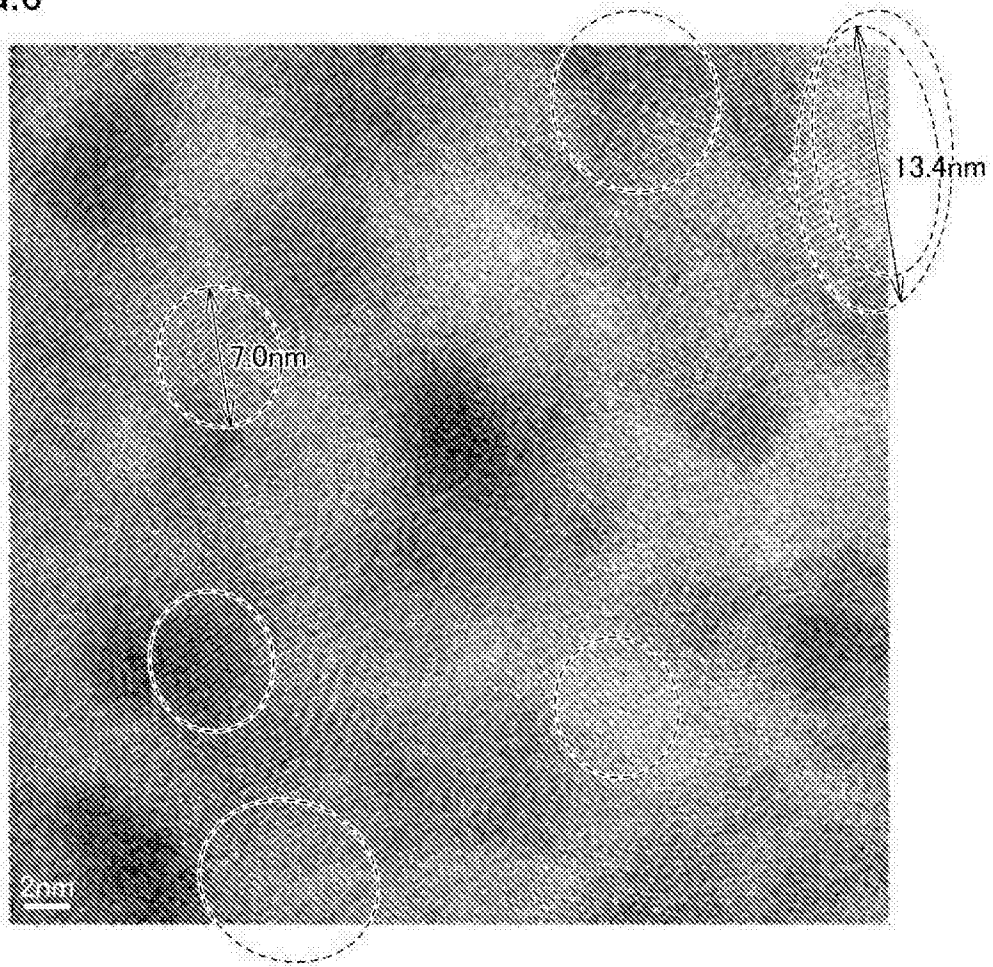
[図5]

FIG.5



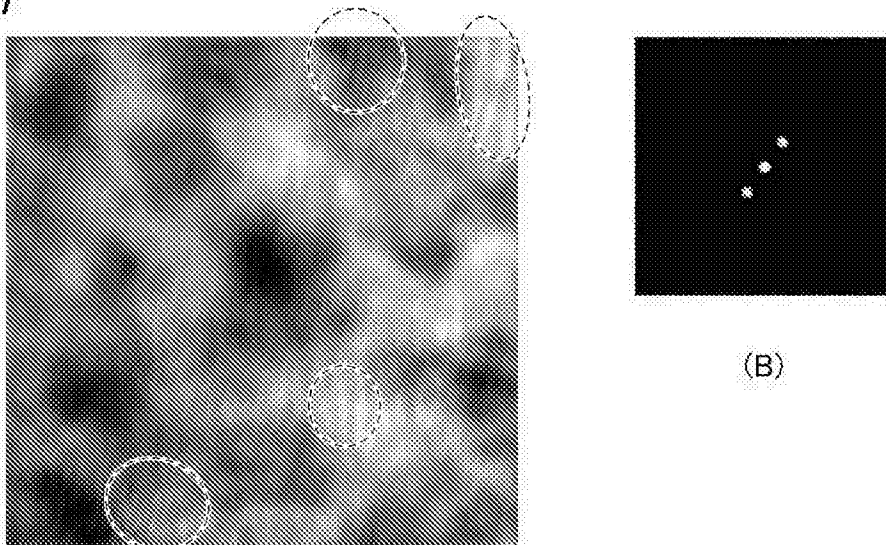
[図6]

FIG.6



[図7]

FIG.7

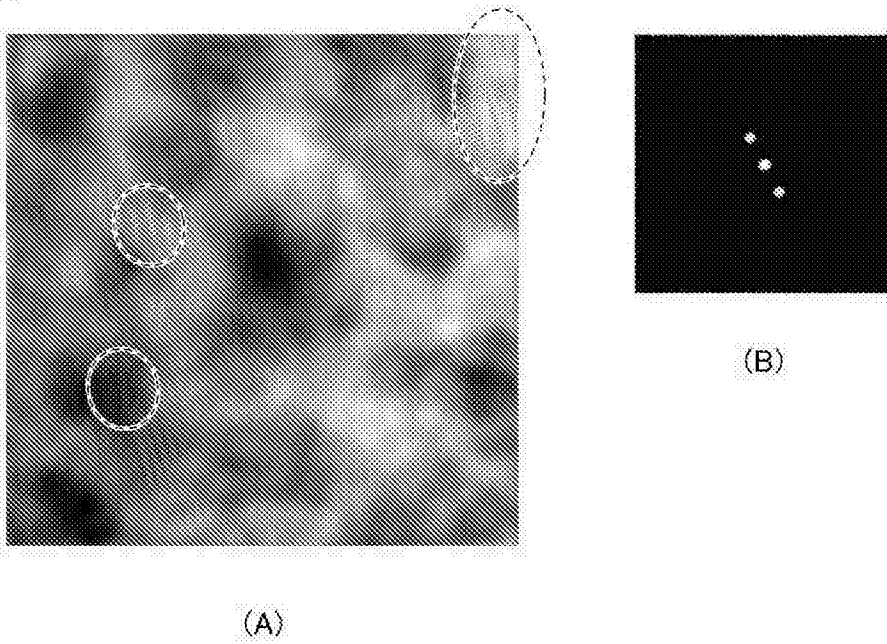


(A)

(B)

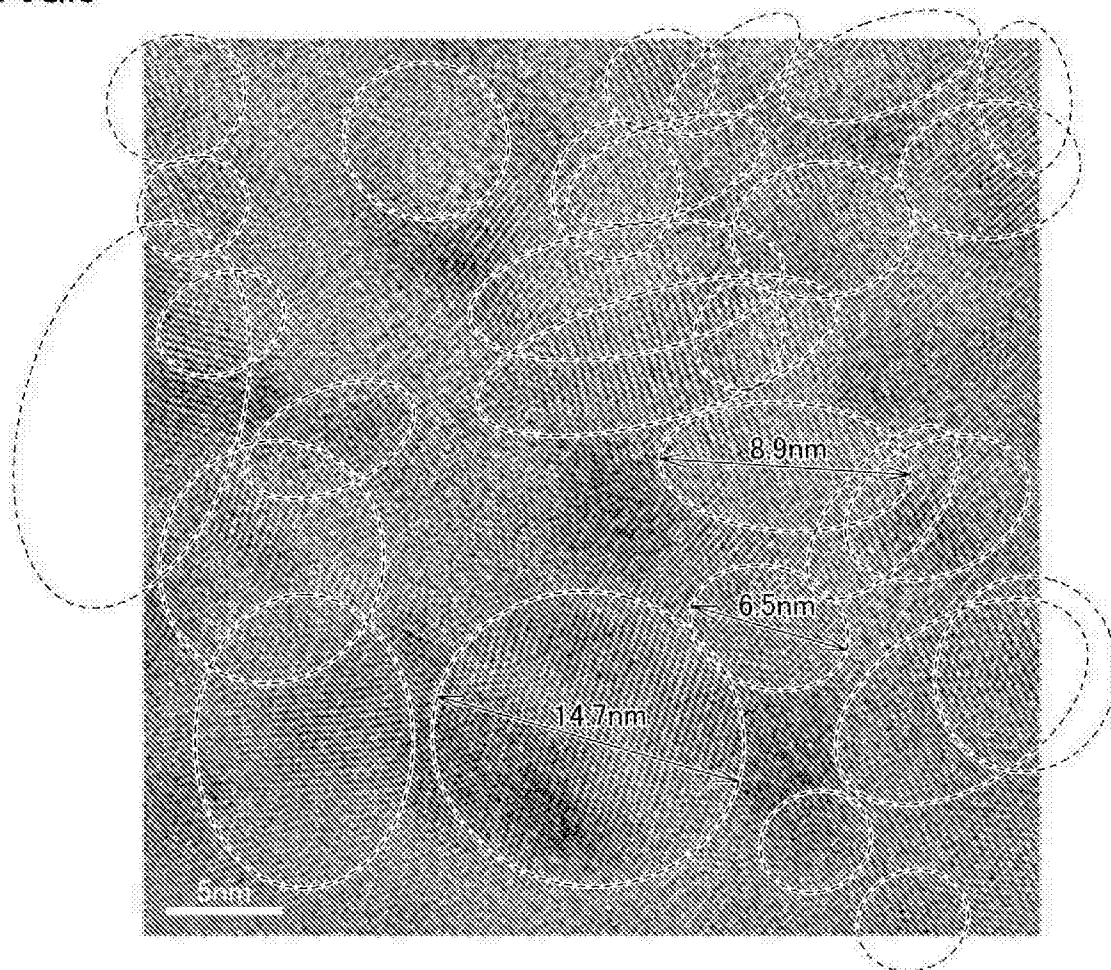
[図8]

FIG.8



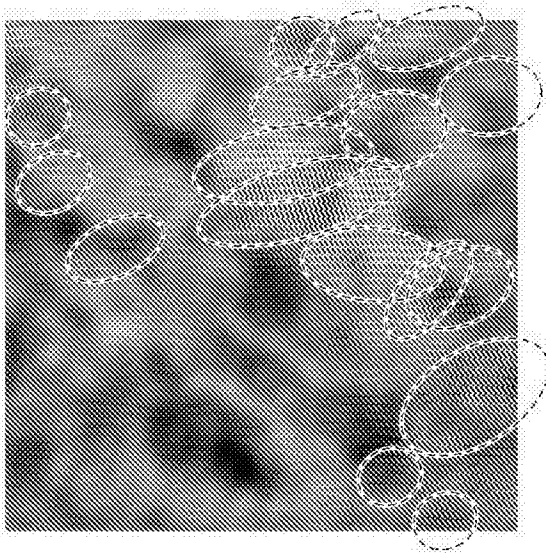
[図9]

FIG.9

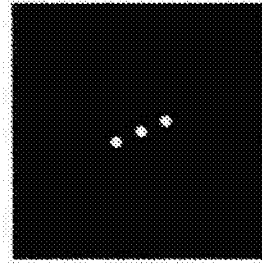


[図10]

FIG.10



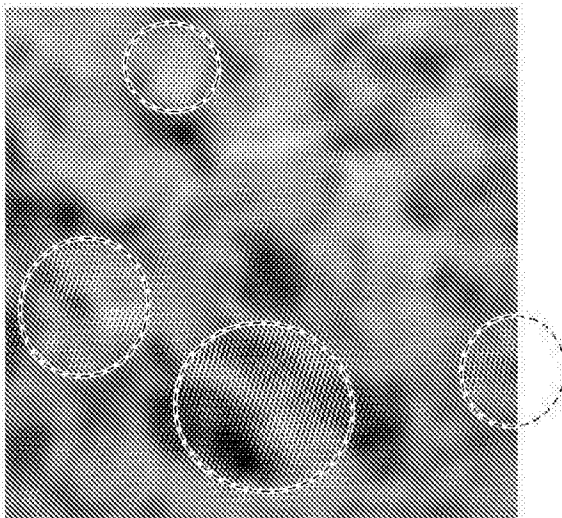
(A)



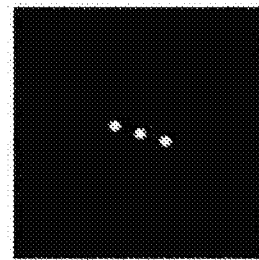
(B)

[図11]

FIG.11



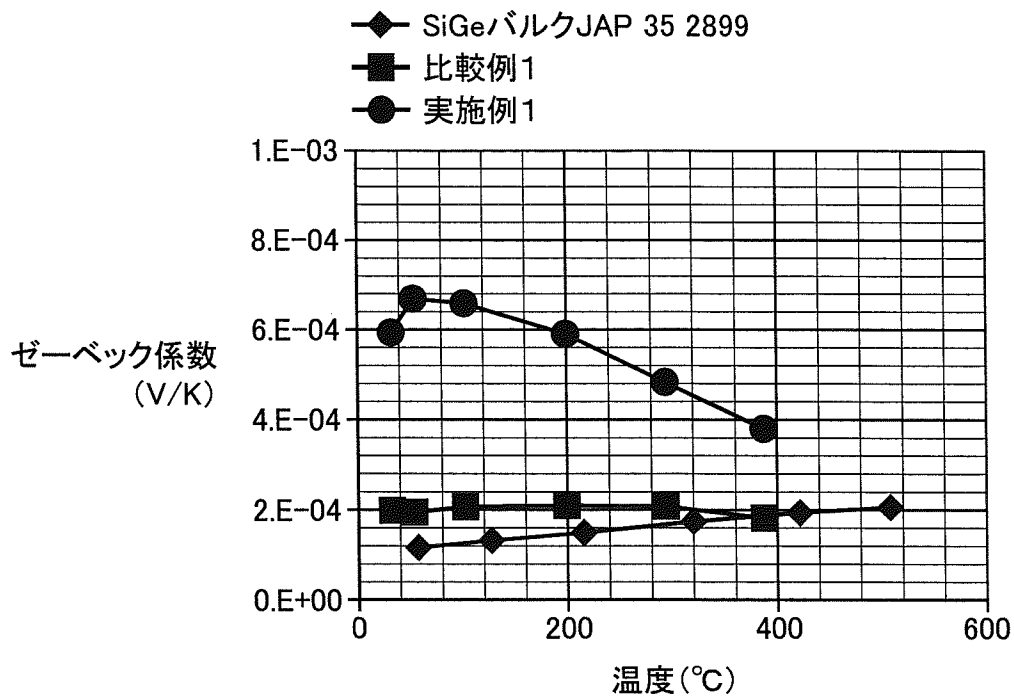
(A)



(B)

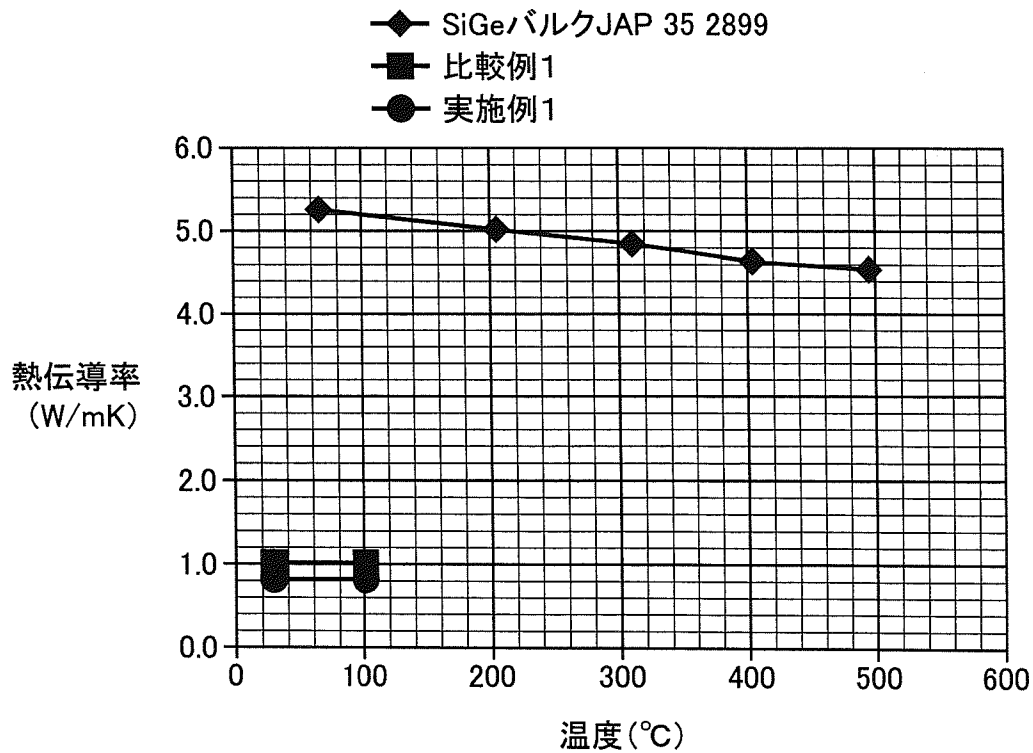
[図12]

FIG.12



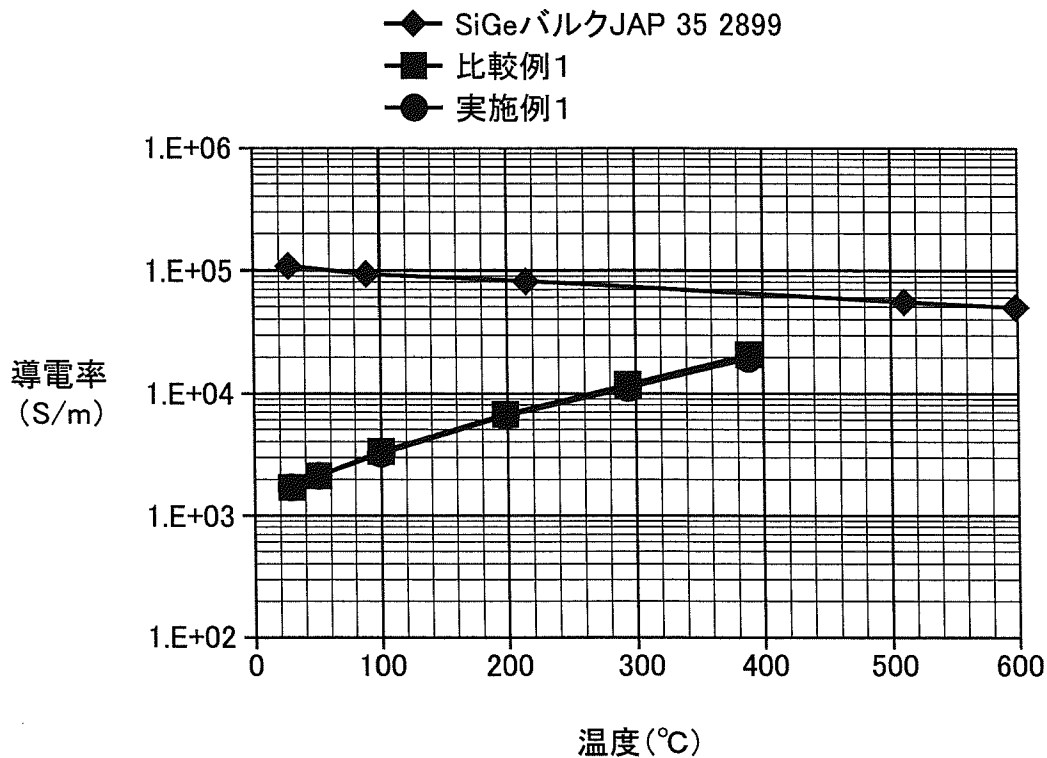
[図13]

FIG.13



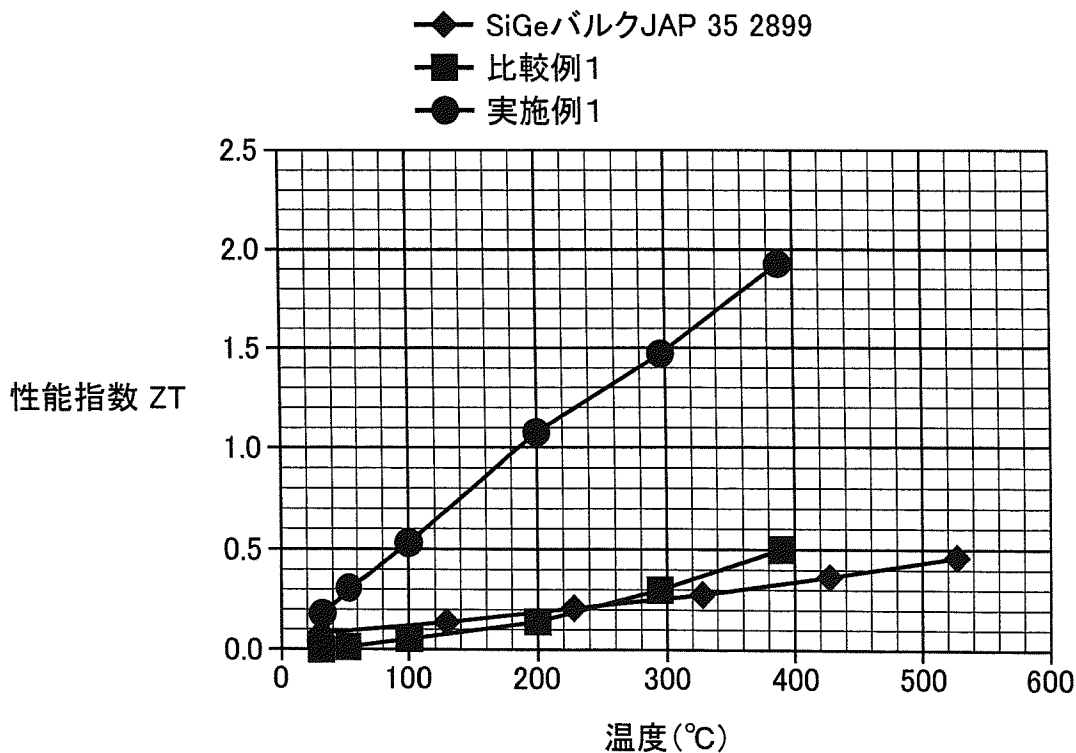
[図14]

FIG.14



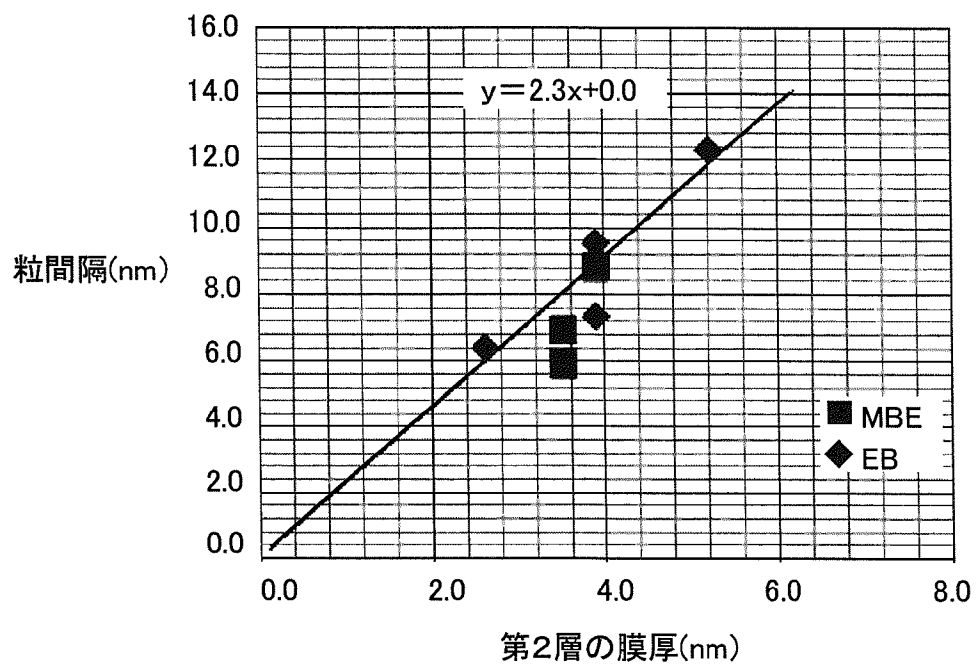
[図15]

FIG.15



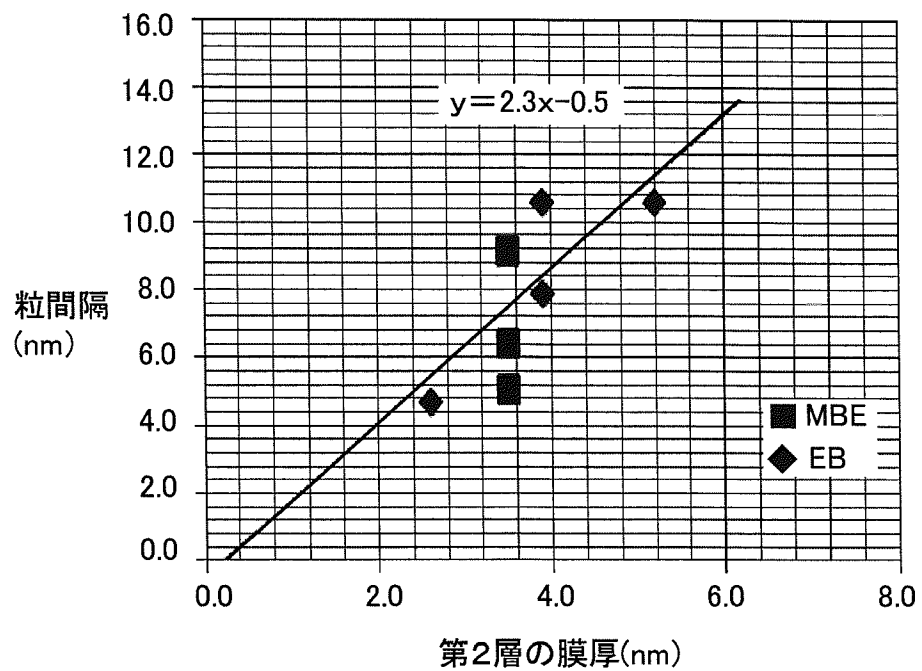
[図16]

FIG.16



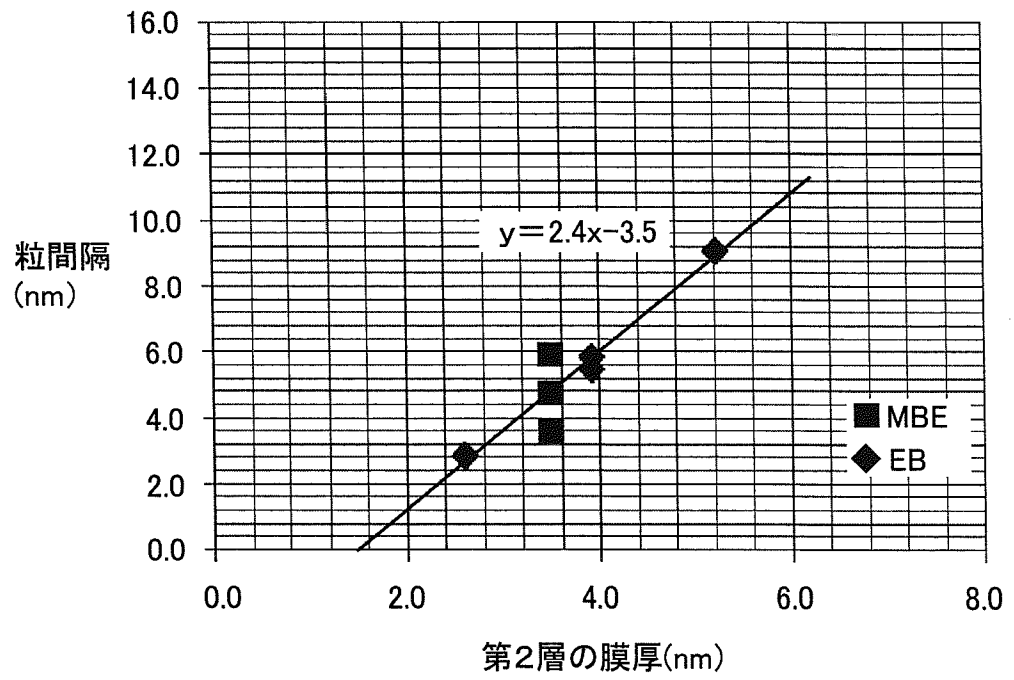
[図17]

FIG.17



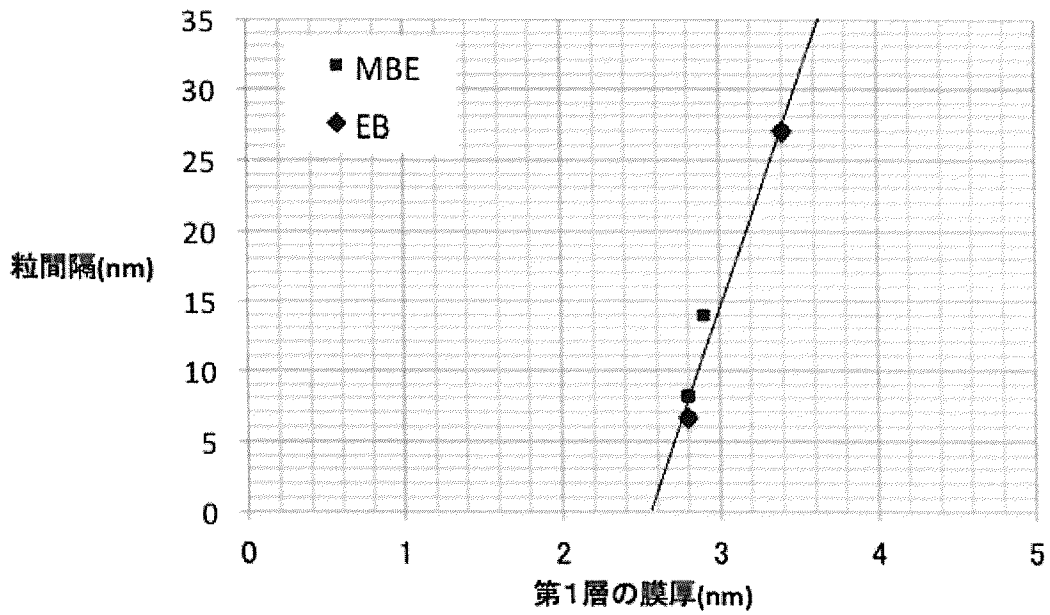
[図18]

FIG.18



[図19]

FIG.19



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/054868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L35/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/22(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)
 H01L35/26, B82Y30/00, B82Y40/00, H01L21/203, H01L21/205, H01L35/14, H01L35/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	US 2008/0001127 A1 (Joshua M.O.Zide), 03 January 2008 (03.01.2008), entire text; fig. 1 (Family: none)	10, 11 1-9
A	WO 2012/026678 A2 (LG INNOTEK Co., LTD.), 01 March 2012 (01.03.2012), entire text; all drawings & US 2013/0192654 A1 & EP 2609635 A2 & KR 10-2012-0019536 A	1-11
A	JP 10-242535 A (Central Research Institute of Electric Power Industry), 11 September 1998 (11.09.1998), entire text; all drawings (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 May, 2014 (15.05.14)	Date of mailing of the international search report 27 May, 2014 (27.05.14)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L35/26(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L21/205(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/22(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 (IPC)) Int.Cl. H01L35/26, B82Y30/00, B82Y40/00, H01L21/203, H01L21/205, H01L35/14, H01L35/22		
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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014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) JSTPlus(JDreamIII)		
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	US 2008/0001127 A1 (Joshua M.O.Zide) 2008.01.03, 全文, 図1 (ファミリーなし)	10, 11 1-9
A	WO 2012/026678 A2 (LG INNOTEK Co., LTD.) 2012.03.01, 全文, 全図 & US 2013/0192654 A1 & EP 2609635 A2 & KR 10-2012-0019536 A	1-11
A	JP 10-242535 A (財団法人電力中央研究所) 1998.09.11, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
<input 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 15.05.2014	国際調査報告の発送日 27.05.2014	
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) 柴山 将隆 電話番号 03-3581-1101 内線 3516	5 F 3035