

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6317123号  
(P6317123)

(45) 発行日 平成30年4月25日(2018.4.25)

(24) 登録日 平成30年4月6日(2018.4.6)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 35/18 (2006.01)

H O 1 L 35/18

H O 1 L 35/34 (2006.01)

H O 1 L 35/34

H O 1 L 35/32 (2006.01)

H O 1 L 35/32 A

H O 2 N 11/00 (2006.01)

H O 2 N 11/00 A

C 2 2 C 12/00 (2006.01)

C 2 2 C 12/00

請求項の数 11 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-23819 (P2014-23819)  
 (22) 出願日 平成26年2月10日(2014.2.10)  
 (65) 公開番号 特開2015-153779 (P2015-153779A)  
 (43) 公開日 平成27年8月24日(2015.8.24)  
 審査請求日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(73) 特許権者 000002004  
 昭和電工株式会社  
 東京都港区芝大門1丁目13番9号  
 (74) 代理人 100104880  
 弁理士 古部 次郎  
 (74) 代理人 100149113  
 弁理士 加藤 謹矢  
 (72) 発明者 吉田 泰隆  
 埼玉県秩父市下影森1505番地 昭和電  
 工株式会社内  
 (72) 発明者 中島 健一朗  
 埼玉県秩父市下影森1505番地 昭和電  
 工株式会社内

審査官 田邊 顕人

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電素子、熱電モジュールおよび熱電素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト構造の合金からなる熱電変換層と、  
 チタン単体および鉄単体を含み、前記熱電変換層に積層される第1金属層と、  
 チタン単体を含み、前記第1金属層に積層される第2金属層と  
 を備える熱電素子。

【請求項2】

前記第1金属層は、チタン単体と比較して鉄単体を多く含むことを特徴とする請求項1  
 に記載の熱電素子。

【請求項3】

前記第1金属層のチタンと鉄との含有量比(重量比)は、チタン：鉄 = 10 : 90 ~ 4  
 0 : 60 の範囲であることを特徴とする請求項2に記載の熱電素子。

【請求項4】

前記熱電変換層は、 $RE_x(F e_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$  (REは、希土類元素から選ばれた少  
 なくとも一種。Mは、Co、Niからなる群から選ばれた少なくとも1種。 $0.01 \leq x$   
 $\leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ ) で表される、フィルドスクッテルダイト構造の合金からなること  
 を特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の熱電素子。

【請求項5】

前記第1金属層の線膨張率は、前記熱電変換層の線膨張率と前記第2金属層の線膨張率  
 との間の値であることを特徴とする請求項1乃至4の何れか1項に記載の熱電素子。

## 【請求項 6】

前記第 1 金属層は、鉄単体が塊状に存在する部分と、チタン単体が塊状に存在する部分とを含んでいることを特徴とする請求項 1 乃至 5 の何れか 1 項に記載の熱電素子。

## 【請求項 7】

熱電素子と、当該熱電素子に電氣的に接続される電極とを備え、

前記熱電素子は、

アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト構造の合金からなる熱電変換層と、

チタン単体および鉄単体を含み、前記電極と前記熱電変換層との間において当該熱電変換層に積層される第 1 金属層と、

チタン単体を含み、前記第 1 金属層と前記電極との間に積層される第 2 金属層とを備えることを特徴とする熱電モジュール。

10

## 【請求項 8】

ダイス内に、チタン粉末、チタン粉末と鉄粉末とを含む混合粉末、アンチモンと鉄と希土類元素とを含む合金粉末、チタン粉末と鉄粉末とを含む混合粉末およびチタン粉末を、順に積層し、

前記ダイス内に積層した粉末を、当該粉末の積層方向に圧力を付加しながらプラズマ焼結することを特徴とする熱電素子の製造方法。

## 【請求項 9】

前記チタン粉末は、粒径が  $10\ \mu\text{m}$  以上  $50\ \mu\text{m}$  以下の範囲であることを特徴とする請求項 8 に記載の熱電素子の製造方法。

20

## 【請求項 10】

前記混合粉末は、前記チタン粉末と比較して前記鉄粉末を多く含むことを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の熱電素子の製造方法。

## 【請求項 11】

前記鉄粉末は、粒径が前記チタン粉末の粒径と比較して大きいことを特徴とする請求項 8 乃至 10 の何れか 1 項に記載の熱電素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、熱電素子、熱電モジュールおよび熱電素子の製造方法に関する。

30

## 【背景技術】

## 【0002】

フィルドスクッテルダイト系の合金からなる熱電変換層を備える熱電素子、およびこのような熱電素子を用いた熱電モジュールが知られている。

従来技術として、フィルドスクッテルダイト系の合金からなる熱電変換層を備える熱電素子において、熱電素子と電極との接合部での元素の拡散を抑制するために、熱電素子の両端面にチタン層を設ける技術が存在する（特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

40

【特許文献 1】特開 2003 - 309294 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ところで、チタンの線膨張率は、フィルドスクッテルダイト系の合金の線膨張率と大きく異なる傾向がある。このため、フィルドスクッテルダイト系の合金からなる熱電変換層とチタンからなる拡散抑制層とが直接、積層された熱電素子では、各層の熱膨張量の差に起因して割れや剥がれが生じる場合がある。

## 【0005】

本発明は、フィルドスクッテルダイト型の合金からなる熱電変換層を有する熱電素子の

50

割れを抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の熱電素子は、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金からなる熱電変換層と、チタン単体および鉄単体を含み、前記熱電変換層に積層される第1金属層と、チタン単体を含み、前記第1金属層に積層される第2金属層とを備える熱電素子である。

ここで、前記第1金属層は、チタン単体と比較して鉄単体を多く含むことを特徴とすることができる。

また、前記第1金属層のチタンと鉄との含有量比（重量比）は、チタン：鉄＝10：90～40：60の範囲であることを特徴とすることができる。

さらに、前記熱電変換層は、 $RE_x(Fe_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$ （REは、希土類元素から選ばれた少なくとも一種。Mは、Co、Niからなる群から選ばれた少なくとも1種。0.01 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 0.3）で表される、フィルドスクッテルダイト構造の合金からなることを特徴とすることができる。

さらにまた、前記第1金属層の線膨張率は、前記熱電変換層の線膨張率と前記第2金属層の線膨張率との間の値であることを特徴とすることができる。

さらに、前記第1金属層は、鉄単体が塊状に存在する部分と、チタン単体が塊状に存在する部分とを含んでいることを特徴とすることができる。

また、本発明を熱電モジュールとして捉えると、本発明の熱電モジュールは、熱電素子と、当該熱電素子に電氣的に接続される電極とを備え、前記熱電素子は、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト構造の合金からなる熱電変換層と、チタン単体および鉄単体を含み、前記電極と前記熱電変換層との間において当該熱電変換層に積層される第1金属層と、チタン単体を含み、前記第1金属層と前記電極との間に積層される第2金属層とを備えることを特徴とする。

さらに、本発明を熱電素子の製造方法として捉えると、本発明の熱電素子の製造方法は、ダイス内に、チタン粉末、チタン粉末と鉄粉末とを含む混合粉末、アンチモンと鉄と希土類元素とを含む合金粉末、チタン粉末と鉄粉末とを含む混合粉末およびチタン粉末を、順に積層し、前記ダイス内に積層した粉末を、当該粉末の積層方向に圧力を付加しながらプラズマ焼結することを特徴とする。

ここで、前記チタン粉末は、粒径が10 μm以上50 μm以下の範囲であることを特徴とすることができる。

また、前記混合粉末は、前記チタン粉末と比較して前記鉄粉末を多く含むことを特徴とすることができる。

さらに、前記鉄粉末は、粒径が前記チタン粉末の粒径と比較して大きいことを特徴とすることができる。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、フィルドスクッテルダイト型の合金からなる熱電変換層を有する熱電素子の割れを抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本実施の形態が適用される熱電モジュールの一例を示した模式図である。

【図2】(a)～(b)は、本実施の形態が適用されるp型熱電素子の一例を示した断面模式図である。

【図3】(a)～(b)は、本実施の形態が適用されるn型熱電素子の一例を示した断面模式図である。

【図4】実施例にて得られたp型熱電素子の拡大図を示す。

【図5】熱電モジュールの高温側と低温側との温度差が最大に達したときの発電出力のサイクル毎の変化率を示した図である。

10

20

30

40

50

【図 6】熱電モジュールの高温側と低温側との温度差が最大に達したときの電気抵抗のサイクル毎の変化率を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について説明する。

(熱電モジュール)

図 1 は、本実施の形態が適用される熱電モジュールの一例を示した模式図である。

本実施の形態の熱電モジュール 1 は、図 1 に示すように、上下に対向する 2 枚の絶縁性基板 7 の間に、複数の p 型熱電素子 2 と、複数の n 型熱電素子 3 とが配置されている。そして、複数の p 型熱電素子 2 および複数の n 型熱電素子 3 は、複数の電極 4 により交互に直列接続されるとともに、電極 4 を介してそれぞれの基板 7 に取り付けられている。また、直列接続される複数の p 型熱電素子 2 および複数の n 型熱電素子 3 のうち、一端に位置する p 型熱電素子 2 および他端に位置する n 型熱電素子 3 には、電極 4 を介してリード線 6 が接続されている。

なお、それぞれの p 型熱電素子 2 および n 型熱電素子 3 の形状は、特に限定されるものではないが、通常、角柱状または円柱状である。図 1 に示す熱電モジュール 1 では、それぞれの p 型熱電素子 2 および n 型熱電素子 3 は、角柱状の形状を有している。また、それぞれの p 型熱電素子 2 および n 型熱電素子 3 の側面（電極 4 に接続されない面）は、例えば窒化チタン等からなるコート層により被覆されていてもよい。

【0010】

また、図示は省略するが、この熱電モジュール 1 では、一方の基板 7（この例では、上側の基板 7）に隣接して高温側熱交換器が配置され、他方の基板 7（この例では、下側の基板 7）に隣接して低温側熱交換器が配置される。

本実施の形態の熱電モジュール 1 では、矢印 X で示すように、高温側熱交換器により熱を加えると同時に、低温側熱交換器により熱を奪うことによって、各熱電素子（p 型熱電素子 2、n 型熱電素子 3）の高温側と低温側とに大きな温度差が生じて起電力が発生する。そして、2 本のリード線 6 の間に電気抵抗負荷を与えることで、矢印 Y で示すように電流が流れる。

なお、以下の説明では、熱電モジュール 1 において高温側熱交換器が設けられる側を単に高温側と称し、低温側熱交換器が設けられる側を単に低温側と称する場合がある。

【0011】

(電極)

本実施の形態の電極 4 は、例えば銅や鉄等の高温における機械強度の高い金属により構成される。

さらに、本実施の形態の熱電モジュール 1 では、p 型熱電素子 2 または n 型熱電素子 3 と電極 4 との間に、p 型熱電素子 2 または n 型熱電素子 3 と電極 4 との接合性を改善させるための他の層を設けてもよい。

【0012】

(p 型熱電素子)

続いて、本実施の形態が適用される p 型熱電素子 2 について説明する。図 2 (a) は、本実施の形態が適用される p 型熱電素子 2 の一例を示した断面模式図であり、図 2 (b) は、本実施の形態が適用される p 型熱電素子 2 の他の一例を示した断面模式図である。

【0013】

図 2 (a) に示すように、本実施の形態の p 型熱電素子 2 は、高温側と低温側との温度差により起電力が発生する熱電変換層の一例としての p 型熱電変換層 21 と、p 型熱電変換層 21 の対向する 2 面に積層される第 1 金属層の一例としての p 側第 1 金属層 22 と、それぞれの p 側第 1 金属層 22 上に積層される第 2 金属層の一例としての p 側第 2 金属層 23 とを備えている。そして、本実施の形態の p 型熱電素子 2 では、p 側第 2 金属層 23 上に、上述した電極 4（図 1 参照）が接続される。

【0014】

なお、図 2 ( b ) に示すように、p 側第 1 金属層 2 2 は、p 型熱電変換層 2 1 の対向する 2 つの面のうちいずれか一方の面のみに設けてもよい。この場合、p 側第 1 金属層 2 2 が設けられない側の面には、p 型熱電変換層 2 1 上に p 側第 2 金属層 2 3 が直接、積層されるようになる。図 2 ( b ) に示す例のように p 側第 1 金属層 2 2 が p 型熱電変換層 2 1 の一方の面のみに設けられる場合、p 型熱電素子 2 は、p 側第 1 金属層 2 2 が設けられる側を高温側に、p 側第 1 金属層 2 2 が設けられない側を低温側にして配置する。

#### 【 0 0 1 5 】

( p 型熱電変換層 )

本実施の形態の p 型熱電変換層 2 1 は、例えば  $RE_x (Fe_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$  ( RE は、希土類元素から選ばれた少なくとも一種。M は、Co、Ni からなる群から選ばれた少なくとも一種。0.01 ≤ x ≤ 1、0 ≤ y ≤ 0.3 ) で表される、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金からなる半導体が採用可能である。

ここで、RE としては、Nd、Pr、Yb のうち少なくとも 1 種を用いることが好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

具体的に説明すると、本実施の形態の p 型熱電変換層 2 1 を構成する、アンチモン ( Sb ) を含むフィルドスクッテルダイト型の合金では、Sb が八面体の頂点位置に配置され、Fe および M が Sb に囲まれた結晶構造をとっている ( スクッテルダイト構造 )。そして、スクッテルダイト構造をとる Fe、M および Sb の間に形成される空隙に、RE が入り込んだ構造となっている。そして、本実施の形態の p 型熱電変換層 2 1 では、通常、スクッテルダイト構造をとる Fe、M および Sb により、熱電変換作用が生じる。

なお、p 型熱電変換層 2 1 には、原料に含まれる不可避不純物を含んでいてもよい。p 型熱電変換層 2 1 の結晶構造については、例えば X 線回折等により確認することができる。

#### 【 0 0 1 7 】

p 型熱電変換層 2 1 として上述したフィルドスクッテルダイト構造の合金を用いる場合、x は、0.01 以上 1 以下の範囲が好ましく、y は、0 以上 0.3 以下の範囲が好ましい。

x が 0.01 未満であると、p 型熱電変換層 2 1 の熱伝導度が増加し、p 型熱電変換層 2 1 の高温側と低温側との温度差が小さくなるため、熱電変換効率が低下するおそれがある。また、x が 1 を超えると、結晶格子に入りきらない希土類元素が析出して p 型熱電変換層 2 1 の電気特性が低下するおそれがある。

また、y が 0.3 を超えると、p 型熱電変換層 2 1 のゼーベック係数が低下するおそれがある。

#### 【 0 0 1 8 】

( p 側第 1 金属層 )

本実施の形態の p 側第 1 金属層 2 2 は、鉄とチタンとの混合層により構成され、単体 ( 純金属 ) の鉄および単体 ( 純金属 ) のチタンを含んでいる。具体的に説明すると、p 側第 1 金属層 2 2 は、鉄単体が塊状に存在する部分と、チタン単体が塊状に存在する部分とを含んでおり、これらが斑に混在している。

なお、p 側第 1 金属層 2 2 において、例えば鉄単体とチタン単体との境界部分等に、鉄とチタンとの合金を含んでいてもよい。また、p 側第 1 金属層 2 2 は、鉄およびチタン以外の金属等の不純物を含んでいてもよい。

本実施の形態の p 側第 1 金属層 2 2 は、例えば、鉄の粉末とチタンの粉末とを焼結することにより形成される。なお、p 側第 1 金属層 2 2 の作製方法等については、後述する。

#### 【 0 0 1 9 】

本実施の形態の p 型熱電素子 2 では、p 側第 1 金属層 2 2 を設けることで、p 型熱電変換層 2 1 からのアンチモンの拡散を抑制するとともに、p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 2 金属層 2 3 との間で発生する応力を緩和することが可能になっている。

これにより、p 型熱電素子 2 や熱電モジュール 1 の性能低下および破損が抑制される。

## 【0020】

すなわち、本実施の形態のp側第1金属層22では、鉄が単体の状態で存在することで、p型熱電変換層21からアンチモンが遊離した場合に、アンチモンが鉄と反応して鉄アンチモンが形成される。この結果、p型熱電変換層21からのアンチモンがp側第1金属層22にて捕捉され、p型熱電変換層21から電極4にアンチモンが拡散することを抑制できる。

これにより、本実施の形態のp型熱電素子2では、p型熱電変換層21の熱電性能の劣化および電極4の性能低下が抑制される。

## 【0021】

なお、鉄アンチモンは、通常、p型熱電変換層21に不純物として含まれる物質である。したがって、p側第1金属層22において鉄アンチモンが生じた場合であっても、p型熱電素子2において、鉄アンチモンによる不具合は生じにくい。

10

## 【0022】

また、通常、鉄は、約910以下の温度では、体心立方型の結晶構造を有する。また、上述したp型熱電変換層21を構成するフィルドスクッテルダイト型の合金も、体心立方系の結晶構造を有する。すなわち、本実施の形態のp型熱電変換層21は、p側第1金属層22に含まれる鉄と、結晶構造が近い。

そして、単体の鉄の線膨張率(約 $12 \times 10^{-6} /$ )は、フィルドスクッテルダイト型の合金からなるp型熱電変換層21の線膨張率と近い。また後述するように、本実施の形態のp側第2金属層23は、チタン(線膨張率:約 $8.4 \times 10^{-6} /$ )により構成

20

されている。この結果、本実施の形態では、p側第1金属層22が単体の鉄と単体のチタンとの混合層により構成されることで、p側第1金属層22の線膨張率が、p型熱電変換層21と比較して小さく、p側第2金属層23と比較して大きくなっている。

## 【0023】

これにより、本実施の形態のp型熱電素子2では、p型熱電変換層21とp側第1金属層22との界面、およびp側第1金属層22とp側第2金属層23との界面において、良好な接合性を得ることができる。

また、例えば熱電モジュール1の使用時等においてp型熱電素子2が高温になり、p型熱電素子2の各層で熱膨張が起こった場合であっても、各層の界面での応力の発生を抑制でき、各層の破断や剥がれの発生を抑制することができる。

30

## 【0024】

ここで、本実施の形態のp側第1金属層22では、チタンと比較して鉄の含有量が多いことが好ましい。鉄の含有量をチタンの含有量と比較して多くすることで、p側第1金属層22の線膨張率がp型熱電変換層21の線膨張率により近くなるため、p型熱電変換層21とp側第1金属層22との界面での剥がれ等をより抑制できる。

また、鉄の含有量をチタンの含有量と比較して多くすることで、p側第1金属層22においてアンチモンをより捕捉しやすくなり、p型熱電変換層21からのアンチモンの拡散をより抑制することが可能になる。

p側第1金属層22における鉄とチタンとの含有量比(重量比)は、特に限定されるものではないが、チタン:鉄=10:90~40:60の範囲であることが好ましい。

40

## 【0025】

p側第1金属層22の厚さは、例えば、20 $\mu\text{m}$ 以上が好ましく、100 $\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。また、p側第1金属層22の厚さは、例えば500 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、300 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

p側第1金属層22の厚さが500 $\mu\text{m}$ よりも厚い場合には、p型熱電素子2の厚さが厚くなりやすい。また、高温側熱交換器からp型熱電変換層21への熱の伝導、またはp型熱電変換層21から低温側熱交換器への熱の伝導が抑制され、p型熱電素子2における熱電変換効率が低下するおそれがある。

一方、p側第1金属層22の厚さが20 $\mu\text{m}$ よりも薄い場合には、p側第1金属層22

50

による応力緩和やアンチモンの捕捉の効果が不十分になるおそれがある。

【0026】

(p側第2金属層)

本実施の形態のp側第2金属層23は、チタンにより構成される。なお、p側第2金属層23には、チタン以外の金属や、チタンと他の金属との合金等が一部含まれていてもよい。

本実施の形態のp型熱電素子2では、p側第2金属層23を設けることで、p型熱電変換層21からのアンチモンの拡散や、電極等からp型熱電変換層21、p側第1金属層22への元素の拡散を抑制することが可能になっている。

【0027】

10

本実施の形態のp型熱電素子2では、上述したように、p側第1金属層22を設けることで、p型熱電変換層21からのアンチモンとp側第1金属層22に含まれる鉄とが反応し、p型熱電変換層21からのアンチモンをp側第1金属層22で捕捉することが可能である。

しかし、例えばp型熱電変換層21から拡散するアンチモンの量が多い場合や、p型熱電変換層21から継続してアンチモンが拡散するような場合等には、全てのアンチモンをp側第1金属層22で捕捉することが困難になる場合がある。

【0028】

これに対し、本実施の形態では、チタンを含むp側第2金属層23を設けることで、p型熱電変換層21から遊離しp側第1金属層22で捕捉しきれなかったアンチモンをp側第2金属層23にて遮断することが可能になっている。これにより、p型熱電素子2において、p型熱電変換層21から電極4へアンチモンが拡散することを抑制できる。また、本実施の形態の熱電モジュール1では、p側第2金属層23を設けることで、電極4からp型熱電素子2への元素の拡散を抑制することができる。

20

この結果、p型熱電素子2のp型熱電変換層21における熱電変換効率の低下や、電極4の性能低下を抑制することができる。

【0029】

なお、本実施の形態のp型熱電素子2では、p型熱電変換層21から遊離したアンチモンとp側第2金属層23のチタンとが反応することで、p側第2金属層23のうちp側第1金属層22に接する側にチタンとアンチモンとの合金からなる反応層が形成される場合がある。

30

この反応層も、p型熱電変換層21からのアンチモンの拡散を抑制する。

【0030】

p側第2金属層23の厚さは、例えば、20 $\mu$ m以上が好ましく、50 $\mu$ m以上がより好ましい。また、p側第2金属層23の厚さは、例えば、500 $\mu$ m以下が好ましく、300 $\mu$ m以下がより好ましい。

p側第2金属層23の厚さが500 $\mu$ mよりも厚い場合には、p型熱電素子2が厚くなり、熱電モジュール1が大型化しやすい。

また、p側第2金属層23の厚さが20 $\mu$ mよりも薄い場合には、p型熱電素子2と電極4との間での元素の拡散を抑制する効果が不十分になるおそれがある。

40

【0031】

(n型熱電素子)

続いて、本実施の形態が適用されるn型熱電素子3について説明する。図3(a)は、本実施の形態が適用されるn型熱電素子3の一例を示した断面模式図であり、図3(b)は、本実施の形態が適用されるn型熱電素子3の他の一例を示した断面模式図である。

【0032】

図3(a)に示すように、本実施の形態のn型熱電素子3は、高温側と低温側との温度差により起電力が発生するn型熱電変換層31と、n型熱電変換層31上に積層されn型熱電変換層31を挟んで対向するn側第1金属層32と、n側第1金属層32上に積層されるn側第2金属層33とを備えている。そして、本実施の形態のn型熱電素子3では、

50

n側第2金属層33上に、上述した電極4（図1参照）が接続される。

#### 【0033】

なお、図3（b）に示すように、本実施の形態のn型熱電素子3では、n側第2金属層33を設けることなく、n型熱電変換層31上にn側第1金属層32のみを設けてもよい。

本実施の形態のn型熱電素子3では、上述したp型熱電素子2と比較して、n型熱電変換層31の熱膨張率が小さいため、n側第2金属層33を設けない場合であっても割れ等が生じにくいからである。さらに、上述したp型熱電素子2のp型熱電変換層21と比較して、n型熱電変換層31はアンチモンが遊離しにくいので、n側第1金属層32のみでもアンチモンの拡散を抑制することができる。

10

#### 【0034】

（n型熱電変換層）

本実施の形態のn型熱電変換層31は、 $RE_x(Co_{1-y}M_y)_4Sb_{12}$ （REは、希土類元素から選択される少なくとも1種。Mは、Fe、Niからなる群から選ばれた少なくとも1種。 $0.01 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 0.3$ ）で表されるフィルドスクッテルダイト型の合金からなる半導体が採用可能である。この合金中には、原料に含まれる不可避不純物を含んでいてもよい。

ここで、REとしては、Nd、Pr、Ybのうち少なくとも1種を用いることが好ましい。

#### 【0035】

20

n型熱電変換層31として上述したフィルドスクッテルダイト型の合金を用いる場合、xは、0.01以上1以下の範囲が好ましく、yは、0以上0.3以下の範囲が好ましい。

xが0.01未満であると熱伝導度が増加するため、n型熱電素子3の特性が低下するおそれがある。また、xが1を超えると、n型熱電変換層31の電気特性が低下するおそれがある。

さらに、yが0.3を超えると、ゼーベック係数が低下するおそれがある。

#### 【0036】

（n側第1金属層）

n側第1金属層32は、例えば、チタンとコバルトとの混合層またはチタンとアルミニウムとの混合層により構成される。

30

n側第1金属層32は、上述した構成を有することで、線膨張率が、n型熱電変換層31と比較して小さく、またn側第2金属層33と比較して大きくなる。これにより、熱膨張によりn型熱電変換層31が変形した場合に、n型熱電変換層31とn側第2金属層33との間の応力を緩和することが可能になる。

なお、n側第1金属層32の厚さは、例えば20μm以上200μm以下の範囲とすることができる。

#### 【0037】

（n側第2金属層）

n側第2金属層33は、n型熱電変換層31からのアンチモンの拡散を抑制するために設けられ、p側第2金属層23と同様に、チタンから構成される。なお、n側第2金属層33には、チタン以外の金属や、チタンと他の金属との合金等が含まれていてもよい。

40

n側第2金属層33の厚さは、例えば20μm以上500μm以下の範囲とすることができる。

#### 【0038】

（熱電素子の製造方法）

続いて、本実施の形態の熱電素子の製造方法について説明する。ここでは、図2（a）に示したp型熱電素子2を製造する場合を例に挙げて説明するが、図2（b）に示したp型熱電素子2や、図3（a）～（b）に示したn型熱電素子3も同様の方法で製造することができる。

50



本実施の形態の p 型熱電素子 2 は、焼結用のダイス内に、各層を構成する粉末状の材料を順に入れ、プラズマ焼結を行うことにより製造することができる。

【 0 0 3 9 】

具体的に説明すると、p 型熱電素子 2 を製造する場合には、まず、p 側第 2 金属層 2 3 を構成するチタン粉末を秤量し、グラファイト等からなる焼結用のダイス内に入れる。続いて、p 側第 1 金属層 2 2 を構成するチタン粉末および鉄粉末を秤量し、混合する。そして、この混合粉末を、ダイス内に入れられた p 側第 2 金属層 2 3 を構成するチタン粉末上に積層する。

次いで、p 型熱電変換層 2 1 を構成する R E (希土類元素から選択される少なくとも 1 種)、鉄、M (C o、N i からなる群から選ばれた少なくとも 1 種) およびアンチモンを含む合金粉末を、ダイス内に積層された p 側第 2 金属層 2 3 を構成するチタン粉末および p 側第 1 金属層 2 2 を構成する混合粉末上に積層する。

【 0 0 4 0 】

その後、さらに p 側第 1 金属層 2 2 を構成するチタン粉末と鉄粉末との混合粉末、p 側第 2 金属層 2 3 を構成するチタン粉末を順にダイス内に入れる。

これにより、ダイス内に、p 側第 2 金属層 2 3、p 側第 1 金属層 2 2、p 型熱電変換層 2 1、p 側第 1 金属層 2 2 および p 側第 2 金属層 2 3 のそれぞれを構成する粉末状の材料が、順に積層された状態となる。

【 0 0 4 1 】

続いて、真空中またはアルゴン等の不活性ガス中で、ダイス内に積層されたこれらの粉末を各層の積層方向に加圧しながらパルス電流を印加し、焼結 (放電プラズマ焼結) する。加える圧力の大きさは、例えば、 $1 \text{ t} / \text{cm}^2$  程度とすることができる。また、電流の印加により、積層された各材料の温度は、約 600 ~ 650 程度になる。

これにより、p 側第 2 金属層 2 3、p 側第 1 金属層 2 2、p 型熱電変換層 2 1、p 側第 1 金属層 2 2 および p 側第 2 金属層 2 3 が順次積層され一体化した焼結体を得ることができる。

その後、必要に応じて得られた焼結体を所望の大きさに切断することで、図 2 ( a ) に示した p 型熱電素子 2 を得ることができる。

【 0 0 4 2 】

ここで、本実施の形態では、p 側第 1 金属層 2 2 が鉄粉末とチタン粉末とを含むことで、本構成を採用しない場合と比較して、焼結により形成される p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 1 金属層 2 2 との密着性、および p 側第 1 金属層 2 2 と p 側第 2 金属層 2 3 との密着性を向上させることができる。

これにより、p 型熱電素子 2 の製造工程においても、p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 1 金属層 2 2 との界面や、p 側第 1 金属層 2 2 と p 側第 2 金属層 2 3 との界面で割れや剥がれが生じることを抑制できる。この結果、本構成を採用しない場合と比較して、p 型熱電素子 2 の歩留まりを向上させることができる。

【 0 0 4 3 】

p 側第 2 金属層 2 3 および p 側第 1 金属層 2 2 の材料であるチタン粉末は、粒子径が、 $10 \mu\text{m}$  以上  $50 \mu\text{m}$  以下の範囲であることが好ましい。

なお、本実施の形態で用いる粉末の粒子径は、例えばレーザ回折・散乱法等の方法によって測定することができる。ここで、本明細書において粉末の「粒子径」とは、レーザ回折・散乱法等によって求められた粉末の粒度分布における個数平均径をいう。

【 0 0 4 4 】

p 側第 1 金属層 2 2 および p 側第 2 金属層 2 3 の製造に用いるチタン粉末の粒子径が過度に大きい場合、形成される p 側第 2 金属層 2 3 や p 側第 1 金属層 2 2 に空隙 (ポアラス) が形成されやすい。この場合、p 側第 2 金属層 2 3 や p 側第 1 金属層 2 2 の強度が低下するおそれがある。また、チタン粉末の粒子径が過度に大きい場合、p 側第 2 金属層 2 3 と p 側第 1 金属層 2 2 との密着性や p 側第 1 金属層 2 2 と p 型熱電変換層 2 1 との密着性が低下しやすい。

また、チタン粉末の粒子径が過度に小さい場合、扱いが困難であるため、p型熱電素子2の製造工程において作業性が低下しやすい。

【0045】

p側第1金属層22の材料である鉄粉末の粒子径は、特に限定されるものではないが、例えば20  $\mu\text{m}$ 以上150  $\mu\text{m}$ 以下の範囲とすることができる。

本実施の形態では、p側第1金属層22を構成する鉄粉末の粒子径は、p側第1金属層22を構成するチタン粉末の粒子径と比較して大きいことが好ましい。鉄粉末の粒子径を大きくすることで、ダイス内に材料を充填した場合に、鉄粉末の周囲にチタン粉末が存在しやすくなる。これにより、形成されるp側第1金属層22において、単体の鉄およびチタンが塊状に存在しやすくなる。この結果、単体の鉄とチタンとが斑状に存在するp側第1金属層22を得ることができる。

10

【0046】

ここで、上述したように、p型熱電変換層21を構成するフィルドスクッテルダイト型の合金は、鉄を含有しており、鉄と同様の体心立方系の結晶構造を有するため、鉄との密着性が良好である。したがって、p側第1金属層22を構成する鉄粉末の粒子径がチタン粉末と比較して大きい場合であっても、p側第1金属層22とp型熱電変換層21との密着性は低下しにくい。

【0047】

なお、p側第1金属層22を構成する鉄粉末の粒子径とチタン粉末の粒子径との双方が過度に小さい場合、プラズマ焼結により鉄とチタンとが反応して合金が形成されやすくなる。この場合、形成されるp側第1金属層22において、単体の鉄および単体のチタンの存在量が少なくなり、上述したp側第1金属層22による応力緩和やアンチモンの拡散抑制の効果が不十分になるおそれがある。

20

【0048】

また、p型熱電変換層21の材料となる合金粉末は、粒子径が10  $\mu\text{m}$ 以上200  $\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましい。

p型熱電変換層21の材料となる合金粉末の粒子径が過度に小さい場合には、焼結時に酸化反応が起こりやすくなり、p型熱電変換層21について所望の特性を得られなくなるおそれがある。

一方、p型熱電変換層21の材料となる合金粉末の粒子径が過度に大きい場合には、p型熱電変換層21が粗になりやすく、空隙ができやすくなる。この結果、p型熱電変換層21の機械強度が低下し、熱電モジュール1の使用時等に、p型熱電変換層21が破損しやすくなる。

30

【0049】

なお、p型熱電変換層21の材料となる合金粉末は、例えば以下のように鑄造により調製することができる。

まず、p型熱電変換層21を構成する合金粉末の材料となる、RE（希土類元素から選択される少なくとも1種）、鉄、M（Co、Niからなる群から選ばれた少なくとも1種）およびアンチモンのそれぞれを秤量し混合する。ここで、それぞれの材料の混合比は、後の工程等における損失を考慮し、最終的に得るp型熱電変換層21の化学量論的組成比よりもアンチモンを過剰に配合することが好ましい。

40

アンチモンは、拡散しやすく、またp型熱電変換層21においてアンチモンが不足した場合、p型熱電変換層21における熱電変換効率の低下等の不具合が生じやすいからである。

【0050】

続いて、秤量した各材料を、アルミナ等からなるるつぼ内に入れて加熱し、熔融させる。なお、熔融温度は、例えば1450 程度とすることができる。次いで、熔融した材料を、ストリップキャスト法を用いて急冷し合金化させる。ストリップキャスト法では、アルゴン雰囲気中にて冷却速度500 /秒～5000 /秒で、熔融した材料を冷却し、厚み0.1 mm～0.5 mm程度の急冷凝固合金を得る。そして、得られた急冷凝固合金

50

を粉碎することで、p型熱電変換層21の材料となる、RE（希土類元素から選択される少なくとも1種）、鉄、M（Co、Niからなる群から選ばれた少なくとも1種）およびアンチモンを含む合金粉末を得ることができる。

なお、p型熱電変換層21の材料となる粉末を調製する方法は、上述した方法に限られず、例えばアトマイズ法等により調整してもよい。また、秤量したRE（希土類元素から選択される少なくとも1種）、鉄、M（Co、Niからなる群から選ばれた少なくとも1種）およびアンチモンの粉末を混合した混合粉末を焼成し、粉碎したものをp型熱電変換層21の材料として用いてもよい。

#### 【0051】

（熱電モジュールの製造方法）

続いて、上述した方法で作製したp型熱電素子2およびn型熱電素子3を用いて図1に示した熱電モジュール1を作製する方法の一例について説明する。

熱電モジュール1を作製する場合、まず、例えばセラミック等で構成される絶縁性の基板7上に、銅等で構成される複数の電極4を並べて取り付けする。

次いで、p型熱電素子2とn型熱電素子3とが交互に直列的に接続されるように、複数のp型熱電素子2およびn型熱電素子3を、基板7上に取り付けられたそれぞれの電極4に対して接続する。この際、複数のp型熱電素子2およびn型熱電素子3を、複数の電極4が取り付けられた2枚の基板7で挟むようにする。

それぞれのp型熱電素子2は、p側第2金属層23が電極4に接続され、それぞれのn型熱電素子3は、n側第2金属層33が電極4に接続されることになる。また、p型熱電素子2およびn型熱電素子3は、例えば銀ペースト等の金属ペーストを介して電極4に接続される。

#### 【0052】

続いて、2枚の基板7で、電極4に接続された複数のp型熱電素子2およびn型熱電素子3を挟んだ状態で、加熱・加圧することで、それぞれのp型熱電素子2およびn型熱電素子3が、電極4に接合され、図1に示した熱電モジュール1が得られる。

#### 【0053】

作製した熱電モジュール1を発電に使用する場合には、上述したように、一方の基板7側を高温側とし、他方の基板7側を低温側として配置する。そして、熱電モジュール1に対して、高温側の基板7を介して熱を加え、低温側の基板7を介して熱を奪うことによって、それぞれのp型熱電素子2およびn型熱電素子3に温度差を生じさせ、起電力を発生させる。そして、電極4に接続された2本のリード線6に電気抵抗負荷を与えることで、電流を取り出す。

#### 【0054】

ここで、本実施の形態のようにアンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金からなる熱電変換層（p型熱電変換層21、n型熱電変換層31）を含む熱電素子（p型熱電素子2、n型熱電素子3）を用いた熱電モジュール1では、高温側の温度が約500～600、低温側の温度が約50～100となるように使用される場合が多い。この場合、それぞれの熱電素子（p型熱電素子2、n型熱電素子3）では、高温側と低温側との温度差が、500程度となる。

そして、それぞれの熱電素子（p型熱電素子2、n型熱電素子3）では、高温側に位置する部分で、熱膨張が起こる。

#### 【0055】

上述したように、p型熱電変換層21を構成する、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金と、p側第2金属層23を構成するチタンとの結晶構造や線膨張率が大きく異なっている。このため、p型熱電素子2においてp型熱電変換層21上に直接、p側第2金属層23を設けたような場合には、p型熱電素子2が高温になりp型熱電変換層21およびp側第2金属層23のそれぞれが熱膨張することで、p型熱電変換層21とp側第2金属層23との界面で応力が発生する。この結果、p型熱電変換層21とp側第2金属層23との界面で破断や割れ等が生じ、p型熱電素子2が破損する場合がある。

## 【 0 0 5 6 】

これに対し、本実施の形態の p 型熱電素子 2 では、p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 2 金属層 2 3 との間に、鉄とチタンとを単体の状態で含む p 側第 1 金属層 2 2 を設けている。そして、p 側第 1 金属層 2 2 の線膨張率は、p 型熱電変換層 2 1 の線膨張率と p 側第 2 金属層 2 3 の線膨張率との間の値となっている。これにより、本実施の形態では、本構成を採用しない場合と比較して、p 型熱電素子 2 を構成する各層間（p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 1 金属層 2 2 との間、p 側第 1 金属層 2 2 と p 側第 2 金属層 2 3 との間）の線膨張率の差が小さくなっている。

## 【 0 0 5 7 】

この結果、本実施の形態の p 型熱電素子 2 では、熱電モジュール 1 の使用時等において p 型熱電素子 2 が高温になった場合であっても、本構成を採用しない場合と比較して、p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 1 金属層 2 2 との熱膨張量の差、p 側第 1 金属層 2 2 と p 側第 2 金属層 2 3 との熱膨張量の差を小さくすることができる。

そして、p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 1 金属層 2 2 との界面、および p 側第 1 金属層 2 2 と p 側第 2 金属層 2 3 との界面での応力の発生を抑制できる。この結果、p 型熱電素子 2 において、p 型熱電変換層 2 1 と p 側第 1 金属層 2 2 との界面、p 側第 1 金属層 2 2 と p 側第 2 金属層 2 3 との界面で、破断や割れが生じることを抑制できる。

## 【 0 0 5 8 】

なお、上述したように、p 型熱電素子 2 のうち熱電モジュール 1 の低温側に位置する部分では、高温側と比較して熱膨張量が小さい。したがって、図 2 ( b ) に示すように、p 側第 1 金属層 2 2 は、p 型熱電素子 2 の対向する 2 面のうち少なくとも一方の面に設け、p 側第 1 金属層 2 2 が高温側になるように使用すればよい。

しかし、上述したように p 側第 1 金属層 2 2 は p 型熱電変換層 2 1 からのアンチモンの拡散を抑制できる点、および高温側と低温側との向きを誤って熱電モジュール 1 を使用するおそれ等を考慮すると、p 側第 1 金属層 2 2 は、図 2 ( a ) に示すように、p 型熱電素子 2 の対向する 2 面の双方に設けることが好ましい。

## 【 0 0 5 9 】

ここで、p 型熱電変換層 2 1 を構成する、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金では、アンチモンが拡散しやすい性質を有している。特に、本実施の形態のように p 型熱電素子 2 が高温で使用されるような場合には、p 型熱電変換層 2 1 からアンチモンがより拡散しやすい傾向がある。

そして、p 型熱電変換層 2 1 から電極 4 等へアンチモンが拡散した場合、p 型熱電変換層 2 1 を構成する合金の結晶構造（フィルドスクッテルダイト構造）が崩れやすくなる。この場合、p 型熱電変換層 2 1 における熱電変換効率が低下しやすい。

## 【 0 0 6 0 】

これに対し、本実施の形態の p 型熱電素子 2 では、上述したように、鉄およびチタンを単体の状態で含む p 側第 1 金属層 2 2 と、チタンからなる p 側第 2 金属層 2 3 とを設けることで、本構成を採用しない場合と比較して、p 型熱電変換層 2 1 からのアンチモンの拡散を抑制している。

これにより、p 型熱電素子 2 において p 型熱電変換層 2 1 における熱電変換効率の低下を抑制することができる。さらに、p 型熱電変換層 2 1 からのアンチモンが電極 4 に拡散することによる電極 4 の特性低下を抑制することができる。

## 【 0 0 6 1 】

そして、本実施の形態の熱電モジュール 1 では、p 型熱電素子 2 において各層の破断や割れが抑制され、また p 型熱電変換層 2 1 からのアンチモンの拡散が抑制されることで、例えば高温側と低温側との温度差が大きい環境下で長期間使用した場合であっても、発電出力の低下および電気抵抗の上昇を抑制でき、熱電モジュール 1 の耐久性を向上させることができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 6 2 】

続いて、本発明を実施例に基いて具体的に説明する。なお、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

#### 【0063】

(実施例)

##### (1) p型熱電素子2の作製

直径3cmの黒鉛製のダイス内に、平均粒子径15 $\mu$ mのチタン粉末からなるp側第2金属層23の材料粉末と、平均粒子径15 $\mu$ mのチタン粉末および平均粒子径100 $\mu$ mの鉄粉末をTi:Fe=16:84の比(重量比)で含むp側第1金属層22の材料粉末と、プラセオジウム、ネオジウム、鉄、ニッケル、アンチモンをそれぞれ1.2%、3.4%、20.3%、3.6%、71.5%の比(原子比)で含み、平均粒子径が100 $\mu$ mのp型熱電変換層21の材料粉末と、上記p側第1金属層22の材料粉末と、上記p側第2金属層23の材料粉末とを、この順序で入れた。

10

続いて、焼結温度600、焼結圧力60MPaの条件で放電プラズマ焼結を行い、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金からなるp型熱電変換層21の上下両端面に、鉄およびチタンの焼結体からなり鉄およびチタンを単体の状態で含むp側第1金属層22と、チタンの焼結体からなるp側第2金属層23とが積層されたp型熱電素子2を作製した。

なお、p側第1金属層22の厚さは、約200 $\mu$ mであり、p側第2金属層23の厚さは、約100 $\mu$ mであった。

#### 【0064】

20

図4に、得られたp型熱電素子2の拡大図を示す。

図4に示すように、本実施例では、p型熱電変換層21上に、p側第1金属層22およびp側第2金属層23が順に積層されたp型熱電素子2を得ることができた。そして、p側第1金属層22では、単体の鉄(図4中、Aで示す部分)と単体のチタン(図4中、Bで示す部分)とが斑状に形成されることが確認された。

また、得られたp型熱電素子2では、p型熱電変換層21とp側第1金属層22との界面、およびp側第1金属層22とp側第2金属層23との界面で、割れや剥がれが生じていないことが確認された。

#### 【0065】

##### (2) n型熱電素子3の作製

30

直径3cmの黒鉛製のダイス内に、平均粒子径15 $\mu$ mのチタン粉末からなるn側第2金属層33の材料粉末と、平均粒子径44 $\mu$ mのチタン粉末および平均粒子径5 $\mu$ mのアルミニウム粉末からなるn側第1金属層32の材料粉末と、イッテルビウム、鉄、コバルト、アンチモンをそれぞれ1.8%、1.4%、23.2%、73.6%の比(原子比)で含み、平均粒子径が100 $\mu$ mのn型熱電変換層31の材料粉末と、上記n側第1金属層32の材料粉末と、上記n側第2金属層33の材料粉末とを、この順序で入れた。

続いて、焼結温度700度、焼結圧力60MPaの条件で放電プラズマ焼結を行い、アンチモンを含むフィルドスクッテルダイト型の合金からなるn型熱電変換層31の上下両端面に、アルミニウム及びチタンの焼結体からなりアルミニウムおよびチタンを単体の状態で含むn側第1金属層32と、チタンの焼結体からなるn側第2金属層33とが積層されたn型熱電素子3を作製した。

40

なお、n側第1金属層32の厚さは、約200 $\mu$ mであり、n側第2金属層33の厚さは、約100 $\mu$ mであった。

#### 【0066】

##### (3) 熱電モジュール1の作製

得られたp型熱電素子2とn型熱電素子3とを、それぞれ縦3.7mm×横3.7mm×高さ4.0mmに切り出した。そして、切り出した18対のp型熱電素子2およびn型熱電素子3を、厚み0.5mmの銅からなる電極4を介して接合し、縦30mm×横30mm×高さ5mmの熱電モジュール1を作製した。

#### 【0067】

50

(比較例)

p側第1金属層22を有しない以外は実施例と同様にしてp型熱電素子2を作製した。そして、実施例と同様にしてn型熱電素子3を作製し、作製したp型熱電素子2およびn型熱電素子3を用いて実施例と同様にして熱電モジュール1を作製した。

【0068】

(評価試験)

実施例および比較例で作製した熱電モジュール1に対して、ヒートサイクル試験を行った。具体的には、熱電モジュール1の高温側に対して、ヒータ加熱により室温から500まで1時間で昇温し、500から室温まで1時間で降温するというヒートサイクルを加えた。一方、熱電モジュール1の低温側は水冷し、熱電モジュール1の高温側と低温側とで温度差を生じさせた。

10

【0069】

図5は、熱電モジュール1の高温側と低温側との温度差が最大に達したときの発電出力のサイクル毎の変化率を示した図である。図5に示すように、比較例の熱電モジュール1では、1200サイクル後の出力が約12%も低下しているのに対し、実施例の熱電モジュール1では、約1.5%しか低下していなかった。

また、図6は、熱電モジュール1の高温側と低温側との温度差が最大に達したときの電気抵抗のサイクル毎の変化率を示した図である。図6に示すように、比較例の熱電モジュール1では、1200サイクル後の電気抵抗が約15%も増加しているのに対し、実施例の熱電モジュール1では、約1.3%しか増加していなかった。

20

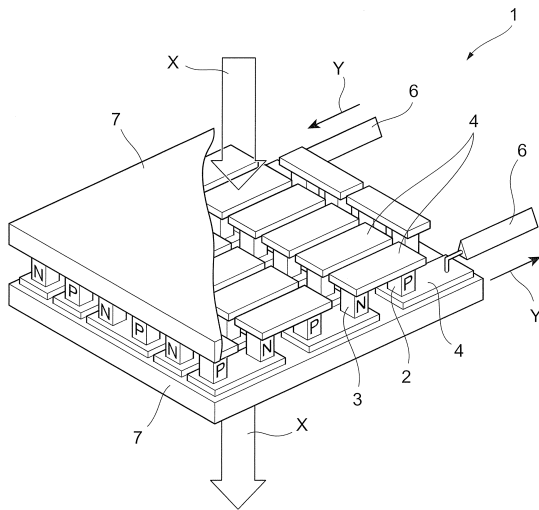
以上のように、実施例の熱電モジュール1ではヒートサイクルによる劣化が抑制され、初期の性能を長期間維持できることが確認された。

【符号の説明】

【0070】

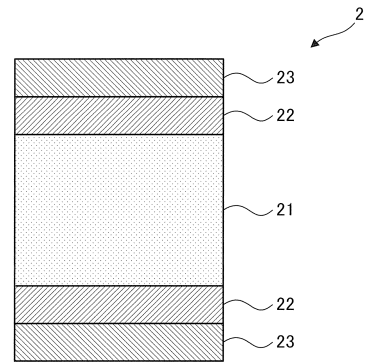
1...熱電モジュール、2...p型熱電素子、3...n型熱電素子、4...電極、21...p型熱電変換層、22...p側第1金属層、23...p側第2金属層

【図 1】

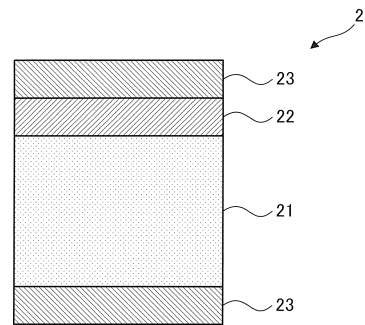


【図 2】

(a)

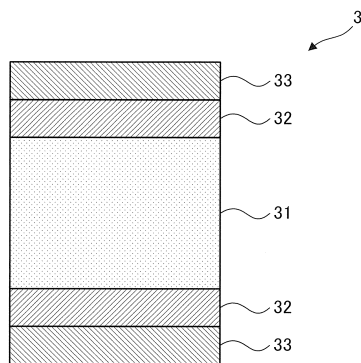


(b)

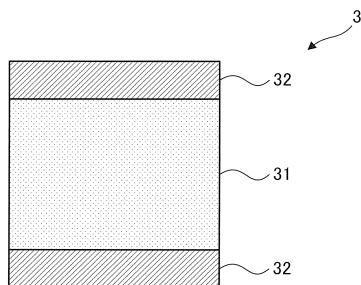


【図 3】

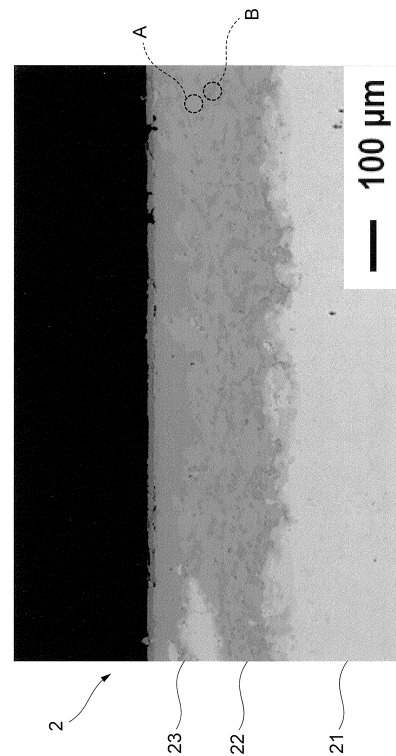
(a)



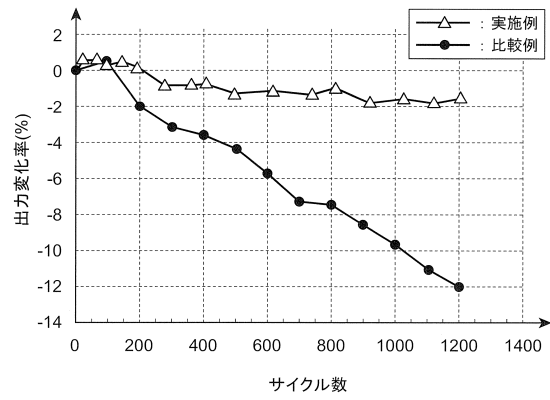
(b)



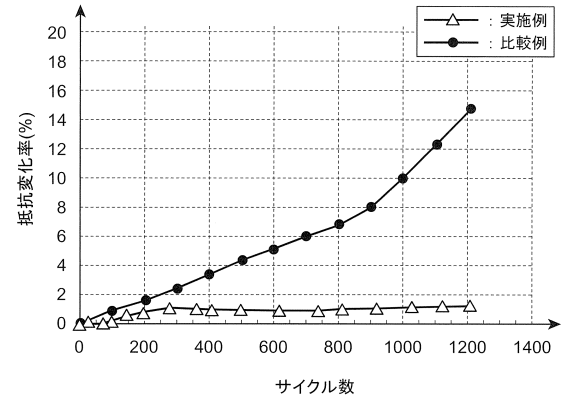
【図 4】



【図 5】



【図 6】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
<b>B 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 2 F</b>	<b>1/00</b>	<b>R</b>
<b>C 2 2 C</b>	<b>1/04</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>C 2 2 C</b>	<b>1/04</b>	<b>E</b>
<b>B 2 2 F</b>	<b>3/14</b>	<b>(2006.01)</b>	<b>B 2 2 F</b>	<b>3/14</b>	<b>1 0 1 B</b>

(56)参考文献 特開2003-309294(JP,A)  
 国際公開第2009/093455(WO,A1)  
 特開2011-249442(JP,A)  
 特開2006-319210(JP,A)  
 特表2011-510479(JP,A)  
 特開2003-092435(JP,A)  
 特開2013-048234(JP,A)  
 特開2006-131950(JP,A)  
 特開2013-038172(JP,A)  
 特開平10-074986(JP,A)  
 特開2005-019910(JP,A)  
 特開2011-003559(JP,A)  
 国際公開第2013/076765(WO,A1)  
 特開2011-114186(JP,A)  
 特開2013-032244(JP,A)  
 特開2002-212607(JP,A)  
 特開2004-192992(JP,A)  
 特開2006-089847(JP,A)  
 特開2013-165113(JP,A)  
 特開2006-049736(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/18  
 B22F 1/00  
 B22F 3/14  
 C22C 1/04  
 C22C 12/00  
 H01L 35/32  
 H01L 35/34  
 H02N 11/00