

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年3月29日 (29.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/034632 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/16 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
B22F 3/14 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)
C22C 12/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/315662
- (22) 国際出願日: 2006年8月8日 (08.08.2006)
- (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2005-275619 2005年9月22日 (22.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の96 Yamaguchi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大空 靖昌

(OHSORA, Yasumasa) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 長井 淳 (NAGAI, Atsushi) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 田中 久男 (TANAKA, Hisao) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP). 藤井 一宏 (FUJII, Itsuhiro) [JP/JP]; 〒7558633 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).

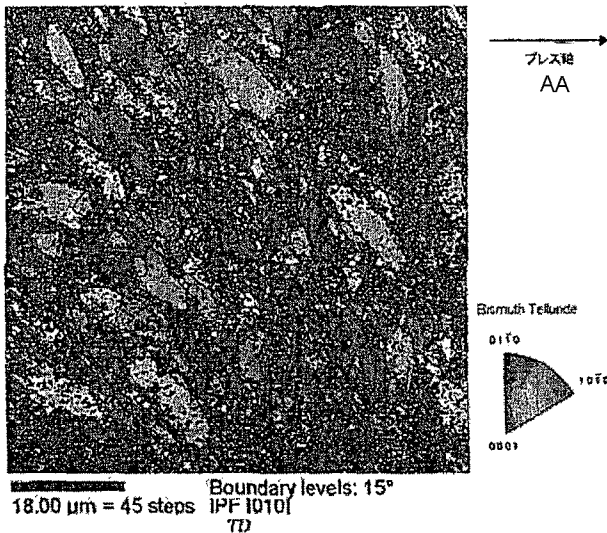
(74) 代理人: 羽鳥 修 (HATORI, Osamu); 〒1070052 東京都港区赤坂一丁目8番6号赤坂HKNビル6階 Tokyo (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) Title: THERMO-ELECTRIC CONVERTING MATERIAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 熱電変換材料及びその製造方法



AA... PRESSING AXIS

(57) Abstract: A thermo-electric converting material which is either a P-type thermo-electric converting material comprising as constituent elements at least one element selected from the group consisting of Bi and Sb and at least one element selected from the group consisting of Te and Se or an N-type thermo-electric converting material comprising as constituent elements at least one element selected from the group consisting of Bi and Sb and at least one element selected from the group consisting of Te and Se and optionally further containing at least one element selected from the group consisting of I, Cl, Hg, Br, Ag, and Cu. It is characterized by being constituted of a sea-island structure, in which the sea part comprises crystal grains which have an average grain diameter of 5 μm or smaller and in which the c axes are oriented in one direction and the island parts comprise slender crystal grains and have an average longitudinal-direction length of 20-50 μm, these island parts being randomly distributed in the sea part, and these island parts having a structure in which at least one of the constituent elements has segregated. Also provided is a

process for producing the thermo-electric converting material, characterized by mixing a raw sintering material with a raw powdery material containing tellurium in a larger amount than the raw sintering material and heating the resultant mixture with pressing.

(57) 要約: Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを構成元素として含有するP型の熱電変換材料、又は、Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを構成元素として含有し、必要に応じてさらにI, Cl, Hg, Br, Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有するN型の熱電変換材料において、その組織構造が海島構造をとっており、海部は平均粒径5 μm以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが20~50 μmであり、この島部が海部にランダムに分布し、且つこの島部は前記構成元素の少なくとも1種の元素が偏析している構造であることを特徴とする熱電変換材料。及び、焼結原料に、該焼結原料よりTe量が多い粉末原料を混合し、得られた混合物を加熱、加圧することを特徴とする上記の熱電変換材料を製造する方法。

WO 2007/034632 A1



DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

熱電変換材料及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱電発電及び熱電冷却等に応用される熱電変換素子に関し、特に、溶射法により電極を形成し、熱電変換材料(P型、N型素子)を直列に連結し、高性能熱電変換モジュールを作製する場合、熱電変換材料(素子)割れの不具合が生じず、電極剥離の生じない熱電変換材料及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] Bi-Te 系熱電変換材料は、へき開面を持つ脆性材料である。特に、一方向凝固によってC軸方向に成長方向を揃えた単結晶は凝固方向によって平行に割れが発生しやすいという欠点を持つ(非特許文献1参照)。しかし、C軸を一方向に揃えることにより、電気的性能(出力因子)は向上する(非特許文献2参照)。そこで、単結晶材料の機械的強度を克服する手段として反応焼結を利用したPIES法が開発されている(非特許文献3参照)が、実用的な特性を得るまでには至っていない。ホットプレス法は多結晶材料を作製するため、へき開によるクラックが入りにくく、機械的強度に関しては単結晶に比べ有利であると考えられる。このように、機械的強度は粉末焼結体により改善することができるが、熱電特性も変化する、しかし、ゼーベック係数及び電気伝導度は材料の組成やドーパントの量を変えることによって改善できる(非特許文献2参照)。組織中の結晶粒径、酸素含有量を規制し、ホットプレス法を用いて作製したBi-Te 系熱電変換材料は高い性能指数を持つとの報告もある(特許文献1参照)。また、P型の熱電変換材料について、その微構造と熱電特性の相関について示されている。つまり、約10 μ mの結晶粒子で構成された、均一組織を有する熱電変換材料は、性能指数が高いと報告されている(非特許文献4参照)。

上述のBi-Te 系熱電変換材料は主に冷却用途に利用されてきた。冷却用熱電変換モジュール(ペルチェ モジュール)においては、電極は半田により接合される。そのため、熱電変換材料(素子)にかかる応力は微小なものである。ところが、耐熱性の観点から、発電用途には、溶射法を用いて熱電変換材料(素子)に電極を接合する。

そのため、発電用途の実用に耐え得る熱電変換材料は、高い機械的特性と高い性能指数を同時に持つ必要がある。つまり、溶射法により電極を形成し、熱電変換材料(P型、N型素子)を直列に連結し、高性能熱電変換モジュールを作製する場合、熱電変換材料(素子)には、溶射皮膜(電極)に発生する残留応力により、引張力が働く。そのため、この引張力によって熱電変換材料(素子)割れの不具合が生じず、電極剥離が生じることのない熱電変換材料が必要となる。

[0003] 非特許文献1:F.D.Roise,B.Abeles and R.V.Jensen,J. Phys. Chem. Solid,10 (1959),191.

非特許文献2:上村欣一、西田勲夫:熱電半導体とその応用、日刊工業新聞社、(1988)

非特許文献3:時合健生、上杉隆、河本邦仁,J. Ceram. Soc. Japan, 104(1996)109

非特許文献4:N.Miyashita,T.Yano,R.Tsukuda and I.Yashima : J. Ceram. Soc. Japan, 111,(6), 2003, p386-390

特許文献1:特開2001-250990号公報

発明の開示

[0004] しかしながら、均一形状の結晶粒子により構成される組織構造を有するBi-Te系熱電変換材料は、性能指数は高いものの、溶射法を用いて電極を形成する発電用途の熱電変換モジュールには使用が困難である。つまり、溶射法を用いて高性能熱電変換モジュールを作製する場合、熱電変換モジュールを構成する熱電変換材料(素子)が、割れの不具合を生じ、溶射により形成した電極と熱電変換材料(素子)が分離する。このような、電極の熱電変換材料(素子)からの剥離は、熱電変換モジュールの直列回路の断線につながり、熱電変換モジュールが機能しなくなるという問題点がある。

[0005] 従って、本発明は、溶射法を用い高性能熱電変換モジュールを作製する場合、熱電変換モジュールを構成する熱電変換材料(素子)が、割れの不具合を生じず、電極剥離の生じない熱電変換材料を提供することを目的とする。

[0006] 本発明者等は、種々検討した結果、Bi-Te系熱電変換材料の組織構造を海島構造とすることにより、上記目的を達成できることを知見した。

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、下記の熱電変換材料及びその製造方法を提供するものである。

「Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを構成元素として含有するP型の熱電変換材料において、その組織構造が海島構造をとっており、海部は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、この島部が海部にランダムに分布し、且つこの島部は前記構成元素の少なくとも1種の元素が偏析している構造であることを特徴とする熱電変換材料。」

「Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを構成元素として含有し、必要に応じてさらにI, Cl, Hg, Br, Ag 及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有するN型の熱電変換材料において、その組織構造が海島構造をとっており、海部は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、この島部が海部にランダムに分布し、且つこの島部は前記構成元素の少なくとも1種の元素が偏析している構造であることを特徴とする熱電変換材料。」

「焼結原料に、該焼結原料よりTe量が多い粉末原料を混合し、得られた混合物を加熱、加圧することを特徴とする上記の熱電変換材料を製造する方法。」

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の熱電変換材料のEBSP法による方位分布像を示す図である。

[図2]本発明の熱電変換材料のTD方向の逆極点図である。

[図3]本発明の熱電変換材料表面のEPMA分析結果を示す図であり、図3(a)は分析領域SEM像を、図3(b)はBi元素の分布を、図3(c)はTe元素の分布を、それぞれ示す図である。

[図4]本発明の熱電変換材料にプラズマ溶射法を用いAl電極を形成した試料の断面組織を示す図である。

[図5]本発明の熱電変換材料(素子)割れ防止のイメージ図である。

[図6]本発明のBi-Te系熱電変換材料のゼーベック係数を示す図である。

[図7]本発明のBi-Te系熱電変換材料の電気伝導度を示す図である。

[図8]本発明のBi-Te系熱電変換材料の出力因子(パワーファクター)を示す図である。

[図9]本発明のBi-Te系熱電変換材料の熱伝導率を示す図である。

[図10]本発明のBi-Te系熱電変換材料の無次元性能指数を示す図である。

[図11]本発明のBi-Te系熱電変換材料の3点曲げ強度を示す図である。

[図12]本発明のBi-Te系熱電変換材料の3点曲げ試験後の破面を示す図である。

[図13]比較例1で作製したBi-Te系熱電変換材料のEBSP法による方位分布像を示す図である。

[図14]比較例1で作製したBi-Te系熱電変換材料表面のEPMA分析結果を示す図であり、図14(a)は分析領域SEM像を、図14(b)はBi元素の分布を、図14(c)はTe元素の分布を、それぞれ示す図である。

[図15]比較例1で作製したBi-Te系熱電変換材料の3点曲げ試験後の破面を示す図である。

[図16]比較例1で作製した熱電変換材料にプラズマ溶射法を用いAl電極を形成した試料の断面組織を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 以下、まず本発明の熱電変換材料の実施形態について図面を参照しながら説明する。図1に、本発明の典型的なBi-Te系熱電変換材料の一実施形態のEBSP法による方位分布像を示す。また、図2に、そのTD方向の逆極点図を示す。

EBSP法は、SEM中で70°前後と大きく傾斜した試料に電子線を照射し発生したチャンネルングパターンをスクリーンを介して取り込み、その照射点の結晶方位の測定を行う方法である(B.L.Adamus, S.I.Wright and K.Kunze, Metall. Trans. A, 24A (1993), 819. 参照)。図1より、本発明の熱電変換材料は、5 μ m以下の微細結晶粒からなる海部に、長手方向の平均長さが20~50 μ mである細長い島部がランダムに分布していることが分かる。また、この視野でのTD方向の逆極点図より、C軸の向きはプレス軸と平行な[0001]方向に配向していることが分かる。つまり、本Bi-Te系熱電材料は

、海島構造をとっており、海部は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、この島部が海部にランダムに分布している。また、図3に本Bi-Te系熱電材料表面のEPMA分析結果を示す。これより、この島部にはTeが偏析していることが明らかである。

[0009] 本発明の熱電変換材料において、上記海部の結晶粒の平均粒径は、 $2\sim 3\mu\text{m}$ が好ましく、また上記島部の結晶粒の長手方向の平均長さは、 $10\sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。また、島部と海部との割合は、島部:海部= $20:80\sim 50:50$ であることが好ましく、より好ましくは島部:海部= $25:75\sim 35:65$ である。

[0010] 上述の熱電変換材料に、プラズマ溶射法を用いAl電極を形成した。この試料の断面組織を図4に示す。ここで、熱電変換材料(素子)には、溶射皮膜(Al電極)に発生する残留応力により、引張力が働く。そのため、熱電変換材料(素子)の材料-電極界面近傍で、割れの不具合が生じ易い。ところが、本材料-電極界面近傍には、熱電変換材料(素子)割れは生じず、電極剥離の生じない熱電変換材料(素子)であることが分かる。

[0011] このように、本発明の熱電変換材料において、材料-電極界面近傍で、熱電変換材料(素子)割れが生じない原因は、次のように定性的に考えることができる。ただし、この考えは本発明を制約するものではない。上述のように本Bi-Te系熱電変換材料は、海島構造をとっている。プラズマ溶射法を用いAl電極を形成する場合、熱電変換材料(素子)表面には、Al電極と熱電変換材料(素子)との密着力を高める目的で、約 $50\mu\text{m}$ のMo層を不均一に形成する。この時、熱電変換材料(素子)の組織において、ランダムに分布する島部がこの不均一に点在するMo層(Mo塊状粒子)と強く結合する。このため、このようなMo層を下地層とするAl電極は熱電変換材料(素子)と強く結合する。それは、あたかもAl電極層から熱電変換材料(素子)層に根がはえることに似た効果が生じたと類推される。また、EPMA分析結果から考えると、海部の Bi_2Te_3 結晶と比べると、島部には多量のTeが Bi_2Te_3 結晶格子に侵入し、侵入型固溶体を形成していると考えられる。 Bi_2Te_3 結晶格子にTeが侵入型に入り込むことにより、 Bi_2Te_3 結晶内に局所的な格子歪を作る。この格子歪のため、転位が増加し、からみ合うこ

とにより、Teリッチな島部は硬化する。以上のようにAl電極層から熱電変換材料(素子)層に、硬い根がはえた構造をとるため、材料-電極界面近傍は強化され、熱電変換材料(素子)は、材料-電極界面近傍で、割れは生じず、電極剥離は生じないと考えられる。このイメージ図を図5に示した。

[0012] 次に、本発明の熱電変換材料の製造方法を説明する。まず、原料となる粉末を秤量し、溶解法により焼結原料となる溶製材を得る。その後粉碎、還元処理、分級し、焼結原料を得る。また、溶解法によりTeが多い組成(Teが好ましくは2~10モル%、より好ましくは4~8モル%多い組成)の溶製材を得る。この溶製材も同様に、粉碎、還元処理、分級し、Teリッチ組成の粉末原料(Te量が多い粉末原料)を得る。この粉末原料を上述の焼結原料に混ぜる。この焼結原料混合物を常法によりプレス型に充填し、加熱、加圧し焼結体を作製する。このようなTeリッチ組成の粉末原料が粗大な島部形成の核となると考えられる。

上記Teリッチ組成の粉末原料の混合量は、上記焼結原料100質量部に対し、好ましくは5~30質量部、より好ましくは8~20質量部である。

実施例

[0013] 次に本発明をさらに具体的に説明するために実施例を挙げるが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0014] 実施例1

まず、原子比で $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ となるように各原料を秤量した。それに SbI_3 を0.1質量%添加し、キャリア密度の調整を行った。これらの原料をアンプル管に真空封入し、650°Cで1時間熔融攪拌し、溶製材を作製した。この溶製材をスタンプミル及びボールミルで粉碎した後、390°Cで12時間の還元処理を行った。その後、100 μm 以下に分級し、焼結原料とした。原子比で $\text{Bi}_{2.0}\text{Te}_{3.0}\text{Se}_{0.6}$ となるように各原料を秤量した。これらの原料をアンプル管に真空封入し、650°Cで1時間熔融攪拌し、Teリッチ組成の溶製材を作製した。このTeリッチ組成の溶製材をスタンプミル及びボールミルで粉碎した後、390°Cで12時間の還元処理を行った。その後、100 μm 以下に分級し、Teリッチ組成の粉末原料を得た。この粉末原料を、上述の焼結原料に質量%で10%混合した。得られた焼結原料混合物を黒鉛型に充填し、300kgf/cm² , 410°C, 15分の

条件でホットプレスし、Bi-Te 系熱電変換材料の焼結体を得た。

- [0015] 得られた焼結体を切断し、研磨後、EBSP測定用に試料を調整し、EBSP法により方位分布及び逆極点図を測定した。その結果を図1及び図2に示した。これより、この焼結体は海島構造をしており、海部は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、この島部が海部にランダムに分布していることが明らかとなった。また、図3に得られた焼結体表面のEPMA分析結果を示す。これより、島部にはTeが偏析していることが明らかとなった。
- [0016] 上述のようにして作製した焼結体から $3\text{W}\times 1.5\text{t}\times 20\text{L}(\text{mm})$ の試験片を切り出しゼーベック係数、電気伝導度を測定し、出力因子(パワーファクター)を算出した。この結果を図6、図7及び図8に示す。これより、本Bi-Te 系熱電変換材料は高温での特性の減少が小さく、高い性能を示していることが明らかとなった。
- [0017] 得られた焼結体から $\phi 10\times 1.5\text{t}(\text{mm})$ の円盤状試料を切り出しレーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。また、DSC 法により比熱を求め、これらの値と密度より熱伝導率を算出した。その結果を図9に示す。これより、本Bi-Te 系熱電変換材料は非常に低い熱伝導率をもつことが明らかとなった。
- [0018] パワーファクター及び熱伝導率を用いて求めた無次元性能指数を図10に示す。これより、 $ZT > 1$ ($\sim 425\text{K}$)を示し高い値であり、熱電性能においても優れたものであることが確認された。
- [0019] 焼結体から $4\text{W}\times 3\text{t}\times 20\text{L}(\text{mm})$ の3点曲げ試験片を切り出し、3点曲げ試験を行ったところ、 70MPa 以上の高い値を得た(図11)。この試験後の破面を図12に示す。これより、機械的強度においても優れたものであることが実証された。
- [0020] 焼結体から $\phi 12\times 7\text{t}(\text{mm})$ の円柱状試験片を切り出し、その上面にプラズマ溶射法により、Al電極を形成した。この試料を切断し、樹脂に埋め込み研磨して、組織観察を行った。その結果を、図4に示した。これより、熱電変換材料(素子)面に割れの不具合はなく、電極剥離が生じていないことが分かる。そのため、Al電極は熱電変換材料(素子)に強固に接合されていることが明らかとなった。これにより、熱電変換モジュールの作製において、熱電変換材料(素子)割れは生じず、電極剥離は生じない。

そのため、熱電変換モジュールを構成する熱電変換材料(P型、N型素子)は、直列に異常なく連結できる。

[0021] 比較例1

原料である溶製材をボールミルにて50 μ m以下に粉碎し、還元処理後、50 μ m以下に分級し、これを焼結原料とする(Teリッチ組成の粉末原料は加えない)以外は、実施例1とすべて同一の工程により、Bi-Te系熱電変換材料の焼結体を得た。

[0022] 得られた比較例1の焼結体を切断し、研磨後、EBSP測定用に試料を調整し、EBSP法により方位分布像を測定した。その結果を図13に示した。これより、この組織では、実施例1で見られたような海島構造はとっておらず、50 μ m以下の結晶粒が均一に分布していることが分かる。また、得られた焼結体表面のEPMA分析結果を図14に示した。これより、構成元素の分布は均一である。

[0023] 比較例1の焼結体から4W×3t×20L(mm)の3点曲げ試験片を切り出し、3点曲げ試験を行った。この破面を図15に示す。これより、50 μ m以下の均一に分布した結晶粒子の破面が観察される。また、一部分粒界破壊も観察される。

[0024] 比較例1の焼結体から ϕ 12×7t(mm)の円柱状試験片を切り出し、その上面にプラズマ溶射法により、Al電極を形成した。この試料を切断し、樹脂に埋め込み研磨して、組織観察を行った。その結果を、図16に示した。これより、熱電変換材料(素子)面に割れの不具合が生じ、電極は熱電変換材料(素子)から剥離していることが分かる。このような電極剥離が、熱電変換モジュールを構成する電極の、たとえ1個でも生じると、熱電変換モジュールにおいては、直列回路の断線となる。これにより、熱電変換モジュールは機能しなくなる。

産業上の利用可能性

[0025] 本発明の熱電変換材料は、その組織構造において海島構造をとっており、島部が海部にランダムに分布している。また、この島部は構成元素の少なくとも1種の元素が偏析している。このため、この熱電変換材料を用い、溶射法により、熱電変換モジュールを作製する場合、溶射による残留応力により、熱電変換材料(素子)に割れの不具合はなく、電極剥離は生じない。

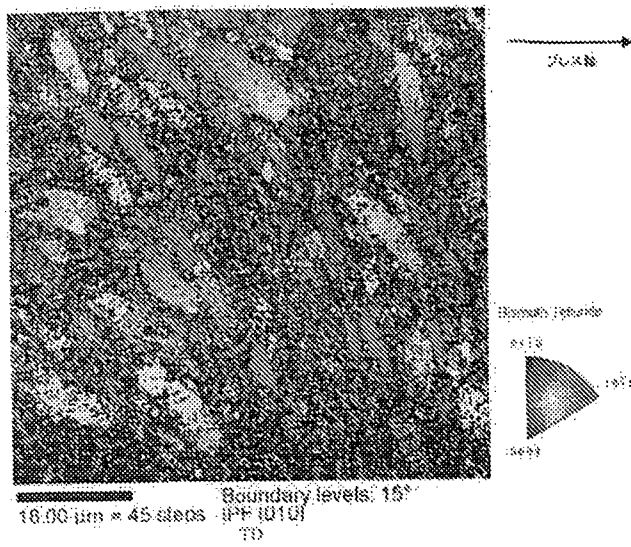
また、本発明の熱電変換材料の製造方法によれば、比較的簡単な工程で、溶射に

よる残留応力により、割れは生じず、電極剥離は生じない高性能熱電変換材料を製作できる。

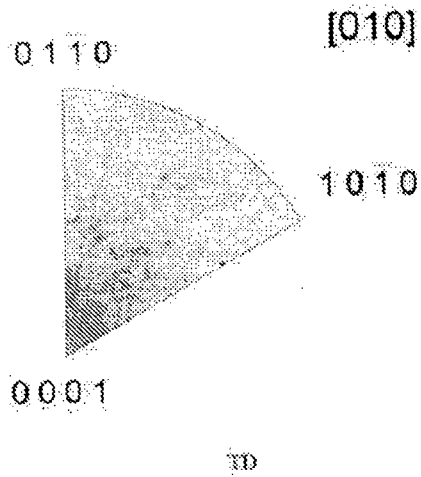
請求の範囲

- [1] Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを構成元素として含有するP型の熱電変換材料において、その組織構造が海島構造をとっており、海部は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、この島部が海部にランダムに分布し、且つこの島部は前記構成元素の少なくとも1種の元素が偏析している構造であることを特徴とする熱電変換材料。
- [2] Bi及びSbからなる群から選択された少なくとも1種の元素と、Te及びSeからなる群から選択された少なくとも1種の元素とを構成元素として含有するN型の熱電変換材料において、その組織構造が海島構造をとっており、海部は平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のC軸が一方向に揃った結晶粒からなり、島部は細長い結晶粒からなり、長手方向の平均長さが $20\sim 50\mu\text{m}$ であり、この島部が海部にランダムに分布し、且つこの島部は前記構成元素の少なくとも1種の元素が偏析している構造であることを特徴とする熱電変換材料。
- [3] N型の熱電変換材料が、さらにI,Cl,Hg,Br,Ag及びCuからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含有する請求の範囲第2項記載の熱電変換材料。
- [4] Bi-Te系熱電変換材料である請求の範囲第1～3項の何れかに記載の熱電変換材料。
- [5] 焼結原料に、該焼結原料よりTe量が多い粉末原料を混合し、得られた混合物を加熱、加圧することを特徴とする請求の範囲第1～4項の何れかに記載の熱電変換材料を製造する方法。

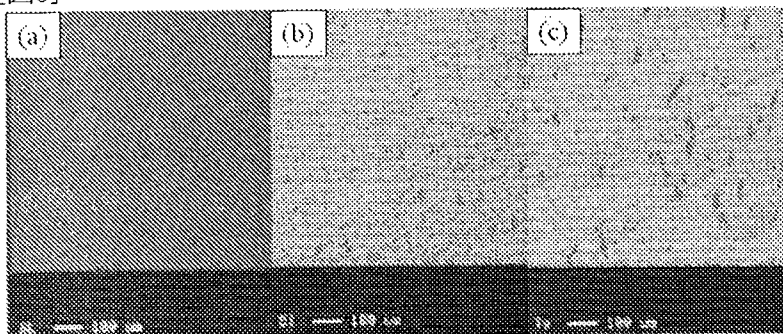
[図1]



[図2]

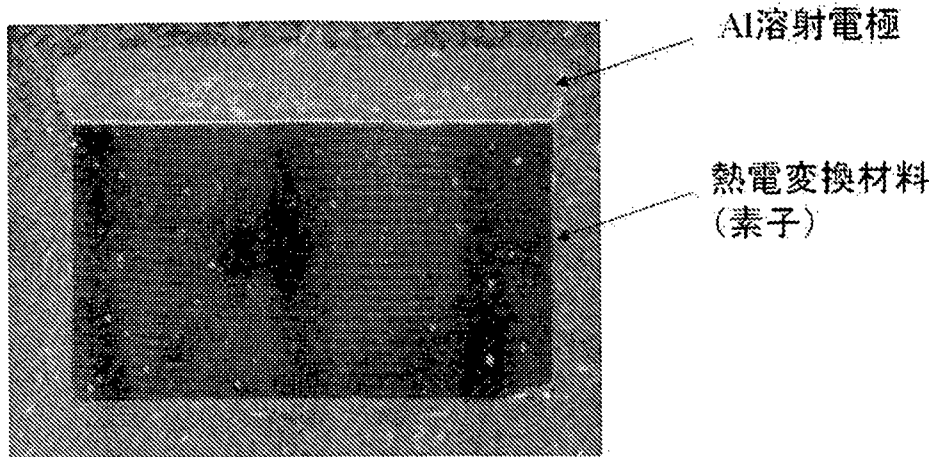


[図3]

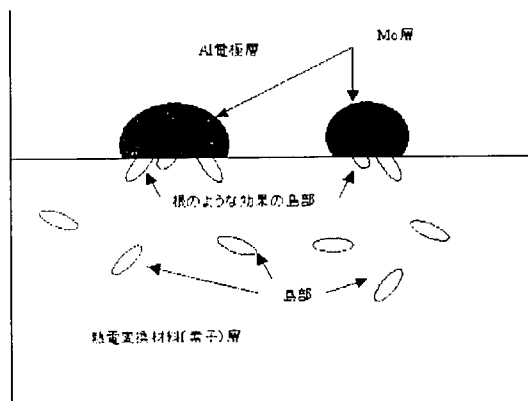


(a)分析領域SEM像
 (b)Bi元素の分布
 (c)Te元素の分布

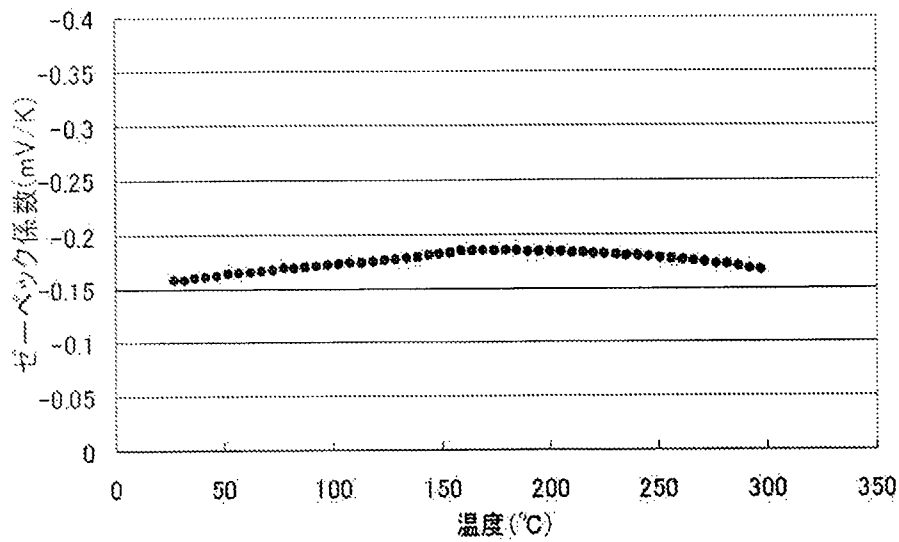
[図4]



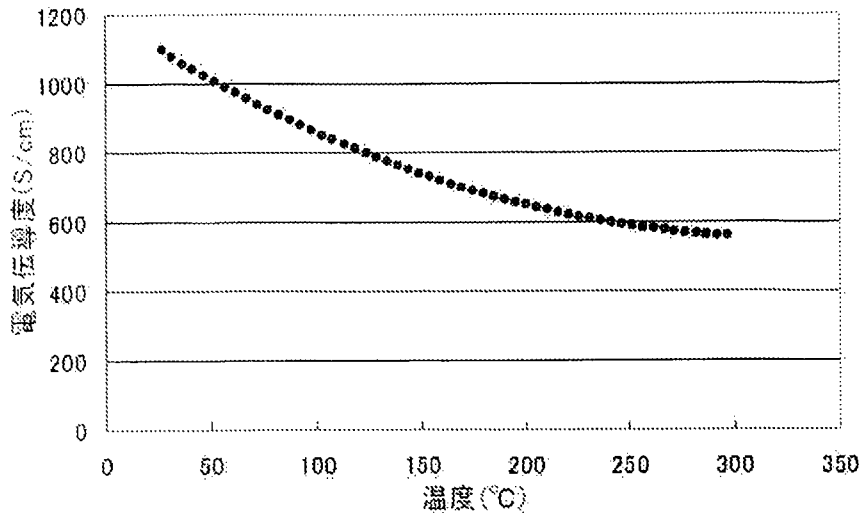
[図5]



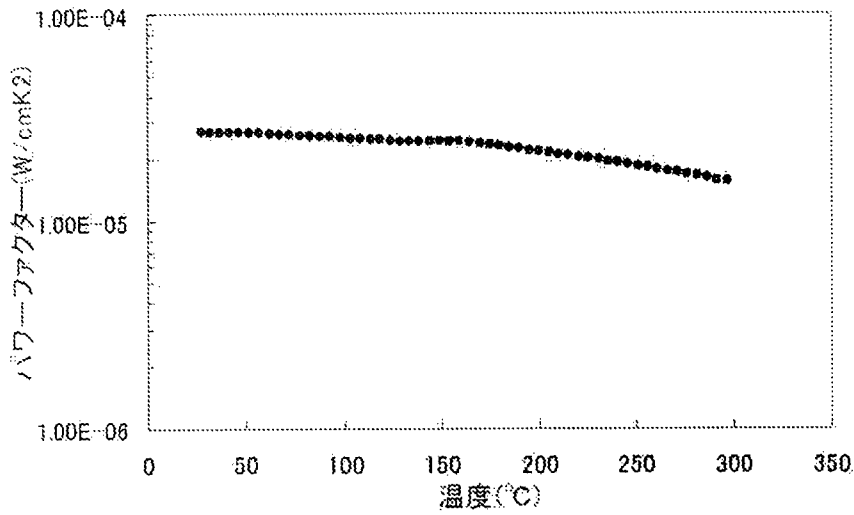
[図6]



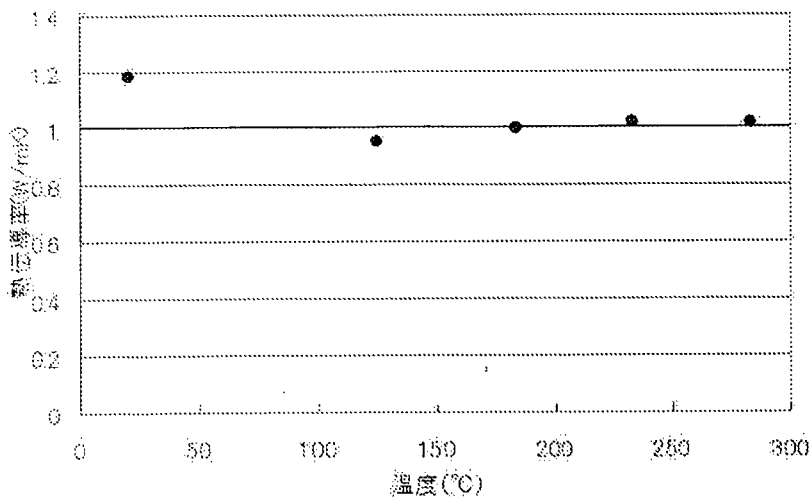
[図7]



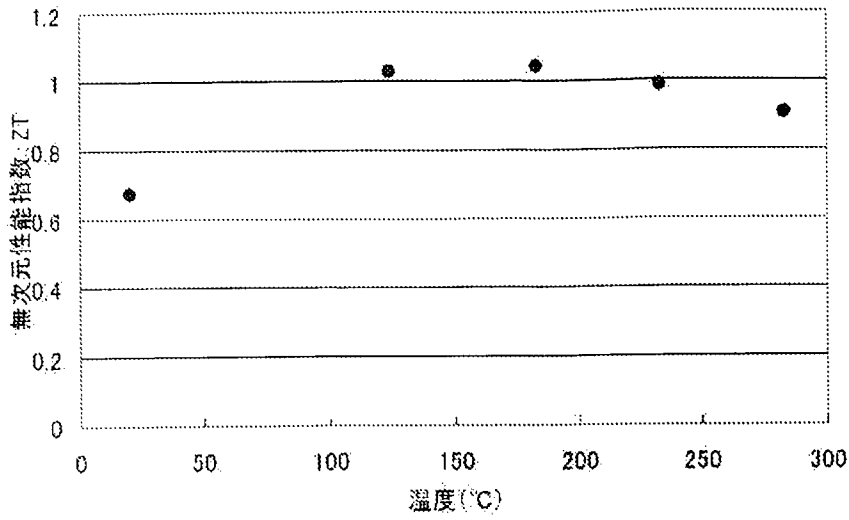
[図8]



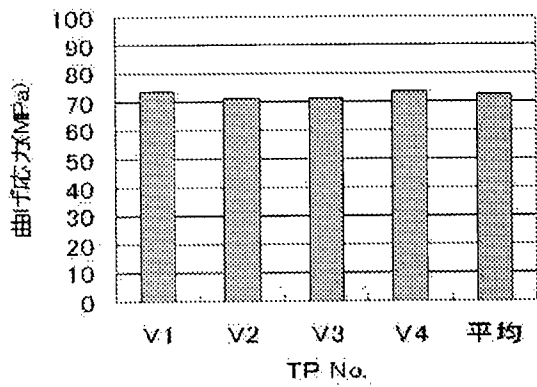
[図9]



[图10]



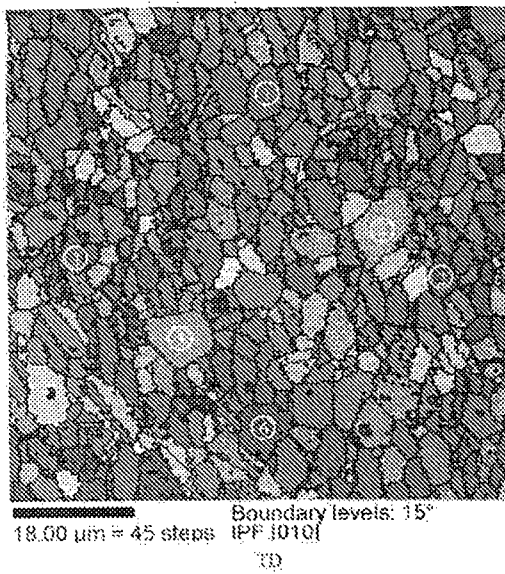
[图11]



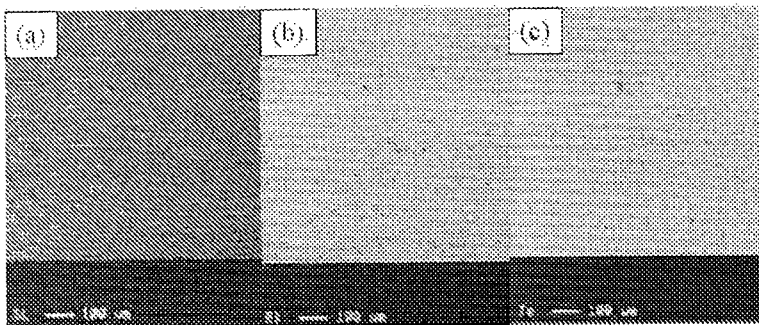
[图12]



[図13]

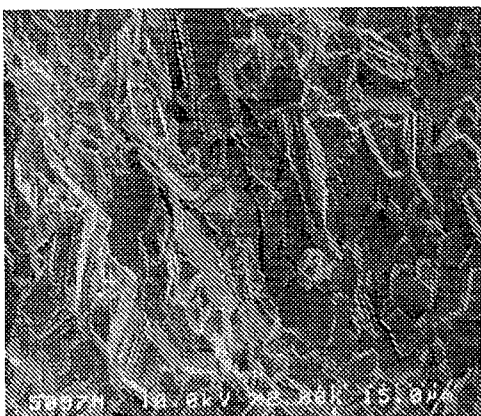


[図14]

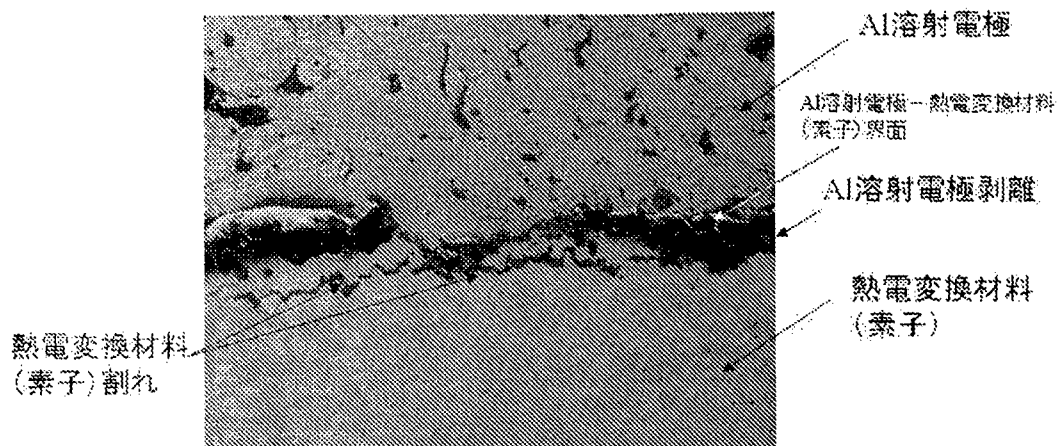


(a)分析領域SEM像
(b)Bi元素の分布
(c)Te元素の分布

[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/16(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C22C12/00(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L35/16, B22F3/14, C22C12/00, H01L35/34, H02N11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-335796 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claim 28 & WO 2004/100280 A1 & KR 2005121272 A	1-5
A	JP 2003-243732 A (Komatsu Ltd.), 29 August, 2003 (29.08.03), Claim 1 (Family: none)	1-5
A	JP 2000-164940 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), Claims 1 to 5; Fig. 1 & US 6225548 B1	1-5

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
31 October, 2006 (31.10.06)

Date of mailing of the international search report
14 November, 2006 (14.11.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315662

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 2000-232243 A (Yamaha Corp.), 22 August, 2000 (22.08.00), Claims 1 to 2 & EP 996174 A1 & US 6307143 B1	1-5
A	JP 9-172202 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 30 June, 1997 (30.06.97), Claims 1 to 2; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-5
A	JP 10-051037 A (Yamaha Corp.), 20 February, 1998 (20.02.98), Claims & US 5883563 A	1-5
A	JP 2001-250990 A (Yamaha Corp.), 14 September, 2001 (14.09.01), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/16(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C22C12/00(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/16, B22F3/14, C22C12/00, H01L35/34, H02N11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2004-335796 A (石川島播磨重工業株式会社) 2004.11.25, 請求項28 & WO 2004/100280 A1 & KR 2005121272 A	1-5
A	JP 2003-243732 A (株式会社小松製作所) 2003.08.29, 請求項1 (ファミリー無し)	1-5
A	JP 2000-164940 A (アイシン精機株式会社) 2000.06.16, 請求項1-5、図1 & US 6225548 B1	1-5

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
31.10.2006

国際調査報告の発送日
14.11.2006

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4M	8617
加藤 浩一		
電話番号 03-3581-1101	内線	3462

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-232243 A (ヤマハ株式会社) 2000.08.22, 請求項1-2 & EP 996174 A1 & US 6307143 B1	1-5
A	JP 9-172202 A (アイシン精機株式会社) 1997.06.30, 請求項1-2、図1-2 (ファミリー無し)	1-5
A	JP 10-051037 A (ヤマハ株式会社) 1998.02.20, 特許請求の範囲 & US 5883563 A	1-5
A	JP 2001-250990 A (ヤマハ株式会社) 2001.09.14, 全文 (ファミリー無し)	1-5