

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5176606号  
(P5176606)

(45) 発行日 平成25年4月3日(2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月18日(2013.1.18)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 L 35/32	(2006.01)	HO 1 L 35/32	A
HO 1 L 35/22	(2006.01)	HO 1 L 35/22	
HO 2 N 11/00	(2006.01)	HO 2 N 11/00	A

請求項の数 9 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2008-57438 (P2008-57438)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成20年3月7日(2008.3.7)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2009-218251 (P2009-218251A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成21年9月24日(2009.9.24)	(74) 代理人	100109667
審査請求日	平成22年8月17日(2010.8.17)		弁理士 内藤 浩樹
		(74) 代理人	100109151
			弁理士 永野 大介
		(74) 代理人	100120156
			弁理士 藤井 兼太郎
		(72) 発明者	酒井 章裕
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	菅野 勉
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱発電デバイス素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極と、

前記第1電極に対向する第2電極と、

前記第1電極および前記第2電極との間に挟まれ、かつ前記第1電極および前記第2電極のいずれにも電氣的に接続された積層体とを具備し、

前記積層体は、SrTiO<sub>3</sub>層と金属層とが交互に積層されてなり、

前記SrTiO<sub>3</sub>層および前記金属層が、前記第1電極と前記第2電極とが対向する方向に対して角度で傾斜しており、

前記角度が10°以上40°以下であり、

前記金属層が、Al、Cu、Ag、またはAuからなり、

前記金属層の厚み：前記SrTiO<sub>3</sub>層の厚みの比が98：2から90：10までの範囲内にあり、

前記対向する方向に対して垂直方向に温度差を印加することによって、前記第1電極および前記第2電極を介して電力を取り出す、熱発電デバイス素子。

【請求項2】

前記金属層が、Cu、Ag、またはAuからなる、請求項1に記載の熱発電デバイス素子。

【請求項3】

前記金属層が、CuまたはAgからなる、請求項2に記載の熱発電デバイス素子。

## 【請求項4】

第1電極と、

前記第1電極に対向する第2電極と、

前記第1電極および前記第2電極との間に挟まれ、かつ前記第1電極および前記第2電極のいずれにも電氣的に接続された積層体とを具備し、

前記積層体は、 $\text{SrTiO}_3$ 層と金属層とが交互に積層されてなり、

前記 $\text{SrTiO}_3$ 層および前記金属層が、前記第1電極と前記第2電極とが対向する方向に対して角度で傾斜しており、

前記角度が $10^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下であり、

前記金属層が、Al、Cu、Ag、またはAuからなり、

前記金属層の厚み：前記 $\text{SrTiO}_3$ 層の厚みの比が $98:2$ から $90:10$ までの範囲にあり、

前記対向する方向に対して垂直方向に温度差を印加することによって、前記第1電極および前記第2電極を介して電力を取り出す、熱発電デバイス素子の製造方法であって、前記製造方法は以下の工程を包含する：

$\text{SrTiO}_3$ 層と金属層とを交互に積層してなる積層構造体を得る積層構造体形成工程

、  
前記積層構造体の積層方向に対して傾斜する面で前記積層構造体を切り出して前記積層体を得る積層体切り出し工程、

前記積層体に前記第1電極および前記第2電極を形成する電極形成工程。

## 【請求項5】

第1電極と、

前記第1電極に対向する第2電極と、

前記第1電極および前記第2電極との間に挟まれ、かつ前記第1電極および前記第2電極のいずれにも電氣的に接続された積層体とを具備し、

前記積層体は、 $\text{SrTiO}_3$ 層と金属層とが交互に積層されてなり、

前記 $\text{SrTiO}_3$ 層および前記金属層が、前記第1電極と前記第2電極とが対向する方向に対して角度で傾斜しており、

前記角度が $10^\circ$ 以上 $40^\circ$ 以下であり、

前記金属層が、Al、Cu、Ag、またはAuからなり、

前記金属層の厚み：前記 $\text{SrTiO}_3$ 層の厚みの比が $98:2$ から $90:10$ までの範囲にある熱発電デバイス素子から、前記第1電極および前記第2電極を介して電力を取り出す発電方法であって、前記発電方法は以下の工程を包含する：

前記対向する方向に対して垂直方向に温度差を印加する、温度差印加工程。

## 【請求項6】

前記金属層が、Cu、Ag、またはAuからなる、請求項5に記載の発電方法。

## 【請求項7】

前記金属層が、CuまたはAgからなる、請求項6に記載の発電方法。

## 【請求項8】

支持板と、前記支持板上に設けられた複数個の熱発電デバイス素子と、を具備し、  
ここで、前記各熱発電デバイス素子は、請求項1に係る熱発電デバイス素子であり、  
隣接する2つの前記熱発電デバイス素子の一端を電氣的に接続する各接続電極によって前記複数個の熱発電デバイス素子が電氣的に直列に接続されており、

電氣的に直列に接続されている前記複数個の熱発電デバイス素子の2つの終端には、それぞれ取り出し電極が接続されており、前記支持板の法線方向に沿って温度差が印加されることによって、前記取り出し電極を介して電力が取り出される、熱発電デバイス。

## 【請求項9】

支持板と、前記支持板上に設けられた複数個の熱発電デバイス素子とを具備し、

ここで、前記各熱発電デバイス素子は、請求項1に係る熱発電デバイス素子であり、

各熱発電デバイス素子の両端をそれぞれ電氣的に接続する2つの取り出し電極によって

10

20

30

40

50

前記複数個の熱発電デバイス素子が電氣的に並列に接続されており、前記支持板の法線方向に沿って温度差が印加されることによって、前記取り出し電極を介して電力が取り出される、熱発電デバイス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱エネルギーから電気エネルギーへの直接変換を行う熱発電デバイス素子に関する。

【背景技術】

10

【0002】

熱発電は、物質の両端に印加された温度差に比例して起電力が生じるゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する技術である。この技術は、僻地用電源、宇宙用電源、軍事用電源等で実用化されている。従来の熱発電デバイス素子は、キャリアの符号が異なるp型半導体とn型半導体を組みあわせ、熱的に並列に、かつ電氣的に直列につないだ、いわゆる型構造と呼ばれる構成となっている。

【0003】

熱電変換デバイスに用いられる熱電変換材料の性能は性能指数Zまたは絶対温度をかけて無次元化された性能指数ZTで評価される事が多い。

20

【0004】

ZTは、物質のS = ゼーベック係数、 $\rho$  = 電気抵抗率、 $\kappa$  = 熱伝導率、を用いて、 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$  で記述される量である。また一方で、ゼーベック係数Sと電気抵抗率 $\rho$ だけを考慮した $S^2 / \rho$ はパワーファクターと呼ばれ、温度差を一定とした場合の熱電材料の発電性能の良否を決定する基準となる。

【0005】

現在、熱電変換材料として実用化されている $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ は、ZTが1程度、パワーファクターが $40 \sim 50 \mu\text{W} / \text{cmK}^2$ であり、現状では比較的高い特性を持つが、それでも通常の型のデバイス構成にした場合には発電性能はあまり高くなく、より多くの用途での実用に足るほどには至っていない。

30

【0006】

一方、型以外のデバイス構成として、自然あるいは人工的に作られた積層構造における熱電気特性の異方性を利用したものが古くから提案されている（非特許文献1を参照）。

【0007】

しかし、非特許文献1によれば、このようなデバイスではZTの改善が見られないことから、熱発電用途ではなく、主に赤外線センサなど測定用途への応用が想定された開発が行われている。

【0008】

また、類似の構造を有するものとして、基板上にFeSi<sub>2</sub>系の熱電材料と、厚さが100nm以下のSiO<sub>2</sub>等の絶縁材料を、縞状に交互に配列させた熱電変換材料が特許文献1に開示されている。

40

【0009】

特許文献1によれば、このような微細構造を有する熱電材料は、主な構成材料であるFeSi<sub>2</sub>系材料の単独の特性と比較して、微細構造の効果でゼーベック係数が向上するものの、絶縁物質を含有するために導電率が低下する。すなわち電気抵抗率が増大するので、熱発電デバイス素子の内部抵抗の増大につながり、結果として負荷を通じて外部に取り出せる電力が小さくなってしまう。

【0010】

他に、積層構造を有する熱電材料としては、半金属、金属、または合成樹脂からなる層

50

状態を備えた熱電材料が特許文献2に開示されている。これは、従来のいわゆる型のデバイス構成において、層状体の積層方向に温度差を印加し、同方向に対向するように配置された電極を介して電力を取り出す構成が適用対象となっており、本質的には非特許文献1に開示されているデバイス構成とは異なる。

【特許文献1】特開平6-310766号公報

【特許文献2】国際公開第00/076006号パンフレット

【非特許文献1】THERMOELECTRICS HANDBOOK, Chapter 45, CRC Press (2006)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0011】

前述の通り、従来の熱電デバイスでは、より多くの用途で実用に足るだけの十分な発電性能を得ることができない。本発明者等は実用的な性能を持つ熱電変換デバイス実現のため、積層体を有するデバイス構成に関して鋭意研究を重ねてきた結果、金属とSrTiO<sub>3</sub>からなる積層体の、層方向を電極の対向方向に対して傾斜させたデバイスにおいて、SrTiO<sub>3</sub>単独と比較して電気抵抗率が抑制され、かつ発電特性が大幅に向上するという意外な知見を見出し、この知見に基づいて本デバイスの発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0012】

前記従来の課題を解決するために、本発明の熱発電デバイス素子は、第1電極および第2電極と、SrTiO<sub>3</sub>と金属が交互に積層されてなる積層体とからなり、前記第1電極および第2電極の対向方向に対して該積層体の層の向きが傾斜するよう電氣的に接続され、前記電極の対向方向に対して垂直方向に温度差を印加するような配置を取るよう構成される。

20

【発明の効果】

【0013】

本発明の熱発電デバイス素子によれば、積層体を構成する金属およびSrTiO<sub>3</sub>の厚さの比および積層体の層の向きと電極の対向方向とがなす傾斜角度を適切に選択することで構成材料単独の性能を大きく超える高い発電特性が得られる。これにより従来の性能を超える熱発電が可能となり、実用的な熱発電デバイス素子が実現する。すなわち熱と電気とのエネルギー変換の応用を促進させるものであり、本発明の工業的価値は高い。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

【0015】

(実施の形態1)

図1は、本発明の実施の形態1における熱発電デバイス素子の構成を示した図である。

【0016】

40

図1において、平行に配置された第1電極11と第2電極12によって積層体13を挟んだような構成で熱発電デバイス素子が形成されている。積層体13はSrTiO<sub>3</sub>層14と金属層15が交互に積層されて構成され、その層に平行な方向16は電極の対向方向17に対して角度だけ傾斜している。

【0017】

積層体13を構成する熱電材料層SrTiO<sub>3</sub>層は電子キャリアが導入されており、その場合のキャリア数としては $3 \times 10^{20} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ 程度が望ましい。電子キャリアの導入方法としてはSrTiO<sub>3</sub>層を構成するストロンチウムを価数が3+として安定なランタンなどの希土類元素などで置換する方法、またはチタンをニオブやバナジウムなどの価数が5+として安定な元素で置き換える方法や意図的に酸素元素を欠損させて電子キャ

50

リアを材料内に導入する方法などがある。

【0018】

このように構成された熱発電デバイス素子を駆動する際に温度差を印加する、すなわち温度勾配が生じる方向18は電極の対向方向17に対して直交しており、発生した電力は第1電極11と第2電極12を介して取り出される。具体的には図2に示したように、熱発電デバイス素子21の電極を配置しない一方の面に高温部22を、他方の面に低温部23を密着させて熱発電デバイス素子に対して温度差を印加する。この構成において、温度勾配が生じる方向24は図2に示したように電極の対向方向に対して垂直となる。

【0019】

型構造を有する従来の熱発電デバイス素子では、温度差を印加する方向に対して平行方向だけに起電力が生じ、垂直方向に起電力が生じることは無い。詳細は後述する実施例で述べるが、本発明者等は様々な条件を検討し最適化することにより、積層体13の層に平行な方向16と電極の対向方向17とがなす角度、およびSrTiO<sub>3</sub>層14と金属層15の厚さおよびその比と熱発電性能の関係を詳細に調べて行く過程で、上記条件を適切に設定することにより本発明の熱発電デバイス素子において予想外に大きな熱発電性能が得られることを見出した。

【0020】

本発明の熱発電デバイス素子における第1電極11および第2電極12は電気伝導の良い材料であれば特に限定されない。具体的にはCu、Ag、Mo、W、Al、Ti、Cr、Au、Pt、In等の金属またはTiN、スズ添加酸化インジウム(ITO)、SnO<sub>2</sub>等の窒化物または酸化物が良い。また、はんだや導電性ペーストを用いることもできる。

【0021】

積層体13を構成する金属層15は熱伝導率が高く、かつ電気抵抗率が小さいものが良い。具体的にはCu、Ag、Au、Alあるいはこれらの材料からなる合金であるが、この中でもCu、Ag、Auが好ましく、CuとAgが特に好ましい。

【0022】

本発明の熱発電デバイス素子の作製方法を図3を参照しながら説明する。

【0023】

積層体13を構成する積層構造体は、例えば金属32の箔にSrTiO<sub>3</sub>層14を堆積したものを交互に重ねて圧力をかけ、またさらに熱も加えて圧着成形して作製することができる。積層体を作製する方法については特に限定されない。

【0024】

次に、以上のようにして作製した積層構造体を切り出し、板状の積層体13に加工する。この際、図3の破線に示したように積層の向きが板状の積層体13の表面に対して所望の傾斜角度となるよう、切り出し範囲33を設定する。必要があれば切り出した積層体13に研磨処理を行っても良い。その後、板状の積層体13の、傾斜方向の一方の端面の一部あるいは全面に第1電極11および第2電極12を設けることにより、本発明の熱発電デバイス素子を得ることができる。

【0025】

本デバイスを構成する積層体13における金属層15とSrTiO<sub>3</sub>層14の厚みの比は99:1から70:30の範囲にあることが好ましい。この理由は、後述する実施例2からも理解されるように、この範囲外であると、パワーファクター( $S^2/\rho$ )の値が十分大きくなりえないからである。また、積層体13の層に平行な方向16と電極の対向方向17とがなす角度は5°から60°の範囲にあるように作製することが好ましく、10°から40°であることがより好ましい。この理由は、後述する実施例1からも理解されるように、5°未満または60°を超えると、パワーファクター( $S^2/\rho$ )の値が十分大きくなりえないからである。

【0026】

10

20

30

40

50

金属層15を基体としてSrTiO<sub>3</sub>層14の薄膜を作製する際の作製方法は特に限定しないので、スパッタ法、蒸着法、レーザーアブレーション法、化学的気相成長法などの気相成長によるもの、ゾルゲル法などによる溶液から薄膜を作成する方法やバルク体を研磨して薄くする方法などが適用可能である。

【0027】

第1電極11および第2電極12の作製方法は、蒸着法、スパッタ法などの気相成長の他に、導電性ペーストの塗布、めっき、溶射、はんだによる接合など様々な方法を用いることができる。

【0028】

(実施の形態2)

図4は本発明の実施の形態2における熱発電デバイスの構成を示した図である。

【0029】

図4で示したのは、実施の形態1と同様の手順で作製される板状の積層体を、接地電極43を介して電氣的に接続して平板状に構成したものである。このように構成される熱発電デバイスを用いて適用面積を大きくすることにより、全体としてより多くの発電量を得ることができる。

【0030】

本デバイスにおける接続電極43は電気伝導の良い材料であれば特に限定されない。具体的にはCu、Ag、Mo、W、Al、Ti、Cr、Au、Pt、In等の金属またはTiN、スズ添加酸化インジウム(ITO)、SnO<sub>2</sub>等の窒化物や酸化物が良い。また、はんだや導電性ペーストを用いることも可能である。作製方法は、蒸着法、スパッタ法などの気相成長の他にめっき、溶射など様々な方法を用いることができる。

【0031】

このようにして作製される熱発電デバイスを駆動する際は、平板状のデバイスの一方の面に高温部、他方の面に低温部を密着して熱流を生じさせることによって温度差を印加する。熱流から本デバイスによって変換された電力は取り出し電極44を介して外部に取り出すことができる。

【0032】

本実施の形態における熱発電デバイスを構成するにあたり、積層体は接続電極43を介して電氣的に直列に接続する他に、図5に示すように電氣的に並列に接続しても良い。積層体を直列に接続する利点は、電力を取り出す際の電圧を大きくすることにある。

【0033】

積層体を並列に接続すると、熱発電デバイス全体の内部抵抗を小さくすることの他に接続電極43による電氣的な接続が一部断線してもデバイス全体としての電氣的な接続を保つことにも利点がある。すなわち、これら直列および並列接続を適切に組み合わせる(例えば、図5を参照)ことによって、高い発電能力を有する熱発電デバイスを構成することができる。

【0034】

(実施例)

以下、本発明のより具体的な実施例を説明する。

【0035】

(実施例1)

SrTiO<sub>3</sub>層14と金属の積層体13として、幾つかの金属材料を用いて本発明の熱発電デバイス素子を作製した。金属とSrTiO<sub>3</sub>の積層体は、図3に示すように、金属箔の両面にSrTiO<sub>3</sub>薄膜を形成して得られたSrTiO<sub>3</sub>/金属箔/SrTiO<sub>3</sub>のシートを重ね合わせて加熱しながら圧着することにより作製した。

【0036】

第1電極11および第2電極12にはチタンを接着層として挟んだAuを用いた。まず100mm×100mm、厚さ95μmの金属箔の両面にゾルゲル法によりSrTiO<sub>3</sub>の前駆体からなる酸化物薄膜を形成した。電子キャリアの導入にはストロンチウム

10

20

30

40

50

をランタンで置換して行った。Laドーパ $SrTiO_3$ 前駆体は $Sr(CH_3CO_2)_2 \cdot 1/2 H_2O$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ および $La_2O_3$ を原子両論比を用いて $Sr:La:Ti = 0.98:0.02:1$ となるように秤量混合し、酢酸・メタノールで溶解した。さらにエチレングリコールを添加し、得られた溶液を300程度まで加熱して粘性を高めた後に金属箔に塗布して乾燥させた。

## 【0037】

得られた積層体を5mm×50mmの大きさに切断して短冊状の小片を得た。金属箔としては、金、銀、銅、アルミの各種金属材料の素材の箔を用いた。同様の工程を繰り返した後、この小片を200枚重ね合わせ、積層方向に100kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけながら10<sup>-4</sup>Paの減圧下において500で1時間の加熱を行い、 $Sr_{0.98}La_{0.02}TiO_3$ の結晶化を行うと同時に各小片の圧着を行った。圧着後、おおよそ5mm×50mm×20mmの積層構造体を得た。この積層構造体に対して、切削研磨を行い、3mm×48mm×20mmの積層構造体を得た。

## 【0038】

積層断面を走査電子顕微鏡にて観察したところ、金属層が約95μm、 $SrTiO_3$ が約5μmの厚さで周期的に積層しているのを確認した。また $SrTiO_3$ においてエネルギー分散型X線元素分析を行ったところ、 $Sr:La:Ti = 0.98:0.02:1$ で構造体が形成されていることが判明した。

## 【0039】

こうして得られた積層構造体に対して、ダイヤモンドカッターを用いた切削加工で積層周期に対して図3に示したように10°間隔の角度で傾斜をつけて平板状に切り出した。平板の厚みは1mmとし、幅3mmで長さ20mmの平板を0°から90°までの範囲の各傾斜角度( )に対して作製した。その後スパッタ法により長辺の両端にチタンを接着層として用いたチタン-金からなる電極を形成し、図1に示したような構造のデバイスを作製した。作製した試料に対して発電性能の評価を行った。

## 【0040】

図2に示すように平板デバイスの片側をヒータで150に加熱し、もう片側を水冷で30に冷却して端子間の起電圧と電気抵抗を測定した。銀箔を用いて20°傾斜させたデバイスの場合、起電圧135mVで抵抗は0.85mであった。これよりパワーファクターは250μW/cmK<sup>2</sup>と見積もられた。同様の手順で、各金属材料を用いた傾斜角度の異なるデバイスの性能を測定したところ、表1の結果となった。

## 【0041】

## 【表1】

表1 金属-SrTiO<sub>3</sub>積層デバイスの層傾斜角とパワーファクター(μW/cmK<sup>2</sup>)

傾斜角	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°
金	0	61	140	193	180	147	105	64	30	8	0
銀	0	97	199	250	228	183	131	80	37	10	0
銅	0	89	187	239	220	177	126	77	36	9	0
アルミ	0	40	98	141	135	110	79	49	23	6	0

## 【0042】

以上の結果から、各金属材料に関してほぼ共通に傾斜角度が5°~60°の時に、現在実用化されているBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を用いた素子の2倍程度以上の優れたデバイス特性が得られることが判った。特に金属材料として、銀あるいは銅を用いた場合、他の金属に比べて性能が高いことが確認された。

## 【 0 0 4 3 】

## ( 実施例 2 )

実施例 1 と同様の手法で、銀と銅の金属材料を用いて金属の厚みの異なる積層デバイスを構成した。傾斜角度は  $20^\circ$  に固定し、金属箔の厚みを  $70\ \mu\text{m}$ 、 $80\ \mu\text{m}$ 、 $85\ \mu\text{m}$ 、 $90\ \mu\text{m}$ 、 $95\ \mu\text{m}$ 、 $98\ \mu\text{m}$ 、 $99\ \mu\text{m}$  と変化させて全体の積層周期が  $100\ \mu\text{m}$  となる  $\text{SrTiO}_3$  との積層構造を作製した。

## 【 0 0 4 4 】

この際の  $\text{SrTiO}_3$  の割合はそれぞれ  $30\%$ 、 $20\%$ 、 $15\%$ 、 $10\%$ 、 $5\%$ 、 $2\%$ 、 $1\%$  である。 $20^\circ$  の平板状に切り出して作製した厚み  $1\ \text{mm}$ 、幅  $3\ \text{mm}$ 、長さ  $20\ \text{mm}$  の熱発電デバイス素子のパワーファクターの測定結果は表 2 のようになった。 $\text{SrTiO}_3$  の厚みの比により性能が左右され、 $5\%$  付近で最も良い性能であることが確認された。またこの傾向は銀についても銅についても同じ傾向であった。

10

## 【 0 0 4 5 】

## 【表 2】

表 2 金属-SrTiO<sub>3</sub>積層デバイスのSrTiO<sub>3</sub>層の割合とパワーファクター( $\mu\text{W}/\text{cmK}^2$ )

SrTiO <sub>3</sub> の割合	0%	1%	2%	5%	10%	15%	20%	30%
銅	0	139	209	239	191	152	125	91
銀	0	144	225	250	196	155	127	92

20

## 【 0 0 4 6 】

## ( 実施例 3 )

金属箔として  $20\ \mu\text{m}$  の銅箔を用い、実施例 1 と同様の手法で積層デバイスを構成した。 $20\ \mu\text{m}$  の Cu 箔の両面に、 $\text{SrTiO}_3$  薄膜を  $0.125\ \mu\text{m}$  から  $4\ \mu\text{m}$  まで膜厚変化させて形成、加熱圧着し、その結果  $\text{SrTiO}_3$  層厚が  $0.25\ \mu\text{m}$ 、 $0.5\ \mu\text{m}$ 、 $1\ \mu\text{m}$ 、 $2\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$  の Cu /  $\text{SrTiO}_3$  積層構造を作製した。切り出し角度を  $5^\circ$  から  $50^\circ$  まで設定してデバイスを作製し、パワーファクターを測定したところ、表 3 の結果が得られた。

30

## 【 0 0 4 7 】

この結果、 $\text{SrTiO}_3$  層厚に関して  $0.25\ \mu\text{m}$  から  $8\ \mu\text{m}$  の範囲で優れたデバイス性能が得られたことが確認された。これは全体の積層周期における Cu :  $\text{SrTiO}_3$  の比が  $99 : 1$  から  $70 : 30$  の範囲にある時に好ましい結果となることを示したものであり、特に  $20 : 1$  ( $\text{SrTiO}_3$  層の割合が約  $5\%$ ) 近傍の時に最も優れた性能が得られている。

## 【 0 0 4 8 】

## 【表 3】

表3 Cu-SrTiO<sub>3</sub>積層デバイスの傾斜角とパワーファクター(μW/cmK<sup>2</sup>)

傾斜角		5°	10°	20°	30°	40°	50°
SrTiO <sub>3</sub> の層厚、割合							
8	29%	70	93	94	82	64	46
4	17%	90	133	140	123	96	68
2	9%	100	176	200	176	142	101
1	5%	88	187	239	220	177	126
0.5	2%	46	126	209	209	175	126
0.25	1%	19	63	130	144	126	93

10

## 【0049】

この結果と実施例2の結果と併せて考えると、積層デバイスの性能は金属層の厚みやSrTiO<sub>3</sub>層の厚みの絶対値に依るのではなく、全体の積層周期におけるSrTiO<sub>3</sub>層の厚みの割合に依存していることが判る。また傾斜角度に関しては、5°から50°の範囲の中でも特に10°~40°の際に150μW/cmK<sup>2</sup>を超えることが確認され、現在実用化されているBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>用いた素子の3倍程度以上の高性能熱発電デバイス素子が実現した。

20

## 【0050】

(実施例4)

実装面積をより広くし、さらに多くの発電量を得るために、金属42、接続電極43、取り出し電極44としてCuを用いた、図4に示したような熱発電デバイスを作製した。

## 【0051】

CuとSrTiO<sub>3</sub>からなる積層体は実施例1と同様の手順で作製した。Cuが20μm厚でSrTiO<sub>3</sub>が1μm厚、すなわちCuとSrTiO<sub>3</sub>の積層方向の厚さの比が100:5になるように積層体を構成し、かつ傾斜角は20°とした。積層体の寸法は長さ50mm×幅3mm×厚さ0.5mmとしたものを合計15個作製した。また、接続電極43および取り出し電極44のCuは厚さ0.5mmの板を使用した。

30

## 【0052】

作製した15個の積層体をアルミナからなる支持体46上に1mm間隔で配列し、接続電極43および取り出し電極44は銀ペーストを用いて電氣的に直列接続した。この際、熱流による起電力が相殺されないよう、図4に示したように隣り合う積層体の傾斜構造は互いに逆向きになるように配置し、約60mm×60mmの熱発電デバイスを作製した。取り出し電極44間の抵抗値を測定したところ、0.06であった。

## 【0053】

以上の手順で作製した本実施例の熱発電デバイスの発電特性を評価した。支持体46を裏面から水冷し、低温部とした。本デバイスの他方の面に高温部となるセラミックヒーターを密着させた。このような構成で低温部を25℃、高温部を40℃に保持したところ、開放端起電力は1.2Vとなり、パワーファクターを見積もると239μW/cmK<sup>2</sup>という高い値が得られた。この結果、本デバイスから最大6Wの電力を取り出すことができた。

40

## 【産業上の利用可能性】

## 【0054】

本発明にかかる熱発電デバイス素子は、優れた発電特性を有しており、自動車や工場から排出される排ガスなどの熱を用いた発電機として利用可能である。また、小型の携帯発電機などの用途にも応用できる。

## 【図面の簡単な説明】

50

## 【 0 0 5 5 】

【図 1】本発明の実施の形態 1 における熱発電デバイス素子の構成を示した図

【図 2】本発明の実施の形態 1 における熱発電デバイス素子を駆動する際の構成を示した図

【図 3】本発明の実施の形態 1 における積層構造体に切削加工を行う際の切り出し範囲の例を示した図

【図 4】本発明の実施の形態 2 における熱発電デバイスの構成を示した図

【図 5】本発明の実施の形態 2 における熱発電デバイスの構成を示した図

## 【符号の説明】

## 【 0 0 5 6 】

1 1 第 1 電極

1 2 第 2 電極

1 3 積層体

1 4  $\text{SrTiO}_3$ 層

1 5 金属層

1 6 層に平行な方向

1 7 電極の対向方向

1 8 温度勾配が生じる方向

2 1 熱発電デバイス素子

2 2 高温部

2 3 低温部

2 4 温度勾配が生じる方向

3 1  $\text{SrTiO}_3$ 

3 2 金属

3 3 切り出し範囲

4 1  $\text{SrTiO}_3$ 

4 2 金属

4 3 接続電極

4 4 取り出し電極

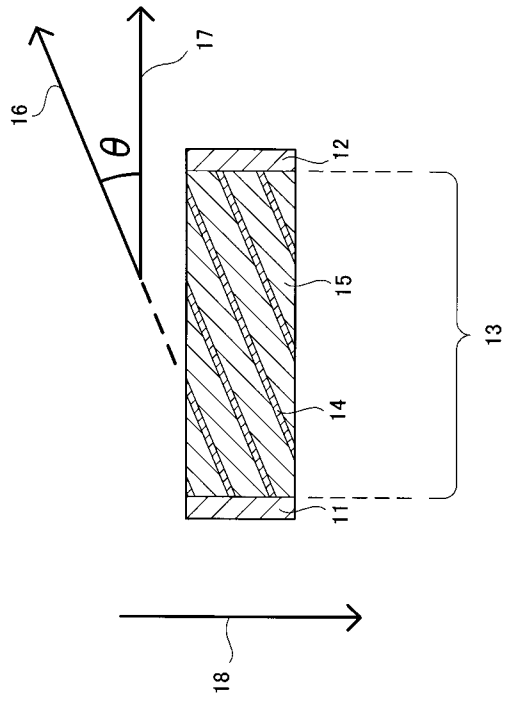
4 5 支持体

10

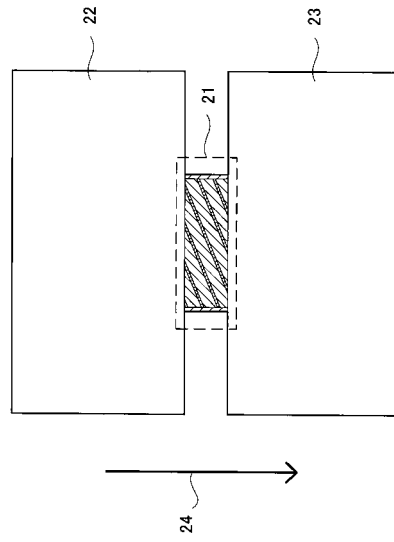
20

30

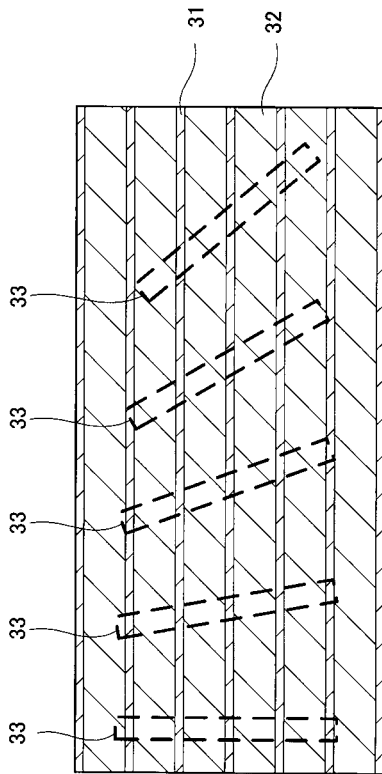
【図 1】



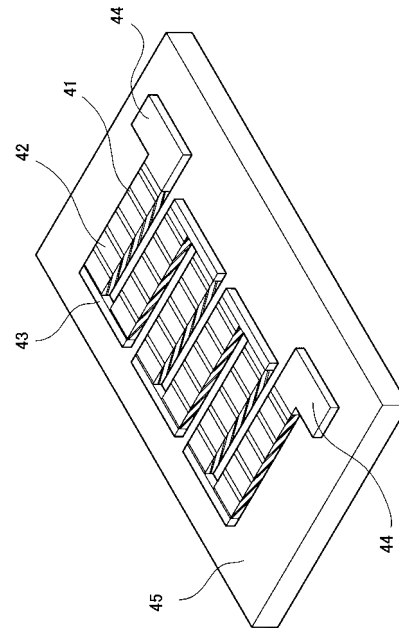
【図 2】



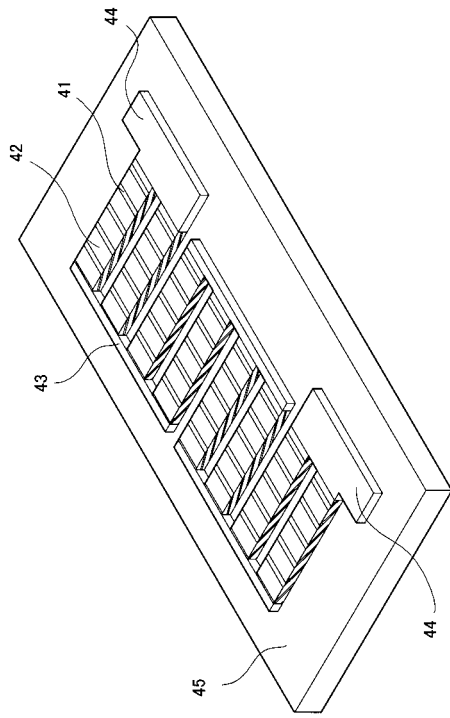
【図 3】



【図 4】



【図5】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 高橋 宏平  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 四橋 聡史  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 足立 秀明  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 長谷川 直也

- (56)参考文献 特開平08-231223(JP,A)  
特開平08-247851(JP,A)  
特開2006-179807(JP,A)  
A. Kyarad and H. Lengfellner, Al-Si multilayers: A synthetic material with large thermoelectric anisotropy, Applied Physics Letters, 米国, 2004年12月6日, Vol. 85, No. 23, p. 5613-5615  
Th. Zahner, 外2名, Transverse thermoelectric response of a tilted metallic multilayer structure, Applied Physics Letters, 米国, 1998年9月7日, Vol. 73, No. 10, p. 1364-1366

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01L 27/16、35/00-37/04、  
H02N 11/00