

(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
2017年12月14日(14.12.2017)



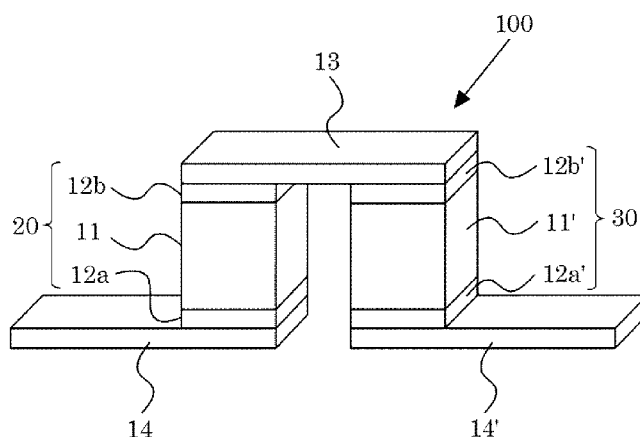
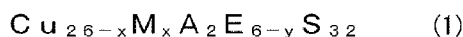
(10) 国際公開番号

WO 2017/212926 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/16 (2006.01) *C01G 35/00* (2006.01)
C01G 33/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/019482
- (22) 国際出願日: 2017年5月25日(25.05.2017)
- (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 2016-115935 2016年6月10日(10.06.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
- [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 太田 道広(OHTA Michihiro); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 菊池 祐太(KIKUCHI Yuta); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). ブイリ ヨハン(Bouyrie Yohan); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 末國 晃一郎(SUEKUNI Koichiro); 〒7398530 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院 先端物質科学研究科内 Hiroshima (JP). 高畠 敏郎(TAKABATAKE

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

(54) 発明の名称: 熱電変換材料及び熱電変換モジュール



(57) Abstract: [Problem] The present invention addresses the problem of providing: a thermoelectric conversion material which has low environmental load and excellent thermoelectric performance index ZT; and a thermoelectric conversion module which is formed using this thermoelectric conversion material. [Solution] A thermoelectric conversion material according to the present invention is characterized by being a compound represented by chemical formula (1). $\text{Cu}_{26-x}\text{M}_x\text{A}_2\text{E}_{6-y}\text{S}_{32}$ (1) In chemical formula (1), M represents a metal material containing at least one



Toshiro); 〒7398530 広島県東広島市鏡山一丁目3番1号 国立大学法人広島大学大学院 先端物質科学研究科内 Hiroshima (JP).

(74) 代理人:塩田 伸(SHIODA Shin); 〒3050032 茨城県つくば市竹園2丁目10-14 和宏ビル201号 ホームタウン特許事務所 Ibaraki (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, DJ, 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, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, 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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

of Mn, Fe, Co, Ni and Zn; A represents a metal material containing at least one of Nb and Ta; E represents a metal material containing at least one of Si, Ge and Sn; x represents a number of from 0 to 4 (inclusive); and y represents a number more than 0 but 1 or less.

(57) 要約:【課題】環境負荷が低く、かつ、優れた熱電性能指数 ZT を有する熱電変換材料及び前記熱電変換材料を用いて形成される熱電変換モジュールを提供することを課題とする。【解決手段】本発明の熱電変換材料は、下記化学式(1)で表される化合物であることを特徴とする。ただし、前記化学式(1)中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni及びZnの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、Aは、Nb及びTaの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、Eは、Si、Ge及びSnの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、xは、0以上4以下の数値を示し、yは、0より大きく1以下の数値を示す。

明 細 書

発明の名称：熱電変換材料及び熱電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、優れた熱電性能指数 ZT を有する熱電変換材料及び前記熱電変換材料を用いて形成される熱電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 熱電変換とは、固体の熱電変換素子を用いて熱エネルギーと電気エネルギーとを相互に変換する技術である。

熱エネルギーを電気エネルギーに変換する技術は、熱電発電と呼ばれ、熱電効果の1つであるゼーベック効果に基づく。前記熱電発電では、熱電変換材料の両端間の温度差が電気エネルギーに直接変換される。この熱電発電を利用して、工場や自動車から排出されている膨大な未利用熱エネルギーを回収し、そこから電力を生み出すことで、化石燃料の消費量低減、即ち、 CO_2 削減及び省エネルギーに大いに貢献できる。

[0003] 一方、電気エネルギーから熱エネルギーへの変換は、もう一つの熱電効果であるペルチェ効果に由来し、冷却や精密温調に応用されている。ここでは、ペルチェ効果に由来する電気エネルギーから熱エネルギーへの変換をペルチェ冷却と称する。ペルチェ冷却では、熱電変換材料に電流を通電した際に前記熱電変換材料の片端が冷却される現象を用いている。このペルチェ冷却は、冷却にフロンガスなどの冷媒を必要としない点、及び電流制御に基づき冷却温度を精密に制御できる点を長所としている。

[0004] 前記熱電発電及び前記ペルチェ冷却には、一般に、P型熱電変換材料（電荷を運ぶキャリアが正孔）とN型熱電変換材料（電荷を運ぶキャリアが電子）とを、接合電極で熱的には並列に、電気的には直列に接続し、 Π 型の形状をした熱電変換モジュールが用いられる。

前記熱電変換材料の性能は、熱電性能指数 ZT で記述でき、 $ZT = S^2 T / \rho \kappa$ で表される。ここで、 S は、前記熱電変換材料のゼーベック係数を示し

、 T は、絶対温度を示し、 ρ は、前記熱電変換材料の電気抵抗率を示し、 κ は、熱電変換材料の熱伝導率を示す。

この熱電性能指数 ZT が高いほど、熱エネルギーと電気エネルギーとの変換効率が高くなり、前記熱電変換材料の性能が良いといえる。即ち、変換効率を高めることで、前記熱電変換を利用して未利用の熱エネルギーからより多くの電力を取り出すことや、冷却時の消費電力を抑えることが可能となる。

[0005] ここで、前記P型熱電変換材料として、化学組成が $Cu_{26-x}M_xA_2E_6S_3$ ₂（ただし、 M は、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 及び Zn の少なくともいずれかを含む金属材料を示し、 A は、 V 、 Nb 及び Ta の少なくともいずれかを含む金属材料を示し、 E は、 Si 、 Ge 及び Sn の少なくともいずれかを含む金属材料を示し、 x は、0～5の数値を示す）で表される「コルーサイト」が提案されている（特許文献1、非特許文献1、非特許文献2参照）。

前記コルーサイトは、390℃において最大0.73の大きな熱電性能指数 ZT を示し、低毒性かつ地殻埋蔵量が多い銅（ Cu ）と硫黄（ S ）から主に構成されることから、環境調和型の熱電変換材料として適している。

したがって、前記コルーサイトの熱電性能指数 ZT が向上して変換効率が高まれば、更に有用な熱電変換材料と熱電変換モジュールとを提供することができる。

[0006] 前記コルーサイトにおける熱電性能指数 ZT を向上させる方法として、 $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ を基本組成とするコルーサイトに対し、 Sn を欠損させる方法が提案されている（非特許文献3参照）。この提案によると、 Sn 欠損を導入した $Cu_{26}V_2Sn_{5.5}S_{32}$ の熱電性能指数 ZT が387℃において0.62とされ、 Sn 欠損を導入しない $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ の熱電性能指数 ZT が0.56とされる。

[0007] しかしながら、 $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ において Sn 欠損を導入したことによる熱電性能指数 ZT 向上の効果は、わずか0.06であり、前記提案では、前記コルーサイトにおける熱電性能指数 ZT を有意に向上させることができ

ていない。また、前記提案では、これまでに知られている前記コルーサイトの熱電性能指数 ZT ($ZT = 0.73$ 、特許文献1参照)に匹敵する値を有するコルーサイトが得られていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2016-039372号公報

非特許文献

[0009] 非特許文献1：K. Suekuni, F. S. Kim, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, and T. Takabatake, 「High-performance thermoelectric minerals: Colusites $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$)」, Applied Physics Letters, 105号, 132107:1~4ページ, 2014年10月.

非特許文献2：K. Suekuni, F. S. Kim, and T. Takabatake, 「Tunable electronic properties and low thermal conductivity in synthetic colusites $\text{Cu}_{26-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{M}_6\text{S}_{32}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}$)」, Journal of Applied Physics, 116号, 063706:1~5ページ, 2014年8月.

非特許文献3：F. S. Kim, K. Suekuni, H. Nishiate, M. Ohta, H. I. Tanaka, T. Takabatake, 「Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite」, Journal of Applied Physics, 119号, 175105:1~5ページ, 2016年5月.

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、従来技術における前記諸問題を解決し、環境負荷が低く、かつ、優れた熱電性能指数 ZT を有する熱電変換材料及び前記熱電変換材料を用いて形成される熱電変換モジュールを提供することを課題とする。

[0011] 前記課題を解決するため、本発明者らが鋭意検討を行ったところ、次の知見が得られた。

$\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ を構成する各元素のイオン状態における価数は、 Cu

+、 V^{5+} 、 Sn^{4+} 及び S^{2-} である。

したがって、前記コルーサイトの基本組成における価数（コルーサイトを構成する元素の価数の総和）が -4 となり、前記コルーサイトでは、正の電荷をもつ正孔が電気伝導を担うキャリアとして支配的となる。

この基本組成のコルーサイトに対して Sn 欠損を導入すると、コルーサイトの価数がより小さくなり、より金属的な電気特性を示す。即ち、電気抵抗率 ρ が小さくなり、熱電性能指数 ZT が向上することが想定される。

Sn 欠損を導入する方法（非特許文献3参照）は、こうした想定で熱電性能指数 ZT の向上を目指したものであるが、 Sn 欠損を導入しても熱電性能指数 ZT の向上の効果は、わずかに確認される程度であり、十分な効果が得られていない。

一般に、周期表で同じ族に属する元素は、等しいイオン状態をとるため、 $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ において、 V に代えて同族元素の Nb や Ta を選択しても、コルーサイトの価数に変化がなく、熱電性能指数 ZT の大幅な向上が期待できないものと予想される。

[0012] しかし、本発明者らが検討を行ったところ、 $Cu_{26}V_2Sn_6S_{32}$ において、 V に代えて同族元素の Nb を選択し、 Sn 欠損を導入した $Cu_{26}Nb_2Sn_{5.5}S_{32}$ の熱電性能指数 ZT は、予想をはるかに上回り、例えば、 $389^{\circ}C$ の温度環境下にて 0.78 に達した。

これまでに報告されたコルーサイトの熱電性能指数 ZT のうち、最も高い値は、 0.73 であり、 0.78 との熱電性能指数 ZT は、 $Cu_{26}Nb_2Sn_{5.5}S_{32}$ で構成される熱電変換材料が現段階で世界最高の性能を有することを示している。また、 Sn 欠損を導入しない $Cu_{26}Nb_2Sn_6S_{32}$ の熱電性能指数 ZT は、高くても 0.52 程度であり、 V の場合と異なり、 Nb の場合には基本組成の $Cu_{26}Nb_2Sn_6S_{32}$ に対し Sn 欠損を導入すると熱電性能指数 ZT が 0.26 も向上することが確認された。

また、 V に代えて同族元素の Ta を選択し、 Sn 欠損を導入した $Cu_{26}Ta_2Sn_{5.5}S_{32}$ の熱電性能指数 ZT についても、基本組成の $Cu_{26}Ta_2S$

$n_6 S_{32}$ と比べて熱電性能指数 ZT の大幅な向上が確認された。

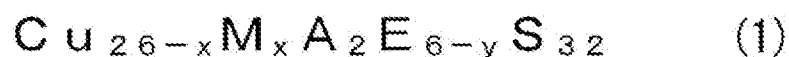
[0013] 前述の通り、 V と Nb 及び Ta とは同族元素であるため、等しいイオン状態をとる。しかし、原子番号23番の V に比べて、原子番号41番の Nb の電子数は2倍程度多く、更に原子番号73番の Ta の電子数は3倍程度多い。このため、 Nb 及び Ta を含むコルーサイトと、 V を含むコルーサイトとでは、物理的・化学的性質が異なることが考えられる。現時点で、理由は定かでないものの、 V に代えて同族元素の Nb 及び Ta を選択すると、 Sn 欠陥により熱電性能指数 ZT が大幅に向上する。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明は、前記知見に基づくものであり、前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、

<1> 下記化学式(1)で表される化合物であることを特徴とする熱電変換材料。

[化1]



ただし、前記化学式(1)中、 M は、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 及び Zn の少なくともいずれかを含む金属材料を示し、 A は、 Nb 及び Ta の少なくともいずれかを含む金属材料を示し、 E は、 Si 、 Ge 及び Sn の少なくともいずれかを含む金属材料を示し、 x は、0以上4以下の数値を示し、 y は、0より大きく1以下の数値を示す。

<2> 化学式(1)中の x で示す数値が、0である前記<1>に記載の熱電変換材料。

<3> 化学式(1)中の y で示す数値が、0より大きく0.5以下である前記<1>から<2>のいずれかに記載の熱電変換材料。

<4> 化学式(1)中の E で示す金属材料が、 Sn 及び Ge の少なくともいずれかを含む前記<1>から<3>のいずれかに記載の熱電変換材料。

<5> 熱電性能指数 ZT が、 $365^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ の温度環境下において

、0.73より大きい値を示す前記<1>から<4>のいずれかに記載の熱電変換材料。

<6> 前記<1>から<5>のいずれかに記載の熱電変換材料で形成される熱電変換材料層を有することを特徴とする熱電変換モジュール。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、従来技術における前記諸問題を解決することができ、環境負荷が低く、かつ、優れた熱電性能指数 ZT を有する熱電変換材料及び前記熱電変換材料を用いて形成される熱電変換モジュールを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]熱電変換素子の構成を説明するための説明図である。

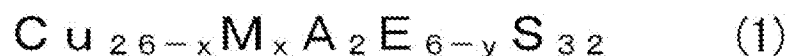
[図2]熱電変換モジュールの構成を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0017] (熱電変換材料)

本発明の熱電変換材料は、下記化学式(1)で表される化合物である。

[0018] [化2]



ただし、前記化学式(1)中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni及びZnの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、Aは、Nb及びTaの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、Eは、Si、Ge及びSnの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、xは、0以上4以下の数値を示し、yは、0より大きく1以下の数値を示す。

[0019] 前記化学式(1)中のMで示す金属材料は、2価の陽イオン状態をとる遷移元素(M^{2+})であり、前記化学式(1)中のxで示す数値に応じて前記化合物中のCu(Cu^+)と置換される。

この置換により、前記化学式(1)中のyで示す数値の選択とともに前記

化合物の価数減少の程度を調整することができる。例えば、 $x = 0$ とし、仮に $y = 0$ としたときの前記化合物（ただし、前記化合物は、 $y = 0$ 、即ち、欠損のない基本組成である場合を含まない）の価数は、 -4 であり、 $x = 0$ とし、 $y = 1$ としたときの前記化合物の価数は -8 であり、 $x = 1$ とし、 $y = 1$ としたときの前記化合物の価数は、 -7 となる。このように、 x の値及び y の値の調節により、前記化合物の価数調整を容易に行うことができる。その結果、目的に応じたタイプの前記化合物を容易に得ることができる。

[0020] 高い熱電性能指数 ZT を得る観点からは、前記化学式（1）中の x で示す数値が0であることが好ましい。なお、 x の上限は、電荷バランスの観点から、 $y = 1$ のときに前記化合物の価数が基本組成（ $x = y = 0$ ）である場合の価数である -4 と絶対値が等しくなる、 4 である。

[0021] 前記化学式（1）中の A で示す金属材料は、5価の陽イオン状態をとる、周期表の第5族に属する遷移元素（ A^{5+} ）であり、同族元素の V よりも電子数が多い遷移元素である。

このような遷移元素から選択されることで、前記基本組成のコルーサイトに対して前記化学式（1）中の E で示す金属材料の組成に欠陥を導入した際、熱電性能指数 ZT を大幅に向上させることができる。

[0022] 前記化学式（1）中の E で示す金属材料としては、 Sn に限定されず、前記熱電変換材料が前記化学式（1）中の A で示す金属材料に Nb 及び Ta の少なくともいずれかを含む前記化合物である限り、周期表において Sn と同じ14族に属し、 Sn と同じイオン状態をとる、 Ge 及び Si を含む。

[0023] 前記化学式（1）中の y で示される数値としては、電気抵抗率 ρ を低くし、延いては、高い熱電性能指数 ZT を得る観点から、0より大きく1以下とされる。

また、前記化学式（1）中の y で示される数値としては、0より大きく0.5以下であることが好ましい。即ち、 y で示される数値を0.5を超える比較的大きな数値とし、前記化合物の価数を減少させると、電気抵抗率 ρ が減少すると同時にゼーベック係数 S も比較的大きく減少してしまう。ゼーベ

ック係数 S の減少は、熱電性能指数 ZT の減少を招く。そこで、低い電気抵抗率 ρ と高いゼーベック係数 S とを両立して、より一層高い熱電性能指数 ZT を得る観点から、 0 より大きく 0.5 以下がより好ましい。

[0024] 前記熱電変換材料の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

一例として述べると、前記化学式 (1) に記載の組成に従って、前記化合物を構成する各単体元素を秤量したのち、これらを石英管に真空封入して加熱し熔融させることにより合成される。任意の x を指定すると Cu を前記化学式 (1) 中の M で示した金属材料で部分置換された前記化合物が得られ、任意の y を指定すると前記化学式 (1) 中の E で示した金属材料に欠損が導入された前記化合物が合成される。また、合成後の多結晶試料を粉砕の後、ホットプレス焼結を行うことによって前記化合物の高密度多結晶体が得られる。

[0025] (熱電変換モジュール)

本発明の熱電変換モジュールは、本発明の前記熱電変換材料で形成される熱電変換材料層を有する。

前記熱電変換材料層の形成方法としては、特に制限はなく、公知の形成方法、例えば、特許文献 1、非特許文献 1～3 等に記載の形成方法に準じて形成することができる。

[0026] 前記熱電変換モジュールとしては、前記熱電変換材料層を有する限り、特に制限はなく、公知の熱電変換モジュールの構成から適宜選択して構成することができる。

公知の熱電変換モジュールとしては、 P 型熱電変換材料（電荷を運ぶキャリアが正孔）で形成された P 型熱電変換素子と N 型熱電変換材料（電荷を運ぶキャリアが電子）で形成された N 型熱電変換素子とで 1 対とし、これら 1 対の前記熱電変換素子を Π 型の形状に配した構成を有する。なお、前記熱電変換モジュールとしては、1 対の前記熱電変換素子でも機能するが、高性能化の観点から、複数対の前記熱電変換素子を有して構成されてもよい。

このように、前記熱電変換モジュールをP型熱電変換素子とN型熱電変換素子とで構成する場合、本発明の前記熱電変換モジュールは、正の電荷をもつ正孔が電気伝導を担うキャリアとして支配的である本発明の前記熱電変換材料で前記熱電変換材料層が形成された前記熱電変換素子を前記P型熱電変換素子として有して構成される。なお、前記N型熱電変換素子としては、公知のものから適宜選択して用いることができる。

[0027] 本発明の前記熱電変換材料で前記熱電変換材料層が形成された前記熱電変換素子（前記P型熱電変換素子）としては、特に制限はなく、前記熱電変換材料で形成される熱電変換材料層と、前記熱電変換材料層と接合された状態で配される電極層とで構成される。

[0028] 本発明の前記熱電変換材料で前記熱電変換材料層が形成される場合の前記電極層としては、特に制限はないが、前記熱電変換材料層（コルーサイト）との化学的安定性の観点から、Ti、Pt及びAuの少なくともいずれかを含有電極材料で形成されることが好ましく、中でも、より低い電気抵抗を得る観点からAuが特に好ましい。

また、前記電極材料としては、特に制限はなく、公知の製造方法で製造されたものや市販品を用いることができ、前記電極層の形成に際し、粉末状、箔状、板状等の状態に加工されたものを用いることができる。

また、本発明の前記熱電変換材料で前記熱電変換材料層が形成された前記熱電変換素子（前記P型熱電変換素子）の製造方法としては、特に制限はなく、公知の形成方法、例えば、特許文献1、非特許文献1～3等に記載の形成方法に準じて形成することができる。

[0029] 本発明の前記熱電変換材料で前記熱電変換材料層が形成された前記熱電変換素子の態様を図1に示す。図1は、熱電変換素子の構成を説明するための説明図である。なお、図1に示す熱電変換素子10は、一般的な熱電変換素子の素子構成と同様のものである。

熱電変換素子10は、熱電変換材料層1が2つの電極層2a、2bで挟持された構成とされる。

電極層 2 a, 2 b は、熱電変換材料層 1 と、後述する接合電極とを電氣的、熱的に接続して、電流や熱を良く伝える一方で、熱電変換材料層 1 と前記接合電極との反応を抑制する役割、及び熱電変換材料層 1 と前記接合電極と間の応力を緩和する役割を有する。

[0030] 次に、前記熱電変換モジュールの一実施形態を図 2 に示す。なお、図 2 は、熱電変換モジュールの構成を説明するための説明図である。また、図 2 に示す熱電変換モジュール 100 は、一般的な熱電変換モジュールのモジュール構成と同様のものである。

[0031] 熱電変換モジュール 100 は、本発明の前記熱電変換材料で構成される P 型熱電変換素子 20 と N 型熱電変換素子 30 との 2 つの熱電変換素子と、上部にこれら 2 つの熱電変換素子間を架け渡すように配される 1 つの上部接合電極 13 と、P 型熱電変換素子 20 及び N 型熱電変換素子 30 の下部にそれぞれ配される下部接合電極 14, 14' とで構成され、図 2 に示すように全体が U 型の形状とされる。

また、P 型熱電変換素子 20 は、熱電変換素子 10 と同様、熱電変換材料層 11 が 2 つの電極層 12 a, 12 b で挟持された構成とされる。N 型熱電変換素子 30 としては、公知の N 型変換素子を適宜選択することができ、例えば、熱電変換材料層 11' が 2 つの電極層 12 a', 12 b' で挟持された構成とされる。

[0032] 熱電変換モジュール 100 においては、上部接合電極 13 側を高温にし、下部接合電極 14, 14' 側を低温にすると、下部接合電極 14 - 14' 間に電位差を生じさせる熱電発電モジュールとして利用することができる。

また、熱電変換モジュール 100 においては、下部接合電極 14' にプラス、下部接合電極 14 にマイナスの電圧を印加して、下部接合電極 14' からモジュール中に電流を導入し、下部接合電極 14 から電流を送出させるように電圧を印加すると、上部接合電極 13 側では熱の吸収現象が発生し、下部接合電極 14, 14' 側で放熱現象が発生して、上部接合電極 13 に接する対象の温度を低下させるペルチェ冷却モジュールとして利用することができる。

きる。

なお、本発明の熱電変換モジュールの構成を図2を参照しつつ説明をしたが、図2に示すモジュール構成は、本発明の前記熱電変換モジュールの構成の一例を示すものであり、その他公知の熱電変換モジュールの構成を排除するものではない。

実施例

[0033] 以下、本発明の前記熱電変換材料について、実施例を挙げて説明をする。ただし、本発明の思想は、これら実施例に限定されるものではない。

[0034] (実施例1)

先ず、原料であるCu (1.409 g)、Nb (0.159 g)、Sn (0.557 g)、S (0.875 g)を石英管の中に真空封入し、1,050℃で熔融させて、組成が $\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ の多結晶試料を約3 g得た。なお、得られた多結晶試料の生成相は、粉末X線回折により確認した。

次に、得られた $\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ の多結晶試料を砕いて粉末にして、ホットプレス焼結し、高密度多結晶焼結体として、実施例1に係る熱電変換材料を製造した。

[0035] (比較例1)

原料を、Cu (1.409 g)、Nb (0.159 g)、Sn (0.557 g)、S (0.875 g)からCu (1.386 g)、Nb (0.156 g)、Sn (0.599 g)、S (0.861 g)に変更し、組成が $\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ の多結晶試料を得たこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1に係る熱電変換材料を製造した。なお、得られた多結晶試料の生成相は、粉末X線回折により確認した。

[0036] 実施例1に係る熱電変換材料に対し、所定の温度範囲（室温から約400℃）において測定を行ったゼーベック係数S、電気抵抗率ρ、及び熱伝導率κの各測定結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数ZTとを下記表1に示す。

また、比較例1に係る熱電変換材料に対し、実施例1に係る熱電変換材料

と同様に測定を行ったゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、及び熱伝導率 κ の各測定結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数 ZT とを下記表 2 に示す。

[0037] [表1]

$\text{Cu}_{2.6}\text{Nb}_2\text{Sn}_{3.5}\text{S}_{3.2}$				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
33	28	118	0.67	0.22
79	30	127	0.67	0.28
127	31	134	0.67	0.35
175	33	145	0.66	0.42
223	37	160	0.65	0.53
270	41	168	0.64	0.58
318	45	181	0.64	0.68
365	48	192	0.63	0.77
389	51	194	0.63	0.78
366	49	191	0.63	0.75
318	45	173	0.64	0.61
271	43	167	0.64	0.55
223	39	154	0.65	0.46
176	36	148	0.66	0.41
127	33	134	0.67	0.32
79	31	121	0.67	0.25

[0038]

[表2]

$\text{Cu}_{2.6}\text{Nb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8}\text{S}_{3.2}$				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
34	33	103	0.80	0.12
76	35	115	0.79	0.16
123	38	128	0.77	0.22
171	43	142	0.76	0.28
220	47	156	0.73	0.35
268	53	163	0.71	0.38
316	58	172	0.69	0.43
364	63	185	0.68	0.51
388	65	188	0.68	0.52
364	64	184	0.68	0.50
316	59	177	0.69	0.45
268	54	162	0.71	0.37
220	49	152	0.73	0.32
172	45	139	0.75	0.25
123	41	129	0.77	0.21
77	38	112	0.79	0.15

[0039] 前掲表1に示すように、実施例1に係る熱電変換材料の熱電性能指数ZTは、365℃以上の温度環境下で特許文献1に記載のコルーサイトにおける最大の熱電性能指数ZT=0.73を超え、389℃の温度環境下において最大の0.78を示した。0.78との熱電性能指数ZTは、実施例1に係る熱電変換材料が現段階で世界最高レベルの性能を有することを示している。

また、前掲表1及び表2から確認されるように、前記化学式(1)中のAで示す金属材料をNbとし、かつ、Eで示す金属材料をSnとし、yで示す

数値（欠損量）を0.5としてS_n欠損を導入した実施例1に係る熱電変換材料では、S_n欠損を導入しないこと以外は、同様にして製造された比較例1に係る熱電変換材料と比べ、電気抵抗率 ρ が減少し、熱電性能指数Z_Tが増加していることが分かる。また、同等の温度条件下で比較したときのS_n欠損の導入による熱電性能指数Z_Tの向上効果は、最大で0.26を記録し、実施例1に係る熱電変換材料では、比較例1に係る熱電変換材料と比べ、飛躍的な熱電性能指数Z_Tの向上が確認される。

また、S_n欠損を導入した実施例1に係る熱電変換材料の熱電性能指数Z_Tの値0.78は、同じくS_n欠損を導入した非特許文献3におけるCu₂₆V₂S_{n_{5.5}}S₃₂の熱電性能指数Z_Tの値0.62と比べて30%程度高く、前記化学式(1)中のAで示される金属材料をVからNbに変更することで、熱電性能指数Z_Tの顕著な向上が確認される。

また、S_n欠損を導入したことに伴う実施例1に係る熱電変換材料の熱電性能指数Z_Tの向上効果（熱電性能指数Z_Tが0.26向上）は、S_n欠損を導入したことに伴う非特許文献3におけるCu₂₆V₂S_{n_{5.5}}S₃₂の熱電性能指数Z_Tの向上効果（熱電性能指数Z_Tが0.06向上）と比べて、4倍以上であり格段に大きい。

[0040]（実施例2）

原料を、Cu（1.409g）、Nb（0.159g）、Sn（0.557g）、S（0.875g）からCu（1.4414g）、Ta（0.3163g）、Ge（0.3485g）、S（0.8932g）に変更し、組成がCu₂₆Ta₂Ge_{5.5}S₃₂の多結晶試料を得たこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2に係る熱電変換材料を製造した。なお、得られた多結晶試料の生成相は、粉末X線回折により確認した。

[0041]（比較例2）

原料を、Cu（1.4414g）、Ta（0.3163g）、Ge（0.3485g）、S（0.8932g）からCu（1.426g）、Ta（0.313g）、Ge（0.375g）、S（0.886g）に変更し、組成

が $\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$ の多結晶試料を得たこと以外は、実施例2と同様に
して、比較例2に係る熱電変換材料を製造した。なお、得られた多結晶試料
の生成相は、粉末X線回折により確認した。

[0042] 実施例2に係る熱電変換材料に対し、実施例1に係る熱電変換材料と同様
に測定を行ったゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、及び熱伝導率 κ の各測定
結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数 ZT とを下記表3に示す。

また、比較例2に係る熱電変換材料に対し、実施例1に係る熱電変換材料
と同様に測定を行ったゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、及び熱伝導率 κ の
各測定結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数 ZT とを下記表4に
示す。

[0043] [表3]

$\text{Cu}_{26}\text{Ta}_2\text{Ge}_6\text{S}_{32}$				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
80	51	147	0.53	0.28
129	56	161	0.53	0.35
179	61	171	0.50	0.43
228	66	187	0.49	0.54
277	72	195	0.49	0.59
326	78	213	0.48	0.72
375	85	218	0.48	0.76
399	88	223	0.48	0.79
375	85	217	0.48	0.74
326	79	209	0.48	0.69
277	72	192	0.49	0.57
228	67	183	0.49	0.51
179	61	171	0.50	0.44
130	55	159	0.53	0.35
81	50	149	0.53	0.29

[0044]

[表4]

Cu ₂₆ Ta ₂ Ge ₆ S ₃₂				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
26	60	141	0.65	0.15
50	62	151	0.65	0.18
75	63	157	0.63	0.22
100	65	155	0.60	0.23
125	68	165	0.57	0.28
150	70	172	0.55	0.32
175	73	179	0.55	0.35
200	77	184	0.55	0.38
225	80	193	0.54	0.43
250	82	195	0.53	0.46
275	86	201	0.52	0.49
300	90	204	0.51	0.51
325	94	214	0.51	0.57
350	98	215	0.51	0.58
375	101	219	0.50	0.62
400	105	228	0.50	0.66

[0045] 前掲表3に示すように、実施例2に係る熱電変換材料の熱電性能指数ZTは、特許文献1に記載のコルーサイトにおける最大の熱電性能指数ZT=0.73を超え、399℃の温度環境下において最大の0.79を示した。0.79との熱電性能指数ZTは、実施例3に係る熱電変換材料が現段階で世界最高レベルの性能を有することを示している。

また、前掲表3及び表4から確認されるように、前記化学式(1)中のAで示す金属材料をTaとし、かつ、Eで示す金属材料をGeとし、yで示す数値(欠損量)を0.5としてSn欠損を導入した実施例2に係る熱電変換材料では、Sn欠損を導入しないこと以外は、同様にして製造された比較例2に係る熱電変換材料と比べ、電気抵抗率 ρ が減少し、熱電性能指数ZTが増加していることが分かる。また、同等の温度条件下で比較したときのSn欠損の導入による熱電性能指数ZTの向上効果は、最大で0.13を記録し

、実施例 2 に係る熱電変換材料では、比較例 2 に係る熱電変換材料と比べ、飛躍的な熱電性能指数 ZT の向上が確認される。

また、Ge 欠損を導入した実施例 2 に係る熱電変換材料の熱電性能指数 ZT の値 0.79 は、Sn 欠損を導入した非特許文献 3 における $Cu_{26}V_2Sn_{5.5}S_{3.2}$ の熱電性能指数 ZT の値 0.62 と比べて 30% 程度高く、前記化学式 (1) 中の A で示される金属材料を V から Nb に変更することで、熱電性能指数 ZT の顕著な向上が確認される。

また、Ge 欠損を導入したことに伴う実施例 2 に係る熱電変換材料の熱電性能指数 ZT の向上効果（熱電性能指数 ZT が 0.13 向上）は、Sn 欠損を導入したことに伴う非特許文献 3 における $Cu_{26}V_2Sn_{5.5}S_{3.2}$ の熱電性能指数 ZT の向上効果（熱電性能指数 ZT が 0.06 向上）と比べて 2 倍以上であり、格段に大きい。

[0046] （実施例 3）

原料を、Cu (1.409 g)、Nb (0.159 g)、Sn (0.557 g)、S (0.875 g) から Cu (1.3209 g)、Ta (0.2898 g)、Sn (0.5700 g)、S (0.8213 g) に変更し、組成が $Cu_{26}Ta_2Sn_{5.5}S_{3.2}$ の多結晶試料を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 3 に係る熱電変換材料を製造した。なお、得られた多結晶試料の生成相は、粉末 X 線回折により確認した。

[0047] （比較例 3）

原料を、Cu (1.3209 g)、Ta (0.2898 g)、Sn (0.5700 g)、S (0.8213 g) から Cu (1.5638 g)、Ta (0.343 g)、Sn (0.6198 g)、S (0.9725 g) に変更し、組成が $Cu_{26}Ta_2Sn_6S_{3.2}$ の多結晶試料を得たこと以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 3 に係る熱電変換材料を製造した。なお、得られた多結晶試料の生成相は、粉末 X 線回折により確認した。

[0048] 実施例 3 に係る熱電変換材料に対し、実施例 1 に係る熱電変換材料と同様に測定を行ったゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、及び熱伝導率 κ の各測定

結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数 ZT とを下記表 5 に示す。

また、比較例 3 に係る熱電変換材料に対し、実施例 1 に係る熱電変換材料と同様に測定を行ったゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、及び熱伝導率 κ の各測定結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数 ZT とを下記表 6 に示す。

[0049] [表5]

$\text{Cu}_{2.6}\text{Ta}_{0.2}\text{Sn}_{0.9}\text{S}_{3.2}$				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
26	24	117	0.64	0.26
50	25	120	0.61	0.30
75	26	126	0.63	0.34
100	27	131	0.61	0.40
125	27	137	0.60	0.46
150	29	147	0.60	0.52
175	31	156	0.62	0.57
200	33	155	0.60	0.58
225	35	166	0.59	0.67
250	37	169	0.58	0.69
275	39	172	0.58	0.72
300	42	183	0.57	0.80
325	44	183	0.57	0.80
350	45	186	0.56	0.84
375	48	194	0.56	0.89
400	54	206	0.55	0.97

[0050]

[表6]

$\text{Cu}_{2.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{S}_{3.2}$				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
25	26	123	0.69	0.23
50	27	130	0.66	0.28
75	29	135	0.67	0.30
100	30	145	0.65	0.36
125	32	148	0.65	0.38
150	34	153	0.64	0.41
175	36	162	0.63	0.47
200	37	169	0.62	0.51
225	40	177	0.63	0.56
250	42	180	0.62	0.58
275	45	187	0.61	0.61
300	49	194	0.61	0.65
325	51	193	0.61	0.63
350	53	200	0.60	0.68
375	55	208	0.59	0.76
400	57	211	0.59	0.78

[0051] 前掲表5に示すように、実施例3に係る熱電変換材料の熱電性能指数ZTは、特許文献1に記載のコルーサイトにおける最大の熱電性能指数ZT=0.73を超え、400℃の温度環境下において最大の0.97を示した。0.97との熱電性能指数ZTは、実施例3に係る熱電変換材料が現段階で世界最高レベルの性能を有することを示している。

また、前掲表5及び表6から確認されるように、前記化学式(1)中のAで示す金属材料をTaとし、かつ、Eで示す金属材料をSnとし、yで示す数値(欠損量)を0.5としてSn欠損を導入した実施例3に係る熱電変換材料では、Sn欠損を導入しないこと以外は、同様にして製造された比較例3に係る熱電変換材料と比べ、電気抵抗率 ρ が減少し、熱電性能指数ZTが増加していることが分かる。また、同等の温度条件下で比較したときのSn

欠損の導入による熱電性能指数 ZT の向上効果は、最大で 0.19 を記録し、実施例 3 に係る熱電変換材料では、比較例 3 に係る熱電変換材料と比べ、飛躍的な熱電性能指数 ZT の向上が確認される。

また、Sn 欠損を導入した実施例 3 に係る熱電変換材料の熱電性能指数 ZT の値 0.97 は、Sn 欠損を導入した非特許文献 3 における $Cu_{2.6}V_2Sn_{5.5}S_{3.2}$ の熱電性能指数 ZT の値 0.62 と比べて 50% 程度高く、前記化学式 (1) 中の A で示される金属材料を V から Ta に変更することで、熱電性能指数 ZT の顕著な向上が確認される。

また、Sn 欠損を導入したことに伴う実施例 3 に係る熱電変換材料の熱電性能指数 ZT の向上効果（熱電性能指数 ZT が 0.19 向上）は、Sn 欠損を導入したことに伴う非特許文献 3 における $Cu_{2.6}V_2Sn_{5.5}S_{3.2}$ の熱電性能指数 ZT の向上効果（熱電性能指数 ZT が 0.06 向上）と比べて 3 倍以上であり、格段に大きい。

[0052] (実施例 4)

原料を、Cu (1.409 g)、Nb (0.159 g)、Sn (0.557 g)、S (0.875 g) から Cu (1.5198 g)、Nb (0.1718 g)、Ge (0.3678 g)、S (0.9438 g) に変更し、組成が $Cu_{2.6}Nb_2Ge_{5.5}S_{3.2}$ の多結晶試料を得たこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 4 に係る熱電変換材料を製造した。なお、得られた多結晶試料の生成相は、粉末 X 線回折により確認した。

[0053] 実施例 4 に係る熱電変換材料に対し、実施例 1 に係る熱電変換材料と同様に測定を行ったゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、及び熱伝導率 κ の各測定結果と、この測定結果から計算した熱電性能指数 ZT とを下記表 7 に示す。

[0054]

[表7]

$\text{Cu}_{26}\text{Nb}_2\text{Ge}_{5.5}\text{S}_{32}$				
温度 [°C]	電気抵抗率 [$\mu\Omega\text{m}$]	ゼーベック係数 [$\mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱伝導率 [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]	熱電性能指数 ZT
50	44	143	0.66	0.23
100	48	155	0.64	0.29
150	54	167	0.56	0.40
200	60	179	0.55	0.46
250	67	188	0.54	0.52
300	73	199	0.54	0.58
350	79	212	0.53	0.67
400	85	222	0.53	0.73

[0055] 前掲表 7 に示すように、実施例 4 に係る熱電変換材料の熱電性能指数 ZT は、400°C の温度環境下において最大の 0.73 を示した。この値は、特許文献 1 に記載のコルーサイトにおける最大の熱電性能指数 $ZT = 0.73$ に並ぶ値である。実施例 4 に係る熱電変換材料は、前記化学式 (1) 中の E で示される金属材料を Sn から Ge に変更したこと以外は、実施例 1 に係る熱電変換材料と同じ化合物であり、前記化学式 (1) 中の E で示される金属材料を Ge に変更しても、高い熱電性能指数 ZT を得られることが確認される。

また、Ge 欠損を導入した実施例 4 に係る熱電変換材料の熱電性能指数 ZT の値 0.73 は、Sn 欠損を導入した非特許文献 3 における $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ の熱電性能指数 ZT の値 0.62 と比べて 20% 程度高く、前記化学式 (1) 中の A で示される金属材料を V から Nb に変更することで、熱電性能指数 ZT の顕著な向上が確認される。

[0056] (参考例)

非特許文献 3 によると、 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ と $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ の焼結体の熱電性能指数は、それぞれ $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_{5.5}\text{S}_{32}$ では 387°C で 0

． 6 2 であり、 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ では391℃で0.56であり、 $\text{Cu}_{26}\text{V}_2\text{Sn}_6\text{S}_{32}$ に対してSn欠損を導入したことによる熱電性能指数ZT向上の効果は、0.06程度である。即ち、前記化学式（1）中のAで示される金属材料をVとするコルーサイトにおいては、Sn欠損による熱電性能指数ZTの顕著な向上が認められない。

[0057] 前述の通り、前記化学式（1）中のAで示される金属材料が、V、Nb及びTaのいずれであっても、コルーサイト全体の価数に変わりはないため、いずれの金属材料を選択しても熱電性能指数ZTが等しくなることが予想される。しかし、Vを選択した非特許文献3に記載のコルーサイトよりも、Nb及びTaのいずれかを選択した実施例1～4に係る各熱電変換材料の方が数段大きな熱電性能指数ZTを示し、更には、過去に報告されたもののうち最も高い熱電性能指数ZTの報告例に係る特許文献1に記載の熱電変換材料よりも、実施例1～3に係る各熱電変換材料の方が大きな熱電変換性能指数ZTを得られており、本発明に係る前記熱電変換材料は、先の予想に反して、優れた熱電性能指数ZTを有する。

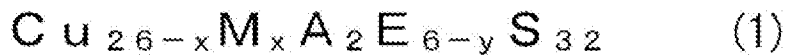
符号の説明

[0058] 1, 11, 11' 熱電変換材料層
 2a, 2b, 12a, 12b, 12a', 12b' 電極層
 10 熱電変換素子
 20 P型熱電変換素子
 30 N型熱電変換素子
 13 上部接合電極
 14, 14' 下部接合電極
 100 熱電変換モジュール

請求の範囲

[請求項1] 下記化学式（１）で表される化合物であることを特徴とする熱電変換材料。

[化1]



ただし、前記化学式（１）中、Mは、Mn、Fe、Co、Ni及びZnの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、Aは、Nb及びTaの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、Eは、Si、Ge及びSnの少なくともいずれかを含む金属材料を示し、xは、0以上4以下の数値を示し、yは、0より大きく1以下の数値を示す。

[請求項2] 化学式（１）中のxで示す数値が、0である請求項1に記載の熱電変換材料。

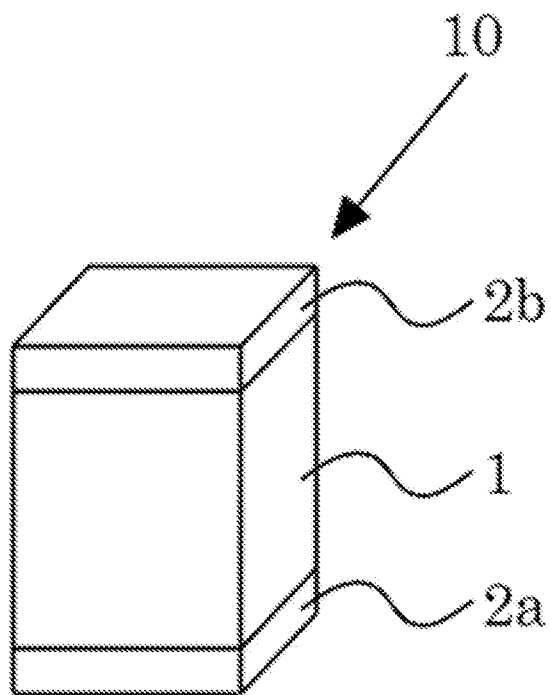
[請求項3] 化学式（１）中のyで示す数値が、0より大きく0.5以下である請求項1から請求項2のいずれかに記載の熱電変換材料。

[請求項4] 化学式（１）中のEで示す金属材料が、Sn及びGeの少なくともいずれかを含む請求項1から請求項3のいずれかに記載の熱電変換材料。

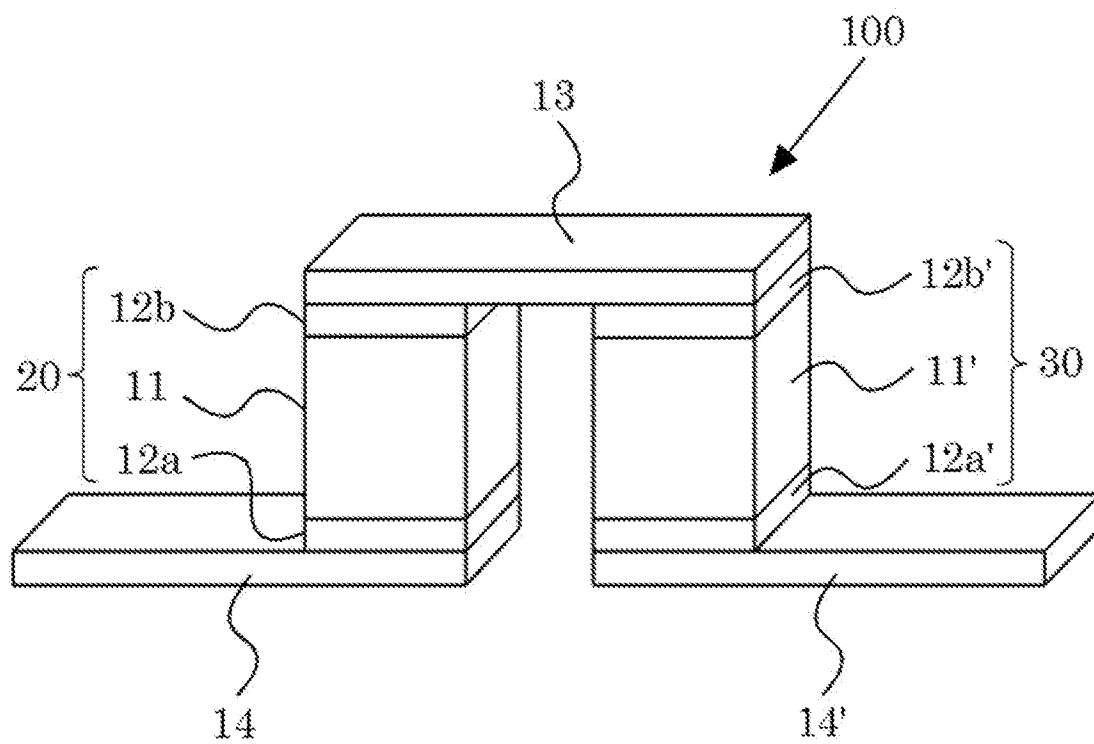
[請求項5] 熱電性能指数ZTが、365℃～400℃の温度環境下において、0.73より大きい値を示す請求項1から請求項4のいずれかに記載の熱電変換材料。

[請求項6] 請求項1から請求項5のいずれかに記載の熱電変換材料で形成される熱電変換材料層を有することを特徴とする熱電変換モジュール。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/019482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/16(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(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, C01G33/00, C01G35/00

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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.
Y	JP 2016-039372 A (Hiroshima University), 22 March 2016 (22.03.2016), paragraphs [0017] to [0030], [0037] to [0039], [0049] to [0051], [0057], [0061], [0073] (Family: none)	1-6
Y	KIM, F. S. et al., Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite, Journal of Applied Physics, 2016.05.04, Vol. 119, p. 175105-1 - 175105-5, particularly, p. 175105-2- 175105-4, chapter 3	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 July 2017 (28.07.17)

Date of mailing of the international search report
08 August 2017 (08.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

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, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(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, C01G33/00, C01G35/00

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 請求項の番号
Y	JP 2016-039372 A（国立大学法人広島大学） 2016.03.22, 段落[0017]-[0030], [0037]-[0039], [0049]-[0051], [0057], [0061], [0073] (ファミリーなし)	1-6
Y	KIM, F. S. et al., Tuning the charge carrier density in the thermoelectric colusite, Journal of Applied Physics, 2016.05.04, Vol. 119, p. 175105-1 - 175105-5, 特に p. 175105-2 - 175105-4, 第3章	1-6

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

28.07.2017

国際調査報告の発送日

08.08.2017

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）

田邊 顕人

5 F

5894

電話番号 03-3581-1101 内線 3516