

(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 10 月 2 日(02.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/155643 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/059441
- (22) 国際出願日: 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.)
[JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目
6 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田窪 千咲紀 (TAKUBO Chisaki); 〒
1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0
番地 株式会社日立製作所 中央研究所内
Tokyo (JP). 鷹野 秀明 (TAKANO Hideaki); 〒
1858601 東京都国分寺市東恋ヶ窪一丁目 2 8 0
番地 株式会社日立製作所 中央研究所内
Tokyo (JP). 藤枝 正 (FUJIEDA Tadashi); 〒3191292
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株式会
社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 内藤
孝 (NAITO Takashi); 〒3191292 茨城県日立市大み

か町七丁目 1 番 1 号 株式会社日立製作所 日
立研究所内 Ibaraki (JP). 沢井 裕一 (SAWAI Yui-
chi); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目 1 番
1 号 株式会社日立製作所 日立研究所内
Ibaraki (JP).

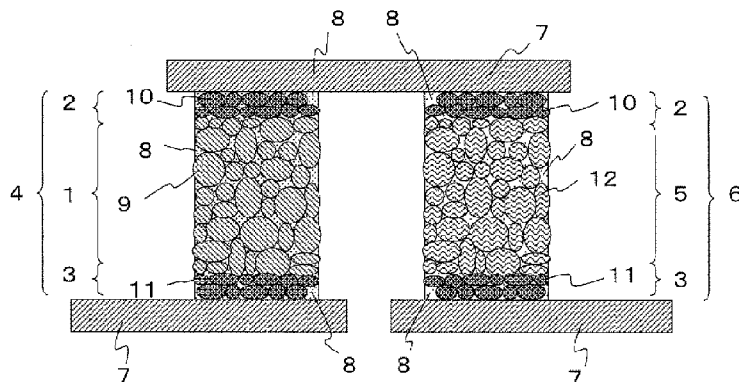
- (74) 代理人: 井上 学, 外 (INOUE, Manabu et al.); 〒
1008220 東京都千代田区丸の内一丁目 6 番 1 号
株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,
IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION DEVICE

(54) 発明の名称: 熱電変換デバイス

図 1



(57) Abstract: In order to provide a thermoelectric conversion device of higher reliability which better suppresses thermal stress between an electrode/a substrate and a thermal conversion unit, a thermoelectric conversion device is of a structure having: a thermoelectric composite which has thermoelectric conversion units (1, 5) which include a thermoelectric conversion material and vanadium glass, and first and second electrode structures (2, 3) which include an electrode material and vanadium glass; a first electrode wire (7) which electrically connects the first electrode structure with another thermoelectric composite; and a second electrode wire (7) which electrically connects the second electrode structure with another thermoelectric composite.

(57) 要約: より電極や基板と熱電変換部の熱応力を抑制し、より高信頼な熱電変換デバイスを提供する目的で、熱電変換デバイスを、熱電変換材料とバナジウムガラスを含む熱電変換部 (1, 5) と、電極材料とバナジウムガラスを含む第 1 及び第 2 の電極構造体 (2, 3) と、を有する熱電複合体と、第 1 の電極構造体と他の熱電複合体とを電気的に接続する第 1 の電極配線 (7) と、第 2 の電極構造体と他の熱電複合体とを電気的に接続する第 2 の電極配線 (7) と、を有する構造とする。



WO 2014/155643 A1



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, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱電変換デバイス

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換デバイスに関する。より具体的には、熱エネルギーを電気エネルギーに変換し、あるいは、電気エネルギーを熱エネルギーに変換する熱電変換デバイスに関する。

背景技術

[0002] 熱電変換デバイスは、温度差を与えることで熱を電気エネルギーに変換するデバイスである。そのため、高温部や低温部に接触する電極や基板と、熱電変換材料からなる熱電変換部との接合界面は、電極や基板を構成する材料と熱電変換材料との熱膨張係数の違いにより熱応力が発生し、クラックや剥がれが起きるおそれがある。

[0003] このような課題に対し、特許文献1には、電極部を薄く形成し、電極部のヤング率を低くすることで、素子部に発生する熱応力を緩和する熱電変換モジュールが記載されている。

[0004] また、特許文献2には、電極と熱電変換部の間に応力を緩和するための中間層を挿入することにより、熱応力を緩和する熱電モジュールが記載されている。

[0005] また、特許文献3には、特に、バナジウムを含む低融点ガラス組成物について、組成を調整することで熱膨張係数を調節できる旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2001-203400号

特許文献2：特開2003-309294号

特許文献3：特開2010-184852号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献 1 や特許文献 2 に記載の技術では、熱電変換部の熱膨張係数自体を変えることができないため、熱応力の緩和には限界がある。また、特許文献 1 のように電極を薄くすると、電極の抵抗が増大してしまい、大電流を流す熱電変換デバイスには適さない。

[0008] また、特許文献 2 のように中間層を挿入した場合には、接合界面の熱応力を分散させることはできるが、電極と中間層と熱電変換材料の熱膨張係数を合わせるわけではないので、依然として熱応力は発生し、長期的な信頼性は得られにくい。また、中間層を追加することにより、電気抵抗が増大する問題がある。特に、デバイスを多数直列に接続する熱電変換デバイスでは、中間層の挿入による抵抗がデバイスの数だけ加算されてしまい、発電性能を下げる大きな原因となってしまう。また、中間層は熱抵抗にもなり、熱エネルギーも損失してしまう。

[0009] 一方、特許文献 3 はあくまでも低融点ガラスについての文献であるので、低融点ガラスの熱膨張係数の調整については記載があるものの、特に当該低融点ガラスを熱電変換部に用いた場合については、何ら検討がなされていない。

[0010] これに対し、組成調整による熱膨張係数の調整には限界があり、特に電極部と熱電変換部の熱膨張係数が大きく異なる場合に、熱膨張係数の差による熱応力を、低融点ガラスの組成調整のみで緩和するのは困難である。また、低融点ガラスを熱電変換部に用いた場合は、当該低融点ガラスの組成は、熱電変換デバイスの発電効率に大きく影響を与えるパラメータである。従って、当該組成を応力調整の目的のためだけに調整できるとは限らず、応力調整を目的とした他の構成を追加することが望まれる。

[0011] 以上を踏まえ、本発明の目的は、より電極や基板と熱電変換部の熱応力を抑制し、より高信頼な熱電変換デバイスを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本願発明による課題を解決するための手段のうち代表的なものを例示すれば、熱電変換デバイスであって、熱電変換材料とバナジウムガラスを含む熱

電変換部と、電極材料とバナジウムガラスを含む第 1 及び第 2 の電極構造体と、を有する熱電複合体と、第 1 の電極構造体と他の熱電複合体とを電氣的に接続する第 1 の電極配線と、第 2 の電極構造体と他の熱電複合体とを電氣的に接続する第 2 の電極配線と、を有することを特徴とする。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、より高信頼な熱電変換デバイスを提供することができる。

。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例 1 に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図2A]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図2B]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図2C]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図2D]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図2E]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図2F]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図2G]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの製造方法を示す断面模式図である。

。

[図3]実施例 1 に係る熱電変換デバイスの別の例を示す断面模式図である。

[図4]実施例 2 に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図5A]実施例 3 に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図5B]実施例 3 に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図5C]実施例 3 に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図5D]実施例3に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図6A]実施例4に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図6B]実施例4に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図7]実施例4に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

[図8]実施例5に係る熱電変換デバイスの製造治具を示す断面模式図である。

[図9]実施例5に係る熱電変換デバイスを示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

実施例 1

[0015] <デバイス構造>

図1は、実施例1に係る熱電変換デバイスの一例を示す断面模式図である。本実施例に係る熱電変換デバイスは、P型熱電変換部1、第1電極構造体2、及び第2電極構造体3から構成されるP型熱電複合体4と、N型熱電変換部5、第1電極構造体2、及び第2電極構造体3から構成されるN型熱電複合体6と、電極配線7が、隣接する前記熱電複合体の極性が交互になるように電氣的に直接接続されている構造である。

[0016] 具体的には、P型熱電複合体4は、P型熱電変換材料9にバナジウムガラス8を焼結助材として混合したP型熱電変換部1と、第1電極材料10にバナジウムガラス8を焼結助材として混合した第1電極構造体2と、第2電極材料11にバナジウムガラス8を焼結助材として混合した第2電極構造体3とを、P型熱電変換部1の両端に一体化して形製している。

[0017] 次に、N型熱電複合体6は、N型熱電変換材料12にバナジウムガラス8を焼結助材として混合したN型熱電変換部5と、第1電極材料10にバナジウムガラス8を焼結助材として混合した第1電極構造体2と、第2電極材料11にバナジウムガラス8を焼結助材として混合した第2電極構造体3をN型熱電変換部5の両端に一体化して形製している。

[0018] 本実施例に係る熱電変換デバイスは、これらのP型熱電複合体4と、N型熱電複合体5とを、電極配線7に接続した、 π 型熱電変換デバイスである。

[0019] すなわち、本実施例に係る熱電変換デバイスは、熱電変換材料とバナジウ

ムガラスを含む熱電変換部（１または５）と、電極材料とバナジウムガラスを含む第１及び第２の電極構造体（２、３）と、を有する熱電複合体と、第１の電極構造体と他の熱電複合体とを電氣的に接続する第１の電極配線（７）と、第２の電極構造体と他の熱電複合体とを電氣的に接続する第２の電極配線（７）と、を有することを特徴とする。係る構成の詳細およびその効果については後述する。

[0020] <バナジウムガラス>

以下、バナジウムガラスの詳細について説明する。本実施例に係るバナジウムガラスは、バナジウムを含有する無鉛ガラスである。このバナジウムガラスは、熱電変換材料の融点より低い温度で軟化する点に特徴を持つ材料であり、例えばその軟化点を 480°C 以下とすることができる。そのため、このようなバナジウムガラスを、熱電変換材料や電極材料を焼結するときの焼結助材として用いることができる。熱電変換デバイスは、温度差のある使用環境下で長期間継続して動作することが求められるため、材料の環境に対する信頼性が重要である。エポキシ樹脂やポリスチレン等の有機材料の軟化点は 100°C 前後であり、軟化点に近い熱源温度では、材料の変質や、熱電変換部の形状変化に伴う特性の劣化が生じる可能性がある。このため、これらの有機材料を焼結助材として用いた熱電変換デバイスは、室温近傍での使用に限定される可能性が高い。これに対し本実施例に係るバナジウムガラスは、その軟化点が 220°C 以下にはならないので、係る限定はない。

[0021] また、このバナジウムガラスは、ガラス中のバナジウムイオンの価数調整により、P型半導体にもN型半導体にもできる。このため、絶縁体を焼結助材として用いた場合よりも、抵抗が低くなり、熱電性能を向上する。

[0022] さらに、このバナジウムガラスは、ガラスの組成を調整することにより、 25°C から 250°C までの熱膨張係数を $95 \times 10^{-7}/\text{K}$ から $170 \times 10^{-7}/\text{K}$ の範囲で調整することが出来る特徴を持つ。

[0023] <熱電変換部の熱電変換材料>

熱電変換材料は、使用温度に応じて最適なものを選択することができる。た

例えば、200℃以下で使用するならば、Bi-(Te、Sb)系材料やFe-V-Al系等のホイスラー合金材料を好適に用いることができる。また、上記以外にも、たとえばBi-(Te、Se、Sn、Sb)系材料、Pb-Te系材料、Zn-Sb系材料、Mg-Si系材料、Si-Ge系材料、GeTe-AgSbTe系材料、(Co、Ir、Ru)-Sb系材料、(Ca、Sr、Bi)Co₂O₅系材料Fe-Si系材料等を好適に用いることができる。さらに、広範囲な温度領域に対応させるために、使用温度の異なる熱電変換材料を組み合わせた、セグメント型構造にすることも可能である。

[0024] <電極構造体の電極材料>

電極構造体に含まれる電極材料は特に限定されず、導電性がある金属や高濃度半導体を用いることができるが、導電性の高いほうが好ましく、Ag、Al、Cuが挙げられる。

[0025] ここで、電極材料の粒径サイズは、熱電変換材料の粒径サイズより小さいほうが基板上の電極配線との接触箇所が増え、接触抵抗を低減できる。さらに、電極材料の形状がフレーク状であれば、より接触面積を増加でき、接触抵抗を低減できる。

[0026] <バナジウムガラスと熱電変換材料及び電極材料を複合した熱電複合体>
前記バナジウムガラスは焼結助材となるため、前記熱電変換材料に混合して焼成する。これを熱電変換部とする。このとき、P型熱電変換材料を用いたものをP型熱電変換部、N型熱電変換材料を用いたものをN型熱電変換部とする。

[0027] 同様に、前記電極材料に前記バナジウムガラスを焼結助材として混合し、焼成したものを電極構造体とする。また、詳細な製造工程については後に述べるが、熱電変換部の上下に電極構造体を重ねて一体化した状態で焼成したものを熱電複合体とする。

[0028] <本実施例に係る発明の効果>

熱電変換デバイスは低温と高温に曝されるため、熱膨張係数が異なる材料の接合界面には熱応力が発生し、クラックや破損が起きてしまう。たとえば、

熱電変換材料Bi-Te系の熱膨張係数 $16 \times 10^{-6}/K$ に対し、電極配線がAlの場合は熱膨張係数が $23 \times 10^{-6}/K$ であり、熱膨張係数の違いで熱応力が発生する。比較的熱膨張係数の近いCuを電極配線にする場合、Cuの熱膨張係数は $16.5 \times 10^{-6}/K$ であるが、デバイスを多数接続してデバイスのサイズが大きくなると、デバイス周辺部では熱膨張係数の違いによる膨張量の差が大きくなり、熱応力が発生してしまう。

[0029] それに対し、本発明のように熱膨張係数調整用のバナジウムガラスと熱電変換材料及び電極材料を一緒に焼成した熱電複合体にすることによって、熱電複合体の熱膨張係数を電極配線の熱膨張係数に近づけることができる。この結果、熱応力を抑制することができる。

[0030] 具体的には、熱電変換材料の熱膨張係数(α_m)、電極配線の熱膨張係数(α_e)、熱電複合体の熱膨張係数(α_c)の関係は、

$$(\alpha_m) \leq (\alpha_c) \leq (\alpha_e)$$

または、

$$(\alpha_m) \geq (\alpha_c) \geq (\alpha_e)$$

と表される。

[0031] また、電極構造体の熱膨張係数(α_d)、熱電変換部の熱膨張係数(α_h)を用いた場合は、

$$(\alpha_m) \leq (\alpha_h) \leq (\alpha_d) \leq (\alpha_e)$$

または、

$$(\alpha_m) \geq (\alpha_h) \geq (\alpha_d) \geq (\alpha_e)$$

と表される。

[0032] ここで、一般に熱電変換部は、電極配線と十分に接合し、接合界面の抵抗を下げる必要がある。十分に接合しないと、接合界面の抵抗が高くなり、熱電変換デバイスの抵抗が増大し、発電性能を下げってしまう。さらに、熱電変換デバイスは、多数直列に接続して使用するため、一箇所でも接合しない部分が発生すると、断線による不良品となってしまう。これに対し、従来の熱電変換材料では、電極配線と接続するときにハンダやろう材との濡れ性をよ

くするために、めっきを行っている。

[0033] これに対し、本発明では、熱電変換部と共に、電極構造体も一体化して熱電複合体にする。これにより、熱電複合体と電極配線との濡れ性が良くなり、めっき工程を省くことができる。

[0034] ここで、電極構造体に用いる電極材料の粒径サイズが、電極構造体に含まれる熱電変換材料の粒径サイズより小さければ、電極材料と電極配線との接触面積を小さくでき、接合界面の接触抵抗を下げることができ、発電量の損失を減らすことができる効果もある。電極材料の形状がフレーク状であれば、さらに接触抵抗を下げるができる。

[0035] <製造方法>

図2 A～Gを用いて、本発明の熱電変換デバイスの作製方法の一例について説明する。

[0036] 最初に、熱電変換材料粉末13とバナジウムガラス粉末14を使って、熱電変換部の調合粉末材料を調合する（図2 A（a））。熱電変換材料に対するバナジウムガラスの混合比は50体積%以下が好ましい。混合比が50体積%を超えると、熱電変換材料の粒子同士の接触面積が減少するために、熱電変換特性が低下してしまうからである。

[0037] 同様に、電極材料粉末15とバナジウムガラス粉末14を用いて、電極構造体の調合粉末材料を調合する（図2 A（b））。電極材料に対するバナジウムガラスの混合比も、50体積%以下が好ましい。混合比が50体積%を超えると、電極材料の粒子同士の接触面積が減少するために、電気抵抗が増大してしまうからである。

[0038] 次に、図2 Bのような成型治具を準備する。この中に、順に、第2電極構造体の調合粉末材料16、P型あるいはN型熱電変換部の調合粉末材料17、第1電極構造体の調合粉末材料18を入れる（図2 C）。次に、ハンドプレス機などを用いて1～2 MPa程度の圧力で押さえつける（図2 D）。このあと成型治具から取り出した図2 Eの成型体を、不活性ガス中、あるいは、真空中雰囲気内で焼成する。焼成温度は、使用するバナジウムガラスの軟

化点より20～50℃高い温度が好ましく、バナジウムガラスの種類によって300～500℃の間で焼成温度を決定する。バナジウムガラスは焼成により図2Fのように粒子が軟化し、熱電変換材料の間に染みわたり焼結助材として働き、熱電材料の接着を強固にする。こうして1つのP型あるいはN型熱電複合体が作製できる。逆の極性の熱電複合体も同様に作製できる。図では1つの熱電複合体を作製するために1つの穴の治具を用いたが、多数の穴がある治具を使用することにより、同時に多数の熱電複合体を作製することもできる。

[0039] 成型までは室温の大気中での作業であり、その後の焼成も、従来の熱電変換材料の作製で使用するような500℃以上の高温や通電が必要ではないため、専用炉などの設備投資が必要なく、簡単に作製できる利点がある。

[0040] 次に図2Gに示すように、電極配線7に、P型熱電複合体4及びN型熱電複合体6を交互に配置し、熱電複合体と電極配線が直列に接続されるようにして接合する。電極配線には、熱電複合体を支持できる強度があり、導電性も良いAlやCu板などが好ましい。熱電複合体と電極配線との接合は、ハンダ、ろう材、直接接合のいずれで行ってもかまわない。

[0041] 図2Gでは電極配線が厚いため支持基板がない構造を用いたが、図3のように、支持基板19の上に電極配線20を形成したものをを用いてもかまわない。この場合は、通常の熱電変換デバイス使われる数mm角程度、膜厚1mm以下程度の電極配線パターンであれば、電極材料の熱膨張係数より、支持基板の熱膨張係数が支配的になるため、熱電複合体の熱膨張係数を、支持基板22の熱膨張係数に近づければよい。

[0042] 具体的には、熱電変換材料の熱膨張係数(α_m)、支持基板の熱膨張係数(α_s)、熱電複合体の熱膨張係数(α_c)の関係は、

$$(\alpha_m) \leq (\alpha_c) \leq (\alpha_s)$$

または、

$$(\alpha_m) \geq (\alpha_c) \geq (\alpha_s)$$

と表される。

[0043] また、電極構造体の熱膨張係数 (αd)、熱電変換部の熱膨張係数 (αh) を用いた場合は、

$$(\alpha m) \leq (\alpha h) \leq (\alpha d) \leq (\alpha s)$$

または、

$$(\alpha m) \geq (\alpha h) \geq (\alpha d) \geq (\alpha s)$$

と表される。

[0044] 支持基板は熱伝導性がよく、その上に形成する電極配線と電氣的に絶縁できれば、導体でも絶縁体でもかまわない。例として、アルミナ等のセラミック基板 (熱膨張係数 $7 \times 10^{-6} / K$)、シリコンの上に絶縁層を形成した半導体基板 (同 $2.6 \times 10^{-6} / K$)、珪酸ガラス (同 $8 \sim 10 \times 10^{-6} / K$)、フレキシブルフィルムとして、ポリエチレン (同 $100 \sim 200 \times 10^{-6} / K$) などがあげられる。電極配線には、導電性がある金属や高濃度半導体を用いることができる。デバイスの抵抗を小さくするためには導電率の高い Ag、Al、Cu などが好ましい。電極配線パターンは、スクリーン印刷やステンシル印刷などの印刷、ディスペンサによる塗布、成膜とフォトグラフィとエッチング工程による半導体プロセスなどで形成することができる。

[0045] 最後に、図には無いが、作製した熱電変換デバイスを真空中で封止すると良い。熱電変換デバイスの内部を真空にすることにより、熱電変換デバイスの上下に与えられる熱は主に熱電変換部を通して伝達することとなり、熱の損失が小さくなる。

[0046] 図2では π 型熱電変換デバイスの作製方法を示したが、P型あるいはN型熱電変換材料のみで形成される、いわゆるユニレグ型で熱電変換デバイスを作製してもかまわない。

実施例 2

[0047] 図4に実施例2の熱電変換デバイスの一部を示す。熱電複合体21において、電極構造体22と熱電変換部23の間に拡散防止部24を挿入した構造である。Cuなど拡散係数の大きい電極材料を用いた場合、電極材料の原子が熱電変換部の熱電変換材料の中へ拡散し、熱電変換の性能を劣化すること

がある。このため、電極構造体 2 2 と熱電変換部 2 3 の間に、電極材料よりも拡散係数の小さい材料を含む拡散防止部 2 4 を挿入することにより拡散が防止できる。このような性質を持つ材料の具体例としては、Ti や Mo などが挙げられる。拡散防止部 2 4 にも熱膨張係数を調整するバナジウムガラスを混合するが、電極材料の、バナジウムガラス内への拡散係数は小さいので、電極材料がバナジウムガラスを経由して拡散する可能性は小さい。

[0048] このように、本実施例に係る熱電変換デバイスは、熱電変換部と第 1 の電極構造体の間に設けられ、電極材料よりも拡散係数の小さい材料と、バナジウムガラスと、を含む第 1 の拡散防止部 (2 4) と、熱電変換部と第 2 の電極構造体の間に設けられ、電極材料よりも拡散係数の小さい材料と、バナジウムガラスと、を含む第 2 の拡散防止部 (2 4) と、を有することを特徴とする。係る特徴により、電極材料の原子が熱電変換部の熱電変換材料の中へ拡散することによる熱電変換の性能劣化を防止することが可能となる。

[0049] なお、拡散防止材料の接触抵抗を小さくするため、拡散防止部に用いるバナジウムガラスの含有量は 50 体積%以下にすることが望ましい。

実施例 3

[0050] 実施例 3 は、実施例 1 の熱電変換デバイスにおいて、熱電変換部と電極構造体の境界に熱電変換材料と電極材料が混在する領域がある熱電複合体を用いたことを特徴とする熱電変換デバイスである。換言すれば、本実施例に係る熱電変換デバイスには、熱電複合体を第 1 の電極配線の表面に平行な面で切断した際に、熱電変換材料および電極材料が存在する断面がある。この混在領域について、図 5 A ~ D を用いて詳細に説明する。図 5 A は熱電変換部 2 5 の端に電極構造体 2 6 を形成した P 型あるいは N 型熱電複合体 2 7 の一部を示す断面図である。この断面図の熱電変換部の B - B'、熱電変換部と電極構造体の境界の混在領域の C - C'、電極構造体の D - D' で熱電複合体を切断すると、それぞれ図 5 B、図 5 C、図 5 D に示す切り口が観察される。図 5 B は、熱電変換材料 1 3 とバナジウムガラス 1 4 があり、電極材料は存在しない熱電変換部である。図 5 D は、電極材料 1 5 とバナジウムガラ

ス 1 4 があり、熱電変換材料は存在しない電極構造体である。これに対し、実施例 3 の特徴である混在領域の切断面の図 5 C では、熱電変換材料 1 3 と電極材料 1 5 4 バナジウムガラス 1 6 が不規則に混在していることが特徴である。

[0051] 一般に、熱電変換材料は半導体である。また、バナジウムガラスは半導体あるいは絶縁体であり、熱電変換材料より導電率は小さい。このため、熱電変換材料とバナジウムからなる熱電変換部の電気伝導は、主に熱電変換材料を介して行われる。同様に、電極材料とバナジウムガラスからなる電極構造体の電気伝導は、主に導体である電極材料を介して行われる。このため、熱電変換部から電極構造体への主な電気伝導は、熱電変換材料から電極材料への電気伝導であると考えてよい。半導体である熱電変換材料の抵抗率 ρ_m は、導体である電極材料の抵抗率 ρ_e より 3 桁以上小さい。熱電変換材料と電極材料の接合界面 1 の接触面積を S とすると、最も大きい接触抵抗の値は ρ_m / S になる。実施例 1 で述べたように、熱電変換デバイスの発電効率を上げるためには、接触抵抗を小さくする必要がある。このためには、 ρ_m / S の S を大きくすると良い。

[0052] 図 6 A に示す従来の熱電変換デバイスのように、焼成して所定のサイズに切り出したバルク熱電変換材料 2 8 を電極配線 7 に接続する場合は、熱電変換材料 2 8 と電極 9 が接触する第 1 の接合界面 2 9 は平面であり、接触面積 S は熱電変換材料 2 8 の断面積と等しい。これに対し、本実施例のように熱電変換材料 1 3 と電極材料 1 5 とが入り組んだ図 6 B のような構造の場合は、熱電変換材料と平面で接続する従来例と比べて第 2 の接合界面 3 0 の接触面積 S を大きくとることができ、接触抵抗を低減することができる。

[0053] 一方、電極材料 1 5 と電極配線 7 の間の第 1 の接合界面 2 9 は、抵抗率 ρ_e の小さい導体同士の接続であるため、第 1 の接合界面 2 9 の接触面積 S は平面であっても接触抵抗 ρ_e / S の値は小さいため、熱電変換デバイスの性能には影響はない。

[0054] 本発明に示す熱電変換デバイスは、実施例 1 に示した製造工程と同様の手

順で作製できる。電極構造体の調合粉末材料を成型治具に入れた後、表面を平らにすることなく、続けて熱電変換部の調合粉末材料を投入することで、自動的に電極構造体と熱電変換部の境界は入り組んだ状態になる。

実施例 4

[0055] 図7に実施例4を示す。実施例4は、実施例1の熱電変換デバイスにおいて、熱電変換部31に混合した第1のバナジウムガラス33の軟化点より、電極構造体32に用いた第2のバナジウムガラス34の軟化点が高いことを特徴とする熱電変換デバイスである。熱電複合体は実施例1の図2A～Fと同様の製造工程で作製する。その後の焼成工程で、熱電変換部に用いた第1のバナジウムガラス33を軟化させる温度で焼成すると、熱電変換部に含まれる第1のバナジウムガラスは溶解し、熱電変換材料33が強固に接合して焼成されるが、電極構造体32に含まれる第2のバナジウムガラス34は溶解しない。ここで熱電複合体の中心部にある熱電変換部31が焼成されて固く形製されることで、熱電複合体の形を保持できるようになり、この後の取扱が容易になる。次に、この状態の熱電複合体を電極配線に接触し、電極構造体の第2のバナジウムガラス34を軟化させる温度で焼成する。こうすると、第2のバナジウムガラスが溶解して電極構造体32が焼成すると同時に、電極構造体と電極配線を接合させることができる。

[0056] 焼結助材を用いているため、従来の熱電変換デバイスのように熱電変換部を含む熱電複合体を高温にさらすことなく焼成すると同時に電極配線に接合できるため、熱電変換材料の熱電性能が熱により劣化する心配は少ない。

[0057] さらに、バナジウムガラスを溶解しながら電極構造体を電極配線に接続するときに圧力をかけることで、電極構造体の電極材料同士の接合面積を増加することができるため、接触抵抗をより低減させることができる。

実施例 5

[0058] 図8及び図9を用いて実施例5を説明する。熱電変換デバイスの熱電複合体は、図2A～Gに示したように成型治具で圧粉することで形状が決定される。実施例5では、図8に示したような凹部35がある成型治具を使用する

。この成型治具で調合粉末材料を押さえつけると、図9のように凸部36がある熱電複合体が作製できる。

[0059] これに対して、電極配線7にも熱電複合体の凸部36に対応した形状の電極凹部37を形成しておくことで、熱電複合体を電極に接続するときの位置決めが容易にできる。

[0060] このように、本実施例に係る熱電変換デバイスは、第1の電極構造体に、凸部または凹部が形成され、第1の電極配線には、第1の電極構造体の凸部または凹部と対応する形状の、凹部または凸部が形成されることを特徴とする。係る特徴により、熱電複合体を電極に接続するときの位置決めが容易にできる。

[0061] さらに、P型熱電複合体とN型熱電複合体で凹凸の形状あるいはサイズを変えておけば、P型熱電複合体とN型熱電複合体の判別がしやすくなり、電極配線との接続位置を間違えることはなくなる。図8及び図9では治具を凹にし、熱電複合体に凸部を形成したが、逆にしても問題ない。

符号の説明

- [0062]
- 1 P型熱電変換部
 - 2 第1電極構造体
 - 3 第2電極構造体
 - 4 P型熱電複合体
 - 5 N型熱電変換部
 - 6 N型熱電複合体
 - 7 電極配線
 - 8 バナジウムガラス
 - 9 P型熱電変換材料
 - 10 第1電極材料
 - 11 第2電極材料
 - 12 N型熱電変換材料
 - 13 熱電変換材料

- 1 4 バナジウムガラス
- 1 5 電極材料
- 1 6 第 2 電極構造体の調合粉末材料
- 1 7 熱電変換部の調合粉末材料
- 1 8 第 1 電極構造体の調合粉末材料
- 1 9 支持基板
- 2 0 電極配線
- 2 1、2 7 熱電複合体
- 2 2、2 6、3 2 電極構造体
- 2 3、2 5、3 1 熱電変換部
- 2 4 拡散防止部
- 2 8 バルク熱電変換材料
- 2 9 第 1 の接合界面
- 3 0 第 2 の接合界面
- 3 3 第 1 のバナジウムガラス
- 3 4 第 2 のバナジウムガラス
- 3 5 凹部
- 3 6 凸部
- 3 7 電極凹部。

請求の範囲

- [請求項1] 熱電変換材料とバナジウムガラスを含む熱電変換部と、
電極材料とバナジウムガラスを含む第1及び第2の電極構造体と、
を有する熱電複合体と、
前記第1の電極構造体と他の熱電複合体とを電氣的に接続する第1の電極配線と、
前記第2の電極構造体と他の熱電複合体とを電氣的に接続する第2の電極配線と、を有することを特徴とする熱電変換デバイス。
- [請求項2] 請求項1において、
前記バナジウムガラスは、バナジウムを含む無鉛ガラスであり、
前記熱電複合体の熱膨張係数を (αc) 、前記熱電変換材料の熱膨張係数を (αm) 、前記電極配線の熱膨張係数を (αe) と表すと
$$(\alpha m) \leq (\alpha c) \leq (\alpha e)$$

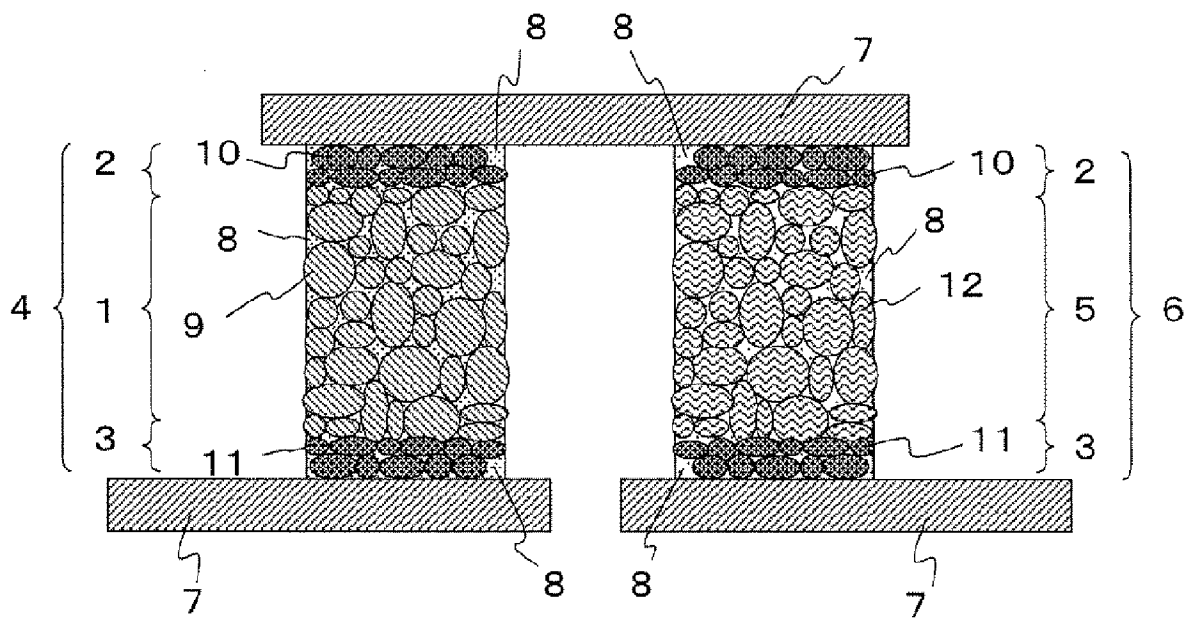
または、
$$(\alpha m) \geq (\alpha c) \geq (\alpha e)$$

であることを特徴とする熱電変換デバイス。
- [請求項3] 請求項1または2において、
前記熱電変換部と前記第1の電極構造体の間に設けられ、前記電極材料よりも拡散係数の小さい材料と、バナジウムガラスと、を含む第1の拡散防止部と、
前記熱電変換部と前記第2の電極構造体の間に設けられ、前記電極材料よりも拡散係数の小さい材料と、バナジウムガラスと、を含む第2の拡散防止部と、をさらに有することを特徴とする熱電変換デバイス。
- [請求項4] 請求項1から3のいずれか1つにおいて、
前記熱電複合体を前記第1の電極配線の表面に平行な面で切断した際に、前記熱電変換材料および前記電極材料が存在する断面があることを特徴とする熱電変換デバイス。

- [請求項5] 請求項 1 から 4 のいずれか 1 つにおいて、
 前記第 1 及び第 2 の電極構造体に含まれる前記バナジウムガラスの
 融点は、前記熱電変換部に含まれる前記バナジウムガラスの融点より
 高いことを特徴とする熱電変換デバイス。
- [請求項6] 請求項 1 から 5 のいずれか 1 つにおいて、
 前記第 1 の電極構造体には、凸部または凹部が形成され、
 前記第 1 の電極配線には、前記第 1 の電極構造体の前記凸部または
 前記凹部と対応する形状の、凹部または凸部が形成されることを特徴
 とする熱電変換デバイス。

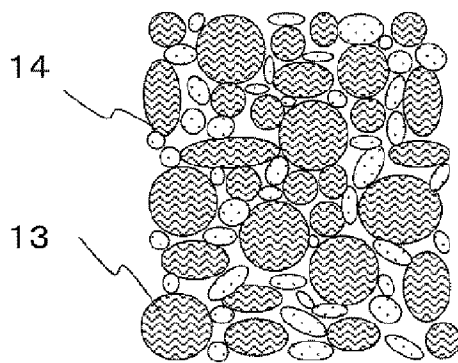
[図1]

図1

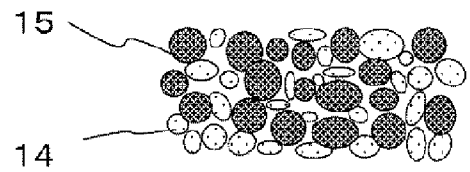


[図2A]

図2A



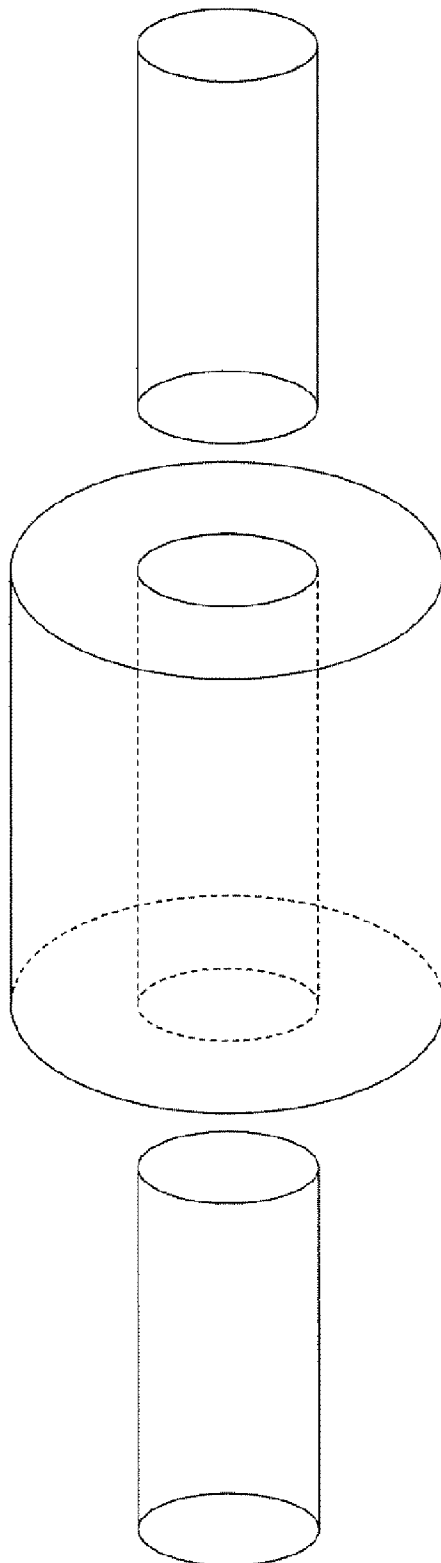
(a) 熱電変換部の
調合粉末材料



(b) 電極部の
調合粉末材料

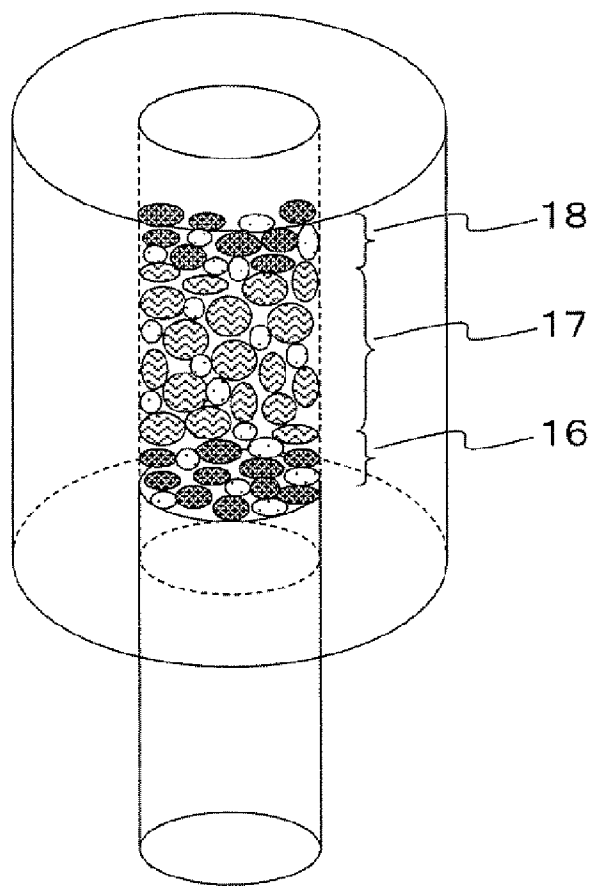
[図2B]

図2B



[図2C]

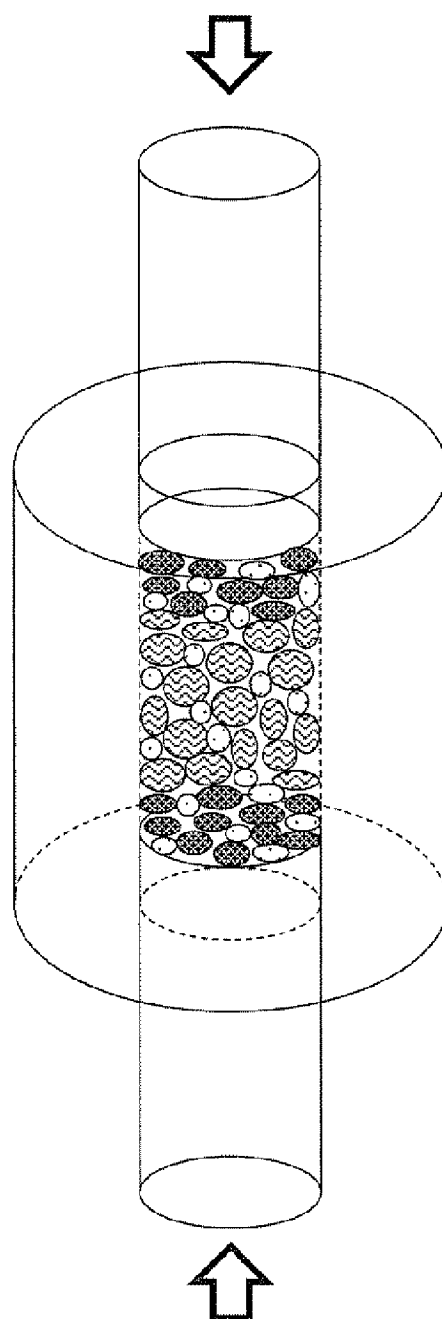
図2C



[図2D]

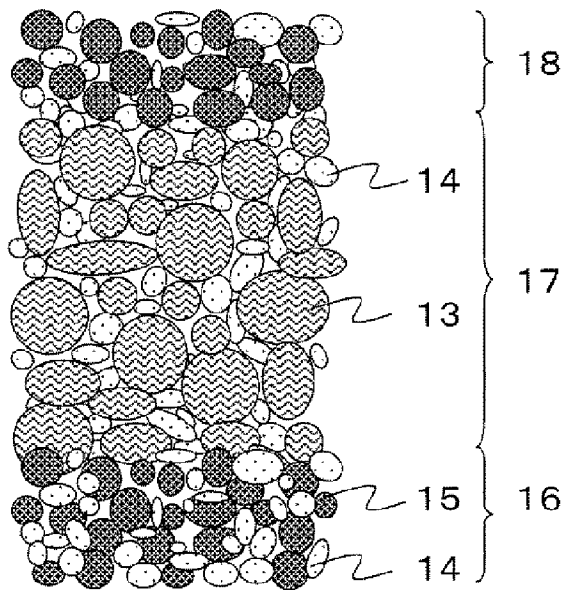
図2D

圧力1~2MPa



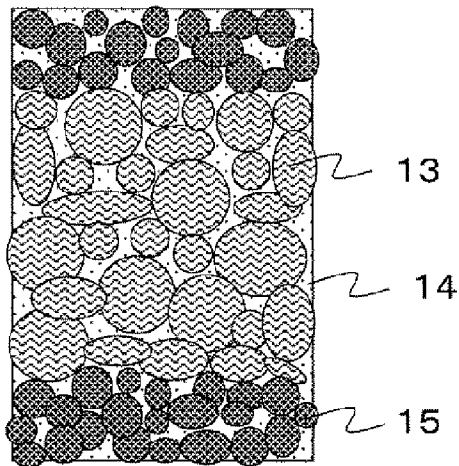
[図2E]

図2E



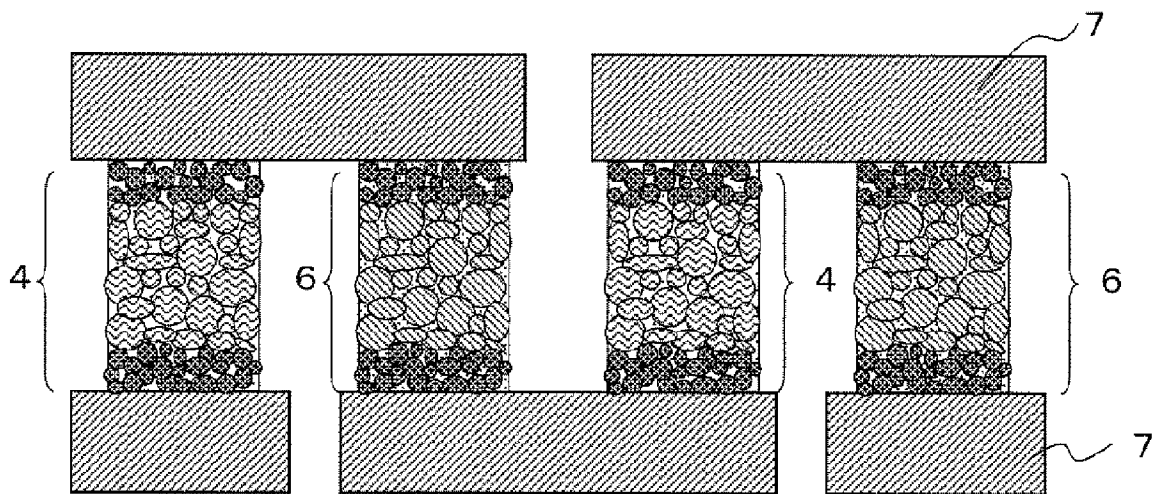
[図2F]

図2F



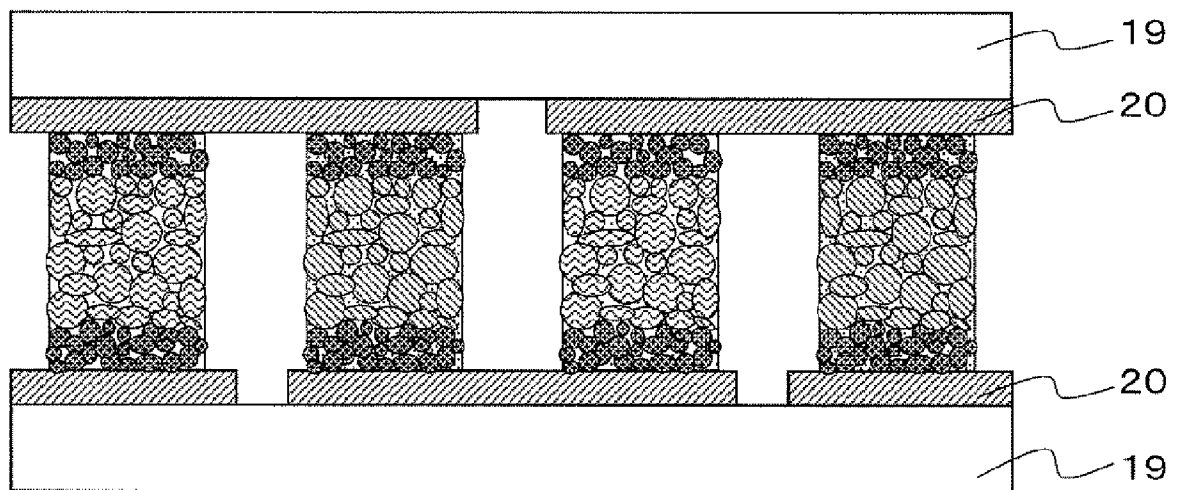
[図2G]

図2G



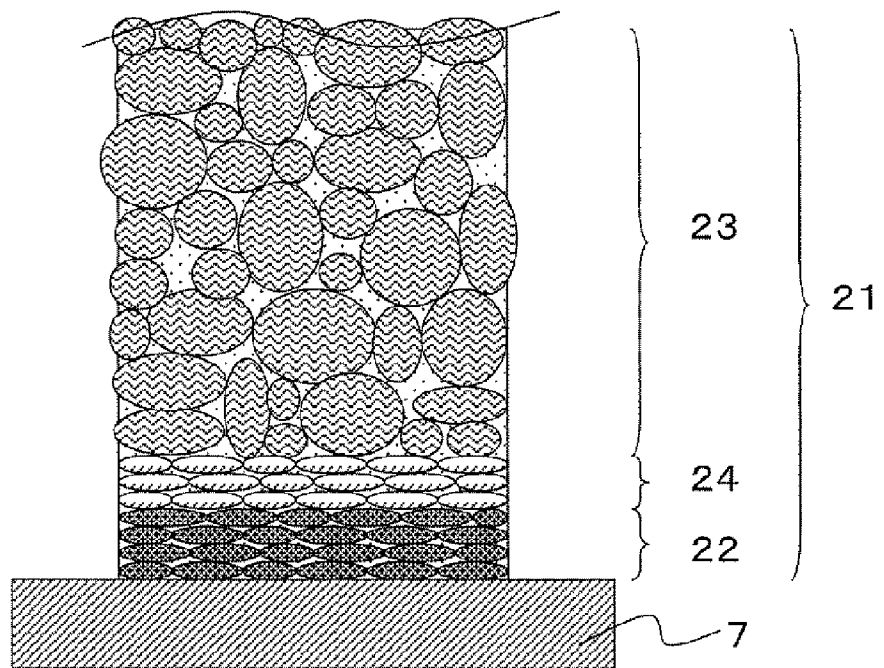
[図3]

図3



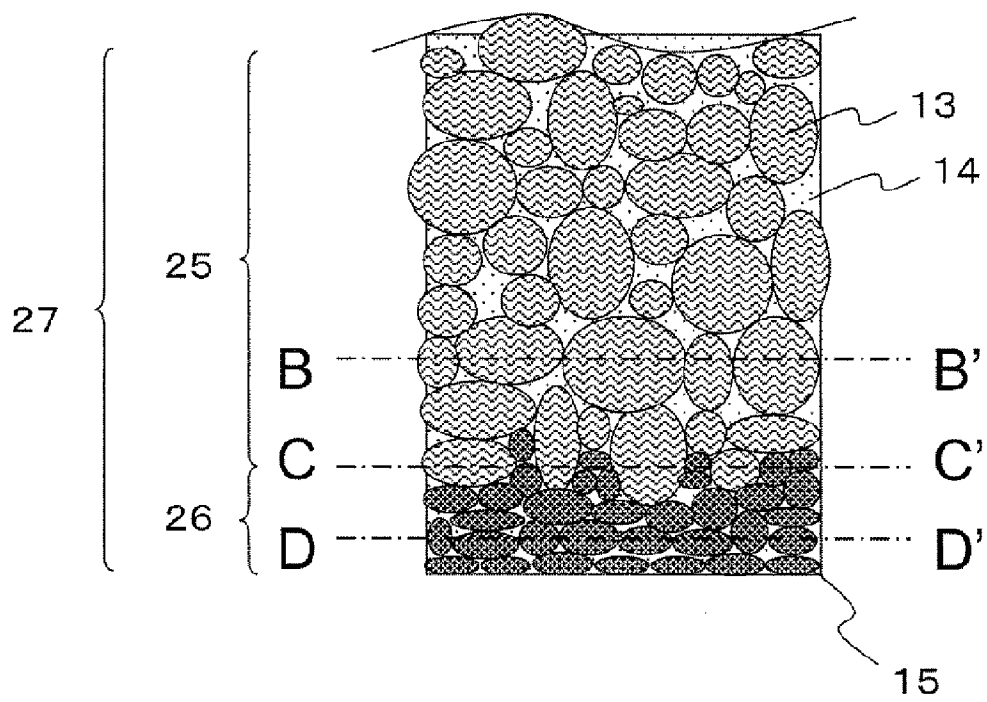
[図4]

図4



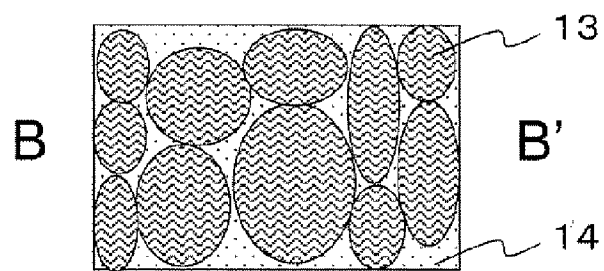
[図5A]

図5A



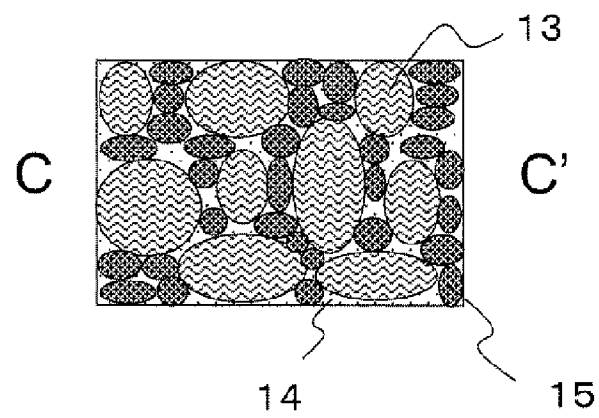
[図5B]

図5B



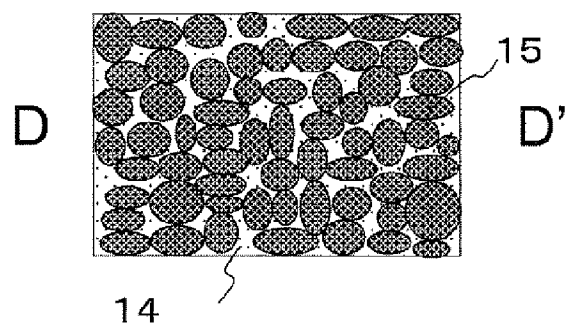
[図5C]

図5C



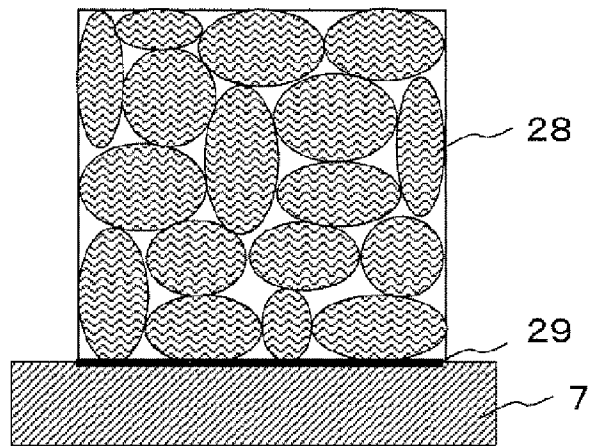
[図5D]

図5D



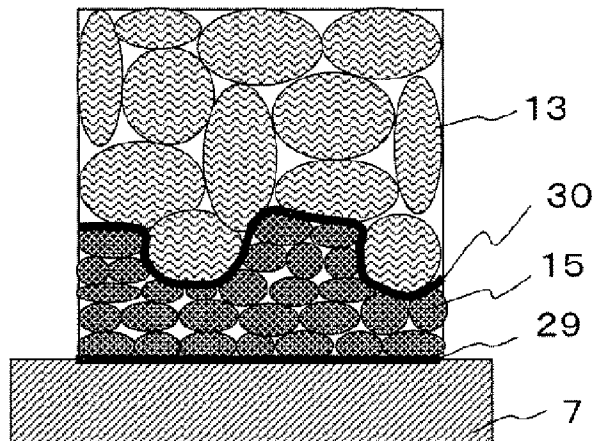
[図6A]

図6A



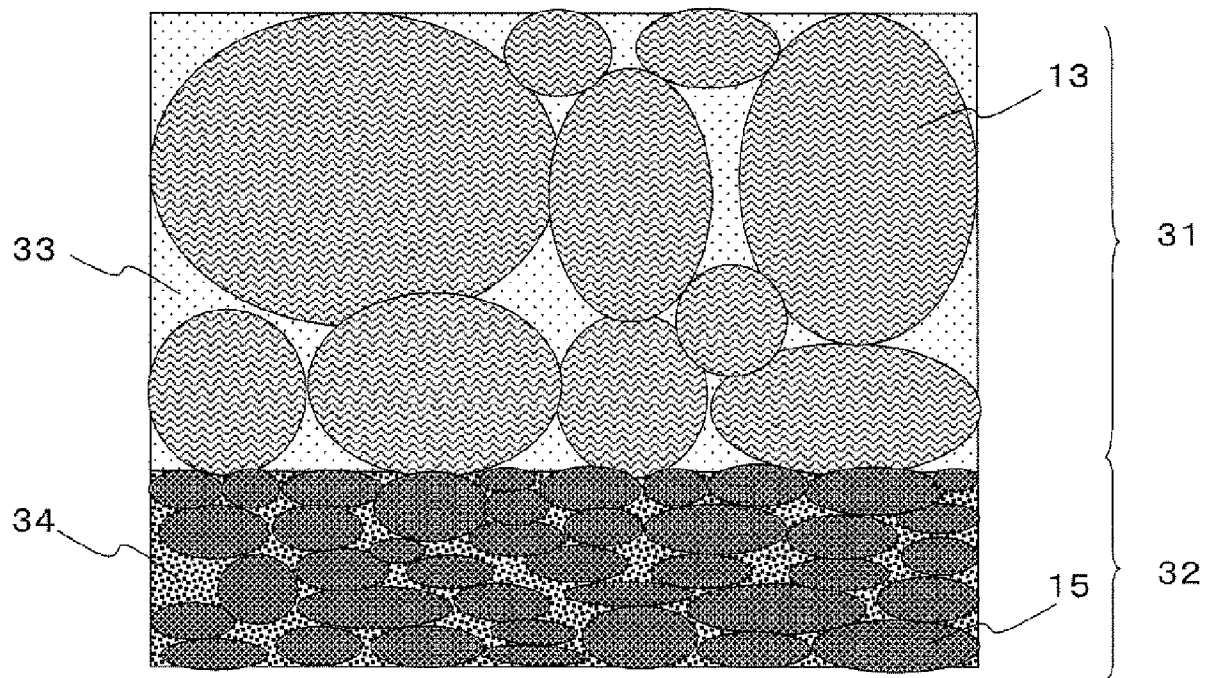
[図6B]

図6B



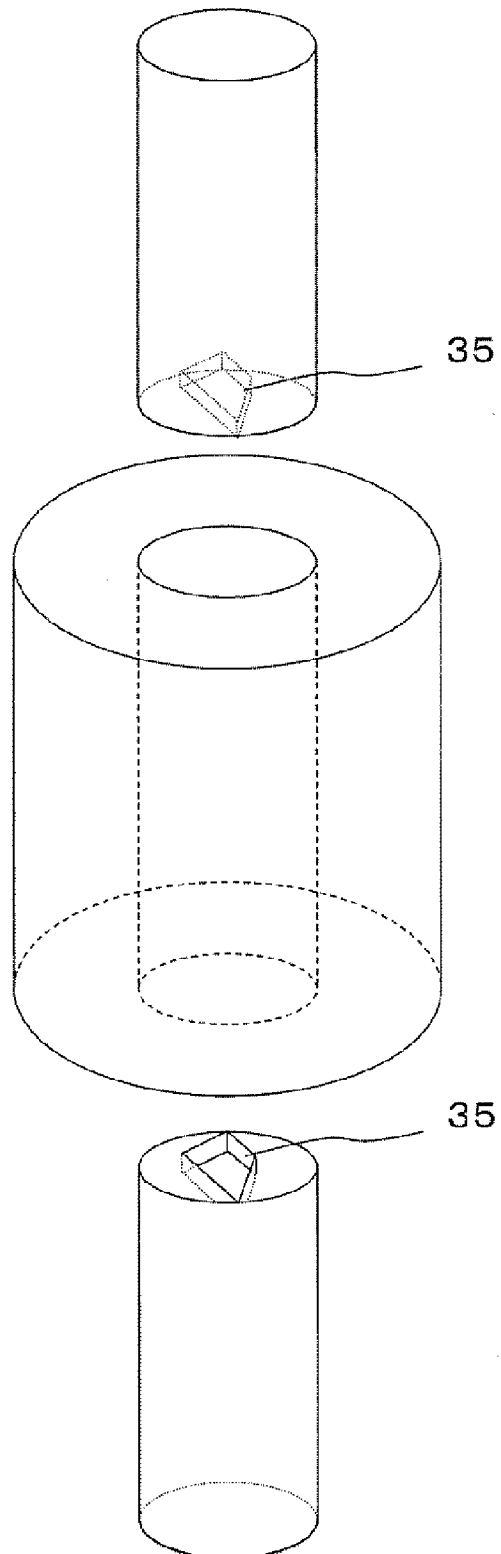
[図7]

図7



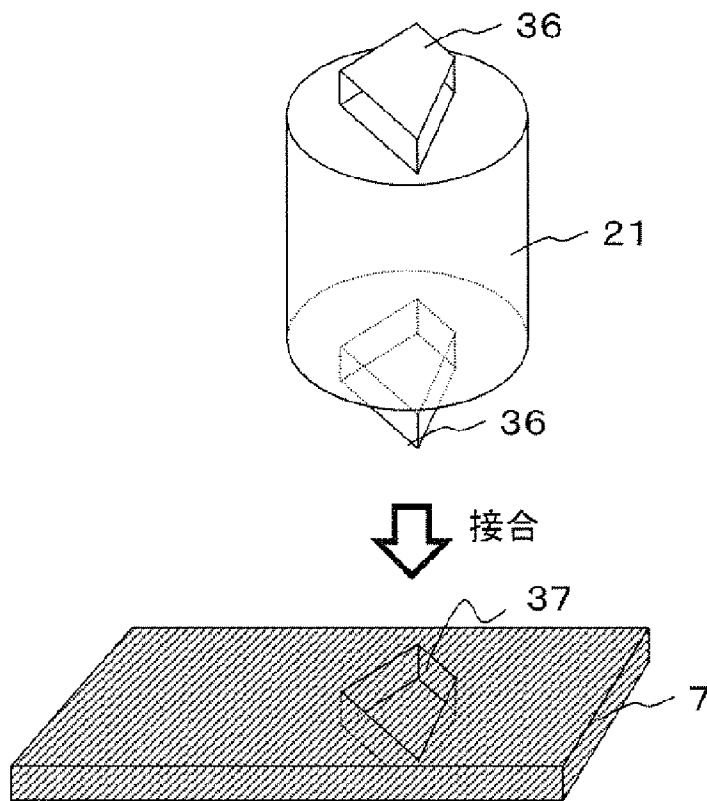
[図8]

図8



[図9]

図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/059441

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/14 (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)

H01L35/14

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2011-129832 A (Denso Corp.), 30 June 2011 (30.06.2011), paragraphs [0076] to [0079]; fig. 10 (Family: none)	1-6
A	JP 2012-134409 A (Hitachi, Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), paragraphs [0030] to [0035]; fig. 5 to 6 & US 2012/0161273 A1 & EP 2468693 A2 & CN 102557448 A & KR 10-2012-0073115 A	1-6
A	WO 2007/114317 A1 (Kitakyushu Foundation for the Advancement of Industry, Science and Technology), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraphs [0005] to [0006] & US 2009/0241554 A1 & JP 5024835 B	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
11 April, 2013 (11.04.13)

Date of mailing of the international search report
23 April, 2013 (23.04.13)

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 (I P C))

Int.Cl. H01L35/14(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 (I P C))

Int.Cl. H01L35/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2011-129832 A (株式会社デンソー) 2011.06.30, 段落【0076】 - 【0079】, 図 10 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2012-134409 A (株式会社日立製作所) 2012.07.12, 段落【0030】 - 【0035】, 図 5-6 & US 2012/0161273 A1 & EP 2468693 A2 & CN 102557448 A & KR 10-2012-0073115 A	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

1 1 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

羽鳥 友哉

5 0

4 0 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

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 請求項の番号
A	WO 2007/114317 A1 (財団法人北九州産業学術推進機構) 2007.10.11, 段落 [0005] – [0006] & US 2009/0241554 A1 & JP 5024835 B	1-6