

(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  
2022年3月24日(24.03.2022)



(10) 国際公開番号

**WO 2022/059593 A1**

(51) 国際特許分類:

*H01L 35/16* (2006.01) *H01L 35/08* (2006.01)  
*B22F 1/00* (2022.01) *H02N 11/00* (2006.01)  
*C22C 33/02* (2006.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/033163

(22) 国際出願日: 2021年9月9日(09.09.2021)

(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 2020-155147 2020年9月16日(16.09.2020) JP  
特願 2021-134026 2021年8月19日(19.08.2021) JP

(71) 出願人: 三菱マテリアル株式会社 (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008117 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 Tokyo (JP).

(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))

(72) 発明者: 中田 嘉信 (NAKADA Yoshinobu); 〒3308508 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目600番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内 Saitama (JP).

(74) 代理人: 松沼 泰史, 外 (MATSUNUMA Yasushi et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, 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,

(54) **Title:** THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, PELTIER ELEMENT, THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE, AND PELTIER MODULE

(54) 発明の名称: 熱電変換材料、熱電変換素子、ペルチェ素子、および、熱電変換モジュール、ペルチェモジュール

(57) **Abstract:** This thermoelectric conversion material is characterized by containing: a bismuth compound which contains bismuth and at least either tellurium and antimony, or tellurium and selenium; and a boride which contains at least one metal that is selected from among titanium, zirconium and hafnium. It is preferable that the boride is composed of one or more compounds that are selected from among  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$  and  $HfB_2$ .

(57) 要約: 本発明の熱電変換材料は、テルルおよびアンチモン、あるいは、テルルおよびセレンの少なくとも一方とビスマスとを含むビスマス化合物と、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される少なくとも一種の金属を含むホウ化物と、を含有することを特徴とする。前記ホウ化物が、 $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  から選択される一種又は二種以上であることが好ましい。

WO 2022/059593 A1

## 明 細 書

発明の名称：

熱電変換材料、熱電変換素子、ペルチェ素子、および、熱電変換モジュール、ペルチェモジュール

### 技術分野

[0001] この発明は、テルルおよびアンチモン、あるいは、テルルおよびセレンの少なくとも一方とビスマスとを含むビスマス化合物を主成分とする熱電変換材料、熱電変換素子、ペルチェ素子、および、熱電変換モジュール、ペルチェモジュールに関するものである。

本願は、2020年9月16日に、日本に出願された特願2020-155147号、および2021年8月19日に、日本に出願された特願2021-134026号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 熱電変換材料からなる熱電変換素子は、ゼーベック効果、ペルチェ効果といった、熱と電気とを相互に変換可能な電子素子である。

ゼーベック効果は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する効果であり、熱電変換材料の両端に温度差を生じさせると起電力が発生する現象である。

一方、ペルチェ効果は、電気エネルギーを熱エネルギーに変換する効果であり、2種類の半導体（N型／P型）または金属を接合したものに電流を流すと、電流の方向に応じて、接合面に電流の大きさに比例した熱量の吸収又は発生が起こり、温度勾配が発生する現象である。

[0003] 上述の熱電変換材料として、例えば特許文献1に示すように、テルルおよびセレンの少なくとも一方とビスマスとを含むビスマス化合物を主成分としたものが提案されている。

なお、上述のビスマス化合物を主成分とする熱電変換材料においては、主

に、ペルチェ効果を利用したペルチェ素子およびペルチェモジュールに用いられている。ペルチェ素子およびペルチェモジュールは、例えば、光通信用のレーザダイオード、ワインクーラーや小型冷蔵庫の温調装置として使用されている。なお、小型冷蔵庫などの温調装置として使用する場合には、 $0^{\circ}\text{C}$ 以下の温度帯域での熱電特性（比抵抗、ゼーベック係数など）が重要となる場合がある。

[0004] 上述の熱電変換素子（熱電変換材料）の特性を表す指標として、例えば以下の（１）式で表されるパワーファクター（ $PF$ ）や、以下の（２）式で表される無次元性能指数（ $ZT$ ）が用いられている。また、ペルチェ素子の特性を表す指標として、以下の（３）式で表されるペルチェ係数 $\pi$ が用いられている。

$$PF = S^2 \sigma \cdots (1)$$

但し、 $S$ ：ゼーベック係数（ $\text{V/K}$ ）、 $\sigma$ ：電気伝導率（ $\text{S/m}$ ）

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \cdots (2)$$

但し、 $T$ ：絶対温度（ $\text{K}$ ）、 $\kappa$ ：熱伝導率（ $\text{W/(m}\times\text{K)}$ ）

$$\pi = S \times T \cdots (3)$$

但し、 $T$ ：絶対温度（ $\text{K}$ ）、 $S$ ：ゼーベック係数（ $\text{V/K}$ ）

[0005] 上述の（３）式に示すように、ペルチェ係数 $\pi$ はゼーベック係数 $S$ の関数となっており、ゼーベック係数 $S$ が大きいとペルチェ係数 $\pi$ も大きくなり、熱電変換素子（ペルチェ素子）の吸熱量または排熱量が大きくなる。

ここで、ビスマス化合物を主成分とする熱電変換材料の特性を向上させる手段として、特許文献２には、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ に $\text{Ru}$ を添加した熱電変換材料が提案されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献１：特開２００３－２６４３１８号公報

特許文献２：特開２０１５－１４１９８４号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007]   ところで、特許文献2に示すように、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ にRuを添加することによって、特性を向上させることが可能であるが、Ruは白金族元素のひとつであり、資源量も少なく、高価である。このため、製造コストが非常に高く、様々な用途において使用することが困難であった。

また、上述のビスマス化合物を主成分とする熱電変換材料においては、取り扱い性を向上させる観点から、強度を向上させることが望まれていた。

[0008]   この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、熱電特性、強度に優れた熱電変換材料、および、この熱電変換材料を用いた熱電変換素子、ペルチェ素子、および、熱電変換モジュール、ペルチェモジュールを提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0009]   上記課題を解決するために、本発明の熱電変換材料は、テルルおよびアンチモン、あるいは、テルルおよびセレンの少なくとも一方とビスマスとを含むビスマス化合物と、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される少なくとも一種の金属を含むホウ化物と、を含有することを特徴としている。

[0010]   この構成の熱電変換材料によれば、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される少なくとも一種の金属を含むホウ化物を含有しているので、このホウ化物が母相となるビスマス化合物の結晶粒界に凝集することによって、電気伝導性が向上し、熱電特性の指標の一つであるパワーファクター（PF）、ゼーベック係数、ペルチェ係数を向上させることが可能となる。

さらに、上述のホウ化物は比較的硬く、強度が高いため、熱電変換材料の強度を向上させることができ、取り扱い時における割れの発生を抑制することが可能となる。

[0011]   ここで、本発明の熱電変換材料においては、前記ビスマス化合物は、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ （ $0 < x \leq 0.6$ ）であってもよい。

この場合、前記ビスマス化合物は、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ （ $0 < x \leq 0.6$ ）で構成されているので、p型の熱電変換材料となる。また、母相が $\text{Bi}_x\text{Sb}$

$_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ ) で構成されることになるが、熱電特性、強度に十分に優れている。

[0012] また、本発明の熱電変換材料においては、前記ビスマス化合物は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) であってもよい。

この場合、前記ビスマス化合物は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) で構成されているので、 $n$ 型の熱電変換材料となる。また、母相が $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) で構成されることになるが、熱電特性、強度に十分に優れている。

[0013] また、本発明の熱電変換材料においては、前記ホウ化物が、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ から選択される一種又は二種以上であることが好ましい。

この場合、前記ホウ化物が、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ から選択される一種又は二種以上とされているので、確実に、熱電特性、強度を向上させることが可能となる。

[0014] また、本発明の熱電変換材料においては、前記熱電変換材料に対する前記ビスマス化合物の質量割合が、 $50\text{mass}\%$ 以上 $99.5\text{mass}\%$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、前記熱電変換材料に対する前記ビスマス化合物の質量割合が、 $50\text{mass}\%$ 以上 $99.5\text{mass}\%$ 以下の範囲内とされているので、十分な熱電特性を確保することができる。

[0015] さらに、本発明の熱電変換材料においては、前記ホウ化物の合計含有量が $0.5\text{mass}\%$ 以上 $15\text{mass}\%$ 以下の範囲内とされていることが好ましい。

この場合、前記ホウ化物の合計含有量が $0.5\text{mass}\%$ 以上 $15\text{mass}\%$ 以下の範囲内とされているので、熱電特性、強度を十分に向上させることが可能となる。

[0016] 本発明の熱電変換素子は、上述の熱電変換材料と、前記熱電変換材料の一方の面および他方の面にそれぞれ接合された電極と、を備えたことを特徴としている。

この構成の熱電変換素子によれば、熱電特性、強度に優れた上述の熱電変換材料を備えているので、各種特性が安定することになる。よって、熱電変換性能が安定し、信頼性に優れている。

[0017] 本発明のペルチェ素子は、上述の熱電変換材料と、前記熱電変換材料の一方の面および他方の面にそれぞれ接合された電極と、を備えたことを特徴としている。

この構成のペルチェ素子によれば、熱電特性、強度に優れた上述の熱電変換材料を備えているので、各種特性が安定することになる。よって、熱電変換性能が安定し、信頼性に優れている。

[0018] 本発明の熱電変換モジュールは、上述の熱電変換素子と、前記熱電変換素子の前記電極にそれぞれ接合された金属板と、を備えたことを特徴としている。

この構成の熱電変換モジュールによれば、上述の熱電変換素子を備えているので、熱電変換材料の熱電特性、強度に優れており、各種特性が安定することになる。よって、熱電変換性能が安定し、信頼性に優れている。

[0019] 本発明のペルチェモジュールは、上述のペルチェ素子と、前記ペルチェ素子の前記電極にそれぞれ接合された金属板と、を備えたことを特徴としている。

この構成のペルチェモジュールによれば、上述のペルチェ素子を備えているので、熱電変換材料の熱電特性、強度に優れており、各種特性が安定することになる。よって、熱電変換性能が安定し、信頼性に優れている。

## 発明の効果

[0020] 本発明によれば、熱電特性、強度に優れた熱電変換材料、および、この熱電変換材料を用いた熱電変換素子、ペルチェ素子、および、熱電変換モジュール、ペルチェモジュールを提供することが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0021] [図1]本発明の実施形態である熱電変換材料、熱電変換素子（ペルチェ素子）、熱電変換モジュール（ペルチェモジュール）の断面図である。

[図2]本発明の実施形態である熱電変換材料の製造方法のフロー図である。

[図3]本発明の実施形態である熱電変換材料の製造方法で用いられる焼結装置の一例を示す断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0022] 以下に、本発明の実施形態である熱電変換材料、熱電変換素子（ペルチェ素子）、および、熱電変換モジュール（ペルチェモジュール）について、添付した図面を参照して説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。

[0023] 図1に、本発明の実施形態である熱電変換材料11、および、この熱電変換材料11を用いた熱電変換素子（ペルチェ素子）10、および、熱電変換モジュール（ペルチェモジュール）1を示す。

本実施形態に係る熱電変換素子10は、図1に示すように、本実施形態である熱電変換材料11と、この熱電変換材料11の一方の面および他方の面に形成された電極18a、18bと、を備えている。

[0024] そして、熱電変換モジュール（ペルチェモジュール）1は、図1に示すように、複数の熱電変換素子10を備えており、これらの熱電変換素子10の長さ方向の一端側（図1において下側）に配設された金属板19a、および、熱電変換素子10の長さ方向の他端側（図1において上側）に配設された金属板19bによって、複数の熱電変換素子10が電氣的に直列接続されている。

なお、熱電変換素子10は、n型熱電変換素子10Nとp型熱電変換素子10Pと、を備えており、これらn型熱電変換素子10Nとp型熱電変換素子10Pが交互に配列されている。そして、金属板19a、19bによって、これらn型熱電変換素子10Nとp型熱電変換素子10Pとが電氣的に直

列接続されている。

[0025] 電極 18 a, 18 b は、ニッケル、銀、コバルト、タングステン、モリブデン等が用いられる。この電極 18 a, 18 b は、通電焼結、めっき、電着等によって形成することができる。

金属板 19 a, 19 b は、導電性に優れた金属材料、例えば、銅やアルミニウムなどの板材から形成されている。本実施形態では、銅の圧延板を用いている。また、熱電変換素子 10（電極 18 a, 18 b）と金属板 19 a, 19 b とは、Ag ろうや Ag メッキ等によって接合することができる。

[0026] そして、本実施形態である熱電変換材料 11 は、テルルおよびアンチモン、あるいは、テルルおよびセレンの少なくとも一方とビスマスとを含むビスマス化合物を主成分とした焼結体とされている。本実施形態では、熱電変換材料 11 は、ビスマス化合物の質量割合が 50 mass % 以上 99.5 mass % 以下と主成分とされている。

ここで、ビスマス化合物が  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ ) である場合には、p 型熱電変換素子 10 P を構成することが可能となる。

一方、ビスマス化合物が  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) である場合には、n 型熱電変換素子 10 N を構成することが可能となる。

[0027] そして、本実施形態である熱電変換材料 11 においては、第 4 族元素であるチタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される一種又は二種以上の金属を含むホウ化物を含有している。上述のホウ化物としては、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  が挙げられる。なお、これらのホウ化物は、母相となるビスマス化合物の粒界に凝集していることが好ましい。

[0028] ここで、本実施形態においては、上述のホウ化物の合計含有量が 0.5 mass % 以上 15 mass % 以下の範囲内とされていることが好ましい。

また、上述のホウ化物の合計含有量の下限は 1 mass % 以上であることがより好ましく、1.5 mass % 以上であることがさらに好ましい。一方、上述のホウ化物の合計含有量の上限は 12 mass % 以下であることがより好ましく、10 mass % 以下であることがさらに好ましい。

[0029] 次に、本実施形態である熱電変換材料 11 の製造方法について、図 2 および図 3 を参照して説明する。

[0030] (塊状ビスマス化合物形成工程 S 0 1)

まず、熱電変換材料 11 である焼結体の母相となるビスマス化合物の原料となる塊状ビスマス化合物を形成する。

塊状ビスマス化合物形成工程 S 0 1 においては、ビスマス粉と他の原料粉とをそれぞれ秤量して混合する。

例えば、ビスマス化合物が  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ ) である場合には、ビスマス粉とアンチモン粉とテルル粉とをそれぞれ計量して混合する。

また、ビスマス化合物が  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) である場合には、ビスマス粉と、テルル粉およびセレン粉の少なくとも一方とをそれぞれ計量して混合する。

そして、Te や Se は蒸気圧が高いので、この混合粉を、石英ガラス製のアンプルに封入し、 $600^\circ\text{C}$  以上  $800^\circ\text{C}$  以下の範囲内にまで加熱し、冷却して固化させる。これにより、塊状ビスマス化合物を得る。

[0031] (粉砕工程 S 0 2)

次に、得られた、塊状ビスマス化合物を、粉砕機によって粉砕し、ビスマス化合物粉を形成する。

この粉砕工程 S 0 2 においては、ビスマス化合物粉の平均粒径を  $1\ \mu\text{m}$  以上  $300\ \mu\text{m}$  以下の範囲内とすることが好ましい。

[0032] なお、市販のビスマス化合物粉を使用する場合には、塊状ビスマス化合物形成工程 S 0 1 および粉砕工程 S 0 2 を省略することもできる。

[0033] (焼結原料粉形成工程 S 0 3)

次に、得られたビスマス化合物粉に、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される一種又は二種以上の金属を含むホウ化物粉を混合し、焼結原料粉を得る。

ここで、焼結原料粉中のホウ化物粉の含有量は、 $0.5\ \text{mass}\%$  以上  $1$

5 mass %以下の範囲内とすることが好ましい。また、ホウ化物粉としては、純度が99 mass %以上のものを用いることが好ましい。さらに、ホウ化物粉の平均粒径は、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下の範囲内とすることが好ましい。

[0034] (焼結工程S04)

次に、上述のようにして得られた焼結原料粉を、加圧しながら加熱して焼結体を得る。

ここで、本実施形態では、焼結工程S04において、図3に示す焼結装置(通電焼結装置100)を用いている。

図3に示す焼結装置(通電焼結装置100)は、例えば、耐圧筐体101と、この耐圧筐体101の内部を減圧する真空ポンプ102と、耐圧筐体101内に配された中空筒形のカーボンモールド103と、カーボンモールド103内に充填された焼結原料粉Qを加圧しつつ電流を印加する一対の電極部105a、105bと、この一対の電極部105a、105b間に電圧を印加する電源装置106とを備えている。また、電極部105a、105bと焼結原料粉Qとの間には、カーボン板107、カーボンシート108がそれぞれ配される。これ以外にも、図示せぬ温度計、変位計などを有している。また、本実施形態においては、カーボンモールド103の外周側にヒーター109が配設されている。ヒーター109は、カーボンモールド103の外周側の全面を覆うように四つの側面に配置されている。ヒーター109としては、カーボンヒーターやニクロム線ヒーター、モリブデンヒーター、カンタル線ヒーター、高周波ヒーター等が利用できる。

[0035] 焼結工程S04においては、まず、図3に示す通電焼結装置100のカーボンモールド103内に、焼結原料粉Qを充填する。カーボンモールド103は、例えば、内部がグラファイトシートやカーボンシートで覆われている。そして、電源装置106を用いて、一対の電極部105a、105b間に直流電流を流して、焼結原料粉Qに電流を流すことによって自己発熱により昇温する。また、一対の電極部105a、105bのうち、可動側の電極部

105 a を焼結原料粉 Q に向けて移動させ、固定側の電極部 105 b との間で焼結原料粉 Q を所定の圧力で加圧する。また、ヒーター 109 を加熱させる。

これにより、焼結原料粉 Q の自己発熱およびヒーター 109 からの熱と、加圧により、焼結原料粉 Q を焼結させる。

[0036] 本実施形態においては、焼結工程 S04 における焼結条件は、焼結温度が 350℃以上 550℃以下の範囲内、焼結温度での保持時間が 30 分以下とされている。

また、加圧荷重が 10 MPa 以上 50 MPa 以下の範囲内とされている。

また、耐圧筐体 101 内の雰囲気はアルゴン雰囲気などの不活性雰囲気や真空雰囲気とするとよい。真空雰囲気とする場合は、圧力 5 Pa 以下とするとよい。

[0037] ここで、焼結原料粉 Q の焼結温度が 350℃未満の場合には、原料粉同士の結合が不十分で焼結体の密度が低くなる。これらのため、得られた熱電変換材料の電気抵抗が高くなってしまうおそれがある。また、結合が不十分であるため、素子の強度が低いというおそれがある。

一方、焼結原料粉 Q の焼結温度が 550℃を超える場合には、ビスマス化合物の分解が短時間で進行してしまい、組成ずれが生じるおそれがある。

[0038] このため、本実施形態では、焼結工程 S04 における焼結温度を 350℃以上 550℃以下の範囲内にそれぞれ設定している。

なお、焼結工程 S04 における焼結原料粉 Q の焼結温度の下限は、360℃以上とすることが好ましく、370℃以上であることがさらに好ましい。

一方、焼結工程 S04 における焼結原料粉 Q の焼結温度の上限は、540℃以下とすることが好ましく、530℃以下であることがさらに好ましい。

[0039] また、焼結温度での保持時間が 30 分を超える場合には、ビスマス化合物の分解が進行してしまい、組成ずれが生じるおそれがある。

このため、本実施形態では、焼結工程 S04 における焼結温度での保持時間を 30 分以下に設定している。

なお、焼結工程 S O 4 における焼結温度での保持時間の上限は、20 分以下とすることが好ましく、15 分以下であることがさらに好ましい。

[0040] さらに、焼結工程 S O 4 における加圧荷重が 10 MP a 未満の場合には、密度が高くなり、熱電変換材料の電気抵抗が高くなってしまふおそれがある。また、素子の強度が上がらないおそれがある。

一方、焼結工程 S O 4 における加圧荷重が 50 MP a を超える場合には、カーボン治具にかかる力が大きく治具が割れてしまふおそれがある。

このため、本実施形態では、焼結工程 S O 4 における加圧荷重を 10 MP a 以上 50 MP a 以下の範囲内に設定している。

なお、焼結工程 S O 4 における加圧荷重の下限は、15 MP a 以上とすることが好ましく、20 MP a 以上であることがさらに好ましい。一方、焼結工程 S O 4 における加圧荷重の上限は、45 MP a 以下とすることが好ましく、40 MP a 以下であることがさらに好ましい。

[0041] 以上の各工程により、本実施形態である熱電変換材料 11 が製造される。

[0042] 以上のような構成とされた本実施形態である熱電変換材料 11 によれば、チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される少なくとも一種の金属を含むホウ化物を含有しているので、このホウ化物が母相となるビスマス化合物の結晶粒界に凝集することによって電気伝導性が向上し、熱電特性の指標の一つであるパワーファクター (PF)、ゼーベック係数、ペルチェ係数を向上させることが可能となる。

さらに、上述のホウ化物は比較的硬く、強度が高いため、熱電変換材料の強度を向上させることができ、取り扱い時における割れの発生を抑制することが可能となる。

[0043] 本実施形態において、熱電変換材料 11 を構成するビスマス化合物が、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ ) である場合には、p 型の熱電変換材料となる。また、母相が  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ ) で構成されることになるが、熱電特性、強度に十分に優れている。

なお、熱電変換材料 11 を構成するビスマス化合物が  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  (

$0 < x \leq 0.6$ ) である場合には、焼結温度を  $350^{\circ}\text{C}$  以上  $550^{\circ}\text{C}$  以下の範囲内とすることが好ましく、 $370^{\circ}\text{C}$  以上  $500^{\circ}\text{C}$  以下の範囲内とすることがさらに好ましい。さらに、ホウ化物の合計含有量を  $0.5 \text{ mass}\%$  以上  $15 \text{ mass}\%$  以下の範囲内とすることが好ましく、 $1 \text{ mass}\%$  以上  $5 \text{ mass}\%$  以下の範囲内とすることがさらに好ましい。

[0044] また、本実施形態において、熱電変換材料 11 を構成するビスマス化合物が、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  で ( $0 \leq y \leq 3$ ) である場合には、 $n$  型の熱電変換材料となる。また、母相が  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  で ( $0 \leq y \leq 3$ ) で構成されることになるが、熱電特性、強度に十分に優れている。

なお、熱電変換材料 11 を構成するビスマス化合物が、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  で ( $0 \leq y \leq 3$ ) である場合には、焼結温度を  $350^{\circ}\text{C}$  以上  $550^{\circ}\text{C}$  以下の範囲内とすることが好ましく、 $400^{\circ}\text{C}$  以上  $530^{\circ}\text{C}$  以下の範囲内とすることがさらに好ましい。さらに、ホウ化物の合計含有量を  $0.5 \text{ mass}\%$  以上  $15 \text{ mass}\%$  以下の範囲内とすることが好ましく、 $1 \text{ mass}\%$  以上  $5 \text{ mass}\%$  以下の範囲内とすることがさらに好ましい。

[0045] また、本実施形態において、上述のホウ化物の合計含有量が  $0.5 \text{ mass}\%$  以上  $15 \text{ mass}\%$  以下の範囲内とされている場合には、熱電特性、強度を十分に向上させることが可能となる。

さらに、本実施形態において、上述のホウ化物が  $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$  から選択される一種又は二種以上である場合には、確実に、熱電特性、強度を向上させることが可能となる。

[0046] また、本実施形態において、熱電変換材料 11 に対するビスマス化合物の質量割合が、 $50 \text{ mass}\%$  以上  $99.5 \text{ mass}\%$  以下の範囲内とされている場合には、十分な熱電特性を確保することができる。

[0047] さらに、本実施形態である熱電変換素子（ペルチェ素子）10 および熱電変換モジュール（ペルチェモジュール）1 においては、熱電特性、強度に優れた上述の熱電変換材料 11 を備えているので、各種特性が安定することになる。よって、熱電変換性能が安定しており、信頼性に優れている。

[0048] 以上、本発明の実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

例えば、本実施形態では、図1に示すような構造の熱電変換モジュールを構成するものとして説明したが、これに限定されることはなく、本発明の熱電変換材料を用いていけば、電極や端子の構造および配置等に特に制限はない。

[0049] また、本実施形態では、ビスマス化合物が $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ )である場合に、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ )からなるビスマス化合物粉にホウ化物粉を混合して焼結原料粉を構成するものとして説明したが、これに限定されることはなく、 $x\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 粉と $(2-x)\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 粉とホウ化物粉とを混合して焼結原料粉としてもよい。

[0050] また、本実施形態では、図3に示す焼結装置（通電焼結装置100）を用いて焼結を行うものとして説明したが、これに限定されることはなく、焼結原料を間接的に加熱しながら加圧して焼結する方法、例えばホットプレス、HIP（Hot Isotactic Pressing）などを用いてもよい。

## 実施例

[0051] 以下、本発明の効果を確認すべく実施した実験結果について説明する。

[0052] （実施例1）

この実施例1では、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ )を主成分とする熱電変換材料の熱電特性について評価した。

純度99.999mass%のBi粉（平均粒径2mm）、純度99.999mass%のSb粉（粒径2mm）、純度99.999mass%のTe粉（粒径2mm）を準備し、これらを秤量して石英容器に入れて、酸化を防ぐために内部にArガスを封入し、700℃で5時間加熱した。これにより、表1に示す組成の塊状ビスマス化合物を得た。

次に、この塊状ビスマス化合物を乳鉢中で細かく砕いて、これを分級して

平均粒径が  $100\ \mu\text{m}$  の塊状ビスマス化合物粉を得た。

[0053] また、本発明例 1 では、表 1 に示すホウ化物粉（純度  $99.9\ \text{mass}\%$ 、平均粒径  $3\ \mu\text{m}$ ）を準備する。これを表 1 に示す含有量となるように秤量し、塊状ビスマス化合物粉とホウ化物粉とを混合し、焼結原料粉を得た。

得られた焼結原料粉をカーボンシートで内側を覆ったカーボンモールドに充填した。そして、図 3 に示す焼結装置（通電焼結装置 100）によって、焼結温度  $380^\circ\text{C}$ 、焼結温度での保持時間 5 分、加圧圧力  $30\ \text{MPa}$  の条件で通電焼結した。

[0054] そして、得られた焼結体を、ダイヤモンドバンドソーを用いて所定のサイズに切断し、切断後の焼結体の表面を各種番手のサンドペーパーで研磨した。これにより、表 1 に示す組成の熱電変換材料を得た。

上述のようにして得られた熱電変換材料に対して、各種温度における比抵抗  $R$ 、ゼーベック係数  $S$ 、パワーファクター  $PF$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、無次元性能指数  $ZT$ 、ペルチェ係数  $\pi$  について評価した。評価結果を表 1 に示す。

[0055] 比抵抗  $R$  とゼーベック係数  $S$  は、アドバンス理工製  $ZEM-3$  によって測定した。比抵抗  $R$  とゼーベック係数  $S$  の測定は、 $27^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  で実施した。

$$PF = S^2 / R \cdots (1)$$

但し、 $S$ ：ゼーベック係数 ( $\text{V/K}$ )、 $R$ ：比抵抗 ( $\Omega \cdot \text{m}$ )

[0056] 熱伝導率  $\kappa$  は、熱拡散率  $\times$  密度  $\times$  比熱容量から求めた。熱拡散率と比熱は  $Xe$  フラッシュアナライザー ( $LFA467\ HyperFlash$ 、NETZSCH 製)、密度はアルキメデス法を用いてそれぞれ測定を行った。測定は、 $27^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ 、 $150^\circ\text{C}$ 、 $200^\circ\text{C}$  で実施した。

無次元性能指数  $ZT$  は、以下の (2) 式から求めた。

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \cdots (2)$$

但し、 $T$ ＝絶対温度 ( $\text{K}$ )、 $\kappa$ ＝熱伝導率 ( $\text{W}/(\text{m} \times \text{K})$ )

[0057] また、ペルチェ係数  $\pi$  は、以下の (3) 式から求めた。

$$\pi = S \times T \cdots (3)$$

但し、 $T$ ：絶対温度（K）、 $S$ ：ゼーベック係数（V/K）

[0058] [表1]

|       | ビスマス化合物                                     | ホウ化合物          |                | 熱電特性評価   |       |       |       |       |       |
|-------|---------------------------------------------|----------------|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       |                                             | 種類             | 含有量<br>(mass%) | 評価項目     | 27°C  | 50°C  | 100°C | 150°C | 200°C |
| 本発明例1 | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | $\text{TiB}_2$ | 2.0            | 比抵抗      | 0.892 | 0.981 | 1.16  | 1.40  | 1.62  |
|       |                                             |                |                | ゼーベック係数  | 1.67  | 1.68  | 1.74  | 1.82  | 1.75  |
|       |                                             |                |                | パワーファクター | 3.12  | 2.88  | 2.60  | 2.35  | 1.90  |
|       |                                             |                |                | 熱伝導率     | 1.83  | 1.77  | 1.69  | 1.65  | 1.67  |
|       |                                             |                |                | 無次元性能指数  | 0.51  | 0.53  | 0.57  | 0.60  | 0.54  |
| 比較例1  | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | —              | —              | ヘルチエ係数   | 5.01  | 5.43  | 6.48  | 7.68  | 8.28  |
|       |                                             |                |                | 比抵抗      | 0.810 | 0.895 | 1.05  | 1.24  | 1.41  |
|       |                                             |                |                | ゼーベック係数  | 1.42  | 1.46  | 1.41  | 1.47  | 1.47  |
|       |                                             |                |                | パワーファクター | 2.49  | 2.37  | 1.90  | 1.74  | 1.53  |
|       |                                             |                |                | 熱伝導率     | 1.68  | 1.64  | 1.56  | 1.53  | 1.54  |
|       |                                             |                |                | 無次元性能指数  | 0.45  | 0.47  | 0.45  | 0.48  | 0.47  |
|       |                                             |                |                | ヘルチエ係数   | 4.26  | 4.70  | 5.27  | 6.22  | 6.94  |

比抵抗 ( $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ )  
 ゼーベック係数 ( $10^{-4} \text{V/K}$ )  
 パワーファクター ( $10^{-3} \text{W/m} \cdot \text{K}^2$ )  
 熱伝導率 ( $\text{W/m} \cdot \text{K}$ )  
 ヘルチエ係数 ( $10^{-2} \text{V}$ )

[0059] ホウ化合物を添加した本発明例1においては、ホウ化合物を添加しなかった比

較例 1 に比べて、各種温度でゼーベック係数  $S$ 、パワーファクター  $PF$ 、ペルチェ係数の絶対値が高く、熱電特性（熱電変換効率）が優れていることが確認される。

[0060] （実施例 2）

この実施例 2 では、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) を主成分とする熱電変換材料の熱電特性について評価した。

純度 99.999 mass % の  $\text{Bi}$  粉（平均粒径 2 mm）、純度 99.999 mass % の  $\text{Te}$  粉（粒径 2 mm）、純度 99.999 mass % の  $\text{Se}$  粉（数 mm ペレット）を準備し、これらを秤量して、石英容器入れて、酸化を防ぐために内部に  $\text{Ar}$  ガスを封入し、700℃で5時間加熱した。これにより、表 2 に示す組成の塊状ビスマス化合物を得た。

次に、この塊状ビスマス化合物を乳鉢中で細かく砕いて、これを分級して平均粒径が 100  $\mu\text{m}$  の塊状ビスマス化合物粉を得た。

[0061] また、本発明例 2 では、表 2 に示すホウ化物粉（純度 99.9 mass %、平均粒径 3  $\mu\text{m}$ ）を準備する。これを表 2 に示す含有量となるように秤量し、塊状ビスマス化合物粉とホウ化物粉とを混合し、焼結原料粉を得た。

得られた焼結原料粉をカーボンシートで内側を覆ったカーボンモールドに充填した。そして、図 3 に示す焼結装置（通電焼結装置 100）によって、焼結温度 410℃、焼結温度での保持時間 5 分、加圧圧力 30 MPa の条件で通電焼結した。

[0062] そして、得られた焼結体を、ダイヤモンドバンドソーを用いて所定のサイズに切断し、切断後の焼結体の表面を各種番手のサンドペーパーで研磨した。これにより、表 2 に示す組成の熱電変換材料を得た。

上述のようにして得られた熱電変換材料に対して、実施例 1 と同様に、各種温度における比抵抗  $R$ 、ゼーベック係数  $S$ 、パワーファクター  $PF$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、無次元性能指数  $ZT$ 、ペルチェ係数  $\pi$  について評価した。評価結果を表 2 に示す。

[0063]

[表2]

|       | ビスマス化合物                         | ホウ化合物            |                | 熱電特性評価   |        |        |       |       |       |
|-------|---------------------------------|------------------|----------------|----------|--------|--------|-------|-------|-------|
|       |                                 | 種類               | 含有量<br>(mass%) | 評価項目     | 27℃    | 50℃    | 100℃  | 150℃  | 200℃  |
| 本発明例2 | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 3.0            | 比抵抗      | 0.782  | 0.836  | 0.967 | 1.10  | 1.20  |
|       |                                 |                  |                | ゼーベック係数  | -1.18  | -1.19  | -1.24 | -1.27 | -1.26 |
|       |                                 |                  |                | パワーファクター | 1.76   | 1.70   | 1.60  | 1.47  | 1.31  |
|       |                                 |                  |                | 熱伝導率     | 2.35   | 2.29   | 2.27  | 2.32  | 2.47  |
|       |                                 |                  |                | 無次元性能指数  | 0.23   | 0.24   | 0.26  | 0.27  | 0.25  |
| 比較例2  | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | -                | -              | ペルチェ係数   | -3.53  | -3.85  | -4.64 | -5.38 | -5.94 |
|       |                                 |                  |                | 比抵抗      | 0.861  | 0.913  | 1.04  | 1.14  | 1.21  |
|       |                                 |                  |                | ゼーベック係数  | -0.962 | -0.992 | -1.04 | -1.08 | -1.09 |
|       |                                 |                  |                | パワーファクター | 1.08   | 1.08   | 1.05  | 1.03  | 0.984 |
|       |                                 |                  |                | 熱伝導率     | 2.08   | 2.06   | 2.1   | 2.18  | 2.31  |
|       |                                 |                  |                | 無次元性能指数  | 0.16   | 0.17   | 0.19  | 0.20  | 0.20  |
|       |                                 |                  |                | ペルチェ係数   | -2.89  | -3.20  | -3.89 | -4.57 | -5.16 |

比抵抗 ( $10^{-5} \Omega \cdot m$ )  
ゼーベック係数 ( $10^{-4} V/K$ )  
パワーファクター ( $10^{-3} W/m \cdot K^2$ )  
熱伝導率 ( $W/m \cdot K$ )  
ペルチェ係数 ( $10^{-2} V$ )

[0064]    ホウ化合物を添加した本発明例2においては、ホウ化合物を添加しなかった比較例2に比べて、各種温度でゼーベック係数S、パワーファクターPF、ペ

ルチェ係数の絶対値が高く、熱電特性（熱電変換効率）が優れていることが確認される。

[0065] （実施例 3）

この実施例 3 では、実施例 1 で得られた本発明例 1 および比較例 1 の熱電変換材料（ $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ （ $0 < x \leq 0.6$ ））、実施例 2 で得られた本発明例 2 および比較例 2 の熱電変換材料（ $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ （ $0 \leq y \leq 3$ ））の強度について評価した。

上述の熱電変換材料に対して、温度  $27^\circ\text{C}$  および  $200^\circ\text{C}$  で、それぞれ 3 点曲げ試験を実施し、曲げ強さを測定した。測定結果を表 3 に示す。

[0066] 3 点曲げ試験機は、島津オートグラフ（AG-25TD）を用いた。試験治具は S i C 製 3 点曲げ治具で、支点間距離は  $12\text{ mm}$  で行った。

試験雰囲気は、 $27^\circ\text{C}$  では大気、 $200^\circ\text{C}$  では Ar 雰囲気で行った。クロスヘッドの変位速度は  $0.5\text{ mm/min}$ 、昇温速度は  $20^\circ\text{C/min}$ 、試験温度に到達後 15 分保持したのち、3 点曲げ試験を実施した。曲げ強さは、破断時の最大荷重から以下の式を用いて、曲げ強さ（MPa）を求めた。

$$\text{曲げ強さ (MPa)} = 3 / 2 \times F_{\text{max}} \times L / (t^2 \times W)$$

$F_{\text{max}}$  : 最大荷重 (N)、 $L$  : 支点間距離 (mm)

$t$  : 試験片厚さ (mm)、 $W$  : 試験片幅 (mm)

[0067] [表3]

|        | ビスマス化合物                                     | ホウ化物           |                | 曲げ強度(MPa)          |                     |
|--------|---------------------------------------------|----------------|----------------|--------------------|---------------------|
|        |                                             | 種類             | 含有量<br>(mass%) | $27^\circ\text{C}$ | $200^\circ\text{C}$ |
| 本発明例 1 | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | $\text{TiB}_2$ | 2.0            | 73.0               | 77.2                |
| 比較例 1  | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | —              | —              | 61.3               | 60.9                |
| 本発明例 2 | $\text{Bi}_2\text{Te}_3$                    | $\text{TiB}_2$ | 3.0            | 64.6               | 57.1                |
| 比較例 2  | $\text{Bi}_2\text{Te}_3$                    | —              | —              | 60.6               | 58.4                |

[0068]  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ （ $0 < x \leq 0.6$ ）にホウ化物を添加した本発明例 1 においては、比較例 1 に比べて、 $27^\circ\text{C}$  および  $200^\circ\text{C}$  のいずれの温度でも曲

げ強度が向上した。

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) にホウ化物を添加した本発明例 2 においては、比較例 2 に比べて、 $27^\circ\text{C}$  での曲げ強度が向上した。

[0069] (実施例 4)

この実施例 4 では、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $x = 0.3$ ) を主成分とする熱電変換材料の熱電特性について評価した。

純度  $99.999\text{ mass}\%$  の  $\text{Bi}$  粉 (平均粒径  $2\text{ mm}$ )、純度  $99.999\text{ mass}\%$  の  $\text{Sb}$  粉 (粒径  $2\text{ mm}$ )、純度  $99.999\text{ mass}\%$  の  $\text{Te}$  粉 (粒径  $2\text{ mm}$ ) を準備し、これらを秤量して石英容器に入れて、酸化を防ぐために内部に  $\text{Ar}$  ガスを封入し、 $700^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱した。これにより、表 4 に示す組成の塊状ビスマス化合物を得た。

次に、この塊状ビスマス化合物を乳鉢中で細かく砕いて、これを分級して平均粒径が  $100\text{ }\mu\text{m}$  の塊状ビスマス化合物粉を得た。

[0070] そして、本発明例 11, 12 では、表 4 に示すホウ化物粉 (純度  $99.9\text{ mass}\%$ 、平均粒径  $3\text{ }\mu\text{m}$ ) を準備する。これを表 4 に示す含有量となるように秤量し、塊状ビスマス化合物粉とホウ化物粉とを混合し、焼結原料粉を得た。

得られた焼結原料粉をカーボンシートで内側を覆ったカーボンモールドに充填した。そして、図 3 に示す焼結装置 (通電焼結装置 100) によって、焼結温度  $470 \sim 480^\circ\text{C}$ 、焼結温度での保持時間 5 分、加圧圧力  $30\text{ MPa}$  の条件で通電焼結した。

[0071] そして、得られた焼結体を、ダイヤモンドバンドソーを用いて所定のサイズに切断し、切断後の焼結体の表面を各種番手のサンドペーパーで研磨した。これにより、表 1 に示す組成の熱電変換材料を得た。

上述のようにして得られた熱電変換材料に対して、実施例 1 と同様に、各種温度における比抵抗  $R$ 、ゼーベック係数  $S$ 、パワーファクター  $PF$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、無次元性能指数  $ZT$ 、ペルチェ係数  $\pi$  について評価した。評価結果を表 4 に示す。

[0072] [表4]

|                                                                                                                                                                | ヒスマス化合物                                             | ホウ化合物            |                | 熱電特性評価   |      |      |      |      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------|----------------|----------|------|------|------|------|------|
|                                                                                                                                                                |                                                     | 種類               | 含有量<br>(mass%) | 評価項目     | 27℃  | 50℃  | 100℃ | 150℃ | 200℃ |
| 比較例11                                                                                                                                                          | Bi <sub>0.3</sub> Sb <sub>1.7</sub> Te <sub>3</sub> | —                | —              | 比抵抗      | 0.67 | 0.77 | 0.93 | 1.15 | 1.35 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | ゼーベック係数  | 1.47 | 1.55 | 1.62 | 1.65 | 1.65 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | パワーファクター | 3.24 | 3.11 | 2.82 | 2.39 | 2.02 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | 熱伝導率     | 1.48 | 1.45 | 1.33 | 1.28 | 1.29 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | 無次元性能指数  | 0.66 | 0.69 | 0.79 | 0.79 | 0.74 |
| 本発明例11                                                                                                                                                         | Bi <sub>0.3</sub> Sb <sub>1.7</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 1.0            | ヘルチエ係数   | 4.41 | 5.00 | 6.04 | 7.00 | 7.80 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | 比抵抗      | 0.57 | 0.66 | 0.81 | 0.99 | 1.19 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | ゼーベック係数  | 1.41 | 1.44 | 1.50 | 1.57 | 1.57 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | パワーファクター | 3.48 | 3.13 | 2.79 | 2.47 | 2.08 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | 熱伝導率     | 1.36 | 1.42 | 1.31 | 1.25 | 1.25 |
| 本発明例12                                                                                                                                                         | Bi <sub>0.3</sub> Sb <sub>1.7</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 3.0            | 無次元性能指数  | 0.77 | 0.71 | 0.79 | 0.84 | 0.79 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | ヘルチエ係数   | 4.23 | 4.64 | 5.61 | 6.63 | 7.44 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | 比抵抗      | 0.61 | 0.68 | 0.83 | 1.01 | 1.21 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | ゼーベック係数  | 1.61 | 1.60 | 1.64 | 1.65 | 1.63 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | パワーファクター | 4.25 | 3.76 | 3.23 | 2.71 | 2.22 |
|                                                                                                                                                                | Bi <sub>0.3</sub> Sb <sub>1.7</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 3.0            | 熱伝導率     | 1.56 | 1.51 | 1.42 | 1.35 | 1.35 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | 無次元性能指数  | 0.82 | 0.81 | 0.85 | 0.85 | 0.78 |
|                                                                                                                                                                |                                                     |                  |                | ヘルチエ係数   | 4.82 | 5.17 | 6.11 | 7.00 | 7.73 |
| 比抵抗 (10 <sup>-5</sup> Ω・m)<br>ゼーベック係数 (10 <sup>-4</sup> V/K)<br>パワーファクター (10 <sup>-3</sup> W/m・K <sup>2</sup> )<br>熱伝導率 (W/m・K)<br>ヘルチエ係数 (10 <sup>-2</sup> V) |                                                     |                  |                |          |      |      |      |      |      |

[0073] ホウ化合物を添加した本発明例 11, 12 においては、ホウ化合物を添加しな

かった比較例 11 に比べて、パワーファクター  $PF$ 、無次元性能指数  $ZT$  が優れていることが確認される。

また、本発明例 11, 12 を比較すると、ホウ化物の含有量が多くなると、パワーファクター  $PF$ 、無次元性能指数  $ZT$  がさらに優れることが確認される。

さらに、実施例 1 の本発明例 1 に比べて、焼結温度を高く設定した本発明例 11, 12 の方が、パワーファクター  $PF$ 、無次元性能指数  $ZT$  が優れていることが確認される。

[0074] (実施例 5)

この実施例 5 では、 $Bi_2Te_{3-y}Se_y$  ( $y=0$ ) を主成分とする熱電変換材料の熱電特性について評価した。

純度 99.999 mass % の  $Bi$  粉 (平均粒径 2 mm)、純度 99.999 mass % の  $Te$  粉 (粒径 2 mm) を準備し、これらを秤量して、石英容器に入れて、酸化を防ぐために内部に  $Ar$  ガスを封入し、700℃で5時間加熱した。これにより、表 5 に示す組成の塊状ビスマス化合物を得た。

次に、この塊状ビスマス化合物を乳鉢中で細かく砕いて、これを分級して平均粒径が 100  $\mu m$  の塊状ビスマス化合物粉を得た。

[0075] そして、本発明例 21, 22 では、表 5 に示すホウ化物粉 (純度 99.9 mass %、平均粒径 3  $\mu m$ ) を準備する。これを表 5 に示す含有量となるように秤量し、塊状ビスマス化合物粉とホウ化物粉とを混合し、焼結原料粉を得た。

得られた焼結原料粉をカーボンシートで内側を覆ったカーボンモールドに充填した。そして、図 3 に示す焼結装置 (通電焼結装置 100) によって、焼結温度 500~520℃、焼結温度での保持時間 5 分、加圧圧力 30 MPa の条件で通電焼結した。

[0076] そして、得られた焼結体を、ダイヤモンドバンドソーを用いて所定のサイズに切断し、切断後の焼結体の表面を各種番手のサンドペーパーで研磨した。これにより、表 5 に示す組成の熱電変換材料を得た。

上述のようにして得られた熱電変換材料に対して、実施例 1 と同様に、各種温度における比抵抗  $R$ 、ゼーベック係数  $S$ 、パワーファクター  $PF$ 、熱伝導率  $\kappa$ 、無次元性能指数  $ZT$ 、ペルチェ係数  $\pi$  について評価した。また、比較例 21 および本発明例 21 については、 $-73^{\circ}\text{C}$ 、 $-43^{\circ}\text{C}$ 、 $-1^{\circ}\text{C}$  の  $0^{\circ}\text{C}$  以下の温度における比抵抗  $R$ 、ゼーベック係数  $S$ 、パワーファクター  $PF$ 、ペルチェ係数  $\pi$  について評価した。なお、 $0^{\circ}\text{C}$  以下の熱電特性の評価は、アドバンス理工製 ZEM-3 の加熱炉をクライオスタットに交換して測定した。評価結果を表 5 に示す。

[0077]

[表5]

|            | ヒュマス<br>化合物                     | ホウ化合物            |                | 熱電特性評価   |       |       |       |       |       |       |       |       |  |
|------------|---------------------------------|------------------|----------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
|            |                                 | 種類               | 含有量<br>(mass%) | 評価項目     | -73°C | -43°C | -1°C  | 27°C  | 50°C  | 100°C | 150°C | 200°C |  |
| 比較例<br>21  | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | —                | —              | 比抵抗      | 0.28  | 0.33  | 0.38  | 0.51  | 0.56  | 0.67  | 0.79  | 0.92  |  |
|            |                                 |                  |                | ゼーベック係数  | -0.93 | -1.03 | -1.13 | -1.29 | -1.30 | -1.41 | -1.47 | -1.48 |  |
|            |                                 |                  |                | パワ-ファクタ- | 3.11  | 3.22  | 3.35  | 3.29  | 3.01  | 2.94  | 2.73  | 2.38  |  |
|            |                                 |                  |                | 熱伝導率     | -     | -     | -     | 1.58  | 1.48  | 1.39  | 1.41  | 1.48  |  |
|            |                                 |                  |                | 無次元性能指数  | -     | -     | -     | 0.62  | 0.66  | 0.79  | 0.82  | 0.76  |  |
| 本発明例<br>21 | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 3.0            | ヘルチ係数    | -1.86 | -2.37 | -3.07 | -3.88 | -4.20 | -5.25 | -6.23 | -6.99 |  |
|            |                                 |                  |                | 比抵抗      | 0.35  | 0.42  | 0.49  | 0.64  | 0.71  | 0.85  | 1.00  | 1.13  |  |
|            |                                 |                  |                | ゼーベック係数  | -1.09 | -1.24 | -1.32 | -1.49 | -1.50 | -1.58 | -1.61 | -1.54 |  |
|            |                                 |                  |                | パワ-ファクタ- | 3.43  | 3.70  | 3.55  | 3.45  | 3.16  | 2.93  | 2.61  | 2.09  |  |
|            |                                 |                  |                | 熱伝導率     | -     | -     | -     | 1.69  | 1.59  | 1.53  | 1.59  | 1.71  |  |
| 本発明例<br>22 | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 5.0            | 無次元性能指数  | -     | -     | -     | 0.61  | 0.64  | 0.72  | 0.69  | 0.58  |  |
|            |                                 |                  |                | ヘルチ係数    | -2.18 | -2.85 | -3.59 | -4.46 | -4.84 | -5.88 | -6.82 | -7.28 |  |
|            |                                 |                  |                | 比抵抗      | -     | -     | -     | 0.81  | 0.90  | 1.08  | 1.23  | 1.33  |  |
|            |                                 |                  |                | ゼーベック係数  | -     | -     | -     | -1.70 | -1.65 | -1.69 | -1.66 | -1.55 |  |
|            |                                 |                  |                | パワ-ファクタ- | -     | -     | -     | 3.57  | 3.00  | 2.65  | 2.23  | 1.82  |  |
|            | Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> | TiB <sub>2</sub> | 5.0            | 熱伝導率     | -     | -     | -     | 1.55  | 1.68  | 1.60  | 1.67  | 1.81  |  |
|            |                                 |                  |                | 無次元性能指数  | -     | -     | -     | 0.69  | 0.58  | 0.62  | 0.56  | 0.47  |  |
|            |                                 |                  |                | ヘルチ係数    | -     | -     | -     | -5.11 | -5.32 | -6.31 | -7.01 | -7.35 |  |

比抵抗 ( $10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$ )  
 ゼーベック係数 ( $10^{-4} \text{V/K}$ )  
 パワーファクター ( $10^{-3} \text{W/m} \cdot \text{K}^2$ )  
 熱伝導率 ( $\text{W/m} \cdot \text{K}$ )  
 ヘルチ係数 ( $10^{-2} \text{V}$ )

[0078] ホウ化合物を添加した本発明例 21, 22 においては、ホウ化合物を添加しな

かった比較例 21 に比べて、ゼーベック係数  $S$ 、ペルチェ係数  $\pi$  が優れていることが確認される。

また、本発明例 21, 22 を比較すると、ホウ化物の含有量が多くなると、ゼーベック係数  $S$ 、ペルチェ係数  $\pi$  がさらに優れることが確認される。

さらに、実施例 2 の本発明例 2 に比べて、焼結温度を高く設定した本発明例 21, 22 の方が、ゼーベック係数  $S$ 、ペルチェ係数  $\pi$  が優れていることが確認される。

特に、ホウ化物を含有する本発明例 21 では、 $-73^{\circ}\text{C}$  から  $50^{\circ}\text{C}$  の比較的低温の範囲において、ゼーベック係数  $S$ 、ペルチェ係数  $\pi$  以外に、パワーファクター  $PF$  も優れていることが確認される。

#### [0079] (実施例 6)

この実施例 6 では、実施例 4 で得られた本発明例 12, 本発明例 12 のホウ化物の添加量を  $5\text{ mass}\%$  に変更した本発明例 13 および比較例 11 の熱電変換材料 ( $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $x=0.3$ )) の強度について評価した。

上述の熱電変換材料に対して、実施例 3 と同様に、温度  $27^{\circ}\text{C}$  および  $200^{\circ}\text{C}$  で、それぞれ 3 点曲げ試験を実施し、曲げ強さを測定した。測定結果を表 6 に示す。

#### [0080] [表6]

|         | ビスマス化合物                                     | ホウ化物           |             | 曲げ強度 (MPa)           |                       |
|---------|---------------------------------------------|----------------|-------------|----------------------|-----------------------|
|         |                                             | 種類             | 含有量 (mass%) | $27^{\circ}\text{C}$ | $200^{\circ}\text{C}$ |
| 比較例 11  | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | —              | —           | 48.6                 | 41.5                  |
| 本発明例 12 | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | $\text{TiB}_2$ | 3.0         | 54.6                 | 46.8                  |
| 本発明例 13 | $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ | $\text{TiB}_2$ | 5.0         | 63.3                 | 60.7                  |

[0081] 本発明例 12, 13 および比較例 11 を比較すると、温度  $27^{\circ}\text{C}$  および  $200^{\circ}\text{C}$  において、ホウ化物の含有量が多くなると、強度が向上することが確認された。

[0082] 以上のことから、本発明例によれば、熱電特性、強度に優れた熱電変換材料、および、この熱電変換材料を用いた熱電変換素子、ペルチェ素子、および、熱電変換モジュール、ペルチェモジュールを提供可能であることが確認された。

### 符号の説明

- [0083] 1 熱電変換モジュール（ペルチェモジュール）  
10 熱電変換素子（ペルチェ素子）  
11 熱電変換材料  
18a, 18b 電極  
19a, 19b 金属板

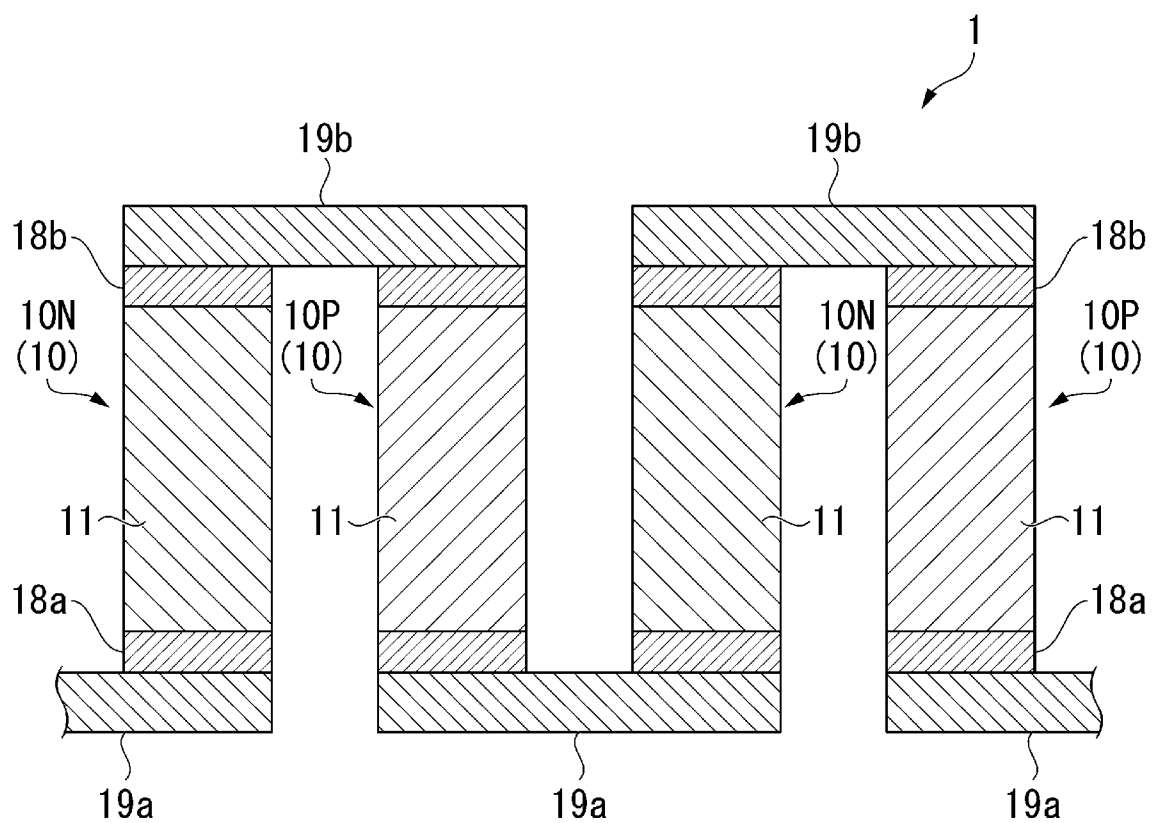
## 請求の範囲

- [請求項1]           テルルおよびアンチモン、あるいは、テルルおよびセレンの少なくとも一方とビスマスとを含むビスマス化合物と、
- チタン、ジルコニウム、ハフニウムから選択される少なくとも一種の金属を含むホウ化物と、を含有することを特徴とする熱電変換材料。
- [請求項2]           前記ビスマス化合物は、 $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  ( $0 < x \leq 0.6$ ) であることを特徴とする請求項1に記載の熱電変換材料。
- [請求項3]           前記ビスマス化合物は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  ( $0 \leq y \leq 3$ ) であることを特徴とする請求項1に記載の熱電変換材料。
- [請求項4]           前記ホウ化物が、 $\text{TiB}_2$ 、 $\text{ZrB}_2$ 、 $\text{HfB}_2$ から選択される一種又は二種以上であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の熱電変換材料。
- [請求項5]           前記熱電変換材料に対する前記ビスマス化合物の質量割合が、50 mass %以上99.5 mass %以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の熱電変換材料。
- [請求項6]           前記熱電変換材料に対する前記ホウ化物の合計含有量が0.5 mass %以上15 mass %以下の範囲内とされていることを特徴とする請求項1から請求項5のいずれか一項に記載の熱電変換材料。
- [請求項7]           請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の熱電変換材料と、前記熱電変換材料の一方の面および対向する他方の面にそれぞれ接合された電極と、を備えたことを特徴とする熱電変換素子。
- [請求項8]           請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の熱電変換材料と、前記熱電変換材料の一方の面および対向する他方の面にそれぞれ接合された電極と、を備えたことを特徴とするペルチェ素子。
- [請求項9]           請求項7に記載の熱電変換素子と、前記熱電変換素子の前記電極にそれぞれ接合された金属板と、を備えたことを特徴とする熱電変換モ

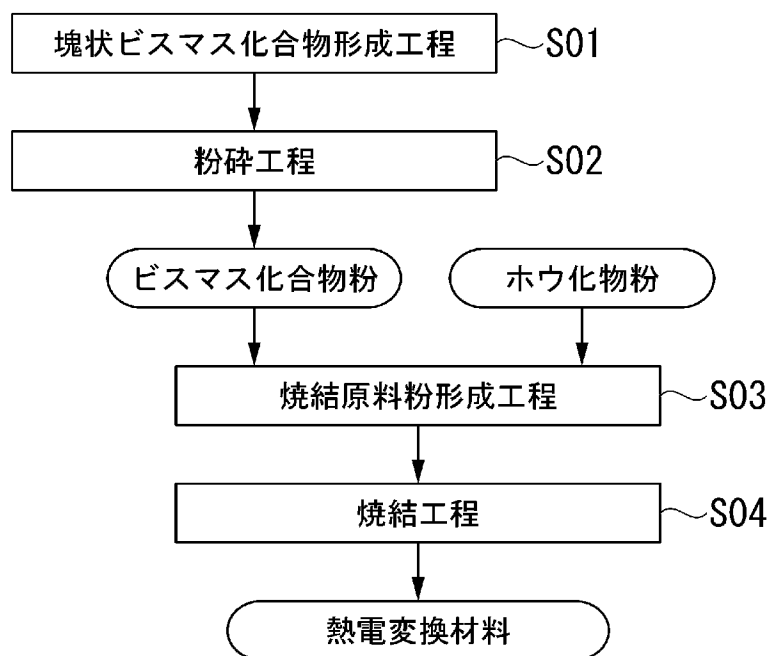
ジュール。

[請求項10]      請求項8に記載のペルチェ素子と、前記ペルチェ素子の前記電極にそれぞれ接合された金属板と、を備えたことを特徴とするペルチェモジュール。

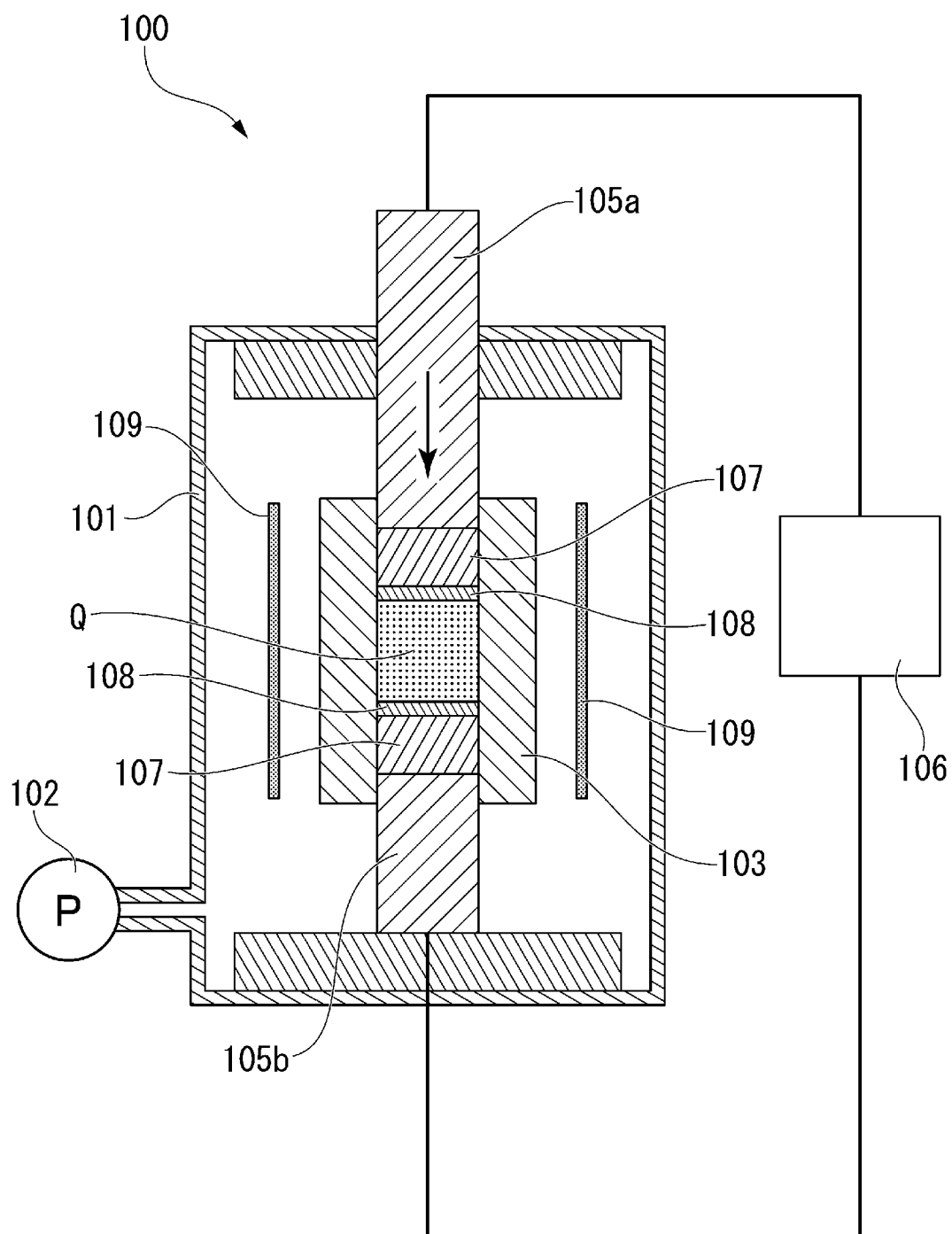
[図1]



[図2]



[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/033163

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01L 35/16**(2006.01)i; **B22F 1/00**(2022.01)i; **C22C 33/02**(2006.01)i; **H01L 35/08**(2006.01)i; **H02N 11/00**(2006.01)i  
 FI: H01L35/16; B22F1/00; C22C33/02; H01L35/08; H02N11/00

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; B22F1/00; C22C33/02; H01L35/08; H02N11/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2004-349566 A (KYOCERA CORP.) 09 December 2004 (2004-12-09)<br>paragraphs [0025]-[0036], [0057]-[0060], [0065], [0071], fig. 1 | 1-10                  |
| A         | JP 2001-274464 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 05 October 2001 (2001-10-05)<br>entire text                                              | 1-10                  |



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

**17 November 2021**

Date of mailing of the international search report

**30 November 2021**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/033163**

| Patent document<br>cited in search report |             |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2004-349566 | A | 09 December 2004                     | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 2001-274464 | A | 05 October 2001                      | (Family: none)          |                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                                                                                  |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|-----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01L 35/16(2006.01)i; B22F 1/00(2022.01)i; C22C 33/02(2006.01)i; H01L 35/08(2006.01)i;<br>H02N 11/00(2006.01)i<br>FI: H01L35/16; B22F1/00; C22C33/02; H01L35/08; H02N11/00                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                                                                  |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 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））<br>H01L35/16; B22F1/00; C22C33/02; H01L35/08; 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<br><table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>                                                                                                                                                                               |                                                                                                                  |                                                                       | 日本国実用新案公報 | 1922-1996年 | 日本国公開実用新案公報 | 1971-2021年 | 日本国実用新案登録公報 | 1996-2021年 | 日本国登録実用新案公報 | 1994-2021年 |
| 日本国実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 1922-1996年                                                                                                       |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国公開実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1971-2021年                                                                                                       |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国実用新案登録公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1996-2021年                                                                                                       |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 日本国登録実用新案公報                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1994-2021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<br>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<br>請求項の番号                                                        |           |            |             |            |             |            |             |            |
| X                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2004-349566 A（京セラ株式会社）09.12.2004（2004-12-09）<br>段落 [0025] - [0036] , [0057] - [0060] , [0065] - [0071] , [図1] | 1-10                                                                  |           |            |             |            |             |            |             |            |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2001-274464 A（旭硝子株式会社）05.10.2001（2001-10-05）<br>全文                                                            | 1-10                                                                  |           |            |             |            |             |            |             |            |
| <input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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<br>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                                                                                  |                                                                       |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 国際調査を完了した日<br>17.11.2021                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                  | 国際調査報告の発送日<br>30.11.2021                                              |           |            |             |            |             |            |             |            |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                  | 権限のある職員（特許庁審査官）<br><br>田邊 顕人 5F 5894<br><br>電話番号 03-3581-1101 内線 3514 |           |            |             |            |             |            |             |            |

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/033163

| 引用文献 |             |   | 公表日        | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|------|-------------|---|------------|-------------|-----|
| JP   | 2004-349566 | A | 09.12.2004 | (ファミリーなし)   |     |
| JP   | 2001-274464 | A | 05.10.2001 | (ファミリーなし)   |     |