(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2013-545278
(P2013-545278A)
(43)公表日　平成25年12月19日(2013.12.19)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
H01L 35/18	(2006.01)	H01L	35/18	
C22C 12/00	(2006.01)	C22C	12/00	
H01L 35/34	(2006.01)	H01L	35/34	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 37 頁）

(21)出願番号	特願2013-532051 (P2013-532051)
(86)(22)出願日	平成23年10月5日 (2011.10.5)
(85)翻訳文提出日	平成25年4月4日 (2013.4.4)
(86)国際出願番号	PCT/DK2011/050377
(87)国際公開番号	WO2012/045312
(87)国際公開日	平成24年4月12日 (2012.4.12)
(31)優先権主張番号	10186591.3
(32)優先日	平成22年10月5日 (2010.10.5)
(33)優先権主張国	欧州特許庁 (EP)

(71)出願人　509168656
オーフス　ウニベルシテット
デンマーク国，デーコー－８０００　オーフス　セー，ノルドレ　リングガーデ　１
(71)出願人　513064586
パンコ　ゲーエムベーハー
ドイツ国　５６２１８，ミュルハイム－ケルリヒ，ケルリヒャー　ストラッセ　７
(74)代理人　100166006
弁理士　泉　通博
(72)発明者　プラツェク，ディーター
ドイツ国　５６２１８，ミュルハイム－ケルリヒ，ケルリヒャー　ストラッセ　７

最終頁に続く

(54)【発明の名称】安定的熱電デバイス

(57)【要約】
【課題】エレクトロマイグレーションの欠点を克服する。
【解決手段】本発明は、第１層１０６、第１電気接続部１０２、第２電気接続部１０４及び第１層１０６と異なる第２層１０８を備える熱電デバイス１００Ａに関するものであり、第１層は、化学量論的組成式Zn_4Sb_3（アンチモン亜鉛）を有する材料を含み、第２層はＺｎ（亜鉛）を含む。第１層１０６は第１電気接続部１０２と第２電気接続部１０４との間に設けられており、第２層１０８は第１層１０６と第１電気接続部１０２との間に位置する。Ｚｎを含む第２層１０８を有することにより、箔からＺｎが拡散して、第１層のＺｎ空乏領域を補充するので、Ｚｎのエレクトロマイグレーションの欠点が克服される。特定の実施形態において、第２層は箔である。他の実施形態において、第１層は、マグネシウムのような元素でドープされている。
【選択図】図１Ａ

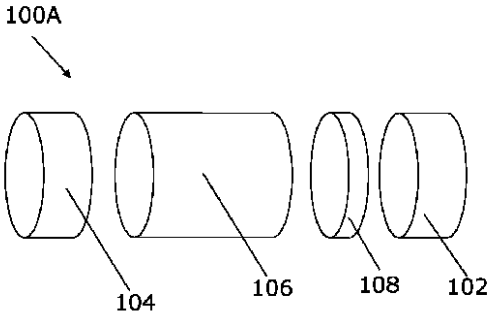


FIG. 1A

【特許請求の範囲】
【請求項１】
層構造を含む熱電デバイス（１００Ａ）であって、
化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する材料を含む第１層（１０６）と、
第１電気接続部（１０２）と、
第２電気接続部（１０４）と、
前記第１層と異なり、Ｚｎを含む第２層（１０８）と、
を備え、
前記第１層は、前記第１電気接続部と前記第２電気接続部との間に設けられており、前記第２層は、前記第１層と前記第１電気接続部との間に設けられており、前記第２層は、プレス工程において前記第１層と接合されている、
熱電デバイス。
【請求項２】
前記第１層（１０６）と異なり、Ｚｎを含む第３層（１１０）をさらに備え、
前記第３層は、前記第１層と前記第２電気接続部との間に設けられている、
請求項１に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項３】
前記第２層（１０８）と前記第１層（１０６）とは、前記第２層から前記第１層へのＺｎ含有混合物のエレクトロマイグレーションを許容する、
請求項１に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項４】
前記第２層（１０８）及び前記第１層（１０６）は、前記第１層へのＺｎ含有混合物のエレクトロマイグレーションを許容し、前記第１層内においてエレクトロマイグレーションをしたＺｎを含む混合物を置換する、
請求項１に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項５】
前記第２層（１０８）及び前記第１層（１０６）において、前記第１層と前記第２層との間の界面を通る、前記第１層に向かう方向におけるＺｎ含有混合物の流束の合計が、同じ方向における、前記第１層内の仮想的表面を通る、Ｚｎ含有混合物の流束と少なくとも同じ大きさである、
請求項１に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項６】
前記第１電気接続部（１０２）及び前記第２電気接続部（１０４）の少なくとも１つは、銅、銀、ウォルフラム、モリブデン、亜鉛からなる群より選択された伝導体を含む、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項７】
前記第１電気接続部（１０２）が亜鉛を含み、前記第２層（１０８）及び前記第１電気接続部は、一体化された素子である、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項８】
前記第１層（１０６）が、Ｚｎ原子の一部が、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が２０モル％以下のＭｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、遷移金属及びニクトゲンからなる群より選ばれた１以上の元素のZn_4Sb_3を含む、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項９】
前記第１層（１０６）が、圧縮された粉末を含む、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項１０】
前記第１電気接続部（１０２）及び前記第２電気接続部（１０４）のそれぞれと、前記第２層（１０８）とは、前記第１層（１０６）の形状に一致するように形成されている、

上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項１１】
前記第２層（１０８）が、Ｚｎを含む箔である、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項１２】
前記第２層（１０８）が、少なくとも９９．０重量％のＺｎを含んでいる、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項１３】
上記の請求項のいずれかによって定義される層構造を複数有する、
上記のいずれかの請求項に記載の熱電デバイス（１００Ａ）。
【請求項１４】
第１層を供給する工程と、
第１電気接続部及び第２電気接続部を供給する工程と、
第２層を供給する工程と、
前記第１層を、前記第１電気接続部と前記第２電気接続部との間に設けるとともに、前記第２層を、前記第１層と前記第１電気接続部との間に設ける工程と、
前記第２層が前記第１層に接合されるプレス工程と、
を備える、
上記のいずれかの請求項に係る熱電デバイスの製造方法。
【請求項１５】
第３層を供給する工程と、
前記第１層と前記第２電気接続部との間に前記第３層を設ける工程と、
前記第３層が前記第１層に接合されるプレス工程と、
をさらに備える、
請求項１４に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項１６】
前記プレス工程において、前記第１電気接続部が前記第２層に接合される、
請求項１４に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項１７】
前記プレス工程において、前記第２電気接続部が前記第３層に接合される、
請求項１５に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項１８】
前記プレス工程において、前記第１電気接続部、前記第２層、前記第１層、前記第３層及び前記第２電気接続部を含むサンドイッチ構造が一緒に接合される、
請求項１５に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項１９】
前記プレス工程において、１ＭＰａから５００ＭＰａの範囲の圧力が印加される、
請求項１４から１８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２０】
前記プレス工程において、前記第１電気接続部及び／又は前記第２電気接続部を５０℃から７００℃の範囲の温度にさらす工程を有する、
請求項１４から１９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２１】
前記プレス工程が、一軸ホットプレス、ドラック・シンター・プレス、又はホット均衡プレスのいずれか１つを用いる工程を有する、
請求項１４から２０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２２】
前記プレス工程が、１－１８００分の範囲内のような、１－３６００分の範囲内の長さである、
請求項１４から２１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２３】
前記プレス工程が、焼結する工程である、
請求項１４から２２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２４】
前記第１層が、前記プレス工程の前に粉末を含み、前記第１層は、前記プレス工程の後に、固形化したコヒーレントな素子である、
請求項１４から２３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２５】
熱エネルギーと電気エネルギーとの間のエネルギーの変換のための、請求項１から１３のいずれかに記載の熱電デバイスの使用。
【請求項２６】
請求項１４から２４のいずれかの製造方法により製造される、熱電素子。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、熱電デバイスに関するものであり、特に、本発明は、安定的熱電デバイス、安定的熱電デバイスの使用、及び安定的熱電デバイスの製造方法に関するものである。
【背景技術】
【０００２】
Zn_4Sb_3は、数年前に、技術的に重要な中間温度領域（２００－４００℃）における熱電アプリケーションにおいて非常に見込みがあるｐ型材料であると報告されてきた。
【０００３】
Zn_4Sb_3の劣化を防ぐことを目的とした方策を用いることにより、Zn_4Sb_3の材料そのものの温度を安定的に４００℃まで引き上げるいくつかの試みが成功している。Zn_4Sb_3の劣化は、複数のプロセスに分解される。
１）$Zn_4Sb_3 \rightarrow 3ZnSb + Zn$
２）$Zn_4Sb_3 \rightarrow 4Zn + 3Sb$
３）$4Zn + 2O_2 \rightarrow 4ZnO$
【０００４】
上述のプロセスの範囲は、Ｚｎの添加、ゾーン精製法、及び酸化によるＺｎの損失を避けるために材料を外気から密閉することにより、著しく低下させることができる。
【０００５】
国際公開第２００６／１２８４６７号には、化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有するｐ型の熱電材料が開示されており、Ｚｎ原子の一部は、Ｚｎ原子に対して２０モル％以下の総量の、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐｂ及び遷移金属からなる群より選ばれた１以上の元素に置換されてもよく、所望の組成を有する「化学量論的」な材料と、所望の組成から乖離した組成を有する「非化学量論的」な材料との間の中間相を有する配置のゾーンメルティング法を含むプロセスによって供給されることが記載されている。得られる熱電材料は、素晴らしい性能指数を示す。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００６】
【特許文献１】国際公開第２００６／１２８４６７号
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００７】

しかし、上述の方策がとられることにより、利点が大きいデータが得られるとしても、Zn_4Sb_3材料には、依然として最適な特性よりも劣る結果につながる安定性の欠如が残る。

【０００８】

したがって、改善された熱電デバイスには優位性があり、特に、より安定的、効率的、及び／又は高信頼性の熱電デバイスであれば、優位性がある。

【０００９】

特に、本発明の目的は、より安定的、効率的、及び／又は高信頼性にすることで、上述の問題を解決する熱電デバイスを供給することである。さらに、従来技術の代替物を供給することも目的である。

【課題を解決するための手段】

【００１０】

このように、上記の目的と他の目的は、本発明の第１の態様に係る熱電デバイスを供給することによって達成することができ、上記の熱電デバイスは、化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する材料を含む第１層と、第１電気接続部と、第２電気接続部とを有する層構造を備え、第２層は第１層と異なり亜鉛を含み、第１層は第１電気接続部と第２の電気接続部との間に設けられており、第２層は、第１層と第１電気接続部との間に設けられており、第２層はプレス工程において第１層に接合されている。

【００１１】

本発明は、特に、しかし限定されることなく、より安定的、効率的、及び／又は高信頼性にすることで、上述の問題を解決する熱電デバイスを得られるという優位性がある。さらに、本発明に係る熱電デバイスは、構造的により安定であり、及び／又は、使用中に構造的に安定な状態を維持し、及び／又は、使用中に構造的な安定性を向上させる。他の利点は、本発明に係る熱電デバイスは、Zn_4Sb_3の材料コストが、他の熱電気的に活性なデバイスに比べて低いので、低コストで製造できるといったように、比較的安価であることである。他の利点は、本発明に係る熱電デバイスは、改善された一定の電気抵抗と電気伝導性とを有することである。

【００１２】

本発明は、前処理中の安定性、使用中の長期的な安定性のような安定性が、Zn_4Sb_3材料内のＺｎイオン、Zn_2＋イオンのような亜鉛（Ｚｎ）のエレクトロマイグレーションによって、徐々に弱められるという洞察に基づいている。本発明は、このエレクトロマイグレーションの弊害に対する方策を供給することができる。安定性とは、ゼーベック係数、電気伝導性のような第１のパラメータが、温度や時間のような第２のパラメータに対して、例えば実質的に一定である場合のように、一定に維持されることであると理解される。第１のパラメータは、厳密に一定である必要はなく、０．１％以内、１％以内、１０％以内、測定誤差内のような、比較的小さな範囲内で変動するとしても、実質的に一定であるとすれば、安定であると解されることが理解される。

【００１３】

本発明の基礎を形成するさらなる洞察は、熱電気的に活性な材料に対して電気的にアクセス可能にするという問題に関する。使用可能な熱電デバイスを得るために、熱電気的に活性な材料は、電気的に接触されなければならず、電気的な接続をする処理の間に、熱電気的に活性な材料は、熱的又は構造的に有害な影響により劣化するかもしれず、そのような処理は、熱電材料が構造的又は熱電気的に劣った特性を有することになるリスクを生じさせる。これは、例えば、接続をさせるために、半田づけやブレージングのような高温処理が必要な場合のことである。さらに、そのような処理は、労働力、機械、時間、エネルギー及び／又はコストに関する相当な資源を必要とする。本発明は、プレス工程の手段によって、電気接続部に電気的に接続された熱電気的に活性な材料を含む熱電デバイスを供給することによって、これらの１以上の問題を解決することができる。

【００１４】

第１層及び第２層が、コヒーレント構造、すなわち、第１層と第２層とが物理的に接合

している構造であることが理解される。特定の実施形態において、第２層は、第２層を第１層に接合させる処理の間、そのバルク全体が溶解するようには溶解していない。他の特定の実施形態において、第１層は、焼結する工程において第２層に接合されている。

【００１５】

ここで、本出願明細書と添付された請求項において、「材料が化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する」とは、材料が、伝統的、慣習的にZn_4Sb_3と記述され、Zn_4Sb_3の結晶構造を有する化学量論性を有することである。しかし、最近、Zn_4Sb_3の結晶構造を有するこれらの材料が、化学量論的な$Zn_{3.846}Sb_3$と等価な、正確に化学量論的な$Zn_{12.82}Sb_{10}$を形成する格子状のＺｎ原子を含むことが発見された。（Ｇ．Ｊ．スナイダー、Ｍ．クリステンセン、Ｅ．ニシボリ、Ｐ．ラビレー、Ｔ．カイラット、Ｂ．Ｂ．イバーセン、「フォノン・グラス・エレクトロン・クリスタルを含むZn_4Sb_3の熱電気的特性における無秩序な亜鉛」、ネイチャー・マテリアルズ誌、２００４年、３号、第４５８－４６３頁、及び、Ｆ．カグリオニ、２０Ｅ．ニシボリ、Ｐ．ラビレー、Ｌ．ベルティニ、Ｍ．クリステンセン、Ｇ．Ｊ．スナイダー、Ｃ．ガッティ、Ｂ．Ｂ．イバーセン、Ｅｕｒ．Ｊ．チェム、「格子状のＺｎ原子が熱電性アンチモン亜鉛Zn_4Sb_3に与える性向‐Ｘ線電子密度複合最大エントロピー法と電子構造学の第１歩」、２００４年、１０号、第３８６１－３８７０頁）。

【００１６】

本明細書及び添付される請求項において、Ｚｎ原子に対する総量が２０モル％以下のＳｎ、Ｍｇ、Ｐｂ、遷移金属からなる群より選ばれた１以上の元素の任意の置換は、正確に化学量論的なZn_4Sb_3のＺｎ原子の量に基づいている。したがって、金属Ｘの最大の置換度合を有する材料の化学量論性は、$Zn_{3.2}X_{0.8}Sb_3$である。

【００１７】

以下、「Zn_4Sb_3」は、「化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する材料」と等価なものとして用いられる。

【００１８】

Zn_4Sb_3は、温度変化に関して安定になることができるが、熱電アプリケーションにおいては、Zn_4Sb_3内の亜鉛のエレクトロマイグレーションに対しても安定的でなければならない。Zn_4Sb_3の内部で熱電デバイスにおいて欠かすことができない電流が流れる場合に、Ｚｎイオンはカソードへと移動する。エレクトロマイグレーションは、均衡性を阻害し、背景技術の項で述べた１）及び２）のプロセスへと導く。熱電材料Zn_4Sb_3の内部のＺｎイオンのエレクトロマイグレーションは、Ｚｎが少ない領域とＺｎが多い領域とを生み出す。エレクトロマイグレーションの欠点には、このように、熱電気的に活性な材料であるZn_4Sb_3の劣化が含まれる。エレクトロマイグレーションの欠点は、Ｚｎの添加、ゾーン精製法又は外気に対する材料の密封によっても回避されないかもしれず、対策がとられなければ、製造中や例えば長期間の使用中において、エレクトロマイグレーションは依然として問題である。

【００１９】

熱電デバイスは、デバイスのそれぞれの面の間に温度差がある場合に電圧を発生することができるデバイスであると理解される。実用的な熱電デバイスにおいて、典型的には、それぞれタイプが異なる少なくとも２本の熱電端子が挿入される。

【００２０】

熱電端子は、熱電気的に活性な材料であると理解される。熱電デバイスにおいて使用するために、熱電端子は電気的にアクセス可能な状態にされなければならない。熱電気的に活性な材料は、温度勾配が存在するときに、ゼーベック効果による電圧が発生する材料であると理解される。

【００２１】

熱電対は、本技術分野において知られており、電気回路を構成するために電気的に接続されたｐ型熱電端子とｎ型熱電端子とを有する熱電デバイスを意味する。この回路に温度勾配を与えることにより、回路内を電流が流れ、熱電対を電力源にする。代わりに、電流

が回路に与えられると、熱電対の片側が熱せられて、熱電対の他の側が冷やされる。その結果、そのような構成において、当該回路は電力を供給することにより温度勾配を生じさせることができるデバイスとして機能する。

【００２２】

上記のこのような現象に含まれる物理原理は、それぞれゼーベック効果及びペルチエ効果である。

【００２３】

本発明の一実施形態によれば、上記の熱電デバイスは、第１層と異なり、Ｚｎを含む第３層を有しており、第３層は、第１層と第２電気接続部との間に設けられている。本実施形態の有利な点は、層構造が、電流に対して特定の方向に向いている必要がない点である。特に、第１層を介して、第１電気接続部から第２電気接続部に、又は反対の向きに、電流が流れることである。上記の２つの場合のいずれにおいても、Ｚｎイオン、Ｚｎ２＋イオンのようなＺｎを含む混合物は、エレクトロマイグレーションによって、第２層又は第３層から第１層へと移動する。

【００２４】

本発明の一実施形態によれば、第１電気接続部と第２電気接続部との間に電圧が印加された場合にそれぞれの層を電流が流れる方向における第２層又は第３層の厚みは、０．００１ｍｍ－０．０１ｍｍ、０．０１ｍｍ‐０．１ｍｍ、０．１ｍｍ‐１ｍｍ、１－１０ｍｍのような０．００１ｍｍ‐１０ｍｍの範囲内である。

【００２５】

以下、「Ｚｎ含有混合物」のように言及される混合物の群は、Ｚｎ２＋イオンのようなＺｎイオンを含むものとして理解される。

【００２６】

本発明の一実施形態によれば、第２層から第１層へのＺｎ含有混合物のエレクトロマイグレーションを許容するべく第２層及び第１層が配置された熱電デバイスが提供される。考えられる利点として、前処理中及び使用中に、第２層からのＺｎ含有混合物が、エレクトロマイグレーションによって、第１層に移動することがあげられる。

【００２７】

「エレクトロマイグレーションを許容する」は、第２層から第１層の方向に勾配した電気的ポテンシャルが印加された結果として、Ｚｎ含有混合物が、第２層から第１層に空間的に移動することを許容することであると理解される。特定の実施形態においては、これは、１以上のＺｎ含有混合物がエレクトロマイグレーションする他の材料の中間電気伝導体によって、第１層と第２層とが接続されていることにより実現される。他の特定の実施形態において、これは、第１層と第２層とが互いに接触している場合のように、直接物理的に又は電気的に接触している第１層と第２層とを備えることにより実現される。

【００２８】

本発明の他の一実施形態によれば、第１層内でエレクトロマイグレーションしたＺｎ含有混合物を置換するための、第１層にエレクトロマイグレーションするＺｎ含有混合物を許容するために、第２層及び第１層が設けられた熱電デバイスを供給する。考えられる利点は、第１層内でエレクトロマイグレーションしたＺｎ含有混合物は、Ｚｎ空乏領域を残し、Ｚｎ空乏領域は、元々は第２層に設けられていたＺｎ含有混合物を受け取れることである。

【００２９】

「第１層内でエレクトロマイグレーションしたＺｎ含有混合物を置換するための、第１層にエレクトロマイグレーションするＺｎ含有混合物を許容する」は、第１層及び第２層が、（上述のとおり）「第２層から第１層に向けてのＺｎ含有混合物のエレクトロマイグレーションを許容するように」設けられており、さらに、元々第１層にあったＺｎ含有混合物が置換されるようにエレクトロマイグレーションすることができることであると理解される。特定の実施形態において、これは、１以上のＺｎ含有混合物がエレクトロマイグレーションして通過する他の材料の中間電気伝導体によって、第１層と第２層とが接続さ

れていることによって実現され、Ｚｎ含有混合物は、第１層のバルク領域、第１層の片側から第１層の他の側までのような第１層内で、エレクトロマイグレーションすることができる。

【００３０】

本発明の他の一実施形態によれば、第１層及び第２層が、第１層と第２層との間の界面を介してのＺｎ含有混合物の流束の総量が、第１層に向かう方向において、少なくとも、同じ方向における第１層内の仮想的な表面を介してのＺｎ含有混合物の流束の総量と同じ大きさである熱電デバイスが提供される。この利点として、第１層内の所定領域におけるＺｎの量が、前処理中及び使用中に減らないことがあげられる。言い換えると、考えられる利点は、第１層内でエレクトロマイグレーションする第１層内のＺｎ含有混合物の数が、第２層から第１層へのＺｎ含有混合物のエレクトロマイグレーションによって第１層に継続的に供給されるＺｎ含有混合物の数よりも少ないので、第１層内のＺｎ含有混合物の濃度は、時間が経過しても低くならないという点である。したがって、第１層の元々の位置から抜け出したＺｎ含有混合物に起因する「ホール」は、効果的に第２層からのＺｎ含有混合物によって補充され、第１層のＺｎの量は、電圧が印加されている間、減少しない。

【００３１】

「流束」は、本技術分野において知られており、単位時間内に表面を横切るエンティティの量のような、仮想的な表面を横切るエンティティの量に対応する。

「混合物の流束」は、仮想的な表面を横切る混合物の量であると理解される。

「混合物」は、特定の実施形態において、Ｚｎ含有混合物であると理解される。

「混合物の量」は、Ｚｎ含有混合物の数のような、混合物の量であると理解される。

【００３２】

「仮想的な表面を介するＺｎ含有混合物の流束の総量」は、例えば単位時間あたりに表面を通過するＺｎ含有混合物の定量的な数字であると理解され、両方向の流束があり、「流束の総量」が、両方向の流束の間の差分であることが考慮される。

【００３３】

特定の実施形態において、「第１層及び第２層が、第１層と第２層との間の界面を介してのＺｎ含有混合物の流束の総量が、第１層の方向において、少なくとも、同じ方向における第１層内の仮想的な表面を介してのＺｎ含有混合物の流束の総量と同じ大きさである」ことは、第２層におけるＺｎの濃度とエレクトロマイグレーションの速度（エレクトロマイグレーションの速度は、「単位時間内に、Ｚｎ含有混合物がどれくらい遠くまでエレクトロマイグレーションするか」に対応するものと理解される）が、第１層へと向かう方向における、第２層を介するＺｎ含有混合物の流束が、対応する、同じ方向における第１層内の（仮想的な）表面を介するＺｎ含有混合物の流束の総量と少なくとも同じ大きさであることを可能にする。特定の実施形態において、所定の電圧勾配において、（エレクトロマイグレーションすることが疑わしい）Ｚｎ含有混合物の濃度と第２素子におけるエレクトロマイグレーションの速度との積が、（エレクトロマイグレーションすることが疑わしい）Ｚｎ含有混合物の濃度と第２素子におけるエレクトロマイグレーションの速度との積よりも少なくとも大きく、より大きいか、少なくとも２倍大きいか、少なくとも１０倍大きいという第１素子と第２素子とが提供される。

【００３４】

本発明の一実施形態によれば、第１電気接続部及び第２電気接続部の少なくとも１つが、銅、銀、ウォルフラム、モリブデン、亜鉛からなる群より選択された伝導体を含む。一般に、低抵抗であれば、どのような伝導体であっても使用可能である。好適には、第１電気接続部及び第２電気接続部は、２００－４００℃といった中間温度領域における温度に耐えることができる。好適には、第１電気接続部及び第２電気接続部は、中間温度領域における温度サイクリングにも耐えることができる。好適には、第１電気接続部及び第２電気接続部は、前処理中又は使用中に、第１層に溶解しない。第１電気接続部及び第２電気接続部が第１層に溶解する場合、第１電気接続部と第２電気接続部のそれぞれと第１層と

の間に、第１電気接続部及び第２電気接続部が銅を含む場合のＮｉバリアのような拡散障壁が設けられてもよい。ウォルフラムは、タングステンという名称でも知られている。

【００３５】

本発明の他の一実施形態によれば、第１電気接続部が亜鉛を含み、第２層と第１電気接続部とが一体化された素子である熱電デバイスが提供される。他の実施形態において、第１電気接続部及び第２電気接続部が亜鉛を含み、第２層及び第１電気接続部が一体化された素子であり、第３層及び第２電気接続部が一体化された素子である。第２層又は第３層と、それぞれ第１電気接続部及び第２電気接続部とが一体化される利点として考えられることは、製造を簡易化し、より早く、より低コストの製造を可能にするとともに、当業者であればすぐに理解できる他の素子の一体化の効果がある。「一体化された」素子は、物理的に１つのユニットである素子であると理解される。特定の実施形態において、一体化された素子は、例えば、電気接続部を使用するのに適した素子を含むモノリシックな亜鉛のような、又は、電気接続部を使用するのに適した一様な亜鉛のような、電気接続部を使用するのに適したコヒーレントな亜鉛を含む素子によって、実現される。電気接続部の使用に適したとは、第１素子の電気抵抗よりも低い電気抵抗を有する素子であると解される。

【００３６】

本発明の他の実施形態によれば、Ｚｎ原子の一部が、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が２０モル％以下の、Ｍｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、遷移金属及びニクトゲンからなる群より選ばれた１以上の元素によって置換されたZn_4Sb_3を第１層が備えた熱電デバイスが提供される。他の実施形態においては、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が２０モル％以下の、Ｍｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、遷移金属及びニクトゲンからなる群より選ばれた１以上の元素によって置換されるＺｎ原子は、１０モル％未満、５モル％未満、４モル％未満、３モル％未満、２モル％未満、１モル％未満、０．１モル％未満のように、１５モル％未満であってもよい。ニクトゲンは、本技術分野において知られており、窒素（Ｎ）、ホウ素（Ｐ）、ヒ素（Ａｓ）、アンチモン（Ｓｂ）及びビスマス（Ｂｉ）を含む周期表の第１５族元素を含むと理解される。

【００３７】

本明細書及び添付の請求項における「遷移金属」と称される素子は、Ｓｃ、Ｔｉ、Ｖ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｆｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕ、Ｚｎ、Ｙ、Ｚｒ、Ｎｂ、Ｍｏ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｐｄ、Ａｇ、Ｃｄ、Ｌａ、Ｈｆ、Ｔａ、Ｗ、Ｒｅ、Ｏｓ、Ｉｒ、Ｐｔ、Ａｕ、Ｈｇ及びＡｃの素子を含む群として理解される。

【００３８】

本出願において、本発明に係る熱電材料が、Ｚｎ原子の一部が、Ｍｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、遷移金属からなる群より選ばれた１以上の元素によって置換される化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有し、置換の総量は、１９％以下、例えば１８％以下、例えば１７％以下、１６％以下、１５％以下、例えば１４％以下、例えば１３％以下、１２％以下、１１％以下、例えば１０％以下、例えば９％以下、８％以下、７％以下、例えば６％以下、例えば５％以下、４％以下、３％以下、例えば２％以下、例えば１％以下、又は０．９％、０．８％、０．７％、０．６％、０．５％、０．４％、０．３％、０．２％、０．１％以下のように２０％以下であり、全ての％はモル％である。

【００３９】

本発明の他の一実施形態によれば、第１層が圧縮された粉末を含む熱電デバイスが提供される。この利点は、インゴットは、溶解プロセス及び結晶化プロセスにより相が形成される間に縮み、クラックを含むことである。焼結された粉末を用いることは、この問題を克服することができるという優位性がある。一実施形態において、粉末は、手動で粉砕された粉末である。

【００４０】

本発明の他の一実施形態によれば、第１電気接続部及び第２電気接続部のそれぞれと第２層とが、第１層の形状に一致するように形成された熱電デバイスが提供される。この利

点は、層構造が必要以上のスペースを取らないことである。これは、貯蔵、搬送、又は使用中のように、複数の層構造物を一緒に梱包する場合に優位性がある。他の実施形態においては、第１電気接続部及び第２電気接続部のそれぞれは、突出した第１層の表面を少なくとも覆うべく形成されている。この利点は、第１層を介する電流が、実質的に一様になることである。他の代わりの実施形態においては、第２層が、突出した第１層の表面を少なくとも覆うべく形成されている。この利点は、エレクトロマイグレーションによって、第２層から第１層へと移動するＺｎ含有混合物の流束が、第１層と第２層との間の界面を介して、実質的に一様であるように、一様になることである。

【００４１】

他の一実施形態によれば、第２層がＺｎを含む箔である熱電デバイスが提供される。箔は、１方向の寸法が他の２方向の寸法よりも小さいコヒーレント層であると解される。箔は、柔軟性を有してもよい。箔を使用する利点は、比較的薄い材料の層は、製造の前処理の間に、高速でありかつ複雑でない方法で、正しい位置に位置することができることである。他に考えられる利点は、箔を使用すると、第２層が、良好に定められた材料組成、純度及び厚みを得られることである。他に考えられる実施形態において、第２層は固体素子である。他に考えられる実施形態において、第２層は前処理中に圧縮される粉末である。

【００４２】

本発明の一実施形態によれば、第２層が、９９．９重量％のＺｎのように、少なくとも９９．０重量％のＺｎを含む熱電デバイスが提供される。他の実施形態において、第２層は、少なくとも９９．０重量％のＺｎを含む。他の実施形態において、第２層は、少なくとも５重量％のＺｎ、少なくとも１０重量％のＺｎ、少なくとも２５重量％のＺｎ、少なくとも５０重量％のＺｎ、少なくとも７５重量％のＺｎ、少なくとも８０重量％のＺｎ、少なくとも８５重量％のＺｎ、少なくとも９０重量％のＺｎ、少なくとも９５重量％のＺｎ、少なくとも９８重量％のＺｎ、少なくとも９９．９９重量％のＺｎ、少なくとも９９．９９９重量％のＺｎ、少なくとも９９．９９９９重量％のＺｎのように、少なくとも１重量％のＺｎを含む。一般的な純度及び／又は組成は、例えば、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）又はポテンシャル－ゼーベックマイクロプローブ（ＰＳＭ）のような公知の解析法により試験される。

【００４３】

特定の実施形態において、第１層はペレットの形状をしている。ペレットの寸法は、直径が４ｍｍから１８ｍｍである。一実施形態においては、第１層の厚み、すなわち、第１電気接続部から第２電気接続部への方向における、第１層の片方の端から第１層の他方の端までの距離は、０．１ｍｍ、０．５ｍｍ、１ｍｍ、１．５ｍｍ、２ｍｍ、５ｍｍ、１０ｍｍ、１ｍｍから５ｍｍの間のように、０．１ｍｍから１０ｍｍまでの範囲である。しかし、他の直径も考えられる。層構造を、１ｍｍ×１ｍｍ、１ｍｍ×１ｍｍ×１ｍｍのような、多数の小さな脚部に切断することも可能である。複数の適当な大きさにされた熱電脚部を供給することは、熱電デバイスに実装するのに優位性がある。

【００４４】

本発明の他の一実施形態によれば、熱電デバイスは、複数の層構造を含む。この利点は、複数の層構造を含む熱電デバイスは、より多くの熱エネルギーを電気エネルギーに変換したり、電力が印加された場合に、より効率的に温度差を発生させたりすることができるので、使用する際に、より便利だということである。

【００４５】

本発明の他の実施形態によれば、請求項１－１３のいずれか１つに記載された層構造は、熱電対におけるｐ型熱電脚部として用いられる。これらのｐ型熱電脚部を適したサイズに分割し、配置し、適当なサイズにされた熱電脚部をｎ型熱電脚部とともに接続することにより、公知の方法により熱結合が得られる。例えば、フランク・ベルナード、「検温技術」、スプリンガー・ベルリン、２００３年、ＩＳＢＮ３５４０６２６７２７を参照のこと。本発明に係る特別な実施形態によれば、１以上の熱電対は、熱電デバイスを得るために、公知の方法により配置される。例えば、フランク・ベルナード、「検温技術」、スプ

リンガー・ベルリン、２００３年、ＩＳＢＮ３５４０６２６７２７を参照のこと。

【００４６】

本発明の第２の態様によれば、本発明は、さらに、上位請求項のいずれかに係る熱電デバイスの製造方法に関連する。当該方法は、第１層を供給する工程と、第１電気接続部及び第２電気接続部を供給する工程と、第２層を供給する工程と、第１層を第１電気接続部と第２電気接続部との間に設ける工程と、を備え、第２層は、第１層と第１電気接続部との間に設けられており、第２層が第１層に接合されるプレス工程をさらに備える。

【００４７】

上記の工程は、必ずしもここに記載された順序で実行される必要はないと理解され、例えば、プレス工程は、第１電気接続部及び第２電気接続部を供給する工程に先立って行われてもよい。

【００４８】

プレス工程は、当業者によって、接合されるそれぞれの部分上の領域に力が加えられ、その力は、力又は圧力（領域ごとの力に対応する）が除去された後に部品が接着された状態になるのに十分な大きさであるということが理解される。特定の実施形態においては、第１層と第２層との間の界面を加熱するため、並びに、第１層及び／又は第２層のバルク部分を溶解するために十分なエネルギーが加えられない。特定の実施形態においては、第１層と第２層との間の界面を加熱するためにエネルギーが加えられる。

【００４９】

他の実施形態によれば、熱電デバイスの製造方法が提供される。当該方法は、さらに、第３層を供給する工程と、第３層を第１層と第２電気接続部との間に設ける工程と、を備える。

【００５０】

他の実施形態によれば、プレス工程において、第１電気接続部が第２層に接合される、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００５１】

他の実施形態によれば、プレス工程において、第２電気接続部が第３層に接合される、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００５２】

他の実施形態によれば、プレス工程において、第２電気接続部が第１層に接合される、熱電デバイスの製造方法が提供される。これは、例えば、第１層と第２電気接続部との間に第３層がないということを意図しているか否かに関係する。

【００５３】

複数のプレス工程が供給されてもよいことが理解される。例えば、第２層が第１層に接合される第１のプレス工程が供給され、続いて、第２のプレス工程において、第２層と第１電気接続部とが接合される。また、上記のプレスは、同一のプレス工程において、第１電気接続部が第２層に接合され、第１層が第２層に接合される、単一の工程が実行されてもよいと理解される。すなわち、第１電気接続部、第２層及び第１層をこの順番に含むサンドイッチ構造が、単一のプレス工程で接合される。当業者には、プレス工程の異なる順番が、第１層、第２層、第３層、第１電気接続部、第２電気接続部を、図１Ａ及び図１Ｂ（第３層がある場合とない場合）に示す熱電デバイスに接合するのに用いられてもよいことが明らかであろう。

【００５４】

他の実施形態によれば、第１電気接続部、第２層、第１層、第３層及び第２電気接続部を含むサンドイッチ構造が、プレス工程で接合される、熱電デバイスの製造方法が提供される。特定の優位性ある実施形態においては、第１電気接続部、第２層、第１層、第３層及び第２電気接続部が、図１Ｂに示されている状態に対応するこの順番に現れることが理解される。他の実施形態によれば、サンドイッチ構造が、プレス工程において接合された第１電気接続部、第２層、第１層及び第２電気接続部を含む熱電デバイスの製造方法が提供される。特定の優位性ある実施形態においては、第１電気接続部、第２層、第１層及び

第２電気接続部が、図１Ａに示す状態に対応するこの順序で現れる。

【００５５】

他の実施形態によれば、プレス工程は、１０から２５０ＭＰａの範囲内、２０から１５０ＭＰａの範囲内、１０から５０ＭＰａの範囲内、１５から３５ＭＰａの範囲内、２５ＭＰａ、２５から１００ＭＰａの範囲内、３０から９０ＭＰａの範囲内、３５から８０ＭＰａの範囲内、４０から７０ＭＰａの範囲内、４５から６０ＭＰａの範囲内、５０ＭＰａのように、１から５００ＭＰａの範囲内の圧力を加える工程を有する、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００５６】

他の実施形態によれば、プレス工程が、第１電気接続部及び／又は第２電気接続部を、１００から６００℃の範囲内、２００から５００℃の範囲内、３００から４５０℃の範囲内、３５０から４００℃の範囲内、３５０℃、３８５℃のように、５０から７００℃の範囲内の温度にさらす、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００５７】

他の実施形態によれば、プレス工程において、一軸ホットプレス、ドラック・シンター・プレス、又はホット均衡プレスのいずれかが用いられる、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００５８】

他の実施形態によれば、プレス工程は、１－１８００分の範囲内、１－９００分の範囲内、１－６００分の範囲内、１－３００分の範囲内、１－１８０分の範囲内、１－１２０分の範囲内、１－６０分の範囲内、１－５０分の範囲内、１－４０分の範囲内、１－３０分の範囲内、１－２０分の範囲内、１－１０分の範囲内、１－６分の範囲内、６分の範囲内、１０－１８０分の範囲内、１５－１８０分の範囲内、２０－１８０分の範囲内、２５－１８０分の範囲内、２５－６０分の範囲内、２５－４５分の範囲内、２５－３５分の範囲内、３０分のように、１－３６００分の範囲内の長さを有する、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００５９】

他の実施形態によれば、プレス工程が、焼結する工程である、熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００６０】

「焼結する工程」は、第１層及び第２層のような２つの部分が、互いの粒子が接着するまで、２つの部分の両方の融点よりも低い温度まで加熱することによって接合される工程であると理解される。

【００６１】

他の実施形態によれば、プレス工程の前に第１層が粉末を含み、第１層が、プレス工程の後に、固形化したコヒーレントな素子になっているという熱電デバイスの製造方法が提供される。これは、例えば、第１層が、プレス工程の前において、すりつぶされたり挽かれたりした粉末のような粉末であり、粉末を圧縮してペレットにするといったプレス工程において、固形化したコヒーレントな素子に圧縮される場合であってもよい。考えられる利点は、粉末から、第１層に対応するペレットを形成するプロセスと、第１層、第２層、第３層、第１電気接続部及び／又は第２電気接続部の１以上を結合するプロセスとを、単一のプレス工程といった単一のプロセスに一体化することができるかもしれないという点である。

【００６２】

溶解プロセス及び結晶化プロセスによって、材料が相形成中に縮み、クラックを含むかもしれないので、急冷又はゾーン精製法によって得られたZn_4Sb_3のインゴットは、熱電脚部としては、直接的に適していないかもしれない。したがって、すりつぶされたり挽かれたりして粉末にして、一軸ホットプレス（ＨＵＰ）、スパーク・プラズマ・シンタリング（ＳＰＳ）又はドラック・シンター・プレス（ＤＳＰ）（「シンタリングプレス（焼結プレス）」）を用いて、例えばバルク状のペレットにするべくプレスすることに優位

性があるかもしれない。使用可能な熱電デバイスを得るために、材料は電気的に接触されなければならない。これは、Zn_4Sb_3のペレットに、Zn_4Sb_3材の全体の直径に対応する大きさの銅の棒で接触することにより行われてもよい。プレス工程の間、Ｚｎ箔が、銅接点とZn_4Sb_3材との間に設けられる。このＺｎ箔は、Ｚｎ貯留層として機能し、Zn_4Sb_3内で失われる可能性があるＺｎが補充される。

【００６３】

一実施形態において、第１層は、製造中に圧縮されるZn_4Sb_3粉末を含む。圧縮中の圧力は、例えば２５ＭＰａから１００ＭＰａのように変化してもよい。温度は、３５０℃から４００℃までのように変化してもよい。圧縮時間は、３分から１時間まで変化してもよい。特定の実施形態において、圧縮は、１００ＭＰａの圧力、４００℃の温度、１時間の条件によって行われる。他の特定の実施形態において、ＨＵＰと称される一軸ホットプレスが用いられ、印加される圧力は１００ＭＰａであり、温度は３８５℃であり、プレス時間は３０分である。他の特定の実施形態においてはＤＳＰが使用され、印加される圧力は２５ＭＰａであり、温度は３５０℃であり、プレス時間は６分である。一般的に、使用される特定の機械に応じて変化があることが理解される。

【００６４】

一実施形態においては、第１層を供給する工程が、

１）Ｚｎ原子に対する総量が２０モル％以下のＳｎ、Ｍｇ、Ｐｂ及び遷移金属からなる群より選ばれた１以上の元素と、一部の亜鉛原子がオプション的に置換される化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する第１層の組成を作る素子を混合する工程と、生成される混合物を筐体内に設ける工程と、

２）前記筐体を取り除いて廃棄することでアンプルにする工程と、

３）加熱炉の内側で、前記アンプルを加熱する工程と、

４）最後に、前記アンプルに水を触れさせることにより、前記アンプルの内容物を冷却する工程と、

５）その後に続くすりつぶす工程と、

を備える、第１の態様の熱電デバイスの製造方法が提供される。

【００６５】

本発明の本実施形態によれば、第１層内に含まれる材料は、「冷却方法」（Caillat et al., J. Phys. Chem. Solids, Vol. 58, No 7, pp. 1119－1125, 1997）を参照できる方法と同等の単純な熱冷却プロセスによって得てもよい。上述の方法の工程は、国際公開第２００６／１２８４６７号にも記載されており、その全体が参照により組み込まれる。

【００６６】

さらなる実施形態において、第１の態様に係る熱電デバイスの製造方法は、Ｚｎ原子に対する総量が２０モル％以下のＭｇ、Ｓｎ、Ｍｇ、Ｐｂ及び遷移金属からなる群より選ばれた１以上の元素と、一部の亜鉛原子がオプション的に置換される化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する第１層の組成を作る素子を混合する工程と、生成される混合物を筐体内に設ける工程とを含む。

【００６７】

さらに他に考えられる実施形態においては、第１層を供給する工程がゾーン精製法を含む、熱電デバイスの製造方法が提供される。上記の内容のゾーン精製法は、国際公開第２００６／１２８４６７号に記載されており、その全体が参照により組み込まれる。

【００６８】

ゾーン精製法と第２層の導入のように、これらの方法を組み合わせることは、エレクトロマイグレーションや酸化のそれぞれのメカニズムのような、複数の劣化メカニズムを妨げることができる点で優位性があるかもしれない。

【００６９】

本発明のこの態様は、特に、しかし限定されることなく、本発明に係る方法を、公知の方法の工程と合体させることによって優位性があるが、違いがある１以上の工程が、熱電デバイスの特性を改善に導くかもしれない。

【００７０】
本発明の第３の態様によれば、本発明は、熱エネルギーと電気エネルギーとの間の変換のための、本発明の第１の態様に係る熱電デバイスの使用に関するものである。熱電デバイスは、技術的に重要な中間温度範囲（２００℃－４００℃）において、そのような変換に適用することができるが、０℃－２００℃、４００℃以上を含む他の温度においても適用できる。熱エネルギーと電気エネルギーとの変換には、熱（Heat）のような熱エネルギーの電気エネルギーへの変換を含む。これは、比較的多量のエネルギーが熱の形で廃棄される燃焼エンジンのような数多くの装置において優位性がある。この廃熱を電気エネルギーに変換することは、エネルギー効率、費用及び環境関連に関して優位性がある。

【００７１】
他の実施形態において、本発明は、さらに、第１の位置において物体を加熱し、第２の位置において物体を冷却するために電気エネルギーを使用するための、本発明の第１の態様に係る熱電デバイスの使用に関する。この効果は、本技術分野においてペルチエ効果として知られており、この目的で使用されるデバイスは、本技術分野においてペルチエ素子として知られている。ペルチエ効果は、中間温度範囲である２００℃－４００℃のような、上昇された温度においても可能である。ペルチエデバイスの使用は、温度が効率的に制御されなければならない場合、又は、他の冷却デバイスの副産物である構造的又は音響的なノイズを発生させることなく、温度差が必要になる場合のアプリケーションにおいて都合がよい。

【００７２】
本発明の第１、第２及び第３の態様は、それぞれ他の態様と組み合わせられてもよい。本発明のこれらの態様及び他の態様は、以下の実施形態を参照して明らかであり、詳細に説明される。

【図面の簡単な説明】

【００７３】
本発明の熱電デバイスは、図面を用いて、より詳細に説明される。図面は、本発明を実施する一方法を示すものであり、添付の請求項群の範囲に含まれる他の可能な実施形態に限定するものと解されるものではない。

【図１Ａ】本発明の実施形態に係る熱電デバイスの切断図を示す。
【図１Ｂ】本発明の実施形態に係る熱電デバイスの切断図を示す。
【図２Ａ】電圧が印加されている間の熱電デバイスの模式図を示す。
【図２Ｂ】電圧が印加された後の熱電デバイスの模式図を示す。
【図３Ａ】電圧が印加されている間の、本発明の一実施形態に係る熱電デバイスの模式図を示す。
【図３Ｂ】電圧が印加された後の、本発明の一実施形態に係る熱電デバイスの模式図を示す。
【図４Ａ】前処理後の異なるサンプルのゼーベック係数の空間的分布を示す。
【図４Ｂ】前処理後の異なるサンプルのゼーベック係数の空間的分布を示す。
【図５Ａ】前処理後の、ドープされた異なるサンプルのゼーベック係数の空間的分布を示す。
【図５Ｂ】前処理後の、ドープされた異なるサンプルのゼーベック係数の空間的分布を示す。
【図６Ａ】長期間の試験のための実験構成図を示す。
【図６Ｂ】長期間の試験のための実験構成図を示す。
【図７】２００℃における長期間の試験中のゼーベック係数の空間的分布を示す。
【図８】２８５℃における長期間の試験中のゼーベック係数の空間的分布を示す。
【図９Ａ】亜鉛を含む第１及び第２の箔がある場合とない場合のZn_4Sb_3のサンプルにおける電流に対する電圧－電流特性を示す。
【図９Ｂ】亜鉛を含む第１及び第２の箔がある場合とない場合のZn_4Sb_3のサンプルにおける電流に対する電気伝導性を示す。

【図１０Ａ】亜鉛を含む第１及び第２の箔がある場合とない場合の、マグネシウムがドープされたZn_4Sb_3のサンプルにおける電流に対する電圧－電流特性を示す。
【図１０Ｂ】亜鉛を含む第１及び第２の箔がある場合とない場合の、マグネシウムがドープされたZn_4Sb_3のサンプルにおける電流に対する電気伝導性を示す。
【発明を実施するための形態】
【００７４】
図１Ａは、本発明の一実施形態に係る熱電デバイス１００Ａの切断図を示す。熱電デバイス１００Ａは、第１電気接続部１０２、第２電気接続部パッド１０４、Zn_4Sb_3ペレットの形状の第１層１０６、及び、亜鉛を含む第２層１０８を有する。示されている実施形態において、第２層１０８は、亜鉛を含む箔によって、形成されている。
【００７５】
図１Ｂは、亜鉛を含む他の箔によって形成されている第３層１１０が、第２電気接続部１０４と、Zn_4Sb_3ペレットによって形成されている第１層１０６との間に設けられている点を除いて、図１Ａに示されている熱電デバイスと同様の他の熱電デバイス１００Ｂの切断図を示す。
【００７６】
図２及び図３は、基本的な原理に関する推論を解説する模式図を示す。
【００７７】
図２Ａは、電圧が印加されている間の熱電デバイス２００の模式図を示す。この図は、第１電気接続部２０２、第２電気接続部２０４、及びZn_4Sb_3の層により形成された第１層２０６を示す。さらに、三角形２１０として描かれているＺｎ２＋イオンが示されている。示されている状態において、第１層２０６及びアノードとして動作する第１電気接続部２０２に、ゼロでない電圧が印加されており、第２電気接続部２０４は、カソードとして動作する。本明細書において、アノードは、本技術分野で一般的に知られているものであり、酸化が発生する電気接続部であると定義される。同様に、カソードは本技術分野で一般的に知られているものであり、還元が発生する電気接続部であると定義される。Ｚｎ２＋イオン２１０は、エレクトロマイグレーションによってアノードからカソードへと移動しているように示されている。
【００７８】
図２Ｂは、所定期間にわたって第１層２０６Ａ－Ｂに電圧が印加された後の状態の図２Ａに示した熱電デバイス２００と同じものを示す。Ｚｎ２＋イオンのエレクトロマイグレーションによって、第１層は、亜鉛が多い領域２０６Ａと、亜鉛が少ない領域２０６Ｂの両方を有している。亜鉛が少ない領域は、空乏領域と称される。
【００７９】
図３Ａは、電圧が印加されている間の、本発明の一実施形態に係る熱電デバイス３００の模式図を示す。この図は、第１電気接続部３０２、第２電気接続部３０４、亜鉛を含む第２層３０８、及びZn_4Sb_3素子である第１層３０６を有する。さらに、三角形３１０で描かれているＺｎ２＋イオンが示されている。示されている状態において、Zn_4Sb_3素子３０６及びアノードとして動作する第１電気接続部３０２に、ゼロでない電圧が印加されており、第２電気接続部４０４は、カソードとして動作する。Ｚｎ２＋イオン２１０は、エレクトロマイグレーションによってアノードからカソードへと移動しているように示されている。さらに、第２層３０８から拡散し、エレクトロマイグレーションによってアノードからカソードへと移動もするＺｎ２＋イオン３１２も示されている。
【００８０】
図３Ｂは、所定期間にわたってZn_4Sb_3素子に電圧が印加された後の状態の図３Ａに示した熱電デバイス３００と同じものを示す。Ｚｎ２＋イオンのエレクトロマイグレーションにより、元々は第１層３０６に設けられていたＺｎ２＋イオンの位置が変化した。しかし、Ｚｎ２＋イオンが、ゼロでない電圧が印加されている期間に第２層３０８から拡散することにより、Ｚｎ成分が実質的になくなった空乏領域は実質的に存在しない。
【００８１】

図４－図５、及び図７－図８は、異なる状態における異なる熱電脚部に対するゼーベック係数の空間分布を示す。それぞれのスキャン画像において、３つの層が見えている。２つの黒い層は、銅電極がある（図６Ｂも参照）第１電気接続部及び第２電気接続部に対応し、中央にZn_4Sb_3を含む第１層がある。いくつかのスキャン画像においては、第１電気接続部と第２電気接続部との間に、それぞれ、Ｚｎ箔のようなＺｎを含む第２層及び／又は第３層が存在し、設けられているが、これはスキャン画像には見えない。

【００８２】

図４－図５、及び図７－図１０において、第１層は、１モル％のマグネシウムのドーピングを含むか、含まないかのいずれかのZn_4Sb_3熱電材料を含む。この材料を前処理する手順は、従来の急冷法と同等の熱的急冷を含み、これは国際公開第２００６／１２８４６７号にも記載されており、その全体が参照により組み込まれる。特に、国際公開第２００６／１２８４６７号の例１及び例２が参照される。

【００８３】

図４は、前処理後の異なる熱電脚部のゼーベック係数の空間的分布を示す。疑似カラーの図において見られるのは、Zn_4Sb_3ペレットの形状の第１層の中心の切断面であり、そこには、第１電気接続部及び第２電気接続部が銅の棒の形状で、それぞれ第１層の上面及び底面に沿って設けられている。図４Ａ及び図４Ｂにおいて、アノードとして機能する電気接続部が、それぞれ底面側４０１Ａ及び４０１Ｂに沿って設けられており、カソードとして機能する電気接続部が、それぞれ上面側４０３Ａ及び４０３Ｂに沿って設けられている。界面の表面は、ゼーベック係数を得るためのスキャンを実行する前に研磨された。ペレットの前処理には、プレス金型の中で銅板間に第１層を設け、焼結してプレスする処理を実行することが含まれる。すなわち、言い換えれば、ペレットの前処理には、プレス金型の中で銅板間に第１層を設け、焼結してプレスする処理を実行することが含まれる。温度３５０℃、圧力２５ＭＰａ又は５０ＭＰａ、プレス時間６分という特定の条件が与えられてもよい。前処理の間、１ｋＡオーダーの電流が、１枚の銅板から他の銅板へと第１層を介して流れる。

【００８４】

均一度又は相純度の大きさを示す、サンプルのゼーベック係数の空間的解像度を測定するために、ゼーベック・マイクロプローブが用いられる。ゼーベック・マイクロスコープは、本技術分野において知られており、Ｄ．プラチェク、Ｇ．カルピンスキ、Ｃ．スチウェ、Ｐ．ジオルコウスキ、Ｃ．ドラザール及びＥ．ミュラー、「ポテンシャル－ゼーベック－マイクロプローブ　ＰＳＭ：ゼーベック係数の空間解像度と電気ポテンシャルの測定」、第２４回熱電気学国際会議ＩＣＴ、クレムソン（米国）、２００５年、第１３頁に記載されており、ここに全体が参照により組み込まれる。ポテンシャル－ゼーベック－マイクロプローブ（ＰＳＭ）は、ゼーベック・マイクロプローブとも称される。

【００８５】

図４Ａは、プレス中に３５０℃において１ｋＡの電流を流した後における、アノードとして機能する銅板とZn_4Sb_3ペレットとの間にＺｎを含む第２層がない熱電デバイスにおけるZn_4Sb_3の劣化を示す。ゼーベック係数は、Zn_4Sb_3において典型的な１００μＶ／Ｋ（ケルビン）から、ＺｎＳｂにおいて典型的な３００μＶ／Ｋまでの範囲で変化する。矢印によって示されている比較的高いゼーベック係数を有する領域は、既に前処理中に劣化の兆候が見られるかもしれない。図４Ａ及び図４Ｂが示している範囲は、０－２００μＶ／Ｋである。

【００８６】

図４Ｂは、図４Ａに示された熱電デバイスと同じ条件下で処理された、アノードとして機能する銅板とZn_4Sb_3ペレットとの間にＺｎを含む第２層がある場合のゼーベック係数の空間的分布を示す。Zn_4Sb_3において典型的な値周辺のゼーベック係数、すなわち１００μＶ／Ｋの範囲のみが観測される。

【００８７】

図５は、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が１モル％のマグネシウム（Ｍｇ）がド

ープされたZn_4Sb_3、すなわち、$Mg_{0.04}Zn_{3.96}Sb_3$に対応するという点を除いて、図４と同様に、前処理をした後の異なる熱電デバイスのゼーベック係数の空間的分布を示す。図５は、アノードとZn_4Sb_3ペレットとの間に第２層が挿入されていない熱電デバイスにおいて、既に前処理中に劣化があることを示しており、例えば、太い矢印５０５が指しているように、ペレットの上半分は比較的高いゼーベック係数の値が観察される。熱電デバイスが、アノードとして機能する銅板により形成された第１電気接続部とZn_4Sb_3ペレットの形状の第１層との間にＺｎを含む第２層を有する図５Ｂにおいては、劣化が観察されない。図５Ａ及び図５Ｂにおいて、アノードとして機能する電気接続部は、それぞれ底面５０１Ａ及び底面５０１Ｂに沿って設けられており、カソードとして機能する電気接続部は、それぞれ上面５０３Ａ及び上面５０３Ｂに沿って設けられている。図５Ａ及び図５Ｂが示している範囲は、０－３００μＶ／Ｋである。図４Ｂ及び図５Ｂの例において、第２層は９９．９重量％のＺｎを含む箔によって形成されている。本例においては、箔が１００μｍの厚みを有していた。第１層の厚みがもっと小さい場合、例えば、１００μｍ程度の場合、箔を例えば１０μｍ程度に保つことが好ましい。

【００８８】

図６Ａは、長期間の試験のための実験構成図を示し、実験構成には、ヒーター及びコンタクトブロック６２０Ａと、サンプル６２２Ａと、コンタクトブロック６２４Ａと、熱的及び電気的な絶縁体６２６Ａとが含まれる。ヒーター及びコンタクトブロック６２０Ａと、コンタクトブロック６２４Ａとは、両方が、電圧－電流（Ｕ／Ｉ）特性を測定するための測定プローブ６２８及び電流源６３０を介して電気的に接続されている。長期間の試験中、電流源６２８は１０Ａの直流電流を供給する。長期間の試験は、外気中で行われ、サンプルは密封されていない。本構成において、ヒーター及びコンタクトブロック６２０Ａにつながる「＋」線、コンタクトブロック６２４Ａにつながる「－」線とともに、カソード側はコンタクトブロック６２４Ａの側と同じ側であり、アノード側はヒーター及びコンタクトブロック６２０Ａの側と同じ側である。長期間試験の結果は、図７及び図８に示されている。

【００８９】

図６Ｂは、第１層６０６ＢがZn_4Sb_3ペレットである層構造を有する熱電デバイス６００Ｂの写真を示しており、第１電気接続部６０２Ｂ及び第２電気接続部６０４Ｂは、銅電極により形成されている。

【００９０】

図７は、２００℃での長期間試験中の、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が１モル％のマグネシウム（Ｍｇ）がドープされたZn_4Sb_3、すなわち、$Mg_{0.04}Zn_{3.96}Sb_3$のサンプルのゼーベック係数の空間的分布を示す。サンプルが、サンプル内を流れる１０Ａの電流にさらされ、外気環境、すなわち外気に露出した状態で２００℃に維持されて、それぞれ０、５００、８００、１０００及び１５００分後にスキャン画像が測定された。実質的な劣化が発生していないことが観察される。図７において、アノードとして機能する電気接続部が右手側に設けられ、カソードとして機能する電気接続部が左手側に設けられている。左手側と右手側とは長い辺である。図７は、０－２００μＶ／Ｋの範囲を示している。

【００９１】

図８は、２８５℃での長期間試験中の、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が１モル％のマグネシウム（Ｍｇ）がドープされたZn_4Sb_3、すなわち、Ｍｇ０．０４、Ｚｎ３．９６、Ｓｂ３のサンプルのゼーベック係数の空間的分布を示す。サンプルが、サンプル内を流れる１０Ａの電流にさらされた状態で、外気環境、すなわち外気にさらされた状態で２８５℃に維持されて、それぞれ０、２００、５００分後に、左から右へとスキャン画像が測定された。実質的な劣化が発生していないことが観察される。５００分後に、矢印が指しているように、比較的高いゼーベック係数を示している小さな領域が見られる。これは、劣化の開始であると解される。図７と同様に、アノードとして機能する電気接続部が右手側に設けられ、カソードとして機能する電気接続部が左手側に設けられている。

左手側と右手側とは長い辺である。図８は、０－２００μＶ／Ｋの範囲を示している。図７の画素には、特に１０００分から１５００分に対応するスキャン画像において、少しノイズが多い。これは、誤った測定点の原因となる実験上のノイズであると解され、ノイズの値は、ゼーベック係数が高いか低いかということとは無関係である。

【００９２】

図７及び図８においては、第２層及び第３層の両方があり、第２層及び第３層が９９．９重量％のＺｎ箔により形成されている。このように、Ｚｎを含む箔が、両方の電気接続部、すなわちアノード及びカソードと、圧縮されたZn_4Sb_3の粉末のペレットである第１層との間に設けられている。第１電気接続部及び第２電気接続部は、銅の棒により形成されている。代わりの実施形態においては、第１接続部及び第２接続部は、圧縮された材料により形成されてもよく、圧縮された材料は、高い電気伝導性を有し、前処理及び使用中の温度に耐えることができる。

【００９３】

特定の実施形態において、第１電気接続部及び／又は第２電気接続部は、銅粉のような圧縮された粉末により作られてもよい。他の特定の実施形態においては、第１接続部及び第２接続部は、銅粉のような粉末を有することで実現され、第１層、第２層又は第３層に隣接して設けられ、粉末を固体素子へと圧縮するために焼結工程のようなプレス工程を実行し、第１接続部及び／第２接続部にして、第１接続部及び／第２接続部を第１層、第２層及び／又は第３層に隣接させる。

【００９４】

平均故障間隔（ＭＴＢＴ）の見積もりは、電流時間（Ａｈ）を計算し、これを関連する電流に関連付けることにより与えられる。所与の場合、１０Ａにおいて０．０６Ωに対応する０．６Ｖの電圧を観察することにより、内部抵抗が測定された。ゼーベック係数の平均値は、約１５０μＶ／Ｋである。２００ケルビンの温度差は、このように３０ｍＶに対応する。熱電デバイスとして使用する場合、熱電脚部の内部抵抗と同じ大きさの負荷抵抗が、熱電脚部と直列に接続される。そうすると、実際に使用する間に脚部を流れる電流は、３０ｍＶ／Ｋ／（２×０．０６Ω）＝０．２５Ａになる。その結果、ＭＴＢＦは、テスト中と使用中の条件でのアンペア時間（Ａｈ）を等しいとみなして見積もることで、

ＭＴＢＴ＝１５００分×１０Ａ／０．２５Ａ＝６００００分＝１０００時間

と得ることができる。

【００９５】

図９Ａ及び図９Ｂは、第２層又は第３層がない場合９４０、第１層とアノードとして機能する第１電気接続部との間に第２層が設けられている場合９４２、第１層とカソードとして機能する第１電気接続部との間に第２層が設けられている場合９４４、第２層及び第３層の両方が亜鉛を含む場合９４６における、それぞれ、電流の関数としての、電圧－電流特性（Ｕ［Ｖ］対Ｉ［Ａ］）、及び電気伝導性（σ［１／Ω・ｍ］対Ｉ［Ａ］）を示す。

【００９６】

図１０Ａ及び図１０Ｂは、図９と同様のデータ群であるが、図１０は、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が１モル％のマグネシウム（Ｍｇ）がドープされたZn_4Sb_3、すなわち、Ｍｇ０．０４、Ｚｎ３．９６、Ｓｂ３のZn_4Sb_3ペレットにおいて測定されたデータ群である。このように、図１０Ａ及び図１０Ｂは、図９と同様の方法で示されており、第２層又は第３層がない場合１０４０、第１層とアノードとして機能する第１電気接続部との間に第２層が設けられている場合１０４２、及び第２層及び第３層の両方が亜鉛を含む場合１０４６における、それぞれ、マグネシウムがドープされたZn_4Sb_3ペレットの電流の関数としての、電圧－電流特性（Ｕ［Ｖ］対Ｉ［Ａ］）、及び電気伝導性（σ［１／Ω・ｍ］対Ｉ［Ａ］）を示す。図１０Ａ及び図１０Ｂにおける曲線１０４２及び１０４６の参照符号により示されている２Ａの電流に対応する測定点は、誤りであると考えられる。

【００９７】

図９及び図１０において、第２層及び第３層のそれぞれは、９９．９重量％のＺｎにより形成されている。図９及び図１０から、Ｚｎ箔がないサンプルに比べて、電気伝導性が著しく増加していることがわかる。さらに、Ｚｎ箔のような第２層がないサンプルに比べて、第１電気接続部及び第２電気接続部を含む完全な熱電脚部の構造的安定性が、著しく増加している。Ｚｎを含む箔のような第２層を含む熱電脚部の構造的安定性が増加したことから、第２層がない熱電脚部に比べて砕けにくい傾向にあることが明らかである。構造的安定性が増加しなければ、熱電脚部は、単なる操作中に砕けてしまうかもしれないが、構造的安定性が増加すると、移動や手による操作中のような単なる操作中にサンプルが耐えることを確実にする。

【００９８】

実施例において、化学両論的組成式Zn_4Sb_3を有する材料を含む第１層（１０６）と、
－第１電気接続部（１０２）と、
－第２電気接続部（１０４）と、
－第１層（１０６）と異なる第２層（１０８）と、
を含み、第２層はＺｎを含み、第１層は第１電気接続部と第２電気接続部との間に設けられており、第２層は第１層と第１電気接続部との間に設けられている層構造を備える熱電デバイス（１００Ａ）が提供される。

【００９９】

他の実施例においては、上記の請求項に係る熱電デバイスを製造する方法であって、
－第１層を供給する工程と、
－第１電気接続部及び第２電気接続部を供給する工程と、
－第２層を供給する工程と、
－第１層を第１電気接続部と第２電気接続部との間に設ける工程と、
を備え、第２層が、第１層と第１電気接続部との間に設けられている製造方法が提供される。

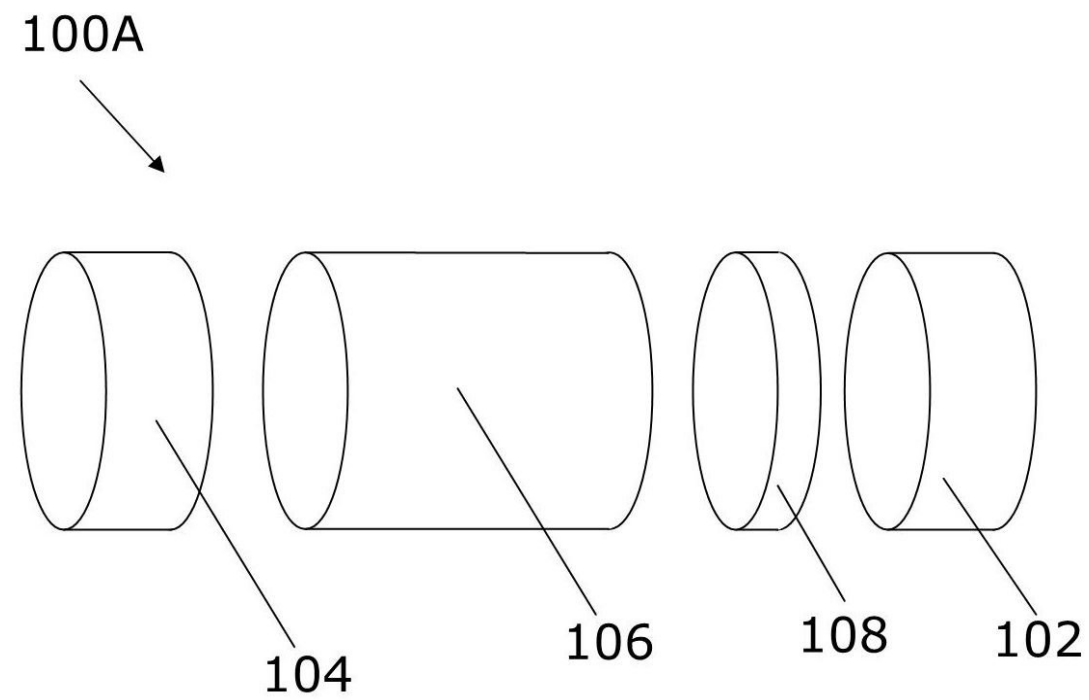
【０１００】

総括すると、本発明は、第１層、第１電気接続部、第２電気接続部、及び第１層と異なる第２層を含む層構造を備える熱電デバイスに関するものであり、第１層は化学両論的組成式Zn_4Sb_3（アンチモン亜鉛）の材料を含み、第２層は亜鉛を含む。第１層は、第１電気接続部と第２電気接続部との間に設けられており、第２層は、第１層と第１電気接続部との間に設けられている。Ｚｎは、箔から拡散して第１層のＺｎ空乏領域に補充されるので、Ｚｎを含む第２層を備えることにより、Ｚｎのエレクトロマイグレーションの欠点が克服されるかもしれない。特定の実施形態において、第２層は箔である。他の特定の実施形態において、第１層は、マグネシウムのような元素がドープされている。

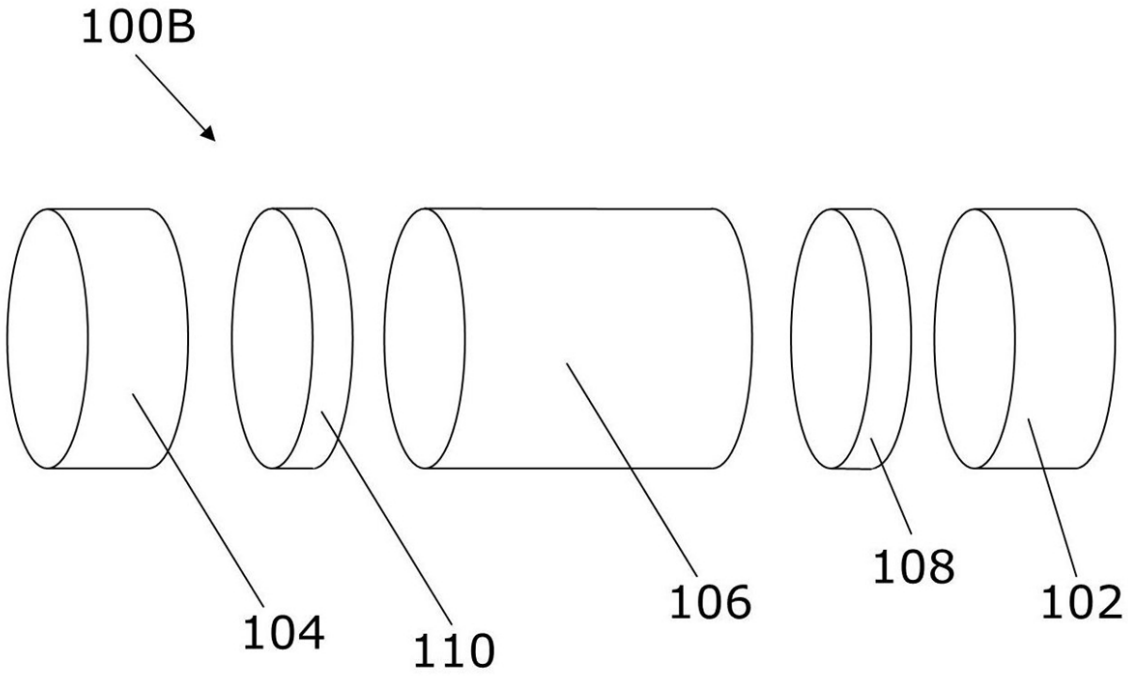
【０１０１】

本発明は、特定の実施形態に関連付けて記載されたが、提示した例に限定されると解されるべきではない。本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲により定められるものである。特許請求の範囲における「備え」又は「備える」は、他の要素又は工程の可能性を排除するものではない。また、「一の」のような参考的記載は、複数を排除すると解されるべきではない。特許請求の範囲における、図に示されている参照符号の使用もまた、本発明の技術的範囲を限定するものと解されるべきではない。さらに、異なる請求項において述べられる個々の特徴は、優位性があるように組み合わせることが可能であり、異なる請求項においてこれらの特徴を述べていることは、特徴を組み合わせることが可能であり、利点があることを排除するものではない。

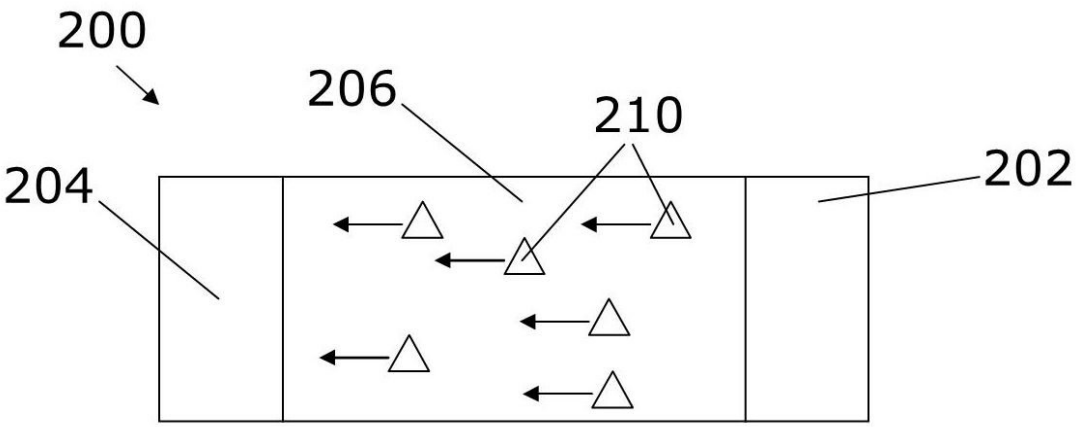
【図１Ａ】



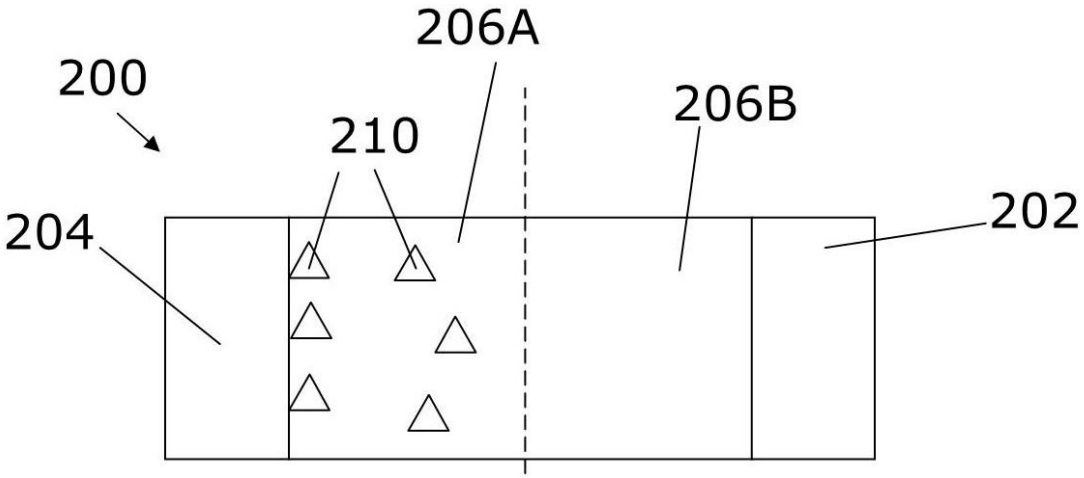
【図１Ｂ】



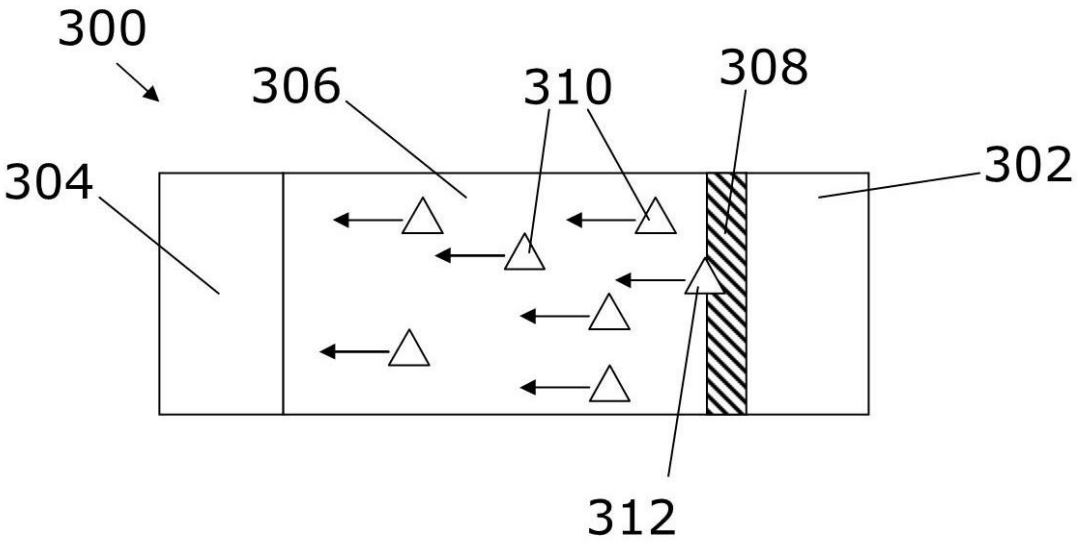
【図２Ａ】


200
206
210
204
202

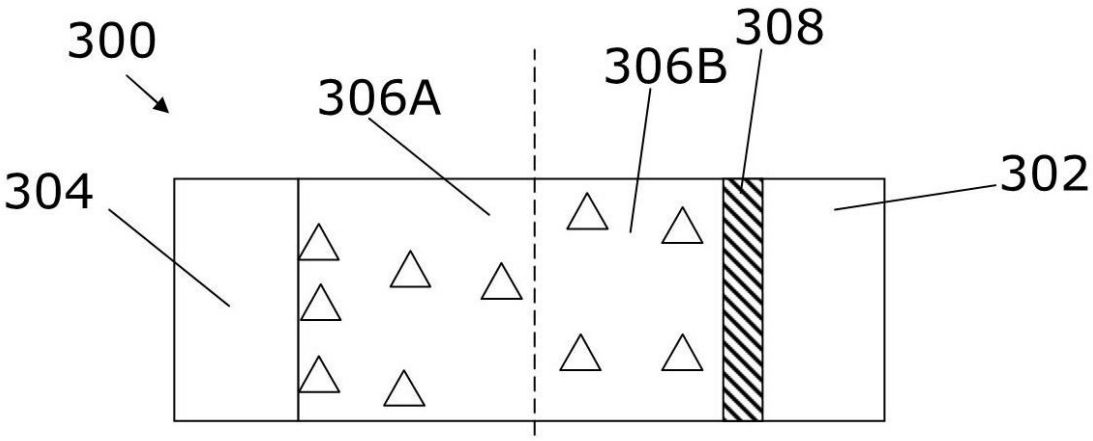
【図２Ｂ】


206A
200
210
206B
204
202

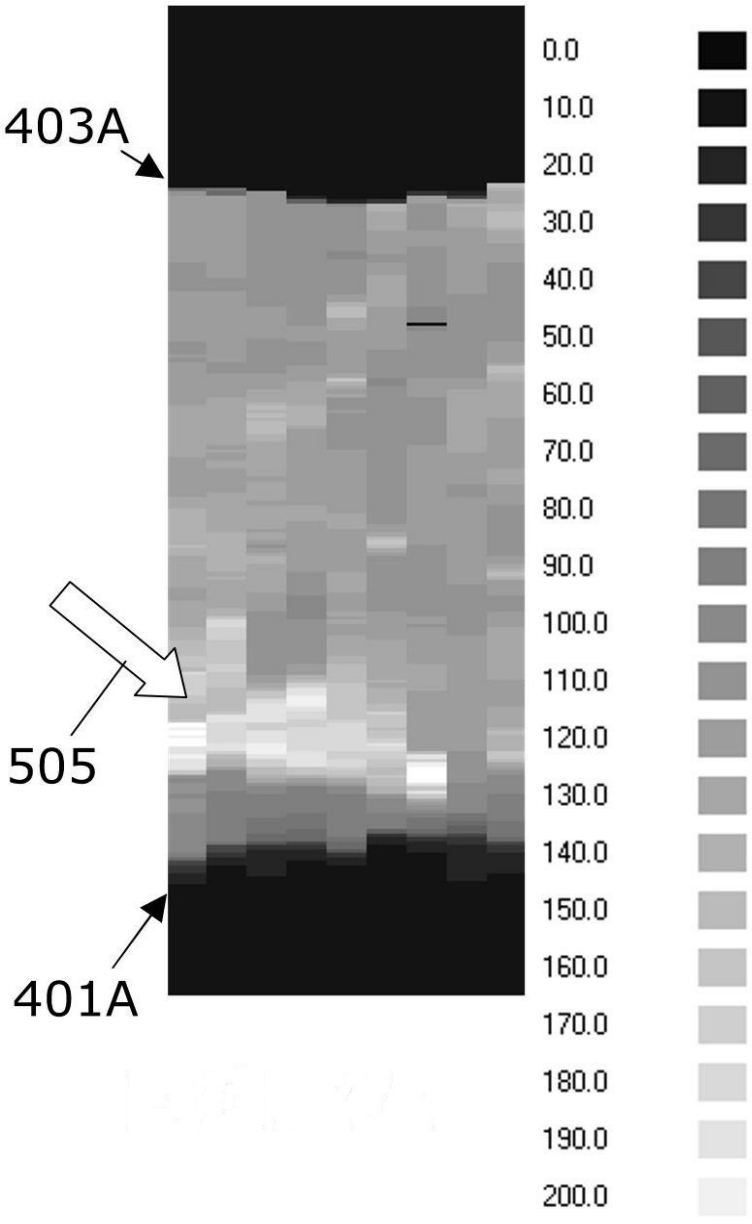
【図３Ａ】


300
306
310
308
304
302
312

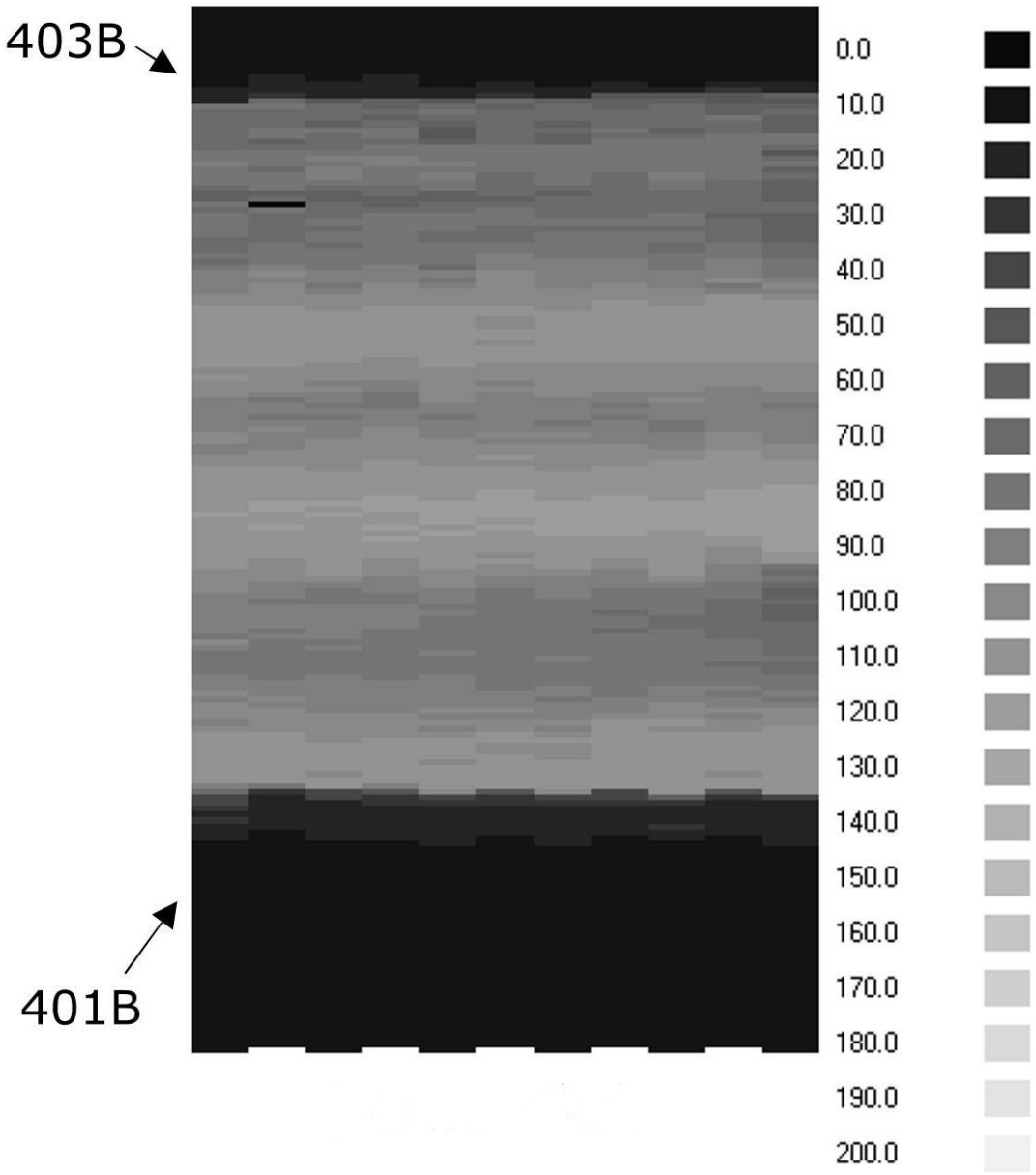
【図３Ｂ】


300
306A
306B
308
304
302

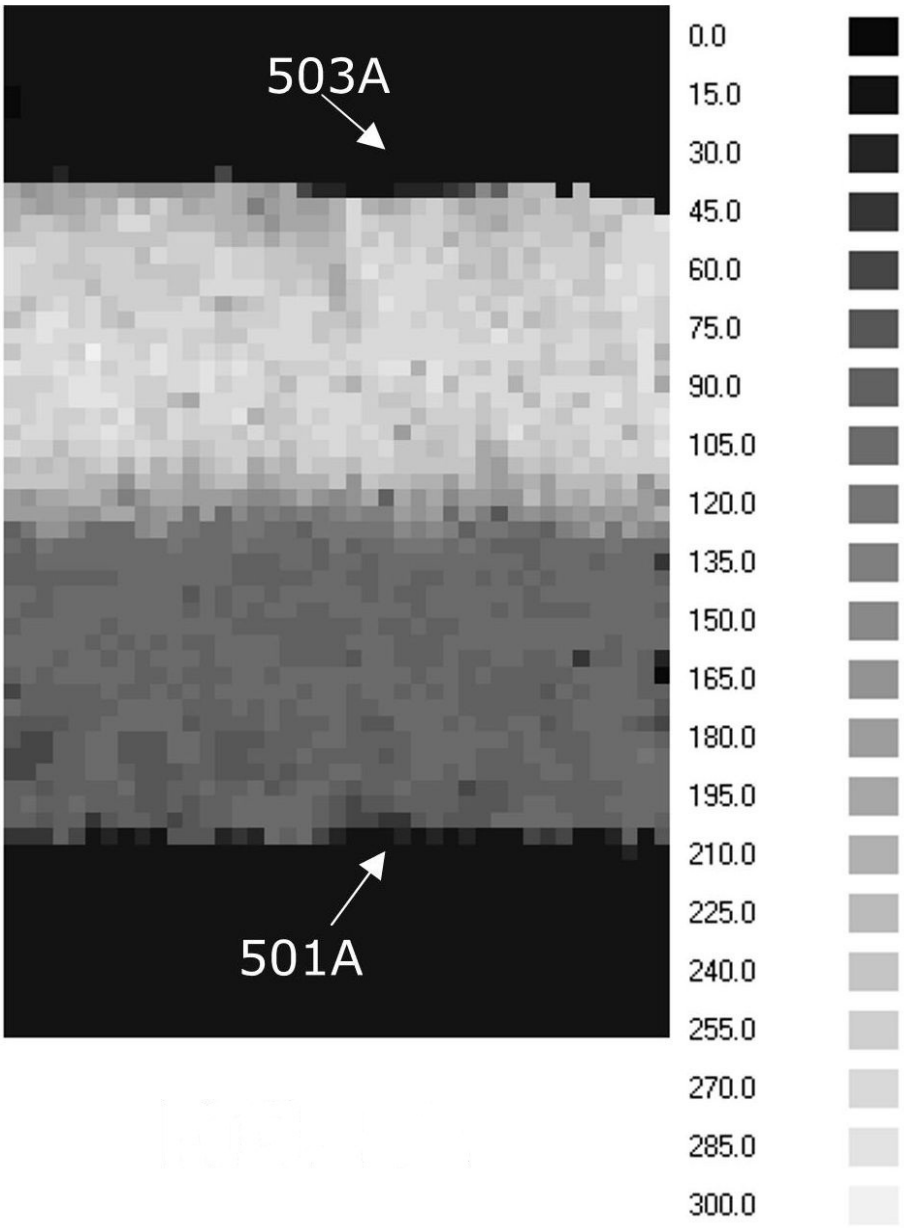
【図４Ａ】


403A
505
401A
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
90.0
100.0
110.0
120.0
130.0
140.0
150.0
160.0
170.0
180.0
190.0
200.0

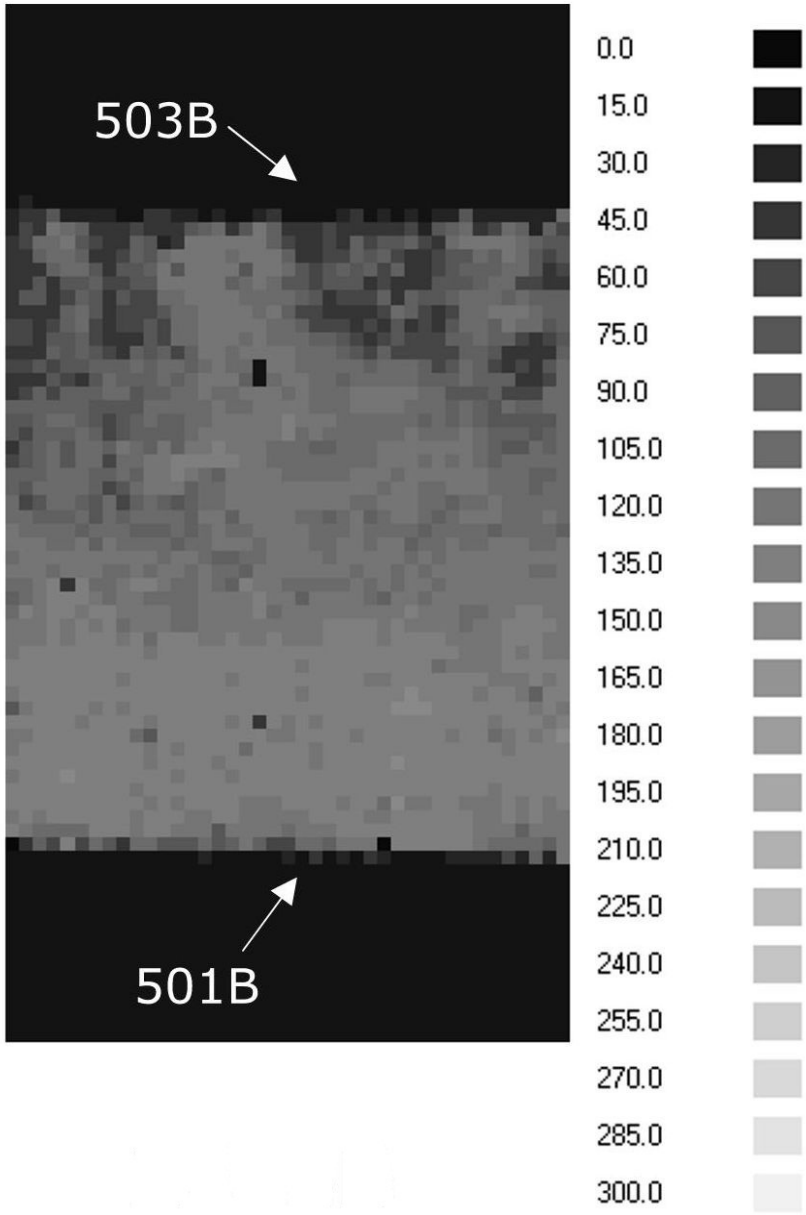
【図４Ｂ】


403B
401B
0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
90.0
100.0
110.0
120.0
130.0
140.0
150.0
160.0
170.0
180.0
190.0
200.0

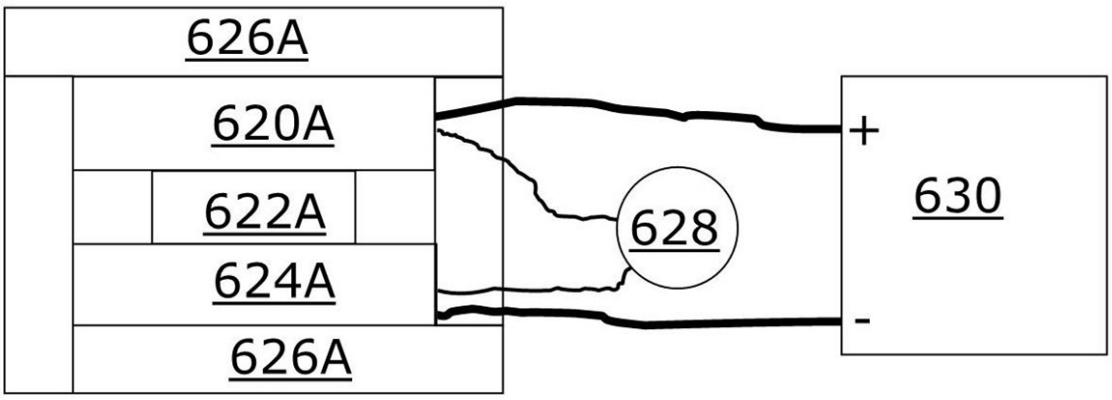
【図５Ａ】


503A
501A
0.0
15.0
30.0
45.0
60.0
75.0
90.0
105.0
120.0
135.0
150.0
165.0
180.0
195.0
210.0
225.0
240.0
255.0
270.0
285.0
300.0

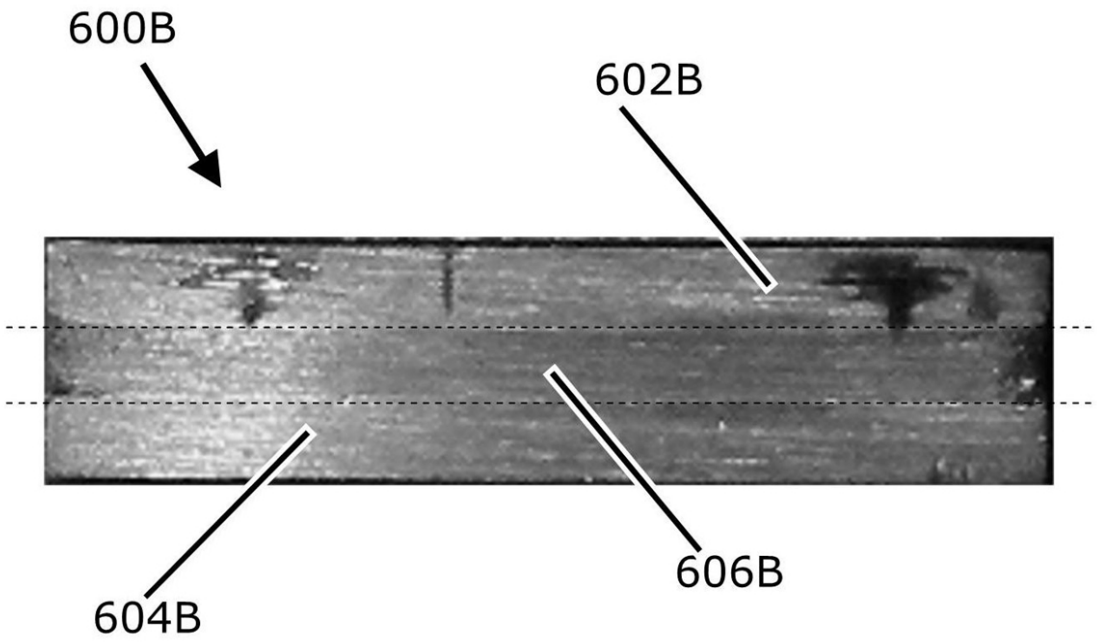
【図５Ｂ】


503B
501B
0.0
15.0
30.0
45.0
60.0
75.0
90.0
105.0
120.0
135.0
150.0
165.0
180.0
195.0
210.0
225.0
240.0
255.0
270.0
285.0
300.0

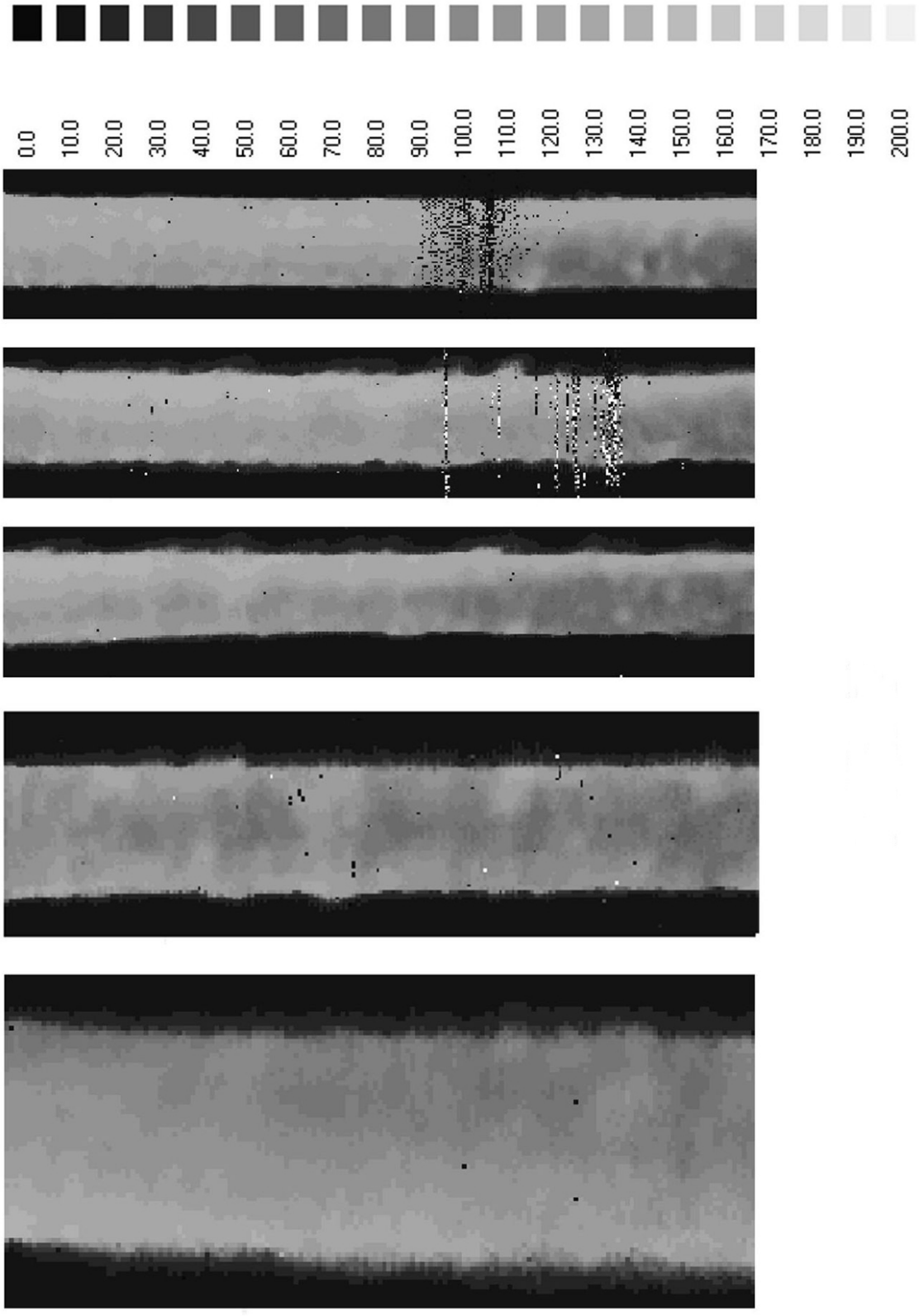
【図６Ａ】


626A
620A
622A
624A
626A
628
+
-
630

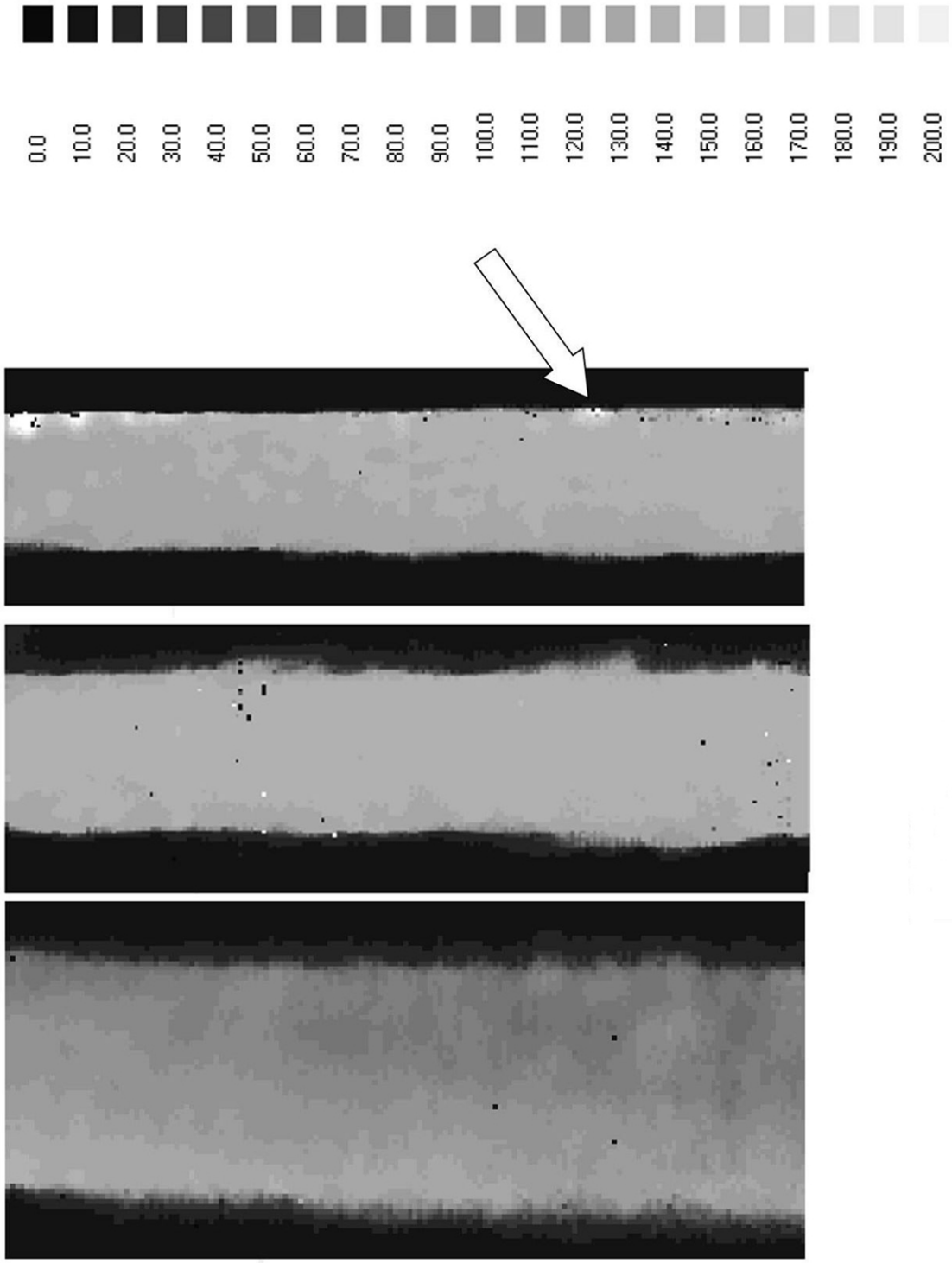
【図６Ｂ】



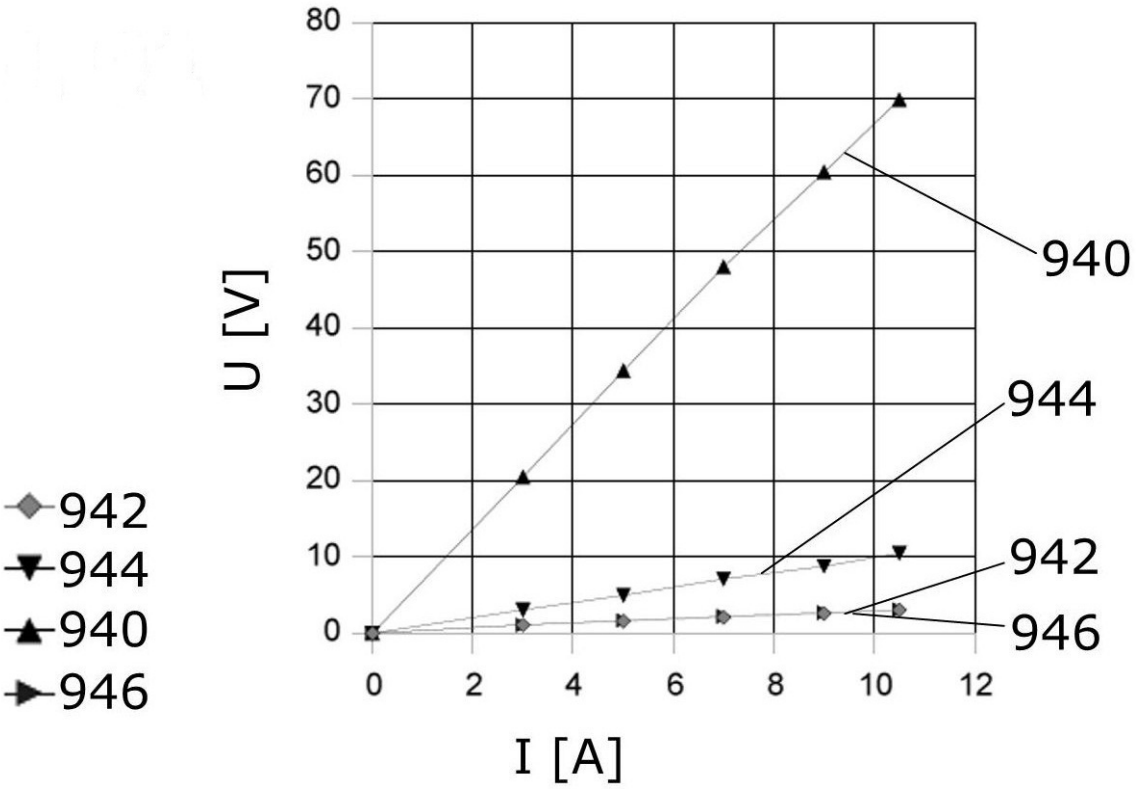
【図７】


0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
90.0
100.0
110.0
120.0
130.0
140.0
150.0
160.0
170.0
180.0
190.0
200.0

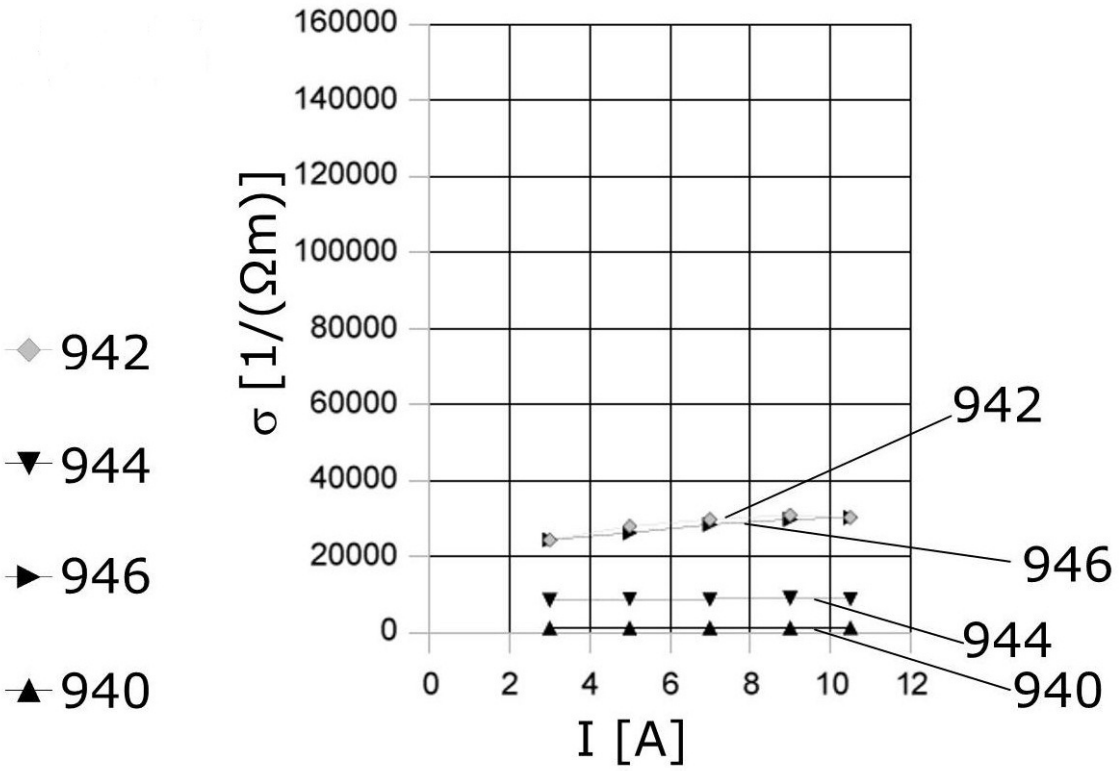
【図８】


0.0
10.0
20.0
30.0
40.0
50.0
60.0
70.0
80.0
90.0
100.0
110.0
120.0
130.0
140.0
150.0
160.0
170.0
180.0
190.0
200.0

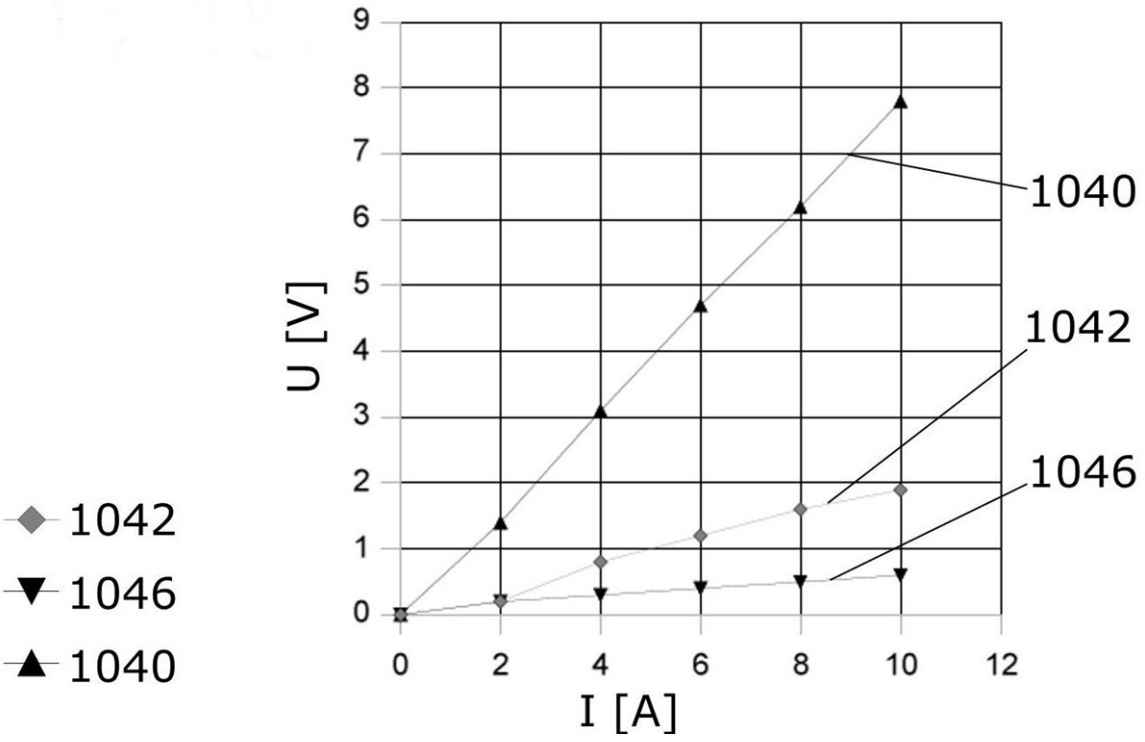
【図９Ａ】


80
70
60
50
40
30
20
10
0
U [V]
0
2
4
6
8
10
12
I [A]
940
944
942
946
942
944
940
946

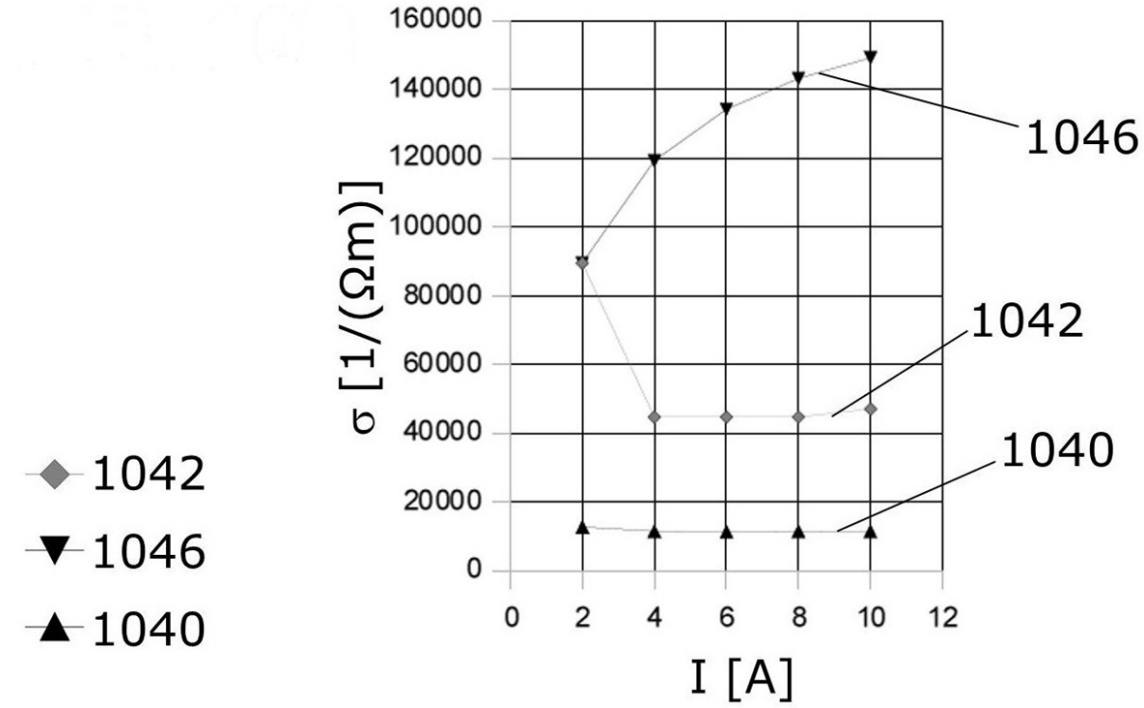
【図９Ｂ】


160000
140000
120000
100000
80000
60000
40000
20000
0
σ [1/(Ωm)]
0
2
4
6
8
10
12
I [A]
942
946
944
940
942
944
946
940

【図１０Ａ】



【図１０Ｂ】



【手続補正書】
【提出日】平成25年4月4日(2013.4.4)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】

化学量論的組成式Zn_4Sb_3を有する材料を含む第１層（１０６）と、
第１電気接続部（１０２）と、
第２電気接続部（１０４）と、
前記第１層と異なり、Ｚｎを含む第２層（１０８）と、
を有する層構造を備える熱電デバイスの製造方法であって、
前記方法は、
ペレットの形状で前記第１層を供給する工程と、
前記第１電気接続部及び前記第２電気接続部を供給する工程と、
前記第２層を供給する工程と、
を備え、
前記方法は、
前記第２層を前記第１電気接続部と前記ペレットとの間に挿入して、プレス金型の中で、前記第１電気接続部と前記第２電気接続部との間に前記第１層を設ける工程と、
焼結プレスを実行する工程と、
を有する前記ペレットを準備する工程を、さらに備える、
熱電デバイスの製造方法。
【請求項２】
前記第１層（１０６）と異なり、Ｚｎを含む第３層（１１０）を供給する工程と、
前記第１層と前記第２電気接続部との間に前記第３層を設ける工程と、
前記第３層を前記第１層に接合させるプレス工程と、
をさらに備える、
請求項１に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項３】
プレス工程において、前記第１電気接続部が前記第２層に接合される、
請求項１に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項４】
プレス工程において、前記第２電気接続部が前記第３層に接合される、
請求項２に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項５】
前記プレス工程において、前記第１電気接続部、前記第２層、前記第１層、前記第３層及び前記第２電気接続部を含むサンドイッチ構造が一緒に接合される、
請求項２に記載の熱電デバイスの製造方法。
【請求項６】
前記焼結プレスにおいて、１ＭＰａから５００ＭＰａの範囲の圧力が印加される、
請求項１から５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記焼結プレスにおいて、前記第１電気接続部及び前記第２電気接続部の少なくとも１つを５０℃から７００℃の範囲の温度にさらす、
請求項１から６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項８】
前記焼結プレスにおいて、一軸ホットプレス、ドラック・シンター・プレス、又はホット均衡プレスのいずれか１つを用いる、
請求項１から７のいずれか１項に記載の方法。
【請求項９】
前記焼結プレスの長さが１－３６００分の範囲内である、
請求項１から８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
前記プレス工程もまた、焼結する工程である、
請求項２から５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】

前記第１層が、前記焼結プレスの前に粉末を含み、前記第１層は、前記焼結プレスの後に、固形化したコヒーレントな素子である、
請求項１から１０のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１２】
Ｚｎ含有混合物が前記第２層から前記第１層へとエレクトロマイグレーションすることを許容するべく、前記第１層と前記第２層とが、１以上のＺｎ含有混合物がエレクトロマイグレーションして通過する他の材料の中間電気伝導体によって接続されているか、又は、前記第１層と第２層とが、物理的及び電気的に直接接触している、
請求項１に記載の方法。
【請求項１３】
Ｚｎ含有混合物が前記第１層にエレクトロマイグレーションして、前記第１層内でエレクトロマイグレーションしたＺｎ含有混合物を置換するべく、前記第１層と前記第２層とが、１以上のＺｎ含有混合物がエレクトロマイグレーションして通過する他の材料の中間電気伝導体によって接続されているか、又は、前記第１層と第２層とが、物理的及び電気的に直接接触している、
請求項１に記載の方法。
【請求項１４】
前記第１層と前記第２層とが、１以上のＺｎ含有混合物がエレクトロマイグレーションして通過する他の材料の中間電気伝導体によって接続されているか、又は、前記第１層と第２層とが、物理的及び電気的に直接接触しており、所定の電圧勾配において、エレクトロマイグレーションすることが疑わしいＺｎ含有混合物の濃度と前記第２層における前記エレクトロマイグレーションの速度との積が、エレクトロマイグレーションすることが疑わしいＺｎ含有混合物の濃度と前記第１層における前記エレクトロマイグレーションの速度との積と、少なくとも同じ大きさであることにより、前記第１層と前記第２層との間の界面を通過するＺｎ含有混合物の量的数値が、前記第１層に向かう方向において、少なくとも、第１層内の仮想的な表面を同じ方向に通過するＺｎ含有混合物の量と同じ大きさである、前記第１層及び前記第２層が供給されている、
請求項１に記載の方法。
【請求項１５】
第１電気接続部（１０２）及び第２電気接続部（１０４）の少なくとも１つが、銅、銀、タングステン、モリブデン、亜鉛からなる群より選択された伝導体を含む、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
前記第１電気接続部（１０２）が亜鉛を含み、前記第２層（１０８）及び前記第１電気接続部が一体化された素子である、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１７】
前記第１層（１０６）が、Zn_4Sb_3のＺｎ原子に対する総量が２０モル％以下の、Ｍｇ、Ｓｎ、Ｐｂ、遷移金属及び周期表の第１５族元素からなる群より選ばれた１以上の元素によって置換されたZn_4Sb_3を含む、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
前記第１層（１０６）が圧縮された粉末を含む、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１９】
前記第１電気接続部（１０２）及び前記第２電気接続部（１０４）のそれぞれと、前記第２層（１０８）とは、前記第１層（１０６）の形状に一致するように形成されている、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２０】
前記第２層（１０８）がＺｎを含む箔である、

上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２１】
前記第２層（１０８）が、少なくとも９９．０重量％のＺｎを含んでいる、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。
【請求項２２】
上記の請求項のいずれかによって定義される層構造を複数有する、
上記の請求項のいずれか１項に記載の方法。

【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３２】
特定の実施形態において、「第１層及び第２層が、第１層と第２層との間の界面を介してのＺｎ含有混合物の流束の総量が、第１層の方向において、少なくとも、同じ方向における第１層内の仮想的な表面を介してのＺｎ含有混合物の流束の総量と同じ大きさである」ことは、第２層におけるＺｎの濃度とエレクトロマイグレーションの速度（エレクトロマイグレーションの速度は、「単位時間内に、Ｚｎ含有混合物がどれくらい遠くまでエレクトロマイグレーションするか」に対応するものと理解される）が、第１層へと向かう方向における、第２層を介するＺｎ含有混合物の流束が、対応する、同じ方向における第１層内の（仮想的な）表面を介するＺｎ含有混合物の流束の総量と少なくとも同じ大きさであることを可能にする。特定の実施形態において、所定の電圧勾配において、（エレクトロマイグレーションすることが疑わしい）Ｚｎ含有混合物の濃度と第２素子におけるエレクトロマイグレーションの速度との積が、（エレクトロマイグレーションすることが疑わしい）Ｚｎ含有混合物の濃度と第１素子におけるエレクトロマイグレーションの速度との積よりも少なくとも大きく、より大きいか、少なくとも２倍大きいか、少なくとも１０倍大きいという第１素子と第２素子とが提供される。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DK2011/050377

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L35/18 H01L35/06
ADD.

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)
H01L C22C

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CAILLAT T ET AL: "Zn-Sb alloys for thermoelectric power generation", ENERGY CONVERSION ENGINEERING CONFERENCE, 1996. IECEC 96., PROCEEDINGS OF THE 31ST INTERSOCIETY WASHINGTON, DC, USA 11-16 AUG. 1996, NEW YORK, NY, USA,IEEE, US, vol. 2, 11 August 1996 (1996-08-11), pages 905-909, XP010197849, DOI: DOI:10.1109/IECEC.1996.553818 ISBN: 978-0-7803-3547-9	1,2,6-26
A	page 907, left-hand column, paragraph 2 - page 908, left-hand column, paragraph 2; figure 5	3-5

Y	GB 929 874 A (RES INST OF URBAN AND RURAL TE) 26 June 1963 (1963-06-26) page 1, line 29 - page 2, line 34; figures 1,2	1,2,6-26

	-/--	

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] 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 document 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	Date of mailing of the international search report
22 March 2012	29/03/2012

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Kirkwood, Jonathan

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DK2011/050377

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2004 048221 A1 (BASF AG [DE]) 6 April 2006 (2006-04-06)	1,2,6-26
A	paragraph [0023] - paragraph [0040]	3-5
Y	WO 02/089224 A1 (CALIFORNIA INST OF TECHN [US]; CAILLAT THIERRY [US]; ZOLTAN ANDREW [US]) 7 November 2002 (2002-11-07)	1,10,11, 13-26
A	paragraph [0018]; figure 1 paragraph [0025]	2-9,12
A	US 3 510 362 A (CHARLAND TELESPHORE L ET AL) 5 May 1970 (1970-05-05) column 3, line 32 - column 4, line 10; figures 1-5 column 8, line 14 - line 22	1-26
A	BO BRUMMERSTEDT IVERSEN: "Fulfilling thermoelectric promises: [beta]-Zn4Sb3 from materials research to power generation", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 20, no. 48, 1 January 2010 (2010-01-01), page 10778, XP55021900, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c0jm02000a page 10785, left-hand column, paragraph 2 - page 10785, right-hand column, paragraph 1; figure 12	1-26
A	WO 2010/111462 A2 (CHEN LIDONG [CN]; CORNING INC [US]; SHANGHAI INST CERAMICS [CN]; BACKH) 30 September 2010 (2010-09-30) paragraph [0017]	1-15
A	US 3 086 068 A (CHARLAND TELESPHORE L ET AL) 16 April 1963 (1963-04-16) column 1, line 29 - line 37	1-15
A	WO 2006/128467 A2 (UNIV AARHUS [DK]; DEUTSCH ZENTR LUFT & RAUMFAHRT [DK]; IVERSEN BO BRUM) 7 December 2006 (2006-12-07) cited in the application page 30, line 8 - line 29	1-15

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/DK2011/050377

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 929874 A	26-06-1963	NONE	
DE 102004048221 A1	06-04-2006	DE 102004048221 A1	06-04-2006
		WO 2006037499 A2	13-04-2006
WO 02089224 A1	07-11-2002	NONE	
US 3510362 A	05-05-1970	NONE	
WO 2010111462 A2	30-09-2010	CN 101847686 A	29-09-2010
		EP 2412039 A2	01-02-2012
		WO 2010111462 A2	30-09-2010
US 3086068 A	16-04-1963	NONE	
WO 2006128467 A2	07-12-2006	EP 1728880 A1	06-12-2006
		EP 1885896 A2	13-02-2008
		EP 2325344 A2	25-05-2011
		US 2009229647 A1	17-09-2009
		US 2011297872 A1	08-12-2011
		WO 2006128467 A2	07-12-2006

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,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,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

(72)発明者 イヴェルセン，ボー ブリュンマーステット
デンマーク国 デーコー－８５４１，スコドストルップ，リューデゲヴェイ 7
(72)発明者 クリステンセン，モルゲンス
デンマーク国 デーコー－８２００，オーフス エヌ，アイヴァー ヒュイトフェルツガーデ 27，１．テーヴェー