

(43) 国際公開日
2009年7月30日 (30.07.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/093455 A1

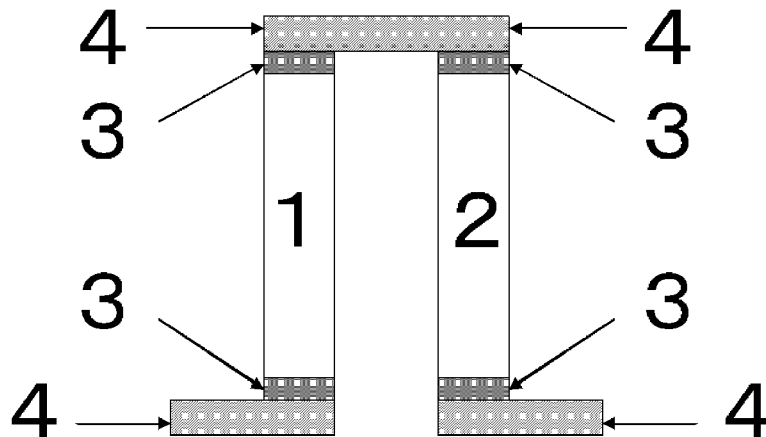
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/18 (2006.01) B22F 3/14 (2006.01)
B22F 1/00 (2006.01) C22C 12/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/000224
- (22) 国際出願日: 2009年1月22日 (22.01.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2008-012213 2008年1月23日 (23.01.2008) JP
特願2008-064358 2008年3月13日 (13.03.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 古河機械金属株式会社 (FURUKAWA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1008370 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 郭俊清 (GUO, Junqing) [CN/JP]; 〒3050856 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 研究開発本部 素材総合研究所内 Ibaraki (JP). 越智俊一 (OCHI, Shunichi) [JP/JP]; 〒3050856 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 研究開発本部 素材総合研究所内 Ibaraki (JP). 耿慧遠 (GENG, Huiyuan) [CN/JP]; 〒3050856 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 研究開発本部 素材総合研究所内 Ibaraki (JP). 越智孝洋 (OCHI, Takahiro) [JP/JP]; 〒3050856 茨城県つくば市観音台1-25-13 古河機械金属株式会社 研究開発本部 素材総合研究所内 Ibaraki (JP). 伊藤哲 (ITO, Satoru) [JP/JP]; 〒3050856 茨城県つくば市観音台1-25-

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 熱電変換材料および熱電変換モジュール

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a thermoelectric conversion module having high thermoelectric performance over a wide temperature range. Specifically disclosed is a thermoelectric conversion material having a structure represented by the following general formula: $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ (wherein $0 < r \leq 1$, $3 \leq t-m \leq 5$, $0 \leq m \leq 0.5$, $10 \leq x \leq 15$ and $0 \leq n \leq 2$). In the general formula, R represents three or more elements selected from the group consisting of rare earth elements, alkali metal elements, alkaline earth metal elements, group 4 elements and group 13 elements; T represents at least one element selected from the group consisting of Fe and Co; M represents at least one element selected from the group consisting of Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag and Au; X represents at least one element selected from the group consisting of P, As, Sb and Bi; and N represents at least one element selected from the group consisting of Se and Te.

(57) 要約: 広い温度範囲で熱電性能が高い熱電変換モジュールを実現する。一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$, $3 \leq t-m \leq 5$, $0 \leq m \leq 0.5$, $10 \leq x \leq 15$, $0 \leq n \leq 2$) で表される構造を有

[続葉有]



WO 2009/093455 A1



13 古河機械金属株式会社 研究開発本部 素材総合
研究所内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 速水進治 (HAYAMI, Shinji); 〒1410031 東京
都品川区西五反田 7-9-2 五反田 T G ビル 9 階
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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,
SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

規則4.17に規定する申立て:

- 出願し及び特許を与えられる出願人の資格に関する
申立て (規則4.17(ii))
- 発明者である旨の申立て (規則 4.17(iv))

添付公開書類:

- 国際調査報告書

し、Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素および第13族元素からなる群
から選択される三種以上の元素からなり、Tは、FeおよびCoから選択される少なくとも一種であり、Mは、
Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される少なくとも一種で
あり、Xは、P、As、Sb、Biからなる群から選択される少なくとも一種であり、Nは、SeおよびTeから
選択される少なくとも一種である熱電変換材料を提供する。

明 細 書

熱電変換材料および熱電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、熱エネルギーを電気に、あるいは電気を熱エネルギーに直接変換できる熱電変換材料および熱電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 熱電変換材料は、熱エネルギーを電気に直接変換できる、あるいは電気エネルギーを熱エネルギーに直接変換し、即ち電気を印加することによって加熱・冷却できる材料である。p型熱電変換材料とn型熱電変換材料とを組み合わせたp／n熱電変換材料のペアを多数、電氣的に直列に接続すれば、一つの熱電変換モジュールが形成される。熱電変換モジュールを使用すれば、従来あまり利用されていなかった廃熱を電気に変換してエネルギーを有効に活用することができる。

[0003] 熱電変換材料の性質は、性能指数 Z によって評価される。性能指数 Z とは、ゼーベック係数 S 、熱伝導率 κ 及び電気抵抗率 ρ を用いた以下の式(1)によって表される。

$$Z = S^2 / (\kappa \rho) \quad \dots \text{式 (1)}$$

また、熱電変換材料の性質は、性能指数 Z と温度 T との積によって評価されることがある。この場合には、式(1)の両辺に温度 T (ここで、 T は絶対温度)を乗じて以下の式(2)とする。

$$ZT = S^2 T / (\kappa \rho) \quad \dots \text{式 (2)}$$

式(2)に示した ZT は無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換材料の性能を示す指標になる。熱電変換材料は、この ZT の値が大きいほど、その温度 T における熱電性能が高いことになる。式(1)および式(2)から、優れた熱電変換材料とは、性能指数 Z の値を大きくできる材料、すなわちゼーベック係数 S が大きく、熱伝導率 κ および電気抵抗率 ρ が小さい材料である。

[0004] また、電氣的な観点から熱電変換材料の性能を評価する場合、次式(3)

で表される出力因子 P を用いる場合がある。

$$P = S^2 / \rho \quad \dots \text{式 (3)}$$

[0005] 熱電変換材料の最大変換効率 $\eta_{\max}$ は、以下の式(4)で表される。

$$\eta_{\max} = \{ (T_h - T_c) / T_h \} \{ (M - 1) / (M + (T_c / T_h)) \} \quad \dots \text{式 (4)}$$

式(4)の M は、以下の式(5)によって表される。ここで T_h は熱電変換材料の高温端の温度、 T_c は低温端の温度である。

$$M = \{ 1 + Z (T_h + T_c) / 2 \}^{-0.5} \quad \dots \text{式 (5)}$$

上記の式(1)～(5)から、熱電変換材料の熱電変換効率は、性能指数及び高温端と低温端との温度差が大きいほど、向上することが分かる。

[0006] 熱電変換モジュールに用いられる熱電変換材料として、今まで研究されてきた代表的なものには、 Bi_2Te_3 系、 PbTe 系、 $\text{AgSbTe}_2\text{—GeTe}$ 系、 SiGe 系、 $(\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf})\text{NiSn}$ 系、 CoSb_3 系、 Zn_4Sb_3 系、 FeSi_2 系、 B_4C 系、 NaCo_2O_4 系酸化物、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 系酸化物などがある。しかしながら、この中で実用化されているのは Bi_2Te_3 系のみである。 Bi_2Te_3 系熱電変換材料を用いた熱電変換モジュールは、発電用途として使用できる温度範囲は室温付近から Bi_2Te_3 系材料が耐える最大 250°C の範囲に限られる。

[0007] そこで種々の廃熱を有効利用するという点で、 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の中温領域で使用可能な熱電変換モジュールが求められている。近年、特にこの温度域で使用可能な熱電変換材料として、充填スクッテルダイト熱電変換材料が注目されている。充填スクッテルダイト化合物は、化学式 RT_4X_{12} (R = 金属、 T = 遷移金属、 X = プニコゲン)で表され、空間群 $\text{Im}\bar{3}$ の立方晶構造を有する。式中、 R はアルカリ土類金属、ランタノイド系、またはアクチノイド系元素、 T は Fe 、 Ru 、 Os 、 Co 、 Pd 、 Pt などの遷移金属、 X は As 、 P 、 Sb などのプニコゲン元素である。特に X が Sb となる充填スクッテルダイト系熱電変換材料が盛んに研究されている。

[0008] 開発された $\text{La}(\text{Ce})\text{—Fe—Sb}$ 、 Yb—Co—Sb 系スクッテルダ

イト熱電変換材料、特にp型 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、p型 $\text{La}_x\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ ($0 < x \leq 1$) 及びn型 $\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ($0 < y \leq 1$) 熱電変換材料は、 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ の中温域で比較的に良好な熱電性能を有している。このような熱電性能について、特許文献1には無次元性能指数 ZT が $0.9 \sim 1.4$ 、特許文献2には無次元性能指数 ZT が $0.7 \sim 0.8$ であることが示されている。

[0009] しかしながら、高い熱電変換効率を示す熱電変換モジュールを作るためには、広い温度範囲でより高い無次元性能指数 ZT を有する熱電変換材料が要求される。本発明者らが特許文献1に基づいて追試を行ったところ、同文献に開示があったp型 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 熱電材料の無次元性能指数 ZT は 450°C で $0.5 \sim 0.6$ であった。したがって、特許文献1に開示されていた $ZT = 1.4$ には及ばなかった。また、n型熱電材料は室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で使用可能であるが、その無次元性能指数 ZT は 200°C で $ZT = 0.5$ 、 300°C で $ZT = 0.6$ 、および 500°C で $ZT = 0.8$ である。したがって、室温 $\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱電性能としての無次元性能指数 ZT 値、特に 300°C 以下の ZT 値は低かった。このように従来の材料では広い温度範囲でより高い無次元性能指数 ZT を得ることは困難であった。

[0010] 一方、 $300^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の中温領域で使用可能な熱電変換モジュールを製作するには、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料を連結する電極材料の選択および接合法が重要な課題である。電極材料と熱電変換材料との間は、接合性が良く、且つ電極材料による熱電変換材料の性能劣化が発生しないことが必須である。これを実現するには、 600°C までの使用温度範囲における、熱電変換材料、電極材料およびその接合に用いる材料との間の熱膨張係数の整合性、接合界面における接合層の安定性が不可欠である。熱膨張係数の差が大きいと、そこで大きな熱応力が発生し、接合部の破断が起きる問題が生じる。また、電極材料と熱電変換材料は接合界面において元素拡散が進行すれば、熱電性能の劣化および電極材料の性能低下が生じる。

[0011] 上記の問題に対し、特許文献3には、スクッテルダイト構造の熱電変換材

料に関する高温部における熱電変換材料と電極材料との間にチタンまたはチタン合金の合金層を設けることが記載されている。

特許文献1：特開2000-252526号公報

特許文献2：特開2001-135865号公報

特許文献3：特開2003-309294号公報

[0012] しかしながら、本発明者らが充填スクッテルライト系熱電変換材料および接合材料としてTiを用いて追試を行ったところ、電極材料が充填スクッテルライト系熱電変換材料から剥がれてしまった。剥がれが生じた原因の一つとしては、高温になるにつれて、特に400℃以上の温度において、熱電変換材料の熱膨張係数と、電極材料との熱膨張係数の差が大きくなり、熱応力が発生したことが考えられる。

発明の開示

[0013] 本発明は、上記の点に鑑み、広い温度範囲でも熱電性能が高い熱電変換材料を提供し、またこのような熱電変換材料と電極との接合を良好にする接合部材を用いた熱電変換モジュールを提供するものである。

[0014] すなわち、本発明によれば、熱電変換材料は、

一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) で表される構造を有し、

Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素および第13族元素からなる群から選択される三種以上の元素からなり、

Tは、FeおよびCoから選択される少なくとも一種であり、

Mは、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される少なくとも一種であり、

Xは、P、As、Sb、Biからなる群から選択される少なくとも一種であり、

Nは、SeおよびTeから選択される少なくとも一種であることを特徴とするR-T-M-X-N系熱電変換材料である。

[0015] 本発明において、化学式 $R T_4 X_{12}$ (R=金属、T=遷移金属、X=プニコ

ゲン)で表されるスキテルライト熱電変換材料、特にSb系スキテルライト熱電変換材料の熱電性能を向上させるために、熱電変換材料の結晶格子内のTサイトにFeおよびCoから選択される少なくとも一種と、Rサイトに希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素、および第13族元素からなる群から選択される三種以上の元素と、XサイトにSbと、SeおよびTeから選択される少なくとも一種とを、同時に混在させる。これにより、特にRサイトに三種以上の元素の同時混在によって、フォノン散乱を強く起こすことができる。このフォノン散乱が熱伝導率 κ を低下させるので、式(2)より無次元性能指数 ZT の値を大きくすることが可能である。

[0016] さらに、本発明では、 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$ 、)中の r 、 t 、 m 、 x 及び n の量を調整することによって、スキテルライト構造を主相とする熱電変換材料の出力因子 P ($= S^2 / \rho$)の値を大きくすることも可能である。この効果により無次元性能指数 ZT の値をより一層大きくすることができる。

[0017] 本発明によれば、上記一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ 中における m が、0より大きいR-T-M-X-N系熱電変換材料が提供される。元素Feまたは元素Coの少なくとも一部を元素Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換することにより、熱伝導率 κ をさらに低下させることができる。その結果、熱電変換材料の熱電性能を表す無次元性能指数 ZT の値をさらに大きくすることができる。

[0018] 本発明によれば、上記一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ 中における n が、0より大きいR-T-M-X-N系熱電変換材料が提供される。元素P、Asまたは元素Sbの少なくとも一部を元素SeおよびTeからなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換することにより、出力因子 P ($= S^2 / \rho$)の値を大きくすると同時に、熱伝導率 κ をさらに低下させることができる。

その結果、熱電変換材料の熱電性能を表す無次元性能指数 ZT の値をさらに大きくすることができる。

[0019] また、本発明によれば、熱電変換モジュールは、

一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) で表される構造を有し、

R は、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第 4 族元素および第 13 族元素からなる群から選択される三種以上の元素からなり、

T は、 Fe および Co から選択される少なくとも一種であり、

M は、 Ru 、 Os 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag および Au からなる群から選択される少なくとも一種であり、

X は、 P 、 As 、 Sb 、 Bi からなる群から選択される少なくとも一種であり、

N は、 Se および Te から選択される少なくとも一種であることを特徴とする $R-T-M-X-N$ 系熱電変換材料のうち少なくとも一種と、電極と、を備えた熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換材料と前記電極との間に、接合部材が設けられおり、

前記接合部材は、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される少なくとも一種の合金からなる合金層を有する接合層であることを特徴とする。

[0020] すなわち、本発明によれば、充填スクッテルダイト構造を有する p 型熱電変換材料および n 型熱電変換材料、特に Sb 系熱電変換材料および電極を備えた熱電変換モジュールであって、前記 p 型熱電変換材料または前記 n 型熱電変換材料と前記電極との接合部材として、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される少なくとも一種の合金からなる合金層を有する接合層が設けられていることを特徴とする熱電変換モジュールが提供される。

[0021] 本発明によれば、充填スクッテルダイト構造を有する Sb 系熱電変換材料を用いる熱電変換モジュールにおいて、チタン合金層および、鉄族元素であ

るニッケル、またはコバルト、あるいは鉄を主成分とした鉄族合金層を熱電変換材料および電極の接合部材として用いることにより、広い温度範囲で良好な接合が安定に得られる。さらに、前記接合部材においてチタンが含まれることにより、熱電変換材料および電極に含まれる構成成分の拡散が防止されるという効果もある。

[0022] 本発明によれば、広い温度範囲で熱電性能が高い熱電変換材料が実現される。また、本発明によれば、広い温度範囲で熱電性能が高く、熱電変換材料と電極との接合が良好な熱電変換モジュールが実現される。

図面の簡単な説明

[0023] 上述した目的、およびその他の目的、特徴および利点は、以下に述べる好適な実施の形態、およびそれに付随する以下の図面によってさらに明らかになる。

[図1] 熱電変換モジュールの p / n 素子ペアの構造図である。

[図2] p 型熱電変換材料のゼーベック係数の温度依存性を表した図である。

[図3] p 型熱電変換材料の電気抵抗率の温度依存性を表した図である。

[図4] p 型熱電変換材料の出力因子の温度依存性を表した図である。

[図5] p 型熱電変換材料の熱伝導率の温度依存性を表した図である。

[図6] p 型熱電変換材料の無次元性能指数の温度依存性を表した図である。

[図7] n 型熱電変換材料のゼーベック係数の温度依存性を表した図である。

[図8] n 型熱電変換材料の電気抵抗率の温度依存性を表した図である。

[図9] n 型熱電変換材料の出力因子の温度依存性を表した図である。

[図10] n 型熱電変換材料の熱伝導率の温度依存性を表した図である。

[図11] n 型熱電変換材料の無次元性能指数の温度依存性を表した図である。

発明を実施するための最良の形態

[0024] 以下、図面を参照しつつ、本発明による熱電変換材料及び熱電変換モジュールの好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明においては、同一要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。

[0025] 本実施形態にかかる熱電変換材料は、一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 <$

$r \leq 1$ 、 $3 \leq t - m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $10 \leq x \leq 15$ 、 $0 \leq n \leq 2$)
で表される構造を有し、

Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素および第13族元素からなる群から選択される三種以上の元素からなり、

Tは、FeおよびCoから選択される少なくとも一種であり、

Mは、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される少なくとも一種であり、

Xは、P、As、Sb、Biからなる群から選択される少なくとも一種であり、

Nは、SeおよびTeから選択される少なくとも一種であることを特徴とするR-T-M-X-N系熱電変換材料である。

[0026] 希土類元素としては、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、及びLuが挙げられる。

アルカリ金属元素としては、Li、Na、K、Rb、Cs、及びFrが挙げられる。

アルカリ土類金属元素としては、Ca、Sr、及びBaが挙げられる。

第4族元素としては、Ti、Zr、及びHfが挙げられる。

第13族元素としては、B、Al、Ga、In、及びTlが挙げられる。

Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素および第13族元素からなる群から選択される三種以上の元素であり、異なる族から選択された元素でもよく、また同一の族から選択された元素であってもよい。Rとしては、例えば、p型熱電変換材料においては希土類元素のLa及びCe、第4族元素のTi、Zr及びHf、第13族元素のAl、Ga及びInを主とし、n型熱電変換材料においては希土類元素のYb、アルカリ土類金属元素のCa、Sr及びBa、第13族元素のAl、Ga及びInを主とする三種以上の元素の組み合わせが挙げられる。

[0027] 本実施形態にかかる熱電変換材料は、本発明の一般式を満たす構造であれば特に限定されないが、化学式 RT_4X_{12} (R=金属、T=遷移金属、X=プ

ニコゲン)で表される充填スクッテルダイト構造を有することが望ましい。このような構造を有する熱電変換材料は、溶解法、急凝固法(ガスアトマイズ、水アトマイズ、遠心アトマイズ、単ロール法、双ロール法)、メカニカルアロイング法(ボールミル法)、または単結晶育成法などと、ホットプレス法、加熱焼結法、放電プラズマ成型法、または熱処理法などを組み合わせることによって作製することができる。しかしながら、充填スクッテルダイト構造が得られる限り、製法としては特に上記に限定されない。

[0028] 次に、本実施形態にかかる熱電変換材料の具体的な合成方法の例(i)～(i i i)について、以下説明する。

[0029] (i) 本実施形態にかかる熱電変換材料の合成方法として、溶解法と熱処理法とを組み合わせた例について説明する。所定比率で純金属の原料をカーボン坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、電気炉加熱によって1200℃まで加熱溶解する。5時間保持した後、900℃で6時間、引き続いて800℃で12時間、700℃で24時間、さらに600℃で12時間保持する。その後、室温まで冷却することにより、目的の熱電変換材料を得ることができる。

[0030] (i i) 本実施形態にかかる熱電変換材料の合成方法として、溶解法と放電プラズマ成型法とを組み合わせた例について説明する。所定比率で純金属の原料をカーボン坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、1200℃まで加熱溶解し、5時間保持した後、水急冷する。水急冷した材料を700℃まで加熱し、24時間保持した後、室温まで冷却し、目的のインゴットを得る。このインゴット原料を粉砕し、粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、60MPaの圧力の下でパルス電流をかけながら500～750℃の温度まで加熱する。10分間保持した後、室温まで冷却することで目的の熱電変換材料を得ることができる。

[0031] (i i i) 本実施形態にかかる熱電変換材料の合成方法として、メカニカルアロイング法と放電プラズマ成型法とを組み合わせた例について説明する。まず、不活性ガス雰囲気中において、所定比率で純金属粉末をアルミナ容器

の中に入れ、アルミナボールと混合する。次いで、メカニカルアロイングを24時間行い、原料粉末を得る。この粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、60 MPaの圧力の下でパルス電流をかけながら500～750℃の温度まで加熱し、10分間保持する。その後、室温まで冷却することにより、目的の熱電変換材料を得ることができる。

[0032] 上記(i)～(iii)何れの合成方法を用いた場合も、得られた熱電変換材料は充填スクッテルダイト構造を有することが粉末X線回折によって確認された。そして、そのゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ と温度 T との関係を測定し、無次元性能指数 ZT の温度依存性を調べた。その結果、温度の上昇と共に ZT が大きくなり、室温～600℃の温度範囲で ZT は1.0～1.3に達した。

[0033] 次に、図1を用いて、本実施形態にかかる熱電変換モジュールについて説明する。図1は、本実施形態に係る熱電変換モジュールのp/n素子ペアの構造を示す模式図である。

[0034] 図1に示すように、本実施形態の熱電変換モジュールは、p型熱電変換材料1と電極4、n型熱電変換材料2と電極4との間に、それぞれ接合部材3を備えている。

[0035] 本実施形態においてp型熱電変換材料1またはn型熱電変換材料2は、充填スクッテルダイト構造を有する化合物である。

また、p型熱電変換材料1またはn型熱電変換材料2は、
一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$)で表される構造を有し、

R は、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素および第13族元素からなる群から選択される三種以上の元素からなり、

T は、FeおよびCoから選択される少なくとも一種であり、

M は、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される少なくとも一種であり、

X は、P、As、Sb、Biからなる群から選択される少なくとも一種で

あり、

Nは、S eおよびT eから選択される少なくとも一種である。

[0036] このような充填スクッテルダイト熱電変換材料、特にS b系充填スクッテルダイト熱電変換材料は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が通常、 8×10^{-6} ($/\text{K}$) 以上、 15×10^{-6} ($/\text{K}$) 以下の範囲である。

[0037] 接合部材3は、p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2と、電極4とをそれぞれ接合する接合部材として機能する。

[0038] 接合部材3は、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される少なくとも一種の合金からなる合金層を有する接合層である。また、接合部材3は一種の合金層からなってもよいが、二種以上の合金層からなっても構わない。

[0039] 接合部材3の合金層としては、例えば、チタンを主成分とし、Al、Ga、In、Snの少なくとも一種を含有したTi系合金、ニッケルを主成分とし、チタンを含有したNi-Ti系合金、コバルトを主成分として、チタンを含有したCo-Ti系合金、鉄を主成分とし、チタンを含有したFe-Ti系合金が挙げられる。

[0040] また、接合部材3の合金層における組成比は、熱電変換材料の熱膨張係数に合致するように調整する。接合部材3の合金層がチタン合金からなる合金層であってもよい。接合部材3のチタン合金からなる合金層は、チタン合金層全体を基準として、Tiを50重量%以上100重量%未満、Al、Ga、In、またはSnの少なくとも一種を0重量%を超え、50重量%以下、含む。接合部材3がTiを含むことにより、p型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4に含まれる構成成分の拡散が抑制できる。

[0041] また、接合部材3の合金層がニッケル合金からなる合金層であってもよい。接合部材3のニッケル合金からなる合金層は、ニッケル合金層全体を基準として、Niを50重量%以上100重量%未満、Tiを0重量%を超え、50重量%以下、含む。Niにより、接合部材3の合金層の熱膨張係数とp型熱電変換材料の熱膨張係数との差を小さくすることができる。この場合も

、Tiを含むため、p型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4に含まれる構成成分の拡散が抑制できる。

[0042] また、接合部材3の合金層が鉄合金からなる合金層であってもよい。接合部材3の鉄合金からなる合金層は、鉄合金層全体を基準として、Feを50重量%以上100重量%未満、Tiを0重量%を超え、50重量%以下、含む。Feにより、接合部材3の熱膨張係数がp型熱電変換材料の熱膨張係数との差を小さくすることができる。この場合も、Tiを含むため、p型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4に含まれる構成成分の拡散が抑制できる。

[0043] また、接合部材3の合金層がコバルト合金からなる合金層であってもよい。接合部材3のコバルト合金からなる合金層は、コバルト合金層全体を基準として、Coを50重量%以上100重量%未満、Tiを0重量%を超え、50重量%以下、含む。Coにより、接合部材3の合金層の熱膨張係数とp型熱電変換材料の熱膨張係数との差を小さくすることができる。この場合も、Tiを含むため、p型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4に含まれる構成成分の拡散が抑制できる。

[0044] 接合部材3の合金層は、20℃～600℃における熱膨張係数が 8×10^{-6} (／K) 以上 15×10^{-6} (／K) 以下であることが好ましい。これにより、p型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4との良好な接合性が得られる。

[0045] また、p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2と、接合部材の合金層との、20℃～600℃における熱膨張係数の差が、熱電変換材料の値に対して、0%以上20%以下が好ましい。熱膨張係数の差が、20%以下であることにより、p型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4とのさらに良好な接合性が得られる。

[0046] 本実施形態において、「熱膨張係数の差」とは、「p型熱電変換材料1またはn型熱電変換材料2いずれか」の熱膨張係数に対する「p型熱電変換材料1またはn型熱電変換材料2のいずれかの熱膨張係数と、接合部材3の合

金属の熱膨張係数」の差が0%以上20%以下であることを意味する。

- [0047] 接合部材3の合金層は、スパッタリング、蒸着、溶射、SPS法（放電プラズマ焼結法）などの公知の方法によって作製することができる。
- [0048] 本発明は、充填スクッテルダイト構造を有するSb系p型およびn型熱電変換材料と、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金とが密着性に優れるという知見から完成されたものである。接合部材3の合金層は、p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2と各電極4との間に密着性の良い安定な化合物を形成し、p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2と各電極4間の元素拡散を防止すると共に、その熱膨張係数の値がp型熱電変換材料1、n型熱電変換材料2、及び電極4材料の値に近いことで熱応力を緩和することができる。本実施形態において、充填スクッテルダイト構造を有するSb系p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2との熱膨張係数の変化に十分整合するように、所定のチタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される合金を用いることによって、良好な接合性を達成することができる。
- [0049] 電極4は、接合部材3を介して、p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2とそれぞれ接続されている。
- [0050] 電極4の材料としては、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される合金を含むことが好ましい。また、電極4の材料は、接合部材3の合金層と同じ組成の合金を使用することがより好ましい。これにより、両者の密着性を高めることができる。
- [0051] または、電極4の材料として用いるものは、20℃～600℃における熱膨張係数が 8×10^{-6} （/K）以上、 15×10^{-6} （/K）以下の範囲にある金属または合金であってもよい。
- [0052] ここで、金属または合金は、例えば、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、銅、チタン、パラジウム、アルミニウム、錫、およびニオブからなる群より選択される少なくとも一種の元素である。例えば、SUS403、SUS430など、20℃～600℃における熱膨張係数が 8×10^{-6} （/K）以上

、 15×10^{-6} (／K) 以下となる合金鋼でも構わない。これらはスパッタリング、蒸着、溶射、SPS法（放電プラズマ焼結法）あるいは微小レーザー溶接などの公知の方法によって接合することができる。

[0053] 上記の構造により、充填スクッテルダイト系p型熱電変換材料1及びn型熱電変換材料2と電極4とが安定に接合した熱電変換モジュールを提供することができる。本実施形態における熱電変換モジュールは室温～600℃の温度範囲で熱電変換効率が7%以上に達することができる。

[0054] なお、本発明は前述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変更、改良等は本発明に含まれるものである。

実施例

[0055] 以下、実施例によって本発明の熱電変換材料及び熱電変換モジュールについて具体的に説明する。なお、本発明の熱電変換材料及び熱電変換モジュールは下記内容に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない範囲においてあらゆる変形や変更が可能である。

[0056] 〔熱電変換材料〕

（熱電性能の評価）

熱電変換材料の評価は、次のように行った。

熱電性能評価装置（アルバック理工株式会社製 熱電能測定装置ZEM-2及びレーザーフラッシュ法熱定数測定装置TC-7000H）を用い、室温～600℃の温度範囲で熱電変換材料ごとに、ゼーベック係数S、電気抵抗率 ρ および熱伝導率 κ を測定し、無次元性能指数ZTと出力因子P（ $P = S^2 / \rho$ ）をそれぞれ算出した。

[0057] （実施例1～実施例4）

実施例1～実施例4では、以下に示すp型熱電変換材料を用いた。

実施例1 p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.07}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$

実施例2 p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.07}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$

実施例3 p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$

実施例4 p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{2.8}\text{Sb}_{12}$

[0058] 上記実施例 1 ～ 4 の p 型熱電変換材料の合成方法について、以下に説明する。

所定比率の純金属 La 、 Ba 、 Ga 、 Ti 、 Co 、 Fe および Sb をカーボン材質の坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、電気炉加熱によって 1200°C まで加熱溶解し、5 時間保持した後、水急冷した。水急冷した材料を 700°C まで加熱し、24 時間保持した後、室温まで冷却し、目的のインゴットを得る。このインゴット原料を粉砕し、粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、 60MPa の圧力の下でパルス電流をかけながら $500 \sim 750^{\circ}\text{C}$ の温度まで加熱した。10 分間保持した後、室温まで冷却することで目的の熱電変換材料を得ることができた。

[0059] (比較例 1)

本比較例では、従来の $\text{La}_{0.7}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$ 熱電変換材料を用いた。

[0060] 上記比較例 1 の熱電変換材料を、以下のようにして合成した。

所定比率の純金属 La 、 Co 、 Fe および Sb をカーボン材質の坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、電気炉加熱によって 1200°C まで加熱溶解し、5 時間保持した後、水急冷した。水急冷した材料を 700°C まで加熱し、24 時間保持した後、室温まで冷却し、目的のインゴットを得た。このインゴット原料を粉砕し、粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、 60MPa の圧力の下でパルス電流をかけながら 600°C の温度まで加熱した。10 分間保持した後、室温まで冷却することで目的の熱電変換材料を得ることができた。

[0061] 上記実施例 1 ～ 4 及び比較例 1 で合成した熱電変換材料を用いて、それぞれの熱電性能の評価を行った。結果を、図 2 ～ 6 に示す。

[0062] 図 2 ～ 図 6 は、それぞれ実施例 1 ～ 実施例 4 で得られた p 型熱電変換材料のゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、出力因子 P 、熱伝導率 κ 及び無次元性能指数 ZT と温度との関係を示す。

[0063] 実施例 1 ～ 4 は、温度の上昇につれて、ゼーベック係数 S の絶対値、電気抵抗率 ρ 及び無次元性能指数 ZT は大きくなった。これらの結果から、図 6

に示すように、実施例 1～実施例 4 の p 型熱電変換材料の無次元性能指数 ZT は温度の上昇につれて大きくなり、実施例 3 及び実施例 4 では ZT の最大値が 1 を超えている。特に、実施例 4 の p 型熱電変換材料 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_{1.2}\text{Fe}_{2.8}\text{Sb}_{12}$ は、無次元性能指数 ZT の値が、200℃の温度で 0.7、300℃の温度で 0.9、350℃～550℃の温度範囲で 1.0 以上、 ZT の最大値が 450℃で 1.1 に達している。

一方、比較例 1 は、温度の上昇につれて、ゼーベック係数 S の絶対値、電気抵抗率 ρ 及び無次元性能指数 ZT は大きくなったが、無次元性能指数 ZT の最大値は 500℃で 0.5 であった。

[0064] また、図 2～図 4 から分かるように、室温～600℃の温度範囲で実施例 1～4 の p 型熱電変換材料は、そのゼーベック係数 S が比較例 1 の従来 p 型熱電変換材料 $\text{La}_{0.7}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$ より大きく、電気抵抗率が比較例 1 と同じ値か、やや大きくなったが、その出力因子 P が比較例 1 よりかなり大きくなった。一方、図 5 に示すように希土類元素の La 、アルカリ土類元素の Ba 、第 4 族元素の Ti 及び第 13 族元素の Ga の内、三種類以上の元素を同時に添加すると、その熱伝導率は、比較例 1 の La 一種類だけの添加より、約 40% も大幅に低下した。出力因子 P の向上と熱伝導率の低下の寄与によって、本発明の実施例 1～実施例 4 の p 型熱電変換材料の無次元性能指数 ZT は、図 6 に示すように、室温～600℃の全温度領域において、かなり大きくなった。その最大値が 1.1 に達し、比較例 1 の 0.5 より 1.2 倍にも大きくなった。これは、本発明が提示した R 位置に三種類以上の元素を配置するのが熱電変換材料の性能向上に有効であることを裏付けた。

[0065] (実施例 5～実施例 10)

実施例 5～実施例 10 では、以下に示す n 型熱電変換材料を用いた。

実施例 5 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{12}$

実施例 6 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{12}$

実施例 7 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{12}$

実施例 8 n 型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{12}$

実施例 9 n 型 $Yb_{0.3}Ca_{0.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}In_{0.1}Co_{3.75}Fe_{0.25}Sb_{12}$

実施例 10 n 型 $Yb_{0.3}Ca_{0.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}In_{0.3}Co_{3.75}Fe_{0.25}Sb_{12}$

[0066] 上記実施例 5 ～ 10 の n 型熱電変換材料の合成方法について、以下に説明する。

所定比率の純金属 Yb 、 Ca 、 Al 、 Ga 、 In 、 Co 、 Fe および Sb をカーボン材質の坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、電気炉加熱によって $1200^{\circ}C$ まで加熱溶解し、5 時間保持した。その後、 $900^{\circ}C$ で 6 時間、引き続いて $800^{\circ}C$ で 12 時間、 $700^{\circ}C$ で 24 時間、さらに $600^{\circ}C$ で 12 時間保持した。その後、室温まで冷却し、目的のインゴットを得た。このインゴット原料を粉砕し、粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、 $60 MPa$ の圧力の下でパルス電流をかけながら $500 \sim 750^{\circ}C$ の温度まで加熱し、10 分間保持した。その後、室温まで冷却することで目的の熱電変換材料を得た。

[0067] (比較例 2)

本比較例では、従来の n 型 $Yb_{0.15}Co_4Sb_{12}$ 熱電変換材料を用いた。

[0068] 上記比較例 2 の熱電変換材料を、以下のようにして合成した。

所定比率の純金属 Yb 、 Co および Sb をカーボン材質の坩堝に入れ、不活性ガス雰囲気中において、電気炉加熱によって $1200^{\circ}C$ まで加熱溶解し、5 時間保持した。その後、 $900^{\circ}C$ で 6 時間、引き続いて $800^{\circ}C$ で 12 時間、 $700^{\circ}C$ で 24 時間、さらに $600^{\circ}C$ で 12 時間保持した。その後、室温まで冷却し、目的のインゴットを得た。このインゴット原料を粉砕し、粉末をカーボンダイスに入れ、真空もしくは不活性ガス雰囲気中において、 $60 MPa$ の圧力の下でパルス電流をかけながら $700^{\circ}C$ の温度まで加熱し、10 分間保持した。その後、室温まで冷却することで目的の熱電変換材料を得た。

[0069] 上記実施例 5 ～ 10 及び比較例 2 で合成した熱電変換材料を用いて、それ

ぞれの熱電性能の評価を行った。結果を図 7～図 11 に示す。

[0070] 図 7～図 11 はそれぞれ実施例 5～実施例 10 で得られた n 型熱電変換材料のゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、出力因子 P 、熱伝導率 κ 及び無次元性能指数 ZT と温度との関係を示す。

[0071] 実施例 5～10 は、温度の上昇につれて、ゼーベック係数の絶対値 S 、電気抵抗率 ρ 及び無次元性能指数 ZT は大きくなり、 ZT の最大値が 1.0～1.3 に達した。図 11 から分かるように、実施例 10 の n 型熱電変換材料 $Yb_{0.3}Ca_{0.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}In_{0.3}Co_{3.75}Fe_{0.25}Sb_{12}$ の無次元性能指数 ZT は、200℃の温度で $ZT=0.8$ 、300℃～600℃の温度範囲で $ZT>1$ 、550℃の温度で $ZT=1.3$ であり、この n 型熱電変換材料は 300℃～600℃の広い温度範囲で無次元性能指数 ZT の値が 1 を超え、室温～600℃の温度範囲で優れた熱電性能を有することが分かった。

一方、比較例 2 は、その無次元性能指数 ZT は、200℃において 0.5、300℃において 0.6、400～600℃の温度範囲で最大 0.7 であった。

[0072] 実施例 5～実施例 10 と比較例 2 とを比較すると、Al、Ga、In、Yb、Ca の多重元素添加は、材料のゼーベック係数の絶対値、電気抵抗率に悪影響を及ぼし、出力因子 P の値を小さくさせたが、その反面、多重元素添加は実施例 5～実施例 10 の熱電変換材料の熱伝導率を大幅に低下させ、その値が比較例 2 の n 型熱電変換材料 $Yb_{0.15}Co_4Sb_{12}$ の熱伝導率の半分まで小さくなった。よって、実施例 5～実施例 10 の n 型熱電変換材料は無次元性能指数 ZT が比較例 2 の最大値 $ZT=0.7$ から $ZT=1.0\sim 1.3$ まで上昇した。これは、本発明が提示した R サイトに三種以上の元素を同時混在するのは熱電変換材料の性能向上に特に有効であることを裏付けた。

[0073] (実施例 11～実施例 20)

表 1 は、実施例 11～実施例 20 の熱電変換材料の組成、及び熱電性能の評価の結果を示している。

実施例 11～15 では上記 p 型熱電変換材料の合成方法を用い、実施例 16～20 では上記 n 型熱電変換材料の合成方法を用いて、それぞれの組成の熱電変換材料を合成し、それぞれの熱電性能の評価を行った。

[0074] [表1]

【表 1】

実施例	組 成	ZT の最大値
3	p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$	1.00
11	p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_{2.9}\text{Ru}_{0.1}\text{Sb}_{12}$	1.03
12	p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_{2.9}\text{Rh}_{0.1}\text{Sb}_{12}$	1.05
13	p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_{2.9}\text{Pt}_{0.1}\text{Sb}_{12}$	1.05
14	p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$	1.04
15	p型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{11.5}\text{Se}_{0.5}$	1.05
8	n型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{12}$	1.10
16	n型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Os}_{0.1}\text{Sb}_{12}$	1.15
17	n型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Ir}_{0.1}\text{Sb}_{12}$	1.14
18	n型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Pd}_{0.1}\text{Sb}_{12}$	1.13
19	n型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{11.5}\text{Te}_{0.5}$	1.15
20	n型 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{Co}_{3.75}\text{Fe}_{0.25}\text{Sb}_{11.5}\text{Se}_{0.5}$	1.14

[0075] 実施例 3 の p 型 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Co}_1\text{Fe}_3\text{Sb}_{12}$ 熱電変換材料中の Fe を部分的に Ru、Rh、Pt によって置換した結果、実施例 11～実施例 13 の p 型熱電変換材料の熱伝導率は実施例 3 の熱伝導率よりも小さくなったため、熱電性能の無次元性能指数 ZT の最大値は実施例 3 の $ZT=1.0$ よりも大きく、 $ZT=1.03\sim 1.05$ に達した。さらに、Sb を Te、Se によって部分置換した結果、実施例 14～実施例 15 の p 型熱電変換材料の電気抵抗率は実施例 3 の電気抵抗率よりも小さくなった

め、熱電性能の無次元性能指数 ZT の最大値は実施例 3 の $ZT = 1.0$ よりも大きく、 $ZT = 1.04 \sim 1.05$ に達した。

[0076] 実施例 8 の n 型 $Yb_{0.3}Ca_{0.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}Co_{3.75}Fe_{0.25}Sb_{1.2}$ 熱電変換材料中の Fe を部分的に Os 、 Ir 、 Pd によって置換した結果、実施例 16～実施例 18 の n 型熱電変換材料の熱伝導率は実施例 8 の熱伝導率よりも小さくなったため、熱電性能の無次元性能指数 ZT の最大値は実施例 8 の $ZT = 1.1$ よりも大きく、 $ZT = 1.13 \sim 1.15$ に達した。さらに、 Sb を Te 、 Se によって部分置換した結果、実施例 19～実施例 20 の n 型熱電変換材料の電気抵抗率は実施例 8 の電気抵抗率よりも小さくなったため、熱電性能の無次元性能指数 ZT の最大値は実施例 8 の $ZT = 1.1$ よりも大きく、 $ZT = 1.14 \sim 1.15$ に達した。

[0077] これらの結果は、元素 Fe または元素 Co の少なくとも一部を元素 Ru 、 Os 、 Rh 、 Ir 、 Ni 、 Pd 、 Pt 、 Cu 、 Ag および Au からなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換することにより、熱伝導率 κ をさらに低下させることができ、無次元性能指数 ZT の値をさらに大きくすることができることを裏付けた。さらに、元素 P 、 As または元素 Sb の少なくとも一部を元素 Se および Te からなる群から選択される少なくとも一種の元素で置換することにより、出力因子 P の値を大きくすることができ、無次元性能指数 ZT の値をさらに大きくすることができることを裏付けた。

[0078] [熱電変換モジュール]

以下、実施例によって本発明の熱電変換モジュールを具体的に説明する。

[0079] (実施例 21)

p 型熱電変換材料 $La_{0.7}Ba_{0.01}Ga_{0.1}Ti_{0.1}Fe_3Co_1Sb_{1.2}$ ($20^\circ C \sim 600^\circ C$ における熱膨張係数が約 13.5×10^{-6} ($/K$)) および n 型熱電変換材料 $Yb_{0.3}Ca_{0.1}Al_{0.1}Ga_{0.1}Fe_{0.25}Co_{3.75}Sb_{1.2}$ ($20^\circ C \sim 600^\circ C$ における熱膨張係数が約 10.5×10^{-6} ($/K$)) を共に、 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 7\text{ mm}$ の角柱状にダイヤモンドカッターで切削加工した。角柱状の p/n 素子をそれぞれ 18 個使用し、 40 mm 角の面積に 1

8ペアのp/n素子を並べ、20℃～600℃における熱膨張係数が 1.2×10^{-6} (／K)であるNi₃Ti (Ni 79重量%—Ti 21重量%)を接合部材及び電極材料とし、溶射処理によってp/n素子の両端を電氣的に直列に連結するように18ペア、40mm角の熱電変換モジュールを作製した。

[0080] 以上の方法によって作製した熱電変換モジュールについて、ヒートサイクル試験を行った。具体的にはアルゴン雰囲気中において、高温側にはブロックヒーターを使用し、低温側にはファンとヒートシンクによる空冷をしてヒートサイクル試験を行った。高温側電極部の温度を200℃から30分で昇温し600℃で2時間保持した後、30分で200℃まで降温するように制御して、この1サイクルを計100サイクルになるまで行った。その結果、サイクル毎に測定した熱電変換モジュールの内部抵抗の増加は認められず、非常に良好な接合がされていることが判明した。

[0081] ヒートサイクル試験後、高温端600℃、700℃／低温端50℃の条件で熱電変換モジュールの発電特性を測定した結果、それぞれの最大電気出力は16W、21Wであり、出力密度は 1.0 W/cm^2 、 1.3 W/cm^2 であった。

[0082] 以上の結果は、本発明が提供した熱電変換材料および熱電変換モジュールの作製技術を用いて、作製した熱電変換モジュールが耐久性良く、優れた発電特性を有することを示した。

[0083] (実施例22)

p型熱電変換材料 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{2.8}\text{Co}_{1.2}\text{Sb}_{1.2}$ (20℃～600℃における熱膨張係数が約 14.0×10^{-6} (／K)) およびn型熱電変換材料 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.75}\text{Sb}_{1.2}$ (20℃～600℃における熱膨張係数が約 10.0×10^{-6} (／K)) を共に、5mm×5mm×7mmの角柱状にダイヤモンドカッターで切削加工した。角柱状のp/n素子をそれぞれ32個使用し、50mm角の面積に32ペアのp/n素子を並べ、20℃～600℃における熱膨張

係数が 13.0×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) である $\text{Ni}_{95}\text{Ti}_5$ 重量%を p 型熱電変換材料の接合部材とし、 $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 10.4×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) である $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Sn})$ ($\text{Ti}_{80}\text{Al}_{15}\text{Sn}_5$ 重量%を n 型熱電材料の接合部材の合金層 1 とし、さらに $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 12.0×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$) である $\text{Co}_{85}\text{Ti}_{15}$ 重量%を n 型熱電材料の接合部材の合金層 2 とし n 型熱電材料の接合部材の合金層 1 の上に接合させ、 SUS403 を電極材料とし、溶射処理によって p/n 素子の両端を電氣的に直列に連結するように 32 ペア、50 mm 角の熱電変換モジュールを作製した。

[0084] 以上の方法によって作製した熱電変換モジュールについて、ヒートサイクル試験を行った。具体的にはアルゴン雰囲気中において、高温側にはブロックヒーターを使用し、低温側にはファンとヒートシンクによる空冷をしてヒートサイクル試験を行った。高温側電極部の温度を 200°C から 30 分で昇温し 600°C で 2 時間保持した後、30 分で 200°C まで降温するように制御して、この 1 サイクルを計 100 サイクルになるまで行った。その結果、サイクル毎に測定した熱電変換モジュールの内部抵抗の増加は認められず、非常に良好な接合がされていることが判明した。

[0085] ヒートサイクル試験後、高温端 600°C 、 700°C / 低温端 50°C の条件で熱電変換モジュールの発電特性を測定した結果、それぞれの最大電気出力は 25 W、33 W であり、出力密度は $1.0 \text{ W}/\text{cm}^2$ 、 $1.3 \text{ W}/\text{cm}^2$ であった。

[0086] 以上の結果は、本発明が提供した熱電変換材料および熱電変換モジュールの作製技術を用いて、作製した熱電変換モジュールが耐久性良く、優れた発電特性を有することを示した。

[0087] (実施例 23)

p 型熱電変換材料 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_3\text{Co}_1\text{Sb}_{12}$ ($20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が約 13.5×10^{-6} ($^{\circ}\text{C}^{-1}$)) および n 型熱電変換材料 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{3.7}$

5 Sb_{12} ($20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が約 10.0×10^{-6} ($/\text{K}$)) を共に、 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 7\text{ mm}$ の角柱状にダイヤモンドカッターで切削加工した。角柱状の p/n 素子をそれぞれ 32 個使用し、 50 mm 角の面積に 32 ペアの p/n 素子を並べ、 $20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 12.8×10^{-6} ($/\text{K}$) である $\text{Co}95\text{ 重量}\%-\text{Ti}5\text{ 重量}\%$ を p 型熱電変換材料の接合部材の合金層とし、 $20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 10.4×10^{-6} ($/\text{K}$) である $\text{Ti}_3(\text{Al}, \text{Sn})$ ($\text{Ti}80\text{ 重量}\%-\text{Al}15\text{ 重量}\%-\text{Sn}5\text{ 重量}\%$) を n 型熱電材料の接合部材の合金層 1 とし、さらに $20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 12.0×10^{-6} ($/\text{K}$) である $\text{Co}85\text{ 重量}\%-\text{Ti}15\text{ 重量}\%$ を n 型熱電材料の接合部材の合金層 2 とし n 型熱電材料の接合部材の合金層 1 の上に接合させ、 $\text{SUS}403$ を電極材料とし、溶射処理によって p/n 素子の両端を電氣的に直列に連結するように 32 ペア、 50 mm 角の熱電変換モジュールを作製した。

[0088] 以上の方法によって作製した熱電変換モジュールについて、ヒートサイクル試験を行った。具体的にはアルゴン雰囲気中において、高温側にはブロックヒーターを使用し、低温側にはファンとヒートシンクによる空冷をしてヒートサイクル試験を行った。高温側電極部の温度を 200°C から 30 分で昇温し 600°C で 2 時間保持した後、30 分で 200°C まで降温するように制御して、この 1 サイクルを計 100 サイクルになるまで行った。その結果、サイクル毎に測定した熱電変換モジュールの内部抵抗の増加は認められず、非常に良好な接合がされていることが判明した。

[0089] ヒートサイクル試験後、高温端 600°C 、 700°C / 低温端 50°C の条件で熱電変換モジュールの発電特性を測定した結果、それぞれの最大電気出力は 25 W 、 33 W であり、出力密度は $1.0\text{ W}/\text{cm}^2$ 、 $1.3\text{ W}/\text{cm}^2$ であった。

[0090] 以上の結果は、本発明が提供した熱電変換材料および熱電変換モジュールの作製技術を用いて、作製した熱電変換モジュールが耐久性良く、優れた発電特性を有することを示した。

[0091] (実施例 2 4)

p 型熱電変換材料 $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.01}\text{Ga}_{0.1}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.1}\text{Sb}_{1.2}$ ($20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が約 13.5×10^{-6} ($/\text{K}$)) および
 n 型熱電変換材料 $\text{Yb}_{0.3}\text{Ca}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.1}\text{In}_{0.1}\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.375}\text{Sb}_{1.2}$ ($20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が約 10.0×10^{-6} ($/\text{K}$)) を共に、 $5\text{mm} \times 5\text{mm} \times 7\text{mm}$ の角柱状にダイヤモンドカッターで切削加工した。角柱状の p/n 素子をそれぞれ 32 個使用し、 50mm 角の面積に 32 ペアの p/n 素子を並べ、 $20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 12.5×10^{-6} ($/\text{K}$) である Fe_{95} 重量% - Ti_{5} 重量% を p 型熱電変換材料の接合部材の合金層とし、 $20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 10.4×10^{-6} ($/\text{K}$) である $\text{Ti}_{3}(\text{Al}, \text{Sn})$ (Ti_{80} 重量% - Al_{15} 重量% - Sn_{5} 重量%) を n 型熱電材料の接合部材の合金層 1 とし、さらに $20^{\circ}\text{C}\sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 12.0×10^{-6} ($/\text{K}$) である Co_{85} 重量% - Ti_{15} 重量% を n 型熱電材料の接合部材の合金層 2 とし n 型熱電材料の接合部材の合金層 1 の上に接合させ、 SUS403 を電極材料とし、溶射処理によって p/n 素子の両端を電氣的に直列に連結するように 32 ペア、 50mm 角の熱電変換モジュールを作製した。

[0092] 以上の方法によって作製した熱電変換モジュールについて、ヒートサイクル試験を行った。具体的にはアルゴン雰囲気中において、高温側にはブロックヒーターを使用し、低温側にはファンとヒートシンクによる空冷をしてヒートサイクル試験を行った。高温側電極部の温度を 200°C から 30 分で昇温し 600°C で 2 時間保持した後、30 分で 200°C まで降温するように制御して、この 1 サイクルを計 100 サイクルになるまで行った。その結果、サイクル毎に測定した熱電変換モジュールの内部抵抗の増加は認められず、非常に良好な接合がされていることが判明した。

[0093] ヒートサイクル試験後、高温端 600°C 、 700°C / 低温端 50°C の条件で熱電変換モジュールの発電特性を測定した結果、それぞれの最大電気出力は 25W 、 33W であり、出力密度は $1.0\text{W}/\text{cm}^2$ 、 $1.3\text{W}/\text{cm}^2$ で

あった。

[0094] 以上の結果は、本発明が提供した熱電変換材料および熱電変換モジュールの作製技術を用いて、作製した熱電変換モジュールが耐久性良く、優れた発電特性を有することを示した。

[0095] (比較例 3)

実施例 22 の熱電変換モジュール作製プロセスにおいて、接合部材だけを Ti に変え、実施例 22 と同じ条件でモジュール作製したが、電極材料は p/n 熱電変換材料と接合ができず、モジュール化ができなかった。

[0096] (比較例 4)

実施例 23 の熱電変換モジュール作製プロセスにおいて、接合部材だけを Ti に変え、実施例 23 と同じ条件でモジュール作製したが、電極材料は p/n 熱電変換材料から剥がれ、モジュール化ができなかった。

[0097] 比較例 3 と比較例 4 により、特許文献 3 (特開 2003-309294) が開示した Ti 層が本発明の熱電変換材料に適用しないことを裏付けられた。

[0098] この出願は、2008 年 1 月 23 日に出願された日本出願特願 2008-12213 及び、2008 年 3 月 13 日に出願された日本出願特願 2008-64358 を基礎とする優先権を主張し、その開示のすべてをここに取り込む。

請求の範囲

- [1] 一般式 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) で表される構造を有し、
 Rは、希土類元素、アルカリ金属元素、アルカリ土類金属元素、第4族元素および第13族元素からなる群から選択される三種以上の元素からなり、
 Tは、FeおよびCoから選択される少なくとも一種であり、
 Mは、Ru、Os、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、AgおよびAuからなる群から選択される少なくとも一種であり、
 Xは、P、As、Sb、Biからなる群から選択される少なくとも一種であり、
 Nは、SeおよびTeから選択される少なくとも一種であることを特徴とするR-T-M-X-N系熱電変換材料。
- [2] 前記 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) におけるmが、0より大きいことを特徴とする請求項1に記載の熱電変換材料。
- [3] 前記 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) におけるmが、0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。
- [4] 前記 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) におけるnが、0より大きいことを特徴とする請求項1に記載の熱電変換材料。
- [5] 前記 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) におけるnが、0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。
- [6] 前記 $R_r T_{t-m} M_m X_{x-n} N_n$ ($0 < r \leq 1$ 、 $3 \leq t-m \leq 5$ 、 $0 \leq m \leq 0.5$ 、 $1.0 \leq x \leq 1.5$ 、 $0 \leq n \leq 2$) におけるmおよびnがともに、0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。
- [7] 請求項1乃至6いずれかに記載された熱電変換材料のうち少なくとも一種

と、電極と、を備えた熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換材料と前記電極との間に、接合部材が設けられおり、

前記接合部材は、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される少なくとも一種の合金からなる合金層を有する接合層であることを特徴とする熱電変換モジュール。

[8] 前記合金層が、

Ti を 50 重量%以上 100 重量%未満、

Al、Ga、In、またはSnの少なくとも一種を 0 重量%を超え、50 重量%以下の合金を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の熱電変換モジュール。

[9] 前記合金層が、

Ni を 50 重量%以上 100 重量%未満、

Ti を、0 重量%を超え、50 重量%以下の合金を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の熱電変換モジュール。

[10] 前記合金層が、

Co を 50 重量%以上 100 重量%未満、

Ti を、0 重量%を超え、50 重量%以下の合金を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の熱電変換モジュール。

[11] 前記合金層が、

Fe を 50 重量%以上 100 重量%未満、

Ti を、0 重量%を超え、50 重量%以下の合金を含むことを特徴とする請求項 7 に記載の熱電変換モジュール。

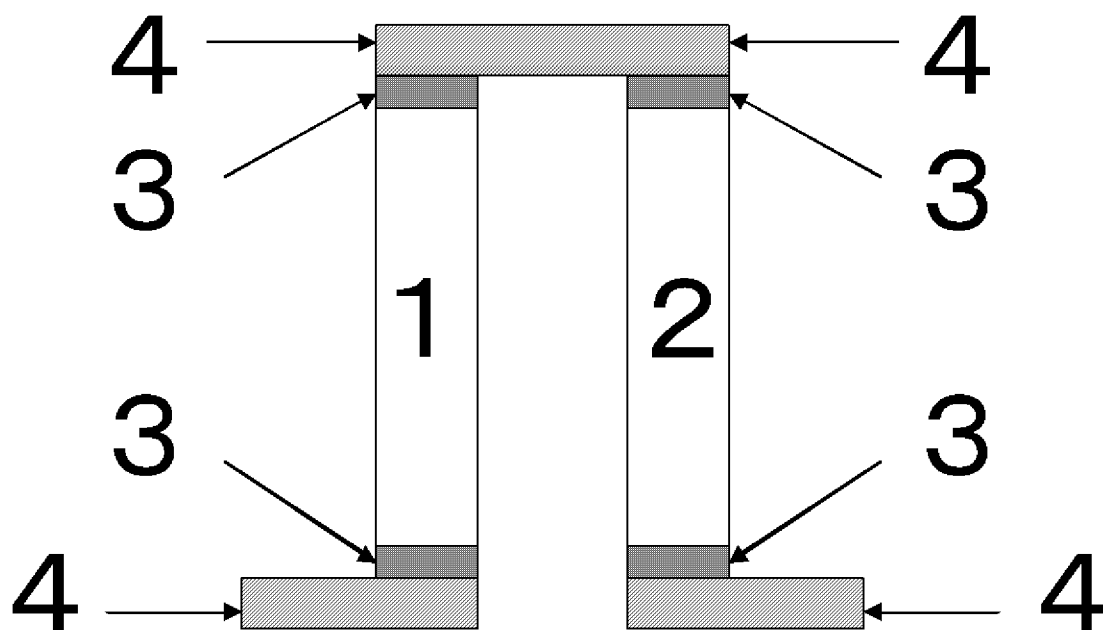
[12] 前記熱電変換材料と、前記熱電変換材料に最隣接する前記接合部材の前記合金層との、 $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数の差が、前記熱電変換材料の熱膨張係数の値に対して、0%以上 20%以下であることを特徴とする請求項 7 乃至 11 いずれかに記載の熱電変換モジュール。

[13] 前記合金層は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 8×10^{-6} ($/\text{K}$) 以上 15×10^{-6} ($/\text{K}$) 以下であることを特徴とする請求項 7 乃至 12

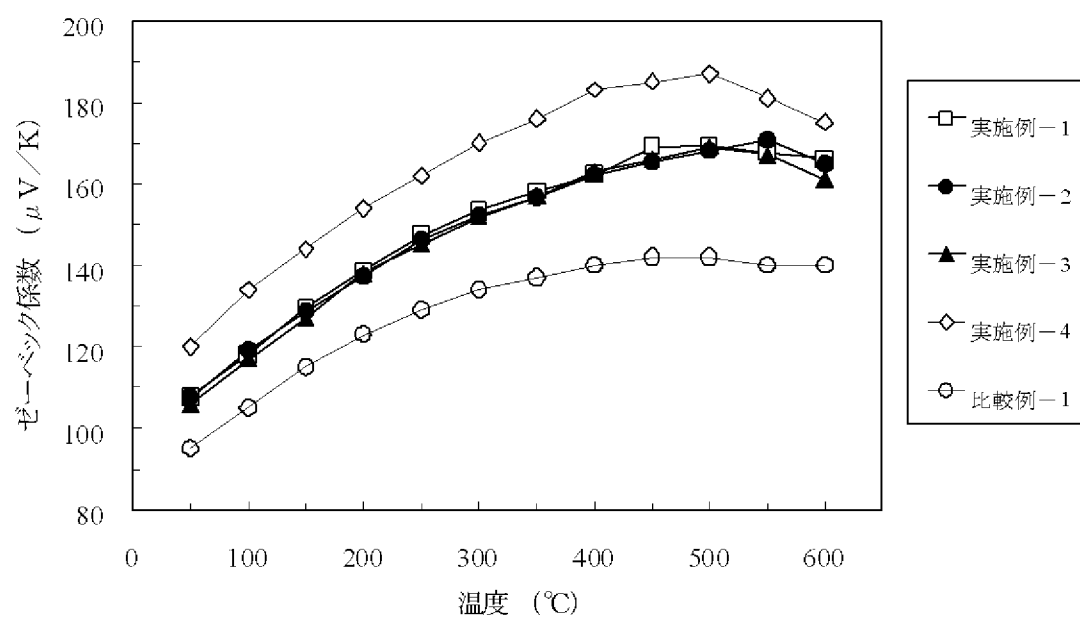
いずれかに記載の熱電変換モジュール。

- [14] 前記電極が、チタン合金、ニッケル合金、コバルト合金、および鉄合金からなる群より選択される合金を含むことを特徴とする請求項 7 乃至 13 いずれかに記載の熱電変換モジュール。
- [15] 前記電極は、 $20^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ における熱膨張係数が 8×10^{-6} ($/\text{K}$) 以上 15×10^{-6} ($/\text{K}$) 以下の範囲にある金属または合金であることを特徴とする請求項 7 乃至 14 いずれかに記載の熱電変換モジュール。
- [16] 前記電極は、前記合金層と同じ組成の合金からなることを特徴とする請求項 7 乃至 14 いずれかに記載の熱電変換モジュール。

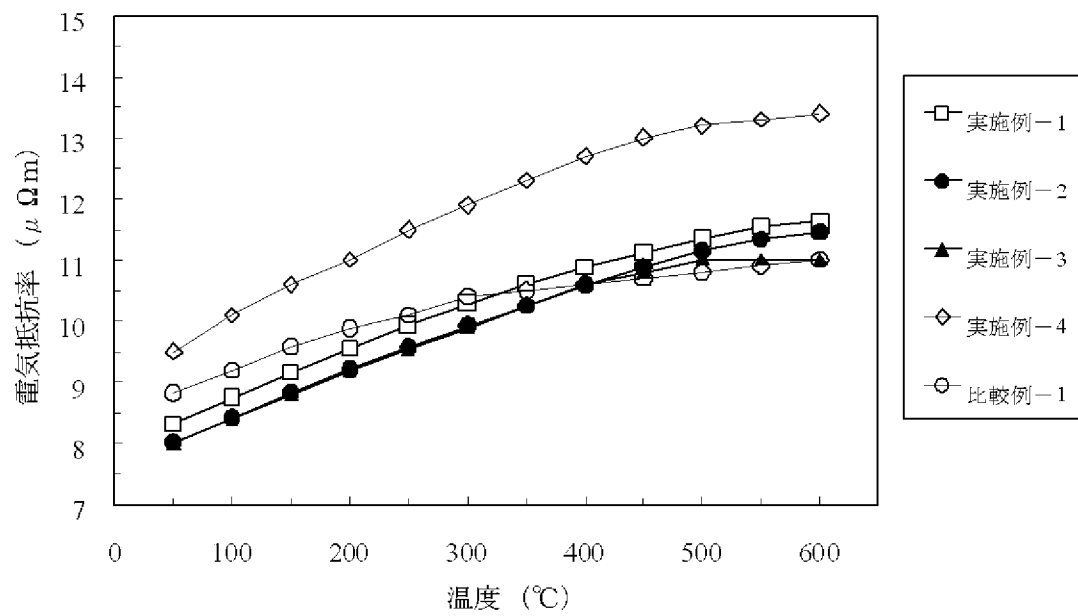
[図1]



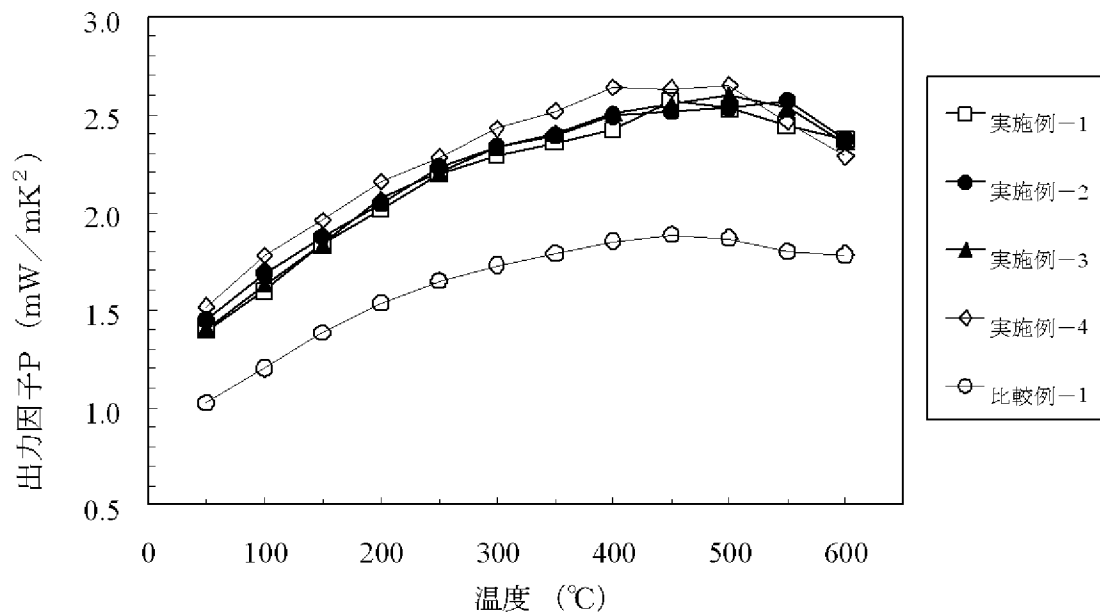
[図2]



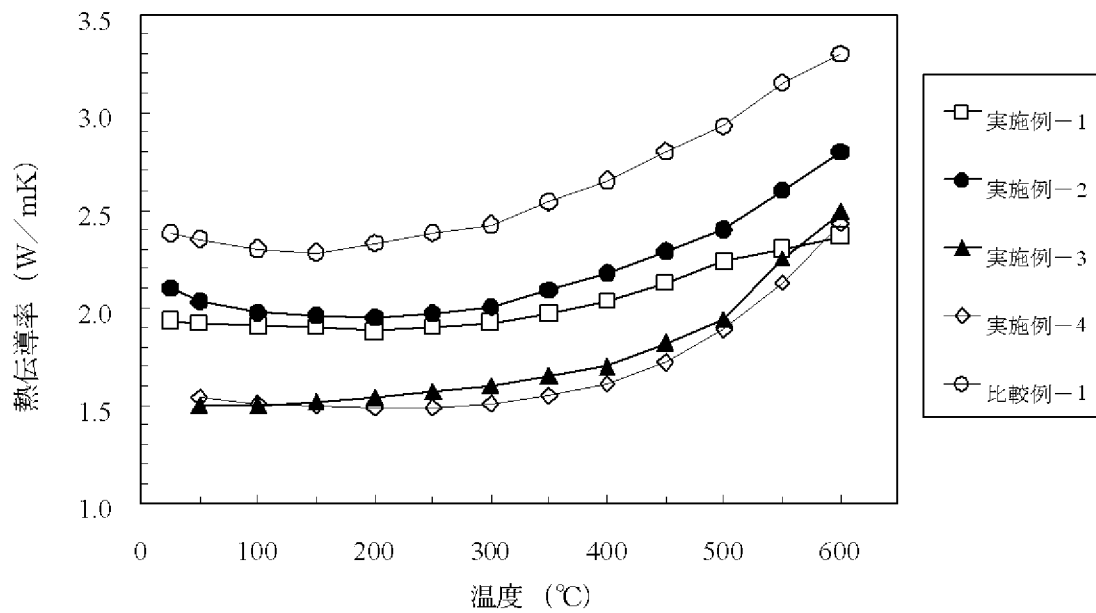
[図3]



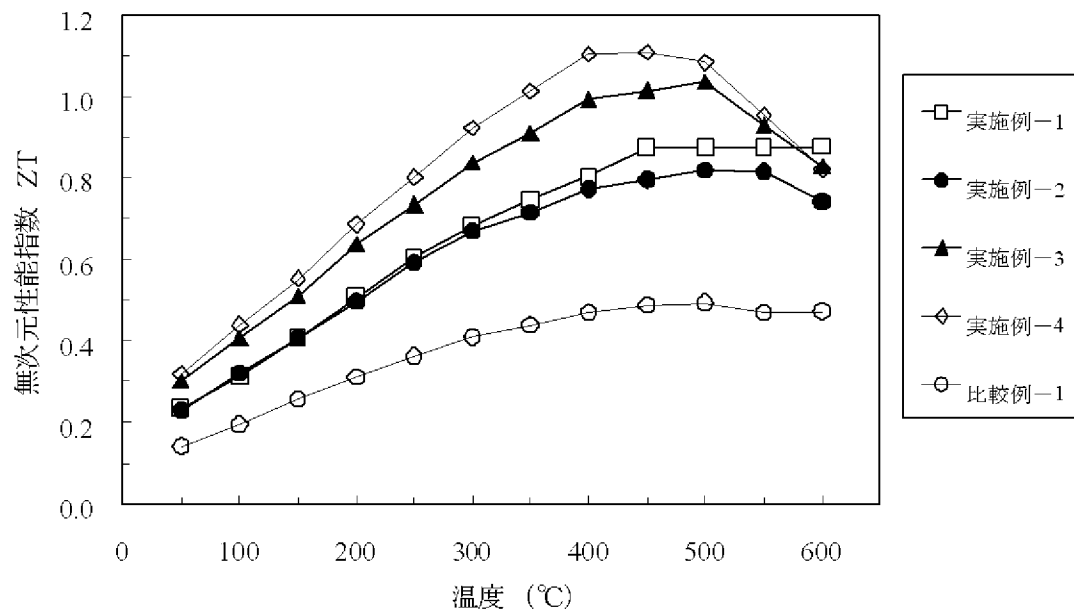
[図4]



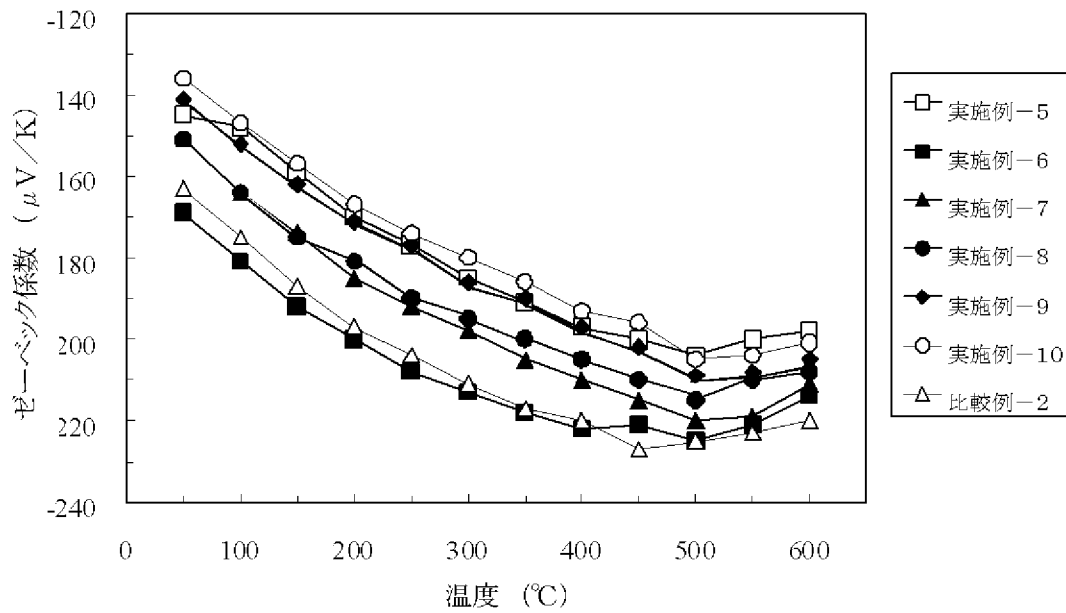
[図5]



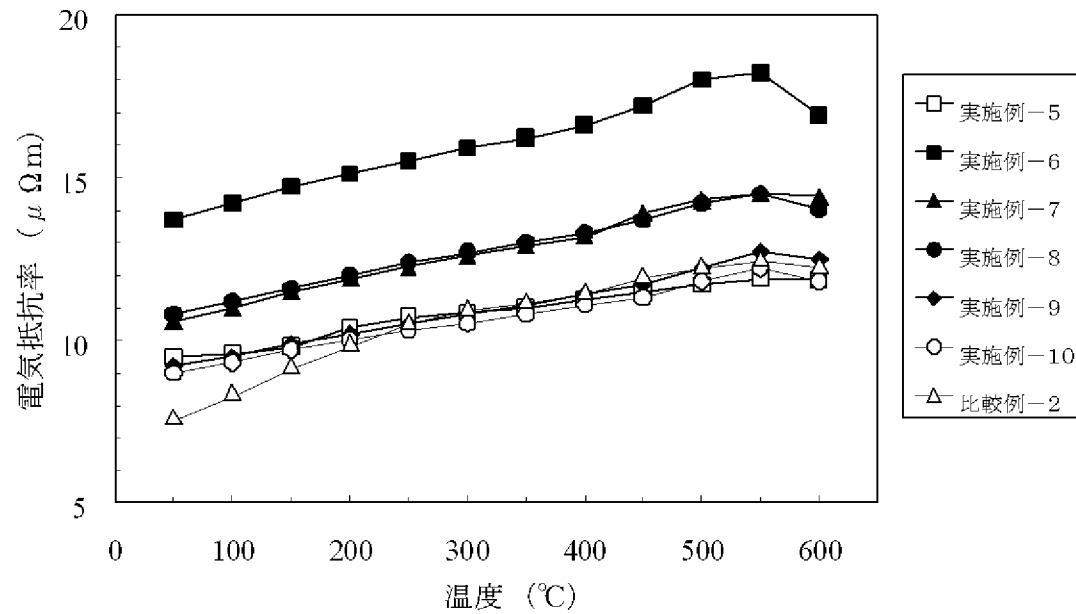
[図6]



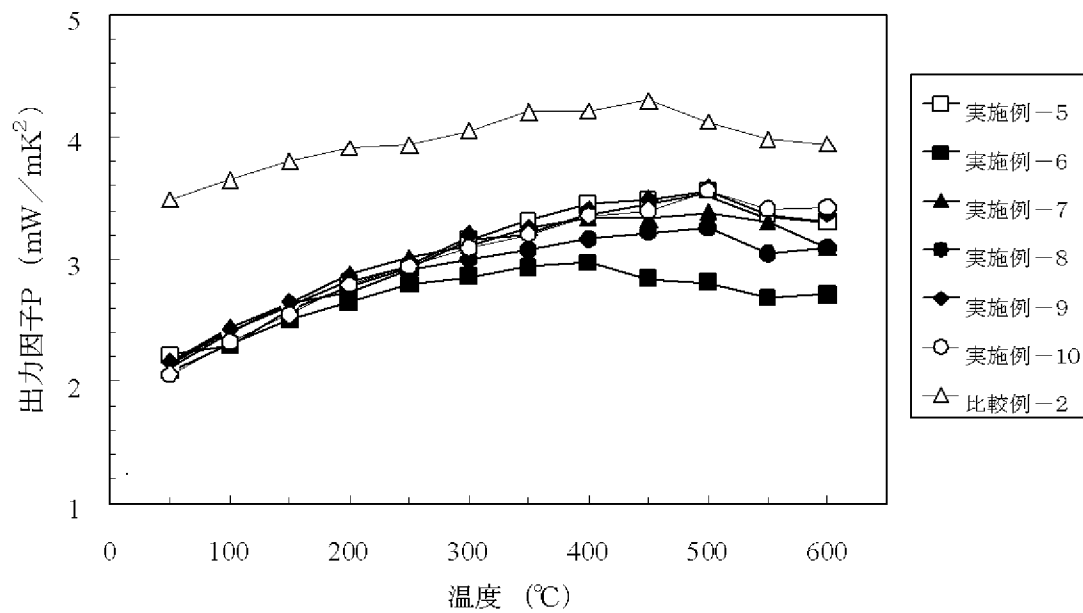
[図7]



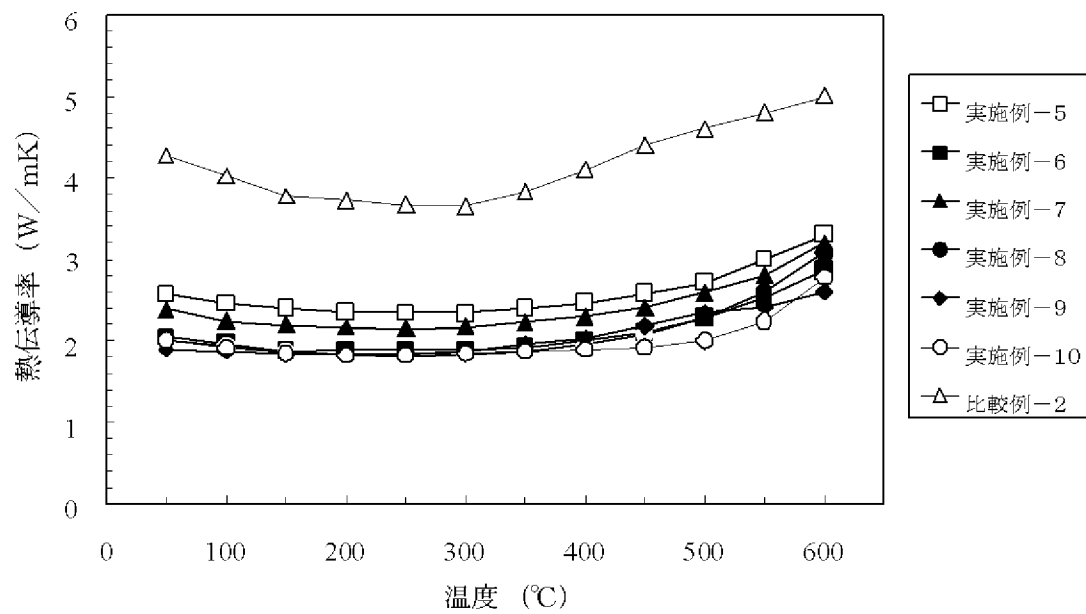
[図8]



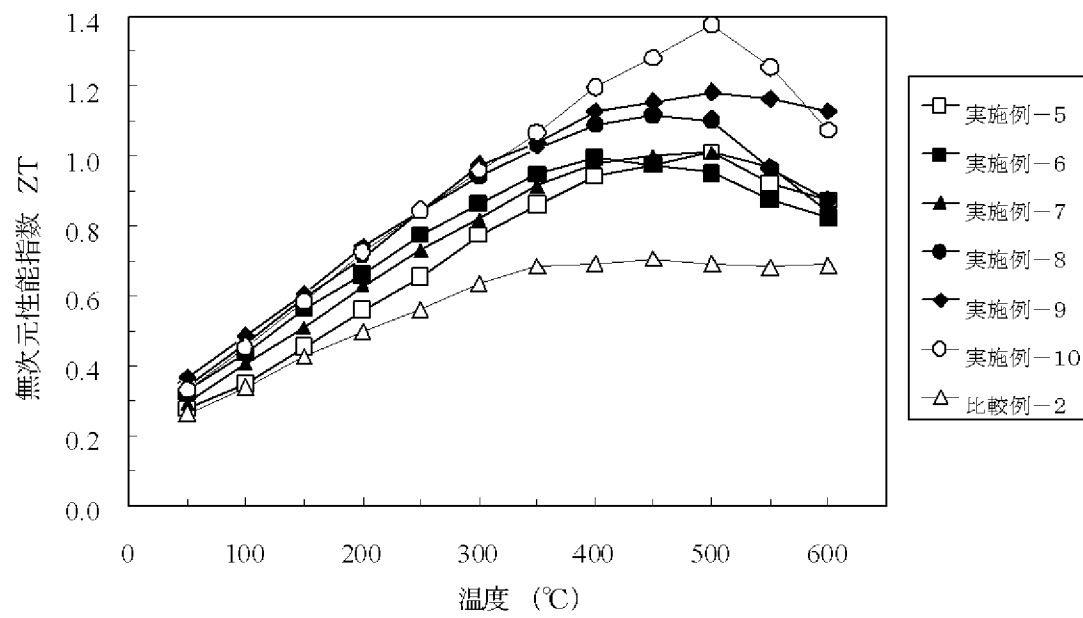
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/18(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C22C12/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/18, B22F1/00, B22F3/14, C22C12/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 2002-026400 A (Toshiba Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Par. No. [0010] (Family: none)	1-6 7-16
X Y	JP 2006-086512 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 30 March, 2006 (30.03.06), Par. No. [0017] & US 2007/0034245 A1 & WO 2005/104156 A1	1-3, 5, 6 4, 7-16
X Y	JP 2002-026401 A (Toshiba Corp.), 25 January, 2002 (25.01.02), Par. Nos. [0013] to [0015] (Family: none)	1-3, 5, 6 4, 7-16

☒ 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
20 February, 2009 (20.02.09)

Date of mailing of the international search report
03 March, 2009 (03.03.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/000224

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-005544 A (Furukawa Co., Ltd.), 11 January, 2007 (11.01.07), Par. No. [0016] (Family: none)	1-3, 5, 6 4, 7-16
X Y	Guo Junqing, Suien KO, Shun'ichi OCHI, "Skutterudite Yb-(Co, Fe)-Sb-kei Netsuden Zairyo ni Okeru Ishu Genso Tenka Koka", Extended abstracts; the Japan Society of Applied Physics, Vol.67th, No.1, The Japan Society of Applied Physics, 29 August, 2006 (29.08.06), page 224	1-3, 5, 6 4, 7-16
Y A	JP 2002-033527 A (Asahi Kasei Corp.), 31 January, 2002 (31.01.02), Par. Nos. [0015] to [0016] (Family: none)	4 1-3, 5-16
Y A	JP 2003-092435 A (Komatsu Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Par. Nos. [0046] to [0048] (Family: none)	7-16 1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/18(2006.01)i, B22F1/00(2006.01)i, B22F3/14(2006.01)i, C22C12/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/18, B22F1/00, B22F3/14, C22C12/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 2 0 0 2 - 0 2 6 4 0 0 A (株式会社東芝) 2 0 0 2 . 0 1 . 2 5 , 段落【0 0 1 0】(ファミリーなし)	1 - 6 7 - 1 6
X Y	J P 2 0 0 6 - 0 8 6 5 1 2 A (昭和電工株式会社) 2 0 0 6 . 0 3 . 3 0 , 段落【0 0 1 7】 & U S 2 0 0 7 / 0 0 3 4 2 4 5 A 1 & W O 2 0 0 5 / 1 0 4 1 5 6 A 1	1 - 3 , 5 , 6 4 , 7 - 1 6
X	J P 2 0 0 2 - 0 2 6 4 0 1 A (株式会社東芝)	1 - 3 , 5 ,

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 0 . 0 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

▲高▼橋 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8

4 L

3 7 5 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	2 0 0 2 . 0 1 . 2 5 , 段落【0 0 1 3】乃至【0 0 1 5】(ファミリーなし)	6 4 , 7 - 1 6
X	J P 2 0 0 7 - 0 0 5 5 4 4 A (古河機械金属株式会社)	1 - 3 , 5 ,
Y	2 0 0 7 . 0 1 . 1 1 , 段落【0 0 1 6】(ファミリーなし)	6 4 , 7 - 1 6
X	郭 俊清、耿 慧遠、越智 俊一、スクッテルダイト Y b - (C o , F e) - S b 系熱電材料における異種元素添加効果, 応用物理学会	1 - 3 , 5 ,
Y	学術講演会講演予稿集, V o l . 6 7 t h N o . 1 , 応用物理学会, 2 0 0 6 . 0 8 . 2 9 , p . 2 2 4	6 4 , 7 - 1 6
Y	J P 2 0 0 2 - 0 3 3 5 2 7 A (旭化成株式会社)	4
A	2 0 0 2 . 0 1 . 3 1 , 段落【0 0 1 5】乃至【0 0 1 6】(ファミリーなし)	1 - 3 , 5 - 1 6
Y	J P 2 0 0 3 - 0 9 2 4 3 5 A (株式会社小松製作所)	7 - 1 6
A	2 0 0 3 . 0 3 . 2 8 , 段落【0 0 4 6】乃至【0 0 4 8】(ファミリーなし)	1 - 6