

(43) 国際公開日
2008 年 12 月 11 日 (11.12.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/150026 A1

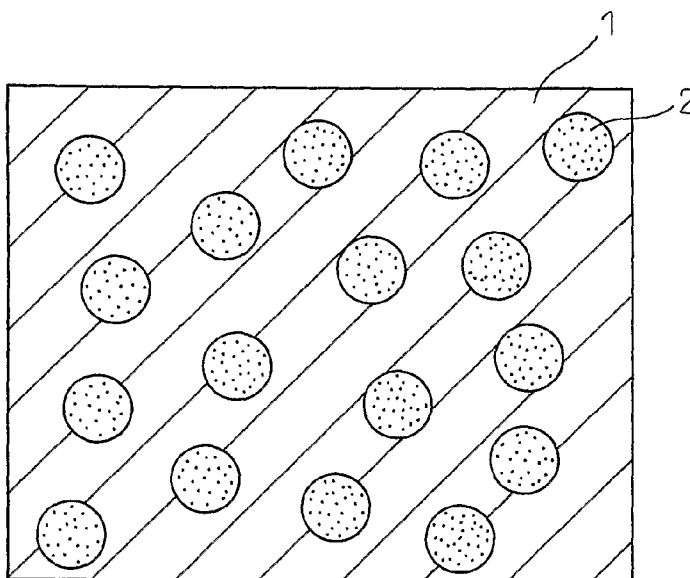
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/060732
- (22) 国際出願日: 2008 年 6 月 5 日 (05.06.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2007-149216 2007 年 6 月 5 日 (05.06.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 村井盾哉 (MURAI, Junya) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 木太拓志 (KITA, Takuji) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 青木篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING THE THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換素子及びその製造方法

Fig.1



(57) Abstract: This invention provides a thermoelectric conversion element comprising a first thermoelectric conversion material and at least one type of second thermoelectric conversion material particles having an average particle diameter of 1 to 100 nm and dispersed in the first thermoelectric conversion material, wherein the second thermoelectric conversion material particles are at least partly dispersed at intervals which is a value of not more than the phonon mean free path of the first thermoelectric conversion material.

(57) 要約: 第 1 の熱電変換材料中に平均粒径が 1 ~ 100 nm である少なくとも 1 種の第 2 の熱電変換材料粒子が分散されてなる熱電変換素子であって、前記第 2 の熱電変換材料粒子の少なくとも一部が、第 1 の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下の間隔で分散されてなる、熱電変換素子を提供される。



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, 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).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明 細 書

熱電変換素子及びその製造方法

技術分野

本発明は、２種以上の熱電変換材料からなる熱電変換素子及びその製造方法に関する。

背景技術

熱電変換材料は、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換することができる材料であり、熱電冷却素子や熱電発電素子として利用される熱電変換素子を構成する材料である。この熱電変換材料はゼーベック効果を利用して熱電変換を行うものであるが、その熱電変換性能は、性能指数 ZT と呼ばれる下式（１）で表される。

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa \quad (1)$$

（上式中、 α はゼーベック係数を、 σ は電気伝導率を、 κ は熱伝導率を、そして T は測定温度を示す）

上記式（１）から明らかなように、熱電変換材料の熱電変換性能を高めるためには、用いる材料のゼーベック係数 α 及び電気伝導率 σ を大きくし、熱伝導率 κ を小さくすればよいことがわかる。ここで材料の熱伝導率 κ を小さくするために、特開平 10-242535 号公報には、熱電変換材料の出発原料の粒子に熱電変換材料の母材と反応しない微粒子（不活性微粒子）を添加することが記載されている。これにより、不活性微粒子が熱電変換材料における熱伝導の主要因であるフォノンを散乱させて、熱伝導率 κ を低減することができる。

しかしながら、従来の熱電変換材料では、不活性微粒子が偏在す

ることによって、不活性微粒子によるフォノンの散乱効果よりも不活性微粒子の偏在による電気抵抗率等の他の物性値の悪化の影響が大きく、熱電変換材料の性能向上が妨げられている。

また、熱電変換材料は強い温度依存性を示すものであり、使用に際して、例えば低温領域用には Bi_2Te_3 系、中温領域用には PbTe 系、高温領域用には SiGe 系の熱電変換材料が用いられており、使用温度領域によって材料を選択する必要があった。そのため、特開平 10-60563 号公報では、構造内の空孔に原子を充填した複合熱電変換材料が提案されている。

上記特開平 10-242535 号公報に開示の技術は、出発原料と不活性微粒子の両者を微粒子とすることで、不活性微粒子を熱電変換材料の母材全体に分散し易くなり出発原料の粒子間に存在する確率が高くなるので、母材の粒子同士の結晶化を防止することができるというものである。しかしながら、上記従来技術では、不活性微粒子を均一に分散させて、電気抵抗率など上記式 (1) に直接関係しない他の物性値の調整を行っているが、式 (1) 中、性能指数 ZT に直接関係する電気伝導率 σ 及び熱伝導率 κ についての検討はなされていない。そのため、上記従来技術での不活性微粒子は、ミクロンスケールの粒径を有するものである。また、不活性微粒子の分散状態について、精密な検討はなされていない。

上記特開平 10-60563 号公報に開示の技術では、複合化によって有用な使用温度領域を拡大するとされているが、幅広い温度領域において十分な特性が得られていない。

そこで本発明では、上記従来の問題を解決し、優れた性能指数を有しかつ使用温度領域の広い熱電変換素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するために第1の態様によれば、第1の熱電変換材料中に平均粒径が1～100nmである少なくとも1種の第2の熱電変換材料粒子が分散されてなる熱電変換素子であって、前記第2の熱電変換材料粒子の少なくとも一部が、第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下の間隔で分散されてなる、熱電変換素子が提供される。

上記課題を解決するために第2の態様によれば、第1の態様において、前記第2の熱電変換材料粒子の少なくとも一部が、第1の熱電変換材料のキャリアの平均自由行程以上の間隔で分散されてなることを特徴とする。

上記課題を解決するために第3の態様によれば、平均粒径が1～100nmである第1の熱電変換材料粒子と、平均粒径が1～100nmである第2の熱電変換材料粒子と、pH調整材とをアルコール中で混合して前記第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子のアルコール分散液を調製し、このアルコール分散液のpHを変化させることにより第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子を凝集させ、次いで焼結する工程を含む、熱電変換素子の製造方法が提供される。

第1の態様によれば、第1の熱電変換材料の連続相中に第2の熱電変換材料粒子を分散相として分散させ、第2の熱電変換材料粒子の分散間隔を第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下にすることにより、分散相と連続相との界面においてフォノン散乱が活発になるため、格子熱伝導率が大幅に低減し、熱電変換素子の性能が向上する。また、第1の熱電変換材料及び第2の熱電変換材料として、使用温度領域の異なるものを選択すれば、単独の熱電変換材料を用いた場合よりも使用温度領域を拡大することができる。

熱電変換材料中に含まれるキャリア（電子または正孔（ホール））は、熱及び電気を共に伝えるので、電気伝導率 σ と熱伝導率 κ とは比例関係にある。しかし、第1の熱電変換材料に分散する第2の熱電変換材料粒子同士の分散間隔が、熱電変換材料のキャリアの平均自由行程以上である場合、電気伝導性の減少率よりも、熱伝導率 κ の減少率が大きいいため、結果として、性能指数 ZT が向上する。また、一般に電気伝導率 σ とゼーベック係数 α とは反比例関係にあるため、電気伝導性が減少すると、ゼーベック係数 α は増加する。つまり、第2の態様によれば、式（1）の右辺において、分母にある電気伝導率 σ の減少割合よりも分子の熱伝導率 κ の減少割合が大きくなり、且つ分子である α を増加させるため、式（1）で表される性能指数 ZT が高くなる。

第3の態様によれば、ナノオーダーの粒径を有する第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換粒子をアルコール中で混合して均一に分散させ、この状態でpHを変化させることにより一気に凝集させることによって、第1の熱電変換材料粒子又は第2の熱電変換材料粒子同士が凝集することなく、両者が均一に分散した状態で凝集させることができ、第2の熱電変換材料粒子の分散間隔を第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下にすることができる。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の熱電変換素子の構成を示す略図である。

図2は、熱電変換材料の組織寸法と、ゼーベック係数 α 、電気伝導率 σ 又は熱伝導率 κ との関係を示すグラフである。

図3は、本発明の熱電変換素子の製造工程を示す図であり、図3(a)は分散液の調製を示し、図3(b)は凝集体を示し、図3(c)は焼結体を示す。

図 4 は、本発明の熱電変換素子の T E M 像である。

図 5 は、ゼーベック係数の測定結果を示すグラフである。

図 6 は、熱伝導率の測定結果を示すグラフである。

図 7 は、比抵抗の測定結果を示すグラフである。

図 8 は、算出した性能指数を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の熱電変換素子は、図 1 に示すように、第 1 の熱電変換材料 1 中に平均粒径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ である第 2 の熱電変換材料粒子 2 が分散されてなる熱電変換素子であって、前記第 2 の熱電変換材料粒子の少なくとも一部が、第 1 の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下の間隔で分散されてなることを特徴とする。

ここで、性能指数 ZT と熱電変換材料の組織構成との関係について、図 2 を参照しながら詳細に説明する。図 2 に示すように、熱電変換材料の組織寸法が、フォノンの平均自由行程の長さを起点にこれよりも小さくなるにつれて、熱電変換材料の熱伝導率 κ は徐々に減少する。したがって、組織寸法がフォノンの平均自由行程よりも小さくなるように設計すると、性能指数 ZT が向上する。

一方、熱電変換材料の組織寸法がフォノンの平均自由行程を起点にこれより小さくなくても、熱電変換材料の電気伝導率 σ は減少せず、概ねキャリアの平均自由行程以下の粒径となった場合に減少する。このように、熱伝導率 κ が減少し始める熱電変換材料の組織寸法と、電気伝導率 σ が減少し始める熱電変換材料の組織寸法とが異なることを利用し、電気伝導性の減少率よりも熱伝導率 κ の減少率が大きい熱電変換材料の組織寸法となるように、熱電変換材料の組織寸法をキャリアの平均自由行程以上フォノンの平均自由行程以下とすることで、上記式 (1) で表される性能指数 ZT をよりいっそ

う高めることができる。

ここで、熱電変換材料の組織寸法を規定するのは、熱電変換材料中に分散される粒子の粒径、又は粒子同士の分散間隔である。そこで、本発明では、第1の熱電変換材料に分散される第2の熱電変換材料粒子同士の分散間隔を、上記効果が得られるように制御している。

すなわち、本発明において、第1の熱電変換材料中に分散される第2の熱電変換材料粒子同士の間隔は、第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下であり、好ましくは第1の熱電変換材料のキャリアの平均自由行程以上、第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下である。具体的には、この間隔は、1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、10 nm以上100 nm以下であることがより好ましい。

ここで、平均自由行程 (MFP) は、以下の式を用いて計算される。

キャリアMFP = (移動度 × 有効質量 × キャリア速度) / 電荷素量

フォノンMFP = 3 × 格子熱伝導率 / 比熱 / 音速

上式において、各々の値は文献値と温度特性の近似式から換算し、比熱のみ実測値を用いる。

ここで、C o S b₃について計算したキャリアMFPとフォノンMFPの結果を以下に示す。

表 1

キャリアMFPとフォノンMFP（平均自由行程）の計算結果

材料系	温度	キャリア MFP (nm)	フォノン MFP (nm)
CoSb ₃	300 K	0.8	85
	673 K	1	42

このように、キャリアMFP及びフォノンMFPは材料及び温度によってきまるが、CoSb₃では400℃（673 K）において最大性能を示すため、400℃の平均自由行程で判断している。

分散の間隔が第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下、好ましくは100 nm以下であると、フォノンが十分に散乱されて熱電変換素子の熱伝導率 κ が減少する。また、キャリアの散乱頻度低減の観点から、この間隔は1 nm以上とすることが好ましい。さらに、第1の熱電変換材料のキャリアの自由平均行程以上の間隔で分散し、電気伝導率 σ の減少率よりも熱伝導率 κ の減少率を大きくさせて、結果として性能指数 ZT を高めるためには、この間隔は10 nm以上であることがより好ましい。

なお、本発明において、上記分散間隔を有する第2の熱電変換材料粒子は、熱電変換素子中の全第2の熱電変換材料粒子に対して、体積換算で50%以上であり、好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。50%未満の場合には、フォノンが十分に散乱されず熱伝導率 κ が低下しない場合がある。

また、上述のように、第1の熱電変換材料中に分散される第2の熱電変換材料粒子の粒径は、第2の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下であり、具体的には1～100 nmである。第2の熱電変換材料粒子の粒径がフォノンの平均自由行程以下の場合に、第2の熱電変換材料粒子の存在によってフォノンの散乱が十分に起こ

り、熱伝導率 κ が減少し、結果として性能指数 ZT が向上する。

本発明において、上記粒径を有する第2の熱電変換材料粒子は、熱電変換素子中の全第2の熱電変換材料粒子に対して、体積換算で50%以上であり、好ましくは70%以上であり、さらに好ましくは95%以上である。50%未満の場合には、フォノンが十分に散乱されず熱伝導率 κ が低下しない場合がある。

本発明において、第1の熱電変換材料及び第2の熱電変換材料は共にP型であってもN型であってもよい。P型熱電変換材料の材質としては特に制限なく、例えば、 Bi_2Te_3 系、 PbTe 系、 Zn_4Sb_3 系、 CoSb_3 系、ハーフホイスラー系、フルホイスラー系、 SiGe 系などを用いることができる。N型熱電変換材料の材質としても特に制限なく公知の材料を適用することができ、例えば、 Bi_2Te_3 系、 PbTe 系、 Zn_4Sb_3 系、 CoSb_3 系、ハーフホイスラー系、フルホイスラー系、 SiGe 系、 Mg_2Si 系、 Mg_2Sn 系、 CoSi 系などを用いることができる。

本発明において用いる熱電変換材料は、出力因子が 1 mW/K^2 よりも大きいことが好ましく、 2 mW/K^2 以上であることがより好ましく、 3 mW/K^2 以上であることがさらに好ましい。出力因子が 1 mW/K^2 以下の場合には、あまり大きな性能向上が期待できない。また、熱電変換材料の熱伝導率 κ は、 5 W/mK よりも大きいことが好ましく、 7 W/mK 以上であることがより好ましく、 10 W/mK 以上であることがさらに好ましい。熱伝導率 κ が 5 W/mK よりも大きい場合に、特に本発明の効果が著しく呈される。つまり、熱電変換材料の組織寸法について本発明に規定するナノオーダーで制御を行った場合の効果は、熱伝導率 κ が大きい熱電変換材料を用いるほど熱伝導率 κ の低下が著しくなる傾向にあり、特に熱伝導率 κ が 5 W/mK よりも大きい熱電変換材料を用いた場合に

、熱伝導率 κ の減少効果が大きく現れる。

上記のように、熱電変換材料は強い温度依存性を示すため、第1の熱電変換材料と第2の熱電変換材料は、使用温度領域の異なるものを組み合わせることが好ましい。このような第1の熱電変換材料／第2の熱電変換材料の組み合わせの例として、BiTe／CoSb、BiTe／PbTe、PbTe／SiGe、BiTe／SiGe、BiTe／ハーフホイスラー、CoSb／SiGe、ハーフホイスラー／SiGeを例示することができる。

次に、本発明の熱電変換素子の製造方法について、詳細に説明する。本発明の熱電変換素子の製造方法は、平均粒径が1～100nmである第1の熱電変換材料粒子と、平均粒径が1～100nmである第2の熱電変換材料粒子と、pH調整材とを混合して前記第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子の分散液を調製し、この分散液のpHを変化させることにより第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子を凝集させ、次いで焼結する工程を含む。

まず、平均粒径が1～100nmである第1の熱電変換材料粒子を含む溶液もしくはスラリーを調製する。平均粒径が1～100nmというナノオーダーの粒子は各種の方法によって調製することができるが、好ましくは、熱電変換材料を構成する元素の塩を含む溶液もしくはスラリー中で還元し、得られた熱電変換材料を構成する元素の粒子を加熱処理することによって調製する。

具体的には、熱電変換材料を構成する元素の塩を含む溶液もしくはスラリーを、還元剤を含む溶液に滴下し、塩を構成するイオンを還元して原子を析出させることによってナノオーダーの粒子を形成する。熱電変換材料を構成する元素の塩は例えば、熱電変換材料がCoSb₃の場合には、塩化コバルトの水和物及び塩化アンチモン

を、 $\text{Co}_{0.94}\text{Ni}_{0.06}\text{Sb}_3$ の場合には、塩化コバルトの水和物、塩化ニッケル及び塩化アンチモンを意味する。この熱電変換材料を構成する元素の塩は、溶液もしくはスラリー中の含有量は特に制限されず、用いる溶媒や原料の種類に応じて、適宜調整することが好ましい。この溶媒としては、熱電変換材料を構成する元素の塩を溶解もしくは分散できるものであれば特に制限されないが、アルコール、水などを挙げることができ、エタノールを用いることが好適である。還元剤としては、熱電変換材料を構成する元素のイオンを還元できるものであればよく、例えば NaBH_4 、ヒドラジン等を用いることができる。

こうして得られた熱電変換材料を構成する元素の粒子を、例えばオートクレーブ等で加熱処理する。この加熱処理により熱電変換材料を構成する元素の粒子から熱電変換材料が水熱合成される。この加熱処理の時間や温度は、用いる溶媒や熱電変換材料の種類及び含有率によって異なるため、適宜調整することが好ましい。

また、上記と同様にして、平均粒径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ である第2の熱電変換材料粒子を含む溶液もしくはスラリーを調製する。

図3に示すように、こうして得られた第1の熱電変換材料粒子1と第2の熱電変換材料粒子2を、pH調整材と共に混合し、分散液を調製する（図3(a)）。この溶媒としては、熱電変換材料粒子及びpH調整材を分散できるものであれば特に制限されないが、アルコール、水などを挙げることができ、エタノールを用いることが好適である。pH調整材は、熱電変換材料粒子の凝集を抑制するために用いられ、公知のものを適宜適用することができ、例えば、硝酸、アンモニア水、水素化ホウ素ナトリウム（ NaBH_4 ）などを用いることができる。この分散液のpHとしては、10に調整することが好ましい。

こうして第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子を含む分散液を調製した後、分散液のpHを変化させることにより、第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子を一気に凝集させる。具体的には、第1の熱電変換材料粒子として Bi_2Te_3 を用い、第2の熱電変換材料粒子として CoSb_3 を用いた場合、 Bi_2Te_3 の等電点は7～8であり、 CoSb_3 の等電点は6～7であり、従って $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{CoSb}_3$ の分散液はpH8～10としておくことにより分散状態を維持し、この分散液にHClを加えてpHを7とすることにより Bi_2Te_3 と CoSb_3 を一気にかつ均一に凝集させることができる(図3(b))。

次の焼結工程において得られた凝集体を充填して焼結する(図3(c))。焼結工程に加えて、加圧して熱電変換材料を成形する成形工程を有していてもよい。本発明では、焼結工程と成形工程とを別個に設けて、加圧成形と焼結とを別々に行ってもよいが、加圧成形しながら焼結することが好ましい。加圧成形しながら焼結する方法としては、ホットプレス焼結法、熱間等方圧加圧焼結法、放電プラズマ焼結法等の何れの方法を用いることもできる。これらの中でも、短時間での昇温、焼結が可能で、粒成長を制御しやすい観点から放電プラズマ焼結法が好ましい。放電プラズマ焼結法における焼結温度は、 CoSb の場合400～800℃が好ましく、450～650℃がより好ましく、 BiTe の場合250～500℃が好ましく、300～400℃がより好ましい。焼結時間は、90分以下が好ましく、60分以下がより好ましい。加圧時の圧力は20MPa以上が好ましく、40MPa以上がより好ましい。

なお、本発明の熱電変換素子は、上記製造方法以外に、2種以上の熱電変換材料の粒子を作製し、これらを混合して焼結する方法で得られたものであってもよく、いずれにしても、第1の熱電変換材

料の組織寸法（第 2 の熱電変換材料粒子の粒径や第 2 の熱電変換材料粒子同士の分散間隔）が、第 1 の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下、好ましくはキャリアの平均自由行程以上フォノンの平均自由行程以下であれば、第 1 の熱電変換材料中のフォノンの散乱が十分に起こり、熱伝導率 κ を減少させることができる。この結果、式（1）で表される性能指数 ZT が大きい熱電変換素子となる。

このように、本発明の熱電変換素子は、高い性能指数 ZT を示す優れた熱電変換素子であり、従来では作製困難であった性能指数 ZT が 2 を上回るような熱電変換素子を得ることもできる。

実施例

実施例 1

還元剤としての水素化ホウ素ナトリウム 1.0 g をエタノール 100 mL 中に混合した。一方、塩化コバルト 0.5 g 及び塩化アンチモン 1.44 g をエタノール 100 mL に混合し、この溶液を上記水素化ホウ素ナトリウム溶液に滴下した。こうして形成したコバルト及びアンチモンの粒子をエタノールと水の混合溶液（混合比 1 : 1）で洗浄し、不純物を除去した。得られたコバルト及びアンチモンの粒子を含むスラリーを 240 °C において 48 時間水熱処理をし、 CoSb_3 粒子を調製した。

同様に、塩化ビスマス 1.2 g 及び塩化テルル 1.54 g をエタノール 100 mL に混合し、この溶液を上記水素化ホウ素ナトリウム溶液に滴下した。こうして形成したビスマス及びテルルの粒子をエタノールと水の混合溶液（混合比 1 : 1）で洗浄し、不純物を除去した。得られたビスマス及びテルルの粒子を含むスラリーを 200 °C において 24 時間水熱処理をし、 BiTe 粒子を調製した。

次いで、 CoSb_3 粒子を含むスラリーと BiTe 粒子を含むスラリーを混合し、水を混入した。このとき、混合物の pH は 8 ～ 10 であり、各粒子は分散状態となっていた。次いで HCl を加え、pH を中性付近にすることにより、分散していた粒子を凝集させた。その後、乾燥させ、 $350 \sim 400^\circ\text{C}$ にて SPS 焼結することにより、 CoSb_3 中に BiTe 粒子が 30 vol % 分散した本発明の熱電変換素子が得られた。

実施例 2

還元剤としての水素化ホウ素ナトリウム 2.0 g をエタノール 100 mL 中に混合した。一方、塩化コバルト 1.0 g、塩化アンチモン 3.2 g 及び塩化鉄 0.12 g をエタノール 100 mL に混合し、この溶液を上記水素化ホウ素ナトリウム溶液に滴下した。こうして形成したコバルト、アンチモン及び鉄の粒子をエタノールと水の混合溶液（混合比 1 : 1）で洗浄し、不純物を除去した。得られたコバルト、アンチモン及び鉄の粒子を含むスラリーを 240°C において 48 時間水熱処理をし、 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sb}_3$ 粒子を調製した。

同様に、塩化アンチモン 0.11 g 及び塩化テルル 0.2 g をエタノール 100 mL に混合し、この溶液を水素化ホウ素ナトリウム 0.3 g をエタノール 100 mL 中に溶解した溶液に滴下した。こうして形成したアンチモン及びテルルの粒子をエタノールと水の混合溶液（混合比 1 : 1）で洗浄し、不純物を除去した。得られたアンチモン及びテルルの粒子を含むスラリーを 200°C において 24 時間水熱処理をし、 Sb_2Te_3 粒子を調製した。

次いで、 $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sb}_3$ 粒子を含むスラリーと Sb_2Te_3 粒子を含むスラリーを混合し、水を混入した。このとき、混合物の pH は 8 ～ 10 であり、各粒子は分散状態となっていた。次いで HCl を加え、pH を中性付近にすることにより、分散していた粒子

を凝集させた。その後、乾燥させ、 $350 \sim 400^{\circ}\text{C}$ にてSPS焼結することにより、本発明の熱電変換素子が得られた。

こうして得られた熱電変換素子 ($(\text{Co}, \text{Fe})\text{Sb}_3 / 30 \text{ vol} \% \text{Sb}_2\text{Te}_3$) のTEM像を図4に示す。得られた熱電変換素子においては、第1の熱電変換材料である $\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Sb}_3$ 粒子の連続相中に、平均粒径が $1 \sim 100 \text{ nm}$ である、第2の熱電変換材料である Sb_2Te_3 の分散相が均一に分散していた。

また、得られた熱電変換素子 (I) のゼーベック係数、熱伝導率 κ 及び比抵抗 (電気伝導率 σ)、を測定し、性能指数 ZT を算出した。また、比較として、 Sb_2Te_3 (II)、 $(\text{Co}, \text{Fe})\text{Sb}_3$ (III)、及び $(\text{Co}, \text{Fe})\text{Sb}_3 / 30 \text{ vol} \% \text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $10 \mu\text{m}$ (IV) について同様に特性を測定した。この結果を図5～8に示す。なお、ゼーベック係数は、熱電変換材料の一部を切り出した試料片に熱電対線を押し付け、昇温炉中で試料片に温度差を設けて、この際に発生する熱起電力を測定することにより求めた。熱伝導率 κ は、体積法により測定された密度と、DSC法により測定された比熱と、レーザーフラッシュ法により測定された熱拡散率とを掛け合わせることで算出した。比抵抗は、四端子法により測定した。性能指数 (ZT) は前記式 (1) により算出した。

請 求 の 範 囲

1. 第1の熱電変換材料中に平均粒径が1～100nmである少なくとも1種の第2の熱電変換材料粒子が分散されてなる熱電変換素子であって、前記第2の熱電変換材料粒子の少なくとも一部が、第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下の間隔で分散されてなる、熱電変換素子。

2. 前記第2の熱電変換材料粒子の少なくとも一部が、第1の熱電変換材料のキャリアの平均自由行程以上の間隔で分散されてなる、請求項1記載の熱電変換素子。

3. 第1の熱電変換材料中に分散される第2の熱電変換材料粒子の間隔が1～100nmである、請求項1又は2記載の熱電変換素子。

4. 熱電変換素子中の第2の熱電変換材料粒子の、体積換算で50%以上が第1の熱電変換材料のフォノンの平均自由行程以下の間隔で分散されている、請求項1記載の熱電変換素子。

5. 熱電変換素子中の第2の熱電変換材料粒子の、体積換算で50%以上が第1の熱電変換材料のキャリアの平均自由行程以下の間隔で分散されている、請求項2記載の熱電変換素子。

6. 平均粒径が1～100nmである第1の熱電変換材料粒子と、平均粒径が1～100nmである第2の熱電変換材料粒子と、pH調整材とを混合して前記第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子の分散液を調製し、この分散液のpHを変化させることにより第1の熱電変換材料粒子と第2の熱電変換材料粒子を凝集させ、次いで焼結する工程を含む、請求項1記載の熱電変換素子の製造方法。

Fig.1

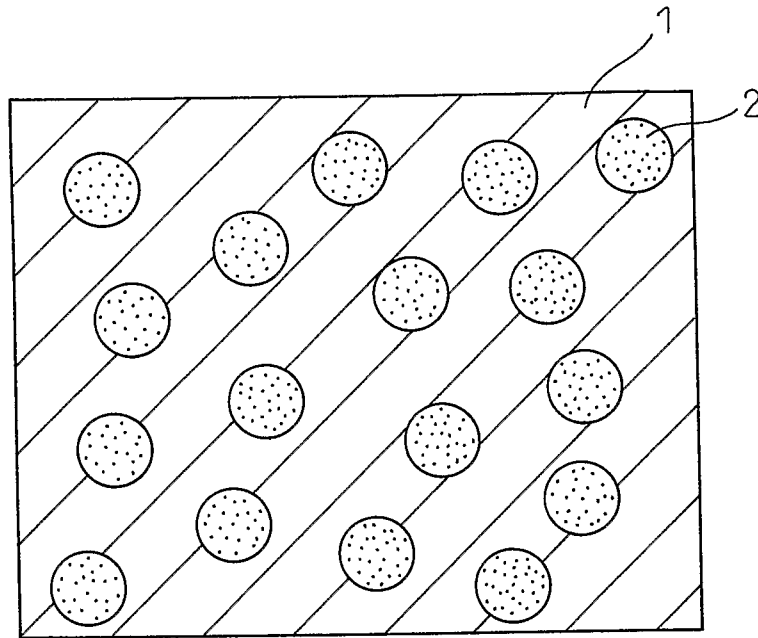


Fig.2

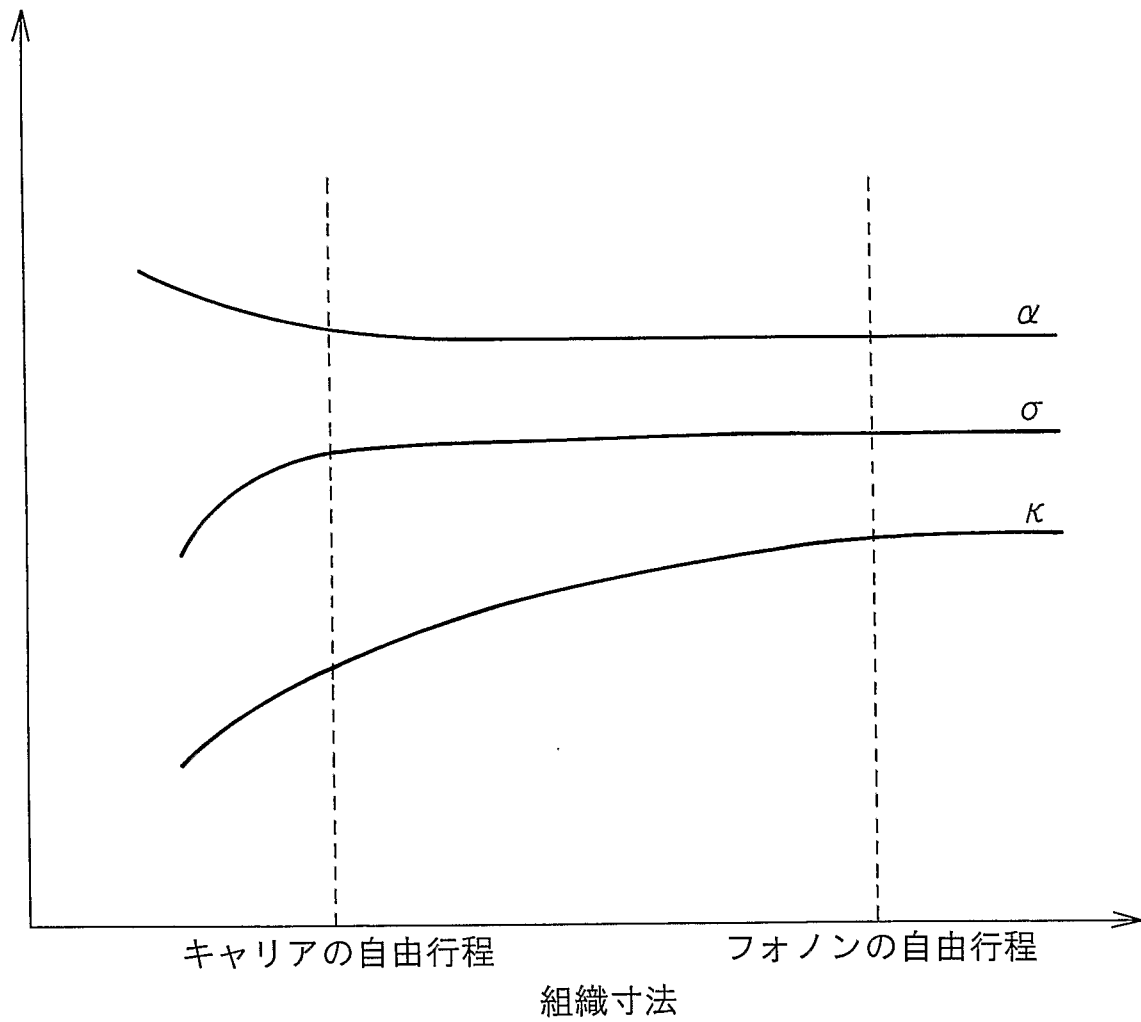


Fig.3

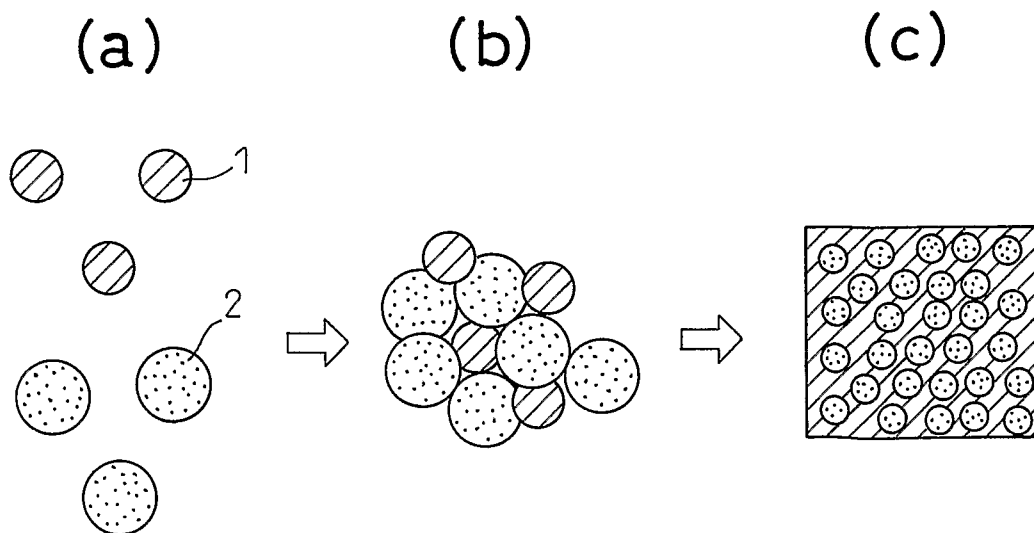


Fig.4

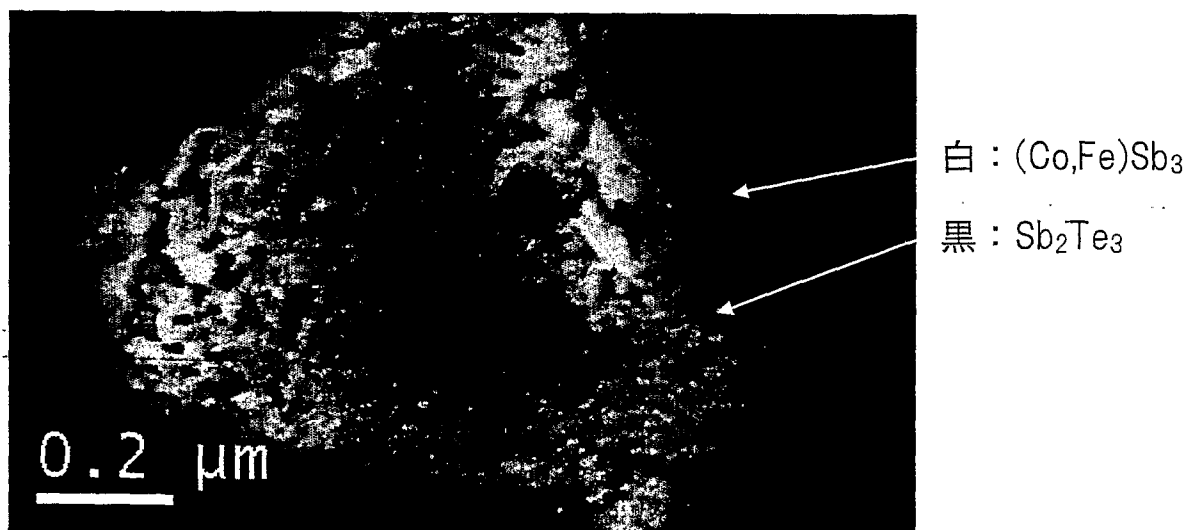
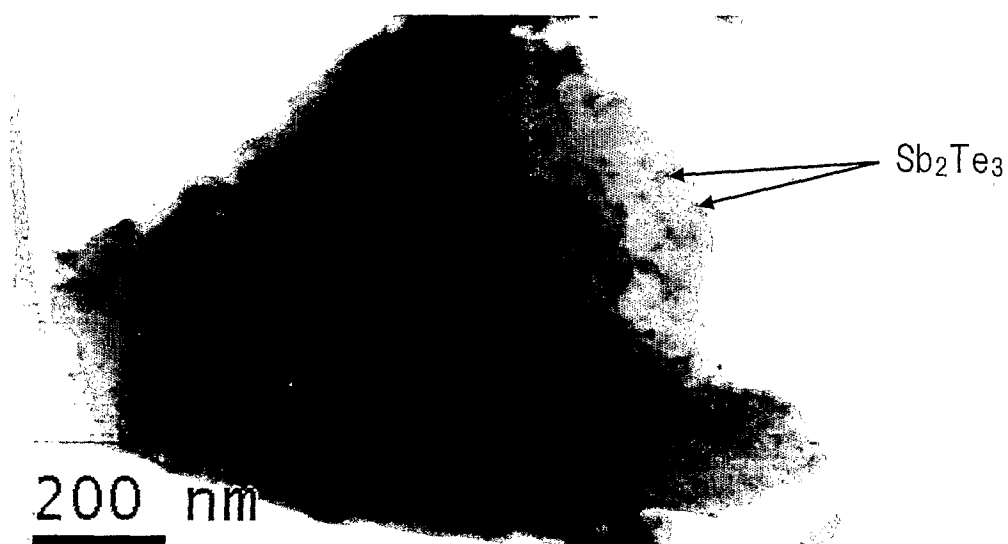


Fig.5

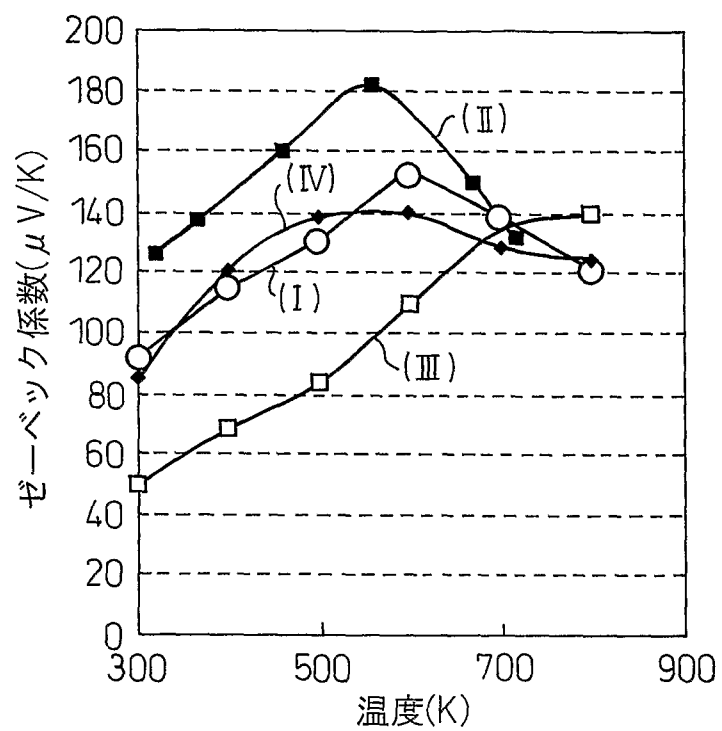


Fig.6

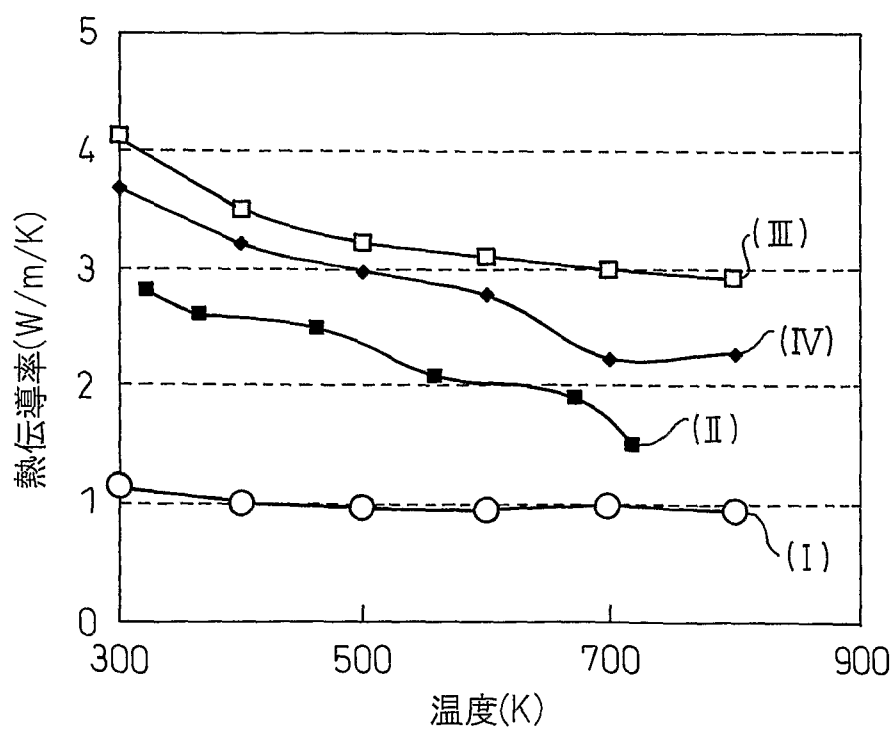


Fig.7

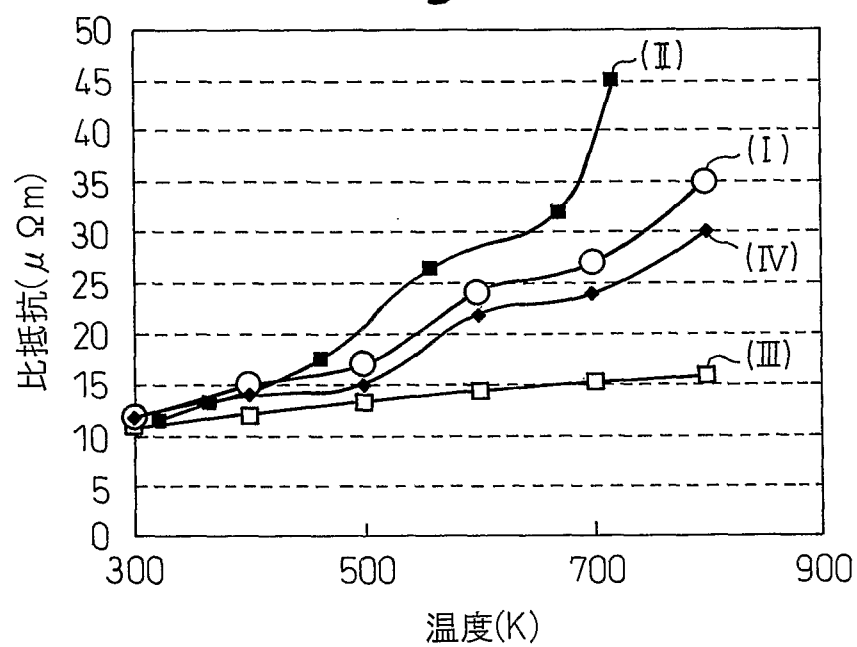
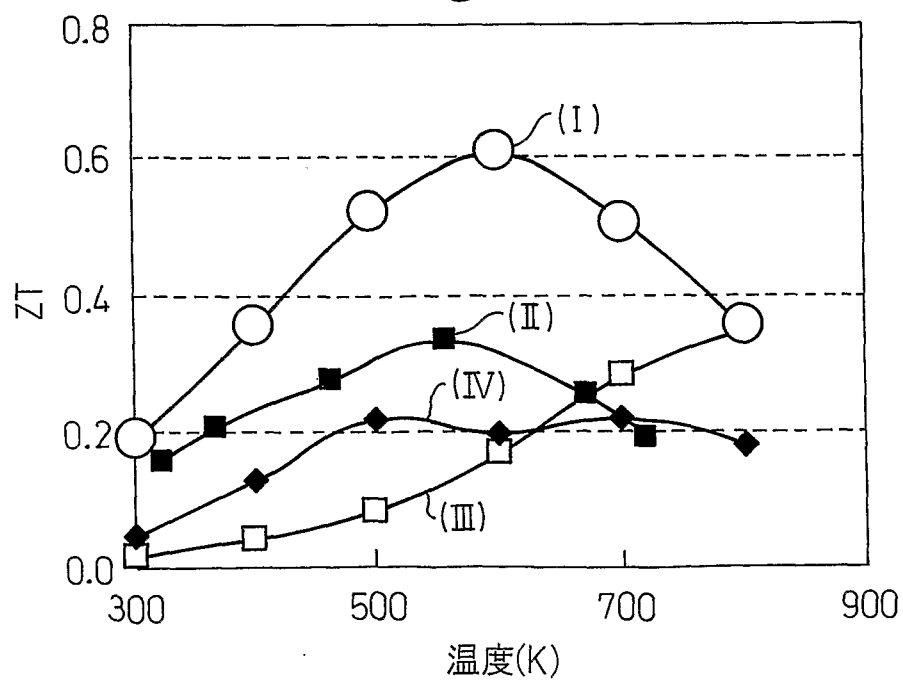


Fig.8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/34 (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)

H01L35/34

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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 2007-021670 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 01 February, 2007 (01.02.07), Claim 1; Par. Nos. [0027], [0031] to [0032] (Family: none)	1-2, 5
X	JP 2000-164940 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 16 June, 2000 (16.06.00), Claims 1, 2 & US 6225548 B1	1-2, 5

☐ 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
04 September, 2008 (04.09.08)

Date of mailing of the international search report
16 September, 2008 (16.09.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060732

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1 and 2, and 5

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/060732

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

As specified in PCT Rule 13.2, the requirement of unity of invention in an international application (PCT Rule 13.1) is met only when there is a technical relationship among a group of inventions described in the claims involving one or more of the same or corresponding special technical features (a technical feature that defines a contribution which each of the claimed inventions, considered as a whole, makes over the prior art).

In this case, "a common technical feature" between the invention of claim 1 and the inventions of claims 3, 4, and 6 is the matter described in claim 1.

On the other hand, the invention described in claim 1 of this application is described in document 1: JP 2007-021670 A (Dai Nippon Printing Co., Ltd.) 2007. 02. 01, claim 1, [0027], [0031] and [0032] and document 2: JP 2000-164940 A (AISIN SEIKI Co., Ltd) 2000. 06. 16, claim 1 and claim 2.

Specifically, [0031] in document 1 discloses a material including a "thermoelectric conversion material" as a constituent material for a core part. Further, for the dispersion intervals, see the description of [0027] in document 1.

Further, claim 2 in document 2 discloses that the average particle diameter of the second thermoelectric semiconductor is brought to 0.1 μm . Further, from the production process of the invention described in document 2, it is apparent that satisfactorily small intervals between the second thermoelectric semiconductors are included. Accordingly, in the invention described in document 2, the second thermoelectric semiconductors are "at least partly" dispersed at intervals which is a value of not more than the phonon mean free path of the first thermoelectric semiconductor.

Therefore, the "common technical feature" is an already known technical feature at the time of filing of this international application and thus cannot be said to be a technique which makes a contribution over the prior art technique and cannot be a special technical feature specified in the rule.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between the inventions.

For the above reason, in this application, the same or corresponding special technical feature does not exist between the inventions, and the inventions described in the claims of this international application do not comply with the requirement of unity of invention specified in PCT Rule 13.1.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/34(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. H01L35/34

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 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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	JP 2007-021670 A (大日本印刷株式会社) 2007.02.01, 請求項 1、【0 0 2 7】、【0 0 3 1】 - 【0 0 3 2】（ファミリーなし）	1 - 2、5
X	JP 2000-164940 A (アイシン精機株式会社) 2000.06.16, 請求項 1、請求項 2 & US 6225548 B1	1 - 2、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
0 4 . 0 9 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日
1 6 . 0 9 . 2 0 0 8

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）

4 L

8 6 1 7

加藤 浩一

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

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところこの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1 - 2、5

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際出願における発明の単一性の要件（特許協力条約に基づく規則 1 3 . 1）は、特許協力条約に基づく規則 1 3 . 2 に規定されるように、請求の範囲に記載された一群の発明の間に一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴（各発明が全体として先行技術に対して行う貢献を明示する技術的特徴）を含む技術的な関係にあるときに限り満たされる。

本件において、請求の範囲 1 に係る発明と、請求の範囲 3、4、6 に係る各発明との間で「共通する技術的特徴」は、請求の範囲 1 に記載された事項である。

一方、文献 1：JP 2007-021670 A（大日本印刷株式会社）2007.02.01，請求項 1、【0 0 2 7】、【0 0 3 1】－【0 0 3 2】、文献 2：JP 2000-164940 A（アイシン精機株式会社）2000.06.16，請求項 1、請求項 2 には、本願の請求の範囲 1 に記載された発明が記載されている。

すなわち、文献 1 の【0 0 3 1】には、コア部の構成材料として、「熱電変換材料」を含む材料が開示されている。また、分散の間隔については文献 1 の【0 0 2 7】の記載を参照されたい。

また、文献 2 の請求項 2 には、第 2 熱電半導体の平均粒径を $0.1 \mu\text{m}$ とすることが開示されている。また、文献 2 に記載された発明の製造方法を参照すれば、前記第 2 熱電半導体同士の間隔としては十分に小さいものを含むことは明らかであるから、文献 2 に記載された発明においては、前記第 2 熱電半導体のうちの「少なくとも一部」は、第 1 熱電半導体のフォノンの平均自由行程以下の間隔で分散しているものと認められる。

したがって、前記「共通する技術的特徴」は本件国際出願の出願時において、既に公知の技術的特徴であったと認められるから、従来技術に対し貢献する技術といえず、上記規則に規定される特別な技術的特徴とは認められない。

また、上記各発明の間に、他に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するとも認められない。

以上の理由から、本件出願は上記各発明の間に同一又は対応する特別な技術的特徴が存在するということとはできず、本件国際出願の請求の範囲に係る各発明は、特許協力条約に基づく規則 1 3 . 1 に規定する発明の単一性の要件を満たすものではない。