

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/073095 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/32 (2006.01) H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/08 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/079173
- (22) 国際出願日: 2012年11月9日(09.11.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社日立製作所 (HITACHI, LTD.) [JP/JP]; 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤枝 正 (FUJIEDA Tadashi); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 内藤 孝 (NAITOU Takashi); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 青柳 拓也 (AOYAGI Takuya); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 沢井 裕一 (SAWAI Yuuichi); 〒3191292 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内 Ibaraki (JP). 吉本 護 (YOSHIMOTO Mamoru); 〒2268503 神奈川県横浜市長津田町4-2-59 国立大学法人 東

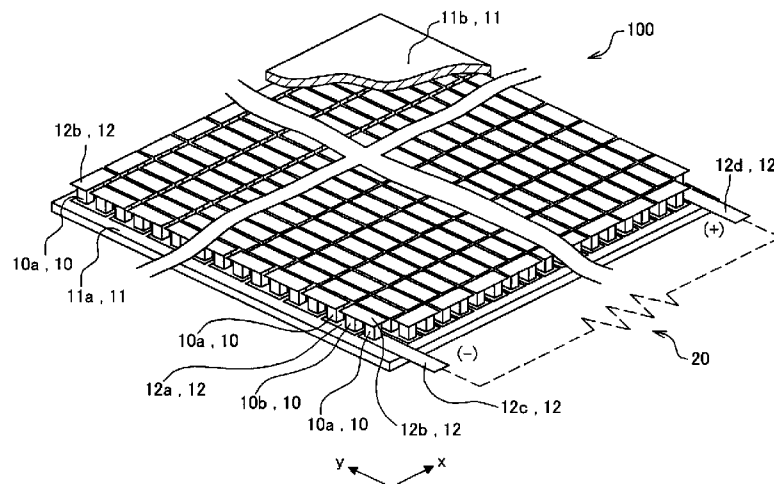
京工業大学内 Kanagawa (JP). 松田 晃史 (MAT-SUDA Akifumi); 〒2268503 神奈川県横浜市緑区長津田町4-2-59 国立大学法人 東京工業大学内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 磯野 道造 (ISONO Michizo); 〒1020093 東京都千代田区平河町2丁目7番4号 砂防会館別館内 磯野国際特許商標事務所気付 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱電変換モジュール及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a thermoelectric conversion module capable of realizing higher power output density than the prior art and a method for manufacturing same. A thermoelectric conversion module characterized in being provided with a supporting substrate, a plurality of thermoelectric conversion element materials and an electrode. The thermoelectric conversion element materials are disposed on the supporting substrate and comprise vanadium oxide crystallized glass containing vanadium oxide crystal and an amorphous material. The electrode, which is disposed on the supporting substrate, interconnects the thermoelectric conversion element materials, and is connected to an external load consuming an electromotive force generated in the thermoelectric conversion element materials. The thermoelectric conversion element materials and the electrode are joined together via at least the amorphous material contained in the thermoelectric conversion element material.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/073095 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19
条(1)）

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

電力の出力密度を従来よりも向上可能な熱電変換モジュール及びその製造方法を提供する。支持基板と、前記支持基板に配置され、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成される複数の熱電変換素子材料と、前記支持基板に配置され、前記熱電変換素子材料同士を接続するとともに、前記熱電変換素子材料において発生した起電力を消費する外部負荷が接続される電極と、を備え、前記熱電変換素子材料と前記電極とは、前記熱電変換素子材料に含まれる少なくとも前記非晶質材料を介して接合していることを特徴とする、熱電変換モジュール。

明 細 書

発明の名称：熱電変換モジュール及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換モジュール及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 熱電変換材料は、温度差を与えると発電し（ゼーベック効果）、逆に、電気を流すと冷える（ペルチェ効果）という性質を示すことから、発電素子、冷却素子等の熱電変換素子として利用されている。ゼーベック効果によれば、熱を電気に直接変換することができるため、排熱を利用した発電等が可能であり、熱電変換素子は、クリーンエネルギー技術の1つとして期待されている。熱電変換素子を構成する熱電変換材料としては、例えば、ビスマス－テルル系材料、ビスマス－アンチモン系材料、ビスマス－テルル－アンチモン系材料等が知られている。

[0003] ゼーベック効果による起電力は、熱電変換素子の高温部と低温部との温度差に比例する。そのため、熱電変換素子を備える熱電変換モジュールにおいては、バルク形の熱電変換素子が用いられることが多い。しかしながら、バルク形の熱電変換素子においては、微細加工が困難であるため、熱電変換素子の小型化が困難なことがある。その結果、電力の出力密度が小さく、発電単価が高くなる。

[0004] そこで、電力の出力密度をあげるため、高効率な熱電変換素子に関する技術が知られている。例えば特許文献1には、直径が $1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の熱電変換材料粒子と、前記熱電変換材料粒子の周囲を被膜する、平均膜厚 $1\mu\text{m}$ 以下の被膜層とを有する熱電変換素子が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-225719号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 に記載の熱電変換素子においては、結着剤として金属酸化物微粒子を用いている。しかし、このような金属酸化物微粒子は熱電変換能を有さないため、熱電変換効率が低下することがある。また、特許文献 1 には、熱電変換素子を小型化させて電力の出力密度を向上させることは記載されていない。

[0007] 本発明は前記課題に鑑みて為されたものであり、本発明の課題は、電力の出力密度を従来よりも向上可能な熱電変換モジュール及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは前記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、バナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料とし、電極と熱電変換素子とを、前記バナジウム酸化物結晶化ガラスに含まれる、少なくとも非晶質のバナジウム酸化物によって接合することで前記課題を解決できることを見出した。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、電力の出力密度を従来よりも向上可能な熱電変換モジュール及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本実施形態に係る熱電変換モジュールの斜視図である。

[図2]本実施形態に係る熱電変換素子に用いられるバナジウム酸化物結晶化ガラスに対する示差熱分析の昇温過程で得られるグラフである。

[図3]本実施形態に係る熱電変換素子における、電極とバナジウム酸化物結晶化ガラスとの接合界面近傍の（a）電子顕微鏡による断面写真及び（b）模式図である。

[図4]第 1 実施形態に係る熱電変換モジュールの製造方法を示す図である。

[図5]第 2 実施形態に係る熱電変換モジュールの製造方法を示す図である。

[図6]第3実施形態に係る熱電変換モジュールの製造方法を示す図である。

[図7]実施例1において作製した熱電変換モジュールについての熱電特性評価方法を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態（本実施形態）を説明するが、本実施形態は以下の内容に何ら制限されるものでない。

[0012] はじめに、本実施形態に係る熱電変換素子について説明し、次いで、その製造方法について説明する。また、適宜参照する図は、説明の簡略化及び図示の便宜上、一部の部材を省略又は簡略化して記載したり、発明の要旨を逸脱しない範囲で変更して記載したりすることがある。

[0013] [1. 熱電変換素子]

図1は、本実施形態に係る熱電変換モジュールの斜視図である。本実施形態に係る熱電変換モジュール100は、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成される複数の熱電変換素子材料10と、熱電変換素子材料10が支持固定（配置）される支持基板11と、熱電変換素子材料10同士を接続するとともに、熱電変換素子材料10において発生した起電力が消費される外部負荷20に接続される電極12とを備えてなる。なお、熱電変換素子は、熱電変換素子材料10a、10bと電極12とを備えて構成される。

[0014] また、本実施形態における熱電変換素子材料10は、前記のようにバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んでいるが、バナジウム酸化物結晶化ガラスには、バナジウム酸化物結晶と、非晶質材料としての非晶質のバナジウム酸化物とが含まれている。そして、熱電変換素子材料10と電極12とは、熱電変換素子材料10に含まれる少なくとも前記非晶質材料を介して接合している。

[0015] なお、詳細は後記するが、本実施形態における熱電変換素子材料10は、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラス、又は、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成されるものである。これらのバナジウム酸化物結晶化

ガラスは、非晶質のバナジウム酸化物ガラスを所定条件下で熱処理することにより、得ることができる。そして、熱電変換素子材料 10 を含む熱電変換素子により、熱電変換モジュール 100 が構成される。

[0016] 図 1 に示すように、本実施形態に係る熱電変換モジュール 100 においては、熱電変換素子材料 10 a と熱電変換素子材料 10 b とは、支持基板 11 上に、交互にマトリックス状に配置されている。そして、y 方向において、熱電変換素子材料 10 a のアノードと熱電変換素子材料 10 b のカソードとが、電極 12 b を介して電氣的に接続され、熱電変換素子材料 10 a のカソードと熱電変換素子材料 10 b のアノードとが、電極 12 b を介して電氣的に接続されている。また、y 方向の端部においては、熱電変換素子材料 10 a のアノードと x 方向に隣接する熱電変換素子材料 10 b のカソードとが、電極 12 b を介して電氣的に接続されている。

[0017] <熱電変換素子材料 10>

熱電変換モジュール 100 に備えられる熱電変換素子材料 10 は、N 型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成される N 型の熱電変換素子材料（以下、「N 型材料」という）10 a と、P 型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成される P 型の熱電変換素子材料（以下、「P 型材料」という）10 b とを含んで構成されている。このように、N 型材料と P 型材料とが併用されることで、より大きな起電力が利用可能になっている。また、これらはいずれも断面矩形状であり、N 型材料 10 a と P 型材料 10 b とは離間して支持基板 11 に配置固定されている。

以下、「N 型材料 10 a」と「P 型材料 10 b」とをまとめて「熱電変換素子材料 10」と呼称するものとする。

[0018] N 型材料 10 a は、自由電子を含む N 型の半導体である。N 型材料 10 a においては、高温側で発生する自由電子が低温の方へ移動するようになっている。これにより、N 型材料 10 a を電流が通流可能になっている。また、P 型材料 10 b は、正孔を含む P 型の半導体である。P 型材料 10 b においては、含まれる正孔が低温の方へ移動するようになっている。これにより、

P型材料10bを電流が通流可能になっている。熱電変換モジュール100においては、N型材料10aとP型材料10bとが電極12（後記する）により接続されることにより、発電が行われるようになっている。発電により得られた起電力は、外部負荷20（抵抗、蓄電池等）において利用されるようになっている。

[0019] N型材料10aとP型材料10bとは、基板11に固定された電極12により、交互に直列になって接続されている。具体的には、支持基板11aに固定された、電流取出用の負極12c（電極12）の端部に、N型材料10aが固定されている。そして、このN型材料10aは、隣接するP型材料10bに対して、支持基板11bに固定された電極12bにより固定されている。さらに、このP型材料10bは、前記のN型材料10aとは別の隣接するN型材料10aに対して、支持基板11aに固定された電極12aにより固定されている。そして、他の熱電変換素子材料10においても同様にしてN型材料10aとP型材料10bとが直列に接続され、電流取出用の正極12d、及び負極12cから、これらを並列に接続するよりも高い起電力が取り出し可能になっている。

[0020] ここで、熱電変換素子材料10に含まれるバナジウム酸化物結晶化ガラスについて、図2を参照しながら説明する。

[0021] 図2は、熱電変換素子材料10に含まれるバナジウム酸化物結晶化ガラスについて、示差熱分析（DTA）の昇温過程で得られるグラフである。DTA測定は、熱電変換素子材料10に含まれるバナジウム酸化物結晶化ガラス（対象試料）及び α -アルミナ（参照試料）を用い、大気雰囲気中で5 K/mの昇温速度で行った。測定に供した対象試料及び参照試料の量は、それぞれ650 mgとした。

[0022] 本明細書においては、図2に示す、第1吸熱ピークの開始温度をガラス転移点 T_g （粘度 $=10^{13.3}$ poiseに相当）、該第1吸熱ピークのピーク温度を屈伏点 T_d （粘度 $=10^{11.0}$ poiseに相当）、第2吸熱ピークのピーク温度を軟化点 T_s （粘度 $=10^{7.65}$ poiseに相当）、第1発熱ピークの開始温

度を結晶化温度 T_c と定義する。なお、それぞれの温度は、接線法によって求められる温度とする。そして、本明細書に記載の特性温度（ガラス転移点 T_g 、屈伏点 T_d 、軟化点 T_s 及び結晶化温度 T_c ）は前記の定義に基づくものである。

[0023] 熱電変換素子材料 10 には、通常は軟化点を有し、結晶化するバナジウム酸化物結晶化ガラスが含まれている。これは、バナジウム酸化物ガラスを軟化点以上、結晶化温度以下で加熱することにより焼成した後、さらに、結晶化温度以上で熱処理することにより、バナジウム酸化物結晶を析出させることで、非晶質と結晶が混在したバナジウム酸化物結晶化ガラス（即ち熱電変換素子材料）とすることが可能である。

[0024] 本実施形態における熱電変換素子材料 10 には、前記のように、バナジウム酸化物結晶化ガラスが含まれている。具体的には、熱電変換素子材料 10 には、バナジウム酸化物結晶と、非晶質材料としての非晶質のバナジウム酸化物とが含まれている。ただし、熱電変換素子材料 10 に含まれる非晶質材料は非晶質のバナジウム酸化物に何ら限られず、他の材料であってもよい。ただし、比較的低温で軟化流動するため、製造工程が容易になるとともに、熱起電力が発生するという観点から、非晶質材料は非晶質のバナジウム酸化物であることが好ましい。

[0025] また、熱電変換素子材料 10 には、バナジウム酸化物ガラス以外にも、本発明の効果を著しく損なわない範囲で、任意の材料が含まれていてもよい。

[0026] 具体的には例えば、N型素子 10a には、 V_2O_5 、 $M_xV_2O_5$ 、 $M_3Fe_4(P_4O_4)_6$ 、 $M_2(P_4O_4)O$ 、 $V_2(P_4O_4)O$ 、 M_2CuO_4 、 MAI_2O_4 からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶が含まれていてもよい。ただし、Mは、アルミニウム、鉄、ヒ素、アンチモン、ビスマス、タングステン、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、銀、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれかの金属元素である。また、 $0 < x < 1$ である。また、P型素子 10b には、 VO_2 、 V_2O_3 からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶が含まれていてもよい。これらの金属酸化物結晶が含まれることにより、熱電変換素子材料

10の電気抵抗を小さくすることができ、電力の出力密度をより向上させることができる。

[0027] さらに例えば、熱電変換素子材料10には、バナジウム酸化物ガラス以外のガラスが含まれていてもよい。バナジウム酸化物ガラス以外のガラスが含まれている場合、熱電変換素子材料10と電極12との接合界面に存在する非晶質材料（この点の詳細は、図3を参照しながら後記する）は、非晶質のバナジウム酸化物に限られず、別のガラス材料により構成される非晶質材料でもよい。軟化点を有する別のガラスが含まれる場合、軟化点を有さないバナジウム酸化物ガラスを併用することができる。

[0028] バナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料10は、粉末状の非晶質のバナジウム酸化物ガラスを含む例えばペーストを電極12上に塗布して、熱処理することで作製することができる。この熱処理により、非晶質のバナジウム酸化物ガラスが結晶化して、バナジウム酸化物結晶を含むバナジウム酸化物結晶化ガラスが得られる。ちなみに、得られたバナジウム酸化物結晶の粒界には、通常、非晶質のバナジウム酸化物が残存する。なお、塗布する、粉末状のバナジウム酸化物ガラスには、他の任意の成分を併用することができる。このような成分としては、例えば、ガラスの流動性、熱膨張を制御するためのフィラー等が挙げられる。

[0029] 塗布時の塗布方法は、どのようにしてもよい。例えばプラズマディスプレイパネルのリブ製造で使われる厚膜のドライフィルムレジストを用いることができる。具体的には、熱電変換素子材料10を形成したい箇所にパターニングしたドライフォトレジストを支持基板11に載置し、パターニング内に前記ペーストを流し込んで塗布することができる。ドライフィルムレジストは絶縁性で低熱伝導率のため、熱電変換材料作製後に残存しうるドライフィルムレジストの除去が不要になるという利点がある。なお、用いられるフィルムは、薄いフィルムを何枚か重ねて貼りあわせたものでもよい。さらに、ドライフィルムレジストの代わりに、ポリイミド等の高耐熱性の樹脂フィルムを用いることもできる。

[0030] <支持基板 1 1>

支持基板 1 1 は、熱電変換素子材料 1 0 と電極 1 2 とを支持固定するものである。具体的には、熱電変換素子材料 1 0 (1 0 a, 1 0 b) は、電極 1 2 (1 2 a, 1 2 b) が固定された支持基板 1 1 (1 1 a, 1 1 b) により挟まれて形成されている。支持基板 1 1 は、ヒートシンク (図示しない) 等に接触される低温側の支持基板 1 1 a と、加熱ヒータ (図示しない) 等に接触される高温側の支持基板 1 1 b とにより構成される。

[0031] 支持基板 1 1 は、絶縁性の基板により構成されている。ただし、導電性の基板が用いられてもよく、この場合には、導電性基板と電極 1 1 との間に絶縁層が設けられる。さらに、支持基板 1 1 は、例えば熱源からの熱を効率よく発電に利用するため、伝熱性に優れた材料により構成することが好ましい。このような基板としては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム等により構成されるセラミックス基板、酸化物層を有するシリコン基板、金属基板等が挙げられる。さらに、熱電変換モジュール 1 0 0 を湾曲させて設置する場合には、可撓性に優れた基板 (例えば樹脂基板等) を用いることもできる。

[0032] <電極 1 2>

電極 1 2 は、本実施形態においてはパターン形状に構成され、熱電変換素子材料 1 0 (アノードと、隣接するカソード) 同士を橋渡しするように接続することで、熱電変換素子材料 1 0 において発生した起電力を外部負荷 2 0 に供給するものである。電極 1 2 は、バナジウム酸化物ガラスと反応しにくいものが用いられる。具体的には例えば、チタン、タングステン、タンタル、クロム、ケイ素、アルミニウム、及び、これらの窒化物、ケイ化物、並びに、これらの合金等が挙げられる。ただし、これらの中で抵抗の大きいものを用いる場合、例えば銅、金等の低抵抗の電極層と前記金属からなる層との二層構造の電極が用いられるようにすることが好ましい。

[0033] 電極 1 2 は、どのような方法で支持基板 1 1 に配置固定されてもよい。例えば、はじめに、金属膜が、蒸着、スパッタ等により支持基板 1 1 上に形成されることができる。次いで、形成された金属膜が、フォトリソグラフィ、

エッチング等により所望の形状にパターニングすることで、所望の形状の電極 1 2 が形成される。

[0034] さらに、電極 1 2 は、金属ペーストを用い、例えばスクリーン印刷、インクジェット印刷、ディスペンサ等により電極パターンを支持基板 1 1 上に印刷し、焼成することで形成するようにしてもよい。この方法において、支持基板 1 1 上に印刷する際に用いられる金属ペーストとしては、例えば、汎用の金属ペースト、導電性フィラーとバナジウム酸化物ガラスとからなるペースト等が使用可能である。用いられる金属は、例えば銀、銅、アルミニウムが挙げられる。

[0035] ここで、熱電変換素子材料 1 0 と電極 1 2 との接合界面について、説明する。熱電変換素子材料 1 0 と電極 1 2 とは、接合界面の一部に非晶質材料（本実施形態では非晶質のバナジウム酸化物）を含んで接合している。図 3 を参照しながら、具体的に説明する。

[0036] 図 3 は、本実施形態に係る熱電変換素子における、電極とバナジウム酸化物結晶化ガラスとの接合界面近傍の（a）電子顕微鏡による断面写真及び（b）模式図である。なお、図 3（b）において、図示の簡略化のために、熱電変換素子材料 1 0 に含まれる結晶 1 0 1（バナジウム酸化物結晶）の図示を一部省略している。なお、図 3 は、一例として、チタンからなる電極上にバナジウム酸化物ガラスを塗布して焼成した後、真空中で熱処理を行って、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させたものである。

[0037] 図 3 に示すように、熱電変換素子材料 1 0 は、多くのバナジウム酸化物結晶 1 0 1 を含んで構成されている。しかし、熱電変換素子材料 1 0 と電極 1 2 との接合界面には、バナジウム酸化物の非晶質 1 0 2 が存在している。より具体的には、本実施形態においては、熱電変換素子材料 1 0 は、含まれるバナジウム酸化物の非晶質 1 0 2 を少なくとも介して、電極 1 2 と接合している。

[0038] 熱電変換素子材料 1 0 は、[2. 熱電変換素子の製造方法]において後記するが、例えば非晶質のバナジウム酸化物ガラスを含む層を電極 1 2 上に形

成し、その後熱処理することで形成することができる。そこで、本実施形態の熱電変換モジュール１００においては、この熱処理時の加熱条件を制御することで、接合界面に非晶質１０２を存在させることができる。

[0039] このような、本実施形態によれば、例えばスクリーン印刷、塗布等の低コストプロセスを用いて、従来の方法では困難なことがあった、例えば短エレメント長（高さが例えば０．１ｍｍ程度）等の小型の熱電変換素子材料１０を作製することができる。ここで、出力密度は、通常は、熱電変換効率とともに、熱電変換素子材料に流れる熱量にも比例する。したがって、本実施形態の熱電変換素子材料１０を通過する熱流束を増やすこと、及び、単位面積あたりに小さな熱電変換素子材料１０を高密度に形成させることにより、高出力密度化を図ることができる。また、製造工程でのコストが安いため、発電単価を大幅に低減することができる。

[0040] [２．熱電変換素子の製造方法]

次に、本実施形態に係る熱電変換素子の製造方法（以下、単に「本実施形態の製造方法」という）を、図面を参照しながら説明する。なお、前記のように、本実施形態の熱電変換素子に含まれる非晶質材料は、非晶質のバナジウム酸化物が好ましい。そこで、以下の説明においては、非晶質材料として、非晶質バナジウム酸化物を例に本実施形態の製造方法を説明する。

[0041] 本実施形態の製造方法は、支持基板１１に配置固定された電極１２上に、バナジウム酸化物ガラスを含むバナジウム酸化物ガラス層を形成するガラス層形成工程と、前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理し、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料（本実施形態では、非晶質のバナジウム酸化物）とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するとともに、前記電極との接合界面の少なくとも一部に前記非晶質材料を存在させる熱処理工程と、を含むものである。

[0042] ＜ガラス層形成工程＞

本工程においては、まず、バナジウム酸化物ガラスの粉末をペースト化する。本実施形態においては、この粉末中に、非晶質のバナジウム酸化物ガラ

スが含まれている。そして、例えばステンシル印刷法、スクリーン印刷法、プラズマディスプレイパネルのリブ製造で使われる厚膜のフィルムレジストを用いたパターニング方法等により、ペーストが電極上に塗布される。これにより、バナジウム酸化物ガラスを含むバナジウム酸化物ガラス層が形成される。

[0043] 塗布するペーストは、バナジウム酸化物ガラスと溶剤とを通常は含む。さらに、適宜樹脂バインダが含まれていてもよい。含まれるバナジウム酸化物ガラスの粒径は特に制限されないが、塗布時の塗布性を考慮すると、平均粒径として $5\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。さらに、含まれる溶剤も特に制限されないが、ブチルカルビトールアセテート及び α -テルピネオールが好ましい。加えて、含まれる樹脂バインダも特に制限されないが、エチルセルロース及びニトロセルロースが好ましい。ただし、溶剤として α -テルピネオールを用いた場合には、樹脂バインダを用いなくてもよい。

[0044] <熱処理工程>

本工程においては、形成されたバナジウム酸化物ガラス層に対して、熱処理が行われる。熱処理の条件は、層内にバナジウム酸化物結晶を析出可能な条件であれば特に制限されず、例えば、まず、ペーストを塗布した基板を 423 K 程度の温度で 10 分間乾燥して溶剤を揮発させる。その後、 573 K 程度の温度で 30 分間仮焼成してバインダを除去し、ガラスの軟化点 T_g 以上の温度で本焼成することにより、バナジウム酸化物ガラス層が形成される。さらにその後、結晶化温度 T_c 以上の温度で熱処理することにより、バナジウム酸化物結晶を含むバナジウム酸化物結晶化ガラスが生成する。ただし、全ての非晶質が結晶化するわけではなく、一部は結晶化せずに残存する。本実施形態においては、非晶質のバナジウム酸化物ガラスを用いているため、非晶質のバナジウム酸化物を介して、電極 12 と接合するようになる。

[0045] 熱処理時の雰囲気は特に制限されないが、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させる場合には、例えば大気中、真空中又は不活性ガス（窒素、アルゴン等）雰囲気とすることが好ましい。また、P型のバナジウム酸化

物結晶化ガラスを生成させる場合には、例えば水素ガス雰囲気等の還元性雰囲気とすることが好ましい。還元性雰囲気とすることにより、少なくともバナジウムが3価、4価等の低価数のバナジウム酸化物 VO_2 または V_2O_3 を析出させることができる。

[0046] 軟化点を有さないバナジウム酸化物ガラスを用いる場合には、予め調製したP、N両極性のガラス粉末と、これらのガラス粉末が溶融する温度以下で軟化する別のガラス粉末とを混合し、前記方法により混合ガラス粉末をペースト化して塗布、焼成してもよい。

[0047] なお、熱電変換モジュール100の耐久性を向上させるために、対となる2枚の支持基板11a、11bの端部をガラス封着することが好ましい。具体的には、支持基板11a、11bの端部に封着用ガラスペースト（封着用ガラスフリットでもよい）を塗布した後、電気炉中で焼成、封着する。このとき、耐久性及び断熱性向上の観点から、熱電変換モジュール100内部を真空引きしながら封着することが好ましい。また、荷重をかけながら焼成、封着してもよい。封着用ガラスペーストに用いるガラスとしては制限されないが、熱電変換素子材料10内のバナジウム酸化物結晶化ガラスが軟化溶融して型崩れしない温度領域で封着可能なガラスを用いることが望ましい。また、封着用のガラスは、耐水性に優れたガラスであることが好ましい。

[0048] <その他>

本実施形態の製造方法においては、前記の工程以外にも、任意の工程を含めることができる。例えば、一旦、還元雰囲気で熱処理によりP型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させた後、真空中又は不活性ガス雰囲気での熱処理により、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスをN型のバナジウム酸化物結晶化ガラスに変換することもできる。この場合、真空中又は不活性ガス雰囲気での熱処理により、直接、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させた場合に比べ、熱電変換素子材料10の電気抵抗を低減させることができる。

[0049] また、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させた後、連続して、

新たにN型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させることもできる。具体的には例えば、支持基板11上に形成された一部の電極12上にバナジウム酸化物ガラスを含むペーストを塗布して還元性雰囲気中で焼成することにより、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させた後、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスと離間（例えば隣接）する位置に、再度、ペーストを電極上に塗布した後、全体を焼成する。その後、真空中又は不活性ガス雰囲気中でガラスの結晶化温度で熱処理を行い、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させる。このとき、前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスの極性は変化せず、P型のままである。次に、電極が形成された新たな支持基板をその上に重ね合わせる。このとき、熱電変換素子材料10の極性が交互になるように、直列に接続されるようにする。その後、ガラスの軟化点 T_g 以上の温度で焼成することで、熱電変換モジュール100を形成することができる。

[0050] さらに、例えば、電極12a上に複数のN型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを形成させた支持基板11aと、電極12b上にP型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを形成させた支持基板11bを別々に作製した後、支持基板11a、11bを貼り合せ、熱電変換素子材料10の極性が交互に直列接続されるようにする。その後、前記同様、ガラスの軟化点 T_g 以上の温度で焼成することで、熱電変換モジュール100を形成することができる。

[0051] また、熱電変換素子材料10aと熱電変換素子材料10bとは、同じ材料を用いて、熱処理条件を異なるものとするすることで、作製するようにしてもよい。一方で、熱電変換素子材料10aと熱電変換素子材料10bとは、異なる材料を用いて、熱処理条件を同じものとするすることで、作製することができる。

実施例

[0052] 次に、本発明を、実施例を挙げてより詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではない。

なお、以下の記載において、熱電変換素子材料10の極性（N型及びP型

）の判断は、ゼーベック係数測定機を用いて熱電変換素子材料 10 のゼーベック係数を測定し、ゼーベック係数の正負に基づいて行った。ゼーベック係数が正であれば P 型であり、ゼーベック係数が負であれば N 型である。

[0053] [1. 実施例 1：個別に作製された N 型及び P 型の熱電変換素子材料を含む熱電変換モジュールの作製]

<ペーストの調製>

表 1 に、使用したガラスの原料組成、及び示差熱分析曲線から求めたガラス（TE1、TE2、EL1 及び EL2）の特性点（ガラス転移点、屈伏点、軟化点及び結晶化温度）を示す。なお、EL1 は、熱電変換モジュールの端部を封止するための封着用ガラス、EL2 は、支持基板上に設けられる電極を形成するための電極形成用ガラスである。

[表1]

表 1

Specimen No.	原料組成 (mole ratio)													ガラス特性点 (K)			
	CuO	V ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ag ₂ O	BaO	Ba(PO ₃) ₂	TeO ₂	MnO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	WO ₃	ZnO	ガラス転移点 T _g	屈伏点 T _d	軟化点 T _s	結晶化温度 T _c
TE1	15	65	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	573	591	-	646
TE2	15	65	5	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	568	589	632	644
EL1	0	18.7	0	0	38	0	6.8	37.5	0	0	0	5	0	467	486	534	-
EL2	0	32	0	26	0	10	0	0	8	1	3	10	10	633	658	720	-

[0054] ガラス TE1、TE2、EL1 及び EL2 は、以下のようにして調製した。表 1 の組成の 200 g の混合原料粉を白金ルツボに入れ、TE1 ガラス及び TE2 ガラスの場合は 1373 K、EL1 ガラス及び EL2 ガラスの場合は 1073 K に加熱した電気炉中で、ガラス溶融物の組成が均一になるように攪拌しながら 1 時間溶融した。その後、423 K～475 K に加熱しておいたステンレス板上で冷却固化させた。さらに、溶解したガラスをスタンプミル及びジェットミルにより数 μ m 程度まで微粉碎した。なお、いずれのガラスも非晶質になっていることを X 線回折により確認した。

[0055] 次に、軟化点を有する TE2 ガラス粉末に対して、50 質量%のエチルセルロース（EC）とブチルカルビトールアセテート（BCA）との混合溶液（EC の BCA に対する質量比は 4%）を配合し、熱電変換素子材料用のガラスペースト A を調製した。また、電極形成用の導電性ペースト B を調製

した。具体的には、表 1 に示す E L 2 ガラス粉末と、E L 2 ガラス粉末に対する体積割合が 8 0 % の粒径数 μm の銀粒子とを混合し、これらの混合粉末に対して、5 0 質量%のエチルセルロース (E C) とブチルカルビトールアセテート (B C A) との混合溶液 (E C の B C A に対する重量比は 4 %) を配合して調製した。

[0056] また、上下支持基板同士を封着するためのガラスペーストとして、前記 N 型、P 型の結晶化ガラス粉末や前記導電性ペーストのガラス粉末の軟化点よりも低い軟化点を有する E L 1 ガラス粉末に適量の α -テルピネオール溶剤を添加して、封着用ガラスペースト C を調製した。

[0057] <熱電変換モジュール 1 0 0 の製造工程>

熱電変換モジュール 1 0 0 は、図 4 に示す方法によって作製した。支持基板としてアルミニウム板を用い、アルマイト処理により片側表面にアルミナ層を形成した、2 枚のアルミニウム基板 1 1 a, 1 1 b を用いた。まず、アルミニウム基板表面に形成されたアルミナ層 (図 4 では図示しない) 上に、スクリーン印刷により導電性ペースト B を塗布した。そして、大気中で 4 2 3 K 程度の温度で 1 0 分間乾燥して溶剤を揮発させ、5 7 3 K 程度の温度で 3 0 分間仮焼成してバインダを除去した。その後、ガラス軟化点 T_g 以上である 7 4 0 K の温度で 3 0 分間本焼成を行い、図 4 (a) に示す電極 1 2 a, 1 2 b を形成した。

[0058] 次に、図 4 (b) に示すように、支持基板 1 1 a, 1 1 b の表面に、パターンニングされた熱消失型のドライフィルムレジスト 3 0 1 を貼り付けた。フィルムの厚みは、ガラスペースト A の溶剤等が揮発する量を考慮して、所望の熱電変換モジュールの厚みより少し厚くした。

[0059] そして、ドライフィルムレジスト 3 0 1 のパターン 3 0 2 内に、図 4 (c) に示すように、ガラスペースト A (符号 3 0 3 で示される部分) 及び封着用ガラスペースト C (符号 3 0 4 で示される部分) をそれぞれ流し込んだ。ここで、封着用ガラスペースト C の流し込んだ部分は端部のパターンである。その後、大気中で 4 2 3 K 程度の温度で 1 0 分間乾燥して溶剤を揮発させ

、573 K程度の温度で30分間仮焼成してバインダを除去した。

[0060] 以下の工程においては、支持基板11aと支持基板11bとで別々に作業した。まず、支持基板11aに関しては、電気炉により、温度823 Kで2時間の大気中熱処理を施した。これにより、支持基板11a（第1の支持基板に相当）上に、0.5 mm×0.5 mm×0.1 mm（高さ）の、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料10aが得られた。また、封着層305も併せて得られた。

[0061] ドライフィルムレジストは熱処理時に消失するため、スクリーン印刷に発生しうる、マスクからペーストを押し出すときに発生するペースト端部（角）の形状崩れがなく、膜厚均一性の優れた熱電変換モジュールを形成することができた。

[0062] 得られた熱電変換素子材料10aについてX線回折を行ったところ、 V_2O_5 、 Cu_xV_2O （ $0.26 < x < 0.55$ ）の他に、 $Fe_3Fe_4(PO_4)_6$ 、 $Cu_3Fe_4(PO_4)_6$ 、 Al_2CuO_4 、 $FeAl_2O_4$ （ $0 < x < 1$ ）等の結晶が析出していることがわかった。

[0063] 次に、支持基板11bに関しては、水素ガスフロー（還元性雰囲気）の電気炉により、温度823 Kで2時間の熱処理を施した。これにより、支持基板11b（第2の支持基板に相当）上に、0.5 mm×0.5 mm×0.1 mm（高さ）の、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料10bが得られた。なお、支持基板11bに貼り付けたドライフィルムレジスト301が残存していたため、有機溶剤により溶解させて除去した。

[0064] 得られた熱電変換素子材料10bについてX線回折を行ったところ、 V_2O_3 の他に、 Fe_2PO_5 、 $Fe_2(PO_4)O$ 、 $V_2(PO_4)O$ 等の結晶が析出していることがわかった。

[0065] 最後に図4（e）に示すように、N型の熱電変換素子材料10aとP型の熱電変換素子材料10bとが交互に直列に接続されるように、支持基板11aと支持基板11bとを張り合わせた。そして、真空引きしながら、TE2ガラスとEL1ガラスの軟化点 T_s 以上の640 Kで30分間本焼成を行った。

。これにより、図4（f）に示す熱電変換モジュール100が得られた。

[0066] 熱電変換モジュール100の熱電変換素子材料10と電極12との接合界面を、電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、バナジウム酸化物結晶が多く観察されたが、接合界面の一部において、非晶質のバナジウム酸化物と電極12とが接合していることがわかった。これにより、前記したように小型化を図ることができ、高出力密度化を図ることができることがわかった。さらに、発電単価を大幅に低減することができることがわかった。また、熱電変換素子材料10aと熱電変換素子材料10bとを別々に作製しているため、不留まりをより良好にすることができた。

[0067] [2. 実施例2：同時に作製されたN型及びP型の熱電変換素子材料を含む熱電変換モジュールの作製]

前記の実施例1では、N型の熱電変換素子材料10aとP型の熱電変換素子材料10bとを別々に作製したが、実施例2では、N型の熱電変換素子材料10aとP型の熱電変換素子材料10bとを連続的に作製した。即ち、はじめにP型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料10bを形成し、その極性を維持した状態で新たに全体を焼成し、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料10aを形成した。

なお、ガラスペーストA、導電性ペーストB及び封着用ガラスペーストCは、実施例1で調製したものと同一ものを用いた。

[0068] <熱電変換モジュール200の製造工程>

熱電変換モジュール200は、図5に示す方法によって作製した。

[0069] はじめに、前記した実施例1と同様にして、図5（b）に示す、支持基板11a上に、パターンニングされたドライフィルムレジスト301を貼り付けた。次いで、ドライフィルムレジスト301におけるパターン302内に、図5（c）に示すように、1つおきに熱電変換素子用のガラスペーストA（符号303で示される部分）を流し込んだ。なお、端部には封着用ペーストCを流し込むため、この時点では何も流し込んでいない。そして、実施例1と同様にしてバインダを除去した。

- [0070] そして、水素ガスフロー（還元性雰囲気）の電気炉により、温度 823 K で 2 時間の熱処理を施した。これにより、図 5（d）に示すように、0.5 mm×0.5 mm×0.1 mm（高さ）の、P 型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料 10b が得られた。
- [0071] 次に、ドライレジストフィルム 301 の残りのパターン 302 内に、熱電変換素子用のガラスペースト A（図 5（e）中、符号 303 で示される部分）及び封着用ガラスペースト C（図 5（e）中、符号 304 で示される部分）を流し込んだ。そして、実施例 1 と同様にしてバインダを除去した。
- [0072] そして、 10^{-6} Pa 台の真空電気炉により、温度 823 K で 2 時間の熱処理を施した。これにより、図 5（f）に示すように、支持基板 11a 上に、0.5 mm×0.5 mm×0.1 mm（高さ）の、N 型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含む熱電変換素子材料 10a が得られた。また、封着層 305 も併せて得られた。このとき、真空電気路に支持基板 11a を供しても、既に形成されていた P 型の熱電変換素子材料 10b の極性は変化することなく、熱電変換素子材料 10b の極性は維持されていた。なお、残存したドライフィルムレジストを溶剤により溶解して除去した。
- [0073] 最後に図 5（g）に示すように、支持基板 11a と支持基板 11b とを張り合わせた。そして、真空引きしながら、TE2 ガラスと EL1 ガラスの軟化点 T_g 以上の 640 K で 30 分間本焼成を行った。これにより、図 5（h）に示す熱電変換モジュール 200 が得られた。
- [0074] 前記の実施例 1 と同様、実施例 2 においても、熱電変換モジュール 200 の熱電変換素子材料 10 と電極 12 との接合界面を、電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、バナジウム酸化物結晶が多く観察されたが、接合界面の一部において実施例 1 と同様、非晶質のバナジウム酸化物と電極 12 とが接合していることがわかった。これにより、前記したように小型化を図ることができ、高出力密度化を図ることができることがわかった。さらに、発電単価を大幅に低減することができることがわかった。また、熱電変換素子材料 10a、10b の両方を単一の支持基板 11a 上で作製するため、支持基板

1 1 b を貼り合わせる際の位置決めを容易にすることができた。

[0075] [3. 実施例3：同時に作製されたN型及びP型の熱電変換素子材料を含む熱電変換モジュールの作製]

前記の実施例1や実施例2においては、N型の熱電変換素子材料10aとP型の熱電変換素子材料10bとは、いずれも、ガラスペーストAを用いて形成されている。そこで、実施例3では、N型の熱電変換素子材料10a用の材料とP型の熱電変換素子材料10b用の材料とを異なるものとし、前記の実施例1と同様の方法により、熱電変換モジュール300を作製した。

[0076] <N型の熱電変換素子用材料のガラスペーストD、及び、P型の熱電変換素子用材料のガラスペーストEの調製>

はじめに、表1に示したTE1ガラスの粉末を 10^{-5} Pa台の真空度の電気炉により、温度823Kで2時間の熱処理を施した。これにより、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスの粉末が得られた。以下、この粉末を「N型ガラス粉末」という。得られたN型ガラス粉末についてX線回折を行ったところ、 V_2O_5 、 Cu_xV_2O ($0.26 < x < 0.55$)の他に、 $Fe_3Fe_4(PO_4)_6$ 、 $Cu_3Fe_4(PO_4)_6$ 、 Al_2CuO_4 、 $FeAl_2O_4$ ($0 < x < 1$)等の結晶が析出していることがわかった。

[0077] また、TE1ガラスの粉末を水素ガスフローの電気炉により、温度823Kで2時間の熱処理を施した。これにより、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスの粉末が得られた。以下、この粉末を「P型ガラス粉末」という。得られたP型ガラス粉末についてX線回折を行ったところ、 V_2O_3 の他に、 Fe_2PO_5 、 $Fe_2(PO_4)O$ 、 $V_2(PO_4)O$ 等の結晶が析出していることがわかった。

[0078] N型ガラス粉末及びP型ガラス粉末のそれぞれに対して、表1のTE2ガラスを所定量混合し、熱電変換素子材料10の材料とした。具体的には、まず、N型ガラス粉末に対してTE2ガラス粉末を体積比で10%~20%混合し、さらに、これらの混合粉末に対して50質量%のエチルセルロース(EC)とブチルカルビトールアセテート(BCA)との混合溶液(ECのB

C Aに対する重量比は4%)を配合したガラスペーストDを調製した。ガラスペーストDは、N型の熱電変換素子材料10aの材料となる。さらに、P型ガラス粉末についても同様にして配合を行い、ガラスペーストEを調製した。ガラスペーストEは、P型の熱電変換素子材料10bの材料となる。

[0079] <熱電変換モジュール300の製造工程>

熱電変換モジュール300は、図6に示す方法によって作製した。

[0080] 前記した実施例1と同様にして、図6(b)に示すように、支持基板11a上に、パターニングされたドライフィルムレジスト301を貼り付けた。そして、ドライレジストフィルム301のパターン302内に、図6(c)に示すように、前記のガラスペーストD(図6(c)中、符号306で示される部分)及びガラスペーストE(図6(c)中、符号307で示される部分)を交互に流し込んだ。さらに、端部には、実施例1で調製した封着用ガラスペーストC(図6(c)中、符号304で示される部分)を流し込んだ。

[0081] その後、大気中で423K程度の温度で10分間乾燥して溶剤を揮発させ、573K程度の温度で30分間仮焼成してバインダを除去した。次いで、TE2ガラスとEL1ガラスの軟化点 T_s 以上の640Kで30分間本焼成を行った。これにより、図6(d)に示すように、0.5mm×0.5mm×0.1mm(高さ)の、N型の熱電変換素子材料10a及びP型の熱電変換素子材料10bが形成された。また、併せて、封着層305が形成された。

[0082] なお、酸化により、P型の熱電変換素子材料10bの極性がN型に変化することをより確実に防止するために、本焼成を真空中又は不活性ガス雰囲気中で行うこともできる。この場合、ドライフィルムレジストが消失せず残存するが、前記のように残存しても構わない。

[0083] 最後に図6(e)に示すように、支持基板11aと支持基板11bとを張り合わせた。そして、真空引きしながら、TE2ガラスとEL1ガラスの軟化点 T_s 以上の640Kで30分間本焼成を行った。これにより、図6(f)に示す熱電変換モジュール300が得られた。

[0084] 前記の実施例 1 と同様、実施例 3 においても、熱電変換モジュール 300 の熱電変換素子材料 10 と電極 12 との接合界面を、電子顕微鏡を用いて観察した。その結果、バナジウム酸化物結晶が多く観察されたが、接合界面の一部において実施例 1 と同様、非晶質のバナジウム酸化物と電極 12 とが接合していることがわかった。これにより、前記したように小型化を図ることができ、高出力密度化を図ることができることがわかった。さらに、発電単価を大幅に低減することができることがわかった。また、熱電変換素子材料 10a、10b の両方を単一の支持基板 11a 上で作製しているため、支持基板 11b を貼り合わせる際の位置決めを容易にすることができた。また、一回の熱処理で熱電変換素子材料 10a、10b を作製できるため、工程を簡便にすることができた。

[0085] [4. 熱電特性評価]

実施例 1 ～実施例 3 において作製した熱電変換モジュール 100、200、300 は、いずれも、N 型の熱電変換素子材料 10a 及び P 型の熱電変換素子材料 10b を備えている。そこで、これらの代表として、実施例 1 において作製した熱電変換モジュール 100 について、熱電特性評価を行った。

[0086] 実施例 1 の方法に従って、1000 個の N 型の熱電変換素子材料 10a と、1000 個の P 型の熱電変換素子材料 10b とが直列に接続された熱電変換モジュール 100 を作製した。そして、作製した熱電変換モジュール 100 を、図 7 に示すように設置した。

[0087] 図 7 は、実施例 1 において作製した熱電変換モジュールについての熱電特性評価方法を説明する図である。なお、図 7 は、構造を把握し易くするために、図 1 に示した熱電変換モジュール 100 の形状から一部変更して記載している。

[0088] 熱電変換モジュール 100 は銅ブロック 702 上に載置し、熱電変換モジュール 100 の上には加熱ヒータ 701 を載置した。銅ブロック 702 は、ヒートシンク 703 に載置されている。従って、加熱ヒータ 701 からの熱は、熱電変換モジュール 100 の支持基板 11b 側から熱電変換素子材料 1

0に供給されるようになっている。即ち、支持基板11b側が高温側になっている。一方で、支持基板11a側は低温側になっている。

[0089] 熱電特性の評価は以下のようにして行った。加熱ヒータ701の温度を423 K (150℃)、熱電変換モジュール100での支持基板11a, 11b間の温度差 ΔT を50 Kに設定した。そして、銅ブロック702において、熱電変換モジュール100からヒートシンク703方向に流れる熱流束Q, 及び、電圧計704により測定される出力電圧(起電力)Pを測定した。その結果、熱流束Qは10 W/cm²、出力電圧Pは8 Vであった。さらに、これらの値に基づき、変換効率 η を算出した。 η は、「 $\eta = P / (Q + P)$ 」に基づいて算出した。その結果、変換効率 η は約2%であった。

[0090] 本実施形態の熱電変換モジュール100は、熱電変換素子材料10と電極12との接合界面において非晶質のバナジウム酸化物ガラス(非晶質材料)を含む熱電変換素子12を備えている。そのため、前記したように小型化を図ることができ、高出力密度化を図ることができる。さらに、発電単価を大幅に低減することができる。また、本実施例では、P型及びN型で合計2000個の熱電変換素子材料10を作製したが、さらなる小型化を図ることで、例えば合計で2万個程度の熱電変換モジュールを作製することもできる。これにより、出力密度をさらに向上させることができるとともに、変換効率をもさらに向上させることができる。

符号の説明

- [0091] 10, 10a, 10b 熱電変換素子材料(熱電変換素子)
11, 11a, 11b 支持基板
12, 12a, 12b, 12c 電極(熱電変換素子)
100 熱電変換モジュール
200 熱電変換モジュール
300 熱電変換モジュール

請求の範囲

- [請求項1] 支持基板と、
- 前記支持基板に配置され、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成される複数の熱電変換素子材料と、
- 前記支持基板に配置され、前記熱電変換素子材料同士を接続するとともに、前記熱電変換素子材料において発生した起電力を消費する外部負荷が接続される電極と、を備え、
- 前記熱電変換素子材料と前記電極とは、前記熱電変換素子材料に含まれる少なくとも前記非晶質材料を介して接合していることを特徴とする、熱電変換モジュール。
- [請求項2] 前記熱電変換素子材料は、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成されるN型の熱電変換素子材料と、前記N型の熱電変換素子とは離間して配置され、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成されるP型の熱電変換素子材料と、を含むことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項3] 前記N型の熱電変換素子材料が、 V_2O_5 、 $M_xV_2O_5$ 、 $M_3Fe_4(PO_4)_6$ 、 $M_2(PO_4)O$ 、 $V_2(PO_4)O$ 、 M_2CuO_4 、 MAI_2O_4 (Mは、アルミニウム、鉄、ヒ素、アンチモン、ビスマス、タングステン、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、銀、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれかの金属元素である。また、 $0 < x < 1$ である。) からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶を含んでいることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項4] 前記P型の熱電変換素子材料が、 VO_2 、 V_2O_3 からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶を含んでいることを特徴とする、請求の範囲第2項又は第3項に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項5] 支持基板に配置固定された電極上に、バナジウム酸化物ガラスを含むバナジウム酸化物ガラス層を形成するガラス層形成工程と、

前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理し、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するとともに、前記電極との接合界面の少なくとも一部に前記非晶質材料を存在させる熱処理工程と、を含むことを特徴とする、熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項6]

前記熱処理工程は、

前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理して、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するN型結晶析出工程と、

前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理して、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するP型結晶析出工程と、を含むことを特徴とする、請求の範囲第5項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項7]

前記N型結晶析出工程は、大気中、真空中又は不活性ガス雰囲気で行われることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項8]

前記P型結晶析出工程は、還元性雰囲気で行われることを特徴とする、請求の範囲第6項又は第7項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項9]

還元性雰囲気で前記P型結晶析出工程が行われた後、形成されたP型のバナジウム酸化物結晶化ガラスに対して真空中又は不活性ガス雰囲気で行って、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを形成する前記N型結晶析出工程が行われることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項10]

前記熱処理工程において、前記電極上にP型の前記バナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成した後、形成された前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層に離間して、前記電極上にバナジウム酸化物ガラス層を形成する第2ガラス層形成工程と、

前記第2 ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を含む前記支持基板全体を熱処理して、前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層の半導体極性を維持したまま、前記バナジウム酸化物ガラス層内にN型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させる第2 熱処理工程と、を含むことを特徴とする、請求の範囲第6 項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項11]

前記N型結晶析出工程は、前記支持基板のうちの第1 の支持基板を用いて行われ、

前記P型結晶析出工程は、前記支持基板のうちの第2 の支持基板を用いて行われ、

前記N型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層が形成された前記第1 の支持基板と、前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層が形成された前記第2 の支持基板とを貼り合わせることにより、熱電変換モジュールを製造することを特徴とする、請求の範囲第6 項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項12]

請求の範囲第5 項又は第6 項に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする、熱電変換モジュール。

補正された請求の範囲
[2013年4月12日(12.04.2013)国際事務局受理]

[請求項 1] (補正後) 支持基板と、

前記支持基板に配置され、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成される複数の熱電変換素子材料と、

前記支持基板に配置され、前記熱電変換素子材料同士を接続するとともに、前記熱電変換素子材料において発生した起電力を消費する外部負荷が接続される電極と、を備え、

前記熱電変換素子材料と前記電極とは、前記熱電変換素子材料に含まれる少なくとも前記非晶質材料を介して接合し、

前記電極は、導電性フィラー及びバナジウム酸化物ガラスを含んで形成されていることを特徴とする、熱電変換モジュール。

[請求項 2]

前記熱電変換素子材料は、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成されるN型の熱電変換素子材料と、前記N型の熱電変換素子とは離間して配置され、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを含んで構成されるP型の熱電変換素子材料と、を含むことを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の熱電変換モジュール。

[請求項 3]

前記N型の熱電変換素子材料が、 V_2O_5 、 $M_xV_2O_5$ 、 $M_3Fe_4(PO_4)_6$ 、 $M_2(PO_4)O$ 、 $V_2(PO_4)O$ 、 M_2CuO_4 、 MAI_2O_4 (Mは、アルミニウム、鉄、ヒ素、アンチモン、ビスマス、タングステン、モリブデン、マンガン、ニッケル、銅、銀、アルカリ金属、アルカリ土類金属のいずれかの金属元素である。また、 $0 < x < 1$ である。)からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶を含んでいることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の熱電変換モジュール。

[請求項 4]

前記P型の熱電変換素子材料が、 VO_2 、 V_2O_3 からなる群より選ばれる少なくとも一種の結晶を含んでいることを特徴とする、請求の範囲第2項又は第3項に記載の熱電変換モジュール。

[請求項 5] (補正後) 支持基板に、バナジウム酸化物ガラス及び導電性フィラーを含む導

電性ペーストを塗布し、当該導電性ペーストを熱処理して電極を形成する電極形成工程と、

前記支持基板に形成された電極上に、バナジウム酸化物ガラスを含むバナジウム酸化物ガラス層を形成するガラス層形成工程と、

前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理し、バナジウム酸化物結晶と非晶質材料とを含むバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するとともに、前記電極との接合界面の少なくとも一部に前記非晶質材料を存在させる熱処理工程と、を含むことを特徴とする、熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 6]

前記熱処理工程は、

前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理して、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するN型結晶析出工程と、

前記ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を熱処理して、P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するP型結晶析出工程と、を含むことを特徴とする、請求の範囲第5項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 7]

前記N型結晶析出工程は、大気中、真空中又は不活性ガス雰囲気で行われることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 8]

前記P型結晶析出工程は、還元性雰囲気で行われることを特徴とする、請求の範囲第6項又は第7項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 9]

還元性雰囲気で行われた前記P型結晶析出工程が行われた後、形成されたP型のバナジウム酸化物結晶化ガラスに対して真空中又は不活性ガス雰囲気で行って、N型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを形成する前記N型結晶析出工程が行われることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 10] 前記熱処理工程において、前記電極上にP型の前記バナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成した後、形成された前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層に離間して、前記電極上にバナジウム酸化物ガラス層を形成する第2ガラス層形成工程と、

前記第2ガラス層形成工程において形成されたバナジウム酸化物ガラス層を含む前記支持基板全体を熱処理して、前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層の半導体極性を維持したまま、前記バナジウム酸化物ガラス層内にN型のバナジウム酸化物結晶化ガラスを生成させる第2熱処理工程と、を含むことを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 11] 前記N型結晶析出工程は、前記支持基板のうちの第1の支持基板を用いて行われ、

前記P型結晶析出工程は、前記支持基板のうちの第2の支持基板を用いて行われ、

前記N型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層が形成された前記第1の支持基板と、前記P型のバナジウム酸化物結晶化ガラス層が形成された前記第2の支持基板とを貼り合わせるにより、熱電変換モジュールを製造することを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項 12] 請求の範囲第5項又は第6項に記載の製造方法により製造されたことを特徴とする、熱電変換モジュール。

条約第19条(1)に基づく説明書

1. 補正の内容

(1) 請求の範囲第1項について、明細書等の記載に基づいて、新たな構成で限定した。

(2) 請求の範囲第5項について、明細書等の記載に基づいて、新たな構成で限定した。また、明らかな誤記を訂正した。

2. 説明

(1) 請求の範囲第1項の補正は、「電極は、導電性フィラー及びバナジウム酸化物ガラスを含んで形成されている」ことで限定したものである。これは、願書に最初に添付した明細書（以下、「当初明細書」という）段落[0034]、[0053]、[0055]及び[0057]等に基づく。

特に、[0034]には、導電性フィラーとバナジウム酸化物ガラスとからなるペーストを用いて電極12を形成可能であることが記載され、[0055]及び[0057]には、EL2ガラス粉末（バナジウム酸化物ガラス）及び銀粒子を含む導電性ペーストを用いて電極12a、12b（12）を形成することが記載されている。

(2) 請求の範囲第5項の補正は、ガラス層形成工程の前に、「支持基板に、バナジウム酸化物ガラス及び導電性フィラーを含む導電性ペーストを塗布し、当該導電性ペーストを熱処理して電極を形成する電極形成工程」が行われることで限定したものである。これは、前記の請求の範囲第1項における補正と同様に、当初明細書段落[0034]、[0053]、[0055]及び[0057]等に基づく。

なお、「電極形成工程」との文言は、当初明細書等に記載された文言ではないが、発明が不明確にならないように便宜的に付した名称である。また、本補正に伴って、「支持基板に配置固定された電極上」を、「支持基板に形成された電極上」に補正した。

さらに、「バナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するとともに、」を、「バナジウム酸化物結晶化ガラス層を形成するとともに、」に補正した。これは、明らかな誤記を訂正するものである。

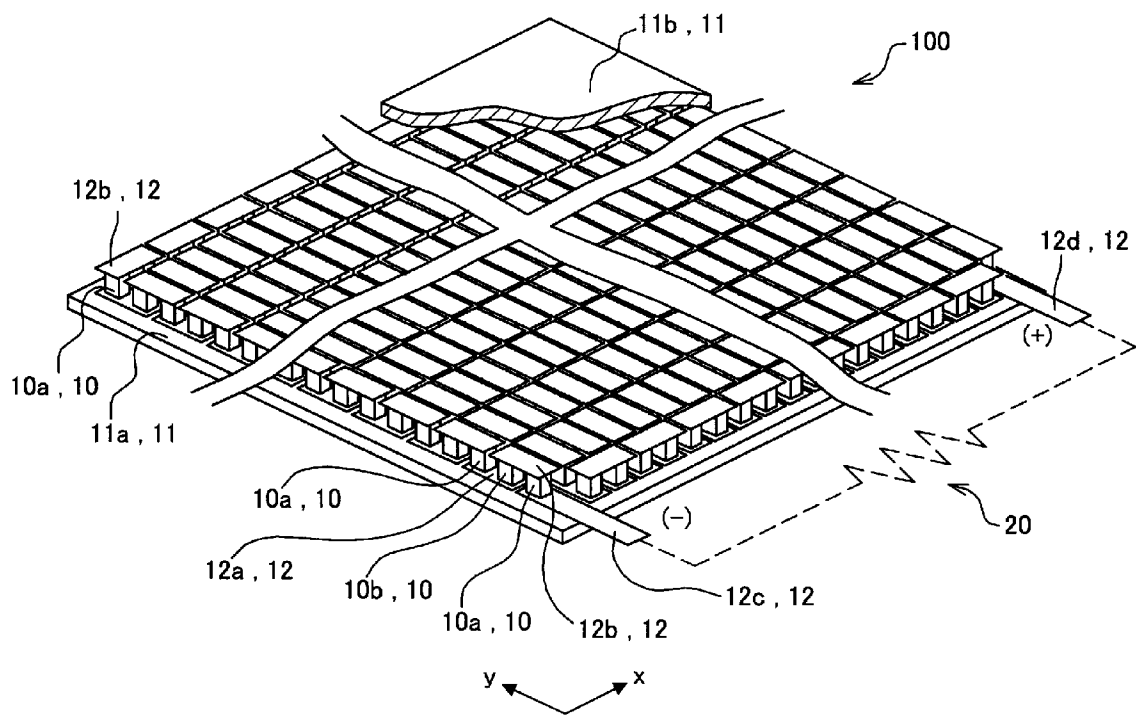
3.

以上より、条約19条(1)の規定により請求の範囲についてする補正は、いずれも、新規事項を追加するものではない。

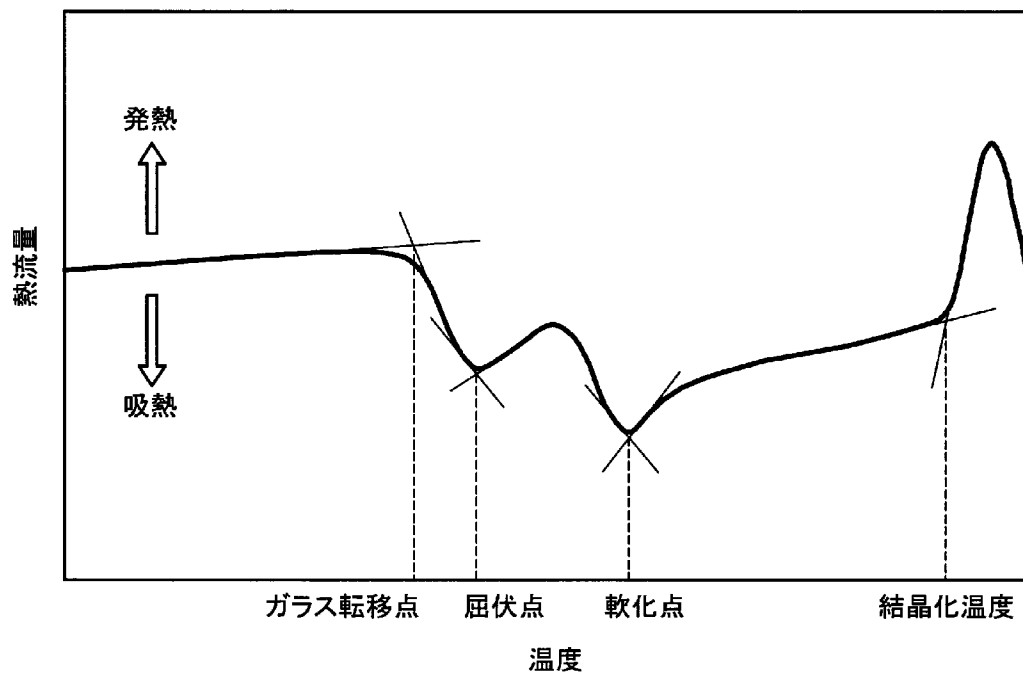
なお、見解書にて示された文献1～3には、「電極が、導電性フィラー及びバナジウム酸化物ガラスを含んで形成されている」ことは、開示も示唆もされていない。

以上

[図1]

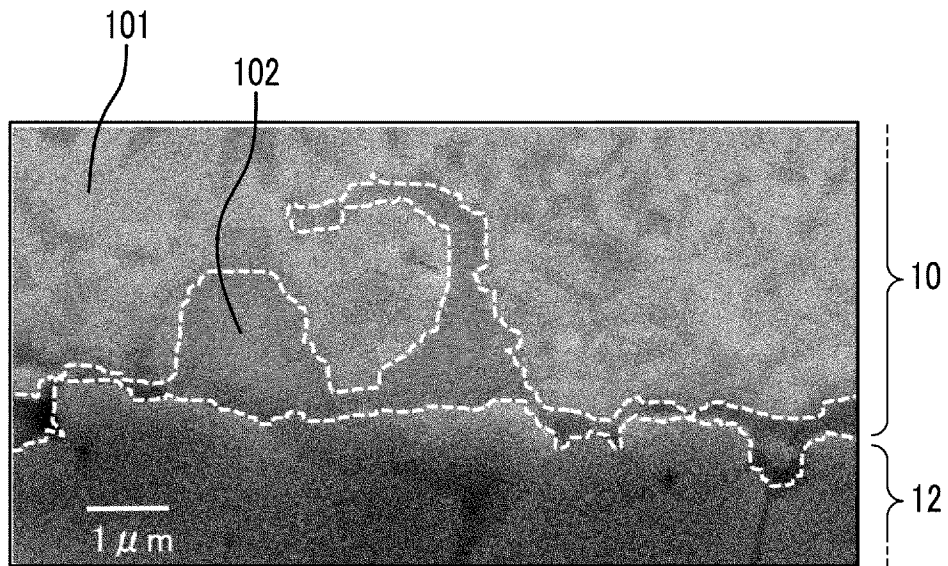


[図2]

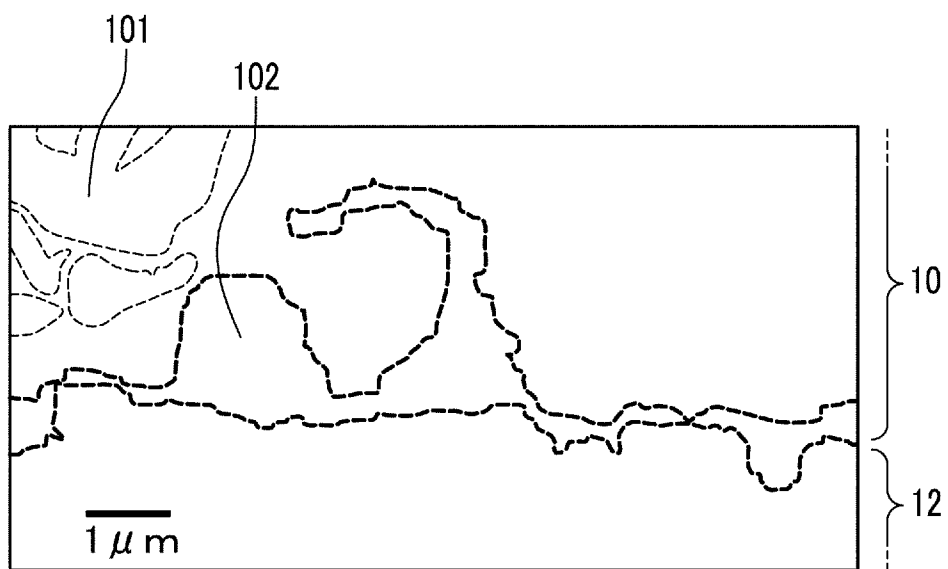


[図3]

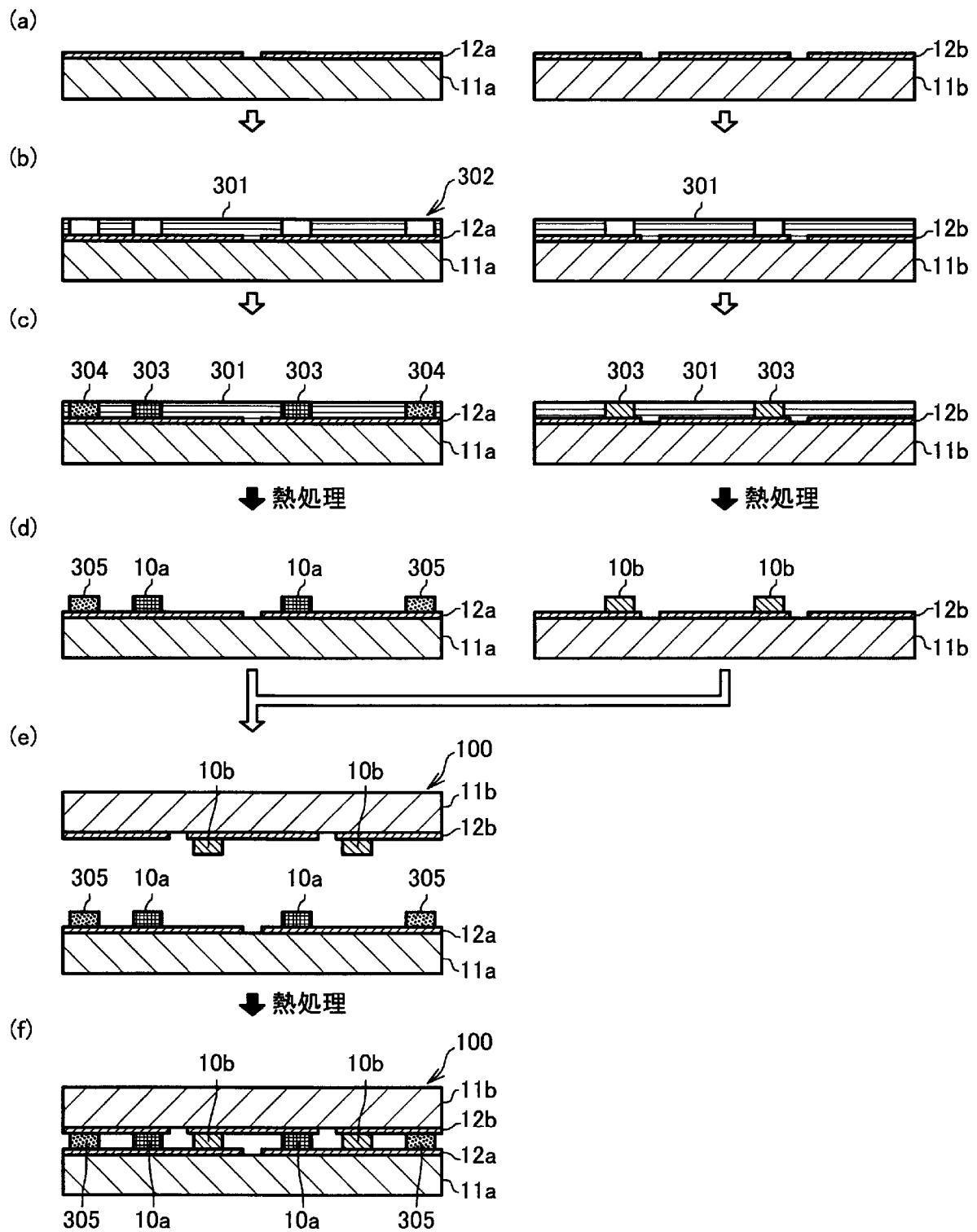
(a)



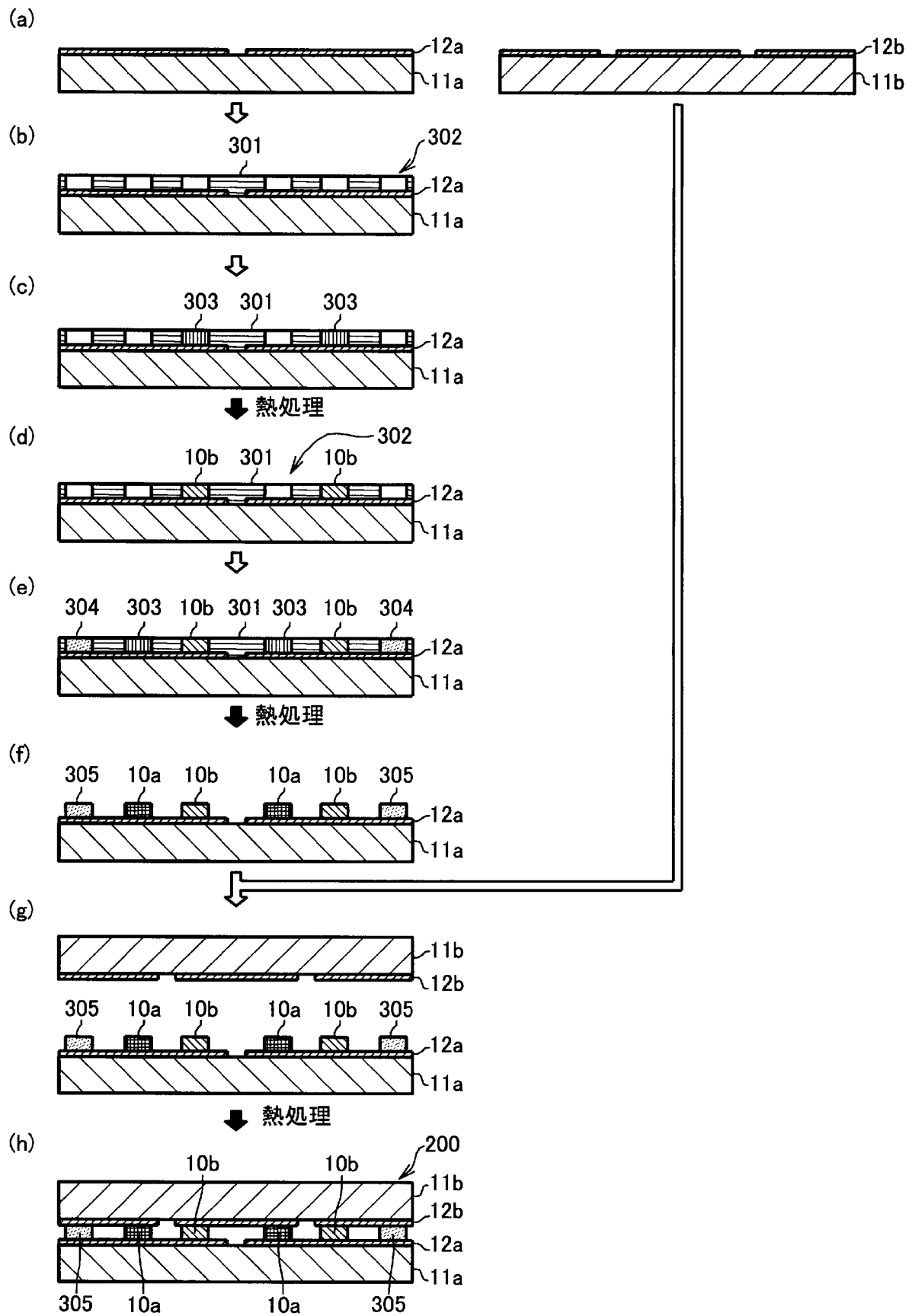
(b)



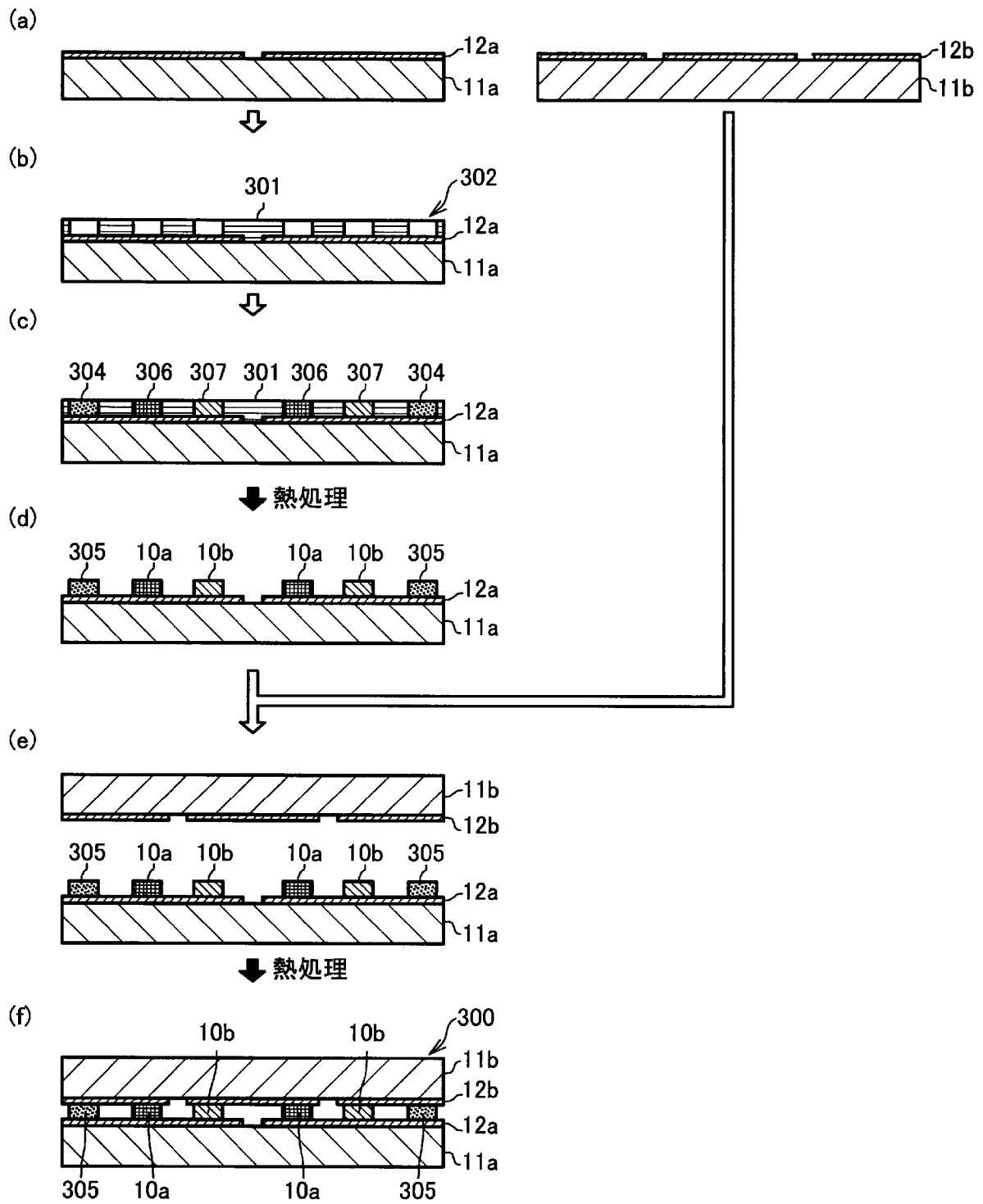
[図4]

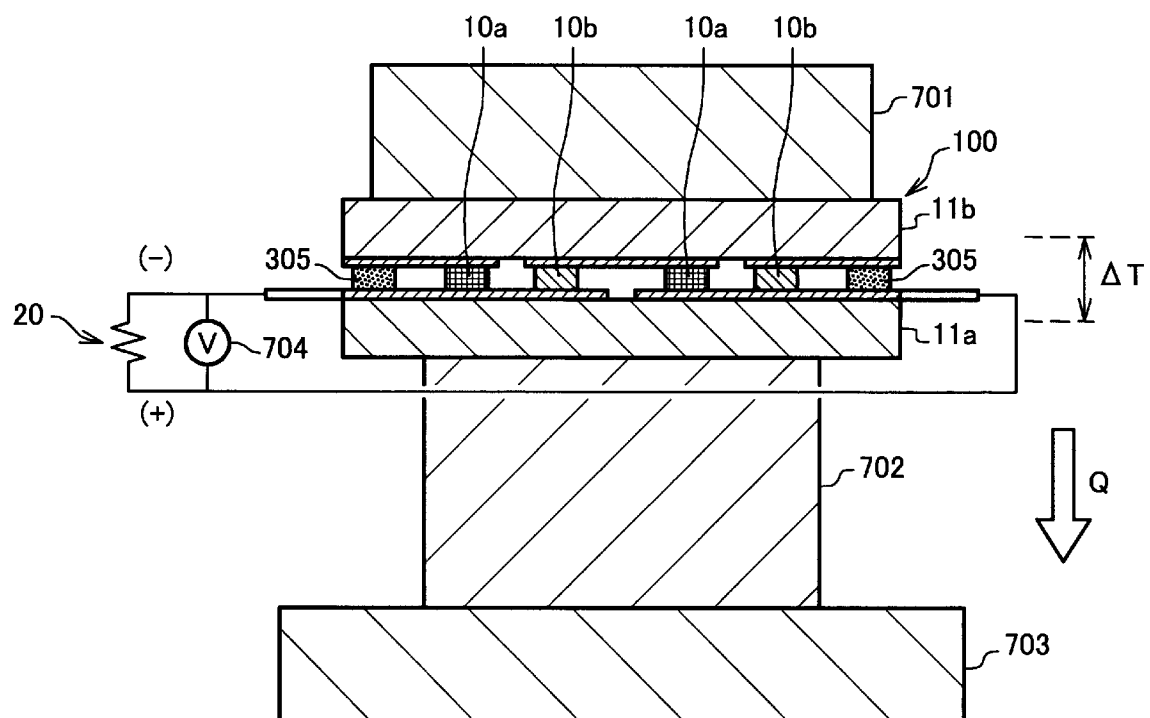


[図5]



[図6]





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/32(2006.01)i, H01L35/08(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, 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)

H01L35/32, H01L35/08, H01L35/22, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-134409 A (Hitachi, Ltd.), 12 July 2012 (12.07.2012), claim 2; paragraphs [0008] to [0035]; fig. 1, 5, 6 & EP 2468693 A2 & CN 102557448 A & KR 10-2012-0073115 A	1-8, 11, 12 9, 10
Y A	WO 2012/039265 A1 (Hitachi, Ltd.), 29 March 2012 (29.03.2012), paragraphs [0029], [0032]; fig. 2 (Family: none)	1-8, 11, 12 9, 10
Y A	JP 2006-040963 A (Yamaha Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraphs [0042] to [0050]; fig. 8, 9 (Family: none)	11 9, 10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 February, 2013 (04.02.13)Date of mailing of the international search report
12 February, 2013 (12.02.13)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/079173

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-116445 A (Kitakyushu Foundation for the Advancement of Industry, Science and Technology), 22 May 2008 (22.05.2008), paragraphs [0005] to [0038]; fig. 1 (Family: none)	1-12
A	WO 2007/114317 A1 (Kitakyushu Foundation for the Advancement of Industry, Science and Technology), 11 October 2007 (11.10.2007), paragraphs [0036] to [0037]; fig. 1 & US 2009/0241554 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/32 (2006.01) i, H01L35/08 (2006.01) i, H01L35/22 (2006.01) i, 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. H01L35/32, H01L35/08, H01L35/22, 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 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2012-134409 A (株式会社日立製作所) 2012.07.12, 【請求項 2】, 段落【0008】 - 【0035】, 図 1, 5, 6 & EP 2468693 A2 & CN 102557448 A & KR 10-2012-0073115 A	1-8, 11, 12 9, 10
Y A	WO 2012/039265 A1 (株式会社日立製作所) 2012.03.29, 段落[0029], [0032], 図 2 (ファミリーなし)	1-8, 11, 12 9, 10

☒ 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 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 2 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官 (権限のある職員)

長谷川 直也

5 O

4 5 4 9

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y A	JP 2006-040963 A (ヤマハ株式会社) 2006.02.09, 段落【0042】 - 【0050】, 図 8, 9 (ファミリーなし)	11 9, 10
A	JP 2008-116445 A (財団法人北九州産業学術推進機構) 2008.05.22, 段落【0005】 - 【0038】, 図 1 (ファミリーなし)	1-12
A	WO 2007/114317 A1 (財団法人北九州産業学術推進機構) 2007.10.11, 段落[0036]-[0037], 図 1 & US 2009/0241554 A1	1-12