

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第6991973号
(P6991973)

(45)発行日 令和4年1月13日(2022.1.13)

(24)登録日 令和3年12月10日(2021.12.10)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 L	35/18	(2006.01)	H 0 1 L	35/18	
H 0 1 L	35/34	(2006.01)	H 0 1 L	35/34	
H 0 1 L	35/32	(2006.01)	H 0 1 L	35/32	A
C 2 2 C	30/04	(2006.01)	C 2 2 C	30/04	
C 2 2 C	19/03	(2006.01)	C 2 2 C	19/03	M

請求項の数 15 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2018-530427(P2018-530427)	(73)特許権者	000003078 株式会社東芝 東京都港区芝浦一丁目1番1号
(86)(22)出願日	平成29年7月28日(2017.7.28)	(73)特許権者	303058328 東芝マテリアル株式会社 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
(86)国際出願番号	PCT/JP2017/027476	(74)代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
(87)国際公開番号	WO2018/021540	(74)代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(87)国際公開日	平成30年2月1日(2018.2.1)	(74)代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
審査請求日	令和2年3月19日(2020.3.19)	(74)代理人	100153051 弁理士 河野 直樹
(31)優先権主張番号	特願2016-148104(P2016-148104)	(74)代理人	100162570
(32)優先日	平成28年7月28日(2016.7.28)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電材料、熱電材料の製造方法、熱電変換素子、および熱電変換モジュール

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

p型またはn型の熱電材料であって、

組成が下記組成式で表され、M g A g A s型結晶相を主相とし、前記熱電材料の一平面に平行な面についての厚さ方向の超音波探傷による内部欠陥の面積率が10%以下で、かつ、表面に800μm以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする熱電材料。

 $(T i a_1 Z r b_1 H f c_1) x y 100-x-y$

ここで、 $0 < a_1 \leq 1$ 、 $0 < b_1 \leq 1$ 、 $0 < c_1 \leq 1$ 、 $a_1 + b_1 + c_1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ であり、n型熱電材料では、 T はNi、 Z はSnであり、 c_1 の30原子%以下がSi、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されており、p型熱電材料では、 T はCo、 Z はSbであり、 c_1 の30原子%以下がSn、Si、Mg、As、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。

【請求項2】

熱電変換素子を構成する複数のp型およびn型熱電材料であり、前記熱電材料の個々の組成が、下記組成式

 $(T i a_1 Z r b_1 H f c_1) x y 100-x-y$

(ここで、 $0 < a_1 \leq 1$ 、 $0 < b_1 \leq 1$ 、 $0 < c_1 \leq 1$ 、 $a_1 + b_1 + c_1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ であり、n型熱電材料では、 T はNi、 Z はSnであり、 c_1 の30原子%以下がSi、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択

される少なくとも一種の元素で置換されており、p型熱電材料では、 α はCo、 β はSbであり、 α の30原子%以下がSn, Si, Mg, As, Bi, Ge, Pb, GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。)で表わされ、MgAgAs型結晶相を主相とし、1つの前記熱電変換素子を構成する複数の前記熱電材料の内部の欠陥が、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に超音波探傷(条件:周波数200MHz、焦点距離2.9mm、走査ピッチ2.5 μ m、走査面サイズ2mm \times 3mm、サンプル(1mm厚)両面にCu板(0.25mm厚)接合、検出下限欠陥長さ3 μ m)を行なった走査面内の欠陥部の合計の面積率で10%以下であり、かつ、前記熱電材料のチップのいずれの頂点にも800 μ m以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする熱電材料。

10

【請求項3】

前記の熱電材料において、前記熱電材料のチップのいずれの頂点にも520 μ m以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする請求項2に記載の熱電材料。

【請求項4】

前記組成式において、 $0.2 < a < 0.7$ であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の熱電材料。

【請求項5】

請求項1ないし3のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法において、前記の熱電材料の焼結体の原料となる合金を高周波真空溶解法で溶解鑄造してインゴットを製造し、前記インゴットを粉碎した後にその粉碎粉をバインダを使用しないで焼結中に粉碎粉粒子同士が焼結して結晶粒となる焼結法で焼結体として製造し、前記焼結体の加工時に前記焼結体に前記焼結体の降伏応力以上の応力がかからない機械加工で所定の形状に加工することを特徴とする熱電材料の製造方法。

20

【請求項6】

前記熱電材料の焼結体は、35MPa以上の加圧力で1200 $^{\circ}$ C以上の温度で1時間以上10時間以下保持するホットプレス法で焼結して製造されることを特徴とする請求項5に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項7】

前記熱電材料の焼結体は、熱間静水圧プレス法で焼結して製造され、該焼結時に使用するカプセル材の線熱膨張係数と前記熱電材料の熱膨張係数との差が、 $\pm 5 \times 10^{-6} / ^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする請求項5に記載の熱電材料の製造方法。

30

【請求項8】

前記熱電材料の焼結体は、加圧しながら前記粉碎粉の内部を発熱させて焼結する焼結法により製造されることを特徴とする請求項5に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項9】

前記の熱電材料の製造方法において、焼結法が放電プラズマ焼結法であることを特徴とする請求項5に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項10】

前記の熱電材料の製造方法において、焼結法がミリ波加熱による焼結法であることを特徴とする請求項5に記載の熱電材料の製造方法。

40

【請求項11】

1つの熱電変換素子を構成する複数の熱電材料において、前記熱電材料の焼結体を機械加工する時に、刃の厚さが0.5mm以下の切断刃を使用して切断加工することを含むことを特徴とする請求項5ないし10のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項12】

前記熱電材料の焼結体を機械加工する時に、刃の厚さが0.3mm以下の切断刃を使用して切断加工することを含むことを特徴とする請求項5ないし10のいずれか1項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項13】

前記熱電材料の焼結体を機械加工する時に、切断刃を超音波振動させて切断加工すること

50

を含むことを特徴とする請求項 5 ないし 10 のいずれか 1 項に記載の熱電材料の製造方法。

【請求項 14】

交互に直列に接続された p 型熱電材料および n 型熱電材料を含み、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料のいずれか一方または両方は請求項 1 に記載の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 15】

低温側に配置される複数の第 1 の電極部材と、前記第 1 の電極部材と対向して高温側に配置される複数の第 2 の電極部材と、前記第 1 の電極部材と前記第 2 の電極部材との間に配置され、かつ前記第 1 および第 2 の電極部材の双方に電氣的に接続された熱電変換素子とを具備する熱電変換モジュールにおいて、前記熱電変換素子は、複数の p 型熱電材料と複数の n 型熱電材料とを備え、前記複数の p 型熱電材料と前記複数の n 型熱電材料とは交互に配置されていると共に、前記第 1 および第 2 の電極部材で直列に接続されており、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料のいずれか一方または両方は請求項 1 に記載の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換モジュール。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明の実施形態は、MgAgAs 型結晶構造を有する熱電材料、熱電材料の製造方法、この熱電材料を用いた熱電変換素子、およびこの熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境問題に対する意識の高揚から、フロンレス冷却であるペルチェ効果を利用した熱電冷却素子に関する関心が高まってきている。また、地球温暖化問題から二酸化炭素排出量を削減するために、未利用廃熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する熱電変換素子に対する関心も高まりつつある。

【0003】

熱電材料の性能指数 Z は、下記式 (1) 式で表される。

【0004】

$$Z = \frac{2}{\rho} \left(\frac{P}{\rho} \right) \dots (1)$$

30

ここで、 ρ は熱電材料のゼーベック係数、 σ は熱電材料の電気伝導率、 κ は熱電材料の熱伝導率である。また $2 \times$ の項をまとめて出力因子 P/ρ (ゼーベック係数の 2 乗 \times 電気伝導率) という。 Z は温度の逆数の次元を有し、この性能指数 Z に絶対温度を乗ずると無次元の値となる。この ZT 値は無次元性能指数と呼ばれ、高い ZT 値を持つ熱電材料ほど熱電変換効率が大きくなる。上記式 (1) からわかるように、熱電材料には、より高いゼーベック係数およびより高い電気伝導率 (低い電気抵抗率 (電気伝導率の逆数が電気抵抗率))、すなわちより高い出力因子と、低い熱伝導率とが求められる。

【0005】

MgAgAs 型結晶構造をもつ金属間化合物の一部は半導体的性質を示し、新規熱電材料として注目されている。これらの金属間化合物の熱電性能は構成元素の組み合わせに依存することが報告されている (例えば特許文献 1 参照)。

40

【0006】

MgAgAs 型結晶構造を有する金属間化合物であるハーフホイスラー化合物は立方晶系である。ハーフホイスラー化合物は、その構成元素を M で表わすと、元素 M および N で構成される NaCl 型結晶格子に元素 N が挿入された構造を有する。こうした構造を有するハーフホイスラー化合物は室温で高いゼーベック係数を有する。例えば $ZrNiSn$ は、室温で $-176 \mu V/K$ という高いゼーベック係数を有することが報告されている (例えば、非特許文献 1 参照)。しかし、 $ZrNiSn$ は、室温での電気抵抗率が $11 m\Omega cm$ と大きく、熱伝導率も $8.8 W/mK$ と大きいため、その無次元性能指数 ZT は 0.01 と小さい。

50

【0007】

一方、希土類を含む熱電材料、例えばH o P d S bは熱伝導率が6 W / m Kと報告されており、熱伝導率はZ r N i S nよりやや小さい(例えば、非特許文献2参照)。しかし、H o P d S bは、室温におけるゼーベック係数が150 μ V / Kであり、電気抵抗率が9 m Ω c mと大きいため、その無次元性能指数Z Tは0.01に留まる。H o 0.5 E r 0.5 P d S b 1.05、E r 0.25 D y 0.75 P d 1.02 S bおよびE r 0.25 D y 0.75 P d S b 1.05でも、室温における無次元性能指数Z Tはそれぞれ0.04、0.03、および0.02と小さいことが報告されている。

【0008】

以上のように熱電材料では、構成元素の組み合わせによって熱電性能が変化することは多くの文献で報告されている。しかし、従来の熱電材料は十分に高い熱電性能を示すに至っていなかったため、出力因子が比較的大きくかつ十分に低い熱伝導率を有し、高い無次元性能指数Z Tを示すM g A g A s型結晶構造の熱電材料、およびこれを用いた熱電変換素子が開発されている。(例えば特許文献2、3)

しかしながら、前記の開発された熱電材料は、工業的に量産された場合、熱電変換素子を構成する複数の熱電材料の間で前記のZ T値のバラツキが生じ易いという問題点がある。すなわち、式(1)から、ゼーベック係数、電気伝導率、および熱伝導率などのバラツキが生じ易い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特開2001-189495号公報

特許第4497981号公報

特許第4521215号公報

【非特許文献】

【0010】

【文献】J. Phys.: Condens. Matter, 11, 1697-1709(1999)

Appl. Phys. Lett., 74, 1415-1417(1999)

改訂3版 金属データブック(平成9年4月10日第4刷発行、発行所:丸善株式会社、編者:日本金属学会)の13~14頁

鉄鋼材料便覧(編者:日本金属学会、日本鉄鋼協会 発行所:丸善株式会社、昭和60年1月20日第2版第5刷発行)の55, 946, 947頁

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明が解決しようとする課題は、熱電変換素子を構成する、M g A g A s型結晶構造の複数の熱電材料において、これら複数の熱電材料間の特性(ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率)のバラツキを小さくするために欠陥を低減させた熱電材料、この熱電材料の製造方法、この熱電材料を用いた熱電変換素子、およびこの熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

実施形態に係る熱電材料は、p型またはn型の熱電材料である。熱電材料は、組成が下記組成式で表される焼結体である。また、熱電材料は、M g A g A s型結晶相を主相とする。熱電材料の一平面に平行な面についての厚さ方向の超音波探傷による内部欠陥の面積率が10%以下である。熱電材料の表面に800 μ m以上の長さの欠陥がない。

【0013】

(T i a 1 Z r b 1 H f c 1) x y 100-x-y

ここで、 $0 < a1 \leq 1$ 、 $0 < b1 \leq 1$ 、 $0 < c1 \leq 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ であり、n型熱電材料では、 x はNi、 y はSnであり、 $100 - x - y$ の30原子%以

10

20

30

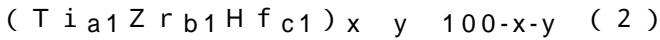
40

50

下が Si, Mg, As, Sb, Bi, Ge, Pb, Ga および In からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されており、p 型熱電材料では、は Co、は Sb であり、の 30 原子% 以下が Sn, Si, Mg, As, Bi, Ge, Pb, Ga および In からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。

【0014】

本発明の実施形態に係る熱電材料は、熱電変換素子を構成する複数の p 型および n 型熱電材料であり、前記熱電材料の個々の組成が、下記組成式



(ここで、 $0 < a1 \leq 1$ 、 $0 < b1 \leq 1$ 、 $0 < c1 \leq 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 \leq x \leq 35$ 、 $30 \leq y \leq 35$ であり、

n 型熱電材料では、は Ni、は Sn であり、の 30 原子% 以下が Si, Mg, As, Sb, Bi, Ge, Pb, Ga および In からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されており、p 型熱電材料では、は Co、は Sb であり、の 30 原子% 以下が Sn, Si, Mg, As, Bi, Ge, Pb, Ga および In からなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。) で表わされ、MgAgAs 型結晶相を主相とし、1つの前記熱電変換素子を構成する複数の前記熱電材料の内部の欠陥が、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に超音波探傷(条件: 周波数 200 MHz、焦点距離 2.9 mm、走査ピッチ 2.5 μm、走査面サイズ 2 mm × 3 mm、サンプル(1 mm 厚)両面に Cu 板(0.25 mm 厚)接合、検出下限欠陥長さ 3 μm)を行なった走査面内の欠陥部の合計の面積率で 10% 以下であり、かつ、前記熱電材料のチップのいずれの頂点にも 800 μm 以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする熱電材料である。

【0015】

前記の熱電材料の製造方法において、前記の熱電材料の焼結体の原料となる合金を高周波真空溶解法で溶解鑄造してインゴットを製造し、前記インゴットを粉砕した後にその粉砕粉をバインダを使用しないで焼結中に粉砕粉粒子同士が焼結して結晶粒となる焼結法で焼結体として製造し、前記焼結体の加工時に前記焼結体に前記焼結体の降伏応力以上の応力がかからない機械加工で所定のチップ形状に加工することを特徴とする熱電材料の製造方法である。

【0016】

本発明の実施形態の一つである熱電変換素子は、交互に直列に接続された前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料を含み、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料のいずれか一方または両方は前記の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換素子である。

【0017】

本発明の実施形態の一つである熱電変換モジュールは、低温側に配置される複数の第 1 の電極部材と、前記第 1 の電極部材と対向して高温側に配置される複数の第 2 の電極部材と、前記第 1 の電極部材と前記第 2 の電極部材との間に配置され、かつ前記第 1 および第 2 の電極部材の双方に電氣的に接続された熱電変換素子とを具備する熱電変換モジュールにおいて、前記熱電変換素子は、複数の p 型熱電材料と複数の n 型熱電材料とを備え、前記複数の p 型熱電材料と前記複数の n 型熱電材料とは交互に配置されていると共に、前記第 1 および第 2 の電極部材で直列に接続されており、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料のいずれか一方または両方は前記の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換モジュールである。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】本発明の実施形態に係る熱電変換モジュールの一例の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に本発明の実施形態について説明する。

【0020】

10

20

30

40

50

前記(1)式を参照して説明したように、熱電材料は、出力因子(ゼーベック係数の2乗×電気伝導率)が高く熱伝導率が小さいほど、無次元性能指数ZT値が高く優れた性能を示す。熱電材料の無次元性能指数ZT値のバラツキの要因となる出力因子(ゼーベック係数の2乗×電気伝導率)や熱伝導率のバラツキは、熱電材料の組成(不純物、主相の面積率、組成ずれ、など)、結晶組織(平均結晶粒径、内部の欠陥、など)、表面性状(表面形状、表面粗さ、外観上の欠陥など)の影響を受ける。

【0021】

発明者らは、前記のバラツキの原因を鋭意調査研究して、工業的に量産された場合には、前記の原因の中で特に熱電材料の欠陥の影響が大きいことを見出した。前記の熱電材料の欠陥とは、熱電材料に存在する、空孔、ポア、ボイド、キズ、クラック、割れ、剥離、介在物、異物、チッピング、欠け、異相などを含む内部および外観上の欠陥箇所を示す。

10

【0022】

工業的な量産では、従来は、キズ、クラック、割れ、剥離、チッピング、欠けなどの外観的な欠陥だけにより良否が判断されており、内部の欠陥についてはほとんど考慮されていなかった。特に、これら内部の欠陥の存在による特性への影響についてはほとんど調査、改善はされていなかった。しかし、発明者らは、鋭意調査研究をして、前記の熱電材料の内部の欠陥は、超音波探傷映像装置などの超音波探傷による断層写真撮影装置などによって検出できることから、外観上の欠陥に加えて、前記の内部の欠陥を低減することによって、熱電材料の特性である無次元性能指数ZT値のバラツキを小さくできるだけでなく、熱電材料の歩留り向上、熱電材料の電極部材との接合率の向上、熱電材料の使用における特性(無次元性能指数ZT値)の劣化の防止、熱電変換素子あるいは熱電変換モジュールの長寿命化、を達成できることを見出した。

20

【0023】

発明者らは、さらに調査研究の結果、本発明の実施形態に係る熱電材料の内部の欠陥が、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に超音波探傷(条件:周波数200MHz、焦点距離2.9mm、走査ピッチ2.5μm、走査面サイズ2mm×3mm、サンプル(1mm厚)両面にCu板(0.25mm厚)接合、検出下限欠陥長さ3μm)を行なった走査面内の欠陥部の合計の面積率が10%以下であり、かつ、前記熱電材料の立方体チップのいずれの頂点にも800μm以上の長さの欠陥がない焼結体とすることによって前記の効果を達成できることを見出した。ここで、少なくとも一部が頂点に及ぶ欠陥を、頂点上に存在する欠陥とする。

30

【0024】

内部の欠陥の超音波探傷による欠陥部合計面積が10%を越える場合、熱電材料の特性である無次元性能指数ZT値のバラツキが大きくなり、歩留りの低下、特性の劣化、熱電変換素子あるいは熱電変換モジュールの寿命低下が生じ易くなってしまふ。内部の欠陥長さが3μm未満の小さな欠陥が存在しても、前記の特性の劣化をほとんど生じない。立方体チップのいずれかの頂点に800μm以上の長さの欠陥がある場合、前記と同様に熱電材料の特性である無次元性能指数ZT値のバラツキが大きくなり、歩留りの低下、特性の劣化、熱電素子あるいは熱電変換モジュールの寿命低下が生じ易くなってしまふ。さらに好ましくは、立方体チップのいずれの頂点にも520μm以上の長さの欠陥がない焼結体である。

40

【0025】

熱電材料の形状は、立方体チップに限定されない。熱電材料は、例えば、直方体チップ、円柱状チップなどの様々な形状を持つ構造体にすることができる。そのため、超音波探傷による内部欠陥の測定は、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に行うものが望ましいが、熱電材料の任意の一平面に平行な面について厚さ方向に行うことが可能である。また、Cu板は、測定のために行う操作で測定対象に新たな欠陥が生じるのを回避するためのものである。熱電変換素子に含まれる熱電材料には、電極が既に接合されている場合がある。そのような場合、熱電材料にCu板を接合する必要はなく、電極が接合された熱電材料に対し、任意の一平面に平行な面について厚さ方向の超音波探傷を上記の条

50

件で行うことができる。

【0026】

また、チップのいずれの頂点にも800 μm以上の長さの欠陥がない焼結体に限られない。頂点を持たない形状あるいは頂点を持つ形状のいずれの熱電材料でも、熱電材料の表面に800 μm以上（好ましくは520 μm以上）の長さの欠陥がない焼結体により、熱電材料の無次元性能指数ZT値を向上することができる。熱電材料の表面における欠陥の長さは、以下の方法により測定される。走査電子顕微鏡（SEM:scanning electron microscope）で熱電材料の表面を倍率50倍で観察し、視野内に存在する欠陥部の最大長さを、熱電材料の表面における欠陥の最大長さとする。

【0027】

熱電材料の組成は、組成式： $(Ti_{a1}Zr_{b1}Hf_{c1})_{x-y}100-x-y$ （2）で表される。ここで、熱電材料は、p型、n型、あるいはp型及びn型の双方を取り得る。熱電材料の主相は、MgAgAs型結晶相、具体的には、熱電材料の基本組成からなるハーフホイ슬ー相である。また、熱電材料に複数の相が含まれる場合、主相は最も存在比率の高い相であることが望ましい。

【0028】

本発明の実施形態に係る熱電材料は、一つの形態として以下の工程で製造される。

【0029】

下記組成式で表される構成元素を所定量配合して、溶解鑄造して合金とする。

【0030】

$(Ti_{a1}Zr_{b1}Hf_{c1})_{x-y}100-x-y$
 （ここで、 $0 < a1 < 1$ 、 $0 < b1 < 1$ 、 $0 < c1 < 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $30 < x < 35$ 、 $30 < y < 35$ であり、n型熱電材料では、 x はNi、 y はSnであり、 x の30原子%以下がSi、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されており、p型熱電材料では、 x はCo、 y はSbであり、 y の30原子%以下がSn、Si、Mg、As、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。）溶解鑄造は、アーク溶解、高周波溶解、スカル溶解などの方法で溶解する。好ましくは、真空中で高周波溶解にて溶解鑄造する。

【0031】

前記組成式において、 $0.2 < a1 < 0.7$ であることが好ましい。前記組成式におけるTi、ZrおよびHfの一部が、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることが好ましい。前記組成式における x の一部が、Mn、FeおよびCuからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることが好ましい。

【0032】

前記のように溶解鑄造された合金のインゴットをジョークラッシャー、ボールミル、ブラウンミル、スタンプミル、ピンミルなどの各種いずれかの粉砕装置を使用した粉砕方法により粉砕して合金粉砕粉末を得る。

【0033】

上記のように粉砕した後、「JIS Z 8801-1:2006；試験用ふるい - 第1部：金属製網ふるい」の公称目開き106に準じたふるいを使用して篩別して、粉砕した粉末の平均粒径を20 μm ~ 100 μmに調整する。粉末の平均粒径が20 μmより小さい場合は、粉末が小さすぎて、粉末を成形する際に均一な成形体とすることが困難である。粉末の平均粒径が100 μmを超える場合は、粉末が大きすぎるため、成形体の中に空孔、ボイド、ポアなどができやすい。そのため、粉砕した粉末の平均粒径は20 μm ~ 100 μmが好ましい。

【0034】

上記のように粉砕し、篩別調整した後、これら合金粉末を焼結して一体成形する。合金の酸化を防止するため、一体成形は例えばArなどの不活性雰囲気中で行うことが好ましい

10

20

30

40

50

。焼結法としては、ホットプレス法、HIP（熱間静水圧プレス）法、SPS（放電プラズマ焼結）法、ミリ波加熱による焼結法などがある。

【0035】

ホットプレス法による焼結では、前記熱電材料の焼結体は、35 MPa以上の加圧力で1200以上の温度で1時間以上10時間以下保持するホットプレス法で焼結して製造されるのが好ましい。圧力が35 MPa未満、温度が1200未満、時間が1時間未満では、焼結体の相対密度が95%未満となり、焼結体の割れやクラックが発生し易く、良好な熱電特性が得られない。

【0036】

HIP（熱間静水圧プレス）法による焼結では、前記熱電材料の焼結は、98 MPa以上の加圧力で1200以上の温度で1時間以上10時間以下保持する条件で焼結して製造されるのが好ましい。さらに、該焼結時に使用するカプセル材の線熱膨張係数（0～700）と前記熱電材料の線熱膨張係数（0～700）との差が、 $\pm 5 \times 10^{-6} /$ であることが好ましい。前記線熱膨張係数（0～700）の差が、 $\pm 5 \times 10^{-6} /$ より大きくなると、焼結体の割れやクラックが発生し易く、良好な熱電特性が得られない。線熱膨張係数（0～700）の差のより好ましい範囲は、 $\pm 3 \times 10^{-6} /$ である。前記カプセル材の材質としては、Mo, Ta, Nb, Tiなどが好ましい。

【0037】

前記線熱膨張係数は、例えば、前記熱電材料として、P型熱電材料は約 $9.4 \times 10^{-6} /$ で、N型熱電材料は約 $9.4 \times 10^{-6} /$ であり、前記カプセル材として好ましい材料のうち、例えば、Moは約 $5.8 \times 10^{-6} /$ （20～500： $5.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、20～1000： $5.75 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、非特許文献3の14頁表1・2・7）、Taは約 $6.6 \times 10^{-6} /$ （20～100： $6.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、20～500： $6.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、非特許文献3の14頁表1・2・7）、Nbは約 $7.2 \times 10^{-6} /$ （0～100、非特許文献3の13頁表1・2・6）、Tiは約 $9.9 \times 10^{-6} /$ （20～600： $9.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、20～800： $9.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ 、非特許文献3の14頁表1・2・7）である。従来のカプセル材であるSTPG材は約 $15.0 \times 10^{-6} /$ と前記熱電材料の線熱膨張係数より大きく、焼結体の割れやクラックが発生し易く、良好な熱電特性が得られない。

【0038】

また、特に、SPS法による焼結が望ましい。これは、SPS法では、粉末が直接接触している部分で自己加熱して加圧焼結されるため、短時間で均一で緻密な結晶粒径が微細な焼結体が得られるからである。SPS法では、前記の通り、自己加熱して加圧しながら前記粉碎粉の内部を発熱させて焼結することから、短時間でそれほど高温でなく焼結が可能であるため、結晶粒径が微細なまま均一な結晶組織となる。結晶組織が均一であることから、結晶組織の影響を受ける電気抵抗や熱抵抗も均一性が向上し、それぞれのバラツキを低減することができる。また、均一で微細な結晶粒であり粒界の強度が向上しており、元の粉碎粉末の粒子がそれぞれの接触箇所でも自己加熱により内部を発熱させて加圧焼結され、粉碎粉末粒子同士の密着強度も向上していることから、焼結工程において焼結体内部に急激な歪緩和力が生じて内部欠陥が発生しにくく、後工程での機械加工でも内部欠陥が発生しにくいいため、内部欠陥に起因する局所的な電気伝導率の低下によるこれら特性値のバラツキや使用時の経時変化による欠陥の進行に伴う寿命低下が抑制される。さらに、SPS法では、ニアネットシェープでの焼結が可能であり、焼結後の切断などの機械加工工程を大幅に省略することができる。ニアネットシェープで製造することによって、複数の前記熱電材料の個々のチップの組成、密度、それによる熱電特性（電気伝導率やゼーベック係数などの）のバラツキを抑制することができる。

【0039】

作製された合金に対して、必要に応じて熱処理を施してもよい。この熱処理によって合金が単相化され、平均結晶粒子径も制御されるので、熱電特性（電気伝導率やゼーベック係数などの）をさらに高めることができる。熱処理などの工程は、合金の酸化を防止すると

10

20

30

40

50

いう観点から、例えばArなどの不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

【0040】

上記のように製造された熱電材料は、ワイヤーソーやダイサーなどの切断加工を含む機械加工で所定の形状寸法であるチップ状に加工される。その際、前記焼結体に前記焼結体の降伏応力以上の応力がかからない機械加工で加工することが望ましい。そのために、所定のチップ形状に加工するダイサーのブレード刃などを割れやクラックやチッピングや剥離などの欠陥が生じにくい切断刃として、刃厚を薄くしたり、刃のボンド剤の材質を超硬合金製あるいはサーメット製などの剛性の高い材質にしたり、ダイサーの駆動時に超音波振動を発生させて切断したりすることによって、加工による前記の欠陥の発生を抑制することができる。特に、刃の厚さが0.5mm以下の切断刃を使用して切断加工することが好ましい。さらに好ましくは、0.3mm以下の切断刃である。刃の厚さが0.5mmを超えると、切断加工時に焼結体に前記焼結体の降伏応力以上の応力がかかり易くなり、前記の欠陥が発生し易い。また、ダイサーの駆動時に超音波振動を発生させて切断することによって、加工時の切粉による目詰まりを削減したり、潤滑冷却液の流動性を改善するため、切断加工時に焼結体に前記多結晶体である焼結体の熱電材料の降伏応力以上の応力がかかりにくく、加工時の応力負荷を低減できる。さらに、ダイサーによる切断加工時の切断刃の回転数および送り速度などの条件を適正化することによって、欠陥の発生を抑制できると共に、切断箇所の切断曲りおよび切断箇所の溝幅のばらつきも大幅に改善することができる。

10

【0041】

また、チップサイズは、縦2~10mm、横2~10mm、高さ2~20mmの立方体または直方体であることが好ましい、また、円柱形状の場合は直径2~10mm、高さ2~20mmのものが好ましい。チップサイズは特に限定されるものではないが、上記サイズであれば内部欠陥低減の効果が得易い。また、サイズがあまり小さいと熱電変換効果が相対的に小さくなる。また、サイズが大きくなると切断加工時の応力がかかりやすくなる。

20

【0042】

前記熱電材料を加工した後、耐食性を目的にNiなどのメッキを施すのが好ましい。Niメッキの代わりに、金(Au)メッキ、銅(Cu)メッキ等を施しても良い。また、メッキ層の厚さは4μm以上8μm以下の範囲にすることができる。

【0043】

以上のような方法を用いて得られた熱電材料を用いて、本発明の実施形態に係る熱電変換素子を製造することができる。この際、本発明の実施形態に係る熱電材料のうちn型もしくはp型のいずれか一方または両方を用いて熱電変換素子を製造することができる。n型またはp型のいずれか一方のみに本発明の実施形態に係る熱電材料を用いる場合、他方にはBi-Te系、Pb-Te系などの材料を用いる。

30

【0044】

図1に本発明の実施形態に係る熱電変換素子の一例の断面図を示す。この熱電変換素子は、複数のp型熱電材料1とn型熱電材料2とを交互に配置し、下側の絶縁基板4a上の電極3aおよび上側の絶縁基板4b上の電極3bによって直列に接続した構造を有する。

【実施例】

40

【0045】

以下、本発明の実施例および比較例について説明する。

【0046】

(実施例1~4および比較例1~2)

本発明の実施例として、表1に、実施例および比較例のそれぞれN型、P型の基本組成を示す。

原料として純度99.9%のTi、純度99.9%のZr、純度99.9%のHf、純度99.99%のNi、および純度99.99%のSn、その他も純度99.9%以上の原料を用意し、表1に示す実施例および比較例のそれぞれN型、P型の各基本組成の合金を得るように各原料を秤量した。

50

【 0 0 4 7 】

【 表 1 】

	基本組成
実施例1 (N型)	(Ti _{0.3} Zr _{0.35} Hf _{0.35})Ni(Sn _{0.994} Sb _{0.006})
実施例2・3・4 (P型)	(Ti _{0.3} Zr _{0.35} Hf _{0.35})Co(Sn _{0.15} Sb _{0.85})
比較例1 (N型)	(Ti _{0.3} Zr _{0.35} Hf _{0.35})Ni(Sn _{0.994} Sb _{0.006})
比較例2 (P型)	(Ti _{0.3} Zr _{0.35} Hf _{0.35})Co(Sn _{0.15} Sb _{0.85})

【 0 0 4 8 】

秤量した原料を混合し、実施例1、2、3、4、比較例1、2ともに、高周波真空溶解炉にて、 2×10^{-3} Paの真空度まで真空引きした。その後、純度99.999%の高純度Arを0.04 MPaまで導入して減圧Ar雰囲気として、高周波溶解した後、鑄造してインゴットを製造した。

実施例1、2、3、4、比較例1、2のいずれも、同様な溶解を各3ロット実施し、インゴットを製造した。

これらインゴットの組成を溶解ロット毎にICP発光分光法で分析したところ、ほぼ所定の基本組成であることが確認された。

【 0 0 4 9 】

これら実施例1、2、3、4、比較例1、2の各インゴットを 10^{-4} Pa以下の高真空で、1100 で2時間熱処理した。

さらに、これらのインゴットをピンミルなどの粉碎装置を使用して粉末の粒径で100 μm以下に粉碎し、目開き106 μmのふるいで篩別した。

得られた合金粉末を実施例1、2、3、4、比較例1、2の各ロット毎に内径250 mmの金型を用いて圧力50 MPaで仮成形した。

実施例1、2、3、4の各ロットでは、得られた仮成形体を内径250 mmのカーボン製モールドに充填し、 10^{-4} Pa以下の真空中で加圧(50 MPa)しながら大電流オン・オフ直流パルス電流を流し放電して焼結(放電プラズマ焼結法(SPS法)、最高温度1250 × 20分)し、直径250 mm × t 20 mmの円柱状の焼結体を得た。

比較例1、2の各ロットでは、減圧Ar雰囲気でカーボン製モールドに充填したホットプレス法で、1150、3時間で加圧(40 MPa)、焼結して、実施例と同様に直径250 mm × t 20 mmの円柱状の焼結体を得た。

【 0 0 5 0 】

これら焼結体を粉末X線回折法によって調べたところ、MgAgAs型結晶相を主としていることが確認された。

【 0 0 5 1 】

実施例1、2の焼結体から、4 mm × 4 mm × 2.5 mm、4 mm × 4 mm × 5 mm、4 mm × 4 mm × 16 mmの形状寸法の複数のチップ状の熱電材料を0.3 mm刃厚のブレードを使用したダイサーで切断加工して作成した。

実施例3の焼結体から、4 mm × 4 mm × 2.5 mm、4 mm × 4 mm × 5 mm、4 mm × 4 mm × 16 mmの形状寸法の複数のチップ状の熱電材料を0.3 mm刃厚のブレードを使用したダイサーで切断加工して作成した。

実施例4の焼結体から、4 mm × 4 mm × 2.5 mm、4 mm × 4 mm × 5 mm、4 mm

10

20

30

40

50

× 4 mm × 16 mmの形状寸法の複数のチップ状の熱電材料を0.5 mm刃厚のブレードを使用したダイサーで切断加工して作成した。

比較例1, 2の焼結体から、4 mm × 4 mm × 2.5 mm、4 mm × 4 mm × 5 mm、4 mm × 4 mm × 16 mmの形状寸法の複数のチップ状の熱電材料を0.7 mm刃厚ブレードを使用したダイサーで切断加工して作成した。なお、各チップサイズは縦×横×厚さで示したものである。

【0052】

マイクロメーターを用いてこれら実施例および比較例の各複数のチップ状の熱電材料の寸法を測定し、複数のチップ状の熱電材料の体積を求め、さらに、これら複数の熱電材料チップの重量を測定し、前記の体積から複数のチップ状の熱電材料の密度を調べ、溶解後の合金の重量と体積から求めた真密度とから相対密度を求めた。実施例、比較例の焼結体から切り出した複数のチップ状の熱電材料の相対密度の平均値、最大値、最小値および標準偏差を表2に示す。

さらに、実施例および比較例の熱電材料の内部欠陥の面積率、外観欠陥の欠陥長さの合計の百分率を表2に示す。

前記熱電材料の内部欠陥は、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に超音波探傷(条件:周波数200 MHz、焦点距離2.9 mm、走査ピッチ2.5 μm、走査面サイズ2 mm × 3 mm、サンプル(1 mm厚)両面にCu板(0.25 mm厚)接合、検出下限欠陥長さ3 μm)を行なった走査面内の欠陥部の合計の面積率として測定した。具体的には、任意の5箇所の画像データについて、各画像データ毎に面積率を算出し、得られた値の平均を、内部欠陥面積率(%)として表2に示す。外観欠陥は前記熱電材料の立方体チップ(4 mm × 4 mm × 2.5 mmサイズ)の各頂点に存在する欠陥の最大長さを測定した。

【0053】

【表2】

	相対密度(%)				超音波探傷装置による内部欠陥面積率(%)	頂点の外観欠陥最大長さ(μm)
	最小値	最大値	平均値	標準偏差		
実施例1	98.0	101.0	99.0	0.5	3.1	118
実施例2	99.0	101.0	99.3	0.4	4.8	265
実施例3	99.0	101.0	99.3	0.4	2.9	47
実施例4	99.0	101.0	99.3	0.4	8.2	412
比較例1	97.4	100.9	99.1	1.0	11.0	812
比較例2	97.4	100.9	99.1	1.0	12.2	902

【0054】

これらの実施例、比較例の複数のチップ状の熱電材料について、Niメッキを施した。

【0055】

得られた複数のチップ状の熱電材料について、以下の方法によって熱電特性を評価した。

【0056】

(a) 抵抗率

4 mm × 4 mm × 16 mmの各チップ形状の熱電材料に電極を形成し直流4端子法で測定した。

【 0 0 5 7 】

(b) ゼーベック係数

4 mm × 4 mm × 5 mm の各チップ形状の熱電材料の両端に 2 の温度差を付け起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

【 0 0 5 8 】

(c) 熱伝導率

10 mm × T 2 mm の各チップ形状について、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。

これとは別に D S C (示差走査熱量計) 測定により比熱を求めた。また、上記で求めた各チップ状の熱電材料の密度を用いた。これらの値から熱伝導率 (格子熱伝導率) を算出した。

10

【 0 0 5 9 】

こうして得られた抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率の値を用い、前述の式 (1) により無次元性能指数 Z T を求めた。300 K および 673 K における、実施例および比較例の無次元性能指数 Z T の最大値、最小値、平均値、標準偏差を表 3 に示す。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

測定温度 (K)	無次元性能指数 ZT							
	300K				673K			
	最小値	最大値	平均値	標準偏差	最小値	最大値	平均値	標準偏差
実施例 1	0.16	0.23	0.19	0.02	0.55	0.73	0.61	0.06
実施例 2	0.14	0.17	0.15	0.01	0.43	0.48	0.45	0.01
実施例 3	0.15	0.18	0.16	0.02	0.43	0.49	0.46	0.01
実施例 4	0.13	0.16	0.14	0.01	0.42	0.47	0.45	0.01
比較例 1	0.07	0.27	0.20	0.05	0.46	0.71	0.61	0.08
比較例 2	0.02	0.17	0.08	0.04	0.19	0.47	0.32	0.10

20

30

【 0 0 6 1 】

N 型 (実施例 1、比較例 1) と P 型 (実施例 2、3、4、比較例 2) のそれぞれについて、実施例と比較例との対比からわかるように、本発明に係る実施例は、熱電変換モジュールを構成する複数の熱電変換素子の熱電材料が、相対密度が 98% 以上であり、しかもこの相対密度のバラツキが小さく、相対密度の標準偏差が 0.8 以下であり、内部欠陥および外観上の欠陥などの欠陥がより少ない焼結体からなることを特徴とする熱電材料にすることにより、いずれの測定温度においても、無次元性能指数 Z T の標準偏差が小さく、したがってバラツキが小さい均一な複数の熱電材料が得られた。

40

【 0 0 6 2 】

(実施例 5 ~ 8 および比較例 3 ~ 7)

表 4 に、実施例および比較例のそれぞれ N 型、P 型の基本組成を示す。表 4 には、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1, 2 を併記する。

【 0 0 6 3 】

50

原料として純度 99.9% の Ti、純度 99.9% の Zr、純度 99.9% の Hf、純度 99.99% の Ni、および純度 99.99% の Sn、その他も純度 99.9% 以上の原料を用意し、表 4 に示す実施例および比較例のそれぞれ N 型、P 型の各基本組成の合金を得るように各原料を秤量した。

【0064】

【表 4】

	基本組成
実施例 1・5・7 (N 型)	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{Ni}(\text{Sn}_{0.994}\text{Sb}_{0.006})$
実施例 2・3・4・6・8 比較例 5・6・7 (P 型)	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{Co}(\text{Sn}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})$
比較例 1・3 (N 型)	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{Ni}(\text{Sn}_{0.994}\text{Sb}_{0.006})$
比較例 2・4 (P 型)	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Zr}_{0.35}\text{Hf}_{0.35})\text{Co}(\text{Sn}_{0.15}\text{Sb}_{0.85})$

10

20

【0065】

秤量した原料を混合し、実施例 5～8、比較例 3～7 とともに、高周波真空溶解炉にて、 2×10^{-3} Pa の真空度まで真空引きした。その後、純度 99.999% の高純度 Ar を 0.04 MPa まで導入して減圧 Ar 雰囲気として、高周波溶解した後、鑄造してインゴットを製造した。

【0066】

実施例 5～8、比較例 3～7 のいずれも、同様な溶解を各 3 ロット実施し、インゴットを製造した。

30

これらインゴットの組成を溶解ロット毎に ICP 発光分光法で分析したところ、ほぼ所定の基本組成であることが確認された。

【0067】

これら実施例 5～8、比較例 3～7 の各インゴットを 10^{-4} Pa 以下の高真空で、1100 で 2 時間熱処理した。さらに、これらのインゴットをピンミルなどの粉碎装置を使用して粉末の粒径で $100 \mu\text{m}$ 以下に粉碎し、目開き $106 \mu\text{m}$ のふるいで篩別した。得られた合金粉末を実施例 5～8、比較例 3～7 の各ロット毎に内径 250mm の金型を用いて圧力 50MPa で仮成形した。

【0068】

実施例 5、6 の各ロットでは、減圧 Ar 雰囲気カーボン製モールドに充填したホットプレス法で、 1250°C 、3 時間で加圧 (40MPa)、焼結して、同様に直径 $250 \text{mm} \times t 20 \text{mm}$ の円柱状の焼結体を得た。

40

【0069】

比較例 3、4 の各ロットでは、STPG のカプセル材を使用して、HIP 法で、 1200°C 、3 時間で加圧 (117MPa)、焼結して、同様に直径 $250 \text{mm} \times t 20 \text{mm}$ の円柱状の焼結体を得た。

【0070】

実施例 7、8 の各ロットでは、Ta のカプセル材を使用して、HIP 法で、 1200°C 、3 時間で加圧 (117MPa)、焼結して、同様に直径 $250 \text{mm} \times t 20 \text{mm}$ の円柱状の焼結体を得た。

50

【 0 0 7 1 】

比較例 5 の各ロットでは、実施例 1 ~ 4 と同様にして円柱状の焼結体を得た。比較例 6 の各ロットでは、実施例 5 , 6 と同様にして円柱状の焼結体を得た。比較例 7 の各ロットでは、実施例 7 , 8 と同様にして円柱状の焼結体を得た。

【 0 0 7 2 】

表 5 に、実施例、比較例の焼結法、その条件、HIP のカプセル材質、熱電材料の線熱膨張係数 ($\times 10^{-6} /$ 、 0 ~ 700)、熱電材料とカプセル材との線熱膨張係数の差 ($\times 10^{-6} /$ 、 0 ~ 700)、焼結工程の温度、圧力及び時間、切断工程で使用するブレード刃厚をまとめて示す。表 5 には、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 , 2 を併記する。なお、表 5 における T_a の線熱膨張係数は非特許文献 3 の 14 頁の表 1・2・7 の 20 ~ 500 での値を使用した。また、STPG として、非特許文献 4 の 946 頁の表 25・14 炭素鋼鋼管の材質と規格 (配管用および熱伝達用) に記載の STPG 35 (圧力配管用炭素鋼鋼管 JIS G 3454 - 1965 の 1 種) を使用した。STPG の線熱膨張係数として、化学成分として C を 0.06%、Mn を 0.38%、Si を 0.01% 含む炭素鋼の平均線熱膨張係数 (20 ~ 700) の値を使用した (非特許文献 4 の 55 頁の表 2・1)。

10

【 0 0 7 3 】

熱電材料の線熱膨張係数の測定方法は次の通りである。標準試料と測定試料を一定速度で昇温したときの熱膨張量の差から、試料の熱膨張量を測定する方法に基づいて測定した。標準試料として石英ガラスまたはアルミナを用いた。

20

【 0 0 7 4 】

30

40

50

【表 5】

	線熱膨張係数($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $0^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$)	カプセル材との線熱膨張係数の差($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, $0^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$)	焼結法	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	圧力 (MPa)	時間 (分)	カプセル材質	ダイサー切断 ブレード刃厚 (mm)
実施例1	9.37	-	SPS法	1250	50	20	-	0.3
実施例2	9.36	-	SPS法	1250	50	20	-	0.3
実施例3	9.36	-	SPS法	1250	50	20	-	0.3
実施例4	9.37	-	SPS法	1250	50	20	-	0.5
実施例5	9.38	-	ホットプレス法	1250	40	180	-	0.5
実施例6	9.37	-	ホットプレス法	1250	40	180	-	0.5
実施例7	9.37	2.77	HIP法	1200	117	180	Ta	0.5
実施例8	9.36	2.76	HIP法	1200	117	180	Ta	0.5
比較例1	9.38	-	ホットプレス法	1150	40	180	-	0.7
比較例2	9.36	-	ホットプレス法	1150	40	180	-	0.7
比較例3	9.38	-5.62	HIP法	1200	117	180	STPG	0.7
比較例4	9.37	-5.63	HIP法	1200	117	180	STPG	0.7
比較例5	9.36	-	SPS法	1250	50	20	-	0.7
比較例6	9.36	-	ホットプレス法	1250	40	180	-	0.7
比較例7	9.37	2.77	HIP法	1200	117	180	Ta	0.7
Ta	6.6	-	-	-	-	-	-	-
STPG	15.0	-	-	-	-	-	-	-

【0075】

これら焼結体を粉末X線回折法によって調べたところ、MgAgAs型結晶相を主としていることが確認された。

【0076】

実施例5、6、7、8の焼結体から、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ の形状寸法の複数のチップ状の熱電材料を 0.5 mm 刃厚のブレードを使用したダイサーで切断加工して作成した。

【0077】

比較例3～7の焼結体から、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 2.5\text{ mm}$ 、 $4\text{ mm} \times 4\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 、 4

mm × 4 mm × 16 mmの形状寸法の複数のチップ状の熱電材料を0.7 mm刃厚ブレードを使用したダイサーで切断加工して作成した。

【0078】

マイクロメーターを用いてこれら実施例および比較例の各複数のチップ状の熱電材料の寸法を測定し、複数のチップ状の熱電材料の体積を求め、さらに、これら複数の熱電材料チップの重量を測定し、前記の体積から複数のチップ状の熱電材料の密度を調べ、溶解後の合金の重量と体積から求めた真密度とから相対密度を求めた。実施例、比較例の焼結体から切り出した複数のチップ状の熱電材料の相対密度の平均値、最大値、最小値および標準偏差を表6に示す。さらに、実施例および比較例の熱電材料の内部欠陥の面積率、外観欠陥の欠陥長さの合計の百分率を表6に示す。表6には、実施例1～4及び比較例1, 2を併記する。

10

【0079】

前記熱電材料の内部欠陥は、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に超音波探傷(条件:周波数200 MHz、焦点距離2.9 mm、走査ピッチ2.5 μm、走査面サイズ2 mm × 3 mm、サンプル(1 mm厚)両面にCu板(0.25 mm厚)接合、検出下限欠陥長さ3 μm)を行なった走査面内の欠陥部の合計の面積率として測定した。具体的には、任意の5箇所の画像データについて、各画像データ毎に面積率を算出し、得られた値の平均を、内部欠陥面積率(%)として表6に示す。外観欠陥は前記熱電材料の立方体チップ(4 mm × 4 mm × 2.5 mmサイズ)の各頂点に存在する欠陥の最大長さを測定した。

20

【0080】

30

40

50

【表 6】

	相対密度(%)				超音波探傷装置による内部欠陥面積率(%)	頂点の外観欠陥最大長さ(μm)
	最小値	最大値	平均値	標準偏差		
実施例1	98.0	101.0	99.0	0.5	3.1	118
実施例2	99.0	101.0	99.3	0.4	4.8	265
実施例3	99.0	101.0	99.3	0.4	2.9	47
実施例4	99.0	101.0	99.3	0.4	8.2	412
実施例5	99.3	100.9	99.6	0.3	4.2	203
実施例6	99.3	100.9	99.6	0.2	5.3	126
実施例7	98.9	100.9	99.6	0.2	3.9	97
実施例8	99.0	101.0	99.6	0.3	4.8	105
比較例1	97.4	100.9	99.1	1.0	11.0	812
比較例2	97.4	100.9	99.1	1.0	12.2	902
比較例3	99.1	101.0	99.6	0.3	25.3	945
比較例4	99.1	100.9	99.6	0.3	20.7	895
比較例5	99.0	101.0	99.3	0.4	12.5	845
比較例6	99.3	100.9	99.6	0.2	13.0	862
比較例7	99.0	101.0	99.6	0.3	12.4	874

【0081】

これらの実施例、比較例の複数のチップ状の熱電材料について、Niメッキを施した。

【0082】

得られた複数のチップ状の熱電材料について、以下の方法によって熱電特性を評価した。

【0083】

(a) 抵抗率

4 mm × 4 mm × 1.6 mmの各チップ形状の熱電材料に電極を形成し直流4端子法で測定した。

【0084】

(b) ゼーベック係数

4 mm × 4 mm × 5 mmの各チップ形状の熱電材料の両端に2 の温度差を付け起電力を測定し、ゼーベック係数を求めた。

【0085】

10

20

30

40

50

(c) 熱伝導率

10 mm x T 2 mmの各チップ形状について、レーザーフラッシュ法により熱拡散率を測定した。

これとは別にDSC(示差走査熱量計)測定により比熱を求めた。また、上記で求めた各チップ状の熱電材料の密度を用いた。これらの値から熱伝導率(格子熱伝導率)を算出した。

【0086】

こうして得られた抵抗率、ゼーベック係数および熱伝導率の値を用い、前述の式(1)により無次元性能指数ZTを求めた。300Kおよび673Kにおける、実施例および比較例の無次元性能指数ZTの最大値、最小値、平均値、標準偏差を表7に示す。表7には、実施例1~4及び比較例1,2の結果を併記する。

【0087】

【表7】

測定温度(K)	無次元性能指数 ZT											
	300K						673K					
	最小値	最大値	平均値	標準偏差	最小値	最大値	平均値	標準偏差	最小値	最大値	平均値	標準偏差
実施例1	0.16	0.23	0.19	0.02	0.55	0.73	0.61	0.06	0.43	0.48	0.45	0.01
実施例2	0.14	0.17	0.15	0.01	0.43	0.48	0.45	0.01	0.43	0.49	0.46	0.01
実施例3	0.15	0.18	0.16	0.02	0.43	0.49	0.46	0.02	0.42	0.47	0.45	0.01
実施例4	0.13	0.16	0.14	0.01	0.42	0.47	0.45	0.01	0.72	0.79	0.76	0.03
実施例5	0.18	0.24	0.21	0.02	0.72	0.79	0.76	0.02	0.50	0.57	0.53	0.02
実施例6	0.10	0.14	0.11	0.01	0.50	0.57	0.53	0.01	0.75	0.82	0.79	0.02
実施例7	0.23	0.28	0.26	0.02	0.75	0.82	0.79	0.02	0.45	0.53	0.48	0.03
実施例8	0.11	0.15	0.12	0.02	0.45	0.53	0.48	0.02	0.46	0.71	0.61	0.08
比較例1	0.07	0.27	0.20	0.05	0.46	0.71	0.61	0.05	0.19	0.47	0.32	0.10
比較例2	0.02	0.17	0.08	0.04	0.19	0.47	0.32	0.04	0.59	0.79	0.69	0.09
比較例3	0.04	0.27	0.21	0.09	0.59	0.79	0.69	0.09	0.17	0.65	0.51	0.17
比較例4	0.04	0.21	0.16	0.06	0.17	0.65	0.51	0.06	0.22	0.57	0.46	0.07
比較例5	0.03	0.18	0.13	0.04	0.22	0.57	0.46	0.04	0.31	0.58	0.50	0.09
比較例6	0.05	0.16	0.10	0.04	0.31	0.58	0.50	0.04	0.25	0.52	0.45	0.09
比較例7	0.04	0.15	0.11	0.04	0.25	0.52	0.45	0.04				

【0088】

N型(実施例1, 5, 比較例1)とP型(実施例2, 3, 4, 6, 比較例2)のそれぞれ

について、実施例と比較例との対比からわかるように、本発明に係る実施例は、焼結方法として、SPS法およびホットプレス法の条件を最適化することによって、熱電変換モジュールを構成する複数の熱電変換素子の熱電材料が、相対密度が98%以上であり、しかもこの相対密度のバラツキが小さく、相対密度の標準偏差が0.8以下であり、内部欠陥および外観上の欠陥などの欠陥が比較例より少ない焼結体からなることを特徴とする熱電材料にすることにより、いずれの測定温度においても、無次元性能指数ZTの標準偏差が小さく、したがってバラツキが小さい均一な複数の熱電材料が得られた。

【0089】

N型（実施例7、比較例3）とP型（実施例8、比較例4）のそれぞれについて、実施例と比較例との対比からわかるように、本発明に係る実施例は、HIP法により焼結体としたとき、カプセル材として熱電材料の線熱膨張係数（0~700）が近似する材料（実施例ではTa）を使用した場合、従来のカプセル材であるSTPG（熱電材料より線熱膨張係数が大きい）を使用した場合と較べて、内部欠陥および外観上の欠陥などの欠陥が比較例より少ない焼結体からなることを特徴とする熱電材料にすることにより、いずれの測定温度においても、無次元性能指数ZTの標準偏差が小さく、したがってバラツキが小さい均一な複数の熱電材料が得られた。なお、実施例1~8の熱電材料について、走査電子顕微鏡で熱電材料の表面を倍率50倍で観察したところ、表面に、800μm以上の長さの欠陥及び520μm以上の長さの欠陥の両者が存在しないものであった。

10

【0090】

本発明による実施形態によれば、熱電変換素子を構成する、出力因子（ゼーベック係数の2乗×電気伝導率）が比較的大きくかつ十分に低い熱伝導率を有し、高い無次元性能指数ZTを示すMgAgAs型結晶構造の複数の熱電材料において、内部欠陥および外観上の欠陥などの欠陥が少ない焼結体からなることを特徴とする熱電材料にすることにより、これら複数の熱電材料の間の特性（ゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導率）を均一化してバラツキを小さくした熱電材料、およびこれらの製造方法、これらを用いた熱電変換素子、熱電変換モジュールを提供することができる。このような熱電材料を用いることによって、高性能の熱電変換素子、熱電変換モジュールを容易に作製することが可能となり、その工業的価値は大きい。

20

【0091】

以上、本発明のいくつかの実施形態を例示したが、これらの実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。これら新規な実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更などを行うことができる。これら実施形態やその変形例は、発明の範囲や要旨に含まれるとともに、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれる。また、前述の各実施形態は、相互に組み合わせる実施することができる。

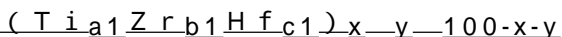
30

以下に、本願出願の当初の特許請求の範囲に記載された発明を付記する。

[1] p型またはn型の熱電材料であって、

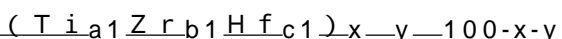
組成が下記組成式で表され、MgAgAs型結晶相を主相とし、前記熱電材料の一平面に平行な面についての厚さ方向の超音波探傷による内部欠陥の面積率が10%以下で、かつ、表面に800μm以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする熱電材料。

40



ここで、 $0 < a1 \leq 1$ 、 $0 < b1 \leq 1$ 、 $0 < c1 \leq 1$ 、 $a1 + b1 + c1 = 1$ 、 $3.0 \leq x \leq 3.5$ 、 $3.0 \leq y \leq 3.5$ であり、n型熱電材料では、 T はNi、 Z はSnであり、 $(T i_{a1} Z r_{b1} H f_{c1})_{x-y}$ の30原子%以下がSi、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されており、p型熱電材料では、 T はCo、 Z はSbであり、 $(T i_{a1} Z r_{b1} H f_{c1})_{x-y}$ の30原子%以下がSn、Si、Mg、As、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。

[2] 熱電変換素子を構成する複数のp型およびn型熱電材料であり、前記熱電材料の個々の組成が、下記組成式



50

(ここで、 $0 < a_1 \leq 1$ 、 $0 < b_1 \leq 1$ 、 $0 < c_1 \leq 1$ 、 $a_1 + b_1 + c_1 = 1$ 、 3.0×3.5 、 $3.0 \times y \leq 3.5$ であり、 n 型熱電材料では、 x はNi、 y はSnであり、 x の30原子%以下がSi、Mg、As、Sb、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されており、 p 型熱電材料では、 x はCo、 y はSbであり、 x の30原子%以下がSn、Si、Mg、As、Bi、Ge、Pb、GaおよびInからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されている。)で表わされ、MgAgAs型結晶相を主相とし、1つの前記熱電変換素子を構成する複数の前記熱電材料の内部の欠陥が、熱電材料の電極接合面に平行な面について厚さ方向に超音波探傷(条件:周波数200MHz、焦点距離2.9mm、走査ピッチ2.5 μ m、走査面サイズ2mm \times 3mm、サンプル(1mm厚)両面にCu板(0.25mm厚)接合、検出下限欠陥長さ3 μ m)を行なった走査面内の欠陥部の合計の面積率で10%以下であり、かつ、前記熱電材料のチップのいずれの頂点にも800 μ m以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする熱電材料。

10

[3] 前記の熱電材料において、前記熱電材料のチップのいずれの頂点にも520 μ m以上の長さの欠陥がない焼結体からなることを特徴とする[2]に記載の熱電材料。

[4] 前記組成式において、 $0.2 \leq a_1 \leq 0.7$ であることを特徴とする[1]~[3]のいずれか1つに記載の熱電材料。

[5] 前記組成式におけるTi、ZrおよびHfの一部が、V、Nb、Ta、Cr、MoおよびWからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする[1]ないし[4]のいずれか1つに記載の熱電材料。

20

[6] 前記組成式における x の一部が、Mn、FeおよびCuからなる群より選択される少なくとも一種の元素で置換されていることを特徴とする[1]ないし[5]のいずれか1つに記載の熱電材料。

[7] [1]ないし[6]のいずれか1つに記載の熱電材料の製造方法において、前記の熱電材料の焼結体の原料となる合金を高周波真空溶解法で溶解鑄造してインゴットを製造し、前記インゴットを粉砕した後にその粉砕粉をバインダを使用しないで焼結中に粉砕粉粒子同士が焼結して結晶粒となる焼結法で焼結体として製造し、前記焼結体の加工時に前記焼結体に前記焼結体の降伏応力以上の応力がかからない機械加工で所定の形状に加工することを特徴とする熱電材料の製造方法。

[8] 前記熱電材料の焼結体は、35MPa以上の加圧力で1200 \pm 以上の温度で1時間以上10時間以下保持するホットプレス法で焼結して製造されることを特徴とする[7]に記載の熱電材料の製造方法。

30

[9] 前記熱電材料の焼結体は、熱間静水圧プレス法で焼結して製造され、該焼結時に使用するカプセル材の線熱膨張係数が前記熱電材料の熱膨張係数との差が、 $\pm 5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であることを特徴とする[7]に記載の熱電材料の製造方法。

[10] 前記熱電材料の焼結体は、加圧しながら前記粉砕粉の内部を発熱させて焼結する焼結法により製造されることを特徴とする[7]に記載の熱電材料の製造方法。

[11] 前記の熱電材料の製造方法において、焼結法が放電プラズマ焼結法であることを特徴とする[7]に記載の熱電材料の製造方法。

[12] 前記の熱電材料の製造方法において、焼結法がミリ波加熱による焼結法であることを特徴とする[7]に記載の熱電材料の製造方法。

40

[13] 1つの熱電変換素子を構成する複数の熱電材料において、前記熱電材料の焼結体を機械加工する時に、刃の厚さが0.5mm以下の切断刃を使用して切断加工することを特徴とする[7]ないし[12]のいずれか1つに記載の熱電材料の製造方法。

[14] 前記熱電材料の焼結体を機械加工する時に、刃の厚さが0.3mm以下の切断刃を使用して切断加工することを特徴とする[7]ないし[12]のいずれか1つに記載の熱電材料の製造方法。

[15] 前記熱電材料の焼結体を機械加工する時に、切断刃を超音波振動させて切断加工することを特徴とする[7]ないし[12]のいずれか1つに記載の熱電材

50

料の製造方法。

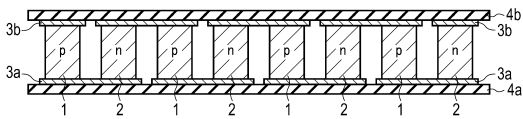
〔 1 6 〕 交互に直列に接続された p 型熱電材料および n 型熱電材料を含み、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料の少なくとも一方は〔 1 〕ないし〔 6 〕のいずれか 1 つに記載の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換素子。

〔 1 7 〕 低温側に配置される複数の第 1 の電極部材と、前記第 1 の電極部材と対向して高温側に配置される複数の第 2 の電極部材と、前記第 1 の電極部材と前記第 2 の電極部材との間に配置され、かつ前記第 1 および第 2 の電極部材の双方に電氣的に接続された熱電変換素子とを具備する熱電変換モジュールにおいて、前記熱電変換素子は、複数の p 型熱電材料と複数の n 型熱電材料とを備え、前記複数の p 型熱電材料と前記複数の n 型熱電材料とは交互に配置されていると共に、前記第 1 および第 2 の電極部材で直列に接続されており、前記 p 型熱電材料および前記 n 型熱電材料の少なくとも一方は〔 1 〕ないし〔 6 〕のいずれか 1 つに記載の熱電材料を含むことを特徴とする熱電変換モジュール。

10

【 図面 】

【 図 1 】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類		F I		
<i>C 2 2 C</i>	<i>19/07 (2006.01)</i>	<i>C 2 2 C</i>	<i>19/07</i>	<i>M</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>1/00 (2022.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>1/00</i>	<i>M</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/14 (2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/14</i>	<i>A</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/15 (2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/15</i>	<i>G</i>
<i>B 2 2 F</i>	<i>3/105(2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/105</i>	
<i>H 0 2 N</i>	<i>11/00 (2006.01)</i>	<i>B 2 2 F</i>	<i>3/14</i>	<i>1 0 1 B</i>
		<i>H 0 2 N</i>	<i>11/00</i>	<i>A</i>

弁理士 金子 早苗

- (72)発明者 山本 慎一
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
- (72)発明者 岡村 正巳
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
- (72)発明者 中島 信昭
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内
- (72)発明者 溝部 雅恭
神奈川県横浜市磯子区新杉田町 8 番地 東芝マテリアル株式会社内

審査官 安田 雅彦

- (56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 5 8 1 9 1 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 4 / 0 1 4 1 2 6 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 4 / 0 4 9 4 6 4 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 0 9 / 0 0 8 1 2 7 (W O , A 1)
特開 2 0 0 5 - 3 1 7 6 0 3 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 4 4 0 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 1 1 1 0 8 4 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 0 0 1 5 0 6 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 9 1 8 3 8 (J P , A)

- (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)
- H 0 1 L* *3 5 / 1 4 - 2 6*
H 0 1 L *3 5 / 3 2 - 3 4*
C 2 2 C *1 2 / 0 0*
C 2 2 C *1 3 / 0 0*
C 2 2 C *1 9 / 0 3 - 0 7*
C 2 2 C *2 7 / 0 0*
C 2 2 C *3 0 / 0 4*
B 2 2 F *1 / 0 0*
B 2 2 F *3 / 1 0 5*
B 2 2 F *3 / 1 4 - 1 5*
B 2 2 F *3 / 2 4*
B 2 2 F *9 / 0 4*
H 0 2 N *1 1 / 0 0*