(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
2024年7月11日(11.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/147216 A1

(51) 国際特許分類:
H10N 15/00 (2023.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/034903

(22) 国際出願日： 2023年9月26日(26.09.2023)

(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 2023-000721 2023年1月5日(05.01.2023) JP
特願 2023-008180 2023年1月23日(23.01.2023) JP

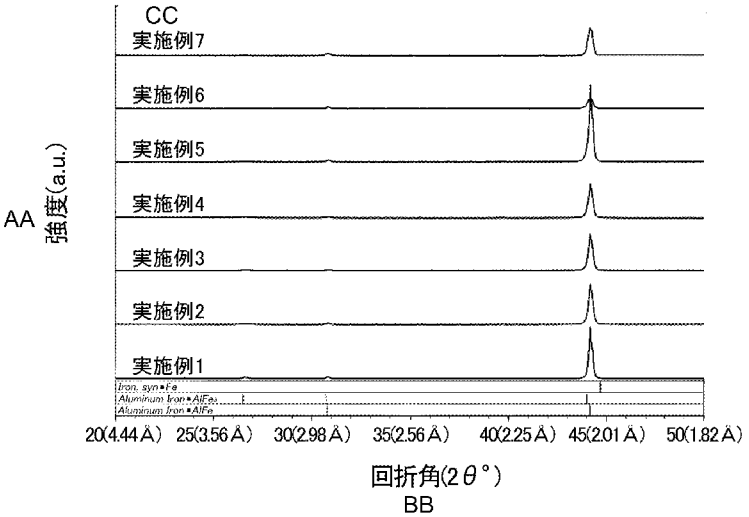
(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP). 国立大学法人 東京大学 (**THE UNIVERSITY OF TOKYO**) [JP/JP]; 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 滝川 晴章 (**TAKIGAWA, Haruaki**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 田口貴大 (**TAGUCHI, Takahiro**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). ▲高▼橋 亨 (**TAKAHASHI, Toru**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 酒井 明人 (**SAKAI, Akito**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP). 中辻 知 (**NAKATSUJI, Satoru**); 〒1138654 東京都文京区本郷七丁目３番１号 国立大学法人東京大学内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** THERMOELECTRIC BODY, METHOD FOR PRODUCING THERMOELECTRIC BODY, THERMOELECTRIC DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING THERMOELECTRIC DEVICE

(54) 発明の名称： 熱電体、熱電体の製造方法、熱電デバイス、及び、熱電デバイスの製造方法

[図2]



(57) **Abstract:** A thermoelectric body according to the present invention contains a thermoelectric material that has an anomalous Nernst effect and has a plate-like shape. With respect to the peak intensity of this thermoelectric body as determined by an X-ray diffraction method, if the peak intensity of (220) is taken as 100, the peak intensity of (111) is 1.1 or more. When the whole of a cross-section along the longitudinal direction and the thickness direction that is perpendicular to the longitudinal direction is observed, the average crystal grain size of the thermoelectric material in the longitudinal direction is 9.6 μm or more.

WO 2024/147216 A1

[続葉有]

(74) 代理人：弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (WISEPLUS IP FIRM)；〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：本発明の熱電体は、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、形状が板状であり、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であり、長手方向と長手方向に垂直な厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上である。

明　細　書

発明の名称 ：

熱電体、熱電体の製造方法、熱電デバイス、及び、熱電デバイスの製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、熱電体、熱電体の製造方法、熱電デバイス、及び、熱電デバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002]　材料内の温度差を用いて熱を電気に変換する熱電デバイスの一例として、特許文献１には、フィルム状の熱流束センサが開示されている。特許文献１に記載の熱流束センサは、第１面と上記第１面の反対側の第２面とを有し、可撓性を有するフィルム状の絶縁部材と、上記絶縁部材の内部に配置され、第１熱電材料で構成された複数の第１熱電部材と、上記絶縁部材の内部に配置され、上記第１熱電材料と異なる第２熱電材料で構成され、上記複数の第１熱電部材のそれぞれと交互に並ぶ複数の第２熱電部材と、上記複数の第１熱電部材及び上記複数の第２熱電部材に対して上記第１面側に配置され、上記複数の第１熱電部材及び上記複数の第２熱電部材のうち隣り合って並ぶ第１熱電部材と第２熱電部材とを接続する複数の第１導体パターンと、上記複数の第１熱電部材及び上記複数の第２熱電部材に対して上記第２面側に配置され、上記複数の第１熱電部材及び上記複数の第２熱電部材のうち隣り合って並ぶ第１熱電部材と第２熱電部材とを接続する複数の第２導体パターンとを備える。更に、特許文献１に記載の熱流束センサは、上記絶縁部材と同じ寸法条件で比較して上記絶縁部材よりも延伸性が高い延伸性部材を備える。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第６６５８５７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献１に記載の熱流束センサは、第１面及び第２面の一方が被測定物の測定面に接触した状態で、被測定物の測定面に設置される。特許文献１に記載の熱流束センサでは、第１面及び第２面の一方から他方に向かう方向において、熱流が熱流束センサを通過する。この際、特許文献１に記載の熱流束センサでは、第１面側と第２面側との間に温度差が生じる。すなわち、特許文献１に記載の熱流束センサでは、互いに接続された第１熱電部材及び第２熱電部材の各々において、一方側と他方側との間に温度差が生じる。これにより、特許文献１に記載の熱流束センサでは、第１熱電部材及び第２熱電部材にゼーベック効果による熱起電力が発生する。特許文献１に記載の熱流束センサは、この熱起電力、具体的には、電圧をセンサ信号として出力する。

[0005] 以上のように、特許文献１に記載の熱流束センサでは、絶縁部材、第１熱電部材、第２熱電部材、第１導体パターン、第２導体パターン、延伸性部材といった複数の部材を組み合わせて、ゼーベック効果による熱起電力を発生させているが、熱起電力を更に高める点で改善の余地がある。

[0006] 本発明は、上記の問題を解決するためになされたものであり、熱起電力が高い熱電体を提供することを目的とするものである。また、本発明は、熱起電力が高い熱電体の製造方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、上記熱電体を有する熱電デバイスを提供することを目的とするものである。また、本発明は、上記熱電体の製造方法を用いる熱電デバイスの製造方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の熱電体は、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、形状が板状であり、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であり、長手方向と上記長手方向に垂直な厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、上記熱電材料の上記長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上である

、ことを特徴とする。

[0008] 本発明の熱電体の製造方法は、液体急冷法を用いて、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、かつ、形状が板状である熱電素体を作製する工程と、上記熱電素体を熱処理する工程と、を備え、上記液体急冷法は、メルトスピニング法（単ロール法）、双ロール法、又は、ストリップキャスティング法を含み、上記熱電素体を作製する工程では、上記液体急冷法におけるＥｕ（オイラー）数を０．００１以上、０．０４以下の範囲とし、上記熱電素体を熱処理する工程では、上記熱電素体を４５０℃以上、９００℃以下の温度で熱処理する、ことを特徴とする。ただし、Ｅｕ数はＥｕ＝ΔＰ／（ρＵ^2）で表され、ΔＰは溶融合金の出湯圧（Ｐａ）、ρは液体急冷法における溶融した熱電材料の密度（ｋｇ／ｍ^3）、Ｕは急冷ロールの回転周速（ｍ／ｓ）である。

[0009] 本発明の熱電デバイスは、本発明の熱電体を備える、ことを特徴とする。

[0010] 本発明の熱電デバイスの製造方法は、本発明の熱電体の製造方法により熱電体を製造する工程を備える、ことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、熱起電力が高い熱電体を提供できる。また、本発明によれば、熱起電力が高い熱電体の製造方法を提供できる。また、本発明によれば、上記熱電体を有する熱電デバイスを提供できる。また、本発明によれば、上記熱電体の製造方法を用いる熱電デバイスの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図１は、メルトスピニング法（単ロール法）によって熱電素体を作製する様子の一例を示す模式図である。

[図2]図２は、実施例１～７の熱電体に対するＸ線回折法による測定結果を示すスペクトルである。

[図3]図３は、比較例１～３の熱電体に対するＸ線回折法による測定結果を示すスペクトルである。

[図4]図４は、実施例１の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図5]図５は、実施例２の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図6]図６は、実施例３の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図7]図７は、実施例４の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図8]図８は、実施例５の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図9]図９は、実施例６の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図10]図１０は、実施例７の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図11]図１１は、比較例１の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図12]図１２は、比較例２の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

[図13]図１３は、比較例３の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の熱電体と、本発明の熱電体の製造方法と、本発明の熱電デバイスと、本発明の熱電デバイスの製造方法とについて説明する。なお、本発明は、以下の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲において適宜変更されてもよい。また、以下において記載する個々の好ましい構成を複数組み合わせたものもまた本発明である。

[0014] 本明細書中、要素間の関係性を示す用語（例えば、「平行」、「垂直」等）及び要素の形状を示す用語は、文字通りの厳密な態様のみを意味するだけではなく、実質的に同等な範囲、例えば、数％程度の差異を含む範囲も意味する。

[0015] ［熱電体］

本発明の熱電体は、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、形状が板状であり、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であり、長手方向と上記長手方向に垂直な厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、上記熱電材料の上記長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上である、ことを特徴とする。

[0016] 本発明の熱電体は、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含む。具体的には、本発明の熱電体は、異常ネルンスト効果に基づく磁気熱電効果を有す

る熱電材料を含む。

[0017] 異常ネルンスト効果による熱起電力は、以下の式で表される。

$$V = S_N \cdot L \cdot \Delta T / t$$

ここで、Ｖは熱起電力、S_Nは異常ネルンスト係数、ΔＴは熱電体又は熱電デバイスの内部における温度差、ｔは熱電体又は熱電デバイスの内部における温度差により生じる熱流束方向に平行な方向での厚み、Ｌは熱電体又は熱電デバイスの起電力により生じる電流方向に平行な方向での長さである。

[0018] 本発明の熱電体に含まれる熱電材料は、例えば、Fe_3Al、Fe_3Ga、Mn_3Sn、Mn_3Ga、Co_2MnGa、Co_2MnAl、Co_2MnIn、Mn_3Ge、Fe_2NiGa、ＣｏＴｉＳｂ、ＣｏＶＳｂ、ＣｏＣｒＳｂ、ＣｏＭｎＳｂ、$TiGa_2Mn$等の化学組成で表される金属間化合物を主成分とする。

[0019] 本明細書中、主成分は、重量割合が最も大きい成分を意味する。

[0020] 本発明の熱電体に含まれる熱電材料は、規則相であることが好ましい。例えば、Fe_3Al、Fe_3GaはＤ０３構造、Mn_3Snは［０００１］方向に二層のカゴメ格子が積層された構造、Mn_3Gaは正方晶Ｄ０２２型構造、Co_2MnGaはＬ２１型立方晶のフルホイスラー構造を有する。

[0021] 本発明の熱電体に含まれる熱電材料は、金属間化合物の規則相を含むことが好ましい。

[0022] 本発明の熱電体に含まれる熱電材料は、ワイル磁性体を主成分としてもよい。

[0023] 本発明の熱電体は、形状が板状である。

[0024] 本明細書中、板状には、薄帯状も包含される。

[0025] 本発明の熱電体は、長手方向に垂直な断面が概矩形状であることが好ましい。

[0026] 本発明の熱電体では、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上である。

[0027] 熱電体において、熱電体に含まれる熱電材料における規則相の存在割合は、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度を、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度の理論値７（後述参照）で除した値として表される。（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度は、熱電体に含まれる熱電材料における規則相の存在割合を表す。例えば、熱電材料がＤ０３構造を有するFe_3Alを主成分とする場合、（２２０）のピーク強度はFe_3Al結晶の最強線ピークの強度に相当し、（１１１）のピーク強度はＤ０３規則相のピーク強度に相当するため、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度は、熱電材料におけるＤ０３規則相の存在割合を表す。

[0028] 熱電体において、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であることにより、熱電材料における規則相の存在割合が高い状態、すなわち、熱電材料の規則化度が高い状態が実現されるため、後述する異常ネルンスト係数（S_N）が高まることにつながる。

[0029] 本発明の熱電体では、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が高くなるほど、熱電材料における規則相の存在割合が高くなることを意味する。熱電材料における規則相の存在割合が高くなることにより、異常ネルンスト係数が高まることにつながる。

[0030] 熱電体において、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度は、Ｘ線回折法を用いて後述する実施例に記載の方法によって定められる。

[0031] 本発明の熱電体では、長手方向と長手方向に垂直な厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上である。

[0032] 熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上であることにより、熱電体に

おいて、熱電材料の長手方向での結晶粒界が少なくなるとともに比抵抗が小さくなるため、熱電材料の異常ネルンスト係数が高まる。

[0033] 本発明の熱電体では、長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が大きくなるほど、熱電材料の長手方向での結晶粒界が少なくなる、つまり、熱電材料が単結晶に近づくことを意味する。熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が大きくなることにより、電気抵抗が低くなり、更には、異常ネルンスト係数が高まることにつながる。

[0034] 熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径は、後述する実施例に記載の方法によって定められる。

[0035] 熱電体では、特許文献１に記載の熱流束センサのようにゼーベック効果による熱起電力を利用するだけでは、熱起電力の更なる向上が望めない。これに対して、本発明の熱電体では、上述したように、（１－１）Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であること、及び、（１－２）長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上であることをともに満たしているため、熱電材料の材料特性に係る異常ネルンスト係数が高まり、結果的に、異常ネルンスト効果による熱起電力が高まる。

[0036] 以上のことから、本発明の熱電体によれば、熱起電力が高い熱電体を実現できる。

[0037] 一般的には、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度は、理論上７以下であり、高ければ高いほど（理論値７に近ければ近いほど）、異常ネルンスト係数が高まることにつながると考えられる。これに対して、本発明の熱電体では、Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上、２．３以

下であることが好ましい。

[0038] 本発明の熱電体では、長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が１４μｍ以上、３５μｍ以下であることが好ましい。

[0039] 本発明の熱電体では、（２－１）Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上、２．３以下であること、及び、（２－２）長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が１４μｍ以上、３５μｍ以下であることをともに満たすことにより、熱電材料の異常ネルンスト係数が更に高まる（例えば、３μＶ／Ｋ以上となる）。

[0040] 本発明の熱電体では、長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、厚み方向に相対する一方主面及び他方主面について、一方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径に対する、他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径の比率が０．６以下であることが好ましい。

[0041] 熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、一方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径に対する、他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径の比率が０．６以下であることにより、熱電体の内部で熱が伝わりにくくなる（熱電体の熱伝導率が低くなりやすくなる）ため、熱電体の内部における温度差が大きくなりやすくなり、結果的に、熱起電力が高まりやすくなる。

[0042] 本発明の熱電体では、長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、一方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径に対する、他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径の比率が０．５以上であってもよい。

[0043] 本発明の熱電体において、一方主面側の位置及び他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が定められる、長手方向と厚み方向

とに沿う断面は、上述した熱電材料の長手方向での平均結晶粒径（９．６μｍ以上）が定められる、長手方向と厚み方向とに沿う断面と同じである。

[0044] 本発明の熱電体において、長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、一方主面側の位置は、一方主面から他方主面に向かって厚み方向に１０μｍ離れた位置を指し、他方主面側の位置は、他方主面から一方主面に向かって厚み方向に１０μｍ離れた位置を指す。

[0045] 熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、一方主面側の位置及び他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径は、後述する実施例に記載の方法によって定められる。

[0046] 本発明の熱電体では、平均厚みが１０μｍ以上、１００μｍ以下であることが好ましい。

[0047] 熱電体の平均厚みが１０μｍよりも小さいと、熱電体の機械強度が低下するため、熱電体を曲率半径の小さな対象物（例えば、発熱体、冷却体等）に貼り付けることができず、熱電体が破断してしまうことがある。更に、熱電体の平均厚みが１０μｍよりも小さいと、熱電体において、厚み方向に相対する両主面間の温度差が小さくなりすぎて、結果的に、両主面間の温度勾配が小さくなりすぎるため、熱起電力が低くなることがある。

[0048] 熱電体の平均厚みが１００μｍよりも大きいと、断面二次モーメントが大きくなるため、熱電体を曲率半径の小さな対象物に貼り付けることができず、熱電体が破断してしまうことがある。

[0049] 本明細書中、「貼り付ける」には、「巻き付ける」等の態様も包含される。

[0050] 熱電体の平均厚みは、以下のようにして定められる。まず、熱電体の長手方向（例えば、後述する液体急冷法における出湯方向）に沿って、長さ２ｃｍ以上、３ｃｍ以下の３つの領域を無作為に採取する。次に、各領域の中央部分での厚みを、厚み測定機（例えば、ミツトヨ社製の「ＢＭＳ－２５ＭＸ」）を使用して測定する。そして、上記３つの領域で得られた厚みの測定値の平均値を、熱電体の平均厚みとする。

[0051] 本発明の熱電体では、長手方向に垂直な断面の平均断面積が０．００８ｍｍ^{2}以上、１ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。

[0052] 熱電体の長手方向に垂直な断面の平均断面積が０．００８ｍｍ^{2}よりも小さいと、熱電体の電気抵抗が高くなりすぎることに起因して、熱起電力が低くなることがある。

[0053] 熱電体の長手方向に垂直な断面の平均断面積が１ｍｍ^{2}よりも大きいと、断面二次モーメントが大きくなるため、熱電体を曲率半径の小さな対象物に貼り付けることができず、熱電体が破断してしまうことがある。

[0054] 熱電体の長手方向に垂直な断面の平均断面積は、以下のようにして定められる。まず、熱電体の長手方向（例えば、後述する液体急冷法における出湯方向）に沿って、長さ２ｃｍ以上、３ｃｍ以下の３つの領域を無作為に採取する。次に、各領域の中央部分において、長手方向に垂直な断面の画像解析を行うことにより、その断面の断面積を測定する。そして、上記３つの領域で得られた断面積の測定値の平均値を、熱電体の長手方向に垂直な断面の平均断面積とする。

[0055] 本発明の熱電体は、長手方向に垂直な断面の平均断面積の円相当径の１０００倍以上の長さを有することが好ましい。

[0056] 本発明の熱電体では、長手方向に垂直な断面の平均断面積の円相当径が０．０１ｍｍ以上であることが好ましい。

[0057] 本発明の熱電体では、長手方向に垂直な断面の全体を見たときの、熱電材料の平均結晶粒径が０．０１μｍ以上、１００μｍ以下であることが好ましい。

[0058] 熱電体の長手方向に垂直な断面の全体を見たときの、熱電材料の平均結晶粒径が０．０１μｍよりも小さいと、逆ホール・ペッチ則から分かるように熱電体の靭性が低下するため、熱電体を曲率半径の小さな対象物に貼り付けることができず、熱電体が破断してしまうことがある。

[0059] 熱電体の長手方向に垂直な断面の全体を見たときの、熱電材料の平均結晶粒径が１００μｍよりも大きいと、熱電体の熱伝導率が高くなりすぎること

に起因して、熱電体において、厚み方向に相対する両主面間の温度差が小さくなりすぎて、結果的に、両主面間の温度勾配が小さくなりすぎるため、熱起電力が低くなることがある。

[0060] 本発明の熱電体では、熱電体の長手方向に垂直な断面を見たときの、厚み方向に相対する一方主面及び他方主面について、一方主面側の位置における熱電材料の平均結晶粒径が、他方主面側の位置における熱電材料の平均結晶粒径と、同じであってもよいし、異なっていてもよい。

[0061] 熱電体の長手方向に垂直な断面の全体を見たときの、熱電材料の平均結晶粒径は、以下のようにして定められる。まず、熱電体を樹脂に埋め込むことにより、樹脂構造体を作製する。そして、得られた樹脂構造体を、熱電体の長手方向（例えば、後述する液体急冷法における出湯方向）に垂直な断面が露出するように研磨することにより、測定用試料を準備する。次に、測定用試料で露出した、熱電体の長手方向に垂直な断面を、例えば、光学顕微鏡及び走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）で観察し、上記断面の画像を複数撮影する。なお、熱電体の上記断面の観察手段としては、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡に限定されない。続いて、撮影された複数の断面画像の画像解析を行うことにより、画像視野内における各結晶粒の結晶粒径を円相当径として測定する。そして、得られた結晶粒径の測定値の平均値を、熱電体の長手方向に垂直な断面の全体を見たときの、熱電材料の平均結晶粒径とする。なお、熱電体の長手方向に垂直な断面の全体を見たときの、熱電材料の平均結晶粒径については、ＪＩＳ　Ｒ１６７０に定められる「ファインセラミックスのグレインサイズ測定方法」に準拠して測定された測定値としてもよいし、リニアインターセプト法によって複数視野で複数回算出された算出値の平均値としてもよい。

[0062] 本発明の熱電体では、熱電体を破断しない範囲で曲げるときの曲率半径の限界値である限界曲げ半径が小さいほど、貼り付け（巻き付け）可能な対象物の形状の自由度が高くなる。この観点から、本発明の熱電体では、限界曲げ半径が５０ｍｍ以下であることが好ましく、２５ｍｍ以下であることがよ

り好ましい。

[0063] 熱電体の限界曲げ半径は、以下のようにして定められる。まず、外径が１ｍｍごとに変更可能で、かつ、表面温度が１００℃に設定可能な円筒形の治具を準備する。続いて、治具の外径を１００ｍｍ、表面温度を１００℃に設定した上で、治具の外径よりも充分に長くされた熱電体を治具に巻き付け、１周分巻き付けることが可能か否かを確認する。この際、熱電体に亀裂が生じたり、熱電体が破断したりした場合を、熱電体を治具に１周分巻き付けることが不可能であると判断する。熱電体を治具に１周分巻き付けることが可能と判断された場合は、治具の外径を１ｍｍ小さくした上で、上記のように熱電体を治具に１周分巻き付けることが可能か否かを確認する。このように、上記の確認作業を、治具の外径を１ｍｍずつ小さくしながら繰り返す。そして、熱電体を治具に１周分巻き付けることが不可能であると判断された段階で、その段階での治具の半径（外径の半分）よりも１ｍｍ大きい値を、限界曲げ半径とする。

[0064] 本発明の熱電体は、例えば、Fe_3AIを主成分とする熱電材料を含む場合、熱電体の一方端部と他方端部とが接触するように曲げ角度が１８０°となるまで折り曲げても、破断しにくくなる（割れにくくなる）。

[0065] 熱電体の曲げ角度は、以下のようにして定められる。まず、熱電体から長手方向（例えば、後述する液体急冷法における出湯方向）に沿って、長さ４０ｍｍの熱電体片を切り出す。次に、熱電体片を、長手方向の中央の位置で、長手方向に垂直な幅方向に平行な線に沿って折り曲げる。この際、熱電体片を折り曲げる前の状態の曲げ角度を０°として、熱電体片を折り曲げた状態での曲げ角度を分度器で測定し、得られた測定値を、熱電体の曲げ角度とする。

[0066] 本発明の熱電体の表面は、絶縁コート（コーティング）によって電気的に絶縁されていることが好ましい。熱伝導性の観点から、絶縁コートには薄いことが求められるため、絶縁コートは、酸化被膜、又は、ポリイミド等の樹脂を含むことが好ましい。

[0067] 熱伝導性の観点から、本発明の熱電体の表面粗さは小さいことが好ましく、本発明の熱電体の平均表面粗さＲａは、例えば、１０μｍ以下であることが好ましい。

[0068] 熱電体の平均表面粗さＲａは、以下のようにして定められる。まず、熱電体の長手方向（例えば、後述する液体急冷法における出湯方向）に沿って、長さ２ｃｍ以上、３ｃｍ以下の３つの領域を無作為に採取する。次に、各領域の中央部分での表面粗さＲａを、粗さ測定機（例えば、ミツトヨ社製の「ＳＪ－２１０」）を使用して測定する。そして、上記３つの領域で得られた表面粗さＲａの測定値の平均値を、熱電体の平均表面粗さＲａとする。

[0069] ［熱電体の製造方法］

本発明の熱電体の製造方法は、液体急冷法を用いて、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、かつ、形状が板状である熱電素体を作製する工程と、上記熱電素体を熱処理する工程と、を備え、上記液体急冷法は、メルトスピニング法（単ロール法）、双ロール法、又は、ストリップキャスティング法を含み、上記熱電素体を作製する工程では、上記液体急冷法におけるＥｕ（オイラー）数を０．００１以上、０．０４以下の範囲とし、上記熱電素体を熱処理する工程では、上記熱電素体を４５０℃以上、９００℃以下の温度で熱処理する、ことを特徴とする。ただし、Ｅｕ数はＥｕ＝ΔＰ／（ρＵ^2）で表され、ΔＰは溶融合金の出湯圧（Ｐａ）、ρは液体急冷法における溶融した熱電材料の密度（ｋｇ／ｍ^3）、Ｕは急冷ロールの回転周速（ｍ／ｓ）である。

[0070] ＜熱電素体を作製する工程＞

液体急冷法を用いて、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、かつ、形状が板状である熱電素体を作製する。

[0071] 液体急冷法では、まず、原材料である熱電材料、ここでは、異常ネルンスト効果を有する熱電材料（例えば、金属間化合物を主成分とする熱電材料）を容器に入れ、高温で溶解して溶融合金（溶湯）とする。容器の構成材料としては、例えば、セラミックス、SiO_2を含むガラス等が挙げられる。そし

て、容器の下部には、出湯部であるノズル（ノズルスリット部）が設けられており、そのノズルを通して、溶融合金を回転する急冷ロールへ噴射して急冷凝固させることにより、熱電素体を作製する。

[0072] 液体急冷法は、メルトスピニング法（単ロール法）、双ロール法、又は、ストリップキャスティング法を含む。

[0073] 以下では、液体急冷法による製造条件の一例として、メルトスピニング法（単ロール法）による製造条件を説明する。

[0074] 図１は、メルトスピニング法（単ロール法）によって熱電素体を作製する様子の一例を示す模式図である。

[0075] 本発明の熱電体の製造方法において、熱電素体を作製する工程では、液体急冷法におけるＥｕ数を０．００１以上、０．０４以下の範囲とする。ただし、Ｅｕ数はＥｕ＝ΔＰ／（ρＵ^2）で表され、ΔＰは溶融合金の出湯圧（Ｐａ）、ρは液体急冷法における溶融した熱電材料の密度（ｋｇ／ｍ^3）、Ｕは急冷ロールの回転周速（ｍ／ｓ）である。

[0076] 溶融合金の出湯圧（ΔＰ）とは、ノズル先端に存在する溶融合金（溶湯）にかかる圧力である。溶融合金が急冷ロールへ噴射される際に、ノズル先端と急冷ロールとの隙間（ギャップ）に形成される溶融合金の湯溜まりをパドルという。出湯圧が低すぎる場合、急冷ロールの回転周速（Ｕ）に由来する慣性力（溶融した熱電材料の密度をρとしたときのρＵ^2）がパドルを出湯方向に垂直な水平方向へ引き摺る効果が大きくなるため、パドル形成が不安定になり、結果的に、溶融合金が飛散する。一方、出湯圧が高すぎる場合、出湯圧がパドルを押さえ付ける力が強くなりすぎるため、パドルがつぶれた形状になり、結果的に、熱電素体が定常的に得られない。

[0077] 急冷ロールの回転周速（Ｕ）とは、急冷ロールの周速度である。急冷ロールの回転周速が低すぎると、凝固した熱電素体がロール回転方向へ引き出される量に対してパドルへ供給される出湯量が相対的に多くなるため、得られる熱電素体の厚みが大きくなる。急冷ロールの回転周速が更に低くなりすぎると、慣性力に対する出湯圧の効果が相対的に大きくなるため、パドルが押

しつぶされて不安定となることで、溶融合金が飛散する。一方、急冷ロールの回転周速が高すぎると、急冷ロールに接触した溶融合金は凝固して直ちにロール回転方向へ引き出されるため、得られる熱電素体の厚みが小さくなる。急冷ロールの回転周速が更に高くなりすぎると、出湯圧に対する慣性力の効果が相対的に大きくなるため、パドルが急冷ロールに引き摺られることで、溶融合金が飛散する。

[0078] ノズル－急冷ロール間距離（Ｇ）は、ノズル先端と急冷ロールとの隙間（ギャップ）の距離である。ノズル－急冷ロール間距離が小さすぎると、パドルが押しつぶされやすくなるとともに不安定となるため、熱電素体が定常的に得られない。また、ノズル先端に溶融合金が付着した場合、凝固した溶融合金が急冷ロールと接触してノズルが折損することで、出湯されなくなるため、熱電素体が定常的に得られない。一方、ノズル－急冷ロール間距離が大きすぎると、パドルが急冷ロール表面へ押さえ付けられにくくなることで不安定となるため、溶融合金が飛散しやすくなる。液体急冷法においては、溶融合金とされる熱電材料に応じて適切なノズル－急冷ロール間距離が存在する。

[0079] 本発明の熱電体の製造方法では、熱電素体を作製する工程において、上述した各種条件を調節することで液体急冷法におけるＥｕ数を０．００１以上、０．０４以下の範囲とすることにより、パドルを安定的に形成できるため、得られる熱電素体を急冷ロールの表面から剥離しない状態で充分に冷却できる。その結果、熱電素体において、熱電材料における規則相の存在割合が高い状態、すなわち、熱電材料の規則化度が高い状態（例えば、長手方向での平均結晶粒径が１０μｍ以下である均一な組織）を実現できるため、後述する熱電素体を熱処理する工程において異常ネルンスト係数を高めることにつながる。

[0080] 液体急冷法において、Ｅｕ数を０．００１よりも小さい範囲として熱電素体を作製しようとすると、出湯部（ノズル先端）と急冷ロールとの隙間に、溶融合金の湯溜まりであるパドルが形成されないため、熱電素体が得られな

い。

[0081] 液体急冷法において、Ｅｕ数を０．０４よりも大きい範囲として熱電素体を作製しようとすると、出湯部（ノズル先端）から溶融合金が飛散しやすくなるため、連続的に安定した熱電素体が得られない。

[0082] ＜熱電素体を熱処理する工程＞

熱電素体を熱処理する。これにより、熱電体が得られる。

[0083] 本発明の熱電体の製造方法において、熱電素体を熱処理する工程では、熱電素体を４５０℃以上、９００℃以下の温度で熱処理する。これにより、熱電素体において、熱電材料の規則相が不規則相へと変化する相変態が起こるとともに組織の内部エネルギーが解放されるため、得られる熱電体において熱電材料の長手方向での平均結晶粒径を大きくすることができる。熱電体において、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が大きいと、熱電材料の長手方向での結晶粒界が少なくなるとともに比抵抗が小さくなるため、熱電材料の異常ネルンスト係数が高まる。

[0084] 以上のことから、本発明の熱電体の製造方法によれば、熱起電力が高い熱電体を製造できる。

[0085] 本発明の熱電体の製造方法において、熱電素体を熱処理する工程では、熱電素体を７５０℃以上、８５０℃以下の温度で熱処理することが好ましい。この場合、得られる熱電体において、熱電材料の異常ネルンスト係数が更に高まる（例えば、３μＶ／Ｋ以上となる）。

[0086] 本発明の熱電体の製造方法において、熱電素体を熱処理する工程では、熱電素体を上述した範囲の温度で、例えば、２時間以上熱処理することが好ましい。熱電素体を熱処理する時間が短すぎると、結晶構造の相変態が充分に起こらない可能性があるため、得られる熱電体において熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が充分に大きくならず、結果的に、熱電材料の異常ネルンストが充分に高まらない可能性がある。

[0087] 本発明の熱電体は、上述した本発明の熱電体の製造方法により製造可能である。つまり、本発明の熱電体の製造方法によれば、（１－１）Ｘ線回折法

で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であること、及び、（１－２）長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上であることをともに満たす本発明の熱電体を製造できる。

[0088] また、本発明の熱電体の製造方法によれば、熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、厚み方向に相対する一方主面及び他方主面について、一方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径に対する、他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径の比率が０．６以下である、という本発明の熱電体の好ましい態様を実現できる。

[0089] 本発明の熱電体を製造するにあたって、熱電素体は、上述した液体急冷法以外の方法、例えば、回転液中紡糸法、溶液紡糸法等の方法を用いても作製可能である。

[0090] 本発明の熱電体を製造するにあたって、熱電素体を、液体急冷法、回転液中紡糸法、溶液紡糸法等の方法を用いて作製すると、得られる熱電体の密度を高くすることができるため、熱電体の電気抵抗率を低くする観点、及び、熱電体の機械強度を高くする観点で好ましい。

[0091] 中でも、本発明の熱電体を製造するにあたって、熱電素体は、液体急冷法を用いて作製されることが好ましい。液体急冷法を用いて作製された熱電素体から得られる熱電体は、板状（例えば、薄帯状）になりやすいため、曲率半径の小さな対象物に貼り付けやすくなる。更に、液体急冷法を用いて作製された熱電素体から得られる熱電体は、板状（例えば、薄帯状）になりやすいことで、熱電体同士が面接触しやすくなるため、熱電体全体の熱伝導性が向上しやすく、更には、厚み方向に相対する両主面間の温度勾配が大きくなりやすくなり、結果的に、高い熱起電力が得られやすくなる。

[0092] ［熱電デバイス］

本発明の熱電デバイスは、本発明の熱電体を備える、ことを特徴とする。

[0093] 本発明の熱電デバイスは、例えば、以下のような構造を有する。

[0094] （構造例１）

本発明の構造例１の熱電デバイスは、熱電体からなる複数のシートが、溶接、はんだ付け、導電性接着剤等で接合されつつ積層された構造を有する。熱電体からなる複数のシート間は、銅、アルミニウム等を含む金属線、金属箔等で接続されてもよい。

[0095] （構造例２）

本発明の構造例２の熱電デバイスは、熱電体が熱源（例えば、発熱体、冷却体等）に巻き付けられた構造を有する。熱源に対して、熱電体はスパイラル状に巻回されてもよいし、同心円状に巻回されてもよいし、スパイラル状と同心円状とを組み合わせた形状に巻回されてもよい。

[0096] 本発明の熱電デバイスは、例えば、熱流束センサ、エネルギーハーベスター等である。

[0097] 本発明の熱電デバイスは、電圧を出力する端子を更に備えることが好ましい。

[0098] 本発明の熱電デバイスは、放熱部材を更に備えることが好ましい。例えば、本発明の熱電体と、本発明の熱電体を貼り付ける対象物の一例である発熱体との間に、放熱部材としての高熱伝導性シートを密着させることにより、熱電デバイスの起電圧を高めることができる。更に、放熱を促して熱電体の内部の温度勾配を大きくする観点から、発熱体と反対側に位置する熱電デバイスの面に放熱部材を取り付けることにより、熱電デバイスの起電圧を更に高めることができる。

[0099] ［熱電デバイスの製造方法］

本発明の熱電デバイスの製造方法は、本発明の熱電体の製造方法により熱電体を製造する工程を備える、ことを特徴とする。

[0100] 本発明の熱電デバイスの製造方法の例として、上述した構造例１の熱電デバイスを製造する方法、及び、上述した構造例２の熱電デバイスを製造する方法について説明する。

[0101] （構造例１の製造方法）

まず、本発明の熱電体の製造方法により熱電体を製造する。次に、熱電体を切断してシート状に加工することにより、熱電体からなる複数のシートを作製する。そして、熱電体からなる複数のシートを、溶接、はんだ付け、導電性接着剤等で接合しつつ積層することにより、熱電体からなる複数のシートが積層された構造を有する熱電デバイスを作製する。熱電体からなる複数のシートを積層する際、熱電体からなる複数のシート間を、銅、アルミニウム等を含む金属線、金属箔等で接続してもよい。

[0102] （構造例２の製造方法）

まず、本発明の熱電体の製造方法により熱電体を製造する。そして、熱電体を熱源に巻き付けることにより、熱電体が熱源に巻き付けられた構造を有する熱電デバイスを作製する。熱電体を熱源に巻き付ける際、熱電体をスパイラル状に巻回してもよいし、同心円状に巻回してもよく、スパイラル状と同心円状とを組み合わせた形状に巻回してもよい。

実施例

[0103] 以下、本発明の熱電体を具体的に開示した実施例を示す。なお、本発明は、以下の実施例のみに限定されるものではない。

[0104] ［実施例１～７］

実施例１～７の熱電体を、以下の方法で製造した。

[0105] ＜熱電素体を作製する工程＞

まず、Ｆｅ及びＡｌのａｔ％比が３：１の組成となるように試薬を秤量した。そして、秤量した試薬を、アルミナ坩堝へ装填して、真壁技研社製の小型高周波誘導溶解炉「ＶＦ－ＨＭＦ５００」にて高周波を印加しながら、Ａｒ雰囲気にて溶解した。続いて、得られた溶解物を、Ｃｕ製鋳型へ流して冷却、凝固させることにより、熱電体の素原料となるインゴットを作製した。その後、得られたインゴットを、ジョークラッシャーで粉砕した。

[0106] 次に、真壁技研社製の液体急冷装置「ＶＦ－ＨＭＦ１５０」を使用し、メルトスピニング法によって、板状の熱電素体を作製した。具体的には、まず

、１バッチ１５ｇのインゴットを、石英ガラスのスリットノズルに装填し、加熱コイルに高周波電流を印加して溶解することにより、溶融合金（溶湯）とした。その後、急冷装置前面に設置した放射温度計で溶湯温度をモニターしながら、溶湯温度が１３００℃以上、１４００℃以下の温度範囲に達した瞬間に、無次元数で表されるΔＰ／（２ρ／Ｇ）が１．０８以上、１．５９以下となるように制御されたＡｒガスを湯面へ吹き付け、Ｅｕ＝ΔＰ／（ρＵ^2）で表されるＥｕ数が０．００１以上、０．０４以下となるように、所定の回転周速で回転する急冷銅ロールの表面へと溶融合金を出湯させることにより、板状の熱電素体を作製した。

[0107] ＜熱電素体を熱処理する工程＞

アドバンス理工社製の赤外線ランプ加熱炉「ＲＴＡ４０００」を使用して、熱電素体を、昇温速度３３℃／分で昇温させてから表１に記載の温度で２時間熱処理した後、炉冷した。

[0108] 以上により、実施例１～７の熱電体を製造した。

[0109] ［比較例１］

熱電素体を作製する工程においてＥｕ数を０．０４よりも大きい範囲とし、かつ、熱電素体を熱処理する工程を行わなかったこと以外、実施例１～７の熱電体と同様にして、比較例１の熱電体を製造した。

[0110] ［比較例２］

熱電素体を熱処理する工程を行わなかったこと以外、実施例１～７の熱電体と同様にして、比較例２の熱電体を製造した。

[0111] ［比較例３］

熱電素体を熱処理する工程において熱電素体を３００℃で２時間熱処理したこと以外、実施例１～７の熱電体と同様にして、比較例３の熱電体を製造した。

[0112] ［評価］

実施例１～７、及び、比較例１～３の熱電体について、以下の評価を行った。結果を、表１に示す。

[0113] ＜ピーク強度の比率＞

リガク社製の全自動多目的Ｘ線回折装置「ＳｍａｒｔＬａｂ」を使用して、平行法でのＸ線回折法による熱電体の熱電材料の同定を行った。具体的には、熱電体から１ｍｍ角の大きさに切り出された試料に対して、ステップサイズ０．０１°、スキャンスピード１°／分の条件下で、散乱角２θが２０°以上、５０°以下となる範囲において、平行法でのＸ線回折法による熱電材料の同定を行った。

[0114] 図２は、実施例１～７の熱電体に対するＸ線回折法による測定結果を示すスペクトルである。図３は、比較例１～３の熱電体に対するＸ線回折法による測定結果を示すスペクトルである。

[0115] 続いて、図２及び図３に示すスペクトルから、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度（表１では、「ピーク強度の比率」と示す）を求めた。図２及び図３において、（２２０）のピークは散乱角４４°付近に現れている最強線ピークに相当し、（１１１）のピークは散乱角２６．５°付近に現れているピークに相当する。

[0116] ＜平均結晶粒径＞

日本電子（ＪＥＯＬ）社製の電界放出型走査電子顕微鏡（ＦＥ－ＳＥＭ）を使用して、反射電子像による熱電体の断面観察を行った。具体的には、まず、熱電体を樹脂に埋め込むことにより、樹脂構造体を作製した。そして、得られた樹脂構造体を、熱電体の長手方向（メルトスピニング法における出湯方向）と厚み方向とに沿う断面が露出するように研磨することにより、測定用試料を準備した。なお、測定用試料としては、熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面が観察可能なものであれば、上述したものに限定されない。次に、測定用試料で露出した、熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面を、上述した電界放出型走査電子顕微鏡で観察し、上記断面の画像を複数撮影した。

[0117] 図４は、実施例１の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図５は、実施例２の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図６は、実施例

３の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図７は、実施例４の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図８は、実施例５の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図９は、実施例６の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図１０は、実施例７の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図１１は、比較例１の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図１２は、比較例２の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。図１３は、比較例３の熱電体の測定用試料の断面を示す画像である。なお、これらの図では、各々の実施例又は比較例の熱電体の測定用試料に対して撮影された複数の断面画像が長手方向につながった状態が示されている。

[0118] 続いて、撮影された複数の断面画像の画像解析を行うことにより、画像視野内における各結晶粒の長手方向での結晶粒径を、ＪＩＳ　Ｒ１６７０に定められる「ファインセラミックスのグレインサイズ測定方法」に準拠して測定した。測定位置については、熱電体の一方主面から他方主面に向かって厚み方向に１０μｍ離れた位置（一方主面側の位置）と、熱電体の他方主面から一方主面に向かって厚み方向に１０μｍ離れた位置（他方主面側の位置）と、熱電体の厚み方向における中心部との合計３箇所とした。このような３箇所の測定位置で長手方向に沿って引いた各直線上において、結晶粒の長手方向での平均結晶粒径を測定した。そして、上述した３箇所の測定位置で得られた長手方向での平均結晶粒径の平均値を、熱電体の長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径（表１では、「平均結晶粒径」と示す）とした。

[0119] ＜平均結晶粒径の比率＞

上述した熱電体の一方主面側の位置において測定された長手方向での平均結晶粒径と、上述した熱電体の他方主面側の位置において測定された長手方向での平均結晶粒径とに基づいて、長手方向と厚み方向とに沿う断面を見たときの、一方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径に対する、他方主面側の位置における熱電材料の長手方向での平均結晶粒径の比率（表１では、「平均結晶粒径の比率」と示す）を求めた。

[0120] ＜異常ネルンスト係数＞

Ｑｕａｎｔｕｍ　Ｄｅｓｉｇｎ社製の物理特性測定システム（ＰＰＭＳ）に熱輸送オプション（ＴＴＯ）を加えた装置を使用して、熱電体の熱電材料の異常ネルンスト係数を測定した。ホルダーに固定する熱電体の試料については、長さを７ｍｍ、幅を数ｍｍ程度とした。電圧計測用の配線としては、φ０．１ｍｍの銅線を使用した。ヒーター、温度計１（高温側）、及び、温度計２（低温側）の配線としては、金めっきが施された銅板（厚み：０．２５ｍｍ、幅：０．６ｍｍ）を使用した。ホルダーでは、超伝導マグネットによる－２Ｔ以上、＋２Ｔ以下の範囲（２００ｅ／秒）の磁場の存在下で起電力を測定しており、＋２Ｔ→＋１Ｔの過程では０．２Ｔごとに１２００秒間保持し、＋１Ｔ→－１Ｔの過程では０．１Ｔごとに１２００秒間保持し、－１Ｔ→－２Ｔの過程では０．２Ｔごとに１２００秒間保持した。

[0121]

[表1]

	熱処理時の温度（℃）	ピーク強度の比率	平均結晶粒径（μm）	平均結晶粒径の比率	異常ネルンスト係数（μV／K）
実施例1	450	2．4	10．2	0．8	2．6
実施例2	575	1．6	9．7	0．9	2．7
実施例3	650	1．8	10．1	0．9	2．8
実施例4	700	2．9	9．6	0．7	2．8
実施例5	750	1．1	20．1	0．6	3．3
実施例6	850	2．2	14．7	0．5	3．2
実施例7	900	1．1	33．9	1．0	3．3
比較例1	－	0．4	15．3	0．9	1．5
比較例2	－	2．5	8．5	0．9	2．4
比較例3	300	0．8	8．3	0．8	2．4

[0122] 表１に示すように、（１－１）Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であること、及び、（１－２）長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上であることをともに満たす実施例１～７の熱電体では、上記（１－１）及び（１－２）の少なくとも一方を満たさない比較例１～３と比較して、熱電材料の異常ネルンスト係数が高かった。

[0123] 特に、（２－１）Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上、２．３以下であること、及び、（２－２）長手方向と厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、熱電材料の長手方向での平均結晶粒径が１４μｍ以上、３５μｍ以下であることをともに満たす実施例５～７の熱電体では、熱電材料の異常ネルンスト係数が３μＶ／Ｋ以上と非常に高かった。

[0124] 以上のことから、実施例１～７の熱電体によれば、熱起電力が高い熱電体を実現できると考えられる。

[0125] 上記（１－２）を満たすものの（１－１）を満たさない比較例１の熱電体では、実施例１～７の熱電体と比較して、異常ネルンスト係数が１．５μＶ／Ｋと低かった。

[0126] 上記（１－１）を満たすものの（１－２）を満たさない比較例２の熱電体では、実施例１～７の熱電体と比較して、異常ネルンスト係数が２．４μＶ／Ｋと低かった。

[0127] 上記（１－１）及び（１－２）をともに満たさない比較例３の熱電体では、実施例１～７の熱電体と比較して、異常ネルンスト係数が２．４μＶ／Ｋと低かった。

[0128] なお、以上の実施例では、液体急冷法としてメルトスピニング法（単ロール法）を用いて熱電体（熱電素体）を製造した場合を例示したが、液体急冷法として、双ロール法又はストリップキャスティング法を用いて熱電体（熱電素体）を製造した場合についても、同様の結果が得られると考えられる。

[0129] 本明細書には、以下の内容が開示されている。

[0130] ＜１＞

異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、

形状が板状であり、

Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であり、

長手方向と上記長手方向に垂直な厚み方向とに沿う断面の全体を見たとき

の、上記熱電材料の上記長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上である、ことを特徴とする熱電体。

[0131] ＜２＞

上記長手方向と上記厚み方向とに沿う上記断面を見たときの、上記厚み方向に相対する一方主面及び他方主面について、上記一方主面側の位置における上記熱電材料の上記長手方向での平均結晶粒径に対する、上記他方主面側の位置における上記熱電材料の上記長手方向での平均結晶粒径の比率が０．６以下である、＜１＞に記載の熱電体。

[0132] ＜３＞

液体急冷法を用いて、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、かつ、形状が板状である熱電素体を作製する工程と、

上記熱電素体を熱処理する工程と、を備え、

上記液体急冷法は、メルトスピニング法（単ロール法）、双ロール法、又は、ストリップキャスティング法を含み、

上記熱電素体を作製する工程では、上記液体急冷法におけるＥｕ（オイラー）数を０．００１以上、０．０４以下の範囲とし、

上記熱電素体を熱処理する工程では、上記熱電素体を４５０℃以上、９００℃以下の温度で熱処理する、ことを特徴とする熱電体の製造方法。

ただし、Ｅｕ数はＥｕ＝ΔＰ／（ρＵ^2）で表され、ΔＰは溶融合金の出湯圧（Ｐａ）、ρは液体急冷法における溶融した熱電材料の密度（ｋｇ／ｍ^3）、Ｕは急冷ロールの回転周速（ｍ／ｓ）である。

[0133] ＜４＞

＜１＞又は＜２＞に記載の熱電体を備える、ことを特徴とする熱電デバイス。

[0134] ＜５＞

＜３＞に記載の熱電体の製造方法により熱電体を製造する工程を備える、ことを特徴とする熱電デバイスの製造方法。

請求の範囲

[請求項1] 異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、

形状が板状であり、

Ｘ線回折法で測定されたピーク強度について、（２２０）のピーク強度を１００としたときの（１１１）のピーク強度が１．１以上であり、

長手方向と前記長手方向に垂直な厚み方向とに沿う断面の全体を見たときの、前記熱電材料の前記長手方向での平均結晶粒径が９．６μｍ以上である、ことを特徴とする熱電体。

[請求項2] 前記長手方向と前記厚み方向とに沿う前記断面を見たときの、前記厚み方向に相対する一方主面及び他方主面について、前記一方主面側の位置における前記熱電材料の前記長手方向での平均結晶粒径に対する、前記他方主面側の位置における前記熱電材料の前記長手方向での平均結晶粒径の比率が０．６以下である、請求項１に記載の熱電体。

[請求項3] 液体急冷法を用いて、異常ネルンスト効果を有する熱電材料を含み、かつ、形状が板状である熱電素体を作製する工程と、

前記熱電素体を熱処理する工程と、を備え、

前記液体急冷法は、メルトスピニング法（単ロール法）、双ロール法、又は、ストリップキャスティング法を含み、

前記熱電素体を作製する工程では、前記液体急冷法におけるＥｕ（オイラー）数を０．００１以上、０．０４以下の範囲とし、

前記熱電素体を熱処理する工程では、前記熱電素体を４５０℃以上、９００℃以下の温度で熱処理する、ことを特徴とする熱電体の製造方法。

ただし、Ｅｕ数はＥｕ＝ΔＰ／（ρＵ^2）で表され、ΔＰは溶融合金の出湯圧（Ｐａ）、ρは液体急冷法における溶融した熱電材料の密度（ｋｇ／ｍ^3）、Ｕは急冷ロールの回転周速（ｍ／ｓ）である。

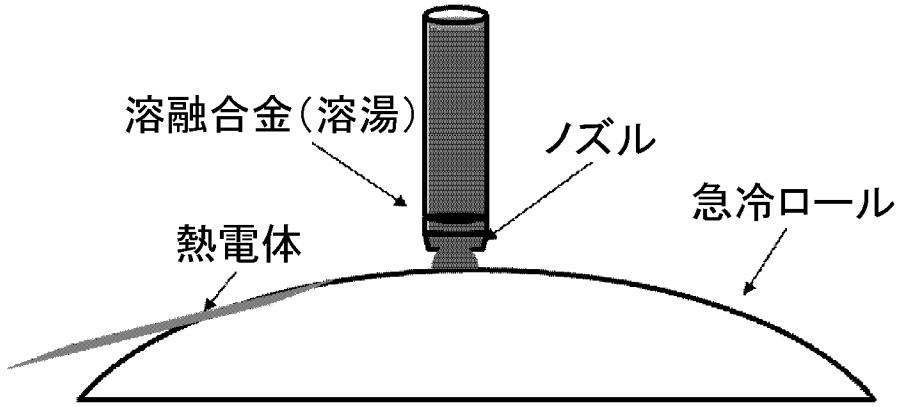
[請求項4] 請求項１又は２に記載の熱電体を備える、ことを特徴とする熱電デ

バイス。

[請求項5] 請求項３に記載の熱電体の製造方法により熱電体を製造する工程を備える、ことを特徴とする熱電デバイスの製造方法。

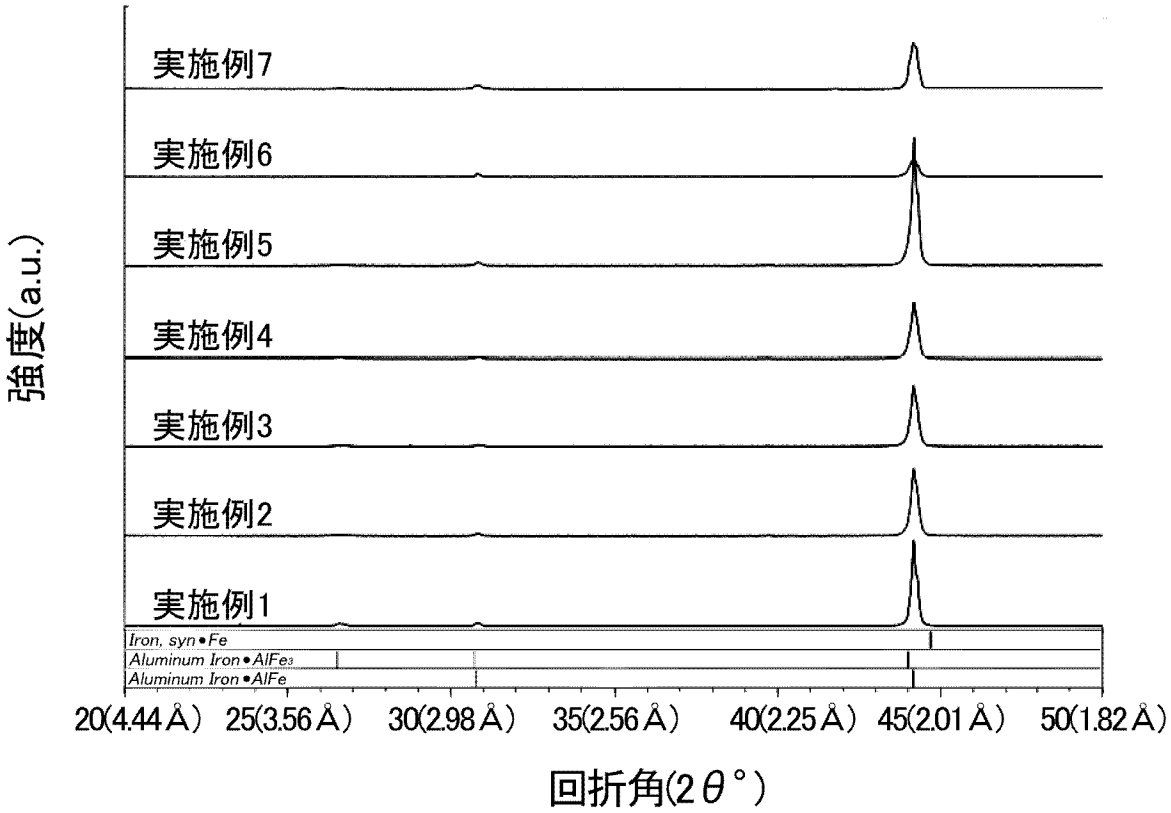
[図1]

図1

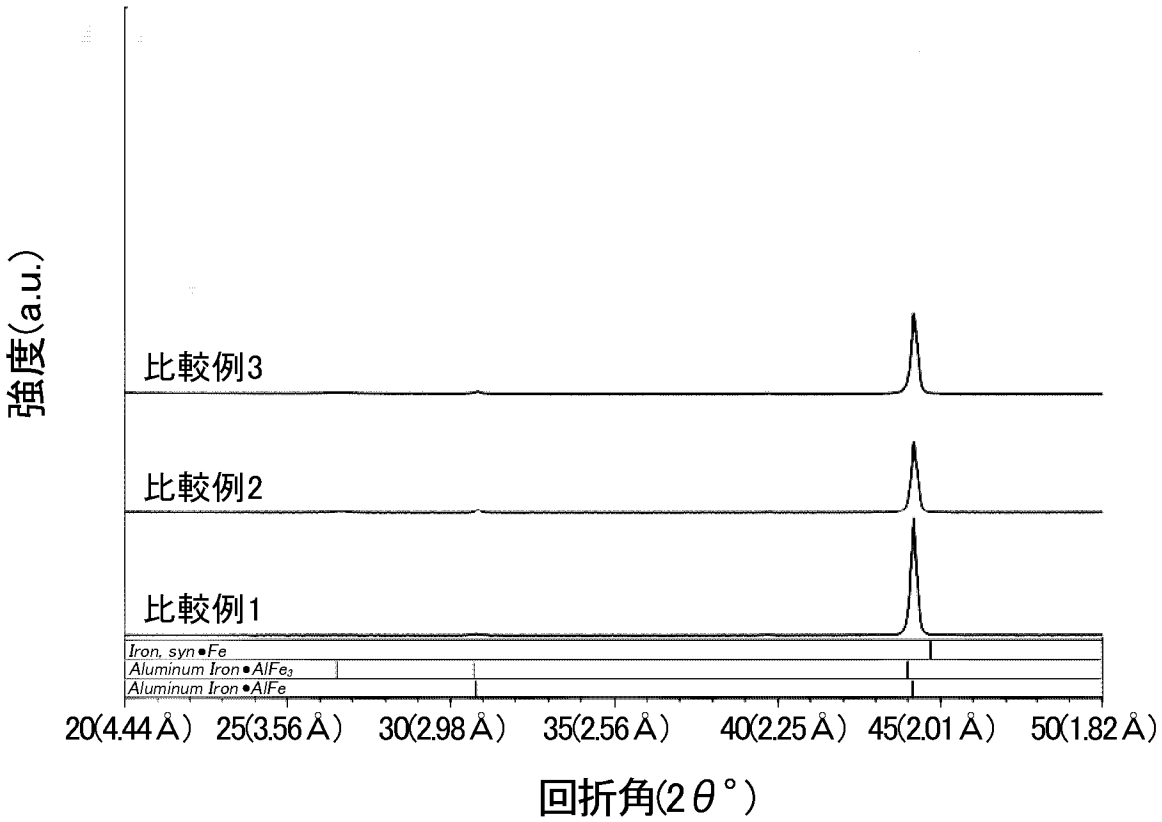

溶融合金(溶湯)
ノズル
急冷ロール
熱電体

[図2]

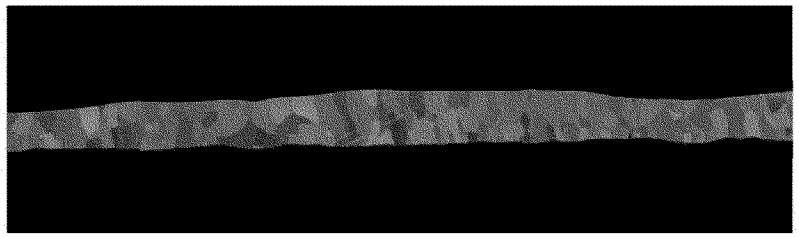
図2


実施例7
実施例6
実施例5
実施例4
実施例3
実施例2
実施例1
Iron, syn • Fe
Aluminum Iron • AlFe3
Aluminum Iron • AlFe
強度(a.u.)
20(4.44Å) 25(3.56Å) 30(2.98Å) 35(2.56Å) 40(2.25Å) 45(2.01Å) 50(1.82Å)
回折角(2θ°)

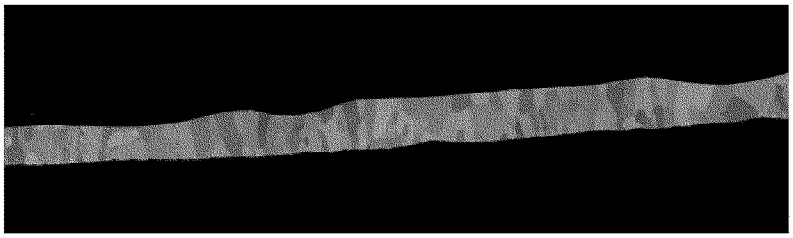
[図3]
図3



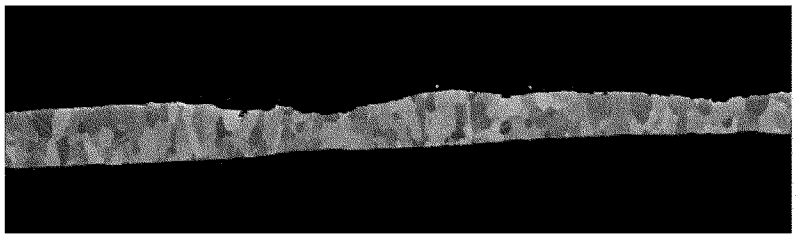
[図4]
図4



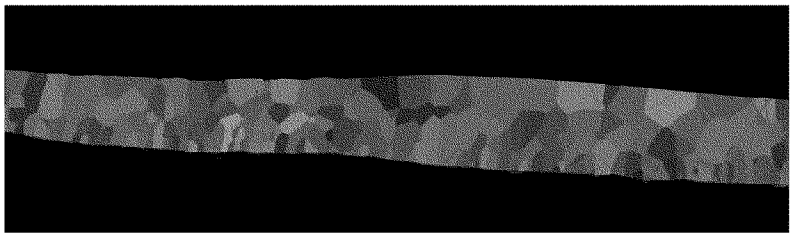
[図5]
図5



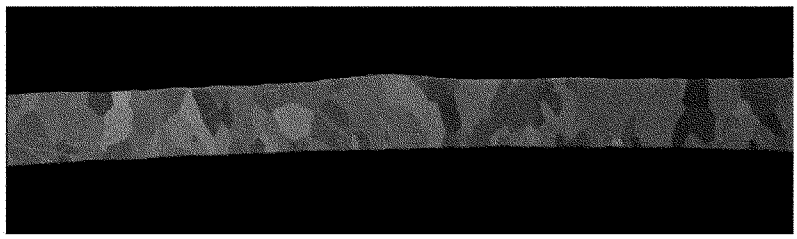
[図6]
図6



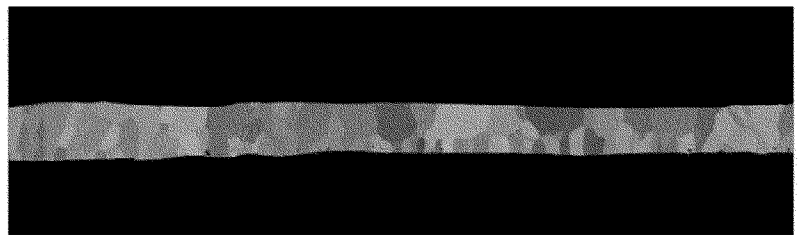
[図7]
図7



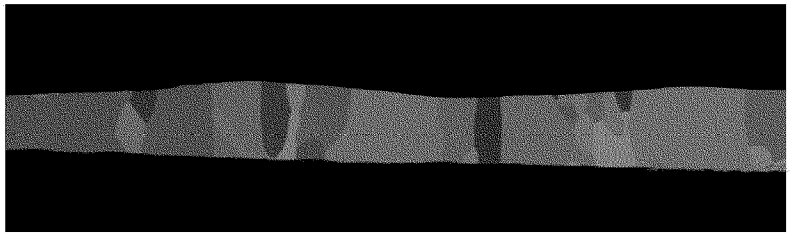
[図8]
図8



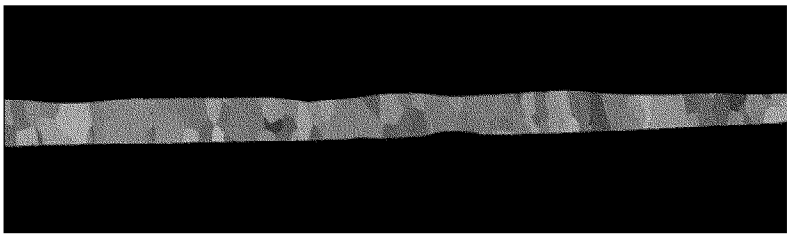
[図9]
図9



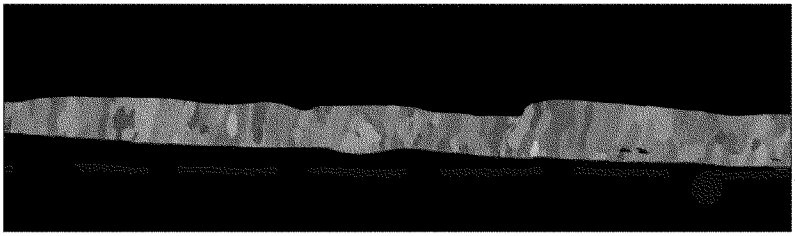
[図10]
図10



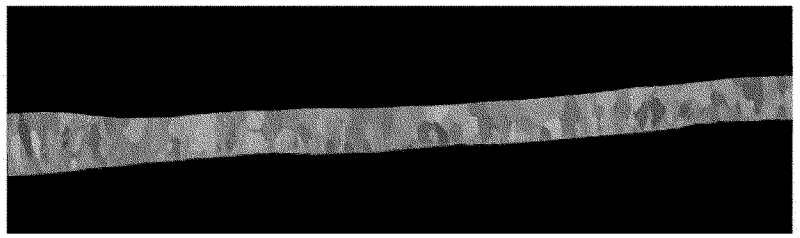
[図11]
図11



[図12]
図12



[図13]
図13



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/034903

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H10N 15/00(2023.01)i
FI: H10N15/00

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)

H10N15/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-129848 A (TOHOKU UNIVERSITY) 06 September 2022 (2022-09-06) paragraphs [0043]-[0056], fig. 5, 7	1-5
A	WO 2020/129835 A1 (NEC CORPORATION) 25 June 2020 (2020-06-25) paragraphs [0075], [0083]-[0085], fig. 11	1-5
A	JP 2021-145116 A (UNIV. OF TOKYO) 24 September 2021 (2021-09-24) paragraphs [0022]-[0035], [0040], fig. 4	1-5
P, A	WO 2023/277028 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 05 January 2023 (2023-01-05) entire text, all drawings	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
07 December 2023	**19 December 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/034903

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2022-129848 A	06 September 2022	WO 2022/181642 A1 TW 202239981 A	
WO 2020/129835 A1	25 June 2020	US 2022/0052247 A1 paragraphs [0096], [0104]-[0106], fig. 11	
JP 2021-145116 A	24 September 2021	(Family: none)	
WO 2023/277028 A1	05 January 2023	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/034903

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H10N 15/00(2023.01)i
FI: H10N15/00

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（ＩＰＣ））

H10N15/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)

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
A	JP 2022-129848 A (国立大学法人東北大学) 06.09.2022 (2022-09-06) 段落 [0043] - [0056], [図5], [図7]	1-5
A	WO 2020/129835 A1 (日本電気株式会社) 25.06.2020 (2020-06-25) 段落 [0075], [0083] - [0085], [図11]	1-5
A	JP 2021-145116 A (国立大学法人東京大学) 24.09.2021 (2021-09-24) 段落 [0022] - [0035], [0040], [図4]	1-5
P, A	WO 2023/277028 A1 (株式会社村田製作所) 05.01.2023 (2023-01-05) 全文, 全図	1-5

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
07.12.2023	19.12.2023

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

田邊　顕人 5F 5894

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/034903

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2022-129848 A	06.09.2022	WO 2022/181642 A1 TW 202239981 A	
WO 2020/129835 A1	25.06.2020	US 2022/0052247 A1 段落［0096］，［0104］-［0106］，図11	
JP 2021-145116 A	24.09.2021	（ファミリーなし）	
WO 2023/277028 A1	05.01.2023	（ファミリーなし）	