

WO 2010/021313 A1

(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
2010年2月25日(25.02.2010)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2010/021313 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 35/32 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)[JP/JP]; 〒6110033 京都府宇治市大久保町上ノ山
22-1 三和研磨工業株式会社内 Kyoto (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/064409

山田 羊治(YAMADA, Yoji) [JP/JP]; 〒5730128 大

(22) 国際出願日: 2009年8月17日(17.08.2009)

阪府枚方市津田山手2丁目8番1号 株式会

(25) 国際出願の言語: 日本語

社イオンテクノセンター内 Osaka (JP). 岸杭 薫

(26) 国際公開の言語: 日本語

(KISHIGUI, Kaoru) [JP/JP]; 〒6350071 奈良県大和

(30) 優先権データ: 特願 2008-209603 2008年8月18日(18.08.2008) JP

高田市築山506番地6号 株式会社ダ・ビ

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株

ンチ内 Nara (JP). 中山 明(NAKAYAMA, Akira)

式会社ダ・ビンチ(Da Vinci Co., Ltd.) [JP/JP]; 〒
6350071 奈良県大和高田市築山506番地6号
Nara (JP).[JP/JP]; 〒6740065 兵庫県明石市大久保町西島6
67番地8号 Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

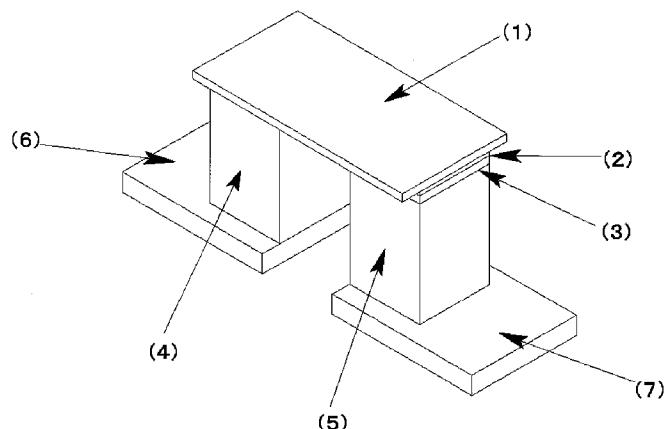
(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所
(ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒
1410031 東京都品川区西五反田2-19-3 五反田第一生命ビルディング Tokyo (JP).(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 東 謙治
(HIGASHI, Kenji) [JP/JP]; 〒6350071 奈良県大和高
田市築山506番地6号 Nara (JP). 堀 祐二
(HORI, Yuji) [JP/JP]; 〒5308270 大阪府大阪市北区
中之島三丁目6番16号 関西電力株式会社
内 Osaka (JP). 田中 義和(TANAKA, Yoshikazu)(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 热電変換素子

[図1]



(57) **Abstract:** Seebeck elements are very expensive thermoelectric conversion elements, the high price of which is due in part to the low production volumes thereof, and therefore the adoption of these elements has been slow because the energy produced has not justified the investment cost. Therefore, providing a high-efficiency thermoelectric conversion element with low production costs has presented a challenge. The process of generating electricity also needed to be controlled so that it starts when a large enough temperature difference has occurred to store the generated electricity in batteries, etc., efficiently. A structure has been adopted in which two types of conductors with different Seebeck coefficients are physically alternately connected by electrodes with an electrical resistance layer, which is formed by an electrical resistor with a resistivity of at least $1'10^{-3}$ W·cm, interposed between the two types of conductors. By means of such a structure, the charge generated by the temperature difference between the two ends of the element accumulates in a high-density state in the electrical resistance layer comprised of the electrical resistor. Furthermore, it is believed that since the thermal energy of the temperature differential is also input to the electrical resistance layer, the output potential is magnified by the electrical resistance layer, also increasing the electromotive force.

(57) 要約:

[続葉有]



PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

添付公開書類:

- 国際調査報告(条約第21条(3))

ゼーベック素子は生産数量が少ない事も影響して非常に高価な熱電変換素子であるため、発生した電力と投入したコストが見合いにならずに普及が遅れている。よって、製造コストが安く効率の高い熱電変換素子の提供が課題となっている。また、発電した電力を効率よくバッテリー等に蓄電する際には、必要十分な温度差が生じた時に発電動作を開始するように制御する必要があった。ゼーベック係数の異なる2種の導体を、電気抵抗率が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以上の電気抵抗体で形成された電気抵抗層を介し、電極によって、前記2種の導体を交互に物理的に接続した構成を採用した。上記の構成とすることで、素子両端の温度差によって発生した電荷は電気抵抗体で構成された電気抵抗層に高密度状態となって蓄えられる。さらに電気抵抗層に温度差分の熱エネルギーが入力されるため、出力電位は電気抵抗層により増大して起電力自体も大きくなると考えられる。

明細書

発明の名称：熱電変換素子

技術分野

[0001] 热電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 热電変換にかかる効果としてトムソン効果・ゼーベック効果・ペルチエ効果は古くより知られており、特にゼーベック効果は温度差により熱エネルギーを直接的に電気に変換する事で知られていたが、金属などの導体はゼーベック係数が低く、必要とする電圧が確保できず実用には向かなかったため、半導体が開発されて漸く実用化されるにいたった。

[0003] 一般的にはビスマス・テルル系などの重金属を利用した半導体が主流となっている。

[0004] 最近では酸化物を用いた半導体や半導体の構造そのものに特徴を持たせた素子も開発されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平9-092889号公報

特許文献2：特開2001-230455号公報

特許文献3：特開2002-078367号公報

特許文献4：特開2002-118295号公報

特許文献5：特開2006-019422号公報

発明の概要

[0006] ゼーベック素子は生産数量が少ない事も影響して非常に高価な熱電変換素子であるため、発生した電力と投入したコストが見合いにならずに普及が遅れている。よって、製造コストに見合った効率の良い熱電変換素子の提供が課題となっている。

[0007] また、発電した電力を効率よくバッテリー等に蓄電する際には、必要十分

な温度差が生じた時に発電動作を開始するように制御する必要があった。

- [0008] そこで本発明では、熱電変換素子にゼーベック係数の異なる2種の導体を、電気抵抗体で形成した電気抵抗層を介し、電極によって、前記2種の導体を交互に物理的に接続した構成を採用した。本発明において、導体とは、金属・金属酸化物・半導体それらの混合物等から選択される物質を指す。特にゼーベック係数の大きく異なる導体としてN型半導体とP型半導体の組み合わせが好ましい。なお、本発明において、「物理的に接続」とは、電気的に接続されていることのみならず、半田・接着剤などを介して絶縁体などと接着されている場合や、直接接触している場合をも含む。なお本発明の熱電変換素子を単に「素子」ということもある。
- [0009] 上記のように構成することで、素子両端（導体が電極と物理的に接続する端をいう）の温度差によって発生した電荷は電気抵抗体で構成された電気抵抗層に高密度状態となって蓄えられる。その上さらに電気抵抗層に温度差分の熱エネルギーが入力されるため、出力電位は電気抵抗層により増大して起電力自体も大きくなると考えられる。
- [0010] 更に、電気抵抗層に絶縁体を採用した場合には、素子の両端で絶縁体の厚みに対応した温度差が生じることにより、電流が絶縁体を通りぬけて通電する。また、絶縁体の膜厚と通電に必要な温度差と起電圧とは相関関係があり、膜厚が厚くなると、通電に必要な温度差はより大きくなり、通電時に発生する起電圧も高くなる。従って、絶縁体の膜厚を制御することにより、発電を開始する温度差と起電圧とを任意に設定できる。そして、この構成を利用することにより温度スイッチとしても用いることができる。
- [0011] このように構成する事により、ゼーベック効果により発生する電荷によるキャリア密度を電気抵抗層で意図的に高くすることが可能であり、電気抵抗層を有しない電極で接続したゼーベック素子よりも高い起電圧を得ることができる。
- [0012] 本発明の電気抵抗体とは電気抵抗層の通電方向の面積と膜厚に対応した抵抗値が少なくとも 0.01Ω 以上であり、 $100M\Omega$ 以下、好ましくは 1Ω 以

上で $100\text{ k}\Omega$ 以下の抵抗値を示す半導体又は絶縁体を指す。本発明における抵抗値とは（抵抗率×長さ「膜厚」）÷断面積で求められる値である。また本発明において抵抗率とは、摂氏0度における電気抵抗率のことを意味する。以下単に「抵抗率」という。本発明において、電気抵抗体として用いることができる半導体は抵抗率が $1 \times 10^{-3}\Omega\text{ cm}$ 以上で好ましくは $1 \times 10^6\Omega\text{ cm}$ 未満、更に好ましくは $10\Omega\text{ cm}$ 以上で $1 \times 10^6\Omega\text{ cm}$ 未満であり、その膜厚は 100 nm から 1 mm の範囲である。電気抵抗体に半導体を用いる場合はシリコンやゲルマニウムなどの真性半導体やP型半導体とN型半導体の混合物で形成した半導体が好ましい。また本発明において、電気抵抗体として用いることができる絶縁体は、抵抗率が $1 \times 10^6\Omega\text{ cm}$ 以上、好ましくは $1 \times 10^6\Omega\text{ cm}$ 以上で $1 \times 10^{16}\Omega\text{ cm}$ 未満であり、膜厚は概ね 1 nm から 100 nm の範囲である。半導体と比較して絶縁体では、起電力を発生させるのに必要な温度差は膜厚に応じて顕著に変化する。絶縁体は樹脂膜・酸化膜・チッ化膜・フッ化膜などの材料から選択されることが好ましく、前記の材料を混合又は積層して用いても良い。この厚みの範囲には、一般的にはトンネル電流が流れるとされる絶縁体の厚みを超える範囲も含まれている。しかし、そのような範囲でも電子の移動が生じるのは熱負荷により異なるゼーベック係数を有する導体間で温度差に対応した大きな電位差が生じるためと想定される。例えば、P型半導体とN型半導体とではゼーベック係数が大きく異なるため、より大きな電位差が生じると考えられる。

[0013] また、電気抵抗層はコンデンサーとしての役割を担っており、素子両端の温度差によって発生した電荷は電気抵抗層に高密度状態となって蓄えられる。そのような環境でさらに電気抵抗層には素子両端の温度差分の熱エネルギーが入力されるため、さらに高密度の電荷が電気抵抗層界面に蓄積され、その電荷がブレイクスルーすることにより起電力となる。その結果、出力電位は電気抵抗層がない場合と比べ増大した状態となる。それゆえに効率よく電力が取り出せると思われる。この現象は電気抵抗体として絶縁体及び半導体を電気抵抗層に配置した場合において生じると考えられる。

- [0014] 本発明の熱電変換素子は、電気抵抗体を介して接続されており、電気抵抗層がコンデンサーとして電荷を蓄えると共に、熱負荷により生成される電荷が電気抵抗層界面のキャリア密度を上昇させることで、結果として熱電変換効率を大幅に向上することができた。
- [0015] 更にはゼーベック係数の低い金属においても電気抵抗層によるキャリア密度の上昇と熱負荷による容易なキャリアのブレークスルーによる効果により、低価格で効率の良い熱電変換素子の提供が可能となる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]熱電変換素子1対の斜視図である。 (実施例1)

[図2]電極部の断面図である。 (実施例1)

[図3]熱電変換素子1対の参考図である。 (実施例1)

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の熱電変換素子の性能面での最良の形態は、ゼーベック係数の異なる2種の導体として、P型半導体とN型半導体とを選択し、接続した電極の接続部分の何れか一方に絶縁体で構成された電気抵抗層を配置する構成である。また、価格面での最良の形態としては、ゼーベック係数の異なる2種の導体として、金属を採用し、前記金属を接続した電極の接続部分のいずれか一方に半導体で構成された電気抵抗層を配置する構成である。

[0018] 図1から3を参考に説明する。図1は熱電変換素子1対の斜視図で、図2は電極部の断面図である。図3は本実施例の熱電変換素子の素材の構成を変更した参考図であり、表1は起電圧を計測した結果を表示した表である。図2の電極部は電極(1)と電気抵抗層(2)が電極(1)の片方にのみに配置されて、絶縁体保護部(3)とを接着又は接合して一体に形成した例である。その電極部と絶縁体保護部(3)を介して、P型半導体(5)を接続し、他方の電極(1)端部に高さ調整用の導電膜(8)を介してN型半導体(4)を接続して、更にP型半導体(5)と下部電極P(7)を接続し、同様にN型半導体(4)と下部電極N(6)を接続して、熱電変換素子1対を形成した。この下部電極は次の熱電変換素子と共有する電極であり、N型とP

型を交互に配置し連続して直列に複数の熱電変換素子を接合する為と、一対の熱電素子の起電力を取り出す用途に用いる。本実施例では電気抵抗層（2）に薄膜の絶縁体を採用したが、図3の構成のように真性半導体（11）に置き換えてても良い。また、P型半導体（5）とN型半導体（4）を異種の金属1（9）と異種の金属2（10）に置き換えてても良い。

[0019] 本実施例による実験では、下部電極は起電圧を計測するための電極として使用した。実験に使用した材料と製作方法は、電極（1）として低抵抗シリコンウェハーを採用して、その上に電気抵抗層（2）としてイオンビームスパッタリングでSiO₂膜を50nmの厚みに形成し、更にその上に絶縁体保護部（3）として200nmのアルミニウム膜を同様にイオンビームスパッタリングで成膜した。成膜条件は到達真空度3.3×10⁻⁶Torr、成膜時の真空度7×10⁻⁵Torr、スパッタガスAr、基板加熱 無、基板回転速度3rpm、イオンビーム出力はSiO₂成膜時 800V、100mA（蒸着速度0.033nm/秒）Al成膜時 1200V、200mA（蒸着速度0.1267nm/秒）である。半導体は市販のペルチェ素子用に製作されたビスマス・テルル系の半導体を使用した。ゼーベック係数はビスマス・テルル系の半導体であれば200μV/K程度である。その半導体と電極部及び下部電極は導電性の接着剤で固定して電気的に接続した。成膜の方法はイオンビームスパッタリングに限定されるものではなく、電気抵抗層（2）の素材もSiO₂に限定されるものではない。

[0020] 実験の概要は、熱電変換素子の電極（1）側よりペルチェ素子で加熱して、電極（1）の温度と下部電極との温度計測用にK型熱電対を各々配置し、下部電極Pと下部電極Nの間に生じた起電圧とK型熱電対で計測したデータとをデータロガーに収録する構成とした。

[0021] 先の実験の検証結果は表1を参考に説明する。まず、計測データのNo.1はビスマス・テルル系の半導体をエポキシ系の導電接着剤で電極に直接接着して構成した熱電変換素子であり、一般的なビスマス・テルル系のゼーベック素子として基準器に採用した。表に記載の項目を以下で説明する。但し

、表中のデルタ記号は明細書記載の制限により△記号に置き換えて説明する。左から計測データ項目には試料番号、 ΔT °Cには素子の上部温度と下部の温度差を記載（基準器以外は導通した時点での温度差を記載）、 ΔV mVには先の ΔT での起電圧と初期値0mVとの差分をmV単位で記載、V/T mVは1°C当たりの起電圧を記載、膜厚は絶縁体の厚みを記載したが計測箇所によっては±3%程度の誤差があると思われる。No. 5は絶縁体の厚みが25nmの電極部で構成された熱電変換素子で温度差7度程度で導通した。No. 1の基準器と比較して ΔV は高い値を示した。更にNo. 8-1とNo. 8-2は同じ試料を使用したが、No. 8-1はP型半導体とN型半導体の双方に電気抵抗層を配置した状態で計測し、No. 8-2はP型半導体のみに電気抵抗層が有効となるように、電極とN型半導体を直接接続して検証した。結果はNo. 8-2のデータがすぐれていた。これらは全て再現性があり、絶縁破壊を起こして導通状態になったとは考えられない。

[0022] [表1]

計測データ	ΔT °C	ΔV mV	V/T mV	膜厚	備考
No.1	8.45	3.07	0.36		基準器
No.5	7.02	3.37	0.48	25nm	
No.8-1	59.28	20.48	0.35	50nm	
No.8-2	44.60	20.87	0.47	50nm	電極加工あり

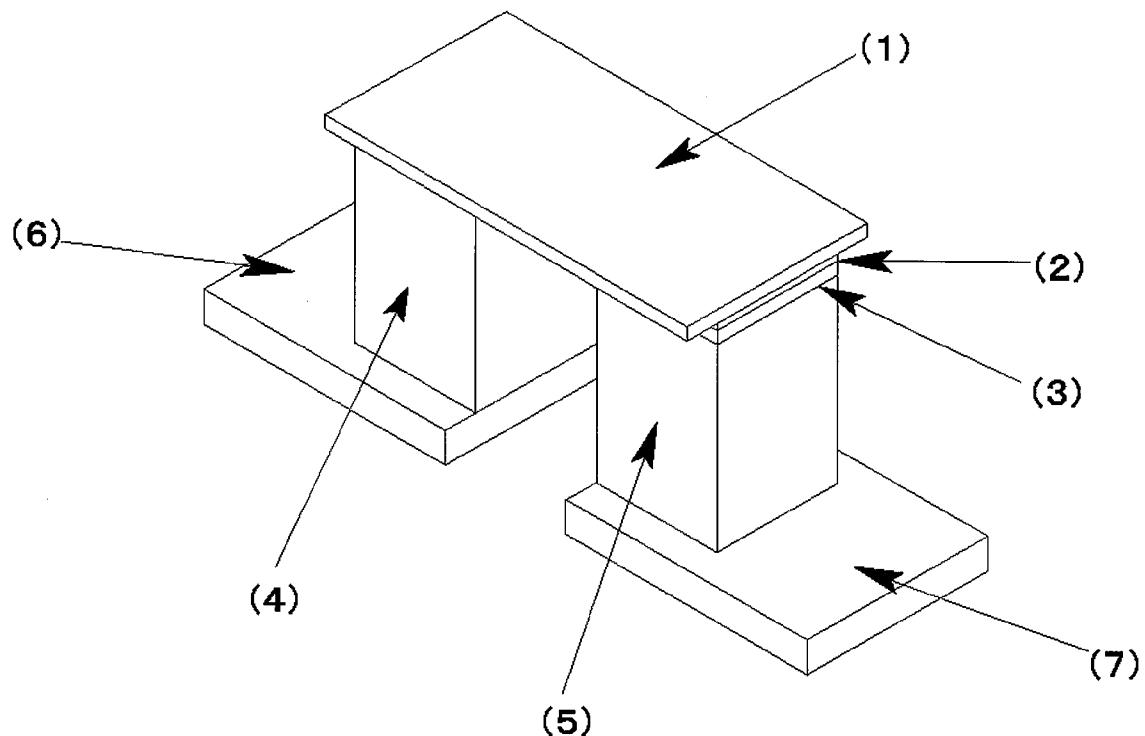
産業上の利用可能性

[0023] 热電変換素子はその構造上、駆動部がなく長寿命であり、本発明のように効率が向上すれば工場や家庭で廃棄される低温の熱エネルギーを電気エネルギーに変換して再利用することができる。たとえばノートパソコンのCPUの発熱を利用した温度差発電装置として、その発生電力でバッテリーを充電するなど多様な用途がある。特に地球温暖化の抑制が叫ばれている昨今では少しの温度差でも簡便な装置により電力に変換するシステムは産業界にとって必須の技術となる。

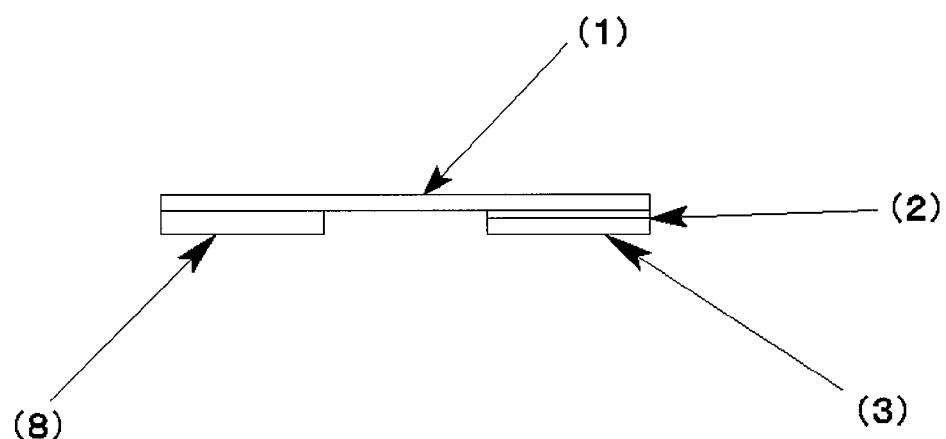
請求の範囲

- [請求項1] ゼーベック係数の異なる2種の導体を、電気抵抗率が $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ 以上の電気抵抗体で形成された電気抵抗層を介し、電極によって、前記2種の導体を交互に物理的に接続したことを特徴とする熱電変換素子。
- [請求項2] 前記ゼーベック係数の異なる2種の導体がそれぞれP型半導体とN型半導体であることを特徴とする請求項1記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記電気抵抗体が真性半導体であることを特徴とする請求項1から2記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記電気抵抗体が電気抵抗率 $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ 以上の絶縁体であることを特徴とする請求項1から2記載の熱電変換素子。
- [請求項5] 前記電気抵抗層が電極の2か所に各々独立した領域に配置されて、各々の電気抵抗層がゼーベック係数の異なる2種の導体のいずれか一方と物理的に接続したことを特徴とする請求項1から4記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 前記電気抵抗層が電極の片方にのみに配置されて、ゼーベック係数の異なる2種の導体のいずれか一方の導体と物理的に接続し、他方の導体は電極と物理的に接続したことを特徴とする請求項1から4記載の熱電変換素子。

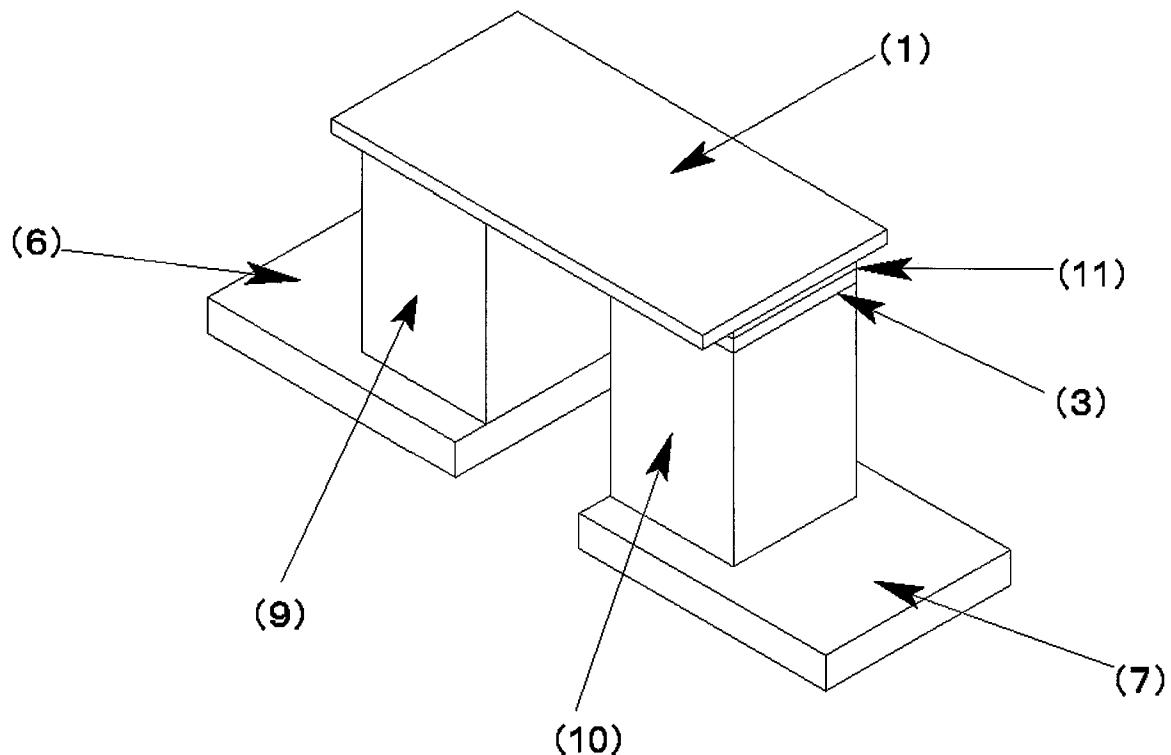
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/064409

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/32(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/32, H02N11/00

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-274582 A (Seiko Instruments Inc.), 08 October 1999 (08.10.1999), fig. 1 to 3 (Family: none)	1-6
A	JP 2006-049796 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 16 February 2006 (16.02.2006), fig. 1, 2 & US 2006/0118160 A1 fig. 1, 2	1-6
A	JP 11-054805 A (Vacuum Metallurgical Co., Ltd.), 26 February 1999 (26.02.1999), fig. 1 (Family: none)	1-6

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
10 November, 2009 (10.11.09)

Date of mailing of the international search report
17 November, 2009 (17.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L35/32(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L35/32, H02N11/00

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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
A	JP 11-274582 A (セイコーインスルメンツ株式会社) 1999.10.08, 図1-3 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2006-049796 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2006.02.16, 図1、2 & US 2006/0118160 A1, 図1, 2	1-6
A	JP 11-054805 A (真空冶金株式会社) 1999.02.26, 図1 (ファミリーなし)	1-6

□ 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 10.11.2009	国際調査報告の発送日 17.11.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/JP） 郵便番号100-8915 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） 村岡 一磨 電話番号 03-3581-1101 内線 3498 4L 3448