

(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
2013 年 1 月 24 日(24.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/011997 A1

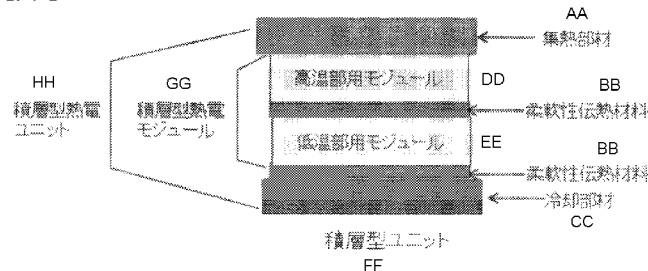
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/32 (2006.01) H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/14 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/068175
- (22) 国際出願日: 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-158067 2011 年 7 月 19 日(19.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目 3 番 1 号 Tokyo (JP). 株式会社 T E S ニューエナジー(TES NewEnergy Co.) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 舟橋 良次 (FUNAHASHI, Ryoji) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 浦田 さおり (URATA, Saori) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP). 野村 哲雄 (NOMURA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘 1 丁目 8 番 3 1 号 独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: STACKED THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称: 積層型熱電変換モジュール

[図4]



AA HEAT COLLECTION MEMBER
BB FLEXIBLE HEAT-TRANSFER MATERIAL
CC COOLING MEMBER
DD HIGH TEMPERATURE PORTION MODULE
EE LOW TEMPERATURE PORTION MODULE
FF STACKED UNIT
GG STACKED THERMOELECTRIC MODULE
HH STACKED THERMOELECTRIC UNIT

(57) Abstract: A stacked thermoelectric conversion module having a structure in which the following are stacked: a high temperature portion module comprising a thermoelectric conversion module in which a metal oxide is used as the thermoelectric conversion material or a thermoelectric conversion module in which a silicon-based alloy is used as the thermoelectric conversion material; and a low temperature portion module comprising a thermoelectric conversion module in which a bismuth telluride-based alloy is used as the thermoelectric conversion material. Provided is a stacked thermoelectric conversion module characterized by the positioning of a flexible heat-transfer material and, if necessary, a metal sheet between the high temperature portion module and the low temperature portion thermoelectric conversion module. Also provided is a stacked thermoelectric conversion module characterized by the positioning of a cooling member on the cooling surface side of the low temperature portion module and by the positioning of a flexible heat-transfer material between the low temperature portion module and the cooling member. Thus provided is a novel stacked thermoelectric conversion module having a structure in which a plurality of thermoelectric conversion modules are stacked, wherein factors resulting in drops in thermoelectric power generation efficiency are eliminated, enabling efficient thermoelectric power generation.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2013/011997 A1



LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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.

パ^o (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, 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).

- (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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、金属酸化物を熱電変換材とする熱電変換モジュール又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる高温部用モジュールと、ビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる低温部用モジュールとを積層した構造であって、該高温部用モジュールと該低温部用熱電変換モジュールとの間に、柔軟性を有する伝熱材料と、必要に応じて、金属板が配置されていることを特徴とする積層型熱電変換モジュール、並びに、該低温部用モジュールの冷却面側に、冷却用部材が配置され、該低温部用モジュールと冷却用部材との間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする積層型熱電変換モジュールを提供するものである。本発明によれば、複数の熱電変換モジュールを積層した構造の熱電変換モジュールにおいて、熱電発電効率低減の要因を排除して、効率のよい熱電発電を可能とする新規な積層型熱電変換モジュールが提供される。

明 細 書

発明の名称： 積層型熱電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、積層型熱電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 工業炉や廃棄物焼却炉、自動車から排出される廃熱は400℃以上の高温となる。この廃熱を用い、ゼーベック効果に起因する起電力により発電を行う熱電発電はエネルギー問題の解決に貢献する物として期待されている。これまでに開発されている熱電発電材料の変換効率は温度に大きく依存するため、高温側が400℃以上、低温側が100℃以下になるような広い温度域に渡って良い性能を示す材料がない。また、酸化物熱電材料など一部の材料を除き、殆どの材料が300℃～400℃付近で空気中では酸化してしまうため、一種類の熱電発電材料が使用できる温度域は限られている。このため、適切な温度域で熱電発電材料を使用できるよう、高温側と低温側に異なる熱電発電材料で構成されるモジュールを配置した積層型モジュールが開発されている（下記非特許文献1参照。）。特に高温側に空気中でも耐久性の高い酸化物熱電モジュールを用い、低温側に室温～200℃で高い変換効率を示すビスマス・テルル熱電モジュールを用いた積層型熱電モジュールは、300～1100℃の広い温度域の廃熱からの発電が可能である。

[0003] しかしながら、複数の熱電変換モジュールを積層し、それらを集熱部材や冷却部材の間に配置する場合、各モジュール間や熱電変換モジュールと冷却部材間との間に、各部材の表面の粗さや熱応力による変形などによる隙間（空間）が生じる。空気の熱抵抗率は40mK（メートルケルビン）/Wを上回る大きな値であり、隙間は熱電モジュールへの熱流入を妨げ、熱電発電効率低減の大きな原因となる。特に広い温度域で使用可能な金属酸化物又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールとビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールを用いた積層型の熱電ユニットで

はこの問題が顕著であった。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：梶川 武信、熱電発電フォーラム予稿集、p. 5-8 (2005)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、複数の熱電変換モジュールを積層した構造の熱電変換モジュールにおいて、熱電発電効率低減の要因を排除して、効率のよい熱電発電を可能とする新規な積層型熱電変換モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、金属酸化物又はシリコン系合金を熱電変換材料とする高温において優れた熱電変換性能を有する熱電変換モジュールと、ビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする比較的低い温度雰囲気において優れた熱電変換性能を有する熱電変換モジュールを組み合わせ用い、これらを積層した構造とする場合には、広い温度域に亘って優れた熱電変換性能を発揮するモジュールとなることを見出した。そして、これらのモジュール間に柔軟性を有する伝熱材料を配置し、更に、必要に応じて金属板を配置することによって、高温部用モジュールと、低温部用モジュールの間に生じる隙間を埋めて伝熱性能を向上させることができ、変形による破損を防止して、耐久性が良好で優れた熱電変換性能を有する熱電変換モジュールが得られることを見出した。更に、低温部用モジュールと冷却部材の間に柔軟性を有する伝熱材料を配置する場合にも、伝熱性能を向上させることができ、優れた熱電変換性能を有する熱電変換モジュールが得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて更に研究を重ねた結果、完成されたものである。

[0007] 即ち、本発明は、下記の積層型熱電変換モジュールを提供するものである

。

項 1. 金属酸化物を熱電変換材料とする熱電変換モジュール又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる高温部用モジュールと、ビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる低温部用モジュールとを積層した構造であって、該高温部用モジュールと該低温部用熱電変換モジュールとの間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする、積層型熱電変換モジュール。

項 2. 金属酸化物を熱電変換材料とする熱電変換モジュール又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる高温部用モジュールと、ビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる低温部用モジュールとを積層した構造であって、低温部用モジュールの冷却面側に、更に、冷却用部材が配置され、該低温部用モジュールと冷却用部材との間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする、積層型熱電変換モジュール。

項 3. 低温部用モジュールの冷却面側に、冷却用部材が配置され、該低温部用モジュールと冷却用部材との間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする、上記項 1 に記載の積層型熱電変換モジュール。

項 4. 高温部用と低温部用モジュールとの間に、柔軟性を有する伝熱材料に加えて、金属板が配置されていることを特徴とする、上記項 1 又は 3 に記載の積層型熱電変換モジュール。

項 5. 高温部用モジュールと低温部用モジュールが、それぞれ、p 型熱電変換材料の一端と n 型熱電変換材料の一端とを電氣的に接続してなる熱電変換素子を複数個用い、該熱電変換素子の p 型熱電変換材料の未接合の一端を、他の熱電変換素子の n 型熱電変換材料の未接合の端部に電氣的に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる構造のモジュールであり、

(i) 高温部用モジュールを構成する熱電変換素子が、

一般式： $\text{Ca}_a\text{M}_b\text{Co}_4\text{O}_c$ (式中、Mは、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一

種又は二種以上の元素であり、 $2.2 \leq a \leq 3.6$; $0 \leq b \leq 0.8$; $8 \leq c \leq 10$ である。) で表される複合酸化物からなる p 型熱電変換材料と、一般式 : $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y 及び La からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W 及び Mo からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である : $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$) で表される複合酸化物からなる n 型熱電変換材料を用いた素子、又は

一般式 : $\text{Mn}_{1-x}\text{M}^a_x\text{Si}_{1.6 \sim 1.8}$ (式中、 M^a は、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cu からなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ である。) で表される合金からなるシリコン系合金からなる p 型熱電変換材料と、一般式 : $\text{Mn}_{3-x}\text{M}^1_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{M}^2_a$ (式中、 M^1 は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、及び Cu からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、B、P、Ga、Ge、Sn、及び Bi からなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 3.0$ 、 $3.5 \leq y \leq 4.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 3.5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ である) で表されるシリコン系合金からなる n 型熱電変換材料を用いた素子であり、

(ii) 低温部用モジュールを構成する熱電変換素子が、一般式 : $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ (式中、 $0.5 \leq x \leq 1.8$ である。) で表されるビスマス・テルル系合金を p 型熱電変換材料として用い、一般式 : $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ (式中、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ である。) で表されるビスマス・テルル系合金を n 型熱電変換材料として用いた素子である、

上記項 1 ~ 4 のいずれかに記載の積層型熱電変換モジュール。

項 6. 柔軟性を有する伝熱材料が、 1 mK/W 程度以下の熱抵抗率を有する樹脂製ペースト材料又は樹脂製シート材料である、上記項 1 ~ 5 のいずれかに記載の積層型熱電変換モジュール。

項 7. 金属板がアルミニウム板である上記項 3 ~ 6 のいずれかに記載の積層型熱電変換モジュール。

[0008] 本発明の積層型熱電変換モジュールは、高温熱源に接する位置に配置して

熱源からの熱回収を行う熱電変換モジュール（以下、「高温部用モジュール」ということがある）と、低温雰囲気に接する位置に配置して熱電変換材料の一方の面を冷却する熱電変換モジュール（以下、「低温部用モジュール」ということがある）の二種類の熱電変換モジュールを積層した構造のモジュールである。以下、本発明の積層型熱電変換モジュールの各構成要素について具体的に説明する。

[0009] （１）高温部用モジュール用熱電変換材料

本発明では、高温部用モジュールとしては、金属酸化物を熱電変換材とする熱電変換モジュール又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールを用いる。これらの熱電変換材料は、高温において優れた熱電変換性能を有すると共に、安定性の高い材料であり、工業炉、廃棄物焼却炉、自動車から排出される廃熱等の400℃以上の高温の熱源を利用する場合にも、長期間安定に利用できる。以下、金属酸化物からなる熱電変換材料とシリコン系合金からなる熱電変換材料について具体的に説明する。

[0010] （ｉ）金属酸化物からなる熱電変換材料

高温部用モジュールにおいて熱電変換材料として用いる金属酸化物については特に限定的ではなく、目的とする高温の温度域において、p型熱電変換材料又はn型熱電変換材料として良好な性能を発揮できる金属酸化物であればよい。

[0011] 特に、p型熱電変換材料として、一般式： $\text{Ca}_a\text{M}_b\text{Co}_4\text{O}_c$ （式中、Mは、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $2.2 \leq a \leq 3.6$ ； $0 \leq b \leq 0.8$ ； $8 \leq c \leq 10$ である。）で表される複合酸化物を用い、n型熱電変換材料として、一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ （式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$ ）で

表される複合酸化物を用いる場合には、これらの材料を組み合わせる用いる熱電変換素子は、 $700 \sim 900^{\circ}\text{C}$ 程度という高温の熱源を利用する場合に、効率のよい熱電発電が可能となり、 1100°C 程度の高温の熱源も使用可能である。

[0012] これらの熱電変換材料の中で、p型熱電変換材料として用いる一般式： $\text{Ca}_a\text{M}_b\text{Co}_4\text{O}_c$ で表される複合酸化物は、Ca、M、Co及びOにより構成される $(\text{Ca}, \text{M})_2\text{CoO}_3$ という組成比の岩塩型構造を有する層と、六つのOが一つのCoに八面体配位し、その八面体がお互いに辺を共有するように二次元的に配列した CoO_2 層が交互に積層した構造を有するものであり、p型熱電変換材料として高いゼーベック係数を有し、且つ電気伝導性も良好である。

[0013] n型熱電変換材料として用いる一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ (式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$)で表される複合酸化物は、優れたn型熱電特性を有し、耐久性に優れた熱電変換材料である。特に、該焼結体を構成する結晶粒子の50%以上が $1 \mu\text{m}$ 未満の粒径を有するものが好ましい。このような焼結体は、 100°C 以上の温度で負のゼーベック係数を有し、且つ 100°C 以上の温度で $50\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下という電気抵抗率を有するものであり、n型熱電変換材料として優れた熱電変換性能を発揮でき、高い破壊強度を有するものである。

[0014] (ii) シリコン系合金からなる熱電変換材料

シリコン系合金からなる熱電変換材料では、p型熱電変換材料としては、一般式： $\text{Mn}_{1-x}\text{M}^a_x\text{Si}_{1.6 \sim 1.8}$ (式中、 M^a は、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cuからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ である。)で表されるシリコン系合金を用い、n型熱電変換材料としては、一般式： $\text{Mn}_{3-x}\text{M}^1_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{M}^2_a$ (式中、 M^1 は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、B、P、Ga、Ge、Sn、及びBiからなる群から選

ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 3.0$ 、 $3.5 \leq y \leq 4.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 3.5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ である）で表されるシリコン系合金を用いることが好ましい。これらのシリコン系合金を組み合わせる用いる熱電変換素子は、特に、熱源の温度が $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度の場合に、高い熱電変換効率を発揮できる。

[0015] これらの材料の中で、p型熱電変換材料として用いる一般式： $\text{Mn}_{1-x}\text{M}^a\text{Si}_{1.6 \sim 1.8}$ （式中、 M^a は、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cuからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ である。）で表される合金は、公知の材料である。

[0016] n型熱電変換材料として用いる一般式： $\text{Mn}_{3-x}\text{M}^1\text{Si}_y\text{Al}_z\text{M}^2_a$ （式中、 M^1 は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、B、P、Ga、Ge、Sn、及びBiからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 3.0$ 、 $3.5 \leq y \leq 4.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 3.5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ である）で表される合金は、n型熱電変換材料として新規な金属材料であり、 $25^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲において負のゼーベック係数を有し、 600°C 以下の温度範囲、特に $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲において、負の大きいゼーベック係数を有するものである。また、該金属材料は、 $25^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の温度範囲において且つ $1 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下という非常に低い電気抵抗率を有するものである。従って、該金属材料は、上記温度範囲においてn型熱電変換材料として優れた熱電変換性能を発揮できる。更に、該金属材料は、耐熱性、耐酸化性等が良好であり、例えば、 $25^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲で長期間使用した場合であっても、熱電変換性能の劣化は殆ど生じない。

[0017] 上記合金の製造方法について特に限定は無いが、例えば、先ず、目的とする合金の元素比と同一の元素比となるように原料を配合し、これを高温の下で熔融した後、冷却する。原料としては、金属単体の他、複数の成分元素より構成される金属間化合物や固溶体、更にはその複合体（合金等）を使用できる。原料の熔融方法についても特に限定は無いが、例えば、アーク熔解などの方法を適用して、原料相や生成相の融点を上回る温度まで加熱すればよい。熔融時の雰囲気については、原料の酸化を避けるために、ヘリウムやア

ルゴンなどの不活性ガス雰囲気、あるいは減圧雰囲気などの非酸化性雰囲気とすることが好ましい。上記した方法で形成される金属の熔融体を冷却することによって、上記した組成式で表される合金を得ることができる。また、必要に応じて、得られた合金に対して熱処理を施すことによって、より均質な合金とすることができ、熱電変換材料としての性能を向上させることができる。この際の熱処理条件については特に限定はなく、含まれる金属元素の種類、量などによって異なるが、例えば、1450～1900℃程度の温度で熱処理することが好ましい。この際の雰囲気については、金属材料の酸化を避けるために、熔融時と同様に非酸化性雰囲気とすることが好ましい。

[0018] (II) 低温部用モジュール用熱電変換材料

低温雰囲気に接触する熱電変換モジュールでは、熱電変換材料として、ビスマス・テルル系合金を用いる。具体的には、p型熱電変換材料として一般式： $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ （式中、 $0.5 \leq x \leq 1.8$ である。）で表されるビスマス・テルル系合金を用い、n型熱電変換材料として、一般式： $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ （式中、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ である。）で表されるビスマス・テルル系合金を用いる。これらのビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換素子は、高温部分は最高で200℃程度まで加熱でき、低温部分の温度が20～100℃程度において、良好な熱電変換性能を発揮できる。

[0019] (III) 熱電変換モジュールの構造

本発明の積層型熱電変換モジュールを構成する高温部用モジュールと低温部用モジュールの構造については特に限定的ではなく、それぞれのモジュールとして、p型熱電変換材料の一端とn型熱電変換材料の一端とを電氣的に接続してなる熱電変換素子を複数個用い、このような熱電変換素子のp型熱電変換材料の未接合の一端を、他の熱電変換素子のn型熱電変換材料の未接合の端部に電氣的に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる構造のモジュールを用いることができる。以下、該熱電変換モジュールについて具体的に説明する。

[0020] (i) 熱電変換素子

熱電変換モジュールの構成要素となる各熱電変換素子は、上記した p 型熱電変換材料の一端と n 型熱電変換材料の一端とを電氣的に接続したものである。

[0021] 使用する p 型熱電変換材料及び n 型熱電変換材料の形状、大きさ等については、特に限定されるものではなく、目的とする熱電発電モジュールの発電性能、大きさ、形状等に応じて、必要な熱電性能を発揮できるように適宜決めればよい。

[0022] p 型熱電変換材料の一端と n 型熱電変換材料の一端を電氣的に接続するための具体的な方法については特に限定はないが、接合した際に良好な熱起電力を得ることができ、且つ電気抵抗が低いことが好ましい。具体的な接続方法としては、例えば、接合剤を用いて p 型熱電変換材料の一端と n 型熱電変換材料の一端を導電性材料（電極）に接着する方法、p 型熱電変換材料の一端と n 型熱電変換材料の一端を直接又は導電性材料を介して圧着又は焼結させる方法、導体材料を用いて p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料を電氣的に接触させる方法等を例示できる。図 1 は、p 型熱電変換材料の一端と n 型熱電変換材料の一端を導電性材料（電極）に接着して得られた熱変換素子の一例を模式的に示す図面である。

[0023] (ii) 熱電変換モジュール

本発明の積層型熱電変換モジュールで用いる高温部用モジュールと低温部用モジュールは、それぞれ上記した熱電変換素子を複数個用い、該熱電変換素子の p 型熱電変換材料の未接合の端部を、他の熱電変換素子の n 型熱電変換材料の未接合の端部に電氣的に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続したものである。

[0024] 通常は、接合剤を用いて熱電変換素子の未接合の端部を絶縁性を有する基板上に接着する方法で、p 型熱電変換材料の端部と、他の熱電変換素子の n 型熱電変換材料の端部とを基板上において電氣的に接続すればよい。

[0025] モジュールの具体的な形状については、特に限定的ではないが、積層型のモジュールとするためには、これを構成する各モジュールは、全体として板

状であることが好ましい。また、効率のよい発電を可能とするためには熱電変換材料を接合した基板面の面積が大きいことが好ましく、製造の簡便さを考慮すれば正方形あるいは長方形の平面形状が好ましい。

[0026] また、同心円状に積層した円筒状のモジュールとする場合には、モジュールの内部に冷却水等の熱媒体を流通させることによって、効率よく冷却することができる。

[0027] 各モジュールの寸法についても特に限定されないが、熱応力などによる変形、破損を考慮し、受熱面の縦横の長さは100mm以下が好ましく、65mm以下がより好ましく、熱源や冷却部の温度条件などにより発電能力を最適にする寸法を決定すればよい。厚さに関しても特に限定されないが、高温側の熱源温度に合わせ、最適な厚さを選べばよい。熱源温度が1100℃程度までの場合、一般には3mm～20mmが適当である。

[0028] 図2に、接合剤を用いて基板上に複数の熱電変換素子を接続した構造の熱電変換モジュールの概略図を示す。

[0029] 図2の熱電発電モジュールは、熱電変換素子として、図1に記載した構造の素子を用い、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の未接合の端部が基板に接するようにして素子を配置し、接合剤を用いて、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料が直列に接続されるように、該基板上に熱電変換材素子を接合して得られたものである。

[0030] 基板は、主として、均熱性や機械強度の向上、電氣的絶縁性の保持等の目的で用いられるものである。基板の材質は特に限定されないが、高温熱源の温度において、溶融、破損等を生じることが無く、化学的に安定であり、しかも熱電変換材料、接合剤等と反応しない絶縁体であって熱伝導性がよい材料を用いることが好ましい。熱伝導性が高い基板を用いることによって、素子の高温部分の温度を高温熱源の温度に近づけることができ、発生電圧値を高くすることが可能となる。また、本発明で用いる熱電変換材料が酸化物であることから、熱膨張率などを考慮すると、基板材料としては、アルミナ等の酸化物セラミックスを用いることが好ましい。

[0031] 熱電変換素子を基板に接着する場合には、低抵抗で接続可能な接合剤を用いることが好ましい。例えば、銀、金、白金等の貴金属ペースト、はんだ、白金線等を好適に用いることができる。

[0032] 一つのモジュールに用いる熱電変換素子の数は限定されず、必要とする電力により任意に選択することができる。

[0033] 基板上に接合した各熱電変換素子の基板との接合部分と反対面については、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の接続部分（電極）が露出した状態であってもよく、或いは、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の接続部分上に、絶縁性を有する基板が配置されていてもよい。この場合、絶縁性を有する基板を配置することによって、各モジュールの強度を維持ことができ、また、他のモジュールや部材と接触する際の熱接触も良好となる。基板については、熱抵抗をできるだけ小さくするために、上記した目的の範囲内においてできるだけ薄いことが好ましい。

[0034] (iii) 積層型熱電変換モジュール

本発明の積層型熱電変換モジュールは、上記した高温部用モジュールと低温部用モジュールを積層した構造であって、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されたものである。

[0035] 高温部用モジュールの基板面と低温部用モジュールの基板面が重なるように積層する場合には、これらの基板間に柔軟性伝熱材料を設置すればよい。また、高温部用モジュールと低温部用モジュールの少なくとも一方に基板を設けていない面が存在する場合には、p型熱電変換材料とn型熱電変換材料の接続部分（電極）が露出している面、即ち、基板を設けていない面を、他方のモジュールと接触させた状態として積層してもよい。この場合には、互いのモジュール同士が接触する範囲に柔軟性伝熱材料を設置すればよく、これにより、モジュール同士の電氣的な絶縁も確保できる。

[0036] 柔軟性を有する伝熱材料としては、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に生じる隙間を埋めることができる柔軟性を有し、且つ、空気より低い熱抵抗率を有する材料を用いればよい。このような伝熱材料を高温部用

モジュールと低温部用モジュールとの間に設置することによって、高温部用モジュールと低温部用モジュールの間に生じる隙間を埋めることができ、高温部用モジュールから低温部用モジュールへの熱伝達性能を改善して、熱電変換効率を向上させることができる。更に、熱電発電の際に生じる熱変形にも追従でき、熱変形によるモジュールの破損も防止することができる。

[0037] 柔軟性を有する伝熱材料としては、具体的には、ペースト状、シート状などの形態の材料であって、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に生じる隙間を埋めることが可能な柔軟性を有する材料を用いればよい。伝熱性能としては、空気の熱抵抗率である 40mK （メートルケルビン）/ W を下回る熱抵抗率であることが必要であり、特に、熱電発電を効率よく行うためには、通常、二種類のモジュールの熱抵抗率の和として考えられる 1mK/W 程度以下の熱抵抗率であることが好ましく、特に、 0.6mK/W 程度以下の熱抵抗率であることが好ましい。

[0038] これらの柔軟性を有する伝熱材料としては、樹脂製ペースト材料や樹脂製シート材料を用いることができる。ペースト状の材料については、モジュールや冷却部材表面に塗布することで、微細な空孔等を埋めることができ、伝熱性能を向上させることができるので、特に、高温部用モジュールと低温部用モジュールの接合面に空孔や変形部分が存在する場合に適するものである。また、シート状の伝熱材料は、熱変形にも追従し易く、発電時に生じる隙間を埋め、変形による破損を防ぐことができるので、特に、使用時に変形が生じ易いモジュールへの使用に適するものである。

[0039] この様な柔軟性を有する伝熱材料の中で、例えば、ペースト状の伝熱材料については、具体的に使用する積層型熱電変換モジュールの使用環境を考慮して、基材成分として、該伝熱材料を配置する部分の使用時の温度に対して十分な耐熱性を有する液状の樹脂成分、例えば、シリコンオイル、フッ素樹脂、エポキシ樹脂等を用い、これにアルミナ、ケイ素、炭化ケイ素、酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機粉末をフィラーとして混合して伝熱性を向上させたペースト状の材料を例示できる。この様なペースト状伝熱材料における

フィラーの添加量については特に限定的ではないが、十分な伝熱性能を発揮するためには、例えば、該ペースト状伝熱材料から形成される皮膜の熱抵抗率が1 mK/W程度以下となる量とすればよい。また、該ペースト状伝熱材料は、高温部用モジュールと低温部用モジュールの接合面の微細な空孔や凹凸を埋めるためには、適度な硬度と柔軟性を有することが重要であり、JIS K 2220に規定されるグリースのちょう度測定法に従って測定したちょう度に基づくちょう度番号が0～4号程度であることが好ましく、0～2号程度であることがより好ましく、1号であることが更に好ましい。尚、ちょう度番号1号は、ちょう度310～340の範囲に相当するものである。この様なペースト状伝熱材料の具体例としては、シリコンオイルにアルミナなどフィラーを混合した市販のシリコンペースト材料（商品名：放熱性コンパウンドSH340など（東レダウコーニング社））等を挙げることができる。

[0040] 樹脂製のシート状伝熱材料としても、積層型熱電変換モジュールの使用環境を考慮して、バインダー成分として該伝熱材料を配置する部分の使用時の温度に対して十分な耐熱性を有する樹脂、例えば、シリコン樹脂、フッ素樹脂、エポキシ樹脂等を用い、これに伝熱性を有するフィラーとして、アルミナ、ケイ素、炭化ケイ素、酸化ケイ素、窒化ケイ素等の無機粉末を配合したシート状の材料を用いることができる。この場合の無機粉末の配合量についても、上記したペースト状材料の場合と同様に、十分な伝熱性能を付与するために、例えば、熱抵抗率が1 mK/W程度以下となる量とすることが好ましい。該シート状材料は、高温部用モジュールと低温部用モジュールの接合面の隙間を緻密に埋めることができ、更に、積層型熱電変換モジュールの熱変形などの各種の変形に追従できるためには、適度な軟らかさと弾性の両方の特性を兼ね備える必要があり、軟らかさを示す針入度（JIS K2207）が30～100程度であることが好ましく、40～90程度であることがより好ましい。また、弾性を示す圧縮永久歪率（JIS K 6249に準じた方法で測定）については、30～80%程度であることが好ましく、45～70%程度であることがより好ましい。この様な樹脂製シート状材料としては、シリコンを

主原料とし、伝熱性フィラーを加えた市販のシート材料（商品名：ラムダゲルCOH4000など（株式会社タイカ））等を例示できる。

[0041] 柔軟性を有する伝熱材料から形成される層の厚さについては、特に限定的ではなく、モジュール間に生じる隙間を埋めることができる厚さであればよいが、通常、0.5～2mm程度とすればよい。

[0042] 本発明では、二種類のモジュールの接触面のサイズが異なる場合、大きい方のモジュールの素子の一部は宙に浮いた状態になり、同一モジュール内に温度ムラを発生する原因となって、発電効率が低下する。この問題を解消するためにモジュールの全面を覆うことができる金属板、例えば、アルミニウム板を伝熱材料と共にモジュール間に挿入することが好ましい。これにより温度ムラを解消して、発電効率を向上させることができる。

[0043] 金属板を設置する位置は、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間であればよく、高温部用モジュールと接する部分、低温部用モジュールと接する部分等任意の位置とすることができる。また、金属板を柔軟性を有する伝熱材料で挟み込んで、モジュール間に設置することによって、金属板とモジュール間に生じる隙間を埋める構造としてもよい。図3は、本発明の積層型熱電変換モジュールの概略の構成図である。図3において、(a)は、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に、柔軟性伝熱材料を配置したモジュール、(b)及び(c)は、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に、柔軟性伝熱材料と金属板を配置したモジュール、(d)は、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に、柔軟性伝熱材料、金属板及び柔軟性伝熱材料の積層体を配置したモジュールを示す図面である

金属板（アルミニウム板）の厚さについては、薄すぎると反りが生じ、厚すぎると熱伝達率が低減する。積層体構造によって異なるが、通常、0.5～2mm程度が最も好ましい。

[0044] (iv) 集熱部材及び冷却部材

上記した構造を有する本発明の積層型熱電変換モジュールについて、更に、必要に応じて、高温部用モジュールの熱源と接触する面に、集熱部材を設

置してもよい。これにより熱源からの熱回収を効率よく行うことができる。集熱部材の構造については特に限定はなく、例えば、熱源が気体である場合には、伝熱面積を大きくするために、フィン型の形状の集熱部材を設置すればよい。集熱部材の材質については、発電時の温度、環境等に応じて適宜決めればよいが、熱伝導度の高い材質が好ましい。例えば、熱源の温度が600℃程度以下であれば、軽量であり、低コストであることから、アルミニウムを用いることが好ましく、熱源の温度がこれを上回る場合には、溶解温度、コストなどを考慮して鉄などを用いればよい。

[0045] 更に、本発明の積層型熱電変換モジュールでは、必要に応じて、低温部用モジュールの冷却面に冷却部材を設置することができる。冷却部材の形状についても限定はなく、熱媒体の種類に応じて、効率のよい冷却を可能とする形状であればよい。例えば、熱媒体が気体の場合には、フィン型の形状の冷却部材とすることによって、効率よく冷却をすることができる。図4は、図3(a)に示した積層型モジュールにおいて、更に、高温部用モジュールの熱源と接触する面に集熱部材を設置し、低温部用モジュールの冷却面に冷却部材を設置したモジュールの概略の構成図である。

[0046] 低温部用モジュールの冷却面に冷却部材を設置する場合には、低温部用モジュールと冷却部材との間に柔軟性を有する伝熱材料を配置することによって、低温部用モジュールと冷却部材との間に生じる隙間を埋めることができ、低温部用モジュールから冷却部材への熱伝達性能が改善され、熱電変換効率を向上させることができる。更に、熱電発電の際に生じる熱変形にも追従でき、熱変形によるモジュールの破損も防止することができる。

[0047] 柔軟性を有する伝熱部材としては、上記した高温部用モジュールの基板面と低温部用モジュールとの間に配置する柔軟性を有する伝熱部材と同様の材料を用いることができる。

発明の効果

[0048] 本発明の積層型熱電変換モジュールは、高温域で良好な熱電変換効率を有する金属酸化物又はシリコン系合金を熱電変換材料とする高温部用モジュール

ルと、室温から200℃程度で高い変換効率を有するビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする低温部用モジュールを積層してなるものであり、300～1100℃程度の広い温度域の廃熱を利用して、効率のよい発電が可能となる。

[0049] 更に、本発明の積層型熱電変換モジュールは、高温部用モジュールと低温部用モジュールの接合面又は低温部用モジュールと例各部材との接合面に柔軟性を有する伝熱材料を配置したことによって、伝熱性能が向上して、高い熱電変換効率を有するものとなり、熱変形によるモジュールの破損も防止できる。

[0050] このため、本発明の積層型熱電変換モジュールによれば、広い温度域の廃熱を熱源として、効率良く、長期間安定に熱電発電を行うことが可能となる。

図面の簡単な説明

[0051] [図1]熱変換素子の一例を模式的に示す図面。

[図2]高温部用モジュール及び低温部用モジュールとして森いつ熱電変換モジュールの一例の概略図。

[図3]本発明の積層型熱電変換モジュールの概略の構成図。

[図4]集熱部材と冷却部材を設置した積層型熱電変換モジュールの概略の構成図。

[図5]実施例1～4及び比較例1で用いた高温部用モジュールの概略の構成図。

[図6]実施例1～4及び比較例1で用いた低温部用モジュールの概略の構成図。

[図7]実施例1～4及び比較例1の積層型熱電変換モジュールの概略の構成図。

[図8]実施例9～11及び比較例3で用いた高温部用モジュールの概略の構成図。

[図9]実施例1～4及び比較例1の積層型熱電変換モジュールの概略の構成図

。

[図10]参考例1～3で得られた金属材料の焼結成型体について、空气中、25～700℃におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフ。

[図11]参考例1～3で得られた金属材料の焼結成型体について、空气中、25～700℃における電気抵抗率の温度依存性を示すグラフ。

[図12]参考例1で得られた金属材料の焼結成型体について、空气中、25～700℃における熱伝導度の温度依存性を示すグラフ。

[図13]参考例1で得られた金属材料の焼結成型体について、空气中、25～700℃における無次元性能指数（ZT）の温度依存性を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0052] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0053] 実施例1

（1）高温部用モジュールの作製

断面7.0×3.5mm、高さ7mmの角柱状の $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体からなるp型熱電変換材料と、断面7.0mm×3.5mm、高さ7mmの角柱状の $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 焼結体からなるn型熱電変換材料を、7.1×7.1mm、厚さ0.1mmの銀板（電極）に接続して一対のp型熱電変換材料とn型熱電変換材料からなる熱電変換素子を製造した。

[0054] 一方、大きさ64.5mm×64.5mm、厚さ0.85mmのアルミナ板を基板として用い、上記した熱電変換素子のp型熱電変換材料の未接合の端部と、他の熱電変換素子のn型熱電変換材料の未接合の端部とが接続されるように、熱電変換素子を基板上に接合して、64対の熱電変換素子が直列に接続された熱電発電モジュールを得た。接合剤としては、銀ペーストを用いた。これを高温部用モジュールとした。この方法で得られた高温部用モジュールの概略図を図5に示す。

[0055] （2）低温部用モジュールの作製

断面直径1.8mm、長さ1.6mmの円柱状の $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ で表されるビスマス・テルル合金からなるp型熱電変換材料と、断面直径1.8mm、長さ1.6mmの円柱状のB

$i_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ で表されるビスマス・テルル合金からなる n 型熱電変換材料とを、 $62\times 62\text{mm}$ 、厚さ 0.2mm の銅板にはんだで接続して一对の p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料からなる熱電変換素子を製造した。

[0056] 一方、大きさ $62\text{mm}\times 62\text{mm}$ 、厚さ 1mm の絶縁被覆を施したアルミニウム板を基板として用い、上記した熱電変換素子の p 型熱電変換材料の未接合の端部と、他の熱電変換素子の n 型熱電変換材料の未接合の端部とが接続されるように、熱電変換素子を基板上に接合して、3 1 1 対の熱電変換素子が直列に接続された熱電変換モジュールを得た。接合剤としては、銀ペーストを用いた。また、p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料を接合した電極面上には、大きさ $62\text{mm}\times 62\text{mm}$ 、厚さ 0.5mm の絶縁被覆を施した銅基板を配置した。これを低温部用モジュールとした。図 6 に、この方法で得られた低温部用モジュールの概略図を示す。

[0057] (3) 積層型熱電変換モジュールの作製

上記した高温部用モジュールの銀電極面と、低温部用モジュールのアルミニウム基板面を、シリコンを主原料とし伝熱性フィラーを加えた伝熱シート（商品名：ラムダゲルC0H4000、針入度：40～90、圧縮永久歪率：49～69%、熱抵抗率： 0.15mK/W ）（株式会社タイカ）（大きさ $64.5\text{mm}\times 64.5\text{mm}$ 、厚さ 2mm ）を介して重ねて、積層型熱電変換モジュールを作製した。

[0058] (4) 熱電発電試験

上記した方法で作製した積層型熱電変換モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒータにより 500°C に加熱し、低温部用モジュールの銅基板面にアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板を接触させ、水冷槽内に 20°C の水を流して、銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。この際の積層型熱電変換モジュールの概略の構造を図 7 の (a) 図に示す。

[0059] この積層熱電変換モジュールの高温部用モジュールと低温部用モジュールを直列で接続し、電子負荷装置を用いて外部抵抗を変化させながら、上記方法で発生した出力を測定した。最高の出力値を下記表 1 に示す。

[0060] 実施例 2

実施例 1 で作製した高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、伝熱シートを介することなく高温部用モジュールと低温部用モジュールを直接重ねて積層型熱電変換モジュールを作製した。このモジュールの低温部用モジュールの銅基板面に、シリコンを主原料とし、伝熱性フィラーを加えた厚さ 1 mm の伝熱シート（商品名：ラムダゲルC0H4000）（株式会社タイカ）を介してアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板を接触させた。この積層型モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒートにより 800℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に 20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。この際の積層型熱電変換モジュールの概略の構造を図 7 の（b）図に示す。実施例 1 と同様にして測定した最高出力値を下記表 1 に示す。

[0061] 実施例 3

実施例 1 で作製した高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、高温部用モジュールの銀電極面と、低温部用モジュールのアルミニウム基板面を、シリコンを主原料とし、伝熱性フィラーを加えた伝熱シート（商品名：ラムダゲルC0H4000）（株式会社タイカ）（大きさ 64.5mmx64.5mm、厚さ 0.5mm）を介して重ね、更に、低温部用モジュールの銅基板面に、同じ伝熱シートを介してアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板を接触させた。概略図を図 7 の（c）図に示す。

[0062] この積層型モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒートにより 800℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に 20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。実施例 1 と同様にして測定した最高出力値を下記表 1 に示す。

[0063] 実施例 4

実施例 1 で作製した高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、低温部用モジュールのアルミニウム基板面に、シリコンオイルにアルミナを混合した市販のシリコンペースト（商品名：放熱性コンパウンドSH340（東レダウコーニング社）、ちょう度 328～346（ちょう度番号 1 号）、熱

抵抗率：約1mK/W) を厚さ0.5mmとなるように塗布し、これに高温部用モジュールの銀電極面を重ねて積層型熱電変換モジュールを作製した。更に、低温部用モジュールの銅基板面に、上記と同じペーストを厚さ0.5mmとなるように塗布し、この面にアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミニウム板を接触させた。概略図を図7の(d)図に示す。

[0064] この積層型モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒートにより800℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。実施例1と同様にして測定した最高出力値を下記表1に示す。

[0065] 比較例1

実施例1で作製した高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、低温部用モジュールと高温用モジュールの間に伝熱材料を配置することなく、両モジュールを直接接触させ、その他は実施例1と同様にして積層型の熱電変換モジュールを作製した。概略図を図7の(e)図に示す。

[0066] この積層型熱電変換モジュールを用いて、実施例1と同様にして熱電発電を行った。実施例1と同様にして測定した最高出力値を下記表1に示す。

[0067] [表1]

	モジュール間 伝熱材料 厚さ(mm)	モジュール・ 冷却部材間 伝熱材料 厚さ(mm)	出力 (W)
比較例1	無し	無し	7.6
実施例1	伝熱シート・2mm	無し	10.8
実施例2	無し	伝熱シート・1mm	11.0
実施例3	伝熱シート・0.5mm	伝熱シート・0.5mm	11.3
実施例4	伝熱ペースト 0.5mm で塗布	伝熱ペースト 0.5mm で塗布	11.2

[0068] 実施例5

断面7.0×3.5mm、高さ10mmの角柱状のMnSi_{1.7}で表されるシリコン系合金からなるp型熱電変換材料と、断面7.0mm×3.5mm、高さ10mmの角柱状のMn₃Si₄Al₃で表されるシリコン系合金からなるn型熱電変換材料を用いること以外は、実

施例 1 の高温部用モジュールの作製方法と同様にして高温部用モジュールを作製した。

[0069] 高温部用モジュールとして上記したモジュールを用い、低温部用モジュールとして実施例 1 で作製したモジュールと同一のモジュールを用いて、実施例 1 と同様にして、高温部用モジュールと低温部用モジュールとの間に伝熱シートを配置した積層型熱電変換モジュールを作製した。

[0070] 上記した方法で作製した積層型熱電変換モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒータにより 600℃に加熱し、低温部用モジュールの銅基板面にアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板を接触させ、水冷槽内に 20℃の水を流して、銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。

[0071] 高温部用モジュールと低温部用モジュールを直列で接続し、電子負荷装置を用いて外部抵抗を変化させながら、上記方法で発生した出力を測定した。最高の出力値を下記表 2 に示す。

[0072] 実施例 6

実施例 5 と同様の高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、伝熱シートを介することなく、高温部用モジュールの銀電極面と低温部用モジュールのアルミニウム基板面を直接重ねて積層型熱電変換モジュールを作製した。このモジュールの低温部用モジュールの銅基板面に、シリコンを主原料とし、伝熱性フィラーを加えた厚さ 1 mm の伝熱シート（商品名：ラムダゲルCOH4000）（株式会社タイカ）を介してアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板を接触させた。この積層型モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒートにより 600℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に 20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。実施例 5 と同様にして測定した最高出力値を下記表 2 に示す。

[0073] 実施例 7

実施例 5 と同様の高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、高温部用モジュールの銀電極面と、低温部用モジュールのアルミニウム基板面を、シリコンを主原料とし、伝熱性フィラーを加えた伝熱シート（商品名：

ラムダゲルC0H4000) (株式会社タイカ) (大きさ64.5mmx64.5mm、厚さ0.5mm) を介して重ね、更に、低温部用モジュールの銅基板面に、同じ伝熱シートを介してアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板を接触させた。

[0074] この積層型モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒートにより600℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。実施例5と同様にして測定した最高出力値を下記表2に示す。

[0075] 実施例8

実施例5と同様の高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、低温部用モジュールのアルミニウム基板面に、シリコンオイルにアルミナを混合した市販のシリコンペースト(商品名:放熱性コンパウンドSH340(東レダウコーニング社))を厚さ0.5mmとなるように塗布し、これに高温部用モジュールの銀電極面を重ねて積層型熱電変換モジュールを作製した。更に、低温部用モジュールの銅基板面に、上記と同じシリコンペーストを厚さ0.5mmとなるように塗布し、この面にアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミニウム板を接触させた。

[0076] この積層型モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒートにより600℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。実施例5と同様にして測定した最高出力値を下記表2に示す。

[0077] 比較例2

実施例5と同様の高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、低温部用モジュールと高温用モジュールの間に伝熱材料を配置することなく直接接触させ、その他は実施例5と同様にして積層型の熱電変換モジュールを作製した。

[0078] この積層型熱電変換モジュールを用いて、実施例5と同様にして熱電発電を行った。実施例5と同様にして測定した最高出力値を下記表2に示す。

[0079]

[表2]

	モジュール間 伝熱材料 厚さ(mm)	モジュール・ 冷却部材間 伝熱材料 厚さ(mm)	出力 (W)
比較例 2	無し	無し	10.5
実施例 5	伝熱シート・2mm	無し	13.8
実施例 6	無し	伝熱シート・1mm	14.1
実施例 7	伝熱シート・0.5mm	伝熱シート・0.5mm	14.7
実施例 8	伝熱ペースト 0.5mm で塗布	伝熱ペースト 0.5mm で塗布	14.5

[0080] 実施例 9

断面7.0×3.5mm、高さ13mmの角柱状の $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ 焼結体からなる p 型熱電変換材料と、断面7.0mm×3.5mm、高さ13mmの角柱状の $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ 焼結体からなる n 型熱電変換材料を、大きさ7.1mm×7.1mm、厚さ0.1mmの銀板（電極）に接続して一对の p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料からなる熱電変換素子を製造した。

[0081] 一方、大きさ34mm×34mm、厚さ0.85mmのアルミナ板を基板として用い、上記した熱電変換素子の p 型熱電変換材料の未接合の端部と、他の熱電変換素子の n 型熱電変換材料の未接合の端部とが接続されるように、熱電変換素子を基板上に接合して、16対の熱電変換素子が直列に接続された熱電発電モジュールを得た。接合剤としては、銀ペーストを用いた。これを高温部用モジュールとした。図8に、この方法で得られた高温部用モジュールの概略図を示す。

[0082] 低温部用モジュールとして実施例1で作製した低温部用モジュールと同じ構造のモジュールを用い、上記した高温部用モジュールのアルミニウム基板面を、シリコンを主原料とし、伝熱性フィラーを加えた伝熱シート（商品名：ラムダゲルC0H4000）（株式会社タイカ）（大きさ64.5mm×64.5mm、厚さ1mm）を介して、低温部用モジュールのアルミニウム基板面に重ねて積層型熱電変換モジュールを作製した。更に、このモジュールの低温部用モジュールの銅基板面に、同じ伝熱シートを介してアルミニウム製水冷槽の冷却用ア

ルミ板を接触させた。この積層型熱電変換モジュールの高温部用モジュールのアルミナ基板面を電気ヒータにより 800℃に加熱し、アルミニウム製水冷槽内に 20℃の水を流して、低温部モジュールの銅基板面を冷却して、熱電発電を行った。この際の積層型熱電変換モジュールの概略の構造を図 9 の (a) 図に示す。

[0083] 高温部用モジュールと低温部用モジュールを直列で接続し、電子負荷装置を用いて外部抵抗を変化させながら、上記方法で発生した出力を測定した。最高の出力値を下記表 3 に示す。

[0084] 実施例 10

実施例 9 で作製した積層型熱電変換モジュールにおいて、高温部用モジュールと低温部用モジュールの接続部に配置した伝熱シートに代えて、シリコンを主原料とし伝熱性フィラーを加えた 2 枚の伝熱シート（商品名：ラムダゲルCOH4000）（株式会社タイカ）（大きさ 64.5mmx64.5mm、厚さ 0.5mm）の間に、厚さ 0.5mm のアルミニウム板を挟んだ積層体を用いること以外は、実施例 9 と同様にして、積層型熱電変換モジュールを作製した。

[0085] この積層型熱電変換モジュールを用いて、実施例 9 と同様にして熱電発電を行った。この際の積層型熱電変換モジュールの概略の構造を図 9 の (b) 図に示す。実施例 9 と同様にして測定した最高出力値を下記表 3 に示す。

[0086] 実施例 11

実施例 9 で作製した積層型熱電変換モジュールにおいて、高温部用モジュールと低温部用モジュールの接続部に配置した伝熱シートに代えて、厚さ 2mm のアルミニウム板の両面にシリコンオイルにアルミナを混合した市販のシリコンペースト（商品名：放熱性コンパウンドSH340（東レダウコーニング社））をそれぞれ厚さ 0.5mm となるように塗布して得られた積層体を用いること以外は、実施例 9 と同様にして、積層型熱電変換モジュールを作製した。

[0087] この積層型熱電変換モジュールを用いて、実施例 9 と同様にして熱電発電を行った。この際の積層型熱電変換モジュールの概略の構造を図 9 の (c)

図に示す。実施例 9 と同様にして測定した最高出力値を下記表 3 に示す。

[0088] 比較例 3

実施例 9 と同様の高温部用モジュールと低温部用モジュールを用い、低温部用モジュールと高温部用モジュールの間に伝熱材料を配置することなく直接接触させ、低温部用モジュールの銅基板面とアルミニウム製水冷槽の冷却用アルミ板の間にも伝熱材料を配置することなく直接接触させて、積層型熱電変換モジュールを作製した。

[0089] この積層型熱電変換モジュールを用いて、実施例 9 と同様にして熱電発電を行った。この際の積層型熱電変換モジュールの概略の構造を図 9 の (d) 図に示す。実施例 9 と同様にして測定した最高出力値を下記表 3 に示す。

[0090] [表3]

	モジュール間 伝熱材料 厚さ(mm)	モジュール・ 冷却部材間 伝熱材料 厚さ(mm)	出力 (W)
比較例 3	無し	無し	6.5
実施例 9	伝熱シート・1mm	伝熱シート・1mm	7.8
実施例 10	伝熱シート 0.5mm/ アルミニウム 0.5mm/ 伝熱シート 0.5mm	伝熱シート・1mm	8.9
実施例 11	伝熱ペースト 0.5mm 塗布/ アルミニウム 2mm/ 伝熱ペースト 0.5mm 塗	伝熱シート・1mm	8.7

[0091] 以下、本発明の積層型熱電変換モジュールの高温部用モジュールで用いる熱電変換材料の中で、n型熱電変換材料である一般式： $Mn_{3-x}M^1_xSi_yAl_zM^2_a$ （式中、 M^1 は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、B、P、Ga、Ge、Sn、及びBiからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 3.0$ 、 $3.5 \leq y \leq 4.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 3.5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ である）で表されるシリコン系合金について、製造例と試験例を参考例 1 ～ 37 として示す。

[0092] 参考例 1

Mn源としてマンガン (Mn)、Si源としてシリコン (Si) 及びAl源としてアルミニウム (Al) を用い、Mn : Si : Al (元素比) = 3.0 : 4.0 : 3.0となるように原料物質を配合した後、アーク熔解法によりアルゴン雰囲気中で原料を熔融させ、融液を十分に混合した後、室温まで冷却して上記した原料金属成分からなる合金を得た。

[0093] 次いで、得られた合金を、瑪瑙容器と瑪瑙製ボールを用いてボールミル粉砕した後、得られた粉末を直径40 mm、厚さ約4.5 mmの円板状に加圧成形した。これをカーボン製の型に入れ、約2700 Aの直流のパルス電流（パルス幅2.5 ミリ秒、周波数29 Hz）を印加して、850℃まで加熱し、その温度で15分間保持して、通電焼結した後、印加電流および加圧を停止し、自然放冷させて、焼結成型体を得た。

[0094] 参考例 2～37

原料の種類又は配合割合を変える以外は参考例1と同様の工程により、下記表4に示す組成の焼結成型体を作製した。各原料としては、それぞれの金属単体を用いた。

[0095] 試験例

参考例1～37で得られた各焼結成型体について、下記の方法でゼーベック係数、電気抵抗率、熱伝導度、及び無次元性能指数を求めた。

[0096] 以下に熱電特性を評価するための物性値の評価方法を示す。ゼーベック係数、電気抵抗率の測定は空气中で、熱伝導度測定は真空中で行った。

[0097] ・ゼーベック係数

試料を断面が3～5mm角、長さが3～8mm程度の矩形に成型し、Rタイプ（白金－白金・ロジウム）熱電対を銀ペーストで両端面に接続した。試料を管状電気炉に入れ、100～700℃に加熱し、熱電対を設けた片面にエアポンプを用い室温の空気を当てることで温度差を付け、試料両端面で発生した熱起電力を熱電対の白金線を用い測定した。熱起電力と両端面の温度差によりゼーベック係数を算出した。

[0098] ・電気抵抗率

試料を断面が3～5mm角、長さが3～8mm程度の矩形に成型し、銀ペーストと白金線を用い両端面に電流端子、側面に電圧端子を設け、直流四端子法により測定した。

[0099] ・熱伝導度

試料を幅約5mm、長さ約8mm、厚さ約1.5mmに成型し、レーザーフラッシュ法により熱拡散率と比熱を測定した。これらの数値とアルキメデス法により測定した密度をかけ合わせることで熱伝導度を算出した。

[0100] 下記表1に、各実施例で得られた合金について、500℃におけるゼーベック係数 ($\mu\text{V}/\text{K}$)、電気抵抗率 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)、熱伝導度 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}^2$) 及び無次元性能指数を示す。

[0101]

[表4]

No.	組成	500℃での ゼーベック係数 ($\mu\text{V}/\text{K}$)	500℃での 電気抵抗率 ($\text{m}\Omega \cdot \text{cm}$)	500℃での 熱伝導度 ($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}^2$)	500 での 無次元性能指数, zT
1	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-92.9	0.91	3.6	0.20
2	$\text{Mn}_{2.8}\text{Co}_{0.2}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-48.4	0.99	3.4	0.05
3	$\text{Mn}_{2.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-41.8	0.80	3.5	0.05
4	$\text{Mn}_{2.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-10.1	0.60	3.3	0.004
5	$\text{Mn}_3\text{Si}_{4.5}\text{Al}_3$	-50.1	0.93	3.6	0.06
6	$\text{Mn}_3\text{Si}_{4.2}\text{Al}_{2.8}$	-72.5	0.84	3.6	0.13
7	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_{3.2}$	-83.9	0.91	3.7	0.16
8	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.5}\text{Al}_3$	-84.1	1.0	3.2	0.17
10	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.9}\text{Al}_3$	-83.1	1.0	3.2	0.17
11	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_3\text{P}_{0.2}$	-66.2	0.7	3.0	0.16
12	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2\text{P}$	-40.5	0.6	3.1	0.07
13	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_3\text{B}_{0.2}$	-82.3	0.8	2.9	0.23
14	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2\text{B}$	-79.4	0.7	3.3	0.21
15	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_3\text{Ga}_{0.2}$	-80.1	0.9	3.0	0.18
16	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Ga}$	-67.8	1.0	2.7	0.13
17	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_3\text{Ge}_{0.2}$	-54.3	0.7	3.5	0.09
18	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Ge}$	-32.7	0.5	3.2	0.05
19	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_3\text{Sn}_{0.2}$	-68.5	0.6	3.7	0.16
20	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Sn}$	-32.1	0.5	2.8	0.06
21	$\text{Mn}_3\text{Si}_{3.8}\text{Al}_3\text{Bi}_{0.2}$	-72.9	0.8	3.2	0.16
22	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2\text{Bi}$	-49.7	0.7	3.4	0.08
23	$\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_3\text{Bi}_{0.02}$	-82.8	0.9	3.3	0.18
24	$\text{Mn}_{2.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-92.1	0.9	3.5	0.21
25	$\text{Ti}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-67.2	1.0	2.7	0.13
26	$\text{Mn}_{2.9}\text{V}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-87.2	0.9	3.4	0.19
27	$\text{V}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-88.3	1.0	3.8	0.16
28	$\text{Mn}_{2.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-70.5	0.8	3.2	0.15
29	$\text{Cr}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-91.3	1.0	3.1	0.21
30	$\text{Mn}_{2.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-90.1	0.7	2.9	0.31
31	$\text{Fe}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-89.5	1.0	3.0	0.21
32	$\text{Mn}_{2.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-76.3	0.8	3.2	0.18
33	$\text{Co}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-67.8	1.0	2.9	0.12
34	$\text{Mn}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-72.3	0.9	3.1	0.14
35	$\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-65.5	1.0	3.2	0.10
36	$\text{Mn}_{2.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Si}_4\text{Al}_3$	-82.1	0.9	3.3	0.18
37	$\text{Cu}_3\text{Si}_4\text{Al}_3$	-60.2	0.7	3.6	0.11

[0102] 以上の結果から明らかなように、参考例 1～37 で得られた合金の焼結成

型体はいずれも、 500°C において負のゼーベック係数と低い電気抵抗率を有するものであり、 n 型熱電変換材料として優れた性能を有するものであった。

[0103] また、参考例1～3で得られた合金の焼結成型体について、空气中、 $25\sim 700^{\circ}\text{C}$ におけるゼーベック係数の温度依存性を示すグラフを図10に示し、空气中、 $25\sim 700^{\circ}\text{C}$ における電気抵抗率の温度依存性を示すグラフを図11に示す。

[0104] また、参考例1で得られた合金の焼結成型体について、空气中、 $25\sim 700^{\circ}\text{C}$ における熱伝導度の温度依存性を示すグラフを図12に示し、空气中、 $25\sim 700^{\circ}\text{C}$ における無次元性能指数 (ZT) の温度依存性を示すグラフを図13に示す。

[0105] 以上の結果から明らかなように、参考例1～3で得られた合金の焼結成型体のゼーベック係数は $25\sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において負の値であり、高温側が高電位となる n 型熱電変換材料であることが確認できた。これら合金は、 600°C を下回る温度範囲、特に $300^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲でゼーベック係数の絶対値が大きかった。

[0106] また、空气中における測定でも酸化による性能劣化は認められなかったことから、本発明の金属材料は耐酸化性に優れたものであるといえる。更に、参考例1～3で得られた合金の焼結成型体は、 $25\sim 700^{\circ}\text{C}$ の温度範囲において、電気抵抗率 (ρ) は $1\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ を下回る値であり、非常に優れた電気伝導性を有するものであった。従って、上記した実施例で得られた合金の焼結成型体は、空气中で 600°C 程度までの温度範囲、特に $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 程度の温度範囲において n 型熱電変換材料として特に有効に利用できるものといえる。

請求の範囲

- [請求項1] 金属酸化物を熱電変換材料とする熱電変換モジュール又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる高温部用モジュールと、ビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる低温部用モジュールとを積層した構造であって、該高温部用モジュールと該低温部用熱電変換モジュールとの間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする、積層型熱電変換モジュール。
- [請求項2] 金属酸化物を熱電変換材料とする熱電変換モジュール又はシリコン系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる高温部用モジュールと、ビスマス・テルル系合金を熱電変換材料とする熱電変換モジュールからなる低温部用モジュールとを積層した構造であって、低温部用モジュールの冷却面側に、更に、冷却用部材が配置され、該低温部用モジュールと冷却用部材との間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする、積層型熱電変換モジュール。
- [請求項3] 低温部用モジュールの冷却面側に、冷却用部材が配置され、該低温部用モジュールと冷却用部材との間に、柔軟性を有する伝熱材料が配置されていることを特徴とする、請求項1に記載の積層型熱電変換モジュール。
- [請求項4] 高温部用と低温部用モジュールとの間に、柔軟性を有する伝熱材料に加えて、金属板が配置されていることを特徴とする、請求項1又は3に記載の積層型熱電変換モジュール。
- [請求項5] 高温部用モジュールと低温部用モジュールが、それぞれ、p型熱電変換材料の一端とn型熱電変換材料の一端とを電気的に接続してなる熱電変換素子を複数個用い、該熱電変換素子のp型熱電変換材料の未接合の一端を、他の熱電変換素子のn型熱電変換材料の未接合の端部に電気的に接続する方法で複数の熱電変換素子を直列に接続してなる構造のモジュールであり、

(i) 高温部用モジュールを構成する熱電変換素子が、
 一般式： $\text{Ca}_a\text{M}_b\text{Co}_4\text{O}_c$ （式中、Mは、Na、K、Li、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb、Sr、Ba、Al、Bi、Yおよびランタノイドからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $2 \leq a \leq 3$ 、 $6 \leq b \leq 8$ 、 $8 \leq c \leq 10$ である。）で表される複合酸化物からなるp型熱電変換材料と、一般式： $\text{Ca}_{1-x}\text{M}^1_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}^2_y\text{O}_z$ （式中、 M^1 は、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb、Dy、Ho、Er、Tm、Tb、Lu、Sr、Ba、Al、Bi、Y及びLaからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、Ta、Nb、W及びMoからなる群から選ばれた少なくとも一種の元素である。また、 x 、 y 及び z はそれぞれ次の範囲である： $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.2$ 、 $2.7 \leq z \leq 3.3$ ）で表される複合酸化物からなるn型熱電変換材料を用いた素子、又は
 一般式： $\text{Mn}_{1-x}\text{M}^a_x\text{Si}_{1.6 \sim 1.8}$ （式中、 M^a は、Ti、V、Cr、Fe、Ni、Cuからなる群から選択される一種又は二種以上の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$ である。）で表される合金からなるシリコン系合金からなるp型熱電変換材料と、一般式： $\text{Mn}_{3-x}\text{M}^1_x\text{Si}_y\text{Al}_z\text{M}^2_a$ （式中、 M^1 は、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、及びCuからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 M^2 は、B、P、Ga、Ge、Sn、及びBiからなる群から選ばれる少なくとも一種の元素であり、 $0 \leq x \leq 3$ 、 $3.5 \leq y \leq 4.5$ 、 $2.5 \leq z \leq 3.5$ 、 $0 \leq a \leq 1$ である）で表されるシリコン系合金からなるn型熱電変換材料を用いた素子であり、

(ii) 低温部用モジュールを構成する熱電変換素子が、一般式： $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ （式中、 $0.5 \leq x \leq 1.8$ である。）で表されるビスマス・テルル系合金をp型熱電変換材料として用い、一般式： $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ （式中、 $0.01 \leq x \leq 0.3$ である。）で表されるビスマス・テルル系合金をn型熱電変換材料として用いた素子である、

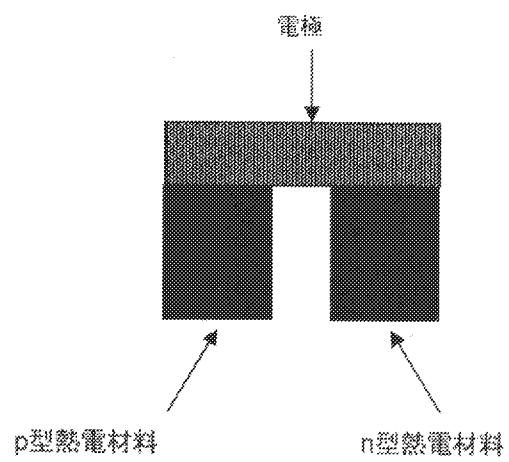
請求項1～4のいずれかに記載の積層型熱電変換モジュール。

[請求項6] 柔軟性を有する伝熱材料が、1 mK/W程度以下の熱抵抗率を有する樹

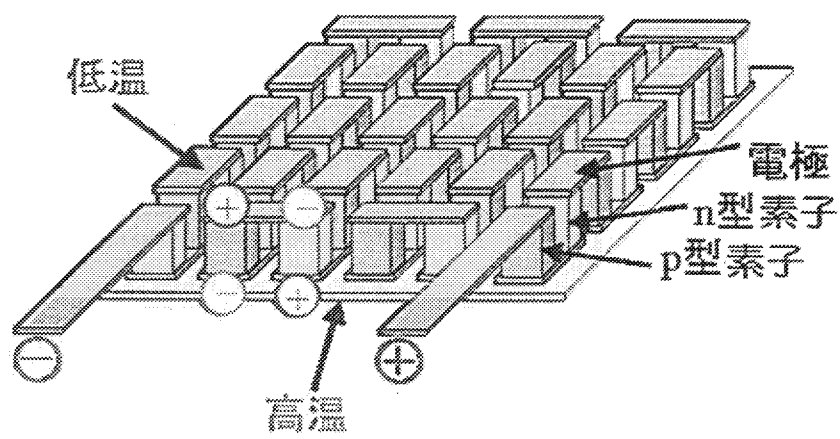
脂製ペースト材料又は樹脂製シート材料である、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の積層型熱電変換モジュール。

[請求項7] 金属板がアルミニウム板である請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の積層型熱電変換モジュール。

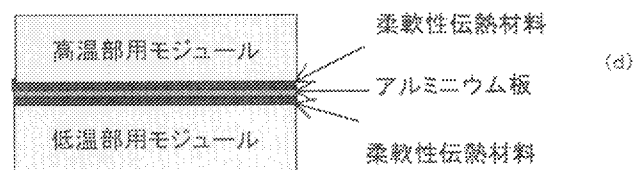
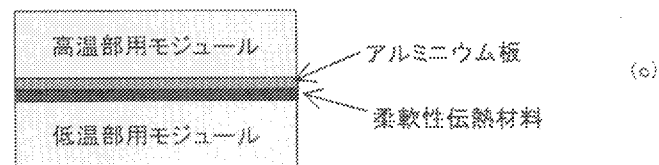
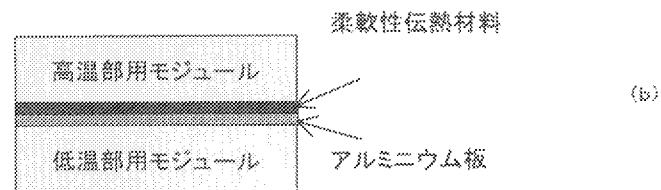
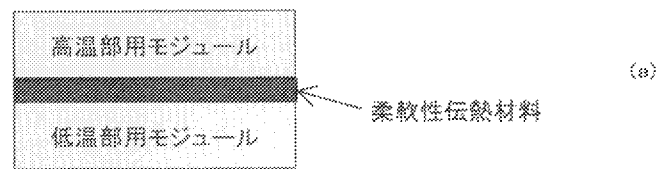
[図1]



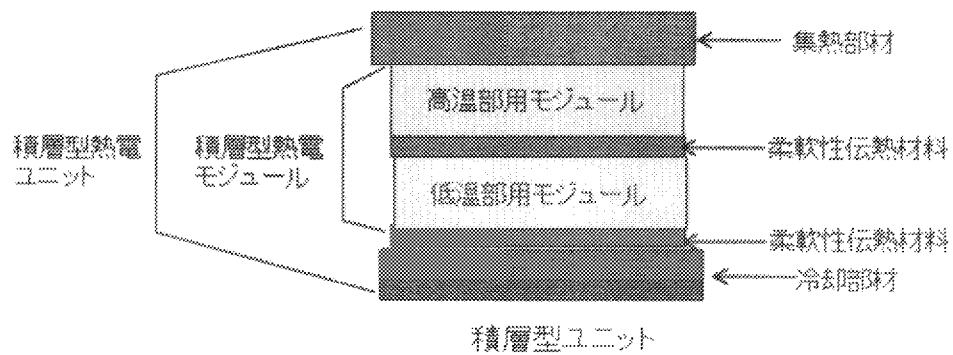
[図2]



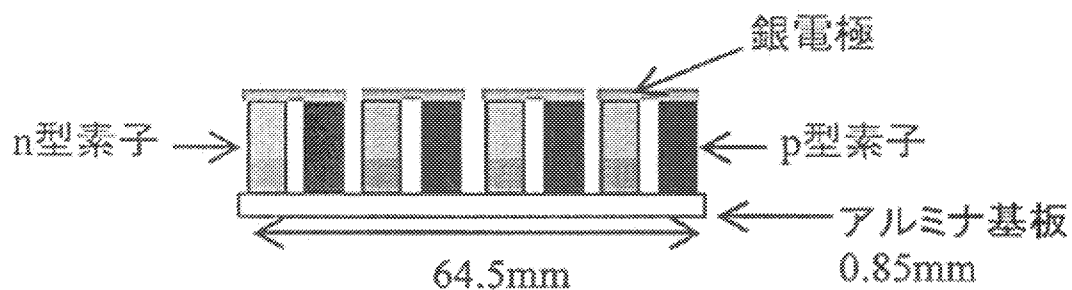
[図3]



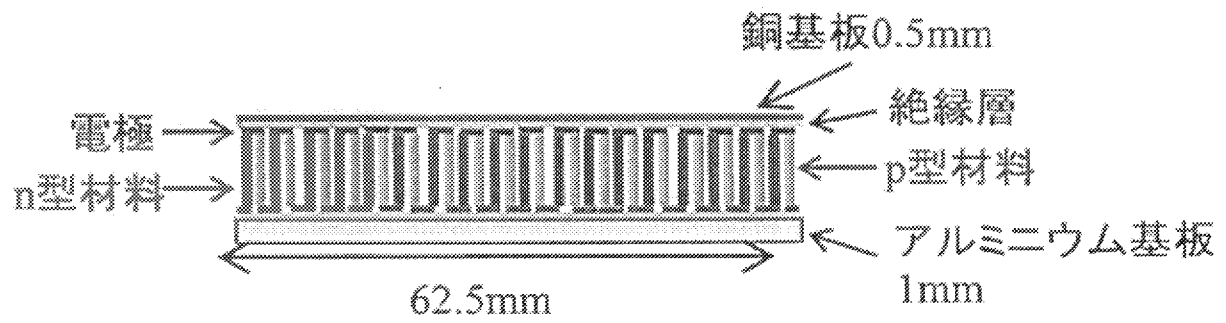
[図4]



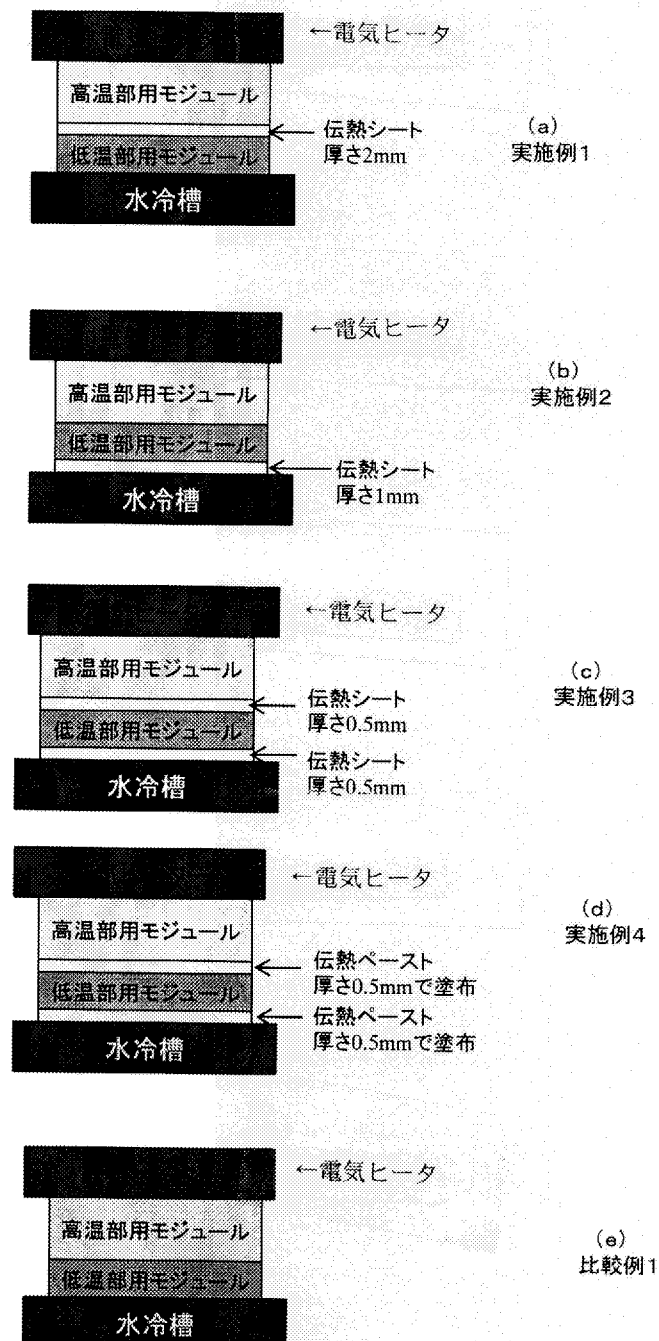
[図5]



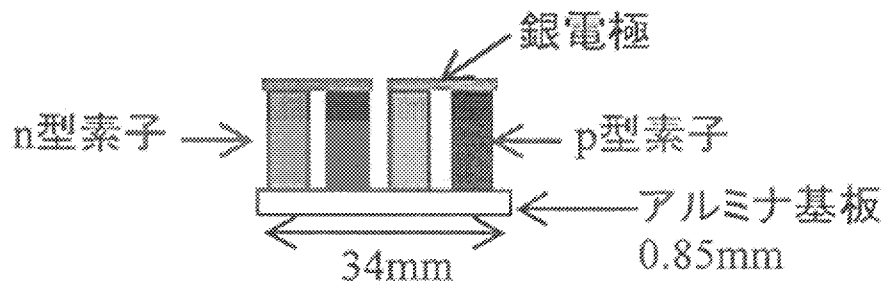
[図6]



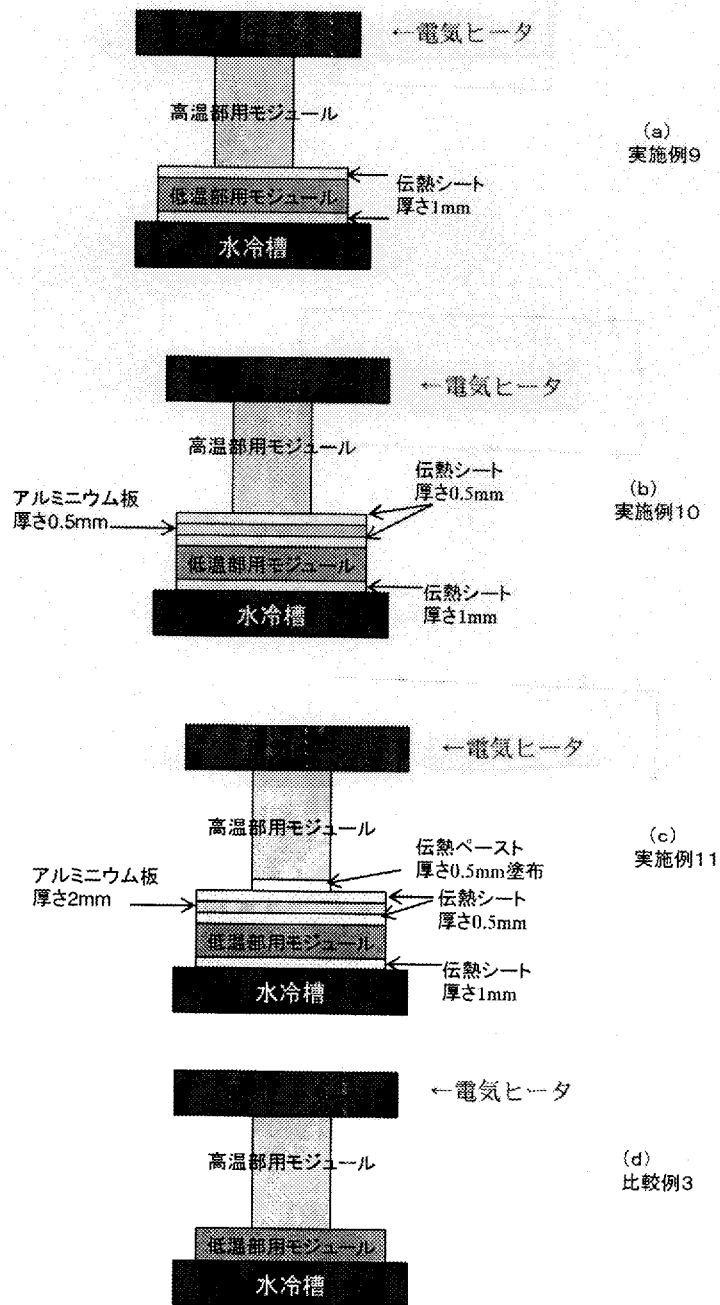
[図7]



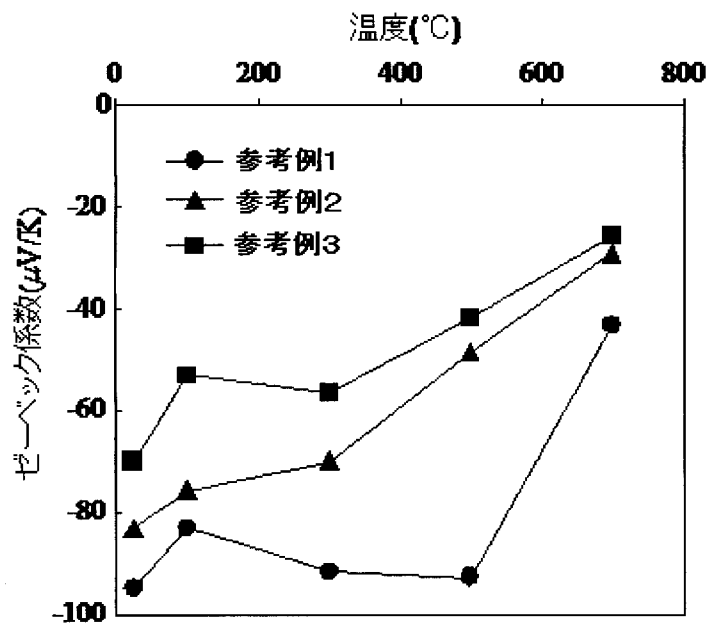
[図8]



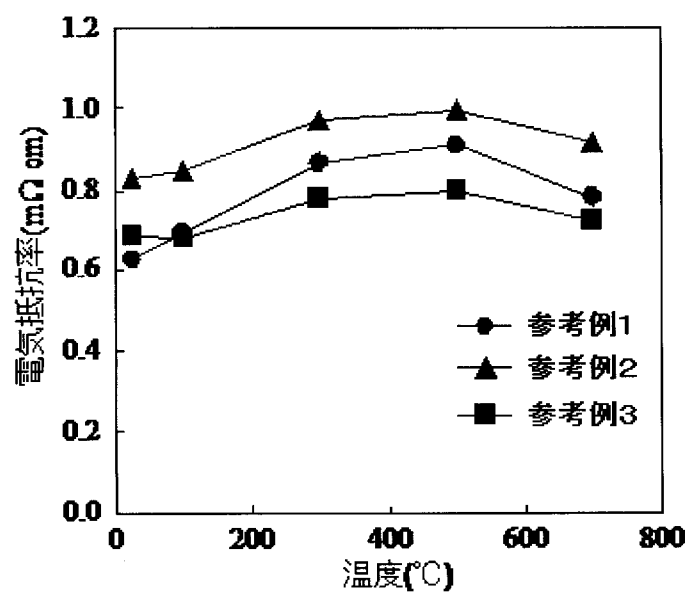
[図9]



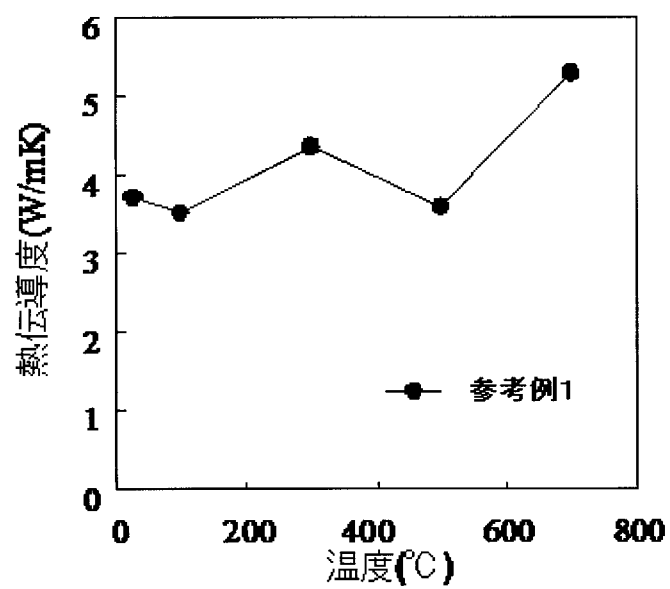
[図10]



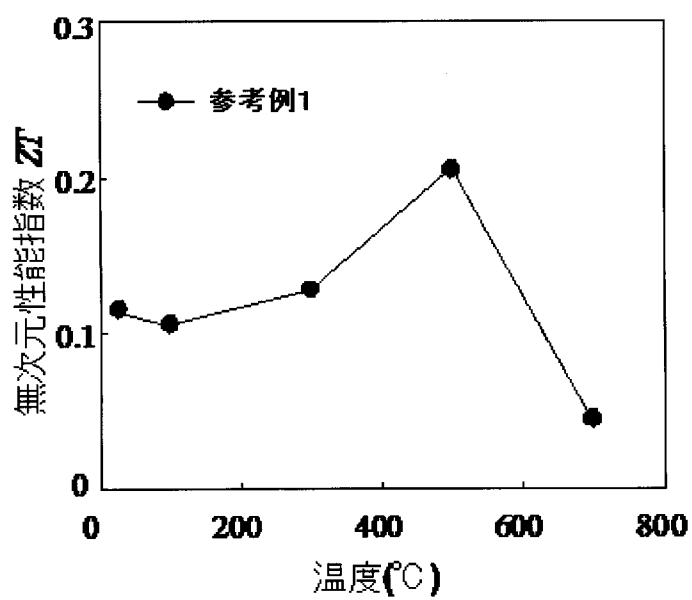
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/32(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/16(2006.01)i, H01L35/22(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, H01L35/14, H01L35/16, H01L35/22, 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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2006-237146 A (Ishikawajima-Harima Heavy Industries Co., Ltd.), 07 September 2006 (07.09.2006), paragraphs [0009] to [0020], [0054] to [0060], [0064]; fig. 5 (Family: none)	1 1-7
Y	JP 2004-064015 A (Eco 21, Inc.), 26 February 2004 (26.02.2004), paragraphs [0009] to [0015], [0030], [0032], [0034] to [0035]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-7

☒ 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
15 October, 2012 (15.10.12)

Date of mailing of the international search report
23 October, 2012 (23.10.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/068175

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-186617 A (Eco 21, Inc.), 09 July 1999 (09.07.1999), paragraph [0012]; fig. 1 & US 6185941 B1 & EP 967665 A1 & CN 1249067 A	2-7
Y	JP 2009-054968 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraph [0077] (Family: none)	5-7
Y	WO 2008/111218 A1 (Ibiden Co., Ltd.), 18 September 2008 (18.09.2008), claim 4; paragraphs [0007] to [0008], [0033] & US 2008/0223427 A1 & EP 1970971 A1	5-7
Y	JP 2007-042963 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 15 February 2007 (15.02.2007), paragraphs [0005], [0015], [0025], [0041] (Family: none)	5-7
Y	JP 2011-054850 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc., Nagoya University), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0007], [0046], [0051] (Family: none)	5-7

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, H01L35/14 (2006.01)i, H01L35/16 (2006.01)i, H01L35/22 (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 (I P C))

Int.Cl. H01L35/32, H01L35/14, H01L35/16, H01L35/22, 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	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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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
X Y	JP 2006-237146 A (石川島播磨重工業株式会社) 2006.09.07, 段落【0009】 - 【0020】, 【0054】 - 【0060】, 【0064】, 図 5 (ファミリーなし)	1 1-7
Y	JP 2004-064015 A (株式会社エコ・トゥエンティワン) 2004.02.26, 段落【0009】 - 【0015】, 【0030】, 【0032】, 【0034】 - 【0035】, 図 1-3 (ファミリーなし)	1-7

☒ 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

1 5 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 3 . 1 0 . 2 0 1 2

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

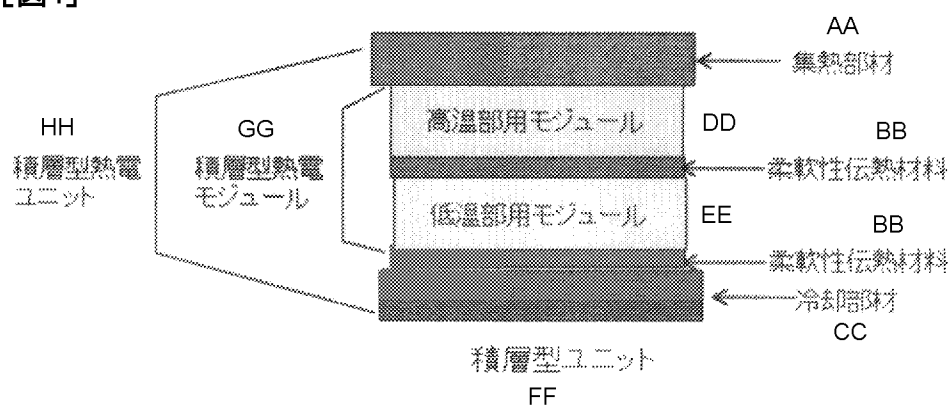
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

5 0

4 5 4 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	JP 11-186617 A (株式会社エコ・トゥエンティワン) 1999.07.09, 段落【0012】, 図1 & US 6185941 B1 & EP 967665 A1 & CN 1249067 A	2-7
Y	JP 2009-054968 A (アイシン精機株式会社) 2009.03.12, 段落【0077】 (ファミリーなし)	5-7
Y	WO 2008/111218 A1 (イビデン株式会社) 2008.09.18, 請求の範囲4, 段落[0007]-[0008], [0033] & US 2008/0223427 A1 & EP 1970971 A1	5-7
Y	JP 2007-042963 A (株式会社豊田中央研究所) 2007.02.15, 段落【0005】, 【0015】, 【0025】, 【0041】 (ファミリーなし)	5-7
Y	JP 2011-054850 A (株式会社豊田中央研究所, 国立大学法人名古屋 大学) 2011.03.17, 段落【0007】, 【0046】, 【0051】 (ファミリーなし)	5-7

[図4]



- AA HEAT COLLECTION MEMBER
- BB FLEXIBLE HEAT-TRANSFER MATERIAL
- CC COOLING MEMBER
- DD HIGH TEMPERATURE PORTION MODULE
- EE LOW TEMPERATURE PORTION MODULE
- FF STACKED UNIT
- GG STACKED THERMOELECTRIC MODULE
- HH STACKED THERMOELECTRIC UNIT