

(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  
2018年9月20日(20.09.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/168568 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 35/26 (2006.01) H01L 35/32 (2006.01)  
H01L 35/14 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)

[JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関  
1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/008521

(22) 国際出願日: 2018年3月6日(06.03.2018)

(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 2017-047721 2017年3月13日(13.03.2017) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)

(72) 発明者: 山本 淳 (YAMAMOTO, Atsushi);  
〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 長瀬 和夫(NAGASE, Kazuo);  
〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 岸本 堅剛(KISHIMOTO, Kengo);  
〒7558611 山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP). 小柳 剛(KOYANAGI, Tsuyoshi);  
〒7558611 山口県宇部市常盤台2-16-1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP). 赤井 光治(AKAI, Koji);  
〒7558611 山口県宇部

(54) Title: SEGMENTED THERMOELECTRIC POWER GENERATION MODULE

(54) 発明の名称: セグメント型熱電発電モジュール

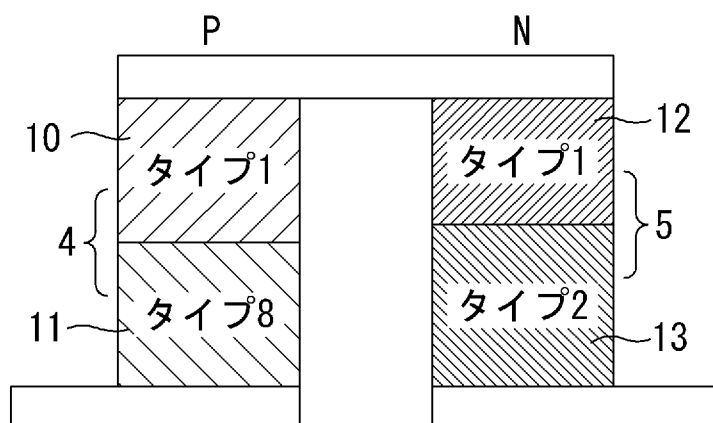


FIG. 1:

10, 12 Type 1

11 Type 8

13 Type 2

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a segmented thermoelectric power generation module which is obtained by joining clathrate compounds of different types, and which has a high conversion efficiency. A segmented thermoelectric power generation module according to the present invention is composed of a p-type thermoelectric conversion element and an n-type thermoelectric conversion element. The p-type thermoelectric conversion element uses a type 8 clathrate compound on the low temperature side, while using a type 1 clathrate compound on the high temperature side; and the n-type thermoelectric conversion element uses a type 2 clathrate compound on the low temperature side, while using a type 1 clathrate compound on the high temperature side. Meanwhile, a type 9 clathrate compound may be



市常盤台 2 - 1 6 - 1 国立大学法人山口大学工学部内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 英和特許事務所(EIWA PATENT FIRM); 〒8120011 福岡県福岡市博多区博多駅前一丁目 1 番 1 号 博多新三井ビル 4 階 Fukuoka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

---

used on the high temperature side of the n-type thermoelectric conversion element.

(57) 要約: 本発明は、異なるタイプのクラスレート化合物を接合してなる変換効率の高いセグメント型熱電発電モジュールの提供を目的としている。本発明に係るセグメント型熱電発電モジュールは、p型熱電変換素子とn型熱電変換素子よりなっている。そして、p型熱電変換素子は、低温側にタイプ8クラスレート化合物を用い、高温側にタイプ1クラスレート化合物を用いており、n型熱電変換素子は、低温側にタイプ2クラスレート化合物、高温側にタイプ1クラスレート化合物を用いている。また、n型熱電変換素子の高温側にはタイプ9クラスレート化合物を用いても良い。

## 明 細 書

発明の名称：セグメント型熱電発電モジュール

### 技術分野

[0001] この発明は、クラスレート化合物を利用したセグメント型熱電発電モジュールに関するものである。

### 背景技術

[0002] 熱電発電モジュールの単位構造は、図4に示すように高温側電極1と低温側電極2、3との間にp型熱電変換素子4とn型熱電変換素子5を配置したものである。

このような熱電発電モジュールへの熱入力 $Q$ により、両電極に温度差をつけたまま保持すると、p型熱電変換素子4では正孔が、n型熱電変換素子5では電子が、高温側から低温側に移動し、p型熱電変換素子4が配置された低温側電極2からn型熱電変換素子5が配置された低温側電極3に向かって電流が流れ電気出力 $P$ が得られる。

この時、熱電発電モジュールの変換効率 $\eta$ は、 $\eta = P / Q$ となる。

なお、通常は昇圧のために、この組み合わせを多段に直接接続する。

[0003] 熱電発電モジュールの変換効率 $\eta$ は、概して温度差 $\Delta T$ と熱電変換素子の性能指数 $ZT$ の積に比例する。

ここで、熱電変換素子の性能指数 $ZT$ は、通常図5のように山型の温度依存性を有するとともに、材料によって $ZT$ が最大となる温度が異なっている。

したがって、図6のようにp型熱電変換素子4とn型熱電変換素子5の高温側に高温帯で $ZT$ が最大となる材料6、8を配置し、低温側に低温帯で $ZT$ が最大となる材料7、9を配置すると $\Delta T$ と $ZT$ の積が大きくなり、図4のような単一の材料を用いる熱電発電モジュールよりも変換効率 $\eta$ が高くなる。

このような熱電発電モジュールをセグメント型熱電発電モジュールと呼ん

であり、特許文献1（特開2002-84005号公報）にも開示されている（特に、段落0040～0041及び図10、11を参照）。

また、その後の研究により、種々の熱電材料を組み合わせることによって、11～12%の高い変換効率の得られるセグメント型熱電発電モジュールも開発されてきている。

[0004] 本発明者らは、この発明に先立ち図7に示すように、p型熱電変換素子4とn型熱電変換素子5の高温側に、材料6、8としてクラスレート化合物である $\text{Ba}_8(\text{Ga}, \text{Ge})_{46}$ （BGG、タイプ1）を用いるとともに、p型熱電変換素子4とn型熱電変換素子5の低温側に材料7、9として同じくクラスレート化合物である $\text{Ba}_8(\text{Ga}, \text{Sn})_{46}$ （BGT、タイプ8）を用いたセグメント型熱電発電モジュール（非特許文献1を参照）を開発した。

なお、BGGにおいてはGaとGeの配合比率によって、BGTにおいてはGaとSnの配合比率によって、p型となるかn型となるかが決まる。

例えば、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 及び $\text{Ba}_8\text{Ga}_{18}\text{Ge}_{28}$ はp型、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Ge}_{32}$ 及び $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15}\text{Ge}_{31}$ はn型となり、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$ 及び $\text{Ba}_8\text{Ga}_{18}\text{Sn}_{28}$ はp型、 $\text{Ba}_8\text{Ga}_{14}\text{Sn}_{32}$ 及び $\text{Ba}_8\text{Ga}_{15}\text{Sn}_{31}$ はn型となる。

そして、このセグメント型熱電発電モジュールは、 $\Delta T = 570\text{K}$ において $\eta = 7.4\%$ の変換効率を達成している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-84005号公報

## 非特許文献

[0006] 非特許文献1：第62回応用物理学会春季学術講演会, 13a-A22-10, 「クラスレート化合物を用いたセグメント型素子の熱電発電特性」（山口大学）（2015）

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、これまでのところ、高い変換効率の得られるセグメント型熱電発電モジュールは、いずれもPb、Te、Sb等の環境負荷物質を母体元素とする熱電材料を利用しているため実用化が困難であった。

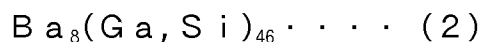
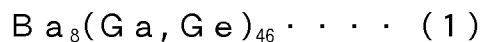
この発明は、環境負荷物質を含まないクラスレート化合物を用いるセグメント型熱電発電モジュールでありながら、環境負荷物質を含むセグメント型熱電発電モジュールに匹敵する変換効率の達成を課題としてなされたものである。

### 課題を解決するための手段

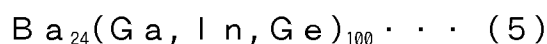
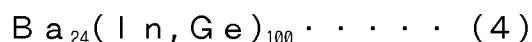
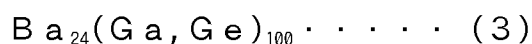
[0008] 請求項1に係る発明は、p型熱電変換素子とn型熱電変換素子よりなるセグメント型熱電発電モジュールであって、前記n型熱電変換素子は、低温側にタイプ2クラスレート化合物を用い、高温側にタイプ1クラスレート化合物又はタイプ9クラスレート化合物を用いたことを特徴とする。

[0009] 請求項2に係る発明は、請求項1に記載のセグメント型熱電発電モジュールにおいて、前記p型熱電変換素子は、低温側にタイプ8クラスレート化合物を用い、高温側にタイプ1クラスレート化合物を用いたことを特徴とする。

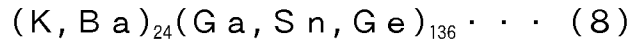
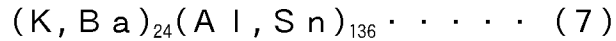
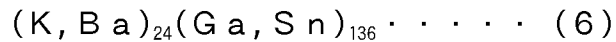
[0010] 請求項3に係る発明は、請求項1又は2に記載のセグメント型熱電発電モジュールにおいて、前記n型熱電変換素子の高温側に用いるタイプ1クラスレート化合物は、下記組成式(1)又は(2)で表されることを特徴とする。



[0011] 請求項4に係る発明は、請求項1～3のいずれかに記載のセグメント型熱電発電モジュールにおいて、前記タイプ9クラスレート化合物は、下記組成式(3)～(5)のいずれかで表されることを特徴とする。



[0012] 請求項 5 に係る発明は、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のセグメント型熱電発電モジュールにおいて、前記タイプ 2 クラスレート化合物は、下記組成式 (6) ～ (8) のいずれかで表されることを特徴とする。



### 発明の効果

[0013] 請求項 1 又は請求項 1 を引用する請求項 3 ～ 5 のいずれかに係る発明によれば、従来のクラスレート化合物を利用したセグメント型熱電発電モジュールより変換効率の高いセグメント型熱電発電モジュールを提供することができる。

特に、高温側をタイプ 9 クラスレート化合物とした場合、低温側に配置してあるタイプ 2 クラスレート化合物との接触抵抗を非常に小さくすることができるので、変換効率の高いセグメント型熱電発電モジュールを提供できる可能性がある。

また、n 型熱電変換素子の低温側に用いたタイプ 2 クラスレート化合物は、無次元性能指数が大きく、450℃を超える高い温度域での使用に耐えるので、低温側電極の温度を低くできない環境下でも変換効率の高いセグメント型熱電発電モジュールを提供することができる。

[0014] 請求項 2 又は請求項 2 を引用する請求項 3 ～ 5 のいずれかに係る発明によれば、請求項 1 に係る発明による効果に加え、p 型熱電変換素子の低温側をタイプ 8 クラスレート化合物とし、高温側をタイプ 1 クラスレート化合物としているので、さらに変換効率の高いセグメント型熱電発電モジュールを提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施例 1 のセグメント型熱電発電モジュールの単位構造を示す図。

[図2]実施例 2 のセグメント型熱電発電モジュールの単位構造を示す図。

[図3]実施例 1、2 及び従来例のセグメント型熱電発電モジュールについて、

温度差 ( $\Delta T$  [K]) と変換効率 ( $\eta$  [%]) の関係を示したグラフ。

[図4]熱電発電モジュールの単位構造を示す図。

[図5]各種材料における性能指数  $ZT$  の温度依存性を示すグラフ。

[図6]セグメント型熱電発電モジュールの単位構造を示す図。

[図7]従来例のクラスレート化合物を用いたセグメント型熱電発電モジュールの単位構造を示す図。

## 発明を実施するための形態

[0016] 以下、実施例によって本発明の実施形態を説明する。

### 実施例 1

[0017] 図 1 は実施例 1 のセグメント型熱電発電モジュールの単位構造を示す図である。

実施例 1 のセグメント型熱電発電モジュールの p 型熱電変換素子 4 は、高温側に  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  又は  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  からなるタイプ 1 クラスレート化合物 10 を用い、低温側に  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  であるタイプ 8 クラスレート化合物 11 を用いている。

また、同モジュールの n 型熱電変換素子 5 は、高温側に  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  又は  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  であるタイプ 1 クラスレート化合物 12 を用い、低温側に  $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Al, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn, Ge)_{136}$  又はそれらの一部を  $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Sr$ 、 $Al$ 、 $In$  若しくは  $Ge$  で置換したものからなるタイプ 2 クラスレート化合物 13 を用いている。

### 実施例 2

[0018] 図 2 は実施例 2 のセグメント型熱電発電モジュールの単位構造を示す図である。

実施例 2 のセグメント型熱電発電モジュールの p 型熱電変換素子 4 は、実施例 1 と同様、高温側に  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  又は  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  からなるタイプ 1 クラスレート化合物 10 を用い、低温側に  $Ba_8Ga_{16}Sn_{30}$  であるタイプ 8 クラスレート化合物 11 を用いている。

また、同モジュールの n 型熱電変換素子 5 は、高温側に  $Ba_{24}Ga_{15}Ge_{85}$ 、

$Ba_{24}In_{16}Ge_{84}$ 又はそれらの混晶化物である $Ba_{24}(Ga, In, Ge)_{100}$ からなるタイプ9クラスレート化合物14を用い、低温側に $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Al, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn, Ge)_{136}$ 又はそれらの一部をRb, Cs, Sr, Al, In若しくはGeで置換したものからなるタイプ2クラスレート化合物15を用いている。

[0019] 図3は、図7に示した従来例（p型熱電変換素子4及びn型熱電変換素子5：低温側がタイプ8／高温側がタイプ1）、図1に示した実施例1（p型熱電変換素子4：低温側がタイプ8／高温側がタイプ1、n型熱電変換素子5：低温側がタイプ2／高温側がタイプ1）及び図2に示した実施例2（p型熱電変換素子4：低温側がタイプ8／高温側がタイプ1、n型熱電変換素子5：低温側がタイプ2／高温側がタイプ9）について、高温側電極と低温側電極との温度差（ $\Delta T$  [K]）と変換効率（ $\eta$  [%]）の関係を示したグラフである。

なお、実施例1の測定値は□で、実施例2の測定値は△で、従来例の測定値は◇でプロットしてある。

[0020] このグラフから分かるように、実施例1及び2のセグメント型熱電発電モジュールの変換効率は、いずれの温度差においても従来例のセグメント型熱電発電モジュールの変換効率より高くなっており、実施例1の最大変換効率は約10%、実施例2の最大変換効率は約9%と、従来例の最大変換効率より1.5%～2.5%向上している。

[0021] 次に、実施例1におけるn型熱電変換素子5の高温側材料に $(K, Ba)_8(Ga, Ge)_{46}$ のタイプ1クラスレート化合物を用い、Kの組成比率を2.7、3.1、6.2に調整して、低温側材料との接触抵抗を測定した。

この測定は、クラスレート化合物を用いるセグメント型熱電発電モジュールにおいて、変換効率を上げるにはn型熱電変換素子の高温側材料と低温側材料との接触抵抗の低減が重要であることを考慮して行った。

その結果、K=2.7では0.1～0.2Ω、K=3.1では0.1Ω、K=6.2では0.04～0.06Ωとなり、K=6.2とすることで接触抵抗を最も小さくできることが分

かった。

また、実施例2におけるn型熱電変換素子5についても、低温側材料（タイプ2クラスレート化合物）と高温側材料（タイプ9クラスレート化合物）との接触抵抗を測定したところ、 $0.003\sim0.01\Omega$ と接触抵抗が非常に小さいことも分かった。

[0022] 実施例1及び2のセグメント型熱電発電モジュールに関する変形例を列記する。

(1) 実施例1及び2においては、p型熱電変換素子の材料として、高温側に他の $Ba_8(Ga,Ge)_{46}$ 又は $Ba_8(Ga,Si)_{46}$ からなるタイプ1クラスレート化合物を用い、低温側に他の $Ba_8(Ga,Sn)_{46}$ からなるタイプ8クラスレート化合物を用いても良い。

また、これらにAu、Cu等を0～2部添加したタイプ1クラスレート化合物やタイプ8クラスレート化合物を用いても良い。

さらに、タイプ1とタイプ8との組み合わせ以外の2つのタイプを組み合わせたクラスレート化合物を用いても良い。

(2) 実施例1及び2においては、p型熱電変換素子では高温側の材料と低温側の材料の厚さをほぼ同じとし、n型熱電変換素子では高温側の材料の厚さを低温側の材料の厚さより薄くしたが、p型熱電変換素子及びn型熱電変換素子のいずれにおいても、高温側と低温側に用いる材料やセグメント型熱電発電モジュールの利用環境等に応じて、それぞれの材料の厚さを調整すると良い。

具体的には、熱電変換素子の温度分布が、高温側の材料の中央部においてZTが最大となる温度になるとともに、低温側の材料の中央部においてもZTが最大となる温度になるようにすると良い。

(3) 実施例1におけるn型熱電変換素子5の高温側材料と低温側材料との接触抵抗を測定した結果からみて、実施例1のセグメント型熱電発電モジュールにおいて、n型熱電変換素子5の高温側材料を、 $K_{6.2}Ba_{1.8}(Ga,Ge)_{46}$ のタイプ1クラスレート化合物に変更すれば、変換効率が上がると予想され

る。

[0023] (4) 実施例 1 においては、 $n$  型熱電変換素子 5 の高温側に  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  又は  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  であるタイプ 1 クラスレート化合物 12 を用い、低温側に  $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Al, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn, Ge)_{136}$  又はそれらの一部を  $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Sr$ 、 $Al$ 、 $In$  若しくは  $Ge$  で置換したものからなるタイプ 2 クラスレート化合物 13 を用いているが、高温側の材料は他の組成式で表されるタイプ 1 クラスレート化合物としても良く、低温側の材料は他の組成式で表されるタイプ 2 クラスレート化合物としても良い。

また、 $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  又は  $Ba_8Ga_{16}Si_{30}$  は、それぞれ  $Ba_8(Ga, Ge)_{46}$  又は  $Ba_8(Ga, Si)_{46}$  で表される  $n$  型のタイプ 1 クラスレート化合物としても良い。

(5) 実施例 2 においては、 $n$  型熱電変換素子 5 の高温側に  $Ba_{24}Ga_{15}Ge_{85}$ 、 $Ba_{24}In_{16}Ge_{84}$  又はそれらの混晶化物である  $Ba_{24}(Ga, In, Ge)_{100}$  からなるタイプ 9 クラスレート化合物 14 を用い、低温側に  $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Al, Sn)_{136}$ 、 $(K, Ba)_{24}(Ga, Sn, Ge)_{136}$  又はそれらの一部を  $Rb$ 、 $Cs$ 、 $Sr$ 、 $Al$ 、 $In$  若しくは  $Ge$  で置換したものからなるタイプ 2 クラスレート化合物 15 を用いているが、高温側の材料は他の組成式で表されるタイプ 9 クラスレート化合物としても良く、低温側の材料は他の組成式で表されるタイプ 2 クラスレート化合物としても良い。

また、 $Ba_{24}Ga_{15}Ge_{85}$  又は  $Ba_{24}In_{16}Ge_{84}$  は、それぞれ  $Ba_{24}(Ga, Ge)_{100}$  又は  $Ba_{24}(In, Ge)_{100}$  で表される  $n$  型のタイプ 9 クラスレート化合物としても良い。

## 符号の説明

- [0024]    1    高温側電極                      2、3    低温側電極                      4     $p$  型熱電変換素子  
           5     $n$  型熱電変換素子                      6、8    高温帯で  $ZT$  が最大となる材料  
           7、9    低温帯で  $ZT$  が最大となる材料  
           10    タイプ 1 クラスレート化合物                      11    タイプ 8 クラスレート化合物

物

1 2    タイプ 1 クラスレート化合物                      1 3    タイプ 2 クラスレート化合

物

1 4    タイプ 9 クラスレート化合物                      1 5    タイプ 2 クラスレート化合

物

        P    電気出力                  Q    熱入力                   $\eta$     変換効率

$\Delta T$     温度差                  Z T    性能指数

## 請求の範囲

[請求項1] p型熱電変換素子とn型熱電変換素子よりなるセグメント型熱電発電モジュールであって、

前記n型熱電変換素子は、低温側にタイプ2クラスレート化合物を用い、高温側にタイプ1クラスレート化合物又はタイプ9クラスレート化合物を用いた

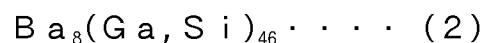
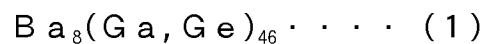
ことを特徴とするセグメント型熱電発電モジュール。

[請求項2] 前記p型熱電変換素子は、低温側にタイプ8クラスレート化合物を用い、高温側にタイプ1クラスレート化合物を用いた

ことを特徴とする請求項1に記載のセグメント型熱電発電モジュール。

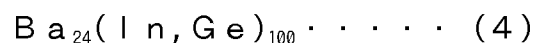
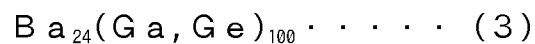
[請求項3] 前記n型熱電変換素子の高温側に用いるタイプ1クラスレート化合物は、下記組成式(1)又は(2)で表される

ことを特徴とする請求項1又は2に記載のセグメント型熱電発電モジュール。



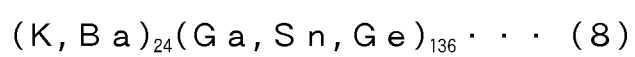
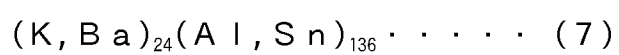
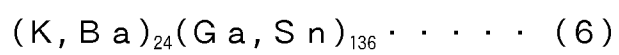
[請求項4] 前記タイプ9クラスレート化合物は、下記組成式(3)～(5)のいずれかで表される

ことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のセグメント型熱電発電モジュール。

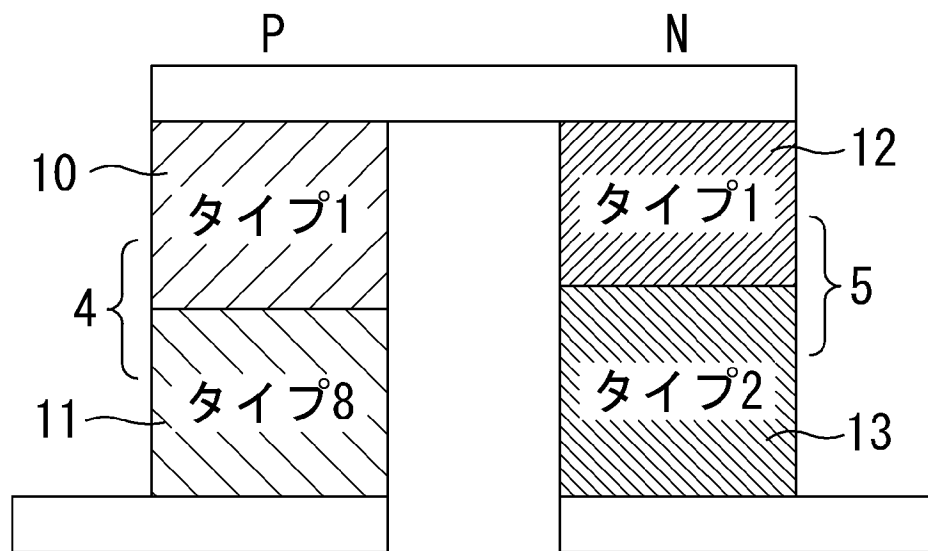


[請求項5] 前記タイプ2クラスレート化合物は、下記組成式(6)～(8)のいずれかで表される

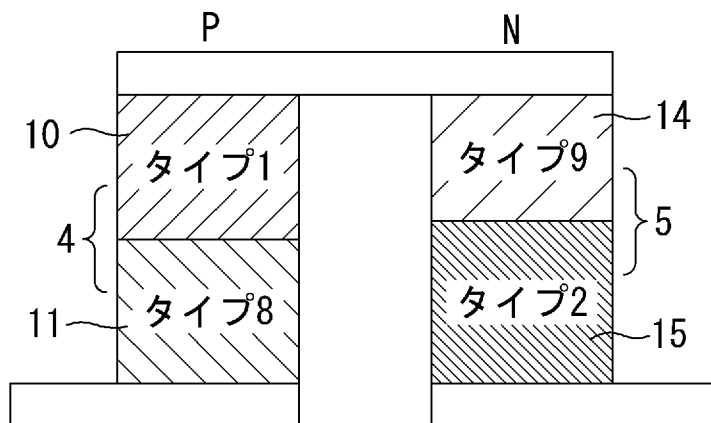
ことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のセグメント型熱電発電モジュール。



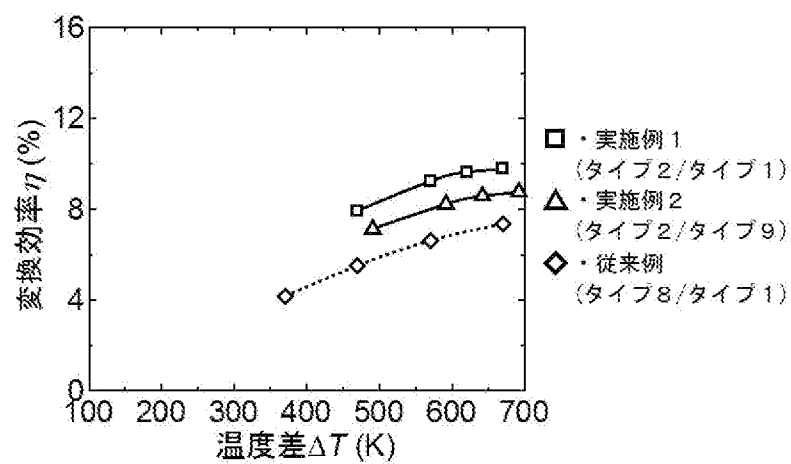
[図1]



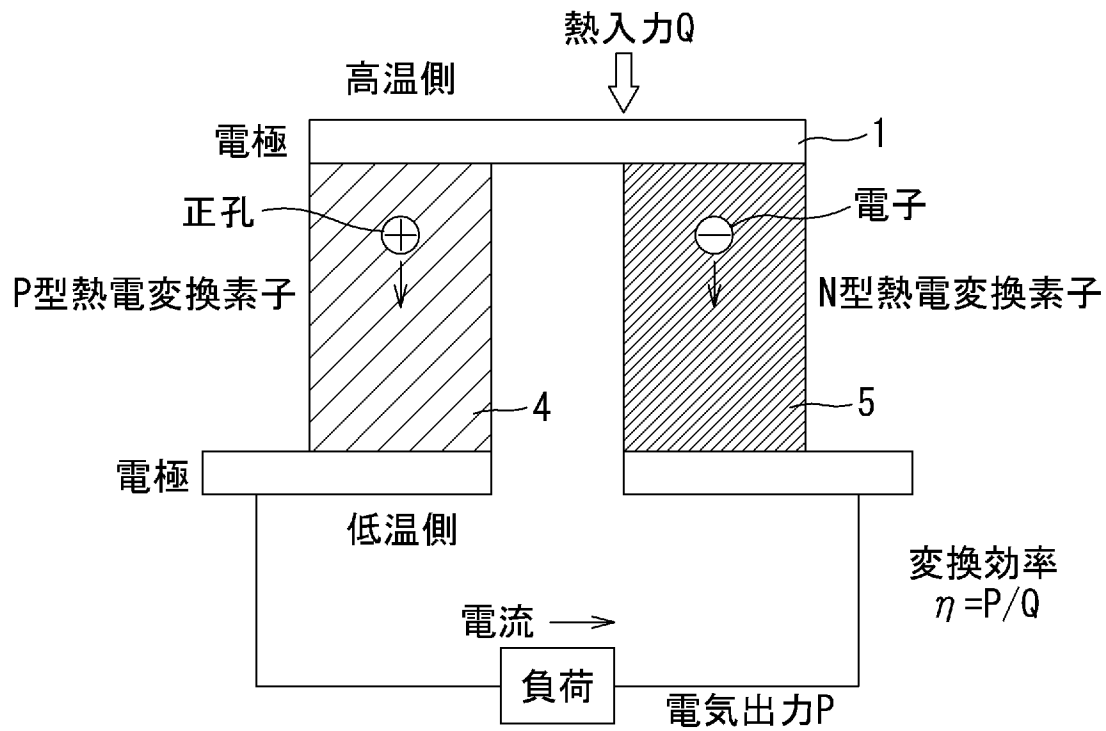
[図2]



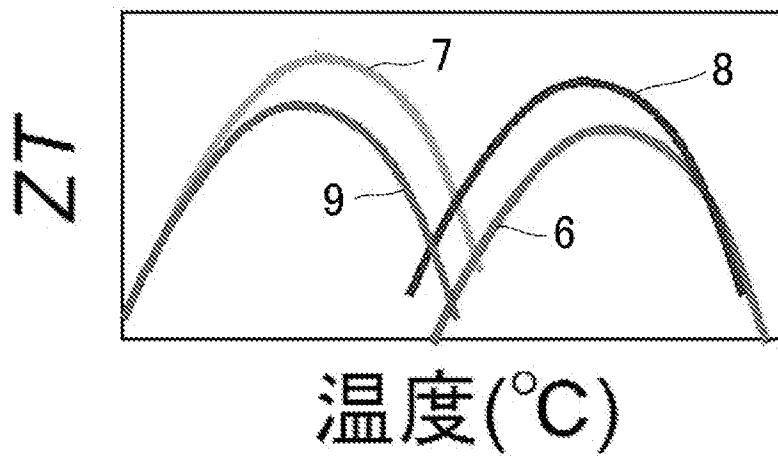
[図3]



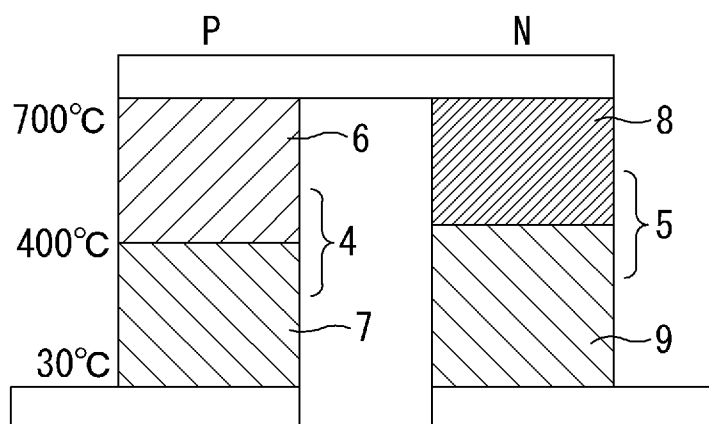
[図4]



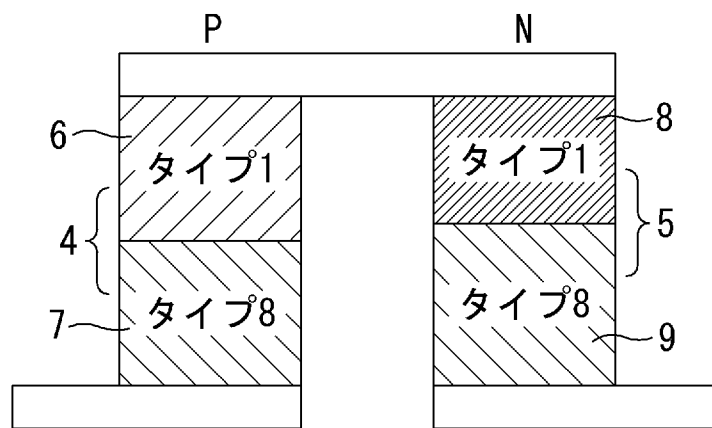
[図5]



[図6]



[図7]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008521

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01L35/26 (2006.01) i, H01L35/14 (2006.01) i, 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)

Int. Cl. H01L35/26, H01L35/14, H01L35/32, H02N11/00

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | 土谷陽平, クラスレート化合物を用いたセグメント型素子の熱電発電特性, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 26 February 2015, 08-106 (TSUCHIYA, Yohei et al. Thermoelectric power generation properties of segmented modules using clathrate compounds. Proceedings of the 62nd JSAP Spring Meeting.) | 1-3                   |
| Y         | JP 2016-178249 A (YAMAGUCHI UNIVERSITY) 06 October 2016, paragraphs [0001]-[0015], [0033]-[0044], fig. 1-3, 5 (Family: none)                                                                                                                            | 3-5                   |



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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15.05.2018

Date of mailing of the international search report

29.05.2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/008521

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | 岡本範彦, Ba-Ga-Ge 系クラスレート化合物における内包原子の原子変位パラメータと格子熱伝導率, まてりあ, 第 46 巻第 7 号 01 July 2007, pp. 487-491 (OKAMOTO, Norihiko et al. Atomic Displacement Parameters of Guest Atoms and Lattice Thermal Conductivity in Ba-Ga-Ge Clathrate Compounds. Materia Japan, vol. 46, no. 7, 01 July 2007, pp. 487-491) | 4-5                   |
| A         | JP 2007-95897 A (TOSHIBA CORP.) 12 April 2007, entire text, all drawings (Family: none)                                                                                                                                                                                                             | 1-5                   |
| A         | JP 2012-508466 A (EATON CORPORATION) 05 April 2012, entire text, all drawings & US 2011/0209744 A1 & WO 2010/053997 A1 & EP 2345087 A1 & MX 2011004783 A & CN 102272940 A & RU 2011122626 A & BR PI 0916044 A2 & ZA 201103749 B                                                                     | 1-5                   |
| A         | JP 2006-344833 A (KYOTO UNIVERSITY) 21 December 2006, entire text, all drawings (Family: none)                                                                                                                                                                                                      | 1-5                   |
| A         | JP 2009-81286 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 16 April 2009, entire text, all drawings (Family: none)                                                                                                                                                                                                        | 1-5                   |
| A         | US 2010/0275963 A1 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS, INC.) 04 November 2010, entire text, all drawings & DE 102010018760 A1 & CN 101924502 A                                                                                                                                                        | 1-5                   |
| A         | KISHIMOTO, Kengo et al., Thermoelectric properties of sintered type-2 clathrates (K, Ba) <sub>24</sub> (Ga, Sn) <sub>136</sub> with various carrier concentrations, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 22 September 2015, vol. 118, pp. 125103-1-125103-7, <DOI: 10.1063/1.4931433>                        | 1-5                   |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/26(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, 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. H01L35/26, H01L35/14, 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 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018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/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X<br>Y          | 土谷陽平, クラスレート化合物を用いたセグメント型素子の熱電発電特性, 第62回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2015.02.26, 08-106        | 1-3<br>3-5     |
| Y               | JP 2016-178249 A (国立大学法人山口大学) 2016.10.06, 段落 0001-0015, 0033-0044, 図 1-3, 5 (ファミリーなし) | 3-5            |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15.05.2018

国際調査報告の発送日

29.05.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

上田 智志

5 F

3664

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | 岡本範彦, Ba-Ga-Ge 系クラスレート化合物における内包原子の原子変位パラメータと格子熱伝導率, まてりあ, 第 46 巻 第 7 号, 2007.07.01, pp. 487-491                                                                                                                                                                       | 4-5            |
| A                     | JP 2007-95897 A (株式会社東芝) 2007.04.12,<br>全文, 全図<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                           | 1-5            |
| A                     | JP 2012-508466 A (イートン コーポレーション) 2012.04.05,<br>全文, 全図<br>& US 2011/0209744 A1 & WO 2010/053997 A1 & EP 2345087 A1<br>& MX 2011004783 A & CN 102272940 A & RU 2011122626 A<br>& BR PI0916044 A2 & ZA 201103749 B                                                      | 1-5            |
| A                     | JP 2006-344833 A (国立大学法人京都大学) 2006.12.21,<br>全文, 全図<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                      | 1-5            |
| A                     | JP 2009-81286 A (トヨタ自動車株式会社) 2009.04.16,<br>全文, 全図<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                       | 1-5            |
| A                     | US 2010/0275963 A1 (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS, INC.)<br>2010.11.04,<br>全文, 全図<br>& DE 102010018760 A1 & CN 101924502 A                                                                                                                                          | 1-5            |
| A                     | KISHIMOTO, Kengo et al., Thermoelectric properties of sintered type-2 clathrates (K, Ba) <sub>24</sub> (Ga, Sn) <sub>136</sub> with various carrier concentrations, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 2015.09.22, Vol. 118, pp. 125103-1-125103-7, <DOI: 10.1063/1.4931433> | 1-5            |