

(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  
2015年11月19日(19.11.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/174462 A1

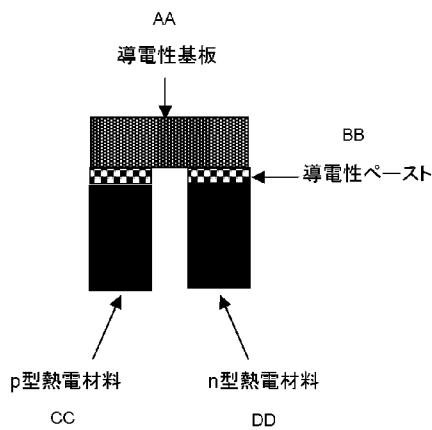
- (51) 国際特許分類:  
H01L 35/08 (2006.01) H01L 35/14 (2006.01)  
C22C 5/06 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)  
C22C 29/18 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)  
H01B 1/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/063791
- (22) 国際出願日: 2015年5月13日(13.05.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-102234 2014年5月16日(16.05.2014) 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) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関一丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 舟橋 良次 (FUNAHASHI, Ryoji); 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 国立研究開発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TNK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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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).

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称: 熱電変換素子及び熱電変換モジュール

[図1]

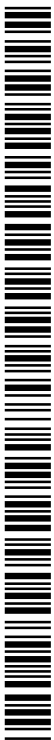


AA Conductive substrate  
 BB Conductive paste  
 CC p-type thermoelectric material  
 DD n-type thermoelectric material

(57) Abstract: By adopting a thermoelectric conversion element formed by connecting one end of an n-type thermoelectric conversion material and one end of a p-type thermoelectric conversion material to a conductive substrate, respectively, using a bonding agent, wherein the n-type thermoelectric conversion material and the p-type thermoelectric conversion material are specific silicides, and the bonding agent is a conductive paste containing conductive metal composed of at least one type of noble metal selected from the group consisting of gold, platinum, and palladium, and silver, and a thermoelectric conversion module that uses a plurality of thermoelectric conversion elements described above and has a specific configuration, good thermoelectric conversion performance can be exhibited in an intermediate temperature range from room temperature to approximately 700°C, and even if the generation of electric power is repeated, excellent performance can be maintained for a long period with little performance degradation.

(57) 要約: n型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料との一端を、それぞれ接合剤を用いて導電性基板に接続してなる熱電変換素子であって、n型熱電変換材料及びp型熱電変換材料が特定のケイ化合物であり、接合剤が、金、白金及びパラジウムからなる群から

選ばれた少なくとも一種の貴金属と銀とからなる導電性金属を含む導電性ペーストである熱電変換素子、並びに、上記熱電変換素子を複数個用い、特定の構成を有する熱電変換モジュールを採用することにより、室温から700°C程度の中温域において良好な熱電変換性能を発揮でき、発電を繰り返した場合であっても、性能の低下がほとんど生じることなく、長期間優れた性能を持続することが可能である。



WO 2015/174462 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：熱電変換素子及び熱電変換モジュール

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換素子及び熱電変換モジュールに関する。

### 背景技術

[0002] 我が国では、一次供給エネルギーからの有効なエネルギーの得率は30%程度であり、約70%ものエネルギーを熱として大気中に廃棄している。また、工場、ごみ焼却場などにおいて燃焼により生ずる熱も、他のエネルギーに変換されることなく大気中に廃棄されている。このように、我々人類は非常に多くの熱エネルギーを無駄に廃棄しており、化石エネルギーの燃焼等の行為から僅かなエネルギーしか獲得していない。

[0003] エネルギーの得率を向上させるためには、大気中に廃棄されている熱エネルギーを利用することが効果的である。そのためには熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換する熱電変換は有効な手段と考えられる。熱電変換とはゼーベック効果を利用したものであり、熱電変換材料の両端に温度差をつけることで電位差を生じさせ、発電を行うエネルギー変換法である。

[0004] このような熱電変換を利用する発電、即ち、熱電発電では、熱電変換材料の一端を廃熱により生じた高温部に配置し、もう一端を大気中又は水冷した低温部に配置して、両端に外部抵抗を接続するだけで電気が得られ、一般の発電に必要なモーター、タービン等の可動装置は全く必要ない。このため熱電発電は、コストも安く、長期間使用可能で、燃焼等によるガスの排出もなく、熱電変換モジュールが劣化するまで継続的に発電を行うことができる。また熱電発電は高出力密度での発電が可能であるため、発電器（モジュール）そのものが小型、軽量化でき、携帯電話、ノート型パソコン等の移動用電源としても用いることが可能である。

[0005] この様に、熱電発電は今後心配されるエネルギー問題の解決の一端を担うと期待されている。しかし、熱電発電を実現するためには、高い変換効率を

有し、耐熱性、化学的耐久性等に優れた熱電変換材料により構成される熱電変換モジュールが必要となる。

[0006] これまでに、高温の空气中で優れた熱電性能を示す物質として、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の $\text{CoO}_2$ 系層状酸化物が報告されている（例えば、非特許文献1参照）。更に、室温から700℃程度の中温域において、空气中で良好な熱電変換性能を示し、耐酸化性にも優れた材料として、 $\text{Mn}_3\text{Si}_4\text{Al}_2$ 等のケイ化物（例えば、特許文献1、特許文献2等参照）が報告されている。このように、熱電変換材料についての開発は進行しつつある。

[0007] この様な熱電変換材料を用いて効率の良い熱電発電を実現するためには、一对のp型熱電変換材料（例えば、非特許文献2参照）とn型熱電変換材料（例えば、非特許文献3参照）とを接続した熱電変換素子、及び該熱電変換素子を集積化した熱電発電モジュール、すなわち発電器が必要となる。しかしながら、熱電変換素子及び熱電発電モジュールの開発は、熱電変換材料自体の開発に比べて遅れているのが現状である。

[0008] 上記した熱電変換材料の中で、ケイ化物からなる熱電変換材料は、室温から700℃程度の中温域において良好な熱電変換性能を示す材料であるが、これを用いて熱電発電モジュールを実用化するためには、熱電変換材料を低抵抗で接続する技術の開発が重要となる。代表的な接合剤としてハンダが知られているが、400℃以上の高温廃熱を利用して熱電発電を行う場合には、ハンダを用いて熱電変換材料を接合すると、酸化、溶融等を生じる。このため、接合材料としては、銀ペーストが主として用いられている（例えば、非特許文献4参照）が、ケイ化物からなる熱電変換材料を導電性基板に接合する際に銀ペーストを使用すると、発電を繰り返すことによって熱電変換材料中に銀の元素拡散が生じて、発電性能が経時的に低下するという問題がある。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0009] 特許文献1：特開2012-124243号公報

特許文献2：特開2014-049737号公報

### 非特許文献

- [0010] 非特許文献1：R. Funahashiら、Jpn. J. Appl. Phys. 39, L1127 (2000)
- 非特許文献2：Thermoelectric properties of Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Co<sub>20x</sub> polycrystalline materials, R. Funahashi, I. Matsubara, and S. Sodeoka, Applied Physics Letters, Vol.76, No.17, pp.2385-2387 (2000)
- 非特許文献3：Thermoelectric properties of n-type Mn<sub>3-x</sub>Cr<sub>x</sub>Si<sub>4</sub>Al<sub>2</sub> in air, R. Funahashi, Y. Matsumura, H. Tanaka, T. Takeuchi, W. Norimatsu, E. Combe, R. O. Suzuki, Y. Wang, C. Wan, S. Katsuyama, M. Kusunoki, and K. Koumoto, J. Appl. Phys. Vol.112, 073713(2012)
- 非特許文献4：A portable thermoelectric-power-generating module composed of oxide devices, R. Funahashi, M. Mikami, T. Mihara, S. Urata, and N. Ando, Journal of Applied Physics, Vol.99, No.6, 066117(2006)

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

- [0011] 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、室温から700℃程度の中温域において良好な熱電変換性能を発揮でき、発電を繰り返した場合であっても、性能の低下がほとんど生じることなく、長期間優れた性能を持続することが可能な新規な熱電変換素子及び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

- [0012] 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、本発明者は、p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料として、それぞれ、中温域で優れた性能を発揮できる特定のケイ化物を選択し、これらの熱電変換材料を導電性基板に接合する接合剤として、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀を導電性金属として含むペーストを用いる場合には、熱電変換材料の接合部に適度な導電性を付

与できることを見出した。更に、本発明者は、中温域において発電を繰り返した場合にも、良好な接合強度を維持できると共に、導電性ペーストに含まれる銀が熱電変換材料に拡散することがなく、良好な熱電変換性能を長期間維持することができることを見出した。本発明は、このような知見に基づき完成されたものである。

[0013] 即ち、本発明は、下記の熱電変換素子及び熱電変換モジュールを提供する。

項1. n型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料との一端を、それぞれ接合剤を用いて導電性基板に接続してなる熱電変換素子であって、

(1) n型熱電変換材料が、下記(a)項又は(b)項に記載したケイ化物であり、

(a) 組成式： $Mn_{3-x_1}M^{1}_{x_1}Si_{y_1}Al_{z_1}M^{2}_{a_1}$  (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、 $0 \leq x_1 \leq 3$ 、 $0.3 \leq y_1 \leq 4.5$ 、 $2 \leq z_1 \leq 3.5$ 、 $0 \leq a_1 \leq 1$ である)で表され、 $25^\circ\text{C}$ 以上の温度で負のゼーベック係数を有するケイ化物、

(b) 組成式： $Mn_{x_2}M^{3}_{y_2}Si_{m_2}Al_{n_2}$  (式中、 $M^3$ 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、 $2 \leq x_2 \leq 3.5$ 、 $0 \leq y_2 \leq 1.4$ であって、 $2.5 \leq x_2 + y_2 \leq 3.5$ であり、 $3.5 \leq m_2 \leq 4.5$ 、 $1.5 \leq n_2 \leq 2.49$ である)で表され、 $25^\circ\text{C}$ 以上の温度で負のゼーベック係数を有するケイ化物、

(2) p型熱電変換材料が、組成式： $Mn_{m_3}M^{4}_{n_3}Si_{p_3}$  (式中、 $M^4$ 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 $0.8 \leq m_3 \leq 1.2$ 、 $0 \leq n_3 \leq 0.4$ 、 $1.5 \leq p_3 \leq 2.0$ である)で表され、 $25^\circ\text{C}$ 以上の温度で正のゼーベック係数を有するケイ化物であり、

(3) 接合剤が、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属を含む導電性ペーストである、熱電変換素子。

項2. 導電性ペースト中の金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属の総量が、銀100重量部に対して、0.5～95重量部である、上記項1に記載の熱電変換素子。

項3. 導電性ペーストが、更に、ガラス粉末成分、樹脂成分、及び溶剤成分を含有する、上記項1又は2に記載の熱電変換素子。

項4. 導電性基板が、シート状導電性金属、導電性セラミックス、又は導電性金属被覆を形成した絶縁性セラミックスである、上記項1～3のいずれかに記載の熱電変換素子。

項5. 導電性基板が、厚さ0.05～3mmの銀製シートである、上記項4に記載の熱電変換素子。

項6. 上記項1～5のいずれかに記載の熱電変換素子を複数個用い、一つの熱電変換素子の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を、接合剤を用いて導電性基板上に接続する方法で、複数の熱電変換素子を直列に接続した熱電変換モジュールであって、接合剤が、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属と銀とからなる導電性金属を含む導電性ペーストであることを特徴とする、熱電変換モジュール。

項7. 導電性ペースト中の金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属の総量が、銀100重量部に対して、0.5～95重量部である、上記項6に記載の熱電変換モジュール。

項8. 導電性ペーストが、更に、ガラス粉末成分、樹脂成分、及び溶剤成分を含有する、上記項6又は7に記載の熱電変換モジュール。

項9. 導電性基板が、シート状導電性金属、導電性セラミックス、又は導電性金属被覆を形成した絶縁性セラミックスである、上記項6～8のいずれかに記載の熱電変換モジュール。

項 10. 導電性基板が、厚さ 0.05～3 mm の銀製シートである、上記項 9 に記載の熱電変換モジュール。

項 11. 上記項 6～10 のいずれかの熱電変換モジュールの両面又は片面の導電性基板上に電気絶縁性基板が配置されている、熱電変換モジュール。

項 12. 電気絶縁性基板が、酸化物セラミックス又は窒化物セラミックスである、上記項 11 に記載の熱電変換モジュール。

項 13. 上記項 6～11 のいずれかに記載の熱電変換モジュールの一方の導電性基板面側を高温部に配置し、他方の導電性基板面側を低温部に配置する工程を備えた、熱電発電方法。

[0014] 以下、まず、本発明の熱電変換素子を構成する各材料について説明する。

[0015] 熱電変換材料

(1) n 型熱電変換材料

本発明では、n 型熱電変換材料として、下記 (a) 又は (b) 項に記載したケイ化物を用いる。

(a) 組成式： $Mn_{3-x_1}M^{1}_{x_1}Si_{y_1}Al_{z_1}M^{2}_{a_1}$  (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、 $0 \leq x_1 \leq 3.0$ 、特に $0.1 \leq x_1 \leq 2.9$ ； $3.5 \leq y_1 \leq 4.5$ 、特に $3.7 \leq y_1 \leq 4.3$ ； $2.0 \leq z_1 \leq 3.5$ 、特に $2.5 \leq z_1 \leq 3.5$ 、さらには $2.7 \leq z_1 \leq 3.3$ ； $0 \leq a_1 \leq 1$ 、特に $0.01 \leq a_1 \leq 0.99$ である)で表され、25℃以上の温度で負のゼーベック係数を有するケイ化物。

(b) 組成式： $Mn_{x_2}M^3_{y_2}Si_{m_2}Al_{n_2}$  (式中、 $M^3$ 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、 $2.0 \leq x_2 \leq 3.5$ 、特に $2.2 \leq x_2 \leq 3.3$ ； $0 \leq y_2 \leq 1.4$ 、特に $0.1 \leq y_2 \leq 1.3$ であって； $2.5 \leq x_2 + y_2 \leq 3.5$ 、特に $2.7 \leq x_2 + y_2 \leq 3.3$ であり； $3.5 \leq m_2 \leq 4.5$ 、特に $3.7 \leq m_2 \leq 4.3$ ； $1.5 \leq n_2 \leq 2.49$ 、特に $1.6 \leq n_2 \leq 2.4$

である)で表され、25℃以上の温度で負のゼーベック係数を有するケイ化物。

[0016] 上記した(a)項及び(b)項に記載のケイ化物は、いずれも25℃~700℃の温度範囲において負のゼーベック係数を有し、600℃以下の温度範囲、特に300℃~500℃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。また、該ケイ化物は、25℃~700℃の温度範囲において $5\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下という非常に低い電気抵抗率を有する。従って、該ケイ化物は、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℃~700℃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(a)項及び(b)項に記載したケイ化物を製造する方法については、特に限定はなく、例えば、まず、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、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なく、例えば、アーク溶解、誘導加熱等の方法を適用して、原料相や生成相の融点を上回る温度まで加熱することができる。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、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、又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ケイ化物を得ることができる。また、必要に応じて、得られたケイ化物に対して熱処理を施すことによって、より均質なケイ化物とすることができ、熱電変換材料としての性能を向上させることができる。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。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、ケイ化物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] (2) p型熱電変換材料

本発明では、p型熱電変換材料としては、組成式： $Mn_{m3}M^4_{n3}Si_{p3}$ （式中、 $M^4$ 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、 $0.8 \leq m3 \leq 1.2$ 、特に $0.9 \leq m3 \leq 1.1$ ； $0 \leq n3 \leq 0.4$ 、特に $0.1 \leq n3 \leq 0.3$ ； $1.5 \leq p3 \leq 2.0$ 、特に $1.5 \leq p3 \leq 1.9$ 、特に $1.6 \leq p3 \leq 1.8$ である）で表され、25℃以上の温度で正のゼーベック係数を有するケイ化物を用いる。この材料は、一般的に、Mnが形成する四角柱内の空隙をらせん構造のSiが占有するチムニー・ラダー型構造を有する合金である。

[0019] 上記組成式で表されるケイ化物は、25℃～700℃の温度範囲において正のゼーベック係数を有する。また、該ケイ化物材料は、25℃～700℃の温度範囲において $10 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}$ 以下という低い電気抵抗率を有する。従って、該ケイ化物は、上記温度範囲においてp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、該ケイ化物材料は、耐熱性、耐酸化性等が良好であり、例えば、25℃～700℃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。

[0020] 上記ケイ化物を製造する方法については、特に限定はない。例えば、上記したn型熱電変換材料として用いるケイ化物と同様に、原料を熔融した後、冷却し、必要に応じて、熱処理を行うことによって、目的とするケイ化物を得ることができる。

[0021] (3) 焼結成形体

上記したn型熱電変換材料及びp型熱電変換材料は、いずれも、熱電変換材料として用いる場合には、通常、目的とする用途に応じた形状の焼結成形体として用いられる。焼結成形体を作製するには、まず、上記した組成式で表されるケイ化物を粉砕して粉末とした後、目的とする形状に成形する。粉砕の程度（粒径、粒度分布、粒子形状等）については特に限定は無いが、できるだけ微細な粉末とすることによって、次の工程である焼結が容易となる。例えば、ボールミル等の粉砕手段を適用することによって、ケイ化物の粉

砕と混合とを同時に行うことができる。粉碎物を焼結させる方法についても特に限定はない。例えば、通常の電気加熱炉、ガス加熱炉等の任意の加熱手段を適用できる。加熱温度、加熱時間についても特に限定はなく、十分な強度の焼結体が形成されるようにこれらの条件を適宜設定することができる。特に、導電性を有する型に粉碎物を充填し、加圧成形した後、該型に直流パルス電流を通电して焼結させる通电焼結法を適用する場合には、短時間で緻密な焼結体を得ることができる。通电焼結の条件についても特に制限はなく、例えば、必要に応じて、5～30 MPa程度の圧力で加圧した状態で、600～850℃程度で5～30分程度加熱することができる。加熱時の雰囲気については、原料の酸化を避けるために、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気、減圧雰囲気等の非酸化性雰囲気とすることが好ましい。また一軸加圧下で電気炉により焼成するホットプレス焼結法も利用できる。ホットプレス焼結の条件についても特に制限はない。5～50 MPa程度の圧力で加圧した状態で、700～950℃程度で1～20時間程度加熱することができる。加熱時の雰囲気については、原料の酸化を避けるために、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気、還元性雰囲気、減圧雰囲気等の非酸化性雰囲気とすることが好ましい。

[0022] 導電性ペースト

本発明では、上記したケイ化物からなるn型熱電変換材料とp型熱電変換材料とを導電性基板に接合するための接合剤として、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属を含む導電性ペーストを用いる。

[0023] 上記した導電性ペーストを用いる場合には、熱電変換材料と導電性基板との間に良好な導電性を付与できると共に、十分な接合強度を有する接合部を形成することができる。更に、発電を繰り返した場合にも、接続部分の剥離が生じにくく、室温から600℃程度の範囲内の温度域で継続して使用した場合にも、熱電変換材料中に銀が拡散することを防止でき、熱電変換性能が劣化することなく、長期間継続して使用することができる。

- [0024] 該導電性ペーストに配合する導電性金属である、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀は、各成分からなる混合物として配合することができ、或いは、導電性金属の一部又は全部を合金として配合することができる。
- [0025] 金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀の比率については、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属の総量が、銀100重量部に対して、0.5～95重量部程度が好ましく、1～20重量部程度がより好ましい。
- [0026] 上記した金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属は、通常、粉末状として導電性ペーストに配合される。金属粉末の粒径については、特に限定的ではない。通常、粒度分布による50%平均粒径が0.05～50 $\mu$ m程度の範囲内にあることが好ましく、0.2～15 $\mu$ m程度の範囲内にあることがより好ましい。
- [0027] 導電性ペーストは、上記した金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属の他に、ガラス粉末（フリット）成分、樹脂成分、溶剤成分等を含有することができる。
- [0028] これらの内で、ガラス粉末は、該ペーストを接続部に塗布し加熱した場合に、主として結合力を発揮する成分である。ガラス粉末としては、加熱して接合する際に溶融して結合力を発揮することができ、熱電発電に用いる場合には、溶融することなく、十分な結合力を維持できる成分を用いることができる。この様なガラス粉末としては、公知の導電性ペーストに配合されているガラス成分から適宜選択して用いることができる。例えば、ホウケイ酸ピスマスガラス、ホウケイ酸鉛ガラス等を用いることができる。
- [0029] 樹脂成分は、ペーストに、適度な分散性、チクソ性、粘度特性等を付与する。樹脂成分としては、例えば、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチルセルロース誘導体、アクリル系樹脂、プチラール樹脂、アルキドフェノール樹脂、エポキシ樹脂、木材ロジン等を用いることができる。

- [0030] 溶剤成分は、上記成分の全てを均一に分散させることができ、適当な粘度を有することで塗布、塗布後の垂れ等がなく、さらに加熱により分解、消散する室温で液体の物質である限り、公知の溶剤を広く使用できる。例えばトルエン、シクロヘキサン、イソプロピルアルコール、酢酸ジエチレングリコールモノブチルエーテル（酢酸ブチルカルビトール）、テルピネオール等の有機溶媒を用いることができる。
- [0031] これらの各成分の配合割合については特に限定的ではなく、目的とする導電性、熱膨張率、結合力、粘度特性等に応じて適宜決めることができる。
- [0032] ガラス成分の含有量は、例えば、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属成分並びに銀からなる導電性金属100重量部に対して、通常0.5～10重量部程度、好ましくは1～7重量部程度用いることが好ましい。本発明においては、ガラス成分をこの範囲外で用いることも可能である。
- [0033] 樹脂成分の含有量についても、特に限定されるものではなく、適度な作業性及び粘着性を発現できる範囲内において適宜決めることができる。例えば、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属成分並びに銀からなる導電性金属100重量部に対して、通常0.5～20重量部程度、好ましくは1～10重量部程度、より好ましくは1～5重量部程度用いることが好ましい。本発明においては、樹脂成分をこの範囲外で用いることも可能である。
- [0034] 溶剤成分については、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属成分並びに銀からなる導電性金属100重量部に対して、通常3～30重量部程度、好ましくは5～20重量部程度用いることが好ましい。本発明においては、溶剤成分をこの範囲外で用いることも可能である。
- [0035] 更に、該導電性ペーストには、公知の導電性ペーストに配合されている可塑剤、潤滑剤、酸化防止剤、粘度調整剤等の各種添加剤を加えることもできる。

[0036] 上記導電性ペーストでは、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属の配合量は、上記した条件を満足する範囲内において、導電性ペースト全体を基準として、30重量%程度以上とすることが好ましく、70重量%程度以上とすることがより好ましく、85～90重量%程度とすることが更に好ましい。

[0037] 導電性ペーストを調製する方法については特に限定はない。例えば、導電性金属を混合した後、その他の成分を加えて混練することができ、或いは、導電性金属を含む市販のペーストを入手するか、或いは各導電性金属を含むペースト調製した後、ペースト同士を混練することができる。

[0038] 上記した導電性ペーストは、前述したケイ化物からなるp型熱電変換材料及びn型熱電変換材料のいずれの熱電変換材料を導電性基板に接続する場合にも使用することができる。上記導電性ペーストを用いて導電性基板に熱電変換材料を接続することによって、熱電変換材料の接合部に適度な導電性を付与できると共に、十分な接合強度を付与できる。更に、高温での発電を繰り返した場合にも、導電性ペーストに含まれる銀が熱電変換材料に拡散することがなく、良好な熱電変換性能を長期間維持することができる。

[0039] 導電性基板

上記したn型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料との一端を結合する導電性基板としては、上記した熱電変換材料を接続可能であって、十分な電気伝導性を有する材料が挙げられる。例えば、シート状の導電性金属からなる基板、導電性セラミックス基板、導電性金属被覆を形成した絶縁性セラミックス基板等を用いることができる。

[0040] これらの内で、導電性金属としては、熱電変換モジュールの使用温度において、酸化及び熔融の生じない金属を用いることが必要である。高温での安定性を考慮すれば、例えば、銀、金、白金、パラジウム等の貴金属、これらの貴金属を30重量%程度以上、好ましくは70重量%程度以上含む貴金属合金などからなる金属を用いることができる。低温側に配置される導電性金属としては、上記した貴金属の他に、銅、鉄、チタン、アルミニウム等の卑

金属を用いることができる。

[0041] 導電性セラミックスとしては、800℃程度の高温の空气中においても劣化せず、長期間に亘って低い電気抵抗を維持できる材質のものが好ましい。例えば、n型熱電変換材料であるLaNiO<sub>3</sub>等、低い電気抵抗率を有する酸化物焼結体を用いることができる。

[0042] 絶縁性セラミックスとしても、800℃程度の高温の空气中においても酸化されない材料を用いることが好ましい。例えば、アルミナ等の酸化物セラミックスからなる基板を用いることができる。絶縁性セラミックス上に形成する金属被覆としては、高温の空气中で酸化されることがなく、低い電気抵抗を有するものが挙げられる。例えば、銀、金、白金等の貴金属、これらの合金の被覆を、蒸着法、それらを含むペーストを塗布する方法等によって形成することができる。

[0043] 本発明では、特に導電性基板は、熱電変換モジュールからの出力を高めるために電気抵抗率が低い材料が好ましい。更に、加工性の点から屈曲性があり、割れにくい材料であるシート状の導電性金属からなる基板がより好ましく、価格、電気抵抗率、熱伝導度等の観点から銀製シートからなる導電性基板が特に好ましい。

[0044] 導電性基板の長さ、幅、厚さ等は、熱電変換材料の大きさ、電気抵抗率、熱伝導度等に合わせて適宜設定することができる。また、熱電変換素子の高温部に熱源からの熱を効率よく伝え、更に、低温部から熱を効率よく放散するためには、熱伝導度が大きい材質の電極材料を選択し、基板を薄くすることが望ましい。

[0045] 本発明では、厚さが0.05～3mm程度の銀製のシートを用いることが好ましい。

#### [0046] 熱電変換素子

本発明の熱電変換素子は、n型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料との一端を、それぞれ、導電性ペーストを用いて導電性基板に接続したものである。

[0047] 図1は、上記した構造の熱電変換素子の一例を模式的に示す図面である。

[0048] 本発明の熱電変換素子は、このような構造の熱電変換素子において、n型熱電変換材料として、組成式： $Mn_{3-x_1}M^{1}_{x_1}Si_{y_1}Al_{z_1}M^2_{a_1}$ （式中、 $M^1$ 、 $M^2$ 、 $x_1$ 、 $y_1$ 、 $z_1$ 、及び $a_1$ は上記に同じ）で表されるケイ化物、又は組成式： $Mn_{x_2}M^3_{y_2}Si_{m_2}Al_{n_2}$ （式中、 $M^3$ 、 $x_2$ 、 $y_2$ 、 $m_2$ 、及び $n_2$ は上記に同じ）で表されるケイ化物を選択し、p型熱電変換材料として、組成式： $Mn_{m_3}M^4_{n_3}Si_{p_3}$ （式中、 $M^4$ 、 $m_3$ 、 $n_3$ 、及び $p_3$ は上記に同じ）で表されるケイ化物を選択し、接合剤として、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属を含む導電性ペーストを用いて、n型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料との一端を、それぞれ、導電性基板に接続したものである。

[0049] この様な特徴を有する熱電変換素子は、n型熱電変換材料及びp型熱電変換材料として用いるケイ化物が有する中温域における優れた熱電発電性能を有効に利用できると共に、熱電変換材料の接合部に適度な導電性と十分な接合強度とを付与することができ、発電を繰り返した場合にも、導電性ペーストに含まれる銀が熱電変換材料に拡散することがなく、良好な熱電変換性能を長期間維持することができる。

[0050] n型熱電変換材料及びp型熱電変換材料は、通常、前述した方法で焼結成形体とした後、必要に応じて、熱電変換素子製造に適した形状に加工することができる。熱電変換材料の具体的な大きさについては、熱電変換モジュールとして使用する際の高温部及び低温部の大きさ、発電出力等により適宜決定することができる。一例として、縦1～10mm、横1～10mm、長さ2～20mm程度の四角柱が挙げられる。

[0051] n型熱電変換材料及びp型熱電変換材料を導電性基板に接合する方法としては、例えば、まず、それぞれの熱電変換材料の導電性基板と接合する面に、導電性ペーストを塗布し、その上に導電性基板の接合面を接触させる。導電性ペーストの塗布量については特に限定はなく、ペーストの具体的な配合組成等に応じて、十分な強度で熱電変換材料を接続できるように適宜決定する

ことができる。例えば、固化前のペーストの厚さが $10\ \mu\text{m}\sim 500\ \mu\text{m}$ 程度で、固化させた後のペースト層の厚さが $1\ \mu\text{m}\sim 200\ \mu\text{m}$ 程度となるように、接合部分に均一に塗布する。p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料のそれぞれと導電性基板との接合には、同一組成の導電性ペーストを用いてもよいが、p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料のそれぞれについて、接合力、及び接合電気抵抗を最適とするよう異なる組成の導電性ペーストを用いることもできる。

[0052] 導電性基板の大きさについては特に制限はなく、n型熱電変換材料及びp型熱電変換材料を安定に接合するために十分な面積があればよく、特に、熱電変換材料の接合面を全て覆うことができる大きさであることが好ましい。

[0053] 熱電変換材料の接合面は、導電性基板との接触面積を大きくするため、平らに研磨されていることが好ましい。さらに、導電性ペーストとの接合を強固にし、接続電気抵抗も低くするために熱電変換材料の接合面に金属層を形成することが好ましい。例えば、Ni-Bメッキ等の無電解メッキ法によって、熱電変換材料の接合面に金属層を形成することができる。

[0054] 導電性ペーストを介して熱電変換材料に導電性基板の接合面を接触させた後、導電性ペーストに含まれる溶剤を乾燥させ、その後、導電性ペーストを固化させることによって、n型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料の一端をそれぞれ導電性基板に接続することができる。例えば、まず、導電性ペーストに含まれる溶剤、有機バインダー等の有機成分を分解して除去し、その後、ペーストに含まれるガラス成分の軟化温度以上まで加熱して、熱電変換材料と導電性基板との接合を強固なものとすることができる。

[0055] 加熱時の雰囲気は特に限定はなく、空気、真空、還元ガス雰囲気、不活性ガス雰囲気等の任意の雰囲気とすることができる。溶剤、有機バインダー等の有機成分を分解、除去する段階は、適当な酸素分圧下で熱処理を行うことが好ましい。例えば、空気中において $300\sim 500\text{°C}$ で $1\sim 10$ 時間程度熱処理することができる。

[0056] ガラス成分の軟化温度以上での加熱処理の段階は、熱電変換材料の酸化を

防ぐため、真空、減圧、不活性、還元性雰囲気等で行うことが好ましい。加熱温度は、ガラス成分の組成によって異なり、例えば、500～900℃で1～10時間程度熱処理を行うことが好ましい。この際、熱電変換材料と導電性基板との接合を強固なものにするため、接合面に垂直方向に圧力を加えた状態で熱処理することが好ましい。この際の圧力は、熱電変換材料及び導電性基板が破損や変形しない程度であり、例えば、1～20MPa程度である。

[0057] 尚、上記した導電性ペーストを用いて熱電変換材料を導電性基板に接合する場合に、接合部には、導電性金属に加えてガラス成分を含む焼結体が形成され、接合強度を高めている。

[0058] 熱電変換モジュール

本発明の熱電発電モジュールは、上記した熱電変換素子を複数個用い、一つの熱電変換素子の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を、接合剤を用いて導電性基板上に接続する方法で、複数の熱電変換素子を直列に接続したものである。本発明の熱電変換モジュールにおいて、接合剤として、上記した金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属を含む導電性ペーストを用いる。

[0059] 熱電変換モジュールを作製する際に用いる導電性基板としては、熱電変換素子を作製する際に用いる導電性基板と同様に、導電性金属、導電性セラミックス、金属被覆を形成した絶縁性セラミックス等からなる基板を用いることができる。特に、導電性金属からなる基板が好ましく、価格、電気抵抗率、熱伝導度等の観点から銀からなるシート状の基板が好ましい。

[0060] 熱電変換素子の各熱電変換材料を接合剤を用いて導電性基板に接続する方法については、上記した熱電変換素子を作製する際の接合方法と同様とすることができる。

[0061] 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。

- [0062] 本発明の熱電変換モジュールでは、導電性基板として、導電性を有する金属基板、導電性セラミックス基板等を用いる場合には、導電性基板上に、更に電気絶縁性基板を設置することができる。これにより、導電性基板の電氣的絶縁性が保持され、熱源などの導電性部位と接触して、熱電素子同士が電気ショートすることを避けること、並びに均熱性及び機械強度を向上させることができる。
- [0063] 電気絶縁性基板の材質は特に限定されない。本発明においては、1000℃程度の高温において、熔融、破損等を生じることがなく、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、熱伝導度の高い絶縁性材料を用いることが好ましい。熱伝導度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、発生電圧を高くすることが可能となる。このような条件を有する電気絶縁性基板としては、例えば酸化物セラミックス又は窒化物セラミックスを用いることができ、具体例として、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、炭化ケイ素等が挙げることができる。
- [0064] 電気絶縁性基板の形状は特に限定はなく、高温部や低温部の形状、大きさ等に合わせて決定することができる。高温部での伝熱及び低温部での放熱を考慮すると、電気絶縁性基板の厚さはできるだけ薄い方が好ましく、0.1～5mm程度がより好ましい。
- [0065] 電気絶縁性基板は、熱電変換モジュールの使用形態に応じて、高温部と低温部との導電性基板の両面、あるいはそのどちらか一方の面に設置することができる。
- [0066] 電気絶縁基板を設置する方法については特に限定はなく、例えば、あらかじめ電気絶縁性基板に導電性基板を取り付けたものを用い、この導電性基板上に熱電変換材料を接合することができる。また、熱電変換材料を導電性基板に接合した後、導電性基板上に電気絶縁性基板を取り付けることもできる。電気絶縁性基板を取り付ける手段については特に限定はなく、熱電変換モ

ジュール製造時及び使用中に剥離等を生じない程度の強度の接合を形成できる手段を採用できる。例えば、導電性基板と電気絶縁基板を熱処理によって焼結させる方法、ペースト材料を用いて接着する方法等を適用できる。

[0067] 図2は、84対の熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールの(a)側面、(b)前面及び(c)背面の概略の構造を示す図面である。図3は、該モジュールの上面及び裏面の概略の構造を示す図面である。図2及び図3に示す熱電変換モジュールでは、n型熱電変換材料とp型熱電変換材料との各接合面には、導電性基板との接合性を向上させるためにメッキ層が形成されており、また、電気絶縁性基板は、導電性基板の一方の面にのみ設置されている。

[0068] 本発明の熱電発電モジュールは、その導電性基板の一方の面を高温の熱源と接するように配置し、他方の面を低温部と接するように配置することによって電圧を発生することができる。例えば、図2のモジュールでは、電気絶縁性基板を設置した導電性基板側を高温部に配置し、他方の面を低温部に配置している。尚、本発明の熱電変換モジュールは、この様な設置方法に限定されず、いずれか一面を高温側に配置し、他面を低温部側に配置することができる。例えば、図2のモジュールについては、高温部側と低温部側とを反対にして設置することができる。

[0069] 本発明の熱電変換素子及び熱電変換モジュールでは、使用する熱電変換材料が室温から700℃程度の中温域において優れた熱電変換性能を発揮できる金属材料であり、従来から公知の金属材料では難しかった空気中においても有効に利用できる材料である。従って、本発明の熱電変換モジュールは、工場、ゴミ焼却炉、火力発電所、原子力発電所、マイクロタービン等から出る400℃～600℃程度の熱を熱源とする熱電発電に利用することができる。更に、温度変化が激しい自動車の電源としての応用も可能である。

[0070] また、400℃程度以下の熱エネルギーからも発電が可能であることから、太陽熱、熱湯、体温等30～200℃程度の低温熱を熱源とすることもできる。よって、適当な熱源を装着することにより、携帯電話、ノートパソコン

ン等移動機器用の充電が不要な電源としても利用することができる。

## 発明の効果

[0071] 本発明の熱電変換素子及び熱電変換モジュールは、室温から700℃程度の中温域で優れた性能を発揮できる特定のケイ化物を熱電変換材料として選択し、これらの熱電変換材料を導電性基板に接合する接合剤として、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀を導電性金属として含むペーストを用いる。これにより、熱電変換材料の接合部に適度な導電性を付与できる。更に、中温域において発電を繰り返した場合にも、良好な接合強度を維持できると共に、導電性ペーストに含まれる銀が熱電変換材料に拡散することがなく、良好な熱電変換性能を長期間維持することができる。

[0072] 本発明の熱電変換モジュールを用いることにより、室温から700℃程度の中温域の熱源を有効に利用して、効率のよい熱電発電を長期間継続して行うことが可能となる。

## 図面の簡単な説明

[0073] [図1]本発明の熱電変換素子の一例を模式的に示す図面である。

[図2]本発明の熱電変換モジュールの一例の（a）側面、（b）前面及び（c）背面の概略の構造を示す図面である。

[図3]本発明の熱電変換モジュールの一例の上面及び裏面の概略の構造を示す図面である。

[図4]実施例1で得た電気絶縁基板を片面に配した熱電変換素子の概略図である。

[図5]図5（a）は、プレート型電気炉の温度に対する実施例1と比較例1との各熱電変換素子の最大出力を示すグラフであり、図5（b）は、プレート型電気炉の温度に対する実施例1と比較例1との各熱電変換素子の内部抵抗を示すグラフである。

[図6]実施例1と比較例1との熱電変換素子について、規格化された最大出力の経時変化を示すグラフである。

[図7]図7 (a) は、プレート型電気炉の温度に対する実施例88と比較例2の各熱電変換モジュールの最大出力を示すグラフであり、図7 (b) は、プレート型電気炉の温度に対する実施例88と比較例2との各熱電変換モジュールの内部抵抗を示すグラフである。

[図8]実施例88と比較例2との熱電変換モジュールについて、規格化された最大出力の経時変化を示すグラフである。

### 発明を実施するための形態

[0074] 以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### [0075] 実施例1

##### p型熱電変換材料の製造

組成式： $MnSi_{1.75}$ で表されるp型熱電変換材料を下記の方法で製造した。

[0076] まず、ケイ素 (Si) 及びマンガン (Mn) の小片をMn : Si = 1 : 1.75となるように秤量し、セラミックス製るつぼに入れて高周波溶解炉で熔融した。融液を室温の金属製るつぼに流し込み、急冷固化した。得られた熔融固化物をジルコニウムるつぼ及び乳棒で粉碎し、ふるい分けし、粒径が $38\mu m$ 以下の粉末とした。これを直径10cm、厚さ5mm程度の円板に加圧成型した。

[0077] この円板を炭素製の型に入れ、11MPaの一軸加圧下、920℃で7時間ホットプレス焼結を行った。雰囲気は真空とした。ホットプレス焼結体を断面が3.5mm角、長さが10mmの角柱状となるように切断加工した。この加工品の表面にNi-B無電解メッキを施した。メッキの厚さは約5 $\mu m$ 程度であった。接合面以外の面のメッキをサンドペーパーで研磨し除去し、熱電変換モジュールに使用するp型熱電変換材料を得た。

#### [0078] n型熱電変換材料の製造

マンガン (Mn)、シリコン (Si) 及びアルミニウム (Al) をの小片を用い、Mn : Si : Al (元素比) = 3.0 : 4.0 : 2.3となるように秤量後、アーク溶解法により約35kPaの減圧アルゴン雰囲気中で熔融

させ、融液を十分に混合した後、室温まで冷却して、上記した原料成分からなる熔解固化物を得た。

[0079] 次いで、得られた合金を、メノウ乳鉢と乳棒を用いて粉碎し、ふるい分けし、粒径が $38\ \mu\text{m}$ 以下の粉末とした。得られた粉末を直径 $40\ \text{mm}$ 、厚さ約 $5\ \text{mm}$ の円板に加圧成形した。これをカーボン製の型に入れ、約 $2700\ \text{A}$ の直流のパルス電流（パルス幅 $2.5\ \text{ms}$ 、周波数 $29\ \text{Hz}$ ）を印加して、 $780^\circ\text{C}$ まで加熱し、その温度で $15\ \text{分}$ 間保持して、通電焼結した後、印加電流及び加圧を停止し、自然放冷させて、焼結体を得た。

[0080] この焼結体を、断面が $3.5\ \text{mm}$ 角、長さが $10\ \text{mm}$ の角柱となるように切断加工した。この加工品の表面にNi-B無電解メッキを施した。メッキの厚さは約 $5\ \mu\text{m}$ 程度であった。接合面以外の面のメッキをサンドペーパーで研磨し除去し、熱電変換モジュールに使用するn型熱電変換材料を得た。

[0081] 導電性ペーストの調製

市販の銀ペースト（商標名：MH-108A、田中貴金属社製、銀含有量85重量%）100重量部に対して白金ペースト（商標名：TR-7905、田中貴金属社製、白金含有量85重量%）を6重量部秤取り、銀ペーストと白金ペーストとを十分に混練して、導電性ペーストを調製した。使用した銀ペーストは、銀粉末（粒径 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度）85重量%、ホウケイ酸ビスマスガラス1重量%、エチルセルロース5重量%、テルピネオール4重量%及びブチルカルビトールアセテート5重量%からなるものであり、白金ペーストは白金粉末（粒径 $0.1\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度）85重量%、ホウケイ酸ビスマスガラス1重量%、エチルセルロース5重量%、テルピネオール4重量%及びブチルカルビトールアセテート5重量%からなるものである。

[0082] 熱電変換素子の製造

導電性基板として、幅 $3.5\ \text{mm}$ 、長さ $7\ \text{mm}$ 、厚さ $0.5\ \text{mm}$ の銀シートを準備し、上記したp型熱電変換材料とn型熱電変換材料とのNi-Bメッキを施した $3.5\ \text{mm}\times 3.5\ \text{mm}$ の面に、銀と白金粉末とを含む導電性ペーストを塗布し、その上に銀シートをp型熱電変換材料とn型熱電変換材

料とを接続するように載せた。さらに、銀シートの上に幅 5 mm、長さ 8 mm、及び厚さ 0.5 mm の酸化アルミニウムの電気絶縁性基板を銀シート全体を覆うように載せた。ペーストの塗布量は固化前の厚さが、約 100  $\mu$ m となるようにした。

[0083] 上記した熱電変換素子を反転し、熱電変換材料の反対側の断面にも同様に導電性ペーストを塗布し、二枚の銀シートを n 型熱電材料及び p 型熱電材料のそれぞれに載せ、電流を取り出すためのリード線とした。

[0084] 約 100°C で 30 分程度乾燥した後、空气中で 350°C で 5 時間加熱して有機成分を熱分解した。次にこの熱電変換素子を真空中、600°C で、接合面に垂直に 6.5 MPa の一軸加圧をした状態で 7 時間熱処理を行い、導電性ペーストを固化させた。

[0085] 固化後のペースト層の厚さは約 20  $\mu$ m となった。また銀シート上に載せた酸化アルミニウム基板は熱処理中に銀シートと焼き付いていた。これにより、電気絶縁基板を片面に配した熱電変換素子を得た。得られた熱電変換素子の概略図を図 4 に示す。

[0086] 比較例 1

導電性ペーストとして、市販の銀ペースト（商標名：MH-108A、田中貴金属社製、銀含有量 85 重量%）を用いること以外は、実施例 1 と同様にして、熱電変換素子を作製した。

[0087] 試験例 1

実施例 1 及び比較例 1 で得られた各熱電変換素子について、プレート型の電気炉を用いて酸化アルミニウム基板面を空气中で 100~600°C で加熱し、反対端を 20°C の水が循環している銅製ジャケットで冷却して温度差を生じさせた。

[0088] p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料との低温側に配したリード線（銀シート）を電子負荷装置に接続し、外部負荷抵抗を変化させながら電流－電圧特性を計測し、モジュールの内部抵抗と出力とを得た。この計測では電流－電圧特性が直線で得られるが、この直線の傾き（負の値で得られる）の絶対

値が熱電変換素子の内部抵抗となる。また出力は電流と電圧とを乗じたものであり、二次関数となる。計測値を二次関数に回帰させ、その関数から得られた二次曲線の極大値を最大出力とした。熱電変換素子が最大出力を示すのは、外部負荷抵抗が内部抵抗と一致したときであるが、回帰曲線により求めた場合もそれらが一致した点で最大出力が得られた。

[0089] 図5(a)は、プレート型電気炉の温度に対する実施例1と比較例1との熱電変換素子の最大出力を示すグラフであり、図5(b)は、プレート型電気炉の温度に対する実施例1と比較例1との熱電変換素子の内部抵抗を示すグラフである。実施例1で得られた熱電変換素子の方が内部抵抗の値は低くなり、その結果、最大出力は高くなった。

[0090] この結果から、実施例1では、銀と白金とを含むペーストを用いて熱電変換材料を銀シートに接合することにより、素子作製時及び試験時の加熱により銀が熱電変換材料中へ拡散することが抑制され、良好な熱電発電性能が発揮された。これに対して、比較例1では、接合剤として銀ペーストを用いたことによって、加熱時に熱電変換素子に銀が拡散し、これにより、熱電発電性能が低下したものと考えられる。

[0091] 図6は、プレート型電気炉の温度を600℃として、長時間試験を行った場合の最大出力の経時変化を示すグラフである。縦軸はプレート型電気炉の温度が600℃に到達した直後に測定した最大出力で規格化した最大出力の値である。比較例1では、最大出力について経時的に大きな低下が見られたが、実施例1では殆ど変化は見られなかった。これらの結果から、銀と白金とを含むペーストを用いて熱電変換材料を銀シートに接合することによって、高温の空気中での耐久性が向上することが確認できた。

[0092] 実施例2～87

p型熱電変換材料、n型熱電変換材料、導電性基板、及び電気絶縁性基板として、表1に記載した材料を用いて、実施例1と同様にして熱電変換素子を作製した。高温側絶縁性基板及び低温側絶縁性基板を設置する場合の設置方法は、実施例1における酸化アルミニウム基板の設置方法と同様である。

[0093] 表1では、混合貴金属の項には、銀に加えて導電性ペーストに配合した貴金属の種類を記載し、対銀混合量の項には、貴金属の配合量を、銀の量を100重量%とした場合の重量%として記載する。また、高温側と低温側で用いた導電性基板については、それぞれ、高温側電極材料及び低温側電極材料と記載する。

[0094] 試験例1と同様にして、プレート型電気炉の温度を600℃として、長時間試験を行った場合の15時間経過後の最大出力を求めた。初期値に対する15時間経過後の最大出力の比率を各表に示す。実施例2～87で得られた熱電変換素子では、最大出力と内部抵抗とは、熱電変換材料の組成、導電性基板の素材、導電性ペーストの貴金属組成等によって異なる。全ての熱電変換素子について、最大出力の変化は比較例1で得られた熱電変換素子よりも小さく、実施例1のそれとほぼ同等であった。この結果から、銀と白金とを含むペーストを用いて熱電変換材料を銀シートに接合することによって、高温の空気中での耐久性が向上することが確認できた。

[0095]

[表1-1]

実施例	n型熱電変換材料組成	p型熱電変換材料組成	混合貴金属	対銀混含量(重量%)	高温側電極材料	低温側電極材料	高温側絶縁性基板	低温側絶縁性基板	最大出力(15時間)/最大出力(0時間)
1	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	1.01
2	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	1.00
3	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.998
4	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	0.5	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.980
5	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	0.5	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.991
6	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	0.5	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.978
7	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	20	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.993
8	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	20	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	1.01
9	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	50	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.994
10	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	95	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.982
11	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	95	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.987
12	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	95	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.977
13	Mn <sub>2.7</sub> Cr <sub>0.3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2.3</sub>	MnSi <sub>1.76</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.987
14	Mn <sub>2.8</sub> Co <sub>0.2</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	金	金	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム	0.986
15	Mn <sub>2.8</sub> Fe <sub>0.2</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	20	白金	白金	酸化ジルコニウム	酸化ジルコニウム	0.996
16	Mn <sub>2.8</sub> Ni <sub>0.2</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	0.5	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	1.00
17	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4.5</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>2.0</sub>	白金	50	白金	白金	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.989
18	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4.2</sub> Al <sub>2.8</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.981
19	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.8</sub> Al <sub>3.2</sub>	MnSi <sub>1.5</sub>	パラジウム	6	パラジウム	パラジウム	酸化チタン	酸化チタン	0.990
20	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.5</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.8</sub>	白金	10	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.990
21	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.9</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.8</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	1.00
22	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.8</sub> Al <sub>3.2</sub> P <sub>0.2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	6	金	金	酸化マグネシウム	酸化マグネシウム	0.999
23	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> P	MnSi <sub>1.75</sub>	金	10	金	金	酸化ケイ素	酸化ケイ素	1.01
24	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.8</sub> Al <sub>3</sub> B <sub>0.2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	20	金	金	窒化ケイ素	窒化ケイ素	0.992
25	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> B	MnSi <sub>1.75</sub>	金	6	金	金	窒化チタン	窒化チタン	0.979
26	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.8</sub> Al <sub>3</sub> Ga <sub>0.2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	10	パラジウム	パラジウム	酸化マグネシウム	酸化マグネシウム	0.991
27	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Ga	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	20	パラジウム	パラジウム	酸化ケイ素	酸化ケイ素	0.982
28	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.8</sub> Al <sub>3</sub> Ge <sub>0.2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	10	パラジウム	パラジウム	窒化ケイ素	窒化ケイ素	0.973
29	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Ge	MnSi <sub>1.75</sub>	パラジウム	20	パラジウム	パラジウム	炭化ケイ素	炭化ケイ素	0.973
30	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.8</sub> Al <sub>3</sub> Sn <sub>0.2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.984

[0096]

[表1-2]

31	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Sn	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.994
32	Mn <sub>3</sub> Si <sub>3.9</sub> Al <sub>3</sub> Bi <sub>0.2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	無し	無し	0.985
33	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> Bi	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	無し	無し	0.975
34	Mn <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub> Bi <sub>0.02</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	無し	無し	0.986
35	Mn <sub>2.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	無し	無し	0.996
36	Ti <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	金	チタン	窒化チタン	酸化アルミニウム	0.978
37	Mn <sub>2.9</sub> V <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	1.00
38	V <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	10	金	銅	窒化ケイ素	酸化アルミニウム	0.971
39	Mn <sub>2.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.982
40	Cr <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	6	金	銅	窒化ケイ素	酸化アルミニウム	0.978
41	Mn <sub>2.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	15	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.990
42	Fe <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	10	金	鉄	窒化ケイ素	酸化アルミニウム	0.970
43	Mn <sub>2.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.096
44	Co <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	10	金	銅	窒化ケイ素	酸化アルミニウム	0.979
45	Mn <sub>2.9</sub> Ni <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	酸化アルミニウム	0.992
46	Ni <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	10	金	銅	窒化ケイ素	酸化アルミニウム	0.983
47	Mn <sub>2.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.979
48	Cu <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	金	10	金	銅	窒化アルミニウム	無し	0.982
49	Mn <sub>2.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.973
50	Mn <sub>2.7</sub> Cr <sub>0.3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.992
51	Mn <sub>2.7</sub> Cr <sub>0.3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>3</sub>	Mn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	1.01
52	Mn <sub>2.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.992
53	Mn <sub>2.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> Si <sub>3.5</sub> Al <sub>2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.979
54	Mn <sub>2.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> Si <sub>4.5</sub> Al <sub>1.5</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.991
55	Mn <sub>2.6</sub> Cr <sub>0.4</sub> Si <sub>3.5</sub> Al <sub>2.4</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.982
56	Mn <sub>2.3</sub> Cr <sub>0.7</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.973
57	Mn <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	Mn <sub>0.9</sub> Ti <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	金	10	銀	銀	窒化チタン	無し	0.992
58	Mn <sub>0.8</sub> V <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	Mn <sub>0.8</sub> V <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	金	10	銀	銀	窒化チタン	無し	0.979
59	Mn <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	Mn <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	金	10	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.991
60	Mn <sub>2.7</sub> Co <sub>0.3</sub> Si <sub>4</sub> Al <sub>2</sub>	Mn <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Si <sub>1.75</sub>	金	10	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.992

[0097]

[表1-3]

61	$Mn_{2.7}Ni_{0.3}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Ni_{0.1}Si_{1.75}$	金	10	銀	LaNiO <sub>3</sub>	窒化アルミニウム	無し	0.984
62	$Mn_{2.7}Cu_{0.3}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cu_{0.1}Si_{1.75}$	金	10	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.979
63	$Mn_{2.3}Ti_{0.7}Si_4Al_2$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	1.00
64	$Mn_{2.3}V_{0.7}Si_4Al_2$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.999
65	$Mn_{2.3}Fe_{0.7}Si_4Al_2$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	1.01
66	$Mn_{2.3}Co_{0.7}Si_4Al_2$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.992
67	$Mn_{2.3}Ni_{0.7}Si_4Al_2$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.979
68	$Mn_{2.3}Cu_{0.7}Si_4Al_2$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.991
69	$Mn_{2.0}Cr_{0.3}Ti_{0.2}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.982
70	$Mn_{2.0}Cr_{0.3}V_{0.2}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.973
71	$Mn_{2.0}Cr_{0.3}Fe_{0.2}Si_4Al_2$	$Mn_{0.8}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	1.00
72	$Mn_{2.0}Cr_{0.3}Co_{0.2}Si_4Al_2$	$Mn_{0.8}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.999
73	$Mn_{2.0}Cr_{0.3}Ni_{0.2}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	1.01
74	$Mn_{2.0}Cr_{0.3}Cu_{0.2}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.992
75	$Mn_{2.5}Cr_{0.3}Ti_{0.5}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.979
76	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}Ti_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.991
77	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}V_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.982
78	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}Cr_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.973
79	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}Fe_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.973
80	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}Co_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.984
81	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}Ni_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.994
82	$Mn_{2.0}Cr_{0.7}Cu_{0.7}Si_4Al_2$	$Mn_{0.9}Cr_{0.1}Si_{1.75}$	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.985
83	$Mn_{3.5}Si_4Al_{2.49}$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金	6	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.975
84	$Mn_3Si_4Al_{2.3}$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金・金	3(白金) -3(金)	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.986
85	$Mn_3Si_4Al_{2.3}$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金・パラジウム	3(白金) 6(パラジウム)	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.996
86	$Mn_3Si_4Al_{2.3}$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金(n型) -金(p型)	6(白金) -6(金)	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.978
87	$Mn_3Si_4Al_{2.3}$	MnSi <sub>1.75</sub>	白金(n型) -パラジウム(p型)	6(白金) 6(パラジウム)	銀	銀	窒化アルミニウム	無し	0.985

### 熱電変換モジュールの作製

3 cm角及び厚さ0.8 mmの酸化アルミニウム基板上に、幅7 mm、長さ7 mm、及び厚さ0.5 mmの銀シートを7枚、熱電変換材料を接続できるように適当な間隔で配列した。

[0099] p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料は、それぞれ実施例1と同様の方法で作製した断面が3.5 mm×7 mm、及び長さが10 mmの角柱状の材料を用いた。

[0100] これらの熱電変換材料の3.5 mm×7 mmの両面に、実施例1で用いたものと同じの導電性ペーストを塗布し、酸化アルミニウム基板上に配列させた各銀シート上にp型熱電変換材料とn型熱電変換材料とを載せ、全体として、それぞれ14本のp型熱電変換材料とn型熱電変換材料とが交互に配置されるように載せた。ペーストの塗布量は固化前の厚さが、約100 μmとなるようにした。

[0101] 熱電変換材料の導電性ペーストを塗布したもう一方の面上に、幅7 mm、長さ7 mm、及び厚さ0.5 mmの銀シートを14対(28本)の熱電変換材料が酸化アルミニウム基板の銀シートも使って直列接続となるように載せた。直列接続の両端のp型熱電変換材料とn型熱電変換材料との面には、幅7 mm、長さ50 mm、及び厚さ0.5 mmの銀シートを載せリード線とした。このようにして14対の熱電変換素子で構成される熱電変換モジュール前駆体を製造した。

[0102] この前駆体を約100℃で30分程度乾燥した後、空气中で350℃で5時間加熱して有機成分を熱分解した。次に、接合面に垂直に6.5 MPaの一軸加圧をした状態で、真空中で、600℃で7時間熱処理を行って導電性ペーストを固化させた。固化後のペースト層の厚さは約20 μmとなった。酸化アルミニウム基板は熱処理中に銀シートと焼き付いており、14対の熱電変換素子を直列に接続し、片面に電気絶縁基板を配置した熱電変換モジュールを得た。

[0103] 実施例89

p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料は、それぞれ実施例1と同様の方法で作製した断面が3.5mm×7mm、及び長さが10mmの角柱状の材料を用いた。但し、p型熱電変換材料及びn型熱電変換材料は、いずれも表面にNi-B無電解メッキ皮膜を形成することなく用いた。

[0104] これらのp型熱電変換材料とn型熱電変換材料を用いること以外は、実施例88と同様にして、14対の熱電変換素子を直列に接続し、片面に電気絶縁基板を配置した熱電変換モジュールを作製した。

[0105] 比較例2

導電性ペーストとして、市販の銀ペースト（商標名：MH-108A、田中貴金属社製、銀含有量85重量%）を用いること以外は、実施例88と同様にして、14対の熱電変換素子を直列に接続し、片面に電気絶縁基板を配置した熱電変換モジュールを作製した。

[0106] 試験例2

上記した方法で得られた実施例88、実施例89及び比較例2の各熱電変換モジュールについて、プレート型の電気炉を用いて酸化アルミニウム基板部を空気中で100～600℃に加熱し、反対面を20℃の水が循環している銅製ジャケットで冷却して温度差を生じさせた。

[0107] p型熱電変換材料の低温側及びn型熱電変換材料の低温側に配したリード線を電子負荷装置に接続し、外部負荷抵抗を変化させながら電流－電圧特性を計測し、モジュールの内部抵抗及び出力を得た。この計測では電流－電圧特性が直線で得られるが、この直線の傾き（負の値で得られる）の絶対値が熱電変換モジュールの内部抵抗となる。また出力は電流と電圧を乗じたものであり、二次関数となる。計測値を二次関数に回帰させ、その関数から得られた二次曲線の極大値を最大出力とした。熱電変換モジュールが最大出力を示すのは、外部負荷抵抗が内部抵抗と一致したときであるが、回帰曲線により求めた場合もそれらが一致した点で最大出力が得られた。

[0108] 図7(a)は、プレート型電気炉の温度に対する実施例88、実施例89及び比較例2の各熱電変換モジュールの最大出力を示すグラフであり、図7

(b) は、プレート型電気炉の温度に対する実施例 88、実施例 89 及び比較例 2 の各熱電変換モジュールの内部抵抗を示すグラフである。

[0109] 実施例 88 及び実施例 89 で得られた熱電変換モジュールの方が内部抵抗の値は低くなり、その結果最大出力は高くなった。特に、ニッケルメッキ皮膜を形成した実施例 88 の熱電変換モジュールは、低い内部抵抗を有するものであったが、実施例 89 の熱電変換モジュールも十分に低い内部抵抗値であった。これらの結果から、実施例 88 及び実施例 89 では、銀と白金とを含むペーストを用いて熱電変換材料を銀シートに接合したことにより、モジュールの作製時及び試験時の加熱により銀が熱電変換材料中へ拡散することが抑制されて良好な熱電発電性能が発揮された。これに対して、比較例 2 では、接合剤として銀ペーストを用いたことによって、加熱時に熱電変換素子に銀が拡散し、これにより、熱電発電性能が低下したものと考えられる。

[0110] 図 8 は、プレート型電気炉の温度を 600℃として、長時間試験を行った場合の最大出力の経時変化を示す。縦軸はプレート型電気炉の温度が 600℃に到達した直後に測定した最大出力で規格化した最大出力の値である。比較例 2 の熱電変換モジュールでは大きな最大出力の低下が見られたが、実施例 88 では殆ど変化は見られず、実施例 89 についても、比較例 2 と比べると最大出力の低下が少なかった。これらの結果から、銀と白金とを含むペーストを用いて熱電変換材料を銀シートに接合することによって、高温の空气中での耐久性が向上することが確認できた。

[0111] 実施例 90～98

p 型熱電変換材料、n 型熱電変換材料、導電性基板、及び電気絶縁性基板として、表 2 に記載した材料を用いて、実施例 88 と同様にして熱電変換モジュールを作製した。高温側絶縁性基板と低温側絶縁性基板とを設置する場合の設置方法は、実施例 88 における酸化アルミニウム基板の設置方法と同様である。

[0112] 表 2 では、混合貴金属の項には、銀に加えて導電性ペーストに配合した貴金属の種類を記載し、対銀混合量の項には、貴金属の配合量を、銀の量を 1

00重量%とした場合の重量%として記載する。また、高温側及び低温側で用いた導電性基板については、それぞれ、高温側電極材料及び低温側電極材料と記載する。

[0113] 試験例2と同様にして、プレート型電気炉の温度を600℃として、長時間試験を行った場合の15時間経過後の最大出力を求めた。初期値に対する15時間経過後の最大出力の比率を表2に示す。実施例90～98の熱電変換モジュールでは、最大出力と内部抵抗は、熱電変換材料の組成、導電性基板の素材、導電性ペーストの貴金属組成等によって異なるが、全ての熱電変換モジュールについて、最大出力の変化は比較例2で得られた熱電変換モジュールよりも小さく、実施例88のそれとほぼ同等であった。この結果から、銀と白金とを含むペーストを用いて熱電変換材料を銀シートに接合することによって、高温の空気中での耐久性が向上することが確認できた。

[0114]

[表2]

実施例	n型熱電変換材料組成	p型熱電変換材料組成	対数	混合貴金属	対銀混合量(重量%)	高温側電極材料	低温側電極材料	高温側絶縁性基板	低温側絶縁性基板	最大出力(15時間)/最大出力(0時間)	メッキ
88	$Mn_3Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.996	ニッケル
89	$Mn_3Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.979	無し
90	$Mn_3Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.993	ニッケル
91	$Mn_3Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	パラジウム	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.981	ニッケル
92	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	白金	0.5	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.975	ニッケル
93	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	白金	50	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.973	ニッケル
94	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	14	白金	95	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.984	ニッケル
95	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_{2,3}$	$MnSi_{1,75}$	64	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.990	ニッケル
96	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_2$	$MnSi_{1,75}$	64	白金	6	銀	銀	酸化アルミニウム	無し	0.981	ニッケル
97	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_2$	$MnSi_{1,75}$	64	白金	6	銀	銀	無し	無し	0.972	ニッケル
98	$Mn_{2,7}Cr_{0,3}Si_4Al_2$	$MnSi_{1,75}$	64	白金	6	銀	銀	窒化ケイ素	窒化ケイ素	0.969	ニッケル

## 請求の範囲

[請求項1]

n型熱電変換材料の一端とp型熱電変換材料との一端を、それぞれ接合剤を用いて導電性基板に接続してなる熱電変換素子であって、

(1) n型熱電変換材料が、下記(a)項又は(b)項に記載したケイ化物であり、

(a) 組成式： $Mn_{3-x_1}M^1_{x_1}Si_{y_1}Al_{z_1}M^2_{a_1}$  (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、 $0 \leq x_1 \leq 3.0$ 、 $3.5 \leq y_1 \leq 4.5$ 、 $2.0 \leq z_1 \leq 3.5$ 、 $0 \leq a_1 \leq 1$ である)で表され、25℃以上の温度で負のゼーベック係数を有するケイ化物、

(b) 組成式： $Mn_{x_2}M^3_{y_2}Si_{m_2}Al_{n_2}$  (式中、 $M^3$ 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、 $2.0 \leq x_2 \leq 3.5$ 、 $0 \leq y_2 \leq 1.4$ であって、 $2.5 \leq x_2 + y_2 \leq 3.5$ であり、 $3.5 \leq m_2 \leq 4.5$ 、 $1.5 \leq n_2 \leq 2.49$ である)で表され、25℃以上の温度で負のゼーベック係数を有するケイ化物、

(2) p型熱電変換材料が、組成式： $Mn_{m_3}M^4_{n_3}Si_{p_3}$  (式中、 $M^4$ 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 $0.8 \leq m_3 \leq 1.2$ 、 $0 \leq n_3 \leq 0.4$ 、 $1.5 \leq p_3 \leq 2.0$ である)で表され、25℃以上の温度で正のゼーベック係数を有するケイ化物であり、

(3) 接合剤が、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属を含む導電性ペーストである、熱電変換素子。

[請求項2]

導電性ペースト中の金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属の総量が、銀100重量部に対して、0.5

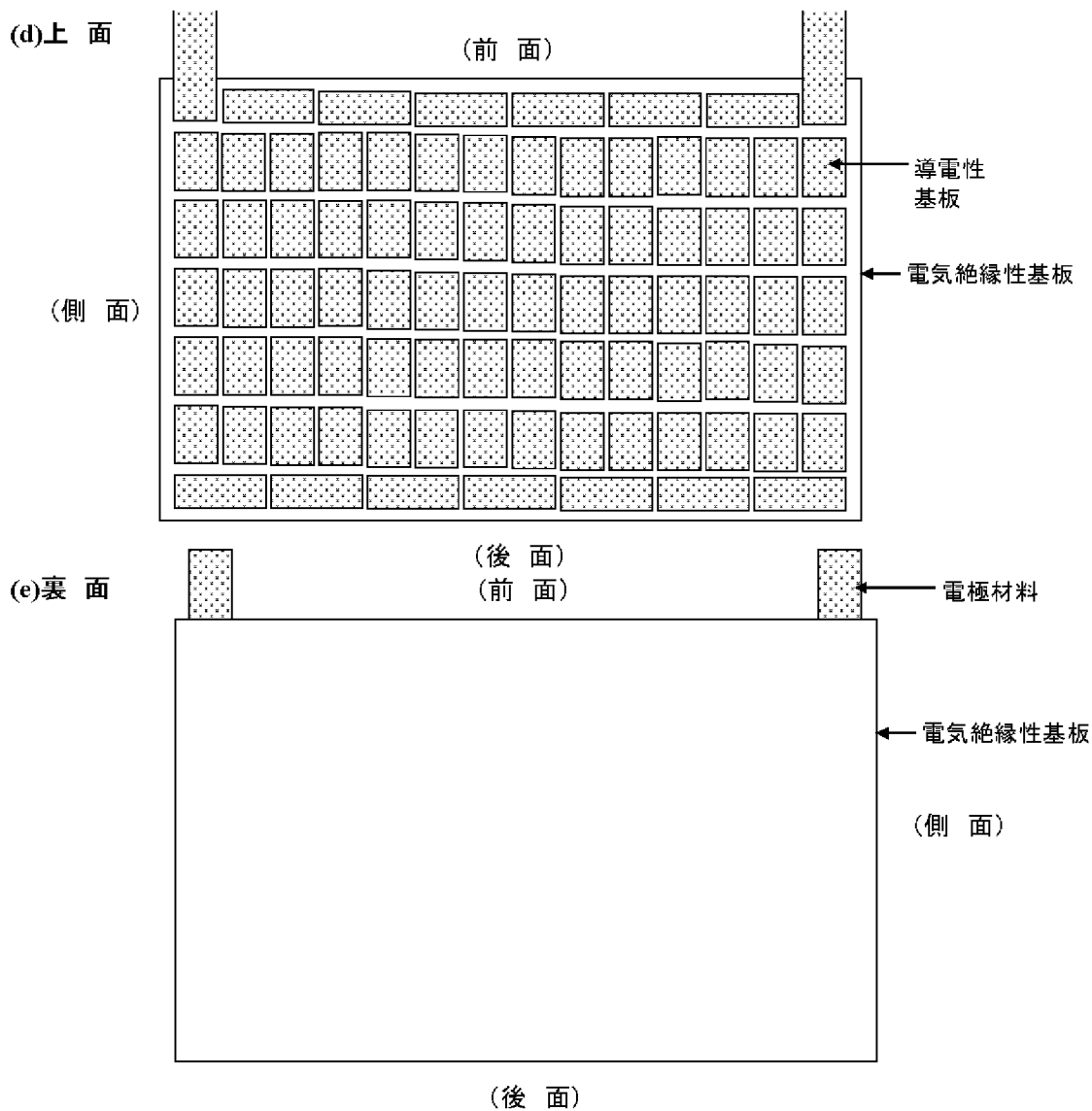
～95重量部である、請求項1に記載の熱電変換素子。

- [請求項3] 導電性ペーストが、更に、ガラス粉末成分、樹脂成分、及び溶剤成分を含有する、請求項1又は2に記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 導電性基板が、シート状導電性金属、導電性セラミックス、又は導電性金属被覆を形成した絶縁性セラミックスである、請求項1～3のいずれかに記載の熱電変換素子。
- [請求項5] 導電性基板が、厚さ0.05～3mmの銀製シートである、請求項4に記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換素子を複数個用い、一つの熱電変換素子の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を、接合剤を用いて導電性基板上に接続する方法で、複数の熱電変換素子を直列に接続した熱電変換モジュールであって、接合剤が、金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属並びに銀からなる導電性金属を含む導電性ペーストであることを特徴とする、熱電変換モジュール。
- [請求項7] 導電性ペースト中の金、白金及びパラジウムからなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属の総量が、銀100重量部に対して、0.5～95重量部である、請求項6に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項8] 導電性ペーストが、更に、ガラス粉末成分、樹脂成分、及び溶剤成分を含有する、請求項6又は7に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項9] 導電性基板が、シート状導電性金属、導電性セラミックス、又は導電性金属被覆を形成した絶縁性セラミックスである、請求項6～8のいずれかに記載の熱電変換モジュール。
- [請求項10] 導電性基板が、厚さ0.05～3mmの銀製シートである、請求項9に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項11] 請求項6～10のいずれかの熱電変換モジュールの両面又は片面の導電性基板上に電気絶縁性基板が配置されている、熱電変換モジュール。

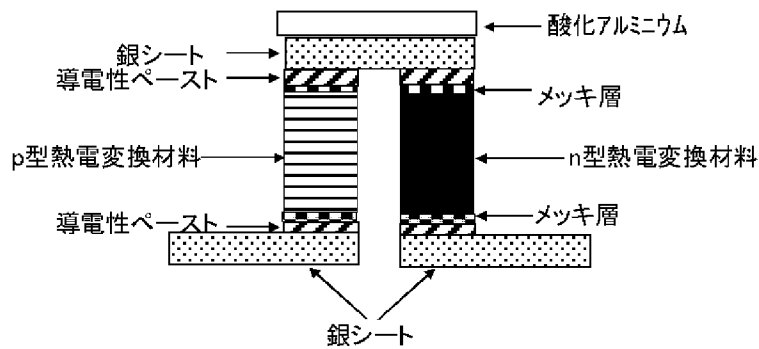
- [請求項12] 電気絶縁性基板が、酸化物セラミックス又は窒化物セラミックスである、請求項11に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項13] 請求項6～11のいずれかに記載の熱電変換モジュールの一方の導電性基板面側を高温部に配置し、他方の導電性基板面側を低温部に配置する工程を備えた、熱電発電方法。



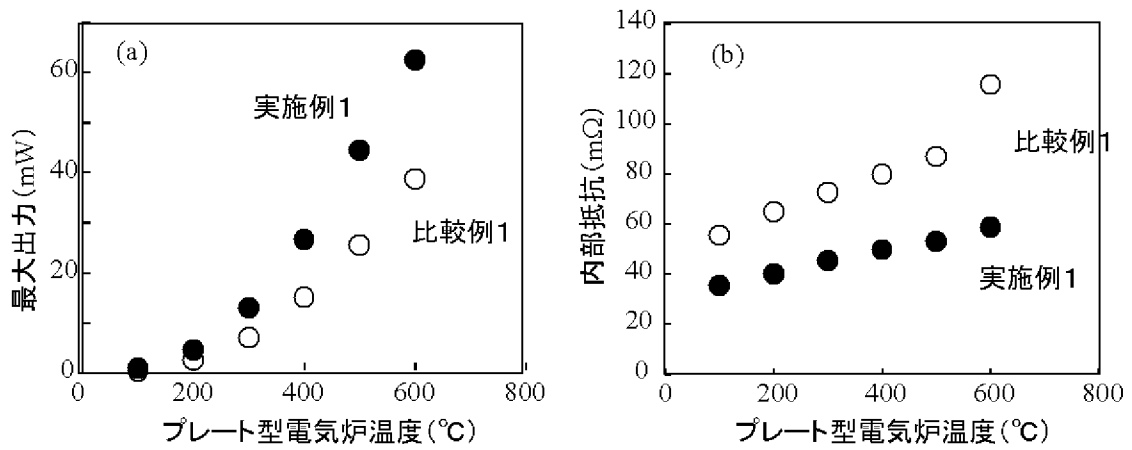
[図3]



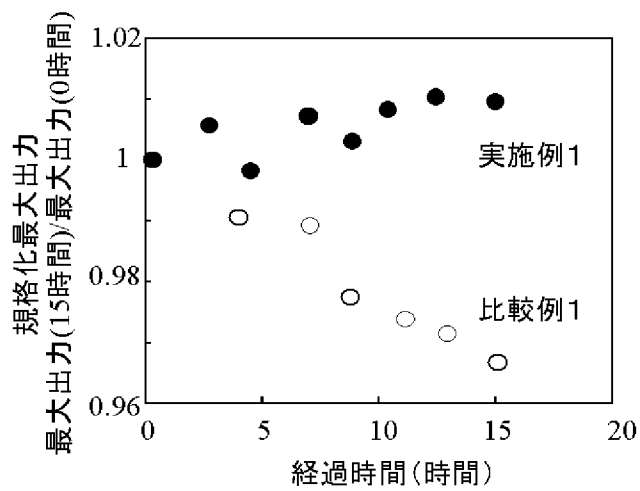
[図4]



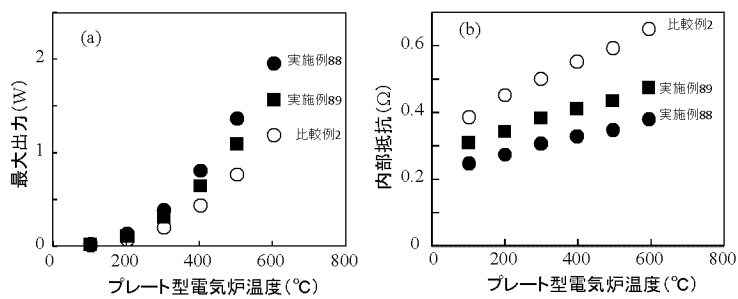
[図5]



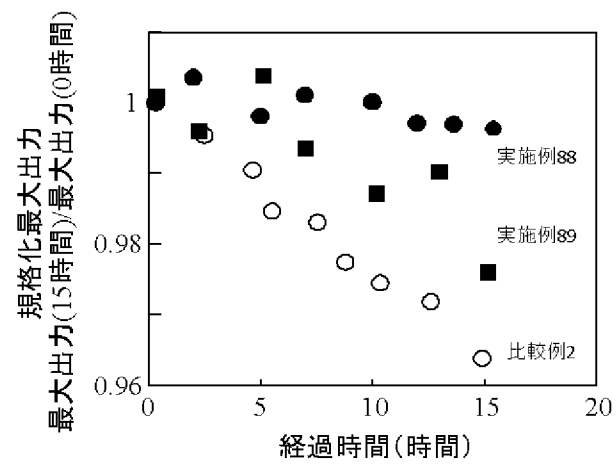
[図6]



[図7]



[図8]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/063791

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
H01L35/08(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, C22C29/18(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/34(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)  
H01L35/08, C22C5/06, C22C29/18, H01B1/22, H01L35/14, H01L35/34, 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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
Y	JP 2013-42862 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 March 2013 (04.03.2013), paragraphs [0019] to [0042], [0073] to [0123]; fig. 2 to 3, 11 to 19 & WO 2013/027749 A1	1-13
Y	JP 2014-49737 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 17 March 2014 (17.03.2014), paragraphs [0014] to [0033], [0036] to [0050]; fig. 1 & WO 2014/038418 A1	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 14 July 2015 (14.07.15)	Date of mailing of the international search report 28 July 2015 (28.07.15)
--	---

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/JP2015/063791

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 2011-198831 A (Fujitsu Ltd.), 06 October 2011 (06.10.2011), paragraphs [0017] to [0033]; fig. 1 (Family: none)	1-13
Y	JP 4-246106 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 02 September 1992 (02.09.1992), paragraph [0002] (Family: none)	1-13
Y	CD-ROM of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 80902/1991 (Laid-open No. 33547/1993) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 30 April 1993 (30.04.1993), paragraphs [0009] to [0023]; fig. 1 (Family: none)	1-13
Y	JP 2013-229457 A (Mitsubishi Electric Corp.), 07 November 2013 (07.11.2013), paragraphs [0002] to [0004] (Family: none)	1-13

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01L35/08(2006.01)i, C22C5/06(2006.01)i, C22C29/18(2006.01)i, H01B1/22(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01L35/08, C22C5/06, C22C29/18, H01B1/22, H01L35/14, H01L35/34, H02N11/00</p>											
<p>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</p> <table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:30%;">日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年	
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2015年										
日本国実用新案登録公報	1996-2015年										
日本国登録実用新案公報	1994-2015年										
<p>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）</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:15%;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="width:65%;">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</th> <th style="width:20%;">関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>JP 2013-42862 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2013.03.04, 段落[0019]－[0042], [0073]－[0123]及び図2－3, 11－19 &amp; WO 2013/027749 A1</td> <td style="text-align:center;">1－13</td> </tr> <tr> <td style="text-align:center;">Y</td> <td>JP 2014-49737 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2014.03.17, 段落[0014]－[0033], [0036]－[0050]及び図1 &amp; WO 2014/038418 A1</td> <td style="text-align:center;">1－13</td> </tr> </tbody> </table>			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 2013-42862 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2013.03.04, 段落[0019]－[0042], [0073]－[0123]及び図2－3, 11－19 & WO 2013/027749 A1	1－13	Y	JP 2014-49737 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2014.03.17, 段落[0014]－[0033], [0036]－[0050]及び図1 & WO 2014/038418 A1	1－13
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 2013-42862 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2013.03.04, 段落[0019]－[0042], [0073]－[0123]及び図2－3, 11－19 & WO 2013/027749 A1	1－13									
Y	JP 2014-49737 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2014.03.17, 段落[0014]－[0033], [0036]－[0050]及び図1 & WO 2014/038418 A1	1－13									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 100px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span></p>											
<table style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>							
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p style="text-align:center;">14.07.2015</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p style="text-align:center;">28.07.2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p style="text-align:center;">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</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p style="text-align:center;">安田 雅彦</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3514</p>	<table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width:50%;">5 F</td> <td style="width:50%;">9 4 4 7</td> </tr> </table>	5 F	9 4 4 7							
5 F	9 4 4 7										

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 2011-198831 A (富士通株式会社) 2011. 10. 06, 段落[0017]－[0033]及び図1 (ファミリーなし)	1－13
Y	JP 4-246106 A (田中貴金属工業株式会社) 1992. 09. 02, 段落[0002] (ファミリーなし)	1－13
Y	日本国実用新案登録出願 3-80902 号(日本国実用新案登録出願公開 5-33547 号)の願書に添付した明細書及び図面の内容を記録した CD-ROM (三洋電機株式会社) 1993. 04. 30, 段落[0009]－[0023]及び図1 (ファミリーなし)	1－13
Y	JP 2013-229457 A (三菱電機株式会社) 2013. 11. 07, 段落[0002]－[0004] (ファミリーなし)	1－13