

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4908426号
(P4908426)

(45) 発行日 平成24年4月4日(2012.4.4)

(24) 登録日 平成24年1月20日(2012.1.20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 L 35/32 (2006.01)	HO 1 L 35/32 A
HO 1 L 35/08 (2006.01)	HO 1 L 35/08
HO 1 L 35/20 (2006.01)	HO 1 L 35/20
HO 2 N 3/00 (2006.01)	HO 2 N 3/00 A
C 2 2 C 5/08 (2006.01)	C 2 2 C 5/08

請求項の数 17 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2007-547907 (P2007-547907)
 (86) (22) 出願日 平成18年11月22日(2006.11.22)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2006/323299
 (87) 国際公開番号 W02007/063755
 (87) 国際公開日 平成19年6月7日(2007.6.7)
 審査請求日 平成21年10月14日(2009.10.14)
 (31) 優先権主張番号 特願2005-344045 (P2005-344045)
 (32) 優先日 平成17年11月29日(2005.11.29)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000003078
 株式会社東芝
 東京都港区芝浦一丁目1番1号
 (73) 特許権者 303058328
 東芝マテリアル株式会社
 神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地
 (74) 代理人 110001092
 特許業務法人サクラ国際特許事務所
 (74) 代理人 100077849
 弁理士 須山 佐一
 (72) 発明者 広納 慎介
 日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株
 式会社 東芝 知的財産部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換モジュールとそれを用いた熱交換器および熱電発電装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

低温側に配置され、素子搭載領域を有する第1の基板と、
 高温側に配置され、素子搭載領域を有する第2の基板と、
 前記第1の基板の前記素子搭載領域に設けられた第1の電極部材と、
 前記第1の電極部材と対向して配置されるように、前記第2の基板の前記素子搭載領域
 に設けられた第2の電極部材と、
 前記第1の電極部材と前記第2の電極部材との間に配置され、かつ前記第1および第2
 の電極部材の双方と炭素を含有する活性金属ろう材層を介して接合され、電氣的に接続さ
 れた複数の熱電素子とを具備し、300 以上の温度で使用される熱電変換モジュールであ
 って、

前記熱電素子は

一般式： $A_x B_y X_{100-x-y}$

(式中、AはTi、Zr、Hfおよび希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、
 BはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を、XはSnおよびSbか
 ら選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびyは30 x 35原子%、30 y
 35原子%を満足する数である)

で表される組成を有し、MgAgAs型結晶構造を有する金属間化合物を主相とする熱
 電材料からなり、

前記基板の前記素子搭載領域の面積を面積A、前記複数の熱電素子の合計断面積を面積

B、前記熱電素子の占有面積率を(面積B/面積A)×100(%)としたとき、前記熱電素子の占有面積率が69%以上90%以下であることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項2】

請求項1記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記熱電素子の占有面積率が73%以上90%以下であることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項3】

請求項1または請求項2記載の熱電変換モジュールにおいて、

隣接する前記熱電素子の間隔が0.3mm以上0.7mm以下であることを特徴とする熱電変換モジュール。 10

【請求項4】

請求項1ないし請求項3のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記熱電素子の1個当たりの断面積が1.9mm²以上100mm²以下であることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項5】

請求項1ないし請求項4のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記基板の前記素子搭載領域の面積が100mm²以上10000mm²以下であることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項6】

20

請求項1ないし請求項5のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記熱電素子を16個以上具備することを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項7】

請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記活性金属ろう材は前記炭素を0.5質量%以上3質量%以下の範囲で含有することを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項8】

請求項1ないし請求項6のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記活性金属ろう材は、主材としてのAg-Cu合金と、1質量%以上8質量%以下の範囲のTi、ZrおよびHfから選ばれる少なくとも1種の活性金属と、0.5質量%以上3質量%以下の範囲の炭素とを含有することを特徴とする熱電変換モジュール。 30

【請求項9】

請求項1ないし請求項8のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

さらに、前記複数の熱電素子の間に固定治具として配置された絶縁性部材を具備することを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項10】

請求項9記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記絶縁性部材は前記複数の熱電素子の間に格子状に配置されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項11】

40

請求項1ないし請求項10のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記基板の前記素子搭載領域の面積に対する前記熱電変換モジュールの出力が1.3W/cm²以上であることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項12】

請求項1ないし請求項11のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記第1および第2の基板は窒化珪素、窒化アルミニウム、アルミナ、マグネシアおよび炭化珪素から選ばれる1種を主成分とするセラミックス部材からなることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項13】

請求項1ないし請求項12のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、

50

前記第1および第2の電極部材はCu、AgおよびFeから選ばれる1種を主成分とする金属材料からなることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項14】

請求項1ないし請求項13のいずれか1項記載の熱電変換モジュールにおいて、前記複数の熱電素子は交互に配置されたp型熱電素子とn型熱電素子とを具備し、かつ前記p型熱電素子と前記n型熱電素子とは前記第1および第2の電極部材で直列に接続されていることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項15】

加熱面と、
冷却面と、
前記加熱面と前記冷却面との間に配置された請求項1ないし請求項14のいずれか1項記載の熱電変換モジュールと
を具備することを特徴とする熱交換器。

10

【請求項16】

請求項15記載の熱交換器と、
前記熱交換器に熱を供給する手段とを具備し、
前記熱供給手段により供給された熱を、前記熱交換器における前記熱電変換モジュールで電力に変換して発電することを特徴とする熱発電装置。

【請求項17】

請求項16記載の熱発電装置において、
前記熱供給手段は、焼却炉の排ガスライン、ボイラーの内水管、内燃式エンジンの排気管、または燃焼装置の燃焼部を有することを特徴とする熱発電装置。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高温下で使用される熱電変換モジュールとそれを用いた熱交換器および熱発電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

資源の枯渇が予想される今日、如何にエネルギーを有効に利用するかは極めて重要な課題となっており、種々のシステムが提案されている。その中でも、熱電素子はこれまで排熱として無駄に環境中に捨てられていたエネルギーを回収する手段として期待されている。熱電素子は、p型熱電素子（p型熱電半導体）とn型熱電素子（n型熱電半導体）とを交互に直列接続した熱電変換モジュールとして使用される。

30

【0003】

従来の熱電変換モジュールは単位面積当たりの出力、つまり出力密度が低いために、発電用としてはほとんど実用化されていない。熱電変換モジュールの出力密度を高めるためには、熱電素子の性能向上と使用時におけるモジュールの温度差を大きくすることが必要である。すなわち、高温で使用可能な熱電変換モジュールを実現することが重要である。具体的には、300以上の高温環境下で使用可能な熱電素子が求められている。

40

【0004】

高温環境下で使用可能な熱電素子としては、例えばMgAgAs型結晶構造を有する金属間化合物を主相とする熱電材料（以下、ハーフホイスラー材料と呼ぶ）が知られている（特許文献1，2参照）。ハーフホイスラー材料は半導体的性質を示し、新規の熱電変換材料として注目されている。MgAgAs型結晶構造を有する金属間化合物の一部は、室温下で高いゼーベック効果を示すことが報告されている。さらに、ハーフホイスラー材料は使用可能温度が高く、熱電変換効率の向上が見込まれることから、高温の熱源を利用する発電装置の熱電変換モジュールに魅力的な材料である。

【0005】

しかしながら、従来の熱電変換モジュールでは高温環境下で使用する際に、熱電素子が

50

本来有する起電力が十分に生かされていない。このため、複数の熱電素子をモジュール化した構造から想定される起電力より小さい起電力しか得ることができない。すなわち、従来の熱電変換モジュールは起電力の低下が問題となっている。

【特許文献1】特開2004-356607公報

【特許文献2】特開2005-116746公報

【発明の開示】

【0006】

本発明の目的は、モジュール構造とした場合の起電力を向上させることによって、実用性を高めた熱電変換モジュール、およびそのような熱電変換モジュールを用いた熱交換器と熱電発電装置を提供することにある。

10

【0007】

本発明の一態様に係る熱電変換モジュールは、低温側に配置され、素子搭載領域を有する第1の基板と、高温側に配置され、素子搭載領域を有する第2の基板と、前記第1の基板の前記素子搭載領域に設けられた第1の電極部材と、前記第1の電極部材と対向して配置されるように、前記第2の基板の前記素子搭載領域に設けられた第2の電極部材と、前記第1の電極部材と前記第2の電極部材との間に配置され、かつ前記第1および第2の電極部材の双方と炭素を含有する活性金属ろう材層を介して接合され、電氣的に接続された複数の熱電素子とを具備し、300以上の温度で使用される熱電変換モジュールであって、前記熱電素子は

一般式： $A_x B_y X_{100-x-y}$

20

(式中、AはTi、Zr、Hfおよび希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、BはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を、XはSnおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびyは30 ≤ x ≤ 35原子%、30 ≤ y ≤ 35原子%を満足する数である)

で表される組成を有し、MgAgAs型結晶構造を有する金属間化合物を主相とする熱電材料からなり、前記基板の前記素子搭載領域の面積を面積A、前記複数の熱電素子の合計断面積を面積B、前記熱電素子の占有面積率を(面積B/面積A) × 100(%)としたとき、前記熱電素子の占有面積率が69%以上90%以下であることを特徴としている。

【0008】

30

本発明の態様に係る熱交換器は、加熱面と、冷却面と、前記加熱面と前記冷却面との間に配置された、本発明の態様に係る熱電変換モジュールとを具備することを特徴としている。本発明の態様に係る熱電発電装置は、本発明の態様に係る熱交換器と、前記熱交換器に熱を供給する熱供給部とを具備し、前記熱供給部により供給された熱を前記熱交換器における前記熱電変換モジュールで電力に変換して発電することを特徴としている。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の実施形態による熱電変換モジュールの構成を示す断面図である。

【図2】図1に示す熱電変換モジュールの平面状態を示す図である。

【図3】図1に示す熱電変換モジュールに固定治具として絶縁性部材を配置した状態を示す断面図である。

40

【図4】図3に示す熱電変換モジュールの平面状態を示す図である。

【図5】図4に示す絶縁性部材の支持台を示す断面図である。

【図6】MgAgAs型金属間化合物の結晶構造を示す図である。

【図7】図1に示す熱電変換モジュールの変形例を示す断面図である。

【図8】本発明の実施形態による熱交換器の構成を示す斜視図である。

【図9】本発明の実施形態による熱電発電装置の構成を示す図である。

【符号の説明】

【0010】

11...p型熱電素子、12...n型熱電素子、13...第1の電極部材、14...第2の電

50

極部材、15...第1の基板、16...第2の基板、17, 18, 25...接合部、19, 20...絶縁性部材(固定治具)、23, 24...裏打ち用金属板、30...熱交換器、40...排熱利用発電システム。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。図1は本発明の一実施形態による熱電変換モジュールの構成を示す断面図である。同図に示す熱電変換モジュール10は300以上の温度で使用されるものであり、複数のp型熱電素子11と複数のn型熱電素子12とを有している。これらp型熱電素子11とn型熱電素子12は同一平面上に交互に配列されており、モジュール全体としてはマトリックス状に配置されて熱電素子群を構成している。

10

【0012】

p型熱電素子11とn型熱電素子12とは隣接して配置されている。1個のp型熱電素子11とこれに隣接する1個のn型熱電素子12の上部には、これら素子間を接続する第1の電極部材13が配置されている。他方、1個のp型熱電素子11とこれに隣接する1個のn型熱電素子12の下部には、これら素子間を接続する第2の電極部材14が配置されている。第2の電極部材14は第1の電極部材13と対向して配置されている。第1の電極部材13と第2の電極部材14は素子1個分だけずれた状態で配置されている。

【0013】

このようにして、複数のp型熱電素子11と複数のn型熱電素子12とが電氣的に直列に接続されている。すなわち、p型熱電素子11、n型熱電素子12、p型熱電素子11、n型熱電素子12...の順に直流電流が流れるように、複数の第1の電極部材13と複数の第2の電極部材13、14とがそれぞれ配置されている。なお、第1の電極部材13と第2の電極部材14とは完全に対向している必要はなく、これら第1および第2の電極部材13、14の一部が対向していればよい。

20

【0014】

第1および第2の電極部材13、14は、Cu、AgおよびFeから選ばれる少なくとも1種を主成分とする金属材料により構成することが好ましい。このような金属材料は柔らかいため、熱電素子11、12と接合した際に熱応力を緩和する働きを示す。従って、第1および第2の電極部材13、14と熱電素子11、12との接合部の熱応力に対する信頼性、例えば熱サイクル特性を高めることが可能となる。さらに、Cu、Ag、Feを主成分とする金属材料は導電性に優れることから、例えば熱電変換モジュール10で発電した電力を効率よく取り出すことができる。

30

【0015】

第1の電極部材13の外側(熱電素子11、12と接合される面とは反対側の面)には、第1の基板15が配置されている。第1の電極部材13は第1の基板15の素子搭載領域に接合されている。第2の電極部材14の外側には、第2の基板16が配置されている。第2の電極部材14は第2の基板16の素子搭載領域に接合されている。第2の基板16の素子搭載領域は第1の基板15の素子搭載領域と同一形状を有している。第1および第2の電極部材13、14は第1および第2の基板15、16で支持されており、これらによってモジュール構造が維持されている。

40

【0016】

第1および第2の基板15、16には絶縁基板が用いられる。第1および第2の基板15、16は絶縁性セラミックス基板で構成することが好ましい。これら基板15、16には、熱伝導性に優れる窒化アルミニウム、窒化珪素、アルミナ、マグネシアおよび炭化珪素から選ばれる少なくとも1種を主成分とする焼結体からなるセラミックス基板を使用することが好ましい。例えば、特開2002-203993公報に記載されているような熱伝導率が65W/m・K以上で3点曲げ強度が600MPa以上の高熱伝導性窒化珪素基板(窒化珪素焼結体)を使用することが望ましい。

【0017】

50

p型およびn型熱電素子11、12はそれぞれ第1および第2の電極部材13、14に対して、ろう材による接合部17を介して接合されている。第1および第2の電極部材13、14とp型およびn型熱電素子11、12とは、接合部(ろう材層)17を介して電気的および機械的に接続されている。同様に、第1および第2の電極部材13、14は、それぞれ第1および第2の基板15、16に対して接合部18を介して接合されている。

【0018】

熱電変換モジュール10内には、複数個の熱電素子11、12がマトリックス状に配置されている。ここで、基板15、16の素子搭載領域の面積を面積A、複数個の熱電素子11、12の合計断面積を面積B、熱電素子11、12の占有面積率を(面積B/面積A)×100(%)としたとき、熱電素子11、12は占有面積率が69%以上となるように配置されている。素子搭載領域の面積Aとは、図2に示すように、基板15、16上に配置された複数の熱電素子11、12のうち、最外周部の熱電素子11、12で囲まれた面積を示す。なお、図2では第1の基板15しか示していないが、第2の基板16も同面積の素子搭載領域を有している。図2は電極部材13、14の図示を省略している。

10

【0019】

面積Aに対する面積Bの比率は熱電素子11、12の占有面積(搭載密度)を示している。言い換えると、B/A比から熱電素子11、12の非搭載部の割合(熱電素子11、12間の隙間の割合)が分かる。従来の熱電変換モジュールにおける起電力の低下要因は熱電素子の搭載密度(充填密度)にあると考えられる。前述した特許文献1の図3ないし図5のように熱電素子を並べると、熱電素子の占有面積率は50~60%程度となる。言い換えると、熱電素子の未占有部が50~40%程度存在することになる。この素子未占有部からの熱損失が主な起電力の低下要因と考えられる。

20

【0020】

すなわち、熱電変換モジュールに占める素子断面積の総和が少ないと、高温側基板に投入された熱量が高温側基板の素子未占有部やその部分に位置する電極部材から低温側基板に向けて熱放射されることで熱損失が大きくなる。このため、熱電素子の高温側端部と低温側端部との間の温度差(上下端間の温度差)を、熱電変換モジュールに投入された熱量に対して十分な値まで高めることができない。このように、素子未占有部に基づく輻射による熱損失が、従来の熱電変換モジュールにおける起電力の低下要因と考えられる。

30

【0021】

同じ素子数で比較した場合、熱電変換モジュール10に占める素子断面積の総和を増加させることによって、モジュール10の内部抵抗が小さくなる。高温環境下で使用する熱電変換モジュール10ではそれだけではなく、高温側基板に投入された熱量の素子未占有部に基づく熱損失が小さくなるため、熱電素子11、12の上下端間の温度差が大きくなる。これらによって、熱電素子11、12の起電力が増大するため、熱電変換モジュール10の出力を向上させることができる。

【0022】

熱電素子11、12の占有面積率を69%以上とした熱電変換モジュール10によれば、内部抵抗の減少効果に加えて、素子未占有部からの輻射による熱損失の低減効果を実用レベルで有効に作用させることができるため、熱電素子11、12の起電力が増大する。従って、出力を向上させた熱電変換モジュール10を実現することが可能となる。熱電変換モジュール10における熱電素子11、12の占有面積率は、モジュール出力をより一層高めることが可能な73%以上とすることが好ましい。ただし、占有面積率を高くしすぎると隣り合う熱電素子11、12間でショートが発生しやすくなるため、熱電素子11、12の占有面積率は90%以下とすることが好ましい。

40

【0023】

基板15、16の素子搭載領域の面積Aは100mm²以上10000mm²以下とすることが好ましい。熱電変換モジュール10を300以上の高温環境下で使用する場合、基板15、16の素子搭載領域の面積Aが10000mm²を超えると熱応力に対する信頼性が低下する。一方、素子搭載領域の面積Aが100mm²未満の場合、複数個の熱

50

電素子 11、12 をモジュール化したことによる効果を十分に得ることができない。面積 A は 400 ~ 3600 mm² の範囲であることがより好ましい。

【0024】

熱電素子 11、12 の 1 個当たりの断面積は 1.9 mm² 以上 100 mm² 以下とすることが好ましい。熱電変換モジュール 10 を 300 以上の高温環境下で使用する場合、熱電素子 11、12 の 1 個当たりの断面積が 100 mm² を超えると熱応力に対する信頼性が低下する。一方、熱電素子 11、12 の 1 個当たりの断面積が 1.9 mm² 未満であると、熱電素子 11、12 の占有面積率を高めることが困難となる。すなわち、熱電素子 11、12 の間隔はそれらの配列精度や寸法精度等から 0.3 mm 以下にすることが難しい。従って、熱電素子 11、12 の占有面積率を 69% 以上とするためには、熱電素子 11、12 の 1 個当たりの断面積を 1.9 mm² 以上とすることが好ましい。熱電素子 11、12 の 1 個当たりの断面積は 2.5 ~ 25 mm² の範囲とすることがより好ましい。

10

【0025】

熱電素子 11、12 の占有面積率の管理は、多数の熱電素子 11、12 を用いた熱電変換モジュール 10 に対して有効である。具体的には 16 個以上、さらには 50 個以上の熱電素子 11、12 を有する熱電変換モジュール 10 に対して有効である。熱電素子 11、12 の数が多くなればなるほど、占有面積率を向上させた効果が大きくなる。その結果として、出力の大きい熱電変換モジュール 10 を得ることが可能となる。具体的には、基板 15、16 の素子搭載領域の面積 A に対するモジュール出力（出力密度）が 1.3 W/cm² 以上の熱電変換モジュール 10 を実現することができる。

20

【0026】

熱電素子 11、12 の占有面積率を 69% 以上とするためには、基板 11、12 の素子搭載領域の面積と熱電素子 11、12 の 1 個当たりの断面積にもよるが、隣接する熱電素子 11、12 の間隔（素子間隔）を 0.7 mm 以下とすることが好ましい。しかし、素子間隔を単に 0.7 mm 以下にしようとしても、熱電素子 11、12 と第 1 および第 2 の電極部材 13、14 とを接合する際に、接合部 17 のろう材が濡れ広がることによって、隣り合う熱電素子 11、12 間ショートする危険性が高くなる。

【0027】

このような点に対しては、炭素を含有するろう材を用いることが有効である。ろう材に炭素を含有させることで濡れ広がりが抑制されるため、熱電素子 11、12 間でショートが発生する危険性が低下する。従って、熱電素子 11、12 の占有面積率を向上させることができる。素子間隔は上記したように 0.7 mm 以下とすることが好ましい。ただし、素子間隔を狭くしすぎるとショートが発生しやすくなる。熱電素子 11、12 の配列精度や寸法精度等を考慮すると、素子間隔は 0.3 mm 以上とすることが好ましい。

30

【0028】

熱電素子 11、12 と電極部材 13、14 との接合部 17 には、炭素を含有する活性金属ろう材を用いることが好ましい。活性金属ろう材としては、Ag、Cu および Ni から選ばれる少なくとも 1 種からなる主材に、Ti、Zr、Hf、Ta、V および Nb から選ばれる少なくとも 1 種の活性金属を 1 ~ 10 質量% の範囲で配合したろう材が挙げられる。活性金属の含有量が少なすぎると、熱電素子 11、12 に対する接合性を低下するおそれがある。活性金属の含有量が多すぎると、ろう材としての特性が低下する。なお、活性金属ろう材は、熱電素子 11、12 と電極部材 13、14 との接合に限らず、電極部材 13、14 と基板 15、16 との接合に対しても有効である。

40

【0029】

活性金属を配合するろう材成分（主材）は、Ag、Cu および Ni から選ばれる少なくとも 1 種で構成される。活性金属ろう材の主材には、Ag を 60 ~ 75 質量% の範囲で含有する Ag - Cu 合金（Ag - Cu ろう材）を用いることが好ましい。Ag - Cu 合金は、さらに共晶組成を有していることが好ましい。活性金属ろう材は Sn および In から選ばれる少なくとも 1 種を 8 ~ 18 質量% の範囲で含有していてもよい。活性金属ろう材は、Ti、Zr および Hf から選ばれる少なくとも 1 種の活性金属を 1 ~ 8 質量% の範囲で

50

含み、残部が Ag - Cu 合金 (Ag - Cu ろう材) からなることが好ましい。

【 0 0 3 0 】

上述したような活性金属ろう材に炭素を 0 . 5 ~ 3 質量 % の範囲で含有させたるろう材を用いて、熱電素子 1 1、1 2 と電極部材 1 3、1 4 とを接合することが好ましい。活性金属ろう材に対する炭素の配合量が 0 . 5 質量 % 未満であると、ろう材の濡れ広がりを抑制する効果が十分に得られないおそれがある。一方、炭素の配合量が 3 質量 % を超えると高い接合温度が必要となり、ろう材層自体の強度が低下するおそれがある。

【 0 0 3 1 】

熱電素子 1 1、1 2 と電極部材 1 3、1 4 とは、炭素を含有する活性金属ろう材を用いて、例えば 7 6 0 ~ 9 3 0 程度の温度に加熱して接合する。このような高温下で熱電素子 1 1、1 2 と電極部材 1 3、1 4 とを接合することによって、3 0 0 以上 7 0 0 以下程度の温度範囲で優れた接合強度を維持することができる。このため、3 0 0 以上の高温下で使用される熱電変換モジュール 1 0 に好適な構造を提供することができる。活性金属ろう材は後述する Mg Ag As 型結晶構造を有する金属間化合物を主相とする熱電材料からなる熱電素子 1 1、1 2 と電極部材 1 3、1 4 との接合強度の向上に寄与する。

【 0 0 3 2 】

さらに、熱電素子 1 1、1 2 の間隔を狭くして占有面積率を高めるために、隣接する熱電素子 1 1、1 2 の間に絶縁性部材を配置することが有効である。熱電素子 1 1、1 2 間のショートを防止しつつ、基板 1 5、1 6 上の所定の位置に熱電素子 1 1、1 2 を正確に配置するためには、熱電素子 1 1、1 2 を固定する治具を使用することが有効である。金属製の固定治具を使用した場合、素子と治具との熱膨張率差により生じる素子破壊や素子間への治具の噛み付きを防止するために、高温で接合する以前に固定治具を取り外す必要がある。しかし、未接合状態で治具を取り外すと素子のずれや傾きが生じやすく、素子間隔が狭い場合には素子のずれや傾きで素子間がショートする可能性が高い。

【 0 0 3 3 】

そこで、高温接合時においても取り外す必要のない絶縁性部材からなる固定治具を熱電素子 1 1、1 2 間に配置することによって、接合時における素子のずれや傾きを防止することができる。図 3 ないし図 5 に示すように、固定治具として棒状の絶縁性部材 1 9、2 0 を用意する。マトリクス状に配置された熱電素子 1 1、1 2 の間に横方向の絶縁性部材 1 9 と縦方向の絶縁性部材 2 0 とを格子状に配置する。絶縁性部材 1 9、2 0 は熱電素子 1 1、1 2 の外側に配置された支持台 2 1 で位置を規定する。支持台 2 1 は絶縁性部材 1 9、2 0 を受けるスリット 2 2 を有している。このような絶縁性部材 1 9、2 0 で熱電素子 1 1、1 2 のずれや傾きを防止することによって、素子間隔を狭くすることができる。

【 0 0 3 4 】

絶縁性部材 1 9、2 0 は熱膨張率が低い材料、あるいは熱電素子 1 1、1 2 と熱膨張率が近い材料で形成することが好ましい。絶縁性部材 1 9、2 0 には、例えばアルミナ焼結体、窒化珪素焼結体、マグネシア焼結体等が用いられる。これら以外に、気密性の高い樹脂やガラス材等を使用してもよい。これらの絶縁材料は耐酸化用封止材料としてそのまま使用することができるため、熱電変換モジュール 1 0 の封止工程を省くことも可能である。このように、隣接する熱電素子 1 1、1 2 間に固定治具として絶縁性部材 1 9、2 0 を配置することによって、素子間のショートを発生させることなく、熱電素子 1 1、1 2 の占有面積率を高めた熱電変換モジュール 1 0 を実現することができる。

【 0 0 3 5 】

p 型熱電素子 1 1 および n 型熱電素子 1 2 は、Mg Ag As 型結晶構造を有する金属間化合物を主相とする熱電材料 (ハーフホイスラー材料) で形成することが好ましい。ここで、主相とは構成される相の中で最も体積分率が高い相を指すものである。ハーフホイスラー材料は熱電変換材料として注目されており、高い熱電性能が報告されている。ハーフホイスラー化合物は化学式 A B X で表され、立方晶系の Mg Ag As 型結晶構造を持つ金属間化合物である。ハーフホイスラー化合物は図 6 に示すように、原子 A と原子 X による NaCl 型結晶格子に原子 B が挿入された結晶構造を有している。Z は空孔である。

【0036】

ハーフホイスラー化合物のAサイト元素としては、一般に3族元素（Sc、Yを含む希土類元素等）、4族元素（Ti、Zr、Hf等）、および5族元素（V、Nb、Ta等）から選ばれる少なくとも1種の元素が用いられる。Bサイト元素としては7族元素（Mn、Tc、Re等）、8族元素（Fe、Ru、Os等）、9族元素（Co、Rh、Ir等）、および10族元素（Ni、Pd、Pt等）から選ばれる少なくとも1種の元素が用いられる。Xサイト元素としては13族元素（B、Al、Ga、In、Tl）、14族元素（C、Si、Ge、Sn、Pb等）、および15族元素（N、P、As、Sb、Bi）から選ばれる少なくとも1種の元素が用いられる。

【0037】

p型およびn型熱電素子11、12には、

$$\text{一般式：} A_x B_y X_{100-x-y} \cdots (1)$$

（式中、AはTi、Zr、Hfおよび希土類元素から選ばれる少なくとも1種の元素を、BはNi、CoおよびFeから選ばれる少なくとも1種の元素を、XはSnおよびSbから選ばれる少なくとも1種の元素を示し、xおよびyは30 x 35原子%、30 y 35原子%を満足する数である）

で表される組成を有し、MgAgAs型結晶構造を有する金属間化合物（ハーフホイスラー化合物）を主相とする材料を適用することが好ましい。

【0038】

さらに、p型およびn型熱電素子11、12は、

$$\text{一般式：} (T i_a Z r_b H f_c)_x B_y X_{100-x-y} \cdots (2)$$

（式中、a、b、c、xおよびyは0 a 1、0 b 1、0 c 1、a + b + c = 1、30 x 35原子%、30 y 35原子%を満足する数である）

で表される組成を有し、MgAgAs型結晶構造を有する金属間化合物（ハーフホイスラー化合物）を主相とする材料で形成することが望ましい。

【0039】

(1)式や(2)式で表されるハーフホイスラー化合物は、特に高いゼーベック効果を示し、また使用可能温度が高い（具体的には300以上）。このようなことから、高温の熱源を利用する発電用途の熱電変換モジュール10の熱電素子11、12として有効である。(1)式および(2)式において、Aサイト元素の量(x)は高いゼーベック効果を得る上で30~35原子%の範囲とすることが好ましい。同様に、Bサイト元素の量(y)も30~35原子%の範囲とすることが好ましい。

【0040】

なお、Aサイト元素を構成する希土類元素としては、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu等を用いることが好ましい。(1)式および(2)式におけるAサイト元素の一部は、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W等で置換してもよい。Bサイト元素の一部はMn、Cu等で置換してもよい。Xサイト元素の一部はSi、Mg、As、Bi、Ge、Pb、Ga、In等で置換してもよい。

【0041】

熱電変換モジュール10は上述した各要素により構成される。さらに、図7に示すように、第1および第2の基板15、16のさらに外側に電極部材13、14と同じ材質の金属板23、24を配置するようにしてもよい。これら金属板23、24は電極部材13、14と基板15、16との接合と同様に、活性金属ろう材を適用した接合部25を介して基板15、16に接合される。第1および第2の基板15、16の両面に同材質の金属板（電極部材13、14と金属板23、24）を貼り合わせることで、基板15、16と電極部材13、14との熱膨張差に起因するクラックの発生等が抑制される。

【0042】

図1または図7に示した熱電変換モジュール10は、上下の基板15、16間に温度差を与えるように、第1の基板15を低温側(L)に配置すると共に、第2の基板16を高温側(H)に配置して使用される。この温度差に基づいて第1の電極部材13と第2の電

10

20

30

40

50

極部材 14 との間に電位差が生じ、電極の終端に負荷を接続すると電力を取り出すことができる。熱電変換モジュール 10 は発電装置として有効に利用される。ハーフホイスター材料からなる熱電素子 11、12 は 300 以上の温度下で使用可能である。さらに、高い熱電変換性能を有することに加えて、モジュール全体としての内部抵抗や熱抵抗が低減されているため、高温の熱源を利用した高効率の発電装置を実現することができる。

【0043】

なお、熱電変換モジュール 10 は熱を電力に変換する発電用途に限らず、電気を熱に変換する加熱用途にも使用可能である。すなわち、直列接続された p 型熱電素子 11 および n 型熱電素子 12 に対して直流電流を流すと、一方の基板側では放熱が起こり、他方の基板側では吸熱が起こる。従って、放熱側の基板側に被処理体を配置することによって、被

10

【0044】

次に、本発明の熱交換器の実施形態について説明する。本発明の実施形態による熱交換器は、上述した実施形態による熱電変換モジュール 10 を具備する。熱交換器は加熱面と冷却面とを具備し、これらの間に熱電変換モジュール 10 を組み込んだ構成を有する。図 8 は本発明の一実施形態による熱交換器の構造を示す斜視図である。図 8 に示す熱交換器 30 において、熱電変換モジュール 10 の片側の面にはガス通路 31 が配置されており、その反対側の面には水流路 32 が配置されている。

【0045】

ガス通路 31 内には、例えばごみ焼却炉からの高温の排ガスが導入される。他方、水流路 32 内には冷却水が導入される。熱電変換モジュール 10 の片側の面はガス通路 31 内を流れる高温排ガスにより高温側となり、他方は水流路 32 内を流通する冷却水により低温側となる。このような温度差に基づいて熱電変換モジュール 10 から電力が取り出される。熱交換器 30 の冷却側（冷却面）は水冷に限らず、空冷としてもよい。加熱側（加熱面）も燃焼炉からの高温排ガスに限らず、例えば自動車エンジンに代表される内燃式エンジンの排気ガス、ボイラー内水管、各種燃料を燃焼させる燃焼部自体であってもよい。

20

【0046】

次に、本発明の熱電発電装置の実施形態について説明する。本発明の実施形態による熱電発電装置は、上記した実施形態の熱交換器 30 を具備する。熱電発電装置は熱交換器 30 に発電用の熱を供給する手段を有し、この熱供給手段により供給した熱を熱交換器 30 における熱電変換モジュール 10 で電力に変換して発電する。

30

【0047】

図 9 は本発明の一実施形態による熱電発電装置を適用した排熱利用発電システムの構成を示している。図 9 に示す排熱利用発電システム 40 は、可燃性ごみを焼却する焼却炉 41 と、その排ガス 42 を吸収して排煙処理装置 43 に送風する送風ファン 44 と、排ガス 42 を大気中に放散させる煙突 45 とを具備するごみ焼却装置に、実施形態による熱交換器 30 を付加した構成を有している。焼却炉 41 でごみを焼却することで、高温の排ガス 42 が発生する。熱交換器 30 には排ガス 42 が導入されると同時に冷却水 46 が導入されることによって、熱交換器 30 内部の熱電変換モジュール 10 の両端に温度差が生じて

40

【0048】

なお、実施形態の熱交換器を適用した熱電発電装置はごみ焼却装置に限らず、各種の焼却炉、加熱炉、溶融炉等を有する設備に適用可能である。内燃式エンジンの排気管を高温排ガスのガス通路として利用したり、また汽水火力発電設備のボイラー内水管を熱供給手段として利用することも可能である。例えば、実施形態の熱交換器を汽水火力発電設備のボイラー内水管もしくは水管フィンの表面に設置し、高温側をボイラー内側、低温側を水管側とすることで、電力と蒸気タービンに送られる蒸気とが同時に得られ、汽水火力発電設備の効率を改善することができる。さらに、熱交換器に熱を供給する手段は、燃焼暖房装置の燃焼部のような各種燃料を燃焼させる燃焼装置の燃焼部自体であってもよい。

50

【0049】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

【0050】

実施例 1

ここでは図 1 に示した熱電変換モジュールを以下の要領で製造した。まず、熱電素子の作製例について述べる。

【0051】

(n型熱電素子)

純度 99.9% の Ti、Zr、Hf と純度 99.99% の Ni と純度 99.99% の Sn と純度 99.999% の Sb を原料として用意した。これらを (Ti_{0.3}Zr_{0.3}Hf_{0.35})NiSn_{0.994}Sb_{0.006} の組成となるように秤量して混合した。この原料混合物をアーク炉内の水冷されている銅製ハースに装填し、炉内を 2×10^{-3} Pa まで真空排気した。次いで、純度 99.999% の Ar を -0.04 MPa まで導入した。この減圧 Ar 雰囲気内で原料混合物をアーク溶解した。

10

【0052】

得られた金属塊を粉砕した後、内径 20 mm の金型を用いて圧力 50 MPa で成形した。この成形体を内径 20 mm のカーボン製モールドに充填し、80 MPa の Ar 雰囲気中にて 1200 × 1 時間の条件で加圧焼結して、直径 20 mm の円盤状焼結体を得た。このようにして得た焼結体から一辺が 2.7 mm、高さが 3.3 mm の直方体素子を切り出して n 型熱電素子とした。この熱電素子の 700 K での抵抗率は 1.20×10^{-2} m m、ゼーベック係数は -280 μV/K、熱伝導率は 3.3 W/m·K であった。

20

【0053】

(p型熱電素子)

純度 99.9% の Ti、Zr、Hf と純度 99.9% の Co と純度 99.999% の Sb と純度 99.99% の Sn を原料として用意した。これらを (Ti_{0.3}Zr_{0.35}Hf_{0.35})CoSb_{0.85}Sn_{0.15} の組成となるように秤量して混合した。この原料混合物をアーク炉内の水冷されている銅製ハースに装填し、炉内を 2×10^{-3} Pa まで真空排気した。次いで、純度 99.999% の Ar を -0.04 MPa まで導入した。この減圧 Ar 雰囲気内で原料混合物をアーク溶解した。

【0054】

得られた金属塊を粉砕した後、内径 20 mm の金型を用いて圧力 50 MPa で成形した。この成形体を内径 20 mm のカーボン製モールドに充填し、70 MPa の Ar 雰囲気中にて 1300 × 1 時間の条件で加圧焼結して、直径 20 mm の円盤状焼結体を得た。このようにして得た焼結体から一辺が 2.7 mm、高さが 3.3 mm の直方体素子を切り出して p 型熱電素子とした。この熱電素子の 700 K での抵抗率は 2.90×10^{-2} m m、ゼーベック係数は 309 μV/K、熱伝導率は 2.7 W/m·K であった。

30

【0055】

次に、上記した p 型熱電素子と n 型熱電素子を用いて、以下のようにして熱電変換モジュールを作製した。

【0056】

(熱電変換モジュール)

この実施例では、第 1 および第 2 の基板として窒化珪素製セラミックス板 (熱伝導率 = 80 W/m·K、3 点曲げ強度 = 800 MPa) を用い、電極部材として Cu 板を用いて熱電変換モジュールを作製した。まず、一片が 40 mm、厚さが 0.7 mm の窒化珪素板上に、質量比で Ag : Cu : Sn : Ti : C = 61 : 24 : 10 : 4 : 1 の活性金属ろう材をペースト状にした接合材をスクリーン印刷した。これを乾燥させた後、接合材上に縦 2.8 mm、横 6.1 mm、厚さ 0.25 mm の Cu 電極板を縦 6 枚、横 12 枚ずつ配置し、窒化珪素板上に合計 72 個の Cu 電極板を配置した。この後、0.01 Pa 以下の真空中にて 800 × 20 分間の熱処理を行って接合した。窒化珪素板の Cu 電極板を配置した反対側の面にも、上記した接合材を用いて Cu 板を全面に接合した。

40

50

【 0 0 5 7 】

次いで、Cu電極板上に上記した接合材をスクリーン印刷し、これを乾燥させたものをモジュール基板とした。このモジュール基板を2枚用いて、その間に熱電素子を挟むようにして積層した。熱電素子はCu電極板に印刷された接合材上に、p型およびn型熱電素子を交互に配置し、縦6組、横12列、計72組の正方形に配列した。熱電素子を配列するにあたって、固定治具（スペーサ）として厚さ0.45mmの棒状の窒化珪素板を格子状に設置した。図4および図5に示したように、固定治具19、20はスリット22を0.5mm間隔で設けた支持台21で位置決めした。この積層体に対して0.01Pa以下の真空中にて800×20分間の熱処理を実施して、各熱電素子とCu電極板とを接合した。モジュールに占める熱電素子の面積率は73.8%である。

10

【 0 0 5 8 】

このようにして作製した熱電変換モジュールについて、高温側を500、低温側を55とし、モジュールの内部抵抗と同抵抗値の負荷を繋ぎ、整合負荷条件で熱電特性を測定した。熱電変換モジュールのI-V特性からモジュール抵抗を測定し、接合界面における抵抗値を求めた。熱電素子1個当たりの平均起電力は188 μ V/Kであった。内部抵抗値は1.67、最大出力時の電圧は6.03V、最大出力は21.8W、出力密度は1.38W/cm²であった。

【 0 0 5 9 】

さらに、実施例1の熱電変換モジュールについて、高温側を550、低温側を59として同様の測定を行ったところ、熱電素子1個当たりの平均起電力は190 μ V/Kあり、内部抵抗値は1.69、最大出力時の電圧は6.70V、最大出力は26.6W、出力密度1.68W/cm²であった。このように、熱電変換モジュールは使用温度を高くすると出力が向上する。なお、接合温度が800であることから、実施例1の熱電変換モジュールの使用温度は800未満が目安となる。

20

【 0 0 6 0 】

実施例2～7、比較例1～3

熱電素子や電極部材の面積、個数を変える以外は、実施例1と同一の熱電変換モジュールをそれぞれ同様にして作製した。これら熱電変換モジュールの性能を実施例1と同様にして評価した。表1および表2に各熱電変換モジュールの構成と評価結果を示す。

【 0 0 6 1 】

【表1】

30

	素子占有面積率 (%)	素子間隔 (mm)	素子辺 (mm)	素子数 (個)	素子1個当りの起電力 (μ V/K)
実施例1	73.8	0.5	2.8	144	188
	73.8	0.5	2.8	144	190
実施例2	69.4	0.5	2.3	196	184
実施例3	86.2	0.4	4.6	64	189
実施例4	78.2	0.4	2.8	144	189
実施例5	69.0	0.6	2.7	144	183
実施例6	69.1	0.7	3.1	100	183
実施例7	83.9	0.3	3.0	144	189
比較例1	59.4	0.8	2.5	144	176
比較例2	54.6	1.1	2.8	100	175
比較例3	43.3	1.0	1.8	196	175

40

【 0 0 6 2 】

【表 2】

	高温側 基板温度 (°C)	低温側 基板温度 (°C)	内部抵抗 (Ω)	電圧 (V)	最大出力 (W)	出力密度 (W/cm ²)
実施例 1	500	55	1.67	6.03	21.8	1.38
	550	59	1.69	6.70	26.6	1.68
実施例 2	502	50	3.24	8.15	20.5	1.30
実施例 3	500	53	0.28	2.71	26.2	1.66
実施例 4	500	51	1.58	5.90	21.6	1.50
実施例 5	500	53	1.72	5.93	20.4	1.34
実施例 6	500	52	0.91	4.10	18.5	1.33
実施例 7	500	59	1.41	5.99	25.4	1.65
比較例 1	500	51	2.07	5.68	15.6	0.99
比較例 2	500	53	1.18	3.88	12.8	0.82
比較例 3	500	51	5.30	7.70	11.2	0.72

10

【0063】

比較例 1 では一辺が 2.5 mm、高さが 3.3 mm の熱電素子を用いて、素子間隔が 0.8 mm の熱電変換モジュールを作製した。素子占有面積率は 59.4% である。比較例 1 のモジュールは実施例 1 のモジュールに比べて、高温側基板の素子からの輻射熱が大きくなるため、実質的に熱電素子の両端にかかる温度差が小さくなり、モジュールの電圧が低くなる。熱電素子 1 個当たりの平均起電力は 176 μV/K であった。実施例 1 と同様に整合負荷条件で熱電特性を測定したところ、内部抵抗値は 2.71 Ω、最大出力時の電圧は 5.68 V、最大出力は 15.6 W、出力密度は 0.99 W/cm² であった。

20

【0064】

比較例 2 は実施例 1 と同サイズの熱電素子を用いて、素子占有面積率を 69% 未満にしたものである。比較例 3 は小さい熱電素子を多数用いて、素子占有面積率を 69% 未満にしたものである。比較例 1 ~ 3 に対して、実施例 1 ~ 7 の熱電変換モジュールは素子占有面積率が 69% 以上であるため、出力密度が大幅に向上していることが分かる。

30

【0065】

さらに、比較例 4 として炭素とチタンを含有しないろう材を用いて熱電変換モジュールを作製した。すなわち、Cu 電極板上に質量比で Ag : Cu : Sn = 60 : 30 : 10 の Ag-Cu ろう材をペースト状にした接合材をスクリーン印刷した。それ以外は実施例 1 と同様にして、素子間隔が 0.4 mm のモジュールの作製を試みた。しかしながら、この場合にはろう材が均一に濡れ広がらず、濡れ広がりすぎた箇所では素子間がショートしてしまった。このように、素子間隔を 0.7 mm 以下まで狭める場合、熱電素子と電極部材との接合には炭素を含む活性金属ろう材が有効であることが分かる。

【0066】

実施例 8

ここでは図 8 に示した熱交換器を以下の要領で製造した。まず、実施例 1 の熱電変換モジュールを、耐熱鋼平板と耐食鋼平板の間に並べて配置し、両平板で固定した積層板を作製した。この際、各モジュールから出ている出力端子は直列に結合した。このようにして、積層板の耐熱鋼側を高温部、耐食鋼側を冷却部とした熱電変換モジュール付き熱交換器を得た。この熱電変換モジュール付き熱交換器には、高温の排ガスおよび冷却水を流通される。例えば、図 9 に示したごみ焼却設備に熱電変換モジュール付き熱交換器を設置することで、蒸気と熱水が得られると共に発電が行えるボイラーとすることができる。

40

【0067】

上記した熱電変換モジュール付き熱交換器を汽水火力発電設備のボイラー内水管もしくは水管フィン表面に設置し、耐熱鋼平板側をボイラー内側、耐食鋼平板側を水管側とする

50

ことで、電力と蒸気タービンに送られる蒸気とが同時に得られ、かつ効率が改善された汽水火力発電設備を得ることができる。すなわち、蒸気タービンのみで発電する汽水火力発電設備の発電効率を A 、熱交換器の熱電変換効率を T とすると、 $A = T + (1 - T)P$ であり、 P の発電効率の汽水火力発電設備に T なる熱電変換効率の熱交換器を設置することにより、 $(1 - TP) - T$ だけ発電効率を向上させることができる。

【0068】

さらに、熱電変換モジュール付き熱交換器を自動車エンジンの排気管（排気ガス流路）の途中に取り付けて熱電発電システムを構成した。この熱電発電システムでは、排気ガスの熱エネルギーから熱電変換モジュールで直流電力を取り出し、自動車に装備されている蓄電池に回生する。これによって、自動車に装備されている交流発電機（オルタネーター）の駆動エネルギーが軽減され、自動車の燃料消費率を向上させることができる。

10

【0069】

熱交換器は空冷としてもよい。空冷型熱交換器を燃焼暖房装置に適用することで、外部から電気エネルギーを供給する必要がない燃焼暖房装置が実現される。石油系液体燃料やガス燃料等の燃料を燃焼する燃焼部と、この燃焼部を収納し、該燃焼部で発生した熱を含む空気を装置前方に放出するための開口部を有する収納部と、燃焼部で発生した熱を含む空気を装置前方に送る送風部とを備えた燃焼暖房装置において、燃焼部の上方に空冷型熱交換器を設置する。このような燃焼暖房装置によれば、燃焼ガスの熱の一部から熱電変換モジュールで直流電力を得て、送風部にある送風ファンを駆動することができる。

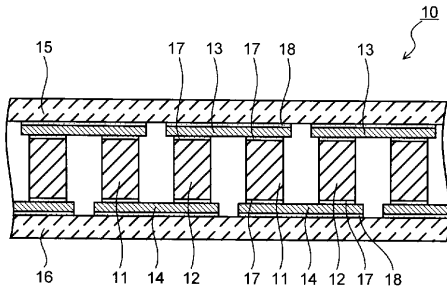
【産業上の利用可能性】

20

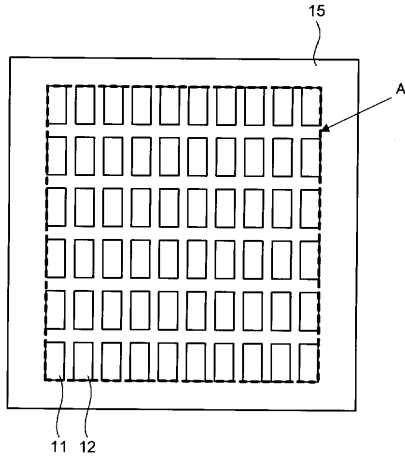
【0070】

本発明の熱電変換モジュールは熱電素子の占有面積率を高めているため、高温側基板から輻射によって低温側基板に伝わる熱を減らすことができる。これによって、熱電素子の上下端間の温度差が大きくなるため、素子起電力を向上させることができる。このような熱電変換モジュールは、300 以上の高温下で良好な熱電変換機能を発揮するため、熱交換器や熱電発電装置に有効に利用される。

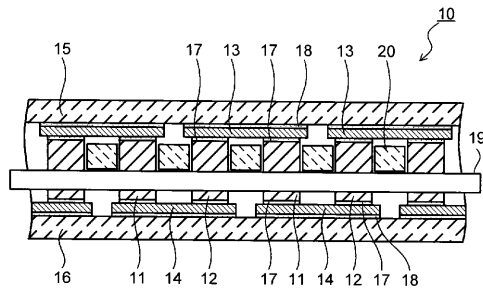
【図1】



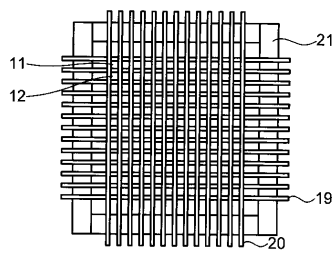
【図2】



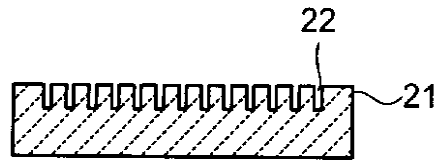
【図3】



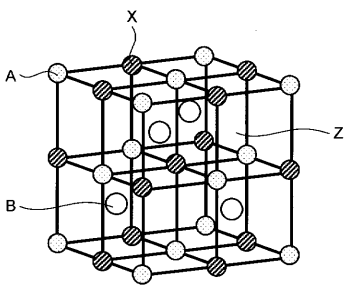
【図4】



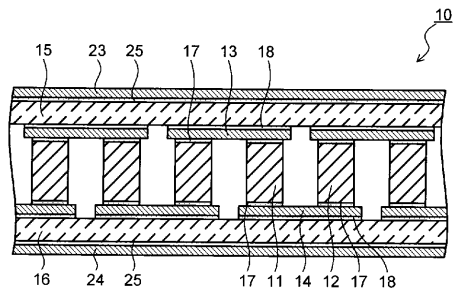
【図5】



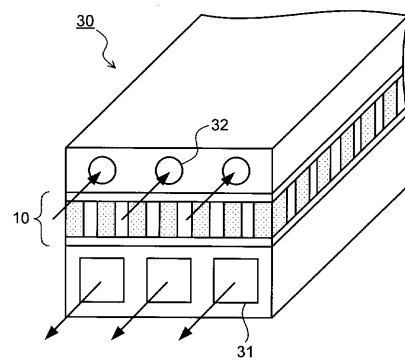
【図6】



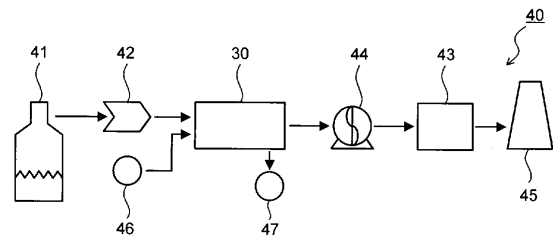
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 2 3 K 35/30 (2006.01) B 2 3 K 35/30 3 1 0 B
C 2 2 C 30/04 (2006.01) C 2 2 C 30/04

(72)発明者 岡村 正巳
 日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内
 (72)発明者 川島 史行
 日本国東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内

審査官 山田 正文

(56)参考文献 特開2001-060726(JP,A)
 特開平10-194860(JP,A)
 特開2000-214934(JP,A)
 特開2004-356607(JP,A)
 特開2002-238272(JP,A)
 特開2002-111076(JP,A)
 特開昭62-045499(JP,A)
 特開2002-203993(JP,A)
 特開2003-282796(JP,A)
 特開平11-068172(JP,A)
 特開2001-028462(JP,A)
 特開2004-047870(JP,A)
 特開平03-201579(JP,A)
 国際公開第2004/095594(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/32
 B23K 35/30
 C22C 5/08
 C22C 30/04
 H01L 35/08
 H01L 35/20
 H02N 3/00