

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成27年2月19日(2015.2.19)

【公表番号】特表2014-508395(P2014-508395A)

【公表日】平成26年4月3日(2014.4.3)

【年通号数】公開・登録公報2014-017

【出願番号】特願2013-546283(P2013-546283)

【国際特許分類】

H 01 L	35/18	(2006.01)
H 01 L	35/34	(2006.01)
C 22 C	30/04	(2006.01)
C 22 C	1/02	(2006.01)
B 22 F	9/04	(2006.01)
B 22 F	3/14	(2006.01)
B 22 F	5/00	(2006.01)
C 22 C	30/00	(2006.01)

【F I】

H 01 L	35/18	
H 01 L	35/34	
C 22 C	30/04	
C 22 C	1/02	5 0 3 Z
B 22 F	9/04	C
B 22 F	3/14	D
B 22 F	5/00	Z
C 22 C	30/00	

【手続補正書】

【提出日】平成26年12月19日(2014.12.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

300nm未満の平均結晶粒サイズを有する熱電材料を製造する方法であって、前記熱電材料の液体合金を形成するために前記熱電材料の構成元素を結合してアーケ溶解する工程と、

前記熱電材料の一體鋳物を形成するために前記熱電材料の前記液体合金を鋳造する工程と、

前記熱電材料の前記一體鋳物をナノメートル規模の平均サイズの粒子にポールミル粉碎する工程と、

前記300nm未満の平均結晶粒サイズを有する前記熱電材料を形成するために前記ナノメートル規模のサイズの粒子を焼結する工程と、を含む方法。

【請求項2】

(i) 前記ナノメートル規模の平均サイズの粒子が100nm未満の平均サイズを有し、前記粒子の90%は250nm未満のサイズである、又は、

(ii) 前記ナノメートル規模の平均サイズの粒子は、5~100nmの範囲の平均サイズを有する、又は、

(i i i) 前記焼結された熱電材料の平均結晶粒サイズは 3 0 0 n m 未満の平均結晶粒サイズであり、少なくとも前記粒子の 9 0 % は 5 0 0 n m 未満のサイズである、又は、

(i V) 前記焼結された熱電材料の平均結晶粒サイズは 1 0 ~ 3 0 0 n m の範囲の平均結晶粒サイズである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記構成元素は、少なくとも 9 9 . 9 % 、好ましくは、少なくとも 9 9 . 9 9 % 純粹である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

(i) 前記熱電材料は、ハーフホイスラー材料を含み、前記構成元素は Ti 、 Zr 、 Hf の少なくとも 1 つ、Ni および Co の少なくとも 1 つ、ならびに Sn および Sb の少なくとも 1 つを含む、又は、

(i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}Sb_z$ (式中、 0 \leq x \leq 1 . 0 、 0 \leq y \leq 1 . 0 、 0 \leq z \leq 1 . 0 、および - 0 . 1 \leq 0 . 1) を有する、又は、

(i i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}Sb_z$ (式中、 0 \leq x \leq 1 . 0 、 0 \leq y \leq 1 . 0 、 0 \leq z \leq 1 . 0) を有する、又は、

(i v) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}Sb_z$ (式中、 0 \leq x \leq 0 . 5 、 0 \leq y \leq 0 . 5 、 0 \leq z \leq 0 . 2) を有する、又は、

(v) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}Sn_z$ (式中、 0 \leq x \leq 1 . 0 、 0 \leq y \leq 1 . 0 、 0 \leq z \leq 1 . 0 、および - 0 . 1 \leq 0 . 1) を有する、又は、

(v i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}Sn_z$ (式中、 0 \leq x \leq 1 . 0 、 0 \leq y \leq 1 . 0 、 0 \leq z \leq 1 . 0) を有する、又は、

(v i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}Sn_z$ (式中、 0 \leq x \leq 0 . 5 、 0 \leq y \leq 0 . 5 、 0 \leq z \leq 0 . 5) を有する、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記熱電材料の性能指数 ZT は、 1 ミクロン以上の結晶粒サイズを備える同一熱電材料の性能指数 ZT より 2 0 % 以上、好ましくは、 5 0 % 以上高い請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

前記熱電材料は n 型であり、性能指数 ZT は 6 0 0 超の温度では 0 . 8 超である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

前記熱電材料は p 型であり、性能指数 ZT は 6 0 0 超温度では 0 . 5 超である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記焼結する工程は、直流ホットプレスによって実施される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

3 0 0 n m 未満の平均結晶粒サイズを有する結晶粒を含むハーフホイスラー熱電材料。

【請求項 10】

前記熱電材料の性能指数 ZT は、 1 ミクロン以上の結晶粒サイズを備える同一熱電材料の性能指数 ZT より 2 0 % 以上、好ましくは、 5 0 % 以上高い請求項 9 に記載の熱電材料。

【請求項 11】

(i) 前記熱電材料は n 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 4 0 0 以上的温度では 0 . 8 超である、又は、

(i i) 前記熱電材料は n 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 5 0 0 以上的温度では 0 . 9 超である、又は、

(i i i) 前記熱電材料は n 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 600 以上の温度では 0.9 超である、又は、

(i v) 前記熱電材料は n 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 700 の温度では 0.9 超である、又は、

(v) 前記熱電材料は p 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 400 超の温度では 0.5 超である、又は、

(v i) 前記熱電材料は p 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 500 以上の温度では 0.6 超である、又は、

(v i i) 前記熱電材料は p 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 600 以上の温度では 0.7 超である、又は、

(v i i i) 前記熱電材料は p 型であり、前記熱電材料の性能指数 ZT は 700 の温度では 0.8 超である、請求項 9 に記載の熱電材料。

【請求項 12】

(i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1+x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、および $-0.1 \leq 0.1$) を有する、又は、

(i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、および $0 \leq z \leq 1.0$) を有する、又は、

(i i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.2$) を有する、又は、

(i v) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、および $0 \leq z \leq 1.0$) を有し、前記熱電材料は、0.9 超の ZT および 400 ~ 600 で ZT ピークを有する、又は、

(v) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1+x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、および $-0.1 \leq 0.1$) を有する、又は、

(v i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、および $0 \leq z \leq 1.0$) を有する、又は、

(v i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 0.5$ 、 $0 \leq y \leq 0.5$ 、および $0 \leq z \leq 0.5$) を有する、又は、

(v i i i) 前記ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、および $0 \leq z \leq 1.0$) を有し、前記熱電材料は、 $2.8 W m^{-1} K^{-1}$ 未満の最低熱伝導率とともに 800 未満の温度で $3 W m^{-1} K^{-1}$ 未満の熱伝導率を有し、

0.15×0.25 、

Sb 対 Sn の原子比率は 70 ~ 90 : 30 ~ 10、

700 では ZT = 0.85、

800 では ZT > 1.0 である、請求項 9 に記載の熱電材料。

【請求項 13】

前記熱電材料は 300 nm 未満の平均結晶粒サイズまたはメジアン結晶粒サイズを有し、前記粒子の少なくとも 90 % は 500 nm 未満のサイズである請求項 9 に記載の熱電材料。

【請求項 14】

前記熱電材料は、10 ~ 300 nm の範囲の平均結晶粒サイズまたはメジアン結晶粒サイズを有する、請求項 13 に記載の熱電材料。

【請求項 15】

1 つ以上の結晶粒に比して HF リッチで Co または Ni プアのいずれかである 1 つ以上

の結晶粒内に、 $10 \sim 50 \text{ nm}$ のサイズを有する少なくとも1つのナノドットをさらに含む、請求項9に記載の熱電材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

一実施形態は、 300 nm 未満の平均結晶粒サイズを有する熱電材料を製造する方法に関する。本方法は、熱電材料の液体合金を形成するために熱電材料のアーク溶解構成元素を結合する工程と、該熱電材料の一体鋳物を形成するために該熱電材料の液体合金を鋳造する工程と、を含む。本方法はさらに、該熱電材料の該一体鋳物をナノメートル規模の平均サイズ粒子にボールミル粉碎する工程と、 300 nm 未満の平均結晶粒サイズを有する熱電材料を形成するために該ナノメートル規模のサイズの粒子を焼結する工程と、を含む。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

また別の実施形態は、 300 nm 未満の平均結晶粒サイズを有する結晶粒を含むハーフホイスラー熱電材料に関する。1つの態様では、本ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1+x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1+z}Sb_z$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、および $x+y=1$ である)、例えば、 $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yNiSn_{1-z}Sb_z$ (式中、 $=0$ のとき $x=1.0$ 、 $y=0$ 、 $z=0$ および $x+y=1.0$ である) を有する。また別の態様では、本ハーフホイスラー材料は、式 $Hf_{1+x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1+z}Sn_z$ (式中、 $0 \leq x \leq 1.0$ 、 $0 \leq y \leq 1.0$ 、 $0 \leq z \leq 1.0$ 、および $x+y+z=1$ である)、例えば $Hf_{1-x-y}Zr_xTi_yCoSb_{1-z}Sn_z$ (式中、 $=0$ のとき $x=1.0$ 、 $y=0$ 、 $z=0$ である) を有する。