

(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
2010 年 12 月 9 日(09.12.2010)

(10) 国際公開番号
WO 2010/140669 A1

PCT

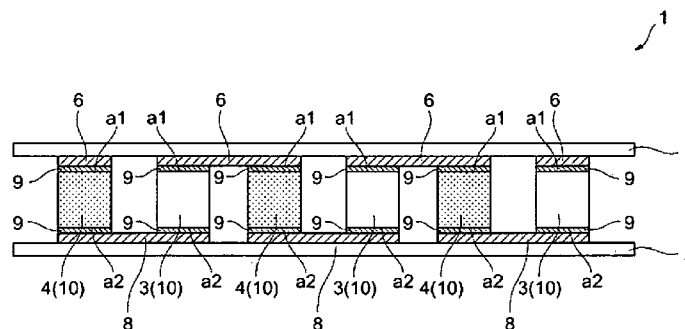
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) *H01L 35/32* (2006.01)
C01G 15/00 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
C04B 35/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/059482
- (22) 国際出願日: 2010 年 5 月 28 日(28.05.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-134835 2009 年 6 月 4 日(04.06.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社(SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目 2 7 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 廣山雄一(HIROYAMA, Yuichi) [JP/JP]; 〒3002617 茨城県つくば市吉沼 2 3 9 6 - 1 7 Ibaraki (JP). 岸田寛(KISHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒3050821 茨城県つくば市春日 2 - 4 0 - 1 - 5 0 2 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 中山亨, 外(NAKAYAMA, Tohru et al.); 〒5418550 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番 3 3 号住友化学知的財産センター株式会社内 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱電変換材料

図 1



(57) Abstract: Disclosed is a thermoelectric material which contains a complex oxide containing Zn, Al, Ga and B. One embodiment of the thermoelectric material is characterized in that the molar ratio of B to the total mole of Zn, Al, Ga and B is within the range of 0.0001-0.01 (inclusive). Another embodiment of the thermoelectric material is characterized in that the relative density of the complex oxide is not less than 95%. Another embodiment of the thermoelectric material is characterized in that at least a part of the surface of the complex oxide is covered with a coating film. Also disclosed is a thermoelectric conversion module which comprises a plurality of n-type thermoelectric materials, a plurality of p-type thermoelectric materials, and a plurality of electrodes for electrically connecting the n-type thermoelectric materials and the p-type thermoelectric materials alternately in series. The thermoelectric conversion module is characterized in that one or more of the n-type thermoelectric materials are composed of the above-described thermoelectric material.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2010/140669 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

Zn、Al、GaおよびBを含有する複合酸化物を含む熱電変換材料。Zn、Al、GaおよびBの総モル量に対するBのモル量の比が0.0001以上0.01以下である前記熱電変換材料。複合酸化物の相対密度が95%以上である前記熱電変換材料。複合酸化物の表面の少なくとも一部が、皮膜でコーティングされている前記熱電変換材料。複数のn型熱電変換材料および複数のp型熱電変換材料と、前記複数のp型熱電変換材料及び複数のn型熱電変換材料を交互に電氣的に直列に接続する複数の電極とを備える熱電変換モジュールであって、前記複数のn型熱電変換材料のうちの1つ以上の材料が、前記熱電変換材料である熱電変換モジュール。

明細書

熱電変換材料

5 技術分野

本発明は、熱電変換材料に関する。より詳しくは酸化物を含む熱電変換材料に関する。

背景技術

- 10 熱電変換発電は、熱電変換材料に温度差を与えた際に、電圧（熱起電力）が発生する現象、すなわちゼーベック効果を利用して、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することによる発電である。熱電変換発電は、地熱や焼却炉の熱などの種々の排熱を熱エネルギーとして利用できることから、実用化可能な環境保全型の発電として期待されている。
- 15 熱電変換材料の、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する効率（以下、「エネルギー変換効率」ということがある。）は、熱電変換材料の性能指数の値（ Z ）に依存する。性能指数の値（ Z ）は、熱電変換材料のゼーベック係数の値（ α ）、電気伝導度の値（ σ ）および熱伝導度の値（ κ ）を用いて、以下の式で求まる値である。熱電変換材料の性能指数の値（ Z ）が大きいほど、熱電変換材
- 20 料のエネルギー変換効率が良好となる。また、以下の式中の $\alpha^2 \times \sigma$ は出力因子と呼ばれ、この出力因子の値も、熱電変換特性を示す指標として用いられる。

$$Z = \alpha^2 \times \sigma / \kappa$$

- 熱電変換材料としては、ゼーベック係数が正の値である p 型熱電変換材料と、
- 25 ゼーベック係数が負の値である n 型熱電変換材料とがある。通常、熱電変換発電には、複数の p 型熱電変換材料および複数の n 型熱電変換材料と、これらを交互に電氣的に直列に接続する複数の電極とを備える熱電変換モジュールが使用されている。

これら熱電変換材料は、特に、金属からなる材料と酸化物からなる材料とに大別される。高温雰囲気のもとで用いるには酸化物からなる材料の方が適している。金属からなる材料としては $\beta\text{-FeSi}_2$ などシリサイド系の材料等が挙げられ、酸化物からなる材料としては酸化亜鉛系の材料等が挙げられる。

- 5 酸化亜鉛系の熱電変換材料としては、ZnOにおけるZnの一部がAlで置換された熱電変換材料が、特開平8-186293号に開示されており、その実施例では、ZnOおよび Al_2O_3 を混合して、これを成形した後に、成形体を1400℃付近で焼結して、熱電変換材料が得られている。また、非特許文献（山本清司ら、「第5回日本熱電学会学術講演会（TSJ2008）予稿集」第18
- 10 頁（2008年））には、ZnOにおけるZnの一部がAlおよびGaで共置換された熱電変換材料が開示されている。

- ところが、上記の従来の酸化亜鉛系の熱電変換材料は、これを製造する時、焼結温度が1300℃を超えると、亜鉛の蒸気圧が高いことに起因してZnが蒸発することから、目的物の組成の制御が困難であり、また、製造装置の維持も困難
- 15 である。そして、1200℃程度の温度に下げて焼結を行った場合には、得られる焼結体は、その切断、研磨などの加工に伴い、表面抵抗が高くなり、熱電変換発電時の電力低下を惹起することがわかった。

発明の開示

- 20 本発明の目的は、表面抵抗の値が小さく、加工時に表面抵抗が高くなり難く、かつ出力因子の値が大きい熱電変換材料を提供することにある。

本発明は、下記の手段を提供する。

- <1> Zn、Al、GaおよびBを含有する複合酸化物を含む熱電変換材料。
- 25 <2> Zn、Al、GaおよびBの総モル量に対するBのモル量の比が0.001以上0.01以下である<1>の熱電変換材料。
- <3> Zn、Al、GaおよびBの総モル量に対するAlのモル量の比が0.001以上0.1以下である<1>または<2>の熱電変換材料。

< 4 > Zn、Al、GaおよびBの総モル量に対するGaのモル量の比が0.001以上0.1以下である< 1 >~< 3 >のいずれかの熱電変換材料。

< 5 > 複合酸化物の相対密度が95%以上である< 1 >~< 4 >のいずれかの熱電変換材料。

5 < 6 > 複合酸化物の表面の少なくとも一部が、皮膜でコーティングされている< 1 >~< 5 >のいずれかの熱電変換材料。

< 7 > 複数のn型熱電変換材料および複数のp型熱電変換材料と、前記複数のp型熱電変換材料及び複数のn型熱電変換材料を交互に電氣的に直列に接続する複数の電極とを備える熱電変換モジュールであって、前記複数のn型熱電変換材料のうちの1つ以上の材料が、前記< 1 >~< 6 >のいずれかの熱電変換材料である熱電変換モジュール。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施形態に係る熱電変換材料を用いた熱電変換モジュールの一例の断面図を示す。

図2は、本発明の実施形態に係る熱電変換材料を用いた熱電変換モジュールの他の一例の断面図を示す。

符号の説明

20 1 熱電変換モジュール、2 第1の基板、3 p型熱電変換材料、4 n型熱電変換材料、6 第2の電極、7 第2の基板、8 第1の電極、9 接合材、10 熱電変換材料、12 支持枠、12a 挿通孔、a1, a2 電極と対向する熱電変換材料の端面。

25 発明を実施するための形態

<本発明の熱電変換材料>

本発明の熱電変換材料は、Zn、Al、GaおよびBを含有する複合酸化物を含むことを特徴とする。本発明における複合酸化物は、ZnOにおけるZnの一

部が、Al、GaおよびBの3元素で置換された複合酸化物であることが好ましい。

熱電変換材料の加工時の表面抵抗の高抵抗化をより抑制する観点で、本発明における複合酸化物のZn、Al、GaおよびBの総モル量に対するBのモル量の比は0.0001以上0.01以下であることが好ましく、また、熱電変換材料の出力因子の値をより大きくする観点で、より好ましくは、0.0001以上0.001以下である。

本発明における複合酸化物のZn、Al、GaおよびBの総モル量に対するAlのモル量の比は0.001以上0.1以下であることが好ましい。また、本発明における複合酸化物のZn、Al、GaおよびBの総モル量に対するGaのモル量の比は0.001以上0.1以下であることが好ましい。

本発明の熱電変換材料は、主に粉体、焼結体、薄膜の形状で用いられ、特に、焼結体の形状で用いられる。本発明の熱電変換材料を焼結体の形状で用いる場合、熱電変換モジュールにおける適切な形および寸法の焼結体を得て、これを熱電変換材料として用いればよい。具体的な立体形状としては、直方体のような角柱状、板状、円柱状等の立体形状が挙げられる。通常、焼結体からなる熱電変換材料は、その端面、すなわち、後述の熱電変換モジュールにおける電極と対向する表面を研磨して用いられる。

20

<熱電変換材料の製造方法>

本発明における複合酸化物は、原料化合物の混合物を焼成することにより製造することができる。具体的には、本発明における複合酸化物に対応するZn、Al、Ga、Bを含有するそれぞれの化合物を所定の組成となるように秤量し、これらを混合して得られる混合物を焼成することにより製造することができる。

25

前記の原料化合物としては、Zn、Al、Ga、Bの元素それぞれを含有する化合物で、例えば、酸化物、または水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、硫酸塩、有機酸塩など、高温で分解および／または酸化して酸化物になる化合物

が挙げられる。Znを含有する化合物としては、酸化亜鉛（ZnO）、水酸化亜鉛（Zn(OH)₂）、炭酸亜鉛（Zn(CO₃)）等が挙げられ、特に、酸化亜鉛（ZnO）が好ましい。Alを含有する化合物としては、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、水酸化アルミニウムAl(OH)₃等が挙げられ、特に、酸化アルミニウム（Al₂O₃）が好ましい。Gaを含有する化合物としては、酸化ガリウム（Ga₂O₃）、水酸化ガリウム（Ga(OH)₃）等が挙げられ、特に、酸化ガリウム（Ga₂O₃）が好ましい。Bを含有する化合物としては、酸化硼素（B₂O₃）、ホウ酸（H₃BO₃）等が挙げられ、特に、酸化硼素（B₂O₃）が好ましい。

10

前記の混合は、乾式混合、湿式混合のいずれでもよい。原料化合物をより均一に混合できる方法が好ましく、この場合、混合装置としては、例えばボールミル、V型混合機、振動ミル、アトライター、ダイノミル、ダイナミックミル等の装置が挙げられる。上記混合のほかに、共沈法、水熱法、水溶液を蒸発乾固させる
15 ドライアップ法、ゾルゲル法などによって、混合物を得ることもできる。

上記の混合物を焼成することにより、本発明における複合酸化物を得ることができる。焼成条件に関して、焼成雰囲気としては窒素などの不活性ガス雰囲気が挙げられ、焼成温度としては1000℃以上1300℃以下の温度が挙げられる。
20 必要に応じて焼成品を粉砕して、粉砕品を得ても良い。粉砕は、例えばボールミル、振動ミル、アトライター、ダイノミル、ダイナミックミル等の通常工業的に用いられている粉砕装置を用いて行うことができる。

前記焼成品または粉砕品を焼結することによって、複合酸化物を立体形状にすることができ、焼成後に焼結を行うにより、得られる焼結体中の組成の均一性が向上したり、焼結体の結晶構造の均一性が向上したり、焼結体の変形が抑制されたりすることができる。
25

焼成品または粉砕品を焼結する代わりに、上記の混合物を焼結することによっても、複合酸化物からなる焼結体を得ることができる。

5 焼結条件に関して、焼結雰囲気としては窒素などの不活性ガス雰囲気が挙げられ、焼結温度としては1000℃以上1300℃以下の温度が挙げられる。前記焼結温度で保持する時間としては5～15時間が挙げられる。焼結の温度は、好ましくは1150℃以上1250℃以下である。焼結温度が1000℃未満では焼結し難く、得られる焼結体の電気伝導度の値(σ)が低下することがある。また、焼結温度が1300℃を超えるときは、亜鉛が蒸発する傾向にある。

10

焼結の前に、前記混合物、前記焼成品または前記粉砕品を成形することが好ましい。成形および焼結を同時に行ってもよい。成形は、これらが直方体のような角柱状、板状、円柱状等の熱電変換モジュールにおける適切な形となるように行えばよく、成形装置としては、例えば、一軸プレス、冷間静水圧プレス(CIP)、15 メカニカルプレス、ホットプレス、熱間等方圧プレス(HIP)などが挙げられる。前記混合物、前記焼成品または前記粉砕品に、バインダー、分散剤、離型剤等を添加してもよい。

20 上記の焼結体を粉砕して、得られる粉砕品を、再度上記のようにして焼結してもよい。

上述した焼成品、粉砕品および焼結体のそれぞれは、そのまま、または表面研磨、皮膜コーティングなどの表面処理を行った後、熱電変換材料として用いることができる。

25

<皮膜>

本発明の熱電変換材料において、複合酸化物の表面の少なくとも一部は、皮膜でコーティングされていてもよい。複合酸化物の表面が皮膜でコーティングされることにより、高温雰囲気下において、熱電変換材料におけるZnの蒸発を抑制

することができ、また、例えば、熱電変換材料の使用雰囲気が、大気等の酸化性ガスなどの複合酸化物が酸化しやすい雰囲気であっても、熱電変換材料の特性低下を抑制することができる。皮膜は、シリカ、アルミナおよび炭化珪素のうち少なくとも1つを主材料とすることが好ましい。

5

上記皮膜の厚みは $0.01\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ であることがさらに好ましい。皮膜の厚みが小さすぎると上記の皮膜の効果を得難く、皮膜の厚みが大きすぎると皮膜にクラックが生じやすくなる。

10

<相対密度>

本発明の熱電変換材料を焼結体の形状で用いる場合には、熱電変換材料の強度を確保する観点で、複合酸化物の密度は相対密度で95%以上であることが好ましく、97%以上であることがより好ましく、さらに好ましくは98%以上である。相対密度が95%未満であれば、電気伝導度の値(σ)が小さくなる傾向にある。複合酸化物の密度は、前記混合物、焼成品または粉砕品の粒子サイズ、成形体を製造するときの成形圧力、焼結の温度、焼結の時間等により、制御することができる。

15

20 相対密度は、複合酸化物の理論密度を β (g/cm^3)、実測密度を γ (g/cm^3)として、次式により求めることができる。実測密度は、アルキメデス法により測定することができる。

$$\text{相対密度 (\%)} = \gamma / \beta \times 100$$

25 <熱電変換モジュール>

次に、熱電変換モジュールについて説明する。本発明の熱電変換モジュールは、複数のn型熱電変換材料および複数のp型熱電変換材料と、前記複数のp型熱電変換材料及び複数のn型熱電変換材料を交互に電氣的に直列に接続する複数の電

極とを備え、前記複数の n 型熱電変換材料のうちの1つ以上の材料が上記の本発明の熱電変換材料である。

熱電変換材料を用いた熱電変換モジュールの一実施形態について説明する。図

5 1は、熱電変換材料10を用いた熱電変換モジュール1の断面図を示す。図1に示されるように、熱電変換モジュール1は、第1の基板2、第1の電極8、熱電変換材料10、第2の電極6及び第2の基板7を備える。

第1の基板2は、例えば矩形状であり、電氣的絶縁性で、かつ熱伝導性を有し、
10 複数の熱電変換材料10の一端面を覆う。この第1の基板の材料としては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、マグネシア等が挙げられる。

第1の電極8は、第1の基板2上に設けられ、互いに隣接する熱電変換材料10の一端面同士を電氣的に接続する。この第1の電極8は、第1の基板2上の所
15 定位置に、例えば、スパッタや蒸着等の薄膜技術、スクリーン印刷、めっき、溶射等の方法で形成することができる。所定形状の金属板等を、例えば、はんだ、ろう付け等の方法で第1の基板2上に接合させることにより電極8を形成してもよい。第1の電極8の材料としては、導電性を有する材料であれば特に制限されない。電極の耐熱性、耐食性、熱電変換材料への接着性を向上させる観点から、
20 電極の材料としては、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、銀、パラジウム、金、タングステン及びアルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を主成分として含む金属が好ましい。ここで、主成分は、電極材料中に50体積%以上含有されている成分を意味する。

25

第2の基板7は、例えば矩形状であり、熱電変換材料10の他端面を覆う。第2の基板7は、第1の基板2と平行に対向している。第2の基板7の材料は、第1の基板2と同様に、電氣的絶縁性で、かつ熱伝導性を有する材料であれば特に

制限されない。材料としては、例えば、アルミナ、窒化アルミニウム、マグネシア等が挙げられる。

第2の電極6は、互いに隣接する熱電変換材料10の他端面同士を電氣的に接続する。第2の電極6は、第2の基板7の下面の所定位置に、例えば、スパッタや蒸着等の薄膜技術、スクリーン印刷、めっき、溶射等の方法で形成することができる。第1の電極8と第2の電極6とにより、熱電変換材料10は電氣的に直列に接続されている。

10 p型熱電変換材料3及びn型熱電変換材料4は、第1の基板2及び第2の基板7間に交互に並んで配置される。これら熱電変換材料の両端面は、それぞれが対応する第1の電極8及び第2の電極6の表面と、例えば、AuSb、PbSb系のはんだや銀ペースト等の接合材9で接合されることにより固定され、全体のp型熱電変換材料3及びn型熱電変換材料4が交互に電氣的に直列に接続されている。この接合材は、熱電変換モジュールの使用時に固体であるものが好ましい。

このように、熱電変換モジュール1を構成する複数のp型熱電変換材料3及びn型熱電変換材料4の両端面a1、a2は、それぞれ電極6、8に対向しており、例えば接合材9を介して電極6、8と接合される。

20

本発明の熱電変換材料は、熱電変換モジュールにおいてn型熱電変換材料4として好適に用いられる。p型熱電変換材料3の材料としては、 NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の複合酸化物、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 等のシリサイド、 CoSb_3 、 FeSb_3 、 $\text{RFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (RはLa、Ce又はYbを示す) 等のスキテルダイト、 BiTeSb 、 PbTeSb 、 Bi_2Te_3 、 PbTe 等のTeを含有する合金等が挙げられる。これらの中でも、p型熱電変換材料3は上記複合酸化物を含むことが好ましい。

25

熱電変換モジュールは、上述の実施形態に限られるわけではない。図2は、熱電変換材料10を用いたいわゆるスケルトン型の熱電変換モジュール1の一例における断面図を示す。図2が図1と異なる点は、熱電変換モジュール1が、互いに対向する1対の基板2、7を持たず、それらの代わりに、支持枠12を備える点である。支持枠12は、複数の熱電変換材料10の間に介在し各熱電変換材料10の高さ方向の中央部を取り囲むように位置しており、各々の熱電変換材料を適切な位置に固定している。それ以外の構成は図1が示す熱電変換モジュールと同様である。

10 支持枠12は、熱的絶縁性及び電氣的絶縁性を有し、この支持枠12には、それぞれの熱電変換材料10が配置されるべき位置に対応するそれぞれの挿通孔12aが形成されている。挿通孔12aは、熱電変換材料3、4の断面形状に対応する形状、例えば正方形、矩形状等の形状である。

15 この挿通孔12aには、各熱電変換材料10が嵌合されている。挿通孔12aの内壁面と熱電変換材料10の側面との間は非常に狭いため、支持枠12は複数の熱電変換材料10を固定することができる。必要に応じて、挿通孔12aの内壁面に接着剤等を充填し、より強固に熱電変換材料10を固定することもできる。このようにして、熱電変換材料10は、支持枠12により固定されている。

20

支持枠12の材料は、熱的絶縁性及び電氣的絶縁性を有するものであれば、特に制限されるものではない。支持枠12の材料としては、例えば、樹脂材料、セラミック材料が挙げられる。支持枠12の材料は、熱電変換モジュール1の作動温度で溶融しない材料から適宜選択すればよい。例えば、作動温度が室温程度の場合には、ポリプロピレン、ABS、ポリカーボネイト等を用いればよく、また作動温度が室温～200℃程度の場合には、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルケトン等のスーパーエンジニアリングプラスチック等を用いればよく、また作動温度が200℃程度以上の場合には、アルミナ、ジルコ

25

ニア、コージェライト等のセラミックス材料を用いればよい。これらの材料は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

5 上記スケルトン型の熱電変換モジュールは、図1に示す熱電変換モジュールのように、複数の熱電変換材料10及び複数の電極6、8が基板2、7に挟まれていない。それゆえ、スケルトン型の熱電変換モジュールは各熱電変換材料10に作用する熱応力を低減させることができ、かつ接触熱抵抗を低減させることができる。

10 実施例

以下、実施例を用いて、本発明を更に詳しく説明する。

実施例1 ($Zn : Al : Ga : B = 0.959 : 0.02 : 0.02 : 0.001$)

15 ZnO 粉末(株式会社高純度化学研究所製)と Al_2O_3 粉末(株式会社高純度化学研究所製)と Ga_2O_3 粉末(株式会社高純度化学研究所製)と B_2O_3 粉末(株式会社高純度化学研究所製)を用いて、 $Zn : Al : Ga : B$ のモル比が、 $0.959 : 0.02 : 0.02 : 0.001$ となるように秤量した。これらを、エタノールおよび ZrO_2 ボールとともに樹脂ポットに入れ、ボールミルにて20時間混合して、乾燥して、混合物を得た。この混合物を、金型を用いて一軸プレスで直方体状に成形し、さらにプレス機(コベルコ製CIP)を用いて1800 kgf/cm²の圧力の静水圧プレスを1分間かけて成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気において1200℃で10時間保持して焼結した。

25 得られた複合酸化物からなる焼結体は、濃青色であった。マルチメータで焼結体表面の抵抗を測定したところ、抵抗値は0.6Ωであった。さらに、焼結体表面を#240、#400、#1000の研磨紙をこの順に用いて、研磨した。研磨後の焼結体表面の抵抗を測定したところ、抵抗値は0.6Ωであり、研磨の前後で抵抗値の変化が見られなかった。焼結体の熱電変換特性を、熱電特性評価装置(アルバック理工株式会社製、ZEM-3)を用いて評価した。760℃における出力因子($\alpha^2 \times \sigma$)の値は、 $7.6 \times 10^{-4} W/mK^{-2}$ であり、熱電変換

材料として有用であることがわかった。複合酸化物の相対密度は98.6%であった。また、相対密度が大きいにもかかわらず、760℃における熱伝導度(κ)は6.5W/mKと極めて小さい値であり、性能指数(Z)は $1.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ と極めて大きい値となった。

5

比較例1 (Zn : Al : Ga = 0.96 : 0.02 : 0.02)

ZnO粉末(株式会社高純度化学研究所製)とAl₂O₃粉末(株式会社高純度化学研究所製)とGa₂O₃粉末(株式会社高純度化学研究所製)を用いて、Zn : Al : Gaのモル比が、0.96 : 0.02 : 0.02となるように秤量した。これらをエタノールおよびZrO₂ボールとともに樹脂ポットに入れ、ボールミルにて20時間混合して、乾燥して、混合物を得た。この混合物を、金型を用いて一軸プレスで直方体状に成形し、さらにプレス機(コベルコ製CIP)を用いて1800kgf/cm²の圧力の静水圧プレスを1分間かけて成形体を得た。得られた成形体を窒素雰囲気において1200℃で10時間保持して焼結した。

15

得られた複合酸化物からなる焼結体は、やや白みがかった青色であった。マルチメータで焼結体表面の抵抗を測定したところ、抵抗値は0.6Ωであった。実施例1と同様にして、焼結体表面を研磨したところ、研磨後の焼結体表面の抵抗値は約1000Ωであり、研磨により表面の抵抗が高くなってしまうことがわかった。760℃における出力因子($\alpha^2 \times \sigma$)の値は、 $6.4 \times 10^{-4} \text{W/mK}^{-2}$ であり、実施例1の出力因子の値よりも小さかった。複合酸化物の相対密度は95.3%であった。また、760℃における熱伝導度(κ)は11.3W/mKと大きな値であり、性能指数(Z)は $0.57 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ と小さい値となった。

20

25

実施例2 (Zn : Al : Ga : B = 0.9599 : 0.02 : 0.02 : 0.0001)

Zn : Al : Ga : Bのモル比が、0.9599 : 0.02 : 0.02 : 0.0001となるように秤量した以外は、実施例1と同様にして、複合酸化物からなる焼結体を得た。

マルチメータで焼結体表面の抵抗を測定したところ、抵抗値は $0.6\ \Omega$ であった。実施例1と同様にして、焼結体表面を研磨したところ、研磨後の焼結体表面の抵抗値も $0.6\ \Omega$ であり、研磨の前後で抵抗値の変化が見られなかった。焼結体の熱電変換特性を、熱電特性評価装置（アルバック理工株式会社製、ZEM-3）を用いて評価した。760℃における出力因子（ $\alpha^2 \times \sigma$ ）の値は、 $7.2 \times 10^{-4} \text{W/mK}^{-2}$ であった。複合酸化物の相対密度は98.0%であった。

実施例3（Zn：Al：Ga：B=0.95：0.02：0.02：0.01）

Zn：Al：Ga：Bのモル比が、0.95：0.02：0.02：0.01となるように秤量した以外は、実施例1と同様にして、複合酸化物からなる焼結体を得た。

マルチメータで焼結体表面の抵抗を測定したところ、抵抗値は $0.6\ \Omega$ であった。実施例1と同様にして、焼結体表面を研磨したところ、研磨後の焼結体表面の抵抗値も $0.6\ \Omega$ であり、研磨の前後で抵抗値の変化が見られなかった。焼結体の熱電変換特性を、熱電特性評価装置（アルバック理工株式会社製、ZEM-3）を用いて評価した。760℃における出力因子（ $\alpha^2 \times \sigma$ ）の値は、 $5.6 \times 10^{-4} \text{W/mK}^{-2}$ であった。また、複合酸化物の相対密度は99.0%であった。

20 産業上の利用可能性

本発明によれば、表面抵抗の値が小さく、加工時に表面抵抗が高くなり難く、かつ出力因子の値が大きい熱電変換材料を得ることができる。また、熱伝導度の値が小さくなることから、極めて大きな性能指数の熱電変換材料を得ることができる。この熱電変換材料を熱電変換モジュールにおけるn型熱電変換材料として用いれば、効率的な熱電発電を与えることができる。しかも、本発明の熱電変換材料は、比較的低い温度で焼結することにより得ることができ、本発明は工業的に極めて有用である。

請求の範囲

請求項 1

Zn、Al、Ga および B を含有する複合酸化物を含む熱電変換材料。

5

請求項 2

Zn、Al、Ga および B の総モル量に対する B のモル量の比が 0.0001 以上 0.01 以下である請求項 1 記載の熱電変換材料。

10 請求項 3

Zn、Al、Ga および B の総モル量に対する Al のモル量の比が 0.001 以上 0.1 以下である請求項 1 記載の熱電変換材料。

請求項 4

15 Zn、Al、Ga および B の総モル量に対する Ga のモル量の比が 0.001 以上 0.1 以下である請求項 1 記載の熱電変換材料。

請求項 5

複合酸化物の相対密度が 95% 以上である請求項 1 記載の熱電変換材料。

20

請求項 6

複合酸化物の表面の少なくとも一部が、皮膜でコーティングされている請求項 1 記載の熱電変換材料。

25 請求項 7

複数の n 型熱電変換材料および複数の p 型熱電変換材料と、前記複数の p 型熱電変換材料及び複数の n 型熱電変換材料を交互に電氣的に直列に接続する複数の電極とを備える熱電変換モジュールであって、前記複数の n 型熱電変換材料のうちの 1 つ以上の材料が、請求項 1 記載の熱電変換材料である熱電変換モジュール。

図 1

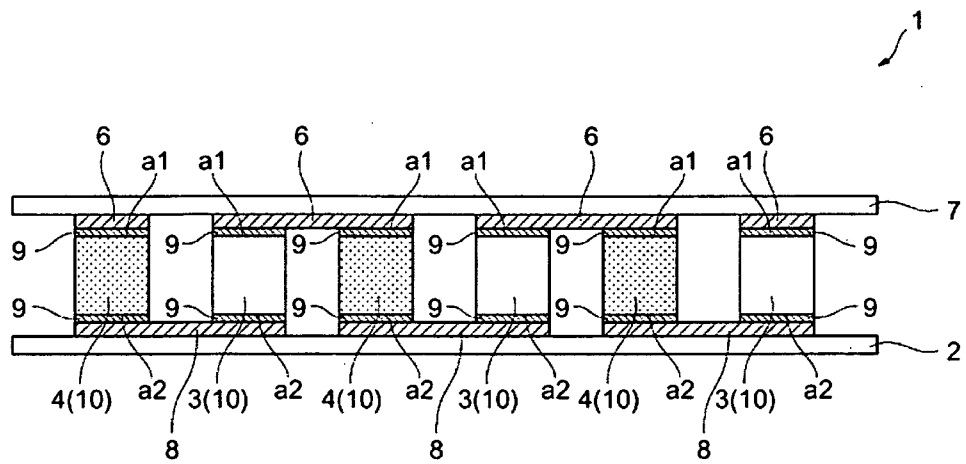
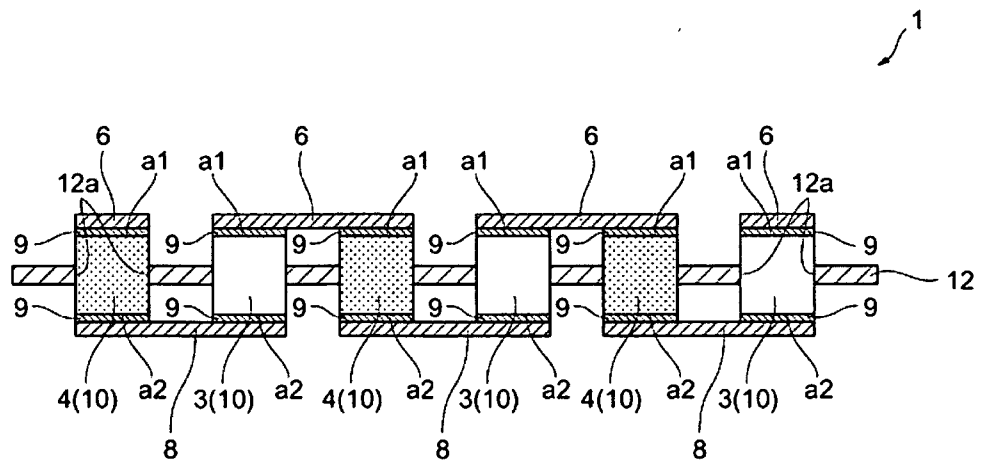


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/059482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, C01G15/00(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L35/34(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)

H01L35/22, C01G15/00, C04B35/00, H01L35/32, H01L35/34

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
A	JP 2004-134454 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 April 2004 (30.04.2004), paragraphs [0105] to [0127] (Family: none)	1-7
A	JP 2005-200249 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 28 July 2005 (28.07.2005), paragraphs [0018] to [0031] (Family: none)	1-7
P, X	JP 2009-228034 A (Iwate University), 08 October 2009 (08.10.2009), paragraphs [0049] to [0058] (Family: none)	1-5



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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August, 2010 (03.08.10)

Date of mailing of the international search report
10 August, 2010 (10.08.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, C01G15/00(2006.01)i, C04B35/00(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/22, C01G15/00, C04B35/00, H01L35/32, H01L35/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-134454 A (株式会社豊田中央研究所) 2004.04.30, 段落【0105】 - 【0127】 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2005-200249 A (株式会社豊田中央研究所) 2005.07.28, 段落【0018】 - 【0031】 (ファミリーなし)	1-7
P, X	JP 2009-228034 A (国立大学法人岩手大学) 2009.10.08, 段落【0049】 - 【0058】 (ファミリーなし)	1-5

☐ 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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 8 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

村岡 一磨

4 L

3 4 4 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 9 8