

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4762083号  
(P4762083)

(45) 発行日 平成23年8月31日(2011.8.31)

(24) 登録日 平成23年6月17日(2011.6.17)

(51) Int.Cl.		F I
<b>H O 1 L 35/18</b>	<b>(2006.01)</b>	H O 1 L 35/18
<b>C 2 2 C 12/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 12/00
<b>C 2 2 C 13/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 13/00
<b>C 2 2 C 30/00</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 30/00
<b>C 2 2 C 30/04</b>	<b>(2006.01)</b>	C 2 2 C 30/04

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

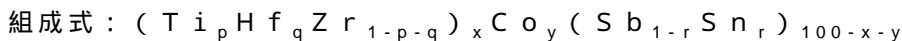
(21) 出願番号	特願2006-228719 (P2006-228719)	(73) 特許権者	000003078
(22) 出願日	平成18年8月25日 (2006.8.25)		株式会社東芝
(65) 公開番号	特開2008-53493 (P2008-53493A)		東京都港区芝浦一丁目1番1号
(43) 公開日	平成20年3月6日 (2008.3.6)	(74) 代理人	110001092
審査請求日	平成20年3月26日 (2008.3.26)		特許業務法人サクラ国際特許事務所
審判番号	不服2008-26053 (P2008-26053/J1)	(74) 代理人	100077849
審判請求日	平成20年10月9日 (2008.10.9)		弁理士 須山 佐一
		(72) 発明者	桜田 新哉
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内
		(72) 発明者	首藤 直樹
			東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社東芝内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料とそれを用いた熱電変換モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】



(式中、p、q、r、xおよびyは0.2 ≤ p ≤ 0.3、0.2 ≤ q ≤ 0.3、0.1 < r ≤ 0.8、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相を主相とする熱電変換材料であって、

前記熱電変換材料の700Kにおける電気抵抗率 およびゼーベック係数 から求められる出力因子P (P =  $\frac{S^2}{R}$ ) が3.6mW/mK<sup>2</sup>以上であることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項2】

請求項1記載の熱電変換材料において、

前記組成式におけるTi、ZrおよびHfの総量の一部は、前記Ti、ZrおよびHfの総量の20原子%以下の範囲で、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Sc、Y、Uおよびランタノイド元素から選ばれる少なくとも1種で置換されていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項3】

請求項1または請求項2記載の熱電変換材料において、

前記組成式におけるCoの一部は、前記Coの20原子%以下の範囲で、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Pd、Pt、RuおよびOsから選ばれる少なくとも1種で置換され

ていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 4】

請求項 1 ないし請求項 3 のいずれか 1 項記載の熱電変換材料において、前記組成式における S b および S n の総量の一部は、前記 S b および S n の総量の 5 0 原子%以下の範囲で、B i、P b、S e、T e および G e から選ばれる少なくとも 1 種で置換されていることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 5】

請求項 1 ないし請求項 4 のいずれか 1 項記載の熱電変換材料において、p 型熱電変換材料であることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 6】

第 1 の電極と、一端が前記第 1 の電極に接続された p 型熱電変換材料と、前記 p 型熱電変換材料の他端に接続された第 2 の電極と、一端が前記第 2 の電極に接続された n 型熱電変換材料と、前記 n 型熱電変換材料の他端に接続された第 3 の電極とを具備する熱電変換モジュールにおいて、

前記 p 型熱電変換材料および前記 n 型熱電変換材料の少なくとも一方は、請求項 1 ないし請求項 5 のいずれか 1 項記載の熱電変換材料からなることを特徴とする熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱電変換材料とそれを用いた熱電変換モジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境問題に対する意識の高揚等から、フロンレスの冷却機器であるペルチェ効果を利用した熱電冷却装置に対する関心が高まっている。また同様に、二酸化炭素の排出量の削減やエネルギーの有効利用等の観点から、未利用の廃熱エネルギーを使用した発電システムとして、ゼーベック効果を利用した熱電発電装置に対する関心が高まっている。これら熱電変換装置はいずれも p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料とを交互に直列接続した熱電変換モジュールを具備する。

【0003】

熱電変換モジュールに適用される熱電変換材料としては、室温付近で利用される装置では B i - T e 系の単結晶体や多結晶体が多用されている。熱電変換モジュールを作製するにあたっては、B i - T e 系材料で p 型と n 型の両材料が構成される。これらのうち、n 型材料には一般的に S e が添加される。また、室温より高温で使用される熱電変換材料には効率の高さから P b - T e 系材料が用いられている。

【0004】

上述した B i - T e 系や P b - T e 系の熱電変換材料は、人体にとって有毒、有害な S e (セレン)、P b (鉛)、T e (テルル)を含んでおり、これらは地球環境問題の観点からも好ましくない物質である。このため、B i - T e 系材料や P b - T e 系材料に代わる熱電変換材料が求められており、無害な熱電変換材料の検討が進められている。このよ

【0005】

うな点に対して、M g A g A s 型結晶構造を有する相(以下、M g A g A s 型結晶相と記す)を主相とする材料(以下、ハーフホイスラー材料と呼ぶ)が注目されている。ハーフホイスラー材料の中でも、(T i, H f, Z r) - C o - S b 系材料は高い熱電特性が得られており、熱電変換材料として有望である。しかしながら、(T i, H f, Z r) - C o - S b 系材料は S e、P b、T e をほとんど含まないものの、多量の S b (アンチモン)を含んでいる。S b も人体にとって有毒、有害であることから、その使用量を削減することが求められている。このため、(T i, H f, Z r) - C o - S b 系材料の高い熱電特性を損なうことなく、S b 量を低減することが望まれている。

【特許文献 1】特開 2005-116746 号公報

10

20

30

40

50

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

本発明の目的は、(Ti, Hf, Zr) - Co - Sb系材料の高い熱電特性を損なうことなく、Sb量を低減することを可能にした熱電変換材料、さらにはそのような熱電変換材料を用いて高性能化を図った熱電変換モジュールを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明の一態様に係る熱電変換材料は、

組成式： $(Ti_p Hf_q Zr_{1-p-q})_x Co_y (Sb_{1-r} Sn_r)_{100-x-y}$  10

(式中、p、q、r、xおよびyは $0.2 < p < 0.3$ 、 $0.2 < q < 0.3$ 、 $0.1 < r < 0.8$ 、 $30 < x < 35$ 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相(MgAgAs型結晶相)を主相とする熱電変換材料であって、前記熱電変換材料の700Kにおける電気抵抗率およびゼーベック係数から求められる出力因子P( $P = \frac{S^2}{\rho}$ )が $3.6 \text{ mW} / \text{mK}^2$ 以上であることを特徴としている。

## 【0008】

本発明の他の態様に係る熱電変換モジュールは、第1の電極と、一端が前記第1の電極に接続されたp型熱電変換材料と、前記p型熱電変換材料の他端に接続された第2の電極と、一端が前記第2の電極に接続されたn型熱電変換材料と、前記n型熱電変換材料の他端に接続された第3の電極とを具備する熱電変換モジュールにおいて、前記p型熱電変換材料および前記n型熱電変換材料の少なくとも一方は本発明の態様に係る熱電変換材料からなることを特徴としている。 20

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明の態様に係る熱電変換材料によれば、Sbの一部をSnで置換した上で良好な熱電特性を得ることができる。従って、有害物質の含有量を低減すると共に、熱電特性を向上させた熱電変換材料を提供することが可能となる。また、そのような熱電変換材料を使用することで、高性能化を図った熱電変換モジュールを提供することができる。 30

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

以下、本発明を実施するための形態について説明する。本発明の一実施形態による熱電変換材料は、

組成式： $(Ti_p Hf_q Zr_{1-p-q})_x Co_y (Sb_{1-r} Sn_r)_{100-x-y} \dots (1)$

(式中、p、q、r、xおよびyは $0.1 < p < 0.3$ 、 $0.1 < q < 0.3$ 、 $0.1 < r < 0.8$ 、 $30 < x < 35$ 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、かつMgAgAs型結晶相を主相としている。

## 【0011】

ここで、熱電変換材料の性能指数Zは、

$$Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \kappa} \dots (2)$$

(式中、Sは熱電変換材料のゼーベック係数、 $\rho$ は熱電変換材料の電気抵抗率、 $\kappa$ は熱電変換材料の熱伝導率である) 40

で表される。(2)式で表される性能指数Zは温度の逆数の次元を有し、この性能指数Zに絶対温度Tを乗ずると無次元の値となる。この値ZTは無次元性能指数と呼ばれ、熱電変換材料の熱電変換効率に相関関係を有している。このZT値が大きい材料ほど熱電変換効率は大きくなる。上記した(2)式から分かるように、高いZT値を持つ熱電変換材料を実現するためには、より高いゼーベック係数、より低い電気抵抗率、より低い熱伝導率を有する熱電変換材料が求められる。

## 【0012】

本発明者等は、Se、Pb、Te等の有害物質を含まない熱電変換材料の一つとしてM 50

g A g A s 型結晶相、いわゆるハーフホイスラー相を主相とする熱電変換材料（ハーフホイスラー材料）に注目した。ハーフホイスラー相を有する化合物（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 M g A g A s 型結晶構造、すなわち A 原子と X 原子による N a C l 型結晶格子に B 原子が挿入された結晶構造を有する。B サイト原子として C o を用いた C o 系ハーフホイスラー化合物は、ゼーベック係数の増大により熱電特性の向上が図れるという特徴を有する反面、1 原子当りの価電子数を 6 に近い値に調整して熱電特性を高める上で、X サイト原子として S b が必須となる。

#### 【 0 0 1 3 】

S b は S e、P b、T e 等と同様に有毒、有害であることから、その使用量の削減が求められている。このような点に対して、A サイト原子である T i、Z r、H f の比率を最適化することによって、S b の一部（10 原子% を超えて 80 原子% 以下）を無害な S n で置換しても、高い熱電特性を得ることが可能となる。すなわち、有害物質である S b の含有量を低減した上で、優れた熱電特性が得られる熱電変換材料を提供することができる。

#### 【 0 0 1 4 】

この実施形態の熱電変換材料（C o 系ハーフホイスラー材料）について詳述する。この実施形態の熱電変換材料において、M g A g A s 型結晶相（ハーフホイスラー相）は熱電特性を担う相であり、これを主相としている。ここで、主相とは熱電変換材料を構成する全ての結晶相および非晶質相の総量に対して最も体積占有率が大きい相を指すものである。ハーフホイスラー相を主相とすることで高い熱電特性を得ることができる。

#### 【 0 0 1 5 】

ハーフホイスラー相を主相とする C o 系ハーフホイスラー材料を実現する上で、(1) 式の  $x$  および  $y$  の値はいずれも 30 ~ 35 原子% の範囲とする。(1) 式において、 $x$  で表される ( T i, Z r, H f ) の総量および  $y$  で表される C o 量が上記した範囲を逸脱すると、ハーフホイスラー相以外の相の析出量が多くなり、熱電特性とりわけゼーベック係数が劣化する。 $x$  および  $y$  の値は 33 ~ 34 原子% の範囲とすることがさらに好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

上述したように、S b の一部を S n で置換した C o 系ハーフホイスラー材料の熱電特性を維持するにあたって、T i、Z r、H f の比率を適正化することが重要となる。この実施形態の熱電変換材料においては、T i 量を表す  $p$  の値と H f 量を表す  $q$  の値をそれぞれ 0.1 を超えて 0.3 以下の範囲 ( $0.1 < p \leq 0.3$ ,  $0.1 < q \leq 0.3$ ) としている。言い換えると、Z r の量が 0.4 以上 0.8 未満 ( $0.4 \leq Z r \text{ 量} < 0.8$ ) の Z r リッチの組成を適用している。このような Z r リッチの組成を適用することによって、S b の一部を有効量の S n で置換した C o 系ハーフホイスラー材料の熱電特性、とりわけゼーベック係数の劣化を抑制することが可能となる。

#### 【 0 0 1 7 】

C o 系ハーフホイスラー材料の S b の一部を S n で置換した場合、ハーフホイスラー材料の電気抵抗率が低下する。電気抵抗率の低下は熱電特性の向上に寄与するものの、電気抵抗率と共にゼーベック係数も低下するため、上述した Z T 値として考えた場合には特性の低下が大きくなる。T i、Z r、H f の組成比率を Z r リッチ側にシフトさせた場合にも電気抵抗率が低下するが、T i、Z r、H f の組成比率を最適化することでゼーベック係数の低下を抑制することができる。このような T i、Z r、H f の組成比率として、 $0.1 < T i \text{ 量} (p) \leq 0.3$ ,  $0.1 < H f \text{ 量} (q) \leq 0.3$ ,  $0.4 \leq Z r \text{ 量} (1 - p - q) < 0.8$  の組成比率を適用している。

#### 【 0 0 1 8 】

T i 量を表す  $p$  の値および H f 量を表す  $q$  の値が 0.3 を超えると、言い換えると Z r 量が 0.4 未満であると、Z r リッチの組成に基づくゼーベック係数の向上効果を十分に得ることができない。一方、T i 量を表す  $p$  の値および H f 量を表す  $q$  の値が 0.1 未満であると、言い換えると Z r 量が 0.8 以上であると、電気抵抗率の低下に加えてゼーベック係数の低下も大きくなる。Z r 量は 0.4 ~ 0.6 の範囲、T i 量 ( $p$ ) は 0.2 ~ 0.3 の範囲、H f 量 ( $q$ ) は 0.2 ~ 0.3 の範囲とすることがより好ましい。このような T i、Z r、H f の

10

20

30

40

50

組成比率を適用することによって、特に電気抵抗率の低下効果とゼーベック係数の低下抑制効果に基づいて良好な熱電特性を得ることが可能となる。

【0019】

図1、図2および図3に、 $[(Ti_{0.5}Hf_{0.5})_{1-a}Zr_a]_xCo_y(Sb_{1-r}Sn_r)_{100-x-y}$ 組成のCo系ハーフホイスラー材料において、xの値を33原子%、yの値を33原子%、rの値を0.15で一定としたときに、Zr量を表すaの値を変化させた場合の電気抵抗率およびゼーベック係数の変化、さらにこれらによる出力因子( $= \frac{S}{R}$ )の変化を示す。これらの図から明らかなように、Zr量を表すaの値を0.4以上0.8未満の範囲(特に0.4~0.6の範囲)とすることによって、ゼーベック係数の低下を抑制しつつ、電気抵抗率を低下させることができる。従って、熱電特性に影響する出力因子( $= \frac{S}{R}$ )を高く保つことができる。すなわち、Sbの一部を有効量のSnで置換したCo系ハーフホイスラー材料で良好な熱電特性を得ることが可能となる。

10

【0020】

この実施形態の熱電変換材料は、有害なSbの一部を無害で低コストのSnで置換している。Snによる置換量を表すrの値は0.1を超えて0.8以下の範囲とする。SnによるSbの置換量rが0.1以下であると、SbをSnで置換する効果(有害物質の低減効果やコストの削減効果等)を十分に得ることができない。また、熱電変換材料の電気抵抗率を低下させる効果も不十分となる。一方、Snによる置換量rが0.8を超えると、1原子当りの価電子数が6からずれるため、ハーフホイスラー相を主相とする熱電変換材料としての特性を十分に得ることができない。SnによるSbの置換量rは0.1を超えて0.5以下の範囲とすることがより好ましく、さらには0.1を超えて0.3以下の範囲とすることが望ましい。

20

【0021】

1原子当りの価電子数は以下のようにして算出される。すなわち、化合物中でTi、Zr、Hfはいずれも4個、Coは9個、Sbは5個の価電子を持つため、例えば $(Ti, Hf, Zr)_{33}Co_{33}Sb_{34}$ の場合、価電子数は $4 \times 0.33 + 9 \times 0.33 + 5 \times 0.34 = 5.990$ となる。一方、Snは4個の価電子を持つため、 $(Ti, Hf, Zr)_{33}Co_{33}(Sb_{0.15}Sn_{0.85})_{34}$ の場合には、 $4 \times 0.33 + 9 \times 0.33 + (5 \times 0.15 + 4 \times 0.85) \times 0.34 = 5.701$ となる。1原子あたりの価電子数は5.85~6.15の範囲となるように調整することが好ましく、この範囲を逸脱すると良好な熱電特性が得られにくい。

30

【0022】

上述したように、Sbの一部(10原子%を超えて80原子%以下の範囲)をSnで置換したCo系ハーフホイスラー材料において、TiとHfの組成を適切な範囲に保ちつつ、Zrリッチの組成比率を適用することによって、ゼーベック係数の低下を抑制することができる。従って、電気抵抗率の低下効果とゼーベック係数の低下抑制効果に基づいて、Sbの一部をSnで置換したCo系ハーフホイスラー材料の熱電特性を高めることができる。すなわち、有害なSbの一部を無害で低コストのSnで置換したCo系ハーフホイスラー材料で良好な熱電特性を得ることが可能となる。

【0023】

さらに、(1)式で表される組成を有するハーフホイスラー材料において、Ti、Zr、Hfの総量の一部は、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Sc、Y、Uおよびランタノイド元素から選ばれる少なくとも1種の元素Mで置換してもよい。これによって、熱電変換材料の熱伝導率や電気抵抗率の低減効果、またゼーベック係数の増大効果等が得られる。元素MとしてはV、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Yおよびランタノイド元素から選ばれる少なくとも1種の元素が有効である。元素Mによる置換は少量でも効果を発揮するが、より顕著な効果を得るためにはTi、Zr、Hfの総量の0.1原子%以上を置換することが好ましい。ただし、過剰に置換するとゼーベック係数が低下するため、元素Mによる置換量はTi、Zr、Hfの総量の20原子%以下とすることが好ましい。

40

【0024】

Coの一部は、Mn、Fe、Ni、Cu、Ag、Pd、Pt、RuおよびOsから選ば

50

れる少なくとも1種の元素Tで置換してもよい。これによって、熱電変換材料の熱伝導率や電気抵抗率の低減効果、またゼーベック係数の増大効果等が得られる。元素TとしてはMn、Fe、Ni、CuおよびAgから選ばれる少なくとも1種の元素が有効である。元素Tによる置換は少量でも効果を発揮するが、より顕著な効果を得るためにはCoの0.1原子%以上を元素Tで置換することが好ましい。ただし、過剰に置換するとゼーベック係数が低下するため、元素Tによる置換量はCoの20原子%以下とすることが好ましい。

【0025】

SbおよびSnの総量の一部は、Bi、Pb、Se、TeおよびGeから選ばれる少なくとも1種の元素Xで置換してもよい。これによって、熱電変換材料の熱伝導率や電気抵抗率の低減効果、またゼーベック係数の増大効果等が得られる。毒性元素を極力含まないという観点から、元素XとしてはBiおよびGeから選ばれる少なくとも1種の元素を用いることが好ましい。元素Xによる置換は少量でも効果を発揮するが、より顕著な効果を得るためにはSbおよびSnの総量の0.1原子%以上を元素Xで置換することが好ましい。ただし、過剰に置換するとゼーベック係数が低下するため、元素Xによる置換量はSbおよびSnの総量の50原子%以下とすることが好ましい。

【0026】

上述した実施形態の熱電変換材料は、例えば以下のようにして作製される。まず、所定量の各元素を含有する合金を、アーク溶解法や高周波溶解法等により作製する。合金の作製にあたっては、単ロール法、双ロール法、回転ディスク法、ガスアトマイズ法等の液体急冷法や、メカニカルアロイング法のような固相反応を利用した方法等を採用することもできる。液体急冷法やメカニカルアロイング法は、合金を構成する結晶相の微細化、結晶相内への元素の固溶域の拡大等の点で有利である。これらによって、熱電変換材料の熱伝導率を低減することができる。

【0027】

また、上述したような溶解プロセスを経ずに、原料金属粉末をホットプレスして合金を作製することも可能である。作製された合金には必要に応じて熱処理を施してもよい。この熱処理によって、MgAgAs型結晶相以外の相の低減や結晶粒子径の制御等が可能となる。溶解、液体急冷、メカニカルアロイング、熱処理等の各工程は、合金の酸化を防止するという観点から、例えばArなどの不活性雰囲気中で行うことが好ましい。

【0028】

次に、上述した合金をボールミル、ブラウンミル、スタンプミル等により粉砕して合金粉末を作製する。このような合金粉末を焼結法、ホットプレス法、放電プラズマ焼結法等を適用して一体成型する。合金の酸化を防止するという観点から、一体成型工程は例えばArのような不活性雰囲気中実施することが好ましい。この後、成型体を所望の寸法に加工することによって、この実施形態の熱電変換材料が得られる。なお、成型体の形状や寸法は適宜に選択することができる。例えば、外径0.5~10mm×厚さ1~30mmの円柱体、0.5~10mm×0.5~10mm×厚さ1~30mmの直方体等とすることができる。

【0029】

次に、本発明の熱電変換モジュールの実施形態について説明する。図4は本発明の一実施形態による熱電変換モジュールの基本構造を示している。同図に示す熱電変換モジュール10は、p型半導体である熱電変換材料(p型熱電変換材料)11とn型半導体である熱電変換材料(n型熱電変換材料)12とを有している。これらp型およびn型熱電変換材料11、12の少なくとも一方には、前述した実施形態の熱電変換材料が適用される。

【0030】

前述した(1)式で表される組成を有する熱電変換材料は、特にp型熱電変換材料11に好適である。p型およびn型熱電変換材料11、12の一方のみに、この実施形態の熱電変換材料(例えばp型熱電変換材料11)を適用する場合、他方(例えばn型熱電変換材料12)は(Ti, Zr, Hf)-Ni-Sn系のハーフホイスラー材料、またBi-Te系やPb-Te系の熱電変換材料等で構成してもよい。

【0031】

上述した p 型および n 型熱電変換材料 1 1、1 2 は並列配置されている。p 型熱電変換材料 1 1 の上端部は第 1 の電極 1 3 A に、また n 型熱電変換材料 1 2 の上端部は第 3 の電極 1 3 B にそれぞれ電気的および機械的に接続されている。第 1 および第 3 の電極 1 3 A、1 3 B の外側には、上側絶縁性基板 1 4 が配置されている。p 型および n 型熱電変換材料 1 1、1 2 の下端部は、それぞれ第 2 の電極 1 5 と電気的および機械的に接続されている。第 2 の電極 1 5 は下側絶縁性基板 1 6 で支持されている。

#### 【0032】

このように、p 型および n 型熱電変換材料 1 1、1 2 は第 1、第 2 および第 3 の電極 1 3 A、1 5、1 3 B により直列接続されている。これら電極 1 3 A、1 5、1 3 B は、例えば 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。また、絶縁性基板 1 4、1 6 には例えば絶縁性セラミックス基板が適用される。特に、絶縁性基板 1 4、1 6 には、熱伝導性に優れる窒化アルミニウム、窒化珪素、アルミナおよびマグネシア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。

#### 【0033】

熱電変換モジュール 1 0 は上下の絶縁性基板 1 4、1 6 間に温度差を与え、例えば上側絶縁性基板 1 4 側を低温部、下側絶縁性基板 1 6 側を高温部にする。このような温度差を与えた場合、p 型熱電変換材料 1 1 の内部においては正の電荷を持ったホール 1 7 が低温部側に移動し、第 1 の電極 1 3 A は第 2 の電極 1 5 より高電位となる。一方、n 型熱電変換材料 1 2 の内部では、負の電荷を持った電子 1 8 が低温部側に移動し、第 2 の電極 1 5 は第 3 の電極 1 3 B より高電位となる。その結果、第 1 の電極 1 3 A と第 3 の電極 1 3 B 間に電位差が生じ、例えば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。この際、第 1 の電極 1 3 A は正極、第 3 の電極 1 3 B は負極となる。

#### 【0034】

上述した実施形態の熱電変換モジュール 1 0 は、例えば図 5 に示すように、複数の p 型熱電変換材料 1 1、1 1 ... と複数の n 型熱電変換材料 1 2、1 2 ... とを交互に配置し、これらを第 1 および第 3 の電極 1 3 と第 2 の電極 1 5 とで直列接続することによって、図 4 に示した構造より高い電圧を得ることができる。なお、図 5 では第 1 および第 3 の電極を一括して符号 1 3 で示している。従って、熱電変換モジュール 1 0 を熱電発電装置として用いた場合、より大きな電力を得ることが可能となる。図 5 に示す熱電変換モジュール 1 0 は実用的なモジュール構造とすることができる。

#### 【0035】

なお、上述した実施形態の熱電変換モジュール 1 0 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もしくは冷却用途に使用することも可能である。すなわち、直列接続された p 型熱電変換材料 1 1 および n 型熱電変換材料 1 2 間に直流電流を流すと、一方の絶縁性基板側では放熱が起こり、他方の絶縁性基板側では吸熱が起こる。従って、放熱側の絶縁性基板上に被処理体を配置することによって、被処理体を加熱することができる。あるいは、吸熱側の絶縁性基板上に被処理体を配置することによって、被処理体から熱を奪って冷却することができる。

#### 【実施例】

#### 【0036】

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。

#### 【0037】

##### 実施例 1

まず、 $(Ti_{0.25}Hf_{0.25}Zr_{0.5})_{33}Co_{33}(Sb_{0.85}Sn_{0.15})_{34}$  の組成となるように各原料を所定量秤量し、これをアーク溶解して母合金を作製した。母合金を乳鉢で粒径  $45\mu m$  以下に粉碎した後、合金粉末を  $1350 \times 1$  時間の条件でホットプレスして、外径  $15mm$ 、厚さ  $3mm$  の成型体（熱電変換材料）を作製した。この成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部を粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、主に MgAgAs 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 8 】

## 実施例 2 ~ 1 1

各原料をそれぞれ表 1 に示す組成となるように所定量秤量し、これらをアーク溶解して母合金を作製した。これら各母合金を乳鉢で粒径45 μm以下に粉碎した後、各合金粉末を1350 ×1時間の条件でホットプレスすることによって、それぞれ外径15mm、厚さ3mmの成型体（熱電変換材料）を作製した。これら各成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部については粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、いずれも主に Mg Ag As 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

## 【 0 0 3 9 】

## 比較例 1

(Ti<sub>0.3</sub>Hf<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>)<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Sb<sub>34</sub>の組成を適用する以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換材料を作製した。この成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部を粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、主に Mg Ag As 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

10

## 【 0 0 4 0 】

## 比較例 2

比較例 1 による合金組成の Sb の 3 原子 % を Sn で置換した組成 ((Ti<sub>0.3</sub>Hf<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>)<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>(Sb<sub>0.97</sub>Sn<sub>0.03</sub>)<sub>34</sub>) を適用し、それ以外は比較例 1 と同様にして熱電変換材料を作製した。この成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部を粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、主に Mg Ag As 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

20

## 【 0 0 4 1 】

## 比較例 3

比較例 1 による合金組成の Sb の 15 原子 % を Sn で置換した組成 ((Ti<sub>0.3</sub>Hf<sub>0.35</sub>Zr<sub>0.35</sub>)<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>(Sb<sub>0.85</sub>Sn<sub>0.15</sub>)<sub>34</sub>) を適用し、それ以外は比較例 1 と同様にして熱電変換材料を作製した。この成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部を粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、主に Mg Ag As 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

## 【 0 0 4 2 】

## 比較例 4

比較例 1 による合金の (Ti, Hf, Zr) 組成を (Ti<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.5</sub>) とした組成 ((Ti<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Sb<sub>34</sub>) を適用し、それ以外は比較例 1 と同様にして熱電変換材料を作製した。この成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部を粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、主に Mg Ag As 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

30

## 【 0 0 4 3 】

## 比較例 5

比較例 4 による合金組成の Sb の 85 原子 % を Sn で置換した組成 ((Ti<sub>0.25</sub>Hf<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>(Sb<sub>0.15</sub>Sn<sub>0.85</sub>)<sub>34</sub>) を適用し、それ以外は比較例 1 と同様にして熱電変換材料を作製した。この成型体から所望形状のチップを切り出して熱電特性の評価に供した。残部を粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、主に Mg Ag As 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

40

## 【 0 0 4 4 】

上述した実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 ~ 5 の熱電変換材料の熱電特性を以下のようにして測定、評価した。各熱電変換材料の熱拡散率をレーザーフラッシュ法で、また密度をアルキメデス法で、比熱を DSC (示差走査熱量計) 法でそれぞれ測定し、それらの結果から熱伝導度を求めた。また、各熱電変換材料の電気抵抗率を 4 端子法にて測定した。さらに、各熱電変換材料を針状に切り出してゼーベック係数を測定した。

## 【 0 0 4 5 】

各試料の T = 700K における熱伝導度、電気抵抗率、ゼーベック係数の測定結果が

50



ら、出力因子  $P$  ( $P = \frac{1}{T^2} \cdot \frac{dS}{dx}$ ) を求めた。これらの値を表 2 に示す。  $T = 700\text{K}$  における熱伝導度は全ての試料で  $2.3 \sim 3.3\text{W/m}\cdot\text{K}$  の範囲であった。無次元性能指数  $ZT$  は、 $ZT = \frac{P}{\kappa} \cdot T$  で表され、全ての試料で  $0.9 \sim 1.3$  の範囲であった。さらに、実施例 1 の合金組成における  $\text{Sn}$  の置換量  $r$  を変化させた場合の出力因子  $P$  を、 $(\text{Ti}_{0.33}\text{Hf}_{0.34}\text{Zr}_{0.33})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{1-r}\text{Sn}_r)_{34}$  組成における置換量  $r$  と出力因子  $P$  との関係と比較して図 6 に示す。

【 0 0 4 6 】

【表 1】

	組成 (原子%)
実施例 1	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{34}$
実施例 2	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{30}\text{Co}_{35}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{35}$
実施例 3	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{35}\text{Co}_{30}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{35}$
実施例 4	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{30}\text{Co}_{30}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{40}$
実施例 5	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{35}\text{Co}_{35}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{30}$
実施例 6	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.5})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{34}$
実施例 7	$(\text{Ti}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}\text{Zr}_{0.6})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{34}$
実施例 8	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{35}\text{Co}_{35}(\text{Sb}_{0.7}\text{Sn}_{0.3})_{30}$
実施例 9	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})_{34}$
実施例 10	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.4})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{34}$
実施例 11	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Hf}_{0.3}\text{Zr}_{0.4})_{33}(\text{Co}_{0.7}\text{Ni}_{0.3})_{33}(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})_{34}$
比較例 1	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Hf}_{0.35}\text{Zr}_{0.35})_{33}\text{Co}_{33}\text{Sb}_{34}$
比較例 2	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Hf}_{0.35}\text{Zr}_{0.35})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.97}\text{Sn}_{0.03})_{34}$
比較例 3	$(\text{Ti}_{0.3}\text{Hf}_{0.35}\text{Zr}_{0.35})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.85}\text{Sn}_{0.15})_{34}$
比較例 4	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{33}\text{Co}_{33}\text{Sb}_{34}$
比較例 5	$(\text{Ti}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Zr}_{0.5})_{33}\text{Co}_{33}(\text{Sb}_{0.15}\text{Sn}_{0.85})_{34}$

【 0 0 4 7 】

10

20

30

【表 2】

	ゼーベック係数 $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	電気抵抗率 $\rho$ ( $\text{m}\Omega\text{cm}$ )	出力因子 $\alpha^2/\rho$ ( $\text{mW/mK}^2$ )
実施例 1	315	2.5	4.0
実施例 2	310	2.7	3.7
実施例 3	300	2.3	3.9
実施例 4	295	2.2	4.0
実施例 5	297	2.3	3.8
実施例 6	305	2.6	3.6
実施例 7	296	2.4	3.7
実施例 8	290	2.2	3.8
実施例 9	325	2.8	3.8
実施例 10	300	2.4	3.8
実施例 11	290	2.2	3.8
比較例 1	-310	12.5	0.8
比較例 2	150	8.5	0.3
比較例 3	302	2.9	3.1
比較例 4	-330	18.5	0.6
比較例 5	85	1.2	0.6

10

20

## 【0048】

表 2 から明らかなように、実施例 1 ~ 11 の各熱電変換材料は有害な S b の一部 (10 原子% を超えて 80 原子% 以下の範囲) を無害で低コストの S n で置換した上で、比較例 1 や S n による S b の置換量が少ない比較例 2 に比べて良好な熱電特性が得られることが分かる。また、比較例 3 に示すように、S b を有効量の S n で置換しただけでは十分な熱電特性を得ることができない。さらに、図 6 から明らかなように、Z r リッチの組成を適用した場合に、S n による S b の置換効果をより有効に得ることができる。

30

## 【0049】

また、比較例 4 に示すように、Z r リッチの (T i , H f , Z r ) 組成を適用しただけでは熱電特性が低下する。このことから、Z r リッチの (T i , H f , Z r ) 組成は、S b の一部を有効量の S n で置換した系に対して有効であることが分かる。さらに、比較例 5 に示すように、S n による S b の置換量が過剰になると 1 原子当りの価電子数が 6 から大きく外れる (比較例 5 の 1 原子当りの価電子数 = 5.701) ため、熱電特性が低下する。

40

## 【0050】

実施例 12 ~ 21

表 3 に示すように、実施例 1 による合金組成の (T i , Z r , H f ) の一部を元素 M で置換した組成、C o の一部を元素 T で置換した組成、(S b , S n ) の一部を元素 X で置換した組成を適用する以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換材料を作製した。これら各成型体から所望形状のチップを切り出して、実施例 1 と同様にして熱電特性を測定、評価に供した。それらの値を表 4 に示す。残部については粉末 X 線回折に供して生成相を調査した結果、いずれも主に M g A g A s 型結晶相に由来する回折ピークが観測された。

## 【0051】

【表 3】

	(Ti, Zr, Hf)		Co		(Sb, Sn)	
	置換元素	置換量	置換元素	置換量	置換元素	置換量
実施例 12	V	0.05	(なし)	—	(なし)	—
実施例 13	Nb	0.10	(なし)	—	(なし)	—
実施例 14	(なし)	—	Fe	0.02	(なし)	—
実施例 15	(なし)	—	Ni	0.05	(なし)	—
実施例 16	(なし)	—	(なし)	—	Bi	0.03
実施例 17	Mo	0.05	Fe	0.13	(なし)	—
実施例 18	(なし)	—	Ni	0.05	Ge	0.02
実施例 19	W	0.03	(なし)	—	Bi	0.01
実施例 20	Y	0.03	Ni	0.08	Bi	0.02
実施例 21	Nb, Gd	0.02, 0.03	Fe	0.02	(なし)	—

10

【 0 0 5 2 】

20

【表 4】

	ゼーベック係数 $\alpha$ ( $\mu\text{V/K}$ )	電気抵抗率 $\rho$ ( $\text{m}\Omega\text{cm}$ )	出力因子 $\alpha^2/\rho$ ( $\text{mW/mK}^2$ )
実施例 12	325	2.6	4.1
実施例 13	322	2.6	4.0
実施例 14	313	2.5	3.9
実施例 15	305	2.4	3.9
実施例 16	300	2.2	4.1
実施例 17	310	2.7	3.7
実施例 18	300	2.4	3.8
実施例 19	310	2.4	4.0
実施例 20	290	2.1	4.0
実施例 21	293	2.2	3.9

30

【 0 0 5 3 】

40

次に、上述した実施例 1 ~ 21 の各熱電変換材料を p 型熱電変換材料として用いて、図 4 に構造を示した熱電変換モジュールを作製した。なお、n 型熱電変換材料には (Ti, Zr, Hf) - Ni - (Sn, Sb) 系ハーフホイスラー材料を用いた。このような各熱電変換モジュールの上下面に 500 の温度差を与えて発電特性を測定、評価したところ、各実施例の熱電変換モジュールはいずれも 22 ~ 35W の大きな電気出力が得られた。一方、比較例 3 の熱電変換材料を p 型熱電変換材料として用いた熱電変換モジュールでは、17W の電気出力しか得られなかった。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 4 】

【図 1】  $\{(\text{Ti}_{0.5}\text{Hf}_{0.5})_{1-a}\text{Zr}_a\}_x\text{Co}_y(\text{Sb}_{1-r}\text{Sn}_r)_{100-x-y}$  の組成を有

50

するCo系ハーフホイスラー材料におけるZr量(a)を変化させた場合の700Kにおける電気抵抗率の変化の一例を示す図である。

【図2】{(Ti<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>)<sub>1-a</sub>Zr<sub>a</sub>}<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>(Sb<sub>1-r</sub>Sn<sub>r</sub>)<sub>100-x-y</sub>]の組成を有するCo系ハーフホイスラー材料におけるZr量(a)を変化させた場合の700Kにおけるゼーベック係数の変化の一例を示す図である。

【図3】{(Ti<sub>0.5</sub>Hf<sub>0.5</sub>)<sub>1-a</sub>Zr<sub>a</sub>}<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>(Sb<sub>1-r</sub>Sn<sub>r</sub>)<sub>100-x-y</sub>]の組成を有するCo系ハーフホイスラー材料におけるZr量(a)を変化させた場合の700Kにおける電気抵抗率とゼーベック係数による出力因子(=  $\frac{S^2}{\rho}$ )の変化の一例を示す図である。

【図4】本発明の一実施形態による熱電変換モジュールの基本構造を示す図である。

10

【図5】本発明の一実施形態による熱電変換モジュールの実用構造の一例を断面で示す図である。

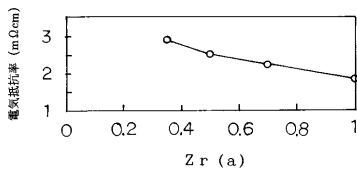
【図6】本発明の実施例1による熱電変換材料のSnによるSbの置換量rを変化させた場合の出力因子Pを示す図である。

【符号の説明】

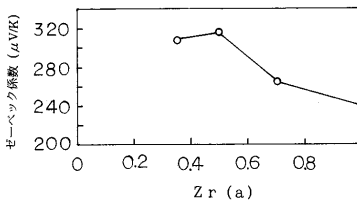
【0055】

10...熱電変換モジュール、11...p型熱電変換材料、12...n型熱電変換材料、13A...第1の電極、13B...第3の電極、15...第2の電極。

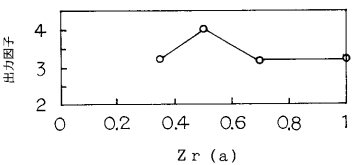
【図1】



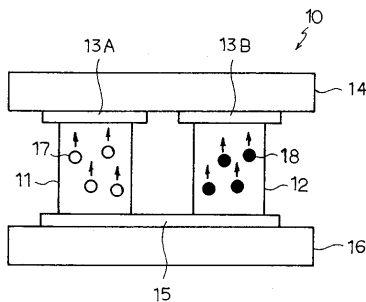
【図2】



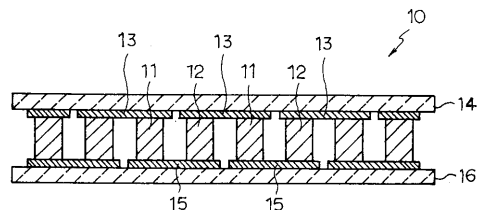
【図3】



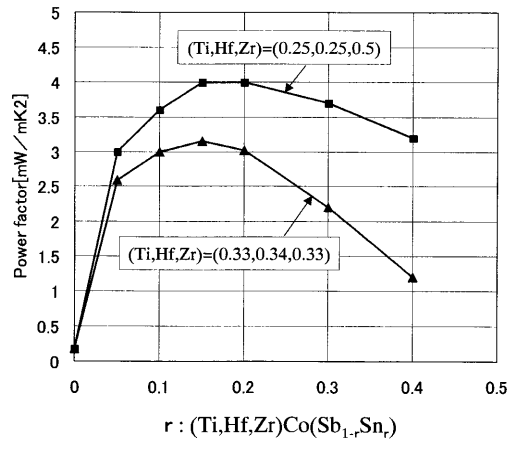
【図4】



【図5】



【 6 】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
H 0 1 L 35/34 (2006.01) H 0 1 L 35/34

合議体

審判長 相田 義明

審判官 近藤 幸浩

審判官 小川 将之

(56) 参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 8 6 2 2 8 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 6 / 0 6 7 9 8 6 ( W O , A 1 )