

(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
2011年12月1日(01.12.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/148686 A1

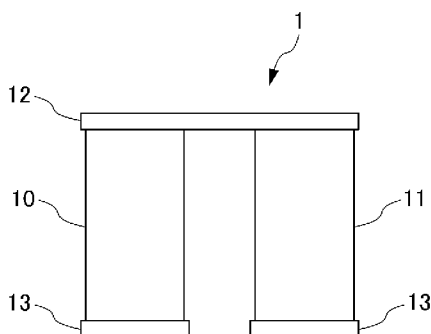
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/34 (2006.01) H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/08 (2006.01) H01L 35/32 (2006.01)
H01L 35/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055075
- (22) 国際出願日: 2011年3月4日(04.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-122670 2010年5月28日(28.05.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 学校法人東京理科大学(TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE EDUCATIONAL FOUNDATION ADMINISTRATIVE ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 西尾 圭史 (NISHIO, Keishi) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区
- 神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 飯田 努(IIDA, Tsutomu) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目3番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之(SHOBAYASHI, Masayuki); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (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, JP, 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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE, AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE

(54) 発明の名称: 熱電変換モジュールの製造方法及び熱電変換モジュール

[図1]



(57) Abstract: Disclosed are: a method for producing a thermoelectric conversion module with high productivity; and a thermoelectric conversion module which can be used under high temperature environments and has high power-generating performance. Disclosed is a method for producing a thermoelectric conversion module comprising an n-type semiconductor element, a p-type semiconductor element, a common electrode to which one end of the n-type semiconductor element and one end of the p-type semiconductor element are connected, and an electrode to which the other end of the n-type semiconductor element and the other end of the p-type semiconductor element are connected independently, wherein a metal powder and/or an electrically conductive metal oxide powder (an n-type electrically conductive metal oxide powder or a p-type electrically conductive metal oxide powder) is arranged between the semiconductor element and the electrodes and the like, and the semiconductor element and the electrodes and the like are connected to each other in a specific manner. A sintered material containing a metal oxide as the main component is used as the p-type semiconductor element, and a sintered material containing magnesium silicide as the main component is used as the n-type semiconductor element.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/148686 A1



(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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

熱電変換モジュールを高い生産性で製造する方法、及び高温環境下で使用可能で且つ高い発電性能を有する熱電変換モジュールを提供する。n型半導体素子と、p型半導体素子と、n型半導体素子の一端とp型半導体素子の一端とが接合される共通電極と、n型半導体素子の他端及びp型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極と、を備える熱電変換モジュールの製造方法において、半導体素子と電極等との間に金属粉末及び／又は導電性金属酸化物粉末（n型導電性金属酸化物粉末又はp型導電性金属酸化物粉末）を配置して、半導体素子と電極等とを特定の方法で接合する。また、p型半導体素子として金属酸化物を主成分とする焼結体を用い、n型半導体素子としてマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体を用いる。

明 細 書

発明の名称：

熱電変換モジュールの製造方法及び熱電変換モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換モジュールの製造方法及び熱電変換モジュールに関する。

背景技術

[0002] 熱電変換とは、ゼーベック効果やペルチェ効果を利用して、熱エネルギーと電気エネルギーとを相互に変換することをいう。熱電変換を利用すれば、ゼーベック効果を用いて熱流から電力を取り出すことが可能である。

[0003] また、上記の熱電変換は、直接変換であるがためにエネルギー変換の際に余分な老廃物を排出しないこと、排熱の有効利用が可能であること等の特徴を有している。このため、熱電変換モジュールの研究は盛んに行われている。

[0004] 一般的に熱電変換モジュールは、いわゆる π 型の構造を持つ。 π 型の構造は、 n 型半導体素子と、 p 型半導体素子と（以下、 n 型半導体素子と p 型半導体素子とを併せて「半導体素子」という場合がある）、 n 型半導体素子の一端と p 型半導体素子の一端とが接合される共通電極と、 n 型半導体素子の他端及び p 型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極（以下、共通電極と電極とを併せて「電極等」という場合がある。）とからなる。

[0005] π 型構造の熱電変換モジュールの製造において、半導体素子と電極間の接合方法としては、ペーストを用いる方法（特許文献1参照）、はんだを用いる方法（特許文献2参照）が採用される。ペーストを用いる方法、はんだを用いる方法のいずれも、 π 型構造の熱電変換モジュール毎に半導体素子と電極との接合を行う必要があるため、生産性の点で満足のものではなかった。そこで、 π 型構造の熱電変換モジュールの生産性を高めるために、複数の π 型構造の熱電変換モジュールを一度に製造する方法が望まれているが、

そのような方法は存在しないのが現状である。

[0006] また、熱電変換モジュールによる発電においては、焼却炉や工業炉からの廃熱をそのまま利用することが望ましい。しかしながら、熱電変換モジュールの耐熱性が問題となり、廃熱が600℃程度になると、発電が困難になるのが現状である。

[0007] 600℃程度の高温環境下で使用可能な熱電変換モジュールの開発には、p型半導体素子及びn型半導体素子の耐熱性の改善が必要になる。耐熱性の高い熱電変換モジュールの開発は進められているものの（特許文献3参照）、十分な耐熱性と高い発電性能を兼ね備える熱電変換モジュールは開発されていない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-117792号公報

特許文献2：特開2009-088068号公報

特許文献3：特開2007-150112号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、以上の課題を解決するためになされたものであり、その目的は、熱電変換モジュールを高い生産性で製造する方法、及び高温環境下で使用可能で且つ高い発電性能を有する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

[0010] 本発明者らは、以上の課題を解決するために鋭意研究を重ねた。その結果、半導体素子と電極等との間に金属粉末及び／又は導電性金属酸化物粉末（n型導電性金属酸化物粉末又はp型導電性金属酸化物粉末）を配置して、半導体素子と電極等とを特定の方法で接合することで、熱電変換モジュールの生産性が高まることを見出し、さらに、金属粉末と導電性金属酸化物粉末と

を併用することで、熱電変換モジュールの発電性能が飛躍的に向上することも見出した。また、p型半導体素子として金属酸化物を主成分とする焼結体を用い、n型半導体素子としてマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体を用い、熱電変換モジュールは、高温環境下で使用可能であることを見出し、さらに、熱電変換モジュールを構成する材料の選択により、熱電変換モジュールの発電性能が飛躍的に向上することも見出した。本発明はこのような知見に基づいてなされたものであり、具体的には以下の通りである。

[0011] (1) n型半導体素子と、p型半導体素子と、前記n型半導体素子の一端と前記p型半導体素子の一端とが接合される共通電極と、前記n型半導体素子の他端及び前記p型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極と、を備える熱電変換モジュールの製造方法であって、前記n型半導体素子と、前記共通電極及び電極との間に金属粉末及び／又はn型導電性金属酸化物粉末を配置し、前記p型半導体素子と、前記共通電極及び電極との間に金属粉末及び／又はp型導電性金属酸化物粉末を配置し、前記n型半導体素子及びp型半導体素子を前記共通電極及び前記電極で挟む方向に圧力を印加しながら、前記圧力が印加される方向と平行な方向に直流パルス電流を印加して焼結し、前記n型半導体素子と前記共通電極及び電極との間及び前記p型半導体素子と前記共通電極及び電極との間を接合する熱電変換モジュールの製造方法。

[0012] (2) 前記金属粉末及び／又はn型導電性金属酸化物粉末、並びに前記金属粉末及び／又はp型導電性金属酸化物粉末は、圧粉体である(1)に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[0013] (3) 前記n型半導体素子と前記共通電極及び電極との間に、金属粉末とn型導電性金属酸化物粉末との混合物を配置し、前記p型半導体素子と前記共通電極及び電極との間に、金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末との混合物を配置する(1)又は(2)に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[0014] (4) 前記p型半導体素子は、前記共通電極及び前記電極との接合に用いられる前記p型導電性金属酸化物と異なる金属酸化物を主成分とする焼結

体であり、前記 n 型半導体素子は、Sb、Al から選択される少なくとも一種の元素をドーパントとして含むマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体又はマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体である (1) 乃至 (3) のいずれか 1 に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[0015] (5) 前記 p 型半導体素子は、前記金属酸化物の粉体と前記金属酸化物の板状結晶との混合物を、一軸加圧成形しながら加圧方向と平行に直流パルス電流を印加して、焼結させた焼結体である (4) に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[0016] (6) n 型半導体素子と、p 型半導体素子と、前記 n 型半導体素子の一端と前記 p 型半導体素子の一端とが接合される共通電極と、前記 n 型半導体素子の他端及び前記 p 型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極と、を備え、前記 p 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属の焼結体、金属と p 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体又は p 型導電性金属酸化物の焼結体から構成され、前記 n 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属の焼結体、金属と n 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体又は n 型導電性金属酸化物の焼結体から構成される熱電変換モジュール。

[0017] (7) 前記 p 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属と p 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体から構成され、前記 n 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属と n 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体から構成される (6) に記載の熱電変換モジュール。

[0018] (8) 前記 p 型半導体素子は、前記接合部を構成する p 型導電性金属酸化物と異なる金属酸化物を主成分とする焼結体であり、前記 n 型半導体素子は、マグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体である (6) 又は (7) に記載の熱電変換モジュール。

[0019] (9) 前記マグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体が、ドーパントを含むものである (8) に記載の熱電変換モジュール。

- [0020] (10) 前記ドーパントは、Sb、Alから選択される少なくとも一種の元素である(9)に記載の熱電変換モジュール。
- [0021] (11) 前記p型半導体素子を構成する前記金属酸化物が、 Na_xCoO_2 、 CaCo_2O_4 、 CuYO_2 、 SrRuO_3 、及び Sr_2RuO_4 から選択される(8)乃至(10)のいずれか1に記載の熱電変換モジュール。
- [0022] (12) 前記接合部の焼結体を構成するp型導電性金属酸化物が SrRuO_3 、 ReO_3 、 Cu_2O 及び CuO から選択される(6)乃至(11)のいずれか1に記載の熱電変換モジュール。
- [0023] (13) 前記接合部の焼結体を構成するn型導電性金属酸化物が In_2O_3 、 SnO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 、もしくはNb又はLaドーパ SrTiO_3 、 ZnO である(6)乃至(12)のいずれか1に記載の熱電変換モジュール。

発明の効果

- [0024] 本発明の熱電変換モジュールの製造方法によれば、一度に複数の π 型構造の熱電変換モジュールを製造することができる。このため、先述の従来の π 型構造の熱電変換モジュールの製造方法と比較して、本発明の熱電変換モジュールの製造方法は、高い生産性を有する。
- [0025] 特に、本発明の製造方法において、電極及び共通電極と半導体素子との接合に金属粉末及び/又は導電性金属酸化物を用いると、高い発電性能を有する熱電変換モジュールが得られ、特に金属粉末と導電性金属酸化物を併用すると、その性能は飛躍的に向上する。
- [0026] 本発明の熱電変換モジュールは、使用されるp型半導体素子及びn型半導体素子として耐熱性が高いものを用いることが好ましく、したがって、得られる熱電変換モジュールは、高温環境下で使用可能である。
- [0027] 特に、本発明の熱電変換モジュールのp型半導体素子として、特定の金属酸化物を使用すると、熱電返還モジュールの発電性能が非常に高まる。

図面の簡単な説明

- [0028] [図1]本発明の方法で製造される熱電変換モジュールを模式的に示す図である

。

[図2]実施例1の熱電変換モジュールの発電性能の評価結果を示す図である。

[図3]実施例2の熱電変換モジュールの発電性能の評価結果を示す図である。

[図4]実施例3の熱電変換モジュールの発電性能の評価結果を示す図である。

[図5]実施例4の熱電変換モジュールの発電性能の評価結果を示す図である。

[図6]実施例5の熱電変換モジュールの発電性能の評価結果を示す図である。

[図7]実施例6の熱電変換モジュールの発電性能の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0029] 以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に限定されない。

[0030] 図1は、本発明の熱電変換モジュールの概略図であり、n型半導体素子10と、p型半導体素子11と、n型半導体素子の一端とp型半導体素子の一端とが接合される共通電極12と、n型半導体素子の他端及びp型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極13と、を備える。以下、熱電変換モジュールの各部品について、n型半導体素子、p型半導体素子、共通電極及び電極の順で説明した後、本発明の製造方法について説明する。

[0031] <n型半導体素子>

本発明の熱電変換モジュールを構成するn型半導体素子としては特に限定されず、熱電変換モジュールに用いられる従来公知のn型半導体素子を使用することができる。

[0032] 従来公知のn型半導体素子の中でも、対環境性、経済性等の面で、マグネシウムシリサイド (Mg_2Si) を用いるのが好ましく、さらに本発明者等が提案し、WO2008/075789A1、WO2011/002035A1及びWO2011/013609A1の国際公開公報に示されるものを用いることが特に好ましい。

[0033] 上記国際番号WO2011/002035A1に示されるマグネシウムシリサイドは、融点が1358K、線膨張係数が $15.5 \times 10^{-6}/K$ (293°C) であり、熱的に安定で熱電変換効率も高い。加えて、マグネシウムシ

リサイドはヤング率が約120GPaであり、優れた剛性も有する。

[0034] マグネシウムシリサイドには、必要に応じて選択されるドーパントを含めることができる。マグネシウムシリサイドに含まれるドーパントとしては、特に限定されないが、例えば、Sb、Al等が用いると、電気抵抗率を低下させ、あるいは耐久性を高めるのに有効である。また、該ドーパントの含有量は特に限定されないが、0.1～1質量%であることが好ましい。なお、ドーパントとしてSbを含むマグネシウムシリサイドをn型半導体素子として使用することが特に好ましい。

[0035] マグネシウムシリサイドの製造法は、特に限定されないが、例えば、本発明者等が提案した先述の国際公開公報に記載される方法が好ましく、次のような手順で行うことができる。まず、マグネシウム(Mg)とシリコン(Si)を原料として、両者を混合後、熔融し反応させてマグネシウムシリサイドを合成し、それを粉砕して粉末にし、次いでこの粉末を焼結させて、n型熱電変換素子として有用な所期のマグネシウムシリサイドを得ることができる。

[0036] マグネシウムシリサイドの粉末の製造において、マグネシウムとシリコンを原料として、マグネシウムシリサイドの合成を実施する際には、合成温度をマグネシウムシリサイドの融点(1358K)より高い温度(例えば1370～1400K)で実施し、系全体を融液とした状態で合成する方法が好ましい。均一なマグネシウムシリサイドを得ることができるからである。得られたマグネシウムシリサイドを粉砕し、マグネシウムシリサイドの粉末にする。なお、マグネシウムシリサイドの粉末の平均粒子径は、特に制限はないが、例えば25～100 μ mに調整することが好ましい。

[0037] マグネシウムシリサイドの粉末を焼結する方法としては、ホットプレス焼結法、熱間等方圧加圧焼結法、放電プラズマ焼結法等の従来公知の方法を採用することができる。従来公知の焼結方法の中でも、放電プラズマ焼結法の採用が最も好ましい。短時間で緻密な焼結体を得ることができるからである。

[0038] 放電プラズマ焼結は、マグネシウムシリサイドの粉末を一軸加圧成形しながら、加圧方向と平行な方向に直流パルス電流を印加して、焼結体を得る方法である。放電プラズマ焼結は、具体的には従来公知の装置を用いて、以下の方法で行うことができる。まず、試料を充填した型をチャンバー内の焼結ステージ上にセットしてグラファイト電極で挟み、加圧しながらパルス通電を行う。次いで、試料の温度を数分以内に室温より一気に700~2500℃へ急速昇温する。最後に、昇温後の温度で数分間試料を保持して焼結体を得る。

[0039] 焼結条件の中でも、昇温速度がマグネシウムシリサイドの品質に特に影響を与える。600℃以下を昇温速度80~120℃/分、600~700℃までを昇温速度40~60℃/分、700℃以上を昇温速度20~40℃/分に設定することが好ましい。なお、他の条件は、圧力を20~70MPa、昇温後の温度を700~900℃、保持時間を30秒~15分に設定することが好ましい。

[0040] < p型半導体素子 >

本発明の熱電変換モジュールを構成するp型半導体素子は特に限定されず、熱電変換モジュールに用いられる従来公知のp型半導体を使用することができる。特に、p型半導体素子として金属酸化物を主成分とする焼結体の使用が好ましい。ここで、「主成分」とは、本発明の効果を害さない範囲で他の成分がp型半導体素子に含まれていてもよいことを指す。

[0041] 金属酸化物としては、 Na_xCoO_2 、 CaCo_2O_4 、 CuYO_2 、 SrRuO_3 、及び Sr_2RuO_4 等を例示することができる。また、例えば、 CuYO_2 ではCa、Mg、Sr等の2価のアルカリ土類金属をドーピングしてもよく、酸素を過剰にして CuYO_{2+x} にしてもよい。また、 SrRuO_3 及び Sr_2RuO_4 では、Nbをドーピングしてもよい。これらの中でも、特に、 SrRuO_3 を主成分とするp型半導体素子が好ましい。電極等とp型半導体素子との接合がオーミック接触になりやすい傾向にあるからである。

[0042] また、金属酸化物は、耐熱性に優れるため、高温環境下で使用される熱電

変換モジュールに用いる p 型半導体素子として好ましい。

[0043] 金属酸化物の焼結体の製造は、次の手順で行うことができる。先ず、金属の有機化合物や無機化合物を原料として、金属酸化物の粉末を作製する。次いで、この粉末を焼結させる。

[0044] 金属酸化物の粉末の作製は、ゾル・ゲル法、金属-有機錯体の熱分解法や共沈法等の金属元素を含む溶液を出発とする従来公知の方法を用いて行うことができる。ゾル・ゲル法とは、一般に、金属の有機化合物や無機化合物等の出発原料を溶媒に溶かして溶液として、溶液中で加水分解や縮重合等の化学反応を起こし、溶液を金属酸化物又は水酸化物の微粒子が溶解したゾル溶液にする方法である。かかるゾル溶液の反応をさらに進行させると、ゾル溶液が凝集したゲル化物が形成される。かかるゲル化物を熱処理して内部に残された溶媒を取り除くと、金属酸化物の微粒子の凝集物が得られる。この凝集物を粉砕して金属酸化物の粉体を得る。

[0045] 金属酸化物の粉末を焼結させる方法は特に限定されないが、例えば、ホットプレス焼結法、熱間等方圧加圧焼結法、放電プラズマ焼結法等を例示することができる。これらの焼結方法の中でも、放電プラズマ焼結法の採用が最も好ましい。短時間で緻密な焼結体を得ることができるからである。

[0046] ところで、金属酸化物の結晶の中には、電気抵抗率に異方性のあるものが存在する。金属酸化物の結晶において、電気抵抗率の異方性が存在する場合、熱電変換モジュール中で電気が流れる方向と電気抵抗率が低くなる方向とを揃えることが好ましい。電気が流れる方向と電気抵抗率が低くなる方向とを揃えるためには、例えば、以下の方法で金属酸化物の焼結体を製造する。

[0047] 先ず、ゾル・ゲル法や共沈法等の従来公知の方法を用いて、金属酸化物の粉体を作製する。

次いで、例えばフラックス法を用いて金属酸化物の粉体から板状結晶を作製する。ここで、フラックスとは、溶媒のことであり、溶質が水に溶けない場合等に溶媒とする物質の総称をいう。フラックス法とは、例えばナトリウム、塩化ナトリウム、塩化リチウム等を融剤（フラックス）として用いて構

成元素を溶解させ、温度圧力を制御することによって、単結晶を析出させる方法である。

最後に、金属酸化物の粉体と上記金属酸化物の板状結晶との混合物を一軸加圧成形しながら、加圧方向と平行な方向に直流パルス電流を印加して焼結体を得る。ここでは、真空プラズマ焼結中に、TGG法（Templated Grain Growth法）によって、焼結体に構造異方性が付与される。TGG法とは、多結晶粒子に構造異方性の高い板状結晶を埋入し、一軸加圧により板状結晶が並ぶように向きを揃え、熱処理を加えることにより、粉体が板状結晶よりa-c面方向に影響を受けて成長し、構造異方性を金属酸化物に持たせる方法をいう。なお、この方法は、真空プラズマ焼結法と同時に行うことが可能である。

[0048] また、ゾル・ゲル法や共沈法等の金属元素を含む溶液を出発とする従来公知の方法で板状結晶が得られる場合には、得られた板状結晶のみを一軸加圧成形しながら、加圧方向と平行な方向に直流パルス電流を印加することで配向性焼結体を得ることができる。配向性焼結体としては、実施例で使用される Na_xCoO_2 等を例示することができる。

[0049] 上記のようにして作製したp型半導体素子は、金属と同程度の電気抵抗率を示し、半導体と同程度の熱起電力を示す。つまり、このp型半導体素子は、金属と同程度の低い電気抵抗率を示す材料の中で、非常に高い熱起電力を示すため、熱電変換モジュールに使用するp型半導体素子として好ましい。

[0050] <共通電極及び電極>

共通電極及び電極は、金属材料である。金属材料としては、一般的な熱電変換モジュールの電極として使用されるものを使用できる。具体的には、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）等の遷移金属系材料が例示される。これらの中でも、ニッケル（Ni）は、融点が1728Kと高いため、耐熱性にも優れるので好ましい。共通電極と電極とは同じ種類の金属であっても、異なる種類の金属であってもよい。

[0051] <熱電変換モジュールの製造方法>

本発明の熱電変換モジュールの製造方法では、半導体素子と電極等との間に金属粉末及び／又は導電性金属酸化物粉末（本明細書において、金属粉末及び／又は導電性金属酸化物粉末を「金属粉末等」という場合がある。）を配置し、半導体素子を電極等で挟む方向に圧力を印加しながら、圧力が印加される方向と平行な方向に直流パルス電流を印加して焼結し、半導体素子と電極等との間を接合する。こうして粉末を用いることと、さらにそれを焼結することを合わせて、電極と密な接合状態を形成する効果をもたらすことができる。

[0052] また、半導体素子と電極等との接合に金属及び／又は導電性金属酸化物を用いるのは、n型並びにp型半導体素子は多くの金属と直接オーミック接触を得ることができないためである。ここで導電性金属酸化物粉末の「導電性」とは、導電性金属酸化物粉末を緻密な焼結体とし、4端子法で測定した電導度が 10^3 S/cm 以上のことを指す。

[0053] さらに、粉末を用いることに加えて焼結するのは、電極と密な接触状態を形成するためである。

[0054] 半導体素子と電極等との間に配置される金属粉末を構成する金属は、電気抵抗が低く、上記共通電極及び／又は電極を構成する金属と同一の金属か、又は上記半導体素子とオーミック接触を形成するものであることが必要である。ここで、金属粉末の抵抗値は、 $10^{-6} \Omega \text{ cm}$ 以下であることが好ましい。上記金属粉末を構成する金属としては、例えば、ニッケル、チタン（Ti）、銅（Cu）、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）等の遷移金属系材料が例示される。金属粉末の金属種と電極等に用いられる金属種とは、同じであっても、異なってもよいが、同じであることが好ましい。

[0055] また、p型半導体素子と電極等との間に配置されるp型導電性金属酸化物粉末を構成するp型導電性金属酸化物とは、共通電極及び電極とオーミック接触を形成するものであり、電気伝導の温度特性が金属的挙動を示す物質を意味する。該導電性金属酸化物としては、p型で高い電気伝導を示すもので

あることを特徴とし、上記半導体を構成する金属酸化物とは異なるものを用いる必要がある。

[0056] その理由は、p型半導体素子と金属とがオーミック接触を形成できないため、金属的な電気伝導挙動を示す導電性金属酸化物から構成される焼結体を介して半導体素子と電極等とを接合することによって、接合界面の抵抗を小さくすることができるからである。なお、半導体素子と金属との接合がオーミック接触になる場合には、金属粉末のみの使用であっても、接合界面の抵抗は小さくなる。

[0057] 使用可能なp型導電性金属酸化物としては、特に限定されず、p型半導体の種類、共通電極又は電極として使用する金属の種類に応じて適宜変更する。例えば、 SrRuO_3 、 ReO_3 、 Cu_2O 、 CuO が挙げられる。本発明においては、これらのp型導電性金属酸化物の中でも、 SrRuO_3 を使用することが好ましい。電極等とp型半導体素子との接合がオーミック接触になりやすい傾向にあるからである。

[0058] また、n型半導体素子と電極等との間に配置されるn型導電性金属酸化物粉末を構成するn型導電性金属酸化物とは、共通電極及び電極とオーミック接触を形成するものであり、電気伝導の温度特性が金属的挙動を示す物質を意味する。該導電性金属酸化物としては、n型で高い電気伝導を示すものであることを特徴とし、上記n型半導体を構成する材料とは異なるものを用いる必要がある。その理由はp型半導体の場合と同様である。

[0059] 使用可能なn型導電性金属酸化物としては、特に限定されず、n型半導体の種類、共通電極又は電極として使用する金属の種類に応じて適宜変更する。例えば、 In_2O_3 、 SnO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 、もしくはNb又はLaドープ SrTiO_3 、 ZnO が挙げられる。電極等とn型半導体の半導体素子との接合がオーミック接触になりやすい傾向にあるからである。

[0060] 金属粉末、導電性金属酸化物粉末（以後、金属粉末等と総称することもある）の粒径は、焼結体の緻密さに影響を与える。上記粒径が大きいほど緻密な焼結体になりにくくなる傾向がある。所望の程度に緻密な焼結体を得るこ

とができれば、上記粒径は特に限定されないが、 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらに $3\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、ナノ粒子を使用することもできる。

[0061] 金属粉末等は、圧粉体にして用いることが好ましい。圧粉体とは金属粉末等に圧力を加えて押し固めたものを指す。圧粉体は、例えば、圧粉成形により作製することができる。圧粉体を電極等と半導体素子との間に挟み込み、放電プラズマ法を用いて焼結し緻密化することで、電極等と半導体素子とを接合させることが容易になる。

[0062] 半導体素子を電極等で挟む方向に圧力を印加しながら、圧力が印加される方向と平行な方向に直流パルス電流を印加すると、上記のような金属粉末等や圧粉体内で、粒子間に放電プラズマが発生する。この放電プラズマによる加熱で金属粉末等や圧粉体は焼結体になる（放電プラズマ焼結法による焼結体の製造）。金属粉末等や圧粉体は、焼結体になることで、電極等や、半導体素子と接着する。その結果、半導体素子と電極等との間が接合される。

[0063] 金属粉末等や圧粉体の焼結体と、電極等との接着は、両者ともに金属材料であるため容易に進む。また、金属粉末等や圧粉体の焼結体と、半導体素子との接着は、金属粉末等の粒子表面の酸化被膜が、半導体素子の表面と相互作用することにより進むと推測される。

[0064] 金属粉体を単独で用いた場合には、焼結体は電極の一部となる。例えば、電極等としてニッケル（Ni）プレートを用い、金属粉末としてニッケル粉末を用いた場合には、焼結によりニッケルのバルク体となり、焼結体はニッケルプレートと一体化する。

金属粉末と導電性金属酸化物粉末の混合粉末を用いる場合には、混合粉末の焼結体は、金属と導電性金属酸化物のコンポジット電極になり、電極等と半導体素子との間の電極としてモジュールの一部となる。

[0065] この方法によれば、 π 型構造の熱電変換モジュールを、一度の製造工程で複数個製造することができる。したがって、従来の熱電変換モジュールの製造方法と比較して、本発明の熱電変換モジュールの製造方法は、生産性が高

い。

[0066] また、p型半導体素子及びn型半導体素子は、上記接合のための放電プラズマによる加熱によって熱膨張する。p型半導体素子の熱膨張係数とn型半導体素子の熱膨張係数とが異なると、膨張しやすい方の半導体素子が損傷することが想定される。しかしながら、本発明の製造方法においては、金属粉末等又は圧粉体が緩衝材としての役割を果たすため、p型半導体素子の熱膨張係数とn型半導体素子の熱膨張係数との差に起因する半導体素子の損傷が抑えられる。

[0067] また、p型導電性金属酸化物粉末の使用により以下の効果も奏される。p型半導体素子として、金属酸化物を主成分とする焼結体を用いた場合、電極等とp型半導体素子との接合がオーミック接触になりにくい傾向にある。そこで、電極等とp型半導体素子との接合がオーミック接触になるように、p型導電性金属酸化物粉末、金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末の混合物を用いることができる。ここで、p型導電性金属酸化物粉末、又は金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末の混合物を圧粉成形してなる圧粉体を用いても同様の効果が得られる。なお、n型半導体素子とn型導電性金属酸化物についても同様のことが言える。

[0068] p型半導体素子と電極等との接合においては、金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末の混合物を用いることが好ましい。特に、金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末との体積比（金属粉末/p型導電性金属酸化物粉末）は3/7~9/1であることが好ましい。上記体積比が3/7以上であれば混合物の焼結度を高め、熱電素子と電極の接合が可能となるという理由で好ましく、9/1以下であればオーミック接触を得る事が容易となるという理由で好ましい。より好ましい上記体積比の範囲は5/5~7/3である。なお、金属粉末とn型導電性金属酸化物についても同様のことが言える。

[0069] また、これらのp型導電性金属酸化物粉末を用いることで、電極等と、p型半導体素子との接合が強固になるため好ましい。

[0070] なお、放電プラズマ焼結を行う際の他の焼結条件は、使用する材料、材料

の形状等に応じて適宜変更する。

[0071] 本発明の製造方法において、p型半導体素子として金属酸化物を主成分とする焼結体を用い、n型半導体素子としてドーパントを含むマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体又はマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体を用い、本発明の熱電変換モジュールを製造することができる。

[0072] 本発明の熱電変換モジュールは、p型半導体素子、n型半導体素子ともに耐熱性に優れる材料からなる。したがって、本発明の熱電変換モジュールは、600°C程度の高温環境下でも使用できる。また、本発明の熱電変換モジュールに使用されるp型半導体素子、n型半導体素子はともに熱電変換材料としての性能が高い。

特に、p型半導体素子の製造に用いる金属酸化物としては、 Na_xCoO_2 、 CaCo_2O_4 、 CuYO_2 、 SrRuO_3 、及び Sr_2RuO_4 から選択されるものの使用が好ましい。また、例えば、 CuYO_2 ではCa、Mg、Sr等の2価のアルカリ土類金属をドーピングしても好ましく、酸素を過剰にして CuYO_{2+x} にしても好ましい。また、 SrRuO_3 及び Sr_2RuO_4 では、Nbをドーピングしても好ましい。また、マグネシウムシリサイドに含まれるドーパントとしては、Sb、Alから選択される少なくとも一種の元素が好ましい。

[0073] なお、本発明の熱電変換モジュールは、上述の本発明の製造方法以外の方法で製造してもよい。しかし、本発明の方法で製造することが以下の点から好ましい。

第一に、上述の通り、本発明の製造方法により、本発明の熱電変換モジュールを製造することで、高い発電性能を備えるとともに高温環境下で使用可能な熱電変換モジュールを、高い生産性で製造することができる。

第二に、従来から行われているペーストを用いる方法、はんだを用いる方法では、これらの材料が高温での使用に耐えることができない場合も多いが、金属粉末や導電性金属酸化物粉末の使用により、ペーストやはんだのような耐熱性の問題が生じることはほとんどない。

実施例

[0074] 以下、実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0075] < n型半導体素子の製造 >

ドーパントとしてSbを0.5質量%含むマグネシウムシリサイド（ユニオンマテリアル株式会社製、WO2011/002035の実施例5のものを使用）をアルミナ乳鉢で粉碎し、東京スクリーン株式会社製の75 μ mのふるいを用いて分級して、原料粉末とした。この原料粉末を、放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業株式会社製、Dr. Sinter LabSPS-515）を使用して焼結した。焼結条件は、グラファイト型に原料粉末を充填し、表1に示す予備加圧力を印加し、一軸加圧成形を行いながら通電し、表1に示す昇温速度で原料粉末を表1に示す保持温度まで加熱し、この保持温度で表1に示す保持時間加熱処理して焼結体を製造した。

[0076] [表1]

	予備加圧力 (MPa)	保持温度 ($^{\circ}$ C)	保持時間 (分)	昇温速度	
				温度範囲 ($^{\circ}$ C)	昇温速度 ($^{\circ}$ C/分)
条件 1	30	800	10	0~800	100
条件 2	30	750	10	0~700	100
				700~750	50
条件 3	30	820	10	0~700	100
				700~820	30
条件 4	60	810	10	0~600	100
				600~810	30
条件 5	60	820	10	0~600	100
				600~700	50
				700~820	30
条件 6	60	850	1	0~600	100
				600~700	50
				700~850	30

[0077] 条件1の焼結体~条件6の焼結体の外観を目視により観察した。条件1の焼結体は割れ、条件2の焼結体~条件3の焼結体は表面に亀裂が生じることが確認された。表面に亀裂の確認されなかった条件4の焼結体~条件6の焼結体の密度を測定した。条件4の焼結体の密度は94.5%、条件5の焼結体の密度は97.2%、条件6の焼結体の密度は99.7%であった。条件

6の焼結体が最も緻密であることが確認された。

[0078] 条件1～条件6の結果に基づいて、最適な焼結条件を決定し、この条件で熱電変換モジュールの製造に使用するn型半導体素子を得た。具体的な条件は、予備加圧力が50MPa、保持温度が800℃、保持時間が1分、昇温速度が0～600℃の範囲は100℃/分、600～700℃の範囲は50℃/分、700～800℃の範囲は30℃/分である。なお、後述する熱電変換モジュールの製造においては、焼結体から5.4mm（縦）×10.5mm（横）×8.5mm（高さ）の試料を切り出して用いた。

[0079] <p型半導体素子の製造>

エチレングリコールモノメチルエーテル（和光純薬株式会社製）に、クエン酸1水和物（和光純薬株式会社製）を加え攪拌した後、無水酢酸ナトリウム（和光純薬株式会社製）、硝酸コバルト（和光純薬株式会社製）を大気下常温で加え攪拌することで出発溶液を得た。出発溶液は、オイルバスで60℃、1時間還流をした後、大気中の炉内で105℃、8時間の条件で乾燥させ、続いて450℃、2時間の条件で熱処理を加えることで Na_xCoO_2 試料の前駆体を作成した。なお、熱処理は全てアルミナ坩堝で行った。

[0080] 上記前駆体の一部を取り出し、NaCl及びKClと重量比が2：1：1（前駆体：NaCl：KCl）になる割合で混合した。この混合物を試料として坩堝に入れ、アロンセラミックスで密封して一日放置した後、アロンセラミックスを硬化させるために熱処理を行った。温度条件は100℃まで75分で昇温、2時間保持、200℃まで50分で昇温、2時間保持、300℃まで20分で昇温、1時間保持、60分で室温まで冷却を行った。次に板状結晶作製のための熱処理を行った。熱処理条件は、1100℃まで100分で昇温、12分保持、5時間かけて700℃までゆっくり冷却させ、室温まで70分かけて冷却を行った。試料を取りだし、蒸留水でNaClとKClを溶かしアスペクト比が50の板状結晶を得た。電子顕微鏡写真により、板状結晶は、構造異方性が高く、平均径が5～10μmで均質な厚さで生成していることが確認された。

[0081] グラファイト型に、 Na_xCoO_2 試料の前駆体及び板状結晶を充填し、50 MPaの予備加圧力を印加し、一軸加圧成形を行いながら通電し、700℃まで7分で昇温し、700～850℃まで3分で昇温し、この温度で10分間加熱して焼結体を製造した。この焼結体をp型半導体素子として、以下の熱電変換モジュールの製造に用いた。具体的には焼結体から4.5 mm（縦）×9.5 mm（横）×8.5 mm（高さ）の試料を切り出して用いた。

[0082] <実施例1>

0.5 gのニッケル金属の粉末（2～3 μm、純度99.9%）を、内径20 mm×高さ40 mmの円筒形金型に充填し、加圧力30 MPaの条件下で圧粉体を製造し、13 mm×5 mm×0.5 mmに切り出した。また、共通電極及び電極としてはニッケルプレートを用いた。圧粉体、ニッケルプレート、n型半導体素子、p型半導体素子を用いて、以下の方法で実施例1の熱電変換モジュールを製造した。

[0083] 先ず、2枚のニッケルプレートの上面に、それぞれ圧粉体を配置した。次いで、一方の圧粉体上に5.4 mm（縦）×10.5 mm（横）の面が接するようにn型半導体素子を配置し、他方の圧粉体上に4.5 mm（縦）×9.5 mm（横）の面が接するようにp型半導体素子を配置した。次いで、圧粉体とn型、p型半導体素子とが接する面の裏面に圧粉体をそれぞれ配置した。これらの圧粉体上に共通電極となる1枚のニッケルプレートを、ニッケルプレートの底面が圧粉体と接するように配置した。

次いで、電極として用いる2枚のニッケルプレートの底面、共通電極として用いる1枚のニッケルプレートの上面に、それぞれグラファイト電極を配置した。

最後に、グラファイト電極間に予備加圧力15 MPaを印加し、一軸加圧成形を行いながら通電し、100℃/分の昇温速度で600℃まで圧粉体を加熱し、この温度で2分間加熱処理して熱電変換モジュールを製造した。

[0084] <発電性能の評価>

発電性能の評価は、市販の熱電特性評価装置（アルバック理工社製、「Z

EN-2」) を用いて行った。具体的には、ニッケルプレートの上に熱電対を設置して、高温側の表面温度と低温側の表面温度とを測定した。そして、熱電変換モジュールのニッケルプレート間に一定電流を印加して、降下電圧を測定した。最後に降下電圧と一定電流の値から電力を算出した。測定条件と結果とを表2、図2に示した。なお、低温側の表面温度は全て100℃である。

[0085] [表2]

温度差 (℃)	開放電圧 (mV)	最大電流 (mA)	最大電流密度 (mA/mm ²)	最大出力 (mW)
100	12.87	1.5	3.3×10^{-2}	0.006
200	27.58	7.2	1.6×10^{-1}	0.063
300	44.91	23.2	5.2×10^{-1}	0.351
400	62.57	75.4	1.7	1.545
500	82.71	212.4	4.8	6.645

[0086] 上記の表2に示す評価結果から、本発明の熱電変換モジュールは、200～600℃程度の環境下で使用できることが確認された。また、本発明の熱電変換モジュールは、温度差が500℃の条件における、電力の最大値が6.645mWであることから、発電性能が一般的な熱電変換モジュールと同等であることが確認された。

[0087] <実施例2>

p型半導体素子と電極等との接合において、圧粉体を製造するためのニッケル金属の粉末を、ニッケル金属の粉末と下記の方法で製造されたSrRuO₃の粉末との混合物（ニッケル金属の粉末の質量/SrRuO₃の粉末の質量=7/3）に変更した以外は実施例1と同様の方法で実施例2の熱電変換モジュールを製造した。

[0088] <SrRuO₃の粉末の製造方法>

蒸留水に、クエン酸1水和物（和光純薬株式会社製）を加え攪拌した後、酢酸ストロンチウム（関東化学株式会社製）を大気下常温で加え攪拌し、この溶液に塩化ルテニウム（II）（フルヤ金属株式会社製）を乾燥窒素下常温で加え攪拌することで出発溶液を得た。出発溶液は、大気中の炉内で80℃、8時間の条件で乾燥させ、続いて550℃、5時間の条件で熱処理を加

えることで $SrRuO_3$ 試料の前駆体を作成した。なお、熱処理は全てアルミナ坩堝で行った。

[0089] ニッケル金属の粉末と混合する $SrRuO_3$ の粉末は、上記 $SrRuO_3$ 前駆体粉末をさらに大気炉内で $1000^{\circ}C$ 、5時間の条件で熱処理を加えることで、粒径が $10\mu m$ 以下のp型導電性金属酸化物粉末とした。

[0090] <実施例3>

ニッケル金属の粉末の質量/ $SrRuO_3$ の粉末の質量=7/3を、ニッケル金属の粉末の質量/ $SrRuO_3$ の粉末の質量=6/4に変更した以外は、実施例2と同様の方法で実施例3の熱電変換モジュールを製造した。

[0091] <実施例4>

ニッケル金属の粉末の質量/ $SrRuO_3$ の粉末の質量=7/3を、ニッケル金属の粉末の質量/ $SrRuO_3$ の粉末の質量=5/5に変更した以外は、実施例2と同様の方法で実施例3の熱電変換モジュールを製造した。

[0092] <発電性能の評価>

実施例2~4の熱電変換モジュールの発電性能の評価を、実施例1の熱電変換モジュールの発電性能の評価と同様の方法で行った。実施例2の測定条件及び評価結果を表3及び図3に、実施例3の測定条件及び評価結果を表4及び図4に、実施例4の測定条件及び評価結果を表5及び図5に示した。なお、低温側の表面温度は全て $100^{\circ}C$ である。

[0093] [表3]

温度差 ($^{\circ}C$)	開放電圧 (mV)	最大電流 (mA)	最大電流密度 (mA/mm ²)	最大出力 (mW)
100	13.05	96.1	1.9	0.313
200	30.08	382.6	7.6	2.877
300	50.86	985.4	2.0×10^1	12.480
400	75.92	2001.2	4.0×10^1	37.677
500	102.50	3361.5	6.7×10^1	85.406

[0094]

[表4]

温度差 ($^{\circ}\text{C}$)	開放電圧 (mV)	最大電流 (mA)	最大電流密度 (mA/mm ²)	最大出力 (mW)
100	15.45	214.7	3.6	0.828
200	33.87	704.7	1.2×10^1	5.960
300	55.84	1537.2	2.6×10^1	21.370
400	82.57	2774.5	4.7×10^1	57.082
500	108.75	4033.8	6.8×10^1	108.892

[0095] [表5]

温度差 ($^{\circ}\text{C}$)	開放電圧 (mV)	最大電流 (mA)	最大電流密度 (mA/mm ²)	最大出力 (mW)
100	14.72	375.4	7.1	1.392
200	32.38	872.5	1.6×10^1	7.068
300	53.01	1561.7	3.0×10^1	20.665
400	76.29	2565.7	4.8×10^1	48.678
500	98.88	3846.5	7.3×10^1	94.338

[0096] 実施例1の熱電変換モジュールの発電性能と、実施例2～4の熱電変換モジュールの発電性能とを比較すると、電極等とp型半導体素子とを接合するための粉末として、金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末との混合物を用いることで、熱電変換モジュールの発電性能が向上することが確認された。なお、実施例で使用しているマグネシウムシリサイドは、金属電極と接合しても接合界面の抵抗が小さいため、n型導電性金属酸化物粉末を用いなくても、発電性能の大きな低下にはつながらない。ただし、n型半導体素子と金属電極との接合において、接合界面の抵抗が大きくなる場合には、n型導電性金属酸化物粉末を使用することで、接合界面の抵抗を小さくすることができると考えられる。

[0097] 表1と表2～4とから、降下電圧に関しては、実施例2～4の熱電変換モジュールと実施例1の熱電変換モジュールとでほとんど差がないことが確認された。一方、電流値に関しては、実施例2～4の熱電変換モジュールを流れる電流は、実施例1の熱電変換モジュールを流れる電流と比較して非常に高いことが確認された。これらの結果から、実施例2～4の熱電変換モジュールは、実施例1の熱電変換モジュールと比較して、電極等と半導体素子との界面の抵抗が非常に小さいことが確認できる。

[0098] <実施例 5 >

p型半導体素子として、 SrRuO_3 焼結体を用いた以外は、実施例 1 の熱電変換モジュールと同様の方法で、実施例 5 の熱電変換モジュールを製造した。なお、具体的には、以下の方法で、熱処理された SrRuO_3 の焼結体を製造し、この焼結体から 4.5 mm (縦) × 9.5 mm (横) × 7.5 mm (高さ) の試料を切り出したものを p 型半導体素子として使用した。

[0099] グラファイト型に、上述の SrRuO_3 試料の前駆体を充填し、50 MPa の予備加圧力を印加し、一軸加圧成形を行いながら通電し、1100°C まで 11 分で昇温し、この温度で 4 分間加熱して焼結体を製造した。この焼結体に対して、大気下、処理温度 1300°C、処理時間 12 時間の条件で熱処理を施し SrRuO_3 焼結体を得た。

[0100] <発電性能の評価>

実施例 5 の熱電変換モジュールの発電性能の評価を、実施例 1 の熱電変換モジュールの発電性能の評価と同様の方法で行った。実施例 5 の測定条件及び評価結果を表 6、図 6 に示した。なお、低温側の表面温度は全て 100°C である。

[0101] [表6]

温度差 (°C)	開放電圧 (mV)	最大電流 (mA)	最大電流密度 (mA/mm ²)	最大出力 (mW)
100	12.61	944.3	2.2×10^1	2.973
200	28.56	2119.1	4.9×10^1	15.148
300	47.46	3472.5	8.0×10^1	41.383
400	69.48	4421.5	1.0×10^2	77.297
500	91.00	5000.0	1.2×10^2	110.160

[0102] 実施例 5 の熱電変換モジュールの発電性能と、実施例 1 の熱電変換モジュールの発電性能とを比較すると、p型半導体素子を構成する金属酸化物の種類を変更することで、熱電変換モジュールの発電性能が大きく向上することが確認された。

[0103] <実施例 6 >

出発溶液中の Nb が 5 mol % になるように、出発溶液を製造する際に Nb を加えた以外は実施例 5 と同様の方法で、実施例 6 の熱電変換モジュール

を製造した。

[0104] <発電性能の評価>

実施例6の熱電変換モジュールの発電性能の評価を、実施例1の熱電変換モジュールの発電性能の評価と同様の方法で行った。実施例6の測定条件及び評価結果を表7、図7に示した。なお、低温側の表面温度は全て100°Cである。

[0105] [表7]

温度差 (°C)	開放電圧 (mV)	最大電流 (mA)	最大電流密度 (mA/mm ²)	最大出力 (mW)
100	11.46	274.5	6.1	0.778
200	26.50	2002.8	4.4×10^1	13.218
300	45.50	2938.2	6.5×10^1	33.480
400	66.50	4150.3	9.2×10^1	68.387
500	88.10	5000.0	1.1×10^2	128.836

[0106] 実施例6の熱電変換モジュールの発電性能と、実施例5の熱電変換モジュールの発電性能とを比較すると、p型半導体素子を構成する金属酸化物を、ドーパントを含む金属酸化物に変更することで、熱電変換モジュールの発電性能が向上することが確認された。

符号の説明

- [0107]
- 1 熱電変換モジュール
 - 10 n型半導体素子
 - 11 p型半導体素子
 - 12 共通電極
 - 13 電極

請求の範囲

- [請求項1] n型半導体素子と、p型半導体素子と、前記n型半導体素子の一端と前記p型半導体素子の一端とが接合される共通電極と、前記n型半導体素子の他端及び前記p型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極と、を備える熱電変換モジュールの製造方法であって、
前記n型半導体素子と、前記共通電極及び電極との間に金属粉末及び／又はn型導電性金属酸化物粉末を配置し、
前記p型半導体素子と、前記共通電極及び電極との間に金属粉末及び／又はp型導電性金属酸化物粉末を配置し、
前記n型半導体素子及びp型半導体素子を前記共通電極及び前記電極で挟む方向に圧力を印加しながら、前記圧力が印加される方向と平行な方向に直流パルス電流を印加して焼結し、前記n型半導体素子と前記共通電極及び電極との間及び前記p型半導体素子と前記共通電極及び電極との間を接合する熱電変換モジュールの製造方法。
- [請求項2] 前記金属粉末及び／又はn型導電性金属酸化物粉末、並びに前記金属粉末及び／又はp型導電性金属酸化物粉末は、圧粉体である請求項1に記載の熱電変換モジュールの製造方法。
- [請求項3] 前記n型半導体素子と前記共通電極及び電極との間に、金属粉末とn型導電性金属酸化物粉末との混合物を配置し、
前記p型半導体素子と前記共通電極及び電極との間に、金属粉末とp型導電性金属酸化物粉末との混合物を配置する請求項1又は2に記載の熱電変換モジュールの製造方法。
- [請求項4] 前記p型半導体素子は、前記共通電極及び前記電極との接合に用いられる前記p型導電性金属酸化物と異なる金属酸化物を主成分とする焼結体であり、
前記n型半導体素子は、Sb、Alから選択される少なくとも一種の元素をドーパントとして含むマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体又はマグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体である請

求項 1 乃至 3 のいずれか 1 に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項5]

前記 p 型半導体素子は、前記金属酸化物の粉体と前記金属酸化物の板状結晶との混合物を、一軸加圧成形しながら加圧方向と平行に直流パルス電流を印加して、焼結させた焼結体である請求項 4 に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

[請求項6]

n 型半導体素子と、p 型半導体素子と、前記 n 型半導体素子の一端と前記 p 型半導体素子の一端とが接合される共通電極と、前記 n 型半導体素子の他端及び前記 p 型半導体素子の他端にそれぞれ独立して接合される電極と、を備え、

前記 p 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属の焼結体、金属と p 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体又は p 型導電性金属酸化物の焼結体から構成され、

前記 n 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属の焼結体、金属と n 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体又は n 型導電性金属酸化物の焼結体から構成される熱電変換モジュール。

[請求項7]

前記 p 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属と p 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体から構成され、

前記 n 型半導体素子の端部と前記共通電極及び電極との接合部が、金属と n 型導電性金属酸化物の混合物の焼結体から構成される請求項 6 に記載の熱電変換モジュール。

[請求項8]

前記 p 型半導体素子は、前記接合部を構成する p 型導電性金属酸化物と異なる金属酸化物を主成分とする焼結体であり、前記 n 型半導体素子は、マグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体である請求項 6 又は 7 に記載の熱電変換モジュール。

[請求項9]

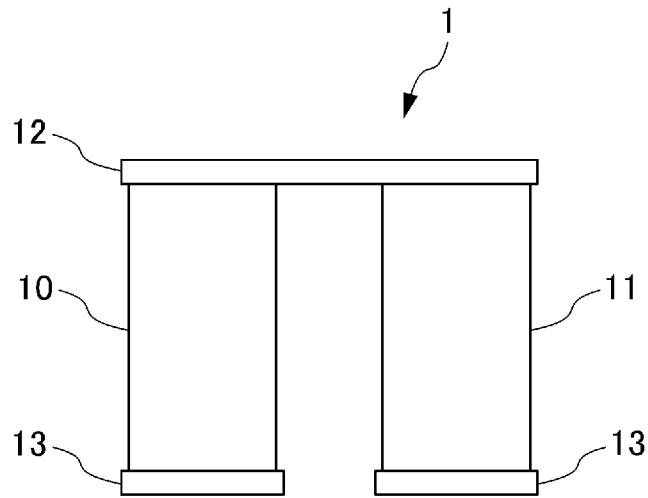
前記マグネシウムシリサイドを主成分とする焼結体が、ドーパントを含むものである請求項 8 に記載の熱電変換モジュール。

[請求項10]

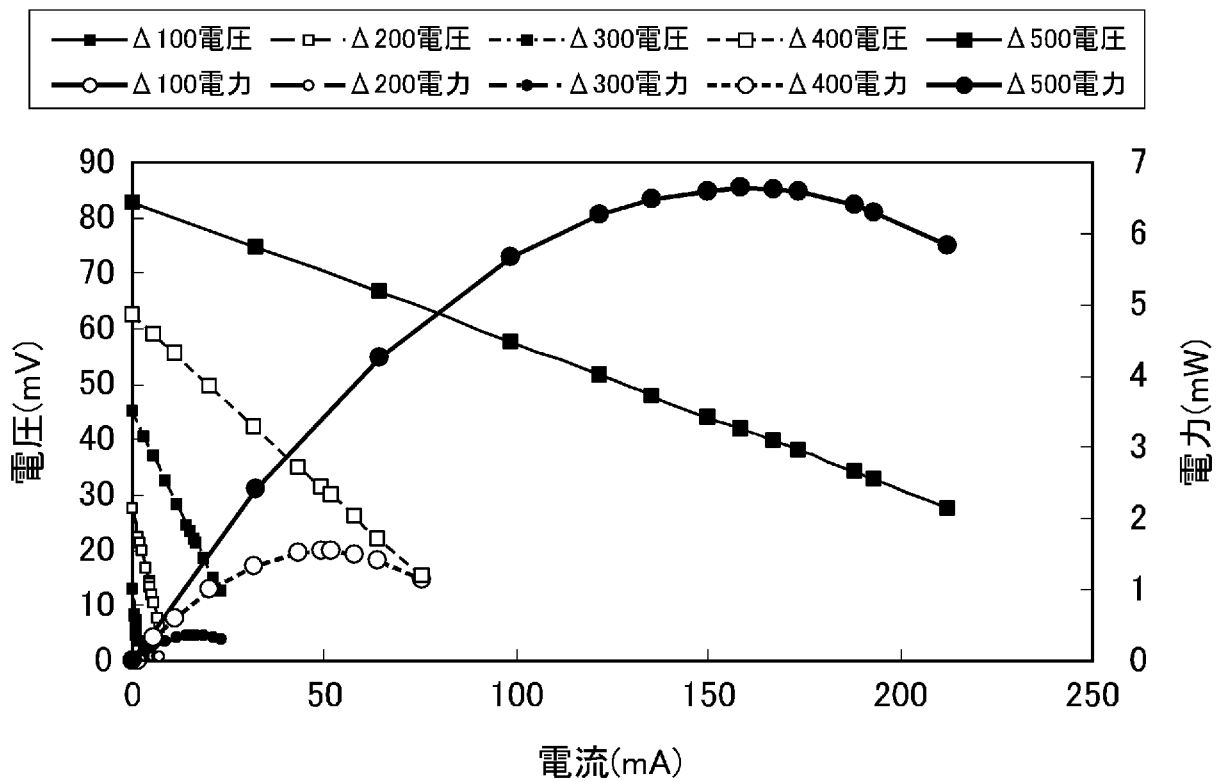
前記ドーパントは、Sb、Al から選択される少なくとも一種の元素である請求項 9 に記載の熱電変換モジュール。

- [請求項11] 前記p型半導体素子を構成する前記金属酸化物が、 Na_xCoO_2 、 CaCo_2O_4 、 CuYO_2 、 SrRuO_3 、及び Sr_2RuO_4 から選択される請求項8乃至10のいずれか1に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項12] 前記接合部の焼結体を構成するp型導電性金属酸化物が SrRuO_3 、 ReO_3 、 Cu_2O 及び CuO から選択される請求項6乃至11のいずれか1に記載の熱電変換モジュール。
- [請求項13] 前記接合部の焼結体を構成するn型導電性金属酸化物が In_2O_3 、 SnO_2 、 $\text{In}_2\text{O}_3-\text{SnO}_2$ 、もしくはNb又はLaドーピング SrTiO_3 、 ZnO である請求項6乃至12のいずれか1に記載の熱電変換モジュール。

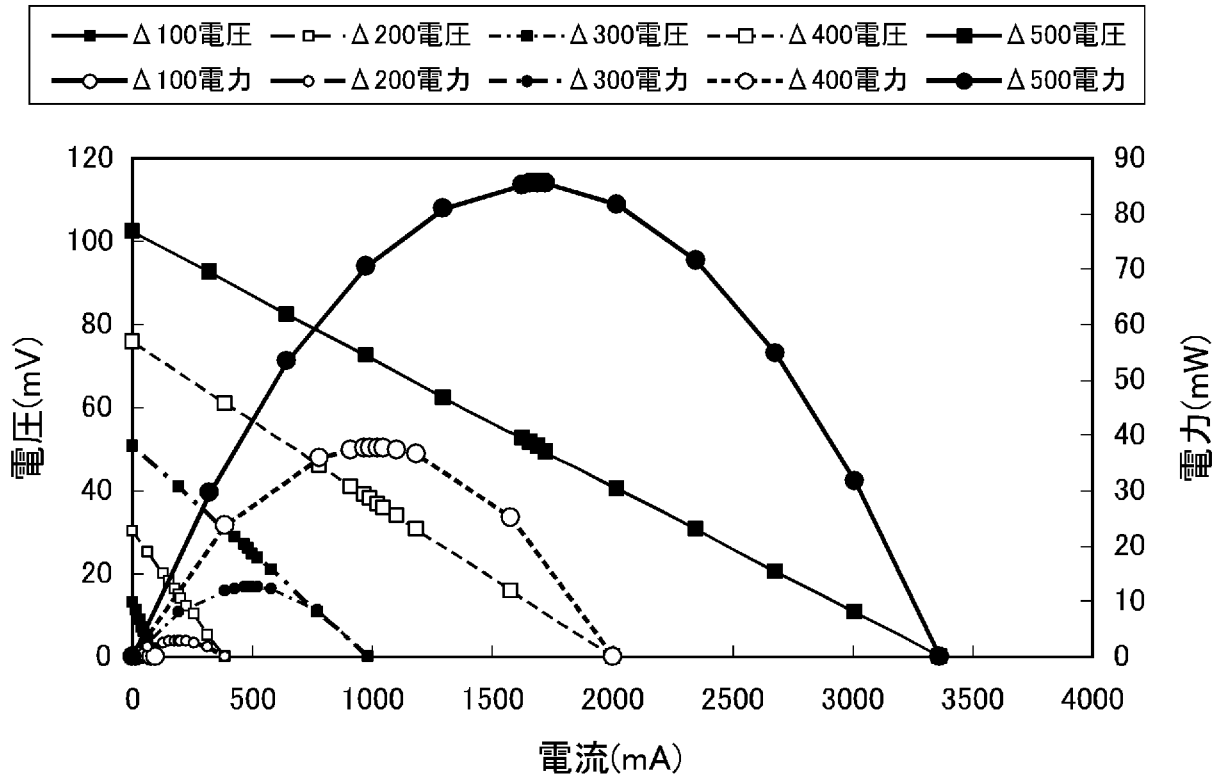
[図1]



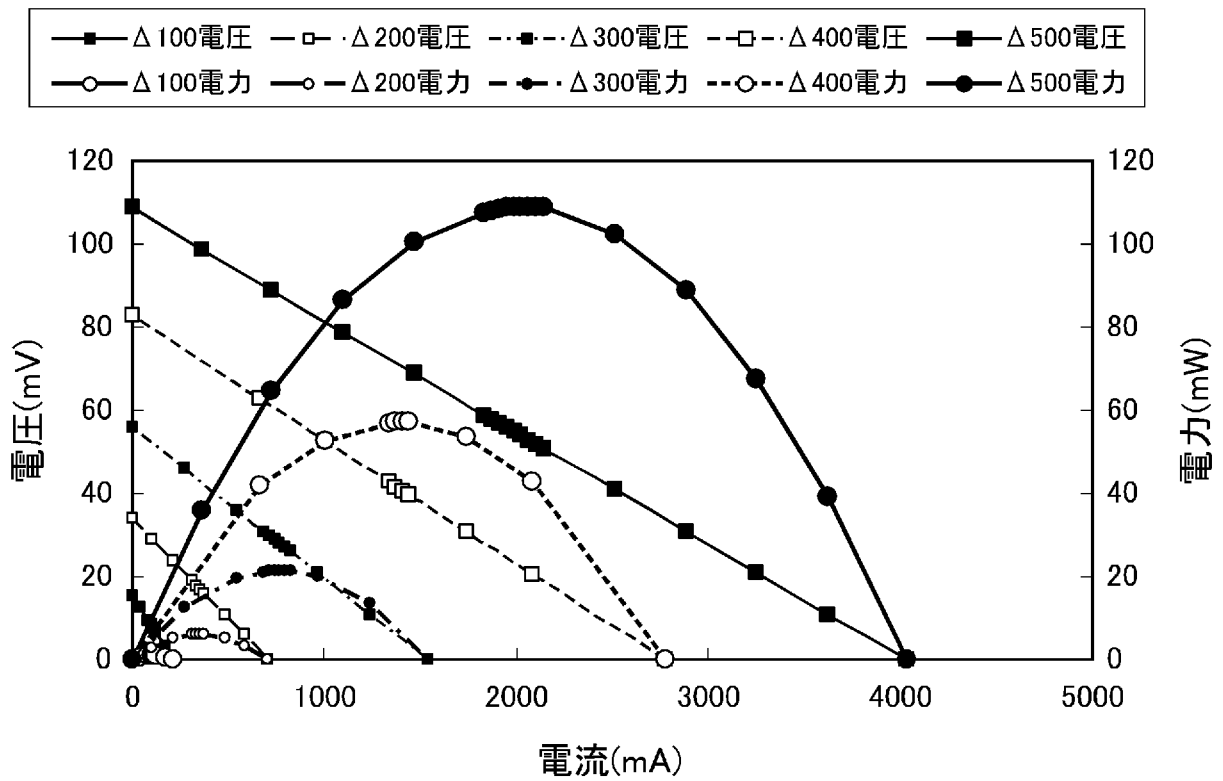
[図2]



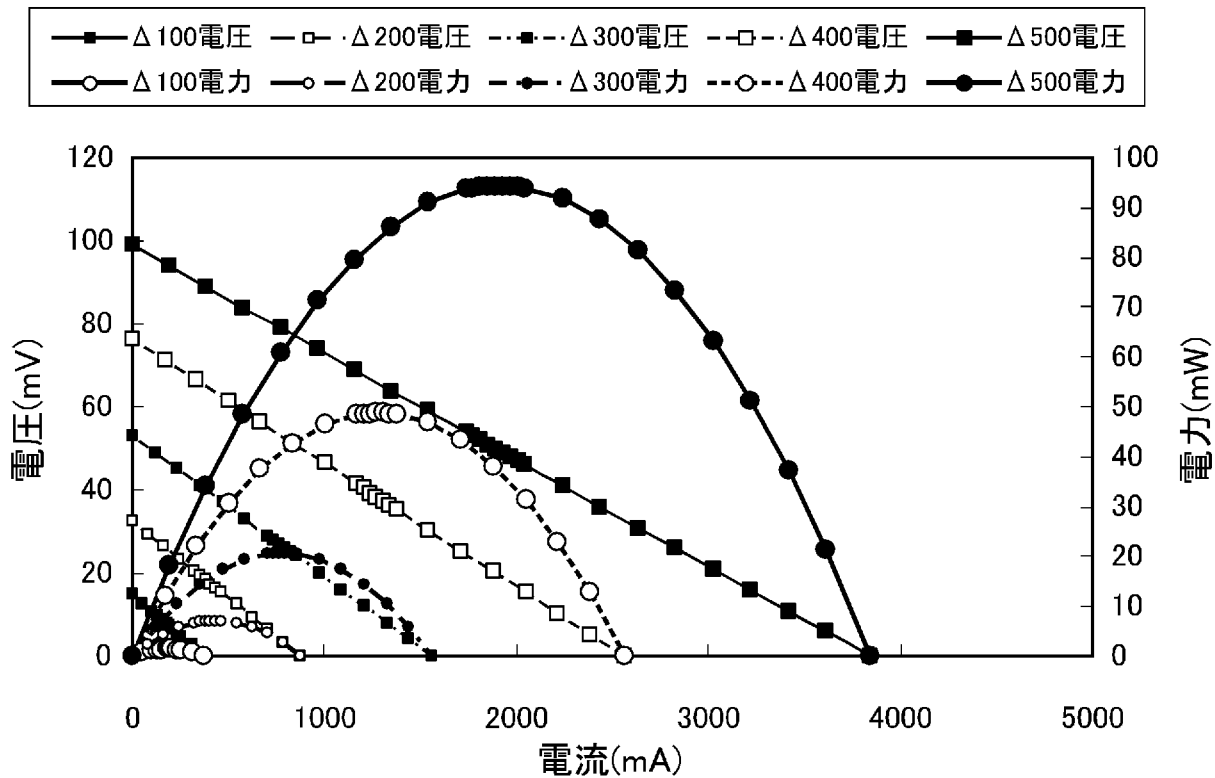
[図3]



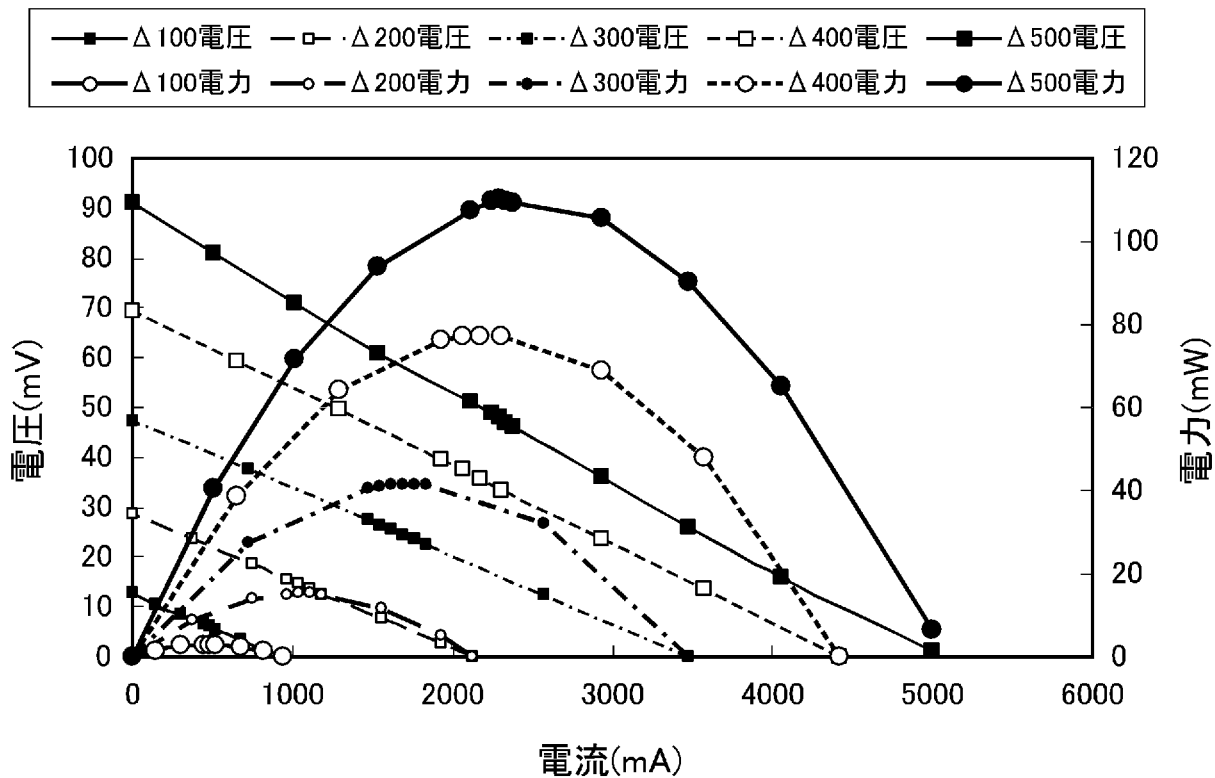
[図4]



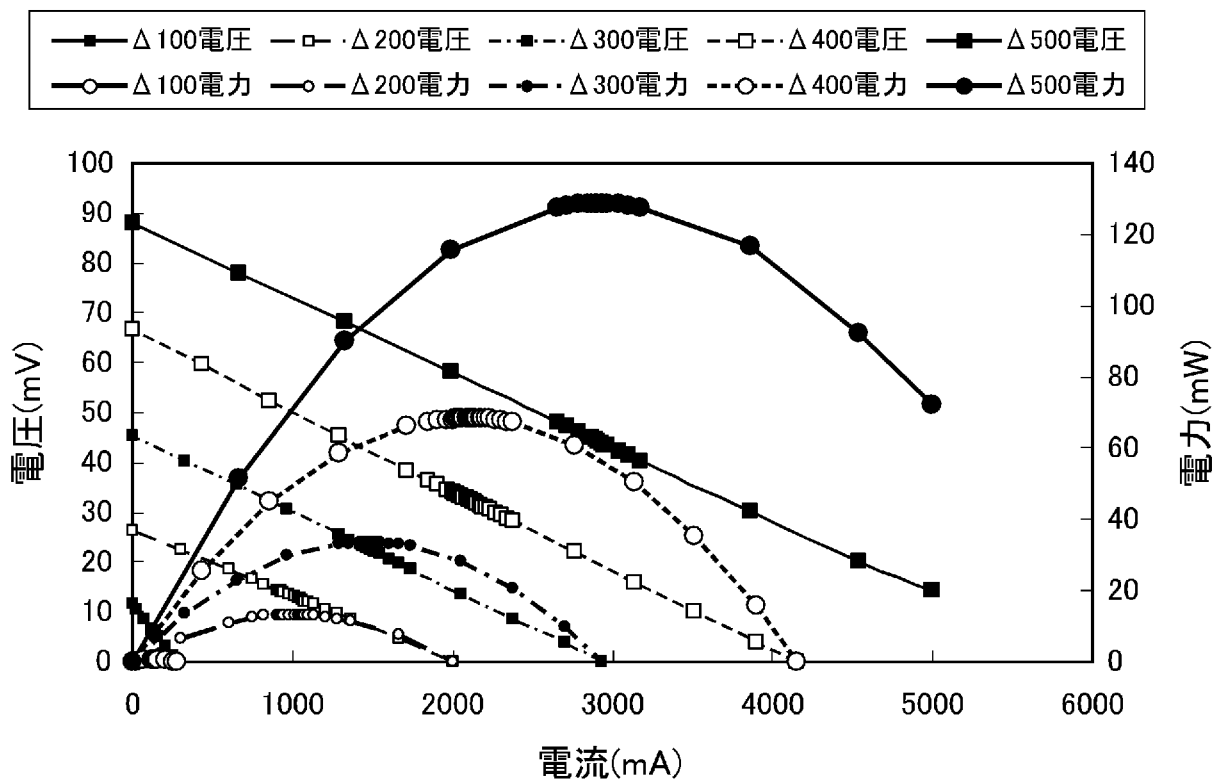
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055075

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/34(2006.01)i, H01L35/08(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/32(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)

H01L35/34, H01L35/08, H01L35/14, H01L35/22, H01L35/32

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
X Y A	JP 2009-117792 A (Ube Industries, Ltd.), 28 May 2009 (28.05.2009), paragraphs [0033] to [0084]; fig. 1, 4 to 10 & WO 2009/051055 A1	6 1,2 3-5,7-13
Y A	JP 11-177156 A (Director-General of National Aerospace Laboratory of Science and Technology Agency), 02 July 1999 (02.07.1999), paragraphs [0014] to [0036]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1,2 3-5,7-13

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
26 April, 2011 (26.04.11)

Date of mailing of the international search report
24 May, 2011 (24.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055075

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 10-074986 A (Director-General of National Aerospace Laboratory of Science and Technology Agency), 17 March 1998 (17.03.1998), paragraphs [0010] to [0029]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1,2 3-5,7-13
Y A	JP 06-268264 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 22 September 1994 (22.09.1994), paragraphs [0003] to [0018]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1,2 3-5,7-13
A	WO 2008/075789 A1 (Showa KDE Co., Ltd.), 26 June 2008 (26.06.2008), entire text; all drawings & WO 2008/075789 A1 & CN 101589480 A	4,5,8-13
A	JP 2006-351754 A (Ricoh Co., Ltd.), 28 December 2006 (28.12.2006), entire text; all drawings (Family: none)	4,5,11-13
A	JP 2008-306127 A (Independent Administrative Institution National Institute for Materials Science), 18 December 2008 (18.12.2008), entire text; all drawings (Family: none)	4,5,11-13
A	JP 2005-276952 A (Japan Science and Technology Agency), 06 October 2005 (06.10.2005), entire text; all drawings (Family: none)	4,5,11-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/34(2006.01)i, H01L35/08(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/32(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 (IPC))

Int.Cl. H01L35/34, H01L35/08, H01L35/14, H01L35/22, H01L35/32

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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
X Y A	JP 2009-117792 A (宇部興産株式会社) 2009.05.28, 【0033】 - 【0084】, 図1, 図4-図10 & WO 2009/051055 A1	6 1, 2 3-5, 7-13
Y A	JP 11-177156 A (科学技術庁航空宇宙技術研究所長) 1999.07.02, 【0014】- 【0036】, 図1-図2 (ファミリーなし)	1, 2 3-5, 7-13
Y A	JP 10-074986 A (科学技術庁航空宇宙技術研究所長) 1998.03.17, 【0010】- 【0029】, 図1-図3 (ファミリーなし)	1, 2 3-5, 7-13

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
26.04.2011

国際調査報告の発送日
24.05.2011

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
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)
栗野 正明
4L 9353
電話番号 03-3581-1101 内線 3498

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 A	JP 06-268264 A (出光石油化学株式会社) 1994. 09. 22, 【0003】 - 【0018】, 図1-図2 (ファミリーなし)	1, 2 3-5, 7-13
A	WO 2008/075789 A1 (昭和KDE株式会社) 2008. 06. 26, 全文, 全図 & WO 2008/075789 A1 & CN 101589480 A	4, 5, 8-13
A	JP 2006-351754 A (株式会社リコー) 2006. 12. 28, 全文, 全図 (フ ァミリーなし)	4, 5, 11-13
A	JP 2008-306127 A (独立行政法人物質・材料研究機構) 2008. 12. 18, 全文, 全図 (ファミリーなし)	4, 5, 11-13
A	JP 2005-276952 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005. 10. 06, 全 文, 全図 (ファミリーなし)	4, 5, 11-13