

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード <sup>*</sup> (参考)
H01L 35/34		H01L 35/34	4K018
B22F 3/035		B22F 3/035	D
3/14	101	3/14	B
C22C 1/04		C22C 1/04	E
H01L 35/16		H01L 35/16	

審査請求 有 請求項の数 8 O L (全5頁)

(21)出願番号 特願2001 - 235246( P 2001 - 235246)

(22)出願日 平成13年 8 月 2 日(2001.8.2)

(71)出願人 391016967

島根大学長

島根県松江市西川津町1060

(72)発明者 野田 泰稔

島根県松江市法吉町 50 - 39

(72)発明者 北川 裕之

島根県松江市西川津町 708 - 7 - 205

(72)発明者 康 燕生

宮城県仙台市太白区 1 丁目 9 - 18

(74)代理人 100088476

弁理士 大塚 博一

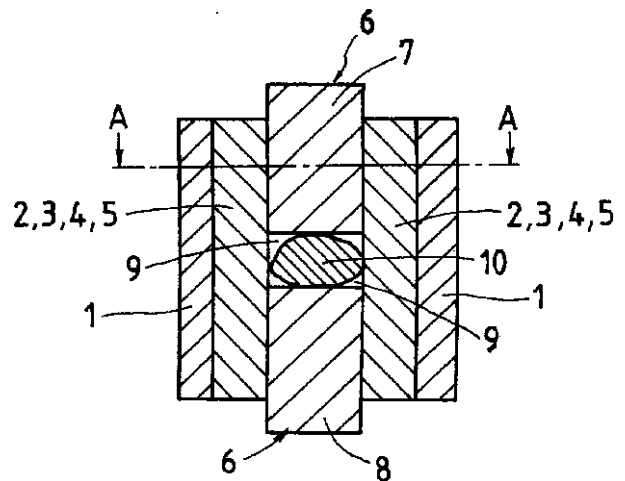
最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱電変換材料の製造装置

(57)【要約】

【課題】 この熱電変換材料の製造装置は、塑性加工によって、高性能の低温熱電変換材料及び中温用熱電変換材料を得ることができる。

【解決手段】 この熱電変換材料の製造装置は、筒部を形成する金属炭化物及び/又は金属窒化物で被覆された特殊鋼製ダイ 2, 3, 4, 5 及び前記筒部に両端側から相対移動可能に嵌挿されて筒部に中空室 9 を形成する被覆層で被覆された特殊鋼製上下パンチ 7, 8 を有する。中空室 9 内に熱エネルギーと電力とを相互に変換する溶製材、焼結材等の材料 10 を配置し、材料 10 をパルス通電による加熱の下で上下パンチ 7, 8 を相対移動させて材料 10 を加圧し、予め決められた形状の熱電変換材料に圧縮加工する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 筒部を形成する被覆層で被覆された特殊鋼製ダイス、及び該ダイスの前記筒部に両端側から相対移動可能に嵌挿されて前記筒部に中空室を形成する被覆層で被覆された特殊鋼製上下パンチを有し、前記中空室内に熱エネルギーと電力とを相互に変換する溶製材、焼結材等の材料を配置し、前記材料をパルス通電による加熱の下で前記上下パンチを相対移動させて前記材料を加圧し、前記材料を予め決められた形状の熱電変換材料に圧縮加工することから成る熱電変換材料の製造装置。

【請求項 2】 前記ダイスと前記上下パンチを被覆した前記被覆層は、金属炭化物及び/又は金属窒化物で構成されていることから成る請求項 1 に記載の熱電変換材料の製造装置。

【請求項 3】 前記ダイスと前記上下パンチを構成する前記特殊鋼は S K D 鋼であり、前記被覆層を構成する前記金属炭化物は炭化チタンであり、前記被覆層を構成する前記金属窒化物は窒化チタンであることから成る請求項 2 に記載の熱電変換材料の製造装置。

【請求項 4】 前記ダイスは、前記筒部を取り囲む複数の割型ダイから形成され、前記割型ダイは外周を特殊鋼製のホルダによって保持されていることから成る請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料の製造装置。

【請求項 5】 前記溶製材、焼結材等の前記材料を所定の形状の前記熱電変換材料に圧縮加工する際に、前記上下パンチの移動によって前記熱電変換材料を押し出し加工することから成る請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料の製造装置。

【請求項 6】 前記上下パンチを通じて前記材料を通電して加熱する際に、印加する電極の振動を前記上下パンチを通じて前記材料に伝播させることから成る請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料の製造装置。

【請求項 7】 前記熱電変換材料は、B i T e 系及び/又は B i S b T e 系の低温域熱電半導体材料であることから成る請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料の製造装置。

【請求項 8】 前記熱電変換材料は、P b T e 系、G e T e 系、P b S n T e 系、F e S i 系、Z n S b 系、C o S b<sub>3</sub> 系及び/又は A g G e S b T e 系の中温域熱電変換材料であることから成る請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料の製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】この発明は、熱エネルギーと電力とを相互に変換する溶製材、焼結材等の熱電変換材料を予め決められた所定の形状に加工して熱電変換素子及び熱電変換モジュールを製造する熱電変換材料の製造装置に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】近年、熱電変換材料の熱電特性の向上は、熱電変換素子の性能向上に直結する重要な課題となってきた。このような要求を満たす B i T e 系、B i S b T e 系の低温域熱電変換材料では、単結晶から所定の高性能方向に切り出した材料を用いて熱電変換素子を形成したり、焼結材や融体からインゴットに塑性加工を加えて、高性能方向に配向した加工集合組織を形成していた。

【0 0 0 3】熱電変換材料の製造法については、原料となる粉体を焼結することによって熱電変換材料が製造されているが、粉体粒子を配向させることによって高性能な熱電変換材料を得るというものは、未だ得られていないのが現状である。一方、熱電変換材料の結晶配向による高性能化を、材料の塑性加工によって達成しようとする試みはあるが、いまだ確立した技術となっていないのが現状である。従来、高性能熱電変換材料を目的とする塑性加工について、黒鉛製のダイスを用いたホットプレス、パルス通電焼結、通電加圧加工等が使用されてきた。

## 【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者は、これまで熱電変換材料の製造を継続して行っており、その過程で、パルス通電加圧加工による熱電変換材料の塑性加工に着想し、この方法による高性能化の研究を実施してきた。

【0 0 0 5】しかしながら、黒鉛製のダイスは、その強度において、熱電変換材料を塑性加工するには十分な強度がなく、加工中にダイスが破断する等の問題が生じている。一方、黒鉛製のダイスにかわって金属製の金型ダイスを使用した場合には、熱電変換材料と金属とが反応するという問題がある。

## 【0 0 0 6】

【課題を解決するための手段】この発明の目的は、上記の課題を解決することであり、被覆層を持つ特殊鋼製のダイスとパンチとを使用し、熱電変換材料の塑性加工を容易に、確実に、安定して行うことができ、高性能の低温用熱電変換材料及び/又は中温用熱電変換材料を塑性加工によって製造することができる熱電変換材料の製造装置を提供するものである。

【0 0 0 7】この発明は、筒部を形成する被覆層で被覆された特殊鋼製ダイス、及び該ダイスの前記筒部に両端側から相対移動可能に嵌挿されて前記筒部に中空室を形成する被覆層で被覆された特殊鋼製上下パンチを有し、前記中空室内に熱エネルギーと電力とを相互に変換する溶製材、焼結材等の材料を配置し、前記材料をパルス通電による加熱の下で前記上下パンチを相対移動させて前記材料を加圧し、前記材料を予め決められた形状の熱電変換材料に圧縮加工することから成る熱電変換材料の製造装置に関する。

【0 0 0 8】前記ダイスと前記上下パンチを被覆した前

記被覆層は、金属炭化物及び/又は金属窒化物で構成されている。更に、前記ダイスと前記上下パンチを構成する前記特殊鋼はS K D鋼であり、前記被覆層を構成する前記金属炭化物は炭化チタンであり、前記被覆層を構成する前記金属窒化物は窒化チタンである。

【0009】前記ダイスは、前記筒部を取り囲む複数の割型ダイから形成され、前記割型ダイは外周を特殊鋼製のホルダによって保持されている。

【0010】前記溶製材、焼結材等の前記材料を所定の形状の前記熱電変換材料に圧縮加工する際に、前記上下

パンチの移動によって前記熱電変換材料を押し出し加工することもできる。

【0011】この熱電変換材料の製造装置は、前記上下パンチを通じて前記材料を通电して加熱する際に、印加する電極の振動を前記上下パンチを通じて前記材料に伝播させる。

【0012】前記熱電変換材料は、BiTe系及び/又はBiSbTe系の低温域熱電半導体材料である。或いは、前記熱電変換材料は、PbTe系、GeTe系、PbSnTe系、FeSi系、ZnSb系、CoSb<sub>3</sub>系及び/又はAgGeSbTe系の中温域熱電変換材料である。

【0013】この熱電変換材料の製造装置は、上記のように、熱電変換材料の焼結材及び/又は溶製材を炭化チタン等で被覆したS K D鋼等の特殊鋼製ダイスのダイとパンチとで形成される空隙に充填し、パルス通电焼結、いわゆるPAS（プラズマ活性化焼結）又はSPS（放電プラズマ焼結）、即ち、大電流のパルス通电による加熱を行った状態でパンチを通じて圧力を印加し、材料の塑性加工を行う。

【0014】この熱電変換材料の製造装置は、上記のように構成されているので、ダイスに高強度のS K D鋼等の工具用特殊鋼を使用することから、加工に必要な圧力を熱電変換材料に印加して、塑性加工を行うことができ、高性能の加工組織を形成することができる。また、工具用特殊鋼（S K D鋼）の表面に炭化チタン等で表面被覆したダイスを使用するので、加工中にダイス材料と熱電変換材料との反応を抑制することができ、低温用熱電変換材料及び中温用熱電変換材料の塑性加工に必要な温度で安定且つ確実に加工を行うことができる。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、この発明による熱電変換材料の製造装置の実施例を説明する。まず、図1、図2及び図3を参照して、この発明による熱電変換材料の製造装置の一実施例を説明する。図1はこの発明による熱電変換材料の製造装置の一実施例を示す概略説明図、図2は図1のA-A断面を示す断面図、図3は図1の熱電変換材料の製造装置によって作製された熱電変換材料を示す斜視図である。

【0016】この熱電変換材料の製造装置は、高性能の

低温用熱電変換材料及び中温用熱電変換材料を作製するものであり、熱エネルギーと電力とを相互に変換する溶製材、焼結材等の材料である熱電変換材料10を炭化チタン等によって表面を被覆されたS K D鋼等の特殊鋼から成るダイスから構成されている。この熱電変換材料の製造装置は、熱電変換材料10に対してパルス通电加圧を行って加熱及び塑性加工を行い、材料中に加工組織を形成することにより高性能の熱電変換材料11を得ることができる。この熱電変換材料の製造装置は、熱電変換材料10の塑性加工のために、炭化チタン等で表面被覆したS K D鋼等の特殊鋼製ダイスを用いて通电加圧加工を行う。

【0017】この熱電変換材料の製造装置は、熱電変換材料10を塑性加工するために、圧力を高くする必要がある場合には、ダイスにかかる力を分散させるために、図1及び図2に示すように、ダイスを内部の割型ダイスと、それらを保持するための外部のホルダ1とから構成する。この熱電変換材料の製造装置では、内部の割型ダイスは、割型ダイ2、3、4、5とパンチ6から構成されている。割型ダイスは、熱電変換材料11の最終形状を形成する外周形状に対応する形状、例えば、図2及び図3に示すように、角柱状の中空室9を形成する筒部を形成する割型ダイ2、3、4、5、及び中空室9の断面形状に対応する断面形状を有する上パンチ7と下パンチ8とから成るパンチ6を有する。上パンチ7と下パンチ8は、割型ダイ2、3、4、5で形成された筒部に上下端からそれぞれ嵌挿され、両者間に中空室9を形成する。

【0018】上パンチ7、下パンチ8及び割型ダイ2、3、4、5は、導電性を有する材料によって構成されており、炭化チタン等の金属炭化物、又は窒化チタン等の金属窒化物で表面被覆したS K D鋼等の特殊鋼によって構成されている。更に、ホルダ1は、S K D鋼等の特殊鋼によって構成されている。

【0019】この熱電変換材料の製造装置は、熱電変換材料11を作製するにあたっては、例えば、割型ダイ2、3、4、5で形成した筒部の下部から下パンチ8を嵌挿し、下パンチ8上に順次に塊状の焼結材又は溶製材の材料10を充填し、上パンチ7を筒部の上から嵌挿し、上パンチ7と下パンチ8の双方を互いに相対移動、又はいずれかの一方の上下パンチ7又は8を他方に向けて移動させ、塊状の材料10を押圧して圧縮加工すると共に、この状態で、導電性を有する上パンチ7と下パンチ8との間に、大電流を通电してパルス通电加工を行う。このようにして形成された熱電変換材料11を、割型ダイ2、3、4、5から取り出す。

【0020】次に、図4、図5及び図6を参照して、この発明による熱電変換材料の製造装置の別の実施例を説明する。図4はこの発明による熱電変換材料の製造装置の別の実施例を示す概略説明図、図5は図4のB-B断

面を示す断面図、及び図 6 は図 4 の熱電変換材料の製造装置によって作製された別の形状の熱電変換材料を示す斜視図である。

【0021】この熱電変換材料の製造装置は、ダイスの部分が非分割の一体構造に構成されており、例えば、円筒の中空室 19 を形成する筒部を有するダイ 16 と、筒部における中空室 19 の断面形状に対応する断面形状を有し、ダイ 16 の筒部の上下端から上パンチ 17 と下パンチとを嵌挿して中空室 19 を形成する。上パンチ 17、下パンチ 18、及びダイ 16 は、導電性を有する材料によって構成され、炭化チタン等の金属炭化物及び/又は窒化チタン等の金属窒化物で表面を被覆した S K D 鋼等の特殊鋼によって構成されている。この実施例の熱電変換材料の製造装置では、上記実施例のように、ホルダ 1 を使用する必要がないが、補強や保持のために用いてもよいものである。この実施例では、熱エネルギーと電力とを相互に変換する溶製材、焼結材等の材料である熱電変換材料 20 を中空室 19 に充填し、熱電変換材料 20 を圧縮加工して作製された熱電変換材料 15 は、円柱形に形成されている。

【0022】この熱電変換材料の製造装置は、上記のように熱電変換材料 11、15 を作製することができ、n 型の熱電変換材料を塑性加工することもでき、また、p 型の熱電変換材料を塑性加工することもできる。例えば、低温域用において高い熱電変換効率を示す熱電変換素子として知られている BiTe 系の熱電変換素子を作製する場合、n 型の BiTeSe による熱電変換材料を塑性加工する時には、熱電変換材料 10、20 として n 型ドーパントの Br の所定量を予め添加した BiTeSe 溶製材を用い、また、p 型の熱電変換材料を塑性加工する時には、熱電変換材料 10、20 として p 型 BiSbTe の溶製材を用いる。

【0023】また、この熱電変換材料の製造装置によって作製された熱電変換材料 11、15 の厚さは、塑性加工前の原材料の大きさ、及び熱電変換素子の条件に依存して設計され、通常 1 ~ 10 mm とされる。

【0024】 - 実施例 1 -

この実施例においては、BiTe 系熱電変換材料を製造する場合で、溶製材の原料及び寸法を、次のように設定した。熱電変換材料は、n 型  $\text{Bi}_{2.85}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$  (0.09 重量%, HgBr<sub>2</sub> 添加) を使用し、直径 10 mm、長さ 10 mm のサイズに設定した。また、熱電変換材料は、p 型  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}$  (0.04 重量%, Te 添加) を使用し、直径 10 mm、長さ 10 mm のサイズに設定した。この時のプラズマ焼結条件としては、次のように設定した。

雰囲気：真空

パルス： $80 \times 10^{-3}$  秒 / 1 回で、時間 90 秒

電流：350 A

電圧：2.2 V

圧力：40 MPa

温度：約 550

時間：5 分

【0025】この熱電変換材料の製造装置を用いて、熱電変換材料が加工によって高性能方向に配向した加工集合組織を有し、機械的に強固な n 型熱電変換材料、及び p 型熱電変換材料を得ることができた。

【0026】また、この熱電変換材料の製造装置を用いて、熱電素子本体と電極とが電氣的、熱的、及び機械的に強固に一体に結合された n 型熱電変換素子、及び p 型熱電変換素子を得ることができた。

【0027】この熱電変換材料の製造装置は、BiTe 系熱電変換材料を作製する場合に限らず、他の低温用熱電変換材料、例えば、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  系熱電変換材料の作製に適用できることは勿論である。また、この熱電変換材料の製造装置は、中温用熱電変換材料、例えば、AgGeSbTe 系 ( $\text{AgSbTe}_2$  と GeTe の合金：以下 TAGS 系という)、ZnSb 系、BiGeTe 系 (GeTe と  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の合金)、CoSb<sub>3</sub> 系による熱電変換材料の作製に適用できることも勿論である。

【0028】

【発明の効果】この熱電変換材料の製造装置は、上記のように構成されているので、ダイスの破損をすることなく、n 型の熱電変換材料を塑性加工することができると共に、p 型の熱電変換材料を塑性加工することもできる。この熱電変換材料の製造装置によって作製した熱電変換材料は、その X 線回折図形は優先方向に高度に配向した材料であり、測定した熱電特性は現存の最高水準の性能にあることが確認できた。

【0029】また、この熱電変換材料の製造装置を使用して熱電変換材料を作製すれば、熱電変換材料の塊状の焼結材や溶製材を通電加圧加工により、塑性加工を行うので、高性能方向に配向した加工集合組織を有する高性能の熱電変換材料を作製することができる。そのため、上記のような材料を用いて熱電変換材料を作製することによって、熱電変換素子の高効率化が期待できる等、その工業的利益が大である。

【0030】また、この熱電変換材料の製造装置を使用して熱電変換材料を作製すれば、熱電変換材料の内部において結晶粒が強固に結合した組織が得られるので、単結晶材料におけるヘキ開による材料の破壊を起こすことなく、強固な材料が得ることができる。更に、この熱電変換材料の製造装置を使用して熱電変換材料を作製すれば、溶製材を直接加工して高性能材料を得ることができるので、材料の粉碎や焼結等の加工工程を経る等の特別の作業を必要としないことから、製造工程の簡略化、量産性の向上が可能となり、その工業的利益が大である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明による熱電変換材料の製造装置の一実

施例を示す概略説明図である。

【図2】図1のA - A断面を示す断面図である。

【図3】図1の熱電変換材料の製造装置によって作製された熱電変換材料を示す斜視図である。

【図4】この発明による熱電変換材料の製造装置の別の実施例を示す概略説明図である。

【図5】図4のB - B断面を示す断面図である。

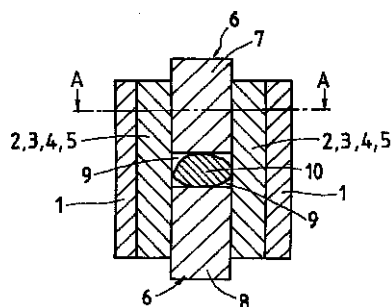
【図6】図4の熱電変換材料の製造装置によって作製された別の形状の熱電変換材料を示す斜視図である。

【符号の説明】

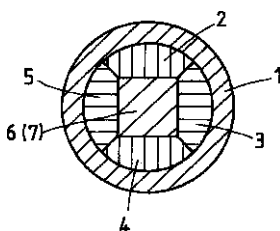
10

- 1 ホルダ
- 2, 3, 4, 5 割型ダイ
- 6 パンチ
- 7, 17 上パンチ
- 8, 18 下パンチ
- 9, 19 中空室
- 10, 20 材料(塑性加工前)
- 11, 15 熱電変換材料(塑性加工後)
- 16 ダイ

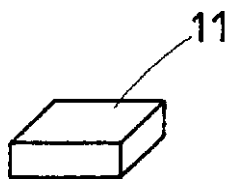
【図1】



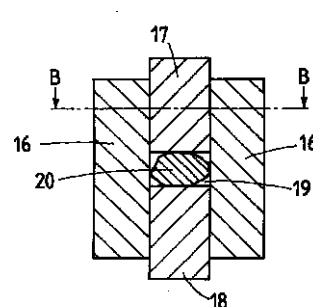
【図2】



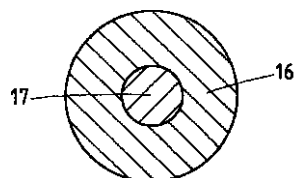
【図3】



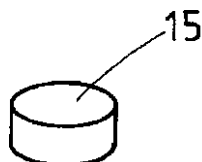
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- (72)発明者 木皿 且人  
宮城県柴田郡柴田町船岡字並松33 - 3
- (72)発明者 森谷 信一  
宮城県岩沼市里の杜3 - 1 - 35
- (72)発明者 新野 正之  
宮城県仙台市若林区南小泉1 - 3 - 7

- (72)発明者 菊池 光太郎  
広島県東広島市西条町寺家7403 - 5
- (72)発明者 折橋 正樹  
千葉県千葉市花見川区幕張本郷2 - 15 - 4  
サパーピア202
- Fターム(参考) 4K018 AA40 CA05 CA16 CA17 EA22  
EA23 KA32