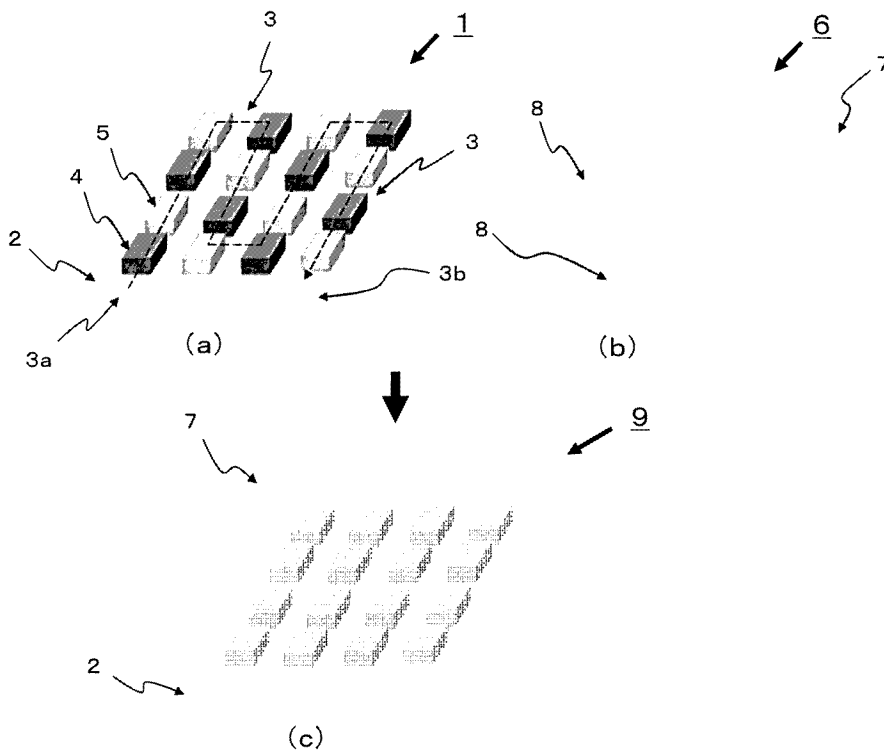




圖 1



符號簡單說明：

- 1 . . . p 型及 n 型熱電元件圖案薄膜
- 2 . . . 支撐體
- 3 . . . 下部電極
- 3a、3b . . . 下部電極(電壓施加用)
- 4 . . . p 型熱電元件
- 5 . . . n 型熱電元件
- 6 . . . 對向側電極圖案薄膜
- 7 . . . 支撐體
- 8 . . . 下部電極(對向側電極)
- 9 . . . 泊耳帖冷卻元件( $\pi$  型熱電轉換模組)

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

泊耳帖冷卻元件及其製造方法

## 【技術領域】

[0001] 本發明係有關使用使熱與電進行相互能量轉換之熱電轉換材料之泊耳帖 (Peltier) 冷卻元件。

## 【先前技術】

[0002] 過去以來，作為利用熱電轉換之能量轉換技術，已知有熱電發電技術及泊耳帖冷卻技術。熱電發電技術係利用塞貝克 (Seebeck) 效應自熱能轉換成電能之技術，該技術尤其作為將自工廠等所使用之石化燃料資源等發生之未利用之廢熱能作為電能予以回收之省能源技術受到相當大的矚目。相對於此，泊耳帖冷卻技術則與熱電發電相反，係利用泊耳帖效應自電能轉換成熱能之技術，該技術已使用於例如酒冷卻器、小型可攜帶之冰箱、且於電腦等所用之 CPU 用之冷卻、進而用於光通訊之半導體雷射振盪器之溫度控制等之需要精密溫度控制之零件或裝置。然而，熱電轉換效率低，故該於該等技術之實用化，如上述，僅侷限於特定領域。

[0003] 近年來，於電子機器中，成為安裝有與該等之動作或控制有關之半導體元件之當前者中，隨著微細化

導致之半導體元件之進一步小型化、高性能化等，半導體元件本身成為高溫且成為放出大量熱之發熱體。此種狀況下，對可效率良好地對半導體元件之發熱進行吸熱之冷卻裝置要求小型化。

作為其對應方法之一，雖有利用上述泊耳帖冷卻技術之電子冷卻，但過去之泊耳帖元件由於使用熱電材料之燒結體作為熱電元件，故於小型化中，機械強度且對發熱體面之設置形態（朝彎曲部之安裝等）或精度之觀點亦有其界限，故期望包含使用印刷等之塗佈製程之熱電材料之薄膜化之泊耳帖元件之薄片化且使該等具有彎曲性。

[0004] 熱電轉換中，如上述，係利用塞貝克效應與泊耳帖效應之材料固有之物理現象。然而，為了提高熱電轉換效率，有必要開發性能高的熱電轉換材料。熱電轉換效率可由熱電性能指數  $Z$  ( $Z = \sigma S^2 / \lambda = \sigma \Pi^2 / \lambda T^2$ ) 進行評價。此處， $S$  為塞貝克係數， $\Pi$  係泊耳帖係數， $\sigma$  係電傳導率（電阻率之倒數）， $\lambda$  係熱傳導率， $T$  係接合部之絕對溫度。由上述，於冷卻之高效率化時，發現用於發電之塞貝克係數  $S$ 、用於冷卻之泊耳帖係數  $\Pi$ （泊耳帖係數與塞貝克係數於上述  $T$  一定時，處於比例關係）及電傳導率  $\sigma$  較大，且熱傳導率  $\lambda$  較小的熱電轉換材料變得重要。

[0005] 該等中，於專利文獻 1 中，以提高發電效率及效率良好地製造為目的，而揭示熱電轉換元件之製造方法，其係經過於支撐體上具有絕緣體，使用成為  $p$  型、 $n$  型有機半導體元件之材料之溶液進行塗佈或印刷後，乾燥

之步驟而製作。且，非專利文獻 1 中已探討將作為熱電轉換材料之鉍碲化物分散於環氧樹脂中作成組成物，藉由塗佈使其成膜而製作薄膜型熱電轉換元件。再者，專利文獻 2 中，已探討將聚噻吩或其衍生物等之有機熱電材料與無機熱電材料以分散狀態一體化之熱電材料。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0006]

專利文獻 1：日本特開 2010-199276 號公報

專利文獻 2：日本特開 2003-46145 號公報

[非專利文獻]

[0007] 非專利文獻 1：D. Madan, *Journal of Applied Physics* 2011, 109, 034904。

## 【發明內容】

[發明欲解決之課題]

[0008] 然而，專利文獻 1 中，使用 p 型、n 型有機半導體元件作為發電材料，熱電轉換特性並不充分。且，非專利文獻 1 之薄膜型熱電轉換元件由於係於黏合劑樹脂之分解溫度以上之高溫進行加熱處理，故無法獲得與僅成膜鉍碲化物之情況同程度之彎曲性，而且熱電轉換特性不充分。再者，專利文獻 2 之熱電材料，為了更提高熱電轉換特性，於形成熱電材料之薄膜後於有機熱電材料之分解溫度以上之高溫進行加熱處理時，有機熱電材料會消失，而

有熱電轉換特性降低之虞。

[0009] 本發明係鑑於上述情況，其課題在於提供熱電性能及彎曲性優異，可簡便且低成本地製造之泊耳帖冷卻元件。

[用以解決課題之手段]

[0010] 本發明人等為解決上述課題而重複積極檢討之結果，發現使用於支撐體上具有含有有助於熱傳導率降低之微粒子化之熱電半導體、耐熱性樹脂及於微粒子間之空隙部之抑制電傳導率降低之離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料而構成之泊耳帖冷卻元件，相較於以往之使用上述熱電轉換材料之情況，具有更高的熱電性能亦即具有作為泊耳帖元件之高冷卻性能且彎曲性優異，因而完成本發明。

亦即，本發明係提供以下之（1）～（13）者。

（1）一種泊耳帖冷卻元件，其係使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料。

（2）如上述（1）之泊耳帖冷卻元件，其中前述離子液體的摻合量係前述熱電半導體組成物中 0.01~50 質量%。

（3）如上述（1）或（2）之泊耳帖冷卻元件，其中前述離子液體的陽離子成分係含有由吡啶陽離子及其衍生物、咪唑陽離子及其衍生物所選出之至少一種。

(4) 如上述(1)或(2)之泊耳帖冷卻元件，其中前述離子液體的陰離子成分係含有鹵化物陰離子。

(5) 如上述(4)之泊耳帖冷卻元件，其中前述鹵化物陰離子係含有由  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  及  $\text{I}^-$  所選出之至少一種。

(6) 如上述(1)之泊耳帖冷卻元件，其中前述耐熱性樹脂係由聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂所選出之至少一種。

(7) 如上述(1)之泊耳帖冷卻元件，其中前述熱電半導體微粒子的摻合量係前述熱電半導體組成物中 30~99 質量%。

(8) 如上述(1)至(7)中任一項之泊耳帖冷卻元件，其中前述熱電半導體微粒子的平均粒徑係 10nm~200 $\mu\text{m}$ 。

(9) 如上述(1)至(8)中任一項之泊耳帖冷卻元件，其中前述熱電半導體微粒子係鈹-碲系熱電半導體材料的微粒子。

(10) 如上述(1)至(9)中任一項之泊耳帖冷卻元件，其中前述支撐體係塑膠薄膜。

(11) 如上述(10)之泊耳帖冷卻元件，其中前述塑膠薄膜係由聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚芳醯胺薄膜及聚醯胺醯亞胺薄膜所選出之至少一種。

(12) 一種泊耳帖冷卻元件之製造方法，其係使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離

子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料的泊耳帖冷卻元件之製造方法，其含有下述之步驟：於支撐體上將含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物進行塗佈並乾燥而形成薄膜之步驟；將該薄膜進行退火處理之步驟。

(13) 如上述(12)之泊耳帖冷卻元件之製造方法，其中前述支撐體係塑膠薄膜。

#### [發明效果]

[0011] 依據本發明，可提供熱電性能及彎曲性優異，可簡便且低成本地製造之泊耳帖冷卻元件。

#### 【圖式簡單說明】

##### [0012]

圖 1 係顯示本發明之泊耳帖冷卻元件之構成之一例之立體圖，(a) 係顯示於支撐體上預設之電極（以下有時稱為「下部電極」）之塗佈圖案以及 p 型及 n 型熱電元件之塗佈圖案之一例之立體圖，(b) 係顯示於支撐體上預設之下部電極之塗佈圖案之一例之立體圖，(c) 係顯示將 (a) 與 (b) 貼合而得之泊耳帖冷卻元件（電極部之一部分省略）之外觀之立體圖。

圖 2 係顯示用以評價本發明之泊耳帖冷卻元件之冷卻特性之單元之一例的剖面圖。

**【實施方式】**

[0013]

[泊耳帖冷卻元件]

本發明之泊耳帖冷卻元件係使用於支撐體上由含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所形成之薄膜所成的熱電轉換材料而構成。

泊耳帖冷卻元件通常係 p 型熱電元件與 n 型熱電元件透過電極串聯連接，藉由使電流流經 pn 接合部，利用泊耳帖效應，於  $n \rightarrow p$  接合部分（電流朝箭頭方向流動）發生吸熱現象，於  $p \rightarrow n$  接合部分（電流朝箭頭方向流動）發生放熱現象。藉此，可使熱自低溫側（吸熱側）輸送至高溫側（發熱側）。

且泊耳帖冷卻元件若高溫側與低溫側之溫度差變大，則自高溫側通過低溫側之元件內部之熱逆流增加（增加量 = 模組之熱傳導率  $\times$  溫度差之增加量），故若發熱側與吸熱側之溫度差越小，冷卻效果越高。

[0014] 圖 1 係顯示本發明之泊耳帖冷卻元件之構成之一例之立體圖。

圖 1 中，(a) 係顯示構成泊耳帖冷卻元件 9 之 p 型及 n 型熱電元件之圖案薄膜 1 之立體圖，於支撐體 2 上，由下部電極 3（包含用以施加動作所必要之直流電壓之下部電極（電壓施加用）3a、3b）以及 p 型熱電元件 4 及 n 型熱電元件 5（圖 1(a) 中分別為 8 圖案合計 16 圖案以虛線箭頭方向交替排列）所構成。且圖 1 中，(b) 係顯

示構成泊耳帖冷卻元件 9 之對向側電極圖案薄膜 6 之立體圖，於支撐體 7 上由下部電極 8 及導電性接著劑層（以貼合後，對應於支撐體 2 上之 p 型熱電元件 4 及 n 型熱電元件 5 之位置之方式設置，未圖示）所構成。進而，圖 1 之（c）係顯示泊耳帖冷卻元件 9 之外觀，係將（a）與（b）以 p 型熱電元件 4 與 n 型熱電元件 5 交替排列且電性上串聯連接、熱性上並聯連接之方式貼合而得之泊耳帖冷卻元件 9（一般稱為  $\pi$  型熱電轉換模組）者。

[0015]

<熱電轉換材料>

本發明之泊耳帖冷卻元件所用之熱電轉換材料係於支撐體上由含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成者。

本發明之泊耳帖冷卻元件所用之熱電轉換材料，基於冷卻能力及冷卻效率之觀點，較好使 p 型及 n 型熱電元件 5 交替排列且電性上串聯連接、熱性上並聯連接地使用，在不損及冷卻效果之範圍內，亦可使用複數個。

[0016]

（支撐體）

作為支撐體，若為不對熱電轉換材料之電傳導率之降低、熱傳導率之增加造成影響，則無特別限制，舉例為例如玻璃、矽、塑膠薄膜等。其中，基於彎曲性優異之觀點，較好為塑膠薄膜。

作為塑膠薄膜具體舉例為聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、

聚萘二甲酸乙二酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚醚醯亞胺薄膜、聚芳醯胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜、聚醚醯酮薄膜、聚醚醯酮薄膜、聚苯硫醚薄膜、聚(4-甲基戊烯-1)薄膜等。且，亦可為該等薄膜之積層體。

該等中，由熱電半導體組成物所成之薄膜進行退火處理時，支撐體亦不會熱變形，可維持熱電轉換材料之性能，基於耐熱性及尺寸安定性高之方面，聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚醚醯亞胺薄膜、聚芳醯胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜，進而基於廣泛使用性高之方面，最好為聚醯亞胺薄膜。

[0017] 前述支撐體之厚度，基於彎曲性、耐熱性及尺寸安定性之觀點，較好為  $1\sim 1000\mu\text{m}$ ，更好為  $10\sim 500\mu\text{m}$ ，又更好為  $20\sim 100\mu\text{m}$ 。

且，上述塑膠薄膜較好為分解溫度  $300^\circ\text{C}$  以上。

[0018]

(熱電半導體微粒子)

熱電轉換材料所用之熱電半導體微粒子係藉由使熱電半導體材料利用微粉碎裝置等粉碎成特定尺寸而得。

[0019] 作為前述熱電半導體材料並未特別限制，可使用例如 p 型鉍碲化物、n 型鉍碲化物、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  等之鉍-碲系熱電半導體材料； $\text{GeTe}$ 、 $\text{PbTe}$  等之碲化物系熱電半導體材料；銻-碲系熱電半導體材料； $\text{ZnSb}$ 、 $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ 、 $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  等之鋅-銻系熱電半導體材料； $\text{SiGe}$  等之矽-鍺系熱電半導體材料； $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  等之鉍硒系熱電半導體材料； $\beta$ -

$\text{FeSi}_2$ 、 $\text{CrSi}_2$ 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 $\text{Mg}_2\text{Si}$  等之矽化物系熱電半導體材料；氧化物系熱電半導體材料； $\text{FeVAl}$ 、 $\text{FeVAlSi}$ 、 $\text{FeVTiAl}$  等之霍伊斯勒（Heusler）材料、 $\text{TiS}_2$  等之硫化物系熱電半導體材料等。

[0020] 該等中，本發明所用之前述熱電半導體材料較好為 p 型鉍碲化物或 n 型鉍碲化物、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  等之鉍-碲系熱電半導體材料。

前述 p 型鉍碲化物係載子為電洞，塞貝克係數為正值，例如較好使用以  $\text{Bi}_x\text{Te}_3\text{Sb}_{2-x}$  表示者。該情況下，X 較好為  $0 < X \leq 0.8$ ，更好為  $0.4 \leq X \leq 0.6$ 。X 大於 0 且為 0.8 以下時，塞貝克係數與電傳導率變大，由於維持作為 p 型熱電轉換材料之特性故較佳。

且，前述 n 型鉍碲化物係載子為電子，塞貝克係數為負值，例如較好為以  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  表示者。該情況下，Y 較好為  $0 \leq Y \leq 3$ ，更好為  $0 \leq Y \leq 2.7$ 。Y 大於 0 且為 3 以下時，塞貝克係數與電傳導率變大，由於維持作為 n 型熱電轉換材料之特性故較佳。

[0021] 熱電半導體微粒子於前述熱電半導體組成物中之摻合量較好為 30~99 質量%。更好為 60~96 質量%，進而較好為 70~95 質量%。熱電半導體微粒子之摻合量若在上述範圍內，則塞貝克係數亦即泊耳帖係數之絕對值變大，且抑制電傳導率之降低，僅使熱傳導率降低，故顯示熱電性能，並且獲得具有充分皮膜強度、彎曲性之膜而較佳。

[0022] 熱電半導體微粒子之平均粒徑較好為  $10\text{nm}\sim 200\mu\text{m}$ ，更好為  $10\text{nm}\sim 30\mu\text{m}$ ，又更好為  $50\text{nm}\sim 10\mu\text{m}$ ，最好為  $1\sim 6\mu\text{m}$ 。若為上述範圍內，則容易均一分散，可提高電傳導率。

使前述熱電半導體材料粉碎獲得熱電半導體微粒子之方法並未特別限制，只要藉由噴射研磨機、球磨機、珠粒研磨機、膠體研磨機、錐體磨漿機、碟磨漿機、輪輾機、製粉磨機、錘磨機、製粒機、威利磨漿機、輥磨機等之習知微粉碎裝置等粉碎至特定尺寸即可。

又，熱電半導體微粒子之平均粒徑係藉由雷射繞射式粒度分析裝置（CILAS 公司製，1064 型）測定而得之粒徑分佈之中央值。

[0023] 又，熱電半導體微粒子較好經退火處理（以下有時稱為「退火處理 A」）者。藉由進行退火處理 A，熱電半導體微粒子之結晶性提高，進而由於去除了熱電半導體微粒子之表面氧化膜，故熱電轉換材料之塞貝克係數亦即泊耳帖係數增大，可進一步提高熱電性能指數。退火處理 A 並未特別限制，但較好為在調製熱電半導體組成物之前，以不會對熱電半導體微粒子帶來不良影響之方式，在經控制氣體流量之氮、氬等惰性氣體氛圍下、同樣地於氫等之還原氣體氛圍下，或於真空條件下進行，更好在惰性氣體及還原氣體之混合氣體氛圍下進行。具體之溫度條件雖依存於所用之熱電半導體微粒子，但通常於微粒子之熔點以下之溫度，且於  $100\sim 1500^\circ\text{C}$  進行數分鐘~數十小

時。

[0024]

(離子液體)

本發明所用之離子液體係組合陽離子與陰離子而成之熔融鹽，意指在  $-50\sim 500^{\circ}\text{C}$  之廣範圍溫度區域中可以液體存在之鹽。離子液體由於蒸氣壓極低而為不揮發性，具有優異之熱安定性及電化學安定性，黏度低且離子傳導度高之特徵，故可作為導電輔助劑有效地抑制熱電半導體微粒子間之電傳導率之減低。且，離子液體基於非質子性之離子構造而顯示高極性，與耐熱性樹脂之相溶性優異，故可使熱電轉換材料之電傳導率均一。

[0025] 離子液體可使用習知或市售者。舉例為例如吡啶鎊、嘧啶鎊、吡唑鎊、吡咯啉鎊、哌啶鎊、咪唑鎊等之含氮環狀陽離子化合物及該等之衍生物；四烷基銨等之胺系陽離子及該等之衍生物；鎘、三烷基鎘、四烷基鎘等之鎘系陽離子及該等之衍生物；鋰陽離子及其衍生物等之陽離子成分與  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$  等之氯化物離子、 $\text{Br}^-$  等之溴化物離子、 $\text{I}^-$  等之碘化物離子、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$  等之氟化物離子、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$  等之鹵化物陰離子、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{NbF}_6^-$ 、 $\text{TaF}_6^-$ 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$  等之陰離子成分所構成者。

[0026] 上述離子液體中，基於高溫安定性、熱電半

導體微粒子及樹脂之相溶性、熱電半導體微粒子間隙之電傳導率之降低抑制等之觀點，離子液體之陽離子成分較好含有由吡啶陽離子及其衍生物、咪唑陽離子及其衍生物所選出之至少一種。離子液體之陰離子成分較好含有鹵化物陰離子，更好含有由  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  及  $\text{I}^-$  所選出之至少一種。

[0027] 作為陽離子成分含有吡啶陽離子及其衍生物之離子液體之具體例，舉例為氯化 4-甲基-丁基吡啶鎊、氯化 3-甲基-丁基吡啶鎊、氯化 4-甲基-己基吡啶鎊、氯化 3-甲基-己基吡啶鎊、氯化 4-甲基-辛基吡啶鎊、氯化 3-甲基-辛基吡啶鎊、氯化 3,4-二甲基-丁基吡啶鎊、氯化 3,5-二甲基-丁基吡啶鎊、4-甲基-丁基吡啶鎊四氟硼酸鹽、4-甲基-丁基吡啶鎊六氟磷酸鹽、溴化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊、1-丁基-4-甲基吡啶鎊六氟磷酸鹽、碘化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊等。其中，較佳為溴化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊、1-丁基-4-甲基吡啶鎊六氟磷酸鹽、碘化 1-丁基-4-甲基吡啶鎊。

[0028] 又，作為陽離子成分含有咪唑陽離子及其衍生物之離子液體之具體例，舉例為[溴化 1-丁基-3-(2-羥基乙基)咪唑鎊]、[1-丁基-3-(2-羥基乙基)咪唑鎊四氟硼酸鹽]、氯化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊、溴化 1-乙基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-己基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-辛基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-癸基-3-甲基咪唑鎊、溴化 1-癸基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-十二烷基-3-甲基咪唑鎊、氯化 1-十四烷基-3-甲基咪唑鎊、1-乙基-3-

甲基咪唑鎘四氟硼酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎘四氟硼酸鹽、1-己基-3-甲基咪唑鎘四氟硼酸鹽、1-乙基-3-甲基咪唑鎘六氟磷酸鹽、1-丁基-3-甲基咪唑鎘六氟磷酸鹽、1-甲基-3-丁基咪唑鎘甲基硫酸鹽、1,3-二丁基咪唑鎘甲基硫酸鹽等。其中，較佳為[溴化 1-丁基-3-(2-羥基乙基)咪唑鎘]、[1-丁基-3-(2-羥基乙基)咪唑鎘四氟硼酸鹽]。

[0029] 上述之離子液體較好電傳導率為  $10^{-7}$  S/cm 以上，更好為  $10^{-6}$  S/cm 以上。離子傳導度若為上述範圍，則可作為導電輔助劑有效抑制熱電半導體微粒子間之電傳導率之減低。

[0030] 又，上述離子液體較好分解溫度為  $300^{\circ}\text{C}$  以上。分解溫度若為上述範圍，則如後述，即使對由熱電半導體組成物所成之薄膜進行退火處理時，亦可維持作為導電輔助劑之效果。

[0031] 又，上述之離子液體較好熱重量測定 (TG) 之  $300^{\circ}\text{C}$  下之質量減少率為 10% 以下，更好為 5% 以下，又更好為 1% 以下。質量減少率若為上述範圍，則如後述，即使對由熱電半導體組成物所成之薄膜進行退火處理時，亦可維持作為導電輔助劑之效果。

[0032] 前述離子液體於前述熱電半導體組成物中之摻合量較好為 0.01~50 質量%，更好為 0.5~30 質量%，又更好為 1.0~20 質量%。前述離子液體之摻合量若為上述範圍內，則可獲得有效抑制電傳導率之降低且具有高的熱電性能之膜。

## [0033]

(耐熱性樹脂)

本發明所用之耐熱性樹脂係作為熱電半導體微粒子間之黏合劑發揮作用且用以提高熱電轉換材料之彎曲性者。該耐熱性樹脂並未特別限制，但可使用於藉由對由熱電半導體組成物所成之薄膜進行退火處理等而使熱電半導體微粒子結晶成長之際，可不損及作為樹脂之機械強度及熱傳導率等諸物性而予以維持之耐熱性樹脂。

作為前述耐熱性樹脂，舉例為例如聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、醯亞胺樹脂、聚醚醯亞胺樹脂、聚苯并噁唑樹脂、聚苯并咪唑樹脂、環氧樹脂及具有該等之樹脂之化學構造之共聚物等。前述耐熱性樹脂可單獨使用亦可組合 2 種以上使用。該等中，基於耐熱性更高，且不對薄膜中之熱電半導體微粒子之結晶成長帶來不良影響之方面，較好為聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂、環氧樹脂，基於彎曲性優異之方面，更好為聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂。使用聚醯亞胺薄膜作為前述支撐體時，基於與該聚醯亞胺薄膜之密著性等之方面，作為耐熱性樹脂較好為聚醯亞胺樹脂。又，本發明中之聚醯亞胺樹脂係總稱聚醯亞胺及其前驅物。

[0034] 前述耐熱性樹脂較好分解溫度為 300°C 以上。分解溫度若為上述範圍，則如後述，即使由熱電半導體組成物所成之薄膜進行退火處理時，亦不會喪失作為黏合劑之機能，且可維持熱電轉換材料之彎曲性。

[0035] 且，前述耐熱性樹脂以熱重量測定（TG）之 300°C 下之質量減少率較好為 10% 以下，更好為 5% 以下，又更好為 1% 以下。質量減少率若為上述範圍，則如後述，即使由熱電半導體組成物所成之薄膜進行退火處理時，亦不會喪失作為黏合劑之機能，且可維持熱電轉換材料之彎曲性。

[0036] 前述耐熱性樹脂於前述熱電半導體組成物中之摻含量為 0.1~40 質量%，較好為 0.5~20 質量%，更好為 1~20 質量%，又更好為 2~15 質量%。前述耐熱性樹脂之摻含量若為上述範圍內，則可獲得兼具高的熱電性能及皮膜強度之膜。

[0037] 本發明所用之熱電半導體組成物中，除前述熱電半導體微粒子、前述耐熱性樹脂及前述離子液體以外，可根據需要進而含有分散劑、造膜助劑、光安定劑、抗氧化劑、黏著賦予劑、可塑劑、著色劑、樹脂安定劑、填充劑、顏料、導電性填料、導電性高分子、硬化劑等其他添加劑。該等添加劑可單獨使用 1 種，或可組合 2 種以上使用。

[0038] 本發明所用之熱電半導體組成物之調製方法並未特別限制，可藉由超音波均質機、螺旋混合機、行星式混合機、分散機、混成混合機等之習知方法，將前述熱電半導體微粒子與前述離子液體與前述耐熱性樹脂以及根據需要之前述其他添加劑進而添加溶劑予以混合分散，調製該熱電半導體組成物即可。

作為前述溶劑舉例為例如甲苯、乙酸乙酯、甲基乙基酮、醇、四氫呋喃、甲基吡咯啉酮、乙基溶纖素等之溶劑等。該等溶劑可單獨使用 1 種，亦可混合 2 種以上使用。熱電半導體組成物之固體成分濃度只要該組成物為適於塗佈之黏度，則無特別限制。

[0039] 前述熱電半導體組成物所成之薄膜係以後述之泊耳帖冷卻元件之製造方法所說明般，於支撐體上塗佈前述熱電半導體組成物並乾燥而形成。藉由如此形成，可簡便且低成本地獲得大面積之熱電轉換材料。

[0040] 自前述熱電半導體組成物所成之薄膜厚度並未特別限制，基於熱電性能與皮膜強度之方面，較好為 100nm~200 $\mu$ m，更好為 300nm~150 $\mu$ m，又更好為 5 $\mu$ m~150 $\mu$ m。

[0041]

[泊耳帖冷卻元件之製造方法]

本發明之泊耳帖冷卻元件之製造方法，其係使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料的泊耳帖冷卻元件之製造方法，其含有下述之步驟：於支撐體上將含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物進行塗佈並乾燥而形成薄膜之步驟；將該薄膜進行退火處理之步驟。

以下，針對本發明所含之步驟依序說明。

[0042]

( 薄膜形成步驟 )

將本發明所用之熱電半導體組成物塗佈於支撐體上之方法舉例為網版印刷、軟版印刷、凹版印刷、旋轉塗佈、浸漬塗佈、模嘴塗佈、噴霧塗佈、棒塗佈、刮板等之習知方法，並未特別限制。塗膜形成為圖案狀時，較好使用具有期望圖案之網版而可簡便形成圖案之網版印刷、狹縫模嘴塗佈等。

其次，藉由使所得塗膜乾燥形成薄膜，作為乾燥方法可採用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線照射等之過去習知之乾燥方法。加熱溫度通常為 80~150℃，加熱時間隨加熱方法而異，但通常為數秒~數十分鐘。

且熱電半導體組成物之調製中使用溶劑時，加熱溫度若為可使所使用之溶劑乾燥之溫度範圍，則無特別限制。

[0043]

( 退火處理步驟 )

所得之熱電轉換材料於薄膜形成後進而進行退火處理（以下亦稱為「退火處理 B」）。進行該退火處理 B 時，可使熱電性能安定化並且可使薄膜中之熱電半導體微粒子結晶成長，可進一步提高熱電性能。退火處理 B 並未特別限定，通常在經控制氣體流量之氮、氬等惰性氣體氛圍下、同樣地於經控制氣體流量之氫等之還原氣體氛圍下，或於真空條件下進行，雖依存於所用之樹脂及離子性流體之耐熱溫度等，但通常於 100~500℃ 進行數分鐘~數十小時，更好在惰性氣體及還原氣體之混合氣體氛圍下進行。

[0044]

(貼合步驟)

貼合步驟係使包含以前述退火處理步驟所得之薄膜之下述兩樣態之支撐體貼合而製作泊耳帖冷卻元件之步驟。泊耳帖冷卻元件之構成並未特別限制，例如係構成為 p 型熱電元件與 n 型熱電元件交替排列且該等電性上串聯連接，熱性上並聯連接。且 p 型熱電元件與 n 型熱電元件所成之對亦可根據用途使用複數對。

基於貼合步驟所用之支撐體上之熱電元件、下部電極之構成等，貼合係例如使用如以下之 (1)、(2) 之 2 樣態之支撐體進行。

(1) 使具有下部電極圖案及經退火處理之 p 型及 n 型熱電元件圖案之支撐體 (例如圖 1 之 (a)) 與具有下部電極圖案之支撐體 (例如圖 1 之 (b)) 透過貼合劑貼合後，以使 p 型熱電元件與 n 型熱電元件交替排列且電性上串聯連接，熱性上並聯連接之方式貼合、接著 (例如圖 1 之 (c))。

(2) 使具有下部電極圖案及經退火處理之 p 型熱電元件圖案之支撐體與具有下部電極圖案及經退火處理之 n 型熱電元件圖案之支撐體透過前述貼合劑貼合後，以與上述 (1) 同樣構成貼合、接著。

以上述 (1) 之製造，只要對具有熱電元件之一支撐體進行高溫度下之退火處理即可，且基於貼合時之對準 (重合位置控制) 簡便等，比 (2) 之製造，生產性較高

且可減低成分故較佳。

作為前述貼合劑並未特別限制，舉例為導電糊、導電接著劑等。作為導電糊舉例為銅糊、銀糊、鎳糊等，作為導電接著劑舉例為環氧樹脂系、丙烯酸樹脂系、胺基甲酸酯樹脂系接著劑等。

[0045] 依據本發明之製造方法，以簡便方法使用熱電性能高、低成本之熱電轉換材料，可獲得泊耳帖冷卻元件。

#### [實施例]

[0046] 其次，以實施例進一步詳細說明本發明，但本發明不受該等例之限定。

[0047] 實施例及比較例所製作之熱電轉換材料之熱電性能評價、彎曲性評價及泊耳帖冷卻元件之冷卻特性評價係藉以下方法進行。

#### [0048]

##### <熱電性能評價>

##### (a) 電傳導率

實施例及比較例所製作之熱電轉換材料以表面電阻測定裝置（三菱化學公司製，商品名：LORESTA GP MCP-T600）以四端子法測定試料之表面電阻值，算出電傳導率（ $\sigma$ ）。

##### (b) 塞貝克係數

依據 JIS C 2527:1994 測定實施例及比較例所製作之

熱電轉換材料之熱電動勢，算出塞貝克係數（ $S$ ）。加熱所製作之熱轉換材料之一端，使用鎳鉻鎳鋁熱電偶（chromel-alumel thermocouple）測定熱轉換材料兩端產生之溫度差，測定來自鄰接於熱電偶設置位置之電極之熱電動勢。

具體而言，將測定溫度差及電動勢之試料兩端間距離設為 25mm，一端保持於 20°C，另一端以 1°C 刻度自 25°C 加熱至 50°C，測定此時之熱電動勢，自斜率算出塞貝克係數（ $S$ ）。又，熱電偶及電極之設置位置相對於薄膜中心線位於相互對稱之位置，熱電偶與電極之距離為 1mm。

#### （c）熱傳導率

熱傳導率之測定係使用  $3\omega$  法算出熱傳導率（ $\lambda$ ）。

自所得之電傳導率、塞貝克係數及熱傳導率，求出熱電性能指數  $Z$ （ $Z = \sigma S^2 / \lambda$ ），算出無次元熱電性能指數  $ZT$ （ $T = 300K$ ）。

[0049]

#### <冷卻特性評價>

將使用實施例及比較力製作之 p 型及 n 型熱電元件構成之泊耳帖冷卻元件（ $\pi$  型熱電轉換模組）配置於圖 2 所示之冷卻特性評價單元 11 之特定位置，進行冷卻特性評價。

具體而言，於被黏著體的加熱單元 13 貼附泊耳帖冷卻元件 12 之冷卻面側（吸熱側），於排熱面側（散熱側）透過散熱片 14 配置於冷卻單元 15（冷卻水；溫度設

定 0°C )。自加熱單元 13 供給 3W 熱量，於泊耳帖冷卻元件 12 之熱電元件之兩端，測定由直流電源施加 0.5V 時之泊耳帖冷卻元件 12 之冷卻面側與泊耳帖冷卻元件之排熱面側之溫度差。

又，於加熱單元 13 與泊耳帖冷卻元件 12 間設置熱傳導油脂 16，於泊耳帖冷卻元件 12 與散熱片 14 間設置熱傳導油脂 17，於散熱片 14 與冷卻單元 15 間設置熱傳導油脂 18，於各界面，不易夾帶空氣，可將熱阻抗抑制為較低。

[0050]

<彎曲性評價>

針對實施例及比較例所製作之熱電轉換材料，藉由圓筒形芯軸法評價芯軸徑  $\phi 10\text{mm}$  時之薄膜彎曲性。於圓筒形芯軸試驗前後，進行熱電轉換材料之外觀評價及熱電性能評價，以下述基準評價彎曲性。

試驗前後熱電轉換材料之外觀未見到異常且無次元熱電性能指數 ZT 無變化時：◎

試驗前後熱電轉換材料之外觀未見到異常且 ZT 減少未達 30%時：○

試驗前後於熱電轉換材料產生龜裂等破裂且 ZT 為減少 30%以上時：×

[0051]

(熱電半導體微粒子之製作方法)

將鈹-碲系熱電半導體材料的 p 型鈹碲化物

$\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$  (高純度化學研究所製，粒徑：180 $\mu\text{m}$ ) 使用行星型球磨機 (日本 FRITSCH 公司製，Premium line P-7)，於氮氣氛圍下粉碎，製作平均粒徑 1.2 $\mu\text{m}$  之熱電半導體微粒子 T1。關於粉碎所得之熱電半導體微粒子，藉由雷射繞射式粒度分析裝置 (CILAS 公司製，1064 型) 進行粒度分佈測定。

且將鉍-碲系熱電半導體材料的 n 型鉍碲化物  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (高純度化學研究所製，粒徑：180 $\mu\text{m}$ ) 與上述同樣粉碎，製作平均粒徑 1.4 $\mu\text{m}$  之熱電半導體微粒子 T2。

[0052]

(實施例 1)

(1) 熱電半導體組成物之製作

以成為表 1 所示之實施例 1 所記載之摻含量之方式，添加所得鉍-碲系熱電半導體材料之微粒子 T1 與作為耐熱性樹脂之聚醯亞胺前驅物的聚醯胺酸 (SIGMA ALDRICH 公司製，聚(均苯四甲酸二酐-共聚-4,4'-氧基二苯胺，固體成分濃度：15 質量%) 溶液，溶劑：甲基吡咯啉酮，300 $^{\circ}\text{C}$  之質量減少率：0.9%) 及作為離子液體 1 之[溴化 1-丁基-3-(2-羥基乙基)咪唑，電傳導率：3.5 $\times 10^{-5}\text{S/cm}$ ]，將該等混合分散，調製由含有 p 型鉍碲化物之微粒子 T1 之熱電半導體組成物所成之塗佈液 P。同樣地，將微粒子 T1 變更為微粒子 T2，調製由含有 n 型鉍碲化物之微粒子 T2 之熱電半導體組成物所成之塗佈液 N。

(2) 熱電性能評價用樣品之製造

於 (1) 調製之塗佈液 P 利用網版印刷塗佈於支撐體的聚醯亞胺薄膜 (東麗杜邦公司製, 商品名「CAPTON」, 厚  $50\mu\text{m}$ ) 上, 於溫度  $150^\circ\text{C}$ 、10 分鐘氫氛圍下乾燥, 形成厚度  $10\mu\text{m}$  之薄膜。其次, 對於所得薄膜, 於氫與氫之混合氣體 (氫: 氫=5 體積%: 95 體積%) 氛圍下, 以加溫速度  $5\text{K}/\text{min}$  升溫, 於  $415^\circ\text{C}$  保持 1 小時, 藉由進行薄膜形成後之退火處理 B, 使熱電半導體材料之微粒子結晶成長, 製作 p 型熱電轉換材料。以同樣方法, 使用 (1) 所調製之塗佈液 N, 製作 n 型熱電轉換材料。

### (3) 泊耳帖冷卻元件 ( $\pi$ 型熱電轉換模組) 之製作

與圖 1 之 (a) 同樣於具有藉由網版印刷法預先形成之下部電極 (銅電極圖案) 之支撐體的聚醯亞胺薄膜 (東麗杜邦公司製, 商品名「CAPTON」, 厚  $50\mu\text{m}$ ) 上, 使用 (1) 所調製之塗佈液 P 及塗佈液 N, 藉由網版印刷法塗佈與圖 1 之 (a) 同樣之 p 型及 n 型熱電元件圖案, 於溫度  $150^\circ\text{C}$ 、10 分鐘氫氣氛圍下乾燥, 分別形成厚度為  $100\mu\text{m}$  之薄膜。對於所得薄膜, 於氫氣氛圍下, 以加溫速度  $5\text{K}/\text{min}$  升溫, 藉由於  $415^\circ\text{C}$  保持 1 小時進行退火處理 B, 使熱電半導體材料之微粒子結晶成長, 製作 p 型及 n 型熱電元件圖案薄膜。

其次, 於另一支撐體的聚醯亞胺薄膜 (東麗杜邦公司製, 商品名「CAPTON」, 厚  $50\mu\text{m}$ ) 上, 藉由網版印刷法塗佈與圖 1 之 (b) 同樣之下部電極圖案, 製作對向側

電極圖案薄膜。

將所得 p 型及 n 型熱電元件圖案薄膜與對向側電極圖案薄膜，以 p 型熱電元件與 n 型熱電元件交替排列且電性上串聯連接、熱性上並聯連接之方式，透過導電性接著劑（NIHON HANDA 公司製，商品名「ECA100」，厚  $20\mu\text{m}$ ）貼合並接著，製作與圖 1 之 (c) 同樣之泊耳帖冷卻元件。

[0053]

（實施例 2）

除了將離子液體（離子液體 1）自溴化 1-丁基-3-（2-羥基乙基）咪唑變更為碘化 1-丁基-4-甲基吡啶（日本 SIGMA ALDRICH 公司製，離子液體 2，電傳導率： $1.8 \times 10^{-5} \text{S/cm}$ ）以外，與實施例 1 同樣，製作 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料及泊耳帖冷卻元件。

[0054]

（實施例 3）

除了將 p 型熱電半導體微粒子與 n 型熱電半導體微粒子之摻含量變更為 85 質量%，離子液體 1 之添加量變更為 10 質量%以外，與實施例 1 同樣，製作 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料及泊耳帖冷卻元件。

[0055]

（實施例 4）

除了將 p 型熱電半導體微粒子與 n 型熱電半導體微粒子之摻含量變更為 55 質量%，離子液體 1 之添加量變更

為 40 質量%以外，與實施例 1 同樣，製作 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料及泊耳帖冷卻元件。

[0056]

(比較例 1)

除了不添加離子液體，且將聚醯亞胺樹脂之摻含量自 5 質量%變更為 10 質量%以外，與實施例 1 同樣，製作 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料及泊耳帖冷卻元件。

[0057]

(比較例 2)

不添加耐熱性樹脂，調製將導電性高分子的聚(3,4-乙二氧基噻吩)與聚苯乙炔磺酸離子之混合物 PEDOT:PSS 與離子液體 1 與熱電半導體微粒子以表 1 記載之配方混合分散之熱電半導體組成物所成之塗佈液，製作 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料及泊耳帖冷卻元件。

[0058]

(比較例 3)

除了將耐熱性樹脂變更為聚苯乙炔(300°C 之質量減少率: 100%)以外，與實施例 1 同樣，製作 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料及泊耳帖冷卻元件。

[0059]

[表 1]

表 1

	熱電半導體微粒子						耐熱性樹脂		離子液體		導電性高分子 PEDOT : PSS (質量%)
	P 型	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	摻合量 (質量%)	n 型	平均粒徑 ( $\mu\text{m}$ )	摻合量 (質量%)	種類	摻合量 (質量%)	種類	摻合量 (質量%)	
實施例 1	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	聚醯亞胺樹脂	5	離子液體 1	5	—
實施例 2	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	聚醯亞胺樹脂	5	離子液體 2	5	—
實施例 3	T 1	1.2	85	T 2	1.4	85	聚醯亞胺樹脂	5	離子液體 1	10	—
實施例 4	T 1	1.2	55	T 2	1.4	55	聚醯亞胺樹脂	5	離子液體 1	40	—
比較例 1	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	聚醯亞胺樹脂	10	—	—	—
比較例 2	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	—	—	離子液體 1	5	5
比較例 3	T 1	1.2	90	T 2	1.4	90	聚苯乙烯	5	離子液體 1	5	—

[0060] 將實施例 1~4 及比較例 1~3 所得之 p 型熱電轉換材料、n 型熱電轉換材料之熱電性能評價、彎曲性評價、及泊耳帖冷卻元件（ $\pi$  型熱電轉換模組）之冷卻特性評價之結果示於表 2。

[0061]

[表 2]

表2

		熱電性能評價												冷卻特性評價			
		p 型						n 型								彎曲性 評價	
		電傳導率 (S/cm)	塞貝克係數 ( $\mu V/K$ )	熱傳導率 (W/m·K)	Z T (300K)	電傳導率 (S/cm)	塞貝克係數 ( $\mu V/K$ )	熱傳導率 (W/m·K)	Z T (300K)								
退火 處理 B													冷卻面 ( $^{\circ}C$ )	排熱面 ( $^{\circ}C$ )			
實施例 1	有	180	245	0.31	1	148	-165	0.3	0.4	⊙	-10	10					
實施例 2	有	145	245	0.3	0.8	220	-165	0.3	0.6	⊙	-10	10					
實施例 3	有	125	200	0.3	0.5	100	-140	0.3	0.2	⊙	-5	7					
實施例 4	有	78	160	0.3	0.2	100	-110	0.3	0.1	⊙	0	5					
比較例 1	有	4	220	0.27	0.02	10	-110	0.3	0.01	⊙	40	80					
比較例 2	有	0.26	100	0.45	$2.0 \times 10^{-4}$	0.06	-50	0.45	$1.0 \times 10^{-5}$	X	-	-					
比較例 3	有	0.004	200	-	-	0.001	-140	-	-	X	-	-					

[0062] 實施例 1~4 之熱電轉換材料，與未添加離子液體之比較例 1 相比，無次元熱電性能指數  $ZT$  高 1 等級或其以上，且圓筒形芯軸試驗前後，於熱電轉換材料亦未發生龜裂等之破裂，無次元熱電性能指數  $ZT$  幾乎未降低，可知彎曲性優異。再者，與未使用耐熱性樹脂之比較例 2（僅使用耐熱性低的導電性高分子）相比，可知無次元熱電性能指數  $ZT$  及彎曲性非常優異。

實施例 1~4 之泊耳帖冷卻元件與未添加離子液體之比較例 1 相比，由於冷卻面（吸熱側）與排熱面（發熱側）之溫度差小，故可知冷卻效果優異。

[產業上之可利用性]

[0063] 本發明之泊耳帖冷卻元件由於可簡便以低成本製造，且使用熱電性能優異之熱電轉換材料構成，故可用於抑制電子機器之小型化、密實化中發生之蓄熱之用途。例如可使用於半導體元件的 CCD（電荷耦合裝置）、MEMS（微機電系統）、受光元件等之各種感測器之溫度控制、光通訊用雷射或產業用高輸出雷射之溫度控制、半導體領域之矽晶圓或藥液之溫度控制等。

【符號說明】

[0064]

1：p 型及 n 型熱電元件圖案薄膜

2：支撐體

- 3：下部電極
- 3a、3b：下部電極（電壓施加用）
- 4：p 型熱電元件
- 5：n 型熱電元件
- 6：對向側電極圖案薄膜
- 7：支撐體
- 8：下部電極（對向側電極）
- 9：泊耳帖冷卻元件（ $\pi$  型熱電轉換模組）
- 11：冷卻特性評價單元
- 12：泊耳帖冷卻元件（ $\pi$  型熱電轉換模組）
- 12a：p 型及 n 型熱電元件
- 12b：支撐體
- 13：加熱單元
- 14：散熱片
- 15：冷卻單元
- 16、17、18：熱傳導油脂

I673165

## 發明摘要

※申請案號：104143852

※申請日：104年12月25日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

泊耳帖冷卻元件及其製造方法

【中文】

本發明係提供熱電性能及彎曲性優異且可簡便低成本地製造之泊耳帖冷卻元件，其係使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料之泊耳帖冷卻元件，以及提供泊耳帖冷卻元件之製造方法，其係使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料之泊耳帖冷卻元件之製造方法，其含有下述步驟：於支撐體上將含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物進行塗佈並乾燥而形成薄膜之步驟；將該薄膜進行退火處理之步驟。

【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第(1)圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

- 1：p 型及 n 型熱電元件圖案薄膜
- 2：支撐體
- 3：下部電極
- 3a、3b：下部電極（電壓施加用）
- 4：p 型熱電元件
- 5：n 型熱電元件
- 6：對向側電極圖案薄膜
- 7：支撐體
- 8：下部電極（對向側電極）
- 9：泊耳帖冷卻元件（ $\pi$  型熱電轉換模組）

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

## 申請專利範圍

1. 一種泊耳帖冷卻元件，其特徵為使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料，前述熱電半導體微粒子的摻合量係前述熱電半導體組成物中 30~99 質量%。
2. 如請求項 1 之泊耳帖冷卻元件，其中前述離子液體的摻合量係前述熱電半導體組成物中 0.01~50 質量%。
3. 如請求項 1 或 2 之泊耳帖冷卻元件，其中前述離子液體的陽離子成分係含有由吡啶陽離子及其衍生物、咪唑陽離子及其衍生物所選出之至少一種。
4. 如請求項 1 或 2 之泊耳帖冷卻元件，其中前述離子液體的陰離子成分係含有鹵化物陰離子。
5. 如請求項 4 之泊耳帖冷卻元件，其中前述鹵化物陰離子係含有由  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  及  $\text{I}^-$  所選出之至少一種。
6. 如請求項 1 之泊耳帖冷卻元件，其中前述耐熱性樹脂係由聚醯胺樹脂、聚醯胺醯亞胺樹脂、聚醯亞胺樹脂及環氧樹脂所選出之至少一種。
7. 如請求項 1 或 2 之泊耳帖冷卻元件，其中前述熱電半導體微粒子的平均粒徑係 10nm~200 $\mu\text{m}$ 。
8. 如請求項 1 或 2 之泊耳帖冷卻元件，其中前述熱電半導體微粒子係鈹-碲系熱電半導體材料的微粒子。
9. 如請求項 1 或 2 之泊耳帖冷卻元件，其中前述支撐體係塑膠薄膜。

10. 如請求項 9 之泊耳帖冷卻元件，其中前述塑膠薄膜係由聚醯亞胺薄膜、聚醯胺薄膜、聚醚醯亞胺薄膜、聚芳醯胺薄膜及聚醯胺醯亞胺薄膜所選出之至少一種。

11. 一種泊耳帖冷卻元件之製造方法，其係使用於支撐體上具有含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物所構成之薄膜的熱電轉換材料的泊耳帖冷卻元件之製造方法，前述熱電半導體微粒子的摻含量係前述熱電半導體組成物中 30~99 質量%，其特徵為含有下述之步驟，

於支撐體上將含有熱電半導體微粒子、耐熱性樹脂及離子液體之熱電半導體組成物進行塗佈並乾燥而形成薄膜之步驟；將該薄膜進行退火處理之步驟。

12. 如請求項 11 之泊耳帖冷卻元件之製造方法，其中前述支撐體係塑膠薄膜。