

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6470836号
(P6470836)

(45) 発行日 平成31年2月13日 (2019.2.13)

(24) 登録日 平成31年1月25日 (2019.1.25)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 L 35/22	(2006.01)	HO 1 L 35/22
HO 1 L 35/08	(2006.01)	HO 1 L 35/08
HO 1 L 35/24	(2006.01)	HO 1 L 35/24
HO 1 L 35/30	(2006.01)	HO 1 L 35/30
HO 1 L 35/34	(2006.01)	HO 1 L 35/34

請求項の数 5 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-522292 (P2017-522292)

(86) (22) 出願日 平成28年6月3日 (2016.6.3)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/066650

(87) 国際公開番号 W02016/195091

(87) 国際公開日 平成28年12月8日 (2016.12.8)

審査請求日 平成29年12月4日 (2017.12.4)

(31) 優先権主張番号 特願2015-114739 (P2015-114739)

(32) 優先日 平成27年6月5日 (2015.6.5)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(31) 優先権主張番号 特願2015-228067 (P2015-228067)

(32) 優先日 平成27年11月20日 (2015.11.20)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 306037311
富士フイルム株式会社
東京都港区西麻布2丁目26番30号

(74) 代理人 100080159
弁理士 渡辺 望穂

(74) 代理人 100090217
弁理士 三和 晴子

(74) 代理人 100152984
弁理士 伊東 秀明

(74) 代理人 100148080
弁理士 三橋 史生

(72) 発明者 永田 裕三
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電極、および、前記電極上に固定された、多環芳香環およびカルボキシル基を有する有機化合物を含む密着層を含む処理電極と、

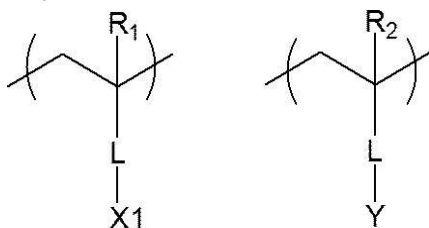
前記処理電極と接触し、カーボンナノチューブを含む熱電変換層とを有する、熱電変換素子。

【請求項2】

前記有機化合物が、式(1)で表される化合物、または、式(3)で表される繰り返し単位および式(4)で表される繰り返し単位を有する化合物を含む、請求項1に記載の熱電変換素子。

式(1) $X1 - L - Y$

【化1】



式(3)

式(4)

式(1)および式(3)中、X₁は、カルボキシル基を表す。

式(1)および式(4)中、Yは、置換または無置換の多環芳香環を表す。

式(1)、式(3)および式(4)中、Lは、単結合、または、2価の連結基を表す。

式(3)および式(4)中、R₁およびR₂は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基を表す。

【請求項3】

前記有機化合物が、式(1)中のLが2価の連結基である式(1)で表される化合物を含む、請求項2に記載の熱電変換素子。

【請求項4】

前記有機化合物が、前記式(1)で表される化合物を含み、
前記Yが無置換の多環芳香環であり、
前記Lが単結合、アルキレン基、-O-、-S-、または、これらを組み合わせた基である、請求項2に記載の熱電変換素子。

【請求項5】

前記有機化合物が、前記式(1)で表される化合物を含み、
前記多環芳香環の環数が4以上である、請求項2～4のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

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ができる熱電変換材料は、熱電発電素子およびペルチェ素子のような熱電変換素子に用いられている。このような熱電変換素子を応用した熱電発電は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、可動部を必要とせず、体温で作動する腕時計、僻地用電源、および、宇宙用電源等に用いられている。

近年、熱電変換材料としてカーボンナノチューブ(以後、「CNT」とも称する)が着目されており、CNTを含む熱電変換材料に関する技術がいくつか提案されている(例えば、特許文献1)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】国際公開第2012/121133号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一方、近年、熱電変換素子が使用される機器の性能向上のために、熱電変換素子の熱電変換性能のより一層の向上が求められている。

本発明者らは、特許文献1に記載されるようなCNTを含む熱電変換材料を用いて熱電変換素子を作製して、その特性(発電量)を評価したところ、昨今要求されるレベルを満たしておらず、更なる改良が必要であることを知見した。

【0005】

また、近年、曲面および/または凹凸を有する機器の表面に熱電変換素子を取り付ける要望が増えており、熱電変換素子を折り曲げてその特性が変化しづらい、耐曲げ性も求められている。

【0006】

本発明は、上記実情に鑑みて、熱電変換性能に優れると共に、耐曲げ性にも優れる熱電

10

20

30

40

50

変換素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、所定の密着層を有する電極を使用することにより、所望の効果が得られることを見出した。

より具体的には、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

【0008】

(1) 電極、および、電極上に固定された、芳香環を有する密着層を含む処理電極と、処理電極と接触し、カーボンナノチューブを含む熱電変換層とを有する、熱電変換素子。

10

(2) 密着層が、芳香環を有する有機化合物を含む、(1)に記載の熱電変換素子。

(3) 有機化合物が、チオール基、ジスルフィド基、スルホン酸基、アミノ基、カルボキシル基、および、リン酸基からなる群から選択される少なくとも1種の吸着性基と芳香環とを有する第1化合物、または、

$-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基と芳香環とを有する第2化合物、その加水分解物、若しくは、その加水分解縮合物を含む、(2)に記載の熱電変換素子。

なお、Mは、Si、TiまたはZrを表す。Xは、加水分解性基を表す。Rは、1価の有機基を表す。nは、0、1または2を表す。ただし、1価の有機基には、加水分解性基は含まれない。

(4) 有機化合物が、後述する式(1)で表される化合物、後述する式(2)で表される化合物、後述する式(3)で表される繰り返し単位および後述する式(4)で表される繰り返し単位を有する化合物、または、後述する式(5)で表される化合物、その加水分解物、若しくは、その加水分解縮合物を含む、(2)または(3)に記載の熱電変換素子。

20

(5) 有機化合物が、式(1)中のLが2価の連結基である式(1)で表される化合物、または、式(5)中のLが2価の連結基である式(5)で表される化合物、その加水分解物、若しくは、その加水分解縮合物を含む、(4)に記載の熱電変換素子。

(6) 芳香環が、多環芳香環である、(1)～(5)のいずれかに記載の熱電変換素子。

(7) 有機化合物が、チオール基、ジスルフィド基、リン酸基、および、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種を含む、(2)に記載の熱電変換素子。

30

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、熱電変換性能に優れると共に、耐曲げ性にも優れる熱電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の熱電変換素子の第1実施態様の断面図である。図1中の矢印は熱電変換素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

【図2】本発明の熱電変換素子の第2実施態様の断面図である。図2中の矢印は熱電変換素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

40

【図3A】本発明の熱電変換素子の第3実施態様を概念的に示す上面図である。

【図3B】本発明の熱電変換素子の第3実施態様を概念的に示す正面図である。

【図3C】本発明の熱電変換素子の第3実施態様を概念的に示す底面図である。

【図4】本発明の熱電変換素子の第3実施態様の別の例を説明するための概念図である。

【図5A】本発明の熱電変換モジュールの一例を説明するための上面図である。

【図5B】本発明の熱電変換モジュールの一例を説明するための上面図である。

【図5C】本発明の熱電変換モジュールの一例を説明するための上面図である。

【図5D】本発明の熱電変換モジュールの一例を説明するための正面図である。

【図6A】本発明の熱電変換素子に用いられる基板の別の例を示す概念図である。

50

【図 6 B】本発明の熱電変換モジュールに用いられる基板の別の例を示す概念図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 1 】

以下に、本発明の熱電変換素子の好適態様について説明する。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本発明の熱電変換素子の特徴点の一つとしては、電極、および、電極上に固定された、芳香環を有する密着層を含む処理電極を使用している点が挙げられる。本発明者らは、従来技術において、CNTを用いた熱電変換層は電極との密着性が劣るため、熱電変換層と電極との間に空隙が生じやすく、結果として熱電変換層と電極との間での抵抗が増大し、熱電特性が劣化していることを知見した。そこで、本発明者らは、芳香環を有する密着層を含む処理電極を用いることにより、その処理電極と接触して配置される熱電変換層に含まれるCNTと、処理電極の表面にある密着層由来の芳香環とが相互作用して、処理電極と熱電変換層との密着性がより向上することを知見している。また、処理電極と熱電変換層との密着性が向上することに伴い、熱電変換素子を折り曲げた際にも、熱電変換層が処理電極から剥がれにくくなり、結果として特性（特に、抵抗値）の劣化が抑制されることも知見している。

【 0 0 1 2 】

< 第 1 実施態様 >

図 1 に、本発明の熱電変換素子の第 1 実施態様を概念的に示す。

図 1 に示すように、熱電変換素子 1 A は、基板 2 と、基板 2 上でそれぞれ離間した位置に配置された第 1 処理電極 3 A および第 2 処理電極 4 A と、基板 2 上で第 1 処理電極 3 A および第 2 処理電極 4 A と接するように配置された熱電変換層 5 と、熱電変換層 5 上に配置された保護基板 6 とを有する。熱電変換素子 1 の使用時においては、図 1 に示すように、矢印の方向に温度差が付与される。

第 1 処理電極 3 A の熱電変換層 5 と接する表面 3 a s および第 2 処理電極 4 A の熱電変換層 5 と接する表面 4 a s に、図示しない密着層の表面が位置する。つまり、第 1 処理電極 3 A は、基板 2 上に配置された電極と、電極上に固定され、基板 2 と接していない電極表面を覆う密着層とを有し、密着層の表面が表面 3 a s に位置する。また、第 2 処理電極 4 A も、基板 2 上に配置された電極と、電極上に固定され、基板 2 と接していない電極表面を覆う密着層とを有し、密着層の表面が表面 4 a s に位置する。このように、処理電極中の密着層が熱電変換層と接触している。

なお、上記態様では、第 1 処理電極 3 A および第 2 処理電極 4 A は基板 2 上に配置されているが、熱電変換層 5 と接触していればその位置は特に制限されない。また、第 1 処理電極 3 A および第 2 処理電極 4 A のそれぞれ少なくとも一部が、熱電変換層 5 と接触していればよい。

以下、熱電変換素子を構成する各部材について詳述する。

【 0 0 1 3 】

[基板]

基板は後述する各種部材を支持する機能を果たせばその種類は特に制限されないが、電極の形成時および熱電変換層の形成時に影響を受けにくい基板を選択することが好ましい。

このような基板としては、例えば、樹脂基板、ガラス基板、透明セラミックス基板、金属基板等が挙げられ、なかでも、コストおよび柔軟性の観点から、樹脂基板が好ましい。

より具体的には、樹脂基板としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-フタレンジカルボキシレート等からなるポリエステル基板、ゼオノアフィルム（商品名、日本ゼオン社製）、アトニフィルム（商品名、JSR社製）、スミライトFS1700（商品名、住友ベークライト社製）等のポリシクロオレフィン基板、カプトン（商品名、東レ・

10

20

30

40

50

デュポン社製)、アピカル(商品名、カネカ社製)、ユーピレックス(商品名、宇部興産社製)、ボミラン(商品名、荒川化学社製)等のポリイミド基板、ピュアエース(商品名、帝人化成社製)、エルメック(商品名、カネカ社製)等のポリカーボネート基板、スミライトFS1100(商品名、住友ベークライト社製)等のポリエーテルエーテルケトン基板、トレリナ(商品名、東レ社製)等のポリフェニルスルフィド基板、ポリアセタール基板、ポリアミド基板、ポリフェニレンエーテル基板、ポリオレフィン基板(例えば、ポリエチレン基板)、ポリスチレン基板、ポリアリレート基板、ポリサルフォン基板、ポリエーテルサルフォン基板、フッ素樹脂基板、および、液晶ポリマー基板等が挙げられる。入手の容易性、耐熱性(好ましくは100以上)、および、本発明の効果がより優れる点から、ポリイミド基板が好ましい。

10

【0014】

基板の厚さは、取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは1~3000 μ m、より好ましくは5~1000 μ m、さらに好ましくは5~1000 μ m、特に好ましくは5~800 μ mである。

【0015】

なお、熱電変換素子の熱電変換特性がより優れる、および/または、熱電変換素子の耐曲げ性がより優れる点(以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する)で、樹脂基板としては、その表面にエネルギー線照射が施された樹脂基板が好ましく挙げられる。このような処理が施された樹脂基板であれば、熱電変換層との密着性により優れる。

エネルギー線照射の方法は特に制限されず、例えば、コロナ放電を利用したコロナ処理、プラズマ雰囲気にならずプラズマ処理、紫外線照射を行う紫外線照射処理(好ましくは、オゾン雰囲気での紫外線照射を行うUV(紫外線)オゾン処理)、電子線を照射するEB(Electron Beam)照射処理等、公知の処理方法を用いることができ、好ましくは、プラズマ処理、コロナ処理、UVオゾン処理が挙げられる。

20

【0016】

[第1処理電極および第2処理電極]

第1処理電極および第2処理電極は、後述する熱電変換層と接して配置され、熱電変換層と電氣的に接続された部材である。

第1処理電極および第2処理電極は、電極、および、電極上に固定された、芳香環を有する密着層を含む。なお、後段で詳述するように、このような処理電極は、電極を所定の有機化合物により表面処理することにより得られ、電極の表面に芳香環が導入される。

30

この密着層は、電極上に固定されている。固定とは後段で詳述するが、密着層に含まれる所定の基が電極と吸着または結合することにより、密着層が電極と強く密着していることを意図する。

また、密着層に芳香環があることにより、CNTとの相互作用が向上し、結果として処理電極と熱電変換層との密着性がより向上し、熱電変換特性(特に、発電量)が向上する。

なお、図1においては、一对の電極の両方が処理電極であるが、この態様に制限されず、電極の少なくとも1つが所定の処理電極であればよい。

以下では、まず、密着層の構成について詳述する。

40

【0017】

[密着層]

密着層は、電極上に固定された、芳香環を有する層である。この密着層が電極と熱電変換層との間に介在することにより、両者の密着性がより向上する。

なお、密着層は、基板上に配置された電極の基板と接している面以外の全面を覆っていてもよいし、一部を覆っていてもよい。つまり、密着層は、電極と熱電変換層との間に介在するように、電極表面の少なくとも一部を覆うように固定されていればよい。

【0018】

密着層は、電極上に固定されている。つまり、密着層に含まれる所定の基が電極と吸着または結合することにより、密着層が電極と強く密着していることを意図する。ここで、

50

密着層に含まれる所定の基としては、例えば、後述する吸着性基が挙げられ、これらの基は電極表面上に吸着し得る。また、後述する $-M(X)_3 \cdot n(R)_n$ で表される基は、加水分解することにより、電極表面上に結合し得る（化学結合を形成し得る）。なお、これらの所定の基は、例えば、密着層中に含まれる有機化合物由来の基に該当する。

【0019】

密着層は、芳香環（芳香環基）を有する。芳香環は、例えば、密着層を構成する成分（有機化合物）に由来する。

芳香環としては、炭化水素芳香環であっても、複素芳香環であってもよい。

炭化水素芳香環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ピレン環、アズレン環、クリセン環、ペリレン環、トリフェニレン環、ペンタレン環、インダセン環、フルオランテン環、アセフェナントリレン環、アセアントリレン環、ナフタセン環、ペンタフェン環、ペンタセン環、および、ヘキサフェン環等が挙げられる。

10

複素芳香環としては、例えば、フラン環、チオフェン環、ピロール環、ピロリン環、ピロリジン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、イミダゾール環、イミダゾリン環、イミダゾリジン環、ピラゾール環、ピラゾリン環、ピラゾリジン環、トリアゾール環、フラザン環、テトラゾール環、ピラン環、チイン環、ピリジン環、ピペリジン環、オキサジン環、モルホリン環、チアジン環、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環、ピペラジン環、トリアジン環、ベンゾフラン環、イソベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、インドリン環、イソインドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、ベンゾイミダゾール環、キノリン環、イソキノリン環、シンノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、キノキサリン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチオフェン環、カルバゾール環、キサンテン環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、フェノキサジン環、チアントレン環、インドリジン環、キノリジン環、キヌクリジン環、ナフチリジン環、プリン環、および、プテリジン環等が挙げられる。

20

【0020】

また、芳香環としては、単環芳香環であっても、多環芳香環（縮合多環芳香環）であってもよい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、多環芳香環が好ましく、環数が3以上の多環芳香環がより好ましい。なお、多環芳香環の環数の上限は特に制限されないが、10以下の場合が多く、5以下の場合が多い。

30

多環芳香環とは、2以上の芳香環が縮合して形成される環構造である。

【0021】

密着層の好適態様の一つとしては、密着層には芳香環を有する有機化合物（以後、単に「有機化合物」とも称する）が含まれることが好ましい。

有機化合物は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。なお、低分子化合物とは分子量が2000以下の化合物を意図し、高分子化合物とは分子量が2000超の化合物を意図する。なお、有機化合物の分子量が多分散である場合、重量平均分子量が2000以下、または、2000超であるかによって、低分子化合物または高分子化合物であるかを判断する。

40

なかでも、電極表面を被覆する際に欠陥の発生がより抑制される点で、低分子化合物が好ましい。

【0022】

有機化合物には、芳香環（芳香環基）が含まれる。つまり、芳香環構造が含まれる。芳香環の定義は、上述の通りである。

【0023】

有機化合物としては、本発明の効果がより優れる点で、チオール基、ジスルフィド基、スルホン酸基、アミノ基、カルボキシル基、および、リン酸基からなる群から選択される少なくとも1種の吸着性基と芳香環とを有する第1化合物、または、 $-M(X)_3 \cdot n(R)_n$ で表される基と芳香環とを有する第2化合物、その加水分解物、若しくは、その加水

50

分解縮合物が好ましく挙げられる。

第1化合物に含まれる吸着性基は、電極表面に吸着し、電極と密着層との密着性を高める。また、第2化合物、その加水分解物、および、その加水分解縮合物は、電極表面と結合を形成することができ、例えば、第2化合物の加水分解縮合物中のM-OH基と電極表面のOH基との間で縮合反応が進行し、化学結合が形成されていてもよい。

上述したように、有機化合物には、後述する吸着性基や $-M(X)_3 \sim n(R)_n$ で表される基が含まれていてもよく、本発明の効果がより優れる点で、チオール基、ジスルフィド基、リン酸基、および、カルボキシル基からなる群から選択される少なくとも1種が含まれることが好ましい。

【0024】

10

なお、後述する電極を構成する材料によって、最適な吸着性基が選択されることが好ましい。例えば、電極を構成する材料が、後段で示す標準電極電位 E_0 が0Vより小さい材料である場合、電極表面が一部酸化されているものが多いため、吸着性基としてはカルボキシル基、リン酸基が好ましく、標準電極電位が0Vより大きい材料である場合、電極表面が酸化されていないため、吸着性基としてはチオール基、ジスルフィド基が好ましい。

なお、標準電極電位 E_0 は、25℃の水溶液中における標準電極電位であり、日本化学会編，“化学便覧（基礎編II）”，改訂5版，丸善，pp581-584（2004）に記載の数値を使用することができる。

【0025】

なお、 $-M(X)_3 \sim n(R)_n$ で表される基は、 $*-M(X)_3 \sim n(R)_n$ で表されるように、*の位置で他の基と結合する。

20

$-M(X)_3 \sim n(R)_n$ で表される基中、Mは、Si（ケイ素原子）、Ti（チタン原子）またはZr（ジルコニウム原子）を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Siが好ましい。

Xは、加水分解性基を表す。加水分解性基とは、Mに直結し、加水分解反応および/または縮合反応を進行し得る基であり、例えば、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシルオキシ基、および、アルケニルオキシ基等が挙げられる。なかでも、取り扱い性がより優れる点で、アルコキシ基が好ましい。アルコキシ基中の炭素原子の数は特に制限されないが、反応性に優れる点で、1～5が好ましく、1～3がより好ましい。

なお、Xが複数ある場合は、複数のXは同一であっても、異なってもよい。

30

【0026】

Rは、1価の有機基（ただし、加水分解性基を除く。）を表す。

1価の有機基としては、加水分解性基および水酸基以外の有機基であればよく、例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルカルボニル基、シクロアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、シクロアルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルアミノカルボニル基、シクロアルキルアミノカルボニル基、アリールアミノカルボニル基、または、これらを組み合わせた基が挙げられる。なかでも、炭素数1～6のアルキル基、アリール基が好ましく挙げられる。

なお、1価の有機基には、芳香環が含まれていてもよい。

40

【0027】

nは、0、1または2を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、0または1が好ましく、0がより好ましい。

【0028】

また、第2化合物の加水分解物とは、第2化合物中の加水分解性基が加水分解して得られる化合物を意図する。なお、上記加水分解物は、加水分解性基のすべてが加水分解されているもの（完全加水分解物）であっても、加水分解性基の一部が加水分解されているもの（部分加水分解物）であってもよい。つまり、上記加水分解物は、完全加水分解物、部分加水分解物、または、これらの混合物であってもよい。

また、第2化合物の加水分解縮合物とは、第2化合物中の加水分解性基が加水分解し、

50

得られた加水分解物を縮合して得られる化合物を意図する。なお、上記加水分解縮合物としては、すべての加水分解性基が加水分解され、かつ、加水分解物がすべて縮合されているもの（完全加水分解縮合物）であっても、一部の加水分解性基が加水分解され、一部の加水分解物が縮合しているもの（部分加水分解縮合物）であってもよい。つまり、上記加水分解縮合物は、完全加水分解縮合物、部分加水分解縮合物、または、これらの混合物であってもよい。

【0029】

有機化合物には、他の任意の官能基が含まれていてもよい。

例えば、芳香環と上記吸着性基（または、 $-M(X)_3 \cdot n(R)_n$ で表される基）との間には、2価の連結基が含まれていてもよい。2価の連結基の定義は、後述の通りである。

【0030】

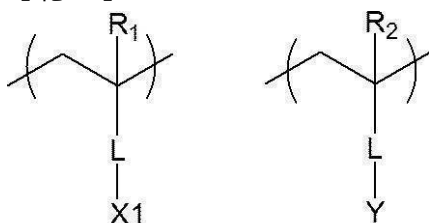
（好適態様）

有機化合物の好適態様の一つとしては、本発明の効果がより優れる点で、式（1）で表される化合物、式（2）で表される化合物、または、式（3）で表される繰り返し単位および式（4）で表される繰り返し単位を有する化合物（高分子）、または、式（5）で表される化合物、その加水分解物、若しくは、その加水分解縮合物が挙げられる。

式（1） $X1 - L - Y$

式（2） $Y - L - X2 - L - Y$

【化1】



式（3）

式（4）

式（5） $X3 - L - Y$

【0031】

式（1）および式（3）中、 $X1$ は、チオール基、スルホン酸基、アミノ基、カルボキシル基、または、リン酸基を表す。なかでも、 $X1$ としては、チオール基、カルボキシル基がより好ましい。

式（2）中、 $X2$ は、ジスルフィド基を表す。

【0032】

式（1）～式（5）中、 L は、単結合、または、2価の連結基を表す。2価の連結基としては、例えば、2価の炭化水素基（2価の飽和炭化水素基であっても、2価の芳香族炭化水素基であってもよい。2価の飽和炭化水素基としては、直鎖状、分岐状または環状であってもよく、炭素数1～20であることが好ましく、炭素数3～20であることがより好ましく、炭素数5～20であることがさらに好ましく、例えば、アルキレン基が挙げられる。また、2価の芳香族炭化水素基としては、炭素数5～20であることが好ましく、例えば、フェニレン基が挙げられる。それ以外にも、アルケニレン基、アルキニレン基であってもよい。）、2価の複素環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NR_L-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONR_L-$ 、 $-SO_3-$ 、 $-SO_2NR_L-$ 、または、これらを2種以上組み合わせた基（例えば、アルキレンオキシ基、アルキレンオキシカルボニル基、アルキレンカルボニルオキシ基等）等が挙げられる。なかでも、アルキレン基、 $-O-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO_3-$ 、または、これらの組み合わせが好ましい。ここで、 R_L は、水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数1～10）を表す。

【0033】

式（1）、式（2）、式（4）、および、式（5）中、 Y は、置換または無置換の芳香

環を表す。芳香環の定義は、上述の通りである。

なお、Yで表される芳香環には、置換基が置換していてもよい。置換基としては、例えば、上記1価の有機基として例示した基（例えば、アルキル基）が挙げられる。

【0034】

式(3)および式(4)中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立に、水素原子またはアルキル基（好ましくは、メチル基）を表す。

【0035】

式(5)中、 X_3 は、 $-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基を表す。M、X、R、およびnの定義は、上述の通りである。

また、式(5)で表される化合物の加水分解物とは、式(5)で表される化合物中の加水分解性基が加水分解して得られる化合物を意図する。なお、上記加水分解物は、加水分解性基のすべてが加水分解されているもの（完全加水分解物）であっても、加水分解性基の一部が加水分解されているもの（部分加水分解物）であってもよい。つまり、上記加水分解物は、完全加水分解物、部分加水分解物、または、これらの混合物であってもよい。

また、式(5)で表される化合物の加水分解縮合物とは、式(5)で表される化合物中の加水分解性基が加水分解し、得られた加水分解物を縮合して得られる化合物を意図する。なお、上記加水分解縮合物としては、すべての加水分解性基が加水分解され、かつ、加水分解物がすべて縮合されているもの（完全加水分解縮合物）であっても、一部の加水分解性基が加水分解され、一部の加水分解物が縮合しているもの（部分加水分解縮合物）であってもよい。つまり、上記加水分解縮合物は、完全加水分解縮合物、部分加水分解縮合物、または、これらの混合物であってもよい。

【0036】

式(3)で表される繰り返し単位および式(4)で表される繰り返し単位を有する化合物（高分子）の重量平均分子量は特に制限されないが、取り扱い性の点から、3000～50000が好ましい。

化合物中における式(3)で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、全繰り返し単位に対して、10～90モル%が好ましく、20～80モル%がより好ましい。

化合物中における式(4)で表される繰り返し単位の含有量は特に制限されないが、全繰り返し単位に対して、10～90モル%が好ましく、20～80モル%がより好ましい。

なお、式(3)で表される繰り返し単位および式(4)で表される繰り返し単位を有する化合物（高分子）は、その他の繰り返し単位（他の共重合成分由来の繰り返し単位）を有していてもよい。

【0037】

上記有機化合物（例えば、第1化合物、および、第2化合物）の具体例としては、例えば、以下の表に示される化合物が挙げられる。

【0038】

10

20

30

【表 1】

表1	有機化合物	式(1)			式(5)		
	種類	X1	L	Y	X3	L	Y
具体例1	フェニルトリエトキシシラン				Si(OEt) ₃	—	Bz(ベンゼン環)
具体例2	ジフェニルジエトキシシラン				Si(Ph)(OEt) ₂	—	Bz
具体例3	フェニルプロピルトリエトキシシラン				Si(OEt) ₃	C ₃ H ₆	Bz
具体例4	フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン				Si(OEt) ₃	C ₃ H ₆ NH	Bz
具体例5	ベンジルクロロジメチルシラン				SiMe ₂ Cl	CH ₂	Bz
具体例6	ベンジルトリエトキシシラン				Si(OEt) ₃	CH ₂	Bz
具体例7	トリクロロ(6-フェニルヘキシル)シラン				SiCl ₃	C ₆ H ₁₂	Bz
具体例8	3-(トリメトキシシリル)プロピルイソシアネート とアミノナフタレンとの反応物				Si(OMe) ₃	C ₈ H ₇ NHCONH	Np(ナフタレン環)
具体例9	フレンアクト9SA				Ti(OiPr) ₃	OSO ₂	Bz-C ₁₂ H ₂₅
具体例10	ドデシルベンゼンスルホン酸	SO ₃ H	—	Bz-C ₁₂ H ₂₅			
具体例11	安息香酸	COOH	—	Bz			
具体例12	ナフタレンカルボン酸	COOH	—	Np			
具体例13	アントラセンカルボン酸	COOH	—	An(アントラセン環)			
具体例14	ピレンカルボン酸	COOH	—	Bz			
具体例15	ピレンブタン酸	COOH	C ₃ H ₆	Bz			
具体例16	ピレンデカン酸	COOH	C ₉ H ₁₈	Bz			
具体例17	2-カルボキシエチルアクリレート +2-メルカプトナフタレン	COOH	CH ₂ CH ₂ OCOOCH ₂ CH ₂ S	Np			
具体例18	11-(ナフタレン-2-イロキシ) ウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂ O	Np			
具体例19	11-フタルイミドウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂	フタルイミド			
具体例20	11-フェノキシ ウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂ O	Bz			
具体例21	11-(p-クロロフェノキシ) ウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂ O	ClBz			
具体例22	11-(ジフロロフェノキシ) ウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂ O	F ₂ Bz			
具体例23	11-(ジクロロフェノキシ) ウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂ O	Cl ₂ Bz			
具体例24	フェニルエチルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₂ H ₄	Bz			
具体例25	p-トルエンスルホン酸	SO ₃ H	—	Me-Bz			
具体例26	ドデシルベンゼンスルホン酸	SO ₃ H	—	Bz-C ₁₂ H ₂₅			
具体例27	ベンゼンチオール	HS	—	Bz			
具体例28	ナフタレンチオール	HS	—	Np			
具体例29	4-(トリフルオロメチル)ベンゼンチオール	HS	—	CF ₃ -Bz			
具体例30	4-メチルベンジルメルカプタン	HS	CH ₂	CF ₃ -Bz			
具体例31	4-(ジメチルアミノ)ベンゼンチオール	HS	—	Me ₂ N-Bz			
具体例32	3,5-ジメチルベンゼンチオール	HS	—	Me ₂ -Bz			
具体例33	11-フェロセニル-1-ウンデカンチオール	HS	C ₁₁ H ₂₂	フェロセン			

【 0 0 3 9 】

【表 2】

表2	有機化合物	式(2)		
	種類	X2	L	Y
具体例34	ジフェニルジスルフィド	SS	—	Bz
具体例35	ジトリルジスルフィド	SS	—	MeBz
具体例36	ジ(クロロフェニル)ジスルフィド	SS	—	ClBz
具体例37	ジベンジルジスルフィド	SS	CH ₂	Bz
具体例38	ビス(フェニルアセチル)ジスルフィド	SS	COCH ₂	Bz
具体例39	ジフルフリルジスルフィド	SS	CH ₂	フラン

【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

【表 3】

表3	有機化合物	式(3)		式(4)	
	種類	X1	L	Y	L
具体例40	3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート／ベンジルメタクリレート	Si(OMe) ₃	COOC ₃ H ₆	Bz	COOCH ₂
具体例41	ベンジルメタクリレート／メタクリル酸ポリマー	COOH	単結合	Bz	COOCH ₂
具体例42	スチレン／メタクリル酸ポリマー	COOH	単結合	Bz	単結合
具体例43	メタクリル酸ナフチル／メタクリル酸ポリマー	COOH	単結合	Np	COO
具体例44	アシッドホスホオキシエチルメタクリレート／ベンジルメタクリレート ポリマー	PO(OH) ₂	COOC ₂ H ₄ O	Bz	COOCH ₂
具体例45	アシッドホスホオキシエチルメタクリレート／メタクリル酸／ベンジルメタクリレート ポリマー	PO(OH) ₂ ／CO ₂ H	COOC ₂ H ₄ O／単結合	Bz	COOCH ₂

10

【0041】

(電極)

処理電極中の電極を構成する電極材料としては、必要な導電率を有するものであれば、各種の材料で形成可能である。

具体的には、銅、銀、金、白金、ニッケル、アルミニウム、コンスタンタン、クロム、インジウム、鉄、銅合金等の金属材料、酸化インジウムスズ（ITO）または酸化亜鉛（ZnO）等の各種のデバイスで透明電極として利用されている材料等が例示される。なかでも、銅、金、銀、白金、ニッケル、銅合金、アルミニウム、または、コンスタンタン等は好ましく例示され、銅、金、銀、白金、または、ニッケルはより好ましく例示される。

20

【0042】

(処理電極の製造方法)

第1処理電極および第2処理電極の製造方法は特に制限されないが、例えば、まず、電極を形成して、その後、電極と上述した有機化合物（例えば、第1化合物または第2化合物）とを接触させて密着層を形成する方法が挙げられる。つまり、有機化合物を用いて電極表面を表面処理する方法が挙げられる。上記処理を実施することにより、電極上に密着層が形成される。言い換えれば、芳香環を有する有機化合物により電極を表面処理して得られる処理電極が得られる。

30

その際、有機化合物が吸着性基を有する場合は、密着層中の有機化合物由来の吸着性基が電極表面に吸着し、密着層と電極との密着が担保される。また、有機化合物が $-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基を有する場合は、例えば、 $-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基の加水分解反応および縮合反応が進行し、加水分解物および加水分解縮合物の形成が進行すると共に、電極表面との間で結合が形成され、密着層と電極との密着が担保される。

被処理物である電極の形成方法は、第1処理電極および第2処理電極の形成材料等に応じて、蒸着、印刷（例えば、スクリーン印刷、メタルマスク印刷、インクジェット印刷等）、粘着・接着剤等を介しての基板への貼り付け等、公知の方法で行えばよい。電極パターンは、蒸着または印刷時にマスクを用いて形成してもよく、電極を面で形成後に、エッチング、サンドブラスト、レーザー彫刻、電子ビーム法等、公知の方法でパターニングして形成してもよい。

40

【0043】

有機化合物による電極の表面処理の方法としては、有機化合物と電極とを接触させる方法が好ましく、例えば、有機化合物を含む溶液中に電極を有する基板を浸漬する方法、または、電極上に有機化合物を含む溶液を塗布する方法等が挙げられる。

上記溶液には、各種溶媒が含まれていてもよい。使用される溶媒の種類は特に制限されず、水および有機溶媒が挙げられる。なお、上記溶液中での有機化合物の濃度は特に制限されないが、生産性および反応性の点で、0.01～100mmol/Lが好ましく、0.1～10mmol/Lがより好ましい。

50

電極と有機化合物（または、有機化合物を含む溶液）との接触時間は特に制限されず、本発明の効果がより優れる点で、1～72時間が好ましく、10～48時間がより好ましい。

電極と有機化合物（または、有機化合物を含む溶液）とを接触させた後、必要に応じて、電極表面を溶媒で洗浄してもよい。

【0044】

なお、有機化合物による電極の表面処理の方法としては、上記以外にも、下地剤を用いる態様も挙げられる。

下地剤とは上述した吸着性基または $-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基と、反応性基とを有する化合物であり、この下地剤で電極を表面処理した後、さらに、下地剤中の反応性基と反応する結合性基および芳香環を有する有機化合物で電極を表面処理することにより、芳香環を有する密着層を形成することもできる。

下地剤としては、吸着性基または $-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基が含まれる。これらの基の定義は、上記の通りである。

また、下地剤には、反応性基が含まれる。反応性基としては、有機化合物に含まれる結合性基と反応可能な基であればよく、例えば、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、1級アミノ基、2級アミノ基、スチリル基、ビニル基、フェノール基、イソシアネート基、メルカプト基、および、カルボキシル基が挙げられ、反応性がより優れる点で、メタクリロイル基またはアクリロイル基が好ましい。

有機化合物に含まれる結合性基としては、上記下地剤の反応性基と反応して化学結合を形成し得る官能基であることが好ましく、例えば、メタクリロイル基、アクリロイル基、エポキシ基、水酸基、スチリル基、ビニル基、フェノール基、および、イソシアネート基等が挙げられる。

このような下地剤で電極を表面処理する方法としては、まず、電極と下地剤とを接触させる処理を実施する。具体的な方法としては、上述した有機化合物と電極とを接触させる方法において、有機化合物の代わりに下地剤を用いる方法が挙げられる。

次に、下地剤で表面処理された電極をさらに結合性基および芳香環を有する有機化合物で表面処理方法としては、上述した方法が挙げられる。

なお、反応性基と、上記結合性基との好適な組み合わせ（反応性基：結合性基）としては、例えば、（メタクリロイル基：メルカプト基）、（アクリロイル基：メルカプト基）、（メルカプト基：メタクリロイル基）、（メルカプト基：アクリロイル基）、（エポキシ基：カルボキシル基）、（イソシアネート基：水酸基）等が挙げられる。

【0045】

[熱電変換層]

熱電変換層は、基板上に配置され、第1処理電極および第2処理電極と接触する層であり、第1処理電極および第2処理電極に対して優れた密着性を示す。

熱電変換層には、CNTが含まれる。CNTには、1枚の炭素膜（グラフェン・シート）が円筒状に巻かれた単層CNT、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT、および、複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNTがある。本発明においては、単層CNT、2層CNT、多層CNTを各々単独で用いてもよく、2種以上を併せて用いてもよい。特に、導電性および半導体特性において優れた性質を持つ単層CNTおよび2層CNTを用いることが好ましく、単層CNTを用いることがより好ましい。

単層CNTは、半導体性のものであっても、金属性のものであってもよく、両者を併せて用いてもよい。半導体性CNTと金属性CNTとを両方を用いる場合、組成物中の両者の含有比率は、組成物の用途に応じて適宜調整することができる。また、CNTには金属等が内包されていてもよく、フラーレン等の分子が内包されたものを用いてもよい。

【0046】

CNTの平均長さは特に制限されず、用途に応じて適宜選択することができる。具体的には、電極間距離にもよるが、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、CNTの平均

10

20

30

40

50

長さが 0.01 ~ 2000 μm が好ましく、0.1 ~ 1000 μm がより好ましく、1 ~ 1000 μm がさらに好ましい。

【0047】

CNTの直径は特に制限されないが、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、100 nm以下が好ましく、50 nm以下がより好ましく、15 nm以下が好ましい。下限は特に制限されないが、0.4 nm以上の場合が多い。

特に、単層CNTを用いる場合には、その直径は、0.5 ~ 2.2 nmが好ましく、1.0 ~ 2.2 nmがより好ましい。

【0048】

本発明は、CNTを修飾または処理したCNTも利用可能である。修飾または処理方法としては、フェロセン誘導体または窒素置換フラーレン（アザフラーレン）を内包する方法、イオンドーピング法によりアルカリ金属（カリウム等）や金属元素（インジウム等）をCNTにドーピングする方法、真空中でCNTを加熱する方法等が例示される。

また、CNTを利用する場合には、単層CNTまたは多層CNTの他に、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノビーズ、グラファイト、グラフェン、および、アモルファスカーボン等のナノカーボンが含まれてもよい。

【0049】

熱電変換層中におけるCNTの含有量は特に制限されないが、熱電変換層の性能がより優れる点で、熱電変換層の全質量に対して、5 ~ 80 質量%であることが好ましく、5 ~ 70 質量%であることがより好ましく、5 ~ 50 質量%であることがさらに好ましい。

【0050】

熱電変換層にはCNT以外の成分が含まれていてもよい。

例えば、熱電変換層には、必要に応じて、バインダとして樹脂材料が含まれていてもよい。

樹脂材料は、公知の各種の非導電性の樹脂材料（ポリマー）が利用可能である。

具体的には、ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、エポキシ化合物、シロキサン化合物、ゼラチン等の公知の各種の樹脂材料が利用可能である。

樹脂材料の含有量は特に制限されないが、熱電変換層の機械的強度の点で、樹脂材料/CNTの質量比で0.5 ~ 10が好ましく、0.5 ~ 5がより好ましく、1 ~ 4がさらに好ましい。

【0051】

熱電変換層には、必要に応じて、分散剤（CNTの分散剤）が含まれていてもよい。分散剤としては、界面活性剤が好ましく挙げられる。

界面活性剤は、CNTを分散させる機能を有するものであれば、公知の界面活性剤を使用することができる。より具体的には、界面活性剤は、水、極性溶媒、水と極性溶媒との混合物に溶解し、CNTを吸着する基を有するものであれば、各種の界面活性剤が利用可能である。

従って、界面活性剤は、イオン性でも非イオン性でもよい。また、イオン性の界面活性剤は、カチオン性、アニオン性および両性のいずれでもよい。

一例として、アニオン性界面活性剤としては、ドデシルベンゼンスルホン酸等のアルキルベンゼンスルホン酸塩、ドデシルフェニルエーテルスルホン酸塩等の芳香族スルホン酸系界面活性剤、モノソープ系アニオン性界面活性剤、エーテルサルフェート系界面活性剤、フォスフェート系界面活性剤、デオキシコール酸ナトリウムやコール酸ナトリウム等のカルボン酸系界面活性剤、カルボキシメチルセルロースおよびその塩（ナトリウム塩、アンモニウム塩等）、ポリスチレンスルホン酸アンモニウム塩、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム塩等の水溶性ポリマー等が例示される。

カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩等が例示される。両性界面活性剤としては、アルキルベタイン系界面活性剤、アミノオキサイド系界面活性剤等が例示される。

10

20

30

40

50

さらに、非イオン性界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル等の糖エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル等の脂肪酸エステル系界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル等のエーテル系界面活性剤等が例示される。

なかでも、イオン性の界面活性剤は好適に利用され、そのなかでも、コール酸塩またはデオキシコール酸塩は好適に利用される。

【 0 0 5 2 】

熱電変換層が界面活性剤を含有する場合には、その含有量は、低い方が好ましい。具体的には、界面活性剤 / CNT の質量比が 5 以下であるのが好ましく、2 以下であるのがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

上記以外にも熱電変換層には、ドーパント、消泡剤、乾燥防止剤、防かび剤等が含まれていてもよい。

【 0 0 5 4 】

熱電変換層の平均厚さは、温度差を付与する観点等から、0.1 ~ 1000 μm が好ましく、1 ~ 100 μm がより好ましい。

なお、熱電変換層の平均厚さは、任意の 10 点における熱電変換層の厚みを測定し、それらを算術平均して求める。

【 0 0 5 5 】

熱電変換層の形成方法は特に制限されないが、一例として、水または有機溶媒等の溶媒に、CNT、および、さらに必要に応じて添加される樹脂材料または界面活性剤等の成分を溶解あるいは分散してなる CNT 分散液を用いる方法が挙げられる。

上述した、第 1 処理電極および第 2 処理電極を有する基板上に上記 CNT 分散液を塗布し、成膜することにより、熱電変換層を形成することができる。

成膜方法は特に制限されず、例えば、スピンコート法、エクストルージョンダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、スクリーン印刷法、ステンシル印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、インクジェット法等、公知の塗布方法を用いることができる。

なお、熱電変換層を所定の位置に作製する際には、CNT 分散液をパターン状に塗布する方法を用いることができる。

一例として、印刷法によって、基板上に CNT 分散液をパターン印刷する方法が例示される。印刷方法は、スクリーン印刷、メタルマスク印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷等の公知の各種の印刷方法が利用可能である。

また、基板上の所定位置に型枠やマスクを設け、この型枠やマスクによって、CNT 分散液やペーストをパターン状に塗布する方法も利用可能である。

また、塗布後は、必要に応じて乾燥工程を行う。例えば、熱風を吹き付けることにより溶媒を揮発、乾燥させることができる。

さらに、必要に応じて、塗布後には、熱電変換層を洗浄する処理を実施してもよい。特に、洗浄処理の際に、CNT を溶解させず他の成分（例えば、界面活性剤やバインダー）を溶解し得る溶媒を使用することにより、熱電変換層中の CNT の含有量を向上させて、熱電変換素子の性能をより向上させることができる。

【 0 0 5 6 】

さらに、CNT 分散液等をパターン状に塗布するのではなく、基板の全面に CNT 分散液を塗布、乾燥した後、レーザー彫刻、サンドブラスト法、電子ビーム法、プラズマエッチング等のエッチングによって不要な部分を除去することにより、熱電変換層をパターンニングして形成する方法も、利用できる。

なお、エッチングは、必要に応じて、フォトリソグラフィーを利用して形成したマスクや、メタルマスク等を用いて行ってもよい。

【 0 0 5 7 】

[保護基板]

保護基板は、熱電変換層上に配置される基板であり、熱電変換層を外部から保護する。

10

20

30

40

50

保護基板は、必要に応じて、配置されればよい。

保護基板の種類は特に制限されず、熱電変換素子の耐曲げ性の点からは、樹脂基板が好ましい。樹脂基板の具体例としては、基板として使用される樹脂基板で述べた具体例等が挙げられる。

【0058】

<第2実施態様>

図2に、本発明の熱電変換素子の第2実施態様を概念的に示す。

図2に示すように、熱電変換素子1Bは、基板2と、第1処理電極3Bと、熱電変換層5と、第2処理電極4Bと、保護基板6とをこの順に有する素子である。

ここで、図2に示す熱電変換素子1Bは、矢印で示される方向の温度差を利用して起電力（電圧）を得る態様である。

【0059】

第2実施態様である熱電変換素子1Bにおいては、第1実施態様の熱電変換素子1と同じ部材を使用しているが、その配置位置が異なり、各層の積層方向において、熱電変換層5が第1処理電極3Bおよび第2処理電極4Bにて挟持されている。なお、第1処理電極3Bおよび第2処理電極4Bは、上述した第1処理電極3Aおよび第2処理電極4Aと形状が異なる点を除いて、同じ材料で構成される部材である。

熱電変換素子1Bにおいては、第1処理電極3Bの熱電変換層5側の表面3bsおよび第2処理電極4Bの熱電変換層5側の表面4bsに、それぞれ図示しない密着層の表面が位置する。つまり、第1処理電極3Bは、基板2上に配置された電極と、電極上に固定され、基板2とは反対側の電極表面を覆う密着層とを有し、密着層の表面が表面3bsに位置する。また、第2処理電極4Bは、基板6上に配置された電極と、電極上に固定され、基板6とは反対側の電極表面を覆う密着層とを有し、密着層の表面が表面4bsに位置する。

【0060】

<第3実施態様>

図3A～図3Cに、本発明の熱電変換素子の第3実施態様を概念的に示す。なお、図3Aは上面図（図3Bを紙面上方から見た図）、図3Bは正面図（後述する基板等の面方向から見た図）、図3Cは底面図（図3Bを紙面下方から見た図）である。

【0061】

図3A～図3Cに示すように、熱電変換素子10は、基本的に、第1基板12と、熱電変換層16と、第2基板20と、第1処理電極26および第2処理電極28とを有して構成される。

具体的には、第1基板12の表面には、熱電変換層16が形成される。また、第1基板12の表面には、熱電変換層16を第1基板12の基板面方向（以下、単に『面方向』とも言う。言い換えれば、第1基板12および第2基板20を積層する方向とは直交する方向。）に挟むようにして、熱電変換層16に接触して第1処理電極26および第2処理電極28（電極対）が形成される。

なお、第1処理電極26および第2処理電極28が、上述した密着層を有する電極に該当する。具体的には、第1処理電極26および第2処理電極28の熱電変換層16と接する表面は、それぞれ図示しない密着層の表面が位置する。

また、図3においては図示しないが、第1基板12と熱電変換層16との間、または、第2基板20と熱電変換層16との間において、粘着層が配置されていてもよい。

【0062】

図3A～図3Cに示すように、第1基板12は、低熱伝導部12a、および、低熱伝導部12aよりも熱伝導率が高い高熱伝導部12bを有する。同様に、第2基板20も、低熱伝導部20a、および、低熱伝導部20aよりも熱伝導率が高い高熱伝導部20bを有する。

【0063】

熱電変換素子10において、両基板は、互いの高熱伝導部が、第1処理電極26と第2

10

20

30

40

50

処理電極 28 との離間方向（すなわち通電方向）に異なる位置となるように配置される。

熱電変換素子 10 は、好ましい態様として、粘着層で貼着される第 2 基板 20 を有し、さらに、第 1 基板 12 および第 2 基板 20 が、共に、低熱伝導部および高熱伝導部を有する。熱電変換素子 10 は、高熱伝導部および低熱伝導部を有する基板を 2 枚用い、両基板の高熱伝導部を面方向に異なる位置として、この 2 枚の基板で熱電変換層を挟持してなる構成を有する。

【0064】

すなわち、熱電変換素子 10 は、熱電変換層の面方向に温度差を生じさせて熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換素子（以下、in plane 型の熱電変換素子とも言う）であって、図示例においては、低熱伝導部と低熱伝導部よりも熱伝導率が高い高熱伝導部とを有する基板を用いることにより、熱電変換層 16 の面方向に温度差を生じさせて、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

10

【0065】

なお、本発明における高熱伝導部または低熱伝導部とは、隣接する層（隣接する高熱伝導部または低熱伝導部）に対して熱伝導率が高い、または低いことを示す。高熱伝導部と低熱伝導部との熱伝導率の比は、100：1 以上が好ましく、500：1 以上がより好ましく、1000：1 以上がさらに好ましい。

【0066】

図示例の熱電変換素子 10 において、第 1 基板 12 および第 2 基板 20 は、配置位置、および、表裏や面方向（基板面方向）の向きが異なる点を除いて、その構成は同じである。従って、以下の説明では、第 1 基板 12 と第 2 基板 20 とを区別する必要が有る場合を除いて、第 1 基板 12 を代表例として説明を行う。

20

【0067】

図示例の熱電変換素子 10 において、第 1 基板 12（第 2 基板 20）は、低熱伝導部 12a（低熱伝導部 20a）となる板状物の、一方の面の半分の領域を覆うように、高熱伝導部 12b（高熱伝導部 20b）を積層してなる構成を有する。すなわち、第 1 基板 12 において、高熱伝導部 12b は、低熱伝導部 12a すなわち第 1 基板 12 の半面を覆うように設けられる。

従って、第 1 基板 12 の一面は、面方向の半分の領域が低熱伝導部 12a で、残りの半分の領域は高熱伝導部 12b となる。また、第 1 基板 12 の他方の面（12c）は、全面が低熱伝導部 12a となる。熱電変換素子 10 では、第 1 基板 12 の低熱伝導部 12a の高熱伝導部 12b が形成されていない側の面（12c）が、熱電変換層 16 の形成面となる。

30

【0068】

なお、本発明の熱電変換素子において、第 1 基板 12 は、低熱伝導部の表面に高熱伝導部を積層してなる構成以外にも、各種の構成が利用可能である。例えば、第 1 基板は、図 6A に概念的に示すように、低熱伝導部 12a となる板状物の、一方の面の半分の領域に凹部を形成して、この凹部に、表面が均一となるように高熱伝導部 12b を組み込んでなる構成でもよい。

【0069】

低熱伝導部 12a および低熱伝導部 20a としては、例えば、公知の樹脂基板を使用することができる。樹脂基板の種類としては、上述した第 1 実施態様で述べた例が挙げられる。

40

【0070】

高熱伝導部 12b は、低熱伝導部 12a よりも熱伝導率が高いものであれば、各種の材料からなるフィルムや金属箔が例示される。

具体的には、熱伝導率等の点で、金、銀、銅、アルミニウム等の各種の金属が例示される。なかでも、熱伝導率、経済性等の点で、銅およびアルミニウムは好適に利用される。

【0071】

なお、本発明において、第 1 基板 12 の厚さ、低熱伝導部 12a の厚さ、高熱伝導部 1

50

2 bの厚さ等は、高熱伝導部 1 2 bおよび低熱伝導部 1 2 aの形成材料、熱電変換素子 1 0の大きさ等に応じて、適宜、設定すればよい。なお、第 1 基板 1 2の厚さとは、高熱伝導部 1 2 bが無い領域の低熱伝導部 1 2 aの厚さである。本発明者らの検討によれば、第 1 基板 1 2の厚さは、2 ~ 1 0 0 μm が好ましく、2 ~ 5 0 μm がより好ましい。

また、第 1 基板 1 2の面方向（基板面と直交する方向から見た際）の大きさ、第 1 基板 1 2における高熱伝導部 1 2 bの面方向の面積率等も、低熱伝導部 1 2 aおよび高熱伝導部 1 2 bの形成材料、熱電変換素子 1 0の大きさ等に応じて、適宜、設定すればよい。

【 0 0 7 2 】

さらに、第 1 基板 1 2における高熱伝導部 1 2 bの面方向の位置も、図示例に制限されず、各種の位置が利用可能である。

10

例えば、第 1 基板 1 2において、高熱伝導部 1 2 bは、面方向において低熱伝導部 1 2 aに内包されてもよい。あるいは、高熱伝導部 1 2 bは、面方向において、一部を第 1 基板 1 2の端部に位置し、それ以外の領域を低熱伝導部 1 2 aに内包されてもよい。

さらに、第 1 基板 1 2は、面方向に複数の高熱伝導部 1 2 bを有してもよい。

【 0 0 7 3 】

なお、図 3 A ~ 図 3 C に示す熱電変換素子 1 0は、第 1 基板 1 2と第 2 基板 2 0との間での温度差を生じ易い好ましい態様として、第 1 基板 1 2および第 2 基板 2 0は、共に、高熱伝導部 1 2 bおよび高熱伝導部 2 0 bを積層方向の外側に位置している。

しかしながら、本発明は、これ以外にも、第 1 基板 1 2および第 2 基板 2 0が、共に、高熱伝導部 1 2 bおよび高熱伝導部 2 0 bを積層方向の内側に位置する構成でもよい。あるいは、第 1 基板 1 2が高熱伝導部 1 2 bを積層方向の外側に位置し、第 2 基板 2 0が高熱伝導部 2 0 bを積層方向の内側に位置するような構成でもよい。

20

なお、高熱伝導部が金属等の導電性を有する材料で形成され、かつ、高熱伝導部が積層方向の内側に配置される構成において、高熱伝導部と、第 1 処理電極 2 6、第 2 処理電極 2 8および熱電変換層 1 6の少なくとも1つとが電気的に接続されてしまう場合には、高熱伝導部と、第 1 処理電極 2 6、第 2 処理電極 2 8および熱電変換層 1 6の少なくとも1つとの絶縁性を確保するために、間に絶縁層を設けてもよい。

【 0 0 7 4 】

熱電変換素子 1 0において、第 1 基板 1 2の全面が低熱伝導部 1 2 aである面（1 2 c）には、熱電変換層 1 6が形成される。

30

熱電変換層 1 6の態様は、上述した第 1 実施態様の熱電変換層 5の態様と同じであり、CNTが少なくとも含まれる。

また、熱電変換層 1 6の上には、第 2 基板 2 0が設けられる。第 2 基板 2 0は、低熱伝導部 2 0 aの高熱伝導部 2 0 bが形成されていない側の面を熱電変換層 1 6に向けて設けられる。

両基板の高熱伝導部 1 2 bおよび 2 0 bは、熱電変換層 1 6の面方向に効率的に温度差を生じさせるように配置される。即ち、両基板の高熱伝導部 1 2 bおよび 2 0 bは、熱電変換層 1 6に対して、面方向に異なる位置に配置されるのが好ましく、両基板の低熱伝導部と高熱伝導部との境界を、熱電変換層 1 6の面方向の中心に一致して設けることがより好ましく、この境界が電極の離間方向に離間するように配置されるのがさらに好ましい。

40

また、熱電変換層 1 6には、面方向に挟むように、第 1 処理電極 2 6および第 2 処理電極 2 8からなる電極対が接続される。

【 0 0 7 5 】

熱電変換素子は、例えば、熱源との接触等による加熱によって温度差が生じることにより、この温度差に応じて、熱電変換層の内部において、この温度差の方向のキャリア密度に差が生じ、電力が発生する。

例えば、第 1 基板 1 2側に熱源を設け、第 1 基板 1 2の高熱伝導部 1 2 bと、第 2 基板 2 0の高熱伝導部 2 0 bとの間に温度差を生じさせることにより、熱電変換層 1 6の内部において、この温度差の方向のキャリア密度に差が生じ、発電する。また、第 1 処理電極 2 6および第 2 処理電極 2 8に配線を接続することにより、加熱によって発生した電力（

50

電気エネルギー)が取り出される。

【0076】

本発明の熱電変換素子10において、熱電変換層16の厚さ、面方向の大きさ、基板に対する面方向の面積率等は、熱電変換層16の形成材料、熱電変換素子10の大きさ等に応じて、適宜、設定すればよい。

【0077】

図3A～図3Cに示す例においては、熱電変換層16は、直方体状であるが、本発明の熱電変換素子において、熱電変換層16は、各種の形状が利用可能である。

例えば、熱電変換層は、四角錐台状等であってもよい。あるいは、円柱状、四角以外の角柱状、円錐台、角錐台、不定形状等であってもよい。

10

【0078】

第1基板12の表面には、熱電変換層16を面方向で挟むように、第1処理電極26および第2処理電極28が設けられる。

なお、本発明の熱電変換素子において、第1処理電極26および第2処理電極28の形状は、図3A～図3Cに示される形状に制限はされず、十分な導電性で熱電変換層16に接続されるものであれば、各種の形状が利用可能である。

例えば、図4に概念的に示すように、第1基板12の表面に離間して形成された板状の第1処理電極30および第2処理電極32の端部を、熱電変換層16が覆うような構成であってもよい。

【0079】

20

第1処理電極26および第2処理電極28の態様は、上述した第1実施態様で述べた第1処理電極3および第2処理電極4と同義である。

【0080】

また、第1処理電極26および第2処理電極28の厚さや大きさ、形状等も、熱電変換層16の厚さや大きさ、形状、熱電変換素子10の大きさ等に応じて、適宜、設定すればよい。

【0081】

上述したように、熱電変換素子10には、第1基板12と熱電変換層16との間、および/または、第2基板20と熱電変換層16との間に、粘着層が配置されていてもよい。

粘着層の形成材料は、第1基板12(低熱伝導部12a)、第2基板20(低熱伝導部20a)、第1処理電極26および第2処理電極28の形成材料等に応じて、これらを貼着可能なものが、各種、利用可能である。

30

具体的には、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ゴム、EVA(Ethylene-Vinyl Acetate)、 α -オレフィンポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、デンプン等が例示される。また、粘着層は、市販の両面テープや粘着フィルムを利用して形成してもよい。

粘着層の厚さは、粘着層の形成材料、第1基板12および第2基板20の形成材料や大きさ等に応じて、十分な密着力が得られ、かつ、熱電変換層16に起因する段差を埋められる厚さを、適宜、設定すればよい。

【0082】

40

図示例の熱電変換素子10は、第1基板12の高熱伝導部12bと、第2基板20の高熱伝導部20bとが、電極間方向に直面して端部を当接するように、面方向の異なる位置に配置される。

本発明の熱電変換素子は、これ以外にも、各種の構成が利用可能である。

例えば、図3A～図3Cに示す例において、第1基板12の高熱伝導部12bを図中右側に移動し、第2基板20の高熱伝導部20bを図中左側に移動して、面方向において、両高熱伝導部を、電極間方向に離間させてもよい。具体的には、第1基板12の高熱伝導部12bと第2基板20の高熱伝導部20bとは、面方向において、第1処理電極26と第2処理電極28との離間方向における熱電変換層16の大きさに対して、電極間方向に10～90%離間させるのが好ましく、10～50%離間させるのがより好ましい。

50

逆に、図 3 A ~ 図 3 C に示す例において、第 1 基板 1 2 の高熱伝導部 1 2 b を図中左側に移動し、第 2 基板 2 0 の高熱伝導部 2 0 b を図中右側に移動することによって、両基板の高熱伝導部の一部を、面方向で重複させてもよい。

【 0 0 8 3 】

あるいは、第 1 基板に円形の高熱伝導部を形成し、第 2 基板に同サイズ（直径と一辺の長さとは一致）の正方形の高熱伝導部を形成して、両高熱伝導部の中心を面方向で一致させるように、両基板を配置してもよい。この構成でも、距離は短い、両高熱伝導部は、端部（周辺）位置が面方向で異なるので、熱電変換層には面方向の温度差が生じ、厚さ方向に温度差を生じさせる熱電変換素子に比して、効率の良い発電が可能である。

すなわち、本発明においては、第 1 基板と第 2 基板とで、高熱伝導部が面方向に完全に重複しなければ、第 1 基板および第 2 基板は、各種の構成が利用可能である。言い換えれば、第 1 基板および第 2 基板は、基板面と垂直方向から見た際に、第 1 基板と第 2 基板との高熱伝導部が完全に重なっていなければ、各種の構成が利用可能である。

【 0 0 8 4 】

< 熱電変換モジュール >

図 5 A ~ 図 5 D に、このような本発明の熱電変換素子 1 0 を、複数、直列に接続してなる、本発明の熱電変換モジュールの一例を概念的に示す。なお、図 5 A ~ 図 5 C は上面図、図 5 D は正面図である。なお、後段で詳述するように、図 5 A ~ 図 5 D の熱電変換モジュールの態様においては、第 1 処理電極 2 6 が上述した電極と電極上に固定された芳香環を有する密着層を有する態様に該当する。

【 0 0 8 5 】

本例において、第 1 基板 1 2 A および第 2 基板 2 0 A は、矩形板状の低熱伝導材料の表面に、一方向に延在する四角柱状の高熱伝導部を、四角柱の低熱伝導部に接触する一辺の長さとは等間隔で、四角柱の延在方向と直交する方向に配列してなる構成を有する。

すなわち、第 1 基板 1 2 A および第 2 基板 2 0 A は、一面の表面の全面が低熱伝導部で、他面の表面が、一方向に延在する低熱伝導部と高熱伝導部とが、延在方向と直交する方向に等間隔で交互に形成された構成を有する（図 5 A、図 5 C および図 5 D 参照）。

なお、本例においても、第 1 基板（第 2 基板）は、低熱伝導部の表面に高熱伝導部を載置した構成以外の、各種の構成が利用可能である。例えば、第 1 基板は、図 6 B に概念的に示すように、第 1 基板は、矩形板状の低熱伝導部 1 2 a に、一方向（図 6 B の紙面に直交する方向）に延在する溝を、延在方向と直交する方向に溝の幅とは等間隔で形成して、この溝に高熱伝導部 1 2 b を組み込んでなる構成でもよい。

【 0 0 8 6 】

図 5 B に示すように、熱電変換層 1 6 は矩形の面形状を有し、第 1 基板 1 2 A の全面が低熱伝導部 1 2 a である側の表面（1 2 c）（図 5 D を図中上下方向に表裏反転した状態）に、熱電変換層 1 6 の中心と低熱伝導部 1 2 a と高熱伝導部 1 2 b との境界とを面方向で一致させて形成される。熱電変換層 1 6 の図 4 B の横方向（以下、単に『横方向』とも言う）の大きさは、高熱伝導部 1 2 b の幅に対して 0.5 倍から 2.0 倍未満の間に設定される。すなわち、横方向とは、低熱伝導部 1 2 a と高熱伝導部 1 2 b との交互の配列方向である。

熱電変換層 1 6 は、横方向に、低熱伝導部 1 2 a と高熱伝導部 1 2 b との境界に対して、1 境界置きに等間隔で形成される。すなわち、熱電変換層 1 6 は、横方向の中心が、高熱伝導部 1 2 b の幅の 2 倍の距離と同じ間隔で等間隔に形成される。

また、熱電変換層 1 6 は、横方向に等間隔に配列された熱電変換層 1 6 の列が、図 5 B の上下方向（以下、単に『上下方向』とも言う）に等間隔で配列されるように、二次元的に形成される。すなわち、上下方向とは、低熱伝導部 1 2 a と高熱伝導部 1 2 b の延在方向である。

さらに、図 5 B に示すように、熱電変換層 1 6 の横方向の配列は、上下方向に隣接する列では、高熱伝導部 1 2 b の幅の分だけ、横方向にズレて形成される。すなわち、上下方向に隣接する列では、熱電変換層 1 6 は、横方向の中心が、高熱伝導部 1 2 b の幅の分だけ

10

20

30

40

50

け、互い違いに形成される。

【0087】

各熱電変換層16は、第1処理電極26によって直列に接続される。具体的には、図5Bに示すように、図中横方向の熱電変換層16の配列において、第1処理電極26（構成を明確にするため、網掛けして示す）が、各熱電変換層16を横方向に挟むように設けられる。これにより、横方向に配列された熱電変換層16が、第1処理電極26によって直列に接続される。

熱電変換層16の横方向の列の端部では、上下方向に隣接する列の熱電変換層16が、第1処理電極26によって接続される。この横方向の列の端部での第1処理電極26による上下方向の熱電変換層16の接続は、一方の端部の熱電変換層16は上側の列の同側端部の熱電変換層16と接続され、他方の端部の熱電変換層16は下側の列の同側端部の熱電変換層16と接続される。

10

これにより、全ての熱電変換層16が、横方向に、複数回、折り返した1本の線のように直列で接続される。

【0088】

図5Aに概念的に示すように、熱電変換層16および第1処理電極26の上に、第2基板20Aの全面が低熱伝導部20aである側の面（20c）を下方にして、かつ、低熱伝導部20aと高熱伝導部20bとの境界を第1基板12Aの低熱伝導部12aと高熱伝導部12bとの境界と一致させて、第2基板20Aが積層される。この積層は、第1基板12Aの高熱伝導部12bと第2基板20Aの高熱伝導部20bとが、互い違いになるよう

20

に行われる。

なお、図示はされないが、第2基板20Aの積層に先立ち、第1基板12Aを全面的に覆うように、熱電変換層16および第1処理電極26の上に粘着層が形成される。

【0089】

従って、第1基板12Aの低熱伝導部12aと第2基板20Aの高熱伝導部20bのみの領域とが面方向に一致して対面し、第1基板12Aの高熱伝導部12bと第2基板20Aの低熱伝導部20aのみの領域とが面方向に一致して対面する。

これにより、本発明の熱電変換素子10を、複数、直列に接続してなる、本発明の熱電変換モジュールが構成される。

【0090】

30

なお、上記態様においては、第1処理電極26が、上述した電極と、電極上に固定された芳香環を有する密着層とを有する。なお、上記態様においては、第1処理電極26中の密着層と熱電変換層16とが接触している。

【0091】

ここで、前述のように、熱電変換層16の横方向の配列は、上下方向に隣接する列では、熱電変換層16の横方向の中心線が、高熱伝導部12b（すなわち高熱伝導部20b）の幅の分だけ、横方向にズレて形成される。すなわち、上下方向に隣接する列では、熱電変換層16は、熱電変換層16の横方向の中心線が、高熱伝導部12bの幅の分だけ、互い違いに形成される。

そのため、折り返した1本の線のように直列に接続された熱電変換層16は、接続方向の一方向の流れにおいて、全ての熱電変換層16が、一方の半分が第1基板12Aの高熱伝導部12bと第2基板20Aの低熱伝導部20aのみの領域とに対面し、他方の半分が第1基板12Aの低熱伝導部12aのみの領域と第2基板20Aの高熱伝導部20bとに対面する。

40

例えば、図5Bの上から下への直列の接続方向で見た場合には、図5A～図5Cに示すように、全ての熱電変換層16が、上流側半分が第1基板12Aの高熱伝導部12bおよび第2基板20Aの低熱伝導部20aのみの領域に対面し、下流側の半分が第1基板12Aの低熱伝導部12aのみの領域および第2基板20Aの高熱伝導部20bに対面する。

従って、第1基板12A側もしくは第2基板20A側に熱源を配置した際に、直列に接続された全ての熱電変換層16で、接続方向に対する熱の流れ方向すなわち発電した電気

50

の流れ方向が一致し、熱電変換モジュールが適正に発電を行うことができる。

【0092】

(熱電変換モジュールの製造方法)

以下に、図5A～図5Dに示す熱電変換モジュールの製造方法の一例を説明する。なお、熱電変換素子は、この熱電変換モジュールの製造方法に準じて製造できる。

【0093】

まず、低熱伝導部12aおよび高熱伝導部12bを有する第1基板12A(第1基板12)、および、低熱伝導部20aおよび高熱伝導部20bを有する第2基板20A(第2基板20)を用意する。

【0094】

第1基板12Aおよび第2基板20Aは、フォトリソグラフィー、エッチング、成膜技術等を利用して、公知の方法で作製すればよい。

例えば、基板の両面に銅が積層された銅ポリイミドフィルムの一面を全てエッチングし、もう一方の面を高熱伝導部パターンとなるようにエッチングすることにより作製することができる。また、低熱伝導部となる基板のシート状物を用意し、このシート状物に、帯状の高熱伝導部を延在方向と直交する方向に、帯の幅と等間隔で貼着して、第1基板12Aおよび第2基板20Aを作製すればよい。

なお、第1基板12Aおよび第2基板20Aは、市販品も利用可能である。

【0095】

次いで、第1処理電極26を形成する。第1処理電極26の形成方法としては、第1実施態様で述べた第1処理電極3の形成方法が挙げられる。

次いで、第1処理電極26を面方向で挟むように、熱電変換層16を形成する。熱電変換層16の形成方法としては、第1実施態様で述べた熱電変換層5の形成方法が挙げられる。

【0096】

さらに、用意した第2基板20Aを、高熱伝導部20bが形成されていない側の面(20c)を向けて、熱電変換層16に貼着して、熱電変換モジュール(熱電変換素子10)を作製する。なお、貼着においては、必要に応じて粘着層を使用してもよい。

【0097】

このような本発明の熱電変換素子および熱電変換モジュールは、各種の用途に利用可能である。

一例として、温泉熱発電機、太陽熱発電機、廃熱発電機等の発電機や、腕時計用電源、半導体駆動電源、小型センサ用電源等の各種装置(デバイス)の電源等、様々な発電用途が例示される。また、本発明の熱電変換素子の用途としては、発電用途以外にも、感熱センサや熱電対等のセンサ素子用途も例示される。

【0098】

以上、本発明の熱電変換素子および熱電変換モジュールについて詳細に説明したが、本発明は前述の例に制限はされず、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、各種の改良や変更を行ってもよいのは、もちろんである。

【実施例】

【0099】

以下、本発明の具体的実施例を挙げて、本発明について、より詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に制限されるものではない。

【0100】

<CNT分散液の調製>

水20mLに、CNT(名城ナノカーボン社製)500mg、および、デオキシコール酸ナトリウム1500mgを、投入した。

この溶液を、羽根付きホモジナイザーを用いて7分間分散した。得られた分散液を、さらに、高速旋回薄膜分散法(フィルミックス、プライミックス社製)を用いて周速30m/s、5分間攪拌処理を行い、CNT分散液を得た。

10

20

30

40

50

【0101】

< 処理電極の製造 >

厚さ25 μm 、15 × 12 cmのポリイミドフィルムの一面に、幅0.5 mm、厚さ70 μm の銅ストライプを0.5 mm間隔で形成してなる第1基板12Aおよび第2基板20Aを用意した(図5A～図5D参照)。

この第1基板12Aの全面が低熱伝導部12aである面の6 × 6 cmの領域に、後述するように熱電変換層16を1785個形成できるように、マスクを用いる真空蒸着によって、0.5 × 1 mmの電極(厚さ200 nm)のパターンを形成した(図5B参照)。なお、電極のパターンは、図5Bに示すように、高熱伝導部12bと低熱伝導部12aとの境界(銅ストライプの境界)と、0.5 × 1 mmのパターンの中心とが一致するように形成した。なお、図5Bに示すように、熱電変換層16の横方向の列の端部では、上下方向に隣接する列の熱電変換層16が、第1処理電極26によって接続されるように、電極パターンを形成した。

10

なお、使用した電極の材料は、各実施例および各比較例において、表4に示す材料を用いた。

得られた電極を有する基板をエタノール100 mLに浸け、超音波洗浄を行い、100にて1時間乾燥処理を実施した。洗浄した基板を、表4に示す各実施例にて使用する有機化合物(5 mmol/L)のエタノール溶液に室温で24時間浸漬させた。その後、基板を取り出し、エタノールで洗浄後、基板を100にて1時間乾燥させることにより、電極の表面処理を行い、所定の成分を含む密着層を有する第1処理電極26を得た。

20

なお、実施例1～4で使用した有機化合物には $-M(X)_3-n(R)_n$ で表される基が含まれており、各実施例にて形成される密着層中にはこれら有機化合物の加水分解物および加水分解縮合物が含まれていた。

また、後述するように、実施例12は上記とは異なる方法にて電極の表面処理を実施した。

【0102】

なお、実施例11にて使用したポリマーは、以下の方法にて合成した。

< ベンジルメタクリレート/メタクリル酸ポリマー >

300 mLの3つ口フラスコ中に、ベンジルメタクリレート20 g、メタクリル酸10 g、メチルエチルケトン70 gを投入し、窒素雰囲気下で75に加熱した。その後、重合開始剤V-601(和光純薬製)を0.5 g投入し、2時間反応させた。さらに、重合開始剤V-601(和光純薬製)を0.25 g投入し、2時間反応させた。得られた反応液をメタノール中で再沈殿させて目的のポリマーを25 g得た。GPC(Gel Permeation Chromatography)測定により、重量平均分子量は1万であった。

30

なお、GPCの測定条件は、以下の通りであった。

カラム：東ソー社製 TSK-GEL Super H

カラム温度：40

流速：1 mL/min

溶離液：THF(テトラヒドロフラン)

【0103】

40

また、実施例12においては、以下の方法にて電極の表面処理を実施した。

電極を有する基板を、2-カルボキシエチルアクリレート(5 mmol/L)のエタノール溶液に室温で24時間浸漬させた。その後、基板を取り出し、エタノールで洗浄後、基板を50にて1時間乾燥させた。その後、2-メルカプトナフタレン(5 mmol/L)およびトリエチルアミン(5 mmol/L)のエタノール溶液に室温で24時間浸漬させた。その後、エタノールで洗浄後、基板を100で1時間乾燥させることにより、電極の表面処理を行い、所定の成分を含む密着層を有する第1処理電極26を得た。

【0104】

< 熱電変換素子の製造 >

次いで、各第1処理電極26間に、スクリーン印刷によってCNT分散液を付与して、

50

0.5 × 1 mmのパターンを1785個、形成した。パターンを形成した第1基板12Aを、ホットプレート上で50℃で30分間加熱し、さらに、130℃で2.5時間加熱することにより、パターンを乾燥した。次いで、第1基板12Aを、エタノールに14時間、浸漬した。エタノールに浸漬した第1基板12Aを、ホットプレート上で50℃で30分間加熱し、さらに、130℃で150分間加熱することにより、熱電変換層16を作製した。

なお、パターンは、高熱伝導部12bと低熱伝導部12aとの境界（銅ストライプの境界）と、0.5 × 1 mmのパターンの中心とが一致するように形成した。なお、第1基板12A上においては、1785個の熱電変換層16が第1処理電極26で直列に接続されていた（図5B参照）。

一方、第2基板20Aの全面が低熱伝導部20aである面に、粘着層として厚さ25 μmの両面テープ（接着剤転写テープ8146-1、3M社製）を貼着した。

この両面テープを、熱電変換層16および第1処理電極26を覆うように貼着して、図5A～図5Dに示すような熱電変換モジュールを作製した。なお、第2基板20Aは、熱電変換層16の中心と銅ストライプの境界とが一致し、かつ、第2基板20Aの銅ストライプの延在方向が第1基板12Aの銅ストライプの延在方向と一致し、さらに、第1基板12Aと第2基板20Aとで、高熱伝導部と低熱伝導部とが互い違いになるように（面方向において、第1基板12Aの銅ストライプと第2基板20Aの銅ストライプが重ならないよう）に貼着した。

作製した熱電変換モジュールについて、第1基板12A側を下にしてホットプレートに載置し、かつ、第2基板20Aの上に温度制御用のペルチェ素子を設置した。

ホットプレートの温度を100℃で一定に保って、ペルチェ素子の温度を低下することにより、熱電変換モジュールの第1基板12Aと第2基板20Aとの間に、10℃の温度差をつけた。

【0105】

<評価>

（発電量（熱電変換特性）評価）

作製した熱電変換モジュールの発電量の測定を行い、以下の評価基準に従って評価した。結果を表4にまとめて示す。

AAA：発電量35 μW以上

AA：発電量30 μW以上35 μW未満

A：発電量25 μW以上30 μW未満

B：発電量20 μW以上25 μW未満

C：発電量15 μW以上20 μW未満

D：発電量15 μW未満

【0106】

（耐曲げ性評価）

作製した熱電変換モジュールを、直径32 mmのマンドレル屈曲試験機にセットし、5回折り曲げ、その後、熱電変換モジュールの抵抗値を測定することにより、耐曲げ性評価を行い、以下の評価基準に従って評価した。結果を表4にまとめて示す。なお、以下の抵抗値変動率（％）は、{（曲げ試験後の熱電変換モジュールの抵抗値）-（曲げ試験前の熱電変換モジュールの抵抗値）/（曲げ試験後の熱電変換モジュールの抵抗値）} × 100によって求められる。

AAA：抵抗値変動率5％未満

AA：抵抗値変動率5％以上10％未満

A：抵抗値変動率10％以上15％未満

B：抵抗値変動率15％以上20％未満

C：抵抗値変動率20％以上25％未満

D：抵抗値変動率25％以上

【0107】

10

20

30

40

50

表 4 中、「式 (1)」「式 (2)」「式 (3)」「式 (4)」「式 (5)」欄は、それぞれ上述した式 (1)、式 (2)、式 (3)、式 (4)、式 (5) 中の各基に該当する部分を表す。ただし、比較例 2、3 および 5 においては「Y」欄に該当する基はないが、比較のため使用した化合物の構造を示す。

また、表 4 中、「Et」はエチル基を、「iPr」はイソプロピル基を、「Bz」はベンゼン環を、「Np」はナフタレン環を、「Py」はピレン環をそれぞれ表す。

【 0 1 0 8 】

【表 4】

表4	電極材料	有機化合物 種類	式(1)			式(2)			式(3)			式(4)			式(5)			評価	
			X1	L	Y	X2	L	Y	X1	L	Y	X3	L	Y	X3	L	Y	発電量	曲げ耐性
実施例1	Ni	フェニルトリエトキシシラン													Si(OEt) ₃	—	Bz	B	C
実施例2	Ni	ジフェニルジエトキシシラン													Si(Ph)(OEt) ₂	—	Bz	B	C
実施例3	Ni	フェニルプロピルトリエトキシシラン													Si(OEt) ₃	C ₃ H ₆	Bz	B	C
実施例4	Ni	フレンアクト-9SA													Si(OEt) ₃	OSO ₂	Bz-C ₁₂ H ₂₅	B	C
実施例5	Ni	ドデシルベンゼンスルホン酸	SO ₃ H	—	Bz-C ₁₂ H ₂₅													B	B
実施例6	Ni	安息香酸	COOH	—	Bz													A	A
実施例7	Ni	ナフタリンカルボン酸	COOH	—	Np													AA	A
実施例8	Ni	ピレンカルボン酸	COOH	—	Py													AA	AA
実施例9	Ni	ピレンブタン酸	COOH	C ₃ H ₆	Py													AAA	AAA
実施例10	Ni	ピレンデカン酸	COOH	C ₉ H ₁₈	Py													AAA	AAA
実施例11	Ni	ベンジルメタクリレート／メタクリル酸 ポリマー							COOH				COOCH ₃					A	A
実施例12	Ni	2-カルボキシエチルアクリレート +2-メルカプトプロパレン	COOH	CH ₂ CH ₂ COOCH ₂ CH ₂ S	Np													AA	A
実施例13	Ni	11-(ナフタレン-2-イロキシ) ウンデシルホスホン酸	PO(OH) ₂	C ₁₁ H ₂₂	Np													AA	A
実施例14	Ag	ベンゼンチオール	HS	—	Bz													A	A
実施例15	Ag	ジフェニルジスルフィド						Ph										A	A
実施例16	Ag	ナフタレンチオール	HS	—	Np													AA	A
比較例1	Ni	—	—	—	—													D	D
比較例2	Ni	オクタデシルトリエトキシシラン	Si(OEt) ₃	—	(C ₁₈ H ₃₇)													C	D
比較例3	Ni	ステアリン酸	COOH	—	(C ₁₇ H ₃₅)													C	D
比較例4	Ag	—	—	—	—													D	D
比較例5	Ag	ドデカンチオール	HS	—	(C ₁₂ H ₂₅)													C	D

【0109】

上記表4に示すように、所定の処理電極を使用した熱電変換素子は、熱電変換性能（発電量）に優れると共に、耐曲げ性にも優れることが確認された。

なかでも、実施例1～16の比較より、有機化合物がチオール基、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ジスルフィド基等を含む場合（より好ましくは、チオール基、カ

10

20

30

40

50

ルボキシシル基、リン酸基、ジスルフィド基)、発電量および曲げ耐性がより優れることが確認された。

また、実施例 6 と実施例 7 との比較(または、実施例 1 4 と実施例 1 6 との比較)より、芳香環が多環芳香環である場合、より効果が優れることが確認された。

また、実施例 8 と 9 との比較より、式(1)中、L が 2 価の連結基である場合、より効果が優れることが確認された。

【0110】

一方、所定の有機化合物による処理を実施しておらず、密着層を有さない比較例 1 ~ 5 においては、所望の効果が得られなかった。

【符号の説明】

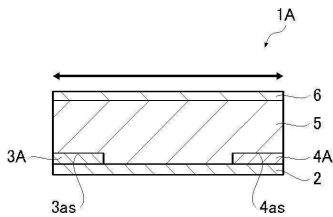
【0111】

- 1 A , 1 B , 1 0 熱電変換素子
- 2 基板
- 6 保護基板
- 1 2 , 1 2 A 第 1 基板
- 1 2 a , 2 0 a 低熱伝導部
- 1 2 b , 2 0 b 高熱伝導部
- 5 , 1 6 熱電変換層
- 2 0 , 2 0 A 第 2 基板
- 3 , 2 6 , 3 0 第 1 処理電極
- 4 , 2 8 , 3 2 第 2 処理電極

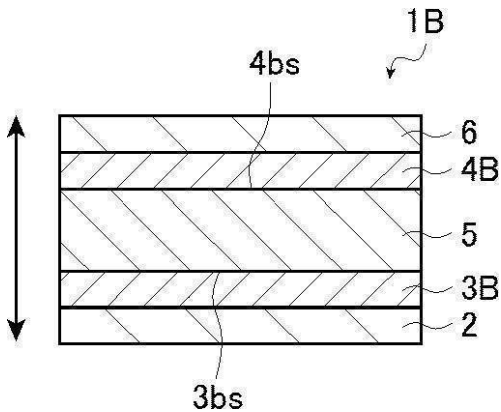
10

20

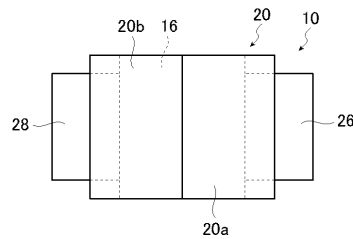
【図 1】



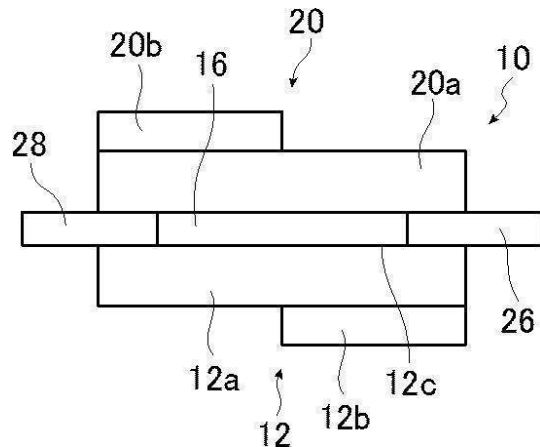
【図 2】



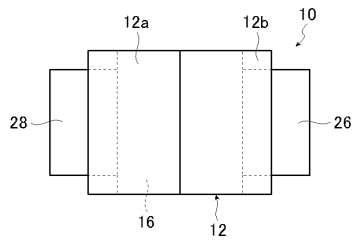
【図 3 A】



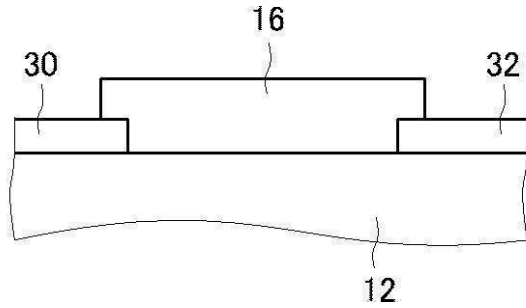
【図 3 B】



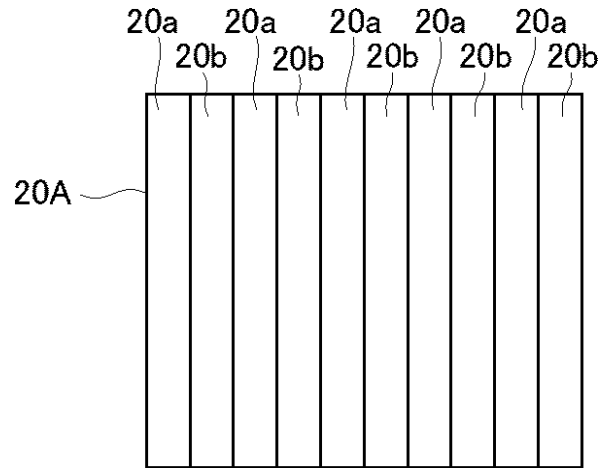
【図 3 C】



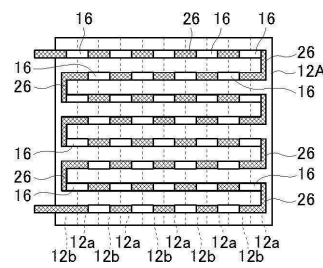
【図 4】



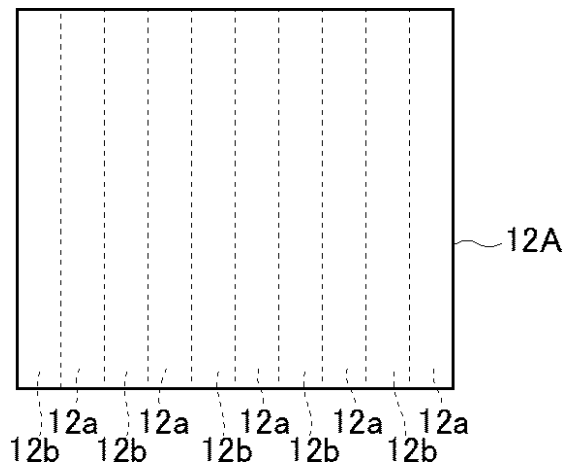
【図 5 A】



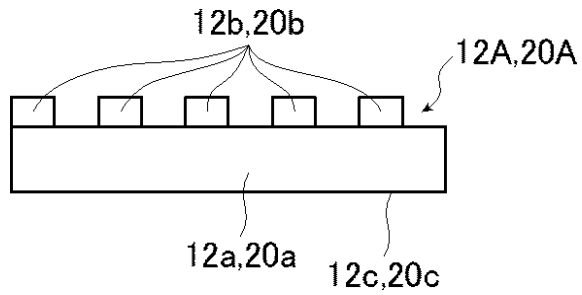
【図 5 B】



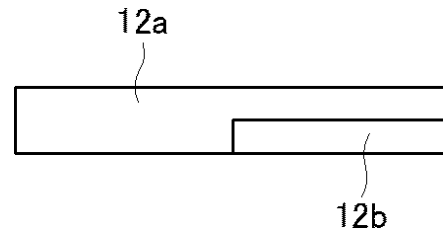
【図 5 C】



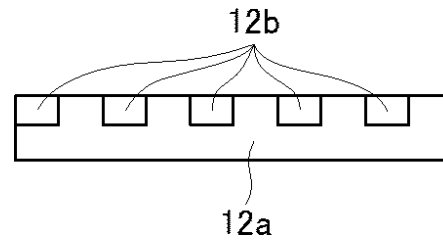
【図 5 D】



【図 6 A】



【図 6 B】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 309/31	(2006.01)	C 0 7 C 309/31	
C 0 7 C 63/06	(2006.01)	C 0 7 C 63/06	
C 0 7 C 63/34	(2006.01)	C 0 7 C 63/34	
C 0 7 C 63/44	(2006.01)	C 0 7 C 63/44	
C 0 7 C 63/33	(2006.01)	C 0 7 C 63/33	
C 0 7 C 321/24	(2006.01)	C 0 7 C 321/24	
C 0 7 C 321/26	(2006.01)	C 0 7 C 321/26	
C 0 7 C 321/28	(2006.01)	C 0 7 C 321/28	
C 0 7 F 9/02	(2006.01)	C 0 7 F 9/02	Z

- (72)発明者 金澤 吉憲
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 杉浦 寛記
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 林 直之
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内
- (72)発明者 野村 公篤
神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 石丸 昌平

- (56)参考文献 特開2015-072954(JP,A)
特開2014-033170(JP,A)
特開2014-209573(JP,A)
特開2014-192190(JP,A)
特開2015-092540(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 L 3 5 / 2 2
H 0 1 L 3 5 / 0 8
H 0 1 L 3 5 / 2 4
H 0 1 L 3 5 / 3 4