

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-12261

(P2015-12261A)

(43) 公開日 平成27年1月19日(2015.1.19)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 L 35/26 (2006.01)	H O 1 L 35/26	
H O 1 L 35/24 (2006.01)	H O 1 L 35/24	
H O 1 L 35/34 (2006.01)	H O 1 L 35/34	
H O 1 L 35/32 (2006.01)	H O 1 L 35/32	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2013-138831 (P2013-138831)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成25年7月2日(2013.7.2)		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	加納 文嘉
			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

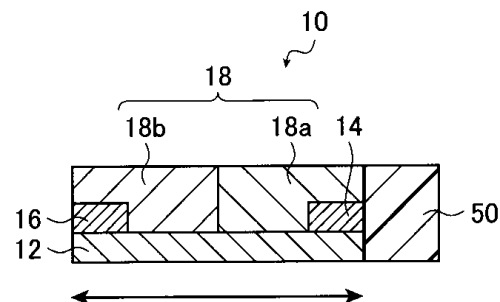
(54) 【発明の名称】 熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】熱電特性に優れ、変換効率に優れた熱電変換素子を提供することを課題とする。

【解決手段】ドーパントを含有する熱電変換層と、熱電変換層上に設けられる一対の電極とを有し、一方の電極側となる熱電変換層の半分の領域である第1の領域におけるドーパ率の平均が、他方の電極側となる熱電変換層の半分の領域である第2の領域におけるドーパ率の平均よりも大きい、ことにより上記課題を解決する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱電変換材料およびドーパントを含有する熱電変換層と、前記熱電変換層上に設けられる一対の電極とを有し、

一方の電極側となる前記熱電変換層の半分の領域である第 1 の領域における前記ドーパントのドーブ率の平均が、他方の電極側となる前記熱電変換層の半分の領域である第 2 の領域における前記ドーパントのドーブ率の平均よりも大きいことを特徴とする熱電変換素子。

【請求項 2】

前記第 1 の領域におけるドーブ率が 3 ~ 10 mol % である請求項 1 に記載の熱電変換素子。

10

【請求項 3】

前記熱電変換層の前記熱電変換材料が、有機材料である請求項 1 または 2 に記載の熱電変換素子。

【請求項 4】

前記ドーパントは、酸化合物である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【請求項 5】

前記酸化合物が、オニウム塩化合物に熱または活性エネルギー線を照射して発生するものである請求項 4 に記載の熱電変換素子。

20

【請求項 6】

前記熱電変換層の前記ドーブ率は、前記他方の電極側から前記一方の電極側に向かうに従って、漸次、増加する請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【請求項 7】

前記一方の電極に接する領域における前記ドーブ率が、前記他方の電極に接する領域における前記ドーブ率よりも大きい請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

【請求項 8】

前記熱電変換層の前記第 1 の領域側に熱源との接触部を有する請求項 1 ~ 7 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】

30

【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、熱電発電素子や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材料や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や僻地用電源、宇宙用電源等に用いられている。

40

また、熱電変換素子の性能指数 Z は下記式 (A) で示され、性能向上には熱起電力 S および導電率 σ の向上が重要である。一般に、導電率 σ と熱起電力 S とは、相反する効果をもたらすため、熱電変換素子の性能評価には、 $S^2 \cdot \sigma$ で表されるパワーファクター PF が用いられる。

< 性能指数 >

性能指数 $Z = S^2 \cdot \sigma / T$ (A)

S (V/K) : 熱起電力 (ゼーベック係数)

σ (S/m) : 導電率

κ (W/mK) : 熱伝導率

T (K) : 絶対温度

50

【 0 0 0 3 】

このような熱電変換素子において、性能向上のために、熱電変換層にドーパントを含有させることが行われている。

例えば、特許文献 1 には、「Si 系熱電半導体とカーボン電極との接合部に、Ge リッチな領域を形成したことを特徴とする熱電半導体素子。」が記載されている。

また、特許文献 2 には、「(A) カーボンナノチューブ、(B) 導電性高分子、及び(C) オニウム塩化合物を含有する導電性組成物。」が記載されている。

また、特許文献 3 には、「(A) カーボンナノチューブ、(B) 導電性高分子、及び(C) 活性エネルギー線照射又は熱の付与によりラジカルを発生する化合物を含有する導電性組成物。」が記載されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 2 4 3 0 1 0 号 公 報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 3 3 1 4 号

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 3 - 0 9 5 8 2 1 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、本発明者が、特許文献 1 ~ 3 に記載された熱電変換材料等の改良を検討したところ、熱起電力 S 、および、パワーファクター PF (以下、「熱電特性」ともいう。)の更なる改善に余地があることを明らかとした。

20

【 0 0 0 6 】

そこで、本発明は、熱電特性に優れ、変換効率に優れた熱電変換素子を提供することを課題とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明者は、上記課題を解決するため鋭意検討した結果、一方の電極側と他方の電極側とでドーパントの量を異ならせることにより、熱電特性に優れた熱電変換素子を作製できることを見出し、本発明を完成させた。

30

すなわち、本発明者は、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

【 0 0 0 8 】

(1) 熱電変換材料およびドーパントを含有する熱電変換層と、熱電変換層上に設けられる一対の電極とを有し、一方の電極側となる熱電変換層の半分の領域である第 1 の領域におけるドーパントのドーパ率の平均が、他方の電極側となる熱電変換層の半分の領域である第 2 の領域におけるドーパントのドーパ率の平均よりも大きい熱電変換素子。

(2) 第 1 の領域におけるドーパ率が 3 ~ 1 0 m o l % である (1) に記載の熱電変換素子。

(3) 熱電変換層の熱電変換材料が、有機材料である (1) または (2) に記載の熱電変換素子。

40

(4) ドーパントは、酸化合物である (1) ~ (3) のいずれかに記載の熱電変換素子。

(5) 酸化合物が、オニウム塩化合物に熱または活性エネルギー線を照射して発生するものである (4) に記載の熱電変換素子。

(6) 熱電変換層のドーパ率は、他方の電極側から一方の電極側に向かうに従って、漸次、増加している (1) ~ (5) のいずれかに記載の熱電変換素子。

(7) 一方の電極に接する領域におけるドーパ率が、他方の電極に接する領域におけるドーパ率よりも大きい (1) ~ (6) のいずれかに記載の熱電変換素子。

(8) 熱電変換層の第 1 の領域側に熱源との接合部を有する (1) ~ (7) のいずれかに記載の熱電変換素子。

50

【発明の効果】

【0009】

以下に示すように、本発明によれば、熱電特性に優れ、変換効率に優れた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一例を模式的に示す断面図である。図1中の矢印は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他の一例を模式的に示す断面図である。図2中の矢印は素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

【図3】本発明の熱電変換素子の他の一例を模式的に示す断面図である。

【図4】本発明の熱電変換素子の他の一例（モジュール）を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

〔熱電変換素子〕

本発明の熱電変換素子は、一方の電極側となる熱電変換層の半分の領域である第1の領域におけるドーパントのドーパ率の平均が、他方の電極側となる熱電変換層の半分の領域である第2の領域におけるドーパントのドーパ率の平均よりも大きい、ことを特徴とする。すなわち、本発明の特徴は、第1の領域におけるドーパントの平均密度（数密度）を、第2の領域におけるドーパントの平均密度よりも大きくし、第1の領域中のドーパントの量を第2の領域中のドーパントの量よりも多くするものである。

本発明は、熱電変換素子の層構成をこのような構成として、一方の電極側を高温部とし、他方の電極側を低温部とすることにより、高温部側でのキャリア数が多くなり、低温部側のキャリア数が少なくなり、高温部側と低温部側とでキャリア数の差が大きくなる。この大きなキャリア数の差により、熱起電力 S が大きくなり、パワーファクター PF が大きくなり、変換効率が向上する。

以下、本発明の熱電変換素子の構成について、図1～図4を用いて詳細に説明する。

【0012】

図1は、本発明の熱電変換素子の一例を模式的に示す概略断面図である。

図1に示す熱電変換素子10は、基材12と、一对の電極（第1の電極14および第2の電極16）と、熱電変換層18とを有する。

【0013】

図1に示すように、熱電変換素子10は、第1の電極14および第2の電極16が基材12上の離間した位置にそれぞれ積層されて、さらに、第1の電極14および第2の電極16を覆うように、基材12上に熱電変換層18が積層されている。

第1の電極14と第2の電極16とは、電極対を構成するものである。

ここで、熱電変換層18は、第1の電極14から第2の電極16に向かう方向において、ドーパ率（ドーパントの密度）が異なる2つの領域（第1の領域18aおよび第2の領域18b）を有してなる。第1の領域18aと第2の領域18bとは、略同じ大きさである。すなわち、第1の電極14側の第1の領域18a内のドーパントの量は、第2の電極16側の第2の領域18b内のドーパントの量よりも多い。

なお、第1の領域18aおよび第2の領域18bにおいて、それぞれドーパントは略均一に分散されている。

【0014】

また、図1に示す熱電変換素子10は、矢印で示される方向の温度差を利用して起電力（電圧）を得る態様であり、熱源50と、第1の電極14側で接触される。すなわち、図1においては、第1の電極14側の一面が接触部に相当する。

【0015】

ここで、熱電変換素子は、電極対間で温度差を生じさせることにより、一方の電極側と他方の電極側とでキャリア数（密度）に差を生じさせて、電極対間に電位差を発生させる

10

20

30

40

50

ものである。

【0016】

本発明においては、上記のとおり、温度差を生じる方向である、第1の電極14から第2の電極16に向かう方向において、熱電変換層18が、ドーパントの含有量（ドーパ率）が異なる2つの領域を有する構成とすることにより、ドーパントの含有量が多い、第1の電極14側（第1の領域18a側）を高温部側とし、ドーパントの含有量が少ない、第2の電極16側（第2の領域18b側）を低温部側とすることができる。

これにより、高温部側のキャリアの数を増加させて、低温部側とのキャリア数差を増大させて、温度に起因するキャリア数差以上に差を増大させることができ、電極対間に発生する電位差を大きくして、熱起電力を向上させることができる。従って、熱電特性を向上し、変換効率を向上させることができる。

10

【0017】

なお、図1に示す熱電変換素子10は、熱電変換層18の基材12とは反対側の面に積層される保護層（第2の基材）等の他の層を有してもよい。

また、熱電変換層18は、少なくとも第1の領域18aにドーパントが含有されていればよく、第2の領域18bにはドーパントを含有しない構成であってもよい。

【0018】

ここで、図1に示す態様においては、熱電変換層18は、基材12に平行な方向において、ドーパ率（ドーパントの平均密度）が異なる2つの領域を有する構成としたが、本発明は、これに限定はされず、基材に垂直な方向において、ドーパ率（ドーパントの平均密度）が異なる領域を有する構成としてもよい。

20

【0019】

図2は、本発明の熱電変換素子の他の一例を模式的に示す概略断面図である。

図2に示す熱電変換素子20は、基材22と、第1の電極24と、熱電変換層28と、第2の電極26とをこの順に有する素子である。

ここで、熱電変換層28は、第1の電極24から第2の電極16向かう方向、すなわち、基材22の主面に垂直な方向において、ドーパ率（ドーパントの平均密度）が異なる2つの領域（第1の領域28aおよび第2の領域28b）を有してなる。第1の領域28aと第2の領域28bとは、略同じ大きさである。また、第1の電極24側の第1の領域28a内のドーパントの量は、第2の電極26側の第2の領域28b内のドーパントの量よりも多い。また、第1の領域28aおよび第2の領域28bにおいて、それぞれドーパントは略均一に分散されている。

30

【0020】

また、図2に示す熱電変換素子20は、矢印で示される方向の温度差を利用して起電力（電圧）を得る態様であり、熱源50と、基材22を介して第1の電極24側で接触される。すなわち、図2においては、基材22の下面（第1の電極24が積層される面とは反対側の面）が接触部に相当する。

【0021】

このように、基材22に垂直な方向に電極対および熱電変換層28を順次積層する場合にも、ドーパントの含有量が多い、第1の電極24側（第1の領域28a側）を高温部側とし、ドーパントの含有量が少ない、第2の電極26側（第2の領域28b側）を低温部側とすることができる。これにより、高温部側のキャリアの数を増加させて、低温部側とのキャリア数差を増大させて、温度に起因するキャリア数差以上に差を増大させることができ、電極対間に発生する電位差を大きくして、熱起電力を向上させることができる。従って、熱電特性を向上し、変換効率を向上させることができる。

40

【0022】

また、図1に示す態様においては、熱電変換層は、ドーパ率が異なる2つの領域を有してなる構成としたが、本発明は、これに限定はされず、ドーパ率が異なる3以上の領域を有していてもよい。また、その際、ドーパ率は、一方の電極から他方の電極に向かうに従って、漸次、小さくなるのが好ましい。

50

【 0 0 2 3 】

図 3 は、本発明の熱電変換素子の他の一例を模式的に示す概略断面図である。

図 3 に示す熱電変換素子 4 0 は、基材 4 2 と、第 1 の電極 4 4 と、第 2 の電極 4 6 と、熱電変換層 4 8 とを有する。

図 3 に示すように、熱電変換素子 4 0 は、第 1 の電極 4 4 および第 2 の電極 4 6 が基材 4 2 上の離間した位置にそれぞれ積層されて、さらに、第 1 の電極 4 4 および第 2 の電極 4 6 を覆うように基材 4 2 上に熱電変換層 4 8 が積層されている。

【 0 0 2 4 】

ここで、熱電変換層 4 8 は、第 1 の電極 4 4 から第 2 の電極に向かう方向において、ドーブ率が異なる 5 つの領域（領域 4 9 a ~ 4 9 e）を有してなる。各領域 4 9 a ~ 4 9 e は、略同じ大きさである。また、第 1 の電極 4 4 側の領域 4 9 a 内のドーブ率が最も高く、第 2 の電極 4 6 側の領域 4 9 e 内のドーブ率が最も低い。

従って、熱電変換素子 4 0 は、領域 4 9 a と領域 4 9 b と領域 4 9 c の略半分とからなる、熱電変換層 4 8 の半分の領域である第 1 の領域 4 8 a におけるドーブ率の平均が、領域 4 9 c の略半分と領域 4 9 d と領域 4 9 e とからなる、熱電変換層 4 8 の半分の領域である第 2 の領域 4 8 b におけるドーブ率の平均よりも大きい。

【 0 0 2 5 】

また、図 3 に示す熱電変換素子 4 0 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。

【 0 0 2 6 】

このように、ドーブ率が異なる 3 以上の領域を有する構成の場合にも、ドーパントの含有量が多い、第 1 の電極 4 4 側（第 1 の領域 4 8 a 側）を高温部側とし、ドーパントの含有量が少ない、第 2 の電極 4 6 側（第 2 の領域 4 8 b 側）を低温部側とすることができる。これにより、高温部側のキャリアの数を増加させて、低温部側とのキャリア数差を増大させて、温度に起因するキャリア数差以上に差を増大させることができ、電極対間に発生する電位差を大きくして、熱起電力を向上させることができる。従って、熱電特性を向上し、変換効率を向上させることができる。

【 0 0 2 7 】

ここで、図 3 に示す熱電変換素子 4 0 では、熱電変換層 4 8 内のドーブ率は、第 1 の電極 4 4 から第 2 の電極 4 6 に向かうに従って、漸次、小さくなる構成としたが、これに限定はされず、熱電変換層 4 8 の半分の領域である第 1 の領域 4 8 a におけるドーブ率が、熱電変換層 4 8 の半分の領域である第 2 の領域 4 8 b におけるドーブ率よりも大きい構成であれば、各領域 4 9 a ~ 4 9 e の平均密度の関係は特に限定はされない。しかしながら、一方の電極側から他方の電極側に向かうに従って、漸次、小さくなる構成とすることが好ましい。

また、熱電変換層 4 8 は、少なくとも第 1 の電極 4 4 側の領域 4 9 a にドーパントが含有されていれば、ドーパントが含有されていない領域を有してもよい。

【 0 0 2 8 】

また、図 3 に示す熱電変換素子 4 0 においては、各領域 4 9 a ~ 4 9 e は略同じ大きさとしたが、これに限定はされず、各領域の大きさは異なってもよい。

また、一方の電極（第 1 の電極 4 4）に接する領域におけるドーブ率（平均密度）が、他方の電極（第 2 の電極 4 6）に接する領域におけるドーブ率（平均密度）よりも大きいことが好ましい。

【 0 0 2 9 】

また、本発明においては、図 4 に示すように、互いに隣接する熱電変換素子 3 0 と共通の基材 3 1 を用い、一の熱電変換素子 3 0 における第 2 の電極 3 3 と、それと隣接する他の熱電変換素子 3 0 の第 1 の電極 3 2 とを電氣的に接続することにより、各熱電変換素子 3 0 を直列で接続させたモジュール 3 0 0 としてもよい。

なお、図 4 に示す熱電変換素子 3 0 は、図 2 に示す熱電変換素子 2 0 と同様に、基材 3

10

20

30

40

50

1の主面に垂直な方向において、電極対(32、33)が熱電変換層34を挟むように積層されているので、熱電変換層34は、基材31の主面に垂直な方向において、ドーブ率が異なる2つの領域(第1の領域34aおよび第2の領域34b)を有してなる。また、第1の電極32側の第1の領域34a内のドーブ率(ドーバントの量)は、第2の電極33側の第2の領域34b内のドーブ率(ドーバントの量)よりも大きい。

【0030】

次に、本発明の熱電変換素子を構成する各層(基材、電極、熱電変換層など)について詳述する。

【0031】

< 基材 >

本発明の熱電変換素子が有する基材は特に限定されないが、電極の形成や熱電変換層の形成時に影響を受けにくい基材を選択することが好ましい。

このような基材としては、例えば、ガラス、透明セラミックス、金属、プラスチックフィルム等が挙げられ、中でも、コストや柔軟性の観点から、プラスチックフィルムが好ましい。

プラスチックフィルムの具体例としては、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、ビスフェノールAとイソ及びテレフタル酸とのポリエステルフィルム等のポリエステルフィルム；ゼオノアフィルム(日本ゼオン社製)、アトニフィルム(JSR社製)、スミライトFS1700(住友ベークライト社製)等のポリシクロオレフィンフィルム；カプトン(東レ・デュポン社製)、アピカル(カネカ社製)、ユービレックス(宇部興産社製)、ポミラン(荒川化学社製)等のポリイミドフィルム；ピュアエース(帝人化成社製)、エルメック(カネカ社製)等のポリカーボネートフィルム；スミライトFS1100(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フィルム；トレリナ(東レ社製)等のポリフェニルスルフィドフィルム；等が挙げられる。

これらのうち、入手の容易性、100以上の耐熱性、経済性及び効果の観点から、市販のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、各種ポリイミドやポリカーボネートフィルム等が好ましい。

【0032】

本発明においては、基材の厚さは使用目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、プラスチックフィルムを用いた場合には、一般的には、5~500μmのものをを用いることが好ましい。

【0033】

< 電極 >

本発明の熱電変換素子が有する電極は特に限定されないが、その材料としては、具体的には、例えば、ITO、ZnO等の透明電極；銀、銅、金、アルミニウムなどの金属電極；CNT、グラフェンなどの炭素材料；PEDOT/PSS等の有機材料；銀、カーボンブラックなどの導電性微粒子を分散した導電性ペースト；銀、銅、アルミニウムなどの金属ナノワイヤーを含有する導電性ペースト等が挙げられる。

【0034】

< 熱電変換層 >

本発明の熱電変換素子が有する熱電変換層は、ドーバントを含有するものであれば特に限定はされない。

熱電変換層は、少なくとも熱電変換材料およびドーバントを含有する。また、熱電変換層は、高分子材料や無機材料を含有してもよい。

【0035】

(熱電変換材料)

本発明の熱電変換素子に用いられる熱電変換層が含有する熱電変換材料には、特に限定はなく、従来公知の、導電性高分子、導電性ナノ炭素材料等の有機材料、あるいは、ナノ

10

20

30

40

50

金属材料（金属含有導電性ナノ材料）、無機酸化物半導体等の無機材料等の熱電変換材料を用いることができる。本発明においては、熱電変換材料として、導電性高分子や導電性ナノ炭素材料等の有機材料を用いることが好ましく、特に、導電性高分子を用いることが好ましい。また、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

【００３６】

（導電性高分子）

本発明において、熱電変換材料として利用する導電性高分子は特に限定はされず、従来公知の導電性高分子を用いることができる。

例えば、導電性高分子としては、共役系の分子構造を有する高分子化合物を用いることができる。ここで、共役系の分子構造を有する高分子とは、高分子の主鎖上の炭素-炭素結合において、一重結合と二重結合とが交互に連なる構造を有している高分子である。また、本発明で用いる導電性高分子は、必ずしも高分子量化合物である必要はなく、オリゴマー化合物であってもよい。

【００３７】

このような共役系高分子としては、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p-フェニレン系化合物、p-フェニレンビニレン系化合物、p-フェニレンエチニレン系化合物、p-フルオレニレンビニレン系化合物、ポリアセン系化合物、ポリフェナントレン系化合物、金属フタロシアニン系化合物、p-キシリレン系化合物、ビニレンスルフィド系化合物、m-フェニレン系化合物、ナフタレンビニレン系化合物、p-フェニレンオキシド系化合物、フェニレンスルフィド系化合物、フラン系化合物、セレンフェン系化合物、アゾ系化合物、金属錯体系化合物、及びこれらの化合物に置換基を導入した誘導体などをモノマーとし、当該モノマーから誘導される繰り返し単位を有する共役系高分子が挙げられる。

【００３８】

このような導電性高分子としては、例えば、特開２０１３－０８４９４７の〔００１１〕～〔００４０〕段落に記載されたものを適宜採用することができる。

【００３９】

（導電性ナノ炭素材料）

本発明において、熱電変換材料として利用する導電性ナノ炭素材料は特に限定はされず、従来公知のナノ炭素材料（炭素含有導電性ナノ材料）を用いることができる。

また、導電性ナノ材料のサイズは、ナノサイズ（１μm未満）であれば特に限定されないが、例えば、後述するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどについては、平均短径がナノサイズ（例えば、平均短径が５００nm以下）であればよい。

【００４０】

上記導電性ナノ炭素材料としては、具体的には、例えば、カーボンナノチューブ（以下、「CNT」ともいう。）、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子等が挙げられ、これらを１種単独で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

これらのうち、熱電特性がより良好となる理由から、CNTであるのが好ましい。

また、CNTとしては、例えば、国際公開第２０１２／１３３３１４号（特許文献１）の〔００１７〕～〔００２１〕段落や、特開２０１３－０９５８２０号公報（特許文献２）の〔００１８〕～〔００２２〕段落に記載されたものを適宜採用することができる。

熱電変換材料組成物の固形分量としては、０．０１～１０％が好ましく、０．０５～５％が更に好ましい。

【００４１】

（ナノ金属材料）

本発明において、熱電変換材料として利用するナノ金属材料は特に限定はされず、金属ナノワイヤー等の従来公知のナノ金属材料を用いることができる。

【００４２】

（無機酸化物半導体）

10

20

30

40

50

本発明において、熱電変換材料として利用する無機酸化物半導体は特に限定はされず、インジウムを含有する無機酸化物半導体等の従来公知の無機酸化物半導体を用いることができる。

このような無機酸化物半導体としては、例えば、特開 2013-102155 の [0044] 段落に記載されたものを適宜採用することができる。

【0043】

(ドーパント)

本発明の熱電変換素子に用いられる熱電変換層が含有するドーパントには、特に限定はなく、従来公知の酸化合物、酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物、遷移金属化合物等が挙げられ、これら 1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

10

【0044】

ドーパントとして用いられる酸化合物としては、例えば、スルホン酸化合物、カルボン酸化合物、リン酸化合物等を用いることができる。あるいは、オニウム塩化合物等の光酸発生剤に熱または活性エネルギー線を照射して発生する酸化合物を用いることができる。

【0045】

放射線や電磁波等の活性エネルギー線の照射又は熱の付与等のエネルギー付与によって酸化合物を発生するオニウム塩化合物としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、カルボニウム塩がより好ましい。当該塩を構成するアニオン部分としては、強酸の対アニオンが挙げられる。

20

【0046】

このようなオニウム塩化合物としては、例えば、特開 2013-089798 号公報の [0044] ~ [0068] 段落に記載されたものを適宜採用することができる。

【0047】

また、ドーパントとして利用することができる酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物、遷移金属化合物としては、例えば、特開 2013-089798 号公報の [0069] ~ [0083] 段落に記載されたものを適宜採用することができる。

【0048】

本発明においては、ドーパントとして酸化合物を用いると、副反応を起こさずに効率よくドーピングできるため、熱電特性が良好となる点で好ましい。特に、オニウム塩化合物に活性エネルギー線の照射又は熱の付与等のエネルギー付与によって発生する酸化合物を用いることが、ドーパントの密度を調整しやすく簡易に製造できる点で、好ましい。

30

【0049】

本発明において、熱電変換材料のうちドーピング対象物となる材料とドーパントとのモル比をドーブ率とすると、ドーブ率は、熱電変換層の第 1 の領域におけるドーブ率 (平均値) は、3 mol % ~ 10 mol % を満たすことが好ましい。これにより、高温部側のキャリアの数を増加させて電極対間に発生する電位差を大きくして、熱起電力を向上させることができる。

【0050】

また、熱電変換層の第 1 の領域におけるドーブ率と第 2 の領域におけるドーブ率との差が、3 mol % ~ 10 mol % であることが好ましい。これにより、高温部側と低温部側とのキャリア数差を増大させて電極対間に発生する電位差を大きくして、熱起電力を向上させることができる。

40

【0051】

なお、ドーパントとして、オニウム塩化合物に熱または活性エネルギー線を照射して発生する酸化合物を用いる場合など、ドーパントとなる物質を直接、添加しない場合、すなわち、ドーパントの量を直接測定できない場合には、オニウム塩化合物などのドーブ剤とドーピング対象物とのモル比をドーブ率とみなす。

【0052】

50

(他の成分)

本発明の熱電変換層は、熱電変換材料及びドーパント以外に他の成分を含有してもよい。

例えば、酸化防止剤、対光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤等を適宜含有してもよい。これらの成分の含有量は、材料全質量に対し5質量%以下であることが好ましい。

酸化防止剤としては、イルガノックス1010(日本チガバイギー社製)、スミライザーGA-80(住友化学工業社製)、スミライザーGS(住友化学工業社製)、スミライザーGM(住友化学工業社製)等が挙げられる。

耐光安定剤としては、TINUVIN 234(BASF社製)、CHIMASSORB 81(BASF社製)、サイアソープUV-3853(サンケミカル社製)等が挙げられる。

10

耐熱安定剤としては、IRGANOX 1726(BASF社製)が挙げられる。

可塑剤としては、アデカサイザーRS(アデカ社製)等が挙げられる。

【0053】

(溶媒)

熱電変換層の調製にあたっては、適宜溶媒を用いることができる。

溶媒は、熱電変換材料やドーパント等の熱電変換層の組成物を良好に分散又は溶解できればよく、水、有機溶媒、及びこれらの混合溶媒を用いることができる。好ましくは有機溶媒であり、アルコール、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒、DMF、NMP、DMSOなどの極性の有機溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジン、テトラヒドロナフタレン、メシチレンなどの芳香族系溶媒、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、THF、t-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリムなどのエーテル系溶媒等が好ましく使用される。

20

【0054】

また、溶媒は、あらかじめ脱気しておくことが好ましい。溶媒中における溶存酸素濃度を、10ppm以下とすることが好ましい。脱気の方法としては、減圧下超音波を照射する方法、アルゴン等の不活性ガスをバブリングする方法などが挙げられる。

同様に、溶媒は、あらかじめ脱水しておくことが好ましい。溶媒中における水分量を、1000ppm以下とすることが好ましく、100ppm以下とすることがより好ましい。脱水の方法としては、モレキュラーシーブを用いる方法、蒸留など、公知の方法を用いることができる。

30

溶媒は材料の種類等に応じて適量を使用すればよいが、溶液の全質量に対し、90~99.99質量%であることが好ましく、95~99.95質量%であることがより好ましく、98~99.9質量%であることがさらに好ましい。

【0055】

(熱電変換層の形成方法)

本発明の熱電変換素子が有する熱電変換層の形成方法は特に限定されないが、熱電変換層の組成物を溶媒に分散又は溶解した溶液(熱電変換層形成用組成物)を基材上に塗布し、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。なお、ドーパントを直接、溶液中に添加せず、ドーパ剤を添加する場合には、成膜した後に、熱または活性エネルギー線を照射してドーピングを行うことにより、熱電変換層を形成することができる。

40

【0056】

熱電変換層形成用組成物の調製方法は特に限定されず、熱電変換材料及びドーパント(またはドーパ剤)、必要に応じて他の成分を混合して調製すればよい。適宜溶媒を使用してもよい。調製は通常の混合装置等を用いて常温常圧下で行うことができる。例えば、各成分を溶媒中で攪拌、振とうして溶解又は分散させて調製すればよい。溶解や分散を促進するため超音波処理を行ってもよい。

【0057】

成膜方法は特に限定されず、例えば、スピンコート、エクストルージョンダイコート、

50

ブレードコート、バーコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート、インクジェット法など、公知の塗布方法を用いることができる。

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。

【0058】

本発明においては、熱電変換層の膜厚は、温度差を付与する観点等から、 $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ であることがより好ましい。

【0059】

熱電変換層形成用組成物がドーパ剤としてオニウム塩化合物等の光酸発生剤を含む場合、成膜後にドーピングのために加熱又は活性エネルギー線照射を行う。この処理によってオニウム塩化合物から酸化合物が発生し、例えば、この酸化合物が導電性高分子をプロトン化することにより導電性高分子が正の電荷でドーピングされる。

活性エネルギー線には、放射線や電磁波が包含され、放射線には粒子線（高速粒子線）と電磁放射線が包含される。粒子線としては、アルファ線（線）、ベータ線（線）、陽子線、電子線（原子核崩壊によらず加速器で電子を加速するものを指す）、重陽子線等の荷電粒子線、非荷電粒子線である中性子線、宇宙線等が挙げられ、電磁放射線としては、ガンマ線（線）、エックス線（X線、軟X線）が挙げられる。電磁波としては、電波、赤外線、可視光線、紫外線（近紫外線、遠紫外線、極紫外線）、X線、ガンマ線などがあげられる。本発明において用いる線種は特に限定されず、例えば、使用するオニウム塩化合物の極大吸収波長付近の波長を有する電磁波を適宜選べばよい。

これらの活性エネルギー線のうち、ドーピング効果および安全性の観点から好ましいのは紫外線、可視光線、赤外線であり、より好ましいのは紫外線である。具体的には $240 \sim 1100\text{nm}$ 、好ましくは $300 \sim 850\text{nm}$ 、より好ましくは $350 \sim 670\text{nm}$ に極大吸収を有する光線である。

【0060】

ここで、前述のとおり、本発明においては、熱電変換層は、領域ごとにドーパ率、すなわち、ドーパントの密度（量）が異なるように形成される。

ドーパ率、すなわち、ドーパントの密度（量）が異なる熱電変換層の形成方法としては、図1、図3に示す熱電変換素子のように、基材の主面に平行な方向にドーパントの密度が異なる領域を有する熱電変換層の場合には、ドーパントの含有割合が異なる熱電変換層形成用組成物を、それぞれマスクングによって所望の領域に成膜することによってドーパントの密度が異なる領域を有する熱電変換層を形成することができる。

あるいは、オニウム塩化合物等の光酸発生剤を含有し、熱または活性エネルギー線を照射してドーピングを行う場合には、ドーパ剤を含む熱電変換層形成用組成物を成膜した後に、所望の領域にのみ熱または活性エネルギー線を照射してドーピングを行うことによって、ドーパントの密度が異なる領域を有する熱電変換層を形成することができる。

【0061】

また、図2に示す熱電変換素子のように、基材に垂直な方向にドーパ率が異なる領域を有する熱電変換層を形成する場合には、ドーパントの含有割合が異なる熱電変換層形成用組成物を、順次、積層して成膜することによってドーパ率が異なる領域を有する熱電変換層を形成することができる。あるいは、ドーパ剤を含む場合には、一方の面から熱または活性エネルギー線を照射してドーピングを行って、ドーパ率が異なる層を形成してもよい。

【実施例】

【0062】

以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0063】

〔実施例1〕

< 熱電変換素子の作製 >

実施例 1 として図 1 に示す態様の熱電変換素子を作製した。

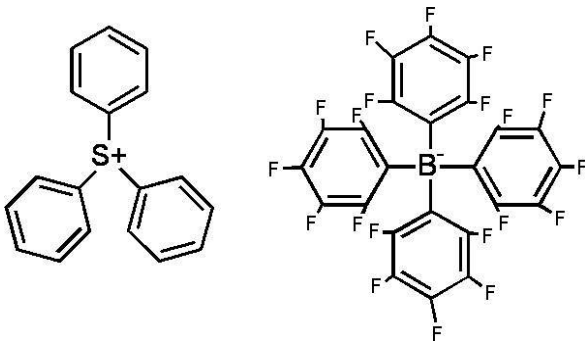
熱電変換材料として、導電性高分子〔ポリ - 3 - ヘキシルチオフェン（分子量：Mw 20000、アルドリッチ社製）〕を用い、この導電性高分子 10 mg（モノマー換算で 0.059 mol）、および、単層 CNT〔KH ケミカル製 lot 番号：HM - 100208〕4 mg を、オルトジクロロベンゼン 20 ml 中に添加し、メカニカルな攪拌装置で 20 分間攪拌した。その後、超音波洗浄機（アズワン製 US - 150）を用いて、30 で 40 分間、超音波分散することによって分散液（A）を調製した。

次に、調整した分散液（A）にドーパ剤としてオニウム塩化合物である〔化 1〕に示す化合物 4 mg（0.0039 mol）を室温で添加して熱電変換層形成用組成物（分散液（B））を調製した。

ここで、ドーピング対象物である導電性高分子と、ドーパ剤であるオニウム塩化合物とのモル比（ドーパ率）は、6.6 mol % であった。

【0064】

【化 1】



20

【0065】

一方、基材として厚さ 1.1 mm、大きさ 40 mm × 50 mm のガラス基板を用いた。この基材をアセトン中で超音波洗浄した後、10 分間 UV - オゾン処理を行った。

その後、この基材上の両端部側それぞれに、大きさ 30 mm × 5 mm、厚さ 10 nm の金を第 1 の電極および第 2 の電極として形成した。

【0066】

調製した分散液（B）のクロロホルム溶液を、電極が形成された基材上にテフロン（登録商標）製の枠を貼り付け、その枠内に溶液を流し込み、60 のホットプレート上で 1 時間乾燥させ、乾燥後に枠を取り外し、厚さ約 1.1 μm の導電膜を形成した。

その後、紫外線照射機（アイグラフィックス株式会社製 ECS - 401GX）を用いて形成した膜の半分に対して、紫外線照射（光量 200 mJ / cm²）を行い、半分（第 1 の領域）のみドーピングを行って熱電変換層を形成し、図 1 に示される本発明の熱電変換素子を作製した。

【0067】

〔実施例 2〕

ドーパント（ドーパ剤）としてオニウム塩化合物に代えてヨウ素 1.4 mg（0.0055 mol）を使用した以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換層形成用組成物（分散液（C））を調製した。

ここで、第 1 の領域におけるドーパ率は、9.3 mol % であった。

また、ヨウ素を含有しない以外は、分散液（C）と同様の分散液（すなわち、分散液（A））を調製した。

【0068】

次に、まず、第 1 の領域となる部分（第 1 の電極側）以外をマスキングして、分散液（C）を基材上に塗布・乾燥して熱電変換層の第 1 の領域を成膜した。その後、第 2 の領域となる部分（第 2 の電極側）以外をマスキングして、分散液（A）を基材上に塗布・乾燥して熱電変換層の第 2 の領域を成膜し、熱電変換層を形成して、実施例 2 の熱電変換素子

50

を作製した。

なお、用いた基材は、実施例 1 と同様のものであり、第 1 の電極および第 2 の電極が予め形成されている。

【0069】

〔実施例 3〕

ドーパントとしてヨウ素に代えて塩化鉄(III) 0.73 mg (0.0045 mol) を使用した以外は、実施例 2 と同様にして熱電変換素子を作製した。

ここで、第 1 の領域におけるドーブ率は、7.6 mol %であった。

【0070】

〔実施例 4〕

ドーパントとしてヨウ素に代えてカンファースルホン酸 0.7 mg (0.003 mol) を使用した以外は、実施例 2 と同様にして熱電変換素子を作製した。

ここで、第 1 の領域におけるドーブ率は、5.1 mol %であった。

【0071】

〔実施例 5〕

分散液(B)中のオニウム塩化合物の量を変更して、第 1 の領域のドーブ率を 2 mol %とした以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0072】

〔実施例 6〕

分散液(B)中のオニウム塩化合物の量を変更して、第 1 の領域のドーブ率を 3 mol %とした以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0073】

〔実施例 7〕

分散液(B)中のオニウム塩化合物の量を変更して、第 1 の領域のドーブ率を 10 mol %とした以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0074】

〔実施例 8〕

分散液(B)中のオニウム塩化合物の量を変更して、第 1 の領域のドーブ率を 12 mol %とした以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0075】

〔比較例 1〕

紫外線照射によるドーピングを全面に行った以外は、実施例 1 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0076】

〔比較例 2〕

ドーパントを含有する導電膜を基材上の全面に成膜した以外は、実施例 2 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0077】

〔比較例 3〕

ドーパントを含有する導電膜を基材上の全面に成膜した以外は、実施例 3 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0078】

〔比較例 4〕

ドーパントを含有する導電膜を基材上の全面に成膜した以外は、実施例 4 と同様にして熱電変換素子を作製した。

【0079】

作製した各熱電変換素子について、下記の方法によりパワーファクターを評価した。

【0080】

〔導電率の測定〕

低抵抗率計(三菱化学アナリテック社製 ロレスタGP)を用いて、熱電変換層の表面

10

20

30

40

50

抵抗率 (ρ) を測定し、触針型膜厚計により膜厚 (t) を測定し、下記式 (1) より導電率 (S) を算出した。

$$(\text{導電率}) = 1 / ((\text{表面抵抗率}) \times (\text{膜厚})) \quad \text{式 (1)}$$

【 0 0 8 1 】

〔熱起電力 (ゼーベック係数) の測定〕

熱電特性測定装置 (オザワ科学社製 MODEL RZ2001i) を用い、高温側に第 1 の領域 (第 1 の電極) 側を設置して、温度 100 の大気雰囲気中で測定を行い、熱起電力 S (ゼーベック係数 ($\mu V / K$)) を測定した。

【 0 0 8 2 】

〔パワーファクターの算出〕

測定した導電率 および熱起電力 S から、パワーファクター PF ($\mu W / m K^2$) を下記式 (2) より算出した。

$$\text{パワーファクター } PF = S^2 \cdot \quad \text{式 (2)}$$

算出したパワーファクター PF を表 1 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

	ドーパント (ドーパ剤)	ドーパ率 mol%	パワーファクター $\mu W / m K^2$
実施例1	オニウム塩化合物	6.6	120
実施例2	ヨウ素	9.3	105
実施例3	塩化鉄(Ⅲ)	7.6	108
実施例4	カンファースルホン酸	5.1	110
実施例5	オニウム塩化合物	2	102
実施例6	オニウム塩化合物	3	115
実施例7	オニウム塩化合物	10	117
実施例8	オニウム塩化合物	12	103
比較例1	オニウム塩化合物	6.6	100
比較例2	ヨウ素	9.3	83
比較例3	塩化鉄(Ⅲ)	7.6	81
比較例4	カンファースルホン酸	5.1	96

【 0 0 8 4 】

第 1 表に示す結果から、熱電変換層の第 1 の電極側の第 1 の領域におけるドーパ率 (ドーパントの量 (密度)) を、第 2 の電極側の第 2 の領域におけるドーパ率 (ドーパントの量 (密度)) よりも大きくした本発明の熱電変換素子である実施例 1 ~ 8 は、熱電変換層全体に均一にドーパントを含有する比較例 1 ~ 4 に対して、パワーファクター PF が高くなり、熱電特性が向上し、熱電変換の効率が向上することが分かる。

実施例 1 ~ 4 の対比から、ドーパントとして、酸化合物を用いた場合に、熱電特性が良好となり、さらに、オニウム塩化合物に熱又は活性エネルギー線を照射することにより発生する酸化合物を用いた場合に、熱電特性がより良好となることが分かる。

また、実施例 1、5 ~ 8 の対比から、ドーパ率が 3 ~ 10 mol % である場合に、熱電特性がより良好となることが分かる。

以上の結果から本発明の効果は明らかである。

【符号の説明】

【 0 0 8 5 】

- 10、20、30、40 熱電変換素子
- 12、22、31、42 基材
- 14、24、32、44 第 1 の電極
- 16、26、33、46 第 2 の電極
- 18、28、34、48 熱電変換層
- 18a、28a、34a、48a 第 1 の領域
- 18b、28b、34b、48b 第 2 の領域
- 49a ~ 49e 領域
- 50 熱源

10

20

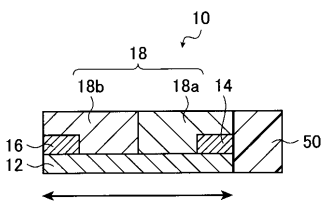
30

40

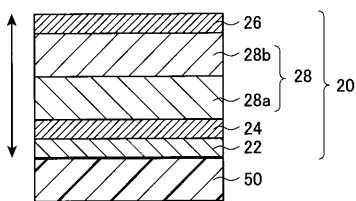
50

300 モジュール

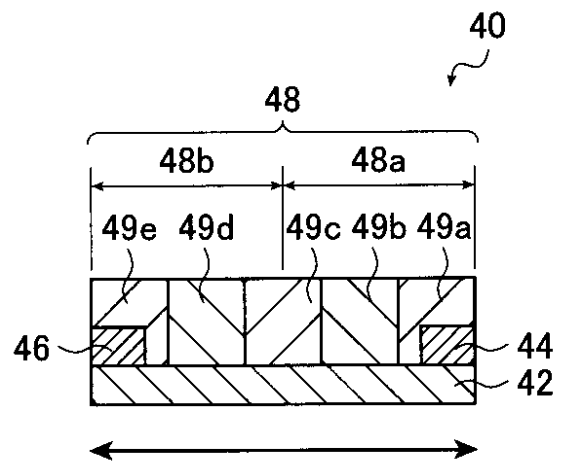
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

