



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I618271 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 11 日

(21)申請案號：102109637 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 03 月 19 日

(51)Int. Cl. : **H01L35/34 (2006.01)**

(30)優先權：2012/03/21 日本 2012-064245

(71)申請人：琳得科股份有限公司(日本) LINTEC CORPORATION (JP)
日本
國立大學法人九州工業大學(日本) KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY
(JP)
日本

(72)發明人：加藤邦久 KATO, KUNIHISA (JP)；武藤豪志 MUTOU, TSUYOSHI (JP)；宮崎康次 MIYAZAKI, KOJI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：
CN 101931043A JP 2012-9462A

審查人員：于若天

申請專利範圍項數：12 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

熱電轉換材料及其製造方法

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)摘要

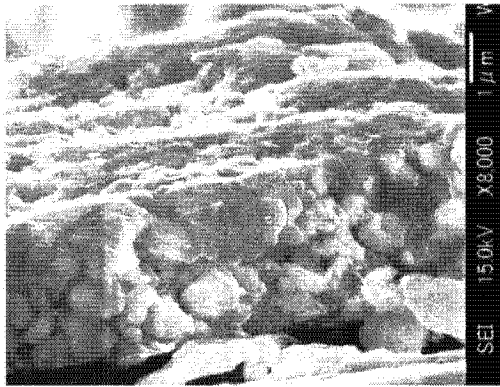
本發明係提供一種熱電轉換材料及其製造方法，該熱電轉換材料之熱電性能及可撓性優異，可簡便地以低成本製造。

一種熱電轉換材料，其在支撐體上具有由含有熱電半導體微粒子與導電性高分子之熱電半導體組成物構成的薄膜，及一種熱電轉換材料之製造方法，其含有在該支撐體上塗布該含有熱電半導體微粒子與導電性高分子之熱電半導體組成物並使其乾燥，由此形成薄膜之步驟。

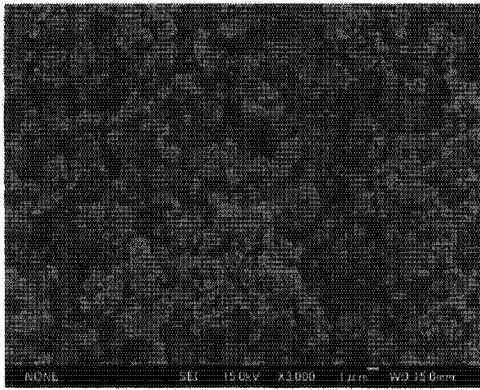
The present invention provides a thermoelectric conversion material and a method for producing same, wherein a thermoelectric conversion material is excellent in thermoelectric performance and bending properties, and is possible produced easily at a low cost; wherein a thermoelectric conversion material having a thin film made of a thermoelectric semiconductor composition which containing thermoelectric semiconductor particles and conductive polymer on a support; wherein a method for producing the thermoelectric conversion material comprises a step of applying a thermoelectric semiconductor composition containing a thermoelectric semiconductor particles and conductive polymer on the support, and drying the thermoelectric semiconductor composition, thereby forming a thin film.

指定代表圖：

第 2 圖(a)



第 2 圖(b)



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)

熱電轉換材料及其製造方法

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種熱電轉換材料，其進行熱與電氣之相互能量轉換，尤其是關於熱電轉換材料及其製造方法，該熱電轉換材料係使用熱電半導體組成物，其包含經微粒子化的熱電半導體及導電性高分子，以提高熱電性能指數。

【先前技術】

【0002】近年來可使系統單純而且小型化的熱電發電技術，作為對發生自建築物、工廠等所使用之化石燃料資源等的未利用廢熱能量的回收發電技術已廣受矚目。但是，熱電發電一般有發電效率不良之情形，在各式各樣的企業、研究機關，用以提高發電效率之研究開發已活躍地進行。在提高發電效率上，雖然熱電轉換材料之高效率化為必須，不過為了實現該等，具備與金屬同等之高導電率及與玻璃同等之低導熱率的材料之開發為理想。

【0003】熱電轉換特性，可以熱電性能指數 $Z(Z=\sigma S^2/\lambda)$ 來評價。在此， S 為席貝克係數(Seebeck coefficient)、 σ 為導電率(電阻率之倒數)、 λ 為導熱率。因若將上述熱電

性能指數 Z 之值增大，則提高發電效率，故在發電之高效率化時，發現席貝克係數 S 及導電率 σ 大、導熱率 λ 小之熱電轉換材料係為重要。

【0004】如上述，提高發電效率之研討成為必要，一方面，因目前製造中的熱電轉換元件缺乏量產性，發電單位為高價，故在設置於建築物壁面的情形等之大面積用途的進一步普及中，製造成本之刪減係必要不可或缺。又，目前製造中的熱電轉換元件係可撓性不良，故期望可撓的熱電轉換元件。

在其中，在專利文獻 1，雖有揭示一種熱電轉換元件之製造方法，其目的在於提高發電效率及效率良好的製造，藉由在支撐體上，使用具有絕緣體且成為 p 型、 n 型有機半導體元件之材料的溶液，予以塗布或印刷後，經過乾燥之步驟而製作，不過因網版印刷等含有持續複數次對準的圖案化係為必要，故步驟變得繁雜，結果有生產節拍(takt time)亦變長，與成本高漲相伴的問題。

又，在非專利文獻 1，作為熱轉換材料，將碲化鉍製成使環氧樹脂分散作為黏著劑的組成物，藉由將該等塗布而成膜，以製作薄膜型熱電轉換元件已經被研討，但因在黏著劑樹脂之分解溫度以上的高溫之燒結製程為必要，故會有只能獲得與僅將碲化鉍成膜之情形相同程度的可撓性的問題。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】專利文獻 1 日本特開 2010-199276 號公報

非專利文獻

【0006】非專利文獻 1 D.Madan, 應用物理月刊 (Journal of Applied Physics) 2011,109,034904.

【發明內容】

[發明欲解決課題]

【0007】本發明係鑒於上述情事，其課題為提供一種熱電轉換材料及其製造方法，該熱電轉換材料之熱電性能及可撓性優異，可簡便地以低成本製造。

[解決課題之方法]

【0008】本發明人等，為了解決上述本發明之課題，經一再戮力研討，結果發現在支撐體上，形成由含有微粒子化的熱電半導體及導電性高分子之熱電半導體組成物構成的薄膜，其中該微粒子化的熱電半導體有助於導熱率之降低，而該導電性高分子係抑制在微粒子間之空隙部之導電率降低，藉此相較於先前之上述熱電轉換材料之熱電性能指數，可獲得更高值，而完成本發明。

亦即本發明係提供以下之(1)至(12)。

(1)一種熱電轉換材料，其特徵為在支撐體上具有由含有熱電半導體微粒子及導電性高分子之熱電半導體組成物構成的薄膜。

(2)如上述(1)項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體微粒子之摻含量係占該熱電半導體組成物中之 30 至 99 質量%。

(3)如上述(1)或(2)項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體微粒子之平均粒徑係 10nm 至 200 μ m。

(4)如上述(1)至(3)項中任一項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體微粒子係鉍-碲系熱電半導體微粒子。

(5)如上述(1)至(4)項中任一項之熱電轉換材料，其中該導電性高分子係聚噻吩類或其衍生物。

(6)如上述(1)至(5)項中任一項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體組成物係進一步地含有水溶性聚合物。

(7)如上述(6)項之熱電轉換材料，其中該水溶性聚合物係水溶性聚乙烯聚合物。

(8)如上述(1)至(7)項中任一項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體組成物進一步含有沸點為 100°C 以上之有機化合物。

(9)如上述(8)項之熱電轉換材料，其中該有機化合物係多元醇。

(10)一種熱電轉換材料之製造方法，其係一種在支撐體上具有由含有熱電半導體微粒子與導電性高分子之熱電半導體組成物構成的薄膜之熱電轉換材料的製造方法，其特徵在於含有在該支撐體上塗布該含有熱電半導體微粒子與導電性高分子之熱電半導體組成物並使其乾燥，由此形成塗膜之步驟。

(11)如上述(10)項之熱電轉換材料之製造方法，其中該熱電半導體微粒子係經退火處理者。

(12)如上述(11)項之熱電轉換材料之製造方法，其中該退火處理係於該熱電半導體微粒子之熔點以下的溫度範圍內進行。

[發明效果]

【0009】根據本發明係可提供一種熱電轉換材料，其可簡便地以低成本製造，且熱電性能及可撓性亦為優異。

【圖式簡單說明】**【0010】**

第 1 圖係本發明實施例 1 所得熱電轉換材料之薄膜之平面 SEM 照片(測定倍率 3000 倍)。

第 2 圖係表示在本發明實施例 5 所得熱電轉換材料之薄膜，(a)為薄膜平面 SEM 照片(測定倍率 3000 倍)，(b)為薄膜剖面 SEM 照片(測定倍率 8000 倍)。

【實施方式】**【0011】 [熱電轉換材料]**

本發明之熱電轉換材料，其特徵為在支撐體上，具有由含有熱電半導體微粒子及導電性高分子之熱電半導體組成物構成的薄膜。

【0012】 (支撐體)

使用於本發明之熱電轉換材料的支撐體，若對熱電轉換材料之導電率降低、導熱率增加無影響，則並無特別限定。以支撐體而言，可列舉例如玻璃、矽、塑膠基板等。

【0013】 (熱電半導體微粒子)

使用於本發明熱電轉換材料之熱電半導體微粒子，係藉由以微粉碎裝置等，將熱電半導體材料粉碎至預定之尺寸而獲得。

【0014】以該熱電半導體材料而言，若為藉由實施溫度差，而可發生熱電動勢之材料則佳，例如可使用 p 型碲化鉍、n 型碲化鉍、 Bi_2Te_3 等之鉍-碲系熱電半導體材料； GeTe 、 PbTe 等之碲系熱電半導體材料；銻-碲系熱電半導體材料； ZnSb 、 Zn_3Sb_2 、 Zn_4Sb_3 等之鋅-銻系熱電半導體材料； SiGe 等之矽-鍍系熱電半導體材料； Bi_2Se_3 等之鉍硒化物系熱電半導體材料； $\beta\text{-FeSi}_2$ 、 CrSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 Mg_2Si 等之矽化物系熱電半導體材料；氧化物系熱電半導體材料； FeVAl 、 FeVAlSi 、 FeVTiAl 等之何士勒(Heusler)材料等。

【0015】在該等中，使用於本發明之該熱電半導體材料，較佳為 p 型碲化鉍或 n 型碲化鉍、 Bi_2Te_3 等之鉍-碲系熱電半導體材料。

該 p 型碲化鉍，載體為電洞，席貝克係數為正值，例如較佳為使用 $\text{Bi}_x\text{Te}_3\text{Sb}_{2-x}$ 所示之物。在此情形，X 較佳為 $0 < X \leq 0.6$ ，更佳為 $0.4 < X \leq 0.6$ 。X 大於 0、0.6 以下時，則因席貝克係數與導電率變大，可維持作為 p 型熱電轉換材料之特性故佳。

又，該 n 型碲化鉍，載體為電子，席貝克係數為負值，例如較佳為使用 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ 所示之物。在該情形，Y 較佳為 $0 < Y \leq 3$ ，更佳為 $0.1 < Y \leq 2.7$ 。Y 大於 0、3 以下時，因席貝克係數與導電率變大，可維持作為 n 型熱電轉換材料之特性故佳。

【0016】使用於本發明之熱電半導體微粒子之該熱電半導體組成物中之摻合量，較佳為 30 至 99 質量%，更

佳為 50 至 96 質量%，特佳為 70 至 95 質量%。熱電半導體微粒子之摻合量只要在上述範圍內，則席貝克係數之絕對值變大，又可抑制導電率之降低，因僅導熱率降低，故在顯示高熱電性能之同時，可獲得具有充分的皮膜強度、可撓性之膜，較佳。

【0017】使用於本發明之熱電半導體微粒子之平均粒徑較佳為 10nm 至 200 μ m，更佳為 10nm 至 30 μ m，再更佳為 50nm 至 5 μ m。若在上述範圍內，則均勻分散變為容易，不使導電率降低，可減小導熱率故佳。

將該熱電半導體材料粉碎，獲得熱電半導體微粒子之方法並無特別限定，可以噴射磨機、球磨機、珠磨機、膠體磨機、錐形磨機、盤式研磨機(disk mill)、輪輾機、製粉研磨機、鎚磨機、製粒機、維利氏研磨機(wiley mill)、輾磨機等周知之微粉碎裝置等，而能粉碎至預定尺寸為止較佳。

此外，熱電半導體微粒子之平均粒徑，可藉由以雷射繞射式粒度分析裝置(CILAS 公司製，1064 型)測定而獲得，作為粒徑分布之中央值。

【0018】(導電性高分子)

本發明使用之導電性高分子，因係埋入上述熱電半導體微粒子間之空隙，並使用於抑制導電率之減低，且提供熱電轉換材料可撓性。

【0019】以該導電性高分子而言，若有造膜性，顯示導電性之物，則並無特別限定，例如使用以 π 電子共軛

而具有導電性之聚乙炔、聚伸苯硫醚、聚(1,6-庚二炔(heptadiyen)、聚聯伸苯(聚對伸苯)、聚對伸苯硫化物、聚苯基乙炔、聚(2,5-伸噻吩)，進一步可使用選自聚噻吩類、聚苯胺類及聚吡咯類以及該等之衍生物的至少一種或二種以上之混合物。

【0020】聚噻吩類係噻吩之高分子量體，有例如聚 3-甲基噻吩、聚 3-乙基噻吩、聚 3-甲氧基噻吩、聚 3-乙氧基噻吩、聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)等之高分子體。

以聚噻吩類之衍生物而言，有在該聚噻吩類中摻雜或混合摻雜劑之物等。以摻雜劑而言，有鹵化物離子、過氯酸離子、四氟硼酸離子、六氟化砷酸離子、硫酸離子、硝酸離子、硫氰酸離子、六氟化矽酸離子、磷酸系離子、三氟乙酸離子、烷基苯磺酸離子、烷基磺酸離子、聚丙烯酸離子、聚乙烯磺酸離子、聚苯乙烯磺酸離子(PSS)、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)離子等之高分子離子，該等可單獨使用或組合二種以上使用。

該等中，以可獲得高導電性之觀點而言，尤其，作為聚噻吩類之衍生物，可適當使用聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)與聚苯乙烯磺酸離子(PSS)之混合物(PEDOT:PSS)。

【0021】聚苯胺類係苯胺之高分子量體，可列舉例如聚 2-甲基苯胺、聚 3-甲基苯胺、聚 2-乙基苯胺、聚 3-乙基苯胺、聚 2-甲氧基苯胺、聚 3-甲氧基苯胺、聚 2-乙氧基苯胺、聚 3-乙氧基苯胺、聚 N-甲基苯胺、聚 N-丙基苯胺、聚 N-苯基-1-萘基苯胺、聚 8-苯胺基-1-萘磺

酸、聚 2-胺基苯磺酸、聚 7-苯胺基-4-羥基-2-萘磺酸等。

以聚苯胺類之衍生物而言，有在該聚苯胺類中摻雜或混合摻雜劑之物等。以摻雜劑而言，可使用以噻吩衍生物舉例說明的摻雜劑。該等可單獨使用，或組合二種以上使用。

該等中，以獲得高導電性之觀點而言，較佳為聚丙烯酸離子、聚乙烯磺酸離子、聚苯乙烯磺酸離子(PSS)、聚(2-丙烯醯胺-2-甲基丙烷磺酸)離子等之高分子離子，更佳為水溶性且強酸性之聚合物之聚苯乙烯磺酸離子(PSS)。

【0022】聚吡咯類係指吡咯之高分子量體，可列舉例如聚 1-甲基吡咯、聚 3-甲基吡咯、聚 1-乙基吡咯、聚 3-乙基吡咯、聚 1-甲氧基吡咯、3-甲氧基吡咯、聚 1-乙氧基吡咯、聚 3-乙氧基吡咯等。

以聚吡咯類之衍生物而言，有在該聚吡咯類中摻雜或混合摻雜劑之物等。以摻雜劑而言，可使用以噻吩衍生物舉例說明的摻雜劑。

【0023】該等中，以導電性之觀點而言，作為該導電性高分子，較佳為選自聚噻吩類、聚苯胺類及聚吡咯類以及該等衍生物之至少一種或二種以上之混合物，特佳為聚噻吩類或其衍生物。

【0024】該導電性高分子之該熱電半導體組成物中之摻合量，較佳為 1 至 70 質量%，更佳為 4 至 50 質量%，特佳為 5 至 30 質量%。導電性高分子之摻合量，若在上述範圍內，則可獲得高熱電性能與皮膜強度並存的膜。

【0025】(其他成分)

本發明使用之由熱半導體微粒子及導電性高分子構成的熱電半導體組成物，進一步亦可含有上述導電性高分子以外之聚合物成分，沸點為 100℃ 以上之有機化合物等之其他成分。

【0026】該聚合物成分係黏結由熱電半導體組成物構成的薄膜，該熱電半導體組成物係由支撐體與熱半導體微粒子及導電性高分子所構成，係用以提高該薄膜之皮膜強度者。

因此，本發明使用之熱電半導體組成物，較佳為進一步包含上述導電性高分子以外之聚合物成分。

作為該聚合物成分，若可均勻地分散熱半導體微粒子及導電性高分子，且不致降低熱電性能，可獲得皮膜強度者，則並無特別限定，但以分散性之觀點而言，較佳為水溶性聚合物。

作為該水溶性聚合物，可列舉例如水溶性聚乙烯聚合物；聚乙二醇、聚丙二醇等之聚伸烷二醇；羥乙基纖維素、羧甲基纖維素等之纖維素衍生物；聚丙烯醯胺等。該等中，以熱電性能及皮膜強度之觀點而言，較佳為水溶性聚乙烯聚合物。該等可單獨使用或組合二種以上使用。

作為水溶性聚乙烯聚合物，可列舉聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸等之丙烯酸聚合物；聚乙烯醇；乙烯醇/酞酸乙酯共聚物、乙酸乙酯/乙烯醇/酞酸乙酯共聚物、乙烯醇/乙酯共聚物、乙酯/乙酸乙酯共聚物等之聚

乙烯醇共聚物；聚乙烯吡啶；聚乙烯吡咯啉酮等。該等可單獨使用，或組合二種以上使用。

【0027】該聚合物成分之該熱電半導體組成物中之摻含量，較佳為 0 至 40 質量%，更佳為 0 至 20 質量%，特佳為 1 至 20 質量%。該聚合物成分之摻含量，若在上述範圍內，則可獲得高熱電性能與皮膜強度並存的膜。

【0028】該沸點為 100°C 以上之有機化合物，係以提高導電性高分子之導電性，且提高熱電性能之目的所添加者。有機化合物若沸點為 100°C 以上，則在使用作為熱轉換材料時，在通常之使用環境及動作環境，並無揮發・飛散，因可獲得提高熱電性能之效果故佳。作為此種有機化合物，可列舉多元醇、水溶性吡咯啉酮類、親水性之非質子性化合物。

【0029】作為該多元醇，可列舉例如甘油、山梨醇、氫化麥芽糖、二甘油、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇(1,3-butanediol)、1,4-丁二醇、赤藻糖醇、山梨醇酐(sorbitan)、葡萄糖、聚乙二醇、1,2-丁二醇(1,2-butylene glycol)、1,3-丁二醇、2,3-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、四甲二醇、1,2-戊二醇、1,2-己二醇、三羥甲丙烷、新戊四醇、木糖醇、繭糖、甘露糖醇，亦可使用該等之一種或二種以上。

【0030】又，作為該水溶性吡咯啉酮類，有 N-甲基吡咯啉酮、N-乙基吡咯啉酮、N-丙基吡咯啉酮、N-異丙基吡咯啉酮、N-丁基吡咯啉酮、N-三級丁基吡咯啉酮、N-戊基吡咯啉酮、N-己基吡咯啉酮、N-庚基吡咯啉酮、N-

環己基吡咯啉酮、N-辛基吡咯啉酮、N-(2-乙基己基)吡咯啉酮、N-苯基吡咯啉酮、N-苄基吡咯啉酮、苯乙基吡咯啉酮、2-甲氧基乙基吡咯啉酮、2-甲氧基丙基吡咯啉酮、2-羥丙基吡咯啉酮、乙烯吡咯啉酮、2-吡咯啉酮等，亦可使用該等之一種或二種以上。

【0031】進一步，作為該親水性之非質子性化合物，可列舉二甲亞砜(DMSO)、*N,N*-二甲基甲醯胺(DMF)。藉由在熱電半導體組成物中添加該有機化合物，可提高所得薄膜之熱電性能。

【0032】該有機化合物之該熱電半導體組成物中之摻含量較佳為0至40質量%，更佳為1至20質量%。有機化合物之摻含量只要在上述範圍內，則可獲得熱電性能高的膜。

【0033】本發明所使用之由熱半導體微粒子及導電性高分子構成的熱電半導體組成物中，可依照需要，進一步含有分散劑、造膜助劑、光穩定劑、抗氧化劑、賦黏劑、塑化劑、著色劑、樹脂穩定劑、填充劑、顏料、導電輔助劑等之其他添加劑。該等添加劑，可單獨使用一種，或者組合二種以上使用。

【0034】本發明所使用之熱電半導體組成物之調製方法，並無特別限制，可藉由超音波均質機、螺旋混合器、行星式(planetary)混合器、分散器、混成混合器(hybrid mixer)等周知之方法，添加該熱電半導體微粒子與該導電性高分子，依照需要之其他成分及添加物，進一步添加溶劑，予以混合分散，並調製該熱電半導體組成物即可。

作為該溶劑，可列舉例如水、甲苯、乙酸乙酯、甲乙酮、醇、四氫呋喃等之溶劑等。該等溶劑，可單獨使用一種，亦可混合二種以上使用。作為熱電半導體組成物之固體成分濃度，若為使該組成物適合於塗膜之黏度則佳，並無特別限定。

【0035】由該熱電半導體組成物構成的薄膜，如後述本發明之熱電轉換材料之製造方法之說明，可藉由在支撐體上塗布該熱電半導體組成物並使其乾燥而形成。藉由如此之形成，而可簡便地以低成本獲得大面積之熱電轉換材料。

【0036】由該熱電半導體組成物構成的薄膜之厚度，並無特別限定，但以熱電性能與皮膜強度之觀點而言，較佳為 10nm 至 50 μ m，更佳為 50nm 至 20 μ m。

【0037】本發明之熱電轉換材料，可單獨使用，但例如將複數個、以電性方式經由電極串聯連接，以熱方式經由陶瓷等絕緣體予以並聯連接，作為熱電轉換元件，可使用作為發電用及冷卻用。

【0038】[熱電轉換材料之製造方法]

本發明之熱電轉換材料之製造方法，係在支撐體上具有由包含熱電半導體微粒子及導電性高分子的熱電半導體組成物構成的薄膜之熱電轉換材料之製造方法，其特徵為包含在該支撐體上塗布含有該熱電半導體微粒子及導電性高分子的熱電半導體組成物並使其乾燥，由此形成薄膜的步驟(以下亦稱為薄膜形成步驟)。茲就含於本發明之步驟，依順序說明。

【0039】又，在本發明，熱電半導體微粒子，較佳為經退火處理者。具體言之，在調製熱電半導體組成物之前，事先可對熱電半導體微粒子進行退火處理。藉由進行退火處理，而熱電半導體微粒子係結晶性變高，因熱電轉換材料之席貝克係數增大，故可進一步提高熱電性能指數。該退火處理通常係在熱電半導體微粒子之熔點以下之溫度範圍內進行。更具體言之，退火處理溫度較佳為在熱電半導體微粒子之熔點以下、熔點之 20%以上之溫度範圍。退火處理之方法，並無特別限定，不過不欲對熱電半導體微粒子帶來不良影響，則通常在氮、氬等之惰性氣體環境下，還原氣體環境下，或真空條件下等進行為佳。

該退火處理，具體言之，作為該熱電半導體微粒子，在使用鉍-碲系熱電半導體材料之情形，通常在 100 至 500℃，為數分鐘至數十小時。

【0040】(薄膜形成步驟)

本發明使用之支撐體，係如前述，有玻璃、矽、塑膠等。

作為將本發明之熱電半導體組成物塗布於支撐體上之方法，可列舉網版印刷、膠版印刷、凹版印刷、旋轉塗布、浸漬塗布、模塗布、噴塗、棒式塗布、刮刀等周知方法，並無特別限定。在將塗膜形成成為圖案狀之情形，較佳可使用網版印刷、模塗布等。

接著，藉由乾燥所得之塗膜，而使薄膜形成，作為乾燥方法，可採用熱風乾燥、熱輥乾燥、紅外線照射等先前周知之乾燥方法。加熱溫度通常為 80 至 150℃，加

熱時間因加熱方法而不同，通常為數 10 秒鐘至數 10 分鐘。

又，在熱電半導體組成物之調製中使用溶劑之情形，加熱溫度若為可乾燥已使用的溶劑之溫度範圍，則並無特別限定，但較佳為設定之溫度範圍不致對構成組成物之其他物質帶來不良影響。

所得之熱電轉換材料，在薄膜形成後，進一步亦可進行退火處理。藉由進行退火處理，使熱電性能穩定化，進一步可予提高。退火處理之方法係無特別限定，但與前述熱電半導體材料之微粒子之退火處理相同，通常在氮、氬等惰性氣體環境下、還原氣體環境下或真空條件下等進行，同時在對構成支撐體及組成物之導電性高分子、其他聚合物成分、有機化合物等無帶來不良影響之溫度範圍進行為佳。例如，以玻璃基板作為支撐體，以聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT)及聚苯乙烯磺酸(PSS)之混合物(PEDOT:PSS)作為導電性高分子，以聚丙烯酸作為水溶性聚合物，係以甘油作為沸點 100℃ 以上之有機化合物而使用之情形，退火處理溫度為 100 至 200℃、退火處理時間為 5 分鐘至 5 小時。

【0041】根據本發明之製造方法，可以簡便方法獲得熱電性能提高，低成本之熱電轉換材料。

[實施例]

【0042】其後，藉由實施例進一步詳細說明本發明，本發明係非以該等之例而作任何限定。

【0043】在實施例、比較例製作的熱電轉換材料之熱電性能評價、可撓性評價，係以下述方法計算導熱率、席貝克係數及導電率來進行。

<熱電性能評價>

(a)導熱率

導熱率之測定係使用 3ω 法計算導熱率(λ)。

(b)席貝克係數

依照 JIS C 2527 : 1994，測定在實施例及比較例製作的熱電轉換材料之熱電勢，並計算席貝克係數。將已製作的熱轉換材料之一端加熱，使用鉻鎳-鋁鎳熱電偶，測定在熱轉換材料兩端產生的溫度差，自鄰近接於熱電偶設置位置之電極，測定熱電動勢。

具體言之，將測定溫度差與電動勢之試料的兩端間距離設為 25mm，一端保持於 20°C，另一端自 25°C 至 50°C 以 1°C 單位加熱，測定此時之熱電動勢，自傾斜計算席貝克係數(S)。此外，熱偶及電極之設置位置，相對於薄膜之中心線，為互為對稱之位置，熱偶與電極之距離為 1mm。

(c)導電率

將實施例及比較例製作的熱電轉換材料，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，並計算導電率(σ)。

自所得之席貝克係數、導電率、導熱率，求得熱電性能指數 $Z(Z=\sigma S^2/\lambda)$ ，並計算無因次熱電性能指數 $ZT(T=300K)$ 。

<可撓性評價>

就在實施例及比較例製作的熱電轉換材料，以圓筒形心軸法評價心軸徑 $\Phi 10\text{mm}$ 時薄膜之可撓性。在圓筒形心軸試驗之前後，進行熱電性能評價，並評價熱電轉換材料之可撓性。

【0044】 (熱電半導體微粒子之製作方法)

(鉍-碲系熱電半導體材料)

藉由將為鉍-碲系熱電半導體材料之 p 型碲化鉍 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ (高純度化學研究所製，粒徑： $180\mu\text{m}$)，使用超微粉碎機 (Aishin Nano Technologies CO., LTD 公司製，Nano Jetmizer NJ-50-B 型)，在氮氣環境下粉碎，而製作平均粒徑不同之四種熱電半導體微粒子 T1 至 T4。關於粉碎所得之熱電半導體微粒子，以雷射繞射式粒度分析裝置 (CILAS 公司製，1064 型)，進行粒度分布測定。

此外，所得鉍-碲系熱電半導體材料之微粒子之平均粒徑，各自為 660nm (T1)、 $2.8\mu\text{m}$ (T2)、 $5.5\mu\text{m}$ (T3)、及 $180\mu\text{m}$ (T4)。

(鉍硒化物系熱電半導體材料)

藉由將為鉍硒化物系熱電半導體材料之 Bi_2Se_3 (高純度化學研究所製，粒徑： $80\mu\text{m}$) 與上述同樣地粉碎，製作平均粒徑不同之二種熱電半導體微粒子 T5、T6。此外，所得鉍硒化物系熱電半導體材料之平均粒徑，各為 $0.88\mu\text{m}$ (T5)、 $20\mu\text{m}$ (T6)。

【0045】 (實施例 1)

(1) 熱電半導體微粒子之退火處理步驟

將該 p 型碲化鉍 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ 之微粒子 (T1: 平均粒徑 660nm) 在氫-氬混合氣體環境下，於溫度 250°C 進行 1 小時退火處理，獲得 p 型碲化鉍之微粒子 (S1)。又，將經退火處理的熱電半導體微粒子以該雷射繞射式粒度分析裝置進行粒度分布測定。微粒子 (S1) 之平均粒徑為 2.4 μm 。

【0046】(2) 熱電半導體組成物之製作

以 (1) 所得之經退火處理的熱電半導體微粒子 (S1)、作為導電性高分子之聚(3,4-二氧乙基噻吩)(PEDOT) 及聚苯乙烯磺酸 (PSS) 之混合物 (PEDOT:PSS) (日本 AGFA 材料公司製，製品名: S305，固體成分 1 質量%)、作為黏著劑之丙烯酸聚合物 (Sigma Aldrich 公司製，製品名: 聚丙烯酸，重量平均分子量 100,000，固體成分: 40 質量%)、及作為沸點 100°C 以上之有機化合物之甘油 (Sigma-Aldrich 公司製)，成為表 1 所示摻含量，調製由熱電半導體組成物構成的塗膜液。

【0047】(3) 熱電轉換材料之製造

將以 (2) 調製的塗膜液，以旋轉塗布法塗布於為支撐體的玻璃基板上，於溫度 110°C，在氬環境下乾燥 10 分鐘，形成厚度 10 μm 之薄膜，製作熱電轉換材料。第 1 圖係由以實施例 1 所得熱電半導體組成物構成的薄膜之平面 SEM 照片。

【0048】(實施例 2)

將熱電半導體微粒子 (T1) 在與 (1) 相同條件下，進行合計 2 次退火處理，獲得 p 型碲化鉍之微粒子 (S2)。經退火處理的熱電半導體微粒子 (S2) 之平均粒徑為 5 μm 。

除了使用經退火處理的熱電半導體微粒子(S2)以替代 S1 以外，其他與實施例 1 同樣地製作熱電轉換材料。

【0049】(實施例 3)

將鉍硒化物系熱電半導體材料 Bi_2Se_3 之微粒子(T5: 平均粒徑 $0.88\mu\text{m}$)，在氫-氬混合氣體環境下，於溫度 300°C 進行 1 小時退火處理，獲得鉍硒化物系熱電半導體材料之微粒子(S3)。退火處理後的微粒子(S3)之平均粒徑為 $1.2\mu\text{m}$ 。除了使用鉍硒化物系熱電半導體材料之微粒子(S3)以外，其他與實施例 1 同樣地製作熱電轉換材料。

【0050】(實施例 4)

將熱電半導體微粒子(T5)在與實施例 3 相同條件，進行合計 2 次退火處理，獲得鉍硒化物系熱電半導體材料之微粒子(S4)。微粒子(S4)之平均粒徑為 $3\mu\text{m}$ 。除了使用經退火處理的熱電半導體微粒子(S4)以外，其他與實施例 3 同樣地，製作熱電轉換材料。

【0051】(實施例 5)

除了不進行熱電半導體微粒子(T1)之退火處理，直接使用 T1 以外，其他與實施例 1 同樣地製作熱電轉換材料。第 2 圖表示在實施例 5 所得之由熱電半導體組成物構成的薄膜，(a)為平面之 SEM 照片，(b)為剖面之 SEM 照片。

【0052】(實施例 6)

除了使熱電半導體微粒子之摻含量為 80 質量%，PEDOT:PSS、甘油、丙烯酸聚合物成為表 1 之摻含量以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0053】(實施例 7)

除了將熱電半導體微粒子自 T1 變更爲 T2 以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0054】(實施例 8)

除了使熱電半導體微粒子之摻含量爲 80 質量%，PEDOT:PSS、甘油、丙烯酸聚合物成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 7 同樣地製作熱電轉換材料。

【0055】(實施例 9)

除了將熱電半導體微粒子自 T1 變更爲 T3 以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0056】(實施例 10)

除了使熱電半導體微粒子之摻含量爲 80 質量%，使 PEDOT:PSS、甘油、丙烯酸聚合物成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 9 同樣地製作熱電轉換材料。

【0057】(實施例 11)

除了將 PEDOT:PSS 設爲表 1 之摻含量，甘油、丙烯酸聚合物不予摻合以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0058】(實施例 12)

除了將熱電半導體微粒子之摻含量設爲 80 質量%，PEDOT:PSS 成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 11 同樣地製作熱電轉換材料。

【0059】(實施例 13)

除了使熱電半導體微粒子之摻含量爲 60 質量%，PEDOT:PSS 成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 11 同樣地製作熱電轉換材料。

【0060】(實施例 14)

除了將熱電半導體微粒子之摻含量設為 40 質量%，PEDOT:PSS 成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 11 同樣地製作熱電轉換材料。

【0061】(實施例 15)

除了將熱電半導體微粒子自 T1 變更爲 T2 以外，其他與實施例 11 同樣地製作熱電轉換材料。

【0062】(實施例 16)

除了使熱電半導體微粒子之摻含量爲 80 質量%，PEDOT:PSS 成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 15 同樣地製作熱電轉換材料。

【0063】(實施例 17)

除了使熱電半導體微粒子自 T1 變更爲 T3 以外，其他與實施例 11 同樣地製作熱電轉換材料。

【0064】(實施例 18)

除了使熱電半導體微粒子之摻含量爲 80 質量%，PEDOT:PSS 成爲表 1 之摻含量以外，其他與實施例 17 同樣地製作熱電轉換材料。

【0065】(實施例 19)

除了將熱電半導體微粒子自 T1 變更爲 T4 以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0066】(實施例 20)

除了將熱電半導體微粒子自 T1 變更爲鉍硒化物系熱電半導體材料之微粒子 T6 以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0067】(比較例 1)

熱電半導體組成物係僅使用為導電性高分子之 PEDOT:PSS，與實施例 1 同樣地形成厚度 100nm 之薄膜，製作熱電轉換材料。

【0068】(比較例 2)

熱電半導體組成物係使 PEDOT:PSS、甘油、丙烯酸聚合物成為表 1 所示摻含量，並調製由熱電半導體組成物構成的塗膜液。使用該塗膜液，與實施例 1 同樣地形成厚度 5000nm 之薄膜，製作熱電轉換材料。

【0069】在實施例 1 至 20、比較例 1、2 所得熱電轉換材料之熱電性能評價結果如表 1 所示。

【0070】表 1

	熱電半導體微粒子				平均粒徑 (nm)	退火處理 (有無/次數)	導電性高分子 PEDOT : PSS (質量%)	其他成分		膜厚 (nm)	導電率 (S/cm)	席貝克係數 ($\mu\text{V/K}$)	導熱率 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	ZT
	p 型碲化鉍 摻含量 (質量%)	n 型鈹碲化物 摻含量 (質量%)	甘油 (質量%)	丙烯酸 聚合物 (質量%)										
實施例 1	90	-	(有/1)	2400(S1)	2	4	4	10000	350	88	0.32	0.2541	0.2541	
實施例 2	90	-	(有/2)	5000(S2)	2	4	4	10000	300	120	0.41	0.3161	0.3161	
實施例 3	-	90	(有/1)	1200(S3)	2	4	4	10000	120	-30	0.27	0.0120	0.0120	
實施例 4	-	90	(有/2)	3000(S4)	2	4	4	10000	140	-100	0.35	0.1200	0.1200	
實施例 5	90	-	(無/0)	660(T1)	2	4	4	5000	200	29	0.24	0.0210	0.0210	
實施例 6	80	-	(無/0)	660(T1)	4	8	8	5000	350	20	0.24	0.0175	0.0175	
實施例 7	90	-	(無/0)	2800(T2)	2	4	4	4000	350	73	0.36	0.1554	0.1554	
實施例 8	80	-	(無/0)	2800(T2)	4	8	8	4000	380	66	0.36	0.1379	0.1379	
實施例 9	90	-	(無/0)	5500(T3)	2	4	4	4600	270	63	0.55	0.0585	0.0585	
實施例 10	80	-	(無/0)	5500(T3)	4	8	8	4600	350	53	0.55	0.0536	0.0536	
實施例 11	90	-	(無/0)	660(T1)	10	-	-	200	400	18	0.24	0.0162	0.0162	
實施例 12	80	-	(無/0)	660(T1)	20	-	-	200	420	16	0.24	0.0134	0.0134	
實施例 13	60	-	(無/0)	660(T1)	40	-	-	200	435	15	0.24	0.0122	0.0122	
實施例 14	40	-	(無/0)	660(T1)	60	-	-	200	500	12	0.24	0.0090	0.0090	
實施例 15	90	-	(無/0)	2800(T2)	10	-	-	200	400	30	0.36	0.0300	0.0300	
實施例 16	80	-	(無/0)	2800(T2)	20	-	-	200	412	27	0.36	0.0250	0.0250	
實施例 17	90	-	(無/0)	5500(T3)	10	-	-	200	400	40	0.55	0.0349	0.0349	
實施例 18	80	-	(無/0)	5500(T3)	20	-	-	200	410	35	0.55	0.0274	0.0274	
實施例 19	90	-	(無/0)	18000(T4)	2	4	4	5000	50	100	2	0.0075	0.0075	
實施例 20	-	90	(無/0)	20000(T6)	2	4	4	5000	405	-60	1.2	0.0365	0.0365	
比較例 1	-	-	(無/0)	-	100	-	-	100	500	5	0.23	0.0016	0.0016	
比較例 2	-	-	(無/0)	-	20	40	40	5000	650	8	0.24	0.0052	0.0052	

【0071】含有熱電半導體微粒子及導電性高分子的實施例 1 至 20 之熱電轉換材料之無因次熱電性能指數 ZT，相較於由僅導電性高分子構成的比較例 1 為優異。尤其是，由實施例 1 至 4 可知，在使用經退火處理的熱電半導體微粒子之熱電轉換材料，顯示更優異的無因次熱電性能指數 ZT。

【0072】(實施例 21)

除了將支撐體以玻璃基板替代，製成聚對酞酸乙烯酯薄膜(東洋紡公司製，製品名：Cosmoshine PET100A4100，以下稱為 PET 基板)以外，其他與實施例 5 同樣地製作熱電轉換材料。

【0073】(實施例 22)

除了將支撐體以玻璃基板替代，製成 PET 基板以外，其他與實施例 7 同樣地製作熱電轉換材料。

【0074】(實施例 23)

除了將支撐體製成 PET 基板以外，其他與實施例 9 同樣地製作熱電轉換材料。

【0075】(比較例 3)

作為熱電半導體組成物，僅將熱電半導體微粒子(T1)分散於乙醇溶劑，以噴塗噴霧於 PET 基板上，在溫度 110℃，於氫環境下乾燥 10 分鐘，製作厚度為 1000nm 之薄膜(顆粒狀之熱電半導體組成物)。

【0076】關於在實施例 21 至 23 及比較例 3 所得之熱電轉換材料之可撓性評價結果如表 2 所示。

可知含有熱電半導體微粒子及導電性高分子的實施例 21 至 23 之熱電轉換材料，在圓筒形心軸試驗前後，無因次熱電性能指數 ZT 幾乎無降低，可撓性優異。一方面，僅由熱電半導體微粒子構成的比較例 3 之熱電轉換材料，因可撓性低，圓筒形心軸試驗後之薄膜無法維持形狀，故不能作為熱電轉換材料作用。

【0077】 表 2

	圓筒形心軸試驗前				圓筒形心軸試驗後			
	導電率 (S/cm)	席貝克係數 (μ V/K)	導熱率 (W/(m · K))	ZT (T : 300K)	導電率 (S/cm)	席貝克係數 (μ V/K)	導熱率 (W/(m · K))	ZT (T : 300K)
實施例 21	200	29	0.24	0.0210	196	28	0.24	0.0192
實施例 22	350	73	0.36	0.1554	330	74	0.36	0.1506
實施例 23	270	63	0.55	0.0585	267	63	0.55	0.0578
比較例 3	0.2	200	2	0.0001	0.02	—	2	—

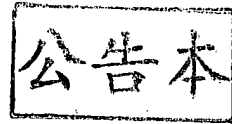
【0078】[產業上之可利用性]

本發明之熱電轉換材料，係製成進行熱及電氣之相互能量轉換的熱電轉換元件，可組裝於模組而被利用。具體言之，可簡便地以低成本製造，獲得熱電性能優異的熱電轉換材料，例如設置於建築物壁面之情形等，在大面積的用途等，可使用作為低成本之熱電轉換材料。

【符號說明】

無。

發明摘要



※ 申請案號：102109637

※ 申請日：102.3.19

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

(2006.01)

(H01L31/34)

熱電轉換材料及其製造方法

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND METHOD
FOR PRODUCING THE SAME

【中文】

本發明係提供一種熱電轉換材料及其製造方法，該熱電轉換材料之熱電性能及可撓性優異，可簡便地以低成本製造。

一種熱電轉換材料，其在支撐體上具有由含有熱電半導體微粒子與導電性高分子之熱電半導體組成物構成的薄膜，及

一種熱電轉換材料之製造方法，其含有在該支撐體上塗布該含有熱電半導體微粒子與導電性高分子之熱電半導體組成物並使其乾燥，由此形成薄膜之步驟。

【英文】

The present invention provides a thermoelectric conversion material and a method for producing same, wherein a thermoelectric conversion material is excellent in thermoelectric performance and bending properties, and is possible produced easily at a low cost;

wherein a thermoelectric conversion material having a thin film made of a thermoelectric semiconductor composition which containing thermoelectric semiconductor particles and conductive polymer on a support;

wherein a method for producing the thermoelectric conversion material comprises a step of applying a thermoelectric semiconductor composition containing a thermoelectric semiconductor particles and conductive polymer on the support, and drying the thermoelectric semiconductor composition, thereby forming a thin film.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 2 圖(a)、(b)。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【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. 一種熱電轉換材料，其特徵為在支撐體上具有由含有熱電半導體微粒子、導電性高分子與水溶性聚合物之熱電半導體組成物構成的薄膜，且該水溶性聚合物係水溶性聚乙烯聚合物。
2. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體微粒子之摻含量係占該熱電半導體組成物中之 30 至 99 質量%。
3. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體微粒子之平均粒徑係 10nm 至 200 μ m。
4. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體微粒子係鈹-碲系熱電半導體材料之微粒子。
5. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該導電性高分子係聚噻吩類或其衍生物。
6. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該水溶性聚合物在該熱電半導體組成物中之摻含量為 1 至 20 質量%。
7. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體組成物係進一步地含有沸點為 100°C 以上之有機化合物。
8. 如請求項 7 之熱電轉換材料，其中該有機化合物在該熱電半導體組成物中之摻含量為 1 至 20 質量%。
9. 如請求項 7 之熱電轉換材料，其中該有機化合物係選自甘油、山梨醇、氫化麥芽糖、二甘油、乙二醇、二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇(1,3-butanediol)、1,4-丁二醇、赤藻糖醇、山梨醇酐(sorbitan)、葡萄糖、1,2-丁二醇(1,2-butylene glycol)、2,3-丁二醇、3-甲基

-1,3-丁二醇、1,2-戊二醇、1,2-己二醇、三羥甲丙烷、新戊四醇、木糖醇、繭糖、及甘露糖醇中之一種或二種以上的多元醇。

10. 一種熱電轉換材料之製造方法，其係在支撐體上具有由含有熱電半導體微粒子、導電性高分子與水溶性聚合物之熱電半導體組成物構成的薄膜之如請求項 1 之熱電轉換材料的製造方法，其特徵為含有在該支撐體上塗布該熱電半導體組成物並使其乾燥，由此形成塗膜之步驟。
11. 如請求項 10 之熱電轉換材料之製造方法，其中該熱電半導體微粒子係在調製該熱電半導體組成物之前，事先經退火處理者。
12. 如請求項 11 之熱電轉換材料之製造方法，其中該退火處理係於該熱電半導體微粒子之熔點以下的溫度範圍內進行。