

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2015年10月29日(29.10.2015)



(10) 国際公開番号  
WO 2015/163178 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 35/32 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
H01L 29/06 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)  
H01L 35/22 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)  
H01L 35/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/061332
- (22) 国際出願日: 2015年4月13日(13.04.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2014-091118 2014年4月25日(25.04.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目2番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 青合 利明 (AOAI Toshiaki); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 米倉 修 (YONEKURA Osamu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式

社内 Kanagawa (JP). 林 直之 (HAYASHI Naoyuki); 〒2588577 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 Kanagawa (JP). 加納 丈嘉 (KANO Takeyoshi); 〒2588577 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 Kanagawa (JP).

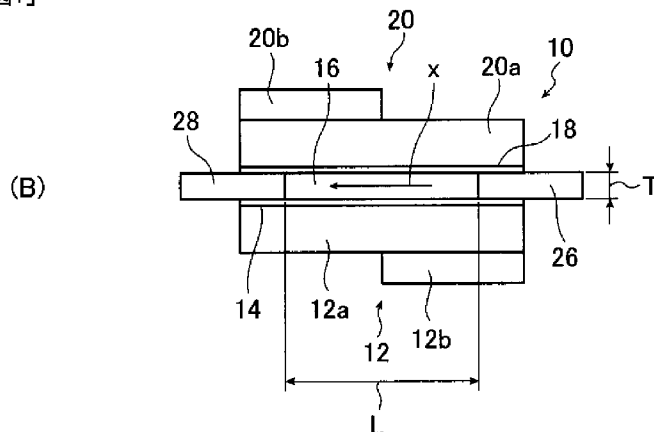
- (74) 代理人: 渡辺 望稔, 外 (WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 熱電変換素子および熱電変換素子の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A thermoelectric conversion element in which a thermoelectric conversion layer is formed using a more versatile material, and which achieves a higher amount of power generation, and a manufacturing method of said thermoelectric conversion element are provided. This thermoelectric conversion element is characterized by having: a first substrate which, in at least one portion in the planar direction, has a high heat conductive portion with higher heat conductivity than the other regions; a thermoelectric conversion layer which is arranged on the first substrate and which contains graphene in which some of the carbon atoms may be optionally replaced by heteroatoms, or a graphene laminate formed by laminating multiple layers of graphene; a second substrate which is arranged on the thermoelectric conversion layer and which has, in at least one portion in the planar direction, a high heat conductivity portion having a higher heat conductivity than other regions, wherein the high heat conductivity portion of the second substrate in the planar direction does not completely overlap with the high heat conductivity portion of the first substrate; and a pair of electrodes connected to the thermoelectric conversion layer so as to surround the thermoelectric conversion layer in the planar direction.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2015/163178 A1



MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー  
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー  
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,  
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、熱電変換層がより汎用性のある材料を用いて形成され、高い発電量が得られる熱電変換素子、および、この熱電変換素子の製造方法を提供する。本発明の熱電変換素子は、面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有する第 1 基板と、第 1 基板の上に配置される、炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されてもよいグラフェン、または、グラフェンが複数積層されてなるグラフェン積層体を含む熱電変換層と、熱電変換層の上に配置される、面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有し、かつ、面方向において自身の高熱伝導部が第 1 基板の高熱伝導部と完全には重複しない第 2 基板と、面方向に熱電変換層を挟むように、熱電変換層に接続される一対の電極とを有することを特徴とする。

## 明 細 書

発明の名称：熱電変換素子および熱電変換素子の製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換素子に関する。詳しくは、高い発電量が得られる熱電変換素子、および、この熱電変換素子の製造方法に関する。

### 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が、熱によって発電する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。

熱電変換素子は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、可動部を必要としない等の利点を有する。そのため、熱電変換素子を利用する発電装置は、例えば、焼却炉や工場の各種の設備など、排熱される部位に設けることで、動作コストを掛ける必要なく、簡易に電力を得ることができる。

[0003] 熱電変換素子は、一般的に、板状の基板の上に電極を有し、電極の上にブロック状の熱電変換層（発電層）を有し、熱電変換層の上に板状の電極を有してなる構成を有する（いわゆる、 $\pi$ 型やuni leg型の熱電変換素子）。

すなわち、通常の熱電変換素子は、電極で熱電変換層を厚さ方向に挟持し、熱電変換層の厚さ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させている。

[0004] これに対し、特許文献1には、高熱伝導部を有する基板を用いることにより、熱電変換層の厚さ方向ではなく、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が記載されている。

具体的には、特許文献1には、P型材料およびN型材料で形成された熱電変換層の両面に、熱伝導率が異なる2種類の材料で構成された柔軟性を有するフィルム基板を設け、熱伝導率が異なる材料を、基板の外面で、かつ、通電方向の逆位置に位置するように構成した熱電変換素子が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3981738号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 前述のように、熱電変換素子は、熱電変換層に接続される電極の離間方向、すなわち通電方向に温度差を生じさせることで、発電する。また、この温度差が大きい程、高い発電量を得ることができる。

従って、熱電変換層を電極で挟持してなる構成を有する、一般的な熱電変換素子では、熱電変換層に大きな温度差を生じさせるためには、熱電変換層を電極の挟持方向に厚くする必要がある。

[0007] これに対して、特許文献1に記載される熱電変換素子は、基板に設けられる高熱伝導部によって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。そのため、薄いシート状の熱電変換層でも熱電変換層を長くすることで、電極間方向に大きな温度差を生じさせることができ、高い発電量が得られる。

[0008] 一方、特許文献1では、熱電変換層に、 $CePd_3-YbPd$ などの希少な金属（レアメタル）を含む合金を用いており、材料の汎用性の点で難点がある。

また、近年、熱電変換素子の発電量のより一層の向上が求められており、発電量の更なる向上も必要であった。

[0009] 本発明の目的は、熱電変換層がより汎用性のある材料を用いて形成され、高い発電量が得られる熱電変換素子、および、この熱電変換素子の製造方法を提供することにある。

#### 課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、グラフェンおよび／またはグラフェン積層体を含む熱電変換層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。

[0011] (1) 面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有する第1基板と、

第1基板の上に配置される、炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されてもよいグラフェン、または、グラフェンが複数積層されてなるグラフェン積層体を含む熱電変換層と、

熱電変換層の上に配置される、面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有し、かつ、面方向において自身の高熱伝導部が第1基板の高熱伝導部と完全には重複しない第2基板と、

面方向に熱電変換層を挟むように、熱電変換層に接続される一対の電極とを有する、熱電変換素子。

(2) 熱電変換層にグラフェン積層体が含まれ、

グラフェン積層体が、黒鉛または黒鉛層間化合物である、(1)に記載の熱電変換素子。

(3) 第1基板と熱電変換層との間、および、第2基板と熱電変換層との間の少なくとも一方に密着層が介在する、(1)または(2)に記載の熱電変換素子。

(4) 第1基板の高熱伝導部と第2基板の高熱伝導部とが、面方向において、電極の離間方向に異なる位置に設けられる、(1)～(3)のいずれかに記載の熱電変換素子。

(5) 第1基板の高熱伝導部および第2基板の高熱伝導部が、積層方向に対して外面に位置する、(1)～(4)のいずれかに記載の熱電変換素子。

(6) 面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有する第1基板の上に、炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されてもよいグラフェン、または、グラフェンが複数積層されてなるグラフェン積層体を含む熱電変換層を形成する工程、

面方向に挟むようにして、熱電変換層に電極対を接続する工程、および、熱電変換層の上に、面方向の少なくとも一部に、他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有し、かつ、面方向において自身の高熱伝導部が第1基板の高熱伝導部と完全には重複しないように第2基板を積層する工程を有する、熱電変換素子の製造方法。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、熱電変換層がより汎用性のある材料を用いて形成され、高い発電量が得られる熱電変換素子、および、この熱電変換素子の製造方法を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0013] [図1] (A) は、本発明の熱電変換素子の一例を概念的に示す上面図、(B) は、同正面図、(C) は、同底面図である。

[図2] (A) ~ (D) は、本発明の熱電変換素子を利用する熱電変換モジュールを説明するための概念図である。

[図3] (A) および (B) は、本発明の熱電変換素子に利用可能な基板の別の例を概念的に示す正面図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の熱電変換素子および熱電変換素子の製造方法について、添付の図面に示される好適実施例を基に詳細に説明する。

なお、本発明の特徴点としては、熱電変換層に所定のグラフェンおよび／またはグラフェン積層体（以後、これらを総称して「グラフェン系材料」とも称する）が含有される点が挙げられる。グラフェン系材料は高い導電率を示すと共に、熱伝導率も高い材料である。そのため、従来、熱電変換性能向上に不利と考えられていたが、後述するいわゆる『in plane型』の熱電変換素子に適用することにより、大きな発電量が得られることを見出している。

[0015] <熱電変換素子>

図1に、本発明の熱電変換素子の一例を概念的に示す。なお、図1において、(A) は上面図（図1(B)を紙面上方から見た図）、(B) は正面図

(後述する基板等の面方向から見た図)、(C)は底面図(図1(B)を紙面下方から見た図)である。

[0016] 図1に示すように、熱電変換素子10は、基本的に、第1基板12と、第1密着層14と、熱電変換層16と、第2密着層18と、第2基板20と、電極26および電極28とを有して構成される。

具体的には、第1基板12の上に第1密着層14を有し、第1密着層14の上に熱電変換層16を有し、熱電変換層16の上に第2密着層18を有し、第2密着層18の上に第2基板20を有する。さらに、第1基板12と第2基板20(第1密着層14と第2密着層18)との間において、熱電変換層16を第1基板12および第2基板20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に電極26および電極28(電極対)が接続される。

[0017] 図1に示すように、第1基板12は、低熱伝導部12aおよび高熱伝導部12bを有する。同様に、第2基板20も、低熱伝導部20aおよび高熱伝導部20bを有する。図示例において、両基板は、互いの高熱伝導部が、電極26と電極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。

なお、両基板は、配置位置、および、表裏や面方向(基板面方向)の向きが異なるのみで、構成は同じであるので、第1基板12と第2基板20とを区別する必要がある場合を除いて、説明は第1基板12を代表例として行う。

[0018] 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。

従って、第1基板12の一面(一方の表面)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 1 2 の他方の面は、全面が低熱伝導部 1 2 a となる。

なお、本発明の熱電変換素子において、第 1 基板（第 2 基板）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 3（A）に概念的に示すように、低熱伝導部 1 2 a 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 1 2 b を組み込んでなる構成でもよい。

さらに、第 1 基板は図 1（A）に示す積層体で、第 2 基板は図 3（A）に示す凹部に高熱伝導部を組み込んでなる構成等、第 1 基板と第 2 基板とで、高熱伝導部の形成方法が異なってもよい。

[0019] 熱電変換素子 1 0 は、例えば、熱源との接触など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 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、電力が発生する。図示例においては、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、発電する。また、電極 2 6 および電極 2 8 に配線を接続することにより、加熱等によって発生した電力（電気エネルギー）が取り出される。

[0020] 本発明の熱電変換素子 1 0 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（以下、この構成を『in plane型』とも言う）を有し、かつ、熱電変換層 1 6 に後述するグラフェンおよび／またはグラフェン積層体（グラフェン系材料）が含まれることにより、高い発電量が得られる熱電変換素子を実現している。

以下、その機構について詳述する。

[0021] まず、グラフェン系材料は、導電率が高く、温度差による発電力が高い（ゼーベック係数も金属に比べ大きい）。

一方、熱電変換層は、ゼーベック係数が大きく、かつ、導電率が高い程、

高い発電量が得られる。従って、熱電変換層にグラフェン系材料を用いることにより、高い発電量を示す熱電変換素子が得られることが考えられる。

しかしながら、その反面、グラフェン系材料は、熱伝導率が高い。

[0022] 前述のように、通常の熱電変換素子（例えば、uni leg型の熱電変換素子）は、ブロック状の熱電変換層を電極で挟持してなる構成を有する。このような熱電変換素子では、熱電変換層を厚くすることにより、電極と電極との離間方向すなわち電極対の離間方向（以下、『電極間方向』とも言う）で熱電変換層に生じる温度差を大きくできる。

しかしながら、上述したように、グラフェン系材料は、熱伝導率が高い。そのため、ブロック状の熱電変換層を用いる通常の熱電変換素子では、グラフェン系材料を熱電変換層に用いると、熱電変換層を厚くしても、熱電変換層に温度差を生じさせることが非常に困難で、高い発電量が得られない。

そのため、ブロック状の熱電変換層を電極で挟持してなる通常の熱電変換素子では、熱伝導率が高いグラフェン系材料を熱電変換層に用いることはできず、できるだけ熱伝導率が低い材料を用いて、熱電変換層を形成している。

[0023] 一方、in plane型である本発明の熱電変換素子10は、第1基板12は高熱伝導部12bを、第2基板20は高熱伝導部20bを、それぞれ有し、かつ、高熱伝導部12bと高熱伝導部20bとは、重複せずに面方向に異なる位置に配置される。従って、例えば、第1基板12側に熱源を設けると、高熱伝導部12bと高熱伝導部20bとの間で、熱電変換層16の面方向に温度差が生じる。すなわち、in plane型である本発明の熱電変換素子10では、図1(A)～図1(C)に矢印xで概念的に示すように、シート状の熱電変換層16の面方向に熱が流れる。

そのため、本発明の熱電変換素子10は熱電変換層16を厚くしなくても、電極間のシート状の熱電変換層16において大きな温度差を生じさせることができる。また、熱電変換層16を電極間方向に長くすることにより、面方向の長い距離の温度差によって、より高い発電量が得られる。

[0024] より具体的には、本発明者らの検討によれば、in plane型の熱電変換素子では、グラフェン系材料のように熱伝導率が高い材料で熱電変換層を形成しても、熱電変換層に温度差を生じさせることができる。

水や電気と同様に、熱も、伝わる経路すなわち流路が大きい程、流れ易い。また、熱の流路が短い程、伝熱し易く、流れ方向の温度差が生じ難い。

ここで、in plane型の熱電変換素子10は、熱電変換層16が、ブロック状ではなく薄いシート状である。そのため、in plane型の熱電変換素子10では、熱電変換層16における熱の流路が狭く、熱が流れ難いため、熱電変換層16中において温度差を生じさせ易い。

加えて、前述のように、in plane型の熱電変換素子10は、熱電変換層16を薄くすることで、より温度差を生じさせ易い。また、可撓性も良好にしやすい。

すなわち、本発明の熱電変換素子10は、in plane型とすることにより、熱伝導率が高いグラフェン系材料を用いても、熱電変換層16に温度差を生じさせることができ、高い発電量を得ることができる。

以後、熱電変換素子10に使用される各部材について詳述する。

[0025] (第1基板および第2基板)

第1基板12および第2基板20は、上述したように熱電変換層16の両面側に配置され、それぞれ低熱伝導部および高熱伝導部を有する。上述したように、以下の説明では、第1基板12を代表例として行う。

第1基板12は、低熱伝導部12aおよび高熱伝導部12bを有する。

低熱伝導部12aは、ガラス板、セラミックス板、プラスチックフィルムなど、絶縁性を有し、かつ、熱電変換層16や電極26等の形成等に対する十分な耐熱性を有するものであれば、各種の材料からなる物が利用可能である。

好ましくは、低熱伝導部12aには、プラスチックフィルムが利用される。低熱伝導部12aにプラスチックフィルムを用いることにより、軽量化やコストの低下を計ると共に、可撓性を有する熱電変換素子10が形成可能と

なり、好ましい。

[0026] 低熱伝導部 1 2 a に利用可能なプラスチックフィルムとしては、具体的には、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等のポリエステル、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエーテルスルホン、シクロオレフィンポリマー、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)、トリアセチルセルロース(TAC)等の樹脂、ガラスエポキシ、液晶性ポリエステル等からなるフィルム(シート状物/板状物)が例示される。

なかでも、熱伝導率、耐熱性、耐溶剤性、入手の容易性や経済性等の点で、ポリイミド、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等からなるフィルムは、好適に利用される。

[0027] 高熱伝導部 1 2 b は、低熱伝導部 1 2 a 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が好適に利用される。

[0028] なお、本発明において、第 1 基板 1 2 の厚さ、低熱伝導部 1 2 a 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。

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、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。

[0029] 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、図示例に限定されず、各種の位置が利用可能である。

例えば、第1基板12において、高熱伝導部12bは、面方向において低熱伝導部12aに内包されてもよい。あるいは、高熱伝導部12bは、面方向において、一部を第1基板12の端部に位置し、それ以外の領域を低熱伝導部12aに内包されてもよい。

さらに、第1基板12は、面方向に複数の高熱伝導部12bを有してもよい。

[0030] なお、図1に示す熱電変換素子10は、第1基板12と第2基板20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12および第2基板20は、共に、高熱伝導部12bおよび高熱伝導部20b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12および第2基板20が、共に、高熱伝導部12bおよび高熱伝導部20bを積層方向の内側に位置する構成でもよい。または、第1基板12が高熱伝導部12bを積層方向の外側に位置し、第2基板20が高熱伝導部20bを積層方向の内側に位置するような構成でもよい。

なお、高熱伝導部が金属等の導電率を有する材料で形成され、かつ、積層方向の内側に配置される場合で、かつ、第1密着層14および／または第2密着層18が、導電性を有する場合には、高熱伝導部と、電極26および電極28との絶縁性を確保するために、間に絶縁層等を形成してもよい。

[0031] 図示例の熱電変換素子10は、基板面に直交する方向から見た際に電極間方向において対面して当接するように、第1基板12の高熱伝導部12bと、第2基板20が高熱伝導部20bとが、電極間方向で、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、第1基板の高熱伝導部と、第2基板の高熱伝導部とが、面方向において完全には重複しなければ、各種の構成が利用可能である。言い換えれば、本発明の熱電変換素子は、第1基板の高熱伝導部と第2基板の高熱伝導部とが、面方向（基板面）と直交する方向から見た際に完全には重複しなければ、各種の構成が利用可能である。なお

、以下の例においても、高熱伝導部は、図 1 (B) に示すように低熱伝導部の上に載置されてもよく、または、図 3 (A) に示すように低熱伝導部に形成した凹部に組み込まれてもよい。

[0032] 例えば、図 1 に示す例において、第 1 基板 1 2 の高熱伝導部 1 2 b を図中右側に移動し、第 2 基板 2 0 の高熱伝導部 2 0 b を図中左側に移動して、両高熱伝導部を、電極間方向（面方向）に離間させてもよい。具体的には、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 とは、面方向において、電極 2 6 と電極 2 8 との離間方向における熱電変換層 1 6 の大きさに対して、電極間方向に 1 0 ~ 9 0 % 離間させるのが好ましく、1 0 ~ 5 0 % 離間させるのがより好ましい。

または、この両高熱伝導部が離間する構成において、高熱伝導部 1 2 b および／または高熱伝導部 2 0 b に、他方に向かう凸部を設け、面方向において、両基板の高熱伝導部が一部重複するようにしてもよい。

[0033] 逆に、図 1 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。

[0034] また、例えば、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（直径と一辺の長さが一致）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ですが、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。

[0035] （第 1 密着層および第 2 密着層）

熱電変換素子 1 0 において、第 1 基板 1 2 の上には、第 1 密着層 1 4 を介して熱電変換層 1 6 を有する。また、熱電変換層 1 6 の上には、第 2 密着層 1 8 を介して第 2 基板 2 0 を有する。すなわち、熱電変換素子 1 0 において、第 1 基板 1 2 と熱電変換層 1 6 との間には、第 1 密着層 1 4 が設けられ、第 2 基板 2 0 と熱電変換層 1 6 との間には、第 2 密着層 1 8 が設けられる。

このような密着層が配置されることにより、熱電変換層 16 と第 1 基板 12 および第 2 基板 20 との十分な密着性を確保することができ、熱電変換素子 10 を湾曲または折り曲げた後にも熱電変換層 16 と第 1 基板 12（または、第 2 基板 20）との間の剥離が生じにくく、湾曲または折り曲げた後でも熱電変換素子 10 が所望の効果を示しやすく、可撓性により優れる熱電変換素子 10 を得ることができ、好ましい。なお、図 1 においては、第 1 密着層 14 および第 2 密着層 18 を配置しているが、熱電変換層 16 と第 1 基板 12（または、第 2 基板 20）とが十分に密着している場合は、上記密着層は配置しなくてもよい。

[0036] 第 1 密着層 14 および第 2 密着層 18 は、第 1 基板 12 および第 2 基板 20 の形成材料に応じて、第 1 基板 12 および第 2 基板 20 と、熱電変換層 16 との十分な密着力が得られる材料からなるものが、各種、利用可能である。

第 1 密着層 14 および第 2 密着層 18 を構成する材料としては、具体的には、無機系密着剤、または、有機系密着剤に分類できる。

無機系密着剤としては、例えば、シリケートイオン、ポリシリケートイオンおよびコロイド状シリカイオンからなるアルカリ金属ケイ酸塩（例えば、ケイ酸ナトリウム）に硬化剤として金属酸化物、金属水酸化物、リン酸塩またはホウ酸塩を添加した材料、第 1 リン酸金属塩（例えば、リン酸アルミニウム）に硬化剤として金属酸化物、金属水酸化物、ケイ酸塩またはホウ酸塩を添加した材料、無水ケイ酸の微粒子を水分散したコロイド溶液材料が挙げられる。また、金属アルコキシド（例えば、テトラアルコキシシランや、置換基を有するシランカップリング剤など）から形成されるゾルゲル塗膜を密着層として使用できる。これらの無機系密着剤に、耐熱性、熱伝導性、電気伝導性などを向上させる目的で、金属粉、金属塩粒子を充填剤として添加してもよい。

有機系密着剤としては、デンプン（例えば、デキストリン）、タンパク（例えば、ガゼイン）、天然ゴム（例えば、ラテックス）などの天然高分子に

、必要に応じ可塑剤、硬化剤、充填剤、溶剤を添加した材料、熱可塑性樹脂（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリ塩化ビニル、ポリアクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン）、熱硬化性樹脂（例えば、メラミン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂）、エラストマー樹脂（例えば、クロロプレンゴム、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム）などの合成高分子に、必要に応じ可塑剤、硬化剤、充填剤、溶剤を添加した材料が挙げられる。

なお、第1密着層14と第2密着層18の形成材料は、同じでも異なってもよい。

密着層を形成する方法は、使用される材料に応じて適宜最適な方法が選択される。上記無機系密着剤または有機系密着剤を含む溶液を所定の基板に塗布、乾燥して密着層を形成する方法、上記密着剤のシートを所定の基板に貼り付ける方法の他、気相成長法により金属酸化物からなる膜を形成する方法などが挙げられる。

[0037] 第1密着層14および第2密着層18の厚さは、第1密着層14および第2密着層18の形成材料、第1基板12および第2基板20の大きさ等に応じて、十分な密着力を得られる厚さを、適宜、設定すればよい。

なかでも、熱電変換層と基板との密着性、および、熱電変換素子の薄型化のバランスの点で、0.1~50 $\mu\text{m}$ が好ましく、1~20 $\mu\text{m}$ がより好ましい。

[0038] なお、第1密着層14および／または第2密着層18は、図示例のように、第1基板12および第2基板20の全面に対応して形成してもよく、第1基板12および第2基板20の熱電変換層16に対応する領域のみに形成してもよい。

[0039] (熱電変換層)

熱電変換層16は、熱を電気に変換する機能を有する層である。

熱電変換素子10において、第1基板12の上に、第1密着層14を介して熱電変換層（発電層）16が配置される。また、熱電変換層16の上には

、第2密着層18を介して第2基板20が配置される。なお、前述のように、両基板は積層方向において、高熱伝導部を外側に位置する。従って、熱電変換層16は、一方の面が第1基板12の全面が低熱伝導部12aとなる面に対面し、他方の面が第2基板20の全面が低熱伝導部20aとなる面に対面する。

熱電変換層16は、面方向の中心を、両基板の低熱伝導部と高熱伝導部との境界に一致して設けられる。

また、熱電変換層16には、面方向に挟むように、電極26および電極28からなる電極対が接続される。

[0040] 本発明の熱電変換素子10において、熱電変換層16は、グラフェンまたはグラフェン積層体を含む。なお、熱電変換層16には、グラフェンおよびグラフェン積層体の両方が含まれていてもよい。

グラフェンとは、ベンゼン環（炭素原子の六角形構造）が平面状に規則的な並んだシート（炭素分子のシート）である。本明細書では、グラフェンとは、シート単層（1原子層の炭素分子のシート）を意図する。なお、上記グラフェンは、一部が酸化されていてもよく、例えば、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、または、エポキシ基等の酸素官能基が含まれていてもよい。

また、上記グラフェンは、炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されてもよい。つまり、ヘテロ原子がドーピングされたグラフェンであってもよい。ヘテロ原子の種類は特に制限されないが、例えば、窒素原子が挙げられる。

[0041] グラフェン積層体とは、上記グラフェンが複数積層されてなる積層体である。例えば、上記グラフェンがヘテロ原子を含まない場合、形成されるグラフェン積層体はいわゆる黒鉛（グラファイト）に該当する。グラフェン積層体において積層されるグラフェンの積層数は特に制限されないが、取り扱い性の点から、2層以上が好ましく、さらに好ましくは10～200,000層の積層体を使用される。

また、グラフェン積層体としては、グラフェン間にゲスト剤（挿入化合物

）として原子（金属原子、金属イオン）や分子（酸、ハロゲン化合物、金属塩など）が挿入（インターカレーション）された黒鉛層間化合物（グラファイトインターカレーション化合物）であってもよい。

ゲスト剤（挿入化合物）としては、グラフェン間に挿入させてグラフェン間の間隔を広げることができる化合物であれば、特に限定されないが、例えば、酸、金属、ハロゲン化合物、金属塩化合物、有機金属化合物、および有機化合物などが挙げられる。酸としては、例えば、硝酸、塩酸、硫酸、クロム酸、リン酸、過塩素酸、ヨウ素酸、アルキルアミノカルボン酸などのカルボン酸などが挙げられる。金属としては、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、バリウム、スカンジウムなどのアルカリ土類金属、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、イットリウム、サマリウム、ユーロピウムなどの遷移金属などが挙げられる。ハロゲン化合物としては、例えば、臭素、塩化ヨウ素、塩化臭素、臭化ヨウ素、フッ化ヨウ素、フッ化臭素、フッ化塩素が挙げられる。金属塩化合物としては、例えば、塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化鉄、塩化銅、塩化アンチモン、塩化モリブデン、五フッ化ヒ素、五フッ化アンチモン、五フッ化ニオブなどが挙げられる。有機金属化合物としては、トリフェニルホスフィンロジウムなどの錯体分子の他、有機亜鉛化合物、有機スズ化合物などが挙げられる。有機化合物としては、炭化水素系化合物、有機シラン系化合物、アルキルアミンやピリジン等の有機アミン系化合物、およびジメチルスルホキシドなどの有機硫黄系化合物などの他、（メタ）アクリル酸エステル類、エチレン、プロピレンなどの不飽和炭化水素化合物、スチレン、アクリロニトリルなどの重合性化合物が挙げられる。

挿入化合物は単独で用いられても2種以上が併用されてもよい。

なお、上記黒鉛層間化合物の製造方法は特に制限されず、例えば、特開昭62-87407公報、特開平2-26820公報、Advances in Physics, 51巻, 1~186頁, 2002年、炭素, 2007年, 373~378頁

など文献記載の公知の方法により製造できる。

[0042] 熱電変換層中における上記グラフェンおよびグラフェン積層体の含有量は特に制限されないが、より高い発電量が得られる点で、熱電変換層全質量に対して、グラフェンおよびグラフェン積層体の合計質量が20質量%以上が好ましく、50質量%以上がより好ましい。上限は特に制限されないが、100質量%が挙げられる。

[0043] なお、グラフェンまたはグラフェン積層体を含む熱電変換層16の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、下記方法を好適な方法として挙げることができるが、これに限定されるものではない。

(a) 銅、ニッケルなどの仮基板にメタングスなどの炭化水素を炭素源とした化学気相成長法(CVD法)によりグラフェン積層体を形成し、所定の基板に転写する。

(b) グラファイトを溶剤中、超音波などで分散し、生成した分散液(グラフェンまたはグラフェン積層体を含む分散液)を塗布、乾燥する。

(c) グラファイトを酸化後、溶剤中で分散、酸化グラフェン化合物として剥離し、生成した酸化グラフェン分散液を塗布、乾燥後、還元処理する。

(d) グラファイトをエタノールなどの超臨界流体により、グラフェン層を剥離、分散させ、生成した分散液を塗布、乾燥する。

(e) ポリイミドなどの高分子フィルムを高温で熱分解し、高配向性のグラファイト化したシートを作製して、必要に応じグラフェン層間にゲスト剤を挿入後、所定の基板に貼り付ける。

また、熱電変換層には、本発明の効果を損なわない範囲で、グラファイト系材料以外の他の材料が含まれていてもよく、例えば、分散剤として使用する樹脂、塗布性を調整する界面活性剤、さらにドーピングにより導電率を調整する酸、金属塩、ルイス酸化合物、酸化剤、ポリエチレンジアミンなどのアミン化合物、トリフェニルホスフィンなどのホスフィン化合物、アンモニウム塩のヒドロキシドなどの塩基が挙げられる。また、粘度を調整するために、シリカなどの微粒子、シランカップリング剤などの増粘剤も用いるこ

とができる。

[0044] 本発明の熱電変換素子 10 において、熱電変換層 16 の厚さ、電極間方向の長さ、この長さと直交する方向の長さ、面方向の大きさ、基板に対する面方向の面積率等は、熱電変換素子 10 の大きさや用途等に応じて、適宜、設定すればよい。

ここで、本発明の熱電変換素子 10 においては、図 1 (B) に示すように、電極間方向の熱電変換層 16 の長さを L、熱電変換層 16 の厚さ（積層方向のサイズ）を T とした際に、 $L/T$  のアスペクト比を熱電変換性能の観点から適宜調整できるが、 $L/T$  のアスペクト比が 4~500, 000 であるのが好ましく、10~10, 000 であるのがより好ましく、20~500 であるのがさらに好ましく、200~500 であるのが特に好ましい。

前述のように、熱電変換層 16 の電極間方向の温度差を大きくするためには、熱電変換層 16 が薄い方が有利であり、また、電極間で熱電変換層 16 が長い方が有利である。そのため、熱電変換層 16 における  $L/T$  のアスペクト比が上記範囲内であれば、熱電変換層 16 に大きな温度差を生じさせて、より高い発電量を得ることができる。

[0045] また、熱電変換層 16 の長さ L は、製造プロセスを踏まえ、モジュール面積当たりの素子の数から適宜調整される。素子数を増やすことで熱起電力が大きくなることから、長さ L は 50  $\mu\text{m}$ ~5 mm が好ましく、100  $\mu\text{m}$ ~1 mm がより好ましい。

また、熱電変換層 16 の厚さ T は、製造プロセスを勘案し、素子の抵抗値を下げる点から、0.1~100  $\mu\text{m}$  が好ましく、1~50  $\mu\text{m}$  がより好ましく、1~25  $\mu\text{m}$  がさらに好ましい。

[0046] (電極)

熱電変換層 16 には、熱電変換層 16 を面方向に挟持するように、電極 26 および電極 28 が接続される。

電極 26 および電極 28 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、クロム

、銅合金などの金属材料、酸化インジウムスズ（ITO）や酸化亜鉛（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、白金、ニッケル、銅合金等は好ましく例示され、金、白金、ニッケルはより好ましく例示される。

[0047] また、電極26および電極28の厚さや大きさ等も、熱電変換層16の厚さや、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。

[0048] （その他の構成）

さらに、本発明の熱電変換素子10は、必要に応じて、熱電変換層16や電極26および電極28等の劣化を防止するための、ガスバリア層（パッシベーション層）を有してもよい。

この層は、例えば、熱電変換層16と第1密着層14および第2密着層18との間や、第1密着層14と第1基板12との間および第2密着層18と第2基板20との間、または、第1基板12および第2基板20の外面側等に設ければよい。

ガスバリア層を構成する材料は特に制限されず、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウムなどの金属酸化物や、酸窒化ケイ素、酸窒化アルミニウムなどの酸窒化物や、これらの金属酸化物または酸窒化物と有機化合物（例えば、有機高分子）とのハイブリッド材料などが挙げられる。

なお、例えば、第1密着層14および／または第2密着層18を酸化ケイ素や酸化アルミニウムで形成した場合には、密着層がガスバリア層としても作用する。

[0049] <熱電変換モジュール>

図2（A）～図2（D）に、このような本発明の熱電変換素子10を、複数、直列に接続してなる熱電変換モジュールの一例を示す。なお、図2（A）～図2（C）は上面図、（D）は正面図である。

本例において、第1基板12Aおよび第2基板20A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同間隔で、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12Aおよび第2基板20A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2（A）、図2（C）および図2（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3（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材料に、一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等間隔で形成して、この溝に高熱伝導材料を組み込んでなる構成でもよい。

[0050] 図2（B）および図2（C）に概念的に示すように、熱電変換層16は矩形の面形状を有し、第1基板12Aの全面が低熱伝導部12aである側の表面（図2（D）を図中上下方向に表裏反転した状態）に、低熱伝導部12aと高熱伝導部12bとの境界と中心とを面方向で一致させて形成される。図示例においては、熱電変換層16の図2（B）における横方向（以下、単に『横方向』とも言う）の大きさは、高熱伝導部12bの幅と同じである。なお、言い換えれば、横方向とは、低熱伝導部12aと高熱伝導部12bとの交互の配列方向である。

熱電変換層16は、横方向に、低熱伝導部12aと高熱伝導部12b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16は、横方向に、高熱伝導部12bの幅（すなわち熱電変換層16の大きさ）と同じ間隔で等間隔に形成される。

また、熱電変換層16は、横方向に等間隔に配列された熱電変換層16の列が、図2（B）における上下方向（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。なお、言い換えれば、上下方向とは、低熱伝導部12aと高熱伝導部12bの延在方向である。

さらに、図2（B）に示すように、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、高熱伝導部12bの幅だけ、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、高熱伝導部 12 b の幅だけ、互い違いに形成される。

なお、第 1 基板 12 A の熱電変換層 16 の形成面には、全面に、第 1 密着層 14 が形成されている。

[0051] 各熱電変換層 16 は、電極 26（電極 28）によって直列に接続される。具体的には、図 2（B）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、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、電極 26 によって接続される。

さらに、熱電変換層 16 の横方向の端部では、上下方向に隣接する列の熱電変換層 16 が、電極 26 によって接続される。この横方向の列の端部での電極 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。

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。

[0052] さらに、図 2（A）に概念的に示すように、熱電変換層 16 および電極 26 の上に、第 2 基板 20 A の全面が低熱伝導部 20 a 側を下方にして、かつ、低熱伝導部 12 a と高熱伝導部 12 b との境界を第 1 基板 12 A と一致させて、第 2 基板 20 A が積層される。この積層は、第 1 基板 12 A の高熱伝導部 12 b と第 2 基板 20 A の高熱伝導部 20 b とが、互い違いになるように行われる。

なお、図示はされないが、第 2 基板 20 A の積層に先立ち、第 1 基板 12 A を全面的に覆うように、熱電変換層 16 および電極 26 の上に第 2 密着層 18 が形成される。

[0053] 従って、第 1 基板 12 A の低熱伝導部 12 a と第 2 基板 20 A の高熱伝導部 20 b とが面方向に一致して対面し、第 1 基板 12 A の高熱伝導部 12 b と第 2 基板 20 A の低熱伝導部 20 a 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、多数、直列に接続してなる、熱電変換モジュールが構成される。

[0054] 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、高熱伝導部 12 b（すなわち高熱伝導部 20 b）の幅だけ、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、高熱伝導部 12 b の幅だけ、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 12 A の高熱伝導部 12 b と第 2 基板 20 A の低熱伝導部 20 a のみの領域とに対面し、他方の半分が第 1 基板 12 A の低熱伝導部 12 a のみの領域と第 2 基板 20 A の高熱伝導部 20 b とに対面する。

例えば、図 2（B）の上から下への直列の接続方向で見た場合には、図 2（A）～図 2（C）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 12 A の高熱伝導部 12 b および第 2 基板 20 A の低熱伝導部 20 a のみの領域に対面し、下流側の半分が第 1 基板 12 A の低熱伝導部 12 a のみの領域および第 2 基板 20 A の高熱伝導部 20 b に対面する。

従って、第 1 基板 12 A 側または第 2 基板 20 A 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。

[0055] <熱電変換素子の製造方法>

以下、図 1 に示す熱電変換素子 10 の製造方法の一例を説明することにより、本発明の熱電変換素子の製造方法について詳細に説明する。

[0056] 低熱伝導部 12 a および高熱伝導部 12 b を有する第 1 基板 12（12 A）、および、低熱伝導部 20 a および高熱伝導部 20 b を有する第 2 基板 20（20 A）を用意する。

[0057] 第 1 基板 12 および第 2 基板 20 は、フォトリソグラフィ、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、低熱伝導材料と高熱伝導材料とを積層した板材を用意し、高熱伝導材料の一部をエッチング等によって除去して、第1基板12および第2基板20を作製する方法が例示される。この場合には、第1基板12および第2基板20は、一方の面が、全面にわたって低熱伝導部である平面状で、他方の面が、平面状の低熱伝導部の上に凸状の高熱伝導部が形成された、凹凸を有するものとなる（図1（B）および図2（D）参照）。

別の方法として、シート状の低熱伝導材料の一部にエッチング等によって凹部を形成し、この凹部を埋めるように、マスクを用いる真空蒸着等によって高熱伝導部を形成して、第1基板12および第2基板20を作製する方法が例示される。この場合には、第1基板12および第2基板20は、図1や図2（D）等々に示されるような、両面が平面状のものとなる（図3（A）および図3（B）参照）。

また、第1基板12および第2基板20は、市販品も利用可能である。

[0058] 第1基板12の高熱伝導部12bが形成されていない側の表面に、第1密着層14を形成する。

第1密着層14は、第1密着層14の形成材料に応じて、真空蒸着やスパッタリング等の気相堆積法（真空成膜法）、塗布法、印刷法等の公知の方法で形成すればよい。あるいは、接着シートや接着剤を用いて、第1密着層14を形成してもよい。

[0059] 次に、第1密着層14の上に、熱電変換層16を形成する。

熱電変換層16は公知の方法で製造でき、例えば、上記（a）～（e）の方法が挙げられる。

上記方法（a）では、仮基板上に化学気相成長法（CVD法）により熱電変換層を一旦形成して、次に、仮基板を除去して（例えば、仮基板のみをエッチング液にて溶解させ）、得られた熱電変換層を第1基板上に転写（載置）する。仮基板としてはグラフェンまたはグラフェン積層体を製造することができる基板が用いられ、例えば、触媒（例えば、Ni）が表面に担持された基板（SiO<sub>2</sub>膜）、銅フォイルなどが挙げられる。

また、上記方法（b）～（d）では、グラフェンおよび／またはグラフェン積層体、酸化グラフェンを含む分散液を第1基板上に塗布、乾燥し、酸価グラフェンを使用した場合は必要に応じてさらに還元処理を施すことで熱電変換層を形成する。分散液の製造方法は公知の方法を採用でき、例えば、黒鉛（グラファイト）に溶媒中を加え、必要に応じて酸化後、超音波などの分散処理を施す方法や、エタノールなどの超臨界流体で処理する方法が挙げられる。使用される溶媒は、公知の溶媒が使用される。

上記方法（e）では、ポリイミドなどの高分子フィルムを高温分解処理して、高配向性のグラファイトシートを作製し、必要に応じ、グラフェン層間に上記ゲスト剤を公知の方法で挿入させた後、第1基板上に密着層を介し貼り付ける。なお上記高配向性グラファイトシートについては市販品があり、同市販品を使用してもよい。

[0060] 次いで、熱電変換層16を面方向で挟むように、電極26および電極28を形成する。

電極26および電極28の形成は、電極26および電極28の形成材料等に応じて、公知の方法で行えばよい。

[0061] 次いで、第1基板12（第1密着層14）の全面に対応して、熱電変換層16、電極26および電極28の上に、第2密着層18を形成する。あるいは、熱電変換層16の上のみに、第2密着層18を形成する。

第2密着層18は、第2密着層18の形成材料に応じて、第1密着層14と同様の公知の方法で形成すればよい。

[0062] さらに、用意した第2基板20を、高熱伝導部20bが形成されていない側を向けて、熱電変換層16に貼着して、熱電変換素子10を作製する。

[0063] このような本発明の熱電変換素子は、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、廃熱発電機などの発電機や、腕時計用電源、半導体駆動電源、小型センサ用電源などの各種装置（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などのセンサ素子

用途も例示される。

[0064] 以上、本発明の熱電変換素子および熱電変換素子の製造方法について詳細に説明したが、本発明は上述の例に限定はされず、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

[0065] 以下、本発明の具体的実施例を挙げて、本発明の熱電変換素子について、より詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0066] <合成例 1 : 熱電変換材料の調製>

(グラフェン積層体 (グラファイト) の分散液の作製)

超高純度人造グラファイト (SECカーボン株式会社製) 1 g に N-メチルピロリドン 10 g を添加し、超音波バス中で、6 時間超音波処理した。生成した分散液は、5 時間静置しても沈降物はなく、均一な分散液 (グラフェン積層体 (グラファイト) の分散液) であった。得られた分散液をシリコンウェハー上に塗布し、乾燥した膜の SEM 観察で、グラファイトが層状に壁開した状態であることを確認した。

[0067] (黒鉛層間化合物の作製)

高配向性熱分解グラファイトである PGS グラファイトシート (パナソニック株式会社製商品名 : 厚さ 25  $\mu\text{m}$ ) を使用し、特開昭 62-87407 号公報に記載の方法に従い、2 つのバルブを有するパイレックスガラス管の一方にグラファイトシート、他方に第 2 塩化鉄 ( $\text{FeCl}_3$ ) を入れ、真空排気後、電気炉にて 300°C、10 時間加熱し、グラファイトシート 1 (黒鉛層間化合物 1) を得た。得られたグラファイトシート 1 の X 線回折装置 (XRD) 測定から、 $\text{FeCl}_3$  がグラフェン間に侵入し、主に第 2 ステージのインターカレーション状態が生成していることを確認した。

同様にして、第 2 塩化鉄 ( $\text{FeCl}_3$ ) の代わりに、塩化第 2 銅 ( $\text{CuCl}_2$ ) を使用して、上記と同様の手順に従って、グラファイトシート 2 (黒鉛層間化合物 2) を得た。得られたグラファイトシート 2 の X 線回折装置 (X R

D) 測定から、 $CuCl_2$ がグラフェン間に侵入し、主に第3ステージのインターカレーション状態が生成していることを確認した。

[0068] <実施例1：熱電変換モジュールの作製1>

(銅ストライプパターンの加工)

接着剤フリーの銅張ポリイミド基板(基板サイズ30mm×30mm)として、FELIOS R-F775(パナソニック電気株式会社製商品名:ポリイミド層の厚み:20 $\mu$ m、銅層の厚み:70 $\mu$ m)を用い、銅層幅200 $\mu$ m、スペース幅200 $\mu$ mの銅ストライプパターンをエッチング法により作製した。このとき、互いの銅ストライプ部とスペース部が略一致して重なるようにして、図2(A)、図2(C)および図2(D)に示すような第1基板と第2基板の2種類の基板を作製した。

[0069] (密着層の形成)

銅ストライプパターンを有する第1基板の平滑面(ポリイミド層である面(銅ストライプ部がない面))を、コロナ放電処理を行った後、下記塗布液1をバーコート法により塗布した。これを180 $^{\circ}$ Cで1分間乾燥して密着層を形成した。

[0070] -塗布液1-

- ・ポリエチレンメタクリル酸共重合体バインダー: 23.3質量部  
(三井デュポン(株)製、ニユクリルN410)
- ・コロイダルシリカ: 15.4質量部  
(日産化学工業(株)製、スノーテックR503 固形分20質量%)
- ・エポキシモノマー: 221.8質量部  
(ナガセケムテックス(株)製、デナコールEX614B 固形分22質量%)
- ・界面活性剤A: 19.5質量部  
(三洋化成工業(株)製、ナロアクティーCL-95の1質量%水溶液)
- ・界面活性剤B: 7.7質量部  
(日本油脂(株)製、ラピゾールA-90の1質量%水溶液)

- ・蒸留水：全体が1000質量部になるように添加

[0071] (熱電変換層の形成)

得られた密着層上に、合成例1で作製したグラフェン積層体の分散液を使用し、開口部 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ 、開口部間の $200\mu\text{m}$ のメタルマスク印刷法により、開口部が基板の銅ストライプパターンの $1/2$ 幅に重なるような位置に合わせて重ね塗り印刷し、真空下、加熱乾燥することにより、図2(B)に概念的に示すように、膜厚 $10\mu\text{m}$ の熱電変換層から成る $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ のパターン1100個を形成した。

次に、真空蒸着法により、厚さ $1.5\mu\text{m}$ の金からなる電極を作製して、図2(B)に概念的に示すように、1100個の熱電変換層を直列に接続した。

[0072] (基板の貼り合せ)

熱電変換層を形成した第1基板と、第2基板の平滑面(ポリイミド層である面)を、ノンサポート接着シートSK-2478(綜研化学株式会社商品名)を介して、自動プレス機TP700Aを用い、プレス荷重 $5\text{kN}$ の条件で接着することで、1100個の熱電変換素子を直列に接続してなる熱電変換モジュール1を作製した。

なお、第1基板と第2基板との積層は、図2(A)~図2(C)に示すように、第1基板の熱電変換層形成面と、第2基板の全面がポリイミド層である面(平面状の面)とを対面して、第1基板の銅ストライプ部と第2基板の銅ストライプが無い部分(ポリイミド部)とが面方向で一致するように行った。

[0073] <発電量の測定>

ホットプレート上で加熱した第1の銅プレートと、冷水循環装置(水温 $25$ 度)と接続した第2の銅プレートの中に、作製した熱電変換モジュール1を設置し、銅プレート間の温度差が $10^\circ\text{C}$ になるように、ホットプレートの温度を調整した。熱電変換モジュール1中の直列に接続した最上流の熱電変換層の電極および最下流の熱電変換層の電極と、ソースメーター2450(ケ

ースレー社商品名)とを接続し、開放電圧と短絡電流を計測し、下記式から算出した発電量を算出した。発電量は $2.1 \text{ mW/m}^2$ であり、グラフェン積層体を使用し作製した本発明の熱電変換モジュールは良好な発電量を示した。

$$(\text{発電量}) = 0.25 \times (\text{開放電圧}) \times (\text{短絡電流})$$

[0074] <実施例2～4：熱電変換モジュール2の作製>

実施例1で作製した銅ストライプパターンを有する第1基板の平滑面(ポリイミド層である面)に、実施例2と同様にして、密着層を形成した。この密着層上に、合成例2で使用したPGSグラファイトシート、または、合成例2で製造された無機塩をインターカレーションしたグラファイトシート(グラファイトシート1またはグラファイトシート2)を、自動プレス機でプレス荷重5 kN下、 $200^\circ\text{C}$ で熱圧着させ貼り付けて、熱電変換層を作製した。

これらグラファイトシート上に、EB蒸着法により、クロムマスクを介して膜厚 $1 \mu\text{m}$ の $\text{SiO}_2$ 膜を、開口部 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 、開口部間の $200 \mu\text{m}$ のパターン状に1100個を形成した。 $\text{SiO}_2$ 膜は基板の銅ストライプパターンの1/2幅に重なるように配置した。

$\text{SiO}_2$ 膜をマスクに、 $\text{CF}_4/\text{O}_2$ (3/1)ガスを使用し、熱電変換層をドライエッチングすることで、図2(B)に概念的に示すように、開口部 $200 \mu\text{m} \times 200 \mu\text{m}$ 、開口部間の $200 \mu\text{m}$ のパターン熱電変換層を製造した。

次に、真空蒸着法により、厚さ $1.5 \mu\text{m}$ の金からなる電極を作製して、図2(B)に概念的に示すように、1100個の熱電変換層を直列に接続した。

[0075] (基板の貼り合せ)

実施例1と同様にして、熱電変換層を形成した第1基板と、第2基板の平滑面(ポリイミド層である面)を、ノンサポート接着シートSK-2478(綜研化学株式会社商品名)を介して、自動プレス機TP700Aを用いて

接着することで、1100個の熱電変換素子を直列に接続してなる熱電変換モジュール2~4を作製した。

なお、第1基板と第2基板との積層は、実施例1と同様に、第1基板の熱電変換層形成面と、第2基板の全面がポリイミド層である面（平面状の面）とを対面して、第1基板の銅ストライプ部と第2基板の銅ストライプが無い部分（ポリイミド部）とが面方向で一致するように行った。

[0076]（発電量の測定）

熱電変換モジュール1の代わりに熱電変換モジュール2~4を使用した以外は、上述した方法に従って、発電量を測定した。結果を表1に示す。

[0077] [表1]

表1

実施例	熱電変換モジュールの種類	使用したグラファイトシートの種類	侵入物質	発電量
2	2	PGSグラファイトシート	—	11.3mW/m <sup>2</sup>
3	3	グラファイトシート1	FeCl <sub>3</sub>	18.4mW/m <sup>2</sup>
4	4	グラファイトシート2	CuCl <sub>2</sub>	15.6mW/m <sup>2</sup>

[0078] 表1に示すように、高配向性熱分解グラファイトシート（黒鉛）や、同グラファイトシートに無機塩をインターカレーションさせたグラファイトシート（黒鉛層間化合物）を用いた本発明の熱電変換モジュールは、何れも優れた発電量を示した。

[0079] <実施例5：熱電変換モジュール5の作製>

塗布液1の代わりに、塗布液2（オルト珪酸テトラエチル（TEOS）／3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（モル比3／1）の5%エタノール溶液に触媒として酢酸を添加した溶液）を用いた以外は、上記実施例1と同様の手順に従って、密着層を形成した。

次に、実施例2と同様の手順に従って、PGSグラファイトシートを用いて、熱電変換モジュール5を作製した。熱電変換モジュール5の発電量を上記方法にて測定したところ、発電量は12.1mW/m<sup>2</sup>と優れた値を示した。

。

[0080] <実施例 6 : 熱電変換モジュール 6 の作製>

塗布液 1 を用いて密着層を形成することを実施しなかった以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、熱電変換モジュール 6 を作製した。

熱電変換モジュール 6 の発電量を上記方法にて測定したところ、発電量は  $2.2 \text{ mW/m}^2$  と優れた値を示した。

[0081] <実施例 7 : 熱電変換モジュール 7 の作製>

塗布液 1 を用いて密着層を形成することを実施しなかった以外は、実施例 2 と同様の手順に従って、熱電変換モジュール 7 を作製した。

熱電変換モジュール 7 の発電量を上記方法にて測定したところ、発電量は  $11.5 \text{ mW/m}^2$  と優れた値を示した。

[0082] (密着性の評価)

上記実施例 1 ~ 7 で作製した第 2 基板を貼り合わせる前の第 1 基板上の熱電変換層に、セロテープ (登録商標) (幅  $12 \text{ mm}$ ) 「CT-12」 (ニチバン製) を貼り付けた。次に、剥離時に第 1 基板とセロテープの角度を  $135$  度となるように、セロテープを剥がした。熱電変換層の密着性に対し、セロテープ剥離後の熱電変換層の状態を、下記基準を基に評価した。結果を表 2 に示す。

A : 熱電変換層の剥離がみられない

B : 熱電変換層の一部に剥離が認められるが、実用上使用可能であるもの

C : 実用上使用できないほど多くの熱電変換層が剥離したもの、または、熱電変換層の全部が剥離したもの

[0083]

[表2]

表2

実施例	熱電変換モジュールの種類	熱電変換層	密着層	密着性
1	1	グラファイト分散液塗布膜	あり(塗布液1)	A
2	2	PGSグラファイトシート	あり(塗布液1)	A
3	3	グラファイトシート1	あり(塗布液1)	A
4	4	グラファイトシート2	あり(塗布液1)	B
5	5	PGSグラファイトシート	あり(塗布液2)	A
6	6	グラファイト分散液塗布膜	なし	C
7	7	PGSグラファイトシート	なし	C

[0084] 表2に示すように、密着層を設けた場合、熱電変換層の密着性がより優れることが確認された。なお、実施例3と4との比較より、ゲスト剤がFeCl<sub>3</sub>の場合、密着性により優れることが確認された。

[0085] (加熱／曲げ耐久性の評価)

外径φ35mm、内径φ25mmのABS樹脂製パイプの内部中央に、60Wの白熱球を点灯させた。このとき、周囲の温度は25℃、パイプ表面の温度は50℃であった。このパイプに上記実施例1～7で作製した熱電変換モジュールを巻き付け、3分間保持する工程を5回繰り返した後、熱電変換モジュールの抵抗値を測定し、抵抗変化率を下記式より算出した。また、熱電変換層の状態を目視で確認した。

抵抗変化率(増加率) = [(耐久性試験後の抵抗値) - (耐久性試験前の抵抗値)] / (耐久性試験前の抵抗値) × 100 (%)

加熱／曲げ耐久性は、抵抗変化率および熱電変換層の状態を、下記基準により、評価した。結果を表3に示す。

A：抵抗変化率が±2%未満で、かつ、熱電変換層の剥離がないもの

B：抵抗変化率が±2%以上±10%未満で、かつ、熱電変換層の剥離がないもの

C：抵抗変化率が±10%以上で、かつ、熱電変換層にひび割れが認めら

れるもの

D：抵抗値を測定できない、または、熱電変換層に剥離が認められるもの

[0086] [表3]

表3

実施例	熱電変換層	密着層	加熱／曲げ耐久性 評価
1	グラファイト分散液塗布膜	あり(塗布液1)	A
2	PGSグラファイトシート	あり(塗布液1)	A
3	グラファイトシート1	あり(塗布液1)	A
4	グラファイトシート2	あり(塗布液1)	B
5	PGSグラファイトシート	あり(塗布液2)	A
6	グラファイト分散液塗布膜	なし	D
7	PGSグラファイトシート	なし	D

[0087] 表3に示すように、密着層を有する熱電変換モジュールは、実使用を想定した加熱／曲げ耐久性試験において抵抗変化率（増加率）が小さく、しかも熱電変換層の剥離も認められなかった。

### 符号の説明

- [0088] 10 熱電変換素子  
 12, 12A 第1基板  
 12a, 20a 低熱伝導部  
 12b, 20b 高熱伝導部  
 14 第1密着層  
 16 熱電変換層  
 18 第2密着層  
 20, 20A 第2基板  
 26, 28 電極

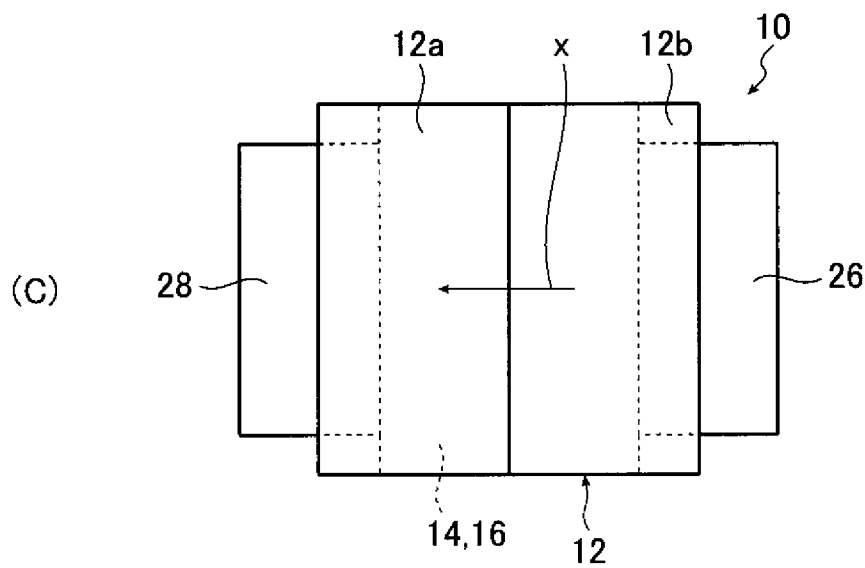
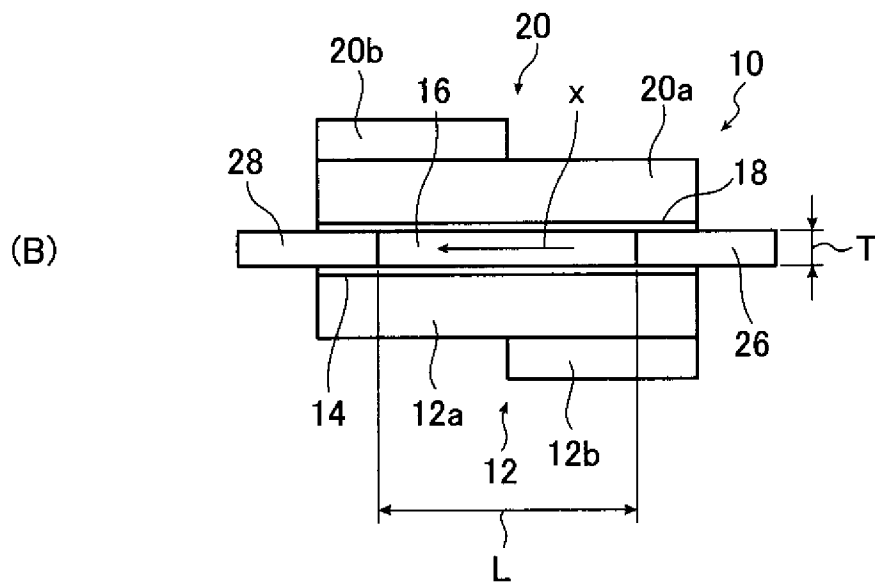
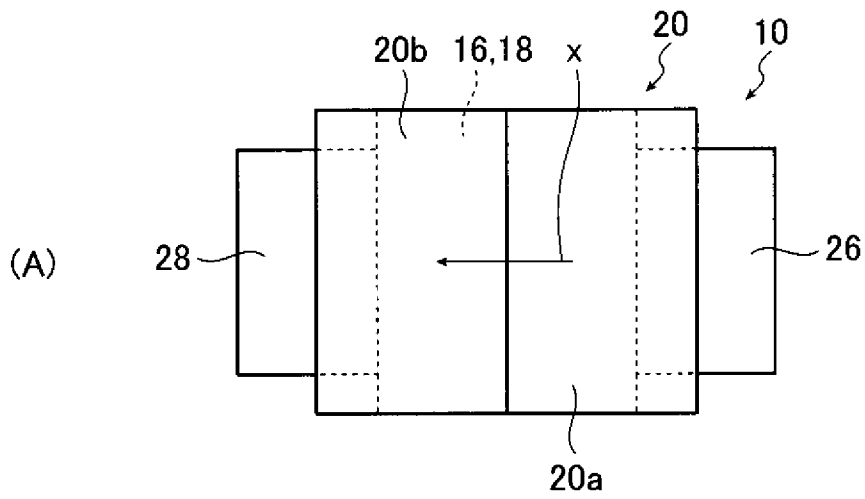
## 請求の範囲

- [請求項1] 面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有する第1基板と、
- 前記第1基板の上に配置される、炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されてもよいグラフェン、または、前記グラフェンが複数積層されてなるグラフェン積層体を含む熱電変換層と、
- 前記熱電変換層の上に配置される、面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有し、かつ、面方向において自身の前記高熱伝導部が前記第1基板の高熱伝導部と完全には重複しない第2基板と、
- 面方向に前記熱電変換層を挟むように、前記熱電変換層に接続される一対の電極とを有する、熱電変換素子。
- [請求項2] 前記熱電変換層に前記グラフェン積層体が含まれ、
- 前記グラフェン積層体が、黒鉛または黒鉛層間化合物である、請求項1に記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記第1基板と前記熱電変換層との間、および、前記第2基板と前記熱電変換層との間の少なくとも一方に密着層が介在する、請求項1または2に記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記第1基板の高熱伝導部と前記第2基板の高熱伝導部とが、面方向において、前記電極の離間方向に異なる位置に設けられる、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] 前記第1基板の高熱伝導部および前記第2基板の高熱伝導部が、積層方向に対して外面に位置する、請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 面方向の少なくとも一部に他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有する第1基板の上に、炭素原子の一部がヘテロ原子で置換されてもよいグラフェン、または、前記グラフェンが複数積層されてなるグラフェン積層体を含む熱電変換層を形成する工程、

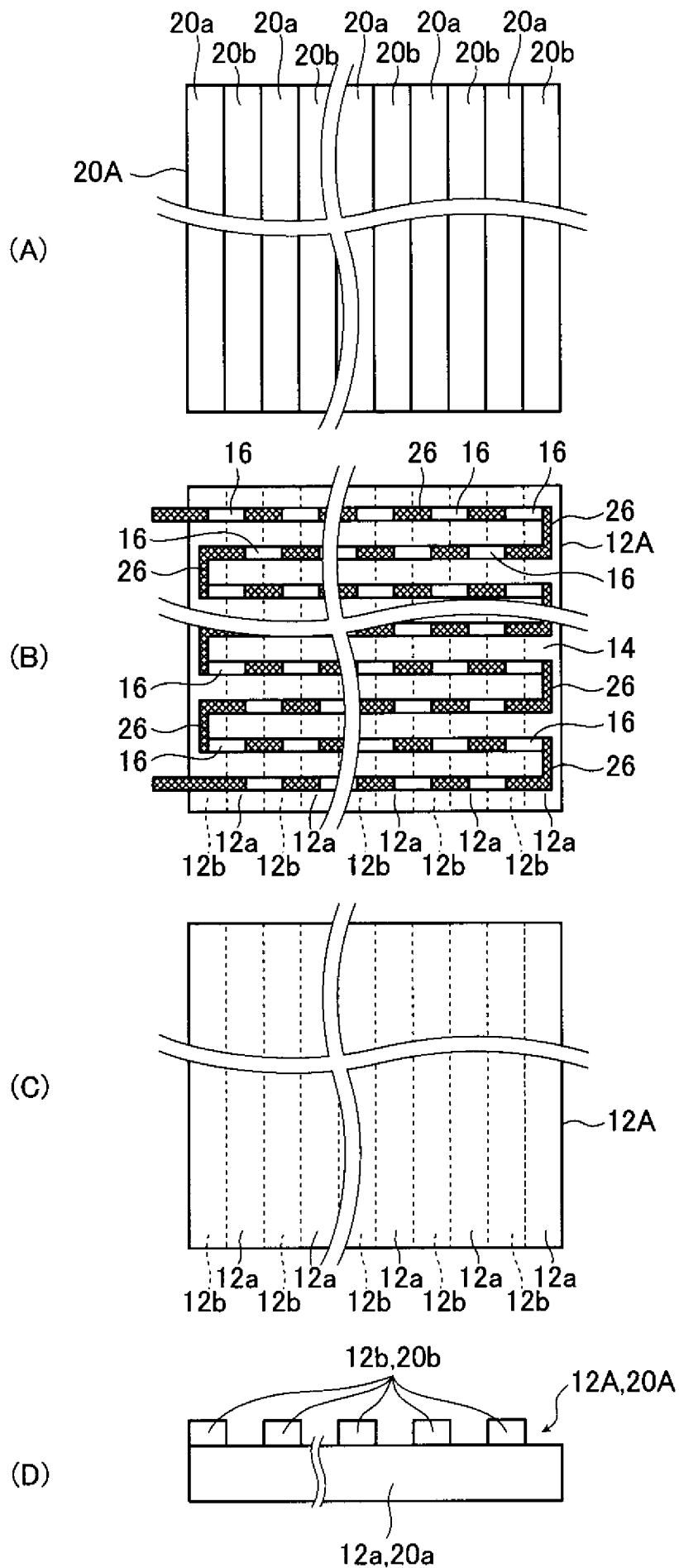
面方向に挟むようにして、前記熱電変換層に電極対を接続する工程、および、

前記熱電変換層の上に、面方向の少なくとも一部に、他の領域よりも熱伝導率が高い高熱伝導部を有し、かつ、面方向において自身の前記高熱伝導部が前記第1基板の高熱伝導部と完全には重複しないように第2基板を積層する工程を有する、熱電変換素子の製造方法。

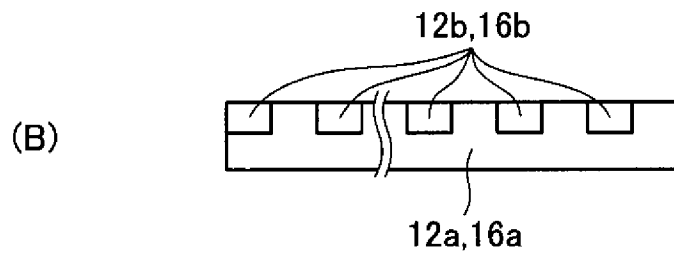
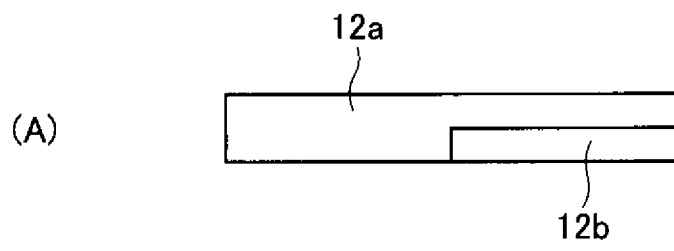
[図1]



[図2]



[図3]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2015/061332

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
*H01L35/32(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/30(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i*

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
*H01L35/32, H01L29/06, H01L35/22, H01L35/30, H01L51/00, H01L51/30, H02N11/00*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	Verma R et al., Thermoelectric performance of a single-layer graphene sheet for energy harvesting, IEEE Transactions on Electron Devices, 2013.06, Vol.60, No.6, pp.2064-2070	1-6
Y	JP 2006-186255 A (Nagaoka University of Technology), 13 July 2006 (13.07.2006), paragraphs [0010] to [0019]; fig. 1 (Family: none)	1-6
Y	JP 2011-35203 A (Fujitsu Ltd.), 17 February 2011 (17.02.2011), paragraphs [0012] to [0068]; fig. 1 to 12 (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 29 May 2015 (29.05.15)	Date of mailing of the international search report 09 June 2015 (09.06.15)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/061332

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-133600 A (Kitagawa Industries Co., Ltd.), 09 May 2003 (09.05.2003), paragraphs [0030] to [0069]; fig. 1 to 5 (Family: none)	1-6
Y	JP 2008-182160 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 07 August 2008 (07.08.2008), paragraphs [0012] to [0061]; fig. 1 to 9 (Family: none)	1-6
A	US 2013/0139865 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0005] to [0006], [0031] to [0034], [0041] to [0052]; fig. 1 to 3, 8 to 14 & KR 10-2013-0061514 A	1-6
A	WO 2013/100716 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.), 04 July 2013 (04.07.2013), paragraphs [18] to [67]; fig. 1a to 1b & US 2013/0167897 A1 & EP 2798678 A1 & KR 10-2013-0078454 A & CN 104137282 A	1-6

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01L35/32(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/30(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. H01L35/32, H01L29/06, H01L35/22, H01L35/30, H01L51/00, H01L51/30, H02N11/00</p>												
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2015年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2015年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2015年	日本国実用新案登録公報	1996-2015年	日本国登録実用新案公報	1994-2015年		
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2015年											
日本国実用新案登録公報	1996-2015年											
日本国登録実用新案公報	1994-2015年											
<p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>Verma R et al., Thermoelectric performance of a single-layer graphene sheet for energy harvesting, IEEE Transactions on Electron Devices, 2013.06, Vol.60, No.6, pp.2064-2070</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2006-186255 A（国立大学法人長岡技術科学大学）2006.07.13, 段落[0010]-[0019]及び図1（ファミリーなし）</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	Y	Verma R et al., Thermoelectric performance of a single-layer graphene sheet for energy harvesting, IEEE Transactions on Electron Devices, 2013.06, Vol.60, No.6, pp.2064-2070	1-6	Y	JP 2006-186255 A（国立大学法人長岡技術科学大学）2006.07.13, 段落[0010]-[0019]及び図1（ファミリーなし）	1-6	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号										
Y	Verma R et al., Thermoelectric performance of a single-layer graphene sheet for energy harvesting, IEEE Transactions on Electron Devices, 2013.06, Vol.60, No.6, pp.2064-2070	1-6										
Y	JP 2006-186255 A（国立大学法人長岡技術科学大学）2006.07.13, 段落[0010]-[0019]及び図1（ファミリーなし）	1-6										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>												
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <table border="0"> <tr> <td>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献	「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの											
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの											
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの											
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献											
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願												
<p>国際調査を完了した日</p> <p>29.05.2015</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.06.2015</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<table border="1"> <tr> <td>特許庁審査官（権限のある職員）</td> <td>5 F</td> <td>9 4 4 7</td> </tr> <tr> <td>安田 雅彦</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>電話番号 03-3581-1101</td> <td>内線</td> <td>3514</td> </tr> </table>	特許庁審査官（権限のある職員）	5 F	9 4 4 7	安田 雅彦			電話番号 03-3581-1101	内線	3514	
特許庁審査官（権限のある職員）	5 F	9 4 4 7										
安田 雅彦												
電話番号 03-3581-1101	内線	3514										

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-35203 A (富士通株式会社) 2011.02.17, 段落[0012]－[0068]及び図1－12 (ファミリーなし)	1－6
Y	JP 2003-133600 A (北川工業株式会社) 2003.05.09, 段落[0030]－[0069]及び図1－5 (ファミリーなし)	1－6
Y	JP 2008-182160 A (新日鐵化学株式会社) 2008.08.07, 段落[0012]－[0061]及び図1－9 (ファミリーなし)	1－6
A	US 2013/0139865 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2013.06.06, 段落[0005]－[0006], [0031]－[0034], [0041]－[0052] 及びFIGS. 1－3, 8－14 & KR 10-2013-0061514 A	1－6
A	WO 2013/100716 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2013.07.04, 段落[18]－[67]及びFigs. 1 a－1 b & US 2013/0167897 A1 & EP 2798678 A1 & KR 10-2013-0078454 A & CN 104137282 A	1－6