



(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 I505523 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：101136663

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 04 日

(51)Int. Cl. : H01L35/16 (2006.01)

H01L35/18 (2006.01)

H01L35/22 (2006.01)

(30)優先權：2011/10/25 日本

2011-233584

(71)申請人：日立製作所股份有限公司 (日本) HITACHI, LTD. (JP)

日本

(72)發明人：藤枝正 FUJIEDA, TADASHI (JP)；沢井裕一 SAWAI, YUICHI (JP)；內藤孝 NAITO, TAKASHI (JP)；青柳拓也 AOYAGI, TAKUYA (JP)；山本浩貴 YAMAMOTO, HIROKI (JP)；鷹野秀明 TAKANO, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

JP 8-32123A

JP 11-251647A

JP 2011-129832A

US 2010/0154856A1

US 2010/0180934A1

審查人員：湯欽全

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：7 共 41 頁

(54)名稱

熱電轉換複合材料、使用其之熱電轉換材料漿料、及使用其之熱電轉換模組

(57)摘要

本發明之課題為提供一種熱電變換複合材料、及使用該複合材料之熱電變換材料漿料、及低成本且高效率之熱電變換模組，其即使利用低成本製程也可製作出具有高特性之熱電變換元件。本發明之解決手段為，本發明之熱電變換複合材料，屬於將半導體熱電變換材料與結著材料(binding material)複合之熱電變換複合材料，其特徵為：前述結著材料，係為與前述半導體熱電變換材料同極性之半導體玻璃，前述半導體玻璃以氧化物表示其成分時係含有氧化釩，且為軟化點在 480℃ 以下之無鉛玻璃。

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101136663

※申請日：101 年 10 月 04 日

※IPC 分類：

H01L 35/16 (2006.01)
35/18 (2006.01)
35/22 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

熱電轉換複合材料、使用其之熱電轉換材料漿料、及使用其之熱電轉換模組

二、中文發明摘要：

本發明之課題為提供一種熱電變換複合材料、及使用該複合材料之熱電變換材料漿料、及低成本且高效率之熱電變換模組，其即使利用低成本製程也可製作出具有高特性之熱電變換元件。

本發明之解決手段為，本發明之熱電變換複合材料，屬於將半導體熱電變換材料與結著材料（binding material）複合之熱電變換複合材料，其特徵為：前述結著材料，係為與前述半導體熱電變換材料同極性之半導體玻璃，前述半導體玻璃以氧化物表示其成分時係含有氧化釩，且為軟化點在 480℃ 以下之無鉛玻璃。

三、英文發明摘要：

1. 發明名稱：
2. 發明人：
3. 發明人地址：
4. 發明人姓名：
5. 發明人姓名：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關熱電變換材料，特別是將半導體熱電變換材料與半導體玻璃複合化之熱電變換複合材料、使用該複合材料之熱電變換材料漿料、及使用該複合材料而製造之熱電變換模組。

【先前技術】

熱電變換材料會表現出賦予溫度差則發電（席貝克效應），反之通電則冷卻（帕耳帖效應）之性質，故被利用來作為發電元件或冷卻元件。前者之性質可將熱直接變換為電，故可利用在排熱發電等，作為潔淨能源技術之一而備受期待。

作為熱電變換材料，習知有 Bi-Te 系材料、Bi-Sb 系材料、Bi-Te-Sb 系材料等。席貝克效應所產生之電動勢，係與熱電變換元件的高溫部與低溫部之溫度差成比例，故為了增大溫度差，習知熱電變換模組中多利用塊體形之熱電變換元件。然而，塊體形之熱電變換元件，其微細加工並不容易，且輸出密度低，會有模組發電單價變高的問題。因此，以低成本開發輸出密度高之熱電變換元件及熱電變換模組有其強烈需求。

作為熱電變換元件之一例，在專利文獻 1 中揭示一種熱電變換元件，係將直徑 $2\sim 3\mu\text{m}$ 之陶瓷系熱電變換材料粒子、及直徑 200nm 以下之陶瓷系熱電變換材料微粒子、

及結著材料 (binding material) 之金屬氧化物微粒子、及溶劑所構成之漿料藉由網版印刷而成形。據專利文獻 1 所稱，能夠提供燒結性佳，高效率的熱電變換元件。

此外，在專利文獻 2 中揭示一種熱電材料，屬於有機熱電材料與無機熱電材料在分散狀態 (dispersion state) 下一體化之熱電材料，前述有機熱電材料係從聚苯胺 (polyaniline) 或其衍生物、聚吡咯 (polypyrrol) 或其衍生物、聚噻吩 (polythiophene) 或其衍生物、聚對位苯基乙烯 (polyphenylene vinylene) 衍生物、聚對苯 (poly para-phenylene) 衍生物、聚並苯 (polyacene) 衍生物、及該些材料之共聚合體中選擇；前述無機熱電材料係為從 Bi-(Te, Se) 系、Si-Ge 系、Pb-Te 系、GeTe-AgSbTe 系、(Co, Ir, Ru) -Sb 系、(Ca, Sr, Bi) Co₂O₅ 系中所選擇之至少一種。據專利文獻 2 所稱，能夠提供一種新穎的熱電材料，是將有機熱電變換材料與無機熱電變換材料加以複合 (hybrid) 化，同時具有有機熱電變換材料的加工性與無機熱電變換材料的熱電特性，且配合無機熱電變換材料的特性也能得到 n 型之熱電特性。

此外，在非專利文獻 1 中，揭示利用濺鍍法等半導體製程而製作之薄膜型熱電變換模組。據非專利文獻 1 所稱，藉由利用半導體製程，例如可在矽晶圓的 3.3mm 見方晶片上製作出具有 540 個 35 μ m 見方之熱電偶的熱電變換模組。而藉由利用該熱電變換模組，可利用廢熱來發電，而實現無電池之無線感測器模組。

〔 先 前 技 術 文 獻 〕

〔 專 利 文 獻 〕

[專 利 文 獻 1] 日 本 特 開 2010-225719 號 公 報

[專 利 文 獻 2] 日 本 特 開 2003-46145 號 公 報

〔 非 專 利 文 獻 〕

[非 專 利 文 獻 1] http://www.micropelt.com/down/thermal_energy_harvesting.pdf

【 發 明 內 容 】

〔 發 明 所 欲 解 決 之 課 題 〕

專 利 文 獻 1 及 專 利 文 獻 2 所 記 載 之 熱 電 變 換 材 料 及 熱 電 變 換 元 件 ， 是 將 熱 電 變 換 材 料 做 成 漿 料 狀 或 液 狀 ， 而 能 使 用 網 版 印 刷 或 塗 布 等 簡 易 之 製 程 ， 能 夠 容 易 地 （ 亦 即 以 低 製 造 成 本 ） 形 成 具 有 所 需 圖 樣 之 厚 膜 。 然 而 ， 專 利 文 獻 1 之 熱 電 變 換 材 料 及 熱 電 變 換 元 件 ， 係 使 用 金 屬 氧 化 物 微 粒 子 來 作 為 無 機 熱 電 變 換 材 料 的 結 著 劑 ， 而 由 於 該 金 屬 氧 化 物 微 粒 子 不 具 有 熱 電 變 換 機 能 ， 故 全 體 的 熱 電 變 換 性 能 會 受 到 阻 礙 ， 是 其 問 題 。 此 外 ， 專 利 文 獻 2 之 熱 電 變 換 材 料 ， 由 於 分 散 混 合 （ 複 合 化 ） 的 有 機 熱 電 變 換 材 料 ， 其 熱 電 變 換 特 性 較 低 ， 故 如 同 上 述 般 ， 全 體 的 熱 電 變 換 性 能 會 受 到 阻 礙 ， 是 其 問 題 。

另 一 方 面 ， 非 專 利 文 獻 1 所 記 載 之 薄 膜 型 熱 電 變 換 模 組 ， 由 於 具 有 微 細 圖 樣 且 形 成 緻 密 質 之 膜 ， 故 模 組 每 單 位 面 積 的 元 件 密 度 高 ， 可 以 期 待 能 獲 得 很 高 的 輸 出 （ 電 動 勢 ）。 然 而 因 其 為 薄 膜 ， 故 要 增 大 元 件 表 裏 面 （ 模 組 表 裏

面)的溫度差有本質上的困難，爲了製造出溫度差，需要非常大的冷卻構件(例如冷卻鰭片)。因此，熱電變換模組全體會變得大型化，是其問題。此外，由於是以半導體製程(真空製程)製造，故有製造裝置成本大，模組價格高的問題。

是故，本發明之目的在於提供一種熱電變換複合材料、及使用該複合材料之熱電變換材料漿料，其即使利用低成本製程也可製作出具有高特性之熱電變換元件。又，還提供一種熱電變換模組，其使用該複合材料，以低成本達到高效率。

[用以解決課題之手段]

本發明的一個態樣是，爲達成上述目的，提供一種熱電變換複合材料，屬於將半導體熱電變換材料與結著材料(binding material)複合之熱電變換複合材料，其特徵爲：前述結著材料，係爲與前述半導體熱電變換材料同極性之半導體玻璃，前述半導體玻璃以氧化物表示其成分時係含有氧化釩，且爲軟化點在480℃以下之無鉛玻璃。另，本發明中所謂「無鉛」，係指容許RoHS規範(歐洲聯盟(EU)對於電子、電氣機器之特定有害物質使用限制規範，2006年7月1日施行)中之禁止物質(鉛)含有量在指定值以下之範圍。玻璃軟化點的定義詳如後述。

此外，本發明在上述本發明之熱電變換複合材料中，可增加以下之改良或變更。

(i) 前述半導體玻璃中，5價釩離子的濃度與4價釩離子的濃度相異。換言之，「5價釩離子濃度： $[V^{5+}]$ 」與「4價釩離子濃度： $[V^{4+}]$ 」的比值不為「1」（ $[V^{5+}]/[V^{4+}] \neq 1$ ）。另，本發明中「釩離子的價數及濃度」，係定義為藉由JIS G1221標準之氧化還元滴定法之定量分析而測定之價數及濃度。

(ii) 前述半導體玻璃以氧化物表示其成分時更含有二氧化碲及／或五氧化二磷，將前述氧化釩全部換算為五氧化二釩時，前述五氧化二釩（ V_2O_5 ）與前述二氧化碲（ TeO_2 ）與前述五氧化二磷（ P_2O_5 ）之合計成分率（combination ratio）在60質量％以上。

(iii) 前述半導體熱電變換材料為p型，前述半導體玻璃以氧化物表示成分時，更含有三氧化二砷（ As_2O_3 ）、氧化鐵（III）（ Fe_2O_3 ）、三氧化銻（ Sb_2O_3 ）、氧化鉍（III）（ Bi_2O_3 ）、三氧化鎢（ WO_3 ）、三氧化鉬（ MoO_3 ）、及氧化錳（ MnO ）當中的至少1種類以上。

(iv) 前述半導體熱電變換材料為n型，前述半導體玻璃以氧化物表示成分時，更含有氧化銀（I）（ Ag_2O ）、氧化銅（II）（ CuO ）、鹼金屬氧化物、及鹼土族金屬氧化物當中的至少1種類以上。

(v) 前述半導體玻璃的成分率為10～50體積％。

(vi) 前述半導體熱電變換材料，係為從Bi-(Te, Se, Sn, Sb)系材料、Pb-Te系材料、Zn-Sb系材料、Mg-

Si 系材料、Si-Ge 系材料、GeTe-AgSbTe 系材料、(Co, Ir, Ru) -Sb 系材料、(Ca, Sr, Bi) Co₂O₅ 系材料、Fe-Si 系材料、及 Fe-V-Al 系材料當中所選擇之至少一種。

(vii) 本發明之熱電變換材料漿料，係包含上述熱電變換複合材料以及溶劑。

(viii) 本發明之熱電變換材料漿料中，前述溶劑為丁基卡必醇醋酸酯 (butyl carbitol acetate) 或 α -萜品醇 (α -terpineol)，更含有乙基纖維素或硝化纖維素以作為樹脂黏結劑。

(ix) 本發明之熱電變換元件，係由上述熱電變換複合材料所構成，前述半導體玻璃的至少一部分係結晶化。另，本發明中，所謂熱電變換元件，係定義為以所需形狀、尺寸成形而燒成（燒結）之半導體熱電變換材料。

(x) 本發明之熱電變換元件中，前述結晶化的部分為釩複合氧化物結晶。

(xi) 本發明之熱電變換模組，具備：基板、及排列於前述基板上之複數個熱電變換元件、及將形成於前述基板而鄰接之前述熱電變換元件彼此予以電性連接之複數個電極；前述熱電變換元件，係為由上述熱電變換複合材料所構成之熱電變換元件，以鄰接之前述熱電變換元件的極性交錯的方式來電性串聯連接。另，本發明中，所謂熱電變換模組，係定義為將複數個熱電變換元件予以電性連接之物。

〔發明之效果〕

按照本發明，能夠提供一種熱電變換複合材料、及使用該複合材料之熱電變換材料漿料，其即使利用低成本製程也可製作出具有高特性之熱電變換元件。又，能夠提供一種熱電變換模組，其藉由使用該複合材料，以低成本達到高效率。

【實施方式】

本發明團隊反覆研究一種熱電變換材料，其即使利用網版印刷或塗布等低成本製程也能製作出比習知更高效率之熱電變換元件，結果發現，藉由將半導體熱電變換材料與新穎之半導體玻璃予以複合化，能夠達成前述目的。以下針對本發明之實施形態，一面參照圖面一面做詳細說明。但，本發明並非由此處例舉之實施形態所限定，在不改變要旨之範圍內，可適當組合或改良。

（熱電變換複合材料）

如前所述，本發明之熱電變換複合材料，係為對於半導體熱電變換材料將該半導體熱電變換材料與同極性之半導體玻璃予以複合化之物；前述半導體玻璃，以氧化物表示其成分時係含有氧化釩，係為軟化點在 480°C 以下之無鉛玻璃。更具體地說，本發明所使用之半導體玻璃，以氧化物表示其成分時係更含有二氧化碲（ TeO_2 ）及／或五氧化二磷（ P_2O_5 ），若將含有之氧化釩全部換算為五氧化二

釩（ V_2O_5 ）時，則五氧化二釩與二氧化碲與五氧化二磷之合計成分率（combination ratio）在 60 質量％以上。

本發明之半導體玻璃，藉由進行玻璃中的釩離子價數平衡調整，既可成為 p 型半導體亦可成為 n 型半導體。相對於「4 價釩離子濃度： $[V^{4+}]$ 」，當「5 價釩離子濃度： $[V^{5+}]$ 」的比值比「1」還小時（ $[V^{5+}] / [V^{4+}] < 1$ ）成為 p 型半導體，比「1」還大時（ $[V^{5+}] / [V^{4+}] > 1$ ）則成為 n 型半導體。令半導體玻璃的極性與半導體熱電變換材料的極性同極，藉此，不會損及全體的熱電變換特性，而能夠複合化。另，「釩離子的價數及濃度」，藉由 JIS G1221 標準之氧化還元滴定法之定量分析來測定。此外，該半導體玻璃在非晶質狀態下的導電率為 $10^{-2} \sim 10^{-6}$ S/m 左右。

本發明之半導體玻璃的極性（亦即 $[V^{5+}] / [V^{4+}]$ ），可藉由添加元素來控制。欲將半導體玻璃的極性做成 p 型（ $[V^{5+}] / [V^{4+}] < 1$ ）時，只要添加具有還原五氧化二釩（ V_2O_5 ）效果的元素即可。具體而言，以氧化物表示成分時，可添加三氧化二碲（ As_2O_3 ）、氧化鐵（III）（ Fe_2O_3 ）、三氧化銻（ Sb_2O_3 ）、氧化鉍（III）（ Bi_2O_3 ）、三氧化鎢（ WO_3 ）、三氧化鉬（ MoO_3 ）、及氧化錳（ MnO ）當中的至少 1 種類以上。

另一方面，欲將半導體玻璃的極性做成 n 型（ $[V^{5+}] / [V^{4+}] > 1$ ）時，只要添加具有抑制還原五氧化二釩（ V_2O_5 ）效果的元素即可。具體而言，以氧化物表示成分時，可添加氧化銀（I）（ Ag_2O ）、氧化銅（II）

(CuO)、鹼金屬氧化物、及鹼土族金屬氧化物當中的至少 1 種類以上。無論是哪種情形，這些元素的添加，除了控制半導體玻璃的極性之外，還可發揮強化玻璃構造之效果（提高玻璃穩定性之效果）與提升耐水性之效果。

此外，本發明所使用之半導體玻璃，其特徵為軟化點較低，在 480°C 以下。藉由將軟化點低的半導體玻璃複合化，可以比習知的塊體型熱電變換元件之熱電變換材料燒結溫度（例如 Bi-Te 系材料為 $600\sim 650^{\circ}\text{C}$ ）還低溫來燒成。燒成溫度的低溫化，可以減低燒成所需的能源成本，還會抑制不需要的化學反應，可防止熱電變換特性降低。

在此，說明本發明玻璃之特性溫度（轉移點、降伏點、軟化點、結晶化溫度）的定義。圖 1 為對本發明之代表性半導體玻璃進行示差熱分析（DTA）的昇溫過程所得之曲線圖一例。DTA 測定係使用 α -氧化鋁作為參照試料，在大氣中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的昇溫速度進行。參照試料及測定試料的質量各為 650mg 。本發明中，如圖 1 所示，第 1 吸熱峰值的開始溫度定義為玻璃轉移點 T_g （相當於黏度 = $10^{13.3}$ poise）、該第 1 吸熱峰值的峰值溫度定義為降伏點 T_d （相當於黏度 = $10^{11.0}$ poise）、第 2 吸熱峰值的峰值溫度定義為軟化點 T_s （相當於黏度 = $10^{7.65}$ poise）、第 1 發熱峰值的開始溫度定義為結晶化溫度 T_c 。另，各個溫度係為藉由切線法而求得之溫度。本說明書所記載之特性溫度（例如軟化點 T_s ）係依據上述定義。

與半導體玻璃複合化之半導體熱電變換材料並未特別

限定，可因應使用溫度來選擇最佳者。舉例來說，若是在 200℃ 以下使用，則使用 Bi- (Te, Sb) 系材料為合適。此外，除上述以外，例如可合適地使用 Bi- (Te, Se, Sn, Sb) 系材料、Pb-Te 系材料、Zn-Sb 系材料、Mg-Si 系材料、Si-Ge 系材料、GeTe-AgSbTe 系材料、(Co, Ir, Ru) -Sb 系材料、(Ca, Sr, Bi) Co₂O₅ 系材料、Fe-Si 系材料、Fe-V-Al 系材料等。又，若要使其對應廣範圍的溫度域，亦可將使用溫度相異之熱電變換材料加以組合。

如前所述，本發明之熱電變換材料，係為將半導體熱電變換材料與上述半導體玻璃予以複合化之物，係將半導體熱電變換材料的粉末與半導體玻璃的粉末混合，予以塗布、燒成而使用（詳如後述）。所混合之半導體熱電變換材料粉末與半導體玻璃粉末的粒徑，若考量塗布工程的塗布性，則分別在 5 μ m 以下為佳。

此外，相對於半導體熱電變換材料，半導體玻璃的混合比在 10 體積 % 以上 50 體積 % 以下（10~50 體積 %）為佳。若半導體玻璃的混合比未滿 10 體積 %，則半導體熱電變換材料的粒子表面無法以軟化、熔融之半導體玻璃充分潤濕，故半導體熱電變換材料粒子的液相燒結無法充分進行。另一方面，若半導體玻璃的混合比超過 50 體積 %，則半導體熱電變換材料粒子彼此的接觸面積會減少，故全體的熱電變換特性會降低。

在此簡單說明熱電變換材料的性能。熱電變換材料的性能，常由下式（1）所示之無次元性能指數（ZT）作為

指標來表示。S：席貝克係數、 σ ：導電率、 κ ：熱傳導率、及、T：動作溫度。此 ZT 愈大，愈能得到高變換效率。

$$\text{【式1】}$$

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad \dots \text{式 (1)}$$

席貝克係數雖為熱電變換材料的物性值，但當熱電變換材料為燒結體時，導電率及熱傳導率便成為特性值。若將式（1）代入本發明之熱電變換複合材料（半導體熱電變換材料與半導體玻璃之複合化）來考量時，有如下的注意點。（a）藉由複合化，席貝克係數有降低的可能性。

（b）藉由複合化，實效導電率有降低的可能性。（c）藉由複合化，實效熱傳導率有降低的可能性。換言之，抑制席貝克係數的降低（亦即抑制半導體熱電變換材料與半導體玻璃之間的化學反應）、以及抑制實效導電率的降低，可說相當重要。

與半導體熱電變換材料複合化之半導體玻璃，其至少一部分結晶化較佳。藉由令半導體玻璃的至少一部分結晶化，可提升半導體玻璃本身的導電率（電性導電率），可抑制熱電變換複合材料的實效導電率降低。具體而言，使高導電率的釩複合氧化物結晶析出，亦即使 $M_x V_2 O_5$ （M：銅、銀、鹼金屬、鹼土族金屬、 $0 < x < 1$ ）、 $Li V_2 O_4$ 、 $Ca V O_3$ 、 $Sr V O_3$ 、 $La_{1-x} Sr_x V O_3$ 、 $Gd_{1-x} Sr_x V O_3$ 、 $V_2 O_3$ 、 $V O_2$ 等析出較佳。在本發明半導體玻璃的結晶化中並無特別限制，可適當運用過去的玻璃結晶化方法。

圖 2 為析出了 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 之半導體玻璃與析出了 V_2O_5 之半導體玻璃的導電率-溫度相關性示意圖表。在使釩複合氧化物結晶析出（使玻璃結晶化）之前，半導體玻璃在室溫下的導電率為 10^{-4} S/m 等級，故如圖 2 所示，藉由使本發明的半導體玻璃結晶化，可觀察到玻璃的導電率會飛躍性地（約 5 位數）提升。

（熱電變換材料漿料）

本發明之熱電變換材料漿料，係為包含上述熱電變換複合材料與溶劑之物。該漿料亦可更包含樹脂黏結劑。作為溶劑，較佳可使用丁基卡必醇醋酸酯（butyl carbitol acetate）或 α -萜品醇（ α -terpineol）。作為樹脂黏結劑，較佳可使用乙基纖維素或硝化纖維素。另一方面，漿料亦可使用 α -萜品醇作為溶劑，而不使用纖維素系的樹脂黏結劑。

藉由將本發明之熱電變換複合材料漿料化，能夠利用網版印刷或塗布等低成本製程，在基板上容易地成形為所需形狀（微細圖樣）。其後，以比漿料中的半導體玻璃軟化點 T_s 還高 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 左右之溫度來燒成，藉此，使漿料中的半導體熱電材料液相燒結，而能夠製造出熱電變換元件及熱電變換模組。

（熱電變換元件及熱電變換模組）

接下來，說明本發明之熱電變換元件及熱電變換模

組。如前所述，本發明中，所謂熱電變換元件，係定義為以所需形狀、尺寸成形而燒成（燒結）之 p 型半導體熱電變換材料或 n 型半導體熱電變換材料；所謂熱電變換模組，係定義為將複數個熱電變換元件電性連接之物。

圖 3 為本發明之熱電變換模組製造工程一例示意截面模型圖。以下參照圖 3，說明本發明之熱電變換模組及其製造方法。

（1）電極形成工程

首先，在基板 101 的單側表面形成高絕緣性的絕緣層 102。其後，在絕緣層 102 上形成電極 103。準備好一對形成有電極 103 的基板 101。

基板 101 只要是高熱傳導性之材質即可，並未特別限定。舉例來說，若為金屬則使用鋁為合適。此外，除金屬以外，亦可使用高熱傳導率且高絕緣性之氧化鋁（ Al_2O_3 ）、氮化鋁（ AlN ）、碳化矽（ SiC ）、氧化鈹（ BeO ）等。作為絕緣層 102，只要是具有高絕緣性者即可，例如當基板為鋁，則藉由基板表面的氧化處理或氮化處理，來形成氧化鋁或氮化鋁即可。絕緣層 102 具有高熱傳導性則更佳。另，當基板為高絕緣性之物時，則不需形成絕緣層 102。

作為電極 103，只要是導電率在 10^5 S/m 等級以上，與基材 101 之間的熱膨脹率差較小者即可，並未特別限定。舉例來說，可為以濺鍍法形成之金屬膜，亦可為塗布、燒成導電性漿料而成之電極膜。

(2) 熱電變換材料層形成工程

備妥本發明之熱電變換材料漿料。p 型熱電變換材料漿料 104，係將 p 型半導體熱電變換材料粒子 105 與 p 型半導體玻璃 106 與溶劑（例如丁基卡必醇醋酸酯）混合而製作。同樣地，n 型熱電變換材料漿料 107，係將 n 型半導體熱電變換材料粒子 108 與 n 型半導體玻璃 109 與溶劑（例如丁基卡必醇醋酸酯）混合而製作。

將各熱電變換材料漿料 104、107 塗布於電極 103 上，以使熱電變換材料漿料的極性交錯。作為塗布方法，較佳可使用網版印刷法、噴墨法、壓印（stamp）法、及光阻膜法等。其後，加熱至 150℃ 左右將溶劑除去，形成熱電變換材料層（熱電變換元件的先驅體）。

(3) 熱電變換元件、熱電變換模組形成工程

接下來，將前述電極形成工程中所備妥之形成有電極 103 的基板 101，重疊於熱電變換材料層上。此時，以熱電變換材料的極性交錯串聯連接的方式，來配置形成有電極 103 之基板 101 較佳。其後，以比半導體玻璃 106、109 的軟化點 T_s 還高 20~40℃ 左右的溫度來燒成，藉此，形成電性連接之複數個熱電變換元件（亦即熱電變換模組）。

(4) 密封工程

又，為了提升熱電變換模組的耐久性，將成對的 2 片基板 101 的端部以玻璃密封較佳。如圖 3 所示，在基板 101 的端部塗布密封用玻璃漿料 111（亦可為密封用玻璃

介質（glass frit））後，於電爐中燒成、密封。此時，將熱電變換模組內部一面抽真空一面密封較佳。

用於密封用玻璃漿料 111 的玻璃並未特別限定，但使用下述玻璃較理想：在熱電變換元件內的半導體熱電變換材料與半導體玻璃不會產生化學反應的溫度區域內可密封之玻璃。此外，密封用之玻璃以耐水性優良的玻璃較佳。

圖 4 為本發明之熱電變換模組製造工程另一例示意截面模型圖。參照圖 4，說明本發明之熱電變換模組製造工程另一例。

如同圖 3 般，在電極形成工程中，首先在基板 201 的單側表面形成高絕緣性的絕緣層 202。其後，在絕緣層 202 上形成電極 203。準備好一對形成有電極 203 的基板 201。

接下來，在熱電變換材料層形成工程中，在一方的基板 201 的電極 203 上，塗布含有 p 型半導體熱電變換材料粒子 205 與 p 型半導體玻璃 206 之 p 型熱電變換材料漿料 204，在另一方的基板 201 的電極 203 上，塗布含有 n 型半導體熱電變換材料粒子 208 與 n 型半導體玻璃 209 之 n 型熱電變換材料漿料 207。其後，將各基板加熱至 150℃ 左右將溶劑除去，形成熱電變換材料層（熱電變換元件的先驅體）。

接下來，在熱電變換元件、熱電變換模組形成工程中，將形成有熱電變換材料層的基板彼此重疊，以使熱電變換材料的極性交錯串聯連接。其後，以比半導體玻璃

206、209 的軟化點 T_s 還高 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 左右的溫度來燒成，藉此，形成電性連接之複數個熱電變換元件（亦即熱電變換模組）。另，圖 4 中雖省略了密封工程，但進行密封工程當然較佳。

圖 5 為本發明之熱電變換模組一例示意立體模型圖。如圖 5 所示，本發明之熱電變換模組 300，是在相向的 2 片基板 301 之間排列複數個熱電變換元件（p 型熱電變換元件 304、n 型熱電變換元件 305），p 型熱電變換元件 304 與 n 型熱電變換元件 305 以交錯的方式，透過形成於基板 301 上的電極 302 而電性串聯連接。在串聯連接之熱電變換元件的兩端，安裝有引出電極 303。另，圖中所示之熱電變換元件的形狀、尺寸僅為例示，最佳的形狀、尺寸係考量所使用之熱電變換複合材料的熱傳導率、熱電變換複合材料與電極之間的界面熱電阻率或界面電性電阻率、及熱電變換模組的用途等來適當設計。

（熱電變換模組之使用例）

圖 6 為利用本發明之熱電變換模組的太陽光／太陽熱複合發電系統一例示意截面模型圖。如圖 6 所示，運用了本發明熱電變換模組的太陽光／太陽熱複合發電系統 400，係具有太陽能電池模組 401 與本發明之熱電變換模組 402 與熱交換器 403 層積之構造。

太陽能電池模組 401 配置於面向太陽光的位置，一個例子是具有下述構造：透過引線 407 而連接之複數個太陽

能電池組 406，藉由透明樹脂 408 而固定。太陽光的入射面藉由強化玻璃 405 而受到保護。配設於太陽能電池模組 401 背面的熱電變換模組 402，具有如同圖 3~5 之構造，在相向的 2 片基板 409 之間排列有複數個熱電變換元件（p 型熱電變換元件 412、n 型熱電變換元件 413），p 型熱電變換元件 412 與 n 型熱電變換元件 413 以交錯的方式，在基板 409 上藉由隔著絕緣層 410 而形成之電極 411 而電性串聯連接。在熱電變換模組 402 另一方的面，配設有熱交換器 403。此外，太陽光／太陽熱複合發電系統 400 的側面，係隔著密封玻璃 414 而安裝有側板 404。

太陽光／太陽熱複合發電系統 400 能夠：以太陽能電池模組 401 進行太陽光發電；及利用太陽能電池模組 401 下面與熱交換器 403 上面之間的溫度差，以熱電變換模組 402 進行太陽熱發電；及將熱電變換模組 402 無法利用的廢熱以熱交換器 403 進行回收（例如煮水）。也就是說，能夠構築電力與熱之熱電共生（cogeneration）系統。

此外，太陽光／太陽熱複合發電系統 400，係以熱電變換模組 402 將太陽能電池模組 401 的熱予以積極地散熱，藉此，能夠抑制因太陽能電池組 406 的溫度上昇而導致效率降低。又，以熱交換器 403 將熱電變換模組 402 另一方的面（與太陽能電池模組 401 相反側的面）的熱予以積極地散熱，藉此，能夠增大熱電變換模組 402 上下面的溫度差，提升熱電變換效率。

〔 實施例 〕

以下，基於具體實施例，進一步詳細說明本發明。
但，本發明並非由此處例舉之實施例所限定，還包含其變形。

〔 實施例 1 〕

在本實施例中，製作具有各種組成之半導體玻璃，對該半導體玻璃進行評估。

（ 半導體玻璃之評估 ）

（ 1-1 ） 半導體玻璃的軟化點

製作具有如表 1 所示標稱組成的半導體玻璃（SG-01～SG-19）。表中組成，係以各成分換算為氧化物之質量比率來表示。作為起始原料，係使用高純度化學研究所（股）製之氧化物粉末（純度 99.9%）。以表中所示之質量比來混合各起始原料粉末，並放入白金坩堝。混合時，為了避免使原料粉末過分吸濕，係使用金屬製湯匙在白金坩堝內混合。

【表 1】

表1 半導體玻璃的標稱組成

玻璃 No	半導體玻璃的標稱組成					
	V ₂ O ₅	Ag ₂ O	TeO ₂	P ₂ O ₅	其他 (氧化物名)	V ₂ O ₅ +TeO ₂ +P ₂ O ₅
SG-01	20	40	25	15	-	60
SG-02	40	15	25	10	10 (BaO)	75
SG-03	50	-	-	20	15 (BaO) 15 (Sb ₂ O ₃)	70
SG-04	50	-	-	18	15 (BaO) 17 (Sb ₂ O ₃)	68
SG-05	50	-	-	16	15 (BaO) 19 (Sb ₂ O ₃)	66
SG-06	54	-	-	20	5 (BaO) 21 (Sb ₂ O ₃)	74
SG-07	53	-	-	16	19 (Sb ₂ O ₃) 12 (Fe ₂ O ₃)	69
SG-08	50	-	-	25	10 (BaO) 15 (Bi ₂ O ₃)	75
SG-09	50	-	-	25	10 (BaO) 15 (As ₂ O ₃)	75
SG-10	46	-	10	35	9 (Fe ₂ O ₃)	91
SG-11	44	-	10	33	13 (WO ₃)	87
SG-12	49	-	10	37	4 (MnO)	96
SG-13	47	-	10	35	8 (MoO ₃)	92
SG-14	54	-	-	20	21 (BaO) 5 (Sb ₂ O ₃)	74
SG-15	49	-	25	-	20 (BaO) 6 (ZnO)	74
SG-16	55	-	5	25	5 (BaO) 10 (Sb ₂ O ₃)	85
SG-17	74	-	-	8	9.3 (Fe ₂ O ₃) 8.1 (K ₂ CO ₃)	83
SG-18	77	-	-	9	9.6 (Fe ₂ O ₃) 4.8 (CuO)	86
SG-19	74	-	-	9	10 (Fe ₂ O ₃) 7.4 (CuO)	83

將放入有原料混合粉末的白金坩堝設置於玻璃熔融爐內，加熱並溶解之。以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的昇溫速度昇溫，一面攪拌在設定溫度（ $900\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）下溶解之玻璃，一面保持 1 小時。其後，將白金坩堝從玻璃溶解爐取出，澆鑄到預先加熱至 $150\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之石墨鑄模。接著，將澆鑄之玻璃移動到預先加熱至應力消除溫度之應力消除爐，保持 1 小時除去應力後，以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度冷卻至室溫。將冷卻至室溫的玻璃塊粉碎，製作出具有表中所示標稱組成之半導體玻璃 SG-01～SG-19 的粉末。

對經上述而得之各半導體玻璃粉末，藉由示差熱分析（DTA）測定其軟化點 T_s 。DTA 測定係將參照試料（ α -氧化鋁）及測定試料的質量分別定為 650mg，在大氣中以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的昇溫速度進行，以第 2 吸熱峰值的峰值溫度作為軟化點 T_s 而求得（參照圖 1）。其結果揭示於表 2。經 DTA 測定的結果，可確認本發明之半導體玻璃 SG-01～SG-19，其軟化點均為 480°C 以下。

【表 2】

表2 半導體玻璃的特性及與熱電變換材料之化學反應性

玻璃 No	軟化點 T_s (°C)	半導體 極性	與Bi-Te系熱電變換材料之化學反應性		
			燒結溫度 (°C)	Ar氣體 環境	大氣環境
SG-01	315	n	350	合格	容許
SG-02	323	n	350	合格	容許
SG-03	450	p	480	容許	不合格
SG-04	450	p	480	容許	不合格
SG-05	445	p	480	容許	不合格
SG-06	400	p	420	容許	不合格
SG-07	398	p	430	合格	不合格
SG-08	418	p	450	合格	不合格
SG-09	425	p	460	合格	不合格
SG-10	475	p	500	容許	不合格
SG-11	473	p	500	合格	不合格
SG-12	478	p	500	容許	不合格
SG-13	468	p	490	容許	不合格
SG-14	445	n	480	容許	不合格
SG-15	340	n	370	合格	容許
SG-16	430	n	460	容許	不合格
SG-17	305	n	340	合格	容許
SG-18	350	n	380	合格	不合格
SG-19	360	n	390	合格	不合格

(1-2) 半 導 體 玻 璃 的 極 性

將前述 (1-1) 所製作之半導體玻璃 SG-01~SG-19 中的釩離子價數與濃度，以 JIS G1221 標準之氧化還元滴定法來測定。根據所得之測定結果，相對於「4 價釩離子濃度： $[V^{4+}]$ 」，當「5 價釩離子濃度： $[V^{5+}]$ 」的比值比「1」還小時 ($[V^{5+}] / [V^{4+}] < 1$) 則判定為 p 型半導體，比「1」還大時 ($[V^{5+}] / [V^{4+}] > 1$) 則判定為 n 型半導體。其結果併記於表 2。

(1-3) 與半 導 體 熱 電 變 換 材 料 之 化 學 反 應 性

調 查 前 述 (1-1) 所 製 作 之 半 導 體 玻 璃 SG-01 ~ SG-19、 以 及 半 導 體 熱 電 變 換 材 料 之 Bi_2Te_3 (豐 島 製 作 所 公 司 製 , 粒 徑 : 200mesh 以 下 、 純 度 : 3N 以 上) 之 間 的 化 學 反 應 性 。 將 半 導 體 玻 璃 粉 末 與 Bi_2Te_3 粉 末 之 混 合 粉 末 (相 對 於 Bi_2Te_3 以 30 體 積 % 混 合 半 導 體 玻 璃) 以 冷 壓 法 成 型 後 , 氬 環 境 中 或 大 氣 中 以 規 定 溫 度 燒 成 30 分 鐘 。 燒 成 溫 度 係 考 慮 製 作 熱 電 變 換 元 件 時 的 燒 成 條 件 , 定 為 比 混 合 之 半 導 體 玻 璃 的 軟 化 點 T_s 還 高 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ 之 溫 度 。

將 燒 成 後 的 成 型 體 以 研 鉢 粉 碎 , 藉 由 廣 角 X 光 繞 射 測 定 法 (亦 即 θ - 2θ 法) 進 行 反 應 生 成 物 之 鑑 定 。 另 , 在 鑑 定 檢 測 出 之 峰 值 時 , 係 使 用 X 光 繞 射 標 準 資 料 集 之 ICDD (International Centre for Diffraction Data) 卡 。 測 定 裝 置 使 用 廣 角 X 光 繞 射 裝 置 (Rigaku 公 司 製 , 型 號 : RU200B) 。 測 定 條 件 為 使 用 $\text{CuK}\alpha$ 線 作 為 X 光 , X 光 輸 出 為 $50 \text{ kV} \times 150 \text{ mA}$, 掃 描 範 圍 為 $2\theta = 5 \sim 100 \text{ deg}$, 發 散 狹 縫 (divergence slit) 為 $DS = 1.0 \text{ deg}$, 掃 描 速 度 為 2.0 deg/min 。

若 所 得 出 之 X 光 繞 射 圖 樣 , 僅 由 來 自 玻 璃 之 光 暈 (halo) 圖 樣 及 來 自 Bi_2Te_3 之 繞 射 峰 值 所 構 成 時 , 則 判 定 混 合 之 半 導 體 玻 璃 未 與 Bi_2Te_3 產 生 化 學 反 應 , 評 估 其 為 「 合 格 」 。 若 所 得 出 之 X 光 繞 射 圖 樣 , 除 了 來 自 玻 璃 之 光 暈 圖 樣 及 來 自 Bi_2Te_3 的 繞 射 峰 值 之 外 , 還 由 研 判 為 半 導 體 玻 璃 與 Bi_2Te_3 之 反 應 生 成 物 (例 如 Bi_2TeO_5 或 Bi_4TeO_8)

繞射峰值所構成，而從繞射峰值強度計算出的反應生成物體積分率在 Bi_2Te_3 體積分率的 $1/5$ 以下時，評估其為「容許」。從繞射峰值強度計算出的反應生成物體積分率超過 Bi_2Te_3 體積分率的 $1/5$ 時，評估其為「不合格」。評估之結果併記於表 2。

如表 2 所示，可確認本發明之半導體玻璃 SG-01～SG-19，在氬環境中燒成時均與 Bi_2Te_3 之間的化學反應性較低。此外，可確認 SG-01，SG-02，SG-15，SG-17 即使在大氣中燒成，與 Bi_2Te_3 之間的化學反應性仍低。這些結果，可研判是由於本發明的半導體玻璃具有高化學穩定性，且具有低軟化點的緣故。

另，在此省略詳情，但已另行確認在 Pb-Te 系材料、Zn-Sb 系材料、Mg-Si 系材料、Si-Ge 系材料、GeTe-AgSbTe 系材料、(Co, Ir, Ru)-Sb 系材料、(Ca, Sr, Bi) Co_2O_5 系材料、Fe-Si 系材料、及 Fe-V-Al 系材料中，亦能得到同樣結果。

[實施例 2]

本實施例中，製作出本發明之熱電變換元件，並進行其特性評估。

(熱電變換元件之特性評估)

作為半導體熱電變換材料，係準備了 p 型之 $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ 粉末（豐島製作所公司製，純度：3N 以上、

粒徑（D50）： $3.2\mu\text{m}$ ）、以及 n 型之 Bi_2Te_3 粉末（豐島製作所公司製，純度：3N 以上、粒徑（D50）： $2.5\mu\text{m}$ ）。此外，作為與其複合之半導體玻璃，係準備了 p 型之 SG-07 與 n 型之 SG-15。將 p 型之 $\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$ 粉末（70 體積%）與 p 型之 SG-07（30 體積%）混合，對於該混合粉末，摻入 15 質量%之乙基纖維素（EC）與丁基卡必醇醋酸酯（BCA）之混合溶液，製作出 p 型之熱電變換材料漿料。同樣地，將 n 型之 Bi_2Te_3 粉末（70 體積%）與 n 型之 SG-15（30 體積%）混合，對於該混合粉末，摻入 15 質量%之 EC 與 BCA 之混合溶液，製作出 n 型之熱電變換材料漿料。

接下來，將這些漿料注入不鏽鋼製之模具，在氬氣環境中以 430°C 燒成 30 分鐘，藉此製作出約 $3\times 3\times 10\text{mm}^3$ 的方柱狀熱電變換元件。此外，作為比較試料，另外準備了僅將半導體熱電變換材料以熱壓加以壓粉成型、燒結之熱電變換元件（豐島製作所公司製）。這些熱電變換元件的席貝克係數及電性導電率，以熱電特性評估裝置（ULVAC 理工株式會社製、型號：ZEM-3）來測定。測定是在低壓氮氣中，以 323K、373K、423K 的各溫度分別進行 3 次，求取其平均值。其結果揭示於表 3。

【表 3】

表3 熱電變換材料之熱電特性

熱電變換複合材料		半導體 極性	熱電特性					
			323 K		373 K		423 K	
玻璃 No	熱電變換材料		導電率 σ (10^5 S/m)	席貝克係數 S (10^{-6} V/K)	導電率 σ (10^5 S/m)	席貝克係數 S (10^{-6} V/K)	導電率 σ (10^5 S/m)	席貝克係數 S (10^{-6} V/K)
SG-07	$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$	p	0.80	181.50	0.65	191.50	0.48	198.65
-	$\text{Bi}_{0.3}\text{Sb}_{1.7}\text{Te}_3$	p	0.96	183.10	0.75	193.90	0.60	200.20
SG-15	Bi_2Te_3	n	1.02	-130.78	0.87	-143.15	0.68	-150.21
-	Bi_2Te_3	n	1.17	-131.80	0.95	-144.30	0.78	-151.40

如表 3 所示，可確認本發明之熱電變換元件，相較於習知之塊體型熱電變換元件，係維持同等之熱電特性。換言之，可確認本發明之半導體玻璃及使用其之熱電變換材料漿料，並未對半導體熱電變換材料的熱電特性帶來不良影響。又，可確認當使用本發明之熱電變換複合材料時，能夠比習知塊體型熱電變換元件以更低溫燒成來製作出熱電變換元件。

〔實施例 3〕

本實施例中，製作出本發明之熱電變換模組，並測定其變換效率。

（熱電變換模組之評估）

使用實施例 2 所製作之熱電變換材料漿料，製作出如圖 5 所示之熱電變換模組。將熱電變換元件 304、305 的尺寸、形狀做成每邊約 $100\mu\text{m}$ 之立方體狀，令該熱電變換元件在 70cm 見方的基板 301 上堆積 144 萬個。製造條件

概略如表 4 所示。

【 表 4】

表 4 熱電變換模組之製作條件

基板	絕緣層	電極	熱電變換元件	
			p型熱電變換材料 漿料	n型熱電變換材料 漿料
Al	Al ₂ O ₃	Ag (濺鍍法)	熱電變換材料: Bi _{1.7} Sb _{0.3} Te ₃ 半導體玻璃:SG-07 溶媒等:EC+BCA	熱電變換材料: Bi ₂ Te ₃ 半導體玻璃:SG-15 溶媒等:EC+BCA

圖 7 為熱電變換模組的變換效率測定方法示意截面模型圖。將製得之熱電變換模組 502 設置於加熱器 501 與熱傳導率已知之銅塊 504 之間。在銅塊 504 的另一端側，配設用來散熱之散熱鰭片 505。

以加熱器 501 將熱電變換模組 502 一方的面加熱，測定從引出電極 503 輸出之模組輸出 P 以及流過銅塊 504 之熱流束 Q。將所測定之輸出 P 與熱流束 Q 利用下式「 $\eta = P/(Q + P)$ 」來求出變換效率 η 。加熱器溫度設定為 150℃，熱電變換模組 502 上下面的溫度差 ΔT 為 50K、流過銅塊 504 之熱流束 Q 為 10W/cm² 之條件下所測定的結果，可確認熱電變換模組 502 的變換效率 η 為約 2%，得到相當高的性能。

【圖式簡單說明】

〔圖 1〕對本發明之代表性半導體玻璃進行示差熱分析（DTA）的昇溫過程所得之曲線圖一例。

〔圖 2〕析出了 $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 之半導體玻璃與析出了 V_2O_5 之半導體玻璃的導電率-溫度相關性示意圖表。

〔圖 3〕本發明之熱電變換模組製造工程一例示意截面模型圖。

〔圖 4〕本發明之熱電變換模組製造工程另一例示意截面模型圖。

〔圖 5〕本發明之熱電變換模組一例示意立體模型圖。

〔圖 6〕利用本發明之熱電變換模組的太陽光／太陽熱複合發電系統一例示意截面模型圖。

〔圖 7〕熱電變換模組的變換效率測定方法示意截面模型圖。

【主要元件符號說明】

101，201：基板

102，202：絕緣層

103，203：電極

104，204：p 型熱電變換材料漿料

105，205：p 型半導體熱電變換材料粒子

106，206：p 型半導體玻璃

107，207：n 型熱電變換材料漿料

108，208：n 型半導體熱電變換材料粒子

109 , 209 : n 型半 導 體 玻 璃

111 : 密 封 玻 璃 漿 料

300 : 熱 電 變 換 模 組

301 : 基 板

302 : 電 極

303 : 引 出 電 極

304 : p 型 熱 電 變 換 元 件

305 : n 型 熱 電 變 換 元 件

400 : 太 陽 光 / 太 陽 熱 複 合 發 電 系 統

401 : 太 陽 能 電 池 模 組

402 : 熱 電 變 換 模 組

403 : 熱 交 換 器

404 : 側 板

405 : 強 化 玻 璃

406 : 太 陽 能 電 池 組

407 : 引 線

408 : 透 明 樹 脂

409 : 基 板

410 : 絕 緣 層

411 : 電 極

412 : p 型 熱 電 變 換 元 件

413 : n 型 熱 電 變 換 元 件

414 : 密 封 玻 璃

501 : 加 熱 器

502：熱電變換模組

503：引出電極

504：銅塊

505：散熱鰭片

七、申請專利範圍：

1. 一種熱電變換複合材料，屬於將半導體熱電變換材料與結著材料（binding material）複合之熱電變換複合材料，其特徵為：

前述半導體熱電變換材料為 p 型，

前述結著材料，係為 p 型之半導體玻璃，

前述半導體玻璃以氧化物表示其成分時係含有氧化釩，更含有三氧化二砷、三氧化銻、氧化鉍（III）、三氧化鉬、及氧化錳當中的至少一種類以上，且為軟化點在 480℃ 以下之無鉛玻璃。

2. 如申請專利範圍第 1 項之熱電變換複合材料，其中，

前述半導體玻璃以氧化物表示其成分時更含有二氧化碲及／或五氧化二磷，將前述氧化釩全部換算為五氧化二釩時，前述五氧化二釩與前述二氧化碲與前述五氧化二磷之合計成分率（combination ratio）在 60 質量％以上。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合熱電變換材料，其中，

前述半導體玻璃的成分率為 10～50 體積％。

4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之複合熱電變換材料，其中，

前述半導體熱電變換材料，係為從 Bi-(Te, Se, Sn, Sb) 系材料、Pb-Te 系材料、Zn-Sb 系材料、Mg-Si 系材料、Si-Ge 系材料、GeTe-AgSbTe 系材料、(Co, Ir, Ru)-Sb

系材料、(Ca, Sr, Bi) Co₂O₅系材料、Fe-Si系材料、及 Fe-V-Al系材料當中所選擇之至少一種。

5. 一種熱電變換材料漿料，其特徵為：含有申請專利範圍第 1 或 2 項之熱電變換複合材料、以及溶劑。

6. 如申請專利範圍第 5 項之熱電變換材料漿料，其中，

前述溶劑為丁基卡必醇醋酸酯 (butyl carbitol acetate) 或 α -萜品醇 (α -terpineol)，

更含有乙基纖維素或硝化纖維素以作為樹脂黏結劑。

7. 一種熱電變換元件，屬於由申請專利範圍第 1 或 2 項之熱電變換複合材料所構成之熱電變換元件，其特徵為：

前述半導體玻璃的至少一部分係結晶化。

8. 如申請專利範圍第 7 項之熱電變換元件，其中，
前述結晶化之部分為釩複合氧化物結晶。

9. 一種熱電變換模組，屬於具備：基板、及排列於前述基板上之複數個熱電變換元件、及將形成於前述基板而鄰接之前述熱電變換元件彼此予以電性連接之複數個電極；該熱電變換模組，其特徵為：

含有申請專利範圍第 1 或 2 項之熱電變換複合材料之 p 型的熱電變換元件，與和前述 p 型之熱電變換元件鄰接之 n 型的熱電變換元件，是以交錯的方式來電性串聯連接。

10. 一種具備熱電變換元件的熱電變換模組之製造方

法，其特徵為，具備：

在基板上形成絕緣層之工程、及在前述絕緣層上形成電極之工程、及在前述電極上塗布含有申請專利範圍第 1 或 2 項之熱電變換複合材料之 p 型的熱電變換材料漿料之工程、及將前述 p 型的熱電變換材料漿料加熱而形成熱電變換元件之工程。

圖1

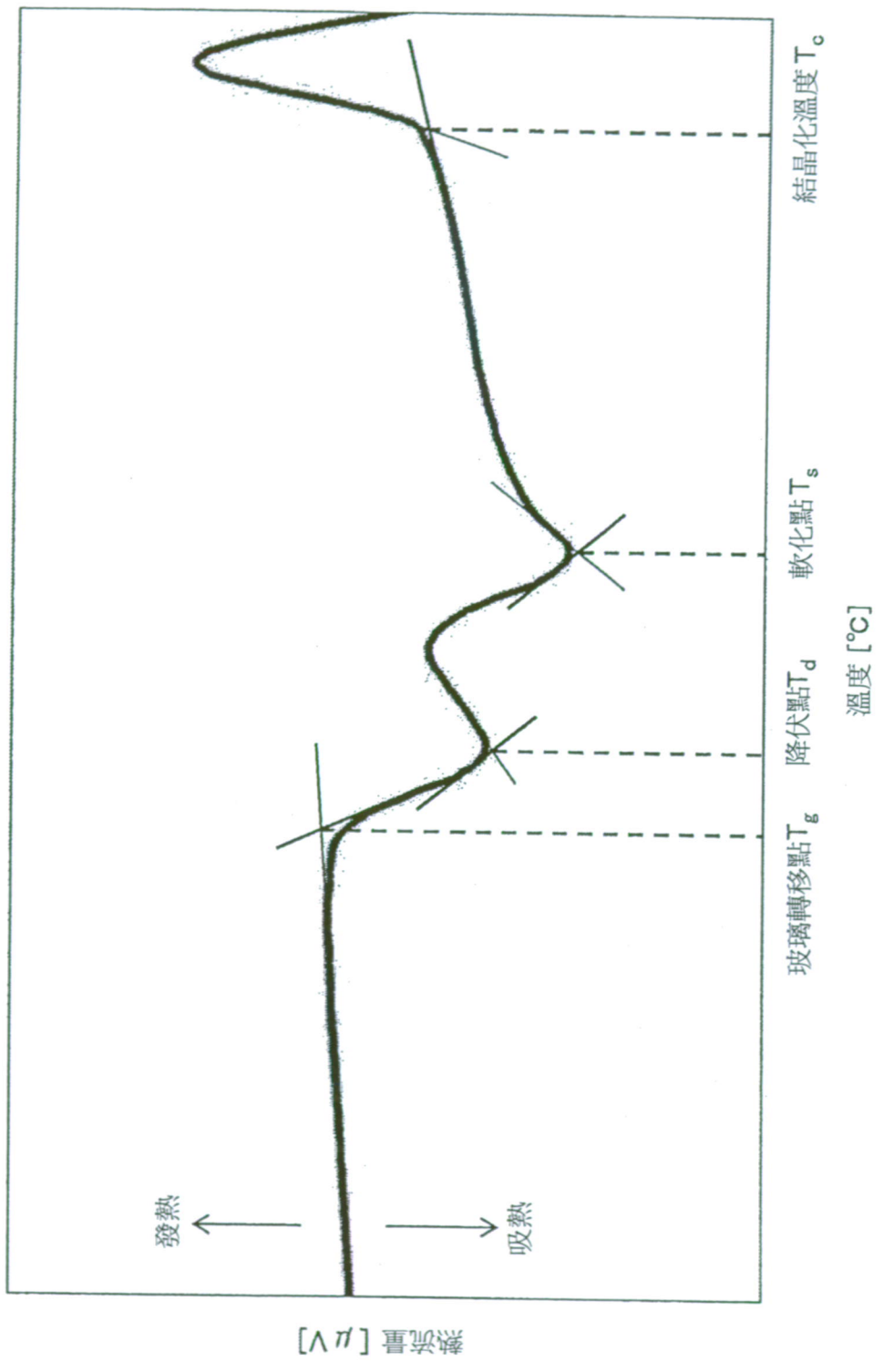


圖2

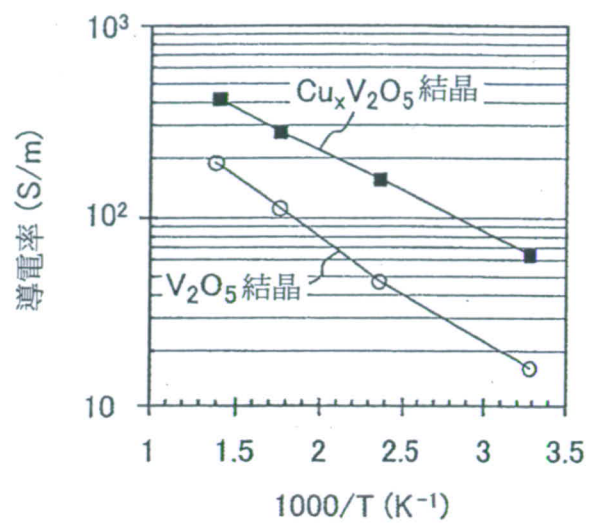


圖3

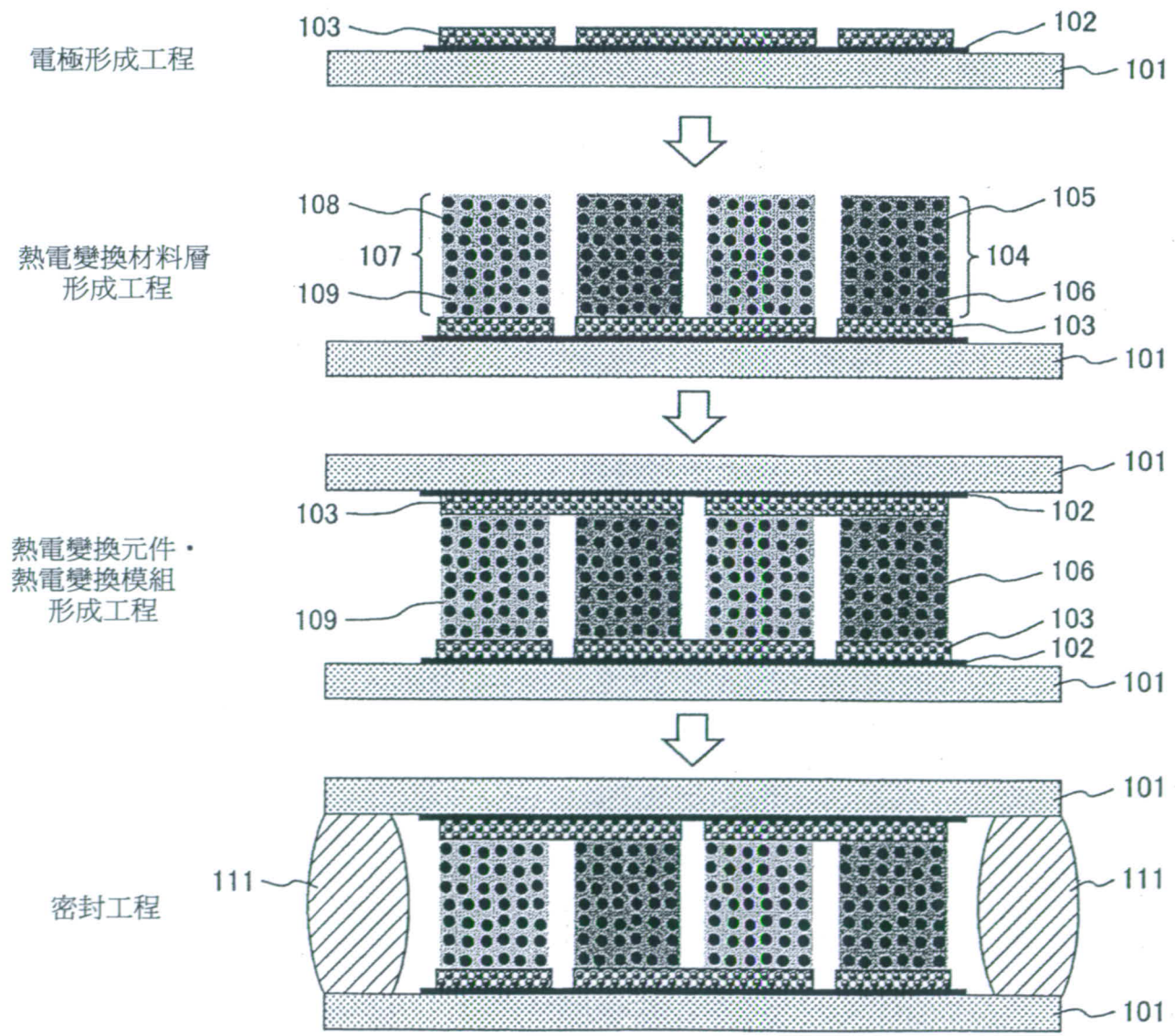


圖4

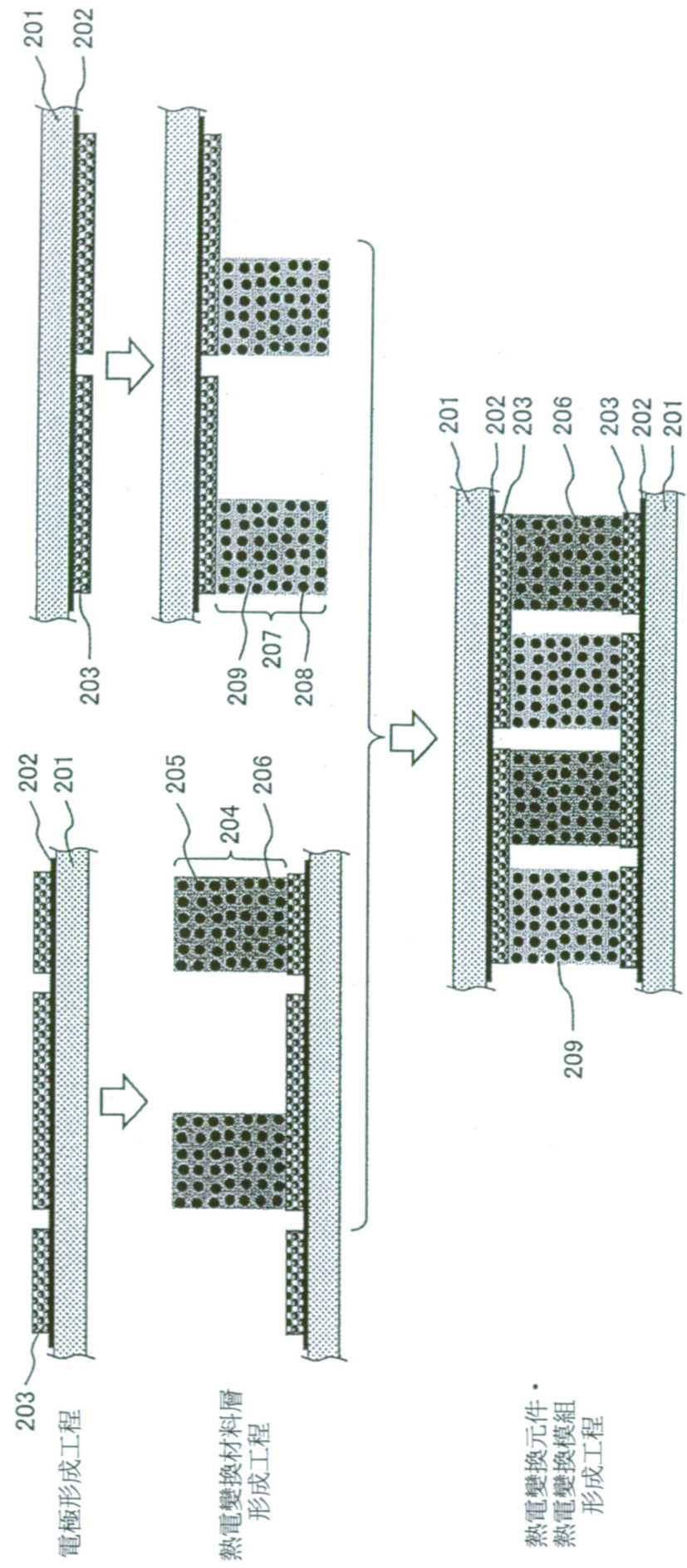


圖5

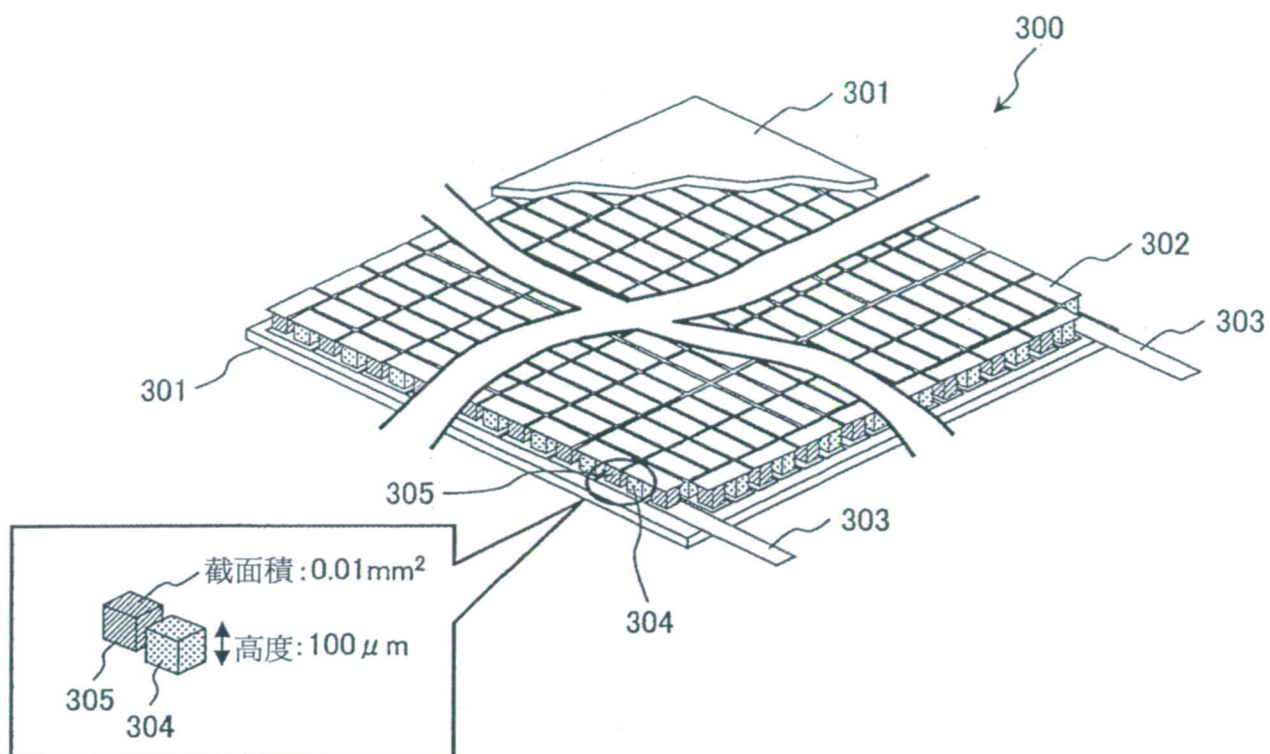


圖6

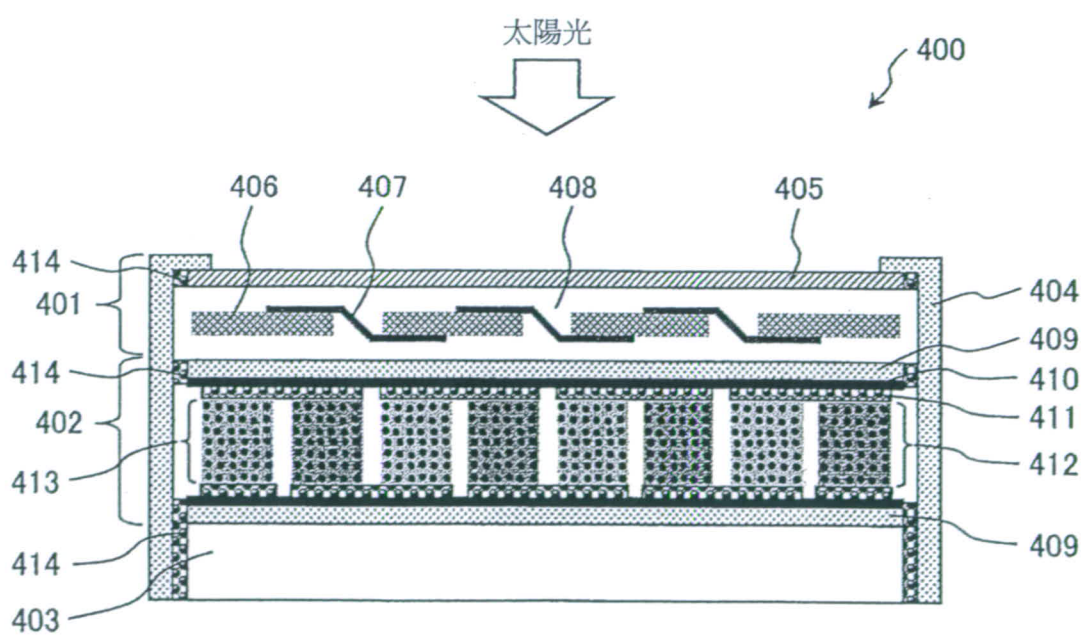


圖 7

