

(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
2016年7月14日(14.07.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/111125 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) *H01L 35/32* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) *H01L 51/00* (2006.01)
H01L 35/24 (2006.01) *H02N 11/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085110
- (22) 国際出願日: 2015年12月15日(15.12.2015)
- (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 2015-002545 2015年1月8日(08.01.2015) JP
- (71) 出願人: リンテック株式会社(LINTEC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 武藤 豪志(MUTOU, Tsuyoshi); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 邦久(KATO, Kunihisa); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 原 務(HARA, Tsutomu); 〒1730001 東京都板橋区本町23番23号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号

虎ノ門E Sビル7階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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).

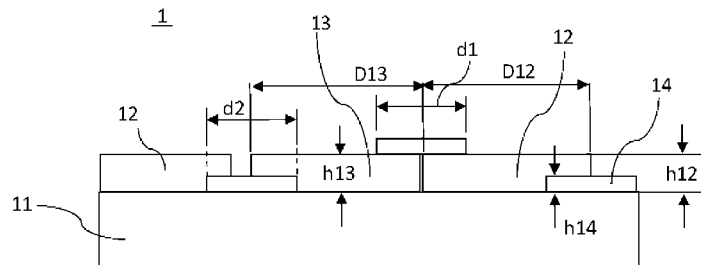
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION DEVICE AND ELECTRICITY STORAGE SYSTEM

(54) 発明の名称: 熱電変換装置及び蓄電システム

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides a thermoelectric conversion device which has light transmission properties and is capable of regenerating electric energy from thermal energy, specifically, a thermoelectric conversion device which is provided with a thermoelectric conversion layer that is formed of a thermoelectric material and an electrode layer that is connected to the thermoelectric conversion layer. At least the thermoelectric conversion layer among the thermoelectric conversion layer and the electrode layer has light transmission properties.

(57) 要約: 光透過性を備え、熱エネルギーから電気エネルギーを回生することが可能な熱電変換装置を提供するものであり、熱電材料から形成された熱電変換層と、該熱電変換層に接続された電極層とを備える熱電変換装置であって、該熱電変換層及び該電極層のうち少なくとも該熱電変換層が光透過性を有する熱電変換装置である。

WO 2016/111125 A1

明 細 書

発明の名称：熱電変換装置及び蓄電システム

技術分野

[0001] 本発明は、基材、熱電変換層、及び電極層のうち少なくとも基材及び熱電変換層が光透過性を有する熱電変換装置及び蓄電システムに関する。

背景技術

[0002] 熱電材料は、材料の両端に温度差を付与することにより電位差が発生する特性を有する。また、反対に、熱電材料に電位差を付与することにより、温度差が発生し、熱エネルギーの放出又は吸収が起こり、周囲の温度を上昇又は下降させる特性を有する。熱電材料のこのような特性を活用した一例として、透明性を有する熱電材料を用いた熱電変換デバイスを窓ガラス等に貼着した状態で通電することにより、冷却装置として機能させる技術が開示されている（特許文献1参照）。

近年、環境への配慮や省エネルギーへの関心の高まりから、熱電材料の上述した特性を生かして、例えば、上述した特許文献1の技術とは反対の熱電材料の特性を利用して、恒常的に温度差が発生する場所に熱電変換デバイスを配置することにより、熱エネルギーから電気エネルギーを回生する技術が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開第2012／140800号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、熱電変換デバイスの更なる応用として、光透過性を備え、熱エネルギーから電気エネルギーを回生することが可能な熱電変換装置及び蓄電システム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

[0005] 本発明は、以下の（１）～（９）を提供するものである。

（１）熱電材料から形成された熱電変換層と、該熱電変換層に接続された電極層とを備える熱電変換装置であって、該熱電変換層及び該電極層のうち少なくとも該熱電変換層が光透過性を有する熱電変換装置。

（２）前記熱電変換層及び前記電極層のうち少なくとも前記熱電変換層が該熱電変換層の平面に交差する方向において、分光光度計を用いて測定される 550 nm の可視光透過率が 60 % 以上である前記（１）に記載の熱電変換装置。

（３）前記熱電変換層と前記電極層とが表面に配設された基材を有し、該基材が光透過性を有する無機系材料又は光透過性を有する有機系材料である前記（１）又は（２）に記載の熱電変換装置。

（４）前記熱電材料が n 型熱電材料である前記（１）～（３）のいずれかに記載の熱電変換装置。

（５）前記熱電材料が p 型熱電材料である前記（１）～（３）のいずれかに記載の熱電変換装置。

（６）前記熱電変換層が n 型熱電材料から形成された n 型熱電変換層及び p 型熱電材料から形成された p 型熱電変換層を有し、該 n 型熱電変換層及び該 p 型熱電変換層が前記電極層によって、接続されている前記（１）～（５）のいずれかに記載の熱電変換装置。

（７）前記熱電変換装置の平面積に対する、前記電極層が形成された領域を除く領域の面積の割合が 1 % 以上 99 % 以下である前記（１）～（６）のいずれかに記載の熱電変換装置。

（８）前記電極層が光透過性を有する前記（１）～（７）のいずれかに記載の熱電変換装置。

（９）前記（１）～（８）のいずれかに記載の熱電変換装置と、電気を蓄電する蓄電装置と、を備え、該熱電変換装置における前記電極層が該蓄電装置に電氣的に接続されてなる蓄電システム。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、光透過性を備え、熱エネルギーから電気エネルギーを回生することが可能な熱電変換装置及び蓄電システムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の実施形態に係る熱電変換装置 1 の主面に垂直方向からみた平面図である。

[図2]図 1 に示す F 1 - F 1 線における断面図である。

[図3]本発明の実施形態に係る熱電変換装置 2 の主面に垂直方向からみた平面図である。

[図4]図 3 に示す F 3 - F 3 線における断面図である。

[図5]本実施形態に係る熱電変換装置の電極層の微細構造の一例を説明する模式図である。

[図6]本実施形態に係る熱電変換装置の電極層の微細構造の一例を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0008] [熱電変換装置]

本発明の実施形態に係る熱電変換装置は、熱電材料から形成された熱電変換層と、該熱電変換層に接続された電極層とを備える熱電変換装置であって、該熱電変換層及び該電極層のうち少なくとも該熱電変換層が光透過性を有する。

[0009] [熱電変換装置の構成]

本発明の実施形態に係る熱電変換装置 1, 2 について、図面を用いて詳細に説明する。図 1 は、シート状に形成された熱電変換装置 1 の主面に垂直方向からみた平面図であり、図 2 は、図 1 に示す F 1 - F 1 線における断面図である。

熱電変換装置 1 は、基材 1 1 と、該基材 1 1 の表面に配設されており熱電材料から形成された熱電変換層 1 2 (p 型半導体層) 及び熱電変換層 1 3 (n 型熱電変換層) と、該熱電変換層 1 2, 1 3 に接続された電極層 1 4 とを

備えた p n 接合型の構造を有する。熱電変換装置 1 は、基材 1 1、熱電変換層 1 2、1 3、及び電極層 1 4 のうち少なくとも基材 1 1 及び熱電変換層 1 2、1 3 が光透過性を有する。各構成要件は、後段にて詳細に説明する。

[0010] 図 3 及び図 4 に示す熱電変換装置 2 は、熱電変換装置 1 とは、熱電変換層の構成が異なる。p 型熱電変換層及び n 型熱電変換層から選択される 1 種類の熱電変換層を用いた、いわゆるシングルレグタイプの構造を有する。図 3 は、シート状に形成された熱電変換装置 2 の主面に垂直方向からみた平面図であり、図 4 は、図 3 に示す F 3 - F 3 線における断面図である。

熱電変換装置 2 は、基材 2 1 と、熱電変換層 2 2 と、該熱電変換層 2 2 に接続された電極層 2 3 とを備える。熱電変換装置 2 は、基材 2 1、熱電変換層 2 2 及び電極層 2 3 のうち少なくとも基材 2 1 及び熱電変換層 2 2 が光透過性を有する。各構成要件は、後段にて詳細に説明する。

[0011] 熱電変換装置 1、2 とともに、熱電変換層及び電極層のうち少なくとも熱電変換層は、基材の平面に交差する方向において、分光光度計を用いて測定される 550 nm の可視光透過率が 60% 以上であることが好ましい。

なお、熱電変換装置 1、2 において、基材 1 1、2 1 は、無くてもよい。すなわち、熱電変換層及び電極層が、例えば、情報処理端末等の電子機器の表示面、建物の窓ガラス、車用ガラス等に直接形成されていてもよい。

光透過性の観点から、熱電変換装置 1、2 の厚みは、0.2 μm 以上 600 μm 以下であることが好ましい。

熱電変換装置 1 は、複数のユニットを電極によって接続することにより、所望の面積を有するシートにすることができる。熱電変換装置 2 も同様である。

また、図 1 ~ 図 4 には、図示されていないが、熱電変換装置 1 の電極層 1 4 には、熱起電力取出用の電極層が接続されており、熱電変換装置 1 から熱起電力を取り出し、蓄電装置等に蓄えられるか、デバイスの電源として使用できる。

[0012] <基材>

本実施形態に係る基材 1 1 及び 2 1 の表面には、熱電変換層 2 2 と電極層 2 3 とが配設されている。基材 1 1 及び 2 1 は、光透過性を有する無機系材料又は光透過性を有する有機系材料であって、十分な強度を有するものであれば特に制限されない。

基材の材質としては、ソーダライムガラス、硼珪酸ガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、青板ガラス、白板ガラス、アルミノシリケートガラス及びフッ化カルシウムガラス等のガラス素材、ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、芳香族系重合体、ポリウレタン系ポリマー等が挙げられる。

[0013] これらの中でも、透明性に優れ、かつ、汎用性があることから、ポリエステル、ポリアミド又はシクロオレフィン系ポリマーが好ましく、ポリエステル又はシクロオレフィン系ポリマーがより好ましい。

ポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート等が挙げられる。

ポリアミドとしては、全芳香族ポリアミド、ナイロン 6、ナイロン 6 6、ナイロン共重合体等が挙げられる。

シクロオレフィン系ポリマーとしては、ノルボルネン系重合体、単環の環状オレフィン系重合体、環状共役ジエン系重合体、ビニル脂環式炭化水素重合体、及びこれらの水素化物が挙げられる。その具体例としては、アペル（登録商標、三井化学社製のエチレン-シクロオレフィン共重合体）、アートン（登録商標、J S R 社製のノルボルネン系重合体）、ゼオノア（登録商標、日本ゼオン社製のノルボルネン系重合体）等が挙げられる。

[0014] これらの中でも、汎用性及びコストの観点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート等のポリエステルが好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより好

ましい。

基材は、これらの成分の他に、透明性等を損なわない範囲で、酸化防止剤、難燃剤、滑剤等の各種添加剤を含んでもよい。

基材の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $5000\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。基材の厚みがこの範囲内であることで、透明性に優れる熱電変換装置を容易に得ることができる。

[0015] 基材の全光線透過率（JIS K7361-1に準拠して測定される）は、好ましくは70%以上、より好ましくは、70～100%であり、さらに好ましくは、80～95%である。基材のヘイズ値は、好ましくは10%以下、より好ましくは、1～10%である。基材の全光線透過率やヘイズ値がこれらの範囲内であることで、透明性に優れる熱電変換装置を容易に得ることができる。

特に、基材の可視光透過率（550nmの透過率）は、好ましくは、60%以上、より好ましくは、80%以上であり、さらに好ましくは、85%以上99%以下であり、特に好ましくは、90%以上99%以下である。また、基材の屈折率は、材質、延伸の有無によって異なるが、透明性の観点から、通常、 $1.45\sim 1.75$ 、好ましくは $1.6\sim 1.75$ の範囲である。

[0016] <熱電変換層>

本実施形態において、熱電変換層12、13及び22は、高いゼーベック効果を有し、かつ光透過性を有する熱電材料から形成されている。

このような熱電材料には、無機系材料及び有機系材料があり、無機系材料としては、金属、合金、金属酸化物、電気伝導性化合物、これらの混合物等が挙げられる。具体的には、酸化スズ、アンチモンをドーピングした酸化スズ（ATO）；フッ素をドーピングした酸化スズ（FTO）、酸化亜鉛、ガリウムをドーピングした酸化亜鉛（GZO）、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（AZO）、酸化インジウム、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）、等の導電性金属酸化物；金、銀、クロム、ニッケル等の金属；これら金属と導電性金属酸化物との混合物；ヨウ化銅、硫化銅等の無機導

電性物質；ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の有機導電性材料；等が挙げられる。

[0017] これらの中でも、導電性の観点から導電性金属酸化物が好ましく、レアメタルの使用量を抑え、環境に配慮した製品設計を行う上では、酸化亜鉛、ガリウムをドーピングした酸化亜鉛（GZO）、アルミニウムをドーピングした酸化亜鉛（AZO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）などの酸化亜鉛系導電性材料がより好ましく、耐久性と材料コストを鑑みて、ガリウムをドーピングした酸化亜鉛（GZO）がさらに好ましく、導電性を考慮すると、三酸化二ガリウムを1～10%の範囲で添加した酸化亜鉛が特に好ましい。熱電変換層12、13及び22は、上述の材料からなる層が複数積層されてなるものであってもよい。

[0018] 一方、熱電変換層の形成に用いることのできる有機系材料としては、ゼーベック効果を有し、かつ光透過性を有するものが挙げられる。このような有機高分子化合物としては、分散性に優れ、塗膜の形成が容易な点、透明性が高い点から、 π 電子共役により導電性を有する導電性高分子であるポリアニリン類、ポリピロール類またはポリチオフェン類、及びそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

[0019] ポリアニリン類は、アニリンの2位または3位あるいはN位を炭素数1～18のアルキル基、アルコキシ基、アリール基、スルホン酸基等で置換した化合物の高分子量体であり、例えば、ポリ2-メチルアニリン、ポリ3-メチルアニリン、ポリ2-エチルアニリン、ポリ3-エチルアニリン、ポリ2-メトキシアニリン、ポリ3-メトキシアニリン、ポリ2-エトキシアニリン、ポリ3-エトキシアニリン、ポリN-メチルアニリン、ポリN-プロピルアニリン、ポリN-フェニル-1-ナフチルアニリン、ポリ8-アニリノ-1-ナフタレンスルホン酸、ポリ2-アミノベンゼンスルホン酸、ポリ7-アニリノ-4-ヒドロキシー-2-ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

[0020] ポリピロール類とは、ピロールの1位または3位、4位を炭素数1～18のアルキル基またはアルコキシ基等で置換した化合物の高分子量体であり、

例えば、ポリ 1-メチルピロール、ポリ 3-メチルピロール、ポリ 1-エチルピロール、ポリ 3-エチルピロール、ポリ 1-メトキシピロール、3-メトキシピロール、ポリ 1-エトキシピロール、ポリ 3-エトキシピロール等が挙げられる。

[0021] ポリチオフェン類は、チオフェンの 3 位または 4 位を炭素数 1～18 のアルキル基またはアルコキシ基等で置換した化合物の高分子量体であり、例えば、ポリ 3-メチルチオフェン、ポリ 3-エチルチオフェン、ポリ 3-メトキシチオフェン、ポリ 3-エトキシチオフェン、ポリ 3, 4-エチレンジオキシチオフェン (PEDOT) 等の高分子量が挙げられる。

ポリアニリン類、ポリピロール類またはポリチオフェン類の誘導体としては、これらのドーパント体等が挙げられる。

[0022] ドーパントとしては、塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオンなどのハロゲン化物イオン；過塩素酸イオン；テトラフルオロ硼酸イオン；六フッ化ヒ酸イオン；硫酸イオン；硝酸イオン；チオシアン酸イオン；六フッ化ケイ酸イオン；リン酸イオン、フェニルリン酸イオン、六フッ化リン酸イオンなどのリン酸系イオン；トリフルオロ酢酸イオン；トシレートイオン、エチルベンゼンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンなどのアルキルベンゼンスルホン酸イオン；メチルスルホン酸イオン、エチルスルホン酸イオンなどのアルキルスルホン酸イオン；または、ポリアクリル酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ポリスチレンスルホン酸イオン (PSS)、ポリ (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) イオンなどの高分子イオン等が挙げられ、これらは単独でも 2 種以上組み合わせて用いてもよい。

[0023] ドーパントとしては、これらの中でも、高い導電性を容易に調整でき、かつ、水溶液にした場合に、容易に分散するために有用な親水骨格を有することから、ポリアクリル酸イオン、ポリビニルスルホン酸イオン、ポリスチレンスルホン酸イオン (PSS)、ポリ (2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸) イオンなどの高分子イオンが好ましく、水溶性かつ強酸

性のポリマーであるポリスチレンスルホン酸イオン（PSS）がより好ましい。

上記ポリアニリン類、ポリピロール類またはポリチオフェン類の誘導体としては、ポリチオフェン類の誘導体が好ましく、中でも、ポリ（3，4－エチレンオキサイドチオフェン）と、ドーパントとして、ポリスチレンスルホン酸イオンの混合物（以下、「PEDOT：PSS」と記載することがある）等が好ましい。

[0024] 上述した材料を用いて得られる熱電変換層のうち、熱電変換層がn型熱電材料からなるものとしては、n型のGZOのみからなるシングルレッグ型の熱電変換層を用いることができる。また、熱電変換層がp型熱電材料からなるものとしては、PEDOT：PSSのみからなるシングルレッグ型の熱電変換層を用いることができる。

さらにまた、本発明の実施形態においては、熱電変換層がn型熱電材料から形成されたn型熱電変換層及びp型熱電材料から形成されたp型熱電変換層を有し、n型熱電変換層及び該p型熱電変換層が電極層によって接続されたpn接合型が好ましい。なかでも、PEDOT：PSSと、GZOとを組み合わせたpn接合型が好ましい。

[0025] 熱電変換層は、上述した材料からなる単層であってもよいし、上述した材料のうち種類の異なる材料からなるそれぞれの層を2層以上積層してなる構造であってもよい。

熱電変換層及び後述する電極層を合わせた厚みは、0.1 μm 以上1000 μm 以下であることが好ましく、より好ましくは、0.1 μm 以上10 μm 以下である。上記範囲であれば、全光線透過率が高く、良好な透明性が得られる。

また、熱電変換層単独の全光線透過率は、好ましくは50%以上であり、より好ましくは、60%以上90%以下であり、さらに好ましくは、70%以上90%以下である。

熱電変換層単独のヘイズ値は、好ましくは10%以下、より好ましくは、

１％以上５％以下である。熱電変換層の全光線透過率やヘイズ値がこれらの範囲内であることで、透明性に優れる熱電変換層を容易に得ることができる。

特に、熱電変換層単独の可視光透過率（５５０nmの透過率）は、好ましくは、６０％以上、より好ましくは６５％以上９０％以下であり、さらに好ましくは、７０％以上９０％以下である。

また、熱電変換層の電気伝導率は、熱電変換層がｎ型又はｐ型に依らず、出力電圧を高める観点から、１００Ｓ／ｃｍ以上１５００Ｓ／ｃｍ以下であることが好ましく、より好ましくは、４００Ｓ／ｃｍ以上１３００Ｓ／ｃｍ以下である。

熱電変換層の熱伝導率は、熱電変換層がｎ型又はｐ型に依らず、出力電圧を高める観点から、０．１以上１００以下であることが好ましく、０．１Ｗ／ｍ・Ｋ以上５０Ｗ／ｍ・Ｋ以下であることがより好ましく、０．１Ｗ／ｍ・Ｋ以上１０Ｗ／ｍ・Ｋ以下であることがさらに好ましい。

[0026] ＜電極層＞

本実施形態に係る熱電変換装置１において、電極層１４は、熱電変換装置１の光透過性を考慮すると、熱電変換装置の平面積に対する、電極層形成された領域を除いた領域の面積の割合が１％以上９９％以下であることが好ましい。熱電変換装置１の光透過性を良好にするという観点から、電極層１４は、光透過性を有する材料から形成されていることがより好ましい。熱電変換装置２における電極層２３も同様に規定できるため、以下では、熱電変換装置１に用いられる電極層１４について説明する。

電極層１４は、例えば、熱電変換装置１の主面に垂直方向からみた形状が、プラズマディスプレイの電磁波シールド膜として用いられる金属グリッドパターンのような微細構造を有する。

電極層１４は、光透過性を有しない材料から形成される場合には、熱電変換装置１の光透過性を妨げないように、電極層１４に開口部が数多く、或いは、広く形成されているものが好ましい。

[0027] 電極層 14 の、熱電変換装置 1 の主面に垂直方向からみた開口部の形状としては、ストライプ状、直線状、曲線状、サイン曲線等の波線状、格子等の網目状、多角形状の網目状、円形状の網目状、楕円状の網目状、或いは不定形等が挙げられる。

例えば、図 5 の (a) ~ (f) に示すような、(a) 帯状 (ストライプ状)、(b) 六角形状の開口部、(c) 三角形状の開口部、(d) 円形状の開口部、(e) 四角形状 (格子状) の開口部を多数並べた網目状、(f) 波線状 (サイン曲線等) 等のパターンが挙げられる。

また、図 6 (a) に示されるように、連続した外枠を有する形状、図 6 (b)、(c) に示されるように、外枠の一部が切断されていることが好ましい。

電極層 14 の厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1000\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。

電極層 14 の開口率は、熱電変換装置 1 の光透過性の観点から 1 % 以上 99 % 以下であることが好ましく、より好ましくは 90 % 以上 99 % 以下であり、さらに好ましくは 95 % 以上 99 % 以下である。開口率とは、熱電変換装置 1 の平面積に対する、電極層 14 が形成された領域を除いた領域の面積の割合である。

電極層 14 の線幅は、 $10\ \text{nm}$ ~ $1000\ \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは、 10 ~ $500\ \mu\text{m}$ である。線幅が上記範囲であれば、導電性を損なうことなく、良好な光透過性が得られる。開口率は以下のように求められる。

開口率 (%) = [開口部の面積 / (電極層の線部分の面積 + 開口部の面積)] × 100

[0028] 本実施形態では、電極層 14 を形成するための材料は、金、銀、銅、白金から選ばれる少なくとも一種、またはその一種を含む合金であることを特徴とする。これらの材料は、金属の中でもイオン化傾向が小さいため、耐腐食性が高く好適である。

合金としては、金、銀、銅、白金から選ばれる少なくとも一種またはその一種を主体とする合金であれば特に限定されない。これらの合金としては、青銅、リン青銅、黄銅、白銅、モネル等が挙げられ、適宜選択可能である。とりわけ、銅を主体とする合金は導電性に優れ、加工性も良好なので、好ましく用いられる。

電極層 1 4 は、単層であってもよく、多層構造であってもよい。導電性を保持しながら耐腐食性を向上させることができるという点から、電極層は、多層構造であることが好ましい。

多層構造としては、同種の材料からなる層を積層した多層構造であってもよく、少なくとも 2 種類以上の材料からなる層を積層した多層構造であってもよい。

耐腐食性を向上させることができるという点から、少なくとも 2 種類以上の材料からなる層を積層した多層構造であることが好ましい。多層構造としては、基材 1 1 上に金、銀、銅、白金から選ばれる少なくとも一種、またはその一種を含む合金材料からなるパターン層を形成し、その上に、該パターン層を形成した材料よりも耐腐食性の高い材料からなるパターン層を積層することが好ましい。

多層構造としては、異種の材料からなる層を積層した 2 層構造であることがより好ましい。このような多層構造としては、例えば、最初に銀のパターン層を形成させ、その上から銀よりも耐腐食性の高い銅のパターン層を形成させると、銀の高導電性を保持しながら耐腐食性が改善される。

[0029] [熱電変換装置の作製方法]

次に、熱電変換装置の作製方法について説明する。

基材 1 1 の表面に、上述した熱電材料を用いて電極層 1 4 が形成される。電極層 1 4 が形成された後、熱電変換層 1 2 及び 1 3 が形成される。さらに、再度、電極層 1 4 が形成される。

無機系材料を用いて熱電変換層を形成する方法としては、例えば、蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、熱 CVD 法、プラズマ C V

D法等が挙げられる。これらの中でも、本発明においては、簡便に導電体層が形成できることから、スパッタリング法が好ましい。

スパッタリング法は、真空槽内に放電ガス（アルゴン等）を導入し、ターゲットと基板との間に高周波電圧あるいは直流電圧を加えて放電ガスをプラズマ化し、該プラズマをターゲットに衝突させることでターゲット材料を飛ばし、基材 11 に付着させて薄膜を得る方法である。ターゲットとしては、前記熱電変換層を形成する材料からなるものが使用される。

[0030] 有機系材料を用いて熱電変換層を形成する方法としては、ディップコーティング、スピンドコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、ドクターブレード等の各種コーティング法や電気化学的ディポジションなどのウェットプロセスが挙げられ、適宜選択される。

中でも、有機高分子化合物の水分散液または溶液（塗工液）を、ディップコーティング、スピンドコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、ドクターブレード等の各種コーティング法により、基材 11 上に設けられた電極層 14 上に塗布することができる。

[0031] 基材 11 上に電極層 14 を設ける方法としては、例えば、電極層 14 を接着剤や導電性のペースト等を用いて貼りつける方法、或いは、基材 11 上に、パターンが形成されていない（開口部がない）電極層を形成した後、各種公知の機械的処理または化学的処理等により微細構造に加工する方法、基材 11 上に、インクジェット法、スクリーン印刷法等により直接導電性金属パターンを形成する方法等が挙げられる。

電極層を設けるための方法としては、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング等の PVD（物理気相蒸着）、もしくは熱 CVD、原子層蒸着（ALD）等の CVD（化学気相蒸着）などのドライプロセス、またはディップコーティング、スピンドコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティング、ダイコーティング、ドクターブレード等の各種コーティング法や電気化学的ディポジションなどのウェットプロセス、銀塩法等が挙げられ、導電性金属層の材料に応じて適宜選択される。

[0032] また、上記各種の方法で基材 1 1 上に形成された電極層 1 4 に対してフォトリソグラフィ法；インクジェット法、スクリーン印刷法等によりエッチングレジストパターンを印刷し、エッチング加工を行う方法；インプリント法など、各種公知の機械的処理または化学的処理等を適用でき、上記方法の中から、材料及び微細構造のパターに応じて、適宜選択される。

電極層 1 4 と基材 1 1 との密着性を向上させるために、光透過性を有する、従来公知のアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂のようなプライマー層を介在させてもよい。

[0033] [蓄電システムの態様]

本発明の実施形態に係る蓄電システムの態様について説明する。蓄電システムは、熱電変換装置のほかに、電気を蓄電する蓄電装置を備える。熱電変換装置から得た電気エネルギーの蓄電動作を制御する制御回路を有していてもよい。

蓄電装置は二次電池やキャパシタ等で構成される。二次電池としては蓄電可能な電池あればよく、例えばリチウム電池、リチウムポリマー電池、リチウムイオン電池、ニッケル水素電池、ニカド電池、有機ラジカル電池、鉛蓄電池、空気二次電池、ニッケル亜鉛電池、銀亜鉛電池等が挙げられる。キャパシタとしては、例えば電気二重層キャパシタ、リチウムイオンキャパシタ等が挙げられる。

実施例

[0034] 次に、本発明を、実施例を用いて詳細に説明するが、本発明は、これらの例に限定されない。

[評価方法]

後述する熱電変換装置の熱電性能を、以下の方法で評価した。

<電気伝導率及びゼーベック係数>

熱電変換層の電気伝導率及びゼーベック係数を熱電特性評価装置(アルバック理工株式会社製、「ZEM-3」)を用いて測定した。

<熱伝導率>

熱電変換層の熱伝導率を3 ω 法により測定した。

<出力電圧>

チラー（アズワン株式会社製、「LTCi-150H」と、水冷式クーラー（高木製作所株式会社製、「P-200S」）とを組み合わせた冷却装置と、ホットプレート（アズワン株式会社製、「THI-1000」）とを用いて温度勾配を形成した。すなわち、50℃に加熱したホットプレートを熱電変換装置の基材側に密着させるとともに、熱電変換装置の基材とは反対側に、0℃に設定したチラーを接触させて、熱電変換装置に温度勾配を付与した。この状態で、ホットプレートに接触する基材の温度と、チラーに接触する電極層上面の温度とを、Kタイプ熱電対とデータロガー（江藤電機株式会社製、「キャダック3」）とを組み合わせた測定装置で測定し、温度差を算出し、デジタルマルチメータ（日置電機株式会社製、「DT4282」）にて熱電変換装置の出力電圧を測定した。

<光透過率（%T₅₅₀）>

分光光度計（島津製作所株式会社製、「UV3601」）を用いて、JISK7361-1に準拠して熱電変換装置の可視光透過率（550nmの透過率）を測定した。

[0035] [実施例]

熱電変換装置を、下記の通り作製した。

<実施例1>

ガラス基板（CORNING株式会社製、「イーグルXG」、厚み0.7mm）の表面上に、スクリーン印刷法を用いて銀ペーストをストライプ状に、かつ所定のパターンに印刷した後、150℃で30分乾燥し、所定パターンの光透過性電極層を形成した。

続いて、有機系p型熱電材料であるPEDOT:PSS（アグファマテリアル株式会社製、「S-305」、熱伝導率0.3W/m・K）を、インクジェット印刷装置（マイクロジェット株式会社製、「NanoPrinter-300」）を用いて、p型熱電変換層を形成した。形成後、大気中において

150℃で乾燥した。続いて、スパッタリング法により、n型熱電材料であるガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）を用いて、透明n型熱電変換層を形成した。

両方の熱電変換層を形成後、上記方法と同様にして、銀ペーストを所定のパターンに印刷した後、150℃で30分乾燥し、所定パターンの光透過性電極層を形成し、図1又は図2に示すタイプの熱電変換装置aを作製した。

熱電変換装置aにおける熱電変換層、及び電極層の寸法は、下記に示す通りである。すなわち、図1又は図2に示す各部位において、 $D11 = 8\text{ mm}$ 、 $D12 = 2\text{ mm}$ 、 $D13 = 2\text{ mm}$ 、 $d1 = 0.5\text{ mm}$ 、 $d2 = 0.5\text{ mm}$ 、とした。また、p型熱電変換層12の厚み（ $h12$ ）及びn型熱電変換層の厚み（ $h13$ ）は、 $0.2\text{ }\mu\text{ m}$ 、電極層の厚み（ $h14$ ）は $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ に設定した。

この供試体に、上述した方法により熱を与え、熱電変換装置aに生じる温度差を測定した。また、得られる電位差、及び熱電変換装置の光透過率を測定した。結果を、用いたp型熱電変換層及びn型熱電変換層のそれぞれの電気伝導率、熱伝導率とともに表1に示す。

[0036] <実施例2>

ガラス基板（CORNING株式会社製、「イーグルXG」、厚み 0.7 mm ）の表面上に、スクリーン印刷法を用いて銀ペーストを所定のパターンに印刷した後、150℃で30分乾燥し、所定パターンの光透過性電極を形成した。

続いて、有機系p型熱電材料であるPEDOT:PSS（アグファマテリアル株式会社製、「S-305」、熱伝導率 $0.3\text{ W/m}\cdot\text{K}$ ）を、インクジェット印刷装置（マイクロジェット株式会社製、「NanoPrinter-300」）を用いて、p型熱電変換層を形成した。形成後、大気中において150℃で乾燥した。

続いて、上記方法と同様にして、銀ペーストを所定のパターンに印刷した後、150℃で30分乾燥し、所定パターンの光透過性電極を形成し、図3

及び図4に示すタイプの熱電変換装置bを作製した。

熱電変換装置bにおける熱電変換層、及び電極層の寸法は、下記に示す通りである。すなわち、図3及び図4に示す各部位において、 $D_{21} = 8\text{ mm}$ 、 $D_{22} = 2\text{ mm}$ とした。また、熱電変換層の厚み (h_{22}) は、 $0.2\text{ }\mu\text{ m}$ 、電極層の厚み (h_{23}) は $0.1\text{ }\mu\text{ m}$ に設定した。

この供試体に、上述した方法により熱を与え、熱電変換装置bに生じる温度差を測定した。また、得られる電位差、及び熱電変換装置の光透過率を測定した。結果を、用いたp型熱電変換層の電気伝導率、熱伝導率とともに表1に示す。

[0037] <実施例3>

実施例1と同様にして、ガラス基板上に光透過性電極層を形成した後、スパッタリング法により、ガリウムドープ酸化亜鉛 (GZO) を用いて、透明n型熱電変換層を形成した。熱電変換層の形成後、実施例1の方法と同様に所定パターンの光透過性電極層を形成し、図3及び図4に示すタイプの熱電変換装置cを作製した。熱電変換装置cにおける熱電変換層、及び電極層の寸法は、熱電変換装置bと同一とした。

この供試体に、上述した方法により熱を与え、熱電変換装置cに生じる温度差を測定した。また、得られる電位差、及び熱電変換装置の光透過率を測定した。結果を、用いたn型熱電変換層の電気伝導率、熱伝導率とともに表1に示す。

[0038] <実施例4>

実施例1と同様にして、ガラス基板上にメッシュ構造を有する光透過性電極層を形成した後、スパッタリング法により、酸化インジウムスズ (ITO) を用いて、透明n型熱電変換層を形成した。熱電変換層の形成後、実施例1の方法と同様に所定パターンの光透過性電極層を形成し、図3及び図4に示すタイプの熱電変換装置dを作製した。熱電変換装置dにおける熱電変換層、及び電極層の寸法は、熱電変換装置bと同一とした。

この供試体に、上述した方法により熱を与え、熱電変換装置dに生じる温

度差を測定した。また、得られる電位差、及び熱電変換装置の光透過率を測定した。結果を、用いた n 型熱電変換層の電気伝導率、熱伝導率とともに表 1 に示す。

[0039] [表1]

第1表

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
構成		図1	図3	図3	図3
p型	熱電材料	PEDOT:PSS	PEDOT:PSS	—	—
n型	熱電材料	GZO	—	GZO	ITO
p型	電気伝導率(S/cm)	500	500	—	—
n型	電気伝導率(S/cm)	654	—	654	1260
p型	熱伝導率(W/m・K)	0.1	0.2	—	—
n型	熱伝導率(W/m・K)	5.8	—	5.8	5.8
p型	ゼーベック係数(μ V/K)	10	10	—	—
n型	ゼーベック係数(μ V/K)	-10	—	-50	-42
温度差(°C)		50	50	50	50
出力電圧 (mV)		0.30	0.05	0.25	0.21
光透過率(%T ₅₅₀)		72	77	67	68

[0040] [評価結果]

実施例 1 ～ 4 の供試体は、光透過性を備え、熱エネルギーから電気エネルギーを回生することが可能であることがわかった。

産業上の利用可能性

[0041] 本発明の熱電変換装置は、光透過性を備え、かつ熱エネルギーの一部を電気エネルギーに回生できるものであることから、省エネルギー性が求められる情報処理端末等の電子機器の表示面、建物の窓ガラス、車用ガラス等に配置することができる。

符号の説明

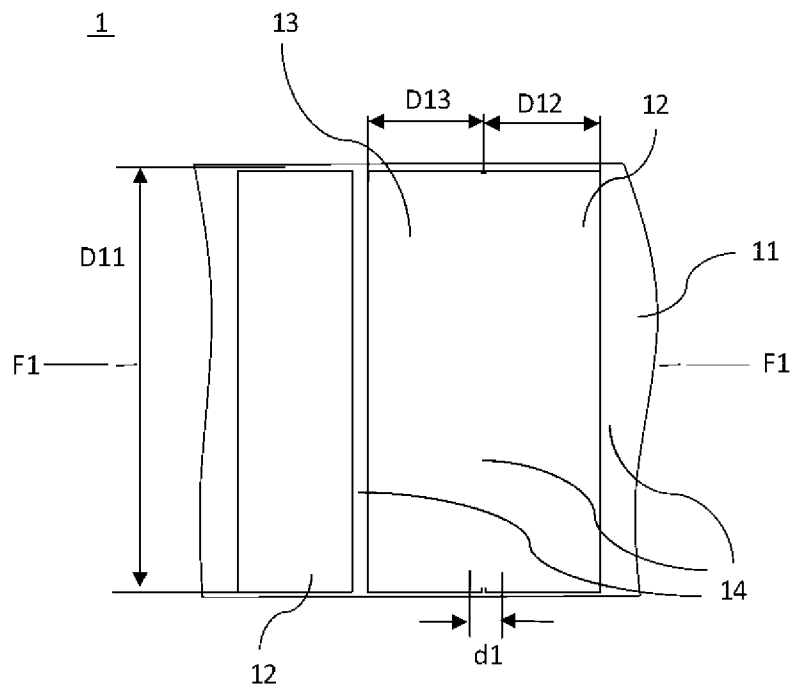
[0042] 1, 2 熱電変換装置、 11, 21 基材、 12, 13, 22 熱電変換層、 14, 23 電極層

請求の範囲

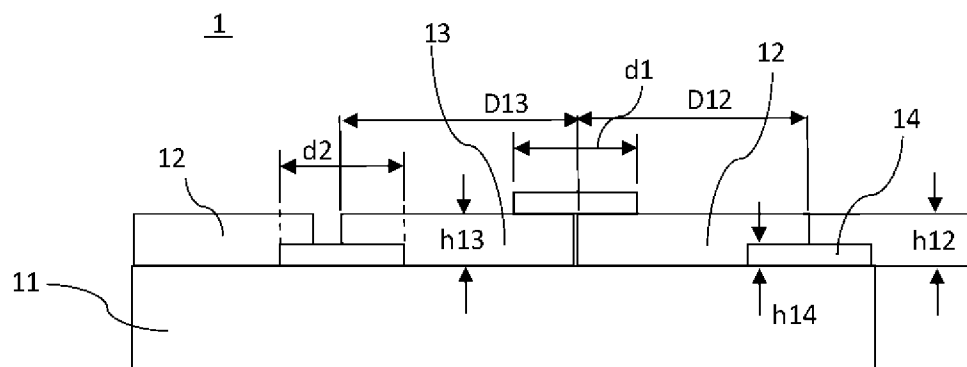
- [請求項1] 熱電材料から形成された熱電変換層と、該熱電変換層に接続された電極層とを備える熱電変換装置であって、
該熱電変換層及び該電極層のうち少なくとも該熱電変換層が光透過性を有する熱電変換装置。
- [請求項2] 前記熱電変換層及び前記電極層のうち少なくとも前記熱電変換層が該熱電変換層の平面に交差する方向において、分光光度計を用いて測定される550nmの可視光透過率が60%以上である請求項1に記載の熱電変換装置。
- [請求項3] 前記熱電変換層と前記電極層とが表面に配設された基材を有し、該基材が光透過性を有する無機系材料又は光透過性を有する有機系材料である請求項1又は2に記載の熱電変換装置。
- [請求項4] 前記熱電材料がn型熱電材料である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱電変換装置。
- [請求項5] 前記熱電材料がp型熱電材料である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱電変換装置。
- [請求項6] 前記熱電変換層がn型熱電材料から形成されたn型熱電変換層及びp型熱電材料から形成されたp型熱電変換層を有し、該n型熱電変換層及び該p型熱電変換層が前記電極層によって接続されている請求項1～5のいずれか1項に記載の熱電変換装置。
- [請求項7] 前記熱電変換装置の平面積に対する、前記電極層が形成された領域を除く領域の面積の割合が1%以上99%以下である請求項1～6のいずれか1項に記載の熱電変換装置。
- [請求項8] 前記電極層が光透過性を有する請求項1～7のいずれか1項に記載の熱電変換装置。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれかに記載の熱電変換装置と、電気を蓄電する蓄電装置とを備え、
該熱電変換装置における前記電極層が該蓄電装置に電氣的に接続さ

れてなる蓄電システム。

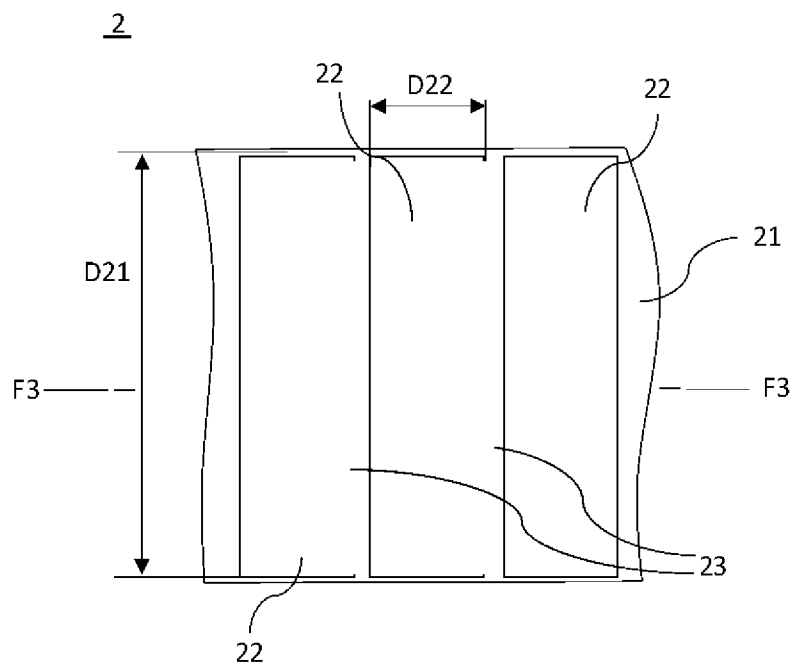
[図1]



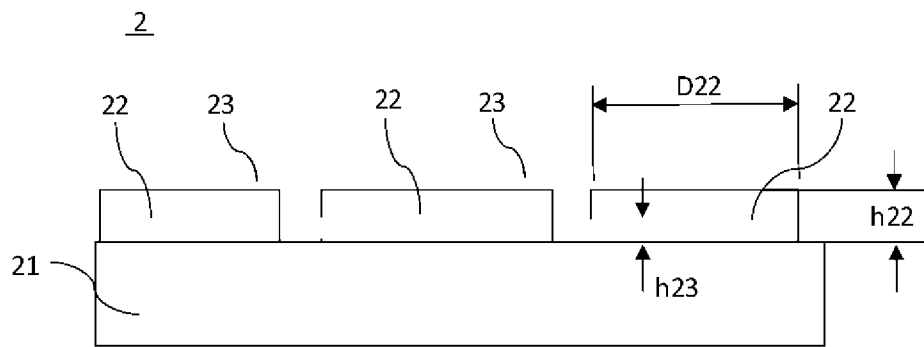
[図2]



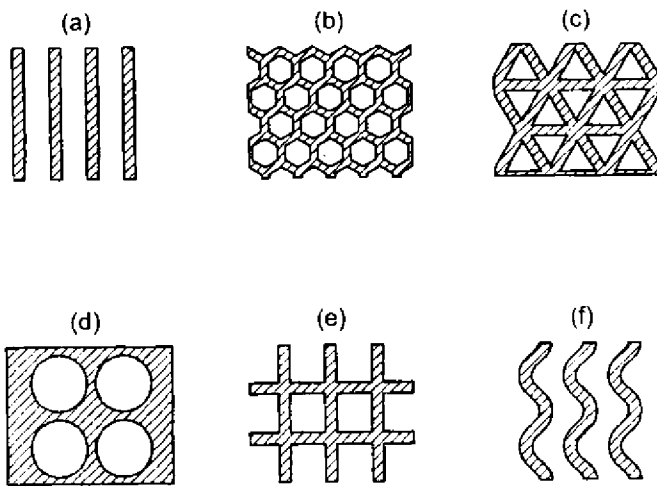
[図3]



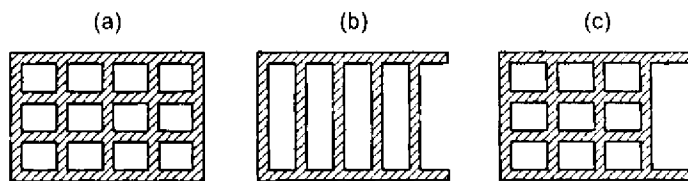
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085110

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L51/00(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)

H01L35/22, C23C14/08, H01L35/24, H01L35/32, H01L51/00, 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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
X Y	JP 2009-55735 A (Toyota Motor Corp.), 12 March 2009 (12.03.2009), paragraphs [0011] to [0022]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-7, 9 4-9
X Y	JP 2009-47969 A (Seiko Epson Corp.), 05 March 2009 (05.03.2009), paragraphs [0006] to [0018], [0030] to [0037]; fig. 2 to 3 & US 2009/0051880 A1 paragraphs [0008] to [0031], [0057] to [0065]	1-3, 7-8 4-9
X Y	JP 7-139750 A (Shimizu Corp.), 30 May 1995 (30.05.1995), paragraphs [0008] to [0011]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-8 4-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "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)
 "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

"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
 "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
 "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
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 February 2016 (09.02.16)

Date of mailing of the international search report
23 February 2016 (23.02.16)

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/JP2015/085110

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/034258 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 06 March 2014 (06.03.2014), paragraphs [0016] to [0028], [0054]; fig. 1 to 2, 16 & US 2015/0214457 A1 paragraphs [0053] to [0066], [0092] & EP 2892082 A1	4-9
Y	JP 2005-19783 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 January 2005 (20.01.2005), paragraphs [0009], [0019] to [0025]; fig. 1 to 4 (Family: none)	4-9
A	JP 2013-102155 A (Fujifilm Corp.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraph [0044] & US 2014/0224297 A1 paragraphs [0116] to [0119] & WO 2013/058327 A1 & CN 103890986 A	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/22, C23C14/08, H01L35/24, H01L35/32, H01L51/00, H02N11/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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）

C. 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
X Y	JP 2009-55735 A（トヨタ自動車株式会社）2009.03.12, 段落[0011]－[0022]及び図1－2（ファミリーなし）	1-7, 9 4-9
X Y	JP 2009-47969 A（セイコーエプソン株式会社）2009.03.05, 段落[0006]－[0018], [0030]－[0037]及び図2－3 & US 2009/0051880 A1, 段落[0008]－[0031], [0057]－[0065]	1-3, 7-8 4-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的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	

国際調査を完了した日

09.02.2016

国際調査報告の発送日

23.02.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 雅彦

5 F

9447

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
X	JP 7-139750 A (清水建設株式会社) 1995. 05. 30,	1-8
Y	段落[0008]－[0011]及び図1－2 (ファミリーなし)	4-9
Y	WO 2014/034258 A1 (独立行政法人産業技術総合研究所) 2014. 03. 06, 段落[0016]－[0028], [0054]及び図1－2, 16 & US 2015/0214457 A1, 段落[0053]－[0066], [0092] & EP 2892082 A1	4-9
Y	JP 2005-19783 A (出光興産株式会社) 2005. 01. 20, 段落[0009], [0019]－[0025]及び図1－4 (ファミリーなし)	4-9
A	JP 2013-102155 A (富士フイルム株式会社) 2013. 05. 23, 段落[0044] & US 2014/0224297 A1, 段落[0116]－[0119] & WO 2013/058327 A1 & CN 103890986 A	1-9