



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0121486
(43) 공개일자 2018년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 35/32 (2006.01) H01L 35/04 (2006.01)
H01L 35/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 35/32 (2013.01)
H01L 35/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7020386
(22) 출원일자(국제) 2017년01월31일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2018년07월16일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/003387
(87) 국제공개번호 WO 2017/154416
국제공개일자 2017년09월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-046669 2016년03월10일 일본(JP)
JP-P-2016-131919 2016년07월01일 일본(JP)

(71) 출원인
타츠타 전선 주식회사
일본 오사카후 히가시오사카시 이와타쵸 2쵸메 3
반 1고
(72) 발명자
다케무라 나오토
일본 교토후 기즈가와시 구니미다이 6쵸메 5반 1
고 타츠타 전선 주식회사내
(74) 대리인
유미특허법인

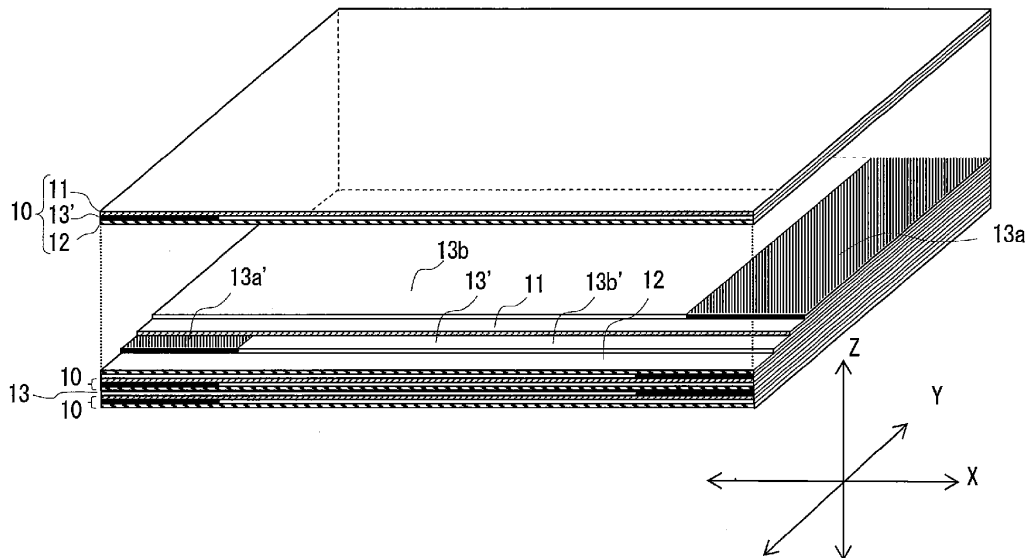
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 열전 변환 소자

(57) 요약

본 발명의 목적은, 우수한 출력을 발휘할 수 있는 열전 변환 소자를 제공하는 것이다. 본 발명은, 띠형체를 구비한 열전 변환 소자이며, 상기 띠형체가 특정한 구성을 구비하고, 또한 가요성을 가지는 열전 변환 소자를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01L 35/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

열전(熱電) 변환이 행해지는 띠형체를 구비하고,

상기 띠형체는,

띠형의 열전 변환 재료로 형성된 열전 변환층을 복수 구비하고,

복수의 상기 열전 변환층이 적층된 적층 구조를 가지고,

적층 방향에 있어서 인접하는 열전 변환층이 전기적으로 접속되어 복수의 열전 변환층을 통과하는 도전(導電) 경로가 형성되어 있고,

복수의 상기 열전 변환층의 각각은,

상기 띠형체의 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 두었을 때 전위차를 발생하고, 또한, 상기 전위차에 의해 발생하는 전압의 방향이 상기 도전 경로의 일방향으로 맞추어지도록 전기적으로 접속되어 있고,

상기 띠형체가 가요성을 가지고 있는, 열전 변환 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 띠형체는,

상기 열전 변환층으로서, p형층과 n형층을 복수 구비하고,

상기 p형층과 상기 n형층이 교호적(交互的)으로 적층된 적층 구조를 가지고,

적층 방향에 있어서 인접하는 p형층과 n형층이 폭 방향 편단부(片端部)에서 전기적으로 접속되고,

상기 접속된 개소(箇所)가 적층 방향을 향하여 폭 방향 일단측과 타단측에 교호적으로 배치되어 있는, 열전 변환 소자.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 띠형체는,

폭 방향 일단측에서 전기적으로 접속된 1세트의 p형층과 n형층을 포함하는 페어부와,

상기 페어부와 적층 방향에 있어서 인접하는 별도의 페어부와,

상기 페어부끼리를 접촉하는 접촉층을 구비하고,

상기 접촉층이, 상기 페어부 내에서 p형층과 n형층이 전기적으로 접속되어 있는 측과는 반대의 폭 방향 타단측에 도전성(導電性) 접촉제로 형성된 도전 영역을 가지고,

상기 페어부끼리가 상기 도전 영역에 의해 전기적으로 접속되어 있는, 열전 변환 소자.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 페어부는,

p형층과 n형층의 사이에 p형층과 n형층을 접촉하는 접촉층을 더욱 구비하고,

상기 접촉층이, 띠형체의 폭 방향 일단측에 도전성 접촉제로 형성된 도전 영역을 구비하고,
상기 도전 영역에 의해 p형층과 n형층이 폭 방향 일단측에서 전기적으로 접속되어 있는, 열전 변환 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열전(熱電) 변환 소자에 관한 것이며, 더욱 상세하게는, 열전 변환 재료로 형성된 복수의 열전 변환 층이 적층된 적층 구조를 가지는 열전 변환 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 열 에너지와 전기 에너지를 변환 가능한 열전 변환 소자는, 각종 용도에 이용되고 있다. 열전 변환 소자는, 열 에너지를 전기 에너지로 변환할 수 있으므로, 예를 들면, 발전 장치나 온도 계측 장치의 주요 부재로서 이용되고 있다. 또한, 열전 변환 소자는, 열 에너지를 직접 전기 에너지로 변환할 수 있으므로, 상기 와 같은 장치의 구성을 간소화할 수 있다. 이러한 종류의 열전 변환 소자로서는, 열전 변환 재료로 형성된 p형 소자와 n형 소자를 구비하고, 상기 n형 소자와 상기 p형 소자를 전기적으로 접속한 것이 알려져 있다. p형 소자와 n형 소자를 구비한 열전 변환 소자는, p형 소자와 n형 소자를 하나의 페어로 하는 것만으로는 높은 기전력이 얻기 어렵다. 이 때문에, 통상, 이러한 종류의 열전 변환 소자는, 복수의 페어를 직렬로 접속하여 사용된다. 이러한 종류의 것은, p형 소자와 n형 소자가 페어로 사용되므로, 바이폴라형 소자 등으로도 칭해지고 있다. 열전 변환 소자로서는, p형 소자만 혹은 n형 소자만을 직렬로 접속한 유니레그형의 것도 알려져 있다.

[0003] p형 소자와 n형 소자를 구비한 열전 변환 소자로서는, 시트형의 p형 소자와 n형 소자를 평면 방향으로 종횡으로 배열한 시트형의 소자나, 복수의 시트형의 p형 소자와 n형 소자를 두께 방향으로 교호적(交互的)으로 적층한 적층형의 소자가 알려져 있다. 전자의 시트형의 소자로서는, p형 소자와 n형 소자가 도전(導電) 경로를 따라 교대로 배열되도록 접속된 것이 알려져 있다. 후자의 적층형의 소자는, 통상, p형 소자와 n형 소자가 교호적으로 적층된 적층체를 구비하고 있다. 적층형의 소자는, 적층 방향을 적층체의 높이 방향, 상기 높이 방향에 직교하는 방향을 적층체의 폭 방향으로 했을 때, 적층체의 폭 방향 일단측을 발열체에 접촉시켜 사용된다. 이 적층형의 소자는, 적층체의 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 발생시키기 쉽기 때문에 높은 기전력이 얻기 쉬운 이점을 가진다. 이 때문에, 적층형의 소자는, 시트형의 소자에 비교하여서 콤팩트하면서 높은 출력이 얻기 쉽고, 발열체가 작은 것이라도 상기 발열체로부터 전기 에너지를 취출하기 쉽다.

[0004] 이 적층형의 소자는, 바이폴라형의 것이라도 유니레그형의 것이라도, 온도차를 수반하고 소자 내에 생기는 전압의 방향이 도전 경로의 일방향으로 맞추어지도록 적층 방향으로 인접하는 층의 사이가 전기적으로 접속되어 있다. 이 적층형의 소자로서는, 예를 들면, 하기 특허문헌 1에 기재되어 있는 바와 같이 무기 소결체에 의해 형성된 적층체를 가지는 것이 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본국 재공표 2012/011334호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그런데, 적층형의 소자는, 적층수를 유지한 채 발열체로부터 취출하는 전기 에너지를 증대하고자 하면, 예를 들면, 소자의 사이즈를 크게 하는 등을 행하지 않으면 안된다. 그러나 대형의 무기 소결체를 제작하는 것은 곤란하다. 이 때문에, 적층형의 소자에 대해서는, 출력의 향상을 도모하는 것이 곤란한 문제가 있다. 이에, 본 발명은 이와 같은 문제를 해결하는 것을 과제로 하고 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명자는, 예의(銳意) 검토를 행한 결과, 적층체를 띠형체로 하는 것, 및 열전 변환 재료로서 유기물 시트를

사용하는 등을 행하여 상기 띠형체에 가요성을 부여함으로써 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0008] 즉, 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명은, 열전 변환이 행해지는 띠형체를 구비하고, 상기 띠형체는, 띠형의 열전 변환 재료로 형성된 열전 변환층을 복수 구비하고, 복수의 상기 열전 변환층이 적층된 적층 구조를 가지고, 적층 방향에 있어서 인접하는 열전 변환층이 전기적으로 접속되어 복수의 열전 변환층을 통과하는 도전 경로가 형성되어 있고, 복수의 상기 열전 변환층의 각각은, 상기 띠형체의 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 두었을 때 전위차를 발생하고, 또한 상기 전위차에 의해 생기는 전압의 방향이 상기 도전 경로의 일방향으로 맞추어지도록 전기적으로 접속되어 있고, 상기 띠형체가 가요성을 가지고 있는 열전 변환 소자를 제공한 다.

[0009] 본 발명에 따른 열전 변환 소자에서는, 상기 띠형체는, 상기 열전 변환층으로서 p형층과 n형층을 복수 구비하고, 상기 p형층과 상기 n형층이 교호적으로 적층된 적층 구조를 가지고, 적층 방향에 있어서 인접하는 p형층과 n형층이 폭 방향 편단부에서 전기적으로 접속되고, 상기 접속된 개소가 적층 방향을 향해 폭 방향 일단측과 타단측으로 교호적으로 배치되어 있는 것이 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 열전 변환 소자의 본체부를 구성하는 띠형체(권취체)를 나타낸 개략 사시도이다.

도 2는 도 1에서의 II-II'선 화살표 방향으로 보았을 때의 단면도이다.

도 3은 별도의 실시형태에 따른 열전 변환 소자의 개략 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명의 열전 변환 소자에 관한 실시형태에 대하여 설명한다. 본 실시형태의 열전 변환 소자는, 열 에너지를 전기 에너지로 변환하기 위해 사용된다. 또한, 본 실시형태의 열전 변환 소자는, 전기 에너지를 열 에너지로 변환하기 위해 사용될 수 있다. 본 발명의 열전 변환 소자는, 띠형의 열전 변환 재료로 형성된 열전 변환층을 복수 구비하고 있다. 본 발명의 열전 변환 소자는, 복수의 상기 열전 변환층이 적층된 적층 구조를 가지고 있다. 본 발명의 열전 변환 소자에 있어서는, 적층 방향에 있어서 인접하는 열전 변환층이 전기적으로 접속되어 복수의 열전 변환층을 통과하는 도전 경로가 형성되어 있다. 또한, 본 발명에서의 복수의 열전 변환층은, 띠형체의 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 두었을 때 각 열전 변환층에서 전위차를 발생하고, 또한 상기 전위차에 의해 생기는 전압의 방향이 도전 경로의 일방향으로 맞추어지도록 전기적으로 접속되어 있다. 그리고, 본 발명의 열전 변환 소자는, 상기 띠형체가 가요성을 가지고 있다.

[0012] 이하에 있어서는 열전 변환 소자의 제1 실시형태로서, 열전 변환층으로서 p형층과 n형층의 양쪽을 구비한 바이폴라형에 대하여 설명한다. 이 제1 실시형태의 열전 변환 소자는, 열 에너지를 전기 에너지로 변환하기 위해 사용되며, 또한 컴팩트화된 상태로 사용되는 것이다. 본 실시형태의 열전 변환 소자는, 도 1에 나타낸 바와 같이 열전 변환이 행해지는 본체부(100)가, 롤형으로 권취된 띠형체(1)에 의해 구성되어 있다. 즉, 본 실시형태의 상기 띠형체(1)는, 권취 가능하게 되는 가요성을 가지고 있다. 본 실시형태의 열전 변환 소자는, 상기 띠형체(1)가 권취축(CX) 주위로 권취되어 이루어지는 권취체로서 상기 본체부(100)가 구성되어 있다.

[0013] 도 1에 나타낸 바와 같이 본 실시형태에서의 상기 본체부(100)는, 중공(中空) 원반형(도넛형)이 되어 있다. 본 실시형태에서의 상기 본체부(100)는, 도 1에서의 상면측과 하면측의 2면 중의 한쪽 면이 열원으로부터 열을 받는 수열면(受熱面)이 되어 있다. 상기 본체부(100)는, 이 수열면과는 반대의 다른쪽 면과 수열면의 사이의 온도차를 이용하여 전위를 발생시키는 것이다.

[0014] 도 2에 나타낸 바와 같이 상기 본체부(100)를 구성하는 띠형체(1)는, 적층 구조를 가지고 있다.

[0015] 그리고, 이하에 있어서는, 권취축(CX) 방향을 따른 본체부(100)의 치수를 본체부(100)의 「높이」로 칭하는 경우가 있다. 또한, 권취축(CX) 방향을 따른 띠형체(1)의 치수를 띠형체(1)의 「폭」으로 칭하는 경우가 있다. 즉, 이하에 있어서는, 도 1, 2에서의 「화살표 X」의 방향을 본체부(100)의 「높이 방향」, 혹은, 띠형체(1)의 「폭 방향」등으로 칭하는 경우가 있다. 또한, 이하에 있어서는, 도 1, 2에서의 「화살표 Y」의 방향을 본체부(100)의 「주위 방향」, 혹은, 띠형체(1)의 「길이 방향」등으로 칭하는 경우가 있다. 또한, 이하에 있어서는, 도 1, 2에서의 「화살표 Z」의 방향을 본체부(100)의 「직경 방향」이나 띠형체(1)의 「두께 방향」등으로 칭하는 경우가 있다.

- [0016] 도 2에 나타난 바와 같이, 상기 띠형체(1)는, 띠형의 p형 열전 변환 재료로 구성된 p형층(11)과 띠형의 n형 열전 변환 재료로 구성된 n형층(12)을 복수 구비하고, 상기 p형층(11)과 상기 n형층(12)이 교호적으로 적층된 적층 구조를 가지고 있다. 상기 p형 열전 변환 재료와 상기 n형 열전 변환 재료는, 띠형체(1)의 폭에 대응한 폭을 가지고, 또한 띠형체(1)의 길이에 대응한 길이를 가진다. 복수의 상기 p형층(11)과 복수의 상기 n형층(12)은 폭 방향 양단 에지를 맞추고, 또한 길이 방향 양단 에지를 맞춘 상태로 적층되어 있다. 즉, 직선형으로 연신한 상태에서의 띠형체(1)는, 폭과 두께가 길이 방향으로 일정한 각봉형(角棒形)이 되어 있다. 상기 띠형체(1)는, 적층 방향(Y 방향)에 있어서 인접하는 p형층(11)과 n형층(12)이 폭 방향(X 방향) 편단부(片端部)에서 전기적으로 접속되고, 또한 상기 접속된 개소가 적층 방향을 향해 폭 방향 일단측과 타단측으로 교호적으로 배치되어 있다.
- [0017] 상기 띠형체(1)는, 띠형의 접착 재료에 의해 형성된 접착층(13)을 더 구비하고 있다. 상기 띠형체(1)는, 폭 방향 편단부에서 전기적으로 접속된 p형층(11)과 n형층(12)을 포함하는 페어부(10)를 가진다. 상기 접착층(13)은, 상기 페어부(10)와, 상기 페어부(10)에 적층 방향에 있어서 인접하는 별도의 페어부(10)의 사이에 개장(介裝)되어 있다. 접착층(13)을 구성하는 띠형의 접착 재료는, 도전성(導電性) 접착제로 구성된 도전 영역을 폭 방향 편단측에 구비하고 있다. 즉, 상기 페어부(10)끼리는, 폭 방향 편단부가 도전성 접착제로 구성된 접착층(13)에 의해 접착되어 있다. 적층 방향에 있어서 인접하는 페어부(10)끼리는, 사이에 개장된 접착층(13)을 구성하고 있는 도전성 접착제에 의해 폭 방향 편단부에서 전기적으로 접속되어 있다. 상기 접착 재료의 폭은, p형 열전 변환 재료나 n형 열전 변환 재료의 폭과 동일하다. 상기 접착 재료의 길이는, p형 열전 변환 재료나 n형 열전 변환 재료의 길이와 동일하다. 상기 띠형체(1)에 있어서, 상기 접착층(13)은, p형층(11)이나 n형층(12)과 끝에지를 맞춘 상태로 적층되어 있다.
- [0018] 상기 접착층(13)은, 폭 방향 일단측과 타단측이 상이한 접착제로 형성되어 있다. 상기 접착층(13)은, 폭 방향 일단측을 따른 띠형의 영역이 절연성 접착제로 형성되어 있고, 폭 방향 타단 에지를 따른 영역이 상기 도전성 접착제로 형성되어 있다. 즉, 상기 접착층(13)은, 폭 방향 일단측에 전기 절연성을 나타내는 절연 영역(13b)을 구비하고, 또한 타단측에는 두께 방향으로의 도전성을 가지는 도전 영역(13a)을 구비하고 있다.
- [0019] 본 실시형태에서의 상기 도전 영역(13a)의 폭은, 띠형체(1)의 길이 방향에 있어서 거의 균등하다. 상기 절연 영역(13b)의 폭도 띠형체(1)의 길이 방향에 있어서 거의 균등하다.
- [0020] 본 실시형태의 띠형체(1)는, 상기한 페어부(10)끼리를 접착하는 접착층(13)과 함께 페어부 내에 있어서 p형층(11)과 n형층(12)을 접착하는 접착층(13')을 구비하고 있다. 페어부 내에 있어서 p형층(11)과 n형층(12)을 접착하는 접착층(13')(이하 「페어내 접착층(13')」이라고도 함)은, 페어부(10)끼리를 접착하는 접착층(13)(이하, 「페어간 접착층(13)」이라고도 함)과 같이 도전 영역(13a')과 절연 영역(13b')을 구비하고 있다. 즉, 상기 페어부(10)는, p형층과 n형층이 상기 페어내 접착층(13')을 통하여 적층된 적층 구조를 가지고 있다. 상기 페어부(10)에서는, 상기 페어내 접착층(13')의 폭 방향 편단부의 도전성 접착제에 의해 상기 p형층과 상기 n형층이 전기적으로 접속되어 있다.
- [0021] 단, 페어간 접착층(13)이 띠형체(1)의 폭 방향(X 방향)에서의 일단측에 절연 영역(13b)을 가지고 타단측에 도전 영역(13a)을 가지고 있는 것에 비해, 페어내 접착층(13')은, 상기 일단측에 도전 영역(13a')을 가지고 타단측에 절연 영역(13b')을 가지고 있다. 즉, 페어간 접착층(13)과 페어내 접착층(13')은 도전 영역과 절연 영역의 위치가 역전하고 있다. 본 실시형태에 있어서는, 페어간 접착층(13)과 페어내 접착층(13')이 띠형체(1)의 적층 방향(Y 방향)을 향하여 교호적으로 배치되어 있다. 이 때문에, p형층(11)과 n형층(12)이 전기적으로 접속된 개소는, 상기와 같이 적층 방향(Y 방향)을 향하여 교호적으로 배치되어 있다. 즉, 본 실시형태의 띠형체(1)의 도전 경로는, 적층 방향을 향해 "스위치백형으로 절곡된" 상태로 되어 있고, p형층(11)과 n형층(12)을 교호적으로 경유하도록 되어 있다. 띠형체(1)의 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 두었을 때는 p형층(11)과 n형층(12)은 상대적으로 전위가 높아지는 위치가 역전한다. 예를 들면, p형층(11)에서 폭 방향 일단측이 타단측에 비교하여 고전위가 되는 경우, n형층(12)에서는 폭 방향 일단측보다 타단측이 고전위가 된다. 상기와 같이 띠형체(1)는, 도전 경로가 두께 방향으로 스위치백형으로 절곡된 상태가 되도록 p형층(11)과 n형층(12)이 접속되어 있다. 이 때문에, 띠형체(1)는, 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 두었을 때 각 열전 변환층에서 발생하는 전압의 방향이 도전 경로의 일방향으로 맞추어지도록 전기적으로 접속되어 있다.
- [0022] 본 실시형태의 띠형체(1)는, p형층(11), n형층(12), 및 접착층(13, 13')의 형성에 경화 가능한 액체를 사용하고, p형층(11), 페어내 접착층(13'), n형층(12), 페어간 접착층(13)의 순서로 1층씩 액체를 도포하여 경화시키는 빌드업 방식으로 형성시킬 수 있다. 그러나, 그러한 경우에는 상기 띠형체(1)를 제작하기 위해 많은 수고가 필요하게 될 우려가 있다. 따라서, 본 실시형태의 띠형체(1)는, 각 층을 구성시키기 위한 시트를 미리

준비해 두고, 상기 시트끼리를 적층 일체화하는 방식으로 형성시키는 것이 바람직하다.

- [0023] 본 실시형태의 띠형체(1)는, 예를 들면, p형층(11)과 n형층(12)을 구성시키기 위한 시트를 각각 준비하고, 이들 시트 상에 액제를 사용하여 접착층(13, 13')을 형성시키고, 이 접착층을 사용하여 상기 시트끼리를 접착하는 방법으로 제작할 수 있다. 보다 구체적으로 예를 들면, 본 실시형태의 띠형체(1)는, 예를 들면, p형층(11)을 형성시키기 위한 제1 시트의 상면에 페어내 접착층(13')을 형성시킨 것과, n형층(12)을 형성시키기 위한 제2 시트의 상면에 페어간 접착층(13)을 형성시킨 것을 각각 복수개씩 준비하고, 제1 시트와 제2 시트를 접착층(13, 13')을 통하여 교호적으로 중첩시켜 제작할 수 있다. 그리고, 이 때 페어간 접착층(13)과 페어내 접착층(13')은, 제1 시트와 제2 시트로 나누어서 형성시킬 필요는 없으며, 예를 들면, 접착층이 형성되어 있지 않은 제1 시트와, 양면에 접착층(13, 13')이 형성된 제2 시트를 교호적으로 중첩시켜 띠형체(1)를 형성시키도록 해도 된다.
- [0024] 즉, 본 실시형태의 열전 변환 소자는, 제1, 제2의 양쪽 시트의 편면(片面), 또는, 한쪽 시트의 양면에 접착층을 형성시키는 공정과, 이 제1 시트와 제2 시트를 적층하여 적층체를 형성시키는 공정을 실시하고, 상기 띠형체를 상기 적층체로 형성시킴으로써 제작할 수 있다.
- [0025] 제1 시트나 제2 시트는, 띠형체(1)의 폭에 맞추어서 제작된 것이라도 되고, 띠형체(1)의 폭보다 폭이 넓은 것이라도 된다. 즉, 본 실시형태의 띠형체(1)는, 제1 시트와 제2 시트를 단지 교호적으로 중첩시켜 제작한 것이라도 되고, 제1 시트와 제2 시트를 교호적으로 중첩시킨 적층체를 소정 폭으로 슬릿 가공한 것이라도 된다.
- [0026] 본 실시형태의 열전 변환 소자를 제작할 때는, 제1 시트와 제2 시트를 띠형체(1)의 2배 이상의 폭을 가지는 것으로 하고, 또한 제1 시트 및 제2 시트에 하나의 띠형체(1)의 형성에 필요한 수의 2배 이상의 도전 영역(13a)과 절연 영역(13b)을 형성시켜 두고, 이 제1 시트와 제2 시트와 적층한 적층체를 길이 방향을 따라 절단하여 하나의 적층체로 복수의 띠형체(1)를 제작하도록 해도 된다.
- [0027] 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)을 구성시키기 위한 시트는, 그 치수 등에 대해서도 특별히 한정되는 것은 아니지만, 띠형체(1)의 두께를 얇게 하여 상기 띠형체(1)가 우수한 가요성을 발휘시키는 점에서 두께가 얇은 것이 바람직하다. 구체적으로는, 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)의 두께는, 100 μ m 이하인 것이 바람직하고, 50 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 다만, 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)을 과도하게 얇게 하고자 하면, 이들을 형성시키기 위한 시트를 취급할 때 조심스러운 작업이 필요하게 된다. 따라서, 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)의 두께는, 5 μ m 이상인 것이 바람직하다.
- [0028] 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)은, 그 형성 재료가 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 실질적으로 카본 나노 튜브만으로 형성된 시트, 카본 나노 튜브와 폴리머 바인더를 포함하는 조성물로 형성된 시트, 도전성 폴리머로 형성된 시트 등에 의해 형성시킬 수 있다.
- [0029] 실질적으로 카본 나노 튜브만으로 형성된 시트로서는, 예를 들면, 버키 페이퍼(bucky paper) 등이 있다.
- [0030] 그리고, 카본 나노 튜브(CNT)에는, 1장의 탄소막(그래핀·시트)이 원통형으로 권취된 단층 CNT, 2장의 그래핀·시트가 동심원형으로 권취된 2층 CNT, 및 3장이상의 복수의 그래핀·시트가 동심원형으로 권취된 다층 CNT가 있다. 본 실시형태에 있어서는, 단층 CNT, 2층 CNT, 다층 CNT를 각각 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 함께 사용할 수도 있다. 특히, 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)은, 도전성 및 반도체 특성에 있어서 우수한 성질을 가지는 단층 CNT 및 2층 CNT 중 적어도 한쪽을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)은, 단층 CNT를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0031] 단층 CNT는, 반도체성의 것이라도 되고, 금속성의 것이라도 되고, 양자(兩者)를 함께 사용해도 된다. 반도체성 CNT와 금속성 CNT를 양쪽을 사용할 경우, 열전 변환 재료 중의 양자의 함유 비율은, 용도에 따라 적절하게 조정할 수 있다. 또한, CNT에는 금속 등이 내포되고 있어도 되고, 풀러렌(fullerene) 등의 분자가 내포된 것을 사용해도 된다. 그리고, 본 실시형태의 열전 변환 재료에는, CNT의 이외에, 카본나노혼(Carbon Nanohorn), 카본나노코일, 카본나노비즈 등의 나노 카본이 포함되어도 된다.
- [0032] CNT는 아크방전법, 화학기상성장법(이하, CVD법라고 함), 레이저·어블레이션(laser ablation)법 등에 의해 제조할 수 있다. 본 실시형태에 있어서 사용되는CNT는, 어떤 방법에 의해 얻어진 것이라도 되지만, 아크방전법 및 CVD법 중 어느 하나에 의해 얻어진 것이 바람직하다. CNT를 제조할 때는, 동시에 풀러렌이나 그래파이트, 비정성(非晶性) 탄소가 부생성물로서 생기고, 또한, 니켈, 철, 코발트, 이트륨 등의 촉매 금속도 잔존하는 경우가 있다. 이 때문에, CNT를 제조할 때는, 이들 불순물을 제거하기 위하여, 정제를 행하는 것이 바람직하다. CNT의 정제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 질산, 황산 등에 의한 산 처리나 초음파 처리가 불순물의 제거에는 유효

하다. 이와 함께, 필터에 의한 분리 제거를 행하는 것도, CNT의 순도를 향상시키는 관점에서 바람직하다.

- [0033] 정제한 후, 얻어진 CNT는, 그대로 열전 변환 재료로서 사용할 수도 있다. 또한, CNT는 일반적으로 끈 모양으로 생성되기 때문에, 용도에 따라서 원하는 길이로 잘라서 사용할 수도 있다. CNT는, 질산, 황산 등에 의한 산 처리, 초음파 처리, 동결분쇄법 등에 의해 단섬유상으로 커팅할 수 있다.
- [0034] 본 실시형태에 있어서는, 커팅한 CNT뿐만 아니라, 미리 단섬유상으로 제작한 CNT도 동일하게 사용할 수 있다. 이와 같은 단섬유상 CNT는, 예를 들면, 기관 상에 철, 코발트 등의 촉매 금속의 피막을 형성하고, 그 피막의 표면에 CVD법에 의해 기상 성장시켜 얻을 수 있다. 이 때 단섬유상 CNT는, 700~900 °C에서 탄소 화합물을 열분해하고 기상 성장시킴으로써 얻을 수 있다. 이 방법으로는, 단섬유상 CNT는, 기관 표면에 대하여 수직 방향으로 배향한 형상으로 얻을 수 있다. 이와 같이 하여 제작된 단섬유상 CNT는 기관으로부터 박리 등의 방법으로 취출할 수 있다. 또한, 단섬유상 CNT는 포러스(porous) 실리콘과 같은 다공성 지지체나, 알루미늄의 양극 산화막 상에 촉매 금속을 담지시키고, 그 표면에 CNT를 CVD법으로 성장시키는 방법에 의해서도 얻을 수 있다. 배향한 단섬유상의 CNT는, 촉매 금속을 분자 내에 포함하는 철 프탈로시아닌과 같은 분자를 원료로 하고, 아르곤/수소의 가스류중에서 CVD를 행함으로써 기관 상에 제작할 수 있다. 또한, 배향한 단섬유상 CNT는, 에피택셜 성장(Epitaxial Growth)법에 의해 SiC 단결정 표면에 형성시킬 수도 있다.
- [0035] 본 실시형태에서 사용하는 CNT의 평균 길이는 특별히 한정되지 않고, 열전 변환 소자의 용도에 따라 적절하게 선택할 수 있다. 예를 들면, 본 실시형태의 CNT의 평균 길이는, 제조의 용이성, 성막성, 도전성 등의 관점에서, 0.01 μ m 이상 1000 μ m 이하인 것이 바람직하고, 0.1 μ m 이상 100 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0036] 본 실시형태에서 사용하는 CNT의 직경은, 특별히 한정되지 않지만, 내구성, 투명성, 성막성, 도전성 등의 관점에서, 0.4nm 이상 100nm 이하인 것이 바람직하고, 50nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 15nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0037] 카본 나노 튜브와 폴리머 바인더를 포함하는 조성물로 상기 p형층(11)이나 상기 n형층(12)을 구성하는 경우, 상기 폴리머 바인더로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 공역 고분자 및 비공역 고분자가 있다. 상기 열전 변환 재료는, 공역 고분자 및 비공역 고분자로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 고분자 화합물을 폴리머 바인더로서 함유하는 것이 바람직하다. 복수의 고분자 화합물을 함유하는 경우, 상기 열전 변환 재료는, 동일한 종류의 고분자 화합물을 복수 함유하고 있어도 되고, 또한 상이한 종류의 고분자 화합물을 복수 함유하고 있어도 된다. 상기 폴리머 바인더는, 함유하는 고분자 화합물 중에서 적어도 1종이 공역 고분자 또는 비공역 고분자인 것이 바람직하다. 상기 폴리머 바인더는, 적어도 1종의 공역 고분자와 적어도 1종의 비공역 고분자의 혼합물인 것이 바람직하다. 이와 같은 혼합물을 함유하고 있으면, 열전 변환 재료에서의 단층 CNT의 분산성을 향상시키기 쉽다.
- [0038] 상기 고분자 화합물은, 공중합체인 경우, 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 교호 공중합체, 및 그래프트 공중합체 등의 어느 것이라도 된다. 폴리머 바인더에 함유시키는 고분자 화합물은, 올리고머라도 된다. 상기 고분자 화합물의 중량 평균 분자량은, 예를 들면, 5,000 이상인 것이 바람직하고, 7,000~300,000인 것이 보다 바람직하다.
- [0039] p형층이나 n형층 및 이들을 구성하는 열전 변환 재료 중의 고분자 화합물의 함유율은, 특별히 한정되지 않지만, 열전 변환 성능 등의 점에서, 전체 고형분 중, 5~90 질량%인 것이 바람직하고, 10~80 질량%인 것이 보다 바람직하고, 20~70 질량%인 것이 더욱 바람직하고, 20~60 질량%인 것이 특히 바람직하다.
- [0040] p형층이나 n형층 및 이들을 구성하는 열전 변환 재료 중의 공역 고분자의 함유율은, 특별히 한정되지 않지만, 열전 변환 성능 등의 점에서, 전술한 고분자 화합물의 함유율을 만족하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 공역 고분자의 상기 함유율은, 예를 들면, 전체 고형분 중, 15~70 질량%인 것이 바람직하고, 25~60 질량%인 것이 보다 바람직하고, 30~50 질량%인 것이 더욱 바람직하다. 마찬가지로, p형층이나 n형층 및 이들을 형성하는 열전 변환 재료 중의 비공역 고분자의 함유율은, 특별히 한정되지 않지만, 열전 변환 성능의 점에서, 전술한 고분자 화합물의 함유율을 만족하는 범위 내로 하는 것이 바람직하다. 비공역 고분자의 상기 함유율은, 예를 들면, 전체 고형분 중, 20~70 질량%인 것이 바람직하고, 30~65 질량%인 것이 보다 바람직하고, 35~60 질량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0041] p형층이나 n형층 및 이들을 형성하는 열전 변환 재료가 공역 고분자 및 비공역 고분자를 함유하는 경우, 비공역 고분자의 함유율은, 공역 고분자 100질량부에 대하여, 10~1500 질량부인 것이 바람직하고, 30~1200 질량부인 것이 보다 바람직하고, 80~1000 질량부인 것이 특히 바람직하다.
- [0042] p형층이나 n형층 및 이들을 형성하는 열전 변환 재료 중의 CNT와 고분자 화합물의 함유비(CNT:고분자

화합물)는, CNT의 분산성의 관점에서, 질량 기준으로 0.05:1~4:1이 바람직하고, 0.1:1~2.3:1이 더욱 바람직하다.

[0043] 공역 고분자는, 주쇄가 π 전자 또는 고립전자쌍으로 공역하는 공역 구조를 가지는 고분자 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 이와 같은 공역 구조로서는, 예를 들면, 주쇄 상의 탄소-탄소 결합에 있어서 일중 결합과 다중 결합이 교호적으로 연속되는 구조가 있다.

[0044] 이와 같은 공역 고분자로서는, 티오펜 화합물, 피롤 화합물, 아닐린 화합물, 아세틸렌 화합물, p-페닐렌 화합물, p-페닐렌비닐렌 화합물, p-페닐렌에틸렌 화합물, p-플루오레닐렌비닐렌 화합물, 플루오렌 화합물, 방향족 폴리아민 화합물(아릴아민 화합물이라고도 함), 폴리아센 화합물, 폴리페난트렌 화합물, 금속 프탈로시아닌 화합물, p-크실릴렌 화합물, 비닐렌설파이드 화합물, m-페닐렌 화합물, 나프탈렌비닐렌 화합물, p-페닐렌옥시드 화합물, 페닐렌설파이드 화합물, 푸란 화합물, 셀레노펜 화합물, 아조 화합물, 및 금속 착체 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 공역 고분자를 예로 들 수 있다.

[0045] 그 중에서도 공역 고분자는, 열전 변환 성능의 관점에서, 티오펜 화합물, 피롤 화합물, 아닐린 화합물, 아세틸렌 화합물, p-페닐렌 화합물, p-페닐렌비닐렌 화합물, p-페닐렌에틸렌 화합물, 플루오렌 화합물 및 아릴아민 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 것이 바람직하다.

[0046] 상기한 각 화합물이 가질 수도 있는 치환기는, 특별히 제한은 없지만, 열전 변환 재료의 다른 성분과의 상용성(相溶性), 열전 변환 재료의 조제에 사용할 수 있는 분산매의 종류 등을 고려하여 선택되는 것이 바람직하다. 상기한 각 화합물이 가질 수도 있는 치환기는, 분산매로의 공역 고분자의 분산성을 높일 수 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 치환기로서는, 열전 변환 재료의 조제에 분산매로서 유기 용매를 사용하는 경우, 직쇄, 분지 또는 환형의 알킬기, 알콕시기, 티오알킬기를 바람직하게 사용할 수 있다. 이들 외에, 알콕시아릴렌옥시기, 알콕시아릴렌옥시아릴기, 크라운 에테르기, 아릴기 등도 바람직한 치환기로서 예로 들 수 있다. 이들 기는, 치환기를 더 가질 수도 있다. 또한, 치환기의 탄소수에 특별히 제한은 없지만, 바람직하게는 1~12, 보다 바람직하게는 4~12이다. 상기 치환기로서는, 특히 탄소수 6~12의 장쇄의 알킬기, 알콕시기, 티오알킬기, 알콕시아릴렌옥시기, 알콕시아릴렌옥시아릴기가 바람직하다. 한편, 상기 분산매로서 물 또는 물을 포함하는 혼합 용매를 사용하는 경우, 각 화합물의 말단기 또는 치환기는, 카르복시기, 술포기, 수산기, 인산기 등의 친수성기인 것이 바람직하다. 화합물은, 디알킬아미노기, 모노알킬아미노기, 아미노기, 카르복시기, 아실옥시기, 알콕시카르보닐기, 아릴옥시카르보닐기, 아미드기, 카르바모일기, 니트로기, 시아노기, 이소시아나이트기, 이소시아노기, 할로젠 원자, 퍼플루오로알킬기, 퍼플루오로알콕시기 등을 가지는 것이라도 된다. 치환기의 수도 특별히 제한되지 않고, 공역 고분자의 분산성이나 상용성, 도전성 등을 고려하여, 1개 또는 복수 개가 바람직하다.

[0047] 본 실시형태에서의 상기 비공역 고분자는, 폴리머 주쇄가 비공역 구조이며 도전성을 나타내지 않는 고분자 화합물이다. 구체적으로는, 폴리머 주쇄가, 방향환(탄소환계 방향환, 헥테로 방향환), 에틸렌 결합, 에틸렌 결합 및 고립전자쌍을 가지는 헥테로 원자로 구성되어 있는 고분자 이외의 고분자이다.

[0048] 본 실시형태의 비공역 고분자는, 그 종류가 특별히 한정되지 않으며, 통상 알려져 있는 비공역 고분자를 사용할 수 있다. 비공역 고분자는, 비닐 화합물, (메타)아크릴레이트 화합물, 카보네이트 화합물, 에스테르 화합물, 아미드 화합물, 이미드 화합물, 불소 화합물 및 실록산 화합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 것이 바람직하다. 이들 화합물은 치환기를 가지고 있어도 된다. 비공역 고분자를 구성하는 화합물이 가질 수도 있는 치환기로서는 공역 고분자에 대하여 예시한 치환기와 동일한 것을 예로 들 수 있다.

[0049] 비닐 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리비닐 화합물에 있어서, 상기 비닐 화합물은, 분자 내에 탄소-탄소 2중 결합을 가지는 화합물이라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 비닐 화합물로서는, 예를 들면, 스티렌, 비닐피롤리돈, 비닐카르바졸, 비닐피리딘, 비닐나프탈렌, 비닐페놀, 아세트산 비닐, 스티렌술포산, 비닐알코올, 비닐트리페닐아민 등의 비닐아릴아민, 비닐트리부틸아민 등의 비닐트리알킬아민 등이 있다. 또한, 다른 비닐 화합물로서는, 예를 들면, 폴리올레핀의 구성 성분에 대응하는 올레핀인 탄소수 2~4의 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐 등)이 있다.

[0050] (메타)아크릴레이트 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리(메타)아크릴레이트에 있어서,

(메타)아크릴레이트 화합물이란, 아크릴레이트 화합물 및 메타크릴레이트 화합물의 양쪽 또는 어느 한쪽이다. (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등의 무치환 알킬기 함유 소수성(疏水性) 아크릴레이트; 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 1-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 3-하이드록시프로필아크릴레이트, 1-하이드록시프로필아크릴레이트, 4-하이드록시부틸아크릴레이트, 3-하이드록시부틸아크릴레이트, 2-하이드록시부틸아크릴레이트, 1-하이드록시부틸아크릴레이트 등의 수산기 함유 아크릴레이트 등의 아크릴레이트 모노머를 예로 들 수 있다. 또한, (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 이 아크릴레이트 모노머의 아크릴로일기를 메타크릴로일기로 변경한 메타크릴레이트계 모노머 등을 예로 들 수 있다.

[0051] 카보네이트 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리카보네이트의 구체예로서는, 예를 들면, 비스페놀 A와 포스겐으로 이루어지는 범용 폴리카보네이트, 유피제타(상품명, 미쓰비시(三菱) 가스화학 주식회사 제조), 판라이트(상품명, 테이진카세이(帝人化成) 주식회사 제조) 등이 있다. 에스테르 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리에스테르를 형성하는 화합물로서는, 폴리알코올 및 폴리카르복시산, 락트산 등의 하이드록시산을 예로 들 수 있다. 폴리에스테르의 구체예로서는, 바이론(상품명, 도요방직(東洋紡績) 주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 아미드 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리아미드의 구체예로서는, PA-100(상품명, 주식회사 T&K TOKA 제조) 등을 들 수 있다. 이미드 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리이미드의 구체예로서는 솔피 6, 6-PI(상품명, 솔피공업주식회사 제조) 등을 들 수 있다. 불소 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 불소 수지를 형성하는 불소 화합물로서는, 구체적으로는, 불화 비닐리덴, 불화 비닐 등을 예로 들 수 있다. 실록산 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 폴리 실록산으로서, 구체적으로는, 폴리디페닐실록산, 폴리페닐메틸실록산 등을 예로 들 수 있다. 비공역 고분자는, 가능하면, 단독 중합체라도 되고, 전술한 각 화합물 등과의 공중합체라도 된다.

[0052] 본 실시형태에 있어서는, 비공역 고분자로서, 비닐 화합물 또는 카보네이트 화합물에 대응하는 구성 성분을 반복 구조로서 포함하는 비공역 고분자를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0053] 비공역 고분자는, 소수성인 것이 바람직하고, 술폰산이나 수산기 등의 친수성기를 분자 내에 가지고 있지 않은 것이 보다 바람직하다. 또한, 비공역 고분자의 용해도 파라미터(SP값)는 11 이하인 것이 바람직하다. SP값이 11 이하인 비공역 고분자로서는, 폴리스티렌, 폴리비닐나프탈렌, 폴리아세트산 비닐 등의 폴리비닐 화합물; 폴리메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등의 폴리(메타)아크릴레이트; 폴리에스테르; 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀; 폴리카보네이트; 폴리불화 비닐리덴 등의 불소 수지 등이 바람직하다. 그 중에서도 상기 비공역 고분자는, 폴리스티렌, 폴리비닐나프탈렌, 폴리메틸아크릴레이트, 및 폴리카보네이트 중 어느 하나인 것이 보다 바람직하다.

[0054] p형층이나 n형층 및 이들을 형성하는 열전 변환 재료에 사용되는 상기 도전성 폴리머로서는, 예를 들면, 상기 공역 고분자 등이 있다. 그 중에서도 도전성 폴리머로서는, 직쇄형의 공역 고분자인 것이 바람직하다. 이와 같은 직쇄형의 공역 고분자는, 예를 들면, 폴리티오펜계 고분자, 폴리피롤계 고분자의 경우, 티오펜환이나 피롤환이, 각각 2번 위치, 5번 위치에서 결합함으로써 얻어지는 것이 바람직하다. 직쇄형의 공역 고분자는, 예를 들면, 폴리-p-페닐렌계 고분자, 폴리-p-페닐렌비닐렌계 고분자, 폴리-p-페닐렌에티닐렌계 고분자의 경우, 페닐렌기가 파라 위치(1번 위치, 4번 위치)에서 결합함으로써 얻어지는 것이 바람직하다.

[0055] 상기 접착층은, 열경화성 수지 조성물이나 열가소성 수지 조성물에 의해 형성시킬 수 있다. 접착층의 절연 영역은, 예를 들면, 체적 저항율이 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 열경화성 수지 조성물이나 열가소성 수지 조성물에 의해 형성시킬 수 있고, 바람직하게는 체적 저항율이 $1 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 열경화성 수지 조성물이나 열가소성 수지 조성물에 의해 형성시킬 수 있다. 접착층의 도전 영역은, 도전성 입자를 포함하는 열경화성 수지 조성물이나 열가소성 수지 조성물에 의해 형성시킬 수 있고, 예를 들면, 체적 저항율이 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 열경화성 수지 조성물이나 열가소성 수지 조성물에 의해 형성시킬 수 있다. 접착층의 도전 영역과 절연 영역은, 수지 조성물의 주성분이 되는 수지를 공통시키고 있어도 되고 상이하게 하고 있어도 된다.

[0056] 열경화성 수지 조성물의 주성분이 되는 열경화성 수지로서는, 예를 들면, 페놀계 수지, 에폭시계 수지, 우레탄계 수지, 멜라민계 수지, 알키드계 수지 등이 있다. 이들 열경화성 수지는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0057] 열가소성 수지 조성물의 주성분이 되는 열가소성 수지로서는, 예를 들면, 폴리스티렌계 수지, 아세트산 비닐계

수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지, 폴리아미드계 수지, 고무계 수지, 아크릴계 수지 등이 있다. 이들 열가소성 수지는, 1종 단독으로 사용할 수도 있고 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.

[0058] 이들 수지 조성물에는, 필요에 따라 경화제, 점착성 부여제, 산화 방지제, 안료, 염료, 가소제, 자외선 흡수제, 소포제, 레벨링제, 충전제, 난연제, 점도 조절제 등을 첨가할 수 있다.

[0059] 도전 영역에 도전성을 발휘시키기 위하여 열경화성 수지 조성물이나 열가소성 수지 조성물에 함유되는 상기 도전성 입자는, 그 재질이 특별히 한정되지 않으며, 카본분, 은분, 동분, 니켈분, 땀납분, 알루미늄분이나, 동분에 은 도금을 실시한 은코팅 동 필러나, 수지 불이나 유리 비즈 등에 금속 도금을 실시한 필러, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 도전성 입자의 형상은 특별히 한정되지 않으며, 구상(球狀), 편평상, 인편상, 덴드라이트상, 섬유상 등으로부터 적절하게 선택할 수 있다. 도전성 입자의 평균 입자 직경은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 1 μ m 이상 50 μ m 이하로 할 수 있다. 도전성 입자의 배합량은 특별히 한정되지 않지만, 도전 영역을 형성하는 수지 조성물이 페이스트상인 경우, 상기 페이스트 중에서의 질량 비율이 70질량% 이상 95질량% 이하인 것이 바람직하다. 도전 영역을 형성하는 수지 조성물이 페이스트 이외의 경우에는, 수지 조성물 중에 차지하는 도전성 입자의 질량 비율은, 5질량% 이상 70질량% 이하인 것이 바람직하다.

[0060] 그리고, 본 실시형태의 띠형체는, 상기에 예시한 소재 이외의 것을 사용하여 형성할 수도 있다. 본 실시형태의 띠형체는, 보다 콤팩트한 권취체를 형성시키는 면에서, 직경 20mm 이하의 환봉(丸棒)에 1바퀴 이상 권취 가능한 가요성을 가지고 있는 것이 바람직하다. 즉, 본 실시형태의 띠형체는, 직경 20mm 이하의 환봉에 1바퀴 이상 권취한 경우라도, 각 층에 갈라짐이나 찢어짐과 같은 문제가 생기지 않는 것이 바람직하다. 이와 같은 점에 관하여, 본 실시형태의 띠형체는, 직경 10mm 이하의 환봉에 1바퀴 이상 권취 가능한 가요성을 가지고 있는 것이 보다 바람직하고, 직경 5mm 이하의 환봉에 1바퀴 이상 권취 가능한 가요성을 가지고 있는 것이 특히 바람직하다.

[0061] 본 실시형태에 있어서는, 띠형체의 폭 방향 한쪽의 끝에지나 다른 쪽의 끝에지를 따른 영역을 도전 영역으로 하는 경우를 예시하고 있지만, 상기 도전 영역은, 폭 방향 일단측이나 타단측에 편재하고 있으면, 반드시 끝에지에 이르기까지의 범위까지 형성되지 않아도 된다. 즉, 띠형체의 끝에지보다 내측에 도전 영역의 끝에지를 위치시키고, 필요에 따라, 띠형체의 끝에지와 도전 영역의 끝에지의 사이에 약간의 절연 영역을 형성하도록 해도 된다. 이 경우에, 도전성 입자를 포함하는 수지 조성물이 띠형체의 측면에 노출하는 것이 억제되기 때문에, 띠형체를 권취하여 본체부를 형성시킬 때 등에 상기 수지 조성물이 밀려나와서 불필요한 개소를 도통시키는 것을 억제할 수 있다.

[0062] 그리고, 상기 예시는, 본 발명의 한정적인 예시이며, 본 발명은 상기 예시에 하등 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 본 실시형태에 있어서는 접착층을 구비한 태양을 예시하고 있지만, 본 발명의 열전 변환 소자는, 페어간 접착층이나 페어내 접착층이 없는 띠형체로 형성시키는 것도 가능하다. 이 점에 대하여 설명하면, 예를 들면, p형층이나 n형층을 구성하는 열전 변환 재료 자체가 상온 또는 가열함으로써 접착성을 발휘하는 것인 경우, 열전 변환 재료끼리를 일부 직접 접착시키고, 또한 나머지 부분을 전기 절연성을 가지는 수지 필름을 통하여 접착시키도록 하면, 직접 접착시킨 부분을 접착층의 도전 영역을 대신하는 부분으로서 이용할 수 있고, 수지 필름을 개장시킨 부분을 접착층의 절연 영역을 대신하는 부분으로서 이용할 수 있다. 또한, 본 발명의 열전 변환 소자는, 이와 같은 변경 이외에도 각종 변경을 상기 예시의 태양에 가할 수 있는 것이다.

[0063] 상기에 나타난 본 발명의 이점은, 열전 변환 소자가 바이폴라형인 경우로 한정되지 않고 유니레그형인 경우에도 동일하다. 이하에 제2 실시형태로서 유니레그형의 열전 변환 소자에 대하여 설명한다. 제2 실시형태의 열전 변환 소자는, 본체부(100)에 열전 변환이 행해지는 띠형체(1)를 구비하고 있는 점, 및 상기 띠형체(1)가 가요성을 가지고 있는 점에 있어서는 제1 실시형태의 열전 변환 소자와 동일하다. 제2 실시형태의 띠형체(1)는, 도 3에 나타난 바와 같이, 띠형의 열전 변환 재료로 형성된 p형층(11)을 복수 구비하고, 상기 p형층(11)이 적층된 적층 구조를 가지고, 적층 방향에 있어서 인접하는 제1 p형층(11a)과 제2 p형층(11b)을 포함하는 적층 구조를 가지고 있다. 제1 p형층(11a)과 제2 p형층(11b)은, 제1 p형층(11a)의 폭 방향 일단측과 제2 p형층(11b)의 폭 방향 타단측이 전기적으로 접속되어 있다.

[0064] 제2 실시형태의 띠형체(1)는, 제1 p형층(11a) 위에 접착층(13)을 통하여 제2 p형층(11b)이 적층되어 있다. 접착층(13)은, 3층 구조를 가지고, 체적 저항율이 $1 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 도전성 접착제로 이루어진 도전층부의 상하에 체적 저항율이 $1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 이상인 절연성 접착제로 이루어진 절연층부를 구비하고 있다. 도전층부는, 제1 p형층(11a)이나 제2 p형층(11b)에 대응하는 폭을 가진다. 한편 절연층부의 폭은 도전층부보다 좁으며, 제1 p형

층(11a)이나 제2 p형층(11b)보다 좁게 되어 있다. 그리고, 상측의 절연층부는, 띠형체(1)의 폭 방향 일단 측에 있어서 도전층부를 상측으로부터 덮고, 타단측에 있어서는 도전층부를 덮지 않고 있다. 하측의 절연층부는, 상측의 절연층부와는 반대로 띠형체(1)의 폭 방향 일단측에 있어서 도전층부를 덮고 있지 않고, 타단측에 있어서는 도전층부를 하측으로부터 덮고 있다. 이 때문에, 접촉층(13)의 상면에 있어서는, 폭 방향 일단측에 도전 영역(13a)이 노출하고, 상기 도전 영역보다 타단측이 절연 영역(13b)이 되어 있다. 한편 접촉층(13)의 하면에 있어서는, 폭 방향 타단측에 도전 영역(13a)이 노출하고, 상기 도전 영역보다 일단측이 절연 영역(13b)이 되어 있다. 접촉층(13)의 상하 양면에 노출한 도전 영역은, 전기적으로 접속되어 있다. 제2 실시형태의 띠형체(1)는, 폭 방향 일단측과 타단측의 사이에 온도차를 두었을 때 각각의 p형층(11)에서 전위차가 발생하도록 형성되어 있다. 그리고, 제2 실시형태의 띠형체(1)는, 각각의 p형층(11)에서 발생하는 전압의 방향이 상기 도전 경로의 일 방향으로 맞추어지도록 p형층(11)끼리가 전기적으로 접속되어 있다.

[0065] 이 제2 실시형태에 있어서는, 띠형의 열전 변환 재료에 의해 구성된 p형층(11)을 복수 구비한 경우를 예시하고 있지만, 복수의 n형층(12)에 의해 유니레그형의 열전 변환 소자를 형성시키는 경우도 도 3에 예시와 같은 태양으로 할 수 있다. 그리고, p형층(11), n형층(12) 및, 접촉층(13)의 형성 재료에 대한 예시나 이들의 두께 등에 대해서는 제1 실시형태와 설명이 중복되므로 여기서는 상세한 설명을 반복하지 않는다. 본 발명의 열전 변환 소자는, 유니레그형과 바이폴라형이 공존하는 것이라도 되고, 띠형체의 일부가 유니레그형이며 잔부가 바이폴라형이 되어 있어도 된다. 즉, 본 발명은, 적층 방향에 있어서 인접하는 2 이상의 p형층을 가지는 것이라도 되고 적층 방향에 있어서 인접하는 2 이상의 n형층을 가지는 것이라도 된다. 본 발명에서는 도 3에 예시한 태양에도 각종 변경을 가할 수 있다.

[0066] [실시예]

[0067] 다음으로 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0068] (실시예)

[0069] 옥외에서의 인체의 체표면 온도의 측정을 행하는 모듈을 형성시키는 것을 상정(想定)하고, 상기 모듈에 구비시킨 열전 변환 소자를 설계했다.

[0070] 먼저, 폭 3mm의 띠형의 단층 카본 나노 튜브(버키페이퍼)로 p형층 및 n형층을 형성하고, 또한 이들 사이에 절연 영역과 도전 영역을 가지는 접촉층을 형성하고, p형층과 n형층의 페어를 형성시켰다. 50개의 상기 페어를 적층하여 두께 0.75mm의 띠형체를 제작했다.

[0071] 이 띠형체를 직경 18mm의 환봉에 권취하여, 외경 56.43mm의 중공(中空) 원반형의 권취체(열전 변환 소자)를 제작했다.

[0072] 그리고, 얻어진 권취체는, 구성 재료가 가요성을 가지는 것이므로 유연성을 나타내고, 인체의 체표면과 같은 곡면에 대하여 추종성을 나타내는 것이었다.

[0073] 열전 변환 소자는, 인체에 대한 접촉 면적이 2500mm^2 이었다. 이 중에서, 열전 변환 재료의 점유 비율은, 60%(실효 면적 1500mm^2)였다. 상기한 열전 변환 소자는 고온측(인체측)과 저온측(외기측)에서 4.2°C 정도의 온도차가 얻어진 경우, 발생하는 전력이 0.46mW 정도인 것이었다.

[0074] (비교예)

[0075] (사례 1)

[0076] 무기 소결체로 실시예와 동일한 출력을 얻고자 하면, 예를 들면, $50\text{mm} \times 50\text{mm}(2500\text{mm}^2)$ 의 소결 블록을 제작하면 된다.

[0077] 그러나, $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 나 되는 크기를 가지는 소결 블록은 제작하는 것 자체가 곤란하다.

[0078] 또한, 만일 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 블록이 제작 가능하다고 하더라도, 상기 블록은 인체의 체표면을 따르게 하여 변형시킬 수 없기 때문에 정확한 체표면 온도의 측정은 곤란한 것으로 여겨진다.

[0079] (사례 2)

[0080] 무기 소결체로는, $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 정도의 소결 블록이라면 제작 가능하므로, 「사례 1」에 나타낸 것과는 별도로, 예를 들면, 복수의 $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 의 소결 블록을 직렬로 접속하여 실시예와 동일한 출력이 얻어지는 열전 변환

소자를 제작할 수 있다.

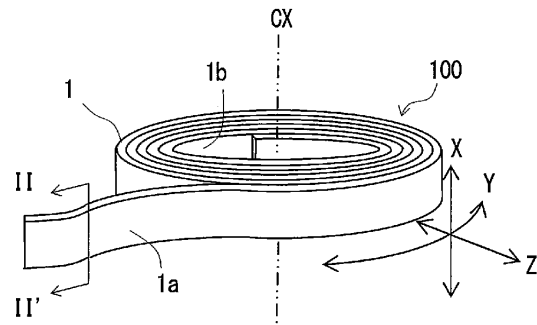
- [0081] 그러나, 이 경우에는, 소결 블록끼리의 전기적인 접촉에 충분한 신뢰성을 확보하는 것이 곤란하다.
- [0082] 또한, 이 열전 변환 소자는, 「사례 1」의 $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 의 소결 블록에 비교하여 곡면으로의 추종성이 개선될 것으로 여겨지지만 각각의 소결 블록 자체가 경질이므로 실시예의 열전 변환 소자가 발휘하는 것과 같은 유연성은 기대할 수 없다.
- [0083] (사례 3)
- [0084] p형 소자와 n형 소자를 기재(基材) 필름 상에 배열하고, 또한, 복수의 p형 소자와 n형 소자를 평면 방향 종횡으로 배열한 종래의 시트형의 소자에서는, 고온측과 저온측에서 온도차를 두기 어렵다. 고온측과 저온측의 사이에서 만일 0.1°C 정도의 온도차가 얻어진 경우라도, 열전 변환 소자의 점유 면적을 실시예와 같이 1500mm^2 으로 하 고자 하면, 시트형의 소자에서는, 이 1500mm^2 의 영역 내에 p형 소자와 n형 소자를 2000대 이상 형성시킬 필요가 있다.
- [0085] 이와 같은 스페이스에 이만큼의 대수를 형성시키고자 하면, p형 소자나 n형 소자를, 제작하는 것이 현실적이지 않은 극히 작은 것으로 만들어야만 한다.
- [0086] 즉, 종래의 시트형의 소자에서는, 실시예의 열전 변환 소자 같은 높은 기전력을 발생시키기 어려운 것을 알 수 있다.
- [0087] (사례 4)
- [0088] 「사례 3」의 열전 변환 소자를, p형 소자나 n형 소자의 사이즈를 현실적인 것으로서 고려한 경우, 열전 변환 소자의 인체로의 접촉 면적이 실시예의 40배 이상(100000mm^2 이상)이 되고, 실용에 적합하지 않게 된다.
- [0089] 이상에 의해서도, 본 발명에 의하면 우수한 출력을 가지는 열전 변환 소자가 제공될 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0090] 본원은, 일본특원 2016-046669호 및 일본특원 2016-131919호의 우선권을 주장하고, 인용에 의해 본원 명세서의 기재에 인용된다.

부호의 설명

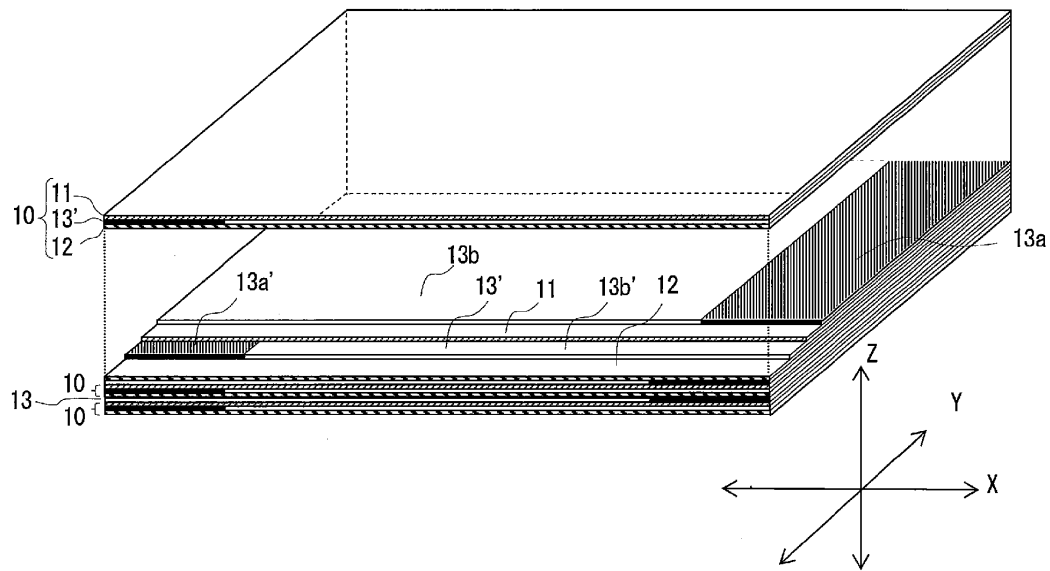
- [0091] 1: 띠형체
10: 페어부
11: p형층
12: n형층
13: 접촉층
13a: 도전 영역
13b: 절연 영역
100: 본체부

도면

도면1



도면2



도면3

