

(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3月12日(12.03.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/033868 A1

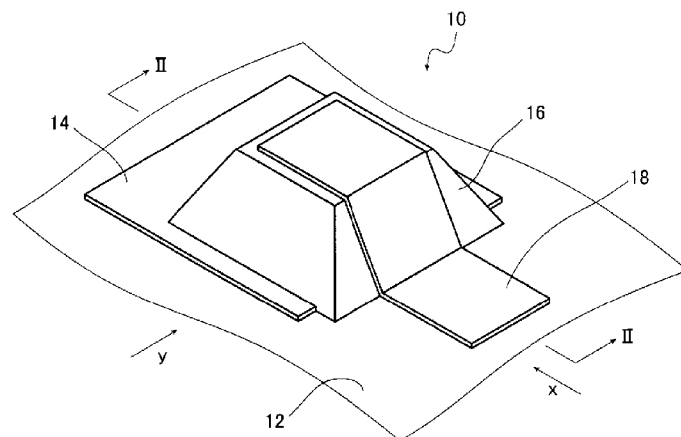
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/32 (2006.01) H01L 35/18 (2006.01)
H01L 29/06 (2006.01) H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/14 (2006.01) H01L 35/24 (2006.01)
H01L 35/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072726
- (22) 国際出願日: 2014年8月29日(29.08.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-183191 2013年9月4日(04.09.2013) 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: 高橋 依里 (TAKAHASHI Eri); 〒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). 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).
- (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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (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).

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換素子

[図1]



(57) Abstract: A thermoelectric conversion element having: a lower electrode formed upon a substrate; a thermoelectric conversion layer formed covering some of the lower electrode; and an upper electrode formed upon the substrate away from the lower electrode, and along the surface of the thermoelectric conversion layer, said upper electrode being provided such that the thermoelectric conversion layer is sandwiched between the upper electrode and the lower electrode. The cross-sectional shape of the thermoelectric conversion layer is inclined such that an area facing the upper electrode and descending towards the substrate gradually moves further away from an end section of the lower electrode in the direction of conduction. As a result, a thermoelectric conversion element is provided that has a suitable upper electrode and high reliability.

(57) 要約: 基板上に形成される下部電極、下部電極の1部を覆って形成される熱電変換層、下部電極と離間する基板上および熱電変換層の表面に沿って形成され、下部電極と共に熱電変換層を挟むように設けられる上部電極を有し、かつ、熱電変換層の断面形状は、上部電極と対面しかつ基板に向けて下降する領域が、通電方向の下部電極の端部から、漸次、離間するように傾斜する熱電変換素子。これにより、適正な上部電極を有する、高い信頼性を有する熱電変換素子を提供する。

WO 2015/033868 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：熱電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換素子に関する。詳しくは、適正な上部電極を有する、信頼性の高い熱電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 熱エネルギーと電気エネルギー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素子は、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] このような熱電変換素子を利用する熱電変換モジュールとして、特許文献1には、基板の上に配列された熱電変換層を電氣的に接続する配線導体の断面形状を、長方形もしくは逆台形状にすることにより、素子の位置ズレと接合部の隙間を無くし、信頼性を向上した熱電変換モジュールが記載されている。

[0004] また、特許文献2には、熱電変換素子において、直方体状の熱電変換素子本体の稜および／または頂点を面取り加工した状態とし、その稜および／または頂点をシリカ等の皮膜で覆うことにより、高温環境下での特性低下を抑制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：特開2005-136075号公報

特許文献2：特開2009-32893号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 熱電変換素子は、一例として、熱電変換材料を含有する（もしくは熱電変換材料からなる）熱電変換層を、電極対で挟持してなる構成を有し、一方の電極側に熱源を配置して、熱源側と逆側との間で熱電変換層に温度差を生じさせて、発電する。

[0007] このような熱電変換素子を、複数、直列に接続してなる熱電変換モジュールとして、基板表面に形成された下部電極と、下部電極の一部を覆って基板上に形成された熱電変換層と、熱電変換層の上に形成された上部電極とを有する熱電変換素子を一行に配列して、隣り合わせる素子の下部電極と上部電極とを接続する構成が例示される。

この際には、上部電極は、隣接する素子の下部電極に接続されて、基板から熱電変換層の側面に沿って立設するように延在して、熱電変換層の上面に至る形状となる。

[0008] ところが、従来の熱電変換素子では、この上部電極が適正に形成できずに、薄い部分や破断部が生じてしまい、通電性が低下してしまう。

[0009] さらに、熱電変換素子は、電極間方向における熱電変換層の温度差が大きい程、発電効率を向上できる。従って、効率のよい発電を行うためには、熱電変換層を電極間の方向である程度の大きさにして、この方向に温度差をつける必要が有る。

しかしながら、この際には、熱電変換層の側面に沿って形成する上部電極が、より長くなり、上部電極を適正に形成するのが、より困難になる。

[0010] 本発明の目的は、このような従来技術の問題点を解決することであり、基板と、下部電極と、熱電変換層と、上部電極とを有する熱電変換素子において、破断部等が無い適正な上部電極を有し、上部電極の破断等に起因する通電性の低下等が無い、高い信頼性を有する熱電変換素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] このような目的を達成するために、本発明の熱電変換素子は、基板と、

基板の上に形成される下部電極と、

下部電極の一部を覆って、基板の上に形成される熱電変換層と、

下部電極と離間する位置から基板上を下部電極に向かい、次いで、基板上から立ち上がって熱電変換層の表面に沿って形成される、下部電極と共に熱電変換層を挟むように設けられる上部電極とを有し、

さらに、基板上における下部電極と上部電極との通電方向の熱電変換層の断面形状は、上部電極と対面し、かつ、基板に向かって降下する領域が、通電方向の下部電極の端部から、漸次、離間するように傾斜する形状を有することを特徴とする熱電変換素子を提供する。

[0012] このような本発明の熱電変換素子において、少なくとも熱電変換層の上面に、凹状になっている部分を有さないのが好ましい。

また、基板に対して垂直方向に見た際に、上部電極と下部電極とが重なる領域を有し、かつ、上部電極と下部電極とが重なる領域を、熱電変換層の上面と見なすのが好ましい。

また、熱電変換層が、上面に平面な領域を有するのが好ましい。

また、熱電変換層の断面形状が、台形であるのが好ましい。

また、通電方向における熱電変換層の上部電極側の端部の下端は、下部電極の上面よりも基板側に位置するのが好ましい。

また、通電方向における熱電変換層の長さを L_1 、基板からの熱電変換層の高さを L_2 とした際に、『 $L_2 / L_1 > 0.05$ 』を満たすのが好ましい。

また、熱電変換層が、樹脂材料に熱電変換機能を有する材料を分散してなるものであるのが好ましい。

さらに、樹脂材料が、熱硬化樹脂もしくは紫外線硬化樹脂で形成されるのが好ましい。

発明の効果

[0013] このような本発明によれば、基板と、下部電極と、熱電変換層と、上部電極とを有する熱電変換素子において、下部電極と上部電極との間の熱電変換

層のサイズ（厚さ）を大きくしても、破断部や膜薄部等が無い適正な上部電極を有し、上部電極の破断等に起因する通電性の低下等が無い、高い信頼性を有する熱電変換素子が得られる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の熱電変換素子の一例を概念的に示す斜視図である。

[図2]図1のII-II線断面を概念的に示す図である。

[図3]本発明の熱電変換素子の別の例の断面を概念的に示す図である。

[図4]本発明の熱電変換素子の別の例の断面を概念的に示す図である。

[図5]従来の熱電変換素子の一例の断面を概念的に示す図である。

[図6]図6（A）および図6（B）は、熱電変換素子の上面の形状の一例を概念的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の熱電変換素子について、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。

[0016] 図1および図2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は、斜視図であり、図2は、図1のII-II線断面図である。

[0017] 図1および図2に示すように、熱電変換素子10は、基本的に、基板12と、下部電極14と、熱電変換層16と、上部電極18とを有して構成される。

具体的には、下部電極14は、基板12の上に形成される。熱電変換層16は、下部電極14の一部を覆って、基板12の上に形成される。上部電極18は、基板12上の下部電極14と離間する位置から、下部電極14に向かい、さらに、基板12から立ち上がって、熱電変換層16の側面および上面に沿って延在する。

[0018] なお、本発明の熱電変換素子10においては、図示した構成要素以外にも、必要に応じて、基板12と下部電極14との間、基板12と熱電変換層16との間、基板12と上部電極18との間、下部電極14と熱電変換層16との間、熱電変換層16と上部電極18との間等に、易接着層や密着改善層

などの層（膜）を有してもよい。また、易接着層などの形成性や密着性を向上させるために、各層の形成面にプライマ処理や粗面化処理などの表面改質処理を施してもよい。

[0019] 本発明の熱電変換素子 10 において、基板 12 は、ガラス板、セラミックス板、表面に絶縁層を有する金属板、プラスチックフィルム、表面に陽極酸化皮膜を形成してなるアルミニウムシートなど、表面（少なくとも電極および熱電変換層の形成領域）が絶縁性で、かつ、後述する電極や熱電変換層 16 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、基板 12 には、プラスチックフィルムが利用される。基板 12 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（すなわち、可撓性を有する熱電変換モジュール）が形成可能となり、好ましい。

[0020] 基板 12 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樹脂、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）が例示される。

また、基板 12 の形成材料としては、これらの樹脂材料の共重合体や、これら材料の混合物も利用可能である。

[0021] 中でも、入手の容易性や経済性に加え、溶剤による溶解が無く、塗布や印刷による電極や熱電変換層 16 の形成が可能である等の点で、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、ポリイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ガラスエポキシ、液晶性ポリエステルが

好ましく例示される。その中でも、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、ポリイミド、ポリカーボネート等からなるフィルムは、特に好適に例示される。

[0022] 基板 12 の厚さは、熱電変換素子 10 に求められる強度や可撓性、重さやサイズ等に応じて、適宜、設定すればよい。

具体的には、基板 12 の厚さは、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましい。中でも、可撓性や軽量化の観点から、基板 12 の厚さは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ が特に好ましい。

[0023] このような基板 12 の上（表面／主面）には、下部電極 14 が形成される。

熱電変換素子 10 においては、下部電極 14 および上部電極 18 に配線を接続することにより、加熱等によって熱電変換層 16 が発生した電力（電気エネルギー）が取り出される。また、熱電変換素子 10 を、適宜、配列して、隣接する熱電変換素子 10 同士の下部電極 14 と上部電極 18 とを電氣的に接続することにより、本発明の熱電変換素子 10 を、複数、直列で接続してなる熱電変換モジュールを形成できる。

[0024] 下部電極 14 の厚さやサイズは、形成する熱電変換素子 10 の大きさ等に応じて、発生した電力をロスなく確実に取り出せるサイズを、適宜、設定すればよい。なお、十分な通電性が得られる等の点で、下部電極 14 の厚さは、 $50 \sim 2000 \text{nm}$ が好ましい。

また、図示例では、下部電極 14 は矩形であるが、矩形以外にも、円形等の各種の形状が利用可能である。

[0025] 下部電極 14 は、必要な導電性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。中でも、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。

また、下部電極 14 は、熱電変換層 16 から実質的に電力を取り出して外部に出力する電極の密着性を向上するために、クロム層と金層との積層構造など、複数の材料からなる層（膜）を積層してなる構成であってもよい。

[0026] 基板 12 の上には、下部電極 14 の一部を覆って、熱電変換層 16 が形成される。

熱電変換素子 10 は、例えば、熱源との接触などによる加熱によって 1 方向に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 16 の内部において、こ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、熱電変換層 16 の上面側に熱源を設け、此处の上部電極 18 と下部電極 14 との間に温度差を生じさせることにより、発電する。

[0027] 本発明の熱電変換素子 10 は、熱電変換層 16 は、公知の熱電変換材料を用いる各種の構成が、全て、利用可能である。

熱電変換材料としては、具体的には、導電性高分子、導電性ナノ炭素材料等の有機材料、ナノ金属材料（金属含有導電性ナノ材料）、無機酸化物半導体等の無機材料等の熱電変換材料を用いることができる。

[0028] 導電性高分子としては、共役系の分子構造を有する高分子化合物（共役系高分子）が例示される。ここで、共役系の分子構造を有する高分子とは、高分子の主鎖上の炭素－炭素結合において、一重結合と二重結合とが交互に連なる構造を有している高分子である。

また、本発明で用いる導電性高分子は、必ずしも高分子量化合物である必要はなく、オリゴマー化合物であってもよい。

[0029] 共役系高分子としては、具体的には、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p－フェニレン系化合物、p－フェニレンビニレン系化合物、p－フェニレンエチニレン系化合物、p－フルオレニレンビニレン系化合物、ポリアセン系化合物、ポリフェナントレン系化合物、金属フタロシアニン系化合物、p－キシリレン系化合物、ビニレンスルフィド系化合物、m－フェニレン系化合物、ナフタレンビニレン

系化合物、p-フェニレンオキシド系化合物、フェニレンスルフィド系化合物、フラン系化合物、セレンフェン系化合物、アゾ系化合物、金属錯体系化合物等が例示される。また、これらの化合物に置換基を導入した誘導体などをモノマーとし、このモノマーから誘導される繰り返し単位を有する共役系高分子も利用可能である。

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0030] 導電性ナノ炭素材料としては、具体的には、カーボンナノチューブ（以下、CNTとも言う）、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子等が例示される。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、熱電特性がより良好となる理由から、CNTが好ましく利用される。

なお、導電性ナノ材料のサイズは、ナノサイズ（1 μm 未満）であればよい。また、後述するカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバーなどについては、平均短径がナノサイズ（例えば、平均短径が500 nm以下）であればよい。

[0031] ナノ金属材料および無機酸化物半導体も、公知の物が、各種、利用可能である。

具体的には、Bi-Te系材料、Bi-Se系材料、Sb-Te系材料、Pb-Te系材料、Ge-Te系材料、Bi-Sb系材料、Zn-Sb系材料、Co-Sb系材料、Ag-Sb-Ge-Te系材料、Si-Ge系材料、Fe-Si系材料、Mg-Si系材料、Mn-Si系材料、Fe-O系材料、Zn-O系材料、Cu-O系材料、Na-Co-O系材料、Ti-Sr-O系材料、Bi-Sr-Co-O系材料等が例示される。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 本発明の熱電変換素子10においては、バインダ（樹脂材料）に、前述のような熱電変換材料を分散してなる熱電変換層16が好適に利用される。

中でも、バインダに導電性ナノ炭素材料を分散してなる熱電変換層16は

、より好適に例示される。その中でも、高い導電性が得られる等の点で、バインダにCNTを分散してなる熱電変換層16は、特に好適に例示される。

[0033] なお、CNTは、単層CNTでも多層CNTでもよい。

また、CNTを修飾あるいは処理したCNTも利用可能である。修飾あるいは処理方法としては、フェロセン誘導体や窒素置換フラーレン（アザフラーレン）を内包する方法、イオンドーピング法によりアルカリ金属（カリウムなど）や金属元素（インジウムなど）をCNTにドーブする方法、真空中でCNTを加熱する方法等が例示される。

また、CNTを利用する場合には、単層CNTや多層CNTの他に、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノビーズ、グラファイト、グラフェン、アモルファスカーボン等のナノカーボンが含まれてもよい。

[0034] 熱電変換層16にCNTを利用する場合には、ドーパントを含むのが好ましい。

ドーパントも公知の各種のものが利用可能である。具体的には、アルカリ金属、ヒドラジン誘導体、金属水素化物（水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素テトラブチルアンモニウム、水素化リチウムアルミニウム等）、ポリエチレンイミン、ハロゲン（ヨウ素、臭素等）、ルイス酸（ PF_5 、 AsF_5 等）、プロトン酸（塩酸、硫酸等）、遷移金属ハロゲン化物（ FeCl_3 、 SnCl_4 等）、有機の電子受容性物質（テトラシアノキノジメタン（TCNQ）誘導体、2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-ベンゾキノン（DDQ）誘導体等）等が好適に例示される。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

中でも、材料の安定性、CNTとの相溶性等の点で、ポリエチレンイミン、TCNQ誘導体やDDQ誘導体などの有機の電子受容性物質は好適に例示される。

[0035] バインダも、公知の各種の非導電性の樹脂材料が利用可能である。

具体的には、ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、エポキシ化合物、シロキサン化合物、ゼラチン等

の公知の各種の樹脂材料が利用可能である。

より具体的には、ビニル化合物としては、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルフェノール、ポリビニルブチラール等が例示される。(メタ)アクリレート化合物としては、ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリフェノキシ(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリベンジル(メタ)アクリレート等が例示される。カーボネート化合物としては、ビスフェノールZ型ポリカーボネート、ビスフェノールC型ポリカーボネート等が例示される。エステル化合物としては、非晶性ポリエステルが例示される。

好ましくは、ポリビニルブチラール、(メタ)アクリレート化合物、カーボネート化合物、エステル化合物が例示され、より好ましくは、ポリビニルブチラール、ポリフェノキシ(ポリ)エチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリベンジル(メタ)アクリレート、非晶性ポリエステルが例示される。

[0036] 中でも、熱硬化樹脂および紫外線硬化樹脂は、好適に利用される。

熱硬化樹脂は、公知の各種の物が利用可能である。具体的には、エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ポリアルキレンエーテル型エポキシ樹脂、環状脂肪族型エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、熱硬化性ウレタン樹脂、熱硬化性イミド樹脂、熱硬化性ポリアミドイミド、熱硬化性シリコーン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アルキド樹脂、シアネート樹脂等が例示される。

[0037] また、紫外線硬化樹脂も、公知の各種の物が利用可能である。具体的には、ウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリエーテル(メタ)アクリレート、メラミン(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリロイル基を有する重合性オリゴマーまたはモノマーを重合してなる樹脂や、アクリル酸、アクリルアミド、アクリロニトリル、スチレン等の重合性ビニル基を有する重合性オリゴマー

またはモノマー等を重合してなる樹脂が例示される。また、これらのプレポリマーを用いてもよい。

本発明においては、これらの重合性のオリゴマー、モノマーやプレポリマーに、光重合開始剤硬化剤を加え、さらに、必要に応じて増感剤などの添加剤を加えて用いることができる。

[0038] このような重合性モノマーとしては、具体的には、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオール（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート等が例示される。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

また、重合性プレポリマーとしては、具体的には、ポリエステルアクリレート系、エポキシアクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリオールアクリレート系等の光重合性プレポリマーが例示される。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0039] 熱硬化樹脂および紫外線硬化樹脂のいずれにおいても、ラジカル重合系の樹脂を好適に用いることができる。

本発明に利用可能なラジカル重合性化合物としては、特に制限はないが、分子内に重合性基を2以上有するラジカル重合性化合物を用いるのが、架橋構造を形成でき、硬化の観点で好ましい。

具体的には、ジビニルベンゼン、アクリルアミド系モノマーやポリエチレングリコールジメタクリレート（NKエステル1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G）、ポリエチレングリコールジアクリレート（NKエステルA-200、A-400、A-600、A-1000）、ネオペンチルグリコールジメタクリレート（NKエステル3PG、9PG、APG-400、APG-700）、ネオペンチルグリコールジアクリレート（NKエス

テルAPG-100、APG-200、APG-400、APG-700)、
、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート(NKエステルHD-N)、1,
、6-ヘキサンジオールジアクリレート(NKエステルA-HD-N)、1,
、9-ノナンジオールジメタクリレート(NKエステルNOD-N、)、1,
、9-ノナンジオールジアクリレート(NKエステルA-NOD-N)、1,
、10-デカンジオールジメタクリレート(NKエステルDOD)、1、10
-デカンジオールジアクリレート(NKエステルA-DOD)、エチレンオ
キサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート(NKエステルBPE-8
0N、BPE-100N、BPE-200、BPE-500、BPE-90
0、BPE-1300N)、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジア
クリレート(NKエステルABE-300、A-BPE-4、A-BPE-
6、A-BPE-10、A-BPE-20、A-BPE-30)、トリシク
ロデカンジメタノールジメタクリレート(NKエステルDCP)、トリシク
ロデカンジメタノールジアクリレート(NKエステルA-DCP)、エチレ
ンオキサイド変性イソシアヌル酸トリアクリレート(NKエステルA-93
00)、トリメチロールプロパントリメタクリレート(NKエステルTMP
T)、トリメチロールプロパントリアクリレート(NKエステルA-TMP
T)、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリアクリレート(
NKエステルA-TMPT-3EO)、ペンタエリスリトールテトラアクリ
レート(NKエステルA-TMMT)、ジトリメチロールプロパンテトラア
クリレート(NKエステルAD-TMP)、ジペンタエリスリトールヘキサ
アクリレート(NKエステルA-DPH、以上、新中村工業社商名)、1,4
-ブタンジオールジアクリレート(V#195)、トリスアクリロイルオキ
シエチルフォスフェート(V#3PA、以上、大阪有機工業社商品名)、両
末端ビニル変性ポリジメチルシロキサン(DMS-V00、DMS-V03
、DMS-V05、DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、D
MS-V31、DMS-V33、DMS-V35、DMS-V41、DMS
-V42、DMS-V46、DMS-V51、DMS-V52)、側鎖ビニ

ル変性ポリシロキサン（VDT-123、VDT-127、VDT-131、VDT-163、VDT-431、以上、Gelest、Inc. 商品名）、両末端メタクリル変性ポリジメチルシロキサン（X-22-164、X-22-164AS、X-22-164A、X-22-164B、X-22-164C、X-22-164E（以上、信越化学工業社商品名）等が例示されるが、これらに限定されるものではない。

[0040] 後に詳述するが、熱電変換層16を、熱硬化樹脂あるいは紫外線硬化樹脂をバインダとして、熱電変換材料を分散してなる構成とすることにより、図示例の台形の断面形状（四角錐台状）を有する熱電変換層16のような、所望の形状を有する熱電変換層16を、安定して形成できる。

[0041] また、本発明においては、成形性の制御を目的として、熱電変換層16のバインダとして熱可塑性樹脂を用いてもよい。

熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリルスチレン（AS）樹脂、メタクリル酸メチルアクリロニトリルスチレン樹脂、メタクリル酸メチルアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂、スチレンブタジエンスチレンブロック共重合体およびスチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体等の芳香族ビニル系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸、これらの共重合体、およびアクリルゴム等のアクリル系樹脂、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリルアクリル酸メチル樹脂、およびアクリロニトリルブタジエン樹脂等のシアン化ビニル系樹脂、イミド基含有ビニル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリネオプレン、ポリイソプレン、ポリブテン、ポリイソブテン、水添ポリイソブテン、ポリブタジエン、水添ポリブタジエン、エチレンプロピレングジシクロペンタジエン共重合体、エチレンプロピレンエチリデンノルボルネン共重合体、エチレンプロピレン共重合体等のポリオレフィン系樹脂、酸または酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂、エポキシ変性ポリオレフィン樹脂、酸または酸無水物変性アクリル系エラストマー、エポキシ変性ア

クリルエラストマー、シリコンゴム、フッ素ゴム、天然ゴム、ポリカーボネート、環状ポリオレフィン、ポリアミド、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1,4-シクロヘキサジメチルテレフタレート、ポリアリレート、液晶ポリエステル、ポリフェニレンエーテル、ポリアリーレンスルフィド、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリオキシメチレン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ素化エチレンプロピレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンおよびポリフッ化ビニルに代表されるフッ素系樹脂、ポリ乳酸、ポリ塩化ビニル、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリエーテルアミド等が挙げられる。

[0042] 本発明の熱電変換素子10において、熱電変換層20におけるバインダと熱電変換材料との量比は、用いる材料や要求される熱電変換効率、印刷に影響する溶液の粘度や固形分濃度等に応じて、適宜、設定すればよい。

具体的には、『熱電変換材料／バインダ』の質量比で5／95～90／10が好ましく、10／90～80／20がより好ましい。

バインダと熱電変換材料との量比を、上記範囲とすることにより、発電効率、熱電変換層16の成形性、印刷性、生産性等の点で好ましい結果を得る。

なお、本発明においては、上記に例示した熱電変換層16のバインダ（熱硬化樹脂、紫外線硬化樹脂および熱可塑性樹脂など）は、単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] ここで、本発明の熱電変換素子において、熱電変換層16は、基板12上における下部電極14と上部電極18との通電方向（図中矢印x方向）の断面形状において、上部電極18と対面し、かつ、基板12に向けて降下する領域は、通電方向の下部電極14の端部から、漸次、離間するように傾斜する形状を有する。

図示例においては、熱電変換層16は、四角錐台状であり、図2に示すよ

うに、通電方向の断面形状が台形状である。

このような熱電変換層 16 の形状等に関しては、後に詳述する。

[0044] 本発明の熱電変換素子 10 において、上部電極 18 は、下部電極 14 と電極対を成すもので、下部電極 14 と共に熱電変換層 16 を挟むように設けられる。

図 1 および図 2 に示すように、上部電極 18 は、基板 12 上の下部電極 14 と離間する位置から、下部電極 14（熱電変換層 16）に向かって形成され、さらに、基板 12 から立ち上がって、熱電変換層 16 の側面から上面に至るように延在して形成される。

また、図示例において、熱電変換素子 10 は、上部電極 18 および下部電極 14 は、基板 12 に対して垂直方向に見た際に、互いに重なる領域を有するように形成される。

[0045] 上部電極 18 は、前述の下部電極 14 と同様の材料で形成すればよい。

また、生産性や印刷性等の点で、上部電極 18 は、銀ペーストのように、導電性の金属微粒子をバインダに分散してなる材料を利用して形成するのも好ましい。

[0046] 下部電極 14 と同様、上部電極 18 の厚さやサイズは、形成する熱電変換素子 10 の大きさ等に応じて、発生した電力をロスなく確実に取り出せるサイズを、適宜、設定すればよい。なお、十分な通電性が得られる等の点で、上部電極 18 の厚さは、50～20000nm が好ましい。

[0047] このような本発明の熱電変換素子 10 においては、熱電変換層 16 は、基板 12 上における下部電極 14 と上部電極 18 との通電方向（図中矢印 x 方向）の断面が、所定の形状を有する。言い換えれば、熱電変換層 16 は、基板 12 上における、下部電極 14 と上部電極 18 との離間方向（上部電極 18 の延在方向）の断面が、所定の形状を有する。

具体的には、熱電変換層 16 は、基板 12 上における下部電極 14 と上部電極 18 との通電方向の断面形状において、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域は、通電方向の下部電極 14 の端部から（具

体的には、上部電極 18 と逆側の端部) から、漸次、離間するように傾斜する形状を有する。

以下、基板 12 上における下部電極 14 と上部電極 18 との通電方向の熱電変換層 16 の断面形状を、単に『通電方向の断面形状』とも言う。また、熱電変換層 16 の通電方向の断面形状において、基板 12 に向けて降下する領域とは、すなわち、基板 12 と平行では無い領域である。

[0048] 言い換えれば、熱電変換層 16 の通電方向の断面形状は、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域は、基板 12 に対する角度が 90° 以上の部分を有さない。なお、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域が曲線の場合には、基板 12 に対する接線の角度が 90° 以上の部分を有さない。

さらに言い換えれば、熱電変換層 16 は、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域は、通電方向の下部電極 14 の端部から、漸次、離間するように傾斜する斜面となっている。なお、この斜面は、曲面でもよく、曲面を含んでもよい。

[0049] 図示例においては、熱電変換層 16 は、四角錐台状の形状を有する。従って、通電方向の断面形状は台形状である。

そのため、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域、すなわち、側面の上部電極 18 が対面する領域の断面形状は、下方の基板 12 に向かって、通電方向の下部電極 14 の端部から、漸次、離間する。従って、熱電変換層 16 は、側面の上部電極 18 が対面する領域は、基板 12 に対する角度が 90° 未満となる。

[0050] 本発明の熱電変換素子 10 は、熱電変換層 16 が、このような断面形状を有することにより、上部電極 18 の破断や薄膜化を防止して、上部電極 18 の破断等に起因する通電性の低下等の無い、信頼性に優れる熱電変換素子 10 を実現している。

[0051] 従来の熱電変換素子 10 は、図 5 に概念的に示すように、熱電変換層 70 は四角柱状で、その通電方向の断面形状は長方形もしくは正方形である。

そのため、上部電極 18 の形成時に、熱電変換層 70 の角部に適正に電極を形成できず、この角部において上部電極 18 が破断してしまい、通電性が低下し、甚だしい場合には、上部電極 18 が断線してしまう可能性も有る。

[0052] 一方で、特許文献 2 に示されるように、四角柱状の熱電変換層の上部において、稜および／または頂点を面取り加工することにより、このような熱電変換層 70 の角部における上部電極 18 は抑制できる。

[0053] しかしながら、図 5 や特許文献 2 に示されるような四角柱状の熱電変換層 70 では、上部電極 18 を形成する必要がある側面は、基板 12 に対して垂直に立設する。

ここで、後述するが、上部電極 18 は、銀ペースト等を用いる印刷法で形成するのが好ましい。この際において、熱電変換層における上部電極 18 の形成面が基板 12 に垂直な領域を有すると、この垂直領域に銀ペースト等の上部電極 18 となる材料を適正に付与するのが困難である。そのため、この側面において、上部電極 18 の破断や膜薄部等が生じ、やはり、上部電極 18 の通電性が低下する。

特に、高い発電効率を得るためには、前述のように、下部電極 14 と上部電極 18 との間の熱電変換層 16 のサイズを、ある程度、厚くする必要がある。この場合には、熱電変換層における上部電極 18 の形成面が基板 12 に垂直な側面を有すると、この側面の全域に銀ペースト等の上部電極 18 となる材料を適正に付与するのが、より困難になる。

なお、以下の説明では、下部電極 14 と上部電極 18 との間の熱電変換層 16 のサイズを、『熱電変換層 16 の厚さ』とも言う。

[0054] これに対して、本発明の熱電変換素子 10 は、熱電変換層 16 の通電方向の断面形状において、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域が、通電方向の下部電極 14 の端部から、漸次、離間するように傾斜する形状を有する。

なお、以下の説明では、熱電変換層 16 の通電方向の断面形状において、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域を、便宜的に

、『上部電極 18 の形成側面』とも言う。

また、熱電変換層 16 の通電方向の断面形状において、上部電極 18 と対面し、かつ、基板 12 に向けて降下する領域（上部電極 18 の形成側面）が、通電方向の下部電極 14 の端部から、漸次、離間するように傾斜する形状を、便宜的に、『所定形状』とも言う。

そのため、熱電変換層 16 において、上面と、上部電極 18 の形成側面とが成す角度を鈍角に出来るので、上部電極 18 の形成時に、この角部で、上部電極 18 の破断等を生じることを防止できる。また、上部電極 18 の形成側面が、所定形状を有するので、基板 12 と垂直方向の上方から見た際に、上部電極 18 の形成側面が上に向けて面状になる。そのため、発電効率を向上するために熱電変換層 16 を厚くしても、銀ペースト等を用いる印刷法等によって、上部電極 18 の形成側面に、破断や膜薄部等を生じることなく、適正に上部電極 18 を形成できる。

従って、本発明によれば、上部電極 18 の通電性低下を防止した、信頼性の高い熱電変換素子 10 を、安定して得ることができる。

[0055] なお、本発明の熱電変換素子 10 において、熱電変換層 16 は、少なくとも、通電方向と直交する方向（図中矢印 y 方向）の中心における通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状であればよい。なお、熱電変換層 16 の矢印 y 方向の長さが均一では無い場合には、矢印 y 方向の最大長の位置の中心の通電方向の断面とする。

しかしながら、本発明においては、熱電変換層 16 は、前記中心を含む矢印 y 方向の 80% 以上の長さの領域において、その通電方向の断面形状における上部電極 18 の形成側面が所定形状であるのが好ましい。特に、熱電変換層 16 は、矢印 y 方向の全域において、その通電方向の断面形状における上部電極 18 の形成側面が、所定形状であるのが好ましい。

[0056] 本発明の熱電変換素子 10 において、上部電極 18 の形成側面は、下方に向けて、下部電極 14 の端部から、漸次、離間するように傾斜すればよい。従って、通電方向の断面形状において、上面と上部電極 18 の形成側面とが

成す角度は、 90° 超であればよいが、 $95 \sim 120^\circ$ であるのが好ましく、 $100 \sim 120^\circ$ であるのが特に好ましい。これにより、上面から上部電極 18 の形成側面に至る角部での上部電極 18 の破断をより好適に防止できる、上部電極 18 を形成側面でより安定して形成できる、熱電変換層 16 が不要に大きくなるのを防止できる等の点で好ましい。

なお、後述する図 3 に示す熱電変換素子のように、上面および上部電極 18 の形成側面の一方が曲線等（上面もしくは側面が曲面）である場合には、断面形状の上面と上部電極 18 の形成側面との境における接線が、上記角度であるのが好ましい。

[0057] ここで、熱電変換層 16 は、通電方向の長さを L_1 、基板 12 からの高さを L_2 とした際に、『 $L_2 / L_1 > 0.05$ 』を満たすのが好ましい。

前述のように、良好な熱電変換効率を得るためには、熱電変換層 16 が、ある程度の厚さを有するのが好ましい。それに対して、熱電変換層 16 が、上記式を満たすことにより、熱電変換素子 10 において、熱電変換層 16 を好適に厚くして、良好な熱電変換効率を有する熱電変換素子 10 を得ることができる。また、本発明によれば、通電方向の断面形状における上部電極 18 の形成側面が、所定形状を有するので、熱電変換層 16 を厚くしても、安定して、適正に上部電極 18 を形成できる。

この点を考慮すると、『 L_2 / L_1 』は 0.08 以上であるのがより好ましい。

[0058] また、良好な熱電変換効率を安定して得られる等の点で、熱電変換層 16 の厚さ L_2 は、具体的には、 $1 \sim 2000 \mu m$ が好ましく、 $10 \sim 1000 \mu m$ がより好ましい。

[0059] さらに、熱電変換層 16 の通電方向の断面は、その断面積 S が、『 $(\pi \times L_1 \times L_2) / 2 < S < L_1 \times L_2$ 』を満たすのが好ましい。

これにより、より安定して、熱電変換層 16 の通電方向の断面形状における上部電極 18 の形成側面を、所定形状にできる。

[0060] 本発明の熱電変換素子 10 において、熱電変換層 16 の断面形状は、図 1

および図 2 に示すような台形以外にも、各種の形状が利用可能である。

例えば、図 3 に通電方向の断面形状を概念的に示す熱電変換層 16 a のように、台形の上面が曲線であってもよい。すなわち、本発明の熱電変換素子において、熱電変換層は、上面が曲面の四角錐台形であってもよい。

あるいは、逆に、通電方向の断面形状が、上面が直線で、側面が曲線であってもよい。さらに、図 4 に通電方向の断面形状を概念的に示す熱電変換層 16 b のように、楕円形状の断面形状であってもよい。すなわち、本発明の熱電変換素子において、熱電変換層は、楕円球形であってもよい。

[0061] ここで、本発明の熱電変換素子 10（熱電変換素子 10 を利用する熱電変換モジュール）は、多くの場合、熱電変換層 16 上の上部電極 18 を熱源に向けて配置される。すなわち、熱電変換素子 10 は、多くの場合、基板 12 と逆側を熱源に向けて配置される。

従って、熱源と熱電変換素子 10（上部電極 18）との接触面積を大きくする等の点で、熱電変換層 16 は、その上面に、平面領域を有するのが好ましい。中でも、熱電変換層 16 は、その上面に、基板 12 と平行な平面領域を有するのが好ましい。

[0062] 以上の点、成型のし易さ、熱伝導効率、熱拡散効率等を考慮すると、熱電変換層 16 の断面形状は、前述のように図 2 に示すような台形状が好ましい。

また、同様の理由で、熱電変換層 16 の形状は、図 1 に示すような四角錐台状が好適に例示される。

[0063] また、以上の点を考慮すると、熱電変換層 16 の上面の平面領域は、より、広い方が有利である。

具体的には、熱電変換層 16 の上面の平面領域は、下部電極 14 に接触する熱電変換層 16 の面積より小さく、かつ、下部電極 14 に接触する熱電変換層 16 の面積 80% 以上であるのが好ましい。

[0064] ここで、本発明の熱電変換素子 10 においては、熱電変換層 16 の上面は、凹状になってる部分（領域）を有さないのが好ましい。具体的には、熱電

変換層 16 の上面は、図 6 (A) に概念的に示すような部分的な凹部を有さないのが好ましく、また、図 6 (B) に概念的に示すように、全域が凹状ではないのが好ましい。

すなわち、熱電変換層 16 の上面は、図 2 に示すような平面状、図 3 や図 4 に示すような凸状、平面に 1 つのみ凸部を有する形状等であるのが好ましい。

[0065] 熱電変換層 16 の上面に凹状となっている部分を有さないことにより、熱電変換層 16 の上面に適正に上部電極 18 を形成できる、熱源と熱電変換素子 10 との接触面積を大きくできる、上部電極 18 の形成材料の削減、抵抗発生の抑制等の点で好ましい。

[0066] ここで、熱電変換層の形によっては、上面が明確では無い場合すなわち上面と側面との変曲点が明確では無い場合も有る。

例えば、図 2 に示すような通電方向の断面形状が台形（すなわち四角錐台形状）の熱電変換層 16 や、図 3 に示すような通電方向の断面形状が上面が曲線（すなわち上面曲面の四角錐台形状）の熱電変換層 16 a であれば、上面は明確である。これに対し、図 4 に示す通電方向の断面形状が楕円形の熱電変換層 16 b では、上面と側面との変曲点が明確ではなく、何処が上面であるか判断が出来ない。

このような場合には、基板 12 に対して垂直方向から見た際に、下部電極 14 と上部電極 18 とが重なる領域を上面と見なし（上面と定義し）、この領域に凹状になっている部分が無いのが好ましい。

[0067] 一方、熱電変換層 16 は、上部電極 18 側の下端部（下端面）が、図 1 ～図 3 に示すように、下部電極 14 の上面よりも、基板 12 側に位置するのが好ましい。

一例として、基板 12 の表面に何も無い場合には、熱電変換層 16 の上部電極 18 側の下端部は、例えば基板 12 の表面に接触するのが好ましい。また、基板 12 の表面に易接着層が形成され、下部電極 14 および熱電変換層 16 がその上に形成される場合には、熱電変換層 16 の上部電極 18 側の下

端部は、例えば易接着層に接触するのが好ましい。

これにより、下部電極 14 と上部電極 18 との短絡を確実に防止して、より信頼性に優れる熱電変換素子 10 を得ることができる。

[0068] この際において、下部電極 14 の上面よりも基板 12 側に位置する、熱電変換層 16 の上部電極 18 側の下端部の通電方向の長さは、熱電変換素子 10 のサイズや下部電極 14 の厚さ等に応じて、適宜、設定すればよいが、0.5～5mm 程度が好ましい。

これにより、上部電極 18 と下部電極 14 との短絡をより確実に防止できる等の点で好ましい。

[0069] なお、本発明において、熱電変換層 16 の形状を適正に維持できるものであれば、通電方向の断面形状における上部電極 18 の形成側面以外の側面の形状は、任意である。

従って、熱電変換素子 10 の熱電変換層 16 において、通電方向の断面形状における上部電極 18 の形成側面以外の側面は、基板 12 に対して垂直であってもよく、熱電変換層の中心に向かって、下方に向けて、漸次、近接してもよく、凹面状であってもよい。

[0070] 以下、本発明の熱電変換素子 10 の製造方法の一例を示す。

まず、前述のような基板 12 を用意して、その表面に下部電極 14 を形成する。

下部電極 14 の形成方法は、公知の金属膜等の形成方法が、各種、利用可能である。具体的には、イオンプレーティング法、スパッタリング法、真空蒸着法、プラズマ CVD などの CVD 法等の気相成膜法（気相堆積法）や、上記金属の粉末とバインダと溶剤とを含有する金属ペースト等を用いる印刷法等が例示される。

[0071] 次に、下部電極 14 の一部を覆って、基板 12 上に熱電変換層 16 を形成する。

熱電変換層 16 の形成方法も、用いる熱電変換材料に応じた公知の方法が利用可能である。ここで、本発明の熱電変換素子 10 においては、熱電変換

材料をバインダとなる樹脂に分散してなる塗料を用いる、印刷法が好適に利用される。

[0072] すなわち、まず、熱電変換材料およびバインダとなる樹脂材料等の必要な成分を添加して、超音波ホモジナイザー、メカニカルホモジナイザー、ボールミルなど公知の方法を用いて、混合、分散して、ペースト（インキ）を調製する。

前述のように、バインダとしては、熱硬化樹脂あるいは紫外線硬化樹脂を用いるのが好ましい。さらに、通常は、これらを溶剤に添加して混合、分散してペーストを調製するが、本発明においては、溶剤を用いず、あるいは、溶剤の量を極少量にして、ペーストを調製するのが好ましい。

[0073] バインダとして熱硬化樹脂あるいは紫外線硬化樹脂を用いることにより、加熱や紫外線照射によって、迅速に樹脂材料を硬化して熱電変換層 16 を形成できるので、不要な型崩れ等を防止して、安定して、目的とする形状の熱電変換層 16 を形成できる。

特に、熱硬化樹脂あるいは紫外線硬化樹脂を用い、さらに、無溶剤もしくは溶剤の量を極少量にして、熱電変換層 16 となるペーストを調製することにより、溶剤の蒸発による収縮も無くし、もしくは、抑制して、より安定して、所望の形状を有する熱電変換層 16 を形成できる。

[0074] このペーストの調製において、溶剤を使用する際には、溶剤の量は、ペーストの調製に用いる原材料の全質量に対して 50 質量%以下とするのが好ましい。

なお、溶剤は、用いる熱硬化樹脂や紫外線硬化樹脂に応じて、これを溶解可能な公知の溶剤（有機溶剤）を用いればよい。

[0075] 熱電変換層 16 を形成するペーストには、必要に応じて、熱電変換材料および樹脂材料に加え、分散剤および／または架橋剤（硬化剤）を添加してもよい。

分散剤としては、陰イオン性界面活性剤：コール酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムや、アルキルアミ

ン、ピレン誘導体、ポルフィリン誘導体、 π 共役高分子、ポリスチレンスルホン酸ナトリウムなど、公知の材料を用いることができる。また、バインダとしては、スチレンポリマー、アクリルポリマー、ポリカーボネート、ポリエステル、エポキシ樹脂、シロキサンポリマー、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの公知の材料を用いることができる。

[0076] 架橋剤としては、具体的には、フェネチルトリアルコキシシラン、アミノプロピルトリアルコキシシラン、グリシジルプロピルトリアルコキシシラン、テトラアルコキシシランなどのシラン化合物； トリメチロールメラミン、ジ（トリ）アミン誘導体、ジ（トリ）グリシジル誘導体、ジ（トリ）カルボン酸誘導体、ジ（トリ）アクリレート誘導体などの低分子架橋剤； ポリアリルアミン、ポリカルボジイミド、ポリカチオンなどの高分子架橋剤； 等の公知の材料が例示される。

さらに、ペーストには、これ以外にも、必要に応じて、界面活性剤、滑り剤、アルミナやシリカなどの増粘剤等を含有してもよい。

[0077] このようにしてペーストを調製したら、ステンシル印刷、スクリーン印刷、インクジェット印刷、グラビア印刷、フレキソ印刷などの公知の印刷方法によって、形成する熱電変換層 16 に応じてペーストを印刷し、バインダを硬化することによって、熱電変換層 16 を形成する。

[0078] ここで、バインダの硬化は、緩やかにバインダを硬化するプレ硬化工程と、迅速にバインダを硬化する本硬化工程の 2 段階で行うのが好ましい。

すなわち、緩やかにバインダを硬化するプレ硬化工程を設けることにより、印刷したペーストの粘度や硬度を変化させて、ペーストを適度にダレさせることにより、上部電極 18 の形成側面の形状を目的とする形状とする。次いで、本硬化工程において、迅速にバインダを硬化することにより、熱電変換層の形状を定着させて、目的とする形状の熱電変換層 16 を得ることができる。

[0079] なお、緩やかにバインダを硬化するプレ硬化工程は、熱硬化樹脂であれば本硬化工程に比して加熱温度を低下し、紫外線硬化樹脂であれば本硬化工程

に比して照射する紫外線量を低減すればよい。

また、プレ硬化工程は、バインダの硬化を抑制するために、重合反応を阻害する大気下（大気雰囲気下）で行い、本硬化工程は、バインダの硬化（重合反応）を効率的に進行させるために不活性雰囲気下で行うのが好ましい。

さらに、プレ硬化工程の後に、必要に応じて加熱（加熱工程）を行って、ペーストの粘度や硬度を変化させて、熱電変換層 16 の形状を制御してもよい。この加熱工程は、特に、バインダとして紫外線硬化樹脂を用いる際に、有効である。

[0080] 熱電変換層 16 を形成したら、基板 12 上の下部電極 14（熱電変換層 16）と離間する位置から、熱電変換層 16 の側面～上面に至るように、上部電極 18 を形成する。

上部電極 18 も、形成材料等に応じた公知の方法で作製すればよい。好ましい一例として、銀ペースト等の導電性粒子を含有するペーストを用いる印刷法で、上部電極 18 を形成する。なお、印刷法は、熱電変換層 16 と同様、公知の方法が各種利用可能である。

[0081] 以上の例は、印刷法によって熱電変換層 16 となるペーストを塗布し、このペーストをプレ硬化および本硬化の 2 段階で硬化することにより、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有する熱電変換層 16 を形成している。

しかしながら、本発明の熱電変換素子において、このような通電方向の断面形状において、形成側面が所定形状を有する熱電変換層 16 は、これ以外にも、各種の方法で形成可能である。例えば、印刷法等の公知の方法を用いて、円柱状や図 5 に示すような四角柱状の仮の熱電変換層を形成し、サンドブラスト、機械加工技術、レーザエッチング等の公知の微細加工技術を用いて、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有する熱電変換層 16 を形成してもよい。

[0082] 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ー素子用途も例示される。

[0083] 以上、本発明の熱電変換素子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

[0084] 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。

[0085] [実施例 1]

<熱電変換材料組成物の調製>

ポリ（３－オクチルチオフェン）（レジオランダム、Aldrich社製、重量平均分子量 67400）30mg に、クロロホルム 10mL（リットル）を加えて、超音波洗浄機（US-2、井内盛栄堂（株）製、出力 120W、間接照射）を用いて、分散剤溶液を調製した。

この分散剤溶液に、単層カーボンナノチューブ（ASP-100F、Hanwha社製）70mg を加え、超音波ホモジナイザー（VC-750、SONICS&MATERIALS, Inc社製、テーパーマイクロチップ（プローブ径 6.5mm）使用、出力 40W、直接照射、Duty 比 50%）を用いて、30℃で 30 分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機（US-2、井内盛栄堂（株）製、出力 120W、間接照射）を用いて、30℃で 60 分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液を調製した。

さらに、このカーボンナノチューブ分散液を蒸発乾固して、導電性組成物を調製した。

[0086] 他方、MEK（メチルエチルケトン）5.3g、
液状ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エピコート 825、ジャパンエポ

キシレジン社製、エポキシ当量 176) 5 g、

トリアジン構造含有フェノールノボラック樹脂のMEKワニス（フェノライトLA-7052、大日本インキ化学工業社製、不揮発分 62%、不揮発分のフェノール性水酸基当量 120) 2 g、

フェノキシ樹脂MEKワニス（YP-50EK35、東都化成（株）製、不揮発分 35%）10.7 g、および、

2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.053 g を、混合攪拌して完全に溶解させて、熱硬化樹脂組成物を調製した。

[0087] この熱硬化樹脂組成物 200 mg を、先に調製した導電性組成物に加え、超音波洗浄機（US-2、井内盛栄堂社製、出力 120 W、間接照射）を用いて、30℃で10分間超音波照射して、熱電変換材料組成物（ペースト）を調製した。

[0088] <熱電変換層 16 の作製>

以下のようにして、基板 12 の上に、下部電極 14 および熱電変換層 16 を作製した。

基板 12 として、大きさ 40×50 mm、厚さ 1.1 mm のガラス基板を用意した。

この基板 12 をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄した。次いで、基板 12 の上に、エッチングにより形成した開口部 20×20 mm を有するメタルマスクを載置した。このメタルマスクを用いて、基板 12 の上に、イオンプレーティング法によりクロムを 100 nm、次いで、金を 200 nm 積層成膜することにより、クロム層および金層からなる下部電極 14 を作製した。

[0089] 次いで、基板 12 の上に、レーザー加工で形成した開口部 13×13 mm を有する、厚さ 2 mm のメタルマスクを載置した。

なお、メタルマスクは、20×20 mm の下部電極 14 に対して、四辺を平行にして、開口部の一方の対向する辺は下部電極 14 の中央に、他方の対向する辺は 1 辺を、1 mm、下部電極 14 より外方に位置して、開口部の一

部が下部電極 14 を覆うように、基板 12 に載置した。

このメタルマスクの開口部に、先に調製した熱電変換材料組成物を充填し、スキージで成形した後、メタルマスクを外し、基板 12 の上に、熱電変換層 16 となる熱電変換材料熱成物を印刷した。

[0090] 熱電変換材料熱成物を印刷した基板 12 を、大気下で、80℃のホットプレート上で5分間加熱して、熱電変換材料熱成物のプレ硬化工程を行った。

次いで、プレ硬化を行った熱電変換材料熱成物を有する基板 12 を、不活性ガス雰囲気下で、170℃のホットプレート上で30分加熱して、熱電変換材料熱成物の本硬化工程を行い、下部電極 14 の一部を覆う熱電変換層 16 を基板 12 に形成した。

なお、拡大鏡による目視によって確認したところ、熱電変換層 16 は、図 1 に示されるように、四角錐台状の形状を有していた。

[0091] 作製した熱電変換層 16 について、通電方向の断面形状、 $L2/L1$ 、および、上面に凹状の部分が有るか否かを確認した。

[0092] ・ 断面形状

通電方向と直交する方向（y 方向）の中心において、プラスチックカッタを用いて熱電変換層 16 を通電方向に切断して、その断面形状をデジタルマイクロスコープで観察し、観察画像を画像解析ソフトウェアにて解析した。

その結果、熱電変換層 16 の断面形状は台形であった。すなわち、この熱電変換層 16 は、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有する、本発明の熱電変換素子 10 の条件を満たすものであることが確認された。前述のように、所定形状とは、上部電極 18 の形成側面が、通電方向の下部電極 14 の端部から、漸次、離間するように傾斜する形状である。

なお、この断面形状の確認は、y 方向の中心のみである。しかしながら、印刷法を利用する熱電変換層 16 の形成によれば、y 方向の中心の断面が上記形状であれば、通電方向の断面形状は、y 方向の全域において、ほぼ同様の形状であると考えられる。また、先の熱電変換層 16 の外観の確認からも

、このことは示されている。

[0093] ・ $L2/L1$

熱電変換層 16 の基板 12 からの高さ $L2$ を、触針型膜厚計 (XP-200、Ambios Technology 社製) を用いて測定した。さらに、熱電変換層 16 の通電方向のサイズ $L1$ を定規で測定した。

その結果、 $L1$ は 12 mm で、 $L2$ は 1.8 mm であった。すなわち、 $L2/L1$ は、0.15 である。

[0094] ・ 上面の凹状部

熱電変換層 16 の上面をデジタルマイクロスコップで観察し、画像ソフトウェアを用いて表面性状を解析することで、熱電変換層 16 の上面に凹状の部分が存在しないことを確認した。

[0095] 前述のようにして下部電極 14 および熱電変換層 16 を形成した基板 12 に、銀ペースト (導電性ペーストドータイト「D-550」、藤倉化成社製) を用い、スクリーン印刷法によって、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の、基板 12 から熱電変換層 16 の側面および上面に至る、図 1 に示すような上部電極 18 を形成して、図 1 に示すような熱電変換素子 10 を作製した。

[0096] [実施例 2]

以下の配合で、光硬化樹脂組成物を調製した。

・ N-ビニルカプロラクタム (V-CAP、ISP 社製) 23 質量部

・ フェノキシエチルアクリレート (SR399S、Sartomer 社製) 33.0 質量部

・ ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート (FA-512、日立化成工業 (株) 製) 5 質量部

・ トリメチロールプロパントリアクリレート (SR351S、Sartomer 社製) 5 質量部

・ 1,6-ヘキサンジオールジアクリレート (SR238F、Sartomer 社製) 3 質量部

・ 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1- (4-モルフォリノフェニル

）ーブタンー１ーオン（IRGACURE 369、BASF・ジャパン社製）２質量部
・ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）フェニルホスフィンオキサ
イド（IRGACURE 819、BASF・ジャパン社製）３質量部
・イソプロピルチオキサントン（SPEEDCURE ITX、Lambson社製）３質量部

[0097] 実施例１と同様に作製した導電性組成物に、この光硬化樹脂組成物２００
mgを加え、実施例１と同様にして、熱電変換材料組成物（ペースト）を調
製した。

[0098] 一方、実施例１と同様の基板を用意して、実施例１と同様にして、基板１
２の上に下部電極１４を形成した。次いで、調製した熱電変換材料組成物を
、実施例１と同様に基板１２および下部電極１４の上に印刷した。

[0099] 基板１２上に印刷した熱電変換材料組成物に、大気下で 0.5 J/cm^2 の
紫外線を照射してプレ硬化工程を行った。

次いで、プレ硬化工程を行った熱電変換材料組成物を 80°C で１０分間保
持して、加熱工程を行った。

さらに、加熱工程を行った熱電変換材料組成物に、不活性ガス雰囲気下で
 1 J/cm^2 の紫外線を照射して本硬化工程を行い、下部電極１４の一部を覆
う熱電変換層１６を基板１２上に形成した。

作製した熱電変換層１６の形状を実施例１と同様に確認したところ、同様
の四角錐台状であった。

[0100] さらに、形成した熱電変換層１６について、実施例１と同様に、通電方向
の断面形状、 $L2/L1$ 、および、上面の凹状の部分を確認した。

その結果、通電方向の断面形状は、実施例１と同様の台形であり、すなわ
ち、この熱電変換層１６は、通電方向の断面形状において、上部電極１８の
形成側面が所定形状を有する、本発明の熱電変換素子１０の条件を満たすも
のであることが確認された。

また、 $L1$ は 11 mm 、 $L2$ は 1.5 mm で、 $L2/L1$ は 0.14 であ
った。

加えて、熱電変換層１６の上面には、凹状の部分は認められなかった。

[0101] さらに、下部電極 14 および熱電変換層 16 を形成した基板 12 に、実施例 1 と同様にして上部電極 18 を形成して、熱電変換素子 10 を作製した。

[0102] [実施例 3]

分散剤溶液の調製において、クロロホルム 10 mL に代えて α -ジクロロベンゼン 10 mL を用いた以外は、実施例 1 と同様にカーボンナノチューブ分散液を調製した。

このカーボンナノチューブ分散液に、バインダとして PC-Z 型ポリカーボネート（パンライト TS-2020、帝人化成株式会社製）を 200 mg 加え、自公転式攪拌装置（ARE-250、シンキー社製）を用いて、回転数 2000 rpm で 5 分間攪拌することで、熱電変換材料組成物（ペースト）を調製した。

[0103] 一方、実施例 1 と同様の基板を用意して、実施例 1 と同様にして、基板 12 の上に下部電極 14 を形成した。次いで、調製した熱電変換材料組成物を、実施例 1 と同様に基板 12 および下部電極 14 の上に印刷した。

さらに、実施例 1 と同様にプレ硬化工程および本硬化工程を行うことにより、下部電極 14 の一部を覆う熱電変換層 16 を基板 12 上に形成した。

作製した熱電変換層 16 を実施例 1 と同様に確認したところ、形状は、上面に凹部を有する四角錐台状であった。

[0104] さらに、形成した熱電変換層について、実施例 1 と同様に、通電方向の断面形状、 $L2/L1$ 、および、上面の凹状の部分を確認した。

その結果、通電方向の断面形状は、上底に凹部を有する台形状であり、すなわち、この熱電変換層 16 は、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有する、本発明の熱電変換素子 10 の条件を満たすものであることが確認された。

また、 $L1$ は 9 mm、 $L2$ は 0.2 mm で、 $L2/L1$ は 0.02 であった。

加えて、熱電変換層の上面には、凹状の部分が認められた。

[0105] さらに、下部電極 14 および熱電変換層を形成した基板 12 に、実施例 1

と同様にして上部電極を形成して、熱電変換素子を作製した。

[0106] [比較例 1]

プレ硬化工程を行わず、初めから本硬化工程を行って熱電変換層を形成した以外は、実施例 1 と同様にして基板 12 の上に、下部電極 14 および熱電変換層を形成した。なお、本硬化工程は 30 分とした。

作製した熱電変換層を実施例 1 と同様に確認したところ、形状は直方体であった。

[0107] さらに、形成した熱電変換層について、実施例 1 と同様に、通電方向の断面形状、 $L2/L1$ 、および、上面の凹状の部分を確認した。

その結果、通電方向の断面形状は、長方形で、熱電変換層の上面と側面が成す角度、および、熱電変換層の側面と基板 12 とが成す角度が 90° であった。すなわち、この熱電変換層は、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状ではない、本発明の熱電変換素子 10 の条件を、満たさないものであることが確認された。

また、 $L1$ は 12 mm、 $L2$ は 1.8 mm で、 $L2/L1$ は 0.15 であった。

加えて、熱電変換層の上面には、凹状の部分は認められなかった。

[0108] さらに、下部電極 14 および熱電変換層を形成した基板 12 に、実施例 1 と同様にして上部電極を形成して、熱電変換素子を作製した。

[0109] [比較例 2]

プレ硬化工程および加熱工程を行わず、初めから本硬化工程を行って熱電変換層を形成した以外は、実施例 2 と同様にして基板 12 の上に、下部電極 14 および熱電変換層を形成した。なお、本硬化工程における紫外線の照射量は、 1.5 J/cm^2 とした。

作製した熱電変換層を実施例 1 と同様に確認したところ、形状は直方体であった。

[0110] さらに、形成した熱電変換層について、実施例 1 と同様に、通電方向の断面形状、 $L2/L1$ 、および、上面の凹状の部分を確認した。

その結果、通電方向の断面形状は、長方形で、熱電変換層の上面と側面が成す角度、および、熱電変換層の側面と基板 12 とが成す角度が 90° であった。すなわち、この熱電変換層は、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状ではない、本発明の熱電変換素子 10 の条件を、満たさないものであることが確認された。

また、 $L1$ は 12 mm 、 $L2$ は 1.7 mm で、 $L2/L1$ は 0.14 であった。

加えて、熱電変換層の上面には、凹状の部分は認められなかった。

[0111] さらに、下部電極 14 および熱電変換層を形成した基板 12 に、実施例 1 と同様にして上部電極を形成して、熱電変換素子を作製した。

[0112] [性能評価]

<熱起電力>

作製した熱電変換素子 10 について、基板 12 を表面温度 80°C のホットプレートで加熱した際に、下部電極 14 と上部電極 18 との間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーター（R6581、アドバンテスト社製）で測定した。

[0113] <上部電極の性状>

作製した熱電変換素子 10 の上部電極 18 をデジタルマイクロスコープで観察し、画像ソフトウェアを用いて解析することで、上部電極 18 の破断部および膜薄部の有無を確認した。

上部電極 18 に、破断部および膜薄部のいずれか一方でも確認された場合を『有り』、上部電極 18 に、破断部および膜薄部のいずれも確認されなかった場合を『無し』と示す。上部電極 18 に、破断部や膜薄部が無ければ、通電性に優れた高性能な熱電変換素子が得られる。

[0114] <通電性の評価>

通電方向の端部において、下部電極 14 と上部電極 18 との間の抵抗をデジタルマルチメーター（PC5000、三和電気計器社製）で測定した。抵抗値が小さい方が、上部電極 18 が効果的に形成され、破断の度合いが小さ

い、通電性に優れるものである。

結果を下記の表に示す。なお、起電力および抵抗値は、実施例 1 の数値を 1 として規格化した相対値で示す。

結果を下記表に示す。

[0115] [表1]

	バインダ	断面形状	L2/L1	上面凹部	起電力	上部電極性状	抵抗値
実施例1	熱硬化	台形	0.15	無し	1	無し	1
実施例2	紫外線硬化	台形	0.12	無し	1	無し	0.9
実施例3	PC	台形	0.02	有り	0.8	無し	1.1
比較例1	熱硬化	長方形	0.15	無し	0.8	有り	1.7
比較例2	紫外線硬化	長方形	0.12	無し	0.8	有り	1.8

PC: ポリカーボネート

上記表に示されるように、本発明の熱電変換素子 10 である実施例 1 および 2 は、熱電変換層 16 が、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有する。そのため、 $L2/L1$ が 0.15 および 0.12 という厚い熱電変換層 16 であっても、破断部や膜薄部を生じることなく上部電極 18 が適正に形成され、上部電極 18 の破断等に起因する通電性の低下が無い、高い信頼性を有する。また、実施例 1 および 2 は、熱電変換層 16 の厚さも十分であるため、熱起電力も良好である。

一方、実施例 3 の熱電変換素子は、 $L2/L1$ が 0.02 と熱電変換層 16 が薄いため、起電力は実施例 1 等に比して低く、また、上面に凹部を有するために抵抗がやや大きい、通電方向の断面形状において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有するため、破断部や膜薄部を生じることなく上部電極 18 が適正に形成され、上部電極 18 の破断等に起因する通電性の低下が無い、高い信頼性を有する。

これに対し、通電方向の断面形状（長方形）において、上部電極 18 の形成側面が所定形状を有さない比較例 1 および 2 は、共に、上部電極 18 に破断部や膜薄部が認められ、これに起因して通電性が低下したと考えられる。また、通電性の低下に起因して、 $L2/L1$ が 0.15 および 0.12 という実施例 1 および 2 と同じ厚さを有する素子であるにも関わらず、熱起電力

も低い。

以上の結果より、本発明の効果は明らかである。

符号の説明

- [0116] 1 0 熱電変換素子
 1 2 基板
 1 4 下部電極
 1 6, 1 6 a, 1 6 b, 7 0 熱電変換層
 1 8 上部電極

請求の範囲

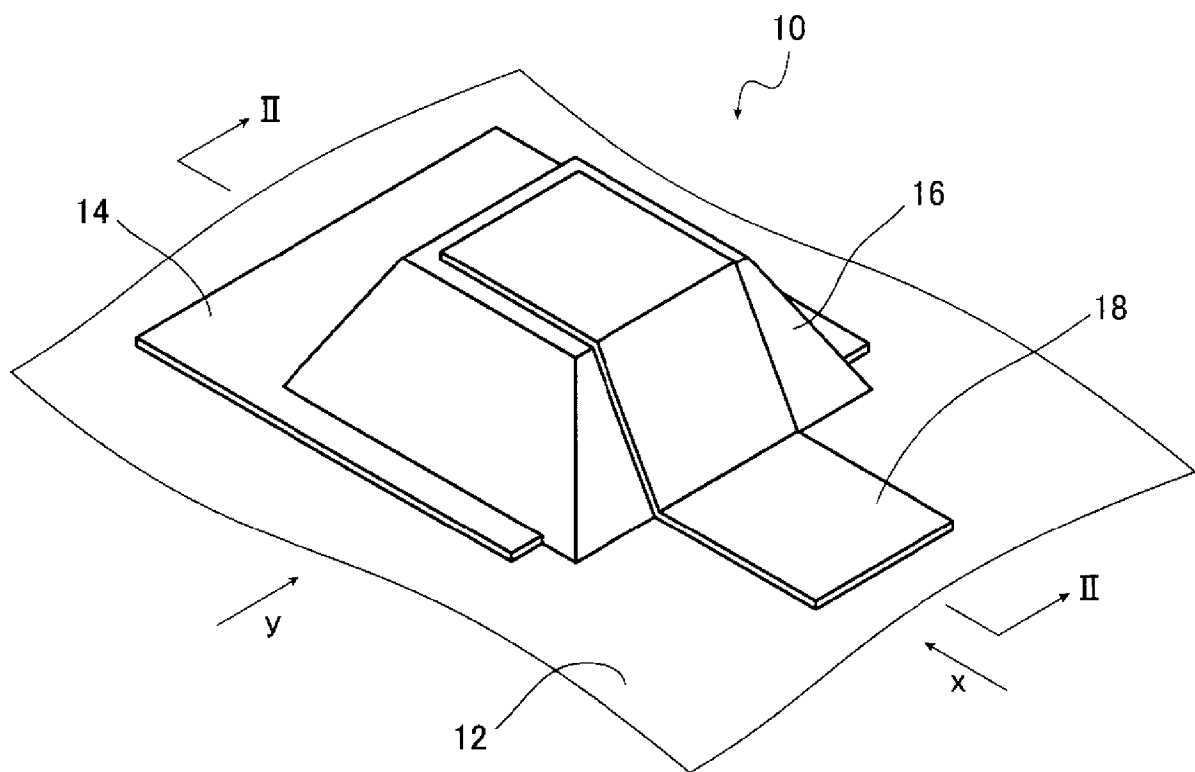
- [請求項1] 基板と、
前記基板の上に形成される下部電極と、
前記下部電極の一部を覆って、前記基板の上に形成される熱電変換層と、
前記下部電極と離間する位置から前記基板上を下部電極に向かい、
次いで、前記基板上から立ち上がって前記熱電変換層の表面に沿って
形成される、前記下部電極と共に熱電変換層を挟むように設けられる
上部電極とを有し、
さらに、前記基板上における下部電極と上部電極との通電方向の前
記熱電変換層の断面形状は、前記上部電極と対面し、かつ、前記基板
に向かって降下する領域が、前記通電方向の下部電極の端部から、漸
次、離間するように傾斜する形状を有することを特徴とする熱電変換
素子。
- [請求項2] 少なくとも熱電変換層の上面に、凹状になっている部分を有さない
請求項1に記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記基板に対して垂直方向に見た際に、前記上部電極と下部電極と
が重なる領域を有し、かつ、前記上部電極と下部電極とが重なる領域
を、前記熱電変換層の上面と見なす請求項2に記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記熱電変換層が、上面に平面な領域を有する請求項1～3のいづ
れか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項5] 前記熱電変換層の断面形状が、台形である請求項1～4のいずれか
1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 前記通電方向における熱電変換層の上部電極側の端部の下端は、前
記下部電極の上面よりも基板側に位置する請求項1～5のいずれか1
項に記載の熱電変換素子。
- [請求項7] 前記通電方向における熱電変換層の長さを L_1 、前記基板からの熱
電変換層の高さを L_2 とした際に、『 $L_2 / L_1 > 0.05$ 』を満た

す請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

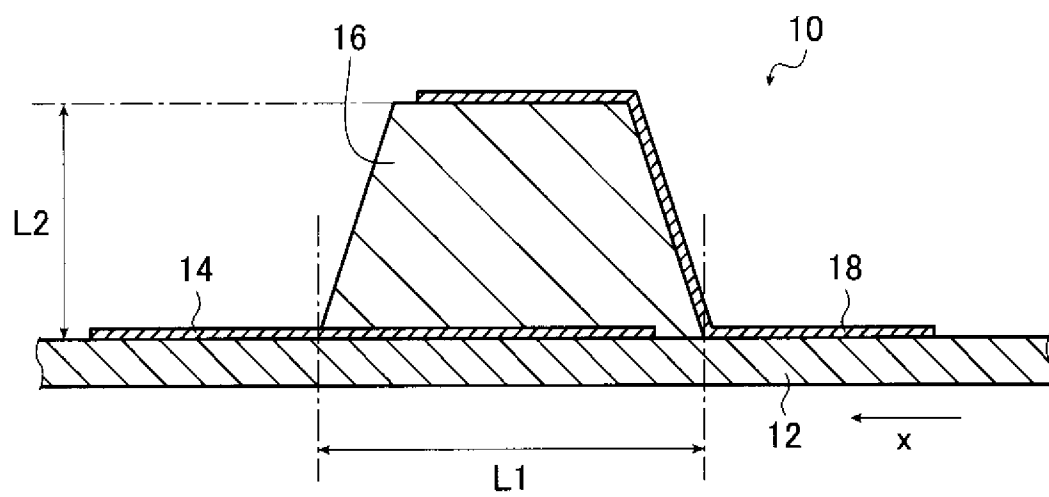
[請求項 8] 前記熱電変換層が、樹脂材料に熱電変換機能を有する材料を分散してなるものである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項 9] 前記樹脂材料が、熱硬化樹脂もしくは紫外線硬化樹脂で形成される請求項 8 に記載の熱電変換素子。

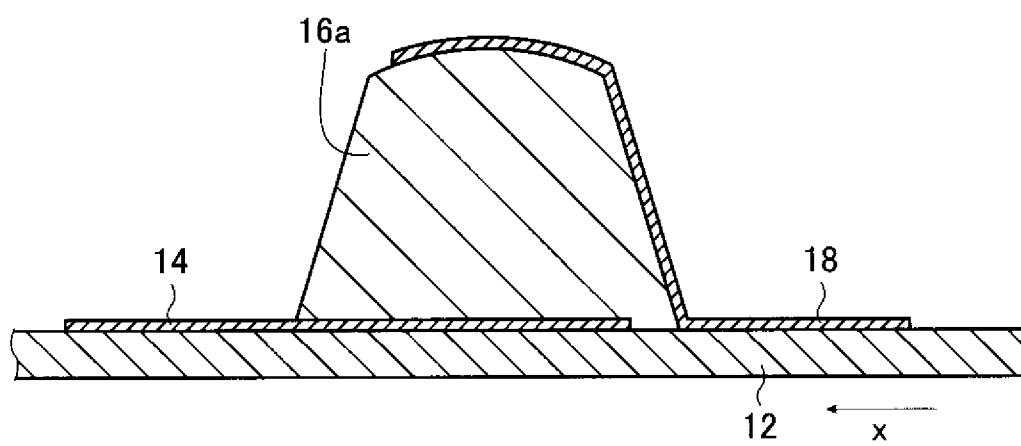
[図1]



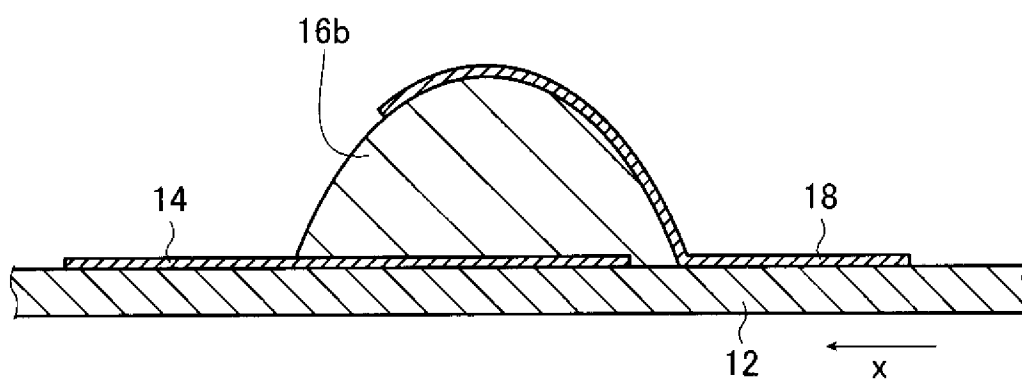
[図2]



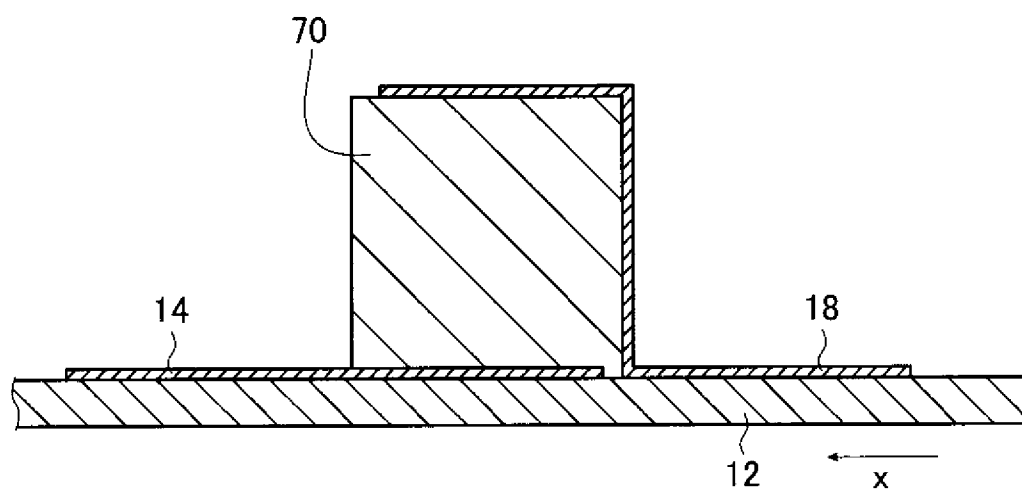
[図3]



[図4]

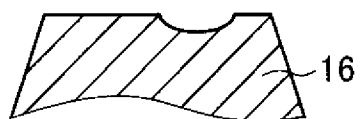


[図5]

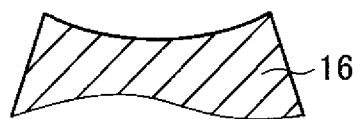


[図6]

(A)



(B)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/32(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/16(2006.01)i, H01L35/18(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/24(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, H01L35/14, H01L35/16, H01L35/18, H01L35/22, H01L35/24

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 11-068176 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 09 March 1999 (09.03.1999), paragraphs [0012] to [0020]; fig. 6 (Family: none)	1-5, 7 6-9
Y	WO 2012/121133 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 13 September 2012 (13.09.2012), paragraphs [0013] to [0023]; fig. 1 & US 2013/0333738 A1 & EP 2682994 A1 & CN 103403900 A	6-9

☒ 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
17 November, 2014 (17.11.14)

Date of mailing of the international search report
25 November, 2014 (25.11.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072726

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 2013-065801 A (Japan Medical Counseling Kabushiki Kaisha), 11 April 2013 (11.04.2013), paragraph [0059] (Family: none)	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/32(2006.01)i, H01L29/06(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/16(2006.01)i,
H01L35/18(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/24(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. H01L35/32, H01L29/06, H01L35/14, H01L35/16, H01L35/18, H01L35/22, H01L35/24

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 11-068176 A（工業技術院長） 1999.03.09, 段落【0012】 - 【0020】, 図6（ファミリーなし）	1-5, 7 6-9
Y	WO 2012/121133 A1（独立行政法人産業技術総合研究所） 2012.09.13, 段落[0013]-[0023], 図1 & US 2013/0333738 A1 & EP 2682994 A1 & CN 103403900 A	6-9
Y	JP 2013-065801 A（ジェイエムシー株式会社） 2013.04.11, 段落【0059】（ファミリーなし）	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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 1 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 5 . 1 1 . 2 0 1 4

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 1 0 0 - 8 9 1 5
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）

長谷川 直也

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

5 0

4 5 4 9