

(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  
2013年9月26日(26.09.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/141065 A1

- (51) 国際特許分類:  
*H01L 35/16* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056691
- (22) 国際出願日: 2013年3月11日(11.03.2013)
- (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 2012-064245 2012年3月21日(21.03.2012) 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2 3番2 3号 Tokyo (JP). 国立大学法人九州工業大学(KYUSHU INSTITUTE OF TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 Fukuoka (JP).
- (72) 発明者: 加藤 邦久(KATO, Kunihisa); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 武藤 豪志(MUTOU, Tsuyoshi); 〒1730001 東京都板橋区本町2 3番2 3号 リンテック株式会社内 Tokyo (JP). 宮崎 康次(MIYAZAKI, Koji); 〒8048550 福岡県北九州市戸畑区仙水町1番1号 国立大学法人九州工業大学内 Fukuoka (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2 5番2号
- (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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, 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, 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, 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 MATERIAL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱電変換材料及びその製造方法

(57) Abstract: The present invention provides a thermoelectric conversion material, which has excellent thermoelectric performance and flexibility, and which can be simply manufactured at low cost, and a method for manufacturing the thermoelectric conversion material. The thermoelectric conversion material has a thin film on a supporting body, said thin film being composed of a thermoelectric semiconductor composition containing thermoelectric semiconductor fine particles and a conductive polymer. The method for manufacturing the thermoelectric conversion material includes a step of forming the thin film by applying the thermoelectric semiconductor composition to the supporting body, said thermoelectric semiconductor composition containing the thermoelectric semiconductor fine particles and the conductive polymer, and drying the thermoelectric semiconductor composition.

(57) 要約: 本発明は、熱電性能及び屈曲性に優れ、簡便に低コストで製造可能である熱電変換材料及びその製造方法を提供するものであり、支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有する熱電変換材料、及び該支持体上に、該熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物を塗布し、乾燥し、薄膜を形成する工程を含む熱電変換材料の製造方法である。



WO 2013/141065 A1

## 明 細 書

発明の名称：熱電変換材料及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、熱と電気との相互エネルギー変換を行う熱電変換材料に関し、特に、微粒子化した熱電半導体と導電性高分子を含む熱電半導体組成物を用い、熱電性能指数を向上させた熱電変換材料及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、システムが単純でしかも小型化が可能な熱電発電技術が、ビル、工場等で使用される化石燃料資源等から発生する未利用の廃熱エネルギーに対する回収発電技術として注目されている。しかしながら、熱電発電は一般に発電効率が悪いこともあり、さまざまな企業、研究機関で発電効率の向上のための研究開発が活発になされている。発電効率の向上には、熱電変換材料の高効率化が必須となるが、これらを実現するために、金属並みの高い電気伝導率とガラス並みの低い熱伝導率を備えた材料の開発が望まれている。

[0003] 熱電変換特性は、熱電性能指数  $Z$  ( $Z = \sigma S^2 / \lambda$ ) によって評価することができる。ここで、 $S$  はゼーベック係数、 $\sigma$  は電気伝導率（抵抗率の逆数）、 $\lambda$  は熱伝導率である。上記、熱電性能指数  $Z$  の値を大きくすれば、発電効率が向上するため、発電の高効率化にあたっては、ゼーベック係数  $S$  及び電気伝導率  $\sigma$  が大きく、熱伝導率  $\lambda$  が小さい熱電変換材料を見出すことが重要である。

[0004] 上記のように、発電効率を向上させる検討が必要とされる一方、現在製造されている熱電変換素子は量産性に乏しく、発電ユニットが高価であるため、建築物の壁面へ設置する場合など大面積な用途へのさらなる普及には製造コストの削減が必要不可欠であった。また、現在製造されている熱電変換素子は屈曲性が悪く、フレキシブルな熱電変換素子が望まれていた。

このような中で、特許文献 1 には、発電効率の向上及び効率よく製造することを目的として、支持体上に、絶縁体を有し、 $p$  型、 $n$  型有機半導体素子

の材料となる溶液を用いて塗布又は印刷後に、乾燥する工程を経ることにより作製した熱電変換素子の製造方法が開示されているが、スクリーン印刷等による複数回にわたるアライメントを含むパターンニングが必要となるため、工程が煩雑となり、結果的にタクトタイムも長くなり、コスト高に繋がってしまうという問題があった。

また、非特許文献1には、熱変換材料として、ビスマステルライドをエポキシ樹脂をバインダーとして分散した組成物とし、それらを塗布により成膜することで、薄膜型熱電変換素子を作製する検討がなされているが、バインダー樹脂の分解温度以上の高温での焼結プロセスが必要であるため、ビスマステルライドのみを成膜した場合と同程度の屈曲性しか得られないという問題があった。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-199276号公報

### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：D. Madan, Journal of Applied Physics 2011, 109, 034904.

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記実情を鑑み、熱電性能及び屈曲性に優れ、簡便に低コストで製造可能である熱電変換材料及びその製造方法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

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、支持体上に、熱伝導率の低下に寄与する微粒子化した熱電半導体及び微粒子間の空隙部での電気伝導率の低下を抑制する導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を形成することにより、従来の上記熱電変換材料の熱電性能指数に

比べ、より高い値が得られることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(12)を提供するものである。

(1) 支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有することを特徴とする熱電変換材料。

(2) 前記熱電半導体微粒子の配合量が、前記熱電半導体組成物中の30～99質量%である上記(1)に記載の熱電変換材料。

(3) 前記熱電半導体微粒子の平均粒径が、10nm～200μmである上記(1)又は(2)に記載の熱電変換材料。

(4) 前記熱電半導体微粒子が、ビスマス-テルル系熱電半導体微粒子である上記(1)～(3)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(5) 前記導電性高分子が、ポリチオフェン類又はその誘導体である上記(1)～(4)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(6) 前記熱電半導体組成物が、さらに水溶性ポリマーを含む上記(1)～(5)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(7) 前記水溶性ポリマーが、水溶性ポリビニル重合体である上記(6)に記載の熱電変換材料。

(8) 前記熱電半導体組成物が、さらに沸点が100℃以上の有機化合物を含む上記(1)～(7)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(9) 前記有機化合物が、多価アルコールである上記(8)に記載の熱電変換材料。

(10) 支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有する熱電変換材の製造方法であって、該支持体上に、該熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物を塗布し、乾燥し、塗膜を形成する工程を含むことを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

(11) 前記熱電半導体微粒子が、アニール処理されたものである上記(10)に記載の熱電変換材料の製造方法。

(12) 前記アニール処理が、前記熱電半導体微粒子の融点以下の温度範囲

で行われる上記（１１）に記載の熱電変換材料の製造方法。

### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、簡便に低コストで製造可能であり、熱電性能及び屈曲性にも優れる熱電変換材料を提供することができる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の実施例１で得られた熱電変換材料の薄膜の平面のSEM写真（測定倍率3000倍）である。

[図2]本発明の実施例５で得られた熱電変換材料の薄膜を示し、（a）は薄膜の平面のSEM写真（測定倍率3000倍）であり、（b）は薄膜の断面のSEM写真（測定倍率8000倍）である。

### 発明を実施するための形態

[0011] [熱電変換材料]

本発明の熱電変換材料は、支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有することを特徴とする。

[0012] （支持体）

本発明の熱電変換材料に用いる支持体は、熱電変換材料の電気伝導率の低下、熱伝導率の増加に影響を及ぼさないものであれば、特に制限されない。支持体としては、例えば、ガラス、シリコン、プラスチック基板等が挙げられる。

[0013] （熱電半導体微粒子）

本発明の熱電変換材料に用いる熱電半導体微粒子は、熱電半導体材料を、微粉碎装置等により、所定のサイズまで粉碎することにより得られる。

[0014] 前記熱電半導体材料としては、温度差をかけることにより、熱起電力を発生させることができる材料であればよく、例えば、p型ビスマステルライド、n型ビスマステルライド、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 等のビスマステル系熱電半導体材料； $\text{GeTe}$ 、 $\text{PbTe}$ 等のテルライド系熱電半導体材料；アンチモン－テルル系熱電半導体材料； $\text{ZnSb}$ 、 $\text{Zn}_3\text{Sb}_2$ 、 $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ 等の亜鉛－アンチモン系熱電半導体材料； $\text{SiGe}$ 等のシリコン－ゲルマニウム系熱電半導体

材料； $Bi_2Se_3$ 等のビスマスセレナイド系熱電半導体材料； $\beta-FeSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $MnSi_{1.73}$ 、 $Mg_2Si$ 等のシリサイド系熱電半導体材料；酸化物系熱電半導体材料； $FeVAI$ 、 $FeVAISi$ 、 $FeVTiAl$ 等のホイスラー材料などが用いられる。

[0015] これらの中でも、本発明に用いる前記熱電半導体材料は、p型ビスマステルライド又はn型ビスマステルライド、 $Bi_2Te_3$ 等のビスマス-テルル系熱電半導体材料であることが好ましい。

前記p型ビスマステルライドは、キャリアが正孔で、ゼーベック係数が正值であり、例えば、 $Bi_xTe_3Sb_{2-x}$ で表わされるものが好ましく用いられる。この場合、Xは、好ましくは $0 < X \leq 0.6$ であり、より好ましくは $0.4 < X \leq 0.6$ である。Xが0より大きく0.6以下であるとゼーベック係数と電気伝導率が大きくなり、p型熱電変換材料としての特性が維持されるので好ましい。

また、前記n型ビスマステルライドは、キャリアが電子で、ゼーベック係数が負値であり、例えば、 $Bi_2Te_{3-y}Se_y$ で表わされるものが好ましく用いられる。この場合、Yは、好ましくは $0 < Y \leq 3$ であり、より好ましくは $0.1 < Y \leq 2.7$ である。Yが0より大きく3以下であるとゼーベック係数と電気伝導率が大きくなり、n型熱電変換材料としての特性が維持されるので好ましい。

[0016] 本発明に用いる熱電半導体微粒子の前記熱電半導体組成物中の配合量は、好ましくは、30～99質量%である。より好ましくは、50～96質量%であり、特に好ましくは、70～95質量%である。熱電半導体微粒子の配合量が、上記範囲内であれば、ゼーベック係数の絶対値が大きく、また電気伝導率の低下が抑制され、熱伝導率のみが低下するため高い熱電性能を示すとともに、十分な皮膜強度、屈曲性を有する膜が得られ好ましい。

[0017] 本発明に用いる熱電半導体微粒子の平均粒径は、好ましくは、10nm～200 $\mu$ m、より好ましくは、10nm～30 $\mu$ m、さらに好ましくは、50nm～5 $\mu$ mである。上記範囲内であれば、均一分散が容易になり、電気

伝導率を低下させることなく、熱伝導率を小さくできるため好ましい。

前記熱電半導体材料を粉碎して熱電半導体微粒子を得る方法は特に限定されず、ジェットミル、ボールミル、ビーズミル、コロイドミル、コニカルミル、ディスクミル、エッジミル、製粉ミル、ハンマーミル、ペレットミル、ウィリーミル、ローラーミル等の公知の微粉碎装置等により、所定のサイズまで粉碎すればよい。

なお、熱電半導体微粒子の平均粒径は、レーザー回折式粒度分析装置（CILAS社製、1064型）にて測定することにより得られ、粒径分布の中央値とした。

[0018] （導電性高分子）

本発明で用いる導電性高分子は、上述の熱電半導体微粒子間の空隙を埋め、電気伝導率の低減を抑制するため、かつ熱電変換材料に屈曲性を付与するために使用される。

[0019] 前記導電性高分子としては、造膜性があり、導電性を示すものであれば特に限定されず、例えば、 $\pi$ 電子共役により導電性を有するポリアセチレン、ポリフェニレンサルファイド、ポリ（1，6-ヘプタジイン）、ポリビフェニレン（ポリパラフェニレン）、ポリパラフェニレンスルフィド、ポリフェニルアセチレン、ポリ（2，5-チエニレン）、さらに、ポリチオフェン類、ポリアニリン類及びポリピロール類ならびにそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種または2種以上の混合物が用いられる。

[0020] ポリチオフェン類は、チオフェン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）等の高分子体が挙げられる。

ポリチオフェン類の誘導体としては、前記ポリチオフェン類にドーパントをドーブ又は混合したもの等が挙げられる。ドーパントとしては、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、燐酸系イオン、トリフルオロ酢酸イオン、アルキルベンゼンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、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挙げられ、これらは単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、高い導電性を得ることができるという点から、特に、ポリチオフェン類の誘導体としては、ポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）と、ポリスチレンスルホン酸イオン（PSS）の混合物（PEDOT:PSS）が好ましく用いられる。

[0021] ポリアニリン類は、アニリン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-2-ナフタレンスルホン酸等が挙げられる。

ポリアニリン類の誘導体としては、前記ポリアニリン類にドーパントをドーブ又は混合したもの等が挙げられる。ドーパントとしては、チオフェン誘導体で例示したドーパントが使用できる。これらは単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

これらの中でも、高い導電性を得ることができるという点から、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。

[0022] ポリピロール類とは、ピロール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

ーエチルピロール、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。

ポリピロール類の誘導体としては、前記ポリピロール類にドーパントをドーブ又は混合したもの等が挙げられる。ドーパントとしては、チオフェン誘導体で例示したドーパントが使用できる。

[0023] これらの中でも、電気伝導性の点から、前記導電性高分子としては、ポリチオフェン類、ポリアニリン類及びポリピロール類ならびにそれらの誘導体から選ばれる少なくとも1種または2種以上の混合物が好ましく、ポリチオフェン類またはその誘導体が特に好ましい。

[0024] 前記導電性高分子の前記熱電半導体組成物中の配合量は、好ましくは、1～70質量%、より好ましくは、4～50質量%であり、特に好ましくは、5～30質量%である。導電性高分子の配合量が、上記範囲内であれば、高い熱電性能と皮膜強度が両立した膜が得られる。

[0025] (その他の成分)

本発明で用いる熱半導体微粒子及び導電性高分子からなる熱電半導体組成物は、さらに、上記導電性高分子以外のポリマー成分、沸点が100℃以上の有機化合物等のその他の成分を含んでもよい。

[0026] 前記ポリマー成分は、支持体と熱半導体微粒子及び導電性高分子からなる熱電半導体組成物からなる薄膜を接着し、該薄膜の皮膜強度を高めるためのものである。

したがって、本発明で用いる熱電半導体組成物は、上記導電性高分子以外のポリマー成分をさらに含んでいることが好ましい。

前記ポリマー成分としては、熱半導体微粒子及び導電性高分子を均一に分散でき、熱電性能を低下させずに、皮膜強度が得られるものであれば特に限定されないが、分散性の点から水溶性ポリマーであることが好ましい。

前記水溶性ポリマーとしては、例えば、水溶性ポリビニル重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセル

ロース誘導体；ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらの中でも、熱電性能および皮膜強度の点から水溶性ポリビニル重合体が好ましい。これらは単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

水溶性ポリビニル重合体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸等のアクリル酸重合体；ポリビニルアルコール；ビニルアルコール／フタル酸ビニル共重合体、酢酸ビニル／ビニルアルコール／フタル酸ビニル共重合体、ビニルアルコール／エチレン共重合体、ビニルアルコール／酢酸ビニル共重合体等のポリビニルアルコール共重合体；ポリビニルピリジン；ポリビニルピロリドン等が挙げられる。これらは単独でもまたは2種以上組み合わせて用いてもよい。

[0027] 前記ポリマー成分の前記熱電半導体組成物中の配合量は、好ましくは0～40質量%、より好ましくは0～20質量%、特に好ましくは1～20質量%である。前記ポリマー成分の配合量が、上記範囲内であれば、高い熱電性能と皮膜強度が両立した膜が得られる。

[0028] 前記沸点が100℃以上の有機化合物は、導電性高分子の導電性を向上させ、熱電性能を向上させる目的で添加されるものである。有機化合物は、沸点が100℃以上であると、熱変換材料として使用した際、通常の使用環境及び動作環境においては、揮発・飛散することがなく、熱電性能を向上させる効果が得られるため好ましい。このような有機化合物としては、多価アルコール、水溶性ピロリドン類、親水性の非プロトン性化合物が挙げられる。

[0029] 前記多価アルコールとしては、例えば、グリセリン、ソルビトール、マルチトール、ジグリセリン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、エリスリトール、ソリビタン、グルコース、ポリエチレングリコール、1,2-ブチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、2,3-ブチレングリコール、3-メチル-1,3-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、1,2-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、キシリトール

ル、トレハロース、マンニトールが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いてもよい。

[0030] また、前記水溶性ピロリドン類としては、N-メチルピロリドン、N-エチルピロリドン、N-プロピルピロリドン、N-イソプロピルピロリドン、N-ブチルピロリドン、N-t-ブチルピロリドン、N-ペンチルピロリドン、N-ヘキシルピロリドン、N-ヘプチルピロリドン、N-シクロヘキシルピロリドン、N-オクチルピロリドン、N-(2-エチルヘキシル)ピロリドン、N-フェニルピロリドン、N-ベンジルピロリドン、フェネチルピロリドン、2-メトキシエチルピロリドン、2-メトキシプロピルピロリドン、2-ヒドロキシプロピルピロリドン、ビニルピロリドン、2-ピロリドン等が挙げられ、これらの1種または2種以上を用いてもよい。

[0031] さらに、前記親水性の非プロトン性化合物としては、ジメチルスルホキシド(DMSO)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)が挙げられる。熱電半導体組成物に前記有機化合物を添加することにより、得られる薄膜の熱電性能が向上する。

[0032] 前記有機化合物の前記熱電半導体組成物中の配合量は、好ましくは0~40質量%、より好ましくは1~20質量%である。有機化合物の配合量が、上記範囲内であれば、熱電性能が高い膜が得られる。

[0033] 本発明で用いる熱半導体微粒子及び導電性高分子からなる熱電半導体組成物には、必要に応じて、さらに分散剤、造膜助剤、光安定剤、酸化防止剤、粘着付与剤、可塑剤、着色剤、樹脂安定剤、充てん剤、顔料、導電補助剤等の他の添加剤を含んでもよい。これらの添加剤は、1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0034] 本発明で用いる熱電半導体組成物の調製方法は、特に制限はなく、超音波ホモジナイザー、スパイラルミキサー、プラネタリーミキサー、ディスパーサー、ハイブリッドミキサー等の公知の方法により、前記熱電半導体微粒子と前記導電性高分子、必要に応じてその他の成分および添加物、さらに溶媒を加えて、混合分散させ、当該熱電半導体組成物を調製すればよい。

前記溶媒としては、例えば、水、トルエン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、アルコール、テトラヒドロフラン等の溶媒などが挙げられる。これらの溶媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。熱電半導体組成物の固形分濃度としては、該組成物が塗工に適した粘度であればよく、特に制限はない。

[0035] 前記熱電半導体組成物からなる薄膜は、後述の本発明の熱電変換材料の製造方法で説明するように、支持体上に、前記熱電半導体組成物を塗布し、乾燥することで形成することができる。このように、形成することで、簡便に低コストで大面積の熱電変換材料を得ることができる。

[0036] 前記熱電半導体組成物からなる薄膜の厚みは、特に制限はないが、熱電性能と皮膜強度の点から、好ましくは10nm～50μm、より好ましくは50nm～20μmである。

[0037] 本発明の熱電変換材料は、単独で用いることもできるが、例えば、複数を、電気的には電極を介して直列に、熱的にはセラミックス等の絶縁体を介して並列に接続して、熱電変換素子として、発電用及び冷却用として使用することができる。

[0038] [熱電変換材料の製造方法]

本発明の熱電変換材料の製造方法は、支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有する熱電変換材の製造方法であって、該支持体上に、該熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物を塗布し、乾燥し、薄膜を形成する工程（以下、薄膜形成工程ということがある。）を含むことを特徴とする。以下、本発明に含まれる工程について、順次説明する。

[0039] また、本発明においては、熱電半導体微粒子が、アニール処理されたものであることが好ましい。具体的には、熱電半導体組成物を調製する前に、事前に熱電半導体微粒子にアニール処理を行うことができる。アニール処理を行うことにより、熱電半導体微粒子は、結晶性が高くなり、熱電変換材料のゼーベック係数が増大するため、熱電性能指数をさらに向上させることがで

きる。前記アニール処理は、通常、熱電半導体微粒子の融点以下の温度範囲で行われる。より具体的には、アニール処理温度は、熱電半導体微粒子の融点以下、融点の20%以上の温度範囲であることが好ましい。アニール処理の方法は、特に限定されないが、熱電半導体微粒子に悪影響を及ぼすことがないように、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、還元ガス雰囲気下、または真空条件下などで行うことが好ましい。

前記アニール処理は、具体的には、前記熱電半導体微粒子として、ビスマステルル系熱電半導体材料使用した場合、通常、100～500℃で、数分～数十時間である。

[0040] (薄膜形成工程)

本発明で用いる支持体は、前述したとおりであり、ガラス、シリコン、プラスチック等である。

本発明の熱電半導体組成物を、支持体上に塗布する方法としては、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、スピンコート、ディップコート、ダイコート、スプレーコート、バーコート、ドクターブレード等の公知の方法が挙げられ、特に制限されない。塗膜をパターン状に形成する場合は、スクリーン印刷、ダイコート等が好ましく用いられる。

次いで、得られた塗膜を乾燥することにより、薄膜が形成されるが、乾燥方法としては、熱風乾燥、熱ロール乾燥、赤外線照射等、従来公知の乾燥方法が採用できる。加熱温度は、通常、80～150℃であり、加熱時間は、加熱方法により異なるが、通常、数10秒～数10分である。

また、熱電半導体組成物の調製において溶媒を使用した場合、加熱温度は、使用した溶媒を乾燥できる温度範囲であれば、特に制限はないが、組成物を構成する他の物質に悪影響を及ぼさない温度範囲を設定することが好ましい。

得られた熱電変換材料は、薄膜形成後、さらにアニール処理を行ってもよい。アニール処理を行うことで、熱電性能を安定化させ、さらに向上させることができる。アニール処理の方法は、特に限定されないが、前述した熱電

半導体材料の微粒子のアニール処理と同様、通常、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、還元ガス雰囲気下、または真空条件下などで行うとともに、支持体及び組成物を構成する導電性高分子、その他のポリマー成分、有機化合物などに悪影響を及ぼすことがない温度範囲で行うことが好ましい。例えば、支持体としてガラス基板、また導電性高分子としてポリ(3,4-エチレンオキサイドチオフェン)(PEDOT)とポリスチレンスルホン酸(PSS)の混合物(PEDOT:PSS)、水溶性ポリマーとしてポリアクリル酸、沸点が100℃以上の有機化合物としてグリセリンを使用した場合、アニール処理温度は、100~200℃、アニール処理時間は、5分~5時間である。

[0041] 本発明の製造方法によれば、簡便な方法で熱電性能が高く、低コストの熱電変換材料を得ることができる。

## 実施例

[0042] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

[0043] 実施例、比較例で作製した熱電変換材料の熱電性能評価、屈曲性評価は、以下の方法で、熱伝導率、ゼーベック係数及び電気伝導率を算出することにより行った。

### <熱電性能評価>

#### (a) 熱伝導率

熱伝導率の測定には3 $\omega$ 法を用いて熱伝導率( $\lambda$ )を算出した。

#### (b) ゼーベック係数

JIS C 2527:1994に準拠して実施例及び比較例で作製した熱電変換材料の熱起電力を測定し、ゼーベック係数を算出した。作製した熱電変換材料の一端を加熱して、熱電変換材料の両端に生じる温度差をクロメル-アルメル熱電対を使用し測定し、熱電対設置位置に隣接した電極から熱起電力を測定した。

具体的には、温度差と起電力を測定する試料の両端間距離を25mmとし

、一端を20℃に保ち、他端を25℃から50℃まで1℃刻みで加熱し、その際の熱起電力を測定して、傾きからゼーベック係数(S)を算出した。なお、熱電対及び電極の設置位置は、薄膜の中心線に対し、互いに対称の位置にあり、熱電対と電極の距離は1mmである。

(c) 電気伝導率

実施例及び比較例で作製した熱電変換材料を、表面抵抗測定装置(三菱化学社製、商品名:ロレスタGP MCP-T600)により、四端子法で試料の表面抵抗値を測定し、電気伝導率( $\sigma$ )を算出した。

得られた、ゼーベック係数、電気伝導率、熱伝導率から、熱電性能指数Z( $Z = \sigma S^2 / \lambda$ )を求め、無次元熱電性能指数ZT( $T = 300\text{K}$ )を算出した。

<屈曲性評価>

実施例及び比較例で作製した熱電変換材料について、円筒形マンドレル法によりマンドレル径 $\phi 10\text{mm}$ の時の薄膜の屈曲性を評価した。円筒形マンドレル試験の前後で、熱電性能評価を行い、熱電変換材料の屈曲性を評価した。

[0044] (熱電半導体微粒子の作製方法)

(ビスマステルル系熱電半導体材料)

ビスマステルル系熱電半導体材料であるp型ビスマステルライド $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_{3}\text{Sb}_{1.6}$ (高純度化学研究所製、粒径:  $180\mu\text{m}$ )を、超微粉碎機(アイシンナノテクノロジーズ社製、ナノジェットマイザー NJ-50-B型)を使用し、窒素ガス雰囲気下で粉碎することで、平均粒径の異なる4種類の熱電半導体微粒子T1~T4を作製した。粉碎して得られた熱電半導体微粒子に関して、レーザー回折式粒度分析装置(CILAS社製、1064型)により粒度分布測定を行った。

なお、得られたビスマステルル系熱電半導体材料の微粒子の平均粒径は、それぞれ、 $660\text{nm}$ (T1)、 $2.8\mu\text{m}$ (T2)、 $5.5\mu\text{m}$ (T3)、及び $180\mu\text{m}$ (T4)であった。

(ビスマスセレンイド系熱電半導体材料)

ビスマスセレンイド系熱電半導体材料である  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (高純度化学研究所製、粒径:  $80\ \mu\text{m}$ ) を上記と同様に粉砕することで、平均粒径の異なる2種類の熱電半導体微粒子 T5、T6 を作製した。なお、得られたビスマスセレンイド系熱電半導体材料の平均粒径は、それぞれ、 $0.88\ \mu\text{m}$  (T5)、 $20\ \mu\text{m}$  (T6) であった。

[0045] (実施例1)

(1) 熱電半導体微粒子のアニール処理工程

前記 p 型ビスマステルライド  $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$  の微粒子 (T1: 平均粒径  $660\ \text{nm}$ ) を水素-アルゴン混合ガス雰囲気下、温度  $250^\circ\text{C}$  で1時間アニール処理を行い、p 型ビスマステルライドの微粒子 (S1) を得た。また、アニール処理された熱電半導体微粒子を前記レーザー回折式粒度分析装置により粒度分布測定を行った。微粒子 (S1) の平均粒径は、 $2.4\ \mu\text{m}$  であった。

[0046] (2) 熱電半導体組成物の作製

(1) で得られたアニール処理された熱電半導体微粒子 (S1)、導電性高分子として、ポリ(3,4-エチレンオキサイドチオフェン) (PEDOT) とポリスチレンスルホン酸 (PSS) の混合物 (PEDOT:PSS) (日本アグファマテリアルズ社製、製品名: S305、固形分1質量%)、バインダーとして、アクリル酸重合体 (シグマアルドリッチ社製、製品名: ポリアクリル酸、重量平均分子量100,000、固形分: 40質量%)、及び沸点が  $100^\circ\text{C}$  以上の有機化合物として、グリセリン (シグマアルドリッチ社製) を表1に示す配合量にして、熱電半導体組成物からなる塗工液を調製した。

[0047] (3) 熱電変換材料の製造

(2) で調製した塗工液を、スピンコート法により支持体であるガラス基板上に塗布し、温度  $110^\circ\text{C}$  で、10分間アルゴン雰囲気下で乾燥し、厚さが  $10\ \mu\text{m}$  の薄膜を形成し、熱電変換材料を作製した。図1は、実施例1で

得られた熱電半導体組成物からなる薄膜の平面のSEM写真である。

[0048] (実施例2)

熱電半導体微粒子(T1)を(1)と同一条件で、合計2回アニール処理を行い、p型ビスマステルライドの微粒子(S2)を得た。アニール処理された熱電半導体微粒子(S2)の平均粒径は、 $5\mu\text{m}$ であった。S1に替えてアニール処理された熱電半導体微粒子(S2)を使用した以外は、実施例1と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0049] (実施例3)

ビスマスセレナイド系熱電半導体材料 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ の微粒子(T5：平均粒径 $0.88\mu\text{m}$ )を、水素-アルゴン混合ガス雰囲気下、温度 $300^\circ\text{C}$ で1時間アニール処理を行い、ビスマスセレナイド系熱電半導体材料の微粒子(S3)を得た。アニール処理後の微粒子(S3)の平均粒径は、 $1.2\mu\text{m}$ であった。ビスマスセレナイド系熱電半導体材料の微粒子(S3)を使用した以外は、実施例1と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0050] (実施例4)

熱電半導体微粒子(T5)を、実施例3と同一条件で、合計2回アニール処理を行い、ビスマスセレナイド系熱電半導体材料の微粒子(S4)を得た。微粒子(S4)の平均粒径は、 $3\mu\text{m}$ であった。アニール処理された熱電半導体微粒子(S4)を使用した以外は、実施例3と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0051] (実施例5)

熱電半導体微粒子(T1)のアニール処理を行わず、T1をそのまま使用した以外は、実施例1と同様にして、熱電変換材料を作製した。図2は、実施例5で得られた熱電半導体組成物からなる薄膜を示し、(a)は平面のSEM写真であり、(b)は断面のSEM写真である。

[0052] (実施例6)

熱電半導体微粒子の配合量を80質量%とし、PEDOT:PSS、グリセリン、アクリル酸重合体を表1の配合量とした以外は、実施例5と同様にし

て、熱電変換材料を作製した。

[0053] (実施例 7)

熱電半導体微粒子を T 1 から T 2 に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0054] (実施例 8)

熱電半導体微粒子の配合量を 80 質量%とし、PEDOT:PSS、グリセリン、アクリル酸重合体を表 1 の配合量とした以外は、実施例 7 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0055] (実施例 9)

熱電半導体微粒子を T 1 から T 3 に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0056] (実施例 10)

熱電半導体微粒子の配合量を 80 質量%とし、PEDOT:PSS、グリセリン、アクリル酸重合体を表 1 の配合量とした以外は、実施例 9 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0057] (実施例 11)

PEDOT:PSS を表 1 の配合量とし、グリセリン、アクリル酸重合体を配合しない以外は、実施例 5 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0058] (実施例 12)

熱電半導体微粒子の配合量を 80 質量%、PEDOT:PSS を表 1 の配合量とした以外は、実施例 11 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0059] (実施例 13)

熱電半導体微粒子の配合量を 60 質量%、PEDOT:PSS を表 1 の配合量とした以外は、実施例 11 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0060] (実施例 14)

熱電半導体微粒子の配合量を 40 質量%、PEDOT:PSS を表 1 の配合量とした以外は、実施例 11 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0061] (実施例 15)

熱電半導体微粒子を T 1 から T 2 に変更した以外は、実施例 1 1 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0062] (実施例 1 6)

熱電半導体微粒子の配合量を 8 0 質量%、PEDOT:PSS を表 1 の配合量とした以外は、実施例 1 5 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0063] (実施例 1 7)

熱電半導体微粒子を T 1 から T 3 に変更した以外は、実施例 1 1 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0064] (実施例 1 8)

熱電半導体微粒子の配合量を 8 0 質量%、PEDOT:PSS を表 1 の配合量とした以外は、実施例 1 7 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0065] (実施例 1 9)

熱電半導体微粒子を T 1 から T 4 に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0066] (実施例 2 0)

熱電半導体微粒子を T 1 から、ビスマスセレンイド系熱電半導体材料の微粒子 T 6 に変更した以外は、実施例 5 と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0067] (比較例 1)

熱電半導体組成物として、導電性高分子である PEDOT:PSS のみを用い、厚さが 1 0 0 n m の薄膜を実施例 1 と同様に形成し、熱電変換材料を作製した。

[0068] (比較例 2)

熱電半導体組成物として、PEDOT:PSS、グリセリン、アクリル酸重合体を表 1 に示す配合量にして、熱電半導体組成物からなる塗工液を調製した。この塗工液を用い、厚さが 5 0 0 0 n m の薄膜を実施例 1 と同様に形成し、熱電変換材料を作製した。

[0069] 実施例 1 ~ 2 0、比較例 1、2 で得られた熱電変換材料の熱電性能評価結

果を表 1 に示す。

[0070] [表1]

表 1

	熱電半導体微粒子				導電性高分子 PEDOT : PSS (質量%)	その他の成分		膜厚 (nm)	電気伝導率 (S/cm)	ゼーベック 係数 ( $\mu$ V/K)	熱伝導率 (W/m·K)	ZT (T : 300K)
	p型ビスマス テルライド 配合量 (質量%)	n型ビスマス セレナイド 配合量 (質量%)	アニール処理 (有無/回数)	平均粒径 (nm)		グリセリン (質量%)	アクリル酸 重合体 (質量%)					
実施例 1	90	-	(有/1)	2400 (S1)	2	4	4	10000	350	88	0.32	0.2541
実施例 2	90	-	(有/2)	5000 (S2)	2	4	4	10000	300	120	0.41	0.3161
実施例 3	-	90	(有/1)	1200 (S3)	2	4	4	10000	120	-30	0.27	0.0120
実施例 4	-	90	(有/2)	3000 (S4)	2	4	4	10000	140	-100	0.35	0.1200
実施例 5	90	-	(無/0)	660 (T1)	2	4	4	5000	200	29	0.24	0.0210
実施例 6	80	-	(無/0)	660 (T1)	4	8	8	5000	350	20	0.24	0.0175
実施例 7	90	-	(無/0)	2800 (T2)	2	4	4	4000	350	73	0.36	0.1554
実施例 8	80	-	(無/0)	2800 (T2)	4	8	8	4000	380	66	0.36	0.1379
実施例 9	90	-	(無/0)	5500 (T3)	2	4	4	4600	270	63	0.55	0.0585
実施例 10	80	-	(無/0)	5500 (T3)	4	8	8	4600	350	53	0.55	0.0536
実施例 11	90	-	(無/0)	660 (T1)	10	-	-	200	400	18	0.24	0.0162
実施例 12	80	-	(無/0)	660 (T1)	20	-	-	200	420	16	0.24	0.0134
実施例 13	60	-	(無/0)	660 (T1)	40	-	-	200	435	15	0.24	0.0122
実施例 14	40	-	(無/0)	660 (T1)	60	-	-	200	500	12	0.24	0.0090
実施例 15	90	-	(無/0)	2800 (T2)	10	-	-	200	400	30	0.36	0.0300
実施例 16	80	-	(無/0)	2800 (T2)	20	-	-	200	412	27	0.36	0.0250
実施例 17	90	-	(無/0)	5500 (T3)	10	-	-	200	400	40	0.55	0.0349
実施例 18	80	-	(無/0)	5500 (T3)	20	-	-	200	410	35	0.55	0.0274
実施例 19	90	-	(無/0)	18000 (T4)	2	4	4	5000	50	100	2	0.0075
実施例 20	-	90	(無/0)	20000 (T6)	2	4	4	5000	405	-60	1.2	0.0365
比較例 1	-	-	(無/0)	-	100	-	-	100	500	5	0.23	0.0016
比較例 2	-	-	(無/0)	-	20	40	40	5000	650	8	0.24	0.0052

[0071] 熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む実施例1～20の熱電変換材料の無次元熱電性能指数 $ZT$ は、導電性高分子のみからなる比較例1に比べて優れていた。特に、実施例1～4からわかるように、アニール処理された熱電半導体微粒子を使用した熱電変換材料では、より優れた無次元熱電性能指数 $ZT$ を示した。

[0072] (実施例21)

支持体をガラス基板に替えて、ポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡社製、製品名：コスモシャインPET100A4100、以下PET基板という）とした以外は、実施例5と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0073] (実施例22)

支持体をガラス基板に替えて、PET基板とした以外は、実施例7と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0074] (実施例23)

支持体をPET基板とした以外は、実施例9と同様にして、熱電変換材料を作製した。

[0075] (比較例3)

熱電半導体組成物として、熱電半導体微粒子(T1)のみをエタノール溶媒に分散させ、スプレーコートによりPET基板上に噴霧し、温度110℃で、10分間アルゴン雰囲気下で乾燥させ、厚さが1000nmの薄膜（ペレット状の熱電半導体組成物）を作製した。

[0076] 実施例21～23及び比較例3で得られた熱電変換材料に関する屈曲性評価結果を表2に示す。

熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む実施例21～23の熱電変換材料は、円筒形マンドレル試験前後で、無次元熱電性能指数 $ZT$ がほとんど低下せず、屈曲性が優れていることが分かった。一方、熱電半導体微粒子のみからなる比較例3の熱電変換材料においては、屈曲性が低く、円筒形マンドレル試験後の薄膜は形状を維持することが出来なかったため、熱電変換材料

として機能しなかった。

[0077] [表2]

	円筒形マンドレル試験前				円筒形マンドレル試験後			
	電気伝導率 (S/cm)	ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)	熱伝導率 (W/(m $\cdot$ K))	ZT (T : 300K)	電気伝導率 (S/cm)	ゼーベック係数 ( $\mu$ V/K)	熱伝導率 (W/(m $\cdot$ K))	ZT (T : 300K)
実施例 2 1	200	29	0.24	0.0210	196	28	0.24	0.0192
実施例 2 2	350	73	0.36	0.1554	330	74	0.36	0.1506
実施例 2 3	270	63	0.55	0.0585	267	63	0.55	0.0578
比較例 3	0.2	200	2	0.0001	0.02	—	2	—

表 2

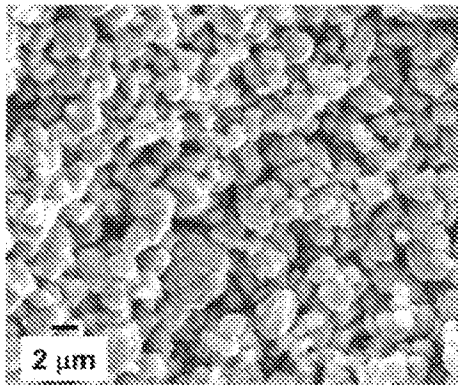
## 産業上の利用可能性

[0078] 本発明の熱電変換材料は、熱と電気の相互エネルギー変換を行う熱電変換素子にして、モジュールに組み込み、利用される。具体的には、簡便に低コストで製造可能で、熱電性能に優れる熱電変換材料が得られ、例えば、建築物の壁面へ設置する場合など、大面積な用途等に、低コストの熱電変換材料として用いることができる。

## 請求の範囲

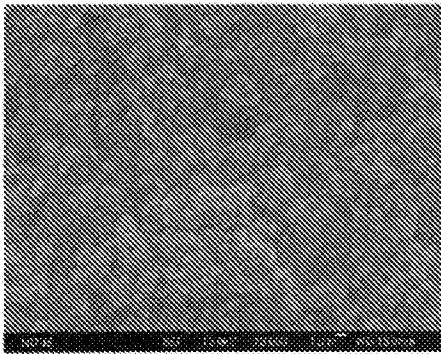
- [請求項1] 支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有することを特徴とする熱電変換材料。
- [請求項2] 前記熱電半導体微粒子の配合量が、前記熱電半導体組成物中の30～99質量%である請求項1に記載の熱電変換材料。
- [請求項3] 前記熱電半導体微粒子の平均粒径が、10nm～200 $\mu$ mである請求項1又は2に記載の熱電変換材料。
- [請求項4] 前記熱電半導体微粒子が、ビスマス-テルル系熱電半導体材料の微粒子である請求項1～3のいずれかに記載の熱電変換材料。
- [請求項5] 前記導電性高分子が、ポリチオフェン類又はその誘導体である請求項1～4のいずれかに記載の熱電変換材料。
- [請求項6] 前記熱電半導体組成物が、さらに水溶性ポリマーを含む請求項1～5のいずれかに記載の熱電変換材料。
- [請求項7] 前記水溶性ポリマーが、水溶性ポリビニル重合体である請求項6に記載の熱電変換材料。
- [請求項8] 前記熱電半導体組成物が、さらに沸点が100 $^{\circ}$ C以上の有機化合物を含む請求項1～7のいずれかに記載の熱電変換材料。
- [請求項9] 前記有機化合物が多価アルコールである請求項8に記載の熱電変換材料。
- [請求項10] 支持体上に、熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物からなる薄膜を有する熱電変換材の製造方法であって、該支持体上に、該熱電半導体微粒子及び導電性高分子を含む熱電半導体組成物を塗布し、乾燥し、塗膜を形成する工程を含むことを特徴とする熱電変換材料の製造方法。
- [請求項11] 前記熱電半導体微粒子がアニール処理されたものである請求項10に記載の熱電変換材料の製造方法。
- [請求項12] 前記アニール処理が、前記熱電半導体微粒子の融点以下の温度範囲で行われる請求項11に記載の熱電変換材料の製造方法。

[図1]



[図2]

(a)



(b)



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/056691

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01L35/16(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)

H01L35/16

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 2003-046145 A (Naoki TOJIMA), 14 February 2003 (14.02.2003), paragraphs [0035], [0046] to [0054], [0064] & US 2003/0032709 A1	1-5, 10-12 6-9
Y	JP 2006-040963 A (Yamaha Corp.), 09 February 2006 (09.02.2006), paragraph [0024] (Family: none)	6-9
X	JP 2012-009462 A (Tokyo University of Science), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0026] to [0029], [0035], [0046], [0047] (Family: none)	1, 3-5, 10-12

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  
08 April, 2013 (08.04.13)

Date of mailing of the international search report  
23 April, 2013 (23.04.13)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/16(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 (IPC))

Int.Cl. H01L35/16

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	1971-2013年
日本国実用新案登録公報	1996-2013年
日本国登録実用新案公報	1994-2013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 2003-046145 A (戸嶋 直樹) 2003.02.14, 段落 [0035], [0046]-[0054], [0064] & US 2003/0032709 A1	1-5, 10-12 6-9
Y	JP 2006-040963 A (ヤマハ株式会社) 2006.02.09, 段落[0024] (フ ァミリーなし)	6-9
X	JP 2012-009462 A (学校法人東京理科大学) 2012.01.12, 段落 [0026]-[0029], [0035], [0046], [0047] (ファミリーなし)	1, 3-5, 10-12

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

08.04.2013

国際調査報告の発送日

23.04.2013

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/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)

多賀 和宏

50

4451

電話番号 03-3581-1101 内線 3559