

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2017-168802

(P2017-168802A)

(43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H01L 35/32 (2006.01)	H01L 35/32	A
H01L 35/22 (2006.01)	H01L 35/22	
H01L 35/24 (2006.01)	H01L 35/24	
H02N 11/00 (2006.01)	H02N 11/00	A

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-131919 (P2016-131919)	(71) 出願人	000108742 タツタ電線株式会社
(22) 出願日	平成28年7月1日 (2016.7.1)		大阪府東大阪市岩田町2丁目3番1号
(31) 優先権主張番号	特願2016-46669 (P2016-46669)	(74) 代理人	100074332 弁理士 藤本 昇
(32) 優先日	平成28年3月10日 (2016.3.10)	(74) 代理人	100114432 弁理士 中谷 寛昭
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100171310 弁理士 日東 伸二
		(72) 発明者	竹村 直人 京都府木津川市州見台6丁目5番1号 タツタ電線株式会社内

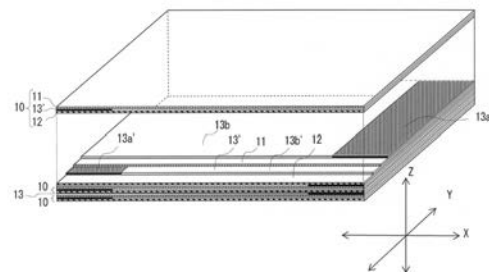
(54) 【発明の名称】 熱電変換素子

(57) 【要約】

【課題】優れた出力を発揮し得る熱電変換素子を提供すること。

【解決手段】帯状体を備えた熱電変換素子であり、該帯状体が特定の構成を備え、且つ、可とう性を有する熱電変換素子を提供する。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

熱電変換が行われる帯状体を備え、
前記帯状体は、
帯状の熱電変換材料で形成された熱電変換層を複数備え、
複数の前記熱電変換層が積層された積層構造を有し、
積層方向において隣り合う熱電変換層が電氣的に接続されて複数の熱電変換層を通過する導電経路が形成されており、
複数の前記熱電変換層は、
前記帯状体の幅方向一端側と他端側との間に温度差を設けた際に各熱電変換層で生じる電位差の方向が前記導電経路の方向において共通するように電氣的に接続されており、
前記帯状体が可とう性を有している熱電変換素子。

10

【請求項 2】

熱電変換が行われる帯状体を備え、
前記帯状体は、
帯状の熱電変換材料で形成された p 型層と n 型層とを複数備え、
前記 p 型層と前記 n 型層とが交互に積層された積層構造を有し、
積層方向において隣り合う p 型層と n 型層とが幅方向片端部で電氣的に接続され、
該接続された箇所が積層方向に向けて幅方向一端側と他端側とに交互に配されており、
該帯状体が可とう性を有している請求項 1 記載の熱電変換素子。

20

【請求項 3】

前記帯状体は、
幅方向一端側で電氣的に接続された一組の p 型層と n 型層とを含むペア部と、
該ペア部と積層方向において隣り合う別のペア部と、
前記ペア部どうしを接着する接着層と、を備え、
該接着層が、前記ペア部内で p 型層と n 型層とが電氣的に接続されている側とは逆の幅方向他端側に導電性接着剤で形成された導電領域を有し、
前記ペア部どうしが前記導電領域によって電氣的に接続されている請求項 2 記載の熱電変換素子。

【請求項 4】

30

前記ペア部は、
p 型層と n 型層との間に p 型層と n 型層とを接着する接着層をさらに備え、
該接着層が、帯状体の幅方向一端側に導電性接着剤で形成された導電領域を備え、
該導電領域によって p 型層と n 型層とが幅方向一端側で電氣的に接続されている請求項 3 記載の熱電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は熱電変換素子に関し、より詳しくは、熱電変換材料で形成された複数の熱電変換層が積層された積層構造を有する熱電変換素子に関する。

40

【背景技術】

【0002】

近年、熱エネルギーと電気エネルギーとを変換可能な熱電変換素子は、各種用途に利用されている。熱電変換素子は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができるため、例えば、発電装置や温度計測装置の主要部材として利用されている。また、熱電変換素子は、熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換することができるため、前記のような装置の構成を簡素化することができる。この種の熱電変換素子としては、熱電変換材料で形成された p 型素子と n 型素子とを備え、該 n 型素子と前記 p 型素子とを電氣的に接続したものが知られている。p 型素子と n 型素子とを備えた熱電変換素子は、p 型素子と n 型素子とを 1 つのペアとしただけでは高い起電力が得られ難い。そのため、通常、この種の

50

熱電変換素子は、複数のペアを直列に接続して用いられる。この種のものは、p型素子とn型素子とがペアで用いられることからバイポーラ型素子などとも称され、熱電変換素子としては、p型素子のみ或いはn型素子のみを直列に接続したユニレグ型のものも知られている。

【0003】

p型素子とn型素子とを備えた熱電変換素子としては、シート状のp型素子とn型素子とを平面方向に縦横に配列したシート型の素子や、複数のシート状のp型素子とn型素子とを厚み方向に交互に積層した積層型の素子が知られている。前者のシート型の素子としては、p型素子とn型素子とを一筆書きのように接続することで複数のペアが直列となるように形成されたものが知られている。後者の積層型の素子は、通常、p型素子とn型素子との積層体が横倒しとなった状態で用いられ、積層体の幅方向一端側を発熱体に接触させて用いられる。この積層型の素子は、積層体の幅方向一端側と他端側との間に温度差を生じさせ易いため高い起電力が得られ易いという利点を有する。そのため、積層型の素子は、前者のものに比べてコンパクトでありながら高い出力が得られ易く、発熱体が小さなものであっても当該発熱体から電気エネルギーを取り出し易い。

10

【0004】

この積層型の素子は、バイポーラ型のものであってもユニレグ型のものであっても、温度差に伴って素子内に生じる電位差の方向が共通するように積層方向に隣接する層の間に電氣的に接続されている。この積層型の素子としては、例えば、下記特許文献1に記載されているように無機焼結体によって形成された積層体を有するものが知られている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】再表2012/011334号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ところで、積層型の素子は、積層数を維持したまま発熱体から取り出す電気エネルギーを増大しようとする、例えば、素子のサイズを大きくするなどしなければならない。しかしながら大型の無機焼結体を作製することは困難である。そのため、積層型の素子については、出力の向上を図ることが困難であるという問題を有する。そこで、本発明はこのような問題を解決することを課題としている。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、積層体を帯状体とすること、並びに、熱電変換材料として有機物シートを利用するなどして前記帯状体に可とう性を付与することによって上記課題を解決し得ることを見出して本発明を完成させるに至った。

【0008】

即ち、上記課題を解決するための本発明は、熱電変換が行われる帯状体を備え、前記帯状体は、帯状の熱電変換材料で形成された熱電変換層を複数備え、複数の前記熱電変換層が積層された積層構造を有し、積層方向において隣り合う熱電変換層が電氣的に接続されて複数の熱電変換層を通過する導電経路が形成されており、複数の前記熱電変換層は、前記帯状体の幅方向一端側と他端側との間に温度差を設けた際に各熱電変換層で生じる電位差の方向が前記導電経路の方向において共通するように電氣的に接続されており、前記帯状体が可とう性を有している熱電変換素子を提供する。

40

【0009】

本発明に係る熱電変換素子は、熱電変換が行われる帯状体を備え、前記帯状体は、帯状の熱電変換材料で形成されたp型層とn型層とを複数備え、前記p型層と前記n型層とが交互に積層された積層構造を有し、積層方向において隣り合うp型層とn型層とが幅方向片端部で電氣的に接続され、該接続された箇所が積層方向に向けて幅方向一端側と他端側

50

とに交互に配されており、該帯状体が可とう性を有していることが好ましい。

【発明の効果】

【0010】

本発明の熱電変換素子は、熱電変換を行う帯状体が可とう性を有するため、集積可能で素子の大面積化が容易である。従って、本発明によれば、従来のものに比べて出力の向上した熱電変換素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】熱電変換素子の本体部を構成する帯状体（巻回体）を示した概略斜視図。

【図2】図1におけるII-II'線矢視断面図。

【図3】別の実施形態に係る熱電変換素子の概略断面図。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本発明の熱電変換素子に係る実施の形態について説明する。本実施形態の熱電変換素子は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換すべく用いられる。また、本実施形態の熱電変換素子は、電気エネルギーを熱エネルギーに変換すべく用いられ得る。本発明の熱電変換素子は、帯状の熱電変換材料で形成された熱電変換層を複数備え、複数の前記熱電変換層が積層された積層構造を有し、積層方向において隣り合う熱電変換層が電氣的に接続されて複数の熱電変換層を通過する導電経路が形成されている。しかも、本発明における複数の熱電変換層は、帯状体の幅方向一端側と他端側との間に温度差を設けた際に各熱電変換層で生じる電位差の方向が導電経路の方向において共通するように電氣的に接続されている。そして、本発明の熱電変換素子は、前記帯状体が可とう性を有している。

【0013】

以下においては熱電変換素子の第1の実施の形態として、熱電変換層としてp型層とn型層との両方を備えたバイポーラ型のものについて説明する。この第1実施形態の熱電変換素子は、熱エネルギーを電気エネルギーに変換すべく用いられ、しかも、小型コンパクト化された状態で用いられるものである。本実施形態の熱電変換素子は、図1に示すように熱電変換が行われる本体部100が、ロール状に巻回された帯状体1によって構成されている。即ち、本実施形態の熱電変換素子は、前記帯状体1が巻回可能となるような可とう性を有しており、該帯状体1が巻回軸CX周りに巻回されてなる巻回体で前記本体部100が構成されている。

【0014】

図1に示すように本実施形態における前記本体部100は、中空円盤状（ドーナツ状）となっている。本実施形態における前記本体部100は、図1における上面側と下面側との2面の内の一方の面で熱源から受熱し、この受熱面とは逆の他方の面と受熱面との間の温度差を利用して電位を発生させるものである。

【0015】

図2に示すように前記本体部100を構成する帯状体1は、積層構造を有している。

なお、以下においては、巻回軸CX方向に沿った本体部100の寸法のことを本体部100の「高さ」と称することがある。また、巻回軸CX方向に沿った帯状体1の寸法のことを帯状体1の「幅」と称することがある。即ち、以下においては、図1、2における「矢印X」の方向を本体部100の「高さ方向」、或いは、帯状体1の「幅方向」などと称することがある。また、以下においては、図1、2における「矢印Y」の方向を本体部100の「周方向」、或いは、帯状体1の「長さ方向」などと称することがある。さらに、以下においては、図1、2における「矢印Z」の方向を本体部100の「径方向」や帯状体1の「厚み方向」などと称することがある。

【0016】

図2に示したように、前記帯状体1は、帯状のp型熱電変換材料で形成されたp型層11と帯状のn型熱電変換材料で形成されたn型層12とを複数備え、前記p型層11と前記n型層12とが交互に積層された積層構造を有している。前記p型熱電変換材料と前記

n型熱電変換材料とは、帯状体1の幅に対応した幅を有し、且つ、帯状体1の長さに対応した長さを有する。従って、前記p型層11と前記n型層12とは幅方向両端縁を揃え、且つ、長さ方向両端縁を揃えた状態で上下に積層されている。即ち、本体部100を直線状に展開した状態における帯状体1は、幅と厚みが長さ方向に一定した角棒状となっている。該帯状体1は、積層方向(Y方向)において隣り合うp型層11とn型層12とが幅方向(X方向)片端部で電氣的に接続され、且つ、該接続された箇所が積層方向に向けて幅方向一端側と他端側とに交互に配されている。

【0017】

前記帯状体1は、帯状の接着材料によって形成された接着層13をさらに備え、幅方向片端部で電氣的に接続されたp型層11とn型層12とを含むペア部10と、該ペア部10と積層方向において隣り合う別のペア部10との間に前記接着層13が介装されている。接着層13を形成する帯状の接着材料は、導電性接着剤で形成された導電領域を幅方向片端側に備えている。即ち、前記ペア部10どうしは、幅方向片端部が導電性接着剤で形成された接着層13によって接着されている。積層方向において隣り合うペア部10どうしは、間に介装された接着層13を構成している導電性接着剤によって幅方向片端部で電氣的に接続されている。前記接着材料は、p型熱電変換材料やn型熱電変換材料と幅、及び、長さを共通させている。従って、前記接着層13は、p型層11やn型層12と端縁を揃えた状態で帯状体1を構成している。

10

【0018】

前記接着層13は、幅方向一端側と他端側とが異なる接着剤で形成されている。該接着層13は、幅方向一端側に沿った帯状の領域が絶縁性接着剤で形成されており、幅方向他端縁に沿った領域が前記導電性接着剤で形成されている。即ち、前記接着層13は、幅方向一端側に電気絶縁性を示す絶縁領域13bを備えるとともに他端側には厚み方向への導電性を有する導電領域13aを備えている。

20

【0019】

本実施形態における前記導電領域13aの幅は、帯状体1の長さ方向において略均等である。前記絶縁領域13bの幅も帯状体1の長さ方向において略均等である。

【0020】

本実施形態の帯状体1は、前記のペア部10どうしを接着する接着層13とともにペア部内においてp型層11とn型層12とを接着する接着層13'を備えている。ペア部内においてp型層11とn型層12とを接着する接着層13'(以下「ペア内接着層13'」ともいう)は、ペア部10どうしを接着する接着層13(以下、「ペア間接着層13」ともいう)と同じように導電領域13a'と絶縁領域13b'とを備えている。即ち、前記ペア部10は、p型層とn型層とが前記接着層13'を介して積層された積層構造を有し、該接着層13'の幅方向片端部が導電性接着剤で形成されて前記p型層と前記n型層とが電氣的に接続されている。

30

【0021】

但し、ペア間接着層13が帯状体1の幅方向(X方向)における一端側に絶縁領域13bを有し他端側に導電領域13aを有しているのに対し、ペア内接着層13'は、前記一端側に導電領域13a'を有し他端側に絶縁領域13b'を有している。即ち、ペア間接着層13とペア内接着層13'とは導電領域と絶縁領域との位置が逆転している。本実施形態においては、ペア間接着層13とペア内接着層13'とが帯状体1の積層方向(Y方向)に交互に配されている。そのため、p型層11とn型層12とが電氣的に接続された箇所は、前記のように積層方向(Y方向)に向けて交互に配されている。即ち、本実施形態の帯状体1の導電経路は、積層方向に向けて“つづら折れ”した状態になっており、p型層11とn型層12とを交互に経路するようになっている。帯状体1の幅方向一端側と他端側との間に温度差を設けた際における電位差の方向はp型層11とn型層12とでは逆転する。前記のように帯状体1は、導通経路が厚み方向につづら折れした状態となるようにp型層11とn型層12とが接続されており、幅方向一端側と他端側との間に温度差を設けた際に各熱電変換層で生じる電位差の方向が共通するように電氣的に接続されてい

40

50

る。

【0022】

本実施形態の帯状体1は、p型層11、n型層12、及び、接着層13、13'の形成に硬化可能な液剤を用い、p型層11、ペア内接着層13'、n型層12、ペア間接着層13の順に1層ずつ液剤を塗っては硬化させるようなビルドアップ方式で形成させることもできるが、その場合には当該帯状体1を作製するために多くの手間が必要になるおそれがある。従って、本実施形態の帯状体1は、各層を形成させるためのシートを予め用意しておいて、該シートどうしを積層一体化する方式で形成させることが好ましい。

【0023】

本実施形態の帯状体1は、例えば、p型層11とn型層12とを形成させるためのシートをそれぞれ用意し、これらのシート上に液剤を用いて接着層13、13'を形成させ、この接着層を使って前記シートどうしを接着する方法で作製することができる。より具体的な例を挙げると、本実施形態の帯状体1は、例えば、p型層11を形成させるための第1のシートの上面にペア内接着層13'を形成させたものと、n型層12を形成させるための第2のシートの上面にペア間接着層13を形成させたものとをそれぞれ複数枚ずつ用意し、第1のシートと第2のシートとを交互に重ね合わせて作製することができる。なお、このとき接着層13、13'は、第1のシートと第2のシートとに分けて形成させる必要はなく、例えば、接着層の形成されていない第1のシートと、両面に接着層13、13'の形成された第2のシートとを交互に重ね合わせて帯状体1を形成させるようにしてもよい。

【0024】

即ち、本実施形態の熱電変換素子は、第1、第2の両シートの片面、又は、一方のシートの両面に接着層を形成させる工程と、この第1のシートと第2のシートとを積層して積層体を形成させる工程とを実施し、前記帯状体を該積層体で形成させることによって作製することができる。

【0025】

第1のシートや第2のシートは、帯状体1の幅に合わせて作製されたものであっても、帯状体1の幅よりも広幅なものであってもよい。即ち、本実施形態の帯状体1は、第1のシートと第2のシートとを単に交互に重ね合わせて作製したものであっても、第1のシートと第2のシートとを交互に重ね合わせた積層体を所定幅にスリット加工したものであってもよい。

【0026】

本実施形態の熱電変換素子を作製する際には、第1のシートと第2のシートとを帯状体1の2倍以上の幅を有するものとし、且つ、第1のシート及び第2のシートに一つの帯状体1の形成に必要な数の2倍以上の導電領域13aと絶縁領域13bとを形成させておき、この第1のシートと第2のシートと積層した積層体を長手方向に沿って切断して一つの積層体から複数の帯状体1を作製するようにしてもよい。

【0027】

前記p型層11や前記n型層12を形成させるためのシートは、その寸法等についても特に限定されるものではないが、帯状体1の厚みを薄くして該帯状体1に優れた可とう性を発揮させる上において厚みが薄いことが好ましい。具体的には、前記p型層11や前記n型層12の厚みは、100 μ m以下であることが好ましく、50 μ m以下であることがより好ましい。但し、前記p型層11や前記n型層12を過度に薄くしようとすると、これらを形成させるためのシートを取り扱う際に慎重な作業が必要になる。従って、前記p型層11や前記n型層12の厚みは、5 μ m以上であることが好ましい。

【0028】

前記p型層11や前記n型層12は、その形成材料が特に限定されるものではないが、例えば、実質的にカーボンナノチューブのみで形成されたシート、カーボンナノチューブとポリマーバインダーとを含む組成物で形成されたシート、導電性ポリマーで形成されたシートなどによって形成させることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 9 】

実質的にカーボンナノチューブのみで形成されたシートとしては、例えば、バッキーペーパーなどが挙げられる。

【 0 0 3 0 】

なお、カーボンナノチューブ（CNT）には、1枚の炭素膜（グラフェン・シート）が円筒状に巻かれた単層CNT、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT、及び、3枚以上の複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNTがある。本実施形態においては、単層CNT、2層CNT、多層CNTを各々単独で用いてもよく、2種以上を併せて用いてもよい。特に、導電性及び半導体特性において優れた性質を持つ単層CNT及び2層CNTを用いることが好ましく、単層CNTを用いることがより好ましい。

10

【 0 0 3 1 】

単層CNTは、半導体性のものであっても、金属性のものであってもよく、両者を併せて用いてもよい。半導体性CNTと金属性CNTとを両方を用いる場合、熱電変換材料中の両者の含有比率は、用途に応じて適宜調整することができる。また、CNTには金属などが内包されていてもよく、フラーレン等の分子が内包されたものを用いてもよい。なお、本実施形態の熱電変換材料には、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などのナノカーボンが含まれてもよい。

【 0 0 3 2 】

CNTはアーク放電法、化学気相成長法（以下、CVD法という）、レーザー・アブレーション法等によって製造することができる。本実施形態において用いられるCNTは、いずれの方法によって得られたものであってもよいが、アーク放電法及びCVD法により得られたものが好ましい。CNTを製造する際には、同時にフラーレンやグラファイト、非晶性炭素が副生成物として生じ、また、ニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存する場合がある。そのため、CNTを製造する際には、これらの不純物を除去するために、精製を行うことが好ましい。CNTの精製方法は特に限定されないが、硝酸、硫酸等による酸処理や超音波処理が不純物の除去には有効である。併せて、フィルターによる分離除去を行うことも、CNTの純度を向上させる観点から好ましい。

20

【 0 0 3 3 】

精製の後、得られたCNTは、そのまま用いることもできる。また、CNTは一般に紐状で生成されるため、用途に応じて所望の長さにカットして用いてもよい。例えば、半導体用途に用いる場合は、素子電極間の短絡を防ぐために、素子電極間の距離よりも短いCNTを使用することが好ましい。CNTは、硝酸、硫酸等による酸処理、超音波処理、凍結粉碎法などにより短繊維状にカットすることができる。また、併せてフィルターによる分離を行うことも、純度を向上させる観点から好ましい。

30

【 0 0 3 4 】

本実施形態においては、カットしたCNTだけではなく、予め短繊維状に作製したCNTも同様に使用できる。このような短繊維状CNTは、例えば、基板上に鉄、コバルトなどの触媒金属を形成し、その表面にCVD法により700～900℃で炭素化合物を熱分解してCNTを気相成長させることによって、基板表面に垂直方向に配向した形状で得られる。このようにして作製された短繊維状CNTは基板から剥ぎ取るなどの方法で取り出すことができる。また、短繊維状CNTはポーラスシリコンのようなポーラスな支持体や、アルミナの陽極酸化膜上に触媒金属を担持させ、その表面にCNTをCVD法にて成長させる方法によっても得ることができる。配向した短繊維状のCNTは、触媒金属を分子内に含む鉄フタロシアニンのような分子を原料とし、アルゴン/水素のガス流中でCVDを行うことによって基板上に作製することができる。さらには、配向した短繊維状CNTは、エピタキシャル成長法によってSiC単結晶表面に形成させることもできる。

40

【 0 0 3 5 】

本実施形態で用いるCNTの平均長さは特に限定されず、熱電変換素子の用途に応じて適宜選択することができる。例えば、本実施形態のCNTの平均長さは、製造容易性、成

50

膜性、導電性等の観点から、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0036】

本実施形態で用いるCNTの直径は、特に限定されないが、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、 0.4nm 以上 100nm 以下であることが好ましく、 50nm 以下であることがより好ましく、 15nm 以下であることがさらに好ましい。

【0037】

前記ポリマーバインダーとしては、特に限定されないが、共役高分子および非共役高分子が挙げられる。従って、前記熱電変換材料は、共役高分子及び非共役高分子からなる群より選択される少なくとも1種の高分子化合物をポリマーバインダーとして含有することが好ましい。複数の高分子化合物を含有する場合には、同種の高分子化合物を複数含有していても、また異種の高分子化合物を複数含有していてもよく、少なくとも1種が共役高分子または非共役高分子であるのが好ましく、少なくとも1種の共役高分子と少なくとも1種の非共役高分子との混合物であるのが好ましい。このような混合物を含有していると、熱電変換材料における単層CNTの分散性を向上させ易い。

10

【0038】

前記高分子化合物は、共重合体である場合、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体であってもよく、またグラフト共重合体等であってもよい。ポリマーバインダーに含有させる高分子化合物は、オリゴマーであってもよい。該高分子化合物の質量平均分子量は、例えば、 $5,000$ 以上であることが好ましく、 $7,000\sim300,000$ であることがより好ましい。

20

【0039】

p型層やn型層並びにこれらを形成する熱電変換材料中の高分子化合物の含有率は、特に限定されないが、熱電変換性能等の点から、全固形分中、 $5\sim90$ 質量%であることが好ましく、 $10\sim80$ 質量%であることがより好ましく、 $20\sim70$ 質量%であることがさらに好ましく、 $20\sim60$ 質量%であることが特に好ましい。

【0040】

p型層やn型層並びにこれらを形成する熱電変換材料中の共役高分子の含有率は、特に限定されないが、熱電変換性能等の点から、上述の高分子化合物の含有率を満たす範囲内とすることが好ましい。共役高分子の前記含有率は、例えば、全固形分中、 $15\sim70$ 質量%であることが好ましく、 $25\sim60$ 質量%であることがより好ましく、 $30\sim50$ 質量%であることがさらに好ましい。同様に、p型層やn型層並びにこれらを形成する熱電変換材料中の非共役高分子の含有率は、特に限定されないが、熱電変換性能の点から、上述の高分子化合物の含有率を満たす範囲内とすることが好ましい。非共役高分子の前記含有率は、例えば、全固形分中、 $20\sim70$ 質量%であることが好ましく、 $30\sim65$ 質量%であることがより好ましく、 $35\sim60$ 質量%であることがさらに好ましい。

30

【0041】

p型層やn型層並びにこれらを形成する熱電変換材料が共役高分子及び非共役高分子を含有する場合、非共役高分子の含有率は、共役高分子 100 質量部に対して、 $10\sim1500$ 質量部であることが好ましく、 $30\sim1200$ 質量部であることがより好ましく、 $80\sim1000$ 質量部であることが特に好ましい。

40

【0042】

p型層やn型層並びにこれらを形成する熱電変換材料中のCNTと高分子化合物との含有比(CNT:高分子化合物)は、CNTの分散性の観点から、質量基準で $0.05:1\sim4:1$ が好ましく、 $0.1:1\sim2.3:1$ がさらに好ましい。

【0043】

共役高分子は、主鎖が電子又は孤立電子対で共役する共役構造を有する高分子化合物であれば特に限定されない。このような共役構造としては、例えば、主鎖上の炭素-炭素結合において一重結合と多重結合とが交互に連なる構造が挙げられる。

【0044】

50

このような共役高分子としては、チオフェン化合物、ピロール化合物、アニリン化合物、アセチレン化合物、p - フェニレン化合物、p - フェニレンビニレン化合物、p - フェニレンエチニレン化合物、p - フルオレニレンビニレン化合物、フルオレン化合物、芳香族ポリアミン化合物（アリアルアミン化合物ともいう）、ポリアセン化合物、ポリフェナントレン化合物、金属フタロシアニン化合物、p - キシリレン化合物、ビニレンスルフィド化合物、m - フェニレン化合物、ナフタレンビニレン化合物、p - フェニレンオキシド化合物、フェニレンスルフィド化合物、フラン化合物、セレノフェン化合物、アゾ化合物、および金属錯体化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含む共役高分子が挙げられる。

【0045】

10

なかでも共役高分子は、熱電変換性能の観点から、チオフェン化合物、ピロール化合物、アニリン化合物、アセチレン化合物、p - フェニレン化合物、p - フェニレンビニレン化合物、p - フェニレンエチニレン化合物、フルオレン化合物およびアリアルアミン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むものが好ましい。

【0046】

上記の各化合物が有してもよい置換基は、特に制限はないが、他の成分との相溶性、用いる分散媒の種類等を考慮して、分散媒への共役高分子の分散性を高めうるものが好ましい。このような置換基の一例として、熱電変換材料の調製に分散媒として有機溶媒を用いる場合、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基の他、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基、クラウンエーテル基、アリアル基等を好ましく用いることができる。これらの基は、さらに置換基を有してもよい。また、置換基の炭素数に特に制限はないが、好ましくは 1 ~ 12、より好ましくは 4 ~ 12 であり、特に炭素数 6 ~ 12 の長鎖のアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基が好ましい。一方、前記分散媒として水または水を含む混合溶媒を用いる場合は、各モノマーの末端または置換基は、さらに、カルボキシ基、スルホ基、水酸基、リン酸基等の親水性基を有することが好ましい。他にも、ジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、アミノ基、カルボキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリアルオキシカルボニル基、アミド基、カルバモイル基、ニトロ基、シアノ基、イソシアネート基、イソシアノ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基等を有することができる。置換基の数も特に制限されず、共役高分子の分散性や相溶性、導電性等を考慮して、1 個または複数個が好ましい。

20

30

【0047】

本実施形態における前記非共役高分子は、ポリマー主鎖が非共役構造で導電性を示さない高分子化合物である。具体的には、ポリマー主鎖が、芳香環（炭素環系芳香環、ヘテロ芳香環）、エチニレン結合、エテニレン結合および孤立電子対を有するヘテロ原子から選択される環、基または原子から構成されている高分子以外の高分子である。

本実施形態の非共役高分子は、その種類が特に限定されず、通常知られている非共役高分子を用いることができる。非共役高分子は、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、アミド化合物、イミド化合物、フッ素化合物およびシロキサン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むものが好ましい。これらの化合物は置換基を有していてもよく、置換基としては共役高分子の置換基と同じものが挙げられる。

40

【0048】

ビニル化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリビニル化合物において、前記ビニル化合物は、分子内に炭素 - 炭素二重結合を有する化合物であれば特に限定されない。当該ビニル化合物としては、例えば、スチレン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルナフタレン、ビニルフェノール、酢酸ビニル、スチレンスルホン酸、ビニルアルコール、ビニルトリフェニルアミン等のビニルアリアルアミン

50

、ビニルトリブチルアミン等のビニルトリアルキルアミン等が挙げられる。また、他のビニル化合物としては、例えば、ポリオレフィンの構成成分に対応するオレフィンである炭素数 2 ~ 4 のオレフィン（エチレン、プロピレン、ブテン等）が挙げられる。

【0049】

（メタ）アクリレート化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリ（メタ）アクリレートにおいて、（メタ）アクリレート化合物とは、アクリレート化合物およびメタアクリレート化合物の両方またはいずれか一方である。（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等の無置換アルキル基含有疎水性アクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、1 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、3 - ヒドロキシプロピルアクリレート、1 - ヒドロキシプロピルアクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレート、3 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、1 - ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有アクリレート等のアクリレートモノマー、これらのモノマーのアクリロイル基をメタクリロイル基に換えたメタアクリレート系モノマー等が挙げられる。

10

【0050】

カーボネート化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリカーボネートの具体例としては、例えば、ビスフェノール A とホスゲンからなる汎用ポリカーボネート、ユビゼータ（商品名、三菱ガス化学株式会社製）、バンライト（商品名、帝人化成株式会社製）等が挙げられる。エステル化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリエステルを形成する化合物としては、ポリアルコールおよびポリカルボン酸、乳酸等のヒドロキシ酸が挙げられる。ポリエステルの具体例としては、パイロン（商品名、東洋紡績株式会社製）等が挙げられる。アミド化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリアミドの具体例としては、PA - 100（商品名、株式会社 T & K TOKA 製）等が挙げられる。イミド化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリイミドの具体例としては、ソルビー 6 , 6 - PI（商品名、ソルビー工業株式会社製）等が挙げられる。フッ素化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むフッ素樹脂を形成するフッ素化合物としては、具体的には、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル等が挙げられる。シロキサン化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリシロキサンとしては、具体的には、ポリジフェニルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等が挙げられる。非共役高分子は、可能であれば、単独重合体でも、上述の各化合物等との共重合体であってもよい。

20

30

【0051】

本実施形態においては、非共役高分子として、ビニル化合物又はカーボネート化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含む非共役高分子を用いることがより好ましい。

【0052】

非共役高分子は、疎水性であることが好ましく、スルホン酸や水酸基等の親水性基を分子内に有しないことがより好ましい。また、非共役高分子の溶解度パラメータ（SP 値）は 1.1 以下であることが好ましい。SP 値が 1.1 以下の非共役高分子としては、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリ酢酸ビニル等のポリビニル化合物；ポリメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等のポリ（メタ）アクリレート；ポリエステル；ポリエチレン等のポリオレフィン；ポリカーボネート；ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂等が好ましく、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネートがより好ましい。

40

【0053】

p 型層や n 型層並びにこれらを形成する熱電変換材料に用いられる前記導電性ポリマーとしては、例えば、前記共役高分子などが挙げられる。なかでも導電性ポリマーとしては、直鎖状の共役高分子であることが好ましい。このような直鎖状の共役高分子は、例えば、ポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子の場合、チオフェン環やピロール環が、それぞれ 2 , 5 位で結合することにより得られるものが好ましい。直鎖状の共役高分子

50

は、例えば、ポリ - p - フェニレン系高分子、ポリ - p - フェニレンビニレン系高分子、ポリ - p - フェニレンエチニレン系高分子である場合、フェニレン基がパラ位（１，４位）で結合することにより得られるものが好ましい。

【００５４】

前記接着層は、熱硬化性樹脂組成物や熱可塑性樹脂組成物によって形成させることができる。接着層の絶縁領域は、例えば、体積抵抗率が $1 \times 10^{10} \cdot \text{cm}$ 以上の熱硬化性樹脂組成物や熱可塑性樹脂組成物によって形成させることができ、好ましくは体積抵抗率が $1 \times 10^{12} \cdot \text{cm}$ 以上の熱硬化性樹脂組成物や熱可塑性樹脂組成物によって形成させることができる。接着層の導電領域は、導電性粒子を含む熱硬化性樹脂組成物や熱可塑性樹脂組成物によって形成させることができ、例えば、体積抵抗率が $1 \times 10^8 \cdot \text{cm}$ 以下の熱硬化性樹脂組成物や熱可塑性樹脂組成物によって形成させることができる。接着層の導電領域と絶縁領域とは、樹脂組成物の主成分となる樹脂を共通させていても異ならせていてもよい。

10

【００５５】

熱硬化性樹脂組成物の主成分となる熱硬化性樹脂としては、例えば、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、アルキッド系樹脂等が挙げられる。これら熱硬化性樹脂は、１種単独又は２種以上を組み合わせ使用することもできる。

【００５６】

熱可塑性樹脂組成物の主成分となる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリスチレン系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ゴム系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられる。これら熱可塑性樹脂は、１種単独又は２種以上を組み合わせ使用することもできる。

20

【００５７】

これら樹脂組成物には、必要に応じて硬化剤、粘着性付与剤、酸化防止剤、顔料、染料、可塑剤、紫外線吸収剤、消泡剤、レベリング剤、充填剤、難燃剤、粘度調節剤等を添加することができる。

【００５８】

導電領域に導電性を発揮させるべく熱硬化性樹脂組成物や熱可塑性樹脂組成物に含有される前記導電性粒子は、その材質が特に限定されるものではなく、カーボン粉、銀粉、銅粉、ニッケル粉、ハンダ粉、アルミ粉や、銅粉に銀メッキを施した銀コート銅フィラーや、樹脂ボールやガラスビーズ等に金属メッキを施したフィラー、又はこれらの混合物を用いることができる。導電性粒子の形状は特に限定されず、球状、扁平状、リン片状、デンドライト状、繊維状等から適宜選択することができる。導電性粒子の平均粒子径は、特に限定されず、例えば、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $50 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。導電性粒子の配合量は特に限定されないが、導電領域を形成する樹脂組成物がペースト状である場合、該ペースト中における質量割合が 70 質量％以上 95 質量％以下であることが好ましい。導電領域を形成する樹脂組成物がペースト以外の場合には、樹脂組成物中に占める導電性粒子の質量割合は、5 質量％以上 70 質量％以下であることが好ましい。

30

【００５９】

なお、本実施形態の帯状体は、上記に例示したような素材以外を用いて形成することもできる。本実施形態の帯状体は、よりコンパクトな巻回体を形成させる上において、直径 20 mm 以下の丸棒に 1 周以上巻き付け可能な可とう性を有していることが好ましい。即ち、本実施形態の帯状体は、直径 20 mm 以下の丸棒に 1 周以上巻き付けた場合でも、各層に割れや裂けといった問題が生じないことが好ましい。このような点に関し、本実施形態の帯状体は、直径 10 mm 以下の丸棒に 1 周以上巻き付け可能な可とう性を有していることがより好ましく、直径 5 mm 以下の丸棒に 1 周以上巻き付け可能な可とう性を有していることが特に好ましい。

40

【００６０】

本実施形態においては、帯状体の幅方向一方の端縁や他方の端縁に沿った領域を導電領域とする場合を例示しているが、当該導電領域は、幅方向一端側や他端側に偏在していれ

50

ば、必ずしも端縁に至るまでの範囲にまで形成されなくてもよい。即ち、帯状体の端縁よりも内側に導電領域の端縁を位置させ、必要に応じ、帯状体の端縁と導電領域の端縁との間に僅かな絶縁領域を設けるようにしてもよい。この場合、導電性粒子を含む樹脂組成物が帯状体の側面に露出することが抑制されるため、帯状体を巻回して本体部を形成させる際などに当該樹脂組成物がはみ出して不必要な箇所を導通させてしまうことを抑制することができる。

【0061】

なお、上記例示は、本発明の限定的な例示であり、本発明は上記例示に何等限定されるものではない。例えば、本実施形態においては接着層を備えた態様を例示しているが、本発明の熱電変換素子は、ペア間接着層やペア内接着層のない帯状体で形成させることも可能である。この点について説明すると、例えば、p型層やn型層を構成する熱電変換材料自体が常温又は加熱することで接着性を発揮するようなものの場合、熱電変換材料どうしを一部直接接着させるとともに残りの部分を電気絶縁性を有する樹脂フィルムを介して接着させるようにすれば、直接接着させた部分を接着層の導電領域に代わる部分として利用でき、樹脂フィルムを介装させた部分を接着層の絶縁領域に代わる部分として利用できる。また、本発明の熱電変換素子は、このような変更以外にも各種変更を上記例示の態様に加え得るものである。

【0062】

上記に示した本発明の利点は、熱電変換素子がバイポーラ型である場合に限定されずユニレグ型の場合においても同じである。以下に第2の実施形態としてユニレグ型の熱電変換素子について説明する。第2実施形態の熱電変換素子は、本体部100に熱電変換が行われる帯状体1を備えている点、並びに、前記帯状体1が可とう性を有している点においては第1実施形態の熱電変換素子と同じである。第2実施形態の帯状体1は、図3に示したように、帯状の熱電変換材料で形成されたp型層11を複数備え、該p型層11が積層された積層構造を有し、積層方向において隣り合う第1p型層11aと第2p型層11bとを含む積層構造を有している。第1p型層11aと第2p型層11bとは、第1p型層11aの幅方向一端側と第2p型層11bの幅方向他端側とが電氣的に接続されている。

【0063】

第2実施形態の帯状体1は、第1p型層11aの上に接着層13を介して第2p型層11bが積層されている。接着層13は、3層構造を有し、体積抵抗率が $1 \times 10^{-8} \cdot \text{cm}$ 以下の導電性接着剤で出来た導電層部の上下に体積抵抗率が $1 \times 10^{-10} \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁性接着剤で出来た絶縁層部を備えている。導電層部は、第1p型層11aや第2p型層11bに対応した幅を有する一方で絶縁層部の幅は導電層部よりも狭く、第1p型層11aや第2p型層11bよりも狭くなっている。そして、絶縁層部の上側の絶縁層部は、帯状体1の幅方向一端側において導電層部を上側から覆い、他端側においては導電層部を覆っていない。絶縁層部の下側の絶縁層部は、上側の絶縁層部とは逆に帯状体1の幅方向一端側において導電層部を覆っておらず、他端側においては導電層部を下側から覆っている。そのため、接着層13の上面においては、幅方向一端側に導電領域13aが露出し、該導電領域よりも他端側が絶縁領域13bとなっている。一方で接着層13の下面においては、幅方向他端側に導電領域13aが露出し、該導電領域よりも一端側が絶縁領域13bとなっている。接着層13の上下両面に露出した導電領域は、接着層の厚み方向中間部において繋がっており、電氣的に接続されている。この接着層13により、第2実施形態の帯状体1は、幅方向一端側と他端側との間に温度差を設けた際に各p型層11で生じる電位差の方向が導電経路の方向において共通するようにp型層11どうしが電氣的に接続されている。

【0064】

この第2の実施形態においては、帯状の熱電変換材料で形成されたp型層11を複数備えた場合を例示しているが、複数のn型層12によってユニレグ型の熱電変換素子を形成させる場合も図3に例示のような態様とすることができる。なお、p型層11、n型層12及び、接着層13の形成材料に係る例示やこれらの厚みなどについては第1実施形態と

説明が重複するのでここでは詳細な説明を繰り返さない。本発明の熱電変換素子は、ユニレグ型とバイポーラ型とが共存するものであってもよく、帯状体の一部がユニレグ型で残部がバイポーラ型になっていてもよい。即ち、本発明は、積層方向において隣り合う2以上のp型層を有するものであっても積層方向において隣り合う2以上のn型層を有するものであってもよく、本発明は図3に例示した態様にも各種変更を加え得るものである。

【実施例】

【0065】

次に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例)

屋外での人体の体表面温度の測定を行うモジュールを形成させることを想定し、該モジュールに備えさせる熱電変換素子を設計した。

まず、幅3mmの帯状の単層カーボンナノチューブバッキーペーパーでp型層及びn型層を形成するとともにこれらの間に絶縁領域と接着領域とを有する接着層を形成させたペアを50対積層させて厚み0.75mmの帯状体を作製した。

この帯状体を直径18mmの丸棒に巻き付け、外径56.43mmの中空円盤状の巻回体(熱電変換素子)を作製した。

なお、得られた巻回体は、構成材料が可とう性を有するものであるため柔軟性を示し、人体の体表面のような曲面に対してある程度の追従性を示すものであった。

熱電変換素子は、人体に対する接触面積が 2500mm^2 であり、素子占有割合が60% (実効面積 1500mm^2) であった。

前記の熱電変換素子は高温側(人体側)と低温側(外気側)とで4.2程度の温度差が得られた場合、発生する電力が0.46mW程度のものであった。

【0066】

(比較例)

(事例1)

無機焼結体で実施例と同様の出力を得ようとする、例えば、50mm角(2500mm^2)の焼結ブロックを作製すればよいことになる。

しかしながら、50mm角もの大きさを有する焼結ブロックは作製すること自体が困難である。

しかも、仮に50mm角のブロックが作製可能であったとしても、当該ブロックは人体の体表面に沿わせて変形させることができないため正確な体表面温度の測定は困難であると考えられる。

【0067】

(事例2)

無機焼結体では、10mm角程度の焼結ブロックであれば作製可能であるため、「事例1」に示したものと別、例えば、複数の10mm角の焼結ブロックを直列に接続して実施例と同様の出力が得られる熱電変換素子を作製することができる。

しかしながら、この場合は、焼結ブロックどうしの電氣的な接続に十分な信頼性を確保することが難しい。

また、この熱電変換素子は、「事例1」の50mm角の焼結ブロックに比べて曲面への追従性が改善されると考えられるものの個々の焼結ブロック自体が硬質であるために実施例の熱電変換素子が発揮するような柔軟性は期待できない。

【0068】

(事例3)

p型素子とn型素子とを基材フィルム上に配列し、しかも、複数のp型素子とn型素子とを平面方向縦横に配列した従来のシート型の素子では、高温側と低温側とで温度差を設けにくく、仮に0.1程度の温度差が得られた場合でも、熱電変換素子の占有面積を実施例と同じく 1500mm^2 にしようとするこの 1500mm^2 の領域内にp型素子とn型素子とを2000対以上形成させる必要があることがわかった。

このようなスペースにこれだけの対数を形成させようとする、p型素子やn型素子を、作製するのが現実的ではない極めて小さなものにしなければならないことがわかった。

即ち、従来のシート型の素子では、実施例の熱電変換素子のような高い起電力を発生させ難いことがわかった。

【 0 0 6 9 】

(事例 4)

「事例 3」の熱電変換素子を、p 型素子や n 型素子のサイズを現実的なものとして考えた場合、熱電変換素子の人体への接触面積が実施例の 40 倍以上 (100000 mm^2 以上) となり、実用に適さなくなることがわかった。

【 0 0 7 0 】

以上のことから、本発明によれば優れた出力を有する熱電変換素子が提供され得ることがわかる。

【符号の説明】

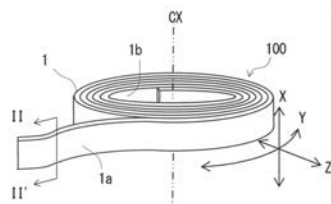
【 0 0 7 1 】

1		帯状体
1 0		ペア部
1 1		p型層
1 2		n型層
1 3		接着層
1 3 a		導電領域
1 3 b		絶縁領域
1 0 0		本体部

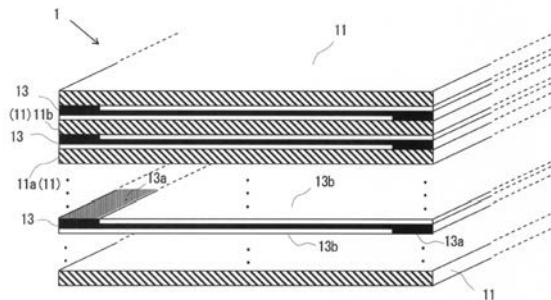
10

20

【 図 1 】



【 図 3 】



【 圖 2 】

