

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5946207号

(P5946207)

(45) 発行日 平成28年7月5日(2016.7.5)

(24) 登録日 平成28年6月10日(2016.6.10)

(51) Int. Cl.		F I			
HO 1 L	35/34	(2006.01)	HO 1 L	35/34	
HO 1 L	35/32	(2006.01)	HO 1 L	35/32	A
HO 2 N	11/00	(2006.01)	HO 2 N	11/00	A

請求項の数 7 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2011-178971 (P2011-178971)	(73) 特許権者	502154452 株式会社東通研 東京都豊島区要町1-29-11
(22) 出願日	平成23年8月18日(2011.8.18)	(74) 復代理人	100174609 弁理士 関 博
(65) 公開番号	特開2013-42033 (P2013-42033A)	(74) 代理人	100091306 弁理士 村上 友一
(43) 公開日	平成25年2月28日(2013.2.28)	(74) 代理人	100152261 弁理士 出口 隆弘
審査請求日	平成26年8月13日(2014.8.13)	(72) 発明者	鈴木 淳一 東京都豊島区要町1-29-11 株式会 社東通研内
		審査官	安田 雅彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 発電積層フィルム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

温度差を利用して発電する発電積層フィルムであって、  
紫外線硬化インキを含有したN型材料と、前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第1フィルムからなるN型フィルムと、  
紫外線硬化インキを含有したP型材料と、前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第2フィルムからなるP型フィルムと、  
前記N型フィルムを一方の主面に、前記P型フィルムを他方の主面に紫外線硬化型接着材を介して接着させた絶縁フィルムと、  
を備え、前記N型フィルムと前記P型フィルムの間に前記絶縁フィルムが形成され絶縁され、前記N型フィルムと前記P型フィルムの温度差により前記絶縁フィルムに絶縁破壊を生じさせて前記N型フィルムと前記P型フィルムの間に直流電流を流して発電させることを特徴とする発電積層フィルム。

【請求項 2】

前記第1フィルムは、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂フィルムを用いたことを特徴とする請求項1に記載の発電積層フィルム。

【請求項 3】

前記絶縁フィルムは、ポリエチレンフィルム又はポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用いたことを特徴とする請求項1又は2に記載の発電積層フィルム。

【請求項 4】

前記第2フィルムは、ポリエチレンフィルム又はポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用いたことを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載の発電積層フィルム。

【請求項5】

前記請求項1ないし4のいずれか1項に記載の発電積層フィルムを製造する発電積層フィルムの製造方法において、

紫外線硬化インキを含有するN型材料のペーストを前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第1フィルムに印刷したN型フィルムの形成工程と、

紫外線硬化インキを含有するP型材料のペーストを前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第2フィルムに印刷したP型フィルムの形成工程と、

絶縁フィルムの一方の主面に紫外線硬化型接着剤を介して前記N型フィルムと、前記絶縁フィルムの他方の主面に紫外線硬化型接着剤を介して前記P型フィルムを積層し、紫外線を照射して接着する接着工程と、

からなることを特徴とする発電積層フィルムの製造方法。

【請求項6】

前記N型材料のペーストを第1フィルムに印刷した後、フィルム面に圧着させることを特徴とする請求項5に記載の発電積層フィルムの製造方法。

【請求項7】

前記P型材料のペーストを第2フィルムに印刷した後、フィルム面に圧着させることを特徴とする請求項5又は6に記載の発電積層フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に熱電効果を利用して発電する発電積層フィルムおよびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球温暖化や炭素系エネルギー資源の枯渇などを解決するための再生可能エネルギー、又は原子力発電に代替するクリーンエネルギーなどの開発及び実用化が急務となっている。クリーンエネルギーの一例として太陽光発電がある。太陽光発電には光合成の原理を利用した太陽電池がある。太陽光の一部の可視光域680nm～700nm波長を吸収する色素としては、Red dye(N719)とBlack dye(N749)が知られている。図6はRed dye(N719)とBlack dye(N749)色素の波長域を示すグラフである。同図横軸は波長域(nm)を示し、縦軸は、吸収強度( $\times 10^{-3} M^{-1} cm^{-1}$ )を示している。ラインAは太陽光の波長域を示している。

ラインBは可視光540nmにピークを有する色素Red dyeの波長域を示している。またラインCは可視光600nm付近に吸収のピークを有し、800nmまで吸収が広がった色素black dyeの波長域を示している。図示のように太陽光の一部の可視光域680nm～700nm波長を吸収する色素Red dye及び色素black dyeは波長強度が低く、効率良く電気エネルギーに変換することができない。このように従来、光合成の基本原理由る太陽電池は、熱エネルギーとしての変換効率が悪かった。

【0003】

また冷暖房設備や、プラント設備から排気されていた排熱を利用して発電する方法がある。従来の温度差を利用して熱を電気に変換する熱電変換素子として特許文献1に開示の素子がある。この素子は、P型材料からなる薄膜のP型熱電素子と、N型材料からなる薄膜のN型熱電素子とで構成された熱電変換モジュールの両面に、2種類以上の熱伝導率の異なる材料で構成された柔軟性を有するフィルム状基板を設け、熱伝導率の高い材料が基板の一部分に位置するように構成されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特許第 3 9 8 1 7 3 8 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

しかしながら、光合成を基本原理とする太陽電池ではエネルギーの変換効率が悪く、再生エネルギーとしては実用的でない。そこで太陽光による発熱に着目し、温度差を利用して熱を電気に変換する発電方式であれば、光合成のような可視光域に係らず太陽光を最大限に活用することができる。

【 0 0 0 6 】

一方、特許文献 1 の発電素子は、P 型熱電素子と N 型熱電素子とを直列接続となるように成膜している。このため、P 型熱電素子と N 型熱電素子が常に接続され電流が流れる状態となり、発電効率が悪くなるという問題があった。

【 0 0 0 7 】

そこで本発明は、上記従来技術の問題点を解決するため、薄膜のフィルムに N 型材料及び P 型材料を容易に形成することができる発電積層フィルム及びその製造方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明の発電積層フィルムは、温度差を利用して発電する発電積層フィルムであって、紫外線硬化インキを含有した N 型材料と、前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第 1 フィルムからなる N 型フィルムと、紫外線硬化インキを含有した P 型材料と、前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第 2 フィルムからなる P 型フィルムと、前記 N 型フィルムを一方の主面に、前記 P 型フィルムを他方の主面に紫外線硬化型接着材を介して接着させた絶縁フィルムと、を備え、前記 N 型フィルムと前記 P 型フィルムの間に前記絶縁フィルムが形成され絶縁され、前記 N 型フィルムと前記 P 型フィルムの温度差により前記絶縁フィルムに絶縁破壊を生じさせて前記 N 型フィルムと前記 P 型フィルムの間に直流電流を流して発電させることを特徴としている。

【 0 0 0 9 】

この場合において、前記第 1 フィルムは、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂フィルムを用いるとよい。

また前記絶縁フィルムは、ポリエチレンフィルム又はポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用いるとよい。

前記第 2 フィルムは、ポリエチレンフィルム又はポリエチレンテレフタレート樹脂フィルムを用いるとよい。

【 0 0 1 0 】

本発明の発電積層フィルムの製造方法は、前記発電積層フィルムを製造する発電積層フィルムの製造方法において、紫外線硬化インキを含有する N 型材料のペーストを前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第 1 フィルムに印刷した N 型フィルムの形成工程と、紫外線硬化インキを含有する P 型材料のペーストを前記紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を透過する第 2 フィルムに印刷した P 型フィルムの形成工程と、絶縁フィルムの一方の主面に紫外線硬化型接着剤を介して前記 N 型フィルムと、前記絶縁フィルムの他方の主面に紫外線硬化型接着剤を介して前記 P 型フィルムを積層し、紫外線を照射して接着する接着工程と、からなることを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

この場合において、前記 N 型材料のペーストを第 1 フィルムに印刷した後、フィルム面に圧着させるとよい。

また前記 P 型材料のペーストを第 2 フィルムに印刷した後、フィルム面に圧着させるとよい。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 2 】

本発明の発電積層フィルム及びその製造方法によれば、薄膜のフィルムにN型材料及びP型材料を容易に形成することができる。これによりフィルムを平面箇所に限らず、曲面であっても配置させることができる。

## 【 0 0 1 3 】

また太陽光の発熱で発電することにより、光合成による太陽電池に比べて、熱エネルギーの変換効率を大幅に増加させることができる。

N型材料及びP型材料をフィルムに印刷した後、フィルム面に圧着させることにより、容易にN型フィルム及びP型フィルムを形成することができる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 1 4 】

【 図 1 】 本発明の発電積層フィルムの概略断面図である。

【 図 2 】 本発明の発電積層フィルムの一部を拡大した断面図である。

【 図 3 】 フィルムの紫外線の相対透過率と、紫外線硬化インキのモル吸収係数を示すグラフである。

【 図 4 】 本発明の発電積層フィルムの製造方法の説明図である。

【 図 5 】 本発明の発電積層フィルムの原理図である。

【 図 6 】 Red dye ( N 7 1 9 ) と Black dye ( N 7 4 9 ) 色素の波長域を示すグラフである。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 1 5 】

本発明の発電積層フィルム及びその製造方法の実施形態を添付の図面を参照しながら、以下詳細に説明する。本発明の発電積層フィルム 1 0 は、熱電効果を利用して発電することができるフィルムである。熱電効果としては、トムソン効果、ペルティエ効果、ゼーベック効果等が知られている。基本構成としては、荷電子帯と伝導帯の間に禁制帯を持ち、電子が伝導電子になったり、荷電子になったりすることで、電気的、光学的、熱的性質が変化するものである。

## 【 0 0 1 6 】

図 1 は本発明の発電積層フィルムの概略断面図である。図 2 は本発明の発電積層フィルムの一部を拡大した断面図である。図示のように本発明の発電積層フィルム 1 0 は、絶縁フィルム 2 0 と、絶縁フィルム 2 0 の一方の主面に形成されたN型フィルム 3 0 と、絶縁フィルム 2 0 の他方の主面に形成されたP型フィルム 4 0 から構成されている。

## 【 0 0 1 7 】

絶縁フィルム 2 0 は、電気絶縁物質から構成された薄膜のフィルムであり、本実施形態では一例として、ポリエチレンテレフタレート樹脂 ( P E T ) フィルムを用いている。なお、絶縁フィルム 2 0 は、耐候性、水蒸気バリアー性、耐熱性、低オリゴマー、機械的特定に優れた素材、電気絶縁性であり、紫外線硬化インキを硬化させる波長域の紫外線を透過することができれば、その他、ポリエチレン ( P E ) フィルムなどを適用することもできる。

## 【 0 0 1 8 】

N型フィルム 3 0 は、N型材料 3 2 が形成された第 1 フィルム 3 4 からなる薄膜のフィルムである。N型材料 3 2 は、P型N型半導体を構成するN型の熱伝導体である。N型材料 3 2 は、電圧が印加されると伝導電子、自由電子の移動により電荷が運ばれる。価数の大きい元素をドーピングすることで形成できる。本実施形態のN型材料 3 2 は、一例として、シリコン ( S i )、ゲルマニウム ( G e ) の結晶に砒素原子 ( 5 価原子 ) を混ぜることでN型となる。このシリコン ( S i ) 又はゲルマニウム ( G e ) の結晶に砒素を混ぜたものは微細な ( 球体直径が  $1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$  程 ) マイクロカプセル内に含有されており、このマイクロカプセルが紫外線硬化インキ中に混入している。

## 【 0 0 1 9 】

第 1 フィルム 3 4 は、透明性、柔軟性、接着性、引張強度、耐候性、紫外線透過性を備

10

20

30

40

50

えた薄膜のフィルムである。本実施形態の第1フィルム34は、一例として、エチレン酢酸ビニル共重合樹脂(EVA)フィルムを用いている。EVAを用いることにより屋外で使用された場合に変形、劣化等の変質を起こし難くすることができる。

#### 【0020】

P型フィルム40は、P型材料42が形成された第2フィルム44からなる薄膜のフィルムである。P型材料42は、P型N型半導体を構成するP型の熱伝導体である。P型材料42は、電圧が印加されると正孔の移動により電荷が運ばれる。正孔は正電荷を運ぶキャリアーであり、正電荷を持つ荷電粒子であるかのように振る舞う。価数の小さい元素をドーピングすることで形成できる。本実施形態のP型材料42は、一例として、ホウ素(B)(3価原子)、窒化ガリウム(GaN<sub>2</sub>)、窒化アルミニウム(AlN<sub>2</sub>)、ヨウ化銀(AgI<sub>2</sub>)等を用いることでP型となる。このホウ素(B)(3価原子)、窒化ガリウム(GaN<sub>2</sub>)、窒化アルミニウム(AlN<sub>2</sub>)、ヨウ化銀(AgI<sub>2</sub>)等は微細な(球体直径が1μm~1000μm程)マイクロカプセル内に含有されており、このマイクロカプセルが紫外線硬化インキ中に混入している。

#### 【0021】

第2フィルム44は、電気絶縁物質から構成された薄膜のフィルムであり、本実施形態では一例として、ポリエチレン(PE)フィルムを用いている。なお、絶縁フィルム20は、耐候性、水蒸気バリアー性、耐熱性、低オリゴマー、機械的特定に優れた素材、電気絶縁性であり、紫外線硬化インキを硬化させる波長域の紫外線を透過することができれば、その他、ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)フィルムなどを適用することもできる。

#### 【0022】

図3はフィルムの紫外線の相対透過率と、紫外線硬化インキのモル吸収係数を示すグラフである。同グラフの横軸は波長(nm)を示し、右縦軸は絶縁フィルム及び第2フィルムの紫外線の相対透過率(%)を示し、左縦軸は紫外線硬化インキのモル吸収係数(1/mol×cm)を示している(300nm~320nmの重合開始剤)。図示のように、紫外線硬化インキのモル吸収係数のピークは、約350nm以下の波長域に表れている。そして絶縁フィルム20(ポリエチレンテレフタレート樹脂(PET)フィルム)、第2フィルム44(ポリエチレン(PE)フィルム)はいずれも、この波長域における相対透過率が50%から80%であり、紫外線硬化インキを硬化させるための紫外線を十分に透過することができる。また比較例として、ポリプロピレン樹脂(PP)フィルムは、350nm以下の透過率が著しく減少しているため、紫外線を透過しないため、インキを硬化させることができない。

#### 【0023】

絶縁フィルム20の両主面にN型フィルム30及びP型フィルム40を接着する際には接着材12を用いている。接着材12は、導電性を備え、紫外線の照射によって硬化する紫外線硬化型の接着材である。

#### 【0024】

上記構成による本発明の発電積層フィルムの製造方法について以下説明する。図4は本発明の発電積層フィルムの製造方法の説明図である。発電積層フィルム10の製造装置は次のように構成されている。絶縁フィルム20と、第1フィルム34と、第2フィルム44は、ロール状に形成されている。そして絶縁フィルム20を中心として、上下に第1フィルム34と第2フィルム44を配置、即ち、第1フィルム34と第2フィルム44の間に絶縁フィルム20を挟むように配置している。

#### 【0025】

搬送路の上流側の絶縁フィルム20と、下流側の発電積層フィルム10の間には、第1フィルム34と第2フィルム44を積層させる第1ローラ50と、紫外線硬化インキを硬化させる紫外線を照射可能な紫外線(UV)照射手段52と、積層された発電積層フィルムを送り出す第2ローラ54が形成されている。

#### 【0026】

10

20

30

40

50

第1フィルム34のロールと第1ローラ50の間には、N型材料32の印刷ローラ60と、第1フィルム34の両主面から圧着する圧着ローラ62が形成されている。

第2フィルム44のロールと第1ローラ50の間には、P型材料42の印刷ローラ70と、第2フィルム44の両主面から圧着する圧着ローラ72が形成されている。

【0027】

絶縁フィルム20のロールと第1ローラ50の間には、接着材12を絶縁フィルム20の両主面に塗布可能な接着ローラ80が形成されている。

絶縁フィルムのローラからシート状の絶縁フィルム20が搬送路に供給されると共に、第1フィルム34のロール及び第2フィルム44のロールからそれぞれシート状の第1フィルム34及び第2フィルム44が搬送路に供給される。

絶縁フィルム20は第1ローラ50に供給されるまでに、接着ローラ80を通り、両主面に接着材12が塗布される。

【0028】

第1フィルム34は、第1ローラ50に供給されるまでに、まず印刷ローラ60を通り、絶縁フィルム20と接着する側にN型材料32が塗布される。N型材料32は、シリコン(Si)又はゲルマニウム(Ge)の結晶にヒ素原子を混ぜたものと、紫外線硬化インキとからなるペースト状の材料である。またシリコン(Si)又はゲルマニウム(Ge)の結晶に砒素を混ぜたものは微細なマイクロカプセル内に含有されており、このマイクロカプセルが紫外線硬化インキ中に混入している。ついで、第1フィルム34は圧着ローラ62を通る。このとき、シリコン(Si)又はゲルマニウム(Ge)等が含有されたマイクロカプセルが破壊されてフィルム上に露出する。

【0029】

一方、第2フィルム44は、第1ローラ50に供給されるまでに、まず印刷ローラ70を通り、絶縁フィルム20と接着する側にP型材料42が塗布される。P型材料42は、ホウ素(B)、窒化ガリウム(GaN<sub>2</sub>)、窒化アルミニウム(AlN<sub>2</sub>)、ヨウ化銀(AgI<sub>2</sub>)等と、紫外線硬化インキとからなるペースト状の材料である。またホウ素(B)、窒化ガリウム(GaN<sub>2</sub>)、窒化アルミニウム(AlN<sub>2</sub>)、ヨウ化銀(AgI<sub>2</sub>)等は微細なマイクロカプセル内に含有されており、このマイクロカプセルが紫外線硬化インキ中に混入している。ついで、第2フィルム44は圧着ローラ72を通る。このとき、ホウ素(B)、窒化ガリウム(GaN<sub>2</sub>)、窒化アルミニウム(AlN<sub>2</sub>)、ヨウ化銀(AgI<sub>2</sub>)等が含有されたマイクロカプセルが破壊されてフィルム上に露出する。

【0030】

そして第1ローラ50により、絶縁フィルム20と第1フィルム34と第2フィルム44が積層される。発電積層フィルム10は、紫外線照射手段52から照射された紫外線によって紫外線硬化インキ及び接着材が硬化して、第1フィルム34にN型フィルム30が形成され、第2フィルム44にP型フィルム40が形成されると共に、N型フィルム30と絶縁フィルム20とP型フィルム40が積層された発電積層フィルム10が形成される。発電積層フィルム10は第2ローラ54により排出された後、ロール状に形成される。

【0031】

図5は本発明の発電積層フィルムの原理図である。図示のように発電積層フィルム10は、N型フィルム30とP型フィルム40の間に絶縁フィルム20が形成され絶縁された状態である。N型フィルム30側から太陽光が照射されると、P型フィルム40側へ放射される温度差が生じると、絶縁破壊が生じてN型フィルム30からP型フィルム40へ直流電流が流れる。一例として、温度差が100 のとき、1cm<sup>2</sup>あたりの電圧3.75Vの電圧を受けて100mAの電流が流れると想定する。そして太陽光が常時照射されている場合、温度は45 ~ 50 となる。このときの常温を25 とする。そうすると温度差は約25 ~ 30 となり、電流は100mA / 4で約25mAとなる。この他空調設備の排熱、紫外線照射装置の排熱等は、数十 ~ 数百 となる場合があり、この排熱を熱源として利用することができる。

【0032】

10

20

30

40

50

このような本発明の発電積層フィルムによれば、薄膜のフィルムにN型材料及びP型材料を容易に形成することができる。これによりフィルムを平面箇所に限らず、曲面であっても配置させることができる。

【0033】

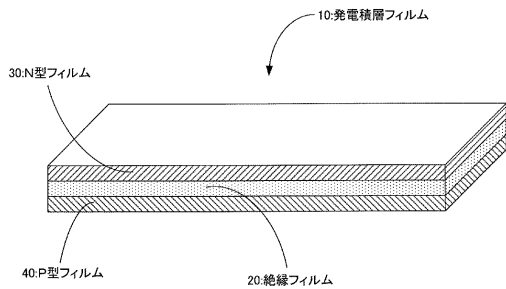
また太陽光の発熱で発電することにより、光合成による太陽電池に比べて、熱エネルギーの変換効率を大幅に増加させることができる。

【符号の説明】

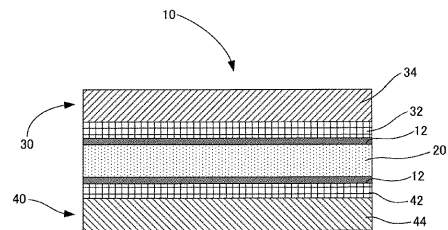
【0034】

10 発電積層フィルム、12 接着剤、20 絶縁フィルム、30 N型フィルム、32 N型材料、34 第1フィルム、40 P型フィルム、42 P型材料、44 第2フィルム、50 第1ローラ、52 紫外線照射手段、54 第2ローラ、60 印刷ローラ、62 圧着ローラ、70 印刷ローラ、72 圧着ローラ、80 接着ローラ。

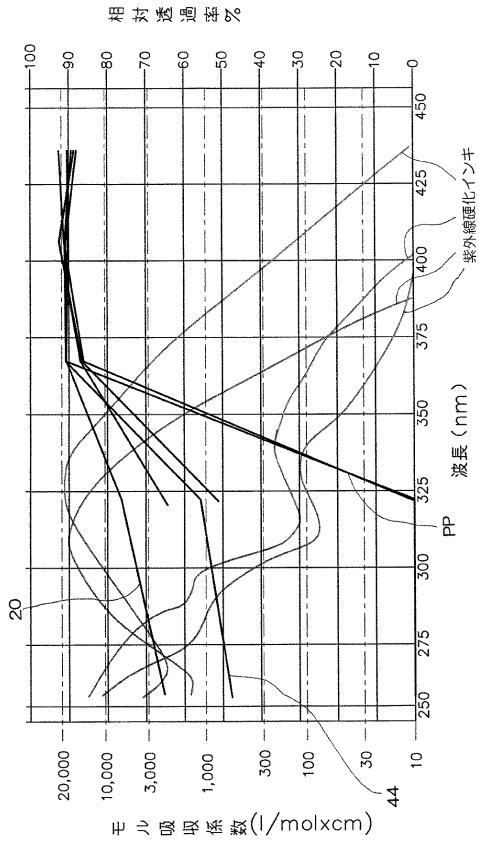
【図1】



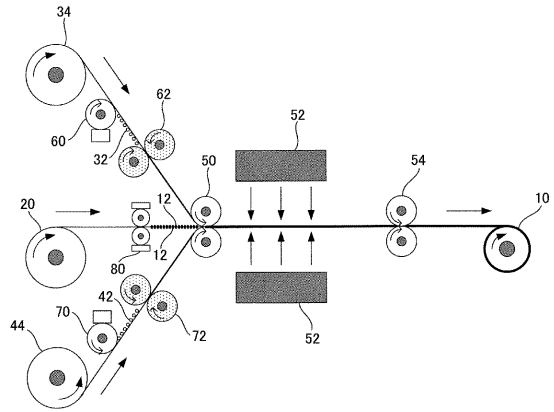
【図2】



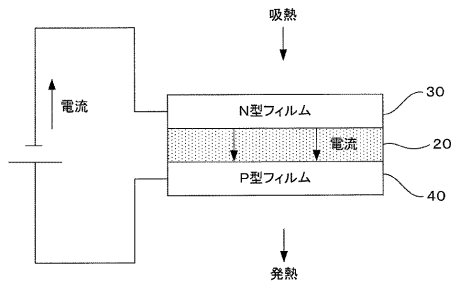
【図3】



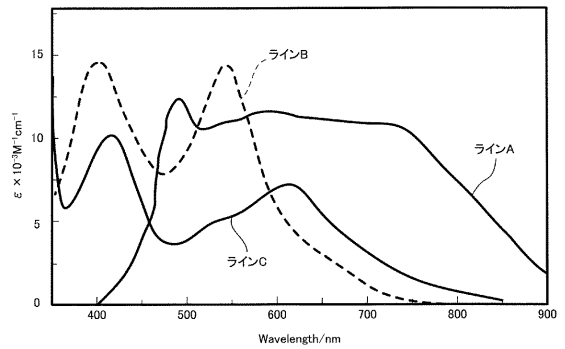
【図4】



【図5】



【図6】





フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-253426(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/00-34

H02N 11/00