

(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
2019年10月31日(31.10.2019)

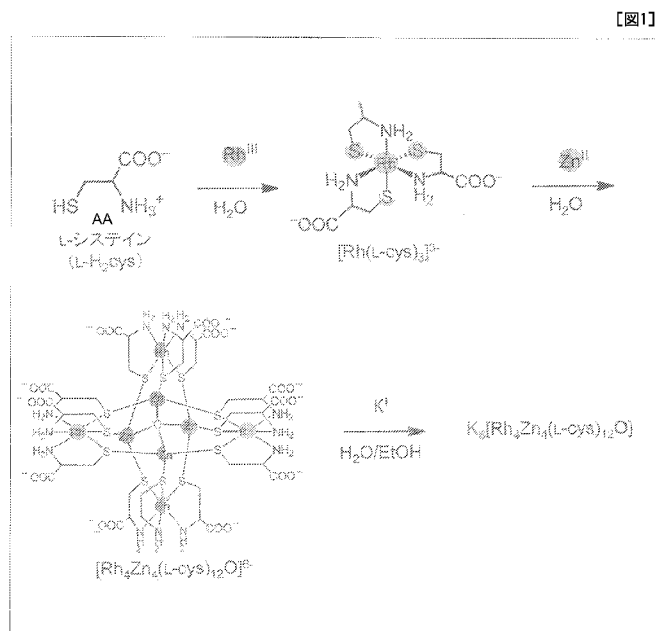


(10) 国際公開番号
WO 2019/208753 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/14 (2006.01) *F25B 21/02* (2006.01)
C07F 3/06 (2006.01) *H01L 35/22* (2006.01)
C07F 15/00 (2006.01) *H01L 35/24* (2006.01)
C07F 19/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/017850
- (22) 国際出願日: 2019年4月26日(26.04.2019)
- (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 2018-086168 2018年4月27日(27.04.2018) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人科学技術振興機構(JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) [JP/JP]; 〒3320012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).
- (72) 発明者: 今野 巧(KONNO, Takumi); 〒5600043 大阪府豊中市待兼山町1-1 国立大学法人大阪大学大学院理学研究科内 Osaka (JP). 山下 智史(YAMASHITA, Satoshi); 〒5600043 大阪府豊中市待兼山町1-1 国立大学法人大阪大学大学院理学研究科内 Osaka (JP). 中澤 康浩(NAKAZAWA, Yasuhiro); 〒5600043 大阪府豊中市待兼山町1-1 国立大学法人大阪大学大学院理学研究科内 Osaka (JP). 吉成 信人(YOSHINARI, Nobuto); 〒5600043 大阪府豊中市待兼山町1-1 国立大学法人大阪大学大学院理学研究科内 Osaka (JP).

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換素子



(57) Abstract: Provided is an easy-to-process thermoelectric conversion element the shape of which can be freely changed. The element has electrodes and an ionic solid wherein the ionic solid comprises an anionic heterometal complex and a cationic species. The anionic heterometal complex comprises a metal M1 selected from groups 8, 9, and 10 of the Periodic Table or Cr, or Mn; a metal M2 selected from group 11 or group 12 of the Periodic Table; and a ligand. The anionic heterometal complex forms a crystal lattice by aggregation, and the cationic species is present in the interstices of the



WO 2019/208753 A1

(74) 代理人: 特許業務法人アルガ特許事務所(THE PATENT CORPORATE BODY ARUGA PATENT OFFICE); 〒1030013 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番8号 沢の鶴人形町ビル 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

crystal lattice.

(57) 要約: 形状を自在に変えることができる加工が容易な熱電変換素子の提供。周期表第8族、9族、10族又はCr、又はMnから選択される1種の金属M1と周期表第11族又は第12族から選択される1種の金属M2と配位子からなるアニオン性異種金属錯体が、集積して結晶格子を形成し、結晶格子の隙間にカチオン種が存在するイオン性固体と電極とを有する素子。

明 細 書

発明の名称：熱電変換素子

技術分野

[0001] 本発明は、イオン流動型イオン性固体を用いる熱電変換素子に関する。

背景技術

[0002] 全固体熱電変換材料としてペルチェ素子が広く用いられている。ペルチェ素子は、金属電極と半導体が交互に、通常はn字となるように積層されている部材であり、直流電流を流すと一方の金属電極と半導体の間に吸熱が起こり、反対側では発熱が起こる素子である。装置の体積が小さく装置の小型化が容易というメリットがあり、騒音・振動を発生しないことなどから、産業上では、コンピュータのCPU冷却、車などに乗せる小型冷温庫、医療用冷却装置などに使用されている。

[0003] しかしながら、ペルチェ素子の電極は、金属材料であるため電気の良導体であり、実際に部品として使用する場合は絶縁体で覆う必要がある。さらに、熱のキャリアが電子であり、十分な温度勾配を作るためには大量の電流を流す必要がある（特許文献1）。

そもそも、ペルチェ素子の作動原理は、エネルギー準位の異なる2種類の金属を電子が流れることにより温度差が発生するものである。このため、素子自身の絶縁化や大電流を必要としないペルチェ素子の設計は極めて困難であり、実際、そのような素子は知られていない。さらに、ペルチェ素子の構造から、自在に加工することは困難である。

[0004] ペルチェ素子と類似の方法により系外の機械的要素や熱源を想定せずに温度勾配を作り出す手法として、溶液デュフォー（D u f o u r）効果が知られている。デュフォー効果とは、系内で濃度勾配が存在する場合は、濃度の高い方が発熱するという効果である。しかしながら、デュフォー効果では溶液を媒介とするものであり、かかる手法をペルチェ素子の用途に適用することは困難である。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2003-282972号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 電子機器類の小型化、軽量化は日進月歩であり、素子を絶縁しなくても用いることができ、電力を大量に使用せず効率的に熱電変換を行える素子は未だ実現していない。

本発明は、素子自身が絶縁性の材料でできており、また、その素子が発熱して温度勾配が発生する素子を提供するものである。

本発明は、形状を自在に変えることができる加工が容易な熱電変換素子を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0007] そこで本発明者らは、種々の金属錯体を製造し、その特性、機能を検討してきたところ、アニオン性異種金属錯体が集積して結晶格子を形成し、結晶格子の隙間にカチオン種が存在するイオン性固体が、水分、湿度に対して安定であり、カチオン種は高い運動性を示し、実用性のあるペレット等の成形体とした場合であっても極めて高い金属イオン伝導率を示すとともに、電場をかけると温度勾配が生じることを見出し、本発明を完成した。

[0008] すなわち、本発明は、次の〔1〕～〔12〕を提供するものである。

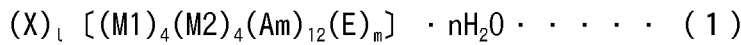
[0009] 〔1〕周期表第8族、9族、10族、Cr及びMnから選択される1種の金属M1と周期表第11族及び第12族から選択される1種の金属M2と配位子からなるアニオン性異種金属錯体が、集積して結晶格子を形成し、結晶格子の隙間にカチオン種が存在するイオン性固体と電極とを有する素子。

〔2〕周期表第8族、9族又は10族の金属M1がFe、Ru、Os、Rh、Co、Pd、Ir及びPtから選ばれる1種である〔1〕記載の素子。

〔3〕金属M2が、Zn、Cd、Hg、Au、Ag又はCuである〔1〕又

は〔2〕記載の素子。

〔4〕前記イオン性固体が、一般式（1）



（式中、M1はFe、Ru、Os、Rh、Co、Pd、Ir、Pt、Cr又はMnを示し；

M2はZn、Cd、Hg、Au、Ag又はCuを示し；

Xはカチオンを示し；

Amはアミノ酸を示し；

EはO²⁻、S²⁻、Se²⁻、Te²⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻又はH⁻を示し；

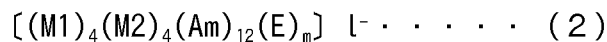
lはXのイオン価との積が4～14になる数を示し；

mは0又は1の数を示し；

nは1～100の数を示す。）

で表されるイオン性固体である〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の素子。

〔5〕前記一般式（1）中のアニオン性異種金属錯体が一般式（2）



（式中、M1はFe、Ru、Os、Rh、Co、Pd、Ir、Pt、Cr又はMnを示し；

M2はZn、Cd、Hg、Au、Ag又はCuを示し；

Amはアミノ酸を示し；

EはO²⁻、S²⁻、Se²⁻、Te²⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻又はH⁻を示し；

lは式（1）中のXのイオン価との積が4～14になる数を示し；

mは0又は1の数を示す。）

で表される錯体である〔4〕記載の素子。

〔6〕Amが、チオール基を有するアミノ酸である〔4〕又は〔5〕記載の素子。

〔7〕Xが、第1族又は第2族に属する金属のカチオンである〔4〕～〔6〕のいずれかに記載の素子。

〔8〕M1が、Rh又はCoを示し、M2がAg又はZnを示す〔4〕～〔

7) のいずれかに記載の素子。

〔9〕 Amが、システイン、ペニシラミン及びホモシステインから選ばれるアミノ酸である〔4〕～〔8〕のいずれかに記載の素子。

〔10〕 電熱素子である〔1〕～〔9〕のいずれかに記載の素子。

〔11〕 前記素子が、前記素子に電位差を印加することにより、前記イオン性固体中に流動性イオンの濃度勾配が発生し、前記イオン性固体中に温度分布が発生するものである〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の素子。

〔12〕 前記素子が、前記素子に熱量変化を加えることにより、前記イオン性固体中に流動性イオンの濃度勾配が発生し、前記イオン性固体中に電位差が発生するものである〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の素子。

〔13〕 〔1〕～〔10〕のいずれかに記載の素子に電流を通じ、前記素子のイオン性固体中に濃度勾配を発生させ、前記素子のイオン性固体に熱を発生させる方法。

発明の効果

[0010] 本発明のイオン流動型イオン性固体に電圧をかけることにより、結晶又はペレット中の流動性イオン（カチオン）が偏位し、カチオンが減少した正極側の抵抗が高くなりジュール熱が生じること、また、溶液デュフォー効果と同様な濃度勾配に由来する温度勾配が固体においても生じることが分かった。本発明の素子は絶縁しなくても用いることができ、電力を大量に使用せず効率的に熱電交換を行なうことが出来る。さらに、本発明は、形状を自在に変えることができる加工が容易な熱電変換素子を実現した。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例1の反応を示す図である。

[図2]実施例1で得られたイオン性固体の結晶構造を示す図である。

[図3]電極付きサーモグラフィーの光学写真と観測したサーモグラフィーの代表的な画像を示す。(a)電極付きペレット(素子)の図、(b-d)サーモグラフィーの観測図。(b):電圧印加前、(c):電圧(20V)印加時、(d)逆電圧(25V)印加時

[図4]電極付きペレット（素子）の印加電圧と電極近傍温度の関係を示す。電極近傍温度：電極からおよそ0.5 mm程度の部分の温度

[図5]ナノボルトメータによる電圧（ ΔV ）と温度差（ ΔT ）との関係を示す。

[図6]本発明のイオン性固体含有ペレットの電圧印加による両極での発熱現象を示す。

[図7]片側の電極を銅ブロックに接触させた状態を示す。

[図8]本発明のイオン性固体が、デュフォー効果による発熱と、ジュール熱の両方を生じることを示す。

[図9]電圧印加時のデュフォー効果による発熱と、ジュール熱の温度分布を示す。

[図10]本発明のイオン性固体含有ペレットに対し一定電圧印加による電流値の変化を示す。

[図11]電圧印加による発熱の湿度依存性を示す。

[図12]本発明のイオン性固体の熱起電力を示す。

[図13]本発明のイオン性固体の熱起電力を示す（Li塩）。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の素子は、周期表第8族、9族、10族又はCr又はMnから選択される1種の金属M1と周期表第11族又は第12族から選択される1種の金属M2と配位子からなるアニオン性異種金属錯体が、集積して結晶格子を形成し、結晶格子の隙間にカチオン種が存在するイオン性固体と、電極とを有するものである。

[0013] (イオン性固体)

本発明のイオン性固体は、アニオン性異種金属錯体が結晶格子を形成し、結晶格子の隙間にカチオン種が存在しているものである。結晶格子の隙間にカチオン種が存在するとは、アニオン性異種金属錯体が結晶格子を形成する特定の位置に束縛されているのに対して、カチオン種は結晶格子の隙間において自由な位置に存在している状態を指している。かかるイオン性固体のこ

とを本明細書においては、「イオン流動性イオン性固体」または「イオン流動型イオン性固体」と表現する場合がある。本発明のイオン性固体に電場をかけたときに、カチオン種はイオン固体の中を移動することができるので、カチオン種はいわゆるイオン流動性を示す。また、結晶格子の隙間には、水分子も存在する。

[0014] また、本発明のイオン性固体は、何ら加熱することなく、ペレットのような成形体への成形が可能である。

[0015] 本発明のイオン性固体に電場をかけた場合、材料内部にカチオンが電場により固体内を輸送され、結果として濃度勾配が生成し、化学平衡が崩れることから温度勾配が生じる。以下、この現象をデュフォー効果と称する。なお、濃度勾配が生じることにより電位が発生する現象が知られているが、これがゼーベック効果である。

デュフォー効果による発熱は、カチオンの濃度が高くなる負極側で生じる。

一方、本発明のイオン性固体に電場をかけた場合、材料内部にカチオンが電場により固体内を輸送され、濃度勾配が生成することで正極側のカチオン濃度が低下し、正極側の抵抗が負極側と比べて相対的に顕著に高くなることにより、正極側で大きなジュール熱が生じる。

また、負極側、正極側ともに高電圧印加状態では電気抵抗値が低電圧領域に比べて低下するが、電圧印加状態での負極側の抵抗と正極側の抵抗がオーダークラスで異なるため疑似的に低抵抗回路と高抵抗回路の直列回路と等価となるため、高抵抗回路側の発熱が顕著に高くなるという特性も有する。

従って、本発明のイオン性固体は、電圧をかけることにより、デュフォー効果による発熱及びジュール熱の2種類の発熱が得られる。これらの2種類の発熱は制御することができる。

[0016] 一般のイオン結晶では、カチオン種とアニオン種のイオンサイズが近いために、クーロン引力が効果的に働き、カチオン種とアニオン種の位置が完全に固定される。そのため、カチオン種もアニオン種も動くことができないた

め、流動性がない。一方本発明のイオン性固体においては、以下に述べる方策により、カチオン種の高い運動性を確保することができる。

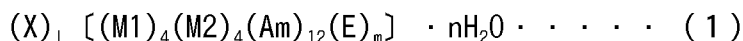
第1には、イオンサイズの大きいアニオン種を用いることにより、アニオン種の表面電荷密度を下げ、カチオンーアニオン間のクーロン引力を小さくする。

第2には、水分子を構造中に含ませることにより、カチオンとアニオンの間に水分子が割り込み、水の大きな誘電率によりクーロン引力を低減させる。

第3には、アニオン性異種金属錯体に非クーロン相互作用に有利な置換基（例えば、水素結合を形成しうるアミノ基、カルボキシ基）を配し、アニオン性錯体同士を相互につなぎとめ、カチオン種の運動に必要な、無限に広がった「通路」を形成させることである。特に、球形に近い球状構造を持つ錯体アニオンを利用した場合には、隣接する錯体アニオン間には外圧でも潰れることのない通路が自発的に形成されるので、好ましい。そのため、本発明のイオン性固体は、ペレットに成形することも出来る。アニオン性異種金属錯体が形成する「通路」をカチオンが流動するため、ペレットを形成したとしてもカチオン種の高い運動性を確保できると考えられる。

「通路」の大きさは、本発明に用いられるアニオン性異種金属錯体の直径により決定される。流動するカチオン性イオンの大きさを考慮する必要があるが、本発明の性質を有する「通路」を形成するためには、少なくとも直径1.5 nm以上、好ましくは2 nm以上のアニオン性異種金属錯体を用いることが好ましい。

[0017] 本発明のイオン性固体は、例えば、下記一般式(1)で表される。



(式中、M1はFe、Ru、Os、Rh、Co、Pd、Ir、Pt、Cr又はMnを示し；

M2はZn、Cd、Hg、Au、Ag又はCuを示し；

Xはカチオンを示し；

A mはアミノ酸を示し；

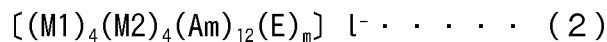
EはO²⁻、S²⁻、Se²⁻、Te²⁻、F⁻、Cl⁻、I⁻又はH⁻を示し；

lはXのイオン価との積が4～14になる数を示し；

mは0又は1の数を示し；

nは1～100の数を示す。）

[0018] また、本発明イオン性固体のアニオン性異種金属錯体は一般式（2）で表される。



（式中、M1、M2、Am、E、l及びmは前記と同じ）

[0019] Xはカチオンを示す。Xは通常金属カチオンを示し、典型金属でもランタノイド系を含む遷移金属でも良い。なかでも、第1族又は第2族に属する金属のカチオンが好ましい。Xの典型金属の具体例としては、Li⁺、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Be²⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺、Ra²⁺が挙げられ、Na⁺、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺がより好ましい。これらのカチオン種は、イオン流動性という点においてアニオン性異種金属錯体との静電的な相互作用が小さいため有利である。一方で、効率的なデュフォー効果を得るためには、通路に対して大きなカチオンが好ましく、そのようなカチオンとして、K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺を挙げることができ、K⁺が最も好ましい。

[0020] 本発明者らは、本発明のイオン性固体中において、カチオンが、水あるいは錯体アニオンの周辺に配したカルボキシ基と配位結合を形成し、これらの配位結合の切断とイオンの移動が起こる反応が、イオン流動性を示すメカニズムの律速段階であると考えている。カチオンと水あるいはカルボキシラト基との配位結合の交換速度が十分に速いことが、移動速度が速いということであり、そのような観点から、カリウム、ナトリウムなどのアルカリ金属1価カチオンがさらに好ましい。

[0021] lはXのイオン価との積が4～14になる数を示す。例えば、Xが第1族金属イオンである場合、lは4～14の数を示す。Xが第2族金属イオンの

場合、 l は2～7の数を示す。イオン積が4～14の場合は、運動電荷量が大きいという点で有利である。

[0022] $M1$ としては、化学安定性の点から、 Co 、 Rh が好ましく、 Rh がより好ましい。また、 $M2$ としては、硫黄原子との化学結合の強さの点から、 Ag 、 Cu 、 Zn が好ましく、 Ag 、 Zn がより好ましく、 Ag がさらに好ましい。

上記の金属は、アニオン性異種金属錯体の安定性に影響を与える。特に $M1$ と $M2$ の金属の組み合わせは、アニオン性異種金属錯体の高核数化すなわちサイズ増大という観点から好ましい。

[0023] A_m としては、 $M1$ 及び $M2$ に配位して安定なアニオン性異種金属錯体を形成する配位子を表す。配位子としては、公知の配位子を用いることもできる。ヒドロキシ基やイミダゾール基、カルボキシ基などの架橋型の官能基は水中での金属-配位子間の結合が強くない場合があるので、用いる場合は本発明の目的を損ねないように注意すべきである。環状構造の錯体を形成する配位子は安定性の面から好ましい。特に、水中で安定に金属配位子結合を形成できるチオール基が存在することが好ましく、チオール基を有するアミノ酸がより好ましい。アミノ基とカルボキシル基の相対位置については限定はなく、 α アミノ酸に限らず、いわゆる ω 位にカルボキシル基があっても良い。また、アミノ基とチオール基は、金属に対してキレート構造を取る配置であることが好ましく、カルボキシル基の β 位または γ 位の配置であることがより好ましい。このようなアミノ酸としては、具体的にはシステイン、ペニシラミン、ホモシステインが好ましく、特にシステイン、ペニシラミンが好ましい。

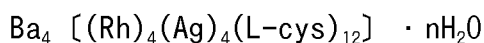
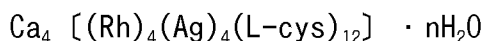
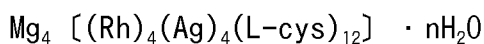
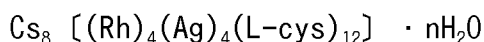
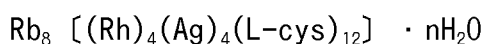
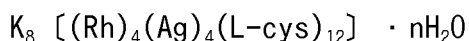
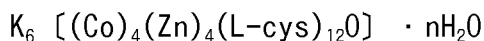
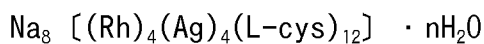
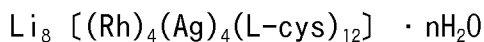
[0024] E はアニオンであり、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 Te^{2-} 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 又は H^- を示す。 E としては、 O^{2-} 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- がより好ましく、 O^{2-} 、 S^{2-} がさらに好ましい。 m は0又は1の数を示し、 m が0のとき E は存在しない。 E はアニオン性異種金属錯体を形成する金属イオンの配位圏を満たし安定化させるために存在させるものである。

[0025] nは1～100の数を示す。nとしては1～80が好ましく、20～80がより好ましく、30～60がさらに好ましい。nは、X（カチオン種）を通過させる媒体の量として、アニオン性配位子の種類、カチオン種の種類により、流動性が増すように調整される。nは、錯体形成後に単離操作の温度、時間等により調節することができる。

[0026] M1とM2の好ましい組み合わせとしては、RhとAg、CoとZn、CoとAg、RhとCuの組み合わせが挙げられ、さらにRhとAg、CoとZn、CoとAgの組み合わせが好ましい。これらの組み合わせのときM1とM2の夾雑が起こらず、安定なアニオン性異種金属錯体を形成することができる。

[0027] 本発明のイオン性固体の具体例を挙げれば、次のとおりである。

$(X)_l [(Rh)_4(Ag)_4(cys)_{12}] \cdot nH_2O$ 、 $(X)_l [(Co)_4(Zn)_4(cys)_{12}O] \cdot nH_2O$ 、 $(X)_l [(Co)_4(Ag)_4(cys)_{12}] \cdot nH_2O$ 、 $(X)_l [(Rh)_4(Zn)_4(cys)_{12}O] \cdot nH_2O$ (x、l、nは前記と同じ)。さらに具体的には次のイオン性固体等が挙げられる。



[0028] 本発明のイオン性固体は、M1とM2とAmの3種が4：4：12の比で配位している。より具体的には、図1に示すようにM1 1分子に3分子のAmが配位し、これにM2を反応させることにより、M1：M2：Am＝4：4：12の構造を形成している。場合によっては、4個のM2の中心に1個のEが存在している。そしてさらに、イオン性固体(1)は、図2のような

結晶構造を有するイオン性固体である。

すなわち、本発明のイオン性固体は、自然界に存在するイオン性固体とは相違し、アニオン性異種金属錯体〔 $(M1)_4(M2)_4(Am)_{12}(E)_m$ 〕が非クーロン力によって形成する結晶格子の隙間をカチオン種 $(X)_l$ が流動するというイオン流動型のイオン性固体である。また、この結晶格子の隙間には水分子が存在するのが好ましい。

アニオン性金属錯体の形成する結晶格子の大きさは、通常1～10nmであり、好ましくは2～6nm、さらに好ましくは2～3nmである。

[0029] (イオン性固体の製造)

イオン性固体(1)は、例えば金属M1にアミノ酸(Am)を反応させ、次いで金属M2を反応させ、さらにカチオン(X)を反応させることにより製造することができる。

M1とアミノ酸との反応は、例えば塩基性水溶液等の溶媒中でM1とアミノ酸を攪拌することにより行うことができる。この反応により、 $M1(Am)_3$ が得られる。 $M1(Am)_3$ とM2との反応は、例えば水や酢酸/酢酸カリウム緩衝液等の溶媒中で攪拌下で行うことができる。次に得られた化合物とカチオンとの反応は、水中でカチオンの無機塩等を添加することにより行なわれる。

[0030] 得られるイオン性固体(1)の単離操作は、例えばエタノール/メタノール等の添加やカチオン塩を大過剰に添加し、冷暗所に静置することにより行なわれる。

[0031] (電極)

本発明の電極は、イオン性固体中の水分子に対して不活性であるものが好ましく、また、イオン性固体と容易に接合するものがよい。そのような電極としては、白金電極、金、カーボン素材とするペースト電極あるいはメッシュ電極が用いられる。

[0032] (素子)

本発明の素子は、上記イオン性固体と電極を接合することにより形成され

る。電極は、上記イオン性固体の単結晶またはペレットの表面に設置しても良いし、内部に設置しても良い。

本発明の素子に、電位差を印加することにより、前記イオン性固体中に流動性イオンの濃度勾配が発生し、前記イオン性固体中に温度分布が発生する。また、本発明の素子に熱量変化を加えることにより、前記イオン性固体中に流動性イオンの濃度勾配が発生し、前記イオン性固体中に電位差が発生する。

従って、本発明の素子は、熱量交換素子として極めて有用である。

本発明の素子のゼーベック効果は、金属と異なり、室温においても得られる点に大きな特徴があり、室温（15～30℃）におけるゼーベック係数は0.3 mV/K～1.3 mV/Kである。

[0033] 本発明の素子に電流を通じれば、当該素子のイオン性固体中に濃度勾配を発生させ、熱を発生させることができる。このような発熱現象は、局所的な加熱を必要とするインクジェットプリンタのノズル先端での温度制御モジュール等のサーモモジュールとして応用可能である。

また、本発明の素子の両端に温度の異なる媒体を接触させれば電位差が生じ、電流を取り出すことができる。このため、排熱を熱源とする発電モジュールとしても応用することができる。

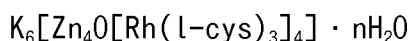
また、本発明の素子の電圧印加による発熱は湿度依存性を示す。従って、本発明の素子は湿度センサや湿度感受性スイッチ等への応用が可能である。

実施例

[0034] 次に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

[0035] 実施例 1

（イオン性固体の製造）



本物質はInorg. Chem. 1994, 33, 538-544に記載の方法を用いて合成した（図1）。200 mgの Δ -H₃[Rh(l-cys)₃]を10 mLの水に懸濁させ、これに370 mgのZnOと210 mgのZnBr₂を添加し、さらに1M KOH水溶液をpH

が9になるまで添加すると黄色い溶液が得られた。この溶液をロータリーエバポレーターを用いて少量まで濃縮し、冷蔵庫中で2日間静置すると黄色結晶として目的物質が得られた。単離収率は45%であった。 $\Delta\text{-H}_3[\text{Rh}(\text{l-cys})_3]$ はBull. Chem. Soc. Jpn. 1990, 63, 792あるいはInorg. Chem. 1994, 33, 538-544に記載の方法で合成される。得られたイオン性固体の結晶構造を図2に示す。

また、同様の操作により、以下のイオン性固体を合成した。これらのイオン性固体の結晶構造も図2と同様であることを確認した。

$\text{Li}_8 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_8 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_6 [(\text{Co})_4(\text{Zn})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_8 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Rb}_8 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_8 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}_4 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_4 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ba}_4 [(\text{Rh})_4(\text{Ag})_4(\text{L-cys})_{12}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$

[0036] (電極付きペレットの作製方法)

イオン流動型イオン性固体 ($\text{K}_6[\text{Zn}_4\text{O}[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) の微結晶10mg程度を硬度10材料の中心に $\phi 1.5\text{mm}$ の穴を空けた冶具に上下からハイス鋼で作成した $\phi 1.5\text{mm}$ の押し棒で加圧することによってペレットを作成した。試料に印加された実行圧力は最高で1.2-1.3 GPaであった。ペレット作成の際には、空気抜きのために常圧から0.3 GPa程度まで20分程度かけて加圧し、その後おおよそ5分ごとに0.1 GPaずつ圧力を増加させ、最高圧で20分程度保持した後に試料を取り出し、配線作業を行った。単結晶については、K塩の単結晶試料を母液から取り出した後に、水:EtOH=1:1の溶液少量を用いて結晶を洗浄後、すぐに余分な液体をガラス基板上で除去した後に、配線作業を行った。配線作業には、 $\phi 20\mu\text{m}$ の金線を用いて藤倉化成株式会社性、DOTITE XC-12およびD-550をペーストとして用いた。また、ペーストに関しては、接触状態を良好に保つため、適宜コハク酸ジエチルで薄めて使用した。

[0037] (電圧印加実験)

前述の電極付きペレットに対して、直流電源装置を接続し、 $0\text{ V} \rightarrow 20\text{ V}$ に $1.25\text{ V}/\text{sec}$ の速度で電圧を上昇した。7秒程度保持後、印加電圧を 0 V に戻し、15秒程度保持した。さらに逆電圧を同様に 25 V まで印加した。以上の操作の間、ペレット全体の温度をサーモグラフィー（ヴォールイメーjing製 顕微鏡サーモグラフィサーマルビューX）で観測した。

図1は電極付きサーモグラフィーの光学写真と観測したサーモグラフィーの代表的な画像を選択して貼り付けたものである。図2は電圧印加開始から印加電圧を 0 V に戻し、10秒程度保持した部分までの印加電圧と電極近傍温度をプロットしたものである。

[0038]（実施例2）

イオン流動型イオン性固体 ($\text{Cs}_6[\text{Zn}_4\text{O}[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 以下、Cs塩の単結晶試料を母液から取り出した後に、水： $\text{EtOH} = 1 : 1$ の溶液少量を用いて結晶を洗浄後、すぐに余分な液体をガラス基板上で除去した後に、配線作業を行った。配線作業には、 $\phi 20\ \mu\text{m}$ の金線を用いて藤倉化成株式会社性、DOTITE XC-12およびD-550をペーストとして用いた。また、ペーストに関しては、接触状態を良好に保つため、適宜コハク酸ジエチルで薄めて使用した。（電圧印加実験）前述の電極付きペレットに対して、直流電源装置を接続し、 $0\text{ V} \rightarrow 30\text{ V}$ に $5\text{ V}/\text{sec}$ の速度で電圧を上昇した。7秒程度保持後、印加電圧を 0 V に戻し、15秒程度保持した。さらに逆電圧を同様に 30 V まで印加した。以上の操作の間、ペレット全体の温度をサーモグラフィー（ヴォールイメーjing製 顕微鏡サーモグラフィサーマルビューX）で観測した。この際、結晶サイズが小さいため、温度勾配としてはK塩よりも小さかったが明瞭な温度勾配が形成された。

[0039]（実施例3）

イオン流動型イオン性固体 ($\text{Li}_6[\text{Zn}_4\text{O}[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 以下、Li塩の微結晶および ($\text{K}_6[\text{Zn}_4\text{O}[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 以下、K塩の微結晶をそれぞれ 8 mg 、 2 mg 計 10 mg 程度を硬度10材料の中心に $\phi 1.5\text{ mm}$ の穴を空けた冶具に上下からハイス鋼で作成した $\phi 1.5\text{ mm}$ の押し棒で加圧する

ことによってペレットを作成した。試料に印加された実行圧力は最高で1.0-1.1 GPaであった。ペレット作成の際には、空気抜きのために常圧から0.3 GPa程度まで20分程度かけて加圧し、その後おおよそ5分ごとに0.1 GPaずつ圧力を増加させ、最高圧で20分程度保持した後に試料を取り出し、配線作業を行った。配線作業には、 $\phi 20 \mu\text{m}$ の金線を用いて藤倉化成株式会社性、DOTITE XC-12およびD-550をペーストとして用いた。また、ペーストに関しては、接触状態を良好に保つため、適宜コハク酸ジエチルで薄めて使用した。（電圧印加実験）前述の電極付きペレットに対して、直流電源装置を接続し、0V→70Vに10V/secの速度で電圧を上昇した。7秒程度保持後、印加電圧を0Vに戻し、15秒程度保持した。さらに逆電圧を同様に70Vまで印加し、サーモグラフィによる観察を行った。この結果、温度差の形成は確認できたが、K塩に比べ温度差は10分の1程度であった。また、電圧印加時間によって温度差形成の様子が異なっていた。

[0040]（実施例4）

イオン流動型イオン性固体 ($\text{Li}_6[\text{Zn}_4\text{O}[\text{Rh}(\text{L-cys})_3]_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$) 以下、Li塩の微結晶10mg程度を硬度10材料の中心に $\phi 1.5 \text{mm}$ の穴を空けた冶具に上下からハイス鋼で作成した $\phi 1.5 \text{mm}$ の押し棒で加圧することによってペレットを作成した。試料に印加された実行圧力は最高で1.0-1.1 GPaであった。ペレット作成の際には、空気抜きのために常圧から0.3 GPa程度まで20分程度かけて加圧し、その後おおよそ5分ごとに0.1 GPaずつ圧力を増加させ、最高圧で20分程度保持した後に試料を取り出し、配線作業を行った。配線作業には、 $\phi 20 \mu\text{m}$ の金線を用いて藤倉化成株式会社製、DOTITE XC-12およびD-550をペーストとして用いた。また、ペーストに関しては、接触状態を良好に保つため、適宜コハク酸ジエチルで薄めて使用した。（電圧印加実験）前述の電極付きペレット（素子）に対して、直流電源装置を接続し、0V→250Vに25V/secの速度で電圧を上昇した。7秒程度保持後、印加電圧を0Vに戻し、

15秒程度保持した。さらに逆電圧を同様に250Vまで印加し、サーモグラフィーによる観察を行ったが、温度差の形成は確認されなかった。

[0041] (実施例5)

温度差形成についてイオン流動との関係を確認するため、電荷分離型イオン性固体および結晶損壊が激しく、イオン流動性の低いイオン流動型イオン性固体の結晶に対して、電圧を印加しながらサーモグラフィー観察を行ったが温度差の形成は確認されなかった。

[0042] イオン流動型イオン性固体 ($K_6[Zn_4O[Rh(L-cys)_3]_4] \cdot nH_2O$) 中のアルカリ金属イオンは流動性を有するため、外部からDC電位を印加することにより K^+ イオンが移動し、負極付近は K^+ イオンの密度が高く、正極付近は K^+ イオンの密度が低い状態となる。一方、負電荷の錯体は流動性をもちずその位置に変化はない。流体において、化学種の濃度勾配があると、軽粒子が高濃度となる温度が上昇し、温度勾配が生じることが知られており、これはデュフォー効果と呼ばれている。本発明による電場印加下での温度勾配は、デュフォー効果に類似した、濃度勾配が引き起こした温度勾配と考えられる。電圧印加を停止した場合は濃度勾配が消滅し、温度差も急速に失われる。また、逆のDC電位を印加した場合は、温度勾配は反転する。

[0043] (実施例6)

イオン流動型イオン性固体 ($K_6[Zn_4O[Rh(L-cys)_3]_4] \cdot nH_2O$) および ($Cs_6[Zn_4O[Rh(L-cys)_3]_4] \cdot nH_2O$) 以下、それぞれK塩、Cs塩の微結晶20mg程度を硬度10材料の中心に $\phi 1.5$ mmの穴を空けた冶具に上下からハイス鋼で作成した $\phi 1.5$ mmの押し棒で加圧することによってペレットを作成した。試料に印加された実行圧力は最高で1.0-1.1GPaであった。ペレット作成の際には、空気抜きのために常圧から0.3GPa程度まで20分程度かけて加圧し、その後おおよそ5分ごとに0.1GPaずつ圧力を増加させ、最高圧で20分程度保持した後に試料を取り出し、配線作業を行った。配線作業には、 $\phi 20 \mu m$ の金線を用いて藤倉化成株式会社製、DOTITE XC-12およびD-550をペーストとして用いた。また、ペースト

に関しては、接触状態を良好に保つため、適宜コハク酸ジエチルで薄めて使用した。前述の方法により作成したペレットを厚さ0.5 mmのサファイア板に導電性ペーストを用いて下部を接着し、サファイア板に対してペレットの長軸方向が垂直になるように配置し、上記サファイア板とは別のサファイア板とグリースによって接着することにより、ペレット下部の温度をペレット以外から起電力を発生させずに操作できる装置をくみ上げ熱起電力測定実験を行った。サファイア板に液体窒素で冷却もしくは高温ドライヤーで熱した銅片を用いて冷却加熱を行いペレット下部の温度を変化させた。ペレット下部の温度変化は室温295 Kより-15 Kから+20 Kの温度範囲であった。温度変化による電圧の変化をKeithley社製K2182ナノボルトメータによって測定した。上端の温度はほぼ室温であるため、下部の温度と室温の温度差を ΔT とし、温度変化によってバックグラウンドから変化した電圧 ΔV を起電力とした。図5に示した実験の結果では、おおよそ0.4 mV/Kから1 mV/Kの熱起電力を観測した。

[0044] (実施例7)

湿度100%に近い環境下において、直径1.5 mm長さ4 mmのRhZn系K塩イオン性固体のペレットを作成し、電圧を印加した場合7 Vで発熱現象が観測され、かつ、正極(+3 K)、負極(+2.3 K)の両方で発熱を観測できた(図6)。このため、本系における発熱機構は二種類存在すると考えられる。

[0045] (1) それぞれの発熱について解析するため、図7のように、片側を銅ブロックに接触させることで発熱を抑えた状態で、電圧を印加した。それぞれ20 Vの電圧を印加しながらサーモグラフィー測定を行った。図8において、ペレット右側が銅ブロックであり、図8の下図は電圧印加前の状態である。図8の上左図においては、正極でジュール発熱が発生しているが銅ブロックによって抑制されている。負極側に関しては、イオンの集中によりDufour効果と思われる発熱が観測されている。電圧の正負を反転させると負極側の発熱は抑制され、正極側のジュール発熱のみが観測された(図8の上右

図)。

[0046] (2) 電圧印加時の温度分布を調べるため、サーモグラフィーのデータを数値化して解析した。図9の左図の点が左から78, 110, 157, 190 (サーモグラフィーのX軸ピクセル番号) に該当し、図9の右図では、74, 106, 153, 184が該当する。ペレット両端の温度差は図9の左図では1.5 K程度であり、図9の右図では約10 Kに達する。これは、ジュール発熱による単純発熱が印加電圧にそのまま依存するのに対して、Dufour効果はイオン濃度勾配に依存するため、上限値が存在することにより、顕著な差が発生したと考えることができる。この事実に関しては、図6における負極側の発熱の値(7 V, 2.3 K)と本実験の発熱(20 V, 3 K)の値が同程度であり印加電圧に比例していないことから確認可能である。

[0047] (3) RhZn系K塩イオン性固体の微結晶体を使用して作成した直系1.5 mm長さ3.0 mmのペレット試料に対して、一定電圧印加を行いその際の電流値の時間依存性を測定した。印加直後に該当する3 msecにおいては、電流値と電圧値には線形的な関係がみられる(図10)。しかし、1 msec(図10の上右図右端)および5 sec後においては、一定以上の電圧印加によって電流値が急激に増加する非線形伝導特性がみられた。このため、本イオン性固体の性質は低電圧・定電流領域と高電圧・非線形伝導領域では特性が異なっていると考えられる。

低電圧側と高電圧側とで電流の流れ方が異なるのは、次のように説明できる。まず、低電圧0~3 V付近の電圧において、当初イオンの偏りが発生することもありカチオンが電極に接触し、マイクロ秒のオーダーで電流が流れることが観測されるが、その後は電位の偏りをイオン濃度により打ち消されるため電流は観測されない。しかしながら、電位がある一定以上になると試料全体にイオン濃度差を発生させることが可能となり、例えば直径1.5 mm長さ3 mmの良質ペレットに対する印加電圧が5 Vを超えた場合、あたかも溶液中のようなイオン伝導が起こり、実質的な電気抵抗が低減し、電流が

電圧に対して非線形的に増加して流れることが観測されたものとする。

[0048] (実施例 8)

電圧印加測定においては、過電流・過電圧を防ぐために最大電流、最大電圧を個別に設定可能である。本実験では、印加電流制限値（コンプライアンス電流値）を 1.2 mA に固定して、印加電圧を上昇させていった。

RhZn系K塩イオン性固体の微結晶体を使用して作成した直系 1.5 mm 長さ 2.5 mm ~ 3.0 mm のペレット試料の電流電圧特性には、非線形伝導性が存在する。1.2 mA の電流制限が生じる電圧は実質的な電圧閾値に該当し、温度上昇も同時に観測される。電流制限、温度上昇電圧とペレット作成時の湿度には関連性があり、ペレット作成時の湿度が高湿度であるほど、低電圧で駆動する（図 11 の下図）。よって、本イオン性固体の性質には高い湿度依存性が存在すると考えられる。このため、ペレット作成時の湿度と 1.2 mA の電流が生じている際の電圧値を（図 11 の上図）にプロットした。

電流を一定とした場合に閾値電圧は、イオン性固体内の陽イオンの動き安さを表していると考えられる。イオンの動きやすさは、イオン性固体内における抵抗の大きさに関係する。イオン性固体内における抵抗の大きさは、イオン性固体のペレットの粒界の大きさや含水率により変化する。

[0049] (実施例 9)

イオン流動型イオン性固体 RhZn系のK塩, Na塩, Cs塩について系統的に熱起電力を測定した（図 12）。Li塩についても測定を行ったが、Li塩のペレットが劣化する温度が室温と近いため、高温についてはデータ信頼性が落ちるため別プロットとした（図 13）。

産業上の利用可能性

[0050] 本発明のイオン性固体は、置かれた環境により鋭敏に変化する。湿度センサとしての利用のみならず、微細空間における温湿度の記録、物流における温湿度履歴の記録、品質保証などに応用することが出来る。

請求の範囲

[請求項1] 周期表第8族、9族、10族又はCr、又はMnから選択される1種の金属M1と周期表第11族又は第12族から選択される1種の金属M2と配位子からなるアニオン性異種金属錯体が、集積して結晶格子を形成し、結晶格子の隙間にカチオン種が存在するイオン性固体と電極とを有する素子。

[請求項2] 周期表第8族、9族又は10族の金属M1がFe、Ru、Os、Rh、Co、Pd、Os、Ir及びPtから選ばれる1種である請求項1記載の素子。

[請求項3] 金属M2がZn、Cd、Hg、Au、Ag又はCuである請求項1又は2記載の素子。

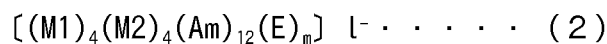
[請求項4] 前記イオン性固体が、一般式(1)

$$(X)_l [(M1)_4(M2)_4(Am)_{12}(E)_m] \cdot nH_2O \cdots \cdots (1)$$

(式中、M1はFe、Ru、Os、Rh、Pd、Co、Ir、Pt、Cr又はMnを示し；
M2はZn、Cd、Hg、Au、Ag又はCuを示し；
Xはカチオンを示し；
Amはアミノ酸を示し；
EはO²⁻、S²⁻、Se²⁻、Te²⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻又はH⁻を示し；
lはXのイオン価との積が4～14になる数を示し；
mは0又は1の数を示し；
nは1～100の数を示す。)

で表されるイオン性固体である請求項1～3のいずれか1項記載の素子。

[請求項5] 前記一般式(1)中のアニオン性異種金属錯体が一般式(2)



(式中、M1はFe、Ru、Os、Rh、Pd、Ir、Pt、Cr又

はM nを示し；

M 2はZ n、C d、H g、A g又はC uを示し；

A mはアミノ酸を示し；

EはO²⁻、S²⁻、S e²⁻、T e²⁻、F⁻、C l⁻、B r、I⁻又はH⁻を示し；

lは式（1）中のXのイオン価との積が4～14になる数を示し；

mは0又は1の数を示す。）

で表される錯体である請求項4記載の素子。

[請求項6] A mが、チオール基を有するアミノ酸である請求項4又は5記載の素子。

[請求項7] Xが、第1族又は第2族に属する金属のカチオンである請求項4～6のいずれかに記載の素子。

[請求項8] M 1が、R h又はC oを示し、M 2がA g又はZ nを示す請求項4～7のいずれかに記載の素子。

[請求項9] A mが、システイン、ペニシラミン及びホモシステインから選ばれるアミノ酸である請求項4～8のいずれかに記載の素子。

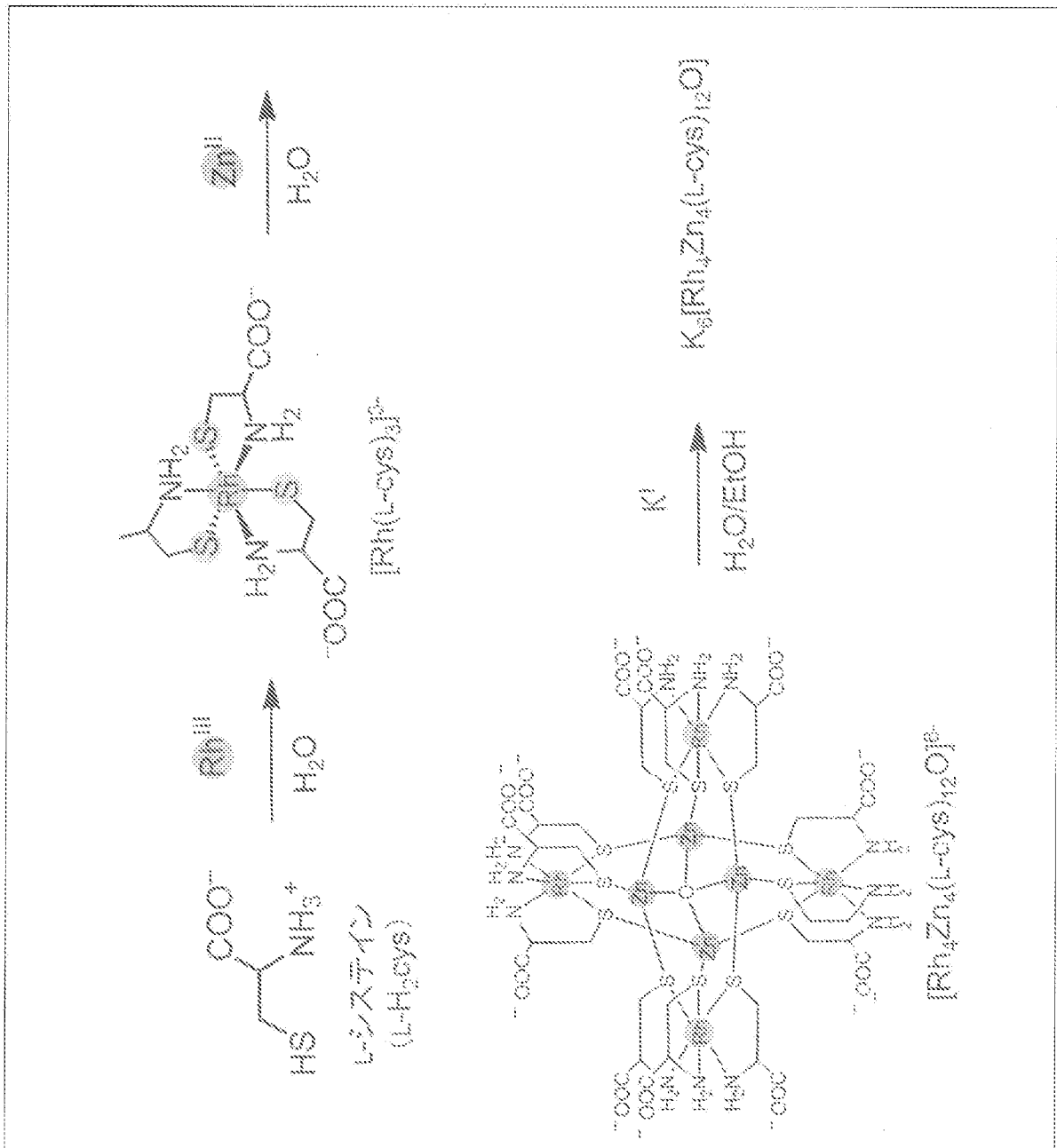
[請求項10] 電熱素子である請求項1～9のいずれかに記載の素子。

[請求項11] 前記素子が、前記素子に電位差を印加することにより、前記イオン性固体中に流動性イオンの濃度勾配が発生し、前記イオン性固体中に温度分布が発生するものである請求項1～10のいずれかに記載の素子。

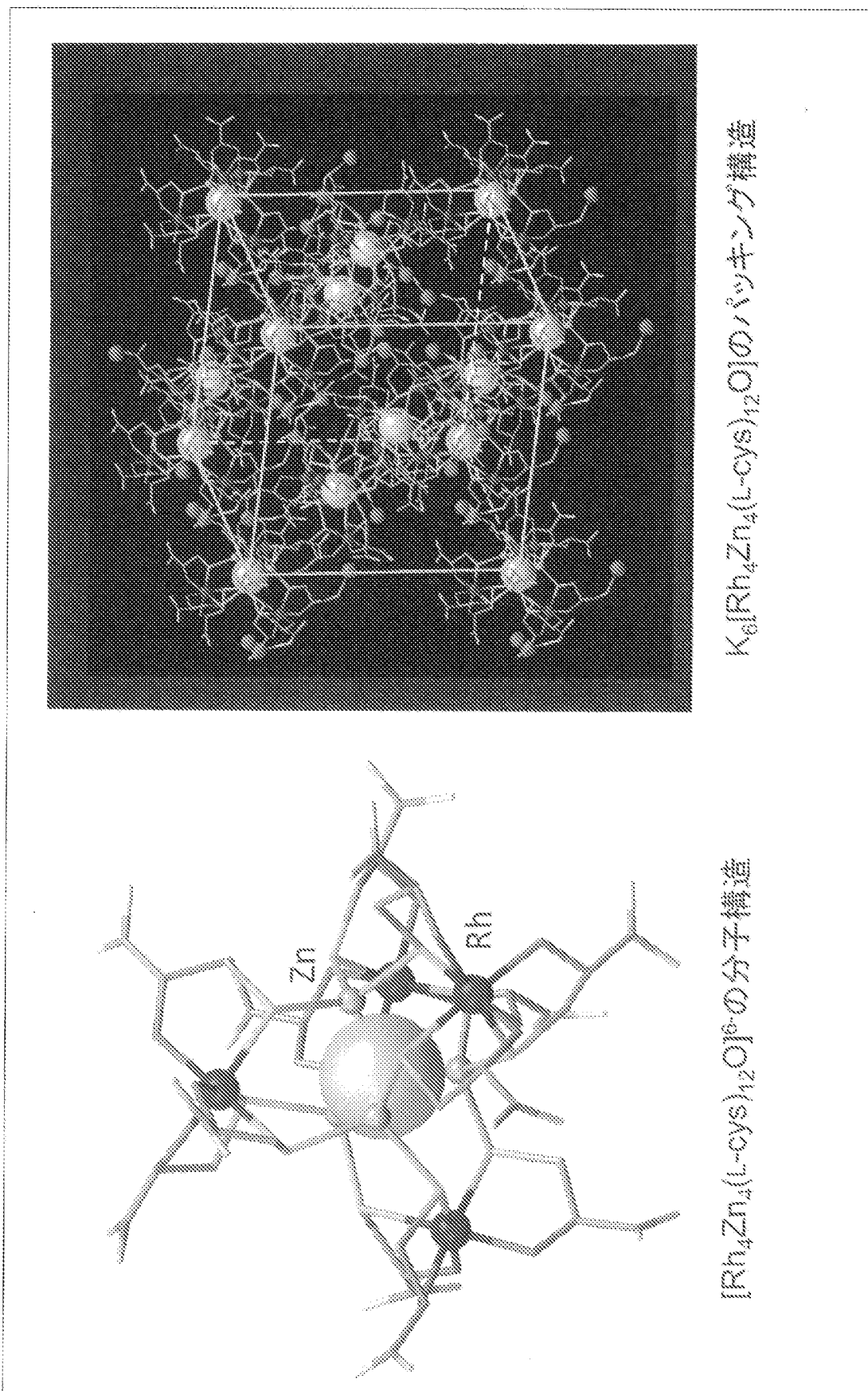
[請求項12] 前記素子が、前記素子に熱量変化を加えることにより、前記イオン性固体中に流動性イオンの濃度勾配が発生し、前記イオン性固体中に電位差が発生するものである請求項1～10のいずれかに記載の素子。

[請求項13] 請求項1～10のいずれかに記載の素子に電流を通じ、前記素子のイオン性固体中に濃度勾配を発生させ、前記素子のイオン性固体に熱を発生させる方法。

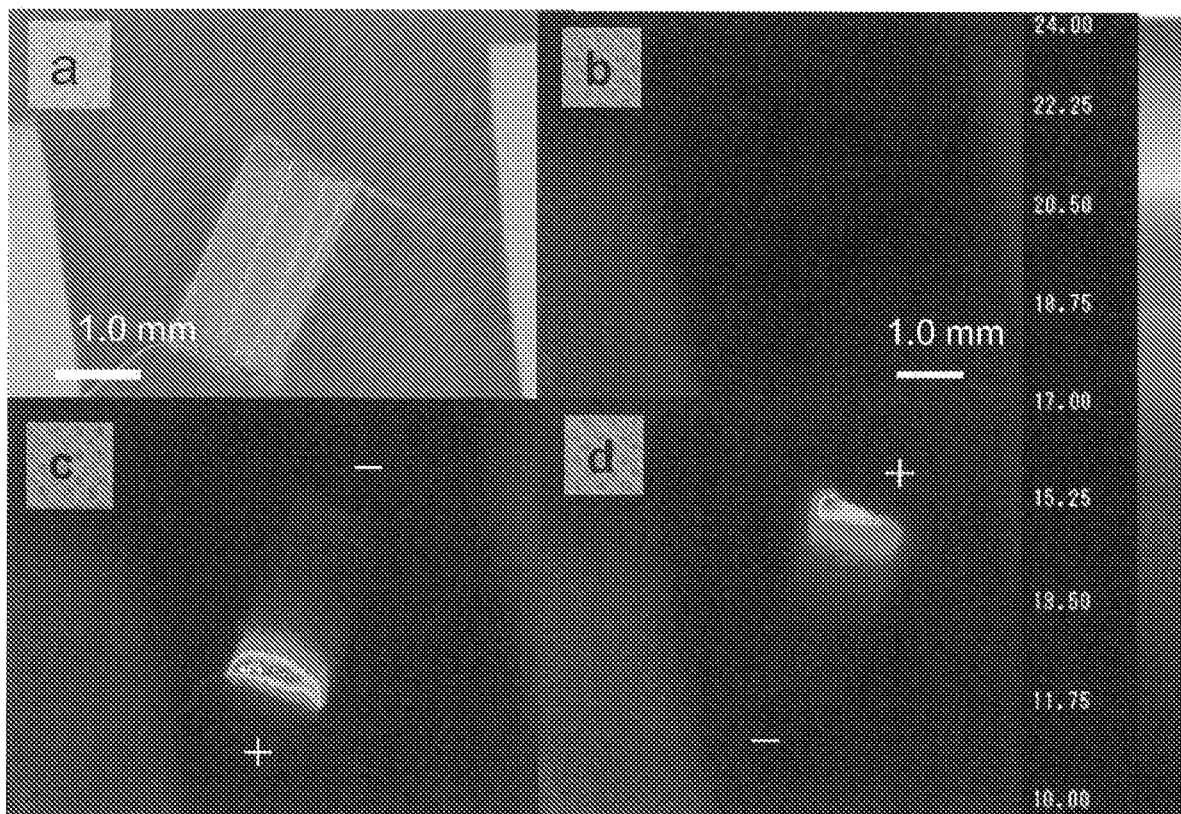
[図1]



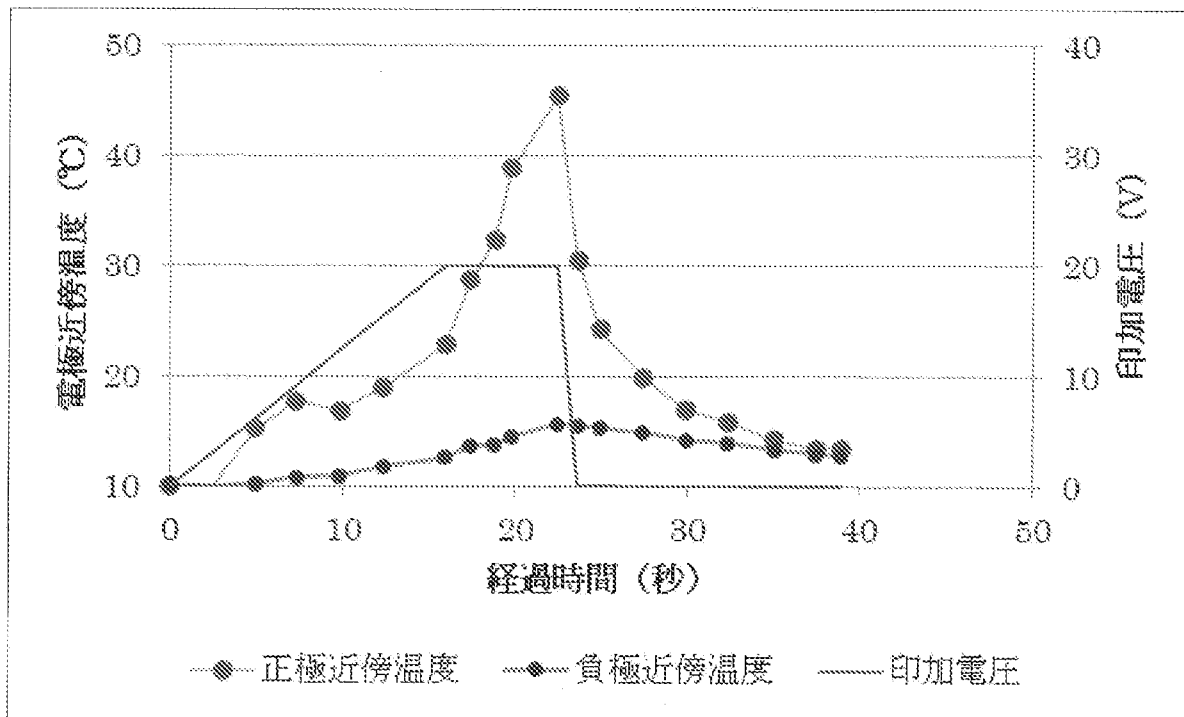
[図2]



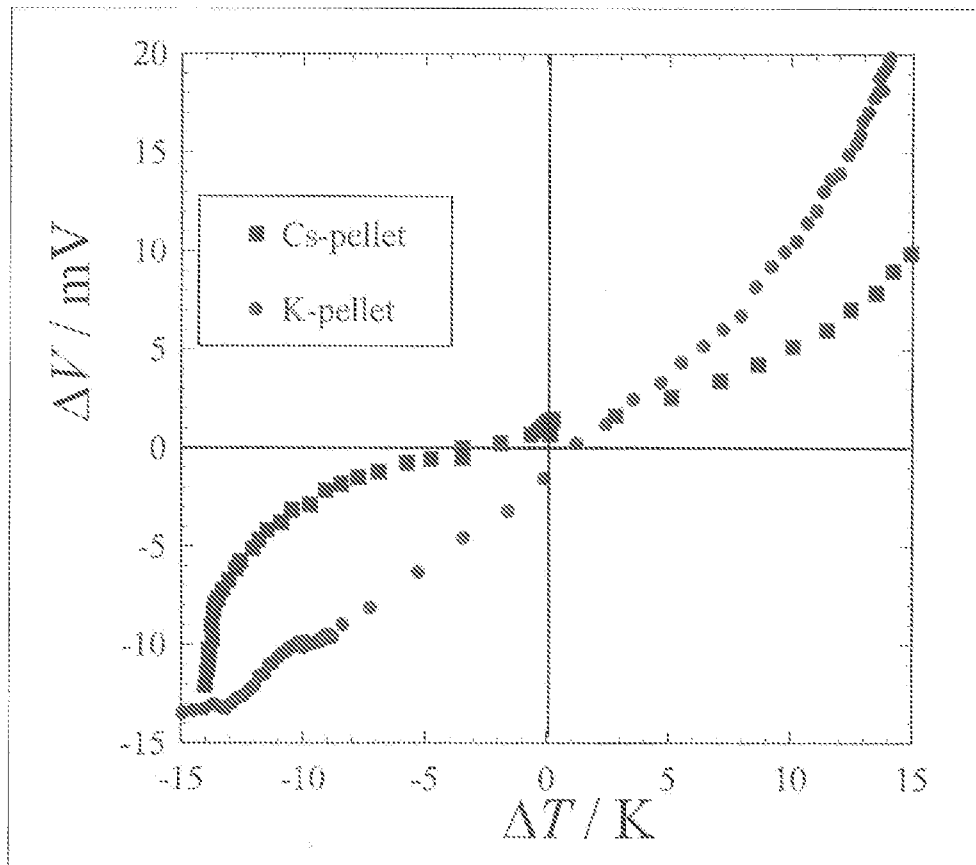
[図3]



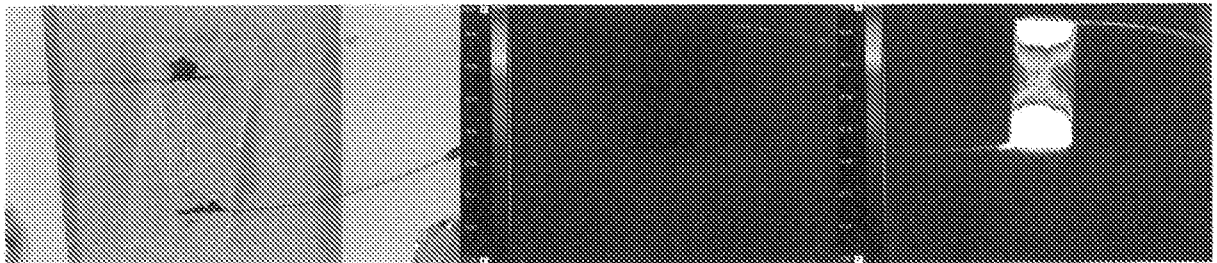
[図4]



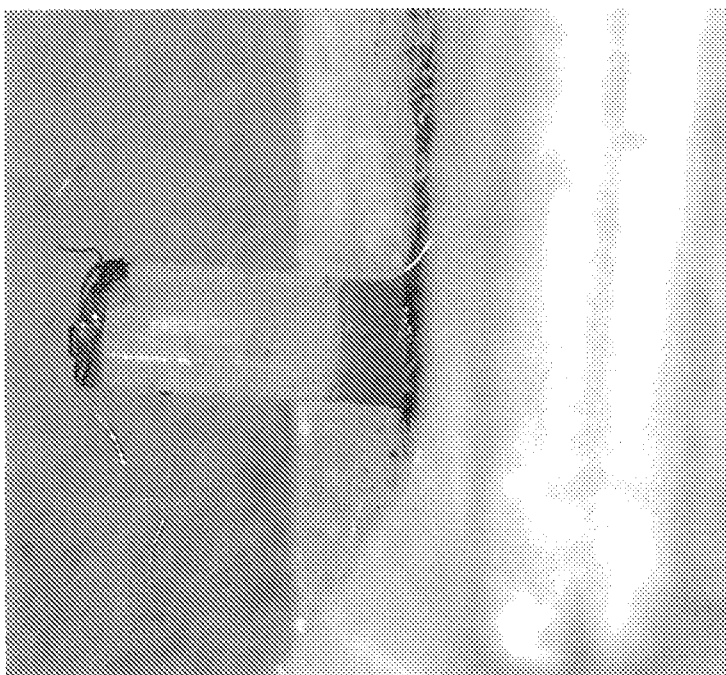
[図5]



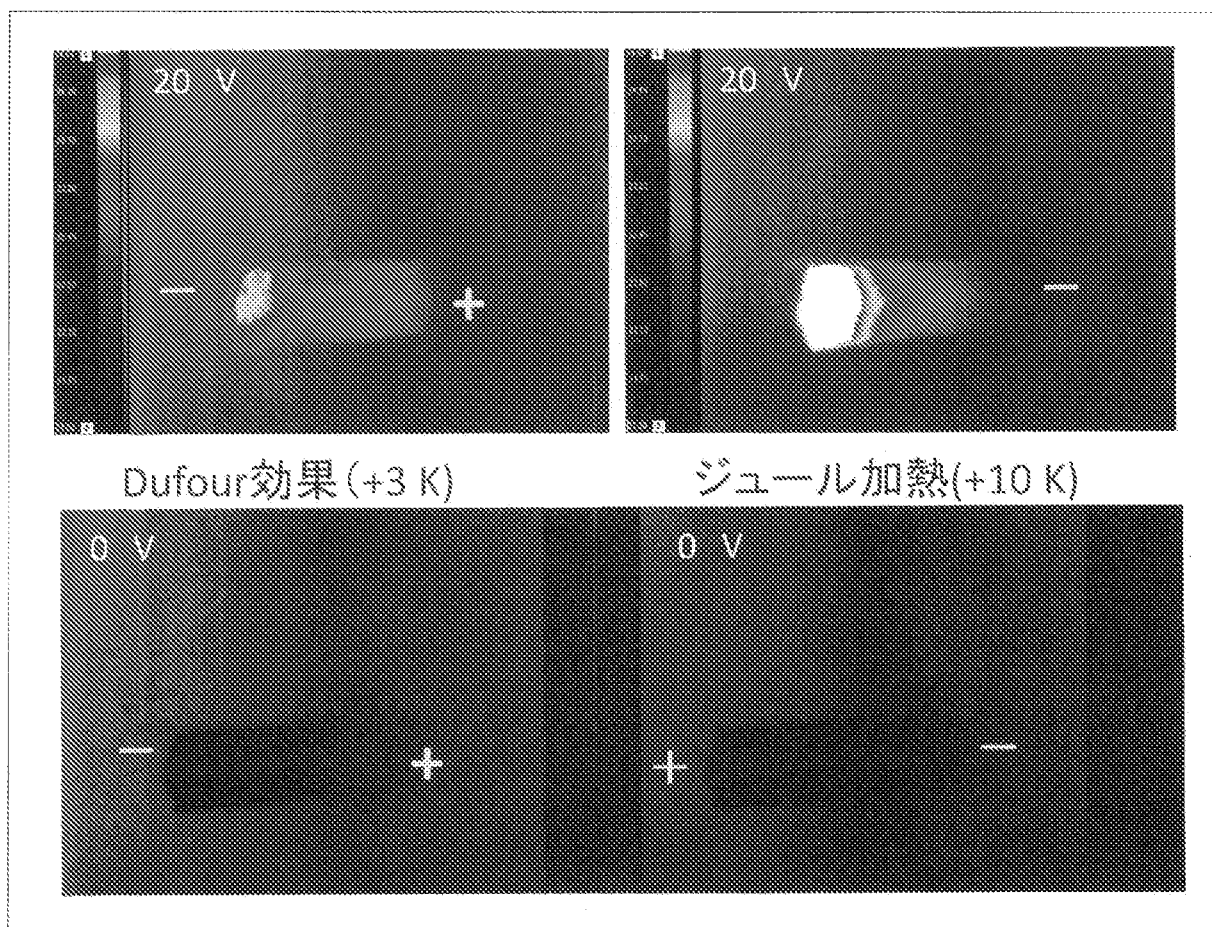
[図6]



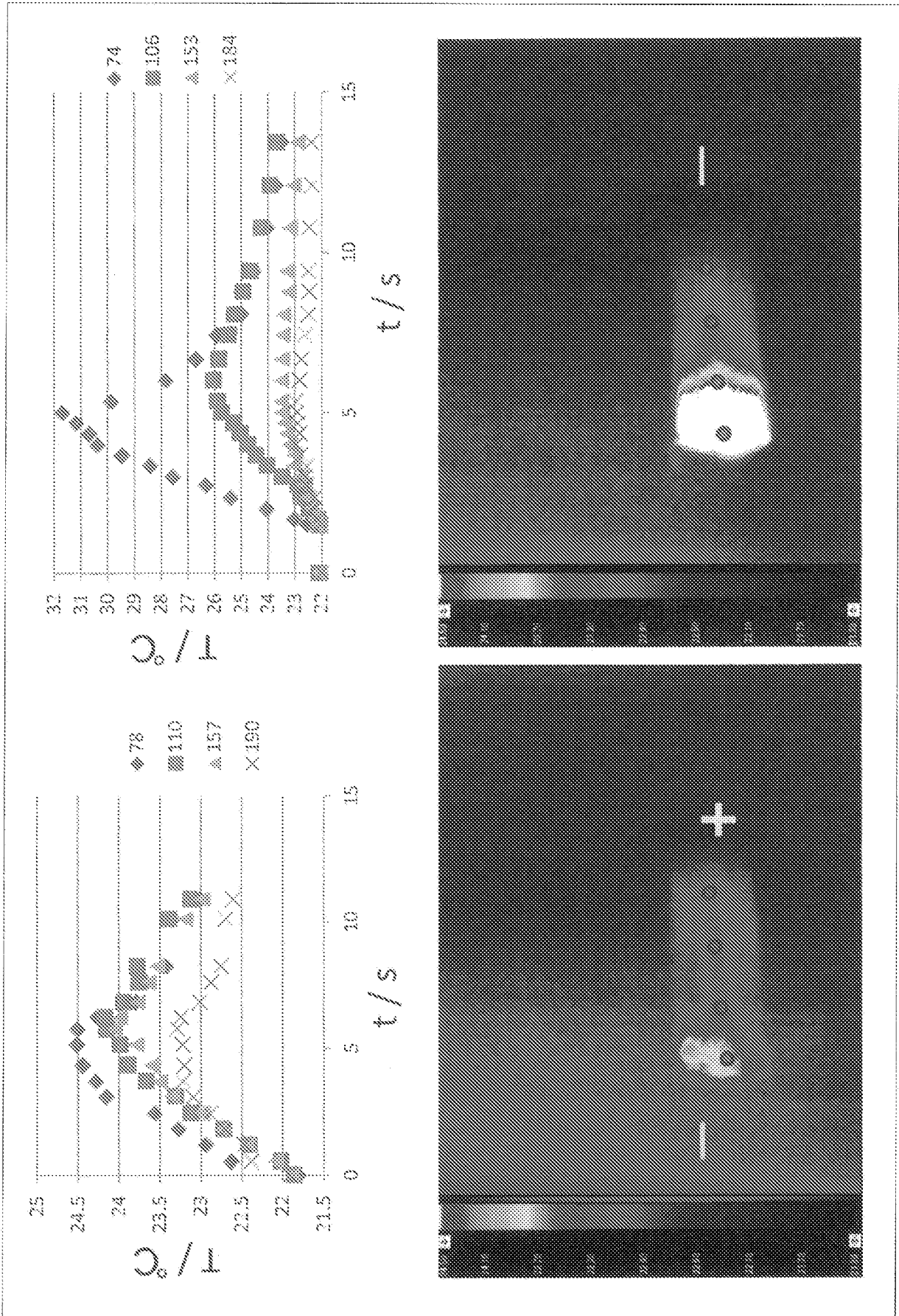
[図7]



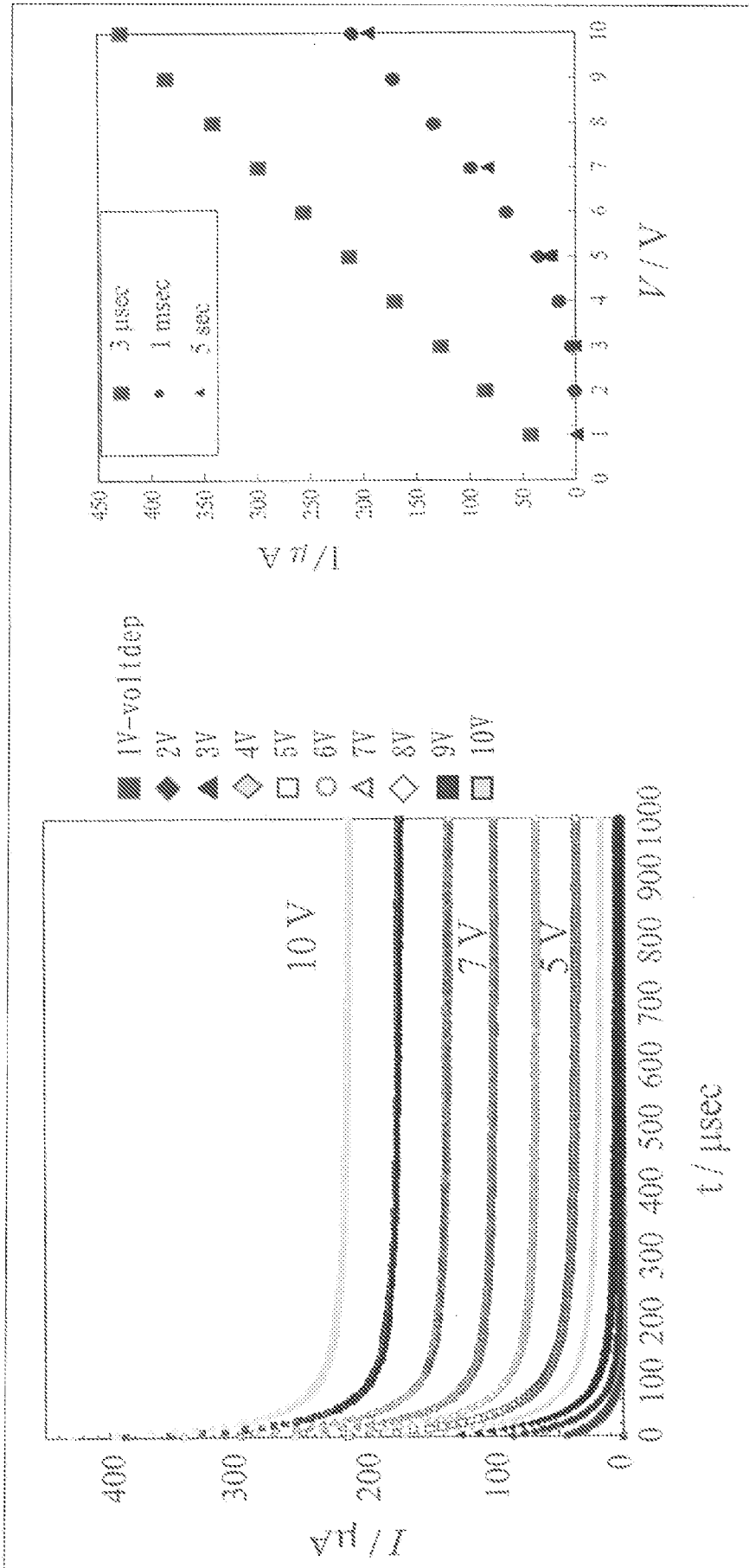
[図8]



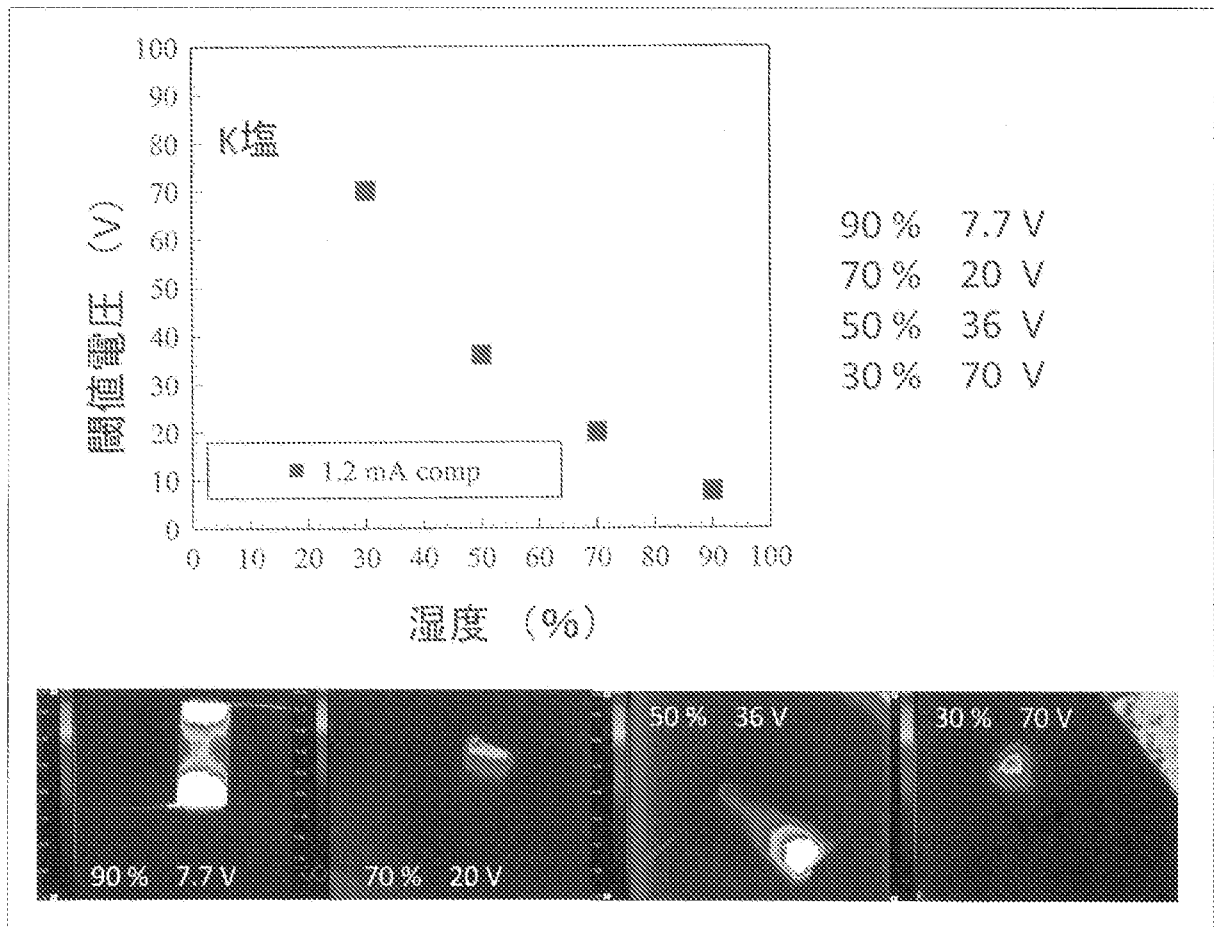
[9]



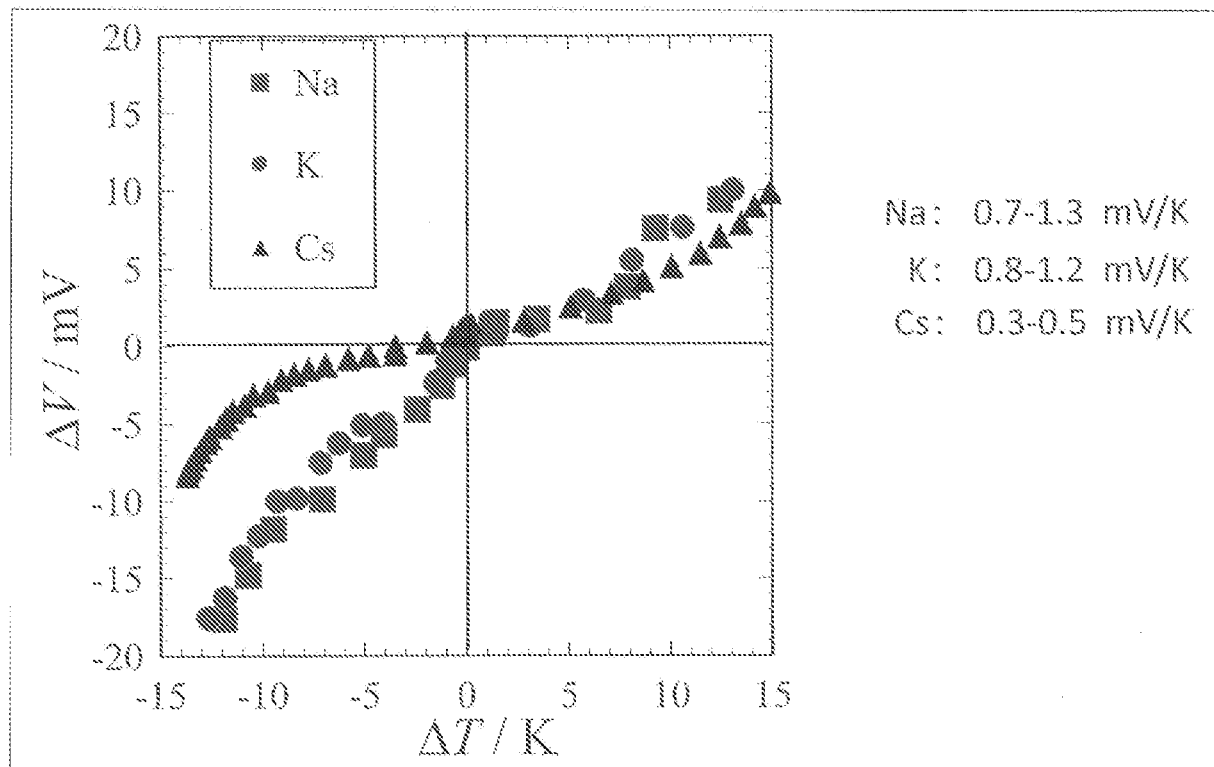
[図10]



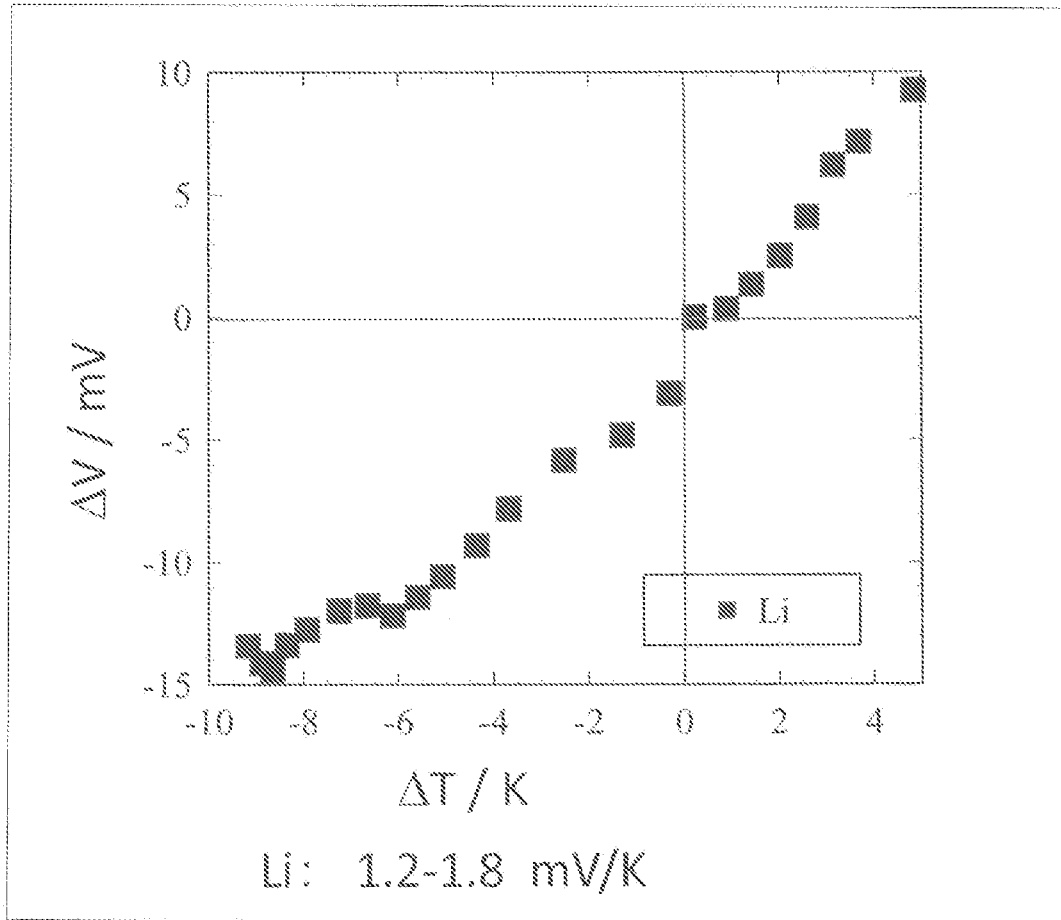
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017850

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01L35/14 (2006.01) i, C07F3/06 (2006.01) i, C07F15/00 (2006.01) i, C07F19/00 (2006.01) i, F25B21/02 (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</p>										
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01L35/14, C07F3/06, C07F15/00, C07F19/00, F25B21/02, H01L35/22, H01L35/24</p>										
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published examined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1922-1996</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published unexamined utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1971-2019</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Registered utility model specifications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1996-2019</td> </tr> <tr> <td style="padding-left: 20px;">Published registered utility model applications of Japan</td> <td style="text-align: right;">1994-2019</td> </tr> </table>			Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019	Registered utility model specifications of Japan	1996-2019	Published registered utility model applications of Japan	1994-2019
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996									
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019									
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019									
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019									
<p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus (JDreamIII)</p>										
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p>										
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.								
X A A	JP 2015-193572 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 05 November 2015, paragraphs [0042]-[0114] (Family: none) JP 2005-75870 A (KYOTO UNIVERSITY) 24 March 2005, entire text, all drawings (Family: none)	1-3, 11-13 4-10 1-13								
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>										
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table style="width:100%; border:none;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> "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 </td> <td style="width:50%; vertical-align:top;"> "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 </td> </tr> </table>			"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						
"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 03.07.2019		Date of mailing of the international search report 16.07.2019								
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.								

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/017850

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/056237 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 29 March 2018, entire text, all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2002-100420 A (KONICA CORPORATION) 05 April 2002, entire text, all drawings (Family: none)	1-13
P, X	WO 2018/079831 A1 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY) 03 May 2018, claims 1-11, paragraphs [0013]-[0033] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/14(2006.01)i, C07F3/06(2006.01)i, C07F15/00(2006.01)i, C07F19/00(2006.01)i, F25B21/02(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 (IPC))

Int.Cl. H01L35/14, C07F3/06, C07F15/00, C07F19/00, F25B21/02, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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)

JSTPlus (JDreamIII)

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	JP 2015-193572 A (宇部興産株式会社) 2015.11.05, [0042] - [0114] (ファミリーなし)	1-3, 11-13
A		4-10
A	JP 2005-75870 A (国立大学法人京都大学) 2005.03.24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

03.07.2019

国際調査報告の発送日

16.07.2019

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)

柴山 将隆

5 F

3035

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

C (続き) . 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
A	WO 2018/056237 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 2018.03.29, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2002-100420 A (コニカ株式会社) 2002.04.05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
P, X	WO 2018/079831 A1 (国立研究開発法人科学技術振興機構) 2018.05.03, 請求項 1-11, [0013] - [0033] (ファミリーなし)	1-13