

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5848284号
(P5848284)

(45) 発行日 平成28年1月27日(2016.1.27)

(24) 登録日 平成27年12月4日(2015.12.4)

(51) Int.Cl.	F 1
H01L 35/24	(2006.01) H01L 35/24
H01L 35/22	(2006.01) H01L 35/22
H01L 35/34	(2006.01) H01L 35/34
C08G 61/12	(2006.01) C08G 61/12

請求項の数 8 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2013-132804 (P2013-132804)	(73) 特許権者	306037311 富士フィルム株式会社 東京都港区西麻布2丁目26番30号
(22) 出願日	平成25年6月25日(2013.6.25)	(74) 代理人	100076439 弁理士 飯田 敏三
(65) 公開番号	特開2014-33189 (P2014-33189A)	(74) 代理人	100131288 弁理士 宮前 尚祐
(43) 公開日	平成26年2月20日(2014.2.20)	(74) 代理人	100155505 弁理士 野明 千雪
審査請求日	平成26年10月31日(2014.10.31)	(72) 発明者	高橋 依里 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-155983 (P2012-155983)		
(32) 優先日	平成24年7月11日(2012.7.11)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	安田 雅彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】熱電変換素子及びこれを用いた熱電変換材料

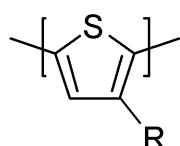
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有し、重合体中のRが置換するチオフェン環同士の結合におけるヘッド・トゥ・テイル結合の比率が95%未満であるポリチオフェン重合体と、カーボンナノチューブと、非共役高分子とを含有する熱電変換材料を、熱電変換層に用いた熱電変換素子。

【化1】

一般式(1)



10

(一般式(1)中、Rは炭素原子数3~20であって無置換の分岐アルキル基を表す。)

【請求項2】

前記一般式(1)において、Rが2-エチルヘキシル基、2-メチルブチル基、2-メチルヘキシル基または2-エチルオクチル基である請求項1に記載の熱電変換素子。

【請求項3】

20

前記一般式(1)において、Rが2-エチルヘキシル基である請求項1または2に記載の熱電変換素子。

【請求項4】

前記ポリチオフェン重合体中に含まれる、Fe、Zn、及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属不純物の濃度が1000ppm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

【請求項5】

前記熱電変換材料の全固形分中において、前記カーボンナノチューブの含有量が10～60質量%であり、かつ前記ポリチオフェン重合体と前記カーボンナノチューブとの含有比率が質量基準で1：4～4：1である請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
10

【請求項6】

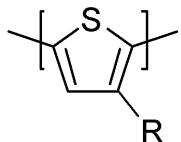
基材と、該基材上に一対の電極とを備え、該電極間に前記熱電変換層が配置されてなる請求項1～5のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

【請求項7】

下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有し、重合体中のRが置換するチオフェン環同士の結合におけるヘッド・トゥ・テイル結合の比率が95%未満であるポリチオフェン重合体と、カーボンナノチューブと、非共役高分子とを含有する熱電変換材料。

【化2】

一般式(1)



(一般式(1)中、Rは炭素原子数3～20であって無置換の分岐アルキル基を表す。)
)

【請求項8】

溶媒を含む、請求項7に記載の熱電変換材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換素子及び当該素子に用いる熱電変換材料に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、地球環境に配慮して、従来の化石エネルギーから再生可能エネルギーへの移行が求められてきている。再生可能エネルギーとしては、太陽光発電、風力発電、波力発電、振動発電、熱電発電等があるが、なかでも熱電発電は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、太陽熱発電、地熱発電、温水熱発電、工業炉や自動車からの排熱等、未利用の膨大な熱エネルギーを有効活用できる点で注目されている。また、熱電発電は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、可動部を必要としないため、体温で作動する腕時計や僻地用電源、宇宙用電源等に実用化されている。
40

【0003】

熱電発電には、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換することができる熱電変換材料、これを成形・加工してなる熱電変換素子(熱電発電素子)が用いられる。熱電変換効率の観点から、熱電変換材料として実用化段階にあるのは現在のところ無機材料である。しかし、これらの無機材料は材料自体が高価であったり、有害物質を含んでいたり、熱
50

電変換素子への加工工程が複雑である等の問題を有している。そのため、比較的廉価に製造でき、成膜等の加工も容易な有機熱電変換材料の研究が進められている。例えば、特許文献1，2には、カーボンナノチューブを用いた熱電変換材料が報告されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許出願公開第2010/0319750号明細書

【特許文献2】特開2008-305831号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高い導電性とともに、熱電変換に要求される熱起電力を備え、優れた熱電変換性能を示す熱電変換素子、及び当該素子に用いる熱電変換材料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】

【0006】

本発明者らは、有機熱電変換材料を用いた熱電変換素子について鋭意検討を行った。その結果、カーボンナノチューブ（以下、CNTと称する場合がある。）と、レジオランダム型のポリチオフェン重合体と、非共役高分子とを含有する組成物が、優れたCNT分散性及び成膜性を有するとともに、高い熱電変換性能を示し、熱電変換材料として有用であることを見出した。そして、当該材料を用いてなる熱電変換素子は、高い導電性とともに、熱電変換に要求される熱起電力を備え、優れた熱電変換性能を示すものであった。本発明は、これらの知見に基づき成されたものである。

【0007】

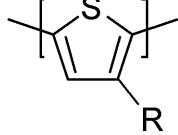
すなわち、上記の課題は以下の手段により達成された。

<1> 下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有し、重合体中のRが置換するチオフェン環同士の結合におけるヘッド・トゥ・テイル結合の比率が95%未満であるポリチオフェン重合体と、カーボンナノチューブと、非共役高分子とを含有する熱電変換材料を、熱電変換層に用いた熱電変換素子。

【0008】

【化1】

一般式(1)



【0009】

(一般式(1)中、Rは炭素原子数3～20であって無置換の分岐アルキル基を表す。)

<2> 前記一般式(1)において、Rが2-エチルヘキシル基、2-メチルブチル基、2-メチルヘキシル基または2-エチルオクチル基である<1>に記載の熱電変換素子。

<3> 前記一般式(1)において、Rが2-エチルヘキシル基である<1>または<2>に記載の熱電変換素子。

<4> 前記ポリチオフェン重合体中に含まれる、Fe、Zn、及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属不純物の濃度が1000ppm以下である<1>～<3>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<5> 前記熱電変換材料の全固形分中において、前記カーボンナノチューブの含有量が

10

20

30

40

50

10 ~ 60 質量%であり、かつ前記ポリチオフェン重合体と前記カーボンナノチューブとの含有比率が質量基準で 1 : 4 ~ 4 : 1 である < 1 > ~ < 4 > のいずれか 1 つに記載の熱電変換素子。

< 6 > 基材と、該基材上に一対の電極とを備え、該電極間に前記熱電変換層が配置されてなる < 1 > ~ < 5 > のいずれか 1 つに記載の熱電変換素子。

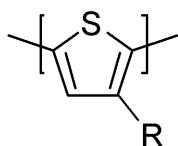
< 7 > 下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなる主鎖を有し、重合体中の R が置換するチオフェン環同士の結合におけるヘッド・トゥ・テイル結合の比率が 95 % 未満であるポリチオフェン重合体と、カーボンナノチューブと、非共役高分子とを含有する熱電変換材料。

10

【0010】

【化2】

一般式(1)



【0011】

20

(一般式(1)中、R は、炭素原子数 3 ~ 20 であって無置換の分岐アルキル基を表す。)

)

< 8 > 溶媒を含む、< 7 > に記載の熱電変換材料。

【0012】

本発明において「~」を用いて表される数値範囲は、「~」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本発明において置換基に関して $\times \times \times$ 基というときには、断りのない限り、その $\times \times \times$ 基に任意の置換基を有していてもよい。また、同一の符号で示された基が複数ある場合は、互いに同じであっても異なっていてもよい。

30

【発明の効果】

【0013】

本発明の熱電変換材料及びこれを用いた熱電変換素子は、高い導電性とともに、熱電変換に要求される熱起電力を備え、優れた熱電変換性能を有する。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の熱電変換素子の一例を模式的に示す図である。図1中の矢印は素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

【図2】本発明の熱電変換素子の一例を模式的に示す図である。図2中の矢印は素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

40

【図3】実施例で作成した熱電変換素子の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の熱電変換素子は、熱電変換層に、特定構造を有するポリチオフェン重合体、カーボンナノチューブ、及び非共役高分子を含有する熱電変換材料を用いるものである。

まず、本発明で用いる熱電変換材料とその成分について説明する。

【0016】

[熱電変換材料]

熱電変換材料や熱電変換素子の熱電変換性能は、下記式(A)で示される性能指數 ZT

50

によりはかることができる。下記式(A)から明らかなように、熱電変換性能向上には、熱起電力及び導電率を高めるとともに、熱伝導率を下げる必要となる。このように熱電変換性能には、導電率以外のファクターが大きく影響するため、一般的に導電率が高いとされる材料であっても、熱電変換材料として有効に機能するかは実際のところ未知数である。本発明の熱電変換材料は、後述の実施例で実証されているように、熱起電力を低下させることなく高い導電性を実現でき、熱電変換材料として用いるに足る高い熱電変換性能を備える。

$$\text{性能指數 } ZT = S^2 \cdot \kappa \cdot T / \sigma \quad (A)$$

S (V/K) : 热起電力 (ゼーベック係数)

(S/m) : 導電率

(W/mK) : 热伝導率

T (K) : 絶対温度

10

【0017】

[カーボンナノチューブ]

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。本発明においては、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。

20

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。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、本発明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。

【0018】

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。本発明に用いられる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、好ましくはアーク放電法及びCVD法により得られたものである。

30

CNTを製造する際には、同時にフラーレンやグラファイトや、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。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、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、純度を向上させる観点から好ましい。

【0019】

精製の後、得られたCNTを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。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纖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。

40

本発明においては、カットしたCNTだけではなく、あらかじめ短纖維状に作製したCNTも同様に使用できる。このような短纖維状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法を用いて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を得られる。このようにして作製された短纖維状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、短纖維状CNTはポーラスシリコンのようなポーラスな支持

50

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C N TをC V D法にて成長させることもできる。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C V Dを行うことによって基板上にC N Tを作製する方法でも配向した短纖維状のC N Tを作製することができる。さらには、エピタキシャル成長法によってS i C単結晶表面に配向した短纖維状C N Tを得ることもできる。

【0020】

本発明で用いるC N Tの平均長さは特に限定されないが、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、C N Tの平均長さが0.01μm以上1000μm以下であることが好ましく、0.1μm以上100μm以下であることがより好ましい。

本発明で用いるC N T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、C N Tの直径が0.4nm以上100nm以下であることが好ましく、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは15nm以下である。

【0021】

熱電変換材料中のC N Tの含有量は、全固形分中、10～60質量%であることが好ましく、10～50質量%であることがより好ましく、20～50質量%であることが特に好ましい。後述の実施例でも示されているように、本発明の熱電変換材料はC N Tの分散性に優れており、C N Tの含有量が高くて良好な成膜性が得られる。

【0022】

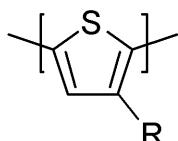
[ポリチオフェン重合体]

熱電変換材料に用いるポリチオフェン重合体は、下記一般式(1)で表されるアルキル置換チオフェン構造を繰り返し単位とし、当該繰り返し単位からなる主鎖を有する重合体で、且つポリマーの側鎖Rがポリマー主鎖に対して位置不規則的(レジオランダム)配列をとるポリチオフェン重合体である。当該ポリチオフェン重合体は、共役系の分子構造を有しており導電性高分子として機能する。

【0023】

【化3】

一般式(1)



【0024】

一般式(1)において、Rは炭素原子数1～20のアルキル基を表す。

Rは、直鎖アルキル基又は分岐アルキル基のいずれであってもよい。具体的には、直鎖アルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基が挙げられ、分岐アルキル基としてイソプロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルオクチル基等が例示できる。当該アルキル基は、さらに置換基を有していてもよいが、好ましくは無置換のアルキル基である。

【0025】

Rの炭素原子数は、4～12であることが好ましい。

さらに、Rは分岐アルキル基であることが好ましく、炭素原子数4～12の分岐アルキル基であることがより好ましく、2-エチルヘキシル基、2-メチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルオクチル基であることがさらに好ましく、2-エチルヘキシル基であることが特に好ましい。後述の実施例で示されているように、Rに分岐アルキル基を導入すると、熱電変換材料中でポリチオフェン重合体の溶解性とC N Tの分散性とが向

10

20

30

40

50

上して、良好な成膜性が得られる。

ここで、本発明では、Rは、炭素原子数3～20であって無置換の分岐アルキル基である。

【0026】

一般式(1)で表される繰り返し単位は、チオフェン環の3位にアルキル基Rを有する非対称構造であるため、これを重合して得られるポリ-アルキル置換チオフェンは、繰り返し単位同士の結合の際、各チオフェン環の2, 5位での結合の向きにより異方性が生じる。すなわち、一般式(1)で表される繰り返し単位は、チオフェン環の2位同士が結合したもの(HH結合体: head-to-head)、2位と5位が結合したもの(HT結合体: head-to-tail)、5位同士が結合したもの(TT結合体: tail-to-tail)の3種の結合様式をとり得る。10

重合体がHT結合のみからなる場合、ポリマー主鎖に対して側鎖(3位の置換基)が規則的に配列する。本発明では、このようなHT結合のみからなるポリマーを、レジオレギュラー(regioregular、位置規則的(配列))という。これに対し、重合体中に繰り返し単位のHT結合、HH結合、TT結合が混在している場合、ポリマー主鎖に対して側鎖が不規則に配列する。本発明では、このようなHT結合以外の結合様式を含んでいるポリマーを、レジオランダム(regiorandom、位置不規則的(配列))という。ポリマー中に含まれるこれらの結合様式の割合は、核磁気共鳴分光法(¹H-NMR)により測定することができる。20

【0027】

本発明では、一般式(1)で表される繰り返し単位が重合して得られるポリチオフェン重合体のなかでも、ポリマーの側鎖Rがポリマー主鎖に対して位置不規則的配列をとるレジオランダム型のポリチオフェン重合体を用いる。レジオランダム型であることは、重合体中の前記繰り返し単位の結合において、全結合数を100%としてHT(head-to-tail)結合比率(%)を測定することにより確認することができる。HT結合比率は、¹H-NMRにより、チオフェン環に結合するRのうち、該チオフェン環に直接結合する炭素原子上の水素原子のケミカルシフトの位置(2～4ppmの範囲)を解析することにより決定できる。30

具体的には、HT結合体の場合、例えば、n-プロピル基の場合、チオフェン環に直結する炭素原子上のプロトン、すなわちメチレンプロトンはトリプレットのシグナルが観測され、HH結合体の場合メチレンプロトンはHT結合体に対応するシグナルよりも高磁場側にマルチプレットのシグナルが観測され、これらのシグナルの積分値を比較することでHT結合比率を決定することができる。本発明ではHT結合比率として当該方法で測定された値を用いる。

本発明においては、ポリチオフェン重合体中におけるHT結合の比率は、95%未満である。HT結合の比率は90%以下が好ましく、80%以下が特に好ましい。HT結合比率の下限値は特に限定されないが、60%以上が実際的である。

【0028】

ポリチオフェン系化合物は、構成モノマーの結合様式の相違によってポリマーの導電性やその他の物性に影響を与えることが知られている。一般的には、ポリチオフェン系化合物中のHT結合の割合が多いほどポリマー主鎖の平面性が向上し、ポリマー間の-スタッキング構造を形成しやすいため、電荷の移動を容易にする上で好ましいとされている。そのため、導電性等の物性向上のためには、レジオレギュラー型ポリマーを用いることが好ましいとされるのがこれまでの技術常識であった。前述した特許文献、特開2008-238162号公報や特開2005-268582号公報も、レジオレギュラー型のポリチオフェン化合物を選択的に用いることで所望の性能向上を目指すものである。

これに対し本発明は、従来好ましいとされるレジオレギュラー型ではなく、レジオラン

50

ダム型のポリチオフェンを組成物の必須成分として用いることを特徴とする。後述の実施例で実証されているように、C N Tとともにレジオランダム型のポリチオフェン重合体を配合することで、組成物中で当該ポリチオフェンの溶解性が向上するとともに、C N Tの分散性も向上する。これらの効果は、特に側鎖Rが分岐アルキル基であるときに際立つ。

【0029】

本発明で用いるポリチオフェン重合体は、一般式(1)で表される繰り返し単位の繰り返し数が4~2000程度であることが好ましい。また、分子量は、重量平均分子量で5000~250,000であることが好ましく、10,000~200,000であることがより好ましく、15,000~170,000であることがさらに好ましい。当該重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により測定できる。

10

【0030】

本発明で用いるポリチオフェン重合体は、市販品を用いることもできるし、酸化剤を添加した酸化重合により原料モノマーを重合して合成することもできる。

【0031】

熱電変換材料中の当該ポリチオフェン重合体の含有量は、全固形分中、1~40質量%であることが好ましく、5~40質量%であることがより好ましく、5~30質量%であることがさらに好ましく、10~30質量%であることが特に好ましい。

また、熱電変換材料の固形分中におけるポリチオフェン重合体とC N Tとの含有比率(ポリチオフェン重合体:C N T)は、質量基準で1:4~4:1の範囲内であることが好ましく、1:4~3:1の範囲内であることがより好ましい。熱電変換材料中のポリチオフェン重合体とカーボンナノチューブとの含有比が上記範囲内であると、ポリチオフェン重合体の溶解性とC N T分散性がともに優れた熱電変換材料が得られ、その結果、良好な成膜性を実現でき、好ましい。

20

【0032】

一般的に、モノマーの重合反応には金属触媒を用いるため、合成されたポリマー中に触媒由来の金属不純物が混入していることが多い。本発明で用いるポリチオフェン重合体は、不純物濃度が質量基準で1000ppm以下であることが好ましい。ここで、不純物とは、Fe、Zn、及びNiから選ばれる少なくとも1種の金属を含む金属不純物をいう。当該不純物には、Fe、Zn、及びNiの金属元素やイオン、それらを含む化合物や錯体等が含まれる。金属不純物は、Fe、Zn、Ni以外の金属を含んでいてもよい。

30

ポリチオフェン重合体中の上記金属不純物の濃度が1000ppm以下であると、組成物へのポリチオフェンの溶解性が向上するため好ましい。より好ましくは900ppm以下であり、さらに好ましくは800ppm以下である。不純物濃度の下限値は小さいほどよく含まれないことが好ましいが、200ppm以上であることが実際的である。ポリチオフェン中の上記金属不純物の濃度は、ポリチオフェンを加熱分解したのち、灰分をICP質量分析法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)により測定することができ、本発明では当該測定値を用いる。

【0033】

ポリチオフェン重合体中の不純物濃度を低減させるには、再沈処理や重合反応後に得られた生成物溶液の濾過、水洗や、金属キレート剤含有水溶液による洗浄、重合体のソックスレー抽出法による洗浄などの方法が挙げられる。

40

【0034】

[非共役高分子]

熱電変換材料に用いる非共役高分子は、ポリマー主鎖の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、又は原子から構成されている高分子以外の高分子である。

本発明では、このような条件を満たす非共役高分子であれば、その種類は特に限定されず、通常知られている非共役高分子を用いることができる。好ましくは、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

50

ミド化合物、フッ素化合物及びシロキサン化合物からなる群より選ばれる化合物を重合してなる高分子化合物を用いる。

【0035】

ビニル化合物として、具体的には、ステレン、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、ステレンスルホン酸、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ールアミン類、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類、等が挙げられる。

(メタ)アクリレート化合物として、具体的には、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系モノマー、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クリレート系モノマー等が挙げられる。

カーボネート化合物を重合してなるポリマーの具体例として、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、ユピゼータ（商品名、三菱ガス化学株式会社製）、パンライト（商品名、帝人化成株式会社製）等が挙げられる。

エステル化合物として、具体的には乳酸が挙げられる。また、エステル化合物を重合してなるポリマーの具体例として、バイロン（商品名、東洋紡績株式会社製）等が挙げられる。

アミド化合物を重合してなるポリマーの具体例として、PA-100（商品名、T&K TOKA株式会社製）等が挙げられる。

イミド化合物を重合してなるポリマーの具体例として、ソルピー-6,6-PI（商品名、ソルピー工業株式会社製）等が挙げられる。

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。

シロキサン化合物として、具体的には、ジフェニルシロキサン、フェニルメチルシロキサン等が挙げられる。

【0036】

非共役高分子は単独重合体であってもよく、また共重合体であってもよい。
本発明では、非共役高分子として、ビニル化合物を重合してなる高分子化合物を用いることがより好ましい。

熱電変換材料中の非共役高分子の含有量は、ポリチオフェン重合体100質量部に対して、10～1500質量部であることが好ましく、30～1200質量部で有ることがより好ましく、80～1000質量部で有ることが特に好ましい。

【0037】

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など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、溶解度パラメータ(S_P値)が11以下の非共役高分子が好ましい。S_P値が11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、ポリエステル化合物、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン等が好ましく、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。

【0038】

熱電変換材料全量中において、CNT、ポリチオフェン重合体及び非共役高分子の各固形分濃度を合計した総固形分濃度が、3～20質量%であることが好ましく、4～15質量%であることがより好ましい。本発明の熱電変換材料では、材料中の固形分濃度が高い場合もCNTの分散性に優れ、良好な成膜性が得られる。

10

20

30

40

50

【0039】

[溶媒]

本発明の熱電変換材料は、上述したC N T、ポリチオフェン重合体及び非共役高分子に加えて、溶媒を含有することが好ましい。本発明の熱電変換材料は、溶媒中にポリチオフェン成分が溶解し、C N Tが分散されたC N T分散液であることがより好ましい。

溶媒は、各成分を良好に分散又は溶解できればよく、水、有機溶媒、及びこれらの混合溶媒を用いることができる。好ましくは有機溶媒であり、アルコール、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒、D M F、N M P、D M S Oなどの非プロトン性の極性溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン、ピリジンなどの芳香族系溶媒、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケントンなどのケトン系溶媒、ジエチルエーテル、T H F、t - ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライムなどのエーテル系溶媒などが好ましく、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒、D M F、N M Pなどの非プロトン性の極性溶媒、ジクロロベンゼン、キシレン、メシチレン、テトラリン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族系溶媒、T H Fなどのエーテル系溶媒等がより好ましい。

【0040】

また、溶媒は、あらかじめ脱気しておくことが好ましい。溶媒中における溶存酸素濃度を、10 p p m以下とすることが好ましい。脱気の方法としては、減圧下超音波を照射する方法、アルゴン等の不活性ガスをバーリングする方法などが挙げられる。

さらに、溶媒は、あらかじめ脱水しておくことが好ましい。溶媒中における水分量を、1000 p p m以下とすることが好ましく、100 p p m以下とすることがより好ましい。脱水の方法としては、モレキュラーシーブを用いる方法、蒸留など、公知の方法を用いることができる。

【0041】

熱電変換材料中の溶媒量は、熱電変換材料の全量に対して、90 ~ 99.5 質量%であることが好ましく、90 ~ 97 質量%であることがより好ましく、92.5 ~ 96 質量%であることがさらに好ましい。

【0042】

[ドーパント]

本発明の熱電変換材料は、適宜ドーパントを含有してもよい。ドーパントは導電性高分子である前記ポリチオフェン重合体にドープされる化合物で、ポリチオフェンをプロトン化する或いはポリチオフェンの 共役系から電子を取り除くことで、ポリチオフェンを正の電荷でドーピング(p型ドーピング) することができるものであればよい。具体的には、下記のオニウム塩化合物、酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物等を用いることができる。

【0043】

1. オニウム塩化合物

ドーパントとして用いるオニウム塩化合物は、活性エネルギー線(放射線や電磁波等)の照射、熱の付与等のエネルギー付与によって酸を発生する化合物(酸発生剤、酸前駆体)であることが好ましい。このようなオニウム塩化合物として、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、カルボニウム塩がより好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が特に好ましい。当該塩を構成するアニオン部分としては、強酸の対アニオンが挙げられる。

【0044】

2. 酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物

本発明でドーパントとして用いる酸化剤としては、ハロゲン(C l₂, B r₂, I₂, I C l, I C l₃, I B r, I F)、ルイス酸(P F₅, A s F₅, S b F₅, B F₃, B C l₃, B B r₃, S O₃)、遷移金属化合物(F e C l₃, F e O C l, T i C l₄)

10

20

30

40

50

, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₆, WC₆, UF₆, LnCl₃ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Smなどのランタノイド)、その他O₂, O₃, XeOF₄, (NO₂⁺) (SbF₆⁻), (NO₂⁺) (SbCl₆⁻), (NO₂⁺) (BF₄⁻), FSO₂OOSO₂F, AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃ · 6H₂O等が挙げられる。

酸性化合物としては、下記に示すポリリン酸、ヒドロキシ化合物、カルボキシ化合物、又はスルホン酸化合物、プロトン酸(HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H, CISO₃H, CF₃SO₃H, 各種有機酸, アミノ酸など)が挙げられる。

電子受容体化合物としては、TCNQ(テトラシアノキノジメタン)、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、ハロゲン化テトラシアノキノジメタン、1,1-ジシアノビニレン、1,1,2-トリシアノビニレン、ベンゾキノン、ペンタフルオロフェノール、ジシアノフルオレノン、シアノ-フルオロアルキルスルホニル-フルオレノン、ピリジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ピリドピラジン、ベンゾチアジアゾール、ヘテロサイクリックチアジアゾール、ポルフィリン、フタロシアニン、ボロンキノレート系化合物、ボロンジケトネート系化合物、ボロンジイソインドメン系化合物、カルボラン系化合物、その他ホウ素原子含有化合物、又はChemistry Letters, 1991年, p. 1707-1710に記載の電子受容性化合物などが挙げられる。

【0045】

- ポリリン酸 -

ポリリン酸には、ニリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、メタリン酸及ポリリン酸、及びこれらの塩が含まれる。これらの混合物であってもよい。本発明ではポリリン酸は、ニリン酸、ピロリン酸、三リン酸、ポリリン酸であることが好ましく、ポリリン酸であることがより好ましい。ポリリン酸は、H₃PO₄を充分なP₄O₁₀(無水リン酸)とともに加熱することにより、或いはH₃PO₄を加熱して水を除去することにより合成できる。

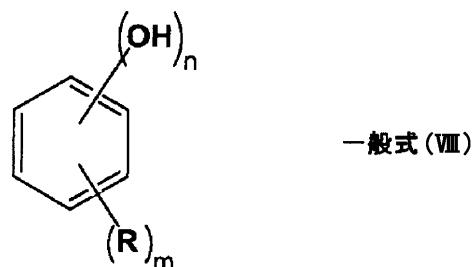
【0046】

- ヒドロキシ化合物 -

ヒドロキシ化合物は水酸基を少なくとも1つ有する化合物であればよく、フェノール性水酸基を有することが好ましい。ヒドロキシ化合物としては、下記一般式(VIII)で表される化合物が好ましい。

【0047】

【化4】



【0048】

一般式(VIII)中、Rはスルホ基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基を表し、nは1~6を示し、mは0~5を示す。

Rとしては、スルホ基、アルキル基、アリール基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、スルホ基がより好ましい。

nは、1~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が更に好ましい。

mは、0~5であり、0~4が好ましく、0~3が更に好ましい。

【0049】

- カルボキシ化合物 -

10

20

30

40

50

カルボキシ化合物としてはカルボキシ基を少なくとも1つ有する化合物であればよく、下記一般式(IX)又は(X)で表される化合物が好ましい。

【0050】

【化5】



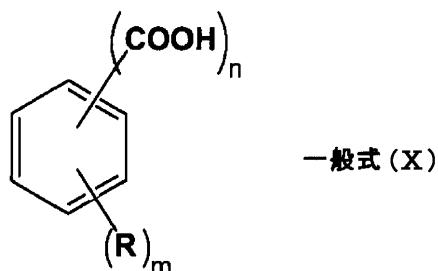
【0051】

一般式(IX)中、Aは二価の連結基を表す。該二価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基又はアルケニレン基と、酸素原子、硫黄原子又は窒素原子との組み合わせが好ましく、アルキレン基又はアリーレン基と、酸素原子又は硫黄原子との組み合わせがより好ましい。なお、二価の連結基がアルキレン基と硫黄原子との組み合わせの場合、当該化合物はチオエーテル化合物にも該当する。このようなチオエーテル化合物の使用も好適である。

Aで表される二価の連結基がアルキレン基を含むとき、該アルキレン基は置換基を有していてもよい。該置換基としては、アルキル基が好ましく、カルボキシ基を置換基として有することがより好ましい。

【0052】

【化6】



【0053】

一般式(X)中、Rはスルホ基、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基を表し、nは1~6を示し、mは0~5を示す。

Rとしては、スルホ基、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、スルホ基、アルコキシカルボニル基がより好ましい。

nは、1~5が好ましく、1~4がより好ましく、1~3が更に好ましい。

mは、0~5であり、0~4が好ましく、0~3が更に好ましい。

【0054】

-スルホン酸化合物-

スルホン酸化合物は、スルホ基を少なくとも1つ有する化合物であり、スルホ基を2つ以上有する化合物が好ましい。スルホン酸化合物として好ましくは、アリール基、アルキル基に置換されたものであり、より好ましくは、アリール基に置換されたものである。

なお、上記で説明したヒドロキシ化合物及びカルボキシ化合物において、置換基としてスルホ基を有する化合物も好適である。

【0055】

これらのドーパントは、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。ドーパントの使用量は、ドーピング効果の観点から、前記ポリチオフェン重合体100質量部に対して5質量部以上使用することが好ましく、5~40質量部使用することがより好ましく、5~30質量部使用することがさらに好ましい。

【0056】

[他の成分]

本発明の熱電変換材料は、上記の各成分に加えて、他の成分を含んでいてもよい。

塗布時のムラを防ぐ観点からは、界面活性剤を含有することができる。

10

20

30

40

50

分散安定性を向上させるために、水酸化リチウム、過硫酸アンモニウム、紫外線吸収剤、重合禁止剤、レベリング添加剤、マット剤などを含有させることができる。

膜強度、粘度を調整する観点からは、シリカ、チタニア、ジルコニア等の無機微粒子、(架橋)ポリマー微粒子、シランカップリング剤、ワックス類などを含有させることができ。特に、シリカ、チタニアの添加は、粘度増加による、分散性の向上の観点で好ましい。

他にも、酸化防止剤、対光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤等を適宜含有してもよい。

これらの成分の含有量は、熱電変換材料の全質量に対し、0.1～5質量%程度であることが好ましい。

【0057】

10

[熱電変換材料の調製]

本発明の熱電変換材料は、上記の各成分を混合して調製することができる。好ましくは、溶媒にCNT、ポリチオフェン重合体及び非共役高分子を添加して混合し、各成分を溶解又は分散させて調製する。各成分の添加・混合順序は特に限定されないが、予め溶媒中にポリチオフェン重合体を所定量添加した後、CNTを所定量添加して分散させ、さらに非共役高分子を加えることが好ましい。

調製方法に特に制限はなく、通常の混合方法・装置等を用いて行うことができる。例えば、メカニカルホモジナイザー法、ジョークラッシャ法、超遠心粉碎法、カッティングミル法、自動乳鉢法、ディスクミル法、ボールミル法、超音波ホモジナイザー法、超高压ホモジナイザー法、ロールミル分散法などの分散方法を用いることができる。

また、必要に応じ、これらの方法を2つ以上組み合わせて用いててもよい。好ましい分散方法の組み合わせは、メカニカルホモジナイザー法と超音波分散法、超音波ホモジナイザー法とロールミル分散法、超高压ホモジナイザー法とロールミル分散法であり、より好ましくは超音波ホモジナイザー法とロールミル分散法、超高压ホモジナイザー法とロールミル分散法である。組み合わせの順番としては、超音波ホモジナイザー法、もしくは超高压ホモジナイザー法で分散後、ロールミル分散法を行うことが好ましい。この順番で行うことと、超音波ホモジナイザー法、もしくは超高压ホモジナイザー法で粘度が増加したのち、ロールミル分散法でさらにCNTの分散を行うことができる。

【0058】

20

熱電変換材料の調製は、大気中で行うこともできるが、不活性雰囲気において行うことが好ましい。不活性雰囲気とは、酸素濃度が大気中濃度よりも少ない状態のことをいう。好ましくは、酸素濃度が10%以下の雰囲気である。不活性雰囲気にする方法としては、窒素、アルゴンなどの気体で大気を置換させる方法が挙げられ、好ましく用いられる。

また、調製時の温度は、0から50の範囲であることが好ましい。

【0059】

30

得られた熱電変換材料中に含まれるCNTには、欠陥のあるCNTが含まれていることがある。このようなCNTの欠陥は、熱電変換材料の導電性を低下させるため、低減化することが好ましい。熱電変換材料中のCNTの欠陥の量は、ラマンスペクトルのG-バンドとD-バンドの比率G/Dで見積もることができる。G/D比が高いほど欠陥の量が少ないCNT材料であると推定できる。本発明においては、熱電変換材料のG/D比が1.0以上であることが好ましく、3.0以上であることがより好ましい。

40

【0060】

[熱電変換素子]

本発明の熱電変換素子は、本発明の熱電変換材料を熱電変換層に用いてなるものであればよい。熱電変換層は、基材上に前記熱電変換材料を成形して得られるものであればよく、その形状や調製方法等は特に限定されないが、本発明の熱電変換材料はCNTの分散性が良いため、基材上に塗布・成膜して熱電変換層を形成することができる。

成膜方法は特に限定されず、例えば、スピンドルコート、エクストルージョンダイコート、ブレードコート、バーコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート、インクジェット法など、公知の塗布方法を

50

用いることができる。

塗布後は、必要に応じて乾燥工程を行う。例えば、熱風を吹き付けることにより溶媒を揮発、乾燥させることができる。

【0061】

基材には、ガラス、透明セラミックス、金属、プラスチックフィルム等の基板を用いることができる。本発明に用い得るプラスチックフィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ(1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレン-2,6-フタレンジカルボキシレート、ビスフェノールAとイソ及びテレフタル酸のポリエステルフィルム等のポリエステルフィルム、製品名ゼオノアフィルム(日本ゼオン社製)、アートンフィルム(JSR社製)、スミライトFS1700(住友ベークライト社製)等のポリシクロオレフィンフィルム、製品名カプトン(東レ・デュポン社製)、アピカル(カネカ社製)、ユービレックス(宇部興産社製)、ポミラン(荒川化学社製)等のポリイミドフィルム、製品名ピュアエース(帝人化成社製)、エルメック(カネカ社製)等のポリカーボネットフィルム、製品名スミライトFS1100(住友ベークライト社製)等のポリエーテルエーテルケトンフィルム、製品名トレリナ(東レ社製)等のポリフェニルスルフィドフィルム等が挙げられる。使用条件や環境により適宜選択せざるが入手の容易性、好ましくは100以上耐熱性、経済性及び効果の観点から、市販のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、各種ポリイミドやポリカーボネットフィルム等が好ましい。特に、熱電変換層との圧着面に各種電極材料を設けた基材を用いることが好ましい。この電極材料としてはITO、ZnO等の透明電極、銀、銅、金、アルミニウム、クロム、ニッケルなどの金属電極、CNT、グラフェンなどの炭素材料、PEDOT/PSS等の有機材料、銀、カーボンなどの導電性微粒子を分散した導電性ペースト、銀、銅、アルミニウムなどの金属ナノワイヤーを含有する導電性ペースト等が使用できる。
10
20

【0062】

[熱電変換素子の構成]

本発明の熱電変換素子は、本発明の熱電変換材料を用いた熱電変換層を有するものであればよく、その構成については特に限定されない。好ましくは基材(基板)と、当該基材上に設けられた熱電変換層とを備えた素子であり、より好ましくは、これらを電気的に接続する電極をさらに有する素子であり、さらに好ましくは、基材と、基材上に一対の電極とを備え、該一対の電極間に熱電変換層が配置されている素子である。
30

本発明の熱電変換素子の構造の一例として、図1に示す素子(1)及び図2に示す素子(2)の構造が挙げられる。図1に示す素子(1)は、第1の基材(12)上に、第1の電極(13)及び第2の電極(15)を含む一対の電極と、該電極間に本発明の熱電変換材料の層(14)を備える素子である。第2の電極(15)は第2の基材(16)表面に配設されており、第1の基材(12)及び第2の基材(16)の外側には互いに対向して金属板(11及び17)が配設される。図2に示す素子(2)は、第1の基材(22)上に、第1の電極(23)及び第2の電極(25)が配設され、その上に熱電変換材料の層(24)が設けられている。図1及び2中、矢印は、熱電変換素子の使用時における温度差の向きを示す。
40

本発明の熱電変換素子は、基材上に本発明の熱電変換材料が膜(フィルム)状に設けられ、この基材を上記第1の基材(12、22)として機能させることが好ましい。すなわち、基材表面(熱電変換層との圧着面)に、上述した各種電極材料が設けられ、その上に本発明の熱電変換材料を用いて形成された熱電変換層が設けられた構造であることが好ましい。

【0063】

形成された熱電変換層は、一方の表面が基材で覆われているが、これを用いて熱電変換素子を調製するに際しては、他方の表面にも基材(第2の基材(16、26))を圧着させることが、膜の保護の観点から好ましい。また、この第2の基材(16)表面(熱電変
50

換層との圧着面)には上記各種電極材料を予め設けておいてもよい。また、第2の基材と熱電変換層との圧着は、密着性向上の観点から100～200程度に加熱して行うことが好ましい。

【0064】

本発明の熱電変換素子において、熱電変換層の膜厚は、0.1μm～1000μmが好ましく、1μm～100μmがより好ましい。膜厚をこの範囲にすることで、温度差を付与しやすく、膜内の抵抗の増大を防ぐことができる。

また、第1及び第2の基材の厚さは取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは30～3000μm、より好ましくは50～1000μm、さらに好ましくは100～1000μm、特に好ましくは200～800μmである。基材の厚みをこの範囲にすることで、熱伝導率が低下せず、外部衝撃による膜(熱電変換層)の損傷も起こりにくい。10

一般に熱電変換素子では、有機薄膜太陽電池用素子等の光電変換素子と比べて、熱電変換層の塗布・成膜が有機層1層分でよく、簡便に素子を製造できる。特に、本発明の熱電変換材料を用いると有機薄膜太陽電池用素子と比較して100倍～1000倍程度の厚膜化が可能であり、空気中の酸素や水分に対する化学的な安定性が向上する。10

【0065】

本発明の熱電変換素子は、熱電発電用物品の発電素子として好適に用いることができ、具体的には、温泉熱発電機、太陽熱発電機、廃熱発電機等の発電機や、腕時計用電源、半導体駆動電源、小型センサー用電源等の用途に好適に用いることができる。

【実施例】

【0066】

以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。20

【0067】

実施例、参考例及び比較例には、以下のポリチオフェンを用いた。

ポリチオフェン1(レジオランダム、HT結合比率：<90%)

ポリチオフェン1(レジオレギュラー、HT結合比率：95%)

ポリチオフェン2(レジオランダム、HT結合比率：<90%)

ポリチオフェン2(レジオレギュラー、HT結合比率：95%)

ポリチオフェン3(レジオランダム、HT結合比率：<90%)

ポリチオフェン4(レジオランダム、HT結合比率：<90%)

ポリチオフェン5(レジオランダム、HT結合比率：78%)

ポリチオフェン6(レジオランダム、HT結合比率：72%)30

【0068】

なお、ポリチオフェン1～4は、いずれもAldrich社製のものを用い、ポリチオフェン5～6は、下記で合成したものを用いた。

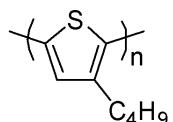
ポリチオフェン重合体のHT結合比率は、¹H-NMRにおいてメチレン領域のチエニル基結合性メチレンプロトンのシグナルの積分値を解析することにより確認した。

用いたポリチオフェン1～6の構造を下記に示す。40

【0069】

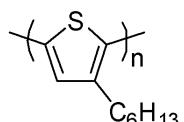
【化7】

ポリチオフェン1：ポリ(3-ブチル)チオフェン
重量平均分子量：68,000



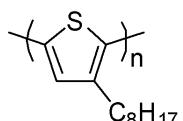
ポリチオフェン2：ポリ(3-ヘキシル)チオフェン
重量平均分子量：87,000

10

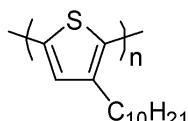


ポリチオフェン3：ポリ(3-オクチル)チオフェン
重量平均分子量：98,000

20

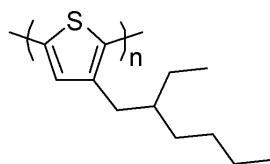


ポリチオフェン4：ポリ(3-デシル)チオフェン
重量平均分子量：121,000

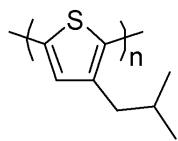


ポリチオフェン5：ポリ(3-(2-エチルヘキシル))チオフェン
重量平均分子量：127,000

30



ポリチオフェン6：ポリ(3-(2-イソブチル))チオフェン
重量平均分子量：60,000



【0070】

ポリチオフェン5は、下記の方法で合成した。

[3-(2-エチルヘキシル)チオフェンモノマーAの合成]

窒素気流下、3-ブロモチオフェン 3.27 g (20 mmol) を脱水T H F 20 mL に溶解、0 に冷却した。その溶液に2-エチルヘキシルマグネシウムプロミド(1 M ジエチルエーテル溶液) 2.4 mL (2.4 mmol) を滴下し、滴下終了後、3 時間加熱還流した。反応溶液を放冷却後、水、10% 塩酸水溶液を加えて有機層を分離した後、

40

50

有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフ（ヘキサン 100%）で精製することにより、無色のチオフェンモノマー A を 2.6 g（収率 66%）得た。得られた化合物は ¹H-NMR により、目的化合物であることを確認した。

[ポリチオフェン 5 の重合]

窒素気流下、塩化鉄（III） 0.82 g (5.06 mmol) をクロロホルム 10 mL に溶解し、上記で合成したチオフェンモノマー A 0.25 g (1.27 mmol) を添加して室温にて 2 時間攪拌した。反応溶液に水・メタノールを加えて反応を停止し、生じた黒色沈殿物をクロロホルム 100 mL に再溶解した後、さらに水 100 mL を加えて攪拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて赤色沈殿を得た。この沈殿をアセトン：メタノール = 1 : 1 (体積比) 溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフェン 5 を得た。得られた化合物は ¹H-NMR により、目的化合物であることを確認した。また、2-エチルヘキシル基の 1 位のメチレンプロトンの積分比より、HT 結合比率が 78% であることを確認した。

¹H-NMR : 0.89 (6H)、1.29 (8H)、1.70 (1H)、2.49、2.75 (-CH₂)、6.9 (br, Ar)

【0071】

ポリチオフェン 6 は、下記の方法で合成した。

[3-(イソブチル)チオフェンモノマー B の合成]

窒素気流下、3-ブロモチオフェン 3.27 g (20 mmol) を脱水 THF 20 mL に溶解、0 に冷却した。その溶液にイソブチルマグネシウムプロミド (1M THF) 2.4 mL (2.4 mmol) を滴下し、滴下終了後、3 時間加熱還流した。反応溶液を放冷後、水、10% 塩酸水溶液を加えて有機層を分離した後、有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、クレーゲルロール蒸留で精製することにより、無色のチオフェンモノマー B を 12.6 g (収率 36%) 得た。得られた化合物は ¹H-NMR により、目的化合物であることを確認した。

[ポリチオフェン 6 の重合]

窒素気流下、塩化鉄（III） 0.82 g (5.06 mmol) をクロロホルム 10 mL に溶解し、上記で合成したチオフェンモノマー B 0.18 g (1.27 mmol) を添加して室温にて 2 時間攪拌した。反応溶液に水・メタノールを加えて反応を停止し、生じた黒色沈殿物をクロロホルム 100 mL に再溶解した後、さらに水 100 mL を加えて攪拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて赤色の沈殿物を得た。この沈殿物をアセトン：メタノール = 1 : 1 (体積比) 溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフェン 6 を得た。得られた化合物は ¹H-NMR により、目的化合物であることを確認した。また、イソブチル基の 1 位のメチレンプロトンの積分比より、HT 結合比率が 72% であることを確認した。

¹H-NMR : 0.95 (6H)、2.05 (1H)、2.5、2.7 (-CH₂)、6.9 (br, Ar) 0.89 (6H)、1.29 (8H)、1.70 (1H)、2.49、2.75 (br, Ar)、6.9 (br, Ar)

【0072】

各ポリチオフェン重合体の重量平均分子量は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフ）によるポリスチレン換算値として求めた。詳細には、各ポリチオフェン重合体に o-ジクロロベンゼンを加えて 145 で溶解し、1.0 μm の焼結フィルターでろ過して 0.15 w/v % の試料溶液を調製し、下記条件にて測定した。

装置：「Alliance GPC 2000 (Waters 社製)」

カラム：TSKgel GMH₆-HT × 2 + TSKgel GMH₆-HTL × 2

10

20

30

40

50

(いずれも 7 . 5 mm I . D . × 30 cm、東ソー社製)

カラム温度：140

検出器：示差屈折率計

移動相：o - ジクロロベンゼン

【 0 0 7 3 】

参考例 1 - 1

1 . カーボンナノチューブ分散ペーストの作製

上記ポリチオフェン 1 (レジオランダム) 320 mg に、 o - ジクロロベンゼン 40 m 10
l を加えて、超音波洗浄機「 U S - 2 」 (井内盛栄堂 (株) 製、出力 120 W 、間接照射) を用いて、ポリチオフェン溶液 1 - 1 を作製した。ポリチオフェンの溶解性を下記の手法で評価した。

次に、溶液 1 - 1 に单層カーボンナノチューブとして A S P - 100 F (Hanwha nanotech 社製、純度 95 %) 640 mg を加え、超音波ホモジナイザー V C - 750 (SONICS & MATERIALS . Inc 製、テーパーマイクロチップ (プローブ径 6 . 5 mm) 使用、出力 40 W 、直接照射、 Duty 比 50 %) を用いて、 30 で 30 分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「 U S - 2 」 (井内盛栄堂 (株) 製、出力 120 W 、間接照射) を用いて、 30 で 60 分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液 1 - 1 を作製した。

次に、分散液 1 - 1 に非共役高分子として重合度 2 , 000 のポリスチレン (和光純薬製) 1 . 28 g を添加し、 50 の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置 A R E - 250 (シンキー製) で回転数 2 , 000 rpm 、攪拌時間 5 分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト 1 - 1 を作製した。このペースト中の固形分濃度は 4 . 1 質量 % で、固形分中の C N T 含有率は 28 . 5 質量 % であった。 C N T の分散性を下記の手法で評価した。

【 0 0 7 4 】

2 . 热電变换層の作製

上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 1 - 1 を基板上に成膜して、热電变换層を形成した。

詳細には、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、 10 分間 U V - オゾン処理を行った厚み 1 . 1 mm のガラス基板上に、レーザー加工で形成した開口部 13 × 13 mm を有し、かつ厚み 2 mm のメタルマスクをかぶせた。次に、開口部に上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 1 - 1 を注入したのち、メタルマスクを取り外し、次いでガラス基板を 80 のホットプレート上で加熱乾燥させて、热電变换層 1 - 1 を作製し、その成膜性、導電率、及び热電性能を評価した。

【 0 0 7 5 】

3 . 热電变换素子の作製

上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 1 - 1 を用いて、図 3 に示す热電变换素子を作製した。

詳細には、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、大きさ 40 × 50 mm 、厚み 1 . 1 m のガラス基板 (32) 上に、エッティングにより形成した開口部 20 × 20 mm のメタルマスクを用いて、イオンプレーティング法によりクロムを 100 nm 、次に金を 200 nm 積層成膜 (30 及び 31) することにより、電極 1 (33) を形成した。

次に、レーザー加工で形成した開口部 13 × 13 mm を有し、かつ厚み 2 mm のメタルマスクを用いて、上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 1 - 1 を注入し、次いでガラス基板を 80 のホットプレート上で加熱乾燥させて、電極 1 上に热電变换層 1 - 1 (34) を形成した。

次に、導電性ペーストドータイト D - 550 (藤倉化成製、銀ペースト) をスクリーン印刷法により塗布して、热電变换層 1 - 1 上に電極 2 (35) を成膜し、热電变换素子 1 - 1 (3) を作製し、その热起電力を評価した。

10

20

30

40

50

【0076】

4. 試験方法

本発明の実施例及び比較例における特性等の試験方法は以下の通りである。

[ポリチオフェン溶解性]

ポリチオフェン溶解性は、溶媒への溶解時において、目視により下記の4段階の基準で評価した。

1：溶媒への溶解時間が1分より短かった。

2：溶媒への溶解時間が1分以上5分未満の範囲であった。

3：溶媒への溶解時間が5分以上15分未満の範囲であった。

4：溶媒への溶解時間が15分以上であった。 10

【0077】

[CNT分散性]

CNT分散性はペーストをスライドガラスに滴下し、カバーガラスをのせたのち、目視により観察し、および下記の4段階の基準で評価した。

1：黒色の凝集物が観測されなかった。

2：大きさ0.5mm未満の黒色の凝集物が観測された。

3：大きさ0.5mm以上、1mm未満の黒色の凝集物が観測された。

4：凝集物が基準3を超える量観察された。 20

【0078】

[成膜性]

成膜性は目視により下記の3段階の基準で評価した。

1：メタルマスクの開口部にくらべ、熱電変換層の大きさが1.5倍以下

2：メタルマスクの開口部にくらべ、熱電変換層の大きさが1.5倍より大きく、2.0倍以下

3：メタルマスクの開口部にくらべ、熱電変換層の大きさが2.0倍より大きい

【0079】

[導電率測定]

熱電変換材料の導電率は「低抵抗率計：ロレスタGP」((株)三菱化学アナリティック製)を用い表面抵抗率(単位： Ω)を測定し、触針型膜厚計により膜厚(単位：cm)を測定し、下記式より導電率(S/cm)を算出した。 30

$$(導電率) = 1 / ((表面抵抗) \times (膜厚))$$

【0080】

[熱電性能：PF]

熱電変換材料の熱電性能は、熱電特性測定装置 MODEL RZ2001i(オザワ科学社製)を用い、温度100の大気雰囲気で測定を行い、ゼーベック係数(V/K)と導電率(S/m)を測定した。得られたゼーベック係数と導電率から、熱電特性としてPower Factor(PF)を、下記式より算出した。

$$PF(\mu W/(m \cdot K)) = (\text{ゼーベック係数})^2 \times (\text{導電率})$$

【0081】

[熱起電力]

熱電変換素子の熱起電力は、熱電変換素子のガラス基板を表面温度80のホットプレートで加熱した際に、電極1-電極2間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーターR6581(アドバンテスト社製)で測定した。

【0082】

参考例1-2、1-3および実施例1-1、1-2

参考例1-1で用いたポリチオフェン1を、同量のポリチオフェン2(レジオランダム

)、ポリチオフェン3(レジオランダム)、ポリチオフェン5(レジオランダム)、又はポリチオフェン6(レジオランダム)に変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0083】

比較例1-1、1-2

参考例1-1で用いたレジオランダムのポリチオフェン1を、レジオレギュラーのポリチオフェン1、又はレジオレギュラーのポリチオフェン2に変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表1-1に示す。

10

【0084】

比較例1-3

参考例1-1で用いたカーボンナノチューブ分散ペースト1-1を、下記の比較用カーボンナノチューブ分散ペーストに変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表1-1に示す。

【0085】

[比較用カーボンナノチューブ分散ペーストの作製]

ポリチオフェン1(レジオランダム)2.24gに、o-ジクロロベンゼン40mLを加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用いて、ポリチオフェン溶液を作製した。

20

次に、当該溶液に単層カーボンナノチューブとしてASP-100F(Hanwhaanotech社製、純度95%)800mgを加え、超音波ホモジナイザーVC-750(SONICS & MATERIALS. Inc.製、テーパーマイクロチップ(プローブ径6.5mm)使用、出力40W、直接照射、Duty比50%)を用いて、30で30分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用いて、30で630分間超音波分散することによって、比較用カーボンナノチューブ分散ペーストを作製した。

【0086】

30

【表1-1】

表1-1

	ポリチオフェン	非共役高分子	HT結合比率	ポリチオフェン溶解性	CNT分散性	成膜性	導電率(S/cm)	PF	熱起電力
参考例 1-1	1 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	2	2	1	51	1.8	1.9
参考例 1-2	2 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	2	2	1	62	2.1	2.3
参考例 1-3	3 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	2	2	1	68	2.3	2.4
実施例 1-1	5 (レジオランダム)	ポリスチレン	78%	1	1	1	59	1.6	1.7
実施例 1-2	6 (レジオランダム)	ポリスチレン	72%	1	1	1	55	1.4	1.4
比較例 1-1	1 (レジオレギュラー)	ポリスチレン	≥95%	4	3	2	21	0.8	0.7
比較例 1-2	2 (レジオレギュラー)	ポリスチレン	≥95%	3	3	2	30	1	1
比較例 1-3	1 (レジオランダム)	なし	<90%	2	2	3	測定不可	測定不可	測定不可

*PF、熱起電力は比較例1-2に対する相対値にて評価した。

【0087】

表1-1から明らかなように、レジオランダムのポリチオフェン、CNT、非共役高分子を含有する熱電変換層を有する参考例1-1～1-3、実施例1-1～1-2は、ポリチオフェン溶解性、CNT分散性及び成膜性が良好で、かつ導電率、熱電性能(PF)及び熱起電力にも優れていた。側鎖に分岐アルキル基を有するレジオランダムポリチオフェンを用いた実施例1-1及び1-2は、ポリチオフェン溶解性、及びCNT分散性が特に優れていた。

一方、レジオレギュラーのポリチオフェンを用いた比較例1-1～1-2では、ポリチオフェン溶解性、CNT分散性が実施例に比べて悪く、導電率も大きく低下した。また、成膜性が低下し、それに伴って熱電変換素子の膜厚が減少したため、温度差が小さくなり、熱起電力も低下した。その結果、熱電性能(PF)も低下した。また、非共役高分子を含有しない比較例1-3は成膜性が非常に悪く、印刷後のパターンを維持することができなかった。そのため、熱電変換層を成膜できず性能評価もできなかった。

【0088】

実施例1-3、1-4

実施例1-1において、o-ジクロロベンゼンを同量のメシチレン又はテトラリンに変更した以外は実施例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表1-2に示す。

【0089】

10

20

30

40

【表1-2】

表1-2

	ポリチオフェン	HT結合比率	溶媒	ポリチオフェン溶解性	CNT分散性	成膜性	導電率(S/cm)	PF	熱起電力
実施例 1-3	5 (レジオランダム)	78%	メチレン	2	1	1	38	2.6	1.4
実施例 1-4	5 (レジオランダム)	78%	テトラリン	2	1	1	33	2.3	1.5

*PF、熱起電力は実施例1-1に対する相対値にて評価した。

10

【0090】

表1-2から明らかなように、溶媒としてメチレン又はテトラリンを用いた実施例1-3、1-4では、実施例1-1と同様に優れた結果を示し、熱電性能(PF)及び熱起電力はさらに優れたものであった。

【0091】

実施例2-1

参考例1-1で用いたポリチオフェンを、同量のポリチオフェン5(レジオランダム)に変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。また、用いたポリチオフェン5は、下記のICP質量分析法によりFe含有量の分析を行った。結果を表2に示す。

20

【0092】

[Fe不純物量の定量]

ポリチオフェンのFe不純物量は、「ICP-MS Agilent 7500cs」(アジレント製)を用いてICP質量分析法にて定量した。試料からのFe元素は、試料を坩堝に秤取後灰化操作を行い、濃酸を添加して過熱濃縮操作を行った後、希酸を添加して回収した。さらに本溶液をさらに希酸(内部標準添加)で希釈し、Feを定量した。

30

【0093】

【表2】

表2

	ポリチオフェン	HT結合比率	不純物(Fe)量 ppm	ポリチオフェン溶解性	CNT分散性	成膜性	PF	熱起電力
実施例 2-1	5 (レジオランダム)	78%	830	1	1	1	1.6	1.7

*PF、熱起電力は比較例1-2に対する相対値にて評価した。

40

【0094】

表2から明らかなように、金属不純物量が少ないポリチオフェンを用いた実施例2-1では、ポリチオフェン溶解性、CNT分散性、成膜性ともに優れていた。また、熱電性能(PF)、熱起電力も高かった。

【0095】

参考例3-1

ポリチオフェン2(レジオランダム)480mgに、o-ジクロロベンゼン40mlを加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用い、40で10分間の条件で、ポリチオフェン溶液3-1を作製した。

次に、溶液3-1に単層カーボンナノチューブとしてASP-100F(Hanwha)

50

*nano tech*社製、純度95%）960mgを加え、超音波ホモジナイザーVC-750（SONICS & MATERIALS. Inc製、テーパーマイクロチップ（プロープ径6.5mm）使用、出力50W、直接照射、Duty比50%）を用いて、30で30分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「US-2」（井内盛栄堂（株）製、出力120W、間接照射）を用いて、30で60分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液3-1を作製した。

次に、分散液3-1に非共役高分子として重合度2,000のポリスチレン（和光純薬製）を1.92g添加し、50の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置ARE-250（シンキー製）で回転数2,000rpm、攪拌時間15分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト3-1を作製した。このペースト中の固形分濃度（全固形分濃度）は6.1質量%で、固形分中のCNT含有率は28.5質量%であった。10

【0096】

参考例3-2、3-3および実施例3-1

ポリチオフェン2を、同量のポリチオフェン3（レジオランダム）、ポリチオフェン4（レジオランダム）、又はポリチオフェン5（レジオランダム）に変更した以外は、参考例3-1と同様の方法で、カーボンナノチューブ分散ペースト3-2、3-3、および実施例3-1で使用するカーボンナノチューブ分散ペースト3-4を作製した。

【0097】

参考例3-4

ポリチオフェン3（レジオランダム）640mgに、o-ジクロロベンゼン40mlを加えて、超音波洗浄機「US-2」（井内盛栄堂（株）製、出力120W、間接照射）を用い、ポリチオフェン溶液3-5を作製した。

次に、溶液3-5に单層カーボンナノチューブとしてASP-100F（Hanwha nano tech社製、純度95%）1.28gを加え、超音波ホモジナイザーVC-750（SONICS & MATERIALS. Inc製、テーパーマイクロチップ（プロープ径6.5mm）使用、出力50W、直接照射、Duty比50%）を用いて、30で30分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「US-2」（井内盛栄堂（株）製、出力120W、間接照射）を用いて、30で60分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液3-5を作製した。30

次に、分散液3-5に非共役高分子として重合度2,000のポリスチレン（和光純薬製）を5.12g添加し、50の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置ARE-250（シンキー製）で回転数2,000rpm、攪拌時間15分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト3-5を作製した。このペースト中の固形分濃度は11.9質量%で、固形分中のCNT含有率は18.1質量%であった。

【0098】

実施例3-2

ポリチオフェン3を、同量のポリチオフェン5（レジオランダム）に変更した以外は、参考例3-4と同様の方法で、カーボンナノチューブ分散ペースト3-6を作製した。40

【0099】

比較例3-1

ポリチオフェン2（レジランダム）をポリチオフェン2（レジオレギュラー）に変更した以外は、参考例3-1と同様の方法で、比較用カーボンナノチューブ分散ペースト3-1を作製した。

【0100】

参考例1-1で用いたカーボンナノチューブ分散ペースト1-1を、上記で作製した各50

ペーストに変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表3に示す。なお、表3の固形分濃度は、カーボンナノチューブ分散ペースト中の固形分濃度を示す。

【0101】

【表3】

表3

	ポリチオフェン	非共役高分子	HT結合比率	固形分濃度	ホリチオフェン溶解性	CNT分散性	成膜性	導電率(S/cm)	PF	熱起電力
参考例3-1	2 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	6.1 質量%	3	2	1	48	1.6	1.9
参考例3-2	3 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	6.1 質量%	2	2	1	54	1.9	2.4
参考例3-3	4 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	6.1 質量%	2	2	1	52	1.9	2.5
実施例3-1	5 (レジオランダム)	ポリスチレン	78%	6.1 質量%	1	1	1	50	1.5	1.9
参考例3-4	3 (レジオランダム)	ポリスチレン	<90%	11.9 質量%	3	3	1	47	1.4	1.8
実施例3-2	5 (レジオランダム)	ポリスチレン	78%	11.9 質量%	1	1	1	45	1.2	1.5
比較例3-1	2 (レジオレギュラー)	ポリスチレン	≥95%	6.1 質量%	4	4	2	測定不可	測定不可	測定不可

*PF、熱起電力は比較例1-2に対する相対値にて評価した。

【0102】

表3から明らかなように、レジオランダムのポリチオフェン、CNT、非共役高分子を含有する熱電変換層を有する参考例3-1～3-4、実施例3-1、3-2は、CNT分散性と成膜性に優れ、かつ導電率、熱電性能(PF)及び熱起電力にも優れていた。側鎖に分岐アルキル基を有するレジオランダムポリチオフェンを用いた実施例3-1及び3-2は、ポリチオフェン溶解性及びCNT分散性に特に優れ、CNTの固形分濃度が高くても良好な分散性が得られた。

一方、レジオレギュラーのポリチオフェンを用いた比較例3-1では、チオフェン溶解性及びCNT分散性が大きく低下し、成膜性が悪かった。また、CNTの凝集体により、熱電変換層表面のラフネスが大きく、性能評価ができなかった。

【0103】

実施例4-1

ポリチオフェン5(レジオランダム)960mgに、o-ジクロロベンゼン40mlを加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用い、ポリチオフェン溶液4-1を作製した。

10

20

30

40

50

次に、溶液4-1に単層カーボンナノチューブとしてASP-100F(Hanwha nanotech社製、純度95%)1.28gを加え、超音波ホモジナイザーVC-750(SONICS & MATERIALS. Inc製、テーパーマイクロチップ(プロープ径6.5mm)使用、出力50W、直接照射、Duty比50%)を用いて、30で30分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用いて、30で60分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液4-1を作製した。

次に、分散液4-1に非共役高分子として重合度2,000のポリスチレン(和光純薬製)を1.5g添加し、50の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置ARE-250(シンキー製)で回転数2,200rpm、攪拌時間20分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト4-1を作製した。このペースト中の固形分濃度は6.7質量%で、固形分中のCNT含有率は34質量%であった。
10

【0104】

実施例4-2

ポリチオフェン5を、同量のポリチオフェン6(レジオランダム)に変更した以外は、実施例4-1と同様の方法でカーボンナノチューブ分散ペースト4-2を作製した。

【0105】

実施例4-3

ポリチオフェン5(レジオランダム)750mgに、o-ジクロロベンゼン40mlを加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用い、ポリチオフェン溶液4-3を作製した。
20

次に、溶液4-3に単層カーボンナノチューブとしてASP-100F(Hanwha nanotech社製、純度95%)1.5gを加え、超音波ホモジナイザーVC-750(SONICS & MATERIALS. Inc製、テーパーマイクロチップ(プロープ径6.5mm)使用、出力50W、直接照射、Duty比50%)を用いて、30で45分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用いて、30で60分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液4-3を作製した。

次に、分散液4-3に非共役高分子として重合度2,000のポリスチレン(和光純薬製)を750mg添加し、50の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置ARE-250(シンキー製)で回転数2,200rpm、攪拌時間30分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト4-3を作製した。このペースト中の固形分濃度は5.5質量%で、固形分中のCNT含有率は50質量%であった。
30

【0106】

参考例1-1で用いたカーボンナノチューブ分散ペースト1-1を、上記で作製した各ペーストに変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表4に示す。なお、表4のCNT濃度は、全固形分中のCNT濃度を示す。

【0107】

【表4】

表4

	ポリチオフェン	非共役高分子	HT結合比率	CNT濃度	ポリチオフェン溶解性	CNT分散性	成膜性	導電率(S/cm)	PF	熱起電力
実施例 4-1	5 (レジオランダム)	ポリスチレン	78%	34 質量%	1	1	1	65	1.8	1.6
実施例 4-2	6 (レジオランダム)	ポリスチレン	72%	34 質量%	2	3	1	54	1.6	1.5
実施例 4-3	5 (レジオランダム)	ポリスチレン	78%	50 質量%	1	2	1	75	2.3	2.0

*PF、熱起電力は比較例1-2に対する相対値にて評価した。

【0108】

表4から明らかなように、側鎖に分岐アルキルを有するレジオランダムポリチオフェンを含有する実施例4-1~4-3のなかでも、側鎖に2-エチルヘキシル基を有するレジオランダムポリチオフェン5を用いた実施例4-1、4-3は、特にポリチオフェン溶解性、CNT分散性、成膜性に優れており、CNT濃度が高い場合も良好な分散性が得られた。

【0109】

参考例5-1

ポリチオフェン3(レジオランダム)30mgに、o-ジクロロベンゼン30mlを加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用い、ポリチオフェン溶液5-1を作製した。

次に、溶液5-1に単層カーボンナノチューブとしてKHSWCNTHP(KH Chemicals社製、純度80%)480mgを加え、超音波ホモナイザーVC-750(SONICS & MATERIALS. Inc製、テーパーマイクロチップ(プローブ径6.5mm)使用、出力50W、直接照射、Duty比50%)を用いて、30で30分間超音波分散することで、カーボンナノチューブ分散液5-1を作製した。

次に、分散液5-1に非共役高分子としてポリ(2-ビニルナフタレン)(重量平均分子量17.5万、Aldrich製)を1.17g添加し、50の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置ARE-250(シンキー製)で回転数2200rpm、攪拌時間15分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト前駆体5-1を作製した。

さらに、前駆体5-1を、3本ロールミル分散機BR-100V(アイメックス社製)を用い、回転比1:1.7:2.9の条件で、15回切り返し、カーボンナノチューブ分散ペースト5-1を調製した。

このペースト中の固形分濃度を実測したところ4.8質量%で、固形分中のCNT含有率は28.5質量%であった。

【0110】

実施例5-1

ポリチオフェン3の代わりに、同量のポリチフェン5(レジオランダム)を用いた以外は、参考例5-1と同様にカーボンナノチューブ分散ペースト5-2を作製した。

【0111】

実施例5-2

ポリ(2-ビニルナフタレン)の代わりに、同量のPC-Z型ポリカーボネット(帝人化成株式会社製、パンライトTS-2020)を用いた以外は、実施例5-1と同様にカーボンナノチューブ分散ペースト5-3を作製した。

10

20

30

40

50

【0112】

参考例1-1で用いたカーボンナノチューブ分散ペースト1-1を、上記で作製した各ペーストに変更した以外は参考例1-1と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。結果を表5に示す。なお、表5の固形分濃度は、カーボンナノチューブ分散ペースト中の固形分濃度を示す。

【0113】

【表5】

表5

	ポリチオフェン	非共役高分子	HT結合比率	固形分濃度	ポリチオフェン溶解性	CNT分散性	成膜性	導電率(S/cm)	PF	熱起電力
参考例5-1	3 (レジオランダム)	ポリ(2-ビニルナフタレン)	<90%	4.8 質量%	2	2	1	40	2.1	2.3
実施例5-1	5 (レジオランダム)	ポリ(2-ビニルナフタレン)	78%	4.8 質量%	2	1	1	52	2.4	2.6
実施例5-2	5 (レジオランダム)	ホリカーポネット	78%	4.8 質量%	1	1	1	48	2.2	2.1

*PF、熱起電力は比較例1-2に対する相対値にて評価した。

10

20

30

40

【0114】

表5から明らかなように、側鎖に分岐アルキル基を有するレジオランダムポリチオフェンを用いた実施例5-1及び5-2は、CNT分散性が特に優れていた。

【0115】

参考例6-1

基板として、下記で作製したポリエチレンテレフタレート（以下、PET）フィルムを用いて熱電変換素子を作製した。

【0116】

1. 支持体の作製

Gelを触媒として重縮合したPET樹脂を含水率50ppm以下に乾燥させ、ヒーター温度を280～300℃に設定し、押し出し機内で溶融させた。溶融させたPET樹脂をダイ部より静電印加されたチルロール上に吐出させ、非結晶ベースを得た。得られた非結晶ベースをベース進行方向に3.3倍に延伸した後、幅方向に対して3.8倍に延伸し、厚さ188μmの支持体を得た。

【0117】

2. 接着層の形成

得られた支持体の両面に対して730J/m²の条件でコロナ放電処理を行った後、この両面に下記組成の接着層用塗布液Aを塗布量4.4cm³/m²としてバーコート法により塗布した。そして、これを160℃で1分乾燥して接着層を形成することで、支持体の両面に接着層が形成された積層シート（導電体）を得た。

【0118】

-接着層用塗布液Aの組成-

・ウレタン樹脂バインダ

（三井化学（株）製、オレスターUD350、固形分38質量%、ガラス転移温度33℃）

30.7質量部

50

・アクリル樹脂バインダ (ダイセルファインケム(株)製AS563、固形分27.5質量%、ガラス転移温度47)	4.2 質量部	
・架橋剤 (日清紡(株)製、カルボジライトV-02-L2、固形分40質量%)	5.8 質量部	
・添加剤(フィラー) (日本エロジル(株)製、エロジルOX-50、固形分10質量%)	1.9 質量部	
・添加剤(フィラー) (日産化学(株)製、スノーテックスXL、固形分40質量%)	0.8 質量部	
・添加剤(すべり剤) (中京油脂(株)製、セロゾール524、固形分30質量%)	1.9 質量部	10
・界面活性剤1 (日本油脂(株)製、ラピゾールB-90、アニオン性1質量%)	15.5 質量部	
・界面活性剤2 (三洋化成工業(株)製、ナロアクティーCL-95、ノニオン性1質量%)	19.4 質量部	
・純水	合計が1000質量部になるように添加	

【0119】**3. カーボンナノチューブ分散ペーストの作製**

ポリ(2-ビニルナフタレン)の代わりに、同量の重合度2,000のポリスチレン(和光純薬製)を用いた以外は、参考例5-1と同様にしてカーボンナノチューブ分散ペースト6-1を作製した。

20

【0120】**4. 热電変換素子の作製**

大きさ40×50mmの積層シート上に、エッティングにより形成した開口部20×20mmのメタルマスクを用いて、イオンプレーティング法によりクロムを100nm、次に金を200nm積層成膜することにより、電極1を形成した。

次に、レーザー加工で形成した開口部13×13mmを有し、かつ厚み2mmのメタルマスクを用いて、上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト6-1を注入し、フィルム基板を80のホットプレート上で加熱乾燥させることで、電極1上に熱電変換層6-1を形成した。

30

次に、導電性ペーストドータイトD-550(藤倉化成製、銀ペースト)をスクリーン印刷法により塗布して、熱電変換層6-1上に電極2を成膜し、熱電変換素子6-1を作製した。

熱電変換素子のフィルム基板を表面温度80のホットプレートで加熱した際に、電極1-電極2間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーターR6581(アドバンテスト社製)で測定したところ、電圧差が生じるのを確認した。

【0121】**実施例6-1**

ポリチオフェン3の代わりに、同量のポリチフェン5(レジオランダム)を用いた以外は、参考例6-1と同様にしてカーボンナノチューブ分散ペースト6-2を作製した。続いて、カーボンナノチューブ分散ペースト6-1の代わりに、カーボンナノチューブ分散ペースト6-2を用いた以外は、参考例6-1と同様に熱電変換素子6-2を作製した。

40

熱電変換素子のフィルム基板を表面温度80のホットプレートで加熱した際に、電極1-電極2間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーターR6581(アドバンテスト社製)で測定したところ、電圧差が生じるのを確認した。

【符号の説明】**【0122】**

1、2、3 热電変換素子

11、17 金属板

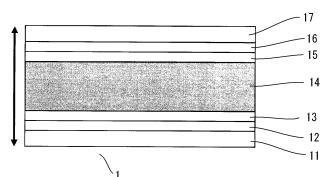
12、22 第1の基材

50

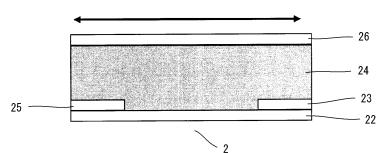
1 3、2 3 第 1 の電極
 1 4、2 4 熱電変換層
 1 5、2 5 第 2 の電極
 1 6、2 6 第 2 の基材
 3 0 クロム層
 3 1 金層
 3 2 ガラス基板
 3 3 電極 1
 3 4 熱電変換層
 3 5 電極 2 (導電性ペースト)

10

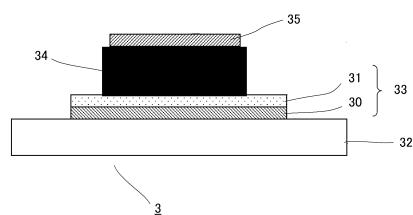
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-119657(JP,A)
特開2006-312673(JP,A)
特開2007-076998(JP,A)
国際公開第2008/062892(WO,A1)
特表2012-514498(JP,A)
国際公開第2012/054504(WO,A2)
特開2004-087714(JP,A)
特開2010-199276(JP,A)
米国特許出願公開第2010/0319750(US,A1)
Y.Du et al., Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene)thermoelectric, Synthetic Metals, 2012年 1月21日, vol.162, issues 3-4, pp.375-380

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/12-26
H01L 35/34
C08G 61/12