

(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
2014 年 10 月 2 日(02.10.2014)



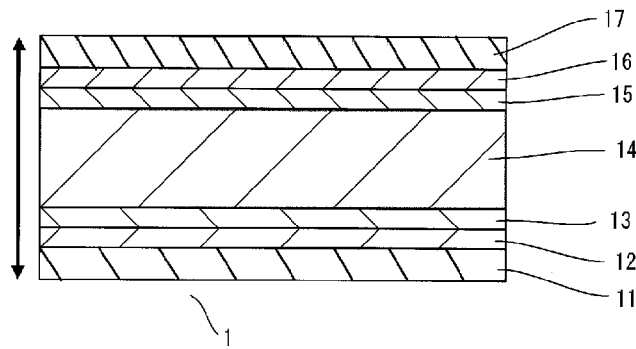
(10) 国際公開番号
WO 2014/156872 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/24 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08K 3/08 (2006.01) *H01L 37/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057508
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)
- (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 2013-063577 2013 年 3 月 26 日(26.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 西尾 亮(NISHIO, Ryo); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野村 公篤(NOMURA, Kimiatsu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 丸山 陽一(MARUYAMA, Yoichi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号 石井ビル 3 階 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, AND THERMOELECTRIC POWER GENERATION ARTICLE AND SENSOR POWER SOURCE USING THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換材料、熱電変換素子ならびにこれを用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源



(57) Abstract: Provided is a thermoelectric conversion element having a first electrode, a thermoelectric conversion layer, and a second electrode on a substrate. The thermoelectric conversion layer contains a nano-conductive material, and a low-molecular conjugated compound having a fused polycyclic structure obtained by fusing at least three rings selected from a group comprising aromatic hydrocarbon rings and aromatic heterocyclic rings. Further provided are a thermoelectric power generation article and a sensor power source in which the thermoelectric element is used, and a thermoelectric conversion material containing the nano-conductive material and the low-molecular conjugated compound.

(57) 要約: 基材上に、第 1 の電極、熱電変換層および第 2 の電極を有する熱電変換素子であって、熱電変換層がナノ導電性材料と、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも 3 環が縮合した縮合多環構造を有する低分子共役化合物とを含有する熱電変換素子、熱電変換素子を用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源、ならびに、ナノ導電性材料および低分子共役化合物を含有する熱電変換材料。



WO 2014/156872 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱電変換材料、熱電変換素子ならびにこれを用いた熱電発電用物品および
センサー用電源

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換材料、熱電変換素子ならびにこれを用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源に関する。

背景技術

[0002] 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は、熱電発電素子やペルチェ素子のような熱電変換素子に用いられている。熱電変換材料や熱電変換素子を応用した熱電発電は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、可動部を必要とせず、体温で作動する腕時計や僻地用電源、宇宙用電源等に用いられている。

[0003] 熱電変換素子の熱電変換性能を評価する指標の1つとして、無次元性能指数 ZT （以下、単に性能指数 ZT ということがある）がある。この性能指数 ZT は、下記式（A）で示され、熱電変換性能の向上には、絶対温度 1 K 当りの熱起電力（以下、熱起電力ということがある） S および導電率 σ の向上、熱伝導率 κ の低減が重要である。

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

式（A）において、 S （V/K）：絶対温度 1 K 当りの熱起電力（ゼーベック係数）

σ （S/m）：導電率

κ （W/mK）：熱伝導率

T （K）：絶対温度

[0004] 熱電変換材料には良好な熱電変換性能が要求され、上述の性能指数 ZT の関係式から明らかなように、性能指数 ZT を高めるには、導電性物質のゼーベック係数 S および導電率 σ を上げることが求められる。

この観点から、熱電変換材料に用いられる導電性物質として、導電性高分子、カーボンナノチューブなどが注目されている。例えば、ポリビニルアセテート、多層カーボンナノチューブおよびポルフィンにより安定化された多層カーボンナノチューブで調製されるポリビニルアセテート共重合体コンポジット（非特許文献1）、また、カーボンナノチューブ、ポリ（3-ヘキシルチオフェン）およびポリジメチルシロキサンを含む分散体（特許文献1）等が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2012-102209号公報

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Carbon, 50 (2012), 885-895

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 熱電変換素子の熱電変換層を、特にカーボンナノチューブの分散液で作製するに際して、カーボンナノチューブは、強い分子間力によって束状や粒状に凝集しやすく、分散媒に分散させにくい。このことは、特許文献1に記載の分散体、および、非特許文献1に記載のポリビニルアセテート共重合体コンポジットでも同様であり、これらにおいてもカーボンナノチューブの分散性は十分ではない。しかし、熱電変換素子の性能指数 ZT を高めるには、カーボンナノチューブの凝集を解消し、カーボンナノチューブを分散媒中に高度に分散させることが重要である。

一方、カーボンナノチューブの分散性を改善する目的で分散剤を多量に使用すると、熱電変換層中に残存する分散剤によって熱電変換素子の熱電変換性能が低下する。

そのため、カーボンナノチューブの分散性と熱電変換性能とを両立することが求められている。

[0008] したがって、本発明は、ナノ導電性材料の分散性に優れ、しかも熱電変換性能にも優れた熱電変換材料、熱電変換性能に優れた熱電変換層を有する熱電変換素子、ならびに、熱電変換素子を用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源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

[0009] 本発明者らは、上記課題に鑑み、熱電変換素子の熱電変換層にカーボンナノチューブ等のナノ導電性材料（少なくとも径または1辺の長さがナノメートルサイズの導電性材料）と共存させる物質として種々の化合物を検討したところ、3環以上の芳香族環が縮合した縮合多環構造を有する低分子化合物がナノ導電性材料の分散性を向上させうることを見出した。しかも、この低分子化合物は、予想に反して、ナノ導電性材料の分子間に電子移動を可能にするキャリアパスを構築でき、熱電変換素子の性能指数 ZT 、すなわち熱電変換性能の向上にも貢献することを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

[0010] すなわち、上記の課題は以下の手段により達成された。

<1>基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有する熱電変換素子であって、熱電変換層が、ナノ導電性材料、ならびに、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有する低分子共役化合物を含有する熱電変換素子。

<2>低分子共役化合物が、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される3～6環が縮合した縮合多環構造を有する<1>に記載の熱電変換素子。

<3>低分子共役化合物が、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より、少なくとも1つの芳香族ヘテロ環を含んで選択される少なくとも3環が縮合した多環芳香族ヘテロ環化合物、または、芳香族炭化水素環の少なくとも3環が縮合した多環芳香族炭化水素化合物である<1>または<2>に記載の熱電変換素子。

<4>多環芳香族炭化水素化合物が、ペリレン構造を有する多環芳香族炭化

水素化合物を除く多環芳香族炭化水素化合物である＜1＞～＜3＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜5＞多環芳香族炭化水素化合物が、1つの環に4つ以上の環が縮合する構造を有する多環芳香族炭化水素化合物を除く多環芳香族炭化水素化合物である＜1＞～＜4＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜6＞多環芳香族炭化水素化合物が、1環、2環または3環と縮合する、少なくとも3つの芳香族炭化水素環が縮合した縮合多環構造を有している＜1＞～＜5＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜7＞芳香族ヘテロ環が、5員環または6員環である＜1＞～＜6＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜8＞芳香族ヘテロ環が、チオフェン環、フラン環またはピロール環である＜7＞に記載の熱電変換素子。

＜9＞低分子共役化合物が、下記式（1A）～（1D）のいずれかの式で表される縮合多環構造を有する＜1＞～＜8＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

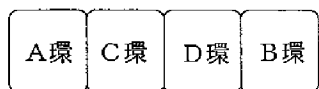
[0011] [化1]



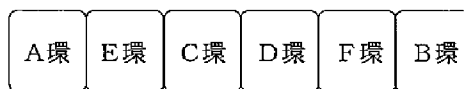
式（1A）



式（1C）



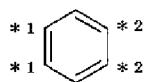
式（1B）



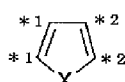
式（1D）

[0012] ＜10＞式（1A）～（1D）のC環～F環の少なくとも1つが、下記式（1-1）または（1-2）で表される＜9＞に記載の熱電変換素子。

[0013] [化2]



式（1-1）



式（1-2）

[0014] 式(1-1)または(1-2)中、Xは炭素原子またはヘテロ原子を表し、*1および*2はそれぞれ同じ環と縮合する環構成炭素原子を示す。

[0015] <11>縮合多環構造が、少なくとも1つの置換基を有する<1>~<10>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

<12>置換基が、縮合多環構造の末端の環に結合している<11>に記載の熱電変換素子。

<13>置換基が、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はこれらを組み合わせてなる複合置換基である<11>または<12>に記載の熱電変換素子。

<14>熱電変換層が、高分子化合物を含有する<1>~<13>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[0016] <15>高分子化合物が、共役高分子およ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種の高分子である<14>に記載の熱電変換素子。

<16>高分子化合物が、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p-フェニレン系化合物、p-フェニレンビニレン系化合物、p-フェニレンエチニレン系化合物、フルオレン系化合物、アリールアミン系化合物およびこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を重合または共重合してなる共役高分子、または、非共役高分子である<14>または<15>に記載の熱電変換素子。

<17>非共役高分子が、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種の化合物を重合または共重合してなる<15>または<16>に記載の熱電変換素子。

<18>高分子化合物が、共役高分子と非共役高分子との混合物である<15>~<17>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

<19>ナノ導電性材料が、ナノ炭素材料またはナノ金属材料である<1>~<18>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

<20>ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ

一、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子および金属ナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも1つである<1>~<19>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[0017] <21>熱電変換層が、ドーパントを含有する<1>~<20>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

<22>ドーパントが、オニウム塩化合物、酸化剤、酸性化合物および電子受容体化合物からなる群より選択される少なくとも1種である<21>に記載の熱電変換素子。

<23>ドーパントを、前記高分子化合物100質量部に対して0質量部を超え60質量部以下の割合で含有する<21>または<22>に記載の熱電変換素子。

<24>オニウム塩化合物が、熱の付与または活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物である<22>または<23>に記載の熱電変換素子。

<25>基材が、フレキシビリティを有する<1>~<24>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

<26>第1の電極および第2の電極が、各々独立に、アルミニウム、金、銀または銅で形成されてなる<1>~<25>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[0018] <27><1>~<26>のいずれか1項に記載の熱電変換素子を用いた熱電発電用物品。

<28><1>~<26>のいずれか1項に記載の熱電変換素子を用いたセンサー用電源。

<29>ナノ導電性材料、ならびに、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有する低分子共役化合物を含有する、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換材料。

<30>高分子化合物を含有する<29>に記載の熱電変換材料。

<31>有機溶媒を含有する<29>または<30>に記載の熱電変換材料

。

< 3 2 > ナノ導電性材料を有機溶媒中に分散してなる< 3 1 >に記載の熱電変換材料。

[0019] 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およ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×××基というときには、その×××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もよい。

各式で示される繰り返し構造は、まったく同じ繰り返し構造でなくとも、式に示される範囲であれば、異なった繰り返し構造をも含む。例えば、繰り返し構造がアルキル基を有する場合、各式で示される繰り返し構造は、メチル基を有する繰り返し構造のみでもよく、メチル基を有する繰り返し構造に加えて、他のアルキル基、例えばエチル基を有する繰り返し構造を含んでもよい。

発明の効果

[0020] 本発明の熱電変換材料および熱電変換素子は、ナノ導電性材料の分散性が良好で、熱電変換性能に優れる。

また、本発明の熱電変換素子を用いた本発明の熱電発電用物品およびセンサー用電源等は、優れた熱電変換性能を発揮する。

[0021] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の熱電変換素子の一例の断面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生じる方向を示す。

[図2]本発明の熱電変換素子の別の一例の断面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生じる方向を示す。

発明を実施するための形態

[0023] 本発明の熱電変換素子は、基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2

の電極を有し、熱電変換層は、ナノ導電性材料、ならびに、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有する低分子共役化合物を含有している。この熱電変換層は、ナノ導電性材料および低分子共役化合物を含有する本発明の熱電変換材料によって基材上に成形されている。

[0024] 本発明の熱電変換素子の熱電変換性能は、下記式（A）で示される性能指数 ZT により表すことができる。

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

式（A）において、 S （V/K）：絶対温度 1 K 当りの熱起電力（ゼーベック係数）

σ （S/m）：導電率

κ （W/mK）：熱伝導率

T （K）：絶対温度

[0025] 上記式（A）から明らかなように、熱電変換性能の向上には、熱起電力 S および導電率 σ を高めるとともに、熱伝導率 κ を下げることが重要となる。このように熱電変換性能には、導電率 σ 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 σ 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で形成される、本発明の熱電変換素子は、低分子共役化合物の存在によって、ナノ導電性材料が良好に分散され、かつ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ている。

[0026] また、後述するように、本発明の熱電変換素子は、熱電変換層の厚さ方向または面方向に温度差が生じている状態で、厚さ方向または面方向の温度差を電圧に変換するように機能するため、本発明の熱電変換材料をある程度の厚みを持った形状に成形して熱電変換層を形成する必要がある。そのため、熱電変換層を塗布により成膜する場合には、熱電変換材料には良好な塗布性や成膜性が要求される。本発明の熱電変換材料は、ナノ導電性材料の分散性および成膜性に関する要求にも応えることができる。すなわち、本発明の熱

電変換材料は、ナノ導電性材料の分散性が良好で塗布性や成膜性においても優れ、熱電変換層への成形・加工に適する。

[0027] 以下、本発明の熱電変換材料、次いで本発明の熱電変換素子等について、説明する。

[0028] [熱電変換材料]

本発明の熱電変換材料は、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換組成物であって、ナノ導電性材料および低分子共役化合物を含有している。

[0029] まず、本発明の熱電変換材料に用いる各成分について説明する。

[0030] <ナノ導電性材料>

本発明に用いるナノ導電性材料は、少なくとも径または1辺の長さがナノメートルサイズの大きさで、導電性を有する材料であればよく、このようなナノメートルサイズの大きさの導電性を有する炭素材料（以下、ナノ炭素材料ということがある）、ナノメートルサイズの大きさの金属材料（以下、ナノ金属材料ということがある）等が挙げられる。以下、ナノメートルサイズとは上記のように定義される。

本発明に用いるナノ導電性材料は、ナノ炭素材料およびナノ金属材料の中でも、それぞれ後述する、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、フラーレン、グラファイト、グラフェンおよびカーボンナノ粒子のナノ炭素材料、ならびに、金属ナノワイヤーが好ましく、導電性向上および溶媒中での分散性向上の観点で、カーボンナノチューブが特に好ましい。

[0031] 熱電変換材料中のナノ導電性材料の含有量は、ナノ導電性材料の分散性、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、熱電変換材料の全固形分中、すなわち熱電変換層中、2～60質量%であることが好ましく、5～55質量%であることがより好ましく、10～50質量%であることが特に好ましい。

ナノ導電性材料は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ナノ導電性材料として2種以上を併用する場合には、少なくとも

1種ずつのナノ炭素材料およびナノ金属材料を併用してもよく、ナノ炭素材料またはナノ金属材料それぞれを2種併用してもよい。

[0032] 1. ナノ炭素材料

ナノ炭素材料は、上述の通り、ナノメートルサイズの大きさに導電性を有する炭素材料であって、その一例を挙げると、炭素原子の sp^2 混成軌道で構成される炭素-炭素結合によって炭素原子同士が化学結合してなるナノメートルサイズの導電性材料等である。具体的には、フラーレン（金属内包フラーレンおよび玉葱状フラーレンを含む。）、カーボンナノチューブ（ピーポッドを含む。）、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、カーボンナノウォール、カーボンナノフィラメント、カーボンナノコイル、気相成長カーボン（VGCFともいう。VGCFはVapor Grown Carbon Fiberの略である。）、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子、カーボンナノチューブの頭部に穴があいたコップ型のナノカーボン物質等が挙げられる。また、ナノ炭素材料として、グラファイト型の結晶構造を持ち、導電性を示す各種カーボンブラックも用いることができ、例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等が挙げられ、具体的には、商品名「バルカン」等のカーボンブラックが挙げられる。

[0033] これらのナノ炭素材料は、従来の製造方法によって製造できる。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、CVD法、気相成長法、気相流動法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法、オイルファーネス法等が挙げられる。CVDは、化学気相成長であるChemical Vapor Depositionの略である。またHiPcoは、High Pressure Carbon monoxideの略である。このようにして製造されたナノ炭素材料は、そのまま用いることもでき、また、洗浄、遠心分離、ろ過、酸化、クロマトグラフ等によって精製されたものを用いることもできる。さらに、ナノ炭素材料は、必要に応じて、ボールミル、振動ミル、サンドミル

、ロールミル等のボール型混練装置等を用いて粉碎したもの、化学的、物理的処理によって短く切断されたもの等を用いることもできる。

[0034] 本発明で用いるナノ導電性材料のサイズはナノメートルサイズであれば特に限定されない。ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブ（以下、CNTとも記す。）、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、カーボンナノフィラメント、カーボンナノコイル、気相成長カーボン（VGCF）、コップ型のナノカーボン物質等である場合、特にCNTである場合、平均長さは特に限定されるものではなく、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。また、直径は特に限定されるものではなく、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、 $0.4 \sim 100 \text{nm}$ 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。

[0035] ナノ炭素材料は、上述の中でも、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェンおよびカーボンナノ粒子が好ましく、カーボンナノチューブが特に好ましい。

[0036] 以下、カーボンナノチューブ（以下、CNTとも記す。）について説明する。CNTは、1枚の炭素膜であるグラフェン・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、およ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、導電性および半導体特性において優れた性質を持つ単層CNTおよび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。

単層CNTの場合、グラフェン・シートのグラフェンの六角形の向きに基づく螺旋構造の対称性を軸性カイラルといい、グラフェン上のある6員環の基準点からの2次元格子ベクトルのことをカイラルベクトルという。このカイラルベクトルを指数化した (n, m) をカイラル指数といい、このカイラ

ル指数によって金属性と半導体性に分かれる。具体的には、 $n - m$ が3の倍数であるものが金属性を示し、3の倍数でないものが半導体を示す。

本発明で用いる単層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。また、CNTには金属等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。特にフラーレンを内包したものをピーポッドという。

[0037] CNTはアーク放電法、CVD法、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およびCVD法により得られたものである。

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ることがある。これら副生成物を除去するために精製してもよい。CNTの精製方法は特に限定されるものではなく、上述の精製法の他に、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より好ましい。

[0038] 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、凍結粉砕法等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。

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、コバルト等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等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CVDを行うことによって基板上にCNTを作製する方法でも配向した短繊維状のCNTを作製することもできる。さらには、SiC単結晶表面にエピタキシャル成長法によって配向した短繊維状CNTを得ることもできる。

[0039] 2. ナノ金属材料

ナノ金属材料は、ナノメートルサイズの繊維状または粒子状の金属材料等であり、具体的には、繊維状の金属材料（金属繊維ともいう）、粒子状の金属材料（金属ナノ粒子ともいう）等が挙げられる。ナノ金属材料は、後述する金属ナノワイヤーが好ましい。

[0040] 金属繊維は、中実構造または中空構造であるのが好ましい。平均短軸長さが1～1,000nmであって平均長軸長さが1～100μmの中実構造を持つ金属繊維を金属ナノワイヤーといい、平均短軸長さが1～1,000nm、平均長軸長さが0.1～1,000μmであって中空構造を持つ金属繊維を金属ナノチューブという。

[0041] 金属繊維の材料としては、導電性を有する金属であればよく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、長周期律表（国際純正および応用化学連合（IUPAC）、1991改訂）の第4周期、第5周期および第6周期からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が好ましく、第2族～第14族から選ばれる少なくとも1種の金属がより好ましく、第2族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、および第14族から選ばれる少なくとも1種の金属が更に好ましい。

このような金属として、例えば、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、チタン、ビスマス、アンチモン、鉛、またはこれらの合金等が挙げられる。これらの中でも、導電性に優れる点で、銀、および銀との合金が好ましい。銀との合金で使

用する金属としては、白金、オスミウム、パラジウム、イリジウム等が挙げられる。金属は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0042] 金属ナノワイヤーは、上述の金属で中空構造に形成されていれば、その形状は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、円柱状、直方体状、断面が多角形となる柱状など任意の形状をとることができる、熱電変換層の透明性が高くなる点で、円柱状、断面の多角形の角が丸まっている断面形状が好ましい。金属ナノワイヤーの断面形状は、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより調べることができる。

[0043] 金属ナノワイヤーの平均短軸長さ（「平均短軸径」または「平均直径」と称することがある）は、上述のナノ導電性材料と同じ観点から、50 nm以下が好ましく、1～50 nmがより好ましく、10～40 nmがさらに好ましく、15～35 nmが特に好ましい。平均短軸長さは、例えば透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子株式会社製、JEM-2000FX）を用い、300個の金属ナノワイヤーの短軸長さを求め、これらの平均値として算出できる。なお、金属ナノワイヤーの短軸が円形でない場合の短軸長さは、最も長いものを短軸長さとする。

金属ナノワイヤーの平均長軸長さ（平均長さと呼ぶことがある）は、同様に、1 μm以上が好ましく、1～40 μmがより好ましく、3～35 μmがさらに好ましく、5～30 μmが特に好ましい。平均長軸長さは、例えば透過型電子顕微鏡（TEM；日本電子株式会社製、JEM-2000FX）を用い、300個の金属ナノワイヤーの長軸長さを求め、これらの平均値として算出できる。なお、金属ナノワイヤーが曲がっている場合、それを弧とする円を考慮し、その半径および曲率から算出される値を長軸長さとする。

[0044] 金属ナノワイヤーは、いかなる製造方法で製造してもよいが、特開2012-230881号公報に記載されている、ハロゲン化合物と分散添加剤とを溶解した溶媒中で加熱しながら金属イオンを還元する製造方法で製造するのが好ましい。ハロゲン化合物、分散添加剤および溶媒ならびに加熱条件等の詳細は特開2012-230881号公報に記載されている。また、この

製造方法以外にも、例えば、特開2009-215594号公報、特開2009-242880号公報、特開2009-299162号公報、特開2010-84173号公報、特開2010-86714号公報等にそれぞれ記載の製造方法によって、金属ナノワイヤーを製造することもできる。

[0045] 金属ナノチューブは、上述の金属で中空構造に形成されていれば、その形状は特に限定されず、単層であっても多層であってもよい。導電性および熱伝導性に優れる点で、金属ナノチューブは単層であるのが好ましい。

金属ナノチューブの厚み（外径と内径との差）は、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、3～80nmが好ましく、3～30nmがより好ましい。金属ナノチューブの平均長軸長さは、上述のナノ導電性材料と同じ観点から、1～40μmが好ましく、3～35μmがより好ましく、5～30μmがさらに好ましい。金属ナノチューブの平均短軸長さは金属ナノワイヤーの平均短軸長さと同様であるのが好ましい。

[0046] 金属ナノチューブは、いかなる製造方法で製造してもよく、例えば、米国特許出願公開第2005/0056118号明細書に記載の製造方法等で製造することができる。

[0047] 金属ナノ粒子は、上述の金属形成された、粒子状または粉末状の金属微粒子であればよく、金属微粒子、金属微粒子の表面を保護剤で被覆したものでもよく、さらに、表面を被覆したものを分散媒体中に分散させたものでもよい。金属ナノ粒子に使用される金属としては、上述した中でも、銀、銅、金、パラジウム、ニッケル、ロジウムなどが好ましく挙げられる。また、これらの少なくとも2種からなる合金、これらの少なくとも1種と鉄との合金等も使用できる。2種からなる合金としては、例えば、白金-金合金、白金-パラジウム合金、金-銀合金、銀-パラジウム合金、パラジウム-金合金、白金-金合金、ロジウム-パラジウム合金、銀-ロジウム合金、銅-パラジウム合金、ニッケル-パラジウム合金等が挙げられる。また、鉄との合金としては、例えば、鉄-白金合金、鉄-白金-銅合金、鉄-白金-スズ合金、鉄-白金-ビスマス合金および鉄-白金-鉛合金等が挙げられる。これらの

金属または合金は、単独でまたは２種以上組み合わせて用いることができる。

[0048] 金属ナノ粒子の平均粒径（動的光散乱法）は、導電性に優れる点で、１～１５０nmが好ましい。

[0049] 金属微粒子の保護剤は、例えば、特開２０１２－２２２０５５号公報に記載の保護剤が好適に挙げられ、炭素数１０～２０の直鎖状または分枝状のアルキル鎖を有する保護剤、特に脂肪酸類または脂肪族アミン類、脂肪族チオール類もしくは脂肪族アルコール類等がさらに好適に挙げられる。ここで、炭素数が１０～２０であると、金属ナノ粒子の保存安定性が高く、かつ導電性にも優れる。脂肪酸類脂肪族アミン類、脂肪族チオール類および脂肪族アルコール類は、特開２０１２－２２２０５５号公報に記載のものが好適である。

[0050] 金属ナノ粒子は、いかなる製造方法で製造されてもよく、製造方法として、例えば、ガス中蒸着法、スパッタリング法、金属蒸気合成法、コロイド法、アルコキシド法、共沈法、均一沈殿法、熱分解法、化学還元法、アミン還元法および溶媒蒸発法等が挙げられる。これら製造方法は、それぞれ特有の特徴を備えるが、特に大量生産を目的とする場合には化学還元法、アミン還元法を用いるのが好ましい。これらの製造方法を実施するに当たっては、必要に応じて上述の保護剤を選択して使用するほか、公知の還元剤等を適宜用いることができる。

[0051] <低分子共役化合物>

本発明は、上述のナノ導電性材料とともに低分子共役化合物を用いる。

低分子共役化合物は、分散剤として機能し、ナノ導電性材料の分散媒への分散を補助、促進する。その作用の詳細についてはまだ定かではないが、次のように考えられる。すなわち、ナノ導電性材料の表面と低分子共役化合物の π 共役平面とに電子的な相互作用、例えば $\pi-\pi$ 相互作用（ $\pi-\pi$ スタッキングともいう）が生じて、ナノ導電性材料の表面に低分子共役化合物が電子的に吸着する。この低分子共役化合物は分散媒との相溶性がナノ導電性材

料よりも高く、しかもナノ導電性材料の表面に吸着しているため、低分子共役化合物とナノ導電性材料との吸着体が分散材に分散しやすく、結果として、ナノ導電性材料の分散性が向上する。

しかも、低分子共役化合物は、ナノ導電性材料の分子間にキャリアパスを構築して熱電変換性能を向上させる機能をも発揮する。

従来、ナノ導電性材料の分子間を電子が移動するキャリアパスを構築するには、分子内の電子移動に有利でナノ導電性材料の分子間を少数で電氣的に連結・接続しうる導電性の高分子化合物が有利で現実的と考えられていた。しかし、本発明で用いる特定の低分子共役化合物は、ナノ導電性材料の分子間を電氣的に連結・接続するのに決して有利ではないにもかかわらず、ナノ導電性材料の分子間にキャリアパスを構築できる。その作用の詳細についてもまだ定かではないが、次のように考えられる。すなわち、上述のようにしてナノ導電性材料の表面に吸着した低分子共役化合物に、他の低分子共役化合物が π - π スタッキング等により、分子間の軌道が重なるように配列（具体的には層状配列またはヘリングボーン配列）し、このような低分子共役化合物の積層構造によってナノ導電性材料の分子間にキャリアパスが構築される。これによって、ナノ導電性材料の分子間の電子移動をアシストするため、熱電変換性能が向上する。

[0052] 本発明に用いる低分子共役化合物は、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有している。この縮合多環構造は、少なくとも3つの環が縮合する態様は特に限定されない。芳香族炭化水素環を例に挙げると、例えばポリアセンのように直線状又は一列に縮合する態様、例えばコロネンのように環状に縮合する態様、また、例えばピレンのように塊状に縮合する態様などがある。この低分子共役化合物は、繰り返し構造を有する高分子化合物でなければよく、一例を挙げると、（後述する置換基Tを除く）縮合多環構造の分子量が1000未満である。

[0053] 低分子共役化合物は、その全部が縮合多環構造からなってもよく、基

本骨格（基本環構造）としてその一部に縮合多環構造を有していてもよい。本発明において、低分子共役化合物は、1つの縮合多環構造からなるもの、および、1つの縮合多環構造とこの縮合多環構造に結合する置換基とからなっているものが、分子間で軌道の重なり合いがより大きくなるよう配列（ π - π スタッキング）しやすいために分子間キャリア移動が促進される点で、好ましい。なお、低分子共役化合物がその一部に縮合多環構造を有する場合は、その1分子内に、1つまたは複数の縮合多環構造を有しており、好ましくは1つの縮合多環構造を有している。

[0054] 熱電変換材料中の低分子共役化合物の含有率は、ナノ導電性材料の分散性、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、ナノ導電性材料100質量部に対して、1～500質量部が好ましく、20～200質量部がより好ましい。

低分子共役化合物は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] このような低分子共役化合物は、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有している。

ここで、芳香族炭化水素環としては、芳香族性を有する単環の炭化水素環であればよいが、その基本となる環としてベンゼン環が挙げられる。

芳香族ヘテロ環としては、芳香族性を有する単環のヘテロ環であれば特に限定されるものではなく、5員環の芳香族ヘテロ環又は6員環の芳香族ヘテロ環が好適に挙げられる。5員環の芳香族ヘテロ環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、トリアゾール環、テトラゾール環、フラザン環が挙げられる。6員環の芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環が挙げられる。これらの中でも、ナノ導電性材料の分散性、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、5員環の芳香族ヘテ

口環がより好ましく、チオフェン環、フラン環、ピロール環がさらに好ましい。

[0056] 縮合多環構造は、上述の芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環の中から選択される任意の3つ以上の環が縮合した構造であり、分子間で軌道の重なり合いがより大きくなるよう配列 ($\pi-\pi$ スタッキング) しやすい点で、好ましくは4つ以上の環が縮合した構造であり、また好ましくは6つ以下の環が縮合した構造である。

[0057] 低分子共役化合物は、それを構成する環がすべて芳香族炭化水素環からなる縮合多環構造を有する化合物、すなわち多環芳香族炭化水素化合物 (PAH) 化合物であってもよく、上述の芳香族ヘテロ環を少なくとも1つ含む縮合多環構造を有する化合物、すなわち多環芳香族ヘテロ環化合物 (多環芳香族複素環化合物ともいう) であってもよい。この多環芳香族ヘテロ環化合物が有する縮合多環構造は、上述の群より少なくとも1つの芳香族ヘテロ環を含んで選択される少なくとも3環が縮合したものである。

[0058] 低分子共役化合物が多環芳香族炭化水素化合物である場合は、その縮合多環構造を構成するそれぞれの芳香族炭化水素環に4つ以上の他の芳香族炭化水素環が縮合する構造を有していないのがよい。具体的には、多環芳香族炭化水素化合物は、1環、2環または3環と縮合する、少なくとも3つの芳香族炭化水素環が縮合した縮合多環構造を有しているのがよく、すなわち、縮合多環構造を構成する芳香族炭化水素環がいずれも1環~3環のいずれかと縮合しているのがよく、より具体的には、ペリレン構造を有していないのがよい。

[0059] 低分子共役化合物が多環芳香族ヘテロ環化合物である場合は、多環芳香族炭化水素化合物のような、環の縮合態様に関する上述の制限はなく、縮合多環構造を構成するいずれの環もいかなる縮合態様で縮合していてもよい。また、多環芳香族ヘテロ環化合物を構成する環は、芳香族ヘテロ環と、所望により芳香族炭化水素環とであり、多環芳香族ヘテロ環化合物に含まれる芳香族ヘテロ環の数は、少なくとも1つであればよく、全ての環が芳香族ヘテロ

環であってもよい。このとき、多環芳香族ヘテロ環化合物に含まれる芳香族ヘテロ環のうち5員環の芳香族ヘテロ環の数は特に限定されず、例えば、0であっても、1つであっても、また複数であっても、さらにすべてでもよい。

[0060] 低分子共役化合物は、ナノ導電性材料の分散性、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、多環芳香族ヘテロ環化合物であるのが好ましい。

[0061] 低分子共役化合物は、多環芳香族炭化水素化合物および多環芳香族ヘテロ環化合物のいずれであっても、下記式(1A)～(1D)のいずれかの式で表される縮合多環構造を有しているのが好ましい。

[0062] [化3]



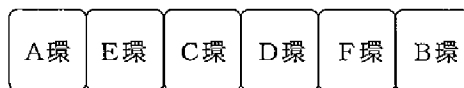
式(1A)



式(1C)



式(1B)



式(1D)

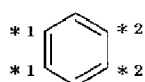
[0063] 式(1A)～(1D)は、それぞれ、3つ、4つ、5つまたは6つの環が一行に縮合した縮合多環構造である。上記式において、説明の便宜上、縮合多環構造の構成環をそれぞれ「A環」～「F環」と称するが、これらの環は同一であっても異なってもよい。

式(1A)～(1D)で表される縮合多環構造は、それぞれ、1つの環または2つの環と縮合する「A環」～「F環」から構成されている。このように、低分子共役化合物が3～6の環が一行に縮合した縮合多環構造を有していると、配列しやすくなると考えられ、ナノ導電性材料の分散性、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能のいずれもさらに改善できる。

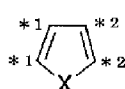
[0064] 式(1A)～(1D)で表される縮合多環構造は、好ましくは、C環、D環、E環およびF環の少なくとも1つ、より好ましくはすべての環が、下記

式（１－１）および（１－２）で表される縮合態様で隣接する環と縮合している。Ｃ環、Ｄ環、Ｅ環およびＦ環がこのような縮合態様で縮合していると、式（１Ａ）～（１Ｄ）で表される縮合多環構造がより一層配列しやすくなると考えられ、ナノ導電性材料の分散性ならびに熱電変換素子の導電性および熱電変換性能をより高い水準で両立できる。

[0065] [化4]



式（１－１）



式（１－２）

[0066] 式中、Xは炭素原子またはヘテロ原子を表し、*1および*2はそれぞれ同じ環と縮合する環構成炭素原子を示す。

Xを表すヘテロ原子は、式（１－２）で表される５員環のヘテロ環に芳香族性を付与できる原子であれば特に限定されるものではなく、好ましくは、硫黄原子、酸素原子、窒素原子が挙げられる。

[0067] 低分子共役化合物は、置換基を有しているのが、分散媒に対する親和性が高くなり、ナノ導電性材料の分散性をより一層向上できる点で、好ましい。すなわち、置換基を有する多環芳香族ヘテロ環化合物、および、多環芳香族炭化水素に置換基を導入した化合物が好ましい。特に、低分子共役化合物が上述の式（１Ａ）～（１Ｄ）で表される縮合多環構造を有する場合は、これらの縮合多環構造のいずれの環に置換基を有していてもよく、末端の縮合環、すなわちＡ環およびＢ環の少なくとも一方の環に置換基を有しているのが、分散媒に対する親和性がより一層高くなる点で、好ましく、Ａ環およびＢ環に置換基を有しているのがさらに好ましい。なお、置換基の数は、特に限定されない。

[0068] 置換基としては、特に限定されず、例えば、置換基Ｔが挙げられる。

置換基Ｔとしては下記のもので挙げられる。

アルキル基（好ましくは炭素数１～２０で、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、デシルなど）、シクロアル

キル基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アリール基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェニル、1-ナフチルなど）、ヘテロ環基（好ましくは炭素数2～20で、少なくとも1つの酸素原子、硫黄原子（-S-、-SO-、-SO₂-）、窒素原子、珪素原子およびセレン原子等を有する5又は6員環のヘテロ環基が好ましく、例えば、フラン環基、チオフェン環基、ピリジン環基、イミダゾール環基、インドール環基、ピロリジン環基、ピペリジン環基など）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20で、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、オクチルオキシ基、デシルオキシ、ベンジルオキシなど）、モノまたはジアルキルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、メチルアミノ、エチルアミノ、ヘキシルアミノ、N,N-ジプロピルアミノ、メチルヘキシルアミノなど）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20ので、例えば、オクチルオキシカルボニル、2-エチルヘキシルオキシカルボニルなど）、チオエーテル基、ポリエチレンオキシ基（HO（CH₂CH₂O）_n-基）（nは2以上の整数を表す。）が挙げられる。

ここで、チオエーテル基としては、硫黄原子を介して縮合多環構造に結合する有機基であればよく、例えば、アルキルチオ基（好ましくは炭素数1～20で、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、ベンジルチオなど）、シクロアルキルチオ基（好ましくは炭素数3～20で、例えば、シクロプロピルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ、4-メチルシクロヘキシルチオなど）、アリールチオ基（好ましくは炭素数6～26で、例えば、フェニルチオ、1-ナフチルチオ、3-メチルフェニルチオ、4-メトキシフェニルチオなど）が挙げられる。

[0069] また、置換基Tは、前述の基を複数組み合わせる複合置換基であってもよい。例えば、1又は2以上のアルキル基、アルコキシ基またはアルコキシカルボニル基で置換されたアリール基などが挙げられる。

[0070] 置換基Tは、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、チオエーテル基、ポリエチレン

オキシ基および複合置換基が好ましく、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基および複合置換基がより好ましい。

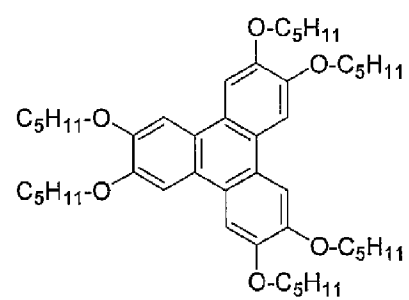
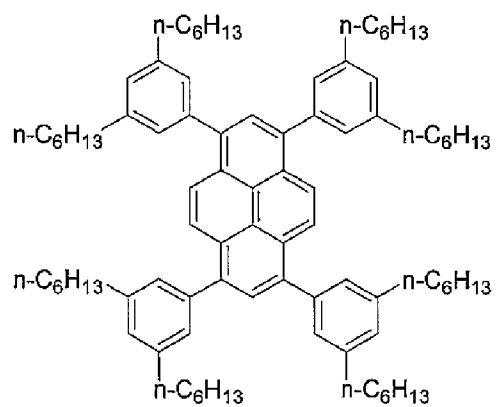
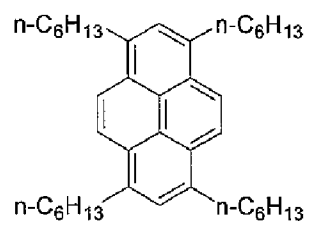
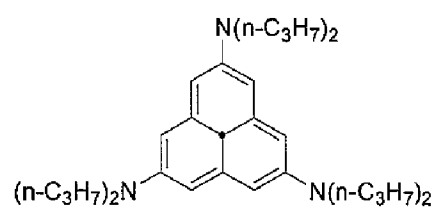
[0071] 置換基 T は、縮合多環構造の水素原子を置換する基であって、低分子共役化合物が有する複数の縮合多環構造同士を連結する基ではない。このような複数の縮合多環構造同士を連結する基は、少なくとも 2 価とした置換基 T が挙げられ、例えば、 $P=O$ を含む基、 $S=O$ を含む基ではないのがよい。

[0072] 本発明で用いる低分子共役化合物は、少なくとも縮合多環構造が対照性を有しているのが好ましく、置換基 T の置換位置及び種類を含めて対照性を有しているのがより好ましい。このように低分子共役化合物が対照性を有していると、配列しやすくナノ導電性材料の表面への電子的相互作用に優れる。ここで、「対照性」とは、低分子共役化合物がいずれかの環または縮合部（点または線）に対して、点対照、線対照、回転対照などの対称となる化学構造を有していることをいう。例えば、縮合多環構造の中心となる縮合部または環で分割される複数の部分構造が同じ化学構造を有していることをいう。縮合部とは、縮合している 2 つの環の縮合（連結）部または 2 つ以上の環が縮合する炭素原子もしくはヘテロ原子であり、具体的には、例えば、フェナレン構造の中心炭素原子、上述の式（1 B）および式（1 D）においては C 環および D 環が縮合している炭素-炭素二重結合部分などをいう。また、縮合多環構造の中心となる環とは、具体的には、例えば、式（1 A）および式（1 C）における C 環などをいう。

[0073] 以下に、本発明の金属錯体色素の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

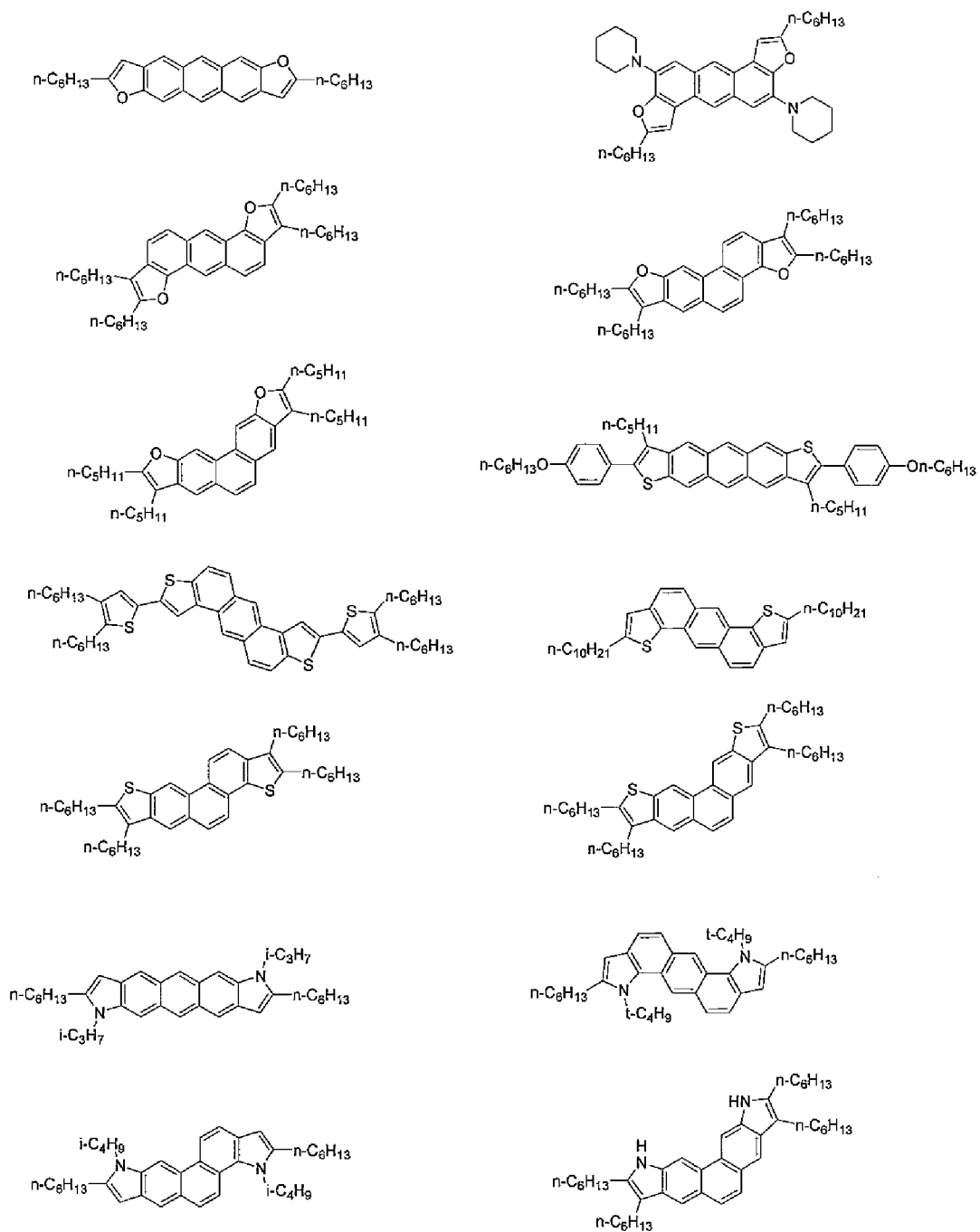
[0074]

[化5]



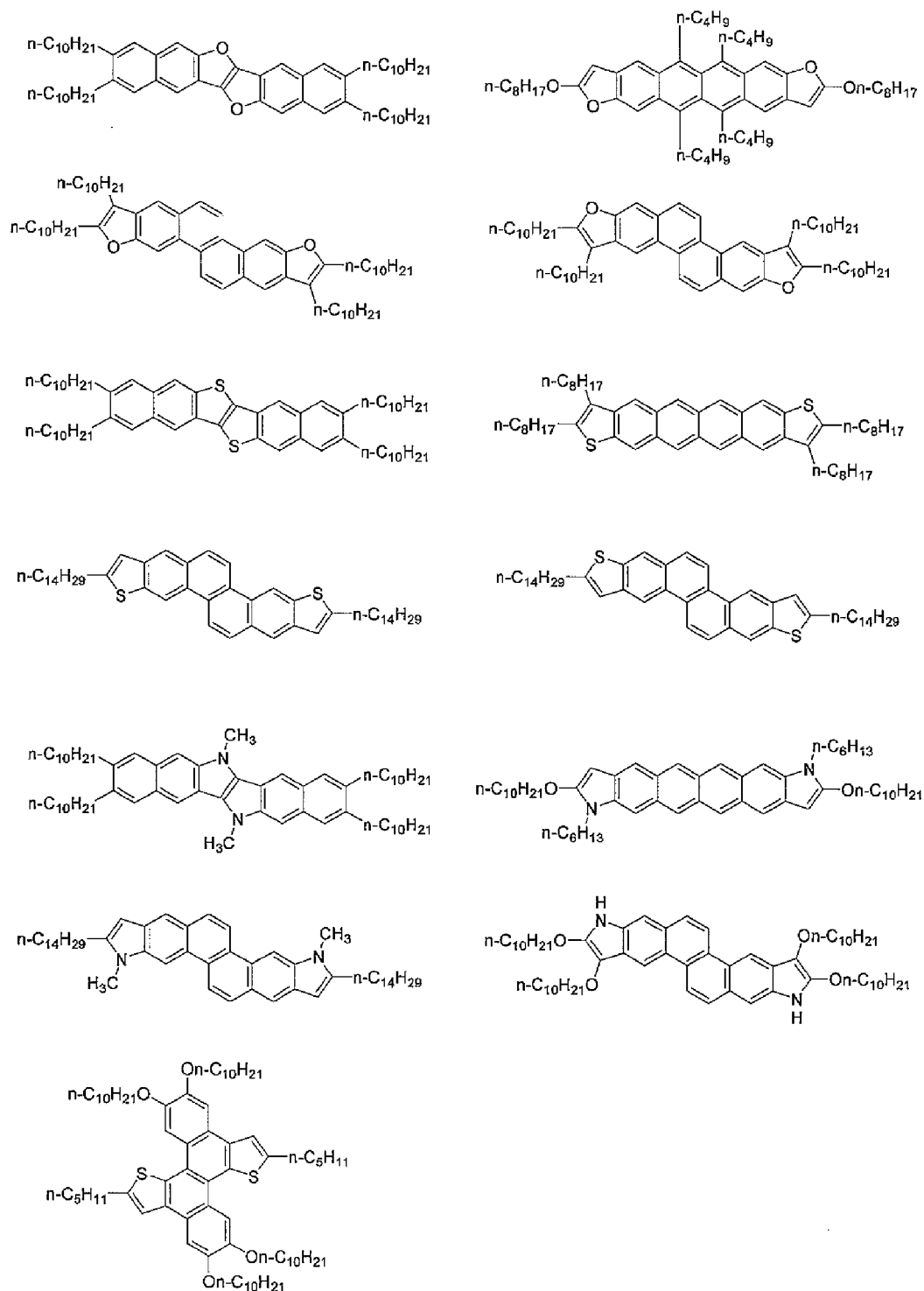
[0075]

[化8]



[0078]

[化9]



[0079] これらの低分子共役化合物は、市販品を用いることもでき、また、後述する実施例のようにして適宜合成してもよい。

[0080] <高分子化合物>

本発明の熱電変換材料は、ナノ導電性材料および低分子共役化合物に加えて、所望により、高分子化合物を含有している。本発明の熱電変換材料が高分子化合物を含有していると、本発明の熱電変換材料におけるナノ導電性材料の分散性および熱電変換素子の熱電変換性能を、いずれも、さらに改善できる。このような高分子化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、共役高分子および非共役高分子が挙げられる。

したがって、本発明の熱電変換材料は、高分子化合物を含有しているのが好ましく、共役高分子およ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含有しているのがより好ましい。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種の共役高分子と少なくとも1種の非共役高分子とを、すなわち共役高分子と非共役高分子との混合物を、含有しているのが好ましい。このような混合物を含有していると、上述の分散性および熱電変換性能の改善に加えて、熱電変換材料から構成される熱電変換膜の基板からの剥離やクラック発生を防止しやすくなるという効果が得られる。

本発明において、高分子化合物が共重合体であるときは、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などであってもよい。

[0081] 熱電変換材料中の高分子化合物の含有率は、特に限定されるものではなく、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、熱電変換材料の全固形分中、すなわち熱電変換層中、10～80質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましく、30～60質量%がさらに好ましい。

熱電変換材料中の共役高分子の含有率は、特に限定されるものではなく、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、上述の高分子化合物の含有率を満たす範囲内において、熱電変換材料の全固形分中、15～70質量%が好ましく、25～60質量%がより好ましく、30～50質量%がさらに好ましい。

同様に、熱電変換材料中の非共役高分子の含有率は、特に限定されるものではなく、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、上述の高分子化合物の含有率を満たす範囲内において、熱電変換材料の全固形分中、20～70質量%が好ましく、30～65質量%がより好ましく、35～60質量%がさらに好ましい。

[0082] 1. 共役高分子

共役高分子は、主鎖が π 電子または孤立電子対のローンペアで共役する構造を有する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、例えば、主鎖上の炭素-炭素結合において、一重結合と二重結合とが交互に連なる構造が挙げられる。この共役高分子は、必ずしも高分子量化合物である必要はなく、オリゴマー化合物であってもよい。

[0083] このような共役高分子としては、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p-フェニレン系化合物、p-フェニレンビニレン系化合物、p-フェニレンエチニレン系化合物、p-フルオレニレンビニレン系化合物、フルオレン系化合物、芳香族ポリアミン系化合物（アリールアミン系化合物ともいう）、ポリアセン系化合物、ポリフェナントレン系化合物、金属フタロシアニン系化合物、p-キシリレン系化合物、ビニレンスルフィド系化合物、m-フェニレン系化合物、ナフタレンビニレン系化合物、p-フェニレンオキシド系化合物、フェニレンスルフィド系化合物、フラン系化合物、セレノフェン系化合物、アゾ系化合物、金属錯体系化合物、およびこれらの化合物に置換基を導入した誘導体等をモノマーとし、このモノマーを重合または共重合してなる、このモノマーの繰り返し構造を有する共役高分子が挙げられる。

[0084] これらの中でも、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p-フェニレン系化合物、p-フェニレンビニレン系化合物、p-フェニレンエチニレン系化合物、フルオレン系化合物、アリールアミン系化合物およびこれらに置換基を導入した化合物（誘導体ということがある）からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を重合

または共重合してなるから誘導される繰り返し単位を有する共役高分子が、ナノ導電性材料の分散性および熱電変換性能の点で、好ましい。

[0085] 上記の化合物に導入される置換基としては特に制限はなく、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を適宜選択して導入することが好ましい。

置換基の一例として、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、チオアルキル基のほか、アルコシアルキレンオキシ基、アルコシアルキレンオキシアルキル基、クラウンエーテル基、アリー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く、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、アルコシアルキレンオキシ基、アルコシアルキレンオキシアルキル基が好ましい。

一方、分散媒として水系媒体を用いる場合は、各モノマーの末端または上記置換基にさらに、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基等の親水性基を導入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、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルバメート基、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などを置換基として導入することができ、好ましい。

導入されう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個または複数個の置換基を適宜導入することができる。

[0086] チオフェン系化合物およびその誘導体を重合または共重合してなるチオフェン系共役高分子としては、チオフェン系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、例えば、チオフェンを繰り返し構造として含むポリチオフェン、チオフェン環に置換基が導入されたチオフェン系化合物の誘導体を繰り返し構造として含む共役高分子、および、チオフェ

ン環を含む縮合多環構造を有するチオフェン系化合物を繰り返し構造として含む共役高分子が挙げられる。

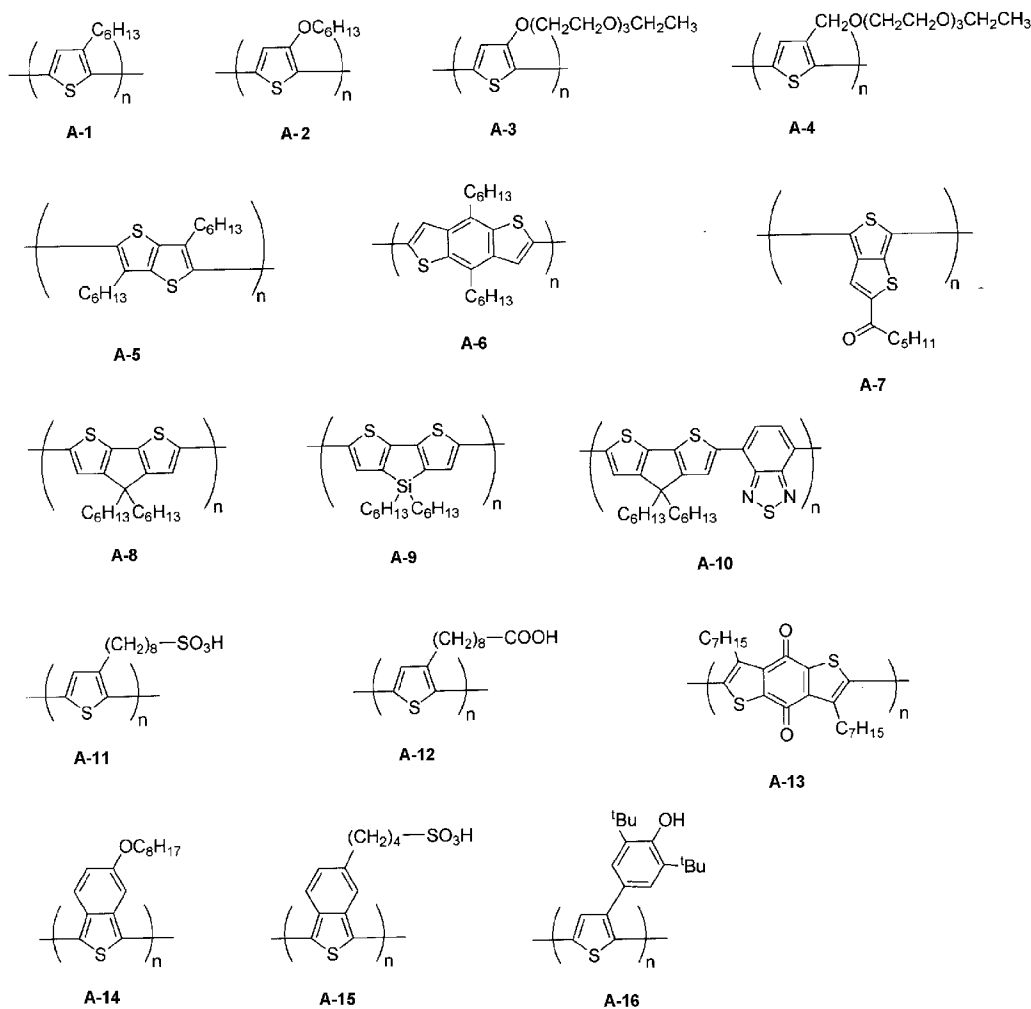
[0087] チオフェン環に置換基が導入されたチオフェン系化合物の誘導体を繰り返し構造として含む共役高分子としては、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリ-3-ブチルチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリ-3-シクロヘキシルチオフェン、ポリ-3-(2'-エチルヘキシル)チオフェン、ポリ-3-オクチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルチオフェン、ポリ-3-(2'-メトキシエトキシ)メチルチオフェン、ポリ-3-(メトキシエトキシエトキシ)メチルチオフェンなどのポリ(アルキル置換チオフェン)系共役高分子、ポリ-3-メトキシチオフェン、ポリ-3-エトキシチオフェン、ポリ-3-ヘキシルオキシチオフェン、ポリ-3-シクロヘキシルオキシチオフェン、ポリ-3-(2'-エチルヘキシルオキシ)チオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシチオフェン、ポリ-3-メトキシ(ジエチレンオキシ)チオフェン、ポリ-3-メトキシ(トリエチレンオキシ)チオフェン、ポリ-(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などのポリ(アルコキシ置換チオフェン)系共役高分子、ポリ-3-メトキシ-4-メチルチオフェン、ポリ-3-ヘキシルオキシ-4-メチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシ-4-メチルチオフェンなどのポリ(3-アルコキシ置換-4-アルキル置換チオフェン)系共役高分子、ポリ-3-チオヘキシルチオフェン、ポリ-3-チオオクチルチオフェン、ポリ-3-チオドデシルチオフェンなどのポリ(3-チオアルキルチオフェン)系共役高分子が挙げられる。

[0088] なかでも、ポリ(3-アルキルチオフェン)系共役高分子、ポリ(3-アルコキシチオフェン)系共役高分子、が好ましい。3位に置換基を有するポリチオフェン系共役高分子に関しては、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。3-置換チオフェンの重合において、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)の混合

物になるが、2位と5位が結合したもの（HT結合体）の割合が多いほど、重合体主鎖の平面性が向上し、ポリマー間の $\pi-\pi$ スタッキング構造を形成しやすく、電荷の移動を容易にする上で好ましい。これら結合様式の割合は、 $^1\text{H-NMR}$ により測定することができる。チオフェン環の2位と5位が結合したHT結合体の重合体中における割合は50質量%以上が好ましく、さらに好ましくは70質量%以上、特に90質量%以上のものが好ましい。

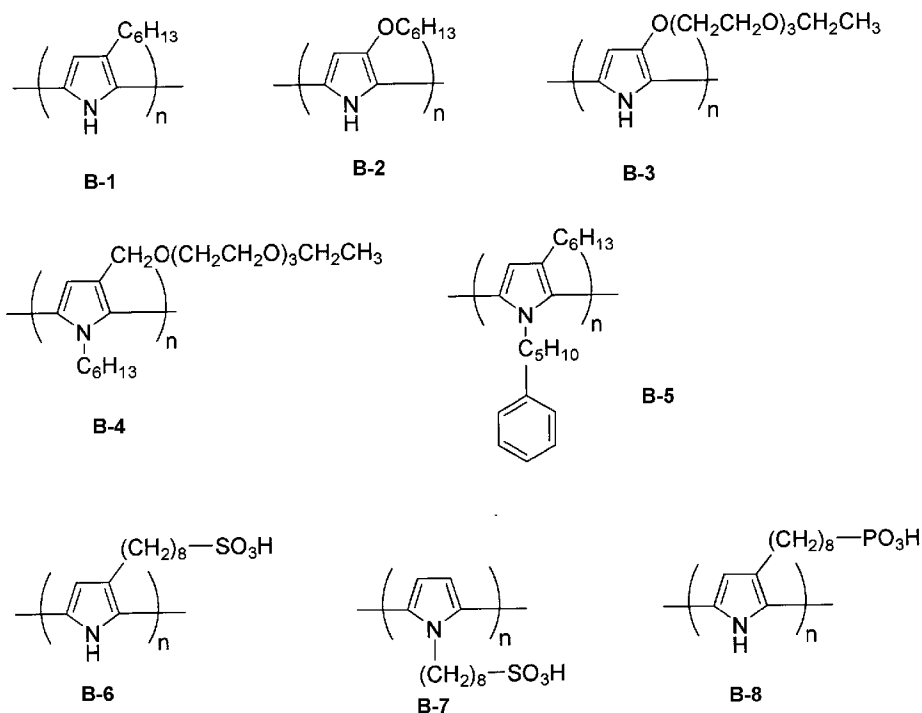
[0089] より具体的に、チオフェン環に置換基が導入されたチオフェン系化合物の誘導体を繰り返し構造として含む共役高分子、および、チオフェン環を含む縮合多環構造を有するチオフェン系化合物を繰り返し構造として含む共役高分子として、下記化合物A-1～A-16が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

[0090] [化10]



[0091] ピロール系化合物およびその誘導体を重合または共重合してなるピロール系共役高分子としては、ピロール系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、例えば、ピロールを繰り返し構造として含むポリピロール、ピロールに置換基が導入されたピロール系化合物の誘導体を繰り返し構造として含む共役高分子、および、ピロール環を含む縮合多環構造を有するピロール系化合物を繰り返し構造として含む共役高分子が挙げられる。ピロール系共役高分子として、例えば、下記化合物 B-1～B-8 が例示できる。なお下記式中、 n は 10 以上の整数を示す。

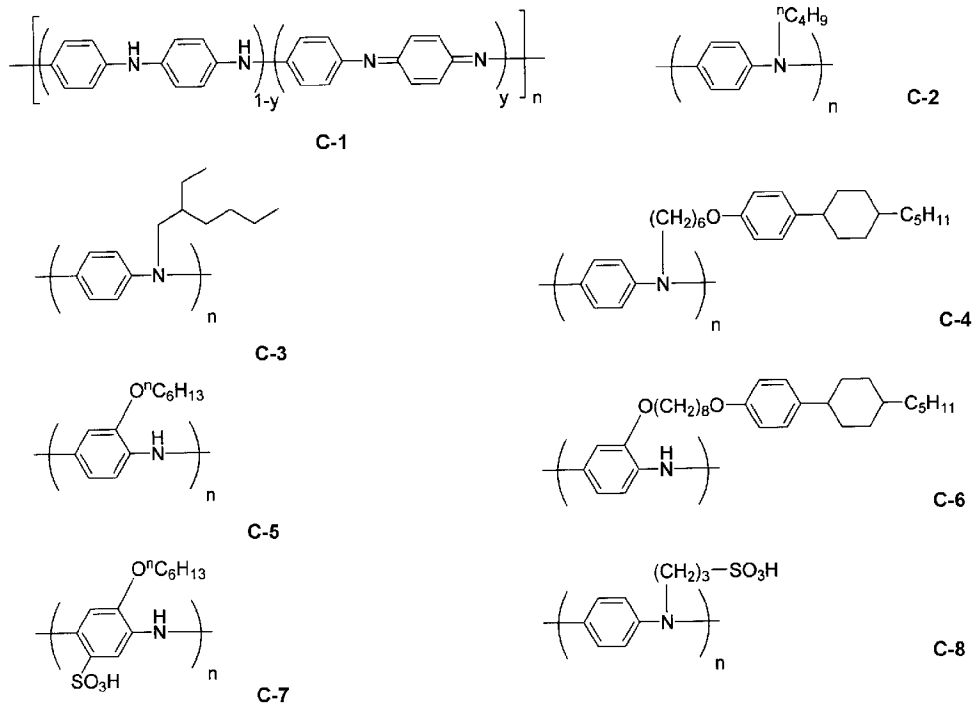
[0092] [化11]



[0093] アニリン系化合物およびその誘導体を重合または共重合してなるアニリン系共役高分子としては、アニリン系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、例えば、アニリンを繰り返し構造として含むポリアニリン、アニリンのベンゼン環に置換基が導入されたアニリン系化合物の誘導体を繰り返し構造として含む共役高分子、および、アニリンのベンゼン環を含む縮合多環構造を有するアニリン系化合物を繰り返し構造として含む共役高分子が挙げられる。アニリン系共役高分子としては、下記化合

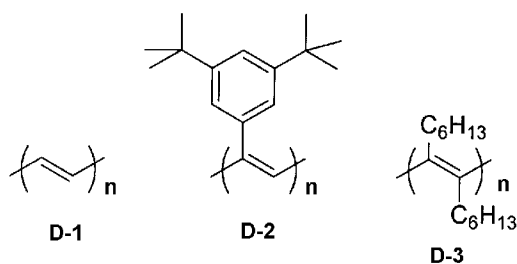
物C-1～C-8が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示し、モル比率 y は0を超え1未満である。

[0094] [化12]



[0095] アセチレン系化合物およびその誘導体を重合または共重合してなるアセチレン系共役高分子としては、アセチレン系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、例えば、下記化合物D-1～D-3が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

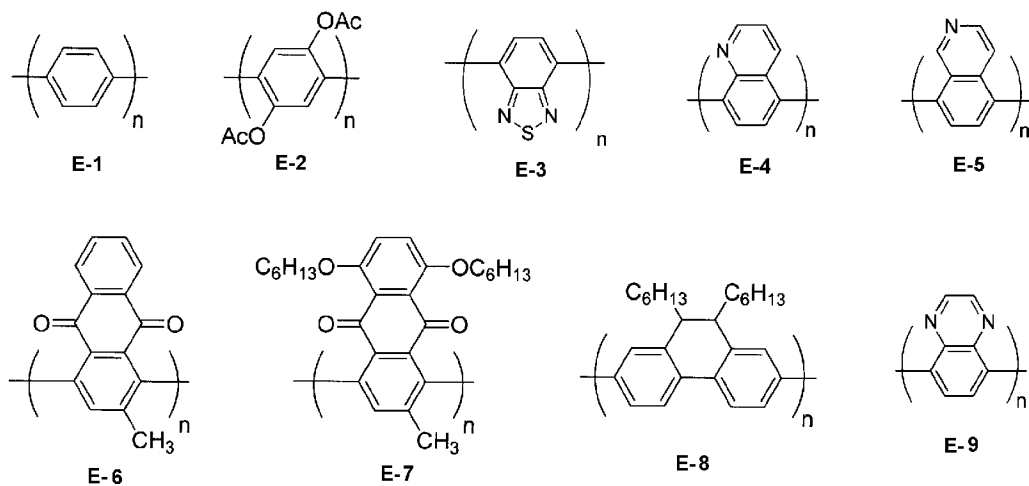
[0096] [化13]



[0097] p-フェニレン系化合物およびその誘導体を重合または共重合してなるp

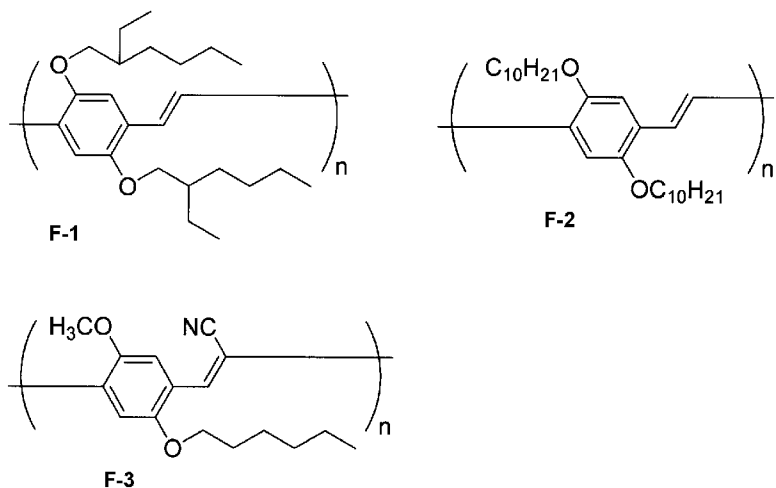
ーフェニレン系共役高分子としては、p-フェニレン系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、例えば、下記化合物E-1～E-9が例示できる。なお下記式中、nは10以上の整数を示す。

[0098] [化14]



[0099] p-フェニレンビニレン系化合物およびその誘導体を重合または共重合してなるp-フェニレンビニレン系共役高分子としては、p-フェニレンビニレン系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、下記化合物F-1～F-3が例示できる。なお下記式中、nは10以上の整数を示す。

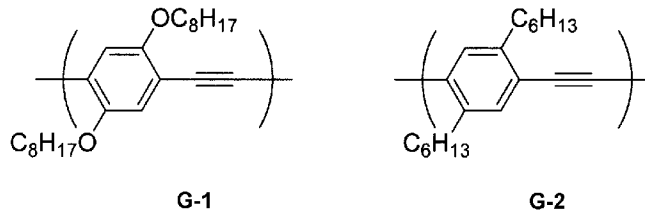
[0100] [化15]



[0101] p-フェニレンエチニレン系化合物およびその誘導体を重合または共重合

してなる p-フェニレンエチニレン系共役高分子としては、p-フェニレンエチニレン系化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、下記化合物 G-1 および G-2 が例示できる。なお下記式中、n は 10 以上の整数を示す。

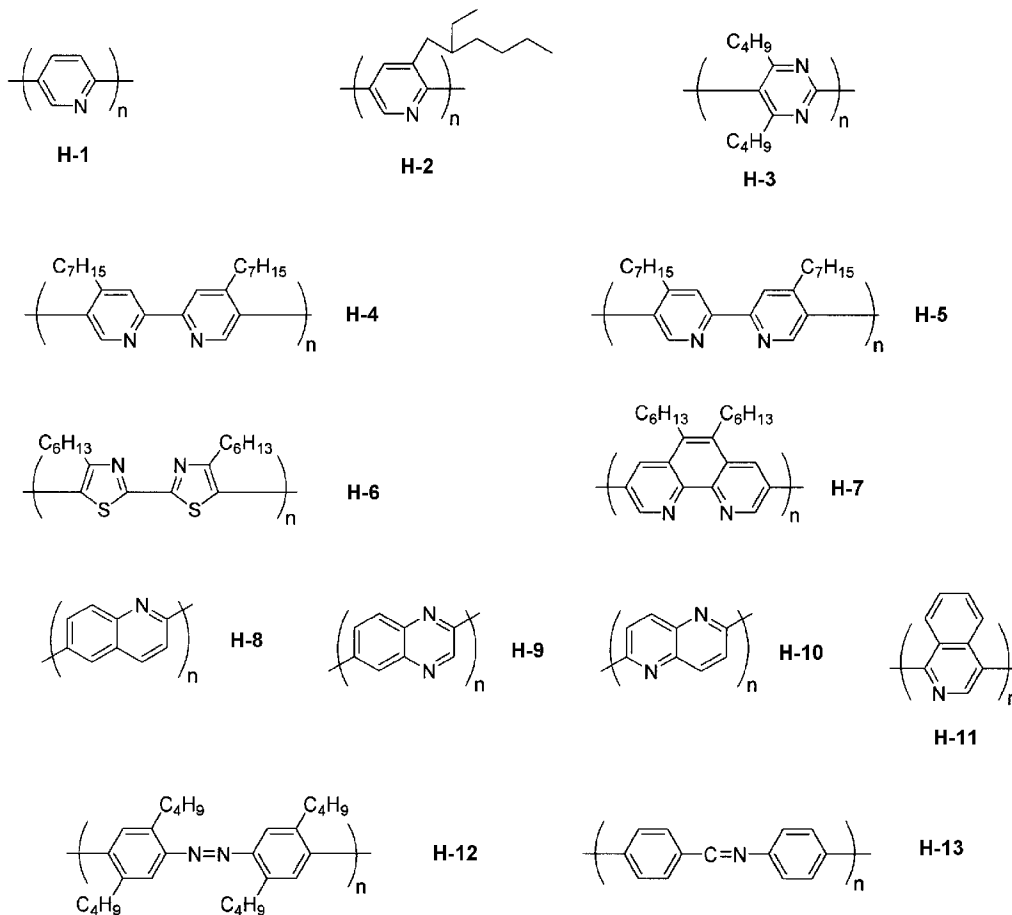
[0102] [化16]



[0103] 上記以外の化合物およびその誘導体を重合または共重合してなる共役高分子としては、上記以外の化合物またはその誘導体を繰り返し構造として有するものであればよく、下記化合物 H-1 ~ H-13 が例示できる。なお下記式中、n は 10 以上の整数を示す。

[0104]

[化17]



[0105] 上記共役高分子のなかでも、直鎖状の共役高分子を用いることが好ましい。このような直鎖状の共役高分子は、例えば、ポリチオフェン系共役高分子、ポリピロール系共役高分子の場合、各モノマーのチオフェン環またはピロール環が、それぞれ2, 5位で結合することにより得られる。ポリ-p-フェニレン系共役高分子、ポリ-p-フェニレンビニレン系共役高分子、ポリ-p-フェニレンエチニレン系共役高分子では、各モノマーの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。

[0106] 本発明で用いる共役高分子は、上述の繰り返し構造（以下、この繰り返し構造を与えるモノマーを「第1のモノマー（群）」とも称する）を1種単独で有しても、2種以上を組み合わせ有していてもよい。また、第1のモノマーに加えて、他の構造を有するモノマー（以下、「第2のモノマー」と称

する) から誘導される繰り返し構造を、併せて有していてもよい。複数種の繰り返し構造からなる共役高分子の場合、ブロック共重合体であっても、ランダム共重合体であっても、グラフト重合体であってもよい。

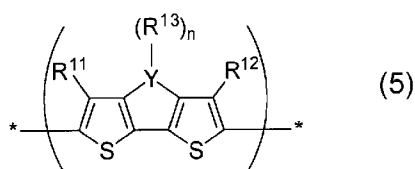
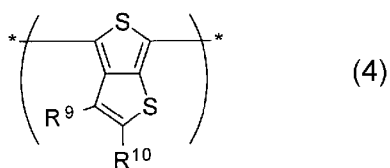
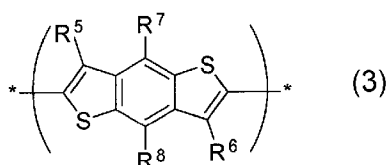
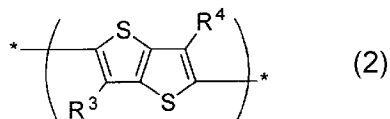
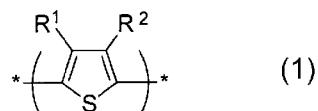
[0107] 上記第1のモノマーと併用される、他の構造を有する第2のモノマーの繰り返し構造としては、カルバゾール基、ジベンゾ [b, d] シロール基、シクロペンタ [2, 1-b; 3, 4-b'] ジチオフェン基、ピロロ [3, 4-c] ピロール-1, 4 (2H, 5H) -ジオン基、ベンゾ [2, 1, 3] チアジアゾール-4, 8-ジイル基、アゾ基、5H-ジベンゾ [b, d] シロール基、チアゾール基、イミダゾール基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基等を有する化合物、およびこれらの化合物にさらに置換基を導入した化合物が挙げられる。導入する置換基としては、上述した置換基と同様のものが挙げられる。

[0108] 本発明で用いる共役高分子は、第1のモノマー群から選択された1種または複数種のモノマーから誘導される繰り返し構造を共役高分子中、合計で50質量%以上有していることが好ましく、70質量%以上有していることがより好ましく、第1のモノマー群から選択された1種または複数種のモノマーから誘導される繰り返し構造のみからなることが更に好ましい。特に好ましくは、第1のモノマー群から選択された単一の繰り返し構造のみからなる共役高分子である。

[0109] 第1のモノマー群のなかでも、チオフェン系化合物およびその誘導体から誘導される繰り返し構造を含むポリチオフェン系共役高分子のいずれか一方または両方がより好ましく用いられる。特に、下記の構造式(1)～(5)で表されるチオフェン環、またはチオフェン環含有縮合芳香環構造を繰り返し構造として有するポリチオフェン系共役高分子が好ましい。

[0110]

[化18]



[0111] 上記構造式(1)～(5)中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、ポリアルキレンオキシ基、アシルオキシ基またはアルキルオキシカルボニル基を表し、 Y は炭素原子、窒素原子またはケイ素原子を表し、 n は1または2の整数を表す。また*は、各繰り返し構造の連結部位を表す。

[0112] $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$ において、ハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素もしくはヨウ素原子が挙げられ、フッ素、塩素が好ましい。

アルキル基には直鎖、分岐、環状のアルキル基が含まれ、炭素数1～14のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 t -ブチル、 s -ブチル、 n -ペンチル、 t -アミル、 n -ヘキシル、2-エチルヘキシル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、テトラデシル等が挙げられる。

アルコキシ基としては、炭素数1～14のアルコキシ基が好ましく、具体的にはメトキシ、エトキシ、*n*-プロピルオキシ、*i*-プロピルオキシ、*n*-ブトキシ、*t*-ブトキシ、*s*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、*t*-アミルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ドデシルオキシ、テトラデシルオキシ等が挙げられる。

パーフルオロアルキル基としては、炭素数1～10のパーフルオロアルキル基が好ましく、具体的には、 CF_3 基、 CF_3CF_2 基、*n*- C_3F_7 基、*i*- C_3F_7 基、*n*- C_4F_9 基、*t*- C_4F_9 基、*s*- C_4F_9 基、*n*- C_5F_{11} 基、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2$ 基、*n*- C_6F_{13} 基、 C_8F_{17} 基、 C_9F_{19} 基、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2$ 基等が挙げられる。

パーフルオロアルコキシ基としては、炭素数1～10のパーフルオロアルコキシ基が好ましく、具体的には、 CF_3O 基、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{O}$ 基、*n*- $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}$ 基、*i*- $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}$ 基、*n*- $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}$ 基、*t*- $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}$ 基、*s*- $\text{C}_4\text{F}_9\text{O}$ 基、*n*- $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{O}$ 基、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}$ 基、*n*- $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{O}$ 基、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{O}$ 基、 $\text{C}_9\text{F}_{19}\text{O}$ 基、 $\text{C}_{10}\text{F}_{21}\text{O}$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{O}$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{O}$ 基、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 基等が挙げられる。

アミノ基はアルキルアミノ基およびアリアルアミノ基を含み、炭素数0～16のアミノ基が好ましく、具体的にはアミノ、モノエチルアミノ、ジエチルアミノ、モノヘキシルアミノ、ジヘキシルアミノ、ジオクチルアミノ、モノドデシルアミノ、ジフェニルアミノ、ジキシリルアミノ、ジトリルアミノ、モノフェニルアミノ等が挙げられる。

アルキルチオ基としては、炭素数1～14のアルキルチオ基が好ましく、具体的には CH_3S 基、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}$ 基、*n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基、*i*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{S}$ 基、*n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 基、*t*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 基、*s*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{S}$ 基、*n*- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{S}$ 基、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{S}$ 基、*n*- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}$ 基、*c*- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{S}$ 基、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ 基、 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{S}$ 基、 $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}$ 基、 $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{S}$ 基、 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{S}$ 基等が挙げられる。

$_{10}H_{21}S$ 基、2-エチルヘキシルチオ等が挙げられる。

ポリアルキレンオキシ基としては、炭素数3～20のポリアルキレンオキシ基が好ましく、具体的にはポリエチレンオキシ、ポリプロピレンオキシが挙げられる。

アシルオキシ基としては、炭素数1～14のアシルオキシ基が好ましく、具体的には、例えば、アセチルオキシ、エチルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、オクチルカルボニルオキシ、ドデシルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ等が挙げられる。

アルキルオキシカルボニル基としては、炭素数1～14のアルキルオキシカルボニル基が好ましく、具体的にはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロピルオキシカルボニル、イソプロピルオキシカルボニル、*n*-ブトキシカルボニル、*t*-ブトキシカルボニル、*n*-ヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル等が挙げられる。

これらの基は、さらに置換されていてもよい。

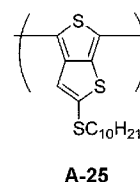
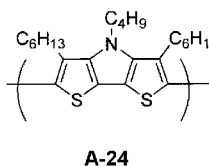
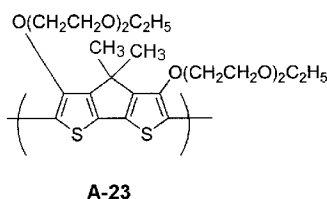
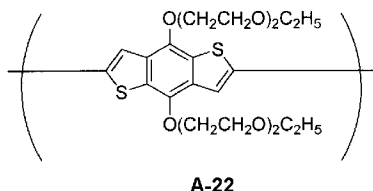
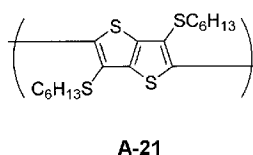
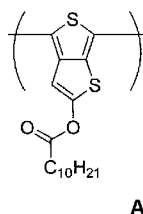
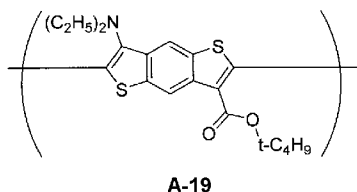
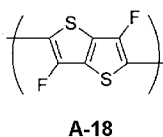
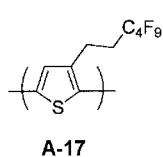
[0113] $R^1 \sim R^{13}$ として好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、ポリアルキレンオキシ基、水素原子であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ポリアルキレンオキシ基であり、特に好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ポリアルキレンオキシ基である。

Yは、炭素原子または窒素原子であることが好ましく、炭素原子であることがより好ましい。

[0114] 上記構造式(1)～(5)で表される繰り返し構造として、具体的には下記化合物A-17～A-25が例示できるが、これらに限定されるものではない。

[0115]

[化19]



[0116] 上述した各共役高分子の分子量は特に限定されず、高分子量のものはもちろん、それ未満の分子量のオリゴマー（例えば質量平均分子量1000～10000程度）であってもよい。

高い導電性を実現する観点から、共役高分子は、酸、光、熱に対して分解されにくいものが好ましい。高い導電性を得るためには、共役高分子の長い共役鎖を介した分子内のキャリア伝達、および分子間のキャリアホッピングが必要となる。そのためには、共役高分子の分子量がある程度大きいことが好ましく、この観点から、本発明で用いる共役高分子の分子量は、質量平均分子量で5000以上であることが好ましく、7000～300,000であることがより好ましく、8000～100,000であることがさらに好ましい。質量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。

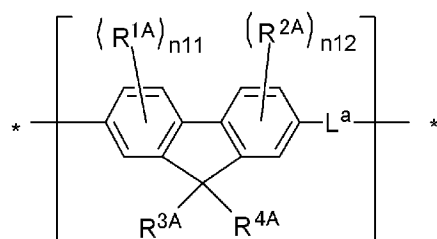
[0117] これらの共役高分子は、構成単位である上記モノマーを通常の酸化重合法により重合させて製造できる。

また、市販品を用いることもでき、例えば、アルドリッチ社製のポリ（3

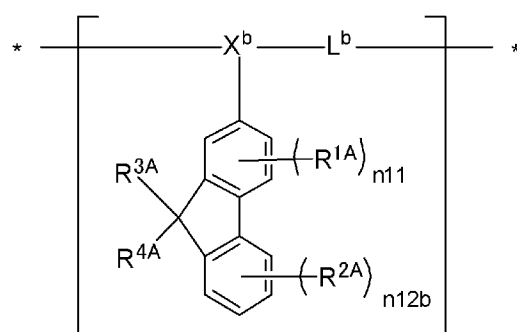
ーヘキシルチオフェン-2, 5-ジイル) レジオレギュラー品が挙げられる。

[0118] 本発明で用いる共役高分子としては、上述の各共役高分子の他に、下記一般式(1A)または(1B)で表されるフルオレン構造を繰り返し構造として少なくとも含む共役高分子も挙げられる。

[0119] [化20]



一般式(1A)



一般式(1B)

[0120] (式中、 R^{1A} および R^{2A} は各々独立に置換基を表す。 R^{3A} および R^{4A} は各々独立に、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基またはアルコキシ基を表す。ここで、 R^{3A} と R^{4A} が互いに結合して環を形成してもよい。 $n11$ および $n12b$ は各々独立に0~3の整数を表し、 $n12$ は0~2の整数を表す。 L^a は、単結合、 $-N(R^{a1})-$ または2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、および $N(R^{a1})-$ からなる群より選択される基を組み合わせた連結基を表す。 L^b は、単結合、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、 $-N(R^{a1})-$ 、またはこれらの基を組み合わせた連結基を表す。ここで、 R^{a1} は置換基を表す。 X^b は、3価の芳香族炭化水素環基、3価の芳香族ヘテロ環基または $>N-$ を表す。 $*$ は結合位置を表す。)

[0121] R^{1A} 、 R^{2A} における置換基としては、下記置換基W1が挙げられる。

(置換基W1)

置換基W1としては、ハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基、アリールホ

ウ素基、ヒドロウ素基、ヘテロ環基（ヘテロアリール基を含み、環構成原子としては、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、珪素原子、ホウ素原子が好ましい）、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルもしくはアリールのスルホニル基、アルキルもしくはアリールのスフィニル基、アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含む）、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールのスルホンアミド基、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基、アルキルもしくはアリールのスルファモイル基、アルキルもしくはアリールのスルホンアミド基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシルオキシ基、ウレイド基、ウレタン基、イミド基、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。

これらのうち、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシル基が好ましく、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基がより好ましく、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基がさらに好ましく、アルキル基が特に好ましい。

[0122] R^{1A} 、 R^{2A} がアルキチオ基の場合、炭素数は1～24が好ましく、1～20がより好ましく、6～16がさらに好ましい。アルキルチオ基は置換基を有していてもよく、この置換基としては、上記置換基W1が挙げられる。

アルキルチオ基としては、例えば、メチルチオ、エチルチオ、イソプロピルチオ、*t*-ブチルチオ、*n*-ヘキシルチオ、*n*-オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、*n*-オクタデシルチオが挙げられる。

R^{1A} 、 R^{2A} がアミノ基の場合、このアミノ基はアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含み、炭素数は0～24が好ましく、1～20がより好ましく、1～16がさらに好ましい。アルキル、アリールもしくはヘテロ環アミノ基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基W1が挙げられる。

アミノ基としては、例えば、アミノ、メチルアミノ、*N*，*N*-ジエチルア

ミノ、フェニルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミノが挙げられ、アルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましい。

[0123] R^{1A} 、 R^{2A} が芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基の場合、後述の R^{3A} 、 R^{4A} における芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基が挙げられる。

なお、アルキル基、アルコキシ基の好ましい炭素数は、いずれも1～18であり、1～12がより好ましく、1～8がさらに好ましい。

なお、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基は好ましい範囲は、 R^{3A} 、 R^{4A} と同じである。

[0124] n_{11} 、 n_{12} は0または1が好ましい。

[0125] R^{3A} 、 R^{4A} における芳香族炭化水素環基の芳香族炭化水素環は、炭素数は6～24が好ましく、6～20がより好ましく、6～18がさらに好ましい。芳香族炭化水素環はベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、これらの環は芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、ヘテロ環などの環で縮環していてもよい。また、芳香族炭化水素環基は置換基を有してもよく、置換基としては上記置換基W1が挙げられる。この置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシル基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基がより好ましく、アルキル基、アルコキシ基がさらに好ましい。

[0126] R^{3A} 、 R^{4A} における芳香族ヘテロ環基の芳香族ヘテロ環は、炭素数は2～24が好ましく、3～20がより好ましく、3～18がさらに好ましい。芳香族ヘテロ環は、環構成ヘテロ原子が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、5または6員環が好ましい。この芳香族ヘテロ環は芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、ヘテロ環などの環で縮環していてもよい。また、芳香族炭化水素環基は置換基を有してもよく、置換基としては上記置換基W1が挙げられる。この置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

芳香族ヘテロ環としては、ピロール環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、インドール環、イソインドール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、フタラジン環、プテリジン環、クマリン環、クロモン環、1,4-ゼンゾジアゼピン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾフラン環、プリン環、アクリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、フラン環、セレノフェン環、テルロフェン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ピリドン-2-オン環、セレノピラン環、テルロピラン環等が挙げられ、チオフェン環、ピロール環、フラン環、イミダゾール環、ピリジン環、キノリン環、インドール環が好ましい。

[0127] R^{3A} 、 R^{4A} におけるアルキル基は、炭素数は1～24が好ましく、1～20がより好ましく、6～16がさらに好ましい。アルキル基は直鎖状、分岐状または環状でも、さらに置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基W1が挙げられる。

アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、*n*-オクタデシルが挙げられる。

[0128] R^{3A} 、 R^{4A} におけるアルコキシ基は、炭素数は1～24が好ましく、1～20がより好ましく、6～16がさらに好ましい。アルコキシ基は置換基を有していてもよく、置換基としては、上記置換基W1が挙げられる。

アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、*t*-ブトキシ、*n*-ヘキシルオキシ、*n*-オクチルオキシ、2-エチルヘキシルオキシ、*n*-オクタデシルオキシが挙げられる。

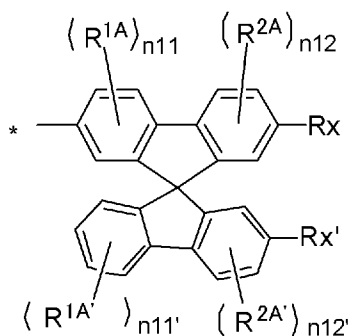
[0129] R^{3A} および R^{4A} の少なくとも一方は、芳香族炭化水素環基または芳香族ヘテロ環基であることが好ましい。

[0130] R^{3A} および R^{4A} は、互いに結合して環を形成してもよく、環としては、3～7員環が好ましく、飽和炭化水素環、不飽和炭化水素環、芳香族炭化水素環、ヘテロ環（芳香族ヘテロ環を含む）であっても、形成された環が単環で

あっても、縮環されて多環であっても構わない。また形成された環が置換基を有していてもよく、置換基としては置換基W1が挙げられる。

本発明では、これらの形成された環は、フルオレン環が好ましく、9位でスピロ構造、すなわち、下記構造のものが好ましい。

[0131] [化21]



[0132] ここで、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 n_{11} および n_{12} は上記一般式 (1A) または (1B) における R^{1A} 、 R^{2A} 、 n_{11} および n_{12} と同義であり、好ましい範囲も同じである。

$R^{1A'}$ 、 $R^{2A'}$ および $n_{12'}$ は、 R^{1A} 、 R^{2A} 、 n_{12} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $n_{11'}$ は 0～4 の整数を表す。

R_x は、一般式 (1A) の場合 (すなわち、フルオレン環の 2 個のベンゼン環でポリマー主鎖に組み込まれる場合) は、結合手を表し、一般式 (1B) の場合 (すなわち、1 個のベンゼン環がポリマー主鎖に結合する場合) は、水素原子または置換基を表す。 R_x における置換基としては上記置換基 W1 が挙げられ、なかでも、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシル基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

$R_{x'}$ は、水素原子または置換基を表す。 $R_{x'}$ における置換基としては上記置換基 W1 が挙げられ、なかでも、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシ

ル基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基がより好ましく、アルコキシ基がさらに好ましい。

- [0133] L^a および L^b における2価の芳香族炭化水素環基の芳香族炭化水素環は、炭素数は6～24が好ましく、6～20がより好ましく、6～18がさらに好ましい。芳香族炭化水素環はベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、これらの環は芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、ヘテロ環などの環で縮環していてもよい。また、芳香族炭化水素環基は置換基を有してもよく、置換基としては上記置換基W1が挙げられる。この置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ヒドロキシル基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基がより好ましく、アルキル基、アルコキシ基がさらに好ましい。

上記芳香族炭化水素環は、好ましくは、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環である。

- [0134] L^a および L^b における2価の芳香族ヘテロ環基の芳香族ヘテロ環は、炭素数は2～24が好ましく、3～20がより好ましく、3～18がさらに好ましい。芳香族ヘテロ環は、環構成ヘテロ原子が、窒素原子、酸素原子、硫黄原子が好ましく、5または6員環が好ましい。芳香族ヘテロ環は芳香族炭化水素環、脂肪族炭化水素環、ヘテロ環などの環で縮環していてもよい。また、芳香族炭化水素環基は置換基を有してもよく、置換基としては上記置換基W1が挙げられる。この置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基が好ましく、アルキル基、アルコキシ基がより好ましく、アルキル基がさらに好ましい。

- [0135] 上記芳香族ヘテロ環は、例えば、チアゾール環、ピロール環、フラン環、ピラゾール環、イミダゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、オキサジアゾール環、ピリジン環、ピリミジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、トリアジン環、ベンゾチアゾール環、インドール環、ベンゾチアジアゾール環、キノキサリン環、フェノキサジン環、ジベンゾフラン環、ジベンゾチアゾール環、ジベンゾシラノシクロペンタジエン環、カル

バゾール環、フェノチアジン環、チオフェン環、イソチアゾール環、インドール環、イソインドール環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、フタラジン環、プテリジン環、クマリン環、クロモン環、1,4-ゼンゾジアゼピン環、ベンズイミダゾール環、ベンゾフラン環、プリン環、アクリジン環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、フラン環、セレノフェン環、テルロフェン環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、ピリドン-2-オン環、セレノピラン環、テルロピラン環等が挙げられる。

[0136] L^a および L^b における $-N(R_{a1})-$ の R_{a1} は、置換基を表すが、この置換基としては上記置換基 $W1$ が挙げられる。

R_{a1} は、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらの各基はさらに置換基を有していてもよい。上記各基に置換してもよい置換基には、上記置換基 $W1$ が挙げられる。

R_{a1} におけるアルキル基は、炭素数は1~18が好ましい。 R_{a1} におけるアリール基は、炭素数は6~24が好ましく、6~20がより好ましく、6~12がさらに好ましい。

R_{a1} におけるヘテロ環基は、芳香族ヘテロ環基が好ましく、 R^{3A} 、 R^{4A} における芳香族ヘテロ環基が好ましい。

[0137] L^a および L^b における、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基または $-N(R_a)-$ を組み合わせた連結基は、これらを2個以上組み合わせた基であれば、どのように組み合わせられてもよい。

例えば、 -2 価の芳香族炭化水素環基 -2 価の芳香族炭化水素環基 $-$ 、 -2 価の芳香族ヘテロ環基 -2 価の芳香族ヘテロ環基 $-$ 、 -2 価の芳香族炭化水素環基 -2 価の芳香族ヘテロ環基 $-$ 、 -2 価の芳香族炭化水素環基 $-N(R_{a1})-$ 、 -2 価の芳香族炭化水素環基 $-N(R_{a1})-2$ 価の芳香族炭化水素環基 $-$ 、 -2 価の芳香族ヘテロ環基 $-N(R_{a1})-2$ 価の芳香族炭化水素環基 $-$ 、 -2 価の芳香族ヘテロ環基 -2 価の芳香族ヘテロ環基 -2 価の芳香族ヘテロ環基 $-$ 、 -2 価の芳香族炭化水素環基 $-N(R_{a1})-2$ 価の芳香族炭化水素環基 $-N(R_{a1})-2$ 価の芳香族炭化水素環基 $-$ 、 -2

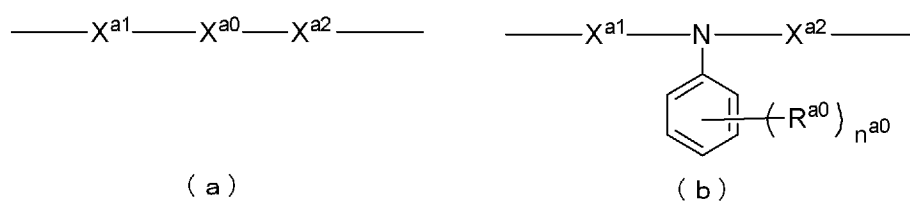
価の芳香族炭化水素環基－N（R^{a1}）－2価の芳香族炭化水素環基－2価の芳香族炭化水素環基－N（R^{a1}）－2価の芳香族炭化水素環基－、が挙げられる。

[0138] L^aは、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基、および上記－N（R^{a1}）－からなる群より選択される基が2個以上組み合わさった連結基が好ましい。

L^bは、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基または－N（R^{a1}）－もしくはこれらの基を組み合わせた連結基が好ましい。

L^aは、好ましくは下記式（a）または（b）で表される連結基である。

[0139] [化22]



[0140] （式中、X^{a0}は単結合、2価の芳香族炭化水素環基または2価の芳香族ヘテロ環基を表し、X^{a1}およびX^{a2}は各々独立に2価の芳香族炭化水素環基または2価の芳香族ヘテロ環基を表す。R^{a0}は置換基を表し、n^{a0}は0～5の整数を表す。）

[0141] X^{a0}、X^{a1}、X^{a2}における2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基は、L^aにおける、2価の芳香族炭化水素環基、2価の芳香族ヘテロ環基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

R^{a0}における置換基上記は置換基W1が挙げられ、好ましくは、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アシル基、アルコシカルボニル基、ハロゲン原子であり、アルコシカルボニル基が特に好ましい。

n^{a0}は0または1が好ましい。

[0142] X^bにおける3価の芳香族炭化水素環基における芳香族炭化水素環は、L^aおよびL^bにおける芳香族炭化水素環が挙げられ、好ましい範囲も同じである

。

なかでも、ベンゼン環が好ましく、1, 3-フェニレン基でポリマー主鎖を構成しているフェニレン基の5位に、フルオレン環のベンゼン環が結合するものが好ましい。

X^bにおける3価の芳香族ヘテロ環基における芳香族ヘテロ環は、L^aおよびL^bにおける芳香族ヘテロ環が挙げられ、好ましい範囲も同じである。

なかでも、フェノキサジン環の10位、フェノチアジン環の10位、カルバゾール環の9位、ピロールの1位に、フルオレン環のベンゼン環が結合するものが好ましい。

[0143] X^bは、X^bの原子が、芳香族炭化水素環を形成する炭素原子または芳香族ヘテロ環を形成する炭素原子もしくは窒素原子であるか、またはX^bが>N-であるものが好ましく、>N-が特に好ましい。

[0144] 一般式(1A)または(1B)で表されるフルオレン構造を繰り返し構造として少なくとも含む共役高分子の質量平均分子量(ポリスチレン換算GPC測定値)は、特に限定されるものではなく、4000~100000が好ましく、6000~80000がより好ましく、8000~50000が特に好ましい。

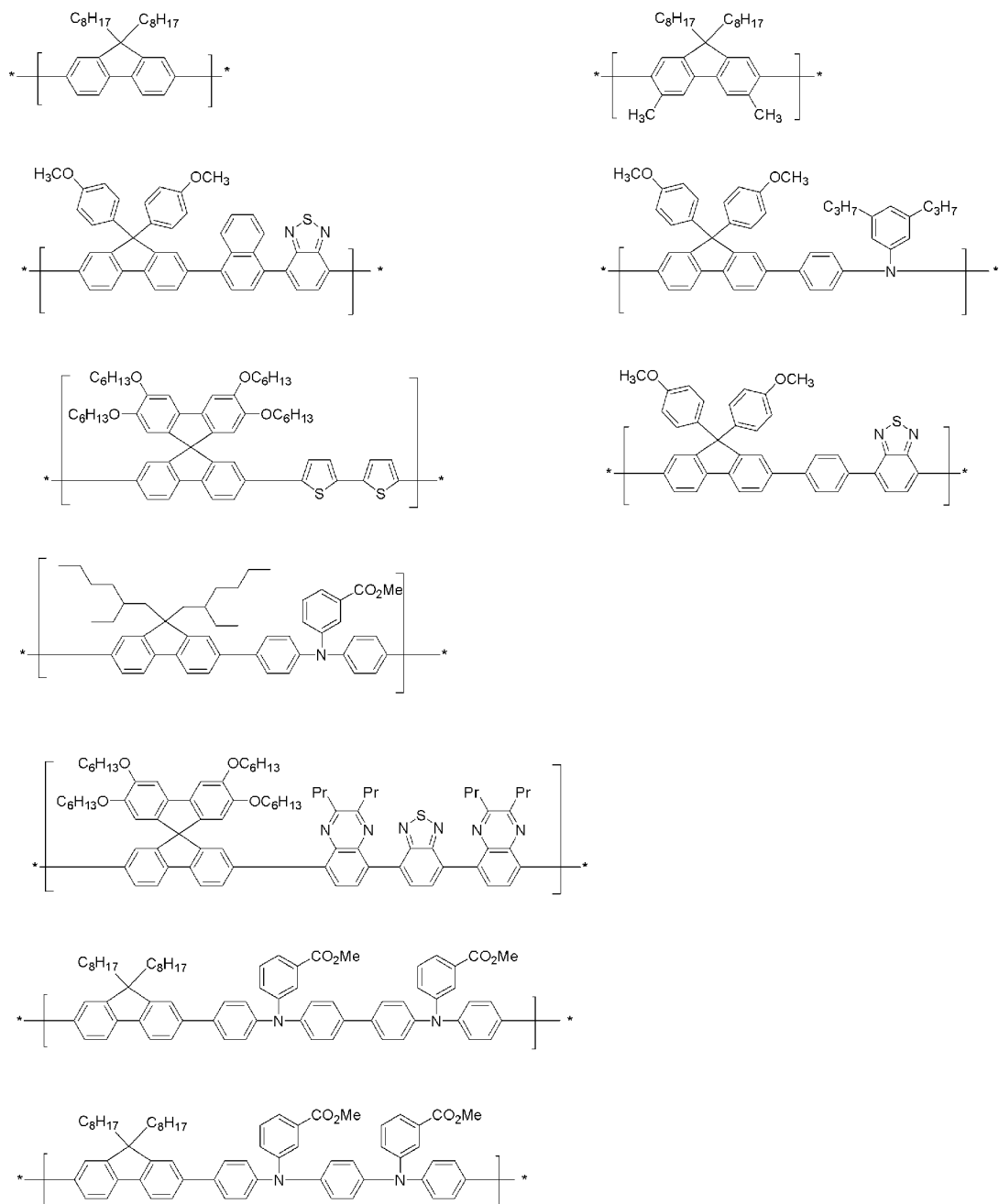
[0145] 一般式(1A)または(1B)で表されるフルオレン構造を繰り返し構造として少なくとも含む共役高分子の末端基は、例えば、上記一般式(1A)または(1B)で表される繰り返し構造の括弧の外に位置し、繰り返し構造に結合した置換基である。この末端基となる置換基は、高分子の合成方法により変わるが、合成原料由来のハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、水素、含ホウ素置換基、さらに重合反応の副反応として置換する水素原子、触媒配位子に由来する含リン置換基となりうる。重合後、還元反応、置換反応によって、末端基を水素原子またはアリール基とすることも好ましい。

[0146] 一般式(1A)または(1B)で表されるフルオレン構造の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例において

、＊は結合位置を表す。

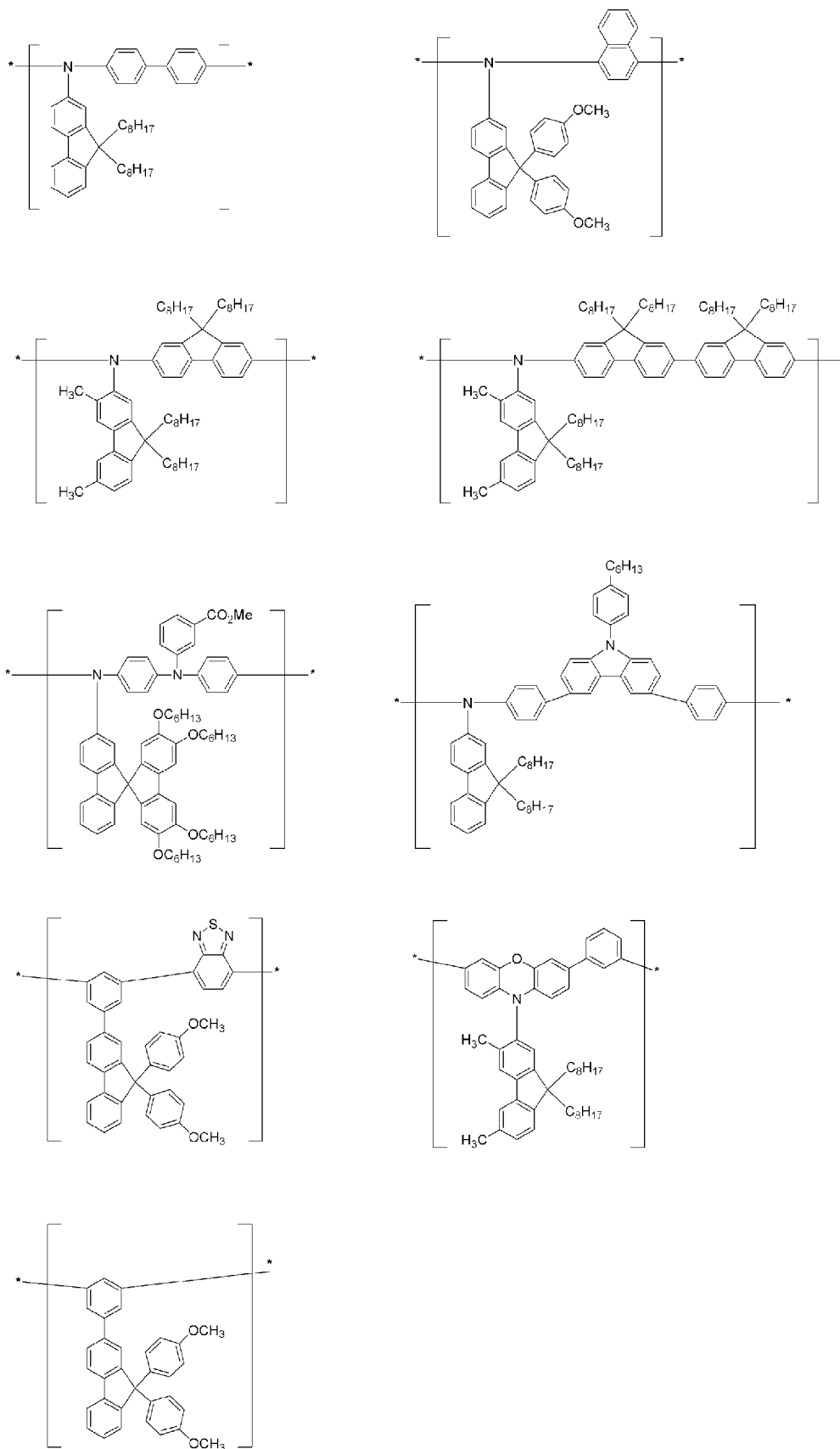
以下に示す、Meはメチル基、Prはプロピル基を表す。

[0147] [化23]



[0148]

[化24]

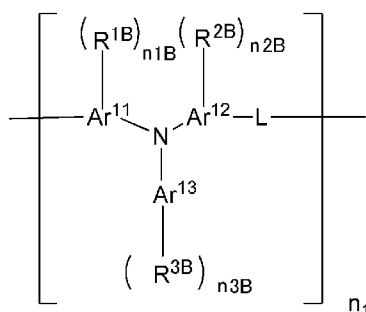


[0149] 一般式(1A)または(1B)で表されるフルオレン構造を繰り返し構造として少なくとも含む共役高分子は、例えば、Chem. Rev., 2011年、111巻、pp. 1417等に記載の公知の方法により、通常のカップリング重合法により、重合させて製造できる。

[0150] 本発明で用いる共役高分子としては、上述の各共役高分子の他に、下記一般式(1)で表される構造を繰り返し構造として少なくとも含む共役高分子も挙げられる。

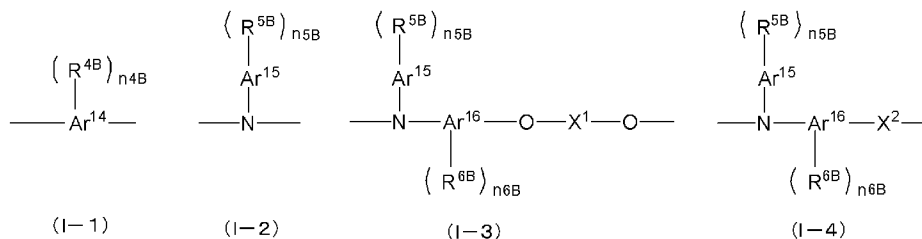
[0151] [化25]

一般式(1)



[0152] (一般式(1)中、 Ar^{1B} および Ar^{12} は各々独立にアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表す。 Ar^{13} はアリール基またはヘテロアリール基を表す。 R^{1B} 、 R^{2B} および R^{3B} は各々独立に置換基を表す。ここで、 R^{1B} と R^{2B} 、 R^{1B} と R^{3B} 、 R^{2B} と R^{3B} が互いに結合して環を形成してもよい。 L は単結合または下記式(1-1)～(1-4)のいずれかで表される連結基を表す。 $n1B$ 、 $n2B$ および $n3B$ は各々独立に0～4の整数を表し、 $n1$ は5以上の整数を表す。)

[0153] [化26]



[0154] (式中、 Ar^{14} および Ar^{16} は各々独立にアリーレン基またはヘテロアリー

レン基を表し、 $A r^{15}$ はアリール基またはヘテロアリール基を表す。 $R^{4B} \sim R^{6B}$ は各々独立に置換基を表す。ここで、 R^{4B} と R^{2B} 、 R^{5B} と R^{2B} 、 R^{6B} と R^{2B} 、 R^{5B} と R^{6B} が互いに結合して環を形成してもよい。 $n4B \sim n6B$ は各々独立に0～4の整数を表す。 X^1 はアリーレンカルボニルアリーレン基またはアリーレンスルホニルアリーレン基を表し、 X^2 はアリーレン基、ヘテロアリーレン基もしくはこれらを組み合わせた連結基を表す。)

[0155] $A r^{11}$ および $A r^{12}$ は各々独立にアリーレン基またはヘテロアリーレン基を表し、 $A r^{13}$ はアリール基またはヘテロアリール基を表すが、これらの基の芳香環、ヘテロ芳香環は好ましくは、以下の環である。

芳香環の炭素数は、6～50が好ましく、6～40がより好ましく、6～20がさらに好ましい。芳香環は例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、インダセン環、フルオレン環が挙げられ、これらの環は単環でも他の環で縮環していてもよい。縮環してもよい環としては、芳香環、脂環、ヘテロ芳香環、非芳香族のヘテロ環が挙げられる。

ヘテロ芳香環の炭素数は、2～50が好ましく、2～40がより好ましく、2～20がさらに好ましく、3～20が特に好ましい。ヘテロ芳香環における環構成ヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、珪素原子が好ましい。ヘテロ芳香環は他の環で縮環していてもよい。縮環してもよい環としては、芳香環、脂環、ヘテロ芳香環、非芳香族のヘテロ環が挙げられる。ヘテロ芳香環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、イミダゾール環、ピリジン環、オキサゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、およびこれらのベンゾ縮環体（例えば、ベンゾチオフェン）またはジベンゾジ縮環体（例えば、ジベンゾチオフェン、カルバゾール）が挙げられる。

[0156] R^{1B} 、 R^{2B} および R^{3B} は置換基W2を表し、この置換基W2としては、アリールホウ素基およびヒドロホウ素基を除く上述の置換基W1が挙げられる。

R^{1B} 、 R^{2B} および R^{3B} はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキ

シ基、アルキルチオ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルもしくはアリールのスルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルもしくはアリールのカルバモイル基、アルキルもしくはアリールのスルファモイル基が好ましい。

ここで、アリール基における芳香環は、ベンゼン環、ナフタレン環、フルオレン環が好ましく、ヘテロ環基におけるヘテロ環は、カルバゾール環、ジベンゾチオフェン環、9-シラフルオレン環が好ましい。

[0157] L は単結合または上記式(1-1)～(1-4)のいずれかで表される連結基を表すが、好ましくは、上記式(1-1)～(1-4)のいずれかで表される連結基である。

Ar^{14} および Ar^{16} は、 Ar^{11} 、 Ar^{12} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 Ar^{15} は Ar^{13} と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $R^{4B} \sim R^{6B}$ は $R^{1B} \sim R^{3B}$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0158] X^1 はアリーレンカルボニルアリーレン基またはアリーレンスルホニルアリーレン基を表し、 $-Ar^a-C(=O)-Ar^b-$ 、 $-Ar^a-SO_2-Ar^b-$ として表される。ここで Ar^a 、 Ar^b は各々独立にアリーレン基を表し、このアリーレン基は置換基を有してもよい。この置換基としては置換基 $W2$ が挙げられる。アリーレン基における芳香環は上記 Ar^{11} における芳香環が挙げられる。 Ar^a 、 Ar^b はフェニレン基が好ましく、1,4-フェニレン基がより好ましい。

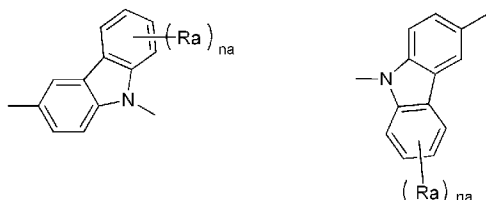
X^2 はアリーレン基、ヘテロアリーレン基もしくはこれらを組み合わせた連結基を表すが、これらの基の環は、上記 Ar^{11} で挙げた環が挙げられ、好ましい範囲も Ar^{11} と同じである。

[0159] R^{1B} と R^{2B} 、 R^{1B} と R^{3B} 、 R^{2B} と R^{3B} 、 R^{4B} と R^{2B} 、 R^{5B} と R^{2B} 、 R^{6B} と R^{2B} 、 R^{5B} と R^{6B} は互いに結合して環を形成してもよい。これらにより形成される環としては、芳香環でもヘテロ芳香環でもよく、例えば、ナフタレン環、フルオレン環、カルバゾール環、ジベンゾチオフェン環、9-シラフルオレン環が挙げられる。

ここで、 R^{1B} と R^{3B} 、 R^{2B} と R^{4B} もしくは R^{5B} が互いに結合して環を形成するものが好ましく、形成された環はカルバゾール環が好ましい。

形成されたカルバゾール環の基は、なかでも下記の基が好ましい。

[0160] [化27]



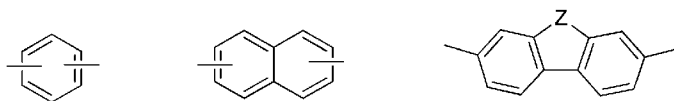
[0161] ここで、 R_a は、 $R^{2B} \sim R^{3B}$ と同義であり好ましい範囲も同じである。 n_a は、 $n^{1B} \sim n^{3B}$ と同義であり、好ましい範囲も同じである。

n_a は0または1が好ましく、1がより好ましく、 R_a はアルキル基が好ましい。

n^{1B} 、 n^{2B} 、 n^{3B} は0～4の整数であり、0～2が好ましく、0～1がより好ましい。 n^{1B} 、 n^{2B} 、 n^{3B} は同一であっても異なってもよく、異なることが好ましい。

[0162] ここで、 Ar^{11} 、 X^2 は、基本骨格が下記の基の場合が特に好ましい。なお、これらの環は、置換基を有してもよい。

[0163] [化28]



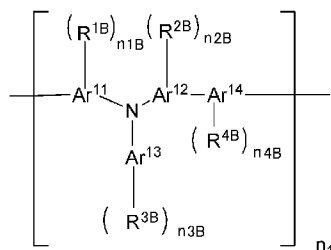
[0164] ここで、 Z は $-C(R_b)_2-$ 、 $-Si(R_b)_2-$ を表し、 R_b はアルキル基を表す。

[0165] 上記一般式(1)で表される繰り返し構造のうち、下記一般式(2)～(6)のいずれかで表される構造が好ましい。

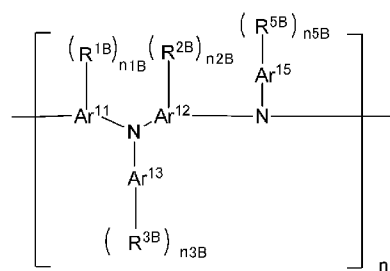
[0166]

[化29]

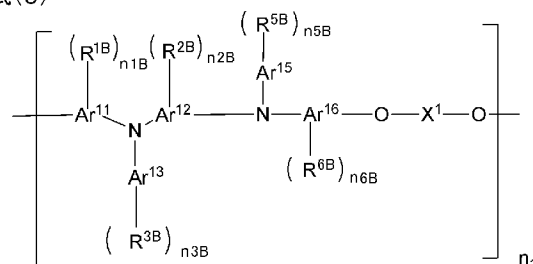
一般式(2)



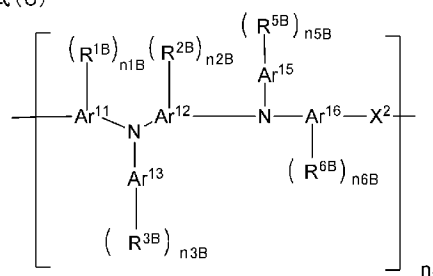
一般式(4)



一般式(5)



一般式(6)



[0167] (一般式(2)～(6)中、 $Ar^{11} \sim Ar^{16}$ 、 $R^{1B} \sim R^{6B}$ 、 $n1B \sim n6B$ 、 X^1 および X^2 は、上記一般式(1)における $Ar^{11} \sim Ar^{16}$ 、 $R^{1B} \sim R^{6B}$ 、 $n1B \sim n6B$ 、 X^1 および X^2 と同義である。)

[0168] 上記一般式(2)～(6)で表される繰り返し構造のうち、上記一般式(4)、(5)または(6)で表される構造が好ましく、上記一般式(5)で表される構造がなかでも好ましい。

[0169] n_1 は5以上の整数であり、その好ましい範囲は繰り返し構造の分子量によって変わり、この繰り返し構造を有する共役高分子が質量平均分子量(ポリスチレン換算GPC測定値)で5000～100000となることが好ましく、8000～50000となることがより好ましく、10000～20000となることが特に好ましい。

[0170] 共役高分子の末端基は、一般式(1)～(6)で表される繰り返し構造の括弧の外に位置し、繰り返し構造に結合した置換基である。この末端基となる置換基は、高分子の合成方法により変わり、合成原料由来のハロゲン原子(例えば、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、水素、含ホウ素置換基、さらに重合反応の副反応として置換する水素原子、触媒配位子に由来する含リン置

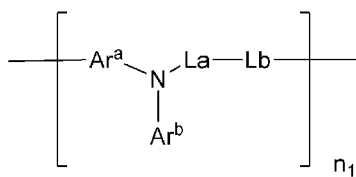
換基となりうる。重合後、還元反応、置換反応によって、末端基を水素原子またはアリール基とすることも好ましい。

[0171] 一般式(1)で表される共役高分子を構成する繰り返し構造の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記具体例において、*は結合位置を表す。

以下に示す、Etはエチル基、Bu(n)は、n-ブチル基、Phはフェニル基($-\text{C}_6\text{H}_5$)を表す。

[0172]

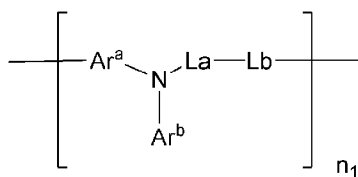
[化30]



Ar ^a	La	Ar ^b	Lb

[0173]

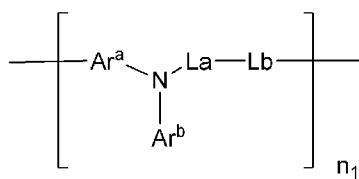
[化31]



Ar ^a	La	Ar ^b	Lb

[0174]

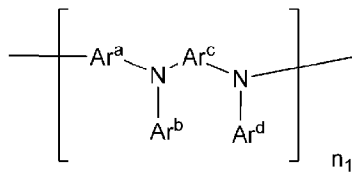
[化32]



Ar ^a	La	Ar ^b	Lb

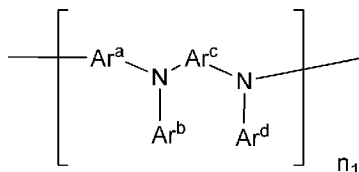
[0175]

[化33]



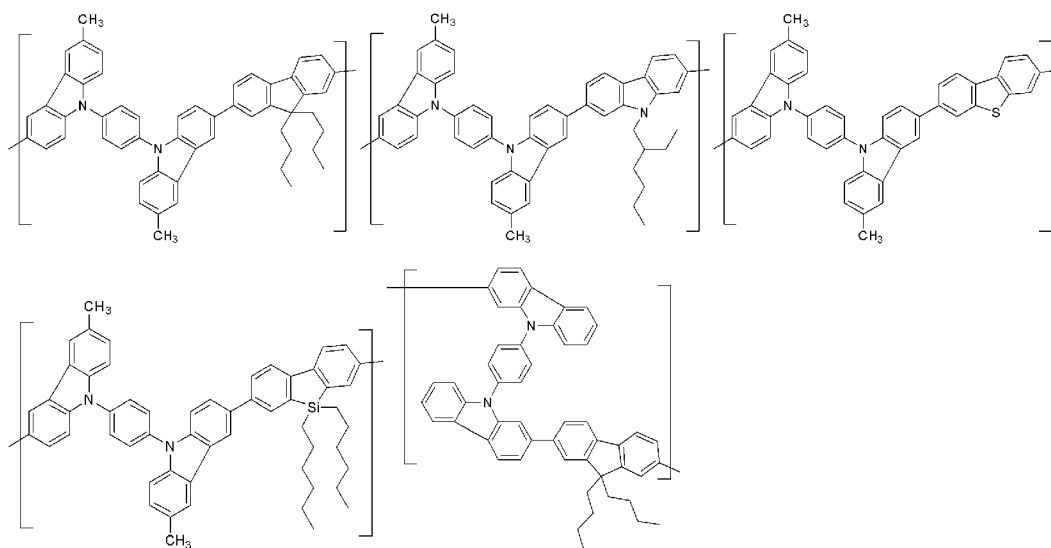
Ar ^a	Ar ^c	Ar ^b	Ar ^d

[0176] [化34]



Ar^a	Ar^c	Ar^b	Ar^d

[0177] [化35]



[0178] 上述の一般式（１）で表される構造を繰り返し構造とする共役高分子は、一般式（１）で表される構造の一部または全部を有する１種または複数種の原料化合物を、通常の酸化重合法、またはカップリング重合法により、重合させて製造できる。

原料化合物の合成は通常の方法にしたがって行うことができる。本発明の原料のうち購入によって入手できないものはアリール化合物のアミネーションによって合成することができ、古典的にはウルマン反応およびその周辺の

反応技術によって合成できる。近年ではパラジウム錯体触媒を用いたアリールアミネーションが非常に発達しており、ブッフバルト・ハートウィッグ反応およびその周辺の反応技術によって合成できる。ブッフバルト・ハートウィッグ反応の代表例は、Organic Synthesis 78巻 23頁、Journal of American Chemical Society 1994年 116巻 7901頁、を挙げることができる。

[0179] 2. 非共役高分子

非共役高分子は、共役する分子構造を有しない高分子化合物、すなわち、主鎖が π 電子または孤立電子対のローンペアで共役しない高分子であれば特に限定されない。このような非共役高分子は、必ずしも高分子量化合物である必要はなく、オリゴマー化合物であってもよい。

このような非共役高分子としては、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。非共役高分子としては、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種の化合物を重合または共重合してなる、モノマーの繰り返し構造を有する非共役高分子が、ナノ導電性材料の分散性および熱電変換性能の点で、好適に挙げられる。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。

[0180] 本発明において、「(メタ)アクリレート」はアクリレートおよびメタクリレートの双方またはいずれかを表すものであり、これらの混合物をも包含するものである。

[0181] ポリビニル系高分子を形成するビニル化合物として、具体的には、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。

ポリ(メタ)アクリレートを形成する(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疎水性のアクリル酸アルキルエステル、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アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等の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。

ポリカーボネートの具体例として、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。

ポリエステルを形成する化合物として、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、バイロン（商品名、東洋紡績株式会社製）等が挙げられる。

ポリアミドの具体例として、PA-100（商品名、株式会社T&K TOKA製）等が挙げられる。

ポリイミドの具体例として、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。

ポリシロキサンとして、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。

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ポリビニル系高分子を用いることがより好ましい。

[0182] 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、溶解度パラメータ（SP値）が1.1以下の非共役高分子が好ましい。本発明において、溶解度

パラメータはヒルデブランドのSP値を示し、Fedorsの推算法による値を採用する。

[0183] 本発明の熱電変換材料が共役高分子と非共役高分子とを含有していると、ナノ導電性材料の分散性および熱電変換性能をより一層向上させることができる。そのメカニズムについては、まだ定かではないが、(1) 非共役高分子はHOMO準位とLUMO準位の間のギャップ（バンドギャップ）が広いため、共役高分子中のキャリア濃度を適度に低く保てる点で、非共役高分子を含まない系よりもゼーベック係数を高いレベルで保持でき、(2) 一方で、上述の低分子共役化合物によってナノ導電性材料の分子間に形成されたキャリアパスに加えて、共役高分子とナノ導電性材料との共存によりキャリアの輸送経路がさらに形成されることで、高い導電率を保持できるため、と推測される。すなわち、材料中に、ナノ導電性材料、低分子共役化合物、ならびに、非共役高分子および共役高分子の少なくとも1種の3成分を共存させることで、ゼーベック係数と導電率の双方を向上させることが可能となり、結果として熱電変換性能（ZT値）が大きく向上する。

[0184] 本発明の熱電変換材料には上記非共役高分子を1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0185] <分散媒>

本発明の熱電変換材料は、分散媒を含有し、この分散媒にナノ導電性材料が分散されている。

分散媒は、カーボンナノチューブを分散できればよく、水、有機溶媒およ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、クロロホルム等の脂肪族ハロゲン系溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）等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、ピリジン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケントン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、テ

トラヒドロフラン（THF）、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグライム等のエーテル系溶媒等が好ましく、クロロホルム等のハロゲン系溶媒、DMF、NMP等の非プロトン性の極性溶媒、ジクロロベンゼン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン等の芳香族系溶媒、THF等のエーテル系溶媒等がより好ましい。

本発明の熱電変換材料には分散媒を１種単独でまたは２種以上組み合わせて使用することができる。

[0186] また、分散媒は、あらかじめ脱気しておくことが好ましい。分散媒中における溶存酸素濃度を、１０ppm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ブリングする方法等が挙げられる。

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

[0187] 熱電変換材料中の分散媒量は、熱電変換材料の全量に対して、２５～９９．９９質量％であることが好ましく、３０～９９．９５質量％であることがより好ましく、３０～９９．９質量％であることがさらに好ましい。

[0188] ＜ドーパント＞

本発明の熱電変換材料は、上述の共役高分子を含有する場合、さらにドーパントを含有するのが、キャリア濃度の増加によって熱電変換層の導電性をさらに向上させることができる点で、好ましい。

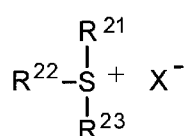
ドーパントは、上述の共役高分子にドーピングされる化合物で、この共役高分子をプロトン化する、もしくは共役高分子の π 共役系から電子を取り除くことで、この共役高分子を正の電荷でドーピング（*p*型ドーピング）することができるものであればよい。具体的には、下記のオニウム塩化合物、酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物等を用いることができる。

[0189] １．オニウム塩化合物

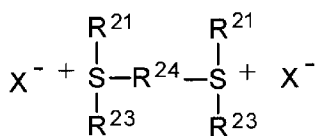
ドーパントとして用いるオニウム塩化合物は、活性エネルギー線（放射線や電磁波等）の照射、熱の付与等のエネルギー付与によって酸を発生する化合物（酸発生剤、酸前駆体）であることが好ましい。このようなオニウム塩化合物として、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、カルボニウム塩がより好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が特に好ましい。これらの塩を構成するアニオン部分としては、強酸の対アニオンが挙げられる。

[0190] 具体的には、スルホニウム塩としては下記一般式（Ⅰ）または（ⅠⅠ）で表される化合物が、ヨードニウム塩としては下記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される化合物が、アンモニウム塩としては下記一般式（ⅠⅤ）で表される化合物が、カルボニウム塩としては下記一般式（Ⅴ）で表される化合物がそれぞれ挙げられ、本発明において好ましく用いられる。

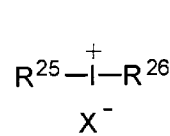
[0191] [化36]



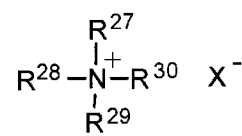
一般式（Ⅰ）



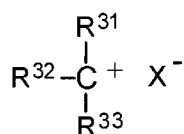
一般式（Ⅱ）



一般式（Ⅲ）



一般式（Ⅳ）



一般式（Ⅴ）

[0192] 上記一般式（Ⅰ）～（Ⅴ）中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ および $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、それぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基

を表す。 R^{24} は、アルキレン基、アリーレン基を示す。 $R^{21} \sim R^{33}$ の置換基は、さらに置換基で置換されていてもよい。 X^- は、強酸のアニオンを表す。

一般式 (I) において $R^{21} \sim R^{23}$ のいずれか 2 つの基が、一般式 (II) において R^{21} および R^{23} が、一般式 (III) において R^{25} および R^{26} が、一般式 (IV) において $R^{27} \sim R^{30}$ のいずれか 2 つの基が、一般式 (V) において $R^{31} \sim R^{33}$ のいずれか 2 つの基が、それぞれ結合して脂肪族環、芳香族環、ヘテロ環を形成してもよい。

[0193] $R^{21} \sim R^{23}$ 、 $R^{25} \sim R^{33}$ において、アルキル基には直鎖、分岐、環状のアルキル基が含まれ、直鎖または分岐のアルキル基としては、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル、エチル、プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル等が挙げられる。

環状アルキル基としては、炭素数 3 ～ 20 のアルキル基が好ましく、具体的には、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシル、ビスクロオクチル、ノルボルニル、アダマンチル等が挙げられる。

アラルキル基としては、炭素数 7 ～ 15 のアラルキル基が好ましく、具体的には、ベンジル、フェネチル等が挙げられる。

アリール基としては、炭素数 6 ～ 20 のアリール基が好ましく、具体的には、フェニル、ナフチル、アントラニル、フェナンシル、ピレニル等が挙げられる。

芳香族ヘテロ環基としては、ピリジン環基、ピラゾール環基、イミダゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、インドール環基、キノリン環基、イソキノリン環基、プリン環基、ピリミジン環基、オキサゾール環基、チアゾール環基、チアジン環基等が挙げられる。

[0194] $R^{27} \sim R^{30}$ において、アルコキシ基としては、炭素数 1 ～ 20 の直鎖または分岐のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ、エトキシ、*iso*-プロポキシ、ブトキシ、ヘキシルオキシ等が挙げられる。

アリールオキシ基としては、炭素数 6 ～ 20 のアリールオキシ基が好まし

く、具体的には、フェノキシ、ナフチルオキシ等が挙げられる。

[0195] R^{24} において、アルキレン基には直鎖、分岐、環状のアルキレン基が含まれ、炭素数2～20のアルキレン基が好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン等が挙げられる。環状アルキレン基としては、炭素数3～20の環状アルキレン基が好ましく、具体的には、シクロペンチレン、シクロヘキシレン、ビスクロオクチレン、ノルボニレン、アダマンチレン等が挙げられる。

アリーレン基としては、炭素数6～20のアリーレン基が好ましく、具体的には、フェニレン、ナフチレン、アントラニレン等が挙げられる。

[0196] $R^{21} \sim R^{33}$ の置換基が更に置換基を有する場合、置換基として好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルキル基、アリールカルボニル基、アリールカルボニルアルキル基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、トリフルオロメチル基、 $-S-$ R^{41} 等が挙げられる。なお、 R^{41} の置換基は上述の R^{21} と同義である。

[0197] X^- としては、アリールスルホン酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸のアニオン、過ハロゲン化ルイス酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホンイミドのアニオン、過ハロゲン酸アニオン、または、アルキルもしくはアリールボレートアニオンが好ましい。これらは、さらに置換基を有してもよく、置換基としてはフルオロ基が挙げられる。

アリールスルホン酸のアニオンとして具体的には、 $p-C_6H_4SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、ナフタレンスルホン酸のアニオン、ナフトキノンスルホン酸のアニオン、ナフタレンジスルホン酸のアニオン、アントラキノンスルホン酸のアニオンが挙げられる。

パーフルオロアルキルスルホン酸のアニオンとして具体的には、 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 、 $C_8F_{17}SO_3^-$ が挙げられる。

過ハロゲン化ルイス酸のアニオンとして具体的には、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 FeCl_4^- が挙げられる。

パーフルオロアルキルスルホンイミドのアニオンとして具体的には、 $\text{CF}_3\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2-\text{N}^--\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ が挙げられる。

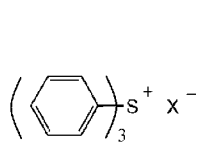
過ハロゲン酸アニオンとして具体的には、 ClO_4^- 、 BrO_4^- 、 IO_4^- が挙げられる。

アルキルもしくはアリールボレートアニオンとして具体的には、 $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ 、 $(p-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_4\text{B}^-$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4\text{B}^-$ が挙げられる。

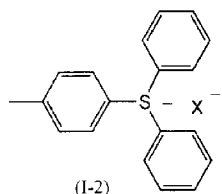
[0198] オニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0199]

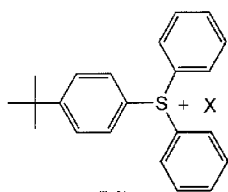
[化37]



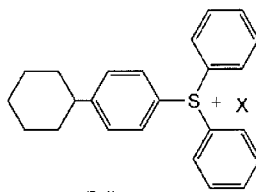
(I-1)



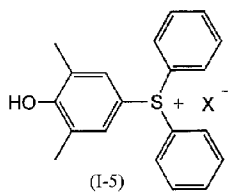
(I-2)



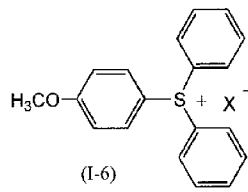
(I-3)



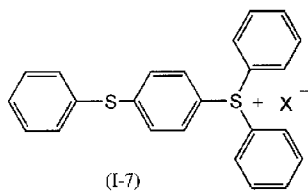
(I-4)



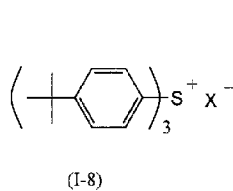
(I-5)



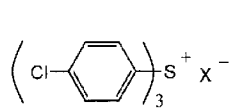
(I-6)



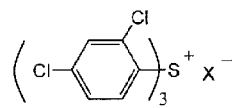
(I-7)



(I-8)



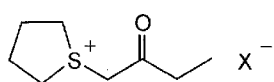
(I-9)



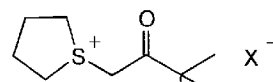
(I-10)

[0200]

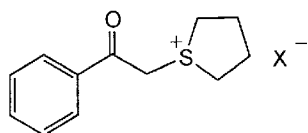
[化38]



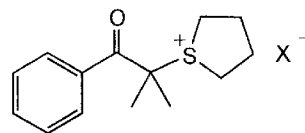
(I-11)



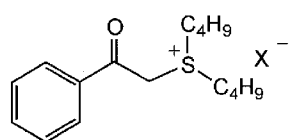
(I-12)



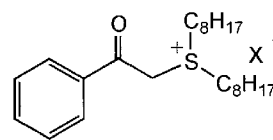
(I-13)



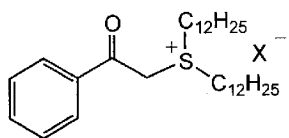
(I-14)



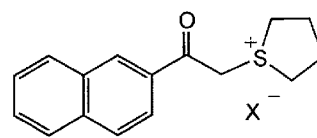
(I-15)



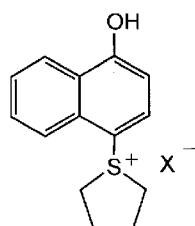
(I-16)



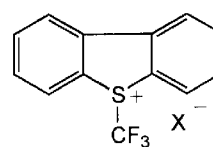
(I-17)



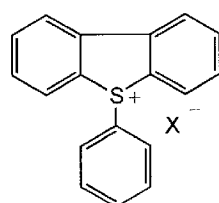
(I-18)



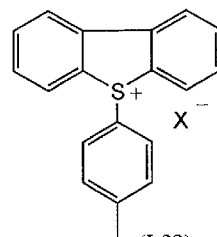
(I-19)



(I-20)



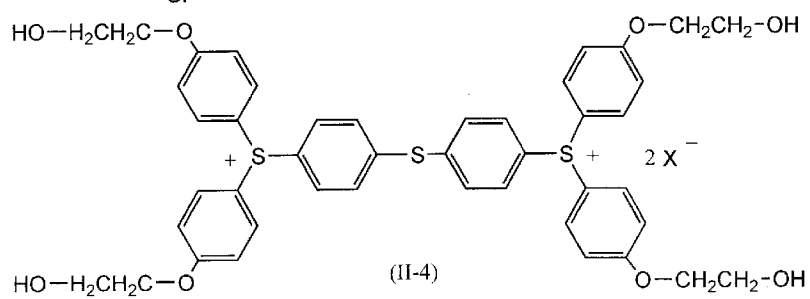
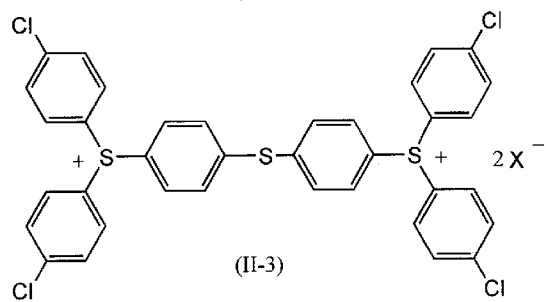
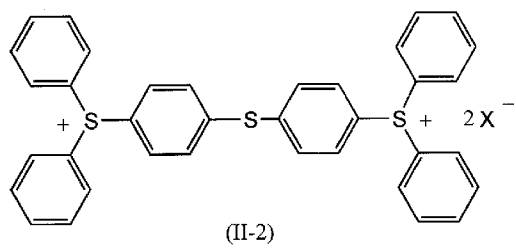
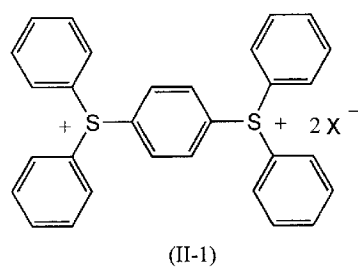
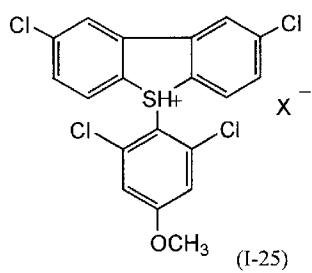
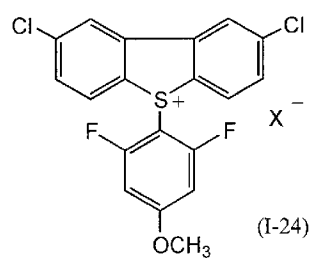
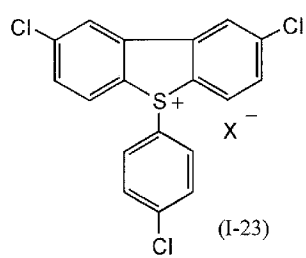
(I-21)



(I-22)

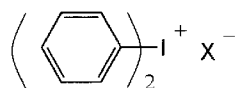
[0201]

[化39]

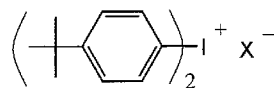


[0202]

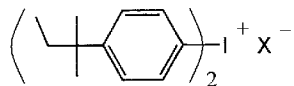
[化40]



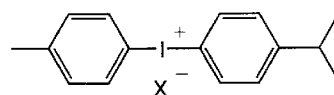
(III-1)



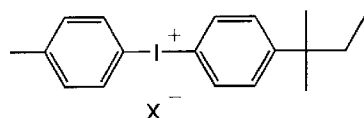
(III-2)



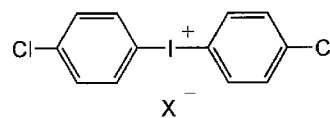
(III-3)



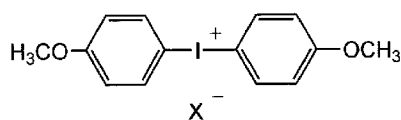
(III-4)



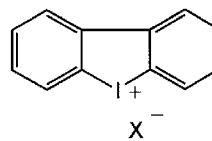
(III-5)



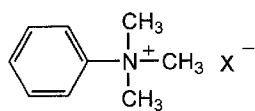
(III-6)



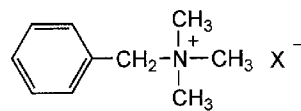
(III-7)



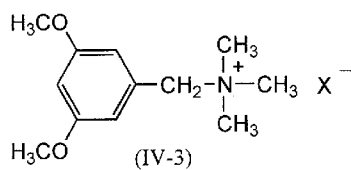
(III-8)



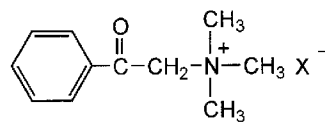
(IV-1)



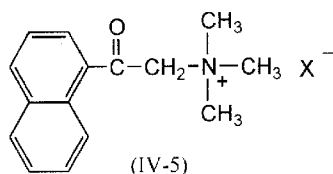
(IV-2)



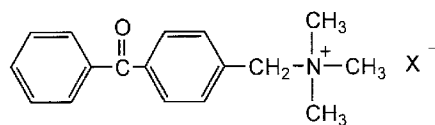
(IV-3)



(IV-4)



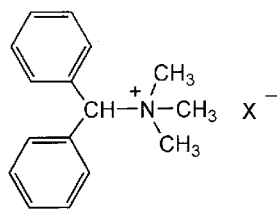
(IV-5)



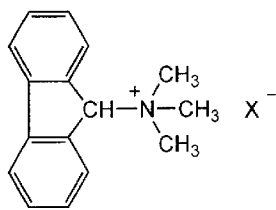
(IV-6)

[0203]

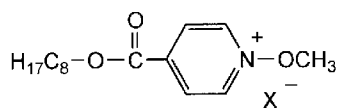
[化41]



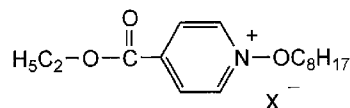
(IV-7)



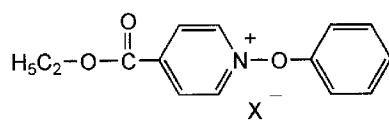
(IV-8)



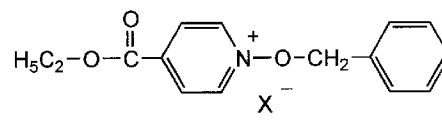
(IV-9)



(IV-10)



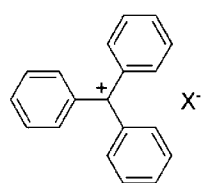
(IV-11)



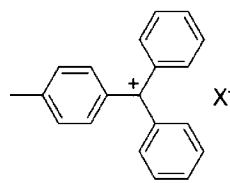
(IV-12)

[0204]

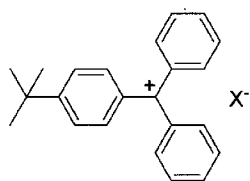
[化42]



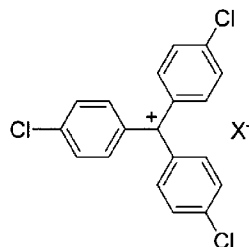
(V-1)



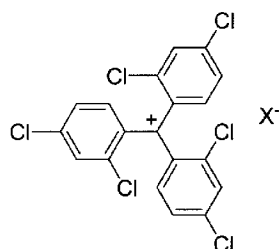
(V-2)



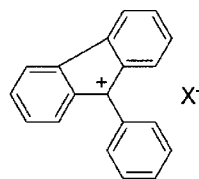
(V-3)



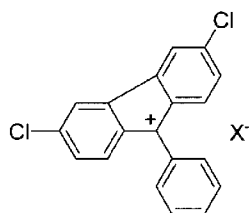
(V-4)



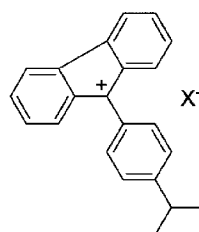
(V-5)



(V-6)



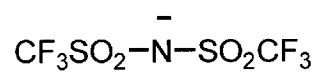
(V-7)



(V-8)

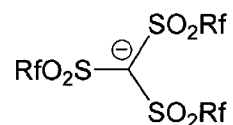
[0205] なお、上記具体例中の X^- は、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 BF_4^- 、 $(C_6H_5)_4B^-$ 、 $RfSO_3^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、または下記式で表されるアニオンを表し、 Rf はパーフルオロアルキル基を表す。

[0206] [化43]



[0207]

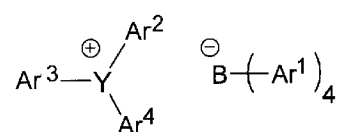
[化44]



[0208] 本発明においては、特に下記一般式（V I）または（V I I）で表されるオニウム塩化合物が好ましい。

[0209] [化45]

一般式（VI）



[0210] 一般式（V I）中、Yは炭素原子または硫黄原子を表し、A r¹はアリール基を表し、A r²～A r⁴は、それぞれ独立にアリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。A r¹～A r⁴は、さらに置換基で置換されていてもよい。

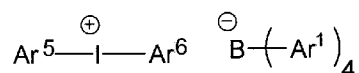
A r¹としては、好ましくはフルオロ置換アリール基または少なくとも1つのパーフルオロアルキル基で置換されたアリール基であり、より好ましくはペンタフルオロフェニル基、または少なくとも1つのパーフルオロアルキル基で置換されたフェニル基であり、特に好ましくはペンタフルオロフェニル基である。

A r²～A r⁴のアリール基、芳香族ヘテロ環基は、上述のR²¹～R²³、R²⁵～R³³のアリール基、芳香族ヘテロ環基と同義であり、好ましくはアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。これらの基は、さらに置換基で置換されていてもよく、置換基としては上述のR²¹～R³³の置換基が挙げられる。

[0211]

[化46]

一般式 (VII)



[0212] 一般式 (VII) 中、 Ar^1 はアリール基を表し、 Ar^5 および Ar^6 は、それぞれ独立にアリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。 Ar^1 、 Ar^5 および Ar^6 は、さらに置換基で置換されていてもよい。

Ar^1 は、上記一般式 (VI) の Ar^1 と同義であり、好ましい範囲も同様である。

Ar^5 および Ar^6 は、上記一般式 (VI) の $\text{Ar}^2 \sim \text{Ar}^4$ と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0213] 上記オニウム塩化合物は、通常の化学合成により製造することができる。また、市販の試薬等を用いることもできる。

オニウム塩化合物の合成方法の一実施態様として、トリフェニルスルホニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートの合成方法を下記に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。他のオニウム塩に関しても、同様の手法により合成することができる。

トリフェニルスルホニウムブロミド (東京化成製) 2.68 g、リチウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレート-エチルエーテルコンプレックス (東京化成製) 5.00 g およびエタノール 146 ml を 500 ml 容三口フラスコに入れ、室温にて 2 時間攪拌した後、純水 200 ml を添加し、析出した白色固形物を濾過により分取する。この白色固体を純水およびエタノールにて洗浄および真空乾燥することにより、オニウム塩としてトリフェニルスルホニウム テトラキス (ペンタフルオロフェニル) ボレーートを 6.18 g 得ることができる。

[0214] 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 (Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , ICl_3 , IBr , IF)、ルイス酸 (PF_5 , AsF_5 , S

bF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SO_3)、遷移金属化合物 ($FeCl_3$, $FeOCl$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$, $HfCl_4$, NbF_5 , $NbCl_5$, $TaCl_5$, MoF_5 , $MoCl_5$, WF_6 , WCl_6 , UF_6 , $LnCl_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ 等のランタノイド)、その他、 O_2 , O_3 , $XeOF_4$, $(NO_2^+)(SbF_6^-)$, $(NO_2^+)(SbCl_6^-)$, $(NO_2^+)(BF_4^-)$, FSO_2OOSO_2F , $AgClO_4$, H_2IrCl_6 , $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 等が挙げられる。

[0215] 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、またはスルホン酸化合物、プロトン酸 (HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , $HClO_4$, FSO_3H , $ClSO_3H$, CF_3SO_3H , 各種有機酸, アミノ酸等) が挙げられる。

[0216] 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テン系化合物、カルボラン系化合物、その他ホウ素原子含有化合物、または、*Chemistry Letters*, 1991, p. 1707-1710に記載の電子受容性化合物等が挙げられる。

[0217] ーポリリン酸ー

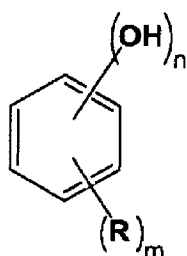
ポリリン酸には、二リン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、メタリン酸及ポリリン酸、およびこれらの塩が含まれる。これらの混合物であってもよい。本発明ではポリリン酸は、二リン酸、ピロリン酸、三リン酸、ポリリン酸であることが好ましく、ポリリン酸であることがより好ましい。ポリリン酸は、 H_3PO_4 を充分な P_4O_{10} (無水リン酸) とともに加熱することによ

り、もしくは H_3PO_4 を加熱して水を除去することにより合成できる。

[0218] ーヒドロキシ化合物ー

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。

[0219] [化47]



一般式(VIII)

[0220] 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。

[0221] ーカルボキシ化合物ー

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)または(X)で表される化合物が好ましい。

[0222] [化48]

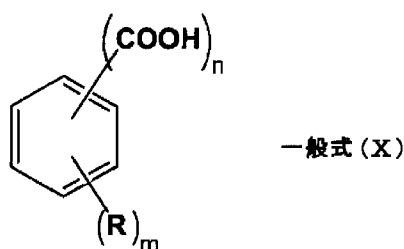


[0223] 一般式(IX)中、Aは二価の連結基を表す。二価の連結基としては、アルキレン基、アリーレン基またはアルケニレン基と、酸素原子、硫黄原子ま

たは窒素原子との組み合わせが好ましく、アルキレン基またはアリーレン基と、酸素原子また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、この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、このアルキレン基は置換基を有していてもよい。この置換基としては、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。

[0224] [化49]



[0225] 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。

[0226] ースルホン酸化合物ー

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およ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は、上述のように、ヒドロキシ化合物およびカルボキシ化合物に分類する。したがって、スルホン酸化合物は、スルホ基を有するヒドロキシ化合物およびカルボキシ化合物を包含しない。

[0227] 本発明において、これらのドーパントを用いることは必須ではない。しかし、ドーパントを使用すると導電率向上により熱電変換特性の更なる向上が期待でき、好ましい。ドーパントを使用する場合、1種類単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。ドーパントの使用量は、最適なキャリア濃度のコントロールの観点から、上述の高分子化合物100質量部に対して0質量部を超え60質量部以下の割合で使用することが好ましく、2～50質量部使用することがより好ましく、5～40質量部使用することがさらに好ましい。

[0228] 熱電変換材料の分散性や成膜性向上の観点から、上記ドーパントの中でも、オニウム塩化合物を用いることが好ましい。オニウム塩化合物は、酸放出前の状態では中性で、光や熱等のエネルギー付与により分解して酸を発生し、この酸によりドーピング効果が発現する。そのため、熱電変換材料を所望の形状に成形・加工した後に、光照射等によりドーピングを行って、ドーピング効果を発現させることができる。さらに、酸放出前は中性であるため、上述の共役高分子を凝集・析出等させることなく、共役高分子やナノ導電性材料等の各成分が熱電変換材料中に均一に溶解または分散する。この熱電変換材料の均一溶解性または分散性により、ドーピング後には優れた導電性を発揮でき、さらに、良好な塗布性や成膜性が得られるため、熱電変換層等の成形・加工性にも優れる。

[0229] <励起アシスト剤>

本発明の熱電変換材料は、上述の共役高分子を含有する場合、さらに励起アシスト剤を含有するのが、熱電変換特性がさらに向上する点で、好ましい。

熱励起アシスト剤は、上述の共役高分子の分子軌道のエネルギー準位に対

して特定のエネルギー準位差の分子軌道を持った物質であり、共役高分子とともに用いることで、熱励起効率を高め、熱電変換層の熱起電力を向上させることができる。

[0230] 本発明で用いる熱励起アシスト剤とは、上述の共役高分子のLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital; 最低空軌道) よりもエネルギー準位の低いLUMOを有する化合物であって、共役高分子にドーパ準位を形成しない化合物をいう。前述のドーパントは共役高分子にドーパ準位を形成する化合物であり、熱励起アシスト剤の有無にかかわらずドーパ準位を形成するものである。

共役高分子にドーパ準位が形成されるか否かは吸収スペクトルの測定により評価でき、本発明におけるドーパ準位を形成する化合物およびドーパ準位を形成しない化合物とは、下記の方法によって評価されたものをいう。

[0231] ドーパ準位形成の有無の評価法ー

ドーピング前の共役高分子Aと別成分Bとを質量比1:1で混合し、薄膜化したサンプルの吸収スペクトルを観測する。その結果、共役高分子A単独または成分B単独の吸収ピークとは異なる新たな吸収ピークが発生し、かつこの新たな吸収ピーク波長が共役高分子Aの吸収極大波長よりも長波長側である場合にドーパ準位が発生したと判断する。この場合、成分Bをドーパントと定義する。一方、サンプルの吸収スペクトルに新たな吸収ピークが存在しない場合、成分Bを励起アシスト剤と定義する。

[0232] 熱励起アシスト剤のLUMOは、上述の共役高分子のLUMOよりもエネルギー準位が低く、共役高分子のHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital; 最高被占軌道) から発生した熱励起電子のアクセプター準位として機能する。

さらに、上記共役高分子のHOMOのエネルギー準位の絶対値と熱励起アシスト剤のLUMOのエネルギー準位の絶対値とが下記数式(1)を満たす関係にあるとき、熱電変換材料は優れた熱起電力を備えたものとなる。

[0233] 数式(1)

$$0.1 \text{ eV} \leq | \text{共役高分子のHOMO} | - | \text{熱励起アシスト剤のLUMO} | \leq 1.9 \text{ eV}$$

[0234] 上記数式(1)は、熱励起アシスト剤のLUMOと共役高分子のHOMOとのエネルギー差を表し、これが0.1 eVよりも小さい場合(熱励起アシスト剤のLUMOのエネルギー準位が共役高分子のHOMOのエネルギー準位よりも低い場合を含む)、共役高分子のHOMO(ドナー)と熱励起アシスト剤のLUMO(アクセプター)との間の電子移動の活性化エネルギーが非常に小さくなるため、共役高分子と熱励起アシスト剤との間で酸化還元反応が起きて凝集が発生してしまうことがある。その結果、材料の成膜性の悪化や導電率の悪化を招くこととなる。逆に、両軌道のエネルギー差が1.9 eVよりも大きい場合、両軌道のエネルギー差が熱励起エネルギーよりも遙かに大きくなってしまいうために熱励起キャリアがほとんど発生しない、すなわち熱励起アシスト剤の添加効果がほとんどなくなってしまうことがある。熱電変換素子の熱起電力が向上するには、両軌道のエネルギー差が上記数式(1)の範囲内であることが好ましい。

[0235] このように、本発明において、熱励起アシスト剤と共役高分子とはLUMOのエネルギー準位の絶対値で区別し、具体的には、熱励起アシスト剤はエネルギー準位の絶対値が共役高分子よりも低いLUMO、好ましくは上記数式(1)を満たすLUMOを有する化合物であり、「共役高分子」はエネルギー準位が高いLUMOを有する化合物(熱励起アシスト剤に相当するものを除く)である。

[0236] なお、共役高分子および熱励起アシスト剤のHOMOおよびLUMOのエネルギー準位は、HOMOエネルギーレベルに関しては、単一の各成分の塗布膜(ガラス基板)をそれぞれ作製し、光電子分光法によりHOMO準位を測定できる。LUMO準位に関しては、紫外可視分光光度計を用いてバンドギャップを測定した後、上記で測定したHOMOエネルギーに加えることにより、LUMOエネルギーを算出できる。本発明において共役高分子および熱励起アシスト剤のHOMOおよびLUMOのエネルギー準位は、上述の方

法により測定・算出された値を用いる。

[0237] 熱励起アシスト剤を用いると、熱励起効率が向上し、熱励起キャリア数が増加するため、熱電変換素子の熱起電力が向上する。このような熱励起アシスト剤による熱起電力向上効果は、共役高分子のドーピング効果によって熱電変換性能を向上させる手法とは異なるものである。

上述の式（A）からわかるように、熱電変換素子の熱電変換性能を高めるためには、熱電変換層のゼーベック係数 S の絶対値および導電率 σ を大きくし、熱伝導率 κ を小さくすればよい。なお、ゼーベック係数は、絶対温度 1 K あたりの熱起電力である。

熱励起アシスト剤はゼーベック係数を高めることで、熱電変換性能を向上させるものである。熱励起アシスト剤を用いた場合には、熱励起によって発生した電子がアクセプター準位である熱励起アシスト剤の LUMO に存在するため、共役高分子上の正孔と熱励起アシスト剤上の電子とが物理的に離れて存在している。そのため、共役高分子のドープ準位が熱励起によって発生した電子によって飽和されにくくなり、ゼーベック係数を高めることができる。

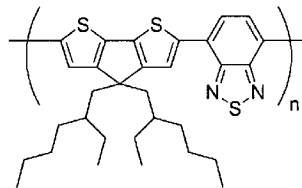
[0238] 熱励起アシスト剤としては、ベンゾチアジアゾール骨格、ベンゾチアゾール骨格、ジチエノシロール骨格、シクロペンタジチオフェン骨格、チエノチオフェン骨格、チオフェン骨格、フルオレン骨格、およびフェニレンビニレン骨格から選ばれる少なくとも1種の構造を含む高分子化合物、フラーレン系化合物、フタロシアニン系化合物、ペリレンジカルボキシイミド系化合物、またはテトラシアノキノジメタン系化合物が好ましく、ベンゾチアジアゾール骨格、ベンゾチアゾール骨格、ジチエノシロール骨格、シクロペンタジチオフェン骨格、およびチエノチオフェン骨格から選ばれる少なくとも1種の構造を含む高分子化合物、フラーレン系化合物、フタロシアニン系化合物、ペリレンジカルボキシイミド系化合物、またはテトラシアノキノジメタン系化合物がより好ましい。

[0239] 上述の特徴を満たす熱励起アシスト剤の具体例として下記のもものが例示で

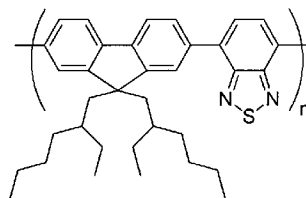
きるが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、下記の例示化合物中、 n は整数（好ましくは10以上の整数）を、 Me はメチル基を表す。

[0240] [化50]

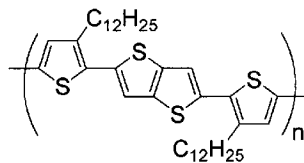
熱励起アシスト剤401



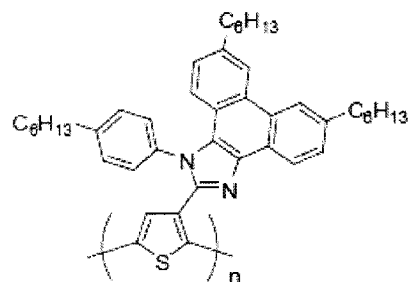
熱励起アシスト剤402



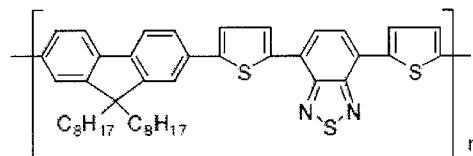
熱励起アシスト剤403



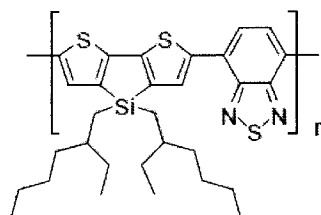
熱励起アシスト剤404



熱励起アシスト剤405

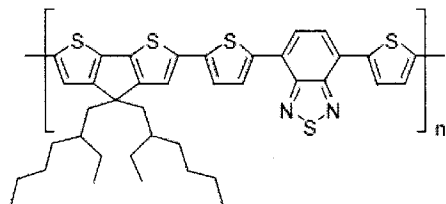


熱励起アシスト剤406

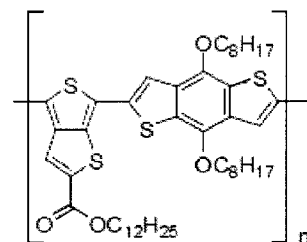


[0241] [化51]

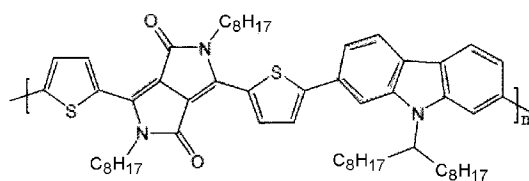
熱励起アシスト剤 407



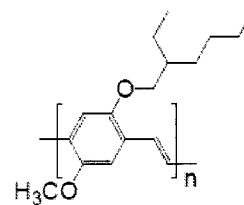
熱励起アシスト剤 408



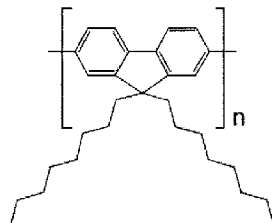
熱励起アシスト剤 409



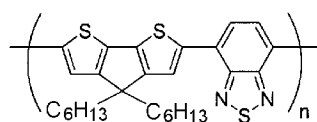
熱励起アシスト剤 410



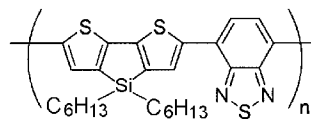
熱励起アシスト剤 411



熱励起アシスト剤 412



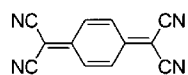
熱励起アシスト剤 413



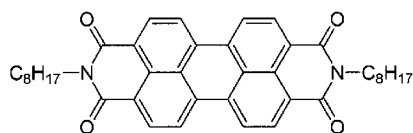
[0242]

[化52]

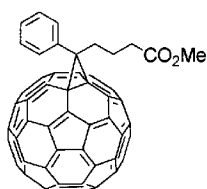
熱励起アシスト剤501



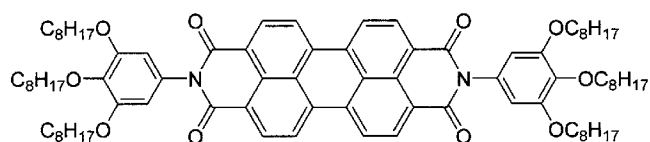
熱励起アシスト剤502



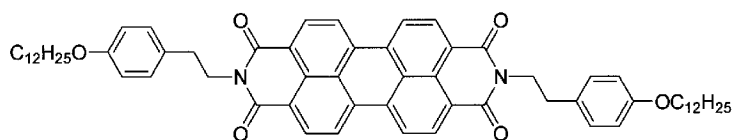
熱励起アシスト剤503



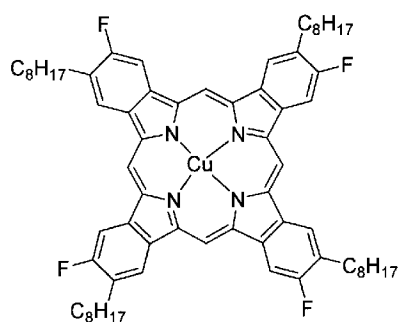
熱励起アシスト剤504



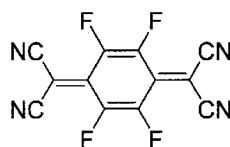
熱励起アシスト剤505



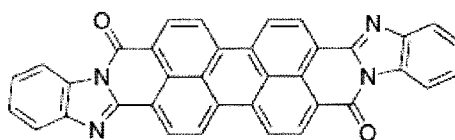
熱励起アシスト剤506



熱励起アシスト剤507



熱励起アシスト剤508



[0243] 熱電変換材料中の熱励起アシスト剤の含有率は、熱電変換素子の導電性および熱電変換性能の点で、熱電変換材料の全固形分中、すなわち熱電変換層中、0～35質量%が好ましく、3～25質量%がより好ましく、5～20質量%がさらに好ましい。

また、熱励起アシスト剤は、共役高分子100質量部に対して0～100質量部使用することが好ましく、5～70質量部使用することがより好ましく、10～50質量部使用することがさらに好ましい。

熱励起アシスト剤は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0244] <金属元素>

本発明の熱電変換材料は、金属元素を、単体、イオン等として、含有しているのが、熱電変換特性がさらに向上する点で、好ましい。金属元素は1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

熱電変換材料が金属元素を含有していると、形成される熱電変換層中において、金属元素により電子の輸送が促進されるため、熱電変換特性が向上すると考えられる。金属元素は、特に限定されるものではなく、熱電変換特性の点で、原子量45～200の金属元素が好ましく、遷移金属元素が更に好ましく、亜鉛、鉄、パラジウム、ニッケル、コバルト、モリブデン、白金、スズであることが特に好ましい。金属元素の添加量に関しては、添加量が少なすぎると熱電変換特性の向上効果が十分に発現せず、逆に多すぎると熱電変換層の物理強度が低下してクラック発生等により熱電変換特性が低下することがある。

[0245] 金属元素の混合率は、熱電変換層の熱電変換特性の点で、予備混合物の全固形分中、50～30000ppmが好ましく、100～10000ppmがより好ましく、200～5000ppmがさらに好ましい。分散物の中の金属元素濃度は、例えば、ICP質量分析装置（例えば、株式会社島津製作所製「ICPM-8500」（商品名））、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（例えば、株式会社島津製作所製「EDX-720」（商品名））等の

公知の分析法により定量することができる。

他の成分の混合率は、予備混合物の全固形分中、5質量%以下が好ましく、0～2質量%がさらに好ましい。

[0246] <他の成分>

本発明の熱電変換材料は、上記成分の他に、酸化防止剤、対光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤等を含有していてもよい。

酸化防止剤としては、イルガノックス1010（日本チガバイギー製）、スミライザーGA-80（住友化学工業（株）製）、スミライザーGS（住友化学工業（株）製）、スミライザーGM（住友化学工業（株）製）等が挙げられる。耐光安定剤としては、TINUVIN 234（BASF製）、CHIMASSORB 81（BASF製）、サイアソープUV-3853（サンケミカル製）等が挙げられる。耐熱安定剤としては、IRGANOX 1726（BASF製）が挙げられる。可塑剤としては、アデカサイザーRS（アデカ製）等が挙げられる。

他の成分の混合率は、予備混合物の全固形分中、5質量%以下が好ましく、2質量%以下がさらに好ましい。

[0247] <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、分散媒にナノ導電性材料、低分子共役化合物、所望により各成分を混合して、各成分を溶解または分散させて調製する。このとき、熱電変換材料中の各成分は、ナノ導電性材料が分散状態で、低分子共役化合物、共役高分子等の他の成分が分散または溶解しているのが好ましく、ナノ導電性材料以外の成分が溶解状態であることがより好ましい。ナノ導電性材料以外の成分が溶解状態であると、粒界による導電率の低下抑制効果が得られるため好ましい。なお、上記分散状態とは、長時間（目安としては1ヶ月以上）保存しても溶媒中で沈降しない程度の粒径を有する分子の集合状態であり、また、溶解状態とは溶媒中にて1個の分子状態で溶媒和している状態を言う。

[0248] 熱電変換材料の調製方法に特に制限はなく、通常の混合装置等を用いて常温常圧下で行うことができる。例えば、各成分を溶媒中で攪拌、振とう、混練して溶解または分散させて調製すればよい。溶解や分散を促進するため超音波処理を行ってもよい。

また、上記分散工程において溶媒を室温以上沸点以下の温度まで加熱する、分散時間を延ばす、または攪拌、浸とう、混練、超音波等の印加強度を上げる等によって、ナノ導電性材料の分散性を高めることができる。

[0249] [熱電変換素子]

本発明の熱電変換素子は、基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有し、熱電変換層は、ナノ導電性材料および低分子共役化合物を含有している。

[0250] 本発明の熱電変換素子は、基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有するものであればよく、第1の電極および第2の電極と熱電変換層との位置関係等、その他の構成については特に限定されない。本発明の熱電変換素子において、熱電変換層は、その少なくとも一方の面に第1の電極および第2の電極に接するように配置されていればよい。例えば、熱電変換層が第1の電極および第2の電極で挟まれる態様、すなわち、本発明の熱電変換素子が基材上に第1の電極、熱電変換層および第2の電極をこの順に有している態様であってもよい。また、熱電変換層がその一方の面に第1の電極および第2の電極に接するように配置される態様、すなわち、本発明の熱電変換素子が基材上に互いに離間して形成された第1の電極および第2の電極に積層された熱電変換層を有している態様であってもよい。

本発明の熱電変換素子の構造の一例として、図1および図2に示す素子の構造が挙げられる。図1および図2中、矢印は、熱電変換素子の使用時における温度差が生じる方向を示す。

図1に示す熱電変換素子1は、第1の基材12上に、第1の電極13および第2の電極15を含む一对の電極と、第1の電極13および第2の電極15間に本発明の熱電変換材料で形成された熱電変換層14を備えている。第

2の電極15の他方の表面には第2の基材16が配設されており、第1の基材12および第2の基材16の外側には互いに対向して金属板11および17が配設されている。

本発明の熱電変換素子は、基材上に電極を介して本発明の熱電変換材料で熱電変換層を膜（フィルム）状に設け、この基材を第1の基材として機能させることが好ましい。すなわち、熱電変換素子1は、2枚の基材12および16の表面（熱電変換層14の形成面）に、第1の電極13または第2の電極15を設け、これら第1の電極13と第2の電極15の間に本発明の熱電変換材料で形成された熱電変換層14を有する構造であることが好ましい。

[0251] 図2に示す熱電変換素子2は、第1の基材22上に、第1の電極23および第2の電極25が配設され、その上に本発明の熱電変換材料で形成された熱電変換層24が設けられている。

[0252] 熱電変換素子1の熱電変換層14は、一方の表面を第1の電極13を介して第1の基材12で覆い、他方の表面に第2の電極15を介して第2の基材16を圧着させることが熱電変換層14の保護の観点から好ましい。また、熱電変換素子2の熱電変換層24は、一方の表面を第1の電極23および第2の電極25ならびに第1の基材22で覆い、他方の表面に第2の基材26を圧着させることが、熱電変換層24の保護の観点から好ましい。さらに、熱電変換素子1に使用される第2の基材16の表面または熱電変換層14の圧着面には第2の電極15が予め形成されているのが好ましい。また、熱電変換素子1および2において、電極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。

[0253] 本発明の熱電変換素子の基材、熱電変換素子1における第1の基材12および第2の基材16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材を用いることができる。本発明の熱電変換素子において、基材はフレキシビリティを有しているのが好ましく、具体的には、ASTM D2176に規定の測定法による耐屈曲回数MITが1万サイクル以上であるフレキシビリティを有しているのが好ましい。このようなフレキシビ

リティーを有する基材は、プラスチックフィルムが好ましく、具体的には、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とイソおよ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、ゼオノアフィルム（商品名、日本ゼオン社製）、アートンフィルム（商品名、ＪＳＲ社製）、スミライトＦＳ１７００（商品名、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、カプトン（商品名、東レ・デュポン社製）、アピカル（商品名、カネカ社製）、ユーピレックス（商品名、宇部興産社製）、ポミラン（商品名、荒川化学社製）等のポリイミドフィルム、ピュアエース（商品名、帝人化成社製）、エルメック（商品名、カネカ社製）等のポリカーボネートフィルム、スミライトＦＳ１１００（商品名、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、トレリナ（商品名、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させるが入手の容易性、好ましくは１００℃以上の耐熱性、経済性および効果の観点から、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ートフィルム等が好ましい。

- [0254] 特に、熱電変換層との圧着面に電極を設けた基材を用いることが好ましい。この基材上に設ける第１の電極および第２の電極を形成する電極材料としては、酸化インジウムスズ（ＩＴＯ）、酸化亜鉛（ＺｎＯ）等の透明電極、銀、銅、金、アルミニウム等の金属電極、ＣＮＴ、グラフェン等の炭素材料、ポリ（３，４－エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）（ＰＥＤＯＴ：ＰＳＳ）等の有機材料、銀、カーボン等の導電性微粒子を分散した導電性ペースト、銀、銅、アルミニウム等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。これらの中でも、アルミニウム、金、銀または銅であるのが好ましい。この時、熱電変換素子１は、基材１２、第１の電極１３、熱電変換層１４および第２の電極１５の順に構成されて

おり、第2の電極15の外側には第2の基材16が隣接していても、第2の基材16を設けることなく第2の電極15が最表面として空気に晒されていてもよい。また、熱電変換素子2は、基材22、第1の電極23および第2の電極25、熱電変換層24の順に構成されており、熱電変換層24の外側には第2の基材26が隣接していても、第2の基材26を設けることなく熱電変換層24が最表面として空気に晒されていてもよい。

[0255] 基材の厚さは、取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは30～3000 μm 、より好ましくは50～1000 μm 、さらに好ましくは100～1000 μm 、特に好ましくは200～800 μm である。基材が厚すぎると熱伝導率が低下することがあり、薄すぎると外部衝撃により膜が損傷しやすくなることがある。

[0256] 本発明の熱電変換素子の熱電変換層は、本発明の熱電変換材料で形成され、これらに加えて、上述の非共役高分子および熱励起アシスト剤の少なくとも一方を含有しているのが好ましく、ドーパントまたはその分解物、金属元素、その他の成分を含有していてもよい。熱電変換層におけるこれら成分および含有率は上述した通りである。

[0257] 熱電変換層の層厚は、0.1～1000 μm であることが好ましく、1～100 μm であることがより好ましい。層厚が薄いと温度差を付与しにくくなることと、層内の抵抗が増大してしまうため好ましくない。

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、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光吸収効率を考慮する必要がないため100～1000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。

[0258] 熱電変換層の成膜方法は、特に限定されず、例えば、スピンコート、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、ディップコート等、公知の塗布方法を用いることができる。この中でも特に、ス

クリーン印刷が熱電変換層の電極への密着性に優れる観点で特に好ましい。

塗布後は、必要に応じて乾燥工程を行う。例えば、加熱乾燥、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。

[0259] (エネルギー付与によるドーピング)

熱電変換材料がドーパントとして上述のオニウム塩化合物を含有する場合は、成膜後、成膜された膜に活性エネルギー線を照射または加熱してドーピング処理を行い、導電性を向上させることが好ましい。この処理によって、オニウム塩化合物から酸が発生し、この酸が上述の共役高分子をプロトン化することにより共役高分子が正の電荷でドーピング (p型ドーピング) される。

活性エネルギー線には、放射線や電磁波が包含され、放射線には粒子線 (高速粒子線) と電磁放射線が包含される。粒子線としては、アルファ線 (α 線)、ベータ線 (β 線)、陽子線、電子線 (原子核崩壊によらず加速器で電子を加速するものを指す)、重陽子線等の荷電粒子線、非荷電粒子線である中性子線、宇宙線等が挙げられ、電磁放射線としては、ガンマ線 (γ 線)、エックス線 (X線、軟X線) が挙げられる。電磁波としては、電波、赤外線、可視光線、紫外線 (近紫外線、遠紫外線、極紫外線)、X線、ガンマ線等が挙げられる。本発明において用いる線種は特に限定されず、例えば、使用するオニウム塩化合物 (酸発生剤) の極大吸収波長付近の波長を有する電磁波を適宜選べばよい。

これらの活性エネルギー線のうち、ドーピング効果および安全性の観点から好ましいのは紫外線、可視光線、赤外線であり、具体的には $240 \sim 1100 \text{ nm}$ 、好ましくは $240 \sim 850 \text{ nm}$ 、より好ましくは $240 \sim 670 \text{ nm}$ に極大発光波長を有する光線である。

[0260] 活性エネルギー線の照射には、放射線または電磁波照射装置が用いられる。照射する放射線または電磁波の波長は特に限定されず、使用するオニウム塩化合物の感応波長に対応する波長領域の放射線または電磁波を照射できるものを選べばよい。

放射線または電磁波を照射できる装置としては、LED（発光ダイオード：Light Emitting Diodeの略）ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、Deep UV（遠紫外線）ランプ、低圧UV（紫外線）ランプ等の水銀ランプ、ハライドランプ、キセノンフラッシュランプ、メタルハライドランプ、ArF（フッ化アルゴン）エキシマランプ、KrF（フッ化クリプトン）エキシマランプ等のエキシマランプ、極端紫外光ランプ、電子ビーム、X線ランプを光源とする露光装置がある。紫外線照射は、通常の紫外線照射装置、例えば、市販の硬化／接着／露光用の紫外線照射装置（ウシオ電機株式会社製SP9-250UB等）を用いて行うことができる。

[0261] 露光時間および光量は、用いるオニウム塩化合物の種類およびドーピング効果を考慮して適宜選択すればよい。具体的には、光量 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 100\text{ J}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $50\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{ J}/\text{cm}^2$ で行うことが挙げられる。

[0262] 加熱によってドーピングを行う場合は、成膜した膜を、オニウム塩化合物が酸を発生する温度以上で加熱すればよい。加熱温度として、好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ である。加熱時間は、好ましくは $1 \sim 60$ 分、より好ましくは $3 \sim 30$ 分である。

[0263] ドーピング処理の時期は特に限定されることはなく、本発明の熱電変換材料を成膜等、加工処理した後に行うことが好ましい。

[0264] 本発明の熱電変換材料で形成される熱電変換層（熱電変換膜ともいう）および本発明の熱電変換素子は、高い熱電変換性能指数 ZT を有し、初期の熱電変換性能に優れ、かつ高温高湿のような過酷な環境下においても熱電変換性能の経時安定性が良好で高い初期の熱電変換性能を長期にわたって維持できる。

したがって、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る。このような発電素子として、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、腕時計用電源、半導体駆

動電源、（小型）センサー用電源等が挙げられる。

また、本発明の熱電変換材料および本発明の熱電変換材料で形成される熱電変換層は、本発明の熱電変換素子、熱電発電素子用材料、熱電発電用膜または各種導電性膜として好適に用いられ、具体的には、上述の発電素子用の熱電変換材料または熱電発電用膜等として好適に用いられる。

実施例

[0265] 以下、実施例によって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。

[0266] 以下の低分子共役化合物 1～8、高分子化合物 1～7 および PEDOT : PSS を用いた。

低分子共役化合物 3 および高分子化合物 2 は下記のように合成した。

[0267] （低分子共役化合物 3 の合成例）

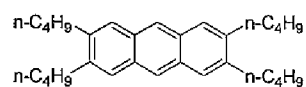
4-ヘキシルフェニルボロン酸（4-hexylphenylboronic acid）（2.40 g、11.6 mmol）、3,7-ジブromo-2,8-ジメチルジベンゾ[b,d]チオフェン（3,7-dibromo-2,8-dimethyldibenzo[b,d]thiophene）（4.31 g、11.6 mmol）、ビス（ジベンジリデンアセトン）パラジウム（0）（67.0 mg、0.117 mmol）、2-ジシクロヘキシルホスフィノー-2',6'-ジメトキシビフェニル（47.8 mg、24.5 mmol）を 300 mL のフラスコ内に導入し、容器内を窒素置換した。この容器内に、溶媒としてテトラヒドラフラン（65 mL）および水（13 mL）をシリンジを用いて添加した後、110℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、9時間加熱攪拌して反応させた。反応液を室温冷却後、セライト濾過により不溶成分を除去した。得られた濾液を、酢酸エチルおよび水を用いて抽出により有機層を分離した。この有機層をロータリーエバポレーターにより溶媒を留去した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、目的とする低分子共役化合物 3 を得た（収量 3.29 g、収率 78%）。

[0268] （高分子化合物 2 の合成例）

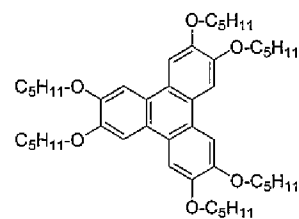
9, 9-ビス(2-エチルヘキシル)-2, 7-ビス(トリメチルスタニル)-9H-フラーレン(9, 9-Bis(2-ethylhexyl)-2, 7-bis(trimethylstannyl)-9H-fluorene)(3.08g、4.38mmol)、メチル 3-(ビス(4-ブromoヘキシル)アミノ)ベンゾエート(methyl 3-(bis(4-bromophenyl)amino)benzoate)(2.02g、4.38mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム(253mg、0.219mmol)を200mLのフラスコ内に導入し、容器内を窒素置換した。この容器内に、シリンジを用いて溶媒としてトルエン(35mL)およびN, N-ジメチルホルムアミド(9mL)を添加した後、120℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、24時間加熱攪拌して反応させた。反応液を室温冷却後、溶液をセライト濾過により不溶成分を除去した。得られた濾液をメタノール中に少量ずつ滴下し、固形物を析出させた後、固形物を濾過により分取した。ソックスレー抽出器を用いて分取した固形物をテトラヒドロフラン溶媒により10時間加熱洗浄し、不純物を除去した。最後に洗浄した固形物を真空下にて10時間乾燥させることにより、目的とする高分子化合物2を得た(収量2.21g、収率73%)。

[0269]

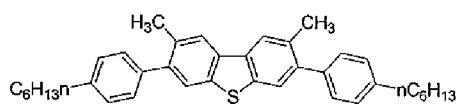
[化53]



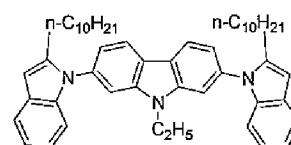
低分子共役化合物 1



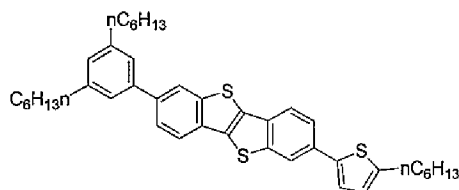
低分子共役化合物 2



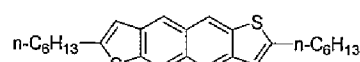
低分子共役化合物 3



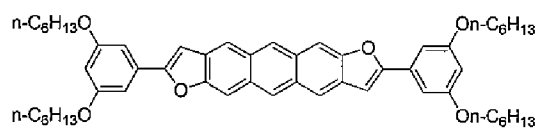
低分子共役化合物 4



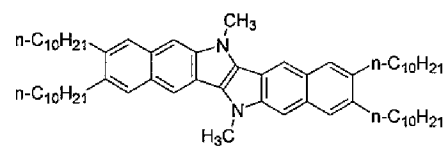
低分子共役化合物 5



低分子共役化合物 6



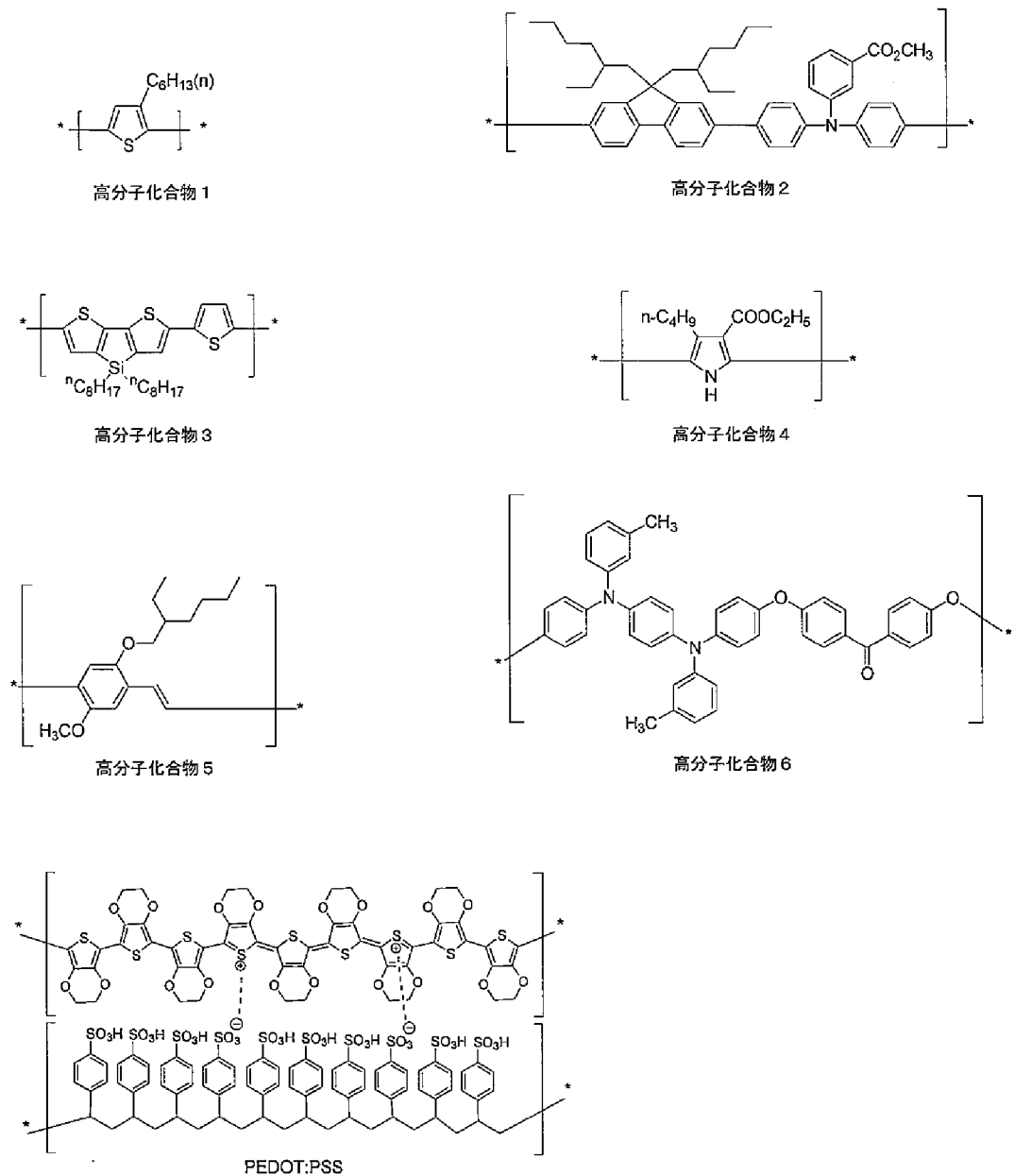
低分子共役化合物 7



低分子共役化合物 8

[0270]

[化54]



[0271] 高分子化合物 1 ～ 6 および PEDOT : PSS の下記繰り返し構造において、* は繰り返し構造の連結部位を表す。

用いた高分子化合物 1 ～ 6 および PEDOT : PSS の分子量は下記の通りである。

高分子化合物 1 : 質量平均分子量 = 5 3 0 0 0

高分子化合物 2 : 質量平均分子量 = 2 0 0 0 0

高分子化合物 3 : 質量平均分子量 = 19000

高分子化合物 4 : 質量平均分子量 = 41000

高分子化合物 5 : 質量平均分子量 = 34000

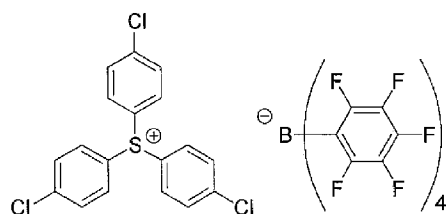
高分子化合物 6 : 質量平均分子量 = 26000

PEDOT : PSS : ポリ (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) ポリ (スチレンスルホネート) 、エイチ・シー・スタルク社製、商品名「Baytron P」、PEDOT / PSS 約 1.3 質量 % の水分散物) 、EDOT (3 , 4 - エチレンジオキシチオフェン) / PSS (ポリ (スチレンスルホネート)) (質量比) = 1 / 2.5

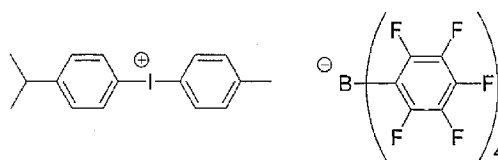
ポリスチレン : アルドリッチ社製の 430102、質量平均分子量 = 192000

[0272] ドーパントは下記の化合物 1 ~ 4 を用いた。

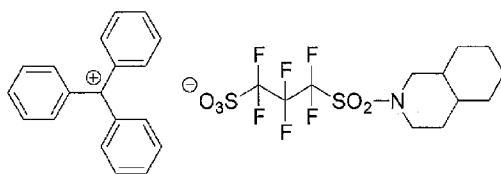
[0273] [化55]



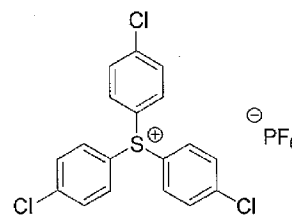
ドーパント 1



ドーパント 2



ドーパント 3



ドーパント 4

[0274] 実施例 1

低分子共役化合物 3 : 2 mg、単層 CNT (ASP-100F、Hanwha Nanotech 社製、分散物 (CNT 濃度 60 質量 %)、CNT の平均長さ : 約 5 ~ 20 μm、平均直径 : 約 1.0 ~ 1.2 nm、体積平均径 (D50) : 50 nm) : 4 mg、高分子化合物 1 : 4 mg を、オルトジク

ロロベンゼン 4.0 ml 中に添加し、超音波水浴にて 70 分間分散させた。この分散液を、第一の電極 13 として金（厚み 20 nm、幅：5 mm）を片側表面に有するガラス基材 11（厚み：0.8 mm）の電極 12 表面にスクリーン印刷法で塗布し、80℃にて 45 分間加熱して溶媒を除去した。その後、室温真空下にて 10 時間乾燥させることにより膜厚 1.9 μ m、大きさ 8 mm $\times$ 8 mm の熱電変換層 14 を形成した。その後、熱電変換層 14 の上部に、第 2 の電極 15 として金を蒸着したガラス基材 16（電極 15 の厚み：20 nm、電極 15 の幅：5 mm、ガラス基材 16 の厚み：0.8 mm）を、第 2 の電極 15 が熱電変換層 14 に対向するように、80℃にて貼り合わせて、図 1 に示される熱電変換素子 1 である本発明の熱電変換素子 101 を作製した。

[0275] 低分子共役化合物の有無および種類、CNT の有無、高分子化合物の有無および種類、ならびに、電極材料を下記表 1 に示すように変更した以外は熱電変換素子 101 と同様にして、本発明の熱電変換素子 102～114 および比較の熱電変換素子 c01～c07 を作製した。なお、用いた高分子化合物は実施例 3 で用いたものと同じである。

[0276] 各熱電変換素子について、下記の方法により、熱電特性値（熱起電力 S）およびナノ導電性材料の分散性（表 1 において「分散性」と表記する）を評価した。結果を表 1 に示す。

[0277] [熱電特性値（熱起電力 S）の測定]

各熱電変換素子の第 1 の電極 13 を一定温度に保ったホットプレート上に設置し、第 2 の電極 15 上に温度制御用のペルチェ素子を設置した。ホットプレートの温度を一定（100℃）に保ちつつ、ペルチェ素子の温度を低下させることにより両電極間に温度差（0 K を超え 4 K 以下の範囲）を付与した。この時、両電極間に発生した熱起電力（ μ V）を両電極間に生じた特定の温度差（K）で除することにより、単位温度差当たりの熱起電力 S（ μ V/K）を算出し、この値を熱電変換素子の熱電特性値とした。算出した熱電特性値を、比較の熱電変換素子 c01 の算出値に対する相対値として、表 1

に示す。

[0278] [CNTの分散性評価]

上記で得られた超音波分散後の分散液におけるCNTの分散性を次のように評価した。

日機装（株）社製、マイクロトラックMT3300型レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用い、0.1～2000 μ mの範囲測定し、50%累積頻度となるときの体積平均粒径（D50）を算出した。この体積平均粒径の値から下記のように、CNT分散性を下記A～Eのランクに分類した。実用上、A～Cの基準を満たすことが好ましい。

なお、CNTがほとんど分散せず、分散性を評価できなかった場合を「－」で示した。

[0279] A：体積平均粒径（D50）が150nm未満

B：体積平均粒径（D50）が150nm以上300nm未満

C：体積平均粒径（D50）が300nm以上600nm未満

D：体積平均粒径（D50）が600nm以上だが沈殿物や凝集物が目視で見られない。

E：沈殿物や凝集物が目視で見られる。

[0280]

[表1]

表 1

熱電変換素子No.	低分子共役化合物	高分子化合物	CNT	電極材料	分散性	熱電特性値(相対値)	備考
101	1	1	有	金	A	243	本発明
102	1	無し	有	金	C	198	本発明
103	2	3	有	金	A	334	本発明
104	3	5	有	金	A	279	本発明
105	3	無し	有	金	C	275	本発明
106	4	4	有	金	A	327	本発明
107	5	無し	有	金	C	283	本発明
108	5	6	有	銀	A	366	本発明
109	5	ポリスチレン	有	金	A	337	本発明
110	5	ポリ乳酸	有	アルミニウム	A	330	本発明
111	5	PEDOT:PSS	有	銅	B	368	本発明
112	6	ポリ酢酸ビニル	有	アルミニウム	A	309	本発明
113	7	ポリメチルメタクリレート	有	銅	A	313	本発明
114	8	無し	有	銀	A	253	本発明
c01	無し	ポリスチレン	有	金	E	100(基準)	比較例
c02	ナフタレン	無し	有	金	E	82	比較例
c03	ナフタレン	ポリスチレン	有	金	D	74	比較例
c04	無し	PEDOT:PSS	有	金	D	180	比較例
c05	1	無し	無	金	-	検出限界以下	比較例
c06	無し	2	無	金	-	検出限界以下	比較例
c07	4	3	無	金	-	検出限界以下	比較例

[0281] 表1から明らかなように、ナノ導電性材料としてのCNTおよび上述の低分子共役化合物を含有する熱電変換素子101～114は、いずれも、高分子化合物の有無および電極材料の種類にかかわらず、CNT分散性に優れ、しかも熱電特性値も熱電変換素子c01の熱電変換素子の約2倍以上であり、優れていた。

これに対し、CNTおよび上述の低分子共役化合物の少なくとも一方を含有しない比較の熱電変換素子c01～c07は、いずれも、CNT分散性に劣り、熱電特性値も低かった。特に、CNTを含有しない熱電変換素子c05～c07は、いずれも、熱起電力Sが検出限界以下であり、熱電性能が非常に低かった。

[0282] 実施例2

高分子化合物の種類およびナノ導電性材料の種類を表2に示すように変更

した以外は熱電変換素子 101 と同様にして、本発明の熱電変換素子 201 ～209 ならびに比較の熱電変換素子 c21 および c22 を作製し、実施例 1 と同様にして、ナノ導電性材料の分散性および熱電特性値（熱電変換素子 c101 の算出値に対する相対値）を評価した。結果を表 2 に示す。

[0283] ナノ導電性材料は下記のものを用いた。

グラファイト：AGB-5（商品名、伊藤黒鉛工業株式会社製）

カーボンナノファイバー：VGCF-X（商品名、昭和電工株式会社製）

グラフェン：F-GF1205-AB（商品名、SPI Supplies 社製）

カーボンブラック：ケッチェンブラック EC600JD（商品名、ライオン株式会社製）

カーボンナノ粒子：ナノダイヤモンド PL-D-G（商品名、Plasma Chem 社製）

銀ナノワイヤー：特開 2012-230881 号公報に記載の調製法 2 に基づいて作製したもの

ニッケルナノチューブ：特許第 4374439 号公報に記載の実施例 1 に基づく方法で作製したもの

金ナノ粒子：636347（製品番号、シグマアルドリッチ社製）

フラーレン：nanom purple ST（商品名、フロンティアカーボン株式会社製）

[0284]

[表2]

表 2

熱電変換素子 No.	低分子共役 化合物	高分子化合物	ナノ導電性材料	分散性	熱電特性値 (相対値)	備考
201	1	ポリスチレン	グラファイト	B	216	実施例
202	2	ポリスチレン	カーボンナノ ファイバー	B	237	実施例
203	3	ポリスチレン	グラフェン	A	204	実施例
204	3	ポリスチレン	カーボンブラック	A	237	実施例
205	4	ポリスチレン	カーボンナノ粒子	A	220	実施例
206	5	ポリスチレン	銀ナノワイヤー	A	205	実施例
207	6	ポリスチレン	ニッケルナノ チューブ	A	165	実施例
208	7	ポリスチレン	金ナノ粒子	A	152	実施例
209	8	ポリスチレン	フラーレン	A	187	実施例
C21	無し	ポリスチレン	カーボンナノ ファイバー	E	107	比較例
C22	ナフタレン	ポリスチレン	グラファイト	D	111	比較例

[0285] 表2から明らかなように、ナノ導電性材料および上述の低分子共役化合物を含有する本発明の熱電変換素子201～209は、いずれも、CNT分散性に優れ、しかも熱電変換素子c01よりも熱起電力値が高かった。

これに対して、上述の低分子共役化合物を含有しない比較の熱電変換素子c21およびc22は、いずれも、CNT分散性に劣った。

[0286] 実施例3

低分子共役化合物1：3mg、CNT（ASP-100F、Hanwha Nanotech社製）：2mg、ドーパント1：2mg、および、非共役高分子としてポリスチレン（アルドリッチ社製430102）：2.5mg、および高分子化合物1：2.5mgを、オルトジクロロベンゼン5ml中に添加し、超音波水浴にて70分間分散させた。この分散液を用いて実施例1と同様に熱電変換層を形成後、紫外線照射機（アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX）により紫外線を照射して（光量：1.06J/cm²）、ドーピングした。その後、実施例1と同様にして第2の電極を貼り合わせ、本発明の熱電変換素子301を作製した。

[0287] 低分子共役化合物の有無および種類、高分子化合物の有無および種類、ドーパントの種類を下記表3に示すように変更した以外は熱電変換素子301

と同様にして、本発明の熱電変換素子 302～310、比較の熱電変換素子 c31 および c32 を作製した。

なお、熱電変換素子 302、305 および 310 では、紫外線照射によるドーピング処理は行わなかった。

また、非共役高分子として表 3 に示した、ポリメチルメタクリレートは和光純薬工業株式会社製のもの、ポリ酢酸ビニルは和光純薬工業株式会社製のもの、ポリ乳酸は PLA-0015（商品名、和光純薬工業）、ポリビニルピロリドン は和光純薬工業株式会社製のもの、イミド化合物はソルピー 6, 6-PI（商品名、ソルピー工業株式会社製）、および、カーボネート化合物はユピゼータ PCZ-300（商品名、三菱ガス化学株式会社製）を、それぞれ用いた。

[0288] 各熱電変換素子について、実施例 1 と同様に、ナノ導電性材料の分散性および熱電特性値を評価した。結果を表 3 に示す。なお、表 3 に示した熱電特性値は、実施例 1 で作製した比較の熱電変換素子 c01 の算出値に対する相対値である。

[0289]

[表3]

表 3

熱電変換素子 No.	低分子 共役 化合物	C N T	ドーパント	高分子化合物	分散 性	熱電特性値 (相対値)	備考
301	1	有	1	高分子化合物1、 ポリスチレン	A	373	本発明
302	2	有	FeCl ₃	高分子化合物2、 ポリメチルメタクリ レート	B	424	本発明
303	3	有	2	高分子化合物3、 ポリ酢酸ビニル	A	420	本発明
304	3	有	3	高分子化合物4	C	365	本発明
305	4	有	硫酸	高分子化合物5、 ポリ乳酸	B	373	本発明
306	5	有	4	高分子化合物6、 ポリビニルピロリドン	B	363	本発明
307	5	有	2	高分子化合物2、 イミド化合物	B	417	本発明
308	5	有	3	高分子化合物3	C	351	本発明
309	6	有	2	高分子化合物4、 ポリスチレン	B	371	本発明
310	7	有	ピロリン酸	高分子化合物2、 カーボネート化合物	A	360	本発明
c31	無	有	3	高分子化合物5、 ポリスチレン	E	117	比較例
c32	ナフタ レン	有	4	高分子化合物1、 ポリメチルメタクリ レート	D	121	比較例

[0290] 表3から明らかなように、CNTおよび上述の低分子共役化合物に加えてドーパントを含有する本発明の熱電変換素子301～310は、いずれも、さらに優れた熱電特性値を示した。

これに対し、ドーパントを含有していても上述の低分子共役化合物を含有しない熱電変換素子c31およびc32は、CNT分散性が劣った。

[0291] 実施例4

第1の電極13を有する第1の基材12として、ガラスの代わりに、フレキシビリティ（上述のASTM D2176に規定の測定法による耐屈曲回数MITは5万サイクル以上）を有するポリエチレンテレフタレートフィルム（厚み：125μm）を、銅ペースト（商品名：ACP-080、株式会社アサヒ化学研究所製）で形成した第2の電極15を有する第2の基材（

ガラス製) 16を用いた以外は実施例1の熱電変換素子101と同様にして熱電変換素子1である本発明の熱電変換素子401を作製した。第1の電極13を有する第1の基材(ポリエチレンテレフタレートフィルム)12と、第2の基材16を介して第2の電極15との間に3℃の温度差を付与したところ、両電極間で230 μ Vの熱起電力が発生することを電圧計にて確認した。

[0292] 熱電変換材料として実施例1の熱電変換素子c01で作製した熱電変換材料を用いた以外は上記の熱電変換素子401と同様にして比較の熱電変換素子c41を作製した。第1の電極を有する第1の基材と、第2の基材を介して第2の電極の間に3℃の温度差を付与したところ、両電極間で93 μ Vの熱起電力が発生することを電圧計にて確認した。

[0293] 以上の結果から明らかなように、CNTおよび上述の低分子共役化合物を含有する熱電変換素子401は、上述の低分子共役化合物を含有しない比較の熱電変換素子c41と比べ、発生する熱起電力が大きかった。

[0294] 実施例5

低分子共役化合物3及び単層CNTに、表4に示される金属塩を表4に示される添加量で添加した以外は熱電変換素子101と同様にして、本発明の熱電変換素子501～504を作製し、実施例1と同様にして、ナノ導電性材料の分散性及び熱電特性値(熱電変換素子c101の算出値に対する相対値)を評価した。結果を表4に示す。

[0295] [表4]

表4

熱電変換素子 No.	低分子 共役 化合物	CNT	高分子 化合物	金属塩 の種類	金属塩 の添加量 (ppm)	分散性	熱電特性値 (相対値)	備考
501	3	有	3	臭化 コバルト	50	A	304	本発明
502	3	有	3	塩化 パラジウム	630	A	347	本発明
503	3	有	3	塩化 ニッケル	7500	A	336	本発明
504	3	有	3	ホウ化 モリブデン	15000	A	279	本発明

[0296] 表4から明らかなように、CNTおよび上述の低分子共役化合物に加えて金属元素を含有する本発明の熱電変換素子501～504は、いずれも、高い水準で両立したCNT分散性及び熱電特性値を示した。

[0297] 本発明をその実施例とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0298] 本願は、2013年3月26日に日本国で特許出願された特願2013-063577に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

[0299]	1、2	熱電変換素子
	11、17	金属板
	12、22	第1の基材
	13、23	第1の電極
	14、24	熱電変換層
	15、25	第2の電極
	16、26	第2の基材

請求の範囲

- [請求項1] 基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有する熱電変換素子であって、
- 前記熱電変換層が、ナノ導電性材料、ならびに、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有する低分子共役化合物を含有する熱電変換素子。
- [請求項2] 前記低分子共役化合物が、前記群より選択される3～6環が縮合した縮合多環構造を有する請求項1に記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記低分子共役化合物が、前記群より、少なくとも1つの前記芳香族ヘテロ環を含んで選択される少なくとも3環が縮合した多環芳香族ヘテロ環化合物、または、前記芳香族炭化水素環の少なくとも3環が縮合した多環芳香族炭化水素化合物である請求項1または2に記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記多環芳香族炭化水素化合物が、ペリレン構造を有する多環芳香族炭化水素化合物を除く多環芳香族炭化水素化合物である請求項1～3のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項5] 前記多環芳香族炭化水素化合物が、1つの環に4つ以上の環が縮合する構造を有する多環芳香族炭化水素化合物を除く多環芳香族炭化水素化合物である請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 前記多環芳香族炭化水素化合物が、1環、2環または3環と縮合する、少なくとも3つの芳香族炭化水素環が縮合した縮合多環構造を有している請求項1～5のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項7] 前記芳香族ヘテロ環が、5員環または6員環である請求項1～6のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項8] 前記芳香族ヘテロ環が、チオフェン環、フラン環またはピロール環である請求項7に記載の熱電変換素子。
- [請求項9] 前記低分子共役化合物が、下記式(1A)～(1D)のいずれかの

式で表される縮合多環構造を有する請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

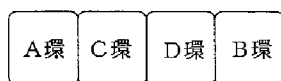
[化1]



式 (1 A)



式 (1 C)



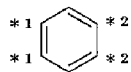
式 (1 B)



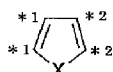
式 (1 D)

[請求項10] 前記式 (1 A) ～ (1 D) の C 環～F 環の少なくとも 1 つが、下記式 (1-1) または (1-2) で表される請求項 9 に記載の熱電変換素子。

[化2]



式 (1-1)



式 (1-2)

式中、X は炭素原子またはヘテロ原子を表し、*1 および *2 はそれぞれ同じ環と縮合する環構成炭素原子を示す。

[請求項11] 前記縮合多環構造が、少なくとも 1 つの置換基を有する請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項12] 前記置換基が、前記縮合多環構造の末端の環に結合している請求項 11 に記載の熱電変換素子。

[請求項13] 前記置換基が、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ジアルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基又はこれらを組み合わせてなる複合置換基である請求項 11 または 12 に記載の熱電変換素子。

[請求項14] 前記熱電変換層が、高分子化合物を含有する請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項15] 前記高分子化合物が、共役高分子およ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種の高分子である請求項14に記載の熱電変換素子。

[請求項16] 前記高分子化合物が、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p-フェニレン系化合物、p-フェニレンビニレン系化合物、p-フェニレンエチニレン系化合物、フルオレン系化合物、アリールアミン系化合物およびこれらの誘導体からなる群より選択される少なくとも1種の化合物を重合または共重合してなる共役高分子、または、非共役高分子である請求項14または15に記載の熱電変換素子。

[請求項17] 前記非共役高分子が、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種の化合物を重合または共重合してなる請求項15または16に記載の熱電変換素子。

[請求項18] 前記高分子化合物が、前記共役高分子と前記非共役高分子との混合物である請求項15～17のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項19] 前記ナノ導電性材料が、ナノ炭素材料またはナノ金属材料である請求項1～18のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項20] 前記ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子および金属ナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも1つである請求項1～19のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項21] 前記熱電変換層が、ドーパントを含有する請求項1～20のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項22] 前記ドーパントが、オニウム塩化合物、酸化剤、酸性化合物および電子受容体化合物からなる群より選択される少なくとも1種である請求項21に記載の熱電変換素子。

[請求項23] 前記ドーパントを、前記高分子化合物100質量部に対して0質量

部を超え60質量部以下の割合で含有する請求項21または22に記載の熱電変換素子。

[請求項24] 前記オニウム塩化合物が、熱の付与または活性エネルギー線照射により酸を発生する化合物である請求項22または23に記載の熱電変換素子。

[請求項25] 前記基材が、フレキシビリティを有する請求項1～24のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項26] 前記第1の電極および前記第2の電極が、各々独立に、アルミニウム、金、銀または銅で形成されてなる請求項1～25のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項27] 請求項1～26のいずれか1項に記載の熱電変換素子を用いた熱電発電用物品。

[請求項28] 請求項1～26のいずれか1項に記載の熱電変換素子を用いたセンサー用電源。

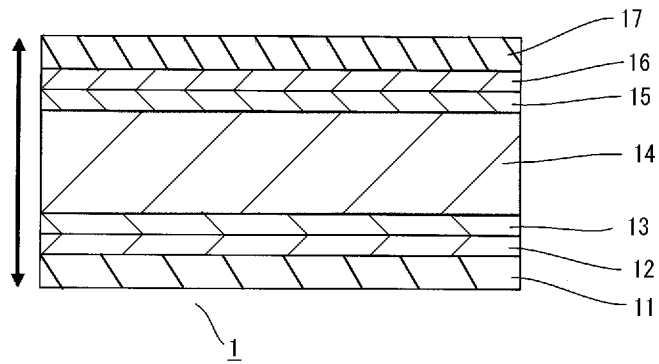
[請求項29] ナノ導電性材料、ならびに、芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環からなる群より選択される少なくとも3環が縮合した縮合多環構造を有する低分子共役化合物を含有する、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換材料。

[請求項30] 高分子化合物を含有する請求項29に記載の熱電変換材料。

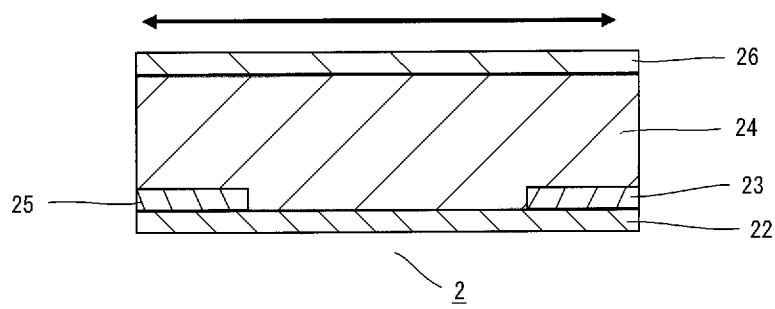
[請求項31] 有機溶媒を含有する請求項29または30に記載の熱電変換材料。

[請求項32] 前記ナノ導電性材料を前記有機溶媒中に分散してなる請求項31に記載の熱電変換材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057508

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/24(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L37/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/24, C08K3/04, C08K3/08, C08L65/00, C08L101/00, H01L37/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2006-093699 A (Lucent Technologies Inc.), 06 April 2006 (06.04.2006), paragraphs [0009], [0016] to [0017] & US 2006/0060839 A1 & CN 1753203 A	1-32
A	JP 2010-225974 A (Toray Industries, Inc.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0010], [0020], [0053] to [0057] (Family: none)	1-32
A	JP 2013-008722 A (Toyota Motor Corp.), 10 January 2013 (10.01.2013), paragraphs [0020] to [0022] (Family: none)	1-32

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 June, 2014 (17.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057508

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-119657 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 June 2012 (21.06.2012), paragraphs [0020] to [0025] (Family: none)	1-32

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/24(2006.01)i, C08K3/04(2006.01)i, C08K3/08(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L37/00(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（I P C））

Int.Cl. H01L35/24, C08K3/04, C08K3/08, C08L65/00, C08L101/00, H01L37/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2006-093699 A（ルーセント テクノロジーズ インコーポレーテッド）2006.04.06, 段落[0009], [0016]-[0017] & US 2006/0060839 A1 & CN 1753203 A	1-32
A	JP 2010-225974 A（東レ株式会社）2010.10.07, 段落[0010], [0020], [0053]-[0057]（ファミリーなし）	1-32
A	JP 2013-008722 A（トヨタ自動車株式会社）2013.01.10, 段落[0020]-[0022]（ファミリーなし）	1-32

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 7 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 7 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

多賀 和宏

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 5 9

5 0

4 4 5 1

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	JP 2012-119657 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.06.21, 段落[0020]-[0025] (ファミリーなし)	1-32