

(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 2014/156717 A1

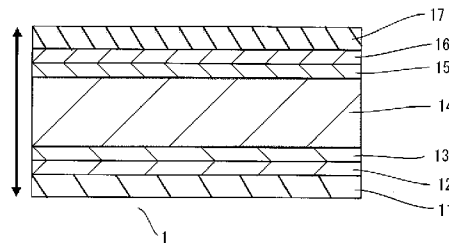
- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)
H01L 35/20 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)
H01L 35/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056869
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 14 日(14.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-072148 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP
特願 2013-159268 2013 年 7 月 31 日(31.07.2013) 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). 浜崎 亮(HAMASAKI, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

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

(54) 発明の名称: 熱電変換材料、熱電変換素子、熱電発電用物品及びセンサー用電源



(57) Abstract: Provided is a thermoelectric conversion element (1) having a first electrode (13), a thermoelectric conversion layer (14), and a second electrode (15) on a substrate (12). The thermoelectric conversion layer (14) contains a nano-conductive material, and a low band gap material. Further provided are a thermoelectric power generation article and a sensor power source in which the thermoelectric conversion element (1) is used, and a thermoelectric conversion material containing the nano-conductive material and low band gap material.

(57) 要約: 基材 12 上に、第 1 の電極 13、熱電変換層 14 および第 2 の電極 15 を有する熱電変換素子 1 であって、該熱電変換層 14 がナノ導電性材料と、低バンドギャップ材料とを含有する熱電変換素子 1、該熱電変換素子 1 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、該ナノ導電性材料および該低バンドギャップ材料を含有する熱電変換材料。

WO 2014/156717 A1

明 細 書

発明の名称：

熱電変換材料、熱電変換素子、熱電発電用物品及びセンサー用電源

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換材料、熱電変換素子、並びにこれを用いた熱電発電用物品及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。

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

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、現在主に実用化されているのは無機材料である。しかし、無機材料は、熱電変換素子への加工工程が複雑であり、高価で、有害物質を含む場合がある。

一方、有機熱電変換素子は、比較的廉価に製造でき、成膜等の加工も容易

であること等から、近年、盛んに研究が進められ、有機熱電変換材料やそれを用いた熱電変換素子が報告されるに至っている。熱電変換の性能指数 ZT を高めるためには、ゼーベック係数および導電率が高く、熱伝導率が低い有機素材が求められる。例えば、ペンタセン等の有機半導体材料から構成されたキャリア輸送層と、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン等のキャリア発生層とを備えた熱電変換素子が提案されている（特許文献1参照）。また、有機化合物とドーパントとを備えた熱電材料において、有機化合物として導電性高分子又は電荷移動錯体が提案されている（特許文献2参照）。さらに、熱電変換材料として、フタロシアニンが提案されている（特許文献3参照）。熱電変換素子に用いる p 型半導体材料として金属フタロシアニンが提案されている（特許文献4参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2011-243809号公報
特許文献2：特開2006-128444号公報
特許文献3：特開2008-305831号公報
特許文献4：特開2010-199276号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 導電性の有機材料として、カーボンナノチューブ等のナノ導電性材料（ナノメートルサイズの導電性材料）が知られている。しかしながら、ナノ導電性材料単独では、熱電変換材料として所望の性能を得ることは難しかった。
- [0007] 本発明は、優れた熱電変換性能を示す、熱電変換材料、熱電変換素子並びにこれを用いた熱電発電用物品及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

- [0008] 本発明者等は上記課題に鑑み、熱電変換素子の熱電変換層において、ナノ

導電性材料と共存させることで、高い熱電変換性能を実現しうる材料について検討した。その結果、特定の光学バンドギャップを有する有機材料が、ナノ導電性材料との共存によって、優れた熱電変換性能を熱伝変換素子に発現させることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

[0009] すなわち、本発明によれば、以下の手段が提供される：

<1>基材上に、第1の電極、熱電変換層及び第2の電極を有する熱電変換素子であって、熱電変換層に、ナノ導電性材料及び低バンドギャップ材料を含有し、低バンドギャップ材料の光学バンドギャップが0.1 eV以上1.1 eV以下である、熱電変換素子。

<2>低バンドギャップ材料が、有機電子供与体と有機電子受容体とからなる電荷移動錯体である、<1>記載の熱電変換素子。

<3>有機電子供与体が芳香族環構造を含む化合物である、<2>記載の熱電変換素子。

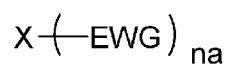
<4>有機電子供与体が3環以上の縮合環構造を含む化合物であって、該縮合環が芳香族環構造を含む、<2>又は<3>記載の熱電変換素子。

<5>有機電子供与体が、カルバゾール構造又はフルオレン構造を含む化合物である、<2>～<4>のいずれか1項記載の熱電変換素子。

<6>有機電子受容体が下記一般式(2)で表される化合物である、<2>～<5>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[0010] [化1]

一般式(2)



[0011] 一般式(2)中、Xはna個の有機基を表す。EWGは電子求引性基を表す。naは1以上の整数を表す。

<7>低バンドギャップ材料が金属錯体である、<1>記載の熱電変換素子。

<8>金属錯体において、中心金属に配位する原子の少なくとも1つが、硫

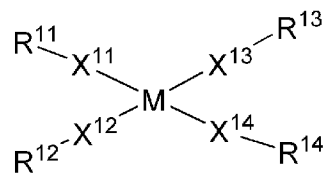
黄原子又は酸素原子である、＜7＞記載の熱電変換素子。

＜9＞金属錯体の中心金属が、Ni、Fe、Cu、Snからなる群より選択される金属原子又はその金属イオンである、＜7＞又は＜8＞記載の熱電変換素子。

＜10＞金属錯体が下記一般式（3）で表される化合物である、＜7＞～＜9＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[0012] [化2]

一般式（3）



[0013] 一般式（3）中、Mは、Ni、Fe、Cu、及びSnからなる群より選択される金属原子又はその金属イオンを表す。Mが金属イオンの場合、任意の対イオンを有していてもよい。X¹¹、X¹²、X¹³、及びX¹⁴はそれぞれ独立にヘテロ原子を表し、X¹¹～X¹⁴の少なくとも1つは硫黄原子又は酸素原子である。R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴はそれぞれ独立に、置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴は互いに結合してもよい。

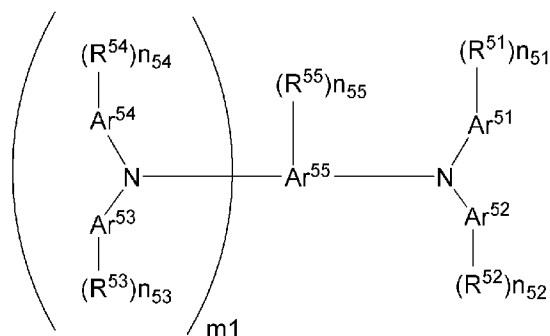
＜11＞低バンドギャップ材料が、アリアルアミン化合物である、＜1＞記載の熱電変換素子。

＜12＞アリアルアミン化合物が下記一般式（5）で表される化合物または該化合物の1電子もしくは2電子酸化体である、＜11＞記載の熱電変換素子。

[0014]

[化3]

一般式(5)



[0015] 一般式(5)中、 $Ar^{51} \sim Ar^{55}$ はそれぞれ独立に芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環、単結合、又はアルキレン基を表す。ただし、 Ar^{51} 又は Ar^{52} の少なくとも一方、及び Ar^{53} 又は Ar^{54} の少なくとも一方は芳香族炭化水素環である。 $R^{51} \sim R^{55}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 $n_{51} \sim n_{55}$ はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。 $m1$ は0又は1を表す。

<13>前記一般式(5)において、 $R^{51} \sim R^{55}$ がそれぞれ独立に、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基又はアルコキシ基である、<12>記載の熱電変換素子。

<14>熱電変換層が、共役高分子及び非共役高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子を含有する、<1>～<13>のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

<15>共役高分子が、チオフェン化合物、ピロール化合物、アセチレン化合物、*p*-フェニレン化合物、*p*-フェニレンビニレン化合物、*p*-フェニレンエチニレン化合物、フルオレン化合物、及びアリールアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成成分を繰り返す構造として含む、<14>記載の熱電変換素子。

<16>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、及びシロキサン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来す

る構成成分を繰り返し構造として含む、＜14＞記載の熱電変換素子。

＜17＞熱電変換層が、共役高分子及び非共役高分子を含む、＜14＞～＜16＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜18＞ナノ導電性材料が、ナノ炭素材料又はナノ金属材料である、＜1＞～＜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、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、カーボンナノ粒子及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＞～＜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である、＜1＞～＜19＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜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＞基材が、フレキシビリティを有する、＜1＞～＜21＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜23＞第1の電極及び第2の電極が、各々独立に、アルミニウム、金、銀又は銅で形成されてなる、＜1＞～＜22＞のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

＜24＞＜1＞～＜23＞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。

＜25＞＜1＞～＜23＞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。

＜26＞ナノ導電性材料及び低バンドギャップ材料を含有し、低バンドギャップ材料の光学バンドギャップが0.1 eV以上1.1 eV以下である、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。

＜27＞共役高分子及び非共役高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子を含有する、＜26＞記載の熱電変換材料。

＜28＞有機溶媒を含む、＜26＞又は＜27＞記載の熱電変換材料。

< 2 9 > ナノ導電性材料を有機溶媒中に分散してなる、< 2 8 > 記載の熱電変換材料。

[0016] 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 $\times \times \times$ 基というときには、その $\times \times \times$ 基に任意の置換基を有していてもよい。また、同一の符号で示された基が複数ある場合は、互いに同じであっても異なってもよい。

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

[0017] 本発明の熱電変換材料及び熱変換素子は、優れた熱電変換性能を発揮する。

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。

[0018] 本発明の上記及び他の特徴及び利点は、適宜添付の図面を参照して、下記の記載からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0019] [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方向を示す。

発明を実施するための形態

[0020] 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、該熱電変換層は、ナノ導電性材料、及び、低バンドギャップ

材料を含有している。この熱電変換層は、ナノ導電性材料および低バンドギャップ材料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。

[0021] 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

[0022] 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 及び導電率 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。

[0023] また、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に温度差を伝達するように機能するため、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。

[0024] 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。

[0025] [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、ナノ導電性材料及び低バンドギャップ材料を含有し

ている。

[0026] 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。

[0027] <ナノ導電性材料>

本発明に用いるナノ導電性材料は、ナノメートルサイズの大きさと、導電性を有する材料であればよく、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。

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（以後、CNTとも称す）、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。

[0028] 熱電変換材料中のナノ導電性材料の含有量は、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。

[0029] 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と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（V G C F）、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、キャボット社の商品名「バルカン」等のカーボンブラックが挙げられる。

[0030] 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、C V D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H i P c o法、オイルファーネス法等が挙げられる。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砕したもの、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。

[0031] 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、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（V G C F）、コップ型のナノカーボン物質等である場合、特にC N Tである場合、平均長さは特に限定されないが、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、0.01～1000 μ mであることが好ましく、0.1～100 μ mであることがより好ましい。また、平均直径は特に限定されないが、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、0.4～100 nmであることが好ましく、より好ましくは50 nm以下、

さらに好ましくは15 nm以下である。

[0032] 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。

[0033] 以下、カーボンナノチューブについて説明する。CNTは、1枚の炭素膜（グラフェン・シート）が円筒状に巻かれた単層CNT、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT、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性を示す。

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（特にフラーレンを内包したものをピーポッドという）を用いてもよい。

[0034] CNTはアーク放電法、化学気相成長法（以下、CVD法という）、レーザー・アブレーション法等によって製造することができる。本発明に用いられるCNTは、いずれの方法によって得られたものであってもよいが、好ましくはアーク放電法および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ないが、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。

[0035] 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、エピタキシャル成長法によってSiC単結晶表面に配向した短繊維状CNTを得ることもできる。

[0036] 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。

[0037] 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1～100 μ m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0.1～1,000 μ m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。

[0038] 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。

[0039] 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。

[0040] 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、50nm以下が好ましく、1～50nmがより好ましく、10～40nmがさらに好ましく、15～35nm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、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $3\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0041] 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。

[0042] 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、 $3\sim 80\text{ nm}$ が好ましく、 $3\sim 30\text{ nm}$ 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、 $1\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、 $3\sim 35\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $5\sim 30\text{ }\mu\text{m}$ 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。

[0043] 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。

[0044] 金属ナノ粒子は、上述の金属で形成された、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。

[0045] 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。

[0046] 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。

[0047] 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。

[0048] <低バンドギャップ材料>

本発明の熱電変換材料は、上述のナノ導電性材料とともに低バンドギャップ材料を含む。本発明において低バンドギャップ材料とは、光学バンドギャップが0.1 eV以上1.1 eV以下である材料をいう。

ここで、バンドギャップとは、禁制帯のことであり、価電子帯（バンド構造における電子に占有された最も高いエネルギーバンド）の頂上から、伝導帯（電子が空の最も低いエネルギーバンド）の底までのエネルギー準位およびエネルギー差である。

本発明において、光学バンドギャップとは、材料の吸収スペクトルの長波長側の吸収端により定まるものをいい、具体的には、下記式（B）により求められる。

$$\text{光学バンドギャップ (eV)} = 1240 / \text{吸収長波長端 (nm)}$$

式（B）

式（B）において、吸収長波長端は、材料の吸収スペクトルにおける長波長側の吸収端の波長（nm）をいう。材料の吸収スペクトルは、分光光度計により測定できる。

具体的には、材料を可溶性の有機溶媒に溶解させ、石英基板上に塗布し成膜する。この塗布膜の吸収スペクトルを分光光度計で測定する。吸光度の極

大値 ($\lambda_{\max}$) に対し、吸光度が 5 % となる長波長側の吸収端の波長 λ_5 (単位: nm) を求める。求めた λ_5 を吸収長波長端として、式 (B) から光学バンドギャップ (単位: eV) を算出する。分光光度計としては、紫外可視近赤外 (UV-Vis-NIR) 分光光度計等を用いることができる。

[0049] 本発明の低バンドギャップ材料は、好ましくは光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.0 eV 以下であり、より好ましくは 0.1 eV 以上 0.9 eV 以下である。

[0050] 熱電変換材料に、ナノ導電性材料とともにこのような低バンドギャップ材料を用いることで熱電変換性能が向上する。

熱電変換性能の向上には、熱励起確率を向上させ、熱励起子の発生量を増やすことが有効である。しかしながら、熱電変換に用いる熱エネルギーは、光エネルギーに比べて小さいため、熱励起子の発生量が十分でないことがある。本発明の熱電変換材料は、バンドギャップの小さい材料を用いることで熱励起確率が向上し、その結果、熱電変換素子の高温側における熱励起子の発生量が増加し、熱起電力 (材料のゼーベック係数) が増加して、熱電変換性能が向上すると推測される。

さらに、ナノ導電性材料により、材料中にキャリア輸送経路が形成されるため、導電率もよくなる。低バンドギャップ材料とナノ導電性材料とを併用することにより、熱起電力と導電率とが向上し、その結果、熱電変換性能がより一層向上するものと考えられる。

[0051] 熱電変換材料中の低バンドギャップ材料の含有率は、熱電変換性能の点から、ナノ導電性材料 100 質量部に対して、5 ~ 500 質量部が好ましく、20 ~ 200 質量部がより好ましい。

本発明の熱電変換材料には、低バンドギャップ材料を 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0052] 低バンドギャップ材料として好ましくは、下記の電荷移動錯体、金属錯体、及びアリアルアミン化合物が挙げられる。

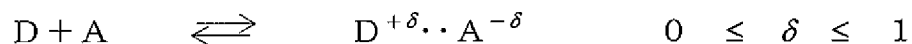
[0053] 1. 電荷移動錯体

第1の低バンドギャップ材料として、電荷移動錯体が挙げられる。

本発明において、電荷移動錯体とは、電子供与性分子（電子供与体）と電子受容性分子（電子受容体）からなる分子間化合物であって、電荷移動相互作用を有するものをいう。

分子軌道論による電荷移動理論は、R. S. Mullikenにより定義されており、電子供与体D (electron donor) と電子受容体A (electron acceptor) より成る錯体D · · Aの電荷移動量を δ で示すと、下式が成り立ち、電子供与体又は電子受容体単独では現れない新しい吸収帯（電荷移動吸収帯）が長波長側に出現する。また、電子受容体の電子親和力が大きくなるにつれ、吸収極大の波長は長波長側にシフトする。

[0054] [数1]



[0055] 本発明に用いる電荷移動錯体は、有機電子供与体と有機電子受容体とからなる有機電荷移動錯体である。当該有機電子供与体及び有機電子受容体はいずれも、錯体を形成する前においてはイオン化もしくは部分イオン化されておらず中性の化合物であり、これらが混合されて分子接近して初めて、電荷移動が生じて錯体が形成される。

また、本発明における電荷移動錯体は、活性エネルギー線（例えば、光、熱）を照射しても分子内共有結合（電子供与体D内のいずれかの共有結合、又は電子受容体A内のいずれかの共有結合）が切断されない、すなわち分解されないものが好ましい。ここで、分子内共有結合が切断されないとは、 0.5 J/cm^2 以上且つ 3.0 J/cm^2 以下の活性エネルギー線を照射した場合に、吸収スペクトルの吸収極大値（電荷移動吸収帯の吸収極大）が変化しない、又は変化したとしても他の外部刺激により可逆的に元に戻る（例えば、cis-transの立体異性化、相転移、対塩交換などの共有結合の切断を伴わない変化）ことをいう。

電荷移動錯体に対し、後述するドーパントの1つであるオニウム塩化合物は、塩を形成する前の状態では電子供与体及び電子受容体のいずれもイオン化され、帯電している点で相違する。また、当該オニウム塩は、活性エネルギー線照射により、分子内の共有結合が非可逆的に切断され、化学的な分解を伴う。例えば、スルホニウム塩は、光照射によりスルホニウムカチオンを構成する硫黄原子と炭素原子との間の共有結合が切断され、ラジカルが発生する。分子内の共有結合が非可逆的に切断されるとは、 $0.5 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以上且つ $3.0 \text{ J} / \text{cm}^2$ 以下の活性エネルギー線を照射した場合に、吸収スペクトルの吸収極大値が非可逆的に変化して、元に戻らないことをいう。

[0056] 本発明で用いる電荷移動錯体は、特定の光学バンドギャップを有するため、上述のようにナノ導電性材料とともに用いることで、熱電変換素子の性能を向上させることができる。加えて、電荷移動錯体に特有の構造も、熱電変換素子の性能向上に寄与していると推測される。

高い熱電変換性能の実現には、熱電変換材料中において、ナノ導電性物質間の電荷移動がスムーズに行われることが望ましい。低バンドギャップ材料として電荷移動錯体を用いると、電荷移動錯体とナノ導電性材料の表面に電子的な相互作用（ $\pi-\pi$ 相互作用またはカチオン- π 相互作用）が生じて、ナノ導電性材料の表面に電荷移動錯体が電子的に吸着する。ナノ導電性材料の表面に吸着した電荷移動錯体と、他の電荷移動錯体又はナノ導電性材料がさらに電子的な相互作用により層状に重なり、ナノ導電性材料の分子間にキャリアパスが構築されうる。このキャリアパスによって、ナノ導電性材料の分子間の電荷移動がアシストされ、電荷の拡散が促進するため、結果として熱電変換性能が向上するものと考えられる。また、電荷移動錯体に特有の物性、すなわち、熱に安定であり且つイオン性であることによって、熱励起キャリアの発生量が増加し、キャリア分布の温度勾配が増加する結果、熱電変換性能が向上するとも考えられる。

[0057] さらに、低バンドギャップ材料として電荷移動錯体を用いると、経時安定性に優れた熱電変換素子を得ることができる。

熱電変換素子は、上述のように、腕時計や僻地用電源、宇宙用電源等に用いられるため、高温高湿といった環境下での長期にわたる使用が想定される。そのため、熱電変換素子は、初期の熱電変換性能に優れることに加え、高温高湿下においても初期の熱電変換性能を長期にわたり維持できることが望ましい。ナノ導電性材料とともに電荷移動錯体を用いることで、高い熱電変換性能に加え、高温高湿化での経時安定性に優れた素子を得ることができる。その機序は定かではないが、次のように推測される。

電荷移動錯体とナノ導電性材料との電子的相互作用が強いため、高温高湿下においてもこの電子的な結合状態が切断されにくい。また、電荷移動錯体自身の分子内結合も切断されにくい。そのため、熱電変換素子の使用によって熱電変換層内に発生するクラックや、熱電変換層への大気中の不純物の混入を抑制することができる。結果として、高温高湿下で長期にわたり使用しても、初期の熱電変換性能を維持でき、経時安定性に優れた熱電変換素子が得られる。

なお、本発明において高温高湿とは、例えば、50～200℃の温度、70～100%の相対湿度をいう。

[0058] 熱電変換材料中の電荷移動錯体の含有率は、熱電変換性能の点から、ナノ導電性材料100質量部に対して、5～500質量部が好ましく、20～200質量部がより好ましい。

本発明の熱電変換材料には、電荷移動錯体を、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] 本発明で用いる電荷移動錯体、並びに錯体を構成する電子供与体及び電子受容体は、低分子化合物、高分子化合物のいずれであってもよく、好ましくは低分子化合物である。電荷移動錯体の重量平均分子量は、250～10万が好ましく、450～5万がより好ましい。また、電子供与体の重量平均分子量は、150～10万が好ましく、250～5万がより好ましい。電子受容体の重量平均分子量は、100～1200が好ましく、120～800がより好ましい。

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。例えば、装置：「Alliance GPC2000（Waters社製）」、カラム：TSK gel GMH6-HT×2+TSK gel GMH6-HTL×2（いずれも7.5mm I.D.×30cm、東ソー社製）、カラム温度：140℃、検出器：示差屈折率計、移動相：溶媒（例えばオージクロロベンゼンなど）の構成・条件にて行い、分子量の構成は標準ポリスチレンを用いて平均分子量を求めることができる。

[0060] 本発明の電荷移動錯体を構成する電子供与体は、電子供与性の有機化合物であり、金属原子を含まない。

有機電子供与体は、芳香族環構造を含む化合物であることが好ましい。当該芳香族環構造は、芳香族炭化水素環であっても芳香族ヘテロ環であってもよく、芳香族ヘテロ環が好ましい。

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ないが、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。ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、セレン原子等が挙げられ、硫黄原子、窒素原子が好ましく、硫黄原子がより好ましい。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、セレノフェン環、シロール環、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。中でも、熱電変換性能の点で、5員環の芳香族ヘテロ環がより好ましく、チオフェン環、フラン環、ピロール環がさらに好ましく、チオフェン環が特に好ましい。

[0061] 有機電子供与体は、縮合環構造を含むことが好ましい。当該縮合環を形成する環は、脂肪族環であっても芳香族環であってもよく、炭化水素環であっ

てもヘテロ環であってもよい。なかでも、芳香族環構造を含む縮合環が好ましく、芳香族ヘテロ環構造を含む縮合環がより好ましく、芳香族ヘテロ環の縮合環又は芳香族炭化水素環と芳香族ヘテロ環との縮合環であることがさらに好ましい。縮合環を構成する芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環としては、上述の芳香族環、芳香族ヘテロ環が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

上記の縮合環は、3つ以上の環が縮合した縮合多環構造であることがより好ましく、芳香族環を含む3つ以上の環が縮合した構造であることがより好ましく、芳香族炭化水素環又は芳香族ヘテロ環から選択される3つ以上の環が縮合した構造であることがさらに好ましい。

上記縮合環構造としてより好ましくは、カルバゾール構造又はフルオレン構造である。

[0062] 上述した電子供与体に含まれる環構造は、置換基を有してもよい。置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）が挙げられ、アルキル基又はアルコキシ基が好ましい。

当該アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖アルキル基が好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましい。

当該アルコキシ基のアルキル部は、上記アルキル基と同義で、好ましい範囲も同様である。

当該アルキルチオ基のアルキル部は、上記アルキル基と同義で、好ましい範囲も同様である。

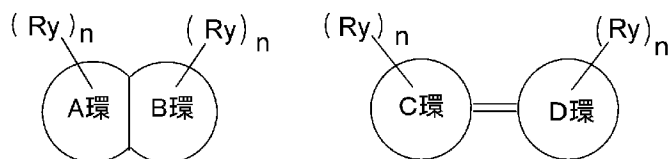
当該アミノ基は、モノー又はジールキルアミノ基が好ましい。当該アルキルアミノ基のアルキル部は、上記アルキル基と同義で、好ましい範囲も同様である。

[0063] 本発明に用いられる有機電子供与体は、下記一般式（1 A）又は（1 B）で表される構造を有する化合物が好ましい。

[0064] [化4]

一般式(1A)

一般式(1B)



[0065] 一般式(1A)及び(1B)中、A環は芳香族環を表し、B環は芳香族環、非芳香族のヘテロ環または非芳香族の炭化水素環を表す。C環およびD環は非芳香族のヘテロ環または非芳香族の炭化水素環を表す。Ryは置換基を表し、nは0以上の整数を表す。

[0066] A～D環は、さらに芳香族環、非芳香族のヘテロ環、非芳香族の炭化水素環で縮環していてもよい。

A環、B環における芳香族環は、先に述べた芳香族環（芳香族炭化水素環および芳香族ヘテロ環）と同義であり、好ましい範囲も同じである。

B～D環における非芳香族のヘテロ環は、5～7員環が好ましく、また環構成ヘテロ原子は、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、セレン原子が好ましく、飽和環であっても不飽和環（ただし、芳香族環であることはない）であっても構わない。

B～D環における非芳香族の炭化水素環は、5～7員環が好ましく、飽和環であっても不飽和環（ただし、芳香族環であることはない）であっても構わない。

A～D環はヘテロ環もしくはヘテロ環が縮環した環が好ましい。

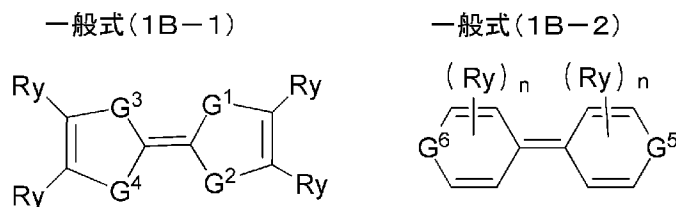
[0067] Ryが複数存在する場合、複数のRyは同一でも異なってもよい。

Ryは、芳香族基（芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基）、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）が好ましい。Ryの芳香族基は、さらにアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アミノ基（アルキルアミノ基、アリールアミノ基を含む）

で置換されていてもよい。

[0068] 一般式(1B)で表される構造は、下記一般式(1B-1)または一般式(1B-2)で表される構造が、さらに好ましい。

[0069] [化5]



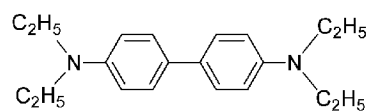
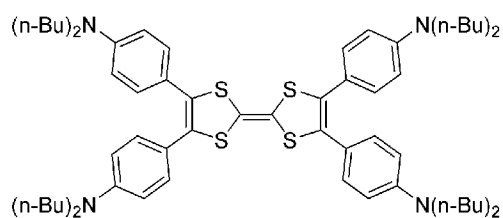
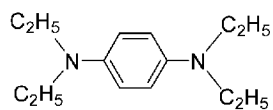
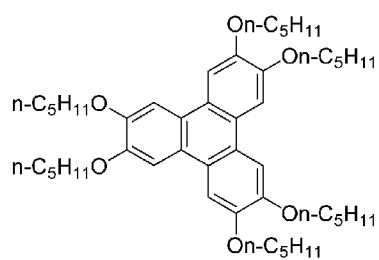
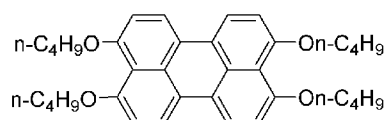
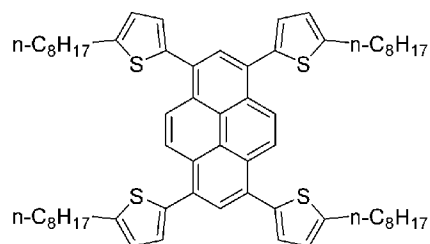
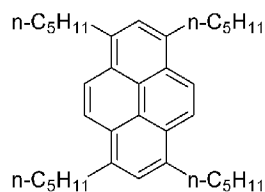
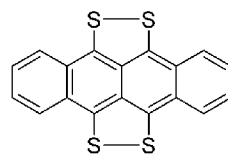
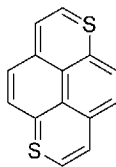
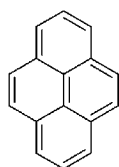
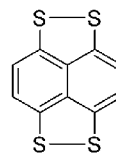
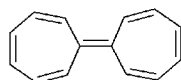
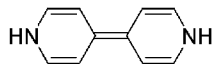
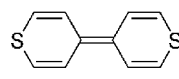
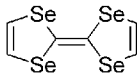
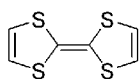
[0070] 一般式(1B-1)及び(1B-2)中、 $G^1 \sim G^4$ はそれぞれ独立に、 $-S-$ または $-Se-$ を表し、 G^5 および G^6 はそれぞれ独立に $-S-$ 、 $-N(Rx)-$ または $-CH=CH-$ を表す。ここで Rx は水素原子または置換基を表す。置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基が挙げられる。 Rx は好ましくは水素原子である。

一般式(1B-1)及び(1B-2)中、 Ry および n は前記一般式(1A)または(1B)における Ry 、 n と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0071] 本発明に用いられる有機電子供与体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。なお、下記具体例において、*は繰り返し構造の連結部位を表す。

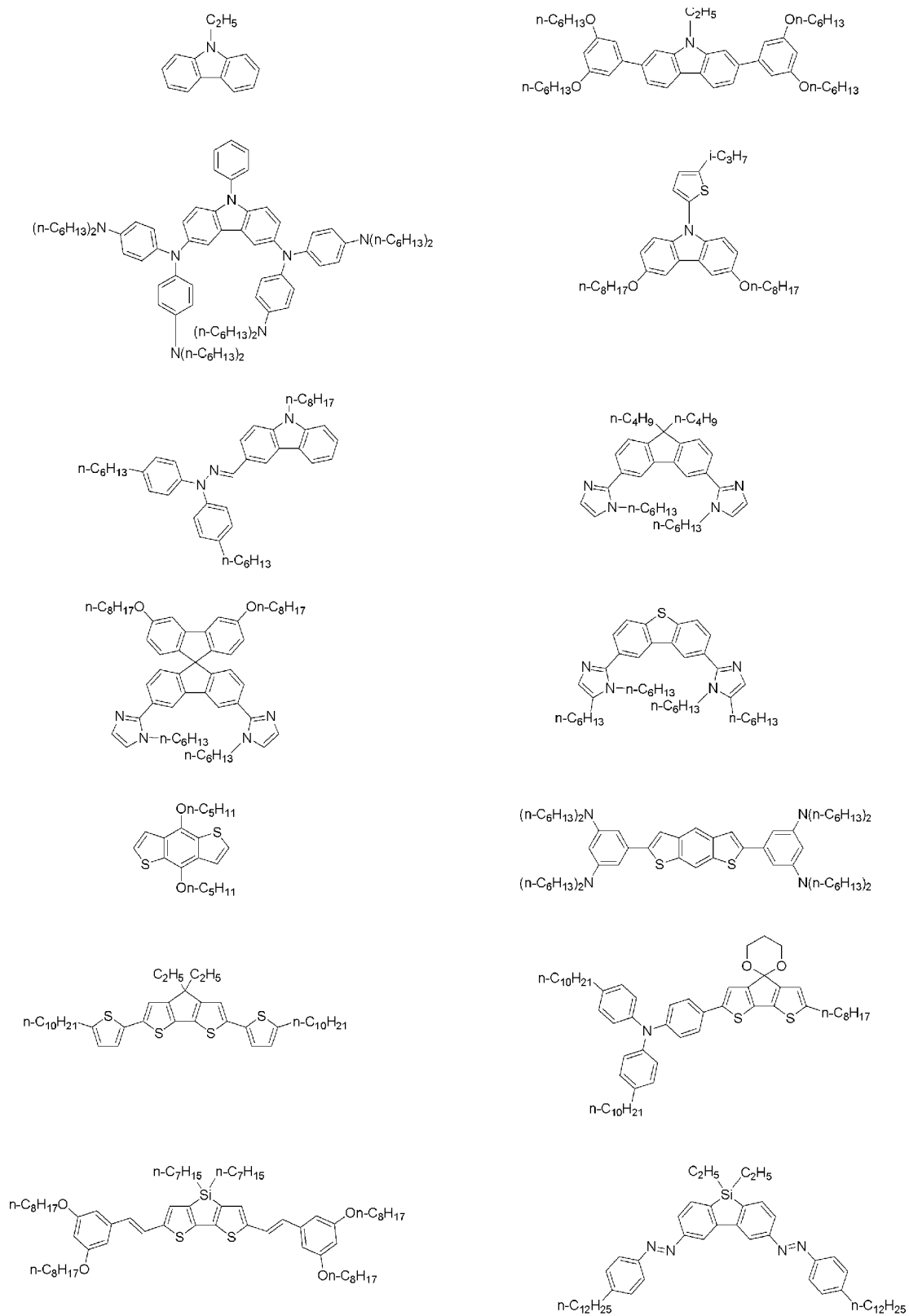
[0072]

[化6]

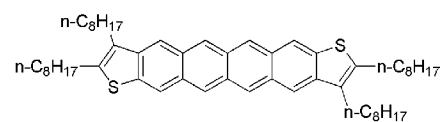
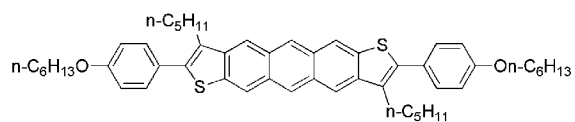
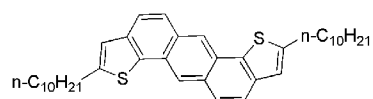
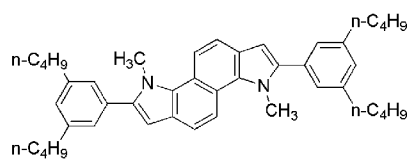
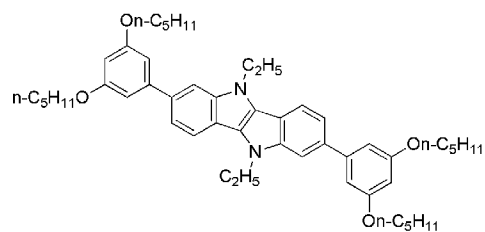
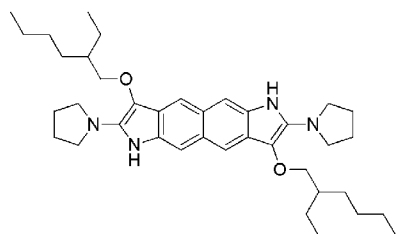
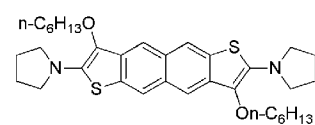
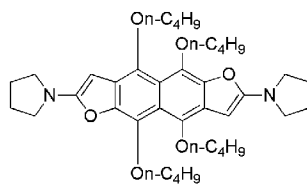
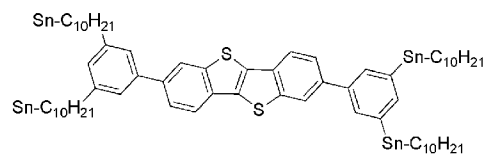
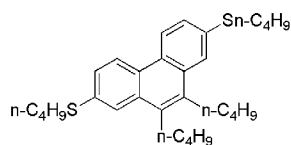
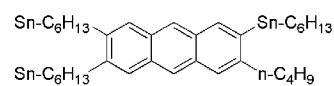
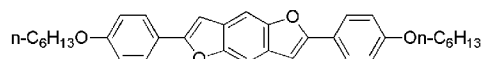
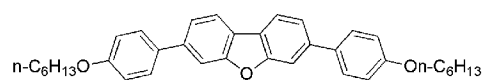
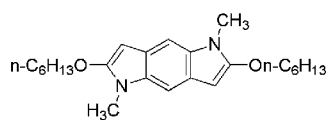


[0073]

[化7]

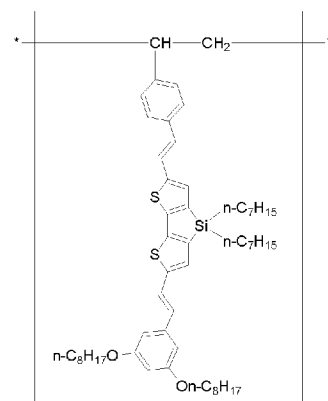
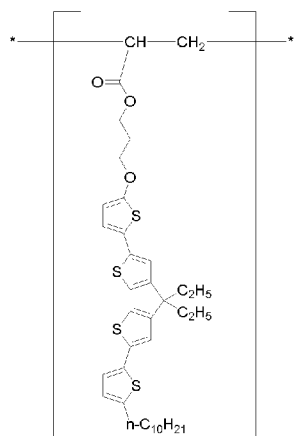
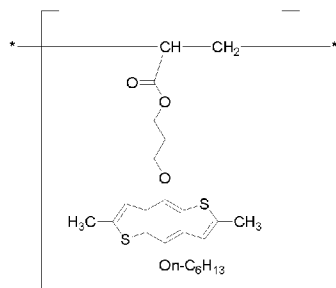
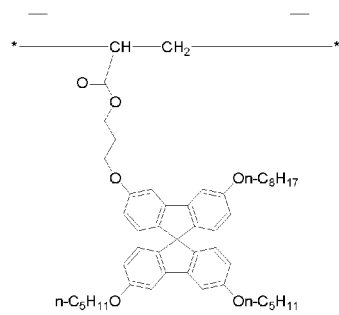
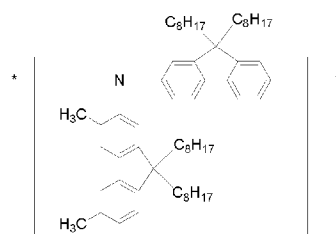
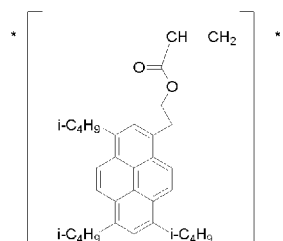
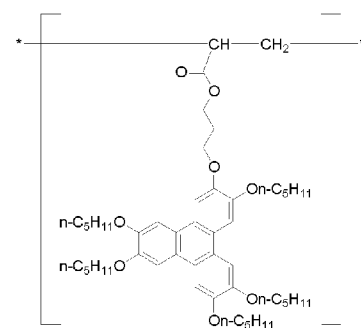
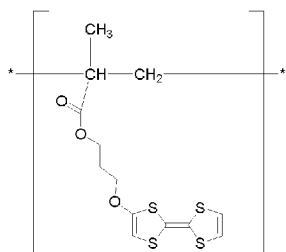
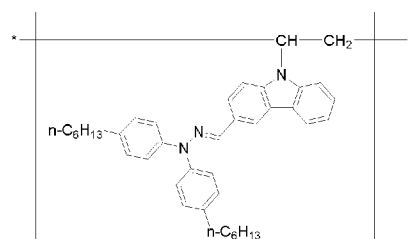
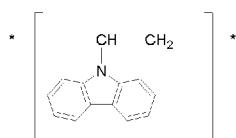


[化8]

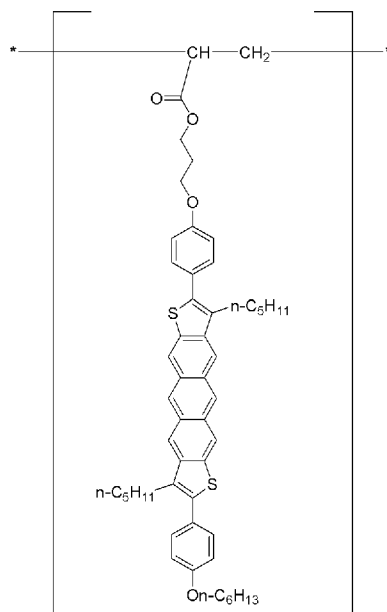
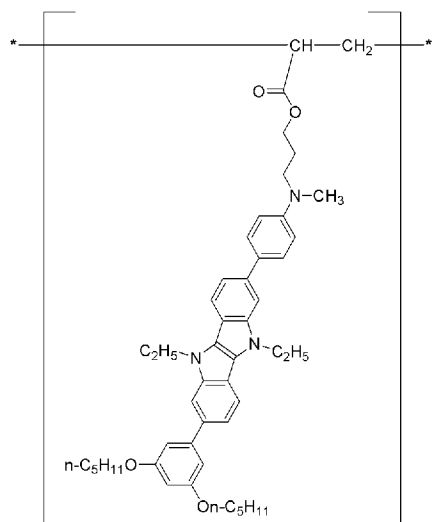
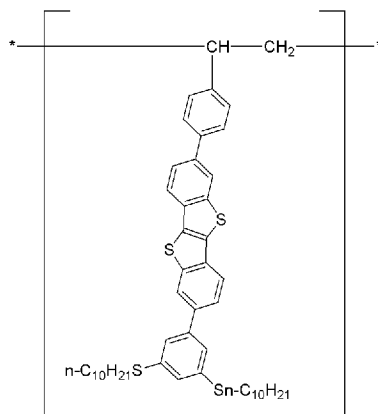
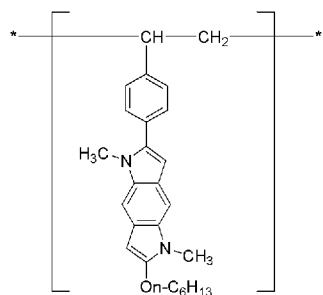


[0075]

[化9]



[0076] [化10]



[0077] 本発明の電荷移動錯体を構成する電子受容体は、電子受容性の有機化合物であり、金属原子を含まない。

有機電子受容体は、少なくとも1つの電子求引性基を有する化合物であることが好ましい。

本発明において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_p 値が0より大きい置換基を意味する。

ここで、ハメットの置換基定数 σ_p 値について説明する。ハメット則はベンゼン誘導体の反応または平衡に及ぼす置換基の影響を定量的に論ずるために

、1935年にL. P. Hammettにより提唱された経験則であるが、これは今日広く妥当性が認められている。ハメット則に求められた置換基底数には σ_p 値と σ_m 値があり、これらの値は多くの一般的な成書に見出すことができるが、例えば、J. A. Dean編、「Lange's and book of Chemistry」、第12版、1979年(McGraw-Hill)や「化学の領域」増刊、122号、96～103頁、1979年(南光堂)に詳しい。なお、本発明において置換基をハメットの置換基底数 σ_p により限定したり、説明したりするが、これは上記の成書で見出せる文献既知の値がある置換基にのみ限定されるという意味ではなく、その値が文献未知であってもハメット則に基づいて測定した場合にその範囲内に含まれるであろう置換基をも含むものである。また、本発明における有機電子受容体の中には、ベンゼン誘導体ではないものも含まれるが、置換基の電子効果を示す尺度として置換位置に関係なく σ_p 値を使用する。本発明においては σ_p 値をこのような意味で使用する。

[0078] ハメット置換基底数 σ_p 値が0.60以上の電子求引性基としては、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基(例えばメタンスルホニル基)、アリールスルホニル基(例えばベンゼンスルホニル基)を例として挙げるができる。

ハメット σ_p 値が0.45以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシル基(例えばアセチル基)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基)、アリールオキシカルボニル基(例えばm-クロロフェノキシカルボニル基)、アルキルスルフィニル基(例えばn-プロピルスルフィニル基)、アリールスルフィニル基(例えばフェニルスルフィニル基)、スルファモイル基(例えば、N-エチルスルファモイル基、N,N-ジメチルスルファモイル基)、ハロゲン化アルキル基(例えばトリフルオロメチル基)、エステル基、カルボニル基、アミド基を挙げるができる。

ハメット置換基底数 σ_p 値が0.30以上の電子求引性基としては、上記に加え、アシルオキシ基(例えばアセトキシ基)、カルバモイル基(例えば、

N-エチルカルバモイル基、N, N-ジブチルカルバモイル基)、ハロゲン化アルコキシ基 (例えばトリフロロメチルオキシ基)、ハロゲン化アリールオキシ基 (例えばペンタフロロフェニルオキシ基)、スルホニルオキシ基 (例えばメチルスルホニルオキシ基)、ハロゲン化アルキルチオ基 (例えばジフロロメチルチオ基)、2つ以上の σ_p 値が0.15以上の電子求引性基で置換されたアリール基 (例えば、2, 4-ジニトロフェニル基、ペンタクロロフェニル基)、および複素環基 (例えば、2-ベンゾオキサゾリル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-フェニル-2-ベンズイミダゾリル基) を挙げることができる。

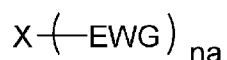
σ_p 値が0.20以上の電子求引性基の具体例としては、上記に加え、ハロゲン原子などが挙げられる。

[0079] 本発明における電子求引性基は、ハメット置換基定数 σ_p 値が0.20以上の電子求引性基がこのましい。中でも、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、スルファモイル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ハロゲン原子、アミド基が好ましく、シアノ基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ハロゲン化アルキル基、アルコキシカルボニル基、ハロゲン原子、アミド基がより好ましい。

[0080] 有機電子受容体は下記一般式(2)で表される化合物であることが好ましい。なお、電子受容体が高分子化合物の場合は、下記一般式(2)で表される化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含む高分子が好ましい。

[0081] [化11]

一般式(2)



[0082] 一般式(2)中、Xはna個の有機基を表す。EWGは電子求引性基を表す。naは1以上の整数を表す。

[0083] 一般式(2)において、EWGの電子求引性基とは、上述の電子求引性基と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0084] 一般式(2)において、Xは、炭素数2以上の共役脂肪族基、芳香族基又はこれらを組み合わせた基、に対応するn a 個の基が好ましい。

当該共役脂肪族基は、不飽和結合からなる共役構造を有する脂肪族基であり、直鎖、分枝、環状のいずれでもよい。また、ヘテロ原子を含んでいてもよい。当該脂肪族基として具体的には、エチレン、ブタジエン、ベンゾキノ、シクロヘキサジエン、キノジメタン、シクロヘキセン等に対応する脂肪族基が挙げられ、ベンゾキノ、シクロヘキサジエン、キノジメタンに対応する脂肪族基が好ましい。

当該芳香族基は、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基のいずれでもよい。

当該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。

当該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ないが、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。ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、硫黄原子、窒素原子、酸素原子等が挙げられ、硫黄原子、窒素原子が好ましい。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、チアジアゾール環が挙げられる。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。中でも、5員環の芳香族ヘテロ環がより好ましく、チオフェン環、ピロール環、チアゾール環、チアジアゾール環がさらに好ましい。

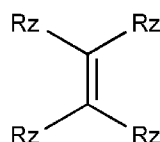
これらの脂肪族基又は芳香族基は、上述の電子求引性基EWG以外の置換基を有してもよいが、有しないことが好ましい。

[0085] n a は1以上の整数を表し、4以上の整数であることが好ましい。

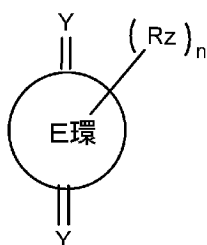
[0086] 本発明に用いられる有機電子受容体は、下記一般式（2A）～（2C）のいずれかで表される構造を有する化合物が好ましい。

[0087] [化12]

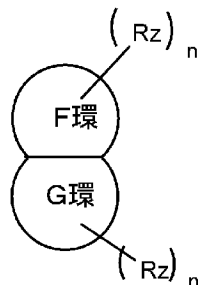
一般式(2A)



一般式(2B)



一般式(2C)



[0088] 一般式（2A）～（2C）中、R_zは置換基を表す。複数のR_zは同一でも異なってもよい。Yは酸素原子または2個の電子求引性基が置換した炭素原子を表す。nは0以上の整数を表す。ここで、隣接する2つのR_zが互いに結合して環を形成してもよい。

[0089] R_zにおける置換基はポリマーに組み込むペンダントとしての基以外は電子求引性基が好ましい。なお、電子求引性基は前述の電子求引性基が挙げられ、好ましい範囲も同じである。

R_zは、一般式（2A）では、R_zはシアノ基が好ましく、一般式（2B）では、R_zはハロゲン原子、シアノ基が好ましく、ハロゲン原子がより好ましく、一般式（2C）においてはハロゲン原子、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルもしくはアリールスルホニル基、パーフルオロアルキル基、シアノ基、ニトロ基が好ましい。

Yが2個の電子求引性基が置換した炭素原子における電子求引性基はシアノ基、アシル基が好ましい。

[0090] E環は、5または6員環が好ましく、6員環がより好ましい。また、飽和炭化水素環または不飽和炭化水素環が好ましく、これらの環に芳香族環、非芳香族のヘテロ環や非芳香族の炭化水素環が縮環していてもよい。芳香族環や非芳香族のヘテロ環または非芳香族の炭化水素環は、前記一般式（1A）

、（１Ｂ）で挙げたものが好ましい。

Ｅ環は、キノイド構造の６員環（２，５－シクロペンタジエニル－１，４－ジイデン）が好ましい。

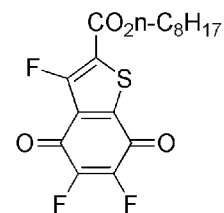
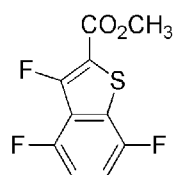
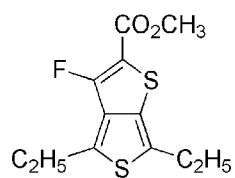
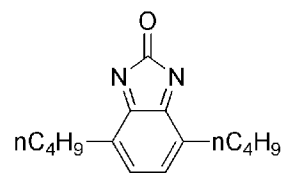
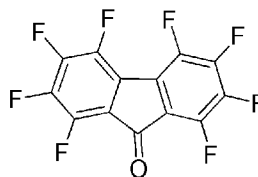
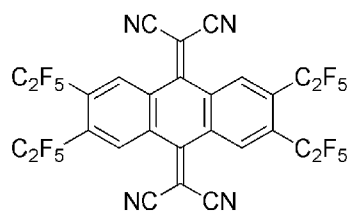
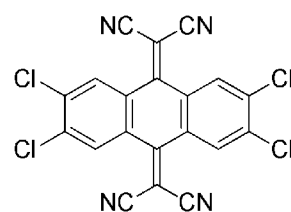
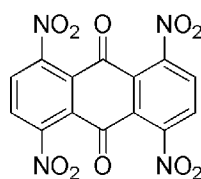
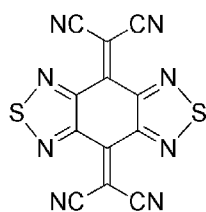
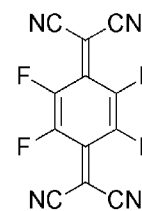
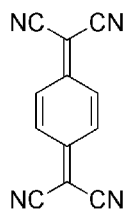
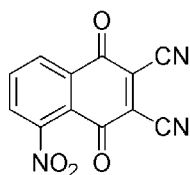
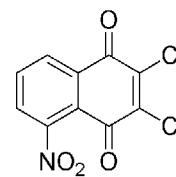
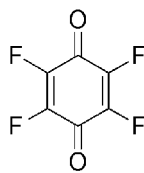
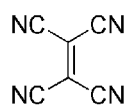
[0091] Ｆ環およびＧ環は５または６員環の環が好ましく、芳香族環であっても非芳香族のヘテロ環または非芳香族の炭化水素環でもかまわない。芳香族環や非芳香族のヘテロ環または非芳香族の炭化水素環は、前記一般式（１Ａ）、（１Ｂ）で挙げたものが好ましい。また、さらに芳香族環、非芳香族のヘテロ環や非芳香族の炭化水素環が縮環していてもよい。

Ｆ環、Ｇ環は、ベンゼン環、ナフタレン環、ピリジン環、チオフェン環、チアジアゾール環、イミダゾリジノン環、チアゾール環、２Ｈ－イミダゾール環、ピラゾロン環、ピロリジンジオン環、シクロペンタジエノン環から選択される環が好ましい。

[0092] 本発明に用いられる有機電子受容体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。なお、下記具体例において、＊は繰り返し構造の連結部位を表す。

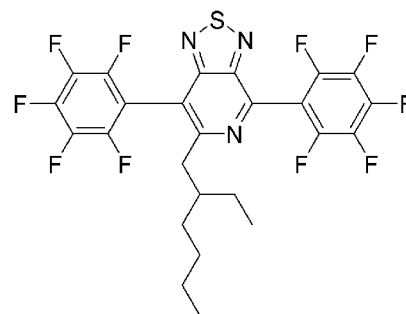
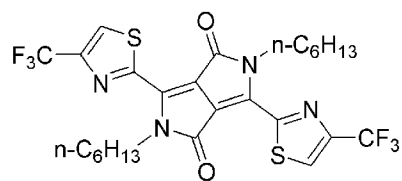
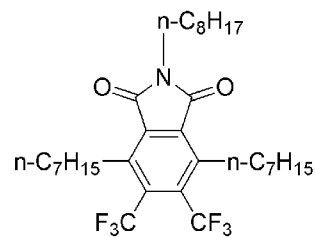
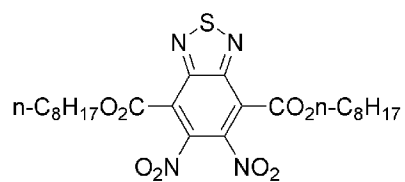
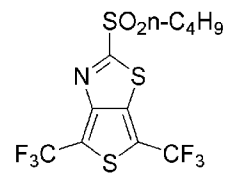
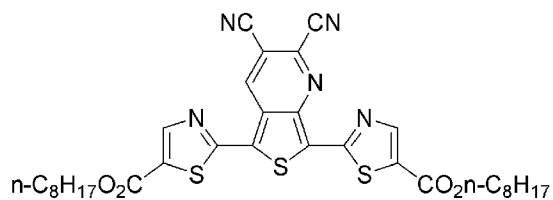
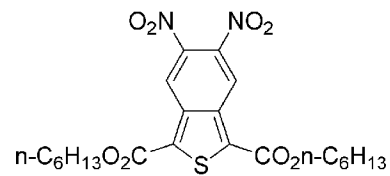
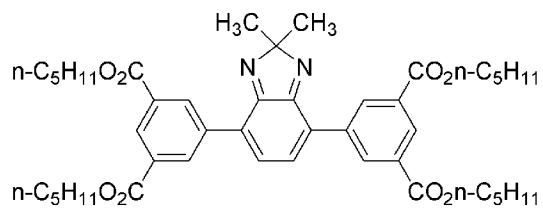
[0093]

[化13]



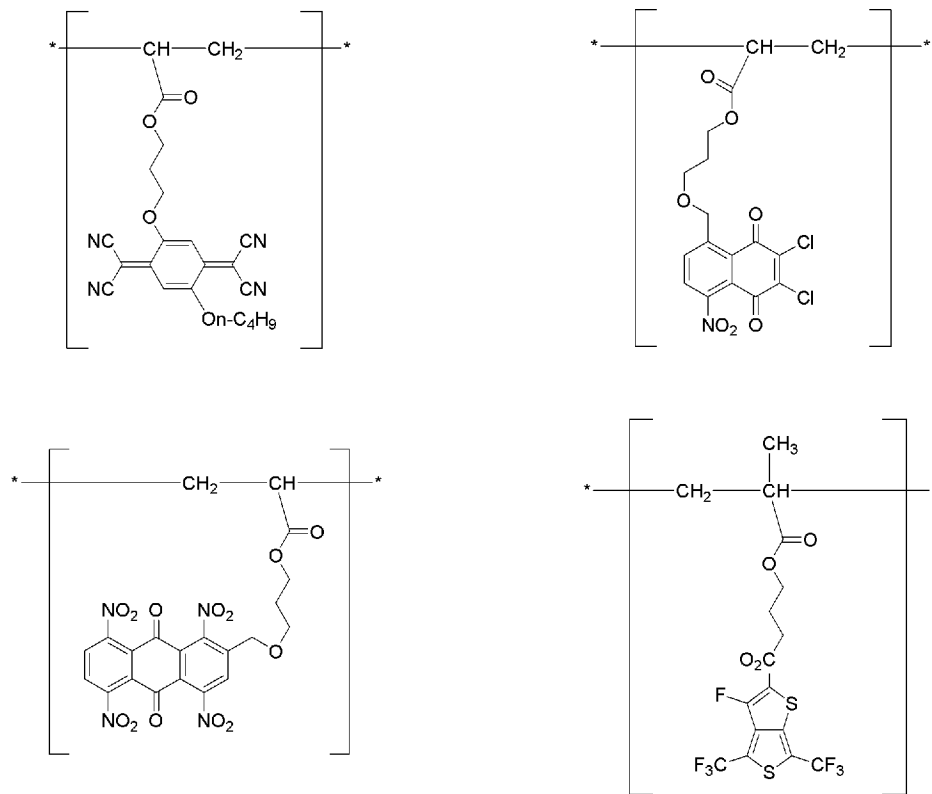
[0094]

[化14]



[0095]

[化15]



[0096] 本発明で用いる電荷移動錯体は、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。

[0097] 2. 金属錯体

第2の低バンドギャップ材料として、金属錯体が挙げられる。本発明で用いる金属錯体は、特定の光学バンドギャップを有するため、上述のようにナノ導電性材料とともに用いることで、熱電変換素子の性能を向上させることができる。

[0098] 熱電変換材料中の金属錯体の含有率は、熱電変換性能の点から、ナノ導電性材料100質量部に対して、5～500質量部が好ましく、20～200質量部がより好ましい。

本発明の熱電変換材料には、金属錯体を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0099] 金属錯体の中心金属は、Ni、Fe、Cu、Snからなる群より選択され

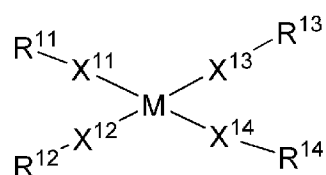
る金属原子又はその金属イオンが好ましい。

中心金属に配位する原子は、ヘテロ原子が好ましく、硫黄原子、酸素原子又は窒素原子がより好ましい。また、中心金属に配位する原子のうち、少なくとも1つが硫黄原子又は酸素原子であることが好ましい。

[0100] 本発明で用いる金属錯体として、好ましくは下記一般式(3)で表される金属錯体である。

[0101] [化16]

一般式(3)



[0102] 一般式(3)中、Mは、Ni、Fe、Cu、及びSnからなる群より選択される金属原子又はその金属イオンを表す。Mが金属イオンの場合、任意の対イオンを有していてもよい。X¹¹、X¹²、X¹³、及びX¹⁴はそれぞれ独立にヘテロ原子を表し、X¹¹～X¹⁴の少なくとも1つは硫黄原子又は酸素原子である。R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴はそれぞれ独立に、置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴は互いに結合してもよい。

[0103] X¹¹～X¹⁴のヘテロ原子は、硫黄原子、酸素原子、又は窒素原子が好ましい。

R¹¹～R¹⁴の置換基としては、アルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基等)、シクロアルキル基(例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等)、アルケニル基(例えば、ビニル基、アリル基等)、アルキニル基(例えば、エチニル基、プロパルギル基等)、芳香族炭化水素環基(芳香族炭素環基、アリール基等ともいい、例えば、フェニル基、p-クロロフェニル基、メシチル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、アントリル基、アズレニル基、アセナフテニル基、フルオレニル基、フェナントリル基、イン

デニル基、ピレニル基、ビフェニル基等)、芳香族ヘテロ環基(5又は6員環の芳香族ヘテロ環基が好ましく、また環構成ヘテロ原子は、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、ホウ素、セレン原子が好ましく、例えば、ピリジル基、ピリミジニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、ピラゾリル基、ピラジニル基、トリアゾリル基(例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル基、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル基等)、オキサゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、チアゾリル基、イソオキサゾリル基、イソチアゾリル基、フラザニル基、チエニル基、キノリル基、ベンゾフリル基、ジベンゾフリル基、ベンゾチエニル基、ジベンゾチエニル基、インドリル基、カルバゾリル基、カルボリニル基、ジアザカルバゾリル基(前記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す)、キノキサリニル基、ピリダジニル基、トリアジニル基、キナゾリニル基、フタラジニル基、ボロール基、アザボリン基等)、ヘテロ環基(芳香族でないヘテロ環基で、飽和環であっても不飽和環であってもよく、5又は6員環が好ましく、また環構成ヘテロ原子は、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、珪素原子、セレン原子が好ましく、例えば、ピロリジル基、イミダゾリジル基、モルホルル基、オキサゾリジル基等)、アルコキシ基(例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、ドデシルオキシ基等)、シクロアルコキシ基(例えば、シクロペンチルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基、ナフチルオキシ基等)、アルキルチオ基(例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、ドデシルチオ基等)、シクロアルキルチオ基(例えば、シクロペンチルチオ基、シクロヘキシルチオ基等)、アリールチオ基(例えば、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、ブチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカ

ルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル基、メチルアミノスルホニル基、ジメチルアミノスルホニル基、ブチルアミノスルホニル基、ヘキシルアミノスルホニル基、シクロヘキシルアミノスルホニル基、オクチルアミノスルホニル基、ドデシルアミノスルホニル基、フェニルアミノスルホニル基、ナフチルアミノスルホニル基、2-ピリジルアミノスルホニル基等）、

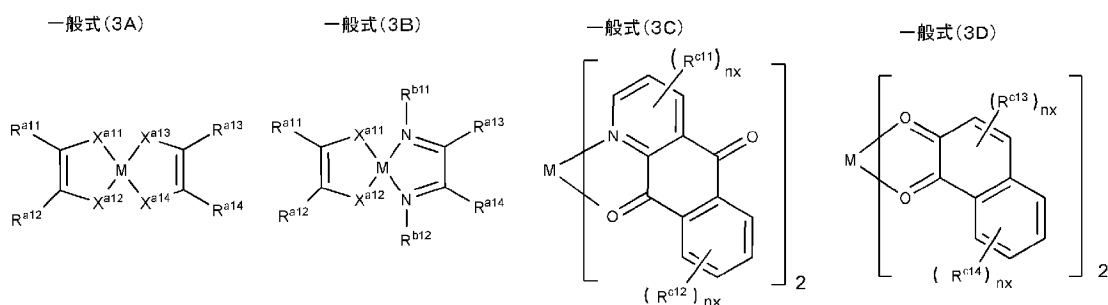
[0104] アシル基（例えば、アセチル基、エチルカルボニル基、プロピルカルボニル基、ペンチルカルボニル基、シクロヘキシルカルボニル基、オクチルカルボニル基、2-エチルヘキシルカルボニル基、ドデシルカルボニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、フェニルカルボニル基、ナフチルカルボニル基、ピリジルカルボニル基等）、アシルオキシ基（例えば、アセチルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基、ブチルカルボニルオキシ基、オクチルカルボニルオキシ基、ドデシルカルボニルオキシ基、フェニルカルボニルオキシ基等）、アミド基（例えば、メチルカルボニルアミノ基、エチルカルボニルアミノ基、ジメチルカルボニルアミノ基、プロピルカルボニルアミノ基、ペンチルカルボニルアミノ基、シクロヘキシルカルボニルアミノ基、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ基、オクチルカルボニルアミノ基、ドデシルカルボニルアミノ基、フェニルカルボニルアミノ基、ナフチルカルボニルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、アミノカルボニル基、メチルアミノカルボニル基、ジメチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、ペンチルアミノカルボニル基、シクロヘキシルアミノカルボニル基、オクチルアミノカルボニル基、2-エチルヘキシルアミノカルボニル基、ドデシルアミノカルボニル基、フェニルアミノカルボニル基、ナフチルアミノカルボニル基、2-ピリジルアミノカルボニル基等）、ウレイド基（例えば、メチルウレイド基、エチルウレイド基、ペンチルウレイド基、シクロヘキシルウレイド基、オクチルウレイド基、ドデシルウレイド基、フェニルウレイド基、ナフチルウレイド基、2-ピリジルアミノウレイド基等）、スルフィニル

基（例えば、メチルスルフィニル基、エチルスルフィニル基、ブチルスルフィニル基、シクロヘキシルスルフィニル基、2-エチルヘキシルスルフィニル基、ドデシルスルフィニル基、フェニルスルフィニル基、ナフチルスルフィニル基、2-ピリジルスルフィニル基等）、アルキルスルホニル基（例えば、メチルスルホニル基、エチルスルホニル基、ブチルスルホニル基、シクロヘキシルスルホニル基、2-エチルヘキシルスルホニル基、ドデシルスルホニル基等）、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル基（例えば、フェニルスルホニル基、ナフチルスルホニル基、2-ピリジルスルホニル基等）、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み、例えば、アミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ブチルアミノ基、シクロペンチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ドデシルアミノ基、アニリノ基、ナフチルアミノ基、2-ピリジルアミノ基等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリフェニルシリル基、フェニルジエチルシリル基等）等が挙げられる。

なかでも、好ましくは、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、ヘテロ環基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールオキシカルボニル基、スルファモイル基、アシル基、アシルオキシ基、アミド基、カルバモイル基である。

[0105] 一般式（3）で表される金属錯体は、下記一般式（3A）～（3D）のいずれかで表される金属錯体が好ましい。

[0106] [化17]



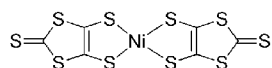
[0107] 一般式 (3A) ~ (3D) 中、Mは一般式 (3) におけるMと同義であり、好ましい範囲も同じである。Mが金属イオンの場合、任意の対イオンを有していてもよい。 $X^{a11} \sim X^{a14}$ はそれぞれ独立に-S-または-O-を表す。 $R^{a11} \sim R^{a14}$ 、 R^{b11} 、 R^{b12} はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^{c11} \sim R^{c14}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。ここで、 $R^{a11} \sim R^{a14}$ 、 R^{b11} 、 R^{b12} 、 $R^{c11} \sim R^{c14}$ において、隣接する2つの基が互いに結合して環を形成してもよい。 $n \times$ は0以上の整数を表す。

$R^{a11} \sim R^{a14}$ 、 R^{b11} 、 R^{b12} 、 $R^{c11} \sim R^{c14}$ の置換基としては、前述した $R^{11} \sim R^{14}$ の置換基が挙げられる。 R^{b11} 、 R^{b12} は水素原子、アルキル基またはアリール基が好ましい。

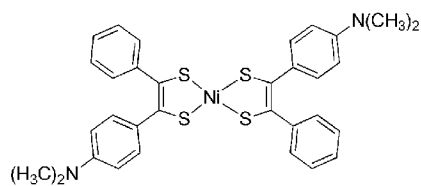
[0108] 金属錯体の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0109]

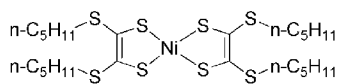
[化18]



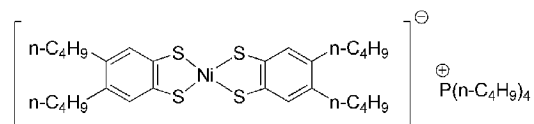
金属錯体 1



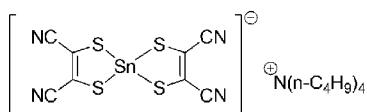
金属錯体 2



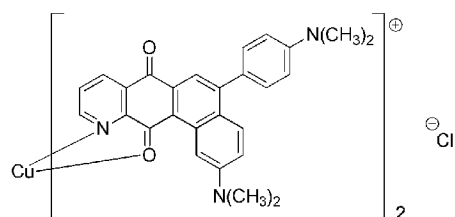
金属錯体 3



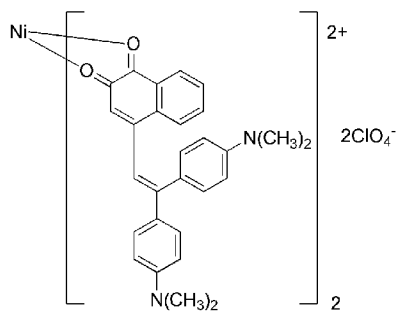
金属錯体 4



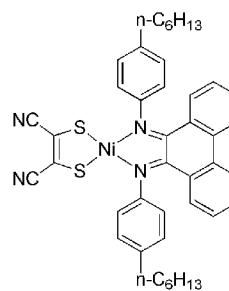
金属錯体 5



金属錯体 6



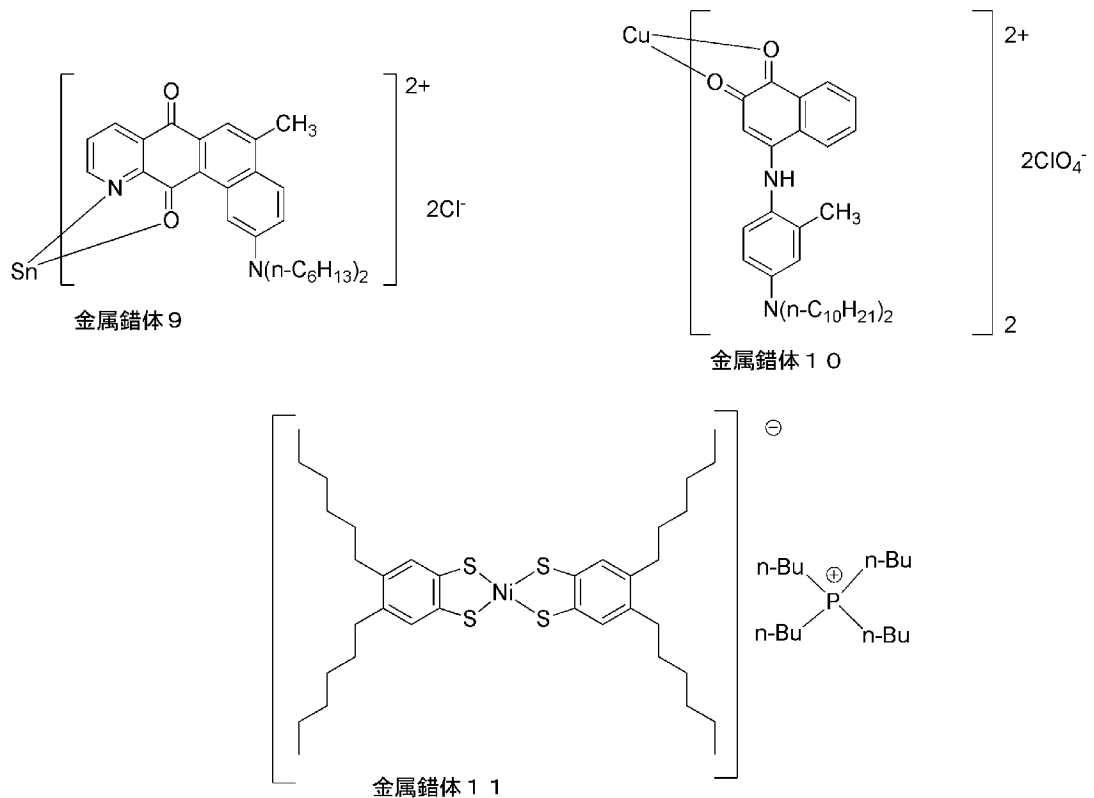
金属錯体 7



金属錯体 8

[0110]

[化19]



[0111] 本発明で用いる金属錯体は、市販品を用いることもでき、また、化学合成してもよい。

[0112] 3. アリールアミン化合物

第3の低バンドギャップ材料として、アリールアミン化合物が挙げられる。本発明で用いるアリールアミン化合物は、特定の光学バンドギャップを有するため、上述のようにナノ導電性材料とともに用いることで、熱電変換素子の性能を向上させることができる。

[0113] 熱電変換材料中のアリールアミン化合物の含有率は、熱電変換性能の点から、ナノ導電性材料100質量部に対して、5～500質量部が好ましく、20～200質量部がより好ましい。

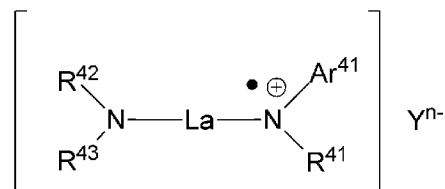
本発明の熱電変換材料には、アリールアミン化合物を1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0114] 本発明で用いるアリールアミン化合物として、好ましくは下記一般式(4

A) で表されるアリールアミン化合物の 1 電子酸化体、又は下記一般式 (4 B) で表されるアリールアミン化合物の 2 電子酸化体である。

[0115] [化20]

一般式(4A)



[0116] 一般式 (4 A) 中、L a はアリーレン基、ヘテロアリーレン基またはこれらを組み合わせた基を表す。A r ⁴¹ は芳香族炭化水素環基または芳香族ヘテロ環基を表す。R ⁴¹ ~ R ⁴³ はそれぞれ独立に、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基、アルキル基、アリール基またはシクロアルキル基を表す。Y は任意の対アニオンを表す。n⁻のnは1以上の整数を表す。

[0117] ここで、nが2以上である場合、A r ⁴¹、R ⁴¹ ~ R ⁴³ のいずれかにカチオンの置換基もしくは部分構造（好ましくは別の窒素原子のラジカルカチオン）を有するが、上記1電子酸化された窒素原子とπ共役する位置に1電子酸化された窒素原子を有することはない。アルキレン基等で共役が分断されている必要がある。仮に、共役された位置に存在すると、キノイド構造を取ることになる。

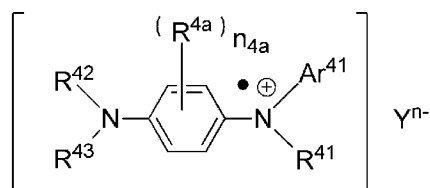
2電子酸化体以上の酸化状態は不安定であり、nは好ましくは2である。

[0118] L a におけるアリーレン基は、フェニレン基が好ましい。L a におけるヘテロアリーレン基におけるヘテロ環は、5または6員環が好ましく、ベンゼン環、ヘテロ環が縮環していてもよく、例えば、チオフェン環、チアゾール環、ピリジン環などが挙げられ、具体的には、チオフェン-2, 5-ジイル、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェン-2, 6-ジイルが挙げられる。またこれらを組み合わせた基としては、ビフェニレン基が挙げられる。

[0119] 一般式 (4 A) で表されるアリールアミン化合物の 1 電子酸化体は好ましくは下記一般式 (4 A-1) で表される 1 電子酸化体である。

[0120] [化21]

一般式(4A-1)



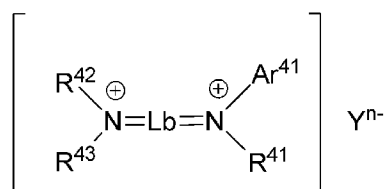
[0121] 一般式(4A-1)中、 Ar^{41} 、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 、 Y 、 n^- は前記一般式(4A)における Ar^{41} 、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 、 Y 、 n^- と同義であり、好ましい範囲も同じである。 R^{4a} は置換基を表す。 n_{4a} は0～4の整数を表す。

R^{4a} における置換基はアルキル基、ハロゲン原子が好ましい。

[0122] 一方、2電子酸化体は、キノイド構造(キノンジイミン構造)となったものである。

[0123] [化22]

一般式(4B)



[0124] 一般式(4B)中、 Lb は、芳香族炭化水素環のキノイド型の構造の基、芳香族ヘテロ環のキノイド型の構造の基またはこれらを組み合わせた基を表す。 Ar^{41} 、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 、 Y 、 n^- は前記一般式(4A)における Ar^{41} 、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ 、 Y と同義であり、好ましい範囲も同じである。 n^- の n は2以上の整数を表す。

[0125] ここで、 n が3以上である場合、 Ar^{41} 、 $\text{R}^{41} \sim \text{R}^{43}$ のいずれかにカチオンの置換基もしくは部分構造を有する場合であるが、2電子酸化体以上の酸化状態は不安定であり、 n は好ましくは2である。

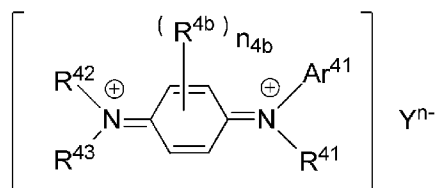
[0126] Lb における芳香族炭化水素環のキノイド型の構造の基は、ベンゼン環のキノイド構造の基(2,5-シクロヘキサジエニル-1,4-ジイデン)が好ましい。 Lb における芳香族ヘテロ環のキノイド構造の基における芳香族

ヘテロ環は、5 または 6 員環が好ましく、ベンゼン環、ヘテロ環が縮環していてもよく、例えば、チオフェン環、チアゾール環、ピリジン環などが挙げられ、具体的には、チオフェニル-2, 5-ジイデン、ベンゾ [1, 2-b : 4, 5-b'] ジチオフェニル-2, 6-ジイデンが挙げられる。またこれらを組み合わせた基としては、ビフェニレン基のキノイド構造の基が挙げられる。

[0127] 一般式 (4 B) で表されるアリールアミン化合物の 2 電子酸化体は好ましくは下記一般式 (4 B-1) で表される 2 電子酸化体である。

[0128] [化23]

一般式 (4B-1)



[0129] 一般式 (4 B-1) 中、A r⁴¹、R⁴¹~R⁴³、Y、n⁻は前記一般式 (4 B) における A r⁴¹、R⁴¹~R⁴³、Y、n⁻と同義であり、好ましい範囲も同じである。R^{4b}は置換基を表す。n_{4b}は0~4の整数を表す。

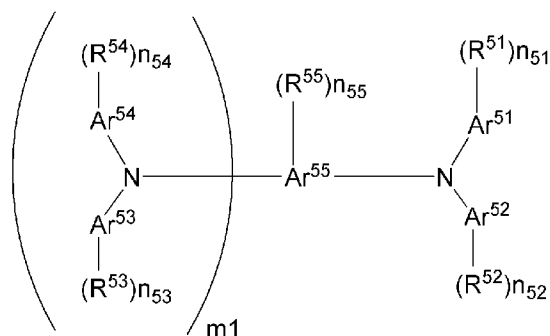
R^{4b}における置換基はアルキル基、ハロゲン原子が好ましい。

[0130] 本発明で用いるアリールアミン化合物として、好ましくは下記一般式 (5) で表されるアリールアミン化合物または該化合物の 1 電子もしくは 2 電子酸化体である。一般式 (5) で表されるアリールアミン化合物の 1 電子もしくは 2 電子酸化体は、任意の対アニオンを有していてもよい。

[0131]

[化24]

一般式(5)



[0132] 一般式(5)中、 $Ar^{51} \sim Ar^{55}$ はそれぞれ独立に芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環、単結合、又はアルキレン基を表す。ただし、 Ar^{51} 又は Ar^{52} の少なくとも一方、及び Ar^{53} 又は Ar^{54} の少なくとも一方は芳香族炭化水素環である。 $R^{51} \sim R^{55}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 $n_{51} \sim n_{55}$ はそれぞれ独立に0～3の整数を表す。 $m1$ は0又は1を表す。

[0133] $Ar^{51} \sim Ar^{55}$ の芳香族炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環が挙げられ、ベンゼン環が好ましい。

$Ar^{51} \sim Ar^{55}$ の芳香族ヘテロ環としては、ピロール環、チオフェン環、フラン環、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、シロール環、セレンオフェン環、テルロフェン環、ベンゾキノン環、シクロペンタジエン環、ピリジン環、ピリドン-2-オン環、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、チオフェン環、フラン環、ピリジン環が好ましい。

$Ar^{51} \sim Ar^{55}$ のアルキレン基としては、炭素数2～14のアルキレン基が挙げられ、好ましくは炭素数2～8のアルキレン基である。

[0134] $R^{51} \sim R^{55}$ の置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アミノ基、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、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、ハロゲン原子が挙げられる。これらの基はさらに置換され

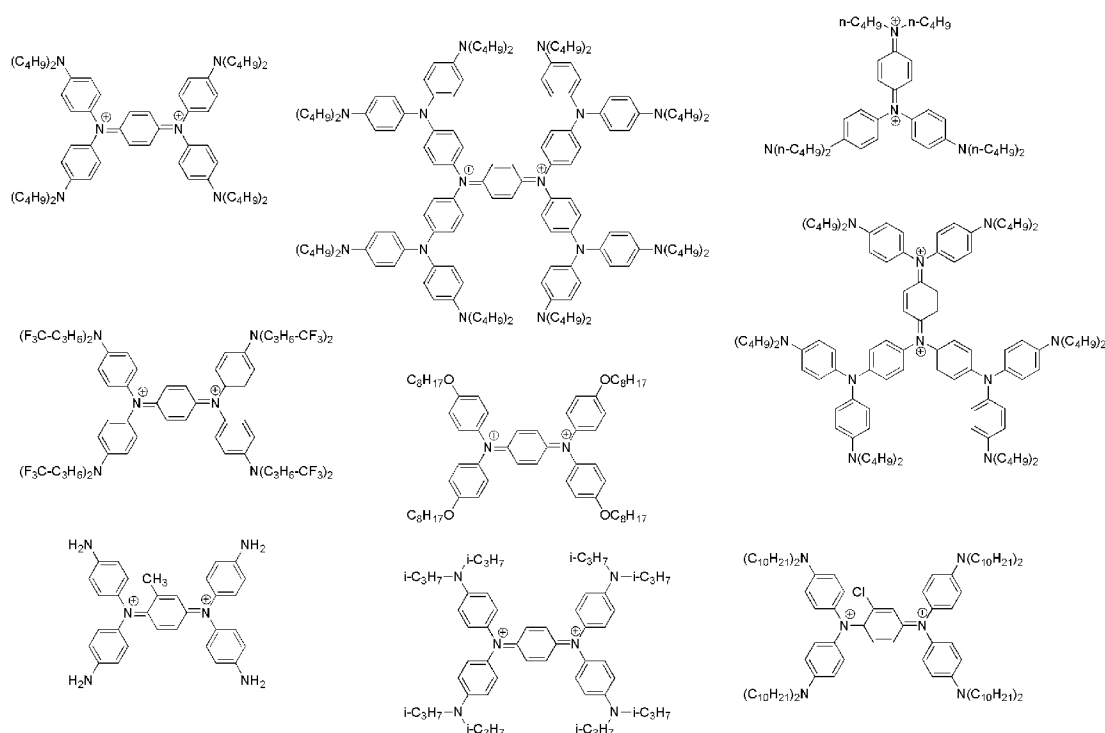
ていてもよい。例えば、ジアリールアミノ基のアリール部は、さらにジアルキルアミノ基やジアリールアミノ基で置換されていてもよい。また、これらの基のアルキル部の水素原子は、ハロゲン原子で置換されていてもよい。R⁵¹～R⁵⁵として好ましくは、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基、又はアルコキシ基であり、より好ましくは、アルキルアミノ基である。

[0135] 一般式（５）で表される化合物の１電子酸化体は、上記一般式（５）に含まれる少なくとも１個の芳香環が置換した窒素原子（>N-）がラジカルカチオン（>N^{•+}）となったものである。

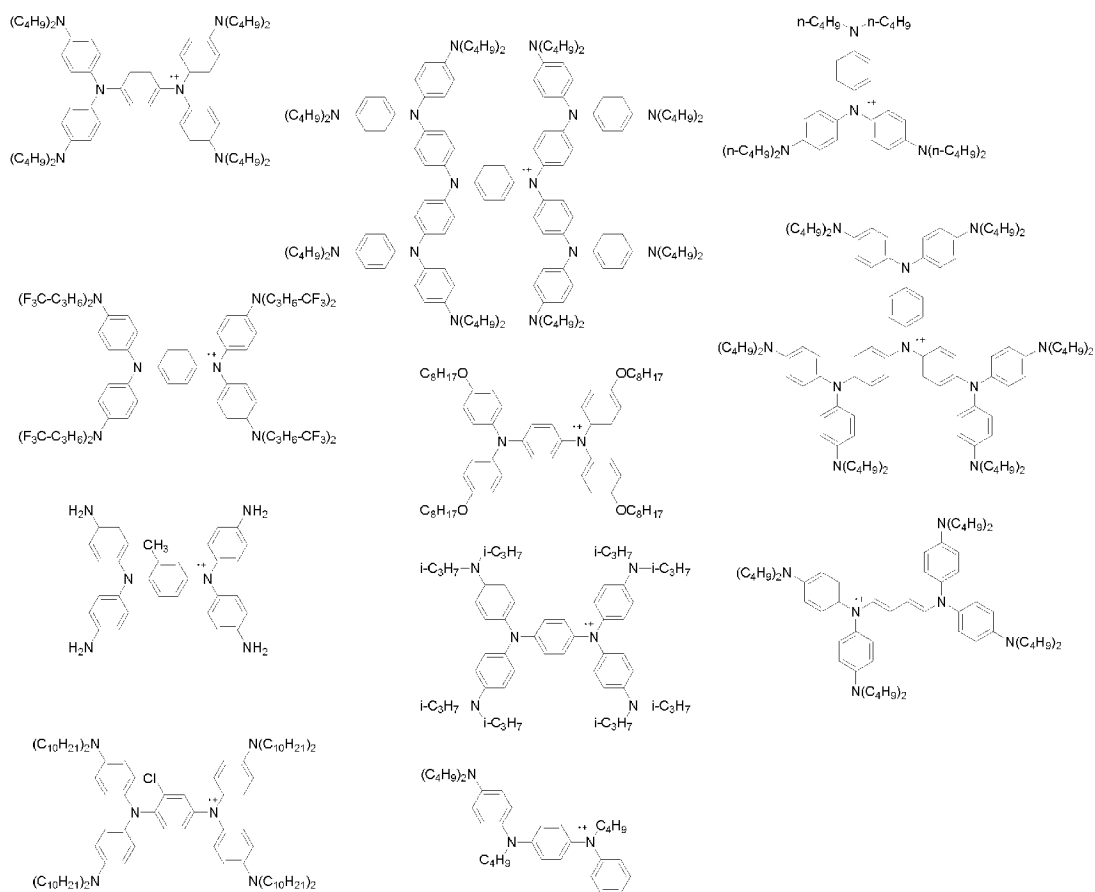
なお、本願明細書において、１電子酸化体とは、一つの窒素原子上の酸化状態を意味するものであり、キノイド構造を取りえない位置に存在する別の窒素原子が１電子酸化され、合計２個以上のラジカルカチオンの窒素原子を有しているものをも包含する。

[0136] 本発明で用いるアリールアミン化合物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。また、これらの化合物は、任意の対アニオンを有していてもよい。

[0137] [化25]

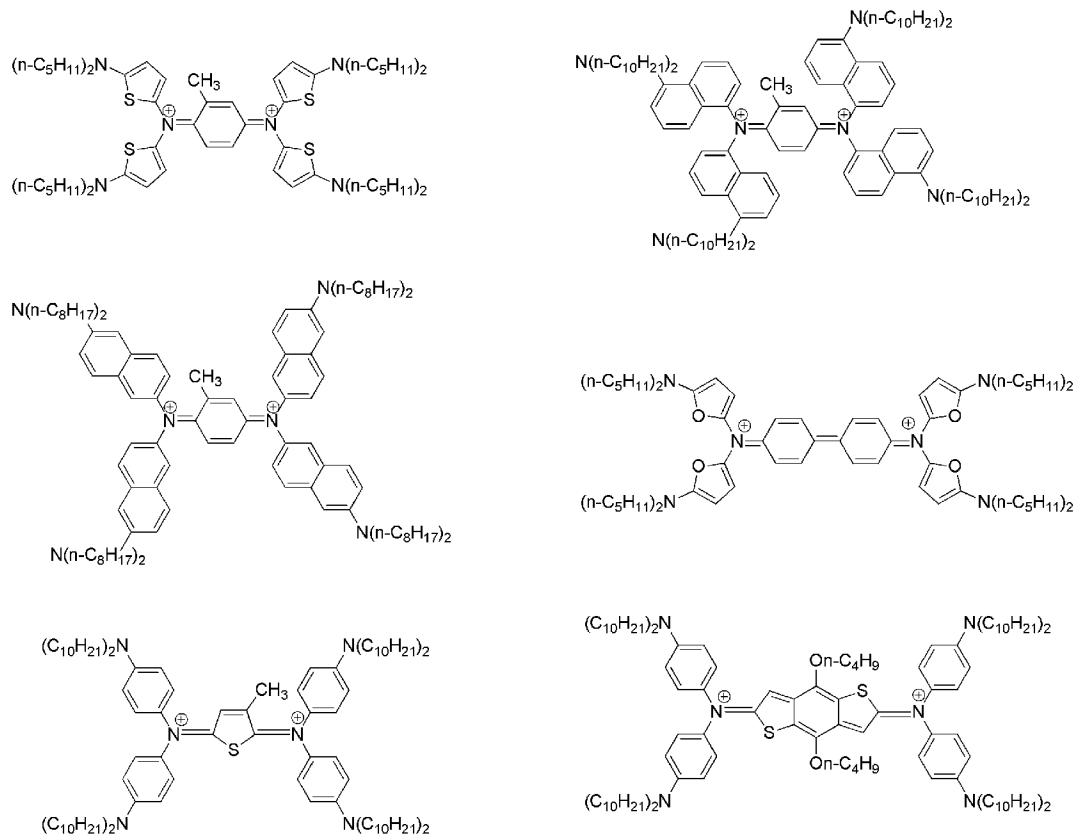


[0138] [化26]



[0139]

[化27]



[0140] 本発明で用いるアリールアミン化合物は、市販品を用いることもでき、また、化学合成してもよい。

[0141] <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バンドギャップ材料に加えて、高分子化合物を含有していることが好ましい。高分子化合物を含有することで、熱電変換素子の熱電変換性能を一層向上できる。

高分子化合物としては、共役高分子及び非共役高分子が挙げられる。本発明の熱電変換材料は、共役高分子及び非共役高分子の少なくとも一方を含有することが好ましく、共役高分子と非共役高分子の両方を含有することがより好ましい。また、2種以上の共役高分子又は非共役高分子を含有してもよい。熱電変換材料が共役高分子と非共役高分子の両方を含有ことで、より一層の熱電変換性能の向上が実現できる。

[0142] 高分子化合物は単独重合体であっても、共重合体であってもよく、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。

[0143] 熱電変換材料中の高分子化合物の含有率は、特に限定されないが、熱電変換性能の点から、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、特に限定されないが、熱電変換性能の点から、上述の高分子化合物の含有率を満たす範囲内において、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、特に限定されないが、熱電変換性能の点から、上述の高分子化合物の含有率を満たす範囲内において、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。

[0144] 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。

[0145] 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、アセチレン系化合物、p-アリーレン系化合物、p-アリーレンビニレン系化合物、p-アリー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、及び金属錯体系化合物が

らなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む共役高分子が挙げられる。

[0146] 中でも熱電変換性能の観点から、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、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、及びアリールアミン系化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む共役高分子が好ましい。

[0147] 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いが、他の成分との相溶性、用いる分散媒の種類等を考慮して、分散媒への共役高分子の分散性を高めうるもの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、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基のほか、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基、クラウンエーテル基、アリ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いが、好ましくは1～12、より好ましくは4～12であり、特に炭素数6～12の長鎖のアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基が好ましい。

一方、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。

[0148] 上記共役高分子として具体的には、特開 2012-251132 号公報に記載の導電性高分子を好適に用いることができる。

共役高分子の分子量は、重量平均分子量で 3000~20 万が好ましく、5000~10 万がより好ましい。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定できる。具体的な測定法は、電荷移動錯体の場合と同様である。

[0149] 2. 非共役高分子

非共役高分子は、ポリマー主鎖の共役構造で導電性を示さない高分子化合物である。具体的には、ポリマー主鎖が、芳香環（炭素環系芳香環、ヘテロ芳香環）、エチニレン結合、エテニレン結合および孤立電子対を有するヘテロ原子から選択される環、基、又は原子から構成されている高分子以外的高分子である。

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。熱電変換性能の観点からは、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 種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む非共役高分子が好ましい。これらの化合物は置換基を有していてもよく、置換基としては、共役高分子の置換基と同じものが挙げられる。

[0150] 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。

[0151] 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アルアミン類、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。

[0152] 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。

[0153] 非共役高分子の分子量は、重量平均分子量で5000～30万が好ましく、1万～15万がより好ましい。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。具体的な測定法は、電荷移動錯体の場合と同様である。

[0154] <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、ナノ導電性材料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、DMF、NMP、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、THF、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリ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種以上組み合わせで使用することができる。

[0155] 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。

[0156] 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。

[0157] <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或いは共役高分子の π 共役系から電子を取り除くことで、該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、下記のおニウム塩化合物、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。

[0158] 1. オニウム塩化合物

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

上記オニウム塩化合物として具体的には、特開2012-251132号公報に記載のオニウム塩化合物を好適に用いることができる。

[0159] 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 , SbF_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 （ $\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Pr , Nd , Sm 等のランタノイド）、その他、 O_2 , O_3 , XeOF_4 , $(\text{NO}_2^+)(\text{SbF}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{SbCl}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{BF}_4^-)$, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, AgClO_4 , H_2IrCl_6 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

- [0160] 酸性化合物としては、ポリリン酸（ニリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、メタリン酸等）、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 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ 、各種有機酸、アミノ酸等）が挙げられる。
- [0161] 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。
- [0162] 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が、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80質量部以下の割合で使用することが好ましく、0質量部を超え60質量部以下がより好ましく、2～50質量部使用することがさらに好ましく、5～40質量部使用することがよりさらに好ましい。
- [0163] 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、該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。

[0164] <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、特に限定されないが、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。

[0165] 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、ICPM-8500（商品名、株式会社島津製作所製））、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（例えば、EDX-720（商品名、株式会社島津製作所製））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。

[0166] <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、0～2質量％がさらに好ましい。

[0167] <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、低バンドギャップ材料、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、低バンドギャップ材料、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。

[0168] 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。

[0169] [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、該熱電変換層は、ナノ導電性材料および低バンドギャップ材料を含有している。

[0170] 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が第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における温度差の向きを示す。

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、該電極13および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）状に設けることが好ましい。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、これら電極１３および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。

[0171] 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。

[0172] 熱電変換素子１の熱電変換層１４は、一方の表面が第１の電極１３を介して第１の基材１２で覆われている。熱電変換層１４の保護の観点から、他方の表面にも第２の基材１６を圧着させることが好ましい。このとき、熱電変換層１４と基材１６との間に、第２の電極１５を介することが好ましい。また、熱電変換素子２の熱電変換層２４は、一方の表面が第１の電極２３および第２の電極２５ならびに第１の基材２２で覆われている。熱電変換層２４の保護の観点から、他方の表面にも第２の基材２６を圧着させることが好ましい。すなわち、熱電変換素子１に使用される第２の基材１６の表面（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。

[0173] 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 D 2176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）、アトーンフィルム（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。

[0174] 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、ＩＴＯ、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、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１１、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。

[0175] 基材の厚さは、取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $200 \sim 800 \mu\text{m}$ である。基材の厚みをこの範囲にすることで、熱伝導率が低下せず、外部衝撃による膜（熱電変換層）の損傷も起こりにくい。

[0176] 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、上述の高分子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。

[0177] 本発明の熱電変換素子は、熱電変換層のキャリア濃度が、 $1 \times 10^{23} \sim 1 \times 10^{26}$ 個/ m^3 であることが好ましく、 $1 \times 10^{24} \sim 5 \times 10^{25}$ 個であることがより好ましい。物質のキャリア濃度は、その熱電変換性能に影響を与えることが一般に知られており、熱電変換層のキャリア濃度が上記範囲内であると、良好な熱電変換性能を達成することができ、好ましい。本発明の熱電変換材料を用いて熱電変換層を形成すると、上記キャリア濃度を達成することが可能となる。

熱電変換層のキャリア濃度は、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) 分析法を用いて測定することができる。ESR 測定には、例えば、BRUKER ESR EMXplus 型（株式会社日立ハイテクノロジーズ社製）等の装置を用いることができる。

[0178] 熱電変換層の層厚は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。膜厚をこの範囲にすることで、温度差を付与しやすく、膜内の抵抗の増大を防ぐことができる。

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。

[0179] 熱電変換層の成膜方法は、特に限定されず、例えば、スピコート、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。

[0180] (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、当該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当該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240～1100 nm、好ましくは240～850 nm、より好ましくは240～670 nmに極大発光波長を有する光線である。

[0181] 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ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、Deep UVランプ、低圧UV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エキシマランプ、KrF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SP9-250UB等）を用いて行うことができる。

[0182] 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 mJ/cm²～100 J/cm²、好ましくは50 mJ/cm²～5 J/cm²で行うことが挙げられる。

[0183] 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50～200℃、より好ましくは70～150℃である。加熱時間は、好ましくは1～60分、より好ましくは3～30分である。

[0184] ドーピング処理の時期は特に限定されないが、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。

[0185] 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、優れた熱電変換性能を示す。さらに、低バンドギャップ材料として電荷移動錯体を用いた熱電変換素子は、熱電変換性能の経時安定性も良好で、高温高湿のような過酷な環境下においても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

[0186] 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。

[0187] 実施例に用いた低バンドギャップ材料、ナノ導電性材料、高分子化合物、及びドーパントを下記に示す。

[0188] [低バンドギャップ材料]

1. 電荷移動錯体

下記に示す電荷移動錯体 1 ～ 8 を用いた。

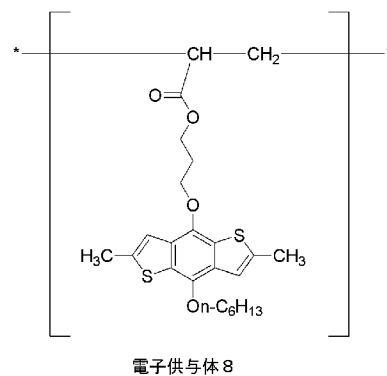
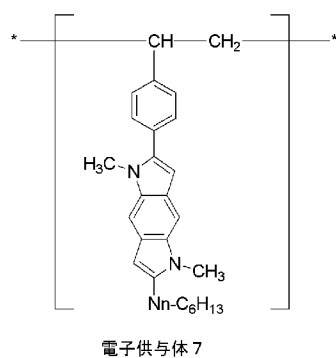
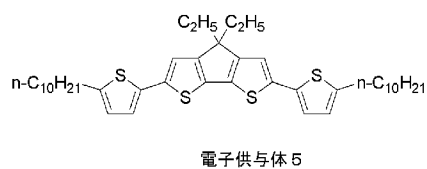
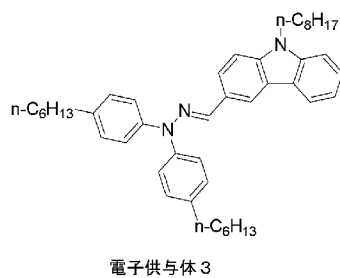
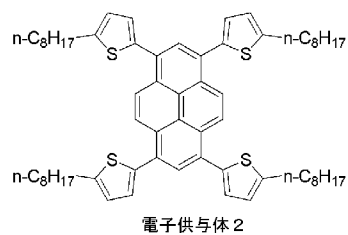
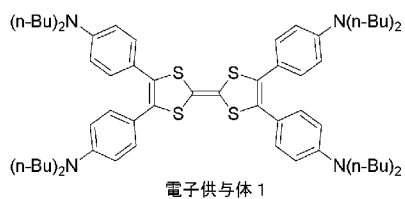
[0189] [表1]

表 1

低バンドギャップ材料	光学バンドギャップ	電子供与体	電子受容体
電荷移動錯体 1	0. 8eV	電子供与体 1	電子受容体 1
電荷移動錯体 2	約 1. 1eV	電子供与体 2	電子受容体 2
電荷移動錯体 3	0. 9eV	電子供与体 3	電子受容体 3
電荷移動錯体 4	約 1. 1eV	電子供与体 4	電子受容体 4
電荷移動錯体 5	約 1. 0eV	電子供与体 5	電子受容体 5
電荷移動錯体 6	約 1. 0eV	電子供与体 6	電子受容体 6
電荷移動錯体 7	約 1. 0eV	電子供与体 7	電子受容体 7
電荷移動錯体 8	約 1. 0eV	電子供与体 8	電子受容体 8

[0190] [化28]

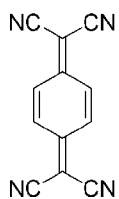
電子供与体



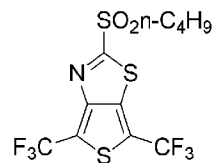
[0191]

[化29]

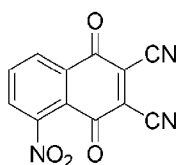
電子受容体



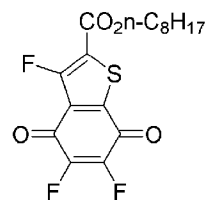
電子受容体 1



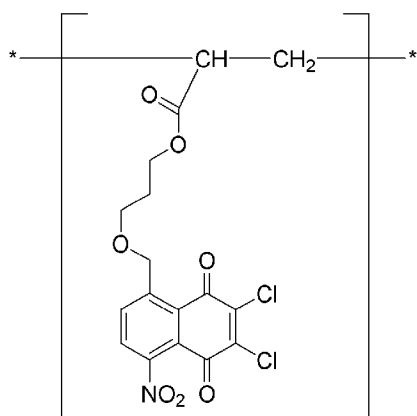
電子受容体 2



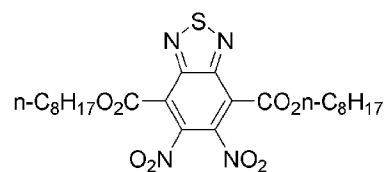
電子受容体 3



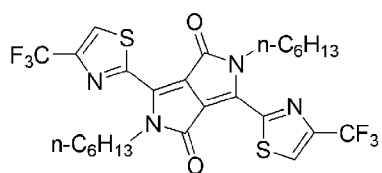
電子受容体 4



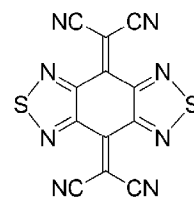
電子受容体 5



電子受容体 6



電子受容体 7



電子受容体 8

[0192] 上記電子供与体及び電子受容体の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。

[0193] 2. 金属錯体

下記に示す金属錯体 1～8 を用いた。

金属錯体 1 ～ 8 の光学バンドギャップは下記の通りである。

金属錯体 1 : 光学バンドギャップ = 0.7 eV

金属錯体 2 : 光学バンドギャップ = 0.9 eV

金属錯体 3 : 光学バンドギャップ = 0.8 eV

金属錯体 4 : 光学バンドギャップ = 1.0 eV

金属錯体 5 : 光学バンドギャップ = 0.8 eV

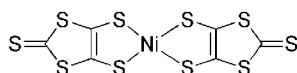
金属錯体 6 : 光学バンドギャップ = 0.8 eV

金属錯体 7 : 光学バンドギャップ = 1.0 eV

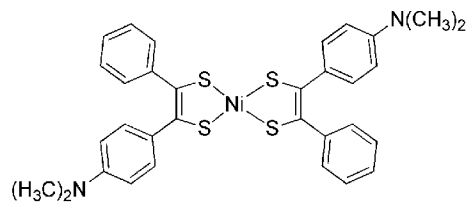
金属錯体 8 : 光学バンドギャップ = 1.1 eV

[0194]

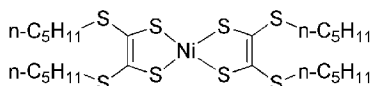
[化30]



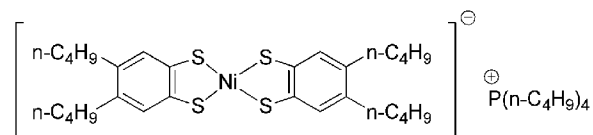
金属錯体 1



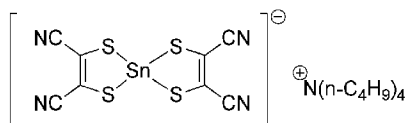
金属錯体 2



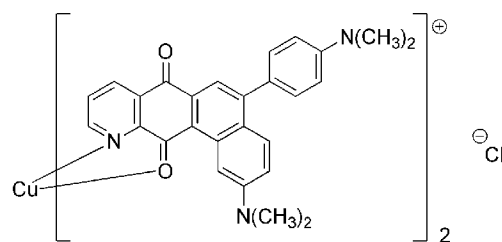
金属錯体 3



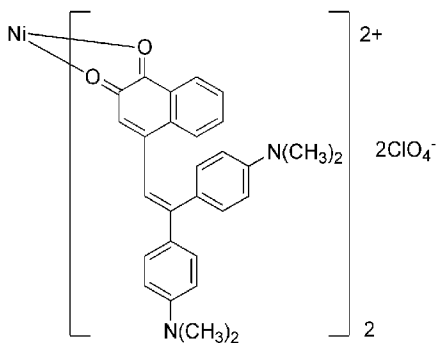
金属錯体 4



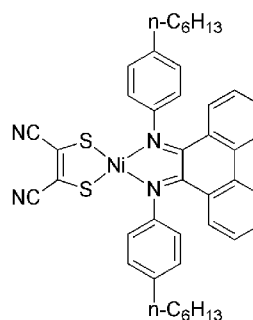
金属錯体 5



金属錯体 6



金属錯体 7



金属錯体 8

[0195] 3. アリールアミン化合物

下記に示すアリールアミン化合物 1～4 を用いた。

アリールアミン化合物 1～4 の光学バンドギャップは下記の通りである。

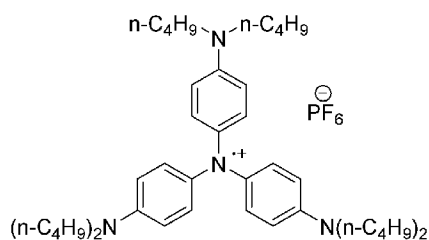
アリールアミン化合物 1 : 光学バンドギャップ = 1.1 eV

アリールアミン化合物 2 : 光学バンドギャップ = 0.8 eV

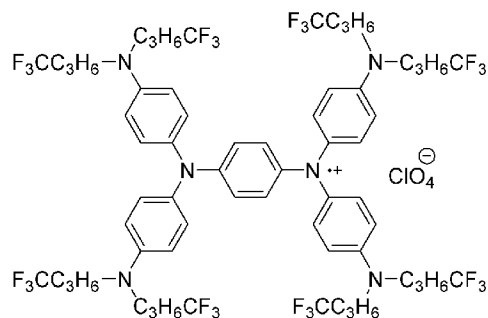
アリールアミン化合物 3 : 光学バンドギャップ = 1.1 eV

アリールアミン化合物 4 : 光学バンドギャップ = 0.9 eV

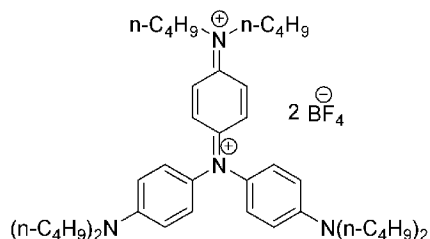
[0196] [化31]



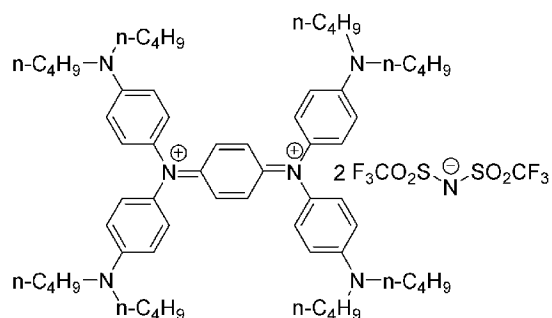
アリールアミン化合物 1



アリールアミン化合物 2



アリールアミン化合物 3



アリールアミン化合物 4

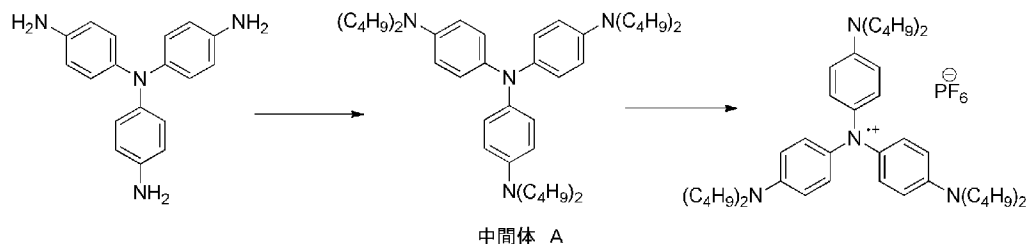
[0197] <アリールアミン化合物 1 の合成>

N, N, N-トリ (4-アミノフェニル) -アミン 5 g、1-ヨウ化ブタン 14 mL、炭酸カリウム 17 g、DMF 100 mLを混合し、110℃で3時間攪拌した。その後、酢酸エチルを加えて、水洗、乾燥させ、中間体Aを得た。

2 gの中間体Aをアセトンに溶解させて50℃に加熱し、そこへ硝酸銀 540 mg、ヘキサフルオロリン酸カリウム 1.2 gのアセトン溶液を加え、2時間反応させた。その後、室温に冷却し、ろ別、乾燥、精製を行い、アリールアミン化合物1を1.7 g得た。得られた化合物は、マスペクトルを測定し、 $m/z = 771$ との結果が得られたことから、アリールアミン化合物1であることを確認した。

[0198]

[化32]



[0199] <アリールアミン化合物 2 の合成>

上記アリールアミン化合物 1 の合成において、N, N, N-トリ（4-アミノフェニル）-アミンの代わりにN, N, N', N'-テトラキス（4-アミノフェニル）-p-フェニレンジアミン、1-ヨウ化ブタンの代わりに1, 1, 1-トリフルオロ-4-ヨウ化ブタンを、ヘキサフルオロリン酸カリウムの代わりに過塩素酸ナトリウムを、それぞれ用いた以外は同様にして、アリールアミン化合物 2 を合成した。得られた化合物は、マスペクトルを測定し、 $m/z = 1452$ との結果が得られたことから、アリールアミン化合物 2 であることを確認した。

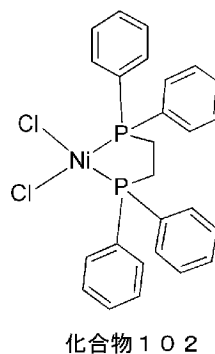
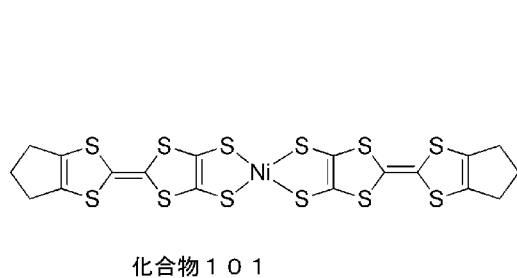
[0200] 4. 比較用化合物

比較用化合物として、下記の化合物 101 及び 102 を用いた。これらの化合物の光学バンドギャップは下記の通りである。

化合物 101 : 光学バンドギャップ $< 0.1 \text{ eV}$

化合物 102 : 光学バンドギャップ $> 1.2 \text{ eV}$

[0201] [化33]



[0202] 低バンドギャップ材料及び比較用化合物の光学バンドギャップは、下記の

方法で算出した。

＜光学バンドギャップの測定＞

低バンドギャップ材料を可溶性の有機溶媒に溶解させ、UVオゾン処理した石英基板（大きさ：15mm×15mm、厚み：1.1mm）上にスピコート法で塗布した。塗布膜を真空条件下で1時間乾燥させて残存有機溶媒を留去した後、紫外可視近赤外（UV-Vis-NIR）分光光度計（株式会社島津製作所製、製品名：UV-3600）で吸収スペクトルを測定した。吸光度の極大値（ λ_{max} ）に対し、吸光度が5%となる長波長側の吸収端の波長 λ_5 （単位：nm）を求め、 λ_5 を単位変換することにより光学バンドギャップ（単位：eV）を算出した。

[0203] [ナノ導電性材料]

CNT以外のナノ導電性材料は、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

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

金ナノ粒子：636347（製品番号、シグマアルドリッチ社製）

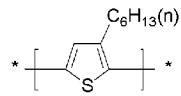
フラーレン：nanom purple ST（商品名、フロンティアカーボン株式会社製）

[0204] [高分子化合物]

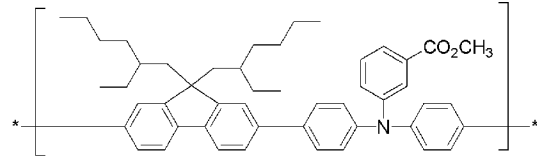
1. 共役高分子

共役高分子として、下記の高分子化合物 1 ～ 6、及び PEDOT : PSS を用いた。

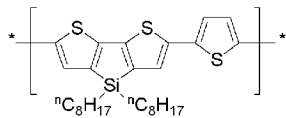
[0205] [化34]



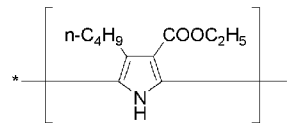
高分子化合物 1



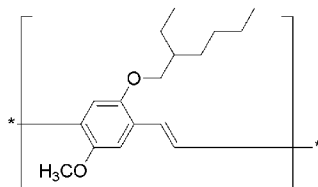
高分子化合物 2



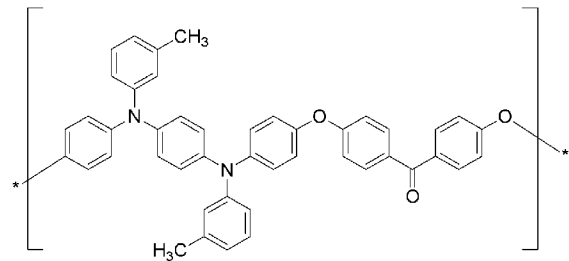
高分子化合物 3



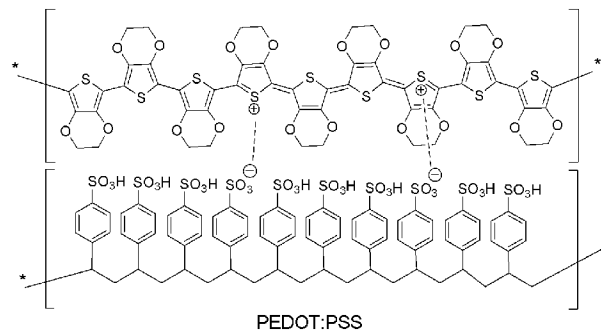
高分子化合物 4



高分子化合物 5



高分子化合物 6



PEDOT:PSS

[0206] 高分子化合物 1 ～ 6 および PEDOT : PSS の上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。

高分子化合物 1 ～ 6 の分子量は下記の通りである。重量平均分子量は、ゲ

ル浸透クロマトグラフィー（GPC）で測定した。

高分子化合物1：重量平均分子量＝53000

高分子化合物2：重量平均分子量＝20000

高分子化合物3：重量平均分子量＝19000

高分子化合物4：重量平均分子量＝41000

高分子化合物5：重量平均分子量＝34000

高分子化合物6：重量平均分子量＝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／PSS（質量比）＝1／2.5

[0207] 上記高分子化合物2は、下記のように合成した。

<高分子化合物2の合成例>

9－（2－ethylhexyl）－9－（2－ethylpentyl）－2，7－bis（trimethylstannyl）－9H－fluorene（3.08g、4.38mmol）、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、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、シリンジを用いて添加した後、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。この固形物を、ソックスレー抽出器を用いてアセトン溶媒により10時間加熱洗浄し、不純物を除去した。最後にこの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%）。

得られた高分子化合物 2 の重量平均分子量を、上記に示した方法で測定した。

[0208] 2. 非共役高分子

非共役高分子として、下記のポリマーを用いた。

ポリスチレン：430102（製品番号、アルドリッチ社製、重量平均分子量＝192000）

ポリメチルメタクリレート：和光純薬工業株式会社製

ポリ酢酸ビニル：和光純薬工業株式会社製

ポリ乳酸：PLA-0015（商品名、和光純薬工業株式会社製）

ポリビニルピロリドン：和光純薬工業株式会社製

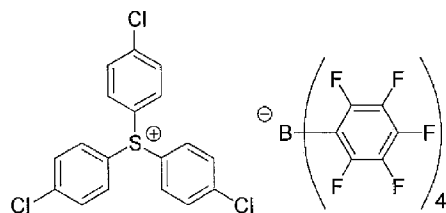
ポリイミド化合物：ソルピー 6，6-P1（商品名、ソルピー工業株式会社製）

ポリカーボネート化合物：ユピゼータ PCZ-300（商品名、三菱ガス化学株式会社製）

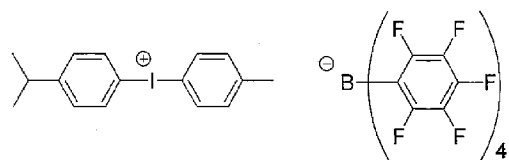
[0209] [ドーパント]

ドーパントとして、下記の化合物 1～4 を用いた。

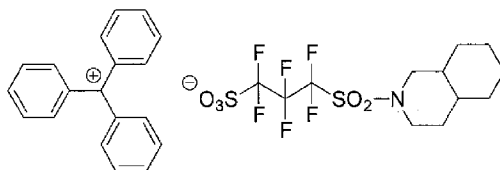
[0210] [化35]



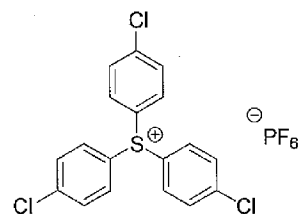
ドーパント 1



ドーパント 2



ドーパント 3



ドーパント 4

[0211] 実施例 1

電荷移動錯体 1 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) 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2.2 μm 、大きさ8 mm×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。

[0212] 電荷移動錯体、高分子化合物、CNT、及び電極材料を下記表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102~114および比較の熱電変換素子c101~c107を作製した。

[0213] 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)、熱電性能の温度湿度に対する経時安定性を評価した。結果を表2に示す。

[0214] [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(μV)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($\mu\text{V}/\text{K}$)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 c 1 0 1 の算出値に対する相対値として、表 2 に示す。

[0215] [熱電性能の経時安定性の評価]

成膜、乾燥工程によって形成した熱電変換層 1 4 を、熱電特性測定装置（オザワ科学（株）製：R Z 2 0 0 1 i）を用いて、1 0 0℃でのゼーベック係数 S （単位： $\mu V/K$ ）及び導電率 σ （単位： S/cm ）を測定した。次いで、熱伝導率測定装置（英弘精機（株）製：H C - 0 7 4）を用いて熱伝導率 κ （単位： W/mK ）を測定した。これらの測定値を用いて、下記式（A）に従って、1 0 0℃における初期性能指数（Z T 値）を算出した。

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

S （ $\mu V/K$ ）：絶対温度 1 K 当りの熱起電力（ゼーベック係数）

σ （ S/cm ）：導電率

κ （ W/mK ）：熱伝導率

T （K）：絶対温度

[0216] 次いで、該熱電変換層 1 4 を、大気中で温度 8 5℃、湿度 8 5 % R H の恒温槽中で保管し、所定時間経過後に、初期性能指数と同様にして、性能指数（Z T 値）を算出した。この所定時間の保管及び性能指数の算出のサイクルを繰り返し、保管開始後の性能指数（Z T 値）が初期性能指数（Z T 値）の 8 0 % まで低下するのに要した時間を、熱電性能の経時安定性の指標とした。結果を表 2 に示す。

保管開始後の性能指数（Z T 値）が初期性能指数（Z T 値）の 8 0 % にまで低下するのに要した時間が長いほど、温度湿度に対する経時安定性に優れている。

[0217]

[表2]

表 2

熱電変換素子	電荷移動錯体	高分子化合物	CNT	電極材料	経時安定性(時間)	熱起電力(相対値)	備考
101	1	1	有	金	201	197	本発明
102	1	無し	有	金	186	185	本発明
103	2	6	有	金	244	238	本発明
104	3	3	有	金	257	297	本発明
105	3	無し	有	金	213	235	本発明
106	3	ポリスチレン	有	金	269	283	本発明
107	3	ポリ乳酸	有	銅	261	280	本発明
108	4	PEDOT:PSS	有	銀	235	266	本発明
109	5	4	有	金	232	257	本発明
110	5	無し	有	アルミニウム	183	218	本発明
111	6	ポリ酢酸ビニル	有	アルミニウム	263	248	本発明
112	6	5	有	銀	255	239	本発明
113	7	ポリメチルメタクリレート	有	銅	248	261	本発明
114	8	2	有	銀	231	267	本発明
c101	無し	ポリスチレン	有	金	93	100 (基準)	比較例
c102	電子供与体 3のみ	無し	有	金	22	126	比較例
c103	電子受容体 3のみ	ポリスチレン	有	金	35	114	比較例
c104	無し	PEDOT:PSS	有	金	15	180	比較例
c105	1	無し	無し	金	測定不能	検出限界 以下	比較例
c106	無し	2	無し	金	測定不能	検出限界 以下	比較例
c107	4	3	無し	金	測定不能	検出限界 以下	比較例

[0218] 表2から明らかなように、光学バンドギャップが0.1 eV以上1.1 eV以下である電荷移動錯体とナノ導電性材料であるCNTとを含有する本発明の熱電変換素子101～114は、いずれも、熱起電力が高いことに加えて、経時安定性に優れた。

これに対し、低バンドギャップ材料又はCNTを含有しない比較の熱電変換素子c101～c107は、本発明の熱電変換素子101～107に比して、熱起電力が低く、経時安定性も劣った。

[0219] 実施例2

高分子化合物及びナノ導電性材料の種類を表3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 作製し、実施例 1 と同様にして、熱起電力（熱電変換素子 c 101 の算出値に対する相対値）及び経時安定性を評価した。

次いで、電荷移動錯体及びナノ導電性材料の種類を表 3 に示すように変更した以外は熱電変換素子 201 と同様にして、熱電変換素子 202～209 及び比較の熱電変換素子 c 201 を作製し、同様に評価した。

結果を表 3 に示す。

[0220] [表3]

表 3

熱電変換素子	電荷移動錯体	高分子化合物	ナノ導電性材料	経時安定性 (時間)	熱起電力 (相対値)	備考
201	1	ポリスチレン	グラファイト	248	202	本発明
202	2	ポリスチレン	カーボンナノファイバー	230	248	本発明
203	3	ポリスチレン	グラフェン	225	215	本発明
204	3	ポリスチレン	カーボンブラック	251	233	本発明
205	4	ポリスチレン	カーボンナノ粒子	253	247	本発明
206	5	ポリスチレン	銀ナノワイヤー	237	228	本発明
207	6	ポリスチレン	ニッケルナノチューブ	201	189	本発明
208	7	ポリスチレン	金ナノ粒子	217	171	本発明
209	8	ポリスチレン	フラーレン	255	197	本発明
C201	無し	ポリスチレン	カーボンナノファイバー	240	139	比較例

[0221] 表 3 から明らかなように、ナノ導電性材料と光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下である電荷移動錯体とを含有する本発明の熱電変換素子 201～209 は、いずれも、熱電変換素子 c 101 よりも熱起電力が高く、優れた熱電変換性能を有していた。

[0222] 実施例 3

電荷移動錯体 1 2 mg、CNT（ASP-100F、Hanwha Nanotech 社製）2 mg、ドーパント 1 2 mg、及び高分子化合物としてポリスチレン（アルドリッチ社製 430102）2.5 mg、および高分子化合物 1 2.5 mg を、オルトジクロロベンゼン 5 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、EC

S-401GX)により紫外線を照射して(光量: 1.06 J/cm^2)、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。

[0223] 電荷移動錯体、ドーパント、高分子化合物を下記表4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c301を作製した。なお、熱電変換素子302、304、307では、紫外線照射によるドーピング処理は行わなかった。

各熱電変換素子について、実施例1と同様に熱電特性値(熱起電力S)及び経時安定性を評価した。結果を表4に示す。なお、表4に示した熱起電力は、実施例1で作製した比較の熱電変換素子c101の算出値に対する相対値である。

[0224] [表4]

表4

熱電変換素子	電荷移動錯体	CNT	ドーパント	高分子化合物	経時安定性(時間)	熱起電力(相対値)	備考
301	1	有	1	高分子化合物1 ポリスチレン	201	348	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	208	394	本発明
303	3	有	2	高分子化合物3 ポリ酢酸ビニル	322	413	本発明
304	3	有	3	高分子化合物4	237	371	本発明
305	4	有	硫酸	高分子化合物5 ポリ乳酸	277	349	本発明
306	5	有	4	高分子化合物6 ポリビニルピロリドン	248	338	本発明
307	5	有	2	高分子化合物2 ポリイミド化合物	241	407	本発明
308	5	有	3	高分子化合物3	208	346	本発明
309	6	有	2	高分子化合物4 ポリスチレン	246	348	本発明
310	7	有	ピロリン酸	高分子化合物3 ポリカーボネート化合物	255	341	本発明
c301	無	有	3	ポリスチレン	128	103	比較例

[0225] 表4から明らかなように、CNTおよび光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下である電荷移動錯体に加えて、高分子化合物とドーパン

トを含有する本発明の熱電変換素子 301～310 は、さらに優れた熱起電力及び経時安定性を示した。

これに対し、低バンドギャップ材料を含有しない比較の熱電変換素子 c 301 は、熱起電力、経時安定性ともに劣っていた。

[0226] 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 D 2176 に規定の測定法による耐屈曲回数 M I T 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：125 μm ）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 248 μV の熱起電力が発生することを電圧計にて確認した。

[0227] 熱電変換材料として実施例 1 の熱電変換素子 c 101 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 c 401 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 101 μV の熱起電力が発生することを電圧計にて確認した。

[0228] 以上の結果から明らかなように、CNT および電荷移動錯体を含有する熱電変換素子 401 は、電荷移動錯体を含有しない比較の熱電変換素子 c 401 と比べ、発生する熱起電力が大きかった。

[0229] 実施例 5

電荷移動錯体 3 及び単層 CNT に、表 5 に示される金属塩を表 5 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、熱起電力（熱電

変換素子 c 1 0 1 の算出値に対する相対値) 及び経時安定性を評価した。結果を表 5 に示す。

[0230] [表5]

表 5

熱電変換素子	電荷移動錯体	CNT	高分子化合物	金属塩	金属塩の添加量 (ppm)	経時安定性 (時間)	熱起電力 (相対値)	備考
501	3	有	3	臭化コバルト	50	247	304	本発明
502	3	有	3	塩化パラジウム	630	301	361	本発明
503	3	有	3	塩化ニッケル	7500	248	348	本発明
504	3	有	3	ホウ化モリブデン	15000	197	260	本発明

[0231] 表 5 から明らかなように、CNT 及び光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下である電荷移動錯体に加えて、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、優れた熱起電力及び経時安定性を示した。

[0232] 実施例 6

2 mg の金属錯体 1、4 mg の単層 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 の高分子化合物 1 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 (厚み：0.8 mm) の電極表面にスクリーン印刷法で塗布し、80℃にて 60 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 2.1 μm 、大きさ 15 mm×15 mm の熱電変換層を形成した。その後、熱電変換層の上部に、第 2 の電極として金を蒸着したガラス基材 (電極の厚み：20 nm、電極の幅：5 mm、ガラス基材の厚み：0.8 mm) を、第 2 の電極が熱電変換層に対向するように、80℃にて貼り合わせて、熱電変換素子 601 を作製した。

[0233] 金属錯体、高分子化合物、ナノ導電性材料、及び電極材料を下記表 6-1、表 6-2 に示すように変更した以外は、熱電変換素子 601 と同様にして

、熱電変換素子 602～627、及び比較の熱電変換素子 c601～c608 を作製した。なお、2 種類の高分子化合物を用いた場合、それぞれの高分子化合物を各 2.0 mg 添加した。

各熱電変換素子の熱電特性値（熱起電力及び熱電出力）を下記の方法で評価した。結果を表 6-1、表 6-2 に示す。

[0234] [熱起電力及び熱電出力の測定]

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電圧を熱起電力 V （単位：V）、電流を I （単位：A）とし、熱起電力 V と電流 I の積により算出される熱電出力（熱起電力 $V \times$ 電流 I 、単位：W）を算出した。得られた熱起電力及び熱電出力の値をそれぞれ、比較の熱電変換素子 c601 の算出値に対する相対値として、表 6-1、表 6-2 に示す。

[0235]

[表6-1]

表 6 - 1

熱電変換素子	金属 錯体	高分子化合物	ナノ導電性材料	電極材料	熱起電力 (相対値)	熱電出力 (相対値)	備考
601	1	1	CNT	金	250	348	本発明
602	1	5 ポリスチレン	CNT	アルミニウム	310	470	本発明
603	1	ポリスチレン	CNT	金	286	309	本発明
604	2	4	CNT	金	281	362	本発明
605	3	6	CNT	金	266	340	本発明
606	4	無し	CNT	金	256	287	本発明
607	3	5 ポリビニルカルバゾール	CNT	金	304	467	本発明
608	3	1 4	CNT	アルミニウム	287	410	本発明
609	4	2 5	CNT	銀	299	407	本発明
610	4	3 ポリ乳酸	CNT	ITO	302	435	本発明
611	5	2	CNT	金	398	388	本発明
612	5	ポリスチレン	CNT	金	296	324	本発明
613	5	ポリ乳酸	CNT	アルミニウム	252	309	本発明
614	6	PEDOT:PSS	CNT	銅	248	266	本発明
615	6	3 ポリ酢酸ビニル	CNT	アルミニウム	296	452	本発明
616	7	ポリメチルメタクリレート	CNT	金	335	320	本発明
617	8	1	CNT	銀	277	391	本発明
618	1	3 ポリスチレン	カーボンブラック	金	294	383	本発明
619	2	無し	グラファイト	金	269	294	本発明
620	2	3 ポリスチレン	グラファイト	金	301	428	本発明
621	3	3 ポリスチレン	グラフェン	金	327	469	本発明
622	3	3 ポリスチレン	カーボンナノファイバー	金	289	446	本発明
623	4	3 ポリスチレン	ニッケルナノチューブ	金	307	386	本発明
624	5	3 ポリスチレン	銀ナノワイヤー	金	369	403	本発明
625	6	3 ポリスチレン	カーボンナノ粒子	金	290	362	本発明
626	7	3 ポリスチレン	フラーレン	金	264	352	本発明
627	8	3 ポリスチレン	金ナノ粒子	金	286	366	本発明

[表6-2]

表 6 - 2

熱電変換素子	金属錯体	高分子化合物	ナノ導電性材料	電極材料	熱起電力 (相対値)	熱電出力 (相対値)	備考
c601	101	1	CNT	金	100 (基準)	100 (基準)	比較例
c602	102	3 ポリ乳酸	CNT	金	116	138	比較例
c603	無し	ポリスチレン	CNT	金	104	86	比較例
c604	無し	1 ポリスチレン	CNT	アルミニウム	93	114	比較例
c605	無し	3 ポリスチレン	カーボンナノファイバー	金	87	187	比較例
c606	5	無し	無し	金	検出限界 以下	検出限界 以下	比較例
c607	無し	2	無し	金	検出限界 以下	検出限界 以下	比較例
c608	4	3	無し	金	検出限界 以下	検出限界 以下	比較例

[0237] 表 6 - 1、表 6 - 2 から明らかなように、光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下である金属錯体とナノ導電性材料を含有する本発明の熱電変換素子は、いずれも優れた熱起電力及び熱電出力を示した。

これに対し、光学バンドギャップが 0.1 eV に満たない又は 1.1 eV を越える金属錯体を用いた比較例 c 6 0 1 及び c 6 0 2、及び低バンドギャップ材料を用いない比較例 c 6 0 3 ~ c 6 0 5 は、熱起電力が低く、熱電出力も低かった。また、ナノ導電性材料を含有しない比較例 c 6 0 6 ~ c 6 0 8 は、熱起電力と熱電出力が検出限界以下であった。

[0238] 実施例 7

2 mg のアリールアミン化合物 1、4 mg の単層 CNT (ASP-100 F、Hanwha Nanotech 社製、分散物 (CNT 濃度 60 質量%)、CNT の平均長さ：約 5 ~ 20 μ m、平均直径：約 1.0 ~ 1.2 nm、体積平均径 (D50) 50 nm)、4 mg の高分子化合物 1 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 (厚み：0.8 mm) の電極表面にスクリーン印

刷法で塗布し、80℃にて60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2.1μm、大きさ15mm×15mmの熱電変換層を形成した。その後、熱電変換層の上部に、第2の電極として金を蒸着したガラス基材（電極の厚み：20nm、電極の幅：5mm、ガラス基材の厚み：0.8mm）を、第2の電極が熱電変換層に対向するように、80℃にて貼り合わせて、熱電変換素子701を作製した。

[0239] アリールアミン化合物、高分子化合物、ナノ導電性材料、及び電極材料を下記表7に示すように変更した以外は、熱電変換素子701と同様にして、熱電変換素子702～713を作製した。なお、2種類の高分子化合物を用いた場合、それぞれの高分子化合物を各2.0mg添加した。

各熱電変換素子は、実施例6と同様にして、熱起電力及び熱電出力を評価した。結果を表7に示す。熱起電力及び熱電出力は、実施例6の比較用熱電変換素子c601に対する相対値として示した。また、表7には、実施例6で調製した比較用熱電変換素子c603～c605、c607を併せて示した。

[0240]

[表7]

表 7

熱電変換素子	アリールアミン化合物	高分子化合物	ナノ導電性材料	電極材料	熱起電力(相対値)	熱電出力(相対値)	備考
701	2	無し	CNT	金	340	289	本発明
702	1	1	CNT	アルミニウム	297	356	本発明
703	2	3	CNT	銅	275	395	本発明
704	3	3	CNT	金	253	330	本発明
705	4	4	CNT	ITO	240	377	本発明
706	1	2 ポリ乳酸	CNT	金	307	403	本発明
707	4	3 ポリスチレン	CNT	金	336	425	本発明
708	4	PEDOT:PSS	CNT	金	268	288	本発明
709	1	2 ポリスチレン	グラファイト	金	280	376	本発明
710	2	2 ポリスチレン	カーボンナノファイバー	金	301	402	本発明
711	3	5 ポリスチレン	グラフェン	金	277	329	本発明
712	4	2 ポリスチレン	銀ナノワイヤー	金	311	353	本発明
713	1	3 ポリ乳酸	カーボンブラック	金	318	390	本発明
c603	無し	ポリスチレン	CNT	金	104	86	比較例
c604	無し	1 ポリスチレン	CNT	アルミニウム	93	114	比較例
c605	無し	3 ポリスチレン	カーボンナノファイバー	金	87	187	比較例
c607	無し	2	無し	金	検出限界以下	検出限界以下	比較例

[0241] 表 7 から明らかなように、光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下であるアリールアミン化合物とナノ導電性材料を含有する本発明の熱電変換素子は、いずれも優れた熱起電力及び熱電出力を示した。

これに対し、低バンドギャップ材料を用いない比較例 c 6 0 3 ~ c 6 0 5 は、熱起電力が低く、熱電出力も低かった。また、ナノ導電性材料を含有しない比較例 c 6 0 7 は、熱起電力と熱電出力が検出限界以下であった。

[0242] 本発明をその実施態様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

べきであると考える。

[0243] 本願は、2013年3月29日に日本国で特許出願された特願2013-72148、及び2013年7月31日に日本国で特許出願された特願2013-159268に基づく優先権を主張するものであり、これら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

[0244] 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

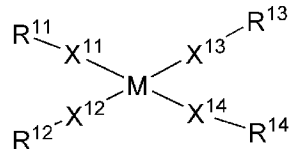
- [請求項1] 基材上に、第1の電極、熱電変換層及び第2の電極を有する熱電変換素子であって、該熱電変換層に、ナノ導電性材料及び低バンドギャップ材料を含有し、該低バンドギャップ材料の光学バンドギャップが 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下である、熱電変換素子。
- [請求項2] 前記低バンドギャップ材料が、有機電子供与体と有機電子受容体とからなる電荷移動錯体である、請求項1記載の熱電変換素子。
- [請求項3] 前記有機電子供与体が芳香族環構造を含む化合物である、請求項2記載の熱電変換素子。
- [請求項4] 前記有機電子供与体が3環以上の縮合環構造を含む化合物であって、該縮合環が芳香族環構造を含む、請求項2又は3記載の熱電変換素子。
- [請求項5] 前記有機電子供与体が、カルバゾール構造又はフルオレン構造を含む化合物である、請求項2～4のいずれか1項記載の熱電変換素子。
- [請求項6] 前記有機電子受容体が下記一般式(2)で表される化合物である、請求項2～5のいずれか1項記載の熱電変換素子。
- [化1]
- 一般式(2)
- $$\text{X}-(\text{---EWG})_{\text{na}}$$
- 一般式(2)中、Xはna個の有機基を表す。EWGは電子求引性基を表す。naは1以上の整数を表す。
- [請求項7] 前記低バンドギャップ材料が金属錯体である、請求項1記載の熱電変換素子。
- [請求項8] 前記金属錯体において、中心金属に配位する原子の少なくとも1つが、硫黄原子又は酸素原子である、請求項7記載の熱電変換素子。
- [請求項9] 前記金属錯体の中心金属が、Ni、Fe、Cu、及びSnからなる群より選択される金属原子又はその金属イオンである、請求項7又は

8記載の熱電変換素子。

[請求項10] 前記金属錯体が下記一般式(3)で表される化合物である、請求項7～9のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[化2]

一般式(3)



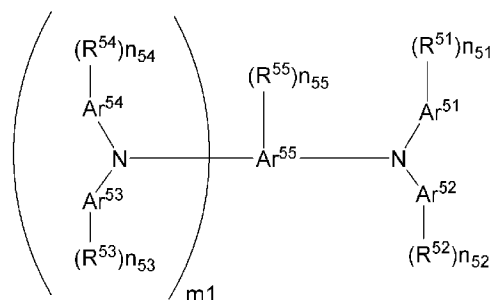
一般式(3)中、Mは、Ni、Fe、Cu、及びSnからなる群より選択される金属原子又はその金属イオンを表す。Mが金属イオンの場合、任意の対イオンを有していてもよい。X¹¹、X¹²、X¹³、及びX¹⁴はそれぞれ独立にヘテロ原子を表し、X¹¹～X¹⁴の少なくとも1つは硫黄原子又は酸素原子である。R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴はそれぞれ独立に、置換基を表す。R¹¹とR¹²、R¹³とR¹⁴は互いに結合してもよい。

[請求項11] 前記低バンドギャップ材料が、アリールアミン化合物である、請求項1記載の熱電変換素子。

[請求項12] 前記アリールアミン化合物が下記一般式(5)で表される化合物または該化合物の1電子もしくは2電子酸化体である、請求項11記載の熱電変換素子。

[化3]

一般式(5)



一般式 (5) 中、 $Ar^{51} \sim Ar^{55}$ はそれぞれ独立に芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環、単結合、又はアルキレン基を表す。ただし、 Ar^{51} 又は Ar^{52} の少なくとも一方、及び Ar^{53} 又は Ar^{54} の少なくとも一方は芳香族炭化水素環である。 $R^{51} \sim R^{55}$ はそれぞれ独立に置換基を表す。 $n_{51} \sim n_{55}$ はそれぞれ独立に 0 ～ 3 の整数を表す。 m_1 は 0 又は 1 を表す。

[請求項13] 前記一般式 (5) において、 $R^{51} \sim R^{55}$ がそれぞれ独立に、ジアルキルアミノ基、ジアリールアミノ基又はアルコキシ基である、請求項 12 記載の熱電変換素子。

[請求項14] 前記熱電変換層が、共役高分子及び非共役高分子から選ばれる少なくとも 1 種の高分子を含有する、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] 前記共役高分子が、チオフェン化合物、ピロール化合物、アセチレン化合物、*p*-フェニレン化合物、*p*-フェニレンビニレン化合物、*p*-フェニレンエチニレン化合物、フルオレン化合物、及びアリールアミン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む、請求項 14 記載の熱電変換素子。

[請求項16] 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、及びシロキサン化合物からなる群より選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む、請求項 14 記載の熱電変換素子。

[請求項17] 前記熱電変換層が、共役高分子及び非共役高分子を含む、請求項 14 ～ 16 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項18] 前記ナノ導電性材料が、ナノ炭素材料又はナノ金属材料である、請求項 1 ～ 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、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、カーボンナノ粒子及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1～18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] 前記基材が、フレキシビリティを有する、請求項1～21のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項23] 前記第1の電極及び第2の電極が、各々独立に、アルミニウム、金、銀又は銅で形成されてなる、請求項1～22のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項24] 請求項1～23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25] 請求項1～23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。

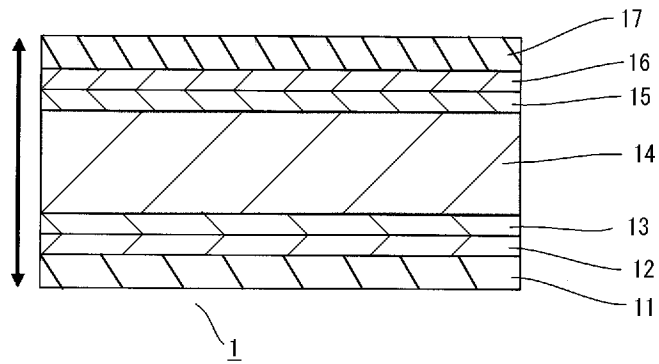
[請求項26] ナノ導電性材料及び低バンドギャップ材料を含有し、該低バンドギャップ材料の光学バンドギャップが0.1 eV以上1.1 eV以下である、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換材料。

[請求項27] 共役高分子及び非共役高分子から選ばれる少なくとも1種の高分子を含有する、請求項26記載の熱電変換材料。

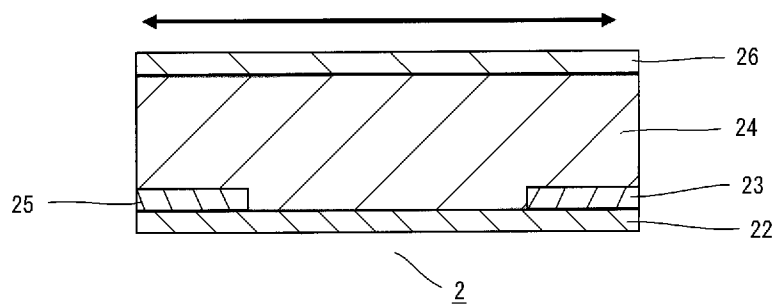
[請求項28] 有機溶媒を含む、請求項26又は27記載の熱電変換材料。

[請求項29] 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28記載の熱電変換材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, H01L35/20(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(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)

H01L35/22, H01L35/20, H01L35/24, H01L51/05, H01L51/30

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.
Y A	JP 2012-9462 A (Tokyo University of Science), 12 January 2012 (12.01.2012), entire text; fig. 1 to 13 (Family: none)	1-4, 6, 14-29 5, 7-13
Y A	WO 2011/149991 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 01 December 2011 (01.12.2011), entire text; fig. 1 to 24 & US 2013/0084464 A1	1-4, 6, 14-29 5, 7-13
Y A	JP 2012-102209 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 31 May 2012 (31.05.2012), entire text; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-4, 6, 14-29 5, 7-13

☒ 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
10 June, 2014 (10.06.14)

Date of mailing of the international search report
24 June, 2014 (24.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056869

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2004-303930 A (Canon Inc.), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraph [0015] (Family: none)	1-4, 6, 14-29 5, 7-13
Y A	JP 2011-181363 A (Ricoh Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), entire text; fig. 1 to 3 & US 2011/0215306 A1 & EP 2363904 A2 & CN 102194998 A & KR 10-2011-0099653 A	2-4, 6, 14-25, 27-29 5, 7-13
Y A	JP 2006-128444 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0029] to [0031] (Family: none)	2-4, 6, 14-25, 27-29 5, 7-13
Y A	JP 2005-39130 A (Japan Science and Technology Agency), 10 February 2005 (10.02.2005), paragraph [0035]; fig. 8 (Family: none)	2-4, 6, 14-25, 27-29 5, 7-13
Y A	WO 2012/133314 A1 (Fujifilm Corp.), 04 October 2012 (04.10.2012), entire text; fig. 1 to 2 & JP 2013-118166 A	14-25, 27-29 1-13, 26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, H01L35/20(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L51/05(2006.01)i, H01L51/30(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. H01L35/22, H01L35/20, H01L35/24, H01L51/05, H01L51/30

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
Y A	JP 2012-9462 A（学校法人東京理科大学）2012.01.12, 全文, 図1-13（ファミリーなし）	1-4, 6, 14-29 5, 7-13
Y A	WO 2011/149991 A1（THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA） 2011.12.01, 全文, Figure 1-24 & US 2013/0084464 A1	1-4, 6, 14-29 5, 7-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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 0 . 0 6 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 6 . 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100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 雅彦

5 F

9 4 4 7

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

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
Y A	JP 2012-102209 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012. 05. 31, 全文, 図 1 - 2 (ファミリーなし)	1-4, 6, 14-29 5, 7-13
Y A	JP 2004-303930 A (キヤノン株式会社) 2004. 10. 28, 段落【0015】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 14-29 5, 7-13
Y A	JP 2011-181363 A (株式会社リコー) 2011. 09. 15, 全文, 図 1 - 3 & US 2011/0215306 A1 & EP 2363904 A2 & CN 102194998 A & KR 10-2011-0099653 A	2-4, 6, 14-25, 27-29 5, 7-13
Y A	JP 2006-128444 A (株式会社豊田中央研究所) 2006. 05. 18, 段落【0029】 - 【0031】 (ファミリーなし)	2-4, 6, 14-25, 27-29 5, 7-13
Y A	JP 2005-39130 A (独立行政法人科学技術振興機構) 2005. 02. 10, 段落【0035】 及び図 8 (ファミリーなし)	2-4, 6, 14-25, 27-29 5, 7-13
Y A	WO 2012/133314 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 04, 全文, 図 1 - 2 & JP 2013-118166 A	14-25, 27-29 1-13, 26