

(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1月16日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010456 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/24 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 35/22* (2006.01)
C08K 7/00 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068036
- (22) 国際出願日: 2013年7月1日(01.07.2013)
- (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 2012-155984 2012年7月11日(11.07.2012) JP
特願 2013-132805 2013年6月25日(25.06.2013) 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26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 高橋 依里(TAKAHASHI Eri); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577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577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松1250番地 F F T P M O 棟6F Kanagawa (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, 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, 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), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, ARTICLE FOR THERMOELECTRIC POWER GENERATION AND THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT USING THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD FOR THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(54) 発明の名称: 熱電変換材料、これを用いた熱電変換素子及び熱電発電用物品、並びに熱電変換素子の製造方法

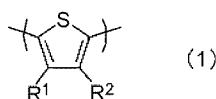
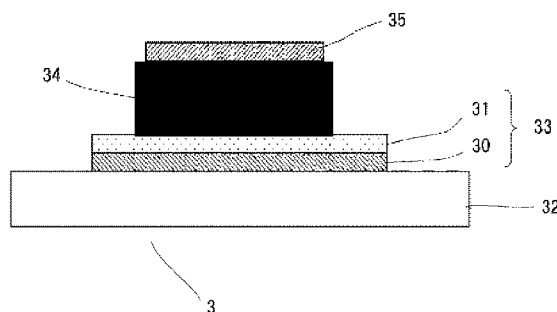


FIG.3



(57) Abstract: The present invention relates to a thermoelectric conversion material containing carbon nanotubes, an article for thermoelectric power generation and a thermoelectric conversion element using the thermoelectric conversion material, and a manufacturing method for the thermoelectric conversion element. In general formula (1), R¹ and R² each independently express an alkyl group having 1-20 carbon atoms.

(57) 要約: 本発明は、カーボンナノチューブを含有する熱電変換材料、これを用いた熱電変換素子及び熱電発電用物品、熱電変換素子の製造方法に関する。一般式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素原子数1~20のアルキル基を表す。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

熱電変換材料、これを用いた熱電変換素子及び熱電発電用物品、並びに熱電変換素子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブを含有する熱電変換材料、これを用いた熱電変換素子及び熱電発電用物品に関する。また、本発明は、熱電変換素子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境に配慮して、従来の化石エネルギーから再生可能エネルギーへの移行が求められてきている。再生可能エネルギーとしては、太陽光発電、風力発電、波力発電、振動発電、熱電発電等があるが、なかでも熱電発電は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、太陽熱発電、地熱発電、温水熱発電、工業炉や自動車からの排熱等、未利用の膨大な熱エネルギーを有効活用できる点で注目されている。また、熱電発電は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、可動部を必要としないため、体温で作動する腕時計や僻地用電源、宇宙用電源等に実用化されている。

[0003] 熱電発電には、熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換することができる熱電変換材料、これを成形・加工してなる熱電変換素子（熱電発電素子）が用いられる。熱電変換効率の観点から、熱電変換材料として実用化段階にあるのは現在のところ無機材料である。しかし、これらの無機材料は材料自体が高価であったり、有害物質を含んでいたり、または、熱電変換素子への加工工程が複雑である等の問題を有している。そのため、比較的廉価に製造でき、成膜等の加工も容易な有機熱電変換材料の研究が進められている。例えば、特許文献１，２には、カーボンナノチューブを用いた熱電変換材料が報告されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：米国特許出願公開第2010/0319750号明細書

特許文献2：特開2008-305831号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、熱電変換性能に優れた熱電変換材料、これを用いた熱電変換素子及び熱電発電用物品、並びに熱電変換素子の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

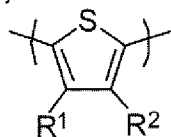
[0006] 本発明者らはさらに、有機熱電変換材料について鋭意検討を行った。その結果、カーボンナノチューブと、チオフェン環の3位と4位がともにアルキル基で置換されたポリチオフェン重合体とを含有する組成物が、優れた熱電変換性能を示し、熱電変換材料として有用であることを見出した。当該材料は、高い導電性ととも、熱電変換に要求される熱起電力を備え、優れた熱電変換性能を示すものであった。本発明は、これらの知見に基づき成されたものである。

[0007] すなわち、上記の課題は、以下の熱電変換材料、熱電変換素子、熱電発電用物品、及び熱電変換素子の製造方法により達成された。

<1> カーボンナノチューブと、下記一般式(1)で表される繰り返し単位からなるポリチオフェン重合体とを含有する熱電変換材料。

[0008] [化1]

一般式(1)



[0009] 一般式(1)中、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基を表す。

<2> 一般式(1)において、R²が炭素原子数4～12のアルキル基であ

る<1>に記載の熱電変換材料。

<3> 一般式(1)において、R¹が炭素原子数1~4のアルキル基である<1>又は<2>に記載の熱電変換材料。

<4> 一般式(1)において、R²が炭素原子数4~12の分岐アルキル基である<1>~<3>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<5> 一般式(1)において、R¹が炭素原子数1~3の直鎖アルキル基である<1>~<4>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<6> 一般式(1)において、R²が2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルオクチル基、又は2-エチルオクチル基である<1>~<5>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<7> 一般式(1)において、R²が2-エチルヘキシル基である<1>~<6>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<8> 一般式(1)において、R¹がメチル基である<1>~<7>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<9> 熱電変換材料の全固形分中に、カーボンナノチューブを2~60質量%、ポリチオフェン重合体を20~80質量%含有する<1>~<8>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<10> さらに非共役系高分子を含む、<1>~<9>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<11> さらに溶媒を含む、<1>~<10>のいずれか1つに記載の熱電変換材料。

<12> <1>~<11>のいずれか1つに記載の熱電変換材料を熱電変換層に用いた熱電変換素子。

<13> 熱電変換層がインクジェット印刷法を用いて形成された、<12>に記載の熱電変換素子。

<14> 基材と、該基材上に設けられた熱電変換層とを備えた<12>又は<13>に記載の熱電変換素子。

<15> さらに電極を有する<12>~<14>のいずれか1つに記載の

熱電変換素子。

<1 6> <1 2>～<1 5>のいずれか1つに記載の熱電変換素子を用いた熱電発電用物品。

<1 7> <1>～<1 1>のいずれか1つに記載の熱電変換材料を基材上にインクジェット印刷法で印刷して熱電変換層を設ける工程を含む、熱電変換素子の製造方法。

[0010] 本発明において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。

また、本発明において置換基に関して $x \times x$ 基というときには、その $x \times x$ 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。

発明の効果

[0011] 本発明の熱電変換材料は、高い導電性ととも、熱電変換に要求される熱起電力を備え、優れた熱電変換性能を有する。当該熱電変換材料は、熱電変換素子や熱電発電用物品等の熱電変換用途に好適に用いることができる。

また、本発明の製造方法によれば、高い熱電特性を備えた熱電変換素子を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の熱電変換素子の一例を模式的に示す図である。図1中の矢印は素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

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

[図3]実施例で作成した熱電変換素子の模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] [熱電変換材料]

熱電変換材料や熱電変換素子の熱電変換性能は、下記式(A)で示される性能指数 ZT によりはかることができる。下記式(A)から明らかなように、熱電変換性能向上には、熱起電力及び導電率を高めるとともに、熱伝導率

を下げる必要があるとなる。このように熱電変換性能には、導電率以外のファクターが大きく影響するため、一般的に導電率が高いとされる材料であっても、熱電変換材料として有効に機能するかは実際のところ未知数である。本発明の熱電変換材料は、後述の実施例で実証されているように、熱起電力を低下させることなく高い導電性を実現でき、熱電変換材料として用いるに足る高い熱電変換性能を備える。

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

S (V/K) : 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

[0014] 本発明の熱電変換材料は、カーボンナノチューブと、後述の一般式(1)で表される繰り返し単位からなるポリチオフェン重合体とを含有する。以下、本発明の熱電変換材料の各成分について説明する。

[0015] [カーボンナノチューブ]

カーボンナノチューブ(以下、CNTとも言う)には、1枚の炭素膜(グラフェン・シート)が円筒状に巻かれた単層CNT、2枚のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた2層CNT、及び複数のグラフェン・シートが同心円状に巻かれた多層CNTがある。本発明においては、単層CNT、2層CNT、多層CNTを各々単独で用いてもよく、2種以上を併せて用いてもよい。特に、導電性及び半導体特性において優れた性質を持つ単層CNT及び2層CNTを用いることが好ましく、単層CNTを用いることがより好ましい。

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には金属などが内包されていてもよく、フラーレン等の分子が内包されたものを用いてもよい。なお、本発明の熱電変換材料には、CNTの他に、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノビーズなどのナノカーボンが含まれてもよい。

[0016] CNTはアーク放電法、化学気相成長法（以下、CVD法という）、レーザー・アブレーション法等によって製造することができる。本発明に用いられるCNTは、いずれの方法によって得られたものであってもよいが、好ましくはアーク放電法及びCVD法により得られたものである。

CNTを製造する際には、同時にフラーレンや、グラファイトや、非晶性炭素が副生成物として生じ、また、ニッケル、鉄、コバルト、イットリウムなどの触媒金属も残存する。これらの不純物を除去するために、精製を行うことが好ましい。CNTの精製方法は特に限定されないが、硝酸、硫酸等による酸処理、超音波処理が不純物の除去には有効である。併せて、フィルターによる分離除去を行うことも、純度を向上させる観点からより好ましい。

[0017] 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、凍結粉砕法など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、コバルトなどの触媒金属を形成し、その表面にCVD法を用いて700～900℃で炭素化合物を熱分解してCNTを気相成長させることによって、基板表面に垂直方向に配向した形状で得られる。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など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CNTを作製することができる。さらには、エピタキシャル成長法によって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。

[0018] 本発明で用いるCNTの平均長さは特に限定されないが、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、CNTの平均長さが0.01 μm 以上1000 μm 以下であることが好ましく、0.1 μm 以上100 μm 以下であることがより好ましい。

本発明で用いるCNTの直径は特に限定されないが、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、CNTの直径が0.4 nm以上100 nm以下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。

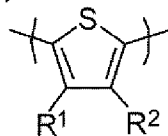
[0019] 熱電変換材料中のCNTの含有量は、全固形分中、2～60質量%であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましく、8～30質量%であることが特に好ましい。

[0020] [ポリチオフェン重合体]

本発明の熱電変換材料に用いるポリチオフェン重合体は、繰り返し単位として下記一般式(1)で表されるアルキル置換チオフェン構造を有する。当該ポリチオフェン重合体は、チオフェン環の2, 5位で連結したポリマー主鎖を形成することで、共役系のポリマー主鎖を有する分子構造であるため、導電性高分子として機能する。

[0021] [化2]

一般式(1)



[0022] 一般式(1)において、R¹及びR²はそれぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基を表す。

R¹及びR²のアルキル基は、直鎖アルキル基又は分岐アルキル基のいずれであってもよい。具体的には、直鎖アルキル基としてメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラ

デシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基が挙げられ、分岐アルキル基としてイソプロピル基、イソブチル基、イソアミル基、s-ブチル基、t-ブチル基、2-メチルブチル基、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルオクチル基、2-エチルオクチル基等が例示できる。当該アルキル基は、さらに置換基を有していてもよいが、好ましくは無置換のアルキル基である。

[0023] R^1 は、炭素原子数1～4のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数1～3の直鎖アルキル基であることがより好ましく、メチル基であることが特に好ましい。

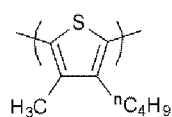
R^2 は、炭素原子数4～12のアルキル基であることが好ましく、炭素原子数4～12の分岐アルキル基であることがより好ましく、2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルオクチル基、2-エチルオクチル基であることがさらに好ましく、2-エチルヘキシル基であることが特に好ましい。後述の実施例で示すように、 R^2 に分岐アルキル基を導入すると、熱電変換材料中でのCNT分散性が向上し、良好な成膜性が得られる。

本発明においては、上記で示したように、 R^1 と R^2 とが異なったアルキル基が好ましく、 R^1 が直鎖のアルキル基で R^2 が分岐のアルキル基がより好ましい。

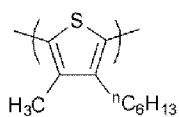
R^1 及び R^2 の好ましい組合せとしては、 R^1 が炭素原子数1～4のアルキル基で R^2 が炭素原子数4～12のアルキル基であり、より好ましくは R^1 が炭素原子数1～3の直鎖アルキル基で R^2 が炭素原子数4～12の分岐アルキル基の組み合わせであり、さらに好ましくは R^1 がメチル基で R^2 が2-メチルヘキシル基、2-エチルヘキシル基、2-メチルオクチル基、又は2-エチルオクチル基の組み合わせであり、特に好ましくは R^1 がメチル基で R^2 が2-エチルヘキシル基の組み合わせである。

[0024] 一般式(1)で表されるポリチオフェン重合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。

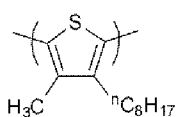
[0025] [化3]



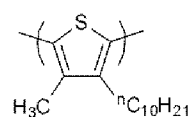
I-1



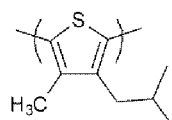
I-2



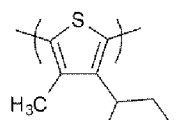
I-3



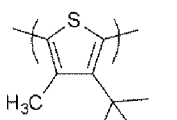
I-4



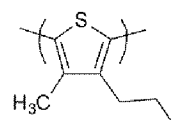
I-5



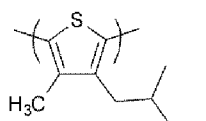
I-6



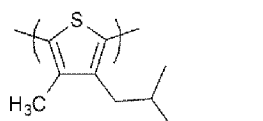
I-7



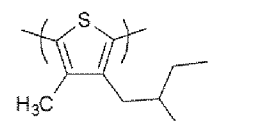
I-8



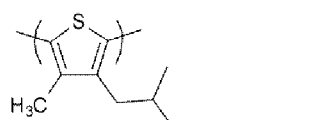
I-9



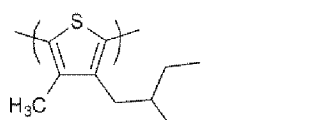
I-10



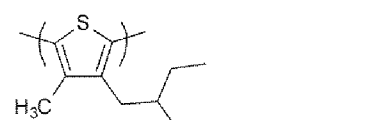
I-11



I-12



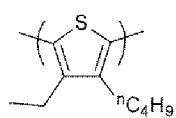
I-13



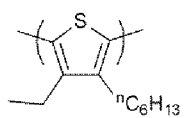
I-14

[0026]

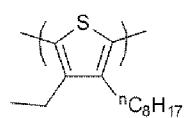
[化4]



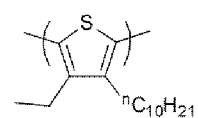
II-1



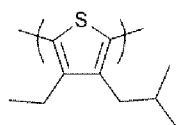
II-2



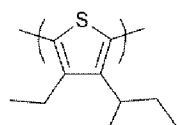
II-3



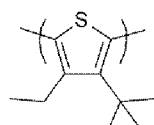
II-4



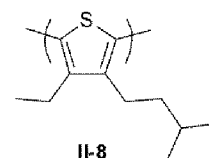
II-5



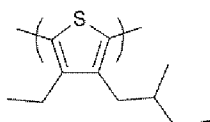
II-6



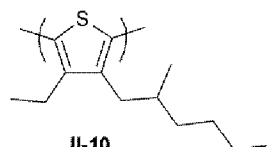
II-7



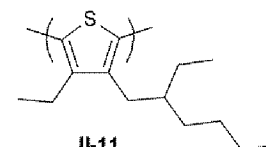
II-8



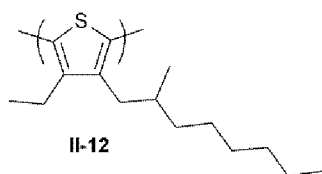
II-9



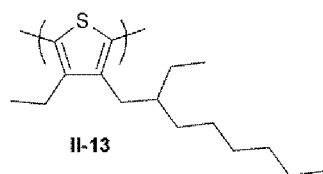
II-10



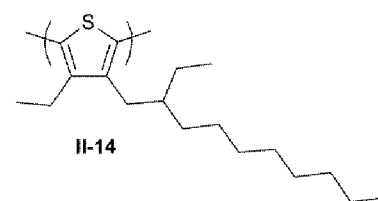
II-11



II-12

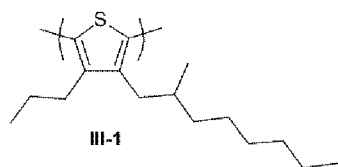


II-13

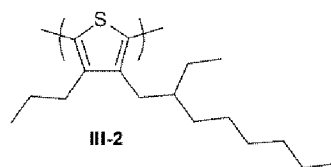


II-14

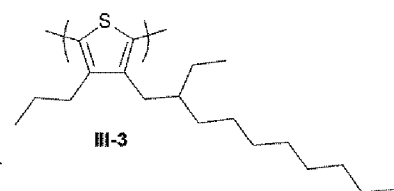
[0027] [化5]



III-1



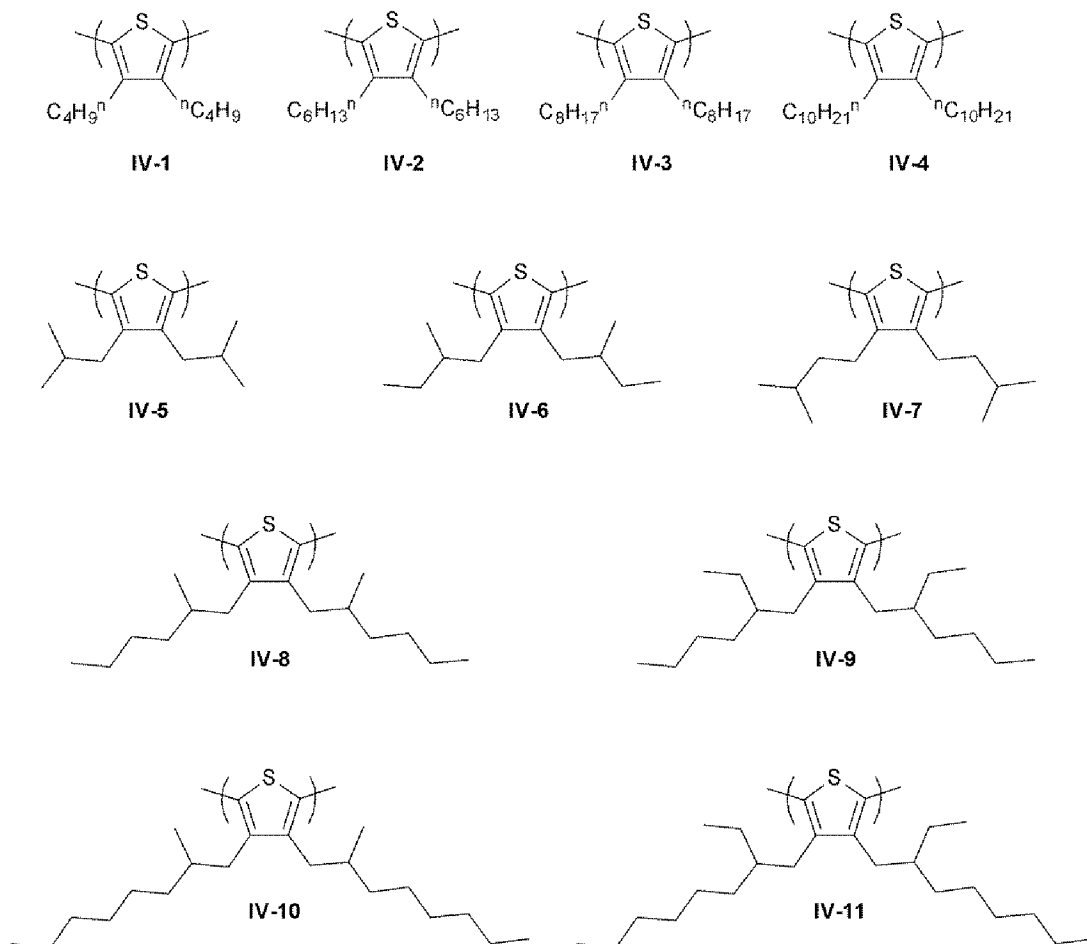
III-2



III-3

[0028]

[化6]



[0029] 一般式（１）で表されるとおり、本発明で用いるポリチオフエン重合体は、繰返し単位であるチオフエン環の３位及び４位がともにアルキル基で置換された、２置換構造をとることを特徴とする。

チオフエン環は２，５位が活性位のため、通常の場合では２，５位で選択的に重合反応が進行し、ポリチオフエンー２，５ージイルが得られる。本発明で用いるような、２置換構造のチオフエン環を構造単位とするポリチオフエンー２，５ージイルの場合、チオフエン環同士の立体反発によって、生じたポリチオフエン主鎖に大きなねじれが発生する。この２置換構造のチオフエン環を構造単位とするポリチオフエン主鎖のねじれは、チオフエン環の３位又は４位の一方のみが置換された１置換構造のチオフエン環を構造単位とするポリチオフエンの場合と比べ、より大きい。

- [0030] ポリチオフェン主鎖のねじれ度合いを測定する方法としては、ポリチオフェンのイオン化ポテンシャルを測定する方法が挙げられる。イオン化ポテンシャルとは、分子がイオン化されるのに必要なエネルギーを表し、最高占有軌道（HOMO）のエネルギー準位に相当する。一般に、有機分子の共役系が拡張して分子内の軌道間相互作用が増大するとHOMOのエネルギー準位は正に小さくなる。1置換構造のポリアルキルチオフェンのイオン化ポテンシャルは5.2 eV程度であることが知られており、この値よりも正に大きい値（HOMO準位が深い）ほどポリチオフェン主鎖の共役の度合いが小さい、すなわちポリチオフェン主鎖のねじれ度合いが大きいと判断することができる。イオン化ポテンシャルの測定法としては、光電子分光法やサイクリックボルタンメトリーなどの電気化学的手法が挙げられる。
- [0031] 本発明の熱電変換材料は、CNTとともに、2置換構造のポリチオフェン構造の繰り返し単位からなる重合体を含むことで高い導電性を実現できると考えられる。その理由としては、ポリマー主鎖のねじれが大きなポリチオフェンを用いることで、下記のように高効率なキャリア移動が起こっているためであると考えられる。導電性ポリマーであるポリチオフェン（キャリア移動度 $\sim 0.1 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ）で発生したキャリア（ホール）がCNTへ注入され、該キャリアが高キャリア移動性（キャリア移動度 $\sim 30000 \text{ cm}^2 / (\text{V} \cdot \text{s})$ ）であるCNT中を高速で移動するため高い導電性が発現する。特に、主鎖に大きなねじれを有するポリチオフェンを用いた場合、上述のようにHOMO準位が深いため、CNTへのホール注入性が一段と高まり、その結果、導電性がより一層向上するものと推定される。
- [0032] 本発明で用いるポリチオフェン重合体は、一般式（1）で表される繰り返し単位の繰り返し数が4～2,000程度であることが好ましい。また、分子量は、重量平均分子量で5,000～250,000であることが好ましく、10,000～200,000であることがより好ましく、15,000～170,000であることがさらに好ましい。当該重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。

[0033] 本発明で用いるポリチオフェン重合体は、市販品を用いることもできるし、2, 5 位無置換チオフェンを原料モノマーとする塩化鉄による酸化重合や、2, 5 位 Br 基置換チオフェンを原料モノマーとする Ni (II) 触媒／グリニャール試薬を用いた重合法等の方法により合成することもできる。

[0034] 熱電変換材料中の当該ポリチオフェン重合体の含有量は、全固形分中、20～80質量%であることが好ましく、30～75質量%であることがより好ましく、35～70質量%であることが特に好ましい。

[0035] [非共役高分子]

本発明の熱電変換材料は、上述の CNT 及びポリチオフェン重合体に加えて、非共役高分子を含有することが好ましい。

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

本発明では、このような条件を満たす非共役高分子であれば、その種類は特に限定されず、通常知られている非共役高分子を用いることができる。好ましくは、ビニル化合物、（メタ）アクリレート化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、アミド化合物、イミド化合物、フッ素化合物及びシロキサン化合物からなる群より選ばれる化合物を重合してなる高分子化合物を用いる。

[0036] 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、ビニルアルコール、ビニルトリフェニルアミン等のビニルアリールアミン類、ビニルトリブチルアミン等のビニルトリアルキルアミン類、等が挙げられる。

（メタ）アクリレート化合物として、具体的には、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等のアル

キル基含有疎水性アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、1-ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有アクリレート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。

カーボネート化合物を重合してなるポリマーの具体例として、ビスフェノールAとホスゲンからなる汎用ポリカーボネート、ユピゼータ（商品名、三菱ガス化学株式会社製）、パンライト（商品名、帝人化成株式会社製）等が挙げられる。

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

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

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

フッ素化合物としては、具体的には、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル等が挙げられる。

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

[0037] 非共役高分子は単独重合体であってもよく、また共重合体であってもよい。

本発明では、非共役高分子として、ビニル化合物を重合してなる高分子化合物を用いることがより好ましい。

熱電変換材料中の非共役高分子の含有量は、ポリチオフェン重合体100

質量部に対して、10～1500質量部であることが好ましく、30～1200質量部で有ることがより好ましく、80～1000質量部で有ることが特に好ましい。

[0038] 非共役高分子は、疎水性であることが好ましく、スルホン酸や水酸基などの親水性基を分子内に有しないことがより好ましい。また、溶解度パラメータ（SP値）が1以下以下の非共役高分子が好ましい。SP値が1以下の非共役高分子としては、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリ酢酸ビニル等のポリビニル化合物、ポリメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等のポリ（メタ）アクリレート、ポリエステル化合物、ポリカーボネート、ポリフッ化ビニリデン等が好ましく、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリメチルアクリレート、ポリカーボネートがより好ましい。

[0039] [溶媒]

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

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

媒等がより好ましい。

[0040] また、溶媒は、あらかじめ脱気しておくことが好ましい。溶媒中における溶存酸素濃度を、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などが挙げられる。

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

[0041] 熱電変換材料中の溶媒量は、熱電変換材料の全固形分と溶媒の全質量に対して、60～99.95質量%であることが好ましく、70～99.9質量%であることがより好ましく、80～99.8質量%であることがさらに好ましい。

[0042] [他の成分]

本発明の熱電変換材料は、上記の各成分に加えて、他の成分を含んでもよい。

塗布時のムラを防ぐ観点からは、界面活性剤を含有することができる。

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

膜強度を調整する観点からは、無機微粒子、ポリマー微粒子、シランカップリング剤、ワックス類などを含有させることができる。

粘性を調整して塗布性を良化させる観点からは、バインダーポリマーなどを含有させることができる。

屈折率を下げて透明性を高める観点からは、フッ素系化合物などを含有させることができる。

他にも、酸化防止剤、対光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤等を適宜含有してもよい。

これらの成分の含有量は、熱電変換材料の全質量に対し、0.1～15質量％程度であることが好ましい。

[0043] [熱電変換材料の調製]

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

調製方法に特に制限はなく、通常の混合方法・装置等を用いて行うことができる。例えば、メカニカルホモジナイザー法、ジョークラッシャ法、超遠心粉碎法、カッティングミル法、自動乳鉢法、ディスクミル法、ボールミル法、超音波分散法などの分散方法を用いることができる。また、必要に応じ、これらの方法を2つ以上組み合わせて用いてもよい。好ましい分散方法の組み合わせは、メカニカルホモジナイザー法と超音波分散法である。組み合わせの順番はいかなるものであってもよく、順次異なる分散方法により分散する方法、もしくは同時に異なる分散方法で分散する方法がある。好ましくは、最初に弱い分散エネルギーを有する分散方法で分散した後、次に高い分散エネルギーを有する分散方法で分散する順番がよい。そうすることで、欠陥なく高い濃度でCNTを分散できるようになる。具体的には、最初にメカニカルホモジナイザー法、次に超音波分散法を組み合わせることが好ましい。

[0044] 熱電変換材料の調製は、大気下で行うこともできるが、不活性雰囲気において行うことが好ましい。不活性雰囲気とは、酸素濃度が大気中濃度よりも少ない状態のことをいう。好ましくは、酸素濃度が10％以下の雰囲気である。不活性雰囲気にする方法としては、窒素、アルゴンなどの気体で大気を置換させる方法が挙げられ、好ましく用いられる。

また、調製時の温度は、0℃から50℃の範囲であることが好ましい。

[0045] 得られた熱電変換材料中に含まれるCNTには、欠陥のあるCNTが含ま

れていることがある。このようなCNTの欠陥は、熱電変換材料の導電性を低下させるため、低減化することが好ましい。熱電変換材料中のCNTの欠陥の量は、ラマンスペクトルのGバンドとDバンドの比率G/Dで見積もることができる。G/D比が高いほど欠陥の量が少ないCNT材料であると推定できる。本発明においては、熱電変換材料のG/D比が10以上であることが好ましく、30以上であることがより好ましい。

[0046] [熱電変換素子]

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

熱電変換材料の塗布方法としては、例えば、スピンコート、エクストルージョンダイコート、ブレードコート、バーコート、スクリーン印刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート、インクジェット印刷など、公知の塗布方法を用いることができる。

塗布工程の後に、必要に応じて加熱工程や乾燥工程を設けて溶媒等を留去してもよい。

[0047] 本発明では、これら塗布方法の中でも、熱電変換材料を、インクジェット印刷法を用いて成形することが好ましい。インクジェット印刷法は、インクをノズルから噴射し、粒子状のインクを基板上に堆積させる印刷方式である。本発明の熱電変換材料をインクとして用いて、インクジェット印刷法で塗布することにより、熱電変換層を成膜することができる。

[0048] [インクジェット印刷法]

本発明に用いられるインクジェット装置として特に制限はなく、市販のインクジェット装置が使用できる。インクジェット装置に用いられるインク吐出方式にも特に制限はなく、例えば、静電誘引力を利用してインクを吐出させる電荷制御方式、ピエゾ素子（圧電素子）の振動圧力を利用するピエゾ方

式、インクを加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマル方式等を用いることができる。なかでも、材料劣化抑制の点から、ピエゾ方式が好ましい。

本発明では、ピエゾ方式のインクジェット装置として、インク供給系、温度センサーを含む装置を用いることが好ましい。インク供給系は、例えば、元タンク、供給配管、インクジェットヘッド直前のインク供給タンク、フィルター、ピエゾ型のインクジェットヘッドからなる。ピエゾ型のインクジェットヘッドは、 $0.1 \sim 100 \text{ pl}$ 、好ましくは、 $0.5 \sim 20 \text{ pl}$ で吐出できるよう駆動することができる。吐出によって設置される液滴は間隔をおいて設置されていてもよいし、液滴が相互に結合するように設置してもよいが、残膜の厚さを均一に且つ薄くする観点から間隔をおいて設置されることが好ましい。液滴の総量は形成されるパターンによって異なり、パターンおよび残膜が適正な厚みになるように調整される。また、パターンの粗密に合わせて液滴の間隔を不均一にすることが好ましい。これらの機能を備えた具体的なインクジェット装置としては、例えば、フジフイルムダイマティックス社製のDMP-3000やDMP-2831などが挙げられる。

[0049] インク粘度制御の点から、インクジェット装置は、吐出時のインク温度を一定に設定できることが好ましい。この観点から、インクジェット装置のインク供給タンクからインクジェットヘッドまでのいずれかの部分又はその全てが、温度制御できることが好ましい。温度制御の方法としては、例えば、温度センサーを各配管部位に複数設け、インク流量や環境温度等に応じた加熱制御をすることが好ましい。温度センサーは、インク供給タンクおよびインクジェットヘッドのノズル付近に設けることができる。

[0050] 本発明の熱電変換材料をインクジェット印刷法で成膜する場合、インクジェットノズルからの吐出性を考慮すると、吐出時の温度において、熱電変換材料の粘度が $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましく、 $0.5 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがより好ましく、 $1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \sim 15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることがさらに好ましい。熱電変換材料の粘度は、固

形分の含有量や溶媒量を適宜増減することで調整することができる。

[0051] また、インクジェット印刷法で成膜する場合、熱電変換材料の表面張力は、好ましくは 20 mN/m ～ 40 mN/m 、より好ましくは 23 mN/m ～ 35 mN/m である。熱電変換材料の表面張力は、界面活性剤の使用等により調整することができる。

[0052] 熱電変換層を所望の厚さとするために、熱電変換材料のインクジェット印刷を繰り返し行うことも好ましい。繰り返し行う場合は、インクジェット印刷を行った後に加熱工程や乾燥工程を設けて溶媒等を留去し、その後さらにインクジェット印刷を行うことが好ましい。

[0053] 基材には、ガラス、透明セラミックス、金属、プラスチックフィルム等の基板を用いることができる。本発明に用い得るプラスチックフィルムの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（１，４－シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、ポリエチレン－２，６－フタレンジカルボキシレート、ビスフェノールＡとイソ及びテレフタル酸のポリエステルフィルム等のポリエステルフィルム、製品名ゼオノアフィルム（日本ゼオン社製）、アートンフィルム（ＪＳＲ社製）、スミライトＦＳ１７００（住友ベークライト社製）等のポリシクロオレフィンフィルム、製品名カプトン（東レ・デュポン社製）、アピカル（カネカ社製）、ユービレックス（宇部興産社製）、ポミラン（荒川化学社製）等のポリイミドフィルム、製品名ピュアエース（帝人化成社製）、エルメック（カネカ社製）等のポリカーボネートフィルム、製品名スミライトＦＳ１１００（住友ベークライト社製）等のポリエーテルエーテルケトンフィルム、製品名トレリナ（東レ社製）等のポリフェニルスルフィドフィルム等が挙げられる。使用条件や環境により適宜選択させるが入手の容易性、好ましくは 100°C 以上の耐熱性、経済性及び効果の観点から、市販のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、各種ポリイミドやポリカーボネートフィルム等が好ましい。特に、熱電変換層との圧着面に各種電極材料を設けた基材を用いること

が好ましい。この電極材料としてはITO、ZnO等の透明電極、銀、銅、金、アルミニウムなどの金属電極、CNT、グラフェンなどの炭素材料、PEDOT/PSS等の有機材料、銀、カーボンなどの導電性微粒子を分散した導電性ペースト、銀、銅、アルミニウムなどの金属ナノワイヤーを含有する導電性ペースト等が使用できる。

[0054] [熱電変換素子の構成]

本発明の熱電変換素子は、本発明の熱電変換材料を用いた熱電変換層を有するものであればよく、その構成については特に限定されない。好ましくは基材（基板）と、当該基材上に設けられた熱電変換層とを備えた素子であり、より好ましくは、これらを電氣的に接続する電極をさらに有する素子であり、さらに好ましくは、基材と、基材上に一对の電極とを備え、該一对の電極間に熱電変換層が配置されている素子である。

本発明の熱電変換素子の構造の一例として、図1に示す素子（1）及び図2に示す素子（2）の構造が挙げられる。図1に示す素子（1）は、第1の基材（12）上に、第1の電極（13）及び第2の電極（15）を含む一对の電極と、該電極間に本発明の熱電変換層（14）を備える素子である。第2の電極（15）は第2の基材（16）表面に配設されており、第1の基材（12）及び第2の基材（16）の外側には互いに対向して金属板（11及び17）が配設される。図2に示す素子（2）は、第1の基材（22）上に、第1の電極（23）及び第2の電極（25）が配設され、その上に熱電変換層（24）が設けられている。図1及び2中、矢印は、熱電変換素子の使用時における温度差の向きを示す。

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

[0055] 形成された熱電変換層は、一方の表面が基材で覆われているが、これを用

いて熱電変換素子を調製するに際しては、他方の表面にも基材（第2の基材（16、26））を圧着させることが、膜の保護の観点から好ましい。また、この第2の基材（16）表面（熱電変換層との圧着面）には上記各種電極材料を予め設けておいてもよい。また、第2の基材と熱電変換層との圧着は、密着性向上の観点から100℃～200℃程度に加熱して行うことが好ましい。

[0056] 本発明の熱電変換素子において、熱電変換層の膜厚は、0.1 μm～1000 μmが好ましく、1 μm～100 μmがより好ましい。膜厚をこの範囲にすることで、温度差を付与しやすく、膜内の抵抗の増大を防ぐことができる。

また、第1及び第2の基材の厚さは取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは30～3000 μm、より好ましくは50～1000 μm、さらに好ましくは100～1000 μm、特に好ましくは200～800 μmである。基材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。

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

[0057] 本発明の熱電発電用物品は、発電素子として本発明の熱電変換素子を用いる。具体的には、温泉熱発電機、太陽熱発電機、廃熱発電機等の発電機や、腕時計用電源、半導体駆動電源、小型センサー用電源等の用途に本発明の熱電変換素子を用いることが好ましい。

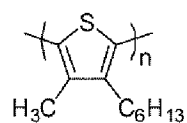
実施例

[0058] 以下、実施例に基づき本発明をより詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

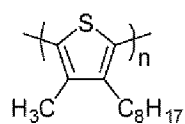
[0059] 実施例及び比較例に用いたポリチオフェン重合体の構造を下記に示す。

[0060] [化7]

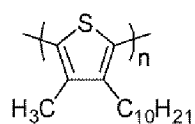
ポリチオフェン 1 : ポリ (3-メチル-4-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル)
重量平均分子量 : 65,000



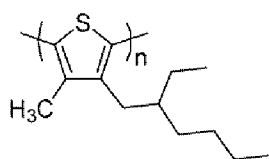
ポリチオフェン 2 : ポリ (3-メチル-4-オクチルチオフェン-2,5-ジイル)
重量平均分子量 : 98,000



ポリチオフェン 3 : ポリ (3-メチル-4-デシルチオフェン-2,5-ジイル)
重量平均分子量 : 121,000



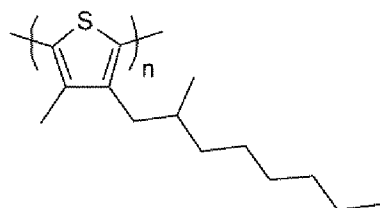
ポリチオフェン 4 : ポリ [3-メチル-4-(2-エチルヘキシル)チオフェン-2,5-ジイル]
重量平均分子量 : 90,000



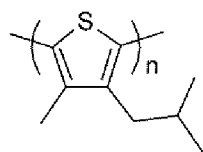
[0061]

[化8]

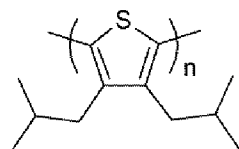
ポリチオフェン 5 : ポリ[3-メチル-4-(2-メチルオクチル)チオフェン-2,5-ジイル]
重量平均分子量 : 100,000



ポリチオフェン 6 : ポリ[3-メチル-4-イソブチルチオフェン-2,5-ジイル]
重量平均分子量 : 60,000



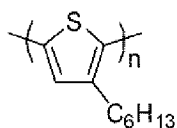
ポリチオフェン 7 : ポリ[3,4-ジイソブチルチオフェン-2,5-ジイル]
重量平均分子量 : 30,000



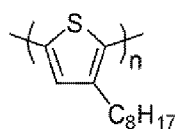
[0062]

[化9]

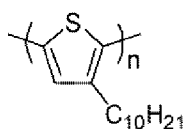
ポリチオフェン 11：ポリ（3-ヘキシルチオフェン）
重量平均分子量：87,000



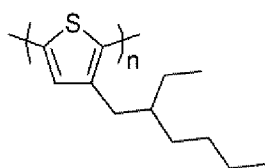
ポリチオフェン 12：ポリ（3-オクチルチオフェン）
重量平均分子量：45,000



ポリチオフェン 13：ポリ（3-デシルチオフェン）
重量平均分子量：35,000



ポリチオフェン 14：ポリ[3-(2-エチルヘキシル)チオフェン]
重量平均分子量：127,000



[0063] 上記ポリチオフェン1～3はAmericanDyeSource社製、
ポリチオフェン11～13はアルドリッチ社製の市販品を用いた。

[0064] 上記ポリチオフェン4、5～7、14は、以下の手順により合成した。

[0065] 1. ポリチオフェン4の合成

(1) 3-メチルー4-(2-エチルヘキシル)チオフェン（原料モノマーA）の合成

窒素気流下、3-メチルー4-ブロモチオフェン 3g（17mmol）
を脱水THF 20mLに溶解、0℃に冷却した。その溶液に2-エチルヘ

キシルマグネシウムブロミド（1 M ジエチルエーテル溶液） 18 mL（18 mmol）を滴下し、滴下終了後、6時間加熱還流した。反応溶液を放冷却後、水、10%塩酸水溶液を加えて有機層を分離し、有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフ（ヘキサン100%）で精製することにより、無色の原料モノマーAを1.3 g（収率36%）得た。得られた化合物は¹H-NMRにより、3-メチル-4-（2-エチルヘキシル）チオフェンであることを確認した。

（2）ポリチオフェン4の合成

窒素気流下、塩化鉄（III） 0.82 g（5.06 mmol）をクロロホルム 10 mLに溶解させた。その溶液に、上記で合成した原料モノマーA 0.27 g（1.27 mmol）を滴下して室温にて2時間攪拌し、水・メタノールを加えて反応を停止した。生じた黒色沈殿をクロロホルム 100 mLに再溶解した後、さらに水 100 mLを加えて攪拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて赤色沈殿を得た。この沈殿をアセトン：メタノール＝1：1（体積比）溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフェン4を得た。得られた化合物は¹H-NMRにより、上記に示す構造のポリチオフェン4であることを確認した。

[0066] 2. ポリチオフェン5の合成

特開2000-264957号公報に記載された方法に従って合成した。

[0067] 3. ポリチオフェン6の合成

（1）3-メチル-4-イソブチルチオフェン（原料モノマーB）の合成

原料モノマーAの合成において、原料として2-エチルヘキシルマグネシウムブロミドに代えて、等モルのイソブチルマグネシウムブロミド（1 M THF溶液）を用いた以外は、上記原料モノマーAの合成と同様にして、原料モノマーBを合成した。得られた化合物は¹H-NMRにより、3-メチル-4-イソブチルチオフェンであることを確認した。

(2) ポリチオフェン6の合成

ポリチオフェン4の合成において、原料として原料モノマーAに代えて、等モルの原料モノマーBを用いた以外は、上記ポリチオフェン4の合成と同様にして、ポリチオフェン6を合成した。¹H-NMRによって上記に示す構造のポリチオフェン6であることを確認した。

[0068] 4. ポリチオフェン7の合成

(1) 3, 4-ジイソブチルチオフェン（原料モノマーC）の合成

窒素気流下、3, 4-ジブロモチオフェン 2.45 g (10 mmol) を脱水THF 20 mLに溶解、0℃に冷却した。その溶液にイソブチルマグネシウムブロミド（1 M THF溶液）22 mL（22 mmol）を滴下し、滴下終了後、2時間加熱還流した。反応溶液を放冷却後、水、10%塩酸水溶液を加えて有機層を分離し、有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフ（ヘキサン100%）で精製することにより、無色の原料モノマーCを0.6 g（収率30%）得た。得られた化合物は¹H-NMRにより、3, 4-ジイソブチルチオフェンであることを確認した。

(2) ポリチオフェン7の合成

窒素気流下、塩化鉄（III）0.82 g（5.06 mmol）をクロロホルム10 mLに溶解させた。その溶液に、上記で合成した原料モノマーC 0.25 g（1.27 mmol）を滴下して室温にて2時間攪拌し、水・メタノールを加えて反応を停止した。生じた黑色沈殿物をクロロホルム100 mLに再溶解した後、さらに水100 mLを加えて攪拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて沈殿を得た。この沈殿をアセトン：メタノール＝1：1（体積比）溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフェン7を得た。得られた化合物は¹H-NMRにより、上記に示す構造のポリチオフェン7であることを確認した。

[0069] 5. ポリチオフェン14の合成

(1) 3-（2-エチルヘキシル）チオフェン（原料モノマーD）の合成

窒素気流下、3-ブロモチオフェン 3.27 g (20 mmol) を脱水 THF 20 mL に溶解、0℃に冷却した。その溶液に2-エチルヘキシルマグネシウムブロミド (1 M ジエチルエーテル溶液) 24 mL (24 mmol) を滴下し、滴下終了後、3時間加熱還流した。反応溶液を放冷却後、水、10%塩酸水溶液を加えて有機層を分離し、有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフ (ヘキサン100%) で精製することにより、無色の原料モノマーDを2.6 g (収率66%) 得た。得られた化合物は¹H-NMRにより、3-(2-エチルヘキシル)チオフェンであることを確認した。

(2) ポリチオフェン14の合成

窒素気流下、塩化鉄(III) 0.82 g (5.06 mmol) をクロロホルム10 mL に溶解させた。その溶液に、上記で合成した原料モノマーD 0.28 g (1.27 mmol) を滴下して室温にて2時間攪拌し、水・メタノールを加えて反応を停止した。生じた黒色沈殿物をクロロホルム100 mL に再溶解した後、さらに水100 mL を加えて攪拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて沈殿を得た。この沈殿をアセトン：メタノール=1：1 (体積比) 溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフェン14を得た。得られた化合物は¹H-NMRにより、上記に示す構造のポリチオフェン14であることを確認した。

[0070] ポリチオフェンの分子量は、GPC (ゲル浸透クロマトグラフ) にて行った。各試料にo-ジクロロベンゼンを加えて145℃で溶解し、1.0 μm の焼結フィルターでろ過して0.15 w/v%の試料溶液を調製して測定に用いた。測定は、装置：「Alliance GPC2000 (Waters 社製)」、カラム：TSK gel GMH6-HT×2+TSK gel GMH6-HTL×2 (いずれも7.5 mm I.D.×30 cm、東ソー社製)、カラム温度：140℃、検出器：示差屈折率計、移動相：o-ジクロロベンゼンの構成・条件にて行い、平均分子量を求めた。分子量の構成は標準

ポリスチレンを用いて行った。

[0071] また、上記ポリチオフェン 1～14 のイオン化ポテンシャルを、下記の方法により測定した。

[ポリチオフェン膜の作製]

ポリチオフェン 10 mg に、THF－キシレン（7：3）溶液を 1 mL 加えて、超音波洗浄器「US－2」（井内盛栄堂（株）製、出力 120 W、間接照射）を用いて溶解させた。一方、基板として、1.1 mm の厚み、40 mm×50 mm のガラス基板をアセトン中で超音波洗浄した後、10 分間 UV－オゾン処理を行った。ポリチオフェンの THF－キシレン溶液をこのガラス基板上にスピコート（2000 rpm、30 秒間）した後、室温乾燥することでポリチオフェン膜を作製した。得られたポリチオフェン膜のイオン化ポテンシャルを、下記の手法で測定・評価した。

[イオン化ポテンシャルの測定]

ポリチオフェンのイオン化ポテンシャルは、光電子分光装置「AC－2」（理研計器（株）製）を用い、大気中にて光電子分光によって測定した。イオン化ポテンシャルの値が正に大きいほど、ポリチオフェン高分子の主鎖の共役系が切断される状態を示し、よって高分子主鎖のねじれが大きい。

[0072] 実施例 1－1

単層カーボンナノチューブとして ASP－100F（Hanwha nanotech 社製、純度 95%）10 mg、及び 25 mg のポリチオフェン 1 に、o－ジクロロベンゼン 10 mL を加えて、メカニカルな攪拌装置で 20 分間攪拌した。その後、超音波洗浄機「US－2」（井内盛栄堂（株）製、出力 120 W、間接照射）を用いて、30℃で 40 分間超音波分散することによって、熱電変換材料の o－ジクロロベンゼン溶液を作製した。一方、基板として、1.1 mm の厚み、40 mm×50 mm のガラス基板をアセトン中で超音波洗浄した後、10 分間 UV－オゾン処理を行った。上記熱電変換材料の o－ジクロロベンゼン溶液をこのガラス基板上にスピコート（1500 rpm、30 秒間）した後、室温真空条件で 3 時間乾燥することで、

厚さ約50nmの熱電変換層を形成した。

得られた熱電変換層の導電率、CNT分散性を、下記の手法で測定・評価した。結果を表1に示す。

[0073] [導電率の測定]

形成した熱電変換層の導電率は、「高抵抗率計：ハイレスタUP」または「低抵抗率計：ロレスタGP」（いずれも（株）三菱化学アナリテック製）を用い表面抵抗率（単位： $\Omega/\square$ ）を測定し、触針型膜厚計により膜厚（単位：cm）を測定し、下記式より導電率（ S/cm ）を算出した。

$$(\text{導電率}) = 1 / ((\text{表面抵抗}) \times (\text{膜厚}))$$

[0074] [CNT分散性]

CNT分散性は目視により下記の3段階の基準で評価した。

- 1：CNTの分散に要する時間が5分より短い
- 2：CNTの分散に要する時間が5分以上、15分より短い
- 3：CNTの分散に要する時間が15分以上

[0075] 実施例1-2～1-7

実施例1-1において、ポリチオフェンの種類を表1に示すように変更した以外は実施例1-1と同様にして、熱電変換層を形成し、評価した。結果を表1に示す。

[0076] 実施例1-8

実施例1-1において、単層カーボンナノチューブとしてASP-100F（Hanwha nanotech社製、純度95%）0.5mg、及び34.5mgのポリチオフェン1を用いた以外は、実施例1-1と同様にして熱電変換層を形成し、評価した。

[0077] 比較例1-1～1-4

実施例1-1において、ポリチオフェンの種類を表1に示すように変更した以外は実施例1-1と同様にして、熱電変換層を形成し、評価した。結果を表1に示す。

[0078] 比較例1-5

実施例 1-1 において、単層カーボンナノチューブとして A S P-100 F (Hanwha nanotech 社製、純度 95%) 0.5 mg、及び 34.5 mg のポリチオフェン 11 を用いた以外は、実施例 1-1 と同様にして熱電変換層を形成し、評価した。

[0079] [表1]

表 1

	ポリチオフェン	イオン化ポテンシャル e V	導電率 σ S / c m	CNT 分散性
実施例 1-1	1	5.5	312	2
実施例 1-2	2	5.5	292	2
実施例 1-3	3	5.5	203	2
実施例 1-4	4	5.5	185	1
実施例 1-5	5	5.5	173	1
実施例 1-6	6	5.5	145	1
実施例 1-7	7	5.5	102	2
実施例 1-8	1	5.5	98	2
比較例 1-1	11	5.2	51	3
比較例 1-2	12	5.2	31	3
比較例 1-3	13	5.2	3	3
比較例 1-4	14	5.2	5	1
比較例 1-5	11	5.2	10^{-4}	3

[0080] 表 1 から明らかなように、チオフェン環の 3 位及び 4 位がともにアルキル基で置換されているポリチオフェン重合体、及び CNT を含有する熱電変換材料を用いた実施例 1-1 ~ 1-8 は、ポリチオフェン重合体の主鎖のねじれが大きく、高い導電率と、良好な CNT 分散性を示し、CNT の欠陥も少なかった。さらに、熱電変換材料の全固形分中の CNT 含有量が 2 ~ 60 質量% の範囲であり、かつポリチオフェン重合体の含有量が 20 ~ 80 質量% の範囲である実施例 1-1 ~ 1-7 は、実施例 1-8 に比べて、高い導電率を示した。また、チオフェン環の置換基の一方が分岐アルキル基であるポリチオフェンを用いた実施例 1-4 ~ 1-6 では、CNT 分散性が一層向上した。

これに対し、チオフェン環の 3 位及び 4 位のいずれか一方が水素原子であるポリチオフェンを用いた比較例 1-1 ~ 1-5 では、ポリマー主鎖のねじれが小さく、導電率が大きく低下した。さらに、熱電変換材料の全固形分中

のCNT含有量が2質量%未満で、かつポリチオフェン重合体の含有量が80質量%を超える比較例1-5は、導電率と分散性が著しく低下した。

[0081] 実施例2-1

厚さ300 μ mのニトフロンNo. 901UL（日東電工社製）と両面粘着フィルムを用い、ガラス基板上に型枠を作製した。型枠内に実施例1-1と同様に作製した熱電変換材料のオージクロロベンゼン溶液を流し込み、室温下で乾燥させたのち、温度80℃のホットプレート上で10分間アニール処理を行い、該型枠を剥離することで、厚さ2.0 μ mの熱電変換層を成膜し、熱電変換素子を作製した。

得られた熱電変換素子の導電率、熱電特性、成膜性を下記の手法で測定・評価した。結果を表2に示す。

[0082] [導電率、熱電特性の評価]

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

$$PF = (\text{ゼーベック係数})^2 \times (\text{導電率})$$

[0083] [成膜性の評価]

成膜性は熱電変換層を目視により観察し、下記の2段階の基準で評価した。

- 1：凝集物がほぼ確認されず、成膜性が良好。
- 2：凝集物が少し確認され、成膜性が低下。

[0084] 実施例2-2～2-7

実施例2-1において、熱電変換材料として実施例1-2～1-7と同様に作製した熱電変換材料のオージクロロベンゼン溶液を用いた以外は、実施例2-1と同様にして、熱電変換素子を作製し、評価した。

[0085] 比較例2-1～2-4

実施例 2-1 において、熱電変換材料として比較例 1-1～1-4 と同様に作製した熱電変換材料の α -ジクロロベンゼン溶液を用いた以外は、実施例 2-1 と同様にして、熱電変換素子を作製し、評価した。

[0086] [表2]

表 2

	ポリチオフェン	導電率 σ S / c m	熱電特性 (P F) $\mu W / (m \cdot K)$	成膜性
実施例 2-1	1	389	53.3	2
実施例 2-2	2	199	28.7	2
実施例 2-3	3	302	43.6	2
実施例 2-4	4	201	15.3	1
実施例 2-5	5	182	17.0	1
実施例 2-6	6	150	15.0	1
実施例 2-7	7	132	12.5	2
比較例 2-1	11	17	7.9	2
比較例 2-2	12	30	0.16	2
比較例 2-3	13	3.2	0.66	2
比較例 2-4	14	6.2	0.23	2

[0087] 表 2 から明らかなように、チオフェン環の 3 位及び 4 位がともにアルキル基で置換されているポリチオフェン重合体、及び CNT を含有する熱電変換材料を用いた実施例 2-1～2-7 では、高い導電率と熱電特性 (P F 値) を示し、成膜性も優れていた。特に、チオフェン環の置換基の一方が分岐アルキル基であるポリチオフェンを用いた実施例 2-4～2-6 では、成膜性が一層向上した。

これに対し、チオフェン環の 3 位及び 4 位のいずれか一方が水素原子であるポリチオフェンを用いた比較例 2-1～2-4 では、導電率、熱電特性がともに低かった。

[0088] 実施例 3-1

1. カーボンナノチューブ分散ペーストの作製

ポリチオフェン 2 (American Dye Source 社製) 720 mg に、 α -ジクロロベンゼン 40 ml を加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂 (株) 製、出力 120 W、間接照射) を用い、40℃で 10 分間の条件で、ポリチオフェン溶液 3-1 を作製した。

次に、溶液 3-1 に単層カーボンナノチューブとして ASP-100F (Hanwha nanotech 社製、純度 95%) 960mg を加え、超音波ホモジナイザー VC-750 (SONICS & MATERIALS, Inc 製、テーパーマイクロチップ (プローブ径 6.5mm) 使用、出力 50W、直接照射、Duty 比 50%) を用いて、30℃で 30 分間超音波分散し、さらに、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂 (株) 製、出力 120W、間接照射) を用いて、30℃で 60 分間超音波分散することによって、カーボンナノチューブ分散液 3-1 を作製した。

次に、分散液 3-1 に非共役高分子として重合度 2,000 のポリスチレン (和光純薬製) 1.68g を添加し、50℃の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置 ARE-250 (シンキー製) で回転数 2000rpm、攪拌時間 15 分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト 3-1 を作製した。このペーストの固形分中の CNT 含有率は 28.6 質量%、ポリチオフェン含有率は 21.4 質量%であった。分散ペースト 3-1 の CNT 分散性を評価した。

[0089] 2. 熱電変換層の作製

上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 3-1 を基板上に成膜して、熱電変換層を形成した。

詳細には、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、10 分間 UV-オゾン処理を行った厚み 1.1mm のガラス基板上に、レーザー加工で形成した開口部 13×13mm を有し、かつ厚み 2mm のメタルマスクをかぶせた。次に、開口部に上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 3-1 を注入したのち、メタルマスクを取り外し、次いでガラス基板を 80℃のホットプレート上で加熱乾燥させて、熱電変換層 3-1 を作製し、その成膜性、導電率、及び熱電特性を評価した。

[0090] 3. 熱電変換素子の作製

上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 3-1 を用いて、図 3 に示す熱電変換素子を作製した。

詳細には、イソプロピルアルコール中で超音波洗浄した後、大きさ40×50mm、厚み1.1mmのガラス基板(32)上に、エッチングにより形成した開口部20×20mmのメタルマスクを用いて、イオンプレーティング法によりクロムを100nm、次に金を200nm積層成膜(30及び31)することにより、電極1(33)を形成した。

次に、レーザー加工で形成した開口部13×13mmを有し、かつ厚み2mmのメタルマスクを用いて、上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト3-1を注入し、次いでガラス基板を80℃のホットプレート上で加熱乾燥させることで、電極1上に熱電変換層3-1(34)を形成した。

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

[0091] 4. 試験方法

[CNT分散性]

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

- 1: 黒色の凝集物が観測されなかった。
- 2: 大きさ0.5mm未満の黒色の凝集物が観測された。
- 3: 大きさ0.5mm以上、1mm未満の黒色の凝集物が観測された。
- 4: 凝集物が基準3を超える量観察された。

[0092] [成膜性]

成膜性は目視により下記の3段階の基準で評価した。

- 1: メタルマスクの開口部に比べ、熱電変換層の大きさが1.5倍以下
- 2: メタルマスクの開口部に比べ、熱電変換層の大きさが1.5倍より大きく、2.0倍以下
- 3: メタルマスクの開口部に比べ、熱電変換層の大きさが2.0倍より大

きい

[0093] [導電率]

実施例 2-1 と同様にして評価した。

[0094] [熱電特性 (P F)]

実施例 2-1 と同様にして算出した P o w e r F a c t o r (P F 値) をもとに、下記比較例 3-1 に対する相対値で評価した。

[0095] [熱起電力]

熱電変換素子の熱起電力は、熱電変換素子のガラス基板を表面温度 80℃ のホットプレートで加熱した際に、電極 1-電極 2 間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーター R 6 5 8 1 (アドバンテスト社製) で測定した。

測定した値をもとに、下記比較例 3-1 に対する相対値で評価した。

[0096] 実施例 3-2、3-3

実施例 3-1 において、ポリチオフェン 2 を、同量のポリチオフェン 4 又は 5 に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。

[0097] 比較例 3-1

実施例 3-1 において、ポリチオフェン 2 を、同量のポリチオフェン 1 2 に変更した以外は、実施例 3-1 と同様にして、比較用熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を評価した。

[0098] 評価結果を表 3 に示す。

[0099] [表3]

表 3

	ポリチオフェン	非共役高分子	CNT 分散性	成膜性	導電率 S/cm	PF (相対値)	熱起電力 (相対値)
実施例 3-1	2	ポリスチレン	2	2	204	3.1	1.3
実施例 3-2	4	ポリスチレン	1	1	142	2.2	1.5
実施例 3-3	5	ポリスチレン	1	1	135	2.1	1.4
比較例 3-1	12	ポリスチレン	2	3	54	1	1

* P F, 熱起電力は比較例 3-1 に対する相対値にて評価した。

[0100] 表3から明らかなように、チオフェン環の3位及び4位がともにアルキル基で置換されているポリチオフェン重合体、及びCNT、非共役高分子を含有する熱電変換層を有する実施例3-1～3-3は、CNT分散性と成膜性に優れ、かつ導電率、熱電特性(PF)及び熱起電力にも優れていた。また、チオフェン環の置換基の一方が分岐アルキル基であるポリチオフェンを用いた実施例3-2、3-3では、CNT分散性がより一層向上した。

これに対し、チオフェン環の3位及び4位のいずれか一方が水素原子であるポリチオフェンを用いた比較例3-1では、導電率が低かった。

[0101] 実施例4-1

360mgのポリチオフェン2に、*o*-ジクロロベンゼン30mlを加えて、超音波洗浄機「US-2」(井内盛栄堂(株)製、出力120W、間接照射)を用い、ポリチオフェン溶液4-1を作製した。

次に、溶液4-1に単層カーボンナノチューブとしてKH-SWCNT-HP(KH-Chemicals社製、純度80%)480mgを加え、超音波ホモジナイザーVC-750(SONICS&MATERIALS, Inc製、テーパーマイクロチップ(プローブ径6.5mm)使用、出力50W、直接照射、Duty比50%)を用いて、30℃で30分間超音波分散することで、カーボンナノチューブ分散液4-1を作製した。

次に、分散液4-1に非共役高分子としてポリ(2-ビニルナフタレン)(重量平均分子量17.5万、Aldrich製)0.86g添加し、50℃の温浴中にて溶解させたのち、自公転式攪拌装置ARE-250(シンキー製)で回転数2200rpm、攪拌時間15分で攪拌することで、カーボンナノチューブ分散ペースト前駆体4-1を作製した。

さらに、前駆体4-1を、3本ロールミル分散機BR-100V(アイメックス社製)を用い、回転比1:1.7:2.9の条件で、15回繰り返し、カーボンナノチューブ分散ペースト4-1を調製した。

このペーストの固形分中のCNT含有率は28.2質量%、ポリチオフェンの含有率は21.1質量%であった。分散ペースト4-1のCNT分散性

を実施例 3-1 と同様に評価した。

[0102] 実施例 4-2

実施例 4-1 において、ポリチオフェン 2 のかわりに、同量のポリチオフェン 4 を用いた以外は、実施例 4-1 と同様にして、カーボンナノチューブ分散ペースト 4-2 を作製した。

[0103] 実施例 4-3

実施例 4-2 において、ポリ(2-ビニルナフタレン)のかわりに、同量の PC-Z 型ポリカーボネート(帝人化成株式会社製、製品名「パンライト TS-2020」)を用いた以外は実施例 4-2 と同様にして、カーボンナノチューブ分散ペースト 4-3 を作製した。

[0104] 実施例 3-1 において、カーボンナノチューブ分散ペースト 3-1 を、上記で作製した分散ペースト 4-1 ~ 4-3 の各ペーストに変更した以外は実施例 3-1 と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子を作製し、その特性を実施例 3-1 と同様に評価した。結果を表 4 に示す。

[0105] [表4]

表 4

	ポリチオフェン	非共役高分子	CNT 分散性	成膜性	導電率 S/cm	PF (相対値)	熱起電力 (相対値)
実施例 4-1	2	ポリ(2-ビニルナフタレン)	2	2	121	2.8	1.3
実施例 4-2	4	ポリ(2-ビニルナフタレン)	2	1	85	2.1	1.5
実施例 4-3	4	ポリカーボネート	1	1	79	2.2	1.5

* PF, 熱起電力は比較例 3-1 に対する相対値にて評価した。

[0106] 表 4 から明らかなように、チオフェン環の 3 位及び 4 位がともにアルキル基で置換されているポリチオフェン重合体、及び CNT、非共役高分子を含有する熱電変換層を有する実施例 4-1 ~ 4-3 は、CNT 分散性と成膜性に優れ、かつ導電率、熱電特性 (PF) 及び熱起電力にも優れていた。また、チオフェン環の置換基の一方が分岐アルキル基であるポリチオフェンを用いた実施例 4-2、4-3 は、CNT 分散性又は成膜性が一層向上した。

[0107] 実施例 5-1

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

[0108] 1. 支持体の作製

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

[0109] 2. 接着層の形成

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

[0110] ー接着層用塗布液Aの組成ー

- ・ウレタン樹脂バイнда 30.7質量部
(三井化学(株)製、オレスターUD350、固形分38質量%、ガラス転移温度33℃)
- ・アクリル樹脂バイнда 4.2質量部
(ダイセルファインケム(株)製AS563、固形分27.5質量%、ガラス転移温度47℃)
- ・架橋剤 5.8質量部
(日清紡(株)製、カルボジライトV-02-L2、固形分40質量%)
- ・添加剤(フィラー) 1.9質量部
(日本アエロジル(株)製、アエロジル0X-50、固形分10質量%)
- ・添加剤(フィラー) 0.8質量部
(日産化学(株)製、スノーテックスXL、固形分40質量%)

- ・添加剤（すべり剤） 1. 9 質量部
（中京油脂（株）製、セロゾール 5 2 4、固形分 3 0 質量％）
- ・界面活性剤 1 1 5. 5 質量部
（日本油脂（株）製、ラピゾール B-9 0、アニオン性 1 質量％）
- ・界面活性剤 2 1 9. 4 質量部
（三洋化成工業（株）製、ナロアクティー C L-9 5、ノニオン性 1 質量％）
- ・純水 合計が 1 0 0 0 質量部になるように添加

[0111] 3. カーボンナノチューブ分散ペーストの作製

実施例 4-1 において、ポリ（2-ビニルナフタレン）のかわりに同量の重合度 2, 0 0 0 のポリスチレン（和光純薬製）を用いた以外は実施例 4-1 と同様にして、カーボンナノチューブ分散ペースト 5-1 を作製した。

[0112] 4. 熱電変換素子の作製

大きさ 4 0 × 5 0 m m の積層シート上に、エッチングにより形成した開口部 2 0 × 2 0 m m のメタルマスクを用いて、イオンプレーティング法によりクロムを 1 0 0 n m、次に金を 2 0 0 n m 積層成膜することにより、電極 1 を形成した。

次に、レーザー加工で形成した開口部 1 3 × 1 3 m m を有し、かつ厚み 2 m m のメタルマスクを用いて、上記で調製したカーボンナノチューブ分散ペースト 5-1 を注入し、フィルム基板を 8 0 °C のホットプレート上で加熱乾燥させることで、電極 1 上に熱電変換層 5-1 を形成した。

次に、導電性ペーストドータイト D-5 5 0（藤倉化成製、銀ペースト）をスクリーン印刷法により塗布して、熱電変換層 5-1 上に電極 2 を成膜し、熱電変換素子 5-1 を作製した。

熱電変換素子のフィルム基板を表面温度 8 0 °C のホットプレートで加熱した際に、電極 1-電極 2 間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーター R 6 5 8 1（アドバンテスト社製）で測定したところ、電圧差が生じるのを確認した。

[0113] 実施例 5 - 2

実施例 5 - 1 において、ポリチオフェン 2 のかわりに同量のポリチフェン 4 を用いた以外は実施例 5 - 1 と同様にして、カーボンナノチューブ分散ペースト 5 - 2 を作製した。続いて、カーボンナノチューブ分散ペースト 5 - 1 の代わりに、カーボンナノチューブ分散ペースト 5 - 2 を用いた以外は実施例 5 - 1 と同様にして、熱電変換層及び熱電変換素子 5 - 2 を作製した。

熱電変換素子のフィルム基板を表面温度 80℃ のホットプレートで加熱した際に、電極 1 - 電極 2 間で生じる電圧差を、デジタルマルチメーター R 6 5 8 1 (アドバンテスト社製) で測定したところ、電圧差が生じるのを確認した。

[0114] 実施例 6 - 1

実施例 1 - 1 と同様にして熱電変換材料の α -ジクロロベンゼン溶液を作製した。インクジェット印刷装置を用いて、この溶液をガラス基板上に 8 mm × 8 mm でパターン印刷した。インクジェット印刷装置は、富士フィルムダイマティックス社製インクジェットプリンター : DMP - 2 8 3 1 を用い、ガラス基板上にノズルあたり 10 p l の液滴量で上記溶液を吐出することによりパターンを形成した。この際、吐出される上記溶液が 40℃ となるように装置内で加熱した。

パターン形成後、120℃ にて 15 分間加熱して溶媒を留去した後、さらにインクジェット印刷を繰り返し行い、熱電変換層を厚さ 2.0 μ m に成膜し、熱電変換素子を作製した。

得られた熱電変換素子の熱電特性を実施例 2 - 1 と同様にして評価した。

[0115] 実施例 6 - 2 ~ 6 - 7

実施例 6 - 1 において、熱電変換材料の α -ジクロロベンゼン溶液を、実施例 1 - 2 ~ 1 - 7 で作製した熱電変換材料の α -ジクロロベンゼン溶液に変更した以外は実施例 6 - 1 と同様にして、熱電変換素子を作製し、実施例 6 - 1 と同様にして評価した。

[0116] 実施例 6 - 1 ~ 6 - 7 の熱電特性値と、実施例 2 - 1 ~ 2 - 7 の熱電特性

値とを並べて表5に示す。

[0117] [表5]

表5

	ポリチオ フェン	熱電特性(PF) $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$	成膜方法
実施例2-1	1	53.3	流し込み
実施例6-1	1	74.6	インクジェット法
実施例2-2	2	28.7	流し込み
実施例6-2	2	38.8	インクジェット法
実施例2-3	3	43.6	流し込み
実施例6-3	3	60.5	インクジェット法
実施例2-4	4	15.3	流し込み
実施例6-4	4	19.9	インクジェット法
実施例2-5	5	17	流し込み
実施例6-5	5	22.8	インクジェット法
実施例2-6	6	15	流し込み
実施例6-6	6	19.5	インクジェット法
実施例2-7	7	12.5	流し込み
実施例6-7	7	16.3	インクジェット法

[0118] 表5から明らかなように、同じ熱電変換材料のo-ジクロロベンゼン溶液を用いていても、インクジェット印刷法により熱電変換層を成膜した熱電変換素子は、型枠内に流し込みをして熱電変換層を成膜した熱電変換素子と比べ、高い熱電特性を示した。

符号の説明

[0119] 1、2、3 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
 30 クロム層
 31 金層
 32 ガラス基板
 33 電極1

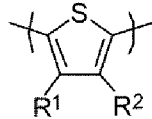
- 3 4 熱電変換層
- 3 5 電極 2（導電性ペースト）

請求の範囲

[請求項1] カーボンナノチューブと、下記一般式（１）で表される繰り返し単位からなるポリチオフエン重合体とを含有する熱電変換材料。

[化1]

一般式（１）



一般式（１）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に炭素原子数１～２０のアルキル基を表す。

[請求項2] 一般式（１）において、 R^2 が炭素原子数４～１２のアルキル基である請求項１に記載の熱電変換材料。

[請求項3] 一般式（１）において、 R^1 が炭素原子数１～４のアルキル基である請求項１又は２に記載の熱電変換材料。

[請求項4] 一般式（１）において、 R^2 が炭素原子数４～１２の分岐アルキル基である請求項１～３のいずれか１項に記載の熱電変換材料。

[請求項5] 一般式（１）において、 R^1 が炭素原子数１～３の直鎖アルキル基である請求項１～４のいずれか１項に記載の熱電変換材料。

[請求項6] 一般式（１）において、 R^2 が２－メチルヘキシル基、２－エチルヘキシル基、２－メチルオクチル基、又は２－エチルオクチル基である請求項１～５のいずれか１項に記載の熱電変換材料。

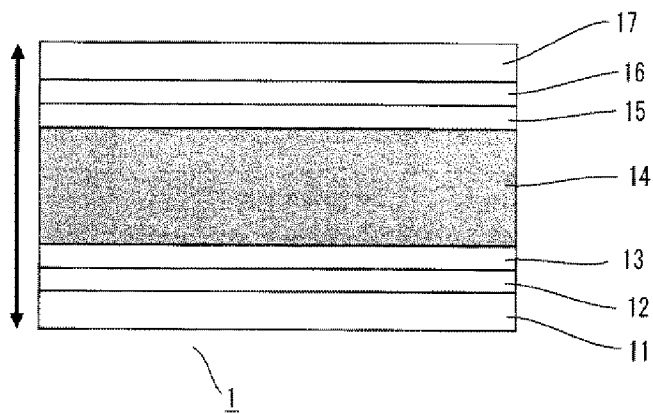
[請求項7] 一般式（１）において、 R^2 が２－エチルヘキシル基である請求項１～６のいずれか１項に記載の熱電変換材料。

[請求項8] 一般式（１）において、 R^1 がメチル基である請求項１～７のいずれか１項に記載の熱電変換材料。

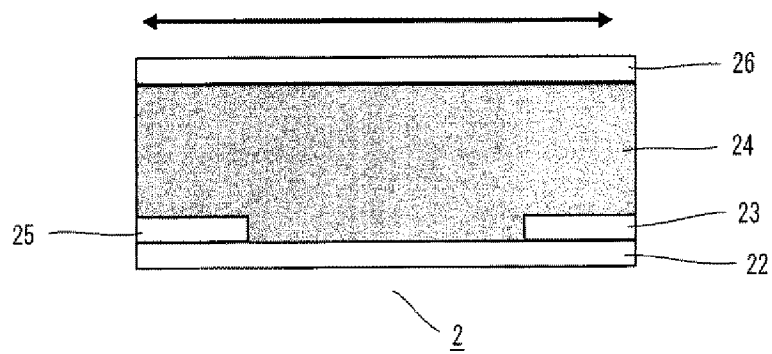
[請求項9] 熱電変換材料の全固形分中に、カーボンナノチューブを２～６０質量％、ポリチオフエン重合体を２０～８０質量％含有する請求項１～８のいずれか１項に記載の熱電変換材料。

- [請求項10] さらに非共役系高分子を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の熱電変換材料。
- [請求項11] さらに溶媒を含む、請求項1～10のいずれか1項に記載の熱電変換材料。
- [請求項12] 請求項1～11のいずれか1項に記載の熱電変換材料を熱電変換層に用いた熱電変換素子。
- [請求項13] 熱電変換層がインクジェット印刷法を用いて形成された、請求項12に記載の熱電変換素子。
- [請求項14] 基材と、該基材上に設けられた熱電変換層とを備えた請求項12又は13に記載の熱電変換素子。
- [請求項15] さらに電極を有する請求項12～14のいずれか1項に記載の熱電変換素子。
- [請求項16] 請求項12～15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17] 請求項1～11のいずれか1項に記載の熱電変換材料を基材上にインクジェット印刷法で印刷して熱電変換層を設ける工程を含む、熱電変換素子の製造方法。

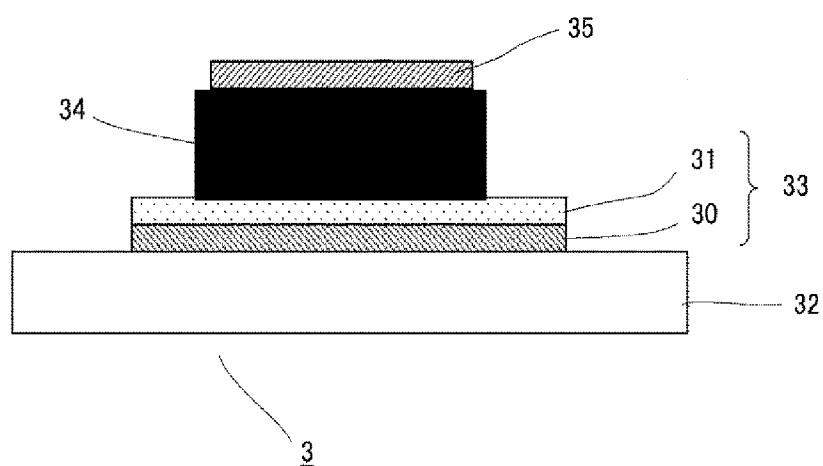
[図1]

FIG. 1

[図2]

FIG.2

[図3]

FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/24(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/24, C08G61/12, C08K7/00, C08L65/00, H01L35/22, H01L35/34

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

Science Direct

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-87714 A (Toyota Motor Corp.), 18 March 2004 (18.03.2004), entire text (Family: none)	1-17
A	JP 2010-199276 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 09 September 2010 (09.09.2010), paragraphs [0022] to [0059] (Family: none)	1-17
A	US 2010/0319750 A1 (Tsinghua University), 23 December 2010 (23.12.2010), paragraphs [0018] to [0037]; fig. 1 to 8 & US 2010/0319745 A1 & CN 101931043 A	1-17

☒ 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
06 September, 2013 (06.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068036

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Y.Du et al., Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/poly (3-hexylthiophene)thermoelectric composite materials, Synthetic Metals, 2012.01.21, vol.162, issues 3-4, pp.375-380	1-17

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/24(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, C08K7/00(2006.01)i, C08L65/00(2006.01)i,
H01L35/22(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L35/24, C08G61/12, C08K7/00, C08L65/00, H01L35/22, H01L35/34

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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)

Science Direct

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-87714 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.03.18, 全文 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2010-199276 A (コニカミノルタホールディングス株式会社) 2010.09.09, 段落【0022】～【0059】 (ファミリーなし)	1-17

☒ 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

0 6 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 将之

5 F

9 6 3 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 2010/0319750 A1 (Tsinghua University) 2010.12.23, 段落 [0018] ~ [0037], 図1~8 & US 2010/0319745 A1 & CN 101931043 A	1-17
A	Y.Du et al., Preparation and characterization of multiwalled carbon nanotube/poly(3-hexylthiophene) thermoelectric composite materials, Synthetic Metals, 2012.01.21, vol.162, issues 3-4, pp.375-380	1-17