

(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
2012年10月4日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133314 A1

- (51) 国際特許分類:
H01B 1/24 (2006.01) *H01B 5/14* (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) *H01B 13/00* (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057762
- (22) 国際出願日: 2012年3月26日(26.03.2012)
- (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 2011-070393 2011年3月28日(28.03.2011) JP
特願 2011-238783 2011年10月31日(31.10.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(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; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 青合 利明
(AOAI, Toshiaki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上
郡開成町牛島577番地 富士フィルム株式会
社内 Kanagawa (JP). 西尾 亮(NISHIO, Ryo) [JP/JP];
〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577
番地 富士フィルム株式会社内 Kanagawa (JP). 林
直之(HAYASHI, Naoyuki) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川
県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フィル
ム株式会社内 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10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, 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, KM, 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, 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), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告(条約第21条(3))



WO 2012/133314 A1

(54) Title: CONDUCTIVE COMPOSITION, CONDUCTIVE FILM USING CONDUCTIVE COMPOSITION, AND METHOD FOR MANUFACTURING CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 導電性組成物、当該組成物を用いた導電性膜及びその製造方法

(57) Abstract: Disclosed are: a conductive composition containing (A) carbon nanotubes, (B) a conductive polymer, and (C) an onium salt compound; a conductive film using the composition; and a method for manufacturing the conductive film.

(57) 要約: (A) カーボンナノチューブ、(B) 導電性高分子、及び(C) オニウム塩化合物を含有する導電性組成物、当該組成物を用いてなる導電性膜、及び当該導電性膜の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

導電性組成物、当該組成物を用いた導電性膜及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、カーボンナノチューブを用いた導電性組成物、当該組成物を用いた導電性膜及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス分野の発展にともなって、新しいエレクトロニクス材料が次々と研究・開発されている。カーボンナノチューブやグラフェン等の新しいナノカーボン材料もその1つである。これらは、その特性が研究され、高い電気伝導性ゆえに従来の金属系材料に代わる新たな導電性材料として、開発と応用研究が進んでいる。

[0003] 一方、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）、エレクトロルミネッセンス（EL）素子などに代表される画像表示素子（ディスプレイ）は、テレビやコンピューターをはじめ、近年普及してきた各種モバイル装置など、様々な分野に適用され目覚ましい発展を遂げている。また、近年では、地球環境に配慮した脱化石エネルギーへの移行が検討され、その一環として、太陽電池の普及と当該機能の向上とが求められてきている。

このような表示素子や太陽電池には、透明導電膜が使用されている。透明導電膜には、従来、ITO（インジウムスズオキサイド）等の金属系材料が一般的に用いられ、当該金属系材料をガラス基板上に真空蒸着法やスパッタリング法などの気相法により成膜して形成される。しかし、気相法による製造では、工程の条件制御が容易でなく、製造装置等にも多額のコストがかかり、製膜の大面积化も困難である。

また、電気機器、例えば携帯電話やモバイル機器等については、軽量化やフレキシブル化への要請が大きい。そのため、基板材料をガラスからプラス

チックへ移行することが検討されている。プラスチック基板を用いれば、表示装置の重量をガラス基板の場合の半分以下とすることも可能であり、また、強度や耐衝撃性を著しく向上させることもできる。しかし、従来の気相法による製造では基板に耐熱性が要求されるため、プラスチック基板では耐熱性が不足する。また、形成された被膜の基板に対する密着性が低下して剥がれ易い等の問題を生じていた。

[0004] これに対し、カーボンナノチューブ等のナノカーボン材料を含有する導電性材料を、プラスチック系素材をベースに調製できれば、スピコート等の塗布方法による製膜が可能のため、高温や真空条件を必須とせず、製造工程が簡便で、製造コストを抑えることができる。プラスチック等の材料も基板として利用可能なため、機器の軽量化、フレキシブル化に対応でき、加えて強度や耐衝撃性を著しく向上させることもできる。また、大面積フィルム等の製造にも適する。このような利点から、ナノカーボン材料を用いた新しい導電性材料の開発、実用化が期待されている。

[0005] 一方、カーボンナノチューブ（以下、CNTとも略記する）の導電性材料への利用にあたっては、その液分散性が解決すべき問題点とされている。例えば、CNTを用いて薄膜を形成する場合、CNTを水や有機溶剤等の媒体に分散させる必要がある。しかしCNTは凝集しやすく分散が容易ではない。そのため、分散剤を添加することでCNTの分散性を向上させ、得られた分散液を塗布・成膜することが行われている（例えば、非特許文献1、2参照）。分散剤によりCNTの分散性を向上させる具体的な方法としては、ドデシルスルホン酸ナトリウムなどの界面活性剤を含有する水溶液に分散させる方法（例えば、特許文献1参照）、陽イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤を用いる方法（特許文献2参照）、アニオン性分散剤を使用する方法（特許文献3参照）、などが提案されている。

しかしながら、これらの分散方法は水系媒体への分散に限定され、分散時にCNTに欠陥が生じることがあった。また、CNT表面に非導電性の分散剤が付着すると、CNT本来の導電性や半導体特性が損なわれ、性能が低下

するという問題もあった（非特許文献3参照）。

これに対し、CNTとの間で電荷の移動が可能な共役系重合体、所謂、導電性高分子を用いて、当該重合体の溶液にCNTを分散させ、分散性を高める方法が提案されている（例えば、特許文献4～9、非特許文献4参照）。しかし、当該方法でも、CNT本来の高い導電性を十分に発揮させることは難しい。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平6-228824号公報
- 特許文献2：特開2008-24523号公報
- 特許文献3：特開2009-242144号公報
- 特許文献4：特開2000-442160号公報
- 特許文献5：特開2003-96313号公報
- 特許文献6：特開2004-195678号公報
- 特許文献7：特開2005-89738号公報
- 特許文献8：特開2006-265534号公報
- 特許文献9：特開2010-18696号公報

非特許文献

- [0007] 非特許文献1：Chemistry A European Journal 第12巻、第7595頁、2006年
- 非特許文献2：Nano Letters 第3巻、第269頁、2003年
- 非特許文献3：Advanced Materials 第21巻、第1頁、2009年
- 非特許文献4：Advanced Materials 第20巻、第4433頁、2008年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、CNTの分散性が良好で、高い導電性を有し、優れた塗布性を示す導電性組成物、当該組成物を用いた導電性膜、及びその製造方法を提供

することを課題とする。また、本発明は当該組成物を用いてなる熱電変換性能に優れた熱電変換材料及び当該導電性膜及び導電性積層体を用いた熱電変換素子を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った。その結果、従来の導電性重合体を用いてCNTの分散性を高める方法では、導電性重合体中での電荷移動の過程で、導電性や半導体特性の低下が起こり、CNT本来の高い導電性を発揮できないことがわかった。そして、CNT及び導電性高分子とともに、オニウム塩化合物を含有させることにより、CNTの本来有する高い導電性が発揮された、新しい導電性組成物が得られることを見出した。さらに、当該組成物は優れた熱電変換性能を有しており、熱電変換材料として好適に用いられるものであった。本発明は、この知見に基づき成されたものである。

[0010] すなわち、本発明によれば、以下の手段が提供される：

<1> (A) カーボンナノチューブ (CNT)、(B) 導電性高分子、及び (C) オニウム塩化合物を含有する導電性組成物。

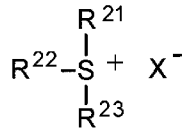
<2> 前記 (C) オニウム塩化合物が、(A) カーボンナノチューブ及び／又は (B) 導電性高分子に対し、酸化能を有する化合物であることを特徴とする前記<1>項記載の導電性組成物。

<3> 前記 (C) オニウム塩化合物が、熱又は活性エネルギー線照射の付与により酸を発生する化合物であることを特徴とする前記<1>又は<2>項記載の導電性組成物。

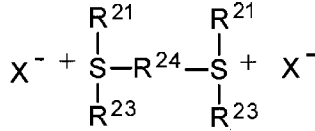
<4> 前記 (C) オニウム塩化合物が、下記一般式 (I) ~ (V) のいずれかで表される化合物であることを特徴とする前記<1>~<3>のいずれか1項に記載の導電性組成物。

[0011]

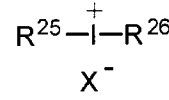
[化1]



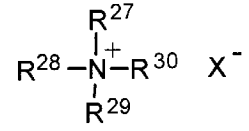
一般式 (I)



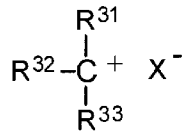
一般式 (II)



一般式 (III)



一般式 (IV)



一般式 (V)

[0012] (一般式 (I) ~ (V) 中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ 及び $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、それぞれ独立に直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、 R^{24} は、直鎖、分岐又は環状のアルキレン基、アリーレン基を表す。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ は、さらに置換されていてもよい。

X^- は、強酸のアニオンを表す。

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

<5> 前記一般式 (I) ~ (V) において、 X^- がアリールスルホン酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸のアニオン、過ハロゲン化ルイス酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホンイミドのアニオン、過ハロゲン酸アニオン、又は、アルキル若しくはアリールボレートアニオンであることを特徴とする前記<4>項記載の導電性組成物。

<6> 前記(A)カーボンナノチューブが、組成物中に均一に分散されていることを特徴とする前記<1>~<5>のいずれか1項に記載の導電性組成物。

<7> さらに溶媒を含むことを特徴とする前記<1>~<6>のいずれか1項に記載の導電性組成物。

<8> 導電性組成物の全固形分中に、(A)カーボンナノチューブを3~50質量%、(B)導電性高分子を30~80質量%、(C)オニウム塩化合物を1~50質量%含有することを特徴とする前記<1>~<7>のいずれか1項に記載の導電性組成物。

<9> 熱電変換用である、前記<1>~<8>のいずれか1項に記載の導電性組成物。

<10> 前記<1>~<9>のいずれか1項に記載の導電性組成物を用いてなる導電性膜。

<11> 前記<1>~<9>のいずれか1項に記載の導電性組成物を成形し、成形後に熱又は活性エネルギー線を付与してなる導電性膜。

<12> 基材と、該基材上に設けられた前記<10>又は<11>記載の導電性膜を備えた導電性積層体。

<13> 前記<1>~<9>のいずれか1項に記載の導電性組成物を基材上に塗布してなる導電性積層体。

<14> 前記<1>~<9>のいずれか1項に記載の導電性組成物を基材上に塗布し、塗布後に熱又は活性エネルギー線を付与してなる導電性積層体。

<15> 基材が樹脂フィルムである前記<12>~<14>のいずれか1項に記載の導電性積層体。

<16> さらに電極を有する前記<12>~<15>のいずれか1項に記載の導電性積層体。

<17> 前記<10>又は<11>記載の導電性膜、又は前記<12>~<16>のいずれか1項に記載の導電性積層体を含む熱電変換素子。

<18> 前記<1>~<9>のいずれか1項に記載の導電性組成物、前記<10>又は<11>項記載の導電性膜、及び前記<12>~<16>のいずれか1項に記載の導電性積層体のいずれかを用いた導電性物品。

<19> 前記<17>記載の熱電変換素子を用いた熱電発電体。

<20> 前記<1>~<9>のいずれか1項に記載の導電性組成物を成形する工程を含む導電性膜の製造方法。

<21> 前記成形工程が、導電性組成物を基材上に塗布する工程であることを特徴とする前記<20>項記載の導電性膜の製造方法。

<22> さらに、成形後に加熱又は活性エネルギー線照射を行う工程を含む前記<20>又は<21>項記載の導電性膜の製造方法。

発明の効果

[0013] 本発明の導電性組成物は、CNTが均一に分散され、CNTの有する優れた電気伝導性が損なわれることなく高い導電性を示し、導電性組成物液は基材上への優れた塗布性を示すため、導電性膜（フィルム）や導電性層等の製造に好適に用いることができる。当該組成物を用いて製造された本発明の導電性膜は、高い導電性と良好な膜質を備え、導電性材料として幅広い用途に利用することができる。具体的には、本発明の導電性組成物及び導電性膜は、液晶ディスプレイに代表される各種の表示素子や太陽電池などに用いられる透明電極、コンデンサ、キャパシタ、二次電池などに使用される導電材料、光電変換素子、熱電変換素子、有機FETなどの有機半導体材料として有用である。

[0014] 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

[0015] [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。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の導電性組成物は、(A) CNTとともに、(B) 導電性高分子及び(C) オニウム塩化合物を含有する。導電性高分子を用いることで、組成物中のCNTの分散性を高め、導電性を損なうことなく優れた塗布性を実現することができる。さらに、オニウム塩化合物を用いることで、当該組成物の導電性を飛躍的に高めることができる。これらの組成により、当該組成物は塗布による成膜が容易で、形成された塗膜は高い導電率と良好な膜質とを備えている。さらに、当該組成物はこの高い導電性に加えて優れた熱電変換性能を有しており、熱電変換材料として好適に用いることができる。

以下、本発明の導電性組成物について詳述する。

[0017] (A) カーボンナノチューブ (CNT)

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

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。半導体性CNTと金属性CNTとを両方を用いる場合、組成物中の両者の含有比率は、組成物の用途に応じて適宜調整することができる。例えば、電極用途として用いる場合は、導電性の観点から、金属性CNTの含有比率が高いほうが好ましい。半導体用途として用いる場合は、半導体特性の観点から、半導体性CNTの含有比率が高いほうが好ましい。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、本発明の導電性組成物には、CNTの他に、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノビーズなどのナノカーボンが含まれてもよい。

[0018] CNTはアーク放電法、化学気相成長法（以下、CVD法という）、レーザー・アブレーション法等によって製造することができる。本発明に用いられるCNTは、いずれの方法によって得られたものであってもよいが、好ましくはアーク放電法及びCVD法により得られたものである。

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、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。

[0019] 精製の後、得られたCNTをそのまま用いることもできる。また、CNTは一般に紐状で生成されるため、用途に応じて所望の長さにカットして用いてもよい。例えば、半導体用途に用いる場合は、素子電極間の短絡を防ぐために、素子電極間の距離よりも短いCNTを使用することが好ましい。CNTは、硝酸、硫酸等による酸処理、超音波処理、凍結粉碎法などにより短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はポラスシリコンのようなポラスな支持体や、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CN

Tを作製することもできる。さらには、SiC単結晶表面にエピタキシャル成長法によって配向した短繊維状CNTを得ることもできる。

[0020] 本発明で用いるCNTの平均長さは特に限定されず、組成物の用途に応じて適宜選択することができる。例えば、本発明の導電性組成物を半導体用途に用いる場合、電極間距離にもよるが、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 μ m以上1000 μ m以下であることが好ましく、0.1 μ m以上100 μ m以下であることがより好ましい。

[0021] 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、0.4nm以上100nm以下であることが好ましく、より好ましくは50nm以下、さらに好ましくは15nm以下である。

[0022] (B) 導電性高分子

本発明に用いられる導電性高分子は、共役系の分子構造を有する高分子化合物である。共役系の分子構造を有する高分子とは、高分子の主鎖上の炭素-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を有している高分子をいう。また、本発明で用いる導電性高分子は、必ずしも高分子量化合物である必要はなく、オリゴマー化合物であってもよい。

前述のCNTとともに当該導電性高分子を用いることで、CNTが組成物中で凝集せず均一に分散され、組成物の塗布性が向上する。また、高い導電性の組成物が得られる。これは、導電性高分子が長く伸びた共役系構造を有するため、当該高分子とCNT間の電荷移動がスムーズであり、その結果、CNT本来の高い導電性や半導体特性を効果的に利用できるためと考えられる。

[0023] 本発明で用いられる導電性高分子として、具体的には、チオフェン系化合物、ピロール系化合物、アニリン系化合物、アセチレン系化合物、p-フェニレン系化合物、p-フェニレンビニレン系化合物、p-フェニレンエチレン系化合物、p-フルオレニレンビニレン系化合物、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、セレンフェン系化合物、アゾ系化合物、金属錯体系化合物、及びこれらの化合物に置換基を導入した誘導体などをモノマーとし、当該モノマーから誘導される繰り返し単位を有する共役系高分子が挙げられる。

[0024] 上記の誘導体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、用いる媒体の種類等を考慮して、組成物中でのCNT、導電性高分子、オニウム塩化合物の分散性や溶解性を高めうる基を適宜選択して導入することが好ましい。

一例として、媒体として有機溶媒を用いる場合、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基のほか、アルコ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個、より好ましくは4~12個であり、特に炭素数6~12個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。

水系の媒体を用いる場合は、各モノマーの末端又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、CNT、導電性高分子等の分散性や相溶性、導電性等を考慮して、1個又は複数個の置換基を適宜導入す

ることができる。

[0025] チオフェン系化合物及びその誘導体から誘導される繰り返し単位を有する共役系高分子としては、ポリチオフェン、チオフェン環に置換基が導入されたモノマーから誘導される繰り返し単位を含む共役系高分子、及びチオフェン環を含む縮合多環構造を有するモノマーから誘導される繰り返し単位を含む共役系高分子が挙げられる。

[0026] チオフェン環に置換基が導入されたモノマーから誘導される繰り返し単位を含む共役系高分子としては、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリ-3-ブチルチオフェン、ポリ-3-ヘキシルチオフェン、ポリ-3-シクロヘキシルチオフェン、ポリ-3-(2'-エチルヘキシル)チオフェン、ポリ-3-オクチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルチオフェン、ポリ-3-(2'-メトキシエトキシ)メチルチオフェン、ポリ-3-(メトキシエトキシエトキシ)メチルチオフェンなどのポリ-アルキル置換チオフェン類、ポリ-3-メトキシチオフェン、ポリ-3-エトキシチオフェン、ポリ-3-ヘキシルオキシチオフェン、ポリ-3-シクロヘキシルオキシチオフェン、ポリ-3-(2'-エチルヘキシルオキシ)チオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシチオフェン、ポリ-3-メトキシ(ジエチレンオキシ)チオフェン、ポリ-3-メトキシ(トリエチレンオキシ)チオフェン、ポリ-(3,4-エチレンジオキシチオフェン)などのポリ-アルコキシ置換チオフェン類、ポリ-3-メトキシ-4-メチルチオフェン、ポリ-3-ヘキシルオキシ-4-メチルチオフェン、ポリ-3-ドデシルオキシ-4-メチルチオフェンなどのポリ-3-アルコキシ置換-4-アルキル置換チオフェン類、ポリ-3-チオヘキシルチオフェン、ポリ-3-チオオクチルチオフェン、ポリ-3-チオドデシルチオフェンなどのポリ-3-チオアルキルチオフェン類が挙げられる。

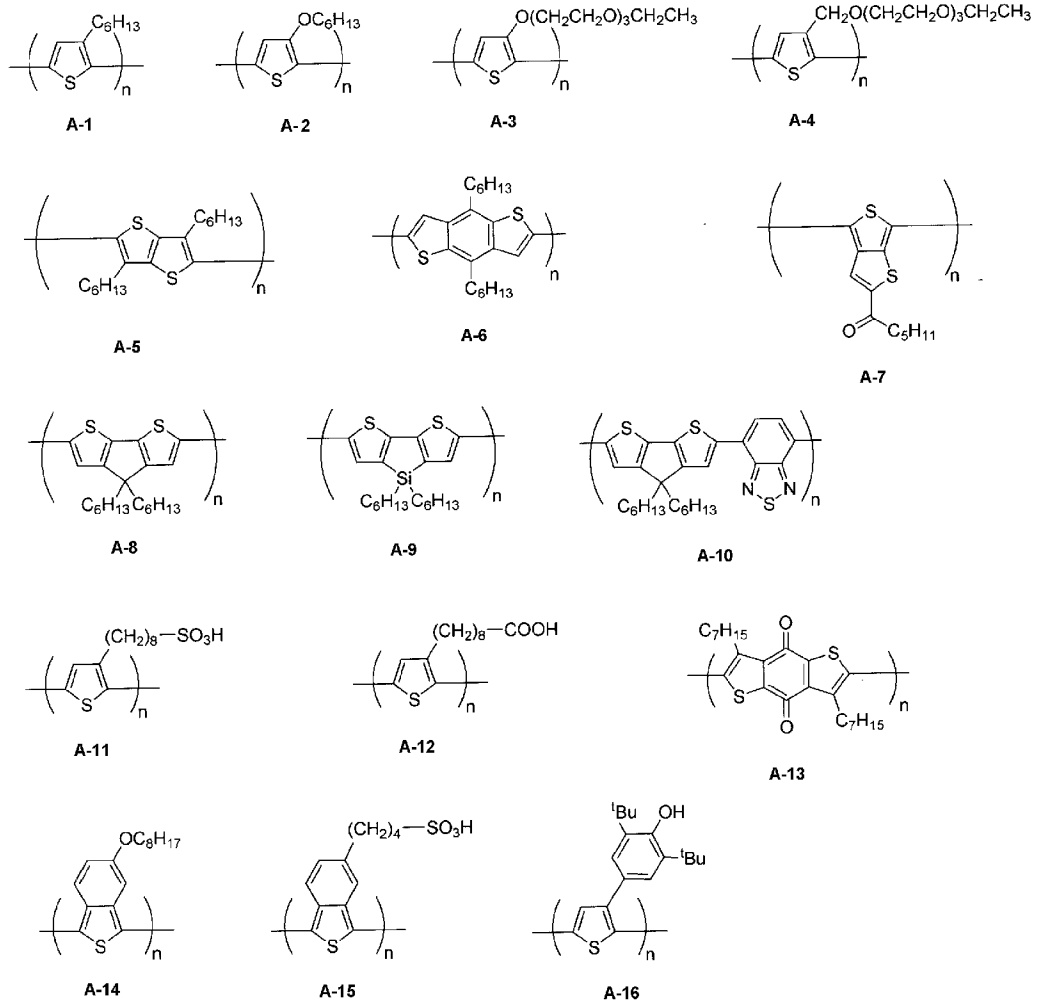
[0027] なかでも、ポリ-3-アルキルチオフェン類、ポリ-3-アルコキシチオフェン類が好ましい。3位に置換基を有するポリチオフェンに関しては、チオフェン環の2,5位での結合の向きにより異方性が生じる。3-置換チオ

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

[0028] より具体的に、チオフェン環に置換基が導入されたモノマーから導かれる繰り返し単位を含む共役系高分子、及びチオフェン環を含む縮合多環構造を有するモノマーから導かれる繰り返し単位を含む共役系高分子として、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

[0029]

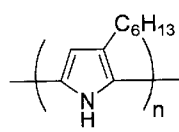
[化2]



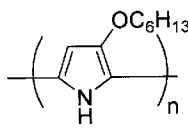
[0030] ピロール系化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

[0031]

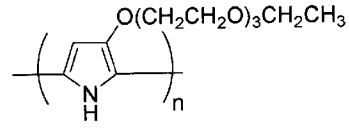
[化3]



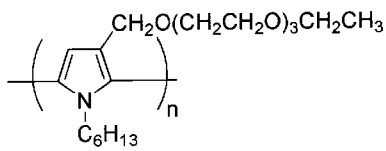
B-1



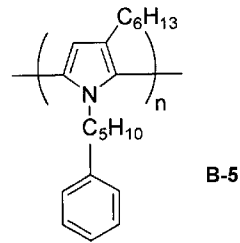
B-2



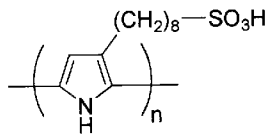
B-3



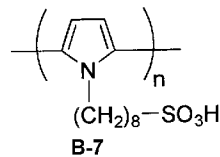
B-4



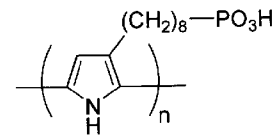
B-5



B-6



B-7

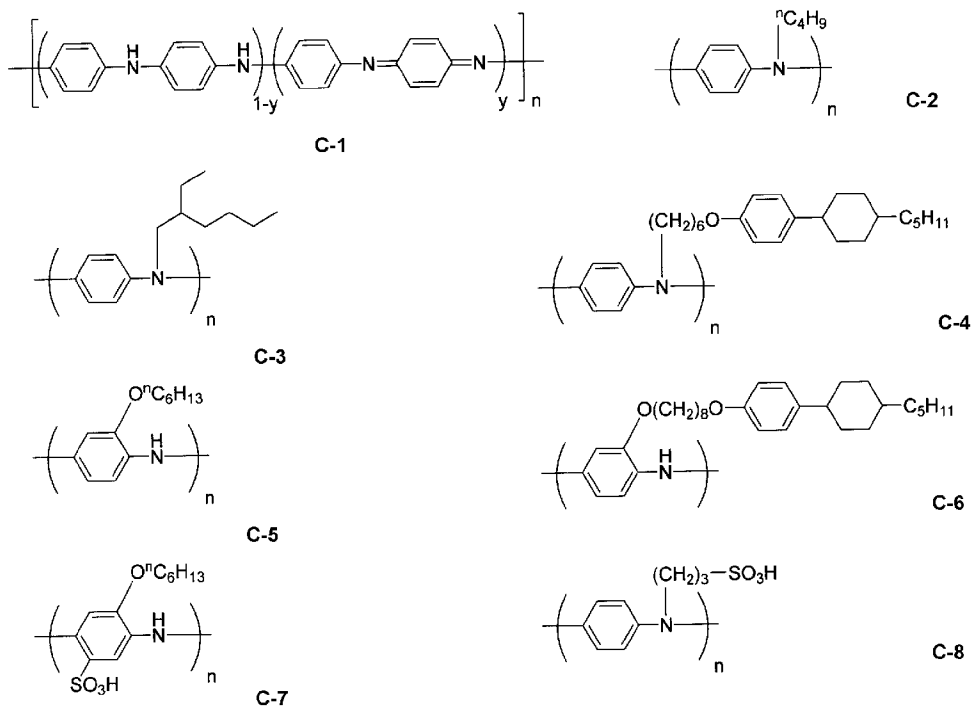


B-8

[0032] アニリン系化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

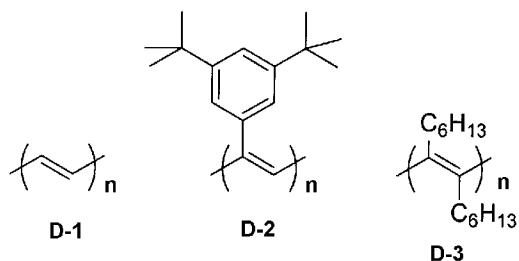
[0033]

[化4]



[0034] アセチレン系化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、nは10以上の整数を示す。

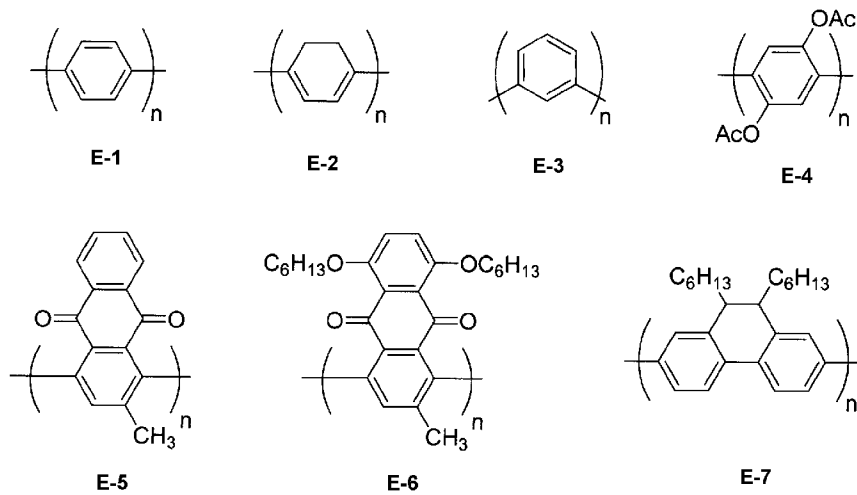
[0035] [化5]



[0036] p-フェニレン系化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、nは10以上の整数を示す。

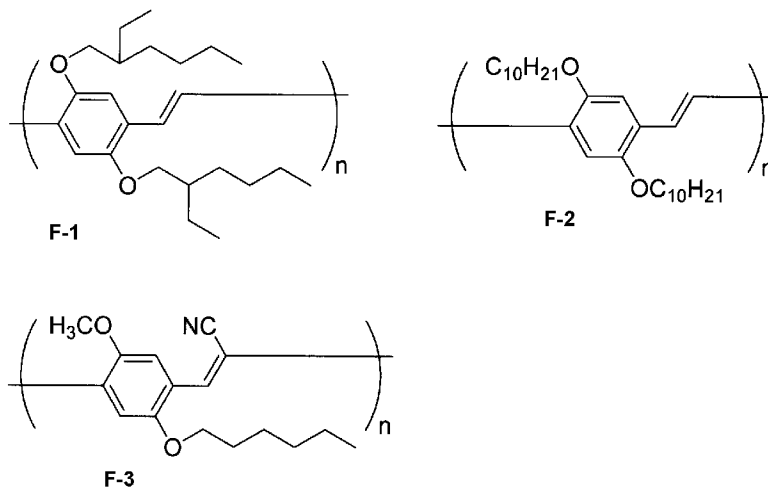
[0037]

[化6]



[0038] p-フェニレンビニレン系化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

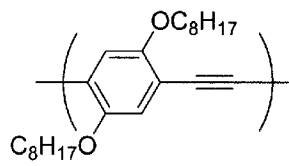
[0039] [化7]



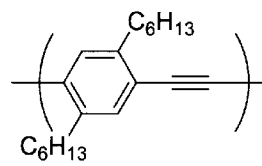
[0040] p-フェニレンエチニレン系化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

[0041]

[化8]



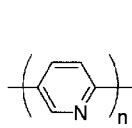
G-1



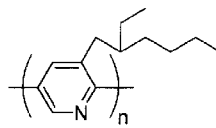
G-2

[0042] 上記以外の化合物及びその誘導体から導かれる繰り返し単位を有する共役系高分子としては、下記の化合物が例示できる。なお下記式中、 n は10以上の整数を示す。

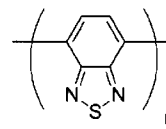
[0043] [化9]



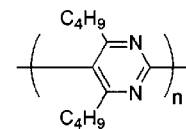
H-1



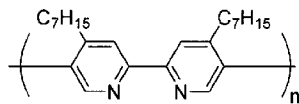
H-2



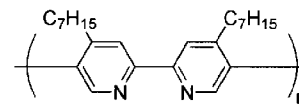
H-3



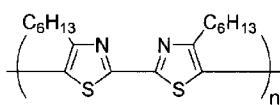
H-4



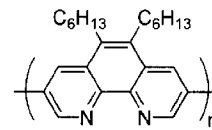
H-5



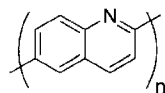
H-6



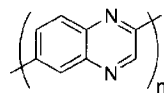
H-7



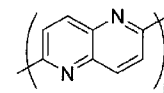
H-8



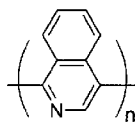
H-9



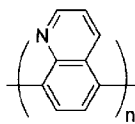
H-10



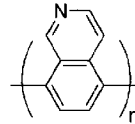
H-11



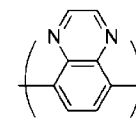
H-12



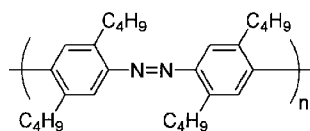
H-13



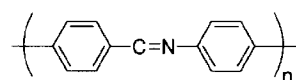
H-14



H-15



H-16



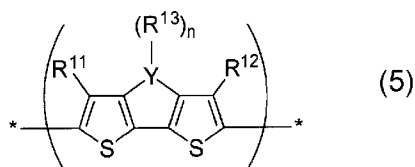
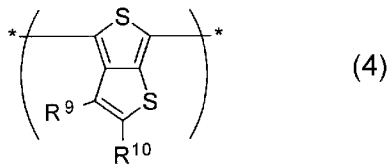
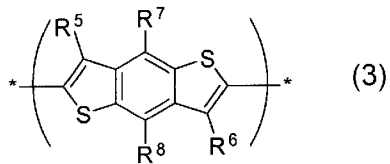
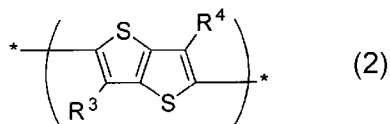
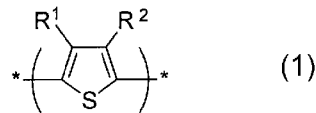
H-17

- [0044] 上記共役系高分子のなかでも、直鎖状の共役系高分子を用いることが好ましい。このような直鎖状の共役系高分子は、例えば、ポリチオフェン系高分子、ポリピロール系高分子の場合、各モノマーのチオフェン環又はピロール環が、それぞれ2, 5位で結合することにより得られる。ポリ-p-フェニレン系高分子、ポリ-p-フェニレンビニレン系高分子、ポリ-p-フェニレンエチニレン系高分子では、各モノマーのフェニレン基がパラ位(1, 4位)で結合することにより得られる。
- [0045] 本発明で用いる導電性高分子は、上述の繰り返し単位(以下、この繰り返し単位を与えるモノマーを「第1のモノマー(群)」とも称する)を1種単独で有しても、2種以上を組合わせて有していてもよい。また、第1のモノマーに加えて、他の構造を有するモノマー(以下、「第2のモノマー」と称する)から誘導される繰り返し単位を、併せて有していてもよい。複数種の繰り返し単位からなる高分子の場合、ブロック共重合体であっても、ランダム共重合体であっても、グラフト重合体であってもよい。
- [0046] 上記第1のモノマーと併用される、他の構造を有する第2のモノマーとしては、フルオレニレン基、カルバゾール基、ジベンゾ[b, d]シロール基、チエノ[3, 2-b]チオフェン基、チエノ[2, 3-c]チオフェン基、ベンゾ[1, 2-b; 4, 5-b']ジチオフェン基、シクロペント[2, 1-b; 3, 4-b']ジチオフェン基、ピロロ[3, 4-c]ピロール-1, 4(2H, 5H)-ジオン基、ベンゾ[2, 1, 3]チアジアゾール-4, 8-ジイル基、アゾ基、1, 4-フェニレン基、5H-ジベンゾ[b, d]シロール基、チアゾール基、イミダゾール基、ピロロ[3, 4-c]ピロール-1, 4(2H, 5H)-ジオン基、オキサジアゾール基、チアジアゾール基、トリアゾール基等を有する化合物、及びこれらの化合物にさらに置換基を導入した誘導体が挙げられる。導入する置換基としては、上述した置換基と同様のものが挙げられる。
- [0047] 本発明で用いる導電性高分子は、第1のモノマー群から選択された1種又は複数種のモノマーから誘導される繰り返し単位を導電性高分子中、合計で

50質量%以上有していることが好ましく、70質量%以上有していることがより好ましく、第1のモノマー群から選択された1種又は複数種のモノマーから誘導される繰り返し単位のみからなることが更に好ましい。特に好ましくは、第1のモノマー群から選択された単一の繰り返し単位のみからなる共役系高分子である。

[0048] 第1のモノマー群のなかでも、チオフェン系化合物及び／又はその誘導体から誘導される繰り返し単位を含むポリチオフェン系高分子がより好ましく用いられる。特に、下記の構造式(1)～(5)で表されるチオフェン環、又はチオフェン環含有縮合芳香環構造を繰り返し単位として有するポリチオフェン系高分子が好ましい。

[0049] [化10]



[0050] 上記構造式(1)～(5)中、R¹～R¹³はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基、アミノ基、アルキルチオ基、ポリアルキレンオキシ基、

アシルオキシ基又はアルキルオキシカルボニル基を表し、Yは炭素原子、窒素原子又はケイ素原子を表し、nは1または2の整数を表す。また*は、各繰り返し単位の連結部位を表す。

[0051] 導電性高分子の分子量は特に限定されず、高分子量のものはもちろん、それ未満の分子量のオリゴマー（例えば重量平均分子量1000～10000程度）であってもよい。

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

[0052] これらの導電性高分子は、構成単位である上記モノマーを通常の酸化重合法により重合させて製造できる。

また、市販品を用いることもでき、例えば、アルドリッチ社製のポリ(3-ヘキシルチオフェン-2,5-ジイル) レジオレギュラー品が挙げられる。

[0053] (C) オニウム塩化合物

本発明の導電性組成物はオニウム塩化合物を含有し、当該オニウム塩化合物により組成物の導電性を飛躍的に向上させることができる。導電性が向上するメカニズムの詳細はまだ定かではないが、該オニウム化合物が、上記CNT及び／又は導電性高分子に対し、そのままの状態、又は光や熱などのエネルギーを外部から付与し活性化させた状態で、酸化能を発現する。このような酸化の過程で酸を発生し、発生した酸がドーパントとして作用するものと考えられる。ドーパントによって、導電性高分子、及び導電性高分子とCNT間の電荷移動がよりスムーズになるため、導電性が向上する。

従来のドーピング手法では、プロトン酸やルイス酸などの酸をドーパントとして用いるため、組成物中に酸を添加した時点でCNTや導電性高分子が凝集・析出・沈殿を生じてしまう。このような組成物では塗布性や成膜性が劣り、その結果、導電性も低下していた。

本発明のオニウム塩化合物は中性であり、CNTや導電性高分子を凝集・析出・沈殿させることがない。また、光や熱などのエネルギー付与により酸が発生する化合物でもあり、酸発生の開始時期をコントロールすることができる。酸を発生させない条件下で組成物を調製して凝集を防止し、良好な分散性・塗布性を維持したまま当該組成物を成形することができる。そのため、成形・成膜後に適宜エネルギー付与を行うことで、高い導電性を付与できる。

本発明の組成物は導電性高分子によりCNTの分散性向上を実現するものであるが、オニウム塩化合物は、これらと共に用いても、良好な分散性及び塗布性を維持することができる。塗布後の膜質も良好であり、CNT、導電性高分子、オニウム塩化合物が均一に分散されているため、塗布後に必要応じ、熱や光などの外部エネルギーを与えることで、高い導電性を示す。

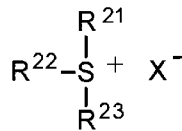
[0054] 上記の理由から、本発明で用いるオニウム塩化合物は、CNT及び／又は導電性高分子に対し、酸化能を有する化合物であることが好ましい。さらに、本発明で用いるオニウム塩化合物は、光や熱などのエネルギーの付与により酸が発生する化合物（酸発生剤）であることが好ましい。エネルギー付与の方法としては、活性エネルギー線の照射や加熱が挙げられる。

[0055] 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。

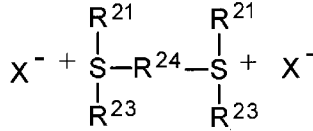
[0056] 具体的には、スルホニウム塩としては下記一般式（I）及び（II）で表

される化合物が、ヨードニウム塩としては下記一般式 (I I I) で表される化合物が、アンモニウム塩としては下記一般式 (I V) で表される化合物が、カルボニウム塩としては下記一般式 (V) で表される化合物がそれぞれ挙げられ、本発明において好ましく用いられる。

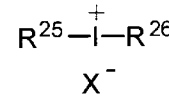
[0057] [化11]



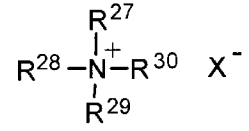
一般式 (I)



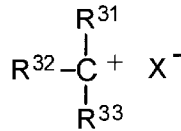
一般式 (II)



一般式 (III)



一般式 (IV)



一般式 (V)

[0058] 上記一般式 (I) ~ (V) 中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ 及び $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、それぞれ独立に直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アリーロキシ基を表す。 R^{24} は、直鎖、分岐又は環状のアルキレン基、アリーレン基を示す。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ は、さらに置換されていてもよい。 X^- は、強酸のアニオンを表す。

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

[0059] $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{33}$ において、直鎖又は分岐のアルキル基としては、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基が好ましく、具体的には、メチル基、エチル基

、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*t*-ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などが挙げられる。

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

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

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

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

[0060] $R^{27} \sim R^{30}$ において、アルコキシ基としては、炭素数1～20の直鎖又は分岐のアルコキシ基が好ましく、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、*iso*-プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキシルオキシ基などが挙げられる。

アリールオキシ基としては、炭素数6～20のアリールオキシ基が好ましく、具体的には、フェノキシ基、ナフチルオキシ基などが挙げられる。

[0061] R^{24} において、アルキレン基としては、炭素数2～20のアルキレン基が好ましく、具体的には、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基などが挙げられる。環状アルキレン基としては、炭素数3～20の環状アルキレン基が好ましく、具体的には、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン、ビスクロオクチレン基、ノルボニレン基、アダマンチレン基などが挙げられる。

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

[0062] $R^{21} \sim R^{33}$ が更に置換基を有する場合、置換基として好ましくは、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、沃素原子）、炭素数6～10のアリール基、炭素数6～10のアリールオキシ基、炭素数2～6のアルケニル基、シアノ基、ヒドロキシル基、カルボキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アルキルカルボニルアルキル基、アリールカルボニルアルキル基、ニトロ基、アルキルスルホニル基、トリフルオロメチル基、 $-S-R^{41}$ などが挙げられる。なお、 R^{41} は、前記 R^{21} と同義である。

[0063] X^- としては、アリールスルホン酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸のアニオン、過ハロゲン化ルイス酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホンイミドのアニオン、過ハロゲン酸アニオン、又は、アルキル若しくはアリールボレートアニオンが好ましい。これらは、さらに置換基を有してもよく、置換基としてはフルオロ基が挙げられる。

アリールスルホン酸のアニオンとして具体的には、 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $PhSO_3^-$ 、ナフタレンスルホン酸のアニオン、ナフトキノンスルホン酸のアニオン、ナフタレンジスルホン酸のアニオン、アントラキノンスルホン酸のアニオンが挙げられる。

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

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

パーフルオロアルキルスルホンイミドのアニオンとして具体的には、 $CF_3SO_2-N^-SO_2CF_3$ 、 $C_4F_9SO_2-N^-SO_2C_4F_9$ が挙げられる。

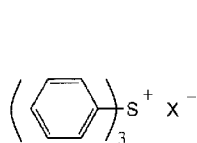
過ハロゲン酸アニオンとして具体的には、 ClO_4^- 、 BrO_4^- 、 IO_4^- が挙げられる。

アルキル若しくはアリールボレートアニオンとして具体的には、 $(C_6H_5)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(p-CH_3C_6H_4)_4B^-$ 、 $(C_6H_4F)_4B^-$ が挙げられる。

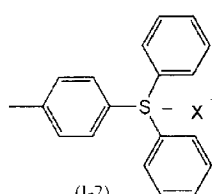
X⁻としてより好ましくは、過ハロゲン化ルイス酸のアニオン、フルオロ基が置換したアルキル若しくはアリアルポレートアニオンであり、さらに好ましくはフルオロ置換アリアルポレートアニオンであり、特に好ましくはペンタフルオロフェニルポレートアニオンである。

[0064] オニウム塩の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

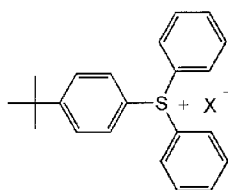
[0065] [化12]



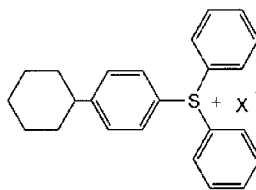
(I-1)



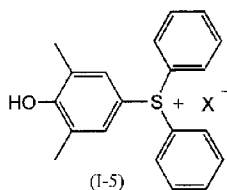
(I-2)



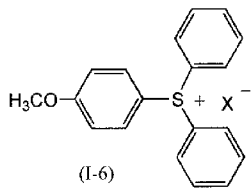
(I-3)



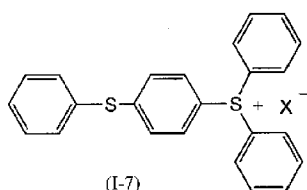
(I-4)



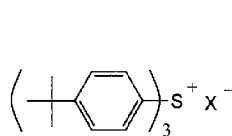
(I-5)



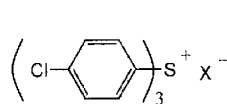
(I-6)



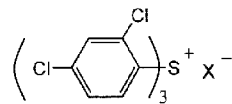
(I-7)



(I-8)



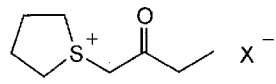
(I-9)



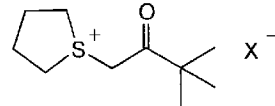
(I-10)

[0066]

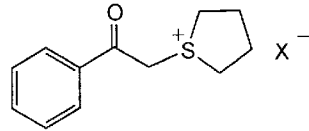
[化13]



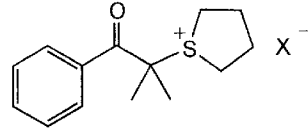
(I-11)



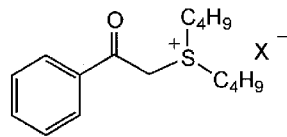
(I-12)



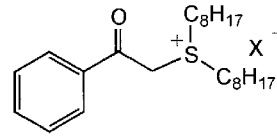
(I-13)



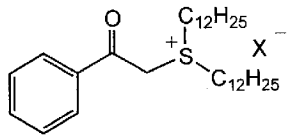
(I-14)



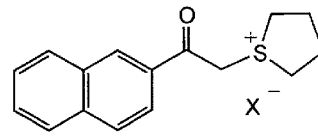
(I-15)



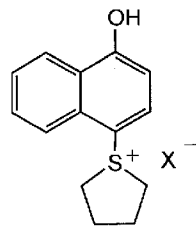
(I-16)



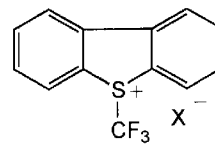
(I-17)



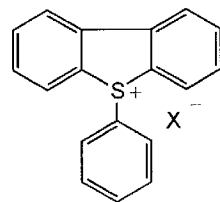
(I-18)



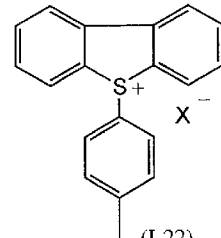
(I-19)



(I-20)



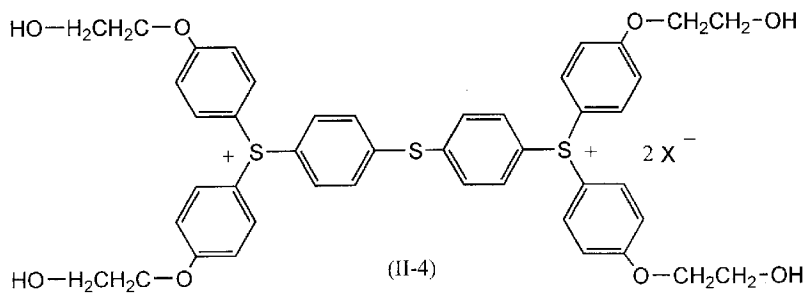
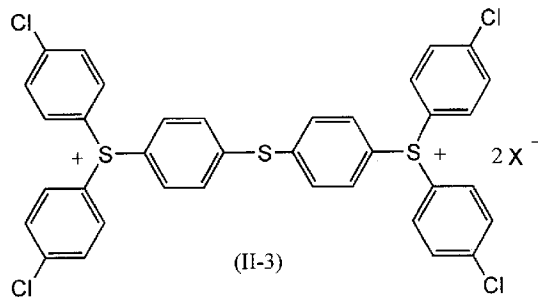
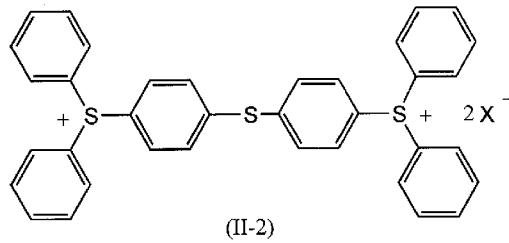
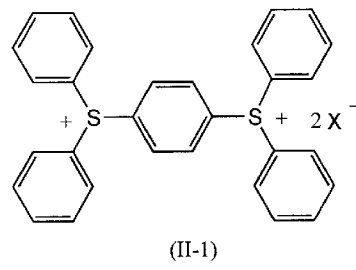
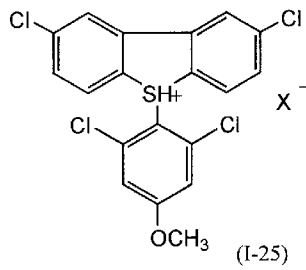
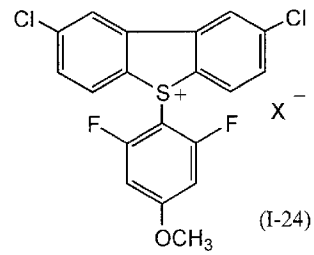
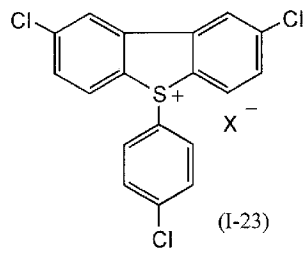
(I-21)



(I-22)

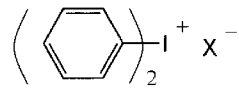
[0067]

[化14]

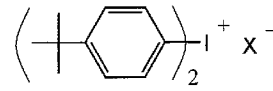


[0068]

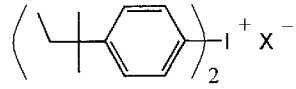
[化15]



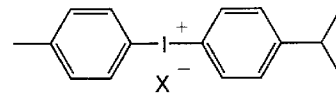
(III-1)



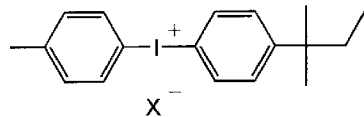
(III-2)



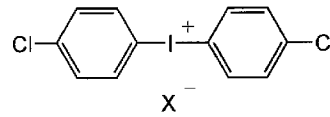
(III-3)



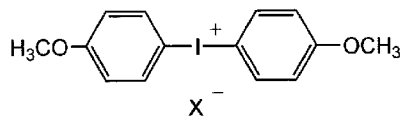
(III-4)



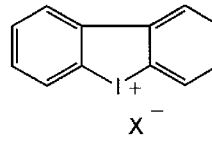
(III-5)



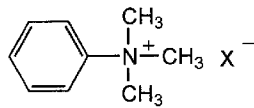
(III-6)



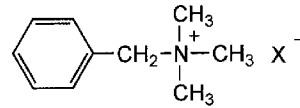
(III-7)



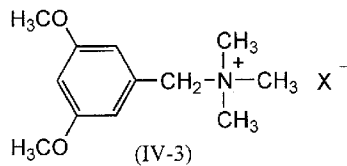
(III-8)



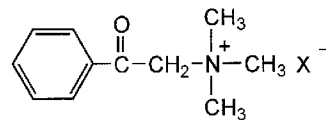
(IV-1)



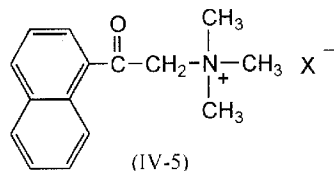
(IV-2)



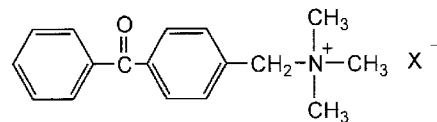
(IV-3)



(IV-4)



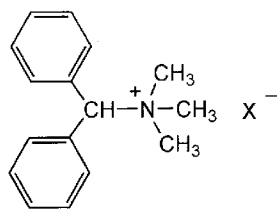
(IV-5)



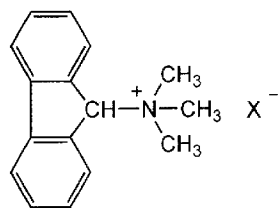
(IV-6)

[0069]

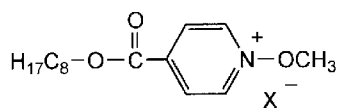
[化16]



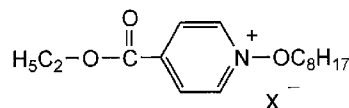
(IV-7)



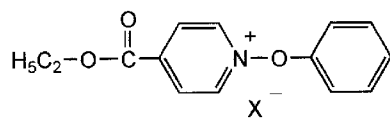
(IV-8)



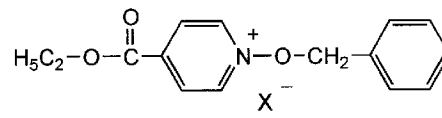
(IV-9)



(IV-10)



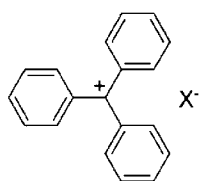
(IV-11)



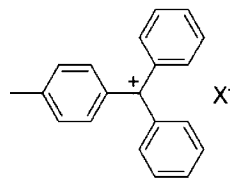
(IV-12)

[0070]

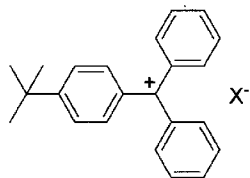
[化17]



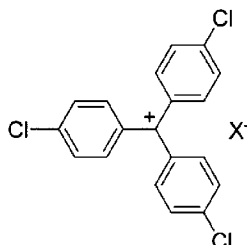
(V-1)



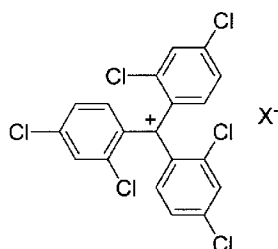
(V-2)



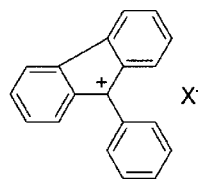
(V-3)



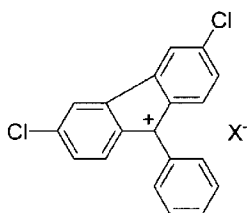
(V-4)



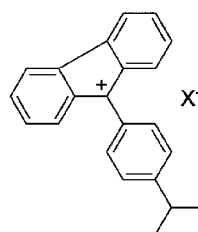
(V-5)



(V-6)



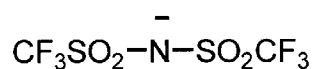
(V-7)



(V-8)

[0071] なお、上記具体例中のX⁻は、PF₆⁻、SbF₆⁻、CF₃SO₃⁻、CH₃PhSO₃⁻、BF₄⁻、(C₆H₅)₄B⁻、RfSO₃⁻、(C₆F₅)₄B⁻、又は下記式で表されるアニオン

[0072] [化18]



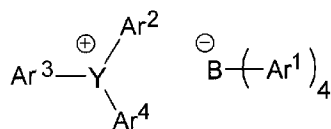
[0073] を表し、Rfは任意の置換基を有するパーフルオロアルキル基を示す。

[0074] 本発明においては、特に下記一般式(VI)又は(VII)で表されるオ

ニウム塩化合物が好ましい。

[0075] [化19]

一般式 (VI)



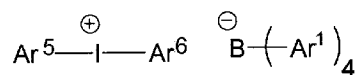
[0076] 一般式 (VI) 中、Yは炭素原子又は硫黄原子を表し、Ar¹はアリール基を表し、Ar²~Ar⁴は、それぞれ独立にアリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。Ar¹~Ar⁴は、さらに置換されていてもよい。

Ar¹としては、好ましくはフルオロ置換アリール基であり、より好ましくはペンタフルオロフェニル基、又は少なくとも1つのパーフルオロアルキル基で置換されたフェニル基であり、特に好ましくはペンタフルオロフェニル基である。

Ar²~Ar⁴のアリール基、芳香族ヘテロ環基は、上述のR²¹~R²³、R²⁵~R³³のアリール基、芳香族ヘテロ環基と同義であり、好ましくはアリール基であり、より好ましくはフェニル基である。これらの基は、さらに置換されていてもよく、置換基としては上述のR²¹~R³³の置換基が挙げられる。

[0077] [化20]

一般式 (VII)



[0078] 一般式 (VII) 中、Ar¹はアリール基を表し、Ar⁵及びAr⁶は、それぞれ独立にアリール基、芳香族ヘテロ環基を表す。Ar¹、Ar⁵及びAr⁶は、さらに置換されていてもよい。

Ar¹は、上記一般式 (VI) のAr¹と同義であり、好ましい範囲も同様である。

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

[0079] 上記オニウム塩化合物は、通常の化学合成により製造することができる。また、市販の試薬等を用いることもできる。

オニウム塩化合物の合成方法の一実施態様を下記に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。他のオニウム塩に関しても、同様の手法により合成する事ができる。

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

[0080] オニウム塩化合物は、1種類単独で又は2種類以上を組み合わせて使用することができる。

[0081] [溶媒]

本発明の導電性組成物は、CNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物に加えて、溶媒を含有することが好ましい。

溶媒は、CNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物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

グライムなどのエーテル系溶媒などが好ましく、クロロホルムなどのハロゲン系溶媒、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、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。

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。

[0082] [他の成分]

本発明の導電性組成物は、上記の各成分に加えて、他の成分を含んでもよい。

例えば、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、紫外線吸収剤などを含有させることができる。また、膜強度を高める観点からは、無機微粒子、ポリマー微粒子、シランカップリング剤などを、屈折率を下げ透明性を高める観点からは、フッ素系化合物などを、塗布時のムラを防ぐ観点からは、フッ素系界面活性剤などを、用途に応じて適宜含有させることができる。

これらの成分の含有量は、組成物全質量に対し、0.1～5質量%程度であることが好ましい。

[0083] [導電性組成物の調製]

本発明の導電性組成物は、CNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物を含有し、必要に応じて溶媒を加えてなる。本発明の組成物は、溶媒にCNTが分散されたCNT分散液であることが好ましい。

本発明の組成物は、CNTの含有量を変えることによって、該組成物の電

導性や半導体特性を制御することができる。組成物中のCNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物の含有量は、組成物の用途、当該用途に求められる導電性や透明性などの特性に応じて、適宜選択・決定することができる。

組成物中のCNT含有量は、全固形分中、3～50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、10～30質量%であることがさらに好ましい。組成物中の導電性高分子含有量は、全固形分中、30～80質量%であることが好ましく、35～75質量%であることがより好ましく、40～70質量%であることがさらに好ましい。組成物中のオニウム塩化合物は、全固形分中、1～50質量%であることが好ましく、5～45質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることがさらに好ましい。

溶媒を用いる場合、当該溶媒の使用量は、本発明の組成物の全固形分と溶媒の全重量に対し60～99.9質量%用いることが好ましく、70～99.5質量%用いることがより好ましく、80～99質量%用いることがさらに好ましい。

[0084] 本発明の導電性組成物の調製は、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、導電性高分子及びオニウム塩化合物を添加し、これらを通常の方法により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、予め溶媒中に導電性高分子を所定量添加した後、CNTを所定量添加することが好ましい。

調製方法に特に制限はなく、通常の方法を適用することができる。例えば、メカニカルホモジナイザー法、ジョークラッシュャ法、超遠心粉碎法、カッピングミル法、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。

また、用いるオニウム塩化合物が熱や光等のエネルギー付与により酸を発生する化合物である場合、酸を生成しない温度下、放射線や電磁波等を遮った状態で、組成物の調製を行うことが好ましい。酸による凝集等を防ぎ、組成物の調製及び保存時において、組成物中の各成分の均一な分散性又は溶解性を保つことができる。

[0085] 組成物の調製は、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。

[0086] 得られた導電性組成物に含まれる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、組成物の導電性を低下させるため、低減化することが好ましい。組成物中の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、組成物の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。

[0087] [導電性膜]

本発明の導電性膜は、前記導電性組成物を用いてなる。導電性膜の製造方法は、当該導電性組成物を成形するものであれば特に限定されない。好ましくは、導電性組成物を基材上に塗布して成膜する。

形成された導電性膜は、成形後さらに、熱や活性エネルギー線等のエネルギーを付与されることが好ましい。

[0088] [成膜方法]

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

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

[0089] 用いる導電性組成物の量は、所望の膜厚によって適宜調整される。導電性膜の膜厚は、用途に応じて適宜選択すればよい。例えば、透明電極に用いる場合は、抵抗値と光透過率が重要となる。LCD、PDP、EL素子等の表示装置用の透明電極の場合、好ましい抵抗値は、 $0.001 \sim 100,000 \Omega/\square$ の範囲であり、より好ましくは $0.1 \sim 10,000 \Omega/\square$ の範囲である。光透過率は、 550 nm における光透過率が $40\% \sim 100\%$ 程度、好ましくは $50 \sim 100\%$ 、より好ましくは $60 \sim 100\%$ の範囲である。これらを満たすように、CNT、導電性高分子、オニウム塩化合物の濃度を考慮して膜厚を適宜調整する。

[0090] 成膜後、当該膜に活性エネルギー線を照射又は加熱して、膜の導電性を向上させることが好ましい。

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、ガンマ線などがあげられる。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。

[0091] 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ランプなどの水銀ランプ、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エキシマランプなどのエキシマランプ、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など）を用いて行うことができる。

[0092] 露光時間及び光量は、用いるオニウム塩化合物の種類及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/cm²～10 J/cm²、好ましくは50 mJ/cm²～5 J/cm²、で行うことが挙げられる。

[0093] 加熱によるドーピングは、導電性組成物を塗布した基材（成膜）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分～60分、より好ましくは3分～30分である。

[0094] [基材]

基材は、本発明の導電性膜を成膜した後の用途等に応じ選択することができる。例えば、本発明の導電性膜をLCD、電気泳動方式表示材料、電子ペーパー、有機EL素子などの表示装置の電極として形成する場合は、ガラス基

板またはプラスチック基板を好適に用いることができる。また、導電性膜との間に絶縁膜を設けた金属基板を使用することもできる。なお、基材は板状に限らず、例えば、表面が曲面であるものや、凹凸が形成されているものなど、用途に応じて選択することができる。また、本発明の導電性膜を熱電変換用途に用いる場合には、導電性膜の圧着面に各種電極材料を設けた基材を好適に用いることができる。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。

[0095] 塗布、成膜後に加熱や光照射を行う場合は、これらの刺激による影響を受けにくい基材を選択することが好ましい。本発明で使用可能な基材としては、ガラス、透明セラミックス、金属、プラスチックフィルムなどの基板が挙げられる。ガラス、透明セラミックスは、金属、プラスチックフィルムに比べ、柔軟性に欠ける。また、金属とプラスチックフィルムを价格的に比べると、プラスチックフィルムの方が安価であり、柔軟性を有するので好ましい。

このような観点から、本発明の基材としては、ポリエステル系樹脂、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエーテルスルホン、シクロオレフィンポリマーなどのプラスチックフィルム（樹脂フィルム）が好ましく、特に、ポリエステル系樹脂（以下、適宜、「ポリエステル」と称する）が好ましい。ポリエステルとしては、芳香族二塩基酸又はそのエステル形成性誘導体とジオール又はそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルが好ましい。

[0096] 本発明に用い得るポリエステルの具体例としては、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等が挙げ

られる。このうち、入手の容易性、経済性及び効果の観点から、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等が好ましい。

[0097] また、本発明の効果を損なわない限りにおいて、上記樹脂の共重合体、又はこれらの樹脂と他の種類の樹脂とのブレンド物なども用いることができる。

[0098] 更に、このポリエステルフィルムの中には、滑り性を良くするために少量の無機又は有機の微粒子、たとえば、酸化チタン、炭酸カルシウム、シリカ、硫酸バリウム、シリコン等の如き無機フィラー、アクリル、ベンゾグアナミン、テフロン（登録商標）、エポキシ等の如き有機フィラー、ポリエチレングリコール（PEG）、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ等の接着性向上剤や帯電防止剤を含有させることができる。

[0099] 本発明に用いるポリエステルフィルムは、前記のポリエステル樹脂を熔融押出しでフィルム状にし、縦及び横二軸延伸による配向結晶化及び熱処理による結晶化させることにより形成し得る。これらフィルムの製造方法は、公知の方法や条件を適宜選択して用いることができる。

[0100] ここで用いられるポリエステルフィルムの厚さに特に制限はなく、フィルムの使用目的に応じて適宜選択できるが、一般的には、5～500 μm のものを好ましい。

[0101] 基材は、さらに紫外線吸収剤等の添加剤を含むことが好ましい。紫外線吸収剤としては、オキサゾール系、トリアジン系、スチルベン系、クマリン系吸収剤を好適に用いることができる。

[0102] 本発明では、必要に応じて、基材に前処理を施してもよい。例えば、コロナ処理、プラズマ処理、UVオゾン処理、EB照射処理等、公知の前処理方法を用いることができる。これらの処理により基材表面に極性を持つ水酸基、カルボキシル基又は塩基性基等を生成させることができ、導電性膜との密着性が向上する。あるいは、導電性膜との密着性の向上を図るため、基材上に易接着層を設けることができる。

易接着層としては、ゼラチン、ポリアクリル酸、ポリアクリレート、スチ

レンーブタジエン共重合体（以下、適宜、「SBR」と略称する）、水系ウレタン樹脂などが挙げられる。さらに、架橋剤とを含有する構成であってもよい。

[0103] スチレンーブタジエン共重合体はラテックスであることが好ましい。具体的には、日本ゼオン社からニポール（商品名）として、住友ノーガタック社からノーガテックス（商品名）として、武田薬品工業社からクロスレン（商品名）として、旭ダウ社から旭ダウラテックス（商品名）として、その他に大日本インキ化学工業社や海外メーカーから販売されている市販品を用いることもできる。

[0104] ラテックスの場合、分散体粒子の粒径は $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。粒子径が大きい場合には、塗布工程で粒子の凝集が生じやすかったり、フィルムの透明性、光沢などが不良になったりする問題がある。更に塗布層の厚さを薄くする必要がある場合には、それに応じて粒径を小さくする必要がある。

[0105] スチレンーブタジエン共重合体におけるスチレン／ブタジエンの含有比率は $50/50\sim 80/20$ 程度であることが好ましい。ラテックス中に含まれるSBRの割合は、固型分重量として $30\sim 50$ 重量%であることが好ましい。

[0106] また、この易接着層には架橋剤が添加されてもよいが、架橋剤としてはトリアジン系架橋剤が好ましい。

[0107] [導電性積層体、導電性物品]

上記の手順で製造された導電性膜は、導電性フィルムとして用いることもできるし、基材上に塗布したまま、導電性積層体として用いることもできる。導電性積層体は、さらに電極等を有していてもよい。

本発明の導電性膜は、CNTの分散性に優れ、かつ含有するCNTに欠陥が少ないという利点を有し、CNT、導電性高分子、オニウム塩化合物の種類や含有量等を適宜調整することにより、 $10\sim 2000\ \text{S}/\text{cm}$ 程度の高い導電率を実現できる。そのため、本発明の導電性組成物、導電性膜、導

電性積層体は、各種導電性物品への幅広い適用が可能である。例えば、LCD、PDP、EL素子などの薄型のディスプレイ、太陽電池、タッチパネルなどの電極、コンデンサ、キャパシタ、二次電池などの導電材料、光電変換素子、圧電変換素子、熱電変換素子などの有機半導体材料、調光素子用材料、帯電防止用材料等に好適に用いることができる。

[0108] [熱電変換素子]

本発明の導電性組成物は高い導電性に加えて優れた熱電変換性能を有し、熱電変換材料として好適に用いることができる。当該組成物を用いてなる導電性膜は熱電変換素子の熱電変換層として、また、基板上に導電性膜及び電極を備えた導電性積層体は、熱電変換素子として用いることができる。

熱電変換材料や素子の熱電変換性能は、下記式(A)で示される性能指数ZTにより表され、性能向上には熱起電力及び導電率を高めることが重要である。本発明の組成物は、熱起電力を低下させることなく高い導電性を実現できる。

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

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

[0109] 本発明の熱電変換素子は、本発明の導電性膜、又は本発明の導電性積層体を備え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が、基材と、本発明の導電性膜を含む熱電変換層と、これらを電氣的に接続する電極とを有していることが好ましい。

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、該電極間に熱電変換層(14)として本発明の導電性膜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(17)が配設される。図2に示す素子(2)は、第1の基材(22)上に、第1の電極(23)及び第2の電極(25)が配設され、その上に熱電変換材料層(24)として本発明の導電性膜が設けられている。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方向を示す。

本発明の熱電変換素子は、本発明の導電性積層体を備えるものであってもよく、この場合には、本発明の導電性積層体を構成する基材を上記第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、本発明の導電性積層体の基材表面(熱電変換材料との圧着面)には、上述した各種電極材料が設けられていることが好ましい。

[0110] 形成された熱電変換材料層(導電性膜)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(熱電変換材料層との圧着面)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の基材と熱電変換材料層との圧着は、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。

[0111] 本発明の熱電変換素子において、熱電変換層の膜厚は、0.1µm~1000µmであることが好ましく、1µm~100µmであることがより好ましい。膜厚が薄いと温度差を付与しにくくなることと、膜内の抵抗が増大してしまうため好ましくない。

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30~3000µmであることが好ましく、100~1000µmであることが好ましい。

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、変換層の塗布・製膜が有機層1層分でもよく、簡便に素子を製造できる。特に、本発明の熱電変換材料を用いると有機薄膜太陽電池用素子と比較して100倍~1000倍程度の厚膜化が可能であり、空気中の酸素や水分に

対する化学的な安定性が向上する。

[0112] [熱電発電体]

本発明の熱電発電体は、本発明の熱電変換素子を用いて熱電変換を行う物、装置、機械、器具等を含む。より具体的には、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が挙げられる。

実施例

[0113] 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。

[0114] 実施例 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%) 10mg、及び下記に示す導電性高分子 25mgに、クロロホルム10mL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(井内盛栄堂(株)製US-2、出力120W、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、CNT分散クロロホルム溶液を得た。この溶液に、オニウム塩化合物として前記例示化合物(1-1) 8mgを室温で添加して、導電性組成物のクロロホルム溶液を作製した。一方、基板として、1.1mmの厚み、40mm×50mm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。上記導電性組成物のクロロホルム溶液をこのガラス基板上にスピコート(1500rpm、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の導電膜を形成した。その後、必要に応じ、紫外線照射機(アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX)により紫外線照射(光量:200mJ/cm²)を行った。

得られた膜の導電率、成膜性、G/D比を、下記の手法で測定・評価した。結果を表1に示す。

[0115] [導電率の測定]

形成した導電膜の導電率は、「高抵抗率計:ハイレスタUP」または「低

抵抗率計：ロレスタGP」（機器名、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： Ω/\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。

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

[0116] [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：良好
- 2：凝集物が少しみられ、成膜性が低下した
- 3：凝集物が多く、成膜性が大きく低下した

[0117] [G/D比]

分散液のラマン分光測定スペクトル（波長633nm、堀場製作所製レーザラマン分光測定装置）の測定により、CNTの欠陥の程度をGバンドとDバンドのスペクトル強度比から、G/D比で評価した。G/D比が小さい程、CNTの欠陥が多い。

[0118] 実施例2～19

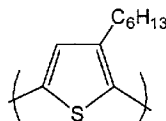
導電性高分子及びオニウム塩化合物の種類を表1に示すように変更した以外は実施例1と同様にして、導電性膜を製造し評価した。結果を表1に示す。

[0119]

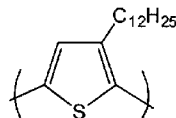
[化21]

< 導電性高分子 >

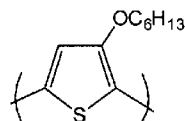
導電性高分子 1 : ポリ (3 - ヘキシルチオフェン) (重量平均分子量 87, 000)



導電性高分子 2 : ポリ (3 - ドデシルチオフェン) (重量平均分子量 27, 000)

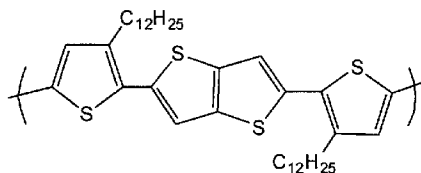


導電性高分子 3 : ポリ (3 - ヘキシルオキシチオフェン) (重量平均分子量 53, 000)

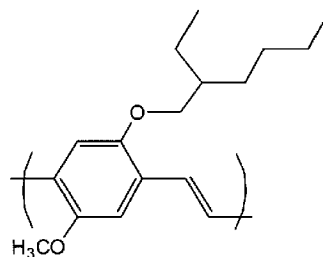


0)

導電性高分子 4 : ポリ (2, 5 - ビス (3 - ドデシルチオフェニル) チエノ [3, 2 - b] チオフェン) (重量平均分子量 79, 000)



導電性高分子 5 : ポリ (2 - メトキシ - 5 - (2 - エチルヘキシルオキシ) - 1, 4 - フェニレンビニレン) (重量平均分子量 110, 000)



[0120] 実施例 20

実施例 1 においてオニウム塩化合物の種類を表 1 に示すように変更し、メカニカルな攪拌 20 分間と、その後の超音波洗浄機 (井内盛栄堂 (株) 製 US-2、出力 120W、間接照射) 攪拌 40 分間との代わりに、超音波破碎機 (東京理化器械 (株) 製 VCX-502、出力 250W、直接照射) 30 分間攪拌にて CNT 分散液を調製した以外は実施例 1 と同様にして、ガラス

基板の上に導電性膜を作製した。この塗膜を、実施例 1 と同様の手法により、導電率、成膜性、G/D 比を評価した。

[0121] 実施例 2 1

実施例 1 においてオニウム塩化合物の種類を表 1 に示すように変更し、CNT、導電性高分子、オニウム塩化合物の添加量をそれぞれ 7.5 mg、18.5 mg、17 mg に変えた以外は実施例 1 と同様にして、ガラス基板の上に導電性膜を作製した。この塗膜を、実施例 1 と同様の手法により、導電率、成膜性、G/D 比を評価した。

[0122] 比較例 1 ~ 5

実施例 1 においてオニウム塩化合物を添加する代わりに、無添加または表 2 に示す他のドーパント化合物を添加すること以外は実施例 1 と同様にして、ガラス基板の上に CNT と導電性高分子とを含む比較用塗膜を作製した。この塗膜を、実施例 1 と同様の手法により、導電率、成膜性、G/D 比を評価した。

[0123]

[表1]

表 1

実施例	導電性高分子	添加剤 (有機塩化合物)	露光	導電率 σ (S/cm)	成膜性	G/D比
実施例 1	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-1) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	325	1	65
実施例 2	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-9) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	395	1	65
実施例 3	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-10) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	360	1	65
実施例 4	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-9) $B(C_6H_5)_4$ 塩	有	125	1	65
実施例 5	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-9) PF_6 塩	有	105	1	65
実施例 6	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-7) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	375	1	65
実施例 7	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (II-2) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	295	1	65
実施例 8	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (III-1) $B(C_6F_5)_4$ 塩	無	220	1	65
実施例 9	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (III-4) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	280	1	65
実施例 10	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (IV-12) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	305	1	65
実施例 11	導電性高分子 2 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (III-6) SbF_6 塩	有	210	1	63
実施例 12	導電性高分子 3 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (III-4) CF_3SO_3 塩	有	145	1	59
実施例 13	導電性高分子 4	具体例 (I-9) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	480	1	68
実施例 14	導電性高分子 5	具体例 (I-10) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	75	1	47
実施例 15	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (III-4) $B(C_6F_5)_4$ 塩	無	245	1	65
実施例 16	導電性高分子 4	具体例 (III-4) $B(C_6F_5)_4$ 塩	無	425	1	68
実施例 17	導電性高分子 1 (HT 結合比率 60%)	具体例 (I-9) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	65	1	37
実施例 18	導電性高分子 4	具体例 (I-9) $CF_3SO_2-N-SO_2CF_3$ 塩	有	95	1	68
実施例 19	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (V-1) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	170	1	65
実施例 20	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-9) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	45	1	12
実施例 21	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	具体例 (I-9) $B(C_6F_5)_4$ 塩	有	430	1	65

[0124]

[表2]

表 2

比較例	導電性高分子	添加剤 (オニウム塩化合物)	露光	導電率 σ (S/cm)	成膜性	G/D比
比較例 1	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	無	有	2	1	65
比較例 2	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	ヨウ素 (I ₂)	有	3	1	65
比較例 3	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	塩化鉄 (FeCl ₃)	有	<0.01	3	65
比較例 4	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	カンファースルホ ン酸	有	<0.01	2	65
比較例 5	導電性高分子 1 (HT 結合比率 $\geq 95\%$)	HB(C ₆ F ₅) ₄	有	<0.01	3	65

[0125] 表 1 から明らかなように、CNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物を含有する組成物を用いて成形された実施例 1～21 の導電性膜では、高い導電率と、良好な成膜性を示した。また、実施例 1～19 及び 21 では、CNT の欠陥も少なかった。

これに対し、表 2 に示すオニウム塩化合物を用いていない比較例 1～5 では、導電率が大きく低下した。さらに、酸や金属ハロゲンといった従来のドーパントを用いた比較例 3～5 では、成膜性に劣る結果となった。

[0126] 実施例 22

(熱電変換層の成膜)

厚さ 300 μm のニトフロン No. 901UL (日東電工社製品名) 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 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を流し込み、室温下で乾燥させたのち、温度 80°C 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 μm の熱電変換層を成膜した。その紫外線照射機 (アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX) により紫外線照射 (1 J/cm²) を行い、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、熱電特性を下記の手法で測定・評価した。また、成膜性を実施例 1 と同様に評価した。結果を表 3 に示す。

[0127] [導電率、熱電特性の評価]

熱電特性測定装置 MODEL R Z 2 0 0 1 i (製品名、オザワ科学社製) を用い、温度 1 0 0 度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 / m) を測定した。得られたゼーベック係数と導電率から、熱電特性として Power Factor (PF) を、下記式より算出した。

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

[0128] 実施例 2 3

実施例 5 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を用いた以外には、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0129] 実施例 2 4

実施例 9 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を用いた以外には、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0130] 実施例 2 5

実施例 1 2 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を用いた以外には、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0131] 実施例 2 6

実施例 1 3 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を用いた以外には、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0132] 実施例 2 7

クロロホルムのかわりに、*o*-ジクロロベンゼン (オルトジクロロベンゼン) を用いた以外には、実施例 1 と同様に導電性組成物の *o*-ジクロロベンゼン溶液を作製した。実施例 2 2 と同様に、型枠内に導電性組成物の *o*-ジクロロベンゼン溶液を流し込み、温度 1 2 0 °C のホットプレートで乾燥させたのち、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た

。以降は、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0133] 比較例 6

比較例 1 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を用いた以外には、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0134] 比較例 7

比較例 2 と同様に作製した導電性組成物のクロロホルム溶液を用いた以外には、実施例 2 2 と同様に熱電変換素子を作製し、導電率、熱電特性及び成膜性を評価した。

[0135] [表3]

表 3

	溶媒	導電率 (S / c m)	熱電特性：P F 値 (μ W / (m · k))	成膜性
実施例 2 2	クロロホルム	3 2 0	4 0 . 5	1
実施例 2 3	クロロホルム	2 1 0	3 3 . 6	1
実施例 2 4	クロロホルム	2 2 0	2 7 . 0	1
実施例 2 5	クロロホルム	1 3 8	2 5 . 5	1
実施例 2 6	クロロホルム	3 5 0	3 8 . 1	1
実施例 2 7	o-ジクロロベンゼン	3 8 5	4 1 . 9	1
比較例 6	クロロホルム	2	0 . 6 0 5	1
比較例 7	クロロホルム	3	0 . 6 9 1	1

[0136] 表 3 から明らかなように、CNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物を含有する組成物を用いて成形された実施例 2 2 ~ 2 7 の熱電変換素子では、高い導電率と熱電特性 (P F 値) を示した。特に、溶媒として o-ジクロロベンゼンを用いた実施例 2 7 は、より高い導電率及び熱電特性を示し、成膜性も優れていた。一方、オニウム塩化合物を含有しない比較例 6 及び 7 では、導電率と熱電特性がともに大きく低下する結果となった。

[0137] 実施例 2 8

基材として厚み 1 8 8 μ m のポリエチレンナフタレート (PEN) フィルム：テオネックス Q 5 1 (帝人株式会社製品名) を用いた以外には、実施例 1 と同様にして導電性膜をフィルム上に作製した。得られた導電性膜を、実

実施例 1 と同様の手法により、導電率、成膜性、G/D比を評価した。結果を表 4 に示す。

[0138] [表4]

表 4

	導電率 (S / c m)	成膜性	G / D 比
実施例 2 8	3 1 0	1	6 5

[0139] 表 4 から明らかなように、本発明の導電性組成物を用いて形成された導電性膜は、基材として樹脂フィルムを用いた場合においても高い導電率、良好な成膜性を示し、かつ CNT の欠陥も少なかった。

[0140] 実施例 2 9

基材として厚み 1 2 5 μ m の酸化インジウムスズ (ITO) 被覆ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (シグマアルドリッチジャパン株式会社製、表面抵抗 1 0 0 Ω / \square) を用いた以外には、実施例 1 と同様にして導電性膜をフィルム上に作製した。得られた導電性膜を、実施例 1 と同様の手法により、成膜性、G/D比を評価した。結果を表 5 に示す。

[0141] [表5]

表 5

	成膜性	G / D 比
実施例 2 9	1	6 5

[0142] 表 5 から明らかなように、本発明の導電性組成物を用いて形成された導電性膜は、導電材料である ITO フィルムを基材に用いた場合においても、良好な成膜性を示し、かつ、CNT の欠陥も少なかった。

[0143] 実施例 3 0

クロロホルムのかわりに同量の α -ジクロロベンゼンを用い、80°C のホットプレート上で乾燥を行い、120°C のアニール処理を行った以外は実施例 1 と同様にして、導電性膜を作製した。導電性膜の両端に、真空蒸着法により幅 2 mm の金電極を成膜した。ガラス基板の片側をドライヤーにより加熱し、テスターにより測定したところ、金電極の間の温度差に応じて、電圧差が発生していた。これにより、本発明の導電性組成物を用いて作製された

導電性膜が、熱電変換素子として動作することが確認された。

[0144] 実施例 3 1

褐色のバイアル瓶を用い、黄色灯下で、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、及び上記導電性高分子 125 mg に、溶媒としてクロロホルム 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 (井内盛栄堂 (株) 製 US-2、出力 120W、間接照射) を用いて、30°C で 40 分間超音波分散することによって、CNT 分散溶液を得た。この溶液に、オニウム塩化合物として前記例示化合物 (I-1) の $B(C_6F_5)_4$ 塩 8 mg を室温で添加して、導電性組成物の溶液を作製した。調製した導電性組成物の溶液を、密閉し、室温 (25°C)、遮光下で 24 時間保管を行った。

24 時間保管した導電性組成物の溶液は、超音波洗浄機 (井内盛栄堂 (株) 製 US-2、出力 120W、間接照射) を用いて、30°C で 10 分間超音波分散を行った後、下記の方法により成膜した。

[0145] (成膜法)

厚さ 300 μ m のニトフロン No. 901UL (日東電工社製品名) 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。型枠内に作製した導電性組成物の溶液を流し込み、室温 (25°C) 下で乾燥させ、80°C でアニール処理を行い、該型枠を剥離した後、その紫外線照射機 (アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX) により紫外線照射 (1 J/cm²) を行い、導電性膜を作製した。

[0146] 実施例 3 2

溶媒として同量の *o*-ジクロロベンゼンを用い、80°C のホットプレートで乾燥を行い、120°C でアニール処理を行った以外には、実施例 3 1 と同様にして導電性組成物の溶液、ならびに導電性膜を作製した。

[0147] 実施例 3 3

オニウム塩として、同量の前記例示化合物 (I-9) の PF₆ 塩に変更した

以外には、実施例 3 2 と同様にして、導電性組成物の溶液、ならびに導電性膜を作製した。

[0148] 比較例 8

オニウム塩化合物のかわりに、同量の塩化鉄 (III) 無水 (関東化学社製) を用いた以外は、実施例 3 2 と同様にして導電性組成物の溶液、ならびに導電性膜を作製した。

[0149] 得られた導電性組成物の溶液及び導電性膜について、液の安定性及び導電率の変化率を下記により評価し、成膜性を実施例 1 と同様に評価した。

[0150] [液の安定性評価]

目視にて、24 時間保管した導電性組成物の溶液中の沈殿物の有無を確認し、沈殿物が無い場合には○、沈澱を生じた場合には×と判定した。

[0151] [導電率の変化率]

調製直後の導電性組成物溶液と、24 時間保管した後の導電性組成物溶液のそれぞれを用いて導電性膜を作製し、実施例 1 と同様の方法で導電率を測定し、下記式により導電率の変化率 (低下率) を算出した。

(導電率の比) = (24 時間保管した溶液を用いた導電性膜の導電率) / (調製直後の溶液を用いた導電性膜の導電率)

導電性の変化率は下記の 3 段階の基準で評価した。なお、評価が 1 の場合が、最も保存安定性高いことを示し、評価が 3 の場合は最も保存安定性低いことを示している。

1 : 変化率が 0.8 以上 ~ 1.0 の場合

2 : 変化率が 0.6 以上 ~ 0.8 未満

3 : 変化率が 0.8 未満

[0152]

[表6]

表 6

	オニウム塩化合物	溶媒	液の安定性	成膜性	導電率の変化率
実施例 3 1	オニウム塩(I-1) B(C ₆ F ₅) ₄ 塩	クロロホルム	○	1	2
実施例 3 2	オニウム塩(I-1) B(C ₆ F ₅) ₄ 塩	o-ジクロロベンゼン	○	1	1
実施例 3 3	オニウム塩(I-9) P F ₆ 塩	o-ジクロロベンゼン	○	1	1
比較例 8	塩化鉄(Ⅲ)無水	o-ジクロロベンゼン	×	3	3

[0153] 表6の結果から明らかなように、CNT、導電性高分子及びオニウム塩化合物を含有する本発明の導電性組成物は、溶液の安定性に優れ、かつ24時間保管した後においても優れた成膜性を示し、導電率の低下も小さかった。特に、溶媒としてo-ジクロロベンゼンを用いた組成物は、導電率の低下が非常に小さく、優れた保存安定性を示した。

一方、オニウム塩化合物を含有しない比較例8では、保存時に沈殿物を生じ、保存後の成膜性が悪く、導電率の低下が大きかった。

[0154] 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らる。

[0155] 本願は、2011年3月28日に日本国で特許出願された特願2011-070393、及び2011年10月31日に日本国で特許出願された特願2011-238783に基づく優先権を主張するものであり、これらはいずれも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

- [0156] 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

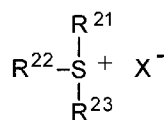
15、25 第2の電極

16、26 第2の基材

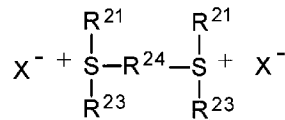
請求の範囲

- [請求項1] (A) カーボンナノチューブ、(B) 導電性高分子、及び(C) オニウム塩化合物を含有する導電性組成物。
- [請求項2] 前記(C) オニウム塩化合物が、(A) カーボンナノチューブ及び／又は(B) 導電性高分子に対し、酸化能を有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の導電性組成物。
- [請求項3] 前記(C) オニウム塩化合物が、熱又は活性エネルギー線照射の付与により酸を発生する化合物であることを特徴とする請求項1又は2記載の導電性組成物。
- [請求項4] 前記(C) オニウム塩化合物が、下記一般式(I)～(V)のいずれかで表される化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の導電性組成物。

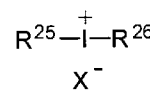
[化1]



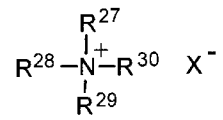
一般式(I)



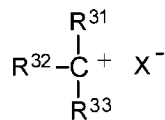
一般式(II)



一般式(III)



一般式(IV)



一般式(V)

(一般式(I)～(V)中、 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ 及び $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ は、それぞれ独立に直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ は、それぞれ独立に水素原子、直鎖、分岐又は環状のアルキル基、アラルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基を表し、 R^{24} は、直鎖、分岐又は環状のアルキレン基、アリーレン基を表す。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ は、さらに置換されていてもよい。

X⁻は、強酸のアニオンを表す。

一般式 (I) においてR²¹~R²³のいずれか2つの基が、一般式 (II) においてR²¹及びR²³が、一般式 (III) においてR²⁵及びR²⁶が、一般式 (IV) においてR²⁷~R³⁰のいずれか2つの基が、一般式 (V) においてR³¹~R³³のいずれか2つの基が、それぞれ結合して脂肪族環、芳香族環、ヘテロ環を形成してもよい。))

[請求項5] 前記一般式 (I) ~ (V) において、X⁻がアリアルスルホン酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホン酸のアニオン、過ハロゲン化ルイス酸のアニオン、パーフルオロアルキルスルホンイミドのアニオン、過ハロゲン酸アニオン、又は、アルキル若しくはアリアルボレートアニオンであることを特徴とする請求項4記載の導電性組成物。

[請求項6] 前記 (A) カーボンナノチューブが、組成物中に均一に分散されていることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の導電性組成物。

[請求項7] さらに溶媒を含むことを特徴とする請求項1~6のいずれか1項に記載の導電性組成物。

[請求項8] 導電性組成物の全固形分中に、(A) カーボンナノチューブを3~50質量%、(B) 導電性高分子を30~80質量%、(C) オニウム塩化合物を1~50質量%含有することを特徴とする請求項1~7のいずれか1項に記載の導電性組成物。

[請求項9] 熱電変換用である、請求項1~8のいずれか1項に記載の導電性組成物。

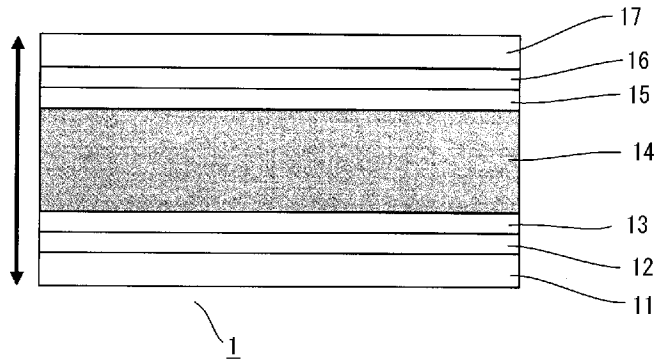
[請求項10] 請求項1~9のいずれか1項に記載の導電性組成物を用いてなる導電性膜。

[請求項11] 請求項1~9のいずれか1項に記載の導電性組成物を成形し、成形後に熱又は活性エネルギー線を付与してなる導電性膜。

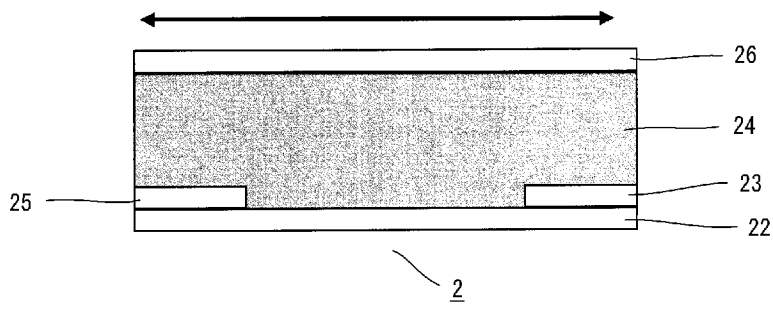
[請求項12] 基材と、該基材上に設けられた請求項10又は11記載の導電性膜を備えた導電性積層体。

- [請求項13] 請求項1～9のいずれか1項に記載の導電性組成物を基材上に塗布してなる導電性積層体。
- [請求項14] 請求項1～9のいずれか1項に記載の導電性組成物を基材上に塗布し、塗布後に熱又は活性エネルギー線を付与してなる導電性積層体。
- [請求項15] 基材が樹脂フィルムである請求項12～14のいずれか1項に記載の導電性積層体。
- [請求項16] さらに電極を有する請求項12～15のいずれか1項に記載の導電性積層体。
- [請求項17] 請求項10又は11に記載の導電性膜、又は請求項12～16のいずれか1項に記載の導電性積層体を含む熱電変換素子。
- [請求項18] 請求項1～9のいずれか1項に記載の導電性組成物、請求項10又は11に記載の導電性膜、及び請求項12～16のいずれか1項に記載の導電性積層体のいずれかを用いた導電性物品。
- [請求項19] 請求項17に記載の熱電変換素子を用いた熱電発電体。
- [請求項20] 請求項1～9のいずれか1項に記載の導電性組成物を成形する工程を含む導電性膜の製造方法。
- [請求項21] 前記成形工程が、導電性組成物を基材上に塗布する工程であることを特徴とする請求項20に記載の導電性膜の製造方法。
- [請求項22] さらに、成形後に加熱又は活性エネルギー線照射を行う工程を含む請求項20又は21に記載の導電性膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057762

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B1/24(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L31/04(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)

H01B1/24, B82Y30/00, C01B31/02, H01B5/14, H01B13/00, H01L31/04

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-270205 A (Kaneka Corp.), 02 December 2010 (02.12.2010), entire text (Family: none)	1-22
A	JP 2005-281672 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 13 October 2005 (13.10.2005), entire text (Family: none)	1-22
P, A	JP 2012-6773 A (JSR Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), entire text (Family: none)	1-22

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
13 June, 2012 (13.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/24(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B31/02(2006.01)i, H01B5/14(2006.01)i, H01B13/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01B1/24, B82Y30/00, C01B31/02, H01B5/14, H01B13/00, H01L31/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-270205 A (株式会社カネカ) 2010.12.02, 全文 (ファミリーなし)	1-22
A	JP 2005-281672 A (三菱レイヨン株式会社) 2005.10.13, 全文 (ファミリーなし)	1-22
PA	JP 2012-6773 A (JSR株式会社) 2012.01.12, 全文 (ファミリーなし)	1-22

☐ 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

13.06.2012

国際調査報告の発送日

26.06.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

石井 徹

4 X

4428

電話番号 03-3581-1101 内線 3477