



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103477397 B

(45) 授权公告日 2016. 07. 06

(21) 申请号 201280015905. 5

*H01B 13/00*(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 03. 26

*H01L 51/44*(2006. 01)

(30) 优先权数据

2011-070393 2011. 03. 28 JP

2011-238783 2011. 10. 31 JP

(56) 对比文件

JP 2005281672 A, 2005. 10. 13,

JP 2003332639 A, 2003. 11. 21,

JP 2007056125 A, 2007. 03. 08,

JP 2007056125 A, 2007. 03. 08,

CN 1836341 A, 2006. 09. 20,

JP 2010270205 A, 2010. 12. 02,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 09. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/057762 2012. 03. 26

审查员 孟珍

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/133314 JA 2012. 10. 04

(73) 专利权人 富士胶片株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 青合利明 西尾亮 林直之

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

*H01B 1/24*(2006. 01)

*B82Y 30/00*(2011. 01)

*C01B 31/02*(2006. 01)

*H01B 5/14*(2006. 01)

权利要求书2页 说明书34页 附图1页

(54) 发明名称

导电性组合物、使用所述组合物的导电性膜及其制造方法

(57) 摘要

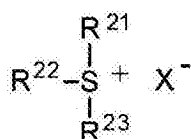
本发明提供一种导电性组合物、使用该组合物的导电性膜和该导电性膜的制备方法,所述导电性组合物包含(A)碳纳米管、(B)导电性聚合物和(C)镧盐化合物。

1. 一种导电性组合物,所述组合物包含:(A)碳纳米管,(B)导电性聚合物,和(C)鎇盐化合物,其中,在所述导电性组合物的全部固形物中,所述(A)碳纳米管的含量为3质量%~50质量%,所述(B)导电性聚合物的含量为35质量%~75质量%,所述(C)鎇盐化合物的含量为1质量%~50质量%;

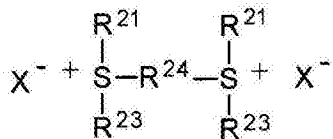
其中,所述(B)导电性聚合物是具有共轭分子结构的聚合物;

其中,所述(C)鎇盐化合物是对所述(A)碳纳米管和/或所述(B)导电性聚合物具有氧化能力的、通过提供热或用活化能射线照射而产生酸的化合物。

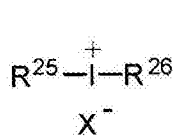
2. 如权利要求1所述的导电性组合物,其中,所述(C)鎇盐化合物是式(I)~式(V)中任一式表示的化合物:



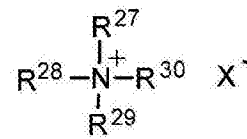
式(I)



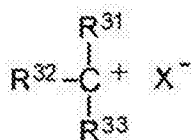
式(II)



式(III)



式(IV)



式(V)

其中,在式(I)~(V)中, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ 和 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 各自独立地表示线形、支化或环状烷基、芳烷基、芳基或芳香族杂环基; $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 各自独立地表示氢原子,或表示线形、支化或环状烷基、芳烷基、芳基、芳香族杂环基、烷氧基或芳氧基; $\text{R}^{24}$ 表示线形、支化或环状亚烷基或亚芳基; $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ 具有取代基或不具有取代基;

式(I)中的 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 中的任意两个基团、式(II)中的 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{23}$ 、式(III)中的 $\text{R}^{25}$ 和 $\text{R}^{26}$ 、式(IV)中的 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 中的任意两个基团或者式(V)中的 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 中的任意两个基团可以相互键连形成脂肪族环、芳香族环或杂环;

其中,在式(I)~(V)中, $\text{X}^-$ 是芳基磺酸的阴离子、全氟烷基磺酸的阴离子、过卤化路易斯酸的阴离子、全氟烷基磺酰亚胺的阴离子、过卤酸的阴离子、或者烷基硼酸盐或芳基硼酸盐的阴离子。

3. 如权利要求1或2所述的导电性组合物,其中,所述(A)碳纳米管均匀地分散在所述组合物中。

4. 如权利要求1或2所述的导电性组合物,所述组合物还包含溶剂。

5. 如权利要求1或2所述的导电性组合物,在所述导电性组合物的全部固形物中,所述(C)鎇盐化合物的含量为10质量%~40质量%。

6. 如权利要求1或2所述的导电性组合物,所述组合物用于热电转换。

7. 一种导电性膜,所述导电性膜使用权利要求1~6中任一项所述的导电性组合物形成。

8. 一种导电性膜,所述导电性膜是通过使权利要求1~6中任一项所述的导电性组合物

成形、然后对成形的产物提供热或活化能射线而形成的。

9. 一种导电性层积体,所述导电性层积体包含基体和所述基体上的权利要求7或8所述的导电性膜。

10. 一种导电性层积体,所述导电性层积体通过在基体上涂布权利要求1~6中任一项所述的导电性组合物而形成。

11. 一种导电性层积体,所述导电性层积体通过在基体上涂布权利要求1~6中任一项所述的导电性组合物、然后对经涂布的产物提供热或活化能射线而形成。

12. 如权利要求9~11中任一项所述的导电性层积体,其中,所述基体是树脂膜。

13. 如权利要求9~11中任一项所述的导电性层积体,所述导电性层积体还具有电极。

14. 一种热电转换元件,所述热电转换元件包含权利要求7或8所述的导电性膜或权利要求9~13中任一项所述的导电性层积体。

15. 一种导电性物品,所述导电性物品使用权利要求1~6中任一项所述的导电性组合物、权利要求7或8所述的导电性膜和权利要求9~13中任一项所述的导电性层积体中的任一种。

16. 一种热电发电体,所述热电发电体使用权利要求14所述的热电转换元件。

17. 一种制造导电性膜的方法,所述方法包括使权利要求1~6中任一项所述的导电性组合物成形的步骤。

18. 如权利要求17所述的制造导电性膜的方法,其中,成形步骤是将所述导电性组合物涂布到基体上的步骤。

19. 如权利要求17或18所述的制造导电性膜的方法,所述方法还包括加热成形的产物或用活化能射线照射成形的产物的步骤。

## 导电性组合物、使用所述组合物的导电性膜及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及使用碳纳米管的导电性组合物、使用该组合物的导电性膜及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 近年来,电子领域的进展一直在持续推动新电子材料的研发。此类新材料包括新纳米碳材料,例如碳纳米管和石墨烯。这些材料的特性正在研究中,并且,对于代替传统金属材料的具有高导电率的新型导电材料,其开发和应用研究已取得了进展。

[0003] 同时,以液晶显示器(LCD)、等离子体显示面板(PDP)或电致发光(EL)器件为代表的图像显示装置不仅已经应用于电视或计算机,还已应用于多种领域中的设备(例如近年来广泛使用的多种移动设备),并且已经取得了显著的进展。近年来,鉴于全球环境问题,需要将能源切换至非化石能源,因此也需要广泛使用太阳能电池并改进其功能。

[0004] 此类显示装置或太阳能电池使用透明的导电性膜。该透明的导电性膜通常使用诸如ITO(氧化铟锡)等金属材料,并通过利用诸如真空沉积法或溅射法等气相方法在玻璃基体上形成金属材料膜而形成。不过,在气相方法中,难以控制制造步骤中的条件,生产设备等需要大量成本,并且还难以扩大薄膜形成面积。

[0005] 另外,在例如手机和移动设备等电气设备中,为了满足对轻量化和改进柔性的强烈需求,其基体材料已经由玻璃变为塑料。如果使用塑料基体,则显示单元的重量还可以减小至玻璃基体的重量的一半以下,并且还可以显著提高强度和耐冲击性。不过,当用于要求基体具有高耐热性的常规气相法中时,塑料基体的耐热性不足。而且,使用塑料基体还具有其他问题,例如所形成的涂布膜与基体的粘力下降,使其容易脱离。

[0006] 为了解决上述问题,如果可以在塑料类材料上制备包含纳米碳材料(例如碳纳米管)的导电性材料,则可以用涂布方法(例如旋涂法)进行成膜。在该成膜过程中,高温或真空条件不是必需的,因此制造步骤简单并且可以降低制造成本。另外,还可以使用诸如塑料等材料作为基体,因此可以有助于得到轻量化或具有柔性的设备,而且还能够显著提高强度和耐冲击性。此外,该导电性材料还适于制造大面积的膜。考虑到这些优势,期望开发出使用碳纳米材料的新型导电性材料并能实际应用。

[0007] 同时,在将碳纳米管(下文简称为CNT)用于导电性材料时,认为碳纳米管在液体中的分散性是要解决的问题。例如,当使用CNT形成薄膜时,要将CNT分散到诸如水和有机溶剂等介质中。不过,CNT容易聚集,不容易分散在介质中。为了解决该问题,在分散液中添加分散剂来提高CNT的分散性,并涂布该分散液以形成膜(例如,参见非专利文献1或2)。作为使用分散剂来提高CNT的分散性的具体方法,提出了以下方法:将CNT分散到包含表面活性剂(例如十二烷基磺酸钠)的水溶液中的方法(例如,参见专利文献1),使用阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂或非离子型表面活性剂的方法(例如,参见专利文献2),以及使用阴离子型分散剂的方法(例如,参见专利文献3),等等。

[0008] 不过,这些分散方法限于在水性介质中的分散,并且在分散过程中可能偶尔会引

发CNT的缺陷。此外,如果不导电的分散剂附着在CNT表面上,CNT所特有的导电性和半导体特性将受到不良影响,由此降低性能(参见非专利文献3)。

[0009] 为了解决上述问题,提出了以下方法:使用共轭聚合物(所谓的导电性聚合物,其使得电荷可以在聚合物和CNT之间转移)来将CNT分散到此类聚合物的溶液中并提高分散性(例如,参见专利文献4~9和非专利文献4)。然而,即使采用这样的方法,也很难充分发挥CNT的高导电性。

[0010] 引用列表

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开平6-228824公报(“日本特开”表示未经审查的已公开的日本专利申请)

[0013] 专利文献2:日本特开2008-24523公报

[0014] 专利文献3:日本特开2009-242144公报

[0015] 专利文献4:日本特开2000-44216公报

[0016] 专利文献5:日本特开2003-96313公报

[0017] 专利文献6:日本特开2004-195678公报

[0018] 专利文献7:日本特开2005-89738公报

[0019] 专利文献8:日本特开2006-265534公报

[0020] 专利文献9:日本特开2010-18696公报

[0021] 非专利文献

[0022] 非专利文献1:Chemistry A European Journal.第12卷:第7595页,2006

[0023] 非专利文献2:Nano Letters.第3卷:第269页,2003

[0024] 非专利文献3:Advanced Materials.第22卷:第1672页,2010

[0025] 非专利文献4:Advanced Materials.第20卷:第4433页,2008

## 发明内容

[0026] 技术问题

[0027] 本发明意在提供一种具有良好的CNT分散性和高导电性并表现出优异的涂布性的导电性组合物,并提供一种使用该组合物的导电性膜,以及提供一种制备该导电性膜的方法。此外,本发明还意在提供一种使用上述组合物形成的、具有优异的热电转换性能的热电转换材料,以及提供一种使用上述导电性膜和导电性层积体的热电转换元件。

[0028] 技术方案

[0029] 鉴于此,本发明人做了大量研究。结果,本发明人发现,使用导电性聚合物来提高CNT分散性的常规方法会在导电性聚合物内的电荷转移过程中引起导电性或半导体特性的劣化,并因此很难发挥CNT的高导电性。然后,本发明人发现,当将镧盐化合物与CNT和导电性聚合物一起混入组合物中时,可以获得一种新型导电性组合物,其中,发挥出了CNT所固有的高导电性。另外,本发明人发现,该组合物具有优异的热电转换性能,因而适合用作热电转换材料。基于此发现而做出了本发明。

[0030] 根据本发明,提供了以下方案:

[0031] <1>一种导电性组合物,所述组合物包含:(A)碳纳米管(CNT),(B)导电性聚合物,

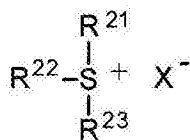
和(C)鎇盐化合物。

[0032] <2>如第<1>项所述的导电性组合物,其中,所述(C)鎇盐化合物是对所述(A)碳纳米管和/或(B)导电性聚合物具有氧化能力的化合物。

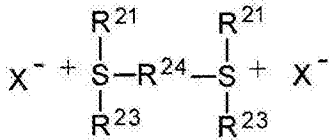
[0033] <3>如第<1>或<2>项所述的导电性组合物,其中,所述(C)鎇盐化合物是通过提供热或用活化能射线照射而产生酸的化合物。

[0034] <4>如<1>~<3>中任一项所述的导电性组合物,其中,所述(C)鎇盐化合物是式(I)~式(V)中任一式表示的化合物。

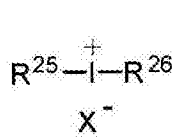
[0035]



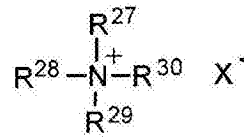
式(I)



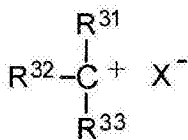
式(II)



式(III)



式(IV)



式(V)

[0036] 其中,在式(I)~(V)中, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ 和 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 各自独立地表示线形、支化或环状烷基、芳烷基、芳基或芳香族杂环基; $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 各自独立地表示氢原子,或表示线形、支化或环状烷基、芳烷基、芳基、芳香族杂环基、烷氧基或芳氧基; $\text{R}^{24}$ 表示线形、支化或环状亚烷基或亚芳基; $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ 具有取代基或不具有取代基;

[0037]  $\text{X}^-$ 表示强酸的阴离子;和

[0038] 式(I)中的 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 中的任意两个基团、式(II)中的 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{23}$ 、式(III)中的 $\text{R}^{25}$ 和 $\text{R}^{26}$ 、式(IV)中的 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 中的任意两个基团或者式(V)中的 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 中的任意两个基团可以相互键连形成脂肪族环、芳香族环或杂环。

[0039] <5>如第<4>项所述的导电性组合物,其中,在式(I)~(V)中, $\text{X}^-$ 是芳基磺酸的阴离子、全氟烷基磺酸的阴离子、过卤化路易斯酸的阴离子、全氟烷基磺酰亚胺的阴离子、过卤酸的阴离子或者烷基硼酸盐或芳基硼酸盐的阴离子。

[0040] <6>如第<1>~<5>中任一项所述的导电性组合物,其中,所述(A)碳纳米管均匀地分散在所述组合物中。

[0041] <7>如第<1>~<6>中任一项所述的导电性组合物,所述组合物还包含溶剂。

[0042] <8>如第<1>~<7>中任一项所述的导电性组合物,在所述导电性组合物的全部固体物中,所述(A)碳纳米管的含量为3质量%~50质量%,所述(B)导电性聚合物的含量为30质量%~80质量%,所述(C)鎇盐化合物的含量为1质量%~50质量%。

[0043] <9>如第<1>~<8>中任一项所述的导电性组合物,所述组合物用于热电转换。

[0044] <10>一种导电性膜,所述导电性膜使用第<1>~<9>中任一项所述的导电性组合物形成。

[0045] <11>一种导电性膜,所述导电性膜是通过使第<1>~<9>中任一项所述的导电性组合物成形、然后对成形的产物提供热或活化能射线而形成的。

[0046] <12>一种导电性层积体,所述导电性层积体包含基体和所述基体上的第<10>或<11>项所述的导电性膜。

[0047] <13>一种导电性层积体,所述导电性层积体通过在基体上涂布第<1>~<9>中任一项所述的导电性组合物而形成。

[0048] <14>一种导电性层积体,所述导电性层积体通过在基体上涂布第<1>~<9>中任一项所述的导电性组合物、然后对经涂布的产物提供热或活化能射线而形成。

[0049] <15>如第<12>~<14>中任一项所述的导电性层积体,其中,所述基体是树脂膜。

[0050] <16>如第<12>~<14>中任一项所述的导电性层积体,所述导电性层积体还具有电极。

[0051] <17>一种热电转换元件,所述热电转换元件包含第<10>或<11>项所述的导电性膜或第<12>~<16>中任一项所述的导电性层积体。

[0052] <18>一种导电性物品,所述导电性物品使用第<1>~<9>中任一项所述的导电性组合物、第<10>或<11>项所述的导电性膜和第<12>~<16>中任一项所述的导电性层积体中的任一种。

[0053] <19>一种热电发电体,所述热电发电体使用第<17>项所述的热电转换元件。

[0054] <20>一种制造导电性膜的方法,所述方法包括使第<1>~<9>中任一项所述的导电性组合物成形的步骤。

[0055] <21>如第<20>项所述的制造导电性膜的方法,其中,成形步骤是将所述导电性组合物涂布到基体上的步骤。

[0056] <22>如第<20>或<21>项所述的制造导电性膜的方法,所述方法还包括加热成形的产物或用活化能射线照射成形的产物的步骤。

[0057] 技术效果

[0058] 本发明的导电性组合物包含均匀分散在其中的CNT,从而表现出高导电性且不会不利地影响CNT的优异的导电性质,并且导电性组合物液体表现出在基体上的优异涂布性,因而能够适合用于制造导电性膜或导电性层等。使用本发明的组合物制得的导电性膜具有高导电性和良好的膜品质,因而可以用作多种应用中的导电性材料。具体来说,本发明的导电性组合物和导电性膜可用作以液晶显示器为代表的多种显示装置或太阳能电池所使用的透明电极,可以用作电容、电容器或二次电池所使用的导电性材料,可以用作光电转换装置、热电转换装置或有机FET等所使用的有机半导体材料。

[0059] 本发明的其他的和进一步的特征和优势将通过下述说明并适当地参照附图而变得更为完整。

## 附图说明

[0060] 图1是示出了本发明的热电转换元件的一个实例的示意图。图1中的箭头显示出在使用该元件时提供的温度差的方向。

[0061] 图2是示出了本发明的热电转换元件的一个实例的示意图。图2中的箭头显示出在使用该元件时提供的温度差的方向。

## 具体实施方式

[0062] 本发明的导电性组合物包含(A)CNT以及(B)导电性聚合物和(C)镧盐化合物。使用导电性聚合物能够改善CNT在组合物中的分散性,并实现优异的涂布性且不会不利地影响导电性。另外,使用镧盐化合物能够显著提高组合物的导电性。这些化合物的组合使得该组合物容易通过涂布来形成膜,且所形成的涂布膜具有高导电性和良好的膜品质。另外,该组合物具有高导电性,还具有优异的热电转换性能,并能够适合用作热电转换材料。

[0063] 下面,将详细描述本发明的导电性组合物。

[0064] (A)碳纳米管(CNT)

[0065] CNT包括:一片碳膜(石墨烯片)卷绕成圆筒而形成的单壁CNT,两片石墨烯片共轴卷绕的双壁CNT,和多片石墨烯片共轴卷绕的多壁CNT。在本发明中,单壁CNT、双壁CNT和多壁CNT可以单独使用,或者两种以上组合使用。单壁CNT和双壁CNT在导电性和半导体特性方面具有优异的性质,因此优选使用单壁CNT和双壁CNT,更优选使用单壁CNT。

[0066] 单壁CNT可以以半导体性CNT形式或金属性CNT形式使用,或者以半导体性CNT和金属性CNT组合使用。当一起使用半导体性CNT和金属性CNT时,二者在组合物中的含量比可以根据组合物的用途来适当调整。例如,在电极用途中,从导电性角度考虑,优选金属性CNT的含量比较高。在半导体用途中,从半导体特性的角度考虑,优选半导体性CNT的含量比较高。此外,CNT中可以包含金属,或者还可以使用其中包含富勒烯分子等的CNT。另外,本发明的导电性组合物可以含有CNT,还可以含有诸如碳纳米突(nanohorn)、碳纳米线圈和碳纳米珠等纳米碳材料。

[0067] CNT可以用弧光放电法、化学气相沉积法(下文称为CVD法)或激光消融法等方法来制造。本发明使用的CNT可以用任何方法获得,不过优选用弧光放电法和CVD法。

[0068] 在制造CNT时,将同时形成副产物富勒烯、石墨或无定形碳,并且还残留有例如镍、铁、钴和钼等催化剂金属。为了除去这些杂质,优选进行纯化。对CNT的纯化方法没有特别限制,不过利用硝酸或硫酸等的酸处理或超声波处理可有效除去杂质。除此之外,从提高纯度的角度考虑,优选还使用过滤器来进行分离和去除。

[0069] 纯化后,获得的CNT也可以直接使用。此外,CNT通常制备成线形式,因此,可以根据用途将其切割成所需的长度。例如,在半导体用途中,优选使用比电极间距短的CNT,以防止电极之间短路。可以通过利用硝酸或硫酸的酸处理、超声波处理或冻结粉碎法等方法将CNT切割成短纤维形式。除此之外,从提高纯度的角度考虑,还优选使用过滤器进行分离。

[0070] 在本发明中,除了可以使用切割的CNT以外,还可以使用预先制备成短纤维形式的CNT。此类短纤维形式的CNT可以通过例如以下方法获得:在基体上形成例如铁和钴等催化剂金属,而后,根据CVD法,在700℃~900℃下使碳化合物热分解,从而使CNT气相沉积在基体表面上,由此获得在基体表面上沿垂直方向整齐取向的CNT。由此获得的短纤维形式的CNT可以用CNT剥离法等方法从基体上取下。此外,短纤维形式的CNT还可以通过以下方法获得:将催化剂金属担载在多孔载体(例如多孔硅)上或阳极化的氧化铝膜上,从而能够按照CVD法在其表面上气相沉积CNT。整齐取向的短纤维形式的CNT还可以用下述方法来制备:将分子中包含催化剂金属的分子(例如酞菁铁)用作原料,并在氩气/氢气气流中进行CVD,从而在基体上制备CNT。此外,整齐取向的短纤维形式的CNT还可以用外延生长法在SiC单晶表

面上获得。

[0071] 对本发明所使用的CNT的平均长度没有特别限制,但是可以根据组合物的用途来适当选择。例如,在本发明的导电性组合物作为半导体使用时,平均长度取决于电极间距,不过从易制造性、成膜性或导电性等角度考虑,CNT的平均长度优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ ,更优选为 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

[0072] 本发明所使用的CNT的直径不受特别限制,不过从耐久性、透明性、成膜性或导电性等角度考虑,其直径优选为 $0.4\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ,更优选为 $50\text{nm}$ 以下,进一步优选为 $15\text{nm}$ 以下。

[0073] (B)导电性聚合物

[0074] 本发明使用的导电性聚合物是具有共轭分子结构的聚合物。具有共轭分子结构的聚合物是指具有以下结构的聚合物:在聚合物的主链上的碳-碳键中,单键和双键交替连接。此外,本发明使用的导电性聚合物不必是高分子量的化合物,还可以是低聚物。

[0075] 当导电性聚合物与CNT一起使用时,CNT会均匀地分散在组合物中而不发生聚集,并可以改善组合物的涂布性。此外,还获得了具有高导电性的组合物。据认为原因是,组合物具有导电性聚合物延伸的共轭结构,因此聚合物与CNT之间的电荷转移较为通畅,结果可以有效利用CNT所固有的高导电性和高半导体特性。

[0076] 本发明使用的导电性聚合物的具体实例包括具有源于下述单体的重复单元的共轭聚合物,所述单体选自噻吩类化合物、吡咯类化合物、苯胺类化合物、乙炔类化合物、对亚苯基类化合物、对亚苯基-亚乙烯基类化合物、对亚苯基-亚乙炔基类化合物、对亚苄基-亚乙烯基类化合物、多并苯类化合物、多菲类化合物、金属酞菁类化合物、对亚二甲苯基类化合物、亚乙烯基硫基类化合物、间亚苯基类化合物、萘基-亚乙烯基类化合物、对亚苯基氧基类化合物、亚苯基硫基类化合物、呋喃类化合物、硒吩类化合物、偶氮类化合物、金属络合物类化合物以及通过这些化合物中的每一个中引入取代基而形成的衍生物。

[0077] 引入上述衍生物中的取代基不受特别限制,不过考虑到与其他成分的相容性或可以使用的介质种类等,优选的是适当地选择可以改善CNT、导电性聚合物或镧盐化合物在组合物中分散性或溶解性的基团,并将该基团引入其中。

[0078] 在使用有机溶剂作为上述介质时,取代基的优选实例包括线形、支化或环状烷基、烷氧基或硫代烷基,以及烷氧基亚烷基氧基、烷氧基亚烷基氧基烷基、冠醚基、芳基。这些基团还可以还具有取代基。对取代基的碳原子数没有特别限制,不过优选为 $1\sim 12$ ,更优选为 $4\sim 12$ 。特别优选的是具有 $6\sim 12$ 个碳原子的长链烷基、烷氧基、硫代烷基、烷氧基亚烷基氧基或烷氧基亚烷基氧基烷基。

[0079] 在使用水性介质时,优选在各单体末端或上述取代基中进一步引入诸如羧酸基、磺酸基、羟基和磷酸基等亲水性基团。

[0080] 除此之外,还可以引入二烷基氨基、单烷基氨基、氨基、羧基、酯基、酰胺基、氨基甲酸酯基、硝基、氰基、异氰酸酯基、异氰基、卤素原子、全氟烷基或全氟烷氧基等作为取代基,并优选此类引入。

[0081] 可以引入的取代基的数量不受特别限制,不过考虑到CNT的分散性、相容性或导电性等,导电性聚合物可以适当引入一个或多个取代基。

[0082] 具有源于噻吩类化合物及其衍生物的重复单元的共轭聚合物的具体实例包括:聚噻吩;包含源于在噻吩环上引入有取代基的单体的重复单元的共轭聚合物;以及包含源于

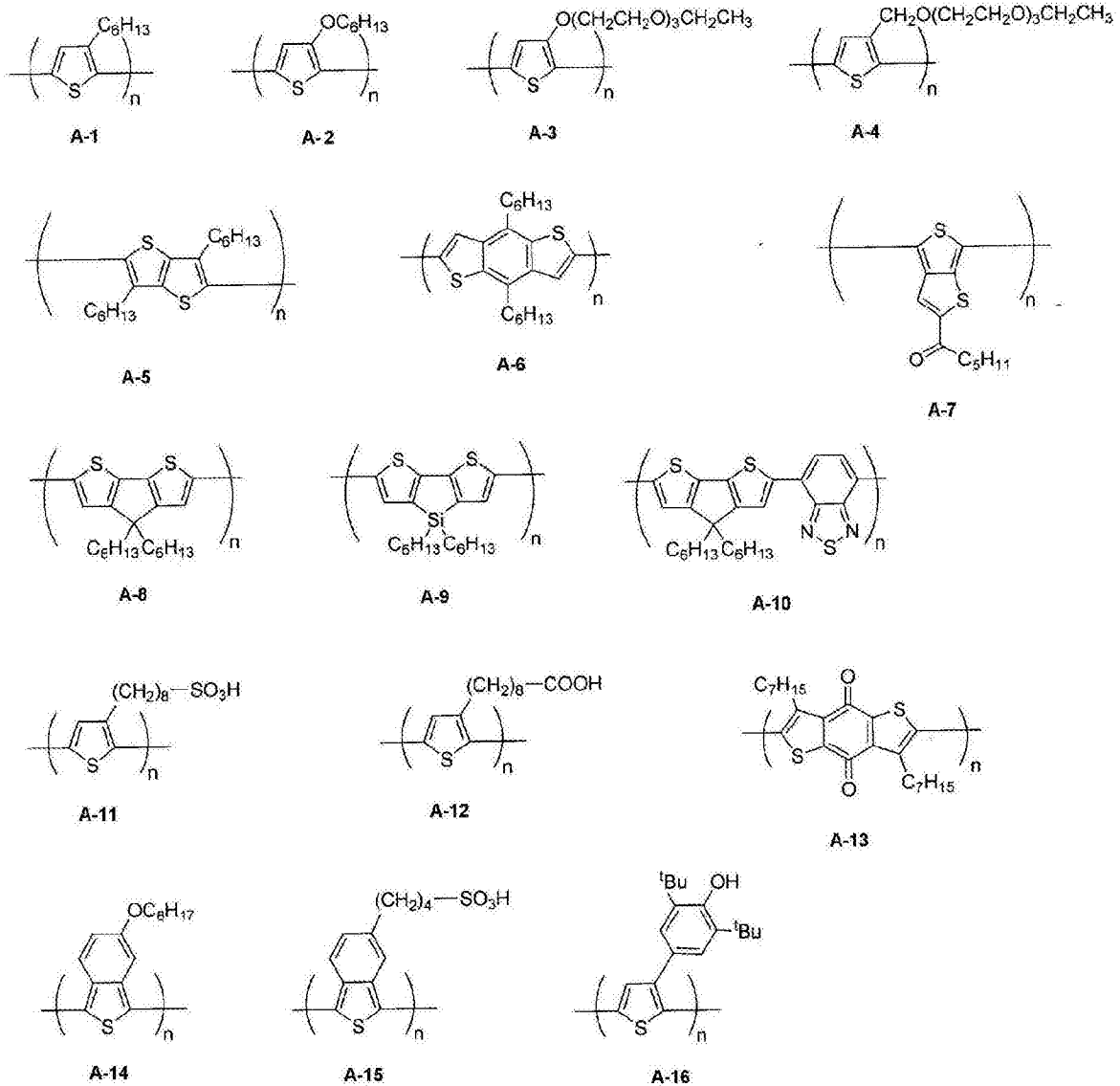
含噻吩环的稠合多环结构单体的重复单元的共轭聚合物。

[0083] 对于包含源于在噻吩环上引入有取代基的单体的重复单元的共轭聚合物,其具体实例包括:聚(烷基取代的噻吩),例如聚(3-甲基噻吩)、聚(3-丁基噻吩)、聚(3-己基噻吩)、聚(3-环己基噻吩)、聚(3-(2'-乙基己基)噻吩)、聚(3-辛基噻吩)、聚(3-十二烷基噻吩)、聚(3-(2'-甲氧基乙氧基)甲基噻吩)和聚(3-(甲氧基乙氧基乙氧基)甲基噻吩);聚(烷氧基取代的噻吩),例如聚(3-甲氧基噻吩)、聚(3-乙氧基噻吩)、聚(3-己氧基噻吩)、聚(3-环己氧基噻吩)、聚(3-(2'-乙基己氧基)噻吩)、聚(3-十二烷氧基噻吩)、聚(3-甲氧基(二(亚乙基氧基))噻吩)、聚(3-甲氧基(三(亚乙基氧基))噻吩)和聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩);聚(3-烷氧基取代-4-烷基取代的噻吩),例如聚(3-甲氧基-4-甲基噻吩)、聚(3-己氧基-4-甲基噻吩)和聚(3-十二烷氧基-4-甲基噻吩);和聚(3-硫代烷基噻吩),例如聚(3-硫代己基噻吩)、聚(3-硫代辛基噻吩)和聚(3-硫代十二烷基噻吩)。

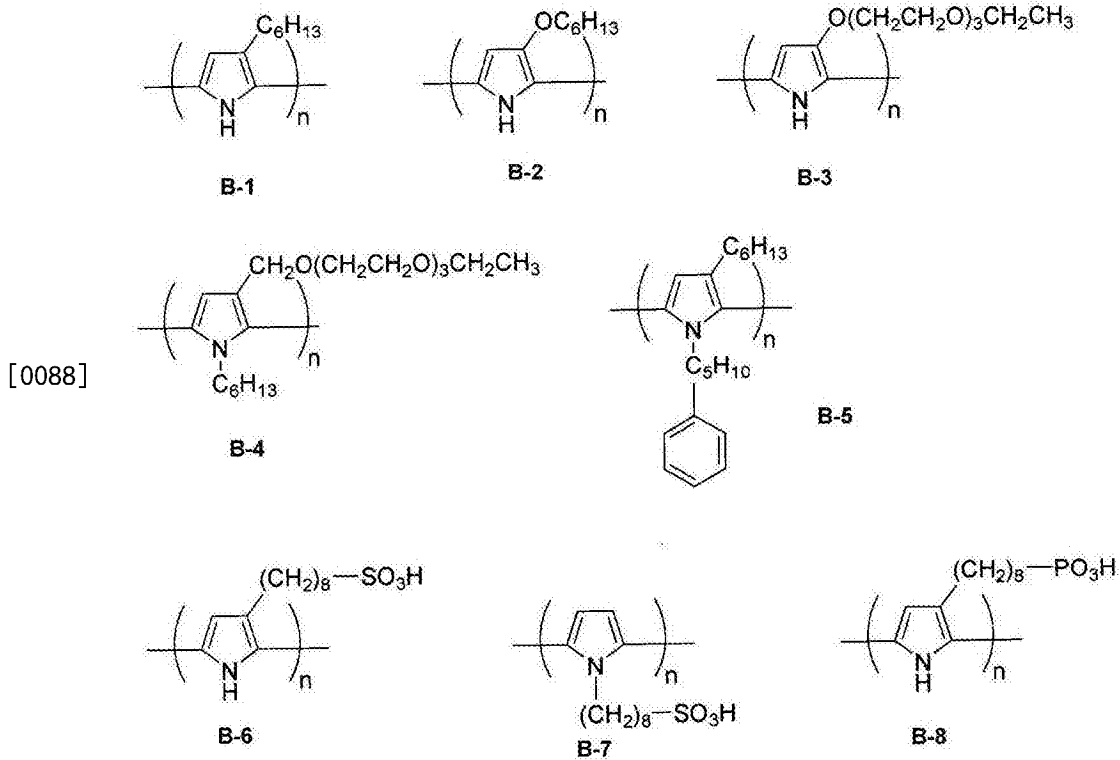
[0084] 其中,优选的是聚(3-烷基噻吩)或聚(3-烷氧基噻吩)。对于在3位上具有取代基的聚噻吩而言,依赖于噻吩环的2位或5位的键合方向,会出现各向异性。在3位取代的噻吩聚合时,将产生混合物,该混合物包含噻吩环在2位相互键合(HH偶合:头对头)的聚合物、噻吩环在2位和5位键合(HT偶合:头对尾)的聚合物和噻吩环在5位相互键合(TT偶合:尾对尾)的聚合物。从进一步改善聚合物主链的平面性以更容易形成聚合物之间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积结构并且进一步促进电荷转移的角度考虑,优选噻吩环在2位和5位键合(HT偶合)的聚合物的比例较大。这些键合模式的比例可以通过H-NMR测得。在聚合物中,噻吩环在2位和5位键合的HT偶合的比例优选为50质量%以上,更优选为70质量%以上,特别优选为90质量%以上。

[0085] 更具体而言,作为包含源于在噻吩环上引入有取代基的单体的重复单元的共轭聚合物和包含源于含噻吩环的稠合多环结构单体的重复单元的共轭聚合物,可以举出以下化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。

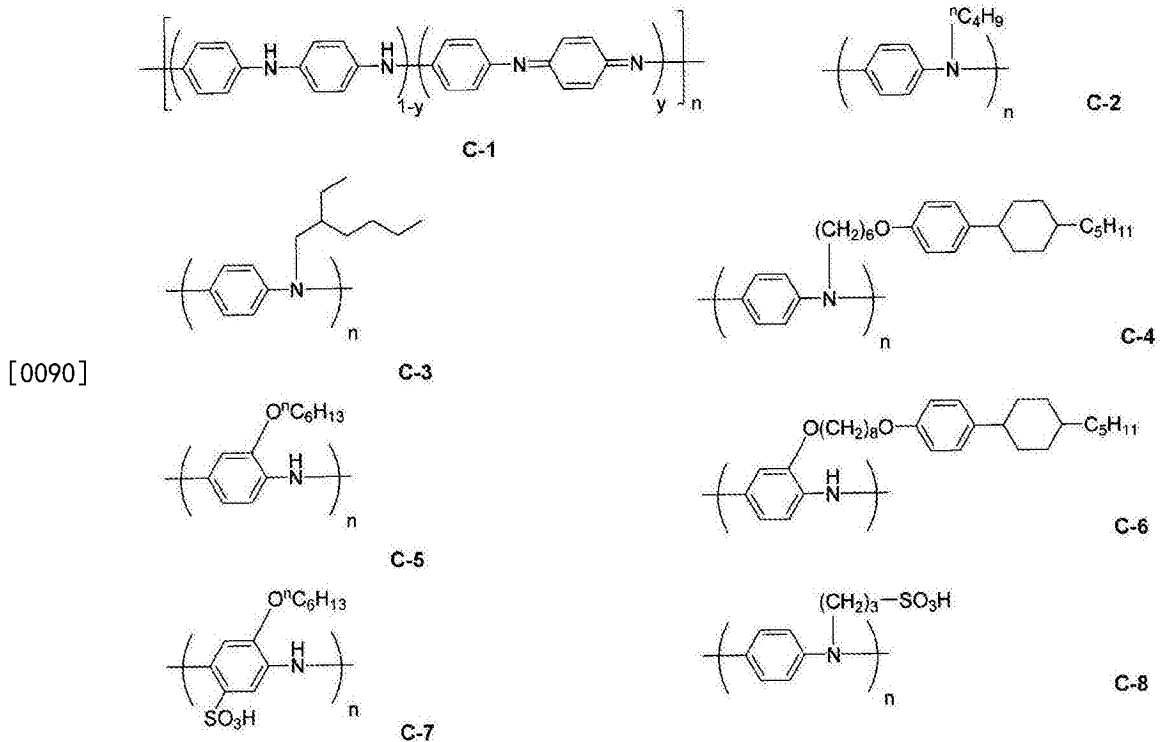
[0086]



[0087] 作为具有源于吡咯类化合物以及衍生物的重复单元的共轭聚合物,可以举出下述化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。

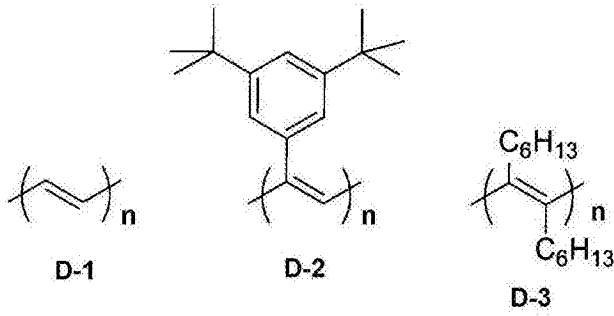


[0089] 作为具有源于苯胺类化合物及其衍生物的重复单元的共轭聚合物,可以举出下述化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。

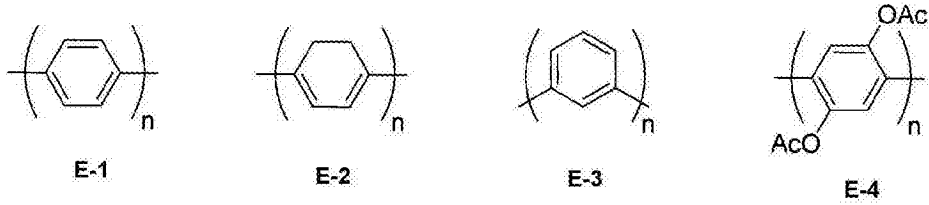


[0091] 作为具有源于乙炔类化合物及其衍生物的重复单元的共轭聚合物,可以举出下述化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。

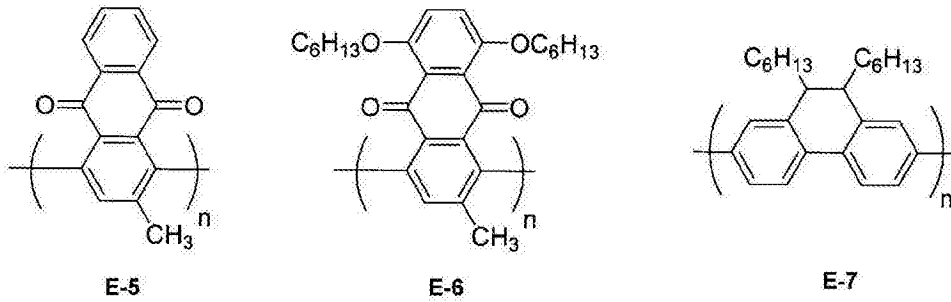
[0092]



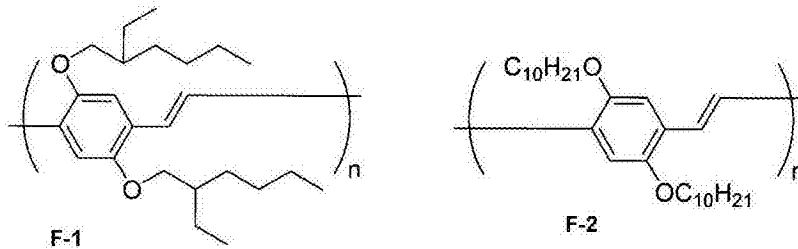
[0093] 作为具有源于对亚苯基类化合物及其衍生物的重复单元的共轭聚合物,可以举出下述化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。



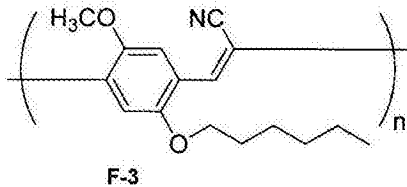
[0094]



[0095] 作为具有源于对亚苯基-亚乙烯基类化合物及其衍生物的重复单元的共轭聚合物,可以举出下述化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。



[0096]



[0097] 作为具有源于对亚苯基-亚乙炔基类化合物及其衍生物的重复单元的共轭聚合物,可以举出下述化合物。在以下各式中,n表示10以上的整数。

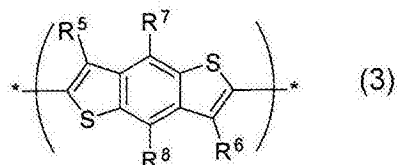
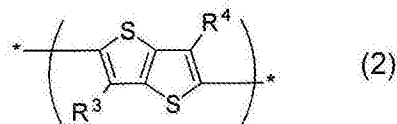
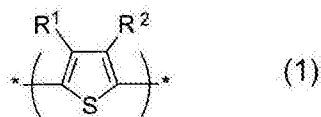


外,除了源于第一单体的重复单元以外,导电性聚合物可以同时具有源于具有任何其他结构的单体的重复单元(下文还称之为“第二单体”)。在聚合物由多种重复单元形成的情况中,聚合物可以是嵌段共聚物、无规共聚物或接枝聚合物。

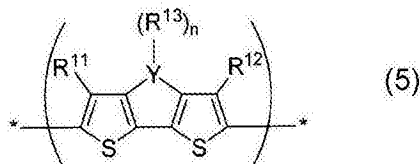
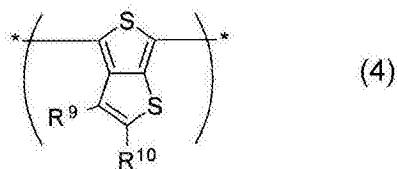
[0103] 与上述第一单体组合使用的具有其他结构的第二单体的具体实例包括:具有亚苄基、咪唑基、二苯并[b,d]噻咯基、噻吩并[3,2-b]噻吩基、噻吩并[2,3-c]噻吩基、苯并[1,2-b;4,5-b']二噻吩基、环戊[2,1-b;3,4-b']二噻吩基、吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮基、苯并[2,1,3]噻二唑-4,8-二基、偶氮基、1,4-亚苯基、5H-二苯并[b,d]噻咯基、噻唑基、咪唑基、吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4(2H,5H)-二酮基、噁二唑基、噻二唑基或三唑基的化合物,以及通过在每个这些化合物中进一步引入取代基而形成的衍生物。该化合物中引入的取代基的具体实例包括与上述取代基相似的取代基。

[0104] 本发明使用的导电性聚合物具有源于选自第一单体组的一种或多种单体的重复单元,这种重复单元在导电性聚合物中的量总计为优选50质量%以上、更优选70质量%以上。进一步优选的是,导电性聚合物由源于选自第一单体组的一种或多种单体的重复单元构成。特别优选的是,导电性聚合物是由源于选自第一单体组的单体的单一一种重复单元构成的共轭聚合物。

[0105] 在第一单体组中,优选使用包含源于噻吩类化合物和/或其衍生物的重复单元的聚噻吩类聚合物。特别优选的是具有由以下结构式(1)~(5)表示的噻吩环或含噻吩环的稠合芳香环结构作为重复单元的聚噻吩类聚合物。



[0106]



[0107] 在式(1)~(5)中, $\text{R}^1 \sim \text{R}^{13}$ 各自独立地表示氢原子、卤原子、烷基、烷氧基、全氟烷基、全氟烷氧基、氨基、烷基巯基、聚氧化亚烷基、酰氧基或烷氧基羰基;Y表示碳原子、氮原子或硅原子;n表示1或2的整数,符号“\*”表示各重复单元的连接点。

[0108] 对导电性聚合物的分子量没有特别限制。导电性聚合物可以包括高分子量的聚合物以及分子量(例如重均分子量为约1,000~10,000)小于高分子量聚合物的分子量的低聚物。

[0109] 从实现高导电性的角度考虑,导电性聚合物优选几乎不能被酸、光或热降解。为了实现高导电性,需要通过导电性聚合物的长共轭链进行分子内载流子传递以及分子间载流子跳跃(hopping)。为了实现该目的,导电性聚合物的分子量优选大至一定程度。从这点来看,本发明使用的导电性聚合物的分子量(以重均分子量计)优选为5,000以上,更优选为7,000~300,000,进一步优选为8,000~100,000。重均分子量可以用凝胶渗透色谱法(GPC)测量。

[0110] 这些导电性聚合物可以通过用普通氧化聚合法使作为构成单元的上述单体聚合而制得。

[0111] 此外,还可以使用市售品。具体实例包括Aldrich Corporation制造的立体规则性(regioregular)聚(3-己基噻吩-2,5-二基)。

[0112] (C) 镱盐化合物

[0113] 本发明的导电性组合物包含镱盐化合物,从而可以利用镱盐化合物显著提高组合物的导电性。导电性得到提高的详细机理尚不确定,不过镱盐化合物会以其原样发挥或者在通过从外部提供能量(例如光和热)而使镱盐化合物活化的状态下发挥对上述CNT和/或导电性聚合物的氧化能力。镱盐化合物在该氧化过程中产生酸,而且认为所产生的酸充当掺杂剂。该掺杂剂使得电荷在导电性聚合物中以及在导电性聚合物和CNT之间可以通畅地转移,由此提高了导电性。

[0114] 根据常规掺杂技术,使用例如质子酸和路易斯酸等酸作为掺杂剂,因此在将酸添加到组合物中时,CNT或导电性聚合物会引发聚集、析出和沉淀。在此类组合物中,涂布性或成膜性不佳,结果导电性也下降。

[0115] 本发明的镱盐化合物是中性的,并且不会使CNT或导电性聚合物发生聚集、析出和沉淀。此外,镱盐化合物还是一种通过提供能量(例如光和热)而产生酸从而能够控制酸开始产生时机的化合物。组合物在不会生成酸的条件下来制备,以防止聚集,因而组合物可以在保持良好的分散性和涂布性的情况下成形。因此,可以通过在成形和成膜后适当提供能量来提供高导电性。

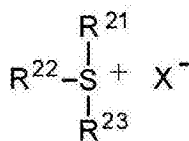
[0116] 在本发明的组合物中,利用导电性聚合物实现了对CNT分散性的改善。即使在将镱盐化合物与这些材料一起使用时,也可以保持良好的分散性和涂布性。涂布后的膜品质也是有利的,并且CNT、导电性聚合物和镱盐化合物均匀分散。因此,当在涂布后必要时提供外部能量(例如光和热)时,表现出了高导电性。

[0117] 出于以上原因,本发明使用的镱盐化合物优选为对CNT和/或导电性聚合物具有氧化能力的化合物。另外,本发明使用的镱盐化合物优选为通过提供能量(例如光和热)而产生酸的化合物(生酸剂)。能量提供方法的具体实例包括用活化能射线照射和加热。

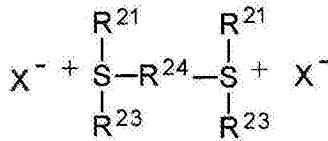
[0118] 此类镱盐化合物的具体实例包括铊盐、碘铊盐、铵盐、碳铊盐和磷盐。其中,优选铊盐、碘铊盐、铵盐或碳铊盐,更优选铊盐、碘铊盐或碳铊盐,特别优选铊盐或碳铊盐。构成此类盐的阴离子部分的具体实例包括强酸的反荷阴离子。

[0119] 铊盐的具体实例包括下式(I)和(II)表示的化合物,碘铊盐的具体实例包括下式

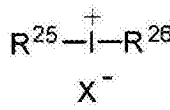
(III)表示的化合物,铵盐的具体实例包括下式(IV)表示的化合物,碳鎓盐的具体实例包括下式(V)表示的化合物,而且此类化合物是本发明优选使用的。



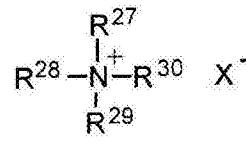
式(I)



式(II)

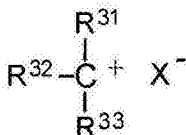


式(III)



式(IV)

[0120]



式(V)

[0121] 在式(I)~(V)中, $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 、 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{26}$ 和 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 各自独立地表示线形、支化或环状烷基、芳烷基、芳基或芳香族杂环基。 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 各自独立地表示氢原子,或表示线形、支化或环状烷基、芳烷基、芳基、芳香族杂环基、烷氧基或芳氧基。 $\text{R}^{24}$ 表示线形、支化或环状亚烷基或亚芳基。 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ 还可以具有取代基。 $\text{X}^-$ 表示强酸的阴离子。

[0122] 式(I)中的 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 中的任意两个基团、式(II)中的 $\text{R}^{21}$ 和 $\text{R}^{23}$ 、式(III)中的 $\text{R}^{25}$ 和 $\text{R}^{26}$ 、式(IV)中的 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 中的任意两个基团和式(V)中的 $\text{R}^{31} \sim \text{R}^{33}$ 中的任意两个基团都可以相互键连形成脂肪族环、芳香族环或杂环。

[0123] 在 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{23}$ 或 $\text{R}^{25} \sim \text{R}^{33}$ 中,作为线形或支化的烷基,优选具有1~20个碳原子的烷基,其具体实例包括甲基、乙基、丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、己基、辛基和十二烷基。

[0124] 作为环烷基,优选具有3~20个碳原子的烷基。其具体实例包括环丙基、环戊基、环己基、双环辛基、降冰片烷基和金刚烷基。

[0125] 作为芳烷基,优选具有7~15个碳原子的芳烷基。其具体实例包括苄基和苯乙基。

[0126] 作为芳基,优选具有6~20个碳原子的芳基。其具体实例包括苯基、萘基、蒽基、菲基和芘基。

[0127] 芳香族杂环基的具体实例包括吡啶基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、吲哚基、喹啉基、异喹啉基、嘌呤基、嘧啶基、噁唑基、噻唑基和噻吩基。

[0128] 在 $\text{R}^{27} \sim \text{R}^{30}$ 中,作为烷氧基,优选具有1~20个碳原子的线形或支化的烷氧基。其具体实例包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丁氧基和己氧基。

[0129] 作为芳氧基,优选具有6~20个碳原子的芳氧基。其具体实例包括苯氧基和萘氧基。

[0130] 在 $\text{R}^{24}$ 中,作为亚烷基,优选具有2~20个碳原子的亚烷基。其具体实例包括亚乙基、亚丙基、亚丁基和亚己基。作为环亚烷基,优选具有3~20个碳原子的环亚烷基。其具体实例包括环亚戊基、环亚己基、双环亚辛基、亚降冰片烷基和亚金刚烷基。

[0131] 作为亚芳基,优选具有6~20个碳原子的亚芳基。其具体实例包括亚苯基、亚萘基和亚蒽基。

[0132] 当 $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{33}$ 还具有取代基时,优选的取代基的具体实例包括:具有1~4个碳原子的

烷基、具有1~4个碳原子的烷氧基、卤原子(氟原子、氯原子或碘原子)、具有6~10个碳原子的芳基、具有6~10个碳原子的芳氧基、具有2~6个碳原子的烯基、氰基、羟基、羧基、酰基、烷氧基羰基、烷基羰基烷基、芳基羰基烷基、硝基、烷基磺酰基、三氟甲基和 $-S-R^{41}$ 。另外, $R^{41}$ 具有与 $R^{21}$ 相同的含义。

[0133] 作为 $X^-$ ,优选芳基磺酸的阴离子、全氟烷基磺酸的阴离子、过卤化路易斯酸的阴离子、全氟烷基磺酰亚胺的阴离子、过卤酸的阴离子或者烷基硼酸盐或芳基硼酸盐的阴离子。这些阴离子可以还具有取代基,且该取代基的具体实例包括氟基。

[0134] 芳基磺酸的阴离子的具体实例包括 $p-CH_3C_6H_4SO_3^-$ 、 $PhSO_3^-$ 、萘磺酸的阴离子、萘醌磺酸的阴离子、萘二磺酸的阴离子和蒽醌磺酸的阴离子。

[0135] 全氟烷基磺酸的阴离子的具体实例包括 $CF_3SO_3^-$ 、 $C_4F_9SO_3^-$ 和 $C_8F_{17}SO_3^-$ 。

[0136] 过卤化路易斯酸的阴离子的具体实例包括 $PF_6^-$ 、 $SbF_6^-$ 、 $BF_4^-$ 、 $AsF_6^-$ 和 $FeCl_4^-$ 。

[0137] 全氟烷基磺酰亚胺的阴离子的具体实例包括 $CF_3SO_2-N^-SO_2CF_3$ 和 $C_4F_9SO_2-N^-SO_2C_4F_9$ 。

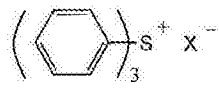
[0138] 过卤酸的阴离子的具体实例包括 $ClO_4^-$ 、 $BrO_4^-$ 和 $IO_4^-$ 。

[0139] 烷基硼酸盐或芳基硼酸盐的阴离子的具体实例包括 $(C_6H_5)_4B^-$ 、 $(C_6F_5)_4B^-$ 、 $(p-CH_3C_6H_4)_4B^-$ 和 $(C_6H_4F)_4B^-$ 。

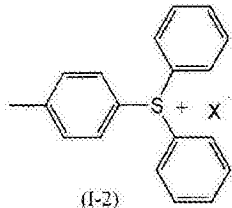
[0140]  $X^-$ 更优选为过卤化路易斯酸的阴离子或者取代有氟基的烷基硼酸盐或芳基硼酸盐的阴离子,进一步优选为经氟取代的芳基硼酸盐的阴离子,特别优选为五氟苯基硼酸盐的阴离子。

[0141] 镧盐化合物的具体实例如下所示,不过本发明并不限于此。

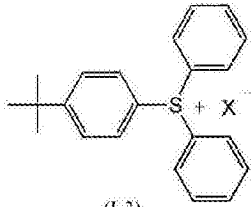
[0142]



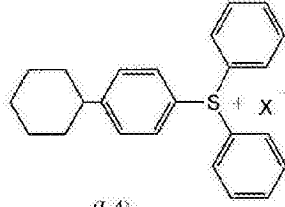
(I-1)



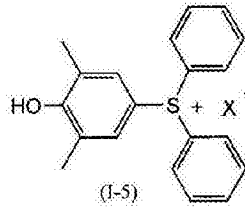
(I-2)



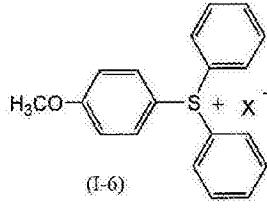
(I-3)



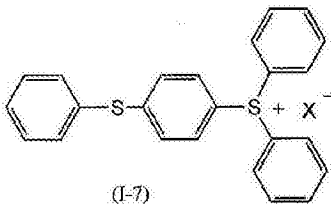
(I-4)



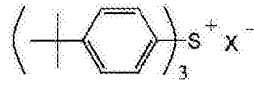
(I-5)



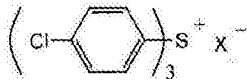
(I-6)



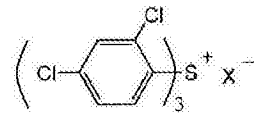
(I-7)



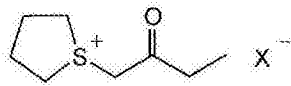
(I-8)



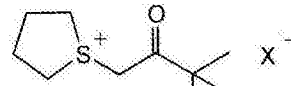
(I-9)



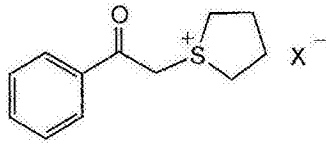
(I-10)



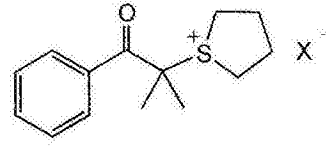
(I-11)



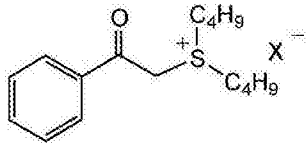
(I-12)



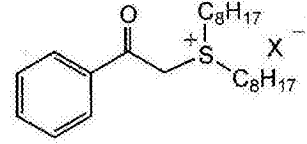
(I-13)



(I-14)

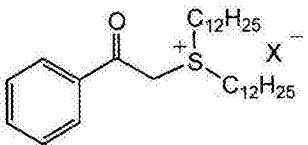


(I-15)

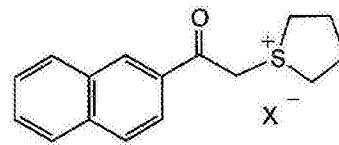


(I-16)

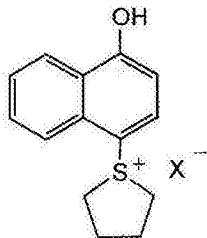
[0143]



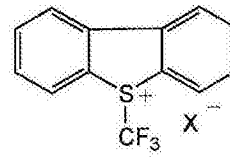
(I-17)



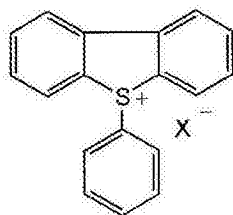
(I-18)



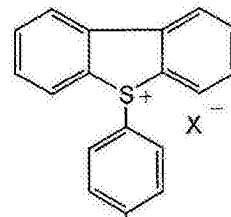
(I-19)



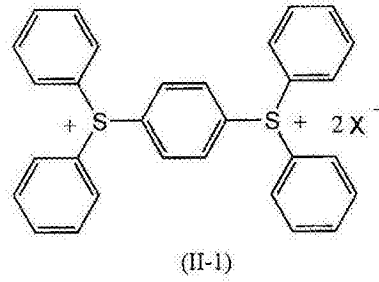
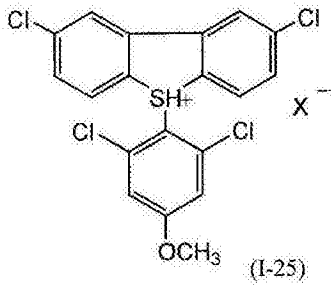
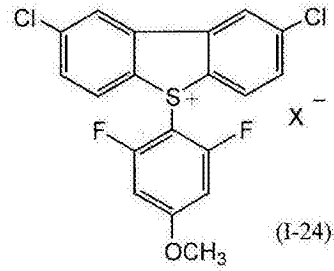
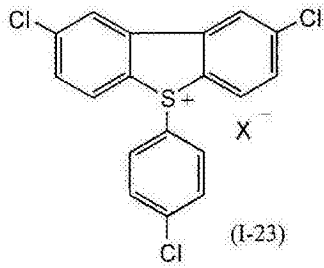
(I-20)



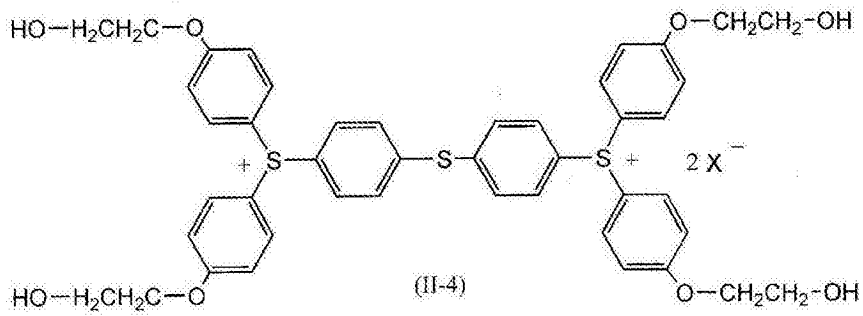
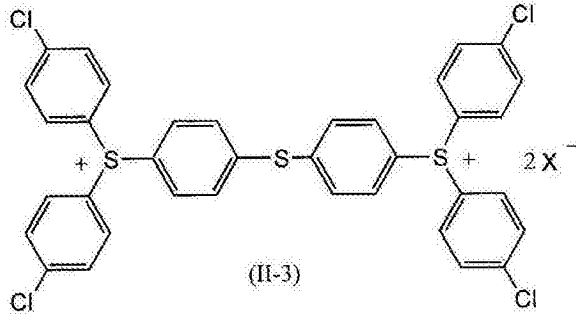
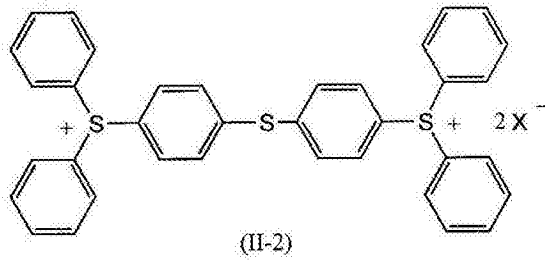
(I-21)

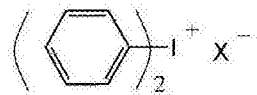


(I-22)

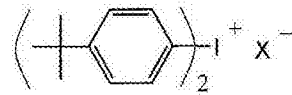


[0144]

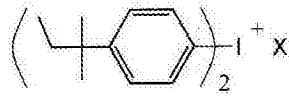




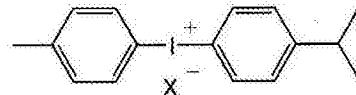
(III-1)



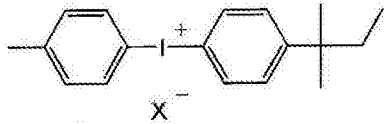
(III-2)



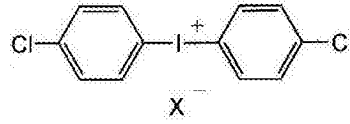
(III-3)



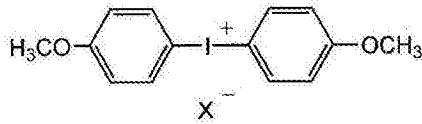
(III-4)



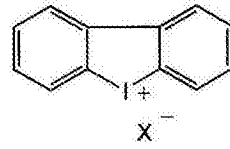
(III-5)



(III-6)

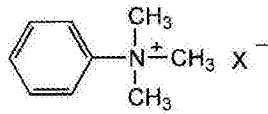


(III-7)

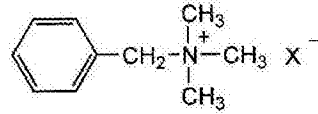


(III-8)

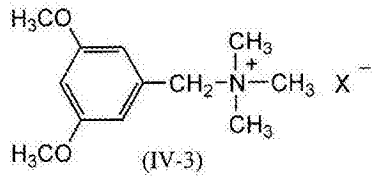
[0145]



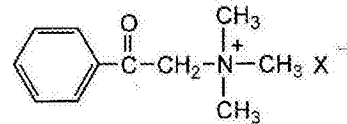
(IV-1)



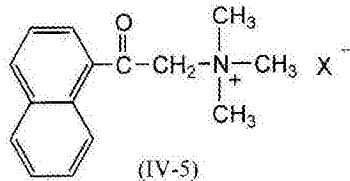
(IV-2)



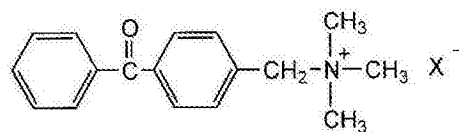
(IV-3)



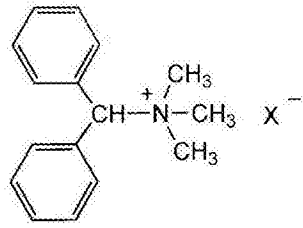
(IV-4)



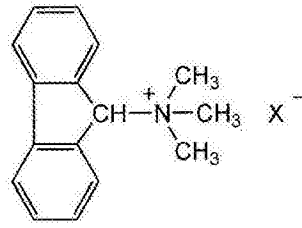
(IV-5)



(IV-6)

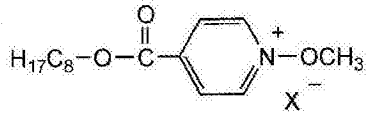


(IV-7)

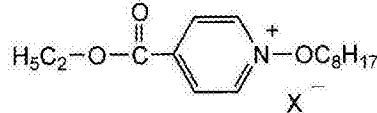


(IV-8)

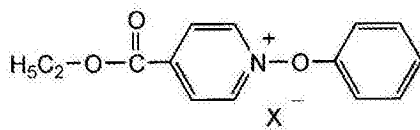
[0146]



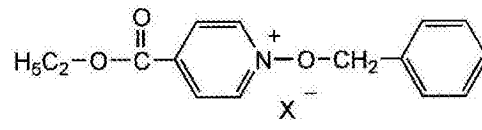
(IV-9)



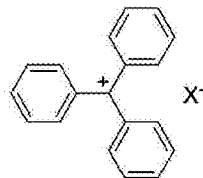
(IV-10)



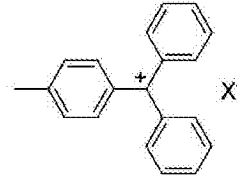
(IV-11)



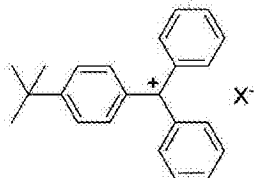
(IV-12)



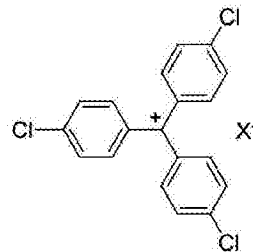
(V-1)



(V-2)

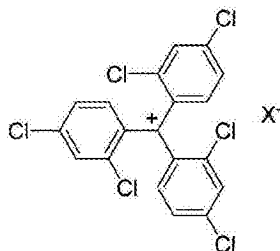


(V-3)

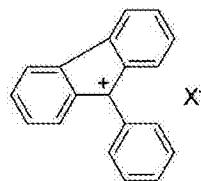


(V-4)

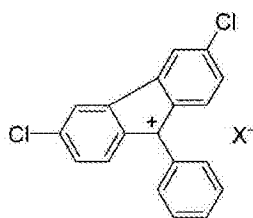
[0147]



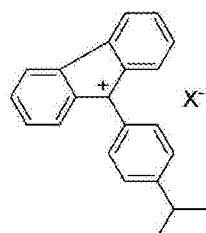
(V-5)



(V-6)

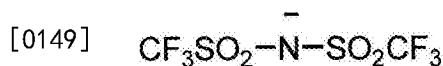


(V-7)



(V-8)

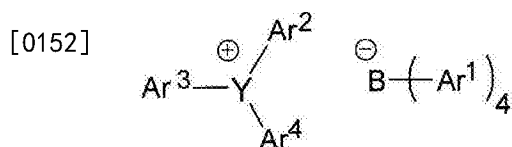
[0148] 在上述具体实例中, X<sup>-</sup>表示PF<sub>6</sub><sup>-</sup>、SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>、CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>PhSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>、RfSO<sub>3</sub><sup>-</sup>、(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>B<sup>-</sup>或下式表示的阴离子:



[0150] 并且,Rf表示具有任意取代基的全氟烷基。

[0151] 在本发明中,特别优选的是由下式(VI)或(VII)表示的鎓盐化合物。

式(VI)

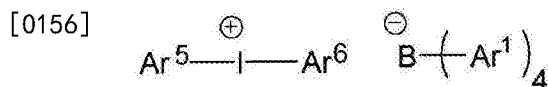


[0153] 在式(VI)中,Y表示碳原子或硫原子,Ar<sup>1</sup>表示芳基,且Ar<sup>2</sup>~Ar<sup>4</sup>各自独立地表示芳基或芳香族杂环基。Ar<sup>1</sup>~Ar<sup>4</sup>可以还具有取代基。

[0154] Ar<sup>1</sup>优选包括经氟取代的芳基;更优选为五氟苯基或取代有至少一个全氟烷基的苯基;特别优选为五氟苯基。

[0155] Ar<sup>2</sup>~Ar<sup>4</sup>的芳基或芳香族杂环基具有与R<sup>21</sup>~R<sup>23</sup>或R<sup>25</sup>~R<sup>33</sup>的芳基或芳香族杂环基相同的含义,优选为芳基,更优选为苯基。这些基团可以还具有取代基,且该取代基的具体实例包括R<sup>21</sup>~R<sup>33</sup>的上述取代基。

式(VII)



[0157] 在式(VII)中,Ar<sup>1</sup>表示芳基,Ar<sup>5</sup>和Ar<sup>6</sup>各自独立地表示芳基或芳香族杂环基。Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>5</sup>和Ar<sup>6</sup>可以还具有取代基。

[0158] Ar<sup>1</sup>具有与式(VI)中的Ar<sup>1</sup>相同的含义,且其优选范围也相同。

[0159] Ar<sup>5</sup>和Ar<sup>6</sup>各自具有与式(VI)中的Ar<sup>2</sup>~Ar<sup>4</sup>相同的含义,且其优选范围也相同。

[0160] 鎓盐化合物可以通过普通化学合成法制得。此外,还可以使用市售试剂等。

[0161] 以下示出了鎓盐化合物的合成方法的一个实施方式,不过本发明绝不限于此。还可以使用相似技术来合成任何其他鎓盐化合物。

[0162] 将2.68g三苯基溴化铈(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)、5.00g四(五氟苯基)硼酸锂-乙醚络合物(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)和146ml乙醇投入容积为500ml的三颈烧瓶中,在室温下搅拌所得混合物2小时,然后向其中加入200ml纯水,过滤分离出析出的白色固体。用纯水和乙醇清洗该白色固体,随后进行真空干燥,由此获得6.18g作为鎓盐的四(五氟苯基)硼酸三苯基铈。

[0163] 鎓盐化合物可以仅使用一种,或者可以组合使用两种以上。

[0164] [溶剂]

[0165] 除了CNT、导电性聚合物和鎓盐化合物外,本发明的导电性组合物优选还包含溶剂。

[0166] 溶剂只需要使CNT、导电性聚合物和鎓盐化合物能够得到良好的分散和溶解即可,可以使用水、有机溶剂和这些溶剂的混合溶剂。溶剂优选为有机溶剂,并优选包括:醇;卤素

类溶剂,例如氯仿;质子惰性的极性溶剂,如DMF、NMP和DMSO;芳香族溶剂,如氯苯、二氯苯、苯、甲苯、二甲苯、均三甲苯、萘满、四甲基苯和吡啶;酮类溶剂,如环己酮、丙酮和甲基乙基酮;和醚类溶剂,如二乙醚、THF、叔丁基甲醚、二甲氧基乙烷和二乙二醇二甲醚;更优选为:卤素类溶剂,例如氯仿;质子惰性的极性溶剂,如DMF和NMP;芳香族溶剂,如二氯苯、二甲苯、萘满和四甲基苯;和醚类溶剂,如THF。

[0167] 此外,溶剂优选预先脱气。优选将溶剂中溶解的氧的浓度调整为10ppm以下。脱气方法的具体实例包括使用超声波在减压下照射的方法和鼓入惰性气体(例如氩)气泡的方法。

[0168] 另外,溶剂优选预先脱水。优选将溶剂中的水含量调整为1,000ppm以下,更优选调整为100ppm以下。作为脱水方法,可以应用诸如使用分子筛的方法和蒸馏法等已知方法。

[0169] [其他成分]

[0170] 除了上述各成分外,本发明的导电性组合物还可以包含任何其他成分。

[0171] 例如,为了提高分散稳定性,可以在其中加入氢氧化锂、过硫酸铵或紫外线吸收剂等。此外,从提高膜强度的角度考虑,可以在其中加入无机颗粒、聚合物颗粒或硅烷偶联剂等;从降低折射率和提高透明度的角度考虑,可以在其中加入氟类化合物等;从防止涂布不均匀的角度考虑,可以根据用途在其中适当加入氟类表面活性剂等。

[0172] 基于组合物的总质量,这些成分的含量优选为0.1质量%~5质量%。

[0173] [导电性组合物的制备]

[0174] 本发明的导电性组合物通过包含CNT、导电性聚合物和镉盐化合物并在必要时添加溶剂而形成。本发明的组合物优选为CNT分散液的形式,其中CNT分散在溶剂中。

[0175] 关于本发明的组合物,可以通过改变CNT的含量来控制组合物的导电性和半导体特性。组合物中的CNT、导电性聚合物和镉盐化合物的含量可以根据组合物的用途和该用途所需的特性(如导电性和透明度)来适当地选择和确定。

[0176] 在组合物的全部固形物中,组合物中CNT的含量优选为3质量%~50质量%,更优选为5质量%~40质量%,进一步优选为10质量%~30质量%。在组合物的全部固形物中,组合物中导电性聚合物的含量优选为30质量%~80质量%,更优选为35质量%~75质量%,进一步优选为40质量%~70质量%。在组合物的全部固形物中,组合物中镉盐的含量优选为1质量%~50质量%,更优选为5质量%~45质量%,进一步优选为10质量%~40质量%。

[0177] 当使用溶剂时,基于本发明的组合物的全部固形物和溶剂的总重量,溶剂的量优选为60质量%~99.9质量%,更优选为70质量%~99.5质量%,进一步优选为80质量%~99质量%。

[0178] 本发明的导电性组合物可以通过混合上述各成分而制得。导电性组合物优选通过以下方法制备:将CNT、导电性聚合物和镉盐化合物添加到溶剂中,从而可以用普通方法将这些材料分散。对各成分的添加和混合的顺序没有特别限制,不过优选先将预定量的导电性聚合物加入溶剂中,然后添加预定量的CNT。

[0179] 对制备方法没有特别限制,可以采用普通方法。例如,可以采用以下分散法:例如,机械均质器法、颚式破碎机法、超速离心磨机法、切割磨机法、自动研钵法、盘磨机法、球磨机法和超声分散法。此外,必要时可以组合使用这些方法中的两种以上。分散方法的优选组合包括机械均质器法和超声分散法的组合。组合的顺序可以是任意的,包括顺次实施不同

的分散方法来进行分散的方法,或者同时实施不同的分散方法来进行分散的方法。该顺序优选包括:首先用分散能较弱的分散方法进行分散、然后用分散能较高的分散方法来进行分散。由此,CNT可以以高浓度分散且无缺陷。具体来说,优选组合的是先进行机械均质器法,然后进行超声分散法。

[0180] 此外,当要使用的镉盐化合物是通过提供光和热等能量而产生酸的化合物时,组合物优选在屏蔽射线或电磁波等的状态下制备,或者在不会形成酸的温度下制备。由此在组合物的制备和储存过程中可以防止酸导致的聚集等现象,并且可以保持组合物中各成分的均匀分散性或溶解性。

[0181] 组合物可以在大气下制备,不过优选在惰性气氛下制备。惰性气氛是指氧浓度低于大气中的浓度的状态。该气氛的氧浓度优选为10%以下。实现惰性气氛的具体方法包括利用氮气和氩气等气体置换大气的方法,且优选使用这种方法。

[0182] 此外,制备过程中的温度优选为0℃~50℃。

[0183] 所获得的导电性组合物中包含的CNT可能偶尔会包含缺陷性CNT。这种CNT缺陷降低了组合物的导电性,因此优选减少这种缺陷。组合物中CNT缺陷的量可以利用以拉曼光谱的G带与D带之比表示的G/D比来估算。G/D比越高,可以估计CNT材料的缺陷量越低。在本发明中,组合物的G/D比优选为10以上,更优选为30以上。

[0184] [导电性膜]

[0185] 本发明的导电性膜通过使用上述导电性组合物形成。只要使导电性组合物成形,对导电性膜的制造方法就没有特别限制。优选将导电性组合物涂布在基体上以形成膜。

[0186] 在成形后,还优选对由此形成的导电性膜提供能量,例如热或活化成射线。

[0187] [成膜方法]

[0188] 对形成导电性膜的方法没有特别限制,可以使用已知的涂布法,例如旋涂法、挤出模具涂法、刮涂法、棒涂法、丝网印刷法、镂空版印刷法、辊涂法、幕涂法、喷涂法、浸涂法和喷墨法。

[0189] 涂布后,必要时可以实施干燥步骤。例如,可以通过吹送热空气来使溶剂蒸发并干燥。

[0190] 根据所需的膜厚度来适当调整导电性组合物的用量。导电性膜的厚度可以根据用途来适当选择。例如,当膜用于透明电极时,电阻值和光透射率变得重要。对于用于LCD、PDP或EL器等的显示单元的透明电极,优选的电阻值为 $0.001 \Omega/\square \sim 100,000 \Omega/\square$ ,更优选为 $0.1 \Omega/\square \sim 10,000 \Omega/\square$ 。550nm处的光透射率为约40%~约100%,优选为50%~100%,更优选为60%~100%。考虑CNT、导电性聚合物或镉盐化合物的浓度来适当调整膜厚度以满足这些范围。

[0191] 在成膜后,优选通过用活化成射线照射膜或加热膜来提高膜的电导性。

[0192] 活化成射线包括射线和电磁波,射线包括粒子束(高速粒子束)和电磁射线。粒子束的具体实例包括:带电粒子束,例如阿尔法射线( $\alpha$ -射线)、贝塔射线( $\beta$ -射线)、质子束、电子束(指利用加速器加速电子而不依赖于核衰变的射线)和氦核束;非带电粒子束,例如中子束;和宇宙射线。电磁射线的具体实例包括伽马射线( $\gamma$ -射线)和X射线(X射线和软X射线)。电磁波的具体实例包括电波、红外线、可见光线、紫外线(近紫外线、远紫外线和极紫外线)、X射线和伽马射线。本发明使用的活化成射线的种类不受特别限制。例如,可以适当地

选择波长在待使用的镧盐化合物(生酸剂)的最大吸收波长附近的电磁波。

[0193] 在这些活化能射线中,从掺杂效应和安全性的角度考虑,优选紫外线、可见光线或红外线。具体来说,活化能射线包括最大发射波长为240nm~1,100nm、优选为240nm~850nm、更优选为240nm~670nm的射线。

[0194] 为了照射活化能射线,可使用射线照射设备或电磁波照射设备。用于照射的射线或电磁波的波长不受特别限制,可以选择使射线或电磁波处于与待使用的镧盐化合物的响应波长相对应的波长范围内的波长。

[0195] 能够进行射线照射或电磁波照射的设备的具体实例包括使用LED灯、汞灯(例如高压汞灯、超高压汞灯)、深紫外灯、低压紫外灯、卤化物灯、氙闪光灯、金属卤化物灯、准分子灯(例如ArF准分子灯和KrF准分子灯)、极紫外线灯、电子束和X射线灯等作为光源的曝光设备。可以使用普通的紫外线照射设备(例如市售的固化/粘合/曝光用紫外线照射设备(如,SP9-250UB,USHIO INC.))进行紫外线照射。

[0196] 曝光时间和光量可以考虑待使用的镧盐化合物类型和掺杂效应来适当选择。光量的具体实例包括 $10\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ ,更优选为 $50\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$ 。

[0197] 关于通过加热进行掺杂,可将表面上涂布有导电性组合物(所形成的膜)的基体加热到使镧盐化合物产生酸的温度以上。加热温度优选为 $50^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ,更优选为 $75^\circ\text{C}\sim 150^\circ\text{C}$ 。加热时间优选为1分钟~60分钟,更优选为3分钟~30分钟。

[0198] [基体]

[0199] 基体可以根据本发明的导电性膜的用途等进行选择。例如,当本发明的导电性膜用作显示单元(例如LCD、电泳显示材料、电子纸和有机EL器)的电极时,优选使用玻璃基体或塑料基体。此外,还可以使用在基体和导电性膜之间具有绝缘膜的金属基体。另外,基体并不限于平板形,而是可以根据用途来从具有曲面的基体或具有不平坦表面的基体等中选择。此外,对于本发明的导电性膜的热电转换用途,可以适当地使用通过在压合有导电性膜的表面上设置多种电极材料而制得的基体。作为电极材料,可以使用下述材料:例如ITO和ZnO等透明电极材料,例如银、铜、金和铝等金属电极材料,例如CNT和石墨烯等碳材料,例如PEDOT/PSS等有机材料,分散有导电性颗粒(例如银和碳颗粒)的导电性糊剂,和包含银、铜或铝的金属纳米线的导电性糊剂。

[0200] 当在涂布或成膜后施加热或光照射时,优选选择不受这些刺激物影响的基体。本发明中可使用的基体的具体实例包括由玻璃、透明陶瓷、金属或塑料膜制成的基体。与金属或塑料膜相比,玻璃或透明陶瓷的柔性较差。此外,当比较金属和塑料膜的价格时,塑料膜较为便宜并具有更高的柔性,因而是优选的。

[0201] 从上述观点来看,作为本发明的基体,优选聚酯类树脂、聚酰亚胺、聚碳酸酯、聚丙烯、聚醚砜或环烯烃聚合物等的塑料膜(树脂膜),特别优选聚酯类树脂(下文有时称其为“聚酯”)。作为聚酯,优选由芳香族二元酸或其成酯衍生物与二元醇或其成酯衍生物合成的线形饱和聚酯。

[0202] 本发明可以使用的聚酯的具体实例包括聚对苯二甲酸乙二酯、聚间苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚(对苯二甲酸1,4-亚环己基二亚甲基酯)和聚2,6-萘二甲酸乙二酯。其中,从易获得性、经济效益和其效果等角度考虑,优选聚对苯二甲酸乙二酯和聚萘二甲酸乙二酯等。

[0203] 此外,除非本发明的有利效果受到不利影响,否则还可以使用上述树脂的共聚物或这些树脂与其他任何类型树脂的共混物。

[0204] 另外,为了改善滑移性,可以将少量的无机细粒或有机细粒添加到该聚酯膜中。所述细粒包括:无机填料,例如钛氧化物、碳酸钙、二氧化硅、硫酸钡和硅酮;有机填料,例如亚克力、苯并胍胺、特氟龙(注册商标)和环氧树脂;以及粘合性改进剂和抗静电剂,例如聚乙二醇(PEG)和十二烷基苯磺酸钠。

[0205] 本发明使用的聚酯膜可以用以下方法形成:利用熔融挤出将上述聚酯树脂加工成膜形式,通过在水平和垂直方向上进行双轴拉伸来进行取向和结晶化,并通过热处理来进行结晶化。关于这些膜的制造方法,可以适当选择和使用已知的方法或条件。

[0206] 对本文中使用的聚酯膜的厚度没有特别限制,可以根据使用该膜的目的来适当选择,不过通常优选使用 $5\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 厚的膜。

[0207] 基体优选还包含例如紫外线吸收剂等添加剂。作为紫外线吸收剂,可优选使用噁唑类、三嗪类、芪类或香豆素类吸收剂。

[0208] 在本发明中,必要时可以对基体进行预处理。例如,可以应用已知的预处理方法,如电晕处理、等离子体处理、紫外线-臭氧处理和EB照射处理。这些类型的处理使得可以在基体表面上形成具有极性的羟基、羧基或碱性基等,并且能够改善与导电性膜的粘附性。或者,为了改善与导电性膜的粘附性,可以在基体上设置易粘层。

[0209] 易粘层的具体实例包括明胶层、聚丙烯酸层、聚丙烯酸酯层、苯乙烯-丁二烯共聚物(下文适当地简称为“SBR”)层和水性聚氨酯树脂层。另外,这些层可以还包含交联剂。

[0210] 优选使用制备成乳胶的苯乙烯-丁二烯共聚物。具体来说,可以使用商购品,例如NIPOL(商品名,由ZEON CORPORATION制造)、NAUGATEX(商品名,由Sumitomo Naugatuck Co.,Ltd.制造)、CROSSLENE(商品名,由Takeda Pharmaceutical Company Ltd.制造)和ASAHI DOW LATEX(商品名,由ASAHI-DOW CO.,LTD.制造),以及DIC Corporation和海外制造商销售的其他产品。

[0211] 对于乳胶,分散颗粒的尺寸优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $1\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以下。当颗粒尺寸较大时,会在涂布步骤中引起聚集,或者导致膜的透明度或光泽等不佳。另外,当涂布层的厚度减小时,颗粒尺寸需要随着厚度减小。

[0212] 在苯乙烯-丁二烯共聚物中,苯乙烯/丁二烯的含量比优选为约50/50~约80/20。乳胶中所含的SBR的比例优选为30重量%~50重量%(固体重量)。

[0213] 此外,可以在该易粘层中添加交联剂。作为交联剂,优选三嗪类交联剂。

[0214] [导电性层积体和导电性物品]

[0215] 根据上述工序制得的导电性膜可以作为导电性膜使用,或者在涂布在基体上时还可以作为导电性层积体使用。导电性层积体可以还具有电极等。

[0216] 本发明的导电性膜的优势是CNT的分散性优异且CNT中包含少量的缺陷,并且通过适当地调整CNT、导电性聚合物和镉盐化合物的种类或含量,可以实现约 $10\text{S}/\text{cm}$ ~ $2,000\text{S}/\text{cm}$ 的高导电率。因此,本发明的导电性组合物、导电性膜或导电性层积体可以广泛地应用于各种导电性物品。例如,这些材料可以适当地用于:LCD、PDP或EL器的平板显示器、太阳能电池或触摸屏的电极;电容、电容器或二次电池用的导电性材料;光电转换装置、压电转换装置或热电转换装置的有机半导体材料;光调制装置用材料;抗静电用材料;等等。

[0217] [热电转换元件]

[0218] 本发明的导电性组合物具有高导电性,还具有优异的热电转换性能,因此可以适当地用作热电转换材料。使用该组合物形成的导电性膜可以用作热电转换元件的热电转换层,并且在基体上具有该导电性膜和电极的导电性层积体可以用作热电转换元件。

[0219] 热电转换材料或热电转换元件的热电转换性能用以下等式(A)所示的性能指数(优良指数)ZT来表达。如等式(A)所示,热电势(thermopower)和导电率的提高对于提高热电转换性能是重要的。本发明的组合物可以实现高导电率而不使热电势降低。

[0220] 性能指数(ZT)= $S^2 \cdot \sigma \cdot T/\kappa$  (A)

[0221] 其中,在等式(A)中,S(V/K)表示热电势(塞贝克系数), $\sigma$ (S/m)表示导电率, $\kappa$ (W/mK)表示热导率,且T(K)表示绝对温度。

[0222] 本发明的热电转换元件只需具有本发明的导电性膜或本发明的导电性层积体即可,而对其构成没有特别限制,不过其优选具有基体、包含本发明的导电性膜的热电转换层和将这些材料电连接起来的电极。

[0223] 本发明的热电转换元件结构的一个实例包括图1所示的元件(1)的结构和图2所示元件(2)的结构。图1所示的元件(1)在第一基体(12)上具有一对电极(包括第一电极(13)和第二电极(15))和电极之间的作为热电转换层(14)的本发明的导电性膜。第二电极(15)设置在第二基体(16)的表面上。金属板(17)以彼此相对的方式设置在第一基体(12)和第二基体(16)的外侧。图2所示元件(2)具有设置在第一基体(22)上的第一电极(23)和第二电极(25),和设置在其上的作为热电转换层(24)的本发明的导电性膜。在图1和图2中,箭头各自表示在使用热电转换元件时的温度差方向。

[0224] 本发明的热电转换元件可以具有本发明的导电性层积体,并且在该情况下,构成本发明的导电性层积体的基体优选能够起到上述第一基体(12或22)的作用。更具体来说,优选将上述各种电极材料设置在本发明的导电性层积体的基体表面(要与热电转换材料压合的表面)上。

[0225] 由此形成的热电转换层(导电性膜)的一个表面被基体覆盖。在使用该层制备好热电转换元件后,从保护该膜的角度考虑,优选将另一表面也与基体(第二基体(16或26))压合。此外,可以预先将上述各种电极材料设置在第二基体(16)的表面(要与热电转换材料压合的表面)上。此外,从提高粘附性的角度考虑,第二基体与热电转换层之间的压合优选通过在约100℃~200℃下对它们加热来进行。

[0226] 在本发明的热电转换元件中,热电转换层的膜厚度优选为0.1 $\mu\text{m}$ ~1,000 $\mu\text{m}$ ,更优选为1 $\mu\text{m}$ ~100 $\mu\text{m}$ 。较小的膜厚度并不优选,这是因为难以提供温度差且膜内电阻会增大。

[0227] 此外,考虑到操作性或耐久性等,第一基体的厚度和第二基体的厚度优选为30 $\mu\text{m}$ ~3,000 $\mu\text{m}$ ,更优选为100 $\mu\text{m}$ ~1,000 $\mu\text{m}$ 。

[0228] 为了形成转换层,热电转换元件通常只需要一个涂布制得的有机层,并且与诸如有机薄膜太阳能电池的元件等光电转换元件相比,其还可以简单地制得。特别是,如果使用本发明的热电转换材料,与诸如有机薄膜太阳能电池的元件等光电转换元件相比,膜厚度可以增大约100倍~1,000倍,并且还可以提高针对空气中的氧或水分的化学稳定性。

[0229] [热电发电体]

[0230] 本发明的热电发电体包括使用本发明的热电转换元件进行热电转换的产品、单

元、机器或设备等。更具体来说,具体实例包括例如温泉热发电体、太阳热发电体和废热发电单元等发电体,以及腕表用电源、半导体驱动电源和小型传感器用电源。

[0231] 实施例

[0232] 下面将基于实施例更详细地描述本发明,不过本发明并不限于此。

[0233] 实施例1

[0234] 向10mg作为单壁碳纳米管的ASP-100F(纯度95%,由Hanwha Nanotech Corporation制造)和25mg下文所示的导电性聚合物1中加入10ml氯仿,并利用机械搅拌器对所得混合物搅拌20分钟。然后,使用超声清洁器(US-2,输出:120W,间接照射,由IUCHI SEIEIDO CO.,LTD.制造)在30℃下超声分散40分钟,由此获得分散有CNT的氯仿溶液。室温下向该溶液中加入8mg作为镧盐化合物的示例性化合物(I-1),由此制得导电性组合物的氯仿溶液。同时,在丙酮中对作为基体的1.1mm厚的40mm×50mm玻璃基体进行超声清洁,然后对经清洁的玻璃基体进行紫外线-臭氧处理10分钟。将上述导电性组合物氯仿溶液旋涂(1,500rpm,30秒)在该玻璃基体上,使所得的涂布产物在室温和真空条件下干燥3小时,由此形成厚度为约50nm的导电性膜。然后,必要时使用UV固化系统(ECS-401GX,由EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制造)施加紫外线照射(光量:200mJ/cm<sup>2</sup>)。

[0235] 用以下技术测量和评价所得膜的导电率、成膜性和G/D比。结果示于表1中。

[0236] [导电率的测量]

[0237] 关于所形成的导电性膜的导电率,使用“高电阻率计:Hiresta UP”或“低电阻率计:Loresta GP”(均是Mitsubishi Chemical Analytech Co.,Ltd.制造的仪器的名称)测量表面电阻(单位:Ω/□),并利用记录针式膜厚计测量膜厚度(单位:cm),并由下式计算出导电率(S/cm)。

[0238] (导电率)=1/((表面电阻)×(膜厚))

[0239] [成膜性]

[0240] 基于以下三级标准,通过目视观察来评价成膜性。

[0241] 1:良好。

[0242] 2:观察到少量聚集物,成膜性下降。

[0243] 3:观察到大量聚集物,成膜性显著下降。

[0244] [G/D比]

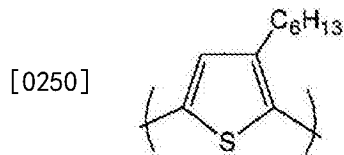
[0245] 使用拉曼光谱法(波长:633nm,激光拉曼光谱仪,由HORIBA,Ltd.制造)测量分散液的光谱,并利用G带光谱与D带光谱的强度比得到G/D比来评价CNT的缺陷程度。G/D比越小,CNT的缺陷量就越大。

[0246] 实施例2~19

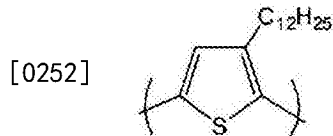
[0247] 以与实施例1相同的方式来制备并评价导电性膜,不同之处在于:如表1所示改变了导电性聚合物和镧盐化合物的种类。结果示于表1中。

[0248] <导电性聚合物>

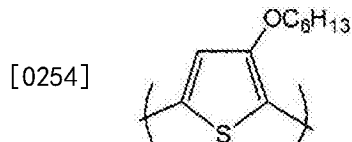
[0249] 导电性聚合物1:聚(3-己基噻吩)(重均分子量:87,000)



[0251] 导电性聚合物2:聚(3-十二烷基噻吩)(重均分子量:27,000)

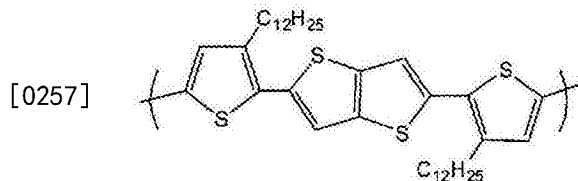


[0253] 导电性聚合物3:聚(3-己氧基噻吩)(重均分子量:53,000)



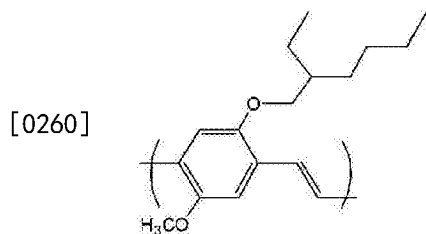
[0255] 导电性聚合物4:聚(2,5-双(3-十二烷基噻吩基)噻吩并[3,2-b]噻吩)

[0256] (重均分子量:79,000)



[0258] 导电性聚合物5:聚(2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-亚苯基亚乙烯基)

[0259] (重均分子量:110,000)



[0261] 实施例20

[0262] 以与实施例1相同的方式在玻璃基体上制备导电性膜,不同之处在于:CNT分散液用以下方法制得:使用超声处理器(VCX-502,输出250W,直接照射,TOKYORIKAKIKAI CO., LTD. 制造)对所得混合物搅拌30分钟(而非实施例1中的机械搅拌20分钟、随后使用超声清洁剂(US-2,输出120W,间接照射,由IUCHI SEIEIDO CO., LTD. 制造)搅拌40分钟),并且如表1所示改变镧盐化合物的种类。以与实施例1相同的方式评价了该涂布膜的导电率、成膜性和G/D比。

[0263] 实施例21

[0264] 以与实施例1相同的方式在玻璃基体上制备导电性膜,不同之处在于:如表1所示改变镧盐化合物的种类,并将CNT的添加量变为7.5mg,将导电性聚合物的添加量变为18.5mg,将镧盐化合物的添加量变为17mg。以与实施例1相同的方式评价了该涂布膜的导电率、成膜性和G/D比。

[0265] 比较例1~5

[0266] 以与实施例1相同的方式在玻璃基体上制备包含CNT和导电性聚合物的比较用涂布膜,不同之处在于:没有添加掺杂剂化合物,或者如表2所示添加了其他掺杂剂化合物来代替实施例1中添加的鎘盐化合物。以与实施例1相同的方式评价了该涂布膜的导电率、成膜性和G/D比。

[0267] 表1

[0268]

实施例	导电性聚合物	添加剂 (鎘盐化合物)	曝光	导电率 $\sigma$ (S/cm)	成膜性	G/D 比
实施例 1	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-1) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	325	1	65
实施例 2	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-9) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	395	1	65
实施例 3	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-10) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	360	1	65
实施例 4	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-9) $B(C_6H_5)_4$ 盐	有	125	1	65
实施例 5	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-9) $PF_6$ 盐	有	105	1	65
实施例 6	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-7) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	375	1	65
实施例 7	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(II-2) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	295	1	65
实施例 8	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(III-1) $B(C_6F_5)_4$ 盐	无	220	1	65
实施例 9	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(III-4) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	280	1	65
实施例 10	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(IV-12) $B(C_6F_5)_4$ 盐	有	305	1	65

[0269] 表1(续)

[0270]

实施例	导电性聚合物	添加剂 (鎔盐化合物)	曝光	导电率 $\sigma$ (S/cm)	成膜性	G/D 比
实施例 11	导电性聚合物 2 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(III-6) SbF <sub>6</sub> 盐	有	210	1	63
实施例 12	导电性聚合物 3 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(III-4) CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> 盐	有	145	1	59
实施例 13	导电性聚合物 4	具体实例(I-9) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	有	480	1	68
实施例 14	导电性聚合物 5	具体实例(I-10) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	有	75	1	47
实施例 15	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(III-4) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	无	245	1	65
实施例 16	导电性聚合物 4	具体实例(III-4) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	无	425	1	68
实施例 17	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 60%)	具体实例(I-9) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	有	65	1	37
实施例 18	导电性聚合物 4	具体实例(I-9) CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> -N-SO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> 盐	有	95	1	68
实施例 19	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(V-1) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	有	170	1	65
实施例 20	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-9) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	有	45	1	12
实施例 21	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	具体实例(I-9) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	有	430	1	65

[0271] 表2

[0272]

比较例	导电性聚合物	添加剂 (鎔盐化合物)	曝光	导电率 $\sigma$ (S/cm)	成膜性	G/D 比
比较例 1	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	无	有	2	1	65
比较例 2	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	碘(I <sub>2</sub> )	有	3	1	65
比较例 3	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	氯化铁 (FeCl <sub>3</sub> )	有	<0.01	3	65
比较例 4	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	樟脑磺酸	有	<0.01	2	65
比较例 5	导电性聚合物 1 (HT 偶合比 $\geq 95\%$ )	HB(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	有	<0.01	3	65

[0273] 如表1所示,实施例1~21的导电性膜(该膜是使用包含CNT、导电性聚合物和鎔盐化合物的组合物形成的)表现出高导电率和良好的成膜性。此外,实施例1~19和21的膜中的CNT缺陷较少。

[0274] 相反,在比较例1~5的膜(如表2所示,其未使用鎔盐化合物)中,导电率明显降低。另外,在比较例3~5的膜(其中使用了利用酸和金属卤化物等常规掺杂剂)中,成膜性较差。

[0275] 实施例22

[0276] (热电转换层的形成)

[0277] 使用300 $\mu\text{m}$ 厚的NITOFLOX第901UL号(产品名,由NITTO DENKO CORPORATION制造)和双面粘合膜在玻璃基体上制备样型(form)。向该样型中倒入以与实施例1相同的方式制备的导电性组合物的氯仿溶液,使所得的倾倒产物在室温下干燥,并在温度为80 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上进行退火处理10分钟,除去样型,由此形成2.0 $\mu\text{m}$ 厚的热电转换层。然后,使用UV固化系统

(ECS-401GX,由EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制造)用紫外线( $1\text{J}/\text{cm}^2$ )照射该层,由此制得热电转换元件。

[0278] 用以下技术测量并评价所获得的热电转换元件的导电率和热电特性。此外,以与实施例1相同的方式评价成膜性。结果示于表3中。

[0279] [导电率和热电特性的评价]

[0280] 在温度为100度的空气气氛下使用热电特性测量设备MODEL RZ2001i(产品名,由OZAWA SCIENCE CO.,LTD.制造)测量塞贝克系数(V/k)和导电率(S/m)。由所获得的塞贝克系数和导电率,根据下式计算出功率因数(PF)作为热电特性。

[0281]  $\text{PF}=(\text{塞贝克系数})^2 \times (\text{导电率})$

[0282] 实施例23

[0283] 以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,不同之处在于:使用以与实施例5相同的方式制得的导电性组合物的氯仿溶液,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0284] 实施例24

[0285] 以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,不同之处在于:使用以与实施例9相同的方式制得的导电性组合物的氯仿溶液,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0286] 实施例25

[0287] 以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,不同之处在于:使用以与实施例12相同的方式制得的导电性组合物的氯仿溶液,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0288] 实施例26

[0289] 以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,不同之处在于:使用以与实施例13相同的方式制得的导电性组合物的氯仿溶液,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0290] 实施例27

[0291] 以与实施例1相同的方式制备导电性组合物的邻二氯苯溶液,不同之处在于:使用邻二氯苯(o-二氯苯)代替氯仿。以与实施例22相同的方式,将导电性组合物的邻二氯苯溶液倒入样型,在温度为120℃的热板上干燥所得的倾倒产物,然后除去样型,从而形成2.0  $\mu\text{m}$ 厚的热电转换层。在后续步骤中,以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0292] 比较例6

[0293] 以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,不同之处在于:使用以与比较例1相同的方式制得的导电性组合物的氯仿溶液,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0294] 比较例7

[0295] 以与实施例22相同的方式制备热电转换元件,不同之处在于:使用以与比较例2相同的方式制得的导电性组合物的氯仿溶液,并评价导电率、热电特性和成膜性。

[0296] 表3

[0297]

	溶剂	导电率(S/cm)	热电特性: PF 值 ( $\mu\text{W}/(\text{m}\cdot\text{k})$ )	成膜性
实施例 22	氯仿	320	40.5	1
实施例 23	氯仿	210	33.6	1
实施例 24	氯仿	220	27.0	1
实施例 25	氯仿	138	25.5	1
实施例 26	氯仿	350	38.1	1
实施例 27	邻二氯苯	385	41.9	1
比较例 6	氯仿	2	0.605	1
比较例 7	氯仿	3	0.691	1

[0298] 如表3所示,使用包含CNT、导电性聚合物和镧盐化合物的组合物形成的实施例22~27的热电转换元件表现出高导电率和热电特性(PF值)。特别是,使用邻二氯苯作为溶剂制得的实施例27的元件表现出更高的导电率和热电特性,而且成膜性也优异。

[0299] 相反,未包含镧盐化合物的比较例6和7的元件均表现出显著下降的导电率和热电特性。

[0300] 实施例28

[0301] 以与实施例1相同的方式在膜上制备导电性膜,不同之处在于:使用188 $\mu\text{m}$ 厚的聚萘二甲酸乙二酯(PEN)膜TEONEX Q51(产品名,由TEIJIN LTD.制造)作为基体。以与实施例1相同的方式评价所得导电性膜的导电率、成膜性和G/D比。结果示于表4中。

[0302] 表4

[0303]

	导电率(S/cm)	成膜性	G/D比
实施例28	310	1	65

[0304] 如表4所示,即使在使用树脂膜作为基体时,使用本发明的导电性组合物形成的导电性膜也表现出了高导电率和良好的成膜性,并具有少量的CNT缺陷。

[0305] 实施例29

[0306] 以与实施例1相同的方式在膜上制备导电性膜,不同之处在于:使用125 $\mu\text{m}$ 厚的且涂覆有氧化铟锡(ITO)的聚对苯二甲酸乙二酯(PEN)膜(表面电阻:100 $\Omega/\square$ ,由Sigma-Aldrich Japan,K.K.制造)作为基体。以与实施例1相同的方式评价所得导电性膜的成膜性和G/D比。结果示于表5中。

[0307] 表5

[0308]

	成膜性	G/D比
实施例29	1	65

[0309] 如表5所示,即使在使用导电性材料ITO膜作为基体时,使用本发明的导电性组合物形成的导电性膜也表现出良好的成膜性,并具有少量的CNT缺陷。

[0310] 实施例30

[0311] 以与实施例1相同的方式制备导电性膜,不同之处在于:使用等量的邻二氯苯代替氯仿,并且在80 $^{\circ}\text{C}$ 的热板上干燥所得的涂布产物,并在120 $^{\circ}\text{C}$ 下进行退火处理。通过真空沉积法在导电性膜的两端形成2mm宽的金电极。在用干燥器加热玻璃基体的一侧并使用测试

仪进行测量时,在金电极之间产生了取决于温度差的电位差。由此确认,使用本发明的导电性组合物制得的导电性膜能够充当热电转换元件。

[0312] 实施例31

[0313] 使用棕色小瓶,在黄光下将10ml作为溶剂的氯仿添加到10mg作为单壁碳纳米管的ASP-100F(纯度:95%,由Hanwha Nanotech Corporation制造)和25mg上述导电性聚合物1中,并利用机械搅拌器对所得混合物搅拌20分钟。然后,使用超声清洁器(US-2,输出120W,间接照射,由IUCHI SEIEIDO CO.,LTD.制造)在30℃下进行超声分散40分钟,由此获得分散有CNT的氯仿溶液。室温下向该溶液中加入8mg作为镱盐化合物的示例性化合物(I-1)的B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>盐,由此制得导电性组合物溶液。将由此制得的导电性组合物溶液密封,并在遮光条件下于室温(25℃)储存24小时。

[0314] 使用超声清洁器(US-2,输出120W,间接照射,由IUCHI SEIEIDO CO.,LTD.制造)在30℃下对储存了24小时的导电性组合物溶液进行10分钟的超声分散,然后用下述方法进行成膜。

[0315] (成膜方法)

[0316] 使用300μm厚的NITOFOLON第901UL号(产品名,由NITTO DENKO CORPORATION制造)和双面粘合膜在玻璃基体上制备样型。向该样型中倒入由此制备的导电性组合物溶液,使所得的倾倒入产物在室温(25℃)下干燥,并在80℃下进行退火处理,并除去样型。然后,使用UV固化系统(ECS-401GX,由EYE GRAPHICS Co.,Ltd.制造)用紫外线(1J/cm<sup>2</sup>)照射,从而制得导电性膜。

[0317] 实施例32

[0318] 以与实施例31相同的方式制备导电性组合物溶液和导电性膜,不同之处在于:使用等量的邻二氯苯作为溶剂,并且在80℃的热板上干燥所得的倾倒入产物,并在120℃下进行退火处理。

[0319] 实施例33

[0320] 以与实施例32相同的方式制备导电性组合物溶液和导电性膜,不同之处在于:将镱盐化合物改变为等量的示例性化合物(I-9)的PF<sub>6</sub>盐。

[0321] 比较例8

[0322] 以与实施例32相同的方式制备导电性组合物溶液和导电性膜,不同之处在于:使用等量的无水氯化铁(III)(由KANTO CHEMICAL CO.,INC.制造)代替镱盐化合物。

[0323] 对于所得的导电性组合物溶液和所得的导电性膜,如下所示评价液体稳定性和导电率的变化率,并以与实施例1相同的方式评价成膜性。

[0324] [液体稳定性的评价]

[0325] 目视确认储存了24小时的导电性组合物溶液中是否存在沉淀物,将未观察到沉淀物的情况判定为良好(○),将出现沉淀的情况判定为不佳(×)。

[0326] [导电率的变化率]

[0327] 分别使用刚刚制好的的导电性组合物溶液和储存了24小时后的导电性组合物溶液来制备导电性膜,并以与实施例1相同的方式测量导电率,并根据下式计算出导电率的变化率(降低率)。

[0328] (导电率比)=(使用储存了24小时的溶液的导电性膜的导电率)/(使用刚刚制好的

溶液的导电性膜的导电率)

[0329] 基于以下三级标准来评价导电率的变化率。评价第1级的情况表示储存稳定性最高,评价第3级的情况表示储存稳定性最低。

[0330] 1:变化率为0.8以上至1.0的情况;

[0331] 2:变化率为0.6以上且低于0.8的情况;和

[0332] 3:变化率低于0.6的情况。

[0333] 表6

[0334]

	鎇盐化合物	溶剂	液体稳定性	成膜性	导电率的变化率
实施例 31	鎇盐(I-1) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	氯仿	○	1	2
实施例 32	鎇盐(I-1) B(C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> 盐	邻二氯苯	○	1	1
实施例 33	鎇盐(I-9) PF <sub>6</sub> 盐	邻二氯苯	○	1	1
比较例 8	无水氯化铁(III)	邻二氯苯	×	3	3

[0335] 如表6所示,包含CNT、导电性聚合物和鎇盐化合物的本发明的导电性组合物具有优异的溶液稳定性,即便在储存了24小时也表现出优异的成膜性,且导电率的下降也较小。特别是,使用邻二氯苯作为溶剂制得的组合物的导电率的下降非常小,并表现出优异的储存稳定性。

[0336] 相反,在未包含鎇盐化合物的比较例8的组合物中,在储存中产生了沉淀物,储存后的成膜性不佳,且导电率明显下降。

[0337] 尽管申请人参照上述实施方式描述了本发明,但是申请人的意图是本发明不限于说明书的任何具体细节,除非另外指明,否则应理解本发明宽泛地落在所附的权利要求书所体现的主旨和范围内。

[0338] 本申请要求2011年3月28日在日本递交的第2011-070393号专利申请和2011年10月31日在日本递交的第2011-238783号专利申请的优先权,这些文献通过引用整体并入本文中。

[0339] 附图标记列表

[0340] 1,2 热电转换元件

[0341] 11,17 金属板

[0342] 12,22 第一基体

[0343] 13,23 第一电极

[0344] 14,24 热电转换层

[0345] 15,25 第二电极

[0346] 16,26 第二基体

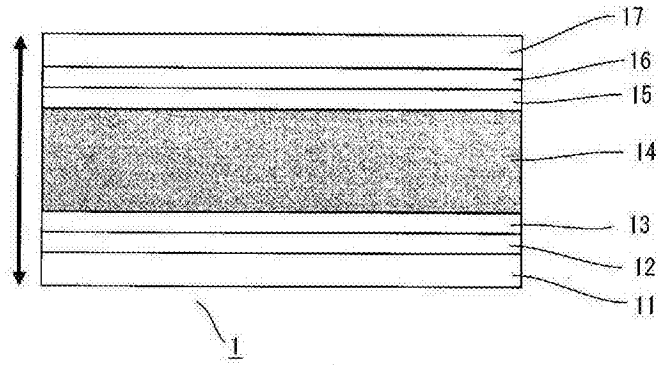


图1

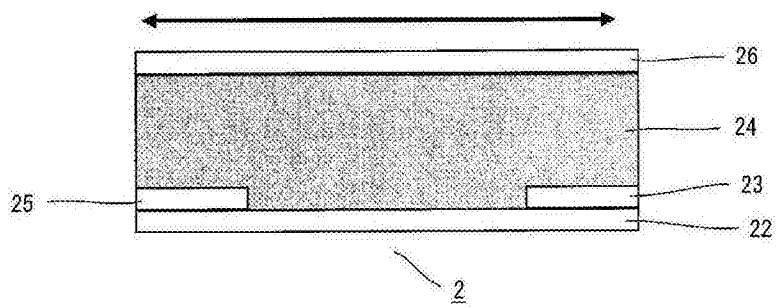


图2