(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
2015 年 9 月 11 日(11.09.2015)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2015/133536 A1

(51) 国際特許分類:
H01L 35/24 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01B 31/02 (2006.01)
C08K 7/06 (2006.01)
C08L 23/00 (2006.01)
C08L 27/06 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)
H01L 35/14 (2006.01)
H01L 35/22 (2006.01)
H01L 35/34 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2015/056400

(22) 国際出願日: 2015 年 3 月 4 日(04.03.2015)

(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 2014-045238 2014 年 3 月 7 日(07.03.2014) JP

(71) 出願人: 学校法人東京理科大学(**TOKYO UNIVERSITY OF SCIENCE FOUNDATION**) [JP/JP]; 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 戸嶋 直樹(**TOSHIMA, Naoki**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 大島 啓佑(**OSHIMA, Keisuke**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 大川内 陽介(**OHKAWACHI, Yosuke**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP). 市川 章子(**ICHIKAWA, Shoko**); 〒1628601 東京都新宿区神楽坂一丁目３番地 学校法人東京理科大学内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 正林 真之(**SHOBAYASHI, Masayuki**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内１－７－１２ サピアタワー Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL-CONTAINING RESIN COMPOSITION AND FILM FORMED FROM THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL-CONTAINING RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称 : 熱電変換材料含有樹脂組成物、及び熱電変換材料含有樹脂組成物からなるフィルム

(57) **Abstract**: To provide: a resin composition which is capable of easily forming a film that has excellent thermoelectric conversion characteristics and flexibility; and a film having excellent thermoelectric conversion characteristics and flexibility, which is formed from the resin composition. A thermoelectric conversion material-containing resin composition is configured to contain (A) an insulating resin, (B) an inorganic thermoelectric conversion material, and (C) a charge transport material. A film is formed using this thermoelectric conversion material-containing resin composition by a well known method. It is preferable that the inorganic thermoelectric conversion material (B) is in the form of fine tubes or wires. Single-walled carbon nanotubes are particularly preferable as the inorganic thermoelectric conversion material (B).

(57) 要約: 熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムを容易に形成できる樹脂組成物と、当該樹脂組成物を用いて形成される熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムとを提供すること。 熱電変換材料含有樹脂組成物に、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とを含有させる。また、当該熱電変換材料含有樹脂組成物を用いて、周知の方法従ってフィルムを形成する。（Ｂ）無機熱電変換材料の形態としては、微細なチューブ状又はワイヤー上であるのが好ましい。（Ｂ）無機熱電変換材料としては、単層カーボンナノチューブが特に好ましい。

WO 2015/133536 A1

明　細　書

発明の名称 ：

熱電変換材料含有樹脂組成物、及び熱電変換材料含有樹脂組成物からなるフィルム

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換材料含有樹脂組成物、及び当該熱電変換材料含有樹脂組成物からなるフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換できる熱電変換材料が注目されている。そして、軽量で大面積の素子を形成したり、形状の制限なく各種装置に組み込みやすい素子を形成したりするために、柔軟性のあるフィルム状の熱電変換材料が求められている。

[0003] このような要求から、熱電変換材料について、従来、無機材料を中心に検討されていたところ、近年、有機材料に関する検討も活発化している。有機材料は、無機材料と比較して、一般的に、加工性及び可撓性に優れているためである。

[0004] 有機の熱電変換材料としては、例えばポリ（金属　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）が知られている（非特許文献１を参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0005] 非特許文献1：“Ｏｒｇａｎｉｃ　ｔｈｅｒｍｏｅｌｅｃｔｒｉｃ　ｍａｔｅｒｉａｌｓ　ａｎｄ　ｄｅｖｉｃｅｓ　ｂａｓｅｄ　ｏｎ　ｐ－　ａｎｄ　ｎ－ｔｙｐｅ　ｐｏｌｙ（ｍｅｔａｌ　１，１，２，２－ｅｔｈｅｎｅｔｅｔｒａｔｈｉｏｌａｔｅ）ｓ”，Ｙｉｍｅｎｇ　Ｓｕｎ，Ｐｅｎｇ　Ｓｈｅｎｇ，Ｃｈｏｎｇａｎ　Ｄｉ，Ｆｅｉ　Ｊｉａｏ，Ｗｅｉ　Ｘｕ，Ｄｏｎｇ　Ｑｉｕ，ａｎｄ　Ｄａｏｂｅｎ　Ｚｈｕ，Ａｄｖａｎｃｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ，２０１２，ｖｏｌ．２４，ｐ．９３２－９３７

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、非特許文献１に記載されるポリ（金属　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）は、製膜性が悪く、可撓性に優れるフィルムの形成が困難である。また、熱電変換素子への適用を考慮すると、ポリ（金属　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）には、さらなる導電性の向上が望まれる。

[0007] 本発明は、上記の課題に鑑みてなされたものであって、熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムを容易に形成できる樹脂組成物と、当該樹脂組成物を用いて形成される熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムとを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、熱電変換材料含有樹脂組成物に、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とを含有させることにより、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。より具体的には、本発明は以下の通りである。

[0009] （１）　（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とを含む、熱電変換材料含有樹脂組成物。

[0010] （２）　前記（Ｂ）無機熱電変換材料の形態が、平均径が０．５～３００ｎｍであり、アスペクト比（平均長／平均径）が１０以上のチューブ又はワイヤーである、（１）に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[0011] （３）　前記（Ｂ）無機熱電変換材料が単層カーボンナノチューブである、（２）に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[0012] （４）　前記（Ａ）絶縁性樹脂がポリオレフィン、及びハロゲン化ポリオレフィンからなる群より選択される１種以上である、（１）～（３）のいずれか１つに記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[0013] （５）　前記（Ａ）絶縁性樹脂がポリ塩化ビニルである、（４）に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[0014] （６）　（１）～（５）のいずれか１つに記載の熱電変換材料含有樹脂組成物を用いて形成されたフィルム。

[0015] （７）　（６）に記載のフィルムを備える、熱電変換素子。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムを容易に形成できる樹脂組成物と、当該樹脂組成物を用いて形成される熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムとを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] ≪熱電変換材料含有樹脂組成物≫

本発明に係る熱念変換材料含有樹脂組成物（以下、樹脂組成物とも記す。）は、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とを含む。また、樹脂組成物は、（Ｓ）有機溶剤を含む液状の組成物であってもよい。さらに、樹脂組成物は、（Ａ）絶縁性樹脂、（Ｂ）無機熱電変換材料、（Ｃ）電荷輸送材料、及び（Ｓ）有機溶剤の以外に、（Ｄ）他の成分として、従来から種々の樹脂組成物に配合されている、強化材、充填材、及び添加剤を含んでいてもよい。

以下、樹脂組成物が含む、必須又は任意の成分について説明する。

[0018] ＜（Ａ）絶縁性樹脂＞

（Ａ）絶縁性樹脂は、フィルム状に製膜可能なものであれば特に限定されず、従来からフィルム形成用途に用いられている絶縁性の樹脂から適宜選択することができる。（Ａ）絶縁性樹脂は、当業者に一般的に絶縁性の材料であると認識されているものであれば特に限定されない。（Ａ）絶縁性樹脂の電導率は、１Ｓ／ｃｍ以下が好ましい。また、（Ａ）絶縁性樹脂の熱伝導率は、０．５Ｗ／ｍＫ以下が好ましく、０．３Ｗ／ｍＫ以下がより好ましい。

[0019] （Ａ）絶縁性樹脂の好適な例としては、ポリプロピレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖低密度ポリエチレン、架橋ポリエチレン、超高分子量ポリエチレン、ポリブテン－１、ポリ－３－メチルペンテン、ポリ－４－メチルペンテン、エチレン－酢酸ビニル共重合体、エチレン－エチ

ルアクリレート共重合体、エチレン－プロピレン共重合体、ポリエチレンとノルボルネン等のシクロオレフィンとの共重合体等のポリオレフィン；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリフッ化ビニリデン、塩化ゴム、塩化ビニル－酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル－エチレン共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル－塩化ビニリデン－酢酸ビニル三元共重合体、塩化ビニル－アクリル酸エステル共重合体、塩化ビニル－マレイン酸エステル共重合体、塩化ビニル－シクロヘキシルマレイミド共重合体等のハロゲン化ポリオレフィン；石油樹脂；クマロン樹脂；ポリスチレン；ポリ酢酸ビニル；ポリメチルメタクリレート等のアクリル樹脂；ポリアクリロニトリル；ＡＳ樹脂、ＡＢＳ樹脂、ＡＣＳ樹脂、ＳＢＳ樹脂、ＭＢＳ樹脂、耐熱ＡＢＳ樹脂等のスチレン系樹脂；ポリビニルアルコール；ポリビニルホルマール；ポリビニルブチラール；ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート；ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレート；液晶ポリエステル（ＬＣＰ）；ポリヒドロキシブチレート、ポリカプロラクトン、ポリブチレンサクシネート、ポリエチレンサクシネート、ポリ乳酸、ポリリンゴ酸、ポリグリコール酸、ポリジオキサン、ポリ（２－オキセタノン）等の分解性脂肪族ポリエステル；ポリフェニレンオキサイド；ナイロン６、ナイロン１１、ナイロン１２、ナイロン６，６、ナイロン６，１０、ナイロン６Ｔ、ナイロン６Ｉ、ナイロン９Ｔ、ナイロンＭ５Ｔ、ナイロン６，１２、ナイロンＭＸＤ６、パラ系アラミド、メタ系アラミド等のナイロン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリアセタール樹脂；ポリフェニレンサルファイド；ポリウレタン；ポリイミド樹脂；ポリアミドイミド樹脂；ポリエーテルケトン樹脂；ポリエーテルエーテルケトン樹脂が挙げられる。これらの樹脂は２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0020] 以上例示した樹脂の中では、樹脂組成物の製膜性の点からポリオレフィン

、及びハロゲン化ポリオレフィンが好ましく、ポリ塩化ビニルが特に好ましい。

[0021] 樹脂組成物中の（Ａ）絶縁性樹脂の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。樹脂組成物中の（Ａ）絶縁性樹脂の含有量は、樹脂組成物中の（Ｓ）有機溶剤以外の成分の質量の総和に対する、（Ａ）絶縁性樹脂材料の質量の比率として、１～８０質量％が好ましく、１０～３０質量％がより好ましい。

[0022] ＜（Ｂ）無機熱電変換材料＞

（Ｂ）無機熱電変換材料は、従来から当業者に熱電変換能を有する無機材料であると認識されているものであれば特に限定されない。このような、材料の具体例としては、単層カーボンナノチューブ；酸化亜鉛、酸化スズ、チタン酸ストロンチウム、チタン酸バリウム、（Ｚｎ，Ａｌ）Ｏ、$NaCo_2O_4$、$Ca_3Co_4O_9$、$Bi_2Sr_2Co_2Oy$、及び硫化銀等の金属の酸化物や硫化物；Ｂｉ、Ｓｂ、Ａｇ、Ｐｂ、Ｇｅ、Ｃｕ、Ｓｎ、Ａｓ、Ｓｅ、Ｔｅ、Ｆｅ、Ｍｎ、Ｃｏ、及びＳｉから選択される少なくとも２種以上の元素を含む金属元素複合材料が挙げられる。金属元素複合材料の好適な例としては、ＢｉＴｅ系、ＢｉＳｂ系、ＢｉＳｂＴｅ系、ＢｉＳｂＳｅ系、ＣｏＳｂ系、ＰｂＴｅ系、ＴｅＳｅ系、及びＳｉＧｅ系の材料や、マグネシウムシリサイド系材料（Mg_2Si系材料）が挙げられる。

[0023] （Ｂ）無機熱電変換材料の形態は、（Ａ）絶縁性樹脂中に（Ｂ）無機熱電変換材料が良好に分散される限り特に限定されない。（Ｂ）無機熱電変換材料の形態としては、粒子状、チューブ状、又はワイヤー状であるのが好ましく、チューブ状、又はワイヤー状であるのが好ましい。チューブ状、又はワイヤー上の（Ｂ）無機熱電変換材料は、樹脂組成物を用いて形成されたフィルム中で点接触しやすいため、チューブ状、又はワイヤー上の（Ｂ）無機熱電変換材料を用いる場合、フィルム中でキャリア（電荷）が移動しやすい。

[0024] 無機熱電変換材料の形態が粒子状である場合、無機熱電変換材料の平均粒子径は、２ｎｍ～１００μｍが好ましく、２ｎｍ～１０μｍがより好ましい

。無機熱電変換材料の形態がチューブ状、又はワイヤー状である場合、当該チューブ又はワイヤーの平均径（単軸方向の平均長）は、０．５～３０００ｎｍであるのが好ましく、０．５～２０００ｎｍであるのがより好ましい。また、当該チューブ又はワイヤーのアスペクト比（平均長／平均径、平均長は長軸方向の平均長）は１０以上が好ましく、１０～２０００が好ましい。上記の平均粒子径、平均長、及び平均径は、粒子状の無機変換材料の電子顕微鏡観察画像から求められる数平均値である。

[0025] 樹脂組成物中の（Ｂ）無機熱電変換材料の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。樹脂組成物中の（Ｂ）無機熱電変換材料の含有量は、樹脂組成物中の（Ｓ）有機溶剤以外の成分の質量の総和に対する、（Ｂ）無機熱電変換材料の質量の比率として、４～７０質量％が好ましく、１０～４０質量％がより好ましい。

[0026] ＜（Ｃ）電荷輸送材料＞

（Ｃ）電荷輸送材料は、電子又は正孔を輸送するか、輸送を促進させる物質であって、樹脂組成物を用いて形成されるフィルムの熱電変換の効率を高める。樹脂組成物が、（Ｃ）電荷輸送材料を含むことにより、樹脂組成物を用いて形成されるフィルムの導電性及びパワーファクターが高まる。

[0027] （Ｃ）電荷輸送材料は、種々の用途において、電子又は正孔の輸送を促進させるために使用されている種々の物質を用いることができる。例えば、有機電界発光素子の構成材料や、光電変換素子の構成材料や、電子写真装置に使用される電子写真感光体が備える感光層の構成材料として使用される電荷輸送材料を、（Ｃ）電荷輸送材料として好適に使用することができる。

[0028] （Ｃ）電荷輸送材料の好ましい例としては、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノフェニル、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ビス（３－メチルフェニル）－〔１，１’－ビフェニル〕－４，４’－ジアミン（ＴＰＤ）、２，２－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）プロパン、１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）シクロヘキサン、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラ－ｐ－トリル－４，４’－ジアミノビフェ

ニル、１，１－ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）－４－フェニルシクロヘキサン、ビス（４－ジメチルアミノ－２－メチルフェニル）フェニルメタン、ビス（４－ジ－ｐ－トリルアミノフェニル）フェニルメタン、Ｎ，Ｎ’－ジフェニル－Ｎ，Ｎ’－ジ（４－メトキシフェニル）－４，４’－ジアミノビフェニル、Ｎ，Ｎ，Ｎ’，Ｎ’－テトラフェニル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ビス（ジフェニルアミノ）クオードリフェニル、Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリ（ｐ－トリル）アミン、４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）－４’－〔４－（ジ－ｐ－トリルアミノ）スチリル〕スチルベン；４－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノ－（２－ジフェニルビニル）ベンゼン；３－メトキシ－４’－Ｎ，Ｎ－ジフェニルアミノスチルベンゼン、Ｎ－フェニルカルバゾール、４，４’－ビス〔Ｎ－（１－ナフチル）－Ｎ－フェニルアミノ〕ビフェニル（ＮＰＤ）、及び４，４’，４”－トリス〔Ｎ－（３－メチルフェニル）－Ｎ－フェニルアミノ〕トリフェニルアミン（ＭＴＤＡＴＡ）等の芳香族アミン化合物；アントラセン、テトラセン、ペンタセン、ヘキサセン、ヘプタセン、クリセン、ピセン、フルミネン、ピレン、ペロピレン、ペリレン、テリレン、クオテリレン、コロネン、オバレン、サーカムアントラセン、ビスアンテン、ゼスレン、ヘプタゼスレン、ピランスレン、ビオランテン、イソビオランテン、サーコビフェニル、及びアントラジチオフェン、並びにこれらの誘導体等の縮合多環芳香族化合物；テトラチアフルバレン化合物、キノン化合物、及びテトラシアノキノジメタン等のシアノ化合物等の共役系化合物；テトラチアフルバレン－テトラシアノキノジメタン錯体、及びポリ（ニッケル　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）等のポリ（金属　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）のドデシルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラジメチルアンモノプロパスルホナート塩等の錯体が挙げられる。これらの（Ｃ）電荷輸送材料は、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0029] 上記の（Ｃ）電荷輸送材料の具体例の中では、熱電変換特性に優れるフィルムを形成できる樹脂組成物を得やすいことから、テトラチアフルバレン、

テトラチアフルバレン－テトラシアノキノジメタン錯体、及びポリ（ニッケル　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）のドデシルトリメチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、又はテトラジメチルアンモノプロパスルホナート塩からなる群より選択される１種以上が好ましい。

[0030] 樹脂組成物中の（Ｃ）電荷輸送材料の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。樹脂組成物中の（Ｃ）電荷輸送材料の含有量は、樹脂組成物中の（Ｓ）有機溶剤以外の成分の質量の総和に対する、（Ｃ）電荷輸送材料の質量の比率として、１５～９５質量％が好ましく、３０～７０質量％がより好ましい。

[0031] ＜（Ｓ）有機溶剤＞

樹脂組成物を用いてキャストフィルムを形成する場合、樹脂組成物は（Ｓ）有機溶剤を含んでいてもよい。（Ｓ）有機溶剤の種類、（Ａ）絶縁性樹脂を均一に溶解可能なものであれば特に限定されない。このため（Ｓ）有機溶剤の種類は、（Ａ）絶縁性樹脂の種類に応じて適宜選択される。なお、（Ｂ）無機熱電変換材料、及び（Ｃ）電荷輸送材料は、必ずしも（Ｓ）有機溶剤に可溶である必要はない。

[0032] （Ｓ）有機溶剤の好適な例としては、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、アニソール、トリメチルベンゼン、ｐ－フルオロフェノール、ｐ－クロロフェノール、ｏ－クロロフェノール、及びパーフルオロフェノール等の芳香族溶媒；テトラヒドロフラン、ジオキサン、シクロペンチルモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、及び酢酸－３－メトキシブチル等のエーテル類；シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、及びジイソブチルケトン等のケトン類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、Ｎ，Ｎ－ジエチルホルムアミド、２－ピロリドン、Ｎ－

メチル－２－ピロリドン、Ｎ－エチル－２－ピロリドン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、Ｎ，Ｎ，Ｎ，Ｎ－テトラメチル尿素、Ｎ－メチル－ε－カプロラクタム、及びヘキサメチルリン酸ントリアミド等の含窒素極性有機溶剤；酢酸エチル、酢酸メチル、酢酸－ｎ－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸－ｎ－ブチル、酢酸－ｎ－ペンチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸－ｎ－ブチル、γ－ブチロラクトン、及びγ－バレロラクトン等のエステル類が挙げられる。これらの（Ｓ）有機溶剤は、２種以上を組み合わせて用いることができる。

[0033] 樹脂組成物が（Ｓ）有機溶剤を含む場合の、樹脂組成物中の（Ｓ）溶剤以外の成分の含有量は、樹脂組成物全量の質量に対して、０．１～５０質量％が好ましく、０．１～３０質量％がより好ましく、０．１～２０質量％が特に好ましい。

[0034] ＜（Ｄ）その他の成分＞

樹脂組成物は、多様な目的で使用されている種々の樹脂組成物に従来から配合されている強化材や充填材、及び種々の添加剤から選択される１種以上の成分を含んでいてもよい。添加剤の具体例としては可塑剤、分散剤、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、造核剤、及び難燃剤等が挙げられる。これらの強化材、充填材、及び添加剤の使用量は、フィルムを形成する際の製膜性等を考慮しつつ、従来の樹脂組成物におけるこれらの強化材、充填材、及び添加剤の使用量の範囲内で適宜選択される。

[0035] ≪樹脂組成物の製造方法≫

樹脂組成物の製造方法は、以上説明した成分を均一に混合できれば特に限定されない。樹脂組成物が（Ｓ）有機溶剤を含まない場合、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ａ）絶縁性樹脂以外の成分とを、二本ロール、三本ロール、加圧ニーダー、バンバリーミキサー、単軸押出機、及び二軸押出機等の溶融混練装置を用いて均一に混合して、樹脂組成物が得られる。

[0036] 樹脂組成物が（Ｓ）有機溶剤を含有する場合、樹脂組成物に含まれる（Ｓ）有機溶剤以外の所定の成分を、有機溶剤中に超音波ホモジナイザー等を用

いて均一に混合又は溶解させることによって、樹脂組成物が得られる。この場合、（Ｓ）有機溶剤に各成分を混合又は溶解させる際に、（Ｓ）有機溶剤の過度の揮発や、各成分の熱分解が生じない程度の範囲の温度に、（Ｓ）有機溶剤を加熱してもよい。

[0037] ≪フィルム形成方法≫

以上説明した樹脂組成物を用いてフィルムを形成する方法は特に限定されない。フィルムの製造方法は、樹脂組成物の性状や、樹脂組成物に含まれる樹脂の種類に応じて、公知の方法から適宜選択される。

[0038] 上記の樹脂組成物が（Ｓ）有機溶剤を含まない固体の組成物である場合、周知の方法に従って、フィルムを形成することができる。好適なフィルム形成方法としては、インフレーション法、Ｔダイ法、及びカレンダー法等が挙げられる。

[0039] 上記の樹脂組成物が（Ｓ）有機溶剤を含む液状の組成物である場合、液状の樹脂組成物を、基材上に塗布又は流涎した後、基材上に形成された樹脂組成物の被膜から（Ｓ）有機溶剤を除去して、樹脂組成物のフィルムが形成される。樹脂組成物の被膜から（Ｓ）有機溶剤を除去する方法は特に限定されず、当該被膜を加熱する方法や、当該被膜を室温下又は加熱下に減圧雰囲気に置く方法等が挙げられる。

[0040] 上記の方法で形成されるフィルムの膜厚は特に限定されないが、０．１μｍ～１０ｍｍが好ましく、１μｍ～３ｍｍがより好ましい。

[0041] また、上記の方法により形成されるフィルムに対して、フィルムと、後述の特定の種類の処理液とを接触させる処理を施すことも好ましい。処理液としては、有機溶剤、糖類の水溶液、酸又は塩基を含む水溶液が好ましく使用される。フィルムに対してかかる処理を施すことにより、フィルムの導電率を向上させることができる。上記の接触処理において、処理液としては、フィルムを膨潤させたり、劣化させたりしないものが選択される。フィルムと処理液とを接触させる方法は特に限定されないが、例えば、処理液のフィルムへの塗布や、フィルムの処理液への浸漬等が挙げられる。

[0042] 上記の接触処理に使用できる処理液の好適な例としては、有機溶剤ではメタノール、エタノール、ｎ－プロパノール、イソプロパノール、ｎ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｎ－ヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコール、及びグリセリン等の脂肪族アルコール類；トルエン、キシレン、及びエチルベンゼン、等の芳香族溶媒；ジエチルエーテル、ジ－ｎ－プロピルエーテル、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類が挙げられる。水溶液ではグルコースやキシリトールのような糖類を含んだもの、塩酸や硫酸といった酸や塩基を含んだものが挙げられる。

[0043] 上記の樹脂組成物を用いて、上記の方法に従って形成されるフィルムは、熱電変換特性及び可撓性に優れる。このため、当該フィルムは、熱電変換素子の構成要素として好適に利用される。

実施例

[0044] 以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0045] 〔調製例１〕

（ポリ（ニッケル　１，１，２，２－エテンテトラチオラート）（可溶化ＰＥＴＴ）の調製）

１，３，４，６－テトラチアペンタレン－２，５－ジオン（ＴＰＤ、試薬、東京化成工業株式会社製）１ｇ、ナトリウムメトキシド（試薬、和光純薬工業株式会社製）１．２ｇ、及びドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド（ＤＴＡＢ、試薬、和光純薬工業株式会社）６．８ｇを、メタノール２００ｍＬ中に溶解させた。得られた溶液を、１２時間加熱還流させた。次いで、溶液中に塩化ニッケル（ＩＩ）無水（試薬、和光純薬工業株式会社製）０．６３ｇを加えた。塩化ニッケル（ＩＩ）無水の添加後、さらに、溶液を１２時間加熱還流させた。１２時間還流後、溶液を室温下に１２時間静置し、沈殿を生成させた。生成した黒色の沈殿物を吸引ろ過により回収した。回収された沈殿物を、メタノール２Ｌ、水２Ｌ、及びジエチルエーテル５０ｍＬ

を順に用いて洗浄した後、乾燥させて、可溶化ＰＥＴＴを得た。

[0046] 得られた可溶化ＰＥＴＴの元素組成を分析したところ、その元素組成は、Ｎｉ：１５．２５質量％、Ｎａ：０．４８質量％、Ｓ：３８．５６質量％、Ｃ：３０．７６質量％、Ｎ：１．４９質量％、Ｈ：４．３８質量％であった。この結果から、得られた可溶化ＰＥＴＴが、ナトリウムメトキシドに由来するナトリウムイオンと、ＤＴＡＢに由来するドデシルトリメチルアンモニウムイオンとを含んでいることが分かる。

[0047] また、得られた可溶化ＰＥＴＴのジメチルスルホキシドやＮ－メチル－２－ピロリドン等の極性有機溶剤に対する溶解性を確認したところ、得られた可溶化ＰＥＴＴとこれらの極性有機溶剤を用いて、濃度約３質量％の溶液を調製可能であることが分かった。

[0048] 〔調製例２〕

（電荷移動錯体（ＴＴＦ－ＴＣＮＱ）の調製）

７，７，８，８－テトラシアノキノジメタン（ＴＣＮＱ、試薬、東京化成工業株式会社製）１０２０．８７ｍｇを、アセトニトリル２５０ｍＬに加え、室温下で１２時間撹拌してＴＣＮＱのアセトニトリル溶液を得た。次いで、テトラチアフルバレン（ＴＴＦ、試薬、東京化成工業株式会社製）１０２１．８８ｍｇをアセトニトリル６０ｍｇに加えた後、室温で１０分間超音波を照射して、ＴＴＦのアセトニトリル溶液を得た。

得られたＴＣＮＱのアセトニトリル溶液と、ＴＴＦのアセトニトリル溶液と混合した後、室温で３０分間撹拌した。撹拌により、アセトニトリル中に黒色の沈殿が生成した。沈殿をろ過により回収した後、乾燥させた。乾燥させた沈殿をアセトニトリルで洗浄した後、８０℃で１５時間真空下に乾燥させて、電荷移動錯体（ＴＴＦ－ＴＣＮＱ）１９０５．５０ｍｇ（収率９３．３％）を得た。

[0049] 以下、実施例及び比較例において、（Ａ）成分である絶縁性樹脂として、下記のＰＶＣ及びＰＩを用いた。

ＰＶＣ：ポリ塩化ビニル（試薬、和光純薬工業株式会社製）

ＰＩ：ポリイミド（Ｓｏｌｐｉｔ　Ａ、ソルピー工業株式会社製）

[0050] 以下、実施例及び比較例において、（Ｂ）成分である無機熱電変換材料として、Ｂ１及びＢ２を用いた。

Ｂ１：単層カーボンナノチューブ（Ｐｕｒｅ　Ｔｕｂｅｓ（商品名）、Ａｌｄｒｉｃｈ社製、平均長１μｍ、平均径１．４ｎｍ）を用いた。

Ｂ２：単層カーボンナノチューブ（Ｓｉｎｇｌｅ－Ｗａｌｌｅｄ　Ｃａｒｂｏｎ　Ｎａｎｏｔｕｂｅｓ、平均径０．８ｎｍ、Ａｌｄｒｉｃｈ社製）

[0051] 以下、実施例及び比較例において、（Ｃ）成分である電荷輸送材料として、以下のＣ１～Ｃ３を用いた。

Ｃ１：調製例１で得られたＰＥＴＴ

Ｃ２：調製例２で得られた電荷移動錯体（ＴＴＦ－ＴＣＮＱ）

Ｃ３：テトラチアフルバレン（ＴＴＦ、試薬、東京化成工業株式会社製）

[0052] 各実施例及び比較例について、得られたフィルム、又はシートをメタノール処理（ＭｅＯＨ処理）する場合、メタノール処理は以下の方法に従って行った。

[0053] ＜メタノール処理方法＞

まず、フィルム、又はシートをメタノール中に３０分間浸漬させた。次いで、フィルム、又はシートをメタノール中から引き揚げ、７０℃のホットプレート上で１５分間加熱して、フィルム又はシート乾燥させた。

[0054] 各実施例及び比較例で得られた、フィルム、シート、又はブロックについて、それぞれ３４０Ｋでの、ゼーベック係数（Ｓ）、導電率（σ）、及びパワーファクター（ＰＦ）を、熱電特性評価装置ＺＥＭ－３を用いて測定した。これらの測定結果を表１に記す。

[0055] また、各実施例及び比較例で得られた、フィルム、又はシートを手で触れ、崩壊、破れ、裂け等が容易に生じるか否かを確認した。製膜性について、フィルム、又はシートを手で触れた場合に、崩壊、破れ、裂け等が容易に生じる場合を「×」と評価し、崩壊、破れ、裂け等が容易に生じない場合を「○」と評価した。これらの評価結果を表１に記す。

[0056] 〔比較例１及び２〕

試薬として購入したシート状のＢ１を、４ｍｍ×１６ｍｍの大きさに切り取り、石英基板に張り付けて、ＺＥＭ－３で熱電特性を測定した。膜の厚さは１８μｍであった。

比較例１で得たシートについてはメタノール処理を施さず、比較例２で得たシートについてはメタノール処理を施した。

[0057] 〔比較例３及び４〕

（Ａ）成分の含有量と、（Ｃ）成分の含有量との比率が、表１に記載の比率であり、分散液中の（Ａ）成分の含有量と、（Ｃ）成分の含有量との合計が０．５質量％となるように、（Ａ）成分及び（Ｃ）成分を、Ｎ－メチル－２－ピロリドンと均一に混合して、分散液を得た。（Ａ）成分及び（Ｃ）成分としては、表１に記載の種類のものを用いた。得られた分散液を石英基板上にキャストした後、石英基板を６０℃で１０時間加熱して、膜厚８μｍのフィルムを得た。

比較例３で得たシートについてはメタノール処理を施さず、比較例４で得たシートについてはメタノール処理を施した。

[0058] 〔比較例５～７〕

（Ａ）成分の含有量と、（Ｂ）成分の含有量との比率が、表１に記載の比率であり、分散液中の（Ａ）成分の含有量と、（Ｂ）成分の含有量の合計が０．５質量％となるように、（Ａ）成分及び（Ｂ）成分を、Ｎ－メチル－２－ピロリドンと均一に混合して、分散液を得た。（Ａ）成分及び（Ｂ）成分としては、表１に記載の種類のものを用いた。得られた分散液を石英基板上にキャストした後、石英基板を６０℃で１０時間加熱して、膜厚７μｍのフィルムを得た。

比較例５及び６で得たシートについてはメタノール処理を施さず、比較例７で得たシートについてはメタノール処理を施した。

[0059] 比較例５で得られたフィルムについては、熱伝導率κ（Ｗ／ｍｋ）を測定し、無次元性能指数（ＺＴ）を求めた。

熱伝導率κを測定する際、フィルムの比熱Ｃｐ（Ｊ／ｇＫ、２５℃）は、示差走査熱量計（ＤＳＣ　２０４　Ｆ１　Ｐｈｏｅｎｉｘ、ネッチジャパン社製）を用いて測定した。フィルムの熱拡散率α（ｍｍ^2／Ｓ、２５℃）は、ナノフラッシュアナライザー（ＬＦＡ　４４７／２－４／ＩｎＳｂ　ＮａｎｏＦｌａｓｈ　Ｘｅ、ネッチジャパン社製）を用いて測定した。フィルムの密度ρ（ｇ／ｃｍ^3）は、アルキメデス法で測定した。測定された各値は、以下の通りである。

Ｃｐ：０．８８（Ｊ／ｇＫ、２５℃）

α：０．０７９（ｍｍ^2／Ｓ、２５℃）

ρ：０．８３（ｇ／ｃｍ^3）

[0060] 上記の測定値から、下式に従って求めたκの値は、０．０５８（Ｗ／ｍＫ）であった。

（熱伝導率算出式）

$\kappa = \alpha \times Cp \times \rho$

[0061] 上記のκの値と、表１に記載される、ゼーベック係数（Ｓ）、及び導電率（σ）の値から、下式に従って、無次元性能指数（ＺＴ）を算出した。算出されたＺＴの値は、７０℃において０．０２であった。

（無次元性能指数算出式）

$ZT = (S^2 \times \sigma \times T) \div \kappa$（Ｔは絶対温度）

[0062] 〔比較例８〕

調製例２で得られた電荷移動錯体（ＴＴＦ－ＴＣＮＱ、Ｃ２）をめのう乳鉢で粉砕した。電荷移動錯体（Ｃ２）１１０．３４ｍｇを、ペレット作成用の金型に充填した後、電荷移動錯体（Ｃ２）の粉末をプレス機でプレスして、１０ｍｍ×３．０ｍｍ×２．３ｍｍのブロック状のペレットを得た。比較例８ではペレットを作成委したため、製膜性の評価を行わなかった。

比較例８で得たペレットについてはメタノール処理を施さなかった。

[0063] 〔比較例９〕

（Ｂ）成分（単層カーボンナノチューブ、Ｂ１）４．２２ｍｇ、及び（Ｃ

）成分（ＴＴＦ、Ｃ３）５．２７ｍｇを、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２ｍＬと均一に混合して分散液を得た。得られた分散液を石英基板上にキャストした後、石英基板を８０℃で２時間加熱した。次いで、石英基板を１１０℃で３０分間加熱して、膜厚６．３μｍのフィルムを得た。

比較例９で得たペレットについてはメタノール処理を施さなかった。

[0064] 〔実施例１～３〕

（Ａ）成分の含有量と、（Ｂ）成分の含有量と、（Ｃ）成分の含有量との比率が、表１に記載の比率であり、分散液中の（Ａ）成分の含有量と、（Ｂ）成分の含有量と、（Ｃ）成分の含有量との合計が０．５質量％となるように、（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分を、Ｎ－メチル－２－ピロリドンと均一に混合して、分散液を得た。（Ａ）成分、（Ｂ）成分、及び（Ｃ）成分としては、表１に記載の種類のものを用いた。得られた分散液を石英基板上にキャストした後、石英基板を６０℃で１０時間加熱して、膜厚６．８μｍのフィルムを得た。

実施例１で得たシートについてはメタノール処理を施さず、実施例２及び３で得たシートについてはメタノール処理を施した。

[0065] 実施例１で得たフィルムについて、比較例５と同様に熱伝導率κ（Ｗ／ｍｋ）を測定し、無次元性能指数（ＺＴ）の値を算出した。その結果、実施例１で得たフィルムのＺＴの値は、３４３Ｋで０．３１であった。

[0066] 〔実施例３〕

ＰＶＣを、ＰＩに変えることの他は、実施例２と同様にして、ＣＮＴと、ＰＥＴＴと、樹脂とを、実施例２と同濃度でＮＭＰ中に含む塗布液を得た。得られた塗布液を用いて、実施例２と同様にして、フィルム形成と、フィルムのメタノール処理とを行った。

[0067] 〔実施例４〕

（Ａ）成分（ＰＶＣ）１．３６ｍｇと、（Ｂ）成分（単層カーボンナノチューブ、Ｂ２）３．６１ｍｇ、及び（Ｃ）成分（ＴＴＦ、Ｃ３）４．５２ｍｇを、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２ｍＬと均一に混合して分散液を得た

。得られた分散液を石英基板上にキャストした後、石英基板を８０℃で２時間加熱した。次いで、石英基板を１１０℃で３０分間加熱して、膜厚４．８μｍのフィルムを得た。

実施例４で得たフィルムについてはメタノール処理を施さなかった。

[0068] 〔実施例５〕

（Ａ）成分（ＰＶＣ）１．３６ｍｇと、（Ｂ）成分（単層カーボンナノチューブ、Ｂ１）３．６１ｍｇ、及び（Ｃ）成分（ＴＴＦ－ＴＣＮＱ、Ｃ２）４．５２ｍｇを、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド２ｍＬと均一に混合して分散液を得た。得られた分散液を石英基板上にキャストした後、石英基板を８０℃で２時間加熱した。次いで、石英基板を１１０℃で３０分間加熱して、膜厚６．７μｍのフィルムを得た。

実施例５で得たフィルムについてはメタノール処理を施さなかった。

[0069] [表1]

	組成物組成			MeOH	評価			
	(A)成分	(B)成分	(C)成分					
	種類/質量%	種類/質量%	種類/質量%	処理	製膜性	S [μVK^{-1}]	σ [Scm^{-1}]	PF [μWm^{-1}K^{-1}]
比較例1	－	B1/100	－	無	×	38	682	99.4
比較例2	－	B1/100	－	有	×	31	608	57.6
比較例3	PVC/23.1	－	C1/76.9	無	○	-33	4.4×10^{-3}	4.8×10^{-4}
比較例4	PVC/23.1	－	C1/76.9	有	○	-21	8.9×10^{-3}	3.9×10^{-4}
比較例5	PVC/61.9	B1/38.1	－	無	○	32	27.6	2.8
比較例6	PVC/27.3	B1/72.7	－	無	○	28	37.5	2.9
比較例7	PVC/27.3	B1/72.7	－	有	○	40	43.6	6.9
比較例8	－	－	C2/100	無	－	-39	105.5	15.8
比較例9	－	B1/44.5	C3/55.5	無	○	41	89.7	15.1
実施例1	PVC/14.3	B1/38.1	C1/47.6	無	○	30	421	40.3
実施例2	PVC/14.3	B1/38.1	C1/47.6	有	○	31	598	57.2
実施例3	PI/14.3	B1/38.1	C1/47.6	有	○	34	205	23.5
実施例4	PVC/14.3	B2/38.1	C3/47.6	無	○	54	96.9	28.7
実施例5	PVC/14.3	B1/38.1	C2/47.6	無	○	33	227.8	30.7

[0070] 比較例１及び２によれば、（Ｂ）無機熱電変換材料として単層カーボンナノチューブのみを用いる場合、可撓性に優れるフィルムを形成できないことが分かる。

[0071] 比較例３及び４によれば、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｃ）電荷輸送材料とからなる樹脂組成物を用いる場合、（Ｃ）電荷輸送材料が熱電変換能を有する材料であっても、熱電変換特性に優れるフィルムを形成できないことが分かる。

[0072] 比較例５～７によれば、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料とからなる樹脂組成物を用いる場合、熱電変換特性に優れるフィルムを形成できないことが分かる。また、比較例１及び２と、比較例５～７との比較によれば、（Ｂ）無機熱電変換材料自体が優れた熱電変換特性を備えていても、（Ｂ）無機熱電変換材料が（Ａ）絶縁性樹脂からなるマトリックス中に分散されることによって、フィルムの熱電変換特性が大きく損なわれることが分かる。

[0073] 比較例８によれば、（Ｃ）無機熱電変換材料のみを用いる場合、可撓性に優れるフィルムを形成できないことが分かる。

[0074] 比較例９によれば、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とからなる樹脂組成物を用いる場合、熱電変換特性にやや劣るフィルムしか形成できないことが分かる。

[0075] 実施例１～５によれば、（Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とを含む樹脂組成物を用いてフィルムを形成する場合、熱電変換特性及び可撓性に優れるフィルムを形成できることが分かる。

[0076] 実施例１と実施例２との比較によれば、メタノール等の有機溶剤で樹脂組成物からなるフィルムを処理する場合、フィルムの導電性が高まることと、それにともないフィルムのパワーファクター（ＰＦ）が高まることとが分かる。つまり、実施例１及び実施例２から、所定の成分を含む樹脂組成物からなるフィルムを、特定の種類の処理液で処理する場合に、フィルムの熱電変換特性を高められることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）絶縁性樹脂と、（Ｂ）無機熱電変換材料と、（Ｃ）電荷輸送材料とを含む、熱電変換材料含有樹脂組成物。

[請求項2] 前記（Ｂ）無機熱電変換材料の形態が、平均径が０．５～３０００ｎｍであり、アスペクト比（平均長／平均径）が１０以上のチューブ又はワイヤーである、請求項１に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[請求項3] 前記（Ｂ）無機熱電変換材料が単層カーボンナノチューブである、請求項２に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[請求項4] 前記（Ａ）絶縁性樹脂がポリオレフィン、及びハロゲン化ポリオレフィンからなる群より選択される１種以上である、請求項１～３のいずれか１項に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[請求項5] 前記（Ａ）絶縁性樹脂がポリ塩化ビニルである、請求項４に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか１項に記載の熱電変換材料含有樹脂組成物を用いて形成されたフィルム。

[請求項7] 請求項６に記載のフィルムに対して、脂肪族アルコール類、芳香族溶媒、エーテル類、糖類の水溶液、及び酸又は塩基を含む水溶液からなる群より選択される処理液を接触させる処理を施して得られたフィルム。

[請求項8] 請求項６又は７に記載のフィルムを備える、熱電変換素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/056400

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01L35/24(2006.01)i, *B82Y30/00*(2011.01)i, *C01B31/02*(2006.01)i, *C08K7/06*(2006.01)i, *C08L23/00*(2006.01)i, *C08L27/06*(2006.01)i, *C08L101/00*(2006.01)i, *H01L35/14*(2006.01)i, *H01L35/22*(2006.01)i, *H01L35/34*(2006.01)i,

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01L35/24, B82Y30/00, C01B31/02, C08K7/06, C08L23/00, C08L27/06, C08L101/00, H01L35/14, H01L35/22, H01L35/34, H01L51/00, H01L51/30

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-29932 A (Nippon Valqua Industries, Ltd.), 13 February 2014 (13.02.2014), paragraphs [0020] to [0050]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-8
Y	JP 2006-128444 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 18 May 2006 (18.05.2006), paragraphs [0022] to [0024] (Family: none)	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
24 March 2015 (24.03.15)	31 March 2015 (31.03.15)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 2009)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/056400

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
(International Patent Classification (IPC))

H01L51/00(2006.01)i, *H01L51/30*(2006.01)i

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０５６４００

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/24(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B31/02(2006.01)i, C08K7/06(2006.01)i, C08L23/00(2006.01)i, C08L27/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L35/14(2006.01)i, H01L35/22(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01L35/24, B82Y30/00, C01B31/02, C08K7/06, C08L23/00, C08L27/06, C08L101/00, H01L35/14, H01L35/22, H01L35/34, H01L51/00, H01L51/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１５年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１５年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１５年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2014-29932 A (日本バルカー工業株式会社) 2014.02.13, 段落【0020】－【0050】, 第1-2図 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2006-128444 A (株式会社豊田中央研究所) 2006.05.18, 段落【0022】－【0024】 (ファミリーなし)	1-8

☐　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	国際調査報告の発送日
２４．０３．２０１５	３１．０３．２０１５

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　５Ｆ　４０６５
羽鳥　友哉
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３５１６