

(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
2018年1月18日(18.01.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/012370 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 35/22 (2006.01) H01L 35/24 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01) H01L 51/00 (2006.01)
C01B 32/159 (2017.01) H01L 51/30 (2006.01)
C01B 32/174 (2017.01)

奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 野村公篤(NOMURA Kimiatsu); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024673

(22) 国際出願日: 2017年7月5日(05.07.2017)

(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 2016-136910 2016年7月11日(11.07.2016) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).

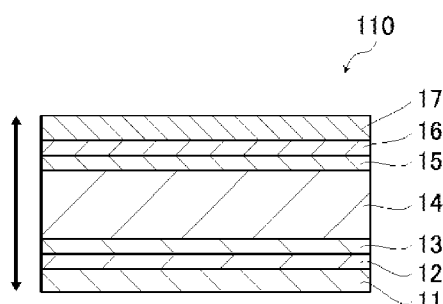
(72) 発明者: 杉浦 寛記(SUGIURA Hiroki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 金澤 吉憲(KANAZAWA Yoshinori); 〒2588577 神

(74) 代理人: 渡辺 望稔, 外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町2丁目3番3号 友泉岩本町ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: n-TYPE SEMICONDUCTOR LAYER, THERMOELECTRIC CONVERSION LAYER, THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE, AND COMPOSITION FOR FORMING n-TYPE SEMICONDUCTOR LAYER

(54) 発明の名称: n型半導体層、熱電変換層、熱電変換素子、熱電変換モジュール、及びn型半導体層形成用組成物



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing: a semiconductor layer (n-type semiconductor layer) that has excellent thermoelectric conversion performance and exhibits n-type semiconductor characteristics; a thermoelectric conversion layer comprising the n-type semiconductor layer; a composition for forming the n-type semiconductor layer; a thermoelectric conversion element having said thermoelectric conversion layer as an n-type thermoelectric conversion layer; and a thermoelectric conversion module. The n-type semiconductor layer according to the present invention contains a nano-carbon material and an onium salt represented by a specific structure.

(57) 要約: 本発明の課題は、熱電変換性能に優れ、且つ、n型特性を示す半導体層(n型半導体層)を提供する。また、上記n型半導体層からなる熱電変換層、及び、n型半導体層形成用組成物を提供する。また、上記熱電変換層をn型熱電変換層として有する熱電変換素子、及び熱電変換モジュールを提供することである。本発明のn型半導体層は、ナノ炭素材料と、特定の構造で表わされるオニウム塩と、を含有する。

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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

n 型半導体層、熱電変換層、熱電変換素子、熱電変換モジュール、及び n 型半導体層形成用組成物

技術分野

[0001] 本発明は、n 型半導体層、熱電変換層、熱電変換素子、熱電変換モジュール、及び n 型半導体層形成用組成物に関する。

背景技術

[0002] 熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換することができる熱電変換材料が、熱によって発電する発電素子又はペルチェ素子のような熱電変換素子に用いられている。熱電変換素子は、熱エネルギーを直接電力に変換することができ、可動部を必要とせず、例えば、体温で作動する腕時計、僻地用電源、又は宇宙用電源等に用いられている。

[0003] 熱電変換材料の変換効率は下記の無次元性能指数 ZT によって表される。この無次元性能指数 ZT は、下記式 (A) で示され、熱電変換性能の向上には、ゼーベック係数（絶対温度 1 K 当りの熱起電力） S 及び導電率 σ の向上、熱伝導率 κ の低減が重要である。

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

式 (A) において、 S (V/K)：絶対温度 1 K 当りの熱起電力（ゼーベック係数）

σ (S/m)：導電率

κ (W/mK)：熱伝導率

T (K)：絶対温度

[0004] 熱電変換材料には、大きく分けて、p 型熱電変換材料と n 型熱電変換材料の 2 種類があり、このうち n 型熱電変換材料としては、一般的に、ビスマステルル、ニッケル等の無機材料が知られている。しかしながら、無機材料は材料自体が高価であったり、有害物質を含んでいたり、更に、熱電変換素子

への加工工程が複雑である等の問題を有している。

そこで、近年、カーボンナノチューブ（以後、「CNT」とも称する）に代表される炭素材料を用いる技術が提案されており、例えば、特許文献１では、ドーパントとして特定構造のオニウム塩を用いてCNTを還元することにより、n型熱電変換材料を作製する技術を開示している。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：特開２０１６－００９８５１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 一方、近年、熱電変換素子が使用される機器の性能向上のために、熱電変換素子の熱電変換性能のより一層の向上が求められている。

このようななか、本発明者らは、特許文献１の記載をもとにCNTに水酸化テトラブチルアンモニウム塩（オニウム塩）を添加した熱電変換材料を用いてn型の熱電変換層を作製したところ、導電率 σ は高いものの、これに相反してゼーベック係数 S が低くなることを明らかとした。更に、高い導電率 σ に比例して熱伝導率 κ が高くなり、性能指数 Z （ $Z = S^2 \cdot \sigma / \kappa$ で表される（単位：1/K））が昨今の要求よりも低くなり過ぎることを明らかとした。

[0007] 本発明は、上記実情に鑑みて、熱電変換性能に優れ、且つ、n型特性を示す半導体層（n型半導体層）を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記n型半導体層からなる熱電変換層、及び、n型半導体層形成用組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、上記熱電変換層をn型熱電変換層として有する熱電変換素子、及び熱電変換モジュール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、上記課題を達成すべく鋭意検討した結果、後述する式（１

）で表されるオニウム塩をナノ炭素材料のドーパントとして用いることで上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、以下の構成により上記目的を達成することができることを見出した。

[0009] (1) ナノ炭素材料と、後述する式(1)で表わされるオニウム塩と、を含有する、 n 型半導体層。

(2) 上記 X^- が、 Cl^- 、 Br^- 、又は I^- である、(1)に記載の n 型半導体層。

(3) 上記 X^- が、 Cl^- 、又は Br^- である、(1)又は(2)に記載の n 型半導体層。

(4) 上記ナノ炭素材料は、大気下 $600^{\circ}C$ における重量減少率が20%以下である、(1)～(3)のいずれかに記載の n 型半導体層。

(5) 上記ナノ炭素材料が、カーボンナノチューブである、(1)～(4)のいずれかに記載の n 型半導体層。

(6) 上記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブを主成分として含有する、(5)に記載の n 型半導体層。

(7) 膜密度が 0.45 g cm^{-3} 以上である、(1)～(6)のいずれかに記載の n 型半導体層。

(8) (1)～(7)のいずれかに記載の n 型半導体層からなる、熱電変換層。

(9) (8)に記載の熱電変換層を備えた、熱電変換素子。

(10) (9)に記載の熱電変換素子を複数個備えた、熱電変換モジュール。

(11) ナノ炭素材料と、後述する式(1)で表わされるオニウム塩と、を含有する、 n 型半導体層形成用組成物。

(12) 上記 X^- が、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、又は I^- である、(11)に記載の n 型半導体層形成用組成物。

(13) 上記 X^- が、 Cl^- 、又は Br^- である、(11)又は(12)に

記載の n 型半導体層形成用組成物。

(14) 上記ナノ炭素材料は、大気下 600℃における重量減少率が 20%以下である、(11)～(13)のいずれかに記載の n 型半導体層形成用組成物。

(15) 上記ナノ炭素材料が、カーボンナノチューブである、(11)～(14)のいずれかに記載の n 型半導体層形成用組成物。

(16) 上記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブを主成分として含む、(15)に記載の n 型半導体層形成用組成物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、熱電変換性能に優れ、且つ、n 型特性を示す半導体層（n 型半導体層）を提供することができる。

また、本発明によれば、上記 n 型半導体層からなる熱電変換層、及び、n 型半導体層形成用組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、上記熱電変換層を n 型熱電変換層として有する熱電変換素子、及び熱電変換モジュールを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の熱電変換素子の第 1 実施態様の断面図である。

[図2]本発明の熱電変換素子の第 2 実施態様の断面図である。

[図3A]本発明の熱電変換素子の第 3 実施態様の概念図（上面図）である。

[図3B]本発明の熱電変換素子の第 3 実施態様の概念図（正面図）である。

[図3C]本発明の熱電変換素子の第 3 実施態様の概念図（底面図）である。

[図4]本発明の熱電変換素子の第 4 実施態様の概念図である。

[図5]本発明の熱電変換素子の第 5 実施態様の概念図である。

[図6A]CNT 膜中の CNT の配向性（水平配向性）を測定する方法を説明する模式図である。

[図6B]CNT 膜中の CNT の配向性（面内配向性）を測定する方法を説明する模式図である。

[図7]実施例で作製する熱電変換モジュールの模式図である。

[図8]熱電変換モジュールの出力を測定する装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明のn型半導体層、熱電変換層、熱電変換素子、熱電変換モジュール、及びn型半導体層形成用組成物（特に、熱電変換層形成用組成物）について説明する。

なお、本明細書において、「（メタ）アクリレート」はアクリレート及びメタクリレートの双方又はいずれかを表すものであり、これらの混合物をも包含するものである。

また、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。なお、ナノ炭素材料において、カーボンナノチューブは一般的に半導体性CNTと金属性CNTが混合しており、半金属的な性質を示す。従って、本発明においてはイオン化ポテンシャルとフェルミ準位は同義のものとして用いている。

[0013] [n型半導体層、熱電変換層]

以下、本発明のn型半導体層について説明する。

また、本発明の熱電変換層とは、本発明のn型半導体層からなり、具体的には、本発明のn型半導体層を熱電変換層として機能させた形態を意味する。

以下、本発明のn型半導体層について、一実施形態である熱電変換層を例に挙げて説明するが、本発明のn型半導体層の機能及び用途はこの実施形態に限定されることはない。

本発明のn型半導体層は、以下に説明する熱電変換層のほか、例えば、ダイオード、又は、トランジスタ（例えば、電界効果トランジスタ等）にも用いることができる。

[0014] まず、本発明の熱電変換層の特徴点について説明する。

本発明の熱電変換層の特徴点は、後述する式（1）で表されるオニウム塩をドーパントとして用いて、カーボンナノチューブに代表されるナノ炭素材

料を還元して得られる n 型熱電変換材料を用いる点にある。

上記構成とすることにより、得られる熱電変換層は、導電率 σ 及びゼーベック係数 S がより優れたバランスで両立して優れた熱電変換性能を示し、且つ、n 型特性を示す。

[0015] 詳細は明らかではないが、式 (1) で表されるオニウム塩が下記に示す特徴を有することにより、上述の本発明の効果が発現しているものと推測される。

熱電変換材料において、ゼーベック係数 S と導電率 σ はキャリア密度に対してトレードオフの関係にあることが知られている。即ち、キャリア密度が向上すると導電率 σ が向上し、ゼーベック係数 S が低下する。さらに導電率 σ は熱伝導率 κ に比例し、導電率 σ が向上すると熱伝導率 κ も向上するため、性能指数 Z が低下する。従って、性能指数 Z 向上の観点から、過剰ドーピングを抑制し、高いゼーベック係数 S と低い熱伝導率 κ に制御することが重要である。上記式 (1) で表されるオニウム塩のアニオン部はドーパントとして弱い性質を有する。すなわちアニオン部の求核性が弱いため、上述した特許文献 1 のドーパントのような過剰ドーピングを抑制でき、その結果、高いゼーベック係数 S と低い熱伝導率 κ を実現でき、性能指数 Z が向上する。なお、ナノ炭素材料が CNT である場合、上記式 (1) で表されるオニウム塩を用いるとドーピング前後でイオン化ポテンシャル（フェルミ準位）が微量に小さくなる（浅くなる）ことを確認している（0.01～0.05 eV 程度（好ましくは 0.01～0.03 eV）の変化量）。

一方、後述の比較例 1 で挙げる特許文献 1 のオニウム塩を用いた場合、過剰のドーピングが生じ、イオン化ポテンシャル（フェルミ準位）の位置が大きくシフトする。この結果、キャリア密度が増え導電率 σ は向上するものの、ゼーベック係数 S が低下する傾向がある。

つまり、従来のドーパントが過剰ドーピング（フェルミ準位を大きくシフト）させるのに対し、上記式 (1) で表されるオニウム塩は、過剰ドーピングを抑制できる（フェルミ準位を微小に調整する）。

[0016] また、上記式（１）で表されるオニウム塩のカチオン部は、アニオン部の求核性に応じて $R^{11} \sim R^{14}$ の炭素数を規定している。つまり、アニオン部の求核性が弱いと、カチオン部によってナノ炭素材料がp型化ドーピングされ易くなる。このため、上記のとおり $R^{11} \sim R^{14}$ の炭素数を制御して立体的な嵩高さを付与することにより、カチオン部がナノ炭素材料へ接触しにくい構造としている。例えば、アニオン部が $C l^-$ 、 $B r^-$ 又は I^- 等のハロゲンイオンを表す場合、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数8以上の一価の有機基を表す。これらの構造的特徴も、優れた導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、及び性能指数 Z の発現に寄与しているものと考えられる。

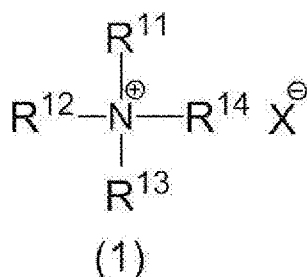
[0017] 更に、本発明者らは、上記式（１）で表されるオニウム塩をドーパントとした場合、水分の影響による性能指数 Z のばらつきが小さくなることも確認している。例えば、特許文献１のオニウム塩をドーパントとして用いた場合には、性能指数 Z のばらつきが多い傾向にある。この詳細な作用機構は明らかではないが、求核性の強いアニオンである場合、水分に起因してドーピングがより進行すると考えられる。一方、上記式（１）で表されるオニウム塩はアニオン部の求核性が弱いため、水分による影響が少ない。

[0018] 以下、本発明の熱電変換層に含有される各成分について述べ、その後、本発明の熱電変換層の製造方法について述べる。

[0019] 〔式（１）で表されるオニウム塩〕

以下、式（１）で表されるオニウム塩について説明する。

[0020] [化1]



式（１）中、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、各々独立に、脂肪族炭化水素基、アラルキル基、アリール基、及びヘテロ環基からなる群より選ばれる一価の有機基を表す。上記脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐及び環状のいずれであってもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

X^- は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $P(=O)(OH)_2O^-$ 、又は NO_3^- を表す。

但し、上記 X^- が Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、又は NO_3^- を表す場合、上記 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数8以上の一価の有機基を表す。また、上記 X^- が $P(=O)(OH)_2O^-$ を表す場合、上記 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数6以上の一価の有機基を表す。また、上記 X^- が F^- を表す場合、上記 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数1以上の一価の有機基を表す。

[0021] 上記式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、各々独立に、脂肪族炭化水素基、アラルキル基、アリール基、及びヘテロ環基からなる群より選ばれる一価の有機基を表す。

上記式(1)中、脂肪族炭化水素基としては、例えば、アルキル基(炭素数1~40が好ましく、炭素数1~30がより好ましく、炭素数1~20が更に好ましい)、アルケニル基(炭素数2~40が好ましく、炭素数2~30がより好ましく、炭素数2~20が更に好ましい)、又はアルキニル基(炭素数2~40が好ましく、炭素数2~30がより好ましく、炭素数2~20が更に好ましい)等が挙げられる。なかでも、アルキル基が好ましい。

上記脂肪族炭化水素基としては、直鎖、分岐、及び環状のいずれであってもよいが、直鎖がより好ましい。

[0022] 上記式(1)中、アラルキル基としては、例えば、炭素数7~20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、1-ナフチルメチル基、1-(1-ナフチル)エチル基、又はトリフェニルメチル基等が挙げられる。

[0023] 上記脂肪族炭化水素基は、ヘテロ原子を含んでいてもよい。ヘテロ原子の種類は特に制限されないが、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、セレン原子、又はテルル原子等が挙げられる。なかでも、式(1)で表されるオニウム塩がn型化ドーパントとしてより優れた機能を発現する観点から、 $-Y_1-$ 、 $-N(R_a)-$ 、 $-C(=Y_2)-$ 、 $-CON(R_b)-$ 、 $-C(=Y_3)Y_4-$ 、 $-SO_t-$ 、 $-SO_2N(R_c)-$ 、又はこれらを組み合わせた基の態様で含まれることが好ましい。

$Y_1 \sim Y_4$ は、各々独立に、酸素原子、硫黄原子、セレン原子、及びテルル原子からなる群から選択される。なかでも、取り扱いがより簡便である点から、酸素原子、硫黄原子が好ましい。tは、1～3の整数を表す。上記 R_a 、 R_b 、及び R_c は、各々独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を表す。

[0024] 上記式(1)中、ヘテロ環基としては、例えば、炭素数3～12のヘテロ環が好ましく、例えば、フリル基、チオフリル基、ピリジル基、ピラゾール基、イミダゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、プリン基、ピリミジル基、ピラジル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、トリアジル基、カルバゾリル基、キノキサリル基、又はチアジン基等が挙げられる。

[0025] 上記式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、更に置換基を有していてもよい。置換基としては、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子）が挙げられる。

[0026] 上記式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、脂肪族炭化水素基であることが好ましい。

[0027] また、上記式(1)中、 X^- は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $P(=O)(OH)_2O^-$ 、又は NO_3^- を表す。なかでも、ドーピング制御の観点から、 Cl^- 、 Br^- 、又は I^- が好ましく、 Cl^- 、又は Br^- がより好ましい。

[0028] 式(1)において、 X^- が Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、又は NO_3^- を表す場合、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数8以

上の一価の有機基を表す。

化合物や原料の入手性、コストの観点からは、炭素数40以下であることが望ましい。中でも、炭素数8～30が好ましく、炭素数8～20がより好ましい。アニオンからナノ炭素材料へのnドーピングを行う観点から、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか3つ以上が炭素数8以上の一価の有機基であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{14}$ の全てが炭素数8以上の一価の有機基であることがより好ましい。

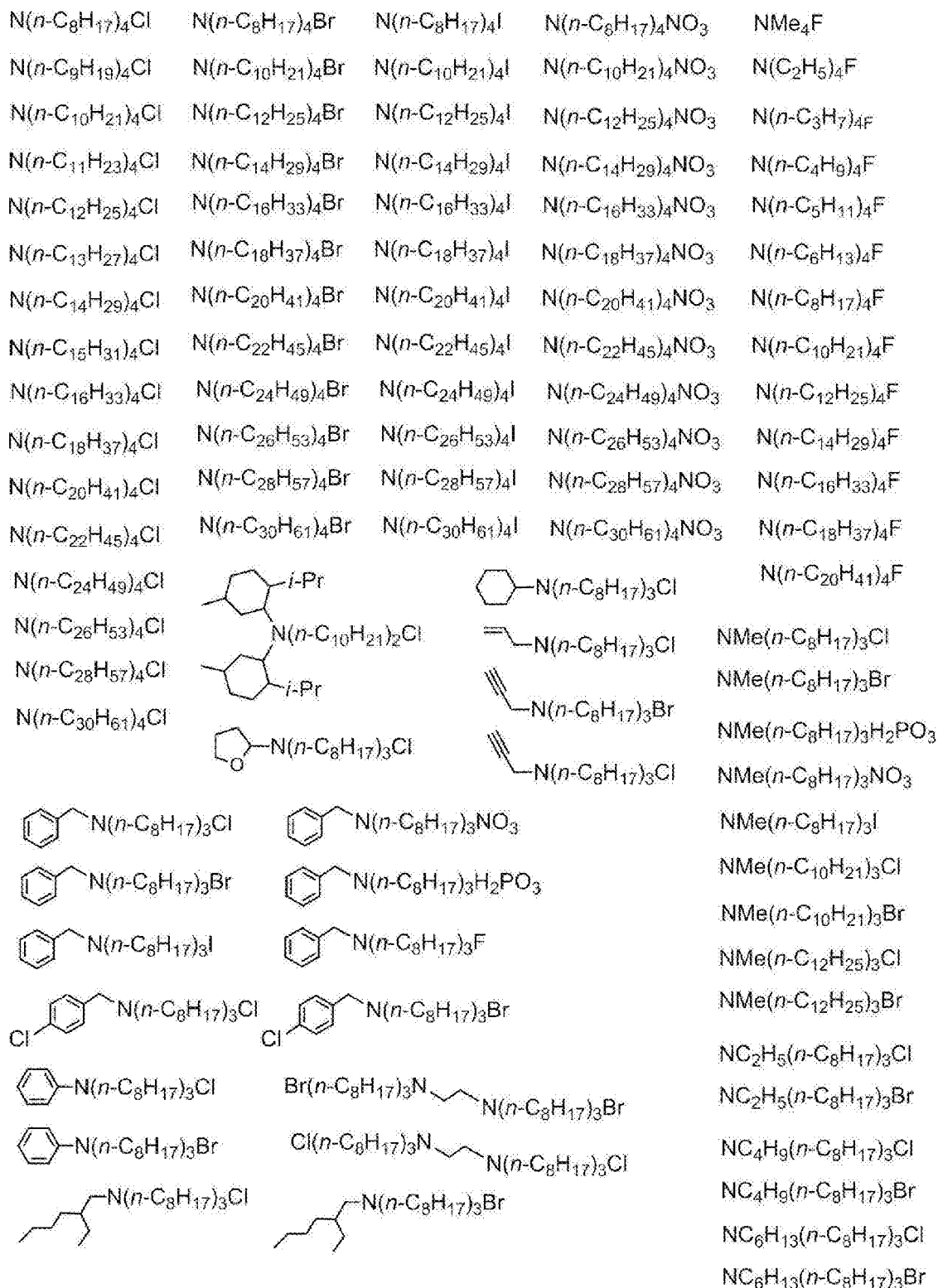
[0029] また、上記 X^- が $P(=O)(OH)_2O^-$ を表す場合、上記 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数6以上の一価の有機基を表す。原料の入手性やコストの観点からは、炭素数40以下であることが望ましい。中でも、炭素数6～30が好ましく、炭素数6～20がより好ましい。アニオンからナノ炭素材料へのnドーピングを行う観点から、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか3つ以上が炭素数6以上の一価の有機基であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{14}$ の全てが炭素数6以上の一価の有機基であることがより好ましい。

[0030] また、上記 X^- が F^- を表す場合、上記 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数1以上の一価の有機基を表す。化合物や原料の入手性、コストの観点から、炭素数30以下であることが望ましい。中でも、炭素数1～20が好ましく、炭素数1～10がより好ましい。アニオンからナノ炭素材料へのnドーピングを行う観点から、 $R^{11} \sim R^{14}$ のうち少なくともいずれか3つ以上が炭素数1以上の一価の有機基であることが好ましく、 $R^{11} \sim R^{14}$ の全てが炭素数1以上の一価の有機基であることがより好ましい。

以下、式(1)で表されるオニウム塩について、具体的な構造を例示する。なお、 Pr はプロピル基を表す。

[0031]

[化2]



[0032] [ナノ炭素材料]

本発明において、熱電変換材料として利用するナノ炭素材料は特に限定は

されず、従来公知のナノ炭素材料を用いることができる。

また、ナノ炭素材料のサイズは、ナノサイズ（1 μm 未満）であれば特に限定されないが、例えば、後述するカーボンナノチューブ、又はカーボンナノファイバー等については、平均短径がナノサイズ（例えば、平均短径が500 nm以下）であればよい。また、カーボンナノチューブが結合した薄膜であるいわゆるバッキーペーパーも用いることができる。

[0033] 上記ナノ炭素材料としては、具体的には、例えば、カーボンナノチューブ、カーボンナノバット、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェン、又はカーボンナノ粒子等が挙げられ、これらを1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらのうち、熱電特性がより良好となる理由から、カーボンナノチューブが好ましい。

[0034] 熱電変換性能の観点から、熱電変換層中のナノ炭素材料の含有量は、熱電変換層中の全固形分に対して、5～99.9質量%であることが好ましく、20～99.9質量%であることがより好ましく、40～99.9質量%であることが更に好ましく、60～99.9質量%であることが特に好ましい。

ナノ炭素材料は、1種のみを単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

なお、上記固形分とは、熱電変換層を形成する成分を意図し、溶媒、及び分散剤は含まれない。

[0035] また、ナノ炭素材料は、大気下600℃における重量減少率が20%以下であることが好ましい。重量減少率は、後述する熱重量測定－示差熱分析法（TG-DTA）により測定することができる。ナノ炭素材料の大気下600℃における重量減少率を上記範囲とするため、ナノ炭素材料を予め熱処理（例えば、真空下、500～1500℃（好ましくは800～1200℃）で、1～600分（好ましくは5～60分））することが好ましい。大気下600℃における重量減少率が20%以下とすることで、ナノ炭素材料の純度がより向上する。特に、ナノ炭素材料としてCNTを用いた場合により優

れた効果が得られる。

以下、本発明において好適なカーボンナノチューブ構造について説明する。

[0036] <カーボンナノチューブ>

カーボンナノチューブ（CNT）は、1枚の炭素膜（グラフェンシート）が円筒状に巻かれた単層CNT、2枚のグラフェンシートが同心円状に巻かれた2層CNT、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。なかでも、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。本発明においては、単層CNT、2層CNT、及び多層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が、単層CNTが主成分（なお、主成分とは、単層CNTの含有量がCNTの全質量に対して60質量%以上を意図し、75質量%以上が好ましく、90質量%以上がより好ましく、95質量%以上が更に好ましく、99質量%以上が特に好ましい）であることが好ましい。

単層CNTは、半導体性のものであっても、金属性のものであってもよく、両者を併せて用いてもよい。また、CNTには金属等が内包されていてもよく、フラーレン等の分子が内包されたもの（特にフラーレンを内包したものをピーポッドという）を用いてもよい。

[0037] CNTはアーク放電法、CVD（chemical vapor deposition）法、又は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、グラファイト、及び／又は非晶性炭素が副生成物として生じることがある。これら副生成物を除去するために精製してもよい。CNTの精製方法は特に限定されないが、洗浄、遠心分離、ろ過、焼成、酸化、又はクロマトグラフ等の方法が挙げられる。そ

の他に、硝酸、硫酸等による酸処理、又は超音波処理も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。

[0038] 精製の後、得られたCNTをそのまま用いることもできる。また、CNTは一般に紐状で生成されるため、用途に応じて所望の長さにカットして用いてもよい。CNTは、硝酸、硫酸等による酸処理、超音波処理、又は凍結粉碎法等により短繊維状にカットすることができる。また、併せてフィルターによる分離を行うことも、純度を向上させる観点から好ましい。

本発明においては、カットしたCNTだけではなく、あらかじめ短繊維状に作製したCNTも同様に使用できる。

[0039] CNTの平均長さは特に限定されないが、製造容易性、成膜性、又は導電性等の観点から、 $0.01 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

単層CNTの直径は、特に限定されないが、耐久性、成膜性、導電性、又は熱電変換性能等の観点から、 0.5 nm 以上 4.0 nm 以下が好ましく、より好ましくは 0.6 nm 以上 3.0 nm 以下、更に好ましくは 0.7 nm 以上 2.0 nm 以下である。CNTの70%以上の直径分布（以下、「70%以上の直径分布」を単に「直径分布」とも言う）が、 3.0 nm 以内であることが好ましく、 2.0 nm 以内であることがより好ましく、 1.0 nm 以内であることが更に好ましく、 0.7 nm 以内であることが特に好ましい。

直径、及び直径分布は後述する方法で測定できる。

[0040] 使用されるCNTには、欠陥のあるCNTが含まれていることがある。このようなCNTの欠陥は、熱電変換層の導電性、熱起電力を低下させるため、低減することが好ましい。CNTの欠陥の量は、ラマンスペクトルのGバンドとDバンドの強度比 G/D （以下、 G/D 比という。）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。特に、単層CNTを用いる場合には、 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。

[0041] [単層CNTの直径、直径分布の算出]

本明細書中、単層CNTの直径は下記の方法により評価する。すなわち、単層CNTの532nm励起光でのラマンスペクトルを測定し（励起波長532nm）、ラジアルブリージング（RBM）モードのシフト ω （RBM）（ cm^{-1} ）より、下記算出式を用いて算出する。最大ピークより算出した値をCNTの直径とする。直径分布は各ピークトップの分布から求める。

$$\text{算出式：直径 (nm)} = 248 / \omega \text{ (RBM)}$$

[0042] [任意成分]

熱電変換層には、上述したナノ炭素材料及び式（1）で表されるオニウム塩以外の他の成分（分散媒、高分子化合物、界面活性剤、酸化防止剤、増粘剤、又は消泡剤等）が含まれていてもよい。各成分の定義、具体例及び好適な態様は、それぞれ、後述する熱電変換層形成用組成物に含有される各成分と同じである。

[0043] [熱電変換層の製造方法]

熱電変換層を製造する方法は特に制限されないが、例えば、以下に示す第1の好適な態様又は第2の好適な態様等が挙げられる。

[0044] <第1の好適な態様>

熱電変換層の製造方法の第1の好適な態様は、ナノ炭素材料と、式（1）で表されるオニウム塩とを含有する熱電変換層形成用組成物を用いる方法である。

まず、組成物について述べ、その後、製造方法について述べる。

[0045] (熱電変換層形成用組成物)

上述のとおり、熱電変換層形成用組成物は、ナノ炭素材料と、式（1）で表されるオニウム塩とを含有する。

まず、組成物中に含有される各成分について述べ、その後、組成物の調製方法について述べる。

[0046] (1) ナノ炭素材料

ナノ炭素材料の定義、具体例及び好適な態様については上述のとおりである。熱電変換層形成用組成物中のナノ炭素材料の含有量は特に制限されないが、全固形分量に対して、5～99.9質量%であることが好ましく、20～99.9質量%であることがより好ましく、40～99.9質量%であることが更に好ましく、60～99.9質量%であることが特に好ましい。

[0047] (2) 式(1)で表されるオニウム塩(ドーパント)

式(1)で表されるオニウム塩については、定義、具体例及び好適な態様については上述のとおりである。熱電変換層形成用組成物中の式(1)で表されるオニウム塩の含有量は特に制限されないが、ナノ炭素材料に対して、0.1～50質量%であることが好ましく、0.1～25質量%であることがより好ましく、0.1～5質量%であることが特に好ましい。

[0048] (3) 分散媒

熱電変換層形成用組成物は、ナノ炭素材料及び式(1)で表されるオニウム塩の他に分散媒を含有するのが好ましい。

分散媒(溶媒)は、ナノ炭素材料を分散できればよく、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。有機溶媒としては、例えば、アルコール系溶媒(例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、1-メトキシ-2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、又はグリセリン等)、ハロゲン系溶媒(例えば、クロロホルム、ジクロロメタン、又は1,2-ジクロロエタン等)、DMF(ジメチルホルムアミド)、DMAc(ジメチルアセトアミド)、NMP(N-メチルピロリドン)、NEP(N-エチルピロリドン)若しくはDMSO(ジメチルスルホキシド)等の非プロトン性の極性溶媒、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ベンゼン、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン、若しくはピリジン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、若しくはイソホロン等のケトン系溶媒、ジエチルエーテル、THF(テトラヒドロフラン)、1,4-ジオキサン、t-ブチルメチルエーテル、シクロペン

チルメチルエーテル、ジメトキシエタン、若しくはジグリム等のエーテル系溶媒、又は、酢酸エチル、酢酸ブチル、若しくはプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタート等のエステル系溶媒等が挙げられる。

分散媒は、1 種単独で又は 2 種以上組み合わせて使用することができる。

[0049] 熱電変換層形成用組成物中の分散媒の含有量は、組成物全量に対して、25～99.99 質量%であることが好ましく、30～99.95 質量%であることがより好ましく、30～99.9 質量%であることが更に好ましい。

[0050] なかでも、分散媒としては、ナノ炭素材料の分散性がより優れ、熱電変換層の特性（導電率及び熱起電力）がより向上する点で、水、又は、C l o g P 値が 3.0 以下のアルコール系溶媒が好適に挙げられる。なお、C l o g P 値とは、後述の方法により算出することができる。

アルコール系溶媒とは、-OH 基（ヒドロキシ基）を含む溶媒を意図する。

上記アルコール系溶媒は C l o g P 値が 3.0 以下を示すが、ナノ炭素材料の分散性がより優れ、熱電変換素子の特性がより向上する点で、1.0 以下が好ましい。下限は特に制限されないが、上記効果の点で、-3.0 以上が好ましく、-2.0 以上がより好ましく、-1.0 以上が更に好ましい。

[0051] (C l o g P 値)

まず、l o g P 値とは、分配係数 P (P a r t i t i o n C o e f f i c i e n t) の常用対数を意味し、ある化合物が油（ここでは n-オクタノール）と水の 2 相系の平衡でどのように分配されるかを定量的な数値として表す物性値であり、数字が大きいほど疎水性の化合物であることを示し、数字が小さいほど親水性の化合物であることを示すため、化合物の親疎水性を表す指標として用いることができる。

[0052] $\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$

C o i l = 油相中のモル濃度

C w a t e r = 水相中のモル濃度

[0053] 一般に、l o g P 値は、n-オクタノールと水を用いて実測により求める

こともできるが、本発明においては、 $\log P$ 値推算プログラムを使用して求められる分配係数 ($C \log P$ 値) (計算値) を使用する。具体的には、本明細書においては、“ChemBioDraw ultra ver. 12” から求められる $C \log P$ 値を使用する。

[0054] (4) その他の成分

上述した成分の他、高分子化合物 (バインダー)、界面活性剤、酸化防止剤、増粘剤、又は消泡剤等が含まれていてもよい。

高分子化合物としては、共役高分子及び非共役高分子が挙げられる。共役高分子としては、ポリスチレン、ポリチオフェン、ポリフルオレン、PEDOT-PPSS (ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸)、ポリアニリン、及び、ポリピロール等が挙げられる。非共役高分子としては、ビニル化合物、(メタ) アクリレート化合物、カーボネート化合物、エステル化合物、エポキシ化合物、シロキサン化合物、及び、ゼラチン等の公知の各種の高分子化合物が利用可能である。高分子化合物としては、水素結合性樹脂を用いることが好ましい。

水素結合性官能基としては、水素結合性を有する官能基であればよく、例えば、OH基、NH₂基、NHR基 (Rは、芳香族又は脂肪族炭化水素を表す)、COOH基、CONH₂基、NHOH基、SO₃H基 (スルホン酸基)、-OP(=O)OH₂基 (リン酸基) 等や、-NHCO-基、-NH-基、-CONHCO-結合、-NH-NH-結合、-C(=O)-基 (カルボニル基)、及び、-ROR-基 (エーテル基: Rは、それぞれ独立に、2価の芳香族炭化水素又は2価の脂肪族炭化水素を表す。ただし、2つのRは同一であっても異なってもよい。) 等を有する基が挙げられる。

水素結合性樹脂 (水素結合性官能基を有する樹脂) の例としては、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、結晶セルロース、キサンタンガム、グァーガム、ヒドロキシエチ

ルグァーガム、カルボキシメチルグァーガム、トラガントガム、ローカストビーンガム、タマリンドシードガム、サイリウムシードガム、クインスシード、カラギーナン、ガラクトタン、アラビアガム、ペクチン、プルラン、マンナン、グルコマンナン、デンプン、カードラン、カラギーナン、コンドロイチン硫酸、デルマタン硫酸、グリコーゲン、ヘパラン硫酸、ヒアルロン酸、ヒアルロン酸、ケラタン硫酸、コンドロイチン、ムコイチン硫酸、デキストラン、ケラト硫酸、サクシノグルカン、カロニン酸、アルギン酸、アルギン酸プロピレングリコール、マクロゴール、キチン、キトサン、カルボキシメチルキチン、ゼラチン、寒天、カードラン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー、アルキル変性カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸、アクリル酸／メタクリル酸アルキル共重合体、ポリエチレングリコール、（アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリロイルジメチルタウリンナトリウム）コポリマー、（アクリロイルジメチルタウリンアンモニウム／ビニルピロリドン）コポリマー、澱粉、化工澱粉、及び、ベントナイト等が挙げられる。なお、カルボキシル基等の酸性基を有するものは、一部もしくはすべてがナトリウム塩、カリウム塩、又はアンモニウム塩等の塩になっていてもよい。

[0055] 高分子化合物の含有量はナノ炭素材料の質量に対して、0.1～60質量%であることが好ましく、0.1～50質量%であることがより好ましく、0.1～40質量%であることが更に好ましい。高分子化合物はCNT間の距離を調整することにより熱伝導率を低下させる効果も示す。

[0056] 界面活性剤としては、公知の界面活性剤（カチオン性界面活性剤、又はアニオン性界面活性剤等）が挙げられる。なかでも、アニオン性界面活性剤が好ましく、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、コール酸ナトリウム、又はデオキシコール酸ナトリウムがより好ましい。界面活性剤の含有量はナノ炭素材料の質量に対して、0.01～2000質量%であることが好ましく、0.01～1000質量%であることがより好ましく、0.01～500質量%であることが更に好ましい。

[0057] 酸化防止剤としては、イルガノックス 1010（日本チガバイギー製）、スミライザー GA-80（住友化学工業（株）製）、スミライザー GS（住友化学工業（株）製）、スミライザー GM（住友化学工業（株）製）、又はアルコールビン酸等が挙げられる。酸化防止剤の含有量は熱電変換層形成用組成物の全質量に対して、0.1～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましい。

[0058] 消泡剤としては、熱電変換層形成用組成物の表面張力を低下させ、溶媒に対する親和性を有するものであれば特に限定されない。例えば、高酸化油系、脂肪酸エステル系、フッ素系、及びシリコン系化合物等が挙げられる。溶媒に対して、親和性の低いものは、エマルジョンとして使用することもできる。消泡剤は、単独で用いても、2種以上を混合しても用いてもよい。消泡剤の含有量は、熱電変換層形成用組成物の全質量に対して、0.0001～10質量%であることが好ましく、0.001～5質量%であることがより好ましく、0.005～1質量%であることが更に好ましい。

[0059] 増粘剤としては上記水素結合性樹脂等が挙げられる。増粘剤はCNT間の距離を調整することにより、熱伝導率を低下させる効果も示す。

[0060] （熱電変換層形成用組成物の調製方法）

熱電変換層形成用組成物は、上記の各成分を混合して調製することができる。好ましくは、分散媒、ナノ炭素材料、式（1）で表されるオニウム塩、及び所望により他の成分を混合して、ナノ炭素材料を分散させて調製する。

[0061] 組成物の調製方法に特に制限はなく、通常の混合装置等を用いて常温常圧下で行うことができる。例えば、各成分を溶媒中で攪拌、振とう、又は混練により溶解又は分散させて調製すればよい。溶解又は分散を促進するため超音波処理を行ってもよい。

また、上記分散工程において溶媒を室温以上沸点以下の温度まで加熱する、分散時間を延ばす、又は攪拌、浸とう、混練、若しくは超音波等の印加強度を上げる等によって、ナノ炭素材料の分散性を高めることができる。

[0062] （製造方法）

熱電変換層形成用組成物を用いて熱電変換層を製造する方法は特に制限されないが、例えば、基材上に上記組成物を塗布し、成膜する方法等が挙げられる。

成膜方法は特に限定されず、例えば、スピンコート法、エクストルージョンダイコート法、ブレードコート法、バーコート法、スクリーン印刷法、ステンシル印刷法、ロールコート法、カーテンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、又はインクジェット法等の公知の塗布方法を用いることができる。分散組成物の減圧又は加圧濾過による成膜のほか、型枠に流し込むことによっても成膜することができる。

また、塗布後は、必要に応じて乾燥工程を行う。例えば、基板側からの加熱により、又は、熱風を熱電変換層に吹き付けることにより、溶媒を揮発及び乾燥させることができる。乾燥は、減圧下又は不活性雰囲気下で行ってもよい。

上記組成物が分散剤又は界面活性剤を含有する場合は、成膜後に分散剤や界面活性剤を除去する工程を入れることが好ましい。分散剤又は界面活性剤の除去は、これらが溶解する溶媒を用いて洗浄すること等により行うことができる。

熱電変換層の膜密度を向上させる観点から、乾燥後の膜に対してプレス処理（好ましくは3～20kN程度、より好ましくは5～20kN程度）を実施することが好ましい。プレス処理の方法は特に限定されず、ロールプレス等により行うことができる。

[0063] <第2の好適な態様>

熱電変換層の製造方法の第2の好適な態様は、ナノ炭素材料を含有する熱電変換層前駆体形成用組成物を用いて熱電変換層前駆体を作製した後に、上述した式（1）で表されるオニウム塩を熱電変換層前駆体に付与して、ナノ炭素材料をドーピングする方法である。

まず、組成物について述べ、その後、製造方法について述べる。

[0064] （熱電変換層前駆体形成用組成物）

上述のとおり、熱電変換層前駆体形成用組成物は、ナノ炭素材料を含有する。ナノ炭素材料の定義、具体例及び好適な態様については上述のとおりである。組成物中のナノ炭素材料の含有量の好適な態様は上述した第1の好適な態様と同じである。

熱電変換層前駆体形成用組成物は、ナノ炭素材料の他に分散媒を含有するのが好ましい。分散媒の具体例及び好適な態様は上述した第1の好適な態様と同じである。

熱電変換層前駆体形成用組成物は、更に、その他の成分を含有してもよい。その他の成分の具体例及び好適な態様は上述した第1の好適な態様と同じである。

[0065] (製造方法)

熱電変換層前駆体形成用組成物を用いて熱電変換層前駆体を製造する方法は特に制限されず、その具体例及び好適な態様は、上述した第1の好適な態様の熱電変換層の製造方法と同じである。

[0066] 第2の好適な態様では、熱電変換層前駆体を作製した後に、上述した式(1)で表されるオニウム塩をドーパントとして用いてナノ炭素材料をn型化ドーピングする。このようにして、熱電変換層が得られる。

n型化ドーピングの方法は特に制限されないが、例えば、熱電変換層前駆体を、上述したオニウム塩を溶媒に溶解させた溶液(ドーパント含有液)に浸漬する方法等が挙げられる。

溶媒はオニウム塩が溶解する溶媒であれば特に限定されず、オニウム塩の溶解性(特に置換基)により適宜選択することができる。例えば、水若しくは各種有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。溶媒の具体例は上述した分散媒と同じである。

ドーパント含有液中のオニウム塩の濃度は、0.01~10000 mmol/Lが好ましく、0.1~1000 mmol/Lがより好ましく、1~100 mmol/Lが更に好ましい。

n型化ドーピングの後に、必要に応じて乾燥工程を行う。例えば、基板側から

の加熱により、又は、熱風を熱電変換層に吹き付けることにより、溶媒を揮発及び乾燥させることができる。乾燥は、減圧下又は不活性雰囲気下で行ってもよい。

[0067] 〔厚み〕

熱電変換層の平均厚さは、熱電変換性能向上の観点等から、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $5 \sim 500 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

なお、熱電変換層の平均厚さは、任意の10点における熱電変換層の厚みを測定し、それらを算術平均して求める。

[0068] 〔膜密度〕

熱電変換層の膜密度は、 0.45 g cm^{-3} 以上であることが好ましく、 0.7 g cm^{-3} 以上であることがより好ましい。熱電変換層の膜密度は、熱電変換層の重さを熱電変換層の体積で割ることで算出することができる。

膜密度を向上させることで、導電率 σ 及び性能指数 Z がより向上する。

[0069] 〔配向度〕

また、ナノ炭素材料としてCNTを用いた場合、熱電変換層中のCNTの水平配向度は、 1.5 以上であることが好ましく、 2.0 以上であることがより好ましく、 2.4 以上であることが更に好ましく、 2.5 以上であることが特に好ましい。CNTの面内配向度は、 1.0 以上であることが好ましく、 1.2 以上であることがより好ましい。熱電変換層中のCNTの水平配向度及び面内配向度は、後述する偏光ラマン法により測定することができる。配向度を上記範囲とする方法として、例えば、成膜時に剪断を加える方法、成膜時に磁場又は電界を印加する方法（配向を促進する液晶等を加えてもよい）、ラビング処理した基板を用いる方法、又は、成膜後に延伸若しくは短軸圧縮する方法等が挙げられる。

[0070] 〔熱電変換素子、熱電変換モジュール〕

本発明の熱電変換素子は、上述した熱電変換層を備えていればよく、その構成は特に制限されないが、例えば、上述した熱電変換層と、熱電変換層と

電氣的に接続した電極対とを備える態様が挙げられる。本発明の熱電変換素子は、上述した本発明の熱電変換層を n 型熱電変換層として備えていることが好ましい。

また、本発明の熱電変換モジュールは、上記熱電変換素子を複数個備えていれば、その構成は特に限定されない。

[0071] 以下に、本発明の熱電変換層を n 型熱電変換層として適用した本発明の熱電変換素子、及び上記熱電変換素子を複数個備えた熱電変換モジュールについて、その各好適態様を詳述する。

なお、以下の説明においては、本発明の熱電変換層を単に「n 型熱電変換層」と称する。

[0072] 本発明の熱電変換素子は、熱電変換層が上述した n 型熱電変換層のみからなるものでもよいし、更に上記 n 型熱電変換層と電氣的に接続された p 型熱電変換層を備えるものでもよい。n 型熱電変換層と p 型熱電変換層とは両者が電氣的に接続されていれば、直接両者が接していても、導体（例えば、電極）が間に配置されていてもよい。

[0073] [第 1 実施態様]

図 1 に、本発明の熱電変換素子の第 1 実施態様の断面図を示す。

図 1 に示す熱電変換素子 110 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、第 1 の電極 13 及び第 2 の電極 15 間に、ナノ炭素材料と式 (1) で表されるオニウム塩とを含有する n 型熱電変換層 14 を備えている。第 2 の電極 15 の他方の表面には第 2 の基材 16 が配設されており、第 1 の基材 12 及び第 2 の基材 16 の外側には互いに対向して金属板 11 及び 17 が配設されている。

[0074] [第 2 実施態様]

図 2 に、本発明の熱電変換素子の第 2 実施態様の断面図を示す。

図 2 に示す熱電変換素子 120 は、第 1 の基材 22 上に、第 1 の電極 23 及び第 2 の電極 25 が配置され、その上にナノ炭素材料と式 (1) で表されるオニウム塩とを含有する n 型熱電変換層 24 が設けられている。また、n

型熱電変換層 24 の他方の表面には第 2 の基材 26 が設けられている。

[0075] 〔第 3 実施態様〕

図 3 A～図 3 C に、本発明の熱電変換素子の第 3 実施態様を概念的に示す。なお、図 3 A は上面図（図 3 B を紙面上方から見た図）、図 3 B は正面図（後述する基板等の面方向から見た図）、図 3 C は底面図（図 3 B を紙面下方から見た図）である。

図 3 A～図 3 C に示すように、熱電変換素子 130 は、基本的に、第 1 基板 32 と、ナノ炭素材料と式（1）で表されるオニウム塩とを含有する n 型熱電変換層 34 と、第 2 基板 30 と、第 1 の電極 36 及び第 2 の電極 38 とを有して構成される。

具体的には、第 1 基板 32 の表面には、n 型熱電変換層 34 が形成される。また、第 1 基板 32 の表面には、n 型熱電変換層 34 を第 1 基板 32 の基板面方向（以下、単に『面方向』とも言う。言い換えれば、第 1 基板 32 及び第 2 基板 30 を積層する方向とは直交する方向。）に挟むようにして、n 型熱電変換層 34 に接触して第 1 の電極 36 及び第 2 の電極 38（電極対）が形成される。

また、図 3 A～図 3 C においては図示しないが、第 1 基板 32 と n 型熱電変換層 34 との間、又は、第 2 基板 30 と n 型熱電変換層 34 との間において、粘着層が配置されていてもよい。

[0076] 図 3 A～図 3 C に示すように、第 1 基板 32 は、低熱伝導部 32 a、及び、低熱伝導部 32 a よりも熱伝導率が高い高熱伝導部 32 b を有する。同様に、第 2 基板 30 も、低熱伝導部 30 a、及び、低熱伝導部 30 a よりも熱伝導率が高い高熱伝導部 30 b を有する。

[0077] 熱電変換素子 130 において、両基板は、互いの高熱伝導部が、第 1 の電極 36 と第 2 の電極 38 との離間方向（すなわち通電方向）に異なる位置となるように配置される。

熱電変換素子 130 は、好ましい態様として、粘着層で貼着される第 2 基板 30 を有し、更に、第 1 基板 32 及び第 2 基板 30 が、共に、低熱伝導部

及び高熱伝導部を有する。熱電変換素子 130 は、高熱伝導部及び低熱伝導部を有する基板を 2 枚用い、両基板の高熱伝導部を面方向に異なる位置として、この 2 枚の基板で熱電変換層を挟持してなる構成を有する。

[0078] すなわち、熱電変換素子 130 は、熱電変換層の面方向に温度差を生じさせて熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換素子（以下、*in plane* 型の熱電変換素子とも言う）であって、図示例においては、低熱伝導部と低熱伝導部よりも熱伝導率が高い高熱伝導部とを有する基板を用いることにより、*n* 型熱電変換層 34 の面方向に温度差を生じさせて、熱エネルギーを電気エネルギーに変換することができる。

[0079] [第 4 実施態様]

図 4 に、熱電変換素子の第 4 実施態様を概念的に示す。

図 4 に示す熱電変換素子 140 は、*p* 型熱電変換層（*p* 型熱電変換部）41 と *n* 型熱電変換層（*n* 型熱電変換部）42 とを有しており、両者は並列に配置されている。*n* 型熱電変換層 42 は、ナノ炭素材料と式（1）で表されるオニウム塩とを含有する *n* 型熱電変換層である。*p* 型熱電変換層 41 及び *n* 型熱電変換層 42 の構成については、後段で詳述する。

p 型熱電変換層 41 の上端部は第 1 の電極 45A に、また、*n* 型熱電変換層 42 の上端部は第 3 の電極 45B にそれぞれ電氣的及び機械的に接続されている。第 1 の電極 45A 及び第 3 の電極 45B の外側には、上側基材 46 が配置されている。*p* 型熱電変換層 41 及び *n* 型熱電変換層 42 の下端部は、それぞれ下側基材 43 に支持された第 2 の電極 44 に電氣的及び機械的に接続されている。このように、*p* 型熱電変換層 41 及び *n* 型熱電変換層 42 は第 1 の電極 45A、第 2 の電極 44、及び第 3 の電極 45B により直列接続されている。つまり、*p* 型熱電変換層 41 及び *n* 型熱電変換層 42 は、第 2 の電極 44 を介して、電氣的に接続されている。

熱電変換素子 140 は、上側基材 46 及び下側基材 43 間に温度差（図 4 中の矢印方向）を与え、例えば、上側基材 46 側を低温部、下側基材 43 側を高温部にする。このような温度差を与えた場合、*p* 型熱電変換層 41 の内

部においては正の電荷を持ったホール 4 7 が低温部側（上側基材 4 6 側）に移動し、第 1 の電極 4 5 A は第 2 の電極 4 4 より高電位となる。一方、n 型熱電変換層 4 2 の内部では、負の電荷を持った電子 4 8 が低温部側（上側基材 4 6 側）に移動し、第 2 の電極 4 4 は第 3 の電極 4 5 B より高電位となる。その結果、第 1 の電極 4 5 A と第 3 の電極 4 5 B 間に電位差が生じ、例えば電極の終端に負荷を接続すると電力を取り出すことができる。この際、第 1 の電極 4 5 A は正極、第 3 の電極 4 5 B は負極となる。

[0080] 〔第 5 実施態様〕

なお、熱電変換素子 1 4 0 は、例えば、図 5 に示すように、複数の p 型熱電変換層 4 1、4 1・・・と複数の n 型熱電変換層 4 2、4 2・・・とを交互に配置し、これらを第 1 及び第 3 の電極 4 5 と第 2 の電極 4 4 とで直列接続することによって、より高い電圧を得ることができる。

図 5 に示すように、本発明においては、複数の熱電変換素子を電氣的に接続させ、いわゆるモジュール（熱電変換モジュール）を構成してもよい。

[0081] 以下、熱電変換素子を構成する各部材について詳述する。

[0082] 〔基材〕

熱電変換素子中の基材（第 1 実施態様の第 1 の基材 1 2 及び第 2 の基材 1 6、第 2 実施形態の第 1 の基材 2 2 及び第 2 の基材 2 6、第 3 実施形態の低熱伝導部 3 2 a、3 0 a、第 3 実施形態の高熱伝導部 3 2 b、3 0 b、第 4 実施形態の上側基材 4 6 及び下側基材 4 3）は、ガラス、透明セラミックス、又はプラスチックフィルム等の基材を用いることができる。本発明の熱電変換素子において、基材はフレキシビリティを有しているのが好ましく、具体的には、ASTM D 2 1 7 6 に規定の測定法による耐屈曲回数 M I T が 1 万サイクル以上であるフレキシビリティを有しているのが好ましい。このようなフレキシビリティを有する基材は、プラスチックフィルムが好ましく、具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（1，4－シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、ポリエチレン－2

、6-フタレンジカルボキシレート、若しくはビスフェノールAとイソ及びテレフタル酸のポリエステルフィルム等のポリエステルフィルム、ゼオノアフィルム（商品名、日本ゼオン社製）、アートンフィルム（商品名、JSR社製）、若しくはスミライトFS1700（商品名、住友ベークライト社製）等のポリシクロオレフィンフィルム、カプトン（商品名、東レ・デュポン社製）、アピカル（商品名、カネカ社製）、ユーピレックス（商品名、宇部興産社製）、若しくはポミラン（商品名、荒川化学社製）等のポリイミドフィルム、ピュアエース（商品名、帝人化成社製）、若しくはエルメック（商品名、カネカ社製）等のポリカーボネートフィルム、スミライトFS1100（商品名、住友ベークライト社製）等のポリエーテルエーテルケトンフィルム、又はトレリナ（商品名、東レ社製）等のポリフェニルスルフィドフィルム等が挙げられる。入手の容易性、耐熱性（好ましくは100℃以上）、経済性及び効果の観点から、市販のポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、各種ポリイミド又はポリカーボネートフィルム等が好ましい。

[0083] 基材の厚さは、取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは5～3000 μm 、より好ましくは5～500 μm 、更に好ましくは5～100 μm 、特に好ましくは5～50 μm である。基材の厚みをこの範囲にすることで、熱電変換層に効率的に温度差を付与することができ外部衝撃による熱電変換層の損傷も起こりにくい。

[0084] [電極]

熱電変換素子中の電極を形成する電極材料としては、ITO (Indium-Tin-Oxide)、ZnO等の透明電極材料、銀、銅、金、若しくはアルミニウム等の金属電極材料、CNT、若しくはグラフェン等の炭素材料、PEDOT (poly (3,4-ethylenedioxythiophene)) / PSS (polystyrene sulfonate)、PEDOT / Tos (Tosylate) 等の有機材料が挙げられる。なお、電極は、金、銀、銅、若しくはカーボン等の導電性微粒子を分散した導

電性ペースト、はんだ、又は、金、銀、銅、若しくはアルミニウム等の金属ナノワイヤーを含有する導電性ペースト等を使用して形成することができる。

[0085] [p型熱電変換層]

第4実施形態の熱電変換素子が有するp型熱電変換層としては、公知のp型熱電変換層が使用される。p型熱電変換層に含まれる材料としては、公知の材料（例えば、 NaCo_2O_4 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 等の複合酸化物、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 等のシリサイド、 CoSb_3 、 FeSb_3 、 $\text{RFe}_3\text{CoSb}_{12}$ （RはLa、Ce又はYbを示す）等のスキテルダイト、 BiTeSb 、 PbTeSb 、 Bi_2Te_3 、 PbTe 等のTeを含有する合金等）、CNT、PEDOT（poly（3,4-ethylenedioxythiophene））/PSS（polystyrene sulfonate）、PEDOT/Tos（Tosylate）、ポリチオフェン、ポリアニリン等が適宜使用される。

[0086] なお、n型熱電変換層の形成方法（製造方法）は、上述した本発明の熱電変換層の製造方法と同様の方法により形成することができ、その具体例についても上述したとおりである。

[0087] [熱電発電用物品]

本発明の熱電発電用物品は、本発明の熱電変換素子を用いた熱電発電用物品である。

ここで、熱電発電用物品としては、具体的には、温泉熱発電機、太陽熱発電機、若しくは廃熱発電機等の発電機、又は、腕時計用電源、半導体駆動電源、若しくは小型センサー用電源等の電源が挙げられる。また、本発明の熱電発電用物品は、ペルチェ素子として冷却又は温度制御等に用いることもできる。

すなわち、上述した本発明の熱電変換素子は、これらの用途に好適に用いることができる。

[0088] [n型半導体層形成用組成物]

本発明のn型半導体層形成用組成物に含まれる各種成分は、上述した熱電変換層形成用組成物に含まれる成分と同じである。

上記においては、n型半導体層形成用組成物の一態様である熱電変換層形成用組成物について述べたが、この組成物は他の用途に適用することができる。

実施例

[0089] 以下に実施例に基づいて本発明を更に詳細に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す実施例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0090] 1. 実施例1～22、比較例1～6のCNT膜の作製及び評価

〔CNT膜の作製〕

(実施例1)

単層CNT400mg (OCSiAl社製Tuball)とアセトン400mLとをメカニカルホモジナイザー (エスエムテ社製、HIGH-FLEX HOMOGENIZER HF93)を用いて、18000rpmで5分間混合して、分散液を得た。この分散液を濾紙 (直径125mm)を設置したブフナー漏斗と吸引瓶とを用いて減圧濾過することにより、CNT膜を得た。得られたCNT膜を50℃で30分、120℃で30分乾燥後、布状のCNT膜を1cm四方面程度のサイズにカットした。

得られた1cm四方のCNT膜を9.4mMの塩化メチルトリオクチルアンモニウム (東京化成社製)のメタノール溶液5.3mL (ドーパント含有液)に浸漬した。CNT膜を25℃で2時間ドーパント含有液に浸漬した後、CNT膜を引き上げ、メタノールでリンスした。リンスされたCNT膜を真空下30℃で2時間乾燥してn型のCNT膜を得た。

[0091] (実施例2)

単層CNT400mg (OCSiAl社製Tuball)、ポリスチレン100mg及びo-ジクロロベンゼン20mLをボールミル分散し、分散液

を調製した。得られた分散液の一部を、ガラス基板上に設置した型枠（3×4 cm）に流し込み、成膜した。得られたガラス基板を250℃で3時間乾燥後、得られた膜をガラス基板から剥がし、約1 cm四方にカットした。以降の作製工程は実施例1と同様に実施して、n型のCNT膜を得た。

[0092]（実施例3）

真空下1000℃で30分焼成処理した単層CNT（OCSiAl社製Tuball）を用いたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0093]（実施例4）

単層CNT（OCSiAl社製Tuball）を単層CNT（名城ナノカーボン社製EC1.5）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0094]（実施例5）

乾燥後のCNT膜にロールプレス処理（3 kN）を施したこと以外は実施例4と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0095]（実施例6）

乾燥後のCNT膜にロールプレス処理（20 kN）を施したこと以外は実施例4と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0096]（実施例7）

Carbon 2014, 93, 2157記載の方法に準じて、配向度を向上させた布状のCNT膜（バッキーペーパー）を用いた以外は、実施例4と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0097]（実施例8）

単層CNT 500 mg（名城ナノカーボン社製EC1.5）とアセトン500 mLとをメカニカルホモジナイザー（エスエムテ社製、HIGH-FLEX HOMOGENIZER HF93）を用いて、18000 rpmで5分間混合して、分散液を得た。この分散液を用いてCarbon 2014, 93, 2157記載の方法に準じて、配向度を向上させたCNT膜を

作製した。得られた布状のCNT膜を1cm四方程度のサイズにカットした。

得られた1cm四方のCNT膜を9.4mMの塩化メチルトリオクチルアンモニウム（東京化成社製）のメタノール溶液5.3mLに浸漬した。CNT膜を25℃で2時間ドーパント含有液に浸漬した後、CNT膜を引き上げ、メタノールでリンスした。リンスされたCNT膜を真空下にて30℃で2時間乾燥後、乾燥させたCNT膜にロールプレス処理（20kN）を施し、n型のCNT膜を得た。

[0098]（実施例9）

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラオクチルアンモニウム（ $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Cl})$ 、シグマアルドリッチ社製）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0099]（実施例10）

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラオクチルアンモニウム（ $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Cl})$ 、シグマアルドリッチ社製）にかえたこと以外は実施例8と同様に行い、n型のCNT膜を得た。

[0100]（実施例11）

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを臭化テトラオクチルアンモニウム（ $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br})$ 、シグマアルドリッチ社製）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0101]（実施例12）

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを臭化テトラオクチルアンモニウム（ $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br})$ 、シグマアルドリッチ社製）にかえたこと以外は実施例8と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0102]（実施例13）

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをヨウ化テトラオクチルアンモニウム（ $(\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{I})$ 、東京化成社製）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0103] (実施例 14)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをヨウ化テトラオクチルアンモニウム ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{I}$ 、東京化成社製) にかえたこと以外は実施例 8 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

[0104] (実施例 15)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをフッ化テトラエチルアンモニウム ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{F}$ 、東京化成社製) にかえたこと以外は実施例 1 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

[0105] (実施例 16)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをフッ化テトラエチルアンモニウム ($(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{F}$ 、東京化成社製) にかえたこと以外は実施例 8 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

[0106] (実施例 17)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをフッ化テトラメチルアンモニウム (Me_4F 、東京化成社製) にかえたこと以外は実施例 1 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

[0107] (実施例 18)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをフッ化テトラメチルアンモニウム (Me_4F 、東京化成社製) にかえたこと以外は実施例 8 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

[0108] (実施例 19)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを硝酸テトラオクチルアンモニウム ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NO}_3$ 、WO 2012/156540 A2 記載の方法に従って合成) にかえたこと以外は実施例 1 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

[0109] (実施例 20)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを硝酸テトラオクチルアンモニウム ($(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NO}_3$ 、WO 2012/156540 A2 記載の方法に従って合成) にかえたこと以外は実施例 1 と同様の作製工程により、 n 型の CNT 膜を得た。

て合成)にかえたこと以外は実施例8と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0110] (実施例21)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをりん酸テトラヘキシルアンモニウム ($(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、シグマアルドリッチ社製)にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0111] (実施例22)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをりん酸テトラヘキシルアンモニウム ($(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、シグマアルドリッチ社製)にかえたこと以外は実施例8と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0112] (比較例1)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを水酸化テトラブチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{OH}$ 、東京化成社製)にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0113] (比較例2)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラメチルアンモニウム (NMe_4Cl 、東京化成社製)にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により実施した。ゼーベック係数を測定した結果、得られたCNT膜はp型であった。

[0114] (比較例3)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラペンチルアンモニウム ($(\text{N}(\text{C}_5\text{H}_{11})_4\text{Cl}$ 、シグマアルドリッチ社製)にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により実施した。ゼーベック係数を測定した結果、得られたCNT膜はp型であった。

[0115] (比較例4)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラヘキシルアンモニウム ($(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{13})_4\text{Cl}$ 、シグマアルドリッチ社製)にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0116] (比較例5)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化トリメチルテトラデシルアンモニウム ($\text{NMe}_3(\text{C}_{14}\text{H}_{29})\text{Cl}$ 、東京化成社製) に換えたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0117] (比較例6)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムをヨウ化テトラエチルアンモニウム ($\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$ 、東京化成社製) にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により実施した。ゼーベック係数を測定した結果得られたCNT膜はp型であった。

[0118] [ナノ炭素材料 (CNT) の600℃における重量減少率の測定]

表1中に示す、実施例及び比較例で用いたナノ炭素材料 (CNT) の600℃における重量減少率は、熱重量測定－示差熱分析法 (TG-DTA) により求めた。

[0119] 具体的には、下記測定条件に従ってTG-DTAにより600℃における重量減少率を算出し、下記基準に基づいて評価した。なお、600℃における重量減少率は、下記式より算出した。

600℃重量減少率 (%) =

$$\frac{(\text{100℃で120分間保持後の重量} - \text{600℃時の重量})}{(\text{100℃で120分間保持後の重量})} \times 100$$

なお、「100℃で120分間保持後の重量」、及び、「600℃時の重量」は、各々、下記温度プログラム2) 及び3) における重量である。

ガス：空気 100 mL/min

温度プログラム：

- 1) 昇温速度5℃/minで30℃から100℃に昇温する過程
- 2) 100℃で120分保持する過程
- 3) 昇温速度5℃/minで100℃から1000℃に昇温する過程

[0120] <<評価基準>>

「A」：600℃重量減少率が10%以下

「B」：600℃重量減少率が10%超、20%以下

「C」：600℃重量減少率が20%超

結果を表1に示す。

[0121] 〔熱電変換層の評価〕

実施例1～22、比較例1～6の熱電変換層（CNT膜）に対して、下記に示す各種の測定及び評価を行った。なお、後述するナノ炭素材料としてグラフェンを用いた熱電変換層についても、同様の方法により各種評価を実施した。

（イオン化ポテンシャル（Ip）変化）

大気中光電子分光装置（AC-2、理研計器社製）により、ドーパント含有液浸漬前後のCNT膜のIpを測定し、Ip変化量（eV）を下記式により算出した。結果を表1に示す。

$$\text{Ip変化量 (eV)} = (\text{オニウム塩吸着後 (ドーパント含有液に浸漬した後) のCNT膜のIp (eV)}) - (\text{オニウム塩吸着前 (ドーパント含有液に浸漬する前) のCNT膜のIp (eV)})$$

[0122] （膜密度）

下記式よりCNT膜の膜密度を算出した。膜密度の評価は、下記評価基準に基づいて実施した。

$$\text{膜密度 (g/cm}^3\text{)} = (\text{CNT膜の重さ}) / (\text{CNT膜の体積})$$

《評価基準》

「A」：膜密度が0.7 g/cm³以上

「B」：膜密度が0.45 g/cm³以上、0.7 g/cm³未満、

「C」：膜密度が0.45 g/cm³未満

結果を表1に示す。

[0123] （配向性）

偏光ラマン分光法により、CNT膜中のCNTの水平配向性及び面内配向性をそれぞれ評価した。なお、後述する配向度が高いほど、CNTの配向性に優れる。

より具体的には、水平配向性の評価は、CNT膜の導電方向に平行な断面に対して、波長532nmの直線偏光のレーザー光を照射して、以下式で表される配向度を算出し、以下の評価基準に基づいて評価した。

$$\text{配向度（水平配向度）} = (90^\circ \text{ の G/D 比}) / (0^\circ \text{ の G/D 比})$$

「90° の G/D 比」は、CNT膜の導電率を測定する方向に対して平行になるようにして直線偏光のレーザー光をCNT膜の断面に対して照射して得られるCNT由来のGバンド強度とDバンド強度との強度比（Gバンド強度／Dバンド強度）を表す。

また、「0° の G/D 比」は、CNT膜の導電率を測定する方向に対して直交になるようにして直線偏光のレーザー光をCNT膜の断面に対して照射して得られるCNT由来のGバンド強度とDバンド強度との強度比（Gバンド強度／Dバンド強度）を表す。

また、面内配向性の評価は、CNT膜の主面に対して、波長532nmの直線偏光のレーザー光を照射して、以下式で表される配向度を算出し、以下の評価基準に基づいて評価した。

$$\text{配向度（面内配向度）} = (90^\circ \text{ の G/D 比}) / (0^\circ \text{ の G/D 比})$$

「90° の G/D 比」は、CNT膜の導電率を測定する方向に対して平行になるようにして直線偏光のレーザー光をCNT膜の主面に対して照射して得られるCNT由来のGバンド強度とDバンド強度との強度比（Gバンド強度／Dバンド強度）を表す。

また、「0° の G/D 比」は、CNT膜の導電率を測定する方向に対して直交になるようにして直線偏光のレーザー光をCNT膜の主面に対して照射して得られるCNT由来のGバンド強度とDバンド強度との強度比（Gバンド強度／Dバンド強度）を表す。

なお、偏光ラマンの測定面（断面及び主面）はいずれもクロスセクションポリッシャ処理により平滑化した面に対して行った。

図6A、図6Bに上記評価方法の模式図を示す。なお、図6Aは水平配向度評価方法、図6Bは面内配向度評価方法をそれぞれ示す。

[0124] ≪評価基準≫

・ 水平配向

「A」：配向度が2.4以上

「B」：配向度が2.4未満

・ 面内配向

「A」：配向度が1.2以上

「B」：配向度が1.2未満

[0125] （導電率（ σ ）、ゼーベック係数（S））

熱電特性測定装置MODEL RZ2001i（オザワ科学社製）を用いて、約80℃及び105℃におけるCNT膜の導電率とゼーベック係数（絶対温度1K当りの熱起電力）を測定し、内挿により、100℃における導電率及びゼーベック係数を算出した。

導電率及びゼーベック係数の評価は、各々、下記に示す式により規格化した値に基づいて実施した。

[0126] ・ 導電率（ σ ）

比較例1を基準比較例とし、下記式より実施例1～22及び比較例1～6のCNT膜の各規格化導電率を求めた。評価基準は下記の通りである。

$$\text{（規格化導電率）} = \left(\text{各実施例又は各比較例の熱電変換層の導電率} \right) / \left(\text{基準比較例の熱電変換層の導電率} \right)$$

[0127] ≪評価基準≫

「A」：規格化導電率が2.5以上

「B」：規格化導電率が2.0以上、2.5未満

「C」：規格化導電率が1.2以上、2.0未満

「D」：規格化導電率が0.8以上、1.2未満

「E」：規格化導電率が0.8未満

結果を表1に示す。

[0128] ・ ゼーベック係数（S）

比較例1を基準比較例とし、下記式より実施例1～22及び比較例1～6

のCNT膜の各規格化ゼーベック係数を求めた。評価基準は下記の通りである。

(規格化ゼーベック係数) = (各実施例又は各比較例の熱電変換層のゼーベック係数) / (基準比較例の熱電変換層のゼーベック係数)

[0129] ≪評価基準≫

「A」：規格化ゼーベック係数が1.5以上

「B」：規格化ゼーベック係数が1.4以上、1.5未満

「C」：規格化ゼーベック係数が1.3以上、1.4未満

「D」：規格化ゼーベック係数が1.2以上、1.3未満

「E」：規格化ゼーベック係数が1.1以上、1.2未満

「F」：規格化ゼーベック係数が0.6以上、1.1未満

「G」：規格化ゼーベック係数が0.6未満

結果を表1に示す。

[0130] (性能指数Zの評価)

以下の式により性能指数Zを算出した。

(性能指数Z) = [(導電率) × (ゼーベック係数)²] / 熱伝導率

[0131] なお、性能指数Zの算出にあたり、以下の式により各実施例及び比較例のCNT膜の熱伝導率を算出した。

(熱伝導率[W/mK]) = (比熱[J/kg·K]) × (密度[kg/m³]) × (熱拡散率[m²/s])

上記式において、「比熱」はDSC法(示差走査熱量測定法)により測定し、「密度」は質量/体積より測定した。「熱拡散率」は、熱拡散率測定装置ai-Phase Mobile 1u(アイフェイズ株式会社製)を用いて測定した。

[0132] 性能指数Zの評価は、下記に示す式により規格化した値に基づいて実施した。

具体的には、比較例1を基準比較例とし、下記式より実施例1~22及び比較例1~6の各規格化Zを求めた。なお、規格化した性能指数Zを、単に

「規格化 Z」ともいう。評価基準は下記の通りである。

$$\begin{aligned} & (\text{規格化 } Z) = (\text{各実施例又は各比較例の熱電変換層の性能指数 } Z) / \\ & (\text{基準比較例の熱電変換層の性能指数 } Z) \end{aligned}$$

[0133] ≪評価基準≫

- 「A A」：規格化 Z が 2.5 以上
- 「A」：規格化 Z が 2.3 以上、2.5 未満
- 「B」：規格化 Z が 2.1 以上、2.3 未満
- 「C」：規格化 Z が 1.9 以上、2.1 未満
- 「D」：規格化 Z が 1.7 以上、1.9 未満
- 「E」：規格化 Z が 1.5 以上、1.7 未満
- 「F」：規格化 Z が 1.3 以上、1.5 未満
- 「G」：規格化 Z が 1.1 以上、1.3 未満
- 「H」：規格化 Z が 0.5 以上、1.1 未満
- 「I」：規格化 Z が 0.5 未満

[0134] (水による性能変動の評価)

環境試験機の中に各実施例及び各比較例の CNT 膜を入れ、40℃/60% RH で 3 日間保持した。下記式より、性能指数 Z の保持率を算出し、下記評価基準により評価した。

$$(\text{性能指数 } Z \text{ の保持率}) = (40^\circ\text{C}/60\% \text{ RH で 3 日間保持後の熱電変換層の性能指数 } Z) / (\text{熱電変換層作製直後の性能指数 } Z)$$

[0135] ≪評価基準≫

- 「A」：性能指数 Z の保持率が 0.8 以上
- 「B」：性能指数 Z の保持率が 0.6 以上、0.8 未満
- 「C」：性能指数 Z の保持率が 0.6 未満

結果を表 1 に示す。

[0136] 表 1～4 中、オニウム塩欄の「pKa」は、アニオンの共役酸の pKa を意味する。例えば、実施例 1 においては塩素イオンの共役酸の pKa を意味し、-3.7 となる。

なお、 pK_a の値は、化学便覧 改訂5版（日本化学会）の値(水中)を記載した。また、表1～4中、熱電性能は、熱電変換性能を意味する。

[0137] また、表1中、比較例2、3、6は、熱電変換層の極性がp型を示したため、「熱電変換性能」及び「水による性能変動」の評価を行わなかった。

また、表1～4中、 σ は導電率（S/m）、Sは絶対温度1 K当りの熱起電力（ゼーベック係数、（V/K））、Zは性能指数（1/K）をそれぞれ表す。

[0138] [表1]

表1	ナ/炭素材料	オニウム塩		Ip変化/eV	600°C重量減少率/%	膜密度/gcm ⁻³	配向度		熱電性能				水による性能変動
		構造	カウンタアニオン(X-)の共役酸のpKa				面内	水平	極性	σ	S	Z	
実施例1	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	C	C	B	B	n	E	C	E	A
実施例2	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	C	C	B	B	n	E	C	D	A
実施例3	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	B	C	B	B	n	E	B	D	A
実施例4	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	A	C	B	B	n	D	A	C	A
実施例5	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	A	B	B	B	n	C	A	B	A
実施例6	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	A	A	B	B	n	B	A	A	A
実施例7	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	A	C	A	A	n	C	A	B	A
実施例8	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	A	A	A	A	n	A	A	AA	A
実施例9	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ Cl	-3.7	-0.02	C	C	B	B	n	E	C	E	A
実施例10	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ Cl	-3.7	-0.02	A	A	A	A	n	A	A	AA	A
実施例11	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ Br	-4.1	-0.02	C	C	B	B	n	E	C	E	A
実施例12	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ Br	-4.1	-0.02	A	A	A	A	n	A	A	AA	A
実施例13	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ I	-10	-0.01	C	C	B	B	n	E	D	F	A
実施例14	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ I	-10	-0.01	A	A	A	A	n	A	B	A	A
実施例15	CNT	N(C ₂ H ₅) ₄ F	2.7	-0.04	C	C	B	B	n	D	E	G	B
実施例16	CNT	N(C ₂ H ₅) ₄ F	2.7	-0.04	A	A	A	A	n	A	C	B	B
実施例17	CNT	NMe ₄ F	2.7	-0.01	C	C	B	B	n	D	E	G	B
実施例18	CNT	NMe ₄ F	2.7	-0.01	A	A	A	A	n	A	C	B	B
実施例19	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ NO ₃	-1.8	-0.03	C	C	B	B	n	D	E	G	B
実施例20	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ NO ₃	-1.8	-0.03	A	A	A	A	n	A	C	B	B
実施例21	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ H ₂ PO ₄	1.8	-0.03	C	C	B	B	n	D	E	G	B
実施例22	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ H ₂ PO ₄	1.8	-0.03	A	A	A	A	n	A	C	B	B
比較例1	CNT	N(C ₄ H ₉) ₄ OH	15	-0.08	C	C	B	B	n	D	F	H	C
比較例2	CNT	NMe ₄ Cl	-3.7	0.02	C	C	B	B	p	/	/	/	/
比較例3	CNT	N(C ₂ H ₅) ₄ Cl	-3.7	0.01	C	C	B	B	p	/	/	/	/
比較例4	CNT	N(C ₈ H ₁₇) ₄ Cl	-3.7	0	C	C	B	B	n	E	G	I	A
比較例5	CNT	NMe ₃ (C ₁₄ H ₂₉)Cl	-3.7	0	C	C	B	B	n	E	G	I	A
比較例6	CNT	N(C ₂ H ₅) ₄ I	-10	0.01	C	C	B	B	p	/	/	/	/

[0139] 表1の結果から、実施例のCNT膜はいずれもn型を示した。また、上記式(1)で表されるオニウム塩以外のオニウム塩をドーパントとして用いる比較例1、4及び5と比べると、実施例のCNT膜は優れた熱電変換性能（ゼーベック係数S、及び性能指数Z）を示すことが確認された。

また、実施例のCNT膜は、求核性の弱いアニオンを有する式(1)で表

されるオニウム塩を用いたことにより、その性能指数 Z が水分による環境影響によっても変動しにくいことが確認された。

[0140] 実施例1と実施例2とを比べると、バインダーを添加することにより（実施例2）、熱伝導率が下がり、性能指数 Z が向上することが確認された。

実施例1と、実施例3及び実施例4とを比べると、CNTの600℃重量減少率（%）を下げる（言い換えると、純度を高める）ことにより（実施例3及び実施例4）、ゼーベック係数 S がより向上することが確認された。また、導電率 σ 及び性能指数 Z も向上することが確認された。

実施例4と、実施例5及び実施例6とを比べると、膜密度を高めることにより（実施例5及び実施例6）、導電率 σ がより向上することが確認された。また、性能指数 Z も向上することが確認された。

実施例4と実施例7とを比べると、配向度を高めることにより（実施例7）、導電率 σ がより向上することが確認された。また、性能指数 Z も向上することが確認された。

実施例1と実施例8とを比べると、600℃重量減少率（%）を下げ、膜密度を高め、且つ、配向度を高めることにより、導電率 σ 及びゼーベック係数 S が顕著に向上することが確認された。また、性能指数 Z も顕著に向上することが確認された。

実施例1、9、11、13、15、17、19及び21（又は、実施例1、10、12、14、16、18及び20）を比べると、アニオンの共役酸の pK_a が小さい（求核性の弱い）オニウム塩（実施例13、14）では、 n 型化ドーパがやや低下し、具体的にはゼーベック係数 S 及び性能指数 Z が低下した。一方、アニオンの共役酸の pK_a が大きい（求核性の強い）オニウム塩（実施例15～22）では、 n 型化ドーパがやや過剰になったことにより性能がやや低下し、具体的にはゼーベック係数 S 及び性能指数 Z が低下した。更に、アニオンが、 Cl^- 、 Br^- 、又は I^- である場合、性能指数 Z が水分による環境影響によっても変動しにくいことが確認された。

[0141] 実施例9～22の比較から、アニオンが、 Cl^- 、 Br^- 、又は I^- である場

合、好ましくはC₁-、又はB₁-である場合、導電率 σ 、ゼーベック係数S、及び性能指数Zをより優れたレベルで鼎立することが確認された。また、性能指数Zが水分による環境影響によっても変動しにくいことが確認された。

[0142] 比較例1、4、5のCNT膜は、性能指数Zが劣っていた。

比較例1は、アニオンが水酸化物イオンであるため、求核性が強く、過剰ドーピングが生じたと考えられる。この結果、導電率 σ は優れるものの、ゼーベック係数Sの低下と熱伝導率 σ の向上により性能指数Zが所望の要求を満たさなかった。また、性能指数Zが水分による環境影響によっても変動しやすいことが確認された。

比較例2、3、6は、カチオンのアルキル基の炭素数が少なく、つまりカチオンがCNTと接触しやすくなり、n型ドーピングができなかった。

比較例4及び5は、n型ドーピングはできたものの、カチオンのアルキル基の炭素数が不足しているため、アニオンによるnドーピングが不十分（フェルミ準位が不適切）であり、性能指数Zが所定の要求を満たさなかった。

[0143] （実施例23）

実施例1のn型のCNT膜の両面に対して、紫外線照射機（アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX）を用いて紫外線を照射した（光量：200mJ/cm²）。次いで、実施例1と同様の各種評価を実施した。結果を表2に示す。

[0144] （比較例7）

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを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）ボラート（Ph₃SB(C₆F₅)₄、東京化成社製）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。得られた膜の両面に対して、紫外線照射機（アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX）を用いて紫外線を照射した（光量：200mJ/cm²）。次いで、実施例1と同様の各種評価を実施した。結果を表2に示す。

[0145] なお、表2において、導電率 σ 、ゼーベック係数 S 、及び性能指数 Z の評価についてはいずれも比較例1を基準比較例とした。

[0146] [表2]

表2	ナノ炭素材料	オニウム塩		Ip変化 /eV	600°C重量 減少率/%	膜密度 /gcm ⁻³	配向度		熱電性能				水による 性能変動
		構造	カウンターアニオン(X ⁻) の共役酸のpKa				面内	水平	極性	σ	S	Z	
実施例23	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	C	C	B	B	n	E	C	E	A
比較例7	CNT	Ph ₃ S B(C ₆ F ₅) ₄	-	0.16	C	C	B	B	p	B	G	H	C

[0147] 比較例7のCNT膜では、光照射によりオニウム塩が開裂して酸が発生する。この結果、CNTがドーピングされるため、p型となり、導電率 σ が増大し、ゼーベック係数 S が低下する。一方、実施例23のn型のCNT膜は、光照射後もn型を維持している。即ち、光による酸発生が起こっておらず、アニオン部のCNTへの電子供与が起きている。

[0148] (実施例24) ナノ炭素材料にグラフェンを使用

グラフェン（商品名「グラフェンナノプレートレット」東京化成社製）40mgとアセトン32mLとをメカニカルホモジナイザー（エスエムテ社製、HIGH-FLEX HOMOGENIZER HF93）を用いて、18000rpmで5分間混合して、分散液を得た。この分散液をPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）製のメンブレンフィルターを設置したグラスフィルターと吸引瓶とを用いて減圧濾過することにより、グラフェン膜を得た。得られたグラフェン膜を50°Cで30分、120°Cで30分乾燥後、グラフェン膜を1cm四方面程度のサイズにカットした。

得られた1cm四方のグラフェン膜を9.4mMの塩化テトラオクチルアンモニウム（東京化成社製）のメタノール溶液5.3mLに浸漬した。グラフェン膜を25°Cで2時間メタノール溶液に浸漬した後、グラフェン膜を引き上げ、メタノールでリンスした。リンスされたグラフェン膜を真空下にて30°Cで2時間乾燥して、n型のグラフェン膜を得た。

[0149] (比較例8)

塩化テトラオクチルアンモニウムを水酸化テトラヘキシルアンモニウム（N(C₆H₁₃)₄OH、東京化成社製）にかえたこと以外は実施例24と同様

に行い、n型のグラフェン膜を得た。

[0150] 実施例24及び比較例8で作製したn型のグラフェン膜に対し、実施例1と同様に各種評価を実施した。

評価は、導電率 σ 、ゼーベック係数S、及び性能指数Zの評価において比較例8を基準比較例とした以外は、実施例1と同様である。結果を表3に示す。

[0151] [表3]

表3	ナノ炭素材料	オニウム塩		I _p 変化 /eV	膜密度 /gcm ⁻³	熱電性能				水による 性能変動
		構造	カウンターアニオン(X ⁻) の共役酸のpKa			極性	σ	S	Z	
実施例24	グラフェン	N(C ₈ H ₁₇) ₄ Cl	-3.7	-0.02	C	n	E	E	G	A
比較例8	グラフェン	N(C ₈ H ₁₃) ₄ OH	15	-0.08	C	n	D	F	H	C

[0152] (実施例25)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラオクチルアンモニウムにかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0153] (実施例26)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラオクチルアンモニウムにかえ、更に、単層CNTを二層CNT（シグマアルドリッチ社製）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0154] (実施例27)

塩化メチルトリオクチルアンモニウムを塩化テトラオクチルアンモニウムに変え、更に、単層CNTを多層CNT（シグマアルドリッチ社製）にかえたこと以外は実施例1と同様の作製工程により、n型のCNT膜を得た。

[0155] (実施例28)

実施例24と同様にしてn型のグラフェン膜を得た。

[0156] 実施例25～28で作製したn型の熱電変換層に対し、実施例1と同様に、各種評価を実施した。

その結果、グラフェン、多層CNT、二層CNT、単層CNTの順に、ゼーベック係数S及び性能指数Zが向上することが確認された。

[0157] (実施例 29) 熱電変換層形成用組成物

カーボンナノチューブ (OCSiI 社製) 40 mg を、9.3 mM の塩化メチルトリオクチルアンモニウムのメタノール溶液 32 mL に加えた。室温で 2 時間静置後、混合物をメカニカルホモジナイザー (エスエムテ社製、HIGH-FLEX HOMOGENIZER HF93) を用いて、18000 rpm で 5 分間混合して、分散液を得た。この分散液を PTFE 製のメンブレンフィルターを設置したグラスフィルターと吸引瓶とを用いて減圧濾過することにより、CNT 膜を得た。得られた CNT 膜を真空下 30℃ で 2 時間乾燥後、1 cm 四方程度のサイズにカットして n 型の CNT 膜を得た。

[0158] 次に、実施例 29 で作製した n 型の CNT 膜に対し、各種評価を実施した。

評価は、実施例 1 と同様である。結果を表 4 に示す。

[0159] [表4]

表4	ナノ炭素材料	オニウム塩		I _p 変化 /eV	600℃重量 減少率/%	膜密度 /gcm ⁻³	配向度		熱電性能				水による 性能変動
		構造	カウンターアニオン(X ⁻) の共役酸のpKa				面内	水平	極性	σ	S	Z	
実施例29	CNT	NMe(C ₈ H ₁₇) ₃ Cl	-3.7	-0.01	G	G	B	B	n	E	C	E	A

[0160] (実施例 30) 熱電変換モジュールの作製

布状の CNT 膜を 4 mm × 8 mm のサイズにカットしたこと以外は実施例 1 と同様にして n 型の熱電変換層を 16 個作製した。

次いで、上記熱電変換層を用いて図 7 に示す熱電変換モジュールを作製した。

まず、幅 1.6 cm × 長さ 14 cm の基板 120 (ポリイミド基板) に、スクリーン印刷により、銀ペーストを印刷し、銀ペーストの印刷物を 120℃ で 1 時間乾燥させて、電極 130 を 16 対と配線 132 を同時に形成した。なお、電極 1 つ当たりのサイズは、幅 4 mm × 長さ 2.5 mm で、電極間距離は 5 mm である。また、後述する 16 個の熱電変換層 150 が直列に接続されるように、1 対の電極 130 間が幅 1 mm の配線により接続される。

次に、幅 4 mm × 長さ 8 mm のサイズにカットした n 型の CNT 膜を両面

テープを用いて電極間に張り付けた。電極とCNT膜の接触部に銀ペーストを塗布し、120℃で1時間乾燥することにより電極とCNT膜を接着させ、電氣的に接続した。このようにして得られた熱電変換モジュール200を実施例30の熱電変換モジュールとして用いた。

[0161] (比較例9)

熱電変換層を4mm×8mmサイズにカットした比較例1のn型の熱電変換層を用いたこと以外は実施例30と同様にして熱電変換モジュールを作製した。

[0162] (熱電変換モジュールの評価)

図8は、実施例における熱電変換モジュールの評価方法を説明するための図である。図8に示すように、熱電変換モジュール200の発電層側をアラミドフィルム310により保護した。そして、熱電変換モジュール200の下部をホットプレート330上に設置した銅プレート320で挟みこんで固定することにより、熱電変換モジュール200の下部を効率的に加熱できるようにした。

次いで、熱電変換モジュール200の両端における取り出し電極（図示せず）にソースメーター（ケースレーインスツルメンツ社製）の端子（図示せず）を取り付け、ホットプレート330の温度を100℃で一定に保って、熱電変換モジュール200に温度差を付与した。

電流－電圧特性を測定し、短絡電流及び開放電圧を測定した。測定結果から、「(出力) = [(電流) × (電圧) / 4]」によって出力を算出した。その結果、出力は実施例30 > 比較例9となり、実施例30の熱電変換層の性能を支持する結果が得られた。

符号の説明

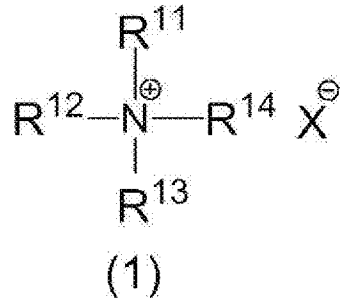
- [0163] 110、120、130、140 熱電変換素子
11、17 金属板
12、22 第1の基材
13、23 第1の電極

1 4、2 4 n型熱電変換層
1 5、2 5 第2の電極
1 6、2 6 第2の基材
3 0 第2基板
3 2 第1基板
3 2 a, 3 0 a 低熱伝導部
3 2 b, 3 0 b 高熱伝導部
3 4 n型熱電変換層
3 6 第1の電極
3 8 第2の電極
4 1 p型熱電変換層
4 2 n型熱電変換層
4 3 下側基材
4 4 第2の電極
4 5 第1及び第3の電極
4 5 A 第1の電極
4 5 B 第3の電極
4 6 上側基材
4 7 ホール
4 8 電子
1 2 0 基板
1 3 0 電極
1 3 2 配線
1 5 0 熱電変換層
2 0 0 熱電変換モジュール
3 1 0 アラミドフィルム
3 2 0 銅プレート
3 3 0 ホットプレート

請求の範囲

[請求項1] ナノ炭素材料と、下記式（1）で表わされるオニウム塩と、を含有する、n型半導体層。

[化1]



式（1）中、

R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、及び R^{14} は、各々独立に、脂肪族炭化水素基、アラルキル基、アリール基、及びヘテロ環基からなる群より選ばれる一価の有機基を表す。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐及び環状のいずれであってもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

X^- は、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 $\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_2\text{O}^-$ 、又は NO_3^- を表す。

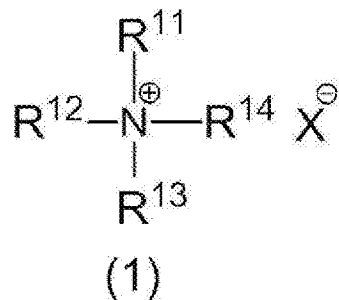
但し、前記 X^- が Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、又は NO_3^- を表す場合、前記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数8以上の一価の有機基を表す。また、前記 X^- が $\text{P}(\text{=O})(\text{OH})_2\text{O}^-$ を表す場合、前記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数6以上の一価の有機基を表す。また、前記 X^- が F^- を表す場合、前記 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数1以上の一価の有機基を表す。

[請求項2] 前記 X^- が、 Cl^- 、 Br^- 、又は I^- である、請求項1に記載のn型半導体層。

[請求項3] 前記 X^- が、 Cl^- 、又は Br^- である、請求項1又は2に記載のn型半導体層。

- [請求項4] 前記ナノ炭素材料は、大気下600℃における重量減少率が20%以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載のn型半導体層。
- [請求項5] 前記ナノ炭素材料が、カーボンナノチューブである、請求項1～4のいずれか1項に記載のn型半導体層。
- [請求項6] 前記カーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブを主成分として含有する、請求項5に記載のn型半導体層。
- [請求項7] 膜密度が0.45 g cm⁻³以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載のn型半導体層。
- [請求項8] 請求項1～7のいずれか1項に記載のn型半導体層からなる、熱電変換層。
- [請求項9] 請求項8に記載の熱電変換層を備えた、熱電変換素子。
- [請求項10] 請求項9に記載の熱電変換素子を複数個備えた、熱電変換モジュール。
- [請求項11] ナノ炭素材料と、下記式(1)で表わされるオニウム塩と、を含有する、n型半導体層形成用組成物。

[化2]



式(1)中、

R¹¹、R¹²、R¹³、及びR¹⁴は、各々独立に、脂肪族炭化水素基、アラルキル基、アリール基、及びヘテロ環基からなる群より選ばれる一価の有機基を表す。前記脂肪族炭化水素基は、直鎖、分岐及び環状のいずれであってもよく、ヘテロ原子を含んでいてもよい。

X⁻は、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、P(=O)(OH)₂O⁻、又はNO₃⁻を表す。

但し、前記X⁻がC l⁻、B r⁻、I⁻、又はN O₃⁻を表す場合、前記R¹¹～R¹⁴のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数8以上の一価の有機基を表す。また、前記X⁻がP(=O)(OH)₂O⁻を表す場合、前記R¹¹～R¹⁴のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数6以上の一価の有機基を表す。また、前記X⁻がF⁻を表す場合、前記R¹¹～R¹⁴のうち少なくともいずれか2つ以上は、各々独立して、炭素数1以上の一価の有機基を表す。

[請求項12] 前記X⁻が、F⁻、C l⁻、B r⁻、又はI⁻である、請求項11に記載のn型半導体層形成用組成物。

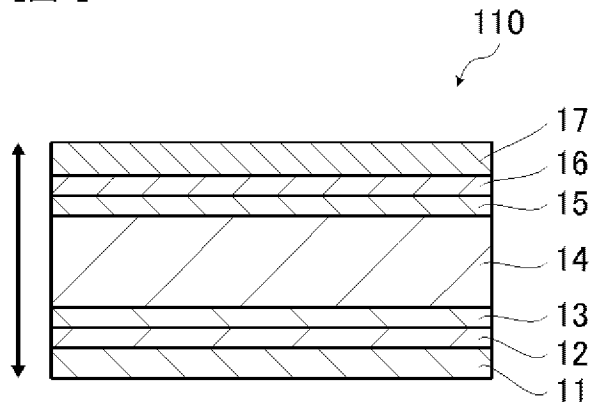
[請求項13] 前記X⁻が、C l⁻、又はB r⁻である、請求項11又は12に記載のn型半導体層形成用組成物。

[請求項14] 前記ナノ炭素材料は、大気下600℃における重量減少率が20%以下である、請求項11～13のいずれか1項に記載のn型半導体層形成用組成物。

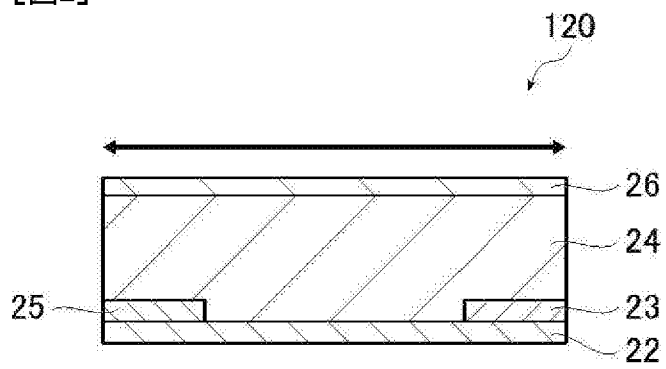
[請求項15] 前記ナノ炭素材料が、カーボンナノチューブである、請求項11～14のいずれか1項に記載のn型半導体層形成用組成物。

[請求項16] 前記カーボンナノチューブが、単層カーボンナノチューブを主成分として含む、請求項15に記載のn型半導体層形成用組成物。

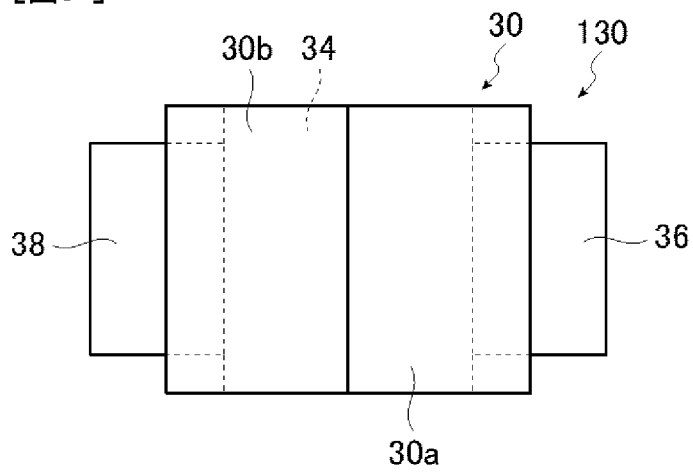
[図1]



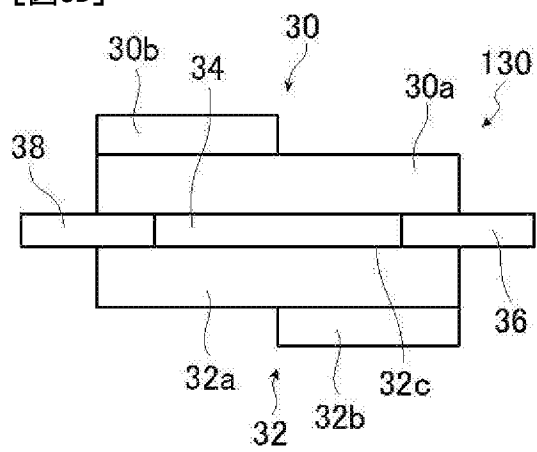
[図2]



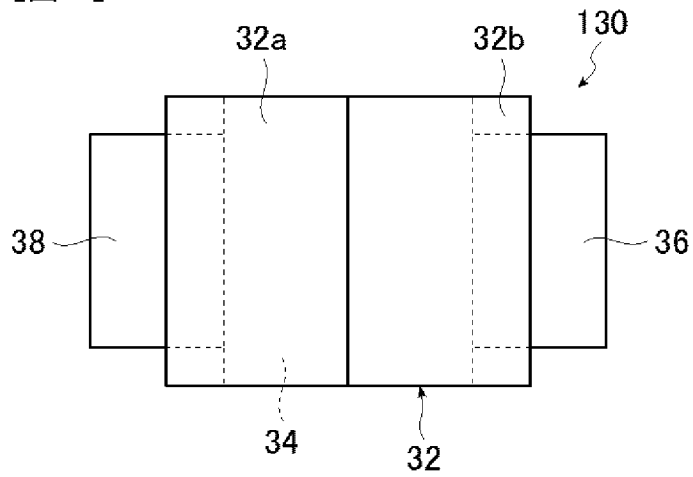
[図3A]



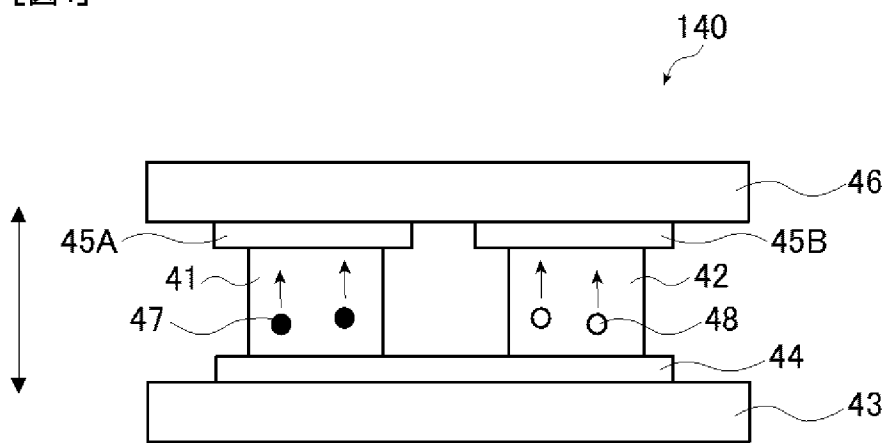
[図3B]



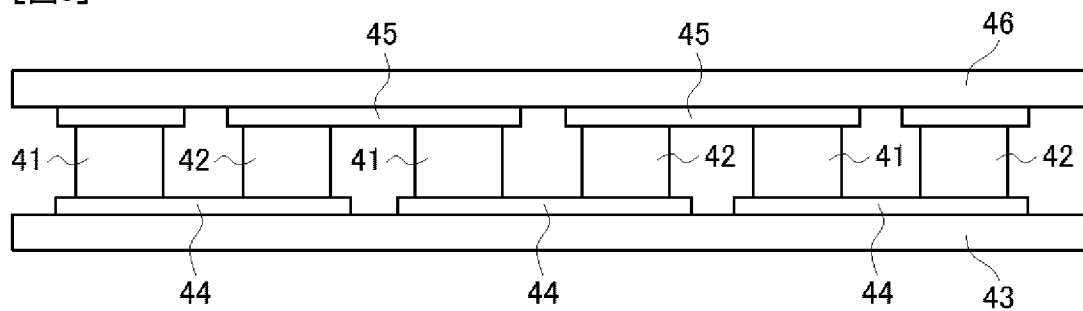
[図3C]



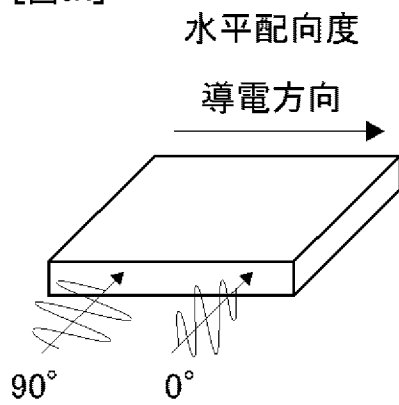
[図4]



[図5]



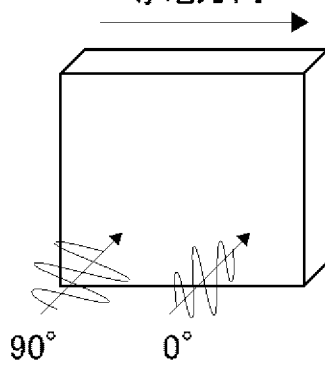
[図6A]



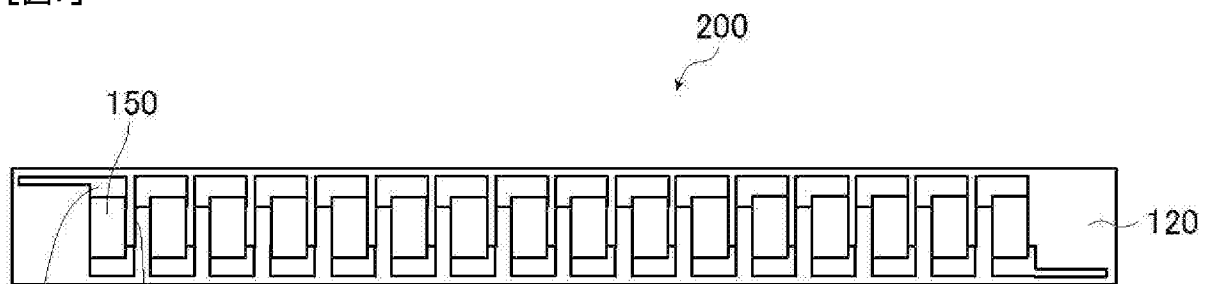
[図6B]

面内配向度

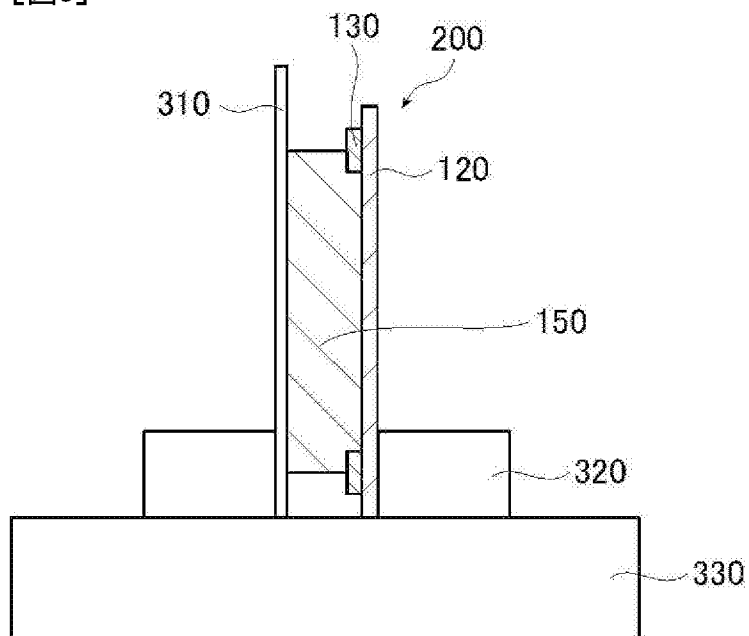
導電方向



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B32/159(2017.01)i,
C01B32/174(2017.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30
(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/22, B82Y30/00, C01B32/159, C01B32/174, H01L35/24, 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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 2016-9851 A (Nara Institute of Science and Technology), 18 January 2016 (18.01.2016), paragraphs [0036], [0042] to [0063]; fig. 1 & US 2017/0110646 A1 paragraphs [0040], [0047] to [0063]; fig. 1 & WO 2015/198621 A1 & EP 3163640 A1 & KR 10-2016-0138554 A & CN 106415866 A	1-16
A	JP 2015-12236 A (Fujifilm Corp.), 19 January 2015 (19.01.2015), paragraph [0064]; fig. 1 & US 2016/0104829 A1 paragraphs [0145] to [0146]; fig. 1 & WO 2015/001899 A1 & CN 105324861 A	1-16

☒ 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
16 August 2017 (16.08.17)

Date of mailing of the international search report
29 August 2017 (29.08.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024673

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-95820 A (Fujifilm Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), paragraphs [0001], [0012] to [0079] & WO 2013/065448 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C01B32/159(2017.01)i, C01B32/174(2017.01)i,
H01L35/24(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. H01L35/22, B82Y30/00, C01B32/159, C01B32/174, H01L35/24, 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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 2016-9851 A (国立大学法人 奈良先端科学技術大学院大学) 2016.01.18, 段落[0036], [0042]-[0063], 図1 & US 2017/0110646 A1, 段落[0040], [0047]-[0063], 図1 & WO 2015/198621 A1 & EP 3163640 A1 & KR 10-2016-0138554 A & CN 106415866 A	1-16

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

16.08.2017

国際調査報告の発送日

29.08.2017

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)

鈴木 肇

5 F

9847

電話番号 03-3581-1101 内線 3516

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-12236 A (富士フイルム株式会社) 2015.01.19, 段落[0064], 図1 & US 2016/0104829 A1, 段落[0145]-[0146], 図1 & WO 2015/001899 A1 & CN 105324861 A	1-16
A	JP 2013-95820 A (富士フイルム株式会社) 2013.05.20, 段落[0001], [0012]-[0079] & WO 2013/065448 A1	1-16