

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 2 区分

【発行日】平成 27 年 3 月 5 日 (2015.3.5)

【公開番号】特開 2014-33189 (P2014-33189A)

【公開日】平成 26 年 2 月 20 日 (2014.2.20)

【年通号数】公開・登録公報 2014-009

【出願番号】特願 2013-132804 (P2013-132804)

【国際特許分類】

H 0 1 L 35/24 (2006.01)

H 0 1 L 35/34 (2006.01)

【F I】

H 0 1 L 35/24

H 0 1 L 35/34

【手続補正書】

【提出日】平成 27 年 1 月 16 日 (2015.1.16)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 0】

ポリチオフエン 5 は、下記の方法で合成した。

[3 - (2 - エチルヘキシル) チオフエンモノマー A の合成]

窒素気流下、3 - プロモチオフエン 3 . 2 7 g (2 0 m m o l) を脱水 T H F 2 0 m L に溶解、0 に冷却した。その溶液に 2 - エチルヘキシルマグネシウムプロミド (1 M ジエチルエーテル溶液) 2 4 m L (2 4 m m o l) を滴下し、滴下終了後、3 時間加熱還流した。反応溶液を放冷却後、水、1 0 % 塩酸水溶液を加えて有機層を分離した後、有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフ (ヘキサン 1 0 0 %) で精製することにより、無色のチオフエンモノマー A を 2 . 6 g (収率 6 6 %) 得た。得られた化合物は ^1H - N M R により、目的化合物であることを確認した。

[ポリチオフエン 5 の重合]

窒素気流下、塩化鉄 (I I I) 0 . 8 2 g (5 . 0 6 m m o l) をクロロホルム 1 0 m L に溶解し、上記で合成したチオフエンモノマー A 0 . 2 5 g (1 . 2 7 m m o l) を添加して室温にて 2 時間撹拌した。反応溶液に水・メタノールを加えて反応を停止し、生じた黒色沈殿物をクロロホルム 1 0 0 m L に再溶解した後、さらに水 1 0 0 m L を加えて撹拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて赤色沈殿を得た。この沈殿をアセトン：メタノール = 1 : 1 (体積比) 溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフエン 5 を得た。得られた化合物は ^1H - N M R により、目的化合物であることを確認した。また、2 - エチルヘキシル基の位のメチレンプロトンの積分比より、H T 結合比率が 7 8 % であることを確認した。

^1H - N M R : 0 . 8 9 (6 H)、1 . 2 9 (8 H)、1 . 7 0 (1 H)、2 . 4 9、2 . 7 5 (- C H ₂)、6 . 9 (b r , A r)

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

ポリチオフェン6は、下記の方法で合成した。

[3 - (イソブチル)チオフェンモノマーBの合成]

窒素気流下、3 - ブロモチオフェン 3.27 g (20 mmol) を脱水THF 20 mL に溶解、0 に冷却した。その溶液にイソブチルマグネシウムブロミド (1 M THF) 24 mL (24 mmol) を滴下し、滴下終了後、3 時間加熱還流した。反応溶液を放冷却後、水、10 % 塩酸水溶液を加えて有機層を分離した後、有機層を水、塩水で洗浄して硫酸マグネシウムで乾燥させた。溶液を濃縮後、クーゲルロール蒸留で精製することにより、無色のチオフェンモノマーBを12.6 g (収率36%) 得た。得られた化合物は¹H - NMRにより、目的化合物であることを確認した。

[ポリチオフェン6の重合]

窒素気流下、塩化鉄(III) 0.82 g (5.06 mmol) をクロロホルム10 mL に溶解し、上記で合成したチオフェンモノマーB 0.18 g (1.27 mmol) を添加して室温にて2時間撹拌した。反応溶液に水・メタノールを加えて反応を停止し、生じた黒色沈殿物をクロロホルム100 mL に再溶解した後、さらに水100 mL を加えて撹拌することで金属不純物の洗浄を行った。クロロホルム層を濃縮し、アセトンを加えて赤色の沈殿物を得た。この沈殿物をアセトン：メタノール = 1：1 (体積比) 溶媒でソックスレー洗浄することにより、ポリチオフェン6を得た。得られた化合物は¹H - NMRにより、目的化合物であることを確認した。また、イソブチル基の位のメチレンプロトンの積分比より、HT結合比率が72%であることを確認した。

¹H - NMR : 0.95 (6H)、2.05 (1H)、2.5、2.7 (- CH₂)、6.9 (br, Ar) 0.89 (6H)、1.29 (8H)、1.70 (1H)、2.49、2.75、6.9 (br, Ar)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0080

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0080】

[熱電性能：PF]

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

$$PF (\mu W / (m \cdot K)) = (ゼーベック係数)^2 \times (導電率)$$