

【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 01 L 35/24 (2006.01)

H 01 L 35/34 (2006.01)

【F I】

H 01 L 35/24

H 01 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】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

ポリチオフェン5は、下記の方法で合成した。

[3-(2-エチルヘキシル)チオフェンモノマーA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 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、シリカゲルカラムクロマトグラフ(ヘキサン100%)で精製することにより、無色のチオフェンモノマーAを2.6 g (収率66%) 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5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A 0.25 g (1.27 mmol) を添加して室温にて2時間攪拌した。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 を加えて攪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、ポリチオフェン5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、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、HT結合比率が78%であることを確認した。

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

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【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プロミド (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、ケーベ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時間搅拌した。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 を加えて搅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1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。

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