

(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  
2017年6月22日(22.06.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/104591 A1

(51) 国際特許分類:

H01L 35/22 (2006.01) H01L 35/24 (2006.01)  
B82Y 30/00 (2011.01) H01L 35/32 (2006.01)  
C07C 211/07 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)  
C07C 211/08 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)  
C07C 215/08 (2006.01) H01L 51/30 (2006.01)  
C07C 215/12 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)  
C07C 291/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/086840

(22) 国際出願日: 2016年12月12日(12.12.2016)

(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 2015-247599 2015年12月18日(18.12.2015) JP  
特願 2016-006990 2016年1月18日(18.01.2016) 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2番30号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 金澤 吉憲(KANAZAWA Yoshinori); 〒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). 永田裕三(NAGATA Yuzo); 〒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). 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).

〒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). 林直之(HAYASHI Naoyuki); 〒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). 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).

(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).

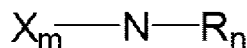
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA,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

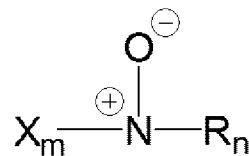
[続葉有]

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

(54) 発明の名称: n型熱電変換層、熱電変換素子およびn型熱電変換層形成用組成物



(1)



(2)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an n-type thermoelectric conversion layer having a high power factor and excellent performance stability, a thermoelectric conversion element equipped with the n-type thermoelectric conversion layer, and a composition for forming an n-type thermoelectric conversion layer, for use in the n-type thermoelectric conversion layer. This n-type thermoelectric conversion layer contains carbon nanotubes, and an amine compound represented by the following general formula (1) or (2) and having a ClogP value of 2.0-8.2. In general formulas (1) and (2), X represents a linear or branched, unsubstituted alkyl group. R represents a hydrogen atom, or an alkyl group optionally having a substituent group. m represents an integer from 1 to 3. If m is an integer of 2 or greater, the plurality of X moieties may be the same or different. n represents an integer from 0 to 2. If n is an integer of 2 or greater, the plurality of R moieties may be the same or different, and may be bonded to one another to form a ring. m and n satisfy the relational expression  $m + n = 3$ .

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/104591 A1



ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 添付公開書類:

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).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、パワーファクターが高く、かつ、性能安定性に優れた  $n$  型熱電変換層、上記  $n$  型熱電変換層を備える熱電変換素子、および、上記  $n$  型熱電変換層に用いられる  $n$  型熱電変換層形成用組成物を提供することを目的とする。本発明の  $n$  型熱電変換層は、カーボンナノチューブと、下記一般式 (1) または (2) で表され、かつ、 $\text{Cl o g } P$  値が 2.0 ~ 8.2 であるアミン化合物とを含有する。一般式 (1) および (2) 中、 $X$  は、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を表す。 $R$  は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。 $m$  は、1 ~ 3 の整数を表す。 $m$  が 2 以上の整数である場合に複数存在する  $X$  は、同一であっても異なってもよい。 $n$  は、0 ~ 2 の整数を表す。 $n$  が 2 以上の整数である場合に複数存在する  $R$  は、同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。 $m$  および  $n$  は、 $m + n = 3$  の関係式を満たす。

## 明 細 書

発明の名称：

**n 型熱電変換層、熱電変換素子および n 型熱電変換層形成用組成物**

### 技術分野

[0001] 本発明は、n 型熱電変換層、熱電変換素子および n 型熱電変換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や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や僻地用電源、宇宙用電源等に用いられている。

[0003] 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、ニッケルなど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、さらに、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（以下、「CNT」とも言う）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 においては、カーボンナノチューブに n 型ドーパントとしてアミン化合物などのドーパントを添加して、n 型熱電変換材料を提供する態様が開示されている（特許請求の範囲、段落 [0181]、[0225] など）。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0004] 特許文献 1：特開 2014-209573 号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0005] 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。また、様々な環境下での使用にも耐え得るように、高温高湿環境（湿熱環境）下に曝された場合であっても、熱電変換性能が変化し難いことが求められている。

このようななか、本発明者らが特許文献1をもとに、アミン化合物を用いてカーボンナノチューブをドーピングし、得られた組成物を熱電変換材料として用いてn型熱電変換層を作製したところ、昨今要求されている熱電変換性能（特にパワーファクター（以下、「PF」とも言う））を必ずしも満たさないことが明らかになった。また、湿熱環境下に曝した場合にゼーベック係数などの熱電変換性能が低下し、性能安定性が不十分となる場合があることが明らかになった。

[0006] そこで、本発明は、上記実情を鑑みて、パワーファクターが高く、かつ、性能安定性に優れたn型熱電変換層、上記n型熱電変換層を備える熱電変換素子、および、上記n型熱電変換層に用いられるn型熱電変換層形成用組成物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

[0007] 本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、n型ドーパントとして、特定の一般式で表され、かつ、分配係数が特定の範囲にあるアミン化合物を用いることで、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明者らは、以下の構成により上記課題が解決できることを見出した。

[0008] (1) カーボンナノチューブと、

後述する一般式(1)または(2)で表され、かつ、 $\text{Cl o g P}$ 値が2.0～8.2であるアミン化合物とを含有する、n型熱電変換層。

(2) 上記アミン化合物が、上記一般式(1)で表され、

上記一般式(1)中の $m$ が、1である、上記(1)に記載のn型熱電変換層。

(3) 上記アミン化合物の沸点が、200℃以上である、上記(1)また

は（２）に記載のｎ型熱電変換層。

（４） 上記（１）～（３）のいずれかに記載のｎ型熱電変換層を備える、熱電変換素子。

（５） さらに、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、

上記ｐ型熱電変換層が、カーボンナノチューブを含有する、上記（４）に記載の熱電変換素子。

（６） カーボンナノチューブと、

C l o g P 値が 2. 0 ～ 8. 2 であり、かつ、後述する一般式（１）または（２）で表されるアミン化合物とを含有する、ｎ型熱電変換層形成用組成物。

## 発明の効果

[0009] 以下に示すように、本発明によれば、パワーファクターが高く、かつ、性能安定性に優れたｎ型熱電変換層、上記ｎ型熱電変換層を備える熱電変換素子、および、上記ｎ型熱電変換層に用いられるｎ型熱電変換層形成用組成物を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0010] [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3]本発明の熱電変換素子の第３実施態様の概念図である。

[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。

## 発明を実施するための形態

[0011] 以下に、本発明のｎ型熱電変換層、熱電変換素子およびｎ型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。

[0012] まず、本発明のn型熱電変換層の特徴点について説明する。

本発明のn型熱電変換層の特徴点は、カーボンナノチューブとともに、特定の一般式で表され、かつ、分配係数が特定の範囲にあるアミン化合物（以下、「特定アミン化合物」とも言う）を含有する点にある。

本発明のn型熱電変換層において、上記特定アミン化合物はカーボンナノチューブと相互作用し、カーボンナノチューブをドーピングしてn型化しているものと考えられる。ここで、後述する一般式（1）や（2）から分かるように、上記特定アミン化合物は、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を有する。また、後述するとおり、分配係数が所定の値以上であり、疎水性が高い。そのため、上記アルキル基がカーボンナノチューブと強く相互作用（例えば、疎水性相互作用）し、上述したドーピングを確実なものにしているものと考えられる。すなわち、上記アルキル基はカーボンナノチューブへの吸着基として機能しているものと考えられる。

結果として、本発明のn型熱電変換層は高いパワーファクターを示すものと考えられる。このことは、後述する比較例が示すように、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を有さないアミン化合物を用いた場合（比較例3、4）や、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を有するが分配係数が所定の値よりも小さいアミン化合物を用いた場合（比較例2）には、パワーファクターが不十分となることから推測される。

一方、本発明者らの検討から、アミン化合物として非常に疎水性の高い化合物を使用した場合、n型熱電変換層を湿熱環境下に長期間曝したときに徐々にアミン化合物の泣き出し（ブリードアウト）が起こり、ゼーベック係数などの熱電変換性能が変化してしまうという知見が得られている。具体的には、後述する比較例1で使用されるオクタデシルアミンのように分配係数が非常に高いものを用いた場合には、このような不具合が生じ、性能安定性が不十分となることが明らかになっている。本発明では、上記知見を考慮して

、アミン化合物として、分配係数が所定の値以下の化合物を用いている。

このように、本発明では、特定の一般式で表され、かつ、分配係数が特定の範囲にあるアミン化合物（特定アミン化合物）を用いるために、パワーファクターが高く、かつ、性能安定性に優れるものと考えられる。

[0013] [n型熱電変換層]

本発明のn型熱電変換層は、カーボンナノチューブと、後述する一般式（1）または（2）で表され、かつ、 $\text{ClogP}$ 値が2.0～8.2であるアミン化合物とを含有する。

まず、本発明のn型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n型熱電変換層の製造方法について述べる。

[0014] [カーボンナノチューブ]

本発明のn型熱電変換層に含有される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、および、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。本発明においては、単層CNT、2層CNT、多層CNTが各々単独で含有されていてもよく、2種以上が併せて含有されていてもよい。特に、導電性および半導体特性において優れた性質を持つ単層CNTまたは2層CNTが含有されていることが好ましく、単層CNTが含有されていることがより好ましい。

上記単層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、両者が併せて含有されていてもよい。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）が含有されていてもよい。

[0015] CNTはアーク放電法、化学気相成長法（以下、CVD法という）、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。本発明のn型熱電変換層に含有される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およびCVD法により得られたものである。

CNTを製造する際には、同時にフラーレンやグラファイト、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、酸化、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、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。

[0016] 本発明のn型熱電変換層を製造するにあたって、CNTを製造して使用する場合、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、凍結粉砕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。

本発明のn型熱電変換層を製造するにあたって、CNTを使用する場合、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。

[0017] CNTの平均長さは特に限定されないが、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、0.01～1000 $\mu$ mであることが好ましく、0.1～100 $\mu$ mであることがより好ましい。

本発明で用いる単層CNTの直径は、特に限定されないが、耐久性、成膜性、導電性、熱電性能等の観点から、0.5nm以上4.0nm以下が好ましく、より好ましくは0.6nm以上3.0nm以下、さらに好ましくは0.7nm以上2.0nm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、3.0nm以内であることが好ましく、2.0nm以内であることがより好ましく、1.0nm以内であることがより好ましく、0.7nm以内であることが特に好ましい。直径、直径分布は後述する方法で測定できる。

[0018] 本発明で用いる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、熱電変換層用分散物などの導電性を低下させるため、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。

[0019] <単層カーボンナノチューブの直径、直径分布の算出>

本明細書では、単層カーボンナノチューブの直径を下記のようにして評価した。すなわち、単層カーボンナノチューブの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 $\omega$ （RBM）（ $\text{cm}^{-1}$ ）より、下記算出式を用いて算出した。最大ピークより算出した値をCNTの直径とした。直径分布は各ピークトップの分布から求めた。

算出式：直径（nm）＝248/ $\omega$ （RBM）

[0020] 本発明のn型熱電変換層において、カーボンナノチューブの含有量は特に制限されないが、n型熱電変換層中、5～95質量%であることが好ましく、30～90量%であることがより好ましく、40～80質量%であることがさらに好ましい。

CNT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。

[0021] [特定アミン化合物]

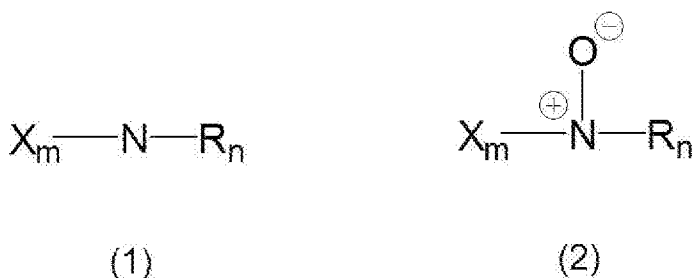
本発明のn型熱電変換層に含有されるアミン化合物は、下記一般式（1）または（2）で表され、かつ、ClogP値が2.0～8.2であるアミン化合物（特定アミン化合物）である。特定アミン化合物は1種が単独で含有されていても、2種以上が併せて含有されていてもよい。

まず一般式について述べ、その後、ClogP値について述べる。

[0022] <一般式>

[0023]

[化1]



[0024] 一般式(1)および(2)中、

Xは、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を表す。

Rは、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

mは、1～3の整数を表す。mが2以上の整数である場合に複数存在するXは、同一であっても異なってもよい。nは、0～2の整数を表す。nが2以上の整数である場合に複数存在するRは、同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。mおよびnは、 $m+n=3$ の関係式を満たす。

[0025] 上述のとおり、一般式(1)および(2)中、Xは、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を表す。アルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～30であることが好ましく、3～20であることがより好ましく、6～18であることがさらに好ましく、10～16であることが特に好ましい。

直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基などが挙げられる。

[0026] 上述のとおり、一般式(1)および(2)中、Rは、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

Rで表される「置換基を有していてもよいアルキル基」のアルキル基の炭素数は特に制限されないが、1～10であることが好ましく、1～5であることがより好ましく、1～2であることがさらに好ましい。アルキル基は、直鎖状でも分岐状でも環状でも構わない。

Rで表される「置換基を有していてもよいアルキル基」の置換基は特に制限されず、その具体例としては、後述する置換基Wが挙げられる。

置換基は、親水性基であることが好ましい。親水性基としては、例えば、ヒドロキシ基、シアノ基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基などが挙げられ、なかでも、ヒドロキシ基が好ましい。

なお、Rで表される「置換基を有していてもよいアルキル基」は「直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基」以外の基であることが好ましい。

[0027] 上述のとおり、一般式(1)および(2)中、mは、1～3の整数を表す。mは、一般式(1)および(2)中の窒素原子に置換するXの数を表す。mは1～2の整数であることが好ましく、1であることがより好ましい。

mが2以上の整数である場合に複数存在するXは、同一であっても異なっているてもよい。

[0028] 上述のとおり、一般式(1)および(2)中、nは、0～2の整数を表す。nは、一般式(1)および(2)中の窒素原子に置換するRの数を表す。

nが2以上の整数である場合に複数存在するRは、同一であっても異なっているてもよく、互いに結合して環を形成しているてもよい。

例えば、後述する実施例17で使用されるアミン化合物は一般式(1)中のnが2であり、2つのRが互いに結合して環を形成した態様である。

[0029] 上述のとおり、一般式(1)および(2)中、mおよびnは、 $m+n=3$ の関係式を満たす。

[0030] <C log P値>

特定アミン化合物のC log P値は、2.0～8.2である。

C log P値については以下のとおりである。

まず、log P値とは、分配係数P (Partition Coefficient) 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。

[0031]  $\log P = \log (C_{oil} / C_{water})$

$C_{oil}$  = 油相中のモル濃度

$C_{water}$  = 水相中のモル濃度

[0032] 一般に、 $\log P$  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。

[0033] 特定アミン化合物の  $C \log P$  値は、3.5～6.5であることが好ましく、4.0～6.0であることがより好ましく、4.5～5.5であることがさらに好ましい。

[0034] 特定アミン化合物の  $C \log P$  値を2.0～8.2にする方法は特に制限されないが、Xで表される「直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基」の鎖長を調整する方法、Rで表される「置換基を有していてもよいアルキル基」の鎖長を調整する方法、Rで表される「置換基を有していてもよいアルキル基」の置換基として親水性基を導入する方法などが挙げられる。

より具体的には、例えば、一般式(1)および(2)中のXの炭素数を18未満にする方法、一般式(1)および(2)中のXの炭素数が18以上である場合にはRが有する置換基として親水性基を導入する方法などが挙げられる。

[0035] <沸点>

特定アミン化合物の沸点は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、100℃以上であることが好ましく、200℃以上であることがより好ましい。なお、上記沸点は1 atmにおける値を指すものとする。

[0036] <分子量>

特定アミン化合物の分子量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる理由から、100～1000であることが好ましく、150～300で

あることがより好ましい。

[0037] 本発明のn型熱電変換層において、特定アミン化合物の含有量は特に制限されないが、n型熱電変換層中、5～95質量%であることが好ましく、10～70質量%であることがより好ましく、20～50質量%であることがさらに好ましい。

また、本発明のn型熱電変換層において、カーボンナノチューブの含有量に対する特定アミン化合物の含有量は特に制限されないが、n型熱電変換層中、7.5～200質量%であることが好ましく、12.5～150質量%であることがより好ましく、25～100質量%であることがさらに好ましい。

[0038] 〔任意成分〕

本発明のn型熱電変換層には、上述したCNTおよび特定アミン化合物以外の他の成分（分散媒、特定アミン化合物以外のアミン化合物、高分子化合物、界面活性剤、酸化防止剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤など）が含まれていてもよい。各成分の定義、具体例および好適な態様は、それぞれ、後述するn型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。

[0039] 〔置換基W〕

ここで、本明細書における置換基Wについて説明する。

本明細書における置換基Wとしては特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基（メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基等の炭素数1～11のアルキル基、2-エチルヘキシル基等）、シクロアルキル基（ビスシクロアルキル基、トリシクロアルキル基等を含む）、アルケニル基、シクロアルケニル基、1-ペンテニル基、ビスシクロアルケニル基、アルキニル基（1-ペンチニル基、トリメチルシリルエチニル基、トリエチルシリルエチニル基、トリ-*i*-プロピルシリルエチニル基、2-*p*-プロピルフェニルエチニル基等を含む）、シクロアルキニル基、アリール基（フェニル基、ナフチル基、*p*-ペンチルフェニル基、3,4-ジペンチル

フェニル基、*p*-ヘプトキシフェニル基、3,4-ジヘプトキシフェニル基の炭素数6~20のアリール基等を含む)、複素環基(ヘテロ環基といってもよい。2-ヘキシルフラニル基等を含む)、シアノ基、ヒドロキシ基、ニトロ基、アシル基(ヘキサノイル基、ベンゾイル基等を含む)、アルコキシ基(ブトキシ基等を含む)、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、アミノ基(アニリノ基を含む)、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基(ウレイド基含む)、アルコキシおよびアリールオキシカルボニルアミノ基、アルキル又はシクロアルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキル又はシクロアルキルおよびアリールチオ基(メチルチオ基、オクチルチオ基等を含む)、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキル又はシクロアルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキル又はシクロアルキルおよびアリールスルホニル基、アルキル又はシクロアルキルおよびアリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、ホスホノ基、シリル基、ヒドラジノ基、その他の公知の置換基が挙げられる。また、これら置換基は、さらに上記置換基を有していてもよい。

[0040] [n型熱電変換層の製造方法]

n型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の好適な態様や第2の好適な態様などが挙げられる。

[0041] <第1の好適な態様>

n型熱電変換層の製造方法の第1の好適な態様は、カーボンナノチューブと、特定アミン化合物とを含有するn型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。

[0042] (n型熱電変換層形成用組成物)

上述のとおり、n型熱電変換層形成用組成物は、カーボンナノチューブと

、特定アミン化合物とを含有する。

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。

[0043] (1) カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブの定義、具体例および好適な態様については上述のとおりである。n型熱電変換層形成用組成物中のカーボンナノチューブの含有量は特に制限されないが、組成物全量に対して、0.1～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。また、固形分中、5～95質量%であることが好ましく、30～90量%であることがより好ましく、40～80質量%であることがさらに好ましい。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、分散剤は含まれない。

[0044] (2) 特定アミン化合物

特定アミン化合物については、定義、具体例および好適な態様については上述のとおりである。n型熱電変換層形成用組成物中の特定アミン化合物の含有量は特に制限されないが、組成物全量に対して、0.05～20質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましい。また、固形分中、5～95質量%であることが好ましく、10～70量%であることがより好ましく、20～50質量%であることがさらに好ましい。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、分散剤は含まれない。

[0045] (3) 分散媒

n型熱電変換層形成用組成物は、カーボンナノチューブ、特定アミン化合物の他に分散媒を含有するのが好ましい。

分散媒（溶媒）は、CNTを分散できればよく、水、有機溶媒およ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、クロロホルム等の脂肪族ハロゲン系溶媒、DMF（ジメチルホルムアミド）、NMP（N-メチルピロリドン）、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、ピリジン等の芳香族系溶媒、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケント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)、*t*-ブチルメチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリム等のエーテル系溶媒等が挙げられる。

分散媒は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

[0046] また、分散媒は、あらかじめ脱気しておくことが好ましい。分散媒中における溶存酸素濃度を、10ppm以下とすることが好ましい。脱気の方法としては、減圧下超音波を照射する方法、アルゴン等の不活性ガスをバブリングする方法等が挙げられる。

さらに、分散媒として水以外を使用する場合は、あらかじめ脱水しておくことが好ましい。分散媒中における水分量を、1000ppm以下とすることが好ましく、100ppm以下とすることがより好ましい。分散媒の脱水方法としては、モレキュラーシーブを用いる方法、蒸留等、公知の方法を用いることができる。

[0047] *n*型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%であることがさらに好ましい。

[0048] なかでも、分散媒としては、カーボンナノチューブの分散性がより優れ、*n*型熱電変換層の特性(導電率および熱起電力)がより向上する点で、水、または、ClogP値が3.0以下のアルコール系溶媒が好適に挙げられる。ClogP値については上述のとおりである。

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ClogP値が3.0以下を示すが、CNTの分



散性がより優れ、 $n$ 型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、 $-1.0$ 以上がさらに好ましい。

[0049] (4) その他の成分

上述した成分の他、特定アミン化合物以外のアミン化合物、高分子化合物、界面活性剤、酸化防止剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤などが含まれていてもよい。

高分子化合物としては、共役高分子および非共役高分子が挙げられる。

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、アニオン性界面活性剤など）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、デオキシコール酸ナトリウムがより好ましい。

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）等が挙げられる。

耐光安定剤としては、TINUVIN 234（BASF製）、CHIMASSORB 81（BASF製）、サイアソープUV-3853（サンケミカル製）等が挙げられる。

耐熱安定剤としては、IRGANOX 1726（BASF製）が挙げられる。

可塑剤としては、アデカサイザーRS（アデカ製）等が挙げられる。

上記分散媒以外のその他の成分の含有率は、組成物全量に対して、 $0.1 \sim 20$ 質量%であることが好ましく、 $1 \sim 10$ 質量%であることがより好ましい。

[0050] ( $n$ 型熱電変換層形成用組成物の調製方法)

$n$ 型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、分散媒にCNT、特定アミン化合物、所望により他の成分を混合して、CNTを分散させて調製する。

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、混練して溶解または分散させて調製すればよい。溶解や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、または攪拌、浸とう、混練、超音波等の印加強度を上げる等によって、カーボンナノチューブの分散性を高めることができる。

[0051] (製造方法)

n型熱電変換層形成用組成物を用いてn型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、成膜する方法などが挙げられる。

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、インクジェット法など、公知の塗布方法を用いることができる。

また、塗布後は、必要に応じて乾燥工程を行う。例えば、熱風を吹き付けることにより溶媒を揮発、乾燥させることができる。

[0052] <第2の好適な態様>

n型熱電変換層の製造方法の第2の好適な態様は、カーボンナノチューブを含有するn型熱電変換層前駆体形成用組成物を用いてn型熱電変換層前駆体を作製した後に、上述した特定アミン化合物を用いてドーピングn型化する方法である。

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。

[0053] (n型熱電変換層前駆体形成用組成物)

上述のとおり、n型熱電変換層前駆体形成用組成物は、カーボンナノチューブを含有する。カーボンナノチューブの定義、具体例および好適な態様については上述のとおりである。組成物中のカーボンナノチューブの含有量の

好適な態様は上述した第1の好適な態様と同じである。

n型熱電変換層前駆体形成用組成物は、カーボンナノチューブの他に分散媒を含有するのが好ましい。分散媒の具体例およ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。

n型熱電変換層前駆体形成用組成物は、さらに、その他の成分を含有してもよい。その他の成分の具体例およ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。

[0054] (製造方法)

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

[0055] 第2の好適な態様では、n型熱電変換層前駆体を作製した後に、上述した特定アミン化合物を用いてドーピングn型化する。このようにして、n型熱電変換層が得られる。

ドーピングn型化は、特定アミン化合物を用いた方法であれば特に制限されないが、例えば、n型熱電変換層前駆体を、上述した特定アミン化合物を溶媒に溶解させた溶液に浸漬する方法などが挙げられる。溶媒の具体例は上述した分散媒と同じである。

使用される特定アミン化合物の量は特に制限されないが、n型熱電変換層前駆体中のカーボンナノチューブに対する、ドーピングn型化に使用される特定アミン化合物の割合は、5～500質量%であることが好ましく、10～200質量%であることがより好ましく、25～100質量%であることがさらに好ましい。

ドーピングn型化の後に、必要に応じて乾燥工程を行ってもよい。例えば、熱風を吹き付けることにより溶媒を揮発、乾燥させることができる。

[0056] [厚み]

本発明の熱電変換層の平均厚みは、温度差を付与する観点等から、1～500 $\mu$ mであることが好ましく、2～300 $\mu$ mであることがより好ましく

、 $3 \sim 200 \mu\text{m}$ であることが更に好ましく、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。

なお、熱電変換層の平均厚みは、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。

[0057] [熱電変換素子]

本発明の熱電変換素子は、上述したn型熱電変換層を備えていれば、その構成は特に制限されない。

本発明の熱電変換素子は、熱電変換層が上述した本発明のn型熱電変換層のみからなるものでもよいし、さらに上記n型熱電変換層と電氣的に接続されたp型熱電変換層（好ましくは、カーボンナノチューブを含有する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。

[0058] 本発明の熱電変換素子の構造の一例として、図1～図5に示す素子の構造が挙げられる。図中、矢印は、熱電変換素子の使用時における温度差の向きを示す。

[0059] [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および第2の電極15を含む一对の電極と、第1の電極13および第2の電極15間に、カーボンナノチューブと上述した特定アミン化合物とを含有する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および第2の基材16の外側には互いに対向して金属板11および17が配設されている。

[0060] [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および第2の電極25が配置され、その上にカーボンナノチューブと上述し

た特定アミン化合物とを含有する 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。

[0061] [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、カーボンナノチューブと上述した特定アミン化合物とを含有する n 型熱電変換層 34 と、第 2 基板 30 と、第 1 の電極 36 および第 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 および第 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 および第 2 の電極 38 (電極対) が形成される。

また、図 3 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、または、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。

[0062] 図 3 に示すように、第 1 基板 32 は、低熱伝導部 32 a、および、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、および、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。

[0063] 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 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、さらに、第 1 基板 32 および第 2 基板 30 が、共に、低熱伝導部および高熱伝導部を有する。熱電変換素子 130 は、高熱伝導部およ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。

[0064] 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。

[0065] [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、カーボンナノチューブと上述した特定アミン化合物とを含有する *n* 型熱電変換層である。*p* 型熱電変換層 41 および *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 45 A に、また、*n* 型熱電変換層 42 の上端部は第 3 の電極 45 B にそれぞれ電気的および機械的に接続されている。第 1 の電極 45 A および第 3 の電極 45 B 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 および *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 に電気的およ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 および *n* 型熱電変換層 42 は第 1 の電極 45 A、第 2 の電極 44、および第 3 の電極 45 B により直列接続されている。つまり、*p* 型熱電変換層 41 および *n* 型熱電変換層 42 は、第 2 の電極 44 を介して、電気的に接続されている。

熱電変換素子 140 は、上側基材 46 および下側基材 43 間に温度差（図

4 中の矢印方向)を与え、例えば、上側基材 4 6 側を低温部、下側基材 4 3 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 4 1 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。

[0066] [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 および第 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。

[0067] 以下、熱電変換素子を構成する各部材について詳述する。

[0068] [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 および第 2 の基材 1 6、第 2 実施形態の第 1 の基材 2 2 および第 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 4 実施形態の上側基材 4 6 および下側基材 4 3)は、ガラス、透明セラミックス、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、ビスフェノールＡとイソおよ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）、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）、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）、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、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）、経済性および効果の観点から、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、各種ポリイミドやポリカーボネートフィルム等が好ましい。

[0069] 基材の厚みは、取り扱い性、耐久性等の点から、好ましくは５～３０００μm、より好ましくは１０～１０００μm、さらに好ましくは１２．５～５００μm、特に好ましくは１２．５～１００μmである。基材の厚みをこの範囲にすることで、熱伝導率が低下せず、外部衝撃による熱電変換層の損傷も起こりにくい。

[0070] 〔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、アルミニウム等の金属電極材料、CNT、グラフェン等の炭素材料、PEDOT（poly（3，4-ethylenedioxythiophene））／PSS（polystyrene sulfonate）等の有機材料、銀、カーボン等の導電性微粒子を分散した導電性ペースト、銀、銅、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が使用できる。これらの中でも、アルミニウム、金、銀もしくは銅の金属電極材料、またはこれらの金属を含有する導電性ペーストが好ましい。

[0071] [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、 $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 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、 $\text{CoSb}_3$ 、 $\text{FeSb}_3$ 、 $\text{RFe}_3\text{CoSb}_{12}$ （RはLa、Ce又はYbを示す）等のスキテルダイト、 $\text{BiTeSb}$ 、 $\text{PbTeSb}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{PbTe}$ 等のTeを含有する合金等）、CNTが適宜使用される。

[0072] なお、n型熱電変換層の形成方法（製造方法）の具体例は上述のとおりである。

[0073] [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、廃熱発電機等の発電機や、腕時計用電源、半導体駆動電源、小型センサー用電源などが挙げられる。

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。

[0074] [n型熱電変換層形成用組成物]

本発明のn型熱電変換層形成用組成物の定義、具体例および好適な態様は、上述したn型熱電変換層形成用組成物と同じである。

## 実施例

[0075] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0076] [実施例1～17および19～20ならびに比較例1～3（手法a）]

### <n型熱電変換層形成用組成物の調製>

まず、単層CNTを前処理した。具体的には、単層CNT（第1表に記載のCNT）500mgとアセトン250mL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。この分散液をブフナーろうとと吸引瓶をもちいて減圧濾過することにより、布状のCNT膜（バッキーペーパー）を得た。布状CNTは1cm<sup>2</sup>以下のサイズにカットして次工程のCNT分散液（n型熱電変換層形成用組成物）の調製に用いた。

次に、分散剤としてデオキシコール酸ナトリウム（東京化成工業社製）1200mg、アミン化合物として第1表に記載の化合物（第1表に記載の添加量）を、溶媒の水16mLに溶解させ、上述のとおり前処理した単層CNT（第1表に記載のCNT）400mgを加えた。この組成物を、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、7分間混合して、予備混合物を得た。得られた予備混合物を、薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス40-40型」（プライミクス社製）を用いて、10℃の恒温層中、周速10m/sec（秒）で2分間、次いで周速40m/secで5分間、高速旋回薄膜分散法で分散処理した。得られた分散組成物を自転・公転ミキサー（シンキー社製、あわとり鍊太郎）にて、2000rpmで30秒間混合、2200rpmで30秒間脱泡して、CNT分散液（n型熱電変換層形成用組成物）を調製した。

### [0077] <n型熱電変換層の製造>

厚さ1.1mm、大きさ40mm×50mmのガラス基板にテフロン（登録商標）製の枠を貼り付け、その枠内に得られたn型熱電変換層形成用組成物を塗布した。50℃で30分、120℃で30分乾燥後、エタノールに1時間浸漬して分散剤を除去し、50℃で30分、120℃で150分乾燥して膜（n型熱電変換層）を得た。得られた熱電変換層の厚みは約7μmであ

った。

[0078] [実施例 18 および比較例 4 (手法 b)]

<CNT 分散液の調製>

分散剤としてデオキシコール酸ナトリウム（東京化成工業社製）1200 mg を、溶媒の水 16 mL に溶解させ、上述のとおり前処理した単層 CNT（第 1 表に記載の CNT）400 mg を加えた。この組成物を、メカニカルホモジナイザー（エスエムテー社製、HIGH-FLEX HOMOGENIZER HF93）を用いて、7 分間混合して、予備混合物を得た。得られた予備混合物を、薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス 40-40 型」（プライミクス社製）を用いて、10℃の恒温層中、周速 10 m/sec で 2 分間、次いで周速 40 m/sec で 5 分間、高速旋回薄膜分散法で分散処理した。得られた分散組成物を自転・公転ミキサー（シンキー社製、あわとり鍊太郎）にて、2000 rpm で 30 秒間混合、2200 rpm で 30 秒間脱泡して、CNT 分散液を調製した。

[0079] <n 型熱電変換層前駆体の作製>

次に、厚さ 1.1 mm、大きさ 40 mm × 50 mm のガラス基板にテフロン（登録商標）製の枠を貼り付け、その枠内に CNT 分散液を塗布した。50℃で 30 分、120℃で 30 分乾燥後、エタノールに 1 時間浸漬して分散剤を除去し、50℃で 30 分、120℃で 150 分乾燥して膜（n 型熱電変換層前駆体）を得た。

[0080] <ドーピング n 型化>

次いで、第 1 表に記載のアミン化合物（第 1 表に記載の溶解量）を 10 mL の MEK（メチルエチルケトン）に溶解した。得られた膜（n 型熱電変換層前駆体）を 1 cm × 1 cm に切り出し、この溶液に浸漬した。3 時間後、膜を取出し、50℃で 30 分、120℃で 150 分乾燥して膜（n 型熱電変換層）を得た。得られた熱電変換層の厚みは約 7 μm であった。

[0081] [評価]

得られた n 型熱電変換層について以下のとおり評価を行った。

## [0082] &lt;ゼーベック係数および導電率&gt;

得られたn型熱電変換層を1cm□にカットし、熱電特性測定装置MODEL RZ2001i（オザワ科学株式会社製）を用いて、80℃と120℃におけるゼーベック係数（絶対温度1K当りの熱起電力）および導電率を測定し、内挿により、100℃におけるゼーベック係数および導電率を算出した。結果を第1表に示す。評価基準は以下のとおりである。

（ゼーベック係数）

- ・AA：-40  $\mu\text{V}/\text{K}$  未満
- ・A：-40  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上 -35  $\mu\text{V}/\text{K}$  未満
- ・B：-35  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上 -30  $\mu\text{V}/\text{K}$  未満
- ・C：-30  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上 -25  $\mu\text{V}/\text{K}$  未満
- ・D：-25  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上 0  $\mu\text{V}/\text{K}$  未満
- ・E：0  $\mu\text{V}/\text{K}$  以上（p型化）

（導電率）

- ・AA：600 S/cm 以上
- ・A：500 S/cm 以上 600 S/cm 未満
- ・B：400 S/cm 以上 500 S/cm 未満
- ・C：200 S/cm 以上 400 S/cm 未満
- ・D：200 S/cm 未満

## [0083] &lt;パワーファクター（PF）&gt;

下記式からパワーファクターを算出した。

$$(\text{パワーファクター}) = (\text{導電率}) \times (\text{ゼーベック係数})^2$$

結果を第1表に示す。評価基準は以下のとおりである。パワーファクターは高いほど好ましい。なお、実用上、以下の評価基準でAA～Cであることが好ましい。

- ・AA：100  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  以上
- ・A：65  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  以上 100  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  未満
- ・B：35  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  以上 65  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  未満

- ・ C :  $25 \text{ uW} / \text{mK}^2$  以上  $35 \text{ uW} / \text{mK}^2$  未満
- ・ D :  $10 \text{ uW} / \text{mK}^2$  以上  $25 \text{ uW} / \text{mK}^2$  未満
- ・ E :  $10 \text{ uW} / \text{mK}^2$  未満

[0084] <湿熱経時の性能安定性>

得られた n 型熱電変換層を  $50^\circ\text{C}$ 、湿度 90% の環境下で 10 日間保存した（湿熱環境試験）。その後、ゼーベック係数を測定した。ゼーベック係数の測定方法は上述のとおりである。そして、湿熱環境試験前後のゼーベック係数から、湿熱環境試験によるゼーベック係数の変化率（下記）を算出し、湿熱経時の性能安定性を評価した。結果を第 1 表に示す。評価基準は以下のとおりである。変化率は小さい方が好ましい。なお、実用上、以下の評価基準で AA～D であることが好ましい。

$$\text{湿熱環境試験によるゼーベック係数の変化率} / \% = (X - Y) / X \times 100$$

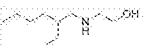
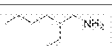
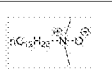
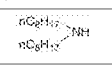
X = 湿熱環境試験前のゼーベック係数

Y = 湿熱環境試験後のゼーベック係数

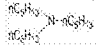
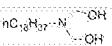
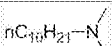
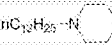
- ・ AA : 3% 未満
- ・ A : 3% 以上 5% 未満
- ・ B : 5% 以上 10% 未満
- ・ C : 10% 以上 20% 未満
- ・ D : 20% 以上 30% 未満
- ・ E : 30% 以上 100% 未満
- ・ F : 100% 以上（湿熱試験後に p 型化）

[0085]

[表1]

| 第1表<br>(その1) | 手法 | CNT | 分散剤               | 溶媒 | アミン化合物                                                                            |        |        |                 |                           | 浸漬<br>溶媒 | 評価結果        |     |    |                |
|--------------|----|-----|-------------------|----|-----------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|-----------------|---------------------------|----------|-------------|-----|----|----------------|
|              |    |     |                   |    | 種類                                                                                | 分子量    | ClogP  | 沸点              | 手法a:添加量<br>手法b:溶剂量<br>[g] |          | ゼーベック<br>係数 | 導電率 | PF | 湿熱経時の<br>性能安定性 |
| 実施例1         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                              | 186.36 | 5.155  | 247~249°C       | 0.03                      |          | A           | A   | A  | AA             |
| 実施例2         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                              | 186.36 | 5.155  | 247~249°C       | 0.05                      |          | A           | AA  | A  | AA             |
| 実施例3         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                              | 186.36 | 5.155  | 247~249°C       | 0.4                       |          | AA          | AA  | AA | AA             |
| 実施例4         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                              | 186.36 | 5.155  | 247~249°C       | 0.1                       |          | AA          | AA  | AA | AA             |
| 実施例5         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                              | 186.36 | 5.155  | 247~249°C       | 0.6                       |          | A           | AA  | A  | A              |
| 実施例6         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                              | 186.36 | 5.155  | 247~249°C       | 0.8                       |          | A           | A   | A  | A              |
| 実施例7         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{10}H_{23}-NH_2$                                                              | 241.46 | 5.155  | 330°C           | 0.4                       |          | AA          | AA  | AA | A              |
| 実施例8         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 173.3  | 2.5824 | 119°C<br>/8torr | 0.4                       |          | AA          | AA  | AA | A              |
| 実施例9         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 129.24 | 2.909  | 169°C           | 0.4                       |          | A           | AA  | A  | C              |
| 実施例10        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 229.4  | 5.998  | 200°C以上         | 0.4                       |          | A           | A   | A  | A              |
| 実施例11        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_8H_{17}-NH_2$                                                                 | 129.24 | 3.039  | 175~177°C       | 0.4                       |          | A           | A   | A  | C              |
| 実施例12        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 241.46 | 6.888  | 297~298°C       | 0.4                       |          | B           | A   | B  | B              |

[0086] [表2]

| 第1表<br>(その2) | 手法 | CNT | 分散剤               | 溶媒 | アミン化合物                                                                              |        |        |                  |                           | 浸漬<br>溶媒 | 評価結果        |     |    |                |
|--------------|----|-----|-------------------|----|-------------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|------------------|---------------------------|----------|-------------|-----|----|----------------|
|              |    |     |                   |    | 種類                                                                                  | 分子量    | ClogP  | 沸点               | 手法a:添加量<br>手法b:溶剂量<br>[g] |          | ゼーベック<br>係数 | 導電率 | PF | 湿熱経時の<br>性能安定性 |
| 実施例13        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 289.51 | 7.953  | 150°C<br>/12mmHg | 0.4                       |          | B           | B   | B  | C              |
| 実施例14        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 357.61 | 8.1802 | 200°C以上          | 0.4                       |          | B           | B   | B  | C              |
| 実施例15        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH$                                                                  | 199.39 | 5.301  | 90°C<br>/0.9mmHg | 0.4                       |          | AA          | AA  | AA | AA             |
| 実施例16        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 186.36 | 4.778  | 234°C            | 0.4                       |          | AA          | A   | AA | AA             |
| 実施例17        | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  |  | 265.44 | 5.986  | 137°C<br>/2torr  | 0.4                       |          | AA          | A   | AA | AA             |
| 実施例18        | b  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                                | 186.36 | 5.155  | 247~249°C        | 0.05                      | MEK      | A           | AA  | A  | AA             |
| 実施例19        | a  | C2  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                                | 186.36 | 5.155  | 247~249°C        | 0.4                       |          | A           | A   | A  | AA             |
| 実施例20        | a  | C3  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{12}H_{25}-NH_2$                                                                | 186.36 | 5.155  | 247~249°C        | 0.4                       |          | AA          | AA  | AA | AA             |
| 比較例1         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | $nC_{19}H_{39}-NH_2$                                                                | 289.51 | 8.329  | 347°C            | 0.4                       |          | B           | C   | C  | F<br>(添加剤分岐)   |
| 比較例2         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | トリエチルアミン                                                                            | 101.19 | 1.605  | 90°C             | 0.4                       |          | D           | B   | D  | F              |
| 比較例3         | a  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | トリベンジルアミン                                                                           | 287.4  | 5.412  | 380~390°C        | 0.4                       |          | D           | C   | D  | E              |
| 比較例4         | b  | C1  | デオキシコール酸<br>ナトリウム | 水  | トリベンジルアミン                                                                           | 287.4  | 5.412  | 380~390°C        | 0.05                      | MEK      | D           | C   | E  | E              |

[0087] 第1表中、CNTについては下記第2表のとおりである。ここで、直径分布の単位はnmである。また、GD比は、上述したG/D比を意図する。また、C3の「e-Dips法」は、「改良直噴熱分解合成法（enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis method）」を意図する。

[0088] [表3]

| 第2表   | C1          | C2          | C3          |
|-------|-------------|-------------|-------------|
| メーカー  | OCSiAi社製    | OCSiAi社製    | 名城ナノカーボン製   |
| 製造方法  | アーク法        | アーク法        | e-Dips法     |
| 直径    | 1.34nm      | 1.85nm      | 1.43nm      |
| 直径分布  | 1.10～1.68nm | 1.30～4.01nm | 1.18～2.51nm |
| 直径分布幅 | 0.58nm      | 2.71nm      | 1.33nm      |
| GD比   | 40.1        | 32.8        | 49.6        |

[0089] 第1表中、アミン化合物の記載については以下のとおりである。

- ・「種類」に記載の「n」は、アルキル基が直鎖状（ノルマル）であることを表す。
- ・「C l o g P」は、各アミン化合物のC l o g P値を表す。C l o g P値については上述のとおりである。
- ・「分子量」は、各アミン化合物の分子量を表す。
- ・「沸点」は、各アミン化合物の沸点を表す。特に断りが無い場合は、1 a t mにおける沸点を表す。

[0090] なお、実施例で使用されるアミン化合物はいずれも上述した一般式（1）または（2）で表され、かつ、C l o g P値が2.0～8.2の範囲であるため、上述した特定アミン化合物に該当する。また、比較例1および2で使用されるアミン化合物は上述した一般式（1）で表されるが、C l o g P値が2.0～8.2の範囲から外れるため、上述した特定アミン化合物には該当しない。また、比較例3および4で使用されるアミン化合物は上述した一般式（1）または（2）で表されないため、上述した特定アミン化合物には該当しない。

[0091] また、第1表中、「浸漬溶媒」は、手法bのドーピングn型化に使用された溶媒を表す。

[0092] 第1表から分かるように、特定アミン化合物を含有する実施例1～18はパワーファクターが高く、かつ、優れた性能安定性を示した。なかでも、特定アミン化合物のC l o g P値が6.5以下である実施例1～11および15～18はより高いPFを示した。そのなかでも、アミン化合物の分子量が150以上である実施例1～8、10および15～18はより優れた性能安

定性を示した。

実施例 1 ～ 6 の対比から、アミン化合物の含有量が、カーボンナノチューブの含有量に対して、25 ～ 100 質量%である実施例 3 および 4 はより高い PF を示した。

また、実施例 3 と 7 との対比から、アミン化合物の分子量が 200 以下である実施例 3 はより優れた性能安定性を示した。

また、実施例 7 と 12 との対比から、一般式 (1) 中の  $m$  が 1 である実施例 7 はより優れた性能安定性およびより高い PF を示した。

また、実施例 3 と 19 と 20 との対比から、カーボンナノチューブの直径が 1.5 nm 以下であり、直径分布幅が 2.0 nm 以下である実施例 3 および 20 はより高い PF を示した。

[0093] 一方、特定アミン化合物の代わりに、上述した一般式 (1) で表されるが、 $\text{Cl o g P}$  値が 8.2 を超えるアミン化合物を含有する比較例 1 は、パワーファクターは十分であったが、湿熱試験によりゼーベック係数が大きく変化し、性能安定性が不十分となった。これは、湿熱試験後にアミン化合物が溶出し、 $p$  型化したためと考えられる。

また、特定アミン化合物の代わりに、上述した一般式 (1) で表されるが、 $\text{Cl o g P}$  値が 2.0 未満のアミン化合物を含有する比較例 2 は、パワーファクターが低く、性能安定性も不十分であった。

また、特定アミン化合物の代わりに、上述した一般式 (1) や (2) 以外のアミン化合物を含有する比較例 3 や 4 も、パワーファクターが低く、性能安定性が不十分であった。

[0094] [熱電変換素子]

以下のとおり、 $n$  型熱電変換素子および  $p-n$  接合された熱電変換素子を作製した。ここで、上述した実施例および比較例と同様の手順に従って  $n$  型熱電変換層を形成することで、上述した実施例および比較例に対応する  $n$  型熱電変換素子および  $p-n$  接合された熱電変換素子をそれぞれ作製した。そして、同様に評価を行った。



その結果、第1表と同様の結果が得られ、 $n$ 型熱電変換素子や $p-n$ 接合された熱電変換素子としたときにも、高いパワーファクターと優れた性能安定性を示すことが分かった。

[0095] < $n$ 型熱電変換素子>

基材として厚さ1.1 mm、大きさ40 mm×50 mmのガラス基板を用いた。この基材をアセトン中で超音波洗浄した後、10分間UV-オゾン処理を行った。その後、この基材上の両端部側それぞれに、大きさ30 mm×5 mm、厚さ10 nmの金を第1の電極および第2の電極として形成した。

上述のとおり調製したCNT分散液を、電極が形成された基材上にテフロン（登録商標）製の枠を貼り付け、その枠内に溶液を流し込み、50℃で30分、120℃で30分乾燥後、エタノールに1時間浸漬して分散剤を除去し、50℃で30分、120℃で150分乾燥させ、乾燥後に枠を取り外し、厚さ約7  $\mu$ mの $n$ 型熱電変換層を形成し（手法bについてはドーピング $n$ 型化も併せて行うことで $n$ 型熱電変換層を形成し）、図2に示す構成の熱電変換素子120（ $n$ 型熱電変換素子）を作製した。

[0096] < $p-n$ 接合熱電変換素子>

（ $p$ 型熱電変換層形成用組成物）

分散剤としてデオキシコール酸ナトリウム（東京化成工業社製）1200 mgを、溶媒の水16 mLに溶解させ、前述のとおり前処理した単層CNT（OCSiAl社製Tuball）400 mgを加えた。この組成物を、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、7分間混合して、予備混合物を得た。得られた予備混合物を、薄膜旋回型高速ミキサー「フィルミックス40-40型」（プライミクス社製）を用いて、10℃の恒温層中、周速10 m/secで2分間、次いで周速40 m/secで5分間、高速旋回薄膜分散法で分散処理した。得られた分散組成物を自転・公転ミキサー（シンキー社製、あわとり鍊太郎）にて、2000 rpmで30秒間混合、2200 rpmで30秒間脱泡して、CNT分散液（ $p$ 型熱電変換層形成用組成物）を調

製した。

[0097] (p型熱電変換素子の作製)

上記熱電変換素子120と同様の作製工程において、分散液としてp型熱電変換層形成用組成物を用いて、p型熱電変換素子を作製した。

[0098] (p-n接合熱電変換素子の作製)

上記熱電変換素子120中の電極とp型熱電変換素子中の電極とを導線で繋ぐことにより、p-n接合された熱電変換素子(p型熱電変換層とn型熱電変換層とが電氣的に接続された熱電変換素子)を作製した。

### 符号の説明

[0099] 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

14、24 n型熱電変換層

15、25 第2の電極

16、26 第2の基材

30 第2基板

32 第1基板

32a, 30a 低熱伝導部

32b, 30b 高熱伝導部

34 n型熱電変換層

36 第1の電極

38 第2の電極

41 p型熱電変換層

42 n型熱電変換層

43 下側基材

44 第2の電極

45 第1および第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

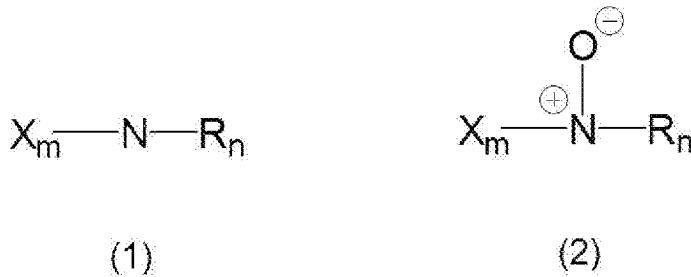
## 請求の範囲

[請求項1]

カーボンナノチューブと、

下記一般式（１）または（２）で表され、かつ、 $\text{ClogP}$  値が 2 . 0 ～ 8 . 2 であるアミン化合物とを含有する、 $n$  型熱電変換層。

[化1]



一般式（１）および（２）中、

X は、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を表す。

R は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

m は、1 ～ 3 の整数を表す。m が 2 以上の整数である場合に複数存在する X は、同一であっても異なってもよい。n は、0 ～ 2 の整数を表す。n が 2 以上の整数である場合に複数存在する R は、同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。m および n は、 $m + n = 3$  の関係式を満たす。

[請求項2]

前記アミン化合物が、前記一般式（１）で表され、

前記一般式（１）中の m が、1 である、請求項 1 に記載の  $n$  型熱電変換層。

[請求項3]

前記アミン化合物の沸点が、 $200^{\circ}\text{C}$  以上である、請求項 1 または 2 に記載の  $n$  型熱電変換層。

[請求項4]

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の  $n$  型熱電変換層を備える、熱電変換素子。

[請求項5]

さらに、前記  $n$  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、

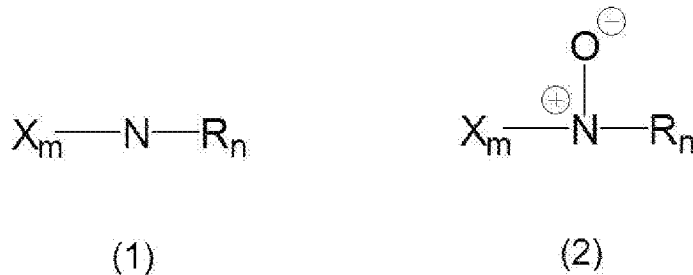
前記 p 型熱電変換層が、カーボンナノチューブを含有する、請求項 4 に記載の熱電変換素子。

[請求項6]

カーボンナノチューブと、

C l o g P 値が 2. 0 ~ 8. 2 であり、かつ、下記一般式 (1) または (2) で表されるアミン化合物とを含有する、n 型熱電変換層形成用組成物。

[化2]



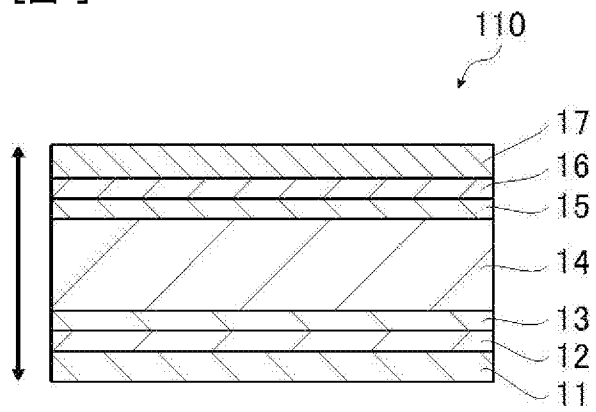
一般式 (1) および (2) 中、

X は、直鎖状または分岐状の無置換のアルキル基を表す。

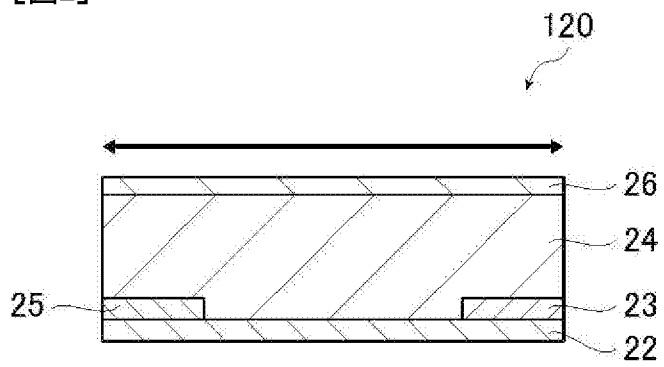
R は、水素原子、または、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。

m は、1 ~ 3 の整数を表す。m が 2 以上の整数である場合に複数存在する X は、同一であっても異なってもよい。n は、0 ~ 2 の整数を表す。n が 2 以上の整数である場合に複数存在する R は、同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。m および n は、 $m + n = 3$  の関係式を満たす。

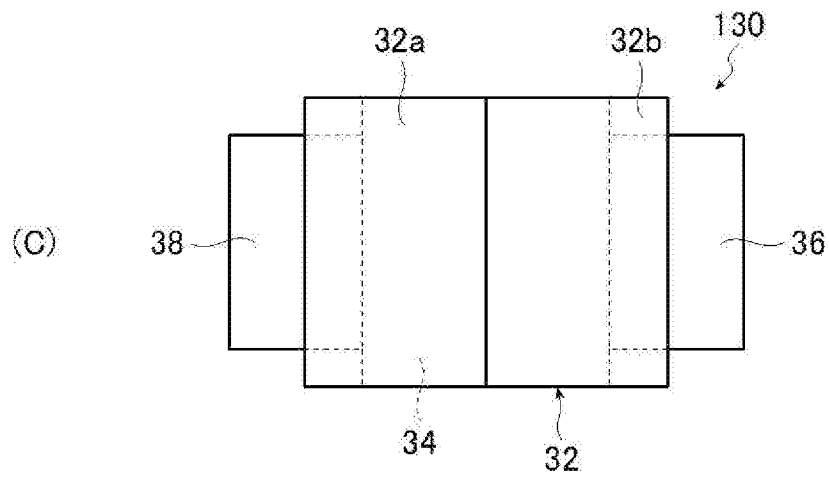
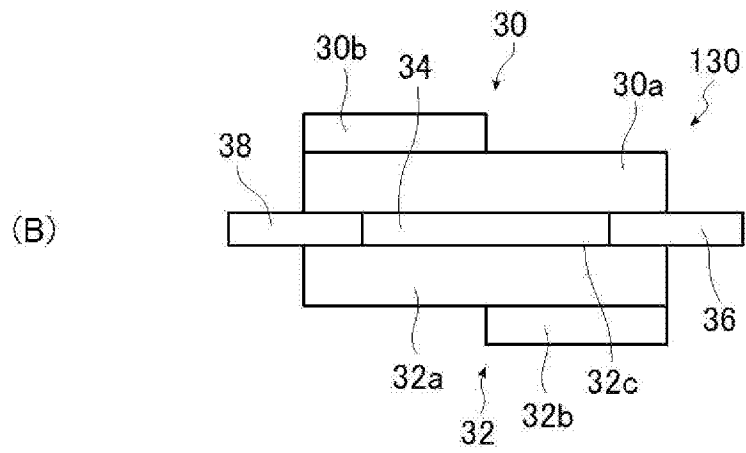
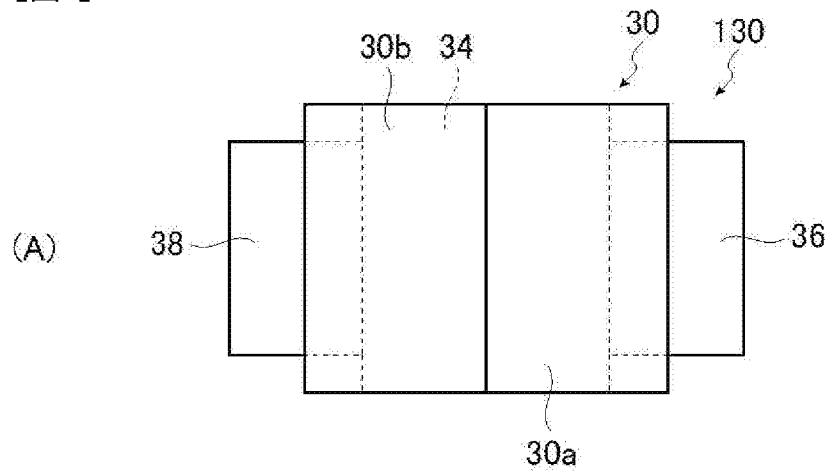
[図1]



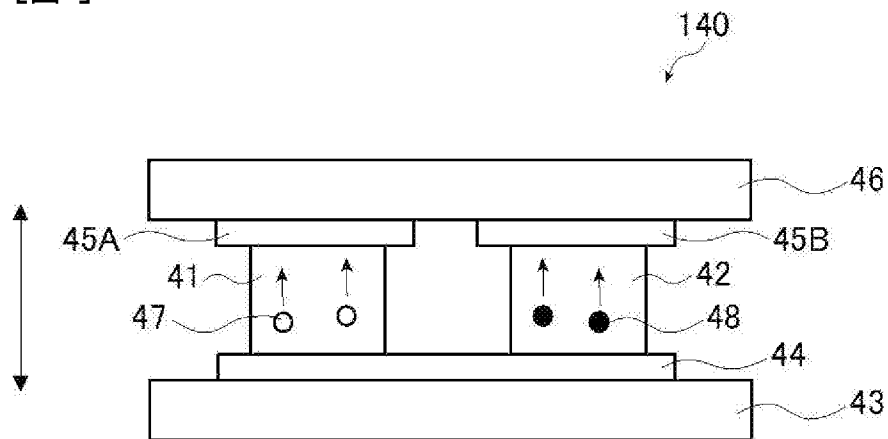
[図2]



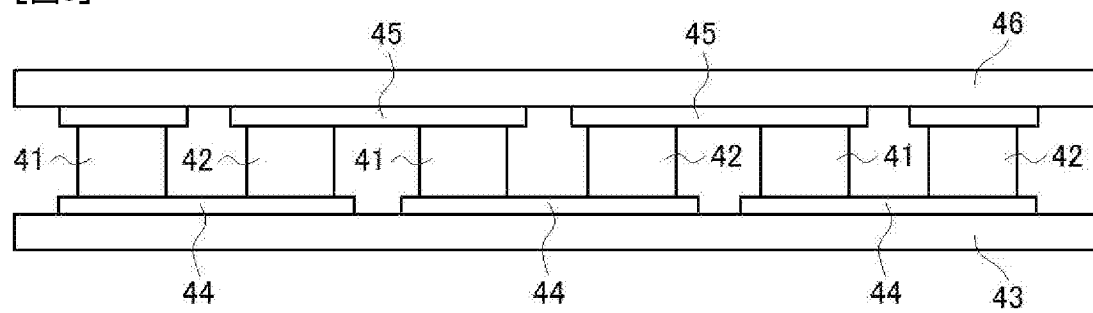
[図3]



[図4]



[図5]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086840

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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, C07C211/07, C07C211/08, C07C215/08, C07C215/12, C07C291/04, H01L35/24, H01L35/32, H01L35/34, H01L51/00, H01L51/30, H02N11/00

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. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2010-537410 A (Nanocomp Technologies, Inc.),<br>02 December 2010 (02.12.2010),<br>paragraphs [0016] to [0104]; fig. 1 to 14<br>& US 2009/0044848 A1<br>paragraphs [0028] to [0114]; fig. 1 to 14<br>& WO 2009/023776 A1 & EP 2179453 A1<br>& AU 2008286842 A1 & CA 2696013 A1 | 1-6                   |
| Y         | JP 2013-080565 A (Toshiba Corp.),<br>02 May 2013 (02.05.2013),<br>paragraphs [0040] to [0049]<br>& US 2013/0081678 A1<br>paragraphs [0051] to [0064]<br>& CN 103035311 A                                                                                                         | 1-2, 4-6              |

☒ 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

"I" 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  
27 February 2017 (27.02.17)

Date of mailing of the international search report  
07 March 2017 (07.03.17)

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/JP2016/086840

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2011-527809 A (Samsung Electronics Co., Ltd.),<br>04 November 2011 (04.11.2011),<br>paragraphs [0025] to [0026]<br>& WO 2009/152146 A1<br>paragraphs [0019] to [0020]<br>& KR 10-2011-0036543 A & CN 102224596 A                                                                       | 1-6                   |
| Y         | JP 2010-515227 A (David Bruce Geohegan),<br>06 May 2010 (06.05.2010),<br>paragraph [0080]<br>& US 2008/0191606 A1<br>paragraph [0097]<br>& US 2011/0212554 A1 & US 2014/0042373 A1<br>& WO 2008/082609 A2 & EP 2121516 A2<br>& CA 2673675 A1 & AU 2007339234 A1<br>& KR 10-2010-0093473 A | 1-2, 4-6              |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086840

## Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

*H01L35/22(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C07C211/07(2006.01)i,  
C07C211/08(2006.01)i, C07C215/08(2006.01)i, C07C215/12(2006.01)i,  
C07C291/04(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i,  
H01L35/34(2006.01)i, H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i,  
H02N11/00(2006.01)i*

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/086840

**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
  
2. ☒ Claims Nos.: 1-6  
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:  
See extra sheet.
  
3. ☐ Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
  
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

**Remark on Protest**

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/086840

Continuation of Box No.II-2 of continuation of first sheet(2)

Object to be covered by this search:

Specific range to be covered by this search:

With regard to the inventions in claims 1-6 of the present application, the search was made on the part excluding the matter specifying the invention of "has a ClogP value of 2.0-8.2" described in claims 1 and 6 of the present application.

Specific reason for limitation to an object to be covered by this search:

The description of the present application (paragraphs [0075]-[0098]) describes examples of an amine compound having a ClogP value of 2.0-8.2. However, the description never discloses the causal relation between the fact that the ClogP value is within the aforesaid range and the characteristics of a composition for forming an n-type thermoelectric conversion layer, an n-type thermoelectric conversion layer and a thermoelectric conversion element.

Thus, it is unclear whether or not the effects of the present invention can be achieved by any amine compound represented by general formula (1) or (2) as set forth in claims 1 and 6 of the present application and having a ClogP value of 2.0-8.2.

Consequently, it is not considered that the contents disclosed in the detailed explanation of invention can be extended or generalized to the range of the inventions of claims 1-6 in the present application even if referring to technical common knowledge at the time of filing of the present application.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. 特別ページ参照

## 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, C07C211/07, C07C211/08, C07C215/08, C07C215/12, C07C291/04, H01L35/24, H01L35/32, H01L35/34, H01L51/00, H01L51/30, H02N11/00

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2010-537410 A（ナノコンプ テクノロジーズ インコーポレイ<br>テッド）<br>2010.12.02, 段落 [0016] - [0104], [図 1] - [図 14]<br>& US 2009/0044848 A1, 段落 [0028] - [0114], 図 1-14<br>& WO 2009/023776 A1 & EP 2179453 A1 & AU 2008286842 A1 & CA 2696013<br>A1 | 1-6            |
| Y               | JP 2013-080565 A（株式会社東芝）<br>2013.05.02, 段落 [0040] - [0049]                                                                                                                                                                        | 1-2, 4-6       |

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

27.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

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）

田邊 顕人

5 F

5894

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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | & US 2013/0081678 A1, 段落 [0051] - [0064]<br>& CN 103035311 A<br><br>JP 2011-527809 A (三星電子株式会社)<br>2011.11.04, 段落 [0025] - [0026]<br>& WO 2009/152146 A1, 段落 [0019] - [0020]<br>& KR 10-2011-0036543 A & CN 102224596 A                         | 1-6            |
| Y               | JP 2010-515227 A (デイヴィッド・ブルース・ジオヒーガン)<br>2010.05.06, 段落 [0080]<br>& US 2008/0191606 A1, [0097]<br>& US 2011/0212554 A1 & US 2014/0042373 A1<br>& WO 2008/082609 A2 & EP 2121516 A2 & CA 2673675 A1 & AU 2007339234<br>A1 & KR 10-2010-0093473 A | 1-2, 4-6       |

## 第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。  
つまり、
2. ☒ 請求項 \_\_\_\_\_ 1-6 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、  
特別ページ参照。
3. ☐ 請求項 \_\_\_\_\_ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

## 第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

## 追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。



## 発明の属する分野の分類

H01L35/22(2006.01)i, B82Y30/00(2011.01)i, C07C211/07(2006.01)i,  
C07C211/08(2006.01)i, C07C215/08(2006.01)i, C07C215/12(2006.01)i,  
C07C291/04(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i,  
H01L51/00(2006.01)i, H01L51/30(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

## 第Ⅱ欄の続き

## 調査の対象について

## ・調査対象の具体的な範囲

本願の請求項 1-6 に係る発明について、本願の請求項 1, 6 に記載された「C l o g P 値が 2. 0 ～ 8. 2」との発明特定事項を除外した部分を、調査対象とした。

## ・調査対象を限定した具体的な理由

本願の明細書には、段落 [0075] – [0098] に、C l o g P 値が 2. 0 ～ 8. 2 の範囲にあるアミン化合物の例が記載されているものの、C l o g P 値が前記範囲であることと、n 型熱電変換層形成用組成物、n 型熱電変換層、及び、熱電変換素子の特性との間の因果関係は記載されていない。したがって、本願の請求項 1, 6 に記載された一般式 (1) または (2) で表され、かつ、C l o g P 値が 2. 0 ～ 8. 2 である、全てのアミン化合物において、本願の発明の効果を得られるのかは明らかではない。すなわち、本願出願時の技術常識に照らしても、本願の請求項 1-6 に係る発明の範囲まで、発明の詳細な説明に開示された内容を拡張しないし一般化できるとはいえない。