

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015年3月12日(12.03.2015)



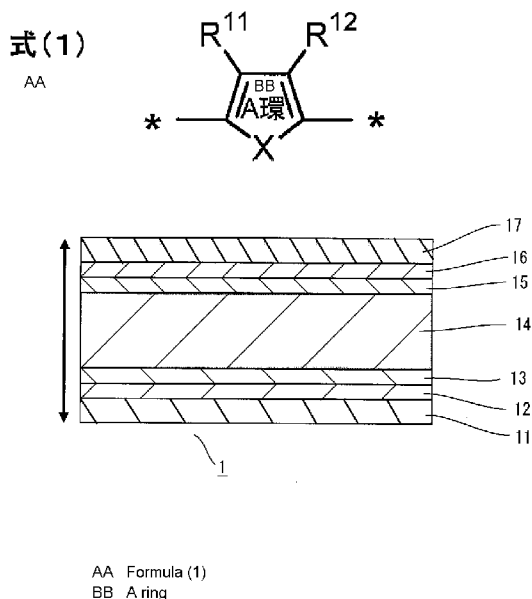
(10) 国際公開番号
WO 2015/033832 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/22 (2006.01) *H01L 35/24* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01L 35/26* (2006.01)
H01L 35/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/072419
- (22) 国際出願日: 2014年8月27日(27.08.2014)
- (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 2013-183099 2013年9月4日(04.09.2013) 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: 西尾 亮(NISHIO, Ryo); 〒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). 丸山 陽一(MARUYAMA, Yoichi); 〒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: 飯田 敏三, 外(IIDA, Toshizo et al.); 〒1050004 東京都港区新橋3丁目1番10号 石井ビル3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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL, THERMOELECTRIC CONVERSION ELEMENT, ARTICLE FOR THERMOELECTRIC GENERATION, AND POWER SOURCE FOR SENSOR

(54) 発明の名称: 熱電変換材料、熱電変換素子、熱電発電用物品およびセンサー用電源



(57) Abstract: Provided are the following: a thermoelectric conversion element, comprising on a substrate a first electrode, a thermoelectric conversion layer, and a second electrode, wherein the thermoelectric conversion layer contains a thermally stimulated polymer compound comprising a nano-conductive material with a mean long axis length of at least 5 nm and repeating units represented by the formula (1); an article for thermoelectric power generation and a power source for a sensor using this thermoelectric conversion element; and a thermoelectric conversion material for forming the thermoelectric conversion layer, wherein the thermoelectric conversion material contains a thermally stimulated polymer compound comprising the nano-conductive material and repeating units represented by the formula (1). In the formula (1), "A ring" represents a conjugated hydrocarbon ring or a conjugated hetero-ring. "X" represents a group in which one or more atoms selected from the group consisting of a carbon atom, an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom, a phosphorus atom, and a silicon atom are used as a ring-constituent atom of the A ring. The mean inter-unit distance of the A rings is 1.42 Å or less. "R¹¹" and "R¹²" each independently represent substituent groups and may be mutually linked to form a ring. "*" represents a bonding position for the repeated groups.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/033832 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

基材上に第 1 の電極、熱電変換層および第 2 の電極を有する熱電変換素子であって、熱電変換層が、長軸方向の平均長さが少なくとも 5 nm であるナノ導電性材料および下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物を含有する熱電変換素子、この熱電変換素子を用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源、ならびに、熱電変換層を形成するための熱電変換材料であって、上記ナノ導電性材料と下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物を含有する熱電変換材料。式 (1) 中、A 環は共役炭化水素環または共役ヘテロ環を表す。X は、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される 1 または 2 以上の原子を A 環の環構成原子とする基を表す。A 環の平均ユニット間距離は 1.42 Å 以下である。R¹¹ および R¹² は各々独立に置換基を表し、互いに連結して環を形成していてもよい。* は繰り返し単位の結合位置を表す。

明 細 書

発明の名称：

熱電変換材料、熱電変換素子、熱電発電用物品およびセンサー用電源

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換材料および熱電変換素子、ならびに、これを用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源に関する。

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は、熱電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。熱電変換材料や熱電変換素子を応用した熱電発電は、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、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] 熱電発電には、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を用いて作製された熱電変換素子（熱電発電素子ともいう）が用いられる。熱電変換材料は、無機熱電変換材料および有機熱電変換材料が知られており、近年、カーボンナノチューブ等を用いた材料も注目されている。

このような材料として、熱電変換素子に関するものではないが、例えば、少なくとも2種類のポリマーに基づく半導体性材料（例えば、ポリマーおよび充填材を含むものについて特許文献1参照）、および、 π 共役構造の発光高分子を含むナノチューブまたはナノワイヤ（特許文献2）が挙げられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特表2011-522422号公報

特許文献2：特表2010-508387号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、これら特許文献に記載された材料を用いて熱電変換素子を製造しても、熱電変換性能およびナノ導電性材料の分散性は十分ではなく、改善の余地があった。

[0006] 本発明は、ナノ導電性材料の分散性が高く、しかも優れた熱電変換性能を発揮する熱電変換材料および熱電変換素子、ならびに、これを用いた熱電発電用物品およびセンサー用電源を提供することを課題とする。

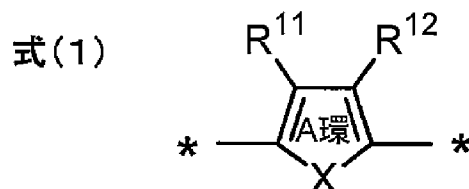
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、高分子化合物の主鎖を形成する共役環の構造および性質等に着目して検討したところ、主鎖を形成する共役環が特定の結合距離で結合してなる高分子化合物が、特定の大きさのナノ導電性材料との共存によって、優れた熱電変換性能を発揮することを見出した。しかも、この高分子化合物が、ナノ導電性材料と高い相互作用を発揮して、ナノ導電性材料の分散性を高めることも見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成された。

[0008] すなわち、上記の課題は以下の手段により達成された。

<1>基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有する熱電変換素子であって、熱電変換層が、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであるナノ導電性材料、および、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物を含有する熱電変換素子。

[0009] [化1]



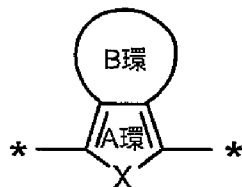
[0010] 式(1)中、A環は共役炭化水素環または共役ヘテロ環を表す。Xは、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される1または2以上の原子をA環の環構成原子とする基を表す。A環の平均ユニット間距離は1.42 Å以下である。R¹¹およびR¹²は各々独立に置換基を表し、互いに連結して環を形成していてもよい。*は繰

り返し単位の結合位置を表す。

[0011] <2>熱励起高分子化合物が、下記式(2)で表される繰り返し単位を有する<1>に記載の熱電変換素子。

[0012] [化2]

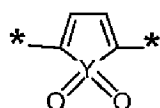
式(2)



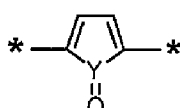
[0013] 式(2)中、B環は芳香環を表す。B環は置換基を有していてもよく、また芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環が縮環していてもよい。A環およびXは式(1)のA環およびXと同義である。A環の平均ユニット間距離は1.42 Å以下である。*は繰り返し単位の結合位置を表す。

[0014] <3>A環の環構造が、下記式(3)～(8)のいずれかの式で表される環構造である<1>または<2>に記載の熱電変換素子。

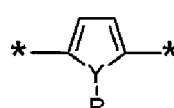
[0015] [化3]



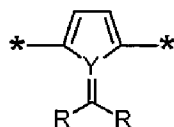
式(3)



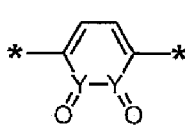
式(4)



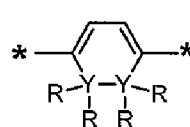
式(5)



式(6)



式(7)



式(8)

[0016] 式(3)～(8)中、Yは、各々独立に、炭素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される原子を表す。式(7)および(8)における2つのYは同一でも異なってもよい。nは1以上の整数を表す。Rは、アルキル基またはアリール基を表す。式(5)においてnが2以上の整数である場合ならびに式(6)および式(8)における複数のRは同一でも異なってもよい。*は繰り返し単位の結合位置を表

す。

[0017] <4> B環が、ベンゼン環または5員もしくは6員の芳香族ヘテロ環である<2>または<3>に記載の熱電変換素子。

<5>熱励起高分子化合物が、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有する<1>~<4>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<6>熱電変換層が、共役高分子バインダーおよび非共役高分子バインダーから選ばれる少なくとも1種の高分子バインダーを含有する<1>~<5>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<7>ナノ導電性材料が、ナノ炭素材料またはナノ金属材料である<1>~<6>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<8>ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子および金属ナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも1つである<1>~<7>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<9>ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブである<1>~<8>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<10>熱電変換層が、ドーパントを含有する<1>~<9>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<11>基材が、フレキシビリティを有する<1>~<10>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

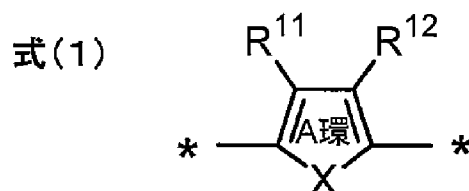
<12>第1の電極および第2の電極が、各々独立に、アルミニウム、金、銀または銅で形成されてなる<1>~<11>のいずれか1つに記載の熱電変換素子。

<13><1>~<12>のいずれか1つに記載の熱電変換素子を用いた熱電発電用物品。

<14><1>~<12>のいずれか1つに記載の熱電変換素子を用いたセンサー用電源。

< 1 5 > 長軸方向の平均長さが少なくとも 5 nm であるナノ導電性材料、および、下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物を含有する、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換材料。

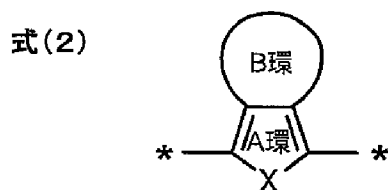
[0018] [化4]



[0019] 式 (1) 中、A 環は共役炭化水素環または共役ヘテロ環を表す。X は、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される 1 または 2 以上の原子を A 環の環構成原子とする基を表す。A 環の平均ユニット間距離は 1.42 Å 以下である。R¹¹ および R¹² は各々独立に置換基を表し、互いに連結して環を形成していてもよい。* は繰り返し単位の結合位置を表す。

[0020] < 1 6 > 熱励起高分子化合物が、下記式 (2) で表される繰り返し単位を有する < 1 5 > に記載の熱電変換材料。

[0021] [化5]



[0022] 式 (2) 中、B 環は芳香環を表す。B 環は置換基を有していてもよく、また芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環が縮環していてもよい。A 環および X は式 (1) の A 環および X と同義である。A 環の平均ユニット間距離は 1.42 Å 以下である。* は繰り返し単位の結合位置を表す。

[0023] < 1 7 > B 環が、ベンゼン環または 5 員もしくは 6 員の芳香族ヘテロ環である < 1 6 > に記載の熱電変換材料。

< 1 8 > 共役高分子バインダーおよび非共役高分子バインダーから選ばれる少なくとも 1 種の高分子バインダーを含有する < 1 5 > ~ < 1 7 > のいずれ

か 1 つに記載の熱電変換材料。

<19>有機溶媒を含む<15>~<18>のいずれか 1 つに記載の熱電変換材料。

<20>ナノ導電性材料を有機溶媒中に分散してなる<19>に記載の熱電変換材料。

[0024] 本発明において、熱励起高分子化合物とは、平均ユニット間距離が 1.42 Å 以下の環を有する繰り返し単位がこの環で主鎖に組み込まれ、熱により励起する化合物をいう。

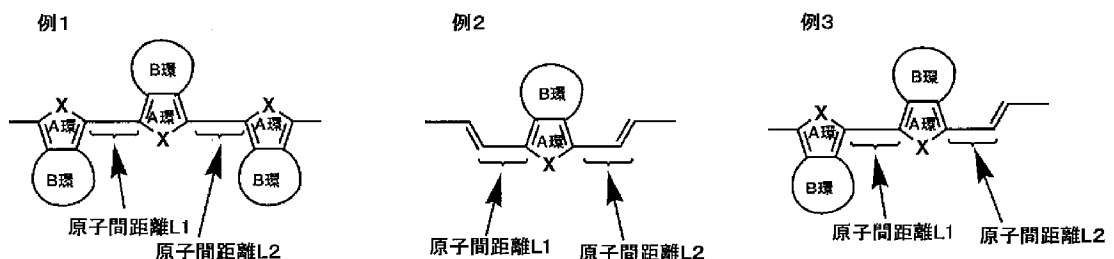
本発明において、A 環の平均ユニット間距離 L とは、式 (1) で表される繰り返し単位の主鎖を形成する結合手が直結する環構成原子と、この環構成原子と上記結合手で直結する主鎖の隣接原子との原子間距離 L1 および L2 の平均距離をいう。

具体的には、原子間距離 L1 および L2 から、下記式 (1) により、求めることができる。

$$\text{式 (1)} : \text{平均ユニット間距離 } L = (\text{原子間距離 } L1 + \text{原子間距離 } L2) / 2$$

このとき、式 (1) で表される繰り返し単位と直結する繰り返し単位は、後述するように、主鎖の共役系を形成可能なものであれば特に限定されない。例えば、下記例 2 および例 3 にはエテニレン基が示されている。

[0025] [化6]



[0026] この平均ユニット間距離 L が短くなるほど、A 環の結合手で直結する原子間の結合の二重結合性が高まって、A 環が後述する擬キノイド型の共鳴構造を形成しやすくなる。

本願発明においては、擬キノイド型の共鳴構造の寄与率を、A環の結合手の原子間距離 L で、規定したものである。

この原子間距離 L_1 および L_2 （単位：Å）は、Gaussian計算法（使用プログラム名：Gaussian09（ガウシアン社製）、使用パラメータ：B3LYP/6-31G*）により、最適化された構造から算出できる。なお、高分子化合物の主鎖共役構造を反映させた原子間距離を計算で算出するためには、計算入力用の分子構造として十分な長さの共役長を有すること、すなわち十分な数の繰り返し単位を有することが必要である。具体的には、計算入力用の構造として、原子間距離 L_1 または L_2 を算出する結合の両側に、それぞれ少なくとも4個の繰り返し単位が連結していることが必要である。本発明においては、繰り返し単位の連結数が「合計8個」である場合の、計算値を示す。

[0027] 本発明において、「～」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および上限値として含む範囲を意味する。

また、本発明において、置換基に関して $\times \times \times$ 基というときには、その $\times \times \times$ 基に任意の置換基を有していてもよい。また、同一の符号で示された基が複数ある場合は、互いに同じであっても異なってもよい。

各式で示される繰り返し構造は、まったく同じ繰り返し構造でなくとも、式に示される範囲であれば、異なった繰り返し構造をも含む。例えば、繰り返し構造が置換基としてアルキル基を有する場合、各式で示される繰り返し構造は、メチル基を有する繰り返し構造のみでもよく、メチル基を有する繰り返し構造に加えて、他のアルキル基、例えばエチル基を有する繰り返し構造を含んでいてもよい。

発明の効果

[0028] 本発明の熱電変換材料および熱変換素子は、ナノ導電性材料の分散性が高く、優れた熱電変換性能を発揮する。

また、本発明の熱電変換素子を用いた本発明の熱電発電用物品およびセンサー用電源等は、優れた熱電変換性能を発揮する。

本発明の上記および他の特徴および利点は、下記の記載および添付の図面からより明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の熱電変換素子の一例の断面を模式的に示す図である。図1中の矢印は素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

[図2]本発明の熱電変換素子の別の一例の断面を模式的に示す図である。図2中の矢印は素子の使用時に付与される温度差の方向を示す。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明の熱電変換素子は、基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有する。この熱電変換層は、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであるナノ導電性材料、および、上記式(1)で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物(本発明の熱励起高分子化合物)を含有している。この熱電変換層は、上記ナノ導電性材料および上記本発明の熱励起高分子化合物を含有する本発明の熱電変換材料によって、基材上に成形されている。

[0031] 本発明の熱電変換素子の熱電変換性能は、下記式(A)で示される無次元性能指数 ZT (以下、単に性能指数 ZT ということがある)により表すことができる。

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

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

[0032] 上記式(A)から明らかなように、熱電変換性能の向上には、熱起電力 S および導電率 σ を高めるとともに、熱伝導率 κ を下げる 것이重要となる。このように熱電変換性能には、導電率 σ 以外のファクターが大きく影響するため、一般的に導電率 σ が高いとされる材料であっても、熱電変換材料とし

て有効に機能するかは実際のところ未知数である。

[0033] また、熱電変換素子は、熱電変換層の厚さ方向または面方向に温度差が生じている状態で、厚さ方向または面方向に温度差を伝達するように機能する。したがって、熱電変換材料をある程度の厚みを持った形状に成形して熱電変換層を形成する必要がある。そのため、熱電変換層を塗布により成膜する場合には、熱電変換材料には良好な塗布性や成膜性が要求される。本発明の熱電変換材料は、ナノ導電性材料の分散性が良好で塗布性や成膜性においても優れ、熱電変換層への成形、加工に適する。

[0034] 以下、本発明の熱電変換材料、次いで本発明の熱電変換素子等について、説明する。

[0035] [熱電変換材料]

本発明の熱電変換材料は、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換組成物であって、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであるナノ導電性材料および上記本発明の熱励起高分子化合物を含有している。

[0036] まず、本発明の熱電変換材料に用いる各成分について説明する。

[0037] <ナノ導電性材料>

本発明に用いるナノ導電性材料は、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであり、導電性を有する材料であればよい。「ナノ」とはナノメートルを意味する。

長軸方向の平均長さは、ナノ導電性材料の非凝集体（例えば一次粒子または分子1個等の凝集していない状態をいう）における長軸方向の長さの平均をいう。この平均長さは、透過型電子顕微鏡（TEM）、走査型電子顕微鏡（SEM）、走査型トンネル顕微鏡（STM）または原子間力顕微鏡（AFM）等の画像解析により、ナノ導電性材料30個の長軸方向の長さを測定し、これらを平均して、求めることができる。

長軸方向の平均長さは、少なくとも5 nmであれば特に限定されず、例えば1000 μm以下が好ましく、500 μm以下がより好ましい。

ナノ導電性材料の長軸方向の平均長さがこのように大きいと後述する本発

明の熱励起高分子により分散性が向上する。長軸方向の平均長さが少なくとも 5 nm の大きなナノ導電性材料が、本発明の熱励起高分子と、 $\pi-\pi$ 相互作用等の分子間相互作用をしやすくなるものと、考えられる。

[0038] 本発明に用いるナノ導電性材料としては、導電性を有する炭素材料（以下、ナノ炭素材料ということがある）、金属材料（以下、ナノ金属材料ということがある）等が挙げられる。

ナノ導電性材料は、ナノ炭素材料およびナノ金属材料の中でも、それぞれ後述する、カーボンナノチューブ（以後、CNTとも称す）、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェンおよびカーボンナノ粒子のナノ炭素材料、ならびに、金属ナノワイヤーが好ましく、導電性向上および溶媒中での分散性向上の観点で、カーボンナノチューブが特に好ましい。

[0039] 熱電変換材料中のナノ導電性材料の含有量は、熱電変換性能の点で、熱電変換材料の全固形分中、2～60質量%が好ましく、5～55質量%がより好ましく、10～50質量%が特に好ましい。

ナノ導電性材料は、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。ナノ導電性材料として2種以上を併用する場合には、少なくとも1種ずつのナノ炭素材料およびナノ金属材料を併用してもよく、ナノ炭素材料またはナノ金属材料それぞれを2種併用してもよい。

[0040] 1. ナノ炭素材料

本発明で使用するナノ炭素材料は、上記平均長さの、導電性を有する炭素材料であって、その一例を挙げると、炭素原子の sp^2 混成軌道で構成される炭素-炭素結合によって炭素原子同士が化学結合してなる導電性材料等である。具体的には、カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブの片側が閉じた形をしたカーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、カーボンナノウォール、カーボンナノフィラメント、カーボンナノコイル、気相成長カーボン（VGCF）、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子、カーボンナノチューブの頭部に穴があいたコップ型のナノカーボン物質等が挙げられる。また、ナノ炭素材料として、グラファイト型の結晶構造を持ち、導電

性を示す各種カーボンブラックも用いることができる。例えば、ケッチェンブラック、アセチレンブラック等が挙げられ、具体的には、キャボット社の商品名「バルカン」等のカーボンブラックが挙げられる。

[0041] 本発明で用いるナノ炭素材料は、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであれば特に限定されない。具体的には、ナノ炭素材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノファイバー、カーボンナノフィラメント、カーボンナノコイル、気相成長カーボン（VGCF）、コップ型のナノカーボン物質等である場合、特にCNTである場合、長軸方向の平均長さは、製造容易性、成膜性、導電性等の観点から、0.01~1000 μ mであることが好ましく、0.1~100 μ mであることがより好ましい。また、平均直径は、特に限定されないが、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、0.4~100 nmであることが好ましく、より好ましくは50 nm以下、さらに好ましくは15 nm以下である。

カーボンナノウォール、グラファイトおよびグラフェンは、長軸方向の平均長さ、すなわち一辺の平均長が、少なくとも5 nmであればよい。その上限値は特に限定されないが、例えば、80 μ mが好ましい。

カーボンナノ粒子は、長軸方向の平均長さとしての平均粒径が少なくとも5 nmであればよい。その上限値は特に限定されないが、例えば、200 nmが好ましい。

[0042] ナノ炭素材料は、上述の中でも、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェンおよびカーボンナノ粒子が好ましく、カーボンナノチューブが特に好ましい。

[0043] これらのナノ炭素材料は、従来の製造方法によって製造できる。具体的には、二酸化炭素の接触水素還元、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長法（以下、CVD法という）、気相成長法、気相流動法、一酸化炭素を高温高压化で鉄触媒と共に反応させて気相で成長させるHiPco法、オイルファーネス法等が挙げられる。このようにして製造されたナノ炭素材料は、そのまま用いることもでき、また、洗浄、遠心分離、ろ過、酸化、クロマ

トグラフ等によって精製されたものを用いることもできる。さらに、ナノ炭素材料は、必要に応じて、ボールミル、振動ミル、サンドミル、ロールミル等のボール型混練装置等を用いて粉碎したもの、化学的、物理的处理によって短く切断されたもの等を用いることもできる。

[0044] 以下、カーボンナノチューブについて説明する。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。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および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。

単層CNTの場合、グラフェン・シートのグラフェンの六角形の向きに基づく螺旋構造の対称性を軸性カイラルといい、グラフェン上のある6員環の基準点からの2次元格子ベクトルのことをカイラルベクトルという。このカイラルベクトルを指数化した (n, m) をカイラル指数といい、このカイラル指数によって金属性と半導体性に分かれる。具体的には、 $n - m$ が3の倍数であるものが金属性を示し、3の倍数でないものが半導体性を示す。

本発明で用いる単層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い。

[0045] CNTはアーク放電法、CVD法、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、上述の精製法の他に

、硝酸、硫酸等による酸処理、超音波処理が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。

[0046] 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は一般に紐状で得られるため、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。このような短繊維状CNTは、例えば、基板上に鉄、コバルト等の触媒金属を形成し、その表面にCVD法により700～900℃で炭素化合物を熱分解してCNTを気相成長させることによって、基板表面に垂直方向に配向した形状で得られる。このようにして作製された短繊維状CNTは基板から剥ぎ取る等の方法で取り出すことができる。また、短繊維状CNTはポーラスシリコンのようなポーラスな支持体や、アルミナの陽極酸化膜上に触媒金属を担持させ、その表面にCNTをCVD法にて成長させることもできる。触媒金属を分子内に含む鉄フタロシアニンのような分子を原料とし、アルゴン／水素のガス流中でCVDを行うことによって基板上にCNTを作製する方法でも、配向した短繊維状のCNTを作製することもできる。さらには、エピタキシャル成長法によってSiC単結晶表面に配向した短繊維状CNTを得ることもできる。

[0047] 2. ナノ金属材料

本発明で使用するナノ金属材料は、上記平均長さの、繊維状または粒子状の金属材料等である。具体的には、繊維状の金属材料（金属繊維ともいう）、粒子状の金属材料（金属ナノ粒子ともいう）等が挙げられる。ナノ金属材料は、後述する金属ナノワイヤーが好ましい。

[0048] 金属繊維は、中実構造または中空構造であるのが好ましい。本発明に用いる金属繊維は、長軸方向の平均長さが少なくとも5nmであればよい。金属

繊維のうち、短軸方向の平均長さが $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ であって長軸方向の平均長さが $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の中実構造を持つ金属繊維を金属ナノワイヤーといい、短軸方向の平均長さが $1 \sim 1,000 \text{ nm}$ 、長軸方向の平均長さが $0.1 \sim 1,000 \mu\text{m}$ であって中空構造を持つ金属繊維を金属ナノチューブという。

[0049] 金属繊維の材料は、導電性を有する金属であればよく、目的に応じて適宜選択することができる。金属繊維の材料は、例えば、長周期律表（国際純正および応用化学連合（IUPAC）、1991改訂）の第4周期、第5周期および第6周期からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が好ましく、第2族～第14族から選ばれる少なくとも1種の金属がより好ましく、第2族、第8族、第9族、第10族、第11族、第12族、第13族、および第14族から選ばれる少なくとも1種の金属がさらに好ましい。

このような金属として、例えば、銅、銀、金、白金、パラジウム、ニッケル、錫、コバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウム、オスミウム、マンガン、モリブデン、タングステン、ニオブ、タンタル、チタン、ビスマス、アンチモン、鉛、またはこれらの合金等が挙げられる。これらの中でも、導電性に優れる点で、銀、および銀との合金が好ましい。銀との合金で使用する金属としては、白金、オスミウム、パラジウム、イリジウム等が挙げられる。金属は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 金属ナノワイヤーは、上述の金属で中空構造に形成されていれば、その形状は特に限定されず、目的に応じて適宜選択することができる。例えば、円柱状、直方体状、断面が多角形となる柱状など任意の形状をとることができる。その形状は、熱電変換層の透明性が高くなる点で、円柱状が好ましく、また、断面の多角形の角が丸まっている断面形状を有することが好ましい。金属ナノワイヤーの断面形状は、透過型電子顕微鏡（TEM）で観察することにより調べることができる。

[0051] 金属ナノワイヤーの長軸方向の平均長さは、上記ナノ炭素材料と同じ観点から、 $1 \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$

がさらに好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ が特に好ましい。なお、金属ナノワイヤーが曲がっている場合、それを弧とする円を考慮し、その半径および曲率から算出される値を長軸長さとする。

金属ナノワイヤーの短軸方向の平均長さ（「平均短軸径」または「平均直径」と称することがある）は、同様に、 50 nm 以下が好ましく、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ がより好ましく、 $10 \sim 40 \text{ nm}$ がさらに好ましく、 $15 \sim 35 \text{ nm}$ が特に好ましい。なお、金属ナノワイヤーの短軸が円形でない場合の短軸長さは、最も長いものを短軸長さとする。

[0052] 金属ナノワイヤーは、いかなる製造方法で製造してもよいが、特開2012-230881号公報に記載されている、ハロゲン化合物と分散添加剤とを溶解した溶媒中で加熱しながら金属イオンを還元する製造方法で製造するのが好ましい。ハロゲン化合物、分散添加剤および溶媒ならびに加熱条件等の詳細は特開2012-230881号公報に記載されている。また、この製造方法以外にも、例えば、特開2009-215594号公報、特開2009-242880号公報、特開2009-299162号公報、特開2010-84173号公報、特開2010-86714号公報等にそれぞれ記載の製造方法によって、金属ナノワイヤーを製造することもできる。

[0053] 金属ナノチューブは、上述の金属で中空構造に形成されていれば、その形状は特に限定されず、また単層であっても多層であってもよい。導電性および熱伝導性に優れる点で、金属ナノチューブは単層であるのが好ましい。

金属ナノチューブの厚み（外径と内径との差）は、耐久性、透明性、成膜性、導電性等の観点から、 $3 \sim 80 \text{ nm}$ が好ましく、 $3 \sim 30 \text{ nm}$ がより好ましい。金属ナノチューブは、長軸方向の平均長さが少なくとも 5 nm であればよい。金属ナノチューブの長軸方向の平均長さは、上記ナノ炭素材料と同じ観点から、 $1 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、 $3 \sim 35 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。金属ナノチューブの短軸方向の平均長さは、金属ナノワイヤーの短軸方向の平均長さと同じであるのが好ましい。

[0054] 金属ナノチューブは、いかなる製造方法で製造してもよく、例えば、米国

特許出願公開第2005/0056118号明細書に記載の製造方法等で製造することができる。

[0055] 金属ナノ粒子は、上述の金属で形成された、粒子状または粉末状の金属微粒子であればよく、金属微粒子、金属微粒子の表面を保護剤で被覆したものでもよく、さらに、表面を被覆したものを分散媒体中に分散させたものでもよい。金属ナノ粒子に使用される金属としては、上述した中でも、銀、銅、金、パラジウム、ニッケル、ロジウムなどが好ましく挙げられる。また、これらの少なくとも2種からなる合金、これらの少なくとも1種と鉄との合金等も使用できる。2種からなる合金としては、例えば、白金－金合金、白金－パラジウム合金、金－銀合金、銀－パラジウム合金、パラジウム－金合金、ロジウム－パラジウム合金、銀－ロジウム合金、銅－パラジウム合金、ニッケル－パラジウム合金等が挙げられる。また、鉄との合金としては、例えば、鉄－白金合金、鉄－白金－銅合金、鉄－白金－スズ合金、鉄－白金－ビスマス合金および鉄－白金－鉛合金等が挙げられる。これらの金属または合金は、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

[0056] 金属ナノ粒子は、長軸方向の平均長さとしての平均粒径が少なくとも5 nmであればよく、特に限定されないが、導電性に優れる点で、例えば150 nm以下が好ましい。

[0057] 金属微粒子の保護剤は、例えば、特開2012-222055号公報に記載の保護剤が好適に挙げられる。炭素数10～20の直鎖状または分枝状のアルキル鎖を有する保護剤、特に脂肪酸類または脂肪族アミン類、脂肪族チオール類もしくは脂肪族アルコール類等がさらに好適に挙げられる。ここで、炭素数が10～20であると、金属ナノ粒子の保存安定性が高く、かつ導電性にも優れる。脂肪酸類脂肪族アミン類、脂肪族チオール類および脂肪族アルコール類は、特開2012-222055号公報に記載のものが好適である。

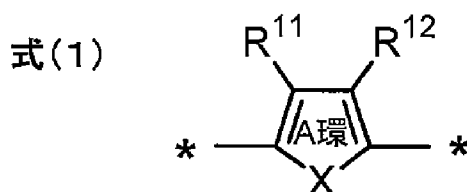
[0058] 金属ナノ粒子は、いかなる製造方法で製造されてもよく、製造方法として、例えば、ガス中蒸着法、スパッタリング法、金属蒸気合成法、コロイド法

、アルコキシド法、共沈法、均一沈殿法、熱分解法、化学還元法、アミン還元法および溶媒蒸発法等が挙げられる。これら製造方法は、それぞれ特有の特徴を備えるが、特に大量生産を目的とする場合には化学還元法、アミン還元法を用いるのが好ましい。これらの製造方法を実施するに当たっては、必要に応じて上述の保護剤を選択して使用するほか、公知の還元剤等を適宜用いることができる。

[0059] <熱励起高分子化合物>

本発明に用いる熱励起高分子化合物は、下記式（１）で表される繰り返し単位を有する。

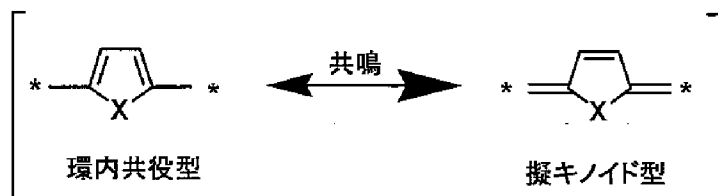
[0060] [化7]



[0061] 式（１）中、A環は共役炭化水素環または共役ヘテロ環を表す。Xは、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される１または２以上の原子をA環の環構成原子とする基を表す。A環の平均ユニット間距離は1.42 Å以下である。R¹¹およびR¹²は各々独立に置換基を表し、互いに連結して環を形成していてもよい。＊は繰り返し単位の結合位置を表す。

[0062] 本発明の熱励起高分子化合物は、下記のように、A環（主鎖）が、環内共役型の共鳴構造（極限構造）と、環外共役である擬キノイド型の極限構造とをとることができる。

[0063] [化8]



[0064] 標準的な原子間距離は、炭素－炭素の単結合（C－C）の場合 1.54 Å であり、炭素－炭素の二重結合（C＝C）の場合 1.34～1.395 Å であることから、本発明の熱励起高分子化合物において、A 環の平均ユニット間距離が 1.42 Å 以下であると、環内共役型の共鳴構造よりも擬キノイド型の極限構造が安定化され、その寄与が高くなる。

特に、後述する式（2）で表される繰り返し単位は、A 環に芳香族環の B 環が縮環しており、擬キノイド型の極限構造がさらに安定化され、その寄与がより高くなると考えられる。

[0065] このような環内共役型と擬キノイド型の共鳴構造の寄与率は、上記平均ユニット間距離 L によって判断することができる。すなわち、平均ユニット間距離 L が短くなるほど、二重結合性が高まるため、環内共役型の共鳴構造よりも擬キノイド型の共鳴構造の方が安定化されていると判断することができる。この二重結合性の増加により、主鎖を形成する結合の自由回転が抑えられ、主鎖の平面性が高くなる。また、本発明において、A 環の平均ユニット間距離 L が 1.42 Å 以下である場合、光学バンドギャップが低下する傾向がある。

[0066] 逆に、平均ユニット間距離 L が長くなるほど、単結合性（一重結合性）が高まるため、環内共役型の共鳴構造の方が安定化されていると判断することができる。平均ユニット間距離 L が 1.42 Å よりも長い場合、擬キノイド構造の寄与が小さくなり、光学バンドギャップが増加する傾向がある。

[0067] 本発明において、A 環の平均ユニット間距離 L は、1.42 Å 以下であればよく、1.41 Å 以下が好ましく、1.40 Å 以下がより好ましい。

[0068] 擬キノイド型の極限構造においては、主鎖方向に共役が伸びることから、この共役鎖を通じてキャリアが分子内で動きやすく、また主鎖の平面性が向上するため分子間での π 軌道の重なりが大きくなり、分子間でのキャリアホッピングが促進される。このように分子内および分子間の両方でキャリアが動きやすくなるため、キャリア移動度が向上すると考えられており、この擬キノイド型の極限構造の寄与が大きくなるほどキャリア移動度はさらに向上

する。加えて、本発明の熱励起高分子化合物はナノ導電性材料に吸着しやすく、本発明の熱励起高分子化合物とナノ導電性材料とのキャリア輸送経路が密に形成される。その結果、本発明の熱励起高分子化合物で発生した熱励起キャリアが吸着したナノ導電性材料に移動しやすく、キャリアの拡散性が向上して、導電率も増大するため、熱電変換性能が向上すると考えられる。

[0069] 本発明では、光学バンドギャップは、 0.1 eV 以上 1.1 eV 以下が好ましく、 0.1 eV 以上 1.0 eV 以下がより好ましく、 0.1 eV 以上 0.9 eV 以下がさらに好ましい。

[0070] ここで、光学バンドギャップとは、禁制帯のことであり、価電子帯（バンド構造における電子に占有された最も高いエネルギーバンド）の頂上から、伝導帯（電子が空の最も低いエネルギーバンド）の底までのエネルギー準位およびエネルギー差である。

本発明において、光学バンドギャップとは、本発明の熱励起高分子化合物の吸収スペクトルの長波長側の吸収端により定まるものをいい、具体的には、下記式（B）により求められる。

式（B） 光学バンドギャップ（ eV ） $=1240/\text{吸収長波長端（nm）}$

[0071] 式（B）において、吸収長波長端は、吸収スペクトルにおける長波長側の吸収端の波長（ nm ）をいう。吸収スペクトルは、分光光度計により測定できる。

具体的には、本発明の熱励起高分子化合物を可溶性の有機溶媒に溶解させ、石英基板上に塗布し成膜する。この塗布膜の吸収スペクトルを分光光度計で測定する。吸光度の極大値（ λ_{max} ）に対し、吸光度が5%となる長波長側の吸収端の波長 λ_5 （単位： nm ）を求める。求めた λ_5 を吸収長波長端として、式（B）から光学バンドギャップ（単位： eV ）を算出する。分光光度計としては、紫外可視近赤外（UV-Vis-NIR）分光光度計等を用いることができる。

[0072] 熱電変換性能の向上には、熱励起確率を向上させ、熱励起子の発生量（熱

励起キャリア量）を増やすことが有効である。しかしながら、熱電変換に用いる熱エネルギーは、光エネルギーに比べて小さいため、熱励起子の発生量が十分でないことがある。

[0073] 本発明の熱励起高分子化合物は、擬キノイド型の極限構造の寄与が大きく、低い光学バンドギャップを有することから、熱励起確率が向上し、しかもより少ない熱量であっても熱励起しやすくなる。その結果、熱電変換素子の高温側における熱励起キャリア量が増加し、熱起電力（ゼーベック係数）が増大して、熱電変換性能が向上すると考えられる。

[0074] さらに、本発明の熱励起高分子化合物をナノ導電性材料とともに用いると、本発明の熱励起高分子化合物がナノ導電性材料の分散バインダーとしても機能し、ナノ導電性材料の分散性が向上する。

本発明の熱励起高分子化合物は、平面性の高い擬キノイド型の極限構造の寄与が大きく、これにより、ナノ導電性材料と、 $\pi-\pi$ 相互作用等の分子間相互作用により、吸着しやすくなるものと考えられる。

[0075] このように、本発明の熱励起高分子化合物は、上記ナノ導電性材料と併用することにより、熱起電力と導電率とが向上し、その結果、熱電変換性能がより一層向上すると考えられる。

[0076] 熱電変換材料の全固形分中の、本発明の熱励起高分子化合物の含有率は、熱電変換性能の点から、ナノ導電性材料 100 質量部に対して、50～200 質量部が好ましく、80～600 質量部がより好ましい。

本発明の熱電変換材料には、本発明の熱励起高分子化合物を 1 種単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0077] 本発明の熱励起高分子化合物は、上記式（1）で表される繰り返し単位を有し、この繰り返し単位を有してなる主鎖は π 電子または孤立電子対で共役する共役高分子である。

以下、上記式（1）で表される繰り返し単位を詳細に説明する。

[0078] この繰り返し単位の A 環は、ナノ導電性材料との相互作用（吸着性）の観点およびポリマーの導電性の観点で、共役ヘテロ環が好ましい。

[0079] Xは、炭素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される1つの原子を環構成原子とする基であるのが好ましく、炭素原子、硫黄原子および窒素原子からなる群より選択される1つの原子を環構成原子とする基がより好ましい。

Xにおいて、これらの原子は、原子の価数により、水素原子または置換基を有する。この置換基を構成する原子は、特に限定されず、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子、水素原子、ホウ素原子、ケイ素原子、セレン原子等が挙げられる。すなわち、Xは、環構成原子と、これに結合する置換基または水素原子とを有している。

[0080] Xとして、例えば、 $-Y(=O)_m-$ 、 $-Y(=S)-$ 、 $-YR^{\times}_m-$ 、 $-Y(=CR^{\times}_2)-$ 、 $-Y(OH)_m-$ 、 $-Y(OR)_m-$ 、 $-Y(SR)_m-$ 等の基が挙げられ、これら基を2つ以上組み合わせた基、これら基と $-O-$ とを組み合わせた基が挙げられる。中でも、 $-Y(=O)_m-$ 、 $-YR^{\times}_m-$ 、 $-Y(=CR^{\times}_2)-$ 、および、これら基を2つ以上組み合わせた基が好ましく、 $-Y(=O)_m-$ 、 $-YR^{\times}_m-$ 、 $-Y(=CR^{\times}_2)-$ 、 $-Y(=O)-Y(=O)-$ および $-YR^{\times}_m-YR^{\times}_m-$ がさらに好ましい。ここで、YはXの環構成原子と同義であり、好ましい範囲も同じであり、 $R^{\times}$ は水素原子または置換基である。mは1以上の整数であり、Yの原子価に応じて選択され、好ましくは1または2である。

[0081] Xは、具体的には、 $-C(=O)-$ 、 $-C(=S)-$ 、 $-CR^{\times}_2-$ 、 $-C(=CR^{\times}_2)-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-N(\rightarrow O)-$ ($-N(=O)-$ とも表記する)、 $-P(=O)R-$ 、 $-PR-$ 、 $-P(OR)_3-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-Si(OR)_2-$ 、 $-SiR_2-SiR_2-$ 等の基が挙げられ、これら基を2つ以上組み合わせた基、または、これら基と $-O-$ とを組み合わせた基が挙げられる。中でも、Xは、 $-C(=O)-$ 、 $-CR^{\times}_2-$ 、 $-C(=CR^{\times}_2)-$ 、 $-C(=O)-C(=O)-$ 、 $-CR^{\times}_2-CR^{\times}_2-$ 、 $-S(=O)-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-N(\rightarrow O)-$ が好ましい。

[0082] Xが有する置換基および置換基 $R^{\times}$ は、特に限定されず、後述する置換基W

が挙げられる。中でも、アルキル基またはアリール基が好ましい。

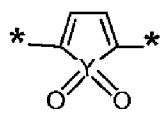
アルキル基は、直鎖、分岐、環状のいずれでもよく、直鎖アルキル基が好ましい。アルキル基の炭素原子数は、1～20が好ましく、1～10がより好ましく、置換基Wで例示する基が挙げられる。

アリール基は、炭素数6～12のアリール基が好ましく、例えば、フェニルが挙げられる。

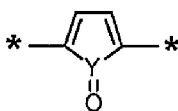
[0083] このような基を有するA環は、特に限定されないが、5～7員環が好ましく、5員環または6員環がさらに好ましい。

[0084] A環の環構造（置換基 R^{11} および R^{12} を除く）は、下記式（3）～（8）で表されるのが好ましい。各式において、*は繰り返し単位としてのA環の結合位置を表す。

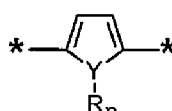
[0085] [化9]



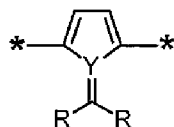
式(3)



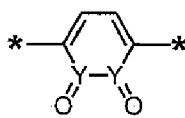
式(4)



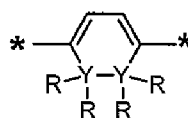
式(5)



式(6)



式(7)



式(8)

[0086] 式（3）～式（8）において、Yは、各々独立に、炭素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される原子を表す。式（7）および（8）における2つのYは同一でも異なってもよい。なお、Yは各式におけるYの原子価を満たすように選択される。例えば、式（3）において炭素原子は選択されない。

式（3）～式（8）において、Yは、具体的に例示した上記の好ましいXに対応するように、上記群から原子が選択される。好ましくは、式（3）においてYは硫黄原子であり、式（4）においてYは炭素原子、硫黄原子または窒素原子であり、式（5）においてYは炭素原子、リン原子またはケイ素

原子であり、式（６）～式（８）各々においてＹは炭素原子である。

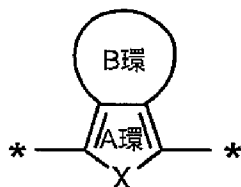
[0087] Rは、アルキル基またはアリール基を表し、上記置換基 R^* のアルキル基またはアリール基と同義であり、好ましい範囲も同じである。式（５）において n が２以上の整数である場合ならびに式（６）および式（８）における複数の R は同一でも異なってもよい。

n は、１以上の整数を表し、Ｙの原子価に応じて選択される。Ｙが炭素原子である場合は２である。

[0088] 式（１）において、 R^{11} および R^{12} は、各々独立に、置換基を表す。この置換基は、特に限定されず、後述する置換基 W が挙げられるが、熱電変換特性および分散性の点で、互いに連結して環を形成するものが好ましく、芳香環を形成するものがさらに好ましい。この場合、式（１）で表される繰り返し構造は、下記式（２）で表されるのが好ましい。

[0089] [化10]

式(2)



[0090] 式（２）において、 A 環および X は式（１）の A 環および X と同義であり、好ましい範囲も同じである。 A 環の平均ユニット間距離も式（１）の A 環と同義であり、好ましい範囲も同じである。 $*$ は繰り返し単位の結合位置を表す。

[0091] 式（２）において、 B 環は芳香環を表す。 B 環は、芳香族炭化水素環であっても芳香族ヘテロ環であってもよく、ベンゼン環または５員もしくは６員の芳香族ヘテロ環が好ましい。

[0092] 芳香族炭化水素環としては、芳香族性を有する単環の炭化水素環であればよく、その基本となる環としてベンゼン環が挙げられる。

[0093] 芳香族ヘテロ環としては、芳香族性を有する単環のヘテロ環であれば特に限定されないが、５員環の芳香族ヘテロ環または６員環の芳香族ヘテロ環が

好適に挙げられる。ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、セレン原子等が挙げられ、酸素原子、硫黄原子、窒素原子が好ましく、硫黄原子、窒素原子がより好ましい。5員環の芳香族ヘテロ環としては、例えば、チオフェン環、フラン環、ピロール環、セレノフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環、イソオキサゾール環、チアゾール環、イソチアゾール環、トリアゾール環、チアジアゾール環、ジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環が挙げられる。6員環の芳香族ヘテロ環としては、例えば、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環が挙げられる。中でも、熱電変換性能および分散性の点で、チオフェン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、チアジアゾール環、ジアゾール環、ピリジン環、ピラジン環がさらに好ましい。

B環は、ベンゼン環または5員もしくは6員の芳香族ヘテロ環が好ましい。

[0094] B環は、縮環していてもよく、また置換基を有していてもよい。

B環に縮環する環は、脂肪族環であっても芳香族環であってもよく、また炭化水素環であってもヘテロ環であってもよい。なかでも、芳香族環構造を含む環が好ましく、芳香族ヘテロ環構造を含む環がより好ましい。B環に縮合する環を構成する芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環としては、上述の芳香族炭化水素環、芳香族ヘテロ環が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

B環に縮環する環の数は、特に限定されないが、1個または2個であるのが好ましい。

[0095] B環が有する置換基は、特に限定されず、後述する置換基Wが挙げられる。中でも、アルキル基（特に炭素数1～30）、アルケニル基（特に炭素数1～26）、アルコキシ基（特に炭素数1～26）、アルキルチオ基（特に炭素数1～26）、アルコキシカルボニル基（特に炭素数1～26）、芳香族炭化水素環基、芳香族ヘテロ環基が好ましい。

[0096] 上記熱励起高分子化合物は、繰り返し単位として、式（1）または式（2

）で表される繰り返し単位を少なくとも1つ有していればよく、複数有していてもよい。

また、繰り返し単位として、式（1）または式（2）で表される繰り返し単位と、式（1）または式（2）で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位であって主鎖の共役系を形成可能な別の繰り返し単位とを有する共重合体であってもよい。このような繰り返し単位は1つであっても複数であってもよい。

なお、複数の繰り返し単位を有する場合には、共重合様式は、特に限定されず、ブロック共重合、交互共重合、ランダム共重合、グラフト共重合のいずれでもよい。

[0097] 上記別の繰り返し単位は、主鎖の共役系を形成可能な連結基、原子またはこれらを組合せたものであればよい。このような別の繰り返し単位は、特に限定されないが、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基およびヘテロアリーレン基からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単位が好ましい。

[0098] アリーレン基の炭素数は6～20が好ましく、6～15がより好ましい。アリーレン基は好ましくはフェニレン、ナフチレンである。

アリーレン基は、主鎖の共役系を形成可能な原子、好ましくは窒素原子に結合した複数の芳香環を有し、異なる芳香環で主鎖に結合する基を含む。このような基として、例えば、異なるフェニル基で主鎖に結合する、トリフェニルアミンから得られる2価の基が挙げられる。

[0099] また、ヘテロアリーレン基の炭素数は3～20が好ましく、5～12がより好ましい。ヘテロアリーレン基を構成するヘテロ環は、特に限定されないが、5員環または6員環が好ましい。ヘテロ環を構成するヘテロ原子としては、特に限定されないが、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、セレン原子等が好適に挙げられる。ヘテロアリーレン基の好ましい例としては、2価のチオフェン環、2価のチアゾール環、2価のオキサゾール環、2価のフラン環、2価のピロール環、2価のセレノフェン環、2価のチアゾール

環、2価のオキサゾール環、2価のホスホール環、2価のホスホリン環、2価のチアジアゾール環、2価のオキサジアゾール環、2価のピラゾール環、2価のイミダゾール環、2価のピリジン環、2価のピラジン環、2価のピリダジン環、2価のトリアジン環、2価のトリアゾール環、2価のテトラジン環が挙げられる。

[0100] アリーレン基およびヘテロアリーレン基は、それぞれ、縮環していてもよく、これらに縮環する環はB環に縮環する上記環と同義であり、好ましい範囲も同じである。縮環したアリーレン基またはヘテロアリーレン基となるものとしては、例えば、フルオレン、ジチエノシロール、シクロペンタジチオフェン、ベンゾジチオフェン、チエノ〔3, 4-b〕チオフェン、〔1〕ベンゾチエノ〔3, 2-b〕〔1〕ベンゾチオフェン、ベンゾフルオレン等が挙げられる。なお、アリーレン基およびヘテロアリーレン基が縮環している場合に、主鎖と連結する連結位置は、同一の環を構成する環構成原子であっても、異なる環を構成する環構成原子であってもよい。

[0101] 別の繰り返し単位は置換基を有していてもよい。別の繰り返し単位が有していてもよい置換基はB環が有していてもよい上記置換基と同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0102] 置換基Wとしては、下記の基が挙げられる。

アルキル基（例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル、シクロヘキシル等）、アルケニル基（例えば、ビニル、アリル等）、アルキニル基（例えば、エチニル、プロパルギル等）、芳香族炭化水素環基（芳香族炭素環、アリール等ともいい、例えば、フェニル、p-クロロフェニル、メシチル、トリル、キシリル、ナフチル、アントリル、アズレニル、アセナフテニル、フルオレニル、フェナントリル、インデニル、ピレニル、ビフェニル等）、芳香族ヘテロ環基（5または6員環の芳香族ヘテロ環基が好ましく、また環構成ヘテロ原子は、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原

子、ホウ素、セレン原子が好ましく、例えば、ピリジル、ピリミジニル、フリル、ピロリル、イミダゾリル、ベンゾイミダゾリル、ピラゾリル、ピラジニル、トリアゾリル（例えば、1, 2, 4-トリアゾール-1-イル、1, 2, 3-トリアゾール-1-イル等）、オキサゾリル、ベンゾオキサゾリル、チアゾリル、イソオキサゾリル、イソチアゾリル、フラザニル、チエニル、キノリル、ベンゾフリル、ジベンゾフリル、ベンゾチエニル、ジベンゾチエニル、インドリル、カルバゾリル、カルボリニル、ジアザカルバゾリル（上記カルボリニル基のカルボリン環を構成する炭素原子の一つが窒素原子で置き換わったものを示す）、キノキサリニル、ピリダジニル、トリアジニル、キナゾリニル、フタラジニル、ボロール、アザボリン等）、ヘテロ環基（芳香族でないヘテロ環基で、飽和環であっても不飽和環であってもよく、5または6員環が好ましく、また環構成ヘテロ原子は、硫黄原子、窒素原子、酸素原子、ケイ素原子、セレン原子が好ましく、例えば、ピロリジル、イミダゾリジル、モルホリル、オキサゾリジル等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ等）、シクロアルコキシ基（例えば、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ、ナフチルオキシ等）、アルキルチオ基（例えば、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、ペンチルチオ、ヘキシルチオ、オクチルチオ、ドデシルチオ等）、シクロアルキルチオ基（例えば、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ等）、アリールチオ基（例えば、フェニルチオ、ナフチルチオ等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メチルオキシカルボニル、エチルオキシカルボニル、ブチルオキシカルボニル、オクチルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル等）、アリールオキシカルボニル基（例えば、フェニルオキシカルボニル、ナフチルオキシカルボニル等）、スルファモイル基（例えば、アミノスルホニル、メチルアミノスルホニル、ジメチルアミノスルホニル、ブチルアミノスルホニル、ヘキシルアミノスルホニル、シクロヘキシルアミノスルホニル、オクチルアミノスルホニル、ドデシルア

ミノスルホニル、フェニルアミノスルホニル、ナフチルアミノスルホニル、
2-ピリジルアミノスルホニル等)、

[0103] アシル基 (例えば、アセチル、エチルカルボニル、プロピルカルボニル、ペンチルカルボニル、シクロヘキシルカルボニル、オクチルカルボニル、2-エチルヘキシルカルボニル、ドデシルカルボニル、アクリロイル、メタクリロイル、フェニルカルボニル、ナフチルカルボニル、ピリジルカルボニル等)、アシルオキシ基 (例えば、アセチルオキシ、エチルカルボニルオキシ、ブチルカルボニルオキシ、オクチルカルボニルオキシ、ドデシルカルボニルオキシ、フェニルカルボニルオキシ等)、アミド基 (例えば、メチルカルボニルアミノ、エチルカルボニルアミノ、ジメチルカルボニルアミノ、プロピルカルボニルアミノ、ペンチルカルボニルアミノ、シクロヘキシルカルボニルアミノ、2-エチルヘキシルカルボニルアミノ、オクチルカルボニルアミノ、ドデシルカルボニルアミノ、フェニルカルボニルアミノ、ナフチルカルボニルアミノ等)、カルバモイル基 (例えば、アミノカルボニル、メチルアミノカルボニル、ジメチルアミノカルボニル、プロピルアミノカルボニル、ペンチルアミノカルボニル、シクロヘキシルアミノカルボニル、オクチルアミノカルボニル、2-エチルヘキシルアミノカルボニル、ドデシルアミノカルボニル、フェニルアミノカルボニル、ナフチルアミノカルボニル、2-ピリジルアミノカルボニル等)、ウレイド基 (例えば、メチルウレイド、エチルウレイド、ペンチルウレイド、シクロヘキシルウレイド、オクチルウレイド、ドデシルウレイド、フェニルウレイド、ナフチルウレイド、2-ピリジルアミノウレイド等)、スルフィニル基 (例えば、メチルスルフィニル、エチルスルフィニル、ブチルスルフィニル、シクロヘキシルスルフィニル、2-エチルヘキシルスルフィニル、ドデシルスルフィニル、フェニルスルフィニル、ナフチルスルフィニル、2-ピリジルスルフィニル等)、アルキルスルホニル基 (例えば、メチルスルホニル、エチルスルホニル、ブチルスルホニル、シクロヘキシルスルホニル、2-エチルヘキシルスルホニル、ドデシルスルホニル等)、アリールスルホニル基またはヘテロアリールスルホニル

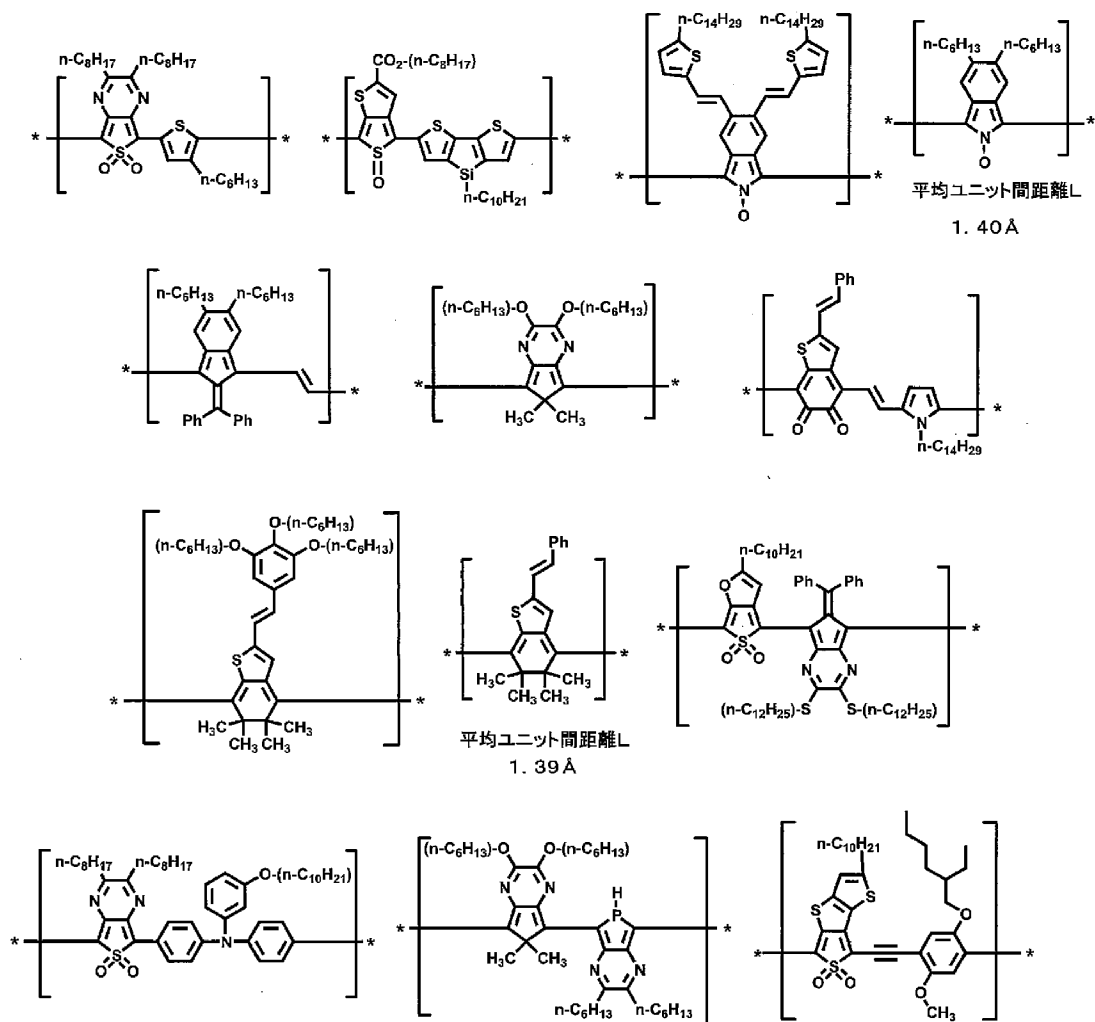
基（例えば、フェニルスルホニル、ナフチルスルホニル、2-ピリジルスルホニル等）、アミノ基（アミノ基、アルキルアミノ基、アルケニルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基を含み、例えば、アミノ、エチルアミノ、ジメチルアミノ、ブチルアミノ、シクロペンチルアミノ、2-エチルヘキシルアミノ、ドデシルアミノ、アニリノ、ナフチルアミノ、2-ピリジルアミノ等）、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、メルカプト基、シリル基（例えば、トリメチルシリル、トリイソプロピルシリル、トリフェニルシリル、フェニルジエチルシリル等）等が挙げられる。

これらの各基は、さらに置換基を有していてもよく、この置換基としては上記の置換基が挙げられる。例えば、アルキル基にアリール基が置換したアラキル基、アルキル基にヒドロキシ基が置換したヒドロキシアルキル基等が挙げられる。

[0104] 以下に、熱励起高分子化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。下記に示す熱励起高分子化合物は下記に示す繰り返し単位からなる。実施例にて用いていない化合物の、上記計算法による平均ユニット間距離 L を繰り返し単位の下方に示す。なお、「Ph」はフェニル基を表す。

[0105]

[化11]



[0106] 熱励起高分子化合物は、重量平均分子量が5000～30万が好ましく、1万～20万がより好ましい。

重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。例えば、装置：「Alliance GPC2000（Waters社製）」、カラム：TSK gel GMH₆-HT×2+TSK gel GMH₆-HTL×2（いずれも7.5mm I.D.×30cm、東ソー社製）、カラム温度：140℃、検出器：示差屈折率計、移動相：溶媒（例えばオージクロロベンゼン）の構成・条件にて行い、分子量の構成は標準ポリスチレンを用いて平均分子量を求めることができる。

[0107] 熱励起高分子化合物は、Chem. Rev. 1997, 97, 173

ー 205 等に記載された方法に準じた方法で合成することができる。

[0108] <高分子バインダー>

本発明の熱電変換材料は、ナノ導電性材料および上記熱励起高分子化合物に加えて、高分子バインダーを含有していることが好ましい。高分子バインダーを含有することで、熱電変換素子の熱電変換性能を一層向上できる。

高分子バインダーとしては、共役高分子バインダー、および非共役高分子バインダーが挙げられる。本発明の熱電変換材料は、共役高分子バインダーおよび非共役高分子バインダーの少なくとも一方を含有することが好ましく、共役高分子バインダーと非共役高分子バインダーの両方を含有することがより好ましい。熱電変換材料が共役高分子バインダーと非共役高分子バインダーの両方を含有すると、より一層の熱電変換性能の向上が実現できる。また、2種以上の共役高分子バインダーまたは非共役高分子バインダーを含有してもよい。

[0109] 高分子バインダーは、単独重合体であっても、共重合体であってもよい。共重合体であるときは、ブロック共重合体、ランダム共重合体、交互共重合体であってもよく、またグラフト共重合体などであってもよい。

[0110] 熱電変換材料中の高分子バインダーの含有率は、特に限定されない。熱電変換性能の点から、熱電変換材料の全固形分中、すなわち熱電変換層中、10～80質量%が好ましく、20～70質量%がより好ましく、30～60質量%がさらに好ましい。

熱電変換材料中の共役高分子バインダーの含有率は、特に限定されない。熱電変換性能の点から、上述の高分子バインダーの含有率を満たす範囲内において、熱電変換材料の全固形分中、15～70質量%が好ましく、25～60質量%がより好ましく、30～50質量%がさらに好ましい。

同様に、熱電変換材料中の非共役高分子バインダーの含有率は、特に限定されない。熱電変換性能の点から、上述の高分子バインダーの含有率を満たす範囲内において、熱電変換材料の全固形分中、20～70質量%が好ましく、30～65質量%がより好ましく、35～60質量%がさらに好ましい。

。

[0111] 1. 共役高分子バインダー

共役高分子バインダーは、主鎖が π 電子または孤立電子対で共役する構造を有する化合物であって、上記熱励起高分子化合物以外の共役高分子であれば特に限定されない。このような共役構造として、例えば、主鎖上の炭素-炭素結合において、一重結合と二重結合とが交互に連なる構造が挙げられる。

。

ここでいう「共役高分子バインダー」は、上記熱励起高分子化合物と併用するものであり、上記熱励起高分子化合物とは異なった化合物である。

例えば、共役高分子バインダーが主鎖を形成する環を有している場合には、この環の平均ユニット間距離は1.42 Åを越えるものである。具体的には、一般的な π 共役ポリマーであるポリ(3-ヘキシルチオフェン)は平均ユニット間距離Lが1.45 Åである。

[0112] このような共役高分子バインダーとしては、チオフェン化合物、ピロール化合物、アニリン化合物、アセチレン化合物、p-アリーレン化合物、p-アリーレンビニレン化合物、p-アリーレンエチニレン化合物、p-フルオレニレンビニレン化合物、フルオレン化合物、芳香族ポリアミン化合物（アリールアミン化合物ともいう）、ポリアセン化合物、ポリフェナントレン化合物、金属フタロシアニン化合物、p-キシリレン化合物、ビニレンスルフィド化合物、m-フェニレン化合物、ナフタレンビニレン化合物、p-フェニレンオキシド化合物、フェニレンスルフィド化合物、フラン化合物、セレンノフェン化合物、アゾ化合物および金属錯体化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む共役高分子が挙げられる。

[0113] 中でも熱電変換性能の観点から、チオフェン化合物、ピロール化合物、アニリン化合物、アセチレン化合物、p-フェニレン化合物、p-フェニレンビニレン化合物、p-フェニレンエチニレン化合物、フルオレン化合物およびアリールアミン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物

に由来する構成成分を繰り返し構造として含む共役高分子が好ましい。

[0114] 上記各化合物が有しうる置換基としては特に制限はないが、他の成分との相溶性、用いる分散媒の種類等を考慮して、分散媒への共役高分子バインダーの分散性を高めうるものを適宜選択して導入することが好ましい。

置換基の一例として、分散媒として有機溶媒を用いる場合、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アルコキシ基、チオアルキル基のほか、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基、クラウンエーテル基、アリール基等を好ましく用いることができる。これらの基は、さらに置換基を有してもよい。また、置換基の炭素数は、特に制限なく、好ましくは1～12、より好ましくは4～12である。特に炭素数6～12の長鎖のアルキル基、アルコキシ基、チオアルキル基、アルコキシアルキレンオキシ基、アルコキシアルキレンオキシアルキル基が好ましい。

一方、分散媒として水系媒体を用いる場合は、各モノマーの末端または上記置換基にさらに、カルボン酸基、スルホン酸基、水酸基、リン酸基等の親水性基を導入することが好ましい。他にも、ジアルキルアミノ基、モノアルキルアミノ基、アミノ基、カルボキシル基、エステル基、アミド基、カルバメート基、ニトロ基、シアノ基、イソシアネート基、イソシアノ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルコキシ基などを置換基として導入することができ、好ましい。

導入されうる置換基の数も特に制限されず、共役高分子バインダーの分散性や相溶性、導電性等を考慮して、1個または複数個の置換基を適宜導入することができる。

[0115] 上記共役高分子バインダーは、特開2012-251132号公報の段落[0014]～[0047]に記載の「導電性高分子」を好適に用いることができ、好ましくはこの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0116] 共役高分子バインダーの分子量は、重量平均分子量で3000～20万が好ましく、5000～10万がより好ましい。重量平均分子量は、ゲル浸透

クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。具体的な測定法は上記と同様である。

[0117] 2. 非共役高分子バインダー

非共役高分子バインダーは、ポリマー主鎖の共役構造で導電性を示さない高分子化合物である。好ましくは、ポリマー主鎖が、芳香環（炭素環系芳香環、ヘテロ芳香環）、エチニレン結合、エテニレン結合および孤立電子対を有するヘテロ原子から選択される環、基、または原子から構成されている高分子以外的高分子、または、これらの基を含んでも孤立して組み込まれている高分子である。

このような非共役高分子バインダーとしては、特に限定されず、通常知られている非共役高分子バインダーを用いることができる。熱電変換性能の観点からは、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、アミド化合物、イミド化合物、フッ素化合物およびシロキサン化合物からなる群より選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含む非共役高分子が好ましい。これらの化合物は置換基を有していてもよく、置換基としては、共役高分子バインダーの置換基と同じものが挙げられる。

[0118] 本発明において、「（メタ）アクリレート」はアクリレートおよびメタクリレートの双方また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。

[0119] ビニル化合物は、具体的には、スチレン、ビニルピロリドン、ビニルカルバゾール、ビニルピリジン、ビニルナフタレン、ビニルフェノール、酢酸ビニル、スチレンスルホン酸、ビニルトリフェニルアミン等のビニルアリアルアミン類、ビニルトリブチルアミン等のビニルトリアルキルアミン類等が挙げられる。また、これら以外に、例えば、ポリオレフィンの構成成分に対応するオレフィンである炭素数2～4のオレフィン（エチレン、プロピレン、ブテン等）が挙げられる。

[0120] （メタ）アクリレート化合物は、具体的には、メチルアクリレート、エチ

ルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート等の無置換アルキル基含有疎水性アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、1-ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有アクリレート等のアクリレートモノマー、これらのモノマーのアクリロイル基をメタクリロイル基に換えたメタクリレートモノマー等が挙げられる。

[0121] カーボネート化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含むポリカーボネートの具体例として、ビスフェノールAとホスゲンからなる汎用ポリカーボネート、ユピゼータ（商品名、三菱ガス化学社製）、パンライト（商品名、帝人化成社製）等が挙げられる。

エステル化合物を構成しうる化合物として、ポリアルコールおよびポリカルボン酸、乳酸等のヒドロキシ酸が挙げられる。ポリエステル具体例として、バイロン（商品名、東洋紡績社製）等が挙げられる。

アミド化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含むポリアミドの具体例として、PA-100（商品名、株式会社T&K TOKA製）等が挙げられる。

イミド化合物に対応する構成成分を繰り返し構造として含むポリイミドの具体例として、ソルピー6，6-PI（商品名、ソルピー工業社製）等が挙げられる。

フッ素化合物として、具体的には、フッ化ビニリデン、フッ化ビニル等が挙げられる。

シロキサン化合物に由来する構成成分を繰り返し構造として含むポリシロキサンとして、具体的には、ポリジフェニルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサン等が挙げられる。

[0122] 非共役高分子バインダーの分子量は、重量平均分子量で5000～30万

が好ましく、1万～15万がより好ましい。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）により測定できる。具体的な測定法は上記と同様である。

[0123] ＜分散媒＞

本発明の熱電変換材料は、分散媒を含有するのが好ましく、この分散媒にナノ導電性材料が分散されているのがより好ましい。

分散媒は、ナノ導電性材料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。好ましくは有機溶媒であり、アルコール、クロロホルム等の脂肪族ハロゲン溶媒、N，N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルスルホキシド（DMSO）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溶媒、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）、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溶媒等が好ましく、クロロホルム等のハロゲン溶媒、DMF、NMP等の非プロトン性の極性溶媒、ジクロロベンゼン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン等の芳香族溶媒、THF等のエーテル溶媒等がより好ましい。

本発明の熱電変換材料には分散媒を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。

[0124] 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。

[0125] 熱電変換材料中の分散媒量は、熱電変換材料の全量に対して、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。

[0126] <ドーパント>

本発明の熱電変換材料は、キャリア濃度の増加によって熱電変換層の導電性をさらに向上させることができる点で、ドーパントを含有するのが好ましく、上記共役高分子バインダーを含有する場合はドーパントを含有するのがより好ましい。

ドーパントは、上述の共役高分子バインダーにドーピングされる化合物で、この共役高分子バインダーをプロトン化する或いは共役高分子バインダーの π 共役系から電子を取り除くことで、共役高分子バインダーを正の電荷でドーピング（p型ドーピング）することができるものであればよい。具体的には、下記のオニウム塩化合物、酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物等を用いることができる。

[0127] 1. オニウム塩化合物

ドーパントとして用いるオニウム塩化合物は、活性エネルギー線（放射線や電磁波等）の照射、熱の付与等のエネルギー付与によって酸を発生する化合物（酸発生剤、酸前駆体）であることが好ましい。このようなオニウム塩化合物として、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。なかでも、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、アンモニウム塩、カルボニウム塩が好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、カルボニウム塩がより好ましく、スルホニウム塩、ヨードニウム塩が特に好ましい。当該塩を構成するアニオン部分としては、強酸の対アニオンが挙げられる。

上記オニウム塩化合物として具体的には、特開2012-251132号公報に記載のオニウム塩化合物を好適に用いることができ、好ましくはこの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0128] 2. 酸化剤、酸性化合物、電子受容体化合物

本発明でドーパントとして用いる酸化剤としては、ハロゲン (Cl_2 , Br_2 , I_2 , ICl , ICl_3 , IBr , IF)、ルイス酸 (PF_5 , AsF_5 , SbF_5 , BF_3 , BCl_3 , BBr_3 , SO_3)、遷移金属化合物 (FeCl_3 , FeOCl , TiCl_4 , ZrCl_4 , HfCl_4 , NbF_5 , NbCl_5 , TaCl_5 , MoF_5 , MoCl_5 , WF_6 , WCl_6 , UF_6 , LnCl_3 ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm}$ 等のランタノイド)、その他、 O_2 , O_3 , XeOF_4 , $(\text{NO}_2^+)(\text{SbF}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{SbCl}_6^-)$, $(\text{NO}_2^+)(\text{BF}_4^-)$, $\text{FSO}_2\text{OOSO}_2\text{F}$, AgClO_4 , H_2IrCl_6 , $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等が挙げられる。

[0129] 酸性化合物としては、ポリリン酸（ニリン酸、ピロリン酸、三リン酸、四リン酸、メタリン酸等）、ヒドロキシ化合物、カルボキシ化合物、またはスルホン酸化合物、プロトン酸 (HF , HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 , FSO_3H , ClSO_3H , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$, 各種有機酸, アミノ酸等) が挙げられる。

[0130] 電子受容体化合物としては、TCNQ（テトラシアノキノジメタン）、テトラフルオロテトラシアノキノジメタン、ハロゲン化テトラシアノキノジメタン、1, 1-ジシアノビニレン、1, 1, 2-トリシアノビニレン、ベンゾキノン、ペンタフルオロフェノール、ジシアノフルオレノン、シアノーフルオロアルキルスルホニルフルオレノン、ピリジン、ピラジン、トリアジン、テトラジン、ピリドピラジン、ベンゾチアジアゾール、ヘテロサイクリックチアジアゾール、ポルフィリン、フタロシアニン、ボロンキノレート化合物、ボロンジケトネート化合物、ボロンジイソインドメテン化合物、カルボラン化合物、その他ホウ素原子含有化合物、または、*Chemistry Letters*, 1991, p. 1707-1710に記載の電子受容性化合物等が挙げられる。

[0131] 本発明において、これらのドーパントを用いることは必須ではないが、ドーパントを使用すると導電率向上により熱電変換特性の更なる向上が期待で

き、好ましい。ドーパントを使用する場合、1種類単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。ドーパントの使用量は、最適なキャリア濃度のコントロールの観点から、共役高分子100質量部に対して0質量部を超え80質量部以下が好ましく、0質量部を超え60質量部以下がより好ましく、2～50質量部がさらに好ましく、5～40質量部がよりさらに好ましい。

[0132] 熱電変換材料の分散性や成膜性向上の観点から、上記ドーパントの中でも、オニウム塩化合物を用いることが好ましい。オニウム塩化合物は、酸放出前の状態では中性で、光や熱等のエネルギー付与により分解して酸を発生し、この酸によりドーピング効果が発現する。そのため、熱電変換材料を所望の形状に成形・加工した後に、光照射等によりドーピングを行って、ドーピング効果を発現させることができる。さらに、酸放出前は中性であるため、共役高分子を凝集・析出等させることなく、共役高分子やナノ導電性材料等の各成分が熱電変換材料中に均一に溶解または分散する。この熱電変換材料の均一溶解性または分散性により、ドーピング後には優れた導電性を発揮でき、さらに、良好な塗布性や成膜性が得られるため、熱電変換層等の成形・加工性にも優れる。

[0133] <他の成分>

本発明の熱電変換材料は、上記成分の他に、酸化防止剤、対光安定剤、耐熱安定剤、可塑剤等を含有していてもよい。

酸化防止剤としては、イルガノックス1010（日本チバガイギー社製）、スミライザーGA-80（住友化学工業社製）、スミライザーGS（住友化学工業社製）、スミライザーGM（住友化学工業社製）等が挙げられる。耐光安定剤としては、TINUVIN 234（BASF社製）、CHIMASSORB 81（BASF社製）、サイアソープUV-3853（サンケミカル社製）等が挙げられる。耐熱安定剤としては、IRGANOX 1726（BASF社製）が挙げられる。可塑剤としては、アデカサイザーRS（アデカ社製）等が挙げられる。

他の成分の混合率は、予備混合物の全固形分中、5質量%以下が好ましく、0～2質量%がさらに好ましい。

[0134] <熱電変換材料の調製>

本発明の熱電変換材料は、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、分散媒にナノ導電性材料、熱励起高分子化合物、所望により各成分を混合して、各成分を溶解または分散させて調製する。このとき、熱電変換材料中の各成分は、ナノ導電性材料が分散状態で、かつ、熱励起高分子化合物、高分子バインダー等の他の成分が分散または溶解しているのが好ましく、ナノ導電性材料以外の成分が溶解状態であることがより好ましい。ナノ導電性材料以外の成分が溶解状態であると、粒界による導電率の低下抑制効果が得られるため好ましい。なお、上記分散状態とは、長時間（目安としては1ヶ月以上）保存しても溶媒中で沈降しない程度の粒径を有する分子の集合状態をいい、これによって熱電変換材料の分散性を評価できる。また、溶解状態とは溶媒中にて1個の分子状態で溶媒和している状態をいう。

[0135] 熱電変換材料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、ナノ導電性材料の分散性を高めることができる。

[0136] [熱電変換素子]

本発明の熱電変換素子は、基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有し、熱電変換層はナノ導電性材料および熱励起高分子化合物を含有している。

[0137] 本発明の熱電変換素子は、基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有するものであればよく、第1の電極および第2の電極と熱電変換層との位置関係等、その他の構成については特に限定されない。本発明の熱

電変換素子において、熱電変換層は、その少なくとも一方の面に第１の電極および第２の電極に接するように配置されていればよい。例えば、熱電変換層が第１の電極および第２の電極で挟まれる態様であってもよい。この場合、本発明の熱電変換素子は基材上に第１の電極、熱電変換層および第２の電極をこの順に有している。また、熱電変換層がその一方の面に第１の電極および第２の電極に接するように配置される態様であってもよい。この場合、本発明の熱電変換素子は基材上に互いに離間して形成された第１の電極および第２の電極に積層された熱電変換層を有している。

[0138] 本発明の熱電変換素子の一例として、図１および図２に示す素子の構造が挙げられる。図１および図２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。

図１に示す熱電変換素子１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、電極１３および１５間に本発明の熱電変換材料で形成された熱電変換層１４とを備えている。第２の電極１５の他方の表面には第２の基材１６が配設されている。第１の基材１２および第２の基材１６の外側には、互いに対向するように、金属板１１および１７が配設されている。金属板１１および１７は、特に限定されず、熱電変換素子に通常用いられる金属材料で形成されている。

本発明の熱電変換素子は、基材上に電極を介して本発明の熱電変換材料で熱電変換層を膜（フィルム）状に設け、この基材を第１の基材１２として機能させることが好ましい。すなわち、熱電変換素子１は、２枚の基材１２および１６の表面（熱電変換層１４の形成面）に、第１の電極１３または第２の電極１５が設けられ、これら電極１３および１５の間に本発明の熱電変換材料を用いて形成された熱電変換層１４を有する構造であることが好ましい。

[0139] 図２に示す熱電変換素子２は、第１の基材２２上に、第１の電極２３および第２の電極２５が配設され、第１の電極２３および第２の電極２５を共に覆うように熱電変換層２４が製膜され、この熱電変換層２４上に第２の基材

26が設けられている。熱電変換素子2は、第1の電極および第2の電極の配設位置、金属板の有無以外は熱電変換素子1と同様である。

[0140] 熱電変換素子1の熱電変換層14は、一方の表面が第1の電極13を介して第1の基材12で覆われている。また、熱電変換素子2の熱電変換層24は、一方の表面が第1の電極23および第2の電極25ならびに第1の基材22で覆われている。熱電変換層14または24の他方の表面にも第2の基材16または26を圧着させることが、熱電変換層14および24の保護の観点から好ましい。この場合、第2の基材16または26は、第2の電極15を介して熱電変換層14または24に圧着されてもよい。すなわち、熱電変換素子1に使用される第2の基材16の表面（熱電変換層14の圧着面）には第2の電極15が予め形成されているのが好ましい。また、第2の基材16または26は電極15を介することなく熱電変換層14または24に圧着されてもよい。熱電変換素子1および2において、電極と熱電変換層との圧着は、密着性向上の観点から100℃～200℃程度に加熱して行うことが好ましい。

[0141] 本発明の熱電変換素子の基材、熱電変換素子1および2における第1の基材12、22および第2の基材16、26は、ガラス、透明セラミックス、金属、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 D2176に規定の測定法による耐屈曲回数MIT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）、ユープレックス（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。使用条件や環境により適宜選択させるが入手の容易性、好ましくは100℃以上の耐熱性、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。

[0142] 特に、熱電変換層との圧着面に電極を設けた基材を用いることが好ましい。この基材上に設ける第1の電極および第2の電極を形成する電極材料としては、ITO、ZnO等の透明電極、銀、銅、金、アルミニウム等の金属電極、CNT、グラフェン等の炭素材料、PEDOT/PSS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、銀または銅であるのが好ましい。このとき、熱電変換素子1は、基材11、第1の電極13、熱電変換層14および第2の電極15の順に構成されており、第2の電極15の外側には第2の基材16が隣接していても、第2の基材16を設けることなく第2の電極15が最表面として空気に晒されていてもよい。また、熱電変換素子2は、基材22、第1の電極23および第2の電極25、熱電変換層24の順に構成されており、熱電変換層24の外側には第2の基材26が隣接していても、第2の基材26を設けることなく熱電変換層24が最表面として空気に晒されていてもよい。

[0143] 基材の厚さは、熱伝導率、取扱い性、耐久性、外部衝撃による熱電変換層

の破損防止等の点から、好ましくは $30 \sim 3000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $200 \sim 800 \mu\text{m}$ である。

[0144] 本発明の熱電変換素子の熱電変換層は、本発明の熱電変換材料で形成され、これらに加えて、上述の高分子バインダーを含有しているのが好ましく、ドーパントまたはその分解物、金属元素、その他の成分を含有していてもよい。熱電変換層におけるこれら成分および含有率は上述した通りである。

[0145] 本発明の熱電変換素子は、熱電変換層のキャリア濃度が、 $1 \times 10^{23} \sim 1 \times 10^{26}$ 個/ m^3 であることが好ましく、 $1 \times 10^{24} \sim 5 \times 10^{25}$ 個であることがより好ましい。物質のキャリア濃度は、その熱電変換性能に影響を与えることが一般に知られており、熱電変換層のキャリア濃度が上記範囲内であると、良好な熱電変換性能を達成することができ、好ましい。本発明の熱電変換材料を用いて熱電変換層を形成すると、上記キャリア濃度を達成することが可能となる。

熱電変換層のキャリア濃度は、電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) 分析法を用いて測定することができる。ESR測定には、例えば、BRUKER ESR EMXplus型 (日立ハイテクノロジーズ社製) 等の装置を用いることができる。

[0146] 熱電変換層の層厚は、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ がより好ましい。膜厚をこの範囲にすることで、温度差を付与しやすく、膜内の抵抗の増大を防ぐことができる。

一般に、熱電変換素子では、有機薄膜太陽電池用素子等の光電変換素子と比べて、簡便に素子を製造できる。特に、本発明の熱電変換材料を用いると有機薄膜太陽電池用素子と比較して光吸収効率を考慮する必要がないため $100 \sim 1000$ 倍程度の厚膜化が可能であり、空気中の酸素や水分に対する化学的な安定性が向上する。

[0147] 熱電変換材料の塗布方法は、特に限定されず、例えば、スピンコート、エクストルージョンダイコート、ブレードコート、バーコート、スクリーン印

刷、ステンシル印刷、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、ディップコート、インクジェット印刷法等、公知の塗布方法を用いることができる。この中でも特に、熱電変換層の電極への密着性に優れる観点でスクリーン印刷が、また熱電変換層の成膜性に優れる点でインクジェット印刷法特に好ましい。

熱電変換材料を塗布した後、必要に応じて、加熱工程や乾燥工程を設けて分散媒等を留去してもよい。例えば、加熱乾燥、熱風を吹き付けることにより、溶媒を揮発させて熱電変換材料の塗膜を乾燥させることができる。

[0148] (エネルギー付与によるドーピング)

熱電変換材料がドーパントとして上述のオニウム塩化合物を含有する場合は、成膜後、当該膜に活性エネルギー線を照射または加熱してドーピング処理を行い、導電性を向上させることが好ましい。この処理によって、オニウム塩化合物から酸が発生し、この酸が共役高分子をプロトン化することにより当該共役高分子が正の電荷でドーピング (p 型ドーピング) される。

[0149] 活性エネルギー線には、放射線や電磁波が包含され、放射線には粒子線 (高速粒子線) と電磁放射線が包含される。粒子線としては、アルファ線 (α 線)、ベータ線 (β 線)、陽子線、電子線 (原子核崩壊によらず加速器で電子を加速するものを指す)、重陽子線等の荷電粒子線、非荷電粒子線である中性子線、宇宙線等が挙げられ、電磁放射線としては、ガンマ線 (γ 線)、エックス線 (X 線、軟 X 線) が挙げられる。電磁波としては、電波、赤外線、可視光線、紫外線 (近紫外線、遠紫外線、極紫外線)、X 線、ガンマ線等が挙げられる。本発明において用いる線種は特に限定されず、例えば、使用するオニウム塩化合物 (酸発生剤) の極大吸収波長付近の波長を有する電磁波を適宜選べばよい。

これらの活性エネルギー線のうち、ドーピング効果および安全性の観点から好ましいのは紫外線、可視光線、赤外線であり、具体的には 240 ~ 1100 nm、好ましくは 240 ~ 850 nm、より好ましくは 240 ~ 670 nm に極大発光波長を有する光線である。

[0150] 活性エネルギー線の照射には、放射線または電磁波照射装置が用いられる。照射する放射線または電磁波の波長は特に限定されず、使用するオニウム塩化合物の感応波長に対応する波長領域の放射線または電磁波を照射できるものを選べばよい。

放射線または電磁波を照射できる装置としては、LEDランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、Deep UVランプ、低圧UVランプ等の水銀ランプ、ハライドランプ、キセノンフラッシュランプ、メタルハライドランプ、ArFエキシマランプ、KrFエキシマランプ等のエキシマランプ、極端紫外光ランプ、電子ビーム、X線ランプを光源とする露光装置がある。紫外線照射は、通常の紫外線照射装置、例えば、市販の硬化／接着／露光用の紫外線照射装置（ウシオ電機社製、SP9-250UB等）を用いて行うことができる。

[0151] 露光時間および光量は、用いるオニウム塩化合物の種類およびドーピング効果を考慮して適宜選択すればよい。具体的には、光量 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 100\text{ J}/\text{cm}^2$ 、好ましくは $50\text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 5\text{ J}/\text{cm}^2$ で行うことが挙げられる。

[0152] 加熱によってドーピングを行う場合は、成膜した膜を、オニウム塩化合物が酸を発生する温度以上で加熱すればよい。加熱温度として、好ましくは $50 \sim 200^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $70 \sim 150^\circ\text{C}$ である。加熱時間は、好ましくは $1 \sim 60$ 分、より好ましくは $3 \sim 30$ 分である。

[0153] ドーピング処理の時期は特に限定されないが、本発明の熱電変換材料を成膜等、加工処理した後に行うことが好ましい。

[0154] 本発明の熱電変換材料で形成される熱電変換層（熱電変換膜ともいう）および本発明の熱電変換素子は、優れた熱電変換性能を示す。さらに、本発明の熱電変換材料で形成される熱電変換層は、ナノ導電性材料の分散性が高く、ピンホール等の欠陥が少なく、しかも性能劣化も小さい均一な層になる。

[0155] したがって、本発明の熱電変換材料は熱電変換素子および熱電発電素子の膜（導電性膜等）の材料として、また本発明の熱電変換層は熱電発電素子の

膜（導電性膜等）として好適に用いられる。

[0156] 本発明の熱電発電用物品は、熱電発電素子として本発明の熱電変換素子を用いる。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、腕時計用電源、半導体駆動電源、（小型）センサー用電源等の用途に本発明の熱電変換素子を用いることが好ましい。

実施例

[0157] 以下、実施例によって本発明をより詳しく説明するが、本発明はそれらに限定されない。

[0158] 実施例に用いた、本発明の熱励起高分子、ナノ導電性材料、高分子バインダーおよびドーパントを下記に示す。

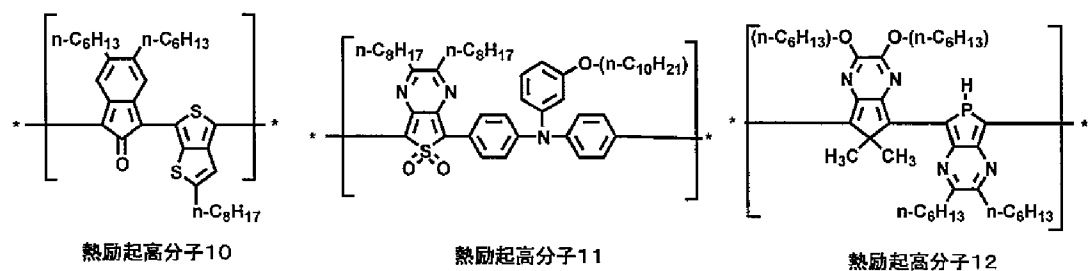
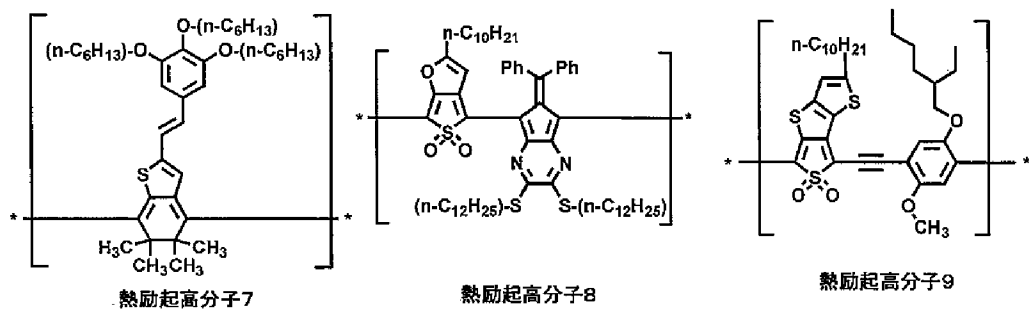
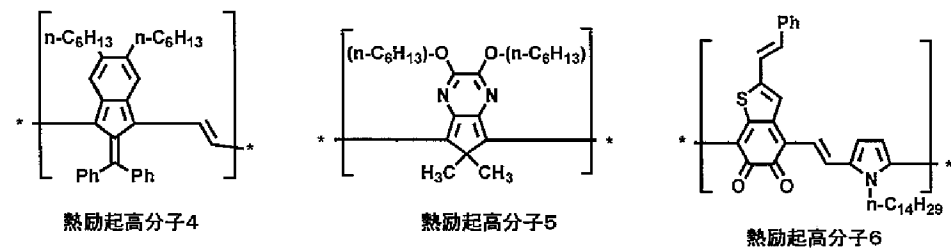
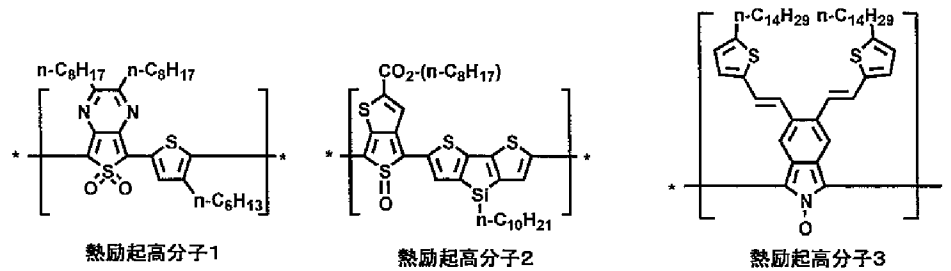
[0159] [本発明の熱励起高分子]

下記に示す繰り返し構造からなる熱励起高分子 1 ～ 12 および 101 ～ 107 を用いた。これらの熱励起高分子は上記方法に準じた方法で合成した。

なお、「Ph」はフェニル基を表す。＊は繰り返し構造の連結部位を表す。

[0160]

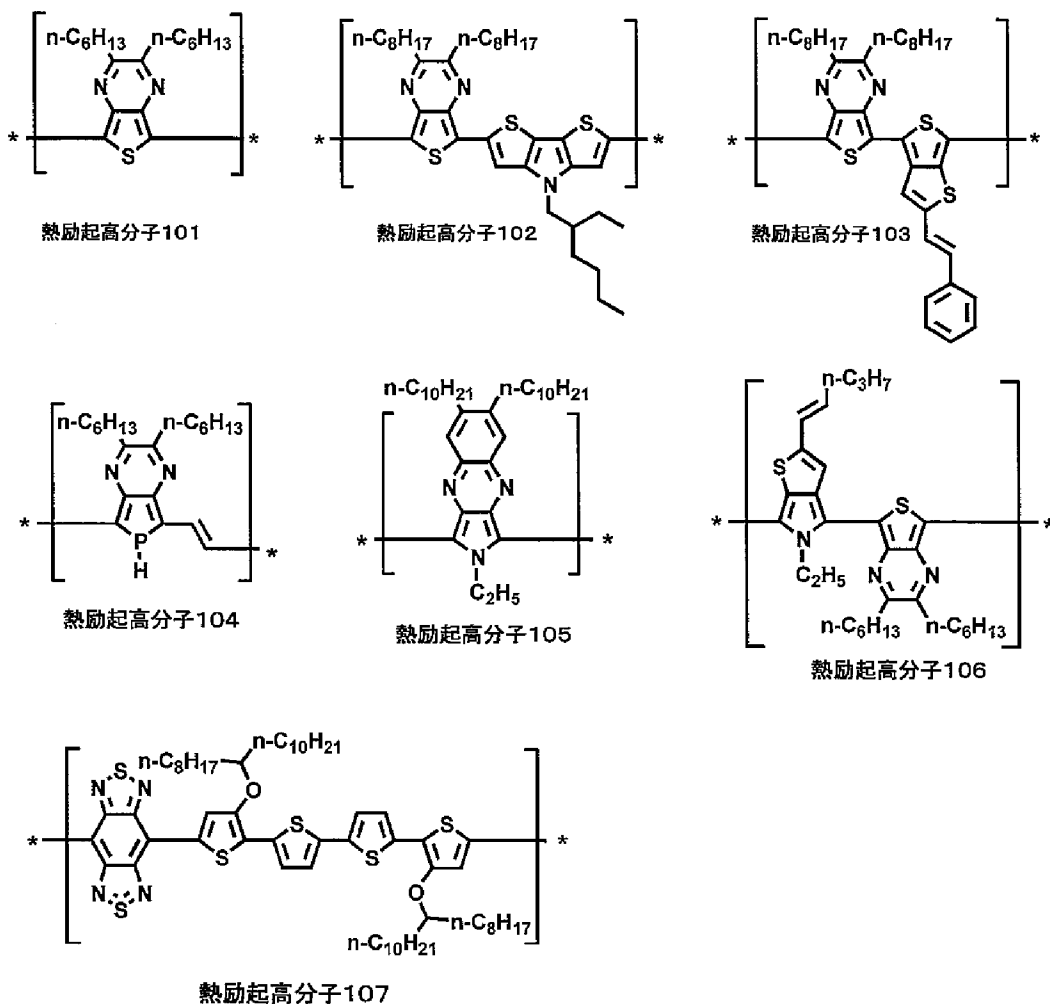
[化12]



[0161] 熱励起高分子101～107を以下に示す。

[0162]

[化13]



[0163] 熱励起高分子1～12および101～107において、上記式(1)に示される繰り返し単位のA環の平均ユニット間距離L(計算値)、ならびに、各熱励起高分子の光学バンドギャップおよび重量平均分子量は下記の通りである。

熱励起高分子1: A環の平均ユニット間距離L(計算値)=1.36 Å、
光学バンドギャップ=0.3 eV以下、重量平均分子量=13000

熱励起高分子2: A環の平均ユニット間距離L(計算値)=1.39 Å、
光学バンドギャップ=0.7 eV、重量平均分子量=17000

熱励起高分子3: A環の平均ユニット間距離L(計算値)=1.40 Å、
光学バンドギャップ=0.7 eV、重量平均分子量=27000

熱励起高分子4: A環の平均ユニット間距離L(計算値)=1.35 Å、

光学バンドギャップ=0.3 eV以下、重量平均分子量=11000

熱励起高分子5：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.36 Å、
光学バンドギャップ=0.3 eV以下、重量平均分子量=16000

熱励起高分子6：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.41 Å、
光学バンドギャップ=1.0 eV、重量平均分子量=49000

熱励起高分子7：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.38 Å、
光学バンドギャップ=0.6 eV、重量平均分子量=27000

熱励起高分子8：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.37 Å、
光学バンドギャップ=0.4 eV、重量平均分子量=20000

熱励起高分子9：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.40 Å、
光学バンドギャップ=0.9 eV、重量平均分子量=61000

熱励起高分子10：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.39 Å
、光学バンドギャップ=0.8 eV、重量平均分子量=48000

熱励起高分子11：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.42 Å
、光学バンドギャップ=1.1 eV、重量平均分子量=39000

熱励起高分子12：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.39 Å
、光学バンドギャップ=0.8 eV、重量平均分子量=16000

[0164] 熱励起高分子101：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.42 Å、光学バンドギャップ=1.1 eV、重量平均分子量=22000

熱励起高分子102：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.40 Å、光学バンドギャップ=0.9 eV、重量平均分子量=59000

熱励起高分子103：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.41 Å、光学バンドギャップ=1.0 eV、重量平均分子量=35000

熱励起高分子104：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.40 Å、光学バンドギャップ=0.9 eV、重量平均分子量=36000

熱励起高分子105：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.42 Å、光学バンドギャップ=1.1 eV、重量平均分子量=14000

熱励起高分子106：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.39

Å、光学バンドギャップ=0.8 eV、重量平均分子量=34000

熱励起高分子107：A環の平均ユニット間距離L（計算値）=1.38

Å、光学バンドギャップ=0.6 eV、重量平均分子量=32000

[0165] <A環の平均ユニット間距離Lの計算>

上述の計算法により算出した。すなわち、Gaussian計算法（使用プログラム名：Gaussian09（ガウシアン社製）、使用パラメータ：B3LYP/6-31G*）により、最適化された構造から原子間距離L₁およびL₂を算出し、上記式（1）による平均値を、A環の平均ユニット間距離L（計算値）とした。

[0166] <光学バンドギャップの測定>

各熱励起高分子の光学バンドギャップは、下記の方法で算出した。

熱励起高分子を可溶性の有機溶媒に溶解させ、UVオゾン処理した石英基板（大きさ：15mm×15mm、厚み：1.1mm）上にスピンコート法で塗布した。塗布膜を真空条件下で1時間乾燥させて残存有機溶媒を留去した後、紫外可視近赤外（UV-Vis-NIR）分光光度計（株式会社島津製作所製、製品名：UV-3600）で吸収スペクトルを測定した。吸光度の極大値（λ_{max}）に対し、吸光度が5%となる長波長側の吸収端の波長λ₅（単位：nm）を求め、λ₅を単位変換することにより光学バンドギャップ（単位：eV）を算出した。

[0167] <重量平均分子量の測定>

熱励起高分子の重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算値として求めた。

詳細には、熱励起高分子にo-ジクロロベンゼンを加えて145℃で溶解し、1.0μmの焼結フィルターでろ過して0.15w/v%の試料溶液を調製し、下記条件にて測定した。

装置：「Alliance GPC2000（Waters社製）」

カラム：「TSKgel GMH₆-HT」-「TSKgel GMH₆-HT」-「TSKgel GMH₆-HTL」-「TSKgel GMH₆-

H T L」 (いずれも 7.5 mm I. D. × 30 cm、東ソー社製)

カラム温度：140℃

検出器：示差屈折率計

移動相：オージクロロベンゼン

[0168] [ナノ導電性材料]

単層CNT：「ASP-100F」(商品名、Hanwha Nanotechnology社製、分散物(CNT濃度60質量%)、長軸方向の平均長さ：約5~20 μm、平均直径：約1.0~1.2 nm)

グラファイト：「AGB-5」(商品名、伊藤黒鉛工業社製、一辺の平均長さ：5 μm)

カーボンナノファイバー：「VGCF-X」(商品名、昭和電工社製、長軸方向の平均長さ：150 nm)

グラフェン：「F-GF1205-AB」(商品名、SPI Supplies社製、一辺の平均長さ：10 nm以上)

カーボンブラック：「ケッチェンブラックEC600JD」(商品名、ライオン社製、平均粒径：10 nm以上)

カーボンナノ粒子：ナノダイヤモンドPL-D-G(商品名、Plasma Chem社製、平均粒径：10 nm以上)

銀ナノワイヤー：特開2012-230881号公報に記載の調製法2に基づいて作製したもの(平均短軸長さ23 nm、平均長軸長さ32 μm)

ニッケルナノチューブ：特許第4374439号公報に記載の実施例1に基づく方法で作製したもの(直径100 nm、長さ6 μm)

金ナノ粒子：741973(製品番号、シグマアルドリッチ社製、粒径約30 nm)

[0169] <長軸方向の長さの測定>

ナノ導電性材料の長軸方向の長さは、下記の方法で算出した。

ナノ導電性材料の溶媒分散液(溶媒：水、オルトージクロロベンゼン、イソプロピルアルコール等)をガラス基板上に塗布した。塗布膜を真空下、1

00℃にて10時間乾燥させた後、塗布膜をガラス基板上から剥離させた。
この剥離させた膜を、透過型電子顕微鏡（TEM）または走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、ナノ導電性材料30個の長軸方向の長さを画像処理により測定し、これらの平均を算出した。

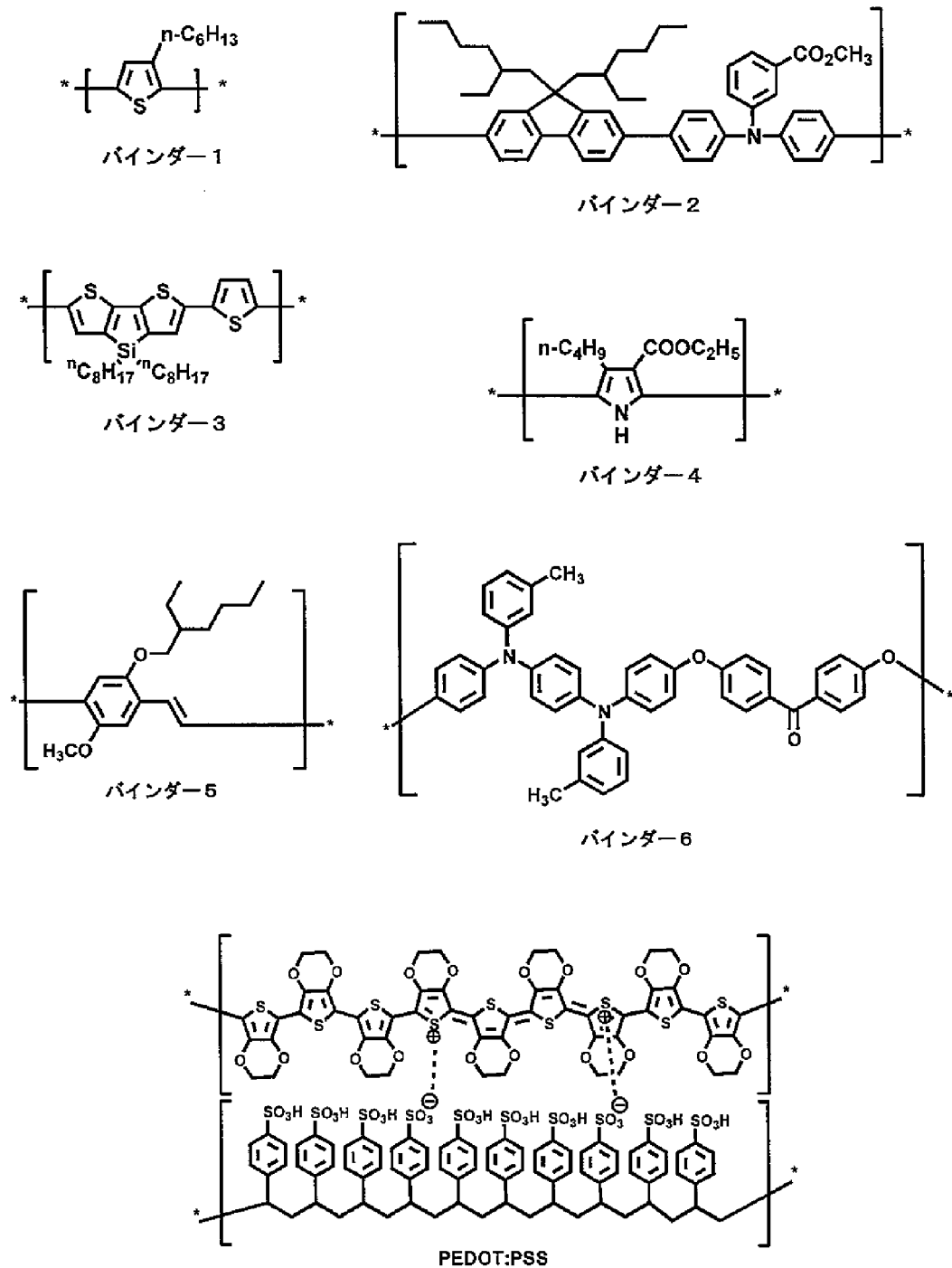
[0170] [高分子バインダー]

1. 共役高分子バインダー

共役高分子バインダーとして、下記バインダー1～6およびPEDOT：
PPSを用いた。

[0171]

[化14]



[0172] 共役高分子バインダー 1～6 および PEDOT:PSS の上記繰り返し構造において、* は繰り返し構造の連結部位を表す。

共役高分子バインダー 1～6 の光学バンドギャップおよび重量平均分子量

は下記の通りである。光学バンドギャップおよび重量平均分子量は上記熱励起高分子と同様にして測定した。

バインダー１：光学バンドギャップ＝ 2.0 eV 、重量平均分子量＝ 53000

バインダー２：光学バンドギャップ＝ 2.0 eV 以上、重量平均分子量＝ 20000

バインダー３：光学バンドギャップ＝ 2.1 eV 、重量平均分子量＝ 19000

バインダー４：光学バンドギャップ＝ 2.0 eV 以上、重量平均分子量＝ 41000

バインダー５：光学バンドギャップ＝ 2.0 eV 以上、重量平均分子量＝ 34000

バインダー６：光学バンドギャップ＝ 2.0 eV 以上、重量平均分子量＝ 26000

PEDOT:PSS：ポリ（ $3,4$ -エチレンジオキシチオフェン）ポリ（スチレンスルホネート）、エイチ・シー・スタルク社製、商品名「Baytron P」、PEDOT/PSS約 1.3 質量%の水分散物）、PEDOT/PSS（質量比）＝ $1/2.5$ 、光学バンドギャップ＝約 0 eV

[0173] <共役高分子バインダー２の合成例>

上記共役高分子バインダー２は、下記のように合成した。

$9-(2\text{-ethylhexyl})-9-(2\text{-ethylpentyl})-2,7\text{-bis(trimethylstannyl)}-9\text{H-fluorene}$ (3.08 g 、 4.38 mmol)、 $\text{methyl } 3\text{-(bis(4-bromophenyl)amino)benzoate}$ (2.02 g 、 4.38 mmol)、テトラキストリフェニルホスフィンパラジウム (253 mg 、 0.219 mmol) を 200 mL のフラスコ内に導入し、容器内を窒素置換した。この容器内に、溶媒としてトルエン (35 mL) および N,N -ジメチルホルムアミド (9 mL) を、シリンジを用いて添加し

た後、120℃のオイルバスにて窒素雰囲気下、24時間加熱攪拌して反応させた。反応液を室温まで冷却した後、セライト濾過して不溶成分を除去した。得られた濾液をメタノール中に少量ずつ滴下し、固形物を析出させた後、固形物を濾過により分取した。この固形物を、ソックスレー抽出器を用いてアセトン溶媒により10時間加熱洗浄し、不純物を除去した。最後にこの固形物を真空下にて10時間乾燥させることにより、目的とする共役高分子バインダー2を得た（収量2.21g、収率73%）。

[0174] 2. 非共役高分子バインダー

非共役高分子バインダーとして、下記のポリマーを用いた。

ポリスチレン：430102（製品番号、アルドリッチ社製、重量平均分子量＝192000）

ポリメチルメタクリレート：和光純薬工業社製

ポリ酢酸ビニル：和光純薬工業社製

ポリ乳酸：PLA-0015（商品名、和光純薬工業社製）

ポリビニルピロリドン：和光純薬工業社製

ポリイミド：ソルピー6，6-PI（商品名、ソルピー工業社製）

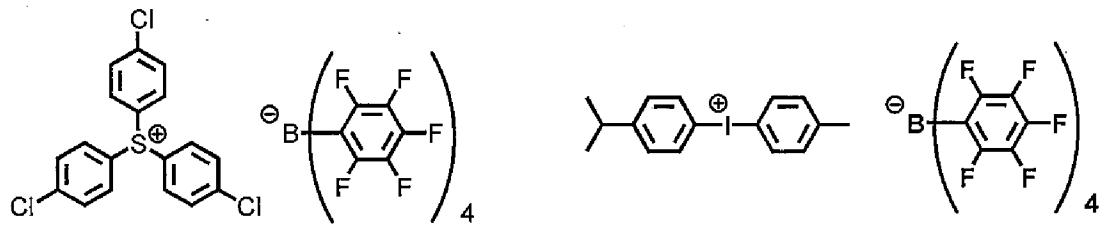
ポリカーボネート：ユピゼータPCZ-300（商品名、三菱ガス化学社製）

[0175] [ドーパント]

ドーパントとして、下記の化合物1～4を用いた。

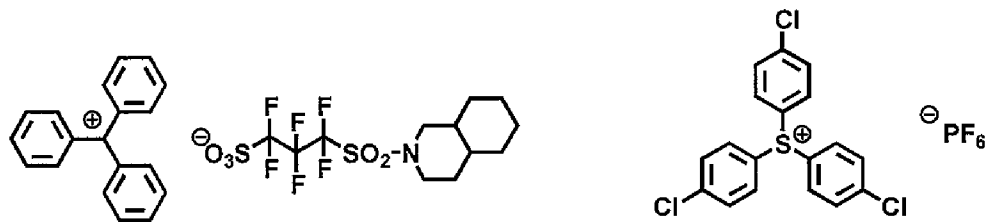
[0176]

[化15]



ドーパント1

ドーパント2



ドーパント3

ドーパント4

[0177] 実施例1

熱励起高分子1 6mg、および、上記単層CNT 4mg (CNT濃度換算)を、オルトジクロロベンゼン4.0mL中に添加し、温度制御機能付き超音波水浴(エスエヌディ社製、US-10KS)にて35℃で40分間分散させて熱電変換材料としての分散液を調製した。この分散液を、第一の電極13として金(厚み20nm、幅:5mm)を片側表面に有するガラス基材12(厚み:0.8mm)の電極13表面にスクリーン印刷法で塗布し、80℃にて45分間加熱して溶媒を除去した。その後、室温真空下にて10時間乾燥させることにより膜厚2.2μm、大きさ8mm×8mmの熱電変換層14を形成した。その後、熱電変換層14の上部に、第2の電極15として金を蒸着したガラス基材16(電極15の厚み:20nm、電極15の幅:5mm、ガラス基材16の厚み:0.8mm)を、第2の電極15が熱電変換層14に対向するように、80℃にて貼り合わせて、図1に示される熱電変換素子1である本発明の熱電変換素子101を作製した。

[0178] 熱励起高分子、ナノ導電性材料および電極材料を下記表1に示すように変更した以外は熱電変換素子101と同様にして、本発明の熱電変換素子10

2～119および比較の熱電変換素子c101～c105を作製した。

[0179] [ナノ導電性材料の分散性評価]

上記で得られた超音波分散後の分散液におけるナノ導電性材料（単層CNT）の分散性を次のように評価した。結果を表1に示す。

マイクロトラックMT3300型レーザー回折散乱式粒度分布測定装置（日機装社製）を用い、0.1～2000 μ mの範囲を測定し、50%累積頻度となるときの体積平均粒径（D50）を算出した。この体積平均粒径の値から下記のように、単層CNTの分散性を下記A～Eの5ランクに分類した。実用上、A～Cの基準を満たすことが好ましい。

A：体積平均粒径が150nm未満

B：体積平均粒径が150nm以上300nm未満

C：体積平均粒径が300nm以上600nm未満

D：体積平均粒径が600nm以上だが沈殿物や凝集物が目視で確認できない。

E：沈殿物や凝集物が目視で確認できる。

[0180] [熱電特性値（熱起電力S）の測定]

各熱電変換素子について、下記の方法により、熱電特性値（熱起電力S）を評価した。結果を表1に示す。

[0181] 各熱電変換素子の第1の電極13を一定温度に保ったホットプレート上に設置し、第2の電極15上に温度制御用のペルチェ素子を設置した。ホットプレートの温度を一定（100℃）に保ちつつ、ペルチェ素子の温度を低下させることにより両電極間に温度差（OKを超え4K以下の範囲）を付与した。この時、両電極間に発生した熱起電力（ μ V）を両電極間に生じた特定の温度差（K）で除することにより、単位温度差当たりの熱起電力S（ μ V/K）を算出し、この値を熱電変換素子の熱電特性値とした。算出した熱電特性値を、比較の熱電変換素子c101の算出値に対する相対値として、表1に示す。

[0182]

[表1]

表 1

熱電変換素子 No.	熱励起 高分子	ナノ導電 性材料	電極材料	ナノ導電性材 料の分散性	熱電特性値 (相対値)	備考
101	1	単層CNT	金	A	534	本発明
102	2	単層CNT	金	A	450	本発明
103	3	単層CNT	金	A	462	本発明
104	4	単層CNT	金	A	549	本発明
105	5	単層CNT	アルミ ニウム	A	507	本発明
106	6	単層CNT	銀	A	385	本発明
107	7	単層CNT	ITO	A	438	本発明
108	8	単層CNT	金	A	490	本発明
109	9	単層CNT	金	A	397	本発明
110	10	単層CNT	アルミ ニウム	A	426	本発明
111	11	単層CNT	銅	A	393	本発明
112	12	単層CNT	金	A	411	本発明
113	101	単層CNT	アルミ ニウム	B	319	本発明
114	102	単層CNT	金	A	354	本発明
115	103	単層CNT	銀	A	361	本発明
116	104	単層CNT	金	B	398	本発明
117	105	単層CNT	金	A	328	本発明
118	106	単層CNT	金	A	341	本発明
119	107	単層CNT	金	B	413	本発明
c101	バイン ダー1	単層CNT	金	C	100(基準)	比較例
c102	バイン ダー6	無し	アルミ ニウム	—	検出限界以下	比較例
c103	PEDOT: PSS	単層CNT	金	D	136	比較例
c104	1	無し	金	—	検出限界以下	比較例
c105	8	無し	金	—	検出限界以下	比較例

[0183] 表1から明らかなように、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであるナノ導電性材料と本発明の熱励起高分子化合物を含有する本発明の熱電変換素子101～119は、いずれも、熱起電力Sが高いことに加えて、ナノ導電性材料の分散性に優れていた。

これに対し、ナノ導電性材料および本発明の熱励起高分子化合物の少なくとも一方を含有しない比較の熱電変換素子c101～c105は、熱起電力

が低く、またはナノ導電性材料の分散性が本発明の合格基準を満たしていなかった。

[0184] 実施例 2

熱励起高分子 1 4 m g、上記単層 CNT 2 m g (CNT 濃度換算)、高分子バインダーとしてポリスチレン 4 m g を、オルトジクロロベンゼン 4.0 m L 中に添加し、超音波水浴にて 40 分間分散させた。この分散液を、第一の電極 13 として金 (厚み 20 n m、幅 : 5 m m) を片側表面に有するガラス基材 12 (厚み : 0.8 m m) の電極 13 表面にスクリーン印刷法で塗布し、80℃にて 45 分間加熱して溶媒を除去した。その後、室温真空下にて 10 時間乾燥させることにより膜厚 2.1 μ m、大きさ 8 m m × 8 m m の熱電変換層 14 を形成した。その後、熱電変換層 14 の上部に、第 2 の電極 15 として金を蒸着したガラス基材 16 (電極 15 の厚み : 20 n m、電極 15 の幅 : 5 m m、ガラス基材 16 の厚み : 0.8 m m) を、第 2 の電極 15 が熱電変換層 14 に対向するように、80℃にて貼り合わせて、図 1 に示される熱電変換素子 1 である本発明の熱電変換素子 201 を作製した。

[0185] 熱励起高分子、高分子バインダーおよびナノ導電性材料を下記表 2 に示すように変更した以外は熱電変換素子 201 と同様にして、本発明の熱電変換素子 202 ~ 214 および比較の熱電変換素子 c 201 を作製した。

なお、熱電変換素子 212 において、バインダー 2 とポリカーボネートとの使用割合 (質量比) は 50 : 50 であった。

[0186] 実施例 1 と同様にして、ナノ導電性材料の分散性を評価し、熱電特性値 (熱起電力 S) を測定した。表 2 に示した熱電特性値 (熱起電力 S) は、実施例 1 で作製した比較の熱電変換素子 c 101 の算出値に対する相対値である。結果を表 2 に示す。

[0187]

[表2]

表2

熱電変換素子 No.	熱励起 高分子	高分子 バインダー	ナノ導電性材料	ナノ導電 性材料の 分散性	熱電 特性値 (相対値)	備考
201	1	ポリスチレン	カーボンブラック	A	556	本発明
202	2	ポリ乳酸	グラファイト	A	477	本発明
203	3	バインダー2	グラフェン	A	480	本発明
204	3	ポリメチル メタクリレート	カーボンブラック	A	468	本発明
205	3	バインダー4	カーボンナノ ファイバー	A	471	本発明
206	4	バインダー1	単層CNT	A	578	本発明
207	4	ポリ酢酸ビニル	カーボンブラック	B	553	本発明
208	5	バインダー6	銀ナノワイヤー	A	536	本発明
209	5	ポリビニル ピロリドン	単層CNT	A	584	本発明
210	6	バインダー3	カーボンナノ粒子	A	419	本発明
211	6	ポリイミド	ニッケル ナノチューブ	A	430	本発明
212	6	バインダー2、 ポリカーボネート	単層CNT	A	482	本発明
213	7	バインダー5	ニッケル ナノチューブ	A	461	本発明
214	8	PEDOT:PSS	金ナノ粒子	A	507	本発明
C201	無し	ポリメチル メタクリレート	銀ナノワイヤー	C	72	比較例

[0188] 表2から明らかなように、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであるナノ導電性材料と本発明の熱励起高分子化合物を含有する本発明の熱電変換素子201～214は、いずれも、熱起電力が高いことに加えて、ナノ導電性材料の分散性に優れていた。

これに対し、本発明の熱励起高分子化合物を含有しない比較の熱電変換素子c201は、高分子バインダーを含有していても、熱起電力が低く、またナノ導電性材料の分散性も本発明の合格基準を満たしていなかった。

[0189] 実施例3

熱励起高分子1 4 mg、上記単層CNT 4 mg (CNT濃度換算)、ドーパント1 2 mgを、オルトジクロロベンゼン4.0 mL中に添加し、超音波水浴にて40分間分散させた。この分散液を、第一の電極13として

金（厚み20nm、幅：5mm）を片側表面に有するガラス基材12（厚み：0.8mm）の電極13表面にスクリーン印刷法で塗布し、80℃にて45分間加熱して溶媒を除去した。その後、室温真空下にて10時間乾燥させることにより膜厚2.2μm、大きさ8mm×8mmの熱電変換層14を形成した。この熱電変換層14を、乾燥後に、紫外線照射機（アイグラフィックス株式会社製、ECS-401GX）により紫外線を照射して（光量：1.06J/cm²）、ドーピングした。その後、熱電変換層14の上部に、第2の電極15として金を蒸着したガラス基材16（電極15の厚み：20nm、電極15の幅：5mm、ガラス基材16の厚み：0.8mm）を、第2の電極15が熱電変換層14に対向するように、80℃にて貼り合わせて、図1に示される熱電変換素子1である本発明の熱電変換素子301を作製した。

[0190] 熱励起高分子およびドーパントを下記表3に示すように変更した以外は熱電変換素子301と同様にして、本発明の熱電変換素子302～308を作製した。なお、熱電変換素子306では紫外線照射によるドーピング処理は行わなかった。

なお、熱電変換素子302および304において、熱励起高分子、高分子バインダー、単層CNTおよびドーパントとの使用割合（質量比）は、いずれも、40：20：30：10であった。

[0191] 実施例1と同様にして、単層CNTの分散性を評価し、熱電特性値（熱起電力S）を測定した。表3に示した熱電特性値（熱起電力S）は、実施例1で作製した比較の熱電変換素子c101の算出値に対する相対値である。結果を表3に示す。

[0192]

[表3]

表3

熱電変換素子No.	熱励起高分子	高分子バインダー	ナノ導電性材料	ドーパント	ナノ導電性材料の分散性	熱電特性値(相対値)	備考
301	1	無し	単層CNT	1	A	603	本発明
302	1	1	単層CNT	2	A	625	本発明
303	2	無し	単層CNT	3	A	511	本発明
304	2	3	単層CNT	1	A	548	本発明
305	5	無し	単層CNT	2	A	540	本発明
306	6	無し	単層CNT	塩化鉄(Ⅲ)	B	429	本発明
307	8	無し	単層CNT	4	A	516	本発明
308	107	無し	単層CNT	1	B	454	本発明

[0193] 表3から明らかなように、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmである粒子からなるナノ導電性材料と本発明の熱励起高分子化合物を含有する本発明の熱電変換素子301～308は、いずれも、熱起電力が高いことに加えて、ナノ導電性材料の分散性に優れていた。

[0194] 本発明をその実施態様とともに説明したが、我々は特に指定しない限り我々の発明を説明のどの細部においても限定しようとするものではなく、添付の請求の範囲に示した発明の精神と範囲に反することなく幅広く解釈されるべきであるとする。

[0195] 本願は、2013年9月4日に日本国で特許出願された特願2013-183099に基づく優先権を主張するものであり、これはここに参照してその内容を本明細書の記載の一部として取り込む。

符号の説明

[0196] 1、2 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 熱電変換層
 15、25 第2の電極
 16、26 第2の基材

請求の範囲

〔請求項1〕 基材上に、第1の電極、熱電変換層および第2の電極を有する熱電変換素子であって、

該熱電変換層が、長軸方向の平均長さが少なくとも5 nmであるナノ導電性材料、および、下記式(1)で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物を含有する熱電変換素子。

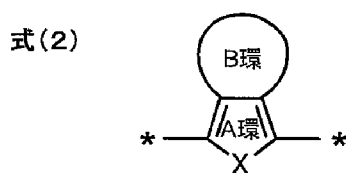
〔化1〕



式(1)中、A環は共役炭化水素環または共役ヘテロ環を表す。Xは、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される1または2以上の原子をA環の環構成原子とする基を表す。A環の平均ユニット間距離は1.42 Å以下である。R¹¹およびR¹²は各々独立に置換基を表し、互いに連結して環を形成していてもよい。*は前記繰り返し単位の結合位置を表す。

〔請求項2〕 前記熱励起高分子化合物が、下記式(2)で表される繰り返し単位を有する請求項1に記載の熱電変換素子。

〔化2〕

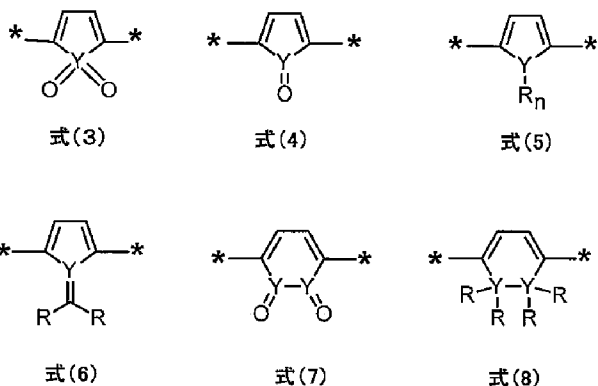


式(2)中、B環は芳香環を表す。B環は置換基を有していてもよく、また芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環が縮環していてもよい。A環およびXは前記式(1)のA環およびXと同義である。A環の平均ユニット間距離は1.42 Å以下である。*は前記繰り返し単

位の結合位置を表す。

[請求項3] A環の環構造が、下記式(3)～(8)のいずれかの式で表される環構造である請求項1または2に記載の熱電変換素子。

[化3]



式(3)～(8)中、Yは、各々独立に、炭素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ素原子からなる群より選択される原子を表す。式(7)および(8)における2つのYは同一でも異なってもよい。nは1以上の整数を表す。Rは、アルキル基またはアリール基を表す。式(5)においてnが2以上の整数である場合ならびに式(6)および式(8)における複数のRは同一でも異なってもよい。*はA環の結合位置を表す。

[請求項4] 前記B環が、ベンゼン環または5員もしくは6員の芳香族ヘテロ環である請求項2または3に記載の熱電変換素子。

[請求項5] 前記熱励起高分子化合物が、エテニレン基、エチニレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基からなる群より選択される少なくとも1種の繰り返し単位を有する請求項1～4のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項6] 前記熱電変換層が、共役高分子バインダーおよび非共役高分子バインダーから選ばれる少なくとも1種の高分子バインダーを含有する請求項1～5のいずれか1項に記載の熱電変換素子。

[請求項7] 前記ナノ導電性材料が、ナノ炭素材料またはナノ金属材料である請

求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項8] 前記ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラファイト、グラフェン、カーボンナノ粒子および金属ナノワイヤーからなる群より選択される少なくとも 1 つである請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項9] 前記ナノ導電性材料が、カーボンナノチューブである請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項10] 前記熱電変換層が、ドーパントを含有する請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項11] 前記基材が、フレキシビリティを有する請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

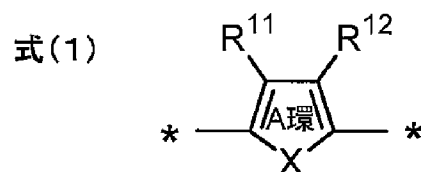
[請求項12] 前記第 1 の電極および第 2 の電極が、各々独立に、アルミニウム、金、銀または銅で形成されてなる請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子。

[請求項13] 請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子を用いた熱電発電用物品。

[請求項14] 請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の熱電変換素子を用いたセンサー用電源。

[請求項15] 長軸方向の平均長さが少なくとも 5 nm であるナノ導電性材料、および、下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する熱励起高分子化合物を含有する、熱電変換素子の熱電変換層を形成するための熱電変換材料。

[化4]

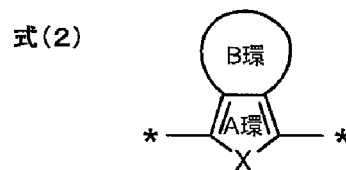


式 (1) 中、A 環は共役炭化水素環または共役ヘテロ環を表す。X は、炭素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子およびケイ

素原子からなる群より選択される 1 または 2 以上の原子を A 環の環構成原子とする基を表す。A 環の平均ユニット間距離は $1.42 \text{ \AA}$ 以下である。R¹¹ および R¹² は各々独立に置換基を表し、互いに連結して環を形成していてもよい。* は前記繰り返し単位の結合位置を表す。

[請求項16] 前記熱励起高分子化合物が、下記式 (2) で表される繰り返し単位を有する請求項 15 に記載の熱電変換材料。

[化5]



式 (2) 中、B 環は芳香環を表す。B 環は置換基を有していてもよく、また芳香族炭化水素環または芳香族ヘテロ環が縮環していてもよい。A 環および X は前記式 (1) の A 環および X と同義である。A 環の平均ユニット間距離は $1.42 \text{ \AA}$ 以下である。* は前記繰り返し単位の結合位置を表す。

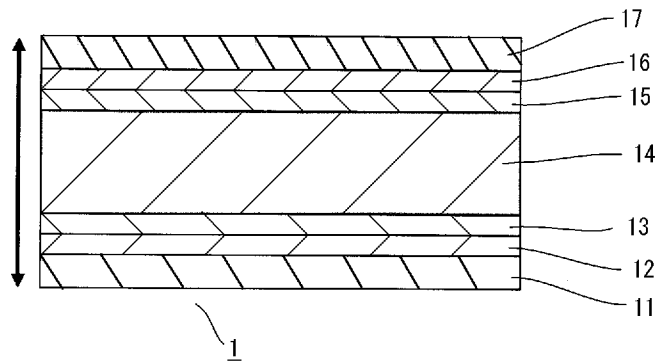
[請求項17] 前記 B 環が、ベンゼン環または 5 員もしくは 6 員の芳香族ヘテロ環である請求項 16 に記載の熱電変換材料。

[請求項18] 共役高分子バインダーおよび非共役高分子バインダーから選ばれる少なくとも 1 種の高分子バインダーを含有する請求項 15 ~ 17 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

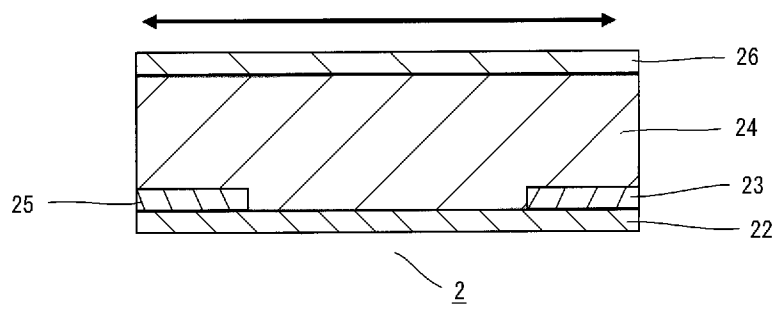
[請求項19] 有機溶媒を含む請求項 15 ~ 18 のいずれか 1 項に記載の熱電変換材料。

[請求項20] 前記ナノ導電性材料を前記有機溶媒中に分散してなる請求項 19 に記載の熱電変換材料。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072419

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/22(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L35/20(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L35/26(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)

H01L35/12-26, C08G61/12, C08G73/00-26, C08G75/00-32, H01L35/34

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 1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 2013-84947 A (Fujifilm Corp.), 09 May 2013 (09.05.2013), paragraphs [0010] to [0136] & WO 2013/047730 A1 & EP 2763200 A1 & CN 103828081 A & KR 10-2014-0079437 A	1-20
A	JP 2013-98299 A (Fujifilm Corp.), 20 May 2013 (20.05.2013), paragraphs [0011] to [0126] (Family: none)	1-20
A	Li Wen et al., Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine) via GRIM Polymerization: Simple Preparation of a Solution Processable, Low-Band-Gap Conjugated Polymer, Macromolecules, 2008, Vol.41, No.13, pp.4576-4578	1-20



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
21 November, 2014 (21.11.14)

Date of mailing of the international search report
02 December, 2014 (02.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/072419

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013/0084464 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA), 04 April 2013 (04.04.2013), paragraphs [0037] to [0108]; fig. 1 to 24 & WO 2011/149991 A1	1-20
A	JP 2012-251132 A (Fujifilm Corp.), 20 December 2012 (20.12.2012), paragraphs [0014] to [0047] & WO 2012/133315 A1 & US 2014/0020939 A1 & EP 2692762 A1 & CN 103443162 A	1-20

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01L35/22(2006.01)i, C08G61/12(2006.01)i, H01L35/20(2006.01)i, H01L35/24(2006.01)i, H01L35/26(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（I P C）） Int.Cl. H01L35/12-26, C08G61/12, C08G73/00-26, C08G75/00-32, H01L35/34		
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 2013-84947 A（富士フイルム株式会社）2013.05.09, 段落【0010】－【0136】 & WO 2013/047730 A1 & EP 2763200 A1 & CN 103828081 A & KR 10-2014-0079437 A	1－20
A	JP 2013-98299 A（富士フイルム株式会社）2013.05.20, 段落【0011】－【0126】（ファミリーなし）	1－20
☒ 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 2 1 . 1 1 . 2 0 1 4	国際調査報告の発送日 0 2 . 1 2 . 2 0 1 4	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 安田 雅彦 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 4	5 F 9 4 4 7

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	Li Wen et al., Poly(2,3-dihexylthieno[3,4-b]pyrazine) via GRIM Polymerization: Simple Preparation of a Solution Processable, Low-Band-Gap Conjugated Polymer, Macromolecules, 2008, Vol. 41, No. 13, pp. 4576-4578	1 - 20
A	US 2013/0084464 A1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 2013. 04. 04, 段落[0037] - [0108] 及び FIGS. 1 - 24 & WO 2011/149991 A1	1 - 20
A	JP 2012-251132 A (富士フイルム株式会社) 2012. 12. 20, 段落【0014】 - 【0047】 & WO 2012/133315 A1 & US 2014/0020939 A1 & EP 2692762 A1 & CN 103443162 A	1 - 20