

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4901018号
(P4901018)

(45) 発行日 平成24年3月21日 (2012. 3. 21)

(24) 登録日 平成24年1月13日 (2012. 1. 13)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 J 5/18 (2006. 01)	C O 8 J 5/18 C E Z
C O 8 G 61/12 (2006. 01)	C O 8 G 61/12
H O 1 L 35/24 (2006. 01)	H O 1 L 35/24

請求項の数 3 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願2001-128364 (P2001-128364)	(73) 特許権者	394013644
(22) 出願日	平成13年4月25日 (2001. 4. 25)		ケミプロ化成株式会社
(65) 公開番号	特開2002-322295 (P2002-322295A)		兵庫県神戸市中央区京町8 3 番地
(43) 公開日	平成14年11月8日 (2002. 11. 8)	(74) 代理人	100116481
審査請求日	平成20年4月9日 (2008. 4. 9)		弁理士 岡本 利郎
		(74) 代理人	100094466
			弁理士 友松 英爾
		(72) 発明者	戸嶋 直樹
			東京都板橋区西台4-3-5-511
		(72) 発明者	巖 虎
			山口県小野田市大字小野田397番地の3
		(72) 発明者	石田 友子
			大阪府大阪市中央区和泉町1丁目3番14号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリピロール類膜、その製造方法およびそれよりなる熱電材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ピロール類と有機スルホン酸塩を含む水溶液を用いて電解重合を行い、得られたポリピロール類膜をさらに追加電解処理することを特徴とするポリピロール類膜の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載の製造方法によって得られる、X線回折スペクトルに関して下記式を満足する結晶度を有することを特徴とするポリピロール類膜。

【数 1】

$$I_{\max} / W_{1/2} \geq 0.5$$

(式中、 $I_{\max}$ は極大回折強度、
 $W_{1/2}$ は回折ピークの半値幅である)

10

【請求項 3】

請求項 2 記載のポリピロール類膜からなる熱電材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱電材料として有用なポリピロール類膜、その製造方法およびそれよりなる熱電材料に関する。

20

【0002】

【従来の技術】

本発明者らは、ポリアニリン類の膜が熱電材料として使用する可能性があることと、多層膜化や延伸処理によりその熱電特性が向上できることを見出した（特願平11-126301、特願2000-14831参照）。しかし、実用のためには、熱電特性の更なる向上だけではなく高い耐候性も必要であることが分った。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、従来の有機熱電材料並みの実用可能性がある熱電特性を有し、かつ高い耐候性を示すポリピロール類膜の製造方法、該製造方法によって得られるポリピロール類膜および該ポリピロール類膜よりなる熱電材料を提供する点にある。

10

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1は、ピロール類と有機スルホン酸塩（溶液中で電流が流れるようにするための電解支持塩である）を含む水溶液を用いて電解重合を行い、得られたポリピロール類膜をさらに追加電解処理することを特徴とするポリピロール類膜の製造方法に関する。

本発明の第2は、請求項1記載の製造方法によって得られる、X線回折スペクトルに関して下記式を満足する結晶度を有することを特徴とするポリピロール類膜に関する。

【数2】

$$I_{\max} / W_{1/2} \geq 0.5$$

（式中、 $I_{\max}$ は極大回折強度、
 $W_{1/2}$ は回折ピークの半値幅である）

20

本発明の第3は、請求項2記載のポリピロール類膜からなる熱電材料に関する。

【0006】

本発明における、電解重合法としては、定電位法（電位を一定とする）、サイクリックボルンタメトリー法、定電流法（電流を一定とする）などがあるが、定電位法が好ましい。それは、定電位法が生産性に優れているからである。電解重合は通常1時間以内、好ましくは35分以内とする。これ以上長い間電解重合を行うと電極上に品質のよいポリピロール類膜が形成されない。

30

【0007】

これにひきつづいて追加電解処理を行う。前記電解重合が電解液にピロール類と有機スルホン酸塩が含まれているのに対して、追加電解処理における電解液には有機スルホン酸塩しか含まれておらず、ピロール類の重合はおこらず、ポリピロール類膜が多少追加酸化されられると思われる。

追加電解処理を行うと、ポリピロール類膜の導電率は処理時間の経過とともに次第に向上し、少なくとも15%以上、好ましくは20%以上向上する。そしてある段階、たとえば60%位向上した時点をピークにしてその後は処理時間の経過と共に導電率が低下の方向に向う。したがって工業的にはあらかじめ特定の電解処理条件における最適処理時間を求めておき、その時間が経過したら、追加電解処理を終了することが必要である。

40

【0008】

電解重合により得られたポリピロール類膜は、追加電解処理をしない段階でもある程度の結晶度をもつが、追加電解処理することにより結晶度が向上することは、図3に示すXRDスペクトル図から明らかである。導電率の向上という点では結晶質を多く含むことが好ましく、完全な結晶であれば最高の導電率を示す。

【0009】

結晶度の指標ともいうべき

【数3】

$$I_{\max} / W_{1/2} \geq 0.5$$

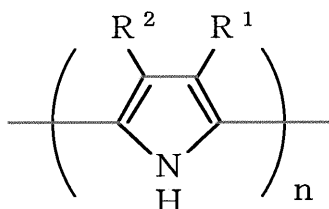
の意味するところは、追加電解処理前の前記式の値が約 0.4 程度であったものが、0.5 以上になったということを示しており、これは結晶度が向上したことを示すものである。本発明の実施例のものでは、この数値が約 1 になっており、大幅に結晶度が向上したことを示している。

【0010】

本発明のポリピロール類としては、下記式のことを挙げるができる。

10

【化 1】



式中、 R^1 と R^2 は、水素、置換基を有することもあるアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基およびアルコキシカルボニル基などを挙げるができる。アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどを例示することができ、アリール基として、フェニル、ジフェニル、トリルなどを例示することができる。n は 50 以上、このましくは 100 以上であり、条件によっては n を 10000 程度とすることができる。

20

【0011】

本発明で用いるドーピング剤や電解支持塩としては、ポリピロール類に対する機能性酸塩類とくに、トルエンスルホン酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、カンファースルホン酸塩などを挙げることができる。これらの塩は通常アルカリ金属やアンモニウムの塩であり、とくに Na の塩が一般的である。

30

【0012】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれにより何等限定されるものではない。

【0013】

実施例 1

ピロールの電解重合は、電極として平板状の ITO ガラス電極を、対極に白金電極を用いて、 0.25 mol dm^{-3} のピロールと 0.80 mol dm^{-3} のトルエンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液中で、窒素下に定電位 800 mV (vs. 参考電極 Ag / AgCl) を 30 分かけて行った。生成した膜は、蒸留水とアセトニトリルで洗浄し、60℃で一晩真空乾燥した。このようにしてポリピロール膜を得た。

40

【0014】

このポリピロール膜を 0.80 mol dm^{-3} のトルエンスルホン酸ナトリウムを含む水溶液中において、窒素下、定電位 120 mV (vs. 参考電極 Ag / AgCl) で 0.5 時間、2 時間、3 時間、5 時間、7 時間といろいろな時間を変えて電解処理を行った。電解処理した膜は、蒸留水とアセトニトリルで洗浄し、60℃で一晩真空乾燥した。このようにして図 2 (A) および図 3 の実施例 1 のグラフに示すような高い結晶度を有し、かつ図 1 に示す高い導電性をもつポリピロール膜を得た。なお、電解重合と追加電解処理は、いずれも室温 (27℃)、1 気圧で行った。

【0015】

50

比較例 1

実施例 1 において、電解重合を行っただけで、ひきつづく電解処理を行わないポリピロール膜を比較例 1 とした。

【0016】

図 1 は、ポリピロール膜の導電率と電解処理時間の関係をプロットの示したものであり、更なる電解処理を 3 時間行ったときにもっとも高い導電率のポリピロール膜が得られることが分かる。

【0017】

実施例 1（電解処理時間 3 時間のもの）と比較例 1 のポリピロール膜を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察すると、実施例 1 のポリピロール膜の方がより緻密であった（図 2）。 10

【0018】

また、実施例 1（電解処理時間 3 時間のもの）と比較例 1 のポリピロール膜を X 線回折法（XRD）で調べると、実施例 1 のポリピロール膜の方がより結晶度が高かった（図 3）。

【0019】

【発明の効果】

本発明により、ポリピロール類としてはじめて、熱電材料として使用可能な高い熱電特性をもつポリピロール類膜を提供できた。このポリピロール類膜に電流を流すと、発熱するのが避けられないデバイス、たとえば EL 素子や LSI などの冷却用膜として使用することができる。 20

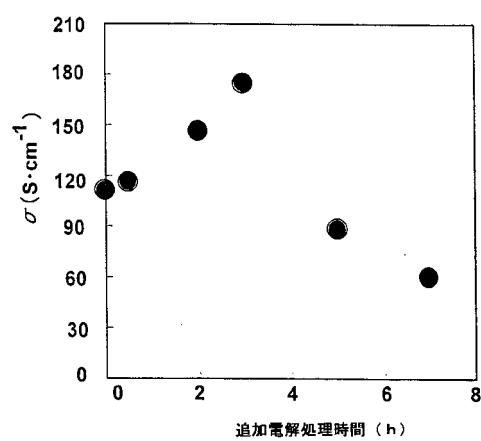
【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた膜の電解処理の時間による導電率（ σ ）の変化を示すグラフである。

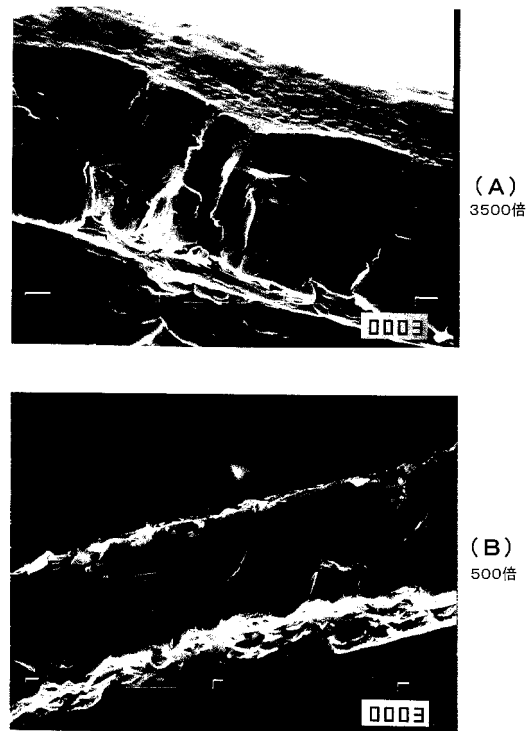
【図 2】（A）は実施例 1（電解処理 3 時間のもの）で得られたポリピロール膜の SEM 写真（3500 倍）であり、（B）は比較例 1 のポリピロール膜の SEM 写真（500 倍）である。

【図 3】実施例 1（電解処理 3 時間のもの）と比較例 1 で得られたポリピロール膜の XRD スペクトルをしめす。図中、縦軸は強度 I （単位は counts per second = cps）であり、横軸は回折角度（ 2θ ）であり、単位は度である。

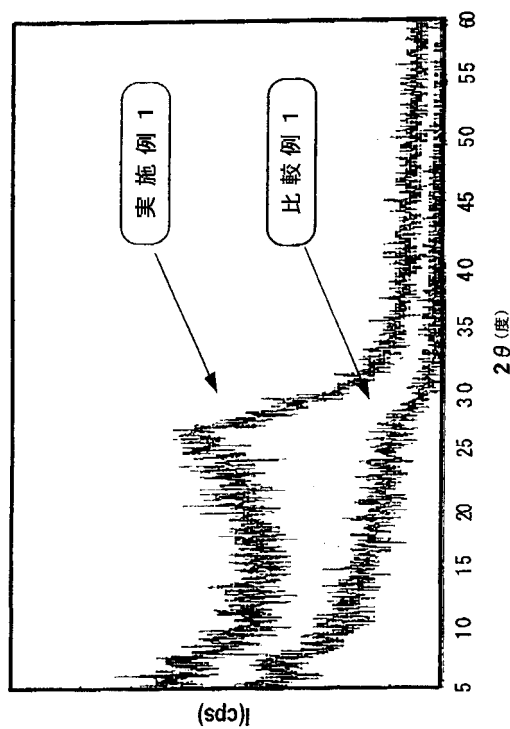
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 佐々木 秀次

- (56)参考文献 特開平03-071618 (JP, A)
特開平03-071617 (JP, A)
特開平03-018009 (JP, A)
特開平09-216952 (JP, A)
特開2001-102258 (JP, A)
特開平10-306144 (JP, A)
特表平02-500918 (JP, A)
特開昭63-107957 (JP, A)
特開平11-185837 (JP, A)
特開2000-323758 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08J5/00-5/02, 5/12-5/22
C08G61/00-61/12
H01L35/24