

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02013/161645

発行日 平成27年12月24日 (2015.12.24)

(43) 国際公開日 **平成25年10月31日 (2013.10.31)**

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 35/32 (2006.01)	HO 1 L 35/32	A 4 F 2 O 4
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	
HO 1 L 35/16 (2006.01)	HO 1 L 35/16	
B 2 9 C 43/02 (2006.01)	B 2 9 C 43/02	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

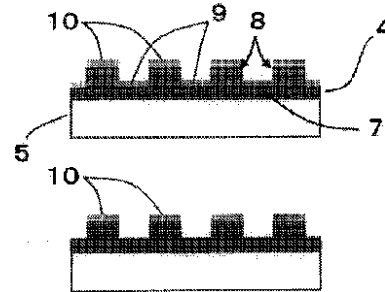
出願番号	特願2014-512491 (P2014-512491)	(71) 出願人	000102980 リンテック株式会社 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号
(21) 国際出願番号	PCT/JP2013/061416	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
(22) 国際出願日	平成25年4月17日 (2013.4.17)	(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
(31) 優先権主張番号	特願2012-103751 (P2012-103751)	(72) 発明者	加藤 邦久 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
(32) 優先日	平成24年4月27日 (2012.4.27)	(72) 発明者	武藤 豪志 東京都板橋区本町2 3 番 2 3 号 リンテック株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換材料及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、熱伝導率が低減され、熱電性能指数が向上した熱電変換材料及びその製造方法を提供するものであり、凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体材料からなる熱電半導体層が形成された熱電変換材料において、該樹脂基板が、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を、硬化してなる熱電変換材料、及び凸部構造を有する原版から、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層に、前記凸部構造を転写、硬化してなる樹脂基板作製工程と、前記樹脂基板上に熱電半導体材料を成膜して熱電半導体層を形成する成膜工程とを含む熱電変換材料の製造方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体材料からなる熱電半導体層が形成された熱電変換材料において、該樹脂基板が、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を、硬化してなることを特徴とする熱電変換材料。

【請求項 2】

前記硬化型樹脂組成物が、エネルギー線硬化型樹脂組成物である請求項 1 に記載の熱電変換材料。

【請求項 3】

前記樹脂基板が、凸部構造を有する原版と前記エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる樹脂層とを対向させ加圧、エネルギー線照射することにより硬化して得られる請求項 2 に記載の熱電変換材料。

10

【請求項 4】

前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、側鎖にエネルギー線硬化性基を有する（メタ）アクリル酸エステル共重合体を含む請求項 2 又は 3 に記載の熱電変換材料。

【請求項 5】

前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、エネルギー線硬化性を有しない重合体と、エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとを含む請求項 2 又は 3 に記載の熱電変換材料。

【請求項 6】

前記樹脂基板の膜厚が、1 ~ 100 μm である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の熱電変換材料。

20

【請求項 7】

前記樹脂基板が、独立した多数の凹部を有する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 8】

前記凹部の形状が、円柱状又は溝状である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 9】

前記凹部の深さが 5 ~ 10000 nm、前記凹部の直径又は溝幅が 10 ~ 5000 nm、及び隣接する凹部の中心間隔が 15 ~ 5500 nm である請求項 8 に記載の熱電変換材料。

30

【請求項 10】

前記熱電半導体層が、前記樹脂基板の上面に存在し、かつ凹部の内底部と、該上面とは絶縁性を維持していることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 11】

前記熱電半導体層の膜厚が 10 ~ 5000 nm である請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の熱電変換材料。

【請求項 12】

前記熱電半導体材料が、ビスマス-テルル系熱電半導体材料またはビスマスセレナイド系熱電半導体材料である請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の熱電変換材料。

40

【請求項 13】

凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体層を成膜してなる熱電変換材料の製造方法であって、
凸部構造を有する原版から、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層に、前記凸部構造を転写、硬化してなる樹脂基板作製工程と、
前記樹脂基板上に熱電半導体材料を成膜して熱電半導体層を形成する成膜工程とを含むことを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

【請求項 14】

前記樹脂基板作製工程が、

50

前記硬化型樹脂組成物により樹脂層を形成する樹脂層形成工程、
 該樹脂層と前記原版とを対向し加圧し、該樹脂層に該原版の前記凸部構造を転写する転写
 工程、
 及び該樹脂層を硬化し、その後、該原版から離型し、凹部を形成する凹部形成工程
 を含む請求項 1 3 に記載の熱電変換材料の製造方法。

【請求項 1 5】

前記成膜工程が、フラッシュ蒸着法による請求項 1 3 に記載の熱電変換材料の製造方法
 。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、熱と電気との相互エネルギー変換を行う熱電変換材料に関し、特に、樹脂基
 板を用いた高い熱電性能指数を有する、熱電変換材料及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、システムが単純でしかも小型化が可能な熱電発電技術が、ビル、工場等で使用さ
 れる化石燃料資源等から発生する未利用の廃熱エネルギーに対する回収発電技術として注
 目されている。しかしながら、熱電発電は一般に発電効率が悪いこともあり、さまざま
 な企業、研究機関で発電効率の向上のための研究開発が活発になされている。発電効率の向
 上には、熱電変換材料の高効率化が必須となるが、これらを実現するために、金属並みの
 高い電気伝導率とガラス並みの低い熱伝導率を備えた材料の開発が望まれている。

20

【0003】

熱電変換特性は、熱電性能指数 Z ($Z = S^2 / \rho \kappa$) によって評価することができる。
 ここで、 S はゼーベック係数、 ρ は電気伝導率 (抵抗率の逆数)、 κ は熱伝導率である。
 上記、熱電性能指数 Z の値を大きくすれば、発電効率が向上するため、発電の高効率化に
 あたっては、ゼーベック係数 S 及び電気伝導率 ρ が大きく、熱伝導率 κ が小さい熱電変換
 材料を見出すことが重要である。

【0004】

一般に、固体物質の熱伝導率 κ と電気伝導率 ρ は、材料の密度やキャリア濃度をパラメ
 ータとして設計することが可能ではあるが、両物性はヴィーデマンフランツの法則から、
 互いに独立ではなく、密接に連動するため、大幅な熱電性能指数の向上が図れていないの
 が実情であった。このような中で、特許文献 1 には、半導体材料内部に電子とフォノンの
 平均自由行程と同程度、あるいはそれ以下の間隔で分散した非常に微細な空孔を、多数導
 入して多孔質化し、熱伝導率の減少やゼーベック係数を増加させた熱電変換材料が提案さ
 れている。特許文献 1 の実施例によると、熱伝導率は低減したものの、電気伝導率もとも
 に低下 (抵抗率が大幅増加) してしまい、無次元熱電性能指数 ZT (T : 絶対温度 300
 K として算出) としては、0.017 から多孔質化により 0.156 に増加しているが、
 絶対値としては、実用化に向けての指標値となる $ZT = 1$ には遠い状況であった。

30

また、特許文献 2 には、ナノインプリント法により、熱電変換材料を細線状に作製する
 ことで、熱電性能指数を向上させる旨の開示がなされているが、熱伝導率の低下が小さく
 、十分な性能が得られていなかった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特許第 2958451 号

【特許文献 2】特開 2007 - 59773 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記実情を鑑み、熱伝導率が低減され、熱電性能指数が向上した熱電変換材

50

料及びその製造方法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、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体材料からなる熱電半導体層が形成された熱電変換材料において、前記樹脂基板として硬化型樹脂組成物、例えば、エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を硬化したものをを用いることにより、熱電性能指数が向上することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、以下の(1)～(15)を提供するものである。

(1)凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体材料からなる熱電半導体層が形成された熱電変換材料において、該樹脂基板が、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を、硬化してなることを特徴とする熱電変換材料。

(2)前記硬化型樹脂組成物が、エネルギー線硬化型樹脂組成物である請求項(1)に記載の熱電変換材料。

(3)前記樹脂基板が、凸部を有する原版と前記エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる樹脂層とを対向させ加圧、エネルギー線照射することにより硬化して得られる上記(2)に記載の熱電変換材料。

(4)前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を含む上記(2)又は(3)に記載の熱電変換材料。

(5)前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、エネルギー線硬化性を有しない重合体と、エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとを含む上記(2)又は(3)に記載の熱電変換材料。

(6)前記樹脂基板の膜厚が、1～100μmである上記(1)～(5)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(7)前記樹脂基板が、独立した多数の凹部を有する上記(1)～(6)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(8)前記凹部の形状が、円柱状又は溝状である上記(1)～(7)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(9)前記凹部の深さが5～10000nm、前記凹部の直径又は溝幅が10～5000nm、及び隣接する凹部の中心間の間隔が15～5500nmである(8)に記載の熱電変換材料。

(10)前記熱電半導体層が、前記樹脂基板の上面に存在し、かつ凹部の内底部と、該上面とは絶縁性を維持していることを特徴とする上記(1)～(9)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(11)前記熱電半導体層の膜厚が10～5000nmである上記(1)～(10)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(12)前記熱電半導体材料が、ビスマス-テルル系熱電半導体材料またはビスマスセレンイド系熱電半導体材料である上記(1)～(11)のいずれかに記載の熱電変換材料。

(13)凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体層を成膜してなる熱電変換材料の製造方法であって、凸部構造を有する原版から、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層に、前記凸部構造を転写、硬化してなる樹脂基板作製工程と、前記樹脂基板上に熱電半導体材料を成膜して熱電半導体層を形成する成膜工程とを含むことを特徴とする熱電変換材料の製造方法。

(14)前記樹脂基板作製工程が、前記硬化型樹脂組成物により樹脂層を形成する樹脂層形成工程、該樹脂層と前記原版とを対向し加圧し、該樹脂層に該原版の前記凸部構造を転写する転写工程、及び該樹脂層を硬化し、その後、該原版から離型し、凹部を形成する凹部形成工程を含む上記(13)に記載の熱電変換材料の製造方法。

(15)前記成膜工程が、フラッシュ蒸着法による上記(13)に記載の熱電変換材料の製造方法。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、熱伝導率が低く、熱電性能指数が向上した熱電変換材料が得られ、高い変換効率を実現することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 0 9 】

【 図 1 】 本発明に用いた原版（ナノインプリントモールド）の一例を示す断面図である。

【 図 2 】 本発明に用いた樹脂基板の一例を示す断面図である。

【 図 3 】 本発明に用いた樹脂基板に熱電半導体材料からなる熱電半導体層を成膜した後の断面の一例を示し、（ a ）は樹脂基板の上面及び凹部の内底部に熱電半導体層が存在している場合、（ b ）は樹脂基板の上面にのみ熱電半導体層が存在している場合の断面図である。

10

【 図 4 】 本発明の製造方法に従った基板作製工程の一例を工程順に示す説明図を示し、（ a ）は、上図が原版の断面図、下図が支持体にエネルギー線硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を形成した後の断面図であり、（ b ）は、加圧、転写後におけるエネルギー線による硬化の工程を示す断面図であり、（ c ）は硬化後、離型により得られた樹脂基板の断面図である。

【 図 5 】 本発明の実施例 1 及び実施例 2 で得られた熱電変換材料の平面を示し、（ a ）は実施例 1 の熱電変換材料の SEM 写真（測定倍率 1 0 0 0 0 倍）であり、（ b ）は実施例 2 の熱電変換材料の SEM 写真（測定倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

【 図 6 】 本発明の実施例 3 で得られた熱電変換材料の平面を示し、（ a ）はパターンミックスの一つである円柱状パターンからなる部分の熱電変換材料の SEM 写真（測定倍率 1 0 0 0 0 倍）であり、（ b ）はパターンミックスの溝状パターンからなる部分の熱電変換材料の SEM 写真（測定倍率 1 0 0 0 0 倍）である。

20

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 0 】

〔 熱電変換材料 〕

本発明の熱電変換材料は、凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体材料からなる熱電半導体層が形成された熱電変換材料において、該樹脂基板が、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を、硬化してなることを特徴とする。

【 0 0 1 1 】

30

（ 原版 ）

本発明で用いる凸部構造を有する原版について、ナノインプリントモールドを用いた場合について説明する。

図 1 は、後述する本発明の製造方法に用いる原版（ナノインプリントモールド）の一例を示す断面図である。原版 1 には、基材 2 上に所定の凸部構造 3 が形成されている。前記凸部構造 3 は、用途により異なるが、通常、転写後に得られるナノ構造を考慮した形状で形成されている。前記基材 2 としては、特に限定されないが、一般的に、加工精度、耐久性等の観点から石英（193 nm より長波長側で透明）が用いられる。

前記原版 1 として用いたナノインプリントモールドは、リソグラフィ等で作製することが可能であるが、作製方法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、モールド材料となる基材 2 全面にポジ型レジストを塗布し、前記ポジ型レジストに電子線描画又は紫外線露光等を行って、所定のレジストパターンを形成し、得られたレジストパターンをエッチングマスクとして、基材 2 をウェット又はドライエッチングし、最後にレジスト残渣を除去し、凸部構造 3 を形成することでナノインプリントモールドを製造する。

40

また、前記ナノインプリントモールドは、市販品を用いることもできる。市販品としては、例えば、NTT-AT社等から市販されている。

【 0 0 1 2 】

原版 1 の凸部構造 3 の形状は種々あり、特に限定されない。例えば、以下のような形状が挙げられ、用途に応じて、適宜使用される。

50

(A) ドット形状 (凸部の形状が円、楕円、多角形等のドット形状)。

(B) ライン形状 (凸部の形状が直線、曲線等のライン形状)。

(C) パターンミックス形状 (ドット形状とライン形状等の混在したもの)。

なお、本発明で使用する原版 1 のパターンは、凸部同士が独立していればよく、直線のみならず、曲がっていてもよい。また、並び方に関しては、連続性や規則性があっても、なくてもよい。

【0013】

(樹脂基板)

本発明で用いる樹脂基板について説明する。

図 2 は、本発明に用いた樹脂基板の一例を示す断面図である。

10

凹部 6 を有する樹脂基板 4 は、支持体 5 上に形成されている。樹脂基板 4 は、例えば、凸部構造 3 を有する前記原版 1 を用い、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層に転写させ、硬化、離型することにより得られ、この場合、凹部 6 は、前記原版 1 の凸部構造 3 の反転パターンとして転写されることにより得ることができる。

【0014】

硬化型樹脂組成物は、絶縁性を有し、かつ硬化性であればよく、例えば、エネルギー線硬化型樹脂や熱硬化型樹脂を主成分とするものが挙げられる。中でも、耐熱性が高く、熱により変形せず、低い熱伝導率を維持できるという点から、硬化型樹脂組成物としては、エネルギー線硬化型樹脂を主成分とするエネルギー線硬化型樹脂組成物であることが好ましい。硬化型樹脂組成物からなる樹脂基板に凹部 6 を形成することで、樹脂基板 4 の熱伝導率を低下させ、熱電変換材料の熱電性能指数を向上させることができる。

20

【0015】

前記エネルギー線硬化型樹脂組成物としては、特に限定されず、例えば、1) 側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を含有するもの、あるいは、2) エネルギー線硬化性を有しない重合体とエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとを含有するもの、3) エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーを主成分とするもの等が挙げられる。これらの中でも、1) 側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を含有するもの、あるいは、2) エネルギー線硬化性を有しない重合体とエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとを含有するものであることが好ましい。かかる共重合体を含有する樹脂組成物を用いることで、比較的厚膜の樹脂層を形成することができるため、耐熱性に優れる樹脂基板を得ることができ、例えば、得られる樹脂基板を使用した熱電変換材料を高温で長時間駆動させた場合であっても、樹脂基板が熱変形し難く、熱電性能が低下することを抑制することができる。

30

【0016】

まず、前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、1) 側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体(以下、「エネルギー線硬化型共重合体」と称することがある)を含有する場合について説明する。ここで、本明細書における「(メタ)アクリル酸」は、アクリル酸およびメタクリル酸の両方を意味する。

【0017】

40

側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体としては、官能基含有モノマー単位を有する(メタ)アクリル系共重合体(m1)と、その官能基と反応して、共有結合を形成しうる置換基を有する不飽和基含有化合物(m2)とを反応させて得られる。かかる共重合体を含有する樹脂組成物を用いることで、粘着性を有する樹脂基板を形成することができるため、例えば、接着層を介さず、直接、樹脂基板を光電変換デバイスなど各種デバイスや、壁や建物などに貼り合わせることができる。

【0018】

前記(メタ)アクリル系共重合体(m1)は、官能基含有モノマーから導かれる構成単位と、(メタ)アクリル酸エステルモノマー又はその誘導体から導かれる構成単位とからなる。(メタ)アクリル系共重合体(m1)が有する官能基含有モノマーは、例えば、重

50

合性の二重結合と、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、置換アミノ基、エポキシ基等の官能基とを分子内に有するモノマーであり、ヒドロキシル基含有不飽和化合物、カルボキシル基含有不飽和化合物が好ましく用いられる。

例えば、ヒドロキシル基含有不飽和化合物としては、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルメタクリレート等のヒドロキシル基含有(メタ)アクリレートが挙げられる。また、カルボキシル基含有不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のエチレン性不飽和カルボン酸が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0019】

また、(メタ)アクリル系共重合体(m1)を構成する、(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、ベンジルアルキル(メタ)アクリレート、シクロアルキル(メタ)アクリレート、アルキル基の炭素数が1~18であるアルキル(メタ)アクリレート等が用いられ、この中で、好ましくはアルキル基の炭素数が1~18であるアルキル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。アルキル基の炭素数が1~18であるアルキル(メタ)アクリレートとしては、具体的には、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t - ブチル(メタ)アクリレート、ペンチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ミリスチル(メタ)アクリレート、パルミチル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等が挙げられ、これらの中でも、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、n - ブチル(メタ)アクリレート等のアルキル基の炭素数が1~6であるアルキル(メタ)アクリレートがより好ましく用いられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

(メタ)アクリル系共重合体(m1)は、上記のような官能基含有モノマーと、(メタ)アクリル酸エステルモノマー又はその誘導体とを公知の方法で共重合することにより得ることができるが、これらモノマーの他にも少量(例えば10質量%以下、好ましくは5質量%以下)の割合で、他のモノマーが共重合されてもよい。

【0020】

他のモノマーとしては、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類；塩化ビニル、ビニリデンクロリド等のハロゲン化オレフィン類；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系モノマー；ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系モノマー；アクリルアミド、N - メチルアクリルアミド、N,N - ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド類が挙げられる。これらは単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0021】

(メタ)アクリル系共重合体(m1)は、上記のような官能基含有モノマーから導かれる構成単位を通常3~100質量%、好ましくは5~40質量%、特に好ましくは10~30質量%の割合で含有し、(メタ)アクリル酸エステルモノマー又はその誘導体から導かれる構成単位を通常0~97質量%、好ましくは60~95質量%、特に好ましくは70~90質量%の割合で含有してなる。

【0022】

前記不飽和基含有化合物(m2)は、前記(メタ)アクリル系共重合体(m1)が有する官能基含有モノマーの官能基の種類に応じて、適宜選択する必要がある。このため、例えば、前記(メタ)アクリル系共重合体(m1)が有する官能基含有モノマーの官能基がヒドロキシ基、アミノ基または置換アミノ基である場合、不飽和基含有化合物(m2)が有する置換基としては、イソシアナート基又はエポキシ基等が好ましく、また、官能基が

10

20

30

40

50

カルボキシル基の場合、置換基としては、イソシアナート基、アジリジニル基、エポキシ基又はオキサゾリン基が好ましく、さらに、官能基がエポキシ基の場合、置換基としては、アミノ基、カルボキシル基又はアジリジニル基が好ましい。このような置換基は、不飽和基含有化合物(m2)1分子毎に一つずつ含まれる。

上記から、不飽和基含有化合物(m2)としては、例えば、メタクリロイルオキシエチルイソシアナート、メタクリロイルイソシアナート、メタ-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアナート、アリルイソシアナート；ジイソシアナート化合物又はポリイソシアナート化合物と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアナート化合物；ジイソシアナート化合物又はポリイソシアナート化合物と、ポリオール化合物と、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとの反応により得られるアクリロイルモノイソシアナート化合物；グリシジル(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、2-(1-アジリジニル)エチル(メタ)アクリレート、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン等が挙げられる。

なお、前記不飽和基含有化合物(m2)には、エネルギー線重合性の炭素-炭素二重結合が、1分子毎に1~5個、好ましくは1~2個含まれる。

【0023】

不飽和基含有化合物(m2)は、上記(メタ)アクリル系共重合体(m1)の官能基含有モノマー100当量当たり、通常20~100当量、好ましくは40~95当量、特に好ましくは60~90当量の割合で用いられる。

【0024】

(メタ)アクリル系共重合体(m1)と不飽和基含有化合物(m2)との反応は、官能基と置換基との組合せに応じて、反応温度、時間、溶媒、触媒等を適宜選択して行う。

以上から、(メタ)アクリル系共重合体(m1)中の側鎖に存在する官能基と、不飽和基含有化合物(m2)中の置換基とが反応し、不飽和基が(メタ)アクリル系共重合体(m1)中の側鎖に導入され、側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得ることができる。

【0025】

側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは100,000以上であり、より好ましくは200,000~2,500,000であり、耐熱性の点から、特に好ましくは500,000~1,500,000である。本明細書における重量平均分子量は、標準ポリスチレンの分子量を用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC法)により測定した。

【0026】

上記硬化型樹脂組成物は、前記エネルギー線硬化型共重合体以外に、さらに光重合開始剤を含有することが好ましい。光重合開始剤を含有することにより、エネルギー線硬化型樹脂組成物からなる樹脂層を形成後、光硬化させる際に、重合硬化時間および光線照射量を少なくすることができるため、好ましい。前記光重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、4-フェニルベンゾフェノン、4-フェノキシベンゾフェノン、4,4'-ジフェニルベンゾフェノン、4,4'-ジフェノキシベンゾフェノン、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイン安息香酸メチル、ベンゾインジメチルケタール、2,4-ジエチルチオキサゾン、ベンジルジフェニルサルファイド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンジル、ジベンジル、ジアセチル、-クロールアンスラキノン、(2,4,6-トリメチルベンジルジフェニル)フォスフィンオキサイド、2-ベンゾチアゾール-N,N-ジエチルジチオカルバメート、

オリゴ{2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-プロペニル)フェニル]プロパノン}、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン等が挙げられる。この中で、用いるエネルギー線との反応性がよく、反応速度が最適であり、樹脂層の深部まで反応が進むという観点から、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトンが好ましく用いられる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。光重合開始剤は、エネルギー線硬化型共重合体100質量部に対して0.1~10質量部、特に0.5~5質量部の範囲の量で用いられることが好ましい。

【0027】

上記硬化型樹脂組成物は、上記エネルギー線硬化型共重合体及び光重合開始剤以外に、適宜他の成分を含有してもよい。他の成分としては、例えば、熱可塑性樹脂成分、後述するエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマー成分、架橋剤、その他の添加剤が挙げられる。

10

【0028】

熱可塑性樹脂成分としては、例えば、ポリアクリル酸エステル、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリオレフィン等が挙げられる。

【0029】

架橋剤としては、エネルギー線硬化型共重合体等が有する官能基との反応性を有する多官能性化合物を用いることができる。このような多官能性化合物の例としては、イソシアナート化合物、エポキシ化合物、アミン化合物、メラミン化合物、アジリジン化合物、ヒドラジン化合物、アルデヒド化合物、オキサゾリン化合物、金属アルコキシド化合物、金属キレート化合物、金属塩、アンモニウム塩、反応性フェノール樹脂等を挙げることができる。

20

【0030】

その他の添加剤としては、例えば、紫外線吸収剤、可塑剤、充填剤、酸化防止剤、粘着付与剤、顔料、染料、カップリング剤、有機微粒子等が挙げられる。

【0031】

これらの他の成分をエネルギー線硬化型樹脂組成物に配合することにより、硬化前における凸部構造の転写の容易性、硬化後の強度などを改善することが可能になる。

【0032】

上に挙げた他の成分の配合量としては、エネルギー線硬化型共重合体100質量部に対して、他の成分の合計で0~50質量部であることが好ましく、特に1~20質量部であることが好ましい。

30

【0033】

次に、前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、2)エネルギー線硬化性を有しない重合体と、エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとを含有する場合について説明する。ここで、本明細書における「重合体」は、単独重合体および共重合体の両方を意味する。

【0034】

エネルギー線硬化性を有しない重合体としては、アクリル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリイミド系樹脂等が挙げられる。これらの中でも、エネルギー線硬化性を有しない重合体としては、アクリル系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリイミド系樹脂であることが好ましい。エネルギー線硬化性を有しない重合体は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

40

【0035】

前記アクリル系樹脂としては、(メタ)アクリル酸エステル共重合体であることが好ましい。(メタ)アクリル酸エステル共重合体は、官能基含有モノマーから導かれる構成単位と、(メタ)アクリル酸エステルモノマー又はその誘導体から導かれる構成単位とからなる。なお、官能基含有モノマーから導かれる構成単位及び(メタ)アクリル酸エステル

50

モノマー又はその誘導体から導かれる構成単位は、上述のアクリル系共重合体（m1）で例示したものが挙げられる。

【0036】

また、エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、例えば、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリウレタンオリゴ（メタ）アクリレート、ポリエステルオリゴ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート等が挙げられる。これらのエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

10

【0037】

エネルギー線硬化性を有しない重合体とエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとの配合比は、エネルギー線硬化性を有しない重合体100質量部に対して、エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマー5~200質量部であることが好ましく、10~150質量部であることがより好ましく、特に25~100質量部であることが好ましい。なお、この場合も、前述した光重合開始剤、架橋剤やその他の添加剤を配合することができる。

【0038】

次に、前記エネルギー線硬化型樹脂組成物が、3)エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーを主成分として含有する場合について説明する。

20

【0039】

エネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとしては、前述したエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーとして例示したものが挙げられる。このようなエネルギー線硬化型のモノマー及び/又はオリゴマーは、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。なお、この場合も、前述した光重合開始剤、その他の添加剤を配合することができる。

【0040】

樹脂基板4の膜厚は、形成すべき凹部パターンの深さ等を考慮して決定され、好ましくは1~100 μ m、より好ましくは5~50 μ mである。膜厚がこの範囲であれば、機械的強度が確保でき、さらに熱伝導率が十分に低下するので、好ましい。

30

【0041】

樹脂基板4は、独立した多数の凹部6を有することが好ましい。独立した多数の凹部6からなることで、熱伝導率が十分に低下するため、好ましい。

【0042】

凹部6の形状は、特に限定されず、例えば、円柱状、角柱状等の柱状；逆円錐、逆角錐等の逆錐状；逆角錐台、逆円錐台等の逆錐台状；溝状等が挙げられ、これらの組み合わせであってもよい。後述するように原版1を使用して凹部6を作製する場合、樹脂基板4の凹部6の形状は、前述した、前記原版1に対応した反転パターンとして得られる。

例えば、凹部6の形状が円柱状の場合、凹部6の開口部は円形となり、また、凹部6の形状が溝状の場合、凹部6の開口部は線状となる。

40

【0043】

該凹部6の深さは、好ましくは5~10000nm、より好ましくは10~10000nm、さらに好ましくは50~300nmである。深さが5nm以上であると、独立した凹部が維持されるという観点から好ましい。10000nm以下であると、蒸着する熱電変換材料のゼーベック係数の厚み依存の観点から、ゼーベック係数が十分発現するので、好ましい。本発明において、凹部6の深さは、樹脂基板の上面と凹部の内底部との間の深さである。

【0044】

また、前記凹部6の形状が円柱状又は溝状の場合、前記凹部6の直径又は溝幅は、好ま

50

しくは10～5000nm、より好ましくは10～300nmである。凹部6の直径又は溝幅が10nm以上であると、例えば、熱電半導体材料を蒸着等によって成膜した後も、熱電半導体層により凹部が塞がれてしまうこともなく、独立した凹部が維持されるので好ましく、5000nm以下であると、熱電変換材料の機械的強度が確保でき、さらに熱伝導率の十分な低減が期待されるため好ましい。

【0045】

また、前記凹部6の配列する間隔（隣接する凹部と凹部との中心間の間隔）は、好ましくは、15～5500nmであり、より好ましくは100～3000nmであり、さらに好ましくは200～1500nmである。間隔が15nm以上であると、電子の平均自由行程より長くなり、電子の散乱因子とりにくくなるため、電気伝導率が維持され好ましい。5500nm以下であると、フォノンの平均自由行程より短くなり、フォノンの散乱因子となりやすくなるため、熱伝導率が低減でき好ましい。

10

【0046】

樹脂基板4における凹部6の占有割合（面積比＝凹部開口部面積の総和／樹脂基板表面の全面積）は、一般的には、5～90%であり、10～50%となることが好ましい。凹部6の占有割合が上記範囲であれば、熱伝導率の十分な低減が期待されるため好ましい。具体的には、樹脂基板4の1mm²当たり0.05～0.9mm²程度であり、0.1～0.5mm²程度となることが好ましい。

【0047】

凹部6内の壁面に略平行な線と樹脂基板上に立てた法線とのなす角度は、好ましくは±15°以内、より好ましくは±10°以内である。法線とのなす角度が±15°以内であると、例えば、p型ビスマステルライド等の熱電半導体材料を成膜した時、凹部6内部の壁面にp型ビスマステルライドが付着しにくくなるため、絶縁性を維持することができる点で好ましい。なお、前記凹部6内を樹脂基板4の厚み方向に貫通する中心線と樹脂基板上に立てた法線とのなす角度は、SEM断面写真等で測定することができる。

20

【0048】

（熱電半導体層）

図3は、本発明に用いた樹脂基板に熱電半導体材料からなる熱電半導体層を形成した後の断面の一例を示し、(a)は樹脂基板の上面及び凹部の内底部に熱電半導体層が存在している場合、(b)は樹脂基板の上面にのみ熱電半導体層が存在している場合の断面図である。

30

図3に示すように、本発明の熱電変換材料に用いる熱電半導体層9及び10は、熱電半導体材料からなる層であり、樹脂基板4に形成される。

熱電半導体材料を形成する方法は、特に限定されない。例えば、樹脂基板4に、熱電半導体材料をフラッシュ蒸着法、真空アーク蒸着法、スクリーン印刷、塗布等により成膜することにより、熱電半導体層を形成し、本発明の熱電変換材料を得ることができる。

熱電変換材料の熱伝導率を低下させるため、熱電半導体層は、凹部6の内底部7の熱電半導体層9と樹脂基板4の上面8の熱電半導体層10との絶縁性が維持されていれば、図3(a)のように、樹脂基板4の上面8と凹部6の内底部7に存在していてもよく、又図3(b)のように、凹部6の内底部7に存在せず、樹脂基板4の上面8にのみ存在していてもよい。なかでも、内底部7と、上面8との絶縁性を維持しつつ、熱電半導体層を形成し易いという点から、熱電半導体層は、樹脂基板4の上面8と凹部6の内底部7に存在していることが好ましい。熱電半導体層10の膜厚は、好ましくは、5～5000nmであり、より好ましくは10～1000nm、さらに好ましくは50～250nmである。熱電半導体層10の膜厚が上記範囲内であれば、内底部7と上面8とが連続した層とならず絶縁性を維持でき、熱電半導体層を形成でき、かつ材料コストを削減でき生産性が向上するという点で好ましい。

40

また、前記凹部6の内底部7における、熱電半導体層9の膜厚は、好ましくは、5～2000nmであり、より好ましくは、5～100nmである。内底部7における膜厚が上記範囲内であれば、凹部6が熱電半導体層で埋まらず、凹部6が維持され好ましい。

50

【0049】

熱電半導体材料としては、例えば、p型ビスマステルライド、n型ビスマステルライド、 Bi_2Te_3 等のビスマス-テルル系熱電半導体材料、 GeTe 、 PbTe 等のテルライド系熱電半導体材料、アンチモン-テルル系熱電半導体材料、 ZnSb 、 Zn_3Sb_2 、 Zn_4Sb_3 等の亜鉛-アンチモン系熱電半導体材料、 SiGe 等のシリコン-ゲルマニウム系熱電半導体材料、 Bi_2Se_3 等のビスマスセレナイド系熱電半導体材料、 FeSi_2 、 CrSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 Mg_2Si 等のシリサイド系熱電半導体材料、酸化物系熱電半導体材料、 FeVAl 、 FeVAlSi 、 FeVTiAl 等のホイスラー材料などが用いられる。

これらの中でも、熱電性能の点から、p型ビスマステルライド、n型ビスマステルライド、 Bi_2Te_3 等のビスマス-テルル系熱電半導体材料、 Bi_2Se_3 等のビスマスセレナイド系熱電半導体材料が好ましい。

上記p型ビスマステルライドは、キャリアが正孔であり、ゼーベック係数が正值であるものであり、 $\text{Bi}_x\text{Te}_3\text{Sb}_{2-x}$ が好ましいが、この場合、 x は、好ましくは $0 < x < 0.6$ であり、より好ましくは $0.4 < x < 0.6$ である。 x が0より大きく0.6以下であるとゼーベック係数と電気伝導率が大きくなり、p型熱電変換材料としての特性が維持されるので好ましい。

【0050】

上記n型ビスマステルライドは、キャリアが電子であり、ゼーベック係数が負値であるものであり、 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ が好ましいが、この場合、 y は、好ましくは $0 < y < 3$ であり、より好ましくは $0.1 < y < 2.7$ である。 y が0より大きく3以下であるとゼーベック係数と電気伝導率が大きくなり、n型熱電変換材料としての特性が維持されるので好ましい。

【0051】

本発明において、熱電半導体材料は、単独で用いることもできるが、一対にし、使用することが好ましい。例えば、複数対を、電気的には電極を介して直列に、熱的にはセラミックス等の絶縁体を介して並列に接続して、熱電変換素子として、発電用及び冷却用として使用することができる。

【0052】

[熱電変換材料の製造方法]

本発明の熱電変換材料の製造方法は、凹部を有する樹脂基板に、熱電半導体材料を成膜してなる熱電変換材料の製造方法であって、凸部構造を有する原版から、硬化型樹脂組成物からなる樹脂層に、前記凸部構造を転写、硬化してなる樹脂基板作製工程と、前記樹脂基板上に熱電半導体材料を成膜して熱電半導体層を形成する成膜工程とを含むことを特徴とする。

さらに詳述すると、樹脂基板作製工程は、硬化型樹脂組成物により樹脂層を形成する樹脂層形成工程、該樹脂層と前記凸部構造を有する原版とを対向し加圧し、該樹脂層に該原版の該凸部構造を転写させ、凹部とする転写工程、及び該樹脂層を硬化し、その後、該原版から離型し、凹部を形成する凹部形成工程を含むことが好ましい。

まず、本発明の製造方法について説明する。

【0053】

(1)樹脂基板作製工程

図4は、本発明の製造方法に従った樹脂基板作製工程の一例を工程順に示す説明図を示し、(a)において、上図が原版の断面図、下図が支持体に硬化型樹脂組成物により樹脂層を形成した後の断面図であり、(b)は加圧、転写後の硬化の工程を示す断面図であり、(c)は樹脂層を硬化後、離型により得られた樹脂基板の断面図である。

(1)-1 樹脂層形成工程

樹脂層を形成する工程は、図4(a)に示すように、例えば、硬化型樹脂組成物からなる塗布材を、支持体12上に塗布して、樹脂層13を形成する工程である。

前記支持体12は、樹脂層13が均一に形成され、かつ熱電変換材料の電気伝導率の低

10

20

30

40

50

下、熱伝導率の増加に影響を及ぼさないものであれば、特に制限されない。支持体 1 2 としては、例えば、フィルム、ガラス、シリコン基板等が挙げられる。なお、後述のように硬化して得られる樹脂基板が自立性を有していれば、最終的に支持体は剥離されてもよい。支持体が剥離される場合は、支持体としては、PET（ポリエチレンテレフタレート）等のフィルム面に、公知の剥離剤（例えば、シリコン樹脂）で離型処理を施した剥離シートが好ましい。この場合、樹脂層 1 3 は、支持体 1 2 である剥離シートの離型処理面に形成する。

樹脂層の形成方法としては、例えば、ナイフコート、バーコート、リップコート、スピコート、ロールコート、ディップコート、ダイコート、グラビアコート等が挙げられ、特に制限されない。

10

【0054】

(1) - 2 転写工程

転写工程は、図 4 (a) のように、(1) - 1 で得られた樹脂層 1 3 と凸部構造を有する原版 1 1 とを対向させ加圧し、図 4 (b) に示すように、樹脂層 1 3 に原版 1 1 の構造を転写し、凹部有する樹脂層 1 5 を得る工程である。

前記転写方法としては、公知の方法を使用することができる。例えば、樹脂層 1 3 と原版 1 1 であるナノインプリントモールドとを対向、近接させ、その後、圧力等を適宜調整して加圧を行い、原版の凸部構造を十分に樹脂層 1 3 に転写することが好ましい。

【0055】

(1) - 3 凹部形成工程

凹部形成工程は、図 4 (b) のように、(1) - 2 により転写された凹部を有する樹脂層 1 5 を硬化し、図 4 (c) のように、原版 1 1 から離型して凹部を有する樹脂基板 1 6 を形成する工程である。

樹脂層 1 5 を硬化させる方法としては、具体的には、硬化型樹脂組成物がエネルギー線硬化型樹脂組成物である場合は、上記の転写工程において、エネルギー線照射装置を使用して、原版 1 1 側または支持体 1 2 側から樹脂層 1 5 に対してエネルギー線 1 4 を照射し、樹脂層 1 5 を硬化させる方法が挙げられる。

前記エネルギー線は特に限定されないが、電子線、 γ 線、紫外線等が挙げられる。エネルギー線硬化型樹脂組成物中に、例えば、光重合開始剤を使用した場合には、高圧水銀灯等から発する紫外光を照射し、所定のエネルギーを与え、前記樹脂層 1 5 を硬化させ、樹脂基板 1 6 を形成させることが好ましい。前記エネルギー線源は特に限定されないが、高圧水銀灯、メタルハライド灯、カーボンアーク灯、キセノン灯等が挙げられる。

20

30

【0056】

このような樹脂基板作製工程によって、深さ、直径、幅、その他所定の形状が精度よく制御された凹部を有する樹脂基板 1 6 が作製できる。

【0057】

(2) 成膜工程

成膜工程は、前記樹脂基板作製工程で得られた樹脂基板 1 6 に、熱電半導体材料を成膜して熱電半導体層を形成する工程である。ここで、成膜方法としては、特に限定されないが、フラッシュ蒸着法もしくは真空アーク蒸着法が好ましく用いられる。

40

【0058】

(フラッシュ蒸着法による成膜)

フラッシュ蒸着法とは、粒子状にした成膜材料を、例えば、材料の沸点以上に予め加熱したるつぼ、又はポート型ヒータに、連続的に少量ずつ供給して、瞬間的に材料を蒸発させ、成膜する方法である。このようなプロセスで蒸着すると、瞬時に材料が蒸発するため、特に蒸気圧の異なる 2 種類以上の元素からなる合金を蒸着する場合、蒸着材料である蒸着源をヒータ上に固定し、加熱蒸着する蒸着法に比べ、組成比をより一定に保つことができる。

また、材料の飛散、未蒸発物の残留等がなく、材料を効率良く利用でき、製造コスト的にも好ましい。また、フラッシュ蒸着法では、蒸着時の材料の直進性が高く、凹部内の壁

50

面に材料が蒸着されにくくなるためより好ましい。

【実施例】

【0059】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0060】

実施例、比較例で作製した熱電変換材料の熱電性能評価は、以下の方法で、熱伝導率、ゼーベック係数及び電気伝導率を算出することにより行った。

(a) 熱伝導率

熱伝導率の測定には3法を用いた。

10

(b) ゼーベック係数

作製した試料の一端を加熱して、試料の両端に生じる温度差をクロメル-アルメル熱電対を使用し測定し、熱電対設置位置に隣接した電極から熱起電力を測定した。具体的には、温度差と起電力を測定する試料の両端間距離を25mmとし、一端を20℃に保ち、他端を25℃から50℃まで1℃刻みで加熱し、その際の熱起電力を測定して、傾きからゼーベック係数を算出した。なお、熱電対及び電極の設置位置は、薄膜の中心線に対し、互いに対称の位置にあり、熱電対と電極の距離は1mmである。

(c) 電気伝導率

実施例及び比較例で作製した熱電変換材料を、表面抵抗測定装置(三菱化学社製、商品名:ロレスタGP MCP-T600)により、四端子法で試料の表面抵抗値を測定し、電気伝導率を算出した。

20

【0061】

(実施例1)

(1) エネルギー線硬化型樹脂組成物の調製

ブチルアクリレート62質量部、メチルメタクリレート10質量部及び2-ヒドロキシエチルアクリレート28質量部とを酢酸エチル中で重合させて、官能基にヒドロキシル基を有するアクリル系共重合体の酢酸エチル溶液(固形分濃度40質量%)を得た。次に、得られたアクリル系共重合体の酢酸エチル溶液250質量部に、酢酸エチル100質量部と、置換基にイソシアナート基を有する不飽和基含有化合物であるメタクリロイルオキシエチルイソシアナート30質量部(アクリル系共重合体の2-ヒドロキシエチルアクリレート100当量に対し80.5当量)と、触媒としてジブチル錫ジラウレート0.12質量部とを添加し、窒素雰囲気下、室温で24時間重合させて、側鎖にエネルギー線硬化性基を有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体を得た。得られたエネルギー線硬化型樹脂の重量平均分子量(Mw)は、600,000であった。

30

【0062】

さらに、前記(メタ)アクリル酸エステル共重合体固形分100質量部に、光重合開始剤である1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニルケトン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名:イルガキュア184)3.7質量部を溶解させて、固形分濃度を35質量%に調製し、エネルギー線硬化型樹脂組成物とし、樹脂層形成用の塗布剤とした。

40

【0063】

一方、支持体として、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(厚さ:38μm)の片面にシリコン樹脂で離型処理した剥離シート(リンテック(株)製、商品名「SP-PET3811」、剥離処理面の表面粗さ:Ra=0.016μm)を用意した。

【0064】

次に、前記塗布剤を、ナイフコーターによって上記剥離シートの離型処理面上に塗布して、90℃で1分間乾燥させ、厚さ10μmの樹脂層を形成した。

【0065】

(2) 樹脂基板の作製

前記樹脂層と凸部を有する原版であるナノインプリントモールド(NTT-AT社製、

50

セミカスタムモールド「NIM-100UD」、ドット形状、凸部形状：円柱、直径：100nm、隣接する凸部の中心間の間隔：1000nm）とを対向させ、近接し、密着させた後、モールドと樹脂間に気泡が入らないように密着させ、剥離シート側からマスクライナー（ミカサ株式会社製、型番：MA-10）を使用し、紫外光を3.6Jを照射した。照射後、前記ナノインプリントモールドから樹脂層を剥がし、支持体上に形成された所望の凹部が形成された樹脂基板を作製した。樹脂基板の厚さは10μmであった。

【0066】

（3）熱電半導体層の形成

前記で得られた樹脂基板上に、フラッシュ蒸着法で、熱電変換材料として、p型ビスマステルライド（ $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ ）を成膜することにより、熱電半導体層を形成し、

10

実施例1の熱電変換材料を作製した。図5(a)は本発明の実施例1で得られた熱電変換材料の平面を示すSEM写真である。図5(a)に示すように、樹脂基板が、独立した多数の円柱状の凹部を有していることがわかる。成膜した熱電半導体層（ $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ ）の樹脂基板表面の膜厚は100nmであった。熱電性能評価結果を表1に示す。

【0067】

（実施例2）

原版として、ナノインプリントモールド（NTT-AT社製、セミカスタムモールド「NIM-150UL」、ライン形状、凸部形状：ライン状、ライン幅：150nm、ラインの中心間の間隔：1000nm）を使用した以外は、実施例1と同様に熱電変換材料を作製した。図5(b)は本発明の実施例2で得られた熱電変換材料の平面を示すSEM写真である。図5(b)に示すように、樹脂基板が、独立した多数の溝状の凹部を有していることがわかる。樹脂基板の厚さは10μm、成膜した熱電半導体層（ $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ ）の樹脂基板表面の膜厚は200nmであった。

20

【0068】

（実施例3）

原版として、ナノインプリントモールド（NTT-AT社製、「NIM-PH350」、パターンミックス形状、凸部形状：円柱及びライン状、凸部幅：直径650nm及びライン幅350nm、隣接する凸部の中心間の間隔：1000nm）を使用した以外は、実施例1と同様に熱電変換材料を作製した。図6(a)及び(b)は本発明の実施例3で得られた熱電変換材料の平面を示すSEM写真である。図6(a)及び(b)に示すように、樹脂基板が、独立した多数の円柱状の凹部（図6(a)）及び溝状の凹部（図6(b)）を有していることがわかる。樹脂基板の厚さは10μm、樹脂基板表面の熱電半導体層（ $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ ）の膜厚は100nmであった。

30

【0069】

（実施例4）

エネルギー線硬化型樹脂組成物として、下記のエネルギー線硬化型樹脂組成物を用いた以外は、実施例1と同様に、熱電変換材料を作製した。樹脂基板の厚さは10μm、樹脂基板表面の熱電半導体層（ $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ ）の膜厚は100nmであった。

40

（エネルギー線硬化型樹脂組成物の調製）

ブチルアクリレート95質量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート5質量部、及び開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル0.1質量部を酢酸エチル175質量部とトルエン25質量部の混合溶媒中に添加し、65〜17時間攪拌することにより、重量平均分子量68万（分子量分布=5.3、分子量200万以上の成分12.2質量%）のアクリル酸エステル共重合体溶液を得た。これに酢酸エチルを加えて濃度30%に調製した。

次いで、上記で得られたアクリル酸エステル共重合体100質量部に、炭酸エステル構造を有するエネルギー線硬化性オリゴマー（日本合成化学社製、紫光UV-3210EA、重量平均分子量10,000）15質量部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、イルガキュア184）1.5質量部、架橋剤としてXDI系ポリイソシアナート化合物（綜研化学社製、TD-75）0.5質

50

量部を添加し、これに酢酸エチルを加えて濃度 35% となるよう調製し、エネルギー線硬化型樹脂組成物とし、樹脂層形成用の塗布剤とした。

【0070】

(実施例 5)

エネルギー線硬化型樹脂組成物として、下記のエネルギー線硬化型樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、熱電変換材料を作製した。樹脂基板の厚さは 10 μm、樹脂基板表面の熱電半導体層 ($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$) の膜厚は 100 nm であった。

(エネルギー線硬化型樹脂組成物の調製)

エネルギー線硬化性を有しない重合体であるポリエーテルスルホン系樹脂 (BASF 社製、ULTRASON E 2010) ペレット 100 質量部をジクロロメタンに溶解して 15 質量% 溶液を調製し、次いで、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製、ADCP) 163 質量部、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキサイド (BASF 社製、DAROCURE TPO) 3.9 質量部を添加し、エネルギー線硬化型樹脂組成物とし、樹脂層形成用の塗布剤とした。

10

【0071】

(実施例 6)

エネルギー線硬化型樹脂組成物として、下記のエネルギー線硬化型樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、熱電変換材料を作製した。樹脂基板の厚さは 10 μm、樹脂基板表面の $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ の膜厚は 100 nm であった。

(エネルギー線硬化型樹脂組成物の調製)

エネルギー線硬化性を有しない重合体であるポリイミドを含有する溶液 (日産化学株式会社製、サンエパー 150) をブチルセロソルブで希釈して 15 質量% 溶液を調製し、ポリイミド 100 質量部に対して、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製、ADCP) 163 質量部、(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキサイド [BASF 社製、DAROCURE TPO] 3.9 質量部を添加し、エネルギー線硬化型樹脂組成物とし、樹脂層形成用の塗布剤とした。

20

【0072】

(比較例 1)

実施例 1 において、ナノインプリントモールドを用いず、樹脂層を硬化させて凹部を有さない樹脂基板を作製し、この樹脂基板を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、樹脂基板上に、 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ 合金をフラッシュ蒸着して熱電半導体層を形成し、熱電変換材料を作製した。樹脂基板の厚さは、10 μm、熱電半導体層 ($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$) の樹脂基板表面の膜厚は 100 nm であった。

30

熱電性能評価結果を表 1 に示す。

【0073】

【表 1】

表1	樹脂基板のナノ構造						熱電性能評価				
	モールドの種類	凹部の形状	凹部の深さ (nm)	凹部の幅 (nm)	凹部の配列 する間隔 (nm)	樹脂基板に おける凹部 の割合 (%)	熱電半導体 層の膜厚 (nm)	電気伝導率 (S/cm)	ゼーベック 係数 (μ V/K)	熱伝導率 (W/m·K)	ZT (T : 300K)
実施例 1	100nmドット	円柱状	100	100	1000	33	100	160	150	0.26	0.41
実施例 2	150nmライン&スペース	溝状	150	150	1000	35	200	150	180	0.58	0.25
実施例 3	パターンミックス	円柱状 及び 溝状	650/350 (円柱/溝状)	650/350 (円柱/溝状)	1000	25	100	150	160	0.78	0.15
実施例 4	100nmドット	円柱状	100	100	1000	33	100	150	150	0.26	0.39
実施例 5	100nmドット	円柱状	100	100	1000	33	100	155	150	0.26	0.40
実施例 6	100nmドット	円柱状	100	100	1000	33	100	158	150	0.26	0.41
比較例 1	ナノ構造なし	-	-	-	-	0	100	150	100	2	0.02

10

20

30

40

【0074】

実施例 1 ~ 6 の熱電変換材料は、凹部が形成されていない樹脂基板を使用した比較例 1 の熱電変換材料と比べて、熱伝導率が大幅に低下し、無次元熱電性能指数 ZT は高い値が得られた。

【産業上の利用可能性】

50

【0075】

本発明の熱電変換材料は、熱と電気の相互エネルギー変換を行う熱電変換素子にして、モジュールに組み込み、利用される。具体的には、高効率な熱電変換材料であるので、工場や廃棄物燃焼炉、セメント燃焼炉等の各種燃焼炉からの排熱、自動車の燃焼ガス排熱及び電子機器の排熱を電気に変換する用途への適用が考えられる。

【符号の説明】

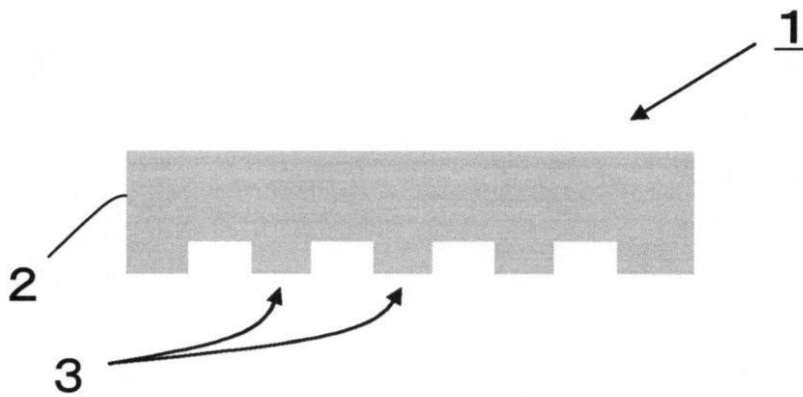
【0076】

- 1、11：原版（ナノインプリントモールド）
- 2：基材
- 3：凸部構造（原版の凹凸）
- 4、16：樹脂基板
- 5、12：支持体
- 6：凹部
- 7：内底部
- 8：樹脂基板の上面
- 9：熱電半導体層（内底部上）
- 10：熱電半導体層（基板上面上）
- 13：樹脂層
- 14：エネルギー線
- 15：樹脂層（転写後）

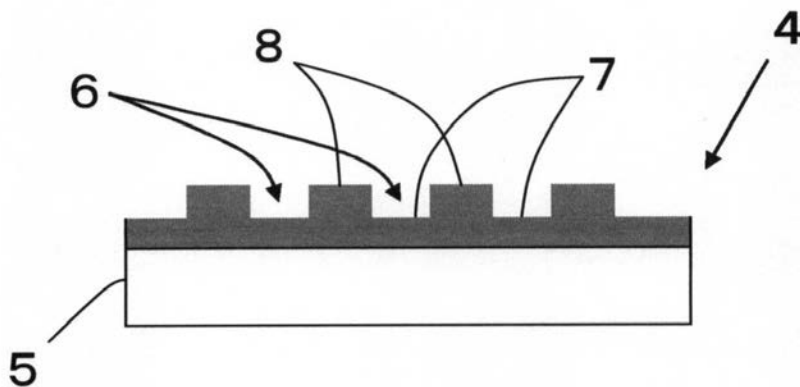
10

20

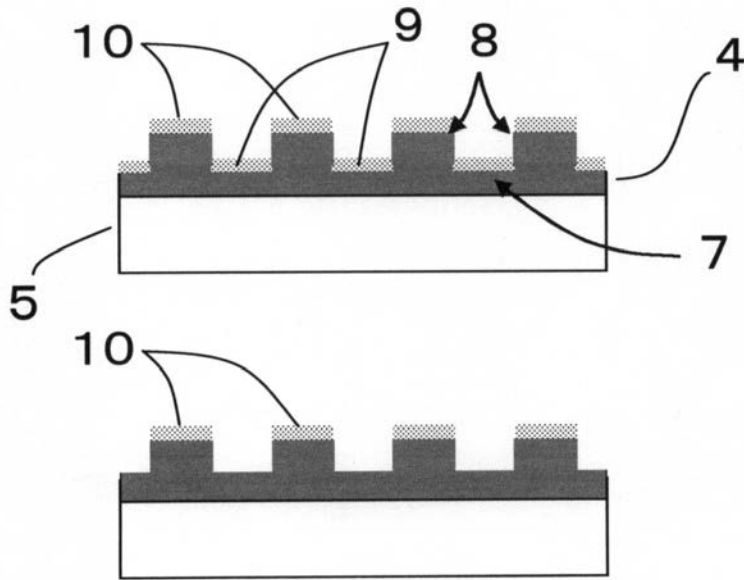
【図1】



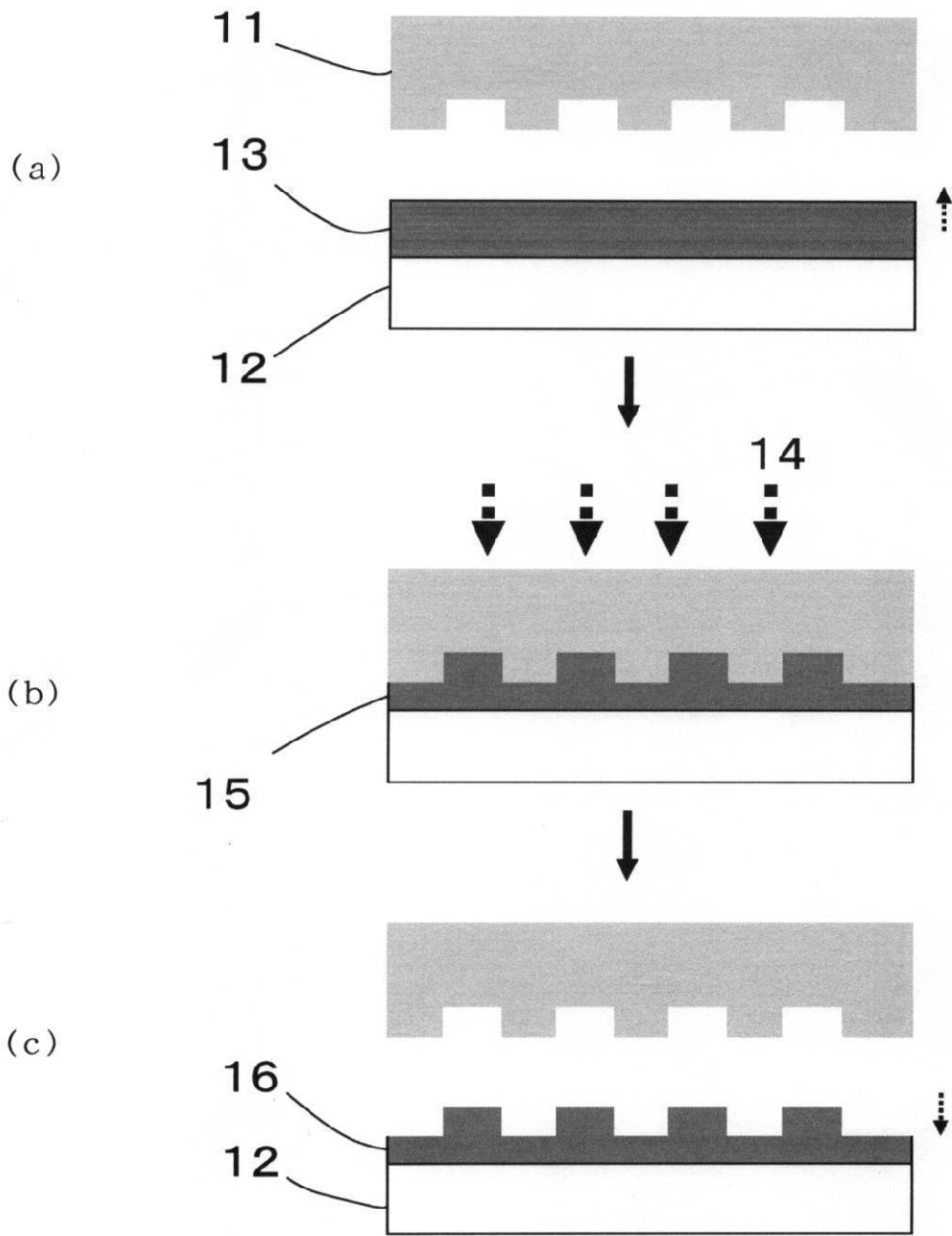
【図2】



【 図 3 】

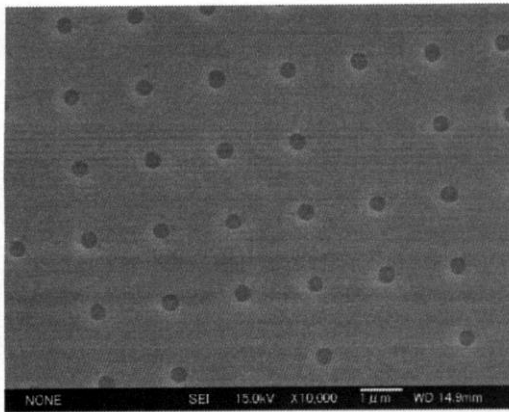


【 図 4 】

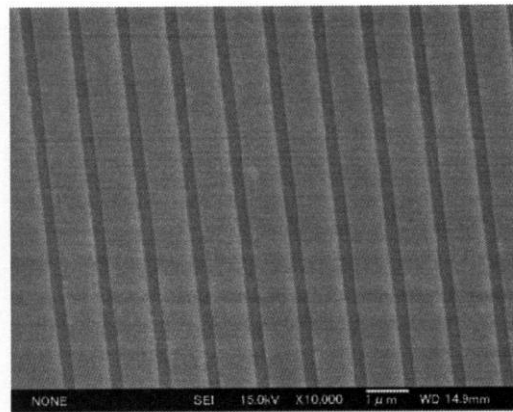


【 図 5 】

(a)

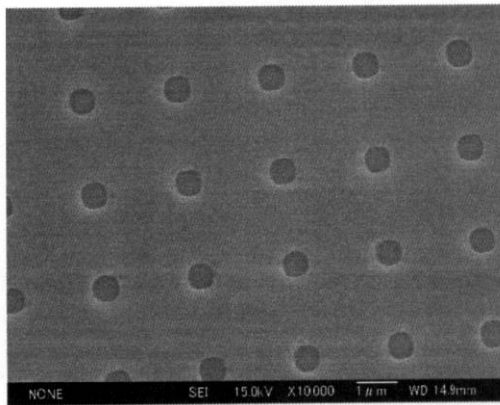


(b)

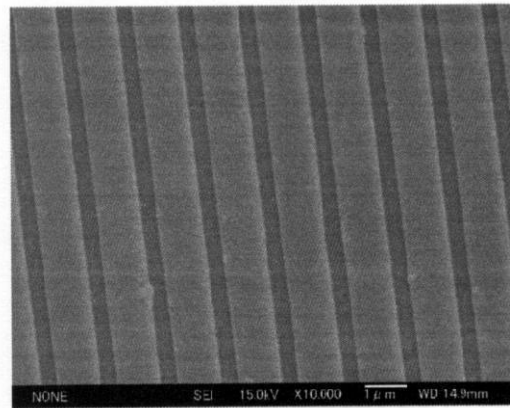


【 図 6 】

(a)



(b)



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2013/061416
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01L35/34(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, H01L35/16(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) H01L35/34, B29C39/02, H01L35/16 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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 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.
X Y A	JP 2007-59773 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 March 2007 (08.03.2007), paragraphs [0026] to [0038], [0068] to [0072]; fig. 1, 4 (Family: none)	1-3, 6-12 4, 5 13-15
Y	JP 2004-241397 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 26 August 2004 (26.08.2004), paragraphs [0036] to [0038], [0066] to [0067]; fig. 6 & US 2004/0232495 A1 & US 2007/0117282 A1	4, 5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 04 July, 2013 (04.07.13)		Date of mailing of the international search report 16 July, 2013 (16.07.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 6 1 4 1 6									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01L35/34(2006.01)i, B29C39/02(2006.01)i, H01L35/16(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 (IPC)) Int.Cl. H01L35/34, B29C39/02, H01L35/16											
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013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									
X Y A	JP 2007-59773 A (松下電器産業株式会社) 2007.03.08, 段落【0026】～【0038】、【0068】～【0072】、 図1, 4 (ファミリーなし)	1-3, 6-12 4, 5 13-15									
Y	JP 2004-241397 A (大日本印刷株式会社) 2004.08.26, 段落【0036】～【0038】、【0066】～【0067】、図6 & US 2004/0232495 A1 & US 2007/0117282 A1	4, 5									
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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		の日の後に公表された文献									
「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		「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									
「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		「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									
「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)		「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									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 04.07.2013		国際調査報告の発送日 16.07.2013									
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) 小川 将之	5 F 9634								
		電話番号 03-3581-1101	内線 3516								

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC

Fターム(参考) 4F204 AA21 AA36 AA44 AF01 AG03 AG05 AH33 AR12 FA01 FB01
FN11 FN17 FN20 FQ15 FW34 FW43

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。