



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I581962 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 11 日

(21)申請案號：102114750

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 04 月 25 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/06 (2006.01)****H01L35/34 (2006.01)**

(30)優先權：2012/04/27 日本

2012-103751

(71)申請人：琳得科股份有限公司 (日本) LINTEC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：加藤邦久 KATO, KUNIHISA (JP)；武藤豪志 MUTOU, TSUYOSHI (JP)

(74)代理人：丁國隆；黃政誠

(56)參考文獻：

TW 201003311A

JP 2007-59773A

審查人員：林峯州

申請專利範圍項數：15 項 圖式數：6 共 42 頁

(54)名稱

熱電轉換材料及其製造方法

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

(57)摘要

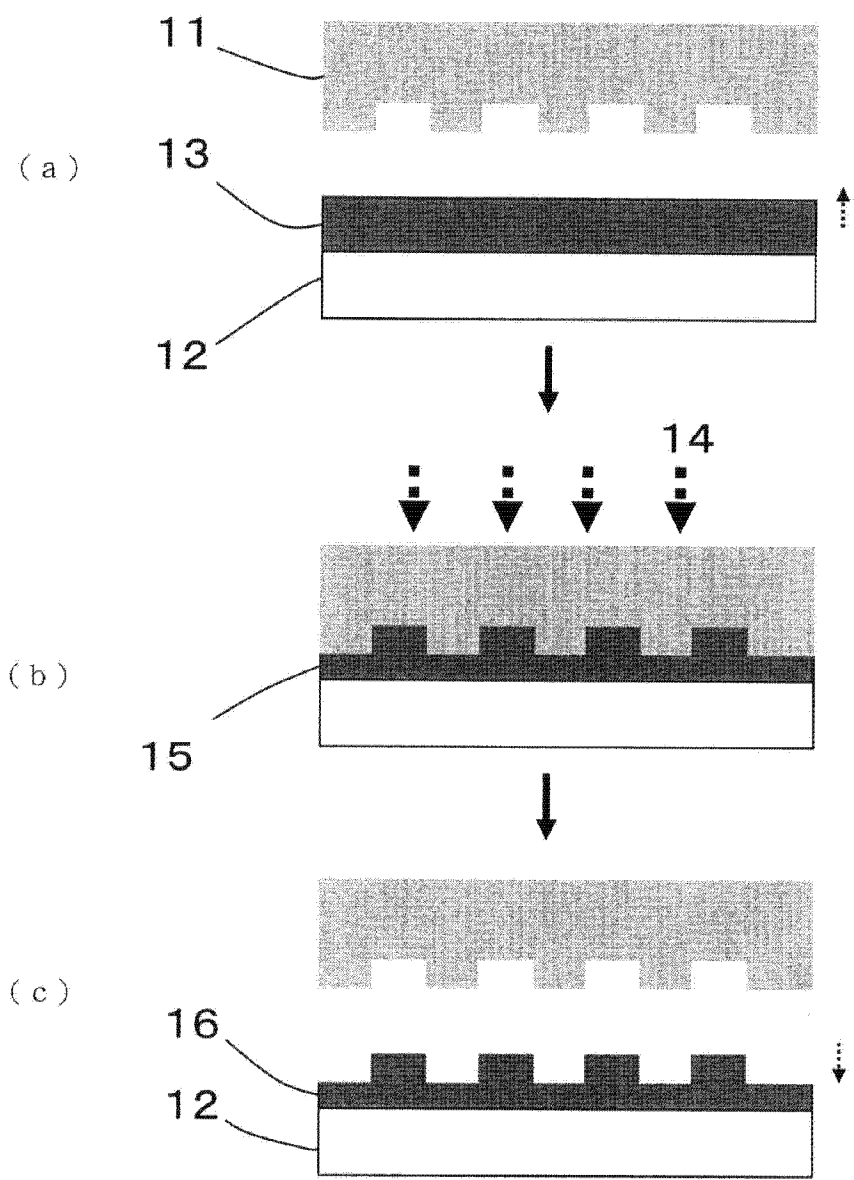
本發明係提供一種可降低熱導率、可提升熱電優值(thermoelectric figure of merit)的熱電轉換材料及其製造方法；一種熱電轉換材料之製造方法，該熱電轉換材料係於具有凹部的樹脂基板上形成有由熱電半導體材料構成之熱電半導體層，其中該樹脂基板係將由硬化型樹脂組成物構成之樹脂層硬化而成者，其製造方法具有：樹脂基板製作步驟，係從具有凸部構造之原版將該凸部構造轉印至由硬化性樹脂組成物所構成之樹脂層並加以硬化而成；及成膜步驟，係在該樹脂基板上使熱電半導體材料成膜而形成熱電半導體層。

The present invention provides a thermoelectric conversion material of which the thermal conductivity is decreased and the thermoelectric figure of merit is increased and a manufacturing method of the same. A manufacturing method of thermoelectric conversion material comprises a resin substrate fabricating step, transferring a convex structure from a master mould with a convex structure to a resin layer composed of curable resin composition and then curing, wherein the thermoelectric conversion material formed by a thermoelectric semiconductor layer composed of the thermoelectric semiconductor material on the resin substrate having convex parts, in which the resin substrate is formed by curing the resin layer composed of curable resin composition; and a film forming step, forming a thermoelectric semiconductor material film on the resin substrate to form a thermoelectric semiconductor layer.

指定代表圖：

第 4 圖

- 符號簡單說明：
- 11 . . . 原版(奈米壓印模)
 - 12 . . . 支撐物
 - 13 . . . 樹脂層
 - 15 . . . 樹脂層(轉印後)
 - 16 . . . 樹脂基板



發明摘要

※ 申請案號：102114750

B32B 27/56 (2005.01)

※ 申請日：102. 4. 25

※ IPC 分類：H01L 35/34 (2005.01)

【發明名稱】(中文/英文)

熱電轉換材料及其製造方法

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

【中文】

本發明係提供一種可降低熱導率、可提升熱電優值 (thermoelectric figure of merit) 的熱電轉換材料及其製造方法；一種熱電轉換材料之製造方法，該熱電轉換材料係於具有凹部的樹脂基板上形成有由熱電半導體材料構成之熱電半導體層，其中該樹脂基板係將由硬化型樹脂組成物構成之樹脂層硬化而成者，其製造方法具有：樹脂基板製作步驟，係從具有凸部構造之原版將該凸部構造轉印至由硬化性樹脂組成物所構成之樹脂層並加以硬化而成；及成膜步驟，係在該樹脂基板上使熱電半導體材料成膜而形成熱電半導體層。

【英文】

The present invention provides a thermoelectric conversion material of which the thermal conductivity is decreased and the thermoelectric figure of merit is increased and a manufacturing method of the same. A manufacturing method of thermoelectric conversion material comprises a resin substrate fabricating step, transferring a convex structure from a master mould with a convex structure to a resin layer composed of curable resin composition and then curing, wherein the thermoelectric conversion material formed by a thermoelectric semiconductor layer composed of the thermoelectric semiconductor material on the resin substrate having convex parts, in which the resin substrate is formed by curing the resin layer composed of curable resin composition; and a film forming step, forming a thermoelectric semiconductor material film on the resin substrate to form a thermoelectric semiconductor layer.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 4 圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 11 原 版 (奈 米 壓 印 模)
- 12 支 撐 物
- 13 樹 脂 層
- 15 樹 脂 層 (轉 印 後)
- 16 樹 脂 基 板

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

熱電轉換材料及其製造方法

THERMOELECTRIC CONVERSION MATERIAL AND
MANUFACTURING METHOD OF THE SAME

【技術領域】

【0001】本發明係有關於供進行熱與電的相互能量轉換的熱電轉換材料，尤其係有關於使用樹脂基板之具有高熱電優值的熱電轉換材料及其製造方法。

【先前技術】

【0002】近年來，系統單純並可達小型化的熱電發電技術係作為針對由建物、工廠等使用之化石燃料資源等所產生的未利用之廢熱能量的回收發電技術備受矚目。然而，熱電發電一般而言發電效率較差，於是各種類型的企業、研究機構便積極進行可供提升發電效率的研究開發。為達發電效率的提升，熱電轉換材料須達高效率化，而為實現此等目的，便企望開發出一種具備與金屬同等之高電導率及與玻璃同等之低熱導率的材料。

【0003】熱電轉換特性可由熱電優值 $Z(Z=\sigma S^2/\lambda)$ 來評定。於此， S 為塞貝克係數， σ 為電導率(電阻率的倒數)， λ 為熱導率。上述中，若增大熱電優值 Z 的值，則可提升發電效率，因此，欲達發電的高效率化時，重要的是發現一種塞貝克係數(Seebeck coefficient) S 及電導率 σ 大、熱導率 λ 小的熱電轉換材料。

【0004】一般說來，固體物質的熱導率 λ 與電導率 σ 能以材料的密度或載子濃度為參數來加以設計，但就此兩物性而言，若基於韋德曼-法朗茲定律 (Wiedemann-Franz law)，則非彼此獨立而是密切地連動，因此，現實在於未能謀求大幅度之熱電優值的提升。其中，專利文獻 1 中提出一種在半導體材料內部導入多數個以與電子及聲子的平均自由徑同等程度、或者其以下之間隔分散的極細微之空孔予以多孔質化，而減少熱導率或增加塞貝克係數的熱電轉換材料。根據專利文獻 1 之實施例，熱導率雖減少，但電導率亦同時下降 (電阻率大幅增加)，無因次熱電優值 ZT (T ：以絕對溫度 300K 所算出) 雖因多孔質化而由 0.017 增加至 0.156，但以絕對值來說，此為遠低於作為實用化導向之指標值的 $ZT \geq 1$ 的狀況。

再者，專利文獻 2 中揭示藉由採用奈米壓印法將熱電轉換材料製成細線狀來提升熱電優值之意旨，惟其熱導率的下降較小，未能獲得充分的性能。

先前技術文獻

專利文獻

【0005】

專利文獻 1 日本專利第 2958451 號

專利文獻 2 日本特開 2007-59773 號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0006】本發明係鑑於上述事實，以提供一種可降低熱導率、提升熱電優值的熱電轉換材料及其製造方法為課題。

[解決課題之手段]

【0007】本發明人等為解決上述課題而致力重複進行研究結果發現，藉由使用一種熱電轉換材料，其係於具有凹部的樹脂基板上形成有由熱電半導體材料構成之熱電半導體層，其中作為該樹脂基板，係將由硬化型樹脂組成物例如能量線硬化型樹脂組成物構成之樹脂層硬化而成者，即可提升熱電優值，而完成本發明。

亦即，本發明係提供以下之(1)～(15)：

(1)一種熱電轉換材料，其係於具有凹部的樹脂基板上形成有由熱電半導體材料構成之熱電半導體層，其特徵為：該樹脂基板係將由硬化型樹脂組成物構成之樹脂層硬化而成者。

(2)如上述(1)之熱電轉換材料，其中該硬化型樹脂組成物為能量線硬化型樹脂組成物。

(3)如上述(2)之熱電轉換材料，其中該樹脂基板係藉由使具有凸部構造之原版與由該能量線硬化型樹脂組成物所構成之樹脂層相對向且加壓、並照射能量線，使其硬化而得。

(4)如上述(2)或(3)之熱電轉換材料，其中該能量線硬化型樹脂組成物係含有於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物。

(5)如上述(2)或(3)之熱電轉換材料，其中該能量線硬化型樹脂組成物係含有不具能量線硬化性之聚合物以及能量線硬化型之單體及/或寡聚物。

(6)如上述(1)至(5)中任一項之熱電轉換材料，其中該樹脂基板之膜厚為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

(7)如上述(1)至(6)中任一項之熱電轉換材料，其中該樹脂基板係具有獨立之多數個凹部。

(8)如上述(1)至(7)中任一項之熱電轉換材料，其中該凹部的形狀係為圓柱狀或溝狀。

(9)如上述(8)之熱電轉換材料，其中該凹部之深度為 $5 \sim 10000 \text{nm}$ ，該凹部之直徑或溝寬為 $10 \sim 5000 \text{nm}$ ，以及相鄰之凹部的中心間之間隔為 $15 \sim 5500 \text{nm}$ 。

(10)如上述(1)至(9)中任一項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體層是存在於該樹脂基板上表面，且凹部之內底部與該上表面保持著絕緣性。

(11)如上述(1)至(10)中任一項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體層之膜厚為 $10 \sim 5000 \text{nm}$ 。

(12)如上述(1)至(11)中任一項之熱電轉換材料，其中該熱電半導體材料係鉍-碲系熱電半導體材料或三碲化二鉍系熱電半導體材料。

(13)一種熱電轉換材料之製造方法，其係將熱電半導體層成膜於具有凹部之基板而成的熱電轉換材料之製造方法，其特徵為，具有：樹脂基板製作步驟，係從具有凸部構造之原版將該凸部構造轉印至由硬化性樹脂組成物所構成的樹脂層並加以硬化而成；及成膜步驟，係

在該樹脂基板上使熱電半導體材料成膜而形成熱電半導體層。

(14)如上述(13)之熱電轉換材料之製造方法，其中該樹脂基板製作步驟係包含：樹脂層形成步驟，係藉由該硬化型樹脂組成物形成樹脂層；轉印步驟，係將該樹脂層與該原版相對向且加壓，而將該原版之該凸部構造轉印至該樹脂層；及凹部形成步驟，係在將該樹脂層硬化之後，從該原版脫模而形成凹部。

(15)如上述(13)之熱電轉換材料之製造方法，其中該成膜步驟係利用急驟蒸鍍法(flash vapor deposition)者。
[發明之效果]

【0008】根據本發明，可獲得熱導率低、熱電優值經提升的熱電轉換材料，得以實現高轉換效率。

【圖式簡單說明】

【0009】

第 1 圖為表示本發明所使用之原版(奈米壓印模)的一例的剖面圖。

第 2 圖為表示本發明所使用之樹脂基板的一例的剖面圖。

第 3 圖表示於本發明所使用之樹脂基板上使由熱電半導體材料之熱電半導體層成膜後之剖面的一例，(a)為於樹脂基板上表面及凹部之內底部存在熱電半導體層的情況；(b)為僅於樹脂基板上表面存在熱電半導體層的情況的剖面圖。

第 4 圖表示按照本發明之製造方法之基板製作步驟的一例依步驟順序示出的說明圖，(a)之上圖為原版的剖面圖、下圖為於支撐物形成由能量線硬化型樹脂組成物所構成之樹脂層後的剖面圖；(b)為表示於加壓、轉印後之藉由能量線硬化之步驟的剖面圖；(c)為硬化後藉由脫模所得之樹脂基板的剖面圖。

第 5 圖表示本發明之實施例 1 及實施例 2 中所得之熱電轉換材料的平面，(a)為實施例 1 之熱電轉換材料的 SEM 照片(測定倍率 10000 倍)；(b)為實施例 2 之熱電轉換材料的 SEM 照片(測定倍率 10000 倍)。

第 6 圖表示本發明之實施例 3 中所得之熱電轉換材料的平面，(a)為由作為圖案混合之一的包含圓柱狀圖案之部分的熱電轉換材料的 SEM 照片(測定倍率 10000 倍)；(b)為由圖案混合之包含溝狀圖案之部分的熱電轉換材料的 SEM 照片(測定倍率 10000 倍)。

【實施方式】

【0010】

[熱電轉換材料]

本發明之熱電轉換材料係於具有凹部的樹脂基板上形成有由熱電半導體材料構成之熱電半導體層，其特徵為：該樹脂基板係將由硬化型樹脂組成物構成之樹脂層硬化而成者。

【0011】

(原版)

就具有本發明中所使用之凸部構造的原版，針對使用奈米壓印模的情況加以說明。

第 1 圖為後述之本發明之製造方法所使用之原版(奈米壓印模)的一例的剖面圖。在原版 1，於基材 2 上形成有指定的凸部構造 3。該凸部構造 3 係因用途而異，惟一般而言係以考慮到轉印後所得之奈米構造的形狀來形成。作為該基材 2 不特別限定，一般而言，由加工精密度、耐久性等觀點言之係可採用石英(在較 193nm 更長波長側呈透明)。

作為該原版所 1 使用的奈米壓印模可利用光微影等製作，惟製作方法不特別限定，可採用週知方法。舉例來說，係藉由在作為模材料的基材 2 整面塗布正型光阻，並對該正型光阻進行電子束微影或紫外線曝光等，形成既定的光阻圖案，再以所得光阻圖案為蝕刻遮罩對基材 2 進行濕式或乾式蝕刻，最後再除去光阻殘留物形成凸部構造 3，來製造奈米壓印模。

且，該奈米壓印模可使用市售品。作為市售品，例如由 NTT-AT 公司等所販售者。

【0012】原版 1 之凸部構造 3 的形狀可有多種變化，不特別限定。可列舉例如以下之形狀，可視用途而定適當加以使用。

(A)點狀(凸部的形狀為圓、橢圓、多邊形等的點狀)。

(B)線狀(凸部的形狀為直線、曲線等的線狀)。

(C)圖案混合形狀(點狀與線狀等混合者)。

此外，本發明中使用之原版 1 的圖案只要其凸部彼此間獨立即可，非僅為直線，亦可呈彎曲。且，就排列方式而言，有或無連續性、規則性皆可。

【0013】

(樹脂基板)

就本發明中所使用之樹脂基板加以說明。

第 2 圖為表示本發明所使用之樹脂基板的一例的剖面圖。具有凹部 6 的樹脂基板 4 係形成於支撐物 5 上。樹脂基板 4 係例如藉由使用具有凸部構造 3 的該原版 1，使其轉印至由硬化型樹脂組成物構成之樹脂層，再加以硬化、脫模而得到，此時，凹部 6 可由轉印為該原版 1 之凸部構造 3 的反轉圖案而得到。

【0014】硬化型樹脂組成物只要具有絕緣性並為硬化性即可，可舉出例如以能量線硬化型樹脂或熱硬化型樹脂為主成分者。其中由耐熱性高、不因熱而變形，並可保持低熱導率觀點而言，作為硬化型樹脂組成物，較佳為以能量線硬化型樹脂為主成分的能量線硬化型樹脂組成物。藉由在由硬化型樹脂組成物構成之樹脂基板形成凹部 6，可降低樹脂基板 4 的熱導率，並可提升熱電轉換材料的熱電優值。

【0015】作為該能量線硬化型樹脂組成物不特別限定，可列舉例如 1)含有於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物者、或是 2)含有不具能量線硬化性之聚合物以及能量線硬化型之單體及/或寡聚物者、3)以能量線硬化型之單體及/或寡聚物為主成分者。此等當中，

較佳為 1)含有於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物者、或是 2)含有不具能量線硬化性之聚合物以及能量線硬化型之單體及/或寡聚物者。透過使用含有前述共聚物之樹脂組成物，可形成膜厚較厚的樹脂層，由此可獲得耐熱性優良之樹脂基板，例如，即使在高溫下長時間驅動使用所得之樹脂基板的熱電轉換材料時，樹脂基板亦不易發生熱變形，並可抑制熱電性能的下降。

【0016】首先，就該能量線硬化型樹脂組成物為 1)含有於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物(以下有稱作「能量線硬化型共聚物」)的情況加以說明。於此，本說明書中的「(甲基)丙烯酸」係指丙烯酸及甲基丙烯酸兩者。

【0017】作為於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物，可使具有含官能基之單體單元的(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)、及具有可與其官能基反應而形成共價鍵之取代基的含不飽合基化合物(m2)反應而得。透過使用含有前述共聚物之樹脂組成物，可形成具黏著性之樹脂基板，因此，毋需隔著例如接著層，即可直接將樹脂基板貼合於光電轉換裝置等各種裝置、壁面或建物等。

【0018】該(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)係包含衍生自含官能基之單體的結構單元、及衍生自(甲基)丙烯酸酯單體或其衍生物的結構單元。(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)所具有的含官能基之單體例如為分子內具有聚合性雙鍵、及羥基、羧基、胺基、取代胺基、環氧基等官能

基之單體，較佳為使用含羥基之不飽和化合物、含羧基之不飽和化合物。

舉例而言，作為含羥基之不飽和化合物，可列舉丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯、丙烯酸 2-羥丁酯、甲基丙烯酸 2-羥丁酯等含羥基之(甲基)丙烯酸酯。又作為含羧基之不飽和化合物，可列舉丙烯酸、甲基丙烯酸、伊康酸等乙烯性不飽和羧酸。此等可單獨或組合 2 種以上使用。

● 【0019】再者，作為構成(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)之(甲基)丙烯酸酯單體，可採用(甲基)丙烯酸苯甲基烷基酯、(甲基)丙烯酸環烷基酯、烷基之碳數為 1~18 之(甲基)丙烯酸烷基酯等，其中，較佳為使用烷基之碳數為 1~18 之(甲基)丙烯酸烷基酯。作為烷基之碳數為 1~18 之(甲基)丙烯酸烷基酯，具體而言可列舉(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十四酯、(甲基)丙烯酸十六酯、(甲基)丙烯酸十八酯等，此等當中，更佳使用(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯等烷基之碳數為 1~6 之(甲基)丙烯酸烷基酯。此等可單獨或組合 2 種以上使用。

(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)可藉由採用週知方法共聚合上述之含官能基之單體、及(甲基)丙烯酸酯單體或其衍生物而得，惟除此等單體外，亦能以少量(例如 10 質量%以下，較佳為 5 質量%以下)之比例共聚合其他的單體。

【0020】作為其他的單體，可列舉乙酸乙烯酯、丙烯酸乙烯酯等乙烯酯類；乙烯、丙烯、異丁烯等烯烴類；氯乙烯、二氯亞乙烯等鹵化烯烴類；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯系單體；丁二烯、異戊二烯、氯丁二烯等二烯系單體；丙烯腈、甲基丙烯腈等腈系單體；丙烯醯胺、N-甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺等丙烯醯胺類。此等可單獨或組合 2 種以上使用。

【0021】(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)含有衍生自上述之含官能基之單體的結構單元係以一般為 3~100 質量%，較佳為 5~40 質量%，尤佳為 10~30 質量%的比例，含有衍生自(甲基)丙烯酸酯單體或其衍生物的結構單元係以一般為 0~97 質量%，較佳為 60~95 質量%，尤佳為 70~90 質量%的比例。

【0022】該含不飽合基化合物(m2)必需視該(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)所具有之含官能基之單體的官能基的種類來適當選擇。因此，例如當該(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)所具有之含官能基之單體的官能基為羥基、胺基或取代胺基時，作為含不飽合基化合物(m2)所具有之取代基，較佳為異氰酸酯基或環氧基等，又當官能基為羧基時，作為取代基，較佳為異氰酸酯基、氮丙啶基

(aziridinyl)、環氧基或噁唑啉基，甚而當官能基為環氧基時，作為取代基則較佳為胺基、羧基或氮丙啶基。此類取代基在每分子含不飽合基化合物(m2)中各含有 1 個。

據上述，作為含不飽合基化合物(m2)，可列舉例如甲基丙烯醯氧乙基異氰酸酯、甲基丙烯醯基異氰酸酯、甲基-異丙烯基- α,α -二甲基苯甲基異氰酸酯、烯丙基異氰酸酯；由二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物、與(甲基)丙烯酸羥乙酯的反應所得之丙烯醯基單異氰酸酯化合物；由二異氰酸酯化合物或聚異氰酸酯化合物、多元醇化合物、與(甲基)丙烯酸羥乙酯的反應所得之丙烯醯基單異氰酸酯化合物；(甲基)丙烯酸環氧丙酯；(甲基)丙烯酸、2-(1-氮丙啶基)(甲基)丙烯酸乙酯、2-乙烯基-2-噁唑啉、2-異丙烯基-2-噁唑啉等。

此外，於該含不飽合基化合物(m2)中，依每分子係含有 1~5 個能量線聚合性之碳-碳雙鍵，較佳含有 1~2 個。

【0023】就含不飽合基化合物(m2)而言，按每 100 當量之上述(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)的含官能基之單體，係以一般為 20~100 當量，較佳為 40~95 當量，尤佳為 60~90 當量的比例使用。

【0024】(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)與含不飽合基化合物(m2)的反應可依據官能基與取代基的組合，適當選擇反應溫度、時間、溶媒、觸媒等來進行。

據以上所述，可使(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)中存
在於側鏈的官能基、與含不飽合基化合物(m2)中的取代
基反應，將不飽和基導入至(甲基)丙烯酸系共聚物(m1)
中的側鏈，來得到於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)
丙烯酸酯共聚物。

【0025】於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸
酯共聚物的重量平均分子量(Mw)較佳為 100,000 以
上，更佳為 200,000~2,500,000，而由耐熱性觀點言之，
尤佳為 500,000~1,500,000。本說明書之重量平均分子
量係利用標準聚苯乙烯的分子量，採用膠透層析法(GPC
法)來測定。

【0026】上述硬化型樹脂組成物除該能量線硬化型
共聚物以外，較佳進一步含有光聚合起始劑。透過含有
光聚合起始劑，在形成由能量線硬化型樹脂組成物構成
之樹脂層後使其光硬化之際，可減少聚合硬化時間及光
線照射量而較佳。作為該光聚合起始劑不特別限定，可
列舉例如 1-羥基-環己基-苯基酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基
-丙烷基-1-酮、2-甲基-1-(4-甲基苯硫基)-2-咪啉基丙-1-
酮、2-苯甲基-2-二甲基胺基-1-(4-咪啉基苯基)-1-丁酮、
雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、4-苯基二苯甲
酮、4-苯氧基二苯甲酮、4,4'-二苯基二苯甲酮、4,4'-二
苯氧基二苯甲酮、二苯甲酮、苯乙酮、苯偶姻、苯偶姻
甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻異丁醚、苯
偶姻安息香酸、苯偶姻安息香酸甲酯、苯偶姻二甲基縮
酮、2,4-二乙基噻噸酮、苯甲基二苯基硫化物、四甲基

甲硫碳醯胺(thiuram)單硫化物、偶氮雙異丁腈、苯甲基、二苯甲基、二乙醯基、 β -氯蒽醌、(2,4,6-三甲基苯甲基二苯基)磷氧化物、2-苯并噻唑-N,N-二乙基二硫胺甲酸酯、寡聚{2-羥基-2-甲基-1-[4-(1-丙烯基)苯基]丙酮}、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙-1-酮等。其中，由與所使用之能量線的反應性佳、反應速度最佳、反應進行至樹脂層的深部之觀點而言，較佳使用 1-羥基-環己基-苯基酮。此等可單獨使用或併用 2 種以上。就光聚合起始劑，相對於 100 質量份之能量線硬化型共聚物，係以 0.1~10 質量份，尤為 0.5~5 質量份之範圍的量使用為佳。

【0027】上述硬化型樹脂組成物除上述能量線硬化型共聚物及光聚合起始劑以外，尚可適當含有其他的成分。作為其他的成分，可列舉例如熱塑性樹脂成分、後述之能量線硬化型之單體及/或寡聚物成分、交聯劑、其他的添加劑。

【0028】作為熱塑性樹脂成分，可列舉例如聚丙烯酸酯、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚碳酸酯、聚烯烴等。

【0029】作為交聯劑，可使用與能量線硬化型共聚物等所具有之官能基具反應性的多官能性化合物。作為此類多官能性化合物之實例，可列舉異氰酸酯化合物、環氧化合物、胺化合物、三聚氰胺化合物、氮丙啶化合物、聯氨化合物、醛化合物、噁唑啉化合物、金屬烷氧化物化合物、金屬螯合物化合物、金屬鹽、銨鹽、反應性酚樹脂等。

【0030】作為其他的添加劑，可列舉例如紫外線吸收劑、塑化劑、填充劑、抗氧化劑、賦黏劑、顏料、染料、偶合劑、有機微粒等。

【0031】藉由將此等其他的成分與能量線硬化型樹脂組成物摻混，可改善硬化前之凸部構造的轉印的容易性、硬化後之強度等。

【0032】就以上所列舉之其他的成分的摻混量而言，相對於 100 質量份之能量線硬化型共聚物，其他的成分之合計較佳為 0～50 質量份，尤佳為 1～20 質量份。

【0033】其次，就該能量線硬化型樹脂組成物為 2) 含有不具能量線硬化性之聚合物以及能量線硬化型之單體及/或寡聚物的情況加以說明。於此，本說明書之「聚合物」係指均聚物及共聚物兩者。

【0034】作為不具能量線硬化性之聚合物，可列舉丙烯酸系樹脂、聚砜系樹脂、聚芳酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚酯系樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂、聚烯烴系樹脂、聚醯亞胺系樹脂等。此等當中，作為不具能量線硬化性之聚合物，較佳為丙烯酸系樹脂、聚砜系樹脂、聚丙芳酯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、聚醯亞胺系樹脂。不具能量線硬化性之聚合物可單獨使用 1 種或併用 2 種以上。

【0035】作為該丙烯酸系樹脂，較佳為(甲基)丙烯酸酯共聚物。(甲基)丙烯酸酯共聚物係由衍生自含官能基之單體的結構單元、與衍生自(甲基)丙烯酸酯單體或其衍生物的結構單元所構成。此外，衍生自含官能基之

單體的結構單元及衍生自(甲基)丙烯酸酯單體或其衍生物的結構單元可舉出上述之丙烯酸系共聚物(m1)中所例示者。

【0036】另外作為能量線硬化型之單體及/或寡聚物，可列舉例如新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚胺基甲酸酯寡聚(甲基)丙烯酸酯、聚酯寡聚(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯等。此等能量線硬化型之單體及/或寡聚物可單獨使用1種或併用2種以上。

【0037】不具能量線硬化性之聚合物與能量線硬化型之單體及/或寡聚物的摻混比，係相對於100質量份之不具能量線硬化性之聚合物，能量線硬化型之單體及/或寡聚物較佳為5~200質量份，較佳為10~150質量份，尤佳為25~100質量份。再者，此時亦可摻混前述之光聚合起始劑、交聯劑或其他的添加劑。

【0038】其次，就該能量線硬化型樹脂組成物為3)含有能量線硬化型之單體及/或寡聚物為主成分的情況加以說明。

【0039】作為能量線硬化型之單體及/或寡聚物，可舉出例示作為前述之能量線硬化型單體及/或寡聚物者。此類能量線硬化型之單體及/或寡聚物可單獨使用1種或併用2種以上。再者，此時亦可摻混前述之光聚合起始劑、其他的添加劑。

【0040】樹脂基板 4 的膜厚係考量應予形成之凹部圖案之深度等來決定，較佳為 $1 \sim 100\mu\text{m}$ ，更佳為 $5 \sim 50\mu\text{m}$ 。若膜厚處於此範圍內，得以確保機械強度，且使熱導率充分下降而較佳。

【0041】樹脂基板 4 較佳為具有獨立之多數個凹部 6。透過包含獨立之多數個凹部 6，可使熱導率充分下降而較佳。

【0042】凹部 6 的形狀不特別限定，可列舉例如圓柱狀、角柱狀等柱狀；逆圓錐、逆角錐等逆錐狀；逆角錐台、逆圓錐台等逆錐台狀；溝狀等，亦可為此等之組合。依後述方式使用原版 1 來製作凹部 6 時，樹脂基板 4 之凹部 6 的形狀能以前述之對應該原版 1 的反轉圖案的形式獲得。

舉例來說，當原版 1 的形狀為圓柱狀時，凹部 6 的開口部呈圓形，而原版 1 的形狀為溝狀時，則凹部 6 的開口部呈線狀。

【0043】該凹部 6 之深度較佳為 $5 \sim 10000\text{nm}$ ，更佳為 $10 \sim 10000\text{nm}$ ，再佳為 $50 \sim 300\text{nm}$ 。深度若為 5nm 以上時，由保持獨立之凹部之觀點言乃較佳者；而為 10000nm 以下時，由蒸鍍之熱電轉換材料之塞貝克係數的厚度相依性觀點而言，可充分展現塞貝克係數而較佳。本發明中，凹部 6 之深度係為樹脂基板上表面與凹部之內底部之間的深度。

【0044】又當該凹部 6 的形狀為圓柱狀或溝狀時，該凹部 6 之直徑或溝寬較佳為 $10 \sim 5000\text{nm}$ ，更佳為 10

~ 300nm。凹部 6 之直徑或溝寬若為 10nm 以上時，例如藉由蒸鍍等使熱電半導體材料成膜後，凹部也不會被熱電半導體層堵塞，可保持獨立之凹部而較佳；而為 5000nm 以下時，則能夠確保熱電轉換材料的機械強度，更可望充分降低熱導率而較佳。

【0045】再者，該凹部 6 之排列間隔(相鄰之凹部與凹部的中心間之間隔)較佳為 15~5500nm，更佳為 100~3000nm，再佳為 200~1500nm。間隔若為 15nm 以上時，其較電子的平均自由徑為長，不易成為電子的散射因子，由此可保持電導率而較佳；而為 5500nm 以下時，則其較聲子的平均自由徑為短，容易成為聲子的散射因子，由此熱導率得以降低而較佳。

【0046】於樹脂基板 4 之凹部 6 的占有比例(面積比例=凹部開口部面積的總和/樹脂基板表面的總面積)一般而言為 5~90%，較佳為 10~50%。凹部 6 的占有比例若處於上述範圍內，可望充分降低熱導率而較佳。具體而言，每 1mm² 之樹脂基板 4 係為 0.05~0.9mm² 左右，較佳為 0.1~0.5mm² 左右。

【0047】大致平行於凹部 6 內之壁面的線與直立於樹脂基板上的法線所夾的角度較佳為 ±15° 以內，更佳為 ±10° 以內。與法線所夾的角度若為 ±15° 以內，例如在使 p 型鉍碲化物等的熱電半導體材料成膜時，p 型鉍碲化物不易附著於凹部 6 內部之壁面，由此在可保持絕緣性方面乃較佳者。再者，於該凹部 6 內貫通於樹脂基板 4 之厚度方向的中心線與直立於樹脂基板上的法線所夾的角度可利用 SEM 剖面照片等來測定。

【 0048 】

(熱電半導體層)

第 3 圖表示於本發明所使用之樹脂基板形成由熱電半導體材料所構成之熱電半導體層後之剖面的一例，(a)為於樹脂基板上表面及凹部之內底部存在熱電半導體層的情況；(b)為僅於樹脂基板上表面存在熱電半導體層的情況的剖面圖。

如第 3 圖所示，本發明之熱電轉換材料所使用之熱電半導體層 9 及 10 係由熱電半導體材料構成之層，形成於樹脂基板 4。

形成熱電半導體材料之方法不特別限定。例如可藉由在樹脂基板 4，利用急驟蒸鍍法、真空電弧蒸鍍法、網版印刷、塗布等使熱電半導體材料成膜，形成熱電半導體層，來得到本發明之熱電轉換材料。

為降低熱電轉換材料的熱導率，只要可保持著凹部 6 之內底部 7 的熱電半導體層 9 與樹脂基板 4 上表面 8 的熱電半導體層 10 的絕緣性，則熱電半導體層可如第 3 圖(a)所示，存在於樹脂基板 4 上表面 8 與凹部 6 之內底部 7，又亦可如第 3 圖(b)所示，僅存在於樹脂基板 4 上表面 8 而未存在於凹部 6 之內底部 7。其中，由可保持著內底部 7 與上表面 8 的絕緣性，同時易於形成熱電半導體層之觀點而言，熱電半導體層較佳存在於樹脂基板 4 之上表面 8 與凹部 6 之內底部 7。熱電半導體層 10 的膜厚較佳為 5~5000nm，更佳為 10~1000nm，再佳為 50~250nm。熱電半導體層 10 的膜厚若處於上述範圍內，

以不形成內底部 7 與上表面 8 呈連續的層而能夠保持絕緣性，可形成熱電半導體層，並可減少材料成本而提升生產性方面言之係較佳者。

而且，該凹部 6 之內底部 7 之熱電半導體層 9 的膜厚較佳為 $5 \sim 200\text{nm}$ ，更佳為 $5 \sim 100\text{nm}$ 。內底部 7 之膜厚若處於上述範圍內，則凹部 6 不會被熱電半導體層埋覆，凹部 6 得以保持而較佳。

【0049】作為熱電半導體材料，可採用例如 p 型鉍碲化物、n 型鉍碲化物、 Bi_2Te_3 等鉍-碲系熱電半導體材料、 GeTe 、 PbTe 等碲化物系熱電半導體材料、銻-碲系熱電半導體材料、 ZnSb 、 Zn_3Sb_2 、 Zn_4Sb_3 等鋅-銻系熱電半導體材料、 SiGe 等矽-鍺系熱電半導體材料、 Bi_2Se_3 等鉍亞硒化物系熱電半導體材料、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 、 CrSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 Mg_2Si 等矽化物系熱電半導體材料、氧化物系熱電半導體材料、 FeVAl 、 FeVAlSi 、 FeVTiAl 等惠斯勒 (Heusler) 材料等。

此等當中，基於熱電性能觀點，較佳為 p 型鉍碲化物、n 型鉍碲化物、 Bi_2Te_3 等鉍-碲系熱電半導體材料、 Bi_2Se_3 等三硒化二鉍系熱電半導體材料。

上述 p 型鉍碲化物係載子為正電洞且塞貝克係數為正值者，較佳為 $\text{Bi}_x\text{Te}_3\text{Sb}_{2-x}$ ，此時，就 X 而言較佳為 $0 < X \leq 0.6$ ，更佳為 $0.4 < X \leq 0.6$ 。當 X 大於 0 且為 0.6 以下時，塞貝克係數與電導率增大，得以保持作為 p 型熱電轉換材料的特性而較佳。

【0050】上述 n 型鉍碲化物係載子為電子且塞貝克係數為負值者，較佳為 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ ，此時，就 Y 而言較佳為 $0 < Y \leq 3$ ，更佳為 $0.1 < Y \leq 2.7$ 。當 Y 大於 0 且為 3 以下時，塞貝克係數與電導率增大，得以保持作為 n 型熱電轉換材料的特性而較佳。

【0051】本發明中，熱電半導體材料可單獨使用，惟較佳配成一對來使用。舉例來說，可將複數對以電方式經由電極串聯連接、以熱方式經由陶瓷等絕緣體並聯連接而作為熱電轉換元件，用作發電用及冷卻用。

【0052】

[熱電轉換材料之製造方法]

本發明之熱電轉換材料之製造方法係將熱電半導體材料成膜於具有凹部之基板而成的熱電轉換材料之製造方法，其特徵為，具有：樹脂基板製作步驟，係從具有凸部構造之原版將該凸部構造轉印至由硬化性樹脂組成物所構成的樹脂層並加以硬化而成；及成膜步驟，係在該樹脂基板上使熱電半導體材料成膜而形成熱電半導體層。

若進一步加以詳述，樹脂基板製作步驟較佳包含：樹脂層形成步驟，係藉由硬化型樹脂組成物形成樹脂層；轉印步驟，係將該樹脂層與具有該凸部構造之原版相對向且加壓，而將該原版之該凸部構造轉印至該樹脂層；及凹部形成步驟，係將該樹脂層硬化後，從該原版脫模而形成凹部。

首先，就本發明之製造方法加以說明。

【 0053 】

(1)樹脂基板製作步驟

第 4 圖表示按照本發明之製造方法之基板製作步驟的一例依步驟順序示出的說明圖，(a)之上圖為原版的剖面圖、下圖為於支撐物藉由硬化型樹脂組成物形成樹脂層後的剖面圖；(b)為表示加壓、轉印後之硬化之步驟的剖面圖；(c)為硬化後藉由脫模所得之樹脂基板的剖面圖。

(1)-1 樹脂層形成步驟

形成樹脂層的步驟係如第 4 圖(a)所示，將例如由硬化型樹脂組成物構成之塗布材塗布支撐物 12 上形成樹脂層 13 的步驟。

該支撐物 12 只要是可均勻地形成樹脂層 13，且不會影響熱電轉換材料之電導率的下降、熱導率的增加者，則不特別限制。作為支撐物 12，可列舉例如薄膜、玻璃、矽基板等。再者，依後述方式硬化所得之樹脂基板若具有獨立性，則最終可將支撐物予以剝離。擬將支撐物剝離時，作為撐物體，較佳為在 PET(聚對苯二甲酸乙二酯)等的薄膜面以週知之剝離劑(例如矽氧樹脂)實施過脫模處理的剝離片。此時，樹脂層 13 係形成於作為支撐物 12 之剝離片的脫模處理面側。

作為樹脂層之形成方法，可列舉例如刀式塗布、棒式塗布、唇式塗布(lip coat)、旋轉塗布、輥塗布、浸漬塗布、模頭塗布、凹版塗布等，不特別加以限制。

【 0054 】

(1)-2 轉印步驟

轉印步驟係如第 4 圖 (a) 所示，使 (1)-1 中所得之樹脂層 13 與具有凸部構造之原版 11 相對向且加壓，並如第 4 圖 (b) 所示，將原版 11 之構造轉印至樹脂層 13 而得到具有凹部之樹脂層 15 的步驟。

作為該轉印方法，可使用週知方法。例如，較佳使樹脂層 13 與作為原版 11 之奈米壓印模相對向、靠近後，適當調整壓力等進行加壓，而將原版之凸部構造充分轉印至樹脂層 13。

【 0055 】

(1)-3 凹部形成步驟

凹部形成步驟係如第 4 圖 (b) 所示，將具有經 (1)-2 轉印之凹部的樹脂層 15 硬化，並如第 4 圖 (c) 所示，從原版 11 脫模而形成具有凹部之樹脂基板 16。

作為將樹脂層 15 硬化之方法，具體而言，當硬化型樹脂組成物為能量線硬化型樹脂組成物時，可舉出在上述轉印步驟中使用能量線照射裝置，自原版 11 側或支撐物 12 側對樹脂層 15 照射能量線 14 而將樹脂層 15 硬化之方法。

該能量線不特別限定，可列舉電子線、 γ 射線、紫外線等。在能量線硬化型樹脂組成物中，例如使用光聚合起始劑時，較佳照射由高壓水銀燈等所發出的紫外光以提供指定的能量，將該樹脂層 15 硬化而形成樹脂基板 16。該能量線源不特別限定，可列舉高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、碳弧燈、氙燈等。

【0056】藉由此種樹脂基板製作步驟，即可製作深度、直徑、寬度、其他指定形狀經精密度良好地控制的具有凹部之樹脂基板 16。

【0057】

(2)成膜步驟

成膜步驟係於該樹脂基板製作步驟中所得之樹脂基板 16，使熱電半導體材料成膜而形成熱電半導體層的步驟。於此，作為成膜方法不特別限定，較佳使用急驟蒸鍍法或者真空電弧蒸鍍法。

【0058】

(利用急驟蒸鍍法的成膜)

「急驟蒸鍍法」係指在例如預先加熱至材料的沸點以上的坩堝、或舟型加熱器中連續且逐次少量地供給製成粒狀的成膜材料，並使材料瞬間蒸發而成膜之方法。在此類製程中進行蒸鍍時，由於材料係瞬間蒸發，尤其在蒸鍍由蒸氣壓不同的 2 種以上元素構成的合金時，相較於將作為蒸鍍材料的蒸鍍源固定於加熱器上，進行加熱蒸鍍之蒸鍍法，可更為一定地保持組成比。

又無材料的飛散、未蒸發物的殘留等，可將材料有效加以利用，於製造成本方面亦屬較佳者。此外，在急驟蒸鍍法中，蒸鍍時之材料的直進性較高，在凹部內之壁面處材料不易被蒸鍍掉而更佳。

[實施例]

【0059】接著，對本發明根據實施例進一步詳細加以說明，惟本發明不受此等實例之任何限定。

【0060】實施例、比較例中所製作之熱電轉換材料的熱電性能評定係依以下方法，算出熱導率、塞貝克係數及電導率來進行。

(a)熱導率

熱導率的測定係採用 3ω 法。

(b)塞貝克係數

將製作之試料的一端加熱，使用鎳鉻合金-鋁鎳合金熱電偶測定試料兩端產生的溫度差，並由與熱電偶設置位置鄰接之電極測定熱電動勢。具體而言，係設擬測定溫度差與熱電動勢之試料的兩端間距離為 25mm，使一端保持於 20℃，將另一端按每 1℃ 由 25℃ 加熱至 50℃，測定此時之熱電動勢，由斜率算出貝克係數。且，熱電偶及電極的設置位置係相對於薄膜的中心線位於相互對稱的位置，熱電偶與電極的距離為 1mm。

(c)電導率

對實施例及比較例中製作之熱電轉換材料，利用表面電阻測定裝置(三菱化學公司製、商品名：Loresta GP MCP-T600)，以四端子法測定試料的表面電阻值，算出電導率。

【0061】

(實施例 1)

(1)能量線硬化型樹脂組成物的調製

在乙酸乙酯中聚合 62 質量份之丙烯酸丁酯、10 質量份之甲基丙烯酸甲酯及 28 質量份之丙烯酸 2-羥乙酯，得到具有羥基作為官能基之丙烯酸系共聚物的乙酸乙酯溶

液(固體含量濃度40質量%)。其次，對250質量份之所得丙烯酸系共聚物的乙酸乙酯溶液，添加100質量份之乙酸乙酯、30質量份之屬具有異氰酸酯基作為取代基之含不飽合基化合物的甲基丙烯酸醯氧乙基異氰酸酯(相對於100當量之丙烯酸系共聚物之丙烯酸2-羥乙酯為80.5當量)、與0.12質量份之作為觸媒的二月桂酸二丁基錫，於氮氣環境、室溫下進行聚合24小時，得到於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物。所得之能量線硬化型樹脂的重量平均分子量(M_w)為600,000。

【0062】進而，使3.7質量份之作為光聚合起始劑的1-羥基-環己基-苯基酮(Ciba Specialty Chemicals公司製、商品名：IRGACURE 184)溶解於100質量份之該(甲基)丙烯酸酯共聚物固體含量，將固體含量濃度調製成35質量%作成能量線硬化型樹脂組成物，而製成樹脂層形成用之塗布劑。

【0063】另一方面，作為支撐物，茲準備對聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜(厚度： $38\mu\text{m}$)的單面以矽氧樹脂實施過脫模處理的剝離片(Lintec(股)製、商品名「SP-PET3811」、剝離處理面的表面粗糙度： $R_a=0.016\mu\text{m}$)。

【0064】其次，將該塗布劑利用刀式塗布機塗布於上述剝離片的脫模處理面上，於 90°C 乾燥1分鐘而形成厚度 $10\mu\text{m}$ 的樹脂層。

【0065】

(2)樹脂基板的製作

使該樹脂層與作為具有凸部之原版的奈米壓印模 (NTT-AT 公司製、半定製模「NIM-100UD」、點狀、凸部形狀：圓柱、直徑：100nm、相鄰之凸部的中心間之間隔：1000nm)相對向、靠近、密接後，予以密接以防氣泡進入模與樹脂間，並從剝離片側，使用光罩對準曝光機 (Mikasa 股份有限公司製、型號：MA-10)，照射紫外光達 3.6J。照射後，由該奈米壓印模剝除樹脂層，製得形成於支撐物上之形成有所欲之凹部的樹脂基板。樹脂基板的厚度為 10 μ m。

【0066】

(3)熱電半導體層的形成

在由此所得之樹脂基板上，以急驟蒸鍍法，使作為熱電轉換材料的 p 型鉍碲化物 ($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$) 成膜而形成熱電半導體層，製得實施例 1 之熱電轉換材料。

第 5 圖 (a)為表示本發明之實施例 1 中所得之熱電轉換材料的平面的 SEM 照片。如第 5 圖 (a)所示，可知樹脂基板具有獨立之多數個圓柱狀的凹部。成膜之熱電半導體層 ($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$)之樹脂基板表面的膜厚為 100nm。將熱電性能評定結果示於表 1。

【0067】

(實施例 2)

除使用奈米壓印模 (NTT-AT 公司製、半定製模「NIM-150UL」、線狀、凸部形狀：線狀、線寬：150nm、線的中心間之間隔：1000nm)作為原版以外，係與實施例

1同樣地製作熱電轉換材料。第5圖(b)為表示本發明之實施例2中所得之熱電轉換材料的平面的SEM照片。如第5圖(b)所示，可知樹脂基板具有獨立之多數個溝狀的凹部。樹脂基板的厚度為 $10\mu\text{m}$ 、成膜之熱電半導體層($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$)之樹脂基板表面的膜厚為 200nm 。

【0068】

(實施例 3)

除使用奈米壓印模(NTT-AT公司製、「NIM-PH350」、圖案混合形狀、凸部形狀：圓柱及線狀、凸部寬度：直徑 650nm 及線寬 350nm 、相鄰之凸部的中心間之間隔： 1000nm)作為原版以外，係與實施例1同樣地製作熱電轉換材料。第6圖(a)及(b)為表示本發明之實施例3中所得之熱電轉換材料的平面的SEM照片。如第6圖(a)及(b)所示，可知樹脂基板具有獨立之多數個圓柱狀的凹部(第6圖(a))及溝狀的凹部(第6圖(b))。樹脂基板的厚度為 $10\mu\text{m}$ 、樹脂基板表面之熱電半導體層($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$)之樹脂基板表面的膜厚為 100nm 。

【0069】

(實施例 4)

除使用下述之能量線硬化型樹脂組成物作為能量線硬化型樹脂組成物以外，係與實施例1同樣地製作熱電轉換材料。樹脂基板的厚度為 $10\mu\text{m}$ 、樹脂基板表面之熱電半導體層($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$)的膜厚為 100nm 。

(能量線硬化型樹脂組成物的調製)

將 95 質量份之丙烯酸丁酯、5 質量份之丙烯酸 2-
羥乙酯、及 0.1 質量份之作為起始劑的偶氮雙異丁腈添
加至 175 質量份之乙酸乙酯與 25 質量份之甲苯的混合溶
媒中，並於 65℃攪拌 17 小時，由此得到重量平均分子量
68 萬(分子量分布=5.3、分子量 200 萬以上之成分佔 12.2
質量%)的丙烯酸酯共聚物溶液。對其添加乙酸乙酯予以
調製成濃度 30%。

接著，對 100 質量份之上述得到的丙烯酸酯共聚
物，添加 15 質量份之具有碳酸酯結構之能量線硬化性寡
聚物(日本合成化學公司製、紫光 UV-3210EA、重量平均
分子量 10,000)、1.5 質量份之 1-羥基環己基苯基酮(Ciba
Specialty Chemicals 公司製、商品名：IRGACURE 184)、
0.5 質量份之作為交聯劑的 XDI 系聚異氰酸酯化合物(綜
研化學公司製 TD-75)，並對其添加乙酸乙酯予以調製成
濃度 35%作成能量線硬化型樹脂組成物，而製成樹脂層
形成用之塗布劑。

【0070】

(實施例 5)

除使用下述之能量線硬化型樹脂組成物作為能量線
硬化型樹脂組成物以外，係與實施例 1 同樣地製作熱電轉
換材料。樹脂基板的厚度為 10 μ m、樹脂基板表面之熱電
半導體層(Bi_{0.4}Te₃Sb_{1.6})的膜厚為 100nm。

(能量線硬化型樹脂組成物的調製)

將 100 質量份之作為不具能量線硬化性之聚合物的
聚醚砜系樹脂(BASF 公司製 ULTRASON E 2010)小片溶

解於二氯甲烷以調製 15 質量%溶液，接著添加 163 質量份之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製 ADCP)、3.9 質量份之(2,4,6-三甲基苯甲醯基)二苯基膦氧化物(BASF 公司製 DAROCURE TPO)作成能量線硬化型樹脂組成物，而製成樹脂層形成用之塗布劑。

【0071】

(實施例 6)

除使用下述之能量線硬化型樹脂組成物作為能量線硬化型樹脂組成物以外，係與實施例 1 同樣地製作熱電轉換材料。樹脂基板的厚度為 $10\mu\text{m}$ 、樹脂基板表面之 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$ 的膜厚為 100nm 。

(能量線硬化型樹脂組成物的調製)

將含有作為不具能量線硬化性之聚合物的聚醯亞胺的溶液(日產化學股份有限公司製 Sunever 150)用丁基賽路蘇加以稀釋來調製 15 質量%溶液，並相對於 100 質量份之聚醯亞胺，添加 163 質量份之三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化學工業公司製 ADCP)、3.9 質量份之(2,4,6-三甲基苯甲醯基)二苯基膦氧化物[BASF 公司製、DAROCURE TPO]作成能量線硬化型樹脂組成物，而製成樹脂層形成用之塗布劑。

【0072】

(比較例 1)

除在實施例 1 中，未使用奈米壓印模，使樹脂層硬化來製作不具凹部之樹脂基板，並使用該樹脂基板以外，係與實施例 1 同樣地在樹脂基板上急驟蒸鍍 $\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$

合金而形成熱電半導體層，製作出熱電轉換材料。樹脂基板的厚度為 $10\mu\text{m}$ 、熱電半導體層($\text{Bi}_{0.4}\text{Te}_3\text{Sb}_{1.6}$)之樹脂基板表面的膜厚為 100nm 。

將熱電性能評定結果示於表 1。

【0073】表 1

	樹脂基板之奈米構造					熱電性能評定					
	模的種類	凹部的形狀	凹部之深度 (nm)	凹部之寬度 (nm)	凹部之排列間隔 (nm)	於樹脂基板之 凹部的比例 (%)	熱電半導體 層的膜厚 (nm)	電導率 (S/cm)	塞貝克係數 ($\mu\text{V/K}$)	熱導率 ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	ZT (T:3000K)
實施例 1	100nm 點狀	圓柱狀	100	100	1000	33	100	160	150	0.26	0.41
實施例 2	150nm 線與空間	溝狀	150	150	1000	35	200	150	180	0.58	0.25
實施例 3	圖案混合	圓柱狀及 溝狀	650/350 (圓柱/溝狀)	650/350 (圓柱/溝狀)	1000	25	100	150	160	0.78	0.15
實施例 4	100nm 點狀	圓柱狀	100	100	1000	33	100	150	150	0.26	0.39
實施例 5	100nm 點狀	圓柱狀	100	100	1000	33	100	155	150	0.26	0.40
實施例 6	100nm 點狀	圓柱狀	100	100	1000	33	100	158	150	0.26	0.41
比較例 1	無奈米構造	-	-	-	-	0	100	150	100	2	0.02

【0074】實施例 1~6 之熱電轉換材料相較於使用未形成有凹部之樹脂基板的比較例 1 之熱電轉換材料，其熱導率大幅下降，無因次熱電優值 ZT 可獲得較高值。

[產業上可利用性]

【0075】本發明之熱電轉換材料可作成供進行熱與電的相互能量轉換的熱電轉換元件安裝於模組而利用。具體而言，由於其為高效率的熱電轉換材料，可考量予以應用於將來自工廠或廢棄物燃燒爐、水泥燃燒爐等的各種燃燒爐的放熱、汽車的燃燒氣體放熱及電子機器的放熱轉換為電力之用途。

【符號說明】

【0076】

- 1、11 原版(奈米壓印模)
- 2 基材
- 3 凸部構造(原版之凹凸)
- 4、16 樹脂基板
- 5、12 支撐物
- 6 凹部
- 7 內底部
- 8 樹脂基板上表面
- 9 熱電半導體層(內底部上)
- 10 熱電半導體層(基板上表面上)
- 13 樹脂層
- 14 能量線
- 15 樹脂層(轉印後)

申請專利範圍

105年11月29日修正(本)

1. 一種熱電轉換材料，其特徵為：其係於具有從柱狀、逆錐狀及逆錐台狀所選出之至少 1 種凹部的樹脂基板上形成有由熱電半導體材料構成之熱電半導體層之熱電轉換材料，

該樹脂基板係將由硬化型樹脂組成物構成之樹脂層硬化而成者，

該熱電半導體層存在於該樹脂基板上表面及該凹部之內底部，

該樹脂基板上表面之熱電半導體層與該凹部之內底部之熱電半導體層不形成連續層。

2. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該硬化型樹脂組成物為能量線硬化型樹脂組成物。
3. 如請求項 2 之熱電轉換材料，其中該樹脂基板係藉由使具有凸部構造之原版與由該能量線硬化型樹脂組成物所構成之樹脂層相對向且加壓、並照射能量線，使其硬化而得。
4. 如請求項 2 或 3 之熱電轉換材料，其中該能量線硬化型樹脂組成物係含有於側鏈具有能量線硬化性基之(甲基)丙烯酸酯共聚物。
5. 如請求項 2 或 3 之熱電轉換材料，其中該能量線硬化型樹脂組成物係含有不具能量線硬化性之聚合物以及能量線硬化型之單體及/或寡聚物。
6. 如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該樹脂基板之膜厚為 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

- 7.如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該樹脂基板係具有獨立之多數個凹部。
- 8.如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該凹部的形狀係為圓柱狀。
- 9.如請求項 8 之熱電轉換材料，其中該凹部之深度為 5 ~ 10000nm，該凹部之直徑為 10 ~ 5000nm，以及相鄰之凹部的中心間之間隔為 15 ~ 5500nm。
- 10.如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體層是存在於該樹脂基板上表面及該凹部之內底部，且該凹部之內底部的熱電半導體層與該上表面的熱電半導體層保持著絕緣性。
- 11.如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體層之膜厚為 10 ~ 5000nm。
- 12.如請求項 1 之熱電轉換材料，其中該熱電半導體材料係鉍-碲系熱電半導體材料或三碲化二鉍系熱電半導體材料。
- 13.一種熱電轉換材料之製造方法，其特徵為：其係將熱電半導體層成膜於具有從柱狀、逆錐狀及逆錐台狀所選出之至少 1 種凹部之樹脂基板而成的熱電轉換材料之製造方法，具有：

樹脂基板製作步驟，係從具有凸部構造之原版將該凸部構造轉印至由硬化性樹脂組成物所構成的樹脂層並加以硬化而成；及

成膜步驟，係在該樹脂基板上使熱電半導體材料成膜而形成熱電半導體層，

該熱電半導體層存在於該樹脂基板上表面及該凹部之內底部，

該樹脂基板上表面之熱電半導體層與該凹部之內底部之熱電半導體層不形成連續層。

14.如請求項 13 之熱電轉換材料之製造方法，其中該樹脂基板製作步驟係包含：

樹脂層形成步驟，係藉由該硬化型樹脂組成物形成樹脂層；

轉印步驟，係將該樹脂層與該原版相對向且加壓，而將該原版之該凸部構造轉印至該樹脂層；及

凹部形成步驟，係在將該樹脂層硬化之後，從該原版脫模而形成凹部。

15.如請求項 13 之熱電轉換材料之製造方法，其中該成膜步驟係利用急驟蒸鍍法者。