

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3588355号
(P3588355)

(45) 発行日 平成16年11月10日(2004.11.10)

(24) 登録日 平成16年8月20日(2004.8.20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I
HO 1 L 35/32	HO 1 L 35/32 Z
HO 1 L 23/38	HO 1 L 23/38
HO 1 L 35/16	HO 1 L 35/16
HO 2 N 11/00	HO 2 N 11/00 A

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2002-156287 (P2002-156287)	(73) 特許権者 000006633 京セラ株式会社 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町 6 番地
(22) 出願日 平成14年5月29日 (2002.5.29)	
(65) 公開番号 特開2003-347607 (P2003-347607A)	(72) 発明者 田中 広一 鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株 式会社総合研究所内
(43) 公開日 平成15年12月5日 (2003.12.5)	
審査請求日 平成15年5月12日 (2003.5.12)	審査官 小野田 誠
	(56) 参考文献 特開 2001-060726 (JP, A)) 特開 2001-210878 (JP, A))
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換モジュール用基板及び熱電変換モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の熱電変換素子を実装し、電氣的に接続するための配線導体を主面に形成してなる絶縁基板であって、該絶縁基板の線膨張係数が $4 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上、前記絶縁基板の強度が 200 MPa 以上、前記配線導体間の平均距離に対する配線導体の長辺の比が 1.5 以下であることを特徴とする熱電変換モジュール用基板。

【請求項 2】

前記絶縁基板の主面の面積に対する前記配線導体の占有する面積の割合が $50 \sim 85 \%$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換モジュール用基板。

【請求項 3】

前記絶縁基板が、アルミナ、窒化アルミニウムのうち少なくとも 1 種を主成分とする焼結体からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の熱電変換モジュール用基板。

【請求項 4】

前記配線導体が Cu、Al、Au、Pt、Ni 及び W のうち少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の熱電変換モジュール用基板。

【請求項 5】

対向する一対の絶縁基板と、該一対の絶縁基板に挟持されるように設けられ、複数配列された熱電変換素子と、該複数の熱電変換素子間を電氣的に接続するために前記一対の絶縁基板の表面に設けられた配線導体と、前記絶縁基板上に設けられ、該配線導体と電氣的に連結された外部接続端子とを具備する熱電変換モジュールにおいて、前記一対の絶縁基板

の少なくとも一方が、請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の熱電変換モジュール用基板であることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項 6】

前記熱電変換モジュールの熱電変換素子が、Bi、Te、Se 及び Sb 元素のうち少なくとも 2 種の元素からなることを特徴とする請求項 5 記載の熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、温度制御用、保冷用として好適に使用される熱電変換モジュールに使用される絶縁基板およびそれを用いた熱電変換モジュール用基板及び熱電変換モジュールに関する。 10

【0002】

【従来技術】

ペルチェ効果を利用した熱電変換モジュールは、構造が簡単で、取り扱いが容易でありかつ、安定な特性を維持することが出来るため、広範囲にわたる利用が注目されている。特に、局所冷却ができ、室温付近の精密な温度制御が可能であるため、半導体レーザーや光集積回路等に代表される一定温度に精密制御される装置や小型冷蔵庫等に利用されている。

【0003】

このような熱電変換モジュールは、例えば図 1 に示したように、絶縁基板 2、6 の表面に、それぞれ配線導体 3 a、3 b が形成され、N 型熱電変換素子 5 a と P 型熱電変換素子 5 b からなる複数の熱電変換素子 5 が挟持されるように、半田で接合されている。 20

【0004】

これらの N 型熱電変換素子 5 a 及び P 型熱電変換素子 5 b は、電氣的に直列になるように配線導体 3 a、3 b で接続され、さらに外部接続端子 4 に接続しており、半田 8 によって外部接続端子 4 に固定された外部配線 7 を通じて、外部から熱電素子 5 に電力が供給される。

【0005】

上記の配線導体 3 a、3 b には銅電極が用いられるが、熱電変換素子 5 との半田接合を強固なものとするため、熱電変換素子 5 と半田の濡れ性を改善し、半田成分の拡散を防止するため、銅電極表面に金メッキを施したり、熱電変換素子 5 の接続面には Ni メッキ及び金メッキ等を施し、密着性と半田との濡れ性を改善していても良い。 30

【0006】

従来、熱電変換モジュールの冷却面と放熱面が最大温度差になるときの電流値 (I_{max}) の通電を ON/OFF させる出力サイクル試験や温度サイクル試験において、熱応力によって、絶縁基板 2 と配線導体 3 の接合部分において破損するという問題があった。

【0007】

最大温度差の状態では、熱電変換モジュールの低温側基板と高温側基板との温度差及び熱膨張率の差によって寸法差が大きくなり、中心から外側になるほど熱電変換素子の接合部に生ずる引っ張り応力が大きくなる。

【0008】

この引っ張り応力は、熱電変換モジュールの組み込み圧縮応力によって緩和されているが、片側が急激に冷却された場合、絶縁基板、配線導体、半田層、熱電変換素子の熱膨張率が異なるため、夫々の接合界面において、破壊、亀裂が生じ、特性低下の原因となっていた。 40

【0009】

また高温側基板では基板とその表面に形成した配線導体の熱膨張率が異なるために、基板と配線導体の接合部に繰り返し応力が発生し、接合界面のクラック、剥がれを発生させることがあった。

【0010】

このため、接合面の構成および厚みを改善し、接合界面の機械的強度を向上させる事が知 50

られている。例えば、熱電変換素子の電極端面に施すニッケルメッキ層の厚さ t を、熱電変換素子断面の1片の長さを b としたとき、 $b/t \leq 100$ を満たすように厚くすることによって、接合界面の機械的強度を向上させることが特開平4-249385号公報に記載されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平4-249385号公報に記載の熱電変換モジュールは、メッキ強度を向上させる効果はあるものの、根本的に接合面の熱応力を緩和するものではなく、対策としては不十分であった。

【0012】

したがって、本発明は、絶縁基板と配線導体との接合部の破壊するのを防ぎ、長期信頼性に優れた熱電変換モジュール用配線基板及び熱電変換モジュールを提供することを目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明は、配線導体間の間隔に対する配線導体の長さを小さくすることにより、電極と絶縁基板の熱膨張率の差に起因する伸びの差を小さくし、絶縁基板と配線導体の接合部に発生する応力を低減し、破壊を防止することができるという知見に基づくものである。

【0014】

即ち、本発明の熱電変換モジュール用基板は、複数の熱電変換素子を実装し、電氣的に接続するための配線導体を主面に形成してなる絶縁基板であって、該絶縁基板の線膨張係数が $4 \times 10^{-6} / K$ 以上、前記絶縁基板の強度が200MPa以上、前記配線導体間の平均距離に対する配線導体の長辺の比が15以下であることを特徴とする。

【0015】

また、前記絶縁基板の主面の面積に対する前記配線導体の占有する面積の割合が50～85%であることが好ましい。これにより絶縁基板と配線導体の熱膨張差によって発生する接合部の応力を低減し、破損を低減することができる。

【0017】

また、前記絶縁基板が、アルミナ、窒化アルミニウムのうち少なくとも1種を主成分とする焼結体からなることが好ましい。これによって、良好な素子保持性、熱伝導性、耐振動、衝撃性、絶縁性が期待できる。

【0018】

さらに、前記配線導体がCu、Al、Au、Pt、Ni及びWのうち少なくとも1種からなることが好ましい。これにより、接合部の破損をさらに低減することができる。

【0019】

また、本発明の熱電変換モジュールは、対向する一对の絶縁基板と、該一对の絶縁基板に挟持されるように設けられ、複数配列された熱電変換素子と、該複数の熱電変換素子間を電氣的に接続するために前記一对の絶縁基板の表面に設けられた配線導体と、前記絶縁基板上に設けられ、該配線導体と電氣的に連結された外部接続端子とを具備する熱電変換モジュールにおいて、前記一对の絶縁基板の少なくとも一方が、本発明の熱電変換モジュール用基板であることを特徴とする。これにより、高信頼性で、長寿命の熱電変換モジュールを提供することができる。

【0020】

特に、前記熱電変換モジュールの熱電変換素子が、Bi、Te、Se及びSb元素のうち少なくとも2種の元素からなることが好ましい。これによって、常温付近において優れた熱電変換性能を得ることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】

本発明の熱電変換モジュール用基板は、複数の熱電変換素子を実装し、電氣的に接続するための配線導体を主面に形成してなる絶縁基板である。例えば、図2は、熱電モジュール

10

20

30

40

50

を示した図 1 の平面図であり、一部の絶縁基板を除去して内部が見えるように描かれている。

【0022】

この図によれば、絶縁基板 12 の主面に配線導体 13a が設けられ、さらにその上に N 型熱電変換素子 15a 及び P 型熱電変換素子 15b が設けられている。なお、これらの熱電変換素子 5 と絶縁基板 16 との間にも、図示はしていないが、配線導体が設けられ、N 型熱電変換素子 15a 及び P 型熱電変換素子 15b が電氣的に直列に接続している。

【0023】

本発明の熱電変換モジュール用基板は、図 2 における絶縁基板 12 とその主面に設けられた配線導体 13a からなり、配線導体 13a の線膨張係数が $4 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上であることが重要である。線膨張係数が $4 \times 10^{-6} / \text{K}$ より小さい場合、絶縁基板 12 と配線導体 13a との熱膨張率の差が大きくなるため、150～320℃で半田付け後に冷却すると、絶縁基板 12 と配線導体 13a との接合部に過大な応力が発生し、クラックや剥離が発生する。また長期の高温環境下、あるいは温度変動環境下での使用によっても絶縁基板 12 と配線導体 13a との接合部に過大な応力が発生し、クラックや剥離が発生する。

10

【0024】

この絶縁基板 12 と配線導体 13a の接合部に生じる応力を低減し、さらに信頼性を高めるため、絶縁基板 12 の熱膨張係数は、特に $4.5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上、好ましくは $5 \times 10^{-6} / \text{K}$ 以上であることが好ましい。また、その上限は、熱膨張係数の差を小さくするため、 $10 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、特に $9 \times 10^{-6} / \text{K}$ が好ましい。

20

【0025】

また、本発明によれば、前記配線導体間の距離に対する配線導体の長辺の比が 1.5 以下であることが重要である。即ち、図 2 の一部を拡大した図 3 によれば、絶縁基板 22 の主面に設けられた配線導体 23a の上に N 型熱電変換素子 25a と P 型熱電変換素子 25b とが配列して搭載することができ、この時、配線導体 23a の長辺 L と配線導体間の平均距離 D が、 $L/D \leq 1.5$ の関係を満足することを意味する。 $L/D > 1.5$ である場合には、基板と配線導体との膨張率差が大きく異なるため、絶縁基板と配線導体との接合部に過大な応力が発生し、クラックや剥離が発生する。

【0026】

この絶縁基板と配線導体の接合部に生じる応力を低減し、さらに信頼性を高めるため、L と D との関係は、特に $L/D \leq 1.4$ 、好ましくは $L/D \leq 1.3$ であることが望ましい。

30

【0027】

なお、図 3 のように、配線導体間の平均距離 D が、横と縦とで異なる場合、横の平均距離 D_1 と縦の平均距離 D_2 とを平均して D を算出すれば良い。

【0028】

また、配線導体及び熱電変換素子が設けられた絶縁基板の主面において、配線導体の占める面積が主面の大きさの 50～85% であることが好ましい。配線導体の占有率を上記の範囲に設定することにより、絶縁基板の単位面積当りの冷熱効率を低下させることなく、熱膨張の差に起因する発生応力を低減して基板と配線導体との接合部に発生するクラックや剥離を抑制できる。

40

【0029】

さらに、発生する応力を低減するため、上記配線導体の面積占有率の上限を、特に 80%、更には 75% とすることが好ましく、また、絶縁基板の単位面積当りの冷熱効率を高めるため、配線導体の面積占有率の下限を、特に 55%、更には 60% とすることが好ましい。

【0030】

絶縁基板の強度は、200MPa 以上、特に 250MPa 以上にすることが好ましく、これにより、応力集中が起こっても基板の破損を防止する効果を高め、より高い信頼性を得ることができる。

【0031】

50

絶縁基板は、耐振動、衝撃性、配線導体の密着強度を大きく、また、冷却面と放熱面の熱抵抗を小さくすることから、アルミナ、窒化アルミニウム、窒化珪素、炭化珪素が強度及び熱伝導性などの理由から好適に使用される。特にコストの点からアルミナを、熱伝導率の点で窒化アルミニウムを、衝撃性や強度の点で窒化珪素を好適に使用できる。

【0032】

なお、本発明の絶縁基板は、公知の粉体プロセス及び焼結方法によって作製することができる。

【0033】

本発明の熱電変換素子は、Bi、Sb、Te、Seのうち少なくとも2種を含むことが好ましい。このような材料は性能指数に優れ、特に、 A_2B_3 型金属間化合物であることが好ましく、例えばAがBi及び／又はSb、BがTe及び／又はSeからなる半導体結晶であって、組成比B/Aが1.4～1.6であることが、室温における性能指数を高めるために好ましい。 10

【0034】

また、金属間化合物を効率よく半導体化するために、不純物をドーパントとして添加することができる。例えば、原料粉末にI、Cl及びBr等のハロゲン元素を含む化合物を含有せしめることにより、N型半導体を製造することができる。例えば、AgI粉末、CuBr粉末、SbI₃粉末、SbCl₃粉末、SbBr₃粉末、HgBr₂粉末等を単独または複数加えることにより、金属間化合物半導体中のキャリア濃度を調整することができ、その結果、性能指数を高めることが可能となる。上記のハロゲン元素は、効率的な半導体化の点で、0.01～5重量%、特に0.05～4重量%の割合で含むことが好ましい。 20

【0035】

さらに、P型半導体を製造する場合には、キャリア濃度調整のためにTeを添加することができ、N型半導体と同様に、性能指数を高めることができる。これにより、常温付近において良好な冷熱性能が得られる。

【0036】

また配線導体がCu、Al、Au、Pt、Ni及びWのうち少なくとも1種からなることが望ましい。これにより良好な電気伝導性および密着強度が得られ、性能、信頼性に優れたモジュールが提供できる。 30

【0037】

本発明の熱電変換モジュールは、図1のように、絶縁基板2、6の上に配線導体3a、3bを形成し、配線導体3aと接続するように絶縁基板2、6で上記の熱電変換素子5を挟持する。この熱電変換素子5は、N型熱電変換素子(5a)及びP型熱電変換素子(5b)からなり、配線導体3a、3bによりP、N、P、Nの順に交互に且つ電氣的に直列に接続される。さらに、配線導体3a、3bは外部接続端子4に接続し、外部から動作電源を供給する。

【0038】

このような構成にすることにより、温度制御に好適に応用される熱電変換モジュールを作製することができ、これによって、長寿命で、特性が安定した熱電変換モジュールが実現できる。 40

【0039】

本発明は、絶縁基板の少なくとも一方が上記熱電変換素子であることが重要である。即ち、本発明の絶縁基板の表面に熱電変換素子をP型、N型交互に複数対直列に配列し、これを配線導体を用いて電氣的に接続してモジュール化し、温度制御に好適に応用される熱電変換モジュールを作製することができる。

【0040】

上記の絶縁基板を用いた熱電変換モジュールは、熱電変換素子と配線導体との接合界面の破壊を防ぎ、長期信頼性に優れるため、半導体レーザや光集積回路などの恒温化、小型冷 50

蔵庫として好適に使用することができる。

【0041】

【実施例】

出発原料には、純度99.99%以上のビスマス、テルル、およびセレンをn型として $\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$ となるように秤量し、これらの混合粉末をそれぞれパイレックス(R)ガラス管に真空封入しロッキング炉にて溶融・攪拌後冷却することにより熱電半導体材料インゴットを作製した。

【0042】

その後スタンプミルを用いて粗粉碎し、得られた粗粉碎原料に対して、 SbI_3 及び HgBr_2 をそれぞれ0.1質量%ずつ加えて再度パイレックス(R)ガラス管に真空封入し、溶融・攪拌後、一端から徐々に冷却、固化させた。 10

【0043】

冷却後ガラス管から取り出し、スライスした。このようにして得られたウエハーを無電解メッキ法にて、 $10\mu\text{m}$ のNi層及び $0.5\mu\text{m}$ のAu層を形成した。その後、1mm角にダイシングし、熱電変換素子とした。

【0044】

得られた熱電変換素子の線膨張係数 α を、TMAを用いて $-100\sim 400^\circ\text{C}$ で測定した。

【0045】

絶縁基板は、テープ成形法、プレス法、鋳込み法、排泥法などの成形法、常圧焼成、加圧焼成、HIP焼成、ホットプレス焼成などの焼成法などのアルミナ、窒化アルミを製造する通常の製造方法で作製できる。配線導体の形成は、メタライズ法、メッキ法などの常法が適応できる。 20

【0046】

このようにして得られた絶縁基板の配線導体上に、半田ペーストを印刷し、その上に素子を並べ、絶縁基板の反対面から過熱し、素子を固定する。素子の数は、N型熱電変換素子及びP型熱電変換素子を同数ずつ、合計で表1に素子数として示す数だけ用いた。

【0047】

同様にしてもう一面の絶縁基板と素子を固定してサーモジュールが得られる。リード線は、1面の絶縁基板接合と同時に接合してもよく、また両面の絶縁基板を接合した後に接合しても構わない。配線導体の密着強度は、配線導体にリード線を半田接合し、引っ張って強度を測定する。 30

【0048】

作製した熱電変換モジュールにおいて、絶縁基板の寸法、配線導体の長辺L、配線導体間の平均距離D及び電極面積を測定し、電極占有率Sを算出した。

【0049】

次に、熱電変換モジュールの信頼試験を行った。即ち、電圧を1.5分間印加(ON)した後、印加電圧を停止して(OFF)4.5分保持するON-OFFの通電サイクル試験(5000サイクル)を行った後に外観検査及び抵抗変化(ΔR)を交流4端子法により測定し、 ΔR が5%を超えるものはNGとした。 40

【0050】

【表1】

試料 No.	材料										製造条件				特性				
	N型材料					P型材料					高さ の差 μm	加工素 子幅 mm	歩留まり		熱電素 子数 対	モジュール性能		信頼性試験	
	製 法	方 法	形 状	断面積 mm ²	粒径 μm	製 法	方 法	形 状	断面積 mm ²	粒径 μm			N型 %	P型 %		ΔT ℃	Qc W	ΔΔT %	ΔR %
1	M	C	SQ	50	SC	S	SPS	SQ	200	3	5	0.65	97	99	31	73	5.1	1	0.2
2	M	C	SQ	70	SC	S	SPS	SQ	200	3	4	0.65	95	99	31	73	5	1	0.2
3	M	C	SQ	100	SC	S	SPS	SQ	200	3	4	0.65	90	99	31	73	5.2	1	0.3
* 4	M	C	SQ	130	SC	S	SPS	SQ	200	3	8	0.65	45	99	31	71	4.9	1	0.3
* 5	M	C	SQ	200	SC	S	SPS	SQ	200	3	8	0.65	23	99	31	71	4.8	1	0.3
* 6	M	C	SQ	300	SC	S	SPS	SQ	200	3	2	0.65	5	99	31	71	4.5	1	0.4
* 7	M	B	R	100	150	S	SPS	SQ	200	3	6	0.65	90	99	31	67	4	1	0.4
8	M	B	R	100	200	S	SPS	SQ	200	3	2	0.65	85	99	31	70	4.5	1	0.4
9	M	B	R	100	500	S	SPS	SQ	200	3	4	0.65	81	99	31	71	4.7	1	0.4
10	M	B	R	100	SC	S	SPS	SQ	200	3	2	0.65	76	99	31	73	4.9	1	0.4
11	M	Z	R	100	SC	S	SPS	SQ	200	3	3	0.65	85	99	31	72	4.8	1	0.4
* 12	S	HP	SQ	100	33	S	SPS	SQ	200	3	4	0.65	95	99	31	65	3.7	1	0.4
* 13	S	HP	SQ	100	77	S	SPS	SQ	200	3	1	0.65	92	99	31	66	3.7	1	0.4
* 14	S	HP	SQ	100	130	S	SPS	SQ	200	3	3	0.65	91	99	31	66	3.8	1	0.4
15	M	C	SQ	0.71	SC	S	SPS	SQ	200	3	6	0.84	99	99	37	73	14.5	1	0.2
16	M	C	SQ	0.49	SC	S	SPS	SQ	200	3	6	0.7	99	99	47	73	11.8	1	0.2
17	M	C	SQ	0.42	SC	S	SPS	SQ	200	3	3	0.65	99	99	31	73	5.1	1	0.2
18	M	C	SQ	100	SC	S	HP	SQ	200	33	2	0.65	92	98	31	73	4.9	1	0.3
19	M	C	SQ	100	SC	S	HP	SQ	200	75	7	0.65	90	97	31	72	4.9	2	0.7
* 20	M	C	SQ	100	SC	S	HP	SQ	200	130	6	0.65	92	92	31	72	4.9	5	3.2
* 21	M	C	SQ	100	SC	M	C	SQ	100	SC	6	0.65	92	32	31	73	5.1	9	5.1
* 22	M	C	SQ	100	SC	M	C	SQ	200	SC	7	0.65	92	5	31	72	5	9	5.2
23	M	C	SQ	0.42	SC	S	SPS	SQ	200	3	12	0.65	99	99	31	73	5.1	1	0.3
24	M	C	SQ	0.42	SC	S	SPS	SQ	200	3	17	0.65	99	99	31	72	4.9	1	0.4
25	M	C	SQ	0.42	SC	S	SPS	SQ	200	3	22	0.65	99	99	31	69	4.6	1	0.8

* は本発明の範囲外の試料を示す。

製法 方法 形状 粒径
M: 溶製法 C: 引き上げ法 SQ: 正方形 SC: 単結晶
S: 焼結法 B: プリッジマン法 R: 長方形
Z: ゾーンメルト法
SPS: 放電プラズマ焼結法
HIP: ホットプレス法

【0051】

本発明の範囲の試料No. 1～2、4～6、8～10、12～13、15～20は、信頼性試験後の外観も良好で、試験前後の抵抗変化 ΔR も4.5%以下で、良好な耐久性を示した。

【0052】

一方、 $L/D > 15$ で本発明の範囲外の試料No. 3、7、11、14は信頼性試験後の電極剥がれが確認され、抵抗変化 ΔR も5%を超え、劣化が大きかった。

【0053】

【発明の効果】

絶縁基板と配線導体との線膨張係数の差を低減するとともに、配線導体間の間隔Dに対する配線導体の長さLを小さくする($L/D \leq 15$)ことにより、絶縁基板と配線導体の接合部に発生する応力を低減し、破壊を防止することができる。

【0054】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の熱電変換モジュールを示す斜視図である。

【図2】熱電変換モジュールを示す一部を示す平面図である。

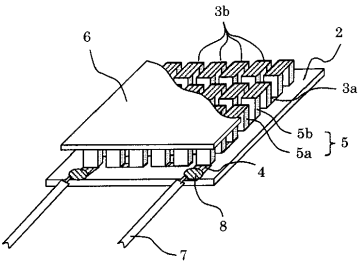
【図3】熱電変換モジュールの一部を示す平面図である。

【符号の説明】

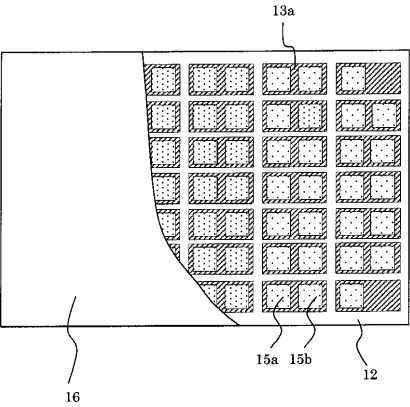
- 2、6、12、16、22・・・絶縁基板
- 3a、3b、13a、23a・・・配線導体
- 4・・・外部接続端子
- 5・・・熱電変換素子
- 5a、15a、25a・・・N型熱電変換素子
- 5b、15b、25b・・・P型熱電変換素子
- 7・・・外部配線

8 . . . 半田

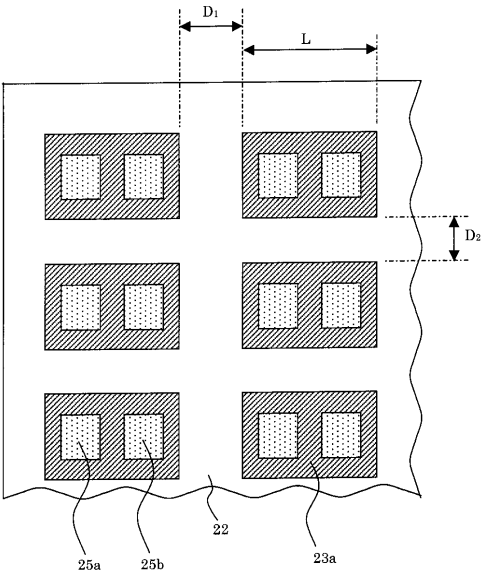
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01L 35/32

H01L 23/38

H01L 35/16

H02N 11/00