



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116391458 A

(43) 申请公布日 2023. 07. 04

(21) 申请号 202180073854.0

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

(22) 申请日 2021.10.28

11105

专利代理师 王利波

(30) 优先权数据

2020-182610 2020.10.30 JP

(51) Int.Cl.

H10N 10/01 (2023.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H10N 10/82 (2023.01)

2023.04.27

H10N 10/10 (2023.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/039751 2021.10.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/092178 JA 2022.05.05

(71) 申请人 琳得科株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 关佑太 加藤邦久 森田亘

升本睦

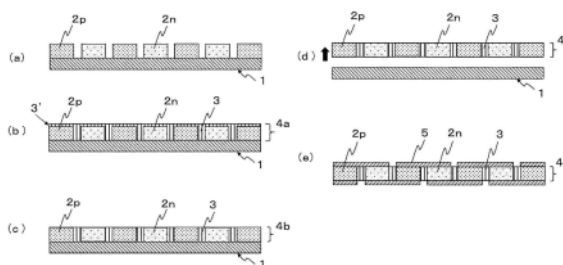
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

热电转换组件的制造方法

(57) 摘要

本发明提供不需要支撑体及焊接材料、且能够一次性高效地制作多个薄型的热电转换组件的热电转换组件的制造方法,该方法包括下述工序(A)~(D):(A)将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片隔开配置在支撑体上的工序;(B)在P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间填充绝缘体,得到由P型热电转换材料的芯片、N型热电转换材料的芯片及绝缘体形成的一体化物的工序;(C)将上述工序(B)中得到的一体化物从支撑体剥离的工序;(D)在上述工序(C)之后的一体化物中,经由电极将P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间连接的工序。



1. 一种热电转换组件的制造方法,该方法包括下述工序(A)~(D):

(A) 将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片隔开地配置在支撑体上的工序;

(B) 在P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间填充绝缘体,得到由P型热电转换材料的芯片、N型热电转换材料的芯片及绝缘体形成的一体化物的工序;

(C) 将所述工序(B)中得到的一体化物从支撑体剥离的工序;以及

(D) 在所述工序(C)之后的一体化物中,经由电极将P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间连接的工序。

2. 根据权利要求1所述的热电转换组件的制造方法,其中,在所述工序(B)之后且所述工序(C)之前进一步包括下述的工序(B'):

(B') 在所述工序(B)得到的一体化物中,至少将与所述P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片上表面的区域直接接触的所述绝缘体的剩余部分去除的工序。

3. 根据权利要求1或2所述的热电转换组件的制造方法,其中,在所述工序(D)之后包括下述的工序(E):

(E) 在所述电极上层叠绝缘层的工序。

4. 根据权利要求3所述的热电转换组件的制造方法,其中,在所述工序(E)之后进一步包括下述的工序(F):

(F) 在所述绝缘层上层叠热扩散层的工序。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的热电转换组件的制造方法,其中,所述绝缘体选自绝缘性树脂、陶瓷。

6. 根据权利要求5所述的热电转换组件的制造方法,其中,所述绝缘性树脂选自聚酰亚胺类树脂、有机硅类树脂、橡胶类树脂、丙烯酸类树脂、烯炔类树脂、马来酰亚胺类树脂及环氧类树脂。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的热电转换组件制造方法,其中,在所述支撑体与所述P型热电转换材料的芯片之间以及所述支撑体与N型热电转换材料的芯片之间包含固定层。

8. 根据权利要求7所述的热电转换组件的制造方法,其中,所述固定层由粘合剂层形成。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的热电转换组件的制造方法,其中,所述支撑体选自玻璃、塑料及硅。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的热电转换组件的制造方法,其中,所述P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片由热电半导体组合物形成。

11. 根据权利要求10所述的热电转换组件的制造方法,其中,所述热电半导体组合物包含热电半导体材料及耐热性树脂,并且包含离子液体及无机离子性化合物中的一者或两者。

热电转换组件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热电转换组件的制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,作为能量的有效利用方式之一,由利用具有塞贝克效应、帕尔帖效应等热电效应的热电转换组件将热能与电能直接进行相互转换的装置。

[0003] 作为上述热电转换组件,已知使用所谓的 π 型的热电转换元件。 π 型的热电转换元件将相互隔开的一对电极设置在基板上,例如可如下构成:同样相互隔开地将P型热电元件的下表面设置在一个电极上、将N型热电元件的下表面设置在另一个电极上,并将两种类型的热电元件的上表面彼此与所对置的基板上的电极连接,将这样的构成作为基本单元,通常将多个该基本单元在两基板内串联电连接、并联热连接。

[0004] 近年来,在使用了包含这样的 π 型的热电转换元件等的热电转换组件的产品等正式实用化之际,有热电转换组件的薄型化、材料的削减、生产性的提高、可靠性的提高等各种要求。例如,专利文献1中公开了使用上述的 π 型的热电转换元件的热电转换组件。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2017-59823号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 然而,对于专利文献1的热电转换组件而言,公开了将热电转换元件与电极牢固地接合、以及防止扩散、热应力产生等热电转换组件的可靠性的提高,但没有公开热电转换组件的薄型化、材料的削减、生产性的提高等。

[0010] 本发明是鉴于这样的实际情况而完成的,其课题在于提供不需要支撑体及焊接材料、能够一次性高效地制作多个薄型的热电转换组件的热电转换组件的制造方法。

[0011] 解决课题的方法

[0012] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究的结果,发现了不使用现有的使用焊接材料在电极基板上一个一个安装热电转换材料的芯片的制造方法而一次性高效地得到多个薄型的热电转换组件的制造方法,该制造方法中,通过在支撑体上的隔开的P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间填充绝缘体而形成具有自支撑性的一体化物,然后将电极直接设置于从支撑体剥离后的一体化物的上下表面的P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片,使得 π 型热电转换元件可工作,由此完成了本发明。

[0013] 即,本发明提供以下的[1]~[11]。

[0014] [1]一种热电转换组件的制造方法,该方法包括下述工序(A)~(D):

[0015] (A)将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片隔开配置在支撑体上的工序;

[0016] (B) 在P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间填充绝缘体,得到由P型热电转换材料的芯片、N型热电转换材料的芯片及绝缘体形成的一体化物的工序;

[0017] (C) 将上述工序(B)中得到的一体化物从支撑体剥离的工序;

[0018] (D) 在上述工序(C)之后的一体化物中,经由电极将P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间连接的工序。

[0019] [2] 根据上述[1]所述的热电转换组件的制造方法,其中,在上述工序(B)之后且上述工序(C)之前进一步包括下述的工序(B'):

[0020] (B') 在上述工序(B)得到的一体化物中,至少将与上述P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片上表面的区域直接接触的上述绝缘体的剩余部分去除的工序。

[0021] [3] 根据上述[1]或[2]所述的热电转换组件的制造方法,其中,在上述工序(D)之后包括下述的工序(E):

[0022] (E) 在上述电极上层叠绝缘层的工序。

[0023] [4] 根据上述[3]所述的热电转换组件的制造方法,其中,在上述工序(E)之后进一步包括下述的工序(F):

[0024] (F) 在上述绝缘层上层叠热扩散层的工序

[0025] [5] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的热电转换组件的制造方法,其中,上述绝缘体选自绝缘性树脂、陶瓷。

[0026] [6] 根据上述[5]所述的热电转换组件的制造方法,其中,上述绝缘性树脂选自聚酰亚胺类树脂、有机硅类树脂、橡胶类树脂、丙烯酸类树脂、烯炔类树脂、马来酰亚胺类树脂及环氧类树脂。

[0027] [7] 根据上述[1]~[6]中任一项所述的热电转换组件制造方法,其中,在上述支撑体与上述P型热电转换材料的芯片之间以及上述支撑体与N型热电转换材料的芯片之间包含固定层。

[0028] [8] 根据上述[7]所述的热电转换组件的制造方法,其中,上述固定层由粘合剂层形成。

[0029] [9] 根据上述[1]~[8]中任一项所述的热电转换组件的制造方法,其中,上述支撑体选自玻璃、塑料及硅。

[0030] [10] 根据上述[1]~[9]中任一项所述的热电转换组件的制造方法,其中,上述P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片由热电半导体组合物形成。

[0031] [11] 根据上述[10]所述的热电转换组件的制造方法,其中,上述热电半导体组合物包含热电半导体材料及耐热性树脂,并且包含离子液体及无机离子性化合物中的一者或两者。

[0032] 发明的效果

[0033] 根据本发明,可以提供不需要支撑体及焊接材料、能够一次性高效地制作多个薄型的热电转换组件的热电转换组件的制造方法。

附图说明

[0034] 图1是按照工序顺序示出按照本发明的热电转换组件的制造方法进行的工序的一例的说明图。

- [0035] 图2是示出本发明的热电转换组件的实施方式的剖面结构图。
- [0036] 符号说明
- [0037] 1:支撑体
- [0038] 2p:P型热电转换材料的芯片
- [0039] 2n:N型热电转换材料的芯片
- [0040] 3:绝缘体
- [0041] 3':绝缘体剩余部分
- [0042] 4a:一体化物(有绝缘体剩余部分)
- [0043] 4b:一体化物(去除绝缘体剩余部分后)
- [0044] 5:电极
- [0045] 6:绝缘层
- [0046] 7:热扩散层

具体实施方式

[0047] [热电转换组件的制造方法]

[0048] 本发明的热电转换组件的制造方法的特征在于包括下述工序(A)~(D)。

[0049] (A)将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片隔开配置在支撑体上的工序;

[0050] (B)在P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间填充绝缘体,得到由P型热电转换材料的芯片、N型热电转换材料的芯片及绝缘体形成的一体化物的工序;

[0051] (C)将上述工序(B)中得到的一体化物从支撑体剥离的工序;

[0052] (D)在上述工序(C)之后的一体化物中,经由电极将P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间连接的工序。

[0053] 本发明的热电转换组件的制造方法中,例如,通过将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片相互隔开配置在支撑体上,并在P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间填充绝缘体,从而得到由P型热电转换材料的芯片、N型热电转换材料的芯片及绝缘体形成的自支撑的一体化物,将电极直接形成于剥离支撑体后的该一体化物,由此能够不需要以往所使用的焊接材料及支撑体而一次性高效地制作多个薄型的热电转换组件。

[0054] 在以下的说明中,有时将(A)、(B)、(C)及(D)各工序分别依次称为“(A)热电转换材料的芯片配置工序、或(A)工序”、“(B)绝缘体填充工序、或(B)工序”、“(C)支撑体剥离工序、或(C)工序”、“(D)电极形成工序、或(D)工序”。另外,有时将(B')、(E)及(F)各工序分别依次称为“(B')绝缘体剩余部分除去工序、或(B')工序”、“(E)绝缘层形成工序、或(E)工序”、“(F)热扩散层形成工序”。此外,有时也将“P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片”简称为“热电转换材料的芯片”。

[0055] 另外,在本说明书中,“绝缘体的剩余部分”或“绝缘体剩余部分”是指,在工序(B)中,将绝缘体填充于P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间时,在P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片上表面的区域延展存在的绝缘体的层。

[0056] 图1是按照工序顺序示出按照本发明的热电转换组件的制造方法进行的工序的一

例的说明图, (a) 是示出将P型热电转换材料的芯片2p和N型热电转换材料的芯片2n隔开地配置在支撑体1上之后的状态的剖面图, (b) 是示出在P型热电转换材料的芯片2p与N型热电转换材料的芯片2n之间填充绝缘体3而得到由P型热电转换材料的芯片2p、N型热电转换材料的芯片2n及绝缘体3形成的一体化物4a之后的状态的剖面图, (c) 是示出将(b) 中在P型热电转换材料的芯片2p及N型热电转换材料的芯片2n上、以及在它们之间过度涂敷的绝缘体剩余部分3' 去除而形成一体化物4b之后的状态的剖面图, (d) 是示出将得到的一体化物4b从支撑体1剥离的状态的剖面图。

[0057] 另外, (e) 是示出在一体化物4b中的P型热电转换材料的芯片2p及N型热电转换材料的芯片2n的上下表面形成了电极5而构成 π 型的热电转换元件之后的状态的剖面图, 该构成为本发明的热电转换组件的基本构成(第1实施方式)。

[0058] 图2是示出本发明的热电转换组件的实施方式的剖面构成图, (a) 是示出在图1的(e) 中得到的基本构成中在电极5的上下表面形成了绝缘层6之后的状态的剖面图(第2实施方式), (b) 是示出在上述(a) 中得到的构成中进一步在绝缘层6的上下表面形成了热扩散层7之后的状态的剖面图(第3实施方式)。

[0059] (A) 热电转换材料的芯片配置工序

[0060] 本发明的热电转换组件的制造方法中包括热电转换材料的芯片配置工序。

[0061] 热电转换材料的芯片配置工序是将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片隔开地配置在支撑体上的工序, 例如, 在上述的图1(a) 中, 是将P型热电转换材料的芯片2p和N型热电转换材料的芯片2n相互隔开地配置在支撑体1上的工序。

[0062] 将P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片隔开地配置的方法没有特别限制, 例如, 可以将预先准备的P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片分别隔开地配置在后述的固定层上, 另外, 可以通过将隔开的P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片以交替排列的方式制作的部件例如经由作为后述的固定层的粘合剂层粘贴在支撑体上而进行配置, 此外, 还可以以P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片相互隔开地配置方式直接形成在支撑体上。

[0063] 作为直接形成P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片的方法, 可以通过基于丝网印刷、分配器等的涂布来进行。

[0064] 本发明所使用的热电转换材料的芯片没有特别限制, 可以由热电半导体材料形成的芯片, 也可以是由热电半导体组合物形成的薄膜。

[0065] 从弯曲性、薄型、热电性能的观点考虑, 优选包含由热电半导体组合物形成的薄膜, 所述热电半导体组合物包含热电半导体材料(以下, 有时称为“热电半导体粒子”)、树脂、离子液体及无机离子性化合物中的一者或两者。

[0066] 需要说明的是, 在本说明书中, “热电转换材料”或“热电转换材料的芯片”含义相同, 而且也与“热电转换材料层(其中包括具有空隙的热电转换材料层)”含义相同。

[0067] (热电半导体材料)

[0068] 热电转换材料的芯片所使用的热电半导体材料例如优选利用微粉碎装置等粉碎至给定的尺寸, 制成热电半导体粒子而使用(以下, 有时将热电半导体材料称为“热电半导体粒子”)。

[0069] 热电半导体粒子的粒径优选为10nm~100 μ m、更优选为20nm~50 μ m、进一步优选为

30nm~30 μ m。

[0070] 上述热电半导体粒子的平均粒径可以通过激光衍射粒度分析装置(Malvern公司制造、Mastersizer 3000)进行测定而得到,将其设为粒径分布的中值。

[0071] 在本发明所使用的热电转换材料的芯片中,作为构成P型热电转换材料的芯片及N型转换材料的芯片的热电半导体材料,只要是能够通过赋予温度差而产生热电动势的材料即可,没有特别限制,例如,可以使用P型碲化铋、N型碲化铋等铋-碲系热电半导体材料;GeTe、PbTe等碲化物系热电半导体材料;锑-碲系热电半导体材料;ZnSb、Zn₃Sb₂、Zn₄Sb₃等锌-锑系热电半导体材料;SiGe等硅-锗系热电半导体材料;Bi₂Se₃等硒化铋系热电半导体材料; β -FeSi₂、CrSi₂、MnSi_{1.73}、Mg₂Si等硅化物系热电半导体材料;氧化物系热电半导体材料;FeVAl、FeVAlSi、FeVTiAl等哈斯勒合金材料、TiS₂等硫化物系热电半导体材料等。

[0072] 其中,本发明所使用的上述热电半导体材料优选为P型碲化铋或N型碲化铋等铋-碲系热电半导体材料。

[0073] 对于上述P型碲化铋而言,载流子为空穴,塞贝克系数为正值,例如,可优选使用以Bi_xTe₃Sb_{2-x}表示的化合物。在该情况下,X优选为0<X \leq 0.8、更优选为0.4 \leq X \leq 0.6。X大于0且为0.8以下时,塞贝克系数和电导率增大,可保持作为P型热电转换材料的特性,因此优选。

[0074] 另外,对于上述N型碲化铋而言,载流子为电子,塞贝克系数为负值,例如,可优选使用以Bi₂Te_{3-y}Se_y表示的化合物。在该情况下,Y优选为0 \leq Y \leq 3(Y=0时:Bi₂Te₃)、更优选为0.1<Y \leq 2.7。Y为0以上且3以下时,塞贝克系数和电导率增大,可保持作为N型热电转换材料的特性,因此优选。

[0075] 热电半导体粒子在上述热电半导体组合物中的含量优选为30~99质量%、更优选为50~96质量%、进一步优选为70~95质量%。热电半导体粒子的含量为上述范围内时,塞贝克系数(帕尔贴系数的绝对值)大,而且可抑制电导率降低,仅导热系数降低,因此可得到显示出高热电性能、同时具有足够的被膜强度、弯曲性的膜,因而优选。

[0076] 另外,热电半导体粒子优选经过了退火处理(以下有时称为“退火处理A”)。通过进行退火处理A,热电半导体粒子的结晶性提高,进一步,由于热电半导体粒子的表面氧化膜被除去,因此热电转换材料的塞贝克系数(帕尔贴系数的绝对值)增大,可以使热电性能指数进一步提高。

[0077] (树脂)

[0078] 本发明所使用的树脂具有将热电半导体材料(热电半导体粒子)之间进行物理性结合的作用,能够提高热电转换组件的弯曲性,并且使基于涂布等的薄膜形成变得容易。

[0079] 作为树脂,优选为耐热性树脂或粘合剂树脂。

[0080] 对于耐热性树脂而言,在通过对由热电半导体组合物形成的薄膜进行退火处理等而使热电半导体粒子发生晶体生长时,作为树脂的机械强度及导热系数等各物性会得到保持而不受损害。

[0081] 从耐热性更高、且不对薄膜中的热电半导体粒子的结晶生长造成不良影响的观点考虑,上述耐热性树脂优选为聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、环氧树脂,从弯曲性优异的观点考虑,更优选为聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂。

[0082] 优选上述耐热性树脂的分解温度为300 $^{\circ}$ C以上。分解温度为上述范围时,如后面所

述,即使在对由热电半导体组合物形成的薄膜进行了退火处理的情况下,作为粘合剂的功能也不会丧失,能够保持弯曲性。

[0083] 另外,上述耐热性树脂的通过热重分析(TG)得到的300℃下的减重率优选为10%以下、更优选为5%以下、进一步优选为1%以下。减重率为上述范围时,如后所述,即使在对由热电半导体组合物形成的薄膜进行了退火处理的情况下,作为粘合剂的功能也不会丧失,能够保持热电转换材料的芯片的弯曲性。

[0084] 上述耐热性树脂在上述热电半导体组合物中的含量为0.1~40质量%、优选为0.5~20质量%、更优选为1~20质量%、进一步优选为2~15质量%。上述耐热性树脂的含量为上述范围内时,作为热电半导体材料的粘合剂而发挥功能,易于形成薄膜,而且可得到兼顾高的热电性能和被膜强度的膜,在热电转换材料的芯片的外表面存在树脂部。

[0085] 粘合剂树脂也容易从烧制(退火)处理(与后述的“退火处理B”相对应,以下同样处理)后的热电转换材料的芯片的制作时所使用的玻璃、氧化铝、硅等基材剥离。

[0086] 作为粘合剂树脂,是指在烧制(退火)温度以上有90质量%以上发生分解的树脂、更优选为95质量%以上发生分解的树脂、特别优选为99质量%以上发生分解的树脂。另外,更优选为在通过对由热电半导体组合物形成的涂布膜(薄膜)进行烧制(退火)处理等而使热电半导体粒子进行结晶生长时,机械强度及导热系数等各物性可得到保持而不会受到损害的树脂。

[0087] 作为粘合剂树脂,使用在烧制(退火)温度以上有90质量%以上发生分解的树脂、即与上述的耐热性树脂相比在更低温度下发生分解的树脂时,粘合剂树脂会通过烧制而发生分解,因此,烧制体中包含的会成为绝缘性成分的粘合剂树脂的含量减少,热电半导体组合物中的热电半导体粒子的结晶生长受到促进,因此能够减少热电转换材料层中的空隙,提高填充率。

[0088] 需要说明的是,对于是否是在烧制(退火)温度以上有给定值(例如,90质量%)以上发生分解的树脂,可通过对基于热重分析(TG)得到的烧制(退火)温度下的减重率(用分解后的质量除以分解前的质量而得到的值)进行测定来判断。

[0089] 作为这样的粘合剂树脂,可以使用热塑性树脂、固化性树脂。作为热塑性树脂,可以列举例如:聚乙烯、聚丙烯、聚异丁烯、聚甲基戊烯等聚烯烃类树脂;聚碳酸酯;聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等热塑性聚酯树脂;聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、聚乙酸乙烯酯、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯、聚乙烯基吡啶、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等聚乙烯基聚合物;聚氨酯;乙基纤维素等纤维素衍生物;等等。作为固化性树脂,可以列举例如:热固性树脂、光固化性树脂。作为热固性树脂,可以列举例如:环氧树脂、酚醛树脂等。作为光固化性树脂,可以列举例如:光固化性丙烯酸树脂、光固化性氨基甲酸酯树脂、光固化性环氧树脂等。这些可以单独使用一种,也可以组合使用两种以上。

[0090] 其中,从热电转换材料层中的热电转换材料的电阻率的观点考虑,优选为热塑性树脂,更优选为聚碳酸酯、乙基纤维素等纤维素衍生物,特别优选为聚碳酸酯。

[0091] 粘合剂树脂可以根据烧制(退火)处理工序中对热电半导体材料的烧制(退火)处理的温度而适当选择。从热电转换材料层中的热电转换材料的电阻率的观点考虑,优选在粘合剂树脂具有的最终分解温度以上进行烧制(退火)处理。

[0092] 在本说明书中,“最终分解温度”是指基于热重分析(TG)得到的在烧制(退火)温度

下的减重率达到100% (分解后的质量为分解前的质量的0%) 的温度。

[0093] 粘合剂树脂的最终分解温度通常为150~600℃、优选为200~560℃、更优选为220~460℃、特别优选为240~360℃。在使用最终分解温度为该范围的粘合剂树脂时,作为热电半导体材料的粘合剂发挥功能,在印刷时易于形成薄膜。

[0094] 粘合剂树脂在热电半导体组合物中的含量为0.1~40质量%、优选为0.5~20质量%、更优选为0.5~10质量%、特别优选为0.5~5质量%。粘合剂树脂的含量为上述范围内时,能够使热电转换材料层中的热电转换材料的电阻率减小。

[0095] 热电转换材料中的粘合剂树脂的含量优选为0~10质量%、更优选为0~5质量%、特别优选为0~1质量%。热电转换材料中的粘合剂树脂的含量为上述范围内时,能够使热电转换材料层中的热电转换材料的电阻率减小。

[0096] (离子液体)

[0097] 热电半导体组合物中可以包含的离子液体是由阳离子和阴离子组合而成的熔融盐,是指在-50以上且低于400℃的任意温度范围内能够以液体存在的盐。换言之,离子液体是熔点在-50℃以上且低于400℃的范围的离子性化合物。离子液体的熔点优选为-25℃以上且200℃以下、更优选为0℃以上且150℃以下。离子液体具有如下特征:蒸气压极低而具有不挥发性、具有优异的热稳定性和电化学稳定性、粘度低、且离子电导率高等,因此,能够作为导电助剂有效地抑制热电半导体材料间的电导率降低。另外,离子液体显示出基于非质子性的离子结构的高极性,与耐热性树脂的相容性优异,因此,能够使热电转换材料的电导率变得均匀。

[0098] 离子液体可以使用公知或市售的离子液体。可以列举例如由下述的阳离子成分与下述的阴离子成分构成的离子液体,所述阳离子成分为吡啶鎓、咪啶鎓、吡唑鎓、吡咯烷鎓、哌啶鎓、咪唑鎓等含氮环状阳离子化合物及其衍生物;四烷基铵类的铵类阳离子及其衍生物;磷、三烷基磷、四烷基磷等磷类阳离子及其衍生物;锂阳离子及其衍生物等,所述阴离子成分为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 AlCl_4^- 、 Al_2Cl_7^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 NO_3^- 、 CH_3COO^- 、 CF_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_n^-$ 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 等。

[0099] 从高温稳定性、与热电半导体材料及树脂的相容性、抑制热电半导体材料间隙的电导率降低等的观点考虑,在上述离子液体中,离子液体的阳离子成分优选包含选自吡啶鎓阳离子及其衍生物、咪唑鎓阳离子及其衍生物中的至少一种。

[0100] 作为阳离子成分包含吡啶鎓阳离子及其衍生物的离子液体,优选为1-丁基-4-甲基溴化吡啶、1-丁基溴化吡啶、1-丁基-4-甲基吡啶六氟磷酸盐。

[0101] 另外,作为阳离子成分包含咪唑鎓阳离子及其衍生物的离子液体,优选为[1-丁基-3-(2-羟乙基)溴化咪唑]、[1-丁基-3-(2-羟乙基)咪唑四氟硼酸盐]。

[0102] 另外,优选上述离子液体的分解温度为300℃以上。分解温度为上述范围时,如后所述,即使在对由热电半导体组合物形成的薄膜进行了退火处理的情况下,也能够保持作为导电助剂的效果。

[0103] 离子液体在热电半导体组合物中的含量优选为0.01~50质量%、更优选为0.5~

30质量%、进一步优选为1.0~20质量%。离子液体的含量为上述范围内时,可有效地抑制电导率的降低,从而得到具有高热电性能的膜。

[0104] (无机离子性化合物)

[0105] 热电半导体组合物中可包含的无机离子性化合物是至少由阳离子和阴离子构成的化合物。无机离子性化合物具有在400~900℃的宽温度范围内以固体形式存在、离子电导率高等特征,因此可以作为导电助剂而抑制热电半导体材料间的电导率降低。

[0106] 无机离子性化合物在热电半导体组合物中的含量优选为0.01~50质量%、更优选为0.5~30质量%、进一步优选为1.0~10质量%。无机离子性化合物的含量为上述范围内时,能够有效地抑制电导率的降低,结果是可得到热电性能得到了提高的膜。

[0107] 需要说明的是,在将无机离子性化合物和离子液体组合使用的情况下,热电半导体组合物中的无机离子性化合物及离子液体的含量的总量优选为0.01~50质量%、更优选为0.5~30质量%、进一步优选为1.0~10质量%。

[0108] 作为将P型及N型的热电半导体组合物涂布在支撑体上的方法,可以列举:丝网印刷法、柔版印刷法、凹版印刷法、旋涂法、浸涂法、模涂法、喷涂法、棒涂法、刮板涂布法等公知的方法,没有特别限制。在将涂膜形成为图案状的情况下,优选使用能够利用具有希望图案的网版简便地形成图案的丝网印刷、模版印刷、狭缝模涂(slot die coat)等。

[0109] 接着,可以通过将得到的涂膜干燥而形成薄膜,作为干燥方法,可以采用热风干燥法、热辊干燥法、红外线照射法等现有公知的干燥方法。加热温度通常为80~150℃,加热时间根据加热方法而不同,但通常为数秒钟~数十分钟。

[0110] 另外,在热电半导体组合物的制备中使用了溶剂的情况下,加热温度只要是能够将使用的溶剂干燥的温度范围即可,没有特别限制。

[0111] 热电转换材料的芯片的厚度没有特别限定,从热电性能和被膜强度的观点考虑,优选为100nm~1000μm、更优选为300nm~600μm、进一步优选为5~400μm。

[0112] 对于由热电半导体组合物形成的P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片而言,优选进一步进行退火处理(以下有时称为“退火处理B”)。通过进行该退火处理B,能够使热电性能稳定化,并且使热电转换材料芯片中的热电半导体粒子发生晶体生长,可以进一步提高热电性能。退火处理B没有特别限定,通常在气体流量受到控制的氮、氩等非活性气体氛围中、还原气体氛围中、或真空条件下进行,虽然依赖于所使用的热电半导体组合物、支撑体等的耐热温度,但可在100~500℃下进行数分钟~数十小时。

[0113] (支撑体)

[0114] 作为本发明所使用的支撑体,没有特别限制,可以列举:玻璃、硅、陶瓷、金属或塑料等,优选选自玻璃、塑料及硅。在高温下进行退火处理等的情况下,优选为玻璃、硅、陶瓷或金属。

[0115] 从工艺及尺寸稳定性的观点考虑,上述支撑体的厚度优选为100~1200μm、更优选为200~800μm、进一步优选为400~700μm。

[0116] (固定层)

[0117] 在支撑体与P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片之间优选包含固定层。固定层是在(A)工序中将热电转换材料的芯片隔开配置时,为了固定支撑体和热电转换材料的芯片而使用的。固定层只要能够粘接支撑体和热电转换材料的芯片即可,没有特

别限制,作为一个方式,优选使用粘合剂层。从粘接性及利用紫外线等能量射线进行固化而使粘合力降低的观点考虑,更优选使用包含在侧链导入了聚合性官能团的能量射线固化型的粘合性树脂的粘合剂层。

[0118] 粘合剂层只要包含粘合性树脂即可,可以根据需要而含有交联剂、增粘剂、聚合性化合物、聚合引发剂等粘合剂用添加剂。

[0119] 粘合剂层可以由包含粘合性树脂的粘合剂组合物采用公知的方法形成。例如,可以通过涂布方法而形成。

[0120] 作为粘合性树脂,可以列举例如:丙烯酸类树脂、氨基甲酸酯类树脂、聚异丁烯类树脂等橡胶类树脂、聚酯类树脂、烯炔类树脂、有机硅类树脂、及聚乙烯基醚类树脂等。

[0121] 粘合剂层的厚度没有特别限定,优选为1~50 μm 左右、更优选为2~30 μm 。

[0122] (B) 绝缘体填充工序

[0123] 本发明的热电转换组件的制造方法中包括绝缘体填充工序。

[0124] 绝缘体填充工序是将绝缘体填充于P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间而得到由P型热电转换材料的芯片、N型热电转换材料的芯片及绝缘体形成的一体化物的工序,例如,在图1(b)中,是将绝缘体3填充于P型热电转换材料的芯片2p与N型热电转换材料的芯片2n之间而得到由P型热电转换材料的芯片2p、N型热电转换材料的芯片2n及绝缘体3形成的自支撑的一体化物4a的工序。

[0125] (绝缘体)

[0126] 作为本发明所使用的绝缘体,只要能够保持P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片的绝缘性、以及将形成一体化物时的机械强度即可,没有特别限制,可以举出绝缘性树脂、陶瓷等。

[0127] 作为绝缘性树脂,可以列举:聚酰亚胺类树脂、有机硅类树脂、橡胶类树脂、丙烯酸类树脂、烯炔类树脂、马来酰亚胺类树脂或环氧类树脂等。从耐热性、机械强度的观点考虑,优选选自聚酰亚胺类树脂、有机硅类树脂、丙烯酸类树脂、马来酰亚胺类树脂及环氧类树脂。作为绝缘性树脂,优选为固化性树脂、发泡性树脂。

[0128] 绝缘性树脂中可以进一步包含填料。作为填料,优选为中空填料。作为中空填料,没有特别限制,可以使用公知的中空填料,例如可以举出:作为无机物类中空填料的玻璃空心球、二氧化硅空心球、白州砂空心球、粉煤灰空心球、金属硅酸盐等的空心球(中空体)、以及作为有机树脂物类中空填料的丙烯腈、偏二氯乙烯、酚醛树脂、环氧树脂、尿素树脂等的空心球(中空体)。通过使用中空填料,可降低绝缘性树脂的导热系数,热电性能进一步提高。

[0129] 作为陶瓷,可以列举以氧化铝、氮化铝、氧化锆、碳化硅等作为主成分(陶瓷中为50质量%以上)的材料。需要说明的是,除上述主成分以外,也可以添加例如稀土类化合物。

[0130] 作为填充绝缘体的方法,可以通过公知的方法进行。可以列举例如:使用液态树脂,使用刮板等涂布构件将树脂涂布铺展在交替配置有P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片的支撑体面上进行填充的方法;从支撑体的大致中心部滴加至外侧后,通过旋涂法进行填充的方法;使整个支撑体浸渍于液态树脂的储存槽等后提起,从而进行填充的方法;以及,使用片状的绝缘性树脂,将片状的绝缘性树脂粘贴于交替配置有P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片的支撑体面上,通过加热和/或加压,使片状的

绝缘性树脂熔融并进行填充的方法等。填充后进行热固化等。

[0131] (B') 绝缘体剩余部分除去工序

[0132] 在本发明的热电转换组件的制造方法中,优选包括绝缘体剩余部分除去工序。绝缘体剩余部分除去工序是在上述工序(B)之后且上述工序(C)之前,在上述工序(B)得到的一体化物中,至少将与P型热电转换材料的芯片及N型热电转换材料的芯片上表面的区域直接接触的绝缘体的剩余部分去除的工序。在该工序中,在存在于P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间的区域的剩余的绝缘体中,可以进一步将厚度方向上多余地延展存在的绝缘体除去。例如是将图1(b)的一体化物4a中的位于绝缘体3的上部的绝缘体剩余部分3' 去除而形成(c)的一体化物4b的工序,所述绝缘体3的上部包含P型热电转换材料的芯片2p上表面、N型热电转换材料的芯片2n上表面、以及P型热电转换材料的芯片2p与N型热电转换材料的芯片2n之间的区域。

[0133] 作为去除绝缘体剩余部分的方法,可以通过公知的方法进行。例如,通过对位于P型热电转换材料的芯片2p、N型热电转换材料的芯片2n、以及P型热电转换材料的芯片2p与N型热电转换材料的芯片2n之间的区域的绝缘体3上部的绝缘体剩余部分3' 照射等离子体等、或进行机械研磨等而将绝缘体剩余部分3' 去除,使P型热电转换材料的芯片2p、N型热电转换材料的芯片2n的上表面露出。通过进行这样的处理,后述的(D)工序得到的电极与热电转换材料的芯片的电连接性提高。

[0134] (C) 支撑体剥离工序

[0135] 本发明的热电转换组件的制造方法中包括支撑体剥离工序。

[0136] 支撑体剥离工序是将上述工序(B) (或工序(B')) 中得到的一体化物从支撑体剥离的工序,例如,在图1(d)中,是将一体化物4b从支撑体1剥离的工序。

[0137] 作为剥离的方法,可以通过公知的方法进行。例如,在支撑体与构成一体化物的热电转换材料的芯片通过粘合剂层而固定在一起的情况下,在使粘合剂层的粘合性失活而将一体化物从支撑体剥离之后,通过酸清洗等去除粘合剂层的残渣等。或者,通过将支撑体本身直接抛光至热电转换材料的芯片的下表面露出,从而以单个成形体的形式得到一体化物。

[0138] (D) 电极形成工序

[0139] 本发明的热电转换组件的制造方法中包括电极形成工序。

[0140] 电极形成工序是在上述工序(C)后的一体化物中,将电极直接设置(形成)于上下表面的P型热电转换材料的芯片和N型热电转换材料的芯片,经由电极将P型热电转换材料的芯片与N型热电转换材料的芯片之间连接的工序,例如,在图1(e)中,是将电极直接形成并配置于一体化物4b的上下表面的P型热电转换材料的芯片2p和N型热电转换材料2n的芯片,使得 π 型热电转换元件可工作的工序。

[0141] (电极)

[0142] 作为本发明所使用的热电转换组件的电极的金属材料,可以列举:铜、金、镍、铝、铯、铂、铬、钨、不锈钢、钼、焊锡或包含这些任意金属的合金等。

[0143] 上述电极的层的厚度优选为10nm~200 μ m、更优选为30nm~150 μ m、进一步优选为50nm~120 μ m。电极的层的厚度为上述范围内时,电导率高,电阻低,可得到作为电极的足够的强度。

[0144] 电极的形成使用前面所述的金属材料进行。

[0145] 作为形成电极的方法,可以列举如下方法:在支撑体上设置了未形成图案的电极后,通过以光刻法作为主体的公知的物理处理或化学处理、或者将它们组合使用等,加工成给定的图案形状的方法;或者通过丝网印刷法、喷墨法等直接形成电极的图案的方法等。

[0146] 作为未形成图案的电极的形成方法,可以列举:真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等PVD(物理气相沉积法)、或热CVD、原子层蒸镀(ALD)等CVD(化学气相沉积法)等干法工艺、或浸涂法、旋涂法、喷涂法、凹版涂布法、模涂法、刮板涂布法等各种涂敷、电沉积法等湿法工艺、银盐法、电解镀法、化学镀法金属箔的层叠等,可以根据电极的材料而适当选择。

[0147] 从保持热电性能的观点考虑,对本发明所使用的电极要求高导电性、高导热性,因此优选使用通过镀敷法、真空成膜法成膜而得到的电极。从能够容易地实现高导电性、高导热性的观点考虑,优选为真空蒸镀法、溅射法等真空成膜法、及电镀法、化学镀法。根据形成图案的尺寸、尺寸精度的要求,也可以经由金属掩模等硬掩模而容易地形成图案。

[0148] 上述金属材料的层的厚度优选为10nm~200 μ m、更优选为30nm~150 μ m、进一步优选为50nm~120 μ m。金属材料的层的厚度为上述范围内时,电导率高,电阻低,可得到作为电极的足够的强度。

[0149] (E) 绝缘层形成工序

[0150] 在本发明的热电转换组件的制造方法中,优选包括绝缘层形成工序。绝缘层形成工序是在上述(D)工序得到的电极的上下表面层叠绝缘层的工序,例如,在上述的图2(a)中,是在电极5的上下表面形成绝缘层6的工序。

[0151] 绝缘层没有特别限制,例如可以设置在电极上,其能够抑制热电转换材料的芯片与后述的热扩散层的导电性部位的短路和/或与热电转换组件的被设置面上的导电性部位等的短路。

[0152] 作为绝缘层,只要具有绝缘性即可,没有特别限定,优选为绝缘层形成用树脂或无机材料,从弯曲性的观点考虑,更优选为绝缘层形成用树脂。

[0153] 作为绝缘层形成用树脂,可以列举:聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚苯醚、聚醚酮、聚醚醚酮、聚烯烃、聚酯、聚碳酸酯、聚砜、聚醚砜、聚苯硫醚、聚芳酯、尼龙、丙烯酸类树脂、环烯烃类聚合物、芳香族类聚合物等。

[0154] 其中,作为聚酯,可以列举:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚芳酯等。作为环烯烃类聚合物,可以列举:降冰片烯类聚合物、单环的环状烯烃类聚合物、环状共轭二烯类聚合物、乙烯基脂环式烃聚合物、以及它们的氢化物。

[0155] 在绝缘层形成用树脂中,从成本、耐热性的观点考虑,优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、尼龙。

[0156] 另外,从弹性模量的控制、导热系数的控制的观点考虑,绝缘层形成用树脂可以包含填料。

[0157] 作为可添加于树脂膜的填料,可以列举:氧化镁、无水碳酸镁、氢氧化镁、氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化硅等。其中,从弹性模量控制、导热系数等的观点考虑,优选为氧化铝、氮化硼、氮化铝、氧化硅。

[0158] 作为绝缘层所使用的绝缘层形成用树脂,优选为片状。通过为片状,可以容易地形

成绝缘层。

[0159] 作为无机材料,没有特别限定,可以列举:氧化硅、氧化铝、氧化镁、氧化钙、氧化锆、氧化钛、氧化硼、氧化钪、氧化钡、氮化硼、氮化铝、碳化硅等。其中,从成本、稳定性、获得的容易性的观点考虑,优选为氧化硅、氧化铝。

[0160] 绝缘层的厚度优选为1~150 μm 、更优选为2~140 μm 、进一步优选为3~120 μm 、特别优选为5~100 μm 。绝缘层的厚度为该范围时,热扩散层的导电部位不易贯穿绝缘层,可抑制与热电转换材料的芯片的短路,且可保持热电性能。另外,在热电转换组件的被设置面具有导电部位的情况下也与上述同样处理。

[0161] 从确保绝缘性的观点考虑,绝缘层体积电阻率优选为 $1.0 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、更优选为 $1.0 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、进一步优选为 $1.0 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

[0162] 需要说明的是,体积电阻率是利用电阻率计(Mitsubishi Chemical Analytech公司制、MCP-HT450)将绝缘层在23 $^{\circ}\text{C}$ 50%RH的环境下放置一天后而测得的值。

[0163] 绝缘层的形成可以通过公知的方法进行,例如,可以在上述电极的表面直接形成,也可以将预先形成在剥离片上的绝缘层贴合于上述电极并通过层压使其转印至电极而形成。另外,绝缘层可以层叠2种以上。

[0164] (F)热扩散层形成工序

[0165] 在本发明的热电转换组件的制造方法中,优选包括热扩散层形成工序。热扩散层形成工序是在上述(E)工序得到的绝缘层的上下表面层叠热扩散层的工序,例如,在上述的图2(b)中,是在绝缘层6的上下表面形成热扩散层7的工序。

[0166] 热扩散层设置在热电转换组件的一面或两面,其作为散热层而发挥功能。从热电性能的观点考虑,热扩散层优选设在两面。在本发明中,例如,通过使用热扩散层,可以对热电转换组件的内部的热电转换材料的芯片在厚度方向效率良好地赋予足够的温度差。

[0167] (热扩散层)

[0168] 热扩散层由高导热性材料形成。作为热扩散层所使用的高导热材料,可以列举:铜、银、铁、镍、铬、铝等单金属、不锈钢、黄铜(黄铜)等合金。其中,优选为铜(包含无氧铜)、不锈钢、铝,从导热系数高、加工性容易的观点考虑,进一步优选为铜。

[0169] 在此,将本发明所使用的高导热材料的代表例示于以下。

[0170] • 无氧铜

[0171] 无氧铜(0FC:Oxygen-Free Copper)通常是指不含氧化物的99.95%(3N)以上的高纯度铜。在日本工业标准中规定了无氧铜(JIS H 3100,C1020)及电子管用无氧铜(JIS H 3510,C1011)。

[0172] • 不锈钢(JIS)

[0173] SUS304:18Cr-8Ni(包含18%的Cr和8%的Ni)

[0174] SUS316:18Cr-12Ni(包含18%的Cr和12%的Ni、钼(Mo)的不锈钢)

[0175] 作为形成热扩散层的方法,没有特别限制,可以举出例如通过丝网印刷法、喷墨法等直接形成热扩散层的图案的方法等。

[0176] 另外,可以举出将压延金属箔或电解金属箔等未形成图案的由高导热性材料形成的热扩散层通过下述的以光刻法作为主体的公知的物理处理或化学处理、或者将它们组合使用等而加工成给定的图案形状的方法,所述以光刻法作为主体的公知的物理处理或化学

处理包括：真空蒸镀法、溅射法、离子镀法等PVD(物理气相沉积法)、或热CVD、原子层蒸镀(ALD)等CVD(化学气相沉积法)等干法工艺、或浸涂法、旋涂法、喷涂法、凹版涂布法、模涂法、刮板涂布法等各种涂敷、电沉积法等湿法工艺、银盐法、电解镀法、化学镀法等。

[0177] 本发明所使用的由高导热材料形成的热扩散层的导热系数优选为 $5\sim 500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、更优选为 $8\sim 500\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、进一步优选为 $10\sim 450\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、特别优选为 $12\sim 420\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 、最优选为 $15\sim 400\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。导热系数为上述的范围时,能够在热电转换材料的厚度方向效率良好地赋予温度差。

[0178] 热扩散层的厚度优选为 $40\sim 550\mu\text{m}$ 、更优选为 $60\sim 530\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $80\sim 510\mu\text{m}$ 。

[0179] 〈热电转换组件裁切工序〉

[0180] 在本发明的热电转换组件的制造方法中,优选包括热电转换组件裁切工序。热电转换组件裁切工序例如在上述的图1(e)、图2(a)或(b)中是将得到的热电转换组件进行裁切而得到给定规格的多个热电转换组件的工序。作为裁切热电转换组件的方法,没有特别限制,可以通过公知的方法进行。例如,可以举出基于切割(dicing)的方法。

[0181] 切割方法没有特别限定,可以采用刀片切割及激光切割等公知的方法。

[0182] 本发明的热电转换组件的制造方法不需要以往使用的焊接材料、支撑体,能够通过简便的方法一次性高效地制作多个薄型的热电转换组件。

[0183] 工业实用性

[0184] 根据本发明的热电转换组件的制造方法,能够一次性大量地制造薄型且高密度的热电转换组件,因此可以期待提供廉价且尺寸减小的热电转换组件。

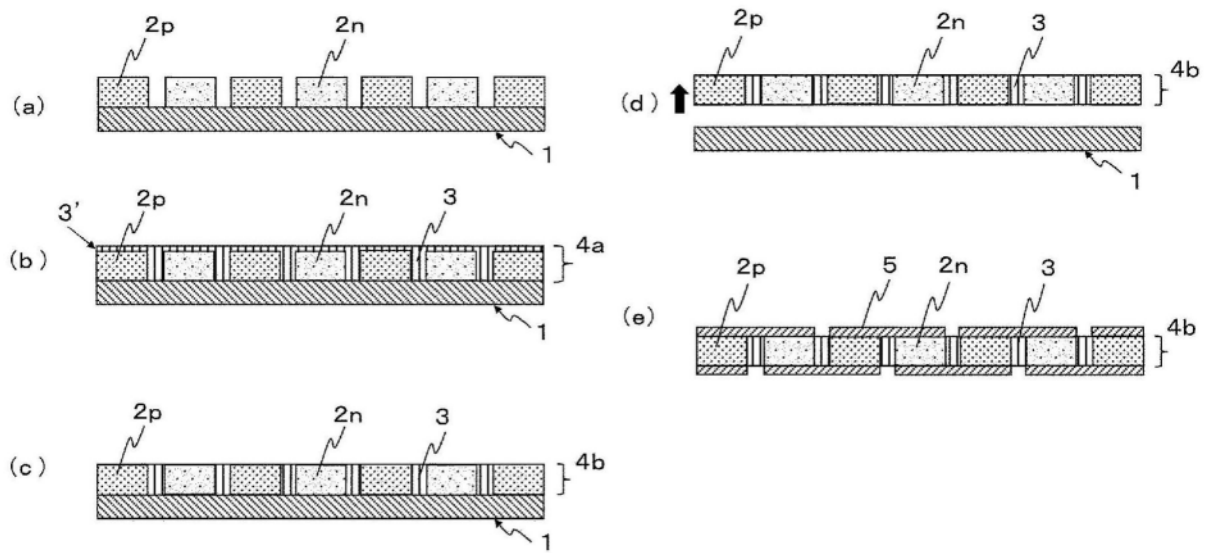


图1

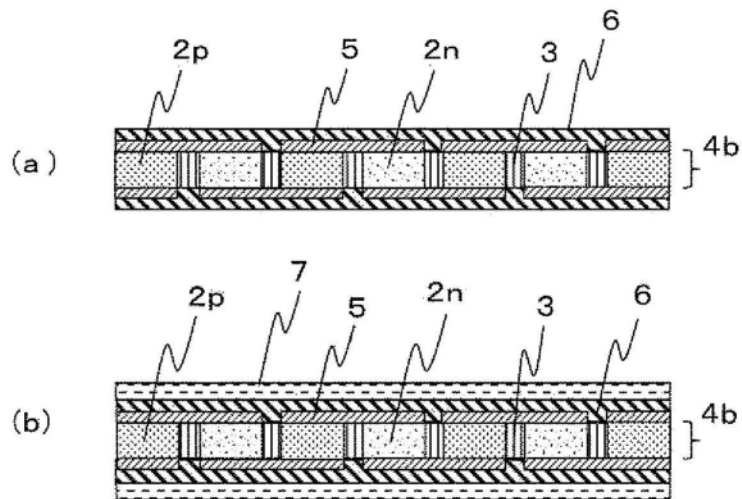


图2