



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200915633

(43)公開日：中華民國98(2009)年4月1日

(21)申請案號：097133579

(22)申請日：中華民國97(2008)年9月2日

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

(30)優先權主張：2007/09/07

日本

2007-232986

(71)申請人：住友化學股份有限公司 SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
日本

(72)發明人：廣山雄一 HIROYAMA, YUICHI

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7項 圖式數：2 共20頁

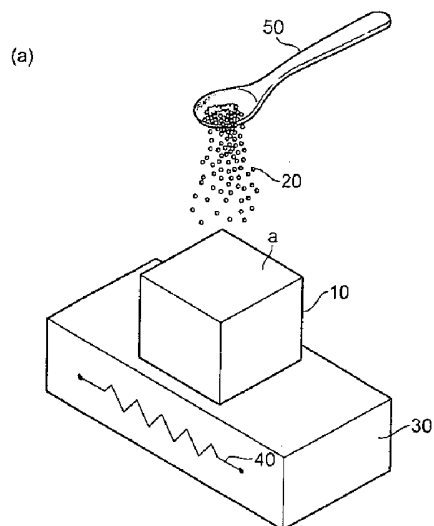
(54)名稱

熱電變換元件之製造方法

METHOD FOR MAKING THERMO-ELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)摘要

本發明提供熱電變換元件之製造方法。本發明之熱電變換元件之製造方法具備：將加熱分解後生成金屬之金屬化合物，鋪撒在已加熱至前述之金屬化合物的分解溫度以上之熱電變換元件本體之表面上以形成金屬層之步驟。



10：熱電變換元件本體

11：熱電變換元件

20：金屬化合物

21：金屬層

30：加熱器

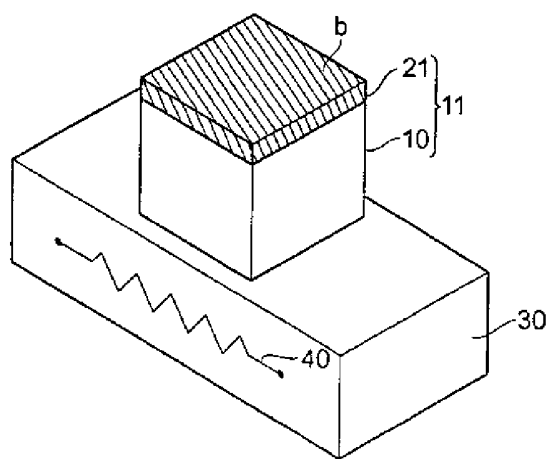
40：發熱體

50：藥匙

a：平面

b：平面

(b)





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：200915633

(43)公開日：中華民國98(2009)年4月1日

(21)申請案號：097133579

(22)申請日：中華民國97(2008)年9月2日

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

(30)優先權主張：2007/09/07

日本

2007-232986

(71)申請人：住友化學股份有限公司 SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED
日本

(72)發明人：廣山雄一 HIROYAMA, YUICHI

(72)代理人：洪武雄；陳昭誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7項 圖式數：2 共20頁

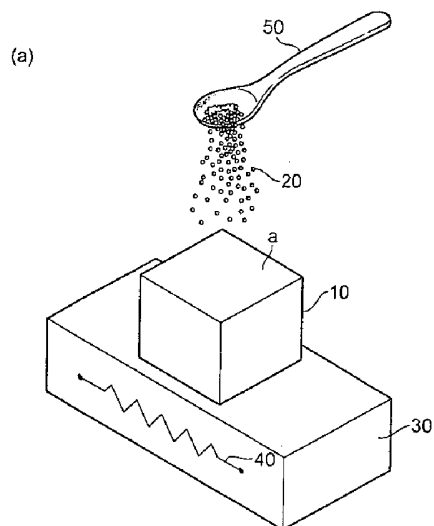
(54)名稱

熱電變換元件之製造方法

METHOD FOR MAKING THERMO-ELECTRIC CONVERSION ELEMENT

(57)摘要

本發明提供熱電變換元件之製造方法。本發明之熱電變換元件之製造方法具備：將加熱分解後生成金屬之金屬化合物，鋪撒在已加熱至前述之金屬化合物的分解溫度以上之熱電變換元件本體之表面上以形成金屬層之步驟。



10：熱電變換元件本體

11：熱電變換元件

20：金屬化合物

21：金屬層

30：加熱器

40：發熱體

50：藥匙

a：平面

b：平面

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是一種關於熱電變換元件之製造方法。

【先前技術】

於熱電變換模組之製作，係將熱電變換元件本體與電極使用焊錫等之結合材料來進行結合。然而熱電變換元件本體與結合劑之結合性而言，和電極與結合劑之結合性相比較，並不十分良好的情形居多。於是，在熱電變換元件本體之表面與電極之相結合面上，預先形成金屬層，使用結合材料結合此金屬層與電極為眾所周知，具體而言，例如在熱電變換元件本體之表面與電極之結合面上，以電鍍法(日本特開 2006-40963 號公報、特開平 6-216413 號公報)，或是熔融噴塗、放電電漿體燒結法等(日本特開 2004-342879 號公報)形成金屬層，亦是為人熟知。

【發明內容】

然而，使用以前的方法即便可以在熱電變換元件本體之表面形成金屬層，熱電變換元件本體與金屬層之接觸電阻亦無法充分地降低。

於是，本發明乃以提供可充分降低熱電變換元件本體與金屬層之接觸電阻的熱電變換元件之製造方法為目的。

於本發明裡的熱電變換元件之製造方法，是具有：將由加熱分解而生成金屬之金屬化合物，鋪撒在已加熱到金屬化合物之分解溫度以上的熱電變換元件本體之表面以形成金屬層之步驟。

根據本發明，於已加熱至金屬化合物之分解溫度以上的熱電變換元件本體之表面鋪撒金屬化合物後，此金屬化合物瞬間會被分解，讓熱電變換元件本體之表面形成了覆蓋該表面的金屬層。此金屬層由於針對熱電變換元件本體具有很高的密接性，所以熱電變換元件本體與金屬層之結合強度變大之同時，熱電變換元件本體與金屬層之接觸電阻也變得很低。

於此，金屬化合物是以銀化合物較理想。

於上記熱電變換元件之製造方法，使用銀化合物時，和以前經常被使用的銀焊錫膏相比較下，能夠提供與熱電變換元件之間具有更高的密接性之銀層。

銀化合物是以 Ag_2O (氧化銀)或 Ag_2CO_3 (碳酸銀)較理想。

Ag_2O 及 Ag_2CO_3 分解溫度比較低，在實行上比較容易。而且，由於在未達到分解之前不會融解，於已加熱至 Ag_2O 及 Ag_2CO_3 之分解溫度以上的熱電變換元件本體之表面上，銀層很容易擴散，因此，能夠形成與熱電變換元件本體極高密接性的金屬層。

並且，金屬化合物是以金屬氧化物或是金屬碳酸塩較理想。金屬氧化物或是金屬碳酸塩皆會釋放出氧氣或是碳酸氣體後分解，所以能形成密接性很好的金屬層。

再且，上述之金屬化合物以由 MnO_3 (錳酸酐)、 FeCO_3 (碳酸亞鐵)、 Cu_2CO_3 (碳酸銅)、 NiCO_3 (碳酸鎳)以及 MnCO_3 (碳酸錳)所成之群中所選之至少一個為較理想。根據這些化合物就能夠形成銅、鐵、鎳、錳之薄膜。

再且，熱電變換元件本體以含有金屬氧化物為較適合。構成熱電變換元件本體的材料之中，金屬氧化物，與金屬的潤濕性不是很充足的情形居多。然而針對含有金屬氧化物的熱電變換元件本體之表面上，施行上述的形成金屬層步驟時，即便含有金屬氧化物之熱電變換元件本體也能形成具有很高密接性的金屬層。

而且，構成上述的熱電變換元件本體之金屬氧化物是以 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 或是 CaMnO_3 錳酸鈣較適合。

【實施方式】

以下一邊參考附圖，一邊詳細地說明關於本發明之較佳實施形態。於附圖之說明裡，相同或是符合要素者附註相同之符號，而省略重複的說明。再且，各圖之尺寸比率，並不一定與實際的尺寸比率相同。

第 1 圖(a)是關於本發明之實施形態的熱電變換元件之製造步驟之一範例的透視圖，第 1 圖(b)是關於本發明之實施形態的熱電變換元件之製造步驟之一個範例第 1 圖(a)之延續透視圖。

首先，準備熱電變換元件本體 10，構成熱電變換元件本體 10 之材料並無特別限制，可以使用金屬、金屬氧化物等之各種材料。

例如，以構成熱電變換元件本體之 p 型的材料而言，可列舉出 Na_xCoO_2 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (鈷酸鈣) 等之金屬複合氧化物， $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Si}_2$ 、 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ 、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 等之矽化合物、 CoSb_3 、 FeSb_3 、 $\text{RFe}_3\text{CoSb}_{12}$ (R 表示 La (鐳)、Ce (鈰) 或是 Yb (鐿))

等之方鑽礦(skutterudite)、BiTeSb、PbTeSb、Bi₂Te₃、PbTe等之含有 Te(銻)之合金等。

而且，構成熱電變換元件本體之 n 型的材料而言，可列舉出 SrTiO₃(鈦酸鋇)、Zn_{1-x}Al_xO、CaMnO₃(錳酸鈣)、LaNiO₃、Ba_xTi₈O₁₆、BaTiO₃(鈦酸鋇)、Ti_{1-x}Nb_xO 等之金屬複合氧化物、Mg₂Si、Fe_{1-x}Co_xSi₂、Si_{0.8}Ge_{0.2}、 β -FeSi₂ 等之矽化合物、方鑽礦、Ba₈Al₁₂Si₃₀、Ba₈Al₁₂Ge₃₀ 等之包接化合物(clathrate)、CaB₆、SrB₆、BaB₆、CeB₆ 等硼化合物、BiTeSb、PbTeSb、Bi₂Te₃、PbTe 等之含有 Te(銻)之合金等。

尤其是構成熱電變換元件本體之金屬氧化物，大多數與金屬之潤濕性不好的情形較多，以前在含有金屬氧化物的熱電變換元件本體 10 之表面上形成高的密接性之金屬層是有困難。但是，本實施形態裡，作為熱電變換元件本體 10，可以採用含有金屬氧化物的材料，尤其是它的可用性很高。

上記的金屬氧化物之中，以 p 型之材料而言，是以 Ca₃Co₄O₉ 較理想，n 型之材料而言，以 CaMnCO₃ 較理想。Ca₃Co₄O₉ 及 CaMnCO₃ 在高溫大氣的環境中，特別地具有優良的耐氧化性、熱電變換性能亦高。

熱電變換元件本體 10 之形狀並未被限制，例如，如第 1 圖(a)所示的長方體之 6 面體或圓形板等。

接著，將要讓熱電變換元件本體 10 上形成金屬層 21 之表面 a 之溫度，加熱至後述的金屬化合物 20 之分解溫度以上，此時，上述的溫度是比金屬化合物 20 分解所生成金

屬更低的融點會較理想。表面 a 的溫度若是在所生成金屬之融點以上時，或許是為了將金屬凝聚成球狀，而會有金屬膜與表面 a 之密接性稍微下降之趨勢。

加熱方法並沒有特別地被限制，如第 1 圖(b)所示，可在內部設有裝置發熱體 40 之加熱器 30 上面裝設熱電變換元件本體 10。

接著，針對被加熱後的表面 a 鋪撒上因加熱後分解而生成金屬之金屬化合物 20。

加熱後分解而生成金屬之金屬化合物 20 並無特別之限制，但是，以金屬化合物 20 而言，以能在該金屬化合物 20 融點或是昇華溫度以下分解而生成金屬之金屬化合物為宜。惟該金屬化合物為在該金屬化合物之融解溫度以上，亦即變成液體後才分解時，金屬之薄膜與表面之密接性會有下降之趨勢。

具體上以金屬化合物 20 而言，以銀化合物較理想。於銀化合物中，亦有可能在低溫下實施，有可在 300°C 即分解的 Ag_2O (氧化銀)；在 218°C 即分解的 Ag_2CO_3 (碳酸銀)及在 444°C 即分解的 Ag_2NO_3 (硝酸銀)等。並且，因為這些銀化合物會在比所生成的銀之融點(960°C)更低的溫度分解，所以更理想。其中尤其是 Ag_2O 或 Ag_2CO_3 在熔融之前即會分解，故銀層容易擴散而更理想。

再且，以金屬化合物 20 而言，使用 Ag_2O 或 Ag_2CO_3 時，熱電變換元件本體 10 之表面 a 的加熱溫度，是以未超過 650°C 以上至未滿銀之融點之範圍內較理想，更理想的是在

650°C 以上、750°C 以下，最理想的是在 700°C 以上，720°C 以下。表面 a 之溫度為低於 650°C 之溫度時，熱電變換元件本體 10 與銀層 21 之密接性會變差，而有容易產生剝離的趨勢。另一方面，表面 a 之溫度於銀之融點以上的溫度時，由於銀會凝聚成球狀，而銀層的覆蓋面積會減少之故，就不易形成具有均勻厚度的銀層 21，因此，熱電變換元件本體 10 與銀層 21 之密接性有下降之趨勢。

再且，以金屬化合物 20 而言，以金屬氧化物或是金屬碳酸鹽會較理想。以金屬氧化物而言，有在分解 500°C 之 MnO_3 等。還有，以金屬碳酸鹽而言，具體上有分解溫度為 200°C 之 FeCO_3 、分解溫度為 200°C 之 Cu_2CO_3 、分解溫度為 230°C 之 NiCO_3 (碳酸鎳)、分解溫度為 100°C 之 MnCO_3 等。

金屬化合物 20 是以粒子狀較理想，關於該粒徑並無特別之限制，理想的是以一次粒徑在 $0.01\ \mu\text{m}$ 至 $100\ \mu\text{m}$ ，更理想是在 $0.1\ \mu\text{m}$ 至 $1\ \mu\text{m}$ 。未超過 $0.01\ \mu\text{m}$ 之粉末較容易凝聚，而粒徑超過 $100\ \mu\text{m}$ 之粉末，就難以形成均勻且很薄的金屬層。

於表面 a 鋪撒金屬化合物 20 之鋪撒方法是沒特別地限制，但可使用如第 1 圖(a)所示之藥匙 50，亦可以使用粉體定量供給裝置。

再且，對在表面 a 上鋪撒金屬化合物 20 時之環境並未特別地限制，可列舉在一般大氣壓環境中含有氧氣之環境、 H_2 (氫氣)環境中等之還原環境、在 Ar (氬氣)、 N_2 (氮氣)、 He (氦氣)、 Ne (氖氣)等之惰性氣體之環境等。這些環境以

不妨礙金屬化合物 20 之分解之環境條件為較理想。

根據關於本發明的熱電變換元件 11 之製造方法，對加熱至金屬化合物 20 之分解溫度以上的熱電變換元件本體 10 之表面 a，鋪撒金屬化合物 20 時，金屬化合物 20 會在表面 a 上分解，而於熱電變換元件本體 10 之表面 a 如第 1 圖(b)所示，形成覆蓋熱電變換元件本體 10 之表面 a 上之金屬層 21，而重新形成了由金屬所構成的表面 b。

此金屬層 21 是與熱電變換元件本體 10 之間具有很高的密接性，所以，其結合強度很大、而且接觸電阻變低。

根據本實施形態，形成密接性很高的金屬層 21 之理由雖然不是很明朗，但以下列事項可以推測觀察出來。亦即金屬化合物在分解而形成金屬之時，可推測是構成金屬化合物之金屬以外的元素，形成氣體釋放出來的情況會較多。除了這些金屬以外的元素在變成氣體後而由金屬化合物向外部釋出之時，金屬化合物之內部激烈地產生體積膨脹，伴隨而來原來之金屬化合物會分解成分子級的金屬。可推測是由於如此細小的金屬附著在熱電變換元件本體上面，有可能形成密接性很高的金屬層。

以鋪撒金屬化合物 20 而形成了金屬層 21 之厚度是無特別地限制，但是從為使熱電變換元件 11 與電極相連接，可以製得足夠厚度之金屬層的觀點來考量，厚度 $1\mu\text{m}$ 至 1mm 會較理想。金屬層 21 是根據於每一單位面積上所鋪撒的金屬化合物 20 之量而可加以控制，並且，在金屬層 21 形成後亦可以用研磨方式來將其磨薄。

於此方式進行，就可以在熱電變換元件本體 10 之表面 a 上，製造出具備了密接性很高的金屬層 21 之熱電變換元件 11。

接著說明有關使用上記實施形態製得之熱電變換元件 11 的熱電變換模組。第 2 圖表示有關熱電變換模組 1 之一個範例的剖面圖。

於上下對稱的第 1 基板 2 及第 2 基板 7 之間，裝配有多個相互交錯的 p 型熱電變換元件 13 及 n 型熱電變換元件 14。p 型熱電變換元件 13 及 n 型熱電變換元件 14 是於 p 型熱電變換元件本體 3 及 n 型熱電變換元件本體 4 之上、下面，各別具有金屬層 21。此金屬層 21 是根據上述之方法製得。

p 型熱電變換元件 13 及 n 型熱電變換元件 14 是以上下對稱之多數個第 1 電極 8 及第 2 電極 6 串聯式地電連接。然後將在 p 型熱電變換元件 13 及 n 型熱電變換元件 14 之各底面的金屬層 21 與第 1 電極 8 的結合，以及在 p 型熱電變換元件 13 及 n 型熱電變換元件 14 之各上面的金屬層 21 及第 2 電極 6 的結合，各別以結合材料 9 相連接。

以結合材料 9 而言，以具有優良的導電性者為較理想，可使用例如，焊錫或是銀類鐸接材料。根據此種熱電變換模組 1，因事先將金屬層 21 在各熱電變換元件 13、14 表面形成，而容易與電極 6、8 相結合，而且由於金屬層 21 與各熱電變換元件之密接性又很好，所以可實現具有很高的結合信賴度，而且，接觸電阻很低的熱電變換模組。

因此，可以提高熱電變換模組之發電效率。

以上是具體呈示本發明中之較佳實施形態，當然本發明並不限定於這些實施形態。

[實施例]

以下雖是具體呈示本發明中之實施例及比較例，然本發明並不受限於這些實施形態。

[實施例 1]

將直徑 20mm、高 4mm 之圓柱形 p 型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 燒結體放置於加熱器上，將 p 型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 燒結體之表面的溫度加熱至 $700^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 後，於大氣環境下，在燒結物表面鋪撒 Ag_2O 粉末，結果其表面之粉末立即擴散開並形成薄膜，同時，這些薄膜的顏色由黑色變成白色。繼而將燒結體翻過面後，對背面亦同樣鋪撒 Ag_2O 粉末，冷卻至室溫後，使用顯微刀將其切成每邊 4mm 之正方體，由此，製得正方體之上下面披覆銀的燒結體。使用數位電表測量所得到之正方體的上下面之間的電阻值是 13Ω 。

[實施例 2]

除了使用直徑 15mm、高 4mm 之圓柱形 n 型 CaMnO_3 燒結體以外，其他與實施例 1 相同方式進行，而製得上下面皆披覆銀的燒結體。以與實施例 1 相同進行方式，測量所製得之正方體之上下面之間的電阻值，結果是 0.01Ω 。

[比較例 1]

將 p 型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 燒結體切成每一邊 4mm 之正方體，再將其對稱的兩面塗上銀膏，讓其乾燥後，於 700°C 大氣壓

下加熱 30 分鐘。冷卻至室溫之溫度後，與實施例 1 相同方式測量所得到的正方體之上下面之間的電阻值是 $0.20\ \Omega$ 。

[比較例 2]

除了使用 n 型 CaMnO_3 之燒結體以外，其他與比較例 1 相同方式製得上下兩面披覆銀膏的燒結體。冷卻至室溫之溫度後，與比較例 1 相同方式測量製得的正方體上下面之間的電阻值是 $0.05\ \Omega$ 。

[比較例 3]

將 p 型 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 燒結體切成每一邊 4mm 之正方體，每面皆進行鍍鎳，然後使用砂紙把除了上下面以外的面上所附著的鍍鎳膜磨掉，測量所製得的正方體之上下面之間的電阻值是 $140\text{k}\ \Omega$ 。鍍鎳層與燒結體之密接性變弱，可輕易地剝下鍍鎳層。

[比較例 4]

除了使用 n 型 CaMnO_3 之燒結體以外，其他與比較例 3 相同方式，製得上下兩面披覆鍍鎳之燒結體。與實施例 1 相同方式測量所得正方體上下面之間的電阻值是 $150\ \Omega$ ，鍍鎳層與燒結體之密接性很弱。

[產業上之可利用性]

根據本發明，可以提供能夠讓接觸電阻充分變低的熱電變換元件之製造方法。

【圖式簡單說明】

第 1 圖是關於本發明之實施方式的熱電變換元件之製造步驟之一範例的斜視圖(a)，及關於本發明之實施方式的

熱電變換元件之製造步驟之續接第 1 圖(a)的斜視圖(b)。

第 2 圖是關於第 1 熱電變換元件模組之一個範例的剖面圖。

【主要元件符號說明】

1	熱電變換模組	2	第 1 基板
3	p 型熱電變換元件本體		
4	n 型熱電變換元件本體		
6	第 2 電極	7	第 2 基板
8	第 1 電極	9	結合材料
10	熱電變換元件本體	11	熱電變換元件
13	p 型熱電變換元件	14	n 型熱電變換元件
20	金屬化合物	21	金屬層
30	加熱器	40	發熱體
50	藥匙	a、b	平面

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 97133579

※ 申請日： 97.9.27 ※IPC 分類：H01L 35/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

熱電變換元件之製造方法

METHOD FOR MAKING THERMO-ELECTRIC CONVERSION ELEMENT

二、中文發明摘要：

本發明提供熱電變換元件之製造方法。本發明之熱電變換元件之製造方法具備：將加熱分解後生成金屬之金屬化合物，鋪撒在已加熱至前述之金屬化合物的分解溫度以上之熱電變換元件本體之表面上以形成金屬層之步驟。

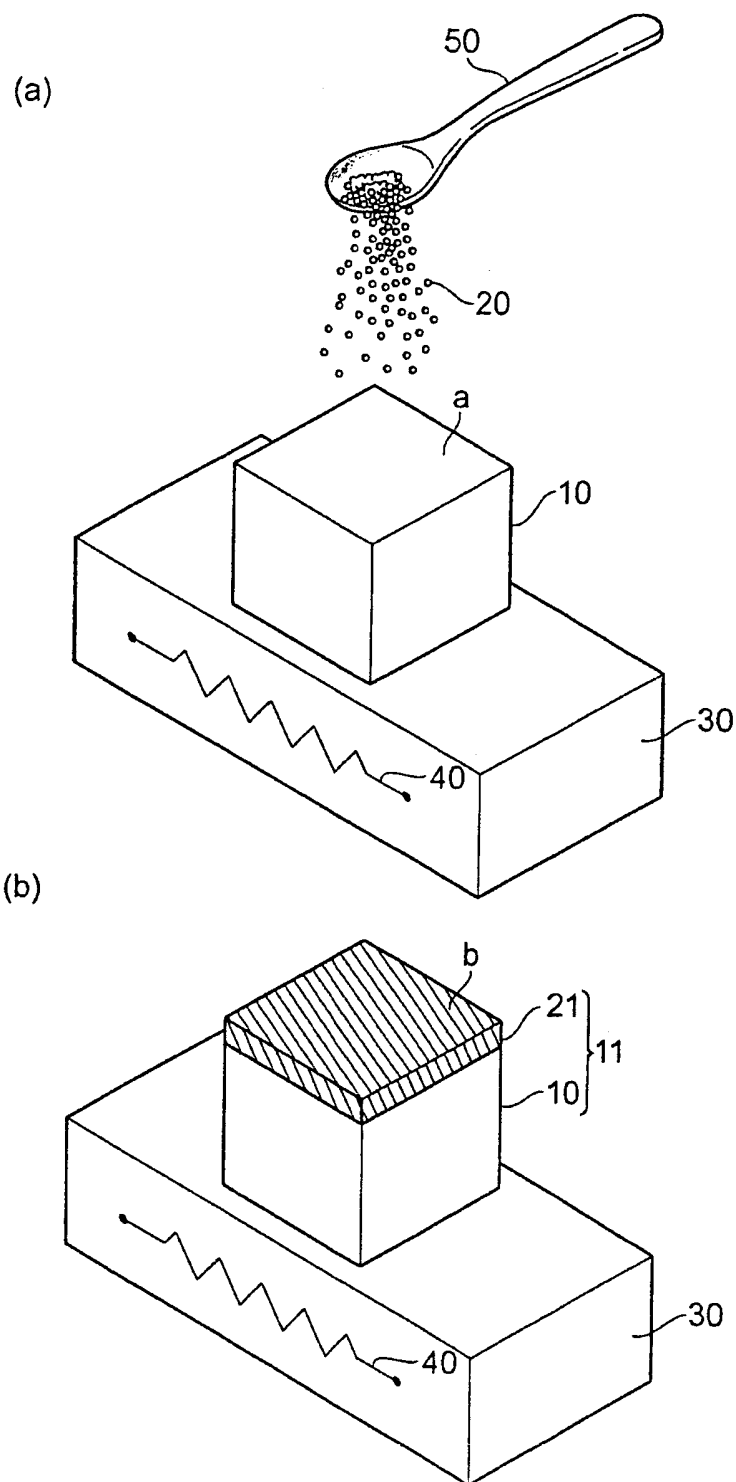
三、英文發明摘要：

This invention provides a method for making a thermo-electric conversion element. This method includes a process of sprinkling a metal compound on the surface of the thermo-electric conversion element heated to a temperature above the decomposing temperature of the abovesaid metal compound, the metal compound being adapted to produce a metal by decomposition by heating.

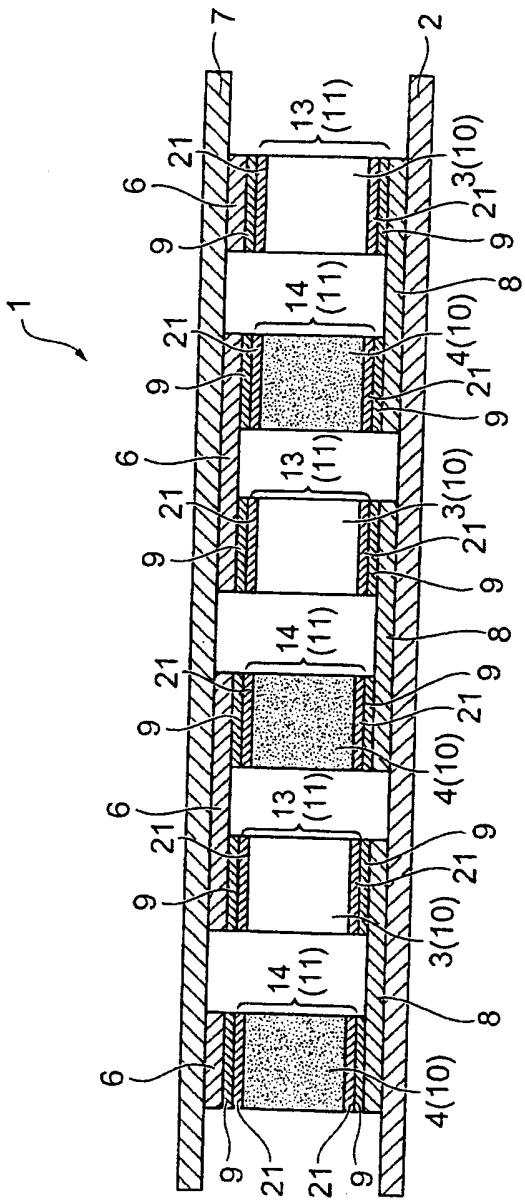
七、申請專利範圍：

1. 一種熱電變換元件之製造方法，具備：將加熱分解後生成金屬之金屬化合物鋪撒在已加熱至前述金屬化合物之分解溫度以上的熱電變換元件本體之表面上之金屬層形成步驟。
2. 如申請專利範圍第 1 項之熱電變換元件之製造方法，其中，前述金屬化合物係銀化合物。
3. 如申請專利範圍第 2 項的熱電變換元件之製造方法，其中，前述銀化合物係 Ag_2O 或是 Ag_2CO_3 。
4. 如申請專利範圍第 1 項的熱電變換元件之製造方法，其中，前述金屬化合物係金屬氧化物或金屬碳酸鹽。
5. 如申請專利範圍第 1 項的熱電變換元件之製造方法，其中，前述金屬化合物係從 MnO_3 、 FeCO_3 、 Cu_2CO_3 、 NiCO_3 、及 MnCO_3 所成之群組中選擇之至少一種。
6. 如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之熱電變換元件之製造方法，其中，前述熱電變換元件本體係含有金屬氧化物。
7. 如申請專利範圍第 6 項的熱電變換元件之製造方法，其中，前述熱電變換元件本體內所含有之金屬氧化物係 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 或 CaMnO_3 。

八、圖式：



第1圖



第2圖

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 1 圖(a)及(b)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

10	熱電變換元件本體
11	熱電變換元件
20	金屬化合物
21	金屬層
30	加熱器
40	發熱體
50	藥匙
a、b	平面

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

本案無化學式。