(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3592395号
(P3592395)
(45)発行日　平成16年11月24日(2004.11.24)　(24)登録日　平成16年9月3日(2004.9.3)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01L 35/32	H01L	35/32	A
H01L 35/34	H01L	35/34	

請求項の数 11　(全 32 頁)

(21)出願番号	特願平7-82906
(22)出願日	平成7年4月7日(1995.4.7)
(65)公開番号	特開平8-97472
(43)公開日	平成8年4月12日(1996.4.12)
審査請求日	平成14年4月1日(2002.4.1)
(31)優先権主張番号	特願平6-108757
(32)優先日	平成6年5月23日(1994.5.23)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平6-178987
(32)優先日	平成6年7月29日(1994.7.29)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　000002325
セイコーインスツル株式会社
千葉県千葉市美浜区中瀬１丁目８番地
(74)代理人　100079212
弁理士　松下　義治
(72)発明者　岸　松雄
千葉県千葉市美浜区中瀬１丁目８番地　セイコー電子工業株式会社内
(72)発明者　根本　裕彦
千葉県千葉市美浜区中瀬１丁目８番地　セイコー電子工業株式会社内
(72)発明者　岡野　宏
千葉県千葉市美浜区中瀬１丁目８番地　セイコー電子工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱電変換素子とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

複数の電極がそれぞれに設けられた第一および第二の基板と、

前記第一基板と前記第二基板との間に縦横に配列されるとともに、前記電極によりＰＮ接合された複数のＰ型熱電材料チップおよび複数のＮ型熱電材料チップと、を備えるとともに、

前記複数のＰ型熱電材料チップのうち、あるＰ型熱電材料チップの縦方向および横方向に配列された熱電材料チップが、全てＰ型熱電材料チップであり、

前記複数のＮ型熱電材料チップのうち、あるＮ型熱電材料チップの縦方向および横方向に配列された熱電材料チップが、全てＮ型熱電材料チップであることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項２】

複数の電極がそれぞれに設けられた第一および第二の基板と、

前記第一基板と前記第二基板との間に縦横に配列されるとともに、前記電極によりＰＮ接合された複数のＰ型熱電材料チップおよび複数のＮ型熱電材料チップと、を備え、

前記複数のＰ型熱電材料チップと前記複数のＮ型熱電材料チップは、前記第一または第二の基板の表面に平行な面での断面形状が略四角形であり、

前記複数のＰ型熱電材料チップのうち、あるＰ型熱電材料チップの断面形状の一辺方向、および、前記一辺と直交する辺方向に配列されている熱電材料チップが、全てＰ型熱電材料チップであり、

前記複数のＮ型熱電材料チップのうち、あるＮ型熱電材料チップの断面形状の一辺方向、および、前記一辺と直交する辺方向に配列されている熱電材料チップが、全てＮ型熱電材料チップであることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項３】

複数の電極がそれぞれに設けられた第一および第二の基板と、

前記第一基板と前記第二基板との間に設けられるとともに、前記電極によりＰＮ接合された複数のＰ型熱電材料チップおよび複数のＮ型熱電材料チップと、を備え、

前記Ｐ型熱電材料チップまたは前記Ｎ型熱電材料チップが、前記第一基板と前記第二基板のうち、少なくとも一方の基板の前記電極と接合される部位の近傍に構造体が設けられ、

前記構造体が、同型の熱電材料チップが前記第一基板の電極と接合する部位の近傍に設けられた構造体と、前記第二基板の電極と接合する部位の近傍に設けられた構造体は、大きさ、または、形状が異なることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項４】

複数の電極がそれぞれに設けられた第一および第二の基板と、

前記第一基板と前記第二基板との間に設けられるとともに、前記電極によりＰＮ接合された複数のＰ型熱電材料チップおよび複数のＮ型熱電材料チップと、を備え、

前記Ｐ型熱電材料チップまたは前記Ｎ型熱電材料チップが、前記第一基板と前記第二基板のうち、少なくとも一方の基板の前記電極と接合される部位の近傍に構造体が設けられ、

前記Ｐ型熱電材料チップが接合される部位の近傍に設けられた構造体と前記Ｎ型熱電材料チップが接合される部位の近傍に設けられた構造体は、大きさ、または、形状が互いに異なることを特徴とする熱電変換素子。

【請求項５】

前記構造体が感光性樹脂を硬化させたものであることを特徴とする請求項３または４に記載の熱電変換素子。

【請求項６】

前記構造体が高分子材料からなっていることを特徴とする請求項３または４に記載の熱電変換素子。

【請求項７】

Ｐ型熱電材料チップを接合する部位とＮ型熱電材料チップを接合する部位を有する電極配線パターンを、第一基板及び第二基板に形成する電極配線工程と、

Ｐ型熱電材料を、前記第一基板の電極配線パターン内のＰ型熱電材料チップを接合する部位に、接合するＰ型熱電材料接合工程と、

Ｎ型熱電材料を、前記第二基板の電極配線パターン内のＮ型熱電材料チップを接合する部位に、接合するＮ型熱電材料接合工程と、

少なくとも前記第一基板の電極配線パターン内のＮ型熱電材料チップを接合する部位にある前記Ｐ型熱電材料を除去することにより、前記第一基板の電極配線パターンに接合された複数のＰ型熱電材料チップを作製するＰ型熱電材料切断・削除工程と、

少なくとも前記第二基板の電極配線パターン内のＰ型熱電材料チップを接合する部位にある前記Ｎ型熱電材料を除去することにより、前記第二基板の前記電極配線パターンに接合された複数のＮ型熱電材料チップを作製するＮ型熱電材料切断・削除工程と、

前記第一の基板と前記第二の基板を対向させ、前記Ｐ型熱電材料チップを前記第二基板の電極配線パターン内のＰ型熱電材料チップを接合する部位に、前記Ｎ型熱電材料チップを前記第一基板の電極配線パターン内のＮ型熱電材料チップを接合する部位に、それぞれ接合してＰＮ接合対を形成する組み立て工程と、を備えることを特徴とする熱電変換素子の製造方法。

【請求項８】

前記Ｐ型熱電材料接合工程、または、前記Ｎ型熱電材料接合工程において、前記第一基板と前記Ｐ型熱電材料、または、前記第二基板と前記Ｎ型熱電材料との間に、間隙が設けられることを特徴とする請求項７に記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項９】

前記Ｐ型熱電材料接合工程、または、前記Ｎ型熱電材料接合工程の少なくとも一方の工程において、前記Ｐ型熱電材料または前記Ｎ型熱電材料の各基板への接合側の表面に溝入れを行う工程を有することを特徴とする請求項７に記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項１０】

前記Ｐ型熱電材料または前記Ｎ型熱電材料には、前記第一基板の電極配線パターン内のＰ型熱電材料チップを接合する部位、または、前記第二基板の電極配線パターン内のＮ型熱電材料チップを接合する部位に対応するようにバンプが形成されており、前記溝入れがバンプとバンプの間で行われることを特徴とする請求項９に記載の熱電変換素子の製造方法。

【請求項１１】

前記Ｐ型熱電材料切断・削除工程、または、前記Ｎ型熱電材料切断・削除工程の少なくとも一方の工程において、前記溝入れにより出来る溝の幅と異なる幅で、前記Ｐ型熱電材料または前記Ｎ型熱電材料を切断して削除を行うことを特徴とする請求項９に記載の熱電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

この発明はゼーベック効果による温度差発電（熱発電）およびペルチェ効果による電子冷却と発熱を可能とする熱電変換素子とその製造方法に関する。

【０００２】

【従来の技術】

熱電変換素子は金属などの電気伝導性の電極を介して、Ｐ型熱電材料とＮ型熱電材料とを接合し、ＰＮ接合対を形成することにより作製される。この熱電変換素子は接合対間に温度差を与えることによりゼーベック効果に基づく熱起電力を発生することから発電装置として、また逆に素子に電流を流すことにより接合部の一方で冷却、他方で発熱が起こるいわゆるペルチェ効果を利用した冷却装置や精密温度制御装置などとしての用途がある。

【０００３】

一般に熱電変換素子は、その性能を向上するために複数個のＰＮ接合対が直列につながれたモジュールとして用いられる。このモジュールの構造は、一辺が数百μｍから数ｍｍの直方体の形状を有するＰ型及びＮ型熱電材料片（熱電材料チップと呼ぶ）が２枚のアルミナや窒化アルミニウムなどの電気絶縁性の基板で挟み込まれており、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップが、基板上に形成された金属などの導電性物質からなる電極でＰＮ接合されると同時に、この接合により熱電材料チップが直列につながれている。

【０００４】

図１５は、このような構造を有する従来の熱電変換素子（上述の複数の熱電材料チップを配置したモジュールを含めて、以下熱電変換素子と呼ぶ）の、基板に平行方向における断面と基板に垂直な各部の断面における基板の電極と熱電材料チップの配置を示した図である。図１５（ａ）は従来の熱電変換素子の基板に平行方向の断面における基板上の電極配線と熱電材料チップの配置を示した図であり、いいかえれば、基板上部より電極と熱電材料チップの配置を示すために透視した図である。実線で示した電極パターンは上部基板の電極配線１５１、点線で示した電極パターンは下部基板の電極配線１５２を示している。また、上部基板電極配線１５１と下部基板電極配線１５２とが交差している部分の内側にある斜線を施した四角形はＰ型熱電材料チップ１５３とＮ型熱電材料チップ１５４が配置してある部分を示している。図１５（ｂ）、（ｃ），（ｄ）は図１５（ａ）におけるＸ１－Ｘ１’、Ｘ２－Ｘ２’およびＹ１－Ｙ１’における各々の縦断面を示す図である。図１５からも分かるように従来の熱電変換素子における熱電材料チップの配置は基板上で格子状に配列されており、この格子を構成する各辺（図１５（ａ）におけるＸ方向とＹ方向）においてＰ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップが常に交互に現われるように並んでいた。

【０００５】

このような複数個の熱電材料チップからなる従来の熱電変換素子の製造方法の概要を以下に説明する。
図１６は従来の熱電変換素子の製造における熱電材料の加工の概要をその縦断面により示した図である。図１６（ａ）は、板状または棒状に加工された熱電材料１６１の断面を示してある。この熱電材料の基板と接合されるべき面の両面に、めっき法によりＮｉ等のはんだ付けを行うための層１６２を形成する（図１６（ｂ））。次いで、この熱電材料を切断することにより両面にはんだ付けのための層１６２を有する熱電材料チップ１６３をＰ型およびＮ型について作製する（図１６（ｃ））。

【０００６】

次ぎに、このようにして作製された熱電材料チップの一つ一つを基板上の所定の電極配線上に治具等を用いて配置し、接合を行い、熱電変換素子を作製する。図１７は熱電材料チップと配線を施した基板を用いて熱電変換素子を作製する従来の作製方法を示した図である。図１７（ａ）は接合前の基板１７１と熱電材料チップ１７２の状態を示したものである。基板１７１にはＰＮ接合を行うための電極配線１７３とその表面に熱電材料チップ１７２を接合するための接合材料１７４が層状に形成されている。各部を接合して熱電変換素子１７５として作り上げたものの縦断面図が図１７（ｂ）である。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

熱電変換素子として用いる個々の熱電材料チップの大きさは、一辺が数百μｍから数ｍｍの直方体であるが、近年では室温付近で数十度の温度差のもとで使用する素子では、大きさと厚さが数十から数百μｍのものがより高性能であるといわれるようになってきている。たとえば、電子情報通信学会論文誌Ｃ－ＩＩ、Ｖｏｌ．Ｊ７５－Ｃ－ＩＩ、Ｎｏ．８、ｐｐ．４１６－４２４などにこの内容が記載されており、一方で熱に対する設計の重要性についても同時に説いている。

【０００８】

また、一つの熱電変換素子内における熱電材料チップ対の数は高々数百個であり、その密度も数十対／ｃｍ^2　程度までであったが、熱電材料チップ対の数を多くすることが性能向上とその用途拡大を図るうえで非常に重要な要素の一つとなっている。とくに小さな温度差を利用した発電では、発生する起電力が熱電材料チップ対の数に比例することから、高い電圧を取り出すために、熱電変換素子内の直列につなぐ熱電材料チップ数をできるだけ多くすることが望まれている。さらに、冷却素子や温度制御用の素子として熱電変換素子を用いる場合においても、直列に並べた熱電材料チップの数が少ないと素子に流す電流が大きくなって、配線を大きくしたり、電源を大きくしたりする必要があるため、できるだけ多くの熱電材料チップを直列に並べることが望まれている。

【０００９】

以上のように小型化、薄型化、熱設計、さらに１つの熱電変換素子内で直列につながれる熱電材料チップ対の数の増大が熱電変換素子の高性能化につながり、同時に用途の拡大のポイントとなってきている。
しかしながら、図１５に示した従来の構造の熱電変換素子を図１６および図１７に示した製造方法で作製する場合、熱電材料チップを１つ１つ扱う必要があり、作業性、加工精度などを考えるとチップの大きさ及び素子の大きさを小さくするには限度があった。とくに性能が良い熱電材料であるＢｉ－Ｔｅ系材料やＦｅ－Ｓｉ系材料等をはじめとする材料は機械的強度が低い物質であるため、熱電材料チップの大きさが数百μｍ以下であったり、チップ数が極端に多くなるような熱電変換素子を作製する場合、熱電材料の取扱いが難しくなり、従来の構造の熱電変換素子を従来の製造方法で作製することは困難であった。

【００１０】

そこで、本発明の目的は、熱電材料チップの大きさを小さくし、かつ、単位面積当たりの熱電材料チップ数（チップ密度）を多くすることにより、小型で高性能な熱電変換素子とその製造方法を提供することにある。

【００１１】

【課題を解決するための手段】
そこで本発明は、従来の熱電変換素子における熱電材料チップの基板上における配置を変えることにより、新たな作製方法を採用するこができ、熱電材料のチップの大きさを小さくして、チップ密度を高くした熱電変換素子を得るものである。
【００１２】
すなわち、本発明の熱電変換素子は、電極配線された２枚の基板と、これらに挟まれ、電極配線を介してＰＮ接合された少なくとも一対以上のチップ状のＰ型およびＮ型熱電材料から構成される熱電変換素子であって、熱電材料チップの形状が基板に平行な面での断面形状が四角形であり、電気的な対をなすＰ型及びＮ型熱電材料チップの該四角形の中心を結ぶ直線と、このＰＮ接合対を形成する各々の熱電材料チップの該四角形を作る４辺との位置・方向関係が、いずれも直交あるいは平行の関係にないように熱電材料チップと基板上に形成されたＰＮ接合用の電極とが配置されている。
【００１３】
そのため、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップの位置関係と、並びに、Ｐ型及びＮ型熱電材料チップとＰＮ接合用電極との方向関係によって、複数個のＰＮ接合を有する熱電変換素子の設計自由度を高めると同時に、製造方法の自由度を広げることが出来るので、数百μｍ以下の熱電材料チップからなる熱電変換素子を製造することができる。
【００１４】
さらに、本発明の熱電変換素子は、この素子を構成するＰＮ接合を有する熱電材料チップの他に、電気的に接続されないダミーの熱電材料チップが素子内に接合・配置されている。
すなわち、電気的に遊離した熱電材料チップが基板と接合されていることによって、熱電変換素子の機械的強度を高めることが出来る。
また、本発明の熱電変換素子は、基板上に形成されたＰＮ接合対を形成するための電極のうち、一つの電極上で複数の同型の熱電材料チップが接合されている電極を有しているものである。
すなわち、同型の熱電材料チップが一つのＰＮ接合のための電極に接合されていることによって、機械的強度が高まるとともに、一つが破損しても素子としての機能を果たすことが出来る。
【００１５】
あるいは、本発明の熱電変換素子は電極配線された２枚の基板と、これらに挟まれ、電極配線を介してＰＮ接合された少なくとも一対以上のチップ状のＰ型およびＮ型熱電材料から構成される熱電変換素子であって、熱電材料チップの形状が、基板に平行な面での断面形状が四角形であると同時に、この熱電材料チップが基板上で熱電材料チップの断面形状である四角形の辺方向に格子状に並んでおり、この格子状の並びの一辺を構成するチップの配置が、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップが交互に並び、かつ、他辺でＰ型熱電材料チップのみが配置された列とＮ型熱電材料チップのみが配置された列が交互に配列されている。
【００１６】
すなわち、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップの位置関係とこれらの配列の関係によって、複数個のＰＮ接合を有する熱電変換素子の設計自由度を高めると同時に、製造方法の自由度を広げることが出来るので、数百μｍ以下の熱電材料チップからなる熱電変換素子を製造することができる。
【００１７】
さらに、この素子を構成するＰＮ接合を有する熱電材料チップの他に、電気的に接続されないのダミーの熱電材料チップが素子内に接合・配置されている。
また、基板上に形成されたＰＮ接合対を形成するための電極のうち、一つの電極上で複数の同型の熱電材料チップが接合されている電極を有しているものである。
【００１８】
すなわち、電気的に遊離した熱電材料チップが基板と接合されていることによって、熱電

変換素子の機械的強度を高めることが出来る。
また、同型の熱電材料チップが一つのＰＮ接合のための電極に接合されていることによって、機械的強度が高まるとともに、一つが破損しても素子としての機能を果たすことが出来る。
【００１９】
あるいは、本発明の熱電変換素子は、電極配線された２枚の基板と、これらに挟まれ、電極配線を介してＰＮ接合された少なくとも一対以上のチップ状のＰ型およびＮ型熱電材料から構成される熱電変換素子であって、熱電材料チップの断面形状が、基板に垂直な方向について、その幅が変化している。
【００２０】
したがって、断面形状によって、ペルチェ効果を利用する場合において、通電によるジュール熱の発生場所を規定することが出来る。また、この熱電変換素子の製造方法において、数百μｍ以下の熱電材料チップからなる熱電変換素子を製造することが出来、かつ、歩留りの向上を図ることが出来る。
【００２１】
あるいは、本発明の熱電変換素子は電極配線された２枚の基板とこれらに挟まれ、電極配線を介してＰＮ接合された少なくとも一対以上のチップ状のＰ型およびＮ型熱電材料から構成される熱電変換素子であって、熱電材料チップと基板が接合される部分のうち、少なくとも１枚の基板の表面で、その近傍のすべてまたは一部に構造体を設けてある。
【００２２】
すなわち、基板上の接合部の近傍の構造体によって、基板と熱電材料の接合時におけるはんだ等の接合材の流れを防ぐと同時に基板への熱電材料の位置合わせを容易にする。
【００２３】
さらに、この基板上に設けられた構造体が、少なくとも一方の基板でＰ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップが配置される部分において、大きさ、または形状が異なっている。
すなわち、１枚の基板上の接合部の近傍の構造体の大きさ、形状がＰ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップの配置される部分で異なっていることにより、熱電材料の型を間違えることなく接合することができる。また、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップを最初に各々別の基板に接合した後、各々を向かい合わせてＰＮ接合を行う工程により熱電変換素子を製造する場合、最初の接合で位置決めに使う構造体を小さくすることにより接合の位置精度を高めることができ、２回目の接合（ＰＮ接合）で位置決めに使う構造体を大きくすることにより、位置決めに余裕を持たせることができると同時に、接合材の流れを防ぐことができる。
【００２４】
また、この基板上に設けられた構造体が、同一の熱電材料チップについて、熱電変換素子を構成する２枚の基板で、大きさ、または形状が異なっている。
【００２５】
すなわち、基板上に設けられた構造体が、同一の熱電材料チップについて、熱電変換素子を構成する２枚の基板で、大きさ、または形状が異なっていることにより、熱電材料の型を間違えることなく接合することができる。また、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップを最初に各々別の基板に接合した後、各々を向かい合わせてＰＮ接合を行う工程により熱電変換素子を製造する場合、最初の接合で位置決めに使う構造体を小さくすることにより接合の位置精度を高めることができ、２回目の接合（ＰＮ接合）で位置決めに使う構造体を大きくすることにより、位置決めに余裕を持たせることができると同時に接合材の流れを防ぐことができる。
【００２６】
また、この基板上に設けられた構造体の材質を高分子材料とした。
すなわち、基板上の接合部の近傍の構造体が高分子材料であるので、熱伝導が悪いため、熱電変換素子の高温端から低温端への熱の流れを抑えられ、素子の性能を低下させることがない。

【００２７】
また、この基板上に設けられた構造体は、感光性樹脂材料を硬化して形成された。
すなわち、基板上の接合部の近傍の構造体が感光性樹脂を硬化させたものであるので、フォトリソグラフィー法により微細化が可能であることから、数百μｍ以下の熱電材料チップからなる熱電変換素子を製造するに当たり、構造体として有効に働く。
【００２８】
また、熱電変換素子を構成する２枚の基板のうち、少なくとも１枚をシリコンで構成した。
すなわち、基板にシリコンを使用することにより、微細加工が出来るので、数百μｍ以下の熱電材料チップからなる熱電変換素子の製造を可能にすることが出来る。また、シリコンの熱伝導率はアルミナなどのセラミックスと比べ熱伝導率が高いだけでなく、低温ではアルミニウムなどの金属よりも熱伝導率が高いために、基板からの吸放熱を効率よくすることが出来るので熱電変換素子の性能を高めることができる。
【００２９】
さらに、この素子を構成するシリコン基板の表面全体または一部は絶縁膜で覆われている。
すなわち、基板のシリコンに絶縁層を設けることにより、基板と熱電材料チップの電気的な絶縁を完全にすることが出来る。
【００３０】
また、熱電変換素子の少なくとも１枚の基板上での接合において、熱電材料チップと基板上に形成された電極とを接合するための接合材料の組成が、異種型熱電材料チップで異なっていることとした。
すなわち、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップを各々別々の基板に接合した後に、ＰＮ接合対を形成するための接合において、接合を容易に行うことが出来る。
【００３１】
また、熱電材料チップと基板上に形成されたＰＮ接合を形成するための電極を突起状の電極を介して接合した。
【００３２】
すなわち、突起状の電極によりＰＮ接合を容易に形成することが出来るので、数百μｍの大きさの熱電材料チップからなる熱電変換素子を作製する方法を採用することができる。
【００３３】
さらに、熱電材料チップと基板に形成された電極とを接合する突起状の電極が熱電材料チップ上に形成されている。
すなわち、突起状の電極が熱電材料上に形成されているので、ＰＮ接合を作製するための基板との位置合わせを容易に行うことが出来るので、数百μｍの大きさの熱電材料チップからなる熱電変換素子を容易に作製することが出来る。
【００３４】
また、熱電材料チップと基板に形成された電極とを接合する突起状の電極が熱電材料チップ上に形成された、はんだバンプ構造を有する突起状電極である。
【００３５】
すなわち、突起状の電極が熱電材料上に形成されたはんだバンプ構造を有するので、接合時にはんだが溶融するためＰ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップの高さが異なっていても、高さの違いをはんだで相殺することができ、熱電変換素子を容易に作製することが出来る。
【００３６】
また、本発明による熱電変換素子の製造方法は、以下のような工程を含んでいる。板状または棒状のＰ型及びＮ型熱電材料（以下、板状または棒状の熱電材料をウェハ状熱電材料または熱電材料ウェハと呼ぶ）をＰＮ接合するための所定の電極配線を施した２枚の基板に、各々、別々に接合する。次に、お互いに異種の型の熱電材料チップが接合されるべき電極が現れるように、接合された熱電材料ウェハを必要に応じて切断・除去する。このと

き、必要に応じて基板あるいは電極配線の一部も切断する。これらの工程により、Ｐ型熱電材料チップが所定の電極に接合され、かつ、Ｎ型熱電材料チップが接合されるべき電極が表面に現れている基板と、Ｎ型熱電材料チップが所定の電極に接合され、かつ、Ｐ型熱電材料チップが接合されるべき電極が表面に現れている２枚の基板が作製される。次ぎに、これらの２枚の基板について、熱電材料チップが接合されている面を向かい合わせ、相互の熱電材料チップと基板電極を所定の位置に合わせて、相互の熱電材料チップの先端と基板上のＰＮ接合用電極とを接合することによって、金属等の電極を介するＰＮ接合対を形成し、熱電変換素子を形成する。

【００３７】

このような製造方法では、Ｐ型およびＮ型熱電材料ウェハを予めＰＮ接合を形成するために所定の電極配線を施してある２枚の基板に各々、別々に接合したのち、接合された熱電材料ウェハの所定の部分を切断・削除することにより、基板に接合された熱電材料チップとする。この際、異種の型の熱電材料チップが接合されるべき電極が現れるようにする。これにより作製されたＰ型熱電材料チップが接合された状態の基板とＮ型熱電材料チップが接合された状態の基板を向かい合わせ、所定の位置で合わせて接合することにより、熱電変換素子を作製することができる。

【００３８】

また、熱電材料ウェハと基板との接合に際し、熱電材料ウェハと基板との間に間隙を設けておき、次工程である不要部分の熱電材料の切断・削除する工程でこの間隙を利用して基板や電極に損傷を与えずに熱電材料ウェハのみを切断・削除し、熱電材料チップが接合されている基板を作成する。

【００３９】

このような製造方法では、基板と接合された熱電材料ウェハとの間に間隙があるので、切断・削除に用いる機器による熱電材料の所定部分の切断・削除において、この間隙を境に行うことが出来る。これにより、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことが出来る。

【００４０】

また、基板表面上に所定の電極配線を行う工程と、熱電材料ウェハの表面のうち、基板と接合する面のうち少なくとも１面に所定の形状と配置パターンを有する、はんだ、金、銀、銅、ニッケルなどのバンプを形成する工程と、基板と熱電材料の接合をこのバンプを介して行う工程を、さらに備える熱電変換素子の製造方法とした。

【００４１】

このような製造方法では、基板にＰＮ接合を行うための電極を形成し、熱電材料ウェハの少なくとも１面にはんだ、金、銀、銅、ニッケル等のバンプを形成する工程とを有し、バンプを介して基板と熱電材料を接合する工程により、微細化を行うことができるので、数百μｍ以下の大きさの熱電材料チップとなるような配列・間隔の熱電変換素子を製造することが出来る。

【００４２】

また、熱電材料ウェハと基板との接合において、接合された熱電材料ウェハと基板との間に間隙を設け、その間隙がバンプにより作られる熱電変換素子の製造方法とした。

【００４３】

このような製造方法では、熱電材料チップの表面に形成されたバンプにより、基板と熱電材料ウェハとの間に間隙を設けるので、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことが出来る。

【００４４】

また、熱電材料ウェハと基板との接合において、接合された熱電材料ウェハと基板との間に間隙を設け、その間隙が基板上に設けられた構造体により作られる熱電変換素子の製造方法とした。

【００４５】

このような製造方法では、基板上に設けた構造体により、接合された基板と熱電材料ウェ

ハの間に、間隙を作るようにするので、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことが出来る。

【００４６】

また、熱電材料ウェハと基板との接合後、基板に接合されている熱電材料ウェハの表面のうち基板と接合されている面と反対側の面に、バンプを形成することにより作られる熱電変換素子の製造方法とした。

【００４７】

このような製造方法によれば、基板に接合された熱電材料の表面にバンプを形成するので、熱電材料ウェハの両面にバンプを同時に形成することに比べ、バンプを容易に形成することができる。

【００４８】

また、熱電材料ウェハと基板との接合の前に、熱電材料ウェハの表面のうち少なくとも１面の全部または一部に基板との接合部または接合部の近傍となる部分が凸となる加工を施しておく熱電変換素子の製造方法とした。

このような製造方法によれば、基板との接合に使われる熱電材料ウェハの接合されるべき面の全てまたは一部の接合部分あるいは接合部分近傍が凸となるように加工されているので、基板と熱電材料ウェハの接合後、基板と熱電材料ウェハとの間に、間隙を作ることが出来る。また、切断・削除の幅と凸部の形状により、熱電材料チップの断面形状を熱電材料チップの高さ方向で変えることが出来る。

【００４９】

また、熱電材料ウェハと基板との接合の前に、熱電材料ウェハの表面のうち少なくとも１面の全部または一部に溝入れを行う工程を有する熱電変換素子の製造方法とした。

【００５０】

このような製造方法によれば、熱電材料ウェハの表面のうち、基板と接合する面の少なくとも１面の全面または一部に物理的あるいは化学的な手段を用いて、溝入れ加工を行うことにより、接合部分または接合部分近傍に凸部を作ることができる。この凸部により、接合後の熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を設けることができる。この間隙を利用することにより、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことが出来る。また、切断・削除の幅と凸部の形状により、熱電材料チップの断面形状を熱電材料チップの高さ方向で変えることが出来る。

【００５１】

また、熱電材料ウェハと基板との接合の前に、基板との接合を行うための接合材または接合を補助するための材料の層が少なくとも１面に形成されている熱電材料ウェハの少なくとも１面の全部または一部に溝入れを行う工程を有する熱電変換素子の製造法とした。

【００５２】

このような製造方法によれば、接合材層または接合を補助するための層が設けられた熱電材料ウェハの表面のうち、基板と接合する面の少なくとも１面の全面または一部に物理的あるいは化学的な手段を用いて、たとえば、図６（ｂ）の溝６７のような溝入れ加工を行うことにより、接合部分または接合部分近傍に凸部を作ることができるので、接合後の熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を設けることができることから、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことが出来る。また、切断・削除の幅と凸部の形状を考慮することにより、出来上がった熱電変換素子の熱電材料チップの基板に垂直な面での断面形状において、基板近傍と熱電材料チップ中央部分とでその幅を変えることが出来る。

【００５３】

また、熱電材料ウェハと基板との最初の接合の前に、基板との接合を行うためのバンプが表面に形成されている熱電材料ウェハの表面のうち少なくとも１面の全部または一部に溝入れを行う工程を有しており、この溝入れがバンプとバンプの間で行われる熱電変換素子の製造方法とした。

【００５４】

このような製造方法によれば、基板との接合をするためのバンプを形成した熱電材料ウェハの表面のうち、バンプが形成されている少なくとも１面の全面または一部に物理的あるいは化学的な手段を用いて、バンプとバンプの間に溝入れ加工を行うことにより、接合部分または接合部分近傍に凸部を作ることができるので、接合後の熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を設けることができることから、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことが出来る。さらに、切断・削除の幅と凸部の形状により、熱電材料チップの断面形状を、熱電材料チップの高さ方向で変えることが出来る。

【００５５】

また、熱電材料ウェハと基板との最初の接合の前に、熱電材料ウェハの少なくとも１面の全部または一部に溝入れを行う工程を有しており、この溝入れにより熱電材料ウェハに出来る溝の幅と、後工程である熱電材料ウェハの不要部の切断・除去を行う工程における切断・削除される部分の幅が異なることによる熱電変換素子の製造方法とした。

【００５６】

このような製造方法によれば、熱電材料ウェハの表面のうち、基板と接合する面の少なくとも１面の全面または一部に物理的あるいは化学的な手段を用いて、例えば、図９の溝９３および９４のような溝入れ加工を行うことにより、接合部分または接合部分近傍に凸部を作ることができる。この凸部により、接合後の熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を設けることができる。この間隙を利用することにより、基板上の電極配線を断線したり、破損したりすることなく熱電材料の不要部分の切断・削除を行うことができる。また、切断・削除の幅と溝の幅とを異なったものとすることで、熱電材料チップの断面形状を、高さ方向で変えることが出来る。さらに、溝入れ加工により作られる接合時の間隙の幅を大きくすることにより、切断工程に使用する刃具の位置合わせや精度の自由度が大きくなるので加工性が良くなる。

【００５７】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて、図面を参照しつつ詳細に説明する。

［実施例－１］

図１は本発明に関わる熱電変換素子の外観を示す図である。図１に示した熱電変換素子１１の基本的な構成は、基板１２、Ｐ型熱電材料チップ１３、Ｎ型熱電材料チップ１４及びＰＮ接合用電極１５からなっている。図２（ａ）及び図２（ｂ）はそれぞれ図１に示した熱電変換素子の外観を示す図に示したＡ－Ａ’及びＢ－Ｂ’における主要部の断面を示す図である。

図２に示した断面図では、熱電変換素子の主要部に加え、本発明の構造体２３を接合部周囲で基板２１上に形成したものを示してある。図１Ａ－Ａ’の断面図である図２（ａ）では、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップが交互に現れている一方で、図１Ｂ－Ｂ’の断面図である図２（ｂ）では、Ｐ型熱電材料チップまたはＮ型熱電材料チップのみが現れている。図３は図１の熱電変換素子を上部から基板上の電極配線パターンと熱電材料チップの位置関係を透視した図である。（図１、図２および図３では概略・概念を示したものであり、寸法や熱電材料チップの数などは、その目的によって決定されるものである。）図３では電極配線を表す線のうち、実線は上部基板の電極配線パターン３２、点線は下部基板の電極配線パターン３３を示したものである。なお、ここでいう上部基板、下部基板という表現は説明上便宜的なもので、熱電変換素子では、どちらの基板も上下となりえることはいうまでもない。また、２種類の斜線を施した四角形は、それぞれＰ型熱電材料チップ３４とＮ型熱電材料チップ３５を表してる。

【００５８】

このような構造を有する本発明の熱電変換素子とその製造方法に関する実施例を、熱電材料チップの大きさが１００μｍの小型熱電変換素子について説明する。

熱電材料としては、室温付近で性能が優れている材料であるＢｉ－Ｔｅ系材料の焼結体を使用した。この熱電材料の主な特性は、Ｐ型ではゼーベック係数２０５μＶ／ｄｅｇ、比

抵抗率０．９５ｍΩｃｍ、熱伝導率１．５Ｗ／ｍ・ｄｅｇ、Ｎ型ではゼーベック係数１７０μＶ／ｄｅｇ、比抵抗率０．７５ｍΩｃｍ、熱伝導率１．５Ｗ／ｍ・ｄｅｇであった。基板材料としては、表面を熱酸化することによって、電気的に絶縁を行った厚さ３００μｍのシリコンウェハを用いた。素子の大きさ等については、熱電材料チップの高さが５００μｍ、熱電材料チップの基板に平行な断面での形状が正方形で一辺の長さが上述のごとく１００μｍとし、図３における最近接の同種型熱電材料チップ間の距離を２００μｍ（中心間距離では、３００μｍ）、最近接の異種型熱電材料チップ間の距離を７０μｍ（中心間距離では、３００／√２＝約２１０μｍ）とし、１素子内に並べる素子対数を直列に１２５対とした。

【００５９】

図４は、本実施例の熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。図４に示したように、この製造方法は大きく分けて５つの工程から構成されている。これを順を追って説明する。

バンプ形成工程（ａ）では、厚さ５００μｍのＢｉ－Ｔｅ系焼結体からなるＰ型及びＮ型の各々の熱電材料ウェハ４０の両面に５０μｍの厚さのフォトレジストを塗布する。このフォトレジストを露光・現像することにより、開口径９０μｍの円形であり、その配列が所望とするパターンとなるような開口部を有するレジスト層を形成する。なお、ここでいう所望のパターンとは、図３における熱電材料チップの配置になるように、上述の寸法に基づき決められるものである。つぎに、この開口部に、酸等で洗浄した後、電気めっき法により、まず４０μｍのニッケルめっきを施し、いわゆるニッケルバンプを形成する。次に、同様に電気めっき法により、ニッケル上にはんだめっきを行い、はんだ層を３０μｍ形成した。ここで、はんだめっきは錫と鉛の組成比が６：４のはんだとなるように行った。次に、フォトレジストを剥離した後、ロジン系フラックスをはんだめっき層に塗布し、２３０℃でリフロー処理を行ったところ、直径約１００μｍの球状のはんだバンプ４１を熱電材料ウェハ４０の両面に形成することができた。

【００６０】

電極配線工程（ｂ）では、熱酸化により、表面に０．５μｍの酸化層を設けた厚さ３００μｍのシリコンウェハ基板４２の表面にスパッタリング法により、基板側より、クロム、ニッケル、金の順にそれぞれ０．１μｍ、３μｍ、１μｍの厚みで膜を形成した。次に、上下の基板に、フォトリソグラフィー法により、図３の電極配線パターンとなるように、電極配線４３を形成した。さらに、Ｐ型熱電材料とＮ型熱電材料がはんだバンプで接合される部分の周囲にポリイミド系のフォトレジストにより、２種類のドーナツ型の構造体４４をフォトリソグラフィー法により作製した。このポリイミド系フォトレジストにより構成される構造体４４の大きさは、熱電変換素子を構成する２枚の基板のうち、一方の基板でＰ型熱電材料チップが配置される位置でドーナツ形状の大きさを内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍ、Ｎ型熱電材料チップが配置される位置で内径１４０μｍ、外径１７０μｍ、高さ３０μｍとし、他方の基板でＰ型熱電材料チップが配置される位置で内径１４０μｍ、外径１７０μｍ、高さ３０μｍとし、Ｎ型熱電材料チップが配置される位置で内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍとした。

【００６１】

接合工程（ｃ）では、バンプ形成工程（ａ）で作製したはんだバンプ４１付きの熱電材料ウェハ４０と電極配線工程（ｂ）で作製した電極配線４３および接合部近傍のドーナツ型構造体４４を形成した基板４２とを対向させて所定の位置合わせを行った後、はんだを溶融させ、熱電材料ウェハ４０と、基板４２を接合した。なお、Ｐ型熱電材料ウェハと基板との接合では、Ｐ型熱電材料ウェハ表面に形成されているはんだバンプを、基板上に形成された内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍの小さい方のドーナツ型の構造体の内側に入れることによって、熱電材料ウェハ４０と基板４２との位置合わせを行った。同様に、Ｎ型熱電材料ウェハの基板との接合では、Ｎ型熱電材料ウェハの表面に形成されているはんだバンプを、基板上に形成された内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍの小さいドーナツ型の構造体の内側に入れることによって、熱電材料ウェハ４０と基

板４２との位置合わせを行った。ここで熱電材料ウェハ４０と基板４２との接合に基板上に形成した２種類の大きさのドーナツ型の構造体のうち小さい方の構造体を用いたのは、接合位置を間違いなくすることと、相互の位置合わせ精度を高めるところにある。

【００６２】

切断・削除工程（ｄ）では、基板４２に接合された熱電材料ウェハ４０を熱電材料ウェハの一部を切断・削除することにより、基板４２に接合された熱電材料チップ４５とする。この時、必要に応じて基板４２あるいは電極配線４３の一部も同時に切断・削除することもある。本実施例では、シリコン半導体などの切断で用いられるダイシングソーを用いて、この切断・削除工程（ｄ）を行った。切断・削除に用いた刃は厚さ２００μｍのものを使用した。この刃の厚さは、本実施例の正方形を有する熱電材料チップ４５の一辺の長さが１００μｍで最近接の同種熱電材料チップ中心間距離が３００μｍであり、異種の熱電材料チップが図３の位置関係に接合されることから選定した。熱電材料の不要部分の切断・削除は、はんだバンプ４１間の中心で行うと同時に、４０μｍの高さを有するニッケルバンプで出来た熱電材料ウェハ４０と基板４２との隙間を利用して、基板上の電極配線４３を破損しないように刃の高さを調整することによって行った。縦横にダイシングソーの刃で切断・削除することにより、各型の熱電材料について、実質的に１２５本の熱電材料チップ４５が接合されている基板４２を作製した。

【００６３】

ここで実質的に１２５本の熱電材料チップ４５が接合されている基板４２というのは、図３における熱電材料チップの配置・構成で、長方形の熱電材料ウェハを用い、はんだバンプを縦方向１１列×横方向１２列（合計１３２個）として形成した場合、配列の関係上、実質的にＰＮ接合に関与するのは１２５個となるからである。この場合、不必要となる一部の外周部のチップについては、何らかの接合するための手段をとらなければ、切断・削除工程で削除されてしまい何等問題とならないが、この不要となるチップを基板に接合し、残しておくことにより、作製される熱電変換素子の機械的な補強や電気的な信頼性を高めることが出来るので、何等かの手段により、基板に接合し、残しておくこともよい。この場合、作製される熱電変換素子の強度を高めることを目的とする場合には、あらかじめ基板上に電気的に孤立したにダミーの接合パッドを電極配線作製時に作製しておき、他のバンプと同様に接合しておけば工程上何等支障をきたすことなく熱電変換素子を作製することができる。また、不必要なチップとなる部分のバンプを予め近くの電極と短絡するように配線したパッドを形成した基板に接合することにより、このチップを残し、最外周部の熱電材料チップの機械的補強と電気的な接合の信頼性の向上を図ることができる。

【００６４】

組み立て工程（ｅ）では、各々異種の型の熱電材料チップ４５が接合されている２枚の基板４２を向かい合わせて、各々のチップ先端に形成されているはんだバンプ４１と基板に形成されている電極配線４３とを接合されるべき位置に合わせて、加圧しながら加熱することにより、はんだを溶融し、熱電材料チップ４５と基板４２上の電極配線４３との接合を行い、上下の基板上でＰＮ接合を有する熱電変換素子を完成することができた。なお、接合時の位置合わせは、各々の型の熱電材料チップ４５の先端に形成されているはんだバンプ４１を接合すべき他方の型の基板上に形成されている構造体４４のうち、残っている大きな方（内径１４０μｍ、外径１７０μｍ、高さ３０μｍ）のドーナツ型の構造体の内側に入れることにより行った。この位置合わせの際にドーナツ型の構造体を大きな方としたのは、熱電材料チップと基板電極の位置合わせを容易にすることと、はんだの流れを抑えるためであり、本実施例では、接合工程（ｃ）における小さなドーナツ型の構造体と併せて、これらの効果が十分得られた。

【００６５】

このようにして作製した熱電変換素子の最終的な外形寸法は、厚さが約１．２ｍｍ（厚さの構成は、熱電材料チップの厚さが０．５ｍｍ、上下基板の厚みが各０．３ｍｍ、上下接合部における接合材およびニッケルバンプの高さを合わせて各０．０５ｍｍ）、大きさは入出力電極を設けてある下部基板の大きさで、４ｍｍ×４ｍｍであり、電気的には内部抵

抗が１２０Ωであった。この製造方法により作製された図３に示した熱電材料チップとＰＮ接合用電極の位置・配置関係を有する本実施例の熱電変換素子の大きさは、従来の製造方法である熱電材料チップを作製したのち、上下の基板に挟み込んで熱電変換素子を作りあげる方法では作ることが出来ない大きさである。

【００６６】

このような熱電変換素子に入出力用電極にリード線を接続し、各特性を調べたところ、以下の結果が得られた。

ゼーベック効果に基づく発電性能は、基板間の温度差２℃における解放電圧は、９０ｍＶであり、外部に１ＫΩの負荷抵抗を付け、基板間に温度差２℃を与えたところ、８０ｍＶ－７０μＡの出力が得られた。また、このＰＮ接合１２５対の熱電変換素子を１６個直列に繋ぎ、水晶振動子式電子腕時計内に入れて携帯したところ、室温が２０℃の状態で時計を駆動することが出来た。

【００６７】

ペルチェ効果に基づく冷却・発熱素子としての性能については、発熱側の基板にアルミニウム製の放熱板を高熱伝導性のシリコーン密着剤で接着し、入力電極間に６Ｖの電圧を印加したところ、約５０ｍＡの電流が流れ、吸熱側となる基板の表面では、空気中の水分が瞬間的に凍結する現象が起こり、この熱電変換素子のペルチェ素子としての性能が非常に優れていることが実証された。

【００６８】

［実施例－２］

図５は実施例２に係わる熱電変換素子の基板上の電極配線と熱電材料チップの配置の概要を説明するために、上部基板から透視した図である。図５では電極配線を表す線のうち、実線は上部基板の電極配線パターン５０、点線は下部基板の電極配線パターン５１を示したものである。なお、ここでいう上部基板、下部基板という表現は説明上便宜的なもので、熱電変換素子では、どちらの基板も上下となりえることはいうまでもない。また、２種類の斜線を施した四角形は、それぞれＰ型熱電材料チップ５２とＮ型熱電材料チップ５３を表してる。また、熱電変換素子外周部に存在するＰＮ接合に関係ない熱電材料チップ（以下、ダミーチップと呼ぶ）は、上部基板ダミー電極５４および下部基板ダミー電極５５により、上部基板と下部基板に接合され固定されている。図５では、ダミーチップは一方の基板でダミー電極と接合され、他方の基板では、ＰＮ接合を行う電極上に接合されているが、両方の基板においてダミー電極であってもよい。いずれの場合においても、ダミーチップは本実施例で作製した小型の熱電材料チップから構成される熱電変換素子の機械的な補強をなすものである。図５に示したように本実施例の熱電変換素子における熱電材料チップの配列は、Ｘ方向では、ある１列を見た場合、Ｐ型熱電材料チップあるいはＮ型熱電材料チップのみが列をなしており、このＰ型熱電材料チップの列とＮ型熱電材料チップの列が交互に並んでいる。一方、Ｙ方向では、ある１列を見た場合、Ｐ型熱電材料チップとＮ型熱電材料チップが配列して並んでいる。

【００６９】

本実施例では、この構造および熱電材料チップの配置を有する熱電変換素子を基板に平行な断面における熱電材料チップの大きさが５００μｍ、高さが５００μｍ、最近接の熱電材料チップの中心間距離が１０００μｍ、熱電材料チップ数（ダミーチップも含む）がＰ型およびＮ型を合わせて６４個のものについて作製した。

【００７０】

熱電材料としては、実施例－１と同じ室温付近で性能が優れている材料であるＢｉ－Ｔｅ系材料の焼結体を使用した。この熱電材料の主な特性は、Ｐ型ではゼーベック係数２０５μＶ／ｄｅｇ、比抵抗率０．９５ｍΩｃｍ、熱伝導率１．５Ｗ／ｍ・ｄｅｇ、Ｎ型ではゼーベック係数１７０μＶ／ｄｅｇ、比抵抗率０．７５ｍΩｃｍ、熱伝導率１．５Ｗ／ｍ・ｄｅｇであった。基板材料としては、熱伝導率が２０Ｗ／ｍ・ｄｅｇのアルミナを用いた。

【００７１】

図６は、この熱電変換素子の作製するための工程の概要を示した図である。以下、図６に従って各工程について説明する。
接合層形成工程（ａ）では、厚さ５００μｍの熱電材料ウェハ６０の表面のうち基板と接合されるべき面の両面に湿式めっき法によりニッケルめっきを施し、厚さ１０μｍのニッケル層６１を形成する。つぎに、ニッケル層が形成されている一方の面をマスキングし、他方の面に湿式めっき法により錫：鉛＝１：９の組成のはんだめっきを施し、厚さ３０μｍのはんだ層６２を形成する。つぎに、このめっきマスクを外し、錫：鉛＝１：９の組成のはんだ層６２をマスクキングを行い、もう一方のニッケル層６１上に湿式めっき法により錫：鉛＝６：４の組成のはんだめっきを施すことにより、厚さ３０μｍのはんだ層６３を形成し、めっきマスクを取り除くことにより、一方の面に錫：鉛＝１：９の組成のはんだ層６２を有し、他方の面に錫：鉛＝６：４の組成のはんだ層６３を有する熱電材料ウェハを作製する。つぎに、両面のはんだ層６２および６３にロジン系フラックスを塗布し、３５０℃にはんだをリフローすることにより、はんだ層の均質化と表面の清浄化を図った。なお、リフロー処理は、工程の関係上、この後の工程である溝入れ工程の後に行っても良い。
【００７２】
溝入れ工程（ｂ）では、ダイシングソーを用いたが、刃幅１．５ｍｍの刃により、錫：鉛＝１：９の組成のはんだ層６２側にニッケル層６１表面より９０μｍの深さまで、縦横に溝入れを行う。このときの刃の溝間のおくりは２ｍｍ、すなわち、溝と溝との間に出来る凸部の間隔が熱電材料チップの大きさである０．５ｍｍになるように行った。ここで、溝入れの深さをはんだの表層より９０μｍとしたのは、後工程の接合で隣接する凸部どうしが短絡しないようにするための溝の深さであり、また、この溝により、後工程である切断・削除によるチップ化で必要なとなる熱電材料ウェハと基板との間の間隙ともなる。
【００７３】
電極配線工程（ｃ）では、厚さ０．１ｍｍの銅板が張り合わせてある厚さ０．５ｍｍのアルミナ基板６４のうち銅板をフォトエッチングにより、図５に示した上部基板および下部基板のパターンの電極配線６５として加工した。
接合工程（ｄ）では、溝入れにより出来た凸部を有する熱電材料ウェハ６０の凸部６８と基板上の電極配線６５とを位置合わせし、ついで凸部の錫：鉛＝１：９の組成のはんだ層６２を溶融し、電極配線６２と熱電材料ウェハ６０とを接合した。このときの接合温度は３４０℃とした。
【００７４】
切断工程（ｅ）では、図５に示したＸ方向の切断については、ダイシングソーを用いて、刃幅が１．５ｍｍの刃により、また、Ｙ方向の切断については、刃幅が０．５ｍｍの刃により、基板６４上の電極配線６５に損傷を与えずに切断・削除を行うため、溝入れ工程で出来た溝（凹部）６７に刃先がくるようにして不要部の切断・削除を行い、熱電材料チップ６６を作製した。
【００７５】
組み立て工程（ｆ）では、各々異種の型の熱電材料チップ６６が接合されている２枚の基板６４を向かい合わせて、各々のチップ先端に形成されている錫：鉛＝６：４の組成のはんだ層６３と基板６４に形成されている電極配線６５とを接合されるべき位置に合わせて、加圧しながら加熱することにより、はんだを溶融し、熱電材料チップ６６と基板６４上の電極配線６５との接合を行い、上下の基板上でＰＮ接合を有する熱電変換素子を完成することができた。なお、接合時の温度は、先に接合を行った錫：鉛＝１：９の組成のはんだが溶融しない温度である２３０℃とした。このため、接合部周囲に構造体を設けなくとも熱電材料チップが倒れたり、ずれを起こさずにで組立て工程を行うことができた。
【００７６】
本実施例の熱電変換素子も実施例－１に記した熱電変換素子と本質的には、同様な作製方法をとっているが、熱電材料チップが極端に小さい場合には、実施例－１による熱電材料チップの位置・配列とＰＮ接合用電極配置が好ましいが、熱電変換素子内の熱電材料チッ

プ密度を高めるためには、本実施例の熱電材料チップの位置・配列とＰＮ接合用電極配置が好ましい。また、切断・削除により、除去される熱電材料の量を抑えるには、本実施例による熱電変換素子とその製造方法が好ましい。

【００７７】

このようにして作製した熱電変換素子の最終的な外形寸法は、厚さが約１．５ｍｍ、大きさは入出力電極を設けてある下部基板の大きさで、９ｍｍ×８ｍｍであり、電気的には内部抵抗が１Ωであった。このような熱電変換素子に入力用電極にリード線を接続し、ペルチェ効果に基づく冷却・発熱素子としての性能について調べた。発熱側の基板にアルミニウム製の放熱板を高熱伝導性のシリコーン密着剤で接着し、入力電極間に１Ｖの電圧を印加したところ、約１Ａの電流が流れ、吸熱基板側で急激な冷却が起こった。この入力電力に対する吸熱量の比率、いわゆるＣＯＰ（成績係数）が温度差２０℃のとき、０．５５となっており、この熱電変換素子が優れた性能を有していることが実証された。

［実施例－３］

実施例－１と同様な電極配線構造の熱電変換素子において、熱電材料チップの大きさが５０μｍの小型熱電変換素子の作製について説明する。

【００７８】

熱電材料としては、実施例－１と同じ室温付近で性能が優れている材料であるＢｉ－Ｔｅ系材料の焼結体を使用した。この熱電材料の主な特性は、Ｐ型ではゼーベック係数２０５μＶ／ｄｅｇ、比抵抗率０．９５ｍΩｃｍ、熱伝導率１．５Ｗ／ｍ・ｄｅｇ、Ｎ型ではゼーベック係数１７０μＶ／ｄｅｇ、比抵抗率０．７５ｍΩｃｍ、熱伝導率１．５Ｗ／ｍ・ｄｅｇであった。基板材料としては、表面を熱酸化することによって、電気的に絶縁を行った厚さ３００μｍのシリコンウェハを用いた。素子の大きさ等については、熱電材料チップの高さが５００μｍ、熱電材料チップの基板に平行な断面での形状が正方形で一辺の長さが上述のごとく５０μｍとし、図３における最近接の同種型熱電材料チップ間の距離を１００μｍ（中心間距離では、１５０μｍ）、最近接の異種型熱電材料チップ間の距離を３５μｍ（中心間距離では、１５０／√２＝約１１０μｍ）とし、１素子内に並べる素子対数を直列に５１対とした。

【００７９】

図７は、本実施例の熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。図７に示したように、この製造方法は大きく分けて５つの工程から構成されている。これを順を追って説明する。

バンプ形成工程（ａ）では、厚さ５００μｍのＢｉ－Ｔｅ系焼結体からなるＰ型及びＮ型の各々の熱電材料ウェハ７０の両面に２０μｍの厚さのフォトレジストを塗布する。このフォトレジストを露光・現像することにより、開口径４５μｍが円形であり、その配列が所望とするパターンとなるようにレジストのパターンを形成する。なお、ここでいう所望のパターンとは、図３における熱電材料チップの配置になるように、上述の寸法に基づき決められるものである。つぎに、この開口部に、酸等で洗浄した後、電気めっき法により、まず２０μｍのニッケルめっきを施し、いわゆるニッケルバンプを形成する。次に、同様に電気めっき法により、ニッケル上にはんだめっきを行い、はんだ層を３０μｍ形成した。ここで、はんだめっきは錫と鉛の比が６：４となるように行った。次に、フォトレジストを剥離した後、ロジン系フラックスをはんだめっき層に塗布し、２３０℃でリフロー処理を行ったところ、直径約５０μｍの球状のはんだバンプ７１を熱電材料ウェハ７０の両面に形成することができた。

【００８０】

電極配線工程（ｂ）では、熱酸化により、表面に０．５μｍの酸化層を設けた厚さ３００μｍのシリコンウェハ基板７２の表面にスパッタリング法により、基板側より、クロム、ニッケル、金の順にそれぞれ０．１μｍ、２μｍ、１μｍの厚みで膜を形成した。次に、上下の基板についてフォトリソグラフィー法により、図３の電極配線パターンとなるように、電極配線７３を形成した。さらに、Ｐ型熱電材料とＮ型熱電材料がはんだバンプで接合される部分の周囲に厚膜フォトレジストにより、２種類の円形状に接合部を抜いた構造

体７４をフォトリソグラフィー法により作製した。この厚膜フォトレジストにより構成される構造体７４の形状・大きさは、熱電変換素子を構成する２枚の基板のうち、一方の基板でＰ型熱電材料チップが配置される位置で円形状に抜く部分の大きさを直径６０μｍ、Ｎ型熱電材料チップが配置される位置で直径７０μｍとし、それ以外の部分を厚さ４０μｍのレジストで覆うような構造体とした。他方の基板でＰ型熱電材料チップが配置される位置で直径７０μｍ、Ｎ型熱電材料チップが配置される位置で直径６０μｍとし、その他の部分を４０μｍの厚みのレジストで覆うような構造体を形成した。ここで、レジストの厚みを４０μｍとしたのは、これによる構造体を熱電材料ウェハ７０と基板７２とを接合する次工程（ｃ）と熱電材料ウェハ７０を切断・削除する次々工程（ｄ）における間隙として用いるためである。実施例－１では、この間隙をニッケルバンプにより作ったが、本実施例－４では、切断・削除工程（ｄ）で必要とする熱電材料ウェハ７０と基板７２との間隙が３０μｍ以上であるのに対し、前工程で熱電材料ウェハ７０上にバンプ７１を形成するにあたり、フォトリソグラフィー技術とめっき技術の限界から、間隙を作るニッケルバンプの高さを２０μｍ以上とすることが困難なためである。

【００８１】

接合工程（ｃ）では、バンプ形成工程（ａ）で作製したはんだバンプ７１付きの熱電材料ウェハ７０と電極配線工程（ｂ）で作製した電極配線７３さらに接合部近傍の構造体７４を形成した基板７２とを所定の位置合わせを行った後、はんだを溶融させ、熱電材料ウェハ７０と基板７２を接合する。なお、Ｐ型熱電材料ウェハと基板との接合では、Ｐ型熱電材料ウェハ表面に形成されているはんだバンプを、基板上に形成された直径６０μｍの構造体７４の接合用開口部の内側に入れることによって、熱電材料ウェハ７０と基板７２との位置合わせを行った。同様に、Ｎ型熱電材料ウェハと基板との接合では、Ｎ型熱電材料ウェハの表面に形成されているはんだバンプを、基板上に形成された直径６０μｍの構造体７４の接合用開口部の内側に入れることによって、熱電材料ウェハ７０と基板７２との位置合わせを行った。ここで熱電材料ウェハ７０と基板７２との接合に基板上に形成した２つの構造体７４の接合用開口部のうち小さい方の接合用開口部を用いたのは、接合位置を間違いなくすることと、相互の位置合わせ精度を高めるところにある。

【００８２】

切断・削除工程（ｄ）では、基板７２に接合された熱電材料ウェハ７０を熱電材料ウェハの一部を切断・削除することにより、基板７２に接合された熱電材料チップ７５とする。この時、必要に応じて基板７２の一部も同時に切断・削除することもある。本実施例では、シリコン半導体などの切断で用いられるダイシングソーを用いて、この切断・削除工程（ｄ）を行った。切断・削除に用いた刃は厚さ１００μｍのものを使用した。この刃の厚さは、本実施例の正方形を有する熱電材料チップ７５に一辺の長さが５０μｍで最近接の同種熱電材料チップの中心間距離が１００μｍであり、異種の熱電材料チップが図３の位置関係に接合されることから選定した。熱電材料の不要部分の切断・削除は、はんだバンプ７１間の中心で行うと同時に、４０μｍの高さを有する構造体７４で出来た熱電材料ウェハ７０と基板７２との隙間を利用して、基板上の電極配線７３を破損しないように刃の高さを調整することによって行った。縦横にダイシングソーの刃で切断・削除することにより、各型の熱電材料について、実質的に５１本の熱電材料チップ７５が接合されている基板７２を作製した。

【００８３】

ここで実質的に５１本の熱電材料チップ７５が接合されている基板７２というのは、図３における熱電材料チップの配置・構成で、長方形の熱電材料ウェハを用い、はんだバンプを縦方向７列×横方向８列（合計５６個）として形成した場合、配列の関係上、実質的にＰＮ接合に関与するのは、それぞれ５１個となるからである。この場合、不必要となる一部の外周部のチップについては、何らかの接合するための手段をとらなければ、切断・削除工程で削除されてしまい何等問題とならないが、この不要となるチップを基板に接合し、残しておくことにより、作製される熱電変換素子の機械的な補強や電気的な信頼性を高めることが出来るので、何等かの手段により、基板に接合し、残しておくこともよい。こ

の場合、作製される熱電変換素子の強度を高めることを目的とする場合には、あらかじめ基板上に電気的に孤立したダミーの接合パッドを電極配線作製時に作製しておき、他のバンプと同様に接合しておけば、工程上何等支障をきたすことなく熱電変換素子を作製することができる。また、不必要なチップとなる部分のバンプを予め近くの電極と短絡するように配線したパッドを形成した基板に接合することにより、このチップを残し、最外周部の熱電材料チップの機械的補強と電気的な接合の信頼性の向上を図ることができる。

【００８４】

組み立て工程（ｅ）では、各々異種の型の熱電材料チップ７５が接合されている２枚の基板７２を向かい合わせて、各々のチップの先端に形成されているはんだバンプ７１と基板に形成されている電極配線７３とを接合されるべき位置に合わせて、加圧しながら加熱することにより、はんだを溶融し、熱電材料チップ７５と基板７２上の電極配線７３との接合を行い、上下の基板上でＰＮ接合を有する熱電変換素子を完成することができた。なお、接合時の位置合わせは、各々の型の熱電材料チップ７５の先端に形成されているはんだバンプ７１を接合すべき他方の型の基板上に形成されている構造体７４の接合用開口部のうち、残っている大きな方（直径７０μｍ）の内側に入れることにより行った。この位置合わせの際に構造体７４の接合用開口部を大きな方としたのは、熱電材料チップと基板電極の位置合わせを容易にすることと、はんだの流れを抑えるためであり、本実施例では、接合工程（ｃ）における構造体７４の小さな接合用開口部と併せて、これらの効果が十分得られた。

【００８５】

このようにして作製した熱電変換素子の最終的な外形寸法は、厚さが約１．２ｍｍ、大きさは入出力電極を設けてある下部基板の大きさで、２ｍｍ×２ｍｍであり、電気的には内部抵抗が１８０Ωであった。このような熱電変換素子の入出力用電極にリード線を接続し、各特性を調べたところ、以下の結果が得られた。

【００８６】

ゼーベック効果に基づく発電性能は、基板間の温度差２℃における解放電圧は、３５ｍＶであり、外部に１ＫΩの負荷抵抗を付け、基板間に温度差２℃を与えたところ、３０ｍＶ－３０μＡの出力が得られた。また、このＰＮ接合５１対を有する熱電変換素子を４９個直列に繋ぎ、腕時計内に入れて携帯したところ、室温が２０℃の状態で時計を駆動することが出来た。

【００８７】

ペルチェ効果に基づく冷却・発熱素子としての性能については、発熱側の基板にアルミニウム製の放熱板を高熱伝導性のシリコーン密着剤で接着し、入力電極間に２Ｖの電圧を印加したところ、約１０ｍＡの電流が流れ、吸熱側となる基板の表面では、空気中の水分が瞬間的に凍結する現象が起こり、この熱電変換素子のペルチェ素子としての性能が非常に優れていることが実証された。

【００８８】

［実施例－４］

実施例－１と同様な電極配線構造の熱電変換素子において、熱電材料チップの断面形状が、一方基板の基板側で太く（７０μｍ）、他方の基板側で細い（５０μｍ）構造を有する小型熱電変換素子の作製について説明する。

【００８９】

熱電材料としては、同じくＢｉ－Ｔｅ系材料の焼結体を使用した。基板材料としては、表面を熱酸化することによって、電気的に絶縁を行った厚さ３００μｍのシリコンウェハを用いた。素子の大きさ等については、熱電材料チップの高さが５００μｍ、熱電材料チップの基板に平行な断面での形状が正方形で一辺の長さが上述のごとく５０μｍとし、一方の接合部近傍で７０μｍとした。図３における最近接の同種型熱電材料チップ間の中心間距離を２７０μｍ）、最近接の異種型熱電材料チップ間の中心間距離を２７０／√２＝約１９０μｍ）とし、１素子内に並べる素子対数を直列に５１対とした。（この距離の計算はチップの大きさを７０μｍとして行った。）

図８は、本実施例－４の熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。図３に示したように、この製造方法は大きく分けて６つの工程から構成されている。これを順を追って説明する。

【００９０】

バンプ形成工程（ａ）では、厚さ５００μｍのＢｉ－Ｔｅ系焼結体からなるＰ型及びＮ型の各々の熱電材料ウェハ４０の両面に１０μｍの厚さのフォトレジストを塗布する。このフォトレジストを露光・現像することにより、一方の面に開口径４０μｍ、他方の面が開口径６０μｍの円形であり、かつ、その配列が所望とするパターンとなるような開口部を有するレジスト層を形成する。なお、ここでいう所望のパターンとは、図３における熱電材料チップの配置になるように、上述の寸法に基づき決められるものである。つぎに、この開口部に、酸等で洗浄した後、電気めっき法により、まず両面に１０μｍのニッケルめっきを施し、いわゆるニッケルバンプを形成する。次に、同様に電気めっき法により、ニッケル上にはんだめっきを行い、はんだ層を３０μｍ形成した。ここで、はんだめっきは錫と鉛の比が６：４となるように行った。次に、フォトレジストを剥離した後、ロジン系フラックスをはんだめっき層に塗布し、２３０℃でリフロー処理を行ったところ、一方の面では直径約５０μｍ、他方の面では直径７０μｍの球状のはんだバンプ８１を熱電材料ウェハ８０の両面に形成することができた。

【００９１】

溝入れ工程（ｂ）では、Ｐ型熱電材料ウェハとＮ型熱電材料ウェハで異なった溝入れを行った。図９は、本実施例の溝入れ工程における溝入れの幅および深さを示した図である。図９に示したように、まず、Ｐ型熱電材料ウェハでは直径７０μｍのはんだバンプが形成されている面に、刃幅１６０μｍの刃を取り付けたダイシングソーにより、縦横に深さ１５０μｍの溝入れをはんだバンプ間の中央で行った。これにより、幅１６０μｍ、深さ１５０μｍが溝ができるので、一辺の長さが７０μｍ、溝の底からの高さが１５０μｍの凸部の上に直径約７０μｍのはんだバンプが形成されているＰ型熱電材料ウェハを形成することが出来る。Ｎ型熱電材料ウェハでは直径５０μｍのはんだバンプが形成されている面に、刃幅１８０μｍの刃を取り付けたダイシングソーにより、縦横に深さ３５０μｍの溝入れをはんだバンプ間の中央で行った。これにより、幅１８０μｍ、深さ３５０μｍが溝ができるので、一辺の長さが５０μｍ、溝の底からの高さが３５０μｍの凸部の上に直径約５０μｍのはんだバンプが形成されているＮ型熱電材料ウェハを形成することが出来る。このような、溝入れを行ったのは、あと工程である図８の接合工程（ｄ）と切断・削除工程（ｅ）で必要となる熱電材料ウェハと基板との間の間隙を形成するために加え、熱電材料チップの基板に垂直な方向での断面形状を変えることにより、作製された熱電変換素子をペルチェ素子として使用する場合、通電によるジュール熱を出来る限り放熱基板側で発生させ、吸熱基板側への放熱を防ぐためである。

【００９２】

図８の電極配線工程（ｃ）では、熱酸化により、表面に０．５μｍの酸化層を設けた厚さ３００μｍのシリコンウェハ基板８２の表面にスパッタリング法により、基板側より、クロム、ニッケル、金の順にそれぞれ０．１μｍ、１μｍ、０．１μｍの厚みで膜を形成した。次に、上下の基板についてフォトリソグラフィー法により、図３の電極配線パターンとなるように、電極配線８３を形成した。一方の基板上には、はんだバンプで接合される部分の周囲にフォトリソフラフィーにより、内径８０μｍ、外形１１０μｍ、高さ３０μｍのドーナツ型の構造体８４を厚膜フォトレジストを硬化したものにより作製した。他方の基板上には、はんだバンプで接合される部分の周囲にフォトリソフラフィーにより、内径６０μｍ、外形９０μｍ、高さ３０μｍのドーナツ型の構造体８４を厚膜フォトレジストを硬化したものにより作製した。

【００９３】

図８の接合工程（ｄ）では、バンプ形成工程（ａ）で作製したはんだバンプ８１の付きの熱電材料ウェハ８０と電極配線工程（ｃ）で作製した電極配線８３さらに接合部近傍のドーナツ型構造体８４を形成した基板８２とを所定の位置合わせを行った後、はんだを溶融

させ、熱電材料ウェハ８０と基板８２を接合する。この接合に際しては、熱電材料ウェハ８０の溝入れを行った面上のはんだバンプと基板８２上のドーナツ型の構造体８４とを併せ、基板８２を外部から加圧しながら加熱・接合を行うが、Ｐ型熱電材料ウェハは、溝入れがなされている面に形成されている直径７０μｍのはんだバンプにより、内径８０μｍ、外形１１０μｍ、高さ３０μｍの構造体が形成されている基板と接合を行い、Ｎ型熱電材料ウェハは溝入れがなされている面に形成されている直径５０μｍのはんだバンプにより、内径６０μｍ、外形９０μｍ、高さ３０μｍの構造体が形成されている基板と接合することになる。

【００９４】

図８の切断・削除工程（ｅ）では、基板８２に接合された熱電材料ウェハ８０を熱電材料ウェハの一部を切断・削除することにより、基板８２に接合された熱電材料チップ８５に形成する。この時、必要に応じて基板８２の一部も同時に切断・削除することもある。本実施例でも、実施例－１と同様に、シリコン半導体などの切断で用いられるダイシングソーを用いて、この切断・削除工程（ｅ）を行った。切断・削除に用いた刃は、Ｐ型熱電材料ウェハの切断・削除には、刃厚１８０μｍのものを、Ｎ型熱電材料ウェハの切断・削除には刃厚１６０μｍのものを使用した。Ｐ型熱電材料ウェハでは、すでに、溝入れ工程により１６０μｍ幅の溝が基板側から１５０μｍ入っているので、この切断・削除工程（ｅ）では、刃厚１８０μｍの刃で残りの部分である前記の幅１６０μｍ、深さ１５０μｍの溝を入れた時とは反対側の熱電材料ウェハの表面から３５０μｍの深さまで切断・削除を行う。Ｎ型熱電材料ウェハでは、すでに、溝入れ工程により１８０μｍ幅の溝が基板側から３５０μｍ入っているので、この切断・削除工程（ｅ）では、１６０μｍの刃で残りの部分である１５０μｍを前記の幅１８０μｍ、深さ３５０μｍの溝を入れた時とは反対側の熱電材料ウェハ表面から切断・削除を行う。図１０はこの操作で作製された熱電材料チップが接合されている基板の基板に垂直方向の断面図を示したものである。この図１０に示したように、Ｐ型熱電材料チップでは、基板側から、１５０μｍまでが一辺が７０μｍで、残りの１５０μｍから５００μｍまでが一辺が５０μｍの大きさとなっており、Ｎ型熱電材料チップでは、基板側から、３５０μｍまでが一辺が５０μｍで、残りの３５０μｍから５００μｍまでが一辺が７０μｍの大きさとなっている。

【００９５】

図８の組み立て工程（ｆ）では、各々異種の型の熱電材料チップ８５が接合されている２枚の基板８２を向かい合わせて、各々のチップ先端に形成されているはんだバンプ８１と基板に形成されている電極配線８３とを接合されるべき位置に合わせて、加圧しながら加熱することにより、はんだを溶融し、熱電材料チップ８５と基板８２上の電極配線８３との接合を行い、上下の基板上でＰＮ接合を有する熱電変換素子を完成することができた。なお、接合時の位置合わせは、各々の型の熱電材料チップ８５の先端に形成されているはんだバンプ８１を接合すべき他方の型の基板上に形成されている構造体８４により行った。

【００９６】

図１１は、この一連の工程により作製された熱電変換素子の概要を表す断面図を示した図である。素子の構成は、実施例－１で作製した素子と同様であるが、Ｐ型熱電材料チップ１１０およびＮ型熱電材料チップ１１１の断面形状が、単なる長方形でなく、Ｐ型、Ｎ型とも一方の基板１１６側で太く、他方の基板１１３側で細くなっている。

【００９７】

本実施例－４の熱電変換素子の性能を調べるため、熱電材料チップサイズが５０μｍと７０μｍについて、同じＰＮ接合数、外形寸法の熱電変換素子をそれぞれ作製し、ペルチェ素子としての性能を３者で比較したところ、同じ入力電力において本実施例の素子が、いずれの比較試料に対してもＣＯＰで約１０％上回る値を示し、最も優れた性能を示した。

【００９８】

ペルチェ素子では、ペルチェ効果による熱の移動による放熱基板側の発熱に加え、通電によるジュール発熱が生じる。ジュール発熱は周知のごとく通電される物質の断面が均一で

ある場合、その中央部が最も加熱・発熱する。本実施例の熱電変換素子は、熱電材料チップが細くなっている側の基板を放熱基板となるように通電することにより、ジュール発熱が熱電材料チップが細くなっている部分を中心におこるようになるので、この発生した熱は、より近い基板、すなわち、放熱基板からスムーズに行われるので、反対側の吸熱基板への熱の流れを防ぐことができ、熱電変換素子の高性能化をもたらした。

【００９９】

なお、図１１では、本実施例－４の熱電変換素子の概要の断面図を示したが、熱電変換素子の製造の容易さ、とくに組み立て工程における位置合わせや熱電材料チップと基板との接合を考えると図１２に示した断面形状も有効である。

［実施例－５］

実施例－１と同様な電極配線構造の熱電変換素子において、熱電材料と基板との接合をはんだバンプ法以外の方法で小型熱電変換素子を作製した例について説明する。熱電材料チップの大きさ、ＰＮ接合対数や使用した材料等については、実施例－１と同じとした。

【０１００】

図１３は、本実施例の熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。図１３に示したように、この製造方法は大きく分けて５つの工程から構成されている。これを順を追って説明する。

突起状電極作成工程（ａ）では、厚さ５００μｍのＢｉ－Ｔｅ系焼結体からなるＰ型及びＮ型の各々の熱電材料ウェハ１３０の両面に５０μｍの厚さのフォトレジストを塗布する。このフォトレジストを露光・現像することにより、開口径９０μｍの円形であり、その配列が所望とするパターンとなるような開口部を有するレジスト層を形成する。なお、ここでいう所望のパターンとは、図３における熱電材料チップの配置になるように、上述の寸法に基づき決められるものである。つぎに、この開口部に、酸等で洗浄した後、電気めっき法により、まず５０μｍのニッケルめっきを施し、突起状のニッケル層を形成する。次に、同様に電気めっき法により、ニッケル上に金めっきを行い、金層を１μｍ形成した。つぎに、レジストを剥離することにより、ニッケル－金からなる突起状電極１３１を形成した。ここで、金層を設けたのはニッケルの表面の酸化を防ぎ、あと工程のはんだ付けを容易にするためであるので、酸化の恐れがない場合には、この金層は必ずしも必要としない。

【０１０１】

電極配線工程（ｂ）では、熱酸化により、表面に０．５μｍの酸化層を設けた厚さ３００μｍのシリコンウェハ基板１３２の表面にスパッタリング法により、基板側より、クロム、ニッケル、金の順にそれぞれ０．１μｍ、１μｍ、０．１μｍの厚みで膜を形成した。次に、上下の基板についてフォトリソグラフィー法により、図３の電極配線パターンとなるように、電極配線１３３を形成し、さらに、はんだペーストをこの電極配線１３３上に印刷することにより、電極配線１３３を完成した。

【０１０２】

接合工程（ｃ）では、突起状電極形成工程（ａ）で作製した突起状電極１３１の付きの熱電材料ウェハ１３０と電極配線工程（ｂ）で作製した電極配線１３３を形成した基板１３２とを所定の位置合わせを行った後、はんだを溶融させ、熱電材料ウェハ１３０と基板１３２を接合する。（ただし、上部、下部とは前記のように便宜的な表現であり、熱電変換素子の基板に上下はない。）

切断・削除工程（ｄ）では、基板１３２に接合された熱電材料ウェハ１３０を熱電材料ウェハ１３０の一部を切断・削除することにより、基板１３２に接合された熱電材料チップ１３４を形成する。この時、必要に応じて基板１３２の一部も同時に切断・削除することもある。本実施例では、シリコン半導体などの切断で用いられるダイシングソーを用いて、この切断・削除工程（ｄ）を行った。切断・削除に用いた刃は厚さ２００μｍのものを使用した。この刃の厚さは、本実施例の正方形を有する熱電材料チップ１３４の一辺の長さが１００μｍで最近接の同種熱電材料チップ中心間距離が３００μｍであり、異種型の熱電材料チップが図３の位置関係に接合されることから選定した。熱電材料の不要部分の

切断・削除は、突起状電極１３１間の中心で行うと同時に、５０μｍの高さを有するこの突起状電極１３１で出来た熱電材料ウェハ１３０と基板１３２との隙間を利用して、基板上の電極配線１３３を破損しないように刃の高さを調整することによって行った。縦横にダイシングソーの刃で切断・削除することにより、各型の熱電材料について、実質的に１２５本の熱電材料チップ１３４が接合されている基板１３２を作製した。

【０１０３】

組み立て工程（ｅ）では、各々異種の型の熱電材料チップ１３４が接合されている２枚の基板１３２を向かい合わせて、各々のチップ先端に形成されている突起状電極１３１と基板に形成されているはんだ層からなる電極配線１３３とを接合されるべき位置に合わせて、加圧しながら加熱することにより、はんだを溶融し、熱電材料チップ１３４と基板１３２上の電極配線１３３との接合を行い、上下の基板上でＰＮ接合を有する熱電変換素子を完成することができた。

【０１０４】

このようにして作製した熱電変換素子の最終的な外形寸法は、厚さが約１．２ｍｍ、大きさは入出力電極を設けてある下部基板の大きさで４ｍｍ×４ｍｍ、電気的には内部抵抗が１２０Ωであり、基本的な特性は実施例－１で作製した熱電変換素子と同じであった。

【０１０５】

［実施例－６］

実施例－１と同様な電極配線構造の熱電変換素子において、熱電材料と基板との接合をはんだバンプ法と導電性接着剤による方法で小型熱電変換素子を作製した例について説明する。熱電材料チップの大きさ、ＰＮ接合対数や使用した材料等については、実施例－１と同じとした。

【０１０６】

図１４は、本実施例の熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。図１４に示したように、この製造方法は大きく分けて５つの工程から構成されている。これを順を追って説明する。

バンプ形成工程（ａ）では、厚さ５００μｍのＢｉ－Ｔｅ系焼結体からなるＰ型及びＮ型の各々の熱電材料ウェハ１４０の片面に５０μｍの厚さのフォトレジストを塗布する。このフォトレジストを露光・現像することにより、開口径９０μｍの円形であり、その配列が所望とするパターンとなるような開口部を有するレジスト層を形成する。なお、ここでいう所望のパターンとは、図３における熱電材料チップの配置になるように、上述の寸法に基づき決められるものである。また、フォトレジストを塗布しなかった面には、めっきレジストをコーティングしておく。つぎに、この開口部に、酸等で洗浄した後、電気めっき法により、まず４０μｍのニッケルめっきを施し、いわゆるニッケルバンプを形成する。次に、同様に電気めっき法により、ニッケル上にはんだめっきを行い、はんだ層を３０μｍ形成した。ここで、はんだめっきは錫と鉛の比が６：４となるように行った。次に、フォトレジストとめっきレジストを剥離した後、ロジン系フラックスをはんだめっき層に塗布し、２３０℃でリフロー処理を行ったところ、直径約１００μｍの球状のはんだバンプ１４１を熱電材料ウェハ１４０の片面に形成することができた。

【０１０７】

電極配線工程（ｂ）では、熱酸化により、表面に０．５μｍの酸化層を設けた厚さ３００μｍのシリコンウェハを基板１４２の表面にスパッタリング法により、基板側より、クロム、ニッケル、金の順にそれぞれ０．１μｍ、１μｍ、０．１μｍの厚みで膜を形成した。次に、上下の基板についてフォトリソグラフィー法により、図３と同じ電極配線パターンとなるように、電極配線１４３を形成した。さらに、Ｐ型熱電材料とＮ型熱電材料がはんだバンプで接合される部分の周囲にポリイミド系のフォトレジストにより、２種類のドーナツ型の構造体１４４をフォトリソグラフィー法により作製した。このポリイミド系フォトレジストにより構成される構造体１４４は、熱電変換素子を構成する２枚の基板のうち、一方の基板ではＰ型熱電材料チップが配置される位置で内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍ、Ｎ型熱電材料チップが配置される位置で内径１４０μｍ、外径１７

０μｍ、高さ３０μｍのドーナツ形状とし、他方の基板ではＰ型熱電材料チップが配置される位置で内径１４０μｍ、外径１７０μｍ、高さ３０μｍ、Ｎ型熱電材料チップが配置される位置で内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍのドーナツ形状とした。

【０１０８】

接合工程（ｃ）では、バンプ形成工程（ａ）で作製したはんだバンプ１４１付きの熱電材料ウェハ１４０と電極配線工程（ｂ）で作製した電極配線１４３および接合部近傍のドーナツ型構造体１４４を形成した基板１４２とを対向させて所定の位置合わせを行った後、はんだを溶融させ、熱電材料ウェハ１４０と基板１４２を接合した。なお、Ｐ型熱電材料ウェハと基板との接合では、Ｐ型熱電材料ウェハ表面に形成されているはんだバンプを、基板上に形成された内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍの小さい方のドーナツ型の構造体１４４の内側に入れることによって、熱電材料ウェハ１４０と基板１４２との位置合わせを行った。同様に、Ｎ型熱電材料ウェハの基板との接合では、Ｎ型熱電材料ウェハの表面に形成されているはんだバンプを、基板上に形成された内径１２０μｍ、外径１５０μｍ、高さ３０μｍの小さいドーナツ型の構造体１４４の内側に入れることによって、熱電材料ウェハ１４０と基板１４２との位置合わせを行った。ここで熱電材料ウェハ１４０と基板１４２との接合に基板上に形成した２つの大きさのドーナツ型の構造体のうち小さい方の構造体を用いたのは、接合位置を間違いなくすることと、相互の位置合わせ精度を高めるところにある。

【０１０９】

切断・削除工程（ｄ）では、基板１４２に接合された熱電材料ウェハ１４０を熱電材料ウェハの一部を切断・削除することにより、基板１４２に接合された熱電材料チップ１４５を形成する。この時、必要に応じて基板１４２の一部も同時に切断・削除することもある。本実施例では、シリコン半導体などの切断で用いられるダイシングソーを用いて、この切断・削除工程（ｄ）を行った。切断・削除に用いた刃は厚さ２００μｍのものを使用した。この刃の厚さは、本実施例の正方形を有する熱電材料チップ１４５の一辺の長さが１００μｍで最近接の同種熱電材料チップ中心間距離が３００μｍであり、異種の熱電材料チップが図３の位置関係に接合されることから選定した。熱電材料の不要部分の切断・削除は、はんだバンプ１４１間の中心で行うと同時に、４０μｍの高さを有するニッケルバンプで出来た熱電材料ウェハ１４０と基板１４２との隙間を利用して、基板上の電極配線１４３を破損しないように刃の高さを調整することによって行った。縦横にダイシングソーの刃で切断・削除することにより、各型の熱電材料について、実質的に１２５本の熱電材料チップ１４５が接合されている基板１４２を作製した。

【０１１０】

組み立て工程（ｅ）では、各々異種の型の熱電材料チップ１４５が接合されている２枚の基板１４２について、熱電材料チップ１４５の先端に、銀粒子とエポキシ樹脂を主成分とする導電性接着剤をスタンピングにより付着させ、これらを向かい合わせて、熱電材料チップ１４５の先端と基板１４２に形成されている電極配線１４３とを接合されるべき位置で合わせて、加圧しながら加熱することにより、導電性接着剤を硬化させ、熱電材料チップ１４５と基板１４２上の電極配線１４３との接合を行い、上下の基板上でＰＮ接合を有する熱電変換素子を完成することができた。なお、この接合は、残ったドーナツ型の構造体１４４の内部でおこなったが、このドーナツ型の構造体１４４により、接合時の導電性接着剤のはみ出しを防ぐことができた。

【０１１１】

このようにして作製した熱電変換素子の最終的な外形寸法は、厚さが約１．２ｍｍ、大きさは入出力電極を設けてある下部基板の大きさで４ｍｍ×４ｍｍ、電気的には内部抵抗が１２０Ωであり、基本的な特性は実施例－１で作製した熱電変換素子と同じであった。

【０１１２】

本実施例では、熱電材料上にバンプを形成する工程で、両面にフォトリソグラフィーによるめっきレジストの形成がないので、両面にフォトレジストを塗布したり、両面アライナー・露光機を使用する必要が無く、設備面や工程の簡略化を図ることができる。

【０１１３】
以上、実施例により本発明を説明したが、本発明は上記各実施例に限定されず、幅広い応用が考えられる。たとえば、各実施例では、熱電材料として、Ｂｉ－Ｔｅ系熱電材料の焼結体を使用したが、この熱電材料に限定されることがないことはいうまでもなく、Ｆｅ－Ｓｉ系材料、Ｓｉ－Ｇｅ系材料、Ｃｏ－Ｓｂ系材料等の各種熱電材料にも適用することできる。また、各実施例では、小型の熱電変換素子とその製造方法について述べたが、本発明の熱電変換素子とその製造方法によれば、熱電材料チップの作製後、２枚の基板に挟み込むという従来の方法で作製される比較的大きな熱電変換素子に対しても適用することができる。

【０１１４】
【発明の効果】
以上説明したように本発明によれば、熱電材料チップとＰＮ接合用電極の位置関係から、熱電材料ウェハと基板上のＰＮ接合用電極とを接合してから、熱電材料の不要部を切断・削除することにより、基板上に接合された熱電材料チップを作製したのち、各々異種型熱電材料チップが接合された基板を向かい合わせて、熱電材料チップの先端と基板上のＰＮ接合用電極を接合することによりＰＮ接合を形成するようにしたので、熱電材料チップのサイズが小さく、単位面積あたりの熱電材料チップ数の密度が高い熱電変換素子を製造出来るという効果がある。

【０１１５】
また、熱電材料チップの配置、さらに、熱電材料チップとＰＮ接合用電極の位置・配置関係から、熱電材料のチップ化を基板に接合した後に行う方法を採用することが可能になるので、取扱いが難しい熱電材料チップ単体を扱うことがなくなる。そのため、熱電材料チップのサイズが小さい、単位面積あたりの熱電材料チップ数の密度が高い小型の熱電変換素子を提供することができる。

【０１１６】
また、外部から機械的な衝撃を受け易い熱電変換素子の外周部にあたる部分にダミーの熱電材料チップが２枚の基板の間に固定されているので、素子の機械的強度が上がり、信頼性が増すという効果がある。

【０１１７】
また、熱電材料チップの基板に垂直方向の断面形状を変えることにより、熱電変換素子のペルチェ効果を利用する場合に、通電によるジュール熱の発生場所を限定することが出来るので冷却面における冷却効率を高める効果がある。また、断面形状を変えることにより、組み立て工程における位置合わせ精度を上げることができるので、数百μｍ以下の熱電材料チップからなる熱電変換素子を製造することが出来、かつ、歩留りの向上を図ることが出来るという効果がある。

【０１１８】
また、基板上において、熱電材料が接合されるべき位置の近傍（回り）に構造体が設けられているので、接合時における位置合わせ精度の向上と接合材の流れを防ぐことができるという効果がある。

【０１１９】
また、基板材料にシリコンを使用するので、フォトリソグラフィー法による表面加工を容易に行うことができ、小型の熱電変換素子の作製を容易にすることができるという効果がある。また、シリコンの熱伝導率は、非常に高く、とくに低温においてはアルミニウムなどの金属よりも高くなるので、作製された熱電変換素子における吸放熱の効率が上がるため、熱電変換素子としての性能が上がるという効果がある。

【０１２０】
また、異種の熱電材料チップを別々の基板に接合し、これらを向かい合わせて、相互の熱電材料チップと基板とを接合する方法において、最初の接合に使用する接合材と二回目に使用する接合材の組成を変えることにより、二回目の接合温度を最初の接合温度より下げることができるので最初の接合部に損傷を与えることなく熱電変換素子を製造することが

できるという効果がある。

【０１２１】

また、バンプ等の突起状の電極を介して接合を行うことにより、熱電材料ウェハと基板との接合における接合材の役割を果たす効果に加えて、接合後の切断・削除工程において、基板上の電極配線に損傷を与えないための間隙を作ることをも兼ねるという効果がある。さらに、熱電材料側にニッケル等の突起状の電極を設けて置くことにより、はんだ等の接合材と熱電材料との拡散反応を抑えることができるので、作製された熱電変換素子の信頼性を高めることができる。この効果は、はんだとの拡散反応が著しいＢｉ－Ｔｅ系材料のはんだによる接合の場合に著しい効果がある。

【０１２２】

また、熱電材料のチップ化を基板に接合した後に行う方法を採用することができるので、熱電材料チップのサイズが小さくなると、取扱いが難しくなる熱電材料チップ単体を扱うことがないので、熱電材料チップのサイズが小さく、単位面積あたりの熱電材料チップ数の密度が高い小型の熱電変換素子を提供することができる。

【０１２３】

また、接合された熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を設けたので、切断・削除に用いる刃具等の刃先をこの間隙におさめることにより、基板や基板に設けられた電極配線に損傷を与えることなく、基板に接合された熱電材料チップを作製することができるという効果がある。

【０１２４】

また、基板上に設けられた構造体を利用して、接合された熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を作ることができるので、切断・削除に用いる刃具等の刃先をこの間隙におさめることにより、基板や基板に設けられた電極配線に損傷を与えることなく、基板に接合された熱電材料チップを作製することができるという効果がある。また、この構造体そのものが間隙の役割を果たしても良い。

【０１２５】

また、予め熱電材料ウェハの両面に接合層を設けて置く必要がなく、片面のみに形成された接合層を利用して、最初の接合を行い、その後であれば、印刷等の方法、切断・削除後にチップ化された後であるならば、熱電材料チップの先端にスタンピング法といった簡単な方法で、もう一方の面に接合材層を形成することができるという効果がある。

【０１２６】

また、熱電材料ウェハの少なくとも最初の接合を行う面のうち、基板上の電極と接合される部分とその近傍を凸とすることにより、接合された熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を作ることができるので、切断・削除に用いる刃具等の刃先をこの間隙におさめることにより、基板や基板に設けられた電極配線に損傷を与えることなく、基板に接合された熱電材料チップを容易に作製することができるという効果がある。なお、凸部を形成する方法については、刃具等による物理的な方法、エッチング等の化学的な方法に加え、熱電材料が焼結体の場合には焼結時に所望の凸型の形状となるような型を用いて作製する方法も挙げられる。

【０１２７】

また、基板との接合を行うための接合材料層または接合を補助するための層が表面に形成された熱電材料ウェハに溝を入れることにより、基板と接合される部分とその近傍に凸部を形成する。これにより、凸部がバンプに相当する突起状の電極となり、その先端に形成されている層が接合に直接関与する層となる。したがって、請求項１９に記載の熱電変換素子の製造方法において、パターニングされた接合層が形成されるとともに、接合された熱電材料ウェハと基板との間に、間隙を作ることができるので、切断・削除に用いる刃具等の刃先をこの間隙におさめることにより、基板や基板に設けられた電極配線に損傷を与えることなく、基板に接合された熱電材料チップを容易に作製することができるという効果がある。

【０１２８】

また、基板との接合を行うためのバンプを表面に形成した熱電材料ウェハのバンプとバンプの間に溝を入れることにより、バンプを凸部の上部に位置させる。したがって、バンプが小さいために、接合後、基板と熱電材料との間に切断・削除に必要な間隙を作れない場合に、接合された熱電材料ウェハと基板との間に、凸部とバンプにより十分な広さの間隙を作ることができる。これにより、切断・削除に用いる刃具等の刃先をこの間隙におさめることができ、基板や基板に設けられた電極配線に損傷を与えることなく、基板に接合された熱電材料チップを容易に作製できるという効果がある。

【０１２９】

また、最初の接合の前に入れた溝の幅と切断・削除の幅を変えることにより、基板に垂直な方向における熱電材料チップの断面形状が基板近傍と中央部で異なっている熱電変換素子を作製することができるので性能が優れた熱電変換素子を提供することができるという効果がある。

【０１３０】

さらに、このようにして作製される小型、薄型で多数の熱電材料チップのＰＮ接合対を有する熱電変換素子は、小温度差における発電において、大きな効果を発揮する。実施例－１では、１Ｖ程度以上の出力を出せる数のＰＮ接合対を有する熱電変換素子を用いて、電子式腕時計を駆動させた例を示したが、昇圧回路などを取り付けたり、ＣＭＯＳ－ＩＣの低電圧駆動化を図るなどすれば、素子数を大幅に減らすことができるので、電子式腕時計だけでなく多くの携帯電子機器への熱電変換素子の応用展開を図ることができる。また、本発明によって作られる小型の熱電変換素子を冷却素子として用いることにおいても、絶大なる効果を有する。

たとえば、冷却性能を同じにするために、一つの熱電材料チップ当たりに流す電流密度を一定にした場合、熱電材料チップの断面積が小さく、多くの熱電材料チップを直列に並べることができるので、電圧を上昇させることで冷却能力を上げることが出来る。たとえば、冷却性能は熱電変換素子に入力する電力によって決まるが、従来の熱電変換素子では、熱電材料チップの断面積が大きいため、電力の供給が低電圧・大電流となる。これに対して、本発明の熱電変換素子では、熱電材料チップの断面積を小さくすることができるので、電力の供給を低電流で供給することが可能となる。これにより、入出力用の配線を太くしたり、使用する電源を電流型の大きなものにする必要がなくなる。さらに、電気配線を細く出来るので、いわゆるカスケード型と呼ばれる多段型の素子も容易に作製することができるようになり、極低温を達成することもできる。

【０１３１】

なお、実施例では、熱電材料チップの大きさを５００μｍ以下としたが、大きさについては、一般的なおおきさである数百μｍからミリオーダーのものについても本発明が適用出来ることはいうまでもない。さらに、実施例では、個々の熱電変換素子の作製について記したが、大型の基板や熱電材料ウェハを用いることにより、複数個の素子をまとめて作製することができるので、小型の熱電変換素子を作製する場合、コスト面においても、本発明は多大なる効果を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】本発明に係わる熱電変換素子の外観を示す図である。

【図２】図１に示したＡ－Ａ’およびＢ－Ｂ’における主要部の断面を示す図である。

【図３】本発明の実施例－１で示した熱電変換素子の熱電材料チップの配置と電極配線の関係を示した図である。

【図４】本発明の実施例－１に係わる熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。

【図５】本発明の実施例－２に係わる熱電変換素子の熱電材料チップの配置と電極配線の関係を示した図である。

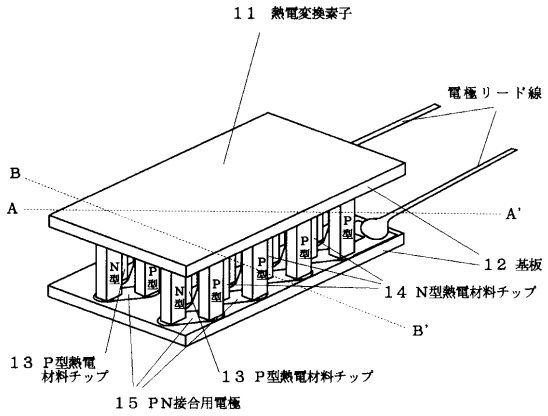
【図６】本発明の実施例－２に係わる熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。

【図７】本発明の実施例－３に係わる熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した

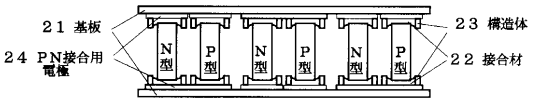
図である。
【図８】本発明の実施例－４に係わる熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。
【図９】本発明の実施例－４に係わる熱電変換素子を製造するための工程のうち、溝入れ工程後の熱電材料ウェハの断面を表す図である。
【図１０】本発明の実施例－４に係わる熱電変換素子を製造するための工程のうち、切断・削除工程後の主要部の断面を表す図である。
【図１１】本発明の実施例－４に係わる熱電変換素子の完成断面を示した図である
【図１２】本発明の実施例－４の熱電変換素子に関連する構造の熱電変換素子の断面図である。
【図１３】本発明の実施例－５に係わる熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。
【図１４】本発明の実施例－６に係わる熱電変換素子を製造するための工程の概要を示した図である。
【図１５】従来の熱電変換素子の熱電材料チップの配置と電極配線の関係を示した図である。
【図１６】従来の熱電変換素子の製造における熱電材料の加工の概要をその縦断面図で示した図である。
【図１７】熱電材料チップと電極配線を施した基板とを用いて、熱電変換素子を作製する従来の熱電変換素子の製造方法を示した図である。
【符号の説明】
１１、１７５　熱電変換素子
１２、２１、３１、４２、５６、７２、８２、１０２、１１３、１１６、１２２、１２３、１３２、１４２、、１５０、１７１　基板
１３、３４、５２、１１０、１２０、１５３　Ｐ型熱電材料チップ
１４、３５、５３、１１１、１２１、１５４　Ｎ型熱電材料チップ
１５　ＰＮ接合用電極
２２　接合材
２３、４４、７４、８４、１０４、１１５、１４４　構造体
３２、５０　上部基板電極配線パターン
３３、５１　下部基板電極配線パターン
４０、６０、７０、８０、１３０、１４０　熱電材料ウェハ
４１、８１、７１、９１、１０１、１１２、１４１　はんだバンプ
４３、６５、７３、８３、１０３、１１４、１３３、１４３、１７３　電極配線
４５、６６、７５、８５、１３４、１４５、１６３、１７２　熱電材料チップ
５４　上部基板ダミー電極
５５　下部基板ダミー電極
６１　ニッケル層
６２、６３　はんだ層
６４　アルミナ基板
６７　溝
６８　凸部
９０　Ｐ型熱電材料ウェハ
９２　Ｎ型熱電材料ウェハ
１０５　Ｎ型熱電材料
１３１　突起状電極
１５１　上部基板電極配線
１５２　下部基板電極配線
１６１　熱電材料
１６２　はんだ付けを行うための層

１７４　接合材料

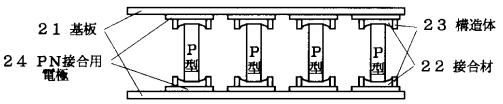
【図１】



【図２】

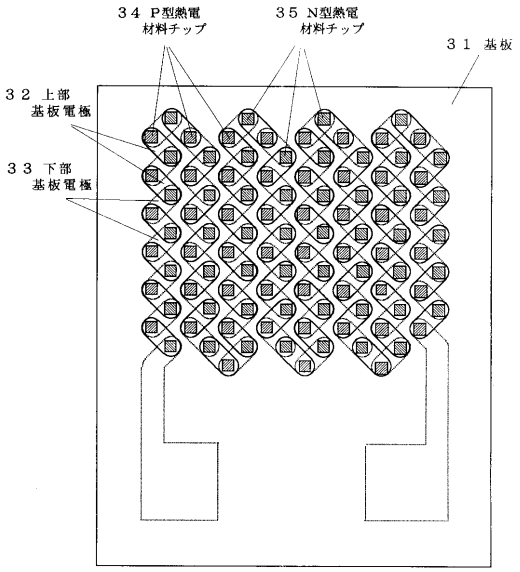


（ａ）

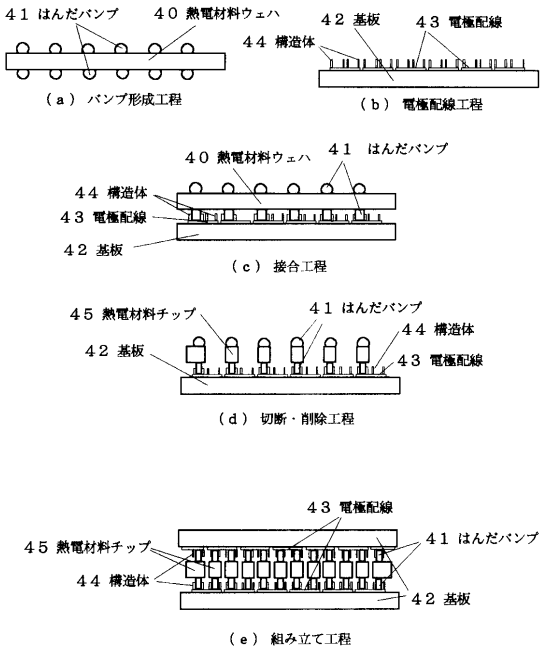


（ｂ）

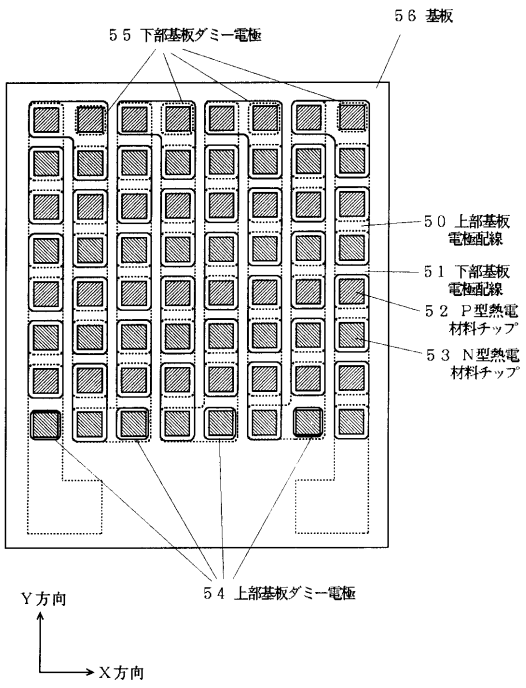
【図３】


３４ Ｐ型熱電
材料チップ
３５ Ｎ型熱電
材料チップ
３１ 基板
３２ 上部
基板電極
３３ 下部
基板電極

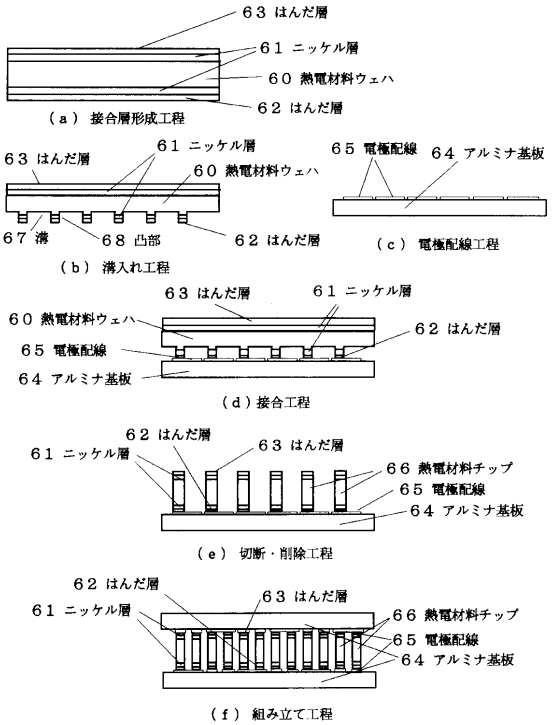
【図４】


４１ はんだバンプ
４０ 熱電材料ウェハ
４２ 基板
４３ 電極配線
４４ 構造体
（ａ） バンプ形成工程
（ｂ） 電極配線工程
４０ 熱電材料ウェハ
４１ はんだバンプ
４４ 構造体
４３ 電極配線
４２ 基板
（ｃ） 接合工程
４５ 熱電材料チップ
４１ はんだバンプ
４２ 基板
４４ 構造体
４３ 電極配線
（ｄ） 切断・削除工程
４３ 電極配線
４５ 熱電材料チップ
４１ はんだバンプ
４４ 構造体
４２ 基板
（ｅ） 組み立て工程

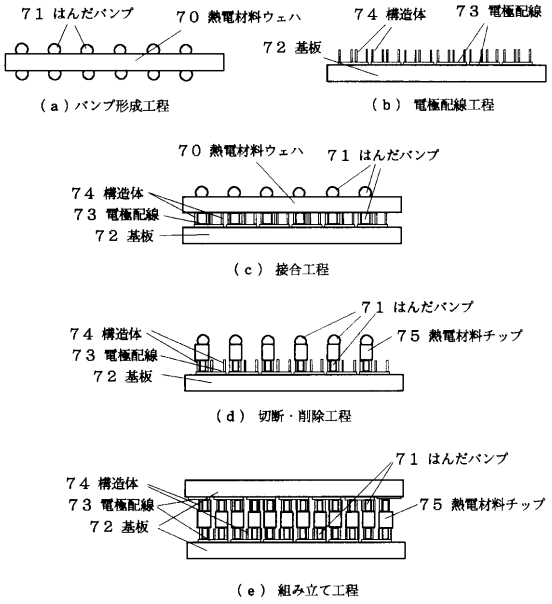
【図５】


５６ 基板
５５ 下部基板ダミー電極
５０ 上部基板
電極配線
５１ 下部基板
電極配線
５２ Ｐ型熱電
材料チップ
５３ Ｎ型熱電
材料チップ
５４ 上部基板ダミー電極
Ｙ方向
Ｘ方向

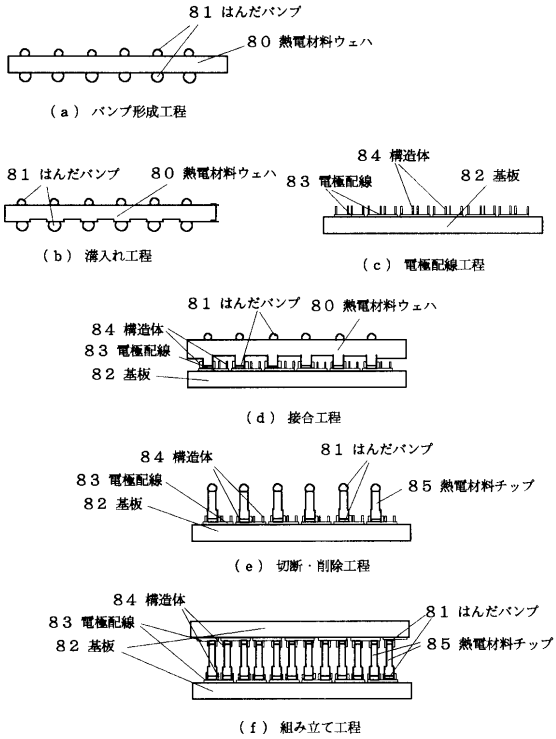
【図６】


６３ はんだ層
６１ ニッケル層
６０ 熱電材料ウェハ
６２ はんだ層
（ａ） 接合層形成工程
６３ はんだ層
６１ ニッケル層
６０ 熱電材料ウェハ
６７ 溝
６８ 凸部
６２ はんだ層
（ｂ） 溝入れ工程
６５ 電極配線
６４ アルミナ基板
（ｃ） 電極配線工程
６３ はんだ層
６１ ニッケル層
６０ 熱電材料ウェハ
６５ 電極配線
６４ アルミナ基板
６２ はんだ層
（ｄ）接合工程
６２ はんだ層
６１ ニッケル層
６３ はんだ層
６６ 熱電材料チップ
６５ 電極配線
６４ アルミナ基板
（ｅ） 切断・削除工程
６２ はんだ層
６１ ニッケル層
６３ はんだ層
６６ 熱電材料チップ
６５ 電極配線
６４ アルミナ基板
（ｆ） 組み立て工程

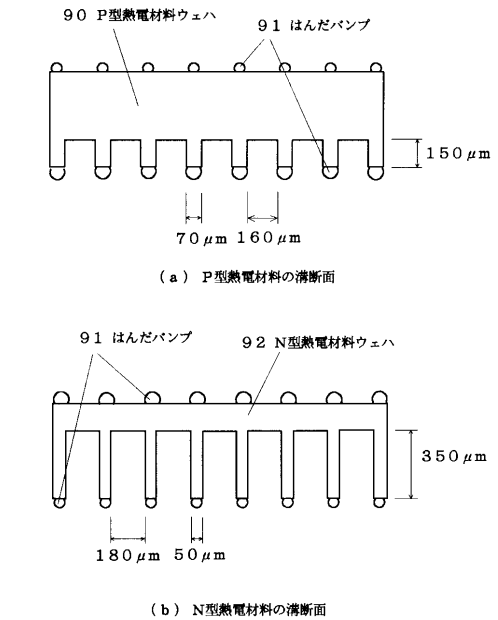
【図７】


７１ はんだバンプ
７０ 熱電材料ウェハ
７４ 構造体
７３ 電極配線
７２ 基板
（ａ）バンプ形成工程
（ｂ） 電極配線工程
（ｃ） 接合工程
（ｄ） 切断・削除工程
７５ 熱電材料チップ
（ｅ） 組み立て工程

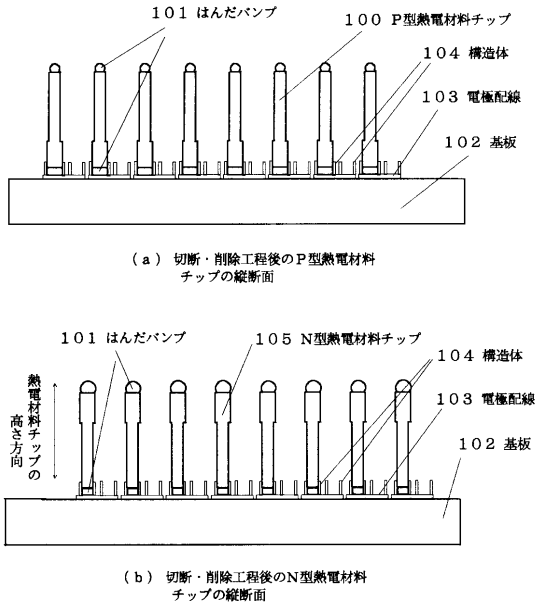
【図８】


８１ はんだバンプ
８０ 熱電材料ウェハ
（ａ） バンプ形成工程
８４ 構造体
８３ 電極配線
８２ 基板
（ｂ） 溝入れ工程
（ｃ） 電極配線工程
（ｄ） 接合工程
８５ 熱電材料チップ
（ｅ） 切断・削除工程
（ｆ） 組み立て工程

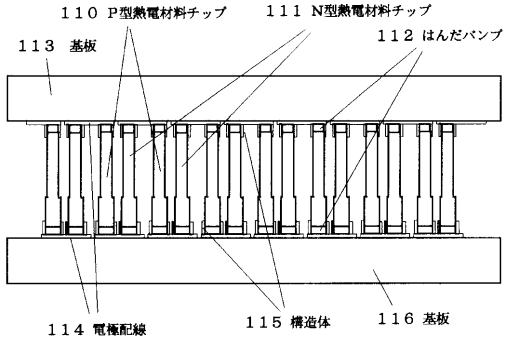
【図９】


９０ Ｐ型熱電材料ウェハ
９１ はんだバンプ
１５０μｍ
７０μｍ １６０μｍ
（ａ） Ｐ型熱電材料の溝断面
９２ Ｎ型熱電材料ウェハ
３５０μｍ
１８０μｍ ５０μｍ
（ｂ） Ｎ型熱電材料の溝断面

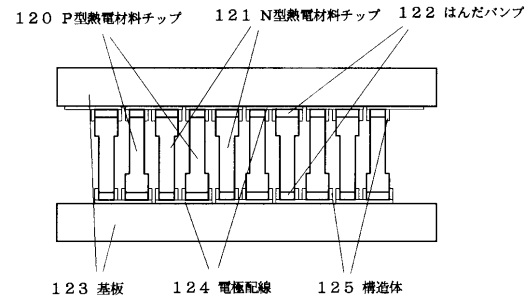
【図１０】


１０１ はんだバンプ
１００ Ｐ型熱電材料チップ
１０４ 構造体
１０３ 電極配線
１０２ 基板
（ａ） 切断・削除工程後のＰ型熱電材料チップの縦断面
１０５ Ｎ型熱電材料チップ
熱電材料チップの高さ方向
（ｂ） 切断・削除工程後のＮ型熱電材料チップの縦断面

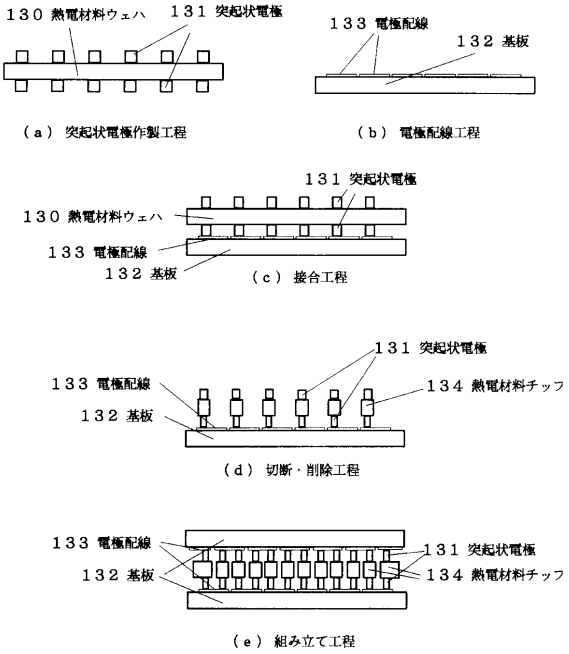
【図１１】



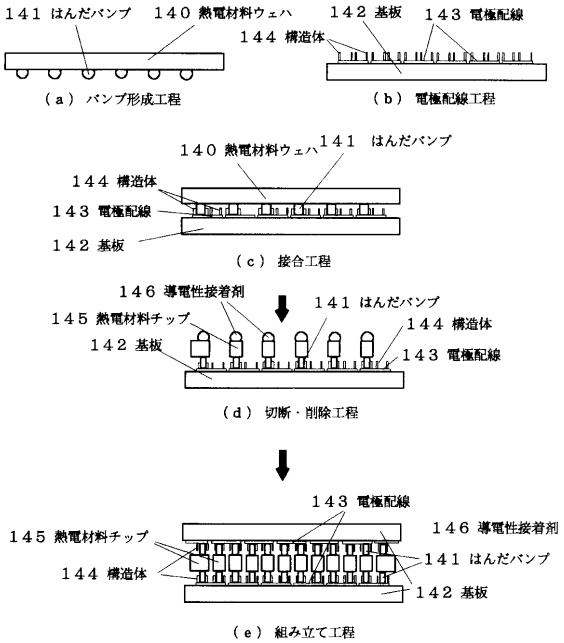
【図１２】



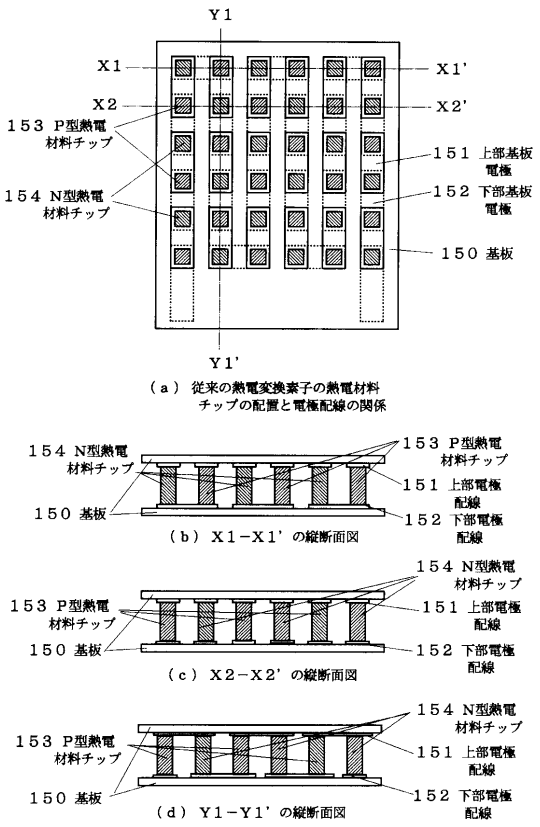
【図１３】



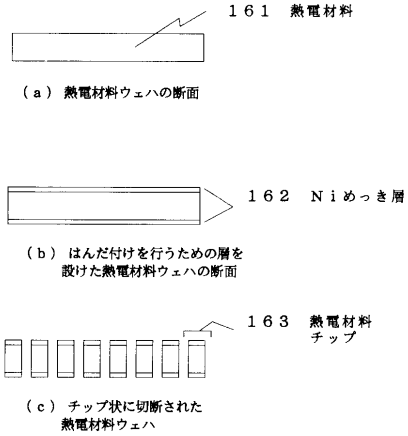
【図１４】



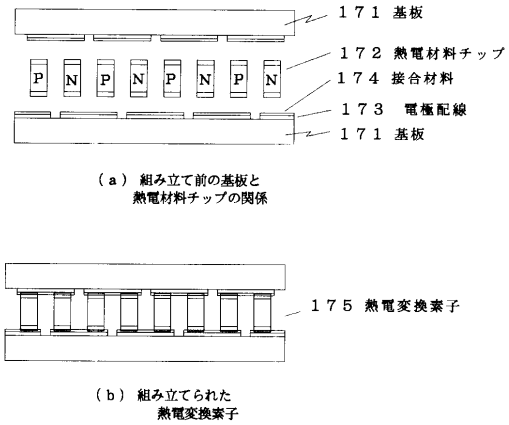
【図１５】



【図１６】


１６１　熱電材料
（ａ）熱電材料ウェハの断面
１６２　Ｎｉめっき層
（ｂ）はんだ付けを行うための層を
設けた熱電材料ウェハの断面
１６３　熱電材料
チップ
（ｃ）チップ状に切断された
熱電材料ウェハ

【図１７】


１７１　基板
１７２　熱電材料チップ
１７４　接合材料
１７３　電極配線
１７１　基板
P
N
（ａ）組み立て前の基板と
熱電材料チップの関係
１７５　熱電変換素子
（ｂ）組み立てられた
熱電変換素子

フロントページの続き

審査官　小田　裕

(56)参考文献　特開平０４－２９９５８５（ＪＰ，Ａ）
実開平０５－０９３０６０（ＪＰ，Ｕ）
特開平０３－１５５３７６（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－３３６４８９（ＪＰ，Ａ）
特表平０９－５０４１４０（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01L 35/32
H01L 35/34