

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7596152号
(P7596152)

(45)発行日 令和6年12月9日(2024.12.9)

(24)登録日 令和6年11月29日(2024.11.29)

| | | | |
|------------|------------------|---------|--------|
| (51)国際特許分類 | | F I | |
| H 1 0 N | 10/817 (2023.01) | H 1 0 N | 10/817 |
| H 1 0 N | 10/851 (2023.01) | H 1 0 N | 10/851 |
| H 1 0 N | 10/01 (2023.01) | H 1 0 N | 10/01 |

請求項の数 13 (全17頁)

| | | | |
|-------------------|----------------------------------|----------|--|
| (21)出願番号 | 特願2020-570642(P2020-570642) | (73)特許権者 | 520344383 アールジーエス・ディベロップメント・ ビー・ブイ・ RGS DEVELOPMENT B.V. オランダ国、1721 ピーダブリュ・ ブルク・オブ・ランゲデイク、パイレス タール 54 エー Bijlestaal 54 A, 172 1 PW Broek op Langed ijk, The Netherlands |
| (86)(22)出願日 | 平成31年3月7日(2019.3.7) | (74)代理人 | 110003708 弁理士法人鈴榮特許総合事務所 |
| (65)公表番号 | 特表2021-517366(P2021-517366 A) | (74)代理人 | 100108855 弁理士 蔵田 昌俊 |
| (43)公表日 | 令和3年7月15日(2021.7.15) | (74)代理人 | 100103034 |
| (86)国際出願番号 | PCT/EP2019/055759 | | |
| (87)国際公開番号 | WO2019/170826 | | |
| (87)国際公開日 | 令和1年9月12日(2019.9.12) | | |
| 審査請求日 | 令和4年2月24日(2022.2.24) | | |
| (31)優先権主張番号 | 2020545 | | |
| (32)優先日 | 平成30年3月7日(2018.3.7) | | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | オランダ(NL) | | |

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 熱電変換デバイスおよびそれを製造するための方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも第1の活性熱電エレメントと第2の活性熱電エレメントとを備える熱電変換デバイスであって、前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントのそれぞれは、ケイ素含有材料に基づくものであり、前記熱電変換デバイスは、前記第1の活性熱電エレメントと前記第2の活性熱電エレメントとの間の、相互接続金属相材料及び再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる相互接続ゾーンをさらに備え、

前記相互接続金属相材料は、

ケイ素と反応せず、固体状態における金属-ケイ化物相を形成せず、

前記第1の活性熱電エレメントの材料又は前記第2の活性熱電エレメントの材料のいずれの融点未満の温度でも熔融し、

10

熔融状態において、熱電エレメントの成分のうちの少なくともケイ素を溶解し、一方、溶解物における前記熱電エレメントの1つ又は複数の成分の溶解度は、制限されるが温度が高くなるにつれて増大し、

固体状態における前記熱電エレメントの成分のいずれについても、熔融状態におけるその溶解度よりも低い溶解度を有する、

ことを特徴とする、熱電変換デバイス。

【請求項2】

前記ケイ素含有材料は、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、又は金属-ケイ化物を備える群から選択される1つを備える、請求項1に記載の熱電変換デバイス。

20

【請求項 3】

前記相互接続金属相材料は、前記第 1 の活性熱電エレメント又は前記第 2 の活性熱電エレメントの 2 つの部分間の接点を形成する、請求項 1 又は 2 に記載の熱電変換デバイス。

【請求項 4】

前記相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Zn を備える群からの少なくとも 1 つの元素、又は前記群からの少なくとも 2 つの元素の混合物若しくは合金に基づく、請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

【請求項 5】

前記相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Zn を備える群からの少なくとも 1 つの元素、又は前記群からの少なくとも 2 つの元素に前記第 1 及び第 2 の活性熱電エレメントの材料の成分の 1 つ若しくは複数を加えた混合物若しくは合金に基づく、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

【請求項 6】

前記相互接続ゾーンが、高温側接点の領域において、前記熱電変換デバイスの構成要素同士を相互接続するための第 1 の相互接続金属相材料及び第 1 の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第 1 の相互接続ゾーンと、低温側接点の領域において、前記熱電変換デバイスの構成要素同士を相互接続するための第 2 の相互接続金属相材料及び第 2 の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第 2 の相互接続ゾーンとを備える、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

【請求項 7】

熱電変換デバイスを製造するための方法であって、
少なくともケイ素含有材料に基づく第 1 の活性熱電エレメント及びケイ素含有材料に基づく第 2 の活性熱電エレメントを、前記第 1 の活性熱電エレメント及び前記第 2 の活性熱電エレメントが接続されるべき第 1 の表面間に第 1 の相互接続金属が配置されて、形成されるべき前記熱電変換デバイスの所望の幾何形状を有する組立体にすることと、
前記第 1 の活性熱電エレメント及び前記第 2 の活性熱電エレメントの成分が第 1 の液体相互接続金属内に溶解することを可能にして、前記第 1 の液体相互接続金属を作成するために、前記第 1 の活性熱電エレメント及び前記第 2 の活性熱電エレメントの前記組立体を前記第 1 の相互接続金属の凝固点より高い第 1 の温度に加熱することと、
前記第 1 の活性熱電エレメント及び前記第 2 の活性熱電エレメントの前記第 1 の表面間に、第 1 の相互接続金属相材料及び第 1 の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第 1 の相互接続ゾーンを形成するように、前記組立体を制御された状態で冷却することと、を備え、

前記第 1 の相互接続金属相材料は、
ケイ素と反応せず、固体状態における金属 - ケイ化物相を形成せず、
前記第 1 の活性熱電エレメントの材料又は前記第 2 の活性熱電エレメントの材料のいずれの融点未満の温度でも熔融し、
熔融状態において、熱電エレメントの成分のうちの少なくともケイ素を溶解し、一方、溶解物における前記熱電エレメントの 1 つ又は複数の成分の溶解度は、制限されるが温度が高くなるにつれて増大し、
固体状態における前記熱電エレメントの成分のいずれについても、熔融状態におけるその溶解度よりも低い溶解度を有する、
ことを特徴とする、熱電変換デバイスの製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 の相互接続金属相材料は、相互接続プロセスの開始時に、5 μm から 500 μm の間の厚さを有する、請求項 7 に記載の熱電変換デバイスの製造方法。

【請求項 9】

少なくとも前記第 1 の活性熱電エレメント及び前記第 2 の活性熱電エレメントを、形成されるべき前記熱電変換デバイスの所望の幾何形状を有する前記組立体にする間、
前記第 1 の活性熱電エレメント及び前記第 2 の活性熱電エレメントが接続されるべき第

2の表面間に配置された第2の相互接続金属を配置することをさらに備え、

前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントの前記組立体を前記第2の相互接続金属の凝固点より高い前記第1の温度に加熱することは、前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントの成分が第2の液体相互接続金属内に溶解することを可能にして、前記第2の液体相互接続金属を作成することを含み、

前記組立体を制御された状態で冷却することは、前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントの前記第2の表面間に、第2の相互接続金属相材料及び第2の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第2の相互接続ゾーンを形成することを含み、

第2の相互接続金属相材料は、前記第1の相互接続金属相材料とは異なる、請求項7又は8に記載の熱電変換デバイスの製造方法。

10

【請求項10】

前記第1の相互接続ゾーンを形成した後、

前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントが接続されるべき第2の表面間に配置された第2の相互接続金属を配置することと、

前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントの成分が第2の液体相互接続金属内に溶解することを可能にして、前記第2の液体相互接続金属を作成するために、前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントの前記組立体を前記第2の相互接続金属の凝固点より高い第2の温度に加熱することと、

前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントの前記第2の表面間に、第2の相互接続金属相材料及び第2の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第2の相互接続ゾーンを形成するように、前記組立体を制御された状態で冷却することと、をさらに備え、

20

前記第2の相互接続金属は、前記第1の相互接続金属とは異なり、前記第2の温度は、前記第1の温度より低い、請求項7に記載の熱電変換デバイスの製造方法。

【請求項11】

前記第1及び第2の相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Znを備える群からの少なくとも1つの元素、又は前記群からの少なくとも2つの元素の混合物若しくは合金に主に基づく、請求項9又は10に記載の熱電変換デバイスの製造方法。

【請求項12】

前記第1及び第2の相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Znの群からの少なくとも1つの元素、又は前記群からの少なくとも2つの元素に前記第1及び第2の活性熱電エレメントの材料の成分の1つ若しくは複数を加えた混合物若しくは合金に基づく、請求項9又は10に記載の熱電変換デバイスの製造方法。

30

【請求項13】

前記第1及び第2の相互接続金属相材料は、前記組立体の加熱前、前記第1の活性熱電エレメント及び前記第2の活性熱電エレメントが接続されるべき表面間に配置されたとき、5 µmから500 µmの間の初期厚さを有する、請求項9から12のいずれか一項に記載の熱電変換デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、ケイ素含有材料から作られた熱電変換デバイスに関する。さらに、本発明は、そのような熱電変換デバイスを製造するための方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ビスマス・テルル化物含有材料に基づく熱電エレメントは周知であり、異なる応用分野で広く適用されている。しかしビスマス・テルル化物材料の材料特性により、そのようなデバイスは、典型的には、250の最大動作温度に制限される。500を超える高温側デバイス動作温度を伴ういわゆる高温範囲では、これらの材料はもはや有用でない。

50

【 0 0 0 3 】

一方、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、および金属 - ケイ化物ベースの熱電変換デバイスは、500 を超えるデバイス高温側温度を伴う高温動作に非常に適している低コストの、環境に害のない熱電デバイスになることが期待されている。その結果、そのようなデバイスは、たとえば、大量の廃熱が非常に高い温度レベル（しばしば、800 と1200 の間）で生成される加工工業における、または熱および電気がガスもしくはバイオマスの燃焼によって生成されるコージェネレーション状況における応用例にとって理想的な候補である。そのような高温熱電デバイスのための有望な材料クラスは、ここではケイ素含有材料として示されているケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化物の群、特に、封入ナノ構造体を有するケイ素、ケイ素ゲルマニウム合金（SiGe）、高ケイ化マンガン（HMS）、ケイ化鉄（FeSi₂）、およびケイ化マグネシウム（Mg₂Si）（ケイ化物）である。これらのケイ化物は、通常、少量のドーパント材料を加えることにより、ゼーベック電圧、電気抵抗率、および熱伝導率など所望の特性に調節される。周知の例は、ホウ素ドーパされたSiGeをリンドーパされたSiGeとを組み合わせたものであり、これは、p型導電性材料（ホウ素ドーパされたSiGe）およびn型導電性材料（リンドーパされたSiGe）の製造を可能にする。他の例は、p型導電性材料としてのアルミニウムドーパされた高ケイ化マンガン、またはn型材料としての鉄ドーパされたケイ化マンガンである。

10

【 0 0 0 4 】

そのような熱電変換デバイスにおける1つの熱電エレメントの上でゼーベック効果によって生成される電圧は、典型的には100mV程度であるため、熱電変換デバイスは、典型的には、導電性相互接続によって直列に電気接続された複数の熱電エレメントからなる。そのような熱電変換デバイスは、いわゆるp型導電性エレメントおよびn型導電性エレメントを有する2つのタイプの熱電エレメントからなることが最も好ましい。これらの熱電エレメントを電気直列相互接続で交互にすることが、熱電変換デバイスを製造するための好ましい方法である。しかし、当業者には知られているように、並列相互接続、および1つのタイプ熱電エレメント（すなわち、p型またはn型）のみからなるデバイスが可能である。多くの実際的な場合、そのような導電性相互接続は、ニッケルまたは銅など耐高温金属を利用する。無酸素環境下では、モリブデンおよびタングステンもまた、電気相互接続にとって有用な元素である。しかし、熱電発電機の高い動作温度および長い所期の動作寿命により、これらの導電性相互接続に対する技術的要件は、非常に厳しいものである。

20

30

【 0 0 0 5 】

熱電変換デバイスを作るプロセスでは、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金または金属 - ケイ化物ベースの材料（1つのn型、1つのp型材料）を備える少なくとも1つの、しかし好ましくは2つのケイ素含有材料の熱電エレメントが、低い電気抵抗の電気相互接続を使用して直列に接続される。これらの相互接続は、いくつかの要件を満たさなければならない。

- 低い電気抵抗率
- 高温動作下での性能劣化がない、または少なくとも許容可能に小さいこと
- 周期的温度の動作下で、また長期一定の高温動作下でも熱電モジュールの連続的な動作を可能にするのに十分な機械的安定性

40

受け入れられている現況技術は、ケイ素含有材料 - 金属の直接相互接続は上記の技術的要件を満たすことができないということである。その理由は、金属相互接続層からの金属が熱電（ケイ化物）材料内に拡散し、電気特性を劣化させることになり、一方、熱電材料からのケイ素は、金属相互接続と反応し、しばしば非常に脆い金属ケイ化物を界面に形成することになることである。これらの拡散過程はデバイス動作中続行することになるので、そのような相互接続は、動作下で安定でない。さらに、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金または金属 - ケイ化物ベースの材料 - 金属相互接続は、しばしば熱膨張係数の差を示し、これは、相互接続内に熱応力を引き起こし、割れの形成または相互接続の破断を引き起こす。

50

【0006】

その結果、安定性問題を克服し、必要とされる特性を生み出すために、層状界面構造が使用される。

【0007】

WO 2013145843は、CrまたはCuのケイ化マンガン内への固体状態拡散を防止するために、Cr-Cu合金応力緩和層をNi拡散障壁層との組合せで使用してNi、Mo、またはW電極と接触する活性材料としてケイ化マンガンを備える熱電変換モジュールを開示している。しかし本発明者らのテスト結果では、ケイ化マンガン-Ni界面を含む提案されている構造は、高温環境内での長期動作下で安定でなかった。そのようなシステムは、高温動作下で寿命が限られていると予想される。

10

【0008】

台湾特許公開第201234688号は、電極材料それ自体が遷移金属ケイ化物、または遷移金属ケイ化物（たとえば、ケイ化ニッケル、ケイ化クロム、ケイ化コバルト、ケイ化チタン）とおそらくは金属の混合物である、たとえば、ケイ化マグネシウム上の抵抗率電気接触を開示している。そのような構造は、熱電材料それ自体との低電気抵抗接触を提供するが、熱電モジュール製造には有用でない。なぜなら、遷移金属ケイ化物は、機械的に十分安定とは限らず、金属、たとえば、Niとの組合せで、金属内へのケイ素拡散、および最終的に金属層の金属ケイ化物への変換を防止しないからである。

【0009】

日本国特許出願公開第2005317834号は、p型ケイ化鉄($FeSi_2$)の熱電変換エレメントと、n型ケイ化鉄($FeSi_2$)の熱電変換エレメントと、その表面層が少なくとも銅、モリブデン、コバルト、またはタンゲステンのものである電極部材とを備える熱電変換モジュールを開示している。少なくとも、熱電変換エレメントの高温側は、ろう付け充填材金属部材によって銀の介在層を介して電極部材と接続される。ろう付け充填材金属部材の融点は、600~820 である。この公開には、Ag粒子が上記の温度範囲内で焼結される方法が記載されている。そのような方法は、安定した銀・金属相互接続を生み出さず、熱電動作中、Ag粒子のさらなる焼結を受け、したがって非常に不安定になりやすい。

20

【0010】

一般に、ケイ化物との抵抗率電気接触を生み出すためのこれらの従来技術の開示には、接点の金属構成要素が熱電ケイ化物材料内へ拡散すること、または熱電材料からのケイ素がメタライゼーション層内に拡散し、そこで、しばしば機械的に脆い材料を形成する望ましくない、もしくは有害なケイ化物が形成されることにより、長期安定性がない。さらに、熱膨張係数の差は、相互接続内に高い熱応力を引き起こし、割れの形成、および最終的に接点の破断をもたらす得る。

30

【0011】

ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属-ケイ化物に基づく異なる材料を接続するための代替の手法は、いわゆるpn接合による相互接続金属なしの2つの熱電エレメントの直接接続である。これは、半導体金属同士のレーザー溶接によって、または接続されたpnタイプ脚部を溶融物から結晶化することによって、または高温で材料の表面からドーパントを拡散することによって達成することができる。そのようなデバイスの一例がWO 0184641(A1)に記載されている。エレメントの高温側において金属相互接続接触をなくしたことにより、そのような技術は、ケイ素または金属ケイ化物材料と金属相互接続との間の相互接続周りの技術的問題を克服する。しかし、pn接合は、金属接触到比べて導電性が低く、導電率は温度依存性が強く、十分熱的に生成された電荷キャリア濃度に達したとき、そのpn接合の整流挙動を、よりオーミックな挙動に変化させる。より低い温度では、そのようなpn接合は十分導電性とは限らず、したがってpn接合ベースの熱電デバイスは、低温および中程度の温度で性能が制限される(材料のバンドギャップに応じて、pn接合のオーミック導電は、少なくとも500 以上の温度を必要とする可能性がある)。

40

50

【 0 0 1 2 】

要約すれば、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化物ベースの材料などケイ素含有材料に基づく熱電デバイスにおける現況技術は、半導体と相互接続金属との間の高導電率ショットキタイプ接触が、界面での金属ケイ化物形成、および半導体材料内への金属相互拡散により十分安定とは限らないということである。pn接合の形態にある2つのケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属ケイ化物熱電エレメント間の直接相互接続は、安定な相互接続をもたらすことができるが、pn接合のより高い抵抗率により、デバイス性能を低下させる。

【 発明の概要 】

【 0 0 1 3 】

本発明の目的は、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化物ベースの材料に基づく熱電変換デバイス、および上記の有害な効果を克服または軽減する熱電変換デバイスを製造するための方法を提供することである。

【 0 0 1 4 】

上記の目的は、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化物を含有する第1の活性エレメントおよび第2の活性エレメントを備える熱電変換デバイスによって達成される。所望の導電型に応じて、そのような第1の活性エレメントおよび第2の活性エレメントは、n型導電性およびp型導電率の組合せを可能にするように、異なるドーパントでドーパされ得る。これらのエレメントは、相互接続金属と、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、および金属 - ケイ化物ベースの元素の成分からなる再結晶化された材料相との組合せからなる相互接続層によって相互接続される。相互接続金属は、以下の特性を有する。

- 相互接続金属は、ケイ素と反応せず、固相における相互接続金属 - ケイ化物相を形成しない。

- 相互接続金属は、第1の熱電エレメントまたは第2の熱電エレメントのいずれの融点未満の温度でも溶融することになる。

- 溶融状態では、相互接続金属は、熱電エレメントの構成要素の少なくとも1つ、好ましくはケイ素元素、またはエレメント内に存在する組成物における熱電エレメントの全構成要素を溶解することになる。溶融した相互接続金属における熱電エレメントの構成要素の溶解度は、或る値に制限されることになるが、液体相互接続金属の温度が上昇した場合、増大することになる。

- 固体状態では、相互接続金属は、熱電エレメントの構成要素のいずれについても低い溶解度を有する。

【 0 0 1 5 】

ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化物ベースの材料などケイ素含有材料は、少なくとも50 at %のSiを含有すると考えられる。

【 0 0 1 6 】

例において下記で述べるように、相互接続金属 - ケイ化物を形成しない金属は、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、および金属 - ケイ化物ベースの熱電材料の場合に存在する。例は、スズ、亜鉛、アルミニウム、銀、ゲルマニウムである。他の金属は、ベリリウム、金、およびアンチモンである。

【 0 0 1 7 】

相互接続金属 - ケイ化物を形成し、したがって上記の記述を満たさないいくつかの頻繁に使用される金属の例は、鉄、銅、クロム、ニッケル、白金、およびチタンである。そのような熱電エレメントを相互接続金属と組み合わせたものは、相互接続金属が間にある2つの熱電エレメント同士の組立体が相互接続金属の融点より高い温度に加熱される相互接続プロセスを可能にするようになる。上記の特許において概説した相互接続プロセスとは対照的に、この相互接続金属は、プロセスにおいて完全に溶融され、液体である。液体相互接続金属の加熱中、或る量の少なくとも1つの構成要素、しかし好ましくは熱電エレメントの全構成要素が溶融物において溶解される。相互接続プロセスの或る時点の後、組立

10

20

30

40

50

体は冷却されることになり、低減された溶解度により、熱電材料の溶解した構成要素を液体相互接続金属溶融物から結晶化させる。相互接続金属溶融物の凝固点では、液体相互接続溶融物における熱電エレメントの残りの構成要素はまた、凝固した相互接続金属におけるエレメントの低い溶解度により、結晶化しなければならない。

【0018】

このプロセスの結果として、少なくとも2つの異なる相、すなわち熱電エレメントからの構成要素の再結晶化された相および凝固した相互接続金属相からなる少なくとも2つの熱電エレメント間の電気的および機械的相互接続が生み出される。

【0019】

現況技術に比べてそのようなプロセスの利点は、選択された相互接続金属の特性により、組立体が固体状態において化学的に不活性になることである。相互接続金属が2つの熱電材料を接続するエリアでは、金属 - 熱電エレメント界面でのショットキ接触挙動により、低い電気の抵抗相互接続が実現される。接続された、再結晶化された熱電材料は、高い機械的安定性を相互接続システムに提供する導電性の低いp n接合を形成する。

10

【0020】

再結晶化された熱電エレメントと相互接続金属との比は、相互接続金属溶融プロセス中の最大温度などプロセスパラメータによって調整することができる。再結晶化された熱電エレメント相の形態は、再凝固温度軌跡によって調整することができる。そのようにすることにより、再結晶化された相は、凝固した金属層が間にある状態で、熱電エレメント上に均質な層を形成するように制御され得る。そのような条件は、相互接続の機械的強度が低減されて高い導電率をもたらすことになる。再結晶化プロセスが異なる冷却速度で行われる場合、再結晶化前線は不安定化され、熱電エレメント間に再結晶化された相互接続をもたらす。そのようなシステムは、わずかに低い導電率という犠牲を払って機械的安定性に関して利点を有する。その結果、そのようなプロセスは、熱電発電機の製造を、その機能要件に従って可能にするために、必要なプロセス調整を生み出す。

20

【0021】

このシステムの別の利点は、金属相互接続内の金属の量が、典型的には少ないことであり、好ましい相互接続金属層の厚さは5 μ mから500 μ mの間である。

【図面の簡単な説明】

【0022】

本発明について、以下、その例示的な実施形態が示されている図面を参照して詳細に述べる。それらは例示的な目的のためだけのものであり、添付の特許請求の範囲によって定義される本発明の概念を制限しないことが意図されている。

30

【図1】本発明の一実施形態による熱電変換デバイスの断面図。

【図2】本発明の一実施形態による別の熱電変換デバイスの断面図。

【図3】製造プロセス前の本発明の一実施形態による熱電変換デバイスの相互接続方式の断面図。

【図4】製造プロセス後の本発明の一実施形態による熱電変換デバイスの相互接続方式の断面図。

【図5】製造プロセス後の本発明の別の実施形態による熱電デバイスの相互接続方式の断面図。

40

【図6】製造プロセス後の本発明の別の実施形態による熱電デバイスの相互接続方式の断面図。

【図7】製造プロセス後の本発明の一実施形態による熱電変換デバイスの実際の相互接続の断面顕微鏡視の写真。

【図8】銀 - ケイ素系の相図。

【図9】本発明の一実施形態に従って構築された熱電デバイスの概略的な斜視図。

【発明を実施するための形態】

【0023】

図1は、本発明の一実施形態による熱電変換デバイスの断面図を示す。

50

【0024】

一実施形態によれば、熱電変換デバイスは、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属-ケイ化物ベースの材料からの「活性エレメント」としても示される複数の熱電エレメント1001および1003を備える。そのような熱電エレメントは、棒形状を有し得る。

【0025】

各熱電エレメント1001、1003は、第1の相互接続ゾーン1002との接触界面と、第2の相互接続ゾーン1004とを備える。たとえば、これらの接触界面および反対の界面は、棒形状のそれぞれの端部に形成される。熱電エレメントの使用時、一方の接触界面（たとえば、第1の接触界面）は、比較的高い温度に保たれ、すなわち、比較的高い温度を有するゾーン内に配置された高温側であり、低温側としての他方の第1の反対の界面は、比較的低い温度に保たれ、高温を有するゾーンに比べて比較的低い温度を有するゾーン内に配置される。

10

【0026】

熱電エレメント1001、1003は、金属相互接続ゾーン1002を提供することによって直列に接続される。本発明によれば、帯状エレメントであってよい相互接続ゾーン1002は、或る体積の相互接続金属と、熱電エレメントの或る体積の再結晶化構成要素とからなる。

【0027】

第2の相互接続ゾーン1004は、好ましくは第1の相互接続ゾーン1002と同じ構成要素製であってよい。しかし、動作温度の違いにより、他の相互接続金属が適用されてもよい。

20

【0028】

一実施形態では、熱電エレメント1001、1003は、「L」字形であり、一個片製である。代替として、熱電エレメント1001、1003は、それぞれL字形を形成するように熱処理によって接合される同じ材料の2つの脚部からなってもよい。

【0029】

図2は、本発明の一実施形態による熱電変換デバイスの断面図を示す。

【0030】

一実施形態によれば、熱電変換デバイスは、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属-ケイ化物ベースの材料からの、「活性エレメント」としても示される複数の熱電エレメント2001および2003を備える。そのような熱電エレメントは、棒形状を有し得る。

30

【0031】

各熱電エレメント2001、2003は、高温側および低温側に相互接続ゾーン2002との接触界面を備える。本発明によれば、帯状エレメントであってよい相互接続ゾーン2002は、或る体積の相互接続金属と、熱電エレメントの或る体積の再結晶化構成要素とからなる。

【0032】

図3は、製造プロセス前の相互接続の断面図を示す。熱電エレメント3001、3003は、金属相互接続層3002をそれぞれの接触界面間に挟んで配置される。

40

【0033】

図4は、製造プロセス後の相互接続の断面を示す。熱電エレメント4001、4003は、液体相互接続金属内で部分的に溶解され、冷却プロセス中に再結晶化された。そのような再結晶化は、熱電エレメント4001、4003同士を接続する柱状物4004の形態とすることができる。柱状物間では、凝固した相互接続金属4002が導電性接触を形成する。

【0034】

図5は、製造プロセス後の相互接続の断面を示す。2つの熱電エレメント5001の一方は、再結晶化されたエレメント相互接続金属層5005を介して同じ材料の接続エレメ

50

ント5003に接続される。次いで、接続エレメント5003は、再結晶化されたエレメント - 相互接続金属層5004を介して第2の熱電エレメントに接続される。

【0035】

図6は、製造プロセス後の別の熱電デバイスの断面を示す。熱電エレメント6001および6002は、再結晶化された熱電エレメント - 金属相互接続層6003を介して共に接続される。熱電エレメント6001上には、第3のケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化合物ベースの構成要素6004が同じ相互接続プロセス6005を使用して導電性接続される。そのような構造は、熱電システムにわたる熱流束が液体またはガス状材料から移送される場合、熱交換器として有用である。

【0036】

図7は、本発明の一実施形態に従って接続された2つの熱電エレメント7001、7003の実際の断面の顕微鏡写真を示す。再結晶化相互接続ゾーンでは、相互接続金属7002が明るいエリアとして見える。相互接続金属7002の間には、熱電材料が再結晶化7004されている。

【0037】

図8は、R.W.OlesinskiおよびG.J.Abbaschian(Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals, 1986)による銀 - ケイ素系の相図を示す。破線8004は、1000の処理温度を示す。本発明の典型的な実施形態では、熱電エレメント内の大量のケイ素、および限られた量の液体銀があることになる。したがって、この系は、熱力学的定常状態点8001にあることになる。冷却中、この系は、実線Si - 液体Agに沿って共晶点8002に向かって発展することになる。この冷却期間中、灰色エリア8003は、定常状態条件下で凝固しなければならないケイ素の量を示す。この2元素系は、実際の系を単純化したものであり、原理を示すように働くにすぎないことは明らかであろう。

【0038】

図9は、本発明の一実施形態に従って製造された実際の熱電変換デバイスの断面を概略的に示す。

【0039】

例として、リンドープされたSiGe合金を、第1のタイプのn型導電性熱電エレメント9001を製造するために使用することができ、ホウ素ドープされたSiGeを、第2のタイプのp型導電性熱電エレメント9002として使用することができ、これらの第1および第2のエレメント9001、9002は、図5に示されているのと同様に、接続エレメント9003および銀相互接続金属を使用して、第1のエレメント9001と接続エレメント9003との間、および第2のエレメント9002と接続エレメント9003との間で、相互接続させることができる。

【0040】

すべての構成要素は、Ag相互接続金属の層を接触表面間に挟んで、位置決め具内に搭載される。Ag相互接続金属層が溶融される炉プロセス中、本発明に従って界面が製造される。炉プロセスは、1000など962のAgの融点より高い塔頂温度を有することができる。相互接続金属溶融物における熱電エレメントの構成要素からの材料の溶解を可能にするために、或る時間の間、塔頂温度を保持した後、冷却によって、再結晶化プロセスが開始される。熱電エレメントの溶解した構成要素による凝固温度の変化に応じて、凝固温度は、Agの溶融温度から変わることになる。

【0041】

製造目的で、この例におけるAg相互接続金属層は、熱電エレメント間に配置されるAg箔の形態で適用され得、他の適用方法は、表面上でのAgの蒸着、Ag層のめっき、またはAg粒子含有ペーストをスクリーン印刷することである。しかし、化学気相堆積もしくは物理気相堆積、プラズマ堆積、またはスパッタリングなど多くの他の製造プロセスが当業界において周知であり、本発明に従って適用することができる。

【0042】

10

20

30

40

50

そのような相互接続金属が、

- ケイ素と反応せず、固相における相互接続金属 - ケイ化物相を形成しない。
- 第 1 の熱電エレメントまたは第 2 の熱電エレメントのいずれの融点未満の温度でも溶解することになり、
- 溶融状態では、熱電エレメントの構成要素の少なくとも 1 つの、好ましくはケイ素エレメント、最も好ましくはエレメント内に存在する組成物における熱電エレメントの全構成要素を、或る値に制限されることになるが液体相互接続金属の温度が上昇した場合増大することになる、溶融した相互接続金属における熱電エレメントの構成要素の溶解度で、溶解することになり、
- 固体状態では、熱電エレメントの構成要素のいずれについても低い溶解度を有する、 10
という特徴を有する他の金属または金属合金を使用することも可能である。

【 0 0 4 3 】

そのような相互接続金属合金の市販の例は、たとえば、AgAl、またはAgGeである。所望の特徴を示す他の金属は、たとえば、Zn、Sn、Al、Geである。また、Au、Be、およびSbもこれらの所望の特徴を有する。これらのファミリーからの金属の合金または混合物を適用することもできることは明らかである。

【 0 0 4 4 】

そのような相互接続金属と熱電エレメントの構成要素との混合物または合金を使用することも可能である。そのような組成物は、溶融および凝固温度、ならびに熱電エレメントの溶解した構成要素の量を制御するために有用となり得る。 20

【 0 0 4 5 】

さらに、界面の熱電デバイス内の動作温度は、典型的には異なるので、たとえば、熱電発電機の高温側、および熱電発電機の低温側に異なる相互接続金属を適用することが有利となり得ることを述べておくべきである。そのような熱電デバイスは、高温下で動作するエリアにおいて熱電デバイスのエレメントの相互接続を確立するためのAg相互接続金属を、より低温のエリアにおいて熱電デバイスの一部分の相互接続を確立するためのより低い溶融温度のZnと組合せて使用することができる。いま、高温相互接続のために本発明を使用することにより、より低温の部分において本発明を他の周知の相互接続プロセスと組み合わせる熱電デバイスが可能であることは明らかである。

【 0 0 4 6 】

本発明の相互接続方法は、同じタイプの熱電エレメント、または熱電発電機の一部としての他の構造構成要素の機械的、熱的、および電気相互接続をも可能にする。したがって、本方法は、熱交換器の熱伝導性の高いフィンなど構造構成要素を熱電エレメントに取り付けるために使用することができる。別の可能性は、同じタイプの熱電エレメントのより複雑な幾何学的形状を、本発明の相互接続プロセスで共に接続することによって生み出すことである。これは、当業者には明らかなように、熱電発電機の設計を非常に効率的、柔軟に可能にする。 30

【 0 0 4 7 】

他の例は、たとえば、バナジウム、クロム、またはアルミニウムドーパントを p 型熱電エレメントとする高ケイ化マンガ材料を、鉄またはルテニウムドーパントを n 型熱電エレメントとする高ケイ化マンガとの組合せで使用する。 40

【 0 0 4 8 】

ケイ化物材料の熱膨張係数が十分一致している条件下で、本発明に記載の製造プロセスにおいて異なるファミリーからのケイ化物同士を組み合わせることも可能である。そのような材料の組合せは、典型的には、熱電材料または構造材料が、ドーパントの追加または小さい割合の合金構成要素など軽微な構成要素においてのみ異なるとき見出される。

【 0 0 4 9 】

一実施形態では、本発明の方法は、熱電デバイスを制御されたやり方で製造することを可能にする単一の高温プロセスを使用する。プロセスそれ自体は、熱電ケイ素合金を相互接続金属材料と接触させて機械的に積み重ねることとして説明することができる。この機 50

械的積み重ねは、ガス雰囲気内で加熱され、これは、溶融温度が最も低い構成要素としての相互接続金属だけが液体になる温度に機械的積み重ねが加熱される炉内で、表面酸化物の形成を実質的に防止する。相互接続金属が液体になるとすぐに、熱電材料からの構成要素は、相互接続金属内で溶解度限界まで溶解されることになる。熱電エレメントの溶解した構成要素の量は、液体相互接続金属の量、および溶解度に応じて溶融物を過熱させることによって制御することができる。或る保持時間後、炉温度は、相互接続金属溶融物からの熱電エレメントの溶解した構成要素の凝固を可能にするように低下されることになる。溶融した相互接続金属と熱電エレメントの溶解した構成要素の混合物の凝固温度において、系は凝固することになる。

【0050】

このプロセスは、プロセス環境（真空、保護ガス、還元雰囲気）、プロセス時間、およびプロセス温度を変更することによって容易に変えることができることは、当業者には明らかであろう。過熱中、水など表面汚染物が炉内で構成要素の表面を離れることを可能にするように、保持温度と共に時間間隔を強制することが有用となり得る。また、銀または金属構成要素の表面酸化物は、好適な過熱サイクルにおいて除去することができる。また、合金材料を追加することによって相互接続金属の溶融温度を低下させることは可能であり、有利である。相互接続金属構成要素がケイ化物相を形成しない限り、相互接続金属のために可能な多くの他の混合物または合金組成物がある。そのような非ケイ化物形成材料は、たとえば、Ag、Al、Ge、Sn、Znである。また、Au、Be、およびSbを使用することができる。

【0051】

このプロセスの場合、所望の層状構造が単一のプロセスステップで形成されるが、異なる炉温度で異なる相互接続金属を使用する2ステップのプロセスがいまや明らかになるう。

【0052】

前述の図の説明では、本発明について、その特定の実施形態を参照して述べた。しかし、添付の特許請求の範囲にまとめられている本発明の範囲から逸脱することなく様々な修正および変更がなされ得ることは明らかであろう。

【0053】

さらに、特定の状況または材料に適應するために、本発明の教示に対して、その本質的な範囲から逸脱することなく修正がなされ得る。したがって、本発明は、開示されている特定の実施形態を参照に限定されず、本発明は、添付の特許請求の範囲内に入るすべての実施形態を含むことが意図されている。

【0054】

具体的には、本発明の様々な態様の特定の特徴の組合せがなされ得る。本発明の一態様は、本発明の別の態様に関して述べられた特徴を追加することによって、さらに有利に向上され得る。

【0055】

本発明は、添付の特許請求の範囲およびその技術的均等物によってのみ限定されることを理解されたい。本書において、およびその特許請求の範囲において、「備える（comprise）」という動詞、およびその活用形は、その語に続く事項が、特に述べられていない事項を排除することなく含まれることを意味するように、それらの非限定的な意味で使用される。さらに、不定冠詞「a」または「an」による或るエレメントの言及は、複数のそのエレメントの存在する可能性を、それらのエレメントが1つだけであることが文脈により明らかに必要とされていない限り排除しない。したがって、不定冠詞「a」または「an」は、通常「少なくとも1つ」を意味する。

以下に、出願当初の特許請求の範囲に記載の事項を、そのまま、付記しておく。

〔1〕 少なくとも第1の活性熱電エレメントと第2の活性熱電エレメントとを備える熱電変換デバイスであって、前記第1の活性熱電エレメントおよび前記第2の活性熱電エレメントのそれぞれは、ケイ素含有材料に基づくものであり、前記第1の活性熱電エレメントと前記第2の活性熱電エレメントとの間の相互接続金属相材料および再結晶化された熱

10

20

30

40

50

電工元素構成要素相材料からなる相互接続ゾーンをさらに備え、前記相互接続金属相材料は、

ケイ素と反応せず、固体状態における金属 - ケイ化物相を形成せず、

前記第 1 の活性熱電工元素材料または前記第 2 の活性熱電工元素材料のいずれの融点未満の温度でも溶融し、

溶融状態において、熱電工元素の成分の少なくとも 1 つ、好ましくはケイ素、最も好ましくは前記熱電工元素の全成分を溶解し、一方、溶融物における前記熱電工元素の 1 つまたは複数の成分の溶解度は、制限されるが温度が高くなるにつれて増大し、
固体状態における前記熱電工元素の成分のいずれについても、溶融状態におけるその前記溶解度より低い、低い溶解度を有することを特徴とする熱電変換デバイス。

10

[2] 前記ケイ素含有材料は、ケイ素、ケイ素複合材、ケイ素合金、または金属 - ケイ化物を備える群から選択される 1 つを備える、 [1] に記載の熱電変換デバイス。

[3] 前記相互接続金属相材料は、前記第 1 の活性熱電工元素または前記第 2 の活性熱電工元素の 2 つの部分間の接点を形成する、 [1] または [2] に記載の熱電変換デバイス。

[4] 前記相互接続金属相材料は、前記熱電変換デバイスにおいて熱伝導率または導電率を提供する前記熱電変換デバイスの 1 つまたは複数の他の機能構成要素に接触し、他の機能構成要素はそれぞれ、前記ケイ素含有材料に基づく、 [1] から [3] のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

[5] 前記相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Zn を備える群からの少なくとも 1 つの元素、または前記群からの少なくとも 2 つの元素の混合物もしくは合金に基づく、 [1] から [4] のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

20

[6] 前記相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Zn を備える群からの少なくとも 1 つの元素、または前記群からの少なくとも 2 つの元素に前記熱電材料の成分の 1 つもしくは複数を加えた混合物もしくは合金に基づく、 [1] から [5] のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

[7] 前記相互接続金属相材料は、5 μm から 500 μm の間の相互接続プロセスの開始時の厚さを有する、 [1] から [6] のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

[8] 高温側接点の領域において前記熱電デバイスの構成要素同士を相互接続するための第 1 の相互接続金属相および再結晶化された熱電工元素構成要素相と、低温度側接点の領域において前記熱電デバイスの構成要素同士を相互接続するための第 2 の相互接続金属相および第 2 の再結晶化された熱電工元素構成要素相とを備える、 [1] から [7] のいずれか一項に記載の熱電変換デバイス。

30

[9] [1] から [8] のいずれか一項に記載の熱電デバイスを製造するための方法であって、

少なくとも第 1 の活性熱電工元素および第 2 の活性熱電工元素を、前記第 1 の活性熱電工元素および前記第 2 の活性熱電工元素が接続されることとなる第 1 の表面間に第 1 の相互接続金属が配置された状態で、形成されることとなる前記熱電デバイスの所望の幾何形状を有する組立体にすることと、

第 1 の液体相互接続金属を作成し、一方、前記第 1 の活性熱電工元素および前記第 2 の活性熱電工元素の成分が前記第 1 の液体相互接続金属内に溶解することを可能にするように、前記第 1 の活性熱電工元素および前記第 2 の活性熱電工元素の前記組立体を前記第 1 の相互接続金属の凝固点より高い第 1 の温度に加熱することと、

40

前記第 1 の活性熱電工元素および前記第 2 の活性熱電工元素の前記第 1 の表面間に、第 1 の相互接続金属相材料および第 1 の再結晶化された熱電工元素構成要素相材料からなる第 1 の相互接続ゾーンを形成するように、前記組立体を制御された状態で冷却することと

を備える方法。

[10] 前記組立体の前記加熱中、前記相互接続金属と前記熱電変換デバイスの 1 つまたは複数の機能構成要素との間の界面にて、前記ケイ素含有材料の成分は、前記液体相互

50

接続金属内に溶解すること、および

冷却中、前記界面にて、再結晶化された金属相および再結晶化されたケイ素含有材料からなる相互接続ゾーンが形成されること

をさらに備える、[9]に記載の製造方法。

[1 1] 少なくとも前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントを、形成されることになる前記熱電デバイスの所望の幾何形状を有する前記組立体にする期間中、

前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントが接続されることになる第 2 の表面間に配置された第 2 の相互接続金属を配置することをさらに備え、

前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの前記組立体を前記第 2 の相互接続金属の凝固点より高い前記第 1 の温度に前記加熱することは、第 2 の液体相互接続金属を作成し、一方、前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの成分が前記第 2 の液体相互接続金属内に溶解することを可能にすることを含み、

前記組立体を制御された状態で前記冷却することは、前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの前記第 2 の表面間に、第 2 の再結晶化された金属相材料および第 2 の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第 2 の相互接続ゾーンを形成することを含み、

第 2 の相互接続金属相材料は、前記第 1 の相互接続金属相材料とは異なる、[9]または[1 0]に記載の製造方法。

[1 2] 前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの前記第 1 の表面間に、前記第 1 の再結晶化された金属相材料および前記第 1 の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる前記第 1 の相互接続ゾーンを形成した後、

前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントが接続されることになる第 2 の表面間に配置された第 2 の相互接続金属を配置することと、

第 2 の液体相互接続金属を作成し、一方、前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの成分が前記第 2 の液体相互接続金属内に溶解することを可能にするように、前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの前記組立体を前記第 2 の相互接続金属の凝固点より高い第 2 の温度に加熱することと、

前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントの前記第 2 の表面間に、第 2 の再結晶化された金属相材料および第 2 の再結晶化された熱電エレメント構成要素相材料からなる第 2 の相互接続ゾーンを形成するように、前記組立体を制御された状態で冷却することとをさらに備え、

前記第 2 の相互接続金属は、前記第 1 の相互接続金属とは異なり、前記第 2 の温度は、前記第 1 の温度より低い、[9]または[1 0]に記載の製造方法。

[1 3] 前記相互接続金属相材料は、Ag、Al、Ge、Sn、Znを備える群からの少なくとも 1 つの元素、または前記群からの少なくとも 2 つの元素の混合物もしくは合金に主に基づく、[9]から[1 2]のいずれか一項に記載の製造方法。

[1 4] 前記相互接続金属は、Ag、Al、Ge、Sn、Znの群からの少なくとも 1 つの元素、または前記群からの少なくとも 2 つの元素に前記熱電材料の成分の 1 つもしくは複数を加えた混合物もしくは合金に基づく、[9]から[1 2]のいずれか一項に記載の製造方法。

[1 5] 前記相互接続金属は、前記組立体の加熱前、前記第 1 の活性熱電エレメントおよび前記第 2 の活性熱電エレメントが接続されることになる表面間に配置されたとき、5 μmから500 μmの間の初期厚さを有する、[9]から[1 4]のいずれか一項に記載の製造方法。

10

20

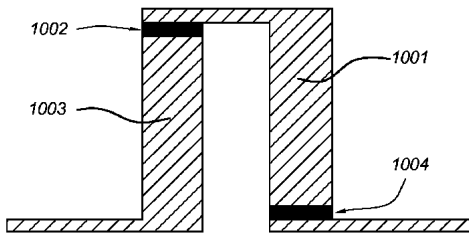
30

40

50

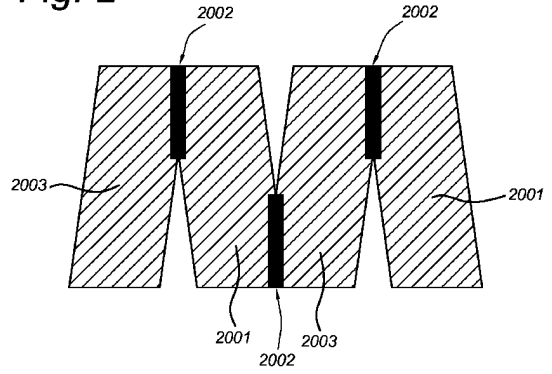
【図面】
【図 1】

Fig. 1



【図 2】

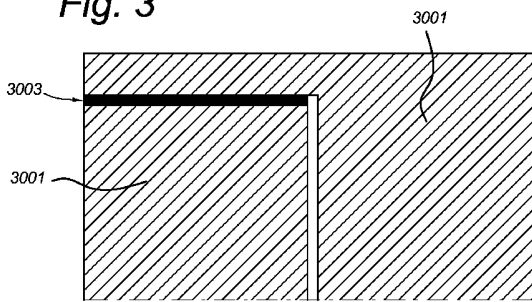
Fig. 2



10

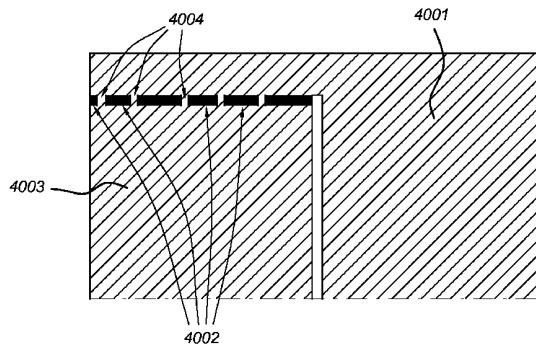
【図 3】

Fig. 3



【図 4】

Fig. 4



20

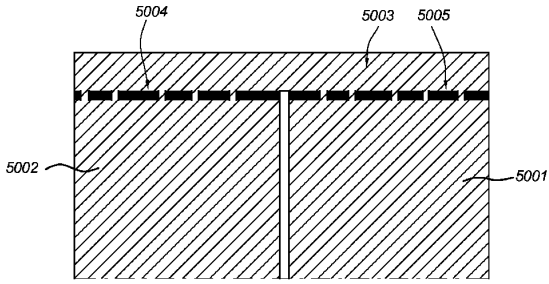
30

40

50

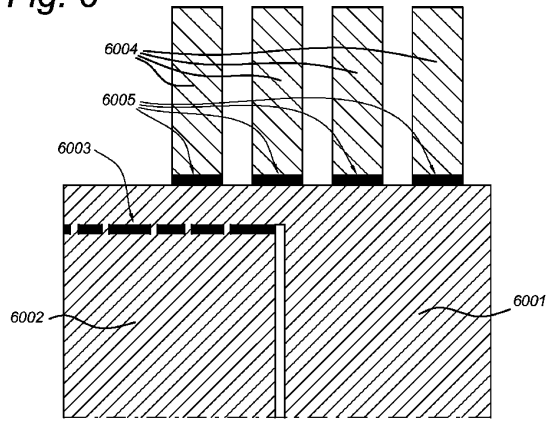
【 図 5 】

Fig. 5



【 図 6 】

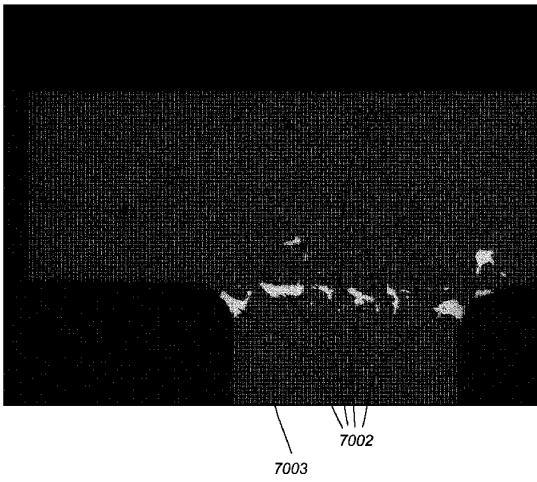
Fig. 6



10

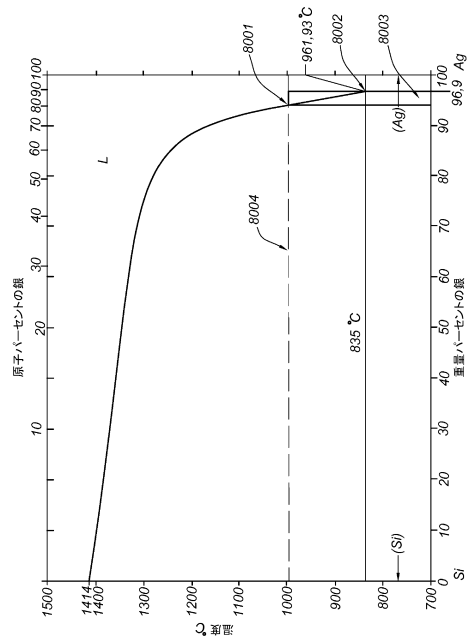
【 図 7 】

Fig. 7



【 図 8 】

Fig. 8



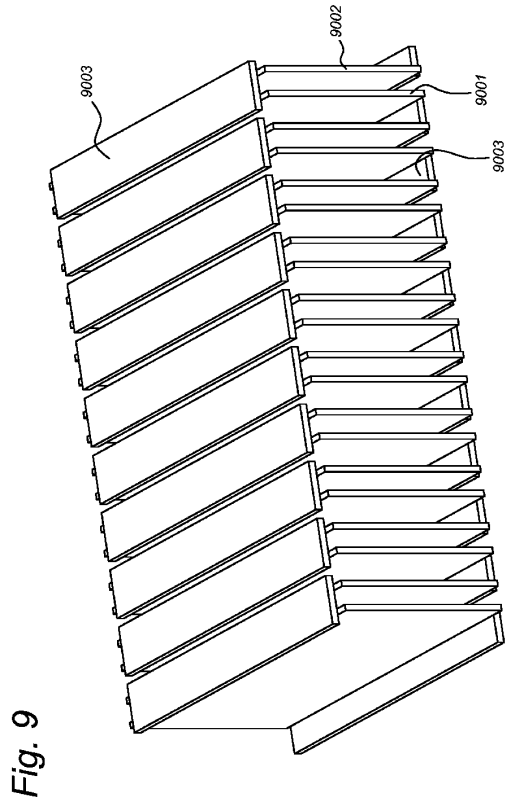
20

30

40

50

【 図 9 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- 弁理士 野河 信久
(74)代理人 100179062
- 弁理士 井上 正
(74)代理人 100199565
- 弁理士 飯野 茂
(74)代理人 100219542
- 弁理士 大宅 郁治
(74)代理人 100153051
- 弁理士 河野 直樹
(74)代理人 100162570
- 弁理士 金子 早苗
(72)発明者 シェーネッカー、アクセル・ジョージ
オランダ国、1825 ディエヌ・アルクマール、ベフェルストラート 28
- (72)発明者 ピション、ピエール・イブ
オランダ国、1813 エスゼット・アルクマール、ゼグリスホフ 5
- (72)発明者 ファン・シャイク、ビルヘルムス・ゲラルドゥス・アドリアヌス
オランダ国、6227 ジービー・マーストリヒト、シェレガールト 16
- 審査官 柴山 将隆
- (56)参考文献 特開2014-049713(JP,A)
特表2010-538466(JP,A)
国際公開第99/034450(WO,A1)
特開平02-128425(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H10N 10/817
H10N 10/851
H10N 10/01