

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

H01L 35/32

H01L 35/34

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193087.7

[45]授权公告日 2000年5月10日

[11]授权公告号 CN 1052345C

[22]申请日 1995.5.16 [24]颁证日 2000.2.12

[21]申请号 95193087.7

[30]优先权

[32]1994.5.16 [33]JP [31]101392/1994

[86]国际申请 PCT/JP95/00933 1995.5.16

[87]国际公布 WO95/31832 日 1995.11.23

[85]进入国家阶段日期 1996.11.15

[73]专利权人 时至准钟表股份有限公司

地址 日本东京都

[72]发明人 渡边滋 永田洋一

[56]参考文献

JP 平 2-30190A 1990.3.31

JP 昭 63-84171A 1988.4.14

审查员 赵百令

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

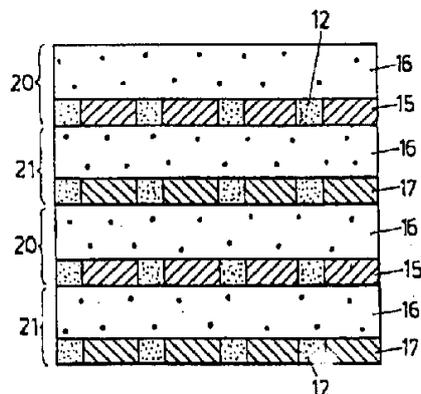
代理人 范本国

权利要求书 5 页 说明书 38 页 附图页数 19 页

[54]发明名称 温差发电装置的制造方法

[57]摘要

本发明用感光性树脂 12 在基板 10 上形成带状图形,在基板背面形成高分子膜,用电镀法在感光性树脂的开口部内的电极膜 11 上形成第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17,用热固型树脂 16 覆盖第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17,然后将通过溶解基板 10 和电极膜 11 形成的多个热电结构体 20 和 21 重叠起来,通过串联连接相邻的热电体,形成温差发电装置。



ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

1. 一种温差发电装置的制造方法,其特征在于:通过在基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;利用感光性树脂在该电极膜上形成带状图形的步骤;利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成由第1热电材料构成的第1热电体的步骤;在上述感光性树脂及第1热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以及将上述基板和电极膜溶解并除去的步骤,形成第1热电结构体,

通过在与上述基板不同的基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;利用感光性树脂在该电极膜上形成带状图形的步骤;利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成由第2热电材料构成的第2热电体的步骤;在上述感光性树脂及第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以及将上述基板和电极膜溶解并除去的步骤,形成第2热电结构体,

将多个上述第1热电结构体和第2热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用配线电极将相邻的上述第1热电体和第2热电体的断面互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件。

2. 如权利要求1所述的温差发电装置的制造方法,其特征在于:

在形成上述第1热电结构体时,进行在上述的感光性树脂和第1热电体上粘接绝热板的步骤,代替在上述的感光性树脂和第1热电体上涂敷热固型树脂的步骤;另外,

在形成上述第2热电结构体时,进行在上述的感光性树脂及第2热电体上粘接绝热板的步骤,代替在上述的感光性树脂和第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

3. 如权利要求2所述的温差发电装置的制造方法,其特征在于:

在进行溶解除去上述的两个基板以及电极膜的步骤之前,在通



过夹入绝热板把上述两个基板中的形成有上述第 1 热电体的面和形成有上述第 2 热电体的面粘接之后，进行溶解除去上述两个基板及各个电极膜的步骤，代替形成上述的第 1 热电结构体和第 2 结构体的步骤，形成复合热电结构体；

将代替多个上述的第 1 热电结构体和第 2 热电结构体的多个上述的复合热电结构体互相重叠贴合，利用配线电极将在带状的纵向端面上相邻的上述第 1 热电体和第 2 热电体互相结合起来，形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件。

4. 如权利要求 1~3 中的任一项所述的温差发电装置的制造方法，其特征在于：

执行在导电性基板上用感光性树脂形成带状图形的步骤，以代替在上述的基板上形成由金属材料构成的电极膜及在该电极膜上用感光性树脂形成带状图形这二个步骤。

5. 一种温差发电装置的制造方法，其特征在于：通过在表面绝缘或整体绝缘的基板上形成金属膜的步骤；

用蚀刻法将所形成的金属膜加工成互相嵌入结合的梳齿状的第 1 电极膜和第 2 电极膜的步骤；

用感光性树脂在上述第 1 电极膜和第 2 电极膜的梳齿状的间隙部分形成带状图形的步骤；

用上述第 1 电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第 1 电极膜上采用电镀法形成由第 1 热电材料构成的第 1 热电体的步骤；

用上述第 2 电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第 2 电极膜上采用电镀法形成由第 2 热电材料构成的第 2 热电体的步骤；

在上述感光性树脂及第 1、第 2 热电体上涂敷热固型树脂的步骤；  
以及将上述基板、第 1 电极膜和第 2 电极膜溶解并除去的步骤，形成热电结构体；

将多个该热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后，利用配线电极将相邻的第 1 热电体和第 2 热电体的断面互相结合起来，形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件。



6. 如权利要求 5 所述的温差发电装置的制造方法,其特征在於:  
执行在上述的感光性树脂及第 1、第 2 热电体上粘接绝热板的步骤,代替在上述的感光性树脂及第 1、第 2 热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

7. 如权利要求 5 所述的温差发电装置的制造方法,其特征在於:  
执行通过绝热板将分别在上述各步骤中形成了第 1 热电体和第 2 热电体的 2 个基板粘接起来的步骤,以取代在上述的感光性树脂及第 1、第 2 热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以后,

执行将上述各基板、第 1 电极膜和第 2 电极膜溶解并除去的步骤,形成代替上述的热电结构体的复合热电结构体,

将多个代替多个上述的热电结构体的复合热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用配线电极将相邻的第 1 热电体和第 2 热电体的断面互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件。

8. 一种温差发电装置的制造方法,其特征在於:通过在表面绝缘或整体绝缘的基板上形成金属膜的步骤;

用蚀刻法将所形成的金属膜加工成互相嵌入结合的梳齿状的第 1 电极膜和第 2 电极膜的步骤;

用感光性树脂在上述第 1 电极膜和第 2 电极膜的梳齿状的间隙部分形成带状图形的步骤;

用上述第 1 电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第 1 电极膜上采用电镀法形成由第 1 热电材料构成的第 1 热电体的步骤;

用上述第 2 电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第 2 电极膜上采用电镀法形成由第 2 热电材料构成的第 2 热电体的步骤;

在上述感光性树脂及第 1、第 2 热电体上涂敷热固型树脂的步骤;

将上述基板、第 1 电极膜和第 2 电极膜溶解并除去后,在电镀开始面的全部表面上再次形成金属膜的步骤;

以及用蚀刻法使所形成的金属膜图形化而形成配线电极,利用该配线电极将相邻的第 1 热电体和第 2 热电体互相连接而形成热电偶



串作为温差发电元件的步骤,形成热电结构体,

将多个该热电结构体重叠贴合后,将相邻的热电偶串的端部之间连接起来,从而将全部热电偶串联连接。

9. 如权利要求 8 中所述的温差发电装置的制造方法, 其特征在于:

执行在上述的感光性树脂及第 1、第 2 热电体上粘接绝缘板的步骤, 以代替在上述的感光性树脂及第 1、第 2 热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

10. 如权利要求 8 所述的温差发电装置的制造方法, 其特征在于:

执行通过绝热板将分别在上述各步骤中形成有第 1 热电体和第 2 热电体的 2 个基板粘接起来的步骤, 以取代在上述的感光性树脂及第 1、第 2 热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

11. 一种温差发电装置的制造方法,其特征在於:通过在基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;在上述电极膜上形成具有第 1 带状图形的感光性树脂的步骤;以及利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成比上述感光性树脂薄的由第 1 热电材料构成的第 1 热电体的步骤,形成第 1 热电结构体,

通过在与上述基板不同的基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;在上述电极膜上形成具有小于上述第 1 带状图形的开口部宽度的非开口部和大于该第 1 带状图形的非开口部宽度的开口部、且具有与上述第 1 带状图形相同间距的第 2 带状图形的感光性树脂的步骤;以及利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成比上述感光性树脂薄的由第 2 热电材料构成的第 2 热电体的步骤,形成第 2 热电结构体,

通过使上述各感光性树脂中的一者的开口部和另一者的非开口部相配合而将上述第 1 热电结构体和第 2 热电结构体粘接后,按规定的大小切断的步骤;

将上述各基板和电极膜溶解并除去的步骤;

以及利用配线电极将相邻的第 1 热电体和第 2 热电体的断面互相连接而形成热电偶串作为温差发电元件的步骤,形成复合热电结构体,

通过绝缘材料将多个该复合热电结构体重叠贴合,并用元件端配线连接相邻的复合热电结构体端部的热电体,将全部热电偶串联连接起来。

12. 如权利要求 8 所述的温差发电装置的制造方法,其特征在于:

执行在导电性基板上形成具有第 1 带状图形的感光性树脂的步骤,以取代在上述基板上形成由金属材料构成的电极膜以及在具有第 1 带状图形的感光性树脂上形成上述电极膜的步骤;

执行溶解除去上述各基板的步骤,以代替溶解除去上述各基板和电极膜的步骤。

# 说明书

## 温差发电装置的制造方法

本发明涉及将由不同半导体结合而成的热电偶作为温差发电元件、并将多个温差发电元件串联结合起来构成的温差发电装置的制造方法。

使热电偶的两端有温度差,就能产生电压。将该电压作为电能利用就是温差发电。

温差发电作为将热能直接变换成电能的方法、作为包括废热的利用在内的热能的有效利用方法是非常引人注目的。

另外,用于温差发电的温差发电装置,由于它由多个温差发电元件即热电偶串联结合起来构成,结构简单,所以与其它发电机相比,有利于小型化,不象氧化还原电池那样消耗,不存在电解液的泄漏问题,所以被用于手表之类的超小型携带用电子机器,非常引人注目。

现有的温差发电装置的结构之一例示于图 46 中的斜视图。该温差发电装置的总体呈板状,将利用 p 型热电材料 101 和 n 型热电材料 102 的热电偶 100 作为温差发电元件,配置多个该温差发电元件,并将它们串联连接起来。

热电偶 100 的热端 104 和冷端 105 分别位于板状温差发电装置的表面和背面,利用其表面和背面的温度差进行发电。

温差发电是利用所谓赛贝克效应,即将两种不同的金属的两端结合起来,如果在其两个结合部之间存在温度差,就会在该两个结合部之间产生电动势。

进行这种温差发电的温差发电装置,一般是按下述方法制造的。

首先,将合金材料粉碎后烧结,形成块状材料,即利用所谓烧结法分别形成 p 型和 n 型热电半导体材料块。

然后,用切块机等将所形成的热电材料的块分别切断,分割成呈长方体的片。如图 9 所示,将该长方体的片排列成矩阵状,且使 p 型的热电材料 101 和 n 型的热电材料 102 互相交替地排列。

然后,用金属板等导电性材料(热端 104 和冷端 105)将相邻片的两端连

接起来,形成由多个热电偶串联连接而成的温差发电装置。这种连接主要采用软钎焊的方法。

这样制成的现有的温差发电装置的总体尺寸达数十 cm 以上的见方,另外,热电偶的对数以数十对为标准。

可是,采用现在利用的热电材料中可以说性能最好的 BiTe 系列材料的热电偶的输出电压,每一对约为  $400 \mu\text{V}/\text{C}$ 。

以手表为代表的携带用电子机器由于在通常室温附近的温度环境下使用,所以不可能期待该携带用电子机器内部有大的温度差。即手表内部的温度差最大也不过  $2\text{C}$  左右。

利用这样小的温度差,为了获得驱动手表所需要的  $1.5\text{V}$  以上的电压,必须使用 2000 对的 BiTe 系列的热电偶。

因此,如果使温差发电装置大型化是没有问题的,但存在难以将 2000 对热电偶集中在钮扣式电池那样大小的  $1\text{cm}$  见方的容积中的问题。该温差发电装置的大小,对于将其用作以手表为代表的超小型电子机器的电源时特别重要。

因此,为了使该温差发电装置达到小型化,只利用上述的机械加工方法,如果能对热电材料的烧结体进行微小的切断加工即可。

可是,这当然只对微小元件的加工而言。再者,大多数热电材料都非常脆,因此不仅在切断加工步骤就是在切断以后的处理过程中也要非常小心,故成品率很低。

就是说,在采用机械加工的现有的制造方法中,考虑到在通常的极限条件下,充其量能处理尺寸为  $1\text{mm}$  左右的材料,即使将温差发电装置装入  $1\text{cm}$  见方的容积内,也只能装入 50 对左右的该温差发电元件即热电偶。

作为温差发电装置的另一种制造方法,可考虑采用真空蒸镀法形成薄膜状的热电材料,再用蚀刻法对该薄膜热电材料进行精细加工而制成热电偶,将热电偶串联连接起来形成温差发电装置。如果采用这种制造方法,的确能容易地制作小热电偶。

可是,用真空蒸镀法形成的薄膜的厚度约为  $1 \mu\text{m}$  左右,将其作为温差发电元件构成热电偶时,就显得过薄了,形成 2000 对后,其内部阻抗变得非常

高,作为温差发电元件存在得不到必要的电流值的问题。

因此,其结果是由采用真空蒸镀法形成的覆膜构成的热电偶不适合作为温差发电元件使用。

另外,还提出了这样一种形成温差发电元件的方法,即采用一种称为厚膜法的方法涂敷糊状的 BiTe 系列合金后进行烧结,能形成比用真空蒸镀法形成的薄膜厚很多的厚膜。

有关这种采用厚膜法进行的温差发电元件的制造方法记载于例如特开昭 63-70462 号日本专利公报中。

该公报中记载的采用厚膜法进行的温差发电元件的制造方法能够利用网板印刷,所以可进行精细加工,而且能实现  $10\ \mu\text{m}$  以上的膜厚。因此与采用真空蒸镀法形成的薄膜相比,适合于形成内部阻抗低的温差发电元件。

可是,在厚膜法中,并非将 Bi、Te、Sb 或 Se 等原料直接混合涂敷,而是将它们暂时融化后作成晶块,再进行粉碎,制成粉末后再制成糊,即必须经过这样的预处理步骤,非常复杂。

而且,在该制成糊的预处理步骤中,存在杂质混入热电材料中、以及固溶体的组成分布不均的问题。另外,烧结时存在出现裂纹等问题。

另外,虽然能利用网板印刷制成图形,但难以获得高精度的尺寸微小的温差发电装置。由于这些原因,得不到充分特性的厚膜法不能说是制作微小的温差发电装置的最佳方法。

这样,现有的机械加工法、或对采用真空蒸镀法形成的被膜进行蚀刻的方法,都难以将多个作为温差发电元件的热电偶集中在微小的区域内而制成温差发电装置,只能制造其充分输出极小的温差发电装置。

另外,采用上述厚膜法时,存在步骤复杂、特性不稳定的问题。

因此,本发明的目的就要解决这种现有的温差发电装置的制造方法中存在的问题,能以高精度的图形且容易地制造作为发电机能获得充分的输出且极小的温差发电装置。

为了达到本发明的上述目的,采用以下所述的各种制造方法作为温差发电装置的制造方法。

本发明的第1种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

在基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;利用感光性树脂在该电极膜上形成带状图形的步骤;利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第1热电材料,同时形成有规则地排列的多个第1热电体的步骤;在上述感光性树脂及第1热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以及将上述基板及电极膜溶解并除去的步骤,即通过上述步骤形成第1热电结构体的步骤。

另外,在与上述基板不同的基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;利用感光性树脂在该电极膜上形成带状图形的步骤;利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤;在上述感光性树脂及第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以及将上述基板和电极膜溶解并除去的步骤,即通过上述步骤形成第2热电结构体的步骤。

然后,将多个上述第1热电结构体和第2热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用配线电极将在带状的纵向端面上相邻的上述第1热电体和第2热电体互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件的步骤。

本发明的第2种温差发电装置的制造方法包括与上述第1种制造方法大致相同的步骤,但在形成上述第1热电结构体和第2热电结构体的步骤中,用在上述感光性树脂及第1热电体或第2热电体上粘接绝热板的步骤代替在上述感光性树脂及第1热电体或第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

本发明的第3种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

在基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;利用感光性树脂在该电极膜上形成带状图形的步骤;利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第1热电材料,同时形成有规则地排列的多个第1热电体的步骤。

在与上述基板不同的基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;利用

感光性树脂在该电极膜上形成带状图形的步骤;利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤。

通过绝热板将上述两基板上形成了第1热电体的面和形成了第2热电体的面粘接起来的步骤;以及通过将上述两基板和各电极膜溶解并除去的步骤,形成复合热电结构体的步骤。

然后,将多个该复合热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用布线电极将将在带状的纵向端面上相邻的上述第1热电体和第2热电体互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件的步骤。

本发明的第4种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

在导电性基板上用感光性树脂形成带状图形的步骤;将上述基板作为电极用,并用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成由第1热电材料构成的第1热电体,同时形成有规则地排列的多个第1热电体的步骤;在上述感光性树脂及第1热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以及通过将上述基板溶解并除去的步骤,形成第1热电结构体的步骤。

在与上述导电性基板不同的导电性基板上用感光性树脂形成带状图形的步骤;将上述基板作为电极用,并用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤;在上述感光性树脂及第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤;以及通过将上述基板溶解并除去的步骤,形成第2热电结构体的步骤。

然后,将多个上述第1热电结构体和第2热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用配线电极将将在带状的纵向端面上相邻的上述第1热电体和第2热电体互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件的步骤。

本发明的第5种温差发电装置的制造方法包括与上述第4种制造方法大致相同的步骤,但在形成上述第1热电结构体和第2热电结构体的步骤中,用在上述感光性树脂及第1热电体或第2热电体上粘接绝热板的步骤代替在上述感光性树脂及第1热电体或第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

本发明的第6种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

在导电性基板上用感光性树脂形成带状图形的步骤;将上述基板作为电极用,并用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第1热电材料,同时形成有规则地排列的多个第1热电体的步骤。

在与上述导电性基板不同的导电性基板上用感光性树脂形成带状图形的步骤;将上述基板作为电极用,并用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤。

通过绝热板将上述两基板上形成了第1热电体的面和形成了第2热电体的面粘接起来的步骤;以及通过将上述两基板溶解并除去的步骤,形成复合热电结构体的步骤。

然后,将多个该复合热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用布线电极将在带状的纵向端面上相邻的上述第1热电体和第2热电体互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件的步骤。

本发明的第7种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

在表面绝缘或整体绝缘的基板上形成金属膜的步骤;

用蚀刻法将所形成的金属膜加工成互相嵌入结合的梳齿状的第1电极膜和第2电极膜的步骤;

用感光性树脂在上述第1电极膜和第2电极膜的梳齿状的间隙部分形成带状图形的步骤;

用上述第1电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第1电极膜上采用电镀法形成第1热电材料,同时形成有规则地排列的多个第1热电体的步骤;

用上述第2电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第2电极膜上采用电镀法形成第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤;

在上述感光性树脂及第1、第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤;

以及通过将上述基板、第1电极膜和第2电极膜溶解并除去的步骤,形成热电结构体。

然后,将多个该热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用配线电极将在带状的纵向端面上相邻的第1热电体和第2热电体互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件。

本发明的第8种温差发电装置的制造方法包括与上述第7种制造方法

大致相同的步骤,但在形成上述热电结构体的步骤中,用在上述感光性树脂及第1、第2热电体上粘接绝热板的步骤代替在上述感光性树脂及第1、第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

本发明的第9种温差发电装置的制造方法,在上述第7或第8种制造方法中的形成热电结构体的步骤中,直到在上述基板上的感光性树脂的开口部采用电镀法形成有规则排列的第1热电体和第2热电体的步骤为止,与上述第7或第8种制造方法相同。

可是,利用通过绝热板将形成了该第1热电体和第2热电体的两个基板粘接起来的步骤、以及将上述各基板、第1电极膜和第2电极膜溶解并除去的步骤,形成复合热电结构体。

然后,将多个该热电结构体互相重叠贴合、并按规定的长度切断后,利用配线电极将在带状的纵向端面上相邻的第1热电体和第2热电体互相结合起来,形成串联连接的多个热电偶作为温差发电元件。

本发明的第10种温差发电装置的制造方法,在上述第7种制造方法中的形成热电结构体的步骤中,直到在上述感光性树脂及第1、第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤为止,与上述第7种制造方法相同。

可是此后,在将上述基板、第1电极膜和第2电极膜溶解并除去后,通过在电镀开始面的全部表面上再次形成金属膜的步骤、以及用蚀刻法使所形成的金属膜图形化而形成配线电极,利用该配线电极将相邻的第1热电体和第2热电体互相连接而形成热电偶串的步骤形成热电结构体作为温差发电元件。

然后,将多个该热电结构体重叠贴合后,将相邻的热电偶串的端部之间连接起来,将全部热电偶串联连接。

本发明的第11种温差发电装置的制造方法包括与上述第10种制造方法大致相同的步骤,但在形成上述热电结构体的步骤中,用在上述感光性树脂及第1、第2热电体上粘接绝热板的步骤代替在上述感光性树脂及第1、第2热电体上涂敷热固型树脂的步骤。

本发明的第12种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

在表面绝缘或整体绝缘的基板上形成金属膜的步骤。

用蚀刻法将所形成的金属膜加工成互相嵌入结合的梳齿状的第 1 电极膜和第 2 电极膜的步骤。

用感光性树脂在上述第 1 电极膜和第 2 电极膜的梳齿状的间隙部分形成带状图形的步骤。

用上述第 1 电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第 1 电极膜上采用电镀法形成第 1 热电材料,同时形成有规则地排列的多个第 1 热电体的步骤。

用上述第 2 电极膜在上述感光性树脂的开口部的该第 2 电极膜上采用电镀法形成第 2 热电材料,同时形成有规则地排列的多个第 2 热电体的步骤。

通过绝热板将分别在上述各步骤中形成了第 1 热电体和第 2 热电体的两个基板粘接起来的步骤。

在将上述基板、第 1 电极膜和第 2 电极膜溶解并除去后,在电镀开始面的全部表面上再次形成金属膜的步骤。

用蚀刻法使所形成的金属膜图形化而形成配线电极,利用该配线电极将相邻的第 1 热电体和第 2 热电体互相连接,形成热电偶串作为温差发电元件。

通过以上各步骤形成热电结构体。

然后,将多个该热电结构体重叠贴合后,将相邻的热电偶串的端部之间连接起来,将全部热电偶串联连接。

本发明的第 13 种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

通过在基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;在上述电极膜上形成具有第 1 带状图形的感光性树脂的步骤;以及利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成比上述感光性树脂薄的第 1 热电材料,同时形成有规则地排列的多个第 1 热电体的步骤而形成第 1 热电结构体的步骤。

通过在与上述基板不同的基板上形成由金属材料构成的电极膜的步骤;在上述电极膜上形成具有小于上述第 1 带状图形的开口部宽度的非开口部和大于该第 1 带状图形的非开口部宽度的开口部、且具有与上述第 1 带状

图形相同间距的第2带状图形的感光性树脂的步骤;以及利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成比上述感光性树脂薄的第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤而形成第2热电结构体的步骤。

使上述各感光性树脂中的一者的开口部和另一者的非开口部相配合而将由上述各步骤形成的第1热电结构体和第2热电结构体粘接后,将上述各基板和电极膜溶解并除去的步骤;通过利用配线电极将在带状的纵向端面上相邻的第1热电体和第2热电体互相连接而形成热电偶串的步骤形成复合热电结构体作为温差发电元件。

通过绝缘材料将多个该复合热电结构体重叠贴合,并用元件端配线连接相邻的复合热电结构体端部的热电体,将全部热电偶串联连接起来的步骤。

本发明的第14种温差发电装置的制造方法包括以下各步骤。

利用在导电性基板上形成具有第1带状图形的感光性树脂并将其作为电极膜的步骤;以及利用该电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成比上述感光性树脂薄的第1热电材料,同时形成有规则地排列的多个第1热电体的步骤而形成第1热电结构体的步骤。

通过在与上述基板不同的导电性的基板上形成具有小于上述第1带状图形的开口部宽度的非开口部和大于该第1带状图形的非开口部宽度的开口部、且具有与上述第1带状图形相同间距的第2带状图形的感光性树脂的步骤;以及利用上述电极膜、采用电镀法在上述感光性树脂的开口部形成比上述感光性树脂薄的第2热电材料,同时形成有规则地排列的多个第2热电体的步骤而形成第2热电结构体的步骤。

使上述各感光性树脂中的一者的开口部和另一者的非开口部相配合而将由上述各步骤形成的第1热电结构体和第2热电结构体粘接后,将上述各基板和电极膜溶解并除去的步骤;通过利用配线电极将在带状的纵向端面上相邻的上述第1热电体和第2热电体互相连接而形成热电偶串的步骤形成复合热电结构体作为温差发电元件。

通过绝缘材料将多个该复合热电结构体重叠贴合,并用元件端配线连接相邻的复合热电结构体端部的热电体,将全部热电偶串联连接起来的步骤。

在该第 13、14 种温差发电装置的制造方法中,最好使第 1 带状图形的开口部宽度尺寸大于非开口部的宽度,使第 2 带状图形与第 1 带状图形相同。

另外,在本发明的上述各种温差发电装置的制造方法中,作为在基板上或在基板上的电极膜上形成带状图形的感光性树脂,最好使用由丙烯酸类树脂构成的感光性干膜或感光性的聚酰亚胺树脂。

按照这种温差发电装置的制造方法,用感光性树脂形成图形,通过电镀处理,在该感光性树脂的开口部内形成热电体。因此,能高精度地形成其宽度尺寸达数  $10\ \mu\text{m}$  的温差发电元件(热电偶)。

而且,由于利用电镀法形成热电体,因此能形成厚度约达  $10\ \mu\text{m}$  至  $100\ \mu\text{m}$  的热电体被膜。而且,通过对电镀液的成分和电压进行控制,容易进行热电体成分控制。

另外,本发明的温差发电装置的制造步骤还包括利用感光性树脂的光刻步骤、电镀步骤、真空蒸镀和蚀刻步骤。因此,通过成批处理,一次能形成多个元件,与以往相比,能极大地提高温差发电元件即热电偶的集中密度。因此,能容易地制造体形小、且温差即使低也能获得高输出的温差发电装置。

图 1 至图 8 是本发明第 1 实施例的温差发电装置的制造步骤的说明图,图 1 至图 3 和图 7 也用于说明第 2、第 3 实施例,图 4 及图 5 也用于说明第 2 实施例,图 8 也用于说明第 2、第 4、第 5 实施例。

图 9 是表示本发明第 2 实施例的温差发电装置的制造步骤的一部分的示意图。

图 10 至图 13 是本发明第 3 实施例的温差发电装置的制造步骤的说明图,图 11 及图 12 也用于说明第 6 实施例,图 13 也用于说明第 6、第 9 实施例。

图 14 至图 18 是本发明第 4 实施例的温差发电装置的制造步骤的说明图,图 14 及图 15 也用于说明第 5、第 6 实施例,图 17 及图 18 也用于说明第 5 实施例。

图 19 是表示本发明第 5 实施例的温差发电装置的制造步骤的一部分的

示意图。

图 20 是表示本发明第 6 实施例的温差发电装置的制造步骤的一部分的示意图。

图 21 至图 28 是本发明第 7 实施例的温差发电装置的制造步骤的说明图,图 21 至图 23 也用于说明第 8~12 实施例,图 25 也用于说明第 10 实施例,图 26 至图 28 也用于说明第 8 实施例。

图 29 是表示本发明第 8 实施例及第 11 实施例的温差发电装置的制造步骤的一部分的示意图。

图 30 至图 32 是本发明第 9 实施例的温差发电装置的制造步骤的说明图,图 30 也用于说明第 12 实施例。

图 33 及图 34 是表示本发明第 10 实施例及第 11 实施例的温差发电装置的制造步骤的一部分的示意图。

图 35 及图 36 是表示本发明第 12 实施例的温差发电装置的制造步骤的一部分的示意图。

图 37 至图 45 是本发明第 13 实施例的温差发电装置的制造步骤的说明图。

图 46 是用现有的制造方法制造的温差发电装置之一例的斜视图。

为了更详细地说明本发明的温差发电装置的制造方法,现根据附图详细地说明优选实施例。

#### [第 1 实施例]

利用图 1~图 8 说明本发明第 1 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在该第 1 实施例中,图 1 所示的基板 10 采用铜板。而且在该基板 10 上采用真空蒸镀法形成钛(Ti),作为电极膜 11。该电极膜 11 的厚度为 500nm。

作为该电极膜 11 的钛膜在后文所述的电镀处理过程中,具有保护电镀液中的基板 10 即铜板不受侵害的作用。

接着,在电极膜 11 上形成感光性树脂 12。作为该感光性树脂 12,使用厚度为 50  $\mu$  m 的感光性干膜,且用涂胶辊形成。

接着,利用光掩模,用光照射感光性树脂 12 即干膜,进行曝光处理后,通过显象处理,只将未曝光的部分溶解除去,采用这样的光刻技术,形成如图 1 所

示的由感光性树脂 12 构成的带状图形。经过该图形化后,感光性树脂 12 的平面图形形状如图 7 的平面图所示。

在形成感光性树脂 12 后,采用旋转涂胶法,在基板 10 的背面的全部表面上形成聚四氟乙烯类的高分子膜,虽然图 1 中并没有示出这一点。

在该基板 10 的背面形成的由聚四氟乙烯类材料构成的高分子膜在后文所述的电镀处理步骤中,具有防止在基板 10 的背面形成电镀膜的作用。

接着,如图 2 所示,用电镀法在基板 10 上的感光性树脂 12 的开口部 13 内,形成由第 1 热电材料构成的第 1 热电体 15。

该第 1 热电体 15 的材料采用 n 型半导体 BiTeSe 合金。

作为形成该 n 型半导体的第 1 热电体 15 用的电镀电解液,使用含有 Bi(NO<sub>3</sub>)、TeO<sub>2</sub> 和 SeO<sub>2</sub> 的硝酸溶液。将电极膜 11 用作阴极,将 Pt 电极用作阳极,若将 1V 电压加在两电极之间,就能在感光性树脂 12 的开口部 13 内的两电极膜 11 上析出 BiTeSe 合金。

这时,如上所述,基板 10 的背面受到高分子膜的保护。因此,能只在感光性树脂 12 的开口部 13 内的电极膜 11 上的区域形成第 1 热电体 15。

在形成第 1 热电体 15 用的电镀法中,析出量由根据电解时的消耗电流计算的电荷量决定。因此,通过测定电荷量,能容易地控制第 1 热电体 15 达到必要的厚度。

如图 2 所示,第 1 热电体 15 的膜厚与形成了图形的感光性树脂 12 的厚度相同,即设定反应电荷量,以使膜厚达到 50 μm。

另外,当改变电镀电解液中的 Bi、Te 和 Se 的离子浓度时,能改变合金成分,通过设定这些离子浓度条件,能选择具有必要的输出电压或电阻值的第 1 热电体 15 的材料。

第 1 热电体 15 的电镀结束后,用甲苯将基板 10 背面的高分子膜剥离除去。然后,在温度为 350℃的氮气气氛下,对在基板 10 上形成的第 1 热电体 15 进行 1 小时的热处理。

在该氮气气氛下进行热处理,是为了使第 1 热电体 15 的合金成分均匀、提高温差发电元件的输出功率。

其次,如图 3 所示,利用旋转涂胶法在基板 10 的全部表面上形成由聚酰

亚胺树脂构成的热固型树脂 16。

此后,用 150℃ 以上的温度进行加热处理,使由聚酰亚胺树脂构成的热固型树脂 16 硬化。

接着,将整个基板 10 浸渍在硝酸溶液中,将基板 10 的材料即铜全部溶解后,再用 1% 的氢氟酸溶液溶解电极膜 11 的材料即钛(Ti)。

在进行该溶解处理时,第 1 热电体 15、感光性树脂 12 和热固型树脂 16 不溶于硝酸和氢氟酸。因此,如图 4 所示,第 1 热电体 15、感光性树脂 12 和热固型树脂 16 能照原样保留,形成第 1 热电结构体 20。

在以上说明中,是包含第 1 热电体 15 的第 1 热电结构体 20 的形成方法,再通过与以上说明的相同的步骤处理,形成图 5 所示的第 2 热电结构体 21。这时,与上述不同的是第 2 热电体 17 的热电材料的电镀处理步骤。以下,说明该第 2 热电体 17 的热电材料的电镀处理步骤。

虽然图中未示出,但在图 1 所示的步骤结束后,这次用电镀法在感光性树脂 12 的开口部 13 内,形成由第 2 热电材料构成的第 2 热电体 17。该第 2 热电体 17 的材料采用 p 型半导体 BiTeSb 合金。

作为 p 型半导体即第 2 热电体 17 的电镀电解液,使用含有 Bi(NO<sub>3</sub>)、TeO<sub>2</sub> 和 SbCl<sub>3</sub> 的硝酸溶液。

然后,将电极膜 11 用作阴极,将 Pt 电极用作阳极,若将 1V 电压加在两电极之间,就能在感光性树脂 12 的开口部 13 内的电极膜 11 上析出 BiTeSb 合金。

这时,由于在基板 10 的背面形成高分子膜,并受到高分子膜的保护,因此能只在感光性树脂 12 的开口部 13 内析出第 2 热电体 17。而且,第 2 热电体 17 的膜厚通过反应电荷进行控制,使其与干膜的厚度相同,为 50 μm。

另外,通过改变电镀电解液中的 Bi、Te 和 Sb 的离子浓度,改变第 2 热电体 17 的合金成分,能控制第 2 热电体 17,使其具有必要的输出电压或电阻值。

然后,通过进行与用图 1 至图 4 及图 7 说明过的第 1 热电结构体 20 的制造步骤相同的处理步骤,即背面高分子膜的溶解处理、热处理、热固型树脂 16 的旋转涂敷处理、以及基板 10 和电极膜 11 的溶解处理步骤,能形成图 5

所示的第2热电结构体21。

接着,将通过以上处理步骤形成的第1热电结构体20和第2热电结构体21交替地重叠,并用环氧类粘接剂将两者粘接起来。然后,按照必要的长度切断,得到具有图6所示的断面结构的热电结构体。

这时,断面的表面粗糙度大,如果对后继步骤中配线的形成有影响时,采用研磨法等,对表面进行研磨加工即可。

其次,如图8所示,用真空蒸镀法或溅射法等、或者无电镀法,在该热电结构体的断面的全部表面上形成金(Au)膜。然后,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从而形成配线电极25。

该配线电极25将相邻的第1热电体15和第2热电体17的断面连接起来,形成热电偶30。然后,将所有热电偶30串联连接,能获得温差发电装置。

在以上说明的温差发电装置的制造方法中,由于膜构成的感光性树脂12能以微米数量级的精度形成图形。

而且,通过电镀处理在该感光性树脂12的开口部13内形成的第1热电体15和第2热电体17与感光性树脂12一样,也能以微米数量级的精度形成图形。

与利用现有的机械加工法或网板印刷涂敷的厚膜相比,这样的精度非常高。而且,用电镀法形成的第1热电体15和第2热电体17,容易进行厚度控制和成分控制,现有的方法仅仅溶解原材料的预处理比较简单。

在上述的温差发电装置的制造方法中,包括光刻步骤、电镀步骤、真空蒸镀或蚀刻步骤,都能成批地进行处理,所以具有一次能形成多个热电结构体的优点。

作为用上述方法制造的温差发电装置之一,其各热电体15、17的宽度尺寸为 $150\ \mu\text{m}$ ,间隙尺寸为 $50\ \mu\text{m}$ 。这时,包括热固型树脂16在内的厚度尺寸为 $100\ \mu\text{m}$ 。

假定与基板10的宽度重叠的总体厚度尺寸为 $1\text{cm}$ ,则该基板10内含有的热电偶30的个数为2500对。

如果该温差发电装置中温差达到 $2\text{℃}$ ,则能获得 $2\text{V}$ 的断路电压,该电压

足以驱动以手表为代表的携带用电子机器。

另外,假定该温差发电装置的长度为 2mm,则内阻为 13k  $\Omega$ ,作为电子机器用,其数量级足够了。

## [第 2 实施例]

其次,用图 1、图 2、图 4~图 9 说明本发明的第 2 实施例的温差发电装置的制造步骤。图 1~图 8 与上述第 1 实施例通用,仅图 9 是说明该第 2 实施例所增加的。

在该第 2 实施例的温差发电装置的制造方法中,如在第 1 实施例中用图 1、图 2 和图 7 说明过的那样,基板 10 采用铜板,在该基板 10 上形成电极膜 11 的步骤、感光性树脂 12 的涂敷步骤和图形化步骤、基板 10 背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的步骤、背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第 1 实施例相同。

如图 9 所示,该第 2 实施例与第 1 实施例不同之处仅在于使用绝热板 18 代替热固型树脂 16。使用厚 100  $\mu\text{m}$  的玻璃板作为绝热板 18,用环氧类粘合剂将感光性树脂 12 和第 1 热电体 15 粘合起来。

然后,从图 9 所示的状态开始,通过与第 1 实施例的情况相同的处理步骤,用硝酸溶液将基板 10 上的铜除去,再用 1% 的氢氟酸溶液将电极膜 11 的钛溶解除去,形成图 4 所示的第 1 热电结构体 20(但用绝热板 18 代替热固型树脂 16)。然后通过同样的处理步骤,形成图 5 所示的第 2 热电结构体 21。

此后,通过与图 6 和图 8 所示的第 1 实施例相同的处理步骤,将第 1 热电结构体 20 和第 2 热电结构体 21(但用绝热板 18 代替热固型树脂 16)重叠,并将它们粘接起来,然后按规定的大小切断。

然后,通过形成图 8 所示的配线电极 25,获得将多个热电偶 30 串联连接的温差发电装置。

即使采用本发明的第 2 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,在第 1 热电结构体 20 和第 2 热电结构体 21 之间夹着绝热板 18。因此,与第 1 实施例相比,如果采用该第 2 实施例,则能增加其制造步骤中的热

电结构体的硬度,所以相对于基板 10 的溶解步骤中的变形或扭曲的可靠性增大,能适应大型的基板。

### [第 3 实施例]

其次,用图 1、图 3 和图 10~图 13 说明本发明的第 3 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在第 3 实施例中,如图 1 及图 2 所示,基板 10 采用铜板,在该基板 10 上形成电极膜 11 的步骤、感光性树脂 12 的涂敷步骤和图形化步骤、基板 10 背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第 1 热电体 15 或第 2 热电体 17 的步骤、基板 10 的背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第 1 实施例相同。

其次,如图 10 所示,将绝热板 18 夹在形成了第 1 热电体 15 的基板 10 和形成了第 2 热电体 17 的基板 10 之间,并将它们贴合在一起。作为该绝热板 18,使用厚 100  $\mu\text{m}$  的玻璃板。

如图 10 所示,将第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 分别朝向绝热板 18 的表面侧而将形成了第 1 热电体 15 的基板 10 和形成了第 2 热电体 17 的基板 10 贴合起来。该贴合的方法是使用环氧类粘接剂。

其次,如图 11 所示,将中间夹着绝热板 18 而结合在一起的形成了第 1 热电体 15 的基板 10 和形成了第 2 热电体 17 的基板 10 的整体浸渍在硝酸溶液中,对基板 10 的材料即铜进行溶解处理,再用 1% 的氢氟酸溶液对电极膜 11 的材料即钛进行溶解处理,形成复合热电结构体 23。

其次,如图 12 所示,第 1 热电体 15 的层和第 2 热电体 17 彼此相对地重叠,并用环氧类粘接剂粘接起来,按照需要的长度将多个复合热电结构体 23 切断。

这里虽未图示,但各复合热电结构体 23 之间被粘接用的绝缘性的环氧类粘接剂隔开,这时第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 之间不导通。

这时,断面的表面粗糙度大,如果对后继步骤中配线的形成有影响时,如前面所述,采用研磨法等,对表面进行研磨加工即可。

其次,如图 13 所示,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在元件断面的全部表面上形成金(Au)膜。然后,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从

而形成配线电极 25。

该配线电极 25 将相邻的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的断面连接起来,形成热电偶 30。然后,将所有热电偶 30 串联连接,能获得温差发电装置。

即使采用本发明的第 3 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,按照该第 3 实施例,将绝热板 18 夹在复合热电结构体 23 之间。因此,温差发电装置的硬度得以增加,同时,与第 2 实施例相比,绝热板 18 只需一半,温差发电元件的厚度变薄,更适合于温差发电装置的微型化。

#### [第 4 实施例]

其次,用图 14 至图 18 和图 8 说明本发明的第 4 实施例的温差发电装置的制造步骤。

用金属板即钛板作为图 14 所示的基板 10'。而且在该基板 10' 的全部表面上形成感光性树脂 12。用涂胶辊形成膜厚为 50  $\mu\text{m}$  的感光性干膜作为该感光性树脂 12。

然后,利用光掩模,用光照射感光性树脂 12 即干膜,进行曝光处理后,采用只将未曝光部分溶解除去的显象处理的光刻技术,形成图 14 所示的带状图形,形成感光性树脂 12。

图 14 中虽然未示出,但形成感光性树脂 12 后,采用旋转涂胶法在基板 10' 的背面的全部表面上涂上聚四氟乙烯类的高分子膜。

在该基板 10' 的背面形成的高分子膜,用于在后文所述的电镀处理步骤中防止在基板 10' 的背面形成电镀膜。

其次,如图 15 所示,用电镀法在感光性树脂 12 的开口部 13 内的基板 10' 上形成由第 1 热电材料构成的第 1 热电体 15。

在该感光性树脂 12 的开口部 13 内形成的第 1 热电体 15 的材料采用 n 型半导体 BiTeSe 合金。

作为该 n 型半导体的第 1 热电体 15 的电镀电解液,使用含有  $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{TeO}_2$  和  $\text{SeO}_2$  的硝酸溶液。

然后,将基板 10' 用作阴极,将 Pt 电极用作阳极,若将 1V 电压加在阴阳两电极之间,就能在感光性树脂 12 的开口部 13 内的两电极膜 11 上析出 BiTeSe 合金。

进行该第 1 热电体 15 的电镀处理时,如上所述,基板 10' 的背面受到高分子膜的保护。因此,能只在感光性树脂 12 的开口部内析出第 1 热电体 15。

在第 1 热电体 15 的电镀处理过程中,其析出量由根据电解时的消耗电流计算的电荷量决定,因此,通过测定电荷量,能容易地控制第 1 热电体 15 达到必要的厚度。

该第 1 热电体 15 的膜厚与感光性树脂 12 的厚度相同,即设定得使膜厚达到  $50 \mu\text{m}$ 。

另外,通过改变电解液中的 Bi、Te 和 Se 的离子浓度,能改变第 1 热电体 15 的合金成分。而且,通过设定这些离子浓度条件,能选择具有必要的输出电压或电阻值的第 1 热电体 15 的材料。

第 1 热电体 15 的电镀结束后,用甲苯将基板 10' 背面的作为电镀保护膜用的高分子膜剥离除去。

然后,在温度为  $350^\circ\text{C}$  的氮气气氛下,对在基板 10' 上形成的第 1 热电体 15 进行 1 小时的热处理。

在该氮气气氛下进行热处理,是为了使第 1 热电体 15 的合金成分均匀、提高温差发电元件的输出功率。

其次,如图 16 所示,在基板 10 的感光性树脂 12 和第 1 热电体 15 的上表面上形成由聚酰亚胺树脂构成的热固型树脂 16。该热固型树脂 16 是利用旋转涂胶法形成的。

然后,用  $150^\circ\text{C}$  以上的温度进行加热处理,使热固型树脂 16 即聚酰亚胺树脂硬化。

接着,如图 17 所示,将在感光性树脂 12 和第 1 热电体 15 的上表面上形成了热固型树脂 16 的整个温差发电元件浸渍在 1% 的氢氟酸溶液中,将基板 10 的材料即钛溶解除去。

在进行该基板 10 的溶解处理时,第 1 热电体 15、感光性树脂 12 和热固型树脂 16 不溶于氢氟酸,因此能照原样保留,形成第 1 热电结构体 20。

以上的说明是有关形成第1热电体15的第1热电结构体20的制造方法,但再经过同样的步骤,能形成与第1实施例中图5所示的相同的第2热电结构体21。

这时,与上述不同的是由第2热电材料构成的第2热电体17的电镀处理步骤。以下说明由第2热电材料构成的第2热电体17的电镀处理步骤。

虽然图14未示出,但在图14所示的步骤结束后,用电镀法在感光性树脂12的开口部13处的基板10'上形成由第2热电材料构成的第2热电体17。

该第2热电体17的材料采用p型半导体BiTeSb合金。

作为p型半导体即第2热电体17的电镀电解液,使用含有Bi(NO<sub>3</sub>)、TeO<sub>2</sub>和SbCl<sub>3</sub>的硝酸溶液。将基板10'用作阴极,将Pt电极用作阳极,若将1V电压加在阴阳两电极之间,就能在感光性树脂12的开口部13内的基板10'上析出BiTeSb合金。

进行该电镀时,由于基板10'的背面受到高分子膜的保护,因此能只在感光性树脂12的开口部13内析出第2热电体17。

该第2热电体17的膜厚用反应电荷量进行控制,使其与感光性树脂12即干膜的厚度相同,即,使膜厚达到50 μm。

另外,这样进行控制,即通过改变第2热电体17的电镀电解液中的Bi、Te和Se的离子浓度,来改变合金的成分,使第2热电体17具有必要的输出电压或电阻值。

利用此后的背面的高分子膜的溶解处理、热处理、热固型树脂16的涂敷处理、以及基板10'的溶解处理的步骤,即利用与用图14至图17说明过的第1热电结构体20的制造步骤相同的处理方法,形成第2热电结构体21。

此后,如图18所示,将第1热电结构体20和第2热电结构体21交替地重叠,并用环氧类粘接剂将两者粘接起来。

然后,按照必要的长度进行切断加工,能形成在第1热电结构体20和第2热电结构体21之间夹着热固型树脂16的热电结构体。

进行该切断加工时,元件断面的表面粗糙度大,如果对后继步骤中配线的形成有影响时,可与前面所述的实施例一样,采用研磨法等对元件表面进

行研磨加工即可。

其次,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在断面的全部表面上形成金(Au)膜。

然后,与图8所示的第1实施例一样,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从而形成配线电极25。

该配线电极25将相邻的第1热电体15和第2热电体17的断面连接起来,形成热电偶30。

然后,将所有热电偶30串联连接,能获得温差发电装置。

即使采用第4实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,与本发明的第1实施例至第3实施例相比较,在该第4实施例中不在基板10'上形成电极膜11即钛膜。因此,如果采用该第4实施例的温差发电装置的制造方法,则具有能使制造步骤更加简单的效果。

#### [第5实施例]

其次,用图14、图15、图17至图19和图8说明本发明的第5实施例的温差发电装置的制造方法。

与前面所述的第4实施例一样,在第5实施例中,如图14、图15所示,基板10'采用钛板,感光性树脂12的涂敷步骤和图形化步骤、基板10'背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第1热电体15或第2热电体17的步骤、背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第4实施例相同。

接下来的步骤与第4实施例不同,如图19所示,在基板10'上的感光性树脂12和第1热电体15上形成绝热板18,以代替热固型树脂16。作为该绝热板18,使用厚100 $\mu$ m的玻璃板。然后,通过粘接,将其粘接在感光性树脂12和第1热电体15的上表面上。

然后,如图17所示,用1%的氢氟酸溶液将基板10'的材料即钛溶解除出,形成第1热电结构体20。再进行相同的处理步骤,形成第2热电结构体21。

然后,如图18所示,通过绝热板18将第1热电结构体20和第2热电

结构体 21 重叠粘接起来,切断后能形成热电结构体。

其次,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在断面的全部表面上形成金(Au)膜。然后,与图 8 所示的第 1 实施例一样,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从而形成配线电极 25,能获得温差发电装置。

即使采用第 5 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,在第 1 热电结构体 20 和第 2 热电结构体 21 之间夹着绝热板 18。因此,如果采用该第 5 实施例,则温差发电装置的制造方法能适应大型的基板。

#### [第 6 实施例]

其次,用图 14、图 15、图 20 及图 11 至图 13 说明本发明的第 6 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在本发明的第 6 实施例的温差发电装置的制造方法中,如图 14 至图 16 所示,基板 10' 采用钛板,感光性树脂 12 的涂敷步骤和图形化步骤、基板 10' 背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第 1 热电体 15 或第 2 热电体 17 的步骤、背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与上述的第 4 实施例相同。

其次,如图 20 所示,通过绝热板 18 将形成了第 1 热电体 15 的基板和形成了第 2 热电体 17 的基板贴合起来。作为该绝热板 18,适合使用厚 100  $\mu$ m 的玻璃板。

分别将形成了第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的面朝向绝热板 18 一侧,用环氧类粘接剂将形成了第 1 热电体 15 的基板 10' 和形成了第 2 热电体 17 的基板 10' 贴合起来。

然后,将通过该绝热板 18 结合在一起的形成了第 1 热电体 15 的基板 10' 和形成了第 2 热电体 17 的基板 10' 浸渍在 1% 的氢氟酸溶液中,对基板 10' 的材料即钛进行溶解处理,与上述第 3 实施例相同,形成如图 11 所示的复合热电结构体 23。

然后,如图 12 所示,将第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 彼此相对地重叠,

并用环氧类粘接剂粘接起来,按照需要的长度将多个复合热电结构体 23 切断。

图 12 中虽未示出,但各复合热电结构体 23 之间被粘接用的绝缘性的环氧类粘接剂隔开,这时第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 之间不导通。

这时,元件断面的表面粗糙度大,如果对后继步骤中配线的形成有影响时,如前面所述,采用研磨法等,对表面进行研磨加工即可。

其次,如图 13 所示,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在元件断面的全部表面上形成金(Au)膜。然后,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从而形成配线电极 25。

该配线电极 25 将相邻的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的断面连接起来,形成热电偶 30。

然后,将所有的热电偶 30 串联连接,能获得温差发电装置。

即使采用该第 6 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,按照该第 6 实施例,将绝热板 18 夹在复合热电结构体 23 之间。因此,温差发电装置的硬度得以增加,同时,与第 5 实施例相比,绝热板 18 只需一半就够了,重叠的温差发电元件的厚度变薄,更适合于温差发电装置的微小化。

#### [第 7 实施例]

其次,用图 21 至图 28 和图 8 说明本发明的第 7 实施例的温差发电装置的制造步骤。

如图 21 所示,使用表面上被覆了 SiO<sub>2</sub> 膜等绝缘膜(未图示)的铜板作为基板 10。

由 SiO<sub>2</sub> 构成的绝缘膜的作用是防止在此后的处理步骤中形成的 2 个电极膜被作为基板 10 的铜所短路。

然后,在基板 10 的全部表面上形成钛膜作为电极膜。该电极膜的厚度为 500nm,是用真空蒸镀法形成的。

然后,用光刻技术和蚀刻技术,使作为电极膜的钛膜形成图形,即使电极

膜的平面图形呈2个互相嵌入结合的梳齿状的形状,构成第1电极膜31和第2电极膜32。该第1电极膜31和第2电极膜32的平面图形的形状示于图22的平面图中。

接着,在形成了第1电极膜31和第2电极膜32的基板10的全部表面上形成感光性树脂12。作为该感光性树脂12,用涂胶辊形成厚度为 $50\ \mu\text{m}$ 的感光性干膜。

然后,如图23所示,利用光刻技术,在未形成第1电极膜31和第2电极膜32的间隙区域,形成呈带状图形的感光性树脂12。

图23中虽未示出,但在形成感光性树脂12后,采用旋转涂胶法,在基板10的背面的全部表面上形成聚四氟乙烯类的高分子膜。

然后,如图24所示,用电镀法在感光性树脂12的开口部13内的第1电极膜31上首先形成由第1热电材料构成的第1热电体15。

作为在该第1电极膜31上形成的第1热电体15的材料,采用n型半导体BiTeSe合金。

作为n型半导体的第1热电体15的电镀电解液,使用含有 $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{TeO}_2$ 和 $\text{SeO}_2$ 的硝酸溶液。

将第1电极膜31用作阴极,将Pt电极用作阳极,若将1V电压加在阴阳两电极之间,便在感光性树脂12的开口部13内的第1电极膜31上析出BiTeSe合金。

第1热电体15的膜厚用反应电荷量进行控制,设定第1热电体15的膜厚与感光性树脂12的厚度大致相同,即达到 $50\ \mu\text{m}$ 。

再用电镀法在感光性树脂12的开口部内的第2电极膜32上形成由第2热电材料构成的第2热电体17。

将p型半导体BiTeSb合金作为材料,用于在该第2电极膜32上形成的由第2热电材料构成的第2热电体17。

作为p型半导体的第2热电体17的电镀电解液,使用含有 $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{TeO}_2$ 和 $\text{SbCl}_3$ 的硝酸溶液。

将第2电极膜32用作阴极,将Pt电极用作阳极,若将1V电压加在阴阳两电极之间,便在感光性树脂12的开口部内的第2电极膜32上析出BiTeSb

合金。

用反应电荷量控制在第 2 电极膜 32 上形成的第 2 热电体 17 的膜厚,使其与感光性树脂 12 即干膜的厚度相同,即使膜厚达到  $50\ \mu\text{m}$ 。

在第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的两次电镀处理后,用甲苯将基板 10 背面的高分子膜剥离除去。然后,在温度为  $350\ ^\circ\text{C}$  的氮气气氛下,对在基板 10 上形成的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 进行 1 小时的热处理。

其次,如图 25 所示,在第 1 热电体 15、第 2 热电体 17 和感光性树脂 12 的上表面上形成由聚酰亚胺树脂构成的热固型树脂 16。该热固型树脂 16 是利用旋转涂胶法形成的。

此后,用  $150\ ^\circ\text{C}$  以上的温度进行加热处理,使热固型树脂 16 即聚酰亚胺树脂硬化。

接着,将在第 1 热电体 15、第 2 热电体 17 和感光性树脂 12 的上表面上形成了热固型树脂 16 的热电结构体浸渍在硝酸溶液中,将基板 10 的材料即铜全部溶解。然后,再浸渍在 1% 的氢氟酸溶液中,将绝缘膜即  $\text{SiO}_2$  膜、第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 即钛膜溶解除去。

在进行该溶解处理时,第 1 热电体 15、第 2 热电体 17、感光性树脂 12 和热固型树脂 16 不溶于硝酸和氢氟酸,因此被保留下来,能形成如图 26 所示的热电结构体 24。

然后,将多个该热电结构体 24 重叠,并用环氧类粘接剂粘接起来,按照需要的长度切断,如图 27 所示,获得重叠了多层热电结构体 24 的热电结构体。

这时,元件断面的表面粗糙度大,如果对后继步骤中配线的形成有影响时,如前面所述,采用研磨法等,对元件表面进行研磨加工即可。

此后,如图 28 所示,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在重叠的热电结构体断面的全部表面上形成金(Au)膜。

然后,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从而形成配线电极 25。

该配线电极 25 将相邻的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的断面连接起来,形成热电偶 30。

然后,将所有热电偶 30 串联连接,能形成温差发电装置。

另外,在图 28 中,是在同一热电结构体 24 中将相邻的第 1 热电体 15 和

第 2 热电体 17 连接而形成热电偶 30 的,但也可以在相邻的热电结构体 24 之制成热电偶 30

即使采用该第 7 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

#### [第 8 实施例]

其次,用图 21 至图 24 和图 26 至图 29 说明本发明的第 8 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在第 8 实施例中,如图 21 至图 24 所示,基板 10 采用被覆了由 SiO<sub>2</sub> 构成的绝缘膜的铜板,电极膜即钛的形成、第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 的图形的形成步骤、感光性树脂 12 的涂敷步骤及其图形的形成步骤、基板 10 的背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第 1 热电体 15 或第 2 热电体 17 的步骤、背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第 7 实施例相同。

接下来的步骤与第 7 实施例不同,如图 29 所示,使用绝热板 18,以代替热固型树脂 16。作为该绝热板 18,使用厚 100 μm 的玻璃板,利用环氧类粘接剂,将其粘接在第 1 热电体 15、第 2 热电体 17 和感光性树脂 12 的上表面上。

然后,用硝酸溶解基板 10 的材料铜,再用 1% 的氢氟酸溶液将绝缘膜即 SiO<sub>2</sub> 膜、第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 溶解除去,形成图 26 所示的热电结构体 24(但用绝热板 18 代替热固型树脂 16)。

此后,如图 27、图 28 所示,将多个热电结构体 24 重叠、粘接、切断,通过在断面上形成配线电极 25 而获得温差发电装置。

即使采用该第 8 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,如果采用该第 8 实施例的温差发电装置的制造方法,由于在热电结构体 24 之间夹着绝热板 18,因此能适应大型的基板。

#### [第 9 实施例]

其次,用图 22 至图 25 和图 30 至图 32 说明本发明的第 9 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在第9实施例中,如图22至图25所示,基板10采用被覆了由SiO<sub>2</sub>构成的绝缘膜的铜板,由钛膜构成的电极膜的形成、第1电极膜31和第2电极膜32的图形的形成步骤、感光性树脂12的涂敷步骤及其图形化步骤、基板10的背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第1热电体15或第2热电体17的步骤、背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第7实施例相同。

其次,如图30所示,将绝热板18夹在形成了第1热电体15和第2热电体17的两个基板之间贴合起来。作为该绝热板18,使用厚100 μm的玻璃板。

形成了第1热电体15和第2热电体17的两个基板的贴合处理是将形成了第1热电体15和第2热电体17的面朝向绝热板18一侧配置,并用环氧类粘接剂粘接。

其次,如图31所示,将形成了第1热电体15和第2热电体17后将绝热板18夹在中间结合起来的两个基板整各浸渍在硝酸溶液中,将基板10的材料即铜溶解除出,然后,再浸渍在1%的氢氟酸溶液中,将由SiO<sub>2</sub>构成的绝缘膜和第1电极膜31及第2电极膜32即钛溶解,形成复合热电结构体26。

另外,如图32所示,将多个复合热电结构体26重叠,并用环氧类粘接剂粘接起来,按照需要的长度切断。

在该图32中虽未示出,但各复合热电结构体23之间被粘接用的绝缘性的环氧类粘接剂隔开,这时第1热电体15和第2热电体17之间不导通。

这时,元件断面的表面粗糙度大,如果对后继步骤中配线的形成有影响时,如前面所述,采用研磨法等,对元件表面进行研磨加工即可。

其次,如图28所示,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在元件断面的全部表面上形成金(Au)膜。然后,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,从而形成配线电极25。

该配线电极25将相邻的第1热电体15和第2热电体17的断面连接起来,形成热电偶30。

然后,将所有热电偶30串联连接,能获得温差发电装置。

即使采用该第9实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热

电偶)的形状及其成份。

另外,将绝热板 18 夹在复合热电结构体 26 之间。因此,温差发电装置的硬度得以增加,同时,与第 8 实施例相比,绝热板 18 只需一半就够了,重叠的温差发电元件的厚度变薄,更适合于使温差发电装置更加微型化。

#### [第 10 实施例]

其次,用图 21 至图 25 和图 33 及图 34 说明本发明的第 10 实施例的温差发电装置的制造方法。

首先,如图 21 所示,采用由在基板 10 的表面上被覆了由 SiO<sub>2</sub> 膜构成的绝缘膜的铜板构成的基板 10。

由 SiO<sub>2</sub> 构成的绝缘膜的作用是防止在此后的处理步骤中形成的 2 个电极膜被作为基板 10 的铜所短路。

然后,在基板 10 的全部表面上用钛膜形成第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32。该钛膜的厚度为 500nm,是用真空蒸镀法形成的。

然后,用光刻技术和蚀刻技术,使该钛膜形成图形,即使钛膜的平面图形呈 2 个互相嵌入结合的梳齿状的形状,构成第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32。

该第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 的平面图形的形状如图 22 的平面图所示。该第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 相互之间的间隙呈梳齿状的图形。

接着,在形成了第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 的基板 10 的全部表面上形成感光性树脂 12。作为该感光性树脂 12,用涂胶辊形成厚度为 50 μm 的感光性干膜。

然后,如图 23 所示,利用光刻技术,在未形成第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 的间隙区域,形成呈带状图形的感光性树脂 12。

图 23 中虽未示出,但在形成感光性树脂 12 后,采用旋转涂胶法,在基板 10 的背面的全部表面上形成聚四氟乙烯类的高分子膜。

然后,如图 25 所示,用电镀法在感光性树脂 12 的开口部内的第 1 电极膜 31 上首先形成由第 1 热电材料构成的第 1 热电体 15。

作为在该第 1 电极膜 31 上形成的第 1 热电体 15 的材料,采用 n 型半导体 BiTeSe 合金。

作为 n 型半导体的第 1 热电体 15 的电镀电解液,使用含有 Bi(NO<sub>3</sub>)、

TeO<sub>2</sub> 和 SeO<sub>2</sub> 的硝酸溶液。而且将第 1 电极膜 31 用作阴极,将 Pt 电极用作阳极,若将 1V 电压加在阴阳两电极之间,便在感光性树脂 12 的开口部内的第 1 电极膜 31 上析出 BiTeSe 合金。

第 1 热电体 15 的膜厚用反应电荷量进行控制,设定第 1 热电体 15 的膜厚与感光性树脂 12 的厚度大致相同,即达到 50 μ m。

再用电镀法在第 2 电极膜 32 上形成由第 2 热电材料构成的第 2 热电体 17。

将 p 型半导体 BiTeSb 合金作为材料,用于该第 2 热电体 17。

作为形成 p 型半导体的第 2 热电体 17 的电镀电解液,使用含有 Bi(NO<sub>3</sub>)、TeO<sub>2</sub> 和 SbCl<sub>3</sub> 的硝酸溶液。而且将第 2 电极膜 32 用作阴极,将 Pt 电极用作阳极,若将 1V 电压加在阴阳两电极之间,便在感光性树脂 12 的开口部内的第 2 电极膜 32 上析出 BiTeSb 合金。

用反应电荷量控制第 2 电极膜 32 厚度,使其与感光性树脂 12 厚度相同,即,使膜厚达到 50 μ m。

在第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的两次电镀处理后,用甲苯将基板 10 背面的高分子膜剥离除去。然后,在温度为 350 ℃ 的氮气气氛下,对第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 进行 1 小时的热处理。

其次,如图 25 所示,利用旋转涂胶法在感光性树脂 12、15 和第 2 热电体 17 的上表面上形成由聚酰亚胺树脂构成的热固型树脂 16。

此后,用 150 ℃ 以上的温度进行加热处理,使热固型树脂 16 即聚酰亚胺树脂硬化。

接着,将该热电结构体整个浸渍在硝酸溶液中,将基板 10 的材料即铜全部溶解。

基板 10 在进行该溶解处理时,第 1 热电体 15、第 2 热电体 17、感光性树脂 12 和热固型树脂 16 不溶于硝酸,因此被保留下来。

另外,用氢氟酸将由保留下来的 SiO<sub>2</sub> 构成的绝缘膜和由钛膜构成的第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 溶解除去,如图 33 所示,第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的电镀开始的表面 33 被露出。

另外,用真空蒸镀法在电镀开始的表面 33 上形成金(Au)膜。然后,通过

光刻处理和蚀刻处理,使金(Au)膜形成图形,将相邻的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 互相连接,形成配线电极 35,构成热电偶 30'。通过以上处理步骤,能形成具有多个热电偶 30' 的热电结构体 27。

然后,如图 34 所示,将多个该热电结构体 27 重叠,并用环氧类粘接剂粘接。

再将所有的热电偶 30' 串联连接,能形成温差发电装置。

即使采用该第 10 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

### [第 11 实施例]

其次,用图 33 及图 34 等说明本发明的第 11 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在本发明的第 11 实施例中,与上述第 10 实施例一样,基板 10 采用被覆了由 SiO<sub>2</sub> 构成的绝缘膜的铜板,由钛膜构成的电极膜的形成、第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 的图形的形成步骤、感光性树脂 12 的涂敷步骤及图形化步骤、基板 10 的背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的步骤、背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第 10 实施例相同。

接下来的步骤与第 10 实施例不同,如图 29 所示,使用绝热板 18,以代替热固型树脂 16。作为该绝热板 18,使用厚 100 μm 的绝热板,利用环氧类粘接剂,将其粘接在第 1 热电体 15、第 2 热电体 17 和感光性树脂 12 的上表面上。

然后,用硝酸溶解基板 10 的材料铜,再用 1% 的氢氟酸溶液将绝缘膜即 SiO<sub>2</sub> 膜、第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 溶解除去。与图 33 所示相同,用金(Au)在电镀开始的表面 33 上形成配线电极 35,形成热电结构体 27。

此后,与图 34 所示相同,将多个热电结构体 27(但用绝热板 18 代替热固型树脂 16)重叠,并粘接起来,将多有的热电偶串联连接,获得温差发电装置。

即使采用该第 11 实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件

(热电偶)的形状及其成分。

由于在多个热电结构体 27 之间夹着绝热板 18,因此能适应大型的基板。

#### [第 12 实施例]

其次,用图 35 及图 36 等说明本发明的第 12 实施例的温差发电装置的制造步骤。

在本发明的第 12 实施例中,与图 21 至图 25 所示一样,基板 10 采用被覆了由  $\text{SiO}_2$  构成的绝缘膜的铜板,由钛膜构成的电极膜的形成、第 1 电极膜 31 和第 2 电极膜 32 的图形的形成步骤、感光性树脂 12 的涂敷步骤及图形化步骤、基板 10 的背面的高分子膜的涂敷步骤、形成第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的步骤、基板 10 的背面的高分子膜的剥离步骤、直至热处理步骤,都与第 10 实施例相同。

其次,如图 30 所示,将绝热板 18 夹在形成了第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的两个基板之间贴合起来。作为该绝热板 18,使用厚  $100\ \mu\text{m}$  的玻璃板。

将绝热板 18 夹在中间的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的贴合步骤是这样进行的,即将形成了第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的面朝向绝热板 18 一侧配置,并用环氧类粘接剂粘接。

其次,如图 35 所示,将由第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 把绝热板 18 夹在中间贴合起来的整个元件浸渍在硝酸溶液中,将基板 10 的材料即铜溶解除出,然后,再浸渍在 1% 的氢氟酸溶液中,将由  $\text{SiO}_2$  构成的绝缘膜和由钛构成的第 1 电极膜 31 及第 2 电极膜 32 溶解除去。

另外,用真空蒸镀法在电镀开始的表面 33 上形成金(Au)膜。然后,通过光刻处理和蚀刻处理,使金(Au)膜形成图形,将相邻的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 互相连接,形成配线电极 35,构成热电偶 30'。通过以上处理步骤,能形成复合热电结构体 28。

然后,如图 36 所示,将多个该热电结构体 28 重叠,并用环氧类粘接剂粘接各复合热电结构体 28。

这里,复合热电结构体 28 之间被粘接用的绝缘性的环氧类粘接剂隔开,

第1热电体15和第2热电体17之间不导通。

此后,与上述实施例相同,将全部热电偶30'串联连接,能获得温差发电装置。

即使采用该第12实施例的温差发电装置的制造方法,也能形成比以往的精度高的微小尺寸的温差发电装置。另外,还能容易地控制温差发电元件(热电偶)的形状及其成分。

另外,由于将绝热板18夹在复合热电结构体28之间,因此,温差发电装置的硬度得以增加,同时,与第11实施例相比,玻璃板只需一半就够了,所以重叠的热电偶的厚度变薄,更适合于使温差发电装置更加微小。

另外,在以上的第1至第12实施例中,作为基板10的材料是使用铜板或钛板,但也可使用热电材料和干膜或蚀刻时不腐蚀聚酰亚胺而能溶解的材料,代替铜板或钛板。

如果用金属材料作为基板10的材料,则可采用铁板、镍板、锌板、铝板、黄铜板等材料,另外,还可使用玻璃板或矾土等制的陶瓷作为基板10。

另外,作为在基板10上形成的电极膜11及第1电极膜31、第2电极膜32,已在使用钛膜的实施例以作了说明。可是,作为电极膜11及第1电极膜31、第2电极膜32使用的钛膜如果是不溶于电解液的材料,则可改为其它金属膜材料。这时可用金(Au)膜、白金膜、Pd膜、Ta膜等代替钛膜。

另外,在以上第1至第12实施例中,作为配线电极25,已在使用金(Au)膜的实施例中作了说明。

可是,作为配线电极25不仅可使用金(Au)膜,而且还可使用Cu膜、Al膜、Ni膜、Fe膜等。

作为该配线电极25的形成方法,已在通过被膜的形成、光刻处理和腐蚀处理而形成图形的实施例中作了说明,可是,也可使用规定的掩模材料,将不需要形成电极的部分盖住,用蒸镀法在全部表面上形成金属膜材料后,将金属掩模除去,形成电极图形的这种所谓掩模蒸镀法。

再者,作为配线电极25的形成方法,可以采用印刷法或将形成了电极图形的膜贴在另一板状材料的表面上的形成方法。

另外,作为对第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的材料进行电镀处理时的感光性树脂 12,使用的是感光性的干膜,但除了该干膜以外,也可使用感光性聚酰亚胺作为感光性树脂。

另外,如果第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的厚度尺寸取  $10\ \mu\text{m}$  左右,则可使用橡胶类光敏胶或硅酸类的光敏胶等作为对热电材料进行电镀处理时的感光性树脂。

另外,作为热固型树脂 16,已在使用聚酰亚胺的实施例中说明过,但除了聚酰亚胺以外,作为热固型树脂还可使用环氧类粘接剂或丙烯酸树脂。

作为该热固型树脂 16 的形成方法,不仅可采用旋转涂胶法,而且还可采用喷涂法或滚动涂胶法、或者通过粘贴薄膜等步骤来形成。

另外,作为绝热板 18 是采用玻璃板,但也可将陶瓷板或硬质塑料板等导热性不好、不易变形的薄板作为绝热板 18 使用。

另外,在热电材料方面,n 型半导体采用 BiTeSe 合金,p 型半导体采用 BiTeSb 合金,但也可不使 Se 或 Sb 混合,通过改变 Bi 和 Te 的浓度比,制成 n 型半导体和 p 型半导体。

另外,如果是可以通过电镀形成的材料,则作为第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17,还可使用上述物质以外的热电材料。

### [第 13 实施例]

其次,用图 37 至图 45 说明本发明的第 13 实施例的温差发电装置的制造步骤。

首先,如图 37 所示,基板 10 采用铜板,用真空蒸镀法在基板 10 的全部表面上形成厚度为  $500\text{nm}$  的钛(Ti),从而形成电极膜 11。

由该钛膜构成的电极膜 11 具有在后文所述的步骤中保护基板 10 即铜板不受电镀液的侵蚀的作用。

此后,作为感光性树脂 12,用涂胶辊在电极膜 10 上形成 2 层厚度为  $50\ \mu\text{m}$  的感光性干膜,感光性树脂 12 的合计厚度为  $100\ \mu\text{m}$ 。

然后,利用光掩模,用光照射由干膜构成的感光性树脂 12,使其感光,再只将未曝光的部分溶解除去,通过采用这种所谓曝光处理和显象处理的光刻技术,形成如图 1 所示的带状图形,从而形成具有第 1 带状图形的感光性树脂

12a。

具有第1带状图形的感光性树脂12a在电极膜11的表面上形成开口部即用光刻技术进行溶解处理的部分、以及未溶解的非开口部分。

这里,第1带状的图形形状如图44所示,感光性树脂12a的开口部的宽度 $W_a$ 比非开口部的宽度 $W_b$ 宽,开口部的宽度 $W_a$ 为 $150\ \mu\text{m}$ ,非开口部的宽度 $W_b$ 为 $50\ \mu\text{m}$ 。

这时如图37所示,使感光性树脂12形成图形后,如图38所示,利用旋转涂胶法,在基板10的背面的全部表面上形成聚四氟乙烯类的高分子膜19。

该基板10的背面的聚四氟乙烯类的高分子膜19是为了在后续的处理步骤中,防止在基板10的背面形成电镀膜而形成的。

接着,如图39所示,用电镀法在该感光性树脂12a的开口部13内,形成由第1热电材料构成的第1热电体15。

该第1热电体15的材料采用n型半导体BiTeSe合金。

作为电镀电解液,使用含有 $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{TeO}_2$ 和 $\text{SeO}_2$ 的硝酸溶液。将电极膜11用作阴极,将Pt电极用作阳极,若将1V电压加在两电极之间,便在感光性树脂12a的开口部13内的两电极膜11上析出BiTeSe合金。

进行该电镀处理时,基板10的背面受到高分子膜的保护。因此,能只在感光性树脂12a的开口部13内析出第1热电体15。

在电镀过程中,析出量由根据电解时的消耗电流计算的电荷量决定。因此,通过测定电荷量,能容易地控制第1热电体15达到规定的厚度。

这里,设定第1热电体15的厚度为开始形成图形的感光性树脂12a的厚度的一半,即厚度为 $50\ \mu\text{m}$ 。

另外,通过改变电镀电解液中的Bi、Te和Se的离子浓度时,能改变第1热电体15的合金成分,通过设定这些条件,能选择具有必要的输出电压或电阻值的材料。结果,形成图39所示的第1热电结构体41。

再通过进行与上述的第1热电结构体41的制造方法大致相同的处理步骤,能形成图40所示的第2热电结构体42。

以下,以与第1热电结构体41的形成方法不同的处理方法为中心,说明第2热电结构体42的形成方法。

有关第2热电结构体42的形成方法,直到形成具有带状图形的感光性树脂或高分子膜的步骤为止,与第1热电结构体41的形成方法即用图37、图38及图44说明过的处理步骤相同。

形成第2热电结构体42时用的感光性树脂12b的图形形状,即第2带状图形,这里使用了第1热电结构体41的形成方法,形成具有与图38及图44所示的第1带状图形12a相同的开口部宽度 $W_a$ 、非开口部宽度 $W_b$ 和厚度。

这样,通过使感光性树脂12b的第2带状图形的尺寸与第1带状图形的尺寸相同,能使形成第1热电结构体41和第2热电结构体42所需要的部件通用。结果能提高温差发电装置的制造效率。

而且,通过使感光性树脂12b的第2带状图形与感光性树脂12a的第1带状图形相同,如后文所述,能使第1热电结构体41和第2热电结构体42按形状准确地嵌合,所以在以下的步骤中能无故障地高效率地制造温差发电装置。

第2热电结构体42的形成方法与上述第1热电结构体41的形成方法不同之处在于第2热电体17的热电材料的电镀步骤。以下说明该第2热电体17电镀处理步骤。

如图40所示,在与图38所示相同的步骤结束后,用电镀法在具有第2带状的图形的感光性树脂12b的开口部13b处形成由第2热电材料构成的第2热电体17。该第2热电体17的材料采用p型半导体BiTeSb合金。

作为电镀电解液,使用含有 $\text{Bi}(\text{NO}_3)$ 、 $\text{TeO}_2$ 和 $\text{SbCl}_3$ 的硝酸溶液。将电极膜11用作阴极,将白金(Pt)电极用作阳极,若将1V电压加在两电极之间,就能在感光性树脂12b的开口部13b内析出由BiTeSb合金构成的第2热电体17。

这时,由于基板10的背面受到高分子膜19的保护,因此能只在感光性树脂12b的开口部13b内析出第2热电体17。第2热电体17的膜厚用反应电荷量进行控制,使其为感光性树脂12b的厚度的一半,即使膜厚达到50  $\mu\text{m}$ 。

另外,通过改变电镀电解液中的Bi、Te和Se的离子浓度,能改变第2

热电体 17 的合金的成分,这样进行控制,即通过设定这些条件,以便具有必要的输出电压或电阻值。

通过以上处理步骤,能形成在基板 10 上形成了第 2 热电体 17 的第 2 热电结构体 42。

然后,如图 41 所示,将第 1 热电结构体 41 和第 2 热电结构体 42 朝向一组一组地形成了感光性树脂 12a、12b 的面,用由环氧类粘接剂构成的 43 粘接剂粘接起来。

这时,将第 1 热电结构体 41 上的感光性树脂 12a 的非开口部粘接嵌合在第 2 热电体 17 的上部位置。

如图 41 所示,通过粘接,第 2 热电结构体 42 上的感光性树脂 12b 的非开口部也嵌合在第 1 热电体 15 的上部位置。其结果是第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的相对位置被隔开一定的间隔,容易进行以后的热电体的配线步骤。

另外,由图 41 可知,由于第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 互相不接触,所以在以下的步骤中,直至进行配线,各热电体 15、17 一直处于电绝缘状态。

将第 1 热电结构体 41 和第 2 热电结构体 42 这样粘接后,用甲苯将基板 10 背面的高分子膜 19 剥离除去。然后,在使第 1 热电结构体 41 和第 2 热电结构体 42 呈一体的状态下,且在温度为 350℃ 的氮气气氛下,进行 1 小时的热处理。

在该氮气气氛下进行热处理,是为了使第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 的合金成分均匀、提高温差发电元件的输出功率。

这时在氮气气氛下进行的热处理是在高温下进行的,但在进行图 37 所示的感光性树脂 12 的图形形成处理时,如果以足够的光量对感光性树脂 12 进行感光处理,则形成图形后的感光性树脂 12a、12b 产生的热收缩等变形很小,在实用上没有问题。

按照需要的尺寸,将第 1 热电结构体 41 和第 2 热电结构体 42 这样构成一个整体的元件切断。

经过该切断处理后,如果元件断面的表面粗糙度大,或者由于粘接材料 45 的不足使得结合部分产生空隙,而对后继的配线步骤有影响时,可采用研

磨法等,对其表面进行研磨即可。

特别是当由于粘接剂 43 的不足使得结合部分产生空隙时,将环氧树脂等绝缘树脂填充到结合部的间隙内之后,可用研磨法对元件断表面进行研磨。

然后,整个元件浸渍在硝酸溶液中,将基板 10 的铜溶解除出,然后,再用氢氟酸溶液将电极膜 11 即钛溶解除去。

进行该溶解处理时,第 1 热电体 15、第 2 热电体 17、粘接剂 43 和感光性树脂 12a、12b 不溶于硝酸和氢氟酸,所以被保留下来。

其次,用真空蒸镀法或溅射法、或者无电镀法,在元件断面的全部表面上形成金(Au)膜。然后,利用光刻技术使该金(Au)膜形成图形,通过形成图 42 所示的配线电极 45,获得复合热电结构体 44。

该配线电极 45 将在相邻断面上形成的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 连接起来,形成热电偶 50。

如上所述,这时由于复合热电结构体 44 内的热电体以一定的间隔配置,所以可用该配线电极 45 无误地对热电体一并地进行配线。

接着,如图 43 所示,在多个复合热电结构体 44 中,一个复合热电结构体的第 1 热电体 15 和另一个复合热电结构体的第 2 热电体 17(参照图 41)通过由丙烯酸树脂构成的平坦的板状绝缘体 51,互相交替地重叠,并用环氧类粘接剂粘接。

该绝缘体 51 使第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17(参照图 41)之间电绝缘,且具有增加温差发电装置整体的机械强度的作用。这里,绝缘体 51 的厚度为  $50\ \mu\text{m}$ 。

接着,如图 45 所示,在各复合热电结构体 44 各自的一端断面上,用导电性粘接剂形成元件端配线 52。该元件端配线 52 也可使用利用引线接合法形成的导线。

该元件端配线 52 通过连接复合热电结构体 44 内的热电体 15、17 的端部之间而将热电偶 50 串联连接,能获得温差发电装置。

这里,与上述步骤中热电体的配线中形成配线电极 45 所需要的精度相比较,元件端配线 52 的配线可粗略一些,该元件端配线 52 的配线容易进行。

在以上说明的第 13 实施例的温差发电装置的制造方法中,用光刻形成的感光性树脂 12 的干膜可以按微米数量级的精度形成图形。

而且,沿形成了图形的感光性树脂 12a、12b 电镀形成的第 1 热电体 15 和第 2 热电体 17 也一样,可以按微米数量级的精度形成。

这与现有的机械加工法或用网板印刷涂敷的厚膜相比较,精度非常高。另外,用电镀法形成的热电体容易进行厚度控制和成分控制,只是溶解原材料的预处理,现有的方法比较简单。

另外,在以上说明的温差发电装置的制造方法中,包括光刻步骤、电镀步骤、被膜形成步骤及蚀刻步骤,都能进行批量处理。因此具有一次能形成多个元件的优点。

如上所述,用上述方法制造的温差发电元件的热电体的宽度为  $150\ \mu\text{m}$ ,间隔为  $50\ \mu\text{m}$ 。这时,还包含绝缘体 51 的厚度  $150\ \mu\text{m}$ 。

假定基板 10 的宽度为  $1\text{cm}$ ,重叠后的总体厚度为  $7.5\text{cm}$ ,在基板 10 上能形成的热电偶 50 的个数为 2500 对。

如果该温差发电装置中温差达到  $2\ ^\circ\text{C}$ ,则能获得  $2\text{V}$  的断路电压,该输出电压足以驱动以手表为代表的携带式电子机器。

假定该温差发电装置的长度为  $2\text{mm}$ ,则内阻约为  $13\text{k}\ \Omega$ ,作为电子机器用,其数量级足够了。

在该实施例中,作为基板 10 的材料是使用铜板,但也可使用蚀刻时不腐蚀热电材料、干膜和聚酰亚胺而能溶解的材料以外的材料。

如果用金属材料作为基板 10 的材料,则可考虑铁板、镍板、锌板、铝板、黄铜板等。另外,还可使用玻璃板或矾土等制的陶瓷作为基板 10。

在基板 10 上形成的由钛膜构成的电极膜 11 除钛膜以外,也可改用不溶于电解液的材料的其他金属膜。

作为该电极膜 11 的材料,用金(Au)膜、白金(Pt)膜、钯(Pd)膜、钽(Ta)膜等代替钛膜也是有效的。

作为配线电极 45 的材料,可采用铜(Cu)膜、铝(Al)膜、镍(Ni)膜、铁(Fe)膜等制作配线电极 45。

另外,配线电极 45 的形成方法,也可以采用印刷法或将形成了电极图形

的膜貼在另一板狀材料的表面上的形成方法等。

另外,元件端配線 52 的形成方法,也可以採用真空蒸鍍法或濺射法或印刷法形成金屬膜,或者將形成了電極圖形的膜貼在另一板狀材料的表面上的方法等。

另外,在本發明的實施例中,電鍍熱電材料時的結構材料用的是感光性的干膜,但除此之外,還可使用感光性聚酰亞胺等。另外,電鍍膜的厚度若為  $10\ \mu\text{m}$  的話,則可使用象膠類光敏膠或矽酸類光敏膠等。

另外,作為絕緣體 51,除了以上說明的丙烯酸樹脂外,也可使用具有電絕緣性能、且導熱率低、容易維持熱電偶中產生的溫差的材料。作為絕緣體 51,可使用環氧樹脂。

在本實施例中,將熱電體的膜厚設定為感光性樹脂的膜厚的一半,但第 1 熱電結構體 41 和第 2 熱電結構體 42 配合時如果能不產生偏移,則各熱電體的膜厚可在小於感光性樹脂的膜厚範圍內選擇。

如果採用本發明的溫差發電裝置的製造方法,則能容易地製造高精度的超小型且能獲得充分的輸出電壓的溫差發電裝置。

因此,作為手表之類的極小的攜帶用電子機器的電源,可廣泛地應用溫差發電裝置。

说明书附图

图 1

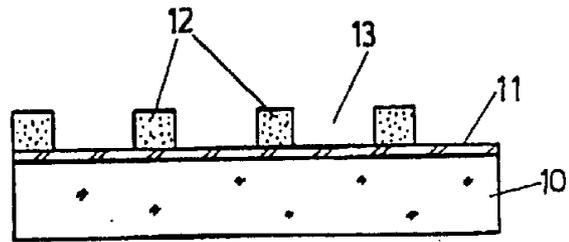


图 2

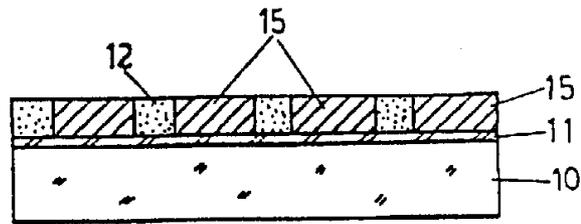


图 3

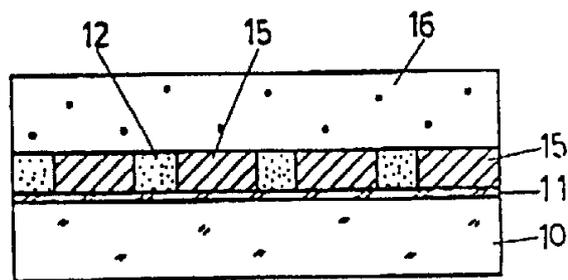


图 4

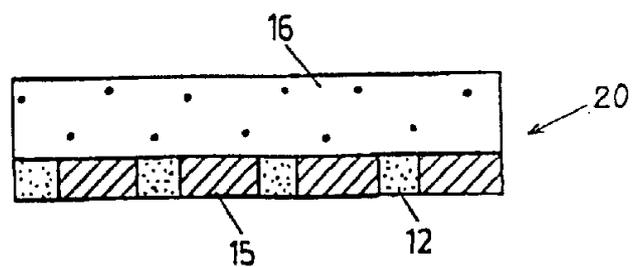


图 5

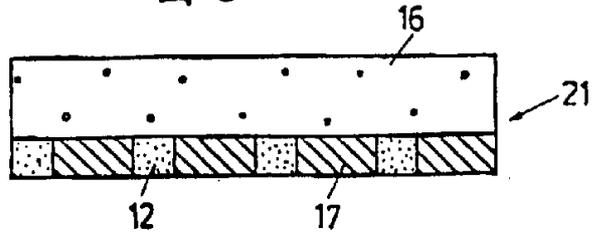


图 6

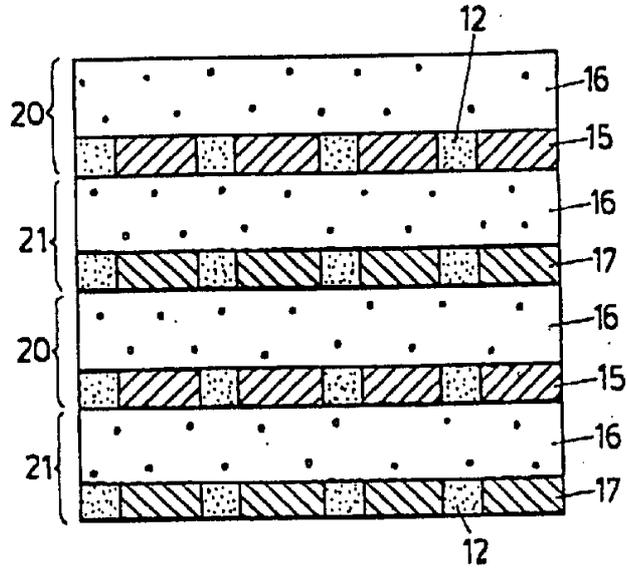


图 7

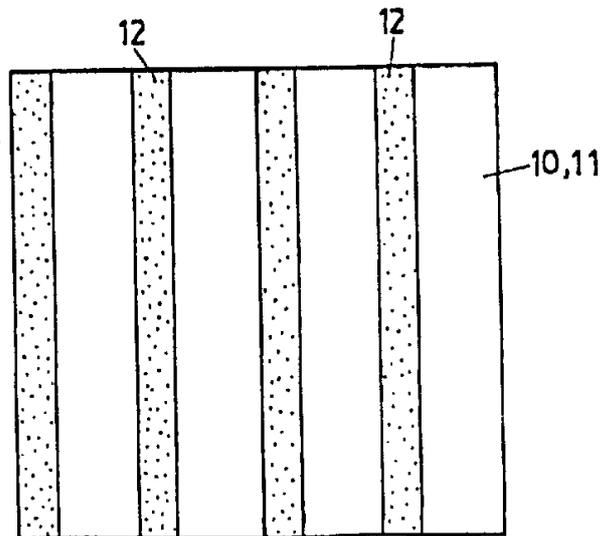


图 8

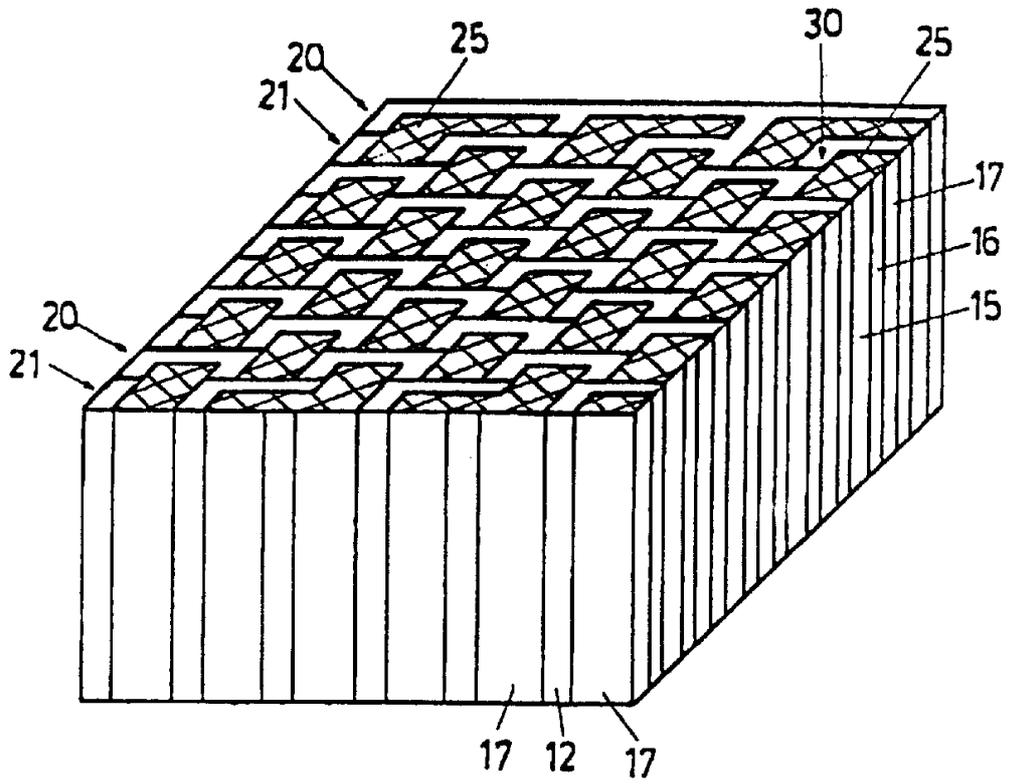


图 9

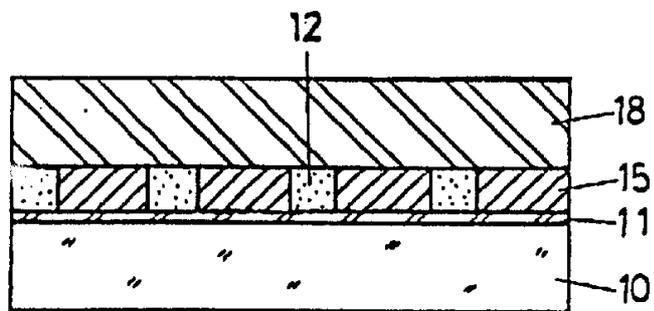


图 10

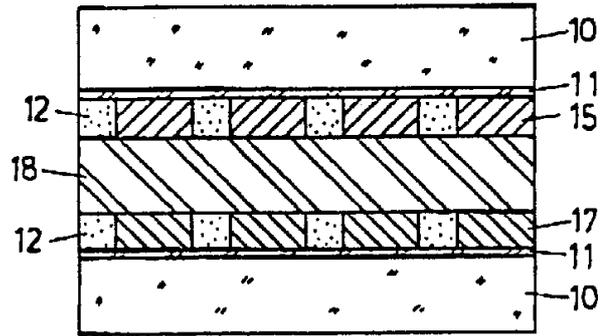


图 11

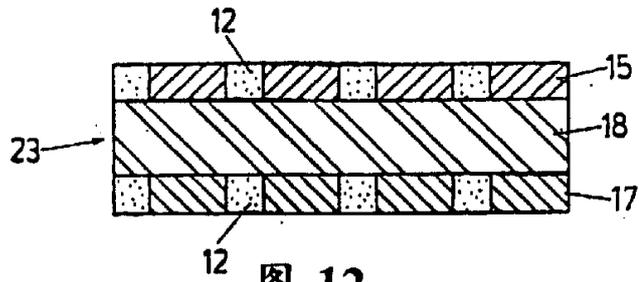


图 12

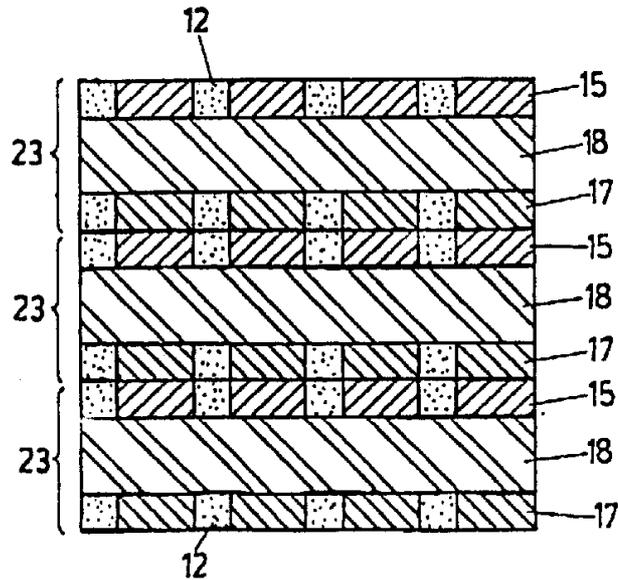


图 13

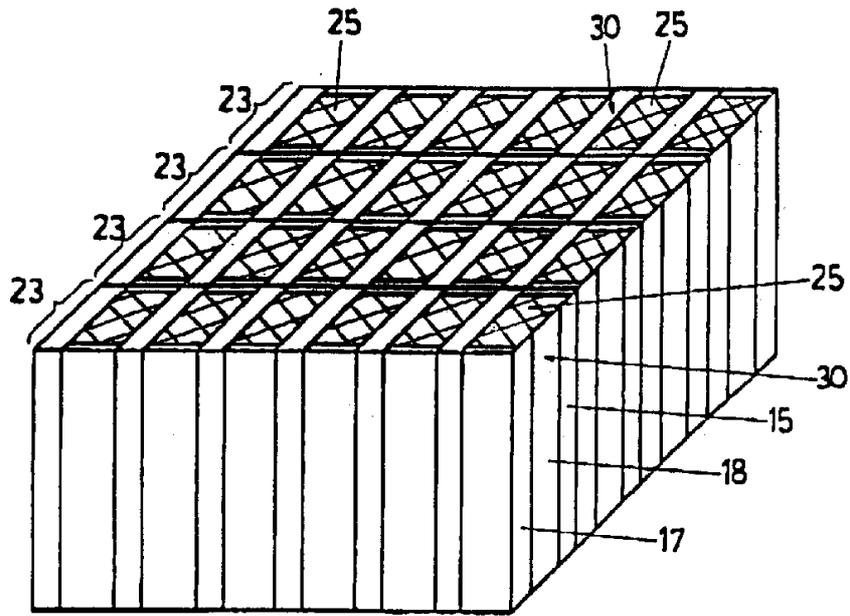


图 14

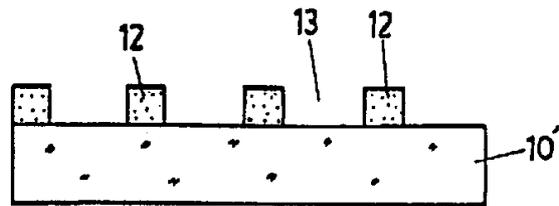


图 15

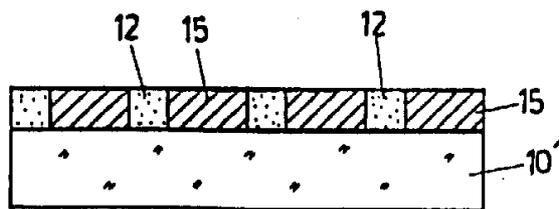


图 16

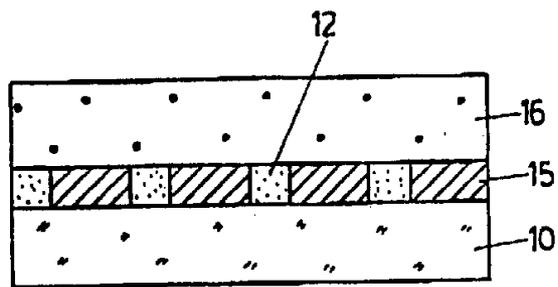


图 17

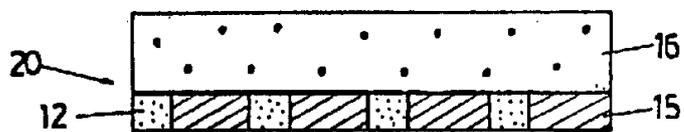


图 18

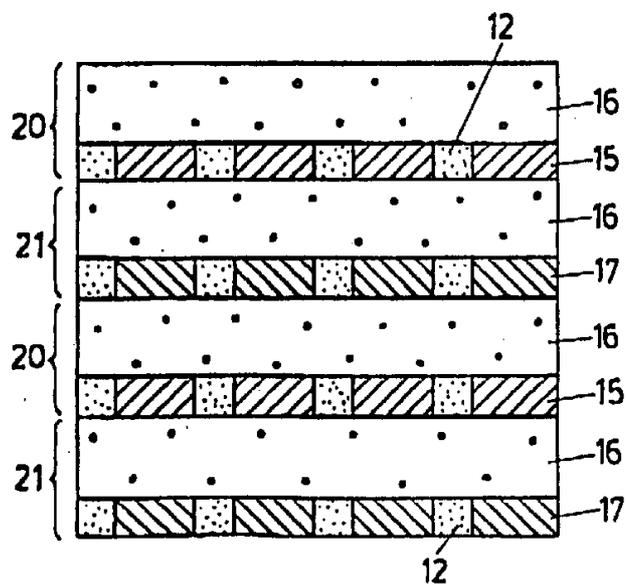


图 19

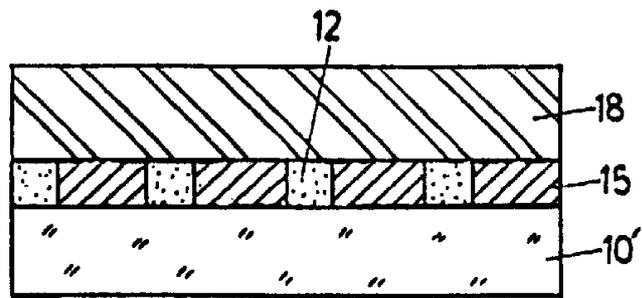


图 20

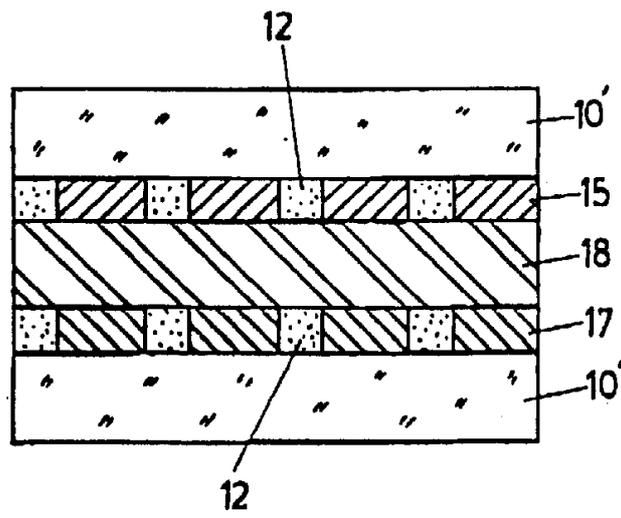


图 21

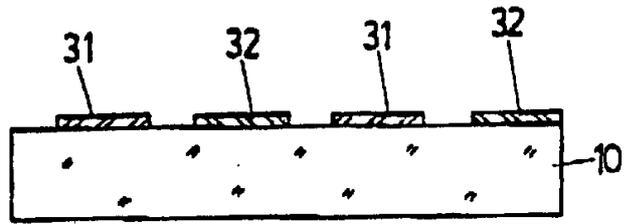


图 22

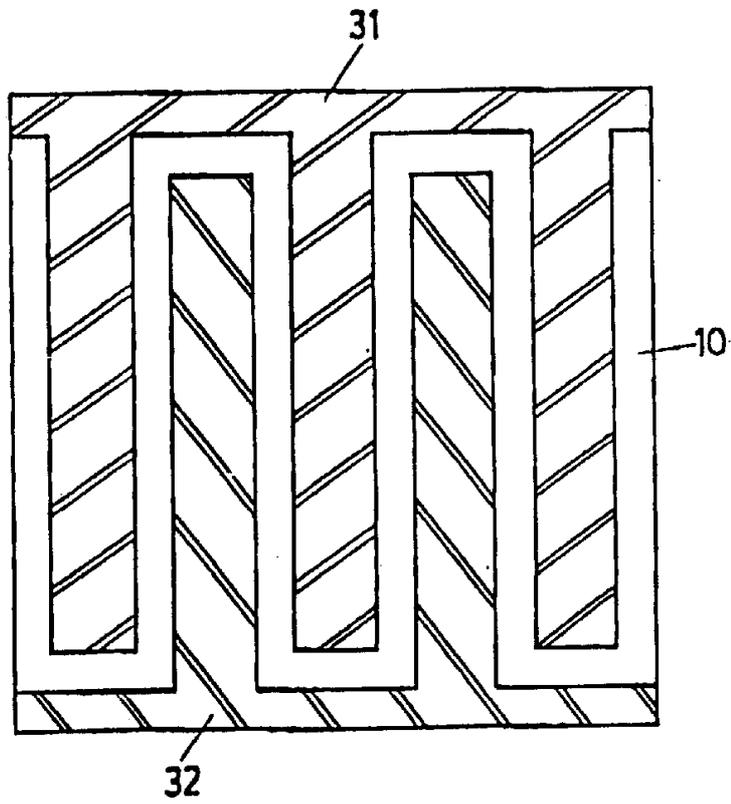


图 23

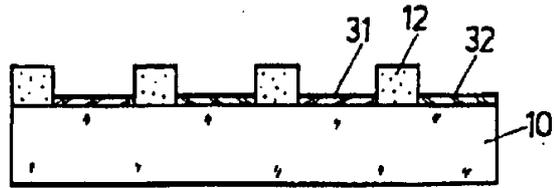


图 24

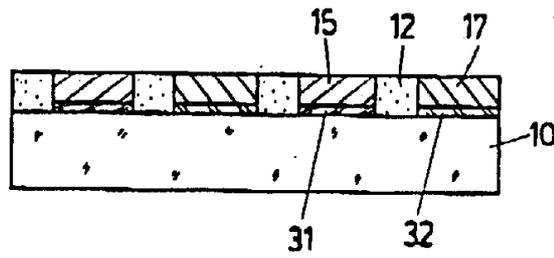


图 25

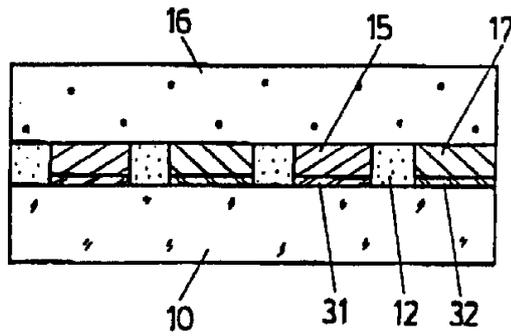


图 26

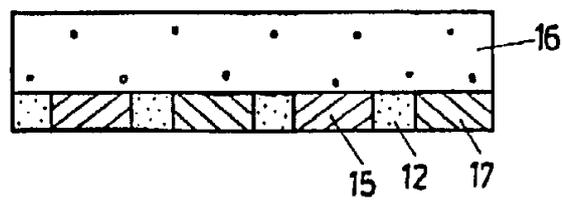


图 27

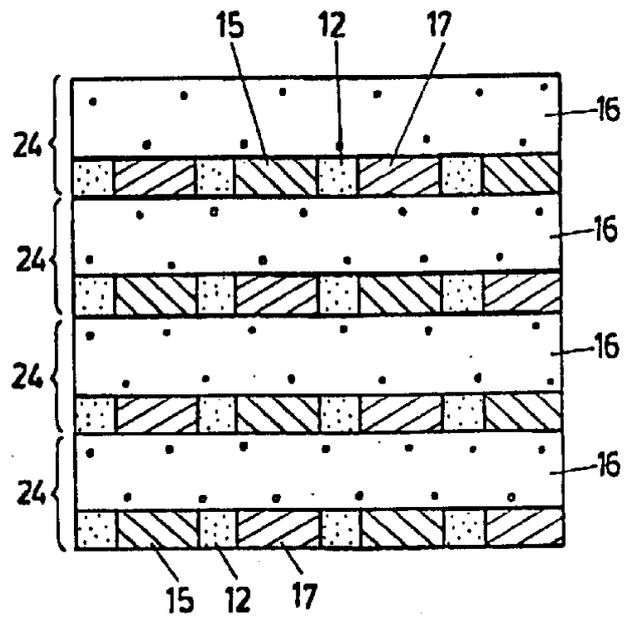


图 28

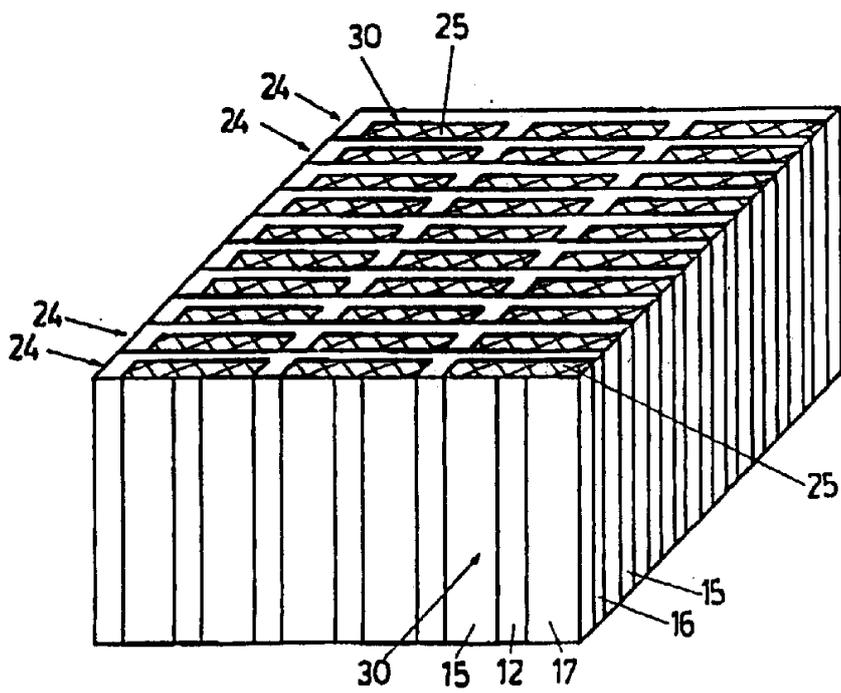


图 29

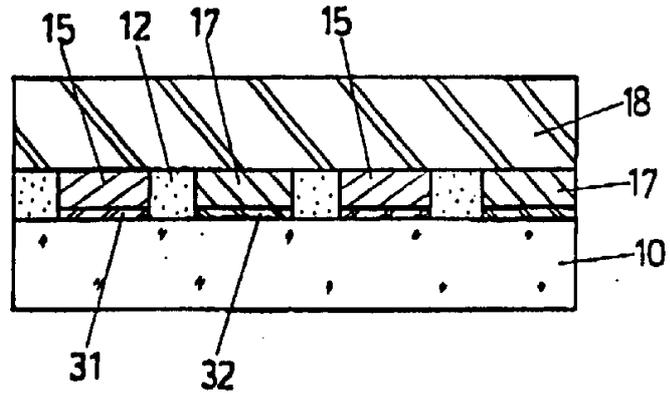


图 30

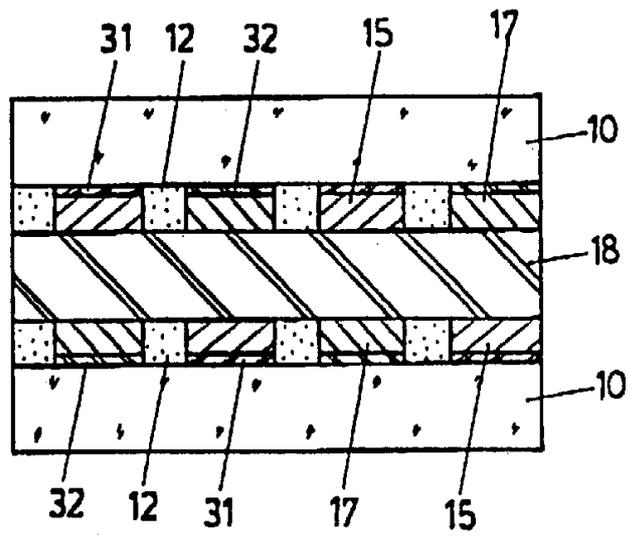


图 31

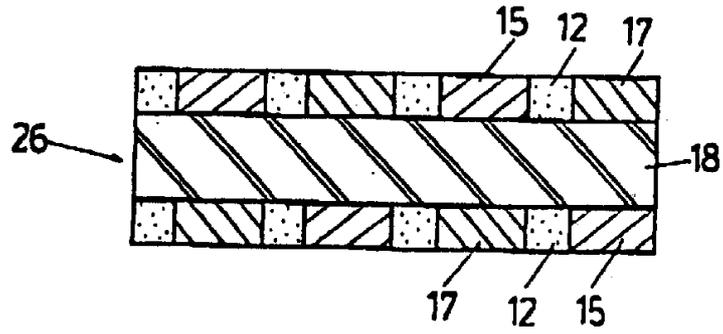


图 32

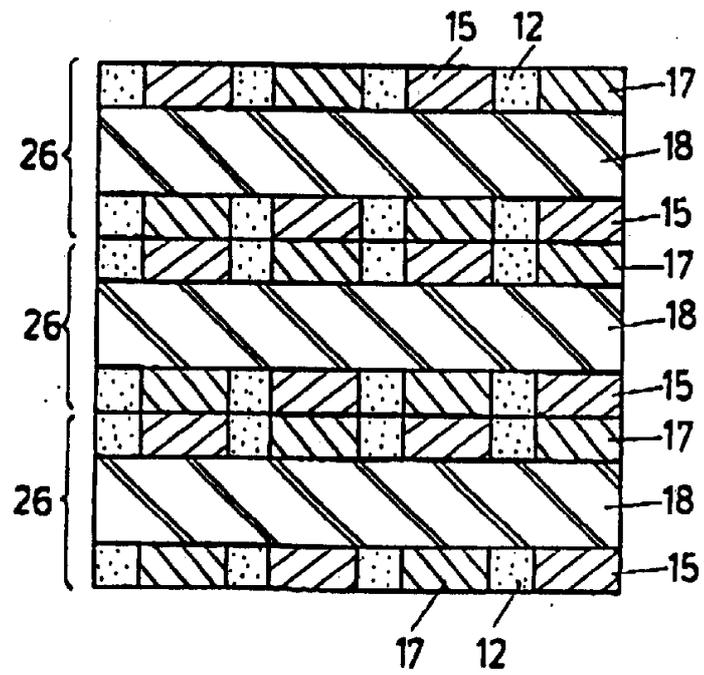


图 33

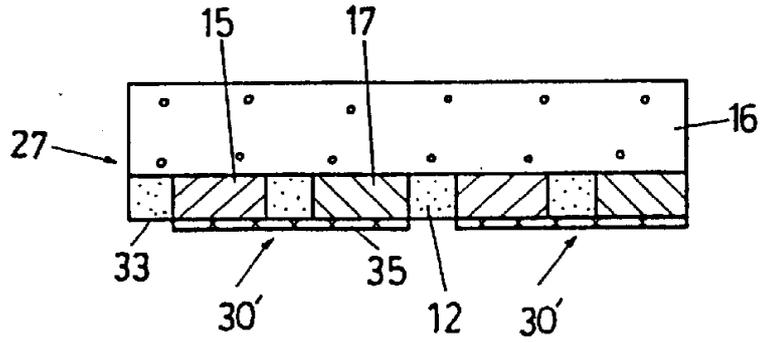


图 34

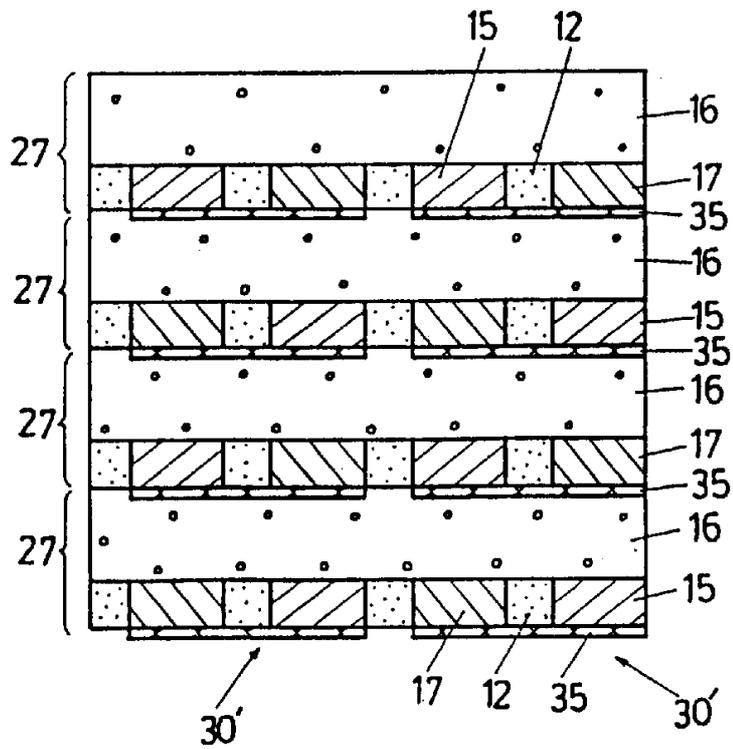


图 35

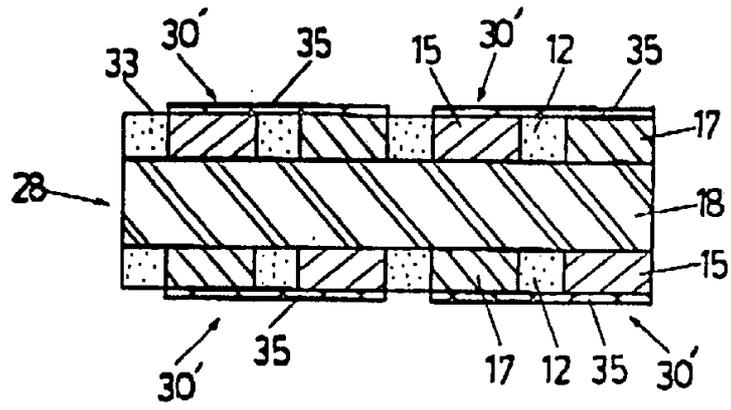


图 36

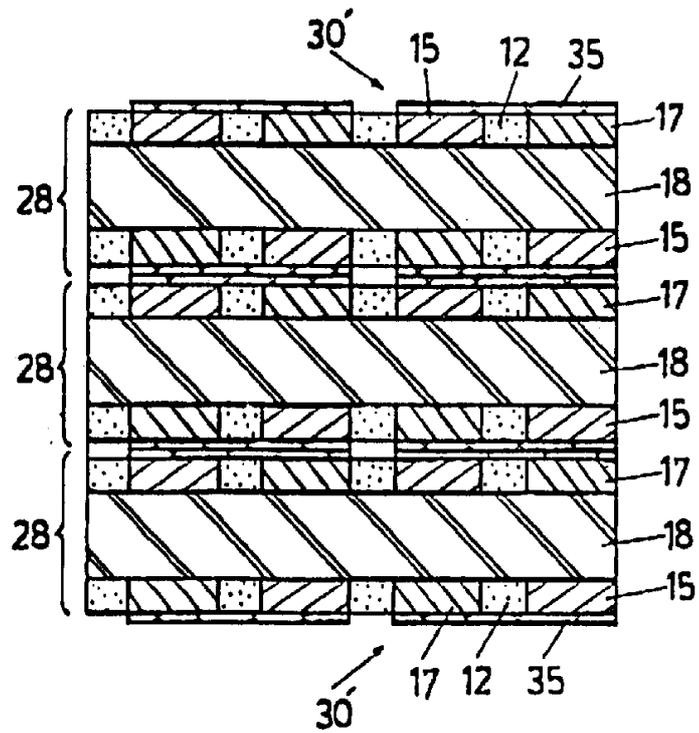


图 37

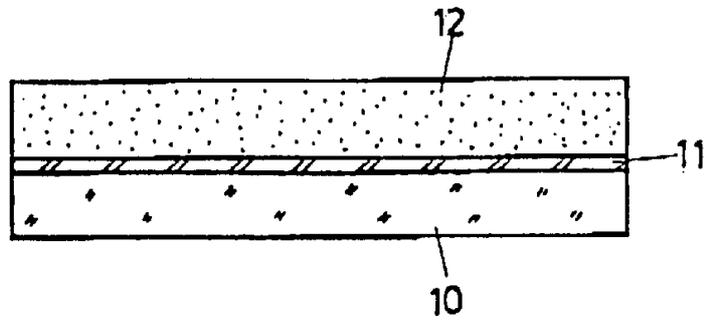


图 38

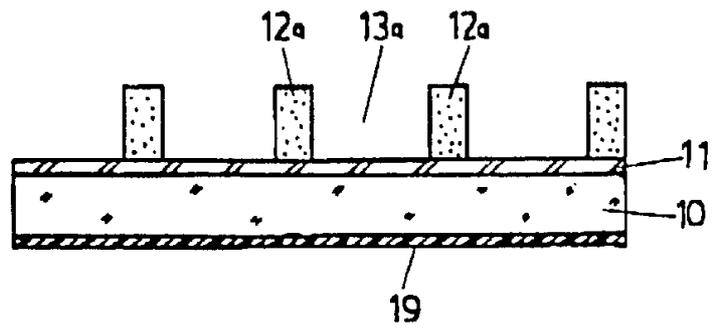


图 39

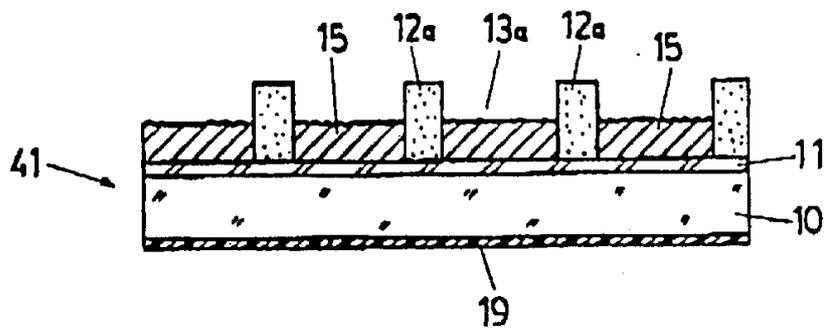


图 40

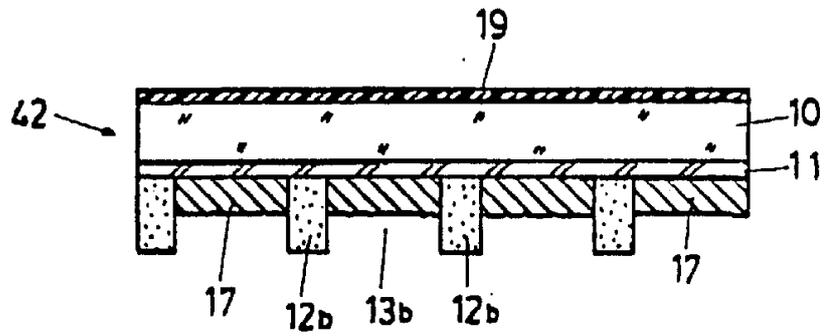


图 41

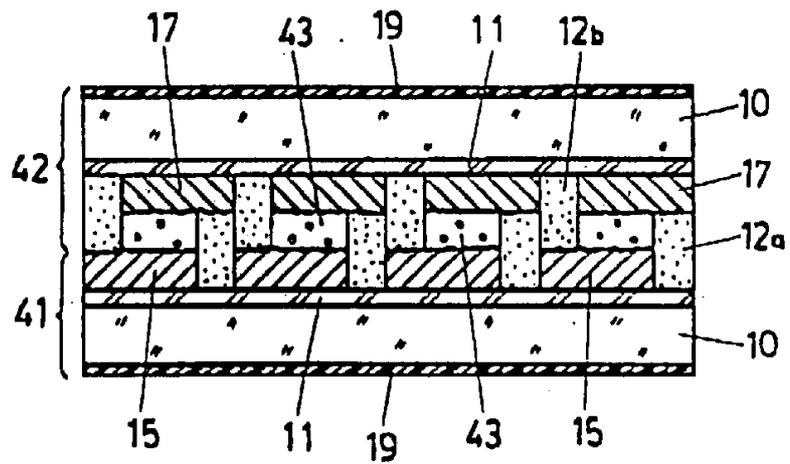


图 42

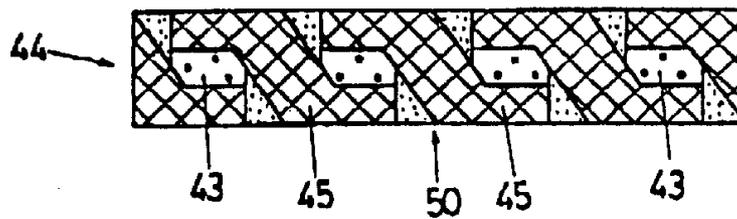


图 43

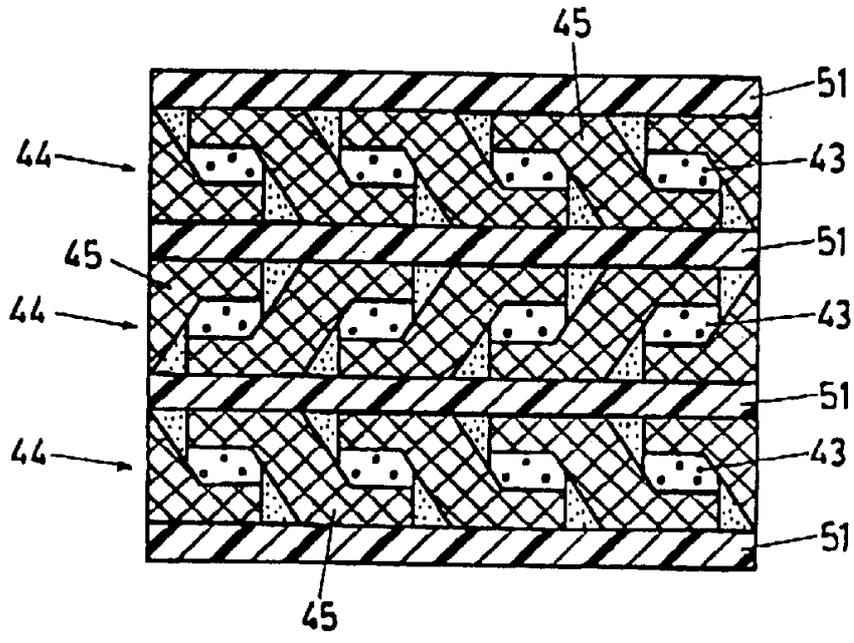


图 44

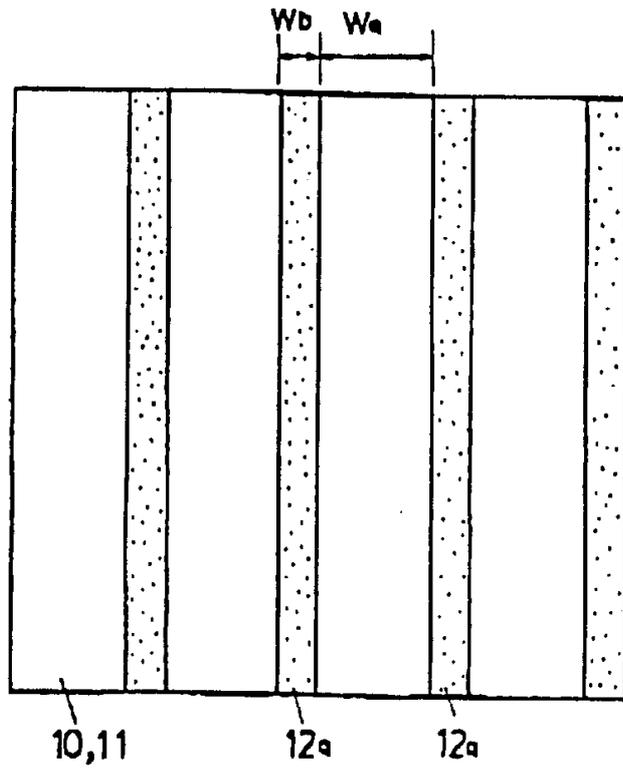


图 45

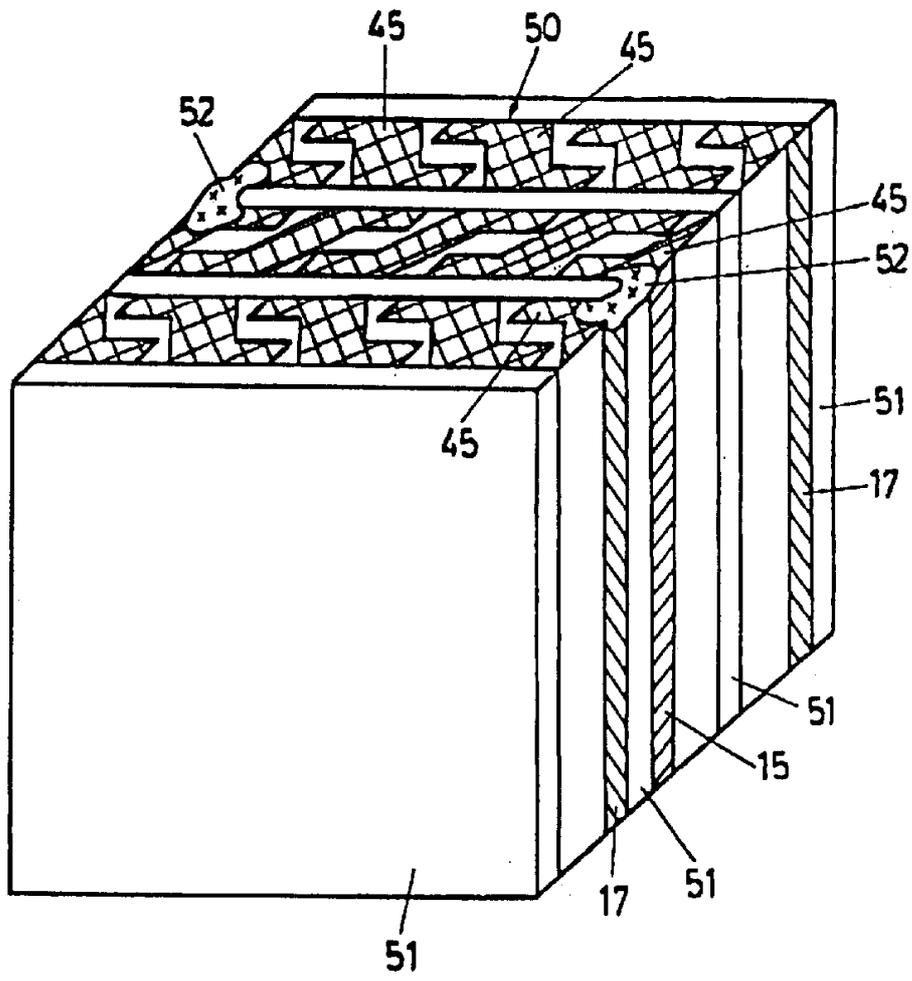


图 46

