(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118434250 A
(43)申请公布日 2024.08.02

(21)申请号 202410510951.7
(22)申请日 2019.01.22
(30)优先权数据
10-2018-0008423 2018.01.23 KR
(62)分案原申请数据
201980009569.5 2019.01.22
(71)申请人 LG 伊诺特有限公司
地址 韩国
(72)发明人 卢名来 李钟旼 赵容祥
(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司 11219
专利代理师 达小丽 夏凯
(51)Int.Cl.
H10N 10/17(2023.01)
H10N 10/13(2023.01)
H10N 10/80(2023.01)
H10N 10/01(2023.01)

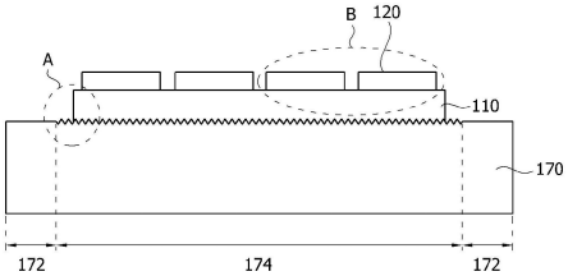
权利要求书1页 说明书14页 附图8页

(54)发明名称

热电元件及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种热电元件及其制造方法。根据本发明的实施例的热电元件包括:第一金属基板;设置在第一金属基板上并与第一金属基板直接接触的第一树脂层;设置在第一树脂层上的多个第一电极;设置在多个第一电极上的多个P型热电腿和多个N型热电腿;设置在多个P型热电腿和多个N型热电腿上的多个第二电极;设置在多个第二电极上的第二树脂层;以及设置在第二树脂层上的第二金属基板,其中面对第一树脂层的第一金属基板的表面包括第一区域和设置在第一区域内的第二区域,其中第二区域的表面粗糙度大于第一区域的表面粗糙度,其中第一树脂层设置在第二区域上。



CN 118434250 A

1.一种热电元件,包括:

第一金属基板;

第一树脂层,所述第一树脂层被设置在所述第一金属基板上;

第三树脂层,所述第三树脂层被设置在所述第一金属基板和所述第一树脂层之间;

多个第一电极,所述多个第一电极被设置在所述第一树脂层上;

多个热电腿,所述多个热电腿被设置在所述多个第一电极上;

多个第二电极,所述多个第二电极被设置在所述多个热电腿上;

第二树脂层,所述第二树脂层被设置在所述多个第二电极上;以及

第二金属基板,所述第二金属基板被设置在所述第二树脂层上,

其中,所述第一金属基板的宽度大于所述第二金属基板的宽度,以及

其中,所述第三树脂层和所述第一金属基板之间的接触面积大于所述第三树脂层和所述第一树脂层之间的接触面积。

2.根据权利要求1所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层包括环氧树脂组合物,并且所述第三树脂层包括与所述第一树脂层中包括的所述环氧树脂组合物相同的环氧树脂组合物。

3.根据权利要求1所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层和所述第三树脂层中的至少一个包括环氧树脂和无机填料。

4.根据权利要求1所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层的厚度与所述第三树脂层的厚度不同。

5.根据权利要求4所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层的厚度比所述第三树脂层的厚度厚。

6.根据权利要求1所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层和所述第三树脂层中的每个的面积小于所述第一金属基板的面积。

7.根据权利要求6所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层和所述第三树脂层被设置在与所述第一金属基板的边缘隔开预定距离的区域中。

8.根据权利要求7所述的热电元件,进一步包括密封构件,所述密封构件被设置在所述第一金属基板和所述第二金属基板之间,

其中,所述密封构件被设置在距所述第一金属基板上的所述第一树脂层的侧表面和所述第三树脂层的侧表面的预定距离处。

9.根据权利要求1所述的热电元件,

其中,所述第一树脂层的体积、厚度和面积中的至少一个与所述第二树脂层的体积、厚度和面积中的至少一个不同。

热电元件及其制造方法

[0001] 本申请是2020年7月22日提交的申请号为201980009569.5(PCT/KR2019/000893)、申请日为2019年1月22日、标题为“热电元件及其制造方法”的专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及热电元件,尤其涉及热电元件的结合结构。

背景技术

[0003] 热电现象是由于材料中的电子和空穴的运动而发生的现象并且是指热和电之间的直接能量转换。

[0004] 热电元件是使用热电现象的元件的通用术语,并且具有在金属电极之间接合P型热电材料和N型热电材料以形成PN结对的结构。

[0005] 可以将热电元件分为利用根据温度变化的电阻变化的元件、利用由于温度差而产生电动势的塞贝克效应(Seebeck effect)的元件以及利用由于电流而发生吸热或发热的珀尔帖效应(Peltier effect)的元件。

[0006] 热电元件被不同地应用于家用电器、电子部件、通信部件等。例如,热电元件可以应用于冷却设备、加热设备、发电设备等。因此,对热电元件的热电性能的需求逐渐增加。

[0007] 该热电元件包括基板、电极和热电腿,其中多个热电腿以阵列的形式设置在上基板和下基板之间,多个上电极设置在上基板和多个热电腿之间,以及多个下电极设置在多个热电腿和下基板之间。

[0008] 通常,热电元件可以设置在金属支架上。当热电元件中包括的上基板和下基板是陶瓷基板时,由于热电元件和金属支架之间的界面处的热阻,可能发生热损失。

发明内容

[0009] 技术问题

[0010] 本发明旨在提供一种热电元件的结合结构。

[0011] 技术解决方案

[0012] 本发明的一个方面提供一种热电元件,该热电元件包括第一金属基板、设置在第一金属基板上并且与第一金属基板直接接触的第一树脂层、设置在第一树脂层上的多个第一电极、设置在多个第一电极上的多个P型热电腿和多个N型热电腿、设置在多个P型热电腿和多个N型热电腿上的多个第二电极、设置在多个第二电极上的第二树脂层;以及设置在第二树脂层上的第二金属基板,其中面对第一树脂层的第一金属基板的表面包括第一区域和设置在第一区域中的第二区域,第二区域的表面粗糙度大于第一区域的表面粗糙度,以及第一树脂层设置在第二区域上。

[0013] 第一树脂层可以包括环氧树脂和无机填料(inorganic filler),无机填料可以包括第一无机填料和第二无机填料,以及第一无机填料的颗粒尺寸(D50)可以大于第二无机填料的颗粒尺寸(D50)。

[0014] 第二区域的表面粗糙度可以大于第一无机填料的颗粒尺寸(D50)并且小于第二无机填料的颗粒尺寸(D50)。

[0015] 第二区域的表面粗糙度可以为第一无机填料的颗粒尺寸(D50)的1.05至1.5倍。

[0016] 第二区域的表面粗糙度可以为第二无机填料的颗粒尺寸(D50)的0.04至0.15倍。

[0017] 第二区域的表面粗糙度可以在10μm至50μm的范围内,第一无机填料的颗粒尺寸(D50)可以在10μm至30μm的范围内,以及第二无机填料的颗粒尺寸(D50)可以在250μm至350μm的范围内。

[0018] 第一树脂层可以包括环氧树脂和无机填料,并且由于第二区域的表面粗糙度而形成的凹槽中的环氧树脂和无机填料的含量可以不同于第一金属基板和多个第一电极之间的中间区域中的环氧树脂和无机填料的含量。

[0019] 可以将环氧树脂的一部分和第一无机填料的一部分设置在由于第二区域的表面粗糙度而形成的凹槽中的至少一些中。

[0020] 面对第一树脂层的第一金属基板的表面可以进一步包括设置在第二区域中的第三区域,第一树脂层可以设置在第三区域以及第二区域的一部分上,以及第二区域的表面粗糙度可以大于第三区域的表面粗糙度。

[0021] 热电元件可以进一步包括在第一金属基板和第一树脂层之间设置的粘合层,并且粘合层的一部分可以被设置在由于第二区域的表面粗糙度而形成的凹槽中的至少一些中。

[0022] 本发明的另一个方面提供一种热电元件,该热电元件包括第一金属基板、设置在第一金属基板上的第一树脂层、设置在第一树脂层上的多个第一电极、设置在多个第一电极上的多个P型热电腿和多个N型热电腿、设置在多个P型热电腿和多个N型热电腿上的多个第二电极、设置在多个第二电极上的第二树脂层、设置在第二树脂层上的第二金属基板以及设置在第一金属基板和第二金属基板之间的密封部,其中面对第一树脂层的第一金属基板的表面包括第一区域和设置在第一区域中的第二区域,密封部设置在第一区域上,以及第一树脂层设置在第二区域上。

[0023] 密封部可以包括设置在距第一树脂层的侧表面和第二树脂层的侧表面预定距离处的密封壳体和设置在密封壳体和第一区域之间的密封材料。

[0024] 第一金属基板的宽度长度可以大于第二金属基板的宽度长度。

[0025] 第一金属基板可以发射热,并且第二金属基板可以吸热。

[0026] 第一金属基板的厚度可以小于第二金属基板的厚度。

[0027] 可以将第一树脂层设置为与第一区域和第二区域之间的边界隔开预定距离。

[0028] 第一树脂层可以被形成为与第一金属基板直接接触。

[0029] 本发明的又一方面提供了一种热电元件,该热电元件包括第一金属基板、设置在第一金属基板上的第一树脂层、设置在第一树脂层上的多个第一电极、设置在多个第一电极上的多个P型热电腿和多个N型热电腿、设置在多个P型热电腿和多个N型热电腿上的多个第二电极、设置在多个第二电极上的第二树脂层;以及设置在第二树脂层上的第二金属基板,其中第一树脂层包括含有环氧树脂和无机填料的环氧树脂组合物,无机填料包括氧化铝和氮化物中的至少一个,并且以环氧树脂组合物的68至88vol%的数量来包括无机填料。

[0030] 氮化物被包括在无机填料的55至95wt%的数量中。

[0031] 氮化物可以包括氮化硼和氮化铝中的至少一个。

[0032] 氮化硼可以是聚结板状氮化硼的氮化硼聚结物。

[0033] 无机填料可以包括具有10μm至30μm的颗粒尺寸(D50)的氧化铝和具有250μm至350μm的颗粒尺寸(D50)的氮化硼聚结物。

[0034] 第一树脂层可以形成为与第一金属基板直接接触。

[0035] 本发明的又一方面提供了一种制造热电元件的方法,该方法包括将树脂层和金属层结合,通过蚀刻金属层形成多个电极,在包括第一区域和设置在第一区域中的第二区域的金属基板的一个表面的第二区域上形成表面粗糙度,使金属基板的第二区域和树脂层布置成彼此接触,并且热压金属基板和树脂层。

[0036] 该方法可以进一步包括在使金属基板的第二区域和树脂层布置成彼此接触之前,以非固化状态将粘合层设置在金属基板和树脂层之间。

[0037] 设置粘合层可以进一步包括以非固化状态将粘合层涂布在离型膜(release film)上,将树脂层设置在粘合层上,加压树脂层和粘合层,去除离型膜,以及将从其去除离型膜的表面设置在金属基板的第二区域上。

[0038] 树脂层可以包括环氧树脂组合物,并且粘合层可以包括与树脂层中包括的环氧树脂组合物相同的环氧树脂组合物。

[0039] 本发明的又一方面提供了一种热电元件,该热电元件包括第一树脂层、设置在第一树脂层上的多个第一电极、设置在多个第一电极上的多个P型热电腿和多个N型热电腿、设置在多个P型热电腿和多个N型热电腿上的多个第二电极、以及设置在多个第二电极上的第二树脂层,其中多个第一电极中的至少一个包括面对第一树脂层的第一表面和面对P型热电腿和N型热电腿对(pair)的第二表面,并且第一表面的宽度长度不同于第二表面的宽度长度。

[0040] 第二表面的宽度长度可以是第一表面的宽度长度的0.8至0.95倍。

[0041] 第一表面和第二表面之间的侧表面可以包括具有预定曲率的弯曲表面。

[0042] 该热电元件可以进一步包括在其上设置第一树脂层的第一金属基板以及设置在第二树脂层上的第二金属基板,其中第一树脂层可以与第一金属基板直接接触。

[0043] 本发明的有益效果

[0044] 根据本发明的实施例,可以获得具有优异的导热率、低热损失和高可靠性的热电元件。特别地,根据本发明的实施例的热电元件可以具有与金属支架的高结合强度,并且可以以简单的工艺来制造。

附图说明

[0045] 图1是根据本发明的一个实施例的热电元件的横截面图。

[0046] 图2是包括在根据本发明的一个实施例的热电元件中的金属基板的俯视图。

[0047] 图3是根据本发明的一个实施例的热电元件的金属基板的横截面图。

[0048] 图4是图3的一个区域的放大图。

[0049] 图5和图6是图3的另一区域的放大图。

[0050] 图7是包括在根据本发明的另一实施例的热电元件中的金属基板的俯视图。

[0051] 图8是包括图7所示的金属基板的热电元件的金属基板的横截面图。

[0052] 图9是根据本发明的又一实施例的热电元件的横截面图。

[0053] 图10是根据图9的热电元件的透视图。

[0054] 图11是根据图9的热电元件的分解透视图。

[0055] 图12和13示出了制造根据本发明的一个实施例的热电元件的方法。

[0056] 图14是示出将根据本发明的实施例的热电元件应用于净水器的示例的图。

[0057] 图15是示出将根据本发明的实施例的热电元件应用于冰箱的示例的图。

具体实施方式

[0058] 本发明可以以各种形式修改并且具有各种实施例,因此,其具体实施例将在附图中示出并且在详细描述中进行描述。然而,这并不旨在将本发明限于特定的实施模式,并且应当理解到,不脱离本发明的精神和技术范围的所有改变、等同物和替代物都包括在本发明中。

[0059] 将理解到,尽管在本文中可以使用术语“第一”、“第二”等来描述各种元件,但是这些元件不应当受到这些术语的限制。这些术语仅用于将一个元件与另一个元件区分开的目的。例如,在不脱离本发明的范围的情况下,第二元件可以被称为第一元件,以及类似地,第一元件也可以被称为第二元件。术语“和/或”包括多个相关列出的项目的组合或多个相关列出的项目中的任何一项。

[0060] 应当理解到,当一个元件被称为“连接”或“耦合”到另一个元件时,它可以直接连接或耦合到另一个元件,或者可以存在中间元件。相反,当元件被称为“直接连接”或“直接耦合”至另一元件时,应当理解到,在该元件与另一元件之间可能不存在另一元件。

[0061] 本文所使用的术语仅出于描述具体实施例的目的,并不旨在限制本发明。将理解到,单数形式包括复数形式,除非上下文另外明确指出。应当理解到,术语“组成(comprise)”、“由...组成(comprising)”、“包括(include)”和/或“包含(including)”当在本文中使用时,规定存在所陈述的特征、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其组合的存在,但不排除存在或添加一个或多个其他特征、整数、步骤、操作、元件、组件和/或其组合。

[0062] 除非另有定义,否则本文所用的所有术语,包括技术和科学术语,具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的相同含义。术语(诸如在常用词典中定义的术语)应当被解释为具有与相关领域中它们的含义相一致的含义,除非在本申请中有明确定义,否则将不以理想化或过度正式的意义进行解释。

[0063] 在下文中,将在下面参考附图详细地描述实施例,但是与附图标记无关,相同或相应的元件将被称为相同的附图标记,并且将省略其重复描述。

[0064] 图1是根据本发明的一个实施例的热电元件的横截面图,图2是包括在根据本发明的一个实施例的热电元件中的金属基板的俯视图,图3是根据本发明的一个实施例的热电元件的金属基板的横截面图,图4是图3的一个区域的放大图,以及图5和6是图3的另一区域的放大图。

[0065] 参考图1,热电元件100包括第一树脂层110、多个第一电极120、多个P型热电腿130、多个N型热电腿140、多个第二电极150和第二树脂层160。

[0066] 多个第一电极120设置在第一树脂层110与多个P型热电腿130和多个N型热电腿140的下表面之间,并且多个第二电极150设置在第二树脂层160与多个P型热电腿130和多个N型热电腿140的上表面之间。因此,多个P型热电腿130和多个N型热电腿140通过多个第

一电极120和多个第二电极150电连接。设置在第一电极120和第二电极150之间并且彼此电连接的P型热电腿130和N型热电腿140对可以形成单位单元(unit cell)。

[0067] P型热电腿130和N型热电腿140对可以设置在每个第一电极120上,并且N型热电腿140和P型热电腿130对可以设置在每个第二电极150上,使得设置在每个第一电极120上的P型热电腿130和N型热电腿140对中的一个被重叠。

[0068] 在此,P型热电腿130和N型热电腿140可以是包括作为主要原料的铋(Bi)和碲(Te)的碲化铋(Bi-Te)基热电腿。P型热电腿130可以是包括Bi-Te基主要原料的热电腿,基于100wt%的总重量,在该Bi-Te基主要原料包含范围在99至99.999wt%中的锑(Sb)、镍(Ni)、铝(Al)、铜(Cu)、银(Ag)、铅(Pb)、硼(B)、镓(Ga)、碲(Te)、铋(Bi)和铟(In)中的至少一个以及范围在0.001至1wt%中的包含Bi或Te的混合物。例如,P型热电腿130的主要原料可以是Bi-硒(Se)-Te,并且P型热电腿130可以进一步包括基于总重量的范围在0.001至1wt%中的Bi或Te。N型热电腿140可以是包括Bi-Te基主要原料的热电腿,基于100wt%的总重量,该Bi-Te基主要原料包含范围在99-99.999wt%中的Se、Ni、Al、Cu、Ag、Pb、B、Ga、Te、Bi和In中的至少一个以及范围在0.001-1wt%中的包含Bi或Te的混合物。例如,N型热电腿140的主要原料可以是Bi-Sb-Te,并且N型热电腿140可以进一步包括基于总重量的范围在0.001至1wt%中的Bi或Te。

[0069] P型热电腿130和N型热电腿140可以被形成为块状型或堆叠型。通常,可以通过下述工艺获得块状型P型热电腿130或块状型N型热电腿140:对热电材料执行热处理以制造晶锭、将晶锭粉碎并筛分以获得用于热电腿的粉末、烧结粉末,然后切割烧结体。可以通过下述工艺获得堆叠型P型热电腿130或堆叠型N型热电腿140:用包括热电材料的糊料涂覆片状基底以形成单位构件、将单位构件堆叠并且切割堆叠的单位构件。

[0070] 在此,P型热电腿130和N型热电腿140对可以具有相同的形状和体积,或者可以具有不同的形状和体积。例如,由于P型热电腿130和N型热电腿140的导电特性不同,所以N型热电腿140的高度或横截面积可以形成为与P型热电腿130的高度或横截面积不同。

[0071] 根据本发明的一个实施例的热电元件的性能可以被表示为塞贝克指数。塞贝克指数ZT可以由等式1表示,

[0072] [等式1]

[0073] $ZT=\alpha^2\cdot\sigma\cdot T/k$

[0074] 其中,α为塞贝克系数[V/K],σ为电导率[S/m],并且$\alpha^2\sigma$为功率因数[W/mK^2]。另外,T为温度,并且k为热导率[W/mK]。k可以被表示为$a\cdot c_p\cdot\rho$,其中,a是热扩散率[cm^2/S],c_p是比热[J/gK],以及ρ是密度[g/cm^3]。

[0075] 为了获得热电元件的塞贝克指数,可以使用Z计来测量Z值[V/K],然后,可以使用所测量的Z值来计算塞贝克指数(ZT)。

[0076] 在此,设置在第一树脂层110与P型热电腿130和N型热电腿140之间的多个第一电极120、以及设置在第二树脂层160与P型热电腿130和N型热电腿140之间的多个第二电极150可以包括Cu、Ag和Ni中的至少一个。

[0077] 另外,第一树脂层110和第二树脂层160可以被形成为具有不同的尺寸。例如,第一树脂层110和第二树脂层160中的一个的体积、厚度或面积可以被形成为大于另一个的体积、厚度或面积。因此,可以提高热电元件的吸热性能或散热性能。

[0078] 在此,P型热电腿130或N型热电腿140可以具有圆柱形状、多角柱形状、椭圆柱形状等。

[0079] 可替选地,P型热电腿130或N型热电腿140可以具有堆叠型结构。例如,可以通过堆叠多个结构(其中,每个结构具有涂覆有半导体材料的片状基底)然后切割该多个结构的方法来形成P型热电腿或N型热电腿。因此,可以防止材料损失并且提高导电属性。

[0080] 可替选地,可以根据区域熔化法或粉末烧结法来制造P型热电腿130或N型热电腿140。根据区域熔化法,热电腿通过使用热电材料制造晶锭,然后对晶锭缓慢施加热以精炼晶锭,使得颗粒在单个方向上重新排列,然后缓慢冷却的方法来获得。根据粉末烧结法,热电腿通过使用热电材料制造晶锭、将晶锭粉碎并筛分以获得用于热电腿的粉末,然后烧结该粉末的工艺来获得。

[0081] 根据本发明的实施例,第一树脂层110可以设置在第一金属基板170上,并且第二金属基板180可以设置在第二树脂层160上。

[0082] 第一金属基板170和第二金属基板180可以由铝、铝合金、铜、铜合金等制成。第一金属基板170和第二金属基板180可以支撑第一树脂层110、多个第一电极120、多个P型热电腿130和多个N型热电腿140、多个第二电极150、第二树脂层160等,并且可以是直接结合到应用了根据本发明的实施例的热电元件100的应用的区域。因此,第一金属基板170和第二金属基板180可以分别与第一金属支架和第二金属支架一起使用。

[0083] 第一金属基板170的面积可以大于第一树脂层110的面积,第二金属基板180的面积可以大于第二树脂层160的面积。即,第一树脂层110可以设置在与第一金属基板170的边缘隔开预定距离的区域中,而第二树脂层160可以设置在与第二金属基板180的边缘隔开预定距离的区域中。

[0084] 在此,第一金属基板170的宽度长度可以大于第二金属基板180的宽度长度,或者第一金属基板170的厚度可以大于第二金属基板180的厚度。第一金属基板170可以是散发热的散热部,而第二金属基板180可以是吸收热的吸热部。

[0085] 第一树脂层110和第二树脂层160可以由包括环氧树脂和无机填料的环氧树脂组合物制成。在此,可以以环氧树脂组合物的68~88vol%的数量来包括无机填料。当以小于68vol%来包括无机填料时,可能降低导热效果,并且当以大于88vol%来包括无机填料时,会降低树脂层与金属基板之间的附着力并且树脂层可能容易断裂。

[0086] 第一树脂层110和第二树脂层160的厚度可以为0.02至0.6mm,优选为0.1至0.6mm,并且更优选为0.2至0.6mm,并且第一树脂层110和第二树脂层160的导热率可以为1W/mK或更大,优选为10W/mK或以上,更优选为20W/mK或以上。在第一树脂层110和第二树脂层160中的每个的厚度满足上述数值范围的情况下,即使当根据温度的变化,反复收缩和膨胀第一树脂层110和第二树脂层160时,也可以不影响第一树脂层110和第一金属基板170之间的结合以及第二树脂层160和第二金属基板180之间的结合。

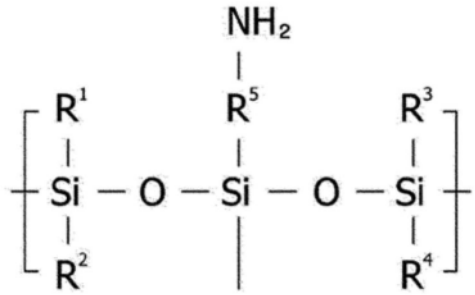
[0087] 为此,环氧树脂可以包括环氧化合物和固化剂。在这种情况下,相对于环氧化合物的体积比为10,固化剂的体积比可以为1至10。在此,环氧化合物可以包括结晶环氧化合物、无定形环氧化合物和有机硅环氧化合物中的至少一个。结晶环氧化合物可以包括介晶(mesogen)结构。介晶是液晶的基本单位并且包括刚性结构。另外,无定形环氧化合物可以是分子中具有两个或以上环氧基的常规无定形环氧化合物,例如可以是衍生自双酚A或双

酚F的缩水甘油醚。在此,固化剂可以包括胺基固化剂、酚基固化剂、酸酐基固化剂、聚硫醇基固化剂、聚氨基酰胺基固化剂、异氰酸酯基固化剂、嵌段异氰酸酯基固化剂中的至少一个,并且可替选地,可以混合两种或以上固化剂以用作固化剂。

[0088] 无机填料可以包括氧化铝和氮化物,并且氮化物可以被包括在无机填料的55至95wt%的数量中,并且更优选地,在60至80wt%的数量中。当氮化物被包括在上述数值范围内时,可以提高导热率和结合强度。在此,氮化物可以包括氮化硼和氮化铝中的至少一个。在此,氮化硼可以是聚结板状氮化硼的氮化硼聚结物,氮化硼聚结物的表面可以涂覆有具有下文的单体1的聚合物,或者氮化硼聚结物中的至少一些空隙可以填充有具有下文的单体1的聚合物。

[0089] 单体1如下,

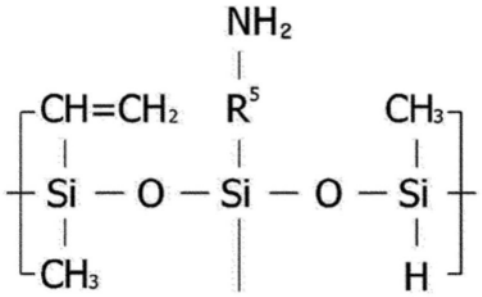
[0090] [单体1]

[0091] 

[0092] 其中,R^1、R^2、R^3和R^4中的一个可以为H,其余的可以选自由C_1至C_3烷基、C_2至C_3烯烃和C_2至C_3炔组成的组,以及R^5可以为具有1至12个碳原子的直链、支链或环状二价有机连接基。

[0093] 作为一个示例,R^1、R^2、R^3和R^4中的除H之外的其余之一可以选自C_2至C_3烯烃,以及剩余的另一个和其余的另一个可以选自C_1至C_3烷基。例如,根据本发明的实施例的聚合物可以包括下文的单体2。

[0094] [单体2]

[0095] 

[0096] 可替选地,在由C_1至C_3烷基、C_2至C_3烯烃和C_2至C_3炔组成的组中,R^1、R^2、R^3和R^4中除H之外的其余部分可以选择为彼此不同。

[0097] 如上所述,当将根据单体1或单体2的聚合物施加在聚结板状氮化硼的氮化硼聚结物并填充氮化硼聚结物中的至少一些空隙时,氮化硼聚结物中的空气层可以被最小化以提高氮化硼聚结物的导热性能,并且可以通过增加板状氮化硼之间的结合力来防止氮化硼聚结物的破裂。另外,当在聚结板状氮化硼的氮化硼聚结物上形成涂层时,容易形成官能团,并且当在氮化硼聚结物的涂层上形成官能团时,可以增加与树脂的亲和力。

[0098] 在这种情况下,氮化硼聚结物的颗粒尺寸D50可以在250至350μm的范围内,并且氧化铝的颗粒尺寸D50可以在10至30μm的范围内。当氮化硼聚结物的颗粒尺寸D50和氧化铝的

颗粒尺寸D50满足上述数值范围时,氮化硼聚结物和氧化铝可以均匀地分散在环氧树脂组合物中,并因此,整个树脂层可以具有均匀的导热效果和粘结性能。

[0099] 如上所述,当将第一树脂层110设置在第一金属基板170和多个第一电极120之间时,可以在没有单独的陶瓷基板的情况下,在第一金属基板170和多个第一电极120之间进行热传递,由于第一树脂层110本身的粘结性能,因此不需要单独的粘合剂或物理紧固装置。因此,可以减小热电元件100的整体尺寸。

[0100] 在此,第一金属基板170可以与第一树脂层110直接接触。为此,可以在第一金属基板170的两个表面中,在其上设置有第一树脂层110的表面上,即,在面对第一树脂层110的第一金属基板170的表面上形成表面粗糙度。因此,当热压第一金属基板170和第一树脂层110时,可以防止第一树脂层110从第一金属基板170脱层的问题。在本说明书中,术语“表面粗糙度(roughness)”是指不平坦并且可以与表面粗糙(coarseness)一起使用。

[0101] 参考图2至图4,在第一金属基板170的两个表面中,其上设置有第一树脂层110的表面,即,面对第一树脂层110的第一金属基板170的表面包括第一区域172和第二区域174,并且第二区域174可以设置在第一区域172中。也就是说,第一区域172可以设置在从第一金属基板170的边缘到第一金属基板170的中央区域的预定距离内,并且可以围绕第二区域174。

[0102] 在此,第二区域174的表面粗糙度大于第一区域172的表面粗糙度,并且第一树脂层110可以设置在第二区域174上。在这种情况下,第一树脂层110可以设置为与第一区域172和第二区域174之间的边界间隔开预定距离。即,第一树脂层110设置在第二区域174上,使得其边缘位于第二区域174中。因此,第一树脂层110的一部分(即,环氧树脂600)和包括在第一树脂层110中的无机填料的一部分604可以渗透到由于第二区域174的表面粗糙度而形成的凹槽400的至少一部分中,并且可以增加第一树脂层110和第一金属基板170之间的粘附性。

[0103] 然而,第二区域174的表面粗糙度可以大于第一树脂层110中包括的无机填料的该部分的颗粒尺寸D50,并且可以小于其另一部分的颗粒尺寸D50。在此,颗粒尺寸D50是指与颗粒尺寸分布曲线中的重量百分比的50%相对应的颗粒尺寸,即通过质量百分比为50%时的颗粒尺寸,并且可以与平均颗粒尺寸一起使用。当将第一树脂层110包括氧化铝和氮化硼作为无机填料的情况示为示例时,氧化铝可能不会影响第一树脂层110与第一金属基板170之间的粘结性能,但是氮化硼会不利地影响第一树脂层110与第一金属基板170之间的粘结性能,因为氮化硼具有光滑的表面。因此,当第二区域174的表面粗糙度大于第一树脂层110中包括的氧化铝的颗粒尺寸D50但小于氮化硼的颗粒尺寸D50时,在由于第二区域174的表面粗糙度而形成的凹槽中,可以仅设置氧化铝而不设置氮化硼,从而可以在第一树脂层110和第一金属基板170之间维持高粘结强度。

[0104] 因此,第二区域174的表面粗糙度可以是在包括在第一树脂层110中的无机填料中的具有相对小的尺寸的无机填料604(例如氧化铝)的颗粒尺寸D50的1.05至1.5倍,并且可以是在包括在第一树脂层110中的无机填料中的具有相对较大的尺寸的无机填料602(例如氮化硼)的颗粒尺寸D50的0.04至0.15倍。

[0105] 如上所述,当氮化硼聚结物的颗粒尺寸D50在250至350μm的范围内并且氧化铝的颗粒尺寸D50在10至30μm的范围内时,第二区域174的表面粗糙度可以在1至50μm的范围内。

因此,在由于第二区域174的表面粗糙度而形成的凹槽中,可以仅设置氧化铝而不设置氮化硼聚结物。

[0106] 因此,由于第二区域174的表面粗糙度而形成的凹槽中的环氧树脂和无机填料的含量可以与第一金属基板170和多个第一电极120之间的中间区域中的环氧树脂和无机填料的含量不同。

[0107] 可以使用表面粗糙度测量设备来测量表面粗糙度。可以提供表面粗糙度测量设备以使用探针测量横截面曲线,并且使用横截面曲线的峰值线、谷底线、平均线和参考长度来计算表面粗糙度。在本说明书中,表面粗糙度可以是指通过计算中心线平均值的方法获得的算术平均粗糙度Ra。可以通过下文的等式2获得算术平均粗糙度Ra。

[0108] [等式2]

[0109] $$R_a = \frac{1}{L}\int_0^L |f(x)|dx$$

[0110] 也就是说,当表面粗糙度测量设备的探头获得的横截面曲线以参考长度L提取并被表示为函数(f(x))时,其中,平均线方向设置为x-轴以及高度方向设置为y轴,通过等式2获得的值可以以μm表示。

[0111] 同时,参考图5和图6,多个第一电极120中的至少一个包括:设置为面对第一树脂层110的第一表面121,即,面对第一树脂层110的第一表面121;以及作为与第一表面121相对的表面的第二表面122,即设置成面对P型热电腿130和N型热电腿140对的表面,也就是说,第二表面122面对P型热电腿130和N型热电腿140对,其中,第一表面121的宽度长度W1和第二表面122的宽度长度W2可以不同。例如,第二表面122的宽度长度W2可以是第一表面121的宽度长度W1的0.8至0.95倍。当第一表面121的宽度长度W1大于第二表面122的宽度长度W2时,如上所述,第一电极120和第一树脂层110之间的接触面积增加,使得第一树脂层110和第一电极120之间的粘结强度可以增加。

[0112] 具体地,参考图6,第一表面121和第二表面122之间的侧表面123可以具有拥有预定曲率的弯曲表面。例如,也可以在第二表面122和侧表面123之间形成具有预定曲率的圆形。因此,容易用绝缘树脂填充多个第一电极120之间的空间,因此,多个第一电极120可以被稳定地支撑在第一树脂层110上,并且即使当多个第一电极120被设置成彼此接近时,也不会电气地影响相邻的电极。

[0113] 在此,第一电极120可以由Cu层形成,或者可以具有顺序地堆叠Cu、Ni和金(Au)的结构,或者可以具有顺序地堆叠Cu、Ni和锡(Sn)的结构。

[0114] 图7是根据本发明的另一实施例的热电元件中包括的金属基板的俯视图,以及图8是包括图7所示的金属基板的热电元件的金属基板的横截面图。将省略与上文参考图1至图6所述相同的内容的重复描述。

[0115] 参考图7和图8,在第一金属基板170的两个表面中,在其上设置有第一树脂层110的表面,即,面对第一树脂层110的第一金属基板170的表面包括第一区域172和由第一区域172包围并且具有比第一区域172更大的表面粗糙度的第二区域174,并且可以进一步包括第三区域176。

[0116] 在此,第三区域176可以设置在第二区域174中。即,第三区域176可以设置为被第二区域174包围。另外,第二区域174的表面粗糙度可以形成为大于第三区域176的表面粗糙

度。

[0117] 在此,第一树脂层110可以被设置为与第一区域172和第二区域174之间的边界间隔开预定距离并且覆盖第三区域176以及第二区域174的一部分。

[0118] 为了增加第一金属基板170和第一树脂层110之间的粘结强度,可以在第一金属基板170和第一树脂层110之间进一步设置粘合层800。

[0119] 粘合层800可以是与形成第一树脂层110的环氧树脂组合物相同的环氧树脂组合物。例如,可以通过将与第一树脂层110的环氧树脂组合物相同的、非固化状态的环氧树脂组合物施加到第一金属基板170和第一树脂层110之间的空间,然后堆叠固化状态的第一树脂层110并且在高温下加压的方法,使第一金属基板170结合到第一树脂层110上。

[0120] 在这种情况下,可以在由于第二区域174的表面粗糙度而形成的凹槽中的至少一些中设置粘合层800的一部分,例如,形成粘合层800的环氧树脂组合物的一些环氧树脂和无机填料。

[0121] 图9是根据本发明的又一实施例的热电元件的横截面图,图10是根据图9的热电元件的透视图,以及图11是根据图9的热电元件的分解透视图。将省略与上文参考图1至图8所述相同的内容的重复描述。

[0122] 参考图9至11,根据本发明的实施例的热电元件100包括密封部190。

[0123] 密封部190可以在第一金属基板170上设置在第一树脂层110的侧表面和第二树脂层160的侧表面处。也就是说,密封部190可以设置在第一金属基板170和第二金属基板180之间以围绕多个第一电极120的最外侧、多个P型热电腿130和多个N型热电腿140的最外侧、多个第二电极150的最外侧以及第二树脂层160的侧表面。因此,第一树脂层110、多个第一电极120、多个P型热电腿130、多个N型热电腿140、多个第二电极150和第二树脂层可以被密封以免受外部湿气、热、污染等。

[0124] 在此,密封部190可以设置在第一区域172上。如上所述,当密封部190设置在具有小表面粗糙度的第一区域172上时,可以增加密封部190与第一金属基板170之间的密封效果。

[0125] 在此,密封部190可以包括密封壳体192,该密封壳体192被设置为与第一树脂层110的侧表面、多个第一电极120的最外侧、多个P型热电腿130和多个N型热电腿140的最外侧、多个第二电极150的最外侧和第二树脂层160的侧表面隔开预定距离;设置在密封壳体192和第一金属基板170的第一区域172之间的密封材料194;以及设置在密封壳体192和第二金属基板180的侧表面之间的密封材料196。如上所述,密封壳体192可以通过密封材料194和196,与第一金属基板170和第二金属基板180接触。因此,可以防止当密封壳体192与第一金属基板170和第二金属基板180直接接触时,通过密封壳体192发生热传导并因此降低ΔT的问题。特别地,根据本发明的实施例,密封壳体192的内壁的一部分被形成为倾斜的,并且密封材料196被设置在第二金属基板180和密封壳体192之间的第二金属基板180的侧表面上。因此,可以增加第一金属基板170和第二金属基板180之间的体积,从而可以积极地进行热交换,由此获得较高的ΔT。

[0126] 在此,密封材料194和196可以包括环氧树脂和硅树脂中的至少一个,或者可以包括在两个表面上均施加有环氧树脂和硅树脂中的至少一个的带。密封材料194和196可以用于在密封壳体192与第一金属基板170之间以及密封壳体192与第二金属基板180之间气密

地密封,可以提高密封第一树脂层110、多个第一电极120、多个P型热电腿130、多个N型热电腿140、多个第二电极150和第二树脂层160的效果,并且可以与装饰材料、装饰层、防水材料、防水层等一起使用。

[0127] 同时,可以在密封壳体192中形成构造为引出连接到电极的导线200和202的引导槽G。为此,密封壳体192可以是由塑料等制成的注塑制品,并且可以与密封盖一起使用。

[0128] 在此,第一金属基板170可以是散热部或散热的加热部,而第二金属基板180可以是吸热部或吸收热的冷却部。为此,第一金属基板170的宽度长度可以大于第二金属基板180的宽度长度,或者第一金属基板170的厚度可以小于第二金属基板180的厚度。此外,可以将作为散热部或加热部的第一金属基板170实现为具有小的热阻,并且可以稳定地设置密封部190。特别地,为了稳定地设置密封部190,第一金属基板170可以形成为比第二金属基板180大对应于第一区域172的面积。作为吸热部或冷却部的第二金属基板180可以与具有最小面积的物体接触,从而最小化热损失。当根据本发明的实施例的热电元件应用于冷却应用时,第二金属基板180的厚度可以根据所需的冷却系统的热容量而改变。

[0129] 参考图9至图11描述的实施例还可以被应用于参考图1至图6所述的其中第一金属基板170包括第一区域172和第二区域174的实施例以及参考图7和8描述的其中第一金属基板170包括第一区域172、第二区域174和第三区域176的实施例。

[0130] 在下文中,参考附图,描述根据本发明的实施例的制造热电元件的方法。

[0131] 图12和13示出了制造根据本发明的一个实施例的热电元件的方法。

[0132] 参考图12,在树脂层上结合金属层(S1200),并且通过蚀刻金属层来形成多个电极(S1210)。为了蚀刻金属层,可以将具有多个电极形状的掩模设置在金属层上,然后可以喷射蚀刻溶液。当如上所述蚀刻金属层时,可以增加改变设计的自由度,并且可以使电极之间的距离形成为较小。在此,电极可以包括Cu、Ni、Au和Sn中的至少一个。例如,电极可以由Cu层形成。可替选地,电极可以具有顺序地堆叠Cu、Ni和Au的结构,或者可以具有顺序地堆叠Cu、Ni和Sn的结构。为此,在S1200的操作中,结合在树脂层上的金属层可以包括镀在Cu层上的Ni层和Au层,或者镀在Cu层上的Ni层和Sn层。可替选地,在S1200的操作中,结合在树脂层上的金属层可以是Cu层,并且可以蚀刻Cu层以形成多个电极,然后可以将Ni层和Au层顺序地电镀在多个电极上,或者可以将Ni层和Sn层顺序地电镀在多个电极上。

[0133] 同时,在金属基板的两个表面中的一个表面上形成表面粗糙度(S1220)。通过各种方法,诸如喷砂、锯、铸造、锻造、车削、铣削、镗孔、钻孔、放电加工等执行表面粗糙化,但是本发明不限于此。如上所述,可以仅在金属基板的两个表面中的一个表面的部分区域中执行表面粗糙化。例如,如在参考图1至图6所述的实施例中,可以在包括该边缘的金属基板的部分区域,即第二区域,也就是除第一区域之外并且包括中央区域的金属基板的其余区域中执行表面粗糙化。可替选地,如在参考图7和图8所述的实施例中,可以在包括该边缘的金属基板的部分区域,即第二区域,也就是除了第三区域之外并且包括第一区域和中央区域的金属基板的其余区域中执行表面粗糙化。

[0134] 接下来,结合在其上形成有表面粗糙度的金属基板和树脂层(S1230)。为此,将树脂层的两个表面中,在其上形成表面粗糙度的金属基板的一个表面和与在其上形成有多个电极的表面相对的表面布置成彼此接触,然后可以热压金属基板和树脂层。为此,在将金属基板的第二区域和树脂层布置成彼此接触之前,可以进一步包括在金属基板和树脂层之

间,以非固化状态设置粘合层的操作。

[0135] 更详细地,参考图13A、13B和13C,分别执行在Cu层上涂覆树脂层的工艺、在离型膜上涂覆粘合层的工艺以及在金属基板上形成表面粗糙度的工艺。在此,形成树脂层的环氧树脂组合物和形成粘合层的环氧树脂组合物可以是相同的环氧树脂组合物。

[0136] 参考图13D,当在参考图13A所示的操作中涂覆的树脂层上进一步设置用于形成电极的Cu层,然后热压时,树脂层被固化以获得如图13E所示的结构。

[0137] 接下来,如图13F所示,蚀刻Cu层以形成多个电极,然后如图13G所示,可以在多个电极上形成镀层。

[0138] 此后,在树脂层的两个表面中,在与形成有多个电极的表面相对的表面上设置参考图13B所示的操作中涂覆在剥离膜上的粘合层并进行加压,然后可以去除离型膜。在这种情况下,粘合层可以处于半固化状态。

[0139] 另外,将去除了离型膜的表面设置在形成有表面粗糙度的金属基板上,并进行加压以使金属基板与树脂层结合。

[0140] 因此,由于在金属基板上形成的表面粗糙度,处于半固化状态的粘合层的一部分可能渗入凹槽中。

[0141] 在下文中,将参考图14,描述将根据本发明的实施例的热电元件应用于净水器的示例。

[0142] 图14是应用了根据本发明的实施例的热电元件的净水器的框图。

[0143] 应用了根据本发明的实施例的热电元件的净水器1包括原水供应管12a、净化水箱入口管12b、净化水箱12、过滤器组件13、冷却风扇14、储热箱15、冷水供应管15a和热电设备1000。

[0144] 原水供应管12a是将待净化的水从水源引入过滤器组件13的供应管,净化水箱入口管12b是将来自过滤器组件13的净化水引入净化水箱12的入口管,以及冷水供应管15a是通过热电设备1000,将在净化水箱12中冷却到预定温度的冷水最终供应给用户的供水管。

[0145] 净化水箱12临时容纳净化水以存储和供应水,该水通过过滤器组件13被净化并且通过净化水箱入口管12b被引入到外部。

[0146] 过滤器组件13包括沉淀过滤器13a、前置碳过滤器13b、膜过滤器13c和后置碳过滤器13d。

[0147] 即,引入到原水供应管12a中的水可以在通过过滤器组件13的同时被净化。

[0148] 储热箱15被设置在净化水箱12和热电设备1000之间,并且存储形成在热电设备1000中的冷空气。将存储在储热箱15中的冷空气供应到净化水箱12以冷却存储在净化水箱120中的水。

[0149] 储热箱15可以与净化水箱12表面接触,从而可以平稳地传递冷空气。

[0150] 如上所述,热电设备1000被设置有吸热面和加热面,并且由于P型半导体和N型半导体中的电子运动,使热电设备1000的一侧被冷却,而另一侧被加热。

[0151] 在此,一侧可以是净化水箱12的一侧,而另一侧可以是与净化水箱12相对的一侧。

[0152] 另外,如上所述,热电设备1000具有良好的防水和防尘性能以及提高的热流动性能,从而热电设备1000可以有效地冷却净水器中的净化水箱12。

[0153] 在下文中,将参考图15,描述将根据本发明的实施例的热电元件应用于冰箱的示

例。

[0154] 图15是应用了本发明的一个实施例的热电元件的冷箱的框图。

[0155] 该冰箱包括深温蒸发室中的深温蒸发室盖23、蒸发室分隔壁24、主蒸发器25、冷却风扇26和热电设备1000。

[0156] 冰箱的内部被深温蒸发室盖23划分为深温存储室和深温蒸发室。

[0157] 更详细地,可以将与深温蒸发室盖23的前侧相对应的内部空间定义为深温存储室,并且可以将与深温蒸发室盖23的后侧相对应的内部空间定义为深温蒸发室。

[0158] 可以在深温蒸发室盖23的前表面上形成排放格栅23a和抽吸格栅23b。

[0159] 蒸发室分隔壁24被安装在与内柜的后壁到前侧隔开的位置处,从而将提供深温室存储系统的空间与提供主蒸发器25的空间分隔开。

[0160] 由主蒸发器25冷却的冷空气被供应至冷冻室,然后返回至主蒸发器。

[0161] 热电设备1000被容纳在深温蒸发室中,并且具有吸热表面面对深温存储室的抽屉组件并且加热表面面对蒸发器的结构。因此,可以使用在热电设备1000中发生的吸热现象来将存储在抽屉组件中的食物快速冷却至小于或等于50摄氏度的超低温状态。

[0162] 此外,如上所述,热电设备1000具有良好的防水和防尘性能以及提高的热流动性能,从而热电设备1000可以有效地冷却冰箱中的抽屉组件。

[0163] 根据本发明的实施例的热电元件可以应用于发电设备、冷却设备、加热设备等。更详细地,根据本发明的实施例的热电元件可以主要应用于光通信模块、传感器、医疗设备、测量设备、航空航天工业、冰箱、冷却器、车辆通风座椅、杯架、洗衣机、烘干机、酒窖、净水器、传感器电源、热电堆等。

[0164] 在此,将根据本发明的实施例的热电元件应用于医疗设备的示例包括聚合酶链反应(PCR)设备。PCR设备是用于扩增脱氧核糖核酸(DNA)以确定DNA碱基序列并且需要精确的温度控制和热循环的设备。为此,可以应用基于珀尔帖的热电元件。

[0165] 将根据本发明的实施例的热电元件应用于医疗设备的另一示例包括光电检测器。在此,光电检测器包括红外/紫外线检测器、电荷耦合器件(CCD)传感器、X射线检测器、热电热参考源(TTRS)等。可以应用基于珀尔帖的热电元件来冷却光电检测器。因此,可以防止由于光电检测器中的温度升高而引起的波长变化、输出减小和分辨率降低。

[0166] 将根据本发明的实施例的热电元件应用于医疗设备的其他示例包括免疫测定领域、体外诊断领域、常见温度控制和冷却系统、物理治疗领域、液体冷却器系统、血液/血浆温度控制领域等。因此,可以进行精确的温度控制。

[0167] 将根据本发明的实施例的热电元件应用于医疗设备的又一示例包括人造心脏。因此,可以向人造心脏供电。

[0168] 将根据本发明的实施例的热电元件应用于航空航天工业的示例包括恒星跟踪系统、热成像相机、红外/紫外线检测器、CCD传感器、哈勃太空望远镜、TTRS等。因此,可以维持图像传感器的温度。

[0169] 将根据本发明的实施例的热电元件应用于航空航天工业的其他示例包括冷却设备、加热器、发电设备等。

[0170] 除了上述描述之外,根据本发明的实施例的热电元件可以应用于其他工业领域中的发电、冷却和加热。

[0171] 尽管上文已经描述了本发明的示例性实施例,但是本领域技术人员可以理解到,在不脱离下述权利要求的范围内公开的本发明的构思和范围内,可以做出各种改进和改变。

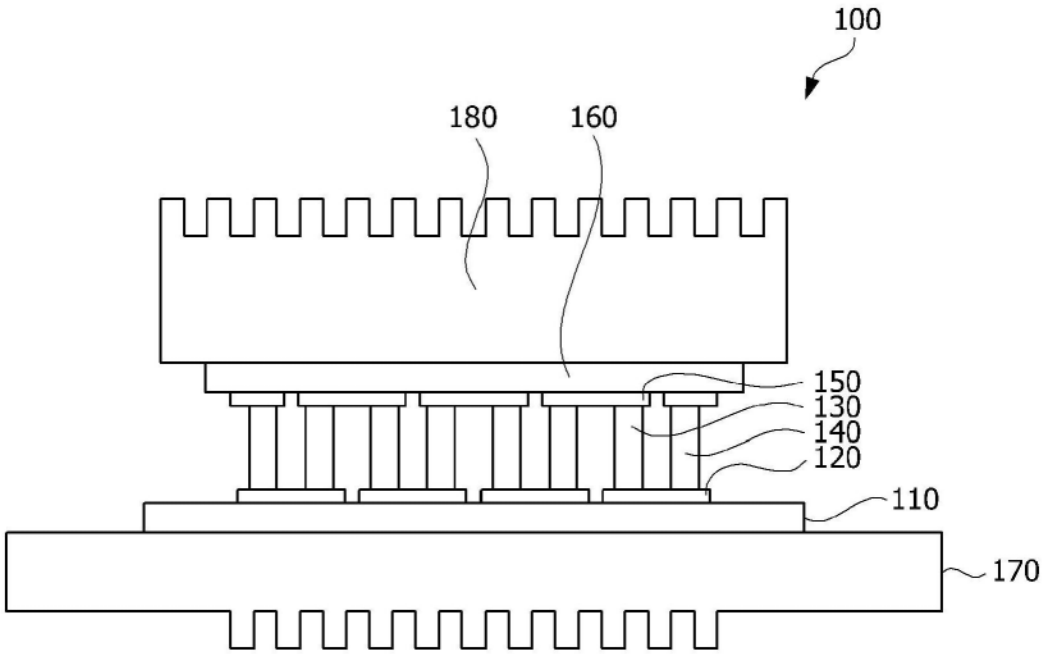


图1

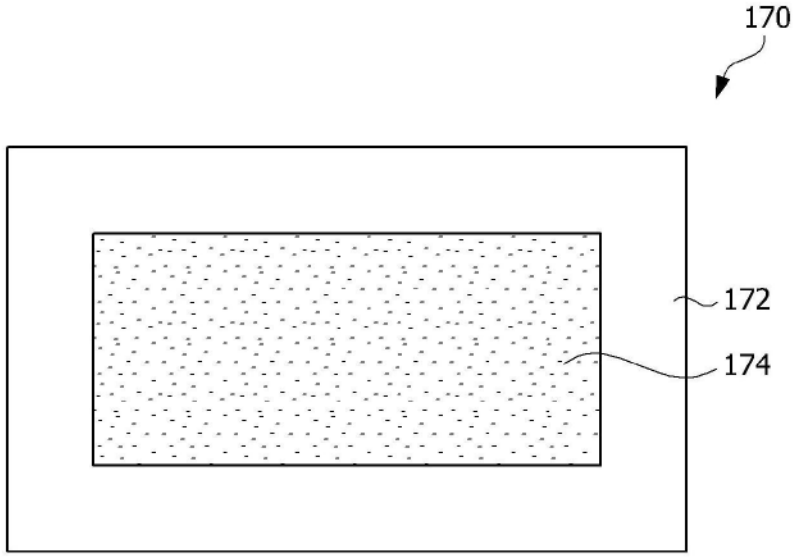


图2

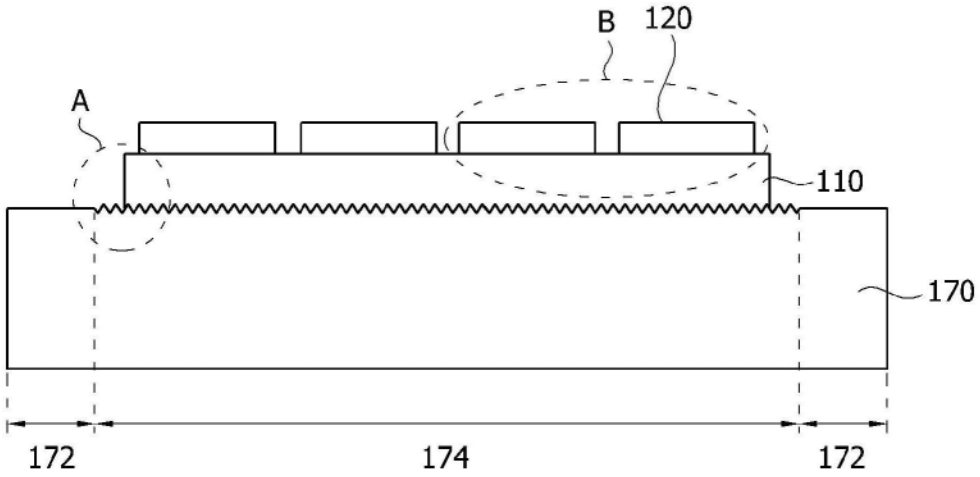

B
120
A
110
170
172
174
172

图3

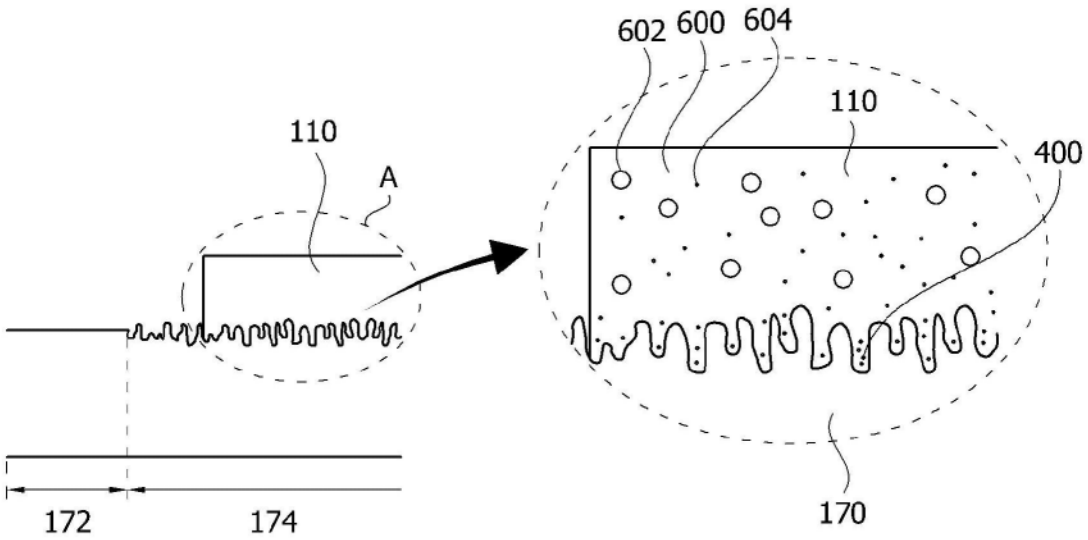

602
600
604
110
110
A
400
172
174
170

图4

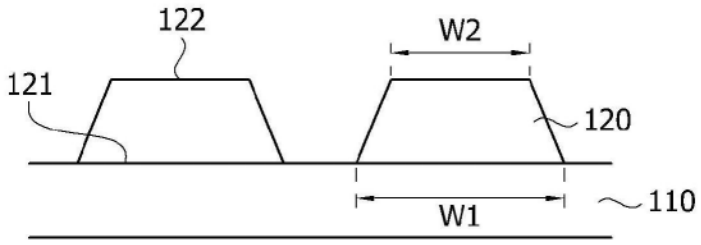

122
W2
121
120
110
W1

图5

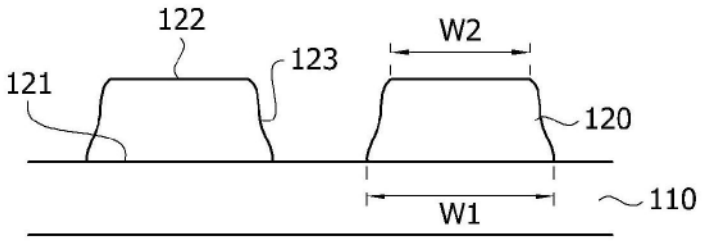

122
123
W2
121
120
110
W1

图6

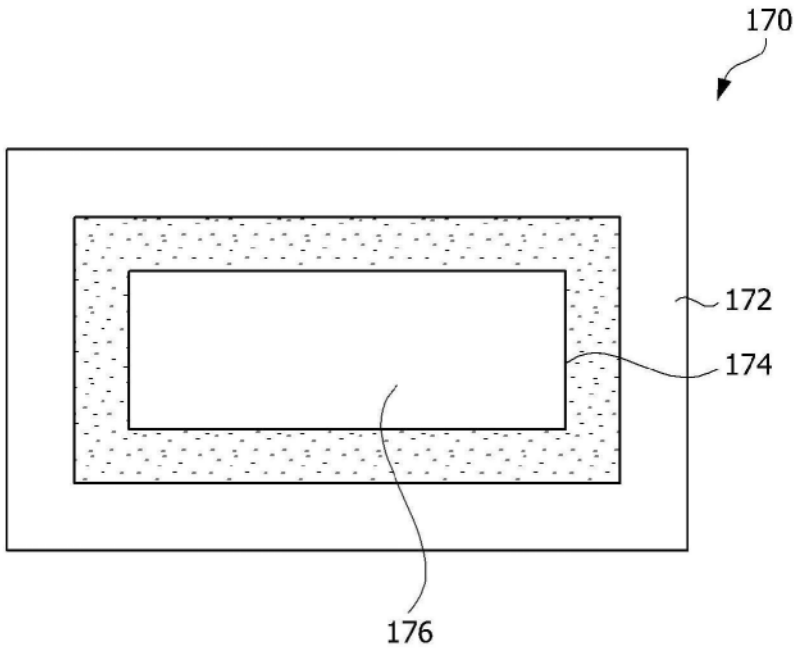

170
172
174
176

图7

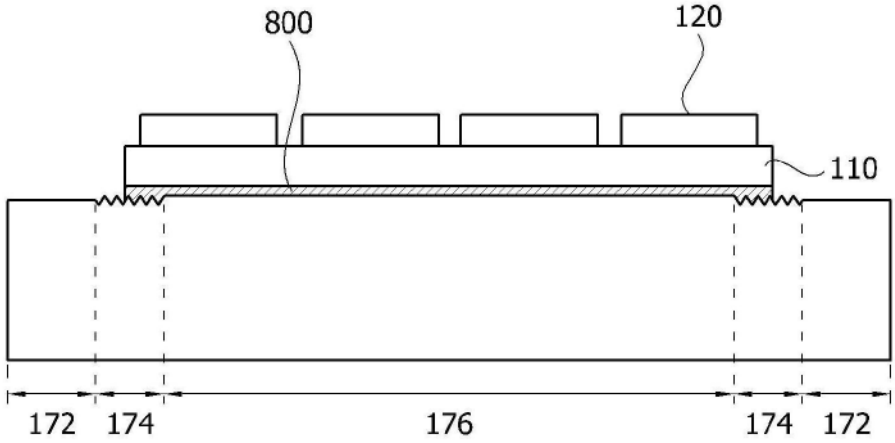

800
120
110
172
174
176
174
172

图8

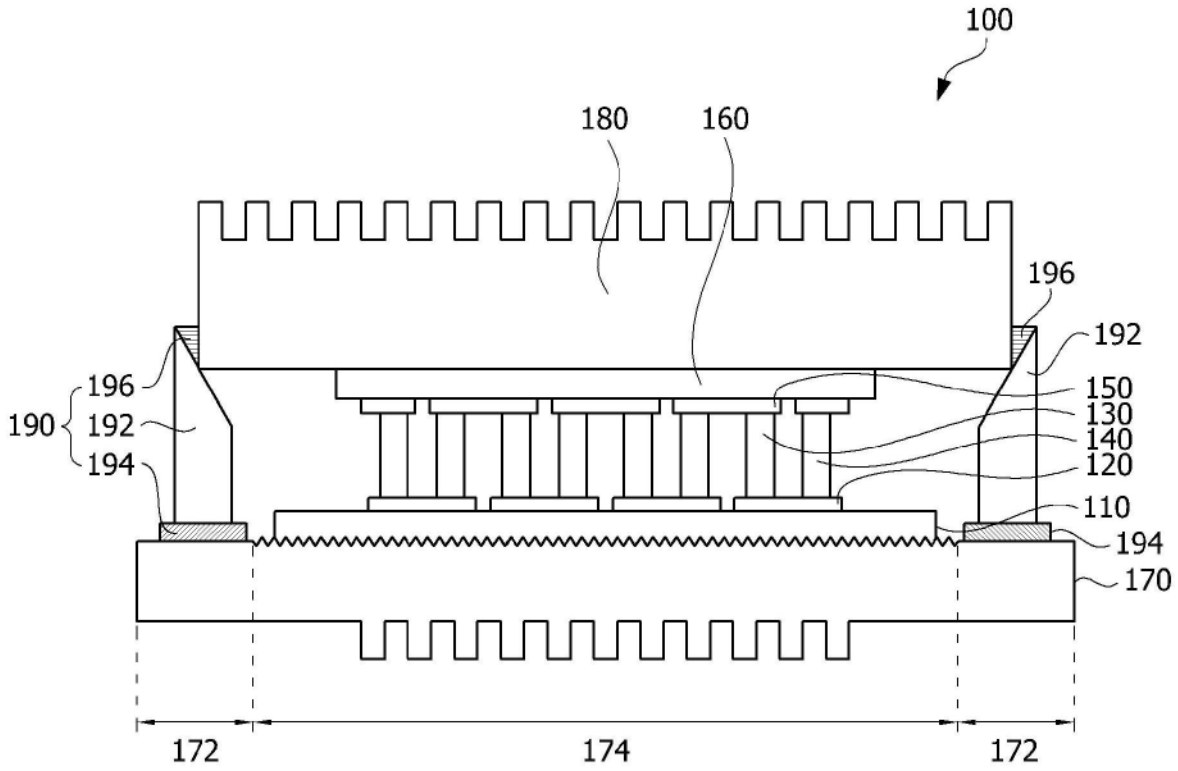

100
180
160
196
192
196
190
192
194
150
130
140
120
110
194
170
172
174
172

图9

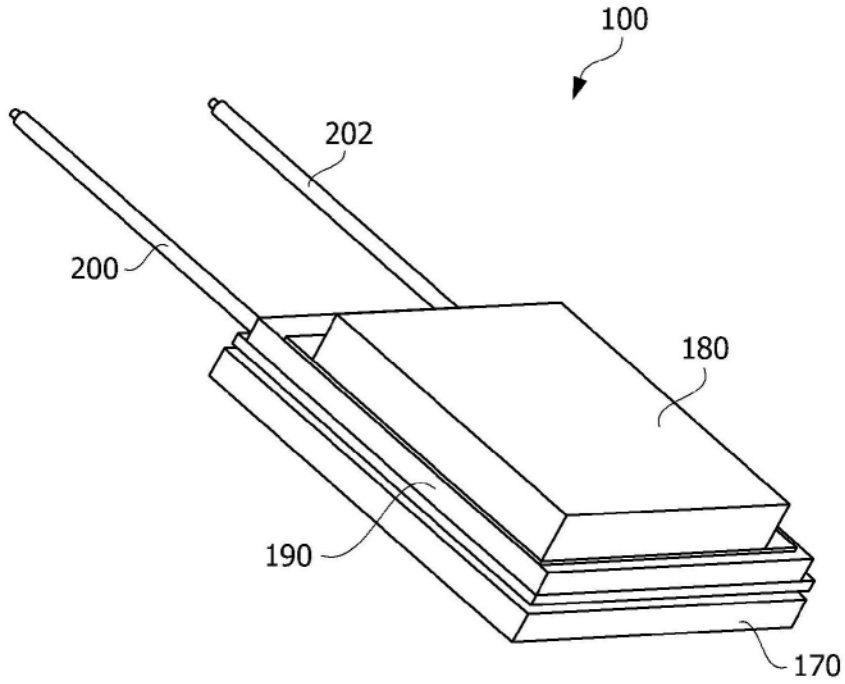

100
202
200
180
190
170

图10

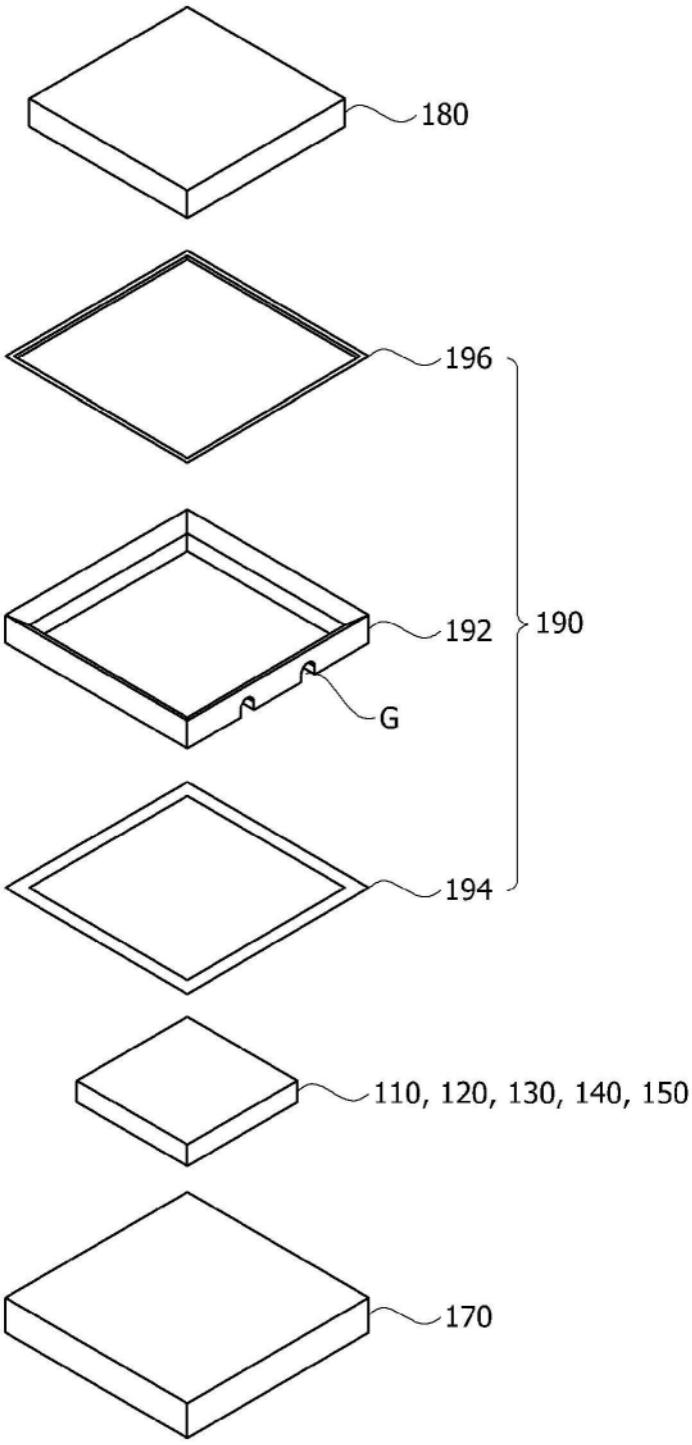


图11

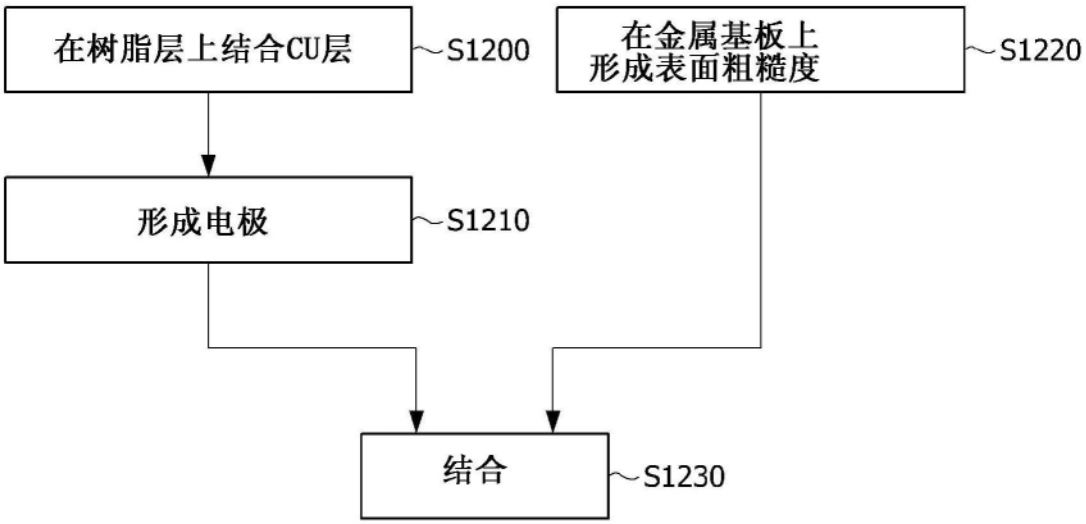


图12

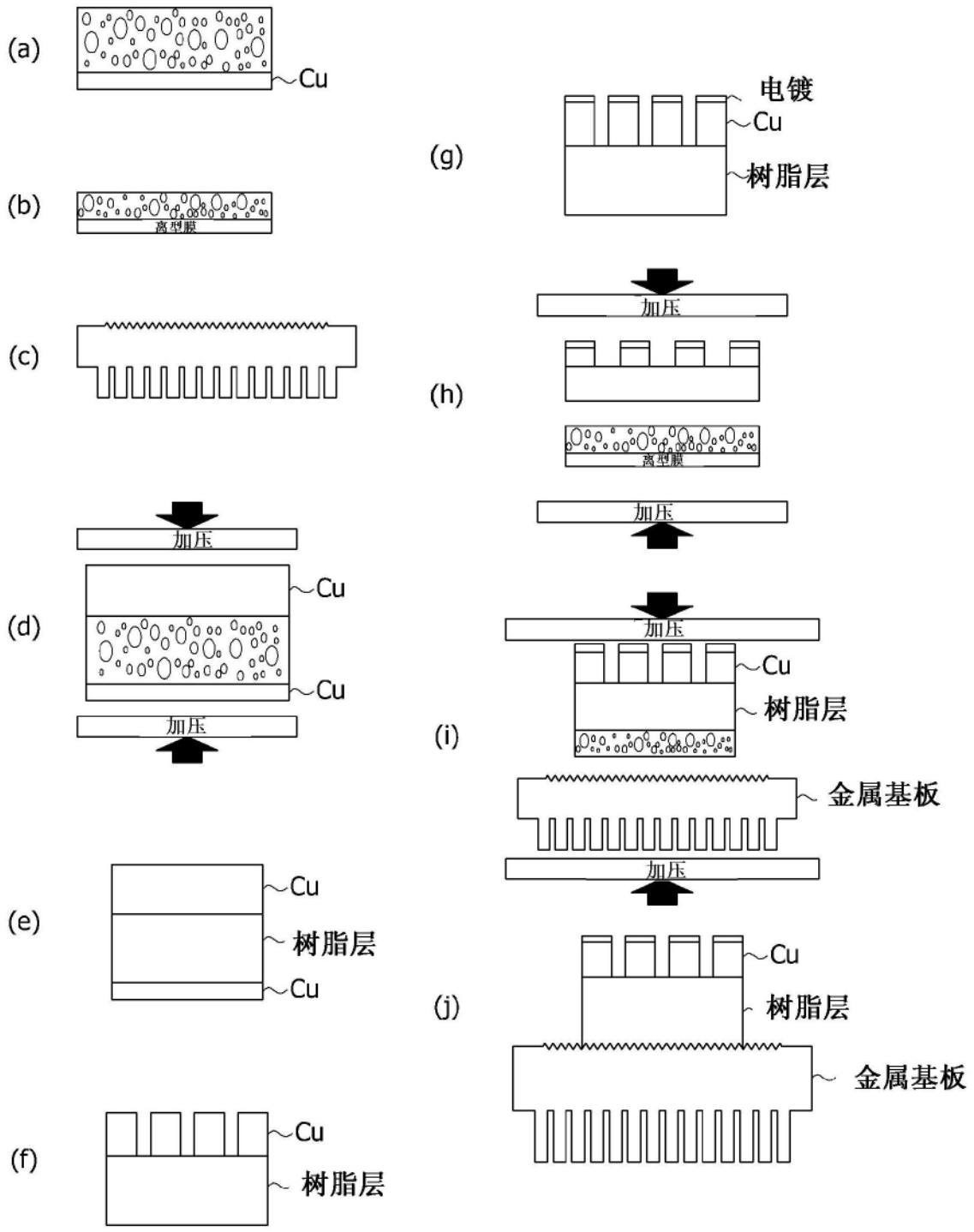

(a)
Cu
(b)
离型膜
(c)
(d)
加压
Cu
Cu
加压
(e)
Cu
树脂层
Cu
(f)
Cu
树脂层
(g)
电镀
Cu
树脂层
(h)
加压
离型膜
加压
(i)
加压
Cu
树脂层
金属基板
加压
(j)
Cu
树脂层
金属基板

图13

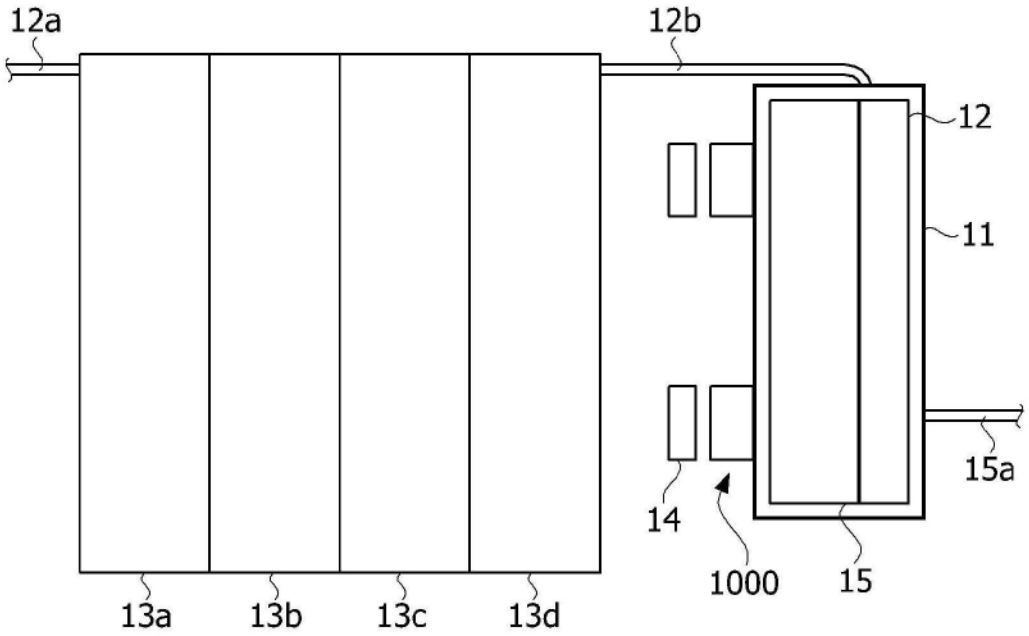

12a
12b
12
11
15a
14
1000
15
13a
13b
13c
13d

图14

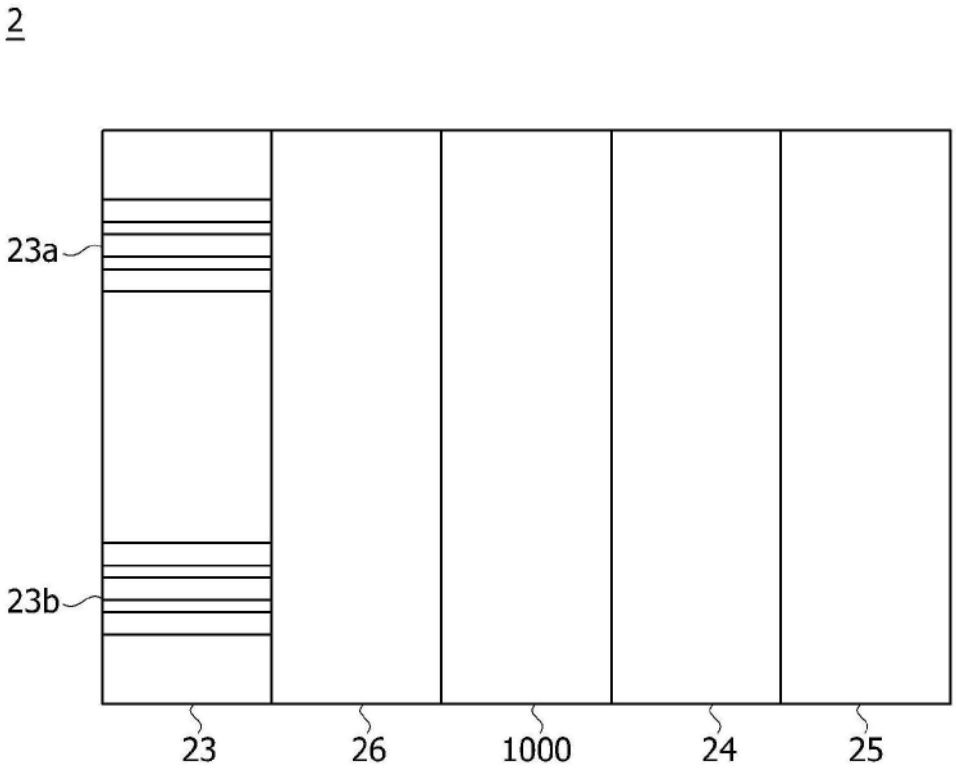

2
23a
23b
23
26
1000
24
25

图15