(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4912991号
(P4912991)
(45)発行日　平成24年4月11日(2012.4.11)　(24)登録日　平成24年1月27日(2012.1.27)

(51)Int.Cl.		F I	
H01L 35/34	(2006.01)	H01L	35/34
H01L 35/14	(2006.01)	H01L	35/14
H01L 35/08	(2006.01)	H01L	35/08

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2007-232986(P2007-232986)
(22)出願日　平成19年9月7日(2007.9.7)
(65)公開番号　特開2009-65046(P2009-65046A)
(43)公開日　平成21年3月26日(2009.3.26)
審査請求日　平成22年7月16日(2010.7.16)

(73)特許権者　000002093
住友化学株式会社
東京都中央区新川二丁目２７番１号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100128381
弁理士　清水　義憲
(74)代理人　100124062
弁理士　三上　敬史
(72)発明者　廣山　雄一
茨城県つくば市北原６　住友化学株式会社内

審査官　山田　正文

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱電変換素子の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
加熱により分解して金属を生成する金属化合物を、前記金属化合物の分解温度以上に加熱された熱電変換素子本体の表面に散布する金属層形成工程を有し、
前記金属化合物は、Ag_2O又はAg_2CO_3である熱電変換素子の製造方法。
法。
【請求項２】
加熱により分解して金属を生成する金属化合物を、前記金属化合物の分解温度以上に加熱された熱電変換素子本体の表面に散布する金属層形成工程を有し、
前記金属化合物は、金属酸化物又は金属炭酸塩である熱電変換素子の製造方法。
【請求項３】
前記熱電変換素子本体は、金属酸化物を含む請求項１又は２記載の熱電変換素子の製造方法。
【請求項４】
前記熱電変換素子本体に含まれる金属酸化物は、$Ca_3Co_4O_9$又は$CaMnO_3$である請求項３記載の熱電変換素子の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、熱電変換素子の製造方法に関する。

【背景技術】
【０００２】
熱電変換モジュールの作製において、熱電変換素子本体と電極とは、はんだ等の接合材によって接合される。そして、熱電変換素子本体と接合剤との接合性は、電極と接合剤との接合性に比べて十分でないことが多い。そこで、熱電変換素子本体の表面における電極との接合面に、金属層を予め形成し、この金属層と電極とを接合材により接合することが知られている。具体的には、例えば、熱電変換素子本体の表面における電極との接合面に、めっき法（特許文献１、２）、或いは溶射、放電プラズマ焼結法等（特許文献３）によって、金属層を形成することが知られている。
【特許文献１】特開２００６－４０９６３号公報
【特許文献２】特開平６－２１６４１３号公報
【特許文献３】特開２００４－３４２８７９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
しかしながら、従来の方法で熱電変換素子本体の表面に金属層を形成しても、熱電変換素子本体と金属層との接触抵抗を十分に低くすることができなかった。
【０００４】
そこで本発明は、熱電変換素子本体と金属層との接触抵抗を十分に低くすることができる熱電変換素子の製造方法を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明における熱電変換素子の製造方法は、加熱により分解して金属を生成する金属化合物を、金属化合物の分解温度以上に加熱された熱電変換素子本体の表面に散布する金属層形成工程を有する。
【０００６】
本発明によれば、金属化合物の分解温度以上に加熱された熱電変換素子本体の表面に金属化合物が散布されると、この金属化合物は瞬時に分解され、熱電変換素子本体の表面を被覆するように金属層が形成される。この金属層は、熱電変換素子本体に対して高い密着性を有するため、熱電変換素子本体と金属層との接合強度が大きくなると共に、熱電変換素子本体と金属層との接触抵抗が低くなる。
【０００７】
ここで、金属化合物は、銀化合物であることが好ましい。
【０００８】
上記熱電変換素子の製造方法において、銀化合物を用いると、従来多用されてきた銀ペーストに比べて、熱電変換素子との密着性の高い銀層が提供できる。
【０００９】
また、銀化合物は、Ag_2O又はAg_2CO_3であることが好ましい。
【００１０】
Ag_2O及びAg_2CO_3は分解温度が比較的低く実施が容易である。また、分解までの間に融解しないため、Ag_2O及びAg_2CO_3の分解温度以上に加熱された熱電変換素子本体の表面に銀層が広がりやすい。そのため、熱電変換素子本体との密着性が極めて高い金属層を形成することができる。
【００１１】
また、金属化合物は、金属酸化物又は金属炭酸塩であることも好ましい。金属酸化物や金属炭酸塩も酸素ガスや炭酸ガス等を放出して分解し、密着性のよい金属層を形成することができる。
【００１２】
また、上記金属化合物は、MnO_3、$FeCO_3$、Cu_2CO_3、$NiCO_3$及び$MnCO_3$からなる群から選択される少なくとも１つであることが好ましい。これによれば、

銅、鉄、ニッケル、マンガンの膜を形成できる。

【００１３】

また、熱電変換素子本体は、金属酸化物を含むことが好適である。熱電変換素子本体を構成する材料の中でも金属酸化物は、金属との濡れ性が十分でない場合が多い。そして、金属酸化物を含む熱電変換素子本体の表面に対して上記金属層形成工程を実施すると、金属酸化物を含む熱電変換素子本体であっても、高い密着性を有する金属層を形成することができる。

【００１４】

さらに、上記の熱電変換素子本体を構成する金属酸化物は、$Ca_3Co_4O_9$又は$CaMnO_3$であることが好適である。

【発明の効果】

【００１５】

本発明によれば、接触抵抗を十分に低くすることができる熱電変換素子の製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１６】

以下、添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において、同一又は相当要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。また、各図面の寸法比率は、必ずしも実際の寸法比率とは一致していない。

【００１７】

図１（ａ）は、本発明の実施形態に係る熱電変換素子の製造工程の一例における斜視図であり、図１（ｂ）は、本発明の実施形態に係る熱電変換素子の製造工程の一例における図１（ａ）に続く斜視図である。

【００１８】

まず、熱電変換素子本体１０を用意する。熱電変換素子本体１０を構成する材料は特に限定されず、金属、金属酸化物等の種々の材料を用いることができる。

【００１９】

例えば、熱電変換素子本体を構成するｐ型の材料としては、Na_xCoO_2、$Ca_3Co_4O_9$等の金属複合酸化物、$MnSi_{1.73}$、$Fe_{1-x}Mn_xSi_2$、$Si_{0.8}Ge_{0.2}$、β－$FeSi_2$等のシリサイド、$CoSb_3$、$FeSb_3$、RFe_3CoSb_{12}（ＲはＬａ、Ｃｅ又はＹｂを示す）等のスクッテルダイト、ＢｉＴｅＳｂ、ＰｂＴｅＳｂ、Bi_2Te_3、ＰｂＴｅ等のＴｅを含有する合金等が挙げられる。

【００２０】

また、熱電変換素子本体を構成するｎ型の材料としては、例えば、$SrTiO_3$、$Zn_{1-x}Al_xO$、$CaMnO_3$、$LaNiO_3$、$Ba_xTi_8O_{16}$、$BaTiO_3$、$Ti_{1-x}Nb_xO$等の金属複合酸化物、Mg_2Si、$Fe_{1-x}Co_xSi_2$，$Si_{0.8}Ge_{0.2}$、β－$FeSi_2$等のシリサイド、スクッテルダイト、$Ba_8Al_{12}Si_{30}$，$Ba_8Al_{12}Ge_{30}$等のクラスレート化合物、CaB_6、SrB_6、BaB_6、CeB_6等のホウ素化合物、ＢｉＴｅＳｂ、ＰｂＴｅＳｂ、Bi_2Te_3、ＰｂＴｅ等のＴｅを含有する合金等が挙げられる。

【００２１】

特に、熱電変換素子本体を構成する金属酸化物は金属との濡れ性が悪い場合が多く、金属酸化物を含む熱電変換素子本体１０の表面に密着性の高い金属層を形成することは従来困難であった。しかし、本実施形態では、熱電変換素子本体１０として金属酸化物を含む材料を採用することができ、特に有用性が高い。

【００２２】

上記金属酸化物の中でも、ｐ型の材料としては$Ca_3Co_4O_9$が好ましく、ｎ型の材料としては$CaMnO_3$が好ましい。$Ca_3Co_4O_9$及び$CaMnO_3$は、高温下大気雰囲気中において特に優れた耐酸化性を有し、熱電変換性能も高い。

【００２３】

熱電変換素子本体１０の形状は特に限定されないが、例えば、図１（ａ）に示すような直方体等の６面体や、円板等が挙げられる。

【００２４】

続いて、この熱電変換素子本体１０における金属層２１を形成させるべき表面ａの温度を、後述する金属化合物２０の分解温度以上に加熱する。このとき、上記温度は、この金属化合物２０の分解によって生成する金属の融点より低くすることが好ましい。表面ａの温度が、生成する金属の融点以上とされていると、金属が球状に凝集するためか、金属膜と表面ａとの密着性がやや低下する傾向がある。

【００２５】

加熱方法は特に限定されないが、例えば、図１（ｂ）に示すように、内部に発熱体４０を備えるヒーター３０上に熱電変換素子本体１０を載置すればよい。

【００２６】

続いて、加熱された表面ａに対して、加熱により分解して金属を生じる金属化合物２０を散布する。

【００２７】

加熱により分解して金属を生じる金属化合物２０は特に限定されない。金属化合物２０としては、その金属化合物２０の融点若しくは昇華点以下で分解して金属を生成する金属化合物であることが望ましい。なお、金属化合物が、その金属化合物の融解温度以上の温度で、すなわち、液体になってから分解される場合には、金属の膜と表面との密着性がやや低下する傾向がある。

【００２８】

具体的に、金属化合物２０としては、銀化合物が好ましい。銀化合物の中でも、３００℃で分解するAg_2O、２１８℃で分解するAg_2CO_3及び４４４℃で分解する$AgNO_3$が低温での実施が可能であり、また、生成する銀の融点（約９６０℃）より十分に低い温度で分解するために、さらに好ましい。中でも、Ag_2O又はAg_2CO_3は、溶融する前に分解するため、銀層が広がりやすく、さらに好ましい。

【００２９】

なお、金属化合物２０として、Ag_2O又はAg_2CO_3を用いる場合、熱電変換素子本体１０の表面ａの加熱温度は、好ましくは６５０℃以上銀の融点未満であり、より好ましくは６５０℃以上７５０℃以下であり、さらに好ましくは７００℃以上７２０℃以下である。表面ａの温度が６５０℃より低い温度であると、熱電変換素子本体１０と銀層２１とは密着しにくくなり、剥離し易くなる傾向がある。一方、表面ａの温度が銀の融点以上の温度であると、銀は球状に凝集し、銀層による被覆面積は減少するため、均一な厚みを有する銀層２１を得難くなる。そのため、熱電変換素子本体１０と銀層２１との密着性は低下する傾向がある。

【００３０】

また、金属化合物２０としては、金属酸化物又は金属炭酸塩も好ましい。金属酸化物としては、分解温度が５００℃であるMnO_3などが挙げられる。また、金属炭酸塩としては具体的には、分解温度が２００℃の$FeCO_3$、分解温度が２００℃のCu_2CO_3、分解温度が２３０℃の$NiCO_3$、１００℃の$MnCO_3$などが挙げられる。

【００３１】

金属化合物２０は粒子であることが好ましく、その粒径に関して特に制限はないが、１次粒子径は好ましくは０．０１μｍ～１００μｍであり、より好ましくは０．１μｍ～１μｍである。０．０１μｍ未満の粉末は凝集しやすく、また粒径１００μｍを超える粉末は均一で薄い金属層の形成が困難となる。

【００３２】

金属化合物２０の表面ａへの散布方法は特に限定されないが、例えば図１（ａ）に示すように薬さじ５０等を用いることができ、また、粉体定量供給装置を使用することも可能である。

【００３３】

また、表面ａに対して金属化合物２０を散布する雰囲気に特に制限はなく、大気雰囲気等の酸素含有雰囲気中、H_2雰囲気等の還元雰囲気中、Ａｒ、N_2、Ｈｅ、Ｎｅ等の不活性ガス雰囲気中等が挙げられる。なお、この雰囲気は、金属化合物２０の分解を妨げない雰囲気であることが好ましい。

【００３４】

本発明に係る熱電変換素子１１の製造方法によれば、金属化合物２０の分解温度以上に加熱された熱電変換素子本体１０の表面ａに対して、金属化合物２０が散布されると、金属化合物２０が表面ａ上で分解し、熱電変換素子本体１０の表面ａには、図１（ｂ）に示されるように、熱電変換素子本体１０の表面ａを被覆する金属層２１が形成され、新たに金属からなる表面ｂが形成される。

【００３５】

この金属層２１は、熱電変換素子本体１０との高い密着性を有するため、接合強度が大きく、接触抵抗も低くなる。

【００３６】

本実施形態により、密着性の高い金属層２１が形成される理由は明らかではないが、以下のことが推察される。すなわち、金属化合物が分解して金属を生成する際、金属化合物を構成する金属以外の元素は、気体となって放出される場合が多いと考えられる。これらの金属以外の元素が、気体となって金属化合物の外部へ放出されようとする時、金属化合物の内部では急激な体積膨張が生じ、それに伴ってもとの金属化合物が分子レベルの金属へと分解する。このような微細な金属が熱電変換素子本体の表面に付着するため、密着性の高い金属層を形成することが可能となるものと考えられる。

【００３７】

金属化合物２０の散布により形成する金属層２１の厚さに特に制限はないが、熱電変換素子１１と電極とを接続するのに十分な厚さの金属層を得る、という観点から１μｍ～１ｍｍとすることが好ましい。金属層２１は、単位面積当たりに散布する金属化合物２０の量によって制御でき、また、金属層２１の形成後に研磨等することにより薄くすることもできる。

【００３８】

このようにして、熱電変換素子本体１０の表面ａに、密着性の高い金属層２１を備えた熱電変換素子１１を製造することができる。

【００３９】

続いて、上述のようにして得られた熱電変換素子１１を用いた熱電変換モジュールについて説明する。図２は、熱電変換モジュール１の一例における断面図を示す。

【００４０】

上下に対向する第１の基板２及び第２の基板７の間に、ｐ型熱電変換素子１３及びｎ型熱電変換素子１４が交互に複数配置されている。ｐ型熱電変換素子１３及びｎ型熱電変換素子１４は、ｐ型熱電変換素子本体３及びｎ型熱電変換素子本体４の上面及び底面に、それぞれ金属層２１を有する。この金属層２１は、上記の方法により製造されたものである。

【００４１】

ｐ型熱電変換素子１３及びｎ型熱電変換素子１４は、上下に対向する複数の第１の電極８及び第２の電極６によって、電気的に直列に接続されている。そして、ｐ型熱電変換素子１３及びｎ型熱電変換素子１４の各底面における金属層２１と第１の電極８との接合、並びに、ｐ型熱電変換素子１３及びｎ型熱電変換素子１４の各上面における金属層２１と第２の電極６との接合は、それぞれ接合材９によってなされている。

【００４２】

接合材９としては、電気伝導性に優れたものが好ましく、例えばはんだや銀系ロウ材等が用いられる。このような熱電変換モジュール１によれば、予め金属層２１が各熱電変換素子１３、１４に形成されているので、電極６、８との接合が容易に行えるうえに、この金属層２１と各熱電変換素子との密着性がよいために、接続信頼性が高く、かつ、接触抵

抗の低い熱電変換モジュールを実現できる。従って、熱電変換モジュールの発電効率を高めることができる。

【００４３】

以上、本発明における好適な実施形態を具体的に示したが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】

【００４４】

以下、本発明における実施例及び比較例を具体的に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【００４５】

（実施例１）

直径２０ｍｍ、高さ４ｍｍの円柱状のｐ型$Ca_3Co_4O_9$焼結体をヒーター上へ載置し、ｐ型$Ca_3Co_4O_9$焼結体の表面の温度を７００℃±２０℃となるように加熱した後、大気雰囲気下で焼結体表面にAg_2O粉末を散布したところ、すぐに表面に粉末が広がって膜が形成されるとともに、この膜の色が黒色から白色へと変化した。焼結体を裏返した後、裏面についても同様にAg_2O粉末を散布した。室温まで冷却した後、マイクロカッターを用いて、一辺が４ｍｍの立方体形状に切り出した。これにより、立方体形状であり、上下面が銀で覆われた焼結体を得た。得られた立方体の上下面間の抵抗値を、マルチメータで測定したところ０．１３Ωであった。

【００４６】

（実施例２）

直径１５ｍｍ、高さ４ｍｍの円柱状のｎ型$CaMnO_3$焼結体を用いた以外は実施例１と同様にして、上下面が銀で覆われた焼結体を得た。得られた立方体の上下面間の抵抗値を、実施例１と同様にして測定したところ０．０１Ωであった。

【００４７】

（比較例１）

ｐ型の$Ca_3Co_4O_9$焼結体を一辺が４ｍｍの立方体形状に切り出し、その対向する２面へ銀ペーストを塗布し、乾燥させた後、７００℃、大気雰囲気下で３０分間加熱した。室温まで冷却した後、得られた立方体の上下面間の抵抗値を、実施例１と同様にして測定したところ０．２０Ωであった。

【００４８】

（比較例２）

ｎ型の$CaMnO_3$焼結体を用いた以外は比較例１と同様にして、上下面が銀ペーストで覆われた焼結体を得た。室温まで冷却した後、得られた立方体の上下面間の抵抗値を、実施例１と同様にして測定したところ０．０５Ωであった。

【００４９】

（比較例３）

ｐ型の$Ca_3Co_4O_9$焼結体を一辺が４ｍｍの立方体形状に切り出し、全面にＮｉめっきを施した。その後、上下面以外の面に付着したＮｉめっきを研磨紙を用いて除去した。得られた立方体の上下面間の抵抗値を測定したところ、１４０ｋΩとなった。Ｎｉめっき層と焼結体との密着性は弱く、Ｎｉめっき層が簡単に剥がれてしまった。

【００５０】

（比較例４）

ｎ型の$CaMnO_3$焼結体を用いた以外は、比較例３と同様にして、上下面がＮｉめっきで覆われた焼結体を得た。得られた立方体の上下面間の抵抗値を、実施例１と同様にして測定したところ、１５０Ω程度となった。Ｎｉめっき層と焼結体との密着性は弱かった。

【図面の簡単な説明】

【００５１】

【図１】（ａ）は、本発明の実施形態に係る熱電変換素子の製造工程の一例における斜視

図であり、（ｂ）は、本発明の実施形態に係る熱電変換素子の製造工程の一例における図１（ａ）に続く斜視図である。

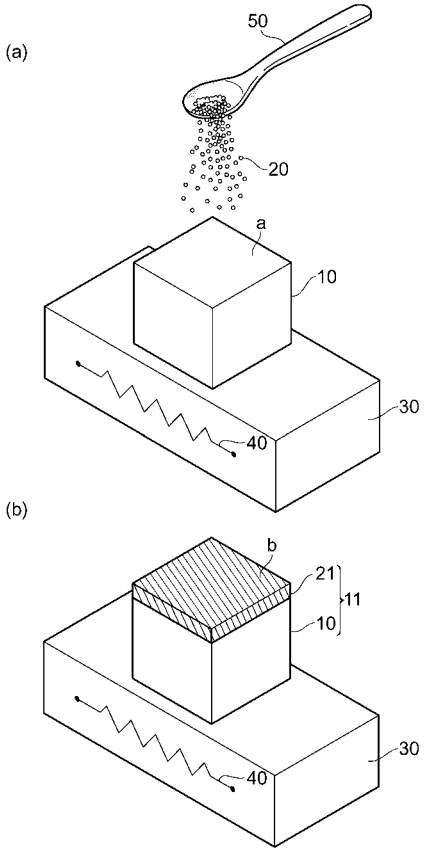
【図２】熱電変換モジュール１の一例における断面図を示す。

【符号の説明】

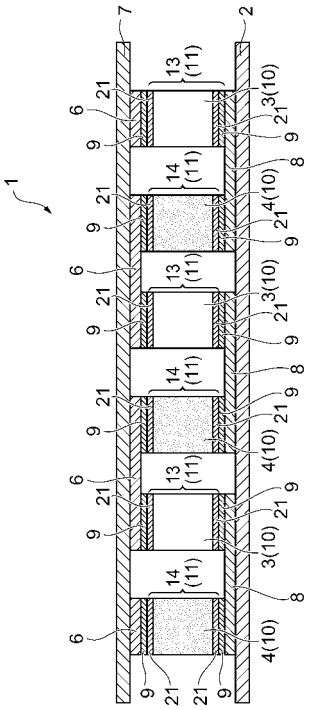
【００５２】

１…熱電変換モジュール、２…第１の基板、３…ｐ型熱電変換素子本体、４…ｎ型熱電変換素子本体、６…第２の電極、７…第２の基板、８…第１の電極、９…接合材、１０…熱電変換素子本体、１１…熱電変換素子、１３…ｐ型熱電変換素子、１４…ｎ型熱電変換素子、２０…金属化合物、２１…金属層、３０…ヒーター、４０…発熱体、５０…薬さじ、ａ，ｂ…平面。

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献　特開２００２－１２４７０７（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－３０９３５２（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２５３４０７（ＪＰ，Ａ）
特開２００５－２８９７２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００６－２９４９６０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００３／０５６５７４（WO，Ａ１）
特表２００７－５２４１９９（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ　３５／３４
Ｈ０１Ｌ　３５／０８
Ｈ０１Ｌ　３５／１４
Ｈ０１Ｂ
Ｈ０５Ｋ