

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102754230 A

(43) 申请公布日 2012. 10. 24

(21) 申请号 201180009621. 0

代理人 刘文海

(22) 申请日 2011. 02. 14

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 35/32(2006. 01)

2010-036474 2010. 02. 22 JP

H01L 35/08(2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01L 35/16(2006. 01)

2012. 08. 15

H02N 11/00(2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/053596 2011. 02. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02011/102498 JA 2011. 08. 25

(71) 申请人 株式会社小松制作所

地址 日本东京都

(72) 发明人 梶原健 石田晃一 藤本慎一

水上裕之

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

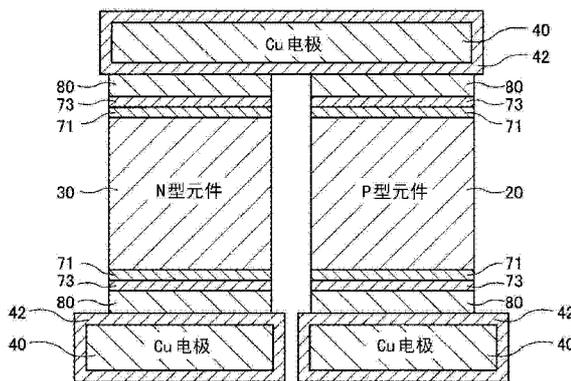
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 11 页

(54) 发明名称

热电发电模块

(57) 摘要

本发明提供一种在高温部的温度(Th)超过250℃那样的高温的环境下能够长时间使用的热电发电模块。该热电发电模块包括:热电发电元件(20);配置在热电发电元件(20)的表面且由钼(Mo)构成的第一扩散防止层(71);配置在第一扩散防止层(71)的与热电发电元件侧相反侧的面且由镍-锡(Ni-Sn)的金属互化物构成的第二扩散防止层(73);电极(40);配置在电极(40)的表面且由镍-锡(Ni-Sn)的金属互化物构成的第三扩散防止层(42);将第二扩散防止层(73)与第三扩散防止层(42)接合且含有铅(Pb)85%以上的焊料层(80)。



1. 一种热电发电模块,包括:
热电发电元件;
配置在所述热电发电元件的表面,且由钼 (Mo) 构成的第一扩散防止层;
配置在所述第一扩散防止层的与所述热电发电元件侧相反侧的面,且由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物构成的第二扩散防止层;
电极;
配置在所述电极的表面,且由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物构成的第三扩散防止层;
将所述第二扩散防止层与所述第三扩散防止层接合,且含有铅 (Pb)85%以上的焊料层。
2. 如权利要求1所述的热电发电模块,其中,还包括:
配置在所述第一扩散防止层与所述第二扩散防止层之间,且由镍 (Ni) 构成的第四扩散防止层;
配置在所述第三扩散防止层与所述电极之间,且由镍 (Ni) 构成的第五扩散防止层。
3. 如权利要求1所述的热电发电模块,其中,还包括:
配置在所述第二扩散防止层与所述焊料层之间,且由锡 (Sn) 构成的第一焊料接合层;
配置在所述焊料层与所述第三扩散防止层之间,且由锡 (Sn) 构成的第二焊料接合层。
4. 如权利要求2所述的热电发电模块,其中,还包括:
配置在所述第二扩散防止层与所述焊料层之间,且由锡 (Sn) 构成的第一焊料接合层;
配置在所述焊料层与所述第三扩散防止层之间,且由锡 (Sn) 构成的第二焊料接合层。
5. 如权利要求1~4中任一项所述的热电发电模块,其中,
所述电极由铜 (Cu) 形成。
6. 如权利要求1或3所述的热电发电模块,其中,
所述电极由铜 (Cu) 形成,所述第三扩散防止层形成在所述电极的整个表面上。
7. 如权利要求2或4所述的热电发电模块,其中,
所述电极由铜 (Cu) 形成,所述第五扩散防止层及所述第三扩散防止层形成在所述电极的整个表面上。

热电发电模块

技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过采用热电发电元件而利用温度差来进行发电的热电发电模块。

背景技术

[0002] 一直以来,已知有热电发电元件配置在高温侧换热器与低温侧换热器之间来进行发电的热电发电。热电发电元件是应用了被称为“塞贝克效应”的热电效应的构件。在作为热电材料而采用半导体材料的情况下,通过将由P型的热电材料形成的热电发电元件和由N型的热电材料形成的热电发电元件组合而构成热电发电模块。这样的热电发电模块不仅结构简单且操作容易,还能够维持稳定的特性,因此,对于向利用从机动车的发动机或工厂的炉等排出的气体中的热量来进行发电的热电发电的应用,正在广泛地开展研究。

[0003] 不过,热电发电模块为了获得高热电转换效率,要在尽可能地使高温部的温度(T_h)与低温部的温度(T_c)之差增大那样的温度环境下使用。例如,采用了具有代表性的铋-碲(Bi-Te)系的热电材料的热电发电模块要在高温部的温度(T_h)最高成为 280°C 那样的温度环境下使用。

[0004] 现有的热电模块的用途主要用于冷却,作为用于将电极连接于热电元件的焊料,采用的是 $37\% \text{Pb}-63\% \text{Sn}$ 的共晶系的焊料或 $\text{Sn}-\text{Ag}-\text{Cu}$ 等的无铅焊料等。另外,为了防止焊料向热电元件中扩散,采用的是镍(Ni)或镍-锡(Ni-Sn)的金属互化物(参考日本国专利申请公开JP-A-10-135523)。作为电极,一般采用铜(Cu),为了使焊料的浸润性良好,大多采用镀敷等方法而在电极上形成镍膜。

[0005] 在JP-A-10-135523中,指出了在作为防止焊料向热电元件扩散的扩散防止层而使用镍的热电装置中,通过厚度为几 μm 的薄扩散防止层是无法可靠地阻止扩散的。另一方面,指出了在采用了镍的厚扩散防止层的情况下,镍的厚层沿着块体的边界层而强力地阻止扩散,但镍的厚层和热电元件的接触强度发生劣化。

[0006] 对此,为了进一步地提高扩散防止的效果,提高扩散防止层的结构的强度而使热电装置的可靠性增长,在专利文献1中公开了具有N型及P型的导体元件和将N型及P型的导体元件与电路连接的接合板的热电装置的扩散防止层结构由金属互化物Ni-Sn制成为厚度 $50 \sim 3000 \mu\text{m}$ 的至少1层。进而,公开了扩散防止层的结构设为由金属互化物Ni-Sn的层和含有锡的连接层构成的金属层。

[0007] 另一方面,在以发电为目的的情况下,为了能够在高温下使用热电模块,作为用于将电极与热电元件连接的焊料,提出了采用含有 85% 以上的铅(Pb)的焊料(参考日本国专利申请公开JP-P2009-231317A)。

[0008] 在JP-P2009-231317A中,公开了将热电模块的高度(热电元件的高度方向)保持恒定而能够确保充分的接合强度,另外能够防止由于焊料的突出而产生破坏的热电模块。该热电模块为由P型热电元件、N型热电元件、电极构件及将这些构件接合的焊料构成的热电模块,焊料由焊料基材及粒子(铜球)构成。进而,在JP-P2009-231317A中公开了焊料

基材含有 85% 以上的铅。通过将焊料的铅的含有率设为 85% 以上,即便例如在 260°C 的高温下,焊料也不会熔解而是保持接合,从而能够将电极构件与热电元件良好地接合。

[0009] 另外,作为热电元件的扩散防止膜,提出了采用钼 (Mo) 膜等 (参考日本国专利申请公开 JP-P2008-10612A)。作为焊料接合层,一直以来采用的是镍膜。

[0010] 在 JP-P2008-10612A 中,公开了相对于含有铋、碲、硒、锑中的至少一种的热电材料能够形成元素的扩散防止效果高且剥离强度高的扩散防止层的热电元件。该热电元件具有:含有铋 (Bi)、碲 (Te)、硒 (Se)、锑 (Sb) 中的两种以上的热电材料;形成在热电材料上,且防止异种元素相对于热电材料的扩散的扩散防止层;形成在扩散防止层上,且将扩散防止层与焊料接合的焊料接合层,热电材料层与扩散防止层的界面或者扩散防止层与焊料接合层的界面中的剥离强度为 0.6MPa 以上。进而,在 JP-P2008-10612A 中,公开了扩散防止层含有钼 (Mo)、钨 (W)、铌 (Nb)、及钽 (Ta) 中的任一种。

[0011] 但是,在高温部的温度超过 250°C 那样的高温的环境下,在作为防止焊料向热电元件中扩散的扩散防止层而采用镍的情况下,相反地镍向焊料层中扩散及偏析而使接合界面的电阻值上升,或者电极的铜经由焊料层向热电元件中扩散而使热电元件的电阻值上升,由此产生了在 1000 ~ 2000 小时的长时间使用下热电模块的输出电力降低这样的问题。

发明内容

[0012] 【发明要解决的课题】

[0013] 对此,本发明就是鉴于上述的问题而作出的,其目的在于,提供一种在高温部的温度超过 250°C 那样的高温的环境下能够长时间使用的热电发电模块。

[0014] 【用于解决课题的手段】

[0015] 为了实现上述目的,本发明的一个观点所涉及的热电发电模块包括:热电发电元件;配置在热电发电元件的表面,且由钼 (Mo) 构成的第一扩散防止层;配置在第一扩散防止层的与热电发电元件侧相反侧的面,且由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物构成的第二扩散防止层;电极;配置在电极的表面,且由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物构成的第三扩散防止层;将第二扩散防止层与第三扩散防止层接合,且含有铅 (Pb) 85% 以上的焊料层。

[0016] 【发明效果】

[0017] 在作为防止焊料向热电发电元件扩散的扩散防止层而使用钼的情况下,由于钼不与焊料良好地接合,故通过在钼的扩散防止层与焊料层之间配置镍层而能够进行良好的接合。但是,产生了在高温的环境下镍向焊料扩散这样的问题。根据本发明的一个观点,通过将镍变更为镍-锡的金属互化物,可抑制镍向焊料层中的扩散,从而能够提供一种在高温部的温度超过 250°C 那样的高温的环境下能够长时间使用的热电发电模块。

附图说明

[0018] 图 1 是表示本发明的各实施方式所涉及的热电发电模块的概要的立体图。

[0019] 图 2 是将比较例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。图 2 的 (a) 示出了热电发电模块的初始状态,图 2 的 (b) 示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的热电发电模块的状态。

[0020] 图 3 是将本发明的第一实施方式所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖

视图。

[0021] 图 4 是将本发明的第一实施方式的变形例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。

[0022] 图 5 是将本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。

[0023] 图 6 是将本发明的第二实施方式的变形例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。

[0024] 图 7 是用于对通过阿雷尼厄斯模型来预测热电发电模块的寿命的方法进行说明的图。

[0025] 图 8 是将为了使单体的镍向焊料扩散而需要的活化能和为了使构成镍-锡的金属互化物的镍向焊料扩散而需要的活化能进行比较表示的图。

[0026] 图 9 是将比较例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。图 9 的 (a) 示出了热电发电模块的初始状态,图 9 的 (b) 示意性示出了在高温的环境下长时间放置后的热电发电模块的状态。

[0027] 图 10 是表示本发明的第一实施方式所涉及的热电发电模块中的分别接合有 P 型及 N 型的热电发电元件与电极的结构剖视图。

[0028] 图 11 是表示本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块中的分别接合有 P 型及 N 型的热电发电元件与电极的结构剖视图。

[0029] 图 12 是表示模拟了比较例所涉及的热电发电模块的一部分的结构实验试样 A 的剖视图。图 12 的 (a) 示出了实验试样 A 的初始状态,图 12 的 (b) 示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的实验试样 A 的状态。

[0030] 图 13 是在高温的环境下长时间放置后的实验试样 A 的显微镜照片。

[0031] 图 14 是表示模拟了本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块的一部分的结构实验试样 B 的剖视图。图 14 的 (a) 示出了实验试样 B 的初始状态,图 14 的 (b) 示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的实验试样 B 的状态。

[0032] 图 15 是在高温的环境下长时间放置后的实验试样 B 的显微镜照片。

[0033] 图 16 是用于对本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块和比较例所涉及的热电发电模块的输出电力的变化进行比较的图。

具体实施方式

[0034] 以下,对于本发明的实施方式,一边参考附图一边详细地说明。需要说明的是,对于相同的结构要素标以相同的参考标号,而省略说明。

[0035] 图 1 是表示本发明的各实施方式所涉及的热电发电模块的概要的立体图。在热电发电模块 1 中,通过例如在由陶瓷等电绝缘材料形成的基板(换热基板)10 上经由电极 40 而接合由 P 型的热电材料形成的热电发电元件(P 型元件)20 和由 N 型的热电材料形成的热电发电元件(N 型元件)30,由此形成 PN 元件对。进而,在该 PN 元件对之上配置由电绝缘材料形成的基板(换热基板)50。需要说明的是,也可以省略基板 10 及 / 或基板 50,而使电极 40 直接与具有电绝缘性的换热器的表面相接。

[0036] 在本实施方式中,P 型元件 20 及 N 型元件 30 均由含有铋 (Bi)、碲 (Te)、硒 (Se)、

铋 (Sb) 中的 2 种以上的热电材料形成。尤其是,在高温部的温度为最高 280℃ 的温度环境下,适用铋 - 碲 (Bi-Te) 系的热电材料。

[0037] 在由多个 P 型元件 20 及多个 N 型元件 30 形成的 PN 元件对的一端的 P 型元件及另一端的 N 型元件上经由电极而电连接有引线 60。当由冷却水等对基板 10 侧进行冷却而对基板 50 侧施加热量时,在热电发电模块中产生电动势,当在引线 60 上连接负载 (未图示) 时,如图 1 所示流动电流。即,通过对热电发电模块 1 的两侧 (图中的上下) 附加温度差,从而能够将电力取出。

[0038] 图 2 是将比较例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。在图 2 中,作为热电发电元件的例子,示出了 P 型元件 20。另外,图 2 的 (a) 示出了热电发电模块的初始状态,图 2 的 (b) 示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的热电发电模块的状态。

[0039] 如图 2 的 (a) 所示,在该热电发电模块中,在热电发电元件 (P 型元件) 20 的主面 (图中的上表面) 由钼 (Mo) 形成有扩散防止层 71,在扩散防止层 71 的与热电发电元件侧相反侧的面由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 72。另一方面,在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的主面 (图中的下表面) 由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 41。进而,扩散防止层 72 与扩散防止层 41 通过含有铅 (Pb) 85% 以上的焊料层 80 而相互对置地接合。

[0040] 这样,通过作为扩散防止层 71 而形成钼,防止了镍 (Ni) 的成分向热电发电元件扩散。另一方面,通过作为扩散防止层 72 而采用镍 (Ni),防止了焊料层 80 的焊料向热电发电元件中扩散。另外,当电极 40 的铜向焊料层 80 中扩散时,铜有可能进而向热电发电元件内扩散,而使热电发电元件的电阻值上升,并使热电发电模块的输出电力降低。对此,通过作为扩散防止层 41 而采用镍 (Ni),防止了电极 40 的铜向焊料层 80 或热电发电元件中扩散的情况。同时,通过在扩散防止层 71 及电极 40 上配置镍 (Ni),从而能够改善焊料的浸润性。

[0041] 但是,当比较例所涉及的热电发电模块在高温的环境下长时间放置时,如图 2 的 (b) 所示,形成扩散防止层 72 及 41 的镍向焊料层 80 中扩散,作为镍 (Ni) 或氧化镍 (Ni-O) 而偏析。这样,镍与氧结合而构成氧化镍并从扩散防止层 72 及 41 脱离,且在此焊料扩散,从而形成扩散防止层 72 及 41 的镍继续减少。

[0042] 其结果是,扩散防止层 72 及 41 的一部分或全部消失,存在于扩散防止层 72 与扩散防止层 71 之间的界面的基于 Ni-Mo 合金的结合被切断。在扩散防止层 72 消失的区域中,焊料层 80 与扩散防止层 71 之间的界面 (Pb/Mo 界面) 出现,但由于铅 (Pb) 与钼 (Mo) 未形成合金,故界面电阻增加。由于这样的电阻值的增加,产生了热电发电模块的输出电力降低这样的问题。

[0043] 图 3 是将本发明的第一实施方式所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。在图 3 中,作为热电发电元件的例子,示出了 P 型元件 20。如图 3 所示,在该热电发电模块中,在热电发电元件 (P 型元件) 20 的主面 (图中的上表面) 由钼 (Mo) 形成有扩散防止层 71,在扩散防止层 71 的与热电发电元件侧相反侧的面由镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 73。

[0044] 另一方面,在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的主面 (图中的下表面) 由镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 42。进而,扩散防止层 73 与扩散防止层 42 通过含有铅 (Pb) 85% 以上的焊料层 80 而相互对置地接合。

[0045] 由此,在 P 型元件 20 上配置由钼构成的扩散防止层 71,在扩散防止层 71 上配置由

镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 73, 在扩散防止层 73 上配置焊料层 80, 在焊料层 80 上配置由镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 42, 在扩散防止层 42 上配置电极 40。本实施方式中的各扩散防止层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

[0046] 优选的是, 焊料层 80 中的铅的含有率为 90% 以上, 在该情况下, 焊料的熔点为 275°C 以上。更优选的是, 焊料层 80 中的铅的含有率为 95% 以上, 在该情况下, 焊料的熔点为 305°C 以上。进而, 若将焊料层 80 中的铅的含有率设为 98% 以上, 则焊料的熔点在 317°C 以上。

[0047] 根据本实施方式, 通过将配置在钼的扩散防止层 71 上的镍变更为镍-锡的金属互化物, 即便热电发电模块在高温的环境下长时间放置, 也可抑制镍向焊料层 80 中的扩散。其原因在于, 如之后所详细说明那样, 形成扩散防止层 73 及 42 的镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物分解为镍 (Ni) 与锡 (Sn) 之际需要能量, 故为了使构成该金属互化物的镍向焊料中扩散, 与单体的镍向焊料中扩散相比需要更大的能量。通过抑制镍向焊料层 80 的扩散, 焊料层 80 与扩散防止层 71 的界面 (Pb/Mo 界面) 不出现, 因此抑制界面电阻的增加, 从而几乎不产生因电阻值的增加所引起的热电发电模块的输出电力的降低。因而, 能够提供一种在高温部的温度超过 250°C 那样的高温的环境下能够长时间使用的热电发电模块。

[0048] 图 4 是将本发明的第一实施方式的变形例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。如图 4 所示, 在该热电发电模块中, 在热电发电元件 (P 型元件) 20 的主面 (图中的上表面) 由钼 (Mo) 形成有扩散防止层 71, 在扩散防止层 71 的与热电发电元件侧相反侧的面由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 73, 在扩散防止层 73 的与扩散防止层 71 侧相反侧的面由锡 (Sn) 形成有焊料接合层 74。

[0049] 另一方面, 在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的主面 (图中的下表面) 由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 42, 在扩散防止层 42 的与电极侧相反侧的面由锡 (Sn) 形成有焊料接合层 43。进而, 焊料接合层 74 与焊料接合层 43 通过含有铅 (Pb) 85% 以上的焊料层 80 而相互对置地接合。

[0050] 由此, 在 P 型元件 20 上配置由钼构成的扩散防止层 71, 在扩散防止层 71 上配置由镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 73, 在扩散防止层 73 上配置由锡构成的焊料接合层 74, 在焊料接合层 74 上配置焊料层 80, 在焊料层 80 上配置由锡构成的焊料接合层 43, 在焊料接合层 43 上形成有由镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 42, 在扩散防止层 42 上配置电极 40。本变形例中的各扩散防止层的厚度及各焊料接合层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

[0051] 这样, 通过在由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成的扩散防止层 73 及 42 上由锡分别形成焊料接合层 74 及 43, 由此锡的熔点接近焊料的熔点, 因此能够改善焊料的浸润性。在第一实施方式的变形例中, 通过抑制镍向焊料层 80 的扩散, 焊料层 80 与扩散防止层 71 的界面 (Pb/Mo 界面) 不出现, 因此, 也可抑制界面电阻的增加, 从而几乎不产生因电阻值的增加所引起的热电发电模块的输出电力的降低。

[0052] 图 5 是将本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。在图 5 中, 作为热电发电元件的例子, 示出了 P 型元件 20。如图 5 所示, 在该热电发电模块中, 在热电发电元件 (P 型元件) 20 的主面 (图中的上表面) 由钼 (Mo) 形成有扩散防止层 71, 在扩散防止层 71 的与热电发电元件侧相反侧的面由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 72, 进而, 在扩散防止层 72 的与扩散防止层 71 侧相反侧的面由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化

物形成有扩散防止层 73。

[0053] 另一方面,在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的主面 (图中的下表面) 由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 41,在扩散防止层 41 的与电极侧相反侧的面由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 42。进而,扩散防止层 73 与扩散防止层 42 通过含有铅 (Pb)85%以上的焊料层 80 而相互对置地接合。

[0054] 由此,在 P 型元件 20 上配置由钼构成的扩散防止层 71,在扩散防止层 71 上配置由镍构成的扩散防止层 72,在扩散防止层 72 上配置由镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 73,在扩散防止层 73 上配置焊料层 80,在焊料层 80 上配置由镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 42,在扩散防止层 42 上配置由镍构成的扩散防止层 41,在扩散防止层 41 上配置电极 40。本实施方式中的各扩散防止层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

[0055] 优选的是,焊料层 80 中的铅的含有率为 90%以上,在该情况下,焊料的熔点为 275°C 以上。更优选的是,焊料层 80 中的铅的含有率为 95%以上,在该情况下,焊料的熔点为 305°C 以上。进而,若将焊料层 80 中的铅的含有率设为 98%以上,则焊料的熔点在 317°C 以上。

[0056] 热电发电元件在高温的环境下引发变形,从而导致在接合部中对热电发电元件施加应力。另外,钼的扩散防止层 71 比热电发电元件薄,因此,在高温的环境下追随热电发电元件的变形而同样地引发变形,从而导致对扩散防止层 71 施加应力。根据本实施方式,通过在钼的扩散防止层 71 与镍-锡的扩散防止层 73 之间配置镍的扩散防止层 72,从而能够缓和施加给热电发电元件及扩散防止层 71 的应力。

[0057] 另外,由于镍-锡的扩散防止层 73 及 41 的存在,从而可抑制形成扩散防止层 72 及 41 的镍向焊料层 80 中扩散的情况。通过抑制镍向焊料层 80 的扩散,焊料层 80 与扩散防止层 71 的界面 (Pb/Mo 界面) 不出现,因此,可抑制界面电阻的增加,从而几乎不产生因电阻值的增加所引起的热电发电模块的输出电力的降低。因而,能够提供一种在高温部的温度超过 250°C 那样的高温的环境下能够长时间使用的热电发电模块。

[0058] 图 6 是将本发明的第二实施方式的变形例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。如图 6 所示,在该热电发电模块中,在热电发电元件 (P 型元件)20 的主面 (图中的上表面) 由钼 (Mo) 形成有扩散防止层 71,在扩散防止层 71 的与热电发电元件侧相反侧的面由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 72,在扩散防止层 72 的与扩散防止层 71 侧相反侧的面由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 73,进而,在扩散防止层 73 的与扩散防止层 72 侧相反侧的面由锡 (Sn) 形成有焊料接合层 74。

[0059] 另一方面,在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的主面 (图中的下表面) 由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 41,在扩散防止层 41 的与电极侧相反侧的面由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 42,在扩散防止层 42 的与扩散防止层 41 侧相反侧的面由锡 (Sn) 形成有焊料接合层 43。进而,焊料接合层 74 与焊料接合层 43 通过含有铅 (Pb)85%以上的焊料层 80 而相互对置地接合。

[0060] 由此,在 P 型元件 20 上配置由钼构成的扩散防止层 71,在扩散防止层 71 上配置由镍构成的扩散防止层 72,在扩散防止层 72 上配置由镍-锡的金属互化物构成的扩散防止层 73,在扩散防止层 73 上配置由锡构成的焊料接合层 74,在焊料接合层 74 上配置焊料层 80,在焊料层 80 上配置由锡构成的焊料接合层 43,在焊料接合层 43 上配置由镍-锡的

金属互化物构成的扩散防止层 42, 在扩散防止层 42 上配置由镍构成的扩散防止层 41, 在扩散防止层 41 上配置电极 40。本变形例中的各扩散防止层的厚度及各焊料接合层的厚度为 $0.1\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。

[0061] 这样, 通过在由镍-锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成的扩散防止层 73 及 42 上由锡分别形成焊料接合层 74 及 43, 由此锡的熔点接近焊料的熔点, 因此能够改善焊料的浸润性。在第二实施方式的变形例中, 通过抑制镍向焊料层 80 的扩散, 焊料层 80 与扩散防止层 71 的界面 (Pb/Mo 界面) 不出现, 因此, 也可抑制界面电阻的增加, 从而几乎不产生因电阻值的增加所引起热电发电模块的输出电力的降低。

[0062] 接着, 关于在本发明所涉及的热电发电模块中对镍的扩散进行抑制的原理进行说明。

[0063] 图 7 是用于对通过阿雷尼厄斯模型来预测热电发电模块的寿命的方法进行说明的图。在图 7 中, 下侧的横轴表示对绝对温度 T 的倒数乘以 10000 而得到的值, 上侧的横轴表示与下侧的横轴对应的温度 ($^{\circ}\text{C}$), 纵轴表示热电发电模块的寿命 (小时)。在此, 所谓“热电发电模块的寿命”是指从热电发电模块的使用开始之后至输出电力降低 10% 的时间。

[0064] 在图 7 中, 实线表示根据测定值 (黑圆印) 算出来的比较例所涉及的热电发电模块的耐久性。根据阿雷尼厄斯模型, 热电发电模块的寿命 L 如下式 (1) 所表示。

$$[0065] \quad L = L_0 \cdot \exp(Ea/RT) \cdots (1)$$

[0066] 在式 (1) 中, R 为气体常数, 其是在玻尔兹曼常数上乘以阿伏加德罗数而得到的值。

[0067] 根据比较例所涉及的热电发电模块的测定值 (黑圆印), 可如下求出式 (1) 中的标准化系数 L_0 与活化能 Ea 。

$$[0068] \quad L_0 = 4.79 \times 10^{-8}$$

$$[0069] \quad Ea = 110\text{kJ/mol}$$

[0070] 当比较例所涉及的热电发电模块的寿命由镍向焊料层的扩散来限时, 活化能 Ea 表示为了使形成图 2 所示的扩散防止层 72 或 41 的镍向含有铅 (Pb) 85% 以上的焊料层中扩散而需要的能量。

[0071] 如图 7 中单点划线所示, 在将热电发电模块的目标寿命设为 20 年 (1.75×10^5 小时) 的情况下, 比较例所涉及的热电发电模块的最高使用温度中的耐久温度为约 190°C 。但是, 采用了铋-碲 (Bi-Te) 系的热电材料的热电发电模块在高温部的温度 (Th) 最大为 280°C 那样的温度环境下使用, 因此, 在将热电发电模块的目标寿命设为 20 年 (1.75×10^5 小时) 以上的情况下, 优选扩散防止层的耐久温度设为 280°C 以上。

[0072] 在图 7 中, 虚线表示热电发电模块的目标的耐久性。根据目标的耐久性, 在将目标寿命设为 20 年时, 热电发电模块的耐久温度为约 280°C 。为此, 活化能 Ea 需要设为约 130kJ/mol 以上。

[0073] 如图 3 及图 5 所示, 在本发明的第一及第二实施方式中, 与焊料层 80 邻接地设有由镍-锡的金属互化物形成的扩散防止层 73 及 42。因而, 取代镍的活化能, 而镍-锡的金属互化物的活化能成为问题。作为镍-锡的金属互化物, 主要生成 Ni_3Sn_4 , 此外还生成 Ni_3Sn 及 Ni_3Sn_2 。由镍生成这些金属互化物时的生成焓如下所述。

$$[0074] \quad \text{Ni}_3\text{Sn} : -24.9\text{kJ/mol}$$

[0075] Ni_3Sn_2 : -34.6kJ/mol

[0076] Ni_3Sn_4 : -24.0kJ/mol

[0077] (出处:H.Flandorfer et al., " Interfaces in lead-free solder alloys :Enthalpy of formation of binary Ag-Sn, Cu-Sn and Ni-Sn intermetallic compounds" ,Thermochimica Acta Vol.459,1July 2007, pp.34-39)

[0078] 图8是将为了使单体的镍向焊料扩散而需要的活化能和为了使构成镍-锡的金属互化物的镍向焊料扩散而需要的活化能进行比较表示的图。在图8中,横轴表示反应坐标,纵轴表示能量(kJ/mol)。在此,作为镍-锡的金属互化物,以 Ni_3Sn_4 为例进行说明。

[0079] 如图8所示,为了向含有铅(Pb)85%以上的焊料层中扩散镍(Ni)而需要的能量E1为110kJ/mol。另一方面,由镍(Ni)生成 Ni_3Sn_4 时的生成焓为-24kJ/mol,故 Ni_3Sn_4 处于比镍单体低生成焓的差 $\Delta H = 24\text{kJ/mol}$ 的能量状态。因而, Ni_3Sn_4 被分解为镍(Ni)与锡(Sn),为了使镍(Ni)向焊料层中扩散而需要的能量E2为134kJ/mol。

[0080] 该值比作为参考图7说明的活化能 E_a 的目标值的约130kJ/mol大,因此,能够将热电发电模块的目标寿命为20年时的耐久温度设定在280℃以上。作为镍-锡的金属互化物,在生成 Ni_3Sn_4 以外的 Ni_3Sn 或 Ni_3Sn_2 的情况下,生成焓的差 ΔH 进一步变大,因此,即便在相同的耐久温度下,也能够使目标寿命延长或使耐久温度提高。

[0081] 接着,关于电极的铜向热电发电元件扩散所引起的性能劣化进行说明。

[0082] 图9是将比较例所涉及的热电发电模块的一部分放大表示的剖视图。在图9中,作为热电发电元件的例子,示出了P型元件20。另外,图9的(a)示出了热电发电模块的初始状态,图9的(b)示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的热电发电模块的状态。

[0083] 如图9的(a)所示,在该热电发电模块中,在热电发电元件(P型元件)20上由钼(Mo)形成有扩散防止层71,在扩散防止层71上由镍(Ni)形成有扩散防止层72。另一方面,在由铜(Cu)形成的电极40的表面由镍(Ni)形成有扩散防止层41。进而,扩散防止层72与扩散防止层41通过具有98% Pb-2% Sn的组成的焊料层80来接合。需要说明的是,在该比较例中,焊料层80突出至扩散防止层71的侧面和热电发电元件的侧面,并与热电发电元件接触。

[0084] 但是,当比较例所涉及的热电发电模块在高温的环境下长时间放置时,如图9的(b)所示,形成扩散防止层72及41的镍向焊料层80中扩散,镀镍局部消失,焊料层80与扩散防止层71及电极40直接接触。在这样的状态下,如图中的箭头所示,电极40的铜向焊料层80中扩散,进而,在焊料层80中成为固溶限以上的铜如图所示那样,有可能向热电发电元件的侧面或内部扩散。尤其是,在焊料层80突出至扩散防止层71的侧面和热电发电元件的侧面而与热电发电元件接触的情况下,铜容易向热电发电元件的侧面或内部扩散。

[0085] 当铜向热电发电元件的内部扩散时,N型元件30(图1)的电阻值减少,但P型元件20的电阻值增加得较大,因此,热电发电模块的电阻值的整体增加,热电发电模块的输出电力降低。该现象在热电发电模块所放置的环境的温度越高时表现得越显著。

[0086] 图10是表示本发明的第一实施方式所涉及的热电发电模块中的分别接合有P型及N型的热电发电元件与电极的结构剖视图。如图10所示,在该热电发电模块中,在P型元件20及N型元件30的两面(图中的上表面及下表面)由钼(Mo)形成有扩散防止层71,在扩散防止层71的与热电发电元件侧相反侧的面由镍-锡(Ni-Sn)的金属互化物形成

有扩散防止层 73。

[0087] 另一方面,在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的至少热电发电元件侧的面由镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 42。尤其是,在图 10 中,示出了扩散防止层 42 形成在电极 40 的整个表面上的例子。进而,扩散防止层 73 与扩散防止层 42 通过含有铅 (Pb)85% 以上的焊料层 80 而接合。需要说明的是,与第一实施方式的变形例同样地,也可以由锡 (Sn) 来形成焊料接合层 74 及 43。

[0088] 根据这样的结构,即便热电发电模块在高温的环境下长时间放置,镍向焊料层 80 的扩散也得到抑制。其原因在于,如先前所说明那样,形成扩散防止层 73 及 42 的镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物分解为镍 (Ni) 与锡 (Sn) 之际需要能量,故为了使构成该金属互化物的镍向焊料中扩散,与单体的镍向焊料中扩散相比需要更大的能量。其结果是,能够防止电极 40 的铜向焊料层 80 中扩散,从而能够防止铜向 P 型元件 20 或 N 型元件 30 的侧面或内部扩散。

[0089] 图 11 是表示本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块中的分别接合有 P 型及 N 型的热电发电元件与电极的结构剖视图。如图 11 所示,在该热电发电模块中,在 P 型元件 20 及 N 型元件 30 的两面 (图中的上表面及下表面) 由钼 (Mo) 形成有扩散防止层 71,在扩散防止层 71 的与热电发电元件侧相反侧的面由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 72,进而,在扩散防止层 72 的与扩散防止层 71 侧相反侧的面由镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 73。

[0090] 另一方面,在由铜 (Cu) 形成的电极 40 的至少热电发电元件侧的面由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 41,在扩散防止层 41 的与电极侧相反侧的面由镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 42。尤其是,在图 11 中,示出了扩散防止层 41 及 42 形成在电极 40 的整个表面上的例子。进而,扩散防止层 73 与扩散防止层 42 通过含有铅 (Pb)85% 以上的焊料层 80 而接合。需要说明的是,与第二实施方式的变形例同样地,也可以由锡 (Sn) 来形成焊料接合层 74 及 43。

[0091] 根据这样的结构,由于扩散防止层 73 及 42 的存在,形成扩散防止层 72 及 41 的镍的扩散得到抑制。通过抑制镍向焊料层 80 的扩散,防止电极 40 的铜向焊料层 80 中扩散,从而能够防止铜向 P 型元件 20 或 N 型元件 30 的侧面或内部扩散。

[0092] 接着,关于采用实验试样确认了镍的扩散的实验结果和基于本发明的改善效果进行说明。

[0093] 图 12 是表示模拟了比较例所涉及的热电发电模块的一部分的结构实验试样 A 的剖视图。图 12 的 (a) 示出了实验试样 A 的初始状态,图 12 的 (b) 示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的实验试样 A 的状态。另外,图 13 是在高温的环境下长时间放置后的实验试样 A 的显微镜照片。

[0094] 如图 12 的 (a) 所示,在实验试样 A 中,在由铜 (Cu) 形成的电极 90 上由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 91。准备两个这样的电极,扩散防止层 91 彼此通过焊料层 100 而相互对置地接合。

[0095] 当实验试样 A 在高温的环境下长时间放置时,如图 12 的 (b) 所示,形成扩散防止层 91 的镍向焊料层 100 中扩散,在一部分的区域中焊料层 100 与电极 90 直接接触。

[0096] 图 13 示出了在温度 280°C 下放置 1000 小时后的实验试样 A。在此所采用的焊料

的组成为 98% Pb-2% Sn。如图 13 所示可知,在一部分的区域中镍 (Ni) 扩散,镍 (Ni) 的层消失。其结果是,焊料层与电极直接接触,电极的铜 (Cu) 向焊料层中扩散。

[0097] 图 14 是表示模拟了本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块的一部分的结构的实验试样 B 的剖视图。图 14 的 (a) 示出了实验试样 B 的初始状态,图 14 的 (b) 示意性地示出了在高温的环境下长时间放置后的实验试样 B 的状态。另外,图 15 是在高温的环境下长时间放置后的实验试样 B 的显微镜照片。

[0098] 如图 14 的 (a) 所示,在实验试样 B 中,在由铜 (Cu) 形成的电极 90 上由镍 (Ni) 形成有扩散防止层 91,进而,在扩散防止层 91 上由镍 - 锡 (Ni-Sn) 的金属互化物形成有扩散防止层 92。准备两个这样的电极,扩散防止层 92 彼此通过焊料层 100 而相互对置地接合。

[0099] 即便实验试样 B 在高温的环境下长时间放置,也如图 14 的 (b) 所示那样,形成扩散防止层 91 的镍或扩散防止层 92 中所含有的镍不向焊料层 100 中扩散。

[0100] 图 15 示出了在温度 280°C 下放置 1000 小时后的实验试样 B。在此所采用的焊料的组成为 98% Pb-2% Sn。如图 15 所示可知,镍 (Ni) 的层及镍 - 锡 (Ni-Sn) 的层被维持。其结果是,焊料层不与电极直接接触,故电极的铜 (Cu) 不会向焊料层中扩散。

[0101] 图 16 是用于对本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块和比较例所涉及的热电发电模块的输出电力的变化进行比较的图。在图 16 中,横轴表示使用了热电发电模块的时间 (小时),纵轴表示以初始输出进行了标准化的输出电力。在此所采用的焊料的组成为 98% Pb-2% Sn。另外,热电发电模块的高温部的温度 (Th) 为 280°C,此时的热电发电模块的低温部的温度 (Tc) 为 30°C。

[0102] 如图 16 所示,比较例所涉及的热电发电模块的输出电力从使用开始起在 1500 小时左右降低 10%,相对于此,本发明的第二实施方式所涉及的热电发电模块的输出电力略微变动而长期性稳定。

[0103] **【产业上的可利用性】**

[0104] 本发明能够在采用热电发电元件而利用温度差进行发电的热电发电模块中利用。

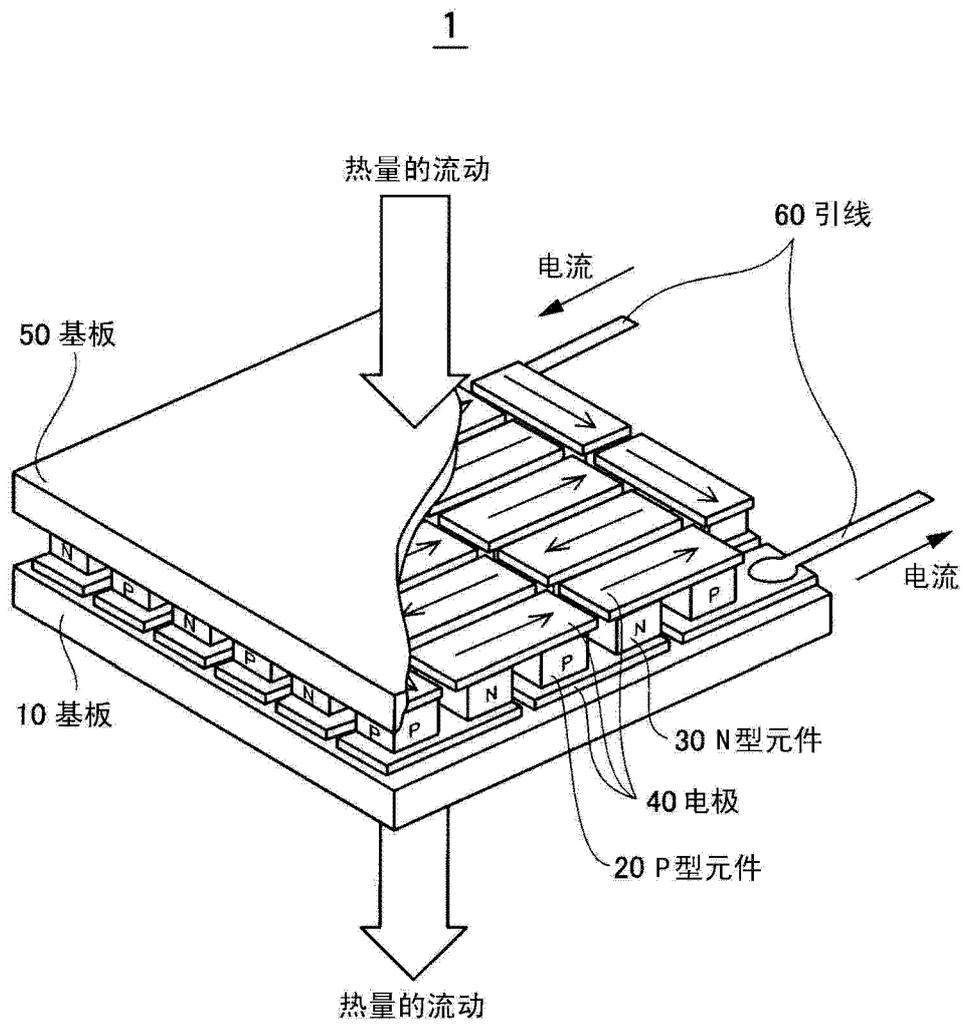


图 1

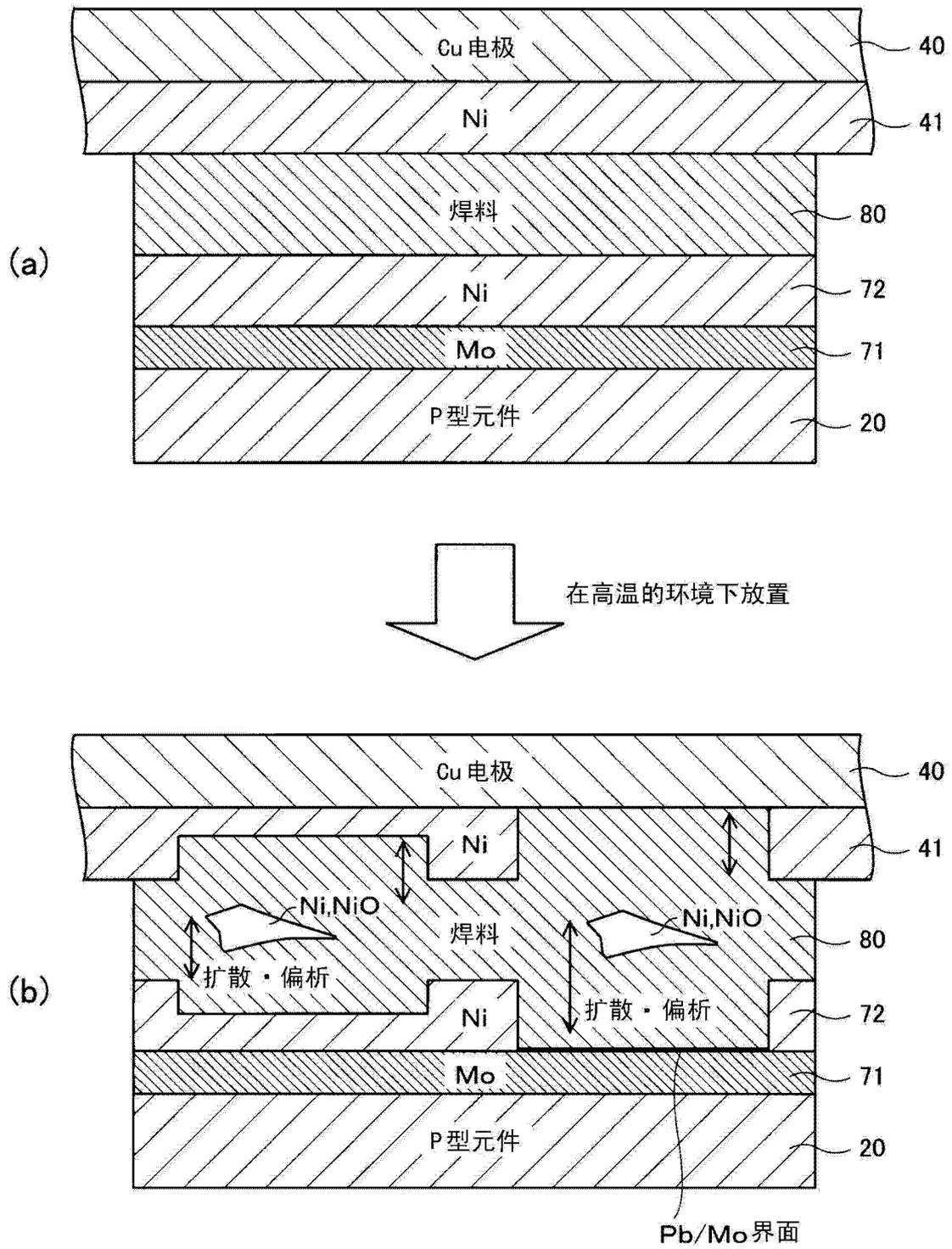


图 2

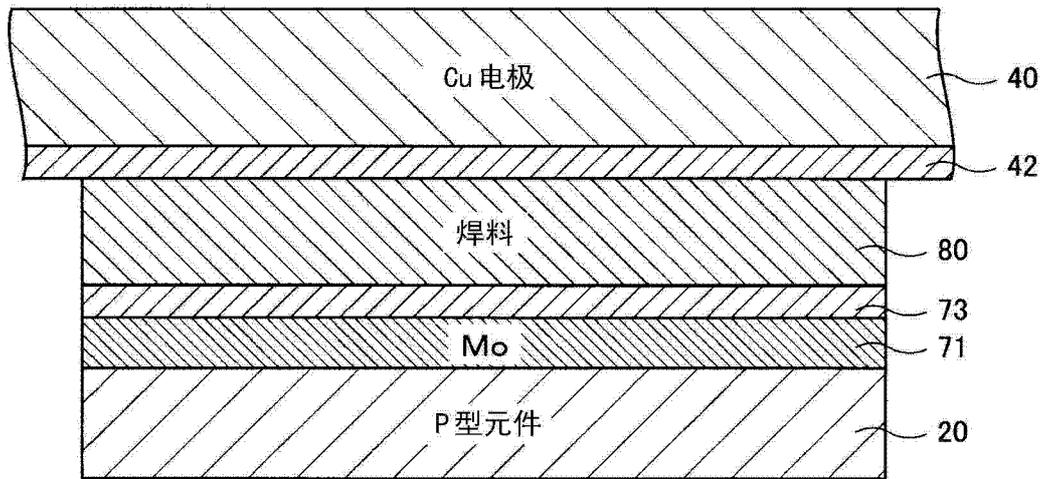


图 3

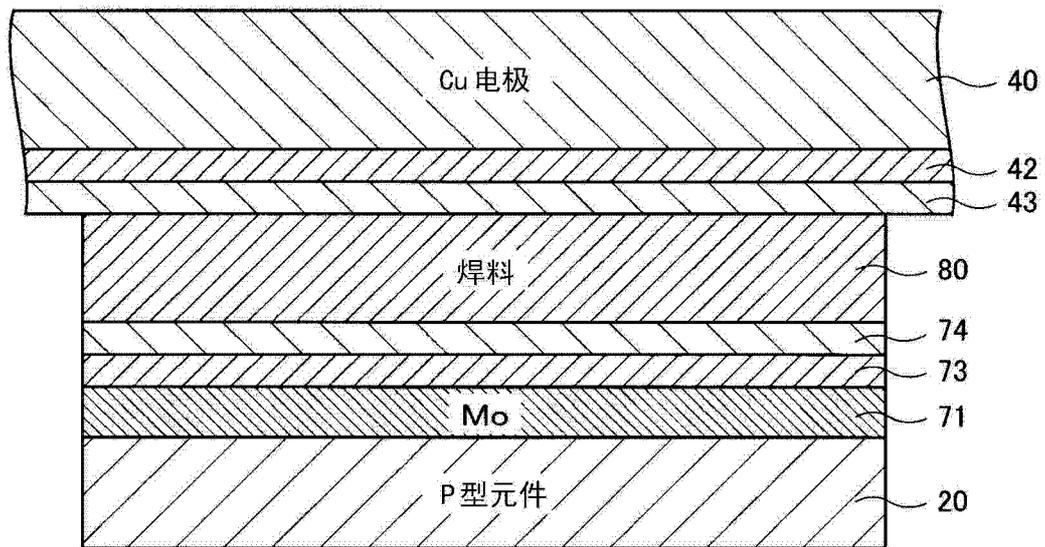


图 4

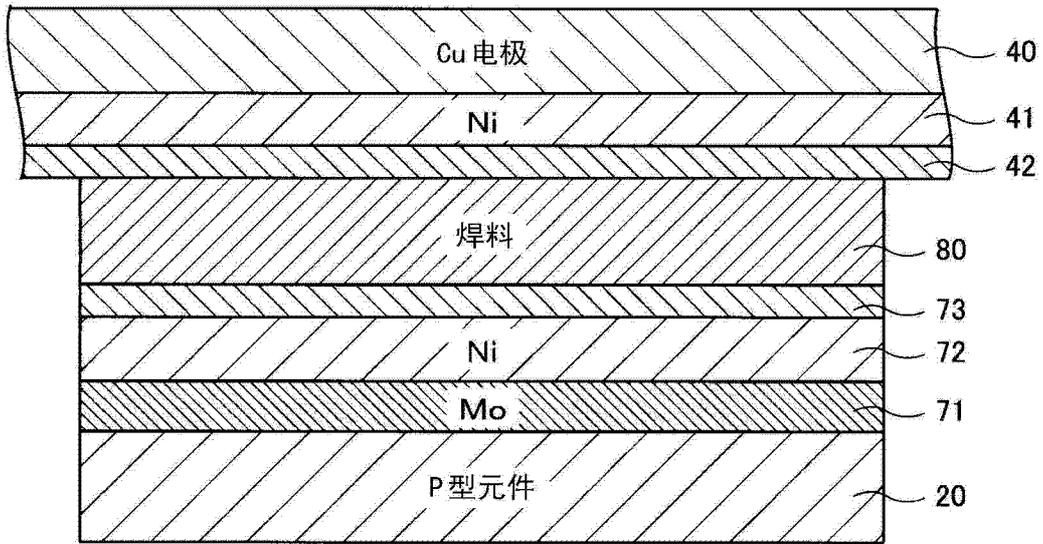


图 5

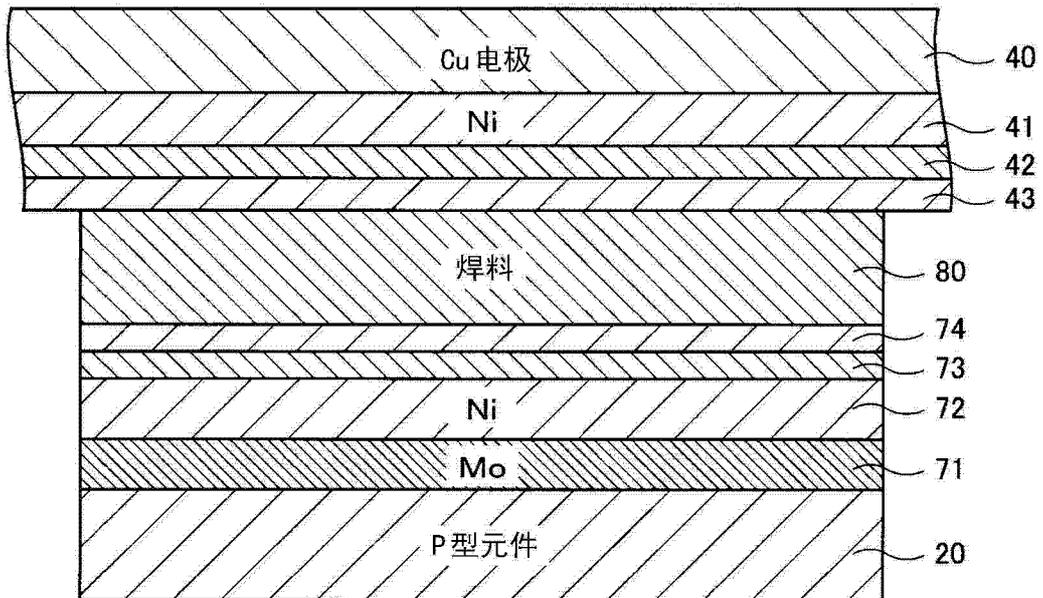


图 6

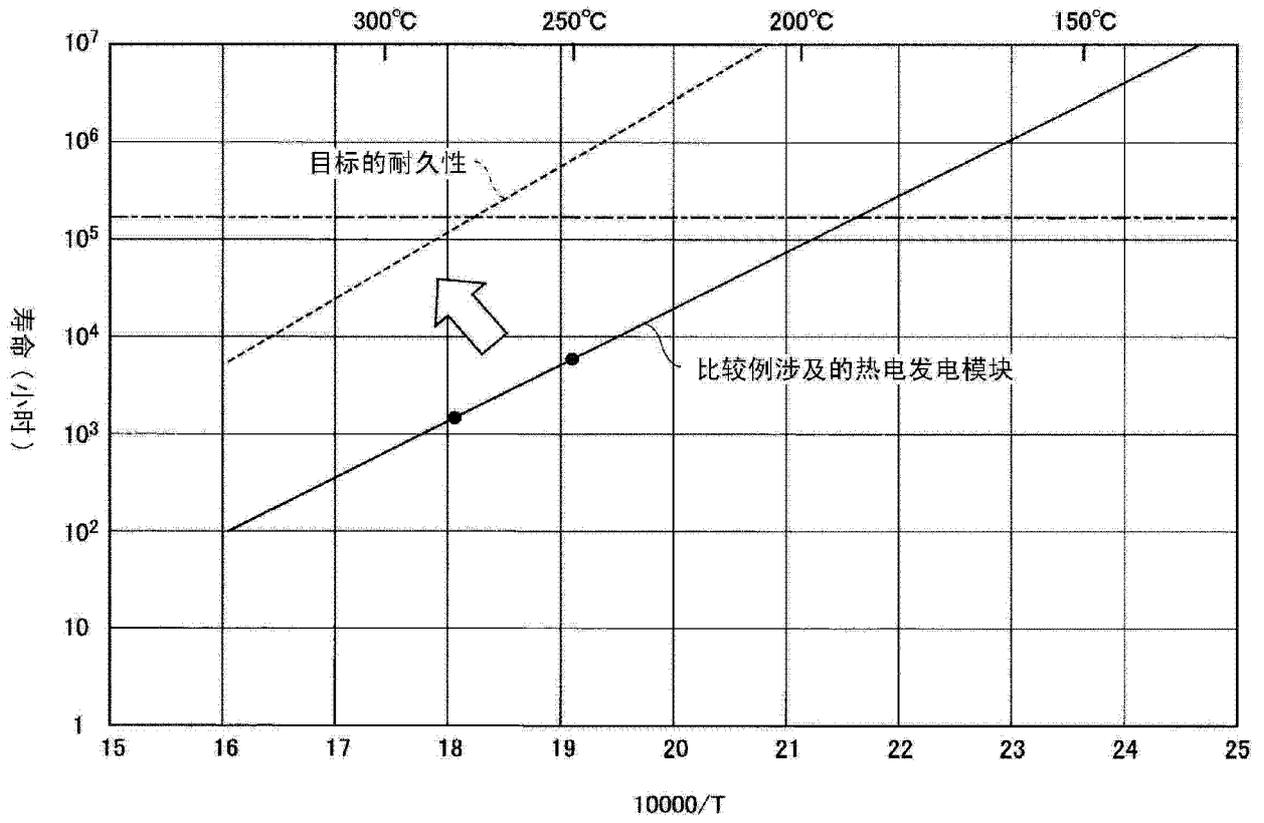


图 7

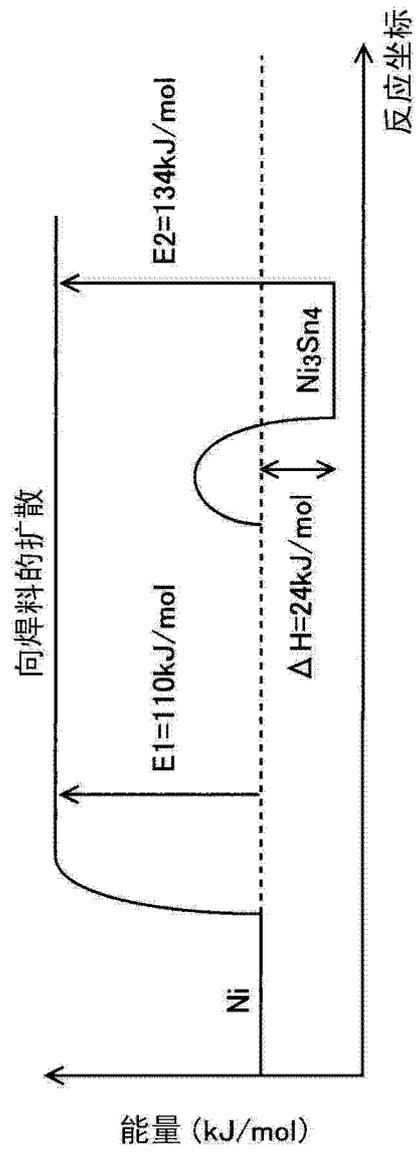


图 8

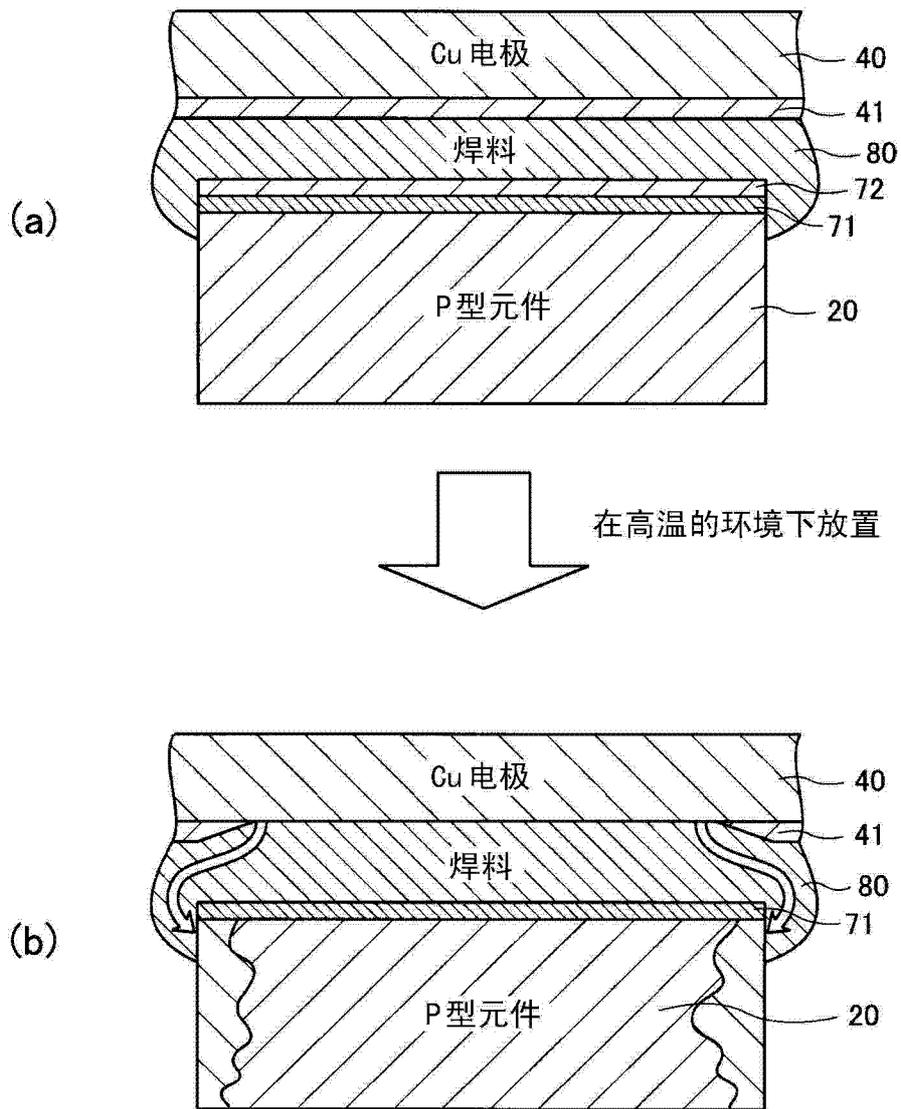


图 9

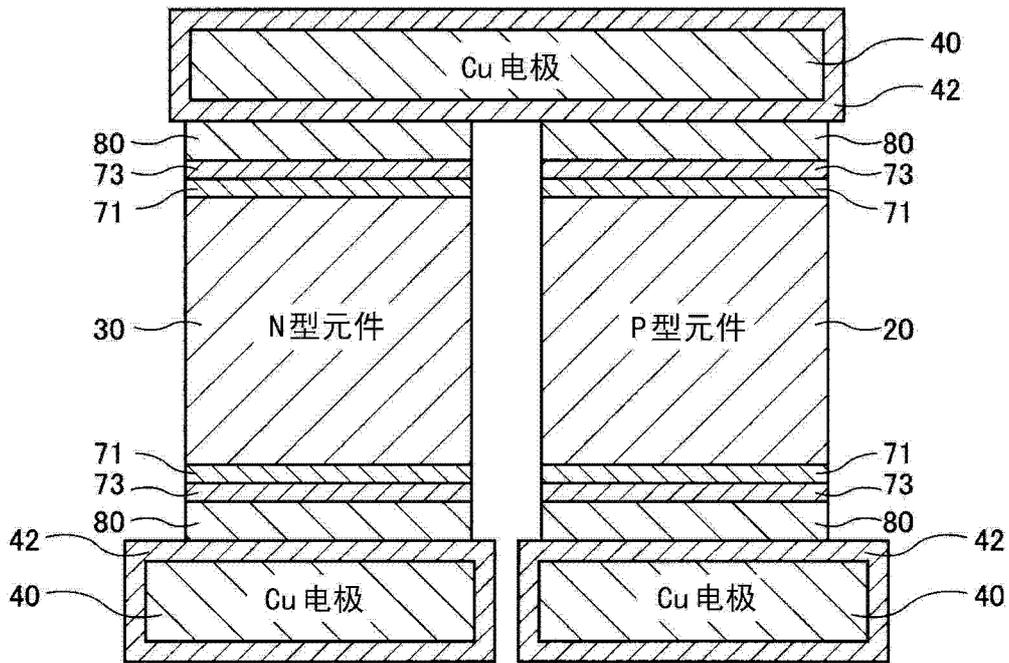


图 10

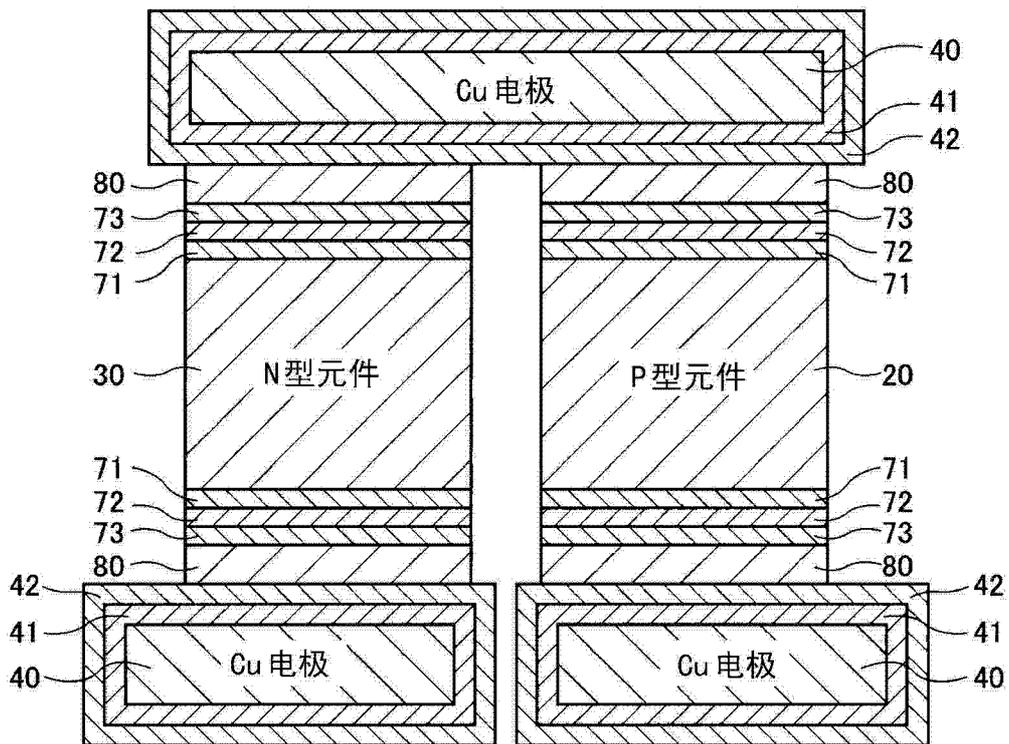


图 11

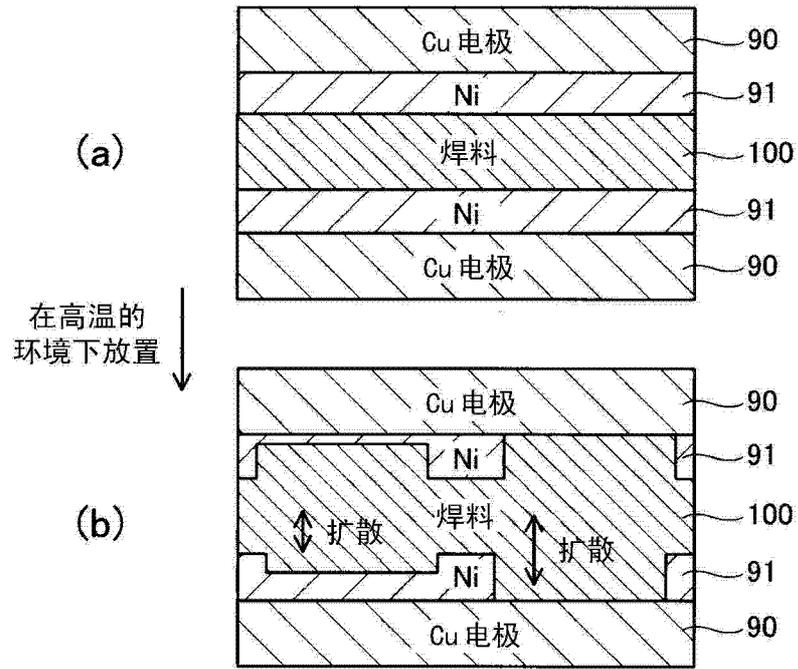


图 12

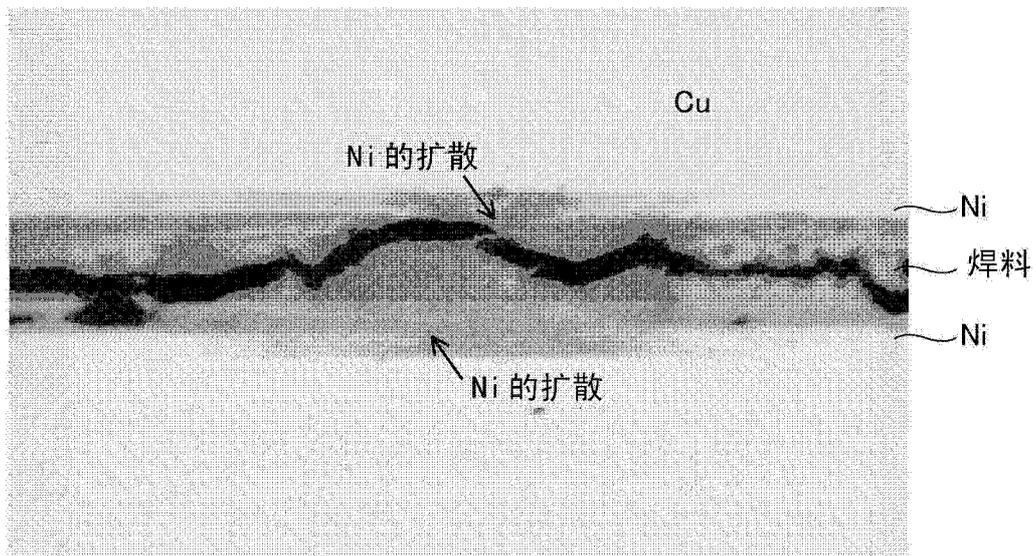


图 13

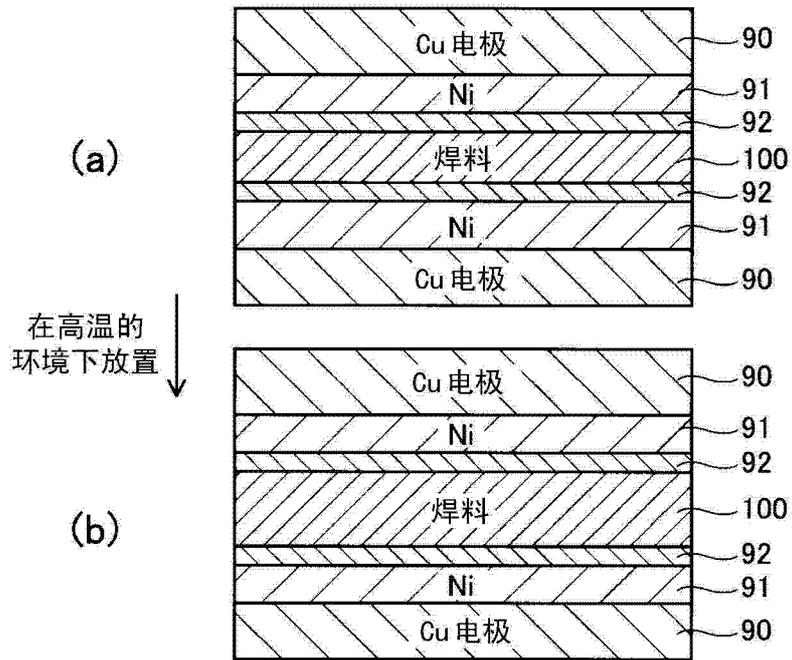


图 14

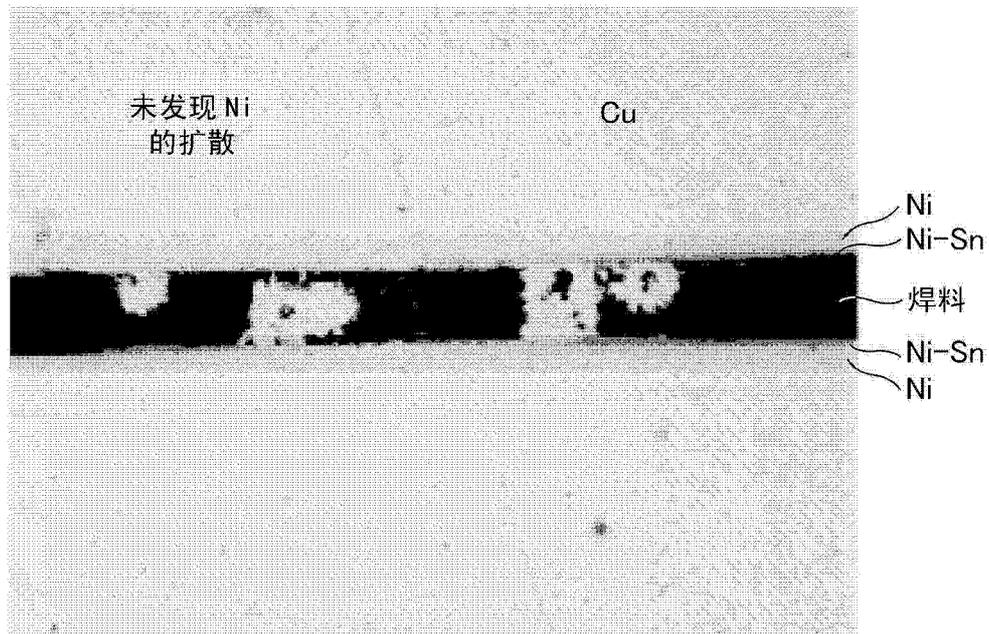


图 15

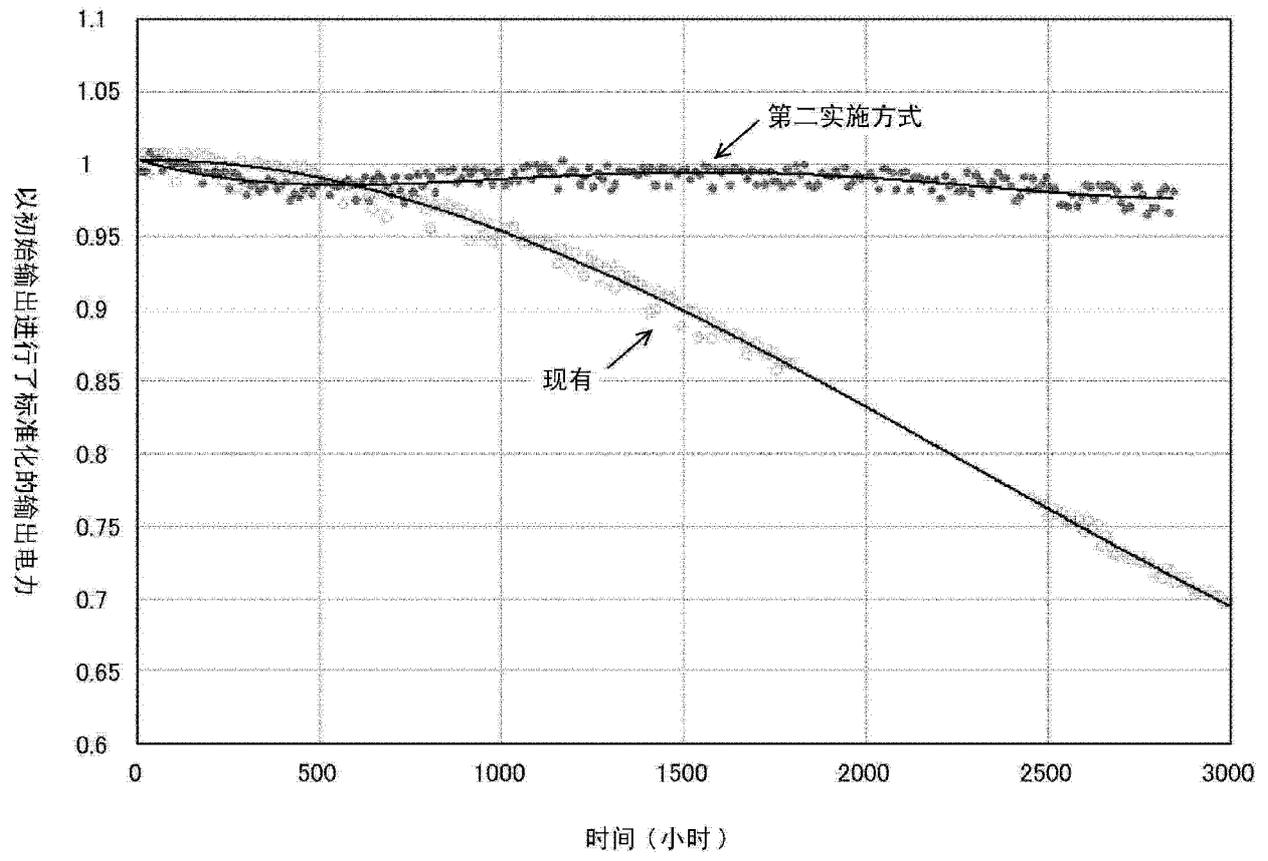


图 16