

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-12829
(P2019-12829A)

(43) 公開日 平成31年1月24日(2019.1.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 L 35/08 (2006.01)	HO 1 L 35/08	
HO 1 L 35/34 (2006.01)	HO 1 L 35/34	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2018-121097 (P2018-121097)	(71) 出願人	000006264 三菱マテリアル株式会社 東京都千代田区大手町一丁目3番2号
(22) 出願日	平成30年6月26日 (2018. 6. 26)	(74) 代理人	100149548 弁理士 松沼 泰史
(31) 優先権主張番号	特願2017-127539 (P2017-127539)	(74) 代理人	100175802 弁理士 寺本 光生
(32) 優先日	平成29年6月29日 (2017. 6. 29)	(74) 代理人	100142424 弁理士 細川 文広
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100140774 弁理士 大浪 一徳
		(72) 発明者	新井 皓也 埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目60 0番地 三菱マテリアル株式会社 中央研 究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換モジュール、及び、熱電変換モジュールの製造方法

(57) 【要約】

【課題】電極部における電気抵抗が低く、かつ、接合時における熱電変換素子の劣化が抑えられており、熱電変換効率に優れた熱電変換モジュール、及び、熱電変換モジュールの製造方法を提供する。

【解決手段】熱電変換素子11の一端側に配設された第1電極部25及び他端側に配設された第2電極部35を介して、複数の熱電変換素子11が電氣的に接続してなる熱電変換モジュール10であって、熱電変換素子11の一端側には、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第1絶縁層21と、この第1絶縁層21の一方の面に形成されたAgの焼成体からなる第1電極部25と、を備えた第1絶縁回路基板20が配設されており、第1電極部25と第1絶縁層21との界面には、ガラス成分が存在しており、第1電極部25は、少なくとも熱電変換素子11が配置された領域において、厚さが30µm以上とされ、気孔率が10%未満とされている。

【選択図】 図1

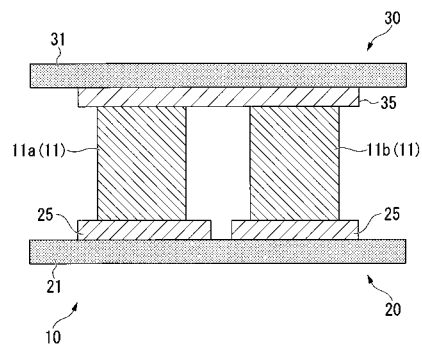


図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複数の熱電変換素子と、これら熱電変換素子の一端側に配設された第 1 電極部及び他端側に配設された第 2 電極部と、を有し、前記第 1 電極部及び前記第 2 電極部を介して複数の前記熱電変換素子が電気的に接続してなる熱電変換モジュールであって、

前記熱電変換素子の一端側には、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 1 絶縁層と、この第 1 絶縁層の一方の面に形成された A g の焼成体からなる前記第 1 電極部と、を備えた第 1 絶縁回路基板が配設されており、

前記第 1 電極部と前記第 1 絶縁層との界面には、ガラス成分が存在しており、

前記第 1 電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが 30 μm 以上とされ、気孔率が 10 % 未満とされていることを特徴とする熱電変換モジュール。

10

【請求項 2】

前記第 1 電極部は、積層方向において、前記第 1 絶縁層側から、ガラス含有領域とガラス非含有領域と、からなり、前記ガラス含有領域の積層方向の厚さを T g、前記ガラス非含有領域の積層方向の厚さを T a とした時、 $T a / (T a + T g)$ が 0 を超え、0.5 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 3】

前記熱電変換素子の他端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 2 絶縁層と、この第 2 絶縁層の一方の面に形成された A g の焼成体からなる前記第 2 電極部と、を備えた第 2 絶縁回路基板が配設されており、

20

前記第 2 電極部と前記第 2 絶縁層との界面には、ガラス成分が存在しており、

前記第 2 電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが 30 μm 以上とされ、気孔率が 10 % 未満とされていることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の熱電変換モジュール。

【請求項 4】

前記第 2 電極部は、積層方向において、前記第 2 絶縁層側から、ガラス含有領域とガラス非含有領域と、からなり、前記ガラス含有領域の積層方向の厚さを T g、前記ガラス非含有領域の積層方向の厚さを T a とした時、 $T a / (T a + T g)$ が 0 を超え、0.5 以下であることを特徴とする請求項 3 に記載の熱電変換モジュール。

30

【請求項 5】

複数の熱電変換素子と、これら熱電変換素子の一端側に配設された第 1 電極部及び他端側に配設された第 2 電極部と、を有し、前記第 1 電極部及び前記第 2 電極部を介して複数の前記熱電変換素子が電気的に接続してなる熱電変換モジュールの製造方法であって、

前記熱電変換モジュールは、前記熱電変換素子の一端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 1 絶縁層と、この第 1 絶縁層の一方の面に形成された A g の焼成体からなる前記第 1 電極部と、を備えた第 1 絶縁回路基板が配設されており、

前記第 1 絶縁層の一方の面に、A g を含む A g ペーストを 30 μm 以上の厚さで塗布する A g ペースト塗布工程と、

前記 A g ペーストを焼成して第 1 電極部を形成する焼成工程と、

40

前記熱電変換素子の一端側に前記第 1 電極部を介して前記第 1 絶縁層を積層する積層工程と、

前記熱電変換素子と前記第 1 絶縁層とを積層方向に加圧するとともに加熱して、前記熱電変換素子を接合する熱電変換素子接合工程と、

を有し、

前記 A g ペースト塗布工程においては、少なくとも前記第 1 絶縁層と接する最下層には、ガラス含有 A g ペーストを塗布し、

前記熱電変換素子接合工程においては、加圧荷重が 20 MP a 以上 50 MP a 以下の範囲内、加熱温度が 300 以上とされており、

前記第 1 電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが 3

50

0 μm以上とされ、気孔率が10%未満とされることを特徴とする熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項6】

前記Agペースト塗布工程において、前記第1電極部のうち前記熱電変換素子と接する最上層に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布することを特徴とする請求項5に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項7】

前記積層工程では、前記第1電極部の上にAg接合材を配設した後に、前記熱電変換素子を配設することを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項8】

前記熱電変換モジュールは、前記熱電変換素子の一端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第1絶縁層と、この第1絶縁層の一方の面に形成されたAgの焼成体からなる前記第1電極部と、を備えた第1絶縁回路基板が配設され、前記熱電変換素子の他端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第2絶縁層と、この第2絶縁層の一方の面に形成されたAgの焼成体からなる前記第2電極部と、を備えた第2絶縁回路基板が配設されており、

前記Agペースト塗布工程では、前記第1絶縁層及び前記第2絶縁層の一方の面に、Agを含むAgペーストを30 μm以上の厚さで塗布するとともに、少なくとも前記第1絶縁層及び前記第2絶縁層と接する最下層には、ガラス含有Agペーストを塗布し、

前記焼成工程では、前記Agペーストを焼成して前記第1電極部及び前記第2電極部を形成し、

前記積層工程では、前記熱電変換素子の一端側に前記第1電極部を介して前記第1絶縁層を積層するとともに、前記熱電変換素子の他端側に前記第2電極部を介して前記第2絶縁層を積層し、

前記熱電変換素子接合工程では、前記第1絶縁層と前記熱電変換素子と前記第2絶縁層を、積層方向に加圧するとともに加熱して、前記第1電極部と前記熱電変換素子、及び、前記熱電変換素子と前記第2電極部を接合し、

前記熱電変換素子接合工程においては、加圧荷重が20 MPa以上50 MPa以下の範囲内、加熱温度が300 以上とされており、前記第1電極部及び前記第2電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが30 μm以上とされ、気孔率が10%未満とされることを特徴とする請求項5から請求項7のいずれか一項に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項9】

前記Agペースト塗布工程において、前記第2電極部のうち前記熱電変換素子と接する最上層に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布することを特徴とする請求項8に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

【請求項10】

前記積層工程では、前記第2電極部の上にAg接合材を配設した後に、前記熱電変換素子を配設することを特徴とする請求項8又は請求項9に記載の熱電変換モジュールの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、複数の熱電変換素子が電気的に接続してなる熱電変換モジュール、及び、熱電変換モジュールの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

熱電変換素子は、ゼーベック効果あるいはペルティエ効果によって、熱エネルギーと電気エネルギーとを相互に変換可能な電子素子である。

10

20

30

40

50

ゼーベック効果は、熱電変換素子の両端に温度差を生じさせると起電力が発生する現象であり、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する。ゼーベック効果により発生する起電力は、熱電変換素子の特性によって決まる。近年では、この効果を利用した熱電発電の開発が盛んである。

ペルティエ効果は、熱電変換素子の両端に電極等を形成して電極間で電位差を生じさせると、熱電変換素子の両端に温度差が生じる現象であり、電気エネルギーを熱エネルギーに変換する。このような効果をもつ素子は特にペルティエ素子と呼ばれ、精密機器や小型冷蔵庫などの冷却や温度制御に利用されている。

【0003】

上述の熱電変換素子を用いた熱電変換モジュールとしては、例えば、n型熱電変換素子とp型熱電変換素子とを交互に直列接続した構造のものが提案されている。

このような熱電変換モジュールにおいては、複数の熱電変換素子の一端側及び他端側にそれぞれ伝熱板が配置され、この伝熱板に配設された電極部によって熱電変換素子同士が直列接続された構造とされている。なお、上述の伝熱板として、絶縁層と電極部とを備えた絶縁回路基板を用いることがある。

【0004】

そして、熱電変換素子の一端側に配設された伝熱板と熱電変換素子の他端側に配設された伝熱板との間で温度差を生じさせることで、ゼーベック効果によって、電気エネルギーを発生させることができる。あるいは、熱電変換素子に電流を流すことで、ペルティエ効果によって、熱電変換素子の一端側に配設された伝熱板と熱電変換素子の他端側に配設された伝熱板との間に温度差を生じさせることが可能となる。

【0005】

ここで、上述の熱電変換モジュールにおいては、熱電変換効率を向上させるために、熱電変換素子と接続された電極部における電気抵抗を低く抑える必要がある。

このため、従来、熱電変換素子と電極部とを接合する際には、導電性に特に優れたAgペースト等が用いられている。また、電極部自体をAgペーストで形成し、熱電変換素子と接合することもある。

【0006】

しかしながら、Agペーストの焼成体は、気孔が比較的多いことから、電気抵抗を十分に低く抑えることができない。また、350 以上の中温域で熱電変換モジュールを使用した際に、Agペーストの焼成体において徐々に焼結が進行し、焼成体の組織が変化し、気孔内に存在するガスによって熱電変換素子に変質してしまうおそれがあった。

Agペーストの焼成体を緻密化して気孔を少なくするためには、銀の融点(960) 以上に加熱して液相焼結することが考えられるが、このような高温条件では接合時に熱電変換素子が熱で劣化してしまうおそれがあった。

【0007】

そこで、例えば特許文献1においては、銀よりも融点の低い銀ロウを用いて電極部を構成し、熱電変換素子を接合する方法が提案されている。

また、特許文献2においては、気孔中のガスによる熱電変換素子の劣化を抑制するために、接合層の外周面全体にガラス溶液を塗布して空気中で乾燥することによって緻密質被膜を形成する方法が提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2013-197265号公報

【特許文献2】特開2012-231025号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

ここで、特許文献1に記載された方法においては、銀よりも融点の低い銀ロウを用いて

10

20

30

40

50

いるが、熱電変換モジュールの作動温度でも銀ロウが溶融しないように、使用する銀ロウの融点は例えば750～800 が好ましいとされている（特許文献1段落番号0023参照）。このような比較的高温条件で熱電変換素子を接合した場合には、やはり、接合時の熱によって熱電変換素子の特性が劣化してしまうおそれがある。

【0010】

また、特許文献2に記載された方法においては、銀ペーストを用いて500～800で接合を行っているが、この場合、接合時の熱によって熱電変換素子が劣化してしまうおそれがある。

【0011】

この発明は、前述した事情に鑑みてなされたものであって、電極部における電気抵抗が低く、かつ、接合時における熱電変換素子の劣化が抑えられており、熱電変換効率に優れた熱電変換モジュール、及び、熱電変換モジュールの製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題を解決するために、本発明の熱電変換モジュールは、複数の熱電変換素子と、これら熱電変換素子の一端側に配設された第1電極部及び他端側に配設された第2電極部と、を有し、前記第1電極部及び前記第2電極部を介して複数の前記熱電変換素子が電気的に接続してなる熱電変換モジュールであって、前記熱電変換素子の一端側には、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第1絶縁層と、この第1絶縁層の一方の面に形成されたAgの焼成体からなる前記第1電極部と、を備えた第1絶縁回路基板が配設されており、前記第1電極部と前記第1絶縁層との界面には、ガラス成分が存在しており、前記第1電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが30μm以上とされ、気孔率が10%未満とされていることを特徴としている。

20

【0013】

本発明の熱電変換モジュールによれば、前記熱電変換素子の一端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第1絶縁層と、この第1絶縁層の一方の面に形成されたAgの焼成体からなる前記第1電極部と、を備えた第1絶縁回路基板が配設され、前記第1電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが30μm以上とされ、気孔率が10%未満とされているので、第1電極部が緻密で厚く形成されており、電気抵抗を低くすることができる。また、気孔が少ないため、気孔のガスによる熱電変換素子の劣化を抑えることができる。

30

【0014】

さらに、第1電極部は、Agペーストの焼成体とされているので、接合温度（焼成温度）を比較的低温条件とすることができ、接合時の熱電変換素子の劣化を抑制することができる。また、第1電極部自体は、Agで構成されているので、500～800程度の作動温度でも溶融することはなく、安定して作動させることができる。

また、第1絶縁層のうち第1電極部が形成される面（一方の面）がアルミナで構成されており、前記第1電極部と前記第1絶縁層との界面には、ガラス成分が存在しているので、ガラス成分とアルミナとが反応することで、第1電極部と第1絶縁層とが強固に接合されており、接合信頼性に優れている。

40

【0015】

ここで、本発明の熱電変換モジュールにおいては、前記第1電極部は、積層方向において、前記第1絶縁層側から、ガラス含有領域とガラス非含有領域と、からなり、前記ガラス含有領域の積層方向の厚さをTg、前記ガラス非含有領域の積層方向の厚さをTaとしたとき、 $Ta / (Ta + Tg)$ が0を超え、0.5以下であることが好ましい。

この場合、前記第1電極部が、ガラス含有領域とガラス非含有領域とが積層された構造とされており、前記ガラス含有領域の積層方向の厚さをTg、前記ガラス非含有領域の積層方向の厚さをTaとしたとき、 $Ta / (Ta + Tg)$ が0.5以下に制限されているので、ガラス含有領域とガラス非含有領域の界面での剥離の発生を抑制することが可能とな

50

る。また、 $T_a / (T_a + T_g)$ が 0 超えとされているので、前記熱電変換素子との接合面にガラス成分が存在せず、前記熱電変換素子と前記第 1 電極部との接合性を向上させることが可能となる。

【0016】

また、本発明の熱電変換モジュールにおいては、前記熱電変換素子の他端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 2 絶縁層と、この第 2 絶縁層の一方の面に形成された Ag の焼成体からなる前記第 2 電極部と、を備えた第 2 絶縁回路基板が配設されており、前記第 2 電極部と前記第 2 絶縁層との界面には、ガラス成分が存在しており、前記第 2 電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが 30 μm 以上とされ、気孔率が 10 % 未満とされている構成としてもよい。

10

【0017】

この場合、前記熱電変換素子の他端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 2 絶縁層と、この第 2 絶縁層の一方の面に形成された Ag の焼成体からなる前記第 2 電極部と、を備えた第 2 絶縁回路基板が配設されており、この第 2 絶縁回路基板の前記第 2 電極部についても、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが 30 μm 以上とされ、気孔率が 10 % 未満とされているので、第 2 電極部が緻密で厚く形成されており、電気抵抗が低くなる。また、気孔が少ないため、気孔のガスによる熱電変換素子の劣化を抑えることができる。

【0018】

さらに、第 2 電極部は、Ag ペーストの焼成体とされているので、接合温度（焼成温度）を比較的低温条件とすることができ、接合時の熱電変換素子の劣化を抑制することができる。また、第 2 電極部自体は、Ag で構成されているので、500 ~ 800 程度の作動温度でも溶融することはなく、安定して作動させることができる。

20

また、第 2 絶縁層のうち第 2 電極部が形成される面（一方の面）がアルミナで構成されており、前記第 2 電極部と前記第 2 絶縁層との界面には、ガラス成分が存在しているので、ガラス成分とアルミナとが反応することで、第 2 電極部と第 2 絶縁層とが強固に接合されており、接合信頼性に優れている。

【0019】

ここで、本発明の熱電変換モジュールにおいては、前記第 2 電極部は、積層方向において、前記第 2 絶縁層側から、ガラス含有領域とガラス非含有領域と、からなり、前記ガラス含有領域の積層方向の厚さを T_g 、前記ガラス非含有領域の積層方向の厚さを T_a とした時、 $T_a / (T_a + T_g)$ が 0 を超え 0.5 以下であることが好ましい。

30

この場合、前記第 2 電極部が、ガラス含有領域とガラス非含有領域とが積層された構造とされており、前記ガラス含有領域の積層方向の厚さを T_g 、前記ガラス非含有領域の積層方向の厚さを T_a としたとき、 $T_a / (T_a + T_g)$ が 0.5 以下に制限されているので、ガラス含有領域とガラス非含有領域の界面での剥離の発生を抑制することが可能となる。また、 $T_a / (T_a + T_g)$ が 0 超えとされているので、前記熱電変換素子との接合面にガラス成分が存在せず、前記熱電変換素子と前記第 2 電極部との接合性を向上させることが可能となる。

【0020】

本発明の熱電変換モジュールの製造方法は、複数の熱電変換素子と、これら熱電変換素子の一端側に配設された第 1 電極部及び他端側に配設された第 2 電極部と、を有し、前記第 1 電極部及び前記第 2 電極部を介して複数の前記熱電変換素子が電気的に接続してなる熱電変換モジュールの製造方法であって、前記熱電変換モジュールは、前記熱電変換素子の一端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 1 絶縁層と、この第 1 絶縁層の一方の面に形成された Ag の焼成体からなる前記第 1 電極部と、を備えた第 1 絶縁回路基板が配設されており、前記第 1 絶縁層の一方の面に、Ag を含む Ag ペーストを 30 μm 以上の厚さで塗布する Ag ペースト塗布工程と、前記 Ag ペーストを焼成して第 1 電極部を形成する焼成工程と、前記熱電変換素子の一端側に前記第 1 電極部を介して前記第 1 絶縁層を積層する積層工程と、前記熱電変換素子と前記第 1 絶縁層とを積層方向に加圧す

40

50

るとともに加熱して、前記熱電変換素子を接合する熱電変換素子接合工程と、を有し、前記 A g ペースト塗布工程においては、少なくとも前記第 1 絶縁層と接する最下層には、ガラス含有 A g ペーストを塗布し、前記熱電変換素子接合工程においては、加圧荷重が 20 MPa 以上 50 MPa 以下の範囲内、加熱温度が 300 以上とされており、前記第 1 電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが 30 μm 以上とされ、気孔率が 10 % 未満とされることを特徴としている。

【0021】

このような構成とされた熱電変換モジュールの製造方法によれば、前記熱電変換素子接合工程において、加圧荷重が 20 MPa 以上 50 MPa 以下の範囲内、加熱温度が 300 以上とされているので、前記第 1 電極部の少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、その厚さを 30 μm 以上、かつ、気孔率を 10 % 未満とすることができる。また、比較的低温条件とされているので、接合時（焼成時）における熱電変換素子の劣化を抑制することができる。

また、前記 A g ペースト塗布工程において、少なくとも前記第 1 絶縁層と接する最下層にはガラス含有 A g ペーストを塗布しているため、ガラス含有 A g ペーストのガラス成分とアルミナとが反応することにより、第 1 絶縁層と第 1 電極部とを確実に接合することができる。

【0022】

ここで、本発明の熱電変換モジュールの製造方法においては、前記 A g ペースト塗布工程において、前記第 1 電極部のうち前記熱電変換素子と接する最上層に、ガラス成分を含まない A g ペーストを塗布する構成としてもよい。

この場合、前記熱電変換素子と接する最上層に、ガラス成分を含まない A g ペーストを塗布しているため、前記第 1 電極部の前記熱電変換素子側に、ガラス成分を含まないガラス非含有領域を確実に形成することができ、前記第 1 電極部と前記熱電変換素子との接合性を向上させることが可能となる。

【0023】

また、本発明の熱電変換モジュールの製造方法においては、前記積層工程では、前記第 1 電極部の上に A g 接合材を配設した後に、前記熱電変換素子を配設する構成としてもよい。

この場合、前記第 1 電極部の上に A g 接合材を配設した後に、前記熱電変換素子を配設しており、その後、上述の条件で熱電変換素子を接合しているため、前記第 1 電極部の上に塗布した A g 接合材も緻密化し、気孔率を 10 % 未満とすることができる。また、前記第 1 電極部と前記熱電変換素子との接合性を向上させることが可能となる。

【0024】

また、本発明の熱電変換モジュールの製造方法においては、前記熱電変換モジュールは、前記熱電変換素子の一端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 1 絶縁層と、この第 1 絶縁層の一方の面に形成された A g の焼成体からなる前記第 1 電極部と、を備えた第 1 絶縁回路基板が配設され、前記熱電変換素子の他端側に、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第 2 絶縁層と、この第 2 絶縁層の一方の面に形成された A g の焼成体からなる前記第 2 電極部と、を備えた第 2 絶縁回路基板が配設されており、前記 A g ペースト塗布工程では、前記第 1 絶縁層及び前記第 2 絶縁層の一方の面に、A g を含む A g ペーストを 30 μm 以上の厚さで塗布するとともに、少なくとも前記第 1 絶縁層及び前記第 2 絶縁層と接する最下層には、ガラス含有 A g ペーストを塗布し、前記焼成工程では、前記 A g ペーストを焼成して前記第 1 電極部及び前記第 2 電極部を形成し、前記積層工程では、前記熱電変換素子の一端側に前記第 1 電極部を介して前記第 1 絶縁層を積層するとともに、前記熱電変換素子の他端側に前記第 2 電極部を介して前記第 2 絶縁層を積層し、前記熱電変換素子接合工程では、前記第 1 絶縁層と前記熱電変換素子と前記第 2 絶縁層を、積層方向に加圧するとともに加熱して、前記第 1 電極部と前記熱電変換素子、及び、前記熱電変換素子と前記第 2 電極部を接合し、前記熱電変換素子接合工程においては、加圧荷重が 20 MPa 以上 50 MPa 以下の範囲内、加熱温度が 300 以上とされており、

前記第1電極部及び前記第2電極部は、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、厚さが30 μ m以上とされ、気孔率が10%未満とされる構成としてもよい。

【0025】

この場合、前記熱電変換素子の他端側に配設される第2絶縁回路基板の第2電極部においても、少なくとも前記熱電変換素子が配置された領域において、その厚さを30 μ m以上、かつ、気孔率を10%未満とすることができる。また、比較的低温条件とされているので、接合時（焼成時）における熱電変換素子の劣化を抑制することができる。

また、前記Agペースト塗布工程において、少なくとも前記第1絶縁層及び第2絶縁層と接する最下層にはガラス含有Agペーストを塗布しているため、ガラス含有Agペーストのガラス成分とアルミナとが反応することにより、第1絶縁層と第1電極部、及び、第2絶縁層と第2電極部を確実に接合することができる。

10

【0026】

さらに、本発明の熱電変換モジュールの製造方法においては、前記Agペースト塗布工程において、前記第2電極部のうち前記熱電変換素子と接する最上層に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布する構成としてもよい。

この場合、前記第2電極部のうち前記熱電変換素子と接する最上層に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布しているため、前記第2電極部の前記熱電変換素子側に、ガラス成分を含まないガラス非含有領域を確実に形成することができ、前記第1電極部と前記熱電変換素子との接合性を向上させることが可能となる。

20

【0027】

また、本発明の熱電変換モジュールの製造方法においては、前記第2電極部の上にAg接合材を配設した後に、前記熱電変換素子を配設する構成としてもよい。

この場合、前記第2電極部の上にAg接合材を配設した後に、前記熱電変換素子を配設しており、その後、上述の条件で熱電変換素子を接合しているため、前記第2電極部の上に塗布したAg接合材も緻密化し、気孔率を10%未満とすることができる。また、前記第2電極部と前記熱電変換素子との接合性を向上させることが可能となる。

【発明の効果】

【0028】

本発明によれば、電極部における電気抵抗が低く、かつ、接合時における熱電変換素子の劣化が抑えられており、熱電変換効率に優れた熱電変換モジュール、及び、熱電変換モジュールの製造方法を提供することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の実施形態である熱電変換モジュールの概略説明図である。

【図2】第1電極部及び第2電極部におけるガラス含有量領域とガラス非含有領域を示す概略説明図である。

【図3】本発明の実施形態である熱電変換モジュールの製造方法を示すフロー図である。

【図4】本発明の実施形態である熱電変換モジュールの製造方法の概略説明図である。

【図5】本発明の他の実施形態である熱電変換モジュールの概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

40

【0030】

以下に、本発明の実施形態について添付した図面を参照して説明する。なお、以下に示す各実施形態は、発明の趣旨をより良く理解させるために具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、本発明を限定するものではない。また、以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために、便宜上、要部となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などが実際と同じであるとは限らない。

【0031】

本実施形態に係る熱電変換モジュール10は、図1に示すように、複数の柱状をなす熱電変換素子11と、この熱電変換素子11の長さ方向の一端側（図1において下側）に配設された第1伝熱板20と、熱電変換素子11の長さ方向の他端側（図1において上側）

50

に配設された第2伝熱板30と、を備えている。

ここで、図1に示すように、熱電変換素子11の一端側に配設された第1伝熱板20には第1電極部25が形成され、熱電変換素子11の他端側に配設された第2伝熱板30には第2電極部35が形成されており、これら第1電極部25及び第2電極部35によって、複数の柱状をなす熱電変換素子11が電氣的に直列接続されている。

【0032】

第1伝熱板20は、第1絶縁層21と、この第1絶縁層21の一方の面(図1において上面)に形成された第1電極部25と、を備えた第1絶縁回路基板で構成されている。

ここで、第1伝熱板20(第1絶縁回路基板)の第1絶縁層21においては、少なくとも第1電極部25が形成される面(一方の面)が、アルミナで構成されている。本実施形態では、第1絶縁層21全体がアルミナで構成されている。

なお、第1絶縁層21においては銀ペーストとの界面がアルミナであれば良いため、例えば、窒化アルミニウムを酸化させて表面がアルミナとなっている基板を第1絶縁層21として用いても良い。アルミナの厚さは、1 μ m以上2000 μ m以下の範囲内とするとよい。

なお、第1絶縁層21の厚さは、100 μ m以上2000 μ m以下の範囲内とするとよい。

【0033】

第1電極部25は、Agの焼成体で構成されており、少なくともアルミナからなる第1絶縁層21の一方の面に接する最下層は、ガラス成分を含有するガラス含有Agペーストの焼成体で構成されている。本実施形態では、第1電極部25全体がガラス含有Agペーストの焼成体で構成されている。また、第1電極部25は、第1絶縁層21の一方の面(図1において上面)にパターン状に形成されている。

【0034】

そして、この第1電極部25においては、少なくとも熱電変換素子11が配置された領域において、厚さが30 μ m以上とされ、気孔率Pが10%未満とされている。第1電極部25の少なくとも熱電変換素子11が配置された領域の厚さの上限は70 μ m以下であることが好ましい。また、気孔率Pは0%まで低減することが可能である。

なお、第1電極部25の気孔率Pは、以下のようにして算出することができる。第1電極部25の断面を機械研磨した後、Arイオンエッチング(日本電子株式会社製クロスセクションポリッシャSM-09010)を行い、レーザ顕微鏡(株式会社キーエンス製VKX-200)を用いて断面観察を実施した。そして、得られた画像を二値化処理し、白色部をAg、黒色部を気孔とした。二値化した画像から、黒色部の面積を求め、以下に示す式で気孔率を算出した。5箇所(5箇所)の断面で測定し、各断面の気孔率を算術平均して第1電極部25の気孔率Pとした。

気孔率P = 黒色部(気孔)面積 / 第1電極部25の観察面積

【0035】

ここで、第1電極部25は、上述のように、少なくともアルミナからなる第1絶縁層21の一方の面に接する最下層がガラス成分を含有するガラス含有Agペーストの焼成体で構成されていることから、第1絶縁層21と第1電極部25との界面には、ガラス成分が存在している。

本実施形態では、第1電極部25全体がガラス含有Agペーストの焼成体で構成されており、第1電極部25の内部にガラス粒子が分散している。そして、このガラス粒子は、第1絶縁層21(アルミナ)と第1電極部25の界面に存在している。また、ガラス成分の一部が第1絶縁層21(アルミナ)側へと入り込んでいる。

【0036】

また、本実施形態においては、図2に示すように、第1電極部25は、積層方向において、第1絶縁層21側から、ガラス成分を有するガラス含有領域25Aとガラス成分を有さないガラス非含有領域25Bと、からなり、ガラス含有領域25Aの積層方向の厚さをTg、ガラス非含有領域25Bの積層方向の厚さをTaとしたとき、Ta / (Ta + Tg

10

20

30

40

50

)が0を超え、0.5以下であることが好ましい。 $T_a / (T_a + T_g)$ は0.17以上0.83以下の範囲であることがより好ましく、0.33以上0.67以下の範囲とすることがさらに好ましい。

なお、図2に示すように、ガラス含有領域25Aの積層方向の厚さ T_g は、第1絶縁層21から積層方向に最も離れた位置に存在するガラス粒子27までの厚さとする。

また、ガラス非含有領域25Bの積層方向の厚さ T_a は、第1電極部25の厚さからガラス含有領域25Aの積層方向の厚さ T_g を引いた値とする。

【0037】

第2伝熱板30は、第2絶縁層31と、この第2絶縁層31の一方の面(図1において下面)に形成された第2電極部35と、を備えた第2絶縁回路基板で構成されている。

ここで、第2伝熱板30(第2絶縁回路基板)の第2絶縁層31は、上述した第1絶縁層21と同様の構成とすることができる。

【0038】

第2電極部35は、 A_g の焼成体で構成されており、少なくともアルミナからなる第2絶縁層31の一方の面に接する最下層は、ガラス成分を含有するガラス含有 A_g ペーストの焼成体で構成されている。本実施形態では、第2電極部35全体がガラス含有 A_g ペーストの焼成体で構成されている。また、第2電極部35は、第2絶縁層31の一方の面(図1において下面)にパターン状に形成されている。

【0039】

そして、第2電極部35においては、少なくとも熱電変換素子11が配置された領域において、厚さが $30\mu\text{m}$ 以上とされ、気孔率 P が10%未満とされている。第2電極部35の少なくとも熱電変換素子11が配置された領域の厚さの上限は $70\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、気孔率 P は0%まで低減することが可能である。

なお、第2電極部35の気孔率 P は、第1電極部25と同様の方法で算出することができる。

【0040】

ここで、第2電極部35は、上述のように、少なくともアルミナからなる第2絶縁層31の一方の面に接する最下層がガラス成分を含有するガラス含有 A_g ペーストの焼成体で構成されていることから、第2絶縁層31と第2電極部35との界面には、ガラス成分が存在している。

本実施形態では、第2電極部35全体がガラス含有 A_g ペーストの焼成体で構成されており、第2電極部35の内部にガラス粒子が存在している。そして、このガラス粒子は、第2絶縁層31(アルミナ)と第1電極部25の界面に存在している。また、ガラス成分の一部が第2絶縁層31(アルミナ)側へと入り込んでいる。

【0041】

また、本実施形態においては、図2に示すように、第2電極部35は、積層方向において、第2絶縁層31側から、ガラス成分を有するガラス含有領域35Aとガラス成分を有さないガラス非含有領域35Bと、からなり、ガラス含有領域35Aの積層方向の厚さを T_g 、ガラス非含有領域35Bの積層方向の厚さを T_a としたとき、 $T_a / (T_a + T_g)$ が0を超え、0.5以下であることが好ましい。 $T_a / (T_a + T_g)$ は0.17以上0.83以下の範囲であることがより好ましく、0.33以上0.67以下の範囲とすることがさらに好ましい。

なお、図2に示すように、ガラス含有領域35Aの積層方向の厚さ T_g は、第2絶縁層31から積層方向に最も離れた位置に存在するガラス粒子37までの厚さとする。

また、ガラス非含有領域35Bの積層方向の厚さ T_a は、第2電極部35の厚さからガラス含有領域35Aの積層方向の厚さ T_g を引いた値とする。

【0042】

熱電変換素子11は、 n 型熱電変換素子11aと p 型熱電変換素子11bとを有しており、これら n 型熱電変換素子11aと p 型熱電変換素子11bが交互に配列されている。

なお、この熱電変換素子11の一端面及び他端面には、メタライズ層(図示なし)がそ

10

20

30

40

50

れぞれ形成されている。メタライズ層としては、例えば、ニッケル、銀、コバルト、タングステン、モリブデン等や、あるいはそれらの金属繊維でできた不織布等を用いることができる。なお、メタライズ層の最表面（第1電極部25及び第2電極部35との接合面）は、Au又はAgで構成されていることが好ましい。

【0043】

n型熱電変換素子11a及びp型熱電変換素子11bは、例えば、テルル化合物、スクッテルダイト、充填スクッテルダイト、ホイスラー、ハーフホイスラー、クラストレート、シリサイド、酸化物、シリコンゲルマニウム等の焼結体で構成されている。

n型熱電変換素子11aの材料として、例えば、 Bi_2Te_3 、 PbTe 、 La_3Te_4 、 CoSb_3 、 FeVAl 、 ZrNiSn 、 $\text{Ba}_8\text{Al}_{16}\text{Si}_{30}$ 、 Mg_2Si 、 FeSi_2 、 SrTiO_3 、 CaMnO_3 、 ZnO 、 SiGe などが用いられる。

また、p型熱電変換素子11bの材料として、例えば、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 PbTe 、TAGS (= AgSbGeTe)、 Zn_4Sb_3 、 CoSb_3 、 $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ 、 $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ 、 FeVAl 、 $\text{MnSi}_{1.73}$ 、 FeSi_2 、 Na_xCoO_2 、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ 、 SiGe などが用いられる。

なお、ドーパントによりn型とp型の両方をとれる化合物と、n型かp型のどちらか一方のみの性質をもつ化合物がある。

【0044】

次に、上述した本実施形態である熱電変換モジュール10の製造方法について、図3及び図4を参照して説明する。

【0045】

(Agペースト塗布工程S01)

まず、第1絶縁層21の一方の面、及び、第2絶縁層31の一方の面に、Agを含むAgペーストを、それぞれ $30\mu\text{m}$ を超える厚さで塗布する。なお、塗布厚さは $40\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。ここで、塗布方法に特に制限はなく、スクリーン印刷法、オフセット印刷法、感光性プロセス等の種々の手段を採用することができる。このとき、少なくとも第1絶縁層21及び第2絶縁層31と接する最下層には、ガラス成分を有するガラス含有Agペーストを塗布する。

ここで、塗布厚さを $30\mu\text{m}$ を超えとするために、ペーストの塗布と乾燥とを繰り返し実施してもよい。この場合、第1絶縁層21及び第2絶縁層31と接する最下層にガラス含有ペーストを塗布し、その後はガラス成分を含有しないAgペーストを塗布してもよい。

【0046】

また、熱電変換素子11と接する最上層に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布してもよい。

さらに、第1絶縁層21及び第2絶縁層31と接する最下層に第1ガラス含有ペーストを塗布し、この第1ガラス含有ペーストの上に、第1ガラス含有ペーストよりもガラスの含有量の少ない第2ガラス含有ペーストを塗布し、この第2ガラス含有ペーストの上に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布してもよい。

なお、ペーストを複数回塗布する際には、塗布したペーストを乾燥させた後に、次のペーストを塗布することが好ましい。さらに、塗布したペーストを一旦焼成した後に、次のペーストを塗布してもよい。

【0047】

ここで、熱電変換素子11と接する最上層に、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布する場合には、Agペーストの塗布厚さを調整してガラス非含有領域25B、35Bの厚さを制御することにより、上述の $T_a / (T_a + T_g)$ を、0を超え、0.5以下の範囲内とすることが好ましい。

【0048】

なお、本実施形態では、図4に示すように、第1絶縁層21の一方の面、及び、第2絶縁層31の一方の面に、ガラス含有Agペースト45、55を、それぞれ $30\mu\text{m}$ を超え

る厚さで塗布している。

ここで、本実施形態において、第1電極部25及び第2電極部35を形成するガラス含有Agペーストについて説明する。

【0049】

ガラス含有Agペーストとしては、導電性金属としての銀を主成分とし、セラミックス基板への接合のためのガラスフリットが含有されているペーストを用いることができ、例えば、大研科学工業株式会社製LTCC用ペーストや、アズワン株式会社製TDPA-G-TS1002、京都エレックス社製DD-1240Dといったようなガラス含有Agペーストを用いることができる。本実施形態では、京都エレックス社製DD-1240Dを用いた。

10

【0050】

(焼成工程S02)

次に、第1絶縁層21の一方の面、及び、第2絶縁層31の一方の面に、それぞれAgペースト(ガラス含有Agペースト45、55)を塗布した状態で、加熱処理を行い、Agペースト(ガラス含有Agペースト45、55)を焼成する。なお、焼成前にAgペースト(ガラス含有Agペースト45、55)の溶媒を除去する乾燥処理を実施してもよい。これにより、第1電極部25及び第2電極部35が形成される。

この焼成工程S02においては、大気雰囲気、加熱温度は800以上900以下、加熱温度での保持時間は10分以上60分以下の条件で、焼成を行うことが好ましい。

なお、焼成工程S02後に、アニールを行ってもよい。アニールを行うことによって、第1電極部25及び第2電極部35をより緻密な焼成体とすることができる。アニールの条件は700~850で、1~24時間の条件で行うとよい。

20

【0051】

(積層工程S03)

次に、熱電変換素子11の一端側(図4において下側)に第1電極部25を介して第1絶縁層21を配設するとともに、熱電変換素子11の他端側(図4において上側)に第2電極部35を介して第2絶縁層31を配設する。

【0052】

(熱電変換素子接合工程S04)

次に、第1絶縁層21と熱電変換素子11と第2絶縁層31とを積層方向に加圧するとともに加熱して、熱電変換素子11と第1電極部25、及び、熱電変換素子11と第2電極部35とを接合する。なお、本実施形態では、熱電変換素子11と第1電極部25及び第2電極部35を固相拡散接合している。

30

そして、第1電極部25の少なくとも熱電変換素子11が配置された領域において、厚さが30 μ m以上とされ、気孔率Pが10%未満とされる。同様に、第2電極部35の少なくとも熱電変換素子11が配置された領域において、厚さが30 μ m以上とされ、気孔率Pが10%未満とされる。

【0053】

この熱電変換素子接合工程S04においては、加圧荷重が20MPa以上50MPa以下の範囲内、加熱温度が300以上とされている。また、本実施形態においては、上述の加熱温度での保持時間が5分以上60分以下の範囲内、雰囲気が真空雰囲気とされている。

40

【0054】

ここで、熱電変換素子接合工程S04における加圧荷重が20MPa未満では、第1電極部25及び第2電極部35の気孔率Pを10%未満とすることができないおそれがあった。一方、熱電変換素子接合工程S04における加圧荷重が50MPaを超えると、熱電変換素子11やアルミナからなる第1絶縁層21及び第2絶縁層31に割れが発生するおそれがあった。

このため、本実施形態では、熱電変換素子接合工程S04における加圧荷重を20MPa以上50MPa以下の範囲内に設定している。

50

なお、第1電極部25及び第2電極部35の気孔率Pを確実に10%未満とするためには、熱電変換素子接合工程S04における加圧荷重の下限を20MPa以上とすることが好ましく、30MPa以上とすることがさらに好ましい。一方、熱電変換素子11やアルミナからなる第1絶縁層21及び第2絶縁層31における割れの発生を確実に抑制するためには、熱電変換素子接合工程S04における加圧荷重の上限を50MPa以下とすることが好ましく、40MPa以下とすることがさらに好ましい。

【0055】

また、熱電変換素子接合工程S04における加熱温度が300 未満では、熱電変換素子11と第1電極部25及び第2電極部35と接合できないおそれがあった。

また、熱電変換素子接合工程S04における加熱温度は500 以下とすることが好ましい。500 を超えると、熱電変換素子11が熱分解して特性が劣化するおそれがある。

なお、確実に熱電変換素子11と第1電極部25及び第2電極部35とを接合するためには、熱電変換素子接合工程S04における加熱温度の下限を350 以上とすることが好ましい。一方、熱電変換素子11の熱分解を確実に抑制するためには、熱電変換素子接合工程S04における加熱温度の上限を400 以下とすることがより好ましい。

【0056】

以上のようにして、本実施形態である熱電変換モジュール10が製造される。

このようにして得られた本実施形態である熱電変換モジュール10においては、例えば、第1伝熱板20側を低温部とし、第2伝熱板30側を高温部として使用され、熱エネルギーと電気エネルギーとの変換が実施される。

【0057】

以上のような構成とされた本実施形態である熱電変換モジュール10においては、熱電変換素子11の一端側には、少なくとも一方の面がアルミナで構成された第1絶縁層21と、この第1絶縁層21の一方の面に形成されたAgの焼成体からなる第1電極部25と、を備えた第1伝熱板20（第1絶縁回路基板）が配設され、第1電極部25は、少なくとも熱電変換素子11が配置された領域において、厚さが30 μ m以上とされ、気孔率Pが10%未満とされているので、第1電極部25が緻密で厚く形成されており、電気抵抗が低くなる。また、気孔が少ないため、気孔のガスによる熱電変換素子11の劣化を抑えることができる。

【0058】

さらに、第1電極部25は、Agペースト（ガラス含有Agペースト45）の焼成体とされているので、接合温度（焼成温度）を例えば400 以下と比較的低温条件とすることができ、接合時の熱電変換素子11の劣化を抑制することができる。

さらに、接合時に銀ろうのようなろう材を使用していないので、液相が発生せず、P型とN型に熱膨張係数が異なる熱電変換素子を用いた際に生じる高さばらつきを抑制することが可能である。

また、第1電極部25自体は、Agで構成されているので、500~800 程度の作動温度でも溶融することはなく、安定して作動させることができる。

さらに、第1絶縁層21のうち第1電極部25が形成される面がアルミナで構成されており、第1電極部25と第1絶縁層21との界面にはガラス成分が存在しているので、ガラス成分とアルミナとが反応することで、第1電極部25と第1絶縁層21とが強固に接合されており、接合信頼性に優れている。

【0059】

さらに、本実施形態において、第1電極部25が、ガラス含有領域とガラス非含有領域とが積層された構造とされており、ガラス含有領域の積層方向の厚さをTg、ガラス非含有領域の積層方向の厚さをTaとしたとき、 $Ta / (Ta + Tg)$ が0.5以下に制限されている場合には、ガラス含有領域とガラス非含有領域の界面での剥離の発生を抑制することが可能となる。

また、 $Ta / (Ta + Tg)$ が0を超えていれば、熱電変換素子11との接合面にガラ

10

20

30

40

50

ス成分が存在せず、熱電変換素子 1 1 と第 1 電極部 2 5 との接合信頼性を向上させることが可能となる。さらに、この場合、第 1 電極部 2 5 の表面にガラス成分が存在していないので、接合信頼性を向上させることが可能となる。

【 0 0 6 0 】

また、本実施形態においては、熱電変換素子 1 1 の他端側に第 2 絶縁回路基板が配設され、この第 2 絶縁回路基板の第 2 電極部 3 5 についても、少なくとも熱電変換素子 1 1 が配置された領域において、厚さが 3 0 μm 以上とされ、気孔率 P が 1 0 % 未満とされているので、第 2 電極部 3 5 が緻密で厚く形成されており、電気抵抗が低くなる。また、気孔が少ないため、気孔のガスによる熱電変換素子 1 1 の劣化を抑えることができる。

【 0 0 6 1 】

さらに、第 2 電極部 3 5 は、A g ペースト（ガラス含有 A g ペースト 5 5）の焼成体とされているので、接合温度（焼成温度）を例えば 4 0 0 以下と比較的低温条件とすることができ、接合時の熱電変換素子 1 1 の劣化を抑制することができる。また、第 2 電極部 3 5 自体は、A g で構成されているので、5 0 0 ~ 8 0 0 程度の作動温度でも熔融することはなく、安定して作動させることができる。

また、第 2 絶縁層 3 1 のうち第 2 電極部 3 5 が形成される面がアルミナで構成されており、第 2 絶縁層 3 1 と第 2 電極部 3 5 との界面には、ガラス成分が存在しているので、ガラス成分とアルミナとが反応することで、第 2 電極部 3 5 と第 2 絶縁層 3 1 とが強固に接合されており、接合信頼性に優れている。

【 0 0 6 2 】

さらに、本実施形態において、第 2 電極部 3 5 が、ガラス含有領域とガラス非含有領域とが積層された構造とされており、ガラス含有領域の積層方向の厚さを T g、ガラス非含有領域の積層方向の厚さを T a としたとき、 $T a / (T a + T g)$ が 0 . 5 以下に制限されている場合には、ガラス含有領域とガラス非含有領域の界面での剥離の発生を抑制することが可能となる。

また、 $T a / (T a + T g)$ が 0 を超えていれば、熱電変換素子 1 1 との接合面にガラス成分が存在せず、熱電変換素子 1 1 と第 2 電極部 3 5 との接合信頼性を向上させることが可能となる。さらに、この場合、第 2 電極部 3 5 の表面にガラス成分が存在していないので、接合信頼性を向上させることが可能となる。

【 0 0 6 3 】

本実施形態である熱電変換モジュールの製造方法によれば、熱電変換素子接合工程 S 0 4 においては、加圧荷重が 2 0 M P a 以上 5 0 M P a 以下の範囲内、加熱温度が 3 0 0 以上とされているので、第 1 電極部 2 5 及び第 2 電極部 3 5 の少なくとも熱電変換素子 1 1 が配置された領域において、その厚さを 3 0 μm 以上、かつ、気孔率 P を 1 0 % 未満とすることができる。また、比較的低温条件とされているので、接合時における熱電変換素子 1 1 の劣化を抑制することができる。

また、第 1 絶縁層 2 1 及び第 2 絶縁層 3 1 のうちアルミナで構成された一方の面にガラス含有 A g ペーストを塗布して焼成しているため、ガラス成分とアルミナとが反応することにより、第 1 絶縁層 2 1 と第 1 電極部 2 5、及び、第 2 絶縁層 3 1 と第 2 電極部 3 5 を確実に接合することができる。

【 0 0 6 4 】

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明はこれに限定されることはなく、その発明の技術的思想を逸脱しない範囲で適宜変更可能である。

【 0 0 6 5 】

例えば、本実施形態では、積層工程 S 0 3 において、第 1 電極部 2 5 及び第 2 電極部 3 5 に熱電変換素子 1 1 を直接積層して固相拡散接合するものとして説明したが、これに限定されることはなく、第 1 電極部 2 5 及び第 2 電極部 3 5 の上に A g 接合材を配設した後に、熱電変換素子 1 1 を配設し、A g 接合材を用いて接合してもよい。

この場合、図 5 に示すように、第 1 電極部 2 5 と熱電変換素子 1 1 の間に第 1 接合層 2 7 が形成されるとともに第 2 電極部 3 5 と熱電変換素子 1 1 の間に第 2 接合層 3 7 が形成

10

20

30

40

50

される。なお、熱電変換素子接合工程 S 0 4 において、上述の条件で加圧加熱処理が実施されることから、第 1 接合層 2 7 及び第 2 接合層 3 7 においても、気孔率は 1 0 % 未満となる。

【 0 0 6 6 】

また、本実施形態では、熱電変換素子 1 1 の他端側に第 2 伝熱板 3 0 として第 2 絶縁回路基板を配設するものとして説明したが、これに限定されることはなく、例えば、熱電変換素子 1 1 の他端側に第 2 電極部を配置するとともに絶縁基板を積層し、この絶縁基板を積層方向に押圧することによって、第 2 伝熱板を構成する構成としてもよい。

【実施例】

【 0 0 6 7 】

本発明の有効性を確認するために行った確認実験について説明する。

【 0 0 6 8 】

< 実施例 1 >

上述した実施形態と同様の方法で熱電変換モジュールを作製した。

本発明例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 5 では、熱電変換素子として、3 mm x 3 mm x 5 mm t の Ni 下地金電極付きハーフホイッスラー素子を用い、PN 対を 1 2 対用いた。絶縁層として厚さ 0 . 6 3 5 mm のアルミナを用いた。第 1 電極部を形成するガラス含有 Ag ペーストとしては、京都エレクトロニクス社製 DD - 1 2 4 0 D を用いた。第 1 電極部を形成する際の加熱条件は、温度：8 5 0 、保持時間：1 0 分とした。第 1 電極部の厚さ、熱電変換素子と第 1 電極部との接合時の加熱温度、加圧荷重は表 1 記載の通りとした。

なお、接合雰囲気は表 1 記載の通りとし、熱電変換素子と第 1 電極部及び第 2 電極部との接合において、熱電変換素子と第 1 電極部及び第 2 電極部とを直接積層し接合した。

また、第 2 電極部は第 1 電極部と同様の構成とした。

【 0 0 6 9 】

(ガラス成分の有無)

得られた各熱電変換モジュールの第 1 電極部の断面を機械研磨した後、A r イオンエッチング (日本電子株式会社製クロスセクションポリッシャ S M - 0 9 0 1 0) を行い、E P M A 分析を実施し、金属と酸素が共存する領域をガラス成分とした。そして、第 1 電極部と第 1 絶縁層との界面におけるガラス成分の有無を確認した。その結果、本発明例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3 においては、すべて界面にガラス成分が確認された。

【 0 0 7 0 】

(電気抵抗)

大気下で、作製した熱電変換モジュールの第 1 伝熱板側へ接する加熱用の鉄板温度を 5 5 0 、第 2 伝熱板側へ接する冷却用の鉄板温度を 5 0 とし、電気抵抗 (内部抵抗) を測定した (初期抵抗) 。

また、熱電変換モジュールへ温度差を与え続け、時間経過に対する内部抵抗の初期値からの上昇率を計算し、2 4 時間経過後の熱電変換モジュールの耐久性を評価した (内部抵抗上昇率) 。

なお、内部抵抗は、上述のような温度差を与えた状態で、熱電変換モジュールの出力端子間に可変抵抗を設置し、抵抗を変化させて電流値と電圧値を測定し、横軸を電流値、縦軸を電圧値としたグラフを作成し、このグラフにおいて、電流値が 0 のときの電圧値を開放電圧とし、電圧値が 0 のときの電流値を最大電流とし、このグラフにおいて、開放電圧と最大電流を直線で結び、その直線の傾きを熱電変換モジュールの内部抵抗とした。評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

(第 1 電極部の気孔率及び厚さ)

得られた各熱電変換モジュールの第 1 電極部の断面を機械研磨した後、A r イオンエッチング (日本電子株式会社製クロスセクションポリッシャ S M - 0 9 0 1 0) を行い、レーザ顕微鏡 (株式会社キーエンス製 V K X - 2 0 0) を用いて断面観察を実施した。そして、得られた画像を二値化処理し、白色部を Ag、黒色部を気孔とした。二値化した画

10

20

30

40

50

像から、黒色部の面積を求め、以下に示す式で気孔率を算出した。5箇所断面で測定し、各断面の気孔率を算術平均して第1電極部の気孔率とした。気孔率が10%以上の場合を「×」、10%未満の場合を「○」と評価した。

気孔率 $P = \text{黒色部（気孔）面積} / \text{第1電極部25の観察面積}$

また、第1電極部の厚さは、上記レーザ顕微鏡を用い、測定した。結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

	熱電変換素子接合条件			電極部		電気抵抗	
	雰囲気	加圧荷重 (MPa)	加熱温度 (°C)	厚さ (mm)	気孔率 (%)	初期 (mΩ)	耐久試験後 上昇率 (%)
本発明例1	真空	50	500	70	○	24	0.3
本発明例2	真空	20	300	50	○	24	0.03
本発明例3	真空	20	300	30	○	27	0.03
比較例1	真空	20	300	10	○	38	—
比較例2	真空	20	275	50	×	26	2.5
比較例3	大気	9	450	50	×	40	—
比較例4	真空	50	250	—	—	—	—
比較例5	真空	60	350	—	—	—	—

【0073】

第1電極部の厚さが30μm以下であった比較例1では、初期抵抗が高かった。なお、比較例1では初期抵抗が高かったため、内部抵抗上昇率を測定しなかった。加熱温度が低い比較例2では、気孔率が10%以上であり、内部抵抗上昇率が高かった。また、加圧荷重が20MPa未満であった比較例3では気孔率が高く、初期抵抗も高かった。なお、比較例3では初期抵抗が高かったため、内部抵抗上昇率を測定しなかった。接合温度が比較例2よりもさらに低い比較例4では、熱電変換素子の接合ができなかった。接合荷重が50MPaを超えた比較例5では第1絶縁層に割れが生じた。よって、比較例4及び比較例5では、第1電極部の厚さ、気孔率及び電気抵抗については評価していない。

一方、本発明例1～3においては、第1電極部の厚さが30μm以上、気孔率が10%未満であり、初期抵抗及び内部抵抗上昇率も低い熱電変換モジュールが得られることが分かった。

【0074】

<実施例2>

次に、上述した実施形態と同様の方法で熱電変換モジュールを作製した。

熱電変換素子として、3mm×3mm×5mm tのNi下地金電極付きハーフホイッスラー素子を用い、PN対を12対用いた。絶縁層として厚さ0.635mmのアルミナを用いた。

【0075】

ここで、Agペースト塗布工程においては、表2に示すように、ガラス含有Agペースト（京都エレクトクス社製DD-1240D-01）、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布した。なお、ガラス含有ペーストを塗布した後に温度：850、保持時間：10分の条件で焼成を行い、その後、ガラス成分を含まないAgペーストを塗布し、温度：850、保持時間：10分の条件で焼成を行った。

【0076】

10

20

30

40

50

(ガラス非含有領域の第 1 電極部における厚さ割合、第 1 電極部表面のガラス成分の有無)

得られた各熱電変換モジュールの第 1 電極部の断面を機械研磨した後、A r イオンエッチング (日本電子株式会社製クロスセクションポリッシャ S M - 0 9 0 1 0) を行い、E P M A 分析を実施し、金属と酸素が共存する領域をガラス成分とした。測定は、5 0 μ m の範囲で行い、倍率は 2 0 0 0 倍で行った。そして、絶縁層から積層方向に最も離れた位置に存在するガラス粒子までの距離をガラス含有領域の厚さ T g とした。また、第 1 電極部の厚さを測定し、第 1 電極部の厚さからガラス含有領域の厚さ T g を引いた値を、ガラス非含有領域の厚さ T a とした。また、第 1 電極部の表面にガラス成分が存在するかを観察した。

10

【 0 0 7 7 】

(剥離の有無)

得られた各熱電変換モジュールの第 1 電極部の断面を、レーザ顕微鏡 (株式会社キーエンス製 V K X - 2 0 0) を用い、第 1 電極部の端部において、ガラス非含有領域がガラス含有領域から 1 0 μ m 以上剥離した場合を「有」と評価した。

【 0 0 7 8 】

【 表 2 】

	ガラス含有 Ag ⁺ -ペースト	Ag ⁺ -ペースト	厚さ比 [※] Ta/(Ta+Tg)	剥離 の有無	第1電極部 表面の ガラス成分 の有無
	厚さ (mm)	厚さ (mm)			
本発明例11	0.01	0.05	0.83	有	無
本発明例12	0.02	0.04	0.67	有	無
本発明例13	0.03	0.03	0.50	無	無
本発明例14	0.04	0.02	0.33	無	無
本発明例15	0.05	0.01	0.17	無	無
本発明例16	0.06	-	0.00	-	有

20

30

※ガラス含有領域の厚さ T g、ガラス非含有領域の厚さ T a

【 0 0 7 9 】

ガラス含有領域の積層方向の厚さを T g、ガラス非含有領域の積層方向の厚さを T a とした時、T a / (T a + T g) を、0 を超え、0 . 5 以下とした場合には、ガラス含有領域とガラス非含有領域との境界での剥離の発生を抑制することができた。

【 符号の説明 】

40

【 0 0 8 0 】

- 1 0 熱電変換モジュール
- 1 1 熱電変換素子
- 2 0 第 1 伝熱板 (第 1 絶縁回路基板)
- 2 1 第 1 絶縁層
- 2 5 第 1 電極部
- 3 0 第 2 伝熱板 (第 2 絶縁回路基板)
- 3 1 第 2 絶縁層
- 3 5 第 2 電極部

【 図 1 】

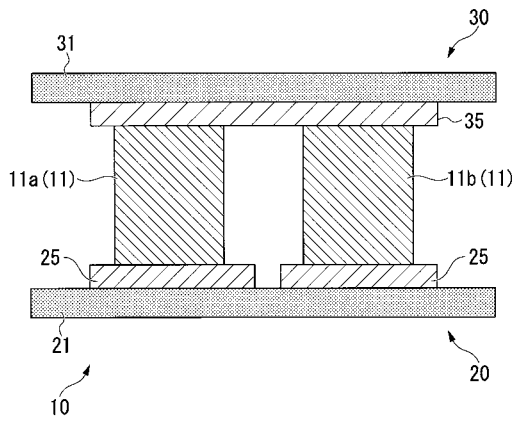


図 1

【 図 2 】

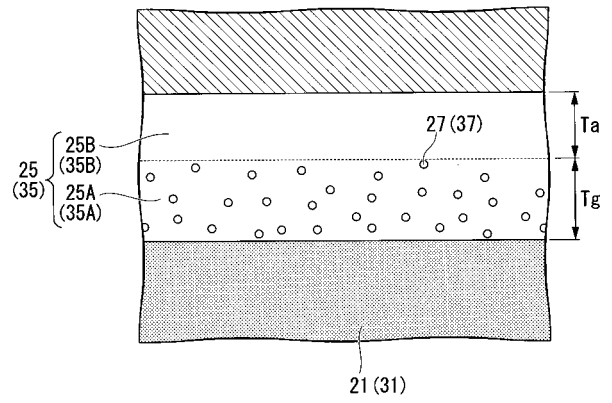


図 2

【 図 3 】

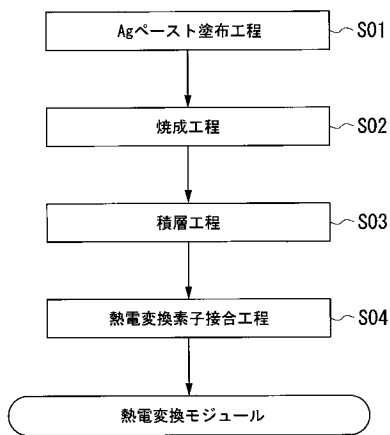


図 3

【 図 4 】

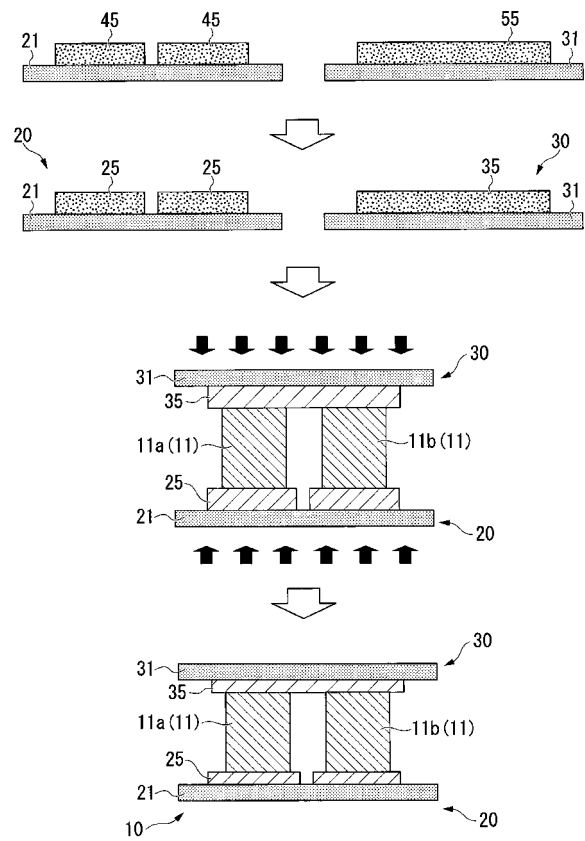


図 4

【 図 5 】

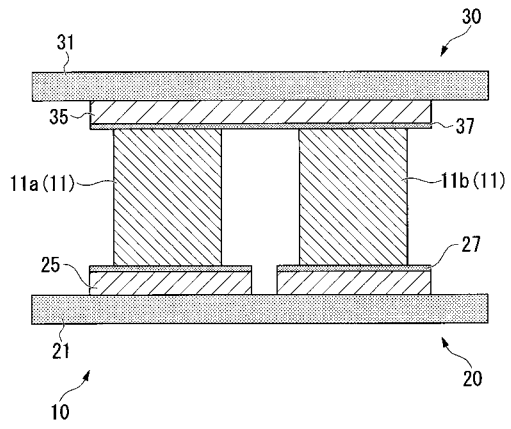


図5

フロントページの続き

(72)発明者 駒崎 雅人

埼玉県さいたま市大宮区北袋町一丁目600番地 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内

(72)発明者 黒光 祥郎

茨城県那珂市向山1002-14 三菱マテリアル株式会社 中央研究所内