



(10) **DE 10 2012 017 556 A1** 2013.03.14

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 017 556.6**

(22) Anmeldetag: **05.09.2012**

(43) Offenlegungstag: **14.03.2013**

(51) Int Cl.: **H01L 35/08** (2012.01)

H01L 35/14 (2012.01)

H01L 35/34 (2012.01)

(30) Unionspriorität:

2011-196426 **08.09.2011** **JP**

2012-195703 **06.09.2012** **JP**

(71) Anmelder:

Hitachi Chemical Co., Ltd., Tokio, JP

(72) Erfinder:

Tohei, Tomotake, Tokyo 100-8220, Chiyoda-ku, JP; Fujiwara, Shinichi, Tokyo 100-8220, Chiyoda-ku, JP; Jinushi, Takahiro, Tokyo 163-0449, Shinjuku-ku, JP; Ishijima, Zenzo, Tokyo 163-0449, Shinjuku-ku, JP

(74) Vertreter:

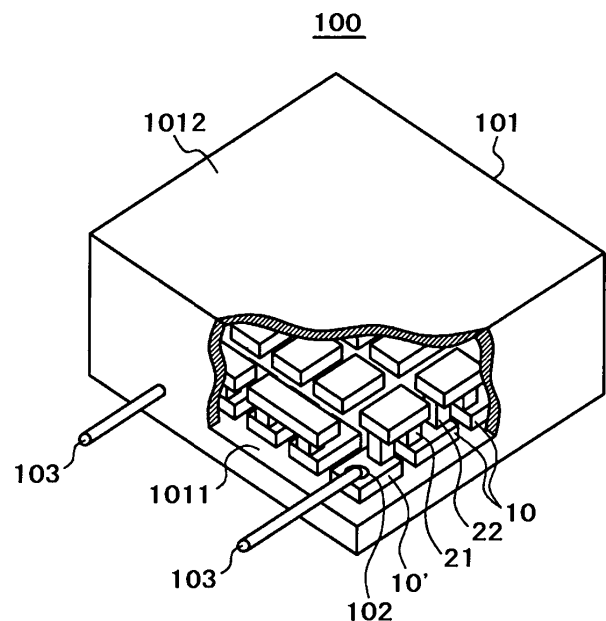
Strehl, Schübel-Hopf & Partner, 80538, München, DE

Prüfungsantrag gemäß § 44 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **THERMOELEKTRISCHES KONVERTERMODUL UND HERSTELLUNGSVERFAHREN DAFÜR**

(57) Zusammenfassung: Ein thermoelektrisches Hochtemperatur-Konvertermodul mit mehreren thermoelektrischen Elementen vom p-Typ, mehreren thermoelektrischen Elementen vom n-Typ, mehreren Elektroden und einer Zuleitung wird bereitgestellt. Die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ, die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ und die mehreren Elektroden sind elektrisch seriell miteinander verbunden; weiter ist ein Paar Verbindungsleitungen, das die Zuleitung mit einer der mehreren Elektroden verbindet, als Ausgang nach außen vorgesehen und mindestens eine Elektrode, die auf der Hochtemperaturseite angeordnet ist, und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und vom n-Typ sind mit einer Zwischenschicht dazwischen verbunden. Die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und vom n-Typ enthalten Silizium als einen Bestandteil, und die Zwischenschicht ist als eine Schicht mit Aluminium und Silizium und anderen Bestandteilen als Silizium der thermoelektrischen Elemente ausgebildet.



Beschreibung

Stand der Technik

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein thermoelektrisches Konvertermodul, das die Bondzuverlässigkeit eines thermoelektrischen Konverterelements und einer Elektrode verbessert, sowie ein Herstellungsverfahren dafür.

[0002] Ein thermoelektrisches Konvertermodul, das thermische Energie in elektrische Energie umwandelt, hat den Vorteil, dass keine Wartung erforderlich ist, weil es keine Antriebseinheit gibt, keine Schwingungen erzeugt werden und ein einfacher Aufbau möglich ist. Dabei weist das thermoelektrische Konvertermodul einen niedrigen Wirkungsgrad der Energieumwandlung auf, so dass es an begrenzten Orten wie etwa im Raum verwendet worden ist. In den vergangenen Jahren haben thermoelektrische Konvertermodule aus Umweltgründen Interesse als Verfahren zur Sammlung von thermischer Energie geweckt, die als Abwärme ungenutzt blieb, und das thermoelektrische Konvertermodul soll erwartungsgemäß für ein Fahrzeug, einen Industrieofen oder eine Müllverbrennungsanlage verwendet werden. Daher sind eine Senkung der Kosten für das thermoelektrische Konvertermodul und eine Verbesserung der Haltbarkeit desselben erforderlich.

[0003] Gegenwärtig basiert ein in der Praxis verwendetes thermoelektrisches Konvertermodul, wie in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 9-293906 beschrieben, jedoch hauptsächlich auf Wismut-Tellur, und seine Betriebstemperatur ist auf eine niedrige Temperatur im Bereich von 300°C oder weniger begrenzt. Wenn daher die vorstehend erwähnte Anwendung des thermoelektrischen Konvertermoduls auf einen Industrieofen oder ein Fahrzeug erwogen wird, ist ein thermoelektrisches Konvertermodul auf Silizium-Germanium-Basis, auf Magnesiumsilicid-Basis oder auf Mangansilicid-Basis erforderlich, das bei einer höheren Temperatur als ein thermoelektrisches Konvertermodul auf Wismut-Tellur-Basis arbeitet.

[0004] Nach dem Stand der Technik werden das thermoelektrische Konverterelement auf Wismut-Tellur-Basis und die Elektrode im Allgemeinen mit einem Weichlot-Zusatzwerkstoff wie etwa Lot oder Lötmedium gebondet bzw. verbunden. Wenn jedoch das thermoelektrische Hochtemperatur-Konvertermaterial mit dem Weichlot-Zusatzwerkstoff gebondet wird, schmilzt der Weichlot-Zusatzwerkstoff unter den Betriebsbedingungen des thermoelektrischen Konvertermoduls und wird flüssig, was die Bondzuverlässigkeit des thermoelektrischen Konverterelements und der Elektrode verringern kann. Weiter unterliegt das thermoelektrische Konvertermodul bei Verwendung des Weichlot-Zusatzwerkstoffs einer Temperaturobergrenze.

[0005] Im Gegensatz dazu ist in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 9-293906 beschrieben, dass zwischen einem Teil eines p-leitenden oder n-leitenden Halbleiters auf Wismut-Tellurid- oder Blei-Tellurid-Basis und einer Kupferelektrode eine Zwischenschicht, die ausgewählt ist aus einer Gruppe mit Al, Mg und Ti oder einer Legierung davon, vorgesehen ist und ein Hartlot-Zusatzwerkstoff mit einer hohen Wärmebeständigkeit verwendet wird, um die Wärmebeständigkeit des thermoelektrischen Konvertermoduls zu erhöhen. Außerdem wird das Cu des Elektrodenmaterials gebondet, um zu verhindern, dass Cu auf den Halbleiter diffundiert.

[0006] Um die Probleme aufgrund der Verwendung des Weichlot-Zusatzwerkstoffs anzugehen, wird unterdessen in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 2005-317834 ein thermoelektrisches Konvertermodul beschrieben, bei dem ein Endabschnitt des thermoelektrischen Konverterelements über eine Zwischenschicht aus Silber mit einem Hartlot-Zusatzwerkstoff mit dem Elektrodenmaterial verbunden wird.

[0007] Weiter ist in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 2003-304006 beschrieben, dass zwischen einem thermoelektrischen Konverterelement vom p-Typ auf Kobalt-Antimon-Basis und einem Elektrodenelement und zwischen einem thermoelektrischen Konverterelement vom n-Typ auf Kobalt-Antimon-Basis und einem Elektrodenelement eine Dünnschicht, die hauptsächlich Aluminium enthält, gebildet wird, um sie miteinander zu verbinden.

[0008] Darüber hinaus ist in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 2006-49736 eine Konfiguration beschrieben, bei der Titan oder eine Titanlegierungsschicht oder Titan oder eine Titanlegierungsschicht und Aluminium oder eine Aluminiumlegierungsschicht als eine Zwischenschicht zwischen einem thermoelektrischen Element vom p-Typ und einem thermoelektrischen Element vom n-Typ, die aus einer Legierung auf Magnesiumsilicid-Basis (Mg-Si) gebildet sind, und einer zu verbindenden Elektrode angeordnet ist.

Zusammenfassung

[0009] Wenn das thermoelektrische Konverterelement und die Elektrode wie vorstehend beschrieben verbunden werden, können die folgenden Probleme auftreten.

(1) Löten

[0010] Im Falle eines bleifreien Lots, das gegenwärtig üblicherweise verwendet wird, beträgt der Schmelzpunkt des Lots ca. 220°C. Auch wenn ein bleifreies Hochtemperaturlot verwendet wird, beträgt der Schmelzpunkt höchstens 400°C. Weiter ist das bleifreie Hochtemperaturlot mit verschiedenen Problemen verbunden, zum Beispiel sprödem Lot, geringer Wärmeleitung, schlechter Benetzbarkeit und hohen Kosten.

(2) Druckbeaufschlagung, Druckverbinden

[0011] Weil die Verbindungsart des thermoelektrischen Elements und der Elektrode vom Kontakttyp ist, kann die Umwandlungseffizienz des thermoelektrischen Konvertermoduls aufgrund der Kontaktwärmebeständigkeit an der Kontaktfläche abnehmen. Wenn weiter die Druckkraft erhöht wird, um die Kontaktwärmebeständigkeit zu verringern, wirkt zusätzlich zu der Druckkraft unter den Betriebsbedingungen des thermoelektrischen Konvertermoduls eine Wärmebeanspruchung ein, wodurch die Zuverlässigkeit des thermoelektrischen Konvertermoduls abnehmen kann.

(3) Verbinden mit einem Hartlot-Zusatzwerkstoff

[0012] Der Hartlot-Zusatzwerkstoff hat einen Schmelzpunkt von ca. 600 bis 800°C, was höher ist als der des Lots, und ist für eine Hochtemperaturumgebung als Verbindungsmaterial geeignet. Der Hartlot-Zusatzwerkstoff umfasst ein Silberlot, das Silber als Hauptbestandteil enthält, oder ein Goldlot, das Gold als Hauptbestandteil enthält. Im Allgemeinen weist ein Lot, das als Verbindungsmaterial für ein Hochtemperaturmodul verwendet wird, eine Bondfestigkeit von 5 bis 25 MPa auf. Daher ist die Bondfestigkeit gering, und der verbundene Teil wird durch Oxidation unter Hochtemperaturbedingungen unter Atmosphäreinwirkung deutlich verschlechtert. Außerdem nimmt die Bondzuverlässigkeit ab.

(4) Verbinden mit einer Zwischenschicht

[0013] Wie in den japanischen Patent-Offenlegungsschriften Nr. 2003-304006 und 2006-49736 beschrieben, wird offen gelegt, dass das thermoelektrische Element und die Elektrode mit Aluminium oder einer Aluminiumlegierung zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode verbunden werden. Nach einem in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 2003-304006 beschriebenen Verfahren wird jedoch beim Bonden oder Verbinden ein Druck von mindestens 300 kg/cm² und höchstens 700 kg/cm² ausgeübt, während ein Erwärmen auf eine Temperatur von mindestens 525°C und höchstens 575°C erfolgt, was das thermoelektrische Element beschädigen kann, so dass die Bondzuverlässigkeit zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode abnimmt.

[0014] Weiter wird nach einem in der japanischen Patent-Offenlegungsschrift Nr. 2006-49736 beschriebenen Verfahren beim Bonden oder Verbinden ein Druck von mehreren zig MPa ausgeübt, während ein Erwärmen auf 600 bis 700°C erfolgt, was das thermoelektrische Element beschädigen kann, so dass die Bondzuverlässigkeit zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode abnimmt.

[0015] Daher ist die vorliegende Erfindung in dem Bemühen gemacht worden, ein thermoelektrisches Konvertermodul bereitzustellen, das eine hohe Bondfestigkeit zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode aufweist und die Verschlechterung der Bondzuverlässigkeit zwischen der thermoelektrischen Elektrode und der Elektrode auch unter Hochtemperaturbedingungen in einer Konfiguration zum Verbinden eines thermoelektrischen Hochtemperatur-Elements und einer Elektrode verhindert.

[0016] Um das vorstehende Ziel anzugehen, wird nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein thermoelektrisches Konvertermodul mit mehreren thermoelektrischen Elementen vom p-Typ, mehreren thermoelektrischen Elementen vom n-Typ, mehreren Elektroden und einer Zuleitung bereitgestellt. Die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ, die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ und die mehreren Elektroden sind elektrisch seriell miteinander verbunden, weiter ist ein Paar Verbindungsleitungen, das die Zuleitung mit einer der mehreren Elektroden verbindet, als Ausgang nach außen vorgesehen, und mindestens eine Elektrode, die auf der Hochtemperaturseite angeordnet ist, und die mehreren thermoelek-

trischen Elemente vom p-Typ und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ sind mit einer Zwischenschicht dazwischen verbunden. Die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ enthalten Silizium als einen Bestandteil, und die Zwischenschicht ist als eine Schicht mit Aluminium und Silizium und anderen Bestandteilen als Silizium der thermoelektrischen Elemente ausgebildet.

[0017] Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein thermoelektrisches Konvertermodul mit mehreren thermoelektrischen Elementen vom p-Typ, mehreren thermoelektrischen Elementen vom n-Typ, mehreren Elektroden und einer Zuleitung bereitgestellt. Die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ, die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ und die mehreren Elektroden sind elektrisch seriell miteinander verbunden, weiter ist ein Paar Verbindungsleitungen, das die Zuleitung mit einer der mehreren Elektroden verbindet, als Ausgang nach außen vorgesehen, und mindestens eine Elektrode, die auf der Hochtemperaturseite angeordnet ist, und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ sind mit einer Zwischenschicht dazwischen verbunden. Die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ enthalten Silizium als einen Bestandteil, die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ sind mit der Zwischenschicht mit einer dazwischen angeordneten Sperrschicht aus Wolfram, Titan, Nickel, Palladium, Molybdän oder einer Legierung mit einem beliebigen der vorstehenden Metalle verbunden und die Zwischenschicht ist als eine Aluminiumschicht oder eine Schicht ausgebildet, die Aluminium und einen Bestandteil enthält, der eine Flüssigphase mit Aluminium bildet.

[0018] Insbesondere wenn ein thermoelektrisches Element auf Silizium-Germanium-Basis für mindestens eines der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ verwendet wird, enthält die Zwischenschicht Aluminium und eine Legierung aus Silizium und Germanium. Wenn ein thermoelektrisches Element auf Magnesiumsilicid-Basis für mindestens eines der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ verwendet wird, enthält die Zwischenschicht Aluminium und eine Legierung aus Silizium und Magnesium. Wenn weiter ein thermoelektrisches Element auf Mangansilicid-Basis für mindestens eines der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ verwendet wird, enthält die Zwischenschicht Aluminium und eine Legierung aus Silizium und Mangan.

[0019] Um das vorstehende Ziel anzugehen, wird nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls mit folgenden Schritten bereitgestellt: Bereitstellen thermoelektrischer Elemente vom p-Typ und thermoelektrischer Elemente vom n-Typ auf einer Seite einer Oberfläche einer Elektrodenplatte mit einem Zwischenschicht-Bildungselement dazwischen, Erwärmen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ unter gleichzeitigem Zusammendrücken der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ auf der Oberfläche der Elektrodenplatte, um das Zwischenschicht-Bildungselement zu schmelzen, und Abkühlen des geschmolzenen Zwischenschicht-Bildungselements zur Herstellung der Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elemente vom n-Typ und der Elektrodenplatte. Die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ enthalten Silizium als einen Bestandteil, das Zwischenschicht-Bildungselement ist aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einem Bestandteil der thermoelektrischen Elemente gebildet, die Silizium als einen Bestandteil enthalten, und das Erwärmen erfolgt bei einer Temperatur, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement schmilzt, um die Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ und der Elektrode herzustellen.

[0020] Nach einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls mit folgenden Schritten bereitgestellt: Bereitstellen thermoelektrischer Elemente vom p-Typ und thermoelektrischer Elemente vom n-Typ auf einer Seite einer Oberfläche einer Elektrodenplatte mit einem Zwischenschicht-Bildungselement dazwischen, Erwärmen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ unter gleichzeitigem Zusammendrücken der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ auf einer Seite einer Oberfläche der Elektrodenplatte, um das Zwischenschicht-Bildungselement zu schmelzen, und Abkühlen des geschmolzenen Zwischenschicht-Bildungselements zur Herstellung der Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ und der Elektrodenplatte. Das Zwischenschicht-Bildungselement ist aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit Aluminium und einem eine Flüssigphase bildenden Bestandteil gebildet, eine Diffusionssperrschicht ist auf Endflächen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und der thermoelektri-

schen Elemente vom n-Typ gebildet, die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ sind so vorgesehen, dass sie zu der Diffusionssperrschicht und zu dem Zwischenschicht-Bildungselement weisen, und das Erwärmen erfolgt bei einer Temperatur, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement schmilzt, um die Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ und der Elektrode herzustellen.

[0021] Bei dem vorstehend erwähnten Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls wird als das Zwischenschicht-Bildungselement mindestens eine Aluminiumfolie, eine Aluminiumlegierungsfolie mit mindestens Silizium in Aluminium als einem Bestandteil, ein Aluminiumpulver oder ein Aluminiumlegierungspulver mit mindestens Silizium in Aluminium als einem Bestandteil verwendet, und das Zwischenschicht-Bildungselement wird zwischen dem thermoelektrischen Element mit Silizium als einem Bestandteil und der Elektrode angeordnet.

[0022] Weiter wird als das Zwischenschicht-Bildungselement eine Metallschicht aus mindestens Aluminium und/oder einer Aluminiumlegierung mit mindestens dem Silizium in dem Aluminium als einem Bestandteil auf mindestens einem Endabschnitt des thermoelektrischen Elements, das das Silizium als einen Bestandteil enthält, das mit der Elektrode verbunden wird, und einem Abschnitt der Elektrode gebildet, die mit dem thermoelektrischen Element mit dem Silizium als einem Bestandteil in Berührung kommt, um das Zwischenschicht-Bildungselement zu bilden.

[0023] Nach der Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann eine hohe Bondfestigkeit durch Metallbonds gewährleistet werden, und die Bondzuverlässigkeit kann auch unter Hochtemperaturbedingungen sichergestellt werden.

[0024] Dementsprechend kann in dem thermoelektrischen Konvertermodul, das unter Hochtemperaturbedingungen verwendet wird, auch wenn aufgrund eines Unterschieds der Längenausdehnungskoeffizienten zwischen den einzelnen Elementen eine Wärmebeanspruchung auf einen verbundenen Abschnitt einwirkt, ein verbundener Abschnitt mit einer ausgezeichneten Wärmestandfestigkeit gebildet werden. Weiter wird, wenn das thermoelektrische Konvertermodul unter Hochtemperaturbedingungen verwendet wird, die Verringerung der Festigkeit des verbundenen Abschnitts verhindert.

[0025] Diese Merkmale und Vorteile der Erfindung werden aus der folgenden ausführlichen Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung deutlich, wie in den anliegenden Zeichnungen gezeigt.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0026] [Fig. 1](#) zeigt eine Perspektivansicht des schematischen Aufbaus eines thermoelektrischen Konvertermoduls nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0027] [Fig. 2](#) zeigt die Vorderansicht eines einteiligen thermoelektrischen Konvertermoduls nach einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0028] [Fig. 3A](#) zeigt die Vorderansicht eines thermoelektrischen Elements und einer Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem in einem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Metallfolie zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode angeordnet wird.

[0029] [Fig. 3B](#) zeigt die Vorderansicht eines thermoelektrischen Elements und einer Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem das thermoelektrische Element und die Elektrode in einem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unter Erwärmung mit einer dazwischen angeordneten Metallfolie zusammengepresst werden.

[0030] [Fig. 3C](#) zeigt die Vorderansicht eines thermoelektrischen Elements und einer Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem das thermoelektrische Element und die Elektrode unter Erwärmung zusammengepresst werden und eine dazwischen angeordnete Metallfolie schmilzt; anschließend werden das thermoelektrische Element und die Elektrode nicht mehr zusammengepresst und abgekühlt, um eine Legierung zu bilden, mit der in einem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Verbinden bzw. Bonden erfolgt.

[0031] **Fig. 4A** zeigt eine REM-Aufnahme eines Querschnitts eines verbundenen Abschnitts nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0032] **Fig. 4B** zeigt eine Ansicht zur Illustration des Verteilungsstatus der verschiedenen Elemente anhand einer EDX-Aufnahme eines Querschnitts des verbundenen Abschnitts nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0033] **Fig. 5** zeigt eine schematische Ansicht eines Querschnitts des verbundenen Abschnitts nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0034] **Fig. 6A** zeigt die Vorderansicht des thermoelektrischen Elements und der Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem in einem Modifizierungsbeispiel der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das thermoelektrische Element und die Elektrode mit einer Metallschicht auf der Seite des thermoelektrischen Elements anstelle der Metallfolie zum Verbinden überhitzt und zusammengepresst werden.

[0035] **Fig. 6B** zeigt die Vorderansicht des thermoelektrischen Elements und der Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem in einem Modifizierungsbeispiel der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das thermoelektrische Element und die Elektrode mit einer Metallschicht auf der Seite der Elektrode anstelle der Metallfolie zum Verbinden überhitzt und zusammengepresst werden.

[0036] **Fig. 7** zeigt die Vorderansicht eines einteiligen thermoelektrischen Konvertermoduls nach einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0037] **Fig. 8A** zeigt die Vorderansicht eines thermoelektrischen Elements und einer Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem in einem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Metallfolie zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode angeordnet wird.

[0038] **Fig. 8B** zeigt die Vorderansicht eines thermoelektrischen Elements und einer Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem das thermoelektrische Element und die Elektrode in einem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung unter Erwärmung mit einer dazwischen angeordneten Metallfolie zusammengepresst werden.

[0039] **Fig. 8C** zeigt die Vorderansicht eines thermoelektrischen Elements und einer Elektrode, die schematisch einen Zustand illustriert, bei dem das thermoelektrische Element und die Elektrode unter Erwärmung zusammengepresst werden und eine dazwischen angeordnete Metallfolie schmilzt; anschließend werden das thermoelektrische Element und die Elektrode nicht mehr zusammengepresst und abgekühlt, um eine Legierung zu bilden, mit der in einem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung das Verbinden bzw. Bonden erfolgt.

[0040] **Fig. 9** zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung der Beziehung zwischen der Haltezeit bei einer hohen Temperatur und der Scherfestigkeit als Ergebnis eines Versuchs zur Bondfestigkeit nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0041] Nachstehend werden Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen beschrieben. **Fig. 1** zeigt ein Beispiel für das äußere Erscheinungsbild eines thermoelektrischen Konvertermoduls **100** nach einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Das thermoelektrische Konvertermodul **100** ist so aufgebaut, dass Elektroden **10** und thermoelektrische Elemente vom n-Typ **21** und thermoelektrische Elemente vom p-Typ **22** abwechselnd und zweidimensional parallel in einem Gehäuse **101** angeordnet sind, das die Außenseite abdeckt, und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ **21** und die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ **22** durch die mehreren Elektroden **10** elektrisch seriell miteinander verbunden sind. Jede der mehreren Elektroden **10** ist dicht auf einer Innenwandfläche **1011** des Gehäuses **101** angebracht. Von den Außenwandflächen des Gehäuses **101** kommt eine Oberseite **1012** mit einem Heizelement in Berührung, und eine Unterseite **1013** wird durch eine nicht gezeigte Kühlvorrichtung gekühlt. Ein Anschluss **102** ist an den Elektroden **10** gebildet, die an den Endabschnitten der zweidimensional angeordneten Elektroden **10** in dem Gehäuse **101** angeordnet sind, und eine Zuleitung, die zur Außenseite des Gehäuses **101** verläuft, ist mit dem Anschluss **102** verbunden, um den von dem thermoelektrischen Konvertermodul **100** erzeugten Strom nach außen zu führen.

[0042] Ein einzelnes in [Fig. 1](#) gezeigtes einteiliges thermoelektrisches Konvertermodul, aufgebaut mit der Elektrode **10**, dem thermoelektrischen Element vom n-Typ **21** und dem thermoelektrischen Element vom p-Typ **22**, wird beschrieben, und das thermoelektrische Konvertermodul nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird anhand von [Fig. 2](#) beschrieben. [Fig. 2](#) ist eine schematische Querschnittsansicht, die ein Beispiel für eine Kombination der Elektrode **10**, des thermoelektrischen Elements vom n-Typ **21** und des thermoelektrischen Elements vom p-Typ **22** zeigt, die das einteilige thermoelektrische Konvertermodul bilden. In [Fig. 2](#) bezeichnet das Bezugszeichen **1** das einteilige thermoelektrische Konvertermodul, das Bezugszeichen **10** bezeichnet die Elektrode, das Bezugszeichen **21** bezeichnet das thermoelektrische Element vom n-Typ, das Bezugszeichen **22** bezeichnet das thermoelektrische Element vom p-Typ und das Bezugszeichen **30** bezeichnet eine Zwischenschicht.

[0043] Das thermoelektrische Element vom n-Typ **21** ist ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element, das durch Sintern von Silizium-Germanium-Pulver mit einer Verunreinigung wie Phosphor oder Antimon von höchstens 1% erhalten wird, wodurch die Eigenschaften eines n-leitenden Halbleiters nach einem Impulsentladungsverfahren oder einem Heißpressverfahren festgelegt werden. Das thermoelektrische Element vom p-Typ **22** ist ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element, das durch Sintern von Silizium-Germanium-Pulver mit einer Verunreinigung wie Bor, Aluminium oder Gallium von höchstens 1% erhalten wird, wodurch die Eigenschaften eines p-leitenden Halbleiters nach dem Impulsentladungsverfahren oder dem Heißpressverfahren festgelegt werden. Weiter können das thermoelektrische Element vom n-Typ **21** und das thermoelektrische Element vom p-Typ **22** (im Folgenden zusammenfassend als thermoelektrisches Element **20** bezeichnet) ein thermoelektrisches Magnesiumsilicid-Element sein, das durch Sintern von Magnesiumsilicid-Pulver nach dem Impulsentladungsverfahren oder dem Heißpressverfahren erhalten wird, oder ein thermoelektrisches Mangansilicid-Element, das durch Sintern von Mangansilicid-Pulver nach dem Impulsentladungsverfahren oder dem Heißpressverfahren erhalten wird. Im Folgenden wird ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element als ein Beispiel für das thermoelektrische Element **20** beschrieben.

[0044] Die Elektrode **10** kann einteilig oder aus mehreren Schichten mit Molybdän, Kupfer, Wolfram, Titan, Nickel oder einer Legierung von Molybdän, Kupfer, Wolfram, Titan oder Nickel gebildet sein. Im Folgenden wird eine Molybdänelektrode als ein Beispiel für die Elektrode **10** beschrieben.

[0045] Die Zwischenschicht **30** wird als eine Schicht gebildet, die Aluminium, Silizium und Germanium enthält, weil das thermoelektrische Element **20** Silizium und Germanium als Hauptbestandteile aufweist.

[0046] [Fig. 3A](#) bis [Fig. 3C](#) zeigen erklärende Schemadiagramme, die ein Herstellungsverfahren für das in [Fig. 2](#) gezeigte einteilige thermoelektrische Konvertermodul **1** nach der ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung illustrieren. In [Fig. 3A](#) bis [Fig. 3C](#) bezeichnet das Bezugszeichen **10** eine Elektrode, das Bezugszeichen **20** bezeichnet ein thermoelektrisches Element, das Bezugszeichen **31** bezeichnet eine Metallfolie und das Bezugszeichen **30** bezeichnet eine Zwischenschicht, die infolge des Bondens entsteht. Hier ist die Elektrode **10** ein Metall mit Molybdän als einem Hauptbestandteil, und das thermoelektrische Element **20** ist ein Halbleiter mit Silizium-Germanium als einem Hauptbestandteil.

[0047] Die Metallfolie **31** kann eine Aluminiumfolie, eine Aluminiumlegierungsfolie mit Silizium und Germanium, ein Aluminiumpulver oder ein Aluminiumlegierungspulver mit Silizium und Germanium sein, und die Dicke der Metallfolie **31** beträgt mehrere Mikrometer bis mehrere zig Mikrometer. Nachstehend wird eine Aluminiumfolie als ein Beispiel für die Metallfolie **31** beschrieben.

[0048] Mehrere einteilige thermoelektrische Konvertermodule **1** werden gleichzeitig gebildet. Ein Herstellungsverfahren sieht wie folgt aus: Zuerst werden mehrere Elektroden **10** (im Folgenden als eine Molybdänelektrode **10** bezeichnet) mit Molybdän als einem Hauptbestandteil in einer Elektroden-Justiervorrichtung (nicht gezeigt) befestigt, die die Elektroden ansaugen oder fixieren kann, und mehrere thermoelektrische Elemente **20**, bei denen es sich um ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element handelt, werden auf einer Element-Justiervorrichtung (nicht gezeigt) befestigt, die die thermoelektrischen Elemente **20** ansaugen oder fixieren kann. Wie in [Fig. 3A](#) gezeigt, ist eine Aluminiumfolie, bei der sich um die Metallfolie **31** handelt, als ein Zwischenschicht-Bildungselement zwischen dem thermoelektrischen Element **20**, bei dem es sich um ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element handelt, und der Molybdänelektrode **10** angeordnet. Danach wird das einteilige thermoelektrische Konvertermodul, wie schematisch in [Fig. 3B](#) gezeigt, von der Oberseite des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements (thermoelektrisches Element **20**) her mit einem Druck von 0,12 kPa oder höher beaufschlagt, während es auf eine Temperatur erwärmt wird, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement schmilzt. Die Atmosphäre für das Bonden oder Verbinden kann eine nicht oxidierende Atmosphäre und insbesondere eine Vakuumatmosphäre, eine Stickstoffatmosphäre oder eine Stickstoff- und

Wasserstoff-Mischatmosphäre sein. Danach wird durch Kühlen auf Raumtemperatur eine Zwischenschicht **30** zwischen dem thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element und der Molybdänelektrode gebildet, wie in [Fig. 3C](#) gezeigt. Daher wird die Zwischenschicht **30** als eine Schicht mit Aluminium, Silizium und Germanium gebildet.

[0049] In der Zwischenschicht **30** können mindestens eine oder mehrere Legierungsschichten mit Aluminium, Silizium und Germanium, die durch Auflösen des Silizium-Germaniums, das das thermoelektrische Element **20** bildet, in Aluminium, das ein Bestandteil der Metallfolie **31** ist, gebildet werden. Im Falle von mehreren Legierungsschichten weist die Zwischenschicht **30** zum Beispiel einen Schichtaufbau mit einer Legierungsschicht **301** mit Aluminium, Silizium und Germanium und einer Legierungsschicht **302** aus Silizium und Germanium mit höchstens 10 Masse-% Aluminium auf.

[0050] Die mehreren thermoelektrischen Konvertermodule **1**, die wie vorstehend beschrieben hergestellt wurden, werden im Inneren des Gehäuses **101** in [Fig. 1](#) montiert, und die an der Elektrode **10'** befestigte Zuleitung **103** wird zur Außenseite des Gehäuses **101** geführt, ehe das Gehäuse **101** verschlossen wird, um das thermoelektrische Konvertermodul **100** fertig zu stellen. Darüber hinaus sind einige thermoelektrische Konvertermodule nicht in dem Gehäuse **101** untergebracht. Daher kann im Falle eines solchen thermoelektrischen Konvertermoduls das Modul eventuell nicht in dem Gehäuse untergebracht sein.

[0051] Die Gründe, weshalb die Druckkraft auf mindestens 0,12 kPa eingestellt wird, sind die, dass verhindert wird, dass sich das thermoelektrische Element **20** beim Verbinden neigt, dass die Haftung zwischen dem thermoelektrischen Element **20** und der Molybdänelektrode **10** erhöht wird, dass eine Oxidschicht, die beim Verbinden auf der geschmolzenen Aluminiumoberfläche gebildet wird, zerstört wird und dass eine neue gebildete Aluminiumoberfläche mit einer Oberfläche des thermoelektrischen Elements und einer Oberfläche der Molybdänelektrode in Kontakt gebracht wird, um eine gute Verbindung zu erzielen. Auch wenn die Obergrenze der Druckkraft im Einzelnen nicht festgelegt ist, muss die Druckkraft so eingestellt werden, dass das Element nicht zerstört wird. Daher kann die Druckkraft niedriger als die Druckfestigkeit des Elements eingestellt werden. Im Einzelnen kann die Druckkraft 1.000 MPa oder weniger betragen. Bei der vorliegenden Erfindung sollte, wie in den japanischen Patent-Offenlegungsschriften Nr. 2003-304006 und 2006-49736 beschrieben, ohne Anwendung eines Drucks von mindestens 300 kg/cm² und höchstens 700 kg/cm² oder eines Drucks von mehreren zig MPa beim Verbinden ein Druck von nur einigen MPa ausreichend sein.

[0052] Wenn bei dem in [Fig. 3B](#) gezeigten Erwärmungs- und Druckbeaufschlagungsprozess die Temperatur 580°C, was der Bonding-Temperatur entspricht, oder mehr beträgt, diffundiert darüber hinaus Silizium aus dem thermoelektrischen Element **20**, das Silizium und Germanium als Hauptbestandteile aufweist, in das Aluminium in der Metallfolie **31**. Daher schmilzt das Aluminium in der Metallfolie **31** bei 577°C, was der eutektischen Temperatur der Aluminium-Silizium-Legierung entspricht. Durch das Schmelzen des Aluminiums in der Metallfolie **31** befinden sich das Silizium-Germanium, das der Hauptbestandteil des thermoelektrischen Elements **20** ist, und das Aluminium in der Metallfolie **31** in einem Koexistenzzustand mit einer Festphase und einer Flüssigphase und das Germanium diffundiert, um eine Silizium- und Aluminium-Flüssigphase mit Germanium zu bilden. Nach Bilden der Silizium- und Aluminium-Flüssigphase mit Germanium diffundiert das Aluminium aus der Flüssigphase in das Silizium-Germanium, das das thermoelektrische Element **20** bildet, um eine Legierungsschicht **301** zu bilden. Neben der Änderung der Zusammensetzung der Flüssigphase wird eine Legierungsschicht **302** mit Silizium und Aluminium als Hauptbestandteilen gebildet.

[0053] Mit anderen Worten, das Bilden der Zwischenschicht **30** ist eine Art des Bondens bzw. Verbindens, die mit einem Verfahren des Flüssigphasen-Diffusionsbondens arbeitet. Aluminium, das einen niedrigeren Schmelzpunkt als Silizium und Germanium aufweist, diffundiert aus der Flüssigphase mit Silizium, Germanium und Aluminium in das Silizium-Germanium, das das thermoelektrische Element **20** bildet, um die Konzentration von Aluminium in der Flüssigphase zu verringern und den Schmelzpunkt der Flüssigphase zu erhöhen, damit diese sich isothermisch verfestigt.

[0054] Daher wird nach dem Verbinden bzw. Bonden, wie in [Fig. 3C](#) gezeigt, zwischen dem thermoelektrischen Element **20**, das Silizium-Germanium als einen Hauptbestandteil aufweist, und der Molybdänelektrode **10** eine Schicht mit Aluminium, Silizium und Germanium durch Diffusion von Silizium-Germanium, das der Hauptbestandteil des thermoelektrischen Elements **20** ist, und Aluminium, das in der Metallfolie **31** enthalten ist, als die Zwischenschicht **30** gebildet. Die Zwischenschicht **30** weist eine hohe Bondfestigkeit, ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit und Korrosionsbeständigkeit auf, weil sie Silizium, Germanium und Aluminium enthält, und unter den Hochtemperaturbedingungen unter der Atmosphäre kann nur schwer eine Verschlechterung des verbundenen Abschnitts eintreten.

[0055] Weiter wird durch Einstellen der Bonding-Temperatur, der Bonding-Zeit und des Drucks ein Silizium- und Aluminium-Flüssigphase mit Germanium gebildet, ehe 660°C, der Schmelzpunkt von Aluminium, das ein Bestandteil der Metallfolie **31** ist, erreicht werden, und das Aluminium in der Flüssigphase diffundiert in das Silizium-Germanium, das das thermoelektrische Element **20** bildet, um den verbundenen Abschnitt isothermisch zu verfestigen. Daher kann das Verbinden bzw. Bonden bei 660°C, dem Schmelzpunkt von Aluminium, oder weniger erfolgen, und die Wärmebeanspruchung in den Elementen und dem verbundenen Abschnitt beim Abkühlen kann verringert werden. Die Legierungsschicht **302** besteht aus Silizium und Germanium mit höchstens 10 Masse-% Aluminium und weist einen Schmelzpunkt von über 660°C, dem Schmelzpunkt von Aluminium, auf. Daher weist die Legierungsschicht **302** eine ausgezeichnete Wärmebeständigkeit auf. Die Legierungsschicht **302** enthält Silizium und Germanium als Hauptbestandteile und weist einen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, der dem des thermoelektrischen Elements **20** aus Silizium-Germanium und dem der Molybdänelektrode **10** entspricht, wodurch die Wärmebeanspruchung der Elemente und des verbundenen Abschnitts aufgrund des Temperaturunterschieds beim Betrieb des thermoelektrischen Konvertermoduls **100** verringert werden kann.

[0056] Zusätzlich kann, weil die Zwischenschicht **30** Silizium und Germanium enthält, die das thermoelektrische Element **20** bilden, ein ohmscher Kontakt zwischen dem thermoelektrischen Element **20** und der Molybdänelektrode hergestellt werden, und der Kontaktwiderstand kann gesenkt werden, um eine ausgezeichnete elektrische Verbindung zu erhalten.

[0057] Durch die vorstehend erwähnte Aktion kann die Zwischenschicht **30**, auf der die Legierung mit Aluminium, Silizium und Germanium gebildet wird, für lange Zeit eine hohe mechanische und elektrische Bondzuverlässigkeit aufweisen.

[0058] Weiter ist die Obergrenze der Bonding-Temperatur eine Temperatur, bei der sich die Eigenschaften und Leistung des thermoelektrischen Elements nicht verschlechtern, und sie beträgt im Einzelnen höchstens 850°C.

[0059] Zusätzlich kann in der vorstehenden Beschreibung, auch wenn eine Aluminiumfolie als die Metallfolie verwendet wird, eine Aluminiumlegierungsfolie mit Silizium und Germanium in Aluminium anstelle der Aluminiumfolie verwendet werden. In diesem Fall kann, weil Aluminium einen Bestandteil des thermoelektrischen Elements enthält, die eutektische Flüssigphase leichter gebildet werden, ohne die Festphasendiffusion zu durchlaufen. Außerdem können die Aluminiumfolie und die Aluminiumlegierungsfolie laminiert werden.

[0060] Darüber hinaus kann anstelle der Metallfolie ein Aluminiumpulver oder ein Aluminiumlegierungspulver mit Silizium und Germanium in Aluminium verwendet werden. In diesem Fall kann ein Einkomponenten-Pulver verwendet werden oder Schichten aus einzelnen Pulvern können übereinander aufgebracht werden oder ein Pulvergemisch kann verwendet werden. Bei Verwendung von Pulver wird vorzugsweise ein gestoßenes oder flachgedrücktes Pulver benutzt, weil beide Pulver ohne weiteres zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode angeordnet werden können. Bei Verwendung von Pulver kann ein nur durch Verdichten des Pulvers gebildeter Pressling zwischen dem thermoelektrischen Element und der Elektrode angeordnet werden oder das Pulver kann auf die Stirnfläche der Elektrode gegeben werden. Weiter kann ein mit einem Kunstharz angerührtes Pulver so aufgebracht werden, dass es auf die Stirnfläche des thermoelektrischen Elements oder einen Teil der Elektrode gegeben wird, der mit dem thermoelektrischen Element in Berührung kommt.

[0061] Als ein Herstellungsverfahren für das in [Fig. 2](#) gezeigte thermoelektrische Konvertermodul werden zum Beispiel eine Elektroden-Justiervorrichtung (nicht gezeigt), die die Elektrode **10** ansaugen oder fixieren kann, und eine Element-Justiervorrichtung (nicht gezeigt), die das thermoelektrische Element **20** ansaugen oder fixieren kann, verwendet, um die Elektroden **10** und die thermoelektrischen Elemente **20** in einer vorbestimmten Anordnung auszurichten. Eine Metallfolie **31** wird kontinuierlich auf eine untere Elektrode aufgebracht, und eine Positioniervorrichtung wird verwendet, um das thermoelektrische Element auf die Metallfolie **31** aufzubringen. Die Positioniervorrichtung (nicht gezeigt) wird verwendet, um die Metallfolie **31** kontinuierlich auf die ausgerichteten thermoelektrischen Elemente aufzubringen. Danach werden eine Saug- und Befestigungsvorrichtung (nicht gezeigt) und eine Positioniervorrichtung (nicht gezeigt) verwendet, um eine obere Elektrode vorzusehen. Ein Gewicht (nicht gezeigt) wird auf der oberen Elektrode befestigt, um durch die Last des Gewichts die Druckbeaufschlagung, das Erwärmen und das Verbinden bzw. Bonden durchzuführen.

[0062] Das thermoelektrische Konvertermodul wird wie vorstehend beschrieben hergestellt, um die Zwischenschicht **30** mit einer Legierungsschicht mit Aluminium, Silizium und Germanium und einer Legierungsschicht mit Silizium und Germanium als Hauptbestandteile und einer geringen Menge Aluminium zu erhalten. [Fig. 4A](#)

zeigt eine REM-Aufnahme eines Querschnitts des verbundenen Abschnitts, wenn eine Aluminiumfolie mit einer Dicke von 12,5 µm als die Metallfolie **31** vorgesehen ist, und (a) bis (e) in **Fig. 4B** zeigen Element-Mapping-Aufnahmen eines EDX-Analysegeräts (für die energiedispersive Röntgenspektroskopie). **Fig. 4A** zeigt eine REM-Aufnahme des Querschnitts des verbundenen Abschnitts. In **Fig. 4B** zeigt (a) die Oberflächenverteilung aller Elemente, (b) die Oberflächenverteilung für Germanium (Ge), (c) die Oberflächenverteilung für Aluminium (Al), (d) die Oberflächenverteilung für Silizium (Si) und (e) die Oberflächenverteilung für Molybdän (Mo). Aus dem vorstehenden Ergebnis ist ersichtlich, dass die Zwischenschicht **30** mit zwei Schichten, nämlich der Legierungsschicht **301** mit Silizium, Germanium und Aluminium und der Legierungsschicht **302** mit Silizium und Germanium und einer geringen Menge Aluminium von höchstens 10 Masse-%, aus der Seite des thermoelektrischen Elements **20** aus Silizium-Germanium in der in **Fig. 4A** gezeigten REM-Aufnahme gebildet wird.

[0063] Dabei ist, wenn die Dicke der aufzubringenden Aluminiumfolie **31** 100 µm oder mehr beträgt, das Volumen des zu schmelzenden Aluminiums groß. Daher wird, wie schematisch in **Fig. 5** gezeigt, als eine Zwischenschicht **30'** in dem verbundenen Abschnitt eine Legierungsschicht **303** mit Silizium, Germanium und Aluminium auf der Seite des thermoelektrischen Elements **20** aus Silizium-Germanium und eine aluminiumhaltige Legierungsschicht **304** mit höchstens 10 Masse-% Silizium und Germanium auf der Seite der Molybdänelektrode **10** gebildet.

[0064] **Fig. 6A** und **Fig. 6B** zeigen erklärende Schemadiagramme, die ein Herstellungsverfahren illustrieren, bei dem anstelle der in **Fig. 3A** und **Fig. 3C** beschriebenen Metallfolie **31** eine Metallschicht **32** vorgesehen ist. In **Fig. 6A** und **Fig. 6B** bezeichnet das Bezugszeichen **10** eine Elektrode, das Bezugszeichen **20** bezeichnet ein thermoelektrisches Element und das Bezugszeichen **32** bezeichnet eine Metallschicht. Die Elektrode **10** ist ein Metall mit Molybdän als einem Hauptbestandteil, wie in **Fig. 3A** bis **Fig. 3C** beschrieben, und das thermoelektrische Element **20** ist ein Halbleiter mit Silizium-Germanium als einem Hauptbestandteil. Die Metallschicht **32** ist eine Aluminiumschicht, die mit einer Filmbildungstechnik wie etwa einem Abscheidungsverfahren, einem Sputterverfahren, einem thermischen Spritzverfahren oder einem Aerosolabscheidungsverfahren auf dem thermoelektrischen Element **20** oder der Elektrode **10** gebildet wird.

[0065] Die Aluminiumschicht kann, wie in **Fig. 6A** gezeigt, auf dem thermoelektrischen Element **20** oder, wie in **Fig. 6B** gezeigt, auf der Seite der Elektrode **10** mit einer Filmbildungstechnik wie etwa einem Abscheidungsverfahren, einem Sputterverfahren, einem thermischen Spritzverfahren oder einem Aerosolabscheidungsverfahren gebildet werden. Als ein Herstellungsverfahren für ein in **Fig. 2** gezeigtes einteiliges thermoelektrisches Konvertermodul **1**, ähnlich dem Herstellungsverfahren für das anhand von **Fig. 3A** bis **Fig. 3C** beschriebene einteilige thermoelektrische Konvertermodul **1**, erfolgt das Verbinden bzw. Bonden mit einer Elektroden-Justiervorrichtung (nicht gezeigt), die die Elektrode **10** ansaugen oder fixieren kann, und einer Element-Justiervorrichtung (nicht gezeigt), die das thermoelektrische Element **20** ansaugen oder fixieren kann. In diesem Fall wird ein Verfahrensschritt zum Vorsehen einer Folie weggelassen, was das Herstellungsverfahren vereinfacht.

[0066] Nach der vorstehend beschriebenen Ausführungsform ergeben sich verschiedene Vorteile, und es ist möglich, ein thermoelektrisches Konvertermodul mit einer Bonding-Struktur mit einer hohen Bondzuverlässigkeit zu realisieren.

[0067] Außerdem kann die Zwischenschicht **30** auf beiden Seiten des thermoelektrischen Elements **20** gebildet werden. Weiter kann, wenn die Zwischenschicht als ein thermoelektrisches Konvertermodul verwendet wird, die Zwischenschicht nur zwischen der Elektrode **10**, die auf einer Hochtemperaturseite angeordnet ist, und dem thermoelektrischen Element **20** gebildet werden. In diesem Fall kann eine Elektrode, die auf einer Tieftemperaturseite angeordnet ist, mit einer Technik nach dem Stand der Technik verbunden bzw. gebondet werden, etwa durch Löten, Druckbeaufschlagung oder Druckverbinden.

[0068] Auch wenn das thermoelektrische Element **20** anhand des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements als Beispiel beschrieben ist, können andere thermoelektrische Elemente wie etwa ein thermoelektrisches Magnesiumsilicid-Element und ein thermoelektrisches Mangansilicid-Element verwendet werden. Mit anderen Worten, diese thermoelektrischen Elemente enthalten alle Silizium als einen Bestandteil und können durch die Aluminium- und Silizium-Flüssigphase gebondet werden.

[0069] Hierbei kann, wenn das thermoelektrische Magnesiumsilicid-Element als das thermoelektrische Element **20** verwendet wird, die erhaltene Zwischenschicht **30** einen Schichtaufbau mit einer Legierungsschicht mit Silizium, Magnesium und Aluminium und einer Legierungsschicht mit Silizium und Magnesium als Hauptbestandteilen aufweisen.

[0070] Um eine solche Zwischenschicht **30** zu erhalten, kann anstelle der Aluminiumfolie **31** oder der Aluminiumschicht **32** in dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren eine Aluminiumlegierungsfolie mit Silizium und Magnesium in Aluminium oder eine Aluminiumlegierungsschicht mit Silizium und Magnesium in Aluminium verwendet werden. Außerdem kann anstelle des Aluminiumpulvers in dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren ein Aluminiumlegierungspulver mit Silizium und Magnesium in Aluminium verwendet werden.

[0071] Falls jedoch das thermoelektrische Magnesiumsilicid-Element als ein thermoelektrisches Element verwendet wird, wird die Bonding-Temperatur auf 440°C oder höher eingestellt, weil bei 437°C eine eutektische Flüssigpaste zwischen Aluminium und Magnesium gebildet wird. Außerdem kann Magnesium bei einer hohen Temperatur leicht verdampfen, weshalb die Obergrenze der Bonding-Temperatur auf 800°C eingestellt wird, um das Verdampfen von Magnesium zu verhindern. Die übrigen Herstellungsbedingungen sind dieselben wie bei dem vorstehend beschriebenen thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element.

[0072] Darüber hinaus kann, wenn das thermoelektrische Mangansilicid-Element als das thermoelektrische Element **20** verwendet wird, eine zu erhaltende Zwischenschicht **30** einen Schichtaufbau mit einer Legierungsschicht mit Silizium, Mangan und Aluminium und einer Legierungsschicht mit Silizium und Mangan als Hauptbestandteilen aufweisen.

[0073] Um die Zwischenschicht **30** zu erhalten, kann anstelle der Aluminiumfolie **31** oder der Aluminiumschicht **32** in dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren eine Aluminiumlegierungsfolie mit Silizium und Mangan in Aluminium oder eine Aluminiumlegierungsschicht mit Silizium und Mangan in Aluminium verwendet werden. Außerdem kann anstelle des Aluminiumpulvers in dem vorstehend beschriebenen Herstellungsverfahren ein Aluminiumlegierungspulver mit Silizium und Mangan in Aluminium verwendet werden.

[0074] Bei Verwendung des thermoelektrischen Magnesiumsilicid-Elements als thermoelektrisches Element sind die Herstellungsbedingungen dieselben wie bei dem vorstehend beschriebenen thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element.

[0075] Bei dem thermoelektrischen Konvertermodul nach der ersten Ausführungsform erfolgt zum Bilden der Zwischenschicht **30** das Verbinden bzw. Bonden mittels Diffusion der Bestandteile (Silizium und Germanium) aus dem thermoelektrischen Element **20** und Diffusion von Aluminium in das thermoelektrische Element **20**. Durch die beim Betrieb des thermoelektrischen Konvertermoduls erzeugte Wärme diffundiert das Aluminium weiter in das thermoelektrische Element **20**. Im Hinblick auf das zu verwendende Volumen des thermoelektrischen Elements **20** gilt, wenn das Volumen der Aluminiumfolie **31** ausreichend klein ist, kann die Verringerung der Leistung oder die Verringerung der Umwandlungseffizienz unbedeutend sein. Insbesondere ist der prozentuale Anteil von Aluminium ausreichend kleiner als der prozentuale Anteil von Verunreinigungen wie Phosphor in dem thermoelektrischen Element **20**, Antimon, Bor, Gallium oder Zink, und die Verringerung der Leistung oder die Verringerung der Umwandlungseffizienz kann aufgrund der Diffusion von Aluminium in das thermoelektrische Element **20** unbedeutend sein.

[0076] Weiter weist das thermoelektrische Konvertermodul nach einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eine Sperrschicht, die die Diffusion von Bestandteilen aus dem thermoelektrischen Element verhindert, zwischen dem thermoelektrischen Element und der Zwischenschicht auf, um eine Verringerung der Leistung des thermoelektrischen Elements oder der Umwandlungseffizienz zu verhindern.

[0077] [Fig. 7](#) ist eine schematische Querschnittsansicht, die ein thermoelektrisches Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zeigt. In [Fig. 7](#) bezeichnet das Bezugszeichen **800** ein thermoelektrisches Konvertermodul, das Bezugszeichen **810** bezeichnet eine Elektrode, das Bezugszeichen **821** bezeichnet eine thermoelektrische Elektrode vom n-Typ, das Bezugszeichen **822** bezeichnet eine thermoelektrische Elektrode vom p-Typ, das Bezugszeichen **830** bezeichnet eine Zwischenschicht und das Bezugszeichen **833** bezeichnet eine Sperrschicht.

[0078] Das thermoelektrische Element vom n-Typ **821** und das thermoelektrische Element vom p-Typ **822** (im Folgenden zusammenfassend als thermoelektrisches Element **820** bezeichnet), die in dem thermoelektrischen Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform verwendet werden, können ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element sein, das durch Sintern von Silizium- und Germaniumpulver nach einem Impulsentladungsverfahren oder einem Heißpressverfahren erhalten wird, ein thermoelektrisches Magnesiumsilicid-Element, das durch Sintern von Magnesium- und Siliziumpulver nach einem Impulsentladungsverfahren oder einem Heißpressverfahren erhalten wird, oder ein thermoelektrisches Mangansilicid-Element, das durch Sin-

tern von Mangan- und Siliziumpulver nach einem Impulsentladungsverfahren oder einem Heißpressverfahren erhalten wird. Bei der zweiten Ausführungsform ist das thermoelektrische Element **820** anhand des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements ähnlich der ersten Ausführungsform beschrieben.

[0079] Die Elektrode **810**, die für das thermoelektrische Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform verwendet wird, kann aus mindestens Molybdän oder einem einteiligen Metallkörper aus Kupfer, Wolfram, Titan oder Nickel oder einer Legierung von Metallen einschließlich Kupfer, Wolfram, Titan und Nickel bestehen oder aus mehreren Schichten aufgebaut sein, in denen sich die einteiligen Metallkörper oder deren Legierungen einander überlappen. Bei der zweiten Ausführungsform kann die Elektrode **810** ähnlich der ersten Ausführungsform anhand einer Molybdänelektrode beschrieben werden.

[0080] Die durch das thermoelektrische Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform gebildete Zwischenschicht **830** kann aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierungsschicht bestehen, die einen Bestandteil enthält, der mit Aluminium eine Flüssigphase bildet. Als der Bestandteil, der mit Aluminium die Flüssigphase bildet, kann zum Beispiel Silizium, Magnesium oder Germanium verwendet werden. Bei der zweiten Ausführungsform wird die Zwischenschicht **830** anhand einer Legierungsschicht mit Silizium und Aluminium beschrieben.

[0081] Die bei der zweiten Ausführungsform gebildete Sperrschicht **833** kann aus Wolfram, Titan, Chrom, Nickel, Palladium oder Molybdän bestehen.

[0082] [Fig. 8A](#) bis [Fig. 8C](#) zeigen erklärende Schemadiagramme, die ein Herstellungsverfahren für ein in [Fig. 7](#) gezeigtes thermoelektrisches Konvertermodul **800** nach der zweiten Ausführungsform illustrieren. In [Fig. 8A](#) bis [Fig. 8C](#) bezeichnet das Bezugszeichen **810** eine Molybdänelektrode, das Bezugszeichen **820** bezeichnet ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element, das Bezugszeichen **830** bezeichnet eine Zwischenschicht mit Silizium und Aluminium, das Bezugszeichen **831** bezeichnet eine Metallfolie und das Bezugszeichen **833** bezeichnet eine Sperrschicht.

[0083] Die Metallfolie **831** kann eine Aluminiumfolie, eine Aluminiumlegierungsfolie mit einem eutektischen Flüssigphasen-Bildungselement wie Silizium, ein Aluminiumpulver oder ein Aluminiumlegierungspulver sein, das ein eutektisches Flüssigphasen-Bildungselement wie Silizium enthält. Im Folgenden wird die Metallfolie **831** anhand einer Aluminiumlegierungsfolie mit 11,6 Masse-% Silizium in Aluminium beschrieben.

[0084] Die Sperrschicht **833** ist zwischen dem thermoelektrischen Element **820** und der Zwischenschicht **830** vorgesehen, um zu verhindern, dass die Bestandteile des thermoelektrischen Elements aus dem thermoelektrischen Element **820** auf die Zwischenschicht **830** diffundieren. Die Sperrschicht **833** kann eine Metallschicht mit Wolfram, Titan, Nickel, Palladium oder Molybdän oder einer Legierung aus mindestens einem der vorstehenden Metalle sein.

[0085] Wie in [Fig. 8A](#) gezeigt, wird die Sperrschicht **833** durch Metallisieren auf der Oberfläche des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements mit einem Abscheidungsverfahren, einem Sputterverfahren, einem thermischen Spritzverfahren oder einem Aerosolabscheidungsverfahren gebildet. Die Metallfolie **831**, die ein Zwischenschicht-Bildungselement ist, ist zwischen dem thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element, auf dem die Sperrschicht **833** gebildet wird, und der Molybdänelektrode angeordnet. Danach wird, wie in [Fig. 8B](#) gezeigt, das thermoelektrische Konvertermodul, während es von der Oberseite des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements unter denselben Bedingungen wie bei der ersten Ausführungsform mit Druck beaufschlagt wird, auf eine Temperatur erwärmt, bei der die als die Metallfolie **831** vorgesehene Aluminium-Silizium-Legierung schmilzt. Die Atmosphäre für das Bonden oder Verbinden kann eine nicht oxidierende Atmosphäre wie etwa eine Vakuumatmosphäre, eine Stickstoffatmosphäre oder eine Stickstoff- und Wasserstoff-Mischatmosphäre sein.

[0086] Abweichend von der ersten Ausführungsform verhindert bei der zweiten Ausführungsform die Sperrschicht **833** die Diffusion der Bestandteile (Silizium und Germanium) des thermoelektrischen Elements **820** aus dem thermoelektrischen Element **820** auf die Metallfolie **831**, die ein Zwischenschicht-Bildungselement ist, und die Diffusion der Bestandteile (Aluminium) der Metallfolie **831** auf das thermoelektrische Element **820**. Weil jedoch die Metallfolie **831**, die das Zwischenschicht-Bildungselement ist, im Voraus aus einer Aluminiumlegierung mit Silizium gebildet wird, ähnlich wie bei der ersten Ausführungsform, schmilzt die Metallfolie **831** bei einer eutektischen Flüssigphasen-Bildungstemperatur (577°C) von Aluminium und Silizium. Danach wird die Metallfolie **831** auf Raumtemperatur abgekühlt, um die Zwischenschicht **830** mit Aluminium und Silizium zwischen dem thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element, auf dem die Sperrschicht **833** gebildet

wird, und der Molybdänelektrode zu bilden, wie in [Fig. 8C](#) gezeigt. Die Zwischenschicht **830** weist eine hohe Bondfestigkeit und eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit auf, um Aluminium und Silizium zu enthalten, ähnlich wie bei der ersten Ausführungsform. Weiter kommt es selbst unter den Hochtemperaturbedingungen in der Atmosphäre kaum zu einer Verschlechterung des verbundenen Abschnitts. Weil die Zwischenschicht **30** Silizium enthält, kann sich außerdem der Wärmeausdehnungskoeffizient der Zwischenschicht **30** der Wärmeausdehnung des thermoelektrischen Elements **20** aus Silizium-Germanium und der Molybdänelektrode **10** annähern, und die Wärmebeanspruchung der Elemente und des verbundenen Abschnitts aufgrund des Temperaturunterschieds beim Betrieb des thermoelektrischen Konvertermoduls **100** kann verringert werden. Durch die vorstehende Wirkung kann die Zwischenschicht **30**, auf der die Legierung mit Aluminium und Silizium gebildet wird, für lange Zeit eine hohe Bondzuverlässigkeit aufweisen.

[0087] Als ein Herstellungsverfahren für das in [Fig. 7](#) gezeigte thermoelektrische Konvertermodul **800**, ähnlich dem Herstellungsverfahren für das thermoelektrische Konvertermodul nach der ersten Ausführungsform, werden zum Beispiel eine Elektroden-Justiervorrichtung (nicht gezeigt), die die Elektrode **810** ansaugen oder fixieren kann, eine Element-Justiervorrichtung (nicht gezeigt), die das thermoelektrische Element **820** ansaugen oder fixieren kann, und eine Positioniervorrichtung (nicht gezeigt) verwendet, um die Elektroden **810** und die thermoelektrischen Elemente **820** auszurichten und zu verbinden bzw. zu bonden.

[0088] Eine Aluminiumlegierungsfolie mit einem eutektischen Flüssigphasen-Bildungselement wie etwa Silizium in Aluminium wird als die Metallfolie **831** verwendet, was die Bondfestigkeit stärker verbessern kann als das Lot nach dem herkömmlichen Stand der Technik. Außerdem ist die Sperrschicht **833** auf dem thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element, das das thermoelektrische Element **820** ist, vorgesehen, um die Diffusion der Bestandteile der Metallfolie **831** in das thermoelektrische Element **820** zu verhindern und die Umwandlungseffizienz des thermoelektrischen Konvertermoduls zu erhöhen.

[0089] Bei dem thermoelektrischen Konvertermodul nach der zweiten Ausführungsform kann eine Aluminiumfolie als die Metallfolie **831**, die ein Zwischenschicht-Bildungselement ist, verwendet werden. In diesem Fall kann die Erwärmungstemperatur höher als der Schmelzpunkt von Aluminium sein, und die Zwischenschicht **830** besteht nach dem Abkühlen aus Aluminium. Weil die Zwischenschicht **830** aus Aluminium zum Bilden geschmolzen wird, ist die Bondfestigkeit hoch, die Oxidationsbeständigkeit ist ausgezeichnet und es kommt selbst unter den Hochtemperaturbedingungen in der Atmosphäre kaum zu einer Verschlechterung des verbundenen Abschnitts. Weil die Zwischenschicht **830** Silizium enthält, kann sich außerdem der Wärmeausdehnungskoeffizient der Zwischenschicht **830** dem Wärmeausdehnungskoeffizienten des thermoelektrischen Elements **20** aus Silizium-Germanium und der Molybdänelektrode **10** annähern, und die Wärmebeanspruchung der Elemente und des verbundenen Abschnitts aufgrund des Temperaturunterschieds beim Betrieb des thermoelektrischen Konvertermoduls **100** wird verringert. Durch die vorstehende Wirkung kann die aus Aluminium gebildete Zwischenschicht **30** für lange Zeit eine hohe Bondzuverlässigkeit aufweisen.

[0090] Weil bei der ersten Ausführungsform das Zwischenschicht-Bildungselement schmilzt und die Bestandteile des thermoelektrischen Elements aus dem thermoelektrischen Element auf das Zwischenschicht-Bildungselement diffundieren, muss das thermoelektrische Element Silizium enthalten, das mit Aluminium eine eutektische Flüssigpaste bildet. Im Gegensatz dazu verhindert bei der zweiten Ausführungsform die Sperrschicht die Diffusion der Bestandteile des thermoelektrischen Elements aus dem thermoelektrischen Element auf das Zwischenschicht-Bildungselement. Daher ist das thermoelektrische Element nicht darauf beschränkt, Silizium zu enthalten, sondern kann verschiedene thermoelektrische Elemente verwenden, die in der herkömmlichen Technik benutzt worden sind.

Erste Ausführungsform

[0091] Als ein thermoelektrisches Element **20** wurden ein thermoelektrisches Silizium-Germanium-Element, ein thermoelektrisches Magnesiumsilicid-Element und ein thermoelektrisches Mangansilicid-Element in Form von rechteckigen Prismen mit einer Länge von 3,7 mm, einer Breite von 3,7 mm und einer Höhe von 4,0 mm hergestellt. Außerdem wurden als eine Elektrode eine Molybdänelektrode für das thermoelektrische Silizium-Germanium-Element und eine Nickelelektrode für das thermoelektrische Magnesiumsilicid-Element und das thermoelektrische Mangansilicid-Element mit Abmessungen von 4,5 mm Länge, 10 mm Breite und 1,0 mm Dicke hergestellt, passend zu der Größe des thermoelektrischen Elements **20**. Weiter wurde als die Metallfolie eine Aluminiumfolie mit einer Dicke gemäß Tabelle 1 hergestellt. Wie in [Fig. 3A](#) gezeigt, wurde die Aluminiumfolie zwischen dem thermoelektrischen Silizium-Germanium-Element und der Molybdänelektrode, zwischen dem thermoelektrischen Magnesiumsilicid-Element und der Nickelelektrode oder zwischen dem thermoelektrischen Mangansilicid-Element und der Nickelelektrode angeordnet. Danach wurde, wie in [Fig. 3B](#) gezeigt,

das thermoelektrische Konvertermodul unter Druckbeaufschlagung von der Oberseite des thermoelektrischen Elements **20** her mit einem Druck gemäß Tabelle 1 in der Atmosphäre gemäß Tabelle 1 bei einer Temperatur und einer Haltezeit gemäß Tabelle 1 erwärmt und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, um ein thermoelektrisches Konvertermodul mit der darauf gebildeten Zwischenschicht **30** gemäß [Fig. 3C](#) zu bilden.

[0092] In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Bonding-Versuche für die thermoelektrischen Konvertermodule dargestellt. Im Hinblick auf die Bewertung des Bonding-Status in Tabelle 1 gibt x an, dass eine Bonding-Grenzfläche im Wesentlichen nicht gebondet bzw. verbunden ist, Δ gibt an, dass ein Teil der Bonding-Grenzfläche nicht gebondet bzw. verbunden ist und o gibt einen guten Bonding-Status an.

[0093] Die Proben Nr. 01 bis 03 in Tabelle 1 lassen den Einfluss der Bonding-Atmosphäre erkennen, die den Bonding-Status beeinflusst, wenn das thermoelektrische Silizium-Germanium-Element und die Molybdänelektrode verwendet werden. Das Bonden des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements und der Molybdänelektrode durch die Aluminiumfolie kann in der Vakuumatmosphäre, in der Stickstoffatmosphäre und in der Stickstoff- und Wasserstoff-Mischatmosphäre (als „Stickstoff + Wasserstoff“ bezeichnet) einen ausgezeichneten Bonding-Status erreichen.

[0094] Die Proben Nr. 04 bis 07 in Tabelle 1 lassen den Einfluss der Haltetemperatur erkennen, die den Bonding-Status beeinflusst, wenn das thermoelektrische Silizium-Germanium-Element und die Molybdänelektrode verwendet werden. Beim Bonden des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements und der Molybdänelektrode durch die Aluminiumfolie wird die eutektische Flüssigpaste von Silizium und Aluminium bei der Haltetemperatur von 550°C bei der Probe Nr. 07 nicht gebildet, was ein unzureichendes Bonding-Ergebnis verursacht. Daher ist die Haltetemperatur vorzugsweise eine eutektische Flüssigpasten-Bildungstemperatur oder höher. Bei den Proben Nr. 04 bis 06 mit einer Bonding-Temperatur von 630°C oder höher ist der nicht gebondete Bereich kleiner, und ein ausgezeichneter Bonding-Status kann erreicht werden.

Tabelle 1

Probe Nr.	Element	Foliendicke (μm)	Haltetemperatur (°C)	Haltezeit (s)	Atmosphäre	Druck (kPa)	Bonding-Status
01	Si-Ge	110	700	180	Vakuum ($2,5 \times 10^{-3}$ Pa)	18,4	o
02	Si-Ge	110	700	180	Stickstoff	18,4	o
03	Si-Ge	110	700	180	Stickstoff + Wasserstoff	18,4	o
04	Si-Ge	110	700	60	Stickstoff	18,4	o
05	Si-Ge	110	680	60	Stickstoff	18,4	o
06	Si-Ge	110	630	60	Stickstoff	18,4	o
07	Si-Ge	110	550	60	Stickstoff	18,4	x
08	Si-Ge	110	680	60	Stickstoff	6,1	o
09	Si-Ge	110	680	60	Stickstoff	-	Δ
10	Si-Ge	50	680	60	Stickstoff	6,1	o
11	Si-Ge	25	680	60	Stickstoff	6,1	o
12	Si-Ge	12,5	680	60	Stickstoff	6,1	o
13	Mg ₂ Si	110	680	60	Stickstoff	6,1	o
14	Mg ₂ Si	50	680	60	Stickstoff	6,1	o
15	Mg ₂ Si	25	680	60	Stickstoff	6,1	o
16	Mg ₂ Si	12,5	680	60	Stickstoff	6,1	o
17	MnSi	110	680	60	Stickstoff	6,1	o

18	MnSi	50	680	60	Stickstoff	6,1	o
19	MnSi	25	680	60	Stickstoff	6,1	o
20	MnSi	12,5	680	60	Stickstoff	6,1	o

[0095] Die Proben Nr. 05, 08 und 09 in Tabelle 1 lassen den Einfluss des Drucks erkennen, der den Bonding-Status beeinflusst, wenn das thermoelektrische Silizium-Germanium-Element und die Molybdänelektrode verwendet werden. Bei den Proben kann im Druckbereich von 6,1 bis 18,4 kPa ein gutes Bonding erreicht werden.

[0096] Die Proben Nr. 08, 10 und 11 in Tabelle 1 lassen den Einfluss der Dicke der Aluminiumfolie erkennen, die den Bonding-Status beeinflusst, wenn das thermoelektrische Silizium-Germanium-Element und die Molybdänelektrode verwendet werden. Bei den Proben kann mit jeder Dicke der Aluminiumfolie von 12,5 bis 110 µm ein guter Bonding-Status erhalten werden. Außerdem wird bei der Probe Nr. 11, bei der die Dicke der Aluminiumfolie 12,5 µm beträgt, als eine Zwischenschicht **30** eine Zwischenschicht **30** aus einer Legierungsschicht **301** mit Silizium, Germanium und Aluminium und einer Legierungsschicht **302** mit Silizium, Germanium und höchstens 10 Masse-% Aluminium gebildet. Bei der Probe, bei der die Dicke der Aluminiumfolie 110 µm beträgt, wird eine Zwischenschicht **30'** aus einer Legierungsschicht **303** mit Silizium, Germanium und Aluminium und einer Legierungsschicht **304** mit einer aluminiumhaltigen Schicht mit höchstens 10 Masse-% Silizium und Germanium gebildet.

[0097] Die Proben Nr. 13 bis 16 in Tabelle 1 lassen den Einfluss der Dicke der Aluminiumfolie erkennen, die den Bonding-Status beeinflusst, wenn das thermoelektrische Magnesiumsilicid-Element und die Nickelelektrode verwendet werden. Bei den Proben kann bei jeder Dicke der Aluminiumfolie von 12,5 bis 110 µm ein guter Bonding-Status erreicht werden.

[0098] Die Proben Nr. 17 bis 20 in Tabelle 1 lassen den Einfluss der Dicke der Aluminiumfolie erkennen, die den Bonding-Status beeinflusst, wenn das thermoelektrische Mangansilicid-Element und die Nickelelektrode verwendet werden. Bei den Proben kann bei jeder Dicke der Aluminiumfolie von 12,5 bis 110 µm ein guter Bonding-Status erreicht werden.

[0099] [Fig. 9](#) zeigt ein Diagramm zur Veranschaulichung der Beziehung zwischen der Haltezeit des Silizium-Germaniums bei einer hohen Temperatur und der Scherfestigkeit als Ergebnis des Versuchs zur Bondfestigkeit nach der ersten Ausführungsform. In [Fig. 9](#) bezeichnet • Daten für das Verbinden mit dem Lot nach dem herkömmlichen Stand der Technik.

[0100] In [Fig. 9](#) ist die Anfangs-Bondfestigkeit des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements und der Molybdänelektrode mit der Aluminiumfolie zweimal höher als die Festigkeit beim Verbinden bzw. Bonden mit dem Lot nach dem herkömmlichen Stand der Technik, und im Vergleich zur herkömmlichen Technik ist eine hohe Bondzuverlässigkeit sichergestellt. Außerdem bleibt bei Verwendung des Lots nach dem herkömmlichen Stand der Technik die Bondfestigkeit nach Halten bei einer hohen Temperatur von 550°C in der Luftatmosphäre für fünf Stunden nicht erhalten. Im Gegensatz dazu bleibt beim Bonden des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements und der Molybdänelektrode mit der Aluminiumfolie die Festigkeit höher als die Anfangs-Bondfestigkeit mit dem Lot nach dem herkömmlichen Stand der Technik, auch nach Halten bei einer hohen Temperatur von 550°C in der Luftatmosphäre für fünf Stunden, und die Wärmebeständigkeit ist ebenfalls ausgezeichnet.

[0101] Beim Bonden des thermoelektrischen Silizium-Germanium-Elements und der Molybdänelektrode mit der Aluminiumfolie ist diese Verbindung eine Metallverbindung, und die Bondfestigkeit ist verbessert. Außerdem kann bei der Probe Nr. 11, bei der die Dicke der Aluminiumfolie 12,5 µm beträgt, auch nach Halten einer Zwischenschicht **30** aus einer Legierungsschicht **301** mit Silizium, Germanium und Aluminium und einer Legierungsschicht **302** mit Silizium, Germanium und höchstens 10 Masse-% Aluminium bei einer hohen Temperatur dieselbe Festigkeit wie die Anfangs-Bondfestigkeit gewährleistet werden, weil deren Aufbau stabil ist.

[0102] Bei einer Dicke der Aluminiumfolie **31** von 50 µm oder 110 µm erfolgt außerdem nach Halten bei einer hohen Temperatur von 550°C in der Luftatmosphäre für fünf Stunden die Diffusion, und der Aufbau in der aluminiumhaltigen Schicht ändert sich. Daher wird die Bondfestigkeit um 20% der Anfangsfestigkeit verringert. Die Bondfestigkeit nach fünf Stunden bei 550°C in der Luftatmosphäre ist jedoch höher als die Anfangs-Bondfestigkeit mit dem Lot nach dem herkömmlichen Stand der Technik. Daher ist es möglich, mit beiden Dicken der Aluminiumfolie einen verbundenen Abschnitt mit höherer Zuverlässigkeit zu bilden.

Zweite Ausführungsform

[0103] Das einteilige thermoelektrische Konvertermodul **800** mit dem in [Fig. 7](#) gezeigten Aufbau wurde unter denselben Bedingungen wie bei der ersten Ausführungsform mit dem thermoelektrischen Element **820** und der Molybdänelektrode **810** hergestellt, die dieselbe Form wie bei der ersten Ausführungsform haben, und sodann unter denselben Bedingungen wie bei der in Tabelle 1 dargestellten ersten Ausführungsform mit Druck beaufschlagt und überhitzt, um das thermoelektrische Element **820** und die Molybdänelektrode **810** miteinander zu verbinden.

[0104] Als Ergebnis wurden dieselben Ergebnisse wie bei der in Tabelle 1 dargestellten ersten Ausführungsform erhalten.

[0105] Wie vorstehend beschrieben, kann nach den Ausführungsformen ein thermoelektrisches Konvertermodul mit einer Bonding-Struktur mit verschiedenen Wirkungen und einer hohen Bondzuverlässigkeit realisiert werden.

[0106] Die Erfindung kann in anderen spezifischen Formen ausgeführt werden, ohne von deren Geist oder wesentlichen Merkmalen derselben abzuweichen. Die vorliegende Ausführungsform ist daher in jeder Hinsicht als der Illustration dienend und nicht als einschränkend anzusehen, wobei der Umfang der Erfindung durch die anliegenden Ansprüche und nicht durch die vorstehende Beschreibung angegeben ist, und alle Änderungen im Sinne und im Bereich der Gleichwertigkeit der Ansprüche gelten daher als hierin enthalten.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- JP 9-293906 [[0003](#), [0005](#)]
- JP 2005-317834 [[0006](#)]
- JP 2003-304006 [[0007](#), [0013](#), [0013](#), [0051](#)]
- JP 2006-49736 [[0008](#), [0013](#), [0014](#), [0051](#)]

Patentansprüche

1. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) mit mehreren thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**22**), mehreren thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**21**), mehreren Elektroden (**10**) und einer Zuleitung (**103**), wobei die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**), die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) und die mehreren Elektroden (**10**) elektrisch seriell miteinander verbunden sind, weiter ein Paar Verbindungsleitungen, das die Zuleitung (**103**) mit einer der mehreren Elektroden (**10**) verbindet, als Ausgang nach außen vorgesehen ist, mindestens eine Elektrode (**10**), die auf der Hochtemperaturseite angeordnet ist, und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) mit einer Zwischenschicht (**30**) dazwischen verbunden sind, und wobei die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) Silizium als einen Bestandteil enthalten und die Zwischenschicht (**30**) als eine Schicht mit Aluminium und Silizium und anderen Bestandteilen als Silizium der thermoelektrischen Elemente (**21** und **22**) ausgebildet ist.
2. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) nach Anspruch 1, wobei mindestens eines der mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) aus einem thermoelektrischen Element auf Silizium-Germanium-Basis gebildet ist und die Zwischenschicht (**30**) zwischen dem thermoelektrischen Element auf Silizium-Germanium-Basis und der Elektrode (**10**) als eine Schicht mit Aluminium oder Aluminium, Silizium und Germanium ausgebildet ist.
3. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) nach Anspruch 2, wobei die Zwischenschicht (**30**) eine Legierungsschicht (**301**) aus Aluminium und Silizium mit Germanium und eine Legierungsschicht (**302**) mit Aluminium als einen Hauptbestandteil oder mit Silizium und Germanium als Hauptbestandteilen aufweist.
4. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) nach Anspruch 1, wobei mindestens eines der mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) aus einem thermoelektrischen Element auf Magnesiumsilicid-Basis gebildet ist und die Zwischenschicht (**30**) zwischen dem thermoelektrischen Element auf Magnesiumsilicid-Basis und der Elektrode (**10**) als eine Schicht mit Aluminium oder Aluminium, Silizium und Magnesium ausgebildet ist.
5. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) nach Anspruch 4, wobei die Zwischenschicht (**30**) eine Legierungsschicht (**303**) aus Aluminium und Silizium mit Magnesium und eine Legierungsschicht (**304**) mit Aluminium als einen Hauptbestandteil oder mit Silizium und Magnesium als Hauptbestandteilen aufweist.
6. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) nach Anspruch 1, wobei mindestens eines der mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) aus einem thermoelektrischen Element auf Mangansilicid-Basis gebildet ist und die Zwischenschicht (**30**) zwischen dem thermoelektrischen Element auf Mangansilicid-Basis und der Elektrode (**10**) als eine Schicht mit Aluminium oder Aluminium, Silizium und Mangan ausgebildet ist.
7. Thermoelektrisches Konvertermodul (**100**) nach Anspruch 6, wobei die Zwischenschicht (**30**) eine Legierungsschicht aus Aluminium und Silizium mit Mangan und eine Legierungsschicht mit Aluminium als einen Hauptbestandteil oder mit Silizium und Mangan als Hauptbestandteilen aufweist.
8. Thermoelektrisches Konvertermodul (**800**) mit mehreren thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**822**), mehreren thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**821**), mehreren Elektroden (**810**) und einer Zuleitung, wobei die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**), die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) und die mehreren Elektroden (**810**) elektrisch seriell miteinander verbunden sind, weiter ein Paar Verbindungsleitungen, das die Zuleitung mit einer der mehreren Elektroden (**810**) verbindet, als Ausgang nach außen vorgesehen ist, mindestens eine Elektrode (**810**), die auf der Hochtemperaturseite angeordnet ist, und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) mit einer Zwischenschicht (**830**) dazwischen verbunden sind, und

wobei die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) Silizium als einen Bestandteil enthalten, die mehreren thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und die mehreren thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) mit der Zwischenschicht (**830**) mit einer dazwischen angeordneten Sperrschicht (**833**) aus Wolfram, Titan, Nickel, Palladium, Molybdän oder einer Legierung mit einem beliebigen der vorstehenden Metalle verbunden sind und die Zwischenschicht (**830**) als eine Aluminiumschicht oder eine Schicht ausgebildet ist, die Aluminium und einen Bestandteil enthält, der eine Flüssigpaste mit Aluminium bildet.

9. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls (**100**) mit den Schritten:

Bereitstellen thermoelektrischer Elemente vom p-Typ (**22**) und thermoelektrischer Elemente vom n-Typ (**21**) auf einer Seite einer Oberfläche einer Elektrodenplatte mit einem Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) dazwischen,

Erwärmen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) unter gleichzeitigem Zusammendrücken der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) auf einer Seite einer Oberfläche einer Elektrodenplatte, um das Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) zu schmelzen, und

Abkühlen des geschmolzenen Zwischenschicht-Bildungselements (**31**) zur Herstellung der Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**22**) und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**21**) und der Elektrodenplatte,

wobei die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) Silizium als einen Bestandteil enthalten, das Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einem Bestandteil der thermoelektrischen Elemente (**21** und **22**) gebildet ist, die Silizium als einen Bestandteil enthalten, und das Erwärmen bei einer Temperatur erfolgt, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) schmilzt.

10. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls (**100**) mit den Schritten:

Versehen beider Enden von thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**22**) und thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**21**) mit einer dazwischen angeordneten Elektrodenplatte durch ein Zwischenschicht-Bildungselement (**31**),

Erwärmen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) unter gleichzeitigem Zusammendrücken der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) auf einer Seite einer Oberfläche einer Elektrodenplatte, um das Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) zu schmelzen, und

Abkühlen des geschmolzenen Zwischenschicht-Bildungselements (**31**) zur Herstellung der Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**22**) und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**21**) und der Elektrodenplatte,

wobei die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) Silizium als einen Bestandteil enthalten, das Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit einem Bestandteil der thermoelektrischen Elemente (**21** und **22**) gebildet ist, die Silizium als einen Bestandteil enthalten, und das Erwärmen bei einer Temperatur erfolgt, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement (**31**) schmilzt.

11. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls (**100**) nach Anspruch 9 oder 10, wobei als die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**22**) und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**21**) mindestens ein thermoelektrisches Element auf Silizium-Germanium-Basis, ein thermoelektrisches Element auf Magnesiumsilicid-Basis oder ein thermoelektrisches Element auf Mangansilicid-Basis verwendet wird.

12. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls (**800**) mit den Schritten:

Bereitstellen thermoelektrischer Elemente vom p-Typ (**822**) und thermoelektrischer Elemente vom n-Typ (**821**) auf einer Seite einer Oberfläche einer Elektrodenplatte mit einem Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) dazwischen,

Erwärmen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) unter gleichzeitigem Zusammendrücken der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) auf einer Seite einer Oberfläche der Elektrodenplatte, um das Bildungselement für die Zwischenschicht (**830**) zu schmelzen, und

Abkühlen des geschmolzenen Zwischenschicht-Bildungselements (**831**) zur Herstellung der Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**822**) und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**821**) und der Elektrodenplatte,

wobei das Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit Aluminium und einem eine Flüssigphase bildenden Bestandteil gebildet ist, eine Diffusionssperrschicht (**833**) auf End-

flächen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) gebildet ist, die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) so vorgesehen sind, dass sie zu der Diffusionssperrschicht (**833**) und zu dem Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) weisen, und das Erwärmen bei einer Temperatur erfolgt, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) schmilzt.

13. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls (**800**) mit den Schritten:
 Versehen jeweils eines der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) mit einer dazwischen angeordneten Elektrodenplatte durch ein Zwischenschicht-Bildungselement (**831**),
 Erwärmen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) unter gleichzeitigem Zusammendrücken der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) auf einer Seite einer Oberfläche der Elektrodenplatte, um das Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) zu schmelzen, und
 Abkühlen des geschmolzenen Zwischenschicht-Bildungselements (**831**) zur Herstellung der Verbindung zwischen den thermoelektrischen Elementen vom p-Typ (**822**) und der Elektrodenplatte und zwischen den thermoelektrischen Elementen vom n-Typ (**821**) und der Elektrodenplatte,
 wobei das Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung mit Aluminium und einem eine Flüssigpaste bildenden Bestandteil gebildet ist, eine Diffusionssperrschicht (**833**) auf Endflächen der thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und der thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) gebildet ist, die thermoelektrischen Elemente vom p-Typ (**822**) und die thermoelektrischen Elemente vom n-Typ (**821**) so vorgesehen sind, dass sie zu der Diffusionssperrschicht (**833**) und zu dem Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) weisen, und das Erwärmen bei einer Temperatur erfolgt, bei der das Zwischenschicht-Bildungselement (**831**) schmilzt.

14. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Konvertermoduls (**100, 800**) nach Anspruch 9, 10, 12 oder 13, wobei das Zwischenschicht-Bildungselement (**31, 831**) mindestens eine Aluminiumfolie, eine Aluminiumlegierungsfolie mit mindestens Silizium in Aluminium als einem Bestandteil, ein Aluminiumpulver oder ein Aluminiumlegierungspulver mit mindestens Silizium in Aluminium als einem Bestandteil ist.

Es folgen 8 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

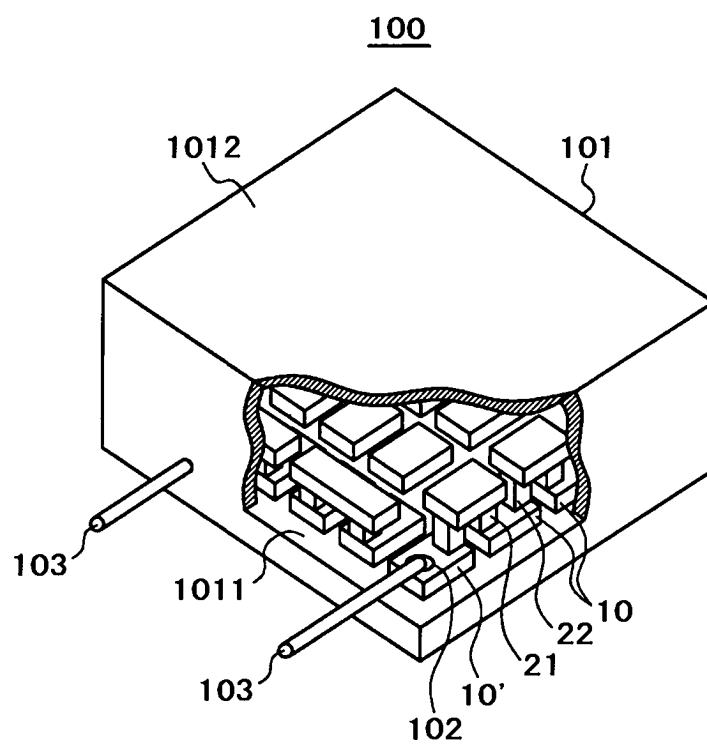


FIG. 2

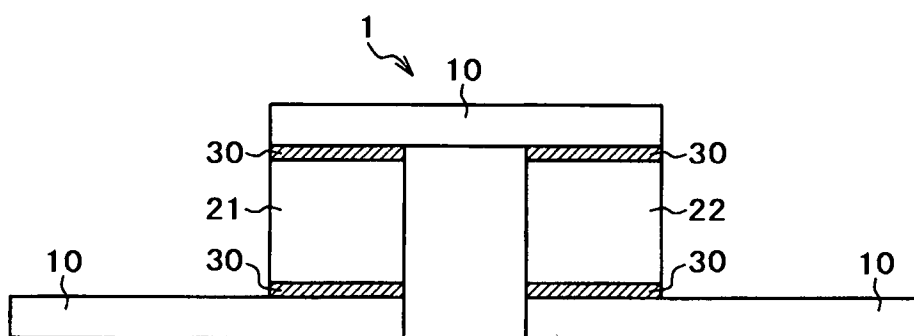


FIG. 3A

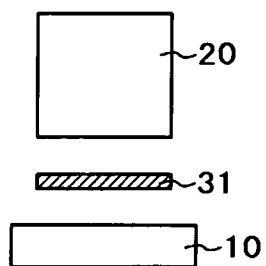


FIG. 3B

Zusammenpressen

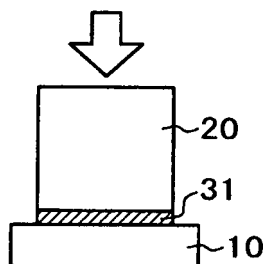


FIG. 3C

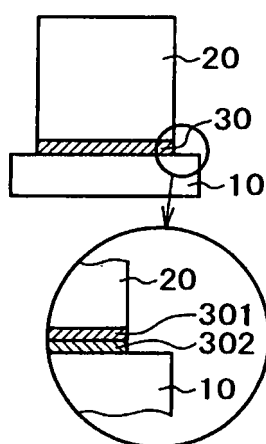


FIG. 4A

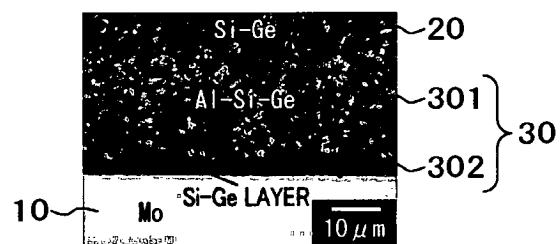


FIG. 4B

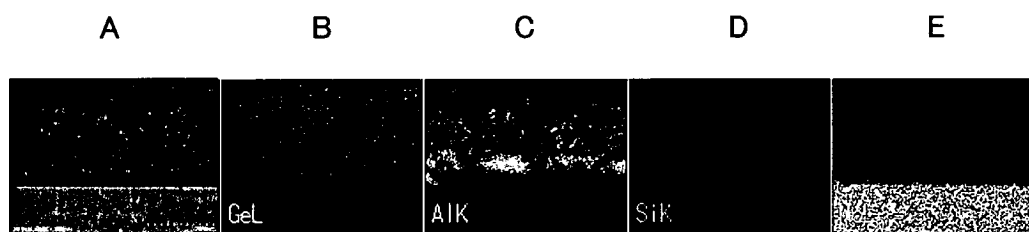


FIG. 5

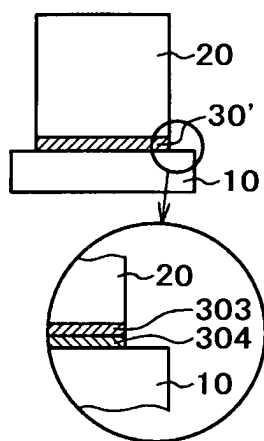


FIG. 6A

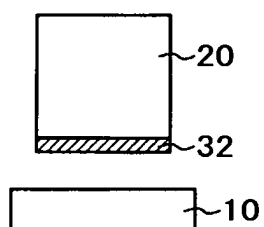


FIG. 6B

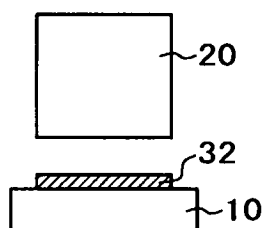


FIG. 7

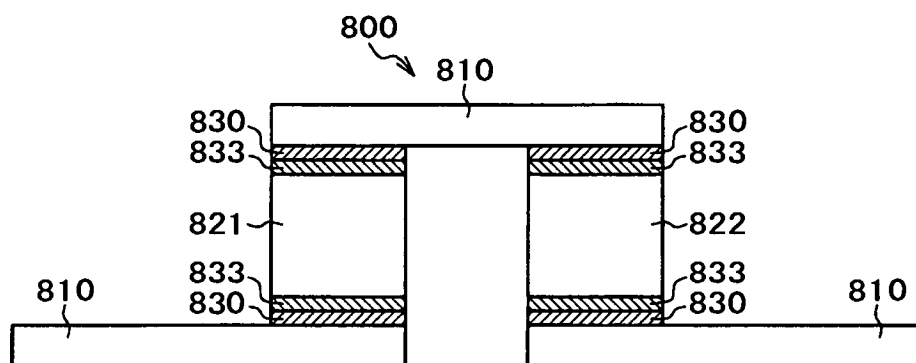


FIG. 8A

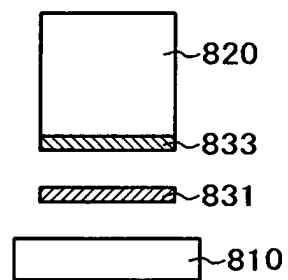


FIG. 8B

Zusammenpressen

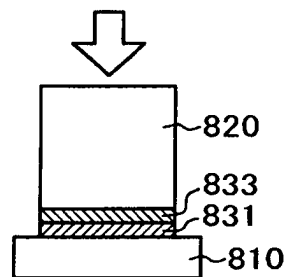


FIG. 8C

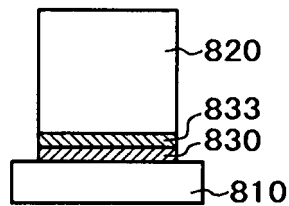


FIG. 9

