

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月3日(03.08.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/130461 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 35/08 (2006.01) H01L 35/34 (2006.01)
H01L 35/32 (2006.01) H02N 11/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/078701
- (22) 国際出願日: 2016年9月28日(28.09.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-015339 2016年1月29日(29.01.2016) JP
- (71) 出願人: 日立化成株式会社(HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 東平 知丈(TOHEI, Tomotake); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 藤原 伸一(FUJIWARA, Shinichi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 高根 悦子(TAKANE, Etsuko); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP). 地主 孝広(JINUSHI, Takahiro); 〒1006606 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 日立化成株式会社内

Tokyo (JP). 谷江 尚史(TANIE, Hisashi); 〒1008280 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人筒井国際特許事務所 (TSUTSUI & ASSOCIATES); 〒1600022 東京都新宿区新宿2丁目3番10号 新宿御苑ビル3階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

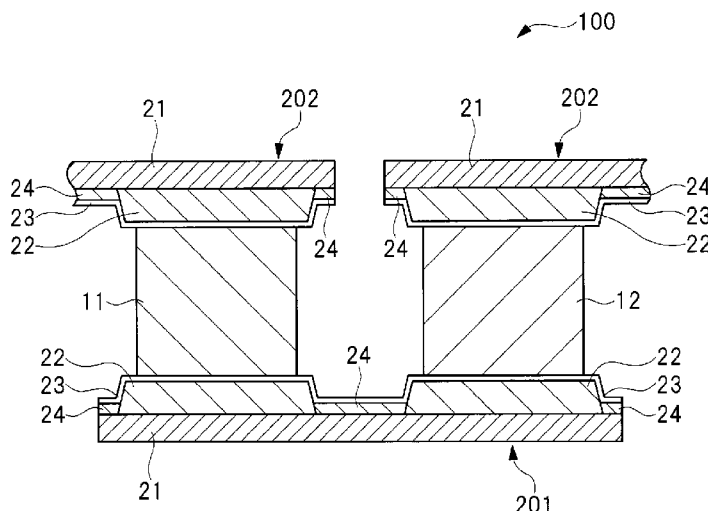
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,

[続葉有]

(54) Title: THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 熱電変換モジュールおよびその製造方法

図 1



(57) Abstract: Provided is a thermoelectric conversion module which is capable of ensuring high reliability and power generation performance even in an environment where a thermal stress is generated and in an environment where a vibration or impact is applied thereto. In order to solve the above-described problem, an electrode is configured of a stress relaxation part on which a P-type thermoelectric conversion element 11 and an N-type thermoelectric conversion element 12 are mounted and a metal sealing part 24 on which the P-type thermoelectric conversion element 11 and the N-type thermoelectric conversion element 12 are not mounted; and the stress relaxation part is formed to have a larger thickness than the metal sealing part 24. In addition, the stress relaxation part is formed of a stress relaxation material 22 which is formed from a metal fiber or a foam metal, and which is sealed by a first metal material 21 and a second metal material 23.

(57) 要約: 熱応力が発生する環境下、および振動または衝撃が負荷される環境下においても、高い信頼性および発電性能が確保できる熱電変換モジュール

を提供する。上記課題を解決するために、電極を、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12を搭載する応力緩和部と、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12を搭載しない金属封止部24とから構成し、応力緩和部の厚さを、金属封止部24の厚さよりも厚くする。そして、応力緩和部を、第1金属材料21および第2金属材料23により封止した金属繊維または発泡金属からなる応力緩和材22により形成する。

WO 2017/130461 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 添付公開書類:
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：熱電変換モジュールおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、熱電変換モジュールおよびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 本技術分野の背景技術として、特開 2012-235088 号公報（特許文献 1）がある。この公報には、「交互に配列する複数の P 型熱電変換素子および複数の N 型熱電変換素子が、P 型熱電変換素子の一端面と N 型熱電変換素子の一端面とを接続する編線と、P 型熱電変換素子の他端面と N 型熱電変換素子の他端面とを接続する編線とによって、電氣的に直列に接続される直鎖状の小モジュールを含む熱電変換モジュール」が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：特開 2012-235088 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 熱電変換モジュールでは、熱電変換素子と電極との熱膨張差により、熱電変換素子と電極との接合部に熱応力が発生する。そのため、この熱応力に起因した接合部または熱電変換素子自体の破壊が懸念される。さらに、この熱応力に振動または衝撃が加わることにより、接合部または熱電変換素子自体の破壊はさらに深刻なものとなる。また、熱電変換素子または電極に高さバラツキがあると、熱電変換モジュールの組立時の接合性の低下が生じ、これと合わせて、熱電変換モジュールに熱源体からの熱が均一に伝わり難くなり、発電性能が低下するという課題もある。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するために、本発明による熱電変換モジュールは、電極を、P 型熱電変換素子および N 型熱電変換素子を搭載する応力緩和部と、P 型

熱電変換素子およびN型熱電変換素子を搭載しない金属封止部とから構成し、応力緩和部の厚さを、金属封止部の厚さよりも厚くする。そして、応力緩和部を、第1金属材および第2金属材により封止した金属繊維、発泡金属または金属粉末からなる応力緩和材により形成する。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、熱応力が発生する環境下、および振動または衝撃が負荷される環境下においても、高い信頼性および発電性能が確保できる熱電変換モジュールを提供することができる。また、熱電変換モジュールの組立時の接合性を向上させることができる。

[0007] 上記した以外の課題、構成および効果は、以下の実施の形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]第1実施形態による熱電変換モジュールの一部を拡大して示す要部断面図である。

[図2]第1実施形態による熱電変換モジュールを構成する下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。

[図3]図2に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。

[図4]図3に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。

[図5]第1実施形態による応力緩和電極の断面写真である。

[図6]第1実施形態による熱電変換モジュールの製造工程を示す概略図である。

[図7]図6に続く、熱電変換モジュールの製造工程を示す概略図である。

[図8]図7に続く、熱電変換モジュールの製造工程を示す概略図である。

[図9]第1実施形態による熱電変換モジュールの斜視図である。

[図10]第2実施形態による熱電変換モジュールの一部を拡大して示す要部断面図である。

[図11]第2実施形態による熱電変換モジュールを構成する下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。

[図12]図 1 1 に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。

[図13]図 1 2 に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。

[図14]第3実施形態による熱電変換モジュールの一部を拡大して示す要部断面図である。

[図15]第3実施形態による熱電変換モジュールの第1変形例の一部を拡大して示す要部断面図である。

[図16]第3実施形態による熱電変換モジュールの第2変形例の一部を拡大して示す要部断面図である。

[図17]第3実施形態による熱電変換モジュールの第3変形例の一部を拡大して示す要部断面図である。

[図18]第3実施形態による熱電変換モジュールの第4変形例の一部を拡大して示す要部断面図である。

[図19]第3実施形態による熱電変換モジュールの第5変形例の一部を拡大して示す要部断面図である。

[図20]第3実施形態による熱電変換モジュールの製造工程を示す要部断面図である。

[図21]図 2 0 に続く、熱電変換モジュールの製造工程を示す要部断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 以下の実施の形態において、便宜上その必要があるときは、複数のセクションまたは実施の形態に分割して説明するが、特に明示した場合を除き、それらはお互いに無関係なものではなく、一方は他方の一部または全部の変形例、詳細、補足説明等の関係にある。

[0010] また、以下の実施の形態において、要素の数等（個数、数値、量、範囲等を含む）に言及する場合、特に明示した場合および原理的に明らかに特定の数に限定される場合等を除き、その特定の数に限定されるものではなく、特

定の数以上でも以下でも良い。

[0011] また、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

[0012] また、「Aからなる」、「Aよりなる」、「Aを有する」、「Aを含む」と言うときは、特にその要素のみである旨明示した場合等を除き、それ以外の要素を排除するものでないことは言うまでもない。同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうでないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値および範囲についても同様である。

[0013] また、以下の実施の形態を説明するための全図において、同一機能を有するものは原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。以下、本実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。

[0014] ゼーベック効果を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電変換モジュールは、駆動部がない、構造が単純およびメンテナンスが不要などの特長を有するが、これまではエネルギー変換効率が低いという理由から、宇宙用電源などの限られた製品のみで使用されてきた。しかし、近年、環境調和型社会の実現に向けて、排熱を回収し、これを熱エネルギーとして有効利用する手法が注目を浴びている。

[0015] 現在検討が進んでいる熱電変換モジュールは、ビスマス—テルル系が主であり、使用温度域が300℃以下と低温に限られる。排熱をさらに有効利用するためには、ビスマス—テルル系よりも高温で動作が可能なシリコン—ゲルマニウム系、マグネシウムシリサイド系、マンガンシリサイド系、コバルト—アンチモン系をベースとしたスクッテルダイト系またはホイスラー系などを用いた中高温用の熱電変換モジュールが必要となる。

[0016] ところで、熱電変換モジュールでは、熱電変換素子内に温度差を与えることにより、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する。そのため、熱電変換

モジュールの稼働環境下において、熱電変換素子と電極との熱膨張差により、熱電変換素子と電極との接合部に熱応力が発生し、接合部または熱電変換素子自体の破壊が懸念される。発生する熱応力は、使用環境温度が高いほど、または、熱電変換素子と接合材または電極との線膨張係数差が大きいほど高くなる。特に、300℃以上の環境温度で使用が想定される中高温用の熱電変換モジュールでは大きな課題となる。

[0017] さらに、熱電変換モジュールの設置箇所によっては、振動または衝撃を伴う可能性もあり、熱電変換モジュールに生じる熱応力に振動または衝撃が加わることで接合部または熱電変換素子自体の破壊が懸念される。熱電変換素子と電極との接合には、硬ろう、またははんだなどの軟ろうが接合材として用いられることが多い。しかし、硬ろうの場合は、接合温度が450～1,000℃程度と高く、接合プロセスの冷却過程で接合部に熱応力が発生しやすい。このため、熱電変換モジュールには、この熱応力を低減する構造が必要となる。一方、軟ろうの場合は、接合温度が300℃以下と低く、接合部に発生する熱応力は低減できる。しかし、融点も低いため低温用の熱電変換モジュールのみに用途が限られてしまう。また、接合材が硬ろうであるか軟ろうであるかに係わらず、熱電変換素子または電極に高さバラツキがあると、熱電変換モジュールの組立時の接合性が低下し、これと合わせて、熱電変換モジュールに熱源体からの熱が均一に伝わり難くなり、発電性能が低下するという課題もある。

[0018] 本発明による熱電変換モジュールは、熱電変換素子が搭載される電極の構造に特徴を有する。すなわち、エネルギー変換効率を損なうことなく、熱応力、さらに振動または衝撃に対する耐性を高めた信頼性の高い熱電変換モジュールを実現することのできる技術に関するものである。また、熱電変換素子と電極との接合性が向上した熱電変換モジュールを実現することのできる技術に関するものである。

[0019] [第1実施形態]

《熱電変換モジュールの構造》

本第 1 実施形態による熱電変換モジュールの構造を、図 1 を用いて説明する。図 1 は、本第 1 実施形態による熱電変換モジュールの一部を拡大して示す要部断面図である。図 1 中に示す符号 1 0 0 は熱電変換モジュール、符号 1 1 は P 型熱電変換素子、符号 1 2 は N 型熱電変換素子、符号 2 1 は第 1 金属材、符号 2 2 は応力緩和材、符号 2 3 は第 2 金属材、符号 2 4 は金属封止部、符号 2 0 1 は下部応力緩和電極、符号 2 0 2 は上部応力緩和電極である。

[0020] P 型熱電変換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 は、シリコンーゲルマニウム系、鉄ーシリコン系、ビスマスーテルル系、マグネシウムーシリコン系、マンガンーシリコン系、鉛ーテルル系、コバルトーアンチモンなどのスクッテルダイト系、ビスマスーアンチモン系、ホイスラー合金系またはハーフホイスラー合金系などのいずれかの組み合わせからなる熱電変換素子が望ましい。

[0021] また、P 型熱電変換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 の表面（下部応力緩和電極 2 0 1 または上部応力緩和電極 2 0 2 との接合面）にニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン、タングステン、パラジウム、クロム、金、銀、銅または錫からなる金属層、あるいはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする金属層が形成されていてもよい。ここで主成分とは、複数の元素を含有する部材において、含有率が一番多い成分をいう。また、本第 1 実施形態においての主成分とは、部材に含有される複数の元素のうち、主成分とされる元素の合計値が他の元素より多い場合も含む概念である。

[0022] 例えば金属層が銅とニッケルとアルミニウムとの合金である場合に、銅が 3 4 %、ニッケルが 3 3 %、アルミニウムが 3 3 % であれば、銅が主成分といえる。その他、銅が 6 0 %、ニッケルが 2 1 %、アルミニウムが 1 9 % であれば、銅とニッケルが主成分である。合金または接合後の構造であっても主成分の概念は同様である。

[0023] 金属層の厚さは、0. 5 μm ~ 5 0 0 μm 程度の範囲が望ましい。金属層の形成方法としては、クラッド法、めっき法、エアロゾルデポジション法、

溶射法、スパッタ法、蒸着法、イオンプレーティング法または同時一体焼結法などであればよい。金属層が薄すぎると電極（下部応力緩和電極 201 または上部応力緩和電極 202）と接合する際に使用する接合材が拡散することで金属層が消失し、接合強度の低下および発電性能の低下が懸念される。逆に、金属層が厚すぎると金属層を形成する際の応力による P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 の割れが懸念される。そのため、金属層の厚さのよりよい範囲は、 $0.2\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 程度である。本第 1 実施形態では、P 型熱電変換素子 11 をマンガーンシリコン系素子、N 型熱電変換素子 12 をマグネシウムシリコン系素子とし、P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 のそれぞれの表面にニッケルからなる金属層を形成した。

[0024] 下部応力緩和電極 201 および上部応力緩和電極 202 はそれぞれ、第 1 金属材 21、応力緩和材 22、第 2 金属材 23 および金属封止部 24 により構成されている。下部応力緩和電極 201 および上部応力緩和電極 202 は、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン、タングステン、鉄、またはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする合金であることが望ましい。主成分の概念は上述した通りである。これらの金属を選択することにより、熱伝導性が高い応力緩和部を得ることができる。さらに、これらの金属を選択することにより、塑性変形を利用して薄く形成することにより柔軟性を向上させた金属封止部 24、および第 1 金属材 21 と第 2 金属材 23 とに挟持された応力緩和材 22 からなる応力緩和部を得ることができる。

[0025] 応力緩和材 22 として、例えば直径 $100\ \mu\text{m}$ の銅からなる細線を編み込んで作製した柔軟な金属繊維を使用した。使用する金属線の直径については編み込み可能な太さであれば、特に限定されず、 $1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ 程度の範囲であればよい。ただし、金属線の直径が小さすぎると、後述する加圧加熱工程において金属繊維が破壊する恐れがある。逆に、金属線の直径が大きすぎると、後述する金属封止部 24 の形成過程において、金属線が塑性変形し難くなり、金属封止部 24 を得ることが難しくなる。そのため、使用する

金属線の直径のよりよい範囲は、 $40\mu\text{m}\sim 150\mu\text{m}$ 程度である。金属繊維の編み方は一重編組、二重編組または三重編組などであればよく、特に編み方は限定されない。すなわち、応力緩和材22が、1枚の金属板で形成した場合と比べて柔軟性を備えていればよい。

[0026] また、応力緩和材22は必ずしも金属線を編み込んだ金属繊維でなくともよく、線材を束ねた束線、または線材を撚って形成した撚線を用いてもよい。さらに、アルミニウム、銅、ニッケル、あるいはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする合金からなる発泡金属（ポラス金属）または金属粉末を用いてもよい。応力緩和材22の空隙率（単位体積あたりのすきまの割合を百分率で表したもの）は、 20% 以上 90% 以下程度の範囲である。空隙率は応力緩和材22を切断した断面を撮像し、断面像の空隙率によって測定することができる。空隙率は 20% 以上 90% 以下の値をとることで、金属同士の接触により熱伝導を確保しつつ、空隙により応力を緩衝することができる。また、空隙率が 5% 以上 20% 未満の場合は、熱伝導率をさらに向上させることができる。

[0027] 第1金属材21として、例えば厚さ $300\mu\text{m}$ の銅箔を使用した。使用する第1金属材21の形態としては箔形状が望ましく、その厚さは、 $10\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ 程度の範囲であればよい。

[0028] また、第2金属材23として、例えば厚さ $35\mu\text{m}$ の銅箔を使用した。使用する第2金属材23の形態としては箔形状が望ましく、その厚さは、 $10\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ 程度の範囲であればよい。第2金属材23が厚すぎると、後述する加圧加熱工程において第2金属材23が塑性変形し難くなり、金属封止部24を得ることが難しくなる。逆に、第2金属材23が薄すぎると、後述する加圧加熱工程において塑性変形により、第2金属材23が破壊する恐れがある。そのため、使用する第2金属材23の厚さのよりよい範囲は、 $25\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 程度である。また、本第1実施形態では、第1金属材21および第2金属材23に使用する銅箔の厚さが異なるが、後述する第2実施形態のように同じ厚さの金属箔または金属板としてもよい。

[0029] また、第1金属材21、応力緩和材22および第2金属材23の表面に、ニッケル、チタン、クロム、タングステンまたはモリブデンからなる金属薄膜、あるいはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする金属薄膜が形成されていてもよい。金属薄膜の形成方法としては、クラッド法、めっき法、エアロゾルデポジション法、溶射法、スパッタ法、蒸着法またはイオンプレーティング法などであればよい。金属薄膜の厚さは、 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の範囲であればよい。例えば第2金属材23の表面に金属薄膜を施すことにより、P型熱電変換素子11またはN型熱電変換素子12と第2金属材23とを接合する際に接合性が向上する。ただし、金属薄膜が厚すぎると、後述する加圧加熱工程において第2金属材23が塑性変形し難くなる。逆に、金属薄膜が薄すぎると、金属薄膜に割れが生じる。そのため、使用する金属薄膜の厚さのよりよい範囲は、 $3\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。

[0030] さらに、第1金属材21の片面にはアルミナ、窒化アルミまたは窒化珪素などのセラミックスからなる絶縁膜が形成されていてもよい。絶縁膜の厚さは、 $0.5\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度の範囲であればよい。絶縁膜を施すことにより、短絡することなく、熱源体に直接熱電変換モジュールを設置することが可能になる。ただし、絶縁膜が厚すぎると、熱抵抗が増加することで発電性能が低下する恐れがある。加えて絶縁膜の膜応力により、絶縁膜が破壊する恐れがある。逆に、絶縁膜が薄すぎると、絶縁性を確保できず、熱電変換モジュールが短絡する恐れがある。そのため、使用する絶縁膜の厚さのよりよい範囲は、 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。

[0031] 《熱電変換モジュールを構成する応力緩和電極の製造方法》

次に、本第1実施形態による応力緩和電極の製造方法を、図2～図5を用いて説明する。図2は、本第1実施形態による熱電変換モジュールを構成する下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。図3は、図2に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。図4は、図3に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。なお、上部応力緩和電極の製造工程は、下部応力緩和電極の製造工程と同様である。図5

は、本第 1 実施形態による応力緩和電極の断面写真である。

[0032] まず、図 2 に示す支持治具 3 1 および加圧治具 3 2 を準備する。支持治具 3 1 および加圧治具 3 2 はカーボンからなる。本第 1 実施形態では、支持治具 3 1 および加圧治具 3 2 をカーボンにより形成したが、セラミックスまたは金属などであってもよい。すなわち、支持治具 3 1 および加圧治具 3 2 は、後述する加圧加熱工程において溶融しない材料で、かつ、第 1 金属材 2 1 および第 2 金属材 2 3 と反応しない材料から構成される。または、支持治具 3 1 および加圧治具 3 2 は、後述する加圧加熱工程において溶融しない材料で、かつ、表面に第 1 金属材 2 1 および第 2 金属材 2 3 との反応が抑制できる層が形成された構成であってもよい。

[0033] また、加圧治具 3 2 の加圧面 3 2 a は、凹凸形状になっている。これは、P 型熱電変換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 が搭載されない下部応力緩和電極 2 0 1 を薄く加工して、金属封止部 2 4 を形成するためである。

[0034] 次に、支持治具 3 1 の加圧面 3 1 a 側から、第 1 金属材 2 1、応力緩和材 2 2 および第 2 金属材 2 3 の順に配置し、第 2 金属材 2 3 の上部に、加圧面 3 2 a を第 2 金属材 2 3 側に向けて加圧治具 3 2 を配置する。

[0035] 次に、図 3 に示すように、支持治具 3 1 と加圧治具 3 2 とで第 1 金属材 2 1、応力緩和材 2 2 および第 2 金属材 2 3 を挟持した状態で、これらを加熱および加圧する。加熱の条件は、例えば保持温度 650℃、保持時間 10 分、昇温速度 60℃/分である。また、接合雰囲気は窒素である。

[0036] 保持温度は、300℃～1,000℃程度の範囲であればよい。保持温度が低すぎると、応力緩和材 2 2 の塑性変形が不十分であり、金属封止部 2 4 を形成し難い。逆に、保持温度が高すぎると、第 1 金属材 2 1、応力緩和材 2 2 および第 2 金属材 2 3 が溶融することで下部応力緩和電極 2 0 1 の成形ができない。上限温度については、第 1 金属材 2 1、応力緩和材 2 2 および第 2 金属材 2 3 が溶融しない温度であれば問題ないが、装置上の制限もあるため、保持温度のよりよい範囲は、300℃～700℃程度である。

[0037] 保持時間は、1 分～60 分程度の範囲であればよい。金属封止部 2 4 は、

第1金属材21、応力緩和材22および第2金属材23が固体状態で原子が拡散することで形成される。そのため、保持時間が短いと、原子の拡散が十分に進行せず、金属封止部24を形成し難い。保持時間が長い場合は特に問題はないが、製造上時間が短い方が効率的に製造できるため、保持時間のよりよい範囲は、5分～20分程度である。

[0038] 昇温速度は保持温度と保持時間との関係で変化するが、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分} \sim 60^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 程度の範囲であればよい。

[0039] 接合加圧は 30MPa としたが、加圧は、 $1\text{MPa} \sim 100\text{MPa}$ 程度の範囲であればよい。加圧が低すぎると、応力緩和材22の塑性変形が不十分で密接しないため、金属封止部24を形成し難い。逆に、加圧が高すぎると、第2金属材23および応力緩和材22が破壊する恐れがある。そのため、加圧のよりよい範囲は、 $10\text{MPa} \sim 50\text{MPa}$ 程度である。

[0040] また、接合雰囲気を窒素としたが、真空雰囲気、水素雰囲気、窒素水素混合雰囲気またはアルゴン雰囲気などの非酸化雰囲気であればよい。

[0041] 上記製造工程によって接合した後、支持治具31および加圧治具32を取り外すことにより、図4に示す下部応力緩和電極201が製造される。また、同様の製造工程により、上部応力緩和電極202が製造される。

[0042] 図5に、本第1実施形態による応力緩和電極の断面写真を示す。

[0043] 第1金属材21と第2金属材23との間に、空隙が含まれる応力緩和材22が挟持されている。また、支持治具32の凸部で加圧されることにより応力緩和材22が塑性変形して、薄い金属封止部24が形成され、第1金属材21と第2金属材23とが空隙の少ない状態で密接していることがわかる。

[0044] 一方、応力緩和材22内に多くの空隙が含まれる応力緩和部25では、第1金属材21と第2金属材23とが密接しておらず、応力緩和材22が自由に變形することができる。従って、応力緩和部25にP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12を接合すると、熱電変換モジュールの稼動時に負荷される熱応力、および振動または衝撃を応力緩和材22で吸収することが可能である。加えて、後述する熱電変換モジュールの製造時にP型熱電変

換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 のそれぞれの高さにバラツキがある場合でも、応力緩和材 2 2 が変形することにより、その高さバラツキを吸収することができる。加えて、応力緩和材 2 2 と P 型熱電変換素子 1 1 または N 型熱電変換素子 1 2 との間には第 1 金属材 2 3 が形成されており、P 型熱電変換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 を接合する際に、応力緩和材 2 2 内への硬ろうまたは軟ろうなどの接合材の浸入を防ぐことができるので、応力緩和能を損なわない。

[0045] さらに、第 1 金属材 2 3 によって P 型熱電変換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 を面で接合できるため、接合面積を確保して信頼性の高い接合部を形成することが可能である。

[0046] さらに、P 型熱電変換素子 1 1 および N 型熱電変換素子 1 2 を搭載しない金属封止部 2 4 では、第 1 金属材 2 1 と第 2 金属材 2 3 とが空隙の少ない状態で密接しているため、熱伝導が向上する。加えて、加圧治具 3 2 により金属封止部 2 4 を薄くしているため、熱電変換モジュールの柔軟性が向上する。熱電変換モジュールの柔軟性が向上することにより、熱源体と接触しやすくなるため、熱電変換モジュールの温度差をとりやすくなり、発電性能が向上する。また、応力緩和材 2 2 が金属封止部 2 4 によって下部応力緩和電極 2 0 1 または上部応力緩和電極 2 0 2 の内部に封止されていることにより、熱電変換モジュールの組立時または設置環境による振動または衝撃、および熱電変換モジュールの稼動時の熱応力の影響による、応力緩和材 2 2 の綻び、飛散または遊離を防止することが可能である。

[0047] 《熱電変換モジュールの製造方法》

次に、本第 1 実施形態による熱電変換モジュールの製造方法を、図 6 ～図 9 を用いて説明する。図 6 は、本第 1 実施形態による熱電変換モジュールの製造工程を示す概略図である。図 7 は、図 6 に続く、熱電変換モジュールの製造工程を示す概略図である。図 8 は、図 7 に続く、熱電変換モジュールの製造工程を示す概略図である。図 9 は、本第 1 実施形態による熱電変換モジュールの斜視図である。

[0048] まず、図6に示すように、支持治具33上に下部応力緩和電極201を載置する。次に、下部応力緩和電極201上であって、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12の接続箇所には接合材（図示は省略）を載置し、続いて、その接合材上にP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12をそれぞれ位置合せして、載置する。次に、P型熱電変換素子11上およびN型熱電変換素子12上に接合材（図示は省略）を載置し、続いて、その接合材上に上部応力緩和電極202を載置する。

[0049] 接合材は、P型熱電変換素子11の上面、下面（接合面）およびN型熱電変換素子12の上面、下面（接合面）に接合層として予め形成していてもよい。または、接合材は、下部応力緩和電極201および上部応力緩和電極202に接合層として予め形成していてもよい。

[0050] 接合材は、アルミニウム、ニッケル、錫、銅、亜鉛、ゲルマニウム、シリコン、マグネシウム、金、銀、インジウム、鉛、ビスマス、アンチモン、テルル、チタン、マンガン、コバルト、リン、ボロンまたはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする合金であればよい。主成分の概念は上述した通りである。また、必ずしも接合材を使用しなくてもよく、例えばP型熱電変換素子11の下面およびN型熱電変換素子12の下面に形成した金属薄膜と下部応力緩和電極201、並びにP型熱電変換素子11の上面およびN型熱電変換素子12の上面に形成した金属薄膜と上部応力緩和電極202とを超音波接合または拡散接合などで固相接合してもよい。

[0051] また、下部応力緩和電極201、接合材、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12、接合材並びに上部応力緩和電極202の載置は、治具を用いて一括で行ってもよく、個別に行ってもよい。

[0052] また、一括でなくとも、一方を予め接合したのち、他方を接合してもよく、方法は問わない。例えば支持治具33上に下部応力緩和電極201、接合材並びにP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12を載置し、加熱することにより、支持治具33側の下部応力緩和電極201とP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12とを仮に接合した後、P型熱電変換素

子 1 1 上およびN型熱電変換素子 1 2 上に接合材および上部応力緩和電極 2 0 2 を載置してもよい。

[0053] 次に、図 7 に示すように、上方から加圧治具 3 4 により加圧を行うと共に、支持治具 3 3 および加圧治具 3 4 を介して、接合材が溶融する温度まで加熱する。ここでは接合材を溶融させて接合する工程を示しているが、接合材を用いない固相接合の場合は、P型熱電変換素子 1 1 の上面、下面およびN型熱電変換素子 1 2 の上面、下面に形成した金属薄膜、並びに下部応力緩和電極 2 0 1 および上部応力緩和電極 2 0 2 が溶融しない温度まで加熱して接合する。

[0054] 接合後、支持治具 3 3 および加圧治具 3 4 を取り外すことにより、図 8 に示す熱電変換モジュール 1 0 0 が製造される。

[0055] 図 9 に、本第 1 実施形態による熱電変換モジュールの斜視図を示す。

[0056] P型熱電変換素子 1 1 およびN型熱電変換素子 1 2 は、下部応力緩和電極 2 0 1 および上部応力緩和電極 2 0 2 に接合された構造となる。熱電変換モジュール 1 0 0 は、P型熱電変換素子 1 1 およびN型熱電変換素子 1 2 のそれぞれの上面に形成された上部応力緩和電極 2 0 2 とそれぞれの下面に形成された下部応力緩和電極 2 0 1 とから、P型熱電変換素子 1 1 およびN型熱電変換素子 1 2 へ温度差を与えることにより、温度差に応じた起電力が生じるモジュールである。P型熱電変換素子 1 1 およびN型熱電変換素子 1 2 のそれぞれの上面およびそれぞれの下面に与えた温度差により、熱電変換モジュール 1 0 0 には電流が生じる。

[0057] 電流は、P型熱電変換素子 1 1 では高温側から低温側に、N型熱電変換素子 1 2 では低温側から高温側に流れるので、これらを直列に接合することにより電氣的な回路が形成される。このように直列に接続したP型熱電変換素子 1 1 とN型熱電変換素子 1 2 とを複数接合することでモジュール化する。熱電変換モジュール 1 0 0 が有するP型熱電変換素子 1 1 およびN型熱電変換素子 1 2 の全てが電氣的に直列で接続される関係が望ましい。この場合は、大きな起電力を得ることが可能となる。なお、取り出す電力によっては、

一部並列と組み合わせてもよい。1回路あたりで得られる電力は低くなるが並列であるため冗長化させて、一部の系列が断線しても、他の系列が接続されていることにより、全体としての電流の切断を防ぐことができる。

[0058] 熱電変換モジュール100は、ケースに封入して使用しても良いし、このまま使用しても良い。また、図9では、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12を四角柱として表したが、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12の形状は四角柱、三角柱、多角柱、円柱または楕円柱など、柱状であればよい。また、P型熱電変換素子11とN型熱電変換素子12とを下部応力緩和電極201および上部応力緩和電極202で接合したが、必ずしも、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12のそれぞれの上表面、下表面に下部応力緩和電極201または上部応力緩和電極202を接合しなくてもよい。例えばP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12の下表面のみに下部応力緩和電極201を接合し、上表面は通常の金属板からなる電極を接合してもよい。このように、片側のみを下部応力緩和電極201としても、前述した効果を発揮することができる。

[0059] このように、本第1実施形態によれば、P型熱電変換素子11とN型熱電変換素子12とが、下部応力緩和電極201および上部応力緩和電極202によって互いに交互に接合された構造とすることにより、熱応力が発生する環境下、および振動または衝撃が負荷される環境下においても、高い信頼性および発電性能が確保できる熱電変換モジュール100を提供することができる。また、熱電変換モジュール100の組立時の接合性を向上させることができる。

[0060] [第2実施形態]

《熱電変換モジュールの構造》

本第2実施形態による熱電変換モジュールの構造を、図10を用いて説明する。図10は、本第2実施形態による熱電変換モジュールの一部を拡大して示す要部断面図である。

[0061] 図10に示すように、応力緩和材22を挟持する金属材が上下とも第2金

属材 23 になっており、P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 を搭載しない金属封止部 24 が、前述の第 1 実施形態に示した金属封止部 24（例えば図 1 参照）よりもさらに薄くなっている。金属封止部 24 がさらに薄くなることにより、熱電変換モジュール 101 の柔軟性がさらに向上し、熱電変換モジュール 101 の設置自由度が向上する。加えて、熱電変換モジュール 101 の組立時、稼動時において、熱電変換モジュール 101 が受ける外力によって、P 型熱電変換素子 11 と下部応力緩和電極 203 または上部応力緩和電極 204 との接合部、および N 型熱電変換素子 12 と下部応力緩和電極 203 または上部応力緩和電極 204 との接合部に生じる応力集中を低減させることが可能になる。

[0062] 《熱電変換モジュールを構成する応力緩和電極の製造方法》

次に、本第 2 実施形態による応力緩和電極の製造方法を、図 11～図 13 を用いて説明する。図 11 は、本第 2 実施形態による熱電変換モジュールを構成する下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。図 12 は、図 11 に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。図 13 は、図 12 に続く、下部応力緩和電極の製造工程を示す要部断面図である。なお、上部応力緩和電極の製造工程は、下部応力緩和電極の製造工程と同様である。

[0063] まず、図 11 に示すように、2つの加圧治具 32 を準備する。2つの加圧治具 32 の加圧面 32a は、凹凸形状になっている。1つの加圧治具 32 の加圧面 32a 側から、第 2 金属材 23、応力緩和材 22 および第 2 金属材 23 の順に配置し、第 2 金属材 23 の上部に、加圧面 32a を第 2 金属材 23 側に向けて加圧治具 32 を配置する。従って、応力緩和材 22 および第 2 金属材 23 を挟持する 2つの加圧治具 32 の加圧面 32a が凹凸形状を有していることが、前述の第 1 実施形態における下部応力緩和電極 201 の製造方法と異なる。

[0064] 次に、図 12 に示すように、2つの加圧治具 32 とで第 2 金属材 23、応力緩和材 22 および第 2 金属材 23 を挟持した状態で、これらを加熱および

加圧する。

[0065] 上記製造工程によって接合した後、2つの加圧治具32を取り外すことにより、図13に示す下部応力緩和電極203が製造される。また、同様の製造工程により、上部応力緩和電極204が製造される。

[0066] 下部応力緩和電極203の上面および下面を凹凸形状に加工する加圧治具32を用いることにより、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12が搭載される応力緩和部は、より厚く形成されて、下部応力緩和電極203は応力緩和能に優れる。さらに、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12が搭載されない金属封止部24は、より薄く形成されて、下部応力緩和電極203は柔軟性に優れる。

[0067] 同様に、上部応力緩和電極204の上面および下面を凹凸形状に加工する加圧治具32を用いることにより、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12が搭載される応力緩和部は、より厚く形成されて、上部応力緩和電極204は応力緩和能に優れる。さらに、P型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12が搭載されない金属封止部24は、より薄く形成されて、上部応力緩和電極204は柔軟性に優れる。

[0068] 熱電変換モジュール101の構成および製造方法については、上記に説明した以外は基本的に前述の第1実施形態において説明した内容と同様である。

[0069] このように、本第2実施形態によれば、前述の第1実施形態に記載した熱電変換モジュール100よりも、さらに、応力緩和能および柔軟性に優れた下部応力緩和電極203および上部応力緩和電極204を備える熱電変換モジュール101を提供することができる。

[0070] [第3実施形態]

《熱電変換モジュールの構造》

本第3実施形態による熱電変換モジュールの構造を、図14を用いて説明する。図14は、本第3実施形態による熱電変換モジュールの一部を拡大して示す要部断面図である。

[0071] 図14に示すように、本第3実施形態による熱電変換モジュールでは、下部応力緩和電極205の構造が、前述の第1実施形態に示した下部応力緩和電極201の構造と異なる。下部応力緩和電極205の基本的な構造は、前述の第1実施形態に示した下部応力緩和電極201の構造とほぼ同じであるが、下部応力緩和電極205を構成する応力緩和材22の一部がP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12の形状に合わせて陥没している点が、前述の第1実施形態に示した下部応力緩和電極201と異なる。下部応力緩和電極205の陥没部は、例えば前述の第1実施形態の図2で示した加圧治具32の凹凸形状を調整することにより形成することが可能である。

[0072] 本第3実施形態による熱電変換モジュールの構造の変形例を、図15～図19に示す。図15～図19はそれぞれ、本第3実施形態による熱電変換モジュールの第1変形例～第5変形例の一部を拡大して示す要部断面図である。

[0073] 図15に示す第1変形例では、上部応力緩和電極206の構造が、前述の第1実施形態に示した上部応力緩和電極202の構造と異なる。上部応力緩和電極206の基本的な構造は、前述の第1実施形態に示した上部応力緩和電極202の構造とほぼ同じであるが、上部応力緩和電極206を構成する応力緩和材22の一部がP型熱電変換素子11およびN型熱電変換素子12の形状に合わせて陥没している点が、前述の第1実施形態に示した上部応力緩和電極202と異なる。

[0074] 図16に示す第2変形例では、下部応力緩和電極205および上部応力緩和電極206の構造がそれぞれ前述の第1実施形態に示した下部応力緩和電極201および上部応力緩和電極202の構造と異なる。すなわち、下部応力緩和電極205および上部応力緩和電極206をそれぞれ構成する応力緩和材22の一部が陥没している。

[0075] 図17に示す第3変形例では、下部応力緩和電極207の構造が、前述の第2実施形態に示した下部応力緩和電極203の構造と異なる。下部応力緩和電極207の基本的な構造は、前述の第2実施形態に示した下部応力緩和

電極 203 の構造とほぼ同じであるが、下部応力緩和電極 207 を構成する応力緩和材 22 の一部が P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 の形状に合わせて陥没している点が、前述の第 2 実施形態に示した下部応力緩和電極 203 と異なる。

[0076] 図 18 に示す第 4 変形例では、上部応力緩和電極 208 の構造が、前述の第 2 実施形態に示した上部応力緩和電極 204 の構造と異なる。上部応力緩和電極 208 の基本的な構造は、前述の第 2 実施形態に示した上部応力緩和電極 204 の構造とほぼ同じであるが、上部応力緩和電極 208 を構成する応力緩和材 22 の一部が P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 の形状に合わせて陥没している点が、前述の第 2 実施形態に示した上部応力緩和電極 204 と異なる。

[0077] 図 19 に示す第 5 変形例では、下部応力緩和電極 207 および上部応力緩和電極 208 の構造がそれぞれ前述の第 2 実施形態に示した下部応力緩和電極 203 および上部応力緩和電極 204 の構造と異なる。すなわち、下部応力緩和電極 207 および上部応力緩和電極 208 をそれぞれ構成する応力緩和材 22 の一部が陥没している。

[0078] <熱電変換モジュールの製造方法>

次に、本第 3 実施形態による熱電変換モジュールの製造方法を、図 20 および図 21 を用いて説明する。図 20 は、本第 3 実施形態による熱電変換モジュールの製造工程を示す要部断面図である。図 21 は、図 20 に続く、熱電変換モジュールの製造工程を示す要部断面図である。

[0079] まず、図 20 に示すように、下部応力緩和電極 205 の P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 が搭載される応力緩和部であって、予め設けられた陥没している部分に、接合材（図示は省略）を載置し、続いて、その接合材上に P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 を載置する。

[0080] 次に、図 21 に示すように、P 型熱電変換素子 11 上および N 型熱電変換素子 12 上に接合材（図示は省略）を載置し、続いて、その接合材上に上部

応力緩和電極 202 を載置し、接合する。図 20 および図 21 では、組立時に使用する支持治具および加圧治具の記載は省略しているが、実際には前述の第 1 実施形態において説明した、例えば図 6 および図 7 に示した支持治具 33 および加圧治具 34 などを使用する。

[0081] 下部応力緩和電極 205 において、P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 を搭載する応力緩和部の一部が P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 の形状に合わせて陥没していることで、熱電変換モジュールの組立時に、P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 を整列させる治具が不要となり、組立性が向上する。

[0082] また、図 15 および図 18 に示したように、上部応力緩和電極 206, 208 の応力緩和部に陥没した部分を形成した熱電変換モジュールの場合は、P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 の整列性が向上する。

[0083] また、図 16 および図 19 に示したように、下部応力緩和電極 205, 207 の応力緩和部および上部応力緩和電極 206, 208 の応力緩和部に陥没した部分を形成した熱電変換モジュールの場合は、熱電変換モジュールの組立時に、組立性が向上し、P 型熱電変換素子 11 および N 型熱電変換素子 12 の整列性が向上する。

[0084] 熱電変換モジュールの構成および製造方法については、上記に説明した以外は基本的に前述の第 1 実施形態および第 2 実施形態において説明した内容と同様である。

[0085] このように、本第 3 実施形態によれば、前述の第 1 実施形態に記載した熱電変換モジュール 100 および前述の第 2 実施形態に記載した熱電変換モジュール 101 よりも、さらに、組立時の組立性および整列性が向上した熱電変換モジュールを提供することができる。

[0086] 以上、本発明者によってなされた発明を実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることはいうまでもない。

符号の説明

- [0087]
- 1 1 P型熱電変換素子
 - 1 2 N型熱電変換素子
 - 2 1 第1金属材
 - 2 2 応力緩和材
 - 2 3 第2金属材
 - 2 4 金属封止部
 - 2 5 応力緩和部
 - 3 1 支持治具
 - 3 1 a 加圧面
 - 3 2 加圧治具
 - 3 2 a 加圧面
 - 3 3 支持治具
 - 3 4 加圧治具
 - 1 0 0 熱電変換モジュール
 - 1 0 1 熱電変換モジュール
 - 2 0 1 下部応力緩和電極
 - 2 0 2 上部応力緩和電極
 - 2 0 3 下部応力緩和電極
 - 2 0 4 上部応力緩和電極
 - 2 0 5 下部応力緩和電極
 - 2 0 6 上部応力緩和電極
 - 2 0 7 下部応力緩和電極
 - 2 0 8 上部応力緩和電極

請求の範囲

- [請求項1] P型熱電変換素子と、N型熱電変換素子と、前記P型熱電変換素子と前記N型熱電変換素子とを交互に直列に接続する電極部分と、を備えた熱電変換モジュールであって、
- 前記電極は、前記P型熱電変換素子を搭載する第1の部分と、前記N型熱電変換素子を搭載する第2の部分と、前記P型熱電変換素子および前記N型熱電変換素子を搭載しない第3の部分とを有し、
- 前記第1の部分および前記第2の部分の厚さが、前記第3の部分の厚さよりも厚い、熱電変換モジュール。
- [請求項2] 請求項1記載の熱電変換モジュールにおいて、
- 前記第1の部分および前記第2の部分は、金属繊維と、前記金属繊維を封止する金属箔とを有する、熱電変換モジュール。
- [請求項3] 請求項2記載の熱電変換モジュールにおいて、
- 前記金属繊維は、金属線を編み込んだ編線、金属線を束ねた束線または金属線を撚った撚線である、熱電変換モジュール。
- [請求項4] 請求項2記載の熱電変換モジュールにおいて、
- 前記金属繊維の線材の直径は、 $1\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ である、熱電変換モジュール。
- [請求項5] 請求項2記載の熱電変換モジュールにおいて、
- 前記金属繊維の線材は、銅、ニッケル、アルミニウム、チタン、モリブデン、タングステン、鉄、またはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする合金からなる、熱電変換モジュール。
- [請求項6] 請求項2記載の熱電変換モジュールにおいて、
- 前記金属箔の厚さは、 $10\mu\text{m}\sim 1,000\mu\text{m}$ である、熱電変換モジュール。
- [請求項7] 請求項2記載の熱電変換モジュールにおいて、
- 前記金属箔は、銅からなる、熱電変換モジュール。
- [請求項8] 請求項1記載の熱電変換モジュールにおいて、

前記第 1 の部分および前記第 2 の部分は、発泡金属と、前記発泡金属を封止する金属箔とを有する、熱電変換モジュール。

[請求項9] 請求項 8 記載の熱電変換モジュールにおいて、
前記発泡金属は、アルミニウム、銅、ニッケル、またはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする合金からなる、熱電変換モジュール。

[請求項10] 請求項 1 記載の熱電変換モジュールにおいて、
前記第 1 の部分および前記第 2 の部分は、金属粉末と、前記金属粉末を封止する金属箔とを有する、熱電変換モジュール。

[請求項11] 請求項 10 記載の熱電変換モジュールにおいて、
前記金属粉末は、アルミニウム、銅、ニッケル、またはこれらの金属のうちのいずれかを主成分とする合金からなる、熱電変換モジュール。

[請求項12] 請求項 1 記載の熱電変換モジュールにおいて、
前記第 1 の部分および前記第 2 の部分の空隙率が、前記第 3 の部分の空隙率よりも高い、熱電変換モジュール。

[請求項13] 請求項 1 記載の熱電変換モジュールにおいて、
前記第 1 の部分および前記第 2 の部分は、第 1 金属繊維と、前記第 1 金属繊維を封止する第 1 金属箔とを有し、
前記第 3 の部分は、第 2 金属繊維と、前記第 2 金属繊維を封止する第 2 金属箔とを有し、
前記第 1 金属繊維と前記第 2 金属繊維とは、一体的に形成された同一の材料からなり、
前記第 2 金属繊維の塑性変形が前記第 1 金属繊維の塑性変形よりも大きい、熱電変換モジュール。

[請求項14] 以下の工程を含む熱電変換モジュールの製造方法：
(a) 第 1 支持治具上に、複数の第 1 応力緩和電極を互いに離間して配置する工程；

(b) P型熱電変換素子およびN型熱電変換素子を、前記複数の第1応力緩和電極のそれぞれ上に配置する工程；

(c) 複数の第2応力緩和電極のそれぞれを、互いに隣り合う前記第1応力緩和電極の一方に配置された前記P型熱電変換素子上と、互いに隣り合う前記第1応力緩和電極の他方に配置された前記N型熱電変換素子上とにわたるように配置する工程；

(d) 前記複数の第2応力緩和電極上に、第1加圧治具を載置する工程；

(e) 前記第1支持治具および前記第1加圧治具をそれぞれ前記複数の第1応力緩和電極および前記複数の第2応力緩和電極に押し付けて加熱する工程、

さらに、前記第1応力緩和電極および前記第2応力緩和電極の製造工程は、以下の工程を含む：

(i) 第2支持治具上に、第1金属箔、金属繊維、第2金属箔および第2加圧治具を順に配置する工程；

(ii) 前記第2支持治具および前記第2加圧治具をそれぞれ前記第1金属箔および前記第2金属箔に押し付けて加熱する工程、

ここで、前記第2支持治具の前記第1金属箔側の第1面に、凹凸形状が形成されており、前記P型熱電変換素子および前記N型熱電変換素子が搭載される部分に対応する位置の前記第1面が凹部、前記P型熱電変換素子および前記N型熱電変換素子が搭載されない部分に対応する位置の前記第1面が凸部となっている。

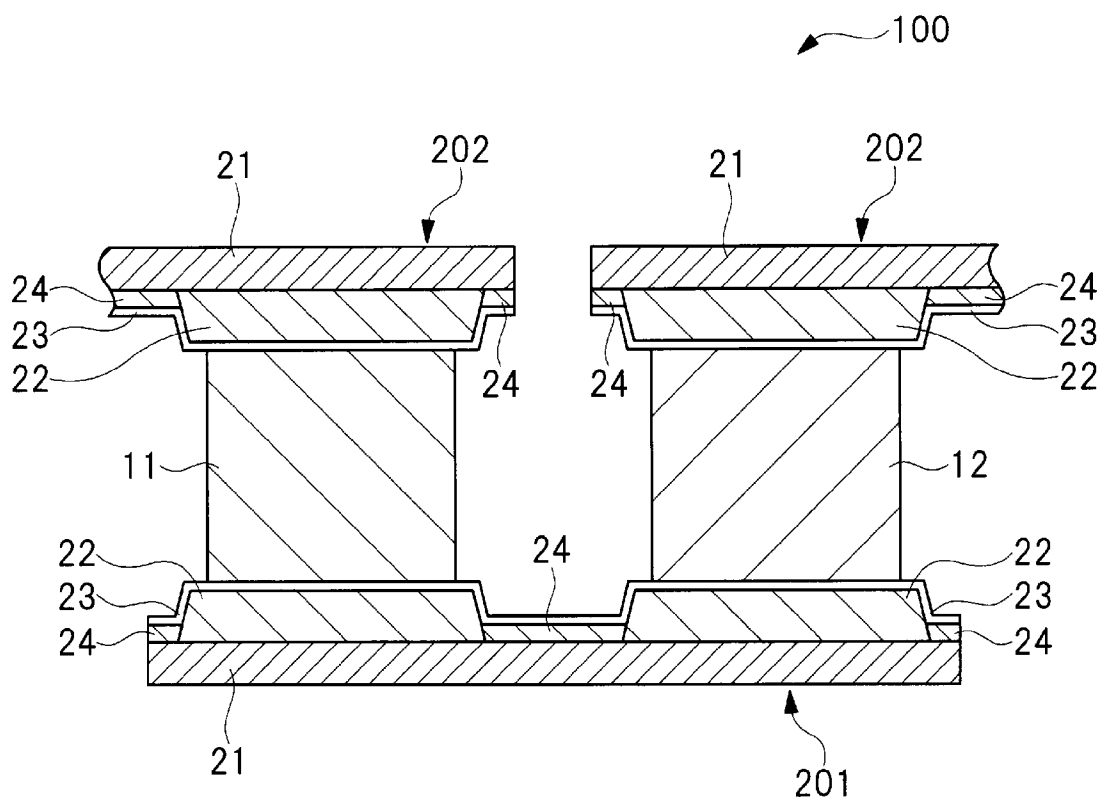
[請求項15]

請求項14記載の熱電変換モジュールの製造方法において、

前記第2加圧治具の前記第2金属箔側の第2面に、凹凸形状が形成されており、前記P型熱電変換素子および前記N型熱電変換素子が搭載される部分に対応する位置の前記第2面が凹部、前記P型熱電変換素子および前記N型熱電変換素子が搭載されない部分に対応する位置の前記第2面が凸部となっている、熱電変換モジュールの製造方法。

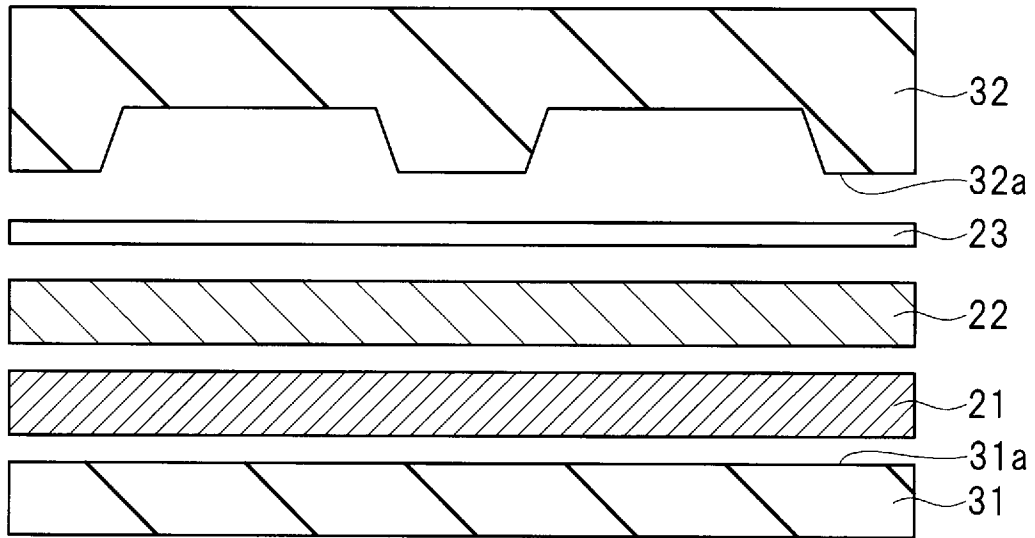
[図1]

図 1



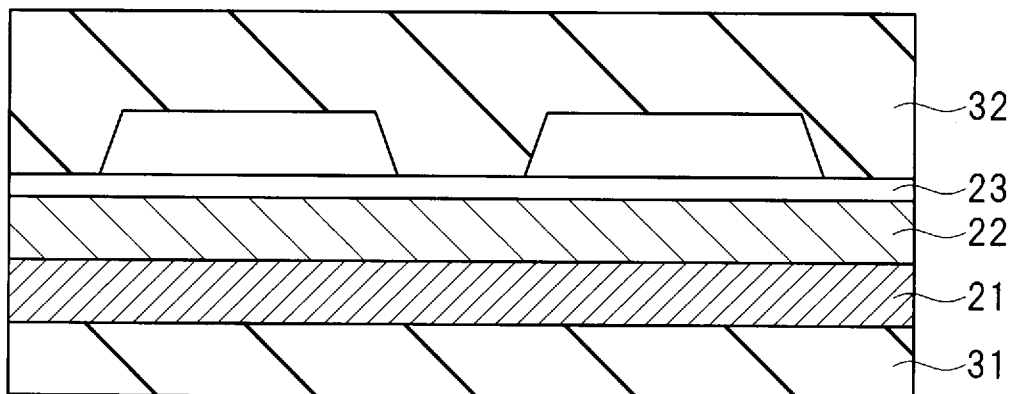
[図2]

図 2



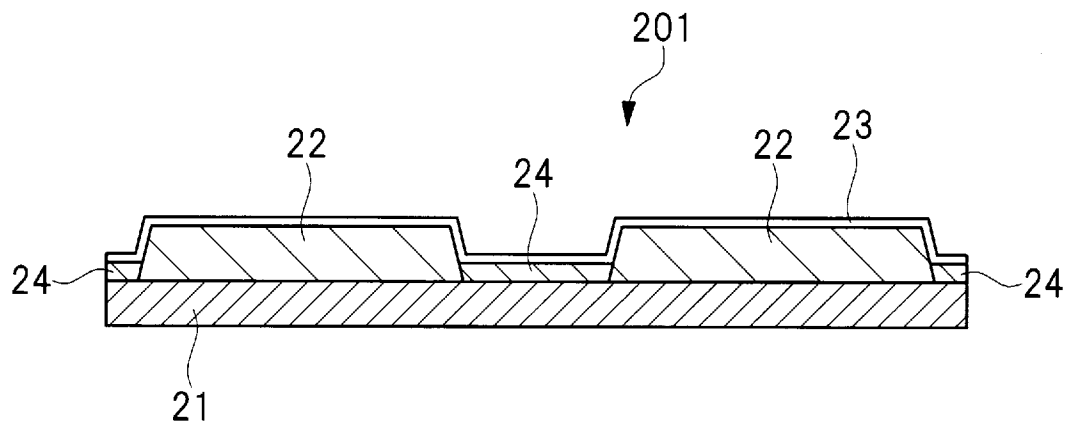
[図3]

図 3



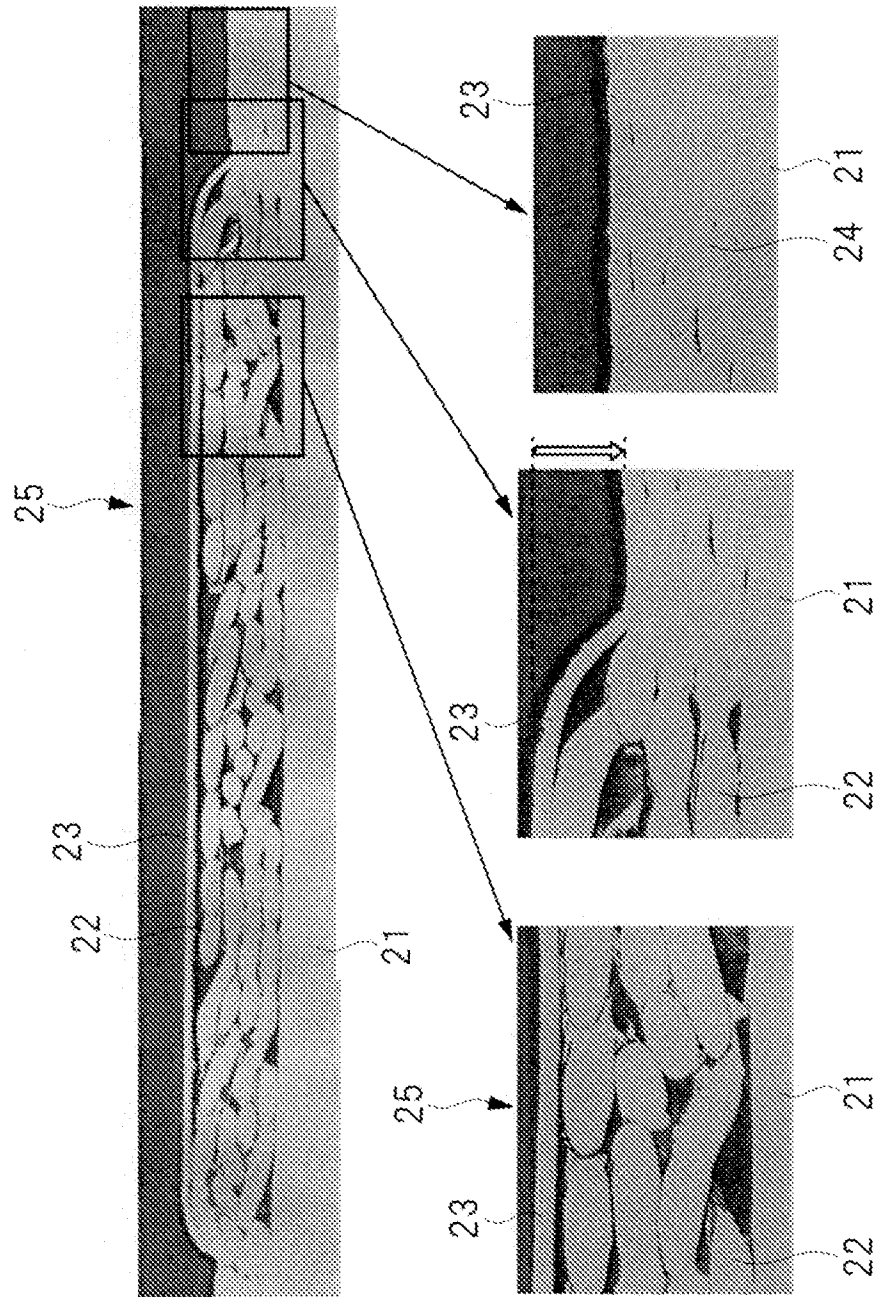
[図4]

図 4



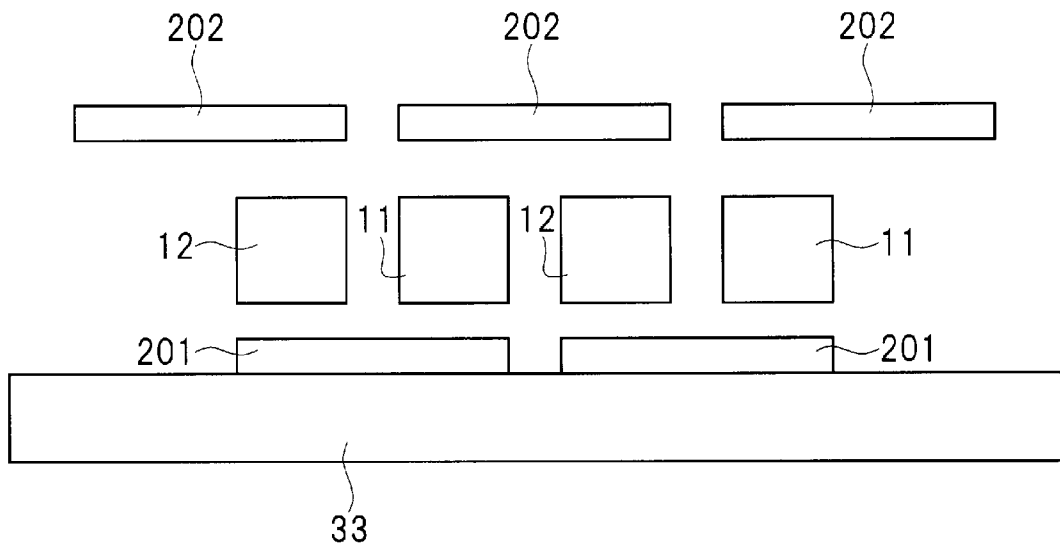
[図5]

図 5



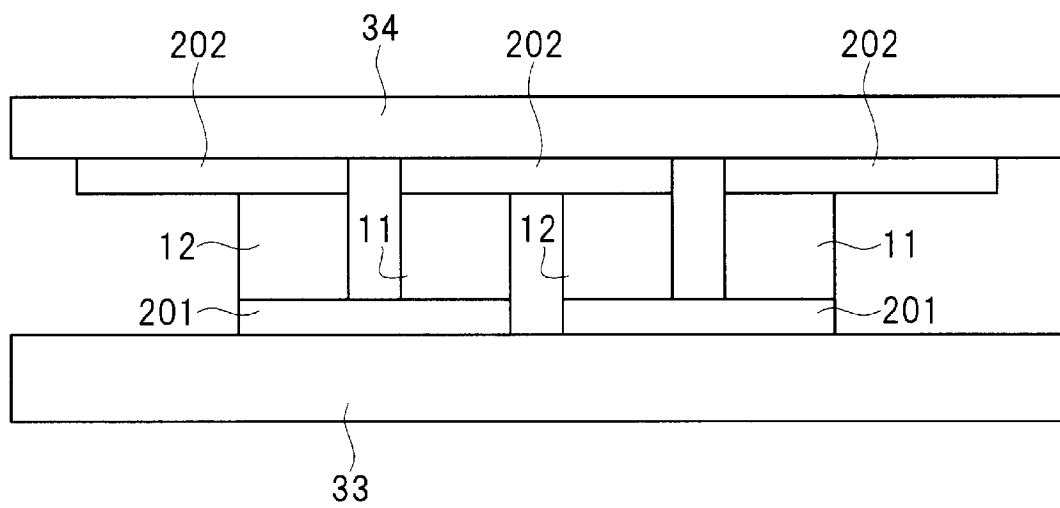
[図6]

図 6



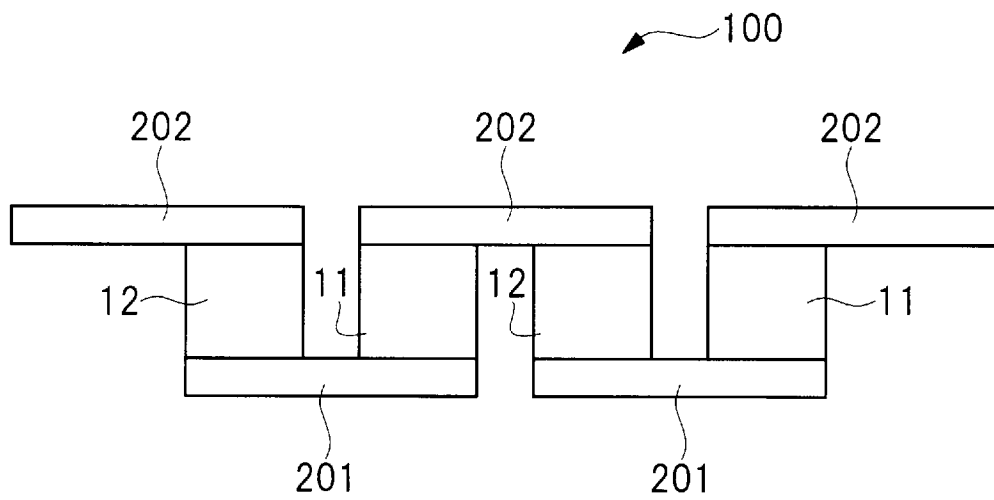
[図7]

図 7



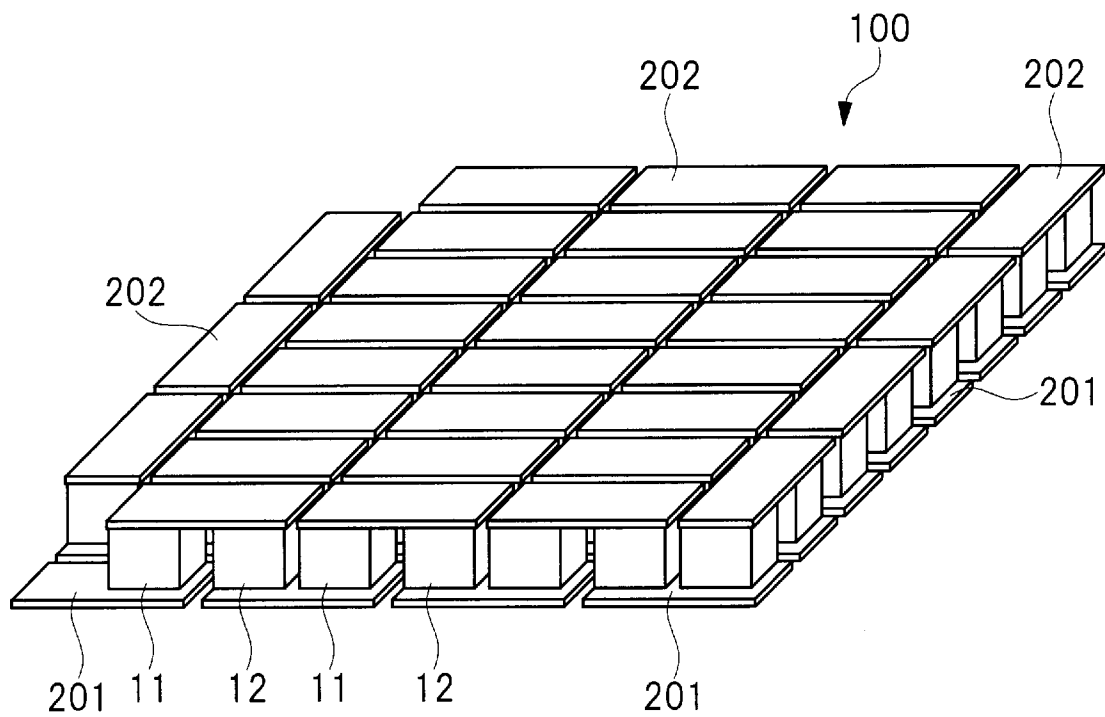
[図8]

図 8



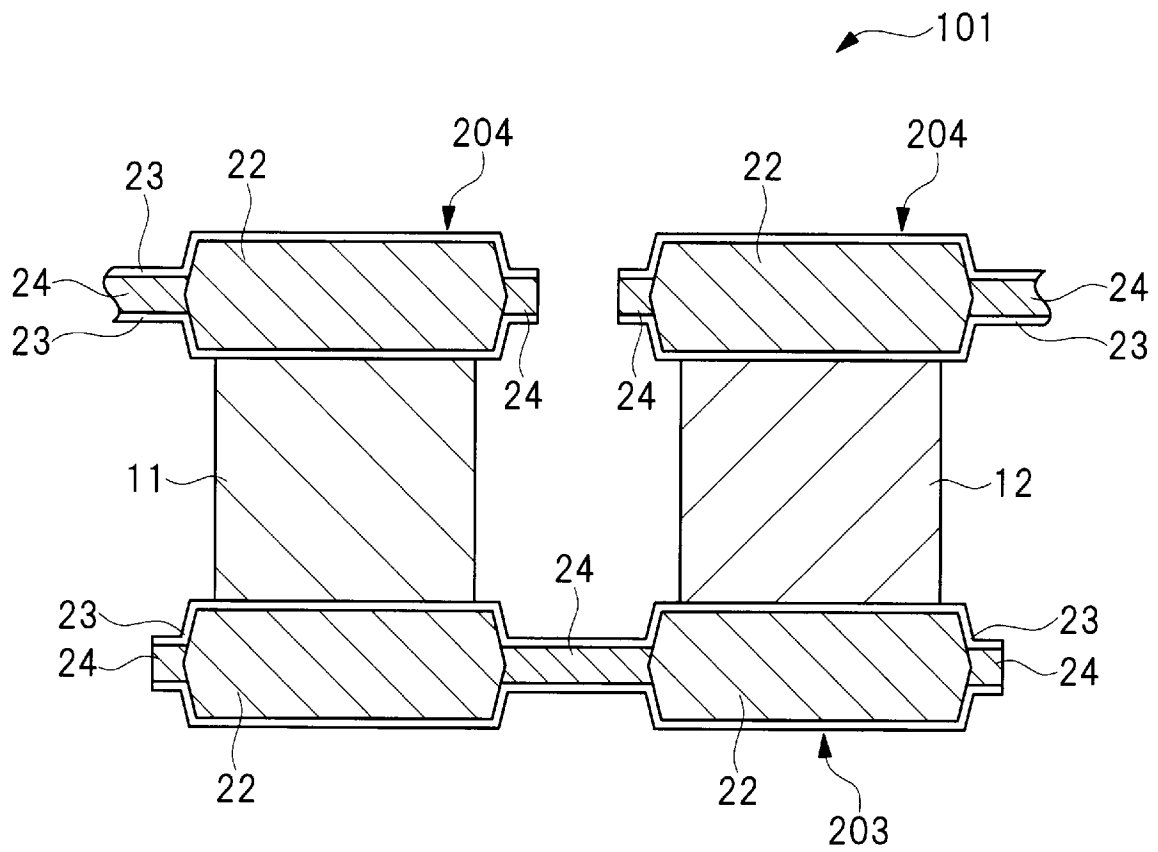
[図9]

図 9



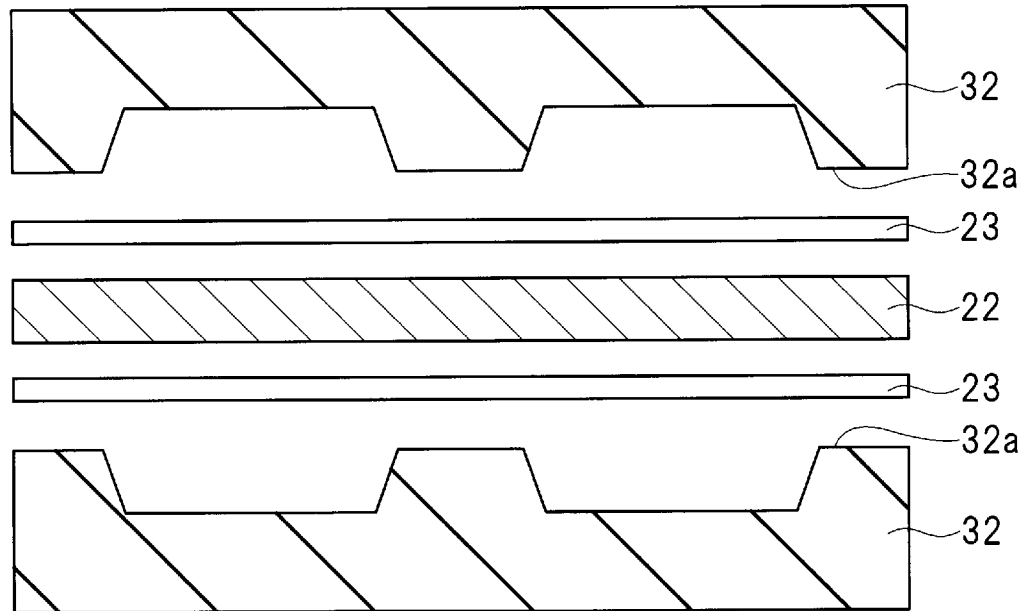
[図10]

図 10



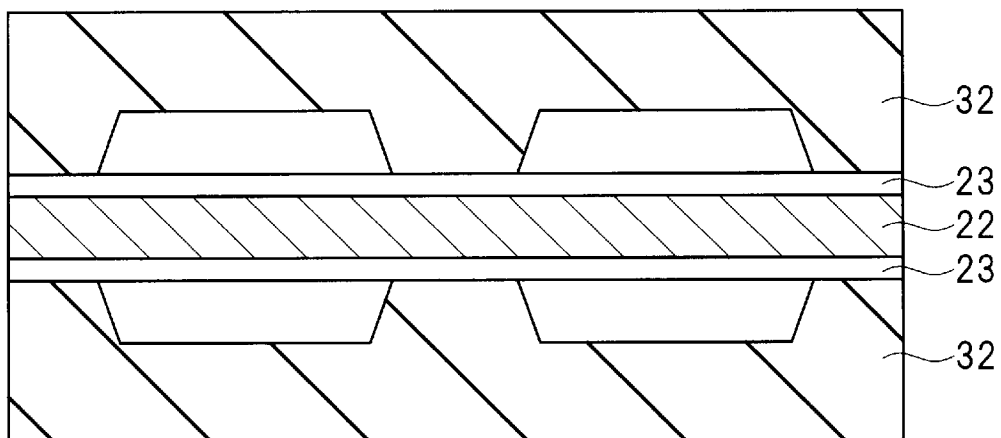
[図11]

図 11



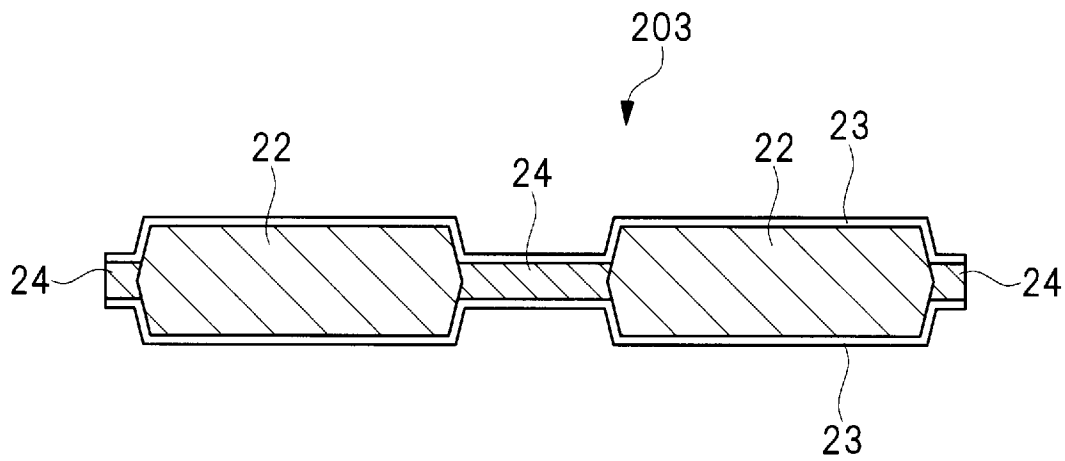
[図12]

図 12



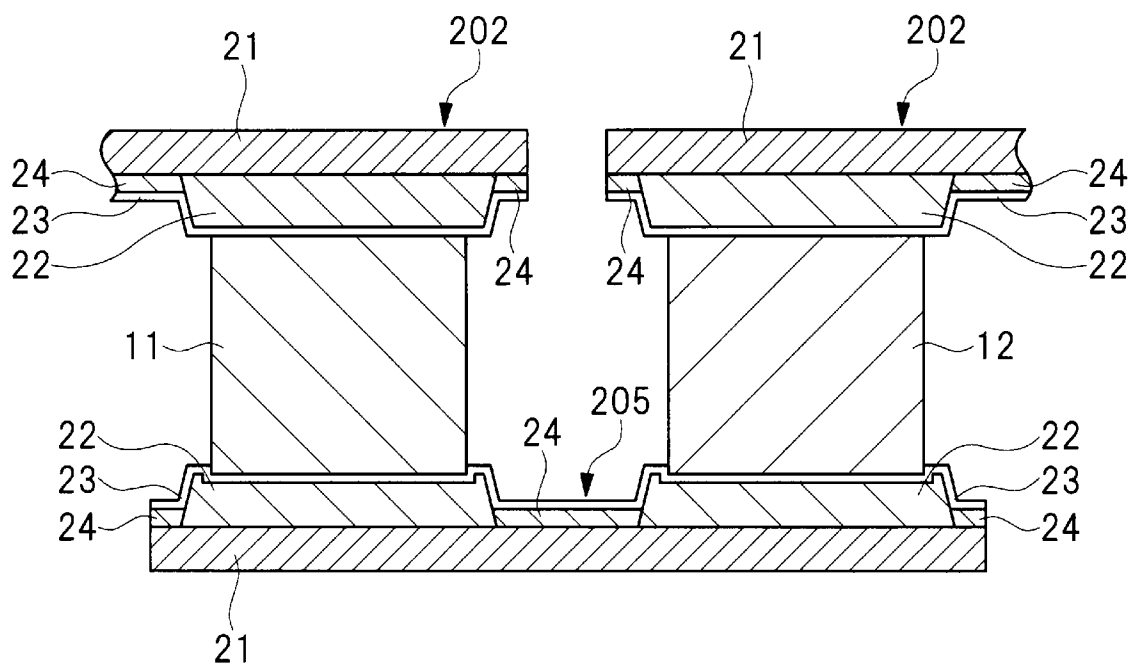
[図13]

図 13



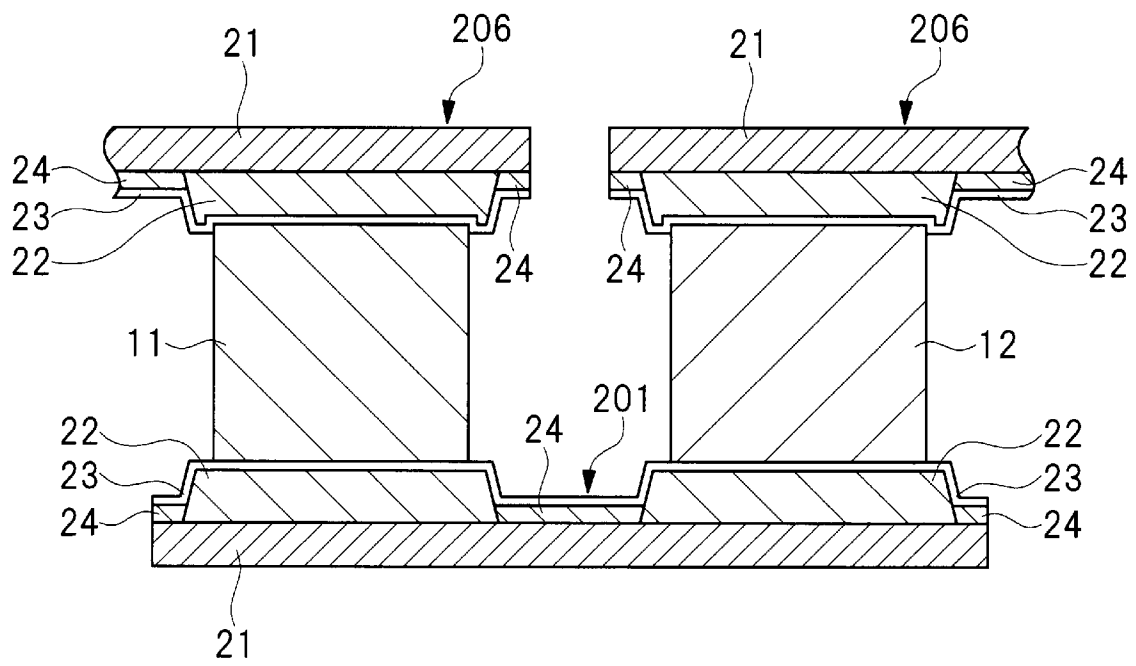
[図14]

図 14



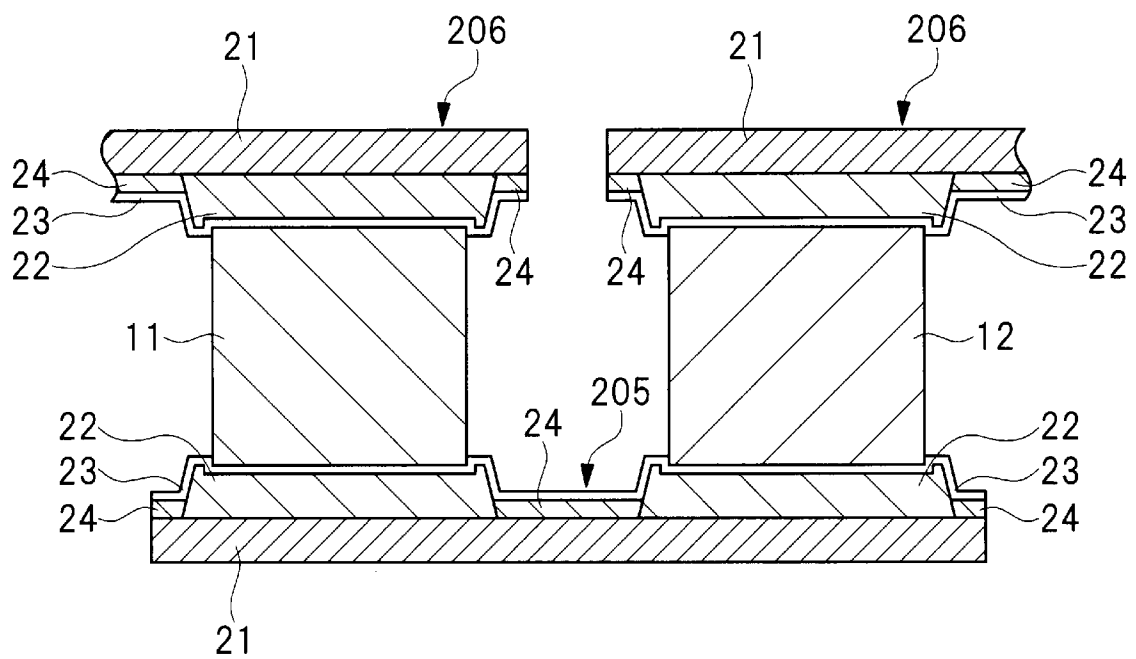
[図15]

図 15



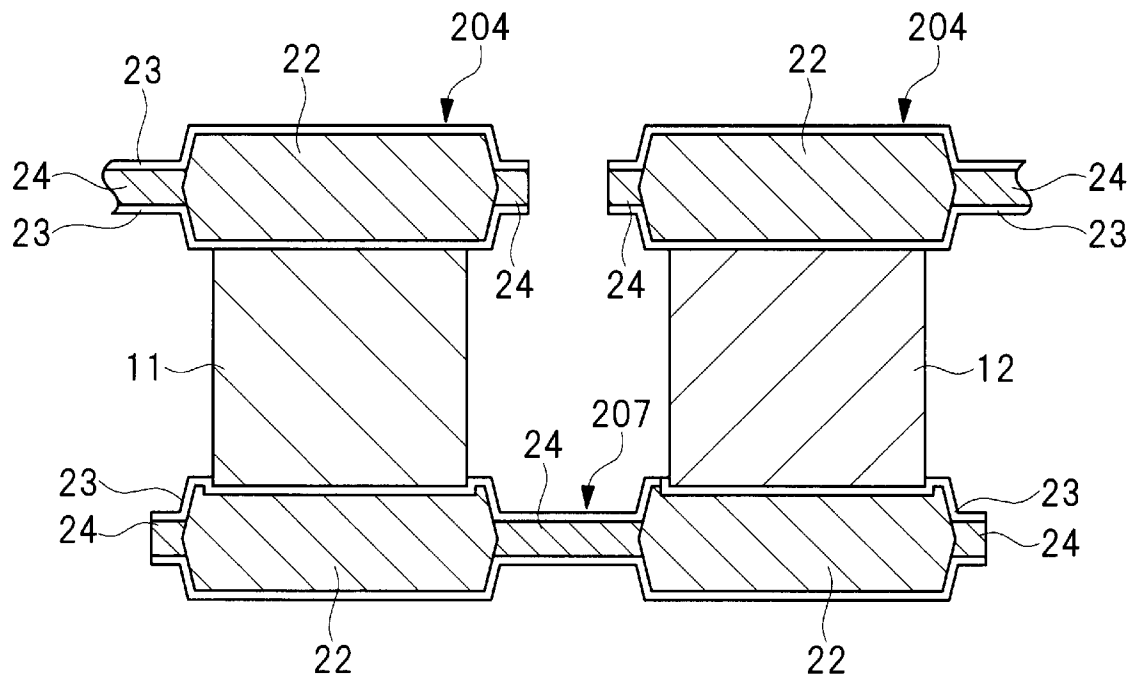
[図16]

図 16



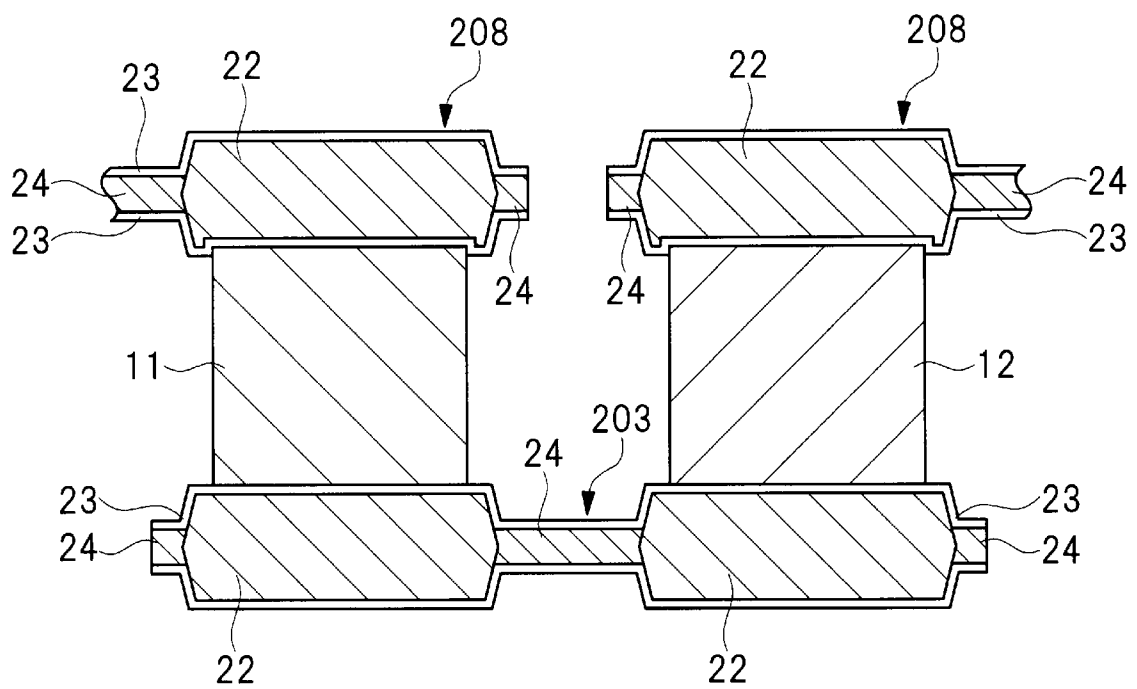
[図17]

図 17



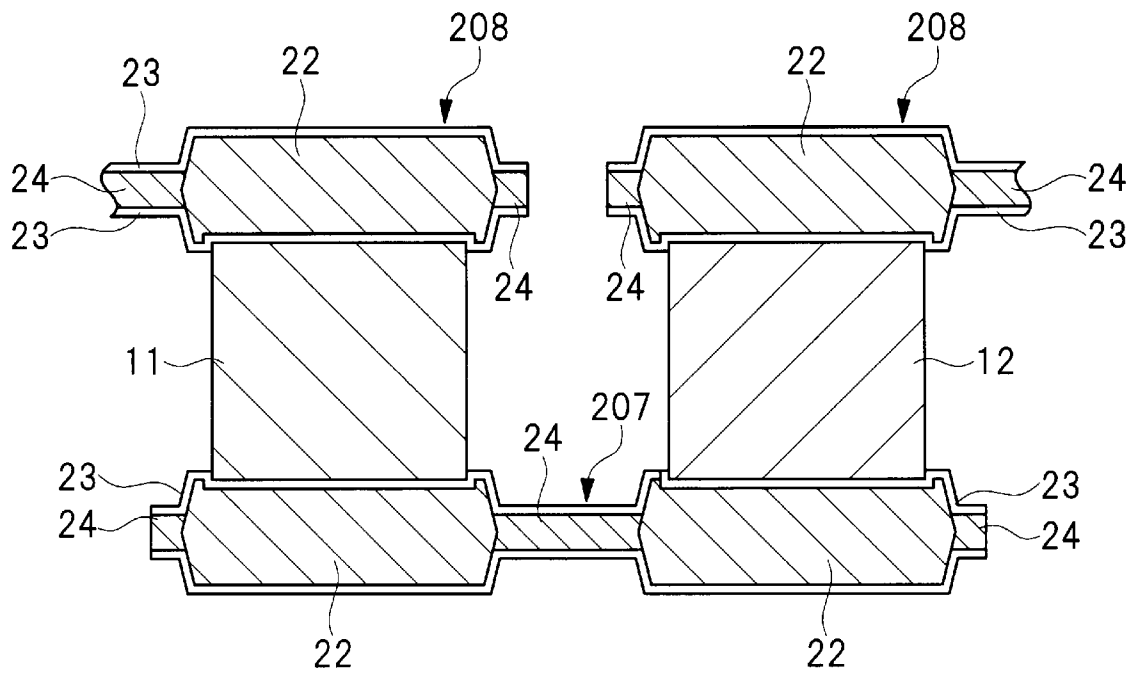
[図18]

図 18



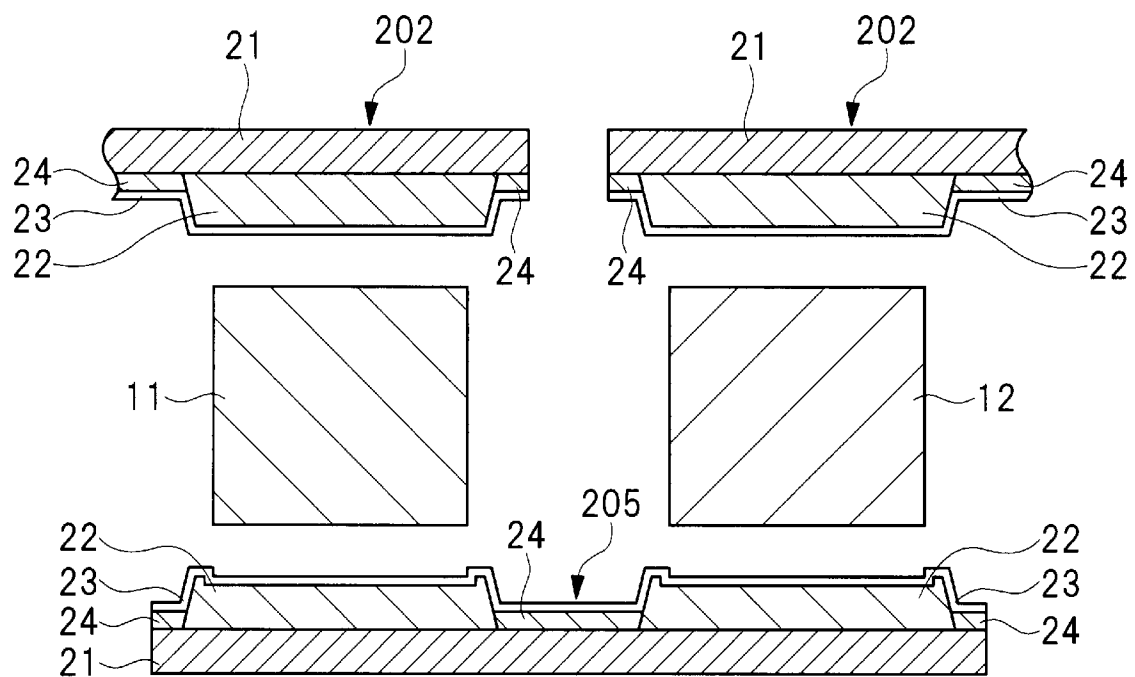
[図19]

図 19



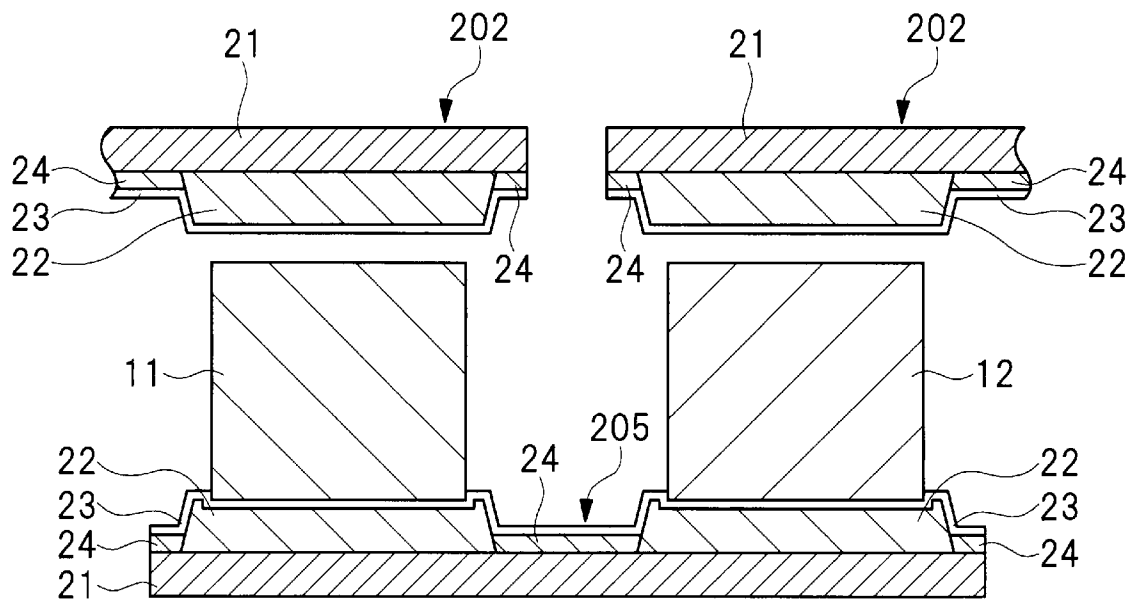
[図20]

図 20



[図21]

図 21



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078701

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L35/08(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L35/08, H01L35/32, H01L35/34, H02N11/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 10-303470 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 13 November 1998 (13.11.1998), paragraphs [0011] to [0028]; fig. 1 to 10 (Family: none)	1 2-15
X A	JP 2014-112587 A (KELK Ltd.), 19 June 2014 (19.06.2014), paragraphs [0044] to [0053]; fig. 8 to 12 & US 2014/0150463 A1 paragraphs [0059] to [0070]	1 2-15
A	JP 2015-177047 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 05 October 2015 (05.10.2015), (Family: none)	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 December 2016 (13.12.16)

Date of mailing of the international search report
27 December 2016 (27.12.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/078701

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-103580 A (Toyota Motor Corp.), 19 April 2007 (19.04.2007), (Family: none)	1-15
A	JP 2010-212339 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 September 2010 (24.09.2010), & US 2012/0018835 A1 & WO 2010/103977 A1 & CN 102439743 A	1-15
A	JP 2014-204093 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 27 October 2014 (27.10.2014), & US 2014/0305482 A1 & DE 102014206883 A	1-15
A	JP 2008-277394 A (Kyocera Corp.), 13 November 2008 (13.11.2008), (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L35/08(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i, H01L35/34(2006.01)i, H02N11/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01L35/08, H01L35/32, H01L35/34, H02N11/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 10-303470 A（アイシン精機株式会社）1998.11.13, 段落[0011]－[0028]及び図1－10（ファミリーなし）	1 2－15
X A	JP 2014-112587 A（株式会社K E L K）2014.06.19, 段落[0044]－[0053]及び図8－12 & US 2014/0150463 A1, 段落[0059]－[0070]	1 2－15
A	JP 2015-177047 A（日立化成株式会社）2015.10.05 （ファミリーなし）	1－15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

13.12.2016

国際調査報告の発送日

27.12.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

安田 雅彦

5 F

9447

電話番号 03-3581-1101 内線 3514

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-103580 A (トヨタ自動車株式会社) 2007.04.19 (ファミリーなし)	1 - 1 5
A	JP 2010-212339 A (住友化学株式会社) 2010.09.24 & US 2012/0018835 A1 & WO 2010/103977 A1 & CN 102439743 A	1 - 1 5
A	JP 2014-204093 A (日立化成株式会社) 2014.10.27 & US 2014/0305482 A1 & DE 102014206883 A	1 - 1 5
A	JP 2008-277394 A (京セラ株式会社) 2008.11.13 (ファミリーなし)	1 - 1 5