



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109314173 A

(43)申请公布日 2019.02.05

(21)申请号 201780038160.7

(22)申请日 2017.06.13

(30)优先权数据

62/353,741 2016.06.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.12.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2017/037117 2017.06.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/222862 EN 2017.12.28

(71)申请人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州圣保罗市邮政信箱

33427,3M中心55133-3427

(72)发明人 李在容 罗杰·W·巴顿

埃米莉·L·鲍恩

多纳托·G·凯瑞格

加雷思·A·休斯

拉维·帕拉尼斯瓦米

詹姆斯·F·波奇

迈克尔·W·多尔扎尔

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 牛海军

(51)Int.Cl.

H01L 35/32(2006.01)

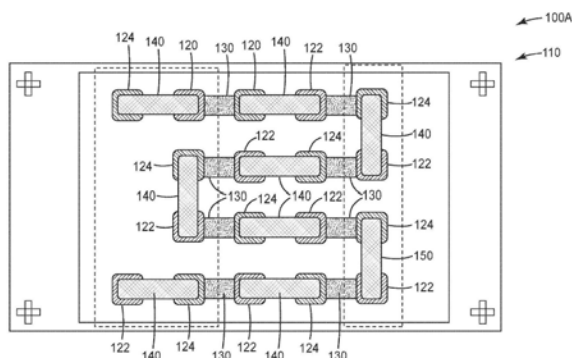
H01L 35/34(2006.01)

(54)发明名称

柔性热电模块

(57)摘要

本公开的至少一些方面涉及一种柔性热电模块。热电模块包括柔性基板、多个p型热电元件和多个n型热电元件、第一组连接器、以及第二组连接器。基板包括填充有导电材料或热电元件的多个通孔。在一些情况下,多个p型热电元件和多个n型热电元件设置在柔性基板上。



1. 一种柔性热电模块,其由包括以下步骤的方法制成:  
提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板;  
将第一图案化导电层施加至所述柔性基板的所述第一表面,其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部;  
通过从柔性基板上移除材料在所述柔性基板上产生多个通孔,其中所述通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列中的端部相对应;  
用热电材料填充所述通孔中的至少一些;  
将第二图案化导电层施加至所述柔性基板的所述第二表面,  
其中第二导电层的图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部,并且  
其中所述第二连接器阵列中的至少一些端部被定位成与所述通孔中的至少一些相对应。
2. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述热电材料包括粘结剂材料。
3. 根据权利要求2所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
加热所述热电模块以移除所述粘结剂材料。
4. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
在所述第二图案化导电层上施加导热粘合剂材料。
5. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中施加第一图案化导体层的步骤在用热电材料填充通孔中的至少一个的步骤之前。
6. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于1mm。
7. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述柔性热电模块的单位面积热阻不大于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。
8. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述热电材料包括硫属元素化物、有机聚合物、有机复合材料、以及多孔硅中的至少一种。
9. 一种柔性热电模块,其由包括以下步骤的方法制成:  
提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板;  
将第一图案化导电层施加至所述柔性基板的所述第一表面,其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部;  
通过从柔性基板上移除材料在所述柔性基板上产生多个通孔,其中所述通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列中的端部相对应;  
用导电材料填充所述通孔中的至少一些;  
将热电元件放置在所述基板的所述第二表面上,与所述通孔对齐;  
在所述热电元件的顶部上印刷第二图案化导电层,  
其中第二导电层的图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部,并且  
其中所述第二连接器阵列中的至少一些端部被定位成与所述热电元件中的至少一些相对应。
10. 根据权利要求9所述的柔性热电模块,其中所述热电元件中的至少一个包括粘结剂材料。
11. 根据权利要求10所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
加热所述热电模块以移除所述粘结剂材料。

12. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
在所述第一导电层或所述第二导电层上施加导热粘合剂材料。
13. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
在所述热电元件之间设置绝缘体。
14. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
在所述热电元件中的一个与通孔之间设置粘结部件。
15. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于1mm。
16. 根据权利要求1所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:  
邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个设置磨损保护层。

## 柔性热电模块

### 技术领域

[0001] 本公开涉及热电模块、装置、以及带。

### 背景技术

[0002] 对热电发电机已有研究,以利用温度梯度进行电能生成。传统上,热电发电机具有n型和p型材料,其根据温度梯度或通过n型和p型材料的热通量产生电势。已作出各种努力在广泛的应用中收获可再生能源的热废料。例如,如果热能从管道中耗散,那么可以直接从管道的表面收集能量。此外,所收获的能量可用于操作无线传感器,所述无线传感器能够检测连接部和沿管道的各种位置上的渗漏。

### 发明内容

[0003] 本公开的至少一些方面涉及一种柔性热电模块,其通过包括以下步骤的方法制成:提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板;将第一图案化导电层施加至柔性基板的第一表面,其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部;通过从柔性基板上移除材料在柔性基板上产生多个通孔,其中通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列的端部相对应;用热电材料填充通孔中的至少一些;将第二图案化导电层施加至柔性基板的第二表面,其中第二导电层的图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部,并且其中第二连接器阵列的端部中的至少一些被定位成与通孔中的至少一些相对应。

[0004] 本公开的至少一些方面涉及一种柔性热电模块,其通过包括以下步骤的方法制成:提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板;将第一图案化导电层施加至柔性基板的第一表面,其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部;通过从柔性基板上移除材料在柔性基板上产生多个通孔,其中通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列的端部相对应;用导电材料填充通孔中的至少一些;将热电元件放置在基板的第二表面上,与通孔对齐;将第二图案化导电层印刷在热电元件的顶部,其中第二导电层的图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部,并且其中第二连接器阵列的端部中的至少一些被定位成与热电元件中的至少一些相对应。

### 附图说明

[0005] 附图并入本说明书中且构成本说明书的一部分,并且附图与描述一起解释本发明的优点和原理。在附图中,

[0006] 图1A为热电模块的一个示例性示意性实施方案的透视图;

[0007] 图1B为图1A所示的热电模块的顶视图;并且图1C为图1A所示的热电模块的横截面视图;

[0008] 图1D为热电模块的另一个示例性实施方案的横截面视图;

[0009] 图1E为热电模块的另一个示例性实施方案的横截面视图;

- [0010] 图2A为热电模块的一个示例性实施方案的横截面视图；
- [0011] 图2B为热电模块的另一个示例性实施方案的横截面视图；
- [0012] 图2C为热电模块的另一个示例性实施方案的横截面视图；
- [0013] 图3A-3E示出热电带的一个实施方案以及它可如何使用；以及
- [0014] 图4A-4D示出制备热电模块的示例性工艺的流程图中。
- [0015] 在附图中，相似的附图标号指示相似的元件。虽然可能未按比例绘制的以上附图示出了本公开的各种实施方案，但还可以设想其它实施方案，如在具体实施方式中所指出。在所有情况下，本公开以示例性实施方案的表示的方式而非通过表述限制来描述当前所公开的公开内容。应当理解，本领域的技术人员可想出许多其它修改和实施方案，这些修改和实施方案落在本公开的范围和实质内。

### 具体实施方式

[0016] 除非另外指明，否则本说明书和权利要求书中所使用的表达特征尺寸、量和物理特性的所有数在所有情况下均应理解成由术语“约”修饰。因此，除非有相反的说明，否则在上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均为近似值，这些近似值可根据本领域的技术人员利用本文所公开的教导内容来寻求获得的期望特性而变化。由端点表述的数值范围的使用包括该范围内的所有数字（例如，1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5）以及该范围内的任何范围。

[0017] 除非内容另外明确指明，否则如本说明书和所附权利要求书中所使用的，单数形式“一个/种”和“所述”涵盖了具有多个指代物的实施方案。除非内容另外明确指明，否则如本说明书和所附权利要求书中使用的，术语“或”通常以其包括“和/或”的意义采用。

[0018] 为了便于描述，本文中使用的空间相关的术语（包括但不限于“下”、“上”、“在……下方”、“在……下面”、“在……上面”和“在……顶部”）用于描述（多个）元件相对于另一元件的空间关系。除了附图中描绘和本文所述的特定取向外，此类空间相关的术语涵盖装置在使用或操作时的不同取向。例如，如果附图中所描绘的对象翻转或倒转，则先前描述的在其它元件下面或下方的部分此时将在那些其它元件上面。

[0019] 如本文所用，例如当元件、组件或层描述为在另一元件、组件或层“上”、“连接到”、“耦合到”或“接触”另一元件、组件或层时，其可能是直接在后者之上、直接连接到后者、直接耦合到后者或直接接触后者，或例如居间的元件、组件或层可能在特定元件、组件或层之上，或连接到、耦合到或接触特定元件、组件或层。当元件、部件或层例如被称为“直接在另一元件上”、“直接连接到”另一元件、“直接耦合到”另一元件或“直接与另一元件接触”时，例如不存在中介元件、部件或层。

[0020] 热电装置，也称为热电模块，可用作可穿戴装置和无线传感器的功率源，以及用于温度控制应用的冷却源。热电模块将温差转换为电功率并且通常包括电连接以产生电功率的多个n型和p型热电元件。例如，热电模块可利用体热生成用于可穿戴电子器件诸如健康护理监测手表的功率。此外，热电模块可用作贴片型传感器的功率源，所述贴片型传感器附接在动物或人身体上以监测健康信号，例如心电图（ECG）监测。热电装置和模块可用于电功率生成或冷却应用。本公开的一些方面涉及柔性热电模块。在一些实施方案中，热电模块薄，例如具有不超过1mm的厚度。在一些情况下，热电模块的热阻与热源的热阻相匹配，以使

实现最佳电功率转换。在一些实施方案中,柔性热电模块的单位面积热阻为约 $0.5\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ ,其接近通常与液体换热器相关联的单位面积热阻的值。在一些实施方案中,柔性热电模块的单位面积热阻小于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。由于柔性热电模块可匹配液体换热器的(相对低的)单位面积热阻,因此柔性热电模块即使利用这些相对高通量的热源也可有效地产生电功率。

[0021] 本公开的一些方面涉及热电带,其中每个带具有多个热电模块。在一些情况下,热电带包括并联连接的多个热电模块。在一些情况下,热电带的区段可与带分开并且用作功率源。在一些情况下,热电带包括可用于输出所产生的功率的两条导线。

[0022] 图1A为热电模块100A的一个示例性示意性实施方案的透视图;图1B为热电模块100A的顶视图;并且图1C为热电模块100A的横截面视图。在一些情况下,热电模块100A是柔性的。热电模块100A包括基板110、多个热电元件120、第一组连接器130、以及第二组连接器140。在一些实施方案中,基板110是柔性的。在图1A所示的实施方案中,基板110包括多个通孔115。在一些情况下,用导电材料117填充通孔中的至少一些。柔性基板110具有第一基板表面111和与第一基板表面111相背对的第二基板表面112。多个热电元件120包括多个p型热电元件122和多个n型热电元件124。

[0023] 在一些实施方案中,多个热电元件120设置在柔性基板的第一表面111上。在一些实施方案中,多个p型和n型热电元件(122,124)中的至少一部分电连接至多个通孔,其中p型热电元件122与n型热电元件124相邻。在一些情况下,第一组连接器130(也称为电极)设置在基板110的第二表面112上,其中第一组连接器中的每一个电连接至第一对相邻通孔115。在一些情况下,第二组连接器140设置在多个p型和n型热电元件(122,124)上,其中第二组连接器中的每一个电连接至一对相邻的p型和n型热电元件。在一些实施方案中,第二组连接器140印刷在热电元件120上。当热电模块100正在使用时,热电材料中电流的流动和此示例性热电模块中热的流动大致横向于或垂直于基板110。在一些实施方案中,大部分热通过多个通孔115传播。

[0024] 在一些实施方案中,热电模块100与预定义的热源(未示出)一起使用,并且热电模块具有与预定义的热源的热阻的绝对差不超过10%的热阻。在一些实施方案中,热电模块具有与预定义的热源的热阻的绝对差不超过20%的热阻。在一些实施方案中,热电模块100被设计成具有等于传递热的其余无源部件的热阻的匹配热阻。热阻可通过例如热电元件的堆积密度、热电元件的尺寸来改变。

[0025] 在一些实施方案中,基板110可以是柔性基板。在一些具体实施中,基板110可使用聚合物材料,诸如,例如聚酰亚胺,包括聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚芳酰胺、液晶聚合物(LCP)、聚烯烃、基于含氟聚合物的膜、硅氧烷、纤维素等。基板110的厚度可在20微米与200微米之间的范围内。在一些情况下,基板110的厚度可小于100微米。在一些实施方案中,基板110可包括多个通孔115。通孔115通常是穿过基板的开口。在一些情况下,多个通孔115以大致相等的间距设置在基板中。通孔115的宽度可在 $0.05\text{mm}$ 至 $5\text{mm}$ 的范围内,或在 $0.5\text{mm}$ 至 $2\text{mm}$ 的范围内,或在 $0.1$ 至 $0.5\text{mm}$ 的范围内变化。相邻通孔之间的间距可在 $100\mu\text{m}$ 至 $10\text{mm}$ 的范围内,或在 $1\text{mm}$ 至 $5\text{mm}$ 的范围内变化。通孔可以各种技术形成,例如,诸如激光钻孔、冲切、离子铣削、或化学蚀刻等。在基板中形成和构造通孔或腔体的更多技术在美国公布No.2013/0294471中提供,该公布全文以引用方式并入。

[0026] 在一些情况下,通孔115的轴线大致垂直于基板110的主平面。在一些情况下,通孔

115的轴线可与基板的主平面成介于 $25^{\circ}$ 至 $90^{\circ}$ 之间的角度。在一个实施方案中,通孔115的轴线与基板的主平面成在 $25^{\circ}$ 至 $40^{\circ}$ 范围内的角度。在一些实施方案中,通孔115可用导电材料117填充,例如金属、金属复合材料、碳纳米管复合材料、多层石墨烯等。在一些实施方案中,通孔115可用铜或另一种金属部分填充并且用热电材料部分填充。在一些实施方案中,导电材料117包括不少于50%的铜。

[0027] 热电元件120可包括各种热电材料。在一个实施方案中,热电材料为硫属元素化合物,诸如 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 、 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 或其合金。在另一个实施方案中,热电材料为有机聚合物诸如PEDOT(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩))或有机复合材料诸如PEDOT:PSS(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)聚苯乙烯磺酸酯)。在另一个实施方案中,热电材料为硫属元素化合物超晶格,其在硅晶片上形成且被切成管芯,之后组装到基板110上。在另一个实施方案中,热电材料是多孔硅的掺杂形式,其被切成管芯,之后组装到基板110上。

[0028] 当使用有机聚合物作为热电材料时,当与硫属元素化合物热电材料相比时,所需的加工温度可降低,并且广泛多种较不昂贵的柔性基板材料变得适用,诸如聚乙烯、聚丙烯和纤维素。在一些情况下,通过例如以硅晶片上的超晶格的形式单独加工硫属元素化合物材料,相对于常规热电材料,可以提高能量转化效率(ZT值)。

[0029] 在一些实施方案中,热电元件120可由印刷或直接分配在基板上的热电材料形成。在一些情况下,热电元件120可以印刷或直接分配在基板110的通孔115上。在一些具体实施中,热电元件是通过糊料形式的热电材料的印刷形成的。在印刷热电材料之后,对模块进行热处理,以使糊料的粘结剂将被热解,并且热电粒子烧结成固体主体。该实施方案允许在模块中具有非常薄的热电材料,厚度在0.01至0.10mm的范围内。

[0030] 热电元件120可以多种方式制造,包括例如薄膜加工、纳米材料加工、微电子机械加工、或流延法。在一个示例中,起始基板可以是直径在100mm至305mm(4"至12")范围内且厚度在0.1与1.0mm之间的范围内的硅晶片。在一些实施方案中,可通过例如溅射、化学气相沉积、或分子束外延(MBE)将热电材料沉积到起始基板上。在一个实施方案中,可通过MBE将热电元件120形成为硫属元素化合物超晶格。用于热电应用的这些超晶格结构的示例包括 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 超晶格和 $\text{PbTe}/\text{PbS}$ 超晶格。通过适当的掺杂,可以产生n和p型热电超晶格。沉积之后,可将硅晶片切成热电元件120以用于安装到基板110上。热电元件120的宽度可在0.05至5mm的范围内,优选在0.1至1.0mm的范围内。

[0031] 在一些实施方案中,硅晶片用作用于形成硅纳米丝、纳米孔、或其他纳米结构诸如多孔硅的基板。硅纳米结构可以继而被化学改性,例如通过形成镁、铅、或铋硅化物相。通过适当的掺杂,可以产生n型和p型热电纳米结构。在纳米结构形成之后,可将硅晶片切成热电元件120以用于安装到聚合物基板上。在一些实施方案中,可在粘结至基板110之前将热电材料作为转移层从硅基板上移除,在这种情况下,要粘结的热电元件层的厚度可在0.01至0.2mm的范围内。

[0032] 在另一个实施方案中,热电元件可由流延工艺形成。在流延法中,将呈糊料形式的无机前体材料浇铸或丝网印刷到光滑的耐火固定器上,诸如氧化铝、氮化铝、氧化锆、碳化硅、钼。然后将带在高温下烧结以形成期望的热电化合物,其厚度在0.1至5.0mm的范围内。在烧结之后,可将带切成热电元件120以用于以管芯形式安装到基板110上。

[0033] 在一些实施方案中,第一组连接器可由金属形成,例如铜、银、银、金、铝、镍、钛、钼

等、或它们的组合。在一个实施方案中，第一组连接器由铜形成。例如，可通过溅射、通过电沉积、或通过铜片的层压来形成连接器。在一些具体实施中，铜图案可使用干膜抗蚀剂，接着进行蚀刻来以光刻的方式限定。第一组连接器130的厚度可在1微米到100微米的范围内。在一个实施方案中，具有铜连接器130的聚酰亚胺基板110可使用柔性印刷电路技术。柔性电路技术上的细节提供于美国专利No.6,611,046和7,012,017，将这两篇专利文献以引用方式全文并入。

[0034] 设置在热电元件120的顶部上的是一组第二连接器140。连接器140可以，例如，由沉积或印刷的金属图案形成。金属可以是例如铜、银、金、铝、镍、钛、钼、或它们的组合。在一些实施方案中，使用金属复合油墨或糊料通过丝网印刷形成金属图案。在其他实施方案中，可通过柔性版印刷或照相凹版印刷形成金属图案。在一些实施方案中，可通过油墨印刷形成金属图案。在一些其他实施方案中，可通过溅射或化学气相沉积 (CVD)，接着进行光刻图案化和蚀刻来沉积金属图案。在一些实施方案中，连接器140可具有在1微米至100微米范围内的厚度。在一些具体实施中，热电模块100A的厚度不大于1mm。在一些具体实施中，热电模块100A的厚度不大于0.3mm。在一些情况下，热电模块100A的厚度在50微米与500微米之间的范围内。

[0035] 在一些实施方案中，两组连接器 (130, 140) 中的一部分中的至少每一个在两个相邻的热电元件—一个p型热电元件和一个n型热电元件之间建立电连接。在一个实施方案中，连接器130电连接第一对热电元件并且连接器140电连接第二对热电元件，其中第一对热电元件和第二对热电元件具有一个共同的热电元件。在一些情况下，两个相邻热电元件120之间的间距可部分取决于连接器 (130, 140) 放置精度。在一个示例性实施方案中，连接器放置精度为10微米，并且两个相邻热电元件120之间的间距为10微米。

[0036] 在一些实施方案中，热电模块110A包括粘结部件150。在图1C所示的实施方案中，粘结部件设置在热电元件120与填充有导电材料的通孔115之间。在一些实施方案中，粘结部件150可包括粘结材料，所述粘结材料包括例如焊接材料、导电粘合剂等。在一个实施方案中，粘结材料可以是含有铅、锡、铋、银、铜或铟的各种混合物的焊接材料。在另一个实施方案中，粘结材料可以是各向异性的导电粘合剂，例如3M粘合剂7379。

[0037] 在一些实施方案中，粘结部件150的宽度大于通孔115的宽度。在一些实施方案中，热电元件120的宽度大于通孔115的宽度。在一个实施方案中，热电元件与通孔之间的宽度差不小于热电元件的厚度。例如，如果热电元件的厚度为80微米，那么热电元件与通孔之间的宽度差为至少80微米。在一个实施方案中，热电元件的宽度基本上等于通孔的宽度。

[0038] 在一些实施方案中，设置在热电元件120之间的空间中的是绝缘体160。在一些情况下，绝缘体160可在最终的金属化步骤期间保护热电元件120的侧面。在一些情况下，绝缘体160填充热电元件之间的空间并且不与热电元件120的顶部接触。在一些其他情况下，绝缘体160覆盖热电元件120的顶部的一部分。在一个实施方案中，绝缘体160是低温可熔的无机材料，其可以通过丝网印刷或按需滴落 (drop-on-demand) (喷墨) 印刷以糊料或油墨的形式施加。一个实例将是由硼或钠掺杂的硅酸盐或玻璃料材料制成的糊料。印刷之后，可将玻璃料原位熔融以围绕热电元件形成密封。在一些实施方案中，绝缘体160是可通过丝网印刷工艺、按需滴落印刷工艺、或通过柔性版印刷或照相凹版印刷来施加的有机材料。可印刷的有机绝缘体材料的示例包括丙烯酸类、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、聚芳酰



胺、聚酰亚胺、硅氧烷和纤维素材料。在另一个实施方案中,绝缘体为光可成像的有机介电材料,诸如倍半硅氧烷、苯并环丁烷、聚酰亚胺、聚甲基丙烯酸甲酯、或聚苯并噁唑。在另一个实施方案中,绝缘体160使用诸如例如甲基-烷基或甲基-烷氧基硅氧烷化合物之类的前体形成旋涂玻璃。沉积之后,可使用光致抗蚀剂和蚀刻技术对旋涂玻璃进行图案化。

[0039] 在一些具体实施中,可以使用“按需滴落”喷嘴的阵列将低粘度介电液体溶液的绝缘体160在热电模块110A上的几个位点处直接施加至基板。液体将流动并通过毛细管压力分布在相邻热电元件之间的空间内。当液体绝缘体160在热电元件之间的微通道中流动时,液体绝缘体160被限制在由热电元件的上边缘限定的水平之下,由此使得液体绝缘体160不流入或覆盖热电元件120的顶面。在一些情况下,液体绝缘体160可以是溶解于载体溶剂中的聚合物材料或可固化单体。在一些情况下,液体绝缘体160从每个分配位点行进一定距离,所述距离由流变性、表面能量和通道几何形状决定。在一些情况下,液体绝缘体160分配在基板110中的周期性位点处,以确保连续覆盖热电元件120之间的间距。

[0040] 图1D为热电模块100D的另一个示例性实施方案的横截面视图。热电模块100D包括基板110、多个热电元件120、第一组连接器130、以及第二组连接器140。具有相同标记的部件可具有与图1A中的对应部件相同或类似的构型、生产工艺、材料、组成、功能和/或关系。在一些实施方案中,基板110是柔性的。在一些实施方案中,基板110包括多个通孔115。柔性基板110具有第一基板表面111和与第一基板表面111相背对的第二基板表面112。多个热电元件120包括多个p型热电元件122和多个n型热电元件124。

[0041] 在图1D所示的实施方案中,热电元件120设置在通孔115内。在一些情况下,热电元件包括热电材料。在一个实施方案中,热电材料是V-VI硫属元素化合物,诸如 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (n型) 或 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (p型)。V-VI硫属元素化合物有时通过合金化的混合物进行改进,诸如 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  (n型) 或 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  (p型)。在另一个实施方案中,热电材料由IV-VI硫属元素化合物材料诸如 $\text{PbTe}$  或 $\text{SnTe}$  或 $\text{SnSe}$  形成。IV-VI硫属元素化合物有时可以通过掺杂进行改进,诸如 $\text{Pb}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}$  或 $\text{NaPb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ 。在另一个实施方案中,热电材料由硅化物形成,诸如 $\text{Mg}_2\text{Si}$ , 包括掺杂型式,诸如 $\text{Mg}_2\text{Si}_x\text{Bi}_{10-x}$  和 $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$ 。在另选实施方案中,热电材料由包合物形成,诸如 $\text{Ba}_2\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ 。在另一个实施方案中,热电材料由方钴矿化合物形成,诸如 $\text{Ba}_x\text{La}_{1-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  或 $\text{Ba}_x\text{In}_{1-x}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ 。在另选实施方案中,热电材料可由过渡金属氧化物化合物形成,诸如 $\text{CaMnO}_3$ 、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  或 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 。

[0042] 在一些具体实施中,以上列出的无机材料通常通过粉末工艺合成。在粉末工艺中,根据指定比率将组成材料以粉末形式混合在一起,然后将粉末挤压在一起并在高温下烧结,直到粉末反应形成期望化合物。烧结后,粉末可以被研磨并与粘结剂或溶剂混合以形成浆液、油墨、或糊料。在一些具体实施中,可通过丝网沉积工艺或通过刮刀工艺将呈糊料形式的热电元件120添加到基板110中的通孔115中。在一些具体实施中,热电元件120也可通过“按需滴落”喷墨工艺放置在通孔115中。在一些具体实施中,热电元件120也可通过干粉喷射或气溶胶工艺添加到通孔115中。在一些具体实施中,热电元件120也可通过柔性版印刷或照相凹版印刷添加到通孔115中。

[0043] 在粉末合成工艺的另选实施方案中,可形成正确化学计量的热电粒子并通过反应性沉淀从溶剂混合物中直接回收。在另一个另选实施方案中,热电材料可在溶剂内反应,然后在溶剂中保持为胶态悬浮液,以直接用作纳米粒子油墨。

[0044] 在一些情况下,在将热电材料印刷到通孔115中之后,对基板110进行热处理,以使粘结剂被热解,并且热电材料被烧结成具有类体热导率和电导率的固体主体。

[0045] 在一个实施方案中,基板110中的通孔115可填充有碳基有机材料,诸如噻吩PEDOT。在另选实施方案中,热电元件120可由诸如PEDOT:PSS或PEDOT:ToS的复合材料形成。在另选实施方案中,热电元件120可由聚苯胺(PANI)形成。在另选实施方案中,热电元件120可由聚对苯撑乙烯(PPV)形成。在另选实施方案中,热电元件120可通过介于无机物与有机物之间的复合材料形成。在另选实施方案中,热电元件120可在导电有机粘结剂与纳米长丝(诸如,例如,碳纳米线、碲纳米线、或银纳米线)之间形成。在一些具体实施中,用有机热电材料形成的热电元件可通过丝网工艺、或通过喷墨工艺、或通过柔性版印刷或照相凹版印刷沉积在通孔115内。

[0046] 图1E为热电模块100E的另一个示例性实施方案的横截面视图。热电模块100E包括第一基板110、第二基板114、多个热电元件120、第一组连接器130、以及第二组连接器140。具有相同标记的部件可具有与图1A-1C中的对应部件相同或类似的构型、生产工艺、材料、组成、功能和/或关系。在一些实施方案中,基板(110,114)中的一个或两个是柔性的。在一些实施方案中,基板(110,114)中的两个均包括多个通孔115。在一些情况下,导电材料117设置在通孔115中。多个热电元件120包括多个p型热电元件122和多个n型热电元件124。

[0047] 在一些情况下,热电元件120通过粘结部件150粘结在第一或底部基板110中填充有导电材料117的通孔115中的每一个的顶部上。第二基板114则定位在第一基板110的顶部上并且通过粘结部件150粘结,由此使得第二基板114中填充有导电材料117的通孔115中的每一个与热电元件120中的一个电接触。

[0048] 在所示的实施方案中,连接器(130,140)被布置在第一和第二基板(110,114)上,由此使得连续电流可从一个热电元件流动到另一个热电元件。在一些实施方案中,当流动通过热电元件时,n型和p型管芯内电流的流动处于相反方向,例如,电流在n型热电元件中从底部向顶部流动并且在p型热电元件中从顶部向底部流动。热电材料中电流的流动和此示例性热电模块中热的流动大致横向于或垂直于两个基板(110,114)的平面。在一些实施方案中,绝缘体160是低温可熔的无机材料,其可以通过丝网印刷或按需滴落(喷墨)印刷以糊料或油墨的形式施加。在一些实施方案中,绝缘体160为气体形式的绝缘材料,例如空气。

[0049] 图2A为热电模块200A的一个示例性实施方案的横截面视图。热电模块200包括具有多个通孔115的第一基板110、设置在通孔115中的多个热电元件120、第一组连接器130、第二组连接器140、任选的磨损保护层210、用于磨损保护层210的任选的剥离衬垫220、任选的粘合剂层230、以及用于粘合剂层230的任选的剥离衬垫240。具有相同标记的部件可具有与图1A-1E中的对应部件相同或类似的构型、生产工艺、材料、组成、功能和/或关系。在所示的实施方案中,磨损保护层210邻近第一组连接器130设置并且剥离衬垫邻近磨损保护层设置。在一些情况下,粘合剂层230邻近第一和第二组连接器140中的一个设置并且剥离衬垫240邻近粘合剂层230设置。在一些实施方案中,磨损保护层和/或粘合剂层被选择具有提供机械稳健性的导热特性,例如,与粘合剂材料混合的碳纳米管复合材料或石墨烯薄膜。

[0050] 图2B为热电模块200B的一个示例性实施方案的横截面视图。热电模块200B包括具有第一组通孔115的第一基板110、设置在第一组通孔115中的第一组热电元件120、具有第二组通孔255的第二基板250、设置在第二组通孔255中的第二组热电元件260、夹置在第一

基板与第二基板之间的多个导电粘结部件270、第一组连接器130、以及第二组连接器140。具有相同标记的部件可具有与图1A-1E中的对应部件相同或类似的构型、生产工艺、材料、组成、功能和/或关系。在一些具体实施中，第一基板110和第二基板250中的至少一个是柔性的。在一些情况下，每个导电粘结部件270与第一组通孔115中的第一通孔和第二组通孔255中的第二通孔对齐。

[0051] 在一些实施方案中，第一组连接器130设置在第一基板110的远离粘结部件270的表面上并且第一组连接器130中的每一个电连接至第一组通孔115的第一对相邻通孔116。在一些情况下，第二组连接器140设置在第二柔性基板的远离粘结部件270的表面上并且第二组连接器中的每一个电连接至第二组通孔255的第二对相邻通孔256。在所示的实施方案中，第一对相邻通孔116和第二对相邻通孔256具有一个对齐的通孔和一个未对齐的通孔。如图所示，电流可在大致垂直于基板(110,250)的方向281、282上流动。

[0052] 在一些实施方案中，p型热电元件122和n型热电元件124中不同的元件设置在第一组通孔115的两个相邻通孔中。在此类实施方案中，p型热电元件262和n型热电元件264中不同的元件设置在第二组通孔255的两个相邻通孔中。另外，第一柔性基板110中的通孔115与第二柔性基板250中的通孔255大致对齐，具有相同类型的热电元件。

[0053] 在一些实施方案中，绝缘材料280设置在相邻粘结部件270之间。在一些实施方案中，粘结部件270可使用导电粘合剂材料，例如，各向异性导电膜、导电粘合剂转移带等。绝缘材料280可以是例如聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚氨酯、硅氧烷等。

[0054] 图2C为热电模块200C的一个示例性实施方案的横截面视图。热电模块200C包括具有第一组通孔115的第一基板110、设置在第一组通孔115中的第一组热电元件120、具有第二组通孔255的第二基板250、设置在第二组通孔255中的第二组热电元件260、夹置在第一基板与第二基板之间的多个导电粘结部件270、第一组连接器130、以及第二组连接器140。具有相同标记的部件可具有与图1A-1E中的对应部件相同或类似的构型、生产工艺、材料、组成、功能和/或关系。在一些具体实施中，第一基板110和第二基板250中的至少一个是柔性的。在一些情况下，每个导电粘结部件270与第一组通孔115中的第一通孔和第二组通孔255中的第二通孔对齐。

[0055] 在一些实施方案中，第一组热电元件120是第一类型的热电元件，例如，p型或n型热电元件。在此类实施方案中，第二组热电元件260是不同于第一类型的热电元件的第二类型的热电元件。例如，第一类型的热电元件为p型并且第二类型的热电元件为n型，或反之亦然。在所示的实施方案中，第一类型的热电元件和第一导电材料117设置在第一组通孔115的两个相邻通孔中。第二类型的热电元件和第二导电材料257设置在第二组通孔255的两个相邻通孔中。在此类实施方案中，第一基板110中具有第一类型的热电元件的通孔与第二基板250中具有第二导电材料257的通孔大致对齐。具有第一导电材料117的通孔与第二基板250中具有第二类型的热电元件的通孔大致对齐。在一些情况下，第一导电材料117与第二导电材料257相同。在一些情况下，第一导电材料117不同于第二导电材料257。

[0056] 在一些实施方案中，热电模块可以带的形式提供。在一些情况下，带呈卷的形式。图3A-3E示出热电带300的一个实施方案以及它可如何使用。图3B是热电带300的分解图。在一些实施方案中，热电带300包括柔性基板305、多个热电模块310、以及沿热电带纵向平行延伸的两个导电总线(321,322)。热电模块310可使用本文所述的热电模块的任何构型。在

一些情况下,柔性基板305包括多个通孔。在一些实施方案中,多个热电模块310并联连接。对于给定的温度梯度,热电模块310生成一定量的电流和电压。给定所包括的n型和p型热电元件的相同密度,尺寸较大的模块提供较高的输出电流和电压。此外,较高密度的热电元件产生较高的输出电压。

[0057] 在一些情况下,热电带300包括设置在柔性基板305的第一表面上的导热粘合剂层330,如图3B所示。在一些情况下,热电带300包括任选的保护膜335。在一些实施方案中,绝热材料条341沿热电带300纵向设置。在一些情况下,两个绝热材料条341、342沿热电带300纵向设置,两个绝热材料条中的每一个设置在热电带300的边缘处。在一些实施方案中,绝热材料将彼此重叠,从而防止热损失通过带之间的间距渗漏,例如当包裹在散热管上时。

[0058] 如图3C所示,在一些情况下,热电带301的区段可以例如在热电模块313内分开,由此使得热电带的区段包括热电模块311和312。热电带301的区段可通过在总线(321,322)处输出功率而用作功率源,如图3D所示。在一些实施方案中,热电带300包括多个弱线350,其中每个弱线设置在一系列柔性热电模块310的相邻的两个柔性热电模块之间。在此类实施方案中,弱线350允许分开热电带的区段。在一些情况下,可基于功率需求设计热电带的区段301。

[0059] 图3E示出热电带的区段301包裹在诸如蒸汽管的热源上的示例性使用。在一些情况下,绝热条360设置在热电模块310之间。在一些情况下,绝热条360由图3A所示的热电带300的绝热条341、342形成。

[0060] 图4A-4D示出制备热电模块的示例性工艺的流程图。一些步骤是任选的。一些步骤的顺序可以改变。图4A示出制造热电模块的组装线的一个示例性过程的流程图。该过程可产生如图1D所示的热电模块。在此类具体实施中,热电模块由于具有较少的层可以是薄的,由此使得模块可具有更高的柔韧性并且能够有效地将热功率转换为电功率。热电模块的每个部件可使用本文所述的对应部件的任何构型和实施方案。首先,提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板(步骤410A)。接着,将第一图案化导电层施加至柔性基板的第一表面(步骤420A),其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部。在一些情况下,第一导电层可使用柔性印刷电路技术形成。在一些情况下,第一导电层可通过溅射、电沉积、或通过导电片材的层压而形成。在一些具体实施中,第一导电层的图案可使用干膜抗蚀剂,随后进行蚀刻来以光刻的方式限定。在一些其他具体实施中,第一导电层的图案可使用金属复合油墨或糊料通过丝网印刷形成。在一些情况下,第一导电层的图案可通过柔性版印刷或照相凹版印刷形成。在一些情况下,第一导电层的图案可通过油墨印刷形成。

[0061] 在一些情况下,组装线在柔性基板中产生多个通孔(步骤430A),例如,通过从柔性基板中移除材料。在一些实施方案中,通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列的端部相对应。用于形成通孔的方法包括激光钻孔、冲切、离子铣削、化学蚀刻等。如果通过铜片的层压形成第一导电层,那么在蚀刻步骤期间,另外从通孔的底部移除层压粘合剂。此外,用电热材料填充通孔中的至少一些(步骤440A)。在一些具体实施中,可通过丝网沉积工艺或通过刮刀工艺将呈糊料形式的电热材料添加到通孔中。在一些具体实施中,通过粉末工艺合成电热材料。在粉末工艺中,根据指定比率将组成材料以粉末形式混合在一起,然后将粉末挤压在一起并在高温下烧结,直到粉末反应形成期望化合物。烧结后,粉末可以被研磨

并与粘结剂或溶剂混合以形成浆液、油墨、或糊料。在一些具体实施中,热电材料也可通过“按需滴落”喷墨工艺放置在通孔中。在一些具体实施中,热电材料也可通过干粉喷射或气溶胶工艺添加到通孔中。在一些具体实施中,热电材料也可通过柔性版印刷或照相凹版印刷添加到通孔中。

[0062] 在一些具体实施中,热电材料包括粘结剂材料。任选地,加热热电模块以移除粘结剂材料(步骤450A)。在一些实施方案中,粘结剂材料可以是例如羧甲基纤维素、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等。在一些情况下,如果添加到通孔中的热电材料为油墨或糊料的形式,那么可热处理填充有热电材料的基板,以使糊料中的粘结剂和溶剂被蒸发或热解,由此使得热电材料被烧结成具有类体热导率和电导率的固体主体。有机粘结剂的热解可发生在120℃与300℃之间的温度范围上。热电材料的烧结可发生在200℃与500℃之间的温度范围上。对于一些具体实施,优选在氮气或合成气体的气氛中热处理热电材料,以避免热电材料的氧化。

[0063] 接着,将第二图案化导电层施加至柔性基板的第二表面(步骤460A),其中第二导电层的图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部。在一些实施方案中,第二连接器阵列的至少一些端部被定位成与通孔中的至少一些相对应。第二导电层及其图案可使用形成第一导电层及其图案的方法形成。

[0064] 在一些具体实施中,组装线在第二图案化导电层上施加导热粘合剂材料(步骤470A)。在一些情况下,任选具有剥离衬垫的粘合剂层可以涂覆或层压在热电模块的表面上。在一些实施方案中,优选提供具有导热特性的粘合剂层。这可利用本领域已知的技术实现,诸如将金、银、或碳粒子、长丝、或薄片分散在粘合剂的基质内。导热粘合剂层的厚度优选地在10微米与100微米之间的范围内。可通过水基或溶剂基的涂覆方法或通过热熔融挤出方法将粘合剂层直接涂覆到热电模块上。在另一个实施方案中,导热粘合剂层作为单独的带制品制备,其可连同剥离衬垫一起层压在热电模块的顶部上。

[0065] 图4B示出制造热电模块的组装线的另一个示例性过程的流程图。该过程可产生如图1E所示的热电模块。热电模块的每个部件可使用本文所述的对应部件的任何构型和实施方案。每个步骤均可使用图4A所述的对应步骤的任何实施方案。首先,提供两个柔性基板,基板1和基板2,两者均具有第一表面和第二表面(步骤410B)。将第一图案化导电层施加至基板1的第一表面,图案形成第一连接器阵列(步骤420B)。将第二图案化导电层施加至基板2的第一表面,图案形成第二连接器阵列(步骤430B)。在两个基板中产生多个通孔,一些通孔被定位成与对应的连接器阵列的端部相对应(步骤440B)。用导电材料填充两个基板的通孔(步骤450B)。在一些情况下,导电材料可为溶液、油墨、糊料或固体的形式。在一些情况下,通过任何可行的方法,例如,通过印刷、通过真空沉积、通过丝网印刷等将导电材料填充在通孔中。

[0066] 任选地,将导电粘结或粘合剂材料施加至一个或两个基板的第二表面(步骤455B)。将热电元件放置在基板2的第二表面上,与基板2中的通孔对齐(步骤460B)。任选地,用绝缘体填充热电元件之间的空间(步骤465B)。通过使第二表面面向彼此来对齐和附接两个基板,以使基板中的通孔对齐(步骤470B)。在此类具体实施中,导电层处于组件的外表面上,并且热电元件处于两个基板之间。任选地,加热组件以便增强热电元件与两个基板的连接并完成层压(步骤475B)。

[0067] 图4C示出制造热电模块的组装线的另一个示例性过程的流程图。该过程可产生如图1A-1C所示的热电模块。热电模块的每个部件可使用本文所述的对应部件的任何构型和实施方案。每个步骤均可使用图4A所述的对应步骤的任何实施方案。首先,提供具有第一和第二表面的柔性基板(步骤410C)。将第一图案化导电层施加至基板1的第一表面,图案形成第一连接器阵列(步骤420C)。在两个基板中产生多个通孔,一些通孔被定位成与对应的连接器阵列的端部相对应(步骤430C)。用导电材料填充两个基板的通孔(步骤440C)。在一些情况下,导电材料可为溶液、油墨、糊料或固体的形式。在一些情况下,通过任何可行的方法,例如,通过印刷、通过真空沉积、通过丝网印刷等将导电材料填充在通孔中。

[0068] 任选地,将导电粘结或粘合剂材料施加至基板的第二表面(步骤445C)。将热电元件放置在基板的第二表面上,与基板中的通孔对齐(步骤450C)。任选地,用绝缘体填充热电元件之间的空间(步骤455C)。将第二图案化导电层施加至热电元件的一般表面,图案形成第二连接器阵列(步骤460C)。任选地,加热组件以便增强热电元件与两个基板的连接并完成层压(步骤465C)。

[0069] 图4D示出制造热电模块的组装线的另一个示例性过程的流程图。该过程可产生如图2C所示的热电模块。热电模块的每个部件可使用本文所述的对应部件的任何构型和实施方案。每个步骤均可使用图4A所述的对应步骤的任何实施方案。首先,提供两个柔性基板,基板1和基板2,两者均具有第一表面和第二表面(步骤410D)。将第一图案化导电层施加至基板1的第一表面,图案形成第一连接器阵列(步骤420D)。将第二图案化导电层施加至基板2的第一表面,图案形成第二连接器阵列(步骤430D)。在两个基板中产生多个通孔,一些通孔被定位成与对应的连接器阵列的端部相对应(步骤440D)。

[0070] 用不同类型的热电材料填充两个基板的一些通孔(步骤450D)。在一些情况下,每个其他通孔填充有热电材料。用导电材料填充两个基板的其余通孔(步骤460D)。例如,基板1的通孔中的一半填充有p型热电材料,并且基板1的其余通孔填充有导电材料;并且基板2的通孔中的一半填充有n型热电材料,并且基板2的其余通孔填充有导电材料。在一些情况下,导电材料可为溶液、油墨、糊料或固体的形式。在一些情况下,通过任何可行的方法,例如,通过印刷、通过真空沉积、通过丝网印刷等将导电材料填充在通孔中。

[0071] 任选地,将导电粘结或粘合剂材料施加至一个或两个基板的第二表面(步骤465D)。将热电元件放置在基板2的第二表面上,与基板2中的通孔对齐(步骤460D)。任选地,用绝缘体填充热电元件之间的空间(步骤465D)。通过使第二表面面向彼此来对齐和附接两个基板,以使基板1中填充有热电材料的通孔与基板2中填充有导电材料的通孔对齐(步骤470D)。类似地,基板1中填充有导电材料的通孔与基板2中填充有热电材料的通孔对齐。在此类具体实施中,导电层位于组件的外表面上。任选地,加热附接的基板,以增强两个基板的填充通孔之间的连接并完成层压(步骤475D)。

[0072] 实施例

[0073] 实施例1

[0074] 具有金属填充的通孔的热电模块

[0075] 组装如图1C所示的热电模块。如图1C所示,每2.5mm在获自3M公司(St. Paul, MN)的0.1mm厚的200×50mm柔性聚酰亚胺基板110中穿刺1.0mm通孔115。通过以化学方式铣削穿透基板110来制备通孔。通孔115填充有通过化学气相沉积(CVD)和电化学沉积沉积到通孔

115中的铜。将获自3M公司(St.Paul,MN)的各向异性导电粘合剂7379的0.2mm层沉积在铜填充的通孔115的顶部上作为粘结部件150。将获自Thermonamic公司(中国江西)的交替的p型 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 和n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  0.5mm厚热电元件122、124通过元件转移沉积到粘结部件150上,从而覆盖通孔115。0.5mm厚聚氨酯绝缘体160通过按需滴落印刷被定位在热电元件122、124之间。 $4.3 \times 1.8 \times 0.1\text{mm}$ 的铜连接器130通过电化学沉积沉积在第二基板112上。 $4.3 \times 1.8 \times 0.1\text{mm}$ 的银连接器140通过丝网印刷沉积在柔性聚酰亚胺基板的第一基板表面111上以连接p型和n型热电元件122、124。

#### [0076] 实施例2

##### [0077] 具有热电元件填充的通孔的热电模块

[0078] 组装如图1D所示的热电模块。如图1D所示,每2.5mm在获自3M公司(St.Paul,MN)的0.1mm厚的200x50mm柔性聚酰亚胺基板110中穿刺1.0mm通孔115。通过以化学方式铣削穿透基板110来制备通孔。通孔115填充有通过丝网印刷沉积到通孔115中的获自Super Conductor Materials公司(Tallman,NY)的通过粉末油墨配制的交替的p型 $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 和n型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 热电元件122、124。 $4.3 \times 1.8 \times 0.1\text{mm}$ 的铜连接器130通过电化学沉积沉积在第二基板表面112上。 $4.3 \times 1.8 \times 0.1\text{mm}$ 的银连接器140通过丝网印刷沉积在柔性聚酰亚胺基板的第一基板表面111上以连接p型和n型热电元件122、124。

#### [0079] 实施例3

##### [0080] 热电带

[0081] 组装构造成如图3A所示的带形式的热电模块。在3M公司(St.Paul,MN)制造了0.1mm厚的柔性聚酰亚胺基板,以构造结合了多个热电模块310的30米长的带。具有30 $\mu\text{m}$ 厚的铜导电总线(321,322)的聚酰亚胺基板并联连接纵向布置的热电模块310。使用在实施例1中组装的热电模块构造带的单个模块(311)。将来自3M公司(St.Paul,MN)的加载银粒子的导电粘合剂转移带9704用于导热粘合剂层330。

#### [0082] 示例性实施方案

[0083] 项目A1.一种柔性热电模块,包括:

[0084] 包括填充有导电材料的多个通孔的柔性基板,所述柔性基板具有第一基板表面和与所述第一基板表面相背对的第二基板表面;

[0085] 设置在所述柔性基板的所述第一表面上的多个p型热电元件和多个n型热电元件,所述多个p型和n型热电元件中的至少一部分电连接至所述多个通孔,其中p型热电元件与n型热电元件相邻;

[0086] 设置在所述柔性基板的所述第二表面上的第一组连接器,

[0087] 其中所述第一组连接器中的每一个电连接一对相邻通孔;以及

[0088] 直接印刷在所述多个p型和n型热电元件上的第二组连接器,其中所述第二组连接器中的每一个电连接至一对相邻的p型和n型热电元件。

[0089] 项目A2.根据项目A1所述的柔性热电模块,还包括:

[0090] 设置在所述多个p型和n型热电元件之间的绝缘体。

[0091] 项目A3.根据项目A1或A2所述的柔性热电模块,还包括:

[0092] 设置在所述多个p型和n型热电元件中的一个与通孔之间的粘结部件。

[0093] 项目A4.根据项目A1-A3中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度

不大于1mm。

[0094] 项目A5.根据项目A1-A4中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于0.3mm。

[0095] 项目A6.根据项目A1-A5中任一项所述的柔性热电模块,还包括:邻近所述第一组连接器和所述第二组连接器中的一个设置的磨损保护层。

[0096] 项目A7.根据项目A1-A6中任一项所述的柔性热电模块,还包括:邻近所述磨损保护层设置的剥离衬垫。

[0097] 项目A8.根据项目A1-A7中任一项所述的柔性热电模块,还包括:邻近所述第一组连接器和所述第二组连接器中的一个设置的粘合剂层。

[0098] 项目A9.根据项目A8所述的柔性热电模块,还包括:

[0099] 邻近所述粘合剂层设置的剥离衬垫。

[0100] 项目A10.根据项目A1-A9中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性热电模块的单位面积热阻不大于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。

[0101] 项目A11.根据项目A1-A10中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电元件包括硫属元素化物、有机聚合物、有机复合材料、以及多孔硅中的至少一个。

[0102] 项目A12.根据项目A1-A11中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性基板包括聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚芳酰胺、液晶聚合物(LCP)、聚烯烃、基于含氟聚合物的膜、硅氧烷、纤维素、或它们的组合。

[0103] 项目A13.根据项目A1-A12中任一项所述的柔性热电模块,其中当所述柔性热电模块正在使用时,热传播大致垂直于所述柔性基板。

[0104] 项目A14.根据项目A13所述的柔性热电模块,其中大部分热通过所述多个通孔传播。

[0105] 项目A15.根据项目A1-A14中任一项所述的柔性热电模块,其中当所述热电模块与预定义的热源一起使用时,所述热电模块具有与所述预定义的热源的热阻的绝对差小于10%的热阻。

[0106] 项目A16.根据项目A1-A15中任一项所述的柔性热电模块,其中所述导电材料包括不少于50%的铜。

[0107] 项目B1.一种柔性热电模块,包括:

[0108] 包括第一组通孔的第一柔性基板,所述第一柔性基板包括第一表面和与所述第一表面相背对的第二表面,

[0109] 设置在所述第一组通孔中的至少一部分中的第一组热电元件,

[0110] 设置在所述第一柔性基板的所述第一表面上的第一组连接器,

[0111] 其中所述第一组连接器中的每一个电连接至所述第一组通孔的一对相邻通孔;以及

[0112] 包括第二组通孔的第二柔性基板,

[0113] 夹置在所述第一柔性基板与所述第二基板之间的多个导电粘结部件,每个导电粘结部件与所述第一组通孔中的第一通孔和所述第二组通孔中的第二通孔对齐,

[0114] 设置在所述第二组通孔中的至少一部分中的第二组热电元件,

[0115] 设置在所述第二柔性基板的远离所述第一柔性基板的表面上的第二组连接器,



- [0116] 其中所述第二组连接器中的每一个电连接至所述第二组通孔的一对相邻通孔。
- [0117] 项目B2.根据项目B1所述的柔性热电模块,其中p型和n型热电元件中不同的元件设置在所述第一组通孔的两个相邻通孔中。
- [0118] 项目B3.根据项目B2所述的柔性热电模块,其中p型和n型热电元件中不同的元件设置在所述第二组通孔的两个相邻通孔中。
- [0119] 项目B4.根据项目B1-B3中任一项所述的柔性热电模块,其中所述第一柔性基板附接至所述第二柔性基板,以使所述第一柔性基板中的通孔与具有相同类型的热电元件的所述第二柔性基板中的通孔大致对齐。
- [0120] 项目B5.根据项目B1-B4中任一项所述的柔性热电模块,其中所述第一组热电元件为第一类型的热电元件。
- [0121] 项目B6.根据项目B5所述的柔性热电模块,其中所述第二组热电元件为不同于所述第一类型的热电元件的第二类型的热电元件。
- [0122] 项目B7.根据项目B6所述的柔性热电模块,其中所述第一类型的热电元件和第一导电材料设置在所述第一组通孔的两个相邻通孔中。
- [0123] 项目B8.根据项目B7所述的柔性热电模块,其中所述第二类型的热电元件和第二导电材料设置在所述第二组通孔的两个相邻通孔中。
- [0124] 项目B9.根据项目B8所述的柔性热电模块,其中所述第一柔性基板附接至所述第二柔性基板,以使所述第一柔性基板中具有所述第一类型的所述热电元件的通孔与所述第二柔性基板中具有所述第二导电材料的通孔大致对齐。
- [0125] 项目B10.根据项目B9所述的柔性热电模块,其中具有所述第一导电材料的通孔与所述第二柔性基板中具有所述第二类型的所述热电元件的通孔大致对齐。
- [0126] 项目B11.根据项目B8所述的柔性热电模块,其中所述第一导电材料与所述第二导电材料相同。
- [0127] 项目B12.根据项目B1-B11中任一项所述的柔性热电模块,还包括:设置在所述多个p型和n型热电元件之间的绝缘体。
- [0128] 项目B13.根据项目B1-B12中任一项所述的柔性热电模块,还包括:设置在所述多个p型和n型热电元件中的一个与通孔之间的粘结部件。
- [0129] 项目B14.根据项目B1-B13中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于1mm。
- [0130] 项目B15.根据项目B1-B14中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于0.3mm。
- [0131] 项目B16.根据项目B1-B15中任一项所述的柔性热电模块,还包括:邻近所述第一组连接器和所述第二组连接器中的一个设置的磨损保护层。
- [0132] 项目B17.根据项目B1-B16中任一项所述的柔性热电模块,还包括:邻近所述磨损保护层设置的剥离衬垫。
- [0133] 项目B18.根据项目B1-B17中任一项所述的柔性热电模块,还包括:邻近所述第一组连接器和所述第二组连接器中的一个设置的粘合剂层。
- [0134] 项目B19.根据项目B18所述的柔性热电模块,还包括:
- [0135] 邻近所述粘合剂层设置的剥离衬垫。

[0136] 项目B20.根据项目B1-B19中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性热电模块的单位面积热阻不大于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。

[0137] 项目B21.根据项目B1-B20中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电元件包括硫属元素化物、有机聚合物、有机复合材料、以及多孔硅中的至少一个。

[0138] 项目B22.根据项目B1-B21中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性基板包括聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚芳酰胺、硅氧烷、纤维素、或它们的组合。

[0139] 项目B23.根据项目B1-B22中任一项所述的柔性热电模块,其中当所述柔性热电模块正在使用时,热传播大致垂直于所述柔性基板。

[0140] 项目B24.根据项目B23所述的柔性热电模块,其中大部分热通过所述第一组通孔和所述第二组通孔传播。

[0141] 项目B25.根据项目B1-B24中任一项所述的柔性热电模块,其中当所述热电模块与预定义的热源一起使用时,所述热电模块具有与所述预定义的热源的热阻的绝对差小于10%的热阻。

[0142] 项目C1.一种柔性热电模块,其由包括以下步骤的方法制成:

[0143] 提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板;

[0144] 将第一图案化导电层施加至柔性基板的第一表面,其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部;

[0145] 通过从柔性基板上移除材料在柔性基板上产生多个通孔,其中通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列的端部相对应;

[0146] 用热电材料填充通孔中的至少一些;

[0147] 将第二图案化导电层施加至所述柔性基板的所述第二表面,

[0148] 其中所述第二导电层的所述图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部,并且

[0149] 其中所述第二连接器阵列的至少一些所述端部被定位成与所述通孔中的至少一些相对应。

[0150] 项目C2.根据项目C1所述的柔性热电模块,其中所述热电材料包括粘结剂材料。

[0151] 项目C3.根据项目C2所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:

[0152] 加热所述热电模块以移除所述粘结剂材料。

[0153] 项目C4.根据项目C1-C3中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:

[0154] 在所述第二图案化导电层上施加导热粘合剂材料。

[0155] 项目C5.根据项目C1-C4中任一项所述的柔性热电模块,其中施加第一图案化导电层的所述步骤在用热电材料填充通孔中的至少一个的所述步骤之前。

[0156] 项目C6.根据项目C1-C5中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于1mm。

[0157] 项目C7.根据项目C1-C6中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于0.3mm。

[0158] 项目C8.根据项目C1-C7中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下

步骤:

[0159] 邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的一个设置磨损保护层。

[0160] 项目C9.根据项目C8所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:

[0161] 邻近所述磨损保护层设置剥离衬垫。

[0162] 项目C10.根据项目C1-C9中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:

[0163] 邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个设置粘合剂层。

[0164] 项目C11.根据项目C10所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:

[0165] 邻近所述粘合剂层设置剥离衬垫。

[0166] 项目C12.根据项目C1-C11中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性热电模块的单位面积热阻不大于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。

[0167] 项目C13.根据项目C1-C12中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电材料包括硫属元素化物、有机聚合物、有机复合材料、以及多孔硅中的至少一个。

[0168] 项目C14.根据项目C1-C13中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性基板包括聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚芳酰胺、硅氧烷、纤维素、或它们的组合。

[0169] 项目C15.根据项目C1-C14中任一项所述的柔性热电模块,其中当所述热电模块与预定义的热源一起使用时,所述热电模块具有与所述预定义的热源的热阻的绝对差小于10%的热阻。

[0170] 项目D1.一种柔性热电模块,其由包括以下步骤的方法制成:

[0171] 提供具有第一表面和相背对的第二表面的柔性基板;

[0172] 将第一图案化导电层施加至柔性基板的第一表面,其中第一导电层的图案形成第一连接器阵列并且每个连接器具有两个端部;

[0173] 通过从柔性基板上移除材料在柔性基板上产生多个通孔,其中通孔中的至少一些被定位成与第一连接器阵列的端部相对应;

[0174] 用导电材料填充通孔中的至少一些;

[0175] 将热电元件放置在基板的第二表面上,与通孔对齐;

[0176] 在所述热电元件的顶部上印刷第二图案化导电层,

[0177] 其中所述第二导电层的所述图案形成第二连接器阵列并且每个连接器具有两个端部,并且

[0178] 其中所述第二连接器阵列的至少一些所述端部被定位成与所述热电元件中的至少一些相对应。

[0179] 项目D2.根据项目D1所述的柔性热电模块,其中所述热电元件中的至少一个包括粘结剂材料。

[0180] 项目D3.根据项目D2所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:

[0181] 加热所述热电模块以移除所述粘结剂材料。

[0182] 项目D4.根据项目D1-D3中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:在所述第一导电层或所述第二导电层上施加导热粘合剂材料。

[0183] 项目D5.根据项目D1-D4中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下

步骤:在所述热电元件之间设置绝缘体。

[0184] 项目D6.根据项目D1-D5中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:将粘结部件设置在所述热电元件中的一个与通孔之间。

[0185] 项目D7.根据项目D1-D6中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于1mm。

[0186] 项目D8.根据项目D1-D7中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电模块的厚度不大于0.3mm。

[0187] 项目D9.根据项目D1-D8中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个设置磨损保护层。

[0188] 项目D10.根据项目D9所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:邻近所述磨损保护层设置剥离衬垫。

[0189] 项目D11.根据项目D1中任一项所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个设置粘合剂层。

[0190] 项目D12.根据项目D11所述的柔性热电模块,其中所述方法还包括以下步骤:邻近所述粘合剂层设置剥离衬垫。

[0191] 项目D13.根据项目D1-D12中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性热电模块的单位面积热阻不大于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。

[0192] 项目D14.根据项目D1-D13中任一项所述的柔性热电模块,其中所述热电元件包括硫属元素化物、有机聚合物、有机复合材料、以及多孔硅中的至少一个。

[0193] 项目D15.根据项目D1-D14中任一项所述的柔性热电模块,其中所述柔性基板包括聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚芳酰胺、硅氧烷、纤维素、或它们的组合。

[0194] 项目D16.根据项目D1-D15中任一项所述的柔性热电模块,其中当所述热电模块与预定义的热源一起使用时,所述热电模块具有与所述预定义的热源的热阻的绝对差小于10%的热阻。

[0195] 项目E1.一种热电带,包括:

[0196] 具有多个通孔的柔性基板;

[0197] 与所述柔性基板集成且并联连接的一系列柔性热电模块,每个柔性热电模块包括:

[0198] 多个p型热电元件,

[0199] 多个n型热电元件,其中所述多个p型热电元件中的至少一些连接至n型热电元件;

[0200] 沿所述热电带纵向延伸的两个导电总线,其中所述系列的柔性热电模块电连接至所述导电总线;以及

[0201] 设置在所述柔性基板的表面上的导热粘合剂层。

[0202] 项目E2.根据项目E1所述的热电带,还包括:

[0203] 沿所述热电带纵向设置的绝热材料条。

[0204] 项目E3.根据项目E1或E2所述的热电带,还包括:

[0205] 沿所述热电带纵向设置的两个绝热材料条,所述两个绝热材料条中的每一个设置在所述热电带的边缘处。

- [0206] 项目E4.根据项目E1-E3中任一项所述的热电带,其中所述热电带呈卷的形式。
- [0207] 项目E5.根据项目E1-E4中任一项所述的热电带,还包括:多个弱线,每个弱线设置在所述系列的柔性热电模块的相邻的两个柔性热电模块之间。
- [0208] 项目E6.根据项目E1-E5中任一项所述的热电带,其中每个热电模块还包括:设置在所述多个p型和n型热电元件之间的绝缘体。
- [0209] 项目E7.根据项目E1-E6中任一项所述的热电带,其中每个热电模块还包括:设置在所述多个p型和n型热电元件中的一个与通孔之间的粘结部件。
- [0210] 项目E8.根据项目E1-D7中任一项所述的热电带,其中所述热电带的厚度不大于1mm。
- [0211] 项目E9.根据项目E1-E8中任一项所述的热电带,其中所述热电带的厚度不大于0.3mm。
- [0212] 项目E10.根据项目E1-E9中任一项所述的热电带,还包括:
- [0213] 设置在所述柔性基板的第一侧上的第一导电层,其中所述第一导电层具有形成第一组连接器的图案。
- [0214] 项目E11.根据项目E10所述的热电带,还包括:
- [0215] 设置在所述柔性基板的与所述第一侧相背对的第二侧上的第二导电层,其中所述第二导电层具有形成第二组连接器的图案。
- [0216] 项目E12.根据项目E11所述的热电带,其中所述第一组连接器和所述第二组连接器中的每一个电连接一对热电元件。
- [0217] 项目E13.根据项目E12所述的热电带,其中所述第一组连接器中的第一连接器电连接第一对热电元件,并且所述第二组连接器中的第二连接器电连接第二对热电元件,并且其中所述第一对热电元件和所述第二对热电元件具有一个且仅一个共同的热电元件。
- [0218] 项目E14.根据项目E11所述的热电带,还包括:邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个设置的磨损保护层。
- [0219] 项目E15.根据项目E14所述的热电带,还包括:邻近所述磨损保护层设置的剥离衬垫。
- [0220] 项目E16.根据项目E11所述的热电带,其还包括:邻近所述第一导电层和所述第二导电层中的至少一个设置的粘合剂层。
- [0221] 项目E17.根据项目E16所述的热电带,还包括:邻近所述粘合剂层设置的剥离衬垫。
- [0222] 项目E18.根据项目E1-E17中任一项所述的热电带,其中所述热电带的单位面积热阻不大于 $1.0\text{K}\cdot\text{cm}^2/\text{W}$ 。
- [0223] 项目E19.根据项目E1-E18中任一项所述的热电带,其中所述热电元件包括硫属元素化物、有机聚合物、有机复合材料、以及多孔硅中的至少一个。
- [0224] 项目E20.根据项目E1-E19中任一项所述的热电带,其中所述柔性基板包括聚酰亚胺、聚乙烯、聚丙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚芳酰胺、硅氧烷、纤维素、或它们的组合。
- [0225] 项目E21.根据项目E1-E20中任一项所述的热电带,其中当所述热电带的一部分与预定义的热源一起使用时,所述热电带的所述部分具有与所述预定义的热源的热阻的绝对差小于10%的热阻。

[0226] 项目E22.根据项目E1-E21中任一项所述的热电带,其中所述多个通孔中的至少一些填充有导电材料。

[0227] 项目E23.根据项目E1-E22中任一项所述的热电带,其中所述导电材料包括不少于50%的铜。

[0228] 项目E24.根据项目E1-E23中任一项所述的热电带,其中所述多个通孔中的至少一些填充有p型热电元件。

[0229] 项目E25.根据项目E1-E24中任一项所述的热电带,其中所述多个通孔中的至少一些填充有n型热电元件。

[0230] 本发明不应被认为限于上述特定示例和实施方案,因为详细描述此类实施方案是为了有利于说明本发明的各个方面。相反,本发明应被理解为涵盖本发明的所有方面,包括落在如由所附权利要求书及其等同物所限定的本发明的实质和范围内的各种修改、等同过程和替代装置。

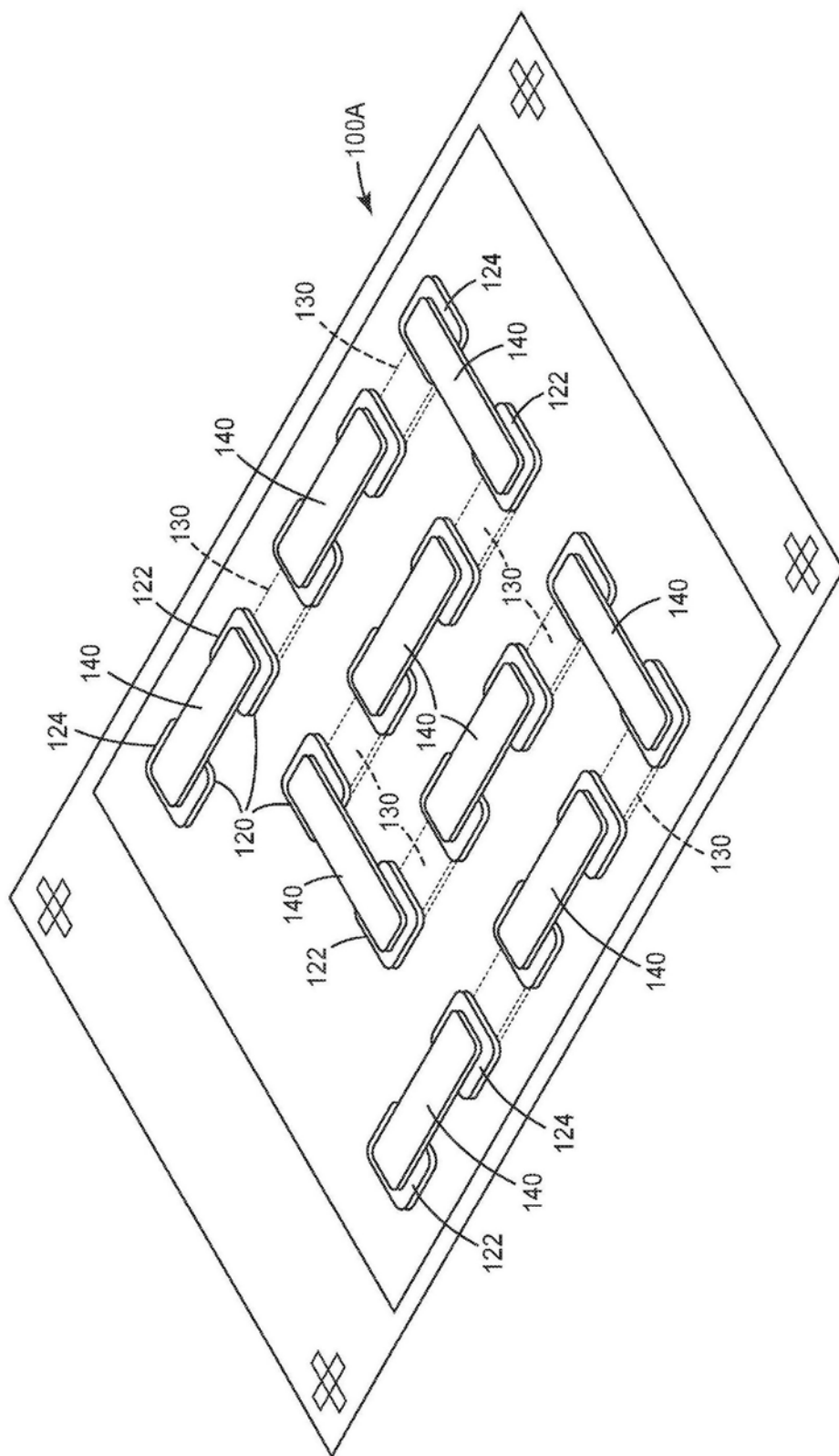


图1A

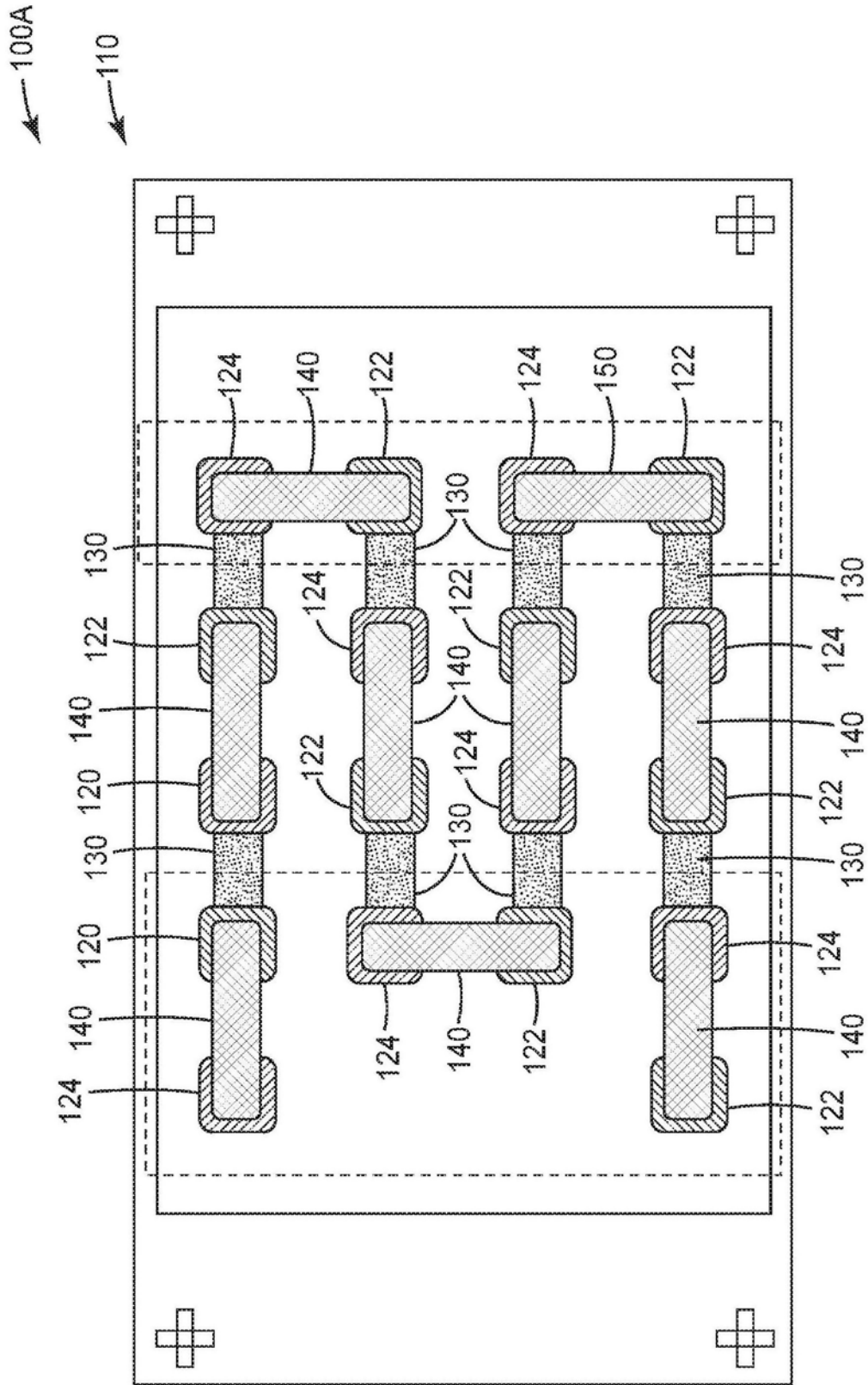


图1B



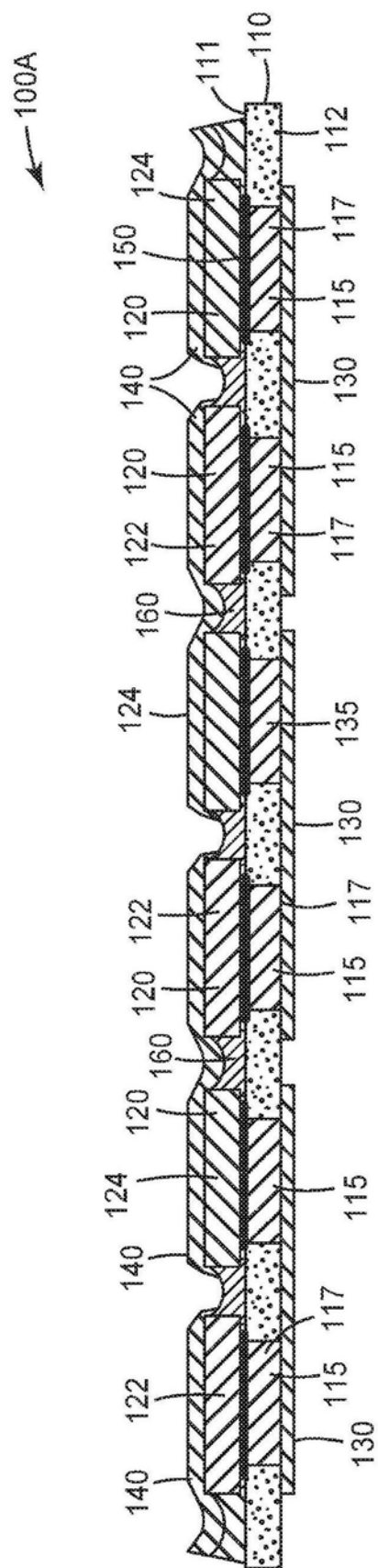


图1C

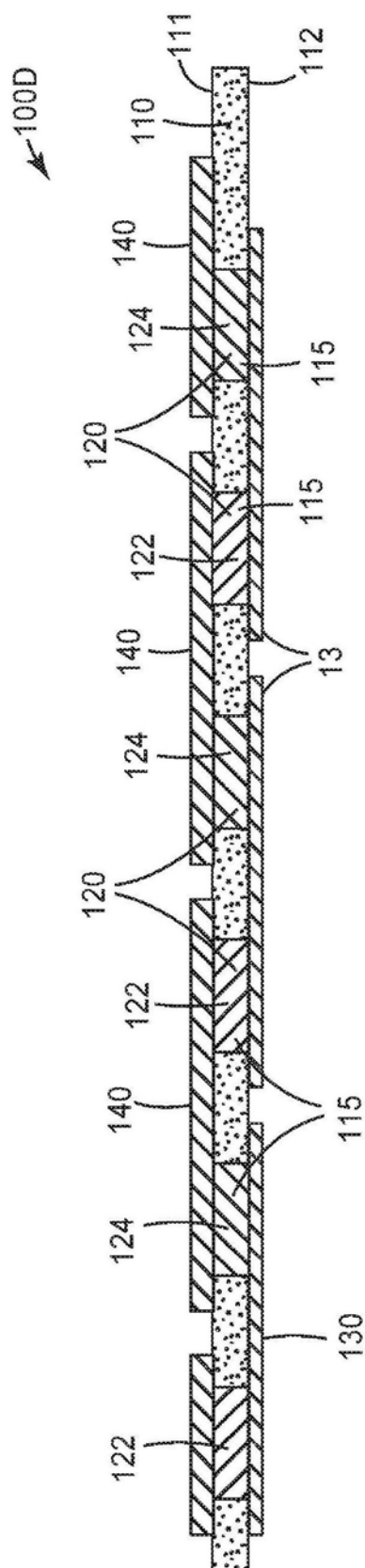


图1D

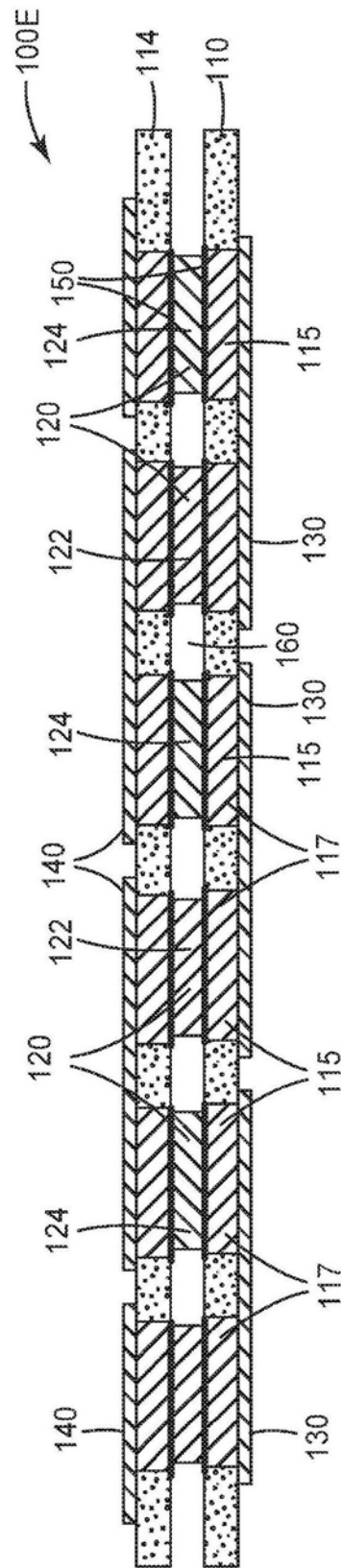


图1E

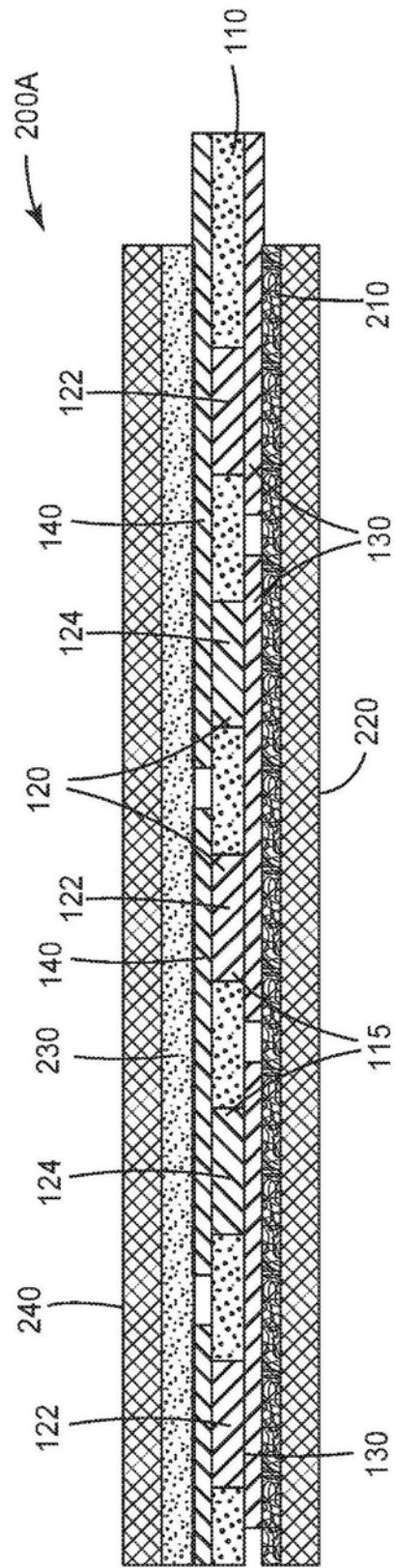


图2A

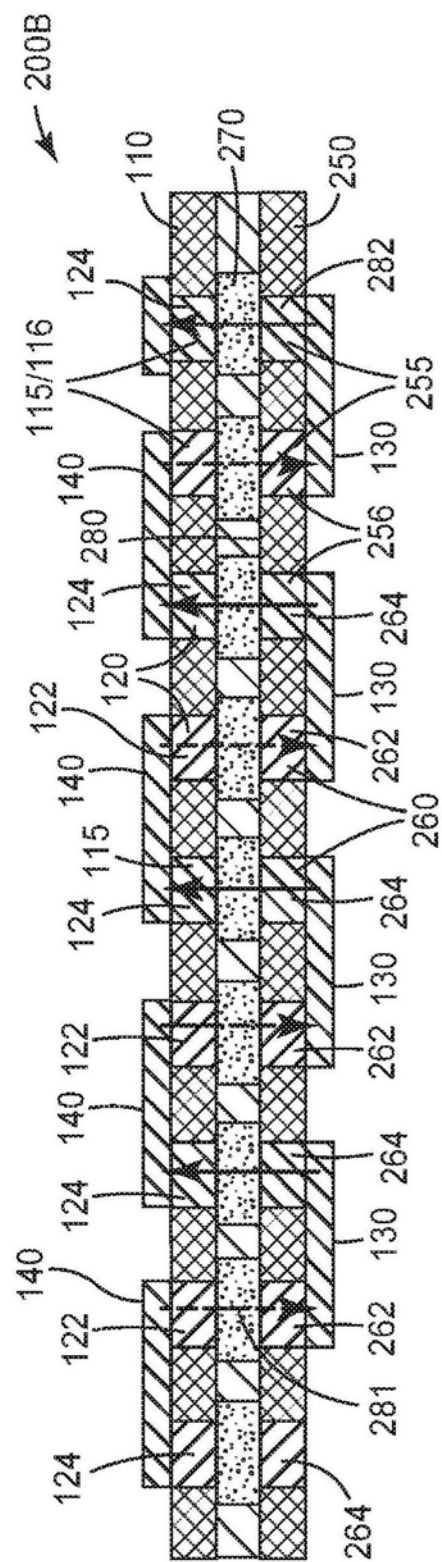


图2B

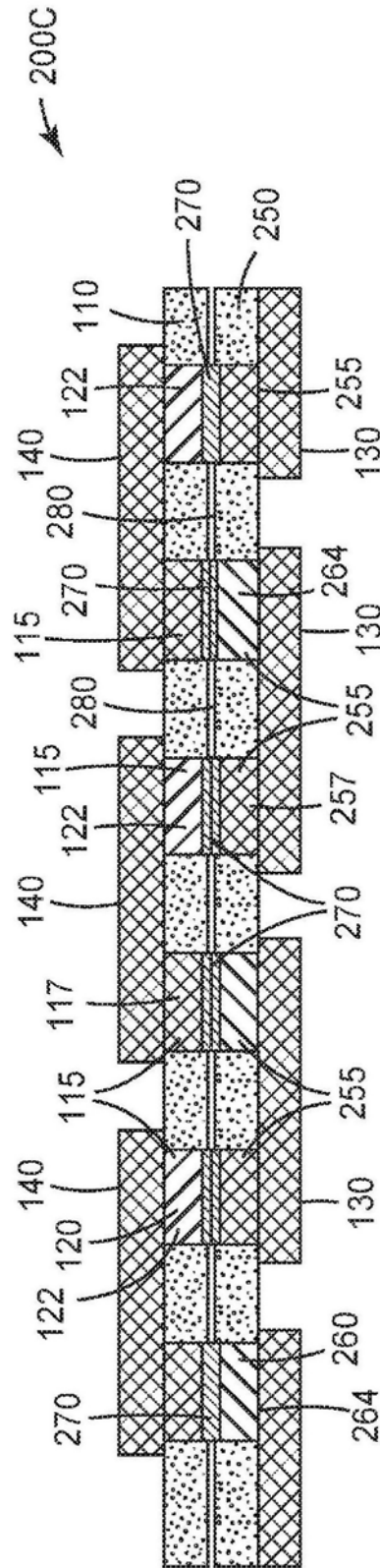


图2C

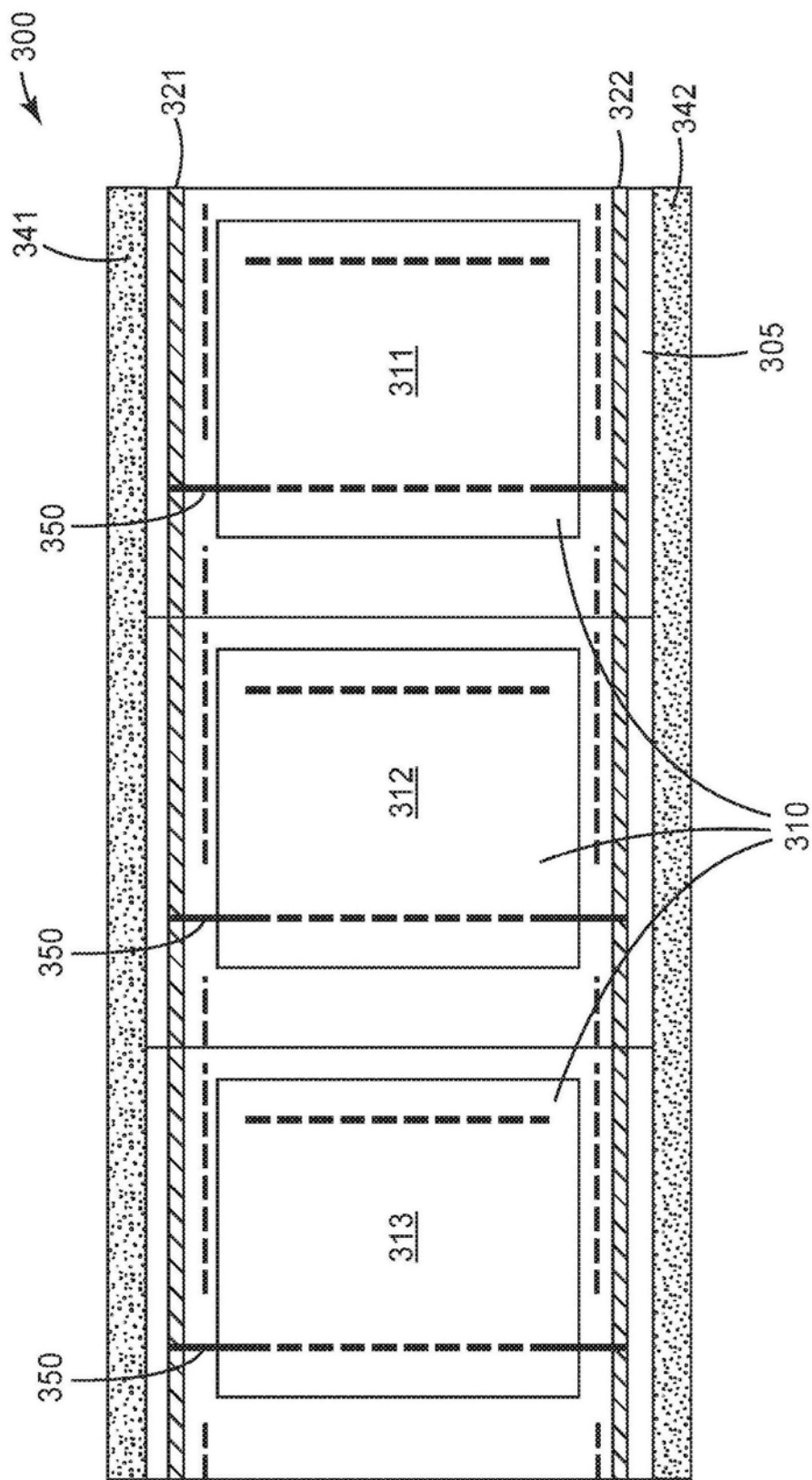


图3A

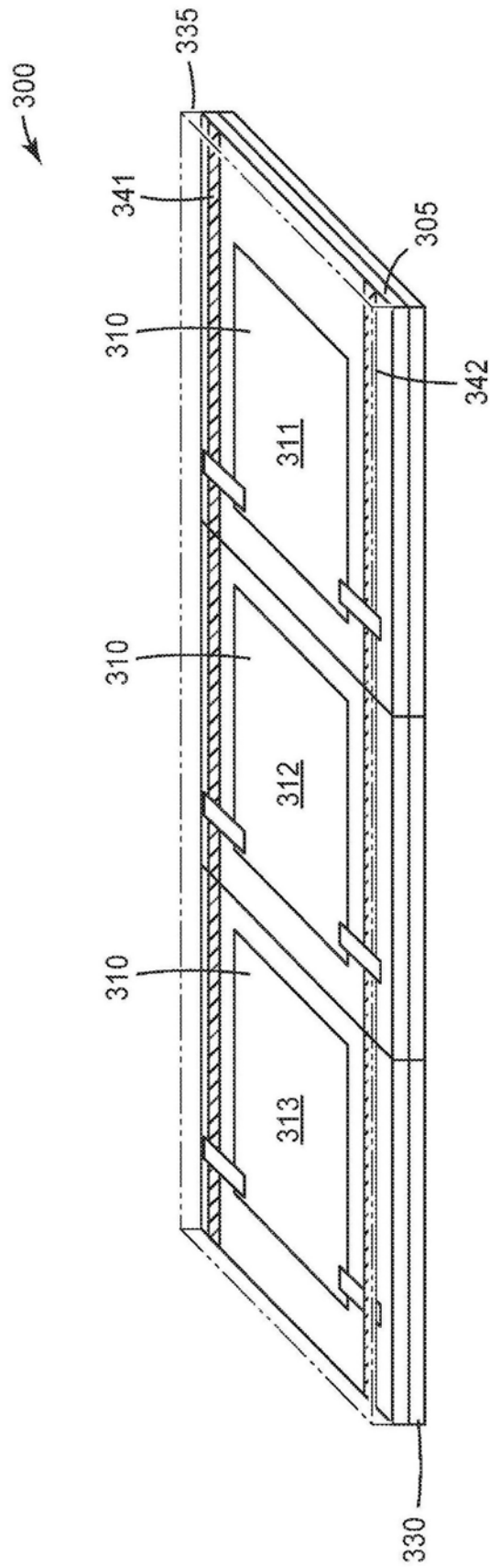


图3B



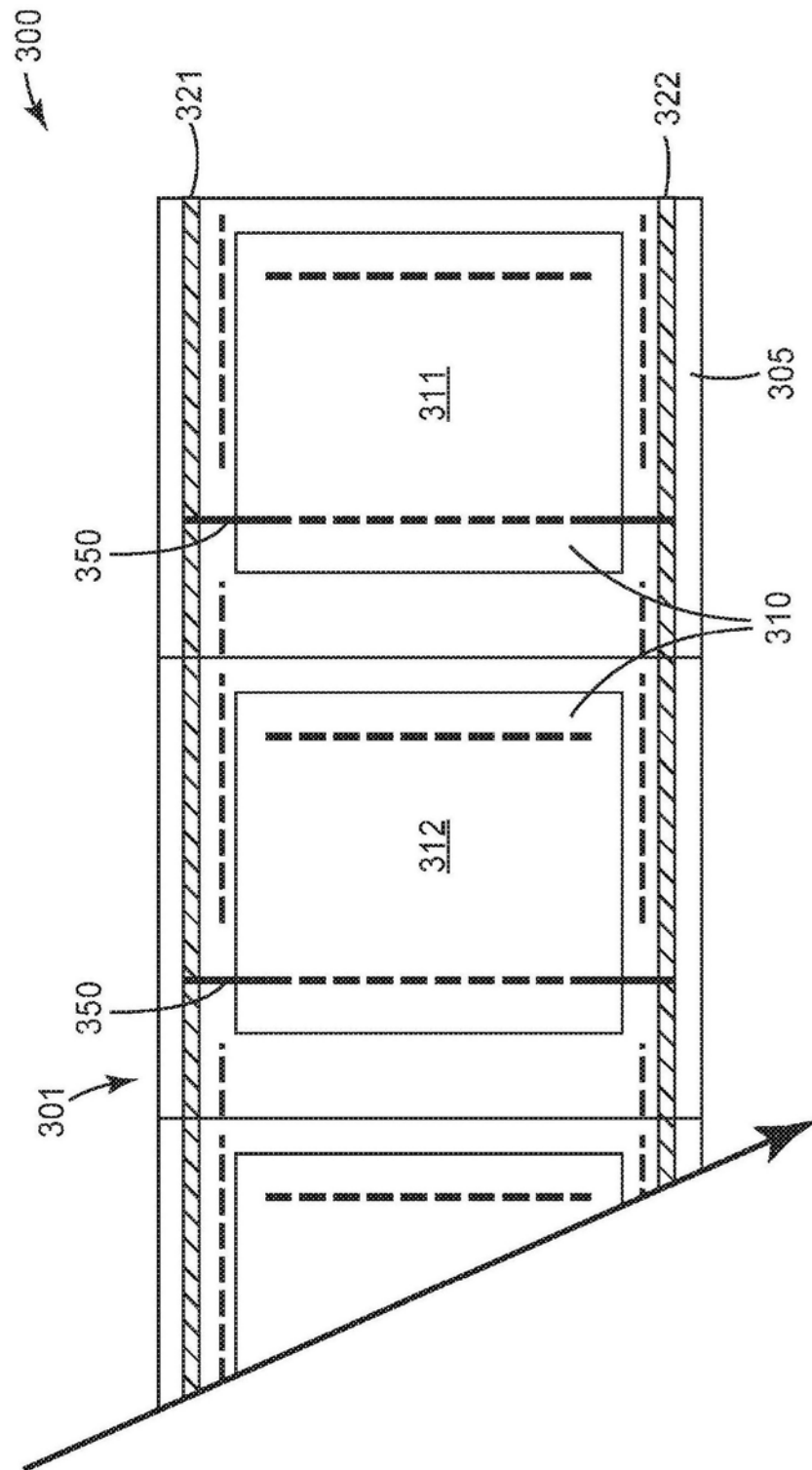


图3C

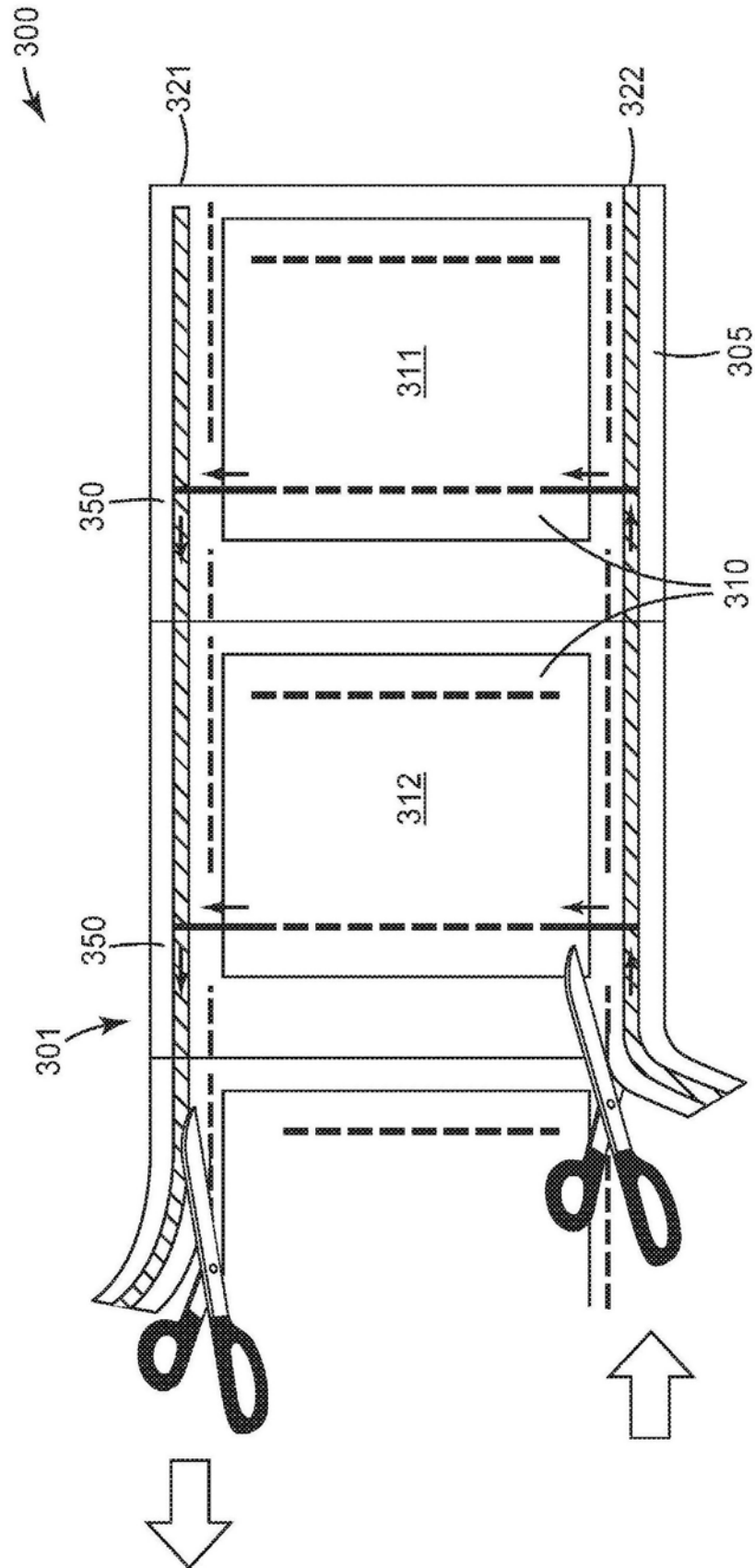


图3D

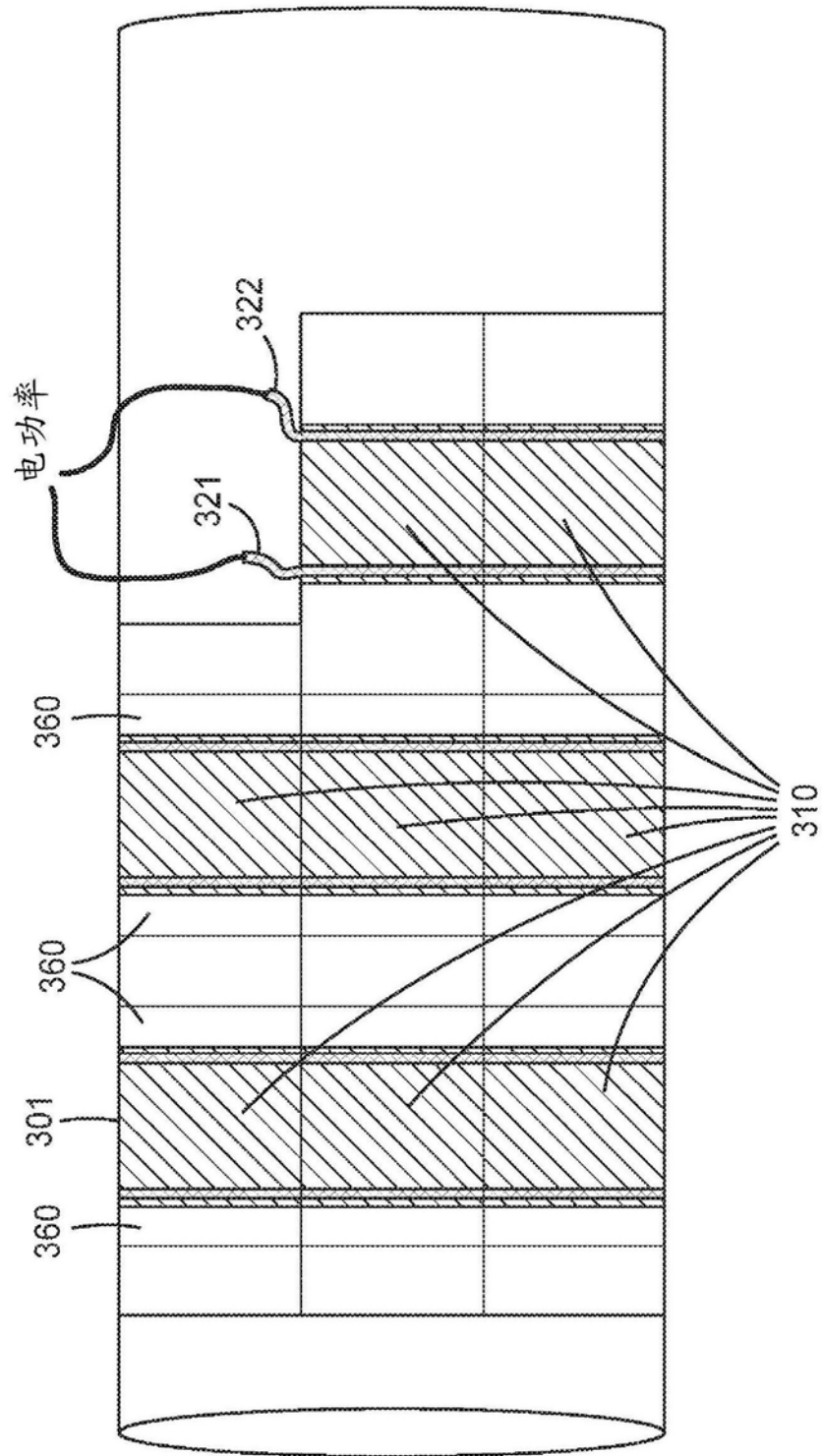


图3E

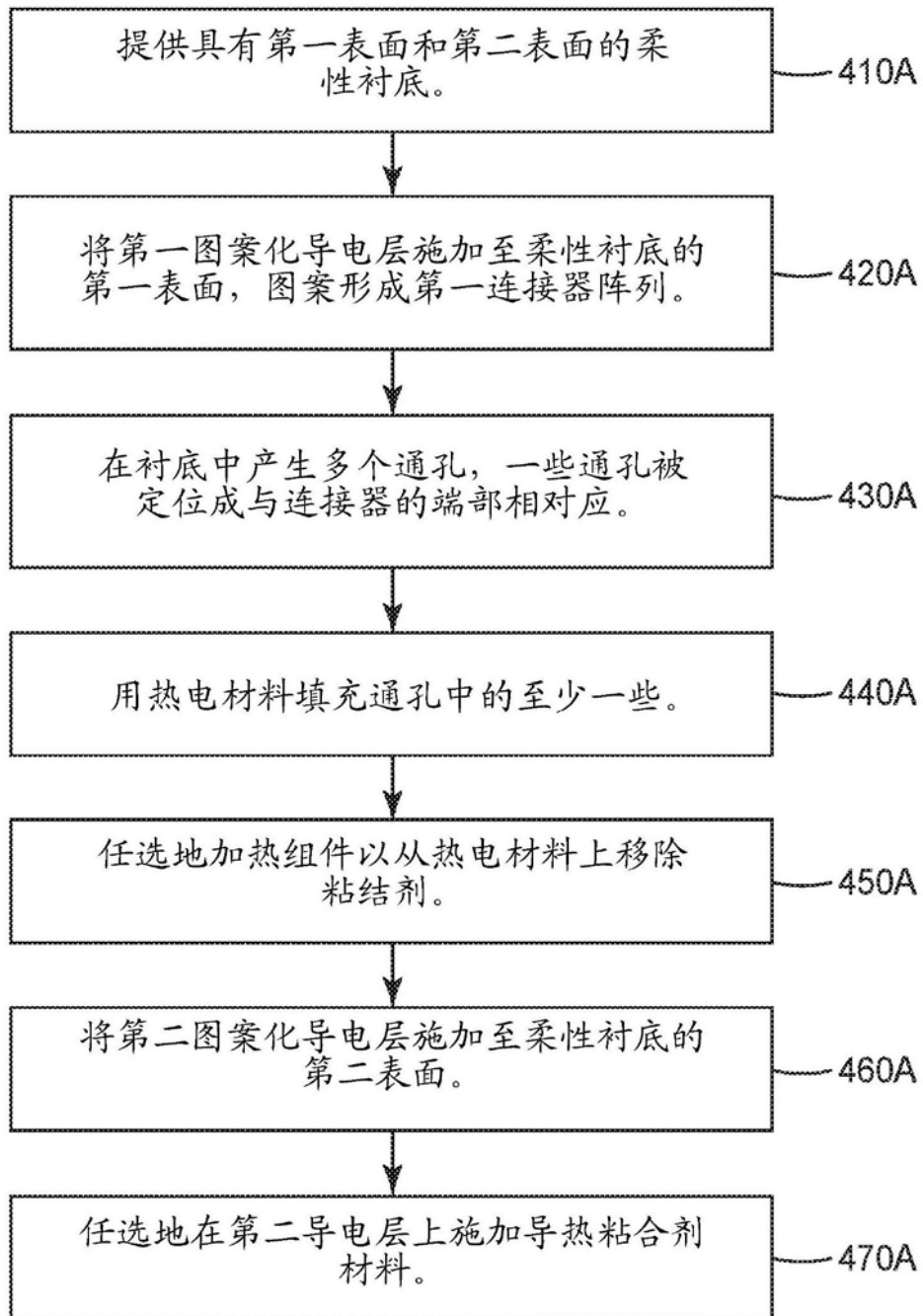


图4A

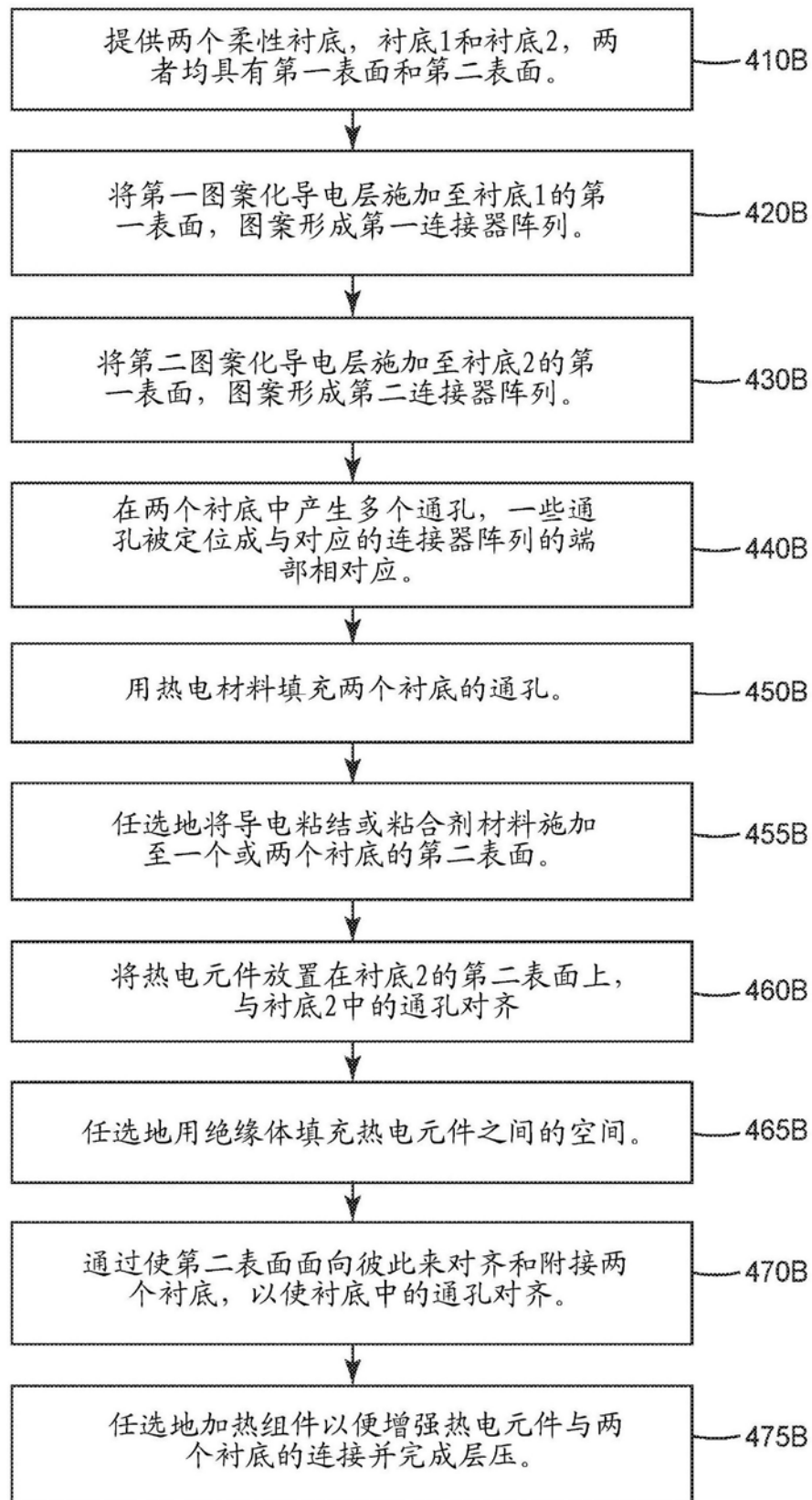


图4B

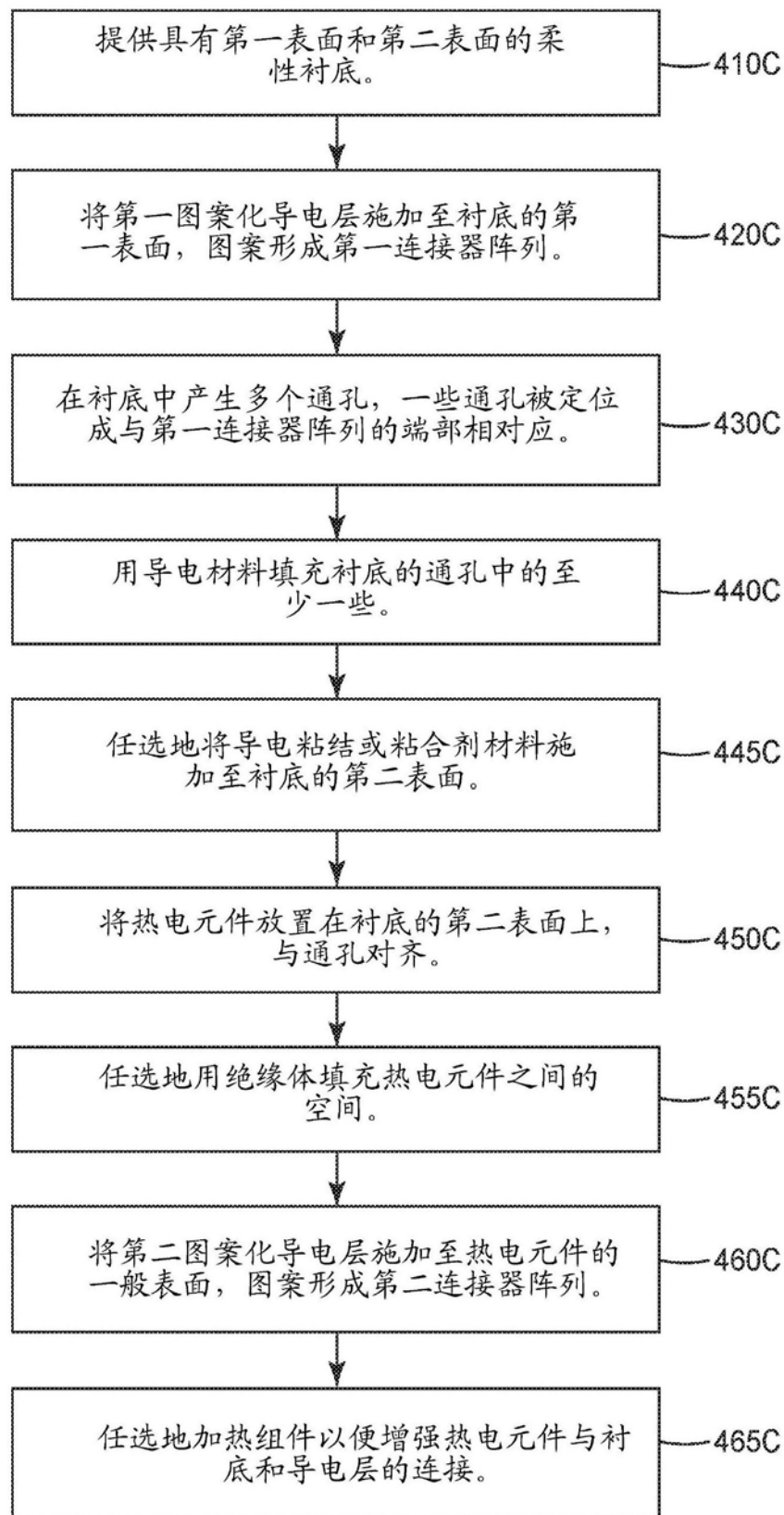


图4C

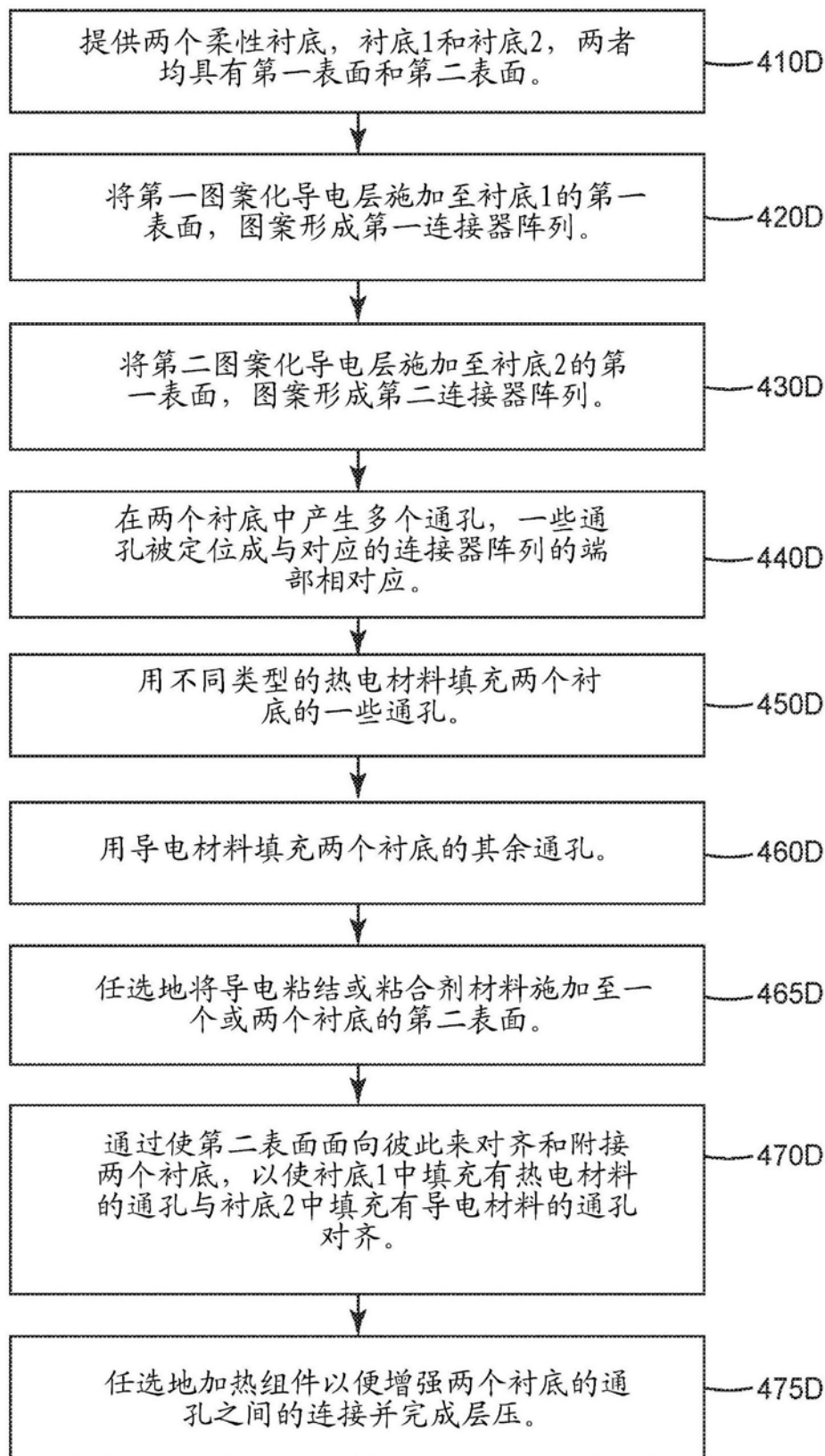


图4D