



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 103000798 B

(45)授权公告日 2017.04.12

(21)申请号 201210331474.5

(22)申请日 2012.09.07

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103000798 A

(43)申请公布日 2013.03.27

(30)优先权数据

2011-196426 2011.09.08 JP

2012-195703 2012.09.06 JP

(73)专利权人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 东平知丈 藤原伸一 地主孝广

石岛善三

(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

代理人 钟晶 於毓桢

(51)Int.Cl.

H01L 35/32(2006.01)

H01L 35/10(2006.01)

H01L 35/34(2006.01)

(56)对比文件

US 3931673 A, 1976.01.13,

US 3931673 A, 1976.01.13,

JP 特开2006-49736 A, 2006.02.16,

US 3859143 A, 1975.01.07,

US 3859143 A, 1975.01.07,

CN 1532955 A, 2004.09.29,

审查员 吴昊

权利要求书3页 说明书12页 附图4页

(54)发明名称

热电转换模块及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种高温用热电转换模块。所述热电转换模块具有多个p型的热电元件、多个n型的热电元件、多个电极和引线,上述多个p型的热电元件和上述多个n型的热电元件与上述多个电极相互串联电连接,并且所述热电转换模块具备将上述引线与所述多个电极中的一个电极连接而向外部输出的一对引出线部,至少配置于高温侧的电极与上述多个p型的热电元件以及上述多个n型的热电元件隔着中间层进行了接合,其中,上述多个p型的热电元件以及上述多个n型的热电元件含有硅作为成分,上述中间层形成为含有铝和硅以及上述热电元件的硅以外的成分的层而构成。

1. 一种热电转换模块,其特征在于,
具有多个p型的热电元件、
多个n型的热电元件、
多个电极、和
引线,

所述多个p型的热电元件和所述多个n型的热电元件与所述多个电极相互串联电连接,
并且

所述热电转换模块具备将所述引线与所述多个电极中的一个电极连接而向外部输出的一对引出线部,

至少配置于高温侧的电极与所述多个p型的热电元件以及所述多个n型的热电元件隔着中间层进行了接合,

所述多个电极由钼、铜、钨、钛、镍或者它们的合金构成,

所述多个p型的热电元件以及所述多个n型的热电元件含有硅作为成分,

所述p型的热电元件与所述电极之间和所述电极与所述n型的热电元件之间通过构成中间层来接合,

所述中间层成为含有铝、所述热电元件中含有的硅成分、以及所述热电元件所含有的元素中的硅以外的成分的层,

所述中间层和所述电极由金属接合而直接接合,使所述p型的热电元件与所述电极之间以及所述n型的热电元件与所述电极之间形成欧姆接触。

2. 根据权利要求1所述的热电转换模块,其特征在于,

所述p型的热电元件和n型的热电元件的至少一方由硅-锗系的热电元件形成,并且

设置于所述硅-锗系的热电元件与所述电极之间的所述中间层成为含有铝、或含有铝和硅和锗的层。

3. 根据权利要求2所述的热电转换模块,其特征在于,所述中间层包含含有锗的铝和硅的合金层以及以硅和锗为主要成分的合金层。

4. 根据权利要求2所述的热电转换模块,其特征在于,所述中间层包含含有锗的铝和硅的合金层以及以铝为主要成分的合金层。

5. 根据权利要求1所述的热电转换模块,其特征在于,

所述p型的热电元件和n型的热电元件的至少一方由硅化镁系的热电元件形成,并且

设置于所述硅化镁系的热电元件与所述电极之间的所述中间层成为含有铝、或含有铝和硅和镁的层。

6. 根据权利要求5所述的热电转换模块,其特征在于,所述中间层包含含有镁的铝和硅的合金层以及以硅和镁为主要成分的合金层。

7. 根据权利要求5所述的热电转换模块,其特征在于,所述中间层包含含有镁的铝和硅的合金层以及以铝为主要成分的合金层。

8. 根据权利要求1所述的热电转换模块,其特征在于,

所述p型的热电元件和n型的热电元件的至少一方由硅化锰系的热电元件形成,

设置于所述硅化锰系的热电元件与所述电极之间的所述中间层成为含有铝、或含有铝和硅和锰的层。

9. 根据权利要求8所述的热电转换模块,其特征在于,所述中间层包含含有锰的铝和硅的合金层以及以硅和锰为主要成分的合金层。

10. 根据权利要求8所述的热电转换模块,其特征在于,所述中间层包含含有锰的铝和硅的合金层以及以铝为主要成分的合金层。

11. 一种热电转换模块的制造方法,其特征在于,

具有:在电极板的一面侧,以隔着中间层形成构件的方式分别设置p型的热电元件和n型的热电元件,

一边将所述p型的热电元件和所述n型的热电元件分别按压在所述电极板的一面侧一边进行加热,使所述中间层形成构件熔化后,进行冷却,从而将所述p型的热电元件与所述电极板之间以及所述n型的热电元件与所述电极板之间接合的工序;

所述p型的热电元件和所述n型的热电元件使用含有硅作为成分的材料,

所述电极板由钼、铜、钨、钛、镍或者它们的合金构成,

所述中间层形成构件使用由铝构成的材料、或由包含含有所述硅作为成分的热电元件成分的铝合金构成的材料,

在所述中间层形成构件熔化的温度下进行所述加热,由此,所述p型的热电元件与所述电极板之间和所述电极板与所述n型的热电元件之间通过构成中间层来接合,

所述中间层形成为含有所述中间层形成构件的铝成分、所述p型的热电元件或所述n型的热电元件中含有的硅成分、以及所述p型的热电元件或所述n型的热电元件所含有的元素中的硅以外的成分的层,

所述中间层和所述电极板由金属接合而直接接合,使所述p型的热电元件与所述电极板之间以及所述n型的热电元件与所述电极板之间形成欧姆接触。

12. 根据权利要求11所述的热电转换模块的制造方法,其特征在于,作为所述p型的热电元件和所述n型的热电元件,使用硅-锗系热电元件、硅化镁系热电元件和硅化锰系热电元件中的至少一种。

13. 一种热电转换模块的制造方法,其特征在于,

具有:以用电极板夹住的方式隔着中间层形成构件分别设置p型的热电元件和n型的热电元件的两端,

一边将所述电极板按压在所述p型的热电元件和所述n型的热电元件的一侧一边进行加热,使所述中间层形成构件熔化后,进行冷却,从而将所述p型的热电元件与所述电极板之间以及所述n型的热电元件与所述电极板之间接合的工序;

所述p型的热电元件和所述n型的热电元件使用含有硅作为成分的材料,

所述中间层形成构件使用由铝构成的材料、或由包含含有所述硅作为成分的热电元件成分的铝合金构成的材料,

所述电极板由钼、铜、钨、钛、镍或者它们的合金构成,

在所述中间层形成构件熔化的温度下进行所述加热,由此,所述p型的热电元件与所述电极板之间和所述电极板与所述n型的热电元件之间通过构成中间层来接合,

所述中间层形成为含有所述中间层形成构件的铝成分、所述p型的热电元件或所述n型的热电元件中含有的硅成分、以及所述p型的热电元件或所述n型的热电元件所含有的元素中的硅以外的成分的层,

所述中间层和所述电极板由金属接合而直接接合,使所述p型的热电元件与所述电极板之间以及所述n型的热电元件与所述电极板之间形成欧姆接触。

14.根据权利要求13所述的热电转换模块的制造方法,其特征在于,作为所述p型的热电元件和所述n型的热电元件,使用硅-锗系热电元件、硅化镁系热电元件和硅化锰系热电元件中的至少一种。

15.根据权利要求11至14中任一项所述的热电转换模块的制造方法,其特征在于,所述中间层形成构件为铝箔、铝中至少含有所述硅作为成分的铝合金箔、铝粉末、以及铝中至少含有所述硅作为成分的铝合金粉末中的至少一种。

热电转换模块及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种提高了热电转换元件与电极的接合可靠性的热电转换模块及其制造方法。

背景技术

[0002] 将热能转换为电能的热电转换模块由于无驱动部、无振动、构造简单,因此具有无需维护等优点。然而,热电转换模块由于能量转换效率低,因此一直用于宇宙等用途受限的场所。但是近年来,从对环境问题的关心出发,其作为回收以往作为废热而浪费舍弃的热能的方法而受到关注,期待其在汽车、工业炉、垃圾焚烧炉等中进行使用,并希望热电转换模块的成本降低、耐久性提高。

[0003] 但是,现在已实用化的热电转换模块,例如像日本特开平9-293906号公报(专利文献1)中所记载的那样,铋-碲系为主,使用温度范围限于300℃以下的低温,因此在考虑将热电转换模块适用于上述工业炉、汽车等时,需要能够在与铋-碲系相比更高的温度下运作的硅-锗系、硅化镁系、硅化锰系等的热电转换模块。

[0004] 以往,铋-碲系热电转换元件和电极通常是通过焊料等软焊锡材料进行接合的,但在使用软焊锡材料对上述那样的高温系热电转换元件进行接合的情况下,在热电转换模块的使用环境下,软焊锡材料会熔化并流出,从而有可能导致热电转换元件与电极的接合可靠性降低,在使用软焊锡材料时,热电转换模块的耐热温度有界限。

[0005] 与之相对,专利文献1中记载了在铋-碲系和铅-碲系的具有P型或N型的导电形式的半导体的一部分与Cu电极之间设置由Al、Mg和Ti构成的组中的1种或它们的合金的介在层,并使用耐热性高的硬焊锡,从而提高热电转换模块的耐热性,防止电极材料的Cu向半导体侧扩散,并进行接合。

[0006] 另一方面,日本特开2005-317834号公报(专利文献2)中记载了一种热电转换模块,该热电转换模块为了解决因使用软焊锡材料而引起的不良状况,在热电转换元件端部介入由银构成的介在层,并使用硬焊锡材料来接合电极材料和热电转换元件。

[0007] 另外,日本特开2003-304006号公报(专利文献3)中记载了在P型钴-锑系热电转换元件与电极构件之间、以及N型钴-锑系热电转换元件与电极构件之间分别形成以铝为主要成分的薄膜层,并各自进行接合。

[0008] 此外,日本特开2006-49736号公报(专利文献4)中记载了一种构成,其为在由硅化镁(Mg-Si)系合金构成的P型热电元件和N型热电元件与电极之间分别夹入钛或钛合金层、或者钛或钛合金层和铝或铝合金层作为中间层,从而进行连接。

发明内容

[0009] 在进行上述那样的热电转换元件与电极的接合的情况下,可举出以下那样的课题。

[0010] (1)焊料接合

[0011] 现在成为主流的无铅焊料的情况下,焊料的熔点大约为 220°C ,即使是高温系无铅焊料,熔点最高也为 400°C 以下。此外,高温系无铅焊料具有焊料材料脆、导热低、润湿性差、成本高等各种各样的问题。

[0012] (2)加压、压接

[0013] 因为热电元件与电极的接合形式是接触,所以担心会由于接触界面上的接触热阻而导致热电转换模块的转换效率降低。并且,为了减轻接触热阻而提高加压力时,在热电转换模块的使用环境下,担心会由于施加加压力、也负担热应力而导致热电转换模块的可靠性降低。

[0014] (3)使用硬焊锡材料进行的接合

[0015] 硬焊锡材料的熔点大约为 $600^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$,比焊料材料熔点高,可以作为接合材料在高温环境下使用。有以银作为主要成分的银焊锡、以金作为主要成分的金焊锡等,但是一般可作为高温系模块的接合材料使用的焊锡材料的接合强度为 $5\sim 25\text{MPa}$,接合强度低,并且在大气中的高温环境下,存在由于氧化而引起接合部的劣化剧烈、接合可靠性进一步降低的问题。

[0016] (4)夹有中间层的接合

[0017] 如专利文献3和专利文献4中记载的那样,公开了在热电元件与电极之间夹有铝或铝合金来连接热电元件和电极。但是,专利文献3所记载的方法中,在接合时加热至 525°C 以上 575°C 以下的状态下施加 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下的压力,可能会对热电元件造成损害并使热电元件与电极间的接合可靠性降低。此外,专利文献4记载的方法中,在接合时加热至 $600^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 的状态下施加数十MPa左右的压力,也可能对热电元件造成损害并使热电元件与电极间的接合可靠性降低。

[0018] 因此,本发明提供一种热电转换模块,在接合高温用的热电元件和电极的构造中,热电元件与电极的接合强度高,即使在高温环境下,也可以抑制热电元件和电极间的接合可靠性降低。

[0019] 为了解决上述课题,本发明的第一热电转换模块具有多个p型的热电元件、多个n型的热电元件、多个电极和引线,上述多个p型的热电元件和上述多个n型的热电元件与上述多个电极相互串联电连接,并且所述热电转换模块具备将上述引线与所述多个电极中的一个电极连接而向外部输出的一对引出线部,至少配置于高温侧的电极与上述多个p型的热电元件以及上述多个n型的热电元件隔着中间层进行了接合,其中,上述多个p型的热电元件以及上述多个n型的热电元件由含有硅作为成分的材料构成,上述中间层构成为含有铝和硅以及上述热电元件的硅以外的成分层。

[0020] 此外,第二热电转换模块具有多个p型的热电元件、多个n型的热电元件、多个电极和引线,上述多个p型的热电元件和上述多个n型的热电元件与上述多个电极相互串联电连接,并且所述热电转换模块具备将上述引线与所述多个电极中的一个电极连接而向外部输出的一对引出线部,至少配置于高温侧的电极与上述多个p型的热电元件以及上述多个n型的热电元件隔着中间层进行了接合,其中,上述多个p型的热电元件以及上述多个n型的热电元件由含有硅作为成分的材料构成,上述多个p型热电元件以及上述多个n型热电元件形成隔着由含有钨、钛、铬、镍、钽、钼或这些金属中的任一种的合金构成的阻挡层而与上述中间层接合的构成,上述中间层构成为铝层、或含有与铝产生液相的成分以及铝的层。

[0021] 具体来说,上述p型的热电元件和n型的热电元件的至少一方使用硅-锗系的热电元件的情况下,使上述中间层含有铝和硅和锗的合金。上述p型的热电元件和n型的热电元件的至少一方使用硅化镁系的热电元件的情况下,使上述中间层含有铝和硅和镁的合金。上述p型的热电元件和n型的热电元件的至少一方使用硅化锰系的热电元件的情况下,使上述中间层含有铝和硅和锰的合金。

[0022] 为了解决上述课题,本发明的第一热电转换模块的制造方法具有:在电极板的一面侧,以隔着中间层形成构件的方式分别设置p型的热电元件和n型的热电元件,一边将上述p型的热电元件和上述n型的热电元件分别按压在上述电极板的一面侧一边进行加热,使上述中间层形成构件熔化后,进行冷却,从而将上述p型的热电元件与上述电极板之间以及上述n型的热电元件与上述电极板之间接合的工序;其中,上述p型热电元件和上述n型热电元件使用含有硅作为成分的材料,上述中间层形成构件使用由铝构成的材料、或由包含含有上述硅作为成分的热电元件的成分的铝合金构成的材料,在上述中间层形成构件熔化的温度下进行上述加热,从而将p型的热电元件与电极板之间以及n型的热电元件与电极板之间接合。

[0023] 此外,本发明的第二热电转换模块的制造方法具有:在电极板的一面侧,以隔着中间层形成构件的方式分别设置p型的热电元件和n型的热电元件,一边将上述p型的热电元件和上述n型的热电元件分别按压在上述电极板的一面侧一边进行加热,使上述中间层形成构件熔化后,进行冷却,从而将上述p型的热电元件与上述电极板之间以及上述n型的热电元件与上述电极板之间接合的工序;其中,上述中间层形成构件使用由铝构成的材料、或由含有与铝产生液相的成分的铝合金构成的材料,在上述p型的热电元件以及上述n型的热电元件的端面上设置扩散阻挡层,按照使上述扩散阻挡层与中间层形成构件相对的方式设置上述p型的热电元件以及上述n型的热电元件,在上述中间层形成构件熔化的温度下进行上述加热,从而将p型的热电元件与电极板之间以及n型的热电元件与电极板之间接合。

[0024] 在上述热电转换模块的制造方法中,作为上述中间层形成构件,使用铝箔、铝中至少含有上述硅作为成分的铝合金箔、铝粉末、以及铝中至少含有上述硅作为成分的铝合金粉末中的至少一种,并夹在含有上述硅作为成分的热电元件与电极之间而设置。

[0025] 并且,作为上述中间层形成构件,在含有上述硅作为成分的热电元件的与电极接合的端部、和在上述电极的与含有上述硅作为成分的热电元件相接的部分中的至少一方上,形成由铝、以及铝中至少含有上述硅作为成分的铝合金中的至少一种构成的金属层,并作为中间层形成构件。

[0026] 本发明的特征为:是由金属接合得到的高强度接合,即使置于高温环境下也可以确保接合可靠性。

[0027] 这样,在高温环境下使用的热电转换模块中,虽然由于各构件的热膨胀率的差异而对接合部加载热应力,但可以形成耐热疲劳性优异的接合部。并且,在高温环境下使用热电转换模块的情况下,可以抑制接合部的强度减低。

[0028] 本发明的这些特征和优点可以结合附图,从本发明以下的优选实施方式的更详细的描述来体现。

附图说明

[0029] 图1是表示本发明的热电转换模块的概略构成的立体图。

[0030] 图2是表示本发明第一实施方式的热电转换模块单体的正面图。

[0031] 图3A是在本发明的第一实施方式的热电转换模块的制造方法中,示意性地表示在热电元件与电极之间设置金属箔的状态的热电元件和电极的正面图。

[0032] 图3B是在本发明的第一实施方式的热电转换模块的制造方法中,示意性地表示对热电元件和电极一边隔着夹在它们之间的金属箔进行加热一边相互进行按压加压的状态的热电元件和电极的正面图。

[0033] 图3C是在本发明的第一实施方式的热电转换模块的制造方法中,示意性地表示对热电元件和电极一边加热一边相互进行按压加压,使夹在它们之间的金属箔熔化后解除加压并使其冷却,从而形成合金并接合的状态的热电元件和电极的正面图。

[0034] 图4A是表示本发明的第一实施方式的接合部截面的SEM图像。

[0035] 图4B是表示本发明的第一实施方式的由接合部截面的EDX得到的各种元素的分布状况的图。

[0036] 图5是表示本发明的第一实施方式的接合部截面的示意图。

[0037] 图6A是在本发明的第一实施方式的变形例中,示意性地表示在热电元件侧使用金属层来代替金属箔,对热电元件和电极进行加热加压而接合的状态的热电元件和电极的正面图。

[0038] 图6B是在本发明的第一实施方式的变形例中,示意性地表示在电极侧使用金属层来代替金属箔,对热电元件和电极进行加热加压而接合的状态的热电元件和电极的正面图。

[0039] 图7是表示本发明的第二实施方式的热电转换模块单体的正面图。

[0040] 图8A是在本发明的第二实施方式的热电转换模块的制造方法中,示意性地表示在热电元件与电极之间设置金属箔的状态的热电元件和电极的正面图。

[0041] 图8B是在本发明的第二实施方式的热电转换模块的制造方法中,示意性地表示对热电元件和电极一边隔着夹在它们之间的金属箔进行加热一边相互进行按压加压的状态的热电元件和电极的正面图。

[0042] 图8C是在本发明的第二实施方式的热电转换模块的制造方法中,示意性地表示对热电元件和电极一边加热一边相互进行按压加压,使夹在它们之间的金属箔熔化后解除加压并使其冷却,从而形成合金并接合的状态的热电元件和电极的正面图。

[0043] 图9作为本发明的第一实施例的接合强度实验的结果,是表示高温放置时间与剪切强度关系的图。

具体实施方式

[0044] 以下,使用附图对本发明进行说明。图1表示本发明的热电转换模块100的外观的一个例子。对于热电转换模块100而言,在覆盖外部的外壳101的内部,电极10与n型热电元件21、p型热电元件22交替地进行2维排列,n型热电元件21和p型热电元件22通过多个电极10而串联电连接。多个电极10分别密合于外壳101的内壁面1011,外壳101的外壁面中,上侧的面1012与发热体接触,下侧的面通过未图示的冷却装置进行了冷却。在外壳101内部以2维排列的电极10中,设置在端部的电极10'上形成有端子102,端子102上连接有向外壳101

外部延伸的引线,将由热电转换模块100产生的电力向外部输出。

[0045] 对于图1所示的由电极10和n型热电元件21、p型热电元件22构成的热电转换模块单体,使用图2对本发明的第一实施方式的热电转换模块进行说明。图2为表示构成热电转换模块单体的电极10和n型热电元件21、p型热电元件22组合的一个例子的概略截面图。图2中,1为热电转换模块单体,10为电极,21为n型热电元件,22为p型热电元件,30为中间层。

[0046] n型热电元件21为赋予n型半导体特性的将含有1%以下的磷、锑等杂质的硅-锗粉末通过脉冲放电法、热压法等烧结而成的硅-锗热电元件;p型热电元件22为赋予p型半导体特性的将含有1%以下的硼、铝、镓等杂质的硅与锗粉末通过脉冲放电法、热压法等烧结而成的硅-锗热电元件。此外,n型热电元件21和p型热电元件22(以下将它们统称记作热电元件20)也可以为通过脉冲放电法、热压法等对硅化镁粉末进行烧结而得到的硅化镁热电元件,通过脉冲放电法、热压法等对硅化锰粉末进行烧结而得到的硅化锰热电元件等。以下,以硅-锗热电元件对热电元件20进行说明。

[0047] 电极10只要由钼或铜、钨、钛、镍单体,或者含有它们的金属合金,或者将这些单体或合金重叠而成的多层构成即可。以下,以钼电极对电极10进行说明。

[0048] 由于热电元件20以硅和锗为主要成分,因此中间层30形成含有铝和硅和锗的层。

[0049] 图3A至图3C为表示图2所示的本发明的第一实施方式的热电转换模块单体1的制造方法的概略说明图。图3A至图3C中,10为电极,20为热电元件,31为金属箔,30为接合后形成的中间层。在这里,电极10是以钼为主要成分的金属,热电元件20是以硅-锗为主要成分的半导体。

[0050] 金属箔31只要是由铝,或铝中含有硅、锗等的铝合金箔,或由铝和铝中含有硅、锗等的粉末构成的箔粉等即可。厚度为数 μm 至数十 μm 。以下,以铝箔对金属箔31进行说明。

[0051] 热电转换模块单体1可同时形成多个,其制造方法为:首先,在可以吸引吸附电极10的电极排列夹具(未图示)上搭载多个以钼为主要成分的电极10(以下记载为钼电极10),在可以吸引吸附热电元件20的元件排列夹具(未图示)上吸附多个作为硅-锗热电元件的热电元件20,如图3A所示,在作为硅-锗热电元件的热电元件20与钼电极10之间设置为金属箔31的铝箔作为中间层形成构件。之后,如图3B示意所示,一边从硅-锗热电元件(热电元件20)的上部以0.12kPa以上进行加压,一边在中间层形成构件熔化的温度下进行加热。接合氛围只要为非氧化性氛围即可,具体来说,可以使用真空氛围、氮气氛围、氮氢混合氛围等。之后,冷却至室温,从而如图3C所示,可在硅-锗热电元件与钼电极之间形成中间层30。因此,中间层30作为含有铝和硅和锗的层而形成。

[0052] 该中间层30中,也可以形成由于构成热电元件20的硅-锗熔解在金属箔31的成分铝中而产生的含有铝、硅、锗的至少1层或多层的合金层。在多层合金层的情况下,例如,中间层30成为包含含有铝、硅、锗的合金层301和含有10质量%以下铝的硅和锗的合金层302的层构造。

[0053] 将以这种方式形成的多个热电转换模块单体1组装入图1的外壳101的内部,并向外壳101外部引出固定在电极10'上的引线103,密封外壳101,完成热电转换模块100。此外,作为热电转换模块,也存在不收纳于外壳101内的形态,因此在适用于这种形态的热电转换模块的情况下,也可不收纳于外壳内。

[0054] 这里,使加压力为0.12kPa以上是为了防止接合时热电元件20倾斜,提高热电元件20与钼电极10的密合性,并且破坏接合时形成于熔融铝表面的氧化皮膜,使铝的新生面与热电元件表面、钼电极表面接触而得到良好的接合。加压力的上限没有特别限定,但由于需要设为不破坏元件的程度,因此设为元件的抗压强度。具体来说设为1000MPa左右以下即可,但在本发明中,即使不像专利文献3和4中记载的那样,接合时施加 $300\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上 $700\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下的压力或施加数十MPa左右的压力,以数MPa左右的压力也可充分得到效果。

[0055] 另外,在图3B所示的进行加热加压的工序中,当接合温度设定为 580°C 以上的温度时,硅会从以硅和锗作为主要成分的热电元件20中扩散至金属箔31的铝中。因此,在铝-硅合金的共晶温度 577°C 下金属箔31的铝熔化。由于金属箔31的铝熔化,热电元件20的主要成分硅-锗和金属箔31的铝形成固相-液相状态,锗也扩散而形成含有锗的硅和铝的液相。产生含有锗的硅和铝的液相后,铝从上述液相向构成热电元件20的硅-锗中扩散,从而形成合金层301,伴随上述液相的组成变化,形成以硅和锗为主要成分的合金层302。

[0056] 也就是说,中间层30的形成是一种利用了液相扩散接合法的接合形态,通过使比硅、锗熔点低的铝从含有硅、锗、铝的液相向构成热电元件20的硅-锗中扩散,液相中的铝浓度降低、液相的熔点上升而进行等温凝固。

[0057] 因此,接合后,如图3C所示,在以硅-锗为主要成分的热电元件20与钼电极10之间,可形成通过热电元件20的主要成分硅-锗和金属箔31的铝扩散而形成的含有铝和硅和锗的层作为中间层30。该中间层30的接合强度高,并且由于含有硅、锗、铝,因此耐氧化性、耐腐蚀性优异,即使在大气中的高温环境下,接合部也不易发生劣化。

[0058] 此外,通过调整接合温度、接合时间、加压,在达到金属箔31的成分铝的熔点 660°C 之前产生含有锗的硅和铝的液相,通过使液相中的铝向构成热电元件20的硅-锗中扩散,接合部进行等温凝固,因此可以在铝的熔点 660°C 以下进行接合,可以降低冷却时在元件和接合部产生的热应力。合金层302由含有10质量%以下的铝的硅和锗构成,具有比铝的熔点 660°C 高的熔点,所以耐热性也优异。此外,合金层302以硅和锗为主要成分,具有与由硅-锗构成的热电元件20和钼电极10同等的热膨胀率,所以具有抑制在热电转换模块100运转时由于温度差而产生的元件和接合部的热应力的作用。

[0059] 此外,由于中间层30含有构成热电元件20的硅和锗,因此热电元件20与钼电极10之间可以形成欧姆接触,可以降低接触电阻,所以可以得到良好的电连接。

[0060] 通过这些作用,可形成含有铝和硅和锗的合金的中间层30长时间发挥在机械和电方面较高的接合可靠性。

[0061] 此外,接合温度的上限为热电元件性能不会劣化的温度,具体设为 850°C 以下。

[0062] 此外,上述说明中使用铝箔作为金属箔,但还可以使用铝中含有硅、锗等的铝合金箔来代替铝箔。这种情况下,由于铝中含有热电元件的成分,因此即使不经过固相扩散也容易产生共晶液相。此外,还可以层叠铝箔和铝合金箔进行使用。

[0063] 此外,还可以使用铝粉末,铝中含有硅、锗等的铝合金粉末来代替金属箔。这种情况下,可以以单一的粉末形式使用,也可以层叠由各粉末形成的层,还可以使用这些混合粉末。此外,使用粉末的情况下,如果使用箔状的粉末或扁平状的粉末,则易于配置于热电元件与电极之间,因此优选。使用这种粉末时,可以在热电元件与电极之间配置仅对粉末进行压粉末成型而得的成型体,或者也可以在电极的端面上将粉末成型而配置,另外还可以通

过将使用树脂等进行了糊化的粉末涂布于热电元件的端面或电极的与热电元件相接的部分而配置。

[0064] 作为制造图2所示的热电转换模块的方法,例如,使用可以吸引吸附电极10的电极排列夹具(未图示)、可以吸引吸附热电元件20的元件排列夹具(未图示),按照规定的形状排列电极10和热电元件20。接下来,在下部电极上设置金属箔31,使用定位夹具等将热电元件20设置在金属箔31上。接着,在排列好的热电元件上使用定位夹具(未图示)等设置金属箔31。之后,使用吸引吸附排列夹具(未图示)和定位夹具(未图示)等设置上部电极。然后,在上部电极上设置锭子(未图示)等,一边通过锭子等的荷重进行加压一边进行加热,从而进行接合。

[0065] 通过如上所述制造热电转换模块,可以得到上述包含含有铝和硅和锗的合金层以及以硅、锗为主要成分并含有少量铝的合金层的中间层30。图4A为设置12.5 μm 厚的铝箔作为金属箔31时的接合部截面的SEM图像,图4B的(a)~(e)是通过EDX(Energy-dispersive X-ray spectroscopy,能量色散X射线谱)分析装置得到的元素分布图像。图4A为接合部截面的SEM图像,图4B的(a)为显示对于全部元素的面分布的图、(b)为显示锗(Ge)的面分布的图、(c)为显示铝(Al)的面分布的图、(d)为显示硅(Si)的面分布的图、(e)为显示钼(Mo)的面分布的图。从该结果可知,在图4A所示的SEM图像中,从由硅-锗构成的热电元件20侧开始,形成了由含有硅、锗、铝的合金层301,含有硅、锗和10质量%以下的少量铝的合金层302两层构成的中间层30。

[0066] 另一方面,设置的铝箔31的厚度为100 μm 左右以上时,由于熔化的铝的体积大,因此如图5示意所示,在接合部,在由硅-锗构成的热电元件20侧形成含有硅、锗、铝的合金层303,在钼电极10侧形成含有10质量%以下的硅和锗的富铝的合金层304,从而作为中间层30'。

[0067] 图6A和图6B是表示设置金属层32来代替图3A至图3C中说明的金属箔31时的制造方法的概略说明图。在图6A和图6B中,10为电极,20为热电元件,32为金属层。电极10是与图3A至图3C中说明的电极同样地以钼为主要成分的金属,热电元件20是以硅-锗为主要成分的半导体。金属层32是通过蒸镀法、溅射法、熔喷法、气浮沉积(Aerosol Deposition)法等膜生成技术而在热电元件20或电极10上形成的铝层。

[0068] 在图6A所示的热电元件20侧或图6B所示的电极10侧,通过蒸镀法、溅射法、熔喷法、气浮沉积法等膜生成技术,可以在热电元件20或电极10上形成铝层。作为制造图2所示的热电转换模块单体1的方法,与使用图3A至图3C说明的制造热电转换模块单体1的方法同样地使用可以吸引吸附电极10的电极排列夹具(未图示)、可以吸引吸附热电元件20的元件排列夹具(未图示)来实施接合,但由于可省略设置箔的工序,因此可以使制造工艺更简单。

[0069] 如上所述,根据本实施例,可以实现具有多种效果、具有接合可靠性高的接合构造的热电转换模块。

[0070] 此外,上述中间层30也可以在热电元件20的两端形成。并且,在作为热电转换模块使用时,也可以只在配置于高温侧的电极10与热电元件20之间形成。这种情况下,配置于低温侧的电极侧可以通过焊料接合、加压、压接等以往的技术进行接合。

[0071] 上述内容是以硅-锗热电元件为例对热电元件20进行说明,但也可以使用硅化镁热电元件、硅化锰热电元件等其他热电元件。即,这些热电元件都含有硅作为成分,可以通

过上述的铝和硅的液相来进行接合。

[0072] 这里,使用硅化镁热电元件作为热电元件20时,得到的中间层30可以形成包含含有硅、镁、铝的合金层以及以硅、镁为主要成分的合金层的层构造。

[0073] 为了得到这样的中间层30,也可以使用铝中含有硅、镁等的铝合金箔,铝中含有硅、镁等的铝合金层来替代上述制造方法的铝箔31、铝层32。此外,还可以使用铝中含有硅、镁等的铝合金粉末来替代上述制造方法的铝粉末。

[0074] 但是,在使用硅化镁热电元件作为热电元件20的情况下,由于在铝与镁之间在437℃产生共晶液相,因此接合温度设为440℃以上。此外,由于镁在高温容易升华,为了避免镁升华,将接合温度上限设为800℃。对于其他的制造条件,与上述硅-锗热电元件的情况同样。

[0075] 此外,使用硅化锰热电元件作为热电元件20时,得到的中间层30可以形成包含含有硅、锰、铝的合金层以及以硅、锰为主要成分的合金层的层构造。

[0076] 为了得到这样的中间层30,也可以使用铝中含有硅、锰等的铝合金箔,铝中含有硅、锰等的铝合金层来替代上述制造方法的铝箔31、铝层32。此外,还可以使用铝中含有硅、锰等的铝合金粉末来替代上述制造方法的铝粉末。

[0077] 使用硅化镁热电元件作为热电元件情况下的各制造条件与上述硅-锗热电元件的情况同样。

[0078] 在上述第一实施方式的热电转换模块中,为形成中间层30,实施了利用来自热电元件20的成分元素(硅、锗)的扩散及铝向热电元件20中的扩散的接合。通过热电转换模块运转时的热,铝进一步向热电元件20中扩散,但如果铝箔31的体积相对于使用的热电元件20的体积足够小的话,则输出降低、转换效率降低较小。具体来说,如果铝的含有率与热电元件20中含有的磷、锑、硼、镓、锌等杂质的含有率相比足够小,则由于铝向热电元件20中扩散而导致的输出降低、转换效率降低较小。

[0079] 此外,本发明的第二实施方式的热电转换模块中,为了防止热电元件的输出降低、转换效率降低而在热电元件与中间层之间设置了防止来自热电元件的成分元素的扩散的阻挡层。

[0080] 图7是本发明的第二实施方式的热电转换模块的概略截面图。图7中,800为热电转换模块,810为电极,821为n型热电元件,822为p型热电元件,830为中间层,833为阻挡层。

[0081] 第二实施方式的热电转换模块中使用的n型热电元件821和p型热电元件822(以下统称记作热电元件820)只要为通过脉冲放电法、热压法等对硅和锗粉末进行烧结得到的硅-锗热电元件;通过脉冲放电法、热压法等对镁和硅粉末进行烧结得到的硅化镁热电元件;通过脉冲放电法、热压法等对锰和硅粉末进行烧结得到的硅化锰热电元件等即可。第二实施方式中,与第一实施方式同样地以硅-锗热电元件对热电元件820进行说明。

[0082] 第二实施方式的热电转换模块中使用的电极810只要至少由钼或铜、钨、钛、镍的金属单体,或者含有它们中的任一种的金属合金,或者将这些金属单体或合金重叠而成的多层构成即可。第二实施方式中,与第一实施方式同样地以钼电极对电极810进行说明。

[0083] 第二实施方式的热电转换模块中使用的中间层830只要为铝层或、含有产生铝和液相的成分的铝合金层即可。作为产生铝和液相的成分,可以列举硅、镁、锗等。第二实施方式中,以含硅和铝的合金层对中间层830进行说明。

[0084] 第二实施方式中形成的阻挡层833只要为钨、钛、铬、镍、钼、钽等即可。

[0085] 图8A至图8C为显示图7所示的第二实施方式的热电转换模块800的制造方法的概略说明图。图8A至图8C中,810为钼电极,820为硅-锗热电元件,830为含有硅、铝的中间层,831为金属箔,833为阻挡层。

[0086] 金属箔831只要为铝、或铝中含有硅等共晶液相产生元素的铝合金箔、或包含铝粉末、铝中含有硅等共晶液相产生元素的粉末的箔粉等即可。以下,以铝中含有11.6质量%的硅的铝合金箔对金属箔831进行说明。

[0087] 阻挡层833设置在热电元件820与中间层830之间,用于防止构成热电元件的成分从热电元件820向中间层830等扩散。阻挡层833只要为由钨、钛、镍、钼、钽或含有这些金属中任一种的合金构成的金属层即可。

[0088] 如图8A所示,使用蒸镀法、溅射法、熔喷法、气浮沉积法等,在硅-锗热电元件上将阻挡层833金属化。在形成了阻挡层833的硅-锗热电元件与钼电极之间设置作为中间层形成构件的金属箔831。之后,如图8B所示,在与第一实施方式中说明的条件相同的条件下,一边从硅-锗热电元件上部进行加压,一边加热至作为金属箔831设置的铝-硅合金熔化的温度。接合氛围为真空氛围、氮气氛围、氮氢混合氛围等非氧化性氛围即可。

[0089] 与上述第一实施方式不同,在第二实施方式中,阻挡层833防止热电元件820的成分元素(硅和锗)从热电元件820向作为中间层形成构件的金属箔831的扩散以及金属箔831的成分元素(铝)向热电元件820的扩散,但由于作为中间层形成构件的金属箔831事先作为含有硅的铝合金构成,因此与第一实施方式的情况同样,在铝和硅的共晶液相产生温度(577℃)熔化。之后,冷却至室温,从而如图8C所示,在形成了阻挡层833的硅-锗热电元件与钼电极之间形成含有铝和硅的中间层830。该中间层830与上述第一实施方式同样,接合强度高,并且由于含有硅、铝,因此抗氧化性优异,即使在大气中的高温环境下,接合部也不易发生劣化。此外,由于中间层830中含有硅,因此可以使中间层830的热膨胀率接近由硅-锗构成的热电元件20和钼电极10的热膨胀率,从而具有减少在热电转换模块100运转时由温度差产生的元件和接合部的热应力的作用。通过这些作用,可形成含有铝和硅的合金的中间层830长时间发挥高接合可靠性。

[0090] 作为制造图7所示的热电转换模块800的方法,与制造第一实施方式的热电转换模块的方法同样,例如,使用可以吸引吸附电极810的电极排列夹具(未图示)、可以吸引吸附热电元件820的元件排列夹具(未图示)、定位夹具(未图示)进行排列并接合。

[0091] 通过使用铝中含有硅等共晶液相产生元素的铝合金箔作为金属箔831,与以往的焊锡材料相比接合强度提高。并且,通过在作为热电元件820的硅-锗热电元件上设置阻挡层833,可以防止金属箔831的成分扩散至元件中,提高热电转换模块的转换效率。

[0092] 在第二实施方式的热电转换模块中,可以使用铝箔等作为中间层形成构件即金属箔831。这种情况下,只要将加热温度设为铝的熔点以上进行即可,冷却后的中间层830由铝构成。该由铝构成的中间层830由于是熔化而形成的,所以接合强度高,并且抗氧化性优异,即使在大气中的高温环境下,接合部也不易发生劣化。此外,由于中间层830中含有硅,因此可以使中间层830的热膨胀率接近由硅-锗构成的热电元件20和钼电极10的热膨胀率,从而具有减少在热电转换模块100运转时由温度差产生的元件和接合部的热应力的作用。通过这些作用,由铝构成的中间层830长时间发挥高接合可靠性。

[0093] 在上述第一实施方式中,为了利用热电元件的成分元素从热电元件向中间层形成构件的扩散,使中间层形成构件熔化,必须要有含有与铝产生共晶液相的硅的材料作为热电元件,但是在第二实施方式中,由于通过阻挡层可防止热电元件的成分元素从热电元件向中间层形成构件扩散,所以作为热电元件,不限于含有硅的材料,可以利用以往使用的各种热电元件。

[0094] 实施例

[0095] 实施例1

[0096] 准备硅-锗热电元件、硅化镁热电元件、硅化锰热电元件作为热电元件20,构成长3.7mm、宽3.7mm、高4.0mm的长方体。此外,作为电极,对硅-锗热电元件准备钼电极,对硅化镁热电元件、硅化锰热电元件准备镍电极,根据上述热电元件20的尺寸而使长4.5mm、宽10mm、高1mm。然后,准备表1所示的厚度的铝箔作为金属箔,如图3A所示,在硅-锗热电元件与钼电极、或硅化镁热电元件与镍电极、或硅化锰热电元件与镍电极之间设置铝箔。之后,如图3B所示,一边从热电元件20的上部以表1所示加压压力进行加压,一边以表1所示的温度和保持时间在表1所示的氛围中加热,之后,冷却至室温,从而制作图3C的形成了中间层30的热电转换模块。

[0097] 表1中一并显示这些热电转换模块的接合实验的结果。对于表1的接合状态的评价,×为接合界面几乎处于未接合状态,△为接合界面的一部分为未接合状态,○为接合状态良好。

[0098] 表1的试样编号01~03显示了有关接合氛围对使用硅-锗热电元件和钼电极时的接合状态造成的影响。使用铝箔进行的硅-锗热电元件和钼电极的接合,对于真空氛围、氮气氛围、氮氢混合氛围(记载为“氮气+氢气”)的任一情况,都可以实现良好的接合状态。

[0099] 表1的试样编号04~07显示了有关保持温度对使用硅-锗热电元件和钼电极时的接合状态造成的影响。使用铝箔进行的硅-锗热电元件和钼电极的接合,在试样编号07的保持温度为550℃的情况下,不产生硅和铝的共晶液相,因而接合不良。因此,保持温度最好在共晶液相产生温度以上。接合温度为630℃以上的试样编号04~06中,未接合区域也少,可以实现良好的接合状态。

[0100] 表1

[0101]

试样 编号	元件	箔厚 (μm)	保持温度 ($^{\circ}\text{C}$)	保持时间 (秒)	氛围	加压 (kPa)	接合 状态
01	Si-Ge	110	700	180	真空 ($2.5 \times 10^{-3} \text{Pa}$)	18.4	○
02	Si-Ge	110	700	180	氮气	18.4	○
03	Si-Ge	110	700	180	氮氢混合	18.4	○
04	Si-Ge	110	700	60	氮气	18.4	○
05	Si-Ge	110	680	60	氮气	18.4	○
06	Si-Ge	110	630	60	氮气	18.4	○
07	Si-Ge	110	550	60	氮气	18.4	×
08	Si-Ge	110	680	60	氮气	6.1	○
09	Si-Ge	110	680	60	氮气	无	△
10	Si-Ge	50	680	60	氮气	6.1	○
11	Si-Ge	25	680	60	氮气	6.1	○
12	Si-Ge	12.5	680	60	氮气	6.1	○
13	Mg ₂ Si	110	680	60	氮气	6.1	○
14	Mg ₂ Si	50	680	60	氮气	6.1	○
15	Mg ₂ Si	25	680	60	氮气	6.1	○
16	Mg ₂ Si	12.5	680	60	氮气	6.1	○
17	MnSi	110	680	60	氮气	6.1	○
18	MnSi	50	680	60	氮气	6.1	○
19	MnSi	25	680	60	氮气	6.1	○
20	MnSi	12.5	680	60	氮气	6.1	○

[0102] 表1的试样编号05、08、09显示了有关加压对使用硅-锗热电元件和钼电极时的接合状态造成的影响。根据上述试样,加压在6.1~18.4kPa范围内可以实现良好的接合。

[0103] 表1的试样编号08、10、11显示了有关铝箔厚度对使用硅-锗热电元件和钼电极时的接合状态造成的影响。根据上述试样,铝箔厚度在12.5~110 μm 间的任一情况下都可以实现良好的接合状态。并且,铝箔厚度为12.5 μm 的试样编号11中,作为中间层30,可形成由含有硅、锗、铝的合金层301,含有硅、锗和10质量%以下的铝的合金层302构成的中间层30。铝箔厚度为110 μm 的试样中,可形成由含有硅、锗、铝的合金层303,包含含有10质量%以下的硅和锗的富铝层的合金层304构成的中间层30'。

[0104] 表1的试样编号13~16显示了有关铝箔厚度对使用硅化镁热电元件和镍电极时的接合状态造成的影响。根据上述试样,铝箔厚度在12.5~110 μm 间的任一情况下都可以实现良好的接合状态。

[0105] 表1的试样编号17~20显示了有关铝箔厚度对使用硅化锰热电元件和镍电极时的

接合状态造成的影响。根据上述试样,铝箔厚度在12.5~110 μm 间的任一情况下都可以实现良好的接合状态。

[0106] 图9作为第一实施例的接合强度试验的结果,显示表示硅-锗高温放置时间与剪切强度关系的图。图9的●为使用以往的焊锡材料进行连接时的数据。

[0107] 根据图9,使用铝箔得到的硅-锗热电元件与钼电极的初期接合强度与使用以往的焊锡材料进行的接合相比,具有2倍以上的强度,接合可靠性高。另外,以往的焊锡材料在550℃、大气氛围中高温放置5小时后无法保持接合强度,与此相对,使用铝箔进行的硅-锗热电元件与钼电极的接合即使在550℃、大气氛围中高温放置5小时后,也依旧维持比以往的焊锡材料的初期接合强度更高的强度,耐热性也优异。

[0108] 由于使用铝箔进行的硅-锗热电元件与钼电极的接合为金属结合,因此接合强度提高。此外,铝箔厚度为12.5 μm 的试样编号11中,由含有硅、锗、铝的合金层301以及含有硅、锗和10质量%以下的铝的合金层302构成的中间层30即使在高温放置后也组织稳定,因此可以具有与初期接合强度同等的强度。

[0109] 此外,使铝箔31的厚度为50 μm 或110 μm 的情况下,在550℃、大气氛围中高温放置5小时后,在富铝层中,扩散进行而产生组织变化,因此与初期强度相比减少20%左右,但是因为在550℃、大气氛围中高温放置5小时后的接合强度高于以往焊锡材料的初期接合强度,所以任一铝箔厚度都可以形成可靠性高的接合部。

[0110] 对于图7所示构成的热电转换模块单体800,使用与实施例1同样形状的热电元件820和钼电极810,使用在与实施例1同样的条件下制作的材料,在与表1所示的实施例1同样的条件下加压、加热,从而接合热电元件820和钼电极810。

[0111] 其结果,可得到与表1所示实施例1的情况同样的结果。

[0112] 如上所述,根据本实施例,可以实现具有多种效果、具有接合可靠性高的接合构造的热电转换模块。

[0113] 本发明可以在不脱离其宗旨或本质特征的情况下以其他特殊形式进行实施。因此认为本发明的具体实施例是从各个方面进行说明且没有限制,本发明的范围是通过所附权利要求而非上述说明来体现的,因此所有含义和范围与权利要求等同的范围内的修改都包括在其中。

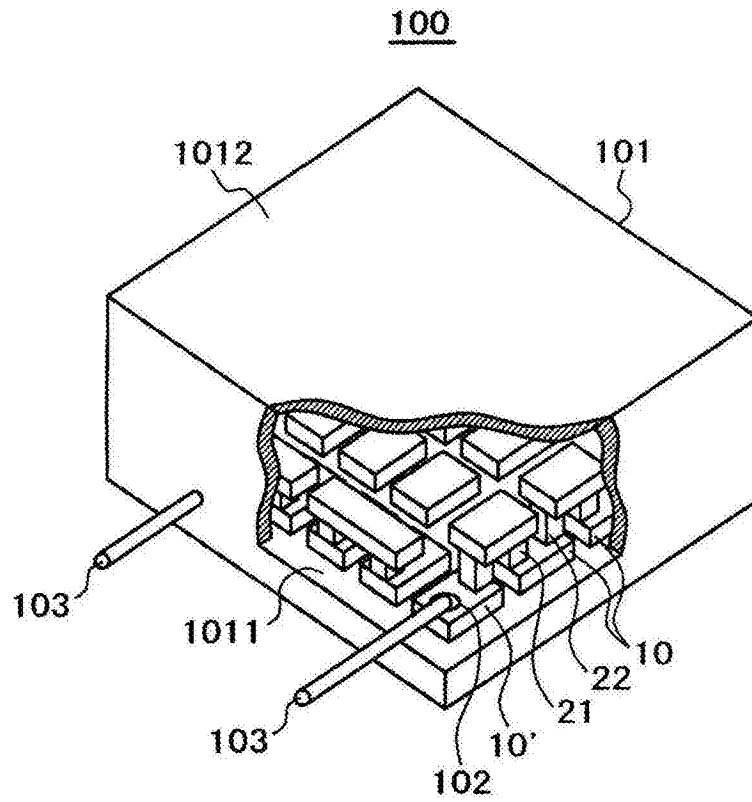


图1

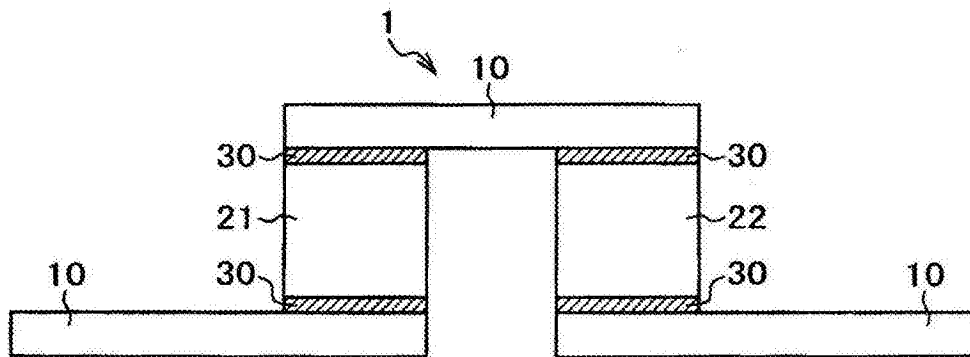


图2

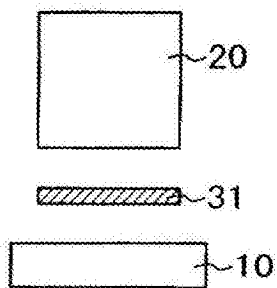


图3A

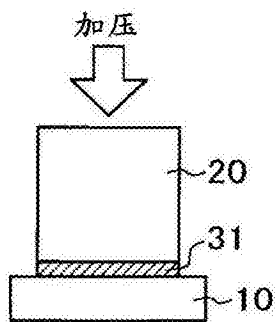


图3B

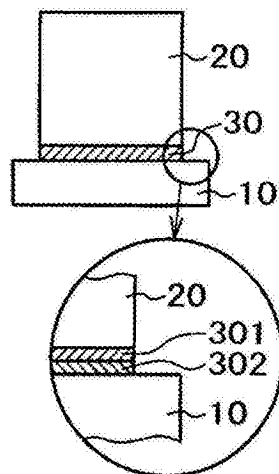


图3C

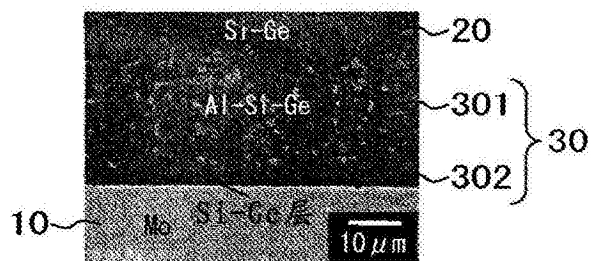


图4A

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

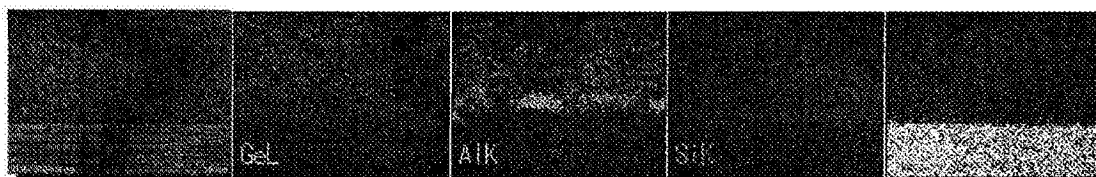


图4B

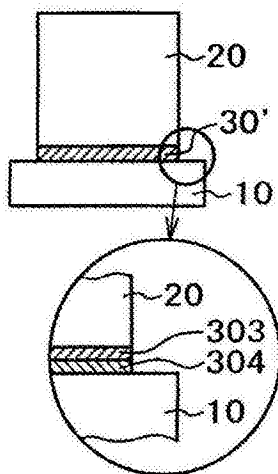


图5

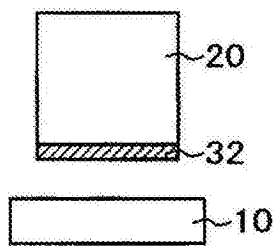


图6A

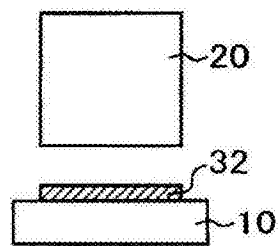


图6B

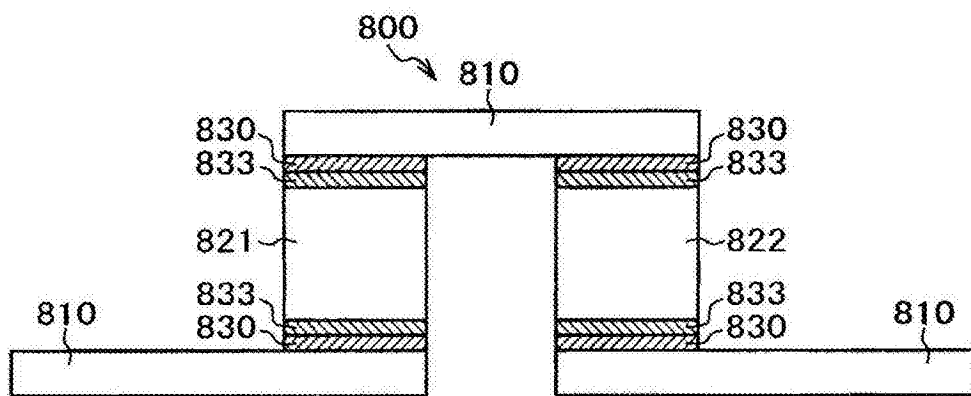


图7

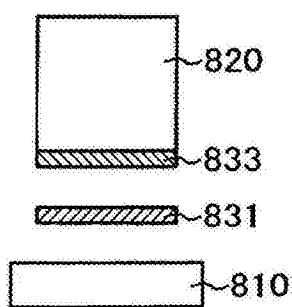


图8A

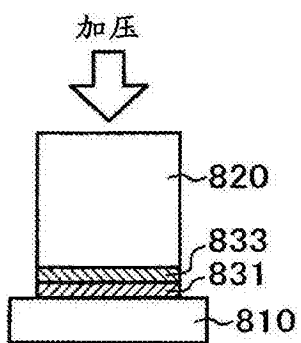


图8B

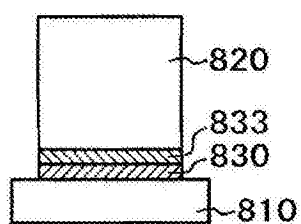


图8C

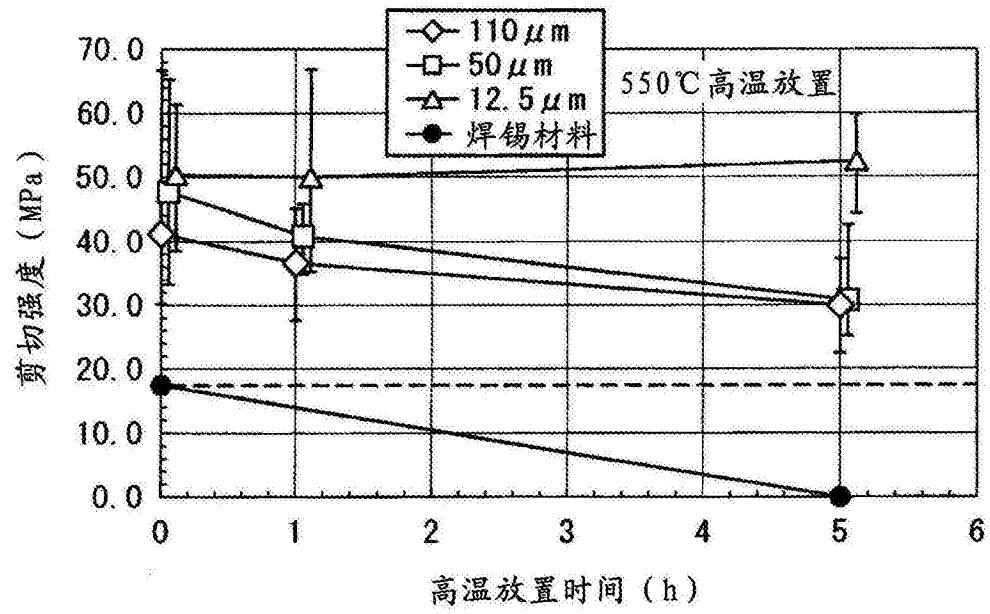


图9