

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
16. August 2012 (16.08.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/107281 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 35/08 (2006.01) *H01L 35/34* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/051086
- (22) Internationales Anmeldedatum:
25. Januar 2012 (25.01.2012)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10 2011 010 642.1
9. Februar 2011 (09.02.2011) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EMITEC GESELLSCHAFT FÜR EMISSIONSTECHNOLOGIE MBH** [DE/DE]; Hauptstraße 128, 53797 Lohmar (DE). **BAYERISCHE MOTOREN WERKE AKTIENGESELLSCHAFT** [—/DE]; Petuelring 130, 80809 München (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BRÜCK, Rolf** [DE/DE]; Fröbelstraße 12, 51429 Bergisch Gladbach (DE). **LIMBECK, Sigrid** [DE/DE]; Kremersiefen 4, 53804 Much (DE). **PÖLLOTH, Horst** [DE/DE];

Stabelerstraße, 80933 München (DE). **EDER, Andreas** [DE/DE]; Hanselmannstraße 30, 80809 München (DE). **LINDE, Matthias** [DE/DE]; Neufeldtstraße, 81243 München (DE). **MAZAR, Boris** [DE/DE]; Pfützerstr. 1, 80807 München (DE).

(74) Anwalt: **RÖSSLER, Matthias**; Kahlhöfer Neumann Rößler Heine, Karlstraße 76, 40210 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

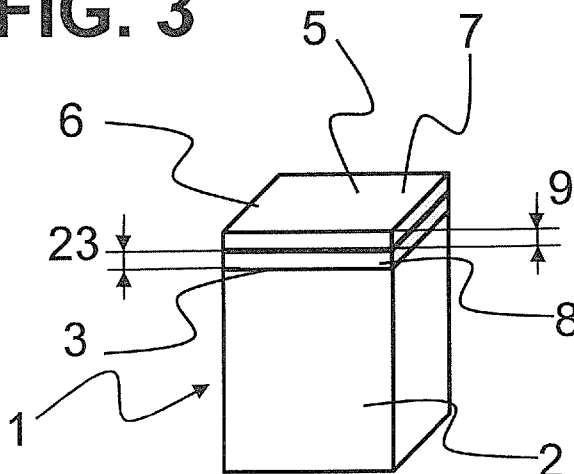
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATED THERMOELECTRIC ELEMENT AND A METHOD FOR THE PRODUCTION OF SAME

(54) Bezeichnung : BESCHICHTETES THERMOELEKTRISCHES ELEMENT UND EIN VERFAHREN ZU DESSEN HERSTELLUNG

FIG. 3



(57) Abstract: The invention relates to a thermoelectric element (1) at least comprising a thermoelectric material (2), and having at least one first side (3) and one second side (4) arranged opposite, at least the first side (3) having a first coating (5) comprising a layer (6) that consists of sintered metal powder (7). A thermoelectric module (10) with sintered connections between thermoelectric elements and electrically conductive bridges (24), and methods for the production of a thermoelectric element (1) and a thermoelectric module (10), are also disclosed.

(57) Zusammenfassung: Thermoelektrisches Element (1), zumindest umfassend ein thermoelektrisches Material (2) und zumindest aufweisend eine erste Seite (3) und eine gegenüberliegende angeordnete zweite Seite (4), wobei zumindest die erste Seite (3) eine erste Beschichtung (5) aufweist, die eine Schicht (6) aus gesintertem Metallpulver (7) umfasst. Weiter werden ein thermoelektrisches Modul (10) mit gesinterten Anbindung von thermoelektrischen Elementen an elektrisch leitende Brücken (24) sowie Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Elements (1) und eines thermoelektrischen Moduls (10) vorgeschlagen.



MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Beschichtetes thermoelektrisches Element und
ein Verfahren zu dessen Herstellung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein thermoelektrisches Element mit einer ersten Beschichtung und ein Verfahren zu dessen Herstellung. Darauf aufbauend werden auch ein thermoelektrisches Modul sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung beschrieben.
- 10 Das Abgas aus einer Verbrennungskraftmaschine eines Kraftfahrzeugs besitzt thermische Energie, welche mittels eines thermoelektrischen Generators in elektrische Energie umgewandelt werden kann, um bspw. eine Batterie oder einen anderen Energiespeicher zu füllen und/oder elektri-
- 15 das Kraftfahrzeug mit einem verbesserten energetischen Wirkungsgrad betrieben und es steht für den Betrieb des Kraftfahrzeugs Energie in größerem Umfang zur Verfügung.

- Ein solcher thermoelektrischer Generator weist zumindest ein thermoelektrisches Modul auf. Thermoelektrische Module umfassen z. B. wenigstens zwei Halbleiterelemente (p-dotiert und n-dotiert), die auf ihrer Oberseite und Unterseite (hin zur Heißeite bzw. zur Kaltseite) wechselseitig mit elektrisch leitenden Brücken versehen sind. Diese zwei Halbleiterelemente bilden die kleinste thermoelektrische Einheit bzw. ein thermoelek-
- 20 trisches Element. Thermoelektrische Materialien sind von einer Art, dass diese effektiv thermische Energie in elektrische Energie umwandeln können (Seebeck-Effekt) und umgekehrt (Peltier-Effekt). Wird ein Temperaturgefälle beidseits der Halbleiterelemente bereitgestellt, so bildet sich zwischen den Enden der Halbleiterelemente ein Spannungspotential aus.
- 25 Die Ladungsträger auf der heißeren Seite werden durch die höhere Temperatur vermehrt in das Leitungsband angeregt. Durch den dabei erzeugten Konzentrationsunterschied im Leitungsband diffundieren Ladungsträger auf die kältere Seite des Halbleiterelements, wodurch die Potentialdifferenz entsteht. In einem thermoelektrischen Modul sind bevorzugt
- 30

zahlreiche Halbleiterelemente elektrisch in Reihe geschaltet. Damit sich die generierten Potentialdifferenzen der seriellen Halbleiterelemente nicht gegenseitig aufheben, sind stets wechselweise Halbleiterelemente mit unterschiedlichen Majoritätsladungsträgern (n-dotiert und p-dotiert) in direkten elektrischen Kontakt gebracht. Mittels einer angeschlossenen elektrischen Last kann der Stromkreis geschlossen und somit eine elektrische Leistung abgegriffen werden.

Um eine dauerhafte Einsatzfähigkeit der Halbleiterelemente zu gewährleisten, kann zwischen den elektrisch leitenden Brücken und dem thermoelektrischen Material eine Diffusionsbarriere angeordnet werden, die das Eindiffundieren des in der elektrischen Brücke oder Verbindung (z. B. Lot) enthaltenen Materials in das thermoelektrische Material und damit einen Effektivitätsverlust bzw. ein funktionelles Versagen des Halbleitermaterials bzw. des thermoelektrischen Elements verhindert. Der Aufbau von thermoelektrischen Modulen bzw. der Halbleiterelemente erfolgt in diesem Fall durch den Zusammenbau der einzelnen Komponenten thermoelektrisches Material, Diffusionsbarriere, elektrisch leitende Brücken, Isolierung und ggf. weiteren Gehäuseelementen zu einem thermoelektrischen Modul, das von einem heißen bzw. kalten Medium umströmt wird. Dieser Zusammenbau zahlreicher einzelner Komponenten erfordert auch eine genaue Abstimmung der einzelnen Bauteiltoleranzen und eine Berücksichtigung der Wärmeübergänge von der Heißeite zur Kaltseite sowie der hinreichenden Kontaktierung der elektrisch leitenden Brücken, so dass ein zuverlässiger Stromfluss durch das thermoelektrische Material erzeugt werden kann.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass die elektrisch leitenden Brücken mit einem Lotmaterial an das thermoelektrische Material oder an die Diffusionsbarrieren angebunden werden. Die Schmelztemperaturen der dort verwendeten Lote liegen üblicherweise in einem Bereich von 400 bis 650 °C, so dass sich eine sehr hohe homologe Temperatur (Verhältnis von Arbeitstemperatur einer Vorrichtung zur Schmelztemperatur des Lotes, gemessen in Kelvin) ergibt. Die Arbeitstemperatur entspricht hier der

üblichen Betriebstemperatur eines thermoelektrischen Generators bzw. eines thermoelektrischen Moduls, in dem die thermoelektrischen Elemente eingesetzt werden. Diese Arbeitstemperatur liegt üblicherweise in einem Bereich von 200 bis 500 °C. Damit ist die homologe Temperatur für
5 eine Arbeitstemperatur von 500 °C und einem Schmelzpunkt des Lotes von 600 °C ungefähr 0,89. Eine derart hohe homologe Temperatur deutet auf eine schlechte thermische Wechselfestigkeit hin, so dass eine geringe Dauerfestigkeit des thermoelektrischen Moduls bzw. des thermoelektrischen Generators erwartet werden kann. Diese theoretische Betrachtung
10 konnte auch für zahlreiche Anwendungsfälle nachgewiesen werden, wobei ein Versagen der Anbindung von elektrisch leitenden Brücken an die Diffusionsbarriere bzw. an das thermoelektrische Material die Folge war. Zudem ist bei der Anbindung der elektrisch leitenden Brücken an das thermoelektrische Material mit Lotmaterial problematisch, dass eine flüs-
15 sige Phase erzeugt wird, die ein Vergiften oder zerstörendes Reagieren des thermoelektrischen Materials durch Eindiffundieren von Lotbestandteilen in das thermoelektrische Material zur Folge hat. Daher ist insbesondere bei diesen Lötverbindungen eine Diffusionsbarriere erforderlich, um das Eindiffundieren von Lotmaterial in das thermoelektrische Material
20 weitgehend zu verhindern.

Hiervon ausgehend ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, die mit Bezug auf den Stand der Technik geschilderten Probleme zumindest teilweise zu lösen. Insbesondere soll ein thermoelektrisches Element / Modul
25 angegeben werden, das besonders temperaturwechselbeständig ausgeführt ist und daher eine hohe Dauerfestigkeit eines thermoelektrischen Moduls bzw. eines thermoelektrischen Generators gewährleisten kann. Weiterhin soll ein entsprechendes Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Elementes / Moduls angegeben werden.

30

Diese Aufgaben werden gelöst mit einem thermoelektrischen Element gemäß den Merkmalen des Patentanspruches 1, durch ein thermoelektrisches Modul gemäß den Merkmalen des Patentanspruches 6, durch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Elementes gemäß

- den Merkmalen des Patentanspruches 7 sowie durch ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls gemäß den Merkmalen des Patentanspruches 11. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den abhängig formulierten Patentansprüchen angegeben. Es ist
- 5 darauf hinzuweisen, dass die in den Patentansprüchen einzeln aufgeführten Merkmale in beliebiger, technologisch sinnvoller, Weise miteinander kombiniert werden können und weitere Ausgestaltungen der Erfindung aufzeigen. Insbesondere sind die Ausführungen zu dem thermoelektrischen Element und zu dem Verfahren zur Herstellung übertragbar auf
- 10 das thermoelektrische Modul und das entsprechende Verfahren und umgekehrt. Die Beschreibung, insbesondere im Zusammenhang mit den Figuren, erläutert die Erfindung weiter und führt ergänzende Ausführungsbeispiele der Erfindung an.
- 15 Das erfindungsgemäße thermoelektrische Element umfasst zumindest ein thermoelektrisches Material und weist zumindest eine erste Seite und eine gegenüberliegend angeordnete zweite Seite auf. Zumindest die erste Seite weist eine erste Beschichtung auf, die eine Schicht aus gesintertem Metallpulver umfasst.
- 20 Im Rahmen dieser Erfindung wird ein n-dotiertes oder p-dotiertes thermoelektrisches Material mit zumindest einer ersten Beschichtung bereits als thermoelektrisches Element bezeichnet.
- 25 Als leitfähige Materialien für die p- dotierten und n- dotierten thermoelektrischen Materialien kann beispielsweise Wismut-Tellurit (Bi_2Te_3) eingesetzt werden. Darüber hinaus können folgende Materialien [bis zu folgenden bevorzugten maximalen Einsatztemperaturen in °C] eingesetzt werden, die jeweils einzeln oder auch in Kombination aufeinander ge-
- 30 schichtet sein können, so dass für unterschiedliche Temperaturbereiche geeignete thermoelektrische Materialien jeweils näher zu einer Heißeite bzw. näher zu einer Kaltseite hin angeordnet sind:

n-Typ:

Bi_2Te_3 [ca. 250 °C]; PbTe [ca. 500 °C]; $\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_{3,95}\text{Ni}_{0,05}\text{Sb}_{12}$ [ca. 600 °C];
 $\text{Ba}_y(\text{Co},\text{Ni})_4\text{Sb}_{12}$ [ca. 600 °C]; CoSb_3 [ca. 700 °C]; $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ [ca. 850 °C];
 La_2Te_3 [ca. 1100 °C]; SiGe [ca. 1000 °C]; $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sn})$ [ca. 700 °C];

5 p-Typ:

$(\text{Bi},\text{Sb})_2\text{Te}_3$ [ca. 200 °C]; Zn_4Sb_3 [ca. 380 °C]; TAGS [ca. 600 °C]; PbTe [ca. 500 °C]; SnTe [ca. 600 °C]; $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ [ca. 700 °C]; $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ [ca. 1000 °C]; SiGe [ca. 1000 °C]; $\text{Mg}_2(\text{Si},\text{Sb})$ [ca. 600 °C].

- 10 Die Heißseite und die Kaltseite entsprechen der ersten Seite und der zweiten Seite, wobei insbesondere eine spezifische Zuordnung hier für die Ausführung der Erfindung nicht erforderlich ist. Das thermoelektrische Element weist zumindest auf der ersten Seite insbesondere aber auch zusätzlich auf der zweiten Seite eine erste Beschichtung auf. Diese
- 15 Beschichtung wird mit gesintertem Metallpulver gebildet, wobei das Metallpulver insbesondere durch sogenanntes Trockensintern verfestigt wurde. Das Metallpulver wird entsprechend durch das Sintern an das thermoelektrische Material angebunden. Unter Trockensintern wird dabei ein Sintervorgang verstanden, bei dem keine flüssige Phase auftritt. Beim
- 20 Trockensintern liegen also die Herstellungstemperaturen so niedrig, dass kein Bestandteil der Verbindung schmelzflüssig wird und die Verfestigung des Metallpulvers durch eine reine Festkörperreaktion erfolgt. Dabei wird ausgehend von den Berührungsstellen der Metallpulverkörner untereinander bzw. der Metallpulverkörner mit der kontaktierenden Oberfläche des thermoelektrischen Materials (oder ggf. einer Diffusionsbarriere)
- 25 eine stoffschlüssige Verbindung ausgebildet. Durch den Druck und/oder die Temperatur beim Sinterprozess werden dann die Lücken im Metallpulver aufgefüllt und das Porenvolumen verringert, wobei das Volumen der Schicht aus Metallpulver schrumpft. Stoffschlssige Verbindungen werden insbesondere alle Verbindungen genannt, bei denen die Verbindungspartner durch atomare oder molekulare Kräfte zusammengehalten werden. Sie sind gleichzeitig nicht lösbare Verbindungen, die sich nur
- 30 durch Zerstörung der Verbindungsmittel trennen lassen.

Die erste Beschichtung weist durch das Verfahren des Trockensinterns eine gute elektrische und thermische Leitfähigkeit auf. Dabei ist die erste Beschichtung als eine an die erste Seite des thermoelektrischen Elementes angesinterte Sintermetallschicht ausgebildet, die zudem eine hohe mechanische Stabilität aufweist. Beim Sintern der ersten Beschichtung kommt es dabei zu kettenartigen Strukturen der Metallpulverkörner, wobei jeweils zwei benachbarte Metallpulverkörner einen elementaren elektrischen und thermischen Kontakt bilden. Die gesinterte erste Beschichtung kann man sich als parallele Serienschaltung der elementaren Kontakte vorstellen. Da die Ketten dieser Parallelserienschaltung nicht durch elektrisch nicht leitende bzw. schlecht leitende Bindemittel wie z. B. Glas oder Klebstoff unterbrochen werden, zeichnet sich die gesinterte erste Beschichtung durch eine gute elektrische Leitfähigkeit und einen sehr kleinen Wärmewiderstand aus. Ein wesentlicher Vorteil der gesinterten ersten Beschichtung ist aber, dass sie bei nur niedriger Wärmebeanspruchung hergestellt werden kann. Es kann sowohl die Verbindung auf der Kaltseite als auch die auf der Heißseite gesintert werden. In diesem Fall können auch beide Sinterschichten in einem Sinterprozess hergestellt werden (insbesondere bei einem planaren Aufbau eines thermoelektrischen Moduls).

Insbesondere ist die erste Beschichtung flächig ausgeführt und bedeckt bevorzugt die gesamte Fläche der ersten Seite. Es ist weiterhin bevorzugt, dass lediglich die erste Seite des thermoelektrischen Elements diese erste Beschichtung aufweist, ggf. zusätzlich die zweite Seite. Insbesondere weisen die weiteren Seiten des thermoelektrischen Elements keine erste Beschichtung auf.

Bevorzugt weist die erste Beschichtung eine thermische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur (20 °C) von mindestens 100 W/mK [Watt*Meter/Kelvin] auf, insbesondere von mindestens 200 W/mK, und/oder eine elektrische Leitfähigkeit von mindestens $10 \times 10^6 \text{ } 1/\Omega\text{m}$ [$1/(\text{Ohm} \cdot \text{Meter})$]. Der elektrische Übergangswiderstand der Verbindung von erster Beschichtung mit dem thermoelektrischen Material bzw. mit der Diffusionsbarriere beträgt

bei Betriebstemperatur (bevorzugter maximaler Einsatztemperatur des verwendeten thermoelektrischen Materials) höchstens $50 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$ [milli-Ohm/ cm^2], bevorzugt höchstens $10 \text{ m}\Omega/\text{cm}^2$.

- 5 Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung umfasst das Metallpulver zumindest Silber oder Silberlegierungen, insbesondere zu mindestens 95 Gew.-%, bevorzugt mindestens 99 Gew.-%. Insbesondere umfasst die erste Beschichtung ein Pulver eines Edelmetalls oder einer Edelmetall-
- 10 legierung. Derart hergestellte erste Beschichtungen weisen dann besonders niedrige elektrische Übergangswiderstände auf. Es hat sich dabei als besonders günstig herausgestellt, die erste Beschichtung aus Silberpulver zu bilden, da so die elektrische und thermische Leitfähigkeit noch weiter gesteigert werden kann. Insbesondere umfasst das Metallpulver Kupfer oder Kupferlegierungen, Aluminium oder Aluminiumlegierungen, Nickel
- 15 oder Nickellegierungen, insbesondere mit jeweils mindestens 95 Gew.-%, insbesondere mindestens 99 Gew.-%.

- Das Trockensintern zeichnet sich insbesondere dadurch aus, dass lediglich Temperaturen von 200°C bis 280°C benötigt werden, um die Verbin-
- 20 dung zwischen erster Beschichtung und thermoelektrischem Material bzw. zwischen erster Beschichtung und Diffusionsbarriere zu erzeugen. Die Schmelztemperatur der ersten Beschichtung entspricht der des für die erste Beschichtung verwendeten Grundmaterials (Metallpulver). Sollte die erste Beschichtung aus Silberpulver hergestellt sein, beträgt die
- 25 Schmelztemperatur mindestens 900°C (insbesondere ca. 960°C), so dass hier eine sehr gute homologe Temperatur (Quotient aus Temperaturen in Kelvin) erreicht werden kann. Diese beträgt für eine Arbeitstemperatur von maximal 500°C dann höchstens ungefähr 0,66 ($773 \text{ K} / 1173 \text{ K}$). Da-
- 30 mit ist eine deutlich höhere thermische Wechselfestigkeit der thermoelektrischen Elemente und damit auch eines thermoelektrischen Moduls erreichbar.

Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung des thermoelektrischen Elementes ist zwischen dem thermoelektrischen Material

und der ersten Beschichtung eine zweite Beschichtung angeordnet, die zumindest zu 95 Gew.-% Nickel oder Molybdän aufweist. Diese sogenannte Diffusionsbarriere (hier als zweite Beschichtung bezeichnet) soll eine Vergiftung des thermoelektrischen Materials durch das hier für die erste
5 Beschichtung verwendete Metallpulver verhindern.

Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung weist die erste Beschichtung eine erste Dicke von 1 bis 40 µm [Mikrometer] auf, insbesondere von 10 bis 20 µm [Mikrometer]. Durch den Einsatz eines
10 gesinterten Metallpulvers ist insbesondere auch die zweite Beschichtung dünn auszuführen, so dass hier eine zweite Dicke von höchstens 5 µm [Mikrometer], insbesondere höchstens 1 µm und bevorzugt 0,5 µm ausreichend ist, um trotz einer thermischen Belastung des thermoelektrischen Moduls von bis zu 500 °C eine Vergiftung des thermoelektrischen
15 Materials dauerhaft zu vermeiden. Dabei ist die erste Dicke der ersten Beschichtung insbesondere abhängig von der Rauigkeit bzw. Ebenheit der Oberfläche, auf der die erste Beschichtung angeordnet ist. Durch die erste Beschichtung wird auch die Rauigkeit bzw. (Un-)Ebenheit der benachbarten Oberflächen ausgeglichen, so dass bei einer Verbindung von Oberflächen durch die erste Beschichtung (z. B. Verbindung der ersten Seite des
20 thermoelektrischen Elements mit einer elektrisch leitenden Brücke durch die erste Beschichtung), diese Oberflächen einander ausschließlich über die erste Beschichtung kontaktieren.

25 Es wird weiterhin ein thermoelektrisches Modul vorgeschlagen, das zumindest eine Heißeite, eine Kaltseite sowie dazwischen angeordnete thermoelektrische Elemente aufweist, wobei zumindest ein thermoelektrisches Element ein erfindungsgemäßes thermoelektrisches Element ist. Insbesondere ist die Schicht aus gesintertem Metallpulver noch nicht vollständig gesintert (mit anderen Worten vorgepresst), so dass eine Anbin-
30 dung z. B. an elektrisch leitende Brücken (z. B. aus einem Edelmetall oder einem der folgenden Elemente bzw. Legierungen Kupfer, Aluminium, Nickel, Molybdän) durch eine (spätere) Fortführung des Sinterprozesses möglich ist. Insbesondere kann die erste Beschichtung auch mit einer wei-

teren, auf einer elektrisch leitenden Brücke angeordneten, ersten Beschichtung durch einen Sinterprozess verbunden werden.

Das thermoelektrische Modul ist plattenförmig oder auch rohrförmig
5 aufgebaut. Bei einem plattenförmigen Aufbau sind thermoelektrische
Elemente insbesondere quaderförmig ausgeführt und zwischen einer
Heißseite und einer Kaltseite nebeneinander angeordnet und elektrisch
wechselweise als jeweils n-dotiertes und p-dotiertes thermoelektrisches
Element miteinander verbunden. Bei einem rohrförmigen thermoelektri-
10 schen Modul ist die Heißseite insbesondere an einer Innenseite des rohr-
förmigen thermoelektrischen Moduls vorgesehen, wobei die Kaltseite ent-
sprechend auch von einer Außenseite des rohrförmigen thermoelektri-
schen Moduls angeordnet ist. Eine umgekehrte Anordnung ist aber auch
möglich. Bei einer rohrförmigen Anordnung sind die thermoelektrischen
15 Elemente insbesondere kreisringförmig oder kreisringsegmentförmig und
insbesondere entlang einer axialen Richtung des rohrförmigen thermo-
elektrischen Moduls hintereinander bzw. nebeneinander wechselseitig n-
und p-dotiert angeordnet und entsprechend wechselweise elektrisch mit-
einander verbunden.

20 Erfindungsgemäß wird weiter ein thermoelektrisches Modul vorgeschla-
gen, dass zumindest eine Heißseite, eine Kaltseite sowie dazwischen an-
geordnete thermoelektrische Elemente aufweist sowie elektrisch leitende
Brücken zur elektrisch leitenden Verbindung der thermoelektrischen
25 Elemente. Dabei ist zumindest ein thermoelektrisches Element durch eine
Schicht aus gesintertem Metallpulver mit einer elektrisch leitenden Brü-
cke stoffschlüssig verbunden.

Durch diese stoffschlüssige Verbindung der elektrisch leitenden Brücke
30 mit der ersten Seite eines thermoelektrischen Elements über die erste Be-
schichtung wird eine lotfreie elektrische Verbindung ermöglicht, die bei
niedrigen Temperaturen hergestellt werden kann bzw. eine geringe homo-
loge Temperatur aufweist.

Gemäß einem weiteren Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Elementes vorgeschlagen, insbesondere eines erfindungsgemäßen thermoelektrischen Elementes, das zumindest die folgenden Schritte aufweist:

- 5 a) Bereitstellen eines thermoelektrischen Materials mit zumindest einer ersten Seite,
 - b) Bereitstellen eines Metallpulvers,
 - c) Anordnen von thermoelektrischem Material und Metallpulver zu einer ersten Anordnung zur Erzeugung einer ersten Beschichtung
10 auf der ersten Seite,
 - d) Sintern der ersten Anordnung bei einer Temperatur von 150 bis 350 °C, insbesondere von 200 bis 280 °C, und bei einem Druck von 0 bis 100 Megapascal [MPa], insbesondere von 0 bis 40 Megapascal.
- 15 Das thermoelektrische Material kann hier quaderförmig, scheibenförmig, kreisringförmig und/oder kreisringsegmentförmig ausgestaltet sein, wobei diese Auswahl keine Einschränkung hinsichtlich der Form des thermoelektrischen Materials darstellen soll, sondern lediglich eine beispielhafte Aufzählung. Neben dem thermoelektrischen Material wird weiterhin
20 ein Metallpulver bereitgestellt, das ggf. zusätzlich ein Lösungsmittel (z. B. Cyclohexanol) aufweist, wodurch das Metallpulver ggf. besser aufgetragen werden kann. Vor bzw. während des Sinterns wird dieses Lösungsmittel aus dem Metallpulver wieder entgast, so dass eine Lunkerbildung in der ersten Beschichtung vermieden wird. Das Metallpulver und das thermo-
25 elektrische Material werden zumindest auf der ersten Seite aufeinander so angeordnet, dass durch das nachfolgende Aufbringen von Temperatur und ggf. Druck eine erste Beschichtung auf der ersten Seite ausgebildet werden kann. Das Sintern erfolgt insbesondere bei einer Temperatur von 200 °C bis 280 °C und bei einem Druck von insbesondere 0 bis 40 Mega-
30 pascal [MPa], wobei der Druck den Anteil und die Größe der verbleibenden Poren in der ersten Beschichtung bestimmt. Insbesondere wird nur mit einem Druck kleiner 1 MPa, bevorzugt kleiner 0,5 MPa und besonders bevorzugt kleiner 0,3 MPa gearbeitet.

Gemäß einer besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird das thermoelektrische Material in Schritt a) in einem vorgepressten Zustand bereitgestellt. Dies bedeutet insbesondere, dass das thermoelektrische Material durch das Sintern der Anordnung in Schritt d) weiter ver-
5 dichtet wird. Durch die Bereitstellung des thermoelektrischen Materials in einem vorgepressten Zustand kann die Anbindung zwischen thermoelektrischem Material und erster Beschichtung verbessert werden, da so ein besseres Eindringen des Metallpulvers der ersten Beschichtung in das thermoelektrische Material möglich ist und infolge des Sinterns eine hö-
10 here Dauerfestigkeit der Verbindung zwischen erster Beschichtung und thermoelektrischem Material erfolgt und auch ein geringerer Übergangswiderstand der Verbindung erreicht wird.

Insbesondere ist das thermoelektrische Material vor Schritt a) vollständig
15 gesintert und die Anordnung nach Schritt d) nur soweit gesintert, dass die erste Beschichtung an das thermoelektrische Material einerseits fest angebunden ist, andererseits aber durch eine Fortsetzung des Sinterprozesses mit einer elektrisch leitenden Brücke stoffschlüssig verbunden werden kann.

20
Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird vor Schritt b) auf der ersten Seite des thermoelektrischen Materials eine zweite Beschichtung mit mindestens 95 Gew.-% Nickel oder Molybdän auf dem thermoelektrischen Material bereitgestellt. Diese zweite
25 Beschichtung dient insbesondere als Barrierschicht und wird insbesondere ebenfalls pulverförmig oder als vorgepresstes Material bereitgestellt. Durch das gemeinsame Sintern mit dem thermoelektrischen Material und dem Metallpulver der ersten Beschichtung erfolgt eine besonders dauerhafte Anbindung zwischen zweiter Beschichtung und thermoelektrischem
30 Material sowie zwischen zweiter Beschichtung und erster Beschichtung, wobei auch hier insbesondere der Übergangswiderstand weiter verringert werden kann. Die zweite Beschichtung kann insbesondere auch durch Aufdampfen oder durch eine galvanische Verbindung mit dem thermoelektrischen Material verbunden werden.

- Gemäß einer weiteren besonders vorteilhaften Ausgestaltung wird durch das Sintern in Schritt d) eine stoffschlüssige Verbindung zwischen dem thermoelektrischen Material und der zweiten Beschichtung sowie zwischen der zweiten Beschichtung und der ersten Beschichtung hergestellt. Insbesondere wird eine derartige erste Beschichtung und ggf. eine entsprechende zweite Beschichtung auch an der zweiten Seite des thermoelektrischen Elementes angeordnet bzw. gleichzeitig erzeugt.
- 10 Die Erfindung ist weiterhin auf ein Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls, insbesondere eines erfindungsgemäßen thermoelektrischen Moduls, gerichtet, das zumindest eine Heißeite, eine Kaltseite sowie dazwischen angeordnete thermoelektrische Elemente aufweist. Die thermoelektrischen Elemente weisen jeweils zumindest ein thermoelektrisches Material mit zumindest einer ersten Seite und einer gegenüberliegend angeordneten zweiten Seite auf. Das Verfahren umfasst zumindest die folgenden Schritte:
- 15 A) Bereitstellen von thermoelektrischen Elementen,
B) Bereitstellen von elektrisch leitenden Brücken,
20 C) Anordnen eines Metallpulvers auf zumindest der ersten Seite und/oder auf der elektrisch leitenden Brücke,
D) Anordnen der thermoelektrischen Elemente und der elektrisch leitenden Brücken zu einer zweiten Anordnung, so dass das Metallpulver zwischen der ersten Seite und der elektrisch leitenden Brücke angeordnet ist,
25 E) Sintern der zweiten Anordnung, so dass durch das Metallpulver die erste Seite mit der elektrisch leitenden Brücke stoffschlüssig verbunden wird.
- 30 Die thermoelektrischen Elemente gemäß Schritt A) umfassen insbesondere jeweils ein thermoelektrisches Material und ggf. zumindest auf der ersten Seite eine zweite Beschichtung. Insbesondere umfassen die thermoelektrischen Elemente ggf. zusätzlich eine erste Beschichtung, die insbesondere nicht vollständig gesintert wurde. Entsprechend kann dann auf

- die Bereitstellung von weiterem Metallpulver insbesondere verzichtet werden, wobei durch das Sintern gemäß Schritt D) dann eine Fortführung des Sinterprozesses erfolgt und eine stoffschlüssige Verbindung von erster Seite und elektrisch leitender Brücke über die erste Beschichtung bzw.
- 5 ggf. über zusätzlich die zweite Beschichtung erfolgt. Durch die gesinterte Verbindung von zumindest der ersten Seite des thermoelektrischen Materials mit der elektrisch leitenden Brücke wird insbesondere eine lotmittelfreie Anbindung ermöglicht, die bei geringen Temperaturen hergestellt werden kann bzw. eine geringe homologe Temperatur aufweist. Die bezüglich des erfindungsgemäßen Verfahrens für das thermoelektrische Element aufgeführten Ausgestaltungen sind insbesondere auf das Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls übertragbar und umgekehrt.
- 10
- 15 Es wird weiterhin ausdrücklich darauf hingewiesen, dass Merkmale der Beschreibung, die auf das thermoelektrische Element bzw. auf das thermoelektrische Modul gerichtet sind, soweit technologisch sinnvoll, auch auf die Verfahren angewandt werden können und umgekehrt.
- 20 Die Erfindung sowie das technische Umfeld werden nachfolgend anhand der Figuren näher erläutert. Es ist darauf hinzuweisen, dass die gezeigten Ausführungsbeispiele bevorzugt sind, die Erfindung jedoch nicht darauf beschränkt ist. Die Figuren zeigen schematisch:
- 25 Fig. 1: ein quaderförmiges thermoelektrisches Material,
- Fig. 2: ein kreisringförmiges thermoelektrisches Material,
- Fig. 3: ein thermoelektrisches Element mit einer Beschichtung,
- 30 Fig. 4: ein kreisringförmiges thermoelektrisches Element mit einer Beschichtung,
- Fig. 5: ein thermoelektrisches Material gemäß Schritt a) des Verfahrens,

Fig. 6: ein Metallpulver gemäß Schritt b) des Verfahrens,

Fig. 7: eine erste Anordnung gemäß Schritt c) des Verfahrens,

5

Fig. 8: den Verfahrensschritt d),

Fig. 9: ein thermoelektrisches Element gemäß Schritt A) des Verfahrens,

10

Fig. 10: eine elektrisch leitende Brücke gemäß Schritt B) des Verfahrens,

Fig. 11: den Verfahrensschritt C),

15 Fig. 12: eine zweite Anordnung gemäß Verfahrensschritt D),

Fig. 13: den Verfahrensschritt E),

Fig. 14: ein thermoelektrisches Modul, und

20

Fig. 15: ein Kraftfahrzeug.

Fig. 1 zeigt ein quaderförmiges thermoelektrisches Material 2 mit einer ersten Seite 3 und einer gegenüberliegend angeordneten zweiten Seite 4.

25

Fig. 2 zeigt entsprechend ein kreisringförmiges, thermoelektrisches Material 2 in einer Seitenansicht mit einer ersten Seite 3, die durch die äußere Umfangsfläche gebildet wird und einer zweiten Seite 4, die durch die innere Umfangsfläche des kreisringförmigen thermoelektrischen Materials 2 gebildet wird.

30

Fig. 3 zeigt das quaderförmige thermoelektrische Material 2 gemäß Fig. 1, wobei hier auf der ersten Seite 3 des thermoelektrischen Materials 2 eine zweite Beschichtung 8 und auf dieser eine erste Beschichtung 5 angeord-

net ist. Die erste Beschichtung 5 wird durch eine Schicht 6 aus einem gesinterten Metallpulver 7 gebildet, wobei diese Schicht 6 eine Dicke 9 aufweist. Durch das thermoelektrische Material 2 und die erste Beschichtung 5 sowie die zweite Beschichtung 8 wird ein thermoelektrisches Element 1 gebildet. Die zweite Beschichtung 8 weist eine zweite Dicke 23 auf.

Fig. 4 zeigt ein entsprechendes kreisringförmiges thermoelektrisches Element 1 (s. auch Fig. 2), das aus thermoelektrischem Material 2 sowie erster Beschichtung 5 und zweiter Beschichtung 8 gebildet wird, die auf der ersten Seite 3 des thermoelektrischen Materials 2 angeordnet sind. Die zweite Seite 4, die hier an der inneren Umfangsfläche des thermoelektrischen Materials 2 ausgebildet ist, ist unbeschichtet ausgeführt.

Fig. 5 zeigt Verfahrensschritt a), wobei ein quaderförmiges thermoelektrisches Material 2 mit einer ersten Seite 3 und einer zweiten Seite 4 bereitgestellt wird.

Fig. 6 zeigt die Bereitstellung eines Metallpulvers 7 gemäß Verfahrensschritt b).

Fig. 7 zeigt den Verfahrensschritt c), wobei ein Metallpulver 7 auf einem thermoelektrischen Material 2 als Schicht 6 auf der ersten Seite 3 angeordnet wird, so dass eine erste Anordnung 13 erzeugt ist.

Fig. 8 zeigt den Verfahrensschritt d), wobei ein thermoelektrisches Element 1 durch Sintern hergestellt wird. Das Sintern erfolgt bei einer Temperatur 14 und unter einem Druck 15, so dass die aus einem Metallpulver 7 bestehende Schicht 6 an die erste Seite 3 des thermoelektrischen Materials 2 angebunden wird und eine erste Beschichtung 5 ausgebildet wird mit einer ersten Dicke 9.

Fig. 9 zeigt ein thermoelektrisches Element 1 gemäß Schritt A) des Verfahrens mit einem thermoelektrischen Material 2, einer ersten Seite 3 und einer zweiten Seite 4.

Fig. 10 zeigt eine elektrisch leitende Brücke 24 gemäß Schritt B) des Verfahrens.

- 5 Fig. 11 zeigt den Verfahrensschritt C), wobei das Metallpulver 7 auf der ersten Seite 3 des thermoelektrischen Materials 2 angeordnet ist.

Fig. 12 zeigt eine zweite Anordnung 25 gemäß Verfahrensschritt D), wobei die elektrisch leitende Brücke 24 an dem thermoelektrischen Element
10 1 so angeordnet wird, dass das Metallpulver 7 dazwischen positioniert ist.

Fig. 13 zeigt den Verfahrensschritt E), wobei die erste Seite 3 des thermoelektrischen Materials 2 mit der elektrisch leitenden Brücke 24 stoffschlüssig verbunden ist.
15

Fig. 14 zeigt ein thermoelektrisches Modul 10, das thermoelektrische Elemente 1 aufweist, die hier kreisringförmig dargestellt sind zwischen einer Heißseite 11 und einer Kaltseite 12 hintereinander entlang einer
20 axialen Richtung 22 angeordnet sind. Die Heißseite 11 wird hier von einem Abgas 20 durchströmt. Die Kaltseite 12 wird von einer Kühlung 18 beaufschlagt, so dass sich ein Temperaturpotential zwischen Heißseite 11 und Kaltseite 12 ausbildet. Die dazwischen angeordneten thermoelektrischen Elemente 1 weisen entsprechend eine erste Seite 3 auf, die hier der
25 Heißseite 11 zugewandt ist und eine zweite Seite 4, die der Kaltseite 12 zugewandt ist. Die thermoelektrischen Elemente 1 sind durch elektrisch leitende Brücken 24 miteinander so verbunden, dass durch das thermoelektrische Modul 10 ein elektrischer Strom aus dem Temperaturpotential zwischen Heißseite 11 und Kaltseite 12 erzeugt werden kann. Erfindungsgemäß sind die thermoelektrischen Elemente 1, die zumindest ein
30 thermoelektrisches Material aufweisen und ggf. zusätzlich eine Diffusionsbarriere (zweite Beschichtung), durch eine Schicht aus gesintertem Metallpulver stoffschlüssig mit den elektrisch leitenden Brücken 24 verbunden. Durch diese Sinterverbindung entfällt die üblicherweise vorge-

nommene Lotverbindung zwischen Brücken 24 und thermoelektrischen Elementen 1, so dass das thermoelektrische Modul 10 eine höhere thermische Wechselfestigkeit aufweist.

- 5 Fig. 15 zeigt ein Kraftfahrzeug 16 mit einer Verbrennungskraftmaschine 17, die mit einem Abgassystem 19 verbunden ist, so dass ein Abgas 20 ausgehend von der Verbrennungskraftmaschine 17 an die Umgebung abgegeben werden kann. Das Abgas 20 durchströmt das Abgassystem 19 auch hin zu einem thermoelektrischen Generator 21, der eine Mehrzahl
10 von thermoelektrischen Modulen 10 umfasst. Gleichzeitig wird der thermoelektrische Generator 21 mit der Kühlung 18 verbunden, so dass sich ein Temperaturpotential innerhalb des thermoelektrischen Generators 21 ausbildet.

Bezugszeichenliste

	1	Thermoelektrisches Element
5	2	Thermoelektrisches Material
	3	Erste Seite
	4	Zweite Seite
	5	Erste Beschichtung
	6	Schicht
10	7	Metallpulver
	8	Zweite Beschichtung
	9	Erste Dicke
	10	Thermoelektrisches Modul
	11	Heißseite
15	12	Kaltseite
	13	Erste Anordnung
	14	Temperatur
	15	Druck
	16	Kraftfahrzeug
20	17	Verbrennungskraftmaschine
	18	Kühlung
	19	Abgassystem
	20	Abgas
	21	Thermoelektrischer Generator
25	22	Axiale Richtung
	23	Zweite Dicke
	24	Brücke
	25	Zweite Anordnung

Patentansprüche

1. Thermoelektrisches Element (1), zumindest umfassend ein thermo-
5 elektrisches Material (2) und zumindest aufweisend eine erste Seite (3) und eine gegenüberliegend angeordnete zweite Seite (4), wobei zumindest die erste Seite (3) eine erste Beschichtung (5) aufweist, die eine Schicht (6) aus gesintertem Metallpulver (7) umfasst.
- 10 2. Thermoelektrisches Element (1) gemäß Patentanspruch 1, wobei das Metallpulver (7) zumindest Silber umfasst.
3. Thermoelektrisches Element (1) gemäß Patentanspruch 1 oder 2, wobei zwischen dem thermoelektrischen Material (2) und der ersten
15 Beschichtung (5) eine zweite Beschichtung (8) angeordnet ist, die zumindest 95 Gew.-% Nickel oder Molybdän aufweist.
4. Thermoelektrisches Element (1) gemäß einem der vorhergehenden Patentansprüche, wobei die erste Beschichtung (5) eine erste Dicke
20 (9) von 1 bis 25 µm aufweist.
5. Thermoelektrisches Modul (10), zumindest aufweisend eine Heiße-
seite (11), eine Kaltseite (12) sowie dazwischen angeordnete thermo-
elektrische Elemente (1), wobei zumindest ein thermoelektri-
25 sches Element (1) ein thermoelektrisches Element (1) gemäß einem der vorhergehenden Patentansprüche ist.
6. Thermoelektrisches Modul (10) zumindest aufweisend eine Heiße-
30 te (11), eine Kaltseite (12), sowie dazwischen angeordnete thermo-
elektrische Elemente (1), sowie elektrisch leitende Brücken (24) zur elektrisch leitenden Verbindung der thermoelektrischen Elemente (1), wobei zumindest ein thermoelektrisches Element (1) durch eine Schicht (6) aus gesintertem Metallpulver (7) mit einer elektrisch leitenden Brücke (24) stoffschlüssig verbunden ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Elements (1) aufweisend zumindest die folgenden Schritte:
- 5 a) Bereitstellen eines thermoelektrischen Materials (2) mit zumindest einer ersten Seite (3),
- b) Bereitstellen eines Metallpulvers (7),
- c) Anordnen von thermoelektrischem Material (2) und Metallpulver (7) zu einer ersten Anordnung (13) zur Erzeugung einer ersten Beschichtung (5) auf der ersten Seite (3),
- 10 d) Sintern der ersten Anordnung bei einer Temperatur (14) von 150 bis 350 °C und bei einem Druck (15) von 0 bis 100 Megapascal [MPa].
8. Verfahren gemäß Patentanspruch 7, wobei das thermoelektrische Material (2) in Schritt a) in einem vorgepressten Zustand bereitgestellt wird.
- 15 9. Verfahren gemäß einem der Patentansprüche 7 oder 8, wobei vor Schritt b) auf der ersten Seite (3) des thermoelektrischen Materials (2) eine zweite Beschichtung (8) mit mindestens 95 Gew.-% Nickel oder Molybdän auf dem thermoelektrischen Material (2) bereitgestellt wird.
- 20 10. Verfahren nach Patentanspruch 9, wobei durch das Sintern in Schritt d) eine stoffschlüssige Verbindung zwischen dem thermoelektrischen Material (2) und der zweiten Beschichtung (8) sowie zwischen der zweiten Beschichtung (8) und der ersten Beschichtung (5) hergestellt wird.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung eines thermoelektrischen Moduls (10), dass zumindest eine Heißeite (11), eine Kaltseite (12) sowie dazwischen angeordnete thermoelektrische Elemente (1) aufweist, wobei die thermoelektrischen Elemente (1) jeweils zumindest ein thermoelektrisches Material (2) mit zumindest einer ersten Seite (3) und
- 30

einer gegenüberliegend angeordnete zweiten Seite (4) aufweisen, umfassend zumindest die folgenden Schritte:

- A) Bereitstellen von thermoelektrischen Elementen (1),
- B) Bereitstellen von elektrisch leitenden Brücken (24),
- 5 C) Anordnen eines Metallpulvers (7) auf zumindest der ersten Seite (3) und/oder auf der elektrisch leitenden Brücke (24),
- D) Anordnen der thermoelektrischen Elemente (1) und der elektrisch leitenden Brücken (24) zu einer zweiten Anordnung (25), so dass das Metallpulver (7) zwischen der ersten
10 Seite (3) und der elektrisch leitenden Brücke (24) angeordnet ist,
- E) Sintern der zweiten Anordnung (25), so dass durch das Metallpulver (7) die erste Seite (3) mit der elektrischen leitenden Brücke (24) stoffschlüssig verbunden wird.

1/4

FIG. 1

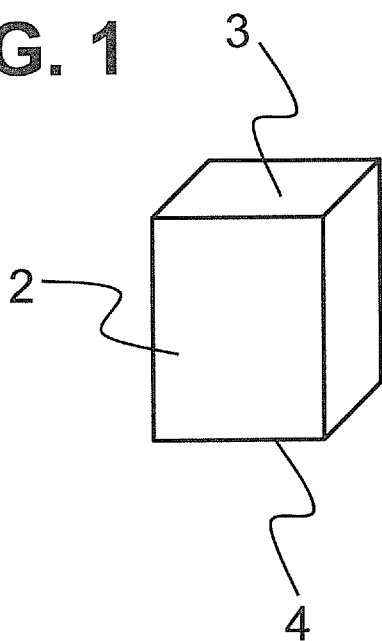


FIG. 2

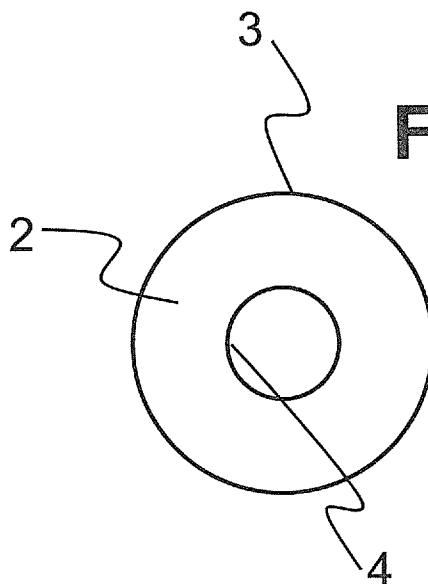


FIG. 3

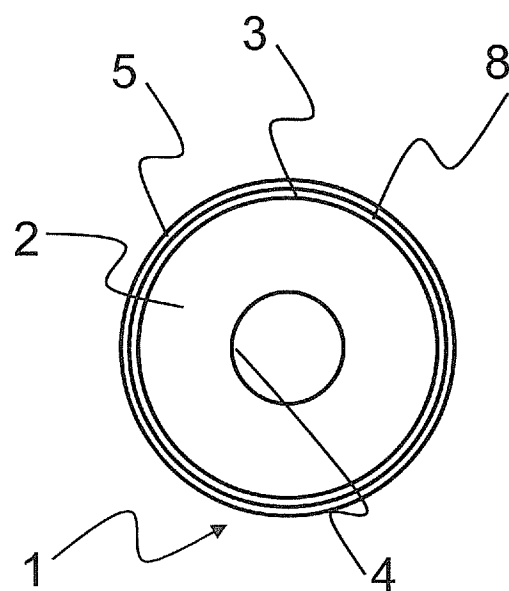
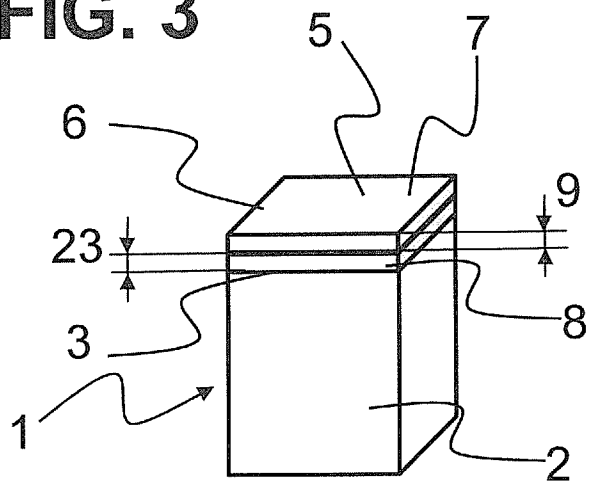


FIG. 4

2/4

FIG. 5

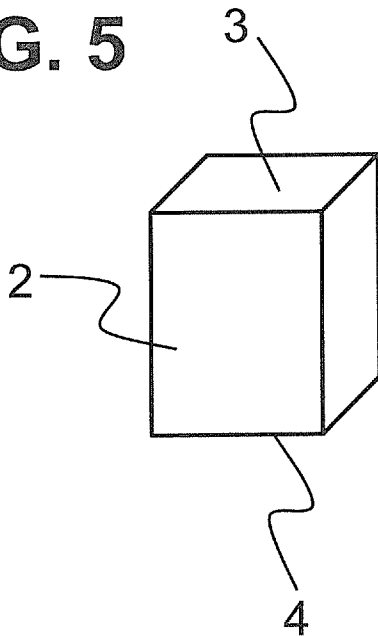


FIG. 6

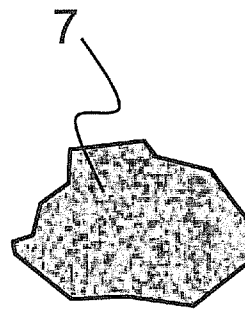


FIG. 7

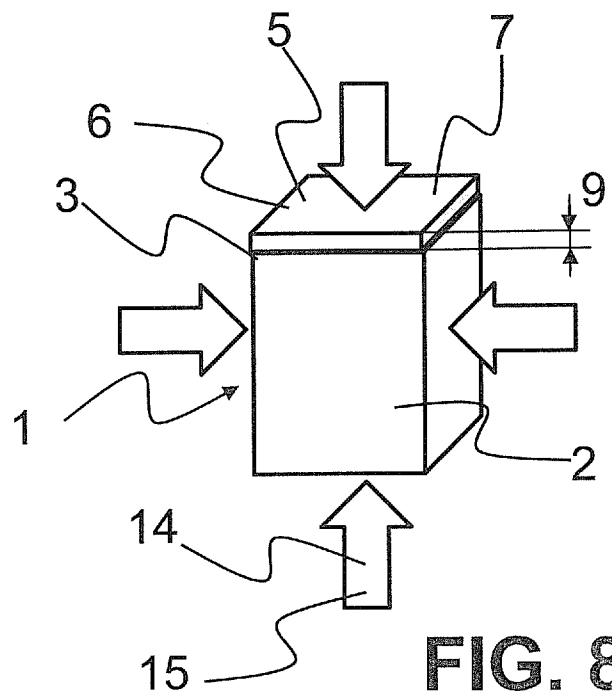
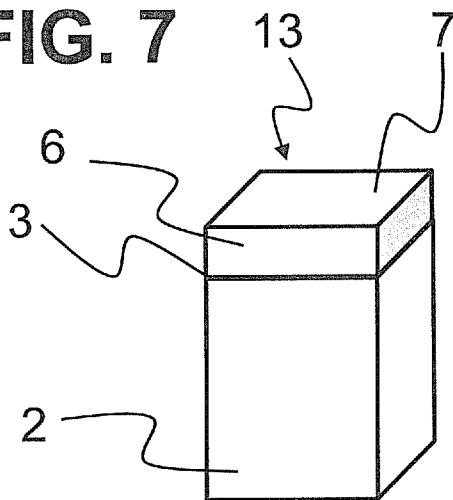


FIG. 8

3/4

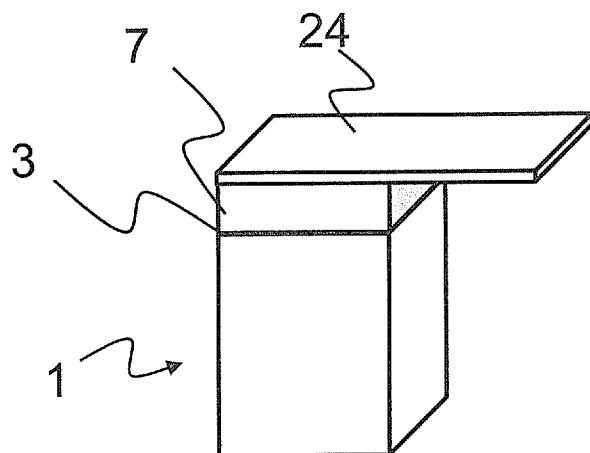
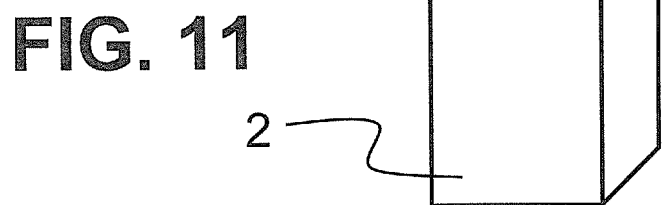
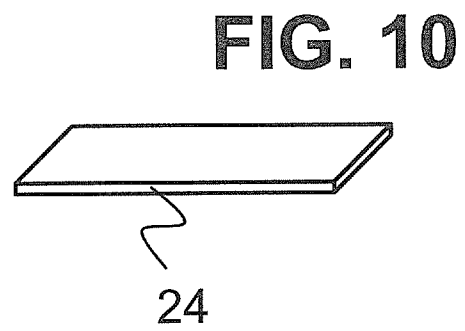
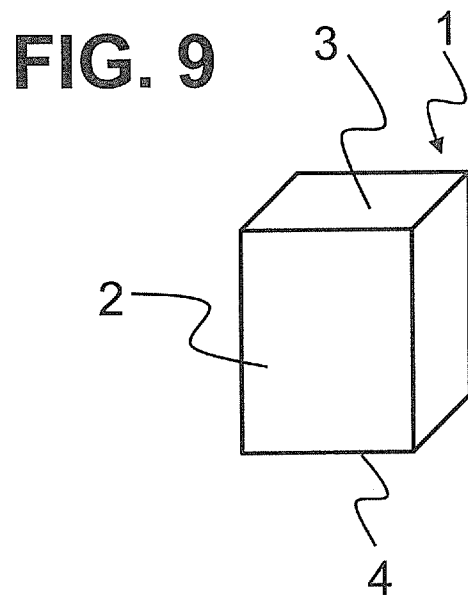


FIG. 12

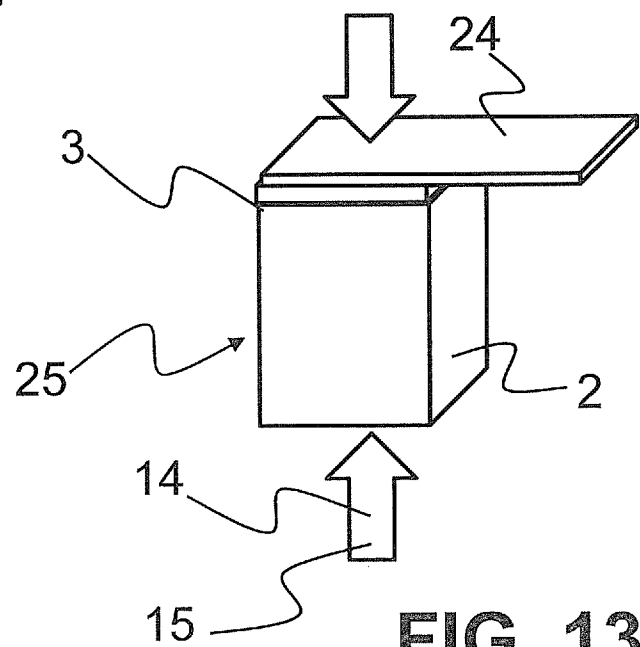


FIG. 13

4/4

FIG. 14

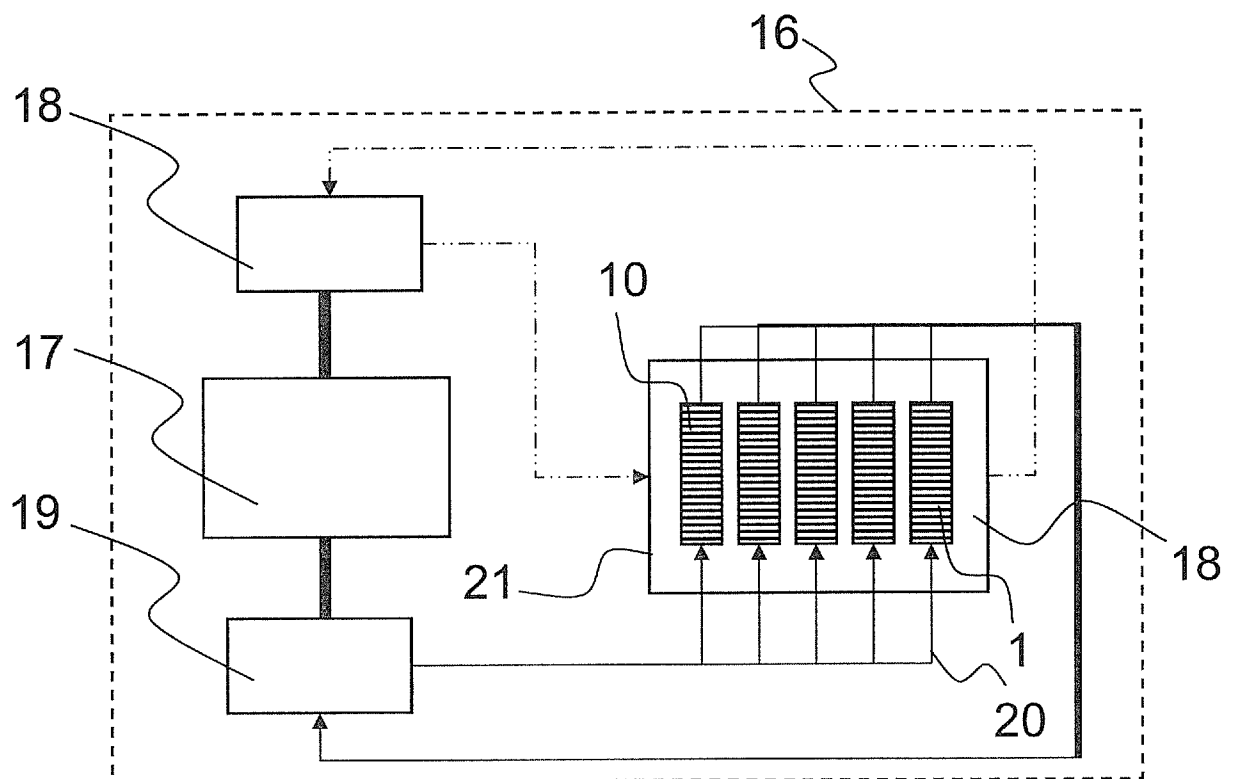
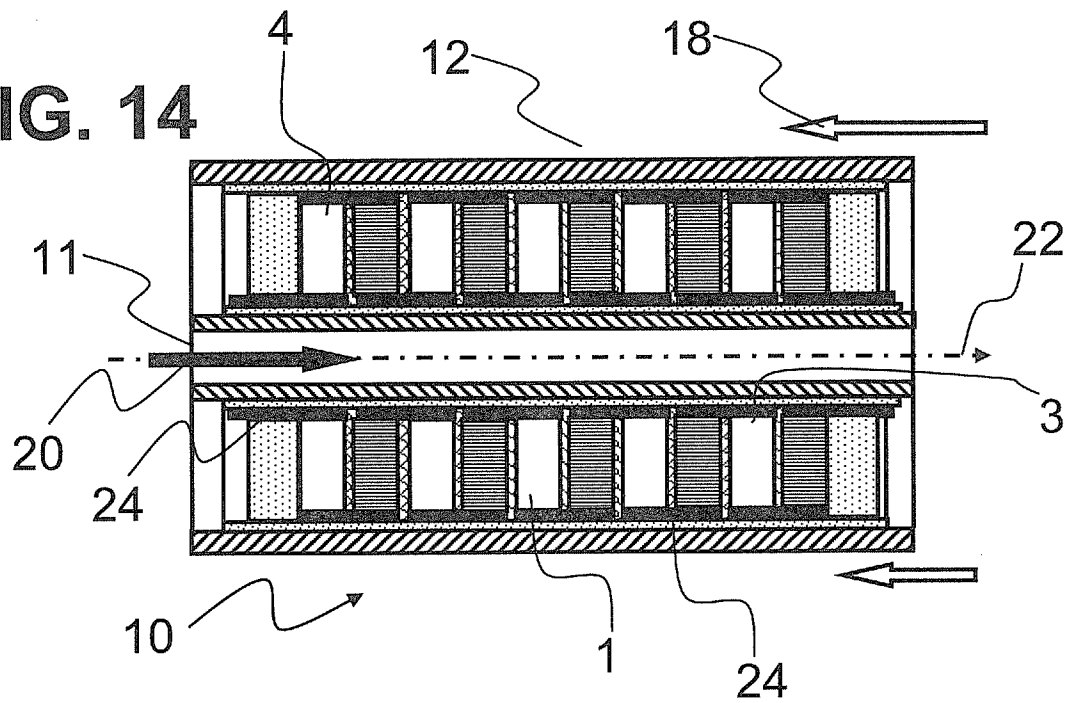


FIG. 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/051086

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01L35/08 H01L35/34
ADD.

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)
H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010 034508 A (OKI DENKI BOSAI KK) 12 February 2010 (2010-02-12)	1-6
Y	abstract figures 2,10 claim 4	11
X	US 2010/167444 A1 (CHEN LIDONG [CN] ET AL) 1 July 2010 (2010-07-01)	1-6
Y	abstract page ,2; figures 1,2 paragraphs [0031] - [0037] paragraph [0044]	11
A	US 2004/042181 A1 (NAGASAKI KOICHI [JP]) 4 March 2004 (2004-03-04) abstract figure 2 paragraphs [0035] - [0037] paragraphs [0074], [0075]	1,3,5-7, 11



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

21 June 2012

Date of mailing of the international search report

28/06/2012

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Deconinck, Eric

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2012/051086

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2010034508 A	12-02-2010	CN 101621111 A JP 2010034508 A TW 201004003 A	06-01-2010 12-02-2010 16-01-2010
US 2010167444 A1	01-07-2010	CA 2747923 A1 CN 101447548 A EP 2377175 A2 KR 20110135855 A US 2010167444 A1 WO 2010075028 A2	01-07-2010 03-06-2009 19-10-2011 19-12-2011 01-07-2010 01-07-2010
US 2004042181 A1	04-03-2004	JP 2004031696 A US 2004042181 A1	29-01-2004 04-03-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051086

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L35/08 H01L35/34
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2010 034508 A (OKI DENKI BOSAI KK) 12. Februar 2010 (2010-02-12)	1-6
Y	Zusammenfassung Abbildungen 2,10 Anspruch 4	11
X	US 2010/167444 A1 (CHEN LIDONG [CN] ET AL) 1. Juli 2010 (2010-07-01)	1-6
Y	Zusammenfassung Seite ,2; Abbildungen 1,2 Absätze [0031] - [0037] Absatz [0044]	11
A	US 2004/042181 A1 (NAGASAKI KOICHI [JP]) 4. März 2004 (2004-03-04) Zusammenfassung Abbildung 2 Absätze [0035] - [0037] Absätze [0074], [0075]	1,3,5-7, 11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juni 2012

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/06/2012

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Deconinck, Eric

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/051086

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 2010034508	A	12-02-2010	CN	101621111 A	06-01-2010
			JP	2010034508 A	12-02-2010
			TW	201004003 A	16-01-2010

US 2010167444	A1	01-07-2010	CA	2747923 A1	01-07-2010
			CN	101447548 A	03-06-2009
			EP	2377175 A2	19-10-2011
			KR	20110135855 A	19-12-2011
			US	2010167444 A1	01-07-2010
			WO	2010075028 A2	01-07-2010

US 2004042181	A1	04-03-2004	JP	2004031696 A	29-01-2004
			US	2004042181 A1	04-03-2004
