

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4810652号
(P4810652)

(45) 発行日 平成23年11月9日(2011.11.9)

(24) 登録日 平成23年9月2日(2011.9.2)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 L 35/30	(2006.01)	HO 1 L 35/30	
HO 1 L 23/38	(2006.01)	HO 1 L 23/38	
HO 1 L 35/14	(2006.01)	HO 1 L 35/14	
HO 1 L 35/32	(2006.01)	HO 1 L 35/32	A
HO 2 N 11/00	(2006.01)	HO 2 N 11/00	A

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-306500 (P2004-306500)	(73) 特許権者	304020177
(22) 出願日	平成16年10月21日(2004.10.21)		国立大学法人山口大学
(65) 公開番号	特開2006-147600 (P2006-147600A)		山口県山口市吉田1677-1
(43) 公開日	平成18年6月8日(2006.6.8)	(72) 発明者	三木 俊克
審査請求日	平成19年6月21日(2007.6.21)		山口県宇部市常盤台2丁目16-1
(31) 優先権主張番号	特願2004-302614 (P2004-302614)	(72) 発明者	村田 卓也
(32) 優先日	平成16年10月18日(2004.10.18)		山口県宇部市常盤台2丁目16-1
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

審査官 酒井 朋広

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱電変換モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱電変換部と吸熱部及び放熱部とよりなる熱電変換モジュールにおいて、該熱電変換部と吸熱部とが、両部材間に介在する表層部に水素を吸蔵した金属箔を圧接加熱し水素を放出させてなる応力緩和層を介して、固着一体化してなることを特徴とする熱電変換モジュール。

【請求項2】

熱電変換部、吸熱部及び放熱部の三者が固着一体化してなることを特徴とする請求項1記載の熱電変換モジュール。

【請求項3】

吸熱部及び放熱部のうち少なくとも一方を構成する部材がセラミックスであり、該セラミックスで構成された部材が熱電変換部に固着一体化してなることを特徴とする請求項1又は2記載の熱電変換モジュール。

【請求項4】

吸熱部及び放熱部の少なくとも一方が金属部材で構成され、該部材の熱電変換部に対する面が不導体化されていることを特徴とする請求項1乃至3のうち、いずれかに記載の熱電変換モジュール。

【請求項5】

熱電変換部がN型熱電素子とP型熱電素子及びそれらを連結する電極とよりなる請求項1乃至3のいずれかに記載の熱電変換モジュール。

【請求項 6】

N型熱電素子及びP型熱電素子のうち、一方の熱電素子がスクッテルダイト系、充填型スクッテルダイト系化合物、シリコン-ゲルマニウム (Si-Ge) 及びビスマス-テルル (Bi-Te) 系合金のうち、少なくとも一種を含むことを特徴とする請求項 5 記載の熱電変換モジュール。

【請求項 7】

N型熱電素子、P型熱電素子、該N型熱電素子と該P型熱電素子とを連結する電極、吸熱部及び放熱部の各構成部材が有する接続部分のうち少なくとも一つの接続個所において、該接続部の間に水素を吸蔵した金属箔を挟持させた後、加熱処理を施すことにより、該金属箔を介して接続されていることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の熱電変換モジュール。

10

【請求項 8】

応力緩和層がチタン又はチタン合金である請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の熱電変換モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱電変換モジュールに関する。詳しくは、熱電変換効率が改良された熱電変換モジュールに関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、自動車や工場や焼却炉等から排出される廃熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換して利用しようとする試みがなされており、環境問題やエネルギー問題解決の1手段として期待されている。熱エネルギーと電気エネルギーを相互に変換する熱電変換モジュールは、ゼーベック効果、ペルチェ効果、トムソン効果として知られる熱電効果を利用した1対以上のP型及びN型の熱電半導体を組み合わせて構成されるものが主流となっている。

【0003】

熱電変換モジュールは、構造が簡単、取り扱いが安易かつ安定に特性を維持できることから、広範囲にわたる利用が期待されている。特に、ペルチェ効果を利用した局所冷却においては、精緻な温度制御が可能であることから、オプトエレクトロニクス用デバイスや、半導体レーザ等の温度制御、小型冷蔵庫等の実現に向けて広く研究開発が進められている。

30

【0004】

一方、ゼーベック効果を利用した熱電発電の原理は、一端を接続した異種導電体の接合部と他端との温度差により起電力を生ずるものであり、N型半導体素子とP型半導体素子とを用いることによって大きな起電力を得ることが知られている。

【0005】

これらの熱電変換モジュールにおいては、前記両端の温度差が起電力に大きく影響を及ぼすため、一方に吸熱部を、他方に放熱部を設け、中間に熱電変換部を存在させる構造をとるのが一般的である。これらの構造においては各部材間に熱的、及び/又は電氣的接続部分が形成される。それらの接続部分における電氣的及び/又は熱的接触抵抗による損失は意外と大きいものである。特に400を超える中高温下における熱電変換にあっては、全く無視することはできない。

40

【0006】

接触抵抗を小さくするには、両部材を強圧接し、間隙を小さくすることがまず考えられるが、部材間の完全接触(密着)は不可能であり、接触抵抗を極小化することは困難である。そこで電気及び/又は熱の良導体により固着一体化する方法が考えられる。

【0007】

50

しかしながら、400 を超える温度条件下では、部材間の線膨張係数の違いにより、部材接合部に生ずる熱応力が大きく、繰り返される熱履歴のため接続不良を生じるという問題があり、更に高温になるほど接続部分での両部材を構成する元素の拡散が大きくなり、熱電素子の経時的性能低下をきたすという部材間の接続の問題があった。

【0008】

他方、自動車や工場等の廃熱或いは、焼却炉の熱の多くは、400 以上、場合によっては800 ~ 1200 であり、それらの熱エネルギーを効率よく利用するためには、400 以上の中高温域において高い熱電変換性能（電気出力とエネルギー変換効率）を示す熱電変換モジュールが必要となる。また、そうした熱電変換モジュールの熱耐久性を確保するために、熱応力緩和と元素拡散防止を可能とする部材間の接続手段の開発が必要である。

10

【0009】

近年、400 以上、一般に400 ~ 600 の中高温域で熱電変換効率の高い熱電変換素子として、コバルト アンチモン（Co-Sb）系半導体等のスクッテルダイト系化合物や、充填型スクッテルダイト系化合物、例えばイッテルビウム（Yb）を充填したスクッテルダイト系化合物等の熱電変換素子が開発されている。更に、高温領域で変換特性の優れた熱電変換素子としてシリコン ゲルマニウム（Si-Ge）系等がある。

【0010】

しかしながら、中高温下で用いられる熱電変換モジュールにおける部材間の接続の問題は、いまだ解決されず、その開発が望まれていた。

20

【0011】

一般に熱電変換モジュールの製造工程において、P型素子とN型素子とを電極によって接続する際に、熱電素子と電極の接合は半田や銀蠟等の蠟材を介して行われる。

【0012】

同様に、熱電半導体材料によって構成された材料と電極材料を圧接させた状態で、大電流通電によるプラズマ接合を行って、熱電変換素子本体と電極とが一体化された熱電変換素子を得る方法（特許文献1）、熱電半導体材料と電極材料とを圧接させた状態で、放電プラズマ焼結（spark plasma sintering：SPS）を行うことにより、熱電素子本体と電極とが一体化された熱電変換素子の製造方法も知られている（特許文献2）。

30

【0013】

しかしながら、このような接続方法によると熱電素子相互、或いは熱電素子と金属の電極とが直接接した状態で接続されているため、該接合面で双方の部材を構成する元素が相手方に拡散する。特に電極部材の元素が熱電素子中に拡散することによって熱電性能の経時的低下を招く。

【0014】

更に両部材の熱膨張率の違いも無視できず、接合部の破損のおそれもある。また最も致命的なことは、接続工程で生ずる熱に耐えられない熱電素子に対しては適用し得ないことである。

【0015】

そこで、特許文献3には、厚さ7 μ m以上のニッケル鍍金によって熱電変換素子に拡散防止層を形成することが開示されている。しかしながら、比較的拡散し難いと考えられるニッケルであっても中高温域では、ニッケル自体が拡散してしまうおそれがある。

40

【0016】

更に、特許文献4には、P型熱電半導体とN型熱電半導体との間、或いはこれらの熱電半導体と電極との間に、Ti、Zr、Cu、Niを含む合金を用いて蝋付けすることによって、該蝋材と被接合両部材との拡散により新たに形成される合金よりなる接合層を形成させることが開示されている。この場合も、Zrの存在により、ある程度は拡散は抑えられるが、やはり蝋材を溶融させることにより、熱電素子への銅、ニッケル等の拡散は否めず、熱電変換素子の性能の減退は免れない。

50

【0017】

また、特許文献5では、熱電素子において必須とされる元素拡散防止層と熱応力緩和層を熱電半導体素子に組み込むための最適な溶射条件（溶射材チタンTi、層厚10 μ m以上100 μ m以下）を提示し、且つ金属電極に直接接合して拡散防止層兼熱応力緩和層を実現する熱電素子とその製造方法を開示している。しかしながら、溶射法では気孔率をゼロにすることは実質的に不可能であり、この気孔を通じて熱電部材、電極部材の構成元素が熱拡散する可能性は高い。更に、こうした気孔は溶射金属層及び熱拡散した鍍材金属の酸化層形成の場所ともなるため、やはり素子の電気抵抗・熱抵抗を増加してしまい、結果として熱電変換効率を下げることとなる。また、通常こうした溶射層に使用される溶射材は高融点金属が多く、層が薄ければ気孔率が上がって元素拡散の生じやすい場所となるとともに、熱応力に起因するクラック等が生じやすくなる。また、層が厚すぎれば熱抵抗・電気抵抗ともに増加するため、熱電変換性能にとって不利となる。

10

【0018】

更に、特許文献5にはSPS法により高融点金属であるTi金属箔を介して熱電部材を直接金属電極に接合する技術も開示されている。しかしながら、当該文献中では、熱電変換モジュール構造は熱電部材に金属電極を接合した熱電素子の作製にとどまっており、更には、熱電変換モジュールの変換性能を向上するために必要な伝熱部の熱伝導までを考慮したものではない。

【0019】

熱電変換を実現するためには熱電変換素子の金属電極部材と吸熱部及び/又は放熱部（以下伝熱部ともいう）との間が電気絶縁されていなければならない。通常、熱電変換部と伝熱部との間の電気絶縁性を確保するために挿入される電気絶縁部材及びその間の僅かな空隙において生じる温度低下などの温度差が、熱電変換モジュールの熱電変換性能に大きな影響を与える。この課題に対して、特許文献6では伝熱部と熱電素子を固着させて熱電変換素子と熱交換器（伝熱部）とを一体化することにより、熱回収特性を向上する方法について開示している。

20

【0020】

該一体型ユニットにおいては、低温側熱交換器部材はアルミニウム（Al）とし、これをアルマイト処理して電気絶縁層とし、熱電変換素子と半田付け、或いは鍍付けする方法を提案している。一方、高温側熱交換器部材はステンレスとし、モジュール電極との接触面は電気絶縁性をもたせるために電気絶縁処理を施して電気絶縁層を形成するとあるが、熱応力緩和のために両者を接合せず、押し付けて接触させスライド可能な構造としている。従って、放熱部の熱伝導性を良くし、且つ電気絶縁層を介在させて熱電変換効率を向上する構造としては新規な発想であるが、特に部材の線膨張率の違いによる熱応力や部材間の元素拡散が問題となる高温側の固着方法については未だ解決されておらず、熱電変換性能を向上するための良熱伝導特性を一括して実現するには至っていない。

30

【0021】

一方、本発明者らは、真空やN₂ガス雰囲気等の非酸化性雰囲気におけるホットプレスにより、熱電半導体や金属電極等を含む多くの金属間、並びに良熱伝導性セラミックスと金属間に水素を吸蔵した金属箔片を挿入して圧接し、加熱することにより、一旦金属箔に吸蔵させた水素を離脱させ、脱水素化によって金属箔が活性化することを利用して、該金属を溶融することなく、両部材間に強固な接合層を形成させる方法を提案し、その実施例として、良熱伝導性窒化アルミニウムセラミックス同士の接合だけでなく、スクッテルダイト系熱電半導体、充填型スクッテルダイト系熱電半導体、ピスマスーテルル系熱電半導体と銅等の金属電極部材との接合を提示している。

40

【0022】

本発明は、かかる技術を利用することにより、中高温下で用いられる熱電変換モジュールにおける部材間の接続の問題を解決するものである。

【特許文献1】特開平10-74986号公報

【特許文献2】特開2001-102645号公報

50

【特許文献3】特開平10-65222号公報
 【特許文献4】特開平10-84140号公報
 【特許文献5】特開2003-309294号公報
 【特許文献6】特開2002-325470号公報
 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0023】

すなわち本発明は、上記の如き状況に鑑み、特に400以上の如き中高温における効率の良い、しかも経時的劣化や性能低下の極めて生じにくい熱電変換モジュールを得ることを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

【0024】

本発明者らは上記課題を解決するため、次の各発明を提案する。すなわち、

(1)本発明は、熱電変換部と吸熱部及び放熱部とよりなる熱電変換モジュールにおいて該熱電変換部と吸熱部とが両部材間に介在する表層部に水素を吸蔵した金属箔を圧接加熱し水素を放出させてなる応力緩和層を介して、固着一体化してなることを特徴とする熱電変換モジュールである。

(2)本発明は更に、熱電変換部、吸熱部及び放熱部の三者が固着一体化してなることを特徴とする上記(1)に記載の熱電変換モジュールである。

(3)本発明はまた、吸熱部及び放熱部の少なくとも一方を構成する部材がセラミックスであり、該セラミックスで構成された部材が熱電変換部に固着一体化してなる前記(1)又は(2)に記載の熱電変換モジュールである。

20

(4)本発明は更に、吸熱部及び放熱部の少なくとも一方が金属部材で構成され、該部材の熱電変換部に対する面が不導体化されていることを特徴とする前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の熱電変換モジュールである。

(5)本発明は更にまた、熱電変換部がN型熱電変換素子とP型熱電変換素子及びそれらを連結する電極とよりなる前記(1)乃至(3)のいずれかに記載の熱電変換モジュールである。

(6)本発明は、N型熱電素子及びP型熱電素子のうち、少なくとも一方の熱電素子がスクッテルライト系、充填型スクッテルライト系化合物、シリコン-ゲルマニウム(Si-Ge)及びビスマス-テルル(Bi-Te)系合金のうち、少なくとも一種を含むことを特徴とする前記(5)に記載の熱電変換モジュールでもある。

30

(7)本発明は更に、N型熱電変換素子、P型熱電変換素子、該N型熱電変換素子と該P型熱電変換素子とを連結する電極、吸熱部及び放熱部の各構成部材が有する接続部分のうち少なくとも一つの接続箇所において、該接続部の間に水素を吸蔵した金属箔を密着して挟み込んだ後、加熱処理を施すことにより、該金属箔を介して接続されていることを特徴とする前記(5)又は(6)に記載の熱電変換モジュールである。

(8)本発明は、応力緩和層がチタン又はチタン合金である前記(1)乃至(7)のいずれかに記載の熱電変換モジュールである。

40

【発明の効果】

【0025】

本発明は、熱電変換部と吸熱部及び放熱部よりなる熱電変換モジュールにおいて、少なくとも該熱電変換部と吸熱部とが、応力緩和層を介して、固着一体化されたことを特徴としており、高熱部分での接触抵抗による熱損失を著しく減少させることにより、熱電変換効率を高めるものである。

【0026】

また、本発明は詳細に後述するように、接合面に水素を吸蔵した金属、特にチタン又はチタン合金を介在させ、加熱によりチタンを溶融することなく、単に水素を放出させることにより強固に該部材間、具体的には熱電部の熱電半導体と電極金属、ならびに電極金属

50

と吸熱部の部材、例えば窒化アルミニウムの如き良伝熱性セラミックス等とを接合することによって、前者は部材間の元素の拡散を極めて効果的に抑制して、熱応力を緩和し、後者は熱応力を緩和すること及びセラミックスの不導体性を有効に用いることも可能にするものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0027】

熱電変換モジュールにおいて、熱及び（又は）電気を伝達するための部材接合部としては、主として次の5箇所が存在する。

（1）吸熱部、特に吸熱部の伝熱部と熱電変換部の電極との間。

（2）熱電変換部における吸熱部側電極と熱電変換素子（熱電半導体）との間。

10

（3）場合によっては、熱電半導体相互間。

（4）熱電素子と放熱部側電極間。

（5）放熱部側電極と放熱部間。

【0028】

これらの接合部において、上記（1）の接続部にあつては、良好な熱伝導を可能にする他、高温に曝された場合に生じる熱応力を如何に緩和し、熱ショックによる接合部の破壊を防ぎ、更に伝熱部が導体材料である場合には、絶縁層をも形成させなければならない。

【0029】

上記（2）の接合部にあつては、良好な電気伝導を得る他、電極を構成する物質、一般に銅やアルミニウム等、金属の元素が熱電変換素子中へ拡散することを防止する必要があるとともに、両部材の線膨張係数の違いにより生じる熱応力を緩和する必要がある。

20

【0030】

上記（3）の接合部においては、電気伝導性を良好に保つと共に、やはり熱電半導体相互の元素拡散を可逆的に防止することが重要となる。

【0031】

更に上記（4）の接合部では、電気伝導性を良好に保持すると共に、電極金属の熱電変換素子への拡散を防止し、線膨張係数の違いにより生じる熱応力を緩和する必要がある。

【0032】

また更に（5）の接合部では、熱伝導を良好に保つ他、電気絶縁性が重視される。

【0033】

30

本発明者らは、熱電変換モジュールの製造においては、上記各接合部に要求される諸条件をそれぞれ考慮し、各接合部分に対応した最適の接合方法を採用することにより、熱電変換モジュールの効率を一段と向上させ得ること、特に吸熱部と熱電変換素子との間の熱伝達が大きく影響することに着目し、本発明を完成するに至った。

【0034】

すなわち、本発明の最大の特徴は、熱電変換部と吸熱部とが応力緩和層を介して固着一体化している点にある。

【0035】

本発明の熱電変換モジュールは、図1に示すように、放熱部1、熱電変換部2及び吸熱部3（図1にあつては伝熱部3aと集熱フィン3bとに分けて示しているが、これらを併せて吸熱部3という）よりなる。そして、吸熱部3は回収すべき廃熱源と直接又は配管や容器又は熱交換器壁を介して接触している。図の如く集熱フィン3bを有する形態にあつては、該フィンを高温ガス等の廃熱中に存在させ、集熱フィン3bによる大表面積を利用して熱を回収する。回収された熱は、伝熱部3aに集まり、熱電変換部に伝えられる。

40

【0036】

該熱電変換部と吸熱部3の伝熱部3aとの間は熱応力緩和層を介して一体化されている。伝熱部が窒化アルミニウム、アルミナなど、不導体で熱伝導性の良いセラミックスで構成されている場合には、特に熱電変換部と該吸熱部との間の電気絶縁性を考慮する必要はないが、例えばニッケルや軟鋼、或いはステンレス鋼等導体の場合には、該吸熱部の熱電変換部との接触面を不導体化しておく必要があり、一般には電解酸化や硝酸等の酸化剤に

50

より酸化被膜を形成させるなど、公知の不動態化処理を施して用いればよい。

【0037】

本発明にあつては、熱電変換部と吸熱部との間に応力緩和層を介在させる。該応力緩和層は熱電変換部の吸熱部と接する部材（一般には電極部材である）と吸熱部の部材の各線膨張係数の間の線膨張係数を有する金属部材が用いられる。なかでもチタンやチタン合金が好適である。

【0038】

本発明において、熱電変換部と吸熱部との固着一体化の手段は、表層に水素を吸蔵した金属箔を両者間に挟持し圧接加熱し水素を放出させることにより固着一体化してなる応力緩和層によって、熱応力の緩和と両者間の接合とを併せ達成し得るのである。

10

【0039】

他方、熱電変換素子と電極金属間における元素の相互拡散を十分に防ぐことは従来困難であり、また加熱による問題もあった。その理由は該熱電素子部材と電極金属とを固着させる方法として、一般的に蝸付法が用いられるため、高熱を必要とし、熱電素子の破壊や変形を生じたり、或いは溶融時に元素の拡散を増大するなどの問題があり、利用し得ない理ではないが、特に好ましい手段ではないのである。

【0040】

そこで、特に好適な接合方法としては、吸熱部と熱電変換部の電極部、更には該金属電極部と熱電半導体素子といった各部材間の接合に際し、接合しようとする両部材間に、表層部が水素を吸蔵した金属箔を、その水素吸蔵面が両部材の界面を構成するように圧接しながら加熱することによってその吸蔵水素を放出せしめる方法であつて、この水素吸蔵性金属箔を両部材の接合材として機能せしめる方法である。この方法は、特に接合しようとする部材のほかに、特殊な接合材や溶射層又はフラックス等、即ち、接合の目的のみで用いる介在物を用いることなく実施できるという特徴を有する。

20

【0041】

更には、各部材間の接合に金属箔を使用するために、中間層として金属溶射層を利用する場合のように、必然的に僅かに残存する気孔を通じた元素拡散もおこらない。また、線膨張率や焼結密度といった接合されるべき部材の機械的特性に応じて箔の種類、或いは/また、面積や厚さの調整が簡便にできる。本発明において、拡散を防止するためには該金属箔は20 μm以上あれば十分である。

30

【0042】

ここで、水素吸蔵性を有する部材に水素を吸蔵させる手段は、何ら限定されるものではないが、例えば、陰極電解法、0.01～50 MPaの水素圧下に室温乃至100℃処理する高圧水素化法、或いは、水素プラズマ照射法など従来技術がいずれも使用できる。特に、部材が導体である場合には、通常、陰極電解法が好適に採用しうる。この方法は、周知の如く、水素吸蔵すべき部材を陰極として用い、電解質水溶液中において水の電解電圧以上に適宜選択される電圧を印加して水を電解する方法であつて、電解時に発生する水素は極めて短時間で陰極表面に吸着し、その後徐々に拡散して陰極内部に広がっていくので、電解時間により陰極への水素の吸蔵量を制御することができ、本発明に好適に使用しうる方法である。

40

【0043】

具体的には、電圧印加は水の電解電圧以上、例えば、水素の平衡電位と過電圧を考慮して、一般に数十ボルト程度で、電解質溶液のpHや濃度に応じて適宜選択される電圧を印加する。このとき、電流密度はあまり大きくすると、水素ガスの発生が促進され、エネルギー的に無駄になるだけでなく、陰極への水素の吸収が抑制されるので、一般には、平方センチメートル当たり数ミリアンペア乃至1アンペア程度、特に、数十ミリアンペア乃至数百ミリアンペア程度とするのが望ましい。

【0044】

電解処理する時間は、水素吸蔵性導体部材が、Cu、Fe、Ni、Ag、Ti、Zr、Al、Nb、Mo等の金属、及びこれらを主成分とする合金等、水素を吸蔵しやすい金属

50

類の場合には、一般に数分乃至数時間で目的を達成することができる。特に、水素拡散性の高い肉厚の薄い部材、例えば金属箔や合金箔を用いる場合には、必要最小限の範囲に限り水素を吸蔵させるために、短時間処理すべきである。なお、陰極電解水素吸蔵処理にあっては、一般に電気量として $10^{-4} \sim 10^{-2}$ ファラデー/cm²程度の処理で十分目的にかなう接合部材を調整することができる。

【0045】

次に、圧接しながら加熱するプロセス条件について説明する。本発明における部材の接合にあっては、接合しようとするそれぞれの部材間に前記の如く水素吸蔵した水素吸蔵性部材を挟み込み、その水素吸蔵面が両部材の界面を構成するように圧接し、圧接しながら、水素吸蔵性部材から水素が放出される温度以上の温度に加熱する。この場合の圧接圧力は、接合しようとする両部材が密着しうる圧力であればよく、熱電半導体の如く脆い部材をTi等の延性の低い水素吸蔵性素材を用いてCu等の展性の高い素材に接合する場合には、10～100MPa程度でよい。

10

【0046】

水素吸蔵性部材から水素を放出させるための加熱温度は、使用する部材について示差熱吸収測定その他の手法で予め確認することができるが、本発明で使用する接合法においては、熱電素子の融点より下回り、かつ水素吸蔵性部材が水素を放出する以上の温度に選定される。

【0047】

かくして圧接しながら加熱することによって、水素を水素吸蔵性部材から放出せしめ、水素吸蔵性部材に活性元素の発生を促すか、又は少なくともその接合面の表面又はその近傍層を活性化するとともに、接合相手部材の接合面に対して、発生期の活性な水素として作用せしめ、その接合面の表面及びその極近傍層を還元活性化することにより、両者間に化学結合を結成させるか、少なくとも水素結合等の原子間インタラクションを形成させることにより、種々の部材の組み合わせにおいてそれらを接合することができる。

20

【0048】

かかる固着一体化手段は、熱電変換部と吸熱部の接合のみならず、本発明の熱電変換モジュールのあらゆる部材の接合に用いることができる。

【0049】

例えば、図2(a)においては、吸熱部3が応力緩和層である接合材8を介して、熱電変換部の金属電極部材7に固着一体化されている。ここでは、P型熱電半導体及びN型熱電半導体からなる熱電素子5を所望数併設するとともに、電氣的に直列に接続するように金属電極7、例えばCuなどの低電気抵抗性金属部材を介して接合した例を示している。ここで、熱電半導体素子5と金属電極7の間の接合手段も特に限定はされないが、前記の水素吸蔵した金属箔により接合されるのが好ましい。

30

【0050】

なお、電極間は電気絶縁素材9で絶縁して構成されるタイプを使用した場合であるが、これに限定されるものではない。即ち、熱電変換素子サイズにもよるが、熱電変換素子間の間隔を挟めて1モジュール辺りの素子密度を制御できるため、素子間の空隙は小さくしてモジュール全体の機械強度を上げることが可能である。従って、熱電変換素子間に絶縁材料を介在させない構造、所謂スケルトンタイプであってもよい。

40

【0051】

また、図2(b)に熱電変換部が異種の熱電半導体の組み合わせから成る、所謂セグメント構造とした場合を示す。この場合は、P1、P2で表されるP型、N1、N2で表されるN型の各異種熱電半導体同士の接合も、前記の如く、水素吸蔵した金属箔6を熱電半導体の各接合しようとする面に接するように介在させ、圧接しながら加熱することで接合させることができる。

【0052】

特に熱変形しやすい熱電半導体同士の接合においては、この方法が有利に採用される。

【0053】

50

次に、熱電変換部 2 と放熱部 1 との間の接合も特に限定されない。例えば、密着性を保ち、かつ熱伝導性の優れた電気絶縁性部材、例えば半導体基盤放熱用のジェルシートを介在させて、該低温部材上から加圧密着させることで固着される方法等がある。しかし、前記水素吸蔵金属箔により接合すれば、加圧密着させるための治具を必要としなくなるため望ましい。

【 0 0 5 4 】

図 3 において、放熱部 1 は、図には示さないが、吸熱部の場合と同様、内は櫛状に形成されて、この櫛間に低温媒体通路が形成され、該低温媒体通路に冷却水等の低温媒体を流通させることにより、低温部材 1 が冷却されるようになっている。外低温部材 1 の材質はアルミニウム又はアルミニウム合金等とし、熱電変換部 2 との固着面側に、電気絶縁性を

10

【 0 0 5 5 】

このような接合又は密着により、熱電変換部 2 の金属電極 7 と接合材 8 が密着し、該接合材 8 と電気絶縁部である金属酸化層を介して低温側部材 1 が相互に密着された状態になる。勿論、放熱部を窒化アルミニウムやアルミナ等熱伝導性のよいセラミックスで構成すれば、電気絶縁部は不要である。

【 0 0 5 6 】

以上のように、一体型ユニット 4 において、低温側部材 1 の低温媒体通路には冷却媒体が流れ、熱電変換部 2 の低温側面が冷却される。これにより、熱電変換部 2 の高温側面と低温側面との間に温度差が生じて、熱電素子 5 に電圧が生じ（ゼーベック効果）、熱起電力が発生して発電される。

20

【 0 0 5 7 】

このとき、前記のように高温側部材 3 と低温側部材 1 が熱電変換部 2 に対して全域にわたって固着一体化されていることにより、熱伝導効率が高くなり、発電効率が高くなる。

【 0 0 5 8 】

ここで、吸熱部としては電気絶縁性を有し、かつ良伝熱性を有する部材が望ましい。前記のような特性を併せ持つ部材として窒化アルミニウム、アルミナ等のセラミックスがある。該セラミックス部材は耐熱性に優れ、400 以上の中高温域における熱電変換モジュールの使用環境下において、クラックの発生等、何ら機械的な問題を有するものではないが、熱電変換モジュールに一般的に使用される Cu 等の金属電極部との接合部には線膨張係数の違いから熱応力が発生する。上述の接合方法において、接合材となる金属箔もしくは合金箔を高融点のものに選定することにより、線膨張率の違いに起因する熱応力を緩和することができる。また、セラミックス部材と金属部材間に好適な接合を実現するためには、真空、アルゴン (Ar) ガス又は窒素 (N₂) ガス中等の非酸化性雰囲気下で良好な接合を実現する Ti、Zr、Hf といった活性金属や該金属基合金、もしくは Mo、W、Ni、Cr、Fe、Al といった金属や該金属基合金が使用できる。このうち、接合材としては、Ti 或いは Ti 基合金等が望ましい。

30

【 0 0 5 9 】

前記のような接合により、熱電変換部 2 の電極 7 と接合材 8 が密着し、該接合材 8 が高温側伝熱部材 3 a と密着して、熱電変換部 2 と高温部材 3 が接合材 8 を介して相互に密着された状態になるため、熱電変換部 2 と高温側部材 3 の相互間で熱伝導効率が高くなる。

40

【 0 0 6 0 】

また、前記の高温側部材と熱電変換部の電極間に電気絶縁性を持たせるために、高温側部材を金属あるいは合金として、該金属または合金に電気絶縁処理や溶射処理を施すことにより電気絶縁層を形成しても良い。この電気絶縁層は高温側部材に含まれる。

【 0 0 6 1 】

本発明の実施形態においては、P 型、N 型熱電半導体材料として、スクッテルダイト型結晶構造を有する化合物と充填型スクッテルダイト構造を有する化合物、シリコン ゲルマニウム (Si-Ge) 系熱電半導体、更には、Bi-Te 系熱電半導体を用いるが、熱電半導体部材をこれに限定するものではない。

50

【 0 0 6 2 】

また、図 2 に示すように、金属電極を挟んで熱電半導体素子を P 型、N 型が交互に且つ直列に電気接続されるように配置し、該電極 / 水素吸蔵した金属箔もしくは水素吸蔵した合金箔 / 熱電半導体 / 水素化した金属箔もしくは水素吸蔵した合金箔 / 電極、なる構成に設置することも好ましい。該構成体を真空又は窒素ガス、又はアルゴンガス等の非酸化性雰囲気にてホットプレスし、接合体を得る。

【 0 0 6 3 】

この場合、使用される接合材は中温域使用下において接合面における元素拡散防止層として機能するのみならず、熱電変換素子部と電極金属間に生じる熱応力を緩和するため、Ti 又は Ti 基合金等の高融点金属箔が望ましいが、金属電極部材よりも線膨張率の小さな金属箔又は合金箔であって、前記手法のいずれかによって水素を吸蔵する箔であれば使用できる。例えば、Fe、Ni、W、Mo、ステンレス等としてもよい。また、金属箔又は合金箔の厚さは数ミクロン～数百ミクロンの間で選択することができる。

10

【 0 0 6 4 】

前記のような接合により、熱電変換部 2 の電極 7 と接合材 6 が密着し、該接合材 6 が熱電変換素子部材 5 と密着して、電極 7 と熱電変換素子 5 が接合材 6 を介して相互に密着された状態になる。

【 0 0 6 5 】

ここで上記一体化ユニットの製造工程について説明する。予め各部材を配置し、各部材間の組み合わせに応じた上記接合条件にて、熱電変換部と吸熱、伝熱部を一括して作製しても良いし、大型サイズの熱電変換素子と上下 2 枚の金属電極を接合し、ファインカッターなどを用いてこれを同サイズに切り出した上で、電極同士を水素吸蔵した Cu 板等を用いて前記手法により接合して、所望のサイズの熱電変換部を作製した上で、良熱伝導性セラミックス、例えば窒化アルミニウム、又は金属酸化層を持つ熱交換器高温側伝熱部材と接合しても良い。

20

【実施例】

【 0 0 6 6 】

以下、本発明を更に具体的に説明するため、各部材間接合の実施例について、項目別に説明する。全て、接合材となる金属箔或いは合金箔を水素吸蔵して中間層として接合すべき部材間に挿入し、圧接して窒素ガス中或いは真空雰囲気中で加熱することにより接合した。

30

【 0 0 6 7 】

(1) 熱電変換部金属電極と電気絶縁性を有する伝熱部材間

熱電変換部の電極部材として 1 mm 厚の Cu 金属板 (5 mm × 5 mm) と吸熱部の伝熱部材 (高温側熱交換器部材) として 1 mm 厚の AlN 板 (5 mm × 5 mm) の間に、陰極電解して水素吸蔵させた 20 μm 或いは 40 μm の Ti 金属箔或いは Al 箔を挟み込み、20 MPa 以上で加圧した後、N₂ ガス中にて 560 °C まで加熱した後に自然冷却して強固な接合を得た。

【 0 0 6 8 】

熱電部電極部材として 1 mm 厚の Cu 金属板 (5 mm × 10 mm) と伝熱部材 (高温側熱交換器部材) として陽極酸化処理を施した 1 mm 厚の Al 金属板 (5 mm × 10 mm) 又は Al 基合金 (ジュラルミン) の間に陰極電解して水素吸蔵させた 20 μm 或いは 40 μm の Ti 金属箔を挟み込み、10 MPa 以上で加圧した後、N₂ ガス中にて 560 °C まで加熱した後に自然冷却、或いは急冷して強固な接合を得た。

40

【 0 0 6 9 】

(2) 熱電変換部金属電極と熱電半導体間

熱電半導体の両端面に金属電極を接合した熱電変換部の基本構成を想定し、Cu / 水素吸蔵した Ti 箔 / Co - Sb 系熱電材料 (P 型と N 型) / 水素吸蔵した Ti 箔 / Cu となるように配置して 30 MPa 程度で加圧し、真空中或いは N₂ ガス中において 600 °C

50

加熱することにより、強固な接合体を実現した。なお、熱電材料を充填型スクッテルライト構造を持つN型Yb系CoSbに替えた場合は、550で強固な接合を実現した。さらに、P型Yb系CoSb系材料の組み合わせにおいても560で強固に接合し、熱電素子を構成することができる。

【0070】

上記のうち、熱電材料を低温で熱電変換特性の優れるBi-Te系材料とした場合は、Ti箔の他にステンレス箔(SUS302かSUS304、厚みは20μm~100μm)を用いても強固に接合した。

【0071】

前記接合体の各部材境界面(特に熱電半導体側)にクラック等の発生はなく、上記熱電半導体を含む接合体のうち、Co-Sb系(N型)とYb系Co-Sb(N型、P型)を用いた熱電素子は、大気中400で1昼夜保持した前後でのEPM A元素分析結果に変化はなかった。しかしながら、大気中、350以上で半導体自体が酸化し粉砕することが周知であるCo-Sb系(P型)熱電素子については、金属電極部との接合そのものが該還元雰囲気を実現しているため、接合体表面部に耐酸化コート剤などを用いた耐酸化処理を施せば、これを回避できる。

【0072】

(3)熱電変換部と電気絶縁性を有する伝熱部材間

熱電半導体の両端面に金属電極を配した熱電変換部の両端面に、吸熱部の伝熱部材(高温側熱交換器部材)として、AlN/水素吸蔵したTi箔/Cu/水素急増したTi箔/Co-Sb系熱電材料(P型とN型)/水素吸蔵したTi箔/Cu/水素吸蔵したTi箔、となるように配置して30MPa程度で加圧し、真空中或いはN₂ガス中において600で加熱することにより、強固な接合体を実現した。なお、熱電材料を、充填型スクッテルライト構造を持つYb系CoSbに変えた場合は、550で強固な接合を実現した。

【0073】

以上の接合例のうち、本発明にとって最も肝要な、伝熱部と熱電変換部金属電極間の熱伝導特性を評価するため、熱定数測定装置(ULVAC製TC-7000)を用い、レーザーフラッシュ法(JIS R1611)にて熱拡散率を測定した結果を表1に示す。なお、AlNとCuを密着して周囲を瞬間接着剤(商品名アロンアルファ)で固定したもの(AlN/Cu)を比較例とした。AlN/Ti/CuとAlN/Al/Cuは夫々前記実施例中で熱電変換部金属電極と電気絶縁性を有する伝熱部材間の接合例として提示した条件にて接合した接合体である。また、熱拡散率を規格値としているのは、熱伝導率が熱拡散率、比熱と密度の積で求められ、接合体の正確な比熱と密度が既知でないことによるが、いずれの試験体のサイズ、重量、構成(AlNとCuの組合せであること)を揃えているので、熱伝導度の相対的な評価には十分であるものと判断した。

【0074】

【表1】

伝熱部/電極	熱拡散率(規格値)	熱伝導度(相対値)
AlN/Cu(比較例)	25.15	100%
AlN/Ti/Cu	28.16	112%
AlN/Al/Cu	30.35	121%

【0075】

表1より伝熱部と熱電変換部金属電極間を接合することにより、該部材間の熱伝導率は10~20%程度向上していることが分かる。これは、伝熱部と熱電変換部金属電極間を接合により固着一体化する該接合体の採用により、熱電変換素子の吸熱側端子と放熱側端

10

20

30

40

50

子との間の温度差を増大させることを意味し、延いては発電効率の向上につながることを示している。

【0076】

以上のように、本発明による接合体は、熱電変換部と吸熱部とを、水素吸蔵した金属箔を用いて強固に接合すると同時に、元素拡散防止層と熱応力緩和層を該熱電変換部における金属電極と熱電半導体素子間に導入するだけでなく、吸熱部に電気絶縁性を有する良伝熱性部材、例えばAlNセラミックス等、を用いることによってか、或いは同等の良伝熱特性を有する金属酸化層を含む金属性伝熱部材を用いることによって、高効率な伝熱性に基づく熱電変換特性の向上を実現することが可能である。

【0077】

また、該熱電変換モジュールを構成する熱電変換素子は、スクッテルダイト系Co-Sb、充填型スクッテルダイト系Yb-Co-Sbを含めることができ、400 以上の中温域において良好な熱電変換性能を実現することができる。更には、熱電変換部にBi-Te系部材を含めることができ、200 程度において良好な発電性能を実現することができるだけでなく、ペルチェ素子として最適設計されたBi-Te系熱電半導体素子に高い熱耐久性を加味することができる。

【産業上の利用可能性】

【0078】

本発明は、自動車、工場等における400 以上の廃ガスや焼却炉により発生する熱を高温の状態のまま回収し、電気エネルギーとしてリサイクルを可能とする。

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】吸熱部と熱電変換部を接合により一体化した熱電変換モジュールの概観断面図。

【図2】(a)は熱電変換部を中心とした各部材の構成断面図。(b)は熱電変換部を中心とした各部材の構成断面図(熱電変換部はセグメント型)。

【図3】吸熱部、熱電変換部を接合により一体化した熱電変換モジュールの組み付け断面図。

【符号の説明】

【0080】

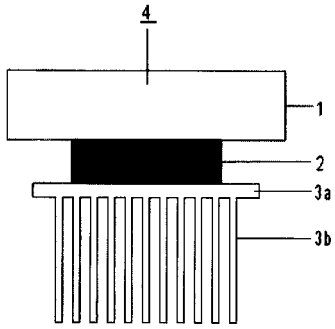
- 1、放熱部
- 2、熱電変換部
- 3(a)、吸熱部の伝熱部
- 3(b)、吸熱部の集熱フィン
- 4、一体型ユニット全体
- 5、熱電半導体素子
- 6、接合材(水素吸蔵した金属箔又は合金箔)
- 7、熱電変換部金属電極部材
- 8、応力緩和層(接合材)
- 9、電気絶縁部材

10

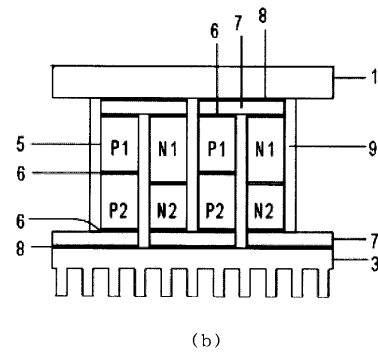
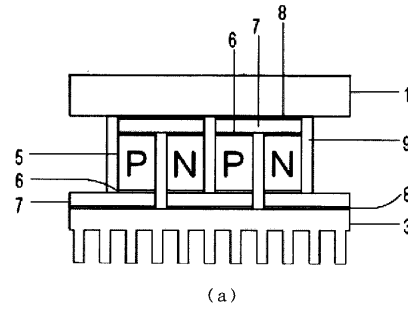
20

30

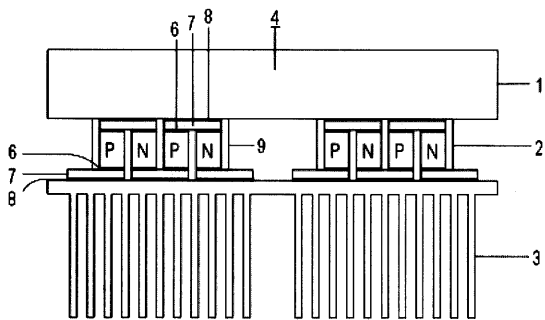
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平10-243670(JP,A)
特開2003-110156(JP,A)
特開2001-352106(JP,A)
特開2002-164585(JP,A)
特開平05-231242(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 35/30
H01L 23/38
H01L 35/14
H01L 35/32
H02N 11/00