

1. 緒言

地球温暖化が進み、省エネルギー化が叫ばれる昨今、熱電半導体への期待が高まっている。もともと熱発電材料は高効率ではないため、いかにコストを削減するかが重要である。熱電半導体の中でも、FeSi₂ は原料が鉄とケイ素なので、経済性に優れており、耐久性、熱電特性においても安価で実用化に適している熱電材料として注目されている。また、ケイ素の化合物なので、従来の半導体とは異なり、構造敏感性ではないため、純度が 98% 程度の工業用原料を使用しても十分な特性を得られることや、複雑な形の熱電半導体がある程度容易に作れることも実用化の上でのメリットとなっている。熱電半導体は p 形と n 形を接合して 1 対の素子として用いるのだが、1 つの素子だと熱起電力は小さく、実用に適さない。そこで、数十個の素子を繋げてモジュール化する事によって実用に適した熱起電力を得ることが出来る。しかし、素子はんなどでは接合することが出来ず、セラミック用半田を利用する事で接合は出来るが、一つ一つ接合するとコストがかかってしまう。

本研究では、FeSi₂ 熱電半導体と銅板をろう材を用いて接合することを目的とし、接合条件の検討を行った。

2. 実験方法

電解鉄と多結晶 Si を原料とし、p 形はマンガン、n 形はコバルトを添加物とし、p 形は Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1}、n 形は Fe_{0.96}Mn_{0.04}Si_{2.1} の組成で秤量をし、アーク溶解でボタン状インゴットを作製した。インゴットを粉砕し、粉末に PVA を混ぜ、水分を蒸発させたら仮プレスをし、ふるいを使用し 180~355 μm の団粒に揃えた。造粒した粉末を角状ダイスを使用し 380MPa で本プレスを行った。圧粉体を電気炉を使用し、PVA を除去した。大気中で 400°C まで昇温し、PVA を除去し、その後真空状態で 1170°C で 3 時間加熱した。半導体化熱処理は 800°C で 8 時間施した。試料の表面を研磨した後、銅板の間にろう材として Ni/Ti/Ni 箔を挟み、接合を行った。

高真空な状態で接合するため、石英管に試料を入れ、10⁻³Pa で真空封入し、石英管ごと電気炉で加熱した。条件は 1000°C で 3 分間加熱した後、石英管から試料を取り出し、半分切断し、SEM を使用して切断面を観察した。

3. 結果

Ni/Ti/Ni 箔で挟んだ Cu 板を更に p 形および n 形 FeSi₂ で挟み 1000°C で 3 分間加熱した試料を切断し、SEM で観察した結果を図 1 に示す。写真の左側が試料の端側で、右側は試料の中心部である。切断する際に試料の片側がはがれてしまったので、接合は失敗したといえる。図 1 を見ると、中心の部分が銅板で、その上下が Ni/Ti/Ni 箔で、さらに下側に試料があるのが分かる。一般に、試料を加熱すると、外側から加熱され、内部まで熱が伝わるにはある程度時間がかかる。図 1 の左下部、左上部を見ると Ni/Ti/Ni 箔と FeSi₂ が反応しているのが分かるが、それに対して図 1 の右下部では Ni/Ti/Ni 箔と FeSi₂ はあまり反応していない事が分かる。

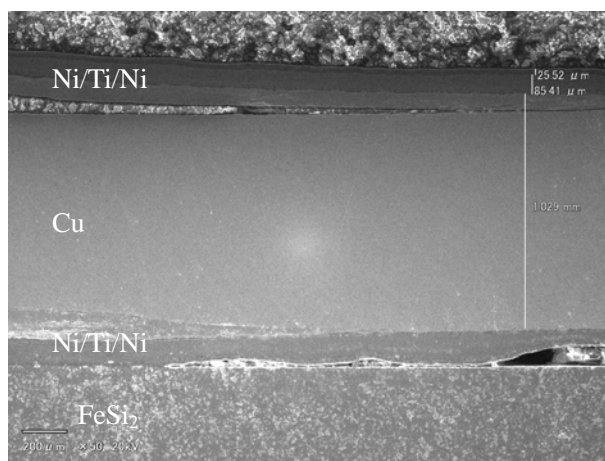


図 1 試料の断面 SEM 画像

4. 結言

図 1 の試料の接合は失敗した。図 1 を見れば分かるとおり、試料の端は銅や Ni/Ti/Ni 箔が反応していることが分かるが、試料中央部はあまり反応していないことが分かる。よって、試料を接合する時の加熱処理が 1000°C で 3 分間で加熱しているが、中央部が反応していないということは、加熱時間が短いと考えられる。