

FeSi₂ 熱発電素子の接合方法の検討Examination of Joining Methods of FeSi₂ Thermoelectric ElementsEE31 雪城真人
指導教員 加藤雅彦

1. はじめに

熱電素子は素子単体での出力の低さが問題となっており実用化は困難となっている。そこでモジュール化することで出力の低さを補い使用が可能になると考えられる。モジュール化において素子は直列接続で大量に繋がっている。この方法として銅板などの金属と素子を拡散接合していくのが簡単であるが、FeSi₂ は銅板とは加熱しただけでは接合しないためこの方法は用いることができない。また特殊半田を用いる方法もあるが使用想定温度である 800℃ で使用した場合特殊半田が溶けてしまうことからこの方法も不可能である。

よって本研究では実用化に向けての課題である素子単体の性能の向上とモジュール化におけるコストの低減を目的とし、接合条件の見直しによる接触抵抗の低減と工業的に安価かつ簡便な方法での検討を行うこととした。

2. 実験方法

原料は電解 Fe、多結晶 Si、電解 Mn、電解 Co、無酸素 Cu を使用し、仕込み組成 p 型 Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si_{2.1}、n 型 Fe_{0.96}Co_{0.04}Si_{2.1} の組成で秤量を行った。また半導体相の生成時間短縮のために Cu を 0.5wt% 添加した。秤量した原料をアーク溶解機にて全体が均一になるように溶解し、ボタン状インゴットを作製した。インゴットを鉄鉢で荒く砕いた後、自動乳鉢を用いてさらに細かく粉砕した。粉砕した粉末に PVA 水溶液を添加し水分を除去しつつ、よく混ぜた後、仮プレスを行った。その粉末をふるいにかけて粒径を 180~355 μm に揃えた。造粒した粉末を大気中にて本プレスを 300MPa で行った。焼結はまず、空気送風をしながら 400℃ まで昇温することで圧粉体から PVA を除去し、その後ロータリーポンプを用いて真空状態にし、焼結を行った。焼結は 1165℃ で 3h 行い、その後で半導体化处理を 800℃ で 12h 施した。

焼結体の表面を回転研磨機で研磨し、室温でゼーベック係数、比抵抗を測定した。p 型焼結体と n 型焼結体の接合材には銅板を用い、Sn ペーストを塗布した銅板では 600℃ で 2h、Ni メッキを施した銅板では 1000℃ で 5,15,27,60min の条件で接合を行った。

3. 実験結果

ゼーベック係数、比抵抗を測定した結果、n 型はそれぞれ -138 μV/K、0.22 × 10⁻³ Ωm、p 型はそれぞ

れ 211 μV/K、1.06 × 10⁻³ Ωm となった。

接合が成功した試料の負荷特性の測定結果を図 1 および図 2 に示す。

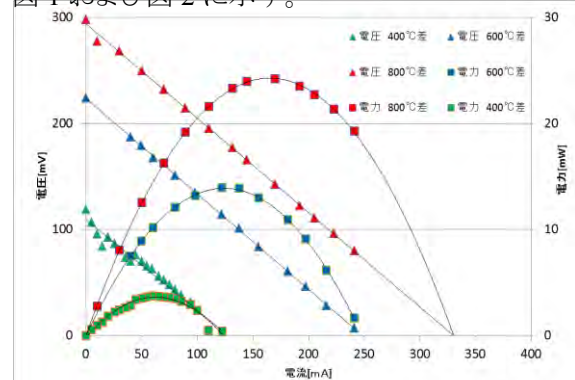


図 1 Sn ペーストを用いた接合素子

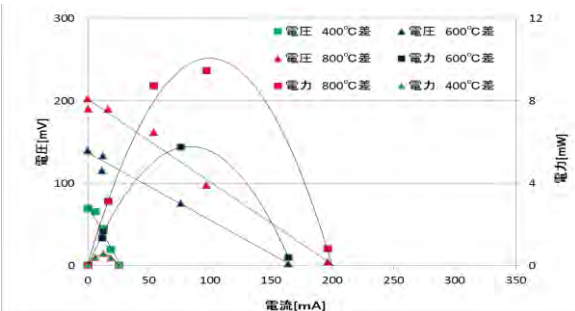


図 2 Ni メッキを用いた接合素子

Sn ペースト銅板を用いた場合は、 3.6×10^{-3} Pa の真空中、600℃、2h の条件で接合に成功した。昨年度での接合温度に比べ低い温度で接合することができたが、負荷特性は温度差 800℃ で 24mW の出力となり、昨年度の接合素子よりも若干低下してしまった。また、測定後に接合部が剥離してしまったが、これは Sn の酸化が影響していると思われる。

Ni メッキ銅板を用いた場合は、 6.7×10^{-4} Pa の真空中、1000℃、1h の条件で接合に成功した。負荷特性は温度差 800℃ で 10mW 程度の出力を示し、内部抵抗は 1Ω 程度となり昨年度よりも抵抗値が若干増加してしまった。これは接合時間が長すぎたため銅板と素子の間での反応が進み過ぎてしまったと考えられる。

4. おわりに

Sn ペースト銅板による接合では 600℃ という低い温度で接合することができ、これまでの接合温度 1000℃ より大幅に低下させることができた。実用化に向けて、Sn の酸化を抑えるための検討が必要である。