

発電向け熱電半導体の耐久性向上に関する研究

田中 大之, 片山 直樹, 赤沼 正信, 斎藤 隆之
 鴨田 秀一

Study on the Improvement in Durability of the Thermoelectric Devices for Power Generation System

Hiroyuki TANAKA, Naoki KATAYAMA, Masanobu AKANUMA
 Takayuki SAITOU, Shuichi KAMOTA

抄 録

発電向け熱電半導体のはんだ接合部分の信頼性に関して、走査型電子顕微鏡を用いて温度サイクル試験におけるはんだ接合部分の劣化過程を観察し、そのメカニズムを検討した。熱電半導体の電気抵抗の変化率は、温度サイクル数が増えるに従って上昇した。はんだ接合部分は温度サイクル初期でせん断方向に大きく移動し、はんだ部分に大きな塑性変形を生じて最終的に破断に至った。非線形三次元熱応力解析を用いて、はんだ接合部分の熱応力分布を推定した。ボンドテスターを用いて熱電変換モジュールにおける各熱電半導体のせん断強度分布を定量的に評価した。

キーワード：熱電半導体, 信頼性, 温度サイクル試験, せん断強度, 熱応力解析

Abstract

The damage process of solder bonding at thermoelectric devices in the temperature cycle test was observed with the scanning electron microscope concerning the reliability of solder bonding at thermoelectric devices for power generation system, and it was discussed the damage mechanism. The change ratio of electric resistance of a thermoelectric device raised as the number of temperature cycle increased. The solder bonding at thermoelectric devices largely moved to shear direction in the initial stage of the temperature cycle test. The plastic deformation of the solder bonding caused largely, and it led to failure finally. The thermal stress distribution of solder bonding at thermoelectric devices was estimated with nonlinear 3-D thermal stress analysis. The shear strength distribution of an individual thermoelectric device in the thermoelectric module was quantitatively measured by the Bond Tester.

KEY-WORDS : Thermoelectric device, Reliability, Temperature cycle test, Shear strength, Thermal Stress Analysis

1. 緒 言

地球温暖化対策としてCO₂削減技術の開発は世界的に緊急の課題である。国内でも京都議定書に従って、経済産業省の「革新的温暖化対策プログラム」が予算化され2010年を目標に包括的な研究開発が進められている。

事業名：一般試験研究

課題名：発電向け熱電素子の耐久性向上に関する研究

一方、従来あまり注目されなかった各地域におけるゴミ焼却施設や多量の電力を消費する製鉄・製鋼所における各種類の炉等から発生する多量の低温排熱を新たなエネルギー源として再利用できれば、CO₂削減の有望な技術の一つとなる。この考えに基づいた熱電半導体による低温排熱利用の熱電発電システムは、平成7年から平成9年に科学技術庁の国家プロジェクトとして研究開発が進められ多くの成果をあげた¹⁾。しかし、長期運転試験において高温時での熱電半導体自体の性能劣化や熱応力による破壊等を生じ、熱電半導体自体の耐久性・信頼性の向上が重要な課題の一つとなった。

本研究では、熱電半導体の耐久性・信頼性を向上させる要素技術を検討することを目的として、温度サイクル試験における熱電半導体のはんだ接合部分の劣化過程を観察し、そのメカニズムを明らかにするとともに、三次元熱応力解析を用いて、熱応力-ひずみ分布を検討した。さらに、はんだ接合部分のせん断強度分布の定量的な評価方法を検討した。

2. 熱電変換モジュールの概要

熱電変換モジュールは、異種材料による回路構成で、接合部分に温度差を与えると熱起電力を生じるゼーベック効果を利用している。すなわち、p型熱電半導体とn型熱電半導体からなるπ型熱電素子を多数個並べてモジュール化し、温度差を与えることで外部に電力を与える方法である²⁾。図1に熱電変換モジュールの概略を示す。

3. 実験方法

3.1 温度サイクル試験

温度サイクル試験は、熱電変換モジュールをアルミヒートシンクと放熱フィンの間にはさみ5Aの直流電流を試験体に印加する。ペルチェ効果によって、一方の側から吸熱し対向側に放熱することで熱電変換モジュールの厚み方向に温度差を生じる。アルミヒートシンクの温度が40℃と90℃の間を繰り返すように熱電変換モジュールに印加する電流極性を反転させることで温度サイクルを付与できる。本試験では1サ

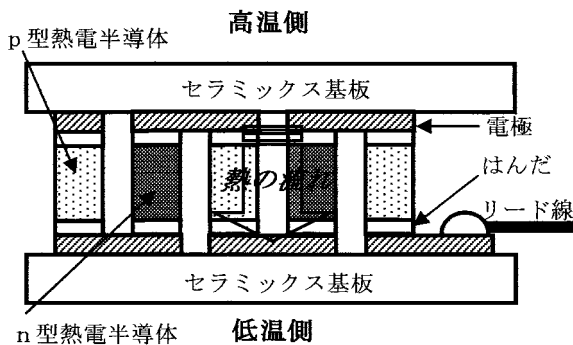


図1 熱電変換モジュールの概略

イクル5分間で行った。熱電変換モジュールに一定の温度サイクルを付与した後、初期の電気抵抗値からの変化率を測定した³⁾。また、過去の事例より熱電変換モジュールの四隅にある熱電半導体のはんだ接合部分に破壊が集中していることから、走査型電子顕微鏡を用いて同一モジュールの同一箇所のはんだ接合部分を一定サイクル毎に観察した。実験に用いた熱電変換モジュールは30×30×3.93mm高さ、144個のBi-Te系熱電半導体(1.4×1.4×1.6mm高さ)から形成されている。図2に温度サイクル試験の概略を示す。

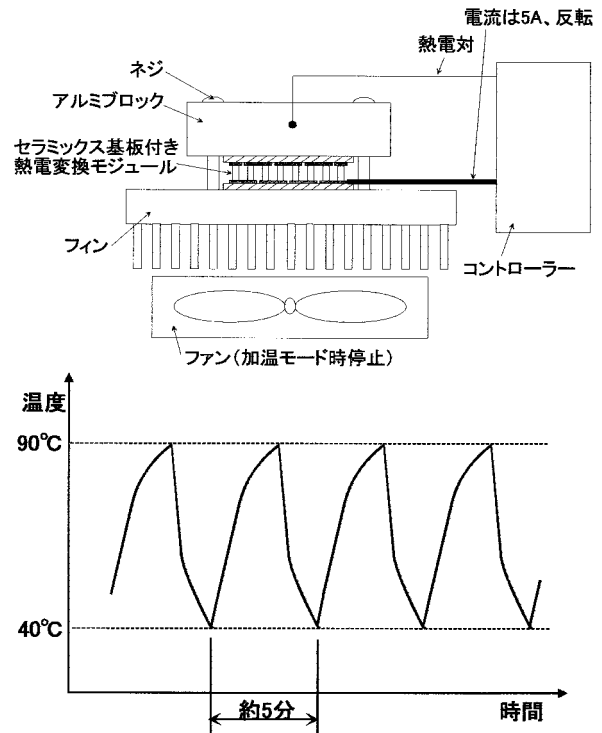


図2 温度サイクル試験の概略

3.2 三次元熱応力解析

有限要素法(FEM)によるシミュレーションには、汎用非線形有限要素法ソフトウェアADINA(ADINA社製)を用いた。FEM計算には、対称性を考慮して8節点三次元ソリッド軸対称要素の1/4モデルを用いた。座標軸は、対象物に対して底面での平面方向をXY軸、鉛直方向をZ軸とし、モデルをXYZ空間に作成した。要素数は57,536、節点数は67,752である。境界条件は、XZ対称面をY方向にYZ対称面をX方向を拘束し、XY低面に関して完全拘束した。熱荷重条件は、温度サイクル実験と同様に片面40℃、対向面90℃とした場合の定常熱解析を行い、得られた温度分布を熱荷重条件として用いた。Sn-37Pbはんだは熱弾塑性体、その他は熱弾塑性体として計算を行った。Table1に計算に使用した材料物性値を示す⁴⁾。ここでSn-37Pbの弾性係数、降伏応力、並びに硬化係数の温度依存性データは、引張試験法により各温度で応力-ひずみ曲線を実測し、二直線近似を適用して求めた値

表1 熱電変換モジュールの各構成材料の物性値

材 料 名	密度×10 ⁻⁶ (kg/mm ³)	弾 性 率 (GPa)	ポアソン比	降 伏 応 力 (MPa)	ひ ず み 硬 化 係 数 (MPa)	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /K	熱 伝 導 率 ×10 ⁻³ (W/mm・K)
Al ₂ O ₃	3.7	310	0.24	—	—	6.4	17
Cu	8.96	130	0.343	—	—	16.5	400
Bi-Te	7.3	14	0.3	—	—	17	1.36
Sn-37Pb	8.41	293K : 30.2 393K : 23.3	0.4	293K : 28.1 393K : 3.80	293K : 2.82 393K : 2.25	24	49.8

である。ひずみ速度は、約 $1.2 \times 10^{-6}/s$ である。

3.3 セン断強度評価法

熱電半導体のはんだ接合部分のせん断強度評価は、半導体分野で標準的に用いられているボンドテスター（デザイン社製シリーズ 4000）を用いた。図4にボンドテスターによるせん断試験の動作パターンを示す。ボンドテスターでは、超合金製シェアツールが一定速度 d で降下した後、試験面から一定の高さ h まで上昇し、テストスピード v で熱電半導体にせん断方向の力を加え、一定量移動して破断させる。破断したときの値はロードセルで検出する。測定条件は使用ロードセ

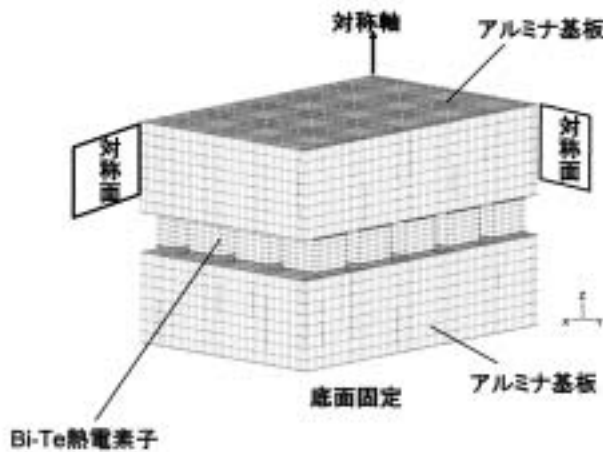


図3 熱応力解析モデル

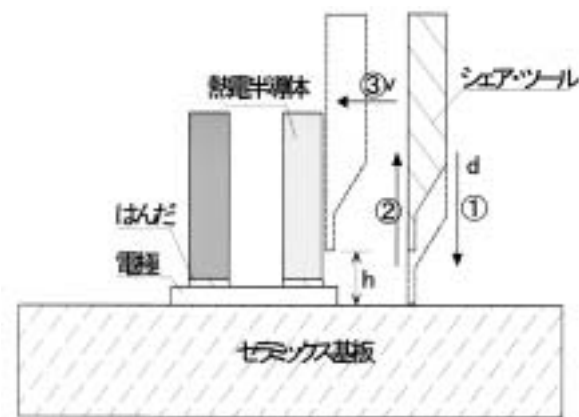


図4 ボンドテスターの動作パターン

ル：5kgf、テストスピード v ：17 $\mu m/s$ 、降下スピード d ：1,500 $\mu m/s$ 、テスト高さ h ：100 μm 、ツール移動量：100 μm 、下限規格値：50gf、レンジ：5kgf である。なお、テスト高さは、電極とはんだの厚みを考慮し、はんだ層直上の熱電半導体にシェアツールが負荷するよう設定した。

4. 実験結果と考察

4.1 はんだ接合部分の劣化過程

図5に同一箇所における各温度サイクル毎の熱電半導体のはんだ接合部分の変化を示す。初期状態から温度サイクルを100回負荷すると、熱電半導体はせん断方向に移動し、はんだ部分が大きく塑性変形していた。さらに温度サイクルを負荷すると、1,000回ではんだ接合部分から破断を生じた。他の熱電半導体のはんだ接合部分も同様な劣化過程を示していた。一般に温度サイクル試験における電子部品のはんだ接合部分の破壊モードは熱疲労破壊であることが知られている⁵⁾。すなわち、繰り返し温度変化を生じた場合、基板と電子部品の熱膨張係数の差からはんだ接合部分に繰り返し熱応力が負荷する。この負荷によってはんだ接合部分に繰り返しの塑性ひずみ等を生じ、このひずみの振幅によってはんだの低サイクル疲労が発生する。以上のことから、温度サイクル試験における熱電変換モジュールの劣化は、はんだ接合部分の塑性ひずみが蓄積し、熱疲労により破壊することが明らかとなった。

4.2 熱電変換モジュールの熱応力解析

図6に変位量を25倍に拡大した変形図を示す。ここでは上下のセラミックス基板と銅電極を除いて表示してある。各熱電半導体はモジュールの中心から外周に向かってせん断方向に大きく変形していた。図7にはんだ部分のせん断応力分布を示す。最大せん断応力は、モジュールのコーナー部分に発生しており、前述した熱電変換モジュールの劣化過程において熱電半導体のはんだ接合部分がせん断方向に塑性変形し破断した箇所と対応している。図8に相当ひずみ分布を示す。はんだ部分の相当ひずみは数%に達しており、降伏して塑性領域に達している。以上のことから、熱電半導体のはんだ接合部分の劣化過程を評価する方法として三次元熱応力解析の

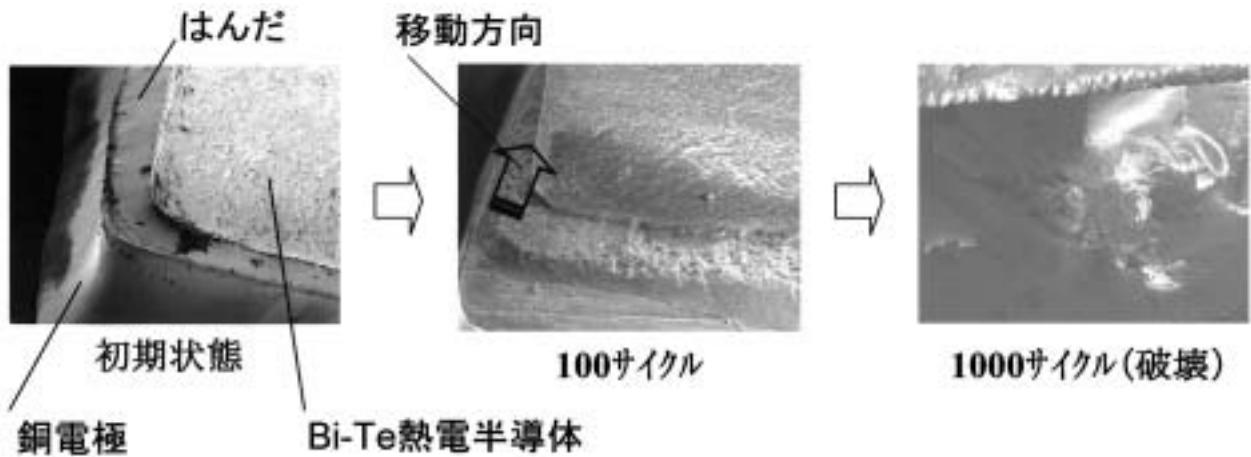


図5 同一箇所における各温度サイクル毎のはんだ接合部分

妥当性が明らかとなった。

4.3 熱電半導体のせん断強度分布

図9に熱電変換モジュール内における各熱電半導体のはんだ接合部分のせん断強度分布を示す。すべての熱電半導体は10MPa以上のせん断強度を示し、従来法である引張試験法と同等であった。また、破断モードは、いずれも熱電半導体

と電極との接合界面近傍からであった。従来は、熱電半導体にワイヤーを掛けてせん断方向に引張る、引張試験法で強度を評価していた。しかし、ワイヤーが掛かる位置によって値がばらつくこと、すべての熱電半導体进行评估できない等の課題があった。本法では、シェアツールを用い、常に一定の位置からせん断強度評価するため、ばらつきが小さく、すべての熱電半導体进行评估できることから、従来法に代わる熱電半

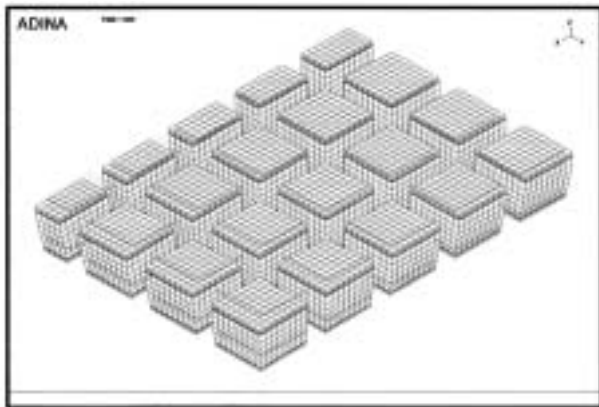


図6 変形図 (25倍に拡大)



図8 相当ひずみ分布図

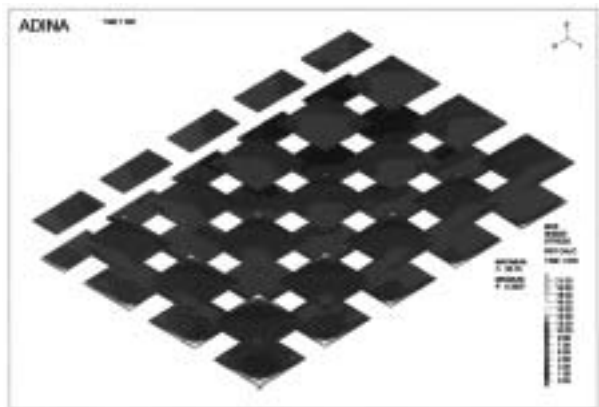


図7 せん断応力分布図

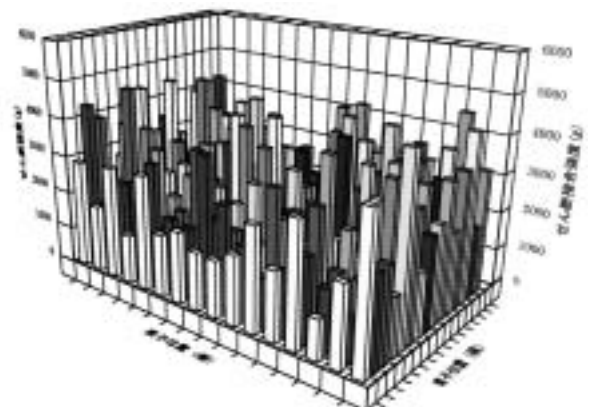


図9 各熱電半導体のせん断強度分布

導体の新しいせん断強度評価方法として有効であると考えられる。

5. ま と め

発電向け熱電半導体のはんだ接合部分の信頼性に関して、走査型電子顕微鏡を用いて温度サイクル試験におけるはんだ接合部分の劣化過程を連続的に観察し、そのメカニズムを検討した。また、非線形三次元熱応力解析を用いて、はんだ接合部分の熱応力分布を推定した。さらに、ボンドテスターを用いて熱電変換モジュールにおける各熱電半導体のせん断強度分布を定量的に評価した。得られた結果は以下のように要約される。

- (1) 発電向け熱電半導体に温度サイクル試験を行い、その際の熱電半導体のはんだ接合部分の劣化過程を明らかにできた。
- (2) 上記劣化過程に3次元熱応力解析法を適用することで、熱応力-ひずみ分布が推定でき、3次元熱応力解析法の妥当性が明らかとなった。
- (3) 従来法に代わる新しいせん断強度評価方法として、ボンドテスターを用いた方法を提案し、その有効性を明らかにした。

謝 辞

試料作製並びに温度サイクル試験にご協力頂いた株式会社エコ・トゥエンティワンの東松 剛氏に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) 多田保夫：ゴミ焼却炉の廃熱を利用した熱電発電システム，日本金属学会会報，Vol.38，No.10，pp.764-767，(1999).
- 2) 坂田 亮：熱電変換工学，リアライズ，543PP.，(2001).
- 3) 西池氏裕・酒井基弘・木谷文一：，日本金属学会会報，Vol.38，No.10，pp.776-779，(1999).
- 4) 例えば Michael G. Pecht: Electronic Packaging Materials and their Properties, CRC, 114PP., (1999). はんだに関しては Thomas Siewert・Stephen Liu・David R. Smith: Database for Solder Properties with Emphasis on New Lead-free Solders-Properties of Lead-Free Solders- Release 4.0, (2002) に詳しい.
- 5) 日本溶接協会マイクロソルダリング教育委員会：標準マイクロソルダリング技術，日刊工業新聞，202PP.，(2002).