



## Untersuchung einer thermoelektrischen Wärmepumpe für den Einsatz in Elektrofahrzeugen

Abschlussbericht über ein Entwicklungsprojekt,  
gefördert unter dem Az: 28528 von der  
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Förderkennzeichen: 28528

Projektleiter: Dipl.-Wirtsch.-Ing. Ragnar Somdalen

Wissenschaftliche Leitung: Prof. Dr.-Ing. Jürgen Köhler

Verfasser: Dipl.-Wirtsch.-Ing. Ragnar Somdalen

Antragssteller: TU Braunschweig, Institut für Thermodynamik

Kooperationspartner: FLUX Schweiß- und Lötstoffe GmbH, Garbsen  
TU Braunschweig, Institut für Füge- und Schweißtechnik

Braunschweig, 2014

*gefördert durch*



Deutsche Bundesstiftung Umwelt

**www.dbu.de**

Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben:

Untersuchung einer thermoelektrischen Wärmepumpe für den Einsatz in Elektrofahrzeugen

Projektleitung:

Technische Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig

Institut für Thermodynamik

Dipl.-Wirtsch.-Ing. Ragnar Somdalen / Dr.-Ing. Wilhelm Tegethoff / Dr.-Ing. Nikolas Lemke / Prof.  
Dr.-Ing. Jürgen Köhler

Hans-Sommer-Str. 5

38106 Braunschweig

Tel.: +49 (0)531 / 391 - 2627

E-Mail: [ift@tu-bs.de](mailto:ift@tu-bs.de)

Internet: [www.ift.tu-bs.de](http://www.ift.tu-bs.de)

Mitautoren des Berichts:

Dipl.-Ing. Joachim Kahrs / Dipl.-Ing. Gregor Wisner / Prof. Dr.-Ing. Klaus Dilger / Dipl.-Ing. (FH)  
Stefanie Volmer

## Inhalt

1	Zusammenfassung.....	6
2	Einleitung .....	7
2.1	Ausgangssituation.....	7
2.2	Zielsetzung und Aufgabenstellung.....	9
3	Identifizierung eines energetisch optimierten Fügeverfahrens und einer optimierten Materialkombination für TE-Module.....	11
3.1	Identifizierung eines geeigneten Fügeverfahrens .....	13
3.1.1	Fügetechnik Weichlöten.....	15
3.1.2	Fügetechnik Kleben.....	20
3.2	Patentlage zu Fügetechniken bei thermoelektrischen Modulen.....	24
3.3	Untersuchung der Probekörperbauteile und Entwicklung geeigneter Vorbehandlungsmaßnahmen .....	27
3.3.1	Untersuchung und Vorbehandlung der Halbleitermaterialien.....	27
3.3.2	Untersuchung und Vorbehandlung der Kupferhalbzeuge.....	29
3.4	TE-Probekörper .....	36
3.4.1	Probenaufbau und Probenfügen .....	37
3.4.2	Probenwerkzeuge für die Herstellung der Kleinteilproben.....	38
3.4.3	Probennachbearbeitung.....	39
3.4.4	Abschließende Probenanalyse.....	39
3.5	Fertigung der Proben für Wärmeleitfähigkeitsmessungen.....	40
3.5.1	Probenaufbau und Probenfügen .....	41
3.5.2	Probenwerkzeuge für die Herstellung der Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessung	41
3.5.3	Probennachbearbeitung.....	41
3.6	Herstellung der thermoelektrischen Module.....	42
3.6.1	Fertigung der thermoelektrischen Module .....	42
3.6.2	Abschließende Probenanalyse.....	43
3.6.3	Probennachbearbeitung.....	45
4	Vermessung der Materialeigenschaften von thermoelektrischen Referenzproben .....	46

4.1	Messung des spezifischen elektrischen Widerstands und des Seebeck-Koeffizienten.....	46
4.2	Messung der spezifischen thermischen Leitfähigkeit .....	56
5	Auslegung eines Moduls mit n-Schenkelpaaren mit Hilfe eines geeigneten Simulationsmodells 62	
5.1	Aufstellung des Simulationsmodells .....	62
5.2	Betrachtete Einflussfaktoren – Parametervariationen .....	64
5.3	Festlegung der Modulgeometrie.....	69
6	Erweiterung des bestehenden Simulationsmodells zur Systemsimulation .....	71
6.1	Modifizierung der Bestandteile des Modells für thermoelektrische Module .....	71
6.2	Aufstellung geeigneter TE-Wärmeübertragermodelle.....	74
6.3	Aufstellung eines geeigneten TE-Simulationsmodells.....	76
7	Auslegung und Vermessung einer umschaltbaren thermoelektrischen Wärmepumpe für die Fahrzeugklimatisierung.....	79
7.1	Experimentelle Voruntersuchungen.....	79
7.2	Vermessung der Prototypenmodule unter relevanten Einsatzbedingungen.....	80
7.3	Optimierungsvorschläge des TE-Moduls.....	83
7.4	Auslegung unter relevanten Einsatzbedingungen .....	84
7.5	Energetische Systembewertung.....	89
8	Potentielle Umweltentlastung.....	91
9	Fazit.....	93
	Literaturverzeichnis.....	95
	Anhang .....	98
A.1	Simulationsergebnisse für den Frischluftfall .....	98



## Verzeichnis von Begriffen und Definitionen

### Lateinische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
A	m <sup>2</sup>	(Querschnitts-) Fläche
H	m	(Halbleiterschlenkel-)Höhe
I	A	Stromstärke
$\dot{m}$	kg s <sup>-1</sup>	Massenstrom
p	bar/MPa	Druck
$\dot{q}$	W cm <sup>-2</sup>	Wärmestromdichte
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
T	°C/K	Temperatur
V	V	Spannung

### Griechische Symbole

Symbol	Einheit	Bezeichnung
$\alpha$	V K <sup>-1</sup>	Seebeck-Koeffizient
$\Delta$	-	Differenz
$\kappa$	W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	Spezifische Wärmeleitfähigkeit
$\rho$	$\Omega$ m	Spezifischer elektrischer Widerstand

### Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
COP	Coefficient of Performance
CTE	Coefficient of Thermal Expansion
TE	Thermoelektrik

### Indizes

Index	Bezeichnung
max	Maximal
p	(Halbleiter-)Pellet
c	Kalt/kühl-

## 1 Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes wurde erstmals untersucht, wie eine energetisch optimale Materialkombination der Komponenten thermoelektrischer Halbleiter, Sperrschicht, Lot und elektrischer Leiter in einem thermoelektrischen Modul bei einer ganzheitlichen Betrachtung gefunden werden kann.

Durch Vermessungen der Materialparameter von Schichtproben, welche die Bestandteile eines thermoelektrischen Moduls beinhalten, konnten verschiedene Materialkombinationen gegenübergestellt werden. Hierbei wurde vorrangig die Lot- bzw. Klebeschicht variiert. Auf Grundlage der erhaltenen Messergebnisse konnte ein Klebstoff aus der Materialgruppe der warmvernetzten Epoxidharze als vielversprechende Alternative zu den in der Praxis verwendeten Lotpasten identifiziert werden.

Die für die Vermessung benötigten Schichtproben und Module wurden am Institut für Füge- und Schweißtechnik gefertigt, wobei eine kontinuierliche Verfeinerung der Verbindungstechnik erzielt werden konnte. Bei der Herstellung von Schichtproben und Modulen konnten neue Erkenntnisse besonders im Bereich des elektrisch leitfähigen Klebens gegenüber der etablierten Weichlöttechnik gewonnen werden. Wie schon vielfach in der Fachliteratur beschrieben, hat die Weiterentwicklung zu bleifreien Loten auch zu Einschränkungen in der Fügequalität geführt, die sich hauptsächlich nur durch einen erhöhten Fertigungsaufwand (Weichlöten unter Schutzgas oder Vakuum) zuverlässig vermeiden lassen. Die Klebtechnik erschließt ein zusätzliches Eigenschaftsspektrum in Bezug auf mechanisch frei wählbare Steifigkeit in den Fügestellen, welche die Löttechnik nicht bieten kann. Damit werden auch bisher nicht realisierbare „Fest-Loslager“-Kombinationen realisierbar, die tendenziell eine höhere Lebensdauer bezüglich der Zyklfestigkeit erreichen könnten. Dies könnte neue Anwendungen für die TE-Wärmeübertragungssysteme erschließen.

In detaillierten FEM-Simulationen wurde die Halbleitergeometrie variiert um ihren Einfluss auf die systemrelevanten Größen festzustellen. Die Ergebnisse der Simulationen trugen maßgeblich zur Wahl der zu vermessenden Halbleitergeometrie bei. Da sich die optimale Geometrie für verschiedene Lastfälle unterscheidet, wurde für die weiteren Schritte in Schichtproben und Modulen eine Geometrie ausgewählt, die eine größtmögliche Flexibilität bei überdurchschnittlichen Zielgrößen ermöglicht.

Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde ein bestehendes Simulationsmodell eines thermoelektrischen Moduls basierend auf der Simulationssoftware Modelica/Dymola erweitert und optimiert, um eine Verzahnung zwischen Simulation und Experiment zu gewährleisten. Der thermoelektrischen Modellbibliothek wurden relevante Komponenten hinzugefügt, die in den durchgeführten Systemsimulationen integriert wurden. Insbesondere wurden spezielle Wärmeübertragermodelle implementiert, die eigens auf thermoelektrische Anwendungen ausgelegt

wurden. In umfangreichen Systemsimulationen wurden sowohl die elektrische Verschaltung der thermoelektrischen Module als auch die fluidseitige Verschaltung der aufeinander folgenden Wärmeübertragerschichten für drei unterschiedliche Wärmeübertragermodelle (flüssig-flüssig, flüssig-Gas, Gas-Gas) untersucht. Als vielversprechende elektrische Verschaltung ergab sich eine Parallelschaltung mehrerer Modulreihen. Auf Basis der ausgeführten Simulationsergebnisse konnte weiterhin ein Gas-Gas Wärmeübertrager in Gegenstromanordnung als optimale Verschaltung hinsichtlich Kälte- bzw. Heizleistung und COP identifiziert werden. Voraussetzung hierbei ist eine Bereitstellung von genügend Wärmeübertragerfläche, beispielsweise durch Verwendung von großen Lamellenpaketen in Verbindung mit Heat-Pipes.

Unter Variation der Umgebungsbedingungen und Kopplung mit einem Fahrzeuginnenraummodell wurden Systemsimulationen für den Startfall und den stationären Betrieb sowohl für den Umluft- als auch für den Frischluftbetrieb im Kühl- und Heizbetrieb durchgeführt.

Die Bearbeitung des Vorhabens erfolgte in Zusammenarbeit mit dem Institut für Füge- und Schweißtechnik der TU Braunschweig und der FLUX Schweiß- und Lötstoffe GmbH und wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Förderkennzeichen AZ 28528 gefördert.

## 2 Einleitung

### 2.1 Ausgangssituation

Bei herkömmlichen Fahrzeugen diente die Abwärme des Verbrennungsmotors bisher der Beheizung des Fahrzeuginnenraums, doch Full Hybride und Elektrofahrzeuge verlangen eine zunehmend motorunabhängigere Heizungstechnologie, um während des elektrischen Fahrbetriebes ausreichend Heizkomfort zur Verfügung zu stellen. Bei diesen Fahrzeugen tritt die Motorrestwärmenutzung zunehmend in den Hintergrund, so dass die Beheizung konzeptionell und technologisch eine große Herausforderung darstellt.

Der Erfolg dieser Fahrzeuge wird neben der Batteriereichweite und den anfallenden Kosten auch wesentlich durch den Klimakomfort bestimmt, bei dem die Kunden nur geringe Einbußen zum gewohnten Komfort eines konventionellen Fahrzeugs akzeptieren werden. Damit für die Insassen eines Elektrofahrzeugs keine Einschränkungen in der Behaglichkeit entstehen, muss die gleiche Heizleistung wie in einem herkömmlichen Fahrzeug zur Verfügung gestellt werden. Die Bereitstellung dieser notwendigen Heizleistung von bis zu 6 kW mittels eines konventionellen, elektrischen Heizsystems resultiert jedoch in einem deutlichen Verlust der Reichweite von bis zu 40% oder mehr [RK10].

Dadurch stellt sich bei einer zunehmenden Elektrifizierung des Fahrzeugantriebs die Frage, wie sich eine Kompensierung des auftretenden Heizleistungsdefizits realisieren lässt, die zudem nur eine moderate Menge elektrische Energie verbraucht und die Batteriereichweite nicht übermäßig reduziert.

Brennstoffbetriebene Zuheizter stellen hier einen Lösungsansatz dar [BKE10], welche die vorhandene Infrastruktur des Wasserkreislaufs und Klimasystems nutzen, um das Fahrzeug zu beheizen. Hierbei stellt sich allerdings die Frage, ob die brennstoffbetriebene Zuheizung während des rein elektrischen Fahrbetriebs aus umwelttechnischen Gesichtspunkten eine akzeptable Lösung ist.

Eine weitere Möglichkeit ist die Ausstattung der Fahrzeuge mit einer Wärmepumpe, welche jedoch nach der EU Gesetzgebung 2006/40/EC [Jun10] nicht mehr mit dem Kältemittel R-134a betrieben werden darf. Als Alternative zu R-134a wird das brennbare ungesättigte fluorierte Kohlenwasserstoff R1234yf als Kältemittel diskutiert, dessen Nachhaltigkeit noch belegt werden muss.

Eine Alternative in diesem Sektor stellen thermoelektrische Systeme dar, wobei in diesem Anwendungsfall speziell die thermoelektrischen Wärmepumpen von Interesse sind. Diese Wärmepumpen werden ohne Kältemittel betrieben, weswegen sie in dieser Hinsicht vom umwelttechnischen Standpunkt unbedenklich sind. Des Weiteren beinhalten thermoelektrische Systeme keine sich bewegenden Teile, wodurch eine lange Lebensdauer und geringer Wartungsaufwand gewährleistet ist. Zudem können sie sowohl zum Heizen als auch zum Kühlen eingesetzt werden. In der Vergangenheit stellte der relativ geringe Wirkungsgrad thermoelektrischer Systeme ein bedeutendes Hindernis für die breite kommerzielle Anwendung dar. Durch Fortschritte in der Material-, wie auch der Systemintegrationstechnologie sind thermoelektrische Systeme mittlerweile in der Lage mit konventionellen Systemvarianten zu konkurrieren und diese zu ersetzen [EPo6]. Leistungsfähige thermoelektrische Systeme erreichen zurzeit für das Heizen COP-Werte zwischen 2,3 und 4,6 und für die Kühlung zwischen 1,3 und 1,55 und liegen damit auf oder über dem Niveau konventioneller Anlagenkonzepte ([WCL10], [MMRo9]). Aufgrund ihrer Funktionsweise sind thermoelektrische Systeme deutlich effizienter als konventionelle elektrische Heizsysteme, so dass ein Verlust in der Batteriereichweite bei Verwendung einer thermoelektrischen Wärmepumpe deutlich geringer ausfällt.

Um die Effizienz thermoelektrischer Systeme weiter zu erhöhen, müssen die einzelnen, im thermoelektrischen Modul verwendeten Bauteile für den gewünschten Anwendungsfall optimiert werden. Dabei ist das Hauptaugenmerk auf die Lötverbindungen zu richten, deren Beschaffenheit die Effizienz des Gesamtsystems signifikant beeinflussen können [PMHo6].

Im Rahmen dieses Projektes soll daher erstmalig untersucht werden, inwieweit die Effizienz eines thermoelektrischen Systems durch die Verwendung unterschiedlicher Fügetechniken gesteigert werden kann. Gegenstand des Projektes ist dann ebenfalls die anschließende detaillierte theoretische

und experimentelle Auslegung, Untersuchung und Optimierung der thermoelektrischen Wärmepumpe für die Anwendung im Full-Hybrid oder Elektrofahrzeug.

## 2.2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Im Rahmen dieses Projektes sollte erstmals untersucht werden, welches die energetisch optimalen Materialkombination der Komponenten thermoelektrischer Halbleiter, Sperrschicht und Lot darstellt.

Die Identifizierung einer optimalen Materialkombination ist Voraussetzung für die erfolgreiche Durchführung aller folgenden Projektphasen.

Ein weiteres Ziel des vorliegenden Projektes ist der Vergleich zwischen den momentan marktüblichen und etablierten Löttechniken und einem zu identifizierenden und charakterisierenden neuartigen Fügeprozess für thermoelektrische Bauteile. Im Hinblick auf eine mechanisch stabilere Verbindung bei ansonsten gleichbleibenden Materialeigenschaften verspricht eine erfolgreiche Realisierung eines neuartigen Konzeptes, zum Beispiel des Klebens, ein sehr hohes Potenzial. Neben dieser neuartigen Fügemethode werden jedoch auch die konventionellen Lötprozesse genauer untersucht und im Rahmen der Möglichkeiten hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit und Leistungsfähigkeit in mechanischer wie energetischer Sicht optimiert. Hierfür werden Schichtproben für detaillierte Parametermessungen und Module für Prüfstandsmessungen hergestellt.

Parallel zu den zuvor genannten Projektzielen soll der Aufbau einer thermoelektrischen Wärmepumpe als Klimatisierungskonzept für ein elektrifiziertes Fahrzeug erfolgen. Es gilt es, vorhandene Wärmepumpenkonzepte zu analysieren und ggf. zu übernehmen, und die neuen Komponenten darauf anzupassen. Hierbei sind Simulationen des ganzheitlichen thermoelektrischen Klimatisierungskonzepts Kernbestandteil der Untersuchungen. Abschließend sollte eine energetisch optimierte Wärmepumpe mit einer Heizleistung von ungefähr 6 kW bei einer zur Verfügung stehenden Kälteleistung von etwa 4 kW entwickelt werden. Die Identifizierung der dabei auftretenden Verluste erfordert eine detaillierte numerische Analyse. Die anspruchsvolle Modellierung ist außerdem die Grundlage zur Ermittlung des energetischen Optimums.

Aus den Zielsetzungen ergeben sich somit folgende Aufgabenstellungen:

- Identifizierung eines neuartigen, energetisch optimierten Fügeverfahrens für thermoelektrische Module
- Patentrecherche zu bestehenden Fügetechniken bei thermoelektrischen Modulen
- Vermessung der temperaturabhängigen Materialeigenschaften an verschiedenartig gefügten Referenzproben
- Identifizieren einer optimierten Materialkombinationen aus Halbleitern, Sperrschichten und Loten und deutliche Verbesserung der Fügeverfahren der einzelnen Schichten

- Simulationen des gesamten thermoelektrischen Systems unter Verwendung detaillierter Modelle aller Materialien, Schichten und Transportvorgänge zwischen den Schichten
- Entwicklung eines neuartigen thermoelektrischen Klimatisierungskonzeptes, welches hinsichtlich der Effizienz und Leistungsfähigkeit mit anderen Konzepten konkurrieren kann
- Maximierung der Vorteile eines thermoelektrischen Systems im Einsatz bei gleichzeitiger Senkung der dafür benötigten Fertigungskosten
- Energetische Optimierung des Gesamtsystems auf Basis von Systemsimulationen
- Prognose zur Langzeitstabilität eines derartigen Konzeptes

### 3 Identifizierung eines energetisch optimierten Fügeverfahrens und einer optimierten Materialkombination für TE-Module

Gegenstand des vorliegenden Projekts war es, ein neuartiges Verbindungsverfahren zwischen den einzelnen Komponenten eines thermoelektrischen Moduls zu identifizieren und zu charakterisieren. Hierfür wurden sowohl verschiedene etablierte, wie auch bisher im Zusammenhang mit thermoelektrischen Modulen neuartige Verbindungstechniken untersucht. Diese Techniken umfassten:

- Weichlöten
- Hartlöten
- Chemisches und thermisches Kleben
- Schweißen

Die Lötprozesse ausgenommen, musste hierfür zunächst die grundsätzliche Machbarkeit des jeweiligen Füge-Verfahrens nachgewiesen und dieses im Folgenden durch die Ermittlung aller relevanten Prozessparameter und Einflussgrößen verifiziert werden. Für das klebtechnische Fügen mussten elektrisch leitfähige Bindermaterialien (vorzugsweise auf Silber-Basis) und die daraus resultierenden Eigenschaften untersucht werden und mit den bisher in Anwendung befindlichen Verfahren verglichen werden. Wichtige Aspekte sind weiterhin die kostengünstige Automatisierbarkeit und damit die Serieneignung des Verfahrens für eine mögliche Etablierung als Verfahrensalternative zum bisherigen Weichlöten.

Wesentliche Faktoren zur Effizienzsteigerung sind die Verbesserung, bzw. Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb des thermoelektrischen Moduls, wie auch an den Kontaktierungsstellen. Bei den bisherigen, auf Weichlöten basierenden Verfahren, stellt sich ein erheblicher Verlust hinsichtlich der elektrischen Leitfähigkeit des Gesamtmoduls durch die undefinierten und teilweise mangelhaft ausgeführten Lötverbindungen dar [EJBog]. Ursachen hierfür liegen in der Benetzungsproblematik des flüssigen Lotwerkstoffs (Legierungen ohne Blei) und seinen Hilfsstoffen (Flussmittel) auf den verschiedenen Fügeoberflächen (Halbleitermaterial und Leiterbahnen, zum Teil oxidiert). Eine Optimierung der Leitfähigkeit durch eine neuartige Verbindungstechnik würde zu einer signifikanten Wirkungsgradsteigerung von thermoelektrischen Modulen und damit einem erhöhten Einsatzpotenzial führen. Erreicht werden kann diese Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit prinzipiell durch die Verwendung elektrisch leitfähiger Klebstoffe, deren elektrische (und zumeist auch thermische) Leitfähigkeit typischerweise durch Silber oder Silberlegierungspartikel im Bindermaterial erzielt wird. Leitfähigkeiten in der Größenordnung von hochwertigen Weichloten werden dabei durch Massengehalten an Silberpartikeln im Bereich von etwa 80 % erzielt. Der restliche Anteil besteht aus Bindermaterial auf Basis unterschiedlicher Kunstharze mit sehr viel geringeren Dichten (1,3 bis 1,8 g/cm<sup>3</sup>) als das Schwermetall Silber. Daher

ergibt sich bei einer anteiligen Volumenbetrachtung ein ausreichend hoher Bindemittelanteil in den Klebstoffgemischen, die einerseits elektrisch nichtleitend sind, andererseits die Silberpartikel zuverlässig einbetten müssen. Das Bindermaterial aus Harz und ggf. weiteren Füllstoffen bestimmt zusammen mit dem Silber-Füllstoff-Anteil darüber hinaus auch das globale mechanische Steifigkeitsverhalten der Verbindung. Hierbei stehen grundsätzlich verschiedenartige Basismaterialien zur Verfügung. Epoxidharze und Acrylate verleihen dem Klebstoff strukturell steife mechanische Eigenschaften, wohingegen Polyurethane oder Silikone semistrukturelle oder nicht- strukturelle (nachgiebige oder weiche) Eigenschaften ergeben.

Ein weiterer entscheidender Faktor ist die Funktion einer Fügenschicht zwischen verschiedenen Materialien mit unterschiedlichen thermischen Ausdehnungsverhalten, die sogenannte „Delta alpha-Problematik“ oder engl. „CTE<sup>1</sup> mismatch“. Starre Verbindungen mit hoher Steifigkeit führen bei Temperaturänderungen zu unzulässig hohen Spannungsspitzen, welche die Lebensdauer eines thermoelektrischen Moduls erheblich herabsetzen kann. Bei den zu verbindenden Materialien verfügt das Halbleitermaterial aus Bismut-Tellurid über ein relativ sprödes Materialverhalten (hoher E-Modul bei praktisch keiner Duktilität). Die daran anzufügenden Leiterbahnen aus typischerweise Kupfer weisen hohe thermische Dehnfähigkeiten und ein duktileres Verhalten bei erhöhten Spannungsniveaus auf. Schichtdicken und Steifigkeiten der Fügenschichten beeinflussen das mechanische Verhalten und im direkten Vergleich zu Lotschichten können Klebschichten mit einer größeren Varianz an mechanischen Steifigkeiten eingesetzt werden. Elektrisch leitfähige Klebstoffe haben daher über die Parameter Harzbindemittel und Schichtdicken ein prinzipiell größeres Potenzial zur Optimierung sowohl der elektrischen Leitfähigkeit der Verbindung, als auch der reversiblen Deformationsfähigkeit innerhalb der Schicht zur Vermeidung von unzulässig hohen Spannungsspitzen.

Neben diesen beiden Hauptaspekten muss das neuartige Verbindungsverfahren auch weitere Kriterien erfüllen. Dazu gehört eine hohe Korrosionsbeständigkeit, um vorzeitige Beschädigungen der Verbindungsschicht oder der jeweiligen thermoelektrischen Materialien zu verhindern.

In diesem Zusammenhang sind auch die Verarbeitungs-, bzw. Prozesstemperaturen von Bedeutung, welche unterhalb des Temperaturniveaus des Weichlötens liegen sollte, um eine Beeinflussung bzw. Schädigung der Halbleitermaterialien zu unterbinden. Weiterhin sollte die Prozessdauer bei erhöhten Temperaturen im Bereich weniger Minuten liegen und damit die beim Weichlötens momentan üblichen Zeiten von deutlich über einer Stunde erheblich unterschreiten.

Sowohl unter wirtschaftlichen, wie auch ökologischen Gesichtspunkten sollte die Vorbehandlung der einzelnen Komponenten vor dem Fügeprozess möglichst wirksam, kostengünstig und

---

<sup>1</sup> Coefficient of Thermal Expansion (CTE)



umweltfreundlich sein. Weiterhin kann durch die Auswahl eines entsprechenden Binders eine sonst nötige Nachbehandlung im Sinne einer Reinigung des gefügten Bauteils entfallen und damit die Gesamtökobilanz des Prozesses gegenüber konventionellen Verfahren verbessert werden.

Abschließend muss die Eignung des thermischen Fügens hinsichtlich einer kostengünstigen und automatisierbaren Prozessführung und damit der Möglichkeit zur Serienproduktion, verifiziert werden. Die Serienproduktion mit kurzen Taktzeiten und gleichbleibend hoher Qualität des End-, oder Zwischenproduktes ist ein zentrales Element zur Etablierung thermoelektrischer Bauelemente.

### 3.1 Identifizierung eines geeigneten Fügeverfahrens

Um eine bzw. mehrere für den Aufbau eines thermoelektrischen Moduls geeignete Fügeverfahren zu identifizieren, wurde auf diesem Gebiet eine intensive Literaturrecherche durchgeführt, welche eng mit der in Arbeitspaket 17 durchgeführten Patentrecherche verzahnt ist. Ein optimierter Prozess wird anhand der erzielten mechanischen Festigkeit und der auftretenden Kontaktwiderstände charakterisiert, deren quantitative Werte im Rahmen des Arbeitspaketes festgelegt wurden. Nach der Identifizierung möglicher Fügeverfahren, wurden diverse Vorversuche zur Anwendbarkeit dieser Verfahren im Rahmen der Modulerstellung durchgeführt. Dabei liegt ein besonderes Augenmerk auf der Herstellung einer Verbindung mit möglichst hoher Qualität zur Erreichung einer möglichst gleichmäßigen Lastübertragung bei Vermeidung unzulässig hoher mechanischer Spannungsspitzen.

Unter Berücksichtigung einer kostengünstigen Automatisierbarkeit und der damit verbundenen Serieneignung des Verfahrens sind die Fügeverfahren des Hartlötens und des Schweißens schlecht umsetzbar. Unabhängig von beiden gängigen Schweißverfahren, das Pressschweißen und das Schmelzschweißen [DIN85], wird die Liquidus-Temperatur der Grundwerkstoffe deutlich überschritten, was mit hohen Arbeitstemperaturen und somit hohen Kosten verbunden ist [FS06]. Für das Hartlötens (Temperaturbereich oberhalb von 400/450 °C) der vorgesehenen Werkstoffe Bismut-Tellurid und Kupfer, sind keine Flussmittel/Lote verfügbar, die den Schmelzpunkt der Halbleiter nicht deutlich überschreiten würden.

Klassischerweise ist in der Elektrotechnik und Elektronik das Weichlöten (Temperaturbereich unterhalb von 400/450 °C) das angewandte Fügeverfahren. Der Prozess gilt als betriebssicher, genügt den vielfältigen Ansprüchen und ist für eine große Anzahl an Werkstoffen geeignet. Auch wärmeempfindliche Werkstoffe werden durch die niedrigen Arbeitstemperaturen nicht verändert bzw. geschädigt [MR03]. Kritisch zu betrachten ist für diese Anwendung jedoch die geringe Korrosionsbeständigkeit durch die hohe Potentialdifferenz zwischen Lot und Fügepart. Hinzu kommt,

---

<sup>2</sup> Verschiedene Quellen definieren die Trennung zwischen Weich- und Hartlötens innerhalb dieser Temperaturgrenzen

dass es sich in der hier zu betrachtenden Technik (thermoelektrische Module) um eine symmetrisch aufgebaute Doppellötung handelt, welche in allen Schichten dieselbe Qualität aufweisen soll. Je nach Montagestrategie müsste in zwei Lötvorgängen mit zwei unterschiedlichen Lot/Flussmittelkombination gearbeitet werden. Die Temperatur der Erstlötung würde in einem höheren Temperaturbereich als die Zweitlötung stattfinden, um die Erstlötung nicht wieder aufzuschmelzen. Durch die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Lot/Flussmittelkombination herrschen verschiedene Ohmsche Widerstände, die Leitfähigkeiten wären entsprechend unterschiedlich. Dies wäre auch hinsichtlich einer notwendigen Qualitätskontrolle problematisch [MR03].

Die generelle Herausforderung bei der Fertigung von Thermoelektrischen Modulen besteht darin, dass die in der Regel sehr kleinen Bestandteile präzise ausgerichtet werden müssen und während des ganzen Prozesses auch bleiben sollen. Hierbei sind entsprechende Form- und Lageabweichungen auch bei Temperaturänderungen von bis zu  $\Delta T=300$  K gering zu halten. Zum Fügen der Probekörper kamen nach dem Ausschluss von Schweiß- und Hartlötverfahren nur noch Weichlöten und elektrisch leitfähiges Kleben als prinzipiell geeignete Verbindungstechniken aus der industriellen Produktion von elektrischen Bauteilen in Frage. Im Falle von Kleben als Füge-technik kann noch zwischen der Art des Abbindens bzw. Vernetzens unterschieden werden [Habo8]. Chemisch vernetzende Klebstoffe erfahren eine irreversible chemische Reaktion (meist Polymerisation oder Polyaddition) die je nach Klebstoffformulierung auf unterschiedlichen chemisch/physikalischen Mechanismen beruhen. Verbreitet sind zweikomponentige Materialien (2K), die nach dem Mischvorgang exotherm reagieren oder thermisch blockierte einkomponentige Materialien (1K), die bei Überschreiten einer Starttemperatur ausreagieren. Daneben sind feuchtigkeitsvernetzende Materialien bedeutend, die vor Luftfeuchtigkeit geschützt gelagert werden müssen. Physikalisch abbindende Materialien ohne chemische Vernetzung (z. Bsp. Schmelzklebstoffe) sind im Bereich von leitfähigen Klebstoffen derzeit nicht marktüblich. Es dominieren chemisch vernetzende Materialien auf Epoxidharzbasis. Alternative Bindemittel stellen Polyurethane und Silikone dar, die einer Flexibilisierung der Matrix dienen, da unmodifizierte Epoxidharze nach dem thermischen Vernetzen typischerweise sehr sprödharte Materialien darstellen.

Unter Berücksichtigung der Optimierung der elektrischen Leitfähigkeit kann das Fügeverfahren des elektrisch leitfähigen Klebens eine Alternative bieten, um eine ausgewogene Verbindung zur Erreichung einer gleichmäßigen Lastübertragung ohne unzulässig hohe Spannungsspitzen zu erreichen. Dazu werden Klebstoffe mit einem hohen Füllstoffanteil aus Silberpartikeln (ca. 80 Gew.-%) gewählt, um eine möglichst hohe Leitfähigkeit zu erreichen. Die Verarbeitungstemperatur dieser silbergefüllten Klebstoffe liegt generell unterhalb der des Weichlötens [Habo8]. Die kritischen Parameter Korrosionsbeständigkeit und die Anzahl der ertragbaren Zyklen aus Erwärmen und Abkühlen (mit mindestens 2500 Zyklen angegeben) sollten darüber hinaus sorgfältig geprüft werden.

In Abbildung 1 sind die beiden Fügeverfahren und die damit gefertigten Probenarten als elementare TE-Bausteine dargestellt.

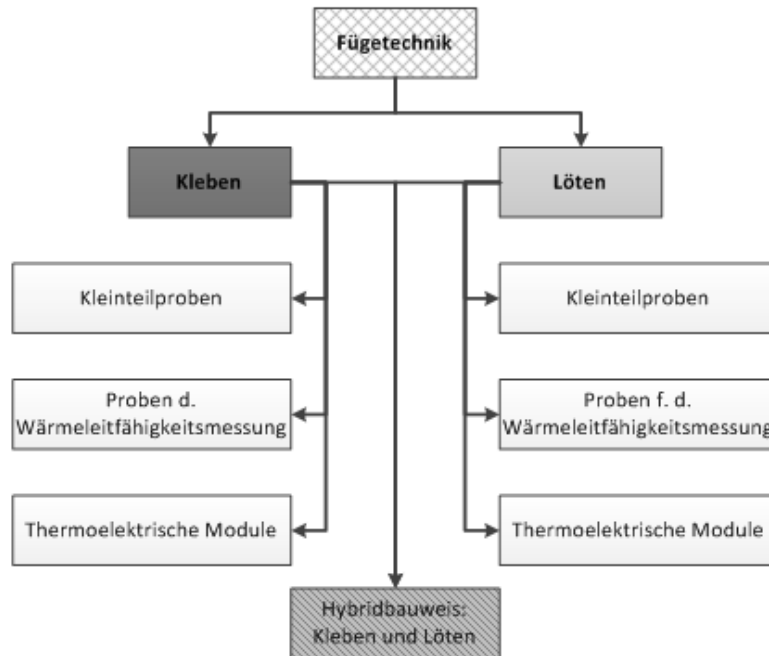


Abbildung 1: Fügeverfahren und Probentypen von TE-Konfigurationen

Ein Spezialfall stellt eine Hybridprobe dar, die je nach Fertigungsstrategie die Doppelfügung mit unterschiedlichen Temperaturniveaus nutzen kann oder eine ausgeprägte einseitige Flexibilisierung in den TE-Aufbau einbringen könnte (nach dem Prinzip „Festlager und Loslager“).

### 3.1.1 Fügetechnik Weichlöten

Aufgrund der einleitend genannten Richtlinien für die Verwendung von Blei- und Halogenfreien Materialien für die Herstellung von elektrischen Komponenten wurden die Lote für den Aufbau der Probekörper danach ausgewählt. Lote zeichnen sich durch geringe Übergangswiderstände von  $4\text{ m}\Omega$  bis  $7\text{ m}\Omega$  aus, was für die Funktion der thermoelektrischen Bauteile ein großer Vorteil ist, da hierdurch die Wärmeentwicklung in diesen Bereichen gering ausfällt. Zum Einsatz kamen Lotpasten, die sich aus der Lotlegierung als metallische Kugeln mit einem Durchmesser von  $25\text{ }\mu\text{m}$  bis  $45\text{ }\mu\text{m}$  und dem Flussmittel zusammensetzen. Hierbei ist der Anteil an Lotkugeln in den Lotpasten zwischen  $85\%$  ( $\text{Sn}96,5\text{Ag}3,0\text{Cu}0,5$ ) und  $87\%$  ( $\text{Sn}42\text{Bi}57\text{Ag}1$ ).

Das Flussmittel liegt als klares, harziges Material vor und bindet die Lotpartikel zur Paste, siehe Abbildung 2. Neben dem Binden der Lotpartikel zu einer Paste dienen die Flussmittel der Reinigung der Substratoberflächen und können vorhandene Oxidschichten entfernen, die das Benetzen der Oberfläche mit dem Lot verhindern. Zur Vermeidung des Einsatzes von umweltbelastenden Verfahren und Stoffen wurden sogenannte „No-clean“ Flussmittel eingesetzt, welche entsprechend der Bestimmungen keine Halogene beinhalten. Die Bezeichnung „No-clean“ besagt, dass keine reaktiven Rückstände nach der Verarbeitung zurückbleiben, die zu einer schädlichen Korrosion der Fügepartner und der Verbindungen führen.

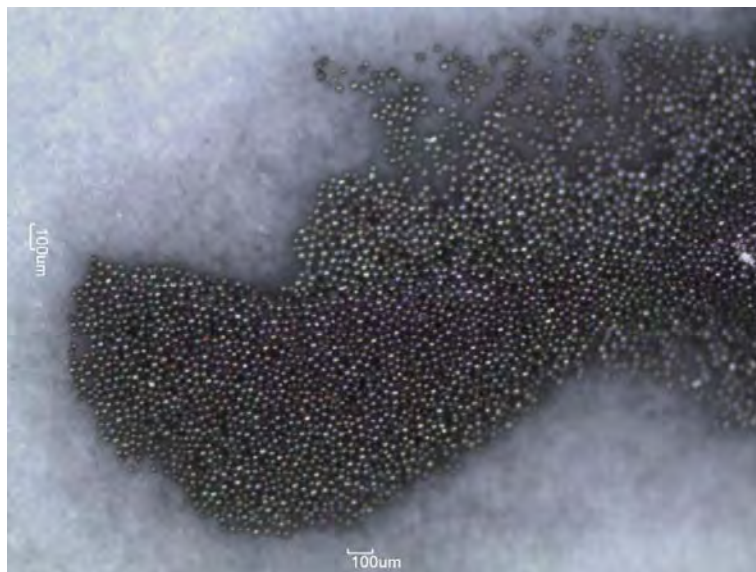


Abbildung 2: Pastenlot, Lotpartikel mit Flussmittel

Die Benetzung der Fügeflächen der Verbindungspartner ist für den Lötprozess von zentraler Bedeutung. Das Löten von Kupferbauteilen mit Weichloten ist eine weitverbreitete Technik. Hierbei stellen die verwendeten Flussmittel sicher, dass eine Benetzung der Substratoberflächen stattfinden kann. In der Oberflächenmontage (SMD-Montage) werden die Fügeflächen der Substrate und die Fügeflächen an den Bauteilen durch zusätzliche Metallisierungen zum Löten optimiert. Wichtige Metallisierungen sind Nickel und Gold. Wie in [WIE10] und [TU07] beschrieben, dient das Nickel als eine Art Diffusionssperre, die eine Wanderung von Legierungsbestandteilen während und nach dem Lötprozess verlangsamen soll. Eine zusätzliche Vergoldung der Oberflächen dient der Passivierung und einer verbesserten Benetzbarkeit der Substratoberflächen. Im Rahmen der Auswahl von geeigneten Lotpasten wurden Vorversuche durchgeführt, um die Benetzungseigenschaften der metallisierten Fügeflächen der Halbleiterpellets sowie der Kupferleiter zu untersuchen.

## Versuche Weichlöten

Für die erste Versuchskampagne des Projektpartners FLUX wurden Bismuttellurid-Schenkel  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  mit den Abmessungen (2,4 x 2,4 x 2,0) mm<sup>3</sup> in den beiden Dotierungen N (negativ) und P (positiv) verwendet. Der N-Typ hat vernickelte Lötflächen, der P-Typ hat vernickelte und vergoldete Lötflächen. Als elektrisch leitfähige Kontaktierungen wurde generell sauerstofffreies Kupfer (Cu SF) verwendet. Für einen Schenkelpaar-Aufbau aus N- und P-Halbleiter wurden Kupferbrücken mit den folgenden Abmessungen eingesetzt: (7,5 x 3,2 x 1,0) mm<sup>3</sup>. Als Partner für das Weichlöten wurde die Firma Emil Otto gewählt. Die Firma Emil Otto wurde 1902 gegründet und beschäftigt sich bereits in der vierten Generation mit Entwicklung, Herstellung und Vertrieb von Produkten zur Metalloberflächenbehandlung und für die Metallverbindungstechnik, die Produkte sind in der Elektronik-Industrie etabliert.

Von der Firma Emil Otto wurden zwei Lotpasten eingesetzt, die bereits in der Serie verfügbar sind. Es handelt sich um die bleifreien Lotpasten 30 FLB/CS und 40 FLB/CS.

Tabelle 1: Weichlote für Versuche bei Fa. Emil Otto

Lotpastenbezeichnung	30 FLB/CS	40 FLB/CS
Lotlegierung	Sn95,5Ag3,8Cu0,7	Sn96,5Ag3,0Cu0,5
Flussmitteltyp	1.2.2C gem. ISO 9454	1.2.3C gem. ISO 9454

Tabelle 2: Weichlötproben von Fa. Emil Otto, Probenform Halbleiterschenkelpaar

Probe Nr.	EO-Lotpaste	Temperatur	Verweilzeit
1+2	30/FLB/CS	235°C	5 sec.
3+4	40/FLB/CS	235°C	5 sec.
5	30/FLB/CS	235°C	15 sec.
6	40/FLB/CS	235°C	15 sec.

Das Kupfer und die Metallisierungen der  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Halbleiter wurden in allen Fällen gut benetzt, die mechanische Festigkeit der Verbindungsstellen ist als hoch beurteilt worden.

Die Halbleiter-Quader verschwammen im flüssigen Lot, da sie in keiner eindeutigen Positioniervorrichtung fixiert waren. Der Bauteilversatz im flüssigen Lot ist normal bei nicht definierter Pastenmenge und tritt bei optimaler Applikation mittels Dosiergerät nicht mehr auf. Eine Strategie zur exakten Positionierung und Fixierung der Halbleiterquader wäre die konstruktive Ausbildung von flachen Taschen oder Sicken in den Kupferleitern. Möglich wäre eine umformtechnische Herstellung durch Prägen von „Chipnestern“. Damit würde auch der nicht gelötete Zusammenbau deutlich steifer ausfallen. Solche Chipnester waren jedoch nicht verfügbar. Die gelöteten Halbleiterschenkelpaare von der Fa. Emil Otto wurden dem IfT zur Begutachtung und für weitere Versuche zur Verfügung gestellt. Eine weitere Zusammenarbeit mit der Firma Emil Otto kam nicht zustande, da die Auslastung an eigenen Projekten dies nicht zuließ.

In weiteren Probenserien zum Weichlöten wurden vom Projektpartner IFS an die jeweiligen Geometrien angepasste Fixiertechniken von Kupferkontaktierungen und Halbleiterquadern verfolgt. Es wurden bleifreie Pastenlote der Interflux DP-Serie anhand der Produkteigenschaften ausgewählt. Ein besonderer Vorteil dieser Lotpasten stellt die Eignung der Flussmittel für längere Prozesszeiten dar [TDB12, TDB13]. Dies ist bei der Verwendung größerer metallischer Fixierungen für die möglichst präzise Herstellung der Probekörper eine Voraussetzung für die zuverlässige Funktion von Flussmitteln und Loten, da hier längere Zeiträume für die Erwärmung bis zum Erreichen der Maximaltemperatur (*Peak*) des Lötprozesses benötigt werden.

Die Betriebstemperaturen der thermoelektrischen Module dienen als weiteres wesentliches Auswahlkriterium aufgrund der Veränderungen der Lotwerkstoffe, die durch Diffusionsprozesse zwischen dem Substratmaterial und dem Lotwerkstoff stattfinden. Hier haben [WIE10, TU07] aufzeigen können, dass bei erhöhten Temperaturen die mechanischen Eigenschaften der Lötverbindungen stark beeinflusst werden.

Die elektrischen und mechanischen Kennwerte der Lote wurden den technischen Angaben des Herstellers entnommen. Tabelle 3 gibt diese Eigenschaften wieder. Die elektrischen Eigenschaften der gelöteten Verbindungen weisen lediglich geringe Unterschiede auf, die im Allgemeinen vernachlässigbar sind. Einen wesentlichen Einfluss auf die Auswahl der Lote haben dagegen die zulässigen Betriebstemperaturen der beiden Lote. Die Differenz der zulässigen Temperaturen liegt bei ca. 40 °C.

Aufgrund der relativ jungen technischen Entwicklung bei bleifreien Loten und der kurzen Zeitspanne seit der verbindlichen Umsetzung der EG-Richtlinien, sind die hier beschriebenen Lote im Hinblick auf ihre thermischen und mechanischen Eigenschaften der Legierungen noch nicht vollkommen vergleichbar in den Lotqualitäten, die noch bei Verwendung von Blei in der Vergangenheit erzielt wurden. In [WIE10, TU07, LEE02] wurden zahlreiche Einflüsse auf die Verbindungen durch die Werkstoffkombinationen (Lote, Substrate und Metallisierungen) und die Veränderungen dieser durch

den Betrieb untersucht. Die hier ausgewählten Lotlegierungen entsprechen dabei den häufig in der jüngsten Literatur untersuchten Loten.

Tabelle 3: Eigenschaften der verwendeten Pastenlote, Lötversuche am IFS

Pastenlote	Wesentliche Eigenschaften
Interflux DP 5600 [2] Sn42Bi57Ag1	Bleifrei Pulvergröße 25 bis 45 µm Flussmittel: No-clean, RO Lo, Halogenfrei Schmelzpunkt bei ca. 138 °C Empfohlene Betriebstemperatur bis max. 80 °C
Interflux DP 5505 [3] Sn96,5Ag3Cu0,5	Bleifrei Pulvergröße 25 bis 45 µm Flussmittel: No-clean, RO Lo, Halogenfrei Schmelztemperatur ca. 210 °C Empfohlene Betriebstemperatur bis max. 120 °C

Ein weich gelötetes Halbleiterschekelpaar ist in Abbildung 3 dargestellt. Der Aufbau der Verbindung besteht aus drei Kupferleitern, vier Lotschichten und zwei Halbleiterquadern.



Abbildung 3: Gelöteter Probekörper als Halbleiterschekelpaar



Die Lotversuche am IFS erstreckten sich auf Kleinteilproben ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Halbleiterquader verbunden mit je einem Kontaktierungs-Kupferquader), Wärmeleitfähigkeitsproben (für Messungen mittels THB<sup>3</sup>, siehe Kapitel 4.2) und ganze TE-Module im Format 40 mm x 40 mm mit je 98 Halbleiter-Pellets.

### 3.1.2 Fügetechnik Kleben

Die Verbindung von Metallen und metallisierten Halbleitern durch Klebstoffe sind aus der Produktion von elektrischen Bauteilen und Komponenten (Aufbau- und Verbindungstechnik) bekannt. Die Funktion von elektrisch leitfähigen Klebungen wird durch isotrop leitfähige Klebstoffe sichergestellt, die in alle Raumrichtungen gleichmäßig leitfähig sind. Hierbei werden organische Klebstoffe (praktisch nicht elektrisch leitfähig) eingesetzt, die mit einem Silberpulver für die elektrische Leitfähigkeit gefüllt sind.

Für eine optimale Benetzung der Fügepartner muss die Oberflächenenergie der Bauteile geringer sein, als die Oberflächenspannung der flüssigen Klebstoffe. Dies wurde durch entsprechende Vorversuche für die ausgewählten Klebstoffsysteme und die aller Komponenten untersucht. Aufgrund der Oberflächenrauheit der metallisierten Halbleiteroberflächen, die durch starke Inhomogenitäten an kristallinen und amorphen Bereichen geprägt ist, wurden Klebstoffe mit einer möglichst niedrigen Viskosität bei einer ausreichenden Verarbeitbarkeit ausgewählt. Niedrige Viskositäten erlauben im Allgemeinen eine gute Benetzung, die Schichtdickeneinstellung ist jedoch schwierig zu realisieren. Daher werden im Allgemeinen pastöse oder „standfeste“ Klebstoffe bevorzugt. Nach [TUo7] sind vergoldete Oberflächen zum Löten und ebenfalls zum Kleben geeignet, hingegen weisen lediglich vernickelte Oberflächen keine gute Klebeignung auf.

Entscheidend für eine geklebte Verbindung mit guten elektrischen Eigenschaften sind neben einem geringen Widerstand im Klebstoff ebenso geringe Übergangswiderstände vom Substrat (Bauteil) zum Klebstoff bzw. zum nächst verfügbaren eingebetteten Partikel und umgekehrt. Beim Aufbau der Probekörper wurden ausschließlich silbergefüllte Klebstoffsysteme eingesetzt, da Silber als Füllstoff die besten elektrischen Eigenschaften aufweist. Durch das Silber als Füllstoff werden bei diesen Systemen Übergangswiderstände von 10 m $\Omega$  bis 30 m $\Omega$  erreicht, welche wesentlich höher liegen als bei gelöteten Verbindungen (4 m $\Omega$  bis 7 m $\Omega$ ). Alternative elektrisch leitfähige Füllstoffe auf Kohlenstoff- Basis (Graphit) wurden im Projekt nicht betrachtet, da ihre effektiven elektrischen Leitfähigkeiten um Größenordnungen niedriger liegen, als bei Klebstoffen mit Silberpartikeln.

Für die Klebeversuche einer ersten Serie durch den Projektpartner FLUX mit Unterstützung bei der Applikationstechnik durch die Fa. SpeedlineTech wurden elektrisch leitfähige Klebstoffe der Firma Henkel gewählt, die unter verschiedenen Markennamen (z. Bsp. Loctite, Teroson) Produkte zum

---

<sup>3</sup> Thermal Hot Bridge [HMo6]



Kleben und Dichten herstellt und vertreibt. Bei einem Besuch am Standort Westerlo (Belgien) wurden unter Darstellung der angestrebten Ziele fünf silbergefüllte Klebstoffe vorgeschlagen. Dabei wurden folgende Parameter berücksichtigt: Wärmeleitfähigkeit und Abmessungen der Halbleiter, Haftfestigkeit, Anzahl der Zyklen, Einsatz-Temperaturspanne, zulässige maximale Erwärmung der Peltierelemente, Korrosionsbeständigkeit sowie Aushärtezeit.

Die vorgeschlagenen Klebstoffe unterscheiden sich hauptsächlich im polymeren Bindermaterial, dabei kommen Epoxidharze, Acrylate und Silikone mit hauptsächlich thermisch vernetzenden chemischen Reaktionen zum Einsatz. Der Silberanteil in Form von fein gemahlene Partikeln liegt in allen Fällen bei ca. 80 Gew.-%:

- 1.) Ablestik ICP-3535M1
- 2a.) CE 3103WLV
- 2b.) CE 3104WXL
- 3.) XCE 80258-2i
- 4.) XCS 80298
- 5.) Ablebond 8200

Bei den Positionen 2a und 2b handelt es sich um dasselbe Material, wobei 2a bevorzugt zum Dispensen und bei 2b zum Drucken mittels Siebdruck oder Schablonendruck verwendet wird. Da es sich bei einigen Produkten nicht um kommerzielle Ware handelt, waren für die Versuche die Positionen 1, 2a und 5 verfügbar.

Die Applikation der Silberklebstoffe auf der sehr kleinen Substratoberfläche (Grundfläche ca. 2,4 mm x 2,4 mm) muss sehr präzise erfolgen und ist neben der Auswahl der Klebstoffe ein wichtiger Parameter, für den hochqualifizierte Dispensergeräte verwendet werden. Die Firma SpeedlineTech ist spezialisiert auf feinste Dispensertechnik. Mit dieser Unterstützung wurden drei Silberklebstoffe auf die Werkstoffe appliziert und anschließend thermisch geklebt.

Zum einen wurden für die Versuche Bismuttellurid-Quader mit den Abmessungen (2,4 x 2,4 x 2,0) mm<sup>3</sup> (der N-Typ weist vernickelte Lötflächen auf, der P-Typ dagegen vernickelte und vergoldete Lötflächen) und Kupferbrücken mit den Abmessungen (7,5 x 3,2 x 1,0) mm<sup>3</sup> verwendet. Diese Materialien wurden zu Schenkelpaaren geklebt. Zum anderen wurden Kupferblöcke (2,4 x 2,4 x 2,0) mm<sup>3</sup> angefordert, die jeweils unter und auf den Halbleitern zu Blöcken verklebt wurden. Dabei wurden Einpunkt- und Fünfpunktapplikationen mit dem Applikations-Gerät *Camalot* durchgeführt, welche in Abbildung 4 links bzw. mittig dargestellt sind. Die Applikation wird dabei über eine Software

gesteuert. Das applizierte Volumen ließ sich bei dieser Technik jedoch nicht präzise ermitteln, da ein Abrissfaden der Klebstoffe nach dem Dispensen nicht konstant ausgebildet wurde. Eine Ermittlung über das Gewicht hätte nur unter konstanter Temperatur mit Hilfe einer Analysenwaage über die Dichte berechnet werden können, welche nicht verfügbar war. Auch konnte nicht von einer konstanten Temperatur des Klebstoffs ausgegangen werden, da die Vorlage nicht temperiert war.

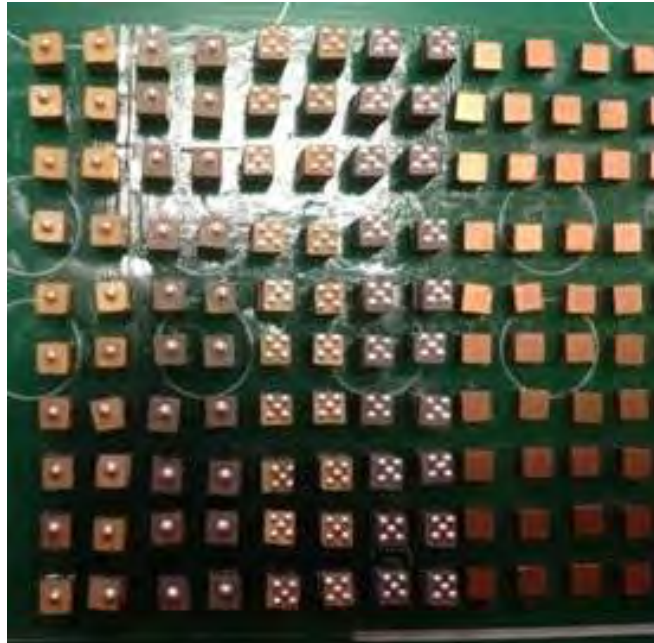


Abbildung 4: Applikationsvarianten der eingesetzten Klebstoffe. Einpunkt-Applikation (links), Fünfpunkt-Applikation (mitte) sowie kein Klebstoff appliziert (rechts)

Der Applikationsversuch mit dem Klebstoff IPC 3535M1 wurde abgebrochen, da die Viskosität für den Dispensprozess zu hoch war und keine annähernd konstante Verteilung auf den Substraten möglich war. Die Verarbeitung des Klebstoffs Ablebond 8200C war dagegen problemlos, ebenso die des Produktes CE 3103 WLW. Die Viskosität des CE 3103 war höher, dennoch ließen sich beide Klebstoffe optisch wahrnehmbar konstant applizieren. Sowohl eine Einpunkt- als auch eine Fünfpunktapplikation waren möglich.

Nach der Applikation wurden die Einzelteile manuell übereinander montiert und unter der angegebenen Temperatur im Ofen geklebt. Die Teile wurden dem Institut für Thermodynamik für Messungen zur Verfügung gestellt. Die Anforderungen an die Klebstoffe werden durch die Betriebsbedingungen und durch die Verarbeitbarkeit sowie die Bearbeitbarkeit bestimmt. Als Betriebsbedingungen gelten die im Abschnitt über das Lötten verwendeten Angaben. Für die Verarbeitbarkeit sind Aufgrund des Aushärtens der Klebstoffe zum einen lange Topfzeiten für die Verarbeitung, eine ausreichende Viskosität und gute Dosiereigenschaften wichtig. Für die

Nachbearbeitung sind die mechanischen Eigenschaften der Klebstoffsysteme wichtig, da die gefügten Bauteile z. B. beim Schleifen der Oberflächen nicht zerfallen dürfen.

Entsprechend der industriellen Verwendung von thermoelektrischen Modulen, werden für die Untersuchungen Betriebstemperaturen bis zu 120 °C angesetzt, wodurch eine gute Beständigkeit des Klebstoffes gegenüber diesen Temperaturen gegeben sein muss. Hierbei sind die auftretenden Druckkräfte im Zusammenhang mit den Temperaturen ebenfalls zu berücksichtigen. Weiter müssen die ausgewählten Klebstoffsysteme für Nacharbeiten durch Feinschleifen einsetzbar sein. In der nachfolgenden Tabelle 4 sind die Klebstoffe für Proben des Projektpartners IFS mit ihren wesentlichen Klebstoffeigenschaften zusammengefasst.

Tabelle 4: Kennwerte der vom Projektpartner IFS verwendeten Klebstoffe

Klebstoffsystem	Ausgewählte Klebstoffe	Wesentliche Eigenschaften
Epoxidharz	Polytec PT - EC 101 L [TDBEC]	Hohe thermische Stabilität Gute Verarbeitung Geringe Elastizität Topfzeit EC 101 L: 2 Tage Warmaushärtend Zweikomponentiges Systeme Silber als Füllstoff Spezifischer Volumenwiderstand: $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ Partikelgröße $< 30 \mu\text{m}$ (EC 101 L)
Polyurethan	Polytec PT - PU 1000 [TDBPU]	Geringe Viskosität Gute Dämpfungseigenschaften Topfzeit: $< 5$ Minuten (bei dünnen Schichten) Aushärtung durch Diffusionsprozess Spezifischer elektrischer Widerstand: Einkomponentiges System Silber als Füllstoff Spezifischer Volumenwiderstand: $< 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ Partikelgröße $< 30 \mu\text{m}$
Silikon	Henkel/ Emerson & Cuming - Ablebond ICP-4000 [TDBIC]	Hohe thermische Stabilität Hohe Flexibilität Hohe Stromtragkraft Einsatztemperatur von $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $200 \text{ }^\circ\text{C}$ Sehr gute Dämpfungseigenschaften Warmaushärtend Silber als Füllstoff Topfzeit: 2 Tage

		Maximale Verarbeitungszeit: 2 Tage Spezifischer Volumenwiderstand: $6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ Einkomponentiges System
--	--	---

In Abbildung 5 ist eine Klebung im Schliffbild als Aufnahme unter dem Auflichtmikroskop dargestellt und zeigt den Aufbau der Verbindung mit drei Kupferleitern, dem Klebstoff in den Fügespalten und dem Halbleiterschlenkelpaar.

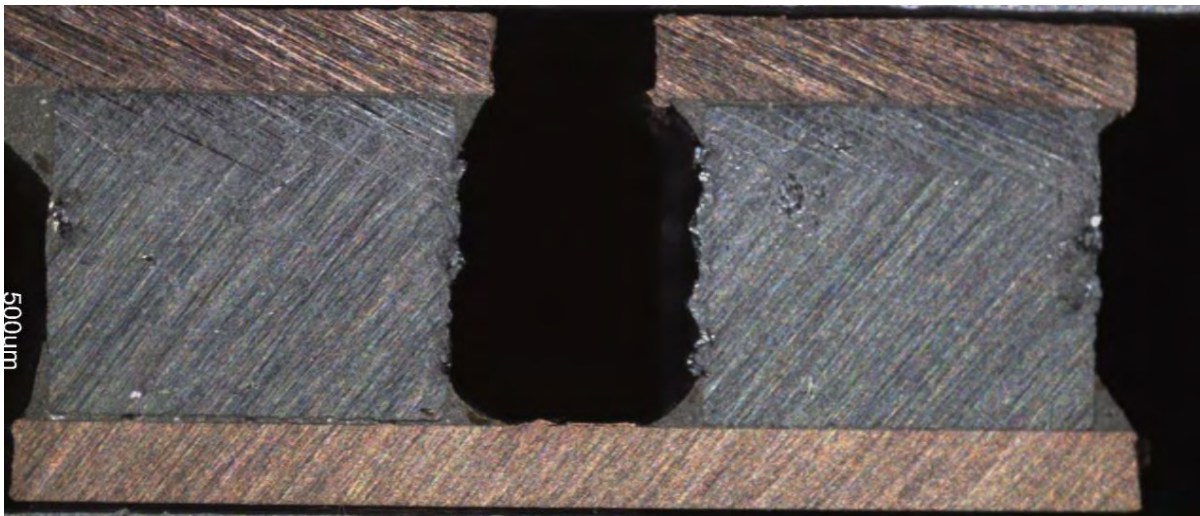


Abbildung 5: Elektrisch leitfähige Klebung eines Halbleiterschenkels, Schliffbild

### 3.2 Patentlage zu Fügetechniken bei thermoelektrischen Modulen

Thermoelektrische Module sind seit vielen Jahrzehnten unter verschiedenen technischen Bezeichnungen wie Peltierelement, thermoelektrische Matrix, thermoelektrischen Matrize, TEC (Cooler) oder thermoelektrische Elemente bekannt und sind konstruktiv nahezu gleichartig aufgebaut, siehe z. Bsp. Abbildung 6. Die konstruktive Gestalt versucht eine möglichst großflächige Trennebene zwischen warmer und kalter Seite darzustellen. Dabei müssen die stromführenden elektrischen Leiterbahnen gegenüber ihrer Umwelt isoliert werden, speziell fluidführende Wärmetauscher auf Wasserbasis müssen zuverlässig elektrisch isoliert werden. Die konstruktive Gestalt schränkt die möglichen Fügetechniken bezüglich der realisierbaren Fügeprozesse ein und damit die möglichen Fertigungstechniken.

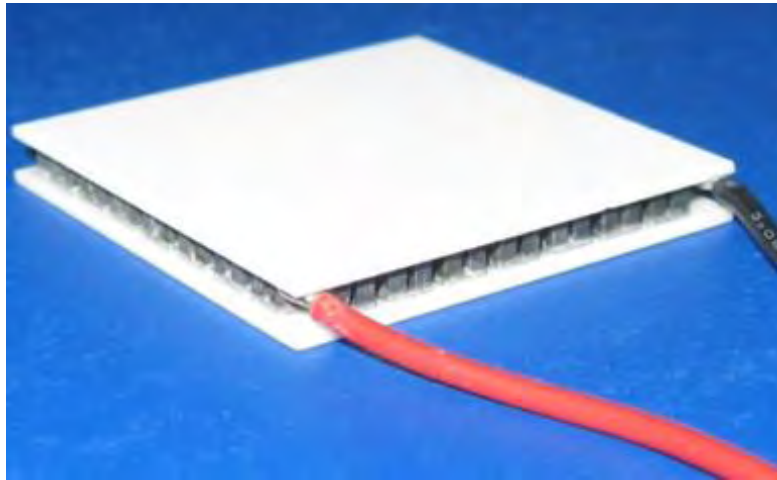


Abbildung 6: Handelsübliches thermoelektrisches Modul (Fa. Peltron, Nürnberg)

Die konventionelle Fertigungstechnik im Bereich thermoelektrischer Module mit dem Schichtaufbau „Keramikträger – Leiterbahnebene – Halbleiterquader – Leiterbahnebene – Keramikträger“ geht von geklebten Leiterbahnblechen (Abmessungen von wenigen Quadratmillimetern) auf den Keramiksubstraten aus und durch einen ein- oder zweistufigen Lötprozess werden die Halbleiter-Pellets zwischen zwei so vorbereitete Trägerebenen gelötet. Dieser Aufbau wird zum Teil dadurch variiert, dass zwei verschiedene Klebstoffe zum Kleben der Kupferleiterbahnen auf die jeweiligen Keramikträgerplatten eingesetzt werden, um negative Effekte wie die unterschiedlichen Wärmedehnungen der Materialien in einer einseitigen nachgiebigen weichen Klebschicht zu vermeiden.

Da für viele bei thermoelektrischen Modulen eingesetzte Fügetechniken bereits Patente bestehen, wurde parallel zum Projektfortschritt überprüft, ob bestehende Patente einer Verwendung der Ergebnisse entgegenstehen. Die Anzahl der Patente und viel mehr noch die der Offenlegungsschriften zu Anmeldungen von Patenten im Bereich thermoelektrischer Module stieg in den letzten Jahren stark an, dabei konzentrieren sich die zu schützenden Techniken auf neue Kombinationen aus konstruktiven- und fügetechnischen Aspekten.

Im Bereich Löten zielen Patentanmeldungen auf die angepassten Loteigenschaften (Legierungen bzw. Komposition aus metallischem Hauptbestandteil und anorganischen- oder organischen Füllstoffen) an Substratmaterialien, speziell der Sperrschichten auf den Halbleiterpellets, z. Bsp. [US2011/001/0017254A1].

Im Bereich elektrisch leitfähiges Kleben zielen Patentanmeldungen auf den Einsatz der technisch verfügbaren Klebstoffe auf Epoxidharz- oder Silikonbasis mit Silber als Füllstoff in den typischen Füllstoffkonzentrationen, um ähnliche Leitfähigkeiten, wie beim Weichlöten zu erreichen. In [DE102009048988A1] wird ein relativ umfassender Patentschutz für den Einsatz der elektrisch

leitfähigen Klebtechnik in thermoelektrischen Modulen beantragt. Dieser zielt global auf alle Arten von polymeren Bindemitteln (Harzkomponenten) die aushärten, im Speziellen auf Härtungsmechanismen im Temperaturbereich von 150 °C bis 250 °C und deckt damit eine Vielzahl von technisch verfügbaren elektrisch leitfähigen Klebstoffen ab.

Wenn das Deutsche Patentamt diesem Patentantrag in der vorliegenden umfassenden Form stattgibt, wäre das elektrisch leitfähige Kleben für thermoelektrische Module nicht oder nur sehr eingeschränkt diskriminationsfrei möglich.

Wenn das Deutsche Patentamt diesem Patentantrag in einer modifizierten spezielleren Form stattgibt, also nicht den umfassenden Einsatz von elektrisch leitfähigen Klebstoffen schützt, sondern nur die speziell geforderten namentlich genannten Techniken (z. Bsp. Warmhärten zw. 150 °C und 250 °C), kämen kalthärtende Klebstoffe oder warmhärtende Silikone mit Starttemperaturen bei ca. 130 °C für die nicht diskriminierende technische Weiterentwicklung in Frage.

Viele Patentanmeldungen zielen auf konstruktive Neuheiten in der Anordnung von thermischer Trennungsebene zu den Wärmemedienströmen, um die Effizienz und Wirkungsgrade eines Gesamtsystems zu erhöhen. Dabei sollen zum Teil auch fügetechnische Aspekte geschützt werden, z. Bsp. [DE102010024414A1, EP2275755A2].

Im vorliegenden Projekt wurde eine Steigerung der Effizienz von konstruktiv konventionell aufgebauten thermoelektrischen Modulen untersucht, die den Stand der Technik darstellen und mit dem Fügeverfahren Weichlöten eine Referenztechnik nutzt. Bleifreie Pastenlote gestatten im Zusammenhang mit dem Verfahren des Reflow-Lötens eine effiziente Fertigungstechnik, die ebenfalls Stand der Technik ist. Warmhärtende elektrisch leitfähige Klebstoffe sind eine technisch naheliegende Alternative, da beide Fügeverfahren (Löten und Kleben) auf ähnlichen physikalischen Prinzipien basieren (adhäsives Anbinden durch Benetzung und Erstarren eines Zusatzwerkstoffes an den Substraten). Elektrisch leitfähiges Kleben ist in der Aufbau- und Verbindungstechnik von elektronischen Komponenten (z. Bsp SMD Komponenten für spezielle wärmeempfindliche Bauteile) schon im Einsatz.

Die Recherche hat also ergeben, dass zwar bestimmte Patentanmeldungen einer Verwendung der Ergebnisse entgegenstehen könnten, jedoch bereits bestehende Patente eine geplante Verwendung der Fügeverfahren nicht weiter einschränken.

### 3.3 Untersuchung der Probekörperbauteile und Entwicklung geeigneter Vorbehandlungsmaßnahmen

Für die Verarbeitung der bereitgestellten Halbzeuge wurden entsprechende Methoden entwickelt und erprobt. Die Halbleitermaterialien werden verarbeitungsfertig und in zwei Sorten/Varianten angeliefert.

#### 3.3.1 Untersuchung und Vorbehandlung der Halbleitermaterialien

Die Halbleiterpellets lagen verarbeitungsfertig vor, wiesen jedoch eine starke Verschmutzung durch anhaftenden Staub aus dem Trennvorgang auf. Daher wurden alle Halbleiterpellets, den in Tabelle 5 zusammengefassten Schritten folgend, vor der Verarbeitung gereinigt. In dem abschließenden Trocknungsschritt konnten beschädigte Halbleiterpellets aussortiert werden.

Tabelle 5: Reinigungsmittel und Reinigungszeiten

Reinigungsschritt	Reinigungsmittel	Einwirkdauer	Hilfsmittel
1	Isopropanol	10 min	Becherglas mit Sieb
2	Aceton	10 min	
3	Isopropanol	10 min	

Die Fügeflächen der Halbleiter wurden keiner weiteren mechanischen oder nass-chemischen Vorbehandlung unterzogen. Die Oberflächen der Halbleiterpellets wurden mittels eines Laser Scanning Microscopes (LSM) untersucht und die Oberflächenrauheiten bestimmt. In Abbildung 7 und Abbildung 8 sind die Oberflächen der beiden Halbleiterschenkelarten dargestellt. In Abbildung 7 ist die vergoldete metallisierte Oberfläche eines p-Halbleiterpellet zu erkennen. Die Metallisierungen bestehen aus der oberen Goldschicht von wenigen  $\mu\text{m}$  Dicke und einer stärkeren Nickelschicht zwischen der Goldschicht und dem Halbleitermaterial. In Abbildung 7 ist weiter zu erkennen, dass diese Oberflächenmetallisierungen zum Teil Beschädigungen aufweisen, die teilweise bis zum Grundmaterial durchreichen. (Dünnschichtmetallisierung durch Sputtertechnik)

Die vergoldeten Oberflächen weisen für die Fügetechniken Lötten und Kleben sehr gute Eigenschaften auf ebenso wie eine raue Oberflächenstruktur. Eine ähnliche Oberfläche weisen alle Halbleiterschenkel aufgrund der Herstellung durch Sägen auf. Sie variiert lediglich aufgrund des Ausgangsmaterials und aufgrund des Bereiches, aus dem die Halbleiterschenkel aus dem zum Teil sehr inhomogenen Halbleiter-Halbzeug (Wafer oder *Cake*) getrennt werden.





Abbildung 7: Halbleiteroberfläche eines vergoldeten p-dotierten Pellets (Auflichtmikroskop).

Abbildung 8 zeigt ein n-dotiertes Halbleiterpellet, dessen Oberflächenmetallisierung aus Nickel besteht. In dieser Beschichtung sind keine starken Beschädigungen an der Metallisierung zu erkennen. Auffällig sind bei dem hier abgebildeten Halbleiterschenkel die Grenzlinien in der Oberflächenstruktur, die durch senkrecht zur Oberfläche verlaufende Materialbruchkanten zwischen kristallinem- und amorphem Material bestehen. Diese Kanten verlaufen zum Teil durch den gesamten Halbleiterschenkel, was zu einem Bruch entlang dieser Kante führen kann, sobald auf die Oberfläche eine zu große Druckkraft aufgebracht wird. Diese ausgeprägten Inhomogenitäten führen weiterhin häufig zum Absplittern von Halbleitermaterial in den Randbereichen (vom Bulkmaterial) der Halbleiterschenkel, was diese in der Regel unbrauchbar macht.



Abbildung 8: Oberfläche eines n-Halbleiterschenkels mit mittiger Bruchkante.



Eine eingehendere Bestimmung der Topologie der Bauteiloberflächen erfolgte in einer entsprechenden Messung an einzelnen kleineren Flächen von  $704,5 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$ . Im Zusammenhang mit den Bildern der Oberflächen aus Abbildung 11 lässt sich hier erkennen, dass die Oberflächen der p-Halbleiter (Abbildung 9 a) in der dargestellten Messfläche eine relativ ungleichmäßige Oberflächenrauheit aufweist. Die vernickelte Oberfläche des untersuchten n-Halbleiterpellet in Abbildung 8 weist, bei der in Abbildung 9 b) dargestellten Messung eine deutlich gleichmäßigere Oberflächenrauheit auf.

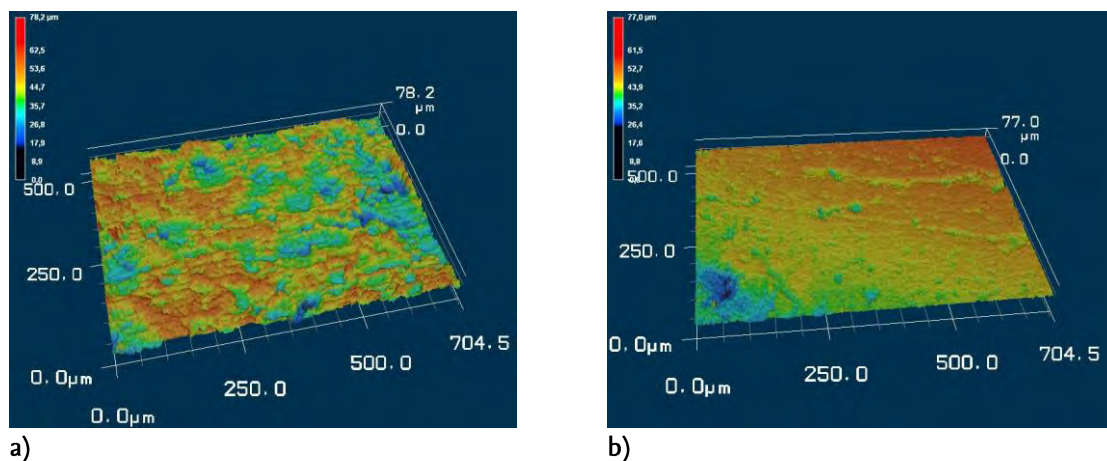


Abbildung 9: Gemessene gemittelte Rautiefe ( $R_z$ ) der Halbleiterpellets (a) p-Pellet und b) n-Pellet).

### 3.3.2 Untersuchung und Vorbehandlung der Kupferhalbzeuge

Die Kupferquader und Kupferleiterbahnen für den Aufbau der thermoelektrischen Module wurden als lasergeschnittene Halbzeuge in den entsprechenden Abmessungen bereitgestellt. Hierbei treten durch die Fertigungstechnik Verformungen, raue Schnittkanten und Grate an den Halbzeugen auf, die verschiedene Maßnahmen zur Vorbehandlung der Bauteile erforderlich machten, ehe sie zu Proben gefügt werden konnten. Durch das Ausblasen des durch den Laserstrahl geschmolzenen Materials ergeben sich im Bereich der Schnittflächen Grate und eine große Oberflächenrauheit. Weiter wurden durch die hohen Prozesstemperaturen während des Laserschneidens die Oberflächen und die Schnittflächen nachhaltig stark oxidiert, was sich durch die Verfärbung der Kupferbauteile erkennen lässt.

Um geeignete Oberflächen für die optimale Benetzung durch Löten oder Kleben der Probekörper sicherzustellen, wurde eine allseitige Bearbeitung der Probekörperhalbzeuge notwendig. Hierfür wurde das Gleitschleifen in einer Trommel angewendet. Die Halbzeuge werden hierbei nach einer ersten Reinigung in Wasser zu dem Schleifgut, Glasperlen, einem Compound und etwas Wasser in die Gleitschleif-Trommel gegeben. Nach dem Verschließen der Trommel wurde diese bei einer konstanten Umdrehungszahl für 2,5 Stunden betrieben. Nach vollendeter Prozesszeit werden die Bauteile von dem Schleifmittel getrennt und gereinigt. Durch diesen Prozessschritt wurden zum einen

die Oberflächen sehr wenig angeschliffen und hauptsächlich die Kanten der Bauteile gebrochen sowie Grate entfernt (vgl. Abbildung 10).

Abschließend wurden die aufgerauten Bauteile in einem Bad aus Ameisensäure für 15 Minuten geätzt. Hierdurch wurden die Oxidschichten an der Bauteiloberfläche weiter abgetragen, so dass schließlich blanke Kupferquader vorlagen. Dieses Verfahren wird bei Lötanwendungen als Dampfphasenlöten eingesetzt. Hierbei dient die Ameisensäure als Flussmittel, um die freiliegenden Leiterbahnbereiche von den vorhandenen Oxidschichten zu befreien und eine aktivierte Kupferschicht für den anschließenden Lötprozess bereit zu stellen.

Vor der Verarbeitung wurden die Fügeflächen aller Kupferbauteile manuell mittels eines Glasfaserstiftes aufgeraut und anschließend durch einen Wattestab erst mit Aceton und nach einer Abdampfzeit von 15 Minuten mit Isopropanol gereinigt. Die Veränderungen der einzelnen Oberflächen lassen sich in Abbildung 10 a) bis c) gut erkennen.



a) nur Gleitgeschliffen, b) nur mit Säure behandelt, c) Gleitgeschliffen, mit Säurebehandelt und mit Glasfaserstift gereinigt.

Die eingehendere Betrachtung der Oberflächen der Kupferquader nach den Vorbehandlungsschritten gibt im Zusammenhang mit den Benetzungsuntersuchungen wichtige Hinweise. Untersucht wurden die Fügeflächen und die Schnittflächen der Kupferquader.

Wie in Abbildung 10 a) zu erkennen ist, sind die Kupferhalbbleiter nach dem Gleitschleifen im Bereich der Fügeflächen und im Bereich der Schnittflächen zunächst dunkel verfärbt. Die gebrochenen Kanten sind charakteristisch für einen intensiven Gleitschleifprozess und weisen einen deutlich erkennbaren Radius auf. Bei näherer Betrachtung der Oberflächen im Bereich der Fügefläche unter einem Lichtmikroskop zeigen sich sehr feine Schleifspuren. Die abgerundeten Schleifkörper erzielen auf den ebenen Flächen keinen intensiven Abtrag sondern ebenen bestenfalls erhabene Bereiche geringfügig ein, es ist dort hauptsächlich ein Poliereffekt. An den Rändern der Aufnahme sind wieder die

gebrochenen Kanten deutlich zu erkennen. Im oberen Bereich der Fügefläche sind grobe Riefen und Furchen in der Oberfläche zu erkennen, die sich nicht durch das Gleitschleifen entfernen lassen, weil sie nicht ausreichend erhaben aus der Oberfläche herausragen. Wenn ausschließlich eine Säurebehandlung durchgeführt wird (Abbildung 10 b) stellt sich der Materialabtrag uniformer dar, auch auf den Flächen ist er genauso wirksam wie an den Kanten. Die Experimente zur möglichst wirksamen Oberflächenvorbehandlung der Kupferoberflächen für die Löt- und Klebvorgänge zur Erzielung möglichst geringer Übergangswiderstände wurden mit einer Kombination der mechanischen und chemischen Abrasion erzielt. In Abbildung 10 c) ist ein dreistufig behandelter Kupferquader abgebildet, der neben dem Gleitschleifen geätzt wurde und kurz vor dem Benetzen mit Lot oder leitfähigem Klebstoff noch mechanisch mit einem Glasfaserstift behandelt wurde.

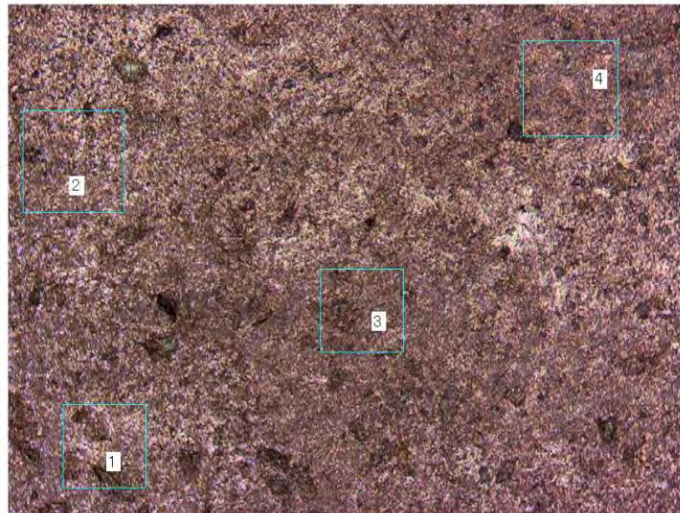


Abbildung 11: Fügefläche eines gleitgeschliffenen Kupferquaders.

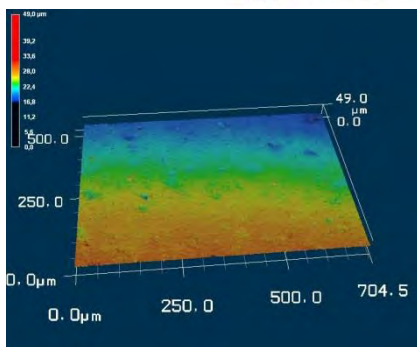
Eine detailliertere Betrachtung der bearbeiteten Oberflächen der Kupferquader erfolgte ebenfalls mit dem LSM. Hierbei wurden vier Messpunkte von jeweils  $704,5 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$  verteilt über die Bauteiloberfläche untersucht. In Abbildung 12 a) ist die Struktur des Kupferquaders in einem Ausschnitt als Bild des optischen Teils der Untersuchung zu erkennen. Es tritt hier deutlicher die tatsächliche Oberflächenstruktur der Kupferbauteile hervor.

Die Schnittflächen weisen nach dem Gleitschleifen, bei der Betrachtung unter dem Lichtmikroskop ebenfalls deutlich abgeschliffene Kanten und rund gestoßene Schnittfurchen auf. Ein Eindringen in die Schnittfurchen ist aufgrund der Schleifmittelgröße nicht möglich. Dies wird durch die vorhandenen Verfärbungen im oberen Bereich der Abbildung 13 deutlich.

a)



b)



	Rp	Rv	Rz	Ra
Seg.1	14,729μm	11,068μm	25,797μm	0,720μm
Seg.2	11,424μm	8,395μm	19,819μm	0,817μm
Seg.3	7,063μm	8,477μm	15,540μm	0,726μm
Seg.4	5,968μm	7,480μm	13,448μm	0,724μm

	Rp	Rv	Rz	Ra
Summe	39,185μm	35,419μm	74,604μm	2,987μm
Max.	14,729μm	11,068μm	25,797μm	0,817μm
Min.	5,968μm	7,480μm	13,448μm	0,720μm
Durchs.	9,796μm	8,855μm	18,651μm	0,747μm
Std Abw.	3,504μm	1,336μm	4,722μm	0,041μm
3 Sigma	10,512μm	4,009μm	14,165μm	0,122μm

Abbildung 12: LSM-Messung der gleitgeschliffenen Kupferquader, Auswertung der Oberflächenrauheiten.

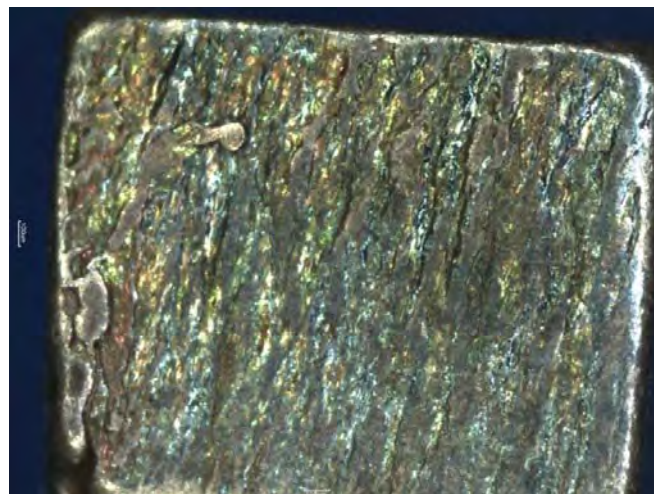


Abbildung 13: Schnittfläche (Laserbrennschnitt) eines Kupferquaders nach dem Gleitschleifen.



Durch eine Behandlung der Kupferquader mit Ameisensäure wurden die Fügeflächen deutlich von der Verfärbung befreit. Die ursprünglichen Oberflächen bleiben nach der relativ schwachen Säurebehandlung jedoch weitgehend erhalten (vgl. Abbildung 5). Die Kanten der Kupferquader bleiben ebenfalls erhalten und weisen keine zusätzlich gebrochenen Kanten auf. Hierdurch werden eventuelle Einwirkungen auf die Fügeflächen durch Grate der Herstellung lediglich leicht gemindert, diese werden jedoch nicht vollständig entfernt.

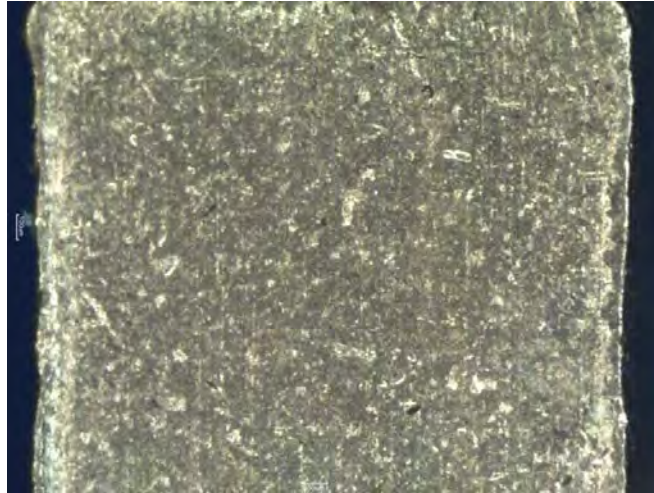
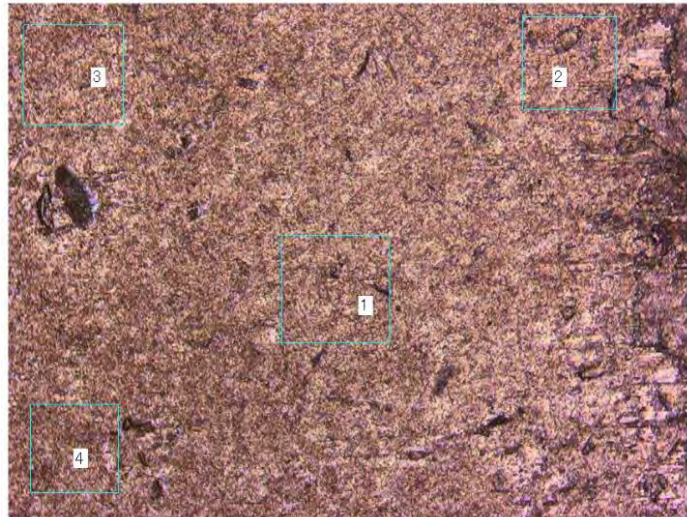


Abbildung 14: Fügefläche eines mit Ameisensäure behandelten Kupferquaders

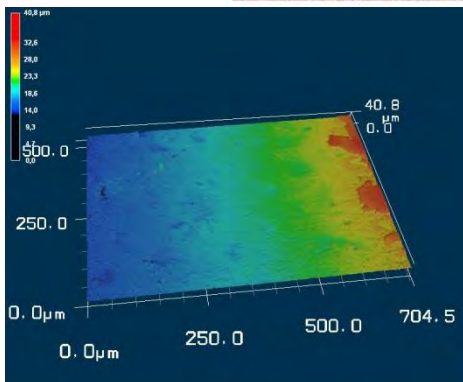
Die Oberflächen der mit Säure behandelten Kupferquader weisen bei der Untersuchung mit dem LSM eine hellere Oberfläche auf und die ermittelten Rautiefen fallen mit durchschnittlich  $Rz = 13 \mu\text{m}$  um ca. 5 bis 6  $\mu\text{m}$  geringer aus gegenüber den gleitgeschliffenen Flächen in Abbildung 12 b. Dies bestätigt den weniger abrasiven Effekt des Gleitschleifens gegenüber dem Ätzen mit Säuren auf den ebenen Bereichen der zu behandelnden Flächen.

Die Behandlung mit Ameisensäure ermöglichte im Bereich der Schnittflächen ein Entfernen der Oxidschichten bis in die Furchen. Die Ursprüngliche Oberflächenstruktur, die durch das Ausblasen des Schmelzgutes im Laserbrennschneid-Prozess erzeugt wird, bleibt dagegen erhalten.

a)



b)



	Rp	Rv	Rz	Ra
Seg.1	6,434µm	4,735µm	11,169µm	0,672µm
Seg.2	10,995µm	7,508µm	18,503µm	0,864µm
Seg.3	6,288µm	5,108µm	11,396µm	0,580µm
Seg.4	5,250µm	5,906µm	11,156µm	0,644µm

	Rp	Rv	Rz	Ra
Summe	28,968µm	23,256µm	52,224µm	2,760µm
Max.	10,995µm	7,508µm	18,503µm	0,864µm
Min.	5,250µm	4,735µm	11,156µm	0,580µm
Durchs.	7,242µm	5,814µm	13,056µm	0,690µm
Std.Abw.	2,214µm	1,066µm	3,146µm	0,106µm
3 Sigma	6,643µm	3,197µm	9,439µm	0,317µm

Abbildung 15: LSM-Messung von mit Ameisensäure geätzten Kupferquadern, Auswertung der Oberflächenrauheiten an vier Punkten



Abbildung 16: Schnittfläche eines Kupferquaders nach der Behandlung in Ameisensäure

Aus den hier gewonnen Erkenntnissen über die Bauteile, die Oberflächenbeschaffenheit der Bauteile und die Wirkung der Techniken für die Vorbehandlung der Bauteile ergab sich für alle Bauteile der in Abbildung 17 dargestellte optimierte Ablauf für die Vorbereitung aller Kupfer-Fügeteile im Rahmen dieses Projektes. Die Halbleiterpellets wurden dagegen nur einem Reinigungsprozess mit organischen Lösungsmitteln unterzogen.

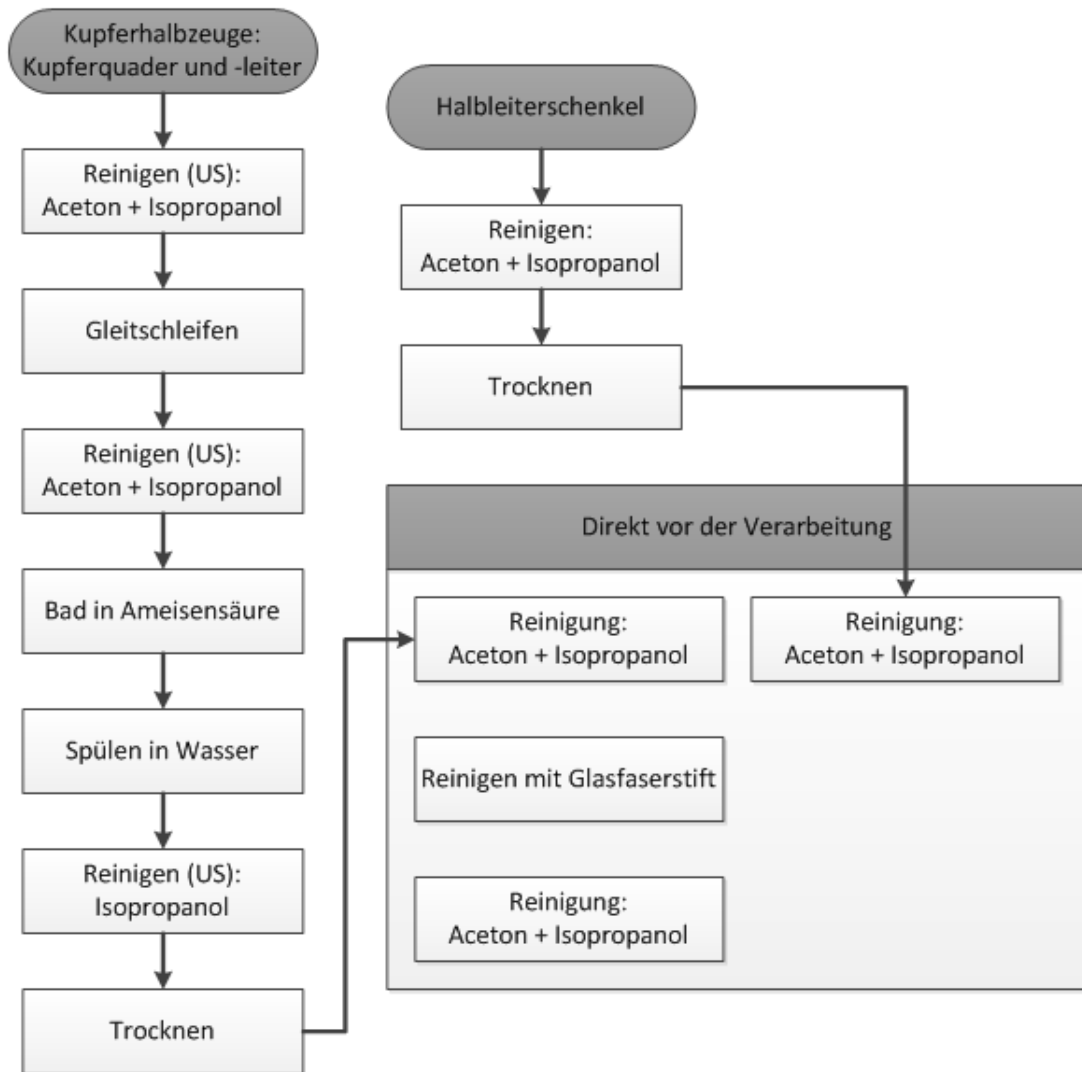


Abbildung 17: Allgemeine Vorbereitung der Probekörperbauteile

### 3.4 TE-Probekörper

Im Rahmen des Vorhabens in Zusammenarbeit mit dem IFS wurden zwei Probentypen und ein thermoelektrisches Modul mit den Fügetechniken Weichlöten mit Pastenloten und elektrisch leitfähiges Kleben gefertigt. Die erste Gruppe mit dem größten Probenumfang bildeten die Kleinteilproben mit nur einem mittig angeordneten Halbleiterquader und mindesten zwei Kontaktierungsquadern aus Kupfer. Diese Proben wurden aus je einem kleinen Halbleiter von (2,4 x 2,4 x 2,0) mm<sup>3</sup> und entsprechenden kleinen Kupferquadern aufgebaut (vgl. Abbildung 18). Um einen möglichen Effekt durch eine Reihenschaltung von mehreren Kupferleitern ermitteln zu können, wurden auch verschiedene Varianten des Probenaufbaus der Kleinteilprobe betrachtet.

Als zweite Probenvariante wurden Probekörper für Wärmeleitfähigkeitsmessungen nach der THB (Thermal Hot Bridge)-Methode gefertigt. Hierzu wurden immer drei Kupferstäbe mit den Abmessungen (4,4 x 4,4 x 22) mm<sup>3</sup> mit je zwei Halbleiterstäben der gleichen Abmessung nach Abbildung 18 (unten) aufgebaut.

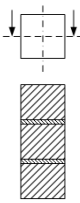
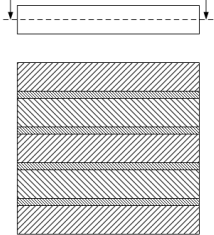
Probentyp	Skizze/Zeichnung
Kleinteilproben	
2 Kupferquader und 1 Halbleiterpellet mittig (dotiert p oder n)	
Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessung (THB- Methode)	
3 Kupferstäbe 2 Halbleiterstäbe (p)	

Abbildung 18: Probekörpervarianten bereitgestellt durch das IFS

Die ausgewählten und gefertigten thermoelektrischen Module bestanden schließlich aus 98 Halbleiterpellets (2,4 x 2,4 x 2) mm<sup>3</sup> und einer entsprechenden Matrix aus Kupferleitern vom (7 x 3 x 0,5) mm<sup>3</sup>, wobei der Aufbau der Abbildung 19 entspricht. Die Dotierung der Halbleiterpellets wird vereinfacht durch die Bezeichnung n bzw. p angegeben.



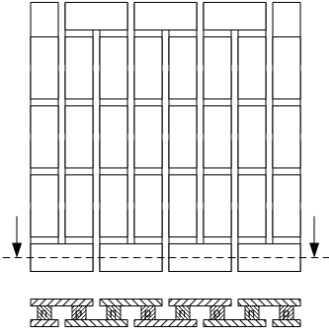
Thermoelektrische Module	
49 p-Halbleiterpellets 49 n-Halbleiterpellets 100 Kupferleiterbahnen	

Abbildung 19: Thermoelektrisches Modul

Die zwei Probekörpervarianten und die thermoelektrischen Module weisen unterschiedliche Funktionsflächen auf. Diese müssen bei der Vorbereitung bzw. bei der Nachbearbeitung der einzelnen Bauteile berücksichtigt werden. An den Kleinteilproben sind dies die Oberseite und die Unterseite, da hier die Temperaturdifferenz über den Probekörper durch das Messsystem erzeugt wird, sowie die Seitenflächen der Kupferquader, die als Messflächen für die erzeugte Spannung und die vorliegende Temperatur dienen. Diese Messflächen müssen daher nach der Fertigung entsprechend vorbereitet werden. Bei den Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen dienen zwei Seitenflächen der äußeren Kupferstäbe als Kontaktflächen für die Wärmeübertragung und an der Unterseite bzw. der Oberseite werden an zwei Punkten die Temperaturen gemessen. Für den Aufbau dieser Messungen müssen die Proben daher planparallel sein und einen flächigen Wärmeeintrag durch die Seitenflächen ermöglichen. Die thermoelektrischen Module als dritte Probenvarianten müssen ebenfalls planparallel gefertigt werden. Dies wird bedingt durch die Kontaktwärmeübertragung im Messaufbau sowie der mechanische Festigkeit, da die Module zwischen zwei flächig eingespannt werden. Bei zu großen Unebenheiten können die Module zerbrechen.

### 3.4.1 Probenaufbau und Probenfügen

Die Ermittlung des Seebeck-Koeffizienten erfolgt anhand von Kleinteilproben, die aus den in Abbildung 18 (oben) dargestellten Kupferquadern und den Halbleiterpellets bestehen. Varianten dieses Aufbaus wurden durch die Verwendung von drei und vier Kupferquadern und einem Halbleiterquader erzeugt.

Direkt vor dem Fügen wurden die Fügeflächen der Bauteile erneut mit Aceton gereinigt und nach einer Abdampfphase von 15 Minuten abschließend mit Isopropanol gereinigt. Nach einer weiteren Abdampfphase von 15 Minuten wurden die Lote bzw. die Klebstoffe appliziert.

Die Unterschiede der Prozessabläufe durch die verwendeten Fügeverfahren sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Vorgehen beim Fügen der Kleinteilproben

Schritt	Löten	Kleben
1.	Reinigung der Fügeflächen der Kupferquader und der Halbleiterpellets	
2.	Applikation der Lotpaste mittels Zeit-Druck-Dosiersystem auf die Kupferquader	Applikation des Klebstoffes mittels Spatel bzw. Zeit-Druck-Dosiersystem auf die Kupferquader
3.	Aufbringen des ersten Kupferquaders auf der Werkzeugfläche	Aufbringen von Glasperlen (50 bis 105 $\mu\text{m}$ ) auf die applizierten Klebstoffe
4.	Positionieren des Halbleiterpellets auf der applizierten Lotpaste	Aufbringen des ersten Kupferquaders auf der Werkzeugfläche
5.	Aufsetzen und Positionieren des letzten bzw. nachfolgenden Kupferquaders	Positionieren des Halbleiterpellets auf der applizierten Lotpaste
6.	Ausrichten und Verschrauben des Probenwerkzeuges	Aufsetzen und Positionieren des letzten bzw. nachfolgenden Kupferquaders
7.	-	Ausrichten und Verschrauben des Probenwerkzeuges

Aufgrund der Erfahrungen aus ersten Probenserien und der möglichst hohen Reproduzierbarkeit wurde der Einsatz von Fixier-Werkzeugen zur Fertigung der Probekörper notwendig. Für jede Probekörpervariante wurde ein spezielles Werkzeug entwickelt. Im Folgenden werden diese Werkzeuge vorgestellt.

### 3.4.2 Probenwerkzeuge für die Herstellung der Kleinteilproben

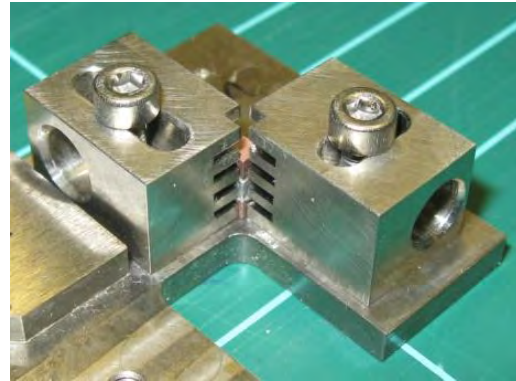
Die Herstellung der Kleinteilproben erfolgte in einem Aufbau, in dem die aufgeschichteten Probekörper durch je zwei Werkzeugbacken in zwei Prismen ausgerichtet wurden. Diese Prismen wurden kleiner ausgeführt, wodurch ein ungehindertes Spannen und Ausrichten der Bauteile über zwei Ecken erfolgen konnte.

Um den Einfluss der Werkzeuge auf das Temperaturprofil des Lötprozesses gering zu halten, wurde die Werkzeugmasse durch Bohrungen in den Bauteilen entsprechend verringert. Die Wärmequellen im Lötoven sind Strahler, die über dem Probenhaltegestell angebracht sind. Um eine gute Erwärmung der Bauteile und der Werkzeuge sicherzustellen, wurden alle, den Strahlern zugewandten Flächen hierauf ausgelegt. Aufgrund des großen Probenumfangs wurden die Werkzeuge für die Herstellung von jeweils drei Probekörpern ausgelegt. Um die geforderte homogene Temperaturverteilung in den Probenwerkzeugen sicherzustellen, wurden hierzu in Vorversuchen die Temperatur-Profile ermittelt.

Die Temperatur-Profile wurden so ausgelegt, dass jede Fügestelle im Lötprozess die geforderten 25 °C bis 45 °C über dem Schmelzpunkt (Solidus -> Liquidus) erreicht und diese für 30 Sekunden bis 90 Sekunden gehalten wurde. Hierdurch konnte eine gleichmäßige Benetzung der beteiligten Fügeflächen sichergestellt werden.



a) Draufsicht auf ein Spannwerkzeug



b) Spannwerkzeug in der Seitenansicht

Abbildung 20: Werkzeuge für die Fertigung der Kleinteilproben

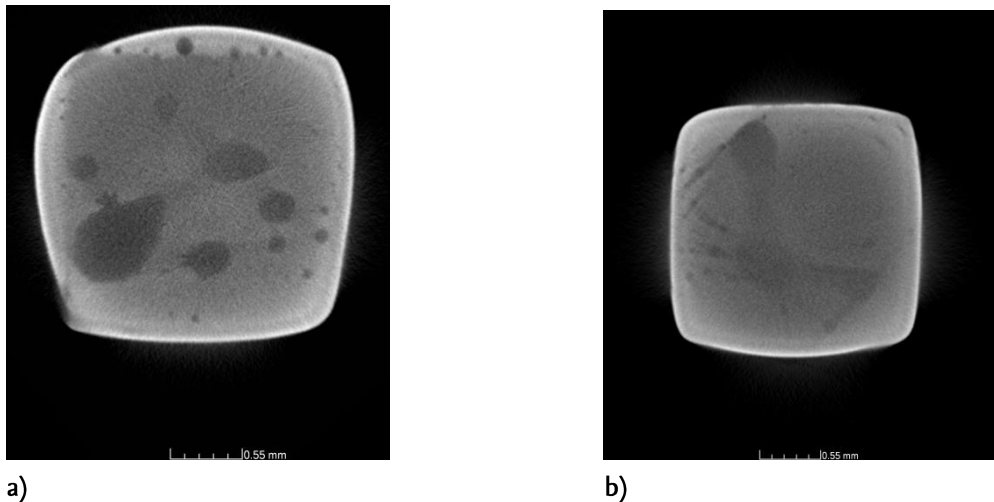
### 3.4.3 Probennachbearbeitung

Eine Nacharbeit dieser Probekörper wurde durch das austretende Fügmaterial sowie die nachträgliche Oxidation der Kupferquader durch die Ofenprozesse bei relativ hohen Temperaturen notwendig. Bei den Lötprozessen wurde zudem die Entfernung von Flussmittelrückständen an den Messflächen der Kupferquader notwendig. Die Proben wurden in einem ersten Schritt mit einem in Aceton getränkten Laborwattestab an den Außenflächen und den Funktionsflächen gereinigt. Anschließend wurden diese Flächen mit einem Glasfaserstift von der Oxidschicht befreit und abschließend erneut mit Aceton und Isopropanol gereinigt. Im Rahmen dieser Reinigung ließen sich die hergestellten Proben auf fehlerhafte Fügstellen untersuchen und ggf. aussortieren. Anhaftendes Lot bzw. ausgetretener Klebstoff wurde an dieser Stelle ebenfalls entfernt.

### 3.4.4 Abschließende Probenanalyse

Die zerstörungsfreie Analyse der Proben erfolgt zum einen durch die Messung des elektrischen Widerstands nach der Probenherstellung und zum anderen durch eine Untersuchung einer Stichprobe durch den Einsatz der Computertomographie ( $\mu$ CT). Abbildung 21 zeigt die Aufnahmen eines horizontalen Schnittes durch die Lötfläche einer Kleinteilprobe. Hierbei lassen sich anhand der dunkleren Darstellung geringere Dichten erkennen, welche Lunkern entsprechen. Diese Lunker werden durch eingeschlossene Flussmittelreste in den Lotschichten erzeugt. Solche Einschlüsse sind für das Löten bei Umgebungsdruck von abgedeckten Flächen die Regel und lassen sich nur durch den Einsatz eines Vakuums im Lötöfen nahezu vollständig vermeiden. Aus Erfahrungen bei gleichen

Prozessen ist bekannt, dass bei gelöteten Halbleitermaterialien für den Aufbau von thermoelektrischen Modulen nur ein sehr geringer Einfluss auf die Funktionalität der Module besteht.



a) b)  
Abbildung 21: zerstörungsfreie  $\mu$ CT-Untersuchungen an gelöteten Kleinteilproben

Die geklebten Probekörper weisen praktisch keine ausgeprägten Lunker oder Luft einschüsse in der Größenordnung von gelöteten Proben auf. Aus Abbildung 22 ist zu entnehmen, dass hier lediglich die Glasperlen zur Einstellung der Klebschichtdicke als Fehlstellen erscheinen. Diese waren jedoch zur Sicherstellung eines geeigneten Fügspalts für die Experimente erforderlich.

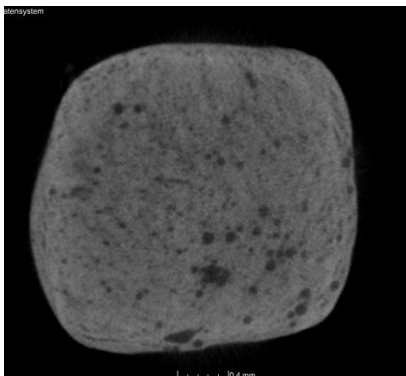


Abbildung 22: zerstörungsfreie  $\mu$ CT-Untersuchungen an einer geklebten Kleinteilprobe

### 3.5 Fertigung der Proben für Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Die Probekörper für die Messung der Wärmeleitfähigkeitsmessung nach der THB-Methode wurden nach der in Abbildung 18 (unten) beschriebenen Weise aufgebaut. Hierbei werden zwei Halbleiterstäbe mit drei Kupferstäben gefügt. Der Messaufbau nach der THB-Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit bedingt den Einsatz von vier solcher Probekörper für jeden Fügwerkstoff.

### 3.5.1 Probenaufbau und Probenfügen

Angeordnet werden die Kupferstäbe parallel zu den Halbleiterstäben, wobei die Fügeflächen der Halbleitermaterialien senkrecht zu der Auflagefläche bzw. zu der späteren Messfläche angeordnet werden. Zum Fügen wurde das Lot bzw. der Klebstoff auf je zwei Kupferstäbe und die zwei Halbleiterstäbe appliziert. Auf den Klebstoff wurden anschließend in zwei Bereichen wenige Glasperlen der Größe 50 µm bis 105 µm aufgebracht, um so die Klebschichtdicke zwischen den Fügeteilen einzustellen. Im Werkzeug für die Herstellung dieser Probekörper werden die Bauteile aufgeschichtet, so dass alle Fügeflächen vollständig mit Lot bzw. Klebstoff bis in die Eckbereiche der Stäbe bedeckt sind, damit eine vollflächige Verbindung zwischen den Bauteilen sichergestellt werden kann.

### 3.5.2 Probenwerkzeuge für die Herstellung der Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessung

Die Proben für die Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit wurden auf einer plangeschliffenen und beschichteten Platte gefertigt. Zum Ausrichten der Kupferstäbe und der Halbleiterstäbe wurden hier ebenfalls zwei Spannbacken eingesetzt. In diesem Fall wurde eine Seite jedoch als festes Lager eingesetzt, gegen das der Aufbau durch die zweite Werkzeughälfte ausgerichtet wurde. Durch dünne, geschliffene Blechstreifen wurden die Abstände in jedem Fügespalt eingestellt und weiter wurde hierdurch ein ausreichend großer Druck zum Fügen in den Fügeflächen sichergestellt.

### 3.5.3 Probennachbearbeitung

Anhand der Anforderungen, die durch die Messtechnik an die Probekörper gestellt wurden, ergab sich das folgende Vorgehen für die Nachbearbeitung der Probekörper zur Vorbereitung für die Messungen.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit erfolgte an zwei Messpunkten an der Oberseite bzw. der Unterseite der Proben. Für die Wärmeeinleitung wurden die Längsseiten der äußeren Kupferstäbe genutzt. Um die Fläche der Messzelle auszufüllen sind vier Probekörper notwendig, die an den Stirnseiten an einander gelegt werden. Anhand dieser Randbedingungen für die Messung der Wärmeleitfähigkeit ergaben sich die folgenden geometrischen Bedingungen für die Nachbearbeitung der Probekörperflächen (Tabelle 7):

Tabelle 7: Anforderungen an die Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessung

Probenflächen	Geometrische Bedingung
Oberseite und Unterseite	Planparallelität zwischen der Ober und der Unterseite sowie eine gute Ebenheit der Flächen

Flankenseite mit den Stirnflächen der Stäbe	Rechtwinklig zu den Flanken und rechtwinklig zu der Ober- bzw. Unterseite
Flanken der beiden äußeren Kupferstäbe	Rechtwinklig zu den Flanken mit den Stirnseiten und rechtwinklig zu der Ober- bzw. Unterseite

Weiterhin ist neben einer geringen Formabweichung eine geringe Rauheit für eine gute Kontaktwärmeübertragung sowie für die Messung an den Bauteiloberflächen von Vorteil. Um dem gesamten Umfang an Anforderungen und Bedingungen gerecht zu werden, wurden die Proben im Rahmen der Nacharbeit geschliffen. Hierbei wurden die Proben nur in kurzen Intervallen geschliffen, damit die Proben zwischen den Intervallen an der Luft abgekühlt wurden.

### 3.6 Herstellung der thermoelektrischen Module

#### 3.6.1 Fertigung der thermoelektrischen Module

Die Herstellung der thermoelektrischen Module erfolgte nach einem an Institut für Füge- und Schweißtechnik (IFS) erprobten Verfahren, auf das an dieser Stelle nicht weiter eingegangen werden kann. Für den Aufbau dieser thermoelektrischen Module sind keine keramischen Trägersubstrate notwendig, wodurch sich im eingebauten Zustand keine zusätzlichen Wärmeübergangswiderstände ergeben. Die Vorbehandlung der Kupferleiterbahnen entspricht dem der Kupferquader für die Kleinteilproben. Abbildung 23 zeigt eine Kupferleiterbahn nach dem Laserschnitt. Im Bereich der Schnittkanten sind oberflächliche Verunreinigungen zu erkennen.



a)



b)

Abbildung 23: Kupferleiterbahnen für die Fertigung der thermoelektrischen Module (a) nicht vorbehandelt und b) gleitgeschliffen und nach Säurebehandlung)



Die vorhandenen Grate fallen insgesamt klein aus (im Vergleich zum stanztchnischen Fertigen) sind jedoch in den mikroskopischen Abbildungen noch zu erkennen. Zur Oberflächenvorbehandlung wurde wieder ein Verfahren des Gleitschleifens eingesetzt, wie im Kapitel zur Vorbehandlung beschrieben. In Abbildung 23 b) ist eine gleitgeschliffene Kupferleiterbahn mit den Abmessungen 3 mm x 7 mm nach der abschließenden schwachen Ätzung dargestellt.

### 3.6.2 Abschließende Probenanalyse

Neben der elektrischen Kontaktierung und Überprüfung einer ausreichenden Leitfähigkeit wurden die Proben einer optischen Überprüfung der geklebten und gelöteten Module unter dem Auflichtmikroskop unterzogen. Dabei konnte die Dosierung von Pastenloten und Klebstoffen nachträglich beurteilt und ggf. für weitere Serien angepasst werden. In Abbildung 24 sind links (24 a) geklebte (Polytec EC101 L) und rechts (24 b) gelötete (Lot\_SnBiAg) Ausschnitte aus 40 mm x 40 mm großen thermoelektrischen Modulen dargestellt.

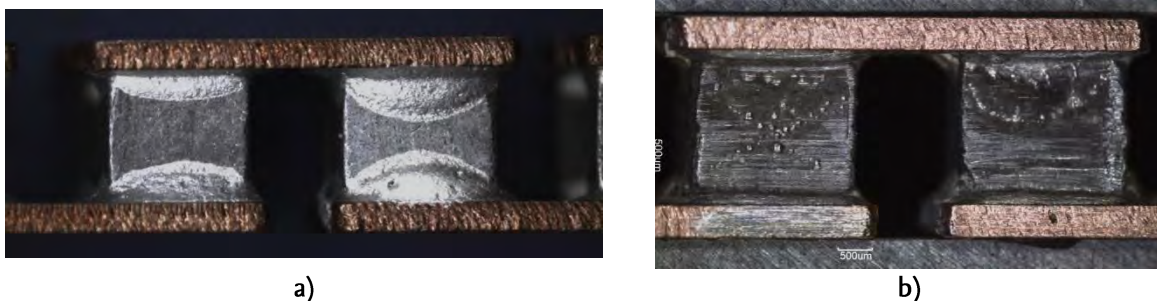
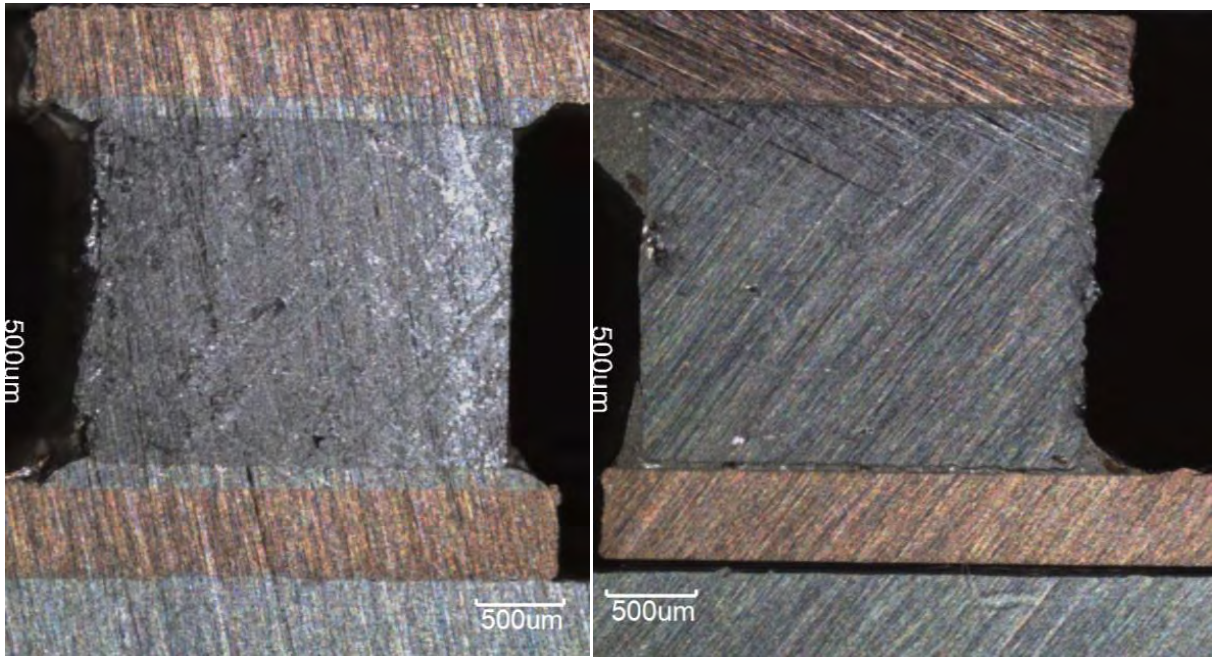


Abbildung 24: Geklebte und gelötete Halbleiterschnecken in einem thermoelektrischen Modul

Insgesamt wurde eine ausreichend hohe Dosierung bei allen gefertigten Modulen festgestellt.

Neben der äußerlich optischen Beurteilung wurden auch Schliffe an den Verbindungen angefertigt, um die Materialverteilung in den Querschnitten zu beurteilen. In Abbildung 25 sind entsprechende Schliffbilder dargestellt. Die Klebschicht in Abbildung 25 a) ist aufgrund der eingemischten Glasperlen als Abstandhalter dicker ausgefallen, als die Pastenlotschicht in der Abbildung 25 b) ohne Abstandhalter in der Fügenschicht.





a)

b)

Abbildung 25: Schliffbilder von geklebten (a) und gelöteten Halbleiterschenkeln (b) in thermoelektrischen Modulen

Die Untersuchung der Eigenschaften der thermoelektrischen Module sowie die Untersuchungen der einzelnen Verbindungen durch die Messung elektrischer Größen, ist aufgrund der Materialeigenschaften der Halbleitermaterialien, nur bedingt möglich. Hieraus ergibt sich die Notwendigkeit, die allgemeine Funktionsfähigkeit der Module durch Messungen thermischer Größen im Betrieb wie z. B. durch die Messung der erzeugten Temperaturdifferenz über das Modul darzustellen. Hierbei können sowohl Thermodrähte an einzelnen Messpunkten oder an einem Messkörper und/oder thermographische Methoden für eine flächige Darstellung der Temperaturverteilung eingesetzt werden. Durch die thermographische Aufzeichnung der Temperaturverteilung lassen sich durch sogenannte „Hotspots“ mangelhafte Verbindungen nachweisen, falls hierdurch entsprechend größere Übergangswiderstände zusätzliche Wärme erzeugt wird. Diese Effekte treten jedoch innerhalb weniger Sekunden auf und werden bei längeren Messungen durch ausgleichende Wärmeströme überlagert. Daher wurden diese Untersuchungen durch zerstörungsfreie, bildgebende Untersuchungen unterstützt. Die Untersuchung der Probekörper erfolgt wie zuvor beschrieben zerstörungsfrei durch computertomographische Bilder wie in Abbildung 26. Bei den thermoelektrischen Modulen wurde es durch die erreichbare Auflösung der am IFS vorhandenen Anlage möglich, die Verbindungen in den beiden Fügestellen detailliert zu untersuchen.

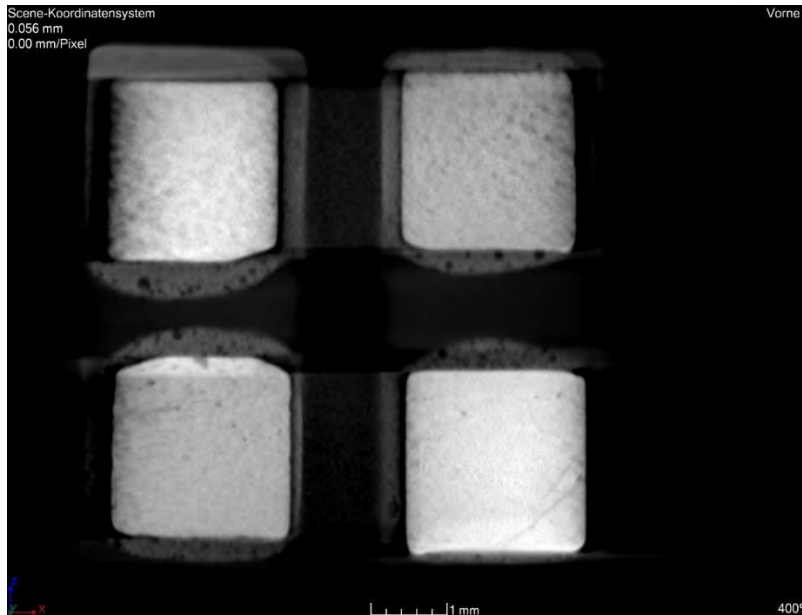


Abbildung 26: Untersuchung der Fügenschicht (Klebschicht) eines thermoelektrischen Moduls mittels der Computertomographie ( $\mu$ CT)

### 3.6.3 Probennachbearbeitung

Die gefertigten thermoelektrischen Module wurden zum Entfernen der Reste des Flussmittels mehrfach für ca. 5 Minuten in Isopropanol eingetaucht. Nach jedem Bad werden die Zwischenräume der Module mit Druckluft bei geringem Druck ausgeblasen. Hierdurch wurden die Module für die nachfolgende Versiegelung mit einem Elastomer vorbereitet. Diese Versiegelung dient dem Feuchtigkeitsschutz der Halbleiter und der Verbindungen sowie der Vorbeugung von Kurzschlüssen, die durch kondensierende Feuchtigkeit in den Zwischenräumen entstehen könnte und so einen Einfluss auf die Funktion der Module nehmen könnte.

Eine Reinigung der Funktionsflächen der Probemodule als abschließenden Fertigungsschritt dient der Sicherstellung einer guten Wärmeübertragung über diese Flächen. Die Reinigung erfolgt in den folgenden drei Schritten:

1. Reinigung der Kupferleiteroberflächen durch Aceton und Isopropanol
2. Bürsten der Oberflächen der Kupferleiterbahnen mit einem Glasfaserstift
3. Abschließendes Reinigen mit Aceton und Isopropanol
4. Abschließendes Bad bei leichtem Rühren des gesamten Moduls in Isopropanol mit anschließendem Abdampfen

Nach dieser intensiven Reinigung können die Module an den Funktionsflächen elektrisch isoliert werden und die Versiegelung der Zwischenräume kann vorgenommen werden, wodurch die Herstellung der Module abgeschlossen ist.

## 4 Vermessung der Materialeigenschaften von thermoelektrischen Referenzproben

Um die Güte der einzelnen Fügetechniken im Hinblick auf die Effizienz des Moduls beurteilen zu können, mussten Messungen bzgl. der temperaturabhängigen Materialeigenschaften Seebeck-Koeffizient, thermische und elektrische Leitfähigkeit, sowie des auftretenden Kontaktwiderstands durchgeführt werden. Dazu wurden verschiedene Probengeometrien am IFS der TU Braunschweig mit verschiedenen Fügetechniken aus dem Pastenlotbereich und den elektrisch leitfähigen Klebstoffen gefertigt (siehe Kapitel 3). Anschließend wurden Referenzmessungen an einzelnen Halbleiterschekeln vorgenommen. Die Durchführung und Auswertung der Messungen zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit wurden unter Verwendung eines geeigneten Messgerätes am IFT ausgeführt. Die Vermessung der Proben und Auswertung der Messdaten bzgl. der thermischen Leitfähigkeit erfolgte bei der Firma Linseis im Unterauftrag.

### 4.1 Messung des spezifischen elektrischen Widerstands und des Seebeck-Koeffizienten

Der Seebeck-Koeffizient und der spezifische elektrische Widerstand wurden mit dem angeschafften Gerät LSR-3 der Firma Linseis gemessen. Die Messanordnung mit allen nötigen Randbedingungen ist in Abbildung 27 dargestellt. Zur Messung des Seebeck-Koeffizienten werden an den beiden Thermoelementen sowohl die Spannung als auch die Temperatur gemessen. Der Seebeck-Koeffizient ergibt sich somit als Verhältnis von gemessener Spannung zum Temperaturgradienten zwischen den Messsonden. Der gemessene Wert ist der relative Seebeck-Koeffizient, da er sowohl die erzeugte Spannung der Probe als auch des Thermoelementmaterials (im Niedrigtemperaturbereich Alumel) beinhaltet. Dies konnte durch mehrfache Messungen des Constantans (reproduzierbare Ergebnisse) und Nachfragen beim Hersteller Linseis bestätigt werden. Um also den absoluten Seebeck-Koeffizienten der Probe zu erhalten, muss der absolute Seebeck-Koeffizient des Alumels (negativer Wert) hinzuaddiert werden.

## Messanordnung

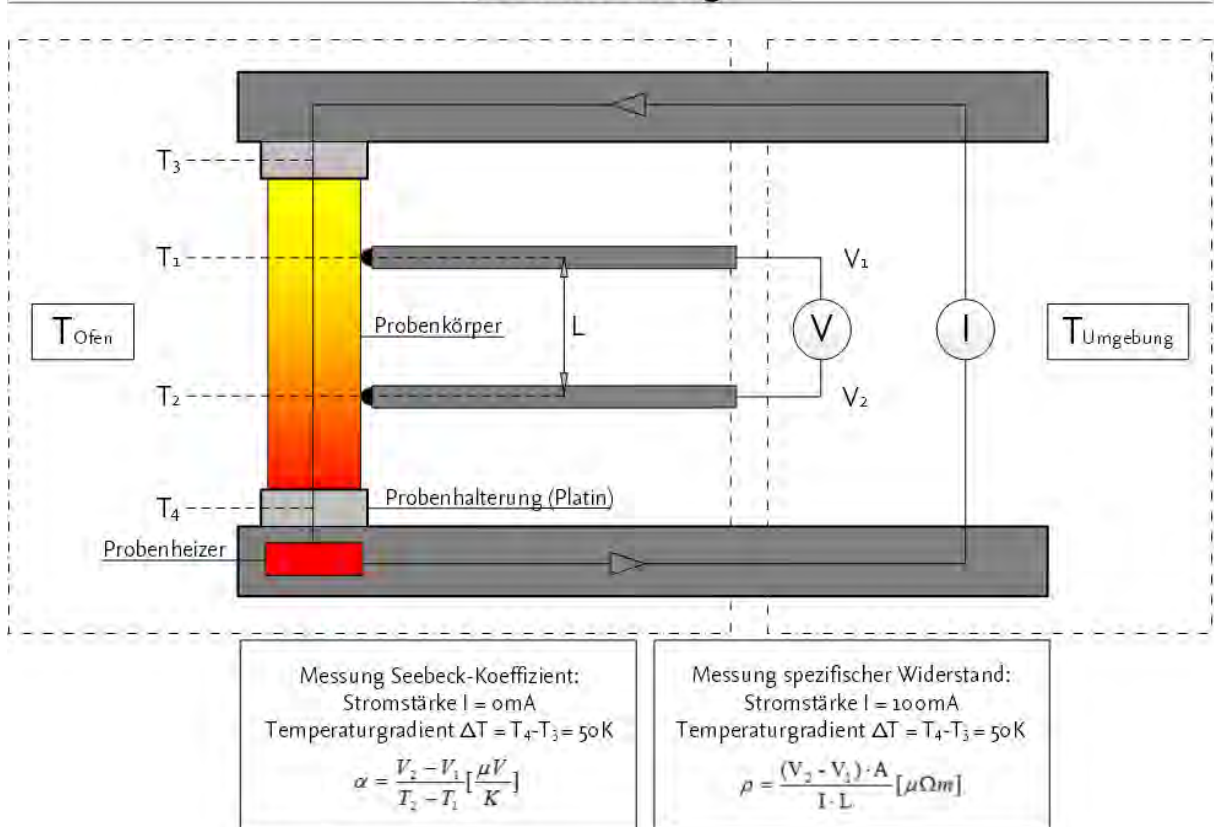


Abbildung 27: Messanordnung einer Probe mit dem LSR-3. Ein Temperaturgradient wird durch den Probenheizer aufgeprägt und sowohl Temperatur als auch Spannung wird an den beiden Thermoelementen gemessen.

Neben der Ofentemperatur, welches die Umgebungstemperatur der Probe darstellt, kann auch der Temperaturgradient zwischen der oberen und der unteren Platinhalterung eingestellt werden (0 bis 50K). Ein hoher Temperaturgradient bewirkt höhere Spannungen und geringere Abweichungen bei den Messungen, da sich der Messfehler bei der Temperaturmessung weniger stark auf das Ergebnis auswirken kann. Aufgrund ihrer Kristallstruktur und der Nickelschicht (und bei den p-dotierten Halbleitern auch Goldschicht) müssen die Halbleiterschlenkel in Stromflussrichtung ausgerichtet werden. Ansonsten entstehen deutlich größere Widerstände.

Der Widerstand wird gemessen, indem ein Strom durch die gesamte Probengeometrie geleitet und der Spannungsabfall zwischen den beiden Messsonden gemessen wird. Die Messung von spez. el. Widerstand und des Seebeck-Koeffizienten erfolgt zeitlich hintereinander.

Zum Testen der Anlage wurde dann zunächst die mitgelieferte Constantan-Probe vermessen und mit den Werten aus der Referenztablelle von Linseis verglichen. Der Vergleich ergab eine maximale

Abweichung von 5%. Damit wurde die fehlerfreie Funktion des Messgeräts für einfache homogene Proben bewiesen. Im Anschluss wurden dann weitere Referenzmessungen durchgeführt (Kupfer, 3 n-dotierte HL-Pellets übereinander geschichtet, 3 p-dotierte HL-Pellets übereinander geschichtet, Nickel). Die HL-Pellets mussten übereinander geschichtet werden, da es nicht möglich war diese in einer Höhe von 6mm oder höher (in Stromflussrichtung!) anfertigen zu lassen. Beim Bismuttellurid wurden Messwerte gewonnen, die beim Seebeck-Koeffizienten um ca 1-5 % vom Literaturwert abwichen und beim spez. el. Widerstand bis zum 6,5-fachen des Literaturwertes aufwiesen. Diese starke Abweichung beim el. Widerstand kann damit erklärt werden, dass durch die Schichtung nicht kontrollierbare Luftspalte auftreten können, die den Widerstand stark erhöhen.

Nach diesen Messungen schien das Messgerät sowohl Seebeck-Koeffizient als auch spez. el. Leitfähigkeit im Bereich einer Messtoleranz von etwa 5 % im relevanten Temperaturbereich korrekt zu messen. Im Anschluss wurden erste Messungen der von Flux gefertigten Proben im zu untersuchenden Temperaturintervall von ca. -10 °C bis +100 °C durchgeführt. Die zu untersuchende Referenzprobe besteht aus 3 gleich großen Quadraten: die beiden äußeren sind Kupferquader und der mittlere ist ein positiv oder negativ dotierter Halbleiter. Die Ergebnisse wichen stark von den Literaturwerten ab. Beim Seebeck-Koeffizient lag der gemessene Wert etwa 50 % oberhalb des Literaturwertes (bzw. des gemessenen HL-Wertes) und beim spez. el. Widerstand etwa 100 % oberhalb. Besonders der hohe Seebeck-Koeffizient deutete auf fehlerhafte Messungen hin, da der hohe spez. elektrische Widerstand mit den auftretenden Luftspalten erklärt werden kann.

Zur Ermittlung der Ursache der Messabweichung wurden verschiedene Änderungen bei der Messung derselben Probe durchgeführt. Die Probe wurde um 180° gedreht, die Messsonden wurden gedreht (obere < - > untere Messsonde) und alle zur Messung nicht kontaktierten Flächen wurden mit Armaflex isoliert. Außerdem wurde eine laufende Messung unterbrochen und die Probe mit einer Infrarotkamera analysiert um mögliche thermische Hot Spots zu erkennen.

Keine dieser Änderungen hat eine Veränderung des Ergebnisses oder Rückschlüsse auf mögliche Ursachen ergeben. Es war also immer noch nicht klar, ob eine systematische Messabweichung vorlag durch Effekte, die bisher noch nicht erklärt werden konnten.

Nach weiterer Recherche wurde untersucht, ob die Materialkonfiguration für die Abweichung verantwortlich ist. Zu diesem Zweck wurden diverse Konfigurationen mit negativ oder positiv dotierten Halbleitern, Kupfer, Aluminium, Messing und Stahl vermessen. Die Abmessungen der einzelnen Würfel war zwecks einfacherer Messungen (3,0x3,0x3,0) mm<sup>3</sup>. Um diesen Einfluss nun genauer zu untersuchen, musste das elektrische Potenzial, und nicht der Seebeck-Koeffizient betrachtet werden, da dieser eine Kombination zweier Werte (Potenzial und Temperaturdifferenz) darstellt.

Um die Ergebnisse der unterschiedlichen Konfigurationen verstehen und einordnen zu können, ist es notwendig die genauen Abläufe bei der Messung zu verstehen. Wie bereits erwähnt kann der gewünschte Temperaturgradient eingestellt werden. Je nach thermischem Widerstand der Probe wird automatisch der benötigte Wärmestrom eingestellt damit der Zieltemperaturgradient erreicht wird. Somit wird bei einer reinen Halbleiterprobe ein geringer Wärmestrom benötigt als bei der zu untersuchenden Sandwichprobe. Durch den Anstieg des Wärmestroms wird sich über das Wiedemann-Franzsche Gesetz die Elektronenbewegung erhöhen und damit auch das entstehende elektrische Potenzial zunehmen. Neben der Änderung des elektrischen Potenzials ist der über die Probe gemessene Temperaturgradient ( $T_2-T_1$ ) von entscheidender Bedeutung. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Temperaturen  $T_3$  und  $T_4$  vor der Platinhalterung gemessen werden und ein Teil der Temperaturdifferenz bereits über die Halterung abgebaut wird. Wird nun davon ausgegangen, dass die Temperaturen an den Einspannstellen für verschieden Probenkonfigurationen konstant sind, ergeben sich nach Abbildung 28 unterschiedliche gemessene Temperaturdifferenzen über die Proben.

Bei der zu untersuchenden Probenkonfiguration (außen Kupferquader, in der Mitte Halbleiter) ist also der thermische Gesamtwiderstand herabgesetzt, wodurch zur Aufrechterhaltung der Temperaturen ein höherer Wärmestrom fließen muss. Gleichzeitig ist die über die Messsonden gemessene Temperaturdifferenz größer. Somit würde eine Schwankung bei der Temperaturmessung der Referenzprobe einen stärkeren Einfluss auf den gemessenen Seebeck-Koeffizienten haben als bei einer homogenen Halbleiterprobe.

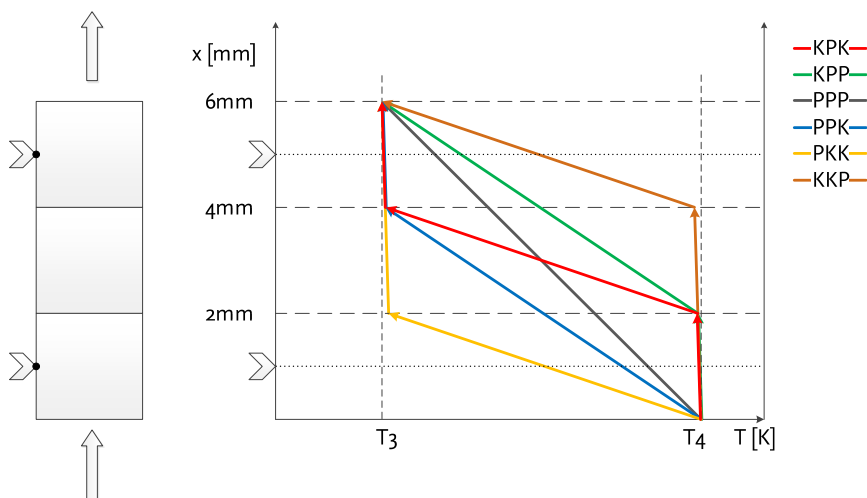


Abbildung 28: Temperaturverlauf (idealisiert) unterschiedlicher Probenkonfigurationen. K: Kupfer, P: p-dotierter Halbleiter bei gleicher Anfangs( $T_4$ )- und Endtemperatur( $T_3$ ).



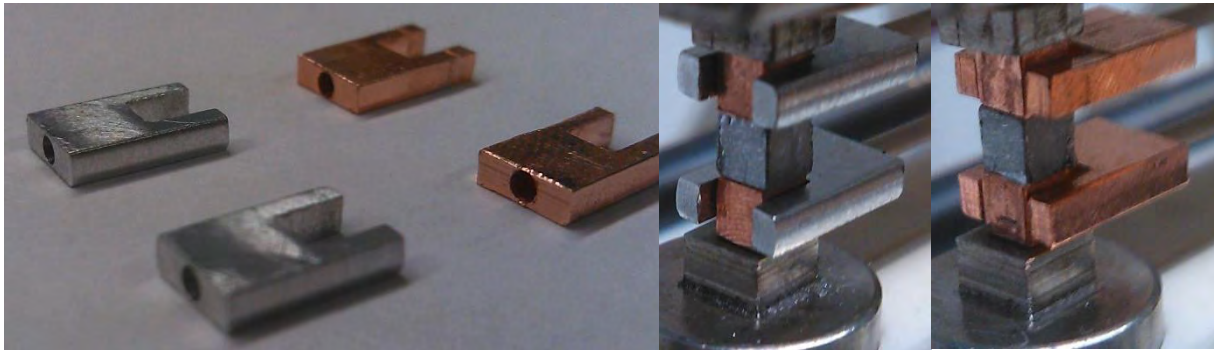


Abbildung 29: Messgabeln aus Aluminium und Kupfer zur Vermeidung von Konvektionseinflüssen bei der Messung.

Die Temperaturmessung geschieht über dieselben Messsonden, die auch die Spannung messen. Diese sind aus Alumel und aus obigem Grund nicht galvanisch getrennt. Eine Verfälschung der gemessenen Temperatur durch Konvektion konnte außerdem nicht ausgeschlossen werden. Zur weiteren Untersuchung wurde eine Art Messgabel aus Aluminium gefertigt (Abbildung 29), um eine mögliche Konvektion zu verhindern. Die Messergebnisse von Schichtproben (Kupfer/HL/Kupfer – keine Fügeschicht) zeigten eine maximale Abweichung von etwa  $30 \mu\text{V/K}$  (und nicht mehr  $100 \mu\text{V/K}$ ). Bestärkt durch diese Ergebnisse wurde Ende Januar eine Kupfergabel mit gleicher Geometrie gefertigt. Die Ergebnisse dieser Proben waren reproduzierbar maximal  $10 \mu\text{V/K}$  oberhalb des Wertes des reinen Halbleiters und sind in Abbildung 30 dargestellt. Bei der Messung einer Schichtprobe des reinen Halbleiters wurden Seebeck-Koeffizienten mit einer Abweichung von ca. 2 % gemessen. Lediglich die Messung des spez. el. Widerstands betrug weiterhin über 100 % Abweichung. Somit wird die Temperaturmessung durch die Kupfergabeln korrigiert und es bestanden keine Abweichungen mehr außerhalb der Messtoleranz des Seebeck-Koeffizienten. Dadurch, dass die einzelnen Quader nicht gefügt waren, konnte durch diese Untersuchung keine Aussage zur Messgenauigkeit des spezifischen elektrischen Widerstands getroffen werden.



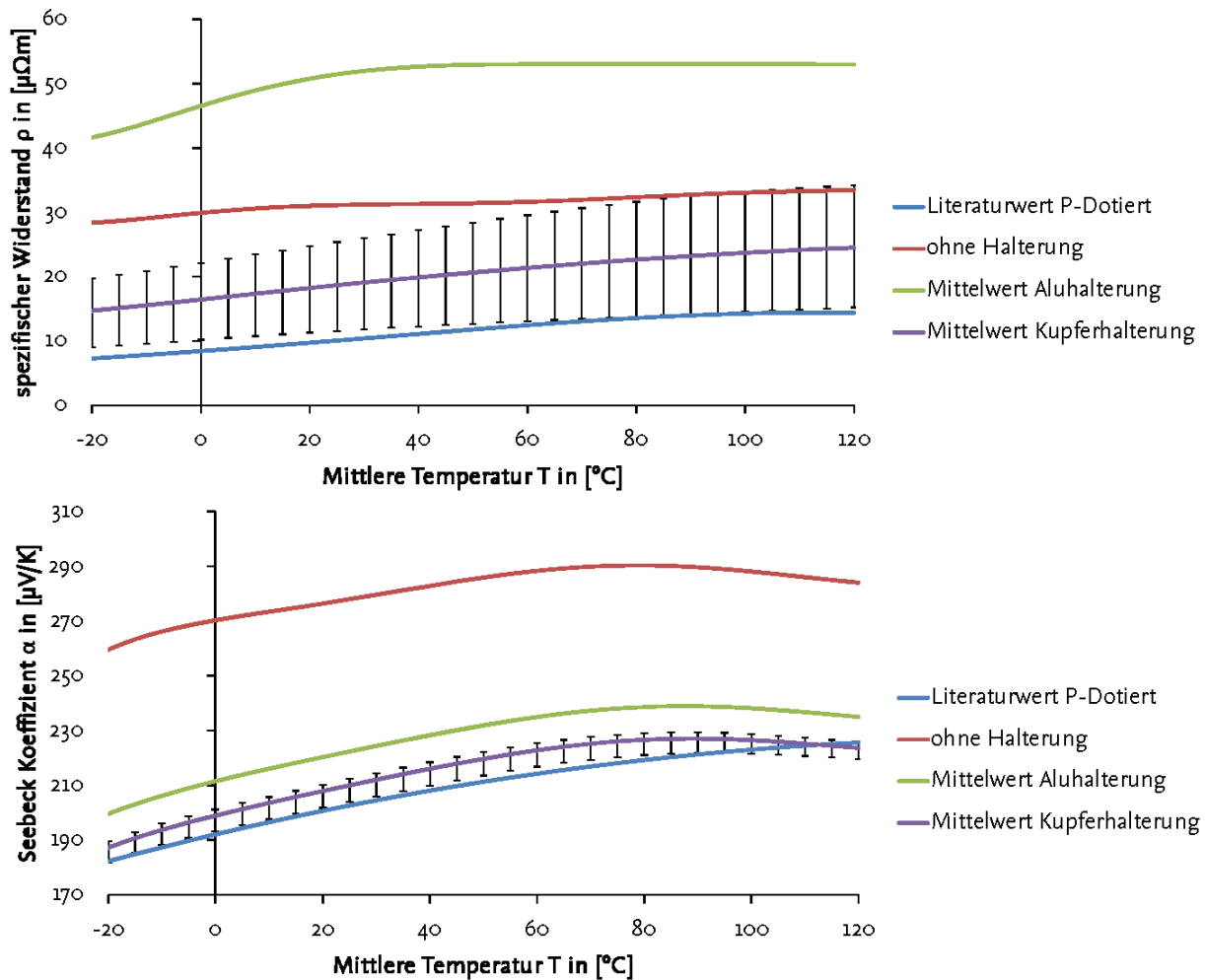


Abbildung 30: Mittelwerte von Messreihen von Schichtproben. Ohne Halterung: Messung ohne Verwendung von Messgabeln. Aluhalterung: Messung mit Messgabeln aus Aluminium. Kupferhalterung: Messung mit Messgabeln aus Kupfer.

Nach diesen guten Messergebnissen für Schichtproben mit den Abmessungen  $(3,0 \times 3,0 \times 3,0)$  mm<sup>3</sup> pro Quader wurden kleinere Messgabeln aus Kupfer eingesetzt, die für die eigentlich zu untersuchende Probengeometrie von  $(2,4 \times 2,4 \times 6,0)$  mm<sup>3</sup> (siehe Ende Kapitel 5) passten. Es wurden zunächst von Flux geklebte Proben (Ablebond 8200°C) untersucht, die eine Abweichung des Widerstands von unter 100 % hatten, jedoch eine Abweichung des Seebeck-Koeffizienten von mehr als 35 %. Daraufhin wurden wieder lose Quader mit den kleineren Abmessungen aufeinandergesetzt und mittels der Kupfergabeln vermessen, um zu ermitteln, ob neue Abweichungen durch Veränderung der Probengeometrie aufgetreten sind. Die Messergebnisse des Widerstands waren wie erwartet hoch, bis zum Dreifachen des Literaturwertes. Die Ergebnisse der Seebeck-Messung waren jedoch auch noch um 10 bis maximal 15 % höher als der Literaturwert, aber deutlich niedriger als bei den geklebten Proben.

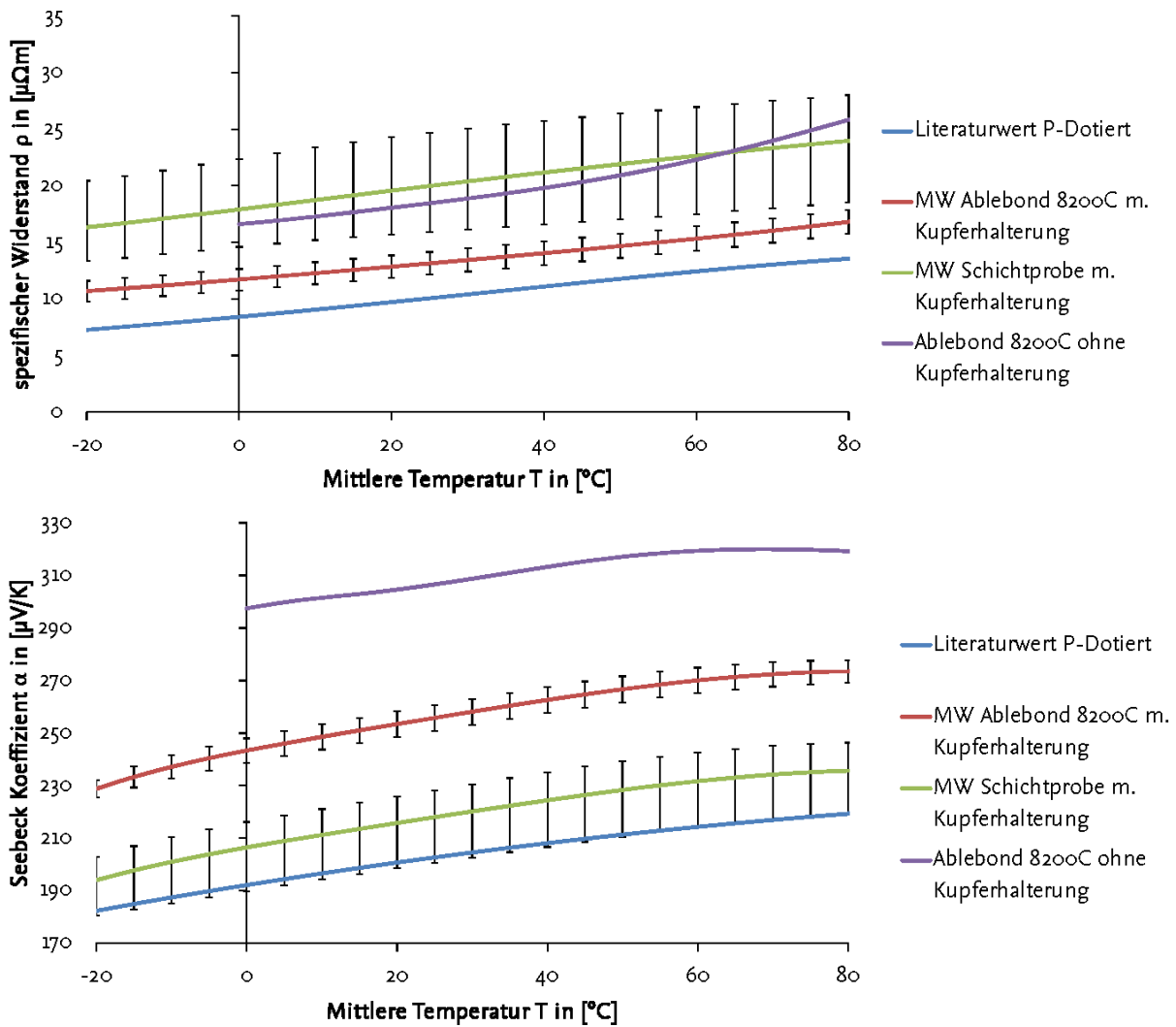


Abbildung 31: Mittelwerte von Messreihen von Schichtproben und geklebten Proben (Ablebond 8200C). Ohne Halterung: Messung ohne Verwendung von Messgabeln. Kupferhalterung: Messung mit Messgabeln aus Kupfer.

Der Grund des Anstiegs der Messabweichung von größer zu kleiner Probe liegt in der Messanordnung der Anlage. Durch die Verkleinerung der Probe nimmt folglich auch der thermische Widerstand ab. Dadurch wird ein geringerer Wärmestrom benötigt um die eingestellte Temperaturdifferenz zu erhalten. Die über die Messsonden gemessenen Werte werden also für die kleineren Proben geringer sein, wodurch sich Messunsicherheiten stärker auf das Ergebnis auswirken.

Im Anschluss wurden diverse Messungen der von Flux geklebten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse des spez. el. Widerstands lagen mit minimaler Abweichung über dem Literaturwert. Die Ergebnisse der Seebeck-Koeffizienten lagen zwischen 5 und 10% oberhalb des Literaturwertes. Es lagen jedoch Abweichungen unter Proben gleicher Konfiguration vor, die nicht direkt erklärt werden konnten.

Hiernach wurden dann die ersten vom IFS gefertigten Proben vermessen. Hierbei wurde das Lot  $\text{Sn}_{42}\text{Bi}_{57}\text{Ag}_1$  verwendet, welches als Alternative zum gängigen Lot  $\text{Sn}_{96,5}\text{Ag}_3\text{Cu}_{0,5}$  ausgewählt wurde (durch Erfahrungen aus vorigen Projekten). Bei den Messungen war, wie auch bei den ersten geklebten Proben, ein großer Unterschied unterhalb der Messungen im Seebeck-Koeffizienten zu sehen. Bisher wurde nicht auf die Bearbeitungsgüte der Kupferschichten bei der Probenfertigung eingegangen. Deshalb wurden nun die Kupferquader vor dem Löten Flussmittel behandelt, sie wurden gleitgeschliffen oder in Ameisensäure eingelegt. Nach dem Löten wurde der Einsatz von Ameisensäure mit und ohne Lotschutzpaste getestet. Die Ergebnisse liegen im gleichen Bereich wie die der von Flux gefertigten Proben, zeigen jedoch entweder beim Widerstand oder beim Seebeck-Koeffizienten geringere Abweichungen untereinander und sind somit von der Güte stabiler.

Um den Einfluss des Lotmaterials auf den Halbleiter ohne die schwierigen Effekte des Kupfers zu untersuchen, wurden Proben von gelöteten, sowohl positiv als auch negativ dotierten Halbleitern (mit  $\text{SnBiAg}$ ) vermessen. Bei den p-dotierten Proben lagen die Werte für den spez. el. Widerstand ca. 20 % unterhalb, die Seebeck-Werte im Schnitt 5 % oberhalb des Literaturwertes. Bei den n-dotierten Proben lagen die Werte für den spez. el. Widerstand ca. 30 % unterhalb, die Werte für den Seebeck-Koeffizienten im Schnitt 11% oberhalb (betragsmäßig) oberhalb des Literaturwertes. Hierbei waren die Ergebnisse der p-dotierten Proben deutlich gleichmäßiger (mit einer maximalen Abweichung von  $13 \mu\text{V}/\text{K}$  untereinander), siehe Abbildung 32. Die Ergebnisse der n-dotierten Proben lagen weiter auseinander (mit einer maximalen Abweichung von  $24 \mu\text{V}/\text{K}$ ). Die unterschiedlichen Abweichungen bei p- und n-dotierten Proben begründen sich damit, dass bei den p-dotierten Halbleitern eine dünne Goldschicht auf die Kontaktflächen zur optischen Unterscheidung aufgetragen wurden und bei den n-dotierten Halbleitern nicht. In allen Fällen wurde jedoch durch das Lotmaterial der spezifische elektrische Widerstand im Vergleich zum reinen Halbleitermaterial herabgesetzt und der Seebeck-Koeffizient erhöht. Eine leichte Erhöhung des Seebeck-Koeffizienten um ca.  $10 \mu\text{V}/\text{K}$  kann also bei allen gefügten Proben auf eine Spannungserhöhung durch Einbringen einer Fügenschicht zurückgeführt werden.

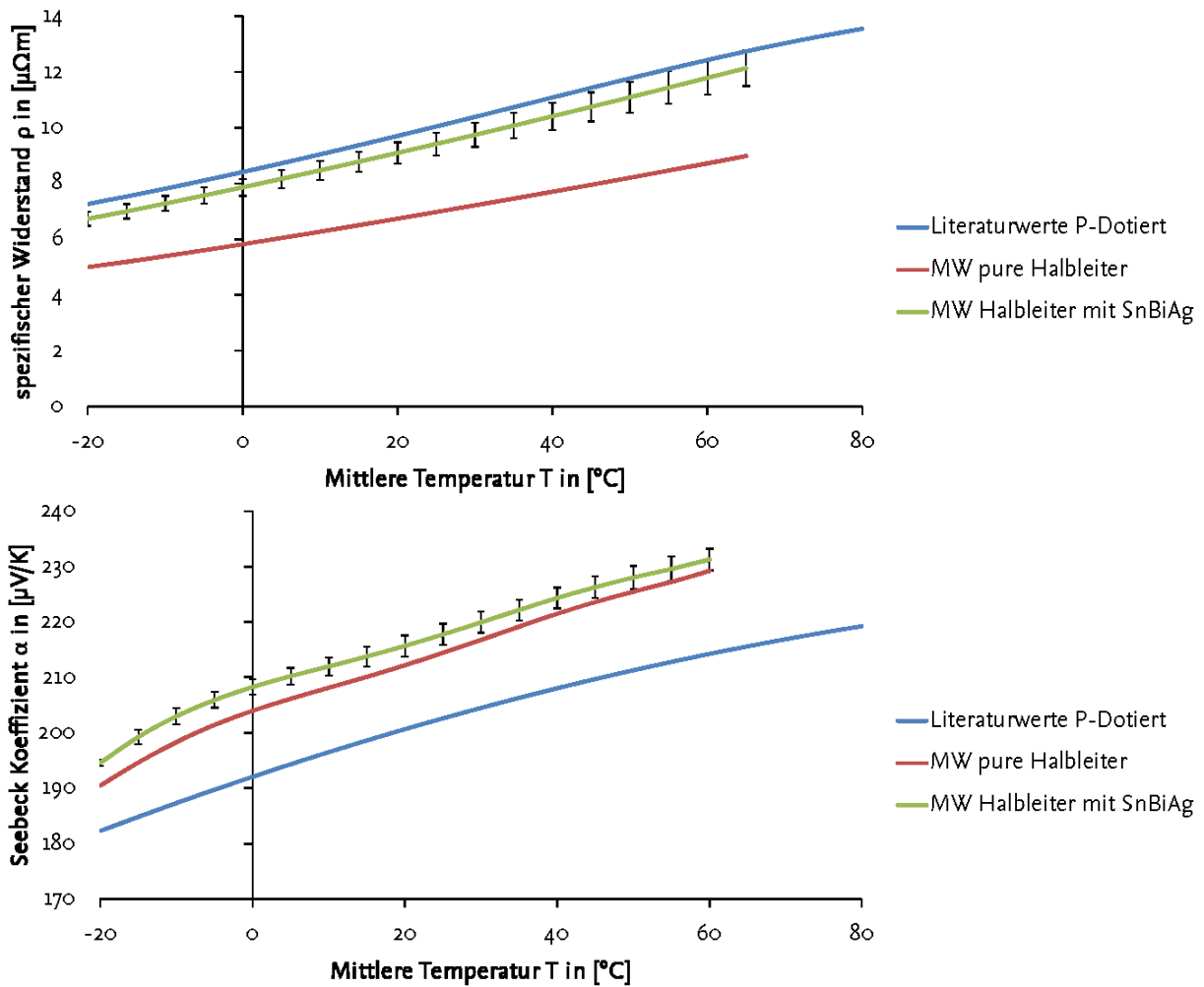


Abbildung 32: Mittelwerte von Messreihen von Schichtproben und geklebten Proben des Halbleitermaterials.

Da nun klar war, dass die Messergebnisse bei Messungen mit Kupfermessgabeln trotz leicht erhöhter Seebeck-Koeffizienten gut zueinander einzuordnen sind, wurden im weiteren Verlauf diverse Messungen durchgeführt. In einigen anfänglichen Messreihen wurden Messergebnisse von n- und p-dotierten Referenzproben untersucht. Die Applikation konnte nach anfänglichen Benetzungsproblemen auch für n-dotierte Referenzproben sichergestellt werden. Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Messwerte der n-dotierten Proben qualitativ die gleichen Ergebnisse liefern, wie die der p-dotierten Proben. In Abbildung 33 sind die Mittelwerte von spezifischem elektrischem Widerstand und Seebeck-Koeffizient aller Messreihen mit unterschiedlichem Fügmaterial aufgetragen. Die maximalen Abweichungen vom jeweiligen Mittelwert sind in Abbildung 34 dargestellt.

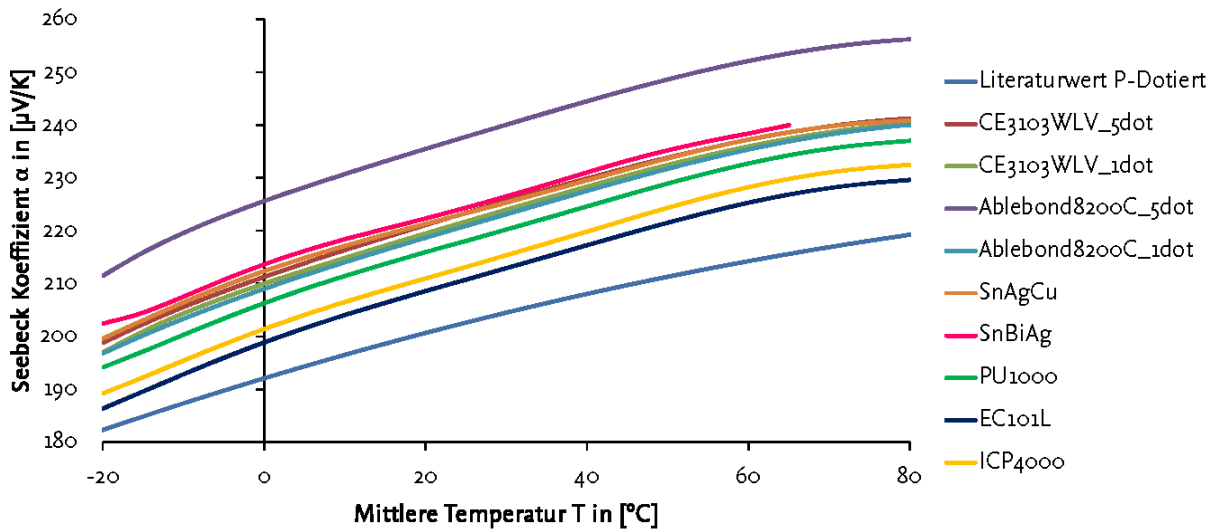
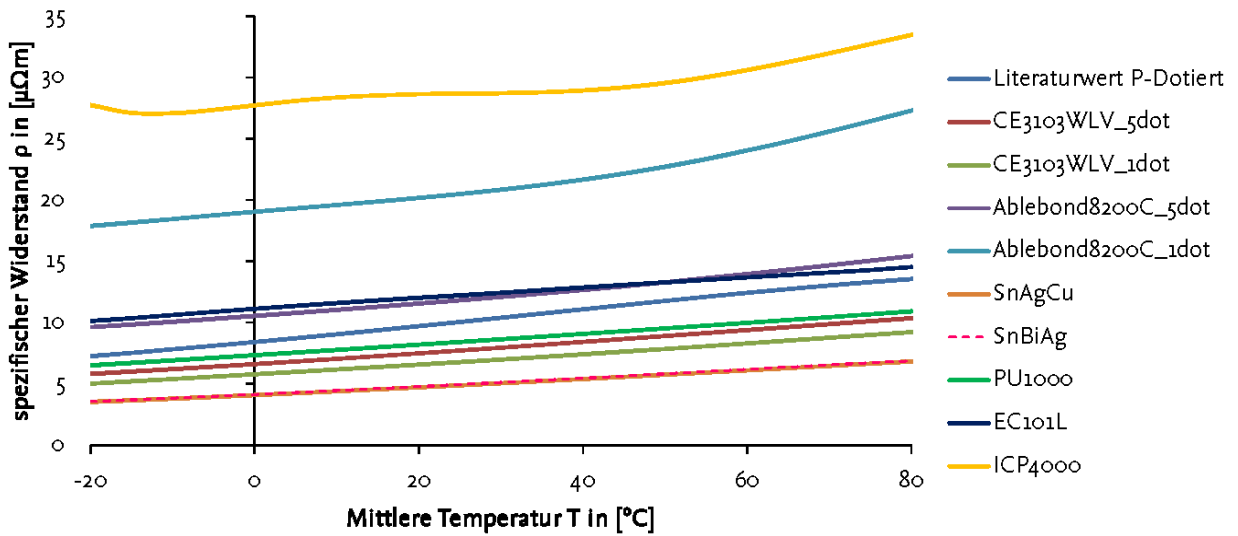


Abbildung 33: Gegenüberstellung der Mittelwerte von Messreihen unterschiedlich gefügter Proben. Angezeigt sind die Bezeichnungen der Fügmaterialien. SnAgCu und SnBiAg sind praktisch identisch beim spezifischen el. Widerstand.

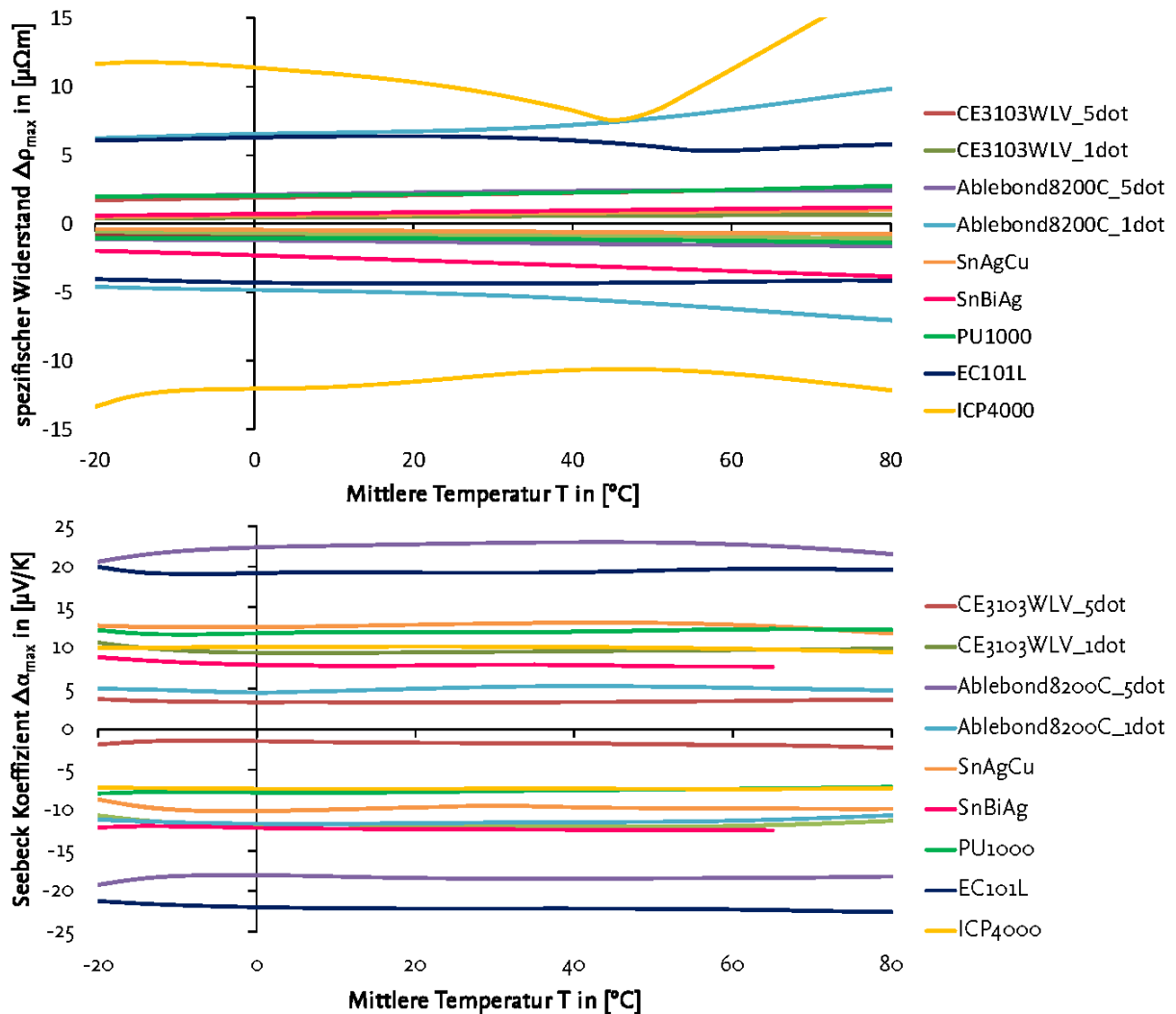


Abbildung 34: Gegenüberstellung der maximalen Abweichungen des jeweiligen Mittelwerts von Messreihen unterschiedlich gefügter Proben. Angezeigt sind die Bezeichnungen der Fügемaterialien.

#### 4.2 Messung der spezifischen thermischen Leitfähigkeit

Für die Messung der spezifischen thermischen Leitfähigkeit wurden gesonderte Proben hergestellt, siehe Abbildung 35. Dies war notwendig, da die Geometrie der vorher vermessenen Referenzproben eine zu kleine Querschnittsfläche besaß um diese auch für die Messungen verwendet zu werden. Nach dem Thermal Hot Bridge (THB)-Verfahren [HMo6] wurden mit einigen Fügемaterialien, die mit der Messung von Widerstand und Seebeck-Koeffizient vielversprechende Ergebnisse lieferten, jeweils 4 Proben erstellt um die Messung durchzuführen.

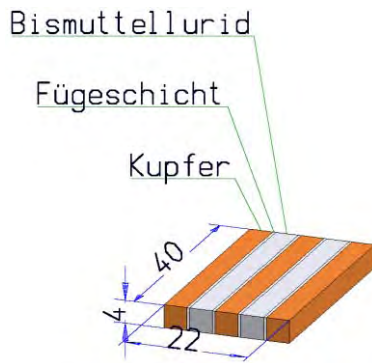


Abbildung 35: Geometrie der Proben für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen

Hierbei werden zwei Proben aneinander und übereinander gelegt, um den Sensor von beiden Seiten vollständig zu bedecken. Zwischen den beiden Probenschichten wird der Sensor platziert, siehe Abbildung 36, und kontrolliert ein bestimmter Wärmestrom eingestellt.

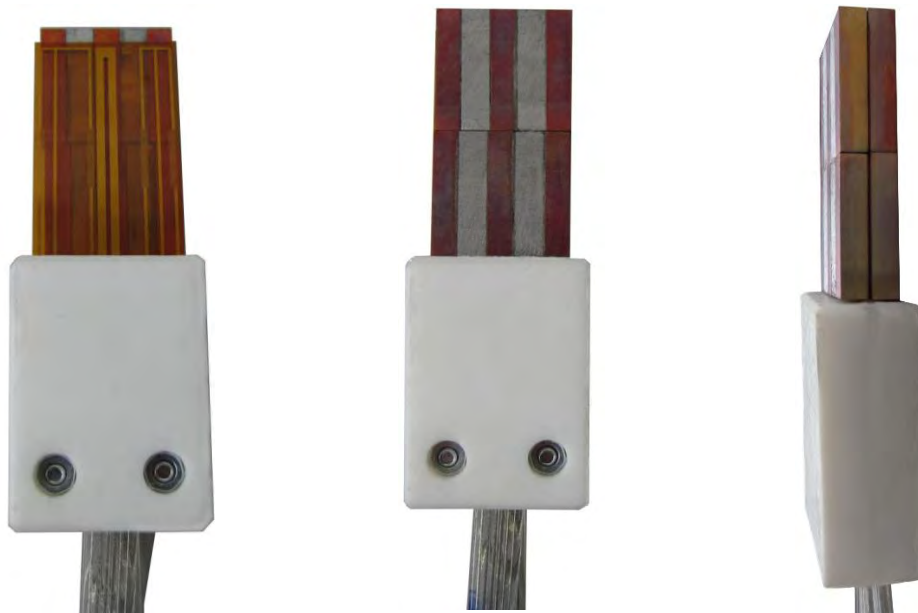


Abbildung 36: Probenanordnung für die Messung der spezifischen Wärmeleitfähigkeit mittels Thermal-Hot-Bridge-Verfahren. Links: Untere Proben dienen als Auflage für den flächigen Sensor. Mitte, rechts: Vollständige Probenanordnung (Sensor bedeckt von Probekörpern).

In dieser Ebene werden dann an mehreren Stellen die Temperaturen gemessen, um so die horizontale spezifische thermische Leitfähigkeit zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 aufgetragen.



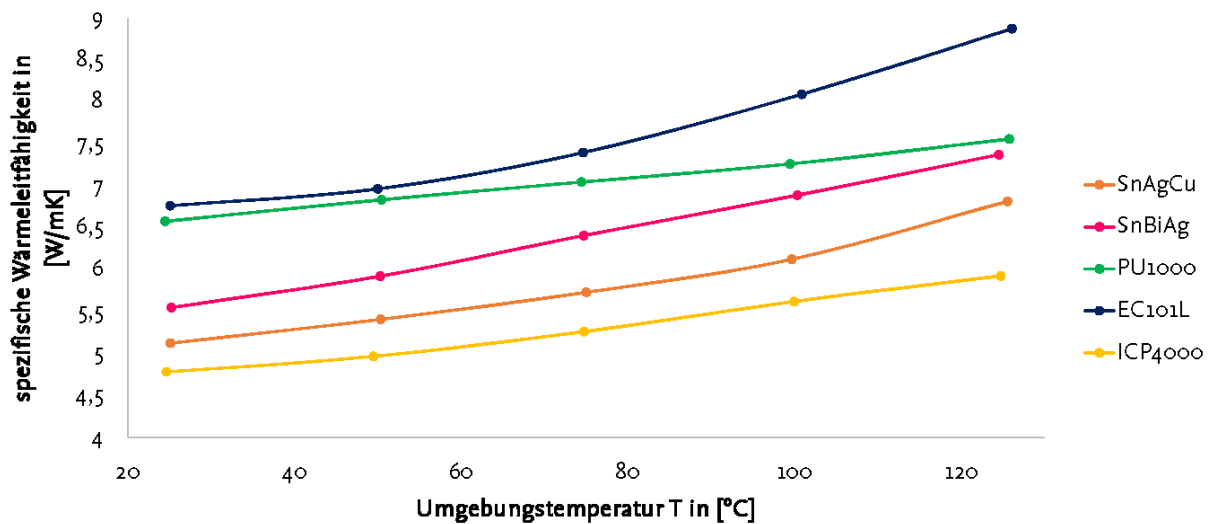


Abbildung 37: Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen bei variierender Umgebungstemperatur.

Eine nachträgliche Computer-tomographische Untersuchung der Wärmeleitfähigkeitsproben in einer  $\mu$ CT-Anlage zur Materialanalyse erlaubte die Berücksichtigung der Klebschichtstruktur als zusätzliche Information zur Einordnung der Messergebnisse. Die relative Staffelung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten ergibt sich laut Herstellerangaben in der folgenden Form:

Tabelle 8: Eigenschaften der Fügenschichten an ausgeführten Proben zur Wärmeleitfähigkeitsmessung

Fügematerial	Fügeverfahren	Nominelle spez. Elektrische Leitfähigkeit	Mittl. Fügenschichtdicken in Wärmeleitf. Proben
SnAgCu, (Sn96,5Ag3Cu0,5)	Pastenlot	$< 1,3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	150 $\mu\text{m}$
SnBiAg, (Sn42Bi57Ag1)	Pastenlot	$< 1,7 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$	120 $\mu\text{m}$
EC101 L	el. leitf. Klebstoff	$1 - 4 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^*$	50 $\mu\text{m}$
PU1000	el. leitf. Klebstoff	$1 - 4 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}^*$	200 $\mu\text{m}$
ICP4000	el. leitf. Klebstoff	$6 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}^*$	200 $\mu\text{m}$
CE3103 WLW	el. leitf. Klebstoff	$8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^*$ (*Herstellerangab.)	(nicht als Wärmeleitfähigkeitsprobe ausgeführt)

Mit der Analogie der elektrischen- zur thermischen Leitfähigkeit der meisten Werkstoffe durch Elektronenleitung als wesentlicher Transporteffekt ist eine ähnliche Staffelung der Wärmeleitfähigkeiten wie bei den elektrischen Leitfähigkeiten zu erwarten. Speziell bei den Loten sollte die

Wärmeleitfähigkeit des Weichlotes SnAgCu, (Sn96,5Ag3Cu0,5) daher höher liegen, als die des Lotes SnBiAg, (Sn42Bi57Ag1).

In den folgenden fünf Abbildungen (Abbildung 38 bis Abbildung 42) sind die jeweiligen vier Fügespalte als vertikale Schnitte gestaffelt dargestellt, wie sie innerhalb der Probengeometrie angeordnet waren. Speziell morphologische Veränderungen im Halbleitermaterial bilden sich auch in der Struktur der Fügenschichten ab (z. Bsp. EC 101L). Fertigungsbedingt konnten die Proben nicht in exakt gleicher Fügenschichtdicke hergestellt werden. Wie bei den Kleinteilproben in Kap. 3 sind speziell beim bleifreien Weichlot SnAgCu, (Sn96,5Ag3Cu0,5) große Flussmittellunker zu erkennen, die durch das verdampfende Flussmittel und aufgrund des fehlenden Vakuums beim Löten entstehen. Es ist hier deutlich zu erkennen, dass die effektive Querschnittsfläche von 22 mm x 4 mm durch die ausgeprägte Lunkerbildung stark reduziert ist und der thermische Widerstand auch höher ausfällt, als nominell nach der Analogie zu erwarten ist.

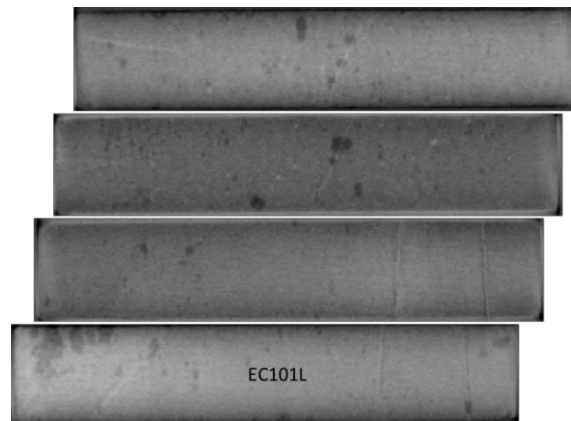


Abbildung 38: Untersuchung aller Fügeflächen einer Probe für die Wärmeleitfähigkeitsmessung in der  $\mu$ CT, hier Klebstoff Polytec EC 101 L.

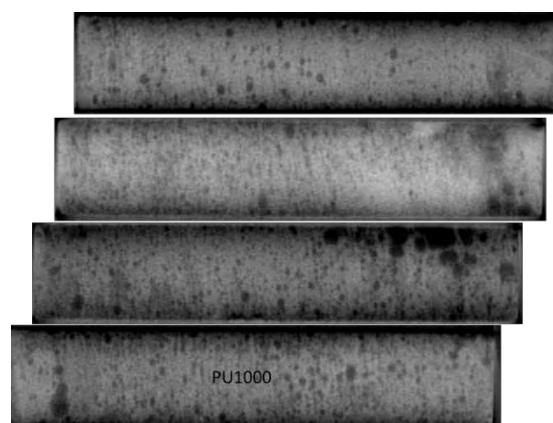


Abbildung 39: Untersuchung aller Fügeflächen einer Probe für die Wärmeleitfähigkeitsmessung in der  $\mu$ CT, hier Klebstoff Polytec PU 1000.

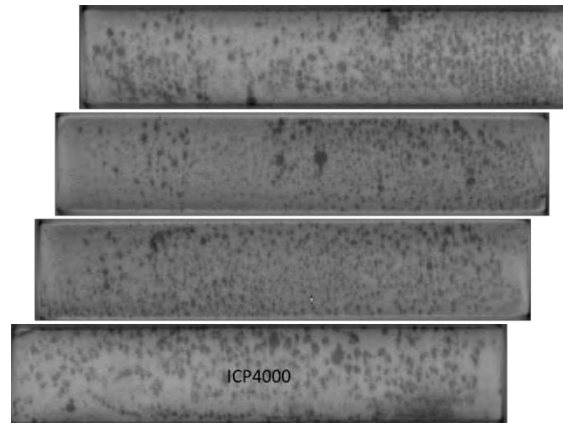


Abbildung 40: Untersuchung aller Fügeflächen einer Probe für die Wärmeleitfähigkeitsmessung in der  $\mu$ CT, hier Klebstoff Henkel Ablestic IPC 4000.

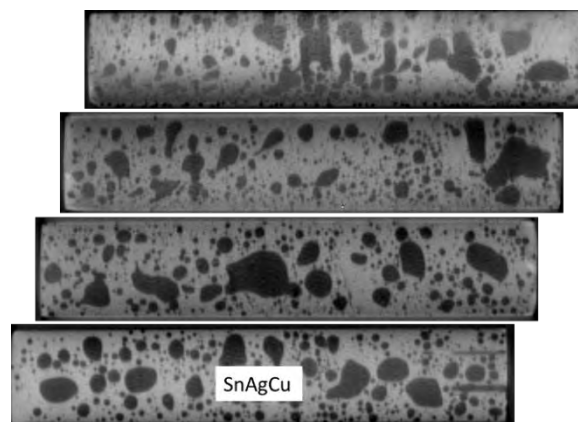


Abbildung 41: Untersuchung aller Fügeflächen einer Probe für die Wärmeleitfähigkeitsmessung in der  $\mu$ CT, hier Pastenlot SnAgCu.

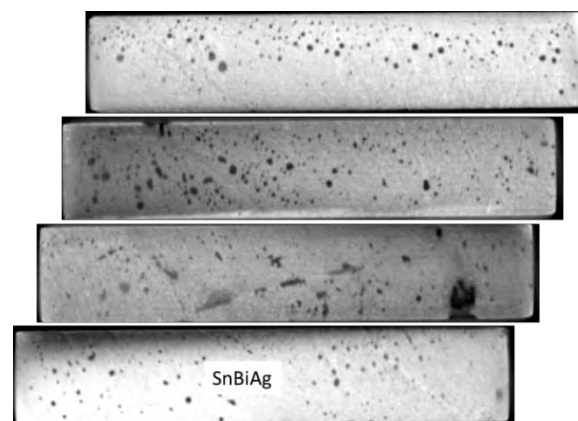


Abbildung 42: Untersuchung aller Fügeflächen einer Probe für die Wärmeleitfähigkeitsmessung in der  $\mu$ CT, hier Pastenlot SnBiAg.

Zusammenfassend lassen sich die Messungen an den Kleinteilproben und den Proben zur Wärmeleitfähigkeit folgende Erkenntnisse extrahieren:

Weichlöten ist vor dem Hintergrund der relativ jungen Entwicklung der bleifreien Legierungen in der Gesamtkomposition aus Lot und Flussmitteln noch mit erheblichen Qualitätsproblemen in der lunkerfreien Ausbildung der Fügeschichten behaftet. Hier können wohl derzeit nur Lötanlagen unter Vakuum (statt Atmosphärendruck) vollständig homogene Fügeschichten realisieren, was den Fertigungsaufwand jedoch erhöhen würde. Lote bringen die nominell höheren Leitfähigkeiten gegenüber den technisch sinnvoll herstellbaren Klebstoffen mit, können, dieser Vorteil geht jedoch in der konventionellen Verarbeitung zum Teil verloren.

Im Bereich der Klebstoffe sind die Applikationsbilder der ausgehärteten Schichten sehr viel gleichmäßiger, die Harzkomponenten der elektrisch leitfähigen Klebstoffe schaffen es bei entsprechender Oberflächenvorbehandlung durch Gleitschleifen, Ätzen und Spülen mit Lösungsmitteln auch die Kupferoberflächen gut zu benetzen und dem Löten durchaus vergleichbare Übergangswiderstände zu erzielen. Im Einzelfall zeichnen sich die Klebstoffe auf Epoxidharzbasis durch die gleichmäßigsten Ergebnisse über alle untersuchten Proben aus. Harzsysteme auf Polyurethan-Basis oder Silikon vernetzen materialbedingt weniger strukturell fest und stellen mechanisch leichter deformierbare Matrixsysteme dar. Der elektrisch leitfähige Verbund aus den stochastisch verteilt angeordneten Silberpartikeln kann daher abhängig vom Deformationszustand stärker variieren, als in einer steiferen Matrix aus vernetztem Epoxidharz.

Vor diesem Hintergrund ist die Materialgruppe der warmvernetzenden Epoxidharze (z. Bsp. Polytec EC101L oder Henkel CE3103WLV) am vielversprechendsten für den Einsatz in thermoelektrischen Modulen.

## 5 Auslegung eines Moduls mit n-Schenkelpaaren mit Hilfe eines geeigneten Simulationsmodells

Neben der Identifikation und Charakterisierung eines neuen Fertigungsverfahrens für thermoelektrische Module stellt die erweiterte Simulation der einzelnen Komponenten, wie auch des Gesamtsystems einen weiteren wesentlichen Aspekt im Rahmen des vorliegenden Projektes dar. Bisherige Simulationen beruhen auf Literaturdaten zu einzelnen thermoelektrischen Materialien und sind daher hinsichtlich der jeweiligen Gültigkeitsbereiche auf den Messumfang der Proben begrenzt. Dies stellt eine erhebliche Einschränkung in den Variationsmöglichkeiten dar, da nur eine sehr begrenzte Anzahl an Materialkombinationen mit realitätsnahen Werten möglich ist.

Ein wesentliches Ziel dieses Projektes war die Erweiterung der Simulationsmöglichkeiten auf breitere Temperaturbereiche und damit eine Erhöhung der Variations- und Optimierungsmöglichkeiten innerhalb der Simulationsumgebung, was eine bessere Auswahl potenziell interessanter Werkstoffkombinationen für den physikalischen Aufbau und die entsprechende Charakterisierung der thermoelektrischen Module zur Folge hat.

Erreicht wurde dies zum einen durch die Erweiterung der in Modelica bestehenden Modellbibliothek (siehe nächstes Kapitel). Diese ermöglicht insbesondere eine ganzheitliche Simulation des thermoelektrischen Komplettsystems einschließlich möglicher Verbraucher und Randbedingungen und erlaubt somit die Auslegung und Berechnung seriennaher Anlagen, bzw. derer Komponenten mit hoher Genauigkeit. Zum anderen wurde in einer multiphysikalischen FEM-Umgebung unter Zuhilfenahme kommerziell verfügbarer Programmpakete ein neues Programmpaket erzeugt, welches Simulationen eines kompletten Moduls mit allen zu berücksichtigenden Schichten und relevanten Transportvorgängen ermöglicht. In diesem Programmpaket können durch Implementierung aus der Literatur bekannter Koeffizienten thermoelektrische Materialien alleinstehend oder in einem Modul genauer untersucht werden. Beispielsweise können (Wärme-)Stromdichten an kritischen Bereichen bei Geometrieänderungen oder Umgebungsänderungen untersucht werden, um so eine für den jeweiligen Anwendungsfall optimale Geometrie- und Materialkonfiguration zu ermitteln.

### 5.1 Aufstellung des Simulationsmodells

Um ein geeignetes thermoelektrisches Modul auszulegen, mussten zunächst die Einflussgrößen herausgestellt werden. Auf der einen Seite bestehen die äußeren Einflussgrößen aus den vom System benötigten Wärmeströmen und der dafür nötigen elektrischen Leistung. Auf der anderen Seite sind diese äußeren Einflussgrößen abhängig von der jeweiligen Modulgeometrie. In der Literatur können hierzu grundlegende Zusammenhänge gefunden werden, bspw. [Hodo7]. Diese sind jedoch nur qualitativ aufgetragen und zeigen damit lediglich die Zusammenhänge. Es können hiermit aber keine konkreten Geometrien ausgewählt werden, da hierfür die Eingabewerte nicht mit Zahlenwerten

bekannt sind. Ursprünglich waren nur Simulationen mithilfe der objektorientierten Simulationssprache Modelica geplant. Ausgehend von einem bestehenden Finite Volumen Modell, wurde auch das Modell des thermoelektrischen Moduls erweitert (siehe Kapitel 6). In diesem sollten die Fläche und die Höhe der Halbleiter variiert werden und die Auswirkung auf die Modulperformance mithilfe der Größen Kälteleistung, benötigte el. Leistung und COP (Coefficient Of Performance) betrachtet werden. Aufgrund der in den Zwischenberichten genannten Verzögerungen bei der Gegenüberstellung und Beschaffung des Messgeräts der Materialparameter (spez. el. Widerstand und Seebeck-Koeffizient) wurde die Zeit für die Aufstellung eines deutlich detaillierteren Simulationsmodells genutzt.

Um ähnliche Geometriezusammenhänge wie in [Hodo7] mit Zahlenwerten aufzustellen, wurde ein Finite Elemente Multiphysik-Modell mit dem Programm COMSOL Multiphysics® aufgestellt. Das Modell bildet ein thermoelektrisches Halbleiterpaar inklusive elektrischem Leiter aus Kupfer und Keramikisolator ab. Es war nicht nötig, das ganze Modul in einem Modell abzubilden, da sich die Ergebnisse aufgrund der Symmetrien skalieren lassen. Die einzelnen Bestandteile sind in Abbildung 43 exemplarisch mit gängigen Abmessungen dargestellt.

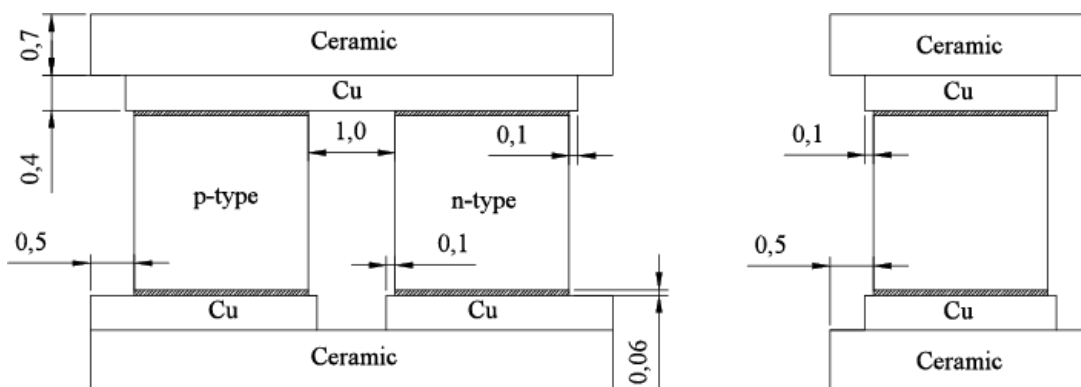


Abbildung 43: Übersicht der Geometrie eines Halbleiterpaares inklusive aller Schichten mit allen festgelegten Maßen.

Als Materialwerte wurden für die weitere Untersuchung Literaturwerte herangezogen. Für das positiv und negativ dotierte Bismuttellurid wurden von der Firma SCTB-Nord veröffentlichte temperaturabhängige Werte verwendet[SCT12]. Als elektrischer Leiter wurde Kupfer mit in der Literatur gängigen Werten herangezogen und für den Isolator wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gewählt, welches aufgrund seines Kosten/Leistungsverhältnisses in der TE-Industrie als Standardmaterial genutzt wird. Zusätzlich wurde als Lotmaterial  $\text{Sn}_{95,3}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0,7}$  ausgesucht, da hierfür temperaturabhängige Werte vorhanden sind und dieses Lot in der Industrie stark verbreitet ist[Mhio7].

In den folgenden Untersuchungen wurden zwei unterschiedliche Randbedingungen festgesetzt. Um die Kälteleistung und den COP für variierende Geometrien zu untersuchen, wurden die Temperaturen auf Ober- und Unterseite festgelegt und das angelegte Potenzial variiert, siehe Abbildung 44, links.

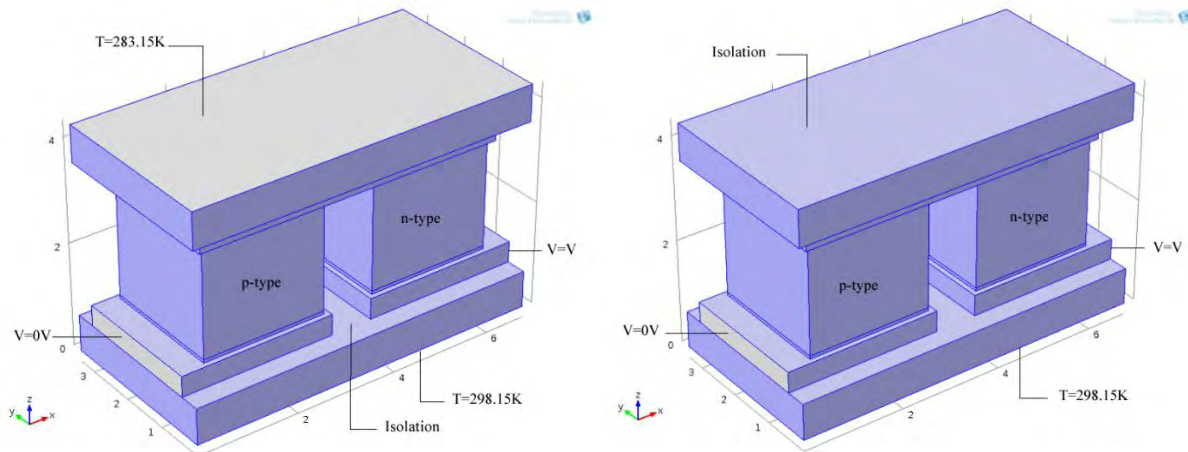


Abbildung 44: Festgelegte Simulationsrandbedingungen. Links: Festlegung der Temperaturen an Ober- und Unterseite. Rechts: Festlegung der Temperatur an der Unterseite, Isolation der Oberseite

Da der durch das System gegebene Temperaturgradient je nach Umgebungsbedingungen variiert, wurde exemplarisch ein Temperaturgradient von 15K gewählt. Für größere Temperaturgradienten würde sich die Höhe des maximalen Wärmestroms ändern, aber nicht ihr grundsätzlicher Verlauf (siehe Abbildung 45). Um die Temperaturen in den einzelnen Schichten zu untersuchen, wurde die Oberseite isoliert und somit der maximale Temperaturhub eingestellt (Abbildung 44, rechts).

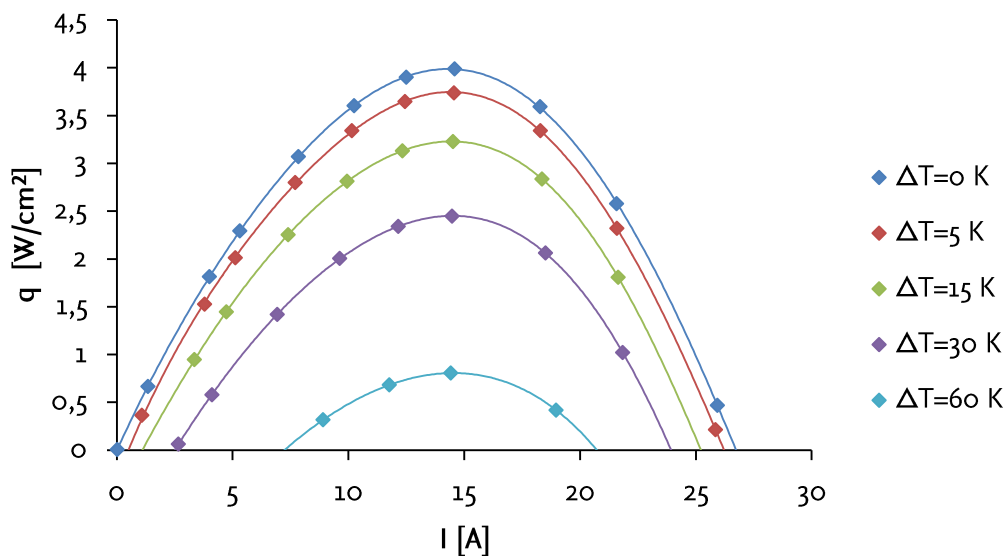


Abbildung 45: Verlauf der spezifischen Kälteleistung bei Variation der angelegten Temperaturdifferenz.

## 5.2 Betrachtete Einflussfaktoren – Parametervariationen

Um Geometrie- und Materialabhängigkeiten der Bestandteile eines thermoelektrischen Moduls zu untersuchen, wurden verschiedene Sensitivitätsanalysen durchgeführt. Zunächst wurde die Temperaturabhängigkeit der Halbleiter und des Lotmaterials untersucht. Wie in Abbildung 46



ersichtlich, hat die Temperaturabhängigkeit bei den Halbleitern einen großen Einfluss, jedoch bei der Lotschicht einen verschwindend geringen, siehe Tabelle 9.

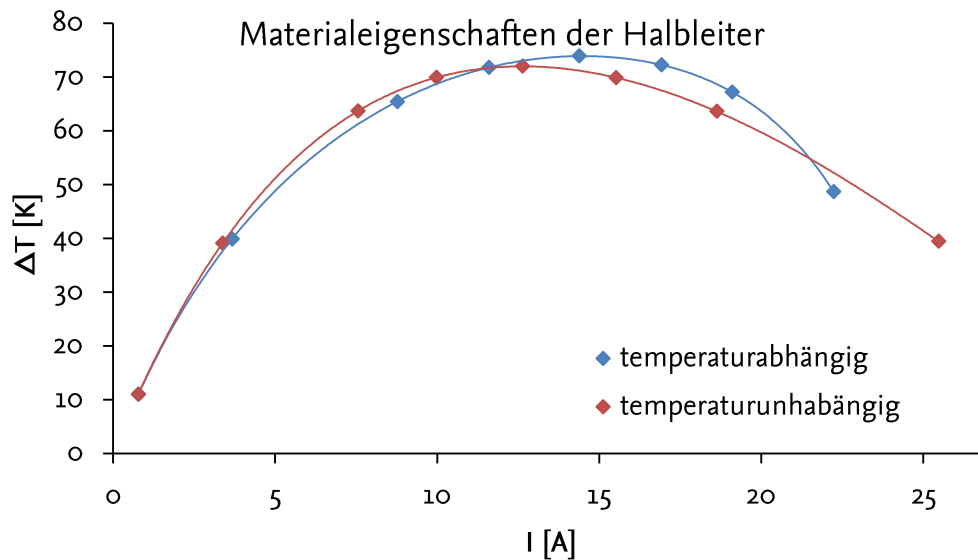


Abbildung 46: Temperaturhub in Halbleiterschekeln über Stromstärke mit temperaturabhängigen und -unabhängigen Werten.

Tabelle 9: Temperaturhub in Halbleiterschekeln inklusive Lotschicht über Stromstärke mit temperaturabhängigen und -unabhängigen Lotwerten.

I [A]	$\Delta T_{\text{Lot,abh}}[\text{K}]$	$\Delta T_{\text{Lot,unabh}}[\text{K}]$
0,56657996	11,1254799	11,1257721
2,56927084	41,6292793	41,629801
8,10855973	84,5921431	84,6323949
10,2780957	92,0736991	92,1274266
12,459351	95,8948487	95,9222007
14,5563444	96,110311	96,1057614
18,2876791	86,3666583	86,3675397
21,9826039	63,3583241	63,3463335

In den folgenden Simulationen wurden folglich nur die Halbleiter mit temperaturabhängigen Werten simuliert und konstante Werte für die simulierten Lotmaterialien verwendet.

In weiteren Analysen wurden die Höhe und die Querschnittsfläche der Halbleiterschekel und die Dicke der Kupferbrücken variiert. Bei Verringerung der Höhe der Halbleiterschekel bei gleichbleibender Querschnittsfläche nimmt die mögliche Kühlleistung zu, wobei das jeweilige Maximum bei immer höheren Stromstärken erst erreichbar ist, siehe Abbildung 47. Gleichzeitig nimmt jedoch der COP mit sinkender Höhe ab, siehe Abbildung 48.

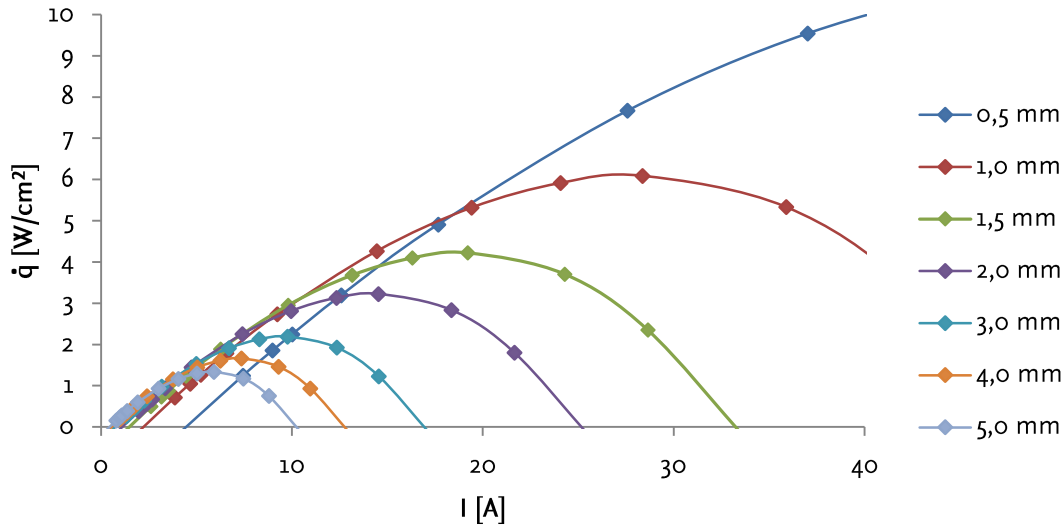


Abbildung 47: Flächenspezifische Kühlleistung des Halbleiterpaares über der Stromstärke. Eine Verringerung der Halbleiterhöhe erhöht die maximale Kühlleistung.

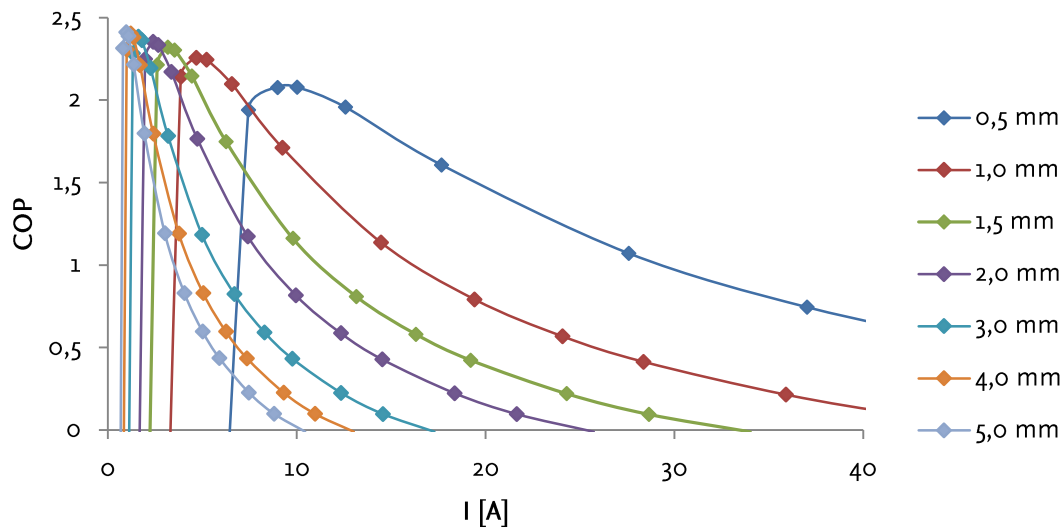


Abbildung 48: Flächenspezifische Kühlleistung des Halbleiterpaares über der Stromstärke. Eine Verringerung der Halbleiterhöhe erhöht die maximale Kühlleistung.

Dieser Effekt tritt umgekehrt auch bei gleichbleibender Höhe und variierender Querschnittsfläche auf. Somit ist mit flachen Halbleiterschekeln im Verhältnis zu ihrer Höhe eine höhere Kühlleistung erreichbar. Gleichzeitig ist der maximale Temperaturhub bei allen Konfigurationen nahezu gleich, wird jedoch mit flachen Halbleiterschekeln bei hohen Stromstärken und mit hohen Halbleiterschekeln bei geringen Stromstärken erreicht, siehe Abbildung 49. Zu bemerken ist hierbei, dass bei Strukturen mit hohen Halbleiterschekeln im Verhältnis zur Querschnittsfläche alle Kurven einen steileren Verlauf als bei flachen Strukturen haben.

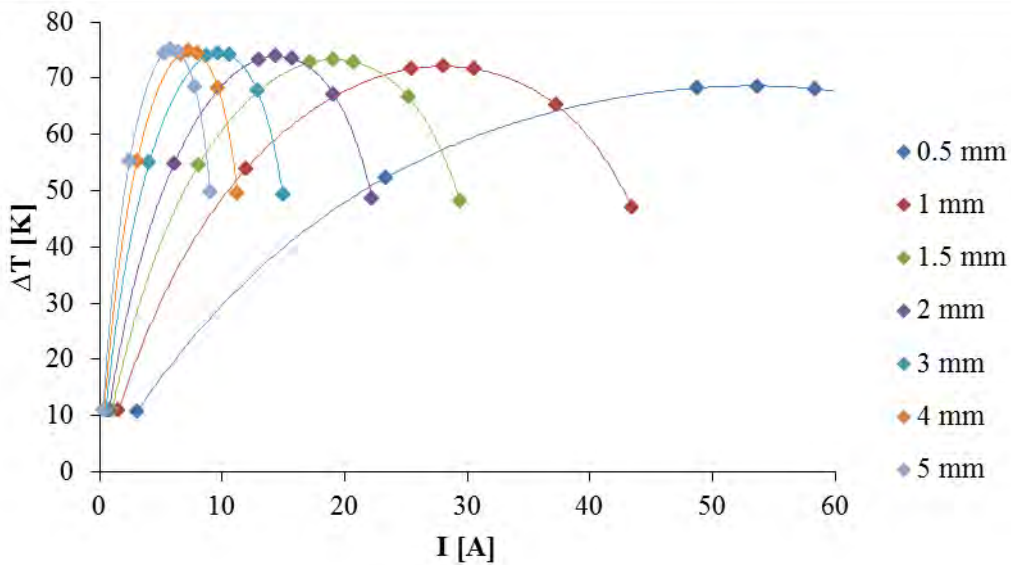


Abbildung 49: Temperaturhub an den Außenseiten der Isolatorschichten über Stromstärke mit temperaturabhängigen und -unabhängigen Werten.

Bei einer weiteren Parametervariation wurde die Dicke der Kupferplatten variiert, in Abbildung 50 dargestellt. Diese Größe zeigt zwar auf den ersten Blick eine geringe Auswirkung auf die Einflussgrößen, ist jedoch von ihrem Effekt nicht zu vernachlässigen. Werden zu dünne Kupferplatten in Modulen eingesetzt, reduziert sich sowohl die Kälteleistung als auch der maximal erreichbare Temperaturhub durch die Joulesche Erwärmung merklich. Ab einer Materialdicke von ungefähr 0,4 mm ist kaum noch eine Verbesserung zu erreichen. Hier ist anzunehmen, dass durch eine weitere Erhöhung der Kupferdicke unnötig viel Material, und damit unnötig viel Gewicht, verbaut werden würde.

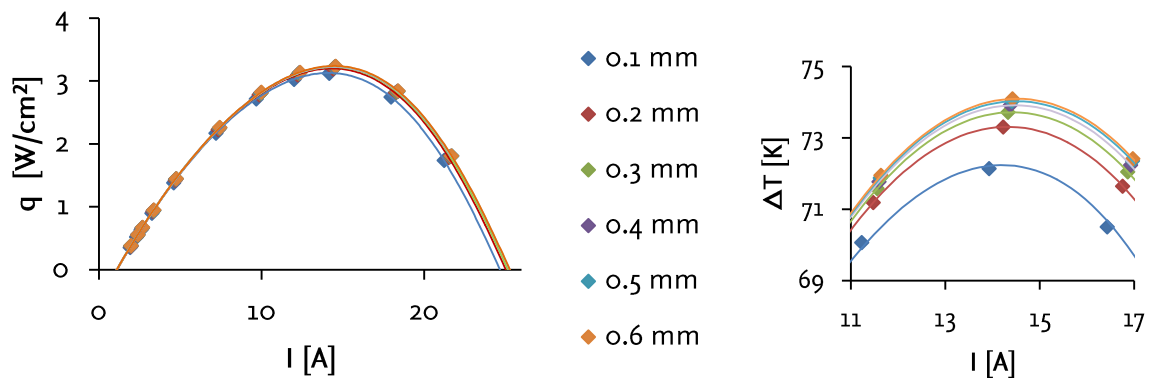


Abbildung 50: Einfluss der Dicke der Kupferplatten. Links: Kälteleistung für unterschiedliche Dicken über der Stromstärke. Rechts: Temperaturgradient für unterschiedliche Dicken über Stromstärke in der Nähe des Maximums.

Eine weitere Studie untersuchte den Einfluss der einzelnen Schichten im Hinblick auf die Temperaturverteilung. Ziel hierbei war es den Einfluss der Fügenschicht über die Steigung des Temperaturgradienten herauszustellen. Abbildung 51 zeigt die Temperaturen in den Schichten Keramik, Kupfer und Lotschicht auf der Warmseite bei Einstellen des maximalen Temperaturhubes mit einer Spannung von 0,12 V für verschiedene Halbleiterhöhen. Bei dieser Untersuchung wurde das in der Industrie weit verbreitete Lotmittel  $\text{Sn}_{95,3}\text{Ag}_4\text{Cu}_{0,7}$  verwendet. Besonders bei flachen Modulen, die wie weiter oben beschrieben höhere Kälteleistungen erzeugen können, ist der Temperaturgradient deutlich größer als im metallischen Leiter Kupfer. Der Einfluss des Lotmaterials wird in Abbildung 10 deutlich, in denen für eine feste Geometrie und die maximale Kälteleistung die Legierung des Lotmaterials geändert wurde. Auf der Warmseite (Abbildung 10) beträgt der maximale Temperaturunterschied ca. 0,4 K und auf der Kaltseite ca. 0,15 K. Für steigende Temperaturhübe und besonders für höhere angelegte Spannungen werden die Unterschiede weiter zunehmen.

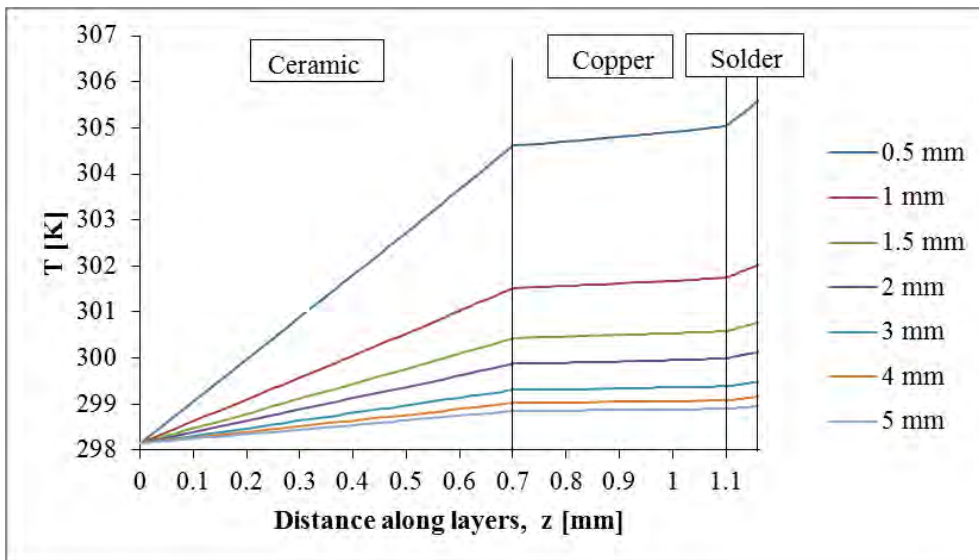


Abbildung 51: Temperaturanstieg zwischen Isolator und Warmseite des Halbleiterpaares bei maximalem Temperaturhub.

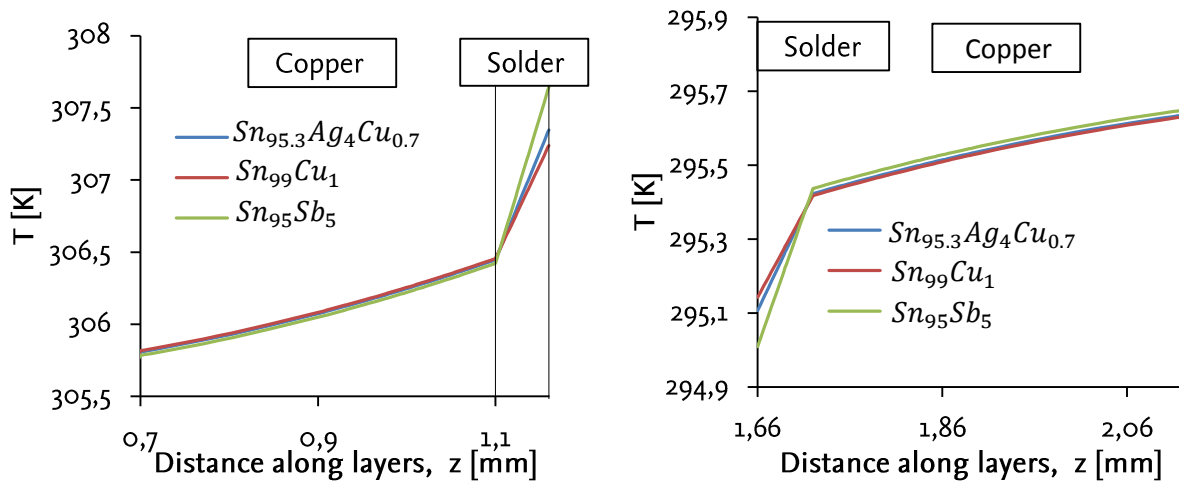


Abbildung 52: Temperaturanstieg zwischen Isolator und Warmseite des Halbleiterpaares bei maximalem Temperaturhub.

Schließlich wurde in einem ersten Ansatz der Einfluss der natürlichen Konvektion betrachtet. Da die vorliegende Struktur mit keiner gängigen, einfachen Korrelation nicht berechnet werden kann, wurden Parametervariation der Größe  $\alpha$  in der allgemeinen Formel

$$\dot{Q}_{konv} = \alpha A(T - T_{\infty}) \quad (1)$$

durchgeführt. Für die Geometrie (2,4x2,4,2,0) mm<sup>3</sup> wurde der maximalen Temperaturhub (siehe Abbildung 44, rechts) eingestellt und testweise verschiedene Werte für  $\alpha$  eingesetzt (0; 3; 6 W/m<sup>2</sup>K). Der Einfluss durch Einbindung einer einfachen Konvektionsgleichung ist in Abbildung 53 dargestellt. Für ein  $\alpha$  von 6 W/m<sup>2</sup>K wird der maximale Temperaturhub um 1 K herabgesetzt.

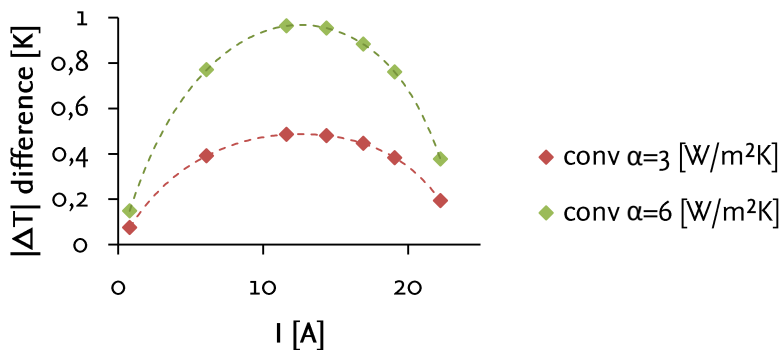


Abbildung 53: Absenkung des Temperaturhubs bei Einbeziehung eines konvektiven Wärmeübergangs über der Stromstärke.

### 5.3 Festlegung der Modulgeometrie

Durch die nützlichen Ergebnisse aus FEM-Simulationen mit dem Programm COMSOL konnten weitere detaillierte Erkenntnisse über Geometrie- und Materialabhängigkeiten gewonnen werden. Die

Veränderung der Geometrie der Halbleiterschekel zeigte dabei den größten Einfluss. In Tabelle 10 sind deshalb diese Auswirkungen zusammengefasst.

Tabelle 10: Einfluss der Erhöhung der Halbleiterhöhe  $H_p$  bei konstanter Querschnittsfläche  $A_p$  und der Querschnittsfläche bei konstanter Höhe.

$\uparrow H_p$ ( $A_p = \text{konst.}$ )	→	$\uparrow \Delta T_{\max}, \uparrow \text{COP}_{\max}$ $\downarrow \dot{Q}_{C,\max}, \downarrow I_{\max}$
$\uparrow A_p$ ( $H_p = \text{konst.}$ )	→	$\downarrow \Delta T_{\max}, \downarrow \text{COP}_{\max}$ $\uparrow \dot{Q}_{C,\max}, \uparrow I_{\max}$

Weiterhin verlaufen bei hohen Halbleiterschekeln alle untersuchten Kurven steiler. Somit wird umso mehr die Flexibilität in Bezug auf schwankende Umgebungsbedingungen eingeschränkt, je höher die Halbleiterschekel werden. Gleichzeitig ist der mögliche Betriebsbereich (ca. 40-80% von  $I_{\max}$ ) bei sehr flachen Halbleiterschekeln sehr weit und tendenziell weiter entfernt vom COP-Maximum höhere Halbleiterschekel. Es gilt also für die relativ variablen Umgebungsbedingungen (ca. -10°C bis 50°C) und den sich damit ändernden Kälte- bzw. Wärmeleistungsbedarf eine Halbleiterkonfiguration zu finden, dessen elektrische Leistung sich gut regeln lässt und bei nicht zu hohen Spannungen bzw. Stromstärken ihr Optimum hat.

Da geplant war, mit der gleichen Halbleiterschekelgeometrie Materialmessungen durchzuführen und manuell TE-Module zu fertigen, ist die Entscheidung auf eine Geometrie mit einer Querschnittsfläche von (2,4x2,4) mm<sup>2</sup> mit einer Höhe von 2,0 mm gefallen. Aus den obigen Ergebnissen ist weiterhin zu entnehmen, dass eine von der Industrie abweichende Dicke der Kupferplatten (0,4 mm) kaum bessere Ergebnisse lieferte. Diese Verbesserung wäre dann durch eine Gewichtszunahme erkauft, die im PKW-Bereich so gering wie möglich gehalten werden soll.

## 6 Erweiterung des bestehenden Simulationsmodells zur Systemsimulation

Für die Auswertung der Messdaten und die Simulation von Kältekreisläufen steht am IfT die objektorientierte Simulations-Plattform Modelica für die stationäre Berechnung von Kälte- und Wärmepumpenkreisläufen zur Verfügung. [Teg99] In dieser Simulationsplattform können Modelle für einzelne Anlagenkomponenten zusammengefasst werden, um Simulationen des Gesamtsystems in Hinblick auf die Optimierung einzelner Anlagenkomponenten durchführen zu können. Weiterhin kann diese flexibel auf die Bedürfnisse des beantragen Projekts angepasst werden.

Um die Effizienz thermoelektrischer Wärmepumpen auf dem Gebiet der Heizungs- und Klimatisierungsanwendung berechnen zu können, wurde ein Simulationsmodell eines thermoelektrischen Moduls auf Basis der Simulationssoftware Modelica/Dymola erstellt, in die Modellbibliothek integriert, validiert und untersucht. [JRTo8, JSBo9]

Da dieses Modell in der Ursprungsversion jedoch nur die an den Kontaktflächen zwischen thermoelektrischem Modul und Wärmeübertrager auftretenden Wärmeströme und Temperaturen berücksichtigte, wurde der Detaillierungsgrad deutlich gesteigert. Dieses ganzheitliche Modell des thermoelektrischen Elements ist anhand von Messungen an den bereits erwähnten Prüfständen verifiziert und validiert worden und wird fortlaufend detailliert. Das unter Dymola/Modelica entwickelte und validierte ganzheitliche Modell eines thermoelektrischen Moduls wurde während des gesamten Projektzeitraums verbessert, so dass eine enge Verzahnung zwischen Simulation und Experiment gewährleistet war.

### 6.1 Modifizierung der Bestandteile des Modells für thermoelektrische Module

Der elementare Bestandteil des TE-Wärmeübertragers ist, wie der Name schon sagt, die TE-Zelle. Um auf das aktuelle TE-Modell einzugehen und die wichtigsten Modifizierungen zu erklären, wird zunächst ein Überblick über das am Projektbeginn vorhandene Modell gegeben. Das Ausgangsmodell besitzt keine Untermodelle (bis auf austauschbare Modelle für die Halbleitermaterialien) und die Energiebilanzen werden für die unterschiedlichen Schichten des Thermoelements berechnet. Aufgeteilt ist das Modell in die Schichten Halbleiter inklusive Lot, Kupferbrücken und Isolator, wobei jeweils die angrenzenden Schichten miteinander interagieren. Die Lotschichten werden nur dahingehend berücksichtigt, dass die relevanten Materialparameter Seebeck-Koeffizient, spez. el. Widerstand und spez. el. Leitfähigkeit über Gleichungen aus der Literatur korrigiert werden.[SGoo] Zur Berechnung der auftretenden Wärmeströme wird eine mittlere Temperatur in der Mitte der jeweiligen Schicht iterativ mithilfe der angrenzenden Temperaturen bestimmt.

Ein Vorteil dieser Zelle besteht darin, dass alle Größen innerhalb eines Modells berechnet werden, welches eine Iteration zwischen verschiedenen Modellen erspart und somit numerisch günstig ist.



Nachteilig sind jedoch sich überlagernde Gleichungen innerhalb der Zelle. Auch die Aufteilung der Kupfer bzw. Isolationsschicht in zwei Hälften mit einer mittleren Temperatur ist nicht erforderlich. Durch die vielen Gleichungen und die Mischung aus relevanten Berechnungsformeln und Formeln für das Anzeigen verschiedener Größen geht außerdem die Übersicht verloren. So werden Gleichungen für die Halbleiter ohne Lot aufgestellt, ohne diese jedoch für die weitere Berechnung zu verwenden. Nur die mittlere Temperatur des Halbleiters ohne Lot wird zur Bestimmung der Halbleitermaterialparameter verwendet, wodurch der Einfluss der Fügenschicht verringert wird. Des Weiteren besitzt das Modell keine extern einstellbaren Geometrieparameter oder austauschbare Material-Modelle für Halbleiter, Kupfer und Isolationsschicht. Lediglich die Halbleiter Geometrie und das Halbleiter Material lassen sich intern im Modell einstellen. Bei Umkehrung der anliegenden Spannung und einem somit resultierenden umgekehrten Stromfluss konnte jedoch schon zwischen Heiz- und Kühlmodus gewechselt werden.

In einem ersten Schritt wurde zunächst das bestehende Modell eines TE-Moduls in einzelne Schichtmodelle unterteilt vor dem Hintergrund das Modell so übersichtlich wie möglich darzustellen. Die in der jeweiligen Schicht auftretenden Effekte werden somit getrennt betrachtet und Wechselwirkungen mussten bewusst implementiert werden. Das aufgestellte TE-Modell bestand aus drei verschiedenen Modellen: Einer Thermoelektrik Zelle, welche den Halbleiter und das Lot beinhaltet und deren physikalische Effekte abbildet, zwei Kupfer Zellen, welche die Kupferbrücken auf beiden Seiten darstellen und zwei Isolatorzellen, welche als Isolationsschichten dienen. Anstatt einer kalten und einer warmen Seite wurden die Seiten in 1 (oben) und 2 (unten) benannt. Dieses ist sinnvoller, da sich mit einer Stromumkehr die warme und kalte Seite vertauschen lassen. Die Materialparameter sind dabei aber im Gegensatz zum Ausgangsmodell abhängig vom von der mittleren Temperatur zwischen beiden Lotstellen.

Dieses TE-Modell ist durch die Aufteilung in getrennte Modelle sehr übersichtlich. Jedes Modell für Halbleiter, Kupfer und Isolation ist eigenständig, hat seinen eigenen Bilanzraum und greift nicht auf Parameter der anderen Modelle zurück. Im Gegensatz zum Ausgangsmodell sind nun alle Materialien austauschbar. Numerisch ist diese Variante jedoch ungünstig, da die Simulationssoftware zwischen den Temperaturen der Einzelzellen iterieren muss und somit mehr nichtlineare Gleichungen zu lösen sind. Neu an diesem Modell war, dass es sich sowohl als Peltierelement als auch als Generator benutzen lässt. Es ist also bei einer angelegten Temperaturdifferenz in der Lage eine Spannung bzw. einen elektrischen Strom zu erzeugen.

Die neu programmierte Zelle sollte numerisch günstiger aufgestellt und besser berechenbar sein. Daher wurde die Variante der verschiedenen Modelle für Halbleiter, Kupfer und Isolator wieder zugunsten eines einzelnen Modells verworfen. Um diese neue Zelle übersichtlich zu gestalten verfügt jede Schicht über einen eigenen Gleichungsbereich mit Energiebilanz und relevanten Formeln.

Der Halbleiter/Lot Bereich besitzt, wie auch schon die Modelle zuvor, eine Gleichung mit korrigiertem Seebeck-Koeffizienten, Wärmeleit-Koeffizienten und elektrischem Widerstand für den einen Wärmestrom. Gut ersichtlich ist auch die Umkehrung des Wärmestroms, welche bei einem umgekehrten Vorzeichen von  $I_{el}$  auftritt. Um die beiden Seiten des Thermoelements zuordnen zu können sind diese mit den Indizes a und b versehen. a ist unten, b ist oben. Diese Konvention wurde von bestehenden Modellen aus der TIL Bibliothek übernommen. Der Bereich für die Kupferbrücken besteht ebenfalls aus einer Energiebilanz. Diese berücksichtigt die ein- und ausfließenden Wärmeströme sowie die hinzukommende Joulesche Wärme durch die Reibungsverluste des Stroms im Kupfer. Außerdem werden über eine Wärmeleitbeziehung die Temperaturen ermittelt.

Das neue Modell besteht zwar nicht aus getrennten Modellen, ist aber aufgrund einer geordneten Programmierstruktur ebenso übersichtlich. Die Bilanzierungen sind im einheitlichen Stil gehalten und auch die Halbleiterschicht ist nun über eine Energiebilanz aufgestellt. Dadurch dass das Modell in sich geschlossen rechnet, sind weniger Iterationen nötig und das Modell rechnet schneller. Die Geometrie ist von außen im Parameter-Menü der Zelle einstellbar und die Materialien für Halbleiter, Lot und elektrische Verbindungsbrücken austauschbar.

Um die neu aufgestellte Zelle zu validieren, wurden einfache Simulationen mit Temperaturrandbedingungen am TE-Modul durchgeführt. Die in einer studentischen Arbeiten validierten Ergebnisse einer Zwischenversion wurden mit dem aktuellen Modell verglichen. Bei vernachlässigbaren Abweichungen (siehe Abbildung 54) wurde außerdem die Rechenzeit des Modells deutlich gesenkt. Somit können komplexere Systemsimulationen durchgeführt werden, da das Modell eines TE-Moduls numerisch insofern verbessert wurde, dass es bei der Systemsimulation nur noch einen geringen Zuwachs der Rechenzeit bedingt, siehe Abbildung 55.

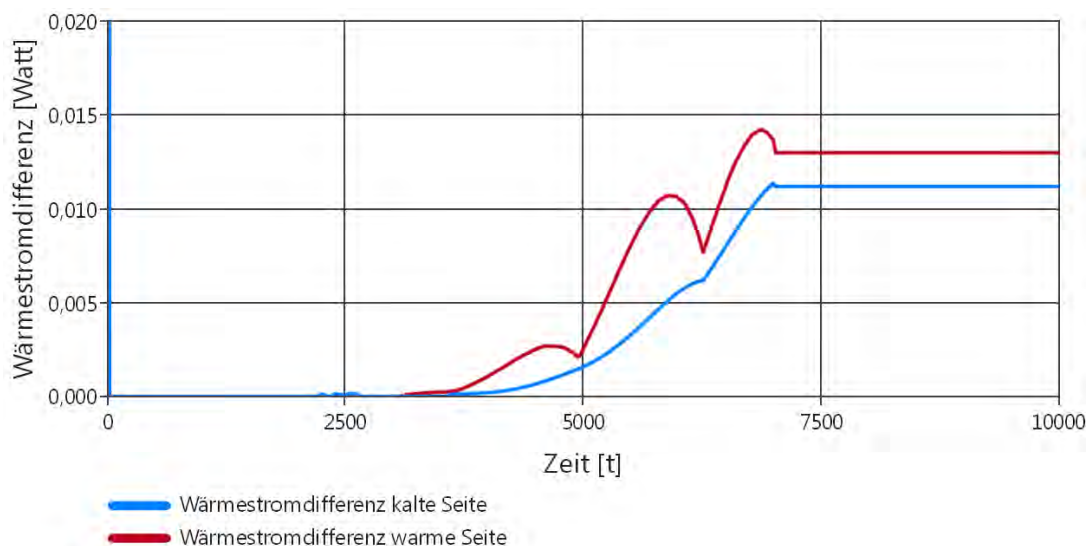


Abbildung 54: Vergleich der Wärmestromdifferenzen zwischen eigenem und Ausgangsmodell in einem Tester mit festen Temperaturen auf beiden Seiten und zunehmender angelegter Spannung.

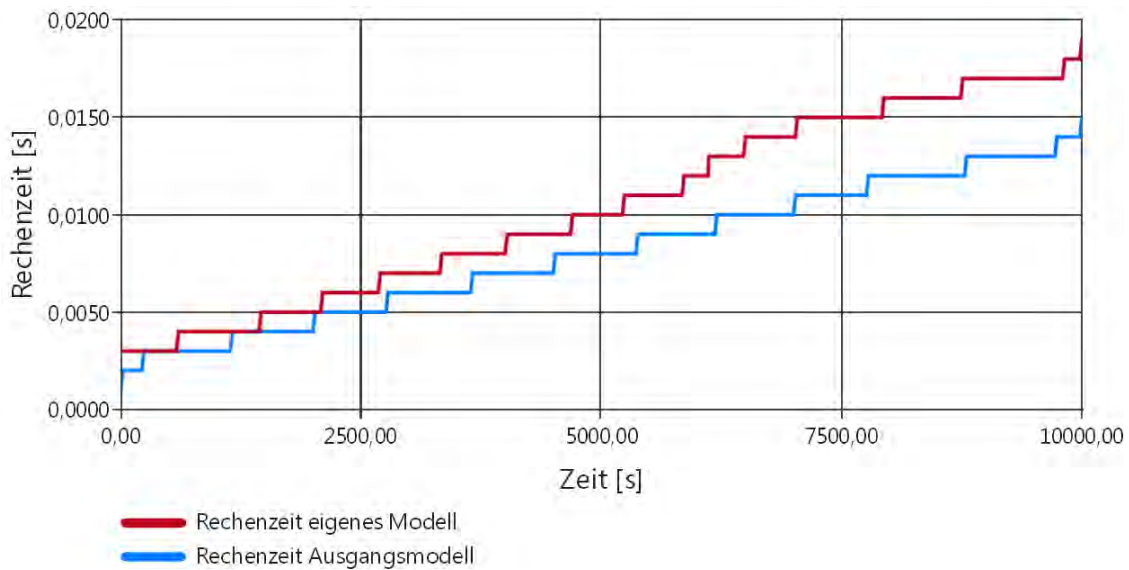


Abbildung 55: Vergleich der benötigten Rechenzeit zwischen neu aufgestelltem Modell und Ausgangsmodell in einem Tester mit festen Randtemperaturen und einer zunehmenden angelegten Spannung. Die kürzere Rechenzeit des neu aufgestellten Modells ist deutlich erkennbar.

## 6.2 Aufstellung geeigneter TE-Wärmeübertragermodelle

Das im vorigen Text beschriebene Modelica-Modell eines thermoelektrischen Moduls wird nun genutzt um unterschiedliche Arten von thermoelektrischen Wärmeübertragern zu modellieren. Diese werden unter Verwendung von Objekten der TIL-Bibliothek erweitert und miteinander kombiniert. Das Ziel bestand darin, für verschiedene Varianten von fluidseitigen Verschaltungen passende, vielseitige Wärmeübertragermodelle aufzustellen. Es wurden ein Flachrohrwärmeübertrager für die Wärmeübertragung zwischen zwei Flüssigkeiten, ein Flachrohr-Lamellenwärmeübertrager für die Wärmeübertragung zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas und ein Lamellenpaketwärmeübertrager für die Wärmeübertragung zwischen zwei Gasen aufgestellt. Die drei Varianten sind in Abbildung 56 gegenübergestellt.

— Wasser

— Luft

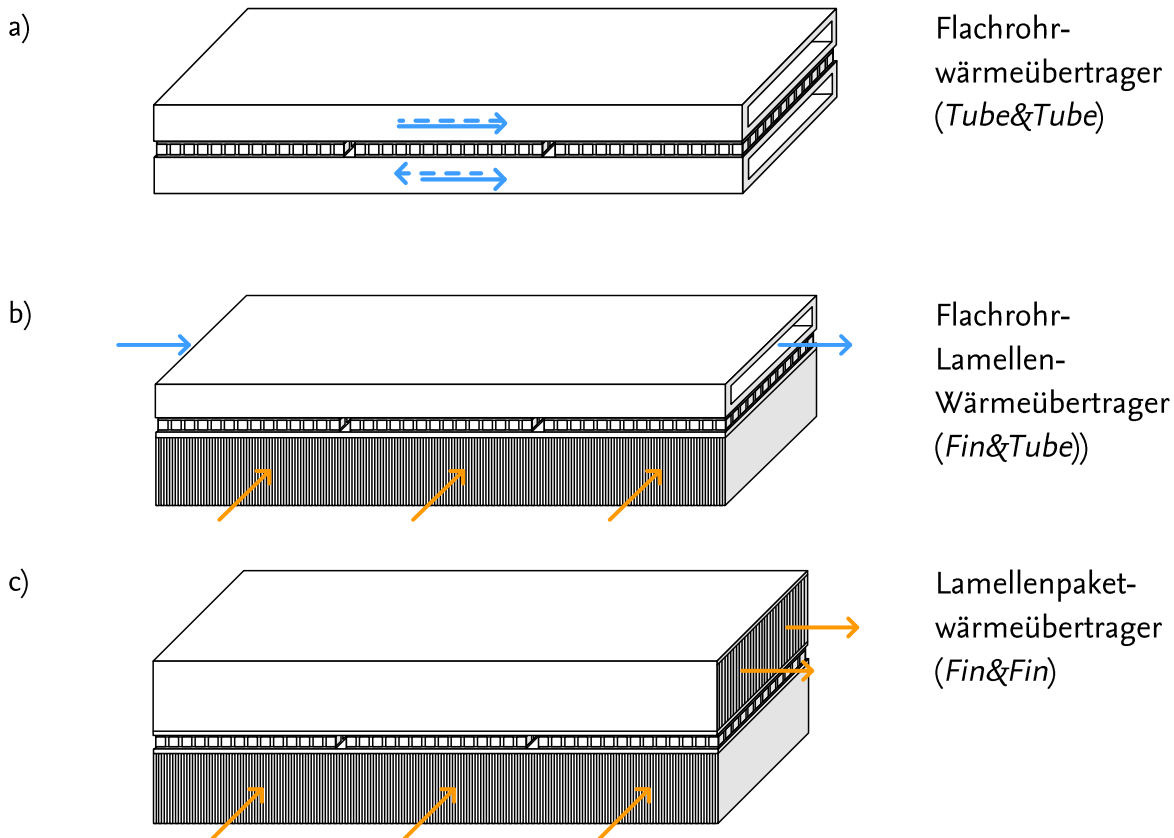


Abbildung 56: Modellerte TE-Wärmeübertragergeometrien.

Die Schwierigkeit bei der Modellierung dieser Wärmeübertrager bestand darin, dass in TIL diese Arten von Wärmeübertrager mit den benötigten flachen Geometrien nicht vorhanden waren. Außerdem musste das Untermodell eines thermoelektrischen Moduls in diese Wärmeübertrager integriert werden, sowohl geometrisch als auch rechnerisch. Durch die Integration der TE-Module wurde also eine Art interne Wärmepumpe im Wärmeübertragermodell implementiert. Um mit den Wärmeübertragermodellen auch beliebig viel gestapelte Wärmeübertrager darzustellen, mussten die thermischen Randeffekte berücksichtigt werden. Hierfür wurden Teilmodelle der jeweiligen WÜ-Modelle aufgestellt, die alleinstehend nicht funktionieren. Jedes „Schichtmodell“, im Folgenden *Stack* genannt, verfügt über eine eigene Geometrie und gibt als zusätzliche Informationen die Temperatur und den Wärmestrom an das nächste Schichtmodell weiter.

### 6.3 Aufstellung eines geeigneten TE-Simulationsmodells

Zur Auslegung einer umschaltbaren thermoelektrischen Wärmepumpe, welches die in Kapitel 5 festgelegte Modulgeometrie beinhaltet, wurden am IFT Simulationen unter Berücksichtigung der für den Einsatz der Wärmepumpe relevanten Betriebsbedingungen durchgeführt. Die drei vorgestellten TE-Wärmeübertragerbauarten (siehe Abbildung 56) benötigen jeweils eine dafür angepasste Systemanordnung. So sind bei Wärmeübertrager a: *Tube&Tube* zwei interne Wasserkreisläufe zur Wärmeübertragung an die Fahrzeuginnenraumluft notwendig, bei b: *Fin&Tube* ist ein interner Wasserkreislauf notwendig und bei c: *Fin&Fin* liegt eine direkte Wärmeübertragung der Luft vor. Zusätzlich zu der Wahl des am besten geeigneten Wärmeübertragersystems wurden die elektrischen Verschaltungsvariationen der Module und fluidseitige Verschaltungen der einzelnen Wärmeübertragerschichten untersucht.

Für die elektrische Verschaltung von TE-Modulen gibt es verschiedene Möglichkeiten. Die einfachste von allen ist eine Reihenschaltung aller TE-Module (Abbildung 57, Nr 1). Vorteilhaft an dieser Verschaltung ist die resultierende geringe Stromstärke, welche in der elektrischen Verkabelung fließen muss. Dieses ist aus Sicherheitsaspekten günstig, gleichzeitig aber auch von Nachteil, da die Ausgangsspannung sehr hoch sein muss. Weiterhin wäre eine derart große Reihenschaltung ausfallgefährdet, da schon ein defektes Modul den gesamten Stromkreis unterbrechen würde. Die zweite typische Verschaltungsart ist die Parallelschaltung aller TE-Module (Abbildung 57, Nr 2). Von Nachteil können dabei die auftretenden höheren Stromstärken sein. Außerdem ist eine Reduzierung der Ausgangsspannung um ein Vielfaches notwendig, welches zusätzliche Spannungswandler notwendig macht. Vorteilhaft an der Parallelschaltung ist die relativ gute Spannungskonstanz an den einzelnen Modulen. Bei einer Reihenschaltung sehr vieler TE-Module und stark unterschiedlichen Temperaturdifferenzen kann sich die Spannung ungleichmäßig über die Module verteilen. Sind nur wenige Module in Reihe geschaltet, ist diese ungleichmäßige Verteilung kaum ausgeprägt. Ebenfalls Vorteilhaft an der Parallelschaltung ist deren Zuverlässigkeit. Fällt eine Reihe Module aus, bleiben die anderen Reihen davon unberührt, ohne dass diese Gefahr laufen, von einem höheren Strom durchflossen zu werden. Ein zu hoher Strom kann zum Leistungsabfall oder im schlimmsten Fall zur Zerstörung des Moduls führen. Nr 3 und 4 in Abbildung 57 stellen Möglichkeiten dar, wie eine mögliche Leistungssteuerung eines thermoelektrischen Stacks aussehen kann, indem man einzelne oder mehrere Reihen zu- oder abschaltbar gestaltet.

Die günstigsten Varianten sind die in Abbildung 57 dargestellten Parallelschaltungen mehrerer Reihen (Nummer 2 und 3), mit oder ohne Schalter für die einzelnen Reihen, und einer variablen Spannungsquelle. Mit so einer Spannungsquelle kann die Leistung des Stacks stufenlos angepasst werden kann. Dazu eignet sich ein Gegentackflusswandler mit Vollbrückensteuerung. In den

weiteren Untersuchungen wurden aus diesen Gründen thermoelektrische Stacks von 10 parallelgeschaltete Reihen mit jeweils 10 Modulen eingesetzt.

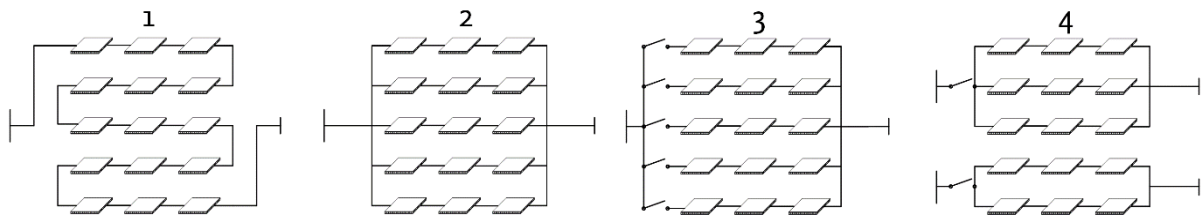


Abbildung 57: Elektrische Verschaltungsvarianten von TE-Modulen eines TE-Wärmeübertragers.

Werden TE-Module und Fluidträger abwechselnd zu sogenannten *Stacks* gestapelt, entsteht eine Vielzahl von möglichen Verschaltungsvarianten der Fluidseite. Dabei existiert stets ein Fluidkreislauf, welcher gekühlt oder beheizt werden soll, im Folgenden *Primärseite* genannt, sowie eine *Sekundärseite*, welcher die dazu notwendige Energie aufnehmen oder abgeben muss. Fluidträger der kalten sowie der warmen Seite werden stets abwechselnd angeordnet, damit eine TE-Modulreihe nicht Energie aus einem Kreislauf entnimmt, um es an anderer Stelle wieder hinzuzufügen. Werden also sowohl die Fluidträger der warmen und kalten Seite als auch die TE-Module in ihrer thermischen Ausrichtung abwechselnd angeordnet, entstehen ein stets gekühlter und ein beheizter Fluidkreislauf. Diese Kreisläufe lassen sich auf verschiedene Arten gestalten. Um die Auswirkungen der Verschaltungsvariationen auf die *Primärseite* zu untersuchen, wird auf der *Sekundärseite* ein möglichst hoher Wärmekapazitätsstrom eingestellt und diese damit stets in Reihe geschaltet. Ein hoher Wärmekapazitätsstrom der Sekundärseite dient dazu, das Temperaturgefälle möglichst klein zu halten bzw. einen möglichst hohen Temperaturhub der Primärseite zu gewährleisten. Abbildung 58 zeigt dabei die drei Grundverschaltungen auf. Das linke Bild zeigt die *Primärseite* in Reihe geschaltet (*Serial*), im Gleichstrom mit der *Sekundärseite*. Im mittleren Bild ist die Primärseite ebenfalls in Reihe geschaltet, verläuft jedoch in entgegengesetzter Richtung zur Sekundärseite (*Counter*). Die rechte Abbildung zeigt die Primärseite im Parallel-Fluss (*Parallel*). Dabei wird der Fluidstrom vor Durchlaufen des HX gleichmäßig aufgeteilt.

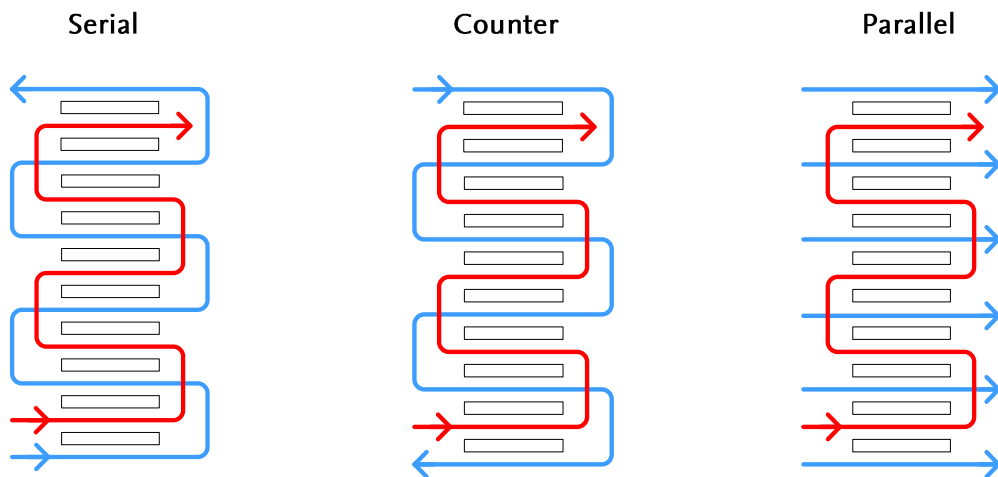


Abbildung 58: Grundverschaltungsmöglichkeiten der Fluidkreisläufe. Von links nach rechts: *Serial*, *Counter* und *Parallel*. Diese werden im Folgenden auf ihr thermisches Verhalten hin untersucht. Die *Primärseite* ist blau dargestellt, sie *Sekundärseite* rot.

Desweiteren lassen sich die in aufgezeigten Varianten noch miteinander kombinieren. Zwei Beispiele hierfür sind in Abbildung 59 dargestellt. Diese beiden zeigen eine Kombination aus Reihen und Parallelschaltung sowohl in der Gleichstrom, *SerialParallel*, als auch in der Gegenstrom, *CounterParallel*, Variante. Möglich sind hier auch weitere Varianten wie zum Beispiel zweimal drei parallelgeschaltete Fluidseiten in Reihe geschaltet oder vier Reihen parallel gefolgt von zweien parallel. Hier hat sich jedoch herausgestellt, dass diese Verschaltungen entweder physikalisch nicht sinnvoll oder nicht möglich sind.

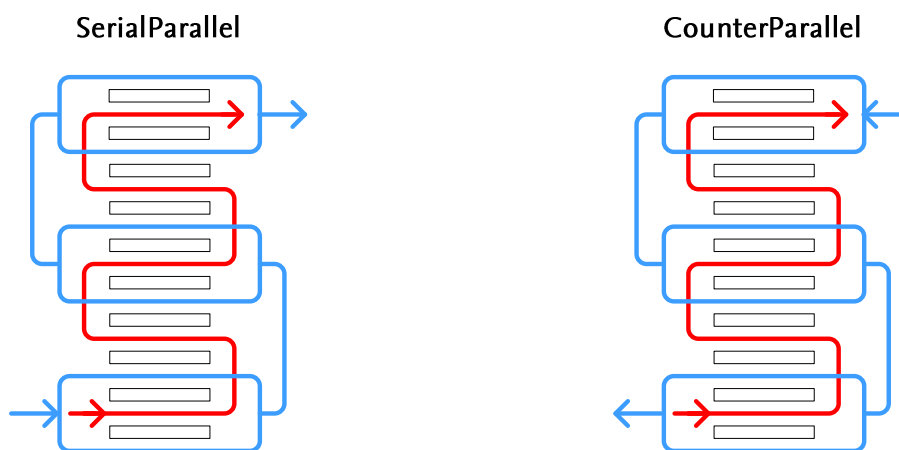


Abbildung 59: Aus den Grundverschaltungsmöglichkeiten kombinierte Verschaltungsmöglichkeiten der Fluidkreisläufe. Links *SerialParallel*, rechts *CounterParallel*.

Mit den drei aufgestellten Wärmeübertragungssystemen wurden darauf folgend für die ausgewählte elektrische Verschaltung (10 Stränge parallel à 10 Module in Reihe) die dargestellten Fluidverschaltungen untersucht.

## 7 Auslegung und Vermessung einer umschaltbaren thermoelektrischen Wärmepumpe für die Fahrzeugklimatisierung

### 7.1 Experimentelle Voruntersuchungen

Die in Kapitel 6 vorgestellten Wärmeübertragermodelle wurden zu Validierungszwecken in repräsentativen Konfigurationen am Prüfstand vermessen. Am Beispiel der experimentellen Ergebnisse eines Lamellenrohrbündelwärmeübertragers (*Fin&Tube*, siehe Abbildung 60) wird die physikalisch korrekte Modellbeschreibung thermoelektrischer Wärmeübertrager aufgezeigt.

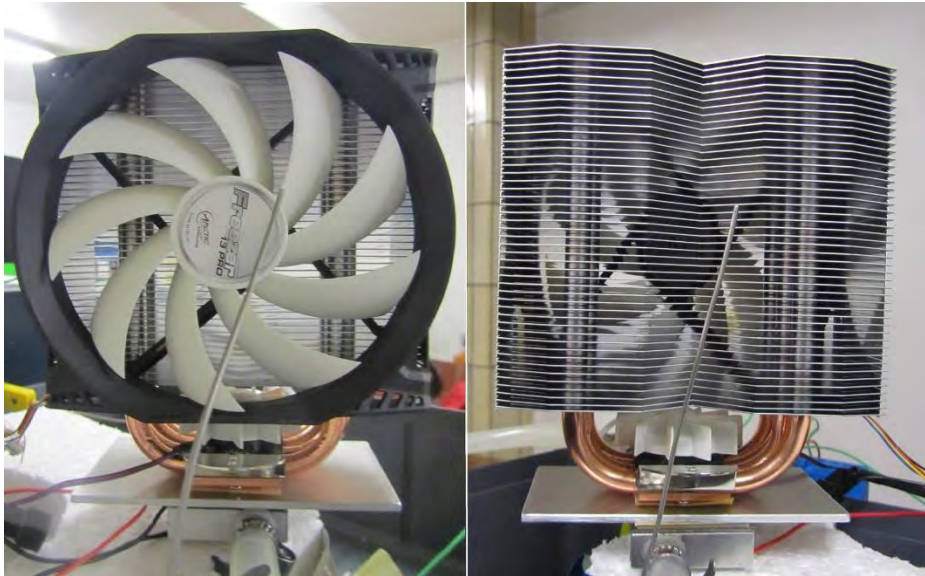


Abbildung 60: Prüfstand zur Vermessung eines thermoelektrischen Lamellenrohrbündelwärmeübertragers, bestehend aus CPU-Kühler (luftseitige Wärmeübertragung), thermoelektrischem Modul und Flachrohr (wasserseitige Wärmeübertragung)

In Abbildung 61 ist zu erkennen, dass die Simulationsergebnisse im Bereich der Messabweichungen liegen. Die gemessenen Austrittstemperaturen der warmen Wasserseite (rot) und der kalten Luftseite (blau) sind inklusive maximaler Messabweichungen mit gestrichelten Linien dargestellt, die Simulationsergebnisse mit durchgezogenen Linien. Weitere Validierungen anderer Wärmeübertragerarten und -konfigurationen wurden im Rahmen studentischer Arbeiten vorgenommen. [HM12, Mie14]



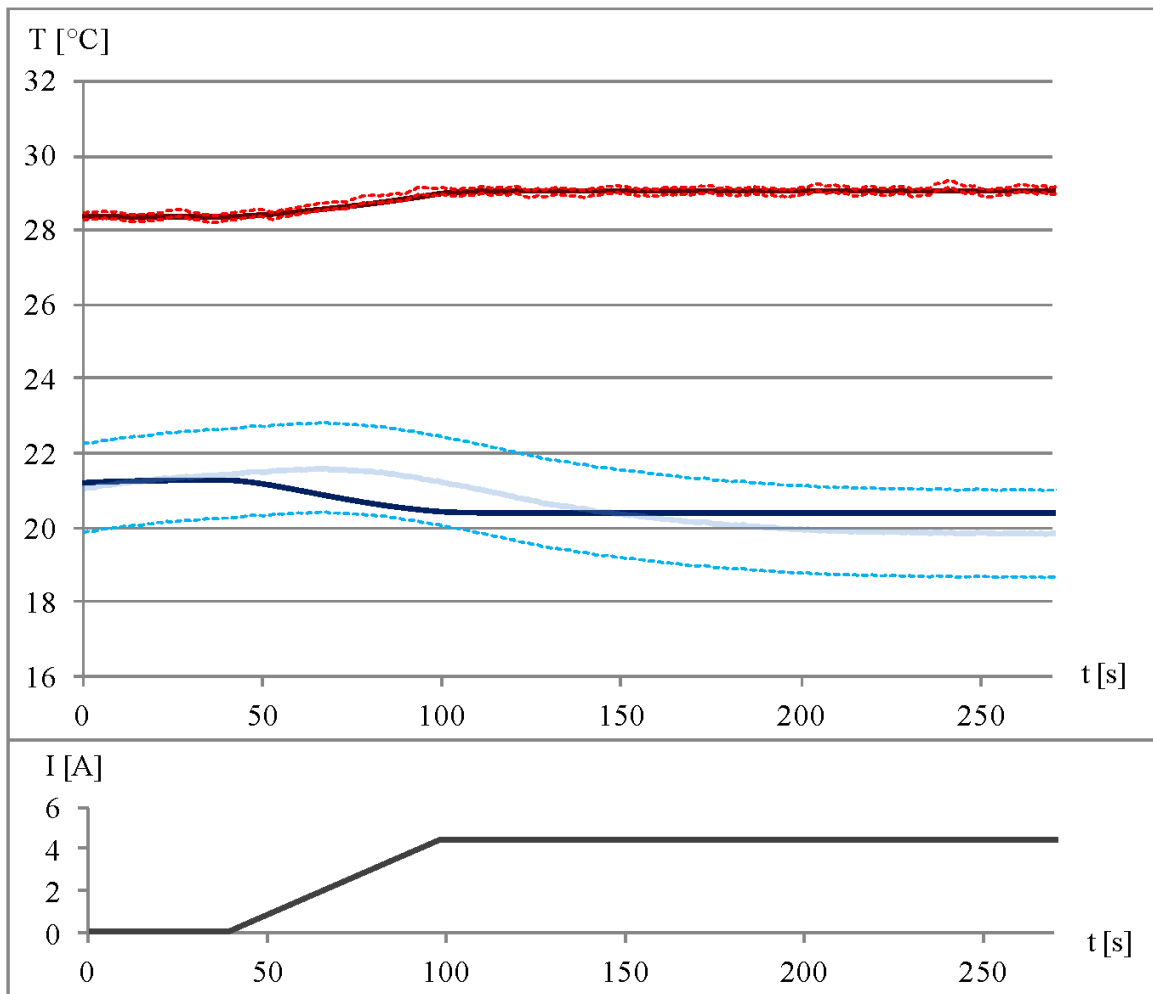


Abbildung 61: Experimentelle (gestrichelte Linien) und simulative (durchgezogene Linien) Ergebnisse eines thermoelektrischen Lamellenrohrbündelwärmeübertragers bei Erhöhung der elektrischen Last. Rot: Wasseraustrittstemperatur (Eintritt bei 28°C), Blau: Luftaustrittstemperatur (Eintritt bei 21°C).

## 7.2 Vermessung der Prototypenmodule unter relevanten Einsatzbedingungen

Die in Kapitel 3 beschriebenen vom IFS erstellten Module aus 98 Halbleiterpellets wurden in einem ersten Schritt auf ihr Potential untersucht. Durch Isolation der Wärmequelle (kalte Seite) und Sicherstellen eines hohen Wärmestroms der Wärmesenke sollte ein möglichst großer Temperaturhub erzeugt werden. Die Wärmesenke wurde dabei mittels eines Flachrohrs, welches bei wassergekühlten CPU-Kühlern eingesetzt wird, auf einer konstanten Temperatur von 25 °C gehalten.

Für eine erste Einschätzung der Güte der Module bzw. der Verbindungen wurde bei diesen Randbedingungen die Spannung über eine Spannungsquelle eingestellt. Die zugehörige Stromstärke stellte sich dann bei den gegebenen Temperaturen ein und gibt damit direkt Aufschluss über den Modulwiderstand. In Tabelle 11 sind diese Ergebnisse zusammengefasst.

Tabelle 11: Gemessene resultierende Stromstärken bei Anlegen verschiedener Spannungen an den Modulen.

	1V	2V	3V	4V	5V
EC101L	0,44A	0,88A	1,32A	1,72A	2,10A
SnBiAg	1,48A	2,92A	4,36A	5,68A	7,00A
SnAgCu_1	1,00A	2,44A	3,68A	4,60A	5,78A
SnAgCu_2	1,50A	2,92A	4,20A	5,32A	6,42A

Es ist erkennbar, dass auch unter den Modulen, bei denen die gleiche Fügetechnik verwendet wurde, noch relativ große Streuungen in den Messwerten auftraten. Die Modulfertigung in Keramikträgerlosen Bauart wurde gewählt, weil durch Verzicht auf die Keramikträger grundsätzlich zwei Wärmeübergangswiderstände eingespart werden. Dadurch verringert sich jedoch die mechanische Robustheit der Konstruktion durch die fehlenden Trägerelemente. Die erst zum Projektende realisierte Fertigungstechnik für die komplexen Module mit maßgeschneiderten Fertigungshilfsmitteln und einer prinzipiell noch an jedes Fügmaterial anzupassenden Prozesstechnik in den Einzelparametern wie Dosiermenge von Pastenlot oder Klebstoff oder Löt-Temperaturprofil im Reflow-Ofen musste prinzipiell von zwei Fugen (Kleinteilproben für Seebeck-Messungen) über vier Fugen (THB-Proben zur Messung der Wärmeleitfähigkeit) auf jetzt ca. 200 Fugen (Modul 40 x 40 mm<sup>2</sup>) übertragen werden. Dies lässt erahnen, dass für hochgradig technisch reproduzierbare Module ein auch in der industriellen Praxis bekannter und nicht zu unterschätzender Optimierungsaufwand nötig werden würde. Durch die aus vorangegangenen Arbeiten gewonnenen Erfahrungen des IFS im Bereich des Lötens von (kleineren) Modulen konnte hier jedoch eine vergleichsweise höhere Güte als bei den geklebten Modulen erzielt werden.

Abbildung 62 zeigt exemplarisch den gemessenen Verlauf der Kaltseitentemperatur bei verschiedenen hoch angelegten Spannungen eines vom IFS hergestellten Moduls.

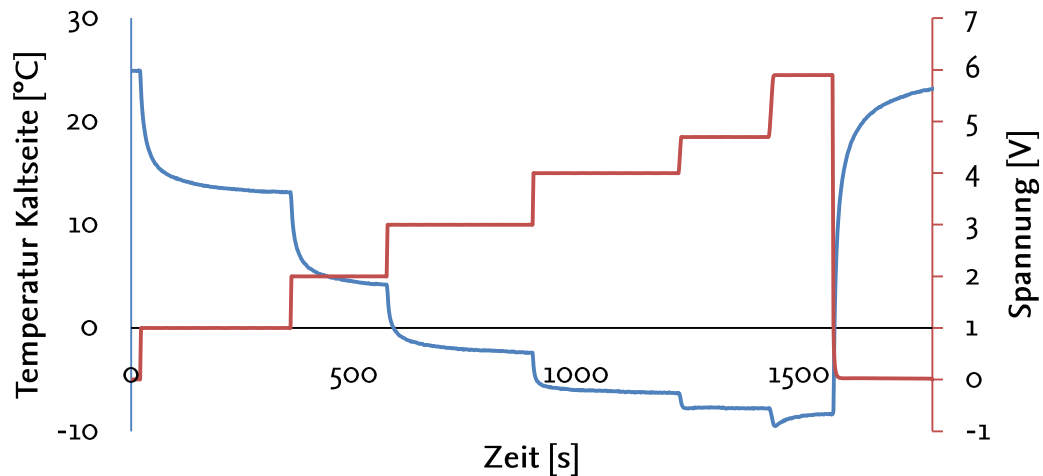


Abbildung 62: Verlauf der gemessenen Kaltseitentemperatur (blau) und der dabei angelegten Spannung (rot) des vom IFS gefertigten Moduls SnAgCu<sub>2</sub>

Aufgrund der in den Zwischenberichten genannten Verzögerungen im Laufe des Projekts bestand wenig Zeit zur Erstellung thermoelektrischer Module. Bei der Modulherstellung haben einige fehlerhafte Kontakte zu einer reduzierten Anzahl an funktionsfähigen Modulen geführt. Der im Rahmen des Projektes neu aufgestellte Heat-Pipe-Lamellenwärmeübertrager (siehe Abbildung 63) konnte deshalb nicht mit genügend vom IFS gefertigten Modulen bestückt werden. Aus diesem Grund konnte das Arbeitspaket „Fertigung und Aufbau einer Prototyp-Wärmepumpe“ nur teilweise bearbeitet werden. Zwar konnte im Projektzeitrahmen eine Prototypen-Wärmepumpe zur Verfügung gestellt werden, nur nicht mit genügend funktionsfähigen, selbstgefertigten TE-Modulen bestückt werden.

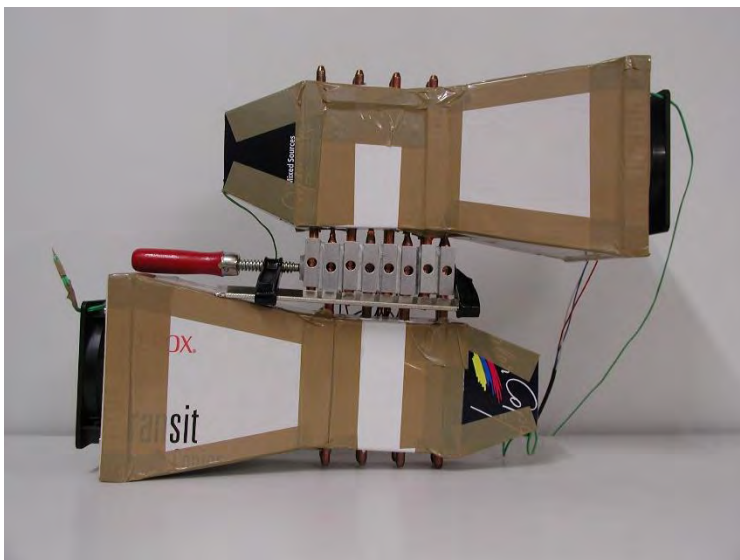


Abbildung 63: Am IfT im Rahmen des Projektes neu gefertigter Heat-Pipe-Wärmeübertrager, bestückt mit kommerziell erhältlichen Modulen.

### 7.3 Optimierungsvorschläge des TE-Moduls

Die im vorstehenden Kapitel dargestellten Ergebnisse von ersten TE-Modulen in Keramikträgerloser Bauart (Abbildung 64 links) weisen speziell bei den geklebten Varianten noch stark streuende Eigenschaften auf. Die Ursachen hierfür liegen in der Komplexität der Gesamtkonstruktion und mehr noch im nicht optimierten Prozess bezüglich Dosiermengen, Anpressdrücken, Lagetoleranzen der Kleinteile zu den Anschlagflächen sowie den Zeit- und Temperaturprofilen in der Fertigung. Module mit verbesserter Teileausrichtung der für eine gewisse Zeit im Pastenlot oder Klebstoff schwimmenden Kleinteile (Pellets und Leiterplättchen) lassen sich durch konstruktive Anpassungen an den Fertigungshilfsmitteln erzielen. Entscheidend für die qualitativ hochwertige Fertigung ist die optimale Ausbildung der zahlreichen Fügestellen. Durch eine durchgängig optimale Benetzbarkeit der Fügepartner (Pellets und Kupferleiter) durch Oberflächenvorbehandlung wird die Grundlage für die weiteren Fertigungsschritte geschaffen. Eine ausreichende Dosierung mit Pastenlot oder Klebstoff muss dabei für das in sinnvollen Grenzen zur Verfügung gehaltene Fügmaterial eingestellt werden, um an den passenden Ausgangsstellen einen gezielten Strömungsvorgang zur Benetzung des Fügepartners sicherzustellen. Dabei spielt der Wärmehaushalt bei Durchlauf durch geeignete Öfen eine wichtige Rolle, je mehr metallische Komponenten gefügt und zur präzisen Ausrichtung montiert sind, desto länger dauert der Aufheizprozess. Dies kann auch zu lokalen Inhomogenitäten führen, wenn zum Beispiel Klebstoffe in Teilbereichen schon ausgehärtet sind, während andere Bereiche noch erweicht vorliegen und sich zwischen diesen Bereichen ein lokaler Verzug des Bauteils formiert.

Fertigungstechnische Optimierungsvorschläge kommen sowohl den gelöteten wie den geklebten Modulen zugute. Mit Blick auf die immer noch bestehenden Herausforderungen bei bleifreien Lötungen und den oft unkontrollierten Flussmitteleinschlüssen in den Fugen können die elektrisch leitfähigen Klebstoffe mit ihrem prinzipiell größeren Spektrum an anpassbaren Materialeigenschaften eine nach jeweiliger Optimierung prozesssichere Alternative darstellen. Ausgewählte Klebstoffe in diesem Projekt haben ein hohes Potenzial gezeigt, in den vom Weichlöten dominierten Fertigungsschritten eine Alternative zu bieten. Die mögliche Reduktion der Aushärtetemperaturen und die in vielen Fällen deutlich homogenere Ausbildung der Fuge sowie die einstellbare mechanische Elastizität der Verbindung bieten viele Möglichkeiten, den klassischen „Löt-Weg“ in der Fügetechnik von TE-Modulen zu erweitern. Speziell „Fest-Loslager“-Konstruktionen sind mit kombinierter Löt- und Klebtechnik denkbar. Sie könnten die Lebensdauerzyklen der bisherigen gelöteten Module erhöhen und die bisher nur in Nischen eingesetzte Technik robuster ausgestalten und somit erweiterten technischen Einsatzgebieten zugänglich machen.

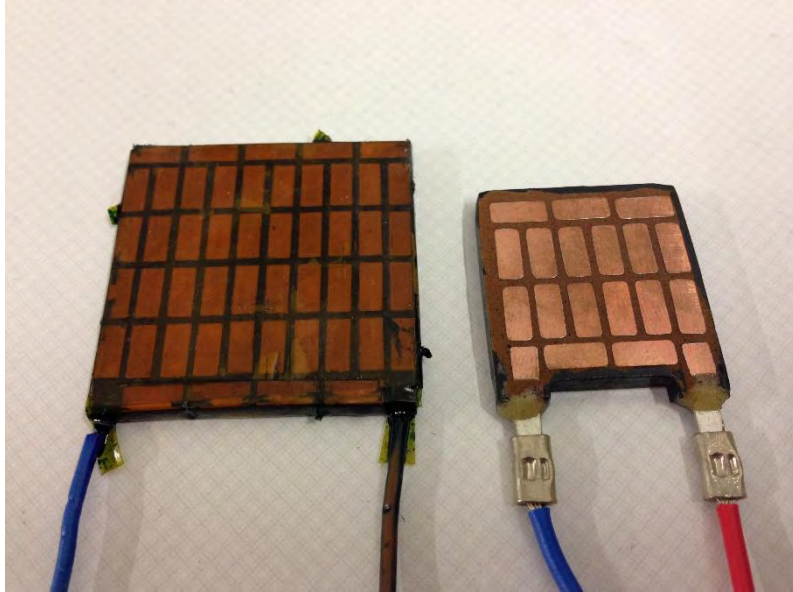


Abbildung 64: Keramikträgerlose TE-Module, links ein am IFS gefertigtes Modul der Abmessungen  $40 \times 40 \text{ mm}^2$ , rechts ein kommerziell erhältliches TE-Modul mit den Abmessungen  $30 \times 30 \text{ mm}^2$ .

#### 7.4 Auslegung unter relevanten Einsatzbedingungen

Da ein Prototyp einer thermoelektrischen Wärmepumpe nicht mit genügend selbstgefertigten TE Modulen bestückt werden konnte, wird die weitere Systemauslegung unter Verwendung der erhaltenen Systemsimulationsergebnisse vorgenommen.

In simulativen Grunduntersuchungen wurden für die drei aufgestellten Wärmeübertragersysteme die Fluidverschaltungen variiert. Dabei wurde zum einen ein Kühlfall untersucht, bei dem Umgebungsluft mit einer Temperatur von  $35 \text{ }^\circ\text{C}$  auf den Komforttemperaturbereich von  $20\text{-}22 \text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Zum anderen wurde ein Heizfall untersucht, bei dem Umgebungsluft mit einer Temperatur von  $10 \text{ }^\circ\text{C}$  auf den Komforttemperaturbereich von  $20\text{-}22 \text{ }^\circ\text{C}$  geheizt wurde. Diese Grunduntersuchungen haben ergeben, dass es meistens am günstigsten ist, die Fluidverschaltungen der *Stack*-HX-Systeme im Gegenstrom anzuordnen und ein Lamellenpaketwärmeübertrager (*Fin&Fin*) die höchste Leistung an die zu klimatisierende Luft zur Verfügung stellt, siehe Tabelle 12 und Tabelle 13. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass auftretende Druckverluste in den Modellen nicht berücksichtigt wurden. Ein aussagekräftiges Druckverlustmodell müsste mit ausgedehnten Messungen dieser speziellen Wärmeübertrager entwickelt werden. Im Rahmen dieses Projekt konnte jedoch aufgrund der genannten Verzögerungen kein repräsentativer Prototyp erstellt werden. Ein zu bearbeitendes Arbeitspaket einer möglichen Folgearbeit sollte also die Auswirkungen von Druckverlusten auf diese speziellen Wärmeübertrager sein.

Tabelle 12: Gegenüberstellung der simulativ aufgestellten Wärmeübertragersysteme und Fluidverschaltungen für einen Kühlfall von 35 °C Umgebungstemperatur.

T <sub>umg</sub> =35 °C	Tube&Tube		Fin&Tube		Fin&Fin	
	Kälteleistung [W]	COP	Kälteleistung [W]	COP	Kälteleistung [W]	COP
Serial	1577	0,37	1996	0,47	2144	0,48
Counter	1584	0,38	1996	0,47	2137	0,48
Parallel	1575	0,37	1910	0,45	2060	0,46

Tabelle 13: Gegenüberstellung der simulativ aufgestellten Wärmeübertragersysteme und Fluidverschaltungen für einen Heizfall von 10 °C Umgebungstemperatur.

T <sub>umg</sub> =10 °C	Tube&Tube		Fin&Tube		Fin&Fin	
	Heizleistung [W]	COP	Heizleistung [W]	COP	Heizleistung [W]	COP
Serial	4529	1,19	6233	1,35	6362	1,38
Counter	4537	1,19	6270	1,36	6379	1,38
Parallel	4516	1,18	5901	1,33	6383	1,38

Zur Auslegung wurde anschließend ein System mit Lamellenpaketwärmeübertragern in Gegenstromanordnung mit Umgebungstemperaturen zwischen – 10 °C und 50 °C simuliert. Die Simulationen erfolgten auf Basis des in Kapitel 6 weiterentwickelten Modells unter Zuhilfenahme der Modelica-Modellbibliothek. Es wurden dabei zwei *Stacks* mit jeweils 100 TE-Modulen modelliert, da ein *Stack* für die Klimatisierung von 100 % Frischluft bei einem Massenstrom von 0,15 kg/s zu wenig Leistung besitzt (Tabelle ). Die Stackverschaltung wurden an das *Cabin\_AddOn* der *TIL* Bibliothek angeschlossen (Abbildung 65), welches eine Fahrzeugkabine der Kompaktklasse mit ihrem Luftvolumen, die Wärmeübergangseigenschaften zwischen Fahrzeugkabine und Außenluft sowie die Sonneneinstrahlung modelliert. Desweiteren trägt ein modellierter Fahrzeuginsasse einen Wärmestrom von 100 Watt bei. Simuliert wird jeweils ein Zeitraum von 30 Minuten um festzustellen, ob der erwünschte Temperaturbereich von 20-22°C innerhalb einer tolerierbaren Zeit erreicht werden kann.

Das Erreichen der Komforttemperatur ausgehend von verschiedenen Umgebungstemperaturen wird in Heiz- und Kühlfälle unterschieden. Die Aufheizung des Autos stellt für den Frischluftfall kein Problem dar, da die Luft des Innenraums nach weniger als 60 Sekunden den angestrebten Bereich von 22°C erreicht, siehe Tabelle im Anhang. Bei - 10°C erreicht die Raumluft im Fahrzeug nach ca. 30 Sekunden 22°C. Bei 10°C Außentemperatur wird dieses schon nach ca. 8 Sekunden erreicht. In der praktischen Anwendung müsste dies aber langsamer geschehen, da die klimatisierte Luft bei voller Leistung zu heiß wäre um sie direkt in die Fahrzeugkabine zu leiten. Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, dass die Simulationen die benötigte Aufheizung von Strömungskanälen nicht berücksichtigt, jedoch die Wärmekapazitäten vieler Komponenten des Innenraums, wie bspw. der Sitze. Das Erreichen

der 22 °C Komforttemperatur wird sich also in der Realität verzögern. Für den Kühlfall stößt das System bei 35 °C Umgebungstemperatur an seine Grenzen. Nach ca. einer halben Stunde erreicht die Fahrzeugkabine die gewünschte Temperatur. Für den Extremfall von 50 °C Außentemperatur ist das System bei 100 % Frischluftzufuhr nicht in der Lage die gewünschte Temperatur zu erreichen.

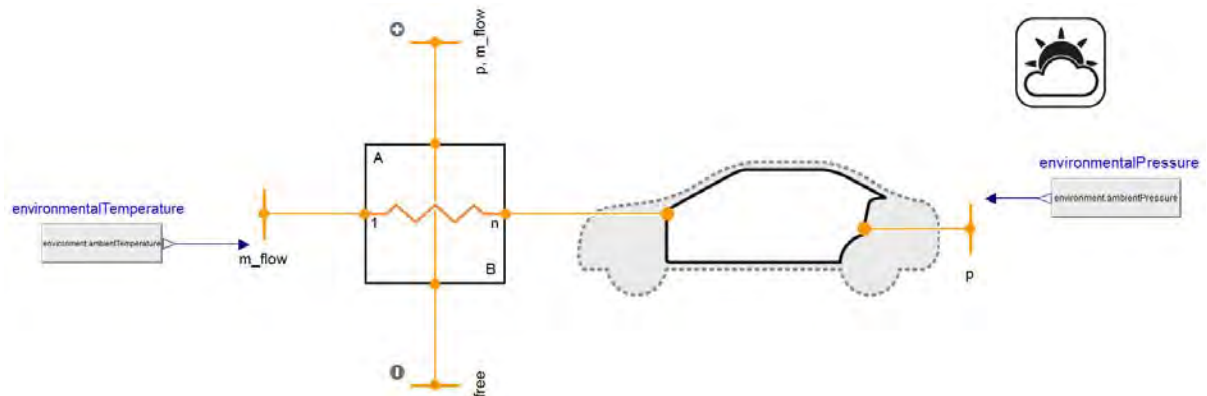


Abbildung 65: Thermoelektrischer Wärmeübertrager angeschlossen an das *TIL Cabin\_AddOn*.

In Fahrzeugen wird für Aufheiz- bzw. Abkühlphasen oft der Umluftbetrieb verwendet, um schneller die angestrebte Zieltemperatur zu erreichen. Dabei wird der Anteil der Frischluft von außen auf das Nötigste reduziert und die bereits klimatisierte Luft erneut durch den Wärmeübertrager geleitet. Auch bei bereits erreichter Zieltemperatur ist der Umluftbetrieb sehr interessant, da durch die teilweise Verwendung vorklimatisierter Luft Energie eingespart werden kann. Aufgrund der praktischen Relevanz wurde deshalb der Umluftfall unter Verwendung eines *FinAndFin HX Stacks* für die Klimatisierung eines Fahrzeuges genauer untersucht. Dazu wurden die Standardrahmenbedingungen (0,15 kg/s Primärstrom und 0,8 kg/s Sekundärstrom) beibehalten. Jedoch sind  $\frac{3}{4}$  des Primärstroms aus der Fahrzeugkabine und nicht aus der Umgebungsluft entnommen. Für verschiedene Temperaturen wurde der Aufheiz- bzw. Abkühlfall sowie der stationäre Betrieb untersucht und die Ergebnisse in Tabelle 14 aufgelistet. Die Temperaturverläufe der Heiz- und Kühlfälle im Umluftbetrieb sind zusätzlich in Abbildung 66 dargestellt.



Tabelle 14: Simulationsergebnisse der Fahrzeugklimatisierung im Umluftbetrieb mit  $\frac{3}{4}$  Umluftanteil und einem HX *Stack*.

	Spannung [% $V_{max}$ ]	Heiz- bzw. Kühlleistung HX System [Watt]	Elektrische Leistung HX [Watt]	COP	Erreichen der Zieltemperatur [min]
-10°C Heizfall	80%	5.500	4.600	1,2	2
-10°C stationär	42%	1.850	1.280	1,45	-
10°C Heizfall	80%	5.700	4.400	1,3	0,25
10°C stationär	17%	630	200	3,15	-
35°C Kühlfall	80%	1620	4.430	0,37	20
35°C stationär	51%	1.250	1.800	0,7	-
(50°C Kühlfall)	80%	1.700	4.100	0,42	- (37 °C erreichbar)

Die Aufheizung des Fahrzeuginnenraums bei kalten Temperaturen stellt kein Problem dar. Der *Stack* ist in der Lage den Fahrzeuginnenraum schnell aufzuheizen. Dabei ist der *Stack* sogar effizienter als ein einfacher Widerstandsheizger, da der COP bei etwa 1,2-1,3 liegt. Für den Fall der stationären Aufheizung ist der thermoelektrische HX sogar wesentlich effizienter (300 %). Für eine stationäre Klimatisierung auf knapp über 20 °C bei 10 °C Außentemperatur kann der *Stack* mit einem Bruchteil der Leistung betrieben werden und ein COP von knapp über 3 wird erreicht. Für den Kühlfall ist ein Umluftbetrieb mit einem *Stack* HX für die Klimatisierung bei 35 °C Außentemperatur noch geeignet. Die Luft in der Fahrzeugkabine kann in etwa zwei Minuten bei einem COP von 0,35 heruntergekühlt werden. Für das Halten der Temperatur kann der *Stack* mit weniger Leistung betrieben werden und erreicht einen COP von 0,7. Bei höheren Temperaturen kann der Fahrzeuginnenraum jedoch auch im Umluftbetrieb nicht mehr auf 22 °C abgekühlt werden und auch nicht auf dieser Temperatur gehalten werden.

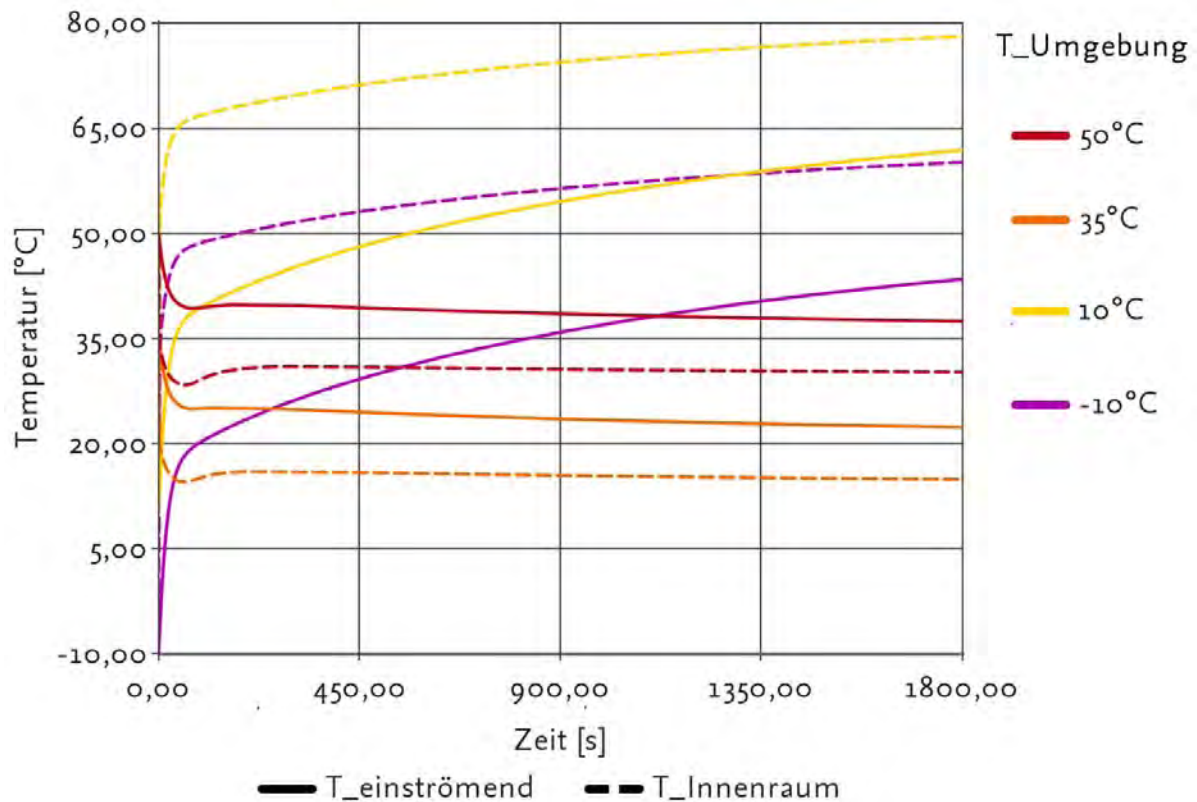


Abbildung 66: Simulierte Temperaturverläufe der Fahrzeugkabine für die Fahrzeugklimatisierung im Umluftbetrieb mit  $\frac{3}{4}$  Umluftanteil und einem HX Stack.

In einem zweiten Simulationsschritt wurden die gemessenen Materialparameter der vielversprechenden Alternative eines warmvernetzten Epoxidharzes verwendet. Es hat sich gezeigt, dass hiermit auch ein Abkühlfall von 40 °C Umgebungstemperatur im Umluftbetrieb möglich ist (siehe Tabelle 15). Trotzdem wird die Zieltemperatur erst nach über der doppelten Zeit erreicht bei einer geringen Steigerung des COP.

Tabelle 15: Simulationsergebnisse der Fahrzeugklimatisierung im Umluftbetrieb mit  $\frac{3}{4}$  Umluftanteil und zwei HX Stacks mit gemittelten Materialparametern eines warmvernetzten Epoxidharzes..

	Spannung [% $V_{max}$ ]	Kühlleistung HX System [Watt]	Elektrische Leistung HX [Watt]	COP	Erreichen der Zieltemperatur [min]
35°C Kühlfall	80%	2.004	5.266	0,38	20
40°C Kühlfall	80%	1.927	4.724	0,41	45

Es ist also eine leichte Verbesserung der Systemeffizienz unter Verwendung eines neuartigen Materials zu erwarten. Diese ist aber zu gering, um einen Ausschlag auf die Systembewertung zu geben.

## 7.5 Energetische Systembewertung

Durch die diversen Verschaltungsmöglichkeiten (elektrisch und thermisch) der TE-Module und Modulpakete bei wechselnden Randbedingungen ist die energetische Bewertung eines thermoelektrischen Systems sehr umfangreich. Im Rahmen dieses Projekts wurde als Entscheidungskriterium der Coefficient Of Performance (COP) herangezogen und Kriterien wie beispielsweise eine Reichweitenoptimierung nicht weiter verfolgt.

Somit gestaltete sich auch eine eindeutige thermodynamische Qualifizierung geeigneter TE-Module als sehr schwierig. Da durch das dynamische Lastverhalten und die wechselnden Umgebungsbedingungen kein konstanter Betriebspunkt sondern nur ein ungefährender Betriebsbereich festgelegt werden konnte, wurde bei der Wahl der geeigneten Halbleitergeometrie ein Kompromiss zwischen Heiz- bzw. Kälteleistung, Flexibilität und Herstellbarkeit eingegangen. Mit den dann aufgestellten Systemen wurden Kälteleistungen von ca. 3 kW und Heizleistungen über 10 kW erreicht.

Da der Prototyp einer thermoelektrischen Wärmepumpe nicht mit genügend TE Modulen bestückt werden konnte wird die energetische Systembewertung unter Verwendung der Systemsimulationsergebnisse vorgenommen.

Ein kompakter thermoelektrischer Luft-Luft-Wärmeübertrager (Lamellenpaket-Wärmeübertrager) wurde für verschiedene Betriebsbedingungen als am effizientesten identifiziert. Es hat sich in Systemsimulationen herausgestellt, dass bei weiterer Erhöhung der Modulanzahl (>200) der COP des Systems weiter absinkt. Die Anwendung einer reinen thermoelektrischen Fahrzeug-Innenraumkühlung wurde deshalb nur für Umgebungstemperaturen bis maximal 35° C als sinnvoll eingestuft, da oberhalb dieser Temperatur die Komforttemperatur nicht in einem tolerierbaren Zeitrahmen erreicht wird. Für den Heizfall wurden COPs des Systems von 1,01 (100 % Frischluft und 200 Module, Tabelle ) bis 3,15 (75 % Umluft und 100 Module, Tabelle 14) erreicht. Damit liefert das thermoelektrische Wärmepumpensystem für die Heizanwendung durchgehend bessere Ergebnisse als eine herkömmliche Widerstandsheizung (PTC). Auch mit CO<sub>2</sub>-Wärmepumpen liegt man für den Heizfall für gemäßigte Umgebungstemperaturen in der gleichen Größenordnung [Ste14]. In Abbildung 67 sind für ausgewählte Umgebungstemperaturen die COPs einer neu entwickelten CO<sub>2</sub>-Wärmepumpe und einer thermoelektrischen Wärmepumpe gegenübergestellt.

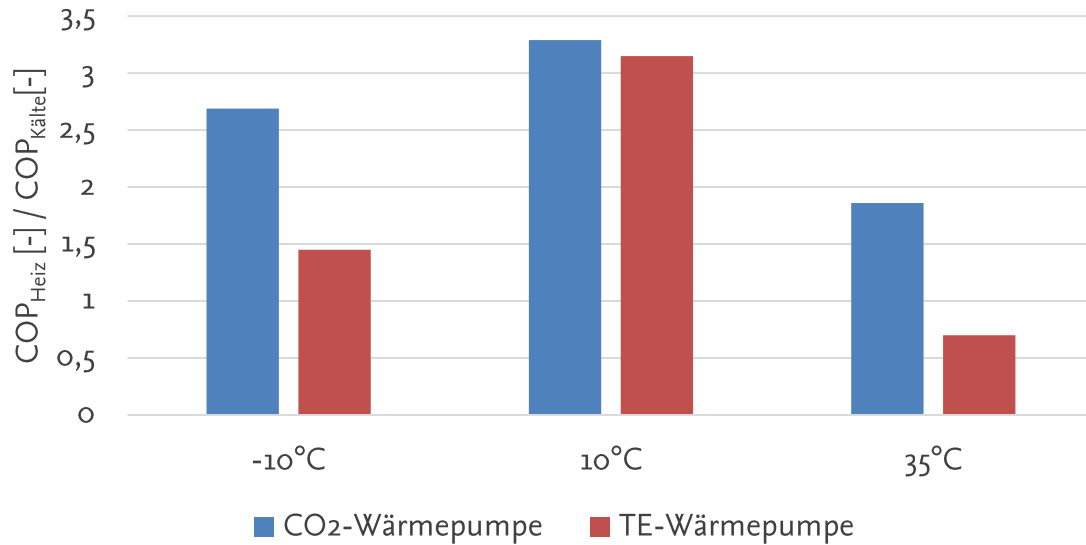


Abbildung 67: Gegenüberstellung der stationären COPs von CO<sub>2</sub>-Wärmepumpe und thermoelektrischer Wärmepumpe bei verschiedenen Umgebungstemperaturen. [Ste14]

Das thermoelektrische Wärmepumpensystem wird somit als sinnvoller Ersatz eines Widerstandsheizers für teil- oder vollelektrifizierte Fahrzeuge eingestuft. Eine Ausführung eines thermoelektrischen Wärmepumpensystems, das auch zur Kühlung eingesetzt werden soll, ist in Regionen mit gemäßigten Temperaturen (<30°C) denkbar/zu prüfen. Weiterhin kann das thermoelektrische Wärmepumpensystem dezentral im Fahrzeuginnenraum angebracht werden, wodurch die Luftführung im Automobil einfacher/effizienter gestaltet werden kann. Bei einer dezentralen Anordnung wird neben einer effizienten Heizung auch ein Spot-Cooling bestimmter Körperregionen mittels der TE-Systeme ermöglicht. Hierzu sind deutlich geringere Kälteleistungen nötig. Ein derartiges Kühlkonzept als Ergänzung zur konventionellen Kühlung könnte in Spitzenlasten das Erreichen der gefühlten Komforttemperatur deutlich beschleunigen.

## 8 Potentielle Umweltentlastung

Um elektrifizierte Fahrzeuge wettbewerbsfähig zu machen, muss die Leistungsfähigkeit, sowohl in Bezug auf die Reichweite als auch die Ausstattung und die Komfortfunktionen, signifikant gesteigert werden. Während ersteres hauptsächlich durch Fortschritte in der Akkumulatorentechnik und der gleichzeitigen Verbesserung des Wirkungsgrades der angeschlossenen Verbraucher realisiert werden kann, sind hinsichtlich der Komfortfunktionen, insbesondere des Klimatisierungssystems, gänzlich neue Ansätze zu betrachten, da konventionelle Konzepte in elektrifizierten Fahrzeugen nicht zur Anwendung kommen können.

Thermoelektrische Wärmepumpen stellen hierbei eine vielversprechende Möglichkeit dar, sowohl die Reichweite von bestehenden Fahrzeugsystemen durch einen geringeren Energieverbrauch zu erhöhen, als auch die Heiz- und Kühlfunktionen im vom Kunden erwarteten Rahmen bereitzustellen. Besonders durch die Verwendung von thermoelektrischen Heizsystemen können brennstoffbetriebene Zuheizer oder Widerstandsheizkörper (PTC) ersetzt werden. Somit wird entweder die CO<sub>2</sub>-Emission durch Wegfallen von fossilen Energieträgern oder durch eine Effizienzsteigerung des Heizsystems gesenkt.

Die damit einhergehende Verbesserung der Ökobilanz von Elektrofahrzeugen bei gleichbleibendem Komfortniveau für die Insassen wird zu einer signifikanten Attraktivitätssteigerung des Konzeptes beim Kunden führen. Unter Berücksichtigung des momentanen Wandels des Strommixes in Deutschland mit der Fokussierung und dem Ausbau regenerativer Energien, wird eine größere Verbreitung von Elektrofahrzeugen zu einer nachhaltigen Verbesserung der Ökobilanz von Kraftfahrzeugen und damit einer bedeutenden Umweltentlastung beitragen.

Geht man von einem vollelektrifizierten Golf VII mit einer Batteriekapazität von 26,5 kWh aus, so ergibt sich bei einer gegebenen Durchschnittstemperatur in Deutschland von etwa 7,5 °C und eingeschalteter (PTC-) Heizung eine Reichweite von etwa 110 km. Wird stattdessen ein thermoelektrisches Heizsystem verwendet und ein mittlerer COP von 2,5 angenommen, erhöht sich die Reichweite auf 140 km. [KLF11] Ausgehend von einer durchschnittlichen Tagesstrecke von 45 km mit einem Elektroauto ergibt sich eine jährliche Fahrdistanz von 16425 km. [DBH12] Unter Verwendung der herkömmlichen PTC-Heizung benötigt man somit 150 Ladezyklen im Jahr, mit dem thermoelektrischen Heizsystem lediglich 118 Ladezyklen. Dies entspricht einer abgeschätzten jährlichen Einsparung von 848 kWh, was beim Strommix in Deutschland des Jahres 2012 eine CO<sub>2</sub>-Emissionseinsparung von über 488 kg CO<sub>2</sub> pro Jahr pro Elektroauto bedeutet. [Ich13]

Im Bereich der Fügwerkstoffe zum Weichlöten oder elektrisch leitfähigen Kleben der elementaren Bausteine in den TE-Modulen sind die Aspekte der Inhaltsstoffe und der möglichen stofflichen Wiederverwertung zu betrachten.

Aufgrund der EG-Richtlinie 2002/95/EG (RoHS 1) und der nachfolgenden EG-Richtlinie 2011/65/EU (RoHS 2) [RoH11] ist die Verwendung von Produkten vorgeschrieben, die kein Blei sowie keine anderen gefährlichen Stoffe enthalten. Dies betrifft im Besonderen die Verwendung von Loten und Lotpasten. Entsprechend wurden daher im Rahmen der Probekörperfertigung in diesem Projekt ausschließlich bleifreie und halogenfreie Lote verwendet.

Die elektrisch leitfähigen Klebstoffe beinhalten in der Regel keine Stoffe, die unter die RoHS-Regeln fallen, da sie neben metallischem Silber nur für Klebstoffe typische organische Verbindungen enthalten, die zu Kunststoffen vernetzen. Im Gegensatz zu den meisten Loten lassen sich die Klebstoffe jedoch in Recyclingprozessen nicht vollständig stofflich wiederverwerten, da die organischen Binderanteile irreversibel vernetzt sind. Lediglich der Silberanteil der elektrisch leitfähigen Klebstoffe lässt sich in entsprechenden Prozessen (i. d. R. thermisch) zurückgewinnen. Weiterhin stellen Reparaturen geklebter Bauteile im Gegensatz zu Reparaturen von gelöteten Bauteilen (reversibel aufschmelzbar) eine Herausforderung dar, da der Binderanteil nicht mehr aufschmelzbar gebunden ist.

Das Kleben von TE-Modulen stellt jedoch im Hinblick auf die energetische Betrachtung des gesamten Fertigungsprozesses eine ökonomische und ökologische Alternative dar, da sich durch diese Fügetechnik der Energiebedarf für die Herstellung der thermoelektrischen Module reduzieren lässt. Weiterhin lassen sich durch die Verwendung von geeigneten elektrisch leitfähigen Klebstoffen die negativen Auswirkungen von unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten der Materialien ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -Halbleiter, Kupferbrücken, elektrische Isolierschichten zu Fluidträgern, Fluidträger selbst) reduzieren.

## 9 Fazit

Ziel des Projektes war die Identifizierung einer energetisch optimalen Materialkombination der Komponenten thermoelektrischer Halbleiter, Sperrschicht, Lot und elektrischer Leiter in einem thermoelektrischen Modul durch eine ganzheitliche Betrachtung. Durch Vermessungen der Materialparameter von Schichtproben aus Bestandteilen eines thermoelektrischen Moduls konnten verschiedene Materialkombinationen verglichen werden. Hierbei wurde vorrangig die Lot- bzw. Klebeschicht variiert. Auf Grundlage der Messergebnisse konnte ein Klebstoff aus der Materialgruppe der warmvernetzten Epoxidharze als vielversprechende Alternative zu den gebräuchlichen Lotpasten identifiziert werden.

In detaillierten FEM-Simulationen wurde der Einfluss der Halbleitergeometrie auf die systemrelevanten Größen untersucht, wodurch bei konstanten Randbedingungen eine optimale Halbleitergeometrie für die anschließenden Experimentellen Untersuchungen ermittelt werden konnte. Aufgrund einer unterschiedlichen optimalen Geometrie für verschiedene Lastfälle, wurde für die weiteren Schritte in Schichtproben und Modulen eine Geometrie ausgewählt, die eine größtmögliche Flexibilität bei überdurchschnittlichen Zielgrößen ermöglicht.

Bei der Herstellung von Schichtproben und Modulen konnten neue Erkenntnisse besonders im Bereich des elektrisch leitfähigen Klebens gegenüber der etablierten Weichlöttechnik gewonnen werden. Zusätzliche Herausforderungen bei der Fertigung, wie die sich bei den Fügемitteln unterscheidende Dosierung, nötige Anpressdrücke, Lagetoleranzen, Zeit- und Temperaturprofile bedingten einen gesteigerten Zeit- und Arbeitsaufwand. Wie schon vielfach in der Fachliteratur beschrieben, hat die Weiterentwicklung zu bleifreien Loten auch zu Einschränkungen in der Fügequalität geführt, die sich hauptsächlich nur durch einen erhöhten Fertigungsaufwand (Weichlöten unter Schutzgas oder Vakuum) zuverlässig vermeiden lassen. Die Klebtechnik ermöglicht die mechanisch freie Wählbarkeit der Steifigkeit der Fügestellen, welche die Löttechnik nicht bieten kann. Damit werden auch bisher nicht realisierbare Hybridlösungen möglich, die tendenziell eine höhere Lebensdauer bezüglich der Zyklfestigkeit erreichen könnten. Dies könnte neue Anwendungen für die TE-Wärmeübertragungssysteme erschließen.

Parallel zu den experimentellen Arbeiten wurde ein bestehendes Simulationsmodell eines thermoelektrischen Moduls basierend auf der Simulationssoftware Modelica/Dymola erweitert und optimiert um eine Verzahnung zwischen Simulation und Experiment zu gewährleisten. Der thermoelektrischen Modellbibliothek wurden relevante Komponenten hinzugefügt, die in folgenden Systemsimulationen eingebunden wurden. Durch vielfältige Simulationen konnte ein Luft-Luft Lamellenpaketwärmeübertrager in Gegenstromanordnung mit einer Parallelschaltung der TE-Modulschichten als vielversprechendstes Konzept identifiziert werden. Dieses Konzept erfordert



jedoch eine ausreichend große Wärmeübertragerfläche, die sich zum Beispiel durch Verwendung von großen Lamellenpaketen in Verbindung mit Heat-Pipes realisieren lässt.

In diversen Systemsimulationen (TE-Wärmeübertrager und Fahrzeuginnenraum) mit unterschiedlich gewählten Randbedingungen hat sich gezeigt, dass sich bei einem reinen thermoelektrischen Wärmepumpensystem zur Kühlung nur bis 35 °C sinnvolle Anwendungsfälle ergeben können, jedoch der Heizfall in jedem Fall effizienter als ein herkömmlicher Widerstandsheizkörper ist (siehe Tabelle 14). Das thermoelektrische Wärmepumpensystem wird somit als sinnvoller Ersatz eines Widerstandsheizkörpers für teil- oder vollelektrifizierte Fahrzeuge eingestuft. Eine Unterstützung des herkömmlichen Kühlsystems durch das zu Heizzwecken eingebaute TE-System ist zudem bei einer dezentralen Ausführung denkbar.

Das durchgeführte Vorhaben hat somit wichtige Erkenntnisse sowohl zur Herstellung effizienter thermoelektrischer Module als auch zur grundsätzlichen Konzeptionierung thermoelektrischer Wärmepumpensysteme für E-Fahrzeuge geliefert.

## Literaturverzeichnis

- [BKE10] BEETZ, K., KOHLE, U., EBERSPACH, G.: *Innenraumheizkonzepte für Fahrzeuge mit alternativen Antrieben*, In: PKW-Klimatisierung VI, Expert Verlag, 2010.
- [DBH12] DEFFNER, J., BIRZLE-HARDER, B., HEFTER, T., GÖTZ, K.: *Elektrofahrzeuge in betrieblichen Fahrzeugflotten – Akzeptanz, Attraktivität und Nutzungsverhalten*, Ergebnisbericht im Rahmen des Projekts Future Fleet, ISOE Studientexte, Nr. 17, 2012.
- [DIN85] DIN 8593, Beuth Verlag, 1985.
- [EJBo9] EBLING, J. D., JAEGLE, M., BARTEL, M., JACQUOT, A., BÖTTNER, H., Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems for Comparison with Experimental Device Performance, *Journal of Electronic Materials*, Vol. 38, No.7, 2009.
- [EPo6] Directive 2006/40/EC of the European Parliament and of the Council of 17 May 2006 relating to emissions from air-conditioning systems in motor vehicles and amending Council Directive 70/156/EEC. *Official Journal of the European Union* L161/12. (2006).
- [FSo6] FAHRENWALDT, H.J. und SCHULER, V.: *Praxiswissen Schweißtechnik: Werkstoffe, Prozesse, Fertigung*, DVS Media GmbH, 2006.
- [Habo8] HABENICHT, G.: *Kleben: Grundlagen, Technologien, Anwendungen*, Springer 2008.
- [Hodo7] HODES, M., *IEEE Transact. on Comp. and Pack. Techn.*, Vol. 30, No. 1, 2007.
- [HMo6] HAMMERSCHMIDT, U., MEIER, V.: *New Transient Hot-Bridge Sensor to Measure Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, and Volumetric Specific Heat*, *International Journal of Thermophysics*, 27 (3), 2006.
- [HM12] HARO MELLADO, S.: *Investigation of reversible thermoelectric heat exchangers circuits in Modelica*, Masterarbeit an der TU Braunschweig, 2012.
- [Ich13] ICHA, P.: *Entwicklung der spezifischen Kohlendioxid-Emissionen des deutschen Strommix in den Jahren 1990 bis 2012*, Umweltbundesamt, 2013.
- [JRTo8] JUNIOR, C., RICHTER, C., TEGETHOFF, W., LEMKE, N., KÖHLER, J.: *Modeling and Simulation of a Thermoelectric Heat Exchanger using the Object-Oriented Library TIL*, *Proceedings of the 6th International Modelica Conference*, Bielefeld, 2008.
- [JSLo9] JUNIOR, C., LEMKE, N., KÖHLER, J.: *Modelling a Thermoelectric HVAC System for Automobiles*, *Journal of Electronic Materials*, 38 (7), 2009.

- [Jun10] JUNIOR, C.: *Analyse thermoelektrischer Module und Gesamtsysteme*, Dissertation an der TU Braunschweig, 2010.
- [KLF11] KONZ, M., LEMKE, N., FÖRSTERLING, S., EGHTESSAD, M.: *Spezifische Anforderung an das Heiz-Klimasystem elektromotorisch angetriebener Fahrzeuge*, FAT-Schriftenreihe 233, 2011.
- [LEE02] Lee, N.-Ch.: *Reflow Soldering Processes and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP and Flip Chip Technologies*, Butterworth-Heinemann: Woburn, 2002.
- [Mhio7] MHIAOUI, S.: *Physical properties of lead free solders in liquid and solid state*, Dissertation an der TU Chemnitz, 2007.
- [Mie14] Miemczyk, M.: *Thermodynamische Auslegung von thermoelektrischen Kälte- und Heizkreisläufen im PKW*, Diplomarbeit an der TU Braunschweig, 2014.
- [MMRo9] MARANVILLE, C., MUNOZ, M., RUGH, J., LAGRANDEUR, J., HEREMANS, J., MARQUETTE, D.: *Development of a High-Efficiency Zonal Thermoelectric HVAC System for Automotive Applications*, DEER Conference, Dearborn, USA, 2009.
- [MR03] MATTHES, K.J. und RIEDEL, F.: *Fügetechnik: Überblick-Löten-Kleben-Fügen durch Umformen*, Carl Hanser Verlag München Wien, 2003.
- [PMHo6] PETTES, A.M., MELAMUD, R., HIGUCHI, S., GOODSON, K.E.: *Impact of Contact Resistances on the Low-Dimensional Scaling of Thermoelectric Energy Conversion Devices*, Proceedings of the 26th International Conference on Thermoelectrics, 2006.
- [RK10] RENNER, M., KOPPE, T.: *Thermomanagement von Elektrofahrzeugen*, In: *PKW-Klimatisierung VI*, Expert Verlag, 2010.
- [RoH11] EG-Richtlinie 2011/65/EU (RoHS 2), 2011.
- [SCT12] SCTB-Nord, [http://www.sctbnord.com/article\\_175.htm](http://www.sctbnord.com/article_175.htm), Februar 2012.
- [SG00] SUNGTAEK, Y. und GHOSHAL, U.: *Study of interface effects in thermoelectric microrefrigerators*, Journal of Applied Physics, 88 (7), 2000.
- [Ste14] Steiner, A.: *Untersuchung von Konzepten zur Innenraumkonditionierung von Fahrzeugen mit Elektroantrieben unter Berücksichtigung des Energieverbrauchs*, Dissertation an der TU Graz, 2014.
- [TDB12] Technisches Datenblatt Interflux Electronics DP 5600, 2012.
- [TDB13] Technisches Datenblatt Interflux Electronics DP 5505, 2013.

- [TDBEC] Technisches Datenblatt Polytec PT EC 101 L, 20MM.
- [TDBIC] Technisches Datenblatt Henkel/ Emerson & Cuming™ – Ablebond ICP-4000, 2011.
- [TDBPU] Technisches Datenblatt Polytec PT PU 1000, 20MM.
- [Teg99] TEGETHOFF, W.: *Eine objektorientierte Simulationsplattform für Kälte-, Klima- und Wärmepumpen-systeme*. Fortschritt-Bericht VDI, Reihe 19, Nr. 118, 1999.
- [TU07] King-Ning Tu, K.-N.: *Solder Joint Technologies – Materials, Properties, and Reliability*; Springer: New York, 2007.
- [WCL10] WHANG, W., CRANE, D., LAGRANDEUR, J.: *Design and Analysis of a Thermoelectric HVAC System for Passenger Vehicles*, SAE 2010 World Congress & Exhibition, April 2010, Detroit, 2010.
- [WIE10] Wiese, S.: *Verformung und Schädigung von Werkstoffen der -Aufbau und Verbindungstechnik – Das Verhalten in Mikrobereich*, Springer: Heidelberg, 2010.

#### Patente und Patentanträge

- [DE112005000931T5] OSHITANI, H., TAKEUCHI, H., YAMADA, E. und NISHIJIMA, H. (DENSO Corp.): *Ejektorpumpen-Kühlkreisvorrichtung*. Veröffentlichung der Patentanmeldung Deutsches Patent- und Markenamt 2007.
- [DE102009048988A1] Böttcher, C.; Beermann, J.; Flor, H.: *Thermoelektrische Teileinheit*, Offenlegungsschrift Deutsches Patent- und Markenamt, vom 14.04.2011
- [DE102010024414A1] Walter, H.; Böttcher, C.: *Elektrothermisches Wandeln*, Offenlegungsschrift Deutsches Patent- und Markenamt, vom 22.12.2011
- [EP2275755A2] Bell, L. E.: *Compact, high-efficiency thermoelectric systems* Offenlegungsschrift Europäisches Patentamt, 19.01.2011
- [US2011/001/0017254A1] Stefan, M. A.; Hermes, S.: *Thermoelectric Modules with Improved Contact Connection*, Offenlegungsschrift U.S. Patentamt, 27.01.2011

## Anhang

### A.1 Simulationsergebnisse für den Frischluftfall

Tabelle A1: Simulationsergebnisse der Fahrzeugklimatisierung mit 100% Frischluftanteil und zwei HX Stacks mit jeweils 100 Modulen.

	Lüftungsstrom [kg/s]	Heiz- bzw. Kühlleistung System [Watt]	COP	Temperatur klimatisierte Luft [°C]	
				einströmend	Innenraum
-10°C Heizfall	0,15	10.900	1,19	62	45
-10°C Heizfall	0,075	7.900	1,01	95	53
10°C Heizfall	0,15	10.600	1,27	80	64
10°C Heizfall	0,075	7.730	1,09	112	72
35°C Kühlfall	0,15	2.980	0,34	15	22
35°C Kühlfall	0,075	2.190	0,25	6	22
50°C Kühlfall	0,15	3.020	0,37	31	38
50°C Kühlfall	0,075	2.000	0,25	25	39