

磁場効果を利用したマイクロワイヤーアレイ構造 エネルギー変換素子に関する研究

森田寛之* 長谷川靖洋***

Study of Energy Conversion Element Using Microwire Array Structure with Magnetic Effect

MORITA Hiroyuki*, HASEGAWA Yasuhiro***

抄録

基本的な熱電素子 Bi を用いて直径 25 μm 、長さ 1mm のマイクロワイヤーアレイを作製し、磁場中にて性能評価を行った。本研究では、性能低下の最大の問題である電極接合時の接触抵抗を低減させるため、イオンプレーティング法による電極接合技術を開発し、世界で初めて良好な接触抵抗の低減に成功した。

キーワード：マイクロワイヤーアレイ，磁気ゼーベック係数，イオンプレーティング

1 はじめに

現在、省エネルギー化や環境問題対策の一つとして、熱電素子が注目されている。温度差を与えると発電し、電圧を印加すると温度差の発生する熱電素子は、機械的部分がないこと、高精度な温度制御が可能であることから、各分野で応用が期待されている。しかし、熱電素子の熱電変換効率が低いため、半導体製造用レーザーの温度制御等、限定的に使用されている。現在使用されている熱電素子の性能指数 Z が 20 % 以上大きくなれば、-20 までのフロン使用冷凍冷蔵庫に匹敵すると考えられている¹⁾。そこで、本研究では基本的な熱電素子材料である n 型半導体の Bi を用いて、外部から磁場の印加によりゼーベック係数が大きくなること、マイクロワイヤーアレイ構造化により磁気抵抗を抑制できることに注目し、マイクロワイヤーアレイ構造エネルギー変換素子を作製し、磁場を印加してマイクロワイヤーアレイの電気的特性の評価を行った。

2 熱電素子の基本原理

2.1 ゼーベック効果

金属に温度勾配が発生すると、金属内の電子状態が熱平衡からずれ、電子が移動しようとする。フォノンも高温から低温へ移動するが、その時にフォノンが電子を引きずり、電流が発生する。熱流により起電力が発生する現象をゼーベック効果と呼ぶ(図1, 左)。

2.2 ネルンスト効果

温度勾配と磁場が直交して存在するとき、両者に直交する方向に電場が発生する。このような現象をネルンスト効果と呼ぶ(図1, 右)。

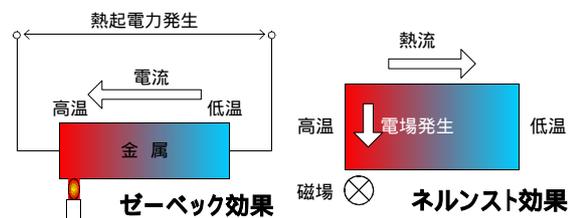


図1 ゼーベック効果とネルンスト効果

2.3 磁場効果による熱起電力

一次元におけるネルンスト効果を含めたゼーベック係数は磁気ゼーベック係数と定義し、式(1)に示す。

* 電子情報技術部

*** 埼玉大学大学院理工学研究科

$$B = +NB \quad (1)$$

B : 磁気ゼーベック係数[V/K]

: ゼーベック係数[V/K]

N : ネルンスト係数[V/KT]

B : 磁束密度[T]

温度差から発生する熱起電力 V は式(2)で表される。

$$V = B\Delta T \quad (2)$$

V : 熱起電力[V]

B : 磁気ゼーベック係数[V/K]

T : 温度差[K]

発生する起電力は磁場の影響を受ける。

2.3 形状効果による磁気抵抗効果低減

磁場を印加した金属内で移動する電子は、平衡状態を保持することができなくなり、金属内で電場が発生する。電場の発生により電子を引き戻そうとする反作用が発生することから、磁場中では電気抵抗が大きくなる(磁気抵抗効果)。本研究では、アスペクト比 L/S を大きくするマイクロワイヤーアレイ構造による形状効果により、電気抵抗を非常に大きくし、磁気抵抗効果を小さくする。

2.4 熱電素子の性能指数

熱電素子の性能評価として、式(3)の性能指数 Z が用いられる²⁾。

$$Z = \frac{B^2}{\rho\kappa} \quad (3)$$

Z : 性能指数[1/K]

: 抵抗率[$\Omega\cdot\text{m}$]

: 熱伝導率[W/mK]

性能指数 Z を大きくするには、磁気ゼーベック係数を大きくし、抵抗率、熱伝導率を小さくする必要がある。また、代表的な熱電材料は、Bi、Pb、Sn、Sb がある。

3 実験

3.1 マイクロワイヤーアレイ作製

図2に示す半導体製造装置を用いて、直径 25 μm 、長さ 1mm の空孔をもつガラスキャピラリプレート(GCP)に Ar ガスを用いて 25MPa、370 で溶かした Bi を圧入した。その後、ゆっくり

と室温まで冷却させて固化させた Bi の塊から空孔にマイクロワイヤーの入った GCP を取り出してヤスリにより成型し、粒径 0.5 μm のアルミナペーストにて研磨してマイクロワイヤーアレイを作製した(図3)。

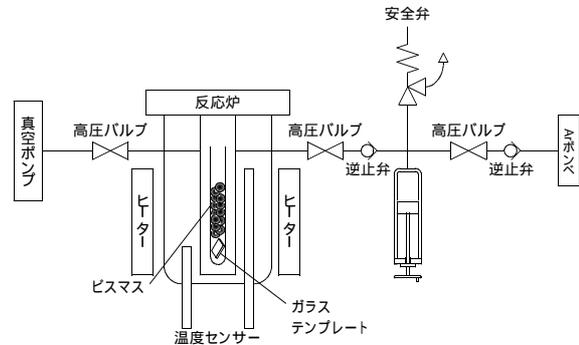


図2 半導体製造装置

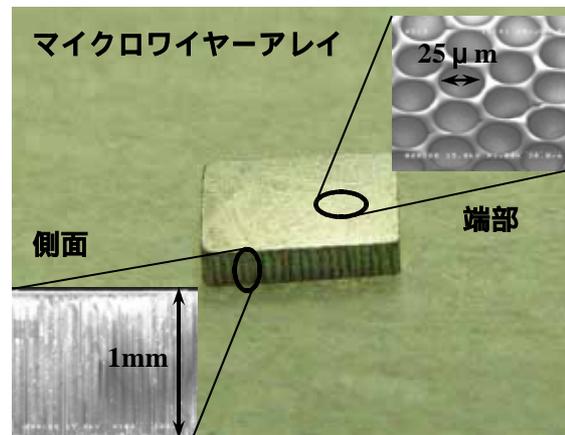


図3 マイクロワイヤーアレイ

3.2 電極接合

熱電素子の電極接合において、接触抵抗が大きいため熱電素子の性能は低下し、非常に重要な問題となっているが、1940年代から現在まで解決されていない²⁾。そこで、電極接合による接触抵抗の問題を解決するため、粒径 0.5 μm のアルミナペーストで研磨したマイクロワイヤーアレイを用いて下記の方法で銅電極へ電極接合を実施した。

- (1) 端部に低抵抗銀ペースト³⁾を塗布して焼結固化による接合
- (2) 端部に Au 蒸着した後、低抵抗銀ペーストを塗布して焼結固化による接合
- (3) RF イオンプレーティング法により端部に Ti/Sn/Ag を蒸着した後、はんだによる接合

(4) RF イオンプレーティング法により端部に Ti/Cu を蒸着した後、はんだによる接合
上記の四方法で接合した銅電極を用いて、常温にて四端子法で抵抗率を測定した。電極接合方法による抵抗率測定結果を図4に示す。

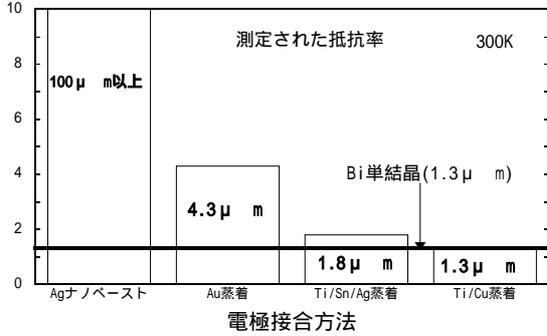


図4 電極接合方法による抵抗率測定結果

方法(1)において、マイクロワイヤーアレイの端部に凹凸が発生するため(図3)、ペースト等の粘性の高いバインダーでは空気ポケットができ、接触が良好でなかった。

方法(2)において、抵抗率は 4.3 μm となり、方法(1)と比較して大きく改善された。しかし、ガラスキャピラリテンプレート Au の密着性が強固でないため、容易に Au 薄膜がはく離した。このことから方法(2)は安定した電極接合方法として最適でないことが分かった。

図5に示す RF イオンプレーティング装置を用いた方法(3)において、Ti をバッファ層としてマイクロワイヤーアレイ端部に蒸着し(図6)、電極接合を実施した結果、抵抗率は 1.8 μm の値をとった。しかし、マイクロワイヤーアレイ端部の凹凸によりできた Ti 膜の薄い部分からはんだがマイクロワイヤー端部に侵入して化学反応した可能性があった。そこで、はんだの侵入を遮断するため、方法(4)において電極接合を実施した結果、抵抗率は 1.3 μm となり、接触抵抗値が誤差に含まれるまで低減することができた。

RF イオンプレーティング法により端部に Ti/Sn/Ag および Ti/Cu を蒸着することにより、世界で初めて熱電素子の電極接合問題を解決することができた⁴⁾。

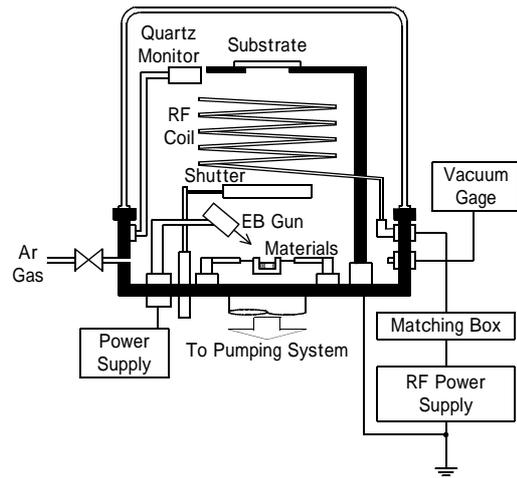


図5 RFイオンプレーティング装置

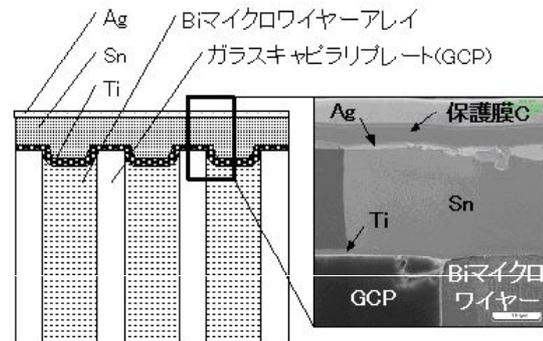


図6 Ti/Sn/Ag電極接合断面

3.3 マイクロワイヤーアレイ電気物性測定

図7に示すように、ヒーター、Cernox 型温度計を取り付けたマイクロワイヤーアレイをセットした。0 ~ 2T、25 ~ 300K において、四端子法にてマイクロワイヤーアレイの電圧、電流を測定し、磁気ゼーベック係数および抵抗率を算出した。

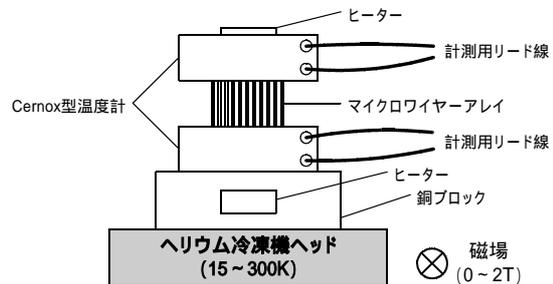


図7 サンプルセッティング図

4 実験結果

4.1 磁気ゼーベック係数測定結果

0 ~ 2T、25 ~ 300K における Bi マイクロワイヤーアレイの磁気ゼーベック係数の測定結果を図8に示す。各温度において磁気ゼーベック係数

(B)/ (0)はピークを持ち、理論計算値⁵⁾と良く一致したことが分かった。

4.2 抵抗率測定結果

25 ~ 300K、0 ~ 2TにおけるBiマイクロワイヤーアレイの抵抗率の測定結果を図9に示す。低温では、磁場を大きくすると抵抗率は大きくなり、高温側へシフトしていくにつれ、抵抗率の変化が小さくなった。これは、低温になるにつれて熱電素子内のキャリアの移動度が低下し、磁場依存性が顕著になったことが原因と考えられる。また、測定時に、GCP、Bi、銅電極等の熱膨張率の異なる物質の電極接合において、温度変化による電極はく離が見られなかった。このことから開発した電極接合技術は強度の高いことが分かった。

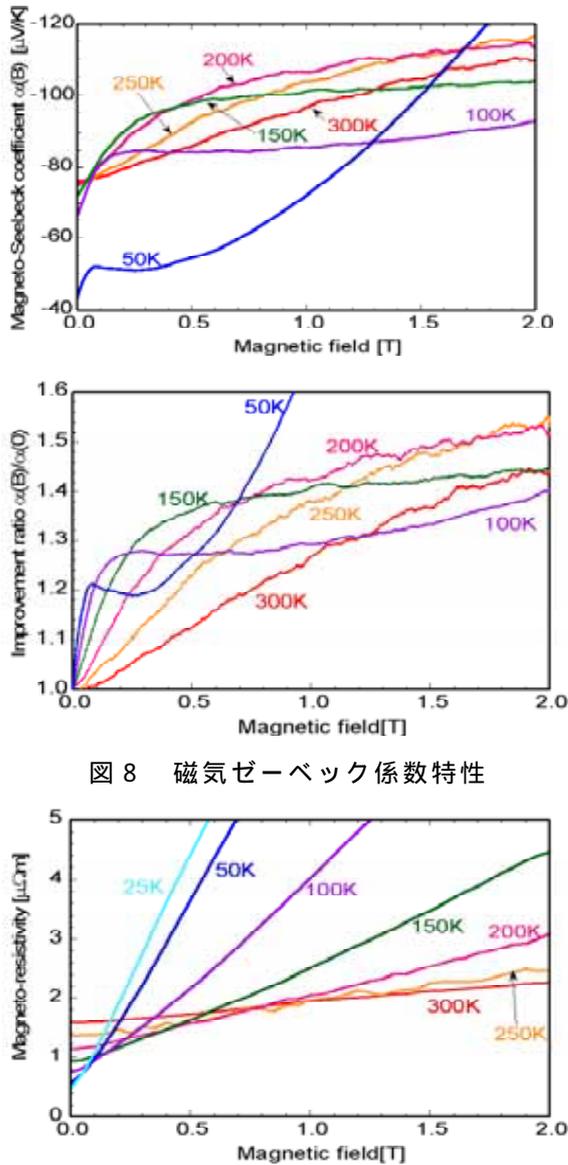


図8 磁気ゼーベック係数特性

図9 磁気抵抗特性

5 まとめ

磁場効果を利用した熱電素子材料であるBiをマイクロワイヤーアレイ構造エネルギー変換素子に関する研究結果を下記に示す。

- (1) RF イオンプレーティング法により熱電素子と電極間に発生する接触抵抗を低減する電極接合を開発した。
- (2) 磁場を印加することにより、磁気ゼーベック係数が向上した。

本研究で開発した電極接合技術により、重要な問題であった接触抵抗の低減を世界で初めて実現した。本電極接合技術はマイクロワイヤーアレイ熱電素子や、半導体素子やナノワイヤーアレイ等の電極接合に利用可能と考えられる。

本研究結果から、磁場効果を利用したマイクロワイヤーアレイ化は、Biのみだけでなく、現在使用されているBiTe系熱電素子、BiSb系熱電素子等への適用が期待できる。

謝辞

本研究を進めるにあたり御協力いただきました北陸先端科学技術大学院大学材料科学研究科の小矢野幹夫助教授、茨城大学工学部メディア通信工学科の小峰啓史助手、理化学研究所先端技術開発支援センタービームアプリケーションチームの小林知洋博士、埼玉大学大学院理工学研究科環境制御工学専攻博士課程前期2年の石川最朗氏に深く感謝します。

参考文献

- 1) 小川吉彦：熱電変換システム設計のための解析，森北出版株式会社
- 2) Nolas, Sharp, Goldsmit：Thermoelectrics, Springer
- 3) Atsushi Suzuki, Yasuhiro Hasegawa, Yoshiaki Ishikawa, Takashi Komine, Hiroyuki Morita, Hajime Shirai：Review of Scientific Instruments, **76**, 023907 (2005)
- 4) 森田寛之，黒河内昭夫，和田健太郎：熱電素子における接合電極の形成方法及び多孔体熱電

素子, 特願 2005-3232

- 5) Y.Hasegawa, T.Komine, Y.Ishikawa, A.Suzuki
and H.Shirai:Jpn. J. Appl. Phys.**43**, 35 (2004)