

異種金属を活用する熱電冷却性能向上法の基礎的研究*

大場正和[†] 竹村文男[‡] 矢部 彰[‡]

Advanced Thermoelectric Cooling Method Utilizing Dissimilar Electrode Metals

Masakazu OBA, Fumio TAKEMURA and Akira YABE

Abstract

For realizing high heat flux cooling to control the temperature of high energy consumption devices such as high coherency laser diodes, a new idea utilizing the thermoelectric property difference of dissimilar metals has been experimentally demonstrated. By measuring the thermoelectric potential for the thermoelectric cooling devices composed of several kinds of metal electrode, the combination of metals has been selected to obtain the largest thermoelectric potential. Then, the maximum value of the cooling heat flux has been experimentally obtained for the selected composition of the thermoelectric devices utilizing dissimilar metals. The thermoelectric potentials have been measured for the combination of three kinds of metal electrodes and n-type and p-type thermoelectric materials (TEM) in π -shape structure accompanied with positive electrode of Pt without solder. Temperature distribution was measured by thin film thermocouples and optical thermography. Consequently, by using the two kinds of electrode metal for the combination of Pt (+electrode) – n-type TEM – Pd – p-type TEM – Pt (-electrode), the maximum value of the thermoelectric potential was obtained. Furthermore, by utilizing the three kinds of metal for the combination of Pt (+electrode) – n-type TEM – Pd – p-type TEM – Au (-electrode), a larger value of the thermoelectric potential was obtained. With the utilization of the three kinds of dissimilar metals, maximum heat flux for the thermoelectric cooling device has been enhanced up to 2.3 W/cm² by a factor of 1.4 compared with the case using one kind of metal.

Key Words : *Thermoelectric device, Thermoelectromotive force, Utilizing dissimilar metals, High heat flux removal, Cooling device*

記号

I	: 外部負荷抵抗 R に流れる電流	[A]	α_{AB}	: A と B の 2 種の材料で A が B より高温の場合の相対熱電能	[V/K]
L	: 熱電材料の電流方向長さ	[m]	π_{AB}	: A と B の 2 種類の材料で A から B に電流が流れる場合のペルチエ係数	[V]
Q	: 熱電素子の熱流量	[W]			
R	: 外部負荷抵抗	[Ω]			
S	: 熱電材料の断面積	[m ²]			
T	: 温度	[K]	添字		
ΔT	: 高温接点 T_h 低温接点 T_c 温度差	[K]	c	: 低温側	
Z	: 性能指数 = $\alpha_{AB}^2 \cdot \sigma / \kappa$		h	: 高温側	
κ	: 熱伝導率	[W/(m·K)]	n	: n 型熱電材料	
			p	: p 型熱電材料	

* 受付日: 2006年2月9日, 担当エディター: 河村 洋

† 筑波大学大学院博士課程システム情報工学専攻 (茨城県つくば市天王台 1-1-1 305-8564)

‡ 独立行政法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 マイクロ熱流体システム活用エネルギー有効利用連携研究体 (〒305-8461 茨城県つくば市並木 1-2-1)

1. 緒言

半導体レーザーの高出力化，コンピュータの高性能化・小型化を実現するために生じた電子デバイスの高発熱密度化問題は，電子デバイスの信頼性向上や寿命低減を防止するため，高熱流束除熱で温度制御する技術の研究開発を推進させている．米国の半導体業界 SIA が公表している Roadmap of LSI によると 2006 年で電子デバイスの発熱密度は 50 W/cm^2 程度ある．これは飽和水の沸騰限界熱流束約 100 W/cm^2 に迫る値である．また，高出力ダイオードレーザーの場合は $100\sim 500 \text{ W/cm}^2$ 程度，次世代の X 線源である APS では 2000 W/cm^2 程度のオーダーで熱流束除熱を必要とする．

高熱流束除熱は，宇宙往還機の大気圏再突入や原子炉隔壁の冷却等においても重要となっている．

現在まで，MEMS 技術を用いて製作したマイクロチャンネルによる伝熱面積拡大が高熱流束除熱に活用されているが，金属から液体への伝熱面積拡大による除熱では流路制作上の限界もあるため新たな高熱流束除熱技術の確立が強く求められている．

本研究は，現在まで最大で 10 W/cm^2 程度の熱流束除熱を実現している熱電素子により，より大きな熱流束除熱を実現することを目的に，熱電素子の金属材料に異種金属を活用し，金属の種類による熱電特性の違いを利用する高性能化の可能性について検討した．

熱電発電及び熱電冷却は，1821 年ゼーベックから始まり，工学的応用展開は 1885 年のレーリーによる熱電発電の可能性の提案が最初であり，1929 年ヨッフエが半導体の使用で熱電発電の効率を向上できることを提案し実用に至っている．熱電冷却の性能を示す上で，熱電材料部分での熱伝導による熱損失を抑え，熱電材料部分でのジュール発熱分を最小にするため，性能指数 Z を向上させる努力が図 1 に示すように検討されてきた[1, 2]．しかしながら，性能指数は，同種類の金属材料の使用を仮定して導出されており[3]，また， Z の値の上昇に対する性能向上の効果はあまり顕著でなく，たとえば，発電素子の変換効率は $T_h=1300 \text{ K}$ ， $T_c=1300 \text{ K}$ の場合，現状の最大効率で 14 %程度であり，仮に性能指数が倍増して $ZT_h \doteq 2$ になったとしても最大効率は 22 %であり，カルノー効率である 77 %に比べて小さい[4]．

熱電素子を構成する金属材料の種類を変える従来報告されていない方法により，金属の種類によるペ

ルチェ効果の差を活用し，熱電冷却の性能を向上させることを目指したものであり[5, 6]，実験的な検討により，冷却性能向上を実証したものである．特に，ペルチェ効果の実験に関して，一定電流を流して冷却量からペルチェ効果を測定する従来の方法は，電流値が界面洗浄度に影響される界面接触抵抗や熱電材料の不純物濃度による電圧電流特性の変化など多くのパラメーターに影響されることから，実験データのばらつきが大きくなることに配慮した．それは，現象としてペルチェ効果と相反関係にある熱起電力（ゼーベック係数）を測定し，熱起電力のより大きな値がペルチェ係数のより大きな値を意味することから，熱起電力のより大きくなる組み合わせを見出し，ヒータを用いた熱負荷実験を行い異種金属の活用による冷却効果の高性能化を実証した．

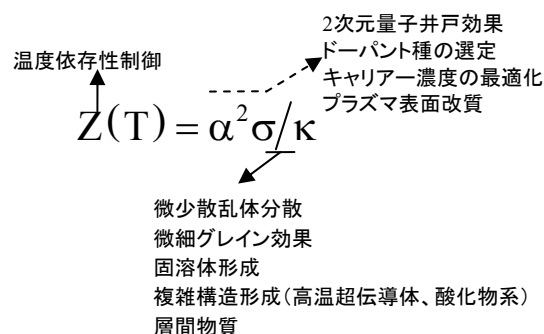


Fig. 1 Several improving approaches of thermoelectric devices

2. 異種金属を用いた熱電発電素子の熱起電力特性

熱起電力とペルチェ係数は，温度勾配による起電力の発生と，電流による熱の発生という相反関係にあることから，オンサーガー(Onsager)の相反定理により両者の係数が結ばれる．このゼーベック係数とペルチェ係数の関係は，ケルビン(Kelvin)の関係式とも言われており，温度勾配と電流が流れている場合の，エネルギー保存と可逆過程としてのエントロピー保存の法則を適用すると導出でき， $\alpha_{AB} = \pi_{AB} / T$ で表わせる．本研究では，この関係式を活用し，ペルチェ係数の値を，熱電発電実験から求めたゼーベック係数の値から求めて吸熱特性を説明する．

実験では，熱電冷却で用いられる p 型，n 型熱電材料を，金属材料で挟んだ π 型構造を使用し，金属材料を，従来用いられていた 1 種類の金属ではなく，2 種類，3 種類まで変更し，熱起電力特性を測定した．

Table 1 Thermophysical properties of experimented materials

	Work function (eV)	Seebeck coefficient ($\mu\text{V/K}$)	Electrical resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)	Thermal conductivity $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
Ag	4.26	1.51	1.6	419
Au	5.10	1.94	2.2	293
Cu	4.65	1.83	1.7	394
Pb	4.25	-1.05	20.6	35
Pd	5.12	-9.99	10.8	75
Pt	5.65	-5.15	10.6	72
10Bi-30Sb-60Te		195	900	1.27
40Bi-54Te-6Se		-205	1050	1.15

また、電極の金属としては、従来多用されている銅が、表面の酸化膜の影響を受けやすいことから、酸化膜の影響を受けにくい白金(Pt)を主として銅の代わりに使用し、パラジウム(Pd)、金(Au)、銀(Ag)等を異種金属として使用した。さらに、従来の熱電冷却素子は、金属材料と熱電材料の接続にハンダを使用していたが、ハンダの成分が基礎特性に影響を及ぼさないように、ハンダを使用せず、押し付けることにより固定して実験した。なお、使用した各種金属材料・熱電材料の熱物性値・電気物性値を、表1に示す。各材料は、超純水中での沸騰による洗浄を行った。また、金属材料のうち、銀、銅、鉛は、ハンダを使わない場合の熱電材料との接触熱抵抗が大きく、接触部での発熱を生じたため、以下の冷却実験には使用しなかった。なお、金属材料と熱電材料の表面温度の温度変化を、放射温度計と極薄熱電対(クロメル・アルメル熱電対先端部厚さ 40 μm)を使用して計測した。また、熱電素子には、Bi-Te系熱電材料(1辺が 2 mm の立方体)を使用した。金属電極 Pt (正電極) - n 型熱電材料 - 熱電材料間金属 A - p 型熱電材料 - 金属電極 B (負電極) の構成である。金属電極はアクリル板に溝を刻み、両側からアクリル板で挟みこんで固定した。

なお、Bi-Te系熱電材料の熱電能は、室温付近で p 型熱電材料の絶対熱電能 α_p は約 +200 $\mu\text{V/K}$ 、n 型熱電材料の絶対熱電能 α_n は約 -200 $\mu\text{V/K}$ である。熱電材料間金属は長さ 6 mm、幅 2 mm、厚さ 1 mm の金属板を使用し、金属電極は全長 22 mm、幅 2 mm、厚さ 1 mm である。金属の純度は 99.99 % である。加工精度は金属及び熱電材料いずれも ± 0.02 mm であった。また、素子を挟み込むために使用したアクリルブロックのサイズは縦 30 mm、横 70 mm、厚さ 20 mm である。熱起電力の計測方法は、銅ブロックを

冷媒用容器に入れた後、冷媒用容器に液体窒素を投入して銅ブロックと共に熱電材料間金属を冷却した。銅ブロック及び熱電材料間金属は -70 $^{\circ}\text{C}$ 近辺まで冷却した後 3 時間以上かけて室温になる。その間熱電素子両端の電圧と金属に取り付けた極薄熱電対で温度を計測した。アルミ容器に液体窒素を投入後、極薄熱電対で計測した各表面温度と熱起電力の関係を求めた。

白金(Pt) - 熱電材料 - 金(Au)の電極金属の組み合わせについて、室温 20 ~ 23 $^{\circ}\text{C}$ で温度差 0 ~ 6 K までの熱起電力と温度の関係を図 2 に示す。また線形近似した場合の勾配にあたるゼーベック係数を、種々の電極の組み合わせに対する測定値から求め、表 2 に示す。

Table 2 Gradient of thermoelectric potential for several kinds of dissimilar metals (Seebeck coefficients)

金属材料の構成	n型 (mV/K)	p型 (mV/K)
Pt-Pt-Pt	0.20	0.20
Pt-Pd-Pt	0.22	0.20
Pt-Au-Pt	0.20	0.21
Pt(n)-Pd(p)-Au	0.28	0.23
Pt(p)-Pd(n)-Au	0.13	0.12

この表から、ゼーベック係数は、白金材料同士の組み合わせより、Pt と Pd、Pt と Au の組み合わせの方が大きくなるのがわかる。このことは、2 種類の金属を使うことにより、1 種類の金属よりペルチェ効果が大きくなることを意味している。また、n 型熱電材料両端を Pt と Pd、p 型熱電材料両端を Pd と Au とする 3 種類の金属を用いた場合が、2 種類の組み合わせより大きな値を示している。

このことから、より大きな熱起電力を実現するために、3 種類の金属を用いて、Pt 電極 (正電極) - n 型熱電材料 - 熱電材料間金属 Pd - p 型熱電材料 - Au 電極 (負電極) の組み合わせを活用することが、有効であることがわかる。ペルチェ効果は、熱電能に比例することから、熱起電力の大きな組み合わせが、そのままペルチェ効果の大きい組み合わせになることが期待されるので、実験的に求められた大きな熱起電力を示す金属材料の組み合わせに対して、熱電冷却効果を検討する。

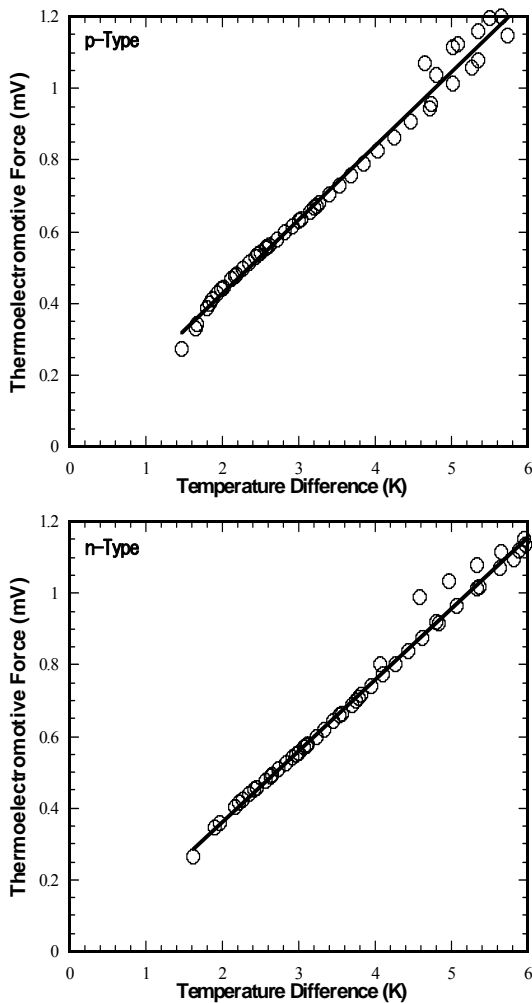


Fig. 2 Thermoelectric potential of combined metals (Pt-thermoelectric material-Au)

3. 異種金属電極を用いた熱電冷却素子の吸熱特性

Pt 電極—n 型熱電材料—金属 A—p 型熱電材料—金属 B という構造の π 型構造熱電冷却素子の吸熱・発熱特性は、図 3 に示すようになる。熱電材料は一樣な断面積をもち接合部には接触抵抗がないと仮定し、熱電材料内部で発生する Joule 熱の半分が低温部へ、残りの半分が高温部へ流れると仮定する。低温接合部に着目すると、単位時間当たりに流入する量は、1)外部から流入する熱量、2)熱電素子内に発生する Joule 熱の半分、3)熱伝導によって高温部から流入する熱量、4)低温接合部を通過する電流によるペルチェ吸熱である。低温部全体の吸熱量を Q_c 、各低温部接合面のペルチェ熱を Q_{cp} 、 Q_{cn} とすれば次の式のように書ける。

$$Q_c = Q_{cp} + Q_{cn} - r_p I^2 / 2 - r_n I^2 / 2 - S_p \kappa_p (T_{hp} - T_{cp}) / L_p - S_n \kappa_n (T_{hn} - T_{cn}) / L_n$$

ペルチェ効果による冷却は、熱電材料と金属材料との各接点で生じ、熱電材料のペルチェ係数が金属のペルチェ係数の数倍以上大きいことから、熱電材料のゼーベック係数が主であるが、金属電極の種類の影響を受けることになる。このことを実証するため、前節で計測した熱起電力特性からペルチェ係数を推定できることを利用し、ペルチェ係数の異なる金属 A と金属 B の組み合わせに対して、冷却特性を実験的に把握した。

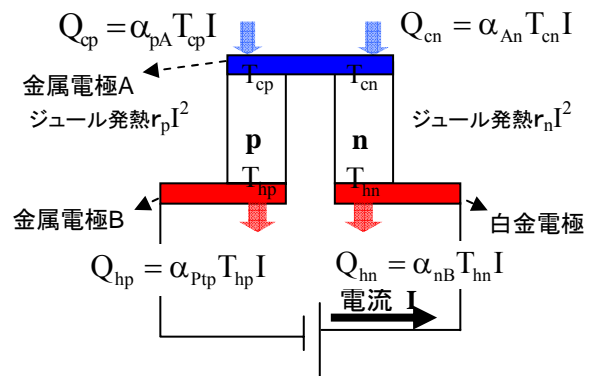


Fig. 3 Cooling and heating characteristics of π -type thermoelectric devices

実験装置の概要は、図4のようなものであり、熱負荷を与えない場合の実験結果を図5に示す。図5は、低温側と高温側の金属電極間の温度差の時間変化を示している。図5より、発熱側の金属BをPtとして、冷却側の金属電極Aを種々変えた場合、n型熱電材料の両端に関しては、金属Aの種類がPdの場合最も冷却効果が大きく、Au、Ptの順に冷却効果が小さくなっていることがわかる。これは、熱起電力の大きさの順番と合致しており、異種金属を活用することにより、冷却効果を増大できることが明らかとなった。p型熱電材料の両端に関しては、金属Aの種類がAuの場合最も冷却効果が大きく、Pd、Ptの順に冷却効果が小さくなっていることがわかる。

また、熱起電力と同様に、3種類の金属を、Pt (正電極) —n 型熱電材料—Pd—p 型熱電材料—Au (負電極) の構成で用いることにより、n 型熱電材料側で、Pt 電極に対して Pd 電極の冷却による到達温度が、2 種類の金属の場合に比べて大幅に増加していることがわかる。この時、p 型熱電材料では、全体としての発熱量が減少するため、Au 電極の発熱による温度上昇が、低下しているため温度差が小さくなった。

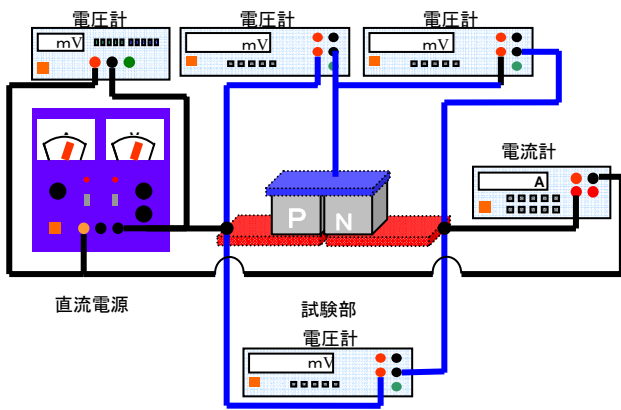


Fig. 4 Experimental apparatus of thermoelectric cooling

異種金属を用いることによる熱電冷却性能の増大効果のメカニズムについて考察する. 図3に示したように, ペルチェ熱は, $Q_{cn} = \alpha_{An} \cdot T_{cn} \cdot I$ の形で記述できる. この2つの材料の接触面でのゼーベック係数は, 二つの材料の物性値の差では正確には表現できないため実験で計測する必要があるが, 第一近似として, 二つの材料のゼーベック係数の差 (たとえば, $\alpha_{An} = \alpha_A - \alpha_n$) で近似できると考えることが出来る. この近似を活用すると, Pt-Pt-Pt の1種類の金属を活用する場合, $\alpha_n = -201 \mu\text{V/K}$, $\alpha_p = +196 \mu\text{V/K}$, と実験から求まり, また, $\alpha_{Pt} = -5 \mu\text{V/K}$, $\alpha_{Pd} = -10 \mu\text{V/K}$, $\alpha_{Au} = +2 \mu\text{V/K}$ であるので, これを使うと以下の表3のように α の値が近似できる. この表から定性的に言えることは, 3種類の金属を用いた場合, トータルな吸熱の大きさ ($\alpha_{cn} + \alpha_{cp}$) とトータルな発熱の大きさ ($\alpha_{hn} + \alpha_{hp}$) との間に差が生じ, Pt-n-Pd-p-Au の場合には, 吸熱項が $397 \mu\text{V/K}$ に対して, 発熱項は $390 \mu\text{V/K}$ となり, 吸熱項が $7 \mu\text{V/K}$ 大きく, そのために冷却効果が大きくなるのがわかる. 一方, Pt-p-Pd-n-Au の場合には, ペルチェ効果による発熱項が $404 \mu\text{V/K}$ に対して, 吸熱項は $397 \mu\text{V/K}$ で, 発熱項が $7 \mu\text{V/K}$ 大きくなり, 冷却効果が低減することが予測される. 表2と比較すると, 3種類の Pt-n-Pd-p-Au の構成の場合, 熱起電力は大きくなっており, 上記の考察を裏付けている. 同様に, Pt-p-Pd-n-Au の場合, 熱起電力は小さくなり, 冷却効果が小さくなるのが予想される. これから, 冷却効果増大のメカニズムとして, 3種類の金属の組み合わせを使うことにより, 金属のゼーベック係数の差により π 型構造全体としての発熱量を低減できるために, 冷却効果が増大することがわかる. ただ

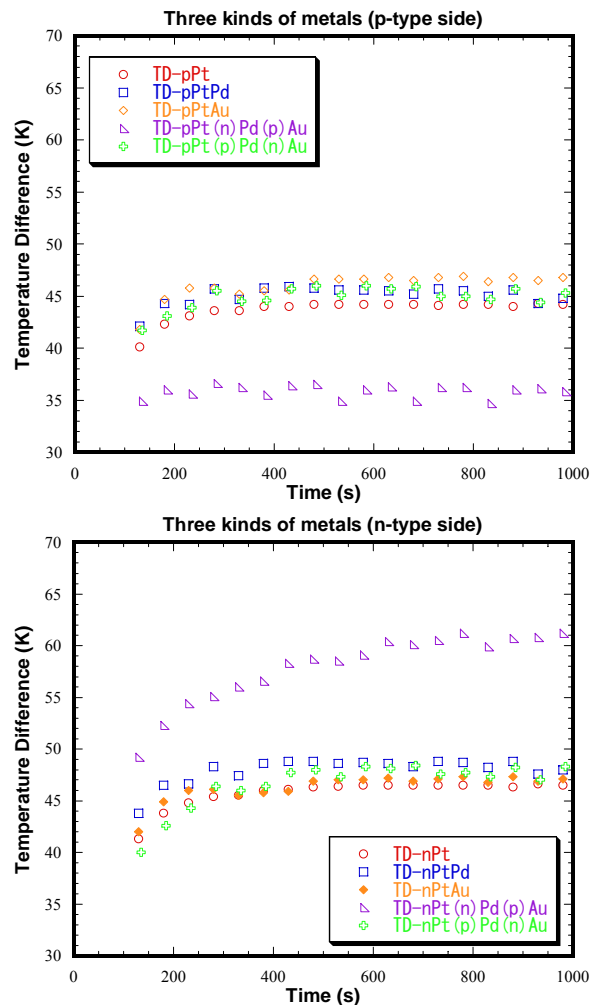


Fig. 5 Thermoelectric cooling characteristics utilizing dissimilar metals

し, 表3の値は, 実験値と定性的に一致するが, 定量的には, 表2の値の変動は表3の値より大きな変動となっている.

この原因としては, 2つの接触する物質 A と B の内部電位 ϕ_A , ϕ_B と外部電位 S_A , S_B は, 熱電気効果で重要である内部接触電位差 $T(A,B)$ をジェリウムモデルをもとに, $T(A,B) = (\phi_A - S_A) - (\phi_B - S_B)$ とす

Table 3 Gradient of thermoelectric potential for several kinds of dissimilar metals (Seebeck coefficients)

	発熱 α_{hn}	吸熱 α_{Mn}	吸熱 α_{pM}	発熱 α_{hp}
Pt-Pt-Pt	-196	196	201	-201
Pt-Au-Pt	-196	203	194	-201
Pt-Pd-Pt	-196	191	206	-201
Pt-n-Pd-p-Au	-196	191	206	-194
Pt-p-Pd-n-Au	-203	191	206	-201

れば、熱電材料の両端が同一金属である場合は、内部接触電位差が等しくなり熱電材料のフェルミ準位の温度依存性が支配的になる。一方、熱電材料の両端が異種金属である場合は、両端の金属材料間の内部電位差と外部電位差が生じる可能性がありゼーベック係数の値が大きく変動するものと判断される。その値は外部電位差よりは数桁小さいものの、冷却効果を増大させるのには有効である。金属材料及び熱電材料の洗浄が不十分な場合は、モット障壁となり各金属材料の表面準位に差がない。なお、金属と熱電材料の接触状態で電気を流すと、金属の伝導体から、熱電材料の価電子帯へのエネルギーギャップ分の吸熱・発熱があり、この値は、金属間の内部接触電位差より1桁以上大きいため、金属の種類を変えた変動は、40%程度までに抑えられているものと考えられる。

熱電発電の場合 p 型と n 型で熱電能を比較した場合 p 型が大きい、熱電冷却の場合 p 型と n 型で温度差を比較した場合 n 型が大きい。これは熱電材料間金属の温度を中心点のみで計測したためであると考えられる。

また、2種類の金属の場合には、トータルな発熱項と吸熱項は等しく、吸熱と発熱の分布が偏るのみであり、3種類の金属のような明確な挙動は推定できなかった。しかし、n型とp型の熱電材料も含めた全体で電子の再配置が生じており、現段階では、実験によりその挙動を明らかにすることが必要であると思われる。

このように、熱起電力特性とほぼ同様の熱電冷却特性の実現が明らかになったので、最も冷却性能の良い3種類の金属電極の組み合わせを活用し、ヒータによる熱負荷を与えて、室温の範囲内での温度制御を実現する高熱流束除熱実験を行った。熱負荷を与えた熱電冷却の実験装置の写真を、図6に示す。熱負荷を与えるヒータは、抵抗式であり、ヒータ断面積は、10 mm×10 mmで、高さは1 mm、熱電材料間金属(2 mm×6 mm)との結合は銅製の角錐で接続させ固定した。

ヒータを用いた熱負荷冷却実験は、熱電素子に電流を流し、ペルチェ効果を発現させた状態で、ヒータの発熱量を増加させ、温度制御により室温以下に保持できる限界熱流束を測定した。また、熱負荷冷却実験にあたっては、発熱部からの放熱特性の時間変動を低減するために発熱部の熱容量を増加させる目的で、発熱側電極に各々銅ブロック(30 mm×70

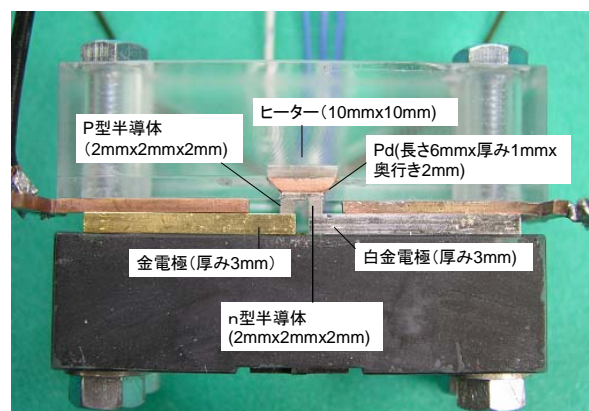


Fig. 6 Experimental apparatus of maximum cooling heat flux (combination of Pt-n-Pd-p-Au)

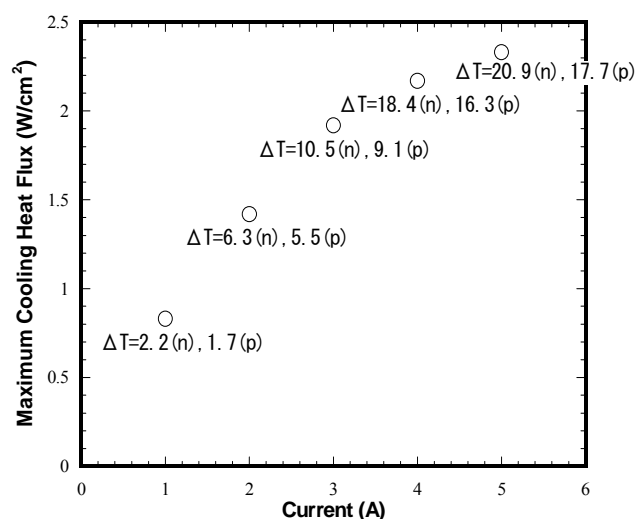


Fig. 7 Maximum cooling heat flux and Peltier current (combination of Pt-n-Pd-p-Au)

mm×20 mm)を付加した。まず、Pt電極のみを用いた構成の熱電素子に対して実験した結果、ペルチェ効果を発現する電流値4 Aで、除熱量は最大となり、除熱量の最大値は0.19 Wで、熱電素子両端の温度差は、15.5 K (n型熱電材料)、16.5 K (p型熱電材料)となり、最大除熱熱流束は1.6 W/cm²であった。

次に、Pt, Pd, Auの3種類の金属材料を使用した場合の結果を図7に示す。図7は、ペルチェ効果を発現させるために熱電素子に流す電流を横軸にとり、その状態で素子の温度を室温以下に制御できた最大のヒータの熱流束を縦軸に示し、そのときに実現できたn型熱電材料部分での温度差とp型熱電材料部分での温度差を示した。電流値5 Aで除熱量は最大値0.28 Wとなり、熱電素子熱電材料部での温度差は、n型熱電材料部で、20.9 K、p型熱電材料部で、17.7 Kとなり、最大除熱熱流束は、2.3 W/cm²となった。こ

れより、3種類の異なる金属電極を用いることにより、除熱できる最大熱流束を1.4倍増大できることが明らかとなった。また、現在の実験装置では、5 Aが電流の最大値であったが、より大きな電流により冷却量はさらに増加することが期待できる。

4. 結論

異種金属を電極として活用し、熱電素子の冷却性能を向上させる方法を提案し、実験的に検討し、以下の結論を得た。

- (1) 熱起電力特性を求めることにより、異種金属を電極として用いる熱電素子に対して、ペルチェ係数に与える異種金属活用の効果を実験的に明らかにした。
- (2) 2種類の金属を電極として使用する熱電冷却素子では、発熱側がPt電極の場合、冷却側電極の金属としてPdが最も起電力が大きく、Auが次に大きく、同じ金属であるPtが最も小さくなり、この効果で、冷却性能もPdが最も大きく、次にAuが大きく、Ptが一番小さいことを明らかにした。これにより、異種金属を活用することにより、熱電冷却素子の冷却特性を向上させた。

- (3) 3種類の金属電極を使用する場合には、Pt(正電極)–n–Pd–p–Au(負電極)の構成で、PtとPdとAuを組み合わせるにより、熱起電力特性を2種類の場合より増大させることができ、この場合の冷却効果も2種類の場合より増大させることができた。これにより、3種類の金属材料を活用し冷却特性を向上できることが明らかとなった。
- (4) Pt電極(正電極)–n型Bi-Te系熱電材料–Pd電極–p型Bi-Te系熱電材料–Au電極(負電極)の3種類の金属材料を使う一組の熱電冷却素子を作成することにより、Ptのみを用いる場合の1.4倍に相当する2.3 W/cm²の熱流束を除熱できることを実証した。

参考文献

- [1] 梶川武信, セラミックス, 33 No.3, (1998), 151.
- [2] 日本セラミック協会/日本電熱学会, 熱電変換材料, 日刊工業新聞社.
- [3] 越後亮三, 日本機械学会誌, 96-892, (1993), 27.
- [4] 向妨隆編, エネルギー論 I (1969), 111-137, 岩波.
- [5] 矢部, 大場, 特許出願 PCT/JP2004/006938, (2004).
- [6] Oba, M.et.al, *Int. Symp.Micro-Mechanical Engng*, ISMME2003 B13-116, (Dec.2003), 151-156.