

令和元年6月19日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K21169

研究課題名(和文)球殻状タンパク質による薄膜熱電素子の界面熱抵抗制御

研究課題名(英文)Control of thermal conductivity of thin film using cage shaped protein

研究代表者

上沼 睦典(UENUMA, Mutsunori)

奈良先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・助教

研究者番号：20549092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、有機無機複合ナノ構造を利用した熱伝導率制御を目的とし、ナノ粒子の分散配置制御技術とその配置技術を用いて作製した無機薄膜の熱伝導率低減効果を研究した。ナノ構造形成にはフェリチンを利用した。熱伝導率を評価した結果、フェリチンと酸化鉄ナノ粒子複合構造を埋め込んだ薄膜において熱伝導率の低減を実現した。この熱伝導率低減は、低熱伝導率であるタンパク質と無機材料の界面フォノン散乱効果および周期的構造による自由行程が長いフォノンに対してのブロッキング効果が関連していることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで作製困難であった有機無機複合構造のナノスケール制御に対して、生体超分子を用いた手法によりナノ構造形成を実現した。また、熱伝導率の測定からナノ構造を導入することで熱伝導率が低減可能であることを明らかにした。本研究におけるナノ構造形成技術は、様々な無機薄膜に応用可能であり熱電発電の分野に限らず熱物性の制御や断熱制御手法などに対しても利用可能であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this research, thermal conductivity of thin film was reduced by using organic-inorganic composite nanostructure. The reduction of thermal conductivity was achieved using a dispersion control technology of the nanoparticle and its arrangement technology. In particular, nanostructure in inorganic material was formed using a ferritin protein. As a result of evaluating the thermal conductivity by the 3 omega method, the thermal conductivity was reduced by introducing the ferritin protein and iron oxide nanoparticle composite structure. It was shown that this reduction in thermal conductivity is related to the interface phonon scattering effect of a low thermal conductivity protein and inorganic material and the blocking effect on phonons.

研究分野：熱電

キーワード：熱伝導率 ナノ構造

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

熱電材料には、ガラスのように低い熱伝導率をもち、半導体のような電気特性を有しているフォノンガラスが最適な材料とされている。近年では、無機・有機材料様々な物質の熱電応用が研究され始めている。無機材料は、高温でも安定でありバルク材として高出力が期待できるが、形成には一般的に高温プロセスが必要とされている。一方、有機材料では、CNT などにより無機材料に近い性能が報告されている。有機材料は、熱伝導率を非常に低く設計することができ、低温で形成できることが特徴であるが安定性は改善が必要である。

近年は身近なエネルギー源としての用途から、薄膜フレキシブルタイプの熱電素子が報告されている。低温領域（体温）をターゲットとしている研究が多いが、いかに温度差をつけるかがキーポイントとなっており、有機特有の超低熱伝導率材料なども注目されている。薄膜熱電素子では、温度差をつける方向によって、面内方向と膜厚方向の2種類がある。面内方向に温度差をつける素子では、薄膜より基板の熱伝導率が主となるために基板の低熱伝導率化が必要である。一方、膜厚方向に温度差をつけるタイプでは、熱電材料膜自体の熱伝導率と界面熱抵抗の制御が重要である。

薄膜熱電素子のキーポイントである温度差をつけるには、熱伝導率の低減が不可欠である。しかし、無機熱電材料の熱伝導率は、一般的に1.0 W/mK程度であり更なる低減は困難である。一方、有機材料や気泡を含んだガラスや発泡ポリスチレンなどは、非常に小さな熱伝導率(<0.1W/mK)を持っている。マクロレベルの多孔質材料は、空孔の密度が高く、空孔サイズが小さいほど熱伝導率は低下する。これらのことから、無機熱電材料と有機系材料や空孔とのナノスケールでの複合化が必要である。しかし、ナノレベル(<10 nm)で精密に空孔やナノ構造を制御することは困難であり報告例も少ない。そのためナノ構造を導入する新規手法が必要とされている。

### 2. 研究の目的

本研究は、有機無機複合ナノ構造を利用した熱伝導率制御を目的とし、ナノ粒子の分散配置制御技術とその配置技術を用いて作製した無機薄膜の熱伝導率低減効果を研究した。ナノスケール構造の制御方法として、生体超分子を用いたバイオナノプロセスを利用し、直径12nmの球殻状たんぱく質であり、内部に直径7nmの無機物ナノ粒子を形成可能であるフェリチンを用いて有機無機複合ナノ構造の形成を実施した。

### 3. 研究の方法

本研究では、ナノ構造形成のため下記の2項目を実施した。

#### (1) バイオプロセスによる球殻状たんぱく質の表面機能化

表面に高分子(PEG修飾など)を修飾することで、球殻状たんぱく質の分散制御および球殻構造の補強を実施した。

#### (2) ナノ構造埋込積層構造の形成

電子線蒸着法を利用した無機材料成膜と塗布によるナノ粒子分散配置の積層構造を形成した。積層構造形成手法を確立後、ナノ構造を導入した複合材料の熱伝導率について3 $\omega$ 法を用いて評価した。無機材料として、熱伝導率が既知であり結晶粒や結晶界面の影響を受けないアモルファスの材料であるSiO<sub>2</sub>を用いた。

### 4. 研究成果

#### (1) バイオナノプロセスによる球殻状たんぱく質の分散配置

ナノ構造の分散配置を実現するため、これまでに得ているナノ粒子の分散配置技術を再度電子線蒸着により形成したSiO<sub>2</sub>薄膜上で評価した。球殻状たんぱく質にはフェリチンを利用し、内部に酸化鉄ナノ粒子を形成し、表面にPEG20kを修飾した。本実験においては、安定した分散配置であり分散間隔が約50nmとなるPEG20kを用いた。TEM像に示すようにTEMグリッド上で分散していることを確認した(図1)。さらにSi基板上に電子線蒸着法で形成したSiO<sub>2</sub>膜上で分散配置を実施した。SiO<sub>2</sub>膜蒸着後の膜表面を親水化するためUVオゾン処理装置で115度、40分の表面処理を実施後、酸化鉄内包PEG20k修飾フェリチンをスピニングした。SiO<sub>2</sub>膜表面においてもSEM像で示すようにフェリチンが分散配置されていることを確認した(図2(b))。

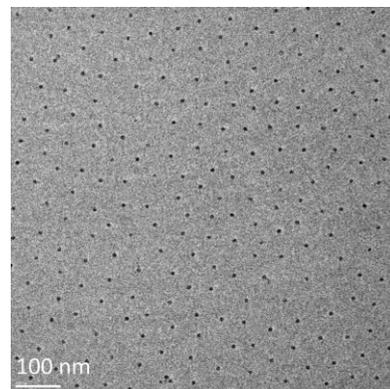


Fig. 1 酸化鉄内包PEG20k修飾フェリチンのTEM像.

## (2) ナノ構造埋込積層構造の形成

酸化鉄内包 PEG20k 修飾フェリチンを分散配置後、さらにその上に SiO<sub>2</sub> 膜を堆積しナノ構造埋込を行った。このプロセスを数回繰り返すことでナノ構造埋込積層構造を形成した (図 2(a))。作製した試料の断面 TEM 像より、SiO<sub>2</sub> 膜中に酸化鉄ナノ粒子 (濃い黒色部分) とタンパク由来の有機物の構造 (白色領域) が見られる。この結果より、無機材料中へ有機物のナノ領域を分散して配置していることを確認した。本実験では、無機材料として SiO<sub>2</sub> を電子線蒸着法で堆積したが、PECVD を用いて 300 度で堆積した場合には、図 2(c) のような有機物由来の構造は見られなかった。

## (3) 有機無機複合ナノ構造埋込材料における熱伝導率の評価

ナノ構造による熱伝導率の変化を評価するため、作製した薄膜に対し 3 $\omega$  法により膜厚方向の熱伝導率を測定した。試料は、酸化鉄内包 PEG20k 修飾フェリチンを SiO<sub>2</sub> 膜中に分散配置した試料とプロセス中にタンパク質を除去した酸化鉄ナノ粒子のみを SiO<sub>2</sub> 膜中に分散配置した試料を作製した。それぞれに対して、ナノ粒子層が 3 層の試料と 5 層の試料およびナノ粒子無の試料を作製した (図 3)。それぞれの試料に対して 3 $\omega$  法により膜厚方向の熱伝導率を評価した結果、ナノ粒子のみを分散させた試料では、ナノ粒子の積層数が増加するにつれ熱伝導率が増加する傾向が見られた。一方、有機物を含むナノ粒子を分散させた試料においては、ナノ粒子の積層数が増加するにつれて熱伝導率の低下が見られた (図 4)。ナノ粒子のみを分散させた試料においては、ナノ粒子材料である酸化鉄 (多結晶) の熱伝導率が母体であるアモルファス SiO<sub>2</sub> より大きいと考えられるため、熱伝導率の増加が生じたと考えられる。MD 計算により結晶ナノ粒子を含むアモルファス SiO<sub>2</sub> の熱伝導率を計算した結果、熱伝導率がわずかに増加したことからも、この結果は妥当と考えられる。一方、有機ナノ構造を含む場合には、逆に熱伝導率が低減することから、低熱伝導率である有機ナノ構造がフォノンを散乱し、膜の熱伝導率低下に寄与していると考えられる。本試料において 3 層および 5 層構造の膜厚方向のナノ構造間隔は、それぞれ 60 nm, 30 nm である。この距離により、フォノンの周波数において cutoff が生じたと仮定し計算した熱伝導率の変化を図 5 に示す。測定結果は理論値より大きな減少が見られていることから、本実験で測定した熱伝導率の低減は、周期構造によるフォノン散乱の他に、有機物含有率による熱伝導率の低減などが関与していると考えられる。

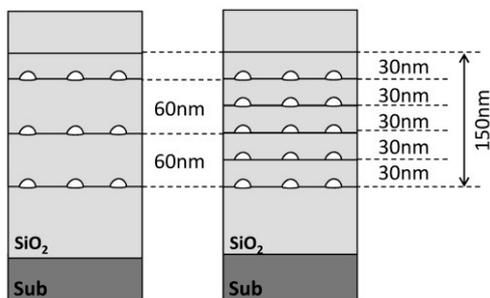


Fig. 3 作製した 3 層および 5 層構造の断面模式図

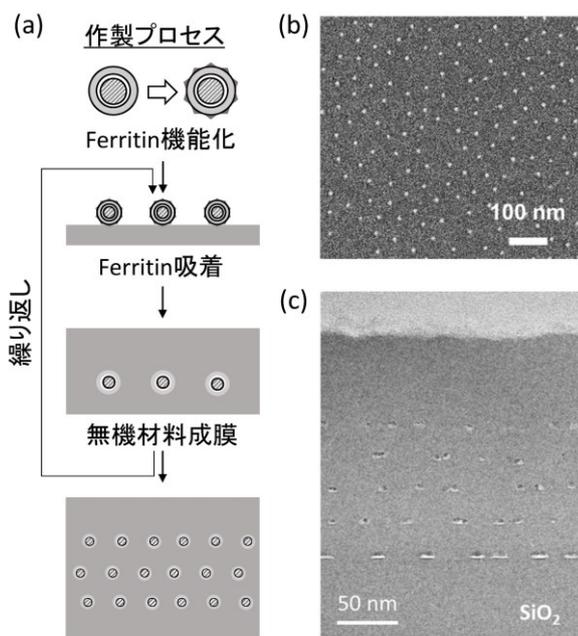


Fig. 2 (a) 有機無機ナノ構造埋込試料の作製プロセス. (b) SiO<sub>2</sub> 膜表に分散させた酸化鉄内包 PEG20k 修飾フェリチンの SEM 像. (c) 5 層積層させた試料の断面 TEM 像.

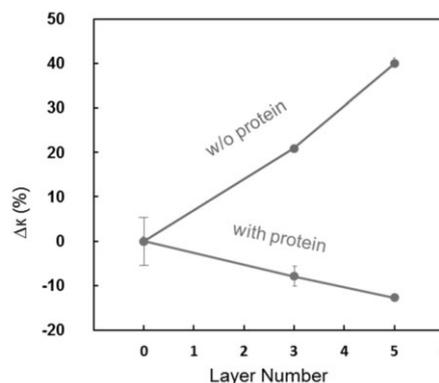


Fig. 4 ナノ構造導入による熱伝導率の変化量. (3 $\omega$  法により測定した熱伝導率においてナノ構造無しの膜を基準とし計算.)

(4) アモルファス InGaZnO 薄膜への応用に向けた研究

本研究では、実験当初から無機材料に SiO<sub>2</sub> を用いたが、同様にアモルファス構造である InGaZnO や他の熱電薄膜にも本手法は応用可能であると考えられる。また、本研究では、アモルファス材料の熱電応用に向けた成膜条件やデバイス応用、さらにナノワイヤー形成についても検討を実施した。特に InGaZnO 薄膜の熱処理過程で発見した InGaZnO ナノワイヤーについても詳細に調査し報告を実施した。

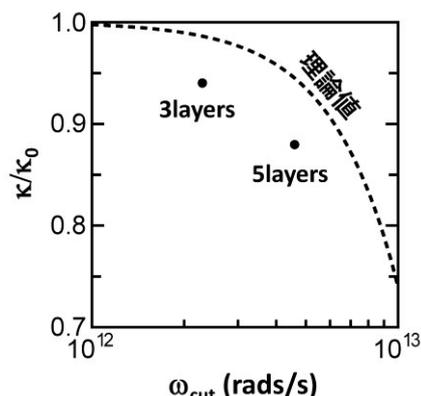


Fig.5 測定した熱電伝導率の変化量と理論式により求めたカットオフ周波数との関係.  $\kappa$ : ナノ構造含有膜.  $\kappa_0$ : ナノ構造無し

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計1件)

1. Jenichi Clairvaux Felizco, Mutsunori Uenuma, Daiki Senaha, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka “Growth of InGaZnO nanowires via a Mo/Au catalyst from amorphous thin film” Appl. Phys. Lett. 11, 033104(2017) doi: 10.1063/1.4993745 査読有

[学会発表] (計6件)

1. Kenta Umeda, Mutsunori Uenuma, Daiki Senaha, Yukiharu Uraoka, “Flexible TEG using Amorphous-InGaZnO thin film”, 37th International Conference on Thermoelectrics (ICT 2018), P.42, 2018
2. 上沼睦典, 浦岡行治 “透明酸化半導体 IGZO を用いた熱電変換素子の研究” 電子デバイスフォーラム京都 (招待講演) 2017
3. 瀬名波大貴, 上沼睦典, 多和勇樹, 石河泰明, 浦岡行治, 足立秀明 ” a-InGaZnO 薄膜の熱電特性に対する成膜条件と熱処理温度の影響” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 2017
4. 何超, 上沼睦典, 岡本尚文, 山下一郎, 浦岡行治 “タンパク質による有機無機ハイブリッドナノ構造の作製”, 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会、2016
5. Yuki Tawa, Mutsunori Uenuma, Yuta Fujimoto, Naofumi Okamoto, Yasuaki Ishikawa, Ichiro Yamashita, Yukiharu Uraoka” Nanostructure Effect on Thermoelectric Properties of Amorphous-InGaZnO thin film” 14th European Conference on Thermoelectrics (ECT2016), 2016.
6. Chao He, Mutsunori Uenuma, Yukiharu Uraoka “Improved Thermoelectric Properties by embedding protein shells in Thin Film”, 14th European Conference on Thermoelectrics (ECT2016), 2016.

[その他] ホームページ等

<http://mswebs.naist.jp/LABs/uraoka/index.html>

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。