

平成 27 年 6 月 2 日現在

機関番号：14501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630093

研究課題名(和文) バイオアシストMEMSプロセスの新開発によるマイクロ熱電変換デバイスの創成

研究課題名(英文) Synthesis of silicon nanowires using protein and gold nanoparticles for development of thermoelectric conversion device

研究代表者

磯野 吉正 (Isono, Yoshitada)

神戸大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20257819

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)：本研究では、優れた熱電変換特性が期待されるSiNWを利用した熱電変換デバイスの新開発を目指して、SiNW結晶成長技術を確立するとともに、SiNW単体で熱電変換特性評価ができる計測デバイスを設計した。SiNW成長では、金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子を触媒にした成長実験に成功したが、再現性の確保が困難であった。このため、金ナノ粒子の二次元配列技術を新たに確立し、高密度SiNW成長を実現した。一方、熱電変換特性計測デバイスの構造設計では有限要素解析を実施し、合理的なデバイス形状を決定した。とくに、計測中のデバイス温度上昇に伴う熱膨張を梁の弾性変形によって吸収する構造にすることができた。

研究成果の概要(英文)：This research has developed a growth process of silicon nanowires (SiNWs), which is one of promising materials as a thermoelectric conversion element, using monosilane gas with an aid of gold catalyst particles contained in ferritin molecules. The measuring device of Seebeck coefficient, thermal conductivity and specific resistance of individual SiNWs was also designed in order to evaluate their performance of thermoelectric conversion. The adsorption of ferritin molecules was not uniform on a Si substrate, which led to the variation of growth location of SiNWs. However, the direct adsorption of gold catalyst nanoparticles produced their high density and uniformity on the substrate, which achieved a mass growth of SiNWs. The shape and dimensions of the measuring device were determined on a basis of finite element analyses. This device has a structure to absorb the device deformation produced by its thermal expansion in the deformation of suspensions settled in the device.

研究分野：実験ナノメカニクス

キーワード：MEMS 金ナノ粒子 ナノ細線 熱電変換

1. 研究開始当初の背景

近年、急速に開発研究が推進されてきた半導体ナノ細線であるシリコンナノワイヤ (SiNW) を積極的に活用した革新的なナノシステムの開発が期待されている。とくに、これらナノ細線を構成素子とした環境エネルギーデバイスの一つであるモバイル発電用熱電デバイスは、一次元ナノ細線の高いゼーベック効果が期待でき、超小型熱電変換素子として有望視されている。一次元ナノ細線の研究は盛んであるが、これまで研究は平面基板上での成長実験に止まり、デバイス応用に向けたプロセス技術の検討は殆ど実施されてこなかった。これは、触媒ナノ粒子を選択的に任意の場所に付与することが困難であることに起因している。また、デバイス作製上必須である MEMS プロセスと細線成長プロセスとの融合が困難であることにも要因がある。したがって、ナノ細線を積極的に活用したデバイスを実現するには、既存 MEMS プロセスとナノ細線成長プロセスを同時並行に実施可能な新規デバイスプロセス技術の確立と、それに伴う革新的なナノデバイスの開発が求められている。

2. 研究の目的

本研究の研究目的は、タンパク超分子の選択的自己組織化能力を積極的に利用して、一次元シリコンナノ細線の気相成長技術を確立させるとともに、モバイル発電用超小型 MEMS 熱電変換デバイスを実現するために必須となる、高精度な SiNW 単体での熱電変換特性評価技術を確立することである。具体的には、金ナノ粒子を内包させたフェリチンタンパク分子をバイオミネライゼーション技術によって準備し、新たに同タンパク分子を触媒に用いた CVD 法による一次元シリコンナノ細線成長の基盤技術を開発する。ここでは、SiNW の直径寸法および配向性制御技術を確立する。さらに、SiNW 単体での熱電変換特性計測のための MEMS デバイス設計開発に取り組み、環境エネルギー課題の克服に寄与する。

3. 研究の方法

(1) 【Au ナノ粒子を内包したフェリチンタンパク分子の選択的吸着技術の確立】

SiNW 成長プロセスに必須となる金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子の選択的吸着技術を確立する。ここでは、MEMS 特有の幾何学的構造の任意の位置にのみ触媒粒子を配列させ、そこから結晶成長させることが達成すべき技術目標である。実験では、先ず金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子の選択的吸着能力を利用した 2 次元規則配列を試みる。ただし、フェリチン分子が Si 基板上に吸着しにくい場合には、Si 基板上に設けたナノ溝構造に金ナノ粒子を直接固定する手法を採用する。

(2) 【CVD 装置の改良とシリコンナノ細線成

長技術の開発】

低圧 CVD 技術に基づいた VLS 装置を開発する。VLS 装置は、高温・低圧反応炉、マスフル・コントローラ、電磁弁、真空排気装置、および電気炉から構成する。電気炉は可動式を採用し、プロセス終了と同時に反応炉から素早く離脱できる急速冷却構造とする。また、Si 基板上に 2 次元規則配列させた金ナノ粒子を触媒にして、SiNW を気相成長させながら、合理的な結晶成長プロセス条件を抽出する。

(3) 【SiNW 熱電変換特性計測技術の確立】

SiNW 単体に対して有効な、熱電変換特性計測専用 MEMS デバイスを設計開発する。具体的には、熱電変換計測デバイスの主要構造体を MEMS プロセスにより SOI ウエハから作製しながら、触媒となる金ナノ粒子固定化プロセス、CVD プロセスを追加実施する。計測デバイスには、ヒーターによる高温加熱領域 (熱吸収領域) と低温加熱領域が設けられ、両領域間に SiNW 単体が架橋された構造とする。また、各領域には電圧検出用電極が設置された構成とする。本デバイスの設計には、有限要素法によるジュール熱-熱伝導-機械連成解析を実施し、ヒーター加熱によるデバイス変形を最小限にできる構造を考案する。デバイス試作完成後、SiNW 単体での熱伝導率とゼーベック係数を評価する。

4. 研究成果

(1) 【Au ナノ粒子を内包したフェリチンタンパク分子の選択的吸着技術の確立】

金ナノ粒子内包フェリチン溶液は、以下の方法で作製した。

クエン酸を溶媒に用いた金ナノ粒子溶液から、遠心分離機で金ナノ粒子を取り出し、純水で濃度 0.4nM に調節する。

上記溶液と、緩衝液 (Tris-HCl) を溶媒に用いたフェリチンタンパク分子 (Apo-TBF) を含む溶液とを攪拌混合し、終夜室温で放置しておく。これにより、金ナノ粒子とフェリチンタンパク分子が結合し、金ナノ粒子内包フェリチンが作製される。

作製された溶液を遠心分離と上澄み液の除去を繰り返すことにより、結合しなかった TBF などの不純物を取り除く。

フィルタにより凝集したフェリチンタンパク分子を除去して、最終的な金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子溶液を準備する。

作製されたフェリチン溶液の TEM 画像を図 1 に示す。金ナノ粒子は直径 15nm のもので、中心の金ナノ粒子の周囲にフェリチン分子が吸着していることがわかる。

以上の方法で作製した金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子を、{111}Si 基板上にスピンコートした後の SEM 像を図 2 に示す。同図より、タンパク分子が局所的に付着していることが確認されるが、塗布後の洗浄プロセスに起因して、多数のタンパク分子が剥離し、均一な分散が実現できていないことが認められる。

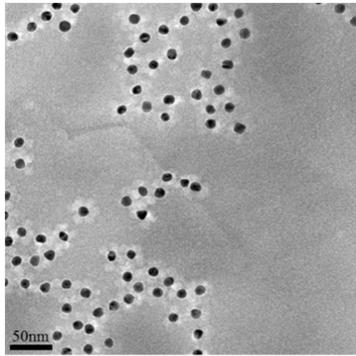


図1 直径15nmの金ナノ粒子を内包したフェリチンタンパク分子のTEM像

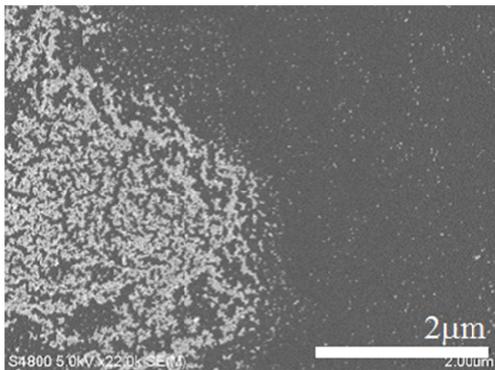


図2 {111}Si基板上に分散した金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子のSEM像

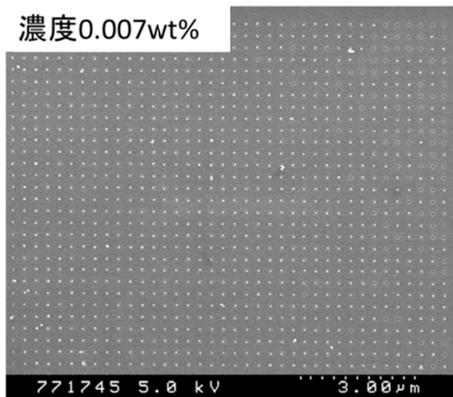


図3 Si基板上にアレイ化された金ナノ粒子のSEM像

このように、タンパク分子の自己組織化能力を活用した金ナノ粒子の2次元配列が困難であったため、本研究では、新たに金ナノ粒子コロイド溶液による分散技術確立することとした。具体的には、Si基板上に、ナノ粒子を固定するためのナノ溝構造を、予めEB描画にて形成しておき、その後、金ナノ粒子コロイド溶液の界面張力現象を利用しながら、ナノ溝構造上にナノ粒子単体を再現性高く固定化する技術である。図3に金ナノ粒子配置後のSEM像を示す。合理的なコロイド溶液中の金ナノ粒子濃度を決定することで、直径60nmの金ナノ粒子を凝集させることなく基板平面上に一定ピッチでアレイ化をすることに成功した。

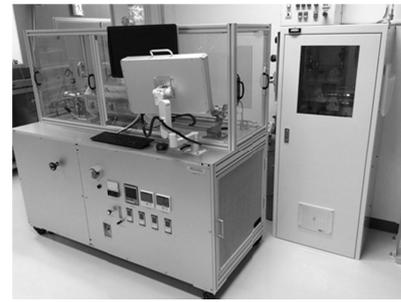
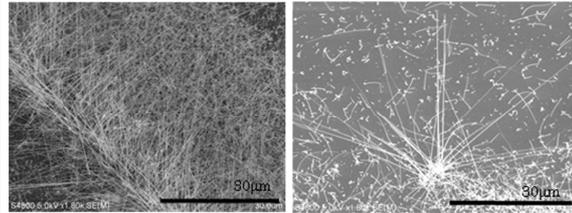
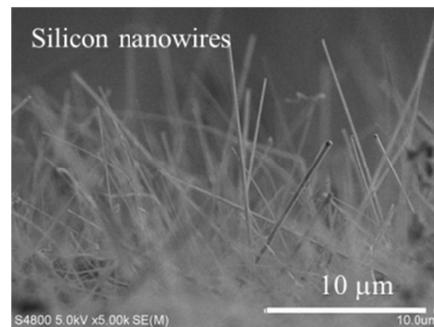


図4 改良開発したVLS-CVD装置



(a)タンパク分子を触媒にして成長したSiNW



(b)金ナノ粒子を触媒にして成長したSiNW
図5 Si結晶成長後のSEM像

(2) 【CVD装置の改良とシリコンナノ細線成長技術の開発】

開発したVLS装置を図4に示す。改良点は、電気炉に可動式を採用し、プロセス終了と同時に反応炉から素早く離脱できる急速冷却構造とした。

コンピュータによる真空排気および電磁弁の開閉制御機構とした。

本装置を用いて、{111}表面のSi基板上に分散させた、金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子(図2)と、金ナノ粒子コロイド溶液によりアレイ配列させた金ナノ粒子(図3)を触媒として、温度500、圧力約300Paの下で、Heで2%に希釈されたSiH₄ガスをH₂ガスとともに流し込み、SiNWを結晶成長させた。その結果、図5(a)、(b)に示すように、長さ2~30µm、直径20~80nmのSiNWの結晶成長に成功した。同図(a)の金ナノ粒子内包フェリチンタンパク分子を用いたSiNW成長では、分子の分散が不均一であるため、一部の分子からのみSiNW成長が確認された。一方、同図(b)に対しては、金ナノ粒子の均一性に起因して、基板表面全体で多数のSiNWが結晶成長している。このことから、触媒粒子の分散性がSiNW結晶成長に及ぼす影響は無視できないと考えられる。

(3) 【SiNW 熱電変換特性計測技術の確立】

SiNW 単体の熱電変換性能を表す ZT 値を解明するには、同ナノ細線単体での熱伝導率、比抵抗およびゼーベック係数を計測する必要がある。本研究では、熱伝導率の高精度計測法として 3 ω 法を採用する。本計測法は、SiNW 内にジュール熱を発生させ、それによる温度分布を起電力変化に変換することで熱伝導率を測定する手法である。具体的には、SiNW の両端に、交流電流 $I_0 \sin \omega t$ を印加してジュール熱を発生させ、ナノ細線に温度変化を誘起する。この温度変化に伴って周期 3 ω で変化する SiNW 両端の電圧降下 $V_{3\omega}$ をロックインアンプで測定することで、熱伝導率を概算することができる。

図 6 に、3 ω 法によるナノ細線の熱電変換特性計測のための MEMS デバイスの外観図を示す。複数の梁によって支持された高温加熱側構造体と低温加熱側構造体の間に SiNW を架橋する。また、両構造体先端部には電流印加用電極と計測用電極を各 2 つ (計 4 つ) 設置している。加熱用ヒータパターンはナノ細線両端に温度差を発生させるためのものであり、4 つの電極配線は熱伝導率、比抵抗、およびゼーベック係数を評価するために用いる。

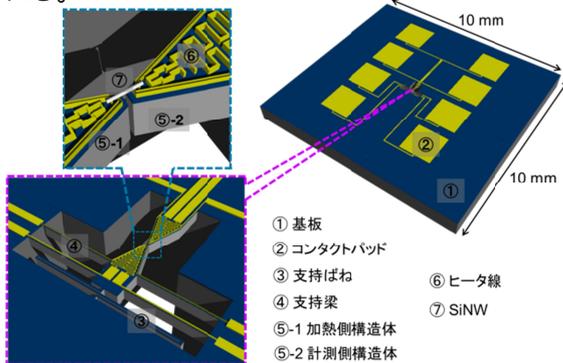


図 6 ナノ細線の熱電変換特性評価デバイス

計測用 MEMS デバイスの設計には、ジュール熱-熱伝導-機械連成解析を実施し、ヒーター加熱によるデバイス変形を最小限にできる支持梁の形状寸法を決定した。図 7 に、構造体温度が 5K 増加したときの、支持梁長さの変化に伴う構造体先端変位を示す。支持梁長さが 280 μm で、支持梁変位が構造体の熱膨張による変位を打ち消し、見かけ上、SiNW 固定部である構造体先端に変位が生じないことがわかる。

さらに、モーメントによる構造体の回転を防ぐため、構造体後端のマイナス方向への変位を妨げないように、弱いバネ定数を持った支持バネを構造体モデルの後部に設置し、再度、ジュール熱-熱伝導-機械連成解析を実施した。この結果、800 μm 長さの支持バネを設置したとき、5K の構造体温度上昇に対して先端部変位が 0.0028nm となり、先のモデルと同様に、熱膨張による変位が無視できることが確認された。

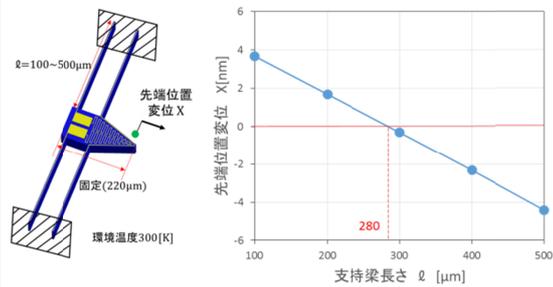


図 7 デバイス構造体の先端変位の解析結果

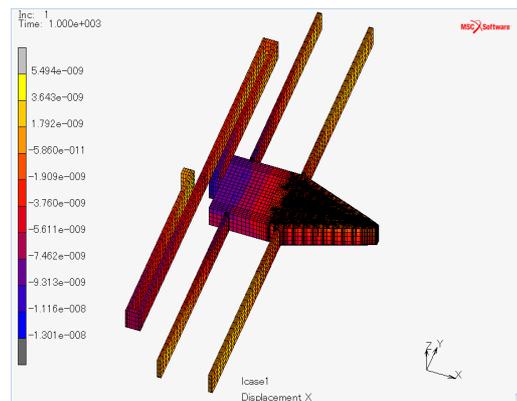


図 8 計測用デバイス構造の有限要素解析

以上の結果から、構造体長さ 220 μm 、支持梁長さ 280 μm 、後部支持ばね 800 μm の有する計測用 MEMS デバイス構造とし、また、3 ω 法による熱電変換特性評価については、5K の温度増加の下で実施することとした。

なお、MEMS デバイスの作製と SiNW 単体の熱電変換特性評価実験については、SiNW 結晶成長実験に時間を要したため、未達成となった。今後、デバイスを完成させ、評価実験を進めていく。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 2 件)

Kouji Sugano, Keisuke Suekuni, Toshimitsu Takeshita, Kiyohito Aiba, Yoshitada Isono, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy using Linearly Arranged Gold Nanoparticles Embedded in Nanochannels”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 54, No. 6S (2015), in press. 査読有

竹下 俊光, 末國 啓輔, 饗庭 清仁, 菅野 公二, 磯野 吉正, “金粒子配列ナノチャンネルを用いた表面増強ラマン分光分析デバイス”, 電気学会論文誌(センサ・マイクロマシン部門誌), Vol. 135-E, No. 6 (2015), in press. 査読有

〔学会発表〕(計 3 件)

K. Sugano, K. Suekuni, T. Takeshita, Y.

Isono, “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Analysis Using Micro/Nanofluidic Devices with Gold Nanoparticle-Embedded Nanochannels”, 27th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC2014), 6C-6-6 (2p) (2014). 2014 年 11 月 5 日, Fukuoka, 査読有

K. Suekuni, T. Takeshita, K. Sugano, Y. Isono, “Fabrication of Gold Nanoparticle-Embedded Nanochannels for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”, Proc. of The 27th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS2014), pp.1059-1062 (2014). 2014 年 1 月 29 日, San Francisco 査読有

末國 啓輔, 竹下 俊光, 菅野 公二, 磯野 吉正, 表面増強ラマン分光法のための金粒子配列ナノチャンネルの作製。平成 25 年電気学会センサ・マイクロマシン部門大会第 30 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 6PM3-PSS-126 (2013 年 11 月 6 日). 仙台, 査読有

6. 研究組織

(1) 研究代表者

磯野 吉正 (ISONO, Yoshitada)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20257819

(2) 研究分担者

()
なし
研究者番号：

(3) 連携研究者

()
なし
研究者番号：