

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：14603

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870370

研究課題名(和文) 生体超分子の自己組織化ナノ構造設計による高効率熱電材料の開発

研究課題名(英文) Improvement of Thermoelectric Properties of Nanostructure Embedded Thermoelectric Material Using Biological Fabrication Process

研究代表者

上沼 睦典(Uenuma, Mutsunori)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号：20549092

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：酸化物材料(非晶質InGaZnO)に生体超分子により形成したナノ構造を埋め込み、熱電特性の改善を行った。ナノ構造導入の結果、ゼーベック係数は減少するが導電率は増加し結果として性能が約3倍改善された。高密度ナノ粒子を導入した試料ほど改善効果が大きく見られた。また粒子材料によって顕著な違いが見られなかった。この結果から、ナノ構造による特性改善は、熱電材料とナノ粒子界面で形成された欠陥が起因していると考えられる。さらにInGaZnOと透明電極を使用して素子の試作を行い透明熱電変換素子が実現できることを示した。これらの結果は、透明性やフレキシブル応用といった特殊用途の熱電材料として利用可能である。

研究成果の概要(英文)：Nanostructures were formed in oxide thermoelectric material using biological nanofabrication process in order to improve a thermoelectric properties. The electrical conductivity increased and the Seebeck coefficient decreased due to introduced nanoparticles. As a result, the power factor of nanocomposite a-InGaZnO film was about three times larger than that of a-InGaZnO thin film. The increment did not strongly depend on the materials of nanoparticle. Additionally, the sample with a higher nanoparticles density shows a higher thermoelectric power factor. This result indicates that the increment of electrical conductivity was mainly formed by the defects at the interface of InGaZnO/nanoparticles. Finally, a transparent thermoelectric device was demonstrated using a-InGaZnO and ITO electrode.

研究分野：ナノバイオテクノロジー

キーワード：熱電素子 酸化物 生体超分子 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

熱電変換素子による未利用熱エネルギーの有効活用が求められている。近年、高温領域 (500K 以上) では、工場や自動車排熱を有効利用する研究が盛んでありシリサイド系やホイスラー系材料が研究されている。一方、低温領域 (300K 付近) では、BiTe 系材料が最も現実的な候補であると考えられている。身近にある排熱は低温領域の潜在量が多いため高効率材料が実現できれば日常生活での幅広い利用が期待される。しかし、現在バルク材料は効率が低いため、ナノ構造を利用した高効率な熱電発電変換材料が研究されている。熱電変換素子の性能指数は $ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$ または $PF = S^2 \sigma$ で示され、ゼーベック係数 S 、導電率 σ 、熱伝導率 κ 、温度 T により決定される。これまでの報告では、高温熱処理による母相内のナノ粒子析出や MBE 法による量子ドットの埋め込みにより、効率が上昇することが明らかになってきている。ただし、近年の理論計算によると最適なナノ構造が存在することが指摘されている。そのため、ナノ構造のメリットを最大限に生かすには熱電材料中でのナノ構造設計が必要である。

2. 研究の目的

身の回りに存在する熱を直接電気エネルギーに変換する熱電変換素子は、身近なエネルギー源として注目されている。この熱電材料に対し生体超分子を用いた自己組織化によるナノ構造設計により効率の向上を目的とする。生体超分子には、自己組織化や均一ナノ構造、大量合成可能などの様々な利点が存在する。タンパク質に対し遺伝子操作や表面修飾を行うことでナノ領域の構造設計が可能であり、ナノ構造を最適設計することで効率増加を目指す。ナノ構造制御された熱電材料は、塗布プロセスにより素子を作製可能であり、また焼結することでバルク材としても応用可能である。

熱電素子の高効率化には、熱伝導率の低減、ゼーベック係数の増加、電気伝導率の増加が必要である。近年報告されている理論計算によると、ナノ粒子埋め込みによる熱電材料の高効率化には、ナノ粒子サイズ、ナノ粒子の粒子間隔 (粒子密度)、ナノ粒子材料の 3 つの条件の最適化が必要であると報告されている。しかし、これまでの熱処理や MBE 法による方法では、これらの条件をナノスケールで制御することは不可能である。生体超分子を利用した自己組織化ナノ構造設計では、これらの条件制御に最適であるため、ナノ粒子の粒子間距離による影響と最適な材料を探索した。

3. 研究の方法

球殻状タンパク質 (フェリチン) の表面をポリエチレングリコール (PEG) 修飾することでナノ粒子の粒子間距離を設計し、ナノ粒子密度を制御した。また、生体超分子フェリチ

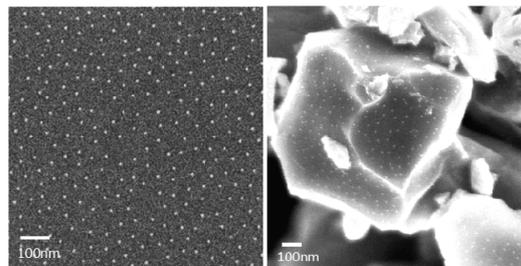


Fig.1 シリコン基板表面および酸化チタン粉末表面への PEG20k フェリチン吸着後の SEM 像

ンの無機物析出能力により Fe, Co, In, Pt, Ag など酸化物または硫化物ナノ粒子を内部空洞に形成し、熱電材料中へ埋め込んだ試料に対して熱電特性を評価した。

4. 研究成果

(1) ナノ粒子の分散配置について

平面上の分散配置: PEG 分子量の選択によりナノ粒子間隔の制御を行った。PEG30k, PEG40k でも修飾に成功したが PEG20k を超える場合、修飾量が低下し分散距離は PEG20k とあまり変わらなかった。PEG20k 以下であれば十分に利用可能であることが明らかとなった (図 1)。Si 基板上に成膜した Ta, Pt, Cr, Mo 膜上でナノ粒子の分散配置を行った。膜表面のゼータ電位により吸着密度が多少異なるがゼータ電位が負であれば分散可能であることが明らかとなった。

粉末表面への吸着: TiO_2 粉末への PEG フェリチン吸着を確認した (図 1)。BiTe 膜に対しては、吸着力が弱く吸着密度が低い結果となった。これについても pH7.0 付近での粉末表面のゼータ電位によるものと考えられる。粉末表面へのタンパク質ナノ粒子分散が可能であることから、タンパク質ナノ粒子を大量合成することでバルク熱電材料への応用も可能である。

(2) 非晶質酸化物材料の特性最適化

タンパク質によるナノ粒子配置では、タンパク除去の際に UV/オゾンによる処理を行うため基板表面が酸化される。BiTe などの熱電材料は、酸化により特性が大きく劣化する。そのため、本研究では酸化物材料を母材として用いた。また、粒界の影響をなくするため、アモルファス酸化物半導体材料である InGaZnO を薄膜材料に用いた。a-InGaZnO は、これまでディスプレイ用 TFT として研究されてきた材料であるが透明性やキャリア密度制御性、フレキシブル素子応用など熱電素子としても利用可能な材料である。非晶質材料の熱電特性については、あまり報告例が少ない。特に a-InGaZnO については、これまでに報告例が無かったため、本研究では、まずキャリア密度の最適化を行い、熱電性能の評価をおこなった。合成石英基板上にスパッタにより 200 nm の a-InGaZnO を成膜し、アニール処理後、物理特性装置 PPMS (Quantum

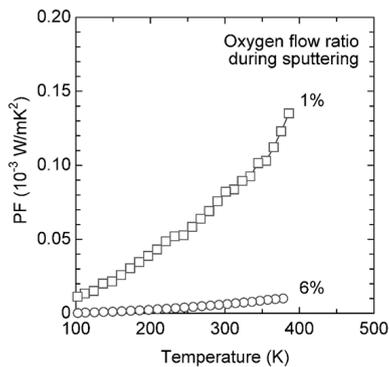


Fig.2 酸素流量比6%および1%で成膜した薄膜の熱電特性 (PF 値)

Design)により導電率およびゼーベック係数を評価した。また、成膜時の酸素流量比を制御することで、膜中のキャリア密度を制御した。

熱電性能は伝導率とゼーベック係数の間にトレードオフの関係があるため、最高の熱電性能を得るには最適なキャリア密度が存在する。a-InGaZnO の場合は、約 $7.7E+19 \text{ cm}^{-3}$ 程度でパワーファクターが最大となることが分かった。キャリア密度を制御することで、これまで主に TFT 材料として用いられていた組成の膜に比べ 10 倍以上の熱電特性改善が可能であることが明らかとなった (図 2)。

(3) ナノ粒子埋込の影響

ナノ粒子の影響を評価するため、 In_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4 , PtS, Au_2S の 5 種類のナノ粒子を形成した。粒子間距離の影響を測定するため PEG10k, PEG2k を修飾したフェリチン (Fe_2O_3 コア) を形成し評価を行った。

合成石英基板上へナノ粒子を PEG フェリチンにより配置後、UV オゾン処理により外殻タンパク質を除去した。その後、a-InGaZnO を 20 nm の膜厚で成膜し、熱処理をおこない試料を作製した。断面 TEM 観察による元素分析からは、熱処理によるナノ粒子材料の拡散は確認されず、粒子形状のまま埋め込まれている事を確認した。

種々のナノ粒子導入により、導電率が増加した。一方、ゼーベック係数は減少する傾向が確認された。In 酸化物ナノ粒子を導入した場合、導電率は室温付近で 1 桁程度変化したのに対し、ゼーベック係数の減少は約 1/2 程度であった (図 3)。この効果は当初想定していたエネルギーフィルタリングによる効果とは逆の特性であった。しかし結果としてパワーファクター (PF) の値は、ナノ粒子導入により最大で 3 倍に増加することが明らかとなった。また、酸化鉄ナノ粒子に対し PEG 分子量調整により、ナノ粒子密度の異なる試料を作製した。高密度ナノ粒子導入試料ほど、導電率の増加とゼーベック係数の減少効果が大きくなった。ナノ粒子密度が高いほどパワーファクターの改善効果が大きく見られた。ナノ粒子材料の影響については、Pt, Au ナノ粒子に比べ酸化物ナノ粒子 (Co_3O_4 , Fe_2O_3 ,

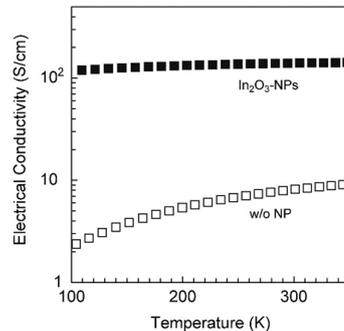
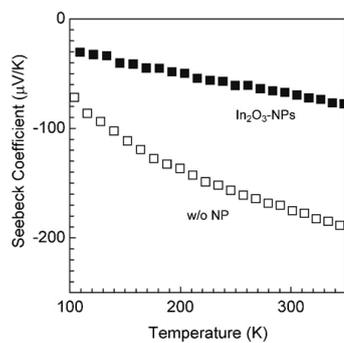


Fig.3 In 酸化物ナノ粒子を埋め込んだ薄膜のゼーベック係数および導電率の温度依存性

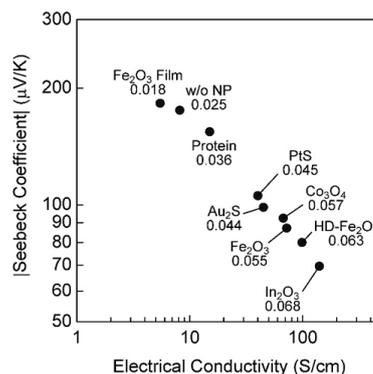


Fig.4 各種ナノ粒子を埋め込んだ薄膜のゼーベック係数および導電率 (図中の数字は PF 値を示す)

In_2O_3)の方がパワーファクターの増加量が大きな傾向が見られる (図 4)。しかし、吸着密度の影響も考えられるため、ナノ粒子材料によるバンド構造の影響については明らかではない。また、酸化鉄ナノ粒子と酸化鉄薄膜をそれぞれ挿入した結果、酸化鉄薄膜挿入に対しては改善の効果が見られなかったことから、酸化鉄と InGaZnO の反応による影響ではないことが考えられる。以上の結果から、ナノ粒子導入による性能の向上はナノ粒子によって形成された表面凹凸によって、InGaZnO 成膜時に InGaZnO/ナノ粒子界面で欠陥が形成され、この欠陥が導電率増加に影響を与えたものと考えられる。

(4) 透明熱電変換素子の試作

a-InGaZnO と ITO 材料とする薄膜型熱電発電素子を合成石英基板上へ作製した。P 型酸化物材料は作製が困難なためゼーベック係数が小さな透明導電膜材料をペアとして用いた。フォトリソグラフィおよびウェットエッチングにより ITO パターンを形成後、

a-InGaZnO を成膜しフォトリソグラフィおよびウェットエッチングにより a-InGaZnO のパターンを形成した。図 5 に示すように透明酸化物材料を熱電素子に使用することで透明熱電素子への利用が可能であることを示した。

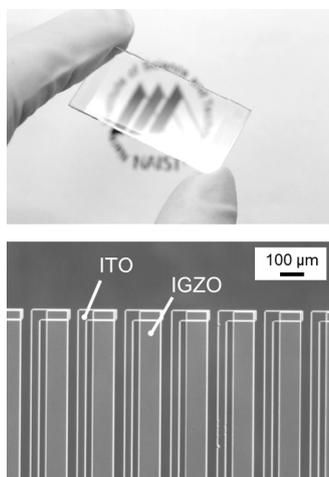


Fig.5 試作した透明熱電素子および素子の光学顕微鏡像

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)

① Yuta Fujimoto, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Analysis of thermoelectric properties of amorphous InGaZnO thin film by controlling carrier concentration", AIP advances, 2015, 5, 97209, 1-6.
DOI: 10.1063/1.4931951 (査読有)

② Yuta Fujimoto, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Improvement of Thermoelectric Properties of a-InGaZnO Thin Film by Optimizing Carrier Concentration", Journal of Electronic Materials 45, 3, 1377 (2015).
DOI: 10.1007/s11664-015-4039-3 (査読有)

[学会発表] (計 6 件)

① 藤本裕太, 上沼睦典, 多和勇樹, 岡本尚文, 石河泰明, 山下一郎, 浦岡行治 "熱電応用に向けた PEG 修飾フェリチンによるナノ構造形成" 第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016/3/19, 東京工業大学 (東京都目黒区)

② Mutsunori Uenuma, Yuta Fujimoto, and Yukiharu Uraoka "Thermoelectric Properties of Amorphous Oxide Thin Films" EMN Meeting on Thermoelectric Materials, 2016/2/21, Orlando (USA)

③ Mutsunori Uenuma, Chao He, Ichiro

Yamashita, and Yukiharu Uraoka "Improved Thermoelectric Properties Using Protein Assisted Nanostructure" International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, 2016/1/18, 京都テルサ (京都府京都市)

④ Mutsunori Uenuma, Chao He, Naofumi Okamoto, Ichiro Yamashita, and Yukiharu Uraoka "Two-dimensional ordered array of PEGylated ferritin" International chemical congress of Pacific Basin Societies 2015. 2015/12/15, Honolulu (USA).

⑤ Yuta Fujimoto, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, Yukiharu Uraoka, "Characterization of Thermoelectric Properties of Amorphous InGaZnO Thin Film", 2015 International Workshop on DIELECTRIC THIN FILMS FOR FUTURE ELECTRON DEVICES-SCIENCE AND TECHNOLOGY - (IWDTF) 2015/11/2, 日本科学未来館 (東京都江東区)

⑥ Yuta Fujimoto, Mutsunori Uenuma, Yasuaki Ishikawa, and Yukiharu Uraoka, "Improved Thermoelectric Properties by Control of Nanoparticles in Thin Film", 34th Annual International Conference on Thermoelectrics (ICT 2015) and 13th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2015) 2015/6/28, Dresden (Germany).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

上沼 睦典 (UENUMA, Mutsunori)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・助教

研究者番号: 20549092