

1. 氏名	土屋 智由
2. 所属機関	京都大学大学院 工学研究科
3. 研究題目	真空ナノギャップを用いた常温熱電子発電・冷却デバイス

4. 研究の目的:

真空中で対向する平板電極で構成される空間（ギャップ）における熱電子放出現象のエネルギーデバイスへの適用に着目し、対向電極間距離をトンネル効果が現れるナノオーダーとすることで通常高温（1000℃以上）でのみ顕著となる熱電子放出が室温付近での高効率に発生することを利用する。

実現のためには電極面が数 μm 角で間隔 10nm 以下の平滑かつ間隔が均一なナノギャップの創製が必要であり、これに対して単結晶シリコンの(111)面でのへき開破壊を用いることを提案した。本研究では MEMS デバイス上にへき開ナノギャップを組み込み、駆動力発生用のアクチュエータやその変位を計測する静電容量型変位センサと一体形成することでギャップ間隔を高精度に制御しながら、ナノギャップの熱的、電氣的、力学的特性を測定することを目的とし、以下の2項目を実施した。

1. ナノギャップの間隔を変化させながら、両端に電位差を印加したときに発生する電界電子放出電流を測定し、ギャップ間隔依存の電氣的特性を計測する。
2. 熱輸送特性について、抵抗加熱によって一端を加熱したときに生じる温度差を顕微ラマン分光で計測する手法で、ギャップ間隔依存のナノギャップの熱放射を計測する。

最終的には発熱量が 100W/cm² を超えてその温度上昇が課題となる半導体デバイスのチップ冷却、また、ワイヤレスセンシングに必要な電力を供給するため、人体、機械等から発生する低温熱源を利用した環境発電デバイスへの応用を目指している。

5. 研究の内容（手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。）:

【手法】本研究で提案するナノギャップにおける熱電子伝導を図1に示す。対向する電極の一方を高温にすると温度によって励起された電子がギャップ間のエネルギー障壁を越えて電極表面から放出され、対向する電極に達する。これが熱電子発電の原理である。一般には電極を 1000℃以上の高温に加熱しなければ電子は放出されなく、熱電子発電はガスタービンなどの高温排熱の回収に検討されてきた。一方、ギャップを nm オーダーまで狭くするとバイアス電圧や鏡像電荷の効果によってポテンシャル障壁が低く、狭くなり、量子トンネル効果も相まって低温でも電子が放出されることが期待され、室温付近での熱電子発電の実現可能性が指摘されている。同様な原理で低温での熱電子冷却も可能であると考えられている。これらの発電、冷却素子を実現するためには 10nm 以下のギャップの作製が望まれる。しかしながら、nm オーダーのギャップを形成するためには原子レベルで平滑な表面であるだけでなく、対向する電極面が平行である、すなわち間隔がどこでも一定である必要があるが、従来の微細加工技術では実現が困難であった。

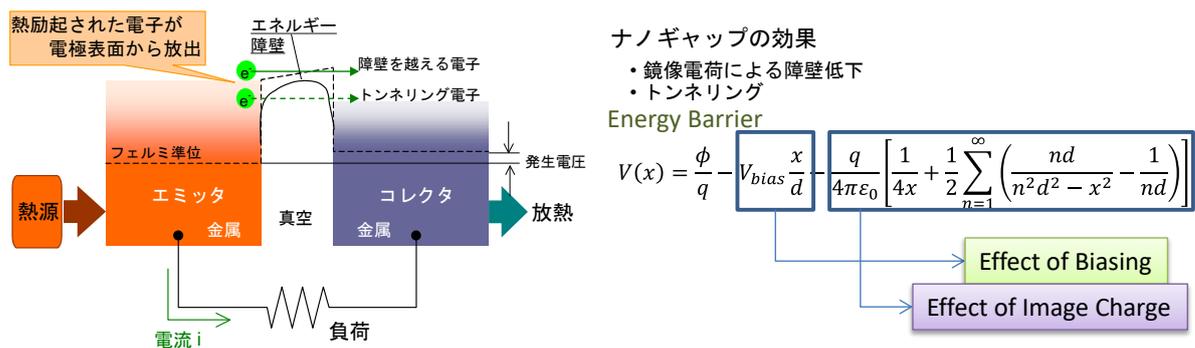


図1 トンネル効果による熱電子伝導

そこで、我々は単結晶材料（シリコン）のへき開破壊を用いてギャップを創製する手法を提案した。単結晶シリコンは純度が高く、結晶性も非常に良く、高い精度での加工技術が確立している。単結晶シリコンは(111)面でへき開破壊することが知られており、微細加工技術で長手軸が{111}方向となるように梁を形成し、引張荷重を印加することで予め作製した切り欠きの位置で破壊させ、創製された一对の破断面間をギャップとする。このへき開によって創製されたギャップは、

- ・理想的なへき開面であれば原子レベルで平滑である、
- ・もともと一体であったものを分離するのでギャップがどこでも均一となる、

という特徴があり、他の加工手法では不可能なナノメートルオーダのギャップが実現可能である。

さらに、MEMS デバイスの要素であるセンサやアクチュエータ構造と一体化することで、へき開破壊⇒ギャップ間隔変化⇒間隔測定・制御を一つのチップで行うことができる。これは大掛かりな改造なしに様々な汎用の計測・分析装置での観察下や真空容器内での実験ができることを意味する。

【評価】

上記のようなコンセプトのもと、電界電子放出や熱輸送を計測するための MEMS ナノギャップデバイス を設計、試作した。代表的なデバイスを図2に示す。いずれも、活性層の面方位が(110)で厚みが5 μm の Silicon on insulator(SOI)ウエハを用いて作製している。図2 上段は、シェブロン型の熱膨張アクチュエータをへき開破壊のための駆動力発生に用いた電界電子放出計測用のデバイスである。下段はマニピュレータ等の外部駆動源によって力を印加するように設計したものであり、左は電界電子放出計測、右は熱輸送計測用に試作した。

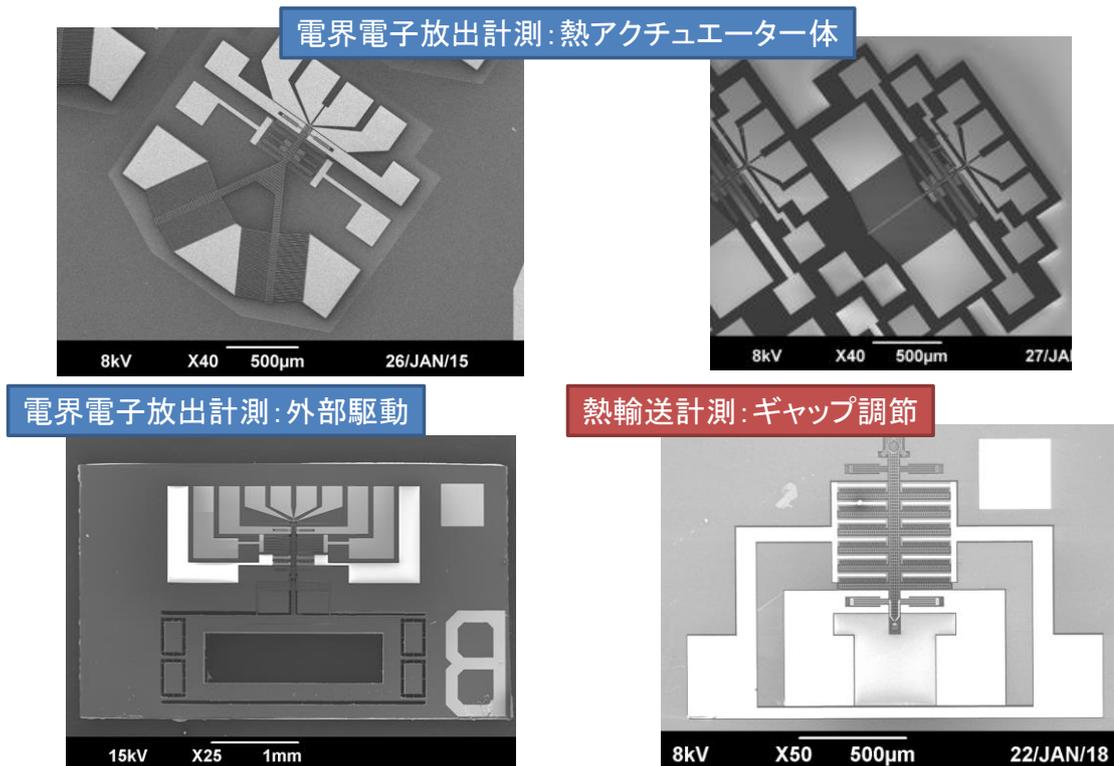


図2 試作したナノギャップデバイス

これらのデバイスを用い、単結晶シリコンの構造をへき開破壊してナノギャップを創製し、その後、真空中でギャップ間隔をアクチュエータで制御しながら電気伝導特性すなわちギャップ間の電圧電流特性や対向電極それぞれの温度を顕微ラマン分光で測定することにより熱輸送特性を測定し、ナノギャップ間のエネルギーキャリアの輸送現象の理解を行った。

6. 研究の成果と結論、今後の課題：

1) 電界電子放出測定

図2上段に示すデバイスを用いて、大気中、あるいは真空中での熱膨張アクチュエータによるへき開破壊に成功した。へき開後ギャップ間に電圧を印加した時の電流から、電子放出特性を測定した。電圧の増加に伴い、電流は非線形に急激に増加した。これは電位差によってギャップのエネルギー障壁が狭くなり、量子トンネル効果で電流が流れる Fowler-Nordheim 電界電子放出現象とみられ、横軸を電圧の逆数、縦軸を（電流/電圧の二乗）の対数で測定した電圧-電流特性を示した（Fowler-Nordheim プロット）時に負の傾きの直線部が得られたことでこれを確認した。

次に、真空中(走査電子顕微鏡(SEM)試料容器内)において熱膨張アクチュエータでへき開破壊し、その後と1時間大気曝露した後にそれぞれ5回ずつ電流電圧特性を測定した結果を図3に示す。電流が急激に増加し始める領域（電圧 3V~20V 程度）で明確な差がみられている一方でそれ以外の領域ではよく一致している。電位差によって障壁が狭くなりトンネル電流が流れ始める領域であることから電極表面の吸着あるいは酸化による表面状態の変化を示している。

さらに、ギャップ間に一定バイアス（5 V）を印加し、熱膨張アクチュエータを電流駆動してへき開ギャップを十分に広い間隔(100 nm 以上)としてから緩やかに駆動電流を下げ、ギャップを狭めた時の電流を測定した結果を示す（図4）。電流が急激に増加する特性が得られ、ナノギャップの間隔に電流が依存することを確認した。

いずれの結果もナノギャップ間に流れる電流が表面状態やギャップ間隔によって変化していることを示しており、へき開で創製されたナノギャップ間の電子放出によるであると結論付けている。しかしながら、これらの特性から推定される電流が支配的に流れている面積は創製したギャップ面積(約 20~30 平方 μm)に対して非常に小さく、また電界集中の効果があるとみられており、現象の解明が必要である。

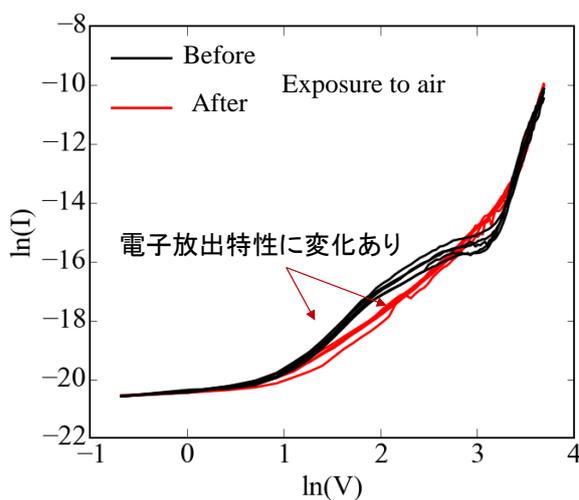


図3 大気曝露前後の電子放出特性

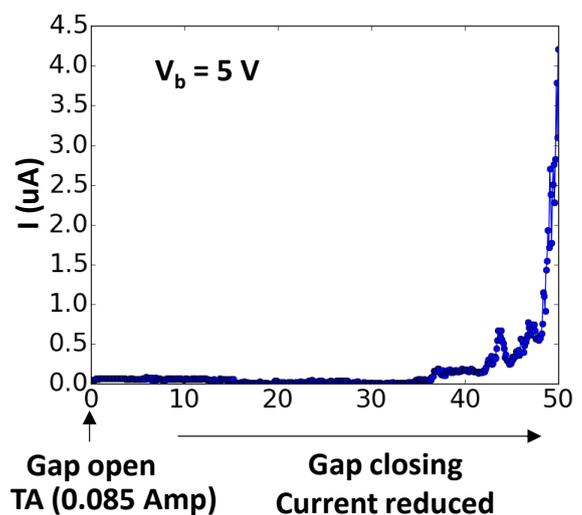


図4 ギャップを狭くしたときの電流変化

(2) 熱輸送測定

図2下段右に示すデバイス構造でへき開で創製したナノギャップ間の熱放射測定を行った。このデバイスにおいては、可動部の一端（デバイス中央下部）にある直径60 μm の穴にタングステン針をマイクロマニピュレータで挿入し、可動部を変位させてへき開破壊を行った。

図5にへき開破壊部を示した。可動部側には金電極で配線が形成されており、写真中央の赤線で囲った部分のギャップ近くで断線している。この部分ではシリコン層に電流が流れることで可動部を加熱するジュール熱ヒータが構成されている。この可動部はギャップ2 μm でシリコン基板から浮いており、長さ数100 μm の梁構造で熱的に絶縁されている。ギャップの右側は固定側であり、厚み2 μm の酸化膜を介して基板に固定されている。

可動部は楯歯型アクチュエータで駆動し、両方向の駆動機構によって図6に示すようにギャップを広げたり（中央）、狭めたり（下）することができる。このデバイスを用いてギャップ可動部（Heater）と固定部（Anchor）それぞれの温度を顕微ラマン分光装置で測定して熱輸送を評価した。

図7はアクチュエータへの印加電圧を変化させながら Heater（赤）、Anchor（青）の温度を測定したものである。①はヒータ加熱する前、②～⑥の間は通電加熱によりヒータ部を約100 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、加熱を停止した後が②である。アンカー側は①～⑦にかけて有意な温度変化は見られなかった。予想では数Kの温度上昇が期待されたが後述の理由で輸送された熱量が小さかったのが原因である。一方、Heater側はギャップが接触する40V以上④～⑥で温度低下がみられた、この温度低下はギャップ間の熱輸送によるものと考えている。これらの結果はギャップ部での熱輸送を温度差変化で計測可能であることを示唆している。しかしながら、今回の実験ではギャップが接触している、さらには加圧している状態での温度変化のみ観察された。ギャップが接触している

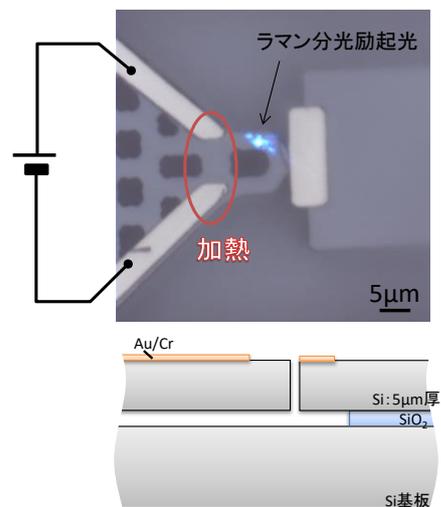


図5 熱放射の測定系

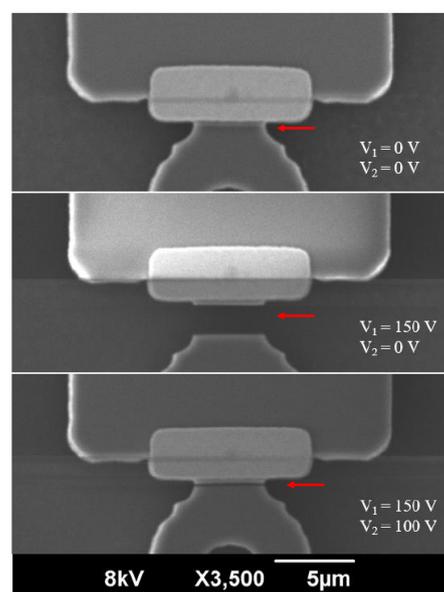


図6 へき開ギャップの間隔制御（赤矢印がギャップ）

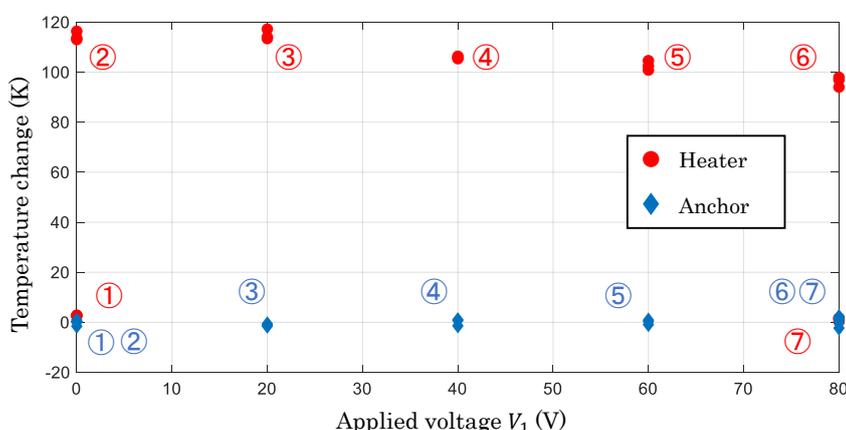


図7 ギャップ間隔を変化させたときの両端の温度変化

もかかわらず温度差が形成されたことについてはギャップ間にパーティクルが挟まっていることや表面が酸化して接触が酸化膜を介して点で行われていることなどが考えられる。しかし、酸化膜や微粒子で接触していると仮定した場合の熱輸送よりも温度変化から推定される熱輸送量よりも大きいことが解析からわかり、④～⑥での最大 20K 程度の温度変化はナノギャップ間の熱放射による熱輸送の寄与があることを示唆しており、今後の改善によりナノギャップ間の熱輸送の計測の実現が期待される。

(3) 結論

単結晶シリコンの(111)面におけるへき開破壊により 10nm 以下のギャップを創製する技術を提案し、これを MEMS デバイスに組み込んで、一体化した熱アクチュエータあるいは外部の駆動素子によってへき開破壊を発生させ、平滑で、ギャップ間隔が均一なナノギャップの創製に成功した。また、創製したナノスケールのギャップにおける電界電子放出、熱放射計測に取り組み、電流電圧特性や顕微ラマン分光を用いた温度差計測から、ナノギャップが十分に小さな間隔で接触することなく空隙として機能していることを確認し、また、電界電子放出による電子輸送特性、熱放射による熱輸送測定の測定を行った。

(4) 課題

本研究での最終目標は室温近くでの熱電子放出であり、すなわちギャップ間に温度差を与えたときに高温側から低温側に移動する電子による電流の観察である。これまでの研究で電界電子放出測定と熱輸送測定が可能になったため今後は温度差を与えながらの電流測定、電子放出の測定を実現すべく研究を進めていく予定である。課題は以下の通りである。

○ ナノギャップの清浄性、無欠陥性の向上

これまでの実験ではへき開後のギャップをもとのように全面で接触させることはできていない。これは真空中でへき開し、その後連続しての測定が様々な要素から困難を生じているためである。現在、外部駆動のアクチュエータを小型化し、走査電子顕微鏡の試料チャンバー内でへき開可能なステージ、計測システムを開発している。これを用いて、真空中でへき開→ギャップ制御→温度差を与えての電流測定を実現したい。また、これに成功したならば同様の仕組みを光学顕微鏡下で実現可能な真空チャンバーを製作し、温度測定しながらの同様な計測も実現したい。

○ 温度測定の分解能向上

顕微ラマン分光による静的な温度計測ではノイズ、フィッティングの不確かさによって温度分解能は 1K 程度である。今後は周期加熱サーモリフレクタンス法による高精度な測定(当面の目標は 0.1K)などを検討して、今回計測できなかった固定側の温度上昇の観察による熱輸送の確認、測定を実現したい。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

大面積のナノギャップの物理現象について電気伝導の近接場効果だけでなく、熱の近接場効果、電極間作用力の近接場効果（カシミール効果）などナノギャップを利用した熱→電気エネルギー変換の基礎学理を創出するとともに、これを利用する加工、評価技術が示されることで実用デバイスへの基盤技術が構築される。これは、発電・冷却デバイスなど微小領域での伝熱が重要な役割を果たす新奇なデバイスの提案につながると考えている。また、自らギャップを創製し、そのギャップ間隔を制御しながらギャップ間の物性を測定する MEMS デバイスの技術はナノ材料の物性計測にも応用可能であり、ナノ材料の開発、評価への貢献も期待される。

7.2_社会的価値:

本研究により間隔 10nm 以下の大面積のナノギャップを創製する技術が確立され、さらにそのギャップ間の電流や熱放射を明らかにすることで、将来ナノギャップを用いた電子冷却デバイス、熱電子発電デバイスが実現されることが期待される。電子冷却デバイスは高密度化が進む LSI の冷却に応用されれば発熱量の増大が懸念されている計算機のさらなる性能向上に貢献する。一方、熱電子発電デバイスは低温、室温程度の環境排熱を電気エネルギーに高効率に変換することで、ワイヤレスセンシングにおける電源供給の問題を解決できる。可動部がなく信頼性が高いので、無数のセンサから大量の情報を集めることでより安全で快適な生活環境、産業の成長を実現する IoT 社会においての利用が期待される。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

- 1) 霜降 真希, 平井 義和, 土屋 智由, 田畑 修, 顕微ラマン分光を用いた単結晶シリコンへき開ナノギャップ間の温度差測定, 実験力学, Vol. 19, No. 1, pp. 13-18, 2019.
- 2) Toshiyuki Tsuchiya, Tetsuya Hemmi, Jun-ya Suzuki, Yoshikazu Hirai, Osamu Tabata, Tensile Strength of Silicon Nanowires Batch-Fabricated into Electrostatic MEMS Testing Device, Applied Sciences, Vol. 8, Issue 6 880, 2018.
- 3) Amit Banerjee, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Measurement and potential barrier evolution analysis of cold field emission in fracture fabricated Si nanogap, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 56, No. 6S1, 06GF06, 2017.

4)

「国際会議発表」

- 1) Masaki Shimofuri, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Measurement of Near-field Radiative Heat Transfer between Nanogap with Single Crystal Silicon Cleavage Planes, Workshop on Optofluidics and Electrokinetics in Micro and Nanoscale Devices, Kyoto, Japan, Nov. 7-8, 2019, Poster Session
- 2) Amit Banerjee, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Vacuum Emission in MEMS Fracture Fabricated, Gap-Controlled Si Nano Electrodes, The 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), Hiroshima, Japan (October 28-31, 2019), 31P-8-26.
- 3) Masaki Shimofuri, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Temperature Difference Measurement Across MEMS Based Nanogap Created by Cleavage of Silicon for Thermionic Generation, The 20th International Conference on Solid-State Sensors Actuators and Microsystems (Transducers'19), Berlin, Germany (June, 2019), pp. 1483-1486.
- 4) Masaki Shimofuri, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Non-Contact Temperature Difference Measurement of Cleavage Plane Nanogap Electrodes with Large Surface Area, The 2018 MRS Fall Meeting and Exhibit, Boston, MA USA, November 25-30, 2018, TP02.07.04.
- 5) Amit Banerjee, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Vacuum Emission in Large-Area Nanogap Fabricated by MEMS Controlled Cleavage of Single Crystal Silicon, The 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC 2018), Kyoto, Japan, July 9-13, 2018, O9-2.

7.3 つづき

- 6) Toshiyuki Tsuchiya, Measurement of energy carrier transportation across fracture fabricated nanogap on MEMS Emerging Technologies 2018, May 9-11, 2018, Hilton Whistler Resort & Spa, Whistler, BC, Canada, B1-4.
- 7) Toshiyuki Tsuchiya, Field Electron Emission Across Fracture Fabricated Large-Area Nanogap on MEMS, The 13th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems, Grand Hyatt Singapore, Singapore, April 22-26, 2018 [招待]
- 8) Toshiyuki Tsuchiya, MEMS fabricated large-area nanogap for future energy devices, The 3rd International Conference on Emerging Technologies: Micro to Nano (ETMN2017), Solapur, India (6-7 October, 2017) [招待]
- 9) Toshiyuki Tsuchiya, Conformal nanogaps fabricated by cleavage of single-crystal silicon on MEMS, The 43rd International Conference on Micro and Nanoengineering (MNE2017), Braga, Portugal (18-22 September, 2017) [招待]
- 10) Amit Banerjee, Yoshikazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, MEMS Based Fabrication of Conformal Electrode Pairs for Thermotunneling Cooling, The 2017 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai (IMFEDK2017), Kyoto, Japan (29-30 June, 2017), pp. 106-107.