平成 28 年度

低温熱電子発電のためのシリコンナノギャップ

電気伝導特性測定評価 報告書

京都大学 工学研究科

マイクロエンジニアリング専攻 ナノ・マイクロシステム工学研究室

2017年3月



目次

1	はじめに3	
	1.1	背景3
	1.2	目的3
	1.3	意義3
2	へき開により創製したナノギャップとその電気特性測定4	
	2.1	基本概念4
	2.2	デバイスの概要6
3	デバイ	「ス設計[5]8
	3.1	ギャップ形成部8
	3.2	熱型アクチュエータ8
	3.3	マスク設計9
4	デバイ	¹ ス作製11
5	実験	
6	結果と考察14	
	6.1	デバイス作製14
	6.2	へき開によるナノギャップ創製14
	6.3	ナノギャップの電流電圧特性[7]15
7	おわり	に
謝辞16		
参考文献16		
発表論文等		

1 はじめに

1.1 背景

自律センサ向けに,環境から電気エネルギーを抽出する手法として高効率熱電 材料が期待されている.しかし,電気伝導率と熱伝導率が正の相関を持つ,材料 の本質的な性質が熱電材料の限界を示している.さらに,熱源とヒートシンクの 温度差の低下の問題があり,熱発電素子の飛躍的性能向上に必要な高い熱絶縁性 =温度差の実現は困難である.

高い熱絶縁性を実現する方法としては真空が最も優れた熱絶縁層である.そこで、真空ギャップを利用する熱電子発電あるいは熱電子冷却がそれぞれ温度差を 用いた発電素子、あるいは温度差を発生する冷却素子の候補となる.しかし、導体からの熱電子放出は1,000℃以上の高温で生じる現象であり、100℃以下の動作 温度のデバイスには適用できないとされてきた.一方、真空ギャップの間隔をナ ノメートルオーダまで小さくし、トンネル効果が顕著になるスケールにすると、 容易に電子が放出され、低温でも熱電子伝導が可能となるという報告があるが、 これまでに発電、明確な冷却を観察した例はない.これは必要とされる数 nm の ギャップを大面積で実現することが難しく、さらには大面積ナノギャップの物理 現象が理論計算のみによって行われ、実測されておらず、適切な素子設計ができ ないことも原因である.

1.2 目的

以上の背景のもとこれらの課題を解決する大面積ナノギャップの創製手法の確 立と創製したナノギャップでの電気特性評価を目的とする.

1.3 意義

本提案では最終的にナノギャップ熱電子発電デバイスが室温程度の環境排熱を ワイヤレスセンサの駆動電源に適用可能であることを示す.具体的には 100℃程 度の熱源から 10℃の程度の温度差環境を利用して,100µW/cm2 の発電を実現し たい.このような条件下で高信頼かつ自由度の高いエネルギーハーベスティング デバイスが実現されると、ワイヤレスセンシングによる環境、人体、構造物モニ タリングの応用範囲が大幅に広がる.

提案者はシリコン MEMS デバイスの研究を推進し、MEMS の信頼性に関わる

構造材料の強度,特に単結晶シリコンの破壊や疲労特性の評価を実施してきた. また,MEMS センサ技術を応用しナノ材料,特にカーボンナノチューブ,フラ ーレン,シリコンナノワイヤに対する機械特性評価のため,nm オーダで変位負 荷・計測,nN オーダで荷重負荷,計測が可能な MEMS 材料試験デバイスを開発 した.これらの独自技術,知識のもとに単結晶シリコンのへき開を利用して MEMS デバイス上でナノギャップを創製し,MEMS デバイスでギャップ間隔を 変化させながら,様々な条件下でギャップの物性を計測し,熱電子発電素子実現 の礎とするという着想を得た.今回提案,実現した手法は熱電子発電だけでなく, ナノギャップ間の熱放射,ナノギャップ間に作用する力学現象を測定することが 可能であり,研究面での幅広い展開が期待される.

2 へき開により創製したナノギャップとその電気特性測定

2.1 基本概念

本研究で注目するのは熱電子放出(図1)である.これ は真空ギャップを介して対向電極を形成し,ここに温度 差あるいは電位差を与える,この時,高温側あるいはカ ソードから放出される熱電子が対向電極に到達すること で電流が生じる現象を用いた熱⇔電気エネルギー変換で ある.高温環境(1000℃以上)が必要であるため熱電子放 出の利用はガスタービン発電の廃熱回収や人工衛星の電 源などが検討され,その性能は熱電子放出能すなわち電



図1 熱電子発電

極材料の仕事関数 Φ に依存する. Φ は金属材料では 2~6 eV であり, アルカリ 金属材料や金属ホウ化物などが比較的低い仕事関数を有する. (例 Cs: 2.2eV, LaB6 2.3 eV) しかし, これらでも室温付近ではほとんど熱電子放出は発生しな いため, 低温での熱電子発電・冷却は不可能とされていた.

これに対し、微細加工技術の進展を背景に真空ナノギャップを利用した熱電子 発電・冷却が提案されている. 電極間ギャップを nm オーダまで狭くすることで ギャップ間の障壁が下がり、さらにトンネル電流による寄与を加えて電子が容易 に放出される. これによって室温での熱電子放出が実現できるという発想である. 具体的には図2に示すようなモデルが提案されている[1]. このモデルから計算上 では仕事関数 $\Phi=1.0 \text{ eV}$ の電極材料で 3nm のギャップにおいて温度差 1K で発 電量 1 μ W/cm²が発生する.



図2 トンネル効果による熱電子伝導

この提案は真空ギャップという究極の熱絶縁構造を用いるため,熱電素子の性能の限界を超える熱発電素子,高効率冷却素子実現への期待から様々に研究されてきた.しかし,ナノギャップにおける電子,熱輸送の計測はプローブ顕微鏡のような点と面の間の計測にとどまっている.熱電子伝導による冷却素子,発電素子のためには大面積化(数 µm 角以上)が不可欠であるがそのような電極の作製が困難であるため,計測に成功した例は申請者の知る限りでは存在しない.また,理論計算(図3)で予測されているナノギャップの物性の測定にはギャップの間隔を高分解能に変化させながら測定する手法も不可欠である.

そこで本研究では①大面積のナノギャップを創製する手法と②創製したナノギ ャップの電気伝導現象を測定する手法の研究に取り組み,真空ナノギャップを用 いた熱電子発電,冷却デバイス実現の可能性を検討する.そこで当方の独自技術 である,単結晶シリコンの破壊に関する知見と MEMS デバイスを用いたナノ材 料,ナノ物性の測定技術を活用する.



図3 Siナノギャップの熱電子放出

2.2 デバイスの概要

シリコン MEMS デバイス上でへき開破壊を発生させ、形成される一対のへ き開面を対向電極として用い、そのギャップを流れる電流を測定する.その概要 を図4に示す.ギャップ形成部に切欠きを入れた単結晶シリコンの梁を軸方向に 引張り、へき開破壊することで平滑面を作製する.さらにそのギャップを間隔制 御しながらギャップ間を流れる電流を測定する.ナノギャップの一方の面を加熱 して他方の面で温度変化を測定し、熱移動を評価する.その熱移動測定デバイス の模式図を図5に示し、へき開破壊用熱型アクチュエータ、ギャップ間隔制御用 櫛歯型静電アクチュエータについて説明する.



図4 デバイス動作の概要



図5 デバイス構造の模式図

a) 熱型アクチュエータによるギャップ形成(へき開破壊)

ナノギャップにおける熱移動を測定する際,ギャップ制御方向に垂直な平滑面 を持つ構造が望まれる.単結晶シリコンはダイヤモンド構造を持つ共有結合性の 脆性材料で,主要な結晶面のうち(110)面と(111)面でへき開破壊する.また, (111)面は(110)面と比べてへき開に必要なエネルギーが小さいため[2],(111)面の 方が(110)面よりもへき開破壊が起きやすいと考えられる.また,活性層面方位 (110)の SOI (Silicon on Insulator)ウエハにおいて,<111>方向がオリフラの方 位である<110>方向となす角は 35.3°である.さらに,単結晶シリコンの試験片 の引張軸を各結晶方位に対応させて単軸引張試験を行うと,図6に示したような 破断面がそれぞれ得られている[3].<111>試験片は試験片の軸方向に垂直な面が 得られるので,これをナノギャップの形成に応用する.





<111>



図6 (110) シリコン引張試験片の破断面[2]

へき開破壊には発生力の大きい熱型アクチュエータを用いる[4]. アクチュエー タはシェブロン型と呼ばれる V 字型の梁構造を用いた電流を流した時に発生する ジュール熱によって熱膨張し,中央の梁を図 5 中の下方向である<111>方向に押 し出すことで中央の梁に対してへき開破壊を発生させる.

b) 櫛歯型静電アクチュエータのナノギャップ間隔制御

熱型アクチュエータによる梁のへき開破壊後,ギャップ間隔を制御する必要が ある.ここでは発生力は小さいが,線形性が良く制御性が高い櫛歯型静電アクチ ュエータを用いている.

c) 温度センサによる真空中のナノギャップ間の熱移動測定

将来,真空中のナノギャップにおける熱移動を測定するため,デバイスのギ ャップ形成部の一方にヒーター,他方に温度センサを組み込んでいる. ヒーター として単結晶シリコン構造自体を抵抗とするジュール熱を用い,温度センサとして,シリコン上に設ける金属のパターンを用いる.温度センサの抵抗値の変化は 四端子法により測定する.

3 デバイス設計[6]

本デバイスは,熱型アクチュエータの発生力により梁部に引張応力を印加しへ き開破壊によりギャップを形成する.単結晶シリコンの<111>方位の単軸引張試 験における平均引張強度は 4 GPa 程度と報告されている[3].そこで,熱型アク チュエータによる引張応力がギャップ形成部で 4 GPa 以上であるように設計する が,力が不足する場合は梁部に切欠きを加えた構造にして応力集中を発生させる. ここではへき開破壊に必要なギャップ形成部の設計と破壊に必要な荷重を発生す るアクチュエータの設計について説明する.

3.1 ギャップ形成部

ギャップ形成部には応力集中を起こして十分な応力を発生させることと,破断 する位置を確実にするため切欠きを導入した.

切欠きでの最大応力を σ_{max} , 公称応力を σ_n とすると, 両者の関係は次式で定義 される.

$$\sigma_{\max} = \alpha \cdot \sigma_n \tag{1}$$

ここで、aは切欠きの鋭さを表す無次元数であり、応力集中係数と呼ばれる. 幅が Dの平棒の両縁に切欠き深さ t、切欠き半径 ρ の 60° 、V 字型切欠きを形成 した場合、 $0.3 \le 2tD \le 0.4$ で応力集中が最大となるので、ギャップ形成部の幅が 5µm となるように、D = 8 µm、t = 1.5 µm と設計した。切り欠き半径 ρ は加工 プロセスに依存する. コンタクト露光を用いる通常のリソグラフィでは解像度が 不足するため、構造用マスクの Si パターンと電極パッド・配線部分マスクの金属 パターンの重ね合わせ部で切欠きを形成することで曲率を小さくする工夫をした.

3.2 熱型アクチュエータ

本設計では、3 つの設計条件を満たすように設計を行った.

応力集中係数 αを3 程度と想定し、ギャップ形成部公称応力:1.4 GPa
最高温度:シリコンの融点 1698 K以下
梁の長さ λ_h: 250 μm 以下
これらの設計条件で単一のアクチュエータでは必要な荷重が発生できないと判

断し,2 つの熱型アクチュエータを V 字型に配置したデバイスを設計した.有限 要素解析の結果,印加電圧 12 V のとき,最高温度が 1498 K,公称応力が 1.94 GPa となり設計条件を達成できた.

3.3 マスク設計

3.1, 3.2 節の設計と支持梁,静電アクチュエータ,ヒーター,温度センサーの設計を合わせて,デバイス構造の寸法を決定し,マスクを設計した.図7にデバイス全体図を示す.マスク図面の青色部分は電極パッド・金属配線用マスクであり,緑色部分はアクチュエータの構造用マスクである.シリコン構造は,電極パッド・金属配線用マスク,アクチュエータの構造用マスクの両者をマスクとしてエッチング加工により形成される.

全体の寸法は縦 1.8 mm, 横 1.9 mm であり, ギャップ形成部の寸法は 5 μm である. 1 チップに同じデバイスを 3 つ縦 5 mm, 横 6 mm のチップ上に配置して デバイスを 35.3°傾けてチップ上に配置した. 図8にチップのマスクデザインを 示す.



図7 デバイスのマスクデザイン



図8チップレイアウト

4 デバイス作製

2.5 inch マスクにパターン全体が横 24mm×縦 30mm のフォトマスクを作製し, 4インチウエハを 1/4 にしてプロセスを行った.図9にプロセスの概要を示す.



図9プロセスフロー

a) 基板準備

活性層面方位(110)の 4 inch SOI ウエハ (活性層: 5 µm, 酸化膜層: 2 µm, ハン ドル層: 400 µm)を用いた.活性層の抵抗率は 0.01-0.02 Ω cm である. 保護のた めレジストを塗布した後,ダイシングソー (Disco DAD322)を用いてウエハを 1/4 に切断した. 濃硫酸と過酸化水素水を 3:1 に混合したピラニア溶液でレジス トを除去した.

b) 電極パターニング

脱水ベーク, 密着性改善のための HMDS (ヘキサメチルジシロキサン) 処理の のちネガ型レジスト (AZ5214E) を塗布, 電極パッド・配線部分用マスクを用い て両面マスクアライナ (ユニオン光学株式会社製, PEM-800)を用いパターニング した. この上に電子線(EB)蒸着装置を用いて, Ti 50 nm, Au 200 nm, さらに, ハ ードマスクとして Cr 50 nm をウエハ上に蒸着し, N-メチル-2-ピロリジノン (NMP) でレジストを除去して, リフトオフにより電極パターンを形成した.

c) Si 構造パターニング

再度, 脱水ベーク, HMDS 処理の後, ポジ型レジスト(OFPR-800LB)を塗布する. アクチュエータの構造用マスクを用いてフォトリソグラフィーを行った.

このレジストと,前述の電極パターンの Cr をマスクとして,深堀りドライエ ッチング装置 (サムコ株式会社製, RIE-800iPB-KU) を用いて, SOI の活性層を パターニングした. レジストはコンパクトエッチャー (サムコ株式会社製, FA-1) を用いて O₂アッシングで除去し,ハードマスク用の Cr は Cr エッチャント (エス クリーン S-24) でエッチング除去した.

d) チップ分割

レジストで保護した 後, ダイシングを 行って, チップに分割した. ダイシング 後, ピラニア溶液でレジストを除去した.

e) 構造体リリース

フッ酸蒸気を用いた気相による犠牲層 エッチングを行った.これは,フッ酸溶 液による液相エッチングと比較しスティ ッキング(構造と基板や構造同士の付着) を避けるため有効とされている.気相の フッ酸による犠牲層エッチングのセット アップを図10に示す.白熱電球の輻射



図10 蒸気フッ酸エッチング

熱によりフッ酸を蒸発させ、気相のフッ酸によってチャンバー内の上部に設置さ れたチップの犠牲層をエッチングする.

5 実験

作製したデバイスはセラミックパッケージに固定し,電極からパッケージのリードにワイヤボンディングした.そして,へき開破壊によるギャップ創製と電気特性の測定を行った.

a) ギャップ創製

光学顕微鏡下で観察しながら熱型アクチュエータに加える直流電圧を緩やかに 増加させ、ギャップ形成部の破断を観察した.

b) 静電アクチュエータ駆動実験

走査電子顕微鏡(SEM; JSM-6390, 日本電子)の試料チャンバーにデバイスを 設置し、ギャップ間に電圧印加したときの電流をソースメータ(2400, Keithley) で計測した.

6 結果と考察

6.1 デバイス作製

作製したデバイスの SEM 像を図12に示す.気相のフッ酸によってリリース し、スティッキングを起こさずリリースすることができた.



図12 試作したデバイス

6.2 へき開によるナノギャップ創製

左下のシェブロン型熱膨張アクチュエータを用いて中央のギャップ形成部に おいて(111)面でへき開破壊し、ギャップ形成後は櫛歯型静電アクチュエータでギ ャップ間隔を精密に制御するように設計されている.ギャップ形成部の断面は 5µm×5µm である.アクチュエータでの駆動でへき開は確認されたが、現段階で は図13の右にあるようにへき開後にギャップが形成されたまま意図せず固定さ れてしまったデバイスでの測定を行っている.このときの走査電子顕微鏡 (SEM) で観察されたギャップの間隔は 110nm 程度であった.観察されたへき開面は平 滑であり、ギャップの間隔も一様であることが確認でき、狙ったナノギャップ構 造が形成できていると判断している.



図13 ナノギャップ創製デバイスと作製したナノギャップ

6.3 ナノギャップの電流電圧特性[7]

バイアス電圧を印加し電圧電流特性を測定した結果を図14の挿入図に示す. 10V 付近から急激に電流が増加する特性を得た. 横軸を印加電圧の逆数, 縦軸を 電流/電圧の2乗の対数でプロットしたグラフ(図14)から,高電圧側の電流 特性はギャップの障壁がバイアス電圧によって変化しトンネル電流が増大する, Fowler- Nordheim 電界電子放出に一致する特性を示しており,ナノギャップ間 における電界電子放出を観測したと考察している.また,この電圧-電流特性を 理論式と比較することで電子放出に関わっている電極面積を推定したところ 20nm2程度であり,作製したギャップの面積よりも大幅に小さく,また,電界集 中による影響を考慮する必要があることを示唆している



7 おわりに

本研究では、将来のナノギャップを用いた高効率熱電子発電デバイス実現を目 指し、へき開によって大面積(5µm角)のナノギャップを創製する方法を提案し た.これを検証するために MEMS デバイスに一体化した熱膨張アクチュエータ で破壊を引き起こし、その後ギャップ間隔を制御しながら電気特性を測定するこ とを試みた.110nm 程度のギャップの創成に成功し、この間の電圧-電流特性を 評価、トンネル効果による電界放出現象を観測した.しかしながら MEMS デバ イスによるギャップ間隔を変更しながらの電気特性はまだ実現できておらず、こ の評価によって、ナノギャップにおける電界放出現象をより理解すことができる と期待される.今後はこれまでの成果をもとにデバイスを再設計して試作評価を 進めて行く.

謝辞

本研究は、公共財団法人 JKA の平成 28 年度自転車等機械工業振興事業に関 する補助(28-107)を受けて実施されたものである.

参考文献

[1] Y. Hishinuma, T. H. Geballe, B. Y. Moyzhes, T. W. Kenny, "Refrigeration by combined tunneling and thermionic emission in vacuum: Use of nanometer scale design", Applied Physics Letters, Vol.78, No.17 (2001), pp. 2572-2574Hishinuma, et al. Appl. Phys. Lett., Vol. 78 (2000) 2572-2574.

[2] Alex Masolin, Pierre-Olivier Bouchard, Roberto Martini,Marc Bernacki,"Thermo-mechanical and fracture properties in single-crystal silicon", Journal of Materials Science Vol 48 (2013), pp. 979-988

[3] 上杉晃生,平井義和,菅野公二,土屋智由,田畑修"(110)単結晶シリコン薄 膜引張破壊特性に及ぼす表面形態及び結晶方位への影響",日本機械学会論文集(A 編)79巻 804 号 pp.1191-1200, 2013

[4] Yong Zhu, Alberto Corigliano and Horacio D Espinosa, "A thermal actuator for nanoscale in situ microscopy testing: design and characterization", Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol.16 (2006), pp.242–253

[5] N.-A. Noda, M. Sera, Y. Takase, "Stress concentration factors for round and flat test specimens with notches", International Journal of Fatigue, Vol.17 (1995), pp.163–178

[6] 山本祥貴, "熱型アクチュエータを用いた単結晶シリコンのへき開によるナノ ギャップ形成とその熱移動計測," 京都大学工学部物理工学科特別研究報告書 平 成 27 年 2 月

[7] 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, 2017, 06GF06. https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GF06

発表論文等

- 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, 2017, 06GF06. https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GF06
- 2) Amit Banerjee, Yoshiakazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, and Osamu Tabata, "MEMS based fabrication of conformal electrode pairs for thermotunneling cooling," The 2017 International Meeting for Future of Electron Devices, Kansai, Kyoto, Japan (June 29-30, 2017), accepted.
- 3) Amit Banerjee, Yoshiakazu Hirai, Toshiyuki Tsuchiya, and Osamu Tabata, "MEMS Fabricated Conformal Electrodes Attempting Thermotunnelling Refrigeration," The 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), Kyoto, Japan (November 8-11, 2016), 11C-10-5.
- 4) 【招待講演】 T. Tsuchiya, MEMS Based Test-Stand Device for "Nano" Characterization, The 11th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), Sendai & Matsushimabay, Miyagi, Japan (17-20 Apr. 2016), B4L-A-1
- Yoshikazu Hirai, 5) Amit Banerjee, Toshiyuki Tsuchiya, Osamu Tabata, Electromechanical Fabrication Conformal of Nanogap Electrodes for Thermotunnelling Cooling, The 11th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), Sendai & Matsushima-bay, Miyagi, Japan (17-20 Apr. 2016), B3P-B-61
- 【招待講演】土屋 智由, Fracture Fabrication: 破壊を制御しデバイスを創製する, 第 33回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 電気学会, 平戸, 2016 年10月24-26日, 24pm3-E-1.