

令和 6 年 4 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2020～2023

課題番号：20KK0087

研究課題名（和文）ファンデルワールス材料のキャリア制御によるアクティブ熱輸送制御

研究課題名（英文）Active thermal transport control by carrier tuning in van der Waals materials

研究代表者

廣谷 潤 (Hirofumi, Jun)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80775924

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,400,000円

研究成果の概要（和文）：熱計測技術とキャリア輸送について国際共同研究を中心に実施した結果、熱計測技術については、周波数領域サーモリフレクタンスの大幅な測定精度の向上を達成することができ、時間領域サーモリフレクタンスの測定方法の違いによる測定結果への影響について標準サンプル交換などを含めて詳細なナノ熱計測に関する国際共同研究を実施した。ナノ材料中のキャリア輸送についても、シミュレーション技術を用いて原子層材料やナノ材料の熱伝導に関する理論検討を行った。またMXeneなどのナノ材料の合成から熱伝導特性を中心とする評価まで様々な国際共同研究を実施することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱は我々の生活の衣食住に関わる重要なものであり、Siを使った半導体分野においては微細化の進展にともないプロセスノードがさらに小さくなるにつれて発熱密度が上昇しており、SiCやGaNなどのワイドバンドギャップ半導体材料を使ったパワーデバイスなどでも発熱問題は解決すべき重要課題となっている。国際共同研究で取り組んだ熱計測技術と原子層材料に関するキャリア輸送についての研究成果は、熱を効率よく利用する技術開発に大きく貢献することが期待できるため、天然資源の乏しい日本において重要な基礎技術開発を行うことができた。今後、国際共同研究で得られた成果を国際的に幅広く利活用することが期待できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：As a result of international joint research on thermal measurement technology and carrier transport, we significantly improved the accuracy of frequency-domain thermoreflectance in thermal measurement technology. We have conducted joint research on the influence of differences in measurement methods between time-domain thermoreflectance and frequency-domain thermoreflectance by measuring standard samples such as diamond, SiC Si, and glass substrate. Regarding carrier transport, we have conducted a theoretical study on thermal conduction in atomic layer materials and nanomaterials such as MXenes. We established an international collaboration basis for further in-depth international joint research on the correlation between thermal conduction phenomena and heat transport carriers.

研究分野：電子工学

キーワード：熱伝導 サーモリフレクタンス マキシム ラマン分光 キャリア輸送

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2011年に報告された MXene はグラフェンや MoS₂ などの原子層材料の一つであるが、その多彩な元素の組み合わせによる物性の豊富さと親水性や高い導電性などから次世代技術の材料として期待されている。原子構造によって高キャリア密度の金属や、高キャリア移動が可能な半導体になることが理論的に報告されているが、応用において重要な課題の一つである熱物性に関する報告は極めて少なく、バルクでの計測例や通電加熱による推定例にとどまっている。

層状物質は界面の状態や材料間の重ね合わせによって特性が大きく異なることが知られている。MXene 1 層そのものの物性評価の重要性もさることながら、ナノ材料をデバイスに組み込む上では、単一材料の物性に加え、ナノ材料と他物質間との界面における熱輸送メカニズムの解明が重要である。特に、ナノ材料では比表面積の効果が大きく表れる故に、物質自体の熱抵抗よりも材料間の界面における熱抵抗(界面熱抵抗)が熱輸送における支配要因となるため、ナノ材料におけるエネルギー輸送メカニズムを解明することはナノ材料を有効活用する上で喫緊の課題である。さらにナノ材料の表面はその製法に応じて表面が酸素やフッ素などで終端されている場合も多く、材料中の欠陥密度などにキャリア輸送特性が影響を受けやすく、物性値が同じ材料であっても材料および界面の状態によって大きく異なることも考えられる。

これまでに申請者らは、原子層厚さの超極薄金属材料に強電界を印加することで、電子密度を動的に制御して熱伝導の自在制御の可能性を見出している。特に今回の研究対象である MXene は、金属型では Au などの金属に匹敵する 10²³ cm⁻³ 程度の高い電子密度を有する上に、厚さもわずか数 nm であることから、材料中のキャリア量を動的に変化させることで、熱伝導率を 10 倍以上変調できる可能性を秘めている。

本研究を完遂するためには、材料を自在合成し、物性を厳密に把握しながらデバイス作製を行い、シミュレーション結果とも比較しつつ熱・電気計測を行うことが必要不可欠である。そこで、国際的に希有で高精度な熱計測手法を有する Associate Prof. W. Ma (Tsinghua Univ., China) を海外共同研究者として加えることで、材料作製から熱物性評価までを一貫して行う研究体制を構築する。今回国際共同研究を実施する Prof. Weigang Ma は、格子振動による熱情報を収集できるラマン計測、金属の温度の反射率の変化から物性評価を可能にするサーモリフレクタンス計測など熱計測装置を自作で構築した高い技術力を有しており、高精度熱物性計測及び日本側で考案した熱制御デバイスの有効性を実証する上で、海外に赴いた実験交流は欠かせない。

2. 研究の目的

これまで未解明であった原子レベルで平滑な表面を有する厚さの MXene の材料組成制御、表面化学制御、キャリア制御による熱伝導の学理探究を背景として、本研究では原子層金属材料(MXene)の材料組成と表面科学・キャリア制御による熱制御の実現可能性探索を学問的問いに設定する。本国際共同研究では、MXene を含むナノ材料デバイス評価や化学合成、シミュレーションなどを得意とする若手研究者集団と、希少なナノ熱計測技術を有する海外若手研究者が綿密なタッグを組むことで、新規材料である MXene の材料作製から物性評価、熱に関する実験及びシミュレーション技術を駆使して明らかにすることを研究目的とする。

3. 研究の方法

MXene を用いて作製した金属ナノフィルムのキャリア制御による熱伝導変調実験を行う。本研究では金属ナノフィルムを電子線描画などのリソグラフィ技術によりワイヤ構造に形成する。ナノワイヤの対極に十分大きな電気二重層形成用の対向電極を用意して、電圧を印加することで、ナノワイヤ表面に高密度のイオンを集める。イオン液体中の負イオンがナノワイヤ表面に集まる場合は、ナノワイヤ中のキャリア(自由電子)は電氣的反発力で両端のヒートシンク側に逃げるため、ナノワイヤ部の電気抵抗の増大とともに、熱伝導率が減少する。逆にナノワイヤ表面に正イオンを集めた場合は、両端の電極から自由電子が供給され、電気抵抗の減少と熱伝導率の増大が観測される。ヒートシンクを兼ねた電極間に架橋されたナノワイヤへの 4 端子測定による電流-電圧曲線から金属ナノワイヤ熱伝導率を算出する。さらに真空ろ過と転写法により、様々な膜厚の MXene 薄膜を用意して、その特性評価を行う。半導体性薄膜はトランジスタの I-V 特性評価やゼーベック係数測定を行い、金属型 MXene は導電率評価を実施する。

さらに電氣的キャリア変調に加えて、MXene への光照射による電気伝導性の動的変調を本研究の第 2 のテーマとする。本テーマのねらいとして、MXene の赤外光や THz 光を吸収することが知られているが、光吸収を用いることでどの程度電気伝導性が変化するのかについては未知である。本探索により、MXene を受光素子とするボロメータなどへの応用が期待でき、高伝導性材料の光変調に関する知見の獲得を目指す。

実験系として真空中分光計測を行いつつゲート電圧や磁場によるプラズモン変調が検証可能な実験系を新規に構築する。電子線リソグラフィと電子線蒸着により温度センシングと電極を兼ねる白金センサ作成する。ここに紫外から赤外までの偏光制御した光を照射した際の電気伝導性の変化とその温度依存性を体系的に調査する。材料の結晶粒界のサイズや配向制御、キャリア制御などの手法でプラズモン共鳴変調を制御し、幅広い温度範囲で電気抵抗を測定する。

さらに金属では Wiedemann–Franz 則で広く知られる通り、電子が主な熱輸送キャリアであることを鑑みて、材料自体の熱物性計測を行い、光変調による熱伝導制御の可能性についても調査する。熱計測に関しては申請者や国際共同研究者が共に進めてきた白金抵抗体による T-type 熱伝導計測を応用する。さらに作成した MXene 薄膜の熱伝導率計測においては、ラマン分光による手法やサーモリフレクタンス法を駆使して計測を行い、膜厚や Grain サイズや熱伝導率の相関を探究する。

4. 研究成果

得られる MXene は図 1(A)にしめすような MXene 層間に Al が残留した状態となっており、これによりそのままの溶液分散等の手法では剥離が困難な課題があった。そこで、力学的にマイルドな in-situ エッチング反応を用いることで、MXene 層間の残留金属を除去しつつ、数ミクロンサイズの MXene を得る方法を確立することができた。得られた MXene 水溶液は長時間にわたって良い分散性を示し、5 μm 以上の大きさの単層 MXene が多く得られているところまで確認した。(図 1)

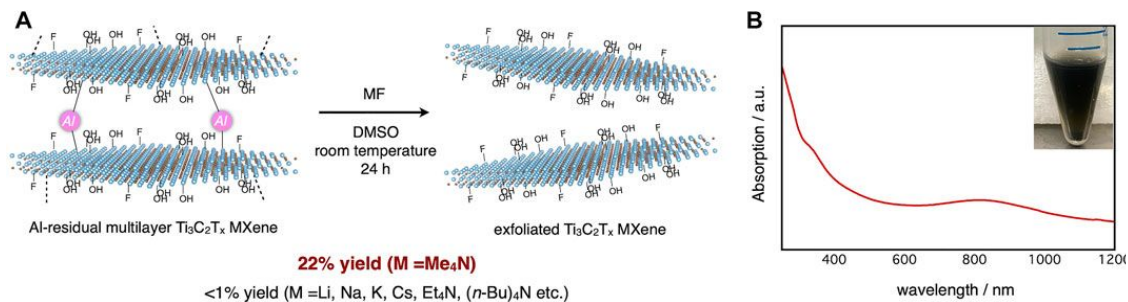


図 1. (a)層間残留 Al の剥離の様子 (b)剥離後の分散液と吸光度測定結果

また MXene 薄膜を作製してその電気伝導率と透過率の関係を明らかにし、任意の基板上への薄膜作製手法を構築した。

その後まずは、金属型原子層材料 MXene の安定かつ収率の高い単層剥離技術を探求するとともに、デバイス応用を見据えて大面積かつナノメートル厚さの MXene 薄膜形成手法を探求した。従来まで用いていたスプレーコートでは成膜時間がかかりすぎる課題とスプレーコート用の溶剤作成段階における分散溶液中での MXene の凝集が課題として残されていた。そこで、減圧濾過法と転写による MXene 薄膜作製を実施した。今回考案した手法では、減圧濾過により得られたフィルムをいったん純水で湿らせた後に濾紙と MXene 間の熱膨張の違いを利用することで、転写が可能になっている。また、用いる濾紙の材質を疎水性の PTFE 系のものを用いるよりも、親水性の MCE 系のものを用いることが均一な薄膜作製に有効であることがわかった。

さらに成膜する基板は、プラスチック基板だけでなく伸縮基板上への転写も可能になった。さらに従

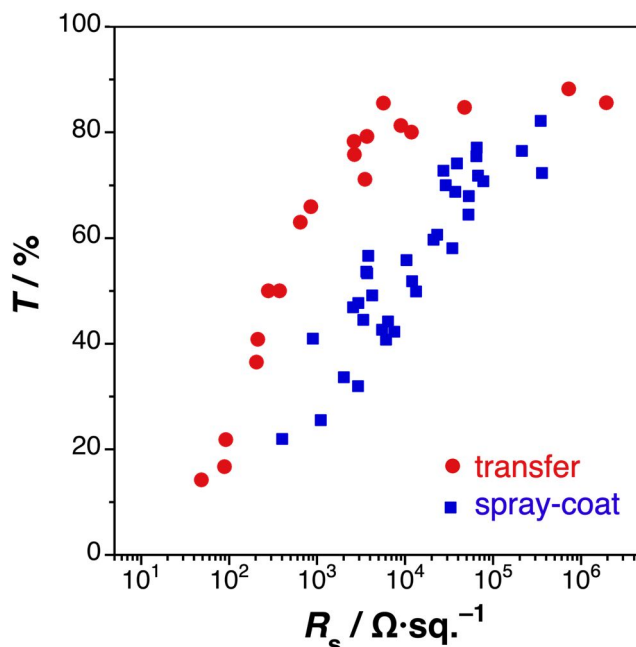


図 2. MXene 薄膜形成方法の違いによる透過率とシート抵抗の関係

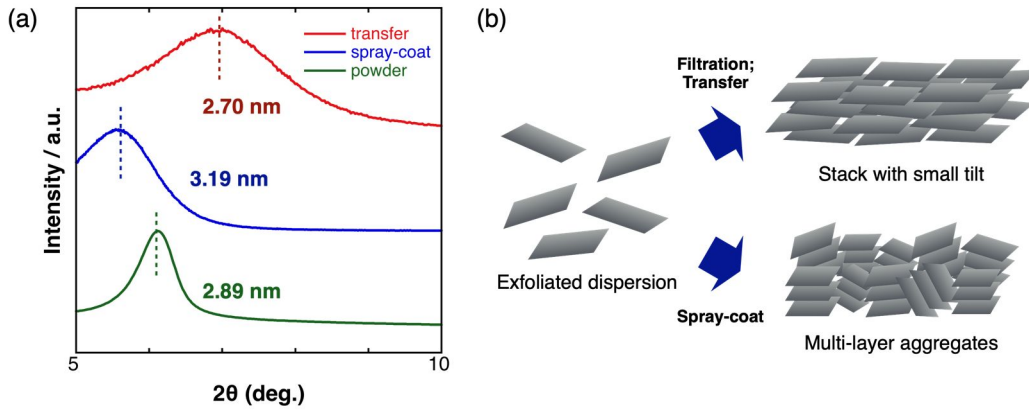


図 3. (a) XRD による MXene 薄膜層間距離 (b) MXene 薄膜形成方法の違いによる透過率とシート抵抗の関係

来のスプレーコート法と今回開発した転写法の透過率とシート抵抗を比較したところ、転写法により得られる膜は同じ透過率で比較した場合に一桁程度抵抗値が小さくなることがわかった。(図 2)このシート抵抗の違いの理由を XRD で調べたところ、減圧濾過と転写法により成膜した MXene 薄膜の方がスプレーコート法で成膜した MXene 薄膜と比較して層間距離が小さく凝集も少ないことがわかった。(図 3)

次に図 4(a)に示す MXene などの原子層材料の熱伝導率を計測するために開発を進めている周波数領域サーモフレクタンス法において、計測感度の向上に取り組んだ。まず背景として、周波数領域サーモフレクタンス法による熱計測ではレーザー光を吸収し、さらに温度変化に応じて反射率が大きく変化するトランスデューサー層となる金属薄膜が必須となっていた。しかしながら Au などの金属薄膜は熱伝導率の高い材料が多く、本来計測したい試料の熱伝導率が低い場合には測定対象となる試料に熱が伝わらずに測定感度が低下する課題があった。特に原子層材料などにおいては厚さが数 nm から数十 nm 程度と薄いことに加えて、原子層材料の層間の熱伝導率は低いことが想定された。

そこで本研究では、まず実験系を光学系から国際共同研究者のアドバイスも受けつつ改良することで加熱周波数の向上に成功し、図 4(b)に示すように実際に Si 基板などの熱伝導率を測定することに成功した。さらにトランスデューサー層をパターンニングすることにより外部からレーザーにより加えた熱が試料に確実に伝わるアイデアを考案した。測定サンプルに対して面内および面外方向への熱伝導率計測感度を評価したところ、図 4(c)に示す結果の通り、特に面内方向に対して測定感度が大きく向上することがわかった。さらに、開発した手法を実験的に実証し感度が向上することを確認した。

また厚さ 100nm 程度の MXene 薄膜を減圧濾過と転写により Si 基板上に形成し、開発した測定系を用いて熱伝導率計測を行った結果、面内方向には金属の熱伝導率と同等の $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ を超える熱伝導率を有することがわかった。

今後は開発した単層 MXene の表面修飾技術と薄膜形成技術、また周波数領域サーモフレクタンスによる熱伝導率計測技術などを用いることで、原子層材料の熱伝導に関する国際共同研究を引き続き推進していく。

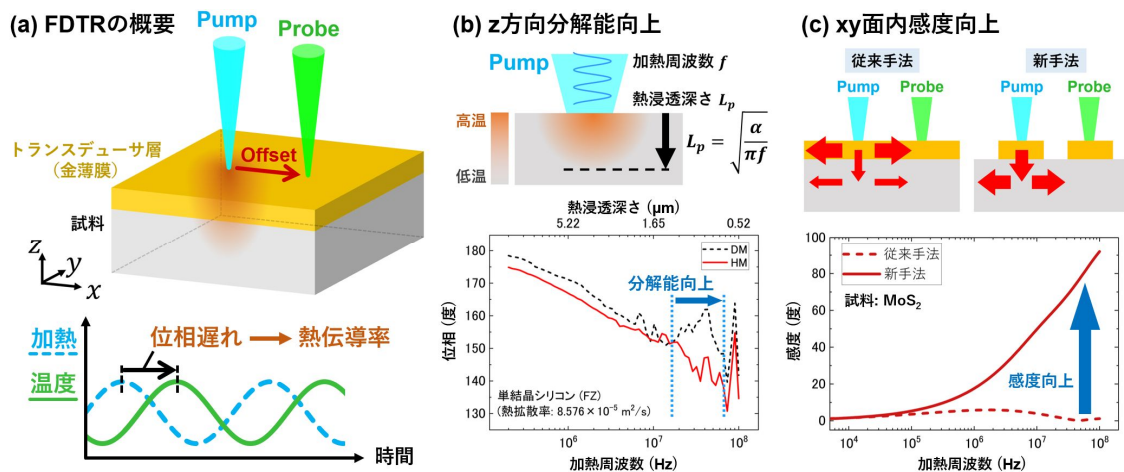


図 4. 周波数領域サーモフレクタンス法の(a)概要 (b)z 方向分解能向上 (c)XY 面内熱伝導計測感度向上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

| | |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名 Shibata Yuki, Suizu Rie, Awaga Kunio, Hirotsu Jun, Omachi Haruka | 4. 巻 16 |
| 2. 論文標題 Fabrication of MXene transparent conductive films via transfer process | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 037001 ~ 037001 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/acbbb8 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Endo Masanori, Uchiyama Haruki, Ohno Yutaka, Hirotsu Jun | 4. 巻 15 |
| 2. 論文標題 Temperature dependence of Raman shift in defective single-walled carbon nanotubes | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 1 ~ 5 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/ac4678 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Saita Emi, Iwata Masaki, Shibata Yuki, Matsunaga Yuki, Suizu Rie, Awaga Kunio, Hirotsu Jun, Omachi Haruka | 4. 巻 10 |
| 2. 論文標題 Exfoliation of Al-Residual Multilayer MXene Using Tetramethylammonium Bases for Conductive Film Applications | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Frontiers in Chemistry | 6. 最初と最後の頁 1 ~ 8 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fchem.2022.841313 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Tsuji Mori Kota, Hirotsu Jun, Harada Shunta | 4. 巻 51 |
| 2. 論文標題 Application of Bayesian Super-Resolution to Spectroscopic Data for Precise Characterization of Spectral Peak Shape | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of Electronic Materials | 6. 最初と最後の頁 712 ~ 717 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11664-021-09326-4 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名 Matsunaga Yuki, Hirotsu Jun, Ohno Yutaka, Omachi Haruka | 4. 巻 14 |
| 2. 論文標題 Cross-linking gelation of isomaltodextrin for the chromatographic separation of semiconducting carbon nanotubes | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 Applied Physics Express | 6. 最初と最後の頁 017001 ~ 017001 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1882-0786/abd28b | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 安倉祐樹, Amit Banerjee, 土屋智由, 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 トランスデューサ層パターンニングによる周波数領域サーモリフレクタンス計測手法の高感度化 |
| 3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 山崎瑠斗, 松永優希, Amit Banerjee, 土屋智由, 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 パリレン基板を用いたフレキシブル3 センサの作製と評価 |
| 3. 学会等名 第60回日本伝熱シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 熱計測技術とサーマルリザーバコンピューティング技術の融合による熱マネジメント |
| 3. 学会等名 第17回グリーンシステム技術分科会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 古くて新しい熱計測技術で拓く熱計測・熱マネジメントの可能性 |
| 3. 学会等名 第107回産研テクノサロン（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 ナノスケール熱計測技術とサーマルリザーブコンピューティング |
| 3. 学会等名 日本伝熱学会関西支部 第30期第2回講演討論会（招待講演） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Ryuto Yamasaki, Yuki Akura, Hiroya Morotomi, Yuki Matsunaga, Amit Banerjee, Toshiyuki Tsuchiya, and Jun Hirotsani |
| 2. 発表標題 Flexible three-omega sensors fabricated on parylene substrates |
| 3. 学会等名 The 23rd Seoul National-Kyoto-Tsinghua University Thermal Engineering Conference（国際学会） |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 安倉祐樹, Amit Banerjee, 土屋智由, 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 トランスデューサ層パターンニングによる周波数領域サーモリフレクタンス計測の測定感度の向上 |
| 3. 学会等名 日本機械学会第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 松永優希, 内山晴貴, 大町遼, 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 高温耐性p/n型ドーパントを用いたカーボンナノチューブ薄膜pn接合ダイオード |
| 3. 学会等名 日本機械学会第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 武田侑大, Amit Banerjee, 土屋智由, 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 熱拡散率の非線形温度特性を用いた一次元サーマルリザバーコンピューティングにおける駆動条件の検討 |
| 3. 学会等名 日本機械学会第14回マイクロ・ナノ工学シンポジウム |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 MXeneやカーボンナノチューブを対象としたナノ材料精製や特性制御とデバイス応用 |
| 3. 学会等名 第140回黒鉛化合物研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Hiroya Morotomi, Yuki Matsunaga, Amit Banerjee, Toshiyuki Tsuchiya, Jun Hirotsu |
| 2. 発表標題 Control of electronic and ionic conductivity by mixing MXenes and Bentonites, atomic layer materials with different conductive mechanisms |
| 3. 学会等名 The Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 安倉祐樹, 太田泰輔, 廣谷潤 |
| 2. 発表標題 周波数領域サーモフレクタンス法による熱物性計測手法の高精度化 |
| 3. 学会等名 第59回炭素材料夏季セミナー |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Yuki Akura, Amit Banerjee, Toshiyuki Tsuchiya, and Jun Hirotsu |
| 2. 発表標題 Highly sensitive thermophysical property measurement for anisotropic materials using frequency-domain thermoreflectance with transducer patterning |
| 3. 学会等名 The 64th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Masanori Endo, Haruki Uchiyama, Yutaka Ohno, Jun Hirotsu |
| 2. 発表標題 A correlation between the crystallinity of single-walled carbon nanotubes and temperature coefficient of Raman shift frequency |
| 3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Lijun Liu, Yoji Shibutani |
| 2. 発表標題 Long-Time Molecular Dynamics: Parallel-in-Time Integration and Machine Learning Interatomic Potentials |
| 3. 学会等名 14th WCCM & ECCOMAS Congress 2020 (国際学会) |
| 4. 発表年 2020年 |

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

| | | |
|-------------------------------|---------------------------|---------------|
| 産業財産権の名称 電気伝導体及びその設計方法 | 発明者 諸富裕哉, 廣谷潤, 松永優希 | 権利者 同左 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、2024-016219 | 出願年 2024年 | 国内・外国の別 国内 |

| | | |
|--|------------------|-----------------------|
| 産業財産権の名称 測定試料、熱物性値測定装置、及び、熱物性値測定方法 | 発明者 廣谷潤, 安倉祐樹 | 権利者 国立大学法人京 都大学 |
| 産業財産権の種類、番号 特許、日本国特許出願番号2023-017520 | 出願年 2023年 | 国内・外国の別 国内 |

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|-----------|--|--------------------------------------|----|
| 研究 分担者 | 大町 遼 (Omachi Haruka) (60711497) | 名古屋大学・物質科学国際研究センター・講師 (13901) | |
| 研究 分担者 | 杉目 恒志 (Sugime Hisashi) (60716398) | 近畿大学・理工学部・講師 (34419) | |
| 研究 分担者 | 劉 麗君 (Liu Lijun) (80809195) | 大阪大学・工学研究科・助教 (14401) | |
| 研究 分担者 | 山中 真仁 (Yamanaka Masahito) (90648221) | 大阪大学・工学研究科・特任准教授(常勤) (14401) | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|---------------------------|--------------------|---------------------|--|
| 中国 | Tsinghua University | Beijing University | Shanghai University | |
| 米国 | The University of Arizona | | | |