

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：13102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14092

研究課題名（和文）金属/絶縁体相転移界面におけるフォノン散乱挙動の解明

研究課題名（英文）Phonon scattering behavior at metal/insulator phase transition interfaces

研究代表者

馬場 将亮（Baba, Masaaki）

長岡技術科学大学・工学研究科・助教

研究者番号：10826176

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、金属/絶縁体界面のフォノン散乱を解明することを目的とし、金属/絶縁体相転移材料であるV02およびWをドープしたV02（W-V02）の成膜技術の確立とV02単相のバルク体の熱物性の測定を行った。V02およびW-V02の成膜では、スパッタリング法を用いた成膜法により3桁以上抵抗変化をするV02膜を作製できた。さらに成膜したW-V02の相転移温度はV02の相転移温度より低下しており、Wドープにより相転移温度が制御できることが実証できた。V02の焼結では、理論密度に対する相対密度が95%以上の焼結体を作製できた。焼結体の潜熱、比熱、熱伝導率を測定し、V02単相の物性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で用いた成膜手法は、スパッタリング法によりアモロファス相のV02を成膜し、熱処理によって結晶化させる手法である。この手法は、大面積の成膜が可能、成膜時に酸素の調整が不要、基板の加熱が不要という利点があり、他の成膜手法と比べて工業的に有利である。本研究では、この成膜手法で未知であった熱処理条件と膜の物性との関係を明らかにし、MITに伴う抵抗変化が大きいV02膜を作製できる条件を明らかにした。この成果は、V02膜を用いたデバイスの製品化に貢献すると考えられる。

研究成果の概要（英文）：This study focuses on the phonon scattering behavior at metal/insulator interfaces. To achieve this, I established thin-film deposition techniques for V02 and W-doped V02 (W-V02), and measured the thermophysical properties of bulk V02. V02 films deposited by sputtering method exhibited a resistance change of over three orders of magnitude. Furthermore, the phase transition temperature of the deposited W-V02 was lower than that of pure V02, indicating that the phase transition temperature can be controlled through W doping. I fabricated V02 sintered bodies with a relative density exceeding 95% of the theoretical density. By measuring the latent heat, specific heat, and thermal conductivity of these sintered bodies, the thermophysical properties of the single-phase V02 were clarified.

研究分野：伝熱工学

キーワード：金属-絶縁体相転移

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

自動車の電動化、ポータブル電子機器の普及に伴い、バッテリーの熱マネジメントが注目されている。バッテリーは、温度が高すぎると劣化が進み、低すぎると容量が低下する。このような温度を一定に保つ必要がある機器には熱レギュレータが利用される。熱レギュレータは温度や外場によって熱伝導率が大きく変化する熱制御素子であり、従来熱レギュレータには磁性流体や液晶等の配向を用いた素子、相転移に伴う熱伝導率の変化を利用した素子、液体の流動等の機械的な動作を利用した素子がある。しかし、これらの素子の大きさは数 mm～数十 cm 程度であり、バッテリーの熱マネジメントに利用する場合、バッテリーパックが大型化してしまう。

本研究では、小型の熱レギュレータを実現するために金属-絶縁体相転移(metal-insulator transition: MIT)に注目した。二酸化バナジウム  $\text{VO}_2$  は  $68^\circ\text{C}$  付近で結晶構造相転移を伴う MIT をする。また、 $\text{VO}_2$  の相転移温度はタングステン W をドープすることによって低下する。 $\text{VO}_2$  バルク体の熱伝導率は、相転移温度付近で最も小さくなる。この原因は、金属/絶縁体界面がフォノンを散乱させ熱輸送を阻害しているためだと考えられる。本研究では、この金属/絶縁体界面におけるフォノン散乱に注目し、この現象を分析するために  $\text{VO}_2$  および W ドープ  $\text{VO}_2$  ( $\text{W-VO}_2$ ) 薄膜の作製手法の確立を行った。金属/絶縁体界面におけるフォノン散乱を利用すれば、マイクロメートルオーダーの薄膜熱レギュレータを作製できる。

### 2. 研究の目的

金属/絶縁体界面におけるフォノン散乱を評価するためには、安定して界面を生じさせる必要がある。 $\text{VO}_2$  薄膜と  $\text{W-VO}_2$  薄膜を積層することができれば、相転移温度の差を利用して積層体内部に金属/絶縁体界面を安定して生じさせることができ、界面におけるフォノン散乱を評価できる。本研究では、これに先駆けて  $\text{VO}_2$  および  $\text{W-VO}_2$  薄膜の成膜手法を確立する。加えて、 $\text{VO}_2$  粉末を焼結したバルク体を作製し、 $\text{VO}_2$  バルク体の熱物性を明らかにする。

### 3. 研究の方法

#### (1) $\text{VO}_2$ 薄膜および $\text{W-VO}_2$ 薄膜の成膜と熱処理

本研究では、 $\text{VO}_2$  ターゲットを用いて RF マグネトロンスパッタリング法により室温で  $\text{SiO}_2$  コートされた Si 基板にアモルファス  $\text{VO}_2$  を成膜する。成膜したアモルファス  $\text{VO}_2$  を熱処理により結晶化させることで  $\text{VO}_2$  膜を作製する。本手法は、 $\text{VO}_2$  をアモルファスで成膜するため、室温での成膜が可能であり、基板も比較的自由に選択できる。さらに、 $\text{VO}_2$  ターゲットと  $(\text{WO}_3)_{0.03}(\text{VO}_2)_{0.97}$  ターゲットを用いて同時成膜を行うことで、 $\text{W-VO}_2$  膜も作製できる。本手法はパルスレーザー堆積法や分子線エピタキシー法、反応性スパッタリング法など、報告されている  $\text{VO}_2$  の成膜手法と比べて成膜プロセスが単純である。加えて、スパッタリング法は大面積の成膜が可能であるため、大量生産が可能であり、工業的に有利な成膜手法であるといえる。この成膜手法では、アモルファス相を結晶化させるための熱処理温度が膜の物性に影響する。したがって成膜手法の確立のためには、熱処理温度と膜の物性の関係を明らかにする必要がある。

$\text{VO}_2$  および  $\text{W-VO}_2$  薄膜を 100 nm の  $\text{SiO}_2$  層を有する Si 基板上に成膜した。 $\text{VO}_2$  成膜時は  $\text{VO}_2$  ターゲットのみを使用して 50 W のスパッタリング電力で成膜した。 $\text{W-VO}_2$  は  $\text{VO}_2$  ターゲットへの入力電力を 50 W、 $(\text{WO}_3)_{0.03}(\text{VO}_2)_{0.97}$  ターゲットへの入力電力を 20 W に調整して、同時スパッタで成膜した。真空チャンバーの雰囲気は  $< 5 \times 10^{-5}$  Pa まで真空引きし、その後 Ar ガスを導入して 0.43 Pa とした。成膜後に段差計を用いて膜厚を測定したところどちらの膜も約 50 nm であった。成膜で得られた  $\text{VO}_2$ 、 $\text{W-VO}_2$  薄膜はアモルファスである。そこで、熱処理によってアモルファス  $\text{VO}_2$  の結晶化を行った。熱処理には、ランプ炉を使用した。炉内を  $5 \times 10^{-1}$  Pa まで真空引きしてから Ar を充填し、その後加熱した。昇温速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で一定とし、事前に決めた最高温度に到達したら加熱を止め冷却した。

#### (2) $\text{VO}_2$ バルク体の作製手法

$\text{VO}_2$  バルク体をパルス通電焼結(Pulsed electric current sintering : PECS)により作製した。原料は購入した  $\text{VO}_2$  粉末(株式会社高純度化学研究所、純度: 3N, 粒径: 180  $\mu\text{m}$  以下)を使用した。焼結用の金型は円筒状のダイ(榊シンターランド, 材料: SL400H, 外径: 30 mm, 内径: 10.2 mm)とパンチ(榊シンターランド, 材料: SL400H, 外径: 10 mm)を用いた。焼結は、 $900^\circ\text{C}$ 、300 MPa、真空雰囲気中で 30 分間保持した。焼結後、焼結体表面のグラファイトシートを研磨で除去し、焼結による歪みを除去するために真空雰囲気中で  $400^\circ\text{C}$ 、24 時間熱処理した。この試料の密度は  $4.43 \text{ g}/\text{cm}^3$  で、理論密度に対する相対密度は 95.1%であった。

### 4. 研究成果

#### (1) $\text{VO}_2$ 薄膜および $\text{W-VO}_2$ 薄膜の物性

熱処理の最高温度が MIT に与える影響を評価するために、最高温度を 400, 500,  $550^\circ\text{C}$  とした条件でアモルファス  $\text{VO}_2$  を熱処理した。結晶化させた  $\text{VO}_2$  薄膜の電気抵抗を各温度で測定し、

MITに伴う抵抗変化を評価した。抵抗測定は、2端子法で膜に対して電極を押し付けて測定した。そのため、電極間距離などが測定毎で僅かに異なるため、各膜の抵抗値を比較することはできない。図1に最高温度が400, 500, 550°Cで熱処理した薄膜の各温度における抵抗を示す。400, 500°Cで熱処理した膜は大きな抵抗変化を示しており、最高温度は400~500°Cが適していることがわかる。また、最高温度が550°CになるとMITに伴う抵抗変化が小さくなっている。MITに伴う抵抗変化が最大になった条件は500°Cであり抵抗変化は3桁を超えていた。

本手法と同時スパッタリングを組み合わせることで作製したW-VO<sub>2</sub>膜の相転移温度を測定した。図2に400°Cで熱処理したW-VO<sub>2</sub>膜の各温度における電気抵抗を示す。W-VO<sub>2</sub>膜の加熱時の相転移温度は、33°Cであった。

以上の結果から、Rfマグネトロンスパッタリングを用いてアモロファスVO<sub>2</sub>を成膜し、その後熱処理により結晶化させる手法で抵抗変化が3桁を超えるVO<sub>2</sub>膜を作製できることを実証できた。加えて、本手法と同時スパッタリングを組み合わせることでW-VO<sub>2</sub>膜が作製できることが明らかになった。

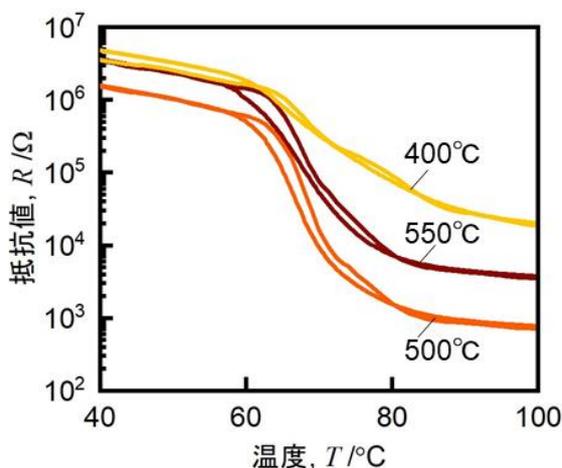


図1 最高温度が400, 500, 550°Cの条件で熱処理した薄膜の各温度における電気抵抗

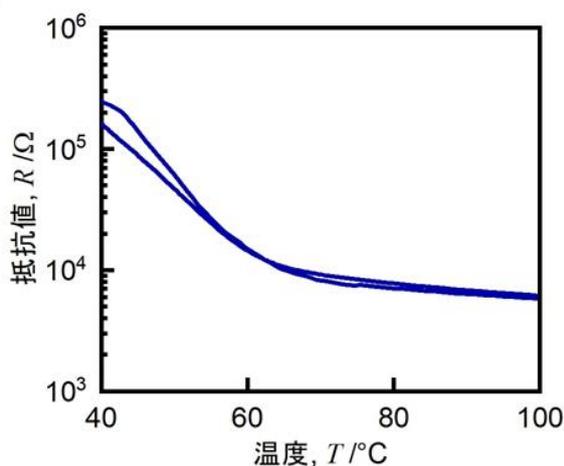


図2 400°Cで熱処理したW-VO<sub>2</sub>薄膜の各温度における電気抵抗

## (2) VO<sub>2</sub>バルク体の熱物性

VO<sub>2</sub>バルク体の熱物性を評価するために示差走査熱量測定(DSC)を行った。図3にVO<sub>2</sub>のDSCカーブを示す。60~80°Cで現れるピークは相変化による吸熱反応である。吸熱ピークの頂点を相変化温度と定義する。VO<sub>2</sub>の相転移温度は68.0°Cであった。潜熱は相変化ピークの面積から計算でき、VO<sub>2</sub>の潜熱量は255.2 J/cm<sup>3</sup>であった。また、相変化前のVO<sub>2</sub>の比熱は0.49 kJ/kgKであった。

VO<sub>2</sub>バルク体の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した。レーザーフラッシュ法では相転移中の熱伝導率を測定できないため、相転移温度を含まない範囲で熱伝導率を測定した。図4に測定した熱伝導率を示す。以上の結果から、VO<sub>2</sub>バルク体単相の基本的な熱物性が明らかになった。

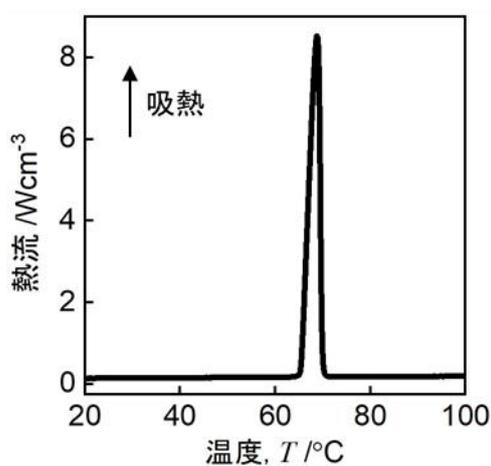


図3 VO<sub>2</sub>バルク体のDSCカーブ

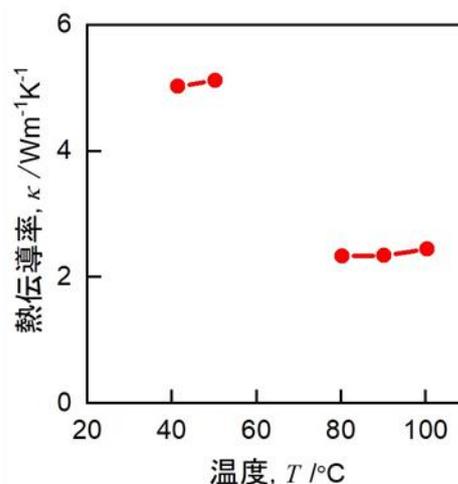


図4 VO<sub>2</sub>バルク体の熱伝導率

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Nemoto Kosei, Takeuchi Ryosei, Baba Masaaki, Takeda Masatoshi, Yamada Noboru	4. 巻 56
2. 論文標題 Output power leveling of on-chip thermoelectric generator using a solid?solid phase change material	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Energy Storage	6. 最初と最後の頁 106119 ~ 106119
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.est.2022.106119	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 Baba Masaaki, Ishiharajima Hiroaki, Ishisaka Koki, Yamada Noboru, Takeda Masatoshi	4. 巻 19
2. 論文標題 Temperature-leveling performance comparison of solid?solid phase change materials for thermal management of electronic chips in thin devices	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Thermal Science and Technology	6. 最初と最後の頁 14
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1299/jtst.24-00014	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 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 石原島弘明, 馬場将亮, 畑山祥吾, 齊藤雄太, 内田紀行, 武田雅敏
2. 発表標題 スパッタ法で成膜したVO2薄膜の物性に及ぼすWドーブの影響
3. 学会等名 日本金属学会2022年秋季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 H. Ishiharajima, M. Baba, S. Hatayama, Y. Saito, N. Uchida, M. Takeda
2. 発表標題 Crystallization behavior of sputter-grown amorphous VO2 thin films and the effects of W doping on physical properties
3. 学会等名 第33回 相変化研究会シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 酒井諒二, 馬場将亮, 武田雅敏
2. 発表標題 金属 - 絶縁体相転移材料V02の熱電特性評価
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋季講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Baba, H. Ishiharajima, K. Ishisaka, N. Yamada, and M. Takeda
2. 発表標題 Relationship between thermophysical properties of solid-solid phase change materials and temperature leveling performance
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 馬場将亮, 根本晃成, 山田昇, 武田雅敏
2. 発表標題 変化にともなう潜熱を利用した電子回路の熱マネジメント
3. 学会等名 セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒井諒二, 馬場将亮, 武田雅敏
2. 発表標題 金属絶縁体相転移材料を用いた電圧リミッタ機能を備えた熱電モジュール開発
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 馬場将亮, 酒井諒二, 武田雅敏
2. 発表標題 二酸化バナジウムV02を用いた電圧リミッタ機能を備えた熱電発電素子の開発
3. 学会等名 第19回 日本熱電学会学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 馬場将亮, 石原島弘明, 石坂洸樹, 武田雅敏
2. 発表標題 電子機器の熱マネジメントに用いる固 固相変化材料の性能評価
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 大月一摩, 杉浦史生, 馬場将亮, 杵鞭義明, 武田雅敏
2. 発表標題 電子機器の熱マネジメントに用いる銅/二酸化バナジウム複合材料の熱物性
3. 学会等名 第44回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------