

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 8 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14086

研究課題名(和文) ナノ材料の界面フォノン散乱による熱整流作用

研究課題名(英文) Thermal rectification by interfacial phonon scattering of nanomaterials

研究代表者

廣谷 潤 (Hirofumi, Jun)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：80775924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：カーボンナノチューブ(CNT)などのナノ材料の熱物性計測と界面におけるフォノン散乱機構による熱整流作用に関して研究を進めた。浮遊触媒気相成長法に熱勾配を与えた流路を組み合わせることで、Si基板上に単層CNTを効率よく堆積させる手法を確立した。Si基板上に堆積させたCNTの原子間力顕微鏡像から数ミクロン程度の長さの長さに渡って、孤立したCNTを成長できていることを確認した。また電子線リソグラフィなどのデバイス作製プロセスを駆使することで、CNTの直上に正確に電極を形成するための手法を構築した。電気的特性評価結果から、金属的特性を示すCNTとP型の半導体的特性を示すCNTを含んだデバイスを作製できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱を自在に制御することができれば、これまで未利用のまま捨てられてきた熱マネジメントが可能になり、大きな社会貢献を果たすことができる。本研究で見いだした熱制御技術はまだまだ発展途上であるが、熱伝導率を100倍変調できる可能性を示した意義は大きい。さらにナノ材料の熱伝導率計測手法と分子動力学法によるシミュレーション技術を確立したことで、熱伝導制御に必要な研究環境を構築できたことで今後の研究発展が期待できる。引き続き、熱伝導制御に関する研究を継続することで、省エネルギー社会の実現に向けて貢献していく。

研究成果の概要(英文)：Thermophysical properties and thermal rectification by interfacial phonon scattering have been investigated. Micrometer-long and individual carbon nanotubes are successfully deposited on Si substrate by thermophoresis technique. Electron beam lithography was used to mate metal hot-film on a carbon nanotube. Both metallic-type and semiconducting-type characteristics of carbon nanotubes were confirmed by current-voltage behavior.

研究分野：電子工学

キーワード：ナノカーボン 熱伝導 フォノン

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ダイオード/トランジスタの発明は人類社会を大きく発展させ豊かなものにしてきた。他方、熱エネルギーは衣食住に密接に関わる重要なエネルギーであるにもかかわらず、多くの熱が利用されずに捨てられている。この問題を解決するために、熱を他のエネルギーに変換する熱電変換デバイスの研究や、系の両端の温度勾配の向きによって熱を制御できる熱ダイオードの研究が盛んに進められている。

熱ダイオードは理論的には1次元格子を用いたモデル解析計算で100倍以上の熱整流作用が得られる可能性が報告されている。[PRL 93, 184301 (2004)]最初の熱整流作用の報告例は、多層カーボンナノチューブの片側に質量勾配を設ける手法であり、約7%の整流作用が確認されている。[Science 314, 1121 (2006)]同様に分子動力学法(MD:Molecular Dynamics)を用いてMoS<sub>2</sub>などの2次元材料の形状を非対称とすることで、10%程度の熱整流作用が得られる報告例[RSC Adv. 5, 54345 (2015)]もある。しかしながら、既存の手法は基本的に熱ダイオードの実現にむけて汎用性のある手法とは言えず、また数十%程度の熱整流作用では熱制御を行うには不十分であり、高い熱整流作用を実現する手法が望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では、カーボンナノチューブなどのナノカーボンを対象として実験や分子動力学シミュレーションなどの方法を用いて熱整流作用などの熱制御手法の確立を目指す。まずは白金ナノワイヤを用いたナノカーボン材料の熱伝導率計測手法を新規に構築するとともに、孤立したカーボンナノチューブの基板への成長条件を探索する。これにより1本のカーボンナノチューブの熱伝導率計測を行うことが可能となる。またラマン分光法を用いて、ナノカーボン薄膜の熱伝導率計測手法を構築し、熱伝導率と欠陥密度依存性について体系的に調査を行う。さらに汎用分子動力学シミュレーターLAMMPSを構築することで、ナノカーボン界面におけるエネルギー輸送について探究する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノカーボン材料熱伝導率計測手法の確立

ホットフィルムを用いた孤立カーボンナノチューブの熱伝導率計測手法を構築する。具体的には、Si基板上にEBリソグラフィを用いて長さや幅を変えたパターンを作成し、その上にAuやPtなどを蒸着する。さらに金属の下をフッ酸でエッチングすることで金属ワイヤが架橋された構造を作成し、これをホットフィルムとして用いることで、熱伝導率を計測する。ここでは、AuやPtなどのサイズ検討やその抵抗温度係数の測定、さらには金属下部をフッ酸でエッチングした際に、金属ワイヤが基板表面にスティッキングするかどうかを検討し、デバイスの最適構造を探索する。

#### (2) 浮遊触媒気相成長法による孤立カーボンナノチューブの成長条件の検討

浮遊触媒気相成長(FCCVD)法を用いて長尺なカーボンナノチューブを成長させ、これを流路内に配置したSi基板上に直接堆積させる技術を構築する。カーボンナノチューブの成長条件は触媒量や温度、COやCO<sub>2</sub>などのガスの混合比、さらにはCVD炉の状態によって大きく変化する。今回成長後のカーボンナノチューブを捕集したのち、そのサイズを計測することで孤立した状態のまま最長で成長可能な条件を検討する。

#### (3) ラマン分光法によるナノカーボン薄膜の熱伝導率計測手法の確立と欠陥密度依存性の検討

Raman散乱のGピーク(1590cm<sup>-1</sup>)はカーボンナノチューブの温度上昇とともに低領域側にシフトするため、この原理を用いてカーボンナノチューブの温度を測定する。Si基板上にカーボンナノチューブをFCCVD法を用いて、清純かつ長尺なカーボンナノチューブを堆積させたサンプルを孤立計測用に用いる。また、FCCVD法を用いて成長させたカーボンナノチューブをフィルター上に捕集してこれを転写することで、熱測定基板上にカーボンナノチューブ薄膜が架橋された構造を作り、その薄膜の熱伝導率計測と欠陥密度依存性について調査する。

### 4. 研究成果

電子線リソグラフィを用いてPtやAuをホットフィルムとするデバイスの作成条件を見いだした。超臨界乾燥を用いることで、金属ホットフィルム部分がSi基板上にスティッキングすることなく構造を作製することができた。

また、浮遊触媒気相成長法によりSi基板上に堆積させたカーボンナノチューブの原子間力顕微鏡像から、数ミクロン程度の長さまで渡って1nm程度の高さであり、孤立したカーボンナノチューブを成長できていることを確認した。その後、同様のカーボンナノチューブ上に電極とヒートシンクを兼ねるTi/Pt真空蒸着により成膜した。なおリソグラフィで十字マークを形成し、EBリソグラフィでカーボンナノチューブの直上に正確に電極を形成するための描画用アライメントマークとして用いた。

電極形成後、カーボンナノチューブの電気特性評価結果から、ゲート電圧に応じてソース-ドレイン間の電流量が変化しない金属的特性とゲート電圧に応じてp型の半導体的特性を示す結果を得た。カーボンナノチューブの電気特性を大気中で計測した場合、大気中の水分や酸素によ

って p 型をしめすことが知られており、妥当な結果であると言える。

その後、カーボンナノチューブと電極下部のSiO<sub>2</sub>をBHF溶液でエッチングしたところ、電極が剥がれてしまう問題とPtホットフィルムが壊れる問題が発生した。これは、カーボンナノチューブ成長段階で基板が汚れてしまった結果、その後の形成した電極とSi基板の密着性が悪い可能性などが考えられる。今後も引き続き、熱計測用のデバイス作製のプロセス改良を行い、カーボンナノチューブの熱計測と熱伝導変調実験に取り組む予定である。

またシミュレーションに関して、今年度は LAMMPS を用いたナノカーボン材料の物性評価用シミュレーターの構築を行った。まずは欠陥の有無を考慮したグラフェンに関するシミュレーションを行い、計算の妥当性を確認できた。

本研究実施過程で、ナノスケールの金属材料のキャリア制御を行うことで、熱伝導制御できる可能性を見出すことができた。具体的には、電子や正孔が熱伝導に支配的な系においてそのキャリアを動的に変調することで、熱伝導制御を行う試みである。古典的な理論モデルを用いて解析を行った結果、直径2nmのナノワイヤにおいて熱伝導を100倍変調できる可能性を見出すことができた。この結果は特許申請【番号：2018-167859】を行い、本若手研究Bの内容を大きく発展させるべく本研究終了前年度応募により基盤研究Bへと引き継がれ研究を継続することができている。

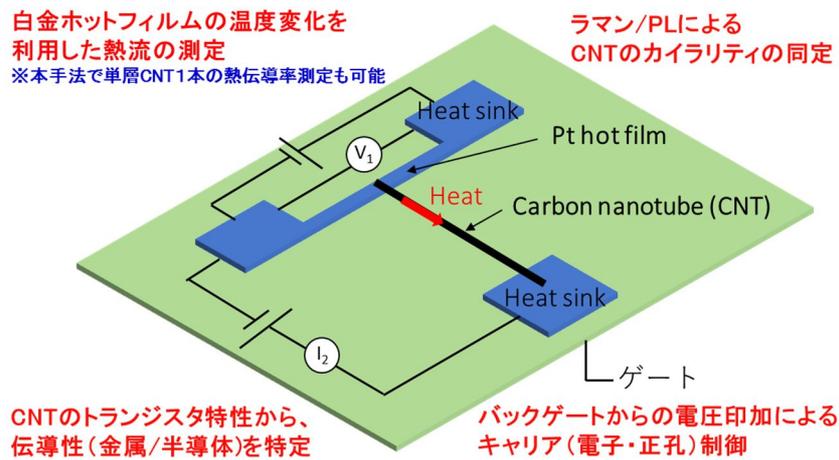


図 1. カーボンナノチューブのキャリア制御及び熱伝導測定手法

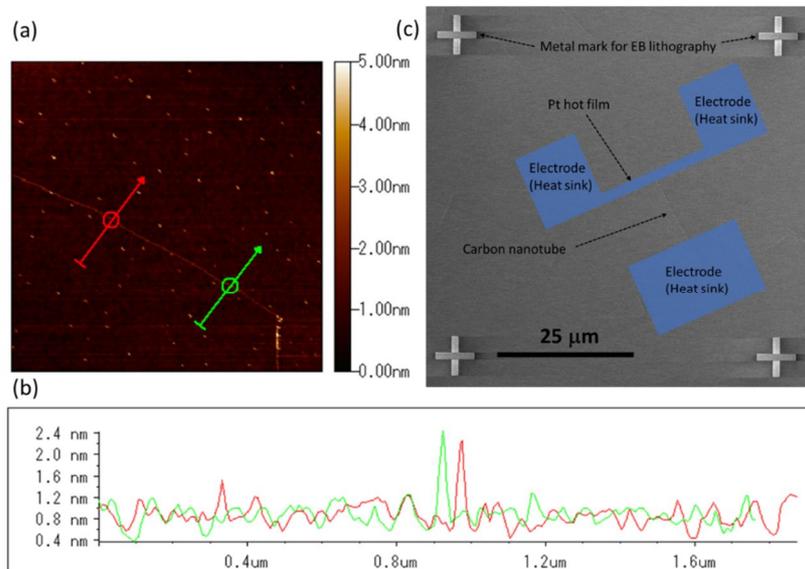


図 2. (a,b) 浮遊触媒気相成長法により成長させた CNT の原子間力顕微鏡および (c) デバイス作製概略図

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

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 0件）

1. 著者名 Hirodani Jun, Kishimoto Shigeru, Ohno Yutaka	4. 巻 1
2. 論文標題 Origins of the variability of the electrical characteristics of solution-processed carbon nanotube thin-film transistors and integrated circuits	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale Advances	6. 最初と最後の頁 636 ~ 642
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8NA00184G	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 Hirodani Jun, Ohno Yutaka	4. 巻 377
2. 論文標題 Carbon Nanotube Thin Films for High-Performance Flexible Electronics Applications	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Topics in Current Chemistry	6. 最初と最後の頁 3
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) <a href="https://doi.org/10.1007/s41061-018-0227-y">https://doi.org/10.1007/s41061-018-0227-y</a>	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14件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 F-W. Tan, J. Hirodani, S. Kishimoto, and Y. Ohno
2. 発表標題 Low-voltage operable complementary carbon nanotube thin-film transistors with threshold tuning by controlled doping on plastic substrate
3. 学会等名 The 56th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Kashima, J. Hirodani, S. Kishimoto, and Y. Ohno
2. 発表標題 Design and fabrication of carbon nanotube flexible analog ICs
3. 学会等名 9th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F.-W. Tan, T. Kashima, T. Matsuura, J. Hirotsu, S. Kishimoto, and Y. Ohno
2. 発表標題 Large-scale fabrication of p- an n-CNT TFTs and their modeling for integration
3. 学会等名 5th Carbon Nanotube Thin Film Electronics and Applications Satellite Symposium (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 T. Kashima, T. Matsuura, J. Hirotsu, S. Kishimoto, and Y. Ohno
2. 発表標題 Modeling of flexible carbon nanotube thin-film transistors
3. 学会等名 18th International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-dimensional Materials (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鹿嶋大雅, 松浦智紀, 廣谷潤, 岸本茂, 大野雄高
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜トランジスタのモデル化とその集積回路設計への適応
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鹿嶋大雅, 松浦智紀, 廣谷潤, 岸本茂, 大野雄高
2. 発表標題 Modeling of carbon nanotube thin film transistors and its application for circuit design including characteristic variations
3. 学会等名 第53回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松永正広, 廣谷潤, 岸本茂, 大野雄高
2. 発表標題 Transparent and flexible triboelectric generator based on carbon nanotube
3. 学会等名 第54回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松永正広, 廣谷潤, 岸本茂, 大野雄高
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜を用いた透明でフレキシブルな摩擦帯電型発電シート
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松浦 智紀, 鹿嶋 大雅, 廣谷 潤, 岸本 茂, 大野 雄高
2. 発表標題 フレキシブル基板上カーボンナノチューブアナログ集積回路の設計と作製
3. 学会等名 電子情報通信学会電子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西涼平、廣谷潤、岸本茂、片浦弘道、大野雄高
2. 発表標題 Voltage generation by electrolyte droplet on carbon nanotube thin film: Dependence of output power on carrier density
3. 学会等名 第54回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 西涼平、廣谷潤、岸本茂、片浦弘道、大野雄高
2. 発表標題 カーボンナノチューブ薄膜を用いた流体からの発電：出力のキャリア密度依存性
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上野和樹、大町遼、小室智彦、廣谷潤、大野雄高、篠原久典
2. 発表標題 カーボンナノチューブ分散液中の水溶性ポリマー迅速除去法の開発
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 上野和樹、大町遼、小室智彦、廣谷潤、大野雄高、篠原久典
2. 発表標題 カーボンナノチューブ分散液中の水溶性ポリマー迅速除去法の開発
3. 学会等名 第54回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Matsuura, T. Kashima, J. Hirotsu, S. Kishimoto, and Y. Ohno
2. 発表標題 Carbon-nanotube differential amplifier on flexible substrate
3. 学会等名 第54回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計2件

産業財産権の名称 伝熱制御装置	発明者 廣谷潤, 大野雄高	権利者 国立大学法人名 古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、2018-167859	出願年 2018年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 電子デバイス	発明者 大野雄高, 西尾祐 哉, 廣谷潤	権利者 国立大学法人名 古屋大学
産業財産権の種類、番号 特許、2018-162967	出願年 2018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
---------------------------	-----------------------	----