

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02087

研究課題名（和文）金属/酸化物/金属3層薄膜における特異熱輸送の学理構築

研究課題名（英文）Construction on anomalous heat transport theory for metal/oxide/metal three-layer thin film

研究代表者

山下 雄一郎（Yamashita, Yuichiro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：60462834

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：金属/金属酸化物/金属の3層薄膜構造において、金属酸化膜層がおよそ3 nmより薄くなると界面熱抵抗や金属酸化物膜の熱抵抗が減少する特異な現象が報告されてきた。本研究ではその発現機構を、実験および計算の両面から解明することを目標とした。実験からはMo/HfO₂/Mo 3層薄膜について、HfO₂層がおよそ3 nmの薄さから特異な熱輸送が生じることを明らかにした。さらに実験で得られた物性を用いたMoとHfO₂の界面ラフネスを考慮した伝熱シミュレーションから、界面ラフネスが実効的な熱抵抗を減少させることを明らかにした。これにより、この特異な熱輸送は界面ラフネスの影響が一因であると結論付けられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

表面粗さに伴う伝熱促進は主に固体-液体、固体-固体、固体-気体の界面を対象に研究されてきた。本研究成果はナノスケールの界面ラフネスを持つ極薄金属酸化物薄膜について、その両側を高熱伝導性の金属膜で挟めば、固体-固体界面においても顕著な熱抵抗減少（伝熱促進）効果が現れる事を実験と計算の両面で示した。これより固体デバイスの高効率エネルギー利用につながるナノスケールでの伝熱性能向上に向けた界面エンジニアリングへの発展が期待される。

研究成果の概要（英文）：Metal/metal oxide/metal 3-layer films exhibit anomalous heat transport, i.e. a drastic reduction in the thermal resistance for the interfaces and the interlayer, when the interlayer thickness is approximately less than 3 nm. The purpose of this research is to elucidate the mechanism of this anomalous heat transport based on experimental and computational approaches. From the experiment, the anomalous heat transport starts below about 3 nm HfO₂ thickness, in agreement with previous reports. Furthermore, the numerical simulation shows that the interface roughness between Mo and HfO₂ causes the effective reduction of the thermal resistance. It is therefore concluded that this anomalous heat transport is due to nanoscale interface roughness.

研究分野：ナノスケール熱計測

キーワード：ナノスケール熱輸送 サーモリフレクタンス測定 伝熱シミュレーション スパッタリング 酸化物薄膜 熱伝導率

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

多層薄膜における熱物性研究は、不規則な層状構造(乱層構造)を持つ WSe_2 の超低熱伝導性や W/Al_2O_3 のような異種物質を交互に積層して、界面を高密度に導入する低熱伝導化(熱抵抗増加)に関するものであった。申請者は低熱伝導性が報告された W/Al_2O_3 の組み合わせにおいて、 $W/Al_2O_3/W$ の 3 層膜(アルミナ層はアモルファス)を対象に裏面加熱-表面测温型パルス光加熱サーモリフレクタンス法(図 1(a))を用いて Al_2O_3 層の熱伝導率及び W/Al_2O_3 界面熱抵抗の評価を実施してきた。上下の W 層厚さは 100 nm であり、中間層 Al_2O_3 層厚さは 1 nm ~ 50 nm と変化させた際の系統的な面積熱拡散時間(試料全熱抵抗に関連する指標)変化を調べた。3 層膜における Al_2O_3 層の厚さに対して観測された面積熱拡散時間の関係をプロットすると、およそ 3 nm 以下でトレンドが変わり、熱抵抗が急減していく(図 1(b)) ことを見出していた。ここで図 1(b) の実線(解析解による 5 nm ~ 50 nm 区間を対象としたフィッティング曲線)の切片は、 W/Al_2O_3 の界面熱抵抗に相当する。そのため Al_2O_3 の薄膜化により界面熱抵抗が消失もしくは急激に減少する熱輸送(以降、特異熱輸送と言う。)が発現したこと言えた。また同様の特異熱輸送現象は金属膜及び中間層の材料が異なる $Mo/SiO_2/Mo$ 多層膜でも確認されたことから、普遍的な物理に基づくものと考えられた。金属/酸化物界面における熱輸送は、金属自由電子の熱エネルギーが酸化物のフォノンの熱エネルギーに変換されるプロセス(とその逆プロセス)であり、界面熱抵抗の減少は変換プロセスの消失か効率改善のどちらかであると考えられるが、その機構は十分に議論されていない。

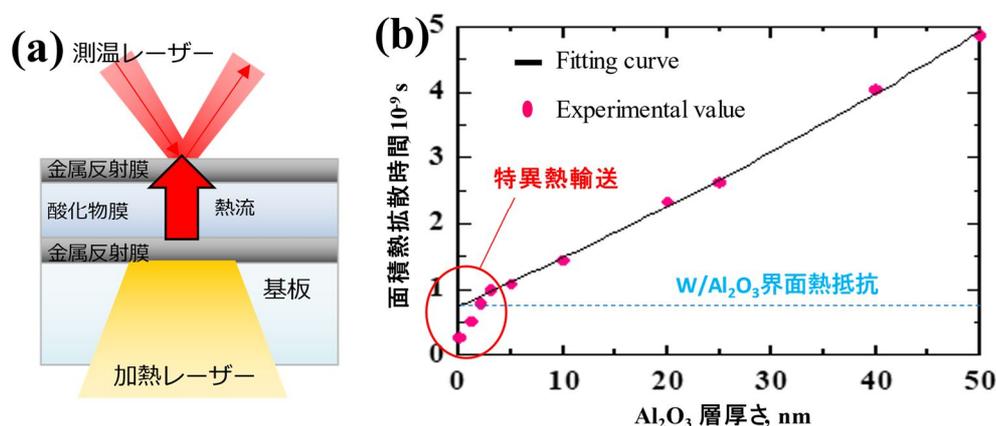


図 1(a)裏面加熱-表面测温型サーモリフレクタンス法、(b) $W/Al_2O_3/W$ 3 層膜における特異熱輸送

2. 研究の目的

本研究では実験と理論計算の両面から金属/金属酸化物/金属 3 層薄膜における特異熱輸送現象の発現機構解明することを目的とする。さらにサーモリフレクタンス測定信号解析における前提条件に着目し、これまで論じられてこなかった実試料との乖離が与える影響について議論する。

3. 研究の方法

(1) 実験的アプローチとして、酸化物の母材、基板さらにはプロセス条件の調整による電気特性や結晶性の制御性を加味して仮説検証に資する多層膜を作製し、特異熱輸送の発現閾値を精緻に調べることにした。具体的には、中間層にはアモルファス構造かつ絶縁性が期待できる HfO_2 採用した。この HfO_2 層は原子層堆積(ALD)法を用いて厚さ 1 nm ~ 10 nm をターゲットとして作成した。上下の金属層は日常的に使用し、再現性の高い成膜が期待できかつその特性も把握している Mo 薄膜(厚さ 100 nm)を用い、DC スパッタリング法で作成した。基板には合成石英ガラスを用い、エタノール洗浄、超純水洗浄、UV 照射による前処理を、順に施した後、 Mo 層、 HfO_2 層、 Mo 層の順で堆積させた。利用装置の都合上、各層の堆積作業の間には大気への暴露が生じている。その他、3 層膜に限定せず、金属/金属酸化物/単結晶基板(の試料を作成し、下地金属の有無による影響も検討した。高速な熱過渡現象に対しては、申請者が $W/Al_2O_3/W$ 薄膜の測定でも使用した、ピコ秒時間分解能かつ最大 50 ns の時間領域において薄膜を貫通する熱を観測できる裏面加熱-表面测温型パルス光加熱サーモリフレクタンス法を用いた。低温環境における散乱機構の低減が熱過渡現象に与える影響も把握するため、クライオスタットを導入して測定を実施した。

(2) 計算的アプローチでは、申請者が開発した金属電子の熱伝導を考慮可能なハイブリッド分子動力学法(以下 HMD 法)を熱輸送シミュレーションには用いることにした。古典分子動力学法は原子の運動を扱うため金属電子熱伝導を記述できないが、HMD 法は電子とフォノンの熱伝

導現象をそれぞれ連続体と古典分子動力学法（フォノン）で記述し、電子-格子相互作用によりそれら 2 つの系の熱エネルギーをカップリングさせる手法である。さらに連続体近似の範囲では、有限差分法を用いるサーモリフレクタンス測定信号シミュレータを用いて、実試料界面ラフネスが測定信号に与える影響を検討する。

4. 研究成果

(1) Mo/HfO₂/Mo 3 層試料における特異熱輸送

ALD 法を用いて、堆積サイクル 8, 16, 24, 40, 及び 72 と変化させ HfO₂ 層を堆積させて 3 層試料を作製した。断面 TEM 像からその厚さは 2.5 nm ~ 10.5 nm であった。HfO₂ 層の密度は別途合成石英ガラス基板上に同時に作成した 10.5 nm の試料を X 線反射率法から評価し、8400 kgm⁻³ となった。3 層試料はサーモリフレクタンス法にて熱応答信号を測定し、非定常 1 次元熱伝導モデルに基づいて解析した結果を図 2 に示す。図 2 では、HfO₂ 層熱抵抗とその上下の界面熱抵抗の和が HfO₂ 層の厚さに対してプロットしてあり、（みかけを含む）物性が変化しなければ直線的に変化するものである。ここで切片が HfO₂ 層を挟む 2 つの界面熱抵抗の和に対応する。直線は 3.5 nm 以上の HfO₂ 厚さ試料（3 点）に対して、先行研究同様の 1.0 Wm⁻¹K⁻¹ を仮定して近似を行ったものである。図から明らかのようにおよそ 3 nm より薄い HfO₂ 層の試料は直線から外れ、熱抵抗が減少する側にシフトした。一方、仮に 3.5 nm 以下の試料以外で直線近似をした場合、HfO₂ 層の熱伝導率が大きくなり、負の切片界面熱抵抗を示すため、現実的な解釈が不可能である。そのため、本試料においては、およそ 3 nm を境に特異熱輸送が発現すると結論付けられる。さらに測定温度 200 K, 300 K, 350 K と変化させたうえで信号データを取得したが、系統的な変化が見られた程度にとどまり、特異熱輸送の発現に温度依存性は無いと思われる。を特異熱輸送の発現を HMD 法からアプローチを試みたが、実験同様の密度でのアモルファス HfO₂ 層の作成が困難であり、有意な解析結果に結びつかなかった。

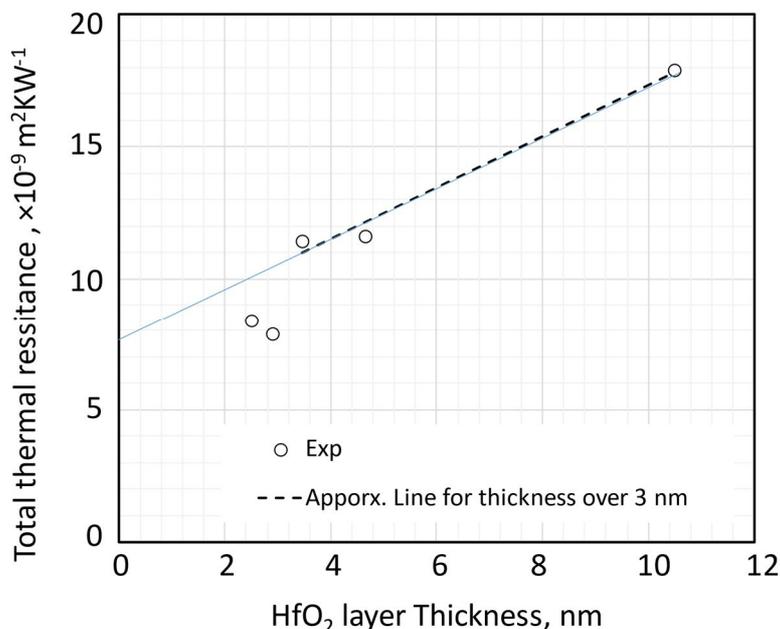


図 2 HfO₂ 層熱抵抗とその上下の界面熱抵抗の和の HfO₂ 層厚さ依存性

(2) 界面ラフネスによる見かけの熱抵抗変化

3 層エピタキシャル層による理想的なフラット界面の作成に挑戦した。これまでのデータと比較可能性を求めて基板加熱とスパッタリング法を組み合わせ Mo 膜によるエピタキシャル成長を試みたが、結果として十分な膜質を準備することができなかった。そこで発想を転換し、特異熱輸送の生じていない領域から取得した熱物性を利用し、伝熱シミュレーションによる界面ラフネスの影響を定量評価することで、特異熱輸送への知見を得ることとした。実試料の TEM 像からは Mo 薄膜は柱状成長し、柱の幅は 10 nm ~ 20 nm 程度であった。また、界面ラフネスも大きいものは 20 nm 程度の凹凸が確認できた。そこで柱の幅を 10 nm と仮定し、薄膜面内方向に 1 nm ずれるにつれて高さ方向に 1 nm (STP1) ~ 3 nm (STP3) 隆起し、柱の中心で最高値となるよう界面をモデル化し、サーモリフレクタンス測定信号シミュレータにて解析した。図 3 に中間層厚さ 11 nm かつ両側を界面ラフネスのある Mo 100 nm で挟まれた試料におけるサーモリフレクタンス測定信号シミュレーション結果を示す。特に断りが無い場合、界面熱抵抗は $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ KW}^{-1}$ である。段差のない理想フラット界面 (Flat) を基準に考えると、1 ステップの段差が大きくなるにつれ信号ピーク位置の位相変化量が大きくなっている。これは熱抵抗が低減する現象と同一

の変化である。比較のために理想フラット面かつ界面熱抵抗を $0 \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ と置いたケース(点線)では STP2 よりも熱抵抗が小さいことが伺える。逆から言うと STP2 および STP3 では、界面熱抵抗が消失し、中間層の熱抵抗まで低減しているような変化となる。このサーモリフレクタンス測定信号シミュレータの解析結果より、申請者が従来見てきた金属/極薄金属酸化膜/金属 3 層薄膜試料における特異熱輸送は、界面ラフネスによる見かけの熱抵抗低減が要因の一つであること結論付けられる。

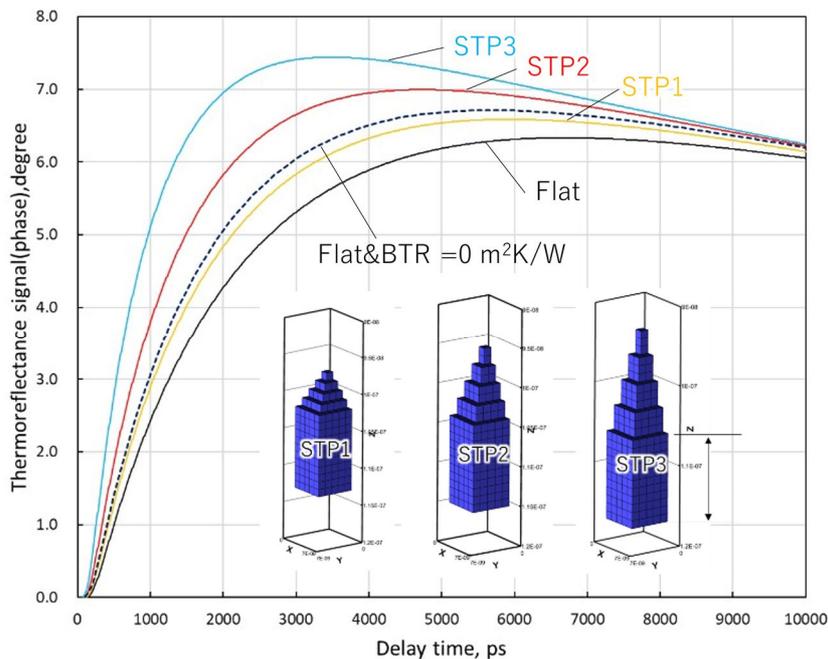


図 3 界面ラフネスによるサーモリフレクタンス測定信号の違い。図中青色ブロックは中間層を模擬したものであり、1 セルは 1 nm の立方体である。曲線の頂点が左上に行くほど膜全体の熱抵抗が小さいことに対応する。

(3) 2 層試料における特異熱輸送

3 層試料における特異熱輸送は層間の界面ラフネスが要因の一つである。そこで単結晶基板と薄めのエピタキシャル薄膜の組み合わせでフラットな界面を持つ試料に対する特異熱輸送の発現を調べることにした。試料には SrTiO_3 単結晶基板上に $\text{Mo}/$ エピタキシャル $\alpha\text{-MoO}_3$ の 2 層試料を準備した。 $\alpha\text{-MoO}_3$ 膜厚を 20 nm, 50 nm, 100 nm, 125 nm と試料を準備し、その全熱抵抗を評価したところ、 $\alpha\text{-MoO}_3$ 膜厚に対して全熱抵抗は直線的に変化し、結果としては界面ラフネスの影響は見られなかった。本研究のスパッタ成膜の金属薄膜は柱状構造をとり、表面ラフネスが大きい。そのため 3 層膜の特異熱輸送は熱伝導性が高く界面ラフネスが大きい金属薄膜で挟んだことが実験のポイントであったと考えられる。また、 $\text{Mo}/\alpha\text{-MoO}_3$ 試料の測定結果は産総研の分散型熱物性データベースに収録し、公開中である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Yuichiro Yamashita, Yuzuki Aoki, Takashi Yagi, Junjun Jia, Makoto Kashiwagi, Yuki Oguchi, Naoyuki Taketoshi, Yuzo Shigesato	4. 巻 130
2. 論文標題 Thermal conductivity across the van der Waals layers of -MoO ₃ thin films composed of mosaic domains with in-plane 90° rotations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of applied physics	6. 最初と最後の頁 085103-1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0052015	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9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Yuichiro Yamashita and Takashi Yagi
2. 発表標題 Development of a time domain thermoreflectance measurement signal simulator: effect of interface roughness of multilayered thin film on thermal resistance
3. 学会等名 Spin caloritronics XII（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山下雄一郎、八木貴志
2. 発表標題 Mo/アモルファスHfO ₂ /Mo 3層薄膜構造における界面を跨ぐ熱輸送
3. 学会等名 第42回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuichiro Yamashita
2. 発表標題 Anomaly thermal resistance reduction on Mo/amorphous HfO ₂ /Mo three-layer thin film
3. 学会等名 The Twenty-First Symposium on Thermophysical Properties（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuichiro Yamashita, Takashi Yagi, Makoto Kashiwagi, Jia Junjun, Naoyuki Taketoshi, and Yuzo Shigesato
2. 発表標題 Thermal Transport Character of Hetero-Epitaxial Metal Oxides Thin Film and Thermophysical Property Database for Nanomaterials
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山下雄一郎、八木貴志
2. 発表標題 パルス光加熱サーモリフレクタンス測定信号シミュレーターの開発(1) - 手法と解析対象 -
3. 学会等名 第41回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下雄一郎
2. 発表標題 Mo/HfO ₂ /Mo三層薄膜における熱輸送特性
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下雄一郎、八木貴志
2. 発表標題 フォノン熱輸送シミュレーションによる薄膜熱応答解析 - 周波数に依存する界面散乱の影響 -
3. 学会等名 第56回 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山下雄一郎、八木貴志
2. 発表標題 機械学習を援用する熱物性測定データ解析の検討 - パルス光加熱サーモリフレクタ ンス法 -
3. 学会等名 第40回日本熱物性シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Yuichiro Yamashita, Takashi Yagi
2. 発表標題 THERMAL RESPONSE ANALYSIS FOR THIN FILM WITH VARIOUS THICKNESSES USING PHONON THERMAL TRANSPORT SIMULATION
3. 学会等名 The 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (国際学会)
4. 発表年 2019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