

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基
盤技術の創出」
研究課題「二次元材料とナノ計測の融合による相
変化伝熱の革新」

研究終了報告書

研究期間 2018年10月～2024年03月

研究代表者: 高橋 厚史
(九州大学 大学院工学研究院 教授)

§ 1 研究実施の概要

(1)実施概要

気液相変化を伴う伝熱は固体の伝導伝熱に比べて優れた性能が期待されるが、例えば携帯端末への応用のために相変化熱輸送デバイスの厚さを 0.5mm 程度より薄くすると除熱能力が急激に低下することが知られている。本研究ではこの問題を含めて微細空間への冷媒供給を改善する新しい方策として二次元材料の活用を企図した。二次元材料は平坦性・異方性・物性制御・大面積化・三次元構造化など魅力的な特徴を有するものの伝熱技術にどう寄与できるのか未解明な部分が多いが、原子オーダーの平坦性が固液界面でのすべりを促進して冷媒のドライアウトを低減する可能性や、構造の柔軟性を活かした新しい熱輸送デバイスの創製が期待できる。ただし、二次元材料の特性を正しく活かすには、高品質な合成手法を開発しながら、固液界面および三相接触線近傍のナノメートルオーダーの流体輸送およびナノ材料複合系の熱伝導を解明することが必須である。そこで、ナノ計測(高橋グループ)と分子動力学(MD)シミュレーション(山口グループ)と材料開発(吾郷グループ)を融合する研究体制を敷いて、相変化を利用した伝熱デバイスの革新的発展を原子スケールから図ることとした。

本研究では二次元材料としては研究実績の多いグラフェンを、流体としては潜熱が大きい純水を主たる研究対象とした。まず、熱力学的解釈を踏まえて高い信頼性と低い計算コストで界面張力と接触角を導出することができる独自のシミュレーション手法を開発し、グラフェン上で毛管力は十分に利用可能であることを確認した。ただし、実際の材料表面にはコンタミが常在しており、それが理論と実験との差異を誘起してしまうため、本研究では各種の方法でグラフェンの清浄化を実施し、清浄度が高いグラフェン上では三相接触線はピンギングを起こさないことをグラフェンウォーターポケット(GWP)を用いた TEM 観察で確認した。この GWP は近年提案された新しい実験手法であり、二枚のグラフェンを水を挟んで重ね合わせることで直径 100nm 程度で厚さが数 nm 程度のウォーターポケットを作ることができる。本研究では水の電子線分解で発生する水素気泡の界面を 1nm 以下の空間精度で観察してピンギングの実像をあぶりだすとともに、ピンギング力は固液界面張力と関連付けて定量的に推算できることも MD 法で明らかにした。ただし、GWP は空間精度の高い計測が可能ではあるが内部の圧力データがほとんど不明であったことから、AFM の探針で GWP に荷重をかける方法で圧力データを多数獲得して最大で数 10MPa にもなりうるという実験式を導くことができた。大気圧程度の実験のための TEM 観察手法としては厚さ 100nm 以下の貫通孔付き Si 薄膜をグラフェンで挟んだ構造の新規液体セルの開発にも成功した。GWP 以外にも MEMS 構造やカーボンナノチューブをセルとしたり AFM を用いることで、固液界面近傍のナノバブルや気体分子層の温度応答特性やオングストロームオーダーの固体表面粗さが引き起こすナノ液滴の形状特性を明らかにすることができた。

一方、固液界面のすべりについては、微細加工技術と流体解析技術を融合して、単層グラフェンを内壁に貼り付けたナノチャンネル内での毛管流れを三次元解析することで、過去の研究では無視していた断面形状効果を含めて、グラフェン上での水のすべり長さを約 40nm と同定することができた。同時に進めていた固液摩擦係数の計算手法の開発にも成功して上記の実験結果を裏付ける理論値を得ることができた。このことは上記のような実験をしなくてもすべり長さが予測可能となる点で意義が大きい。また、上記の実験で得られるチャンネル平均のすべり長さではなく局所のすべり長さの計測を可能とする AFM 手法を新たに開発した。二次元材料から流路を作る手法として限られた報告しかなかったナノスクロールについては応力をかけることで自発的に形成されることを実証した。また、熱の長距離輸送を目指したグラフェンおよび hBN の大面積化や転写技術にも大きな技術的進展を与えることができた。伝導伝熱に関しては、ナノ材料間の接触熱抵抗を高い精度で計測可能とする新しい手法を開発した。

このように、本研究では二次元材料の特徴を活かして熱輸送デバイスを設計する際に必要な多くの基本的知見と基盤的実験・シミュレーション手法を新たに得ることができたものと考えている。

(2) 顕著な成果

<優れた基礎研究としての成果>

1. TEM および AFM を用いたナノスケールの気泡観察

概要: 水中におけるナノスケールの気泡の観察は AFM または TEM を用いた少数の例しか報告がなく、温度応答特性や動的挙動に関する知見は全く不十分であった。本研究では、TEM 観察と AFM による加熱実験を比較することで、固液界面上に生成された薄く扁平な気相が気泡への気体分子供給源となっていることを発見し、伝熱面上の気泡の生成や成長などのナノスケールでの基本機構の理解が進んだ。

2. 信頼性の高い界面張力の計算法の開発

概要: MD 法を用いた固液、固気界面張力の計算法についての提案は過去にもいくつか例があったが、力学、熱力学的な解釈を踏まえた多角的な検証を行い、これらを正確に計算する方法を開発した。これにより、濡れの問題、特に Young の式の成立条件という、現代科学の未解明問題に関して本質的な理解を与えたのみならず、複雑な流体と固体の界面に関して、信頼性の高い界面張力を計算科学的に求めることが可能になった。

3. 固気液三相接触線のピンニングの実験的・理論的解明

概要: 固気液三相接触線の近傍は気液相変化において重要な役割を果たすことが分かっているが解明されていないのが現状である。本研究では、GWP を用いた直接観察に加えて、原子オーダーの平坦さを有するグラファイト表面と 0.2nm 程度の表面粗さを有する固体面上で直径 500nm 以下の液滴の形状を AFM 観察することで、ピンニングについての理解を大きく進展させることができた。また MD 解析により、化学的な欠陥に起因するピンニング力は固液界面張力と関連付けて定量的に見積もることができることを示した。

<科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

1. グラフェンウォーターポケットの開発

概要: 現有のグラフェンの CVD 合成技術・転写技術を活用し、高分子保護膜を用いることなく、直径 100nm 程度で厚さ数 nm 程度の GWP を安定して得ることができるようになった。加えて、その GWP は必ずしも理想的な表面ではなく、有機系あるいは金属微粒子のコンタミネーションが存在していて流体のダイナミクスに影響を与えていることを示した。なお、その低減方法としては酸洗浄に加えて活性炭の存在下での加熱による吸着除去が有効であることも分かった。

2. グラフェンと水の界面のすべり長さの計測技術の開発

概要: Si 基板上に高さ約 50nm 程度のチャンネルを製作して片面に単層グラフェンを貼った場合の水の毛管現象の計測からグラフェン表面上の水の「すべり長さ」を厳密に導く解析手法を開発した。実験結果から 40nm のすべり長さを得たが、それは他の信頼のおけるような少数の実験的報告とおおむね一致しており、AFM を用いた局所計測手法の開発にも繋がった。このすべり長さを前提として実用的な伝熱デバイスを設計することが可能となる。

3. 多層 hBN の大面積化とそのデバイス応用

概要: 絶縁性二次元材料である hBN の大面積化は難しく、これまでは小片の単結晶 hBN を機械剥離して研究に用いる程度であり、デバイスに使えるレベルで均一に合成する技術はなかった。ここでは Fe と Ni を主成分とする合金箔を用いた CVD 法を開発することで厚みが 2-10 nm の大面積の多層 hBN の合成を行い、グラフェンとの積層化により移動度向上効果を大面積ウェハで実現することに成功した。

<代表的な論文>

1. S. Hirokawa, H. Teshima, P. Solís-Fernández, H. Ago, Q.-Y. Li, and K. Takahashi “Pinning in a Contact and Noncontact Manner: Direct Observation of a Three-Phase Contact Line Using

Graphene Liquid Cells” Langmuir 2021, 37(42), 12271-12277

概要:GWP を用いることで固気液接触線の動的挙動を 1nm 以下の空間精度で観察した先導的報告である。気泡の成長や収縮に伴って、グラフェン表面のうち清浄な部分ではピンニングが生じない一方で、ナノ粒子やフレーク状物質によって気液界面はピンニングされ、特に親水性と考えられる物質の場合には厚さ 2nm 程度の液膜が気泡との間に安定して保持されることが分かった。

2. Y. Yamaguchi, H. Kusudo, D. Surblys, T. Omori and G. Kikugawa, “Interpretation of Young’s equation for a liquid droplet on a flat and smooth solid surface: mechanical and thermodynamic routes with a simple Lennard-Jones Liquid,” Journal of Chemical Physics 2019, 150 (4), 044701_1-14.

概要:ミクロの濡れに関する MD 解析の報告である。力学的、および熱力学的に固液界面張力を求める方法論を提示し、その適用範囲を明確に示した上で、平衡の濡れに関する式である Young の式のマクロスケールでの解釈を明らかにした。J. Chem. Phys. Editor’s choice 2019 を受賞したほか、発表後 4 年で 29 件 (scopus, 2023 年 10 月時点)と、単純流体を用いた研究としては引用数が極めて多く、濡れについての重要な理論であると同時に、固体に関連する界面張力の正確な計算法を提示したものとして広く認知されている。

3. S. Fukamachi, P. Solís-Fernández, K. Kawahara, D. Tanaka, T. Otake, Y. C. Lin, K. Suenaga, & H. Ago, Large-area synthesis and transfer of multilayer hexagonal boron nitride for enhanced graphene device arrays, Nature Electronics, 2023, 6, 126-136.

概要:絶縁性二次元材料である hBN の大面積化は難しく、デバイスに使えるレベルで均一に合成する技術はなかった。本研究では Fe と Ni を主成分とする合金箔を用いた CVD 法を開発することで厚みが 2-10 nm の大面積の多層 hBN の合成およびグラフェンとの積層に成功した。この成果は世界をリードする材料合成研究として 2023 年 2 月にプレスリリースもされた。

§ 2 研究実施体制

(1)研究チームの体制について

① 高橋グループ

研究代表者:高橋 厚史 (九州大学大学院工学研究院 教授)

研究項目

- ・TEM と AFM を用いた流体観察技術の開発
- ・二次元材料および界面における熱輸送計測

② 山口グループ

主たる共同研究者:山口 康隆 (大阪大学工学研究科 准教授)

研究項目

- ・固気液の接触線の挙動に関する分子スケールの理論的解析
- ・水-グラフェン間、および水-SiO₂間の固液界面エネルギーと濡れに関する分子動力学解析
- ・固液間の摩擦と速度滑りに関する分子動力学解析

③ 吾郷グループ

主たる共同研究者:吾郷 浩樹 (九州大学グローバルイノベーションセンター 教授)

研究項目

- ・in-situ TEM 測定のためのウォーターポケットの作製法の開発
- ・単層・二層グラフェンの高品質 CVD 合成法の開発
- ・六方晶窒化ホウ素や遷移金属ダイカルコゲナイドの CVD 合成法の構築

(2)国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

相変化に関しては、九州大学の高田保之特命教授・森昌司教授のグループと実用化を念頭にした連携を行っている。ラマン分光による熱物性計測に関しては、清華大学(中国)の張興教授と情報交換を頻繁に行っている。界面の熱輸送に関するシミュレーションに関しては、国内では同じ CREST の小原チームと共同研究を実行中であるほか、国外では、濡れ、および固液界面に関する MD 解析についてリヨン第 1 大学(フランス)の L. Joly 教授、および S. Merabia 博士(research director)との連携により共著論文を多数執筆している。加えて、2022 年の論文に関する問い合わせをきっかけとして Brunel 大学(英国)の E. Smith 講師(Imperial College, London において The Margaret Fishenden Centenary Memorial Prize for best PhD Thesis in 5 years を受賞)とも、2023 年から人的交流による連携を開始している。CVD によって合成した二次元材料の応用に関しては、産学官の連携を目指した「koine ミーティング」と名付けたオープンイノベーションミーティングを九州大学グローバルイノベーションセンターにおいて開催した。この領域の研究期間に計5回の koine ミーティングを行った。また、本研究で開発した高品質な二次元物質に基づいて、米国、英国、フランス、オーストラリア、韓国、イタリアなどの多くの研究者と国際共同研究を行い、研究成果は複数の国際共著論文につながった。