

研究終了報告書

「電子・正孔を情報担体とするフレキシブルサーマルデバイスの創製」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:廣谷 潤

1. 研究のねらい

本研究では、高キャリア濃度中の電子や正孔を情報担体と定義して、そのキャリア濃度を電界を用いて制御する革新的アイデアに基づき、熱を自在に制御したりセンシングするデバイスの創製にチャレンジする。具体的には、表面が原子レベルで平滑であり、金属に匹敵する高キャリア濃度を有する原子層材料である MXene を対象として、電子を自在に制御することで、電子を媒体とする熱の情報を、その熱量や流れを自在に制御することで、新原理のデバイスを創出することを研究目的とする。さらに、制御する熱流束を厳密に測定する手法として、高温で安定な P/N 型ドーピングされたナノカーボン材料を用いた超極薄の熱流束センサの創出にもチャレンジする。

熱伝導現象においては、格子振動（フォノン）と電子・正孔とスピンの寄与の合計によって運ばれる熱の総量が決定する。半導体や絶縁体では、電子や正孔の濃度は非常に低く、熱伝導への寄与は数%以下程度であると考えられている。しかしながら、金属材料においては Wiedemann-Franz の法則からキャリア（電子・正孔）が熱伝導の支配要素であると考えられており、電子・正孔を情報担体として制御・センシングすることができれば、熱の ON/OFF 制御やセンシングも夢ではない。

以上の背景から、トランジスタのように電氣的に熱を動的に制御するためには、電子(正孔)による熱伝導が支配的な系を用意した上で、フェルミ準位を電氣的に精密制御することが有効である。そこで比表面積が大きい原子層材料であり、Au などの金属に匹敵する 10^{23} cm^{-3} 程度の高い電子密度を有する MXene を研究対象として用いてそのキャリア量を電氣的に制御することで熱伝導率を自在に制御するデバイスを着想した。

本研究課題では、まずこれまで材料として未開拓な部分の多い原子層材料 MXene の単層剥離技術の探求とその物性評価および大面積薄膜化技術の検討を実施する。さらに熱流変化を測定するための P/N 制御されたカーボンナノチューブ薄膜による熱流センサの実現を目指した研究を実施する。また熱伝導率の変化を計測するための高精度熱伝導計測を実現するために、MXene などの原子層材料のナノスケール材料の熱伝導率計測が可能で、かつデバイスに電圧などを印加した状態の測定を行うことができる実験系である周波数領域サーモリフレクタンス法に着目し、測定周波数帯域の拡大と高感度計測手法の確立による薄膜計測技術の確立を目指して研究を実施する。

2. 研究成果

(1) 概要

電子や正孔のキャリア伝導制御によるフレキシブルなサーマルデバイスの創製を目指して、MXene の精製技術、ナノスケール熱計測装置開発、P/N 制御したカーボンナノチューブ薄膜を用いたデバイス作製と評価などを中心に、フレキシブルな熱計測デバイス作製プロセスの確立やサーマルリザーバーコンピューティングなどの以下に示す成果を得た。

(a) MXene の単層剥離技術の考案と大面積で均一な薄膜作成手法の確立

世界で最も研究開発が進む $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (T_x : 表面官能基) の MXene を対象として研究を開始した。研究開始当初入手可能なものは多層で層間に残留 Al がある多層 MXene ばかりであり、単層剥離された MXene は存在していなかった。そこで水と有機溶媒の 2 層系水溶液におけるアンモニウム塩によるエッチング手法を考案し、多層 MXene の層間の残留 Al を除去して 5-10 μm 程度の単層 MXene を大量に得ることに成功した。さらに実際のデバイス応用を見据えて MXene 薄膜を大面積で均一かつ任意の基板上に転写成膜する手法を確立した。

(b) 3 次元ナノスケール熱伝導率評価装置の開発

周波数領域サーモリフレクタンス(FDTR)法を用いて、3 次元ナノスケール熱伝導率評価装置の開発を進めている。現存するシステムでは世界最高の 100 MHz のレーザー加熱周波数での熱計測を達成することができ、深さ方向(Z 方向)の空間分解能の高い熱伝導率計測が可能になった。面内(XY 方向)については、ステージ移動によるマッピング測定と高速解析により、世界最高レベルでの 3 次元熱伝導計測装置を構築することができた。さらに、FDTR 法で必須の表面金属薄膜をパターンニングすることで、測定感度が向上することを理論的に見出しその効果を実証した。

(c) 高温安定化学ドーパントによるカーボンナノチューブ(CNT)薄膜への P/N 制御技術の確立

これまで CNT の材料そのものは 600 $^{\circ}\text{C}$ 程度の高温でも安定であるが、ドーピングに用いる分子で P 型安定なものが 100 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで安定なものしか存在していなかった。今回、高純度で分離した半導体 CNT 薄膜トランジスタに対して、200 $^{\circ}\text{C}$ 程度まで安定な P 型ドーパント(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile)を発見した。さらにこれを用いて P/N 接合ダイオードを作製し、200 $^{\circ}\text{C}$ で 5 時間加熱しても安定に動作することを確認した。

(d) ナノスケール厚さのフレキシブル熱伝導計測のための新デバイス作製プロセスの構築

3 ω 法を対象として固体や流体やソフトマテリアルなどの材料の熱物性を高精度で測定するデバイス構造と作製プロセスを考案した。ポリマーを犠牲層に用いた熱剥離シートをデバイス作製中の基板として用い、パリレンを 1 μm 以下で成膜したうえでデバイス作製を行い、最後に剥離することで厚さが 1 μm 以下のフレキシブルな高感度熱伝導計測デバイスの作製に成功した。Si や SiO_2 などの固体だけでなく水やエタノールなどの流体も対象として、熱伝導率が既知の物質でデバイス性能を評価した結果、誤差 10 %以内で計測可能であることが分かった。

(e) 熱伝導現象を利用したリザバーコンピューティング技術の創出

熱伝導現象を物理リザバーに用いたサーマルリザバーコンピューティングの概念を提案し、最も簡単な 1 次元の熱伝導系においてその原理を理論的に初めて示すことに成功した。熱伝導率の温度依存性の非線形性を利用することで、1 次元熱伝導体において記憶タスクおよび Parity タスクの評価を行った結果、 $n=3$ 程度までは高精度で学習できることを確認した。

(2) 詳細

(a) MXene の単層剥離技術の考案と大面積で均一な薄膜作成手法の確立

得られる MXene は図 1(a)に示すような 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。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。

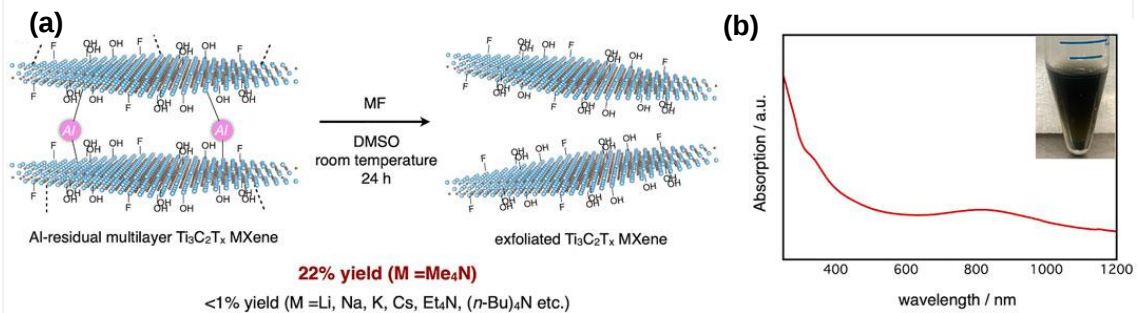


図 1. (a)MXene 層間残留 Al の剥離の様子 (b)剥離後の分散液と吸光度測定結果

(b) 3次元ナノスケール熱伝導率評価装置の開発

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リ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、周波数領域サーモリ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。特に本さがけ研究で

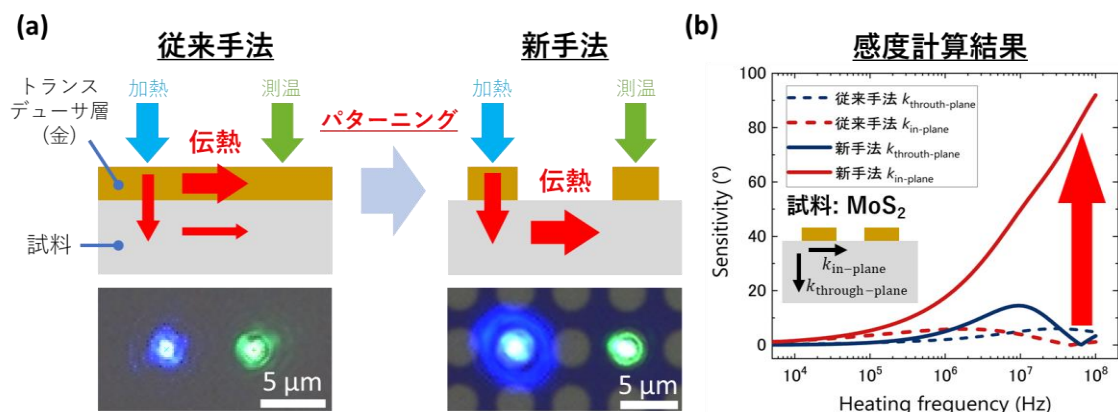


図 2. 周波数領域サーモリフレクタンス法による熱伝導率計測感度の向上 (a)従来手法と新手法の比較 (b) 面内および面外方向に対する熱伝導率計測感度計算結果

対象とする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、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、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、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 $100 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度の熱伝導率を有する結果が得られた。今後測定ばらつきも含めて、さらに詳細解析を進めていく。

(c) 高温安定化学ドーパントによるカーボンナノチューブ(CNT)薄膜への P/N 制御技術の確立

図 3(a)にダイオードの作製プロセスを示す。作製した CNT-TFT は 50 mM の KOH/CE ブタノール溶液をスピコートすることでデバイス全体に N 型ドーピングを施した後、大気中の酸素や水による N 型特性の劣化を防ぐため、デバイス全面を Al_2O_3 膜で被覆した。続いて電極を含むデバイス半分の Al_2O_3 膜を TMAOH 水溶液でエッチングするとともに N 型ドーパントを洗浄した後、3 mM の HATCN アセトニトリル溶液をスピコートして P/N 接合ダイオードを作製した。その後 200 °C に加熱したホットプレート上でデバイスを 30, 100, 300 分加熱してデバイスの I-V 特性を測定した結果、作製したダイオードは 200 °C で 300 分加熱した後も整流特性が得られ、温度耐性に優れることを確認した。

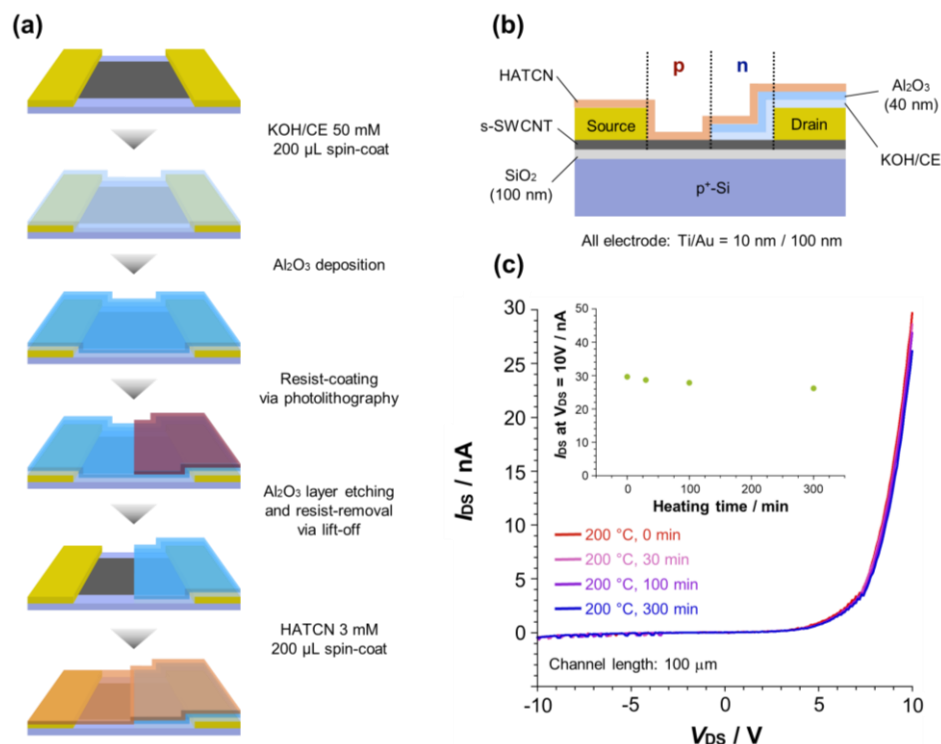


図 3. (a) CNT 薄膜を用いた PN ダイオードのデバイス作製プロセス (b)デバイス構造の断面図 (c)200 °C環境下における特性評価の時間変化

(d) ナノスケール厚さのフレキシブル熱伝導計測のための新デバイス作製プロセスの構築

熱伝導率計測手法の一つである 3ω 法を対象として、固体や流体やソフトマテリアルなどの材料の熱物性を高精度で測定するデバイス構造と図 4 に示す作製プロセスを考案した。ポリマーを犠牲層に用いた熱剥離シートをデバイス作製中の基板として用い、パリレンを $1\ \mu\text{m}$ 以下で成膜し剥離することで実際に厚さが $0.81\ \mu\text{m}$ のフレキシブルな高感度熱伝導計測デバイスの作製することができた。Si や SiO_2 などの固体に加え水やエタノールなどの流体も対象としてデバイス性能を評価した結果、誤差 10% 以内で計測可能であることが分かった。

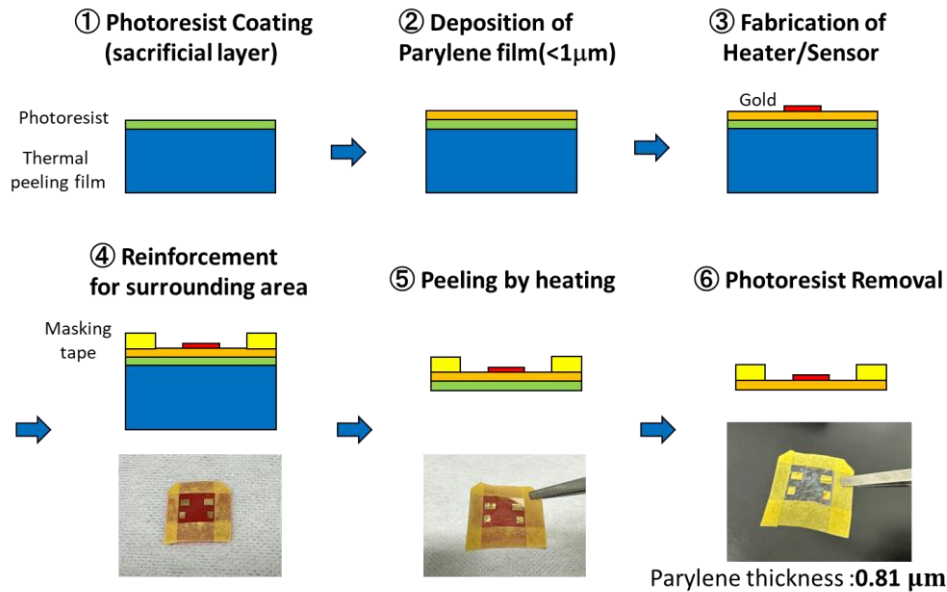


図 4. サブミクロン厚さのサーマルデバイス作製プロセス

(e) 熱伝導現象を利用したリザーバーコンピューティング技術の創出

事前研究計画には無い内容ではあるが、熱を物理リザーバーに用いたサーマルリザーバーコンピューティングの概念を新規に提案し、図 5(a)に示す最も簡単な1次元の熱伝導系においてその原理を理論的に初めて示すことに成功した。

図 5(b)および(c)に示す記憶タスクと Parity タスクの評価結果から、記憶タスクにおいては $n=2$ 、Parity タスクにおいては $n=3$ までで利用可能であることがわかった。

さらに材料の長さや熱伝導率などのパラメータを無次元化することで網羅的に熱伝導現象を用いたリザーバーコンピューティングの最適パラメータ探索を行い、1次元熱伝導系における最適な構造と物質を特定することができた。

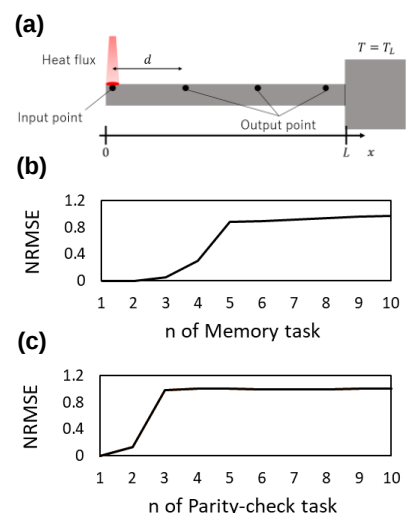


図 5. (a) 熱伝導モデルと (b)記憶タスク (c)Parity タスク評価結果

3. 今後の展開

MXene の単層剥離技術と薄膜作製プロセスは材料(MXene)分野においては、さがけ研究での最終目標であるキャリア制御による熱輸送制御を採求できるとともに、市場規模の大きいバッテリー電極応用やライフサイエンスなどの細胞培養機能性薄膜や電子デバイスなどの新材料および機能性薄膜などの様々な分野での応用と波及効果が期待される。特に研究終盤に見出したキャリア伝導材料である MXene とイオン伝導材料であるベントナイトなどの層状物質をハイブリッドさせた複合膜におけるキャリア伝導機構の制御手法と導電率制御手法は、熱伝導制御のためのイオンを MXene 表面に効果的に運ぶ役割を果たすだけでなく、比表面積の大きいバッテリー電極応用やバイオエレクトロニクス応用への展開が期待できる。

また開発した 3 次元ナノスケール熱伝導率評価装置は任意の材料の熱伝導率計測で応用できるだけでなく、ますます集積化が進む半導体デバイスの動作中の熱伝導解析などにも応用することができると考えられる。現在は開発した技術をさらに一步推し進めて、デバイス表面の熱計測情報から機械学習による解析を併用することでデバイスを非破壊のまま 3 次元熱伝導率予測を可能にする技術開発を 2024 年末をめどに開発を進めている。

そのほかにも本研究で見出したカーボンナノチューブを用いた高温安定ドーピング技術の確立やサブミクロン厚さのデバイス作製プロセス構築に加え、熱伝導現象を利用したリザーバーコンピューティング手法などの新技術は、熱が関連するデバイスのみならず様々なナノ材料などが用いられる次世代のフレキシブルデバイスでの研究開発及び産業応用が期待できる。

4. 自己評価

本研究では、高キャリア濃度中の電子や正孔を情報担体と定義して、そのキャリア濃度を電界を用いて制御する革新的アイデアに基づき、熱を自在に制御したりセンシングするデバイスの創製を研究のチャレンジ目標として掲げて研究を実施した。最終目標を達成するためのマイルストーンとして、MXene の材料開発技術、熱伝導率計測技術開発、フレキシブルなデバイス作製技術開発などの個別要素技術開発を進める必要性に迫られた。

まず初めに、研究の主要材料の一つである MXene については、研究開始当初は MXene は購入可能なもので研究を遂行することで計画を立てていたが、購入したものはどれも多層 MXene ばかりで、薄膜化しても MXene 間の電気抵抗が大きく電気伝導性の良いものが得られない問題が発生した。そこで、自分自身で一から多層の MXene から層間の残留 Al をエッチングして単層剥離した MXene を得る技術の構築に加えて、得られた単層 MXene を薄膜にする技術開発の必要性に迫られた。まず、5 μ m 以上の大きさの単層 MXene を得るのに 1 年程度を要し、それを任意の基板に効率よく成膜する技術開発にさらに 1 年の年月を要した。その結果、当初の計画以上に MXene 材料開発そのものに大きく時間を割く結果となったが、研究協力者である学生と条件出しと評価を進めた結果、日本で唯一の単層 MXene 剥離技術と MXene 分散液を有する研究グループに成長することができた。得られた材料開発の成果は自身の熱制御検証で用いることに加えて、さがけ領域内外の異分野研究者への提供を進めており、今後さらなる研究発展が期待できる。

次に、ナノスケール熱伝導率計測装置の開発についても、当初研究開始前に購入を検討していた市販品のサーモフレクタンズ熱計測装置では利用用途が限定されてしまううえ、COVID-19 による納品の長期化が問題となった。そこでこの困難を逆手に取り、自分自身で光学系の設計と

測定系の開発を入念に行うことで、本研究終了後も様々な分野で利用可能でかつ高性能なナノスケール熱伝導計測装置を開発することに方針転換した。研究開始までに周波数領域サーモリフレクタンス法による熱計測手法の有望性に着目し、その光学設計と測定系における改良案を作成することができた。熱計測に用いるレーザーも半導体レーザーによる変調方式を導入し、さらに光学顕微鏡を用いた落射式の使い勝手の良い装置設計を完了することができた。さらに検出に用いるフォトダイオードやロックインアンプの検出方式を様々検討したことに加え、光学系全体や検出系におけるノイズ除去技術を考案したことで、世界最高レベルの 150 MHz での加熱が可能で周波数領域サーモリフレクタンス計測装置を構築することができた。本計測装置は、さらに高周波レーザーの使用による深さ方向の高分解能計測や、AI 解析との併用による非破壊熱計測などにも応用可能であり多くの熱が関連する研究分野での利活用が期待できる。

これ以外にもカーボンナノチューブの高温安定 P 型ドーパントの発見や、サブミクロン厚さのフレキシブルデバイス作製プロセスの考案、サーマルリザバーコンピューティングの概念の発見などの多くの成果を創出することができたと考えている。

以上から、材料および計測技術での各要素技術における多くの困難を乗り越えながら、それぞれが大きく発展する可能性を見出したことは大きな成果であるといえる。今後は、本研究提案の最終目標である MXene への電界変調によるキャリア制御による熱伝導制御デバイスの実現に向けて、満を持して開発した単層 MXene に関する技術や熱伝導率計測技術を駆使して熱伝導制御の学理の構築と実証に取り組んでいく予定である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 5 件

1. Yuki Matsunaga, Jun Hirotsu, Haruka Omachi, Highly temperature-tolerant p-type carbon nanotube transistor doped with 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile, *AIP advances*, **12**, 045322 pp.1-6 (2022).

これまで CNT の材料そのものは 600 °C 程度の高温でも安定であるが、ドーピングに用いる分子で P 型安定なものが 100 °C 程度まで安定なものしか存在していなかった。今回、高純度で分離した半導体 CNT 薄膜トランジスタに対して、200 °C 程度まで安定な P 型ドーパント(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile)を発見した。さらにこれを用いて P/N 接合ダイオードを作製し、200 °C で 5 時間加熱しても安定動作することを確認した。

2. Emi Saita, Masaki Iwata, Yuki Shibata, Yuki Matsunaga, Rie Suizu, Kunio Awaga, Jun Hirotsu, Haruka Omachi, Exfoliation of Al-Residual Multilayer MXene Using Tetramethylammonium Bases for Conductive Film Applications, *Front. Chem.*, **10**, 841313 pp.1-8 (2022).

世界で最も研究開発が進む $Ti_3C_2T_x$ (T_x : 表面官能基) の MXene で入手可能なものは、多層で層間に残留 Al がある多層 MXene ばかりであり、単層剥離された MXene は存在していなかった。そこで水と有機溶媒の 2 層系水溶液におけるアンモニウム塩によるエッチング手法を考案

し、多層 MXene の層間の残留 Al を除去して 5-10 μm 程度の単層 MXene を大量に得ることに成功した。

3. Masanori Endo, Haruki Uchiyama, Yutaka Ohno, Jun Hirotsu, Temperature dependence of Raman shift in defective single-walled carbon nanotubes, *Appl. Phys. Express*, **15**, pp.1-5 (2022).

様々な欠陥密度のカーボンナノチューブが存在するが、それらの結晶性とラマン分光におけるピークシフトの関係はこれまで未解明であった。本研究では低欠陥密度のカーボンナノチューブを合成し、その欠陥量を制御して 80 K-450 K の温度範囲でラマンピークシフトを評価した結果、欠陥密度が多くなるにつれてラマンピークシフトの温度依存性に違いがあることを初めて発見した。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数：5 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(受賞)

1. 安倉祐樹, 「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」, 第 59 回炭素材料夏季セミナー ポスター賞, 2022 年 9 月 2 日
2. 武田侑大, 「熱伝導率の非線形温度特性を利用したサーマルリザバーコンピューティング」, 若手優秀講演表彰, 一般社団法人日本機械学会マイクロ・ナノ工学部門, 2022 年 12 月 20 日
3. 松永優希, 「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」, 若手優秀講演表彰, 一般社団法人日本機械学会マイクロ・ナノ工学部門, 2023 年 11 月 22 日

(招待講演)

4. 廣谷潤, 熱計測技術とサーマルリザバーコンピューティング技術の融合による熱マネジメント, 第 17 回グリーンシステム技術分科会, 2023 年 7 月 21 日
5. 廣谷潤, 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, 第 140 回黒鉛化合物研究会, 2023 年 11 月 9 日