

ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出  
2018年度採択研究代表者

2019年度 実績報告書
-----------------

高橋 厚史

九州大学大学院工学研究院  
教授

二次元材料とナノ計測の融合による相変化伝熱の革新

## § 1. 研究成果の概要

本研究は二次元材料の原子オーダーでの平坦性と構造の自由度を活かして限定された空間での相変化伝熱の性能を大幅に上げようとするものである。そのために、「新規熱輸送デバイスのためのナノ計測」と「ナノスケールにおける固液相互作用の物理」と「二次元材料の創製と応用」という3研究項目を設けて融合的に研究を進めている。

ナノ計測としては、1) TEM による液体観察手法の開発、2) AFM による固液界面観察、3) 非常ラマン分光法の開発を引き続き行った。特に、図 1 に示したようなグラフェンで挟まれた厚さ数 nm 程度の水(ウォーターポケット)の TEM 観察を開始して、昨年度までの SiN 膜で挟まれた 500nm 程度の厚さの空間とは異なる特徴的現象を見つけた。それは、ピンングする三相界線(接触線)と顕著なすべりを見せる液滴がともに観察された点であるが、グラフェンという完全に平坦な材料上でのナノオーダーでの水の動的観察はまだ例が少なく、今後の物理機構の解明が急がれる。AFM 観察では、周波数変調モードを改良して空気で飽和された水のグラファイト表面近傍 2nm 程度での様子を正確に計測することに成功し、そこでは水分子と空気分子がそれぞれ交互に密度の高い状態で配置されている可能性が高いことがわかった。また、ラマン分光法を MoS<sub>2</sub> の単層膜に応用して膜自身の熱伝導率に加えて基板との間の界面熱抵抗が計測可能であることを確かめた。

分子シミュレーションに関しては、濡れとすべりについて、単純流体を用いた系を用いた理論構築と、水-SiO<sub>2</sub>、水-グラフェンの界面を有する系での解析を行った。濡れについては、前年度に単純流体系で扱ったピンングのない平坦かつ均一な固体表面の系を拡張し、接触線にピンング力が働く系の解析を行い、界面エネルギーから予想される接触角をピンング力を加えて補正すれば、見かけの濡れ挙動と一致することを示した。これを踏まえて、OH 終端された SiO<sub>2</sub> 面上、およびグラフェン上の水について、熱力学積分を用いた固液界面エネルギーの抽出と、液滴の見かけの接触角、およびピンング力の計算を行い、単純流体と同様に、理論的に予測される接触角と見かけの接触角が概ね一致することを示した。滑りの解析については、図 2 に示すように、固液間に速度差のある非平衡定常系ではなく、平衡定常系において固体に働くせん断力のゆらぎから Green-久保の関係を通じて固液摩擦係数を抽出する方法論を提案し、小さい計算負荷で固液摩擦係数を抽出できる可能性を示した。

材料創製においては、これまで構築したグラフェンの 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、グラフェンウォーターポケットを安定して得ることができるようになった。これにより、グラフェンウォーターポケットの *in-situ* TEM 観察が可能となり、ナノ空間に閉じ込められた気泡と液滴のリアルタイム観察につなげることができた。さらに、高品質の二次元物質の合成を中心とした研究開発を継続して進めた。六方晶窒化ホウ素の単層膜に関しては、従来の銅ホールに代えてサファイア上の Ni(111)薄膜を用いることで、0.5mm と世界最大クラスの結晶グレインを合成することにも成功した。さらに、二層グラフェンの合成においても、積層構造を制御する因子を突き止めることができ、積層構造の制御に道を開くことができた。これらの他、ペロブスカイトと二次元物質など多様なヘテロ構造についても、新たな成果を得ることができた。

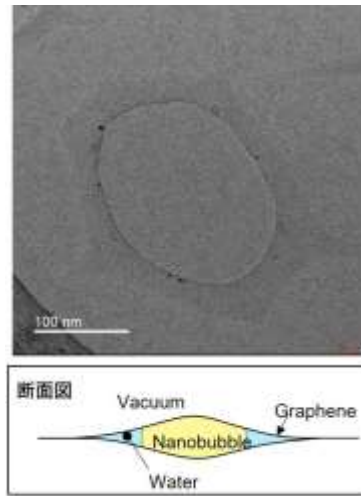


図1 グラフェンウォーターポケットの TEM 像と断面の概略図

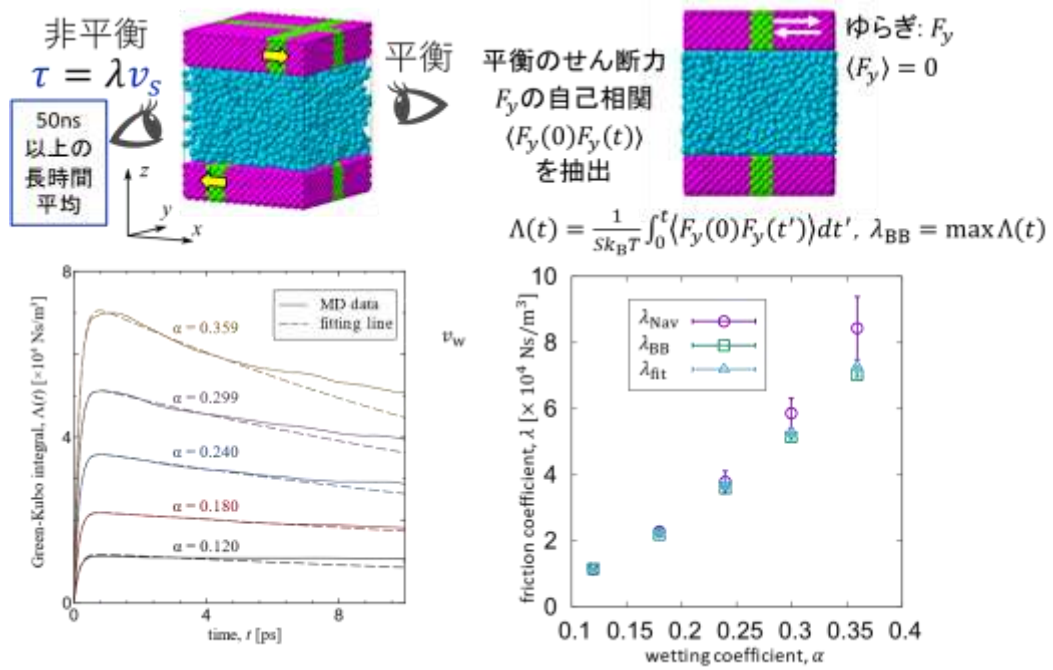


図2 非平衡定常系と平衡定常系での固液摩擦の抽出結果の比較

【代表的な原著論文】

1. S. Hirokawa, H. Teshima, P. Solís-Fernández, H. Ago, Y. Tomo, Q. -Y. Li, K. Takahashi, “Nanoscale Bubble Dynamics Induced by Damage of Graphene Liquid Cells”, ACS Omega, 5, 11180-11185, 2020

2. T. Omori, N. Inoue, L. Joly, S. Merabia, Y. Yamaguchi, “Full Characterization of the Hydrodynamic Boundary Condition and its Viscoelastic Behavior at the Atomic Scale using Oscillating Walls”, *Physical Review Fluids*, 4, 114201\_1–13, 2019
3. A. B. Taslim, H. Nakajima, Y.-C. Lin, Y. Uchida, K. Kawahara, T. Okazaki, K. Suenaga, H. Hibino, H. Ago, “Synthesis of Sub-Millimeter Single-Crystal Grains of Aligned Hexagonal Boron Nitride on Epitaxial Ni Film”, *Nanoscale*, 11, 14668–14675, 2019

## § 2. 研究実施体制

### (1) 高橋グループ

- ① 研究代表者: 高橋 厚史 (九州大学大学院工学研究院 教授)
- ② 研究項目
  - ・TEM による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

- ① 主たる共同研究者: 山口 康隆 (大阪大学大学院工学研究科 准教授)
- ② 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-SiO<sub>2</sub> および水-グラフェン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

### (2) 吾郷グループ

- ① 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)
- ② 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