

# 研究終了報告書

## 「非秩序系構造材料の非平衡結晶構造制御による新規熱輸送制御技術の確立」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：柏木 誠

### 1. 研究のねらい

本研究は、“非秩序系構造材料”における熱輸送物理の解明をするとともに、その輸送物理に基づいた熱物性制御技術の確立を試みる。

従来、アモルファス材料や混晶材料などの結晶構造の秩序性・周期性が崩れた“非秩序系構造材料”では、その熱輸送特性が低いことが知られている。これは、原子配列の秩序性の乱れにより、原子振動が非常に短い範囲でしか伝播しないためであると考えられてきた。しかしながら、これらの非秩序系構造材料の熱の伝播の物理は未だにほとんど明らかにされていない。近年、アモルファス材料の熱輸送に関する研究、報告がなされており、その原子配列構造の乱れにも関わらず、長距離に伝播する振動モードが存在し、それにより熱輸送特性が向上する可能性が示唆されている。また、密度に比例して熱輸送特性が向上するという報告もなされている。しかし、この長距離伝播モードの物理的起源や、なぜ密度の上昇に伴って熱輸送特性が向上するのか、といった非秩序系構造材料における熱輸送特性の物理については明らかにされていない。ここで、これらの非秩序系構造材料における熱輸送は主に原子振動によるものである。したがって、その熱輸送特性は、原子配列構造に強く依存すると考えられる。これらを踏まえ、本研究では、原子配列構造の異なる非秩序系構造材料を作製するとともに、その熱物性と原子配列構造とを評価することで、非秩序系構造材料の熱輸送の物理的根源の解明を目指す。より具体的には、スパッタリング法を用いてさまざまな原子配列構造のアモルファス構造を有する金属酸化物薄膜を合成し、その熱物性と原子配列構造を計測、評価する。さらには、スパッタリング法による原子配列構造の制御と、これら熱物性と原子配列構造の相関とを利用することで、原子配列構造の制御による非秩序系構造材料の熱物性制御技術の確立を試みた。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

本研究では、(1) スパッタリング法によるアモルファス構造材料の合成、(2) 構造に基づくアモルファス構造材料の熱輸送物理の解明、という研究テーマに取り組んだ。(1)の研究においては、特に酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )と酸化タングステン( $\text{WO}_3$ )を対象材料として研究に取り組んだ。本研究では、スパッタリング時の全圧、スパッタリングガス、基板温度などのスパッタリング条件を変化させ、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ を合成し、その構造解析を行った。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ については、スパッタリング時の全圧を変化させることで従来の報告よりも広い範囲で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の密度を変化させることに成功した。また、スパッタリングガスに酸素を用いることで、化学量論組成からズレの小さい $\text{Al}_2\text{O}_3$ 薄膜の合成に成功した。 $\text{WO}_3$ については、スパッタリング時の基板温度を制御することで、アモルファスの薄膜から微結晶性の薄膜、多結晶薄膜までの異なる構造を有する薄膜の合成に成功した。さらに、これらの熱伝導率を測定した結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ については密度の上昇に伴っ

て熱伝導率が向上し、 $\text{WO}_3$ については、結晶性の向上に伴って熱伝導率が向上した。

(2)の研究においては、アモルファスシリコン(a-Si)やアモルファスカーボン(a-C)を対象として、構造乱れ、質量乱れの熱輸送への影響を調べた。特に、構造乱れにおいては、熱輸送特性に影響する構造的因子を明らかにするために、Persistent homology と呼ばれるトポロジカル解析手法を用いた。特にアモルファス Si の結果において、熱輸送特性と強い相関を持つ特徴的なリング構造を発見した。a-Cにおいては、炭素間の化学結合状態、つまりは sp/sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 結合の比がその構造に強く影響していることを示すとともに、構造によって熱伝導率が変化することを示した。これは、a-C の熱輸送特性には sp/sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> 結合の比が強い影響を有することを示している。

## (2) 詳細

### 研究テーマ 1 「スパッタリング法によるアモルファス構造材料の合成」

本研究では、酸化アルミニウム( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と酸化タングステン( $\text{WO}_3$ ) を対象材料とし、スパッタリング時の圧力、スパッタリングガス、基板温度などのスパッタリング条件をさまざまに変化させることで、さまざまな構造のアモルファス系材料の合成を行うとともに、その構造と熱輸送特性を評価した。

まず、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結果について述べる[5.(3)-1,2]。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  においては、スパッタリング時の圧力を変化させることで構造の異なる  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を合成するとともに、その熱輸送特性を評価した。Fig. 1 にスパッタリング時の圧力変化による  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の密度の変化を示す。この図からわかるとおり、全圧を変化させることで密度が系統的に変化している。より具体的には、スパッタリング時の圧力が上がるにつれて密度が減少していた。この密度の低下は、スパッタリング圧力の上昇によるスパッタ粒子の運動エネルギーの減少によるものである。

これらのサンプルに対して熱輸送特性を評価した。その結果を Fig. 2 に示す。この結果から、密度が上昇するに伴って熱伝導率が向上することがわかる。この傾向は、過去の研究報告[M.E. Decoster et al. Thin Solid Films 650, 71-77 (2018), S. Kawasaki et al. Japanese Journal of Applied Physics 52.6R, 0658802 (2013)]ともよく一致している。この結果は、アモルファス構造材料の熱伝導率を密度という構造パラメータによって変化させることが可能であることを示している。

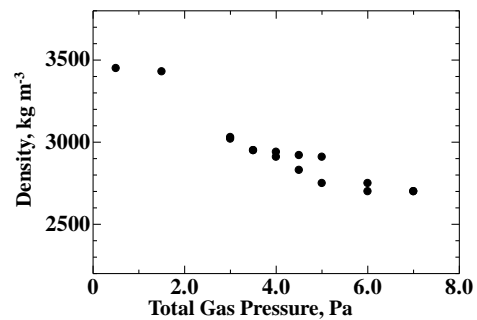


Fig. 1  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜の密度のスパッタリング圧力依存性

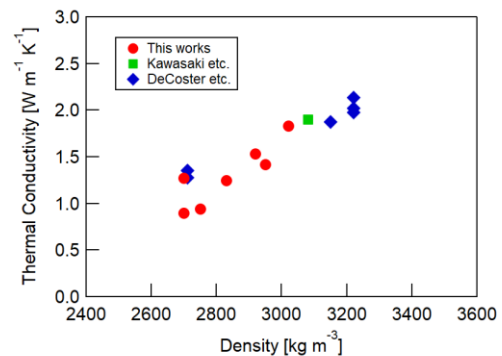


Fig. 2  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜における熱伝導率の密度依存性

次に、 $\text{WO}_3$  の結果について述べる[5.(3)-3,4]。  $\text{WO}_3$  においては、スパッタリング時の基板温度を制御することで構造制御を試みた。 Fig 3 に X 線回折(XRD)による構造解析の結果、 Fig. 4 に熱物性の評価結果を示す。 XRD の結果から、スパッタリング時の基板温度が  $150^\circ\text{C}$  を超えるサンプルにおいて結晶化が確認され、基板温度の上昇に伴って結晶性が向上していることがわかる。 熱伝導率もこれらの結果とよく一致しており、結晶化が確認できた基板温度  $150^\circ\text{C}$  のサンプルで熱伝導率の向上が確認され、基板温度の上昇、つまりは結晶性の向上に伴って熱伝導率が向上した。 一方で、アモルファス領域においては熱伝導率の変化はほとんど見られなかった。

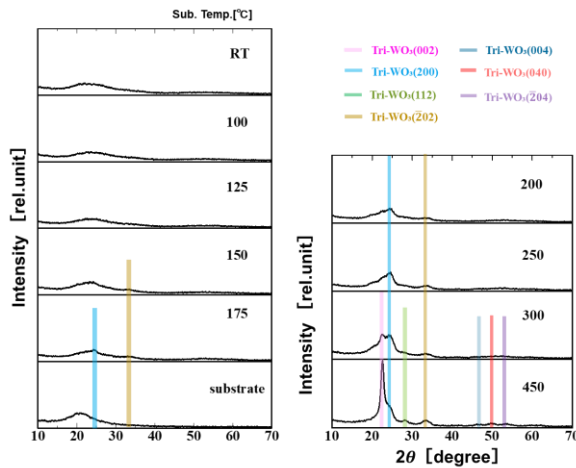


Fig. 3 X 線回折による構造解析結果

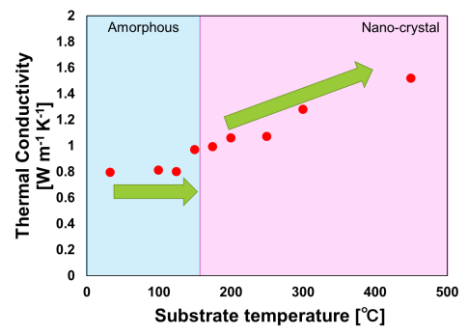


Fig. 4  $\text{WO}_3$  の熱伝導率のスパッタリング時基板温度依存性

## 研究テーマ2「構造に基づくアモルファス構造材料の熱輸送物理の解明」

本研究では、アモルファスシリコン(a-Si)やアモルファスカーボン(a-C)を対象として、構造乱れ、質量乱れの熱輸送への影響を調べた。

まず、a-Si における質量乱れの結果について述べる[5.(1)-1]。本研究では、質量の異なる Si 原子を混ぜた

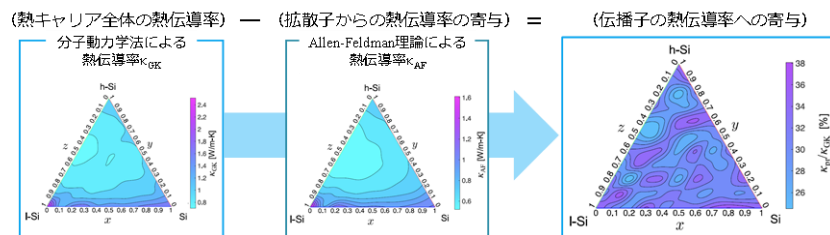


Fig. 5 a-Si 合金における拡散子と伝播子の熱輸送への寄与

a-Si 合金材料の熱伝導率を分子動力学法を用いて計算した。 Fig. 5 には、a-Si 合金における拡散子と伝播子の熱輸送への寄与を推定した結果を示す。この結果は、伝播子の熱伝導率への寄与は質量乱れの違いによらずほぼ一定であることを示している。一方で、拡散子は質量乱れに対して熱輸送特性が低い部分が見られる。これらの結果は、質量乱れは拡散子により強く影響を与えることが明らかとなった。

次に、a-Si の構造と熱輸送特性との関係性を調べた結果について述べる[5.(1)-2,3]。本研究では構造解析に Persistent Homology と呼ばれる手法と機械学習を組み合わせることで、熱伝導率と関係するトポロジカル記述因子を探索した。Fig. 6 に a-Si におけるトポロジカル記述因子の探索結果を示す。ここで、赤い領域が低熱伝導率のモデルに対して特徴的に発現した Birth-Death pair である。この構造を確認すると図中に示すような 4 頂点の結合構造であることがわかった。つまり、このような 4 頂点の構造が存在することで、アモルファス構造における乱れ度合いがより高くなり、それによって熱伝導率がより低減することが示された。この結果は、a-Si の熱伝導率を決める構造を解明したものと言える。

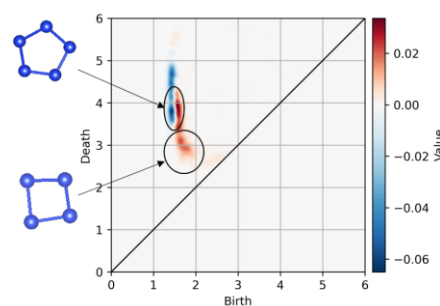


Fig. 6 a-Si におけるトポロジカル記述因子の探索結果

### 3. 今後の展開

本研究によって、アモルファス構造材料における熱輸送特性を決定する構造的因子を明らかにできた。また、スパッタリング法を用いることで、特に金属酸化物材料における原子配列構造が制御可能であることが示された。これらの結果は、ある程度任意の熱輸送特性を有するアモルファス構造材料を作製することが可能となったことを示している。ここで、アモルファス構造材料は薄膜トランジスタなどの電子部品へ応用されてきたが、その熱伝導率の低さから応用範囲が限定されていた。本研究の成果は、原子配列構造の制御によって、アモルファス構造材料の熱伝導率を向上させることが可能であることを示しており、これらの問題の解決に繋がると考えられる。本研究では、その熱伝導率は約 2~3 [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] までの向上であり、その上昇率は約 2 倍程度と大きくない。しかしながら、熱伝導率向上のための構造因子についてはある程度解明できていることから、今後 5 年程度で加速度的に研究が進み、それにより飛躍的な熱伝導率の向上が見込まれると考えている。また、今後の研究によって熱伝導率が 10 [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ] を超えるアモルファス構造材料が実現すれば、近年高集積化によって発熱量の増大する電子部品に対しても適用することが可能となり、社会実装に繋がるものと考えている。

### 4. 自己評価

アモルファス構造材料の原子配列構造制御による熱輸送特性の制御という目的に関しては 1 つの指針を示すことができたと考えている。しかしながら、アモルファス構造材料における具体的な構造因子と熱輸送との相関については、完全なる解明には至っておらず、今後さらに研究を勧めていきたいと考えている。研究の進め方においては、新型コロナ等の社会情勢の影響もあり、実験の進捗が得られない時期が長くあったが、最終的に共同研究者の理論と比較、検証できる実験結果を示すことができたと考えている。一方で、実験の進捗の遅れもあり、期間内での研究成果の報告は十分ではないと考えている。しかしながら、アモルファス構造材料の熱輸送特性について、構造的因子を明らかにできた点、および、それらに基づく熱制御の可能性を示せた点については、科学的、産業的なインパクトは非常に大きく、今後の発表で社会・経済に対して高い波及効果が見込まれるものと自負している。

## 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:3件

1. Tatsuki Ichikawa, Emi Minamitani, Yuzo Shigesato, Makoto Kashiwagi, Takuma Shiga, “How mass disorder affects heat conduction in ternary amorphous alloys”, AIP Advances, (2021), 11, 065026.

本研究成果では、質量の異なるシリコン原子を含むアモルファスシリコン(a-Si)合金材料の熱輸送特性を解析し、質量乱れが熱輸送特性に与える影響を明らかとした。より具体的には、材料の組成を変化させることで質量乱れを変化させた場合、熱伝導率は単調に変化することが明らかとなった。また、Propagonは質量乱れにあまり敏感でないのに対して、Diffusonは質量乱れに対して敏感に変化することが明らかとなった。

2. Emi Minamitani, Takuma Shiga, Makoto Kashiwagi, Ippei Obayashi, “Topological descriptor of thermal conductivity in amorphous Si”, The Journal of Chemical Physics, (2022), 156, 244502.

本研究成果では、共有結合性アモルファス固体材料の代表であるアモルファスシリコン(a-Si)を対象とし、その中距離秩序(MRO)と熱輸送特性との相関を明らかとした。より具体的には、Persistent homologyと機械学習、分子動力学シミュレーションを組み合わせることで、構造から熱伝導率を予測可能なトポジカル記述子を構築した。さらに、この記述子を逆解析することで、熱伝導率と強い相関を持つ特徴的なリング構造を発見した。

3. Emi Minamitani, Takuma Shiga, Makoto Kashiwagi, Ippei Obayashi, “Relationship between local coordinates and thermal conductivity in amorphous carbon”, Journal of Vacuum Science & Technology A, (2022), 40, 033408.

本研究成果では、アモルファスカーボン(a-C)を対象として、その構造と熱輸送特性との相関を明らかとした。より具体的には、第一原理計算とAllen-Feldman理論を用いて、密度の異なるa-Cの熱伝導率を計算し、熱伝導率と密度との間に有意な相関があることを明らかとした。また、トポジカル解析を行った結果、炭素間のsp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>結合の比が構造や密度と強く相関しており、それらの相関関係に基づいた熱伝導率の予想が可能であることを示した。

### (2) 特許出願

該当事項なし

### (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)

1. N. Noda, M. Kashiwagi, et al., “Density and thermal conductivity of amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by rf magnetron sputtering under the total gas pressure from 0.5 to 8.0 Pa”, Materials Research Meeting 2021 (2021.12)

2. N. Noda, M. Kashiwagi, et al., “The effect of film structure on the thermal conductivity for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films prepared by sputtering method”, The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (2022.9)

3. R. Shimauro, M. Kashiwagi, et al., “Thermal conductivity of amorphous and polycrystalline WO<sub>3</sub> films”, Materials Research Meeting 2021 (2021.12)
4. R. Shimauro, M. Kashiwagi, et al., “Heat transport properties for amorphous and polycrystalline WO<sub>3</sub> films”, The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (2022.9)
5. “アモルファス構造のトポロジーから熱伝導率を予測する技術を開発～マイクロな構造と材料機能の相関解明に期待～” プレスリリース (2022.6.23)  
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20220623/>