

ナノスケール・サーマルマネジメント基盤技術の創出
2017 年度採択研究代表者

2018 年度 実績報告書

小原 拓

東北大学流体科学研究所
教授

分子界面修飾とナノ熱界面材料による固体接合界面熱抵抗低減

§ 1. 研究成果の概要

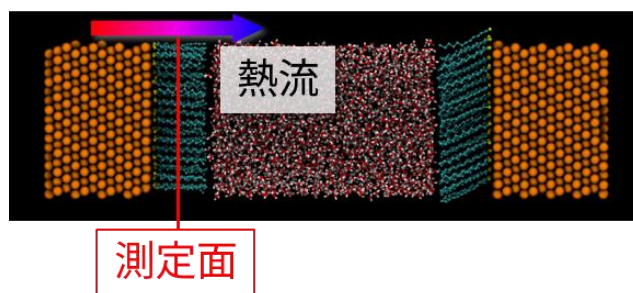
パワー半導体など高密度発熱体からの大量の熱を効率的に輸送するため、微細な積層構造で熱の流れを阻害する界面熱抵抗を低減するための学理と技術が求められている。本研究は、固体層表面を特殊な分子で修飾する、固体表面間を分子で接合する、固体表面間にナノ物質層を介在密着させる(熱界面材料=TIM)などの技術により、固体層間に強力な熱的接続を確立するための学理を確立するものである。重要な研究要素は、TIM(液体、ソフトマター、ナノ複合物質)の探索、固体表面へのTIMの密着・濡れ、固体-TIM間界面の熱輸送特性、固体表面の分子修飾・分子接合による熱輸送制御などで、これらを解明するための実験計測法や数値解析法、試料界面の創製法も重要な課題である。

2年目となる2018年度は、数値解析、実験試料創製、実験計測のための手法の開発を重点の一つとして研究を進めた。また、種々の典型的な界面熱現象の分子論的解析や薄膜内のフォノン熱伝導解析に着手し、基礎的な成果を得た。概要を以下に述べる。

まず、複雑な分子の液体・ソフトマター中の熱輸送を分子動力学シミュレーションにより解析する際に必須の多体ポテンシャルによる熱流束の分子動力学表現式について検討し、小原らが過去に定式化した厳密な表現式と同等な結果を与える式を導出した。これは同時に、現在一般に広く用いられている分子動力学プログラムパッケージに修正を提案するものとなり、この分野の研究界全体に及ぼす影響が大きい。また、固-液/ソフトマター間の界面に対して固体材料における格子振動による熱輸送の考え方を適用することを狙いとして、熱流束のスペクトル解析(周波数分解)を任意の観測面に適用する手法を確立した。これに対応した実験計測では、時間領域サーモフレクタンス(TDTR)法を用いた超高速・高精度計測を進化させ、固体中のフォノン(格子振動エネルギー)平均自由行程を制限して熱伝導率を計測するシステムを構築し、基本的な信号が得られることを実証した。これと一対となる理論計算では、原子配列をもとに結晶内のフォノン特性を求め、フォノン長に対する累積熱伝導率を算出する計算システムを構築した。

固液界面の熱輸送に関する分子動力学解析では、液体中に混入した界面活性物質が界面に吸着して界面の熱通過に影響を与える様子を簡単なモデルにより解析し、界面吸着と熱輸送特性向上の関係を明らかにした。また、固体表面上のナノスケールの凹凸が界面熱輸送特性に及ぼす影響を解析し、固体表面の濡れ性や凹凸のスケールが現象に与える影響を解明した。

固体表面の分子修飾は、固液界面特性の自在な制御につながる重要な課題であるが、固体表面に親水性構造の自己組織化単分子膜(SAM)を導入した試料を作成し、上述のTDTR法を用いて熱輸送特性を計測することにより、この系が固液界面熱抵抗を大幅に低減させることを明らかにした。これに対応する分子動力学解析では、前述のスペクトル解析をSAMの解析に用いて成果を得つつある。



SAM内熱流束のスペクトル解析系

TIM として有望な液体・ソフトマターの探索では、イオン液体中に黒鉛電極を挿入し通電することで、電極から剥離したグラフェンが均一に分散したイオン液体を創製することに成功した。また、ポリアクリル酸 (PAA) – ポリエチレンイミン (PEI) の多重積層 (Layer by Layer, LbL) の作成に成功し、現在進行している分子動力学シミュレーションによる同じ系の解析結果との比較検討に向けて研究が進行しつつある。

現実のマクロ系における固液界面現象は、ここまで述べてきた分子スケールの素過程が重畳した複雑なものとなる。これを解析するため、蛍光偏光解消法による TIM 膜内温度分布の計測や、TIM 内に残留した気体の計測評価のための実験手法が確立しつつある。また、実スケール材料の界面の総括熱抵抗の測定および界面での伝熱挙動を可視化が可能な計測手法を構築した。試料の厚み、放射率、計測周波数等の様々な条件を考慮して、周期加熱された試料断面の熱伝搬挙動の位相遅れと強度減衰から熱抵抗を計測するための解析モデルを構築し、モデル試料である等方性黒鉛間の界面熱抵抗を計測することに成功した。

実機におけるマクロ総括熱輸送に対する影響因子を探る実験では、界面活性剤の適用や界面に作用させる面圧などの影響が明らかとなり、その目的を達成した。また、金属に高い熱伝導性をもつ炭素系ナノ材料を電解めっきにより複合化することにより高放熱金属材料を得る材料創製では、銅にナノダイヤモンドを加えたナノコンポジットの開発に成功し、その目的を達成した。

【代表的な原著論文】

1. Yuichiro Yamashita, Kaho Honda, Takashi Yagi, Junjun Jia, Naoyuki Taketoshi, and Yuzo Shigesato, “Thermal conductivity of hetero-epitaxial ZnO thin films on c- and r-plane sapphire substrates: Thickness and grain size effect”, *Journal of Applied Physics*, vol. 125, 035101, 2019
2. Yoshiaki Kawagoe, Donatas Surblys, Gota Kikugawa, and Taku Ohara, “Molecular dynamics study on thermal energy transfer in bulk polyacrylic acid”, *AIP Advances*, vol. 9, 025302, 2019
3. Donatas Surblys, Yoshiaki Kawagoe, Masahiko Shibahara, and Taku Ohara, “Molecular dynamics investigation of surface roughness scale effect on interfacial thermal conductance at solid-liquid interfaces”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 150, 114705, 2019.

§ 2. 研究実施体制

(1) 小原グループ

- ① 研究代表者: 小原 拓 (東北大学流体科学研究所 教授)
- ② 研究項目
 - ・固液界面熱輸送特性の解析
 - ・各種材料の TIM 適用性検討

(2) 菊川グループ

- ① 主たる共同研究者: 菊川 豪太 (東北大学流体科学研究所 准教授)
- ② 研究項目
 - ・有機分子修飾界面における熱輸送特性のナノスケール解析
 - ・ソフトな固液界面における界面親和性の分子論的解析

(3) 佐藤グループ

- ① 主たる共同研究者: 佐藤 正秀 (宇都宮大学大学院工学研究科 准教授)
- ② 研究項目
 - ・SAM 修飾表面の構築と高充填性分子接合表面創製プロセス構築への基礎的研究
 - ・ナノ材料分散型ソフトマター系熱界面材料と創製法の探索

(4) 八木グループ

- ① 主たる共同研究者: 八木 貴志
(産業技術総合研究所物質計測標準研究部門 主任研究員)
- ② 研究項目
 - ・界面熱抵抗計測技術の開発
 - ・固液界面における熱的接合の解明
 - ・フォノン熱輸送計算技術の開発

(5) 元祐グループ

- ① 主たる共同研究者: 元祐 昌廣 (東京理科大学工学部 准教授)
- ② 研究項目
 - ・界面接触状態での残留気泡の計測
 - ・TIM 内温度分布測定法の開発

(6) 市野グループ

- ① 主たる共同研究者: 市野 良一 (名古屋大学未来社会創造機構 教授)
- ② 研究項目
 - ・銅/ダイヤモンド複合材料の作製実験と特性評価

(7)長野グループ

- ① 主たる共同研究者:長野 方星 (名古屋大学大学院工学研究科 教授)
- ② 研究項目
 - ・ロックインサーモグラフィ式界面熱抵抗装置および熱抵抗算出モデルの構築
 - ・実スケール材料の界面熱抵抗の実測

(8)森グループ

- ① 主たる共同研究者:森 邦夫(いおう化学研究所 代表取締役社長)
- ② 研究項目
 - ・熱抵抗値低減剤
 - ・TIMの熱特性値の測定法
 - ・有機熱伝導材料