

自己組織化単層膜修飾固体界面での異常伝熱現象と機構解明

Mechanism of unusual heat transfer behavior at self-assembled monolayer modified solid interface



東大工¹ ○(P)許 斌¹、胡 世謙¹、Shih-Wei Hung¹、塩見 淳一郎¹

Univ. Tokyo¹ ○(P)Bin Xu¹、Shiqian Hu¹、Shih-Wei Hung¹、Junichiro Shiomi¹

E-mail: xubin@photon.t.u-tokyo.ac.jp

高い放熱効率は高速で発展している電子デバイス等の産業応用に非常に重要である。しかし、異なる材料の界面に起こる強いフォノン散乱による熱抵抗は放熱効率を大幅に制限されるので、重大な課題となっている。自己組織化単層膜 (self-assembled monolayer, SAM) は高自由度、低コストな界面修飾手段として界面熱抵抗を低減することが報告された。その中、SAMの末端官能基を界面の材料と共有結合を形成できるチオール基にすることで、弱いファンデルワールス力で作用するメチル基の場合と比べ、界面熱コンダクタンス (Thermal Boundary Conductance, TBC) を数倍に増加することを明らかにした。界面の結合強度を増加することで各フォノンチャンネルを経由するフォノン輸送の効率を増強し TBC を向上することは従来の基礎理論と一致している。また、SAM特有の幅広く分布している振動状態密度 (vibrational Density Of State, VDOS) は界面両端の材料の VDOS とオーバーラップすることで、本来透過できないフォノンは SAM 内に振動周波数を変調することで、新しいフォノンチャンネルを経由し透過できるようになり、TBC を向上することも報告された。一方、上記の結合効果或いは振動モードのカップリング (架橋効果) の中、TBC を最も促進できる効果は未だに不明である。これを明らかにするのはより高い TBC を実現することに向けた SAM の構造最適化に非常に重要である。

本研究では、複数な系統中 (Cu/diamond, Cu/sapphire, Cu/silicon) に異なる末端官能基を持つ SAM で界面修飾を行い、時間領域サーマルリフレクタンス法 (Time Domain Thermoreflectance, TDTR) を用いて TBC を計測した。結果として、Cu/diamond の界面では、メチル基を持つ SAM で形成したファンデルワールス力で作用する界面はチオール基を持つ SAM で形成した共有結合界面より TBC が 2 倍高くなるという異常な現象が観察された。これは従来の結合効果に矛盾しているが、この結果の正確性は透過電子顕微鏡、X 線光電子分光、エリプソメータ、接触角測定等を利用した SAM 構造の特定と再現性実験で実証できた。この異常現象を説明するために、Cu/sapphire, Cu/silicon システムでの TBC と比較することに加わり、分子動力学 (Molecular Dynamics, MD) 計算も行った。その結果、TBC を促進するには、SAM の架橋効果と結合効果の優先順位はシステム本来の振動モードのカップリングと関連することが分かり、ミスマッチシステムでは架橋効果がより支配的であることをあきらかにした。さらに、結合強度は低周波数 (~20 THz) の VDOS を影響するので、強い結合強度は逆に架橋効果を低下させ、低い TBC につながることも示唆されている。この結論は異常現象を説明できるだけでなく、TBC の更なる向上に向けた SAM 構造の設計指針にもなる。