

論文の内容の要旨

論文題目 分子動力学法による薄膜の熱伝導に関する研究

氏名 崔 淳豪

1. はじめに

近年、薄膜積層技術の発展に伴い厚さ数 Å から数百µm までの薄膜製作が可能となり、主に集積回路の基板として使用される。このような薄膜デバイスの運用は発熱制御や放熱性能によって左右されるため薄膜の熱伝導熱解析は極めて重要である。最近、MEMS 分野の熱伝導実験の結果からフーリエ法則(Fourier's Law)の適用に限界があることやエピタキシャルな(Epitaxial)接合面でも大きな熱抵抗が存在することが議論され、異種物質の多層積層によって作られた Superlattice による優れた断熱物質の開発も試みられている。

現在薄膜の熱伝導においては薄膜の厚さによる熱伝導率の劣化と境界面で起こる熱抵抗とが相当注目されているが、そのメカニズム(Mechanism)に関しては未だに明確な説明はなされていないのが事実である。本研究では有限のアルゴン固体を用いた古典分子動力学法から薄膜のサイズ効果による熱伝導率の劣化と異種物質の境界面で起こる熱抵抗のメカニズムを探る解析を行った。

本研究の結果によると薄膜の場合、その厚さはフォノンの平均自由行程(Mean Free Path, MFP)を決定する支配的な因子になって、熱伝導率の劣化は MFP の減少に起因することが確認された。更に分子動力学のシミュレーション結果はバルク状態のフォノン MFP の評価を与え、厚さによる熱伝導率の依存性が定量的に計算できることを示した。そして境界面で起こる界面熱抵抗(Thermal Boundary Resistance, TBR)は巨視系の界面で起こるエネルギー反射の説明のために使われている音響インピーダンスの不一致モデル(Acoustic Impedance Mismatch Model, AIMM)と同じように界面でのエネルギーの反射によるものとして仮定し、TBR による熱エネルギー伝達の低下が見事に見積もられる新しいモデルを開発した。

2. 計算方法

薄膜のサイズ効果による熱伝導率の変化は図1のようにアルゴン分子を fcc <111>面として並べた違う長さを持つ固体系の MD 計算から調べた。図の最下の3層と最上3層を固定分子層とし、隣接する3層は速度スケール(Velocity Scaling)によって温度差を与える温度制御層である。下の温度制御層は高温に維持され、上の温度制御層は低温に維持されるので熱エネルギーの流れは下から上の方向である。

熱伝達方向に垂直方向である x-y 面は周期境界条件(Periodic Boundary Condition, PBC)にしたが、この条件はまさに計算系が実在の薄膜のような形状になっていることを保証する。境界面の TBR は図1の下半部にはアルゴン分子を配置し、上半部は他の物性を仮定した分子を配置することによって境界面で起こる温度ジャンプと熱流束の低下を調べた。表1は本研究で用いた L-J(12-6)ポテンシャルのパラメータで、運動方程式の積分には誤差が Δt^3 に比例する速度 Verlet 法を用いた。

固体系の場合、気体系あるいは液体系とは違って系の内部圧力による熱伝導率がかなり影響を受けると予想されるので、予め内部圧力が0になるような分子間距離を決定する必要がある。固体アルゴンの場合、系の平均温度による内部圧力0に対応する分子間距離としてアルゴン直径との比を単位にした式(1)を提案する。

$$r_0(T) = C_0 + C_1 T + C_2 T^2 \quad (1)$$

$$C_0=1.09294, \quad C_1=3.73333 \times 10^{-4}, \quad C_2=2.26667 \times 10^{-6}$$

本研究で計算した系の平均温度は主に 10 K と 40 K で、これらの温度に対する分子間距離は各々 1.0965σ と 1.1115σ である。系の温度勾配は両端をそれぞれ設定された高温と低温に維持することによって作られた。系が十分安定されると与えたエネルギーと奪ったエネルギーは同じになるはずで、結局系は非平衡定常状態(Non Equilibrium Steady State, NESS)になる。

図2は熱伝導率のサイズ効果を求めるため平均温度が 40 K、その大きさが $68 \text{Å} \times 59 \text{Å} \times 55 \text{Å}$ (分子配置 $18 \times 18 \times 18$ に相当)である系の MD 計算結果の例である。一つ区間の計算時間は 200 ps ($\Delta t=1$ fs)で、温度制御は 20 回の計算あたりに 1 回施した。図の(b)から分かるように系に与えたエネルギーと系から奪ったエネルギーが同じで NESS になっていることが確認できる。

Table 1 L-J Potential Parameter

Diameter of Argon Molecule, σ	3.4 Å
Depth of Potential Well, ε	1.67x10 ⁻²¹ J
Mass of Argon, m	6.634x10 ⁻²⁶ kg
Time Interval for Calculation	1 fs ($\Delta t^*=1/2143$)
Cut-off Length	3.5 σ

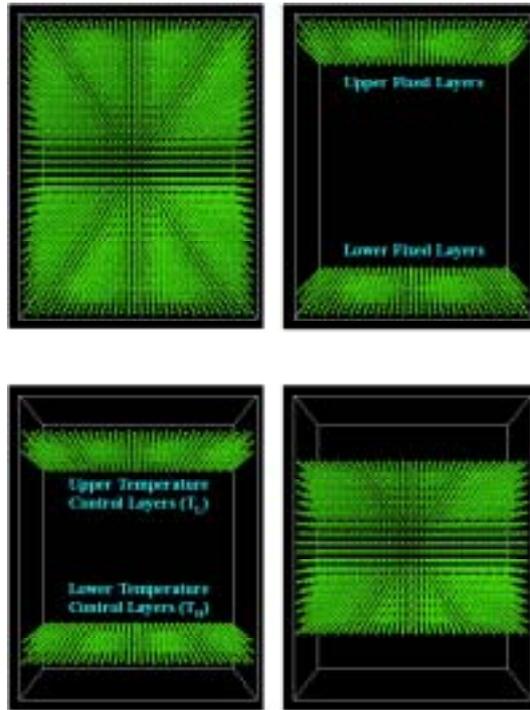


Fig. 1 The Simulation System with an Adiabatic Wall

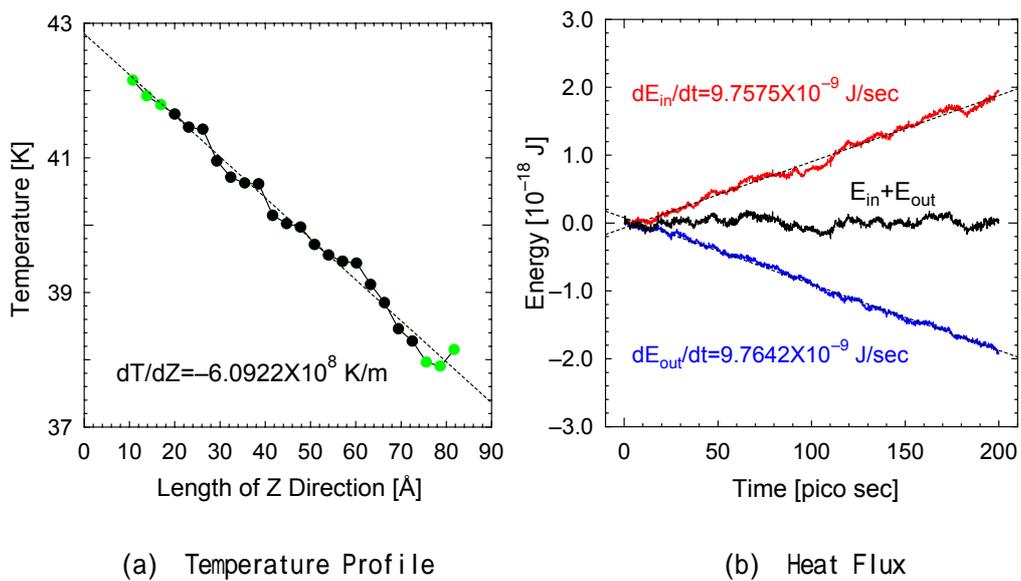


Fig. 2 Temperature Profile and Heat Flux

3. シミュレーション結果と検討

3.1 内部応力の熱伝導率への影響

自由電子(Free Electron)による熱伝導への寄与が大きい金属と異なり、アルゴンのような電気絶縁体の熱伝導は全て格子振動に起因するので、固体が圧縮と引張状態での熱伝導率はゼロ応力の場合と異なると予測される。この影響を調べるために分子間距離を変化させて圧縮、ゼロ応力、引張状態で熱伝導率を測定した。図3は系の平均温度が10K、40Kの場合に系の内部圧力変化に対する熱伝導率の挙動を示すものである。系が圧縮され、分子間距離が近づくほど熱伝導率が増加すること、その傾向は系が低温になるほど著しいことを示している。この結果は分子間距離が振動エネルギーの伝達に支配的な因子であることを意味し、従来の実験やシミュレーション結果と一致する。

3.2 サイズ効果による熱伝導率の劣化

薄膜の厚さが μm のオーダー以下になると、既に述べたようにマクロ固体系の伝熱解析に使われているフーリエ法則からの熱伝導率と比べて相当低い値になることはよく知られている。本研究では薄膜のサイズ効果による熱伝導率の劣化の様子を調べるため、熱伝達方向への分子配置を6層から54層まで6層ずつ増やしながらかMD計算を行った。熱伝達方向に垂直な面の分子配置は全て 18×18 で、両端の温度差は系の長さによって4Kから6Kまで取ったが、面積の大きさと両端の温度差は系の熱伝導率に影響を与えないことを確認した。

計算は系の平均温度が10Kと40Kの二つケースに対して行った。図4は系の長さが 100\AA 以下のものは除いて、熱伝導率の逆数と系の長さの逆数との結果を示すものである。系が長くなるほど熱伝導率が増えて行くことを示している。図には比較のためバルク状態での固体アルゴンの実験値も一緒に載せたが、確かに系の長さが或る程度以上になると熱伝導率がバルク値と同じになることを示唆している。データは3.1節と同じように一つの計算区間は200psで、10回の計算を施した平均値である。

図4に表した近似式、そして熱伝導率とフォノンMFPとの関係である式(1)を用いることによって薄膜の厚さによるフォノンMFPの変化が計算できる。

$$\lambda = \frac{1}{3} c_v v_p l_p \quad (2)$$

上式によると熱伝導率はフォノンのMFPに比例することが分かる。従ってフォノンの衝突が頻繁に起こってフォノンのMFPが短くなると熱伝導率は減少し、逆に衝突の頻度が低くなってMFPが長くなると熱伝導率は増加する。フォノンMFPは様々なフォノンの散乱(Scattering)によって決定されるが、本研究のように対象系が完全結晶(Perfect Crystal)の場合には散乱は系の境界とフォノンとの衝突、そしてフォノン同士の衝突によって起こる。熱エネルギーを運ぶ個々のフォノンの伝搬方向は気体分子のようにあらゆる方向を向いて行く。

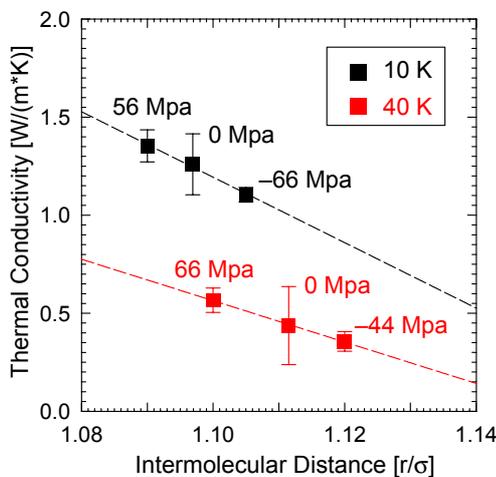


Fig. 3 Pressure Dependence of a Thermal Conductivity

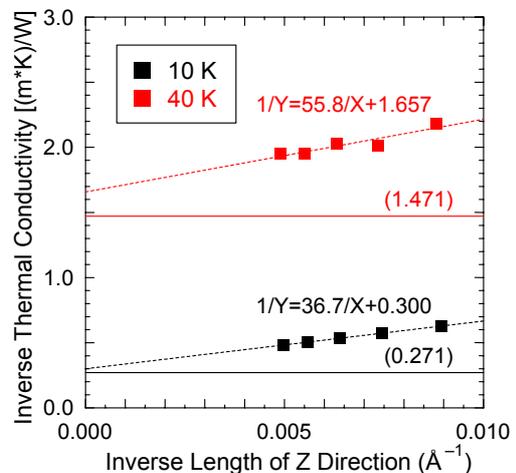


Fig. 4 Thermal Conductivity by the Length Effect

2節で説明したように熱伝導率方向であるz軸の方向には長さが大変短いことと、それと垂直なx-y面は周期境界条件によって無限に広がっていることを考えると、系の長さである薄膜の厚さがフォノンのMFPを決める支配的な因子であることを意味する。もう一つの散乱であるフォノン同士の衝突は系内に生成されたフォノンの数による。これは系の温度が高温になるほどフォノンの数が増加するので、Tに比例してフォノンMFPは減少するはずである。それで上記の散乱過程を同時に考慮するとフォノンのMFPは次のように表現できる。

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{l_{bulk}} + \frac{1}{l_{sys}} \tag{3}$$

上式で l_{bulk} は系と同じ物質のバルク状態でのフォノンのMFPを、そして l_{sys} は系の伝熱方向への厚さを表す。式(3)から薄膜の厚さが増加するほど右辺の第2項は0に近付いて、 l_p は結局バルク状態のフォノンMFPである l_{bulk} と同じになることが分かる。

しかし分子層が数十から数百層までの超薄膜の場合には $1/l_{sys}$ と比べて $1/l_{bulk}$ は無視できるほど小さくなって l_p はほぼ薄膜の厚さ l_{sys} と同じになると予想される。即ち式(3)の関係を考慮すると $1/\lambda$ と $1/l_{sys}$ は図4のように線形関係になるはずである。式(2)と(3)から熱伝導率の逆数を求めると、

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A}{l_{sys}} + \frac{A}{l_{bulk}} \left(A = \frac{3}{c_v v_p} \right) \tag{4}$$

上式右辺の2番目項に含まれている l_{bulk} は系の平均温度に依存する常数であるので、結局この項は一つの常数として表現できる。

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{A}{l_{sys}} + B \tag{5}$$

バルク状態では l_{sys} は無限大として考えられるので上式右辺にある第1項は0になるので、 l_{bulk} は結局図4の近似式の傾きAと切片Bとの比($l_{bulk}=A/B$)になる。図4の近似式からバルク状態でのフォノンMFPを計算すると平均温度10Kの場合には $l_{bulk} @ 10 K = 122 \text{ \AA}$ 、平均温度40Kの場合には $l_{bulk} @ 40 K = 34 \text{ \AA}$ である。これらの長さをアルゴン分子の直径と比べると各々36倍と10倍くらいに相当する。このように求められた l_{bulk} と薄膜の厚さ、 l_{sys} を式(4)に代入することによって厚さによる熱伝導率の変化が計算できる。

図5は上式から計算した薄膜熱伝導率と図4に示したMD計算による熱伝導率を比較したもので、互いによく一致している。

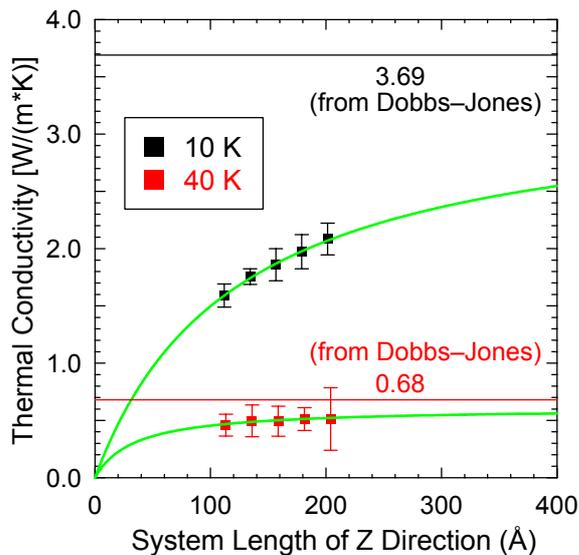


Fig. 5 Thermal Conductivity with a System Thickness

3.3 界面熱抵抗の新しいモデル(ERM)

マクロ系の接触面で起こる熱抵抗に関する研究は相当行っており、表面の加工精度を上げるなどの接触面積を増加する方法を用いて或る程度減少させることがよく知られている。しかしミクロ系の場合には熱抵抗のメカニズムに関して現在まで明確な説明が与えていない。最近の研究によると異種分子による Supperlattice のような接触面間の距離が分子間距離くらいで、更に境界において分子同士がピタキシャルに配置された場合にも境界面で熱抵抗が存在することを松本らが報告したが、TBR の予測まではできなかった。

松本らは参照系と計算系との熱流束比をマクロ系の境界で起こる波の反射現象と同一なものとして捕まえた。即ち参照系と計算系との熱流束比が AIMM によるエネルギー反射率(Energy Reflection Coefficient, ERC)と同じになると仮定したが、定量的に満足すべき結果は得られなかった。しかし松本らの試みは TBR の正確な予想はできなかったが、従来のモデルと比べて注目する価値はあると思われる。

現在まで TBR の予測には Acoustic Mismatch Model (AMM) と Diffuse Mismatch Model (DMM) と呼ばれる Little と Swartz によって開発されたモデルが使われているが、実験値との比べから TBR の正確な予測ができないことがよく知られている。更にこれらモデルは大変使い難い形であるので、工学設計とか評価の目的で簡単に適用できない欠点も持っている。これに反して松本らの考え方はかなり理解しやすく、式も簡単である長所もある。松本らの AIMM による ERC 計算は AMM と DMM に比べて改善された結果を示したが、正確な予測ができなかった。そのことはマクロ系に使うため作られた式をミクロ系にそのまま適用したことに原因があると思われる。従ってマクロ系に使われる AIMM をミクロ系の条件を考慮して修正すると分子レベルでの TBR を定量的に予測できるモデルの開発が期待される。

AIMM は境界面では(1)両側に作用する力が同じ、(2)両側の変位(Displacement)が同じでなければならない仮定から出発する。巨視系に対しては上記の二つの境界条件は確かである。しかし分子レベルのスケルから考えると、一つの分子がある方向に運動すると回りの分子同士もその影響を受けて同じ方向に動くはずであるが、同じ変位で動くことは不自然である。特に境界面の場合には両側分子の質量が違うので変位の差があるはずである。しかし分子間の相互作用力は 2 体ポテンシャル(Two Body Potential)を使ったので同じになることは容易に分かる。従って境界条件(1)は巨視系の場合と同一で、境界条件(2)は両側の変位比は質量比或はポテンシャル比と同じであると変更されなければならない。

上記の修正された境界条件のもとで AIMM 理論の適用から ERC を計算すると式(6)として与えられる。

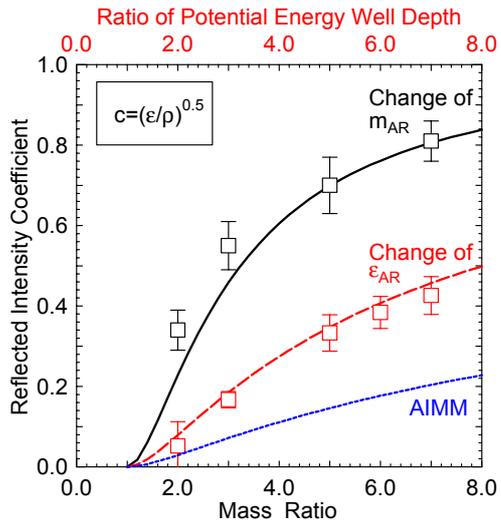
$$ERC(m, \varepsilon) = \left[\frac{1 - \alpha / \beta}{1 + \alpha / \beta} \right]^2 \quad (6)$$

$$\alpha = \left(\frac{m_2}{m_1} \right)^{1.5} \quad (7)$$

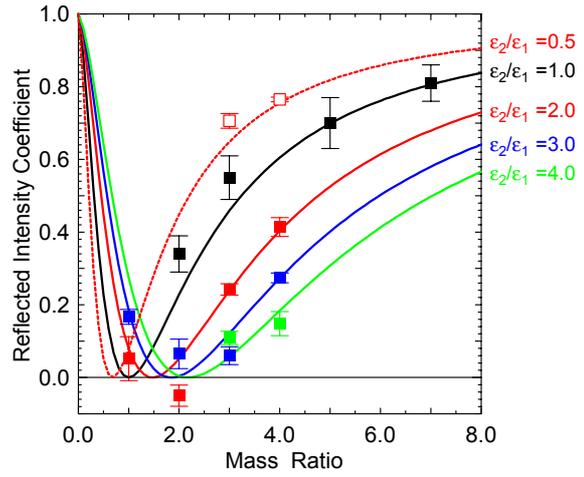
$$\beta = \left\{ \frac{\left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \right)^{1.5} + 2 \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}{1 + 2 \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}} \right\} \quad (8)$$

図 8 の(a)は系の半分がポテンシャルは同じで、質量だけ違う場合と質量は同じであるがポテンシャルだけが違う場合に式(6)から求めた ERC である。図の(b)はポテンシャルと質量とも違う場合の ERC の予想値を示すことである。

図 8 から分かるように本研究で開発された ERM による ERC の予測は MD 計算結果と比べると相当正確な値を与える。一番大きいずれは予想値から約 10%以内である。しかし式(6)に関して述べなければならないことは修正した境界条件から理論的に求められる理論式は α と β の割り算ではなく、掛け算になるように思われる。しかし振動理論にもとついた振幅比の計算によると、質量とポテンシャルとも違う場合の振幅比は質量だけ或はポテンシャルだけが違う場合の振幅比より小さくなるので、 α と β の割り算によって ERC を計算しなければならないことが確認された。



(a) Independent Change of Mass and Potential



(b) Simultaneous Change of Mass and Potential

Fig. 6 Energy Reflection by ERM