

## 論文の内容の要旨

論文題目 自己組織化単分子膜が固液界面熱輸送特性に与える影響

氏名 川口 暢

近年、インバータなどに用いられる素子はコスト削減や機器の性能向上のために、そのサイズが飛躍的に縮小している。素子サイズの縮小には発熱による耐熱温度を超えるこへの対策が必要となり、そのために様々な研究がおこなわれている。我々はその中でもこれまで研究があまり行われていなかった冷却液の熱伝導率向上に着目し、その手段としてナノ流体の研究を行っている。

ナノ流体とはナノサイズの微粒子(ナノ粒子)を分散させた液体である。ナノサイズの微粒子を用いるため、従来のミクロンサイズの粒子を分散させた系では問題にならなかったナノ粒子(固体)と液体の界面での熱抵抗が液体としての熱伝導率に大きな影響を及ぼすと考えられる。また、ナノ粒子には液体中に分散するために表面に有機保護膜をもつため、その影響を考慮する必要がある。

本研究では、有機保護膜として構造が単純な自己組織化単分子膜 (SAM) を用い、SAMが固体と液体界面の熱輸送特性に与える影響を明らかにする。

熱輸送特性を明らかにするためには、まず界面熱抵抗を定量評価する必要がある。本研究では熱抵抗の逆数で、熱の伝わりやすさを表す界面熱コンダクタンス (TBC)を用いて定量評価することとした。また、界面での熱輸送のメカニズムも明らかにする必要がある。現在のところ固体と液体界面での熱輸送のメカニズムについては統一的な見解がないため、SAMの固液界面熱輸送特性への影響を明らかにするためにはSAM特有の現象について検討する必要がある。

TBCを定量評価する方法としてはサーモリフレクタンス法などを用いた実験的な方法と分子動力学(MD)法を用いた計算から求める方法とがあるが、分子レベルでの熱輸送現象を明らかにする方法としては、分子や原子の挙動を直接明らかにすることのできる分子動力学法を用いる方が有効であると考えられる。

本研究では、分子動力学法を用い、固体に金、液体にトルエン、SAMにはドデカンチオールを用い、まず金とトルエン界面にSAMを修飾することによって、TBCがどのように変化するかを定量評価する。さらにその変化の要因を明らかにするため、界面近傍の分子挙動を詳細に解析し、界面近傍の熱輸送現象がSAMによってどのように変化したかを明らかにする。

まず、金とトルエンが直接接触するモデル(Bare model)と金とトルエンの間にSAMを

修飾したモデル(SAM model)を作成し、金の一部を310Kに、トルエンの中央付近を290Kに維持して金からトルエンに熱が流れるようにしてMD計算を行い、その結果得られる界面を通過する熱流束と温度分布からTBCを計算した。その結果、TBCはSAM modelでは91[MW/m<sup>2</sup>K]、Bare modelでは14[MW/m<sup>2</sup>K]と、SAM modelの方が6倍程度増大していた。SAMを修飾した界面には金-SAM間の界面、SAM内部、SAM-トルエン間の3つのTBCに影響する要因があるが、今回の結果では、これら3要素の熱コンダクタンスが高い結果となった。金-SAM界面では、金原子とSAM分子の端部の硫黄原子が共有結合をしているため、TBCは高くなったものと考えられる。SAM内部においては、今回の系では熱はSAM分子の炭素鎖を伝わっていくと考えられ、これも共有結合による熱輸送であるため、熱コンダクタンスとしては高くなったものと考えられる。ただし、今回の解析ではSAMは金表面を100%の被覆率で覆い、かつきれいに整列している状態とした。そのため、実在の系のように欠陥などが含まれる場合、今回求めた値よりも熱コンダクタンスは低下すると考えられる。SAM-液体界面については液体を水とした場合に水素結合や親水性などに着目した研究がおこなわれているが、ドデカンチオール、SAMとトルエンは水素結合のような結合をするわけではないため、SAM-トルエン間の熱輸送のメカニズムについては新たに検討する必要がある。

そこで、SAM-トルエンの界面での熱輸送のメカニズムを明らかにするため、温度の異なる状態でSAM-トルエンの界面のTBCと界面近傍での分子挙動を解析しSAM-トルエン間のTBCに影響を及ぼす因子を明らかにする。さらに金-トルエン界面での熱輸送現象と比較することで、SAMが金-トルエン間のTBC特にSAM-トルエン間の局所TBC増大に寄与した原因を明らかにする。

温度の異なる状態でのSAM-トルエン間のTBCと分子挙動の解析から、SAM-トルエン間の局所TBCは温度上昇とともに減少すること、また、その要因はSAM表面近傍のトルエン分子の吸着量が低下することであることを明らかにした。また、その吸着量はSAM分子末端の炭素原子を中心としたトルエンの動径分布関数から求めたもので整理できることを明らかにした。また、金-トルエン間のTBも温度上昇に伴って低下しており、その値も界面近傍のトルエン分子の吸着量で整理できることを明らかにした。ただし、金-トルエン界面での吸着量は界面の法線方向の数密度分布から求めた値であった。この吸着量によるTBCの整理方法の差は界面近傍でのトルエンの固体(金もしくはSAM)表面への吸着構造の違いにあると考えられる。SAM表面ではトルエンは周期的な凹凸構造を取り、金表面では凹凸構造はなく平坦な構造となっていた。金-トルエン界面は平坦なため1次元的な熱輸送となるが、SAM表面では凹凸構造により、3次元的な熱輸送がおこなわれるため、SAM-トルエン間のTBCが金-トルエン間のそれよりも増大したと考えられる。

また、SAM-トルエン界面において吸着量が温度上昇に伴い低下する要因としては、温度上昇に伴う液体の密度低下とSAM分子の揺らぎの増大が挙げられるが、後者は全

体の低下量の1/3程度を占めていることを明らかにした。このことから、SAM分子の揺らぎの増大は界面熱コンダクタンス低下につながるものと考えられる。