

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 24 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13882

研究課題名(和文)大規模ナノ界面ネットワーク創成と低熱伝導材料への応用

研究課題名(英文) Innovative large scale nano-interfacial network for low thermal conductive materials

研究代表者

野崎 智洋 (Nozaki, Tomohiro)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：90283283

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：量子サイズ効果が発現する約6nmのシリコンナノ粒子(SiNP)をポリスチレン(PS)に分散させたナノコンポジット薄膜を新規に開発した。SiNPを分散させるほど熱伝導率が顕著に低下した。これは、SiNPとPSの界面熱抵抗が顕在化したため、Kapitzaモデルで説明できる。大きな界面熱抵抗により実質的なフォノン輸送距離が長くなり、熱輸送能が低下したことに相当する。さらに、SiNPの表面水素をドデセンに置換したコア・シェルタイプのSiNPを合成し高分子との相溶性を確認した。その結果、SiNP膜と高分子膜を交互に積層させた超格子構造による熱輸送能制御が有力なアプローチになることが示唆された。

研究成果の概要(英文)：Silicon nanoparticles (SiNPs) with a mean diameter of 6 nm and Polystyrene (PS) nanocomposites were synthesized, and their thermal conductivity, including the density and specific heat, was compared with well-crystallized SiNPs and PS nanocomposite. The difference between amorphous and crystalline structure is insignificant, but phonon scattering at SiNPs and PS boundary is the key influencing factor of thermal conductivity reduction, showing the thermal boundary resistance (TBR), explained by Kapitza principle, of 4×10^{-7} m²K/W. Meanwhile, SiNPs are agglomerated in the PS matrix due to phase separation phenomena. In order to improve dispersibility of SiNPs over PS matrix, organic surface passivation with 1-dodecene was successfully carried out onto SiNPs. Thermal conductivity of SiNPs/PS nanocomposite was further investigated and the effect of nanoparticle agglomeration on phonon transport phenomena is experimentally clarified.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 フォノン 熱伝導 ナノ界面 シリコンナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

近年の情報化社会においては新たに生成されるデータ量が飛躍的に増加しており、この情報爆発に対応するためには集積回路やストレージデバイスの高性能化が必要不可欠である。しかし、ナノスケールに微細化されたデバイスにおける発熱・放熱の問題が高性能化を阻害するようになってきている。このため、ナノスケールでの熱輸送現象の振る舞いを理解し、その特性を制御し利用することが重要な研究課題として認識されている。ナノスケールにおける熱伝導現象の一つとして、シリコンなど半導体材料は結晶サイズが小さくなるにつれて熱伝導率が低下することが報告されている。このような現象は、結晶界面でのフォノン散乱によるものであり、ナノスケールで顕在化する代表的な熱輸送現象である。

2. 研究目的

量子サイズ効果を有する 10 nm より小さいシリコンナノ粒子 (Si NP, Silicon Nano particle) を高分子に分散させた「ナノ界面ネットワークで構成される低熱伝導ハイブリッド材料」を創成する。この新規機能材料は、塗布・乾燥を主体に常温常圧で合成し、SiNP のサイズ及び表面の化学状態が、電子やフォノンなど熱キャリアの散乱および閉じ込め効果を顕在化させ熱伝導率を低下させる機構を明らかにする。SiNP を用いることで伝導による熱輸送能を制御する新規な有機無機ハイブリッド材料を実現する。高断熱フィルムなど低コスト部材から熱電材料など先進エネルギーデバイスへの応用を念頭に、新規なヒートマネジメント手法の構築とともに熱輸送科学の深化をはかる。

3. 研究の方法

低温プラズマ CVD を用いて SiNP を四塩化ケイ素 (SiCl_4) から気相合成した。この方法では、SiNP の粒径や結晶性を制御することができる。本研究では、平均粒径約 6 nm の SiNP を用いた。合成した SiNP は塩素で終端されているため、as-produced SiNP をフッ化水素蒸気でドライ・エッチング処理することで表面を水素で終端した。水素終端した SiNP とポリスチレン (PS) をトルエンに分散させた三元シリコンインクを作成し、スピンコートにより薄膜化して熱伝導率を TWA 法で測定した (図 1)。この方法は、パターン化した ITO 薄膜を高周波電源で加熱し、その時発生するジュール熱が複合材料を伝播して対向する金電極に伝わる時の温度波の位相差を測定するものである。非定常熱伝導方程式を解くことで厳密解を導出できるため、測定結果との比較により、熱拡散率を膜厚と位相差の関数として求めることができる。熱伝導率を得るために、複合材料の密度と比熱は別途計測している。気泡の混入による密度低下など計測上の問題がないことも確認した。

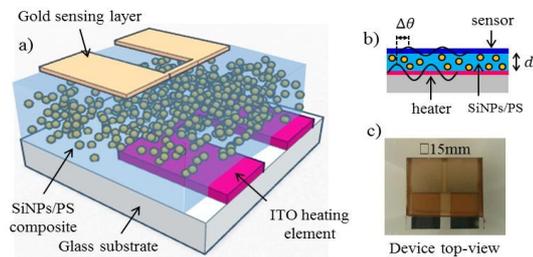


図 1 TWA センサーの構成図, (b) 温度波の伝搬と位相のずれ ($\Delta\theta$) の関係, (c) 作成した TWA センサーデバイス ($15 \times 15 \text{ mm}^2$)

4. 研究成果

(1) 図 2 に示すように SiNP を複合化することで PS 単体より熱伝導率が低下し、充填率を増加させるほど熱伝導率が低下することを確認した。SiNP は比表面積が極めて大きいため、SiNP と PS の界面におけるフォノン散乱の影響が顕在化したためと考えられる。熱伝導率の測定結果は 3 つの理論式と比較した (i) MG-EMA: Maxwell-Garnet type Effective Medium Analysis, (ii) Bruggeman のモデル, (iii) 修正 EMA モデル)。いずれも界面熱抵抗 (TBR, $\alpha = 0$) を考慮しなければ SiNP 含有量とともに熱伝導率は上昇することを示している。これは、SiNP の熱伝導率が PS より約 10 倍大きいためである。しかし、SiNP と PS の界面には大きな界面熱抵抗が形成されるため、熱伝導率は SiNP とともに減少する。その傾向は、シリコンナノ粒子が結晶化していても、あるいはアモルファスでもほとんど変化しないことから、SiNP の物性そのものより、SiNP と PS が作る界面特性によって熱輸送能が決定されることがわかる。TBR ($4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$) の影響が強く出る場合、どのモデルを使っても熱伝導特性に有意な差は生じてこないことも興味深い ($\alpha = 20$)。

透過型電子顕微鏡でコンポジット薄膜の断面を観察すると、SiNP は明らかに凝集しており、SiNP が理想的に分散していると仮定した熱伝導モデルと無視できない差異が生じうることを示唆している。例えば、SiNP の熱伝導率は PS より約 1 桁大きいため、凝集によってキャリア (ここではフォノンのみ考慮) を伝達するパーコレーション・パスが形成されると、コンポジット薄膜の熱伝導率は SiNP の充填率と共に大きくなることが予想される。しかし、SiNP は凝集しているにも関わらず、充填率 10% 以上でこのような変化は確認されていない。一方、SiNP の充填率が 10% より低い場合、実験結果は理論式の予測値より僅かに低くなっており、界面熱抵抗だけで説明できない熱輸送機構の可能性を示唆している。

ナノ材料を充填剤として用いることの利点は、バルク材料をナノスケールに微細化することで発現する熱物性の変化 (量子サイズ依存性) を利用すること、さらに、ナノ材料

を構造化して母材に分散させることで、電子、光、フォノンなどキャリアの輸送過程を能動的に制御することにある。ナノスケール化および構造化によって、バルク材の熱物性を非線形に制御するためには、SiNP によって顕在化する界面抵抗やパーコレーションの効果 を正しく理解すること、そしてこれらを表現する適切なモデルを構築することが求められる。さらに、所望のナノ構造化された複合材料を実験で再現性良く合成するプロセス技術の確立、そして低コスト・高機能材料として応用展開できる可能性を示す必要がある。このことを踏まえ、次に取り組むべき課題として、SiNP の凝集を防ぎ、PS などの高分子材料に均一に分散させる手法の確立を行った。具体的には、SiNP の表面をこれまでの水素終端から有機化合物で置換する化学修飾を行い、SiNP と有機溶媒の親和性(二元シリコンインク)、さらに高分子を添加した三元シリコンインクの親和性について検討した。

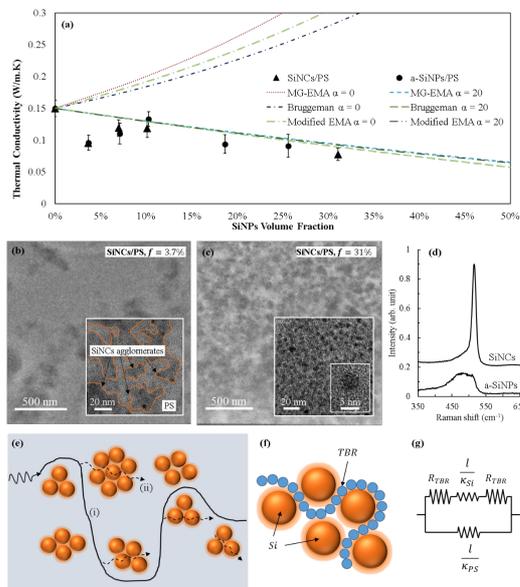


図2 (a) SiNP 含有量に対するナノコンポジット材の熱伝導率 (a-SiNPs/PS(●), SiNCs/PS (▲))と理論モデルの比較; (b), (c) TEM による断面電子顕微鏡像(体積分率 3.7%, 31%); (d) アモルファス/ナノ結晶 SiNP のラマンスペクトル; (e)-(g) TBR に関する熱輸送モデル。

(2) シリコンナノ結晶 (Silicon Nanocrystal; SiNC) を対象に表面修飾の影響を検討した。水素終端した SiNC に対してアルケンとのヒドロシリル化による表面化学修飾を行った。ヒドロシリル化反応はシリコン表面に対して一般的に行われている化学修飾法であり、SiNC に対しても適用されている。ヒドロシリル化にはいくつかの方法が提示されているが、本実験では金属触媒を用いない単純な熱反応で表面修飾を行った。これは、触媒金属の残留によって複合材料の汚染(コンタミ

ネーション)を防ぐことと、より簡単なプロセスで表面修飾を実現するためである。具体的には、水素終端化した 30 mg の SiNC と凍結脱気を行った 20 ml のドデセンを混合し、数時間~24 時間程度 Ar 雰囲気下で加熱攪拌して反応させた。ドデセン ($C_{12}H_{24}$) は比較的高い沸点 ($213^{\circ}C$) を有しており、蒸発したドデセン蒸気を還流させることで沸点に近い温度まで高温加熱できるためである。反応後の SiNC はドデセンで分散させ、遠心分離することで表面修飾が不十分で凝集した SiNCs を取り除いた。その後、溶媒であるドデセンを真空下で加熱することで蒸発・除去した後、PS とハイブリッドさせるために PS を可溶できるトルエンに分散させた。表面修飾した SiNCs を分散させたトルエンに PS を混合し、この溶液をガラス基板上でスピコートすることで SiNC/PS 薄膜を作成した。

FTIR を用いて SiNC の表面化学状態を解析した結果、反応後の SiNC/ドデセン溶液を遠心分離を行うことで、酸化されるなどしてアルキル基での表面修飾が不十分な SiNC を分離できることが確認された。また、反応に用いるドデセンに対して凍結脱気を行うことで溶存酸素を除去することができ、加熱・反応中に SiNC が酸化されることを抑制した。20 時間、200 度で加熱・反応させた SiNC の FTIR スペクトルを、水素終端した SiNC、およびドデセンの FTIR スペクトルと比較した。反応後は Si-H を示すピークが弱くなり、かわってアルキル基での表面修飾を示す Si-C のピークや有機物の存在を示す C-H の強いピークを確認することができた。また、ドデセンに由来する C-H 二重結合のピークは消滅した。このことからアルキル基で表面修飾できていることが確認できる。図3は表面修飾前後の二元シリコンインク、および PS を添加した三元シリコンインクの様子を示す。水素で終端された SiNC とは異なり、ドデセンで表面修飾した SiNC は溶液に透明度があり、トルエンにおける分散性が向上したことが分かる。ドデセンで表面修飾した SiNC を分散させたトルエン内にポリスチレン (PS) を混合し、この溶液をガラス基板にスピコートすることで薄膜を作成した。表面修飾した SiNC はトルエンでよく分散していたが、そこに PS を加えると溶液に濁りが生じた。



図3 左から、水素終端した SiNP をトルエンに分散させた二元シリコンインク、ドデセンで表面修飾した場合、さらに PS を添加した三元シリコンインク。

作成した薄膜の断面を TEM で観察すると、SiNC の凝集物と考えられるものが確認された。このことから、ドデセンで表面修飾した SiNC が PS と相分離したことが分かった。

SiNP を均一に分散させたコンポジット材料の作成は難しいものの、相分離を積極的に活用することで粒子膜と PS 膜を積層した超格子構造の作成には適していることが示唆される。このことを利用して、SiNP の界面特性だけでなく、SiNP に期待されるフォノン閉じ込め効果などを顕在化させた熱輸送制御を実現できる可能性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計3件)

Firman B. Juangsa, Yoshiki Muroya, Meguya Ryu, Junko Morikawa, and Tomohiro Nozaki: Thermal Conductivity of Silicon Nanocrystals and Polystyrene Nanocomposite Thin Films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **49**(36), 365303-365311, 2016. 査読あり.
DOI: 10.1088/0022-3727/49/36/365303

Doğan, İlker, Ryan Gresback, Tomohiro Nozaki, Mauritius C. M. van de Sanden: Analysis of temporal evolution of quantum dot surface chemistry by surface-enhanced Raman scattering, *Scientific Report*, **6**, 29508(9pp), 2016. 査読あり.
DOI: 10.1038/srep29508

野崎智洋, 亀島晟吾: 非平衡プラズマにより誘起される触媒作用, *応用物理*, **86**(3) 214-219, 2017. 査読あり.
<https://www.jsap.or.jp/>

〔学会発表〕(計4件)

野崎智洋 (招待講演): 大気圧プラズマと固体の相互作用 2: 触媒反応, プラズマ材料科学スクール第一部「大気圧プラズマの基礎: プラズマ生成, 気相反応から表面相互作用まで」, 日本学術振興会プラズマ材料科学第153委員会主催, 2017年2月23日, 弘済会館(東京都).

Yoshiki Muroya, Firman B. Juangsa, Yuma Tanabe, Hidetoshi Matsumoto, Minoru Ashizawa, Junko Morikawa, and Tomohiro Nozaki: Thermal conductivity of SiNCs/Polystyrene Nanohybrid Thin films, The 34th Symposium on Plasma Processing & the 29th Symposium on Plasma Science Materials, 2017 January 16-18, Hokkaido Univ. (Sapporo).

Firman B. Juangsa, Yoshiki Muroya, Meguya Ryu, Junko Morikawa, and Tomohiro Nozaki: Thermal Conductivity Measurement of SiNCs Dispersed Polymer Nanocomposite Thin Films, Gordon Research Conference (Plasma Processing Science), July 24-29, 2016, Proctor Academy Andover, NH, USA. Poster

Firman B. Juangsa, Yoshiki Muroya, Yuma Tanabe, Meguya Ryu, Junko Morikawa, and Tomohiro Nozaki: Thermal Conductivity of SiNCs/Polymer Nanocomposite for Thermal Insulating Material, The 77th JSAP Autumn Meeting, TOKI MESSE Niigata City, September 13-16, 2016

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

森 義樹: 2016 年度武藤栄次賞優秀学生賞(2017.3).
香川高専にて機械系学生 80 名を対象に特別講演を実施(2016.10.28).
田園調布学園(中等部・高等部)にて出張講義(2016.10.15).
東京工業大学・野崎研究室ホームページ
<http://www.nano-silicon.com/ats/>
東京工業大学リサーチリポジトリ
http://t2r2.star.titech.ac.jp/cgi-bin/researcherinfo.cgi?q_researcher_content_number=CTT100380618

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野崎 智洋 (NOZAKI Tomohiro)
東京工業大学・工学院・教授
研究者番号: 9 0 2 8 3 2 8 3

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし