

令和 6 年 5 月 6 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2022～2023

課題番号：22K14189

研究課題名（和文）ミスマッチ界面の熱伝導制御に向けた物理機構の解明と手法の確立

研究課題名（英文）Elucidating the mechanism and promoting the thermal conduction at mismatched interface

研究代表者

許 斌 (Bin, Xu)

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任助教

研究者番号：20849533

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、複合材料の放熱対策として、異なる硬さを持つフィラー材と母材の界面熱抵抗を低減することを目指している。特に、材料間のフォノンミスマッチが熱伝導に及ぼす影響を評価し、高熱伝導率を実現するための設計指針と制御技術を開発することが目的である。本研究では、界面熱抵抗を直接測定する手法や、自己組織化単層膜修飾技術と原子層物質を用いて、界面のフォノン状態を精密に制御する。また、分子動力学シミュレーションを通じて、界面のフォノン透過スペクトルや周波数分布を計算し、界面熱伝導のメカニズムを解明している。この研究は、データセンターや電気自動車などの放熱要求が厳しい分野に対して、効果的な解決策を提供する。

研究成果の学術的意義や社会的意義

この研究は、熱伝導率を向上させることで、データセンターや電気自動車などの産業における放熱問題を解決するための重要な技術的進歩を目指している。学術的には、フィラーと母材間の界面でのフォノンの挙動を理解し、界面熱抵抗を低減するメカニズムの解明に寄与する。特に、単分子膜と原子層材料を用いた新たな界面制御技術の開発は、材料科学の領域において新しい研究の扉を開く可能性がある。社会的には、エネルギー効率の向上と環境負荷の削減に直結し、持続可能な社会の実現に貢献する技術として期待されている。この研究により、高性能で環境に優しい新材料の開発が進むことで、多様な産業分野での応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：This research aims to reduce thermal resistance at the interface between filler materials and substrates of different hardness in composite materials, focusing on enhancing heat dissipation. The project evaluates the impact of phonon mismatch between materials on thermal conductivity and seeks to develop design guidelines and control technologies for achieving high thermal conductivity. Methodologies, such as direct measurement of interface thermal resistance and the use of self-assembled monolayer (SAM) modification, 2-dimensional materials, are employed to precisely control the phonon vibrations at the interface. Additionally, molecular dynamics simulations are conducted to compute phonon transmission spectra and frequency distributions, elucidating the mechanisms of thermal conductivity at the interface. This study aims to provide effective solutions for sectors with stringent cooling requirements, such as data centers and electric vehicles.

研究分野：熱工学

キーワード：界面熱伝導 ミスマッチ系統 自己組織化単相膜 二次元材料 フォノンエンジニアリング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

データセンター、高速通信、電気自動車等の応用において放熱対策は重要な課題となっている。高い放熱効率を実現するためには、高い熱伝導率の放熱材料が不可欠であり、特に材料のコストと実装性の観点から、軟らかい母材と高熱伝導率の硬いフィラー材から構成される複合材料が望まれている。しかし、フィラーと母材の硬さに伴うフォノン周波数のミスマッチは大きな界面熱抵抗を生じるため、界面積の大きい複合材料では界面熱抵抗を低減することが、高い熱伝導率を実現するための要である。しかし、複合材料内部のフィラー/母材界面の直接観察と熱伝導の測定が非常に困難であるため、従来の研究では、界面の精密制御を中心とした研究が少なかった。複合材料の界面構造を観察しながら熱伝導を直接測定する手段があれば、複合材料の界面制御性を大幅に向上でき、より高い熱伝導率を達成できる可能性がある。一方、従来の研究では、界面層の厚さや化学組成等の界面近傍のフォノン状態と接合強度を決める多様な要素が界面熱伝導を左右していることが示唆されている。具体的には、界面の結合強度がフォノンの透過確率、界面近傍のフォノン状態の重なりが透過可能なフォノンの状態密度を決定することがすでに認知されている。しかし、各要素がそれぞれ界面熱伝導にどの程度寄与するかは未だ明らかになっていない。フォノンミスマッチの小さい界面では、その重要性はそれほど高くはないものの、本申請者の最近の研究<sup>[1]</sup>では、フォノン周波数ミスマッチの大きい銅・ダイヤモンド界面については結合強度が強いほど、界面熱伝導率が逆に低下するという一般的な界面に見られる現象とは大きく乖離する結果が得られて、ミスマッチ界面での熱伝導に寄与する各要素の寄与度を明確にする重要性が浮き彫りになっている。また、ミスマッチ界面の熱輸送機構の解明と共に、界面制御による熱抵抗を低減させる設計指針の確立と界面修飾手法の開発が重要である。特に、界面層の限られている空間内の組成と構造の精密制御を実現するために、再現性・制御性の高い界面層制御技術が鍵となっている。

### 2. 研究の目的

本研究は、複合材料の高熱伝導率の鍵であるミスマッチ界面の熱抵抗を低減するためのメカニズム探究と設計指針・制御技術の確立を目的とする。本申請者が独自に確立した複合材料の界面を模擬するモデル実験系での界面熱伝導の直接計測手法<sup>[2]</sup>と高自由度の自己組織化単層膜修飾技術を組み合わせて、界面中間層のフォノン周波数、結合強度等界面熱伝導へ寄与する定性的な要素を定量的に評価する。また、分子動力学シミュレーション(MD)計算によって、フォノン透過スペクトル、フォノン周波数分布等測定できないフォノンの抽象的な特徴量を抽出し、界面の材料・中間層の組成と実験で測定した熱伝導率との関係性を見出だし、未だに明確ではないミスマッチシステムの熱輸送機構を解明する。さらに、現時点の限られた界面層制御技術を発展させるために、制御性と安定性が著しく優れている原子層材料(グラフェン、遷移金属ダイカルコゲナイド等)を用いた界面熱伝導を制御する新しい手法を提案し、界面熱伝導の向上に挑む。

### 3. 研究の方法

自己組織化単層膜修飾による界面熱伝導の調査：フィラー材基板表面に自己組織化単層膜修飾を施して母材を成膜するモデル実験系に高速ポンプ・プローブパルスレーザーを照射し、反射率の時間応答より試料の温度変化を計測し界面熱伝導率を測定する(時間領域サーモリフレクタンス法 TDTR)。具体的には、材料の組合せ(基板：グラファイト、ダイヤモンド等の高熱伝導材料。母材：銅、アルミニウム、金等の金属)を変えることで、界面両端の材料のミスマッチ度合いを系統的に変化させる。同時に、自己組織化単層膜の高い自由度を利用することで、鎖長と末端官能基を変化させ、界面近傍の結合強度とフォノン周波数の重なり具合をチューニングす

る。このように、自己組織化単層膜を駆使し、界面の結合強度とフォノン周波数の重なり具合がフォノンミスマッチの異なる界面での熱伝導への寄与度を調査する

分子動力学シミュレーションによるフォノン特性の解析とメカニズム解明: 実験的に測定不可能なフォノン周波数分布とフォノン透過関数を分子動力学シミュレーションで計算する。それによって、異なる自己組織化単層膜が中間層フォノン周波数をチューニングする効果と界面近傍付近の実効的なフォノン周波数の重なりが得られる。そこに、界面両端の材料のデバイ温度及びフォノン周波数の分布関数に基づき、フォノン周波数のミスマッチ度合いを評価するファクターを提案する。そして実験の結果と合わせて、ミスマッチファクターの異なる界面に対して、界面熱伝導の促進へ寄与するフォノンの重なりと結合強度の寄与度を定量的に評価する。さらに、界面近傍の各箇所の断面を取ってフォノンの透過関数を計算し、その変化を基に弾性・非弾性散乱が熱伝導への寄与を調べる。

原子層材料を用いる界面熱抵抗の制御: 単一及び多種類の原子層材料を界面層として用いて、原子層材料の種類と層数を制御し、サーモフレクタンズ法によって界面熱伝導を調べる。各原子層材料による界面近傍のフォノン周波数をチューニングする効果を最大限に生かすため、候補材料の選定と積層構造の設計は、分子動力学シミュレーションで計算したフォノン周波数分布を参考する。

#### 4. 研究成果

フォノン周波数が大きく異なる材料の界面熱伝導 (TBC) を向上させることを目的とし、ミスマッチ界面での熱伝導のメカニズム解明を行いながら、界面修飾を施すことで TBC を向上することを試みた。具体的には、SAM 修飾と二次元材料を界面層とした場合の TBC の実験計測と理論

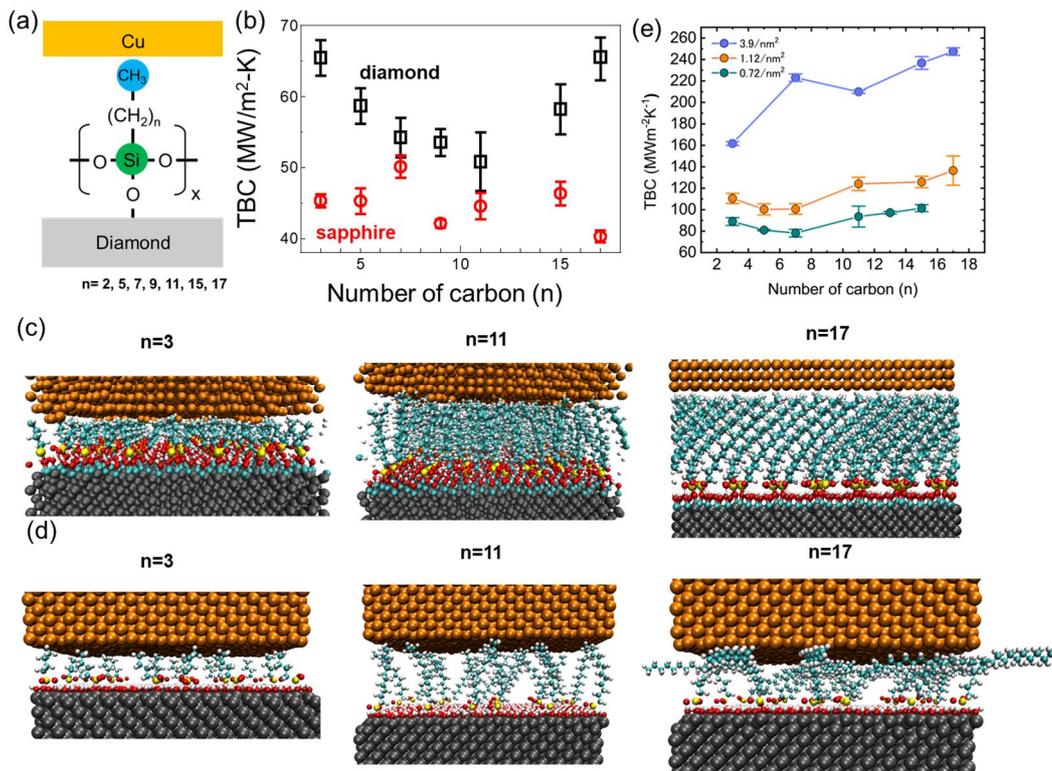


図1 (a) 使用する SAM の構造。(b) TDTR 計測により得た異なる鎖長の SAM で修飾された界面の TBC。 MD 計算を用いてモデリングした (c) 高いと (d) 低い被覆率の異なる鎖長を持つ SAM の構造。(e) MD 計算により調査した、異なる被覆率と鎖長の SAM で修飾された界面の TBC。

解析を行った。SAM 修飾界面の熱伝導を研究：厚さが異なる SAM で銅・ダイヤモンドの界面を修飾した(図 1(a))。SAM が均一に配向性高く成膜することは、エリプソメータ測定と DI 水の接触角測定により確認された。TDTR 計測により TBC を調べた結果、膜厚が増加すると、銅・ダイヤモンド界面の TBC が一旦減少してから増加する二段階的な傾向を示している。一方、ミスマッチが比較的小さい銅・シリコン、銅・サファイアの界面では TBC が厚さに依存せず、ほぼ一定であることが明らかになった(図 1(b))。これらの結果は、界面層の結合強度より、界面層のフォノン周波数の変化によって界面でのフォノンミスマッチは、SAM 中のフォノン輸送振る舞いを大きく左右する可能性が示唆されている。その詳細なメカニズムを究明するために、本研究は分子動力学シミュレーションでモデルを構築し、SAM 膜の構造を調べた。過去の理論研究では表面修飾率 100% の場合の TBC を調べることが多いですが、実験中に 100% の被覆率を達成することがほぼ不可能であり、SAM の被覆率が TBC への影響を考慮する必要がある。また、異なる長さで被覆率の組み合わせにより、SAM のトポロジーが変化することによる TBC の非線形的な応答は、SAM 修飾を複合材料に応用する際に重要である。したがって、我々は被覆率を系統的に変えながら、異なる SAM 分子鎖の長さのモデルを構築し、SAM 膜のトポロジーとそれが TBC への影響を調べた(図 1(c)(d))。その結果、被覆率が高い場合、SAM 膜の長さが異なるにもかかわらず、配向性の高い膜を形成し、TBC は SAM 膜の厚さに対して単調に増加することが示された。一方、被覆率を下げると、硬くて短い SAM により保たれる配向性が、長さの増加に伴い一旦低下する。ただし、鎖のある長さに達すると、SAM の配向性が増加する傾向へ逆転することを明らかにした。その結果、TBC も配向性に二段階的な傾向を示していることを判明した(図 1(e))。これは実験で計測した TBC の変化傾向と一致している。それは SAM の配向性

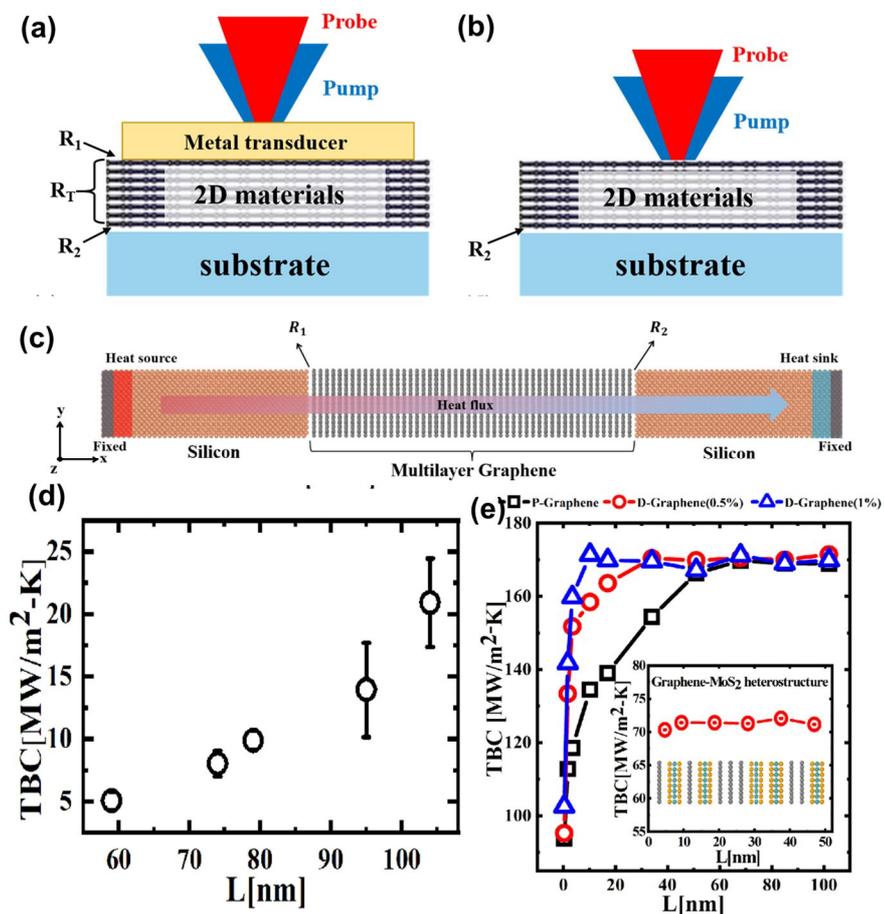


図2 グラフェン多層構造の測定に用いる (a) TDTR と (b) ノートランスデューサ TDTR の模式図。(c) MD 計算の模式図。(d) TDTR と(e) MD 計算によるグラフェンの長さに対する TBC の依存。(e) のインセットは、異質構造の長さに関連して、シリコンとグラフェン/MoS<sub>2</sub> ヘテロ構造の間の TBC の変化を表示する。

の変化に伴い、界面層のフォノン周波数が変化するためである。それによって、界面でのフォノン架橋効果が変えられ、ミスマッチ系における非単調的な TBC 変化を引き起こした。

二次元材料を界面層とした場合の界面熱伝導を研究：時間領域サーマルリフレクタンス法を用いて、グラフェンを挿入した銅・ダイヤモンド界面における熱伝導を測定した。グラフェンが修飾されていない場合と比べ、アルミニウム・サファイア界面では、グラフェンの挿入によって界面結合強度が大幅に低下し、TBC も同様に低下した。しかし、銅・ダイヤモンド界面では、グラフェン有り無しにかかわらず、TBC がほぼ一定の値を示した。グラフェンの挿入によって界面結合強度が大幅に低下するにもかかわらず、TBC が低下しないのはグラフェンによって銅・ダイヤモンドのフォノンミスマッチを架橋しているからと示唆した。

次に、グラフェンと両側の材料間のそれぞれの TBC が不明である問題に対して、ノートランスデューサ TDTR と分子動力学シミュレーション (図 2(b)) を用いて、2 次元材料層のフォノンの状態が界面熱伝導に与える影響を系統的に調査した。具体的には、多層グラフェンとシリコンの間の TBC の厚さ依存性と、フォノン輸送レジームの変化がそれにどのように影響するかを探究する (図 2(a)(b)(d))。その結果、グラフェンの厚さが増加するにつれて TBC が増加し、その後収束するという振る舞いを発見する。この現象は、フォノン輸送が弾道レジームから拡散レジームへと遷移することに起因すると考えられる。さらに、グラフェン-MoS<sub>2</sub> 異質構造では、TBC が厚さに依存しないことが示され、これは強いフォノン局在化によるものである。ランダムな欠陥を導入したグラフェンでは、フォノンの平均自由行程が短縮され、TBC の収束が早まることが観察される。これは高周波フォノンが欠陥によって強く散乱されるためである。しかし、TBC の最終収束値は欠陥の有無にかかわらず一定であることが示される (図 2(e))。本研究は、TBC とフォノン輸送レジームの関係を強調し、熱インターフェースの設計と最適化におけるフォノン輸送の理解の重要性を示している。さらに、欠陥による TBC の増加に対する弾性散乱と非弾性散乱の相対的な寄与についても洞察を提供している<sup>[3]</sup>。

#### < 引用文献 >

- [1] B. Xu, S. Hu, S. W. Hung, C. Shao, H. Chandra, F. R. Chen, T. Kodama and J. Shiomi, *Sci. Adv.*, 2021, 7, eabf8197.
- [2] B. Xu, S.-W. Hung, S. Hu, C. Shao, R. Guo, J. Choi, T. Kodama, F.-R. Chen and J. Shiomi, *Carbon*, 2021, **175**, 299–306.
- [3] J. Yue, S. Hu, B. Xu, R. Chen, L. Xiong, R. Guo, Y. Li, L.-L. Nian, J. Shiomi and B. Zheng, *Phys. Rev. B*, 2024, **109**, 115302.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yue Jincheng, Hu Shiqian, Xu Bin, Chen Rongkun, Xiong Long, Guo Rulei, Li Yuanzhe, Nian Lei-Lei, Shiomi Junichiro, Zheng Bo	4. 巻 109
2. 論文標題 Unraveling the mechanisms of thermal boundary conductance at the graphene-silicon interface: Insights from ballistic, diffusive, and localized phonon transport regimes	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 115302 ~ 115302
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevB.109.115302	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Xu Bin, Liao Yuxuan, Fang Zhenglong, Li Yifei, Guo Rulei, Nagahiro Ryohei, Ikoma Yoshifumi, Kohno Masamichi, Shiomi Junichiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Extremely suppressed thermal conductivity of large-scale nanocrystalline silicon through inhomogeneous internal strain engineering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 19017 ~ 19024
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D3TA03011C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mu Fengwen, Xu Bin, Wang Xinhua, Gao Runhua, Huang Sen, Wei Ke, Takeuchi Kai, Chen Xiaojuan, Yin Haibo, Wang Dahai, Yu Jiahan, Suga Tadatomo, Shiomi Junichiro, Liu Xinyu	4. 巻 905
2. 論文標題 A novel strategy for GaN-on-diamond device with a high thermal boundary conductance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 164076 ~ 164076
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.164076	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Wang Guantong, Kudo Masaki, Daicho Kazuho, Harish Sivasankaran, Xu Bin, Shao Cheng, Lee Yaerim, Liao Yuxuan, Matsushima Naoto, Kodama Takashi, Lundell Fredrik, S?derberg L. Daniel, Saito Tsuguyuki, Shiomi Junichiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Enhanced High Thermal Conductivity Cellulose Filaments via Hydrodynamic Focusing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 8406 ~ 8412
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c02057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Bin Xu, Shiqian Hu, Rulei Guo, Fengwen Mu, Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Unrevealing the unexpected large thermal boundary resistance induced by inelastic heat carrier trapping at GaN-diamond interface
3. 学会等名 2024 MRS Spring Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Bin Xu, Meng An, Satoru Masubuchi, Yuanzhe Li, Tomoki Machida, Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Interfacial thermal conduction engineering in twist bilayer 2D materials
3. 学会等名 第66回 フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Bin Xu, Fengwen Mu, Yingzhou Liu, Rulei Guo, Shiqian Hu, Junichiro Shiomi
2. 発表標題 Remarkably Suppression Effect on Thermal Boundary Resistance at GaN/Diamond Amorphous Interface
3. 学会等名 第7回フォノンエンジニアリング研究会
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 Bin Xu, Ryohei Nagahiro, Cheng Shao, Yifei Li, Zhenglong Fang, Yuanzhe Li, Yixuan Liao, Shinya Kato, Junichiro Shiomi
2. 発表標題 High thermoelectric performance of bulk silicon by a 3-dimensional network structure
3. 学会等名 10th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena (国際学会)
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 許 斌、Yifei Li、生駒 嘉史、河野 正道、塩見 淳一郎
2. 発表標題 HPT加工によるシリコン多結晶体の極低熱伝導化
3. 学会等名 第60回 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2023年～2024年

1. 発表者名 許 斌、永廣 怜平、塩見 淳一郎
2. 発表標題 3次元ネック構造によるシリコン熱電材料の高性能化
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季講演会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 許 斌
2. 発表標題 フォノンエンジニアリングとサーマルルーチングによるマルチスケール熱管理
3. 学会等名 第6回フォノンエンジニアリング研究会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許 斌、永廣 怜平、大西 正人、塩見 淳一郎
2. 発表標題 高速焼結による高性能ナノ結晶シリコン熱電材料の作製
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 許 斌、Yuxuan Liao、方 正隆、長藤圭介、児玉 高志、西川 泰司、塩見 淳一郎
2. 発表標題 グラファイトを用いた3次元的な熱流制御による 高性能ヒートスプレッドの実現
3. 学会等名 第59回 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 A Comprehensive Review of Phonon Engineering	4. 発行年 2023年
2. 出版社 John Wiley & Sons	5. 総ページ数 34
3. 書名 Thermoelectric Micro/Nano Generators, Volume 2: Challenges and Prospects	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------