

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420145

研究課題名(和文)自己組織化能を有する有機分子薄膜の輸送特性に関する分子論的研究

研究課題名(英文) A Molecular Dynamics Study on Transport Properties over Organic Molecular Thin Films Having Self-Assembling Capability

研究代表者

菊川 豪太 (KIKUGAWA, Gota)

東北大学・流体科学研究所・講師

研究者番号：90435644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、自己組織化単分子膜(SAM)を介した熱輸送機構を明らかにし、分子スケールから新規的な界面修飾材料をデザインする際に有用となる分子レベルの設計指針を模索することを目標に研究を行った。特に、分子動力学法を用いて、SAM修飾の対象として工業・産業応用に際し有望な固体基盤材料やSAM分子の模索を行い、SAM修飾表面と溶媒との組み合わせに対し、界面における熱輸送効率を明らかにした。これらの研究を通じて、界面熱抵抗低減の目的でSAM修飾を適用するかどうかは、用いる溶媒や固体表面の種類によって選択する必要があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this study, we aimed to investigate thermal transfer mechanism over self-assembled monolayers (SAMs) and propose the designing objective for developing novel surface modification materials from the microscopic viewpoint. Molecular dynamics (MD) simulations promoted to explore the possible combinations of a solid substrate and SAM molecules when the SAM modification technique is applied to industrial and engineering devices. We elucidated the heat transfer efficiency over the interfaces of various SAMs and solvent species. These studies suggest that whether the SAM modification should be utilized to improve the interfacial thermal energy transfer is actually depending on the combinations of solvent and substrate species to be applied.

研究分野：分子熱流体工学

キーワード：熱工学 ナノスケール伝熱 自己組織化単分子膜 計算物理 分子熱流体 分子動力学 界面輸送特性  
界面熱抵抗

### 1. 研究開始当初の背景

分子群の自己組織化によって自発的に形成される有機分子薄膜の中で代表的かつ広く研究がなされているものとして自己組織化単分子膜 (SAM) が挙げられる。これは一般に有機分子によって構成される高い秩序構造を持つ 1 分子膜である。この SAM を始めとした有機分子薄膜の有利な特性を活かして、最近ではマイクロ・ナノデバイスやバイオデバイス、エレクトロニクス技術への応用が図られており、次世代の微小デバイス開発にとって最も重要な表面処理技術の 1 つと考えられている。

SAM を含めた有機分子薄膜の重要な特性の 1 つとして、表面に吸着した分子鎖が同一の方向を指向して並ぶなど特異な分子スケール構造を示す点が挙げられる。この特性を利用して、固体表面近傍の輸送特性をうまく制御することが考えられているが、例えば物質輸送に関しては、固体表面の酸化等を保護する表面保護膜としての利用が進められている。一方で、SAM の熱輸送については、これまでのところ種々の分子構造や化学的特性を持つ SAM および SAM 界面における熱輸送特性について統括的な理解が進んでいるとは言い難い。既に申請者らは、分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、SAM-溶媒界面における界面熱輸送特性についての研究を行っており、SAM 修飾が固液界面の界面熱抵抗を大幅に低減させる効果があることを発見した。次世代の微小デバイスにおける表面特性の設計においては、このような有機分子薄膜内部や界面におけるマイクロスケールからの熱物質輸送特性の理解が極めて重要である。しかしながら、実験的に解明することが困難な各種輸送特性の詳細を明らかにしようとする試みは、これまでのところ報告例が少なく、分子スケール構造を基にしたユニバーサルな熱物質輸送機構の理解につながっていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、自己組織化有機分子薄膜および溶媒との界面における熱輸送特性を支配する分子論的機序を明らかにすることが目的である。これまで、申請者らは SAM と溶媒界面の研究において、金基盤表面と有機溶媒との界面において、アルカンチオール SAM (アルカンチオール SAM) 修飾が界面熱抵抗を大きく低減すること、アルカンチオール SAM のメチル末端基 (-CH<sub>3</sub>) をヒドロキシル基 (-OH) に変えることにより水のような極性溶媒との親和性を変化させることで、界面熱抵抗を劇的に低下させることができることを発見している。そこで、この研究をさらに発展させ、より広範な分子薄膜表面特性や各種溶媒との組み合わせを調べ、輸送特性を明らかにする。例えば、薄膜内部の秩序性に影響を与える要因は環境条件などの外的要因のみならず、薄膜を構成

する分子自身の構造や固体表面での被覆密度によっても制御できる。したがって、これらの諸要因による薄膜内部での熱物質輸送特性への影響を明らかにし、統括的な輸送機構を構築することを目指す。さらに、これらの結果を基に熱輸送特性に影響を与える各要因に対する分子論的メカニズムを明確にする。これらは、SAM 界面修飾技術を、実際の工業・産業的なフィールドで応用する場合、分子スケールから新規的な界面修飾材料をデザインする際に有用となる設計指針を提案することに繋がる。また、本研究により得られる知見は、より一般的な有機材料による“ソフトな”媒体や界面 (例えば脂質二重膜やポリマーゲルなど) における熱物質輸送特性を、分子レベルから理解するというところに本質的な部分で関連している。

### 3. 研究の方法

本研究では MD シミュレーションで SAM 界面を構成し熱輸送特性の解析を行うため、種々の SAM 界面の分子モデルを構築した。これまでに既に構築している典型的な金基盤上のアルカンチオール SAM に加え、工業応用上、加工性やコストの面で優れる銅基盤およびアルミニウム基盤のモデルを作成した。まず、銅基盤については、基盤に対する SAM の被覆密度の違いによる影響を評価するため、SAM 分子の吸着間隔を制御した複数のモデルを作成した (Fig. 1)。また銅と SAM 間の相互作用については、報告されている量子化学計算の結果に基づいて、関数フィッティングを行うことで新たにモデル化した。アルミニウム基盤については、現実的な使用状況を想定し、表面酸化された基盤モデルを構築した。酸化アルミニウム (アルミナ) のアモルファス構造を作成し、モデル化されたアモルファス構造の妥当性を確認した。SAM については、新たにフルオロカーボン系の SAM、溶媒についてもフルオロカーボン溶媒の分子モデルを作成した。フルオロカーボンは工業的にも冷媒や表面処理技術に利用されており、熱的安定性も高い。これらの材料に関する実利用の可能性を模索する

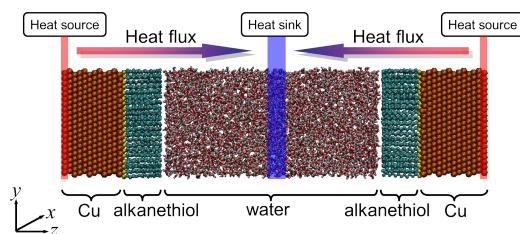


Fig. 1 Snapshot of SAM interface system on copper substrate contacting with water solvent and schematic of a NEMD setup.

ため、熱伝導シミュレーションを行った。

以上に述べた SAM-溶媒界面における局所的な界面熱抵抗を測定した。界面熱輸送の解析には、界面垂直方向に1次元的な定熱流束を与える非平衡分子動力学 (NEMD) シミュレーションを利用した (Fig. 1 参照)。系に与えられた熱流束と界面での温度ジャンプ量から界面熱抵抗を計算する。これによって、モデルの妥当性の確認や、固液界面における SAM 修飾の有効性を検証した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 銅基盤上の SAM 修飾界面

銅基盤においては、SAM 吸着構造が金基盤と異なっている。この差異は、相互作用の他にも、固体の格子定数に起因している。ここではまず、アルカンチオール SAM の吸着密度を変えながら、実験的に得られている SAM 構造をよく再現するような吸着構造を模索することを行った。比較的实验的観測からよくわかっている Cu(111) 上のアルカンチオール SAM の傾き角は約  $12^\circ$  程度であることが明らかになっているが、これは Au(111) 上の場合 (約  $30^\circ$ ) と比較してより直立に近い SAM 吸着構造である。複数の SAM 吸着密度を持つ分子モデルの解析から、SAM 分子専有面積が  $19.9 \text{ \AA}^2/\text{chain}$  の場合に上記実験値に最も近いことが明らかになった。この吸着条件を含め、複数の界面モデルを用いて、アルカンチオール SAM および末端に OH 基を持つアルカンチオール SAM と水溶媒との界面を用いた NEMD 計算を行った (Fig. 2)。その結果、1) 金基盤上の SAM と比較し、銅基盤上のアルカンチオール SAM の界面熱抵抗は小さくなっており、2) SAM の表面被覆密度が大きいことが必ずしも界面熱抵抗の低減につながらないことがわかった。特に、銅と SAM との相互作用の強さが有効に働くことや、SAM 被覆密度を減少した場合に、分子スケールの表面粗さが現れ、熱抵抗低減の

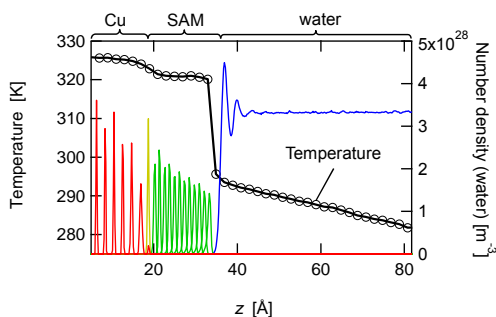


Fig. 2 Temperature distributions (black marked solid line) in the C12-SAM systems adsorbed on Cu(111) surface with the  $19.9 \text{ \AA}^2/\text{chain}$  adsorption structure.

一因になることがわかった。

##### (2) アルミナと水溶媒の界面熱抵抗

NEMD 計算によってアルミナ基盤-水溶媒界面における界面熱輸送特性を解析した。アルミナ表面は実際には水酸化されていることを想定し、OH 基を  $5.6 \text{ nm}^{-2}$  の表面密度で修飾した。温度分布の解析結果からアモルファスアルミナ内部の熱伝導率は実験的に得られている結果に近い値を示す一方、固液界面における温度ジャンプは  $0.1 \text{ K}$  程度と極めて小さい値となった。したがって、水溶媒を想定した場合、アモルファスアルミナとの界面の熱抵抗は本質的に極めて小さいといえるので、SAM 修飾することによる熱的なメリットは大きくないと考えられる。よって、界面システム全体を考えると、純粋な金属アルミに比べ著しく小さいアモルファスアルミナの熱伝導率や、酸化層と金属アルミ間の熱抵抗が系全体の熱輸送効率を支配する可能性がある。

##### (3) フルオロカーボン SAM と各種溶媒の界面熱抵抗

フルオロカーボン系の素材は熱的安定性や化学的安定性が高い一方、分子間相互作用が相対的に弱い傾向にある。ここでは、パーフルオロカーボン SAM と各種溶媒 (水、アルカン、パーフルオロカーボン) との間の界面熱抵抗を解析した。結果から、水溶媒、アルカン溶媒、フルオロカーボン溶媒を比較すると、最も界面熱抵抗が大きいのがフルオロカーボン溶媒であり、続いてアルカン溶媒、最も小さいのが水溶媒となった。これは SAM-溶媒間の局所的熱抵抗に起因しており、疎油性な性質を示すフルオロカーボンの界面特性を反映したものであると考えられる。フルオロカーボン溶媒についてもこの例外ではなく、上述したようにフルオロカーボンの分子間相互作用の弱さが影響していると考えられる。同じ水溶媒でアルカンチオール SAM と比較した場合、金基盤-SAM 間および SAM-溶媒間いずれの界面熱抵抗も小さくなっており、結果として全 (総括的) 界面熱抵抗もより大きな値を示している。このようにフルオロカーボン SAM は、熱輸送効率としては一般に不利であると考えられるが、部分的にフッ素化した SAM を用いることで、熱抵抗を低減できる可能性がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

1. Gota Kikugawa, Taku Ohara, Tohru Kawaguchi, Ikuya Kinefuchi, and Yoichiro Matsumoto, A molecular dynamics study on heat conduction characteristics inside the alkanethiolate SAM and alkane liquid,

International Journal of Heat and Mass Transfer, Vol. 78 (2014), pp. 630–635, 査読あり

2. Gota Kikugawa, Taku Ohara, Tohru Kawaguchi, Ikuya Kinefuchi, and Yoichiro Matsumoto, A Molecular Dynamics Study on Heat Transfer Characteristics Over the Interface of Self-Assembled Monolayer and Water Solvent, ASME Journal of Heat Transfer, Vol. 136 (2014), 102401, 査読あり

3. Yoichi Naruke, Gota Kikugawa, Takeshi Bessho, Satoshi Takata, and Taku Ohara, Thermal Transport Characteristics over the Interface of Alkanethiol SAM on a Copper Substrate and Water Solvent, Proceedings of the 12th International Conference on Fluid Control, Measurements, and Visualization, (2013), OS16-04-3, 査読あり

〔学会発表〕(計4件)

1. 根本充, 菊川豪太, 別所毅, 山下征士, 小原拓, フルオロカーボン SAM 界面の熱輸送特性に関する分子動力学的研究, 日本機械学会東北支部 第51期総会・講演会, 2016年03月11日, 東北大学(仙台)

2. Gota Kikugawa, Molecular dynamics viewpoint on heat transfer characteristics of self-assembled monolayers and polymeric substances, The 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, 2014年7月14日, Santa Cruz, USA

3. Yoichi Naruke, Gota Kikugawa, Takeshi Bessho, Satoshi Takata, Taku Ohara, Thermal Transport Characteristics over the Interface of Alkanethiol SAM on a Copper Substrate and Water Solvent, 12th International Symposium on Fluid Control, Measurement and Visualization, 2013年11月20日, Nara Prefecture New Public Hall (Nara), Japan

4. Gota Kikugawa, Taku Ohara, Tohru Kawaguchi, Ikuya Kinefuchi and Yoichiro Matsumoto, Heat Transfer Characteristics over the Interface of Alkanethiolate SAM and Alkane Liquid, ASME 2013 Summer Heat Transfer Conference, 2013年7月15日, Minneapolis, USA

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

菊川 豪太 (KIKUGAWA, Gota)

東北大学・流体科学研究所・講師

研究者番号 : 90435644

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :