

## 界面熱抵抗の予測と利用

徐一斌

### 要旨 (150~200 字程度)

界面熱抵抗は、ナノ構造材料システムの熱伝導特性に大きく影響を及ぼす可能性がある一方で、サーマルマネジメントに重要な要素である。本論文は、界面熱抵抗の影響要因を解析し、それを予測するための物理モデルと機械学習モデルについて説明する。さらに、熱抵抗の高い界面を利用し、極小熱伝導率を有する無機断熱材料の開発例も紹介する。

#### 1. 界面熱抵抗とは

多結晶、セラミック、複合材料などの不均質な材料システムには、様々な粒界と相界が存在する。界面では、熱キャリアであるフォノンと電子は、散乱或いは反射され、熱抵抗が生じる。それを界面熱抵抗と呼ぶ。界面の厚さは、数原子層と言われているが、その界面熱抵抗の大きさは、密接した固体/固体の場合は、おおよそ  $10^{-10} \sim 10^{-7} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$  である。それをアモルファス  $\text{SiO}_2$  の熱抵抗に換算すると、厚さ数ナノから数百ナノメートル厚の  $\text{SiO}_2$  に相当する。ナノ構造材料の場合は、界面の密度が高く、界面熱抵抗が全体の熱伝導特性に大きく影響を及ぼす可能性がある一方で、界面熱抵抗の予測と制御は、ナノ構造材料におけるサーマルマネジメントの重要課題である。

#### 2. 界面熱抵抗の影響要因

界面での熱伝導経路は複数ある。金属/金属界面では電子による熱伝導、金属/非金属と非金属/非金属界面では、フォノンによる熱伝導が主になる。ただし、金属/非金属の界面では、電子-フォノンのエネルギー交換（電子-フォノンカップリング）による熱伝導の可能性もある。また、フォノ

ンによる界面熱伝導も、いくつかの方式があり、代表的には、弾性散乱と非弾性散乱がある。実際の材料界面において、それぞれの熱伝導経路の貢献は、界面の構成材料や界面構造など様々な要因に依存する。

これまでに発表された文献から収集した界面熱抵抗の実験データを図 1 に示す。全体的には、界面熱抵抗は温度の上昇により低減する傾向がみられる。さらに、金属/金属の界面熱抵抗は、その他の界面より低いことから、電子がフォノンより界面を通過しやすいことが分かる。

#### 2.1 界面ナノ構造と化学結合の影響

界面構造の熱抵抗に対する影響を調べるために、異なる成膜・アニール条件を用いて、Au と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (サファイア) の界面を作製し、界面熱抵抗を測定した<sup>2)</sup>。界面熱抵抗と Au の粒径サイズの相関性を図 2 に示す。Au の粒径が 50nm 以下になると、界面熱抵抗が粒径の減少により急激に増加することが分かる。ただし、粒径 50nm の試料は、粒径 200nm の試料よりも低い熱抵抗を示している。この粒径 50nm の試料は、500°C でアニールして作製したものであり、X 線回折の解析結果によると、

ほかの試料にない  $\text{Au}_2\text{Al}$  のピークが現われている、つまり、アニールにより、新しい化合物が形成したものである。よって、界面での新しい相（化学結合）の形成は、界面熱抵抗を低減する効果があると考えられる。

## 2.2 結晶性の影響

結晶性の異なる  $\text{Au}/\text{Ge}/\text{Ge}$  と  $\text{Au}/\text{Si}/\text{Ge}$  の界面熱抵抗<sup>3)</sup>を図3に示す。測定に使用した試料は、 $\text{Ge}$  単結晶の基板の上に、異なる温度で  $\text{Ge}$  或いは  $\text{Si}$  薄膜をスパッタ成膜し、その上に更に  $\text{Au}$  を成膜したものである。TEM 分析により、基板温度  $500^\circ\text{C}$  でスパッタ成膜した  $\text{Ge}$  膜以外は、全ての  $\text{Ge}$  と  $\text{Si}$  薄膜はアモルファスである。測定で得られた界面熱抵抗は、実は二つ界面熱抵抗の和となっている。一つは、 $\text{Au}$  と  $\text{Ge}$  或いは  $\text{Si}$  薄膜との界面、もう一つは、 $\text{Ge}$  或いは  $\text{Si}$  薄膜と  $\text{Ge}$  基板との界面である。図3に示したように、アモルファス  $\text{Ge}$  と  $\text{Si}$  の場合 ( $\text{Au}/\text{a-Ge}/\text{Ge}$  と  $\text{Au}/\text{a-Si}/\text{Ge}$ ) は、界面熱抵抗が成膜温度の増加により緩やかに低下するが、結晶性  $\text{Ge}$  膜になった ( $\text{Au}/\text{c-Ge}/\text{Ge}$ ) 途端に、界面熱抵抗が大幅に増加した。

## 2.3 界面原子欠陥の影響

界面での原子空孔や原子混合がある場合も、熱抵抗に影響を及ぼす。図4には、分子動力学シミュレーションによる計算した  $\text{Si}/\text{Ge}$  界面の熱抵抗を示す。原子欠陥のない理想界面に比べて、原子空孔、また、少量の原子混合がある場合は、熱抵抗が低減することが分かる。

## 3. 界面熱抵抗の予測

### 3.1 物理モデル

界面熱抵抗の計算と予測手法として、物理モデルの Diffusion Mismatch Model (DMM) と、第一原理や分子動力学シミュレーションが良く使われている。第一原理計算による界面熱輸送のシミュレーションは、計算コストが極めて高く、また、古典分子動力学によるシミュレーションは、ポテ

ンシャルの入手が困難であるなどの問題点があるため、シミュレーションによる界面熱抵抗の計算は、限られた材料システムでしか行われていない。

DMM は、界面でのフォノン散乱はすべて弾性散乱と仮定し、界面両側材料の特性を利用して、熱抵抗を計算するモデルである。音速や、Debye 温度などの物理特性を利用して、界面熱抵抗を簡単に計算できるので、界面熱輸送の研究で最も幅広く使われているモデルである。界面熱抵抗の DMM 予測結果と実験結果との比較<sup>4)</sup>を図4に示す。予測値と実験値の全体の変化傾向は一致したものの、必ずしも精度が高いとは言えない。それは、DMM は、弾性的なフォノン散乱しか考慮していないこと、その他の熱輸送経路を無視していること、界面両側材料の物性しか考慮していないこと、そして、界面の構造や化学結合などを無視したことが原因だと考えられる。

### 3.2 機械学習モデル

上記に説明したように、界面熱抵抗に影響を及ぼす関係要因が多くある。従来の物理と化学の手法では、それらを全て取り込んでモデリングすることは、極めて困難である。そこで、我々は、新しいアプローチを試した<sup>4,5)</sup>。それは、機械学習を用いたデータ駆動のモデリング手法である。機械学習は、材料の中で実際に起きている複雑な物理と化学プロセスが解明されていなくても、十分なデータがあれば、求めたい目標特性、および、それと相関性のある変数（記述子）間の関係を統計アルゴリズムによりモデリングすることが可能である。

界面熱抵抗の機械学習モデルを構築するために、界面熱抵抗の記述子、影響要因を特定する必要がある。これまでの実験や理論、シミュレーションの結果によると、界面熱抵抗の要因は、物理的な要因、例えば、界面両側材料の結晶構造や物性；化学的な要因、例えば、界面での化学結合や新相の生成；材料的な要因、例えば、作製条件や界面構造などがある。我々は、これまでの経験に基づいて、更に、データの入手しやすさと信頼

性も考慮して、まず 12 種類の記述子を選定した：比熱、融点、密度、単位胞体積、原子座標、原子質量、電気陰性度、イオン化エネルギー、結合エネルギー、膜厚、中間層の有無と温度である。そして、論文から収集した界面熱抵抗の実験データと、データベースやハンドブックから収集した材料の結晶構造、比熱、融点などの物性データを合わせて、訓練データセットを作成した。それを利用して、幾つかの機械学習アルゴリズムを用いて、界面熱抵抗に対してフィッティングと予測を行った。その中の、support vector machine (SVM)、Gaussian process regression (GPR) と LSBoost ensemble tree の三種類において、高精度な予測結果が得られた。LSBoost による予測結果と実験結果との比較を図 5 に示す。予測精度は、従来の DMM モデルをはるかに上回った。

#### 4. 界面熱抵抗の利用

断熱材料は、建築、電子機器、発電プラントや航空機など、日常生活から工業活動まで幅広く利用されており、省エネルギー社会を構築するための基盤材料である。異種材料のヘテロ界面熱抵抗を利用すれば、低熱伝導率を有する固体断熱材料を実現可能と考えられる。

##### 4.1 高界面熱抵抗材料組合せの選択

界面熱抵抗を利用した断熱材料開発のポイントは、界面熱抵抗を最大化するための材料組合せを見つけることである。我々は、上記の SVM、GPR と LSBoost 機械学習モデルを利用して、様々な材料組合せに対して界面熱抵抗を計算し、高熱抵抗の材料組合せを探索した。探索空間は、一元と二元の約 300 物質の組合せにより構成した 80, 282 の界面である。それぞれの方法で予測したトップ 100 の高熱抵抗界面をリストアップし、その重なり状況を検討した。三つの方法全てでランクインしたのは 3 界面、二つの方法でランクインしたのは 22 界面であった。その合計 25 界面から、材料の作製し易さや界面安定性などを考慮し、一つ、Bi/Si 界面を材料実験の検証対象として選択した。

##### 4.2 Bi/Si ナノ複合断熱材料の作製

複合材料の熱伝導率は、フィラーの体積率、サイズ、配向などの組織構造にも強く依存するので、構造最適化は、低熱伝導率を得るための重要なプロセスである。そのために、独自開発のコンビナトリアルスパッタ成膜装置 (COSCOS) を利用した<sup>6, 7)</sup>。この装置の特徴は、事前に設定した作製条件に従って、14 枚の試料を一枚ずつ、条件を変えながら自動成膜できることである。Si 単結晶基板の上に、厚さ 0.5~3 nm に制御した Bi と Si 層を交互に蒸着し、総厚さ約 100 nm の薄膜を作製した。Bi と Si の成分比や、基板温度、RF 印加電力などを変更し、28 枚の試料を作製した。X 線回折の解析結果によって、作製した複合材料は、アモルファス Si のマトリクス中に、Bi のナノ結晶が分散していることが分かった。作製条件によって、Bi 結晶粒のサイズは、数 nm~百 nm に変化し、形状や配向も異なる。その一例を図 6 に示す。

複合材料の熱伝導率は、周波数領域法 ( $\omega$  法) を用いて測定した。全ての試料の熱伝導率は、 $0.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  以下であり、最も低いものは、 $0.16 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であった。その値は、無機複合材料で最も低く、高分子の熱伝導率に相当する。結晶性 Bi とアモルファス Si のバルク熱伝導率は、それぞれ、約 7 と  $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であることから、複合材料の極小熱伝導率の要因は、高界面熱抵抗の影響と考えられる。

#### 5. まとめ

界面熱抵抗は、ナノ構造材料システムのサーマルマネージメントに重要な要素である。一方、界面での熱輸送メカニズムが複雑で、影響要因が多くあるため、その予測は、熱研究の難問である。機械学習は、材料現象の原因となる物理、化学プロセスが分からなくても、データ間の相関性を利用して、モデリングや特性予測などが可能である。本稿は、界面熱抵抗予測の代表的な物理モデル DMM と機械学習モデルについて紹介した。更に、機械学習モデルを専門家の知見を合わせて、界面熱抵抗を最大化し、極小熱伝導率を有する無機材

料断熱材料開発の成功例も紹介した。

#### 参考文献

- 1) Y. Wu, T. Zhan, Z. Hou, L. Fang, Y.n Xu, Scientific Data, 7, 36 (2020)
- 2) Y. Xu, R. Kato and M. Goto, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 108, 104317 (2010)
- 3) T. Zhan, Y. Xu, M. Goto, Y. Tanaka, R. Kato and M. Sasaki, RSC Adv., 5, 49703 (2015)
- 4) T. Zhan, L. Fang and Y. Xu, SCIENTTIFIC REPORTS, 7, 7109 (2017)
- 5) Y. Wu, L. Fang and Y. Xu, npj Comput. Mater., 5, 56 (2019)
- 6) M. Goto, A. Kasahara, M. Tosa, Appl. Surf.

Sci. 252(7) 2482-2487 (2006)

- 7) Y. Wu J., M. Sasaki, M. Goto, L. Fang ,Xu Y., ACS Appl. Nano Mater. 1(7), 3355-3363 (2018).

(執筆者名 (ひらがな/ローマ字))

著者略歴 (ひとり 120~150 字程度)

物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 副部門長。1994 年中国科学院上海硅酸盐研究所工学博士、2007 年名古屋大学情報学博士。1995 年科学技術庁 STA Fellow、通産省名古屋工業技術研究所特別研究員。2000 年 (株) CTI システムエンジニア。2002 年物質・材料研究機構研究員、主任研究員、主幹研究員、主席研究員を経、2020 年から現職。

図・表のキャプション

図 1. 界面熱抵抗の実験データ<sup>1)</sup>

Experimental data<sup>1)</sup> of interfacial thermal resistance.

図 2. Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 界面熱抵抗と Au 粒径サイズおよび化学結合との相関性

Effects of grain size and chemical bonding on Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfacial thermal resistance.

図 3. Au/Ge/Ge と Au/Si/Ge 界面熱抵抗に対する結晶性の影響

Effect of crystallization on interfacial thermal resistances of Au/Ge/Ge and Au/Si/Ge.

図 4. 界面熱抵抗に対する原子レベル欠陥の影響

Effect of atomic defects on Si/Ge interfacial thermal resistance.

図 5. 界面熱抵抗の DMM 予測値と実験値の比較

Comparison of interfacial thermal resistances predicted by DMM and experiments.

図 6. 機械学習モデルの予測値と実験値の比較

Comparison of interfacial thermal resistances predicted by machine learning model and experiments.

図 7. Bi/Si 複合材料の TEM 像の観察例

An example of TEM images of Bi/Si composite.

(図は別紙にてご送付下さい.)

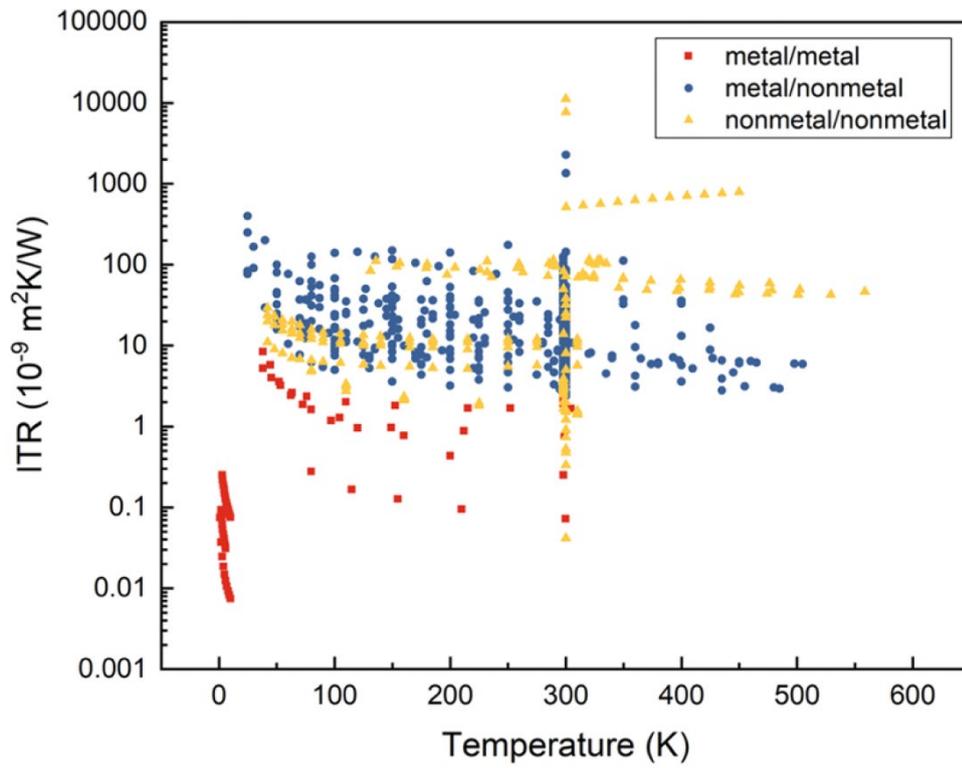


图 1

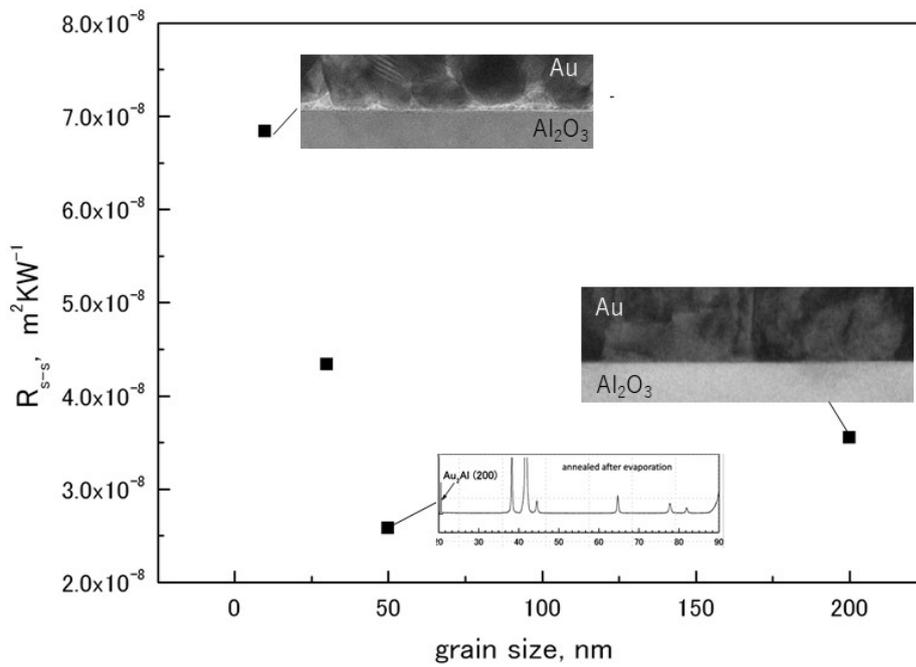
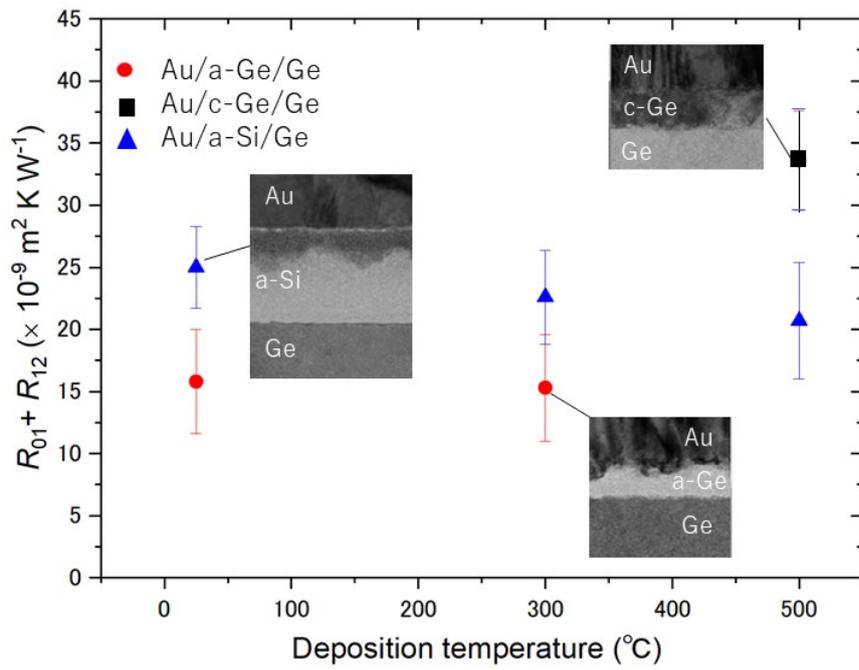
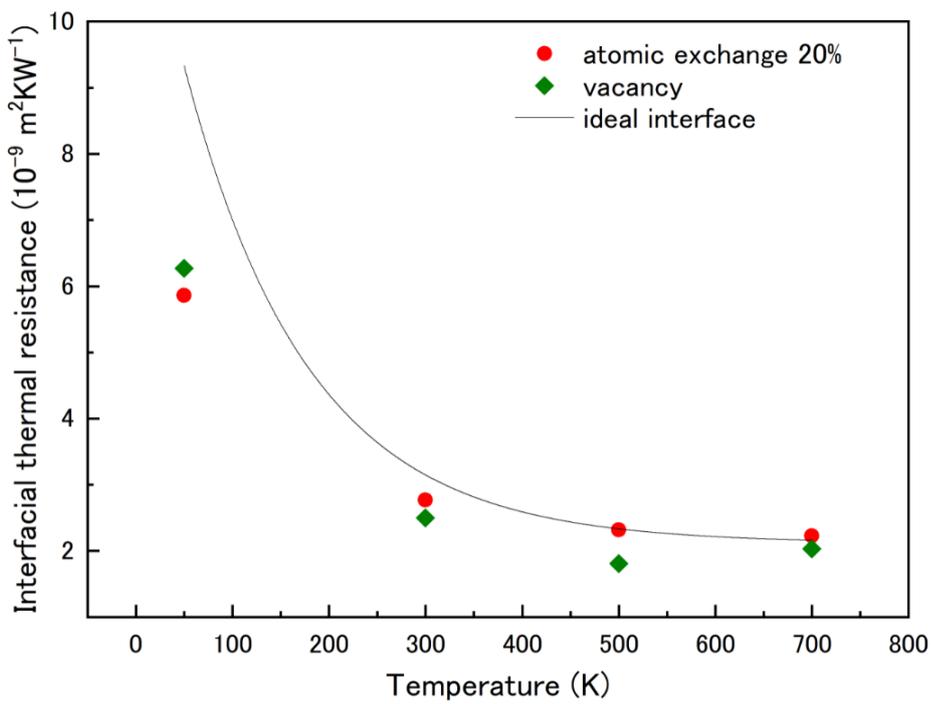


图 2



☒ 3



☒ 4

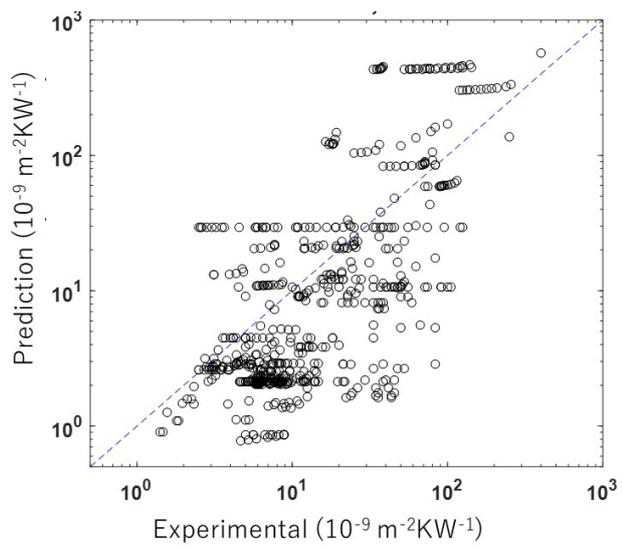


图 5

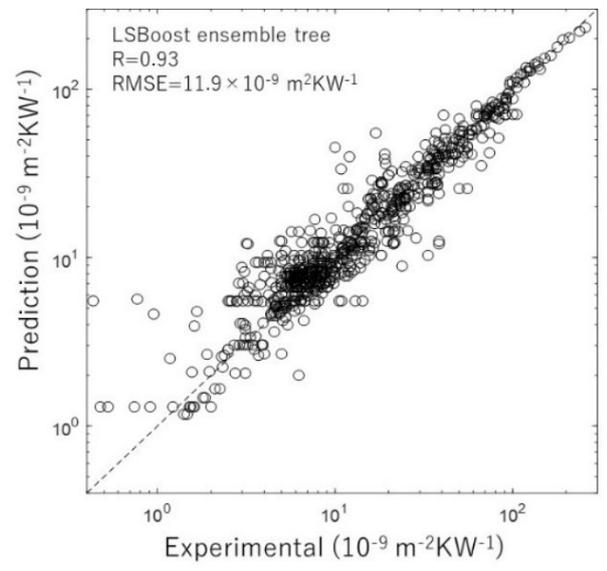


图 6

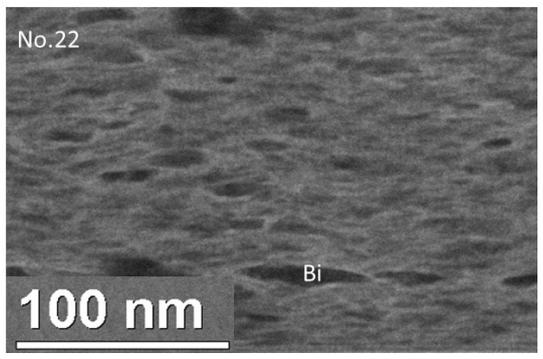


图 7