

マイクロ熱工学領域の紹介

大阪大学大学院工学研究科
機械工学専攻 教授

芝 原 正 彦

1. はじめに

「熱が伝わる」あるいは「熱を伝える」現象を原理的に考えていくと、巨視的なエネルギー輸送現象は、電磁波によるエネルギー輸送に加えて局所的な「電子・分子移動によるエネルギー輸送」と「電子・分子間あるいは分子内相互作用によるエネルギー輸送」とに分離することができる。また、巨視的には一般的な熱力学が成立する平衡状態であっても、微小な時空間スケールで観察すると前述のエネルギーの授受が常に行われており、局所非平衡が存在する。

一般的な巨視的な熱力学、ならびにそれを基盤とした熱工学では、そのような局所非平衡を考えることはほとんどなく、また、その必要性は小さい。しかしながら、「熱が伝わる」あるいは「熱を伝える」現象をその原理から究極的にコントロールしようとする、**「局所的に電子・分子移動によるエネルギー輸送と電子・分子間相互作用によるエネルギー輸送が組み合わさった状態を如何に制御できるか？」**を考えていく必要、言い換えれば、電子・分子スケールの局所非平衡状態をコントロールする必要性が生じると考えられる。このような時空間スケールが極めて小さい局所非平衡状態では、「電子・原子・分子によるエネルギー輸送機構」と「電子・原子・分子の構造と状態」は直接的に対応しており、さらにいえば、時空間平均された「巨視的エネルギー輸送」を「電子・原子・分子の構造と状態」の時空間平均からデザインすることができるともいえる。

マイクロ熱工学領域では、これまで一般的な熱力学や熱工学が問題としなかった、物質の構造や物質の状態と直接関係する電子・分子スケールのエネルギー輸送機構から組み上げていくエネルギー輸送現象論、すなわち、時空間スケールが非常に小さく、局所非平衡性が顕在化している状態と通常スケールの熱物質移動を接続する学問を確立することを、研究目標としている。本稿では、そのような研究例のいくつかを概説させていただければ幸いである。

2. 炭素微粒子の燃焼合成

炭化水素燃料を不完全燃焼させることによって、多環芳香族炭化水素 (PAH) を経由してフラレーン (C₆₀, C₇₀, etc.) を生成する燃焼合成法は燃料の連続供給が可能であるため、大量合成法として用いられている。しかし燃焼場におけるフラレーン、PAH、すすの生成・分岐機構は未だ解明されておらず、また同時に生成されるすすや PAH は人体に悪影響を及ぼすことが知られており、それらの低減が求められている。

これまでの研究により、燃焼場における圧力、当量比などの燃焼条件がフラレーン、PAH、すすの燃焼生成機構に影響を及ぼしていることは明らかになったが、いかなる燃焼条件がフラレーン生成に対して支配的であるかについては明らかになっていない。また、フラレーンが生成される火炎では、壁面への熱損失が小さい条件の方がフラレーンは生成されやすいと考えられている。そこで、電气管状炉ヒーターによる加熱で壁からの熱損失を低減させた小型燃焼器を用いて、数分の燃焼時間でフラレーンを有意に含有するすすを生成し、その条件下で、フラレーン生成に支配的な燃焼条件を調べ、フラレーン、PAH、すすの三者の生成に関する考察を行った。

図1にフラレーン含有率を炉内温度で整理した結

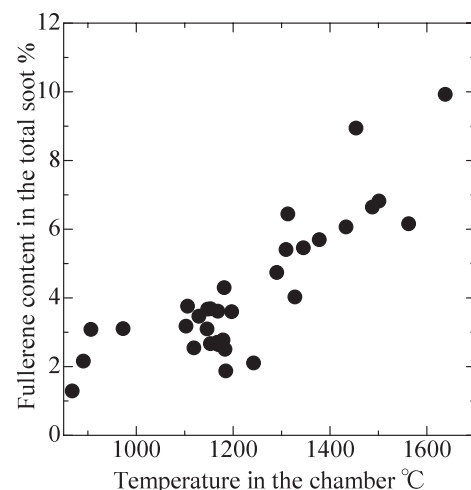


図1 炉内温度とフラレーン含有率の関係

果を示す。図1において、横軸、縦軸はそれぞれ炉内温度、すす状物質中のフラレーン含有率を示す。

図1より、炉内温度とフラレーン含有率との間に相関があることが分かる。トルエン分圧、バーナー出口流速、炉内温度の条件とフラレーン含有率との間の相関係数はそれぞれ-0.381、0.435、0.841となり、炉内温度とフラレーン含有率との間の相関が最も強かった。これらの結果より、本実験条件内では炉内温度がフラレーン含有率に対して支配的な条件であると考えられる。

このような電気管状炉ヒーターを利用した小型燃焼器を用いて、すす状物質中のフラレーン類の含有率に対する支配的な燃焼条件を調べ、代表的な条件においてPAHの分析を行うことにより、フラレーン、PAH、すすの三者の生成に関する考察を行った結果、小型燃焼器において、数分の実験時間でフラレーンを最大約10%含有するすす状物質を生成できる条件を明らかにした。また、炉内温度が上昇することで、フラレーン含有率は増加し、炉内温度とフラレーン含有率との間に強い相関があることが示された。

3. 固液界面熱抵抗への微細構造の影響

液体を用いた熱機器において伝熱面へ汚れが付着することによって伝熱性能の劣化が生じることがよく知られているが、汚れの固液界面への堆積メカニズムや微細構造が固液界面熱抵抗へ与える影響の詳細については一般的に明らかにされていない。また、マイクロ熱交換器やMEMSとよばれる小型の機械システムに用いられる流路やNano Fluidsとよばれる超微粒子を混在させた液体を用いたシステムにおいては、液体中の微細な汚れの固液界面への付着や超微粒子の伝熱面の付着をどのように防止して、伝熱性能の劣化を防ぐかが実用化の鍵となると考えられる。

一方で、固液界面では微小ながら接触熱抵抗が存在することが知られており、本研究では固液界面に存在するナノ構造の形状や間隔がどのようなメカニズムで、どの程度、固液界面熱抵抗に影響を及ぼすかについて興味を持ち、加熱面にナノメートルスケールの溝やナノ粒子などさまざまな微細構造が存在する場合を考えて、微細構造やその間隔が界面熱抵抗および固液界面における局所非平衡性に及ぼす影響について非平衡分子動力学シミュレーションを用いて調べてきた。本章では、固液界面に存在する微細構造やその間隔が

固液界面熱抵抗や界面でのエネルギー輸送メカニズムに及ぼす影響について、非平衡分子動力学シミュレーションを用いて調べた結果を概説する。

図2に各液体分子モデルにおける構造物間隔 L と界面熱抵抗の関係を示す。図2より、液体分子モデルに依らず、本研究のパラメータの範囲では構造物が存在する壁面においてはフラット面に比べて界面熱抵抗が低下することがわかる。また、構造物間隔 L が同一の場合、固体-液体間のポテンシャルパラメータ α が大きいほど熱抵抗は小さくなるのがわかる。

図3に、構造物間隔 L と固液界面におけるエネルギー輸送機構の関係を示す。図3は、固液界面領域における、分子スケールのエネルギー輸送式の第1項(分子移動によるエネルギー輸送)ならびに第2項(分子間相互作用によるエネルギー輸送)の各粒子間の相互作用による寄与を示している。図2より、微細構造物が存在する壁面ではフラット面($L = 0$)に比べて液体分子-液体分子間(Liquid-Liquid)および下壁面原子-液体分子間(Solid-Liquid)の相互作用による寄与が小さくなり、構造物間隔 $L = 0.70\text{nm}$ においてそれらの寄与は最小となるのがわかる。また、構

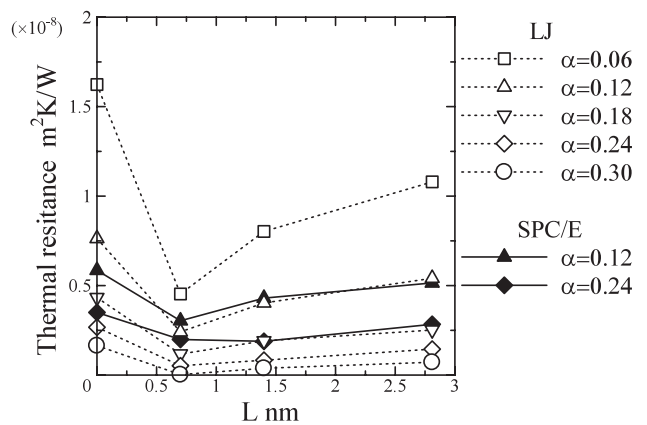


図2 ナノ構造間隔が固液界面熱抵抗に与える影響

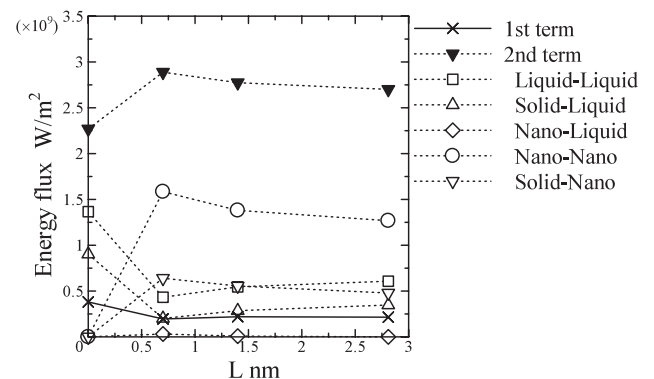


図3 ナノ構造間隔が固液界面エネルギー輸送機構に与える影響

造物原子-構造物原子間 (Nano-Nano) および下壁面原子-構造物原子間 (Solid-Nano) の相互作用による寄与は、構造物間隔 L に依存して変化が観察されており、構造物間隔 $L = 0.70\text{nm}$ においてそれらの寄与は最大となることがわかる。以上より、構造物間隔 L に依存して固液界面でのエネルギー輸送メカニズムが変化する条件が存在することが示唆される。

図4に、炭素ナノ粒子が伝熱面に付着している場合に、相互作用パラメータ α_{nl} と α_{wl} が界面熱抵抗に与える影響をそれぞれ示す。ここで、相互作用パラメータ α_{nl} と α_{wl} は、それぞれ炭素ナノ粒子と壁面の巨視的な濡れ性に関連するパラメータであり、それらの値が大きいほど濡れがよいことを示す。 α_{nl} に対する固液界面熱抵抗の変化から、ナノ粒子の付着により固液界面熱抵抗は変化し、ナノ粒子と液体分子間の相互作用が強くなると固液界面熱抵抗は小さくなる事が分かる。他方、 $\alpha_{wl} = 0.12, 0.24$ の両条件においてナノ粒子が付着していない場合よりもナノ粒子が付着している場合において固液界面熱抵抗 ($R_t + R_n$) が小さくなる条件が存在している。つまり、ナノ粒子付着面の固液界面熱抵抗が完全平面の固液界面熱抵抗よりも減少する条件が存在し、この条件は、下壁面と液体分子間の相互作用が比較的弱く、ナノ粒子と液体分子間の相互作用が比較的強い場合であることが示された。

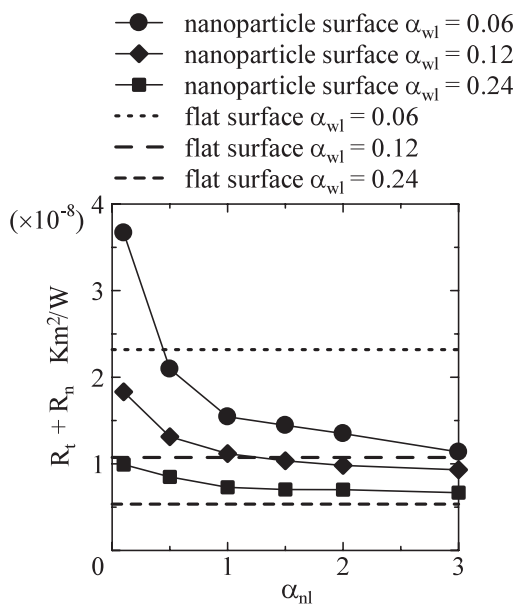


図4 ナノ粒子付着が固液界面熱抵抗に与える影響

4. 微細構造内への液浸入現象

近年、半導体デバイスの微細化技術の向上に伴い、ナノメートルスケールの微細構造物の製造プロセスを制御する必要が生じている。半導体デバイス製造工程の中でも特に、液体を用いた洗浄工程において生じる複雑な問題を解決するためには、ナノメートルスケールにおける基本的な洗浄メカニズムを明らかにする必要があると考えられる。しかし、このような液体での洗浄過程には分子スケールでの固液界面現象が深く関係しており、連続体力学の観点からはその洗浄メカニズムを原理的に理解することは困難である。

一方で、近年では分子動力学法を用いた固液界面現象に関する研究は多数行われており、固液界面現象解明に対する分子動力学法の有効性も明らかとなっている。数ある半導体製造工程の洗浄過程の中で、基礎過程と考えられる微細構造内部に液体分子が浸入する現象は洗浄性能と密接に関係があると考えられるが、その過渡現象に注目した研究例は少なく、本研究室で実施した Ar - Pt 系による研究例がある程度である。本章では、水分子を模擬した SPC/E ポテンシャルを用いて、構造物間隔、固液間相互作用強さ、微細構造内に存在する非凝縮性ガスが、スリット状の微細構造への液浸入現象に与える影響を調べた研究を概説する。

スリット構造への液浸入現象に関して、固液間相互作用強さ α およびスリット幅 L の依存性をまとめた結果を表1に示す。表1において、一定時間内(400ps)に液浸入現象が観察される場合は○、観察されない場合は×として表記している。この結果より、スリット構造内部に液体分子が浸入するかどうかを規定する α が存在することが分かる。また、この α の値は微小なスリット幅 ($L=0.6\text{nm}$) において変化していることが確認できる。

表1 スリット幅 L と液浸入の可否の関係

$L[\text{nm}]$	α					
	0.15	0.22	0.23	0.24	0.25	0.30
0.6	×	○	○	○	○	○
1.4	×	×	×	○	○	○
2.2	×	×	×	○	○	○
3.0	×	×	×	○	○	○

次に、図5は、スリット幅 L が液膜のスリット浸入現象に与える影響を示している。図5において、 $L = 0.6$ nmでは時間の経過とともに液体分子がスリット構造内部に浸入していく様子が確認できるのに対して、その他の条件 ($L=1.4 - 2.2$ nm) では液体分子はスリット構造内部にほとんど浸入していない。このことから液浸入の可否を定める α がスリット幅 L に依存していることが分かる。また、同様の観察を行った結果、固液間相互作用強さ α が大きくなると、いずれの L においても時間の経過とともに液体分子がスリット構造内部に浸入していく様子が確認でき、 $L = 0.6$ nmの場合に液体分子が最も速く浸入していることがわかった。これより、スリット幅の変化は液浸入過渡現象にも影響を与えているといえる。以上より、微細構造内部への液浸入現象はスリット幅 L に依存しており、特定の α ではその差が顕著になることが分かる。これらの結果は、液体分子にアルゴンを用いた場合とも定性的に同じ結果を示している。

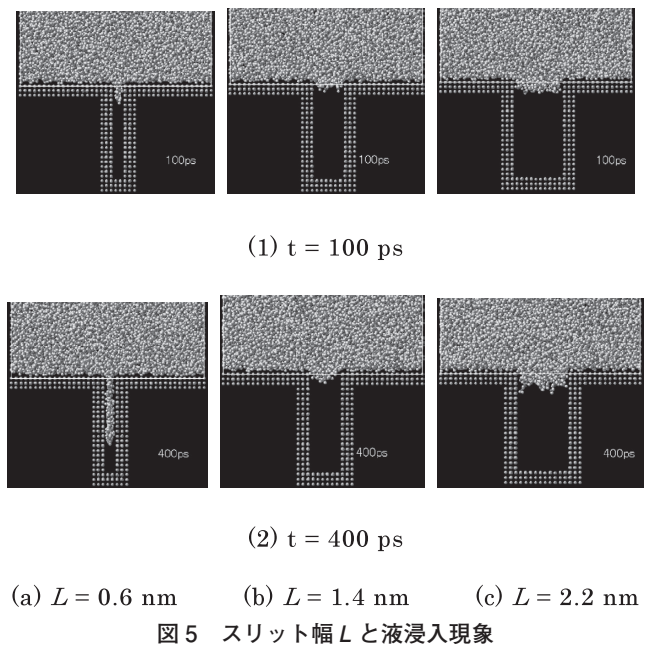


図5 スリット幅 L と液浸入現象

5. 量子スケールのエネルギー伝達

FIB加工などのイオンの表面衝突過程では2次電子や熱電子が放出されることが知られているが、それらの界面から放出される電子へのエネルギー輸送過程や熱移動が議論されることは少ない。一方で、究極的に微小なエネルギー伝達過程として、界面から放出される一つの電子へどのようにエネルギー伝達が生じるかは興味深い問題である。そこで、本研究室では、電子の非定常挙動を解析できる量子分子動力学的解析手法

を用いて、粒子の表面衝突時における界面から放出される一つの電子へのエネルギー伝達へ及ぼす要因を評価して、粒子の表面衝突時に界面近傍でどのように電子にエネルギーが付与されるかを明らかにすることとした。本章では、電子を付帯したイオンがXe分子膜上に存在しており、そこに別のイオン、またはXe分子が衝突する系を考えて、表面近傍に存在する電子へのエネルギー伝達に対する衝突エネルギーやポテンシャル関数の影響を量子分子動力学的に調べた例を紹介する。

ここでは、衝突するXe分子のエネルギーをパラメータとして17.24keV ~ 996.2keVと変化させて、Xe分子膜上のKイオンに付随する電子へのエネルギー伝達過程について調べた例を示す。具体的には衝突するXe分子がKイオンに最接近する時刻を30fsとして、データを整理して比較を行った。最初に、Xe分子の表面衝突過程における系全体のエネルギーと注目する電子のエネルギー、古典系のエネルギーの時間変化を詳細に調べた。時間刻みとグリッド間隔に起因する古典系の数値誤差がみられるが、系全体のエネルギーは一定に保たれていることが確認でき、Xe分子の衝突過程において、古典系のエネルギーが注目する電子へと伝達していることも確認できた。

次に、衝突するXe分子のエネルギーの大きさが注目する一つの電子のエネルギー変化へ与える影響について、図6に示す。図6において、衝突エネルギー

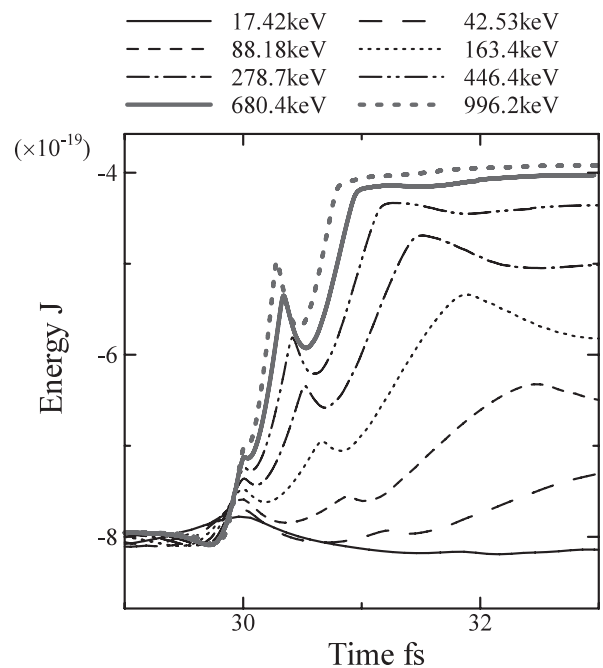


図6 衝突エネルギーと電子エネルギーの時間履歴

に依存して電子の全エネルギーが増大していることが分かる。また、衝突エネルギーが比較的高い条件では、全エネルギーの時間履歴が相似していることも分かる。

6. おわりに

マイクロ熱工学領域では、物質の構造や物質の状態と直接関係する電子・分子スケールのエネルギー輸送機構から組み上げていくエネルギー輸送現象論を確立することを研究目標にしている。本稿では、炭素微粒子の燃焼合成、固液界面熱抵抗への微細構造の影響、微細構造内への液浸入現象、量子スケールのエネルギー伝達に関する研究テーマについて概略を説明させ

ていただいた。これらの研究テーマはいずれも現在進行中であり、「熱が伝わる過程を原理から制御する」を合言葉にして、電子・分子スケールのエネルギー輸送機構に基づいた、微粒子燃焼合成法の開発、固液界面の伝熱設計、表面洗浄技術の高度化などの工学研究を継続して行っていく予定である。

最後に、本稿で紹介させていただいた研究成果は、卒業生・修了生各位がマイクロ熱工学領域にて実施して得られたものであり、あらためて厚く御礼を申し上げます。

(学界)