金属表面の濡れ性による TIM/金属界面付近におけるフィラー分布の制御と熱抵抗低減

伊良 勇亮^{*1}, 児玉 高志^{*2}, 塩見 淳一郎^{*3}

Reduction of interface thermal resistance between TIM and metal surface by tuning wettability

Yusuke IRA^{*1}, Takashi KODAMA^{*2} and Junichiro SHIOMI^{*3}^{*1,*2,*3} Department of Mechanical Engineering, The university of Tokyo
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Received: 8 January 2021; Revised: 13 March 2021; Accepted: 20 May 2021

Abstract

Thermal management of electronics is becoming demanding with the miniaturization of integrated circuit and the shift to next-generation high-power electronics. Thermal interface material (TIM), which is typically a mixture of silicone oil and high thermal-conductivity fillers, is often used to remove heat from the chip efficiently by eliminating the air gap between the chip and the heat sink/spreader. However, the interface thermal resistance between TIM and chip/heat sink can become significant due to the depletion of fillers in TIM adjacent to the surfaces of chip and heat sink/spreader. The thermal resistance of the filler-depletion layer (FDL) can occupy half of the total contact thermal resistance when the thickness of TIM is on the order of microns, and thus, preventing formation of the FDL is significant. In this work, we experimentally evaluate the impact of FDL between aluminum (Al) surface and TIM by the time-domain thermoreflectance method (TDTR). The Al surface is modified with four kinds of silane coupling agents before depositing the TIM, aiming to reduce the thickness of FDL. These measurements reveal that the increase of thermal resistance near Al surface is not only caused by the depletion of fillers. When the Al surface is hydrophobic, the thermal resistance increases with the increasing water contact angle due to better wettability of silicone oil to Al surface, repelling the fillers away from the surface. On the contrary, when the Al surface is hydrophilic, the thermal resistance decreases with increasing water contact angle. The direct FIB-SEM observation of the interfacial region between Al and TIM reveals that the small particles are more attracted to the hydrophilic Al surface because of larger gain in the surface energy, and smaller fillers reduce the thermal conductivity of TIM.

Keywords : Thermal Interface Material (TIM), Filler-depletion layer, Silane coupling, Hydrophobicity, Diameter distribution

1. 緒 言

近年、ナノスケールの構造をもつ半導体デバイスの作製が可能となり、集積回路においてはトランジスタのゲート長さがナノスケールまで小さくなっている(Thompson and Srivastan, 2006). これにより PC やスマートフォンの高性能化(Halpern et al., 2016)など様々な発展がある一方で、集積回路上の単位面積あたりの発熱密度が上昇している(Pop, 2010). 発熱密度の上昇は性能低下や熱暴走など機器の信頼性において重大な問題を引き起こす可能性があるため、効率良く熱を取り除く必要がある. 集積回路の一種である CPU を例にとると、高熱伝導率の材料から作られるヒートシンクを圧着することで放熱面積を増やす手法がとられている(Lee, 1995). しかし、CPU チップとヒートシンクの表面粗さや平滑度の違いによりそれらの間には空隙が生じる. さらに、熱膨張係数の違いもあるため、CPU が稼働しているときは CPU 自体の温度が上昇し空隙ができてしまう. 空気の熱伝導率は非常に低く、放熱において大きな障害となるため取り除かなければならない(Sarvar et al., 2006). そこで、Thermal

No.21-00023 [DOI:10.1299/transjsme.21-00023], J-STAGE Advance Publication date : 28 May, 2021

^{*1} 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)^{*2} 正員, 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻^{*3} 正員, フェロー, 東京大学大学院 工学系研究科 機械工学専攻

E-mail of corresponding author: shiomi@photon.t.u-tokyo.ac.jp

Interface Materials (TIM) とよばれる一般的には酸化物や窒化物などの高熱伝導率フィラーとシリコンオイルなどの樹脂を混合した材料が用いられている。TIM は汎用されている一方で、今後の電子デバイスの高出力化に伴い、さらに発熱密度の上昇が進むことを考えると、TIM の性能をさらに向上させる必要がある。

TIM に関係する熱抵抗は大きく二つに分けられる。一つ目は TIM 内部を熱が伝わる際の熱抵抗、二つ目は CPU チップとヒートシンクとの間の界面熱抵抗である。そして、これらの和によって TIM の総合的な熱抵抗が求められる(Sarvar et al., 2006)(Prasher, 2006)(Gwinn and Ralph., 2003)(Narumanchi et al., 2008)。前者の熱抵抗は TIM の厚さを TIM の熱伝導率で割ることで計算されるため、薄膜化あるいは TIM の熱伝導率上昇によって低減することができる。つまり、加工や実装技術の向上もしくは材料の改良によってこの熱抵抗はさらに小さくなっていくと考えられる。しかし、界面熱抵抗は熱伝導率の増加、あるいは薄膜化によって減少しないため、将来的に TIM の熱抵抗のうち大きな割合を占めると予想される。

このように近い将来 TIM の性能に大きな影響を与えるると予想される界面熱抵抗を先行研究では時間領域サーモリフレクタンス法によって測定した。その結果、アルミニウムと TIM の界面付近にはフィラーによる高熱伝導化の効果が現れない層が存在することがわかった。この層がシリコンオイルのみの層と仮定すると、100 nm 程度であることも明らかとなった(Yada et al., 2016)。この層を便宜上、フィラー欠乏層 (Filler Depletion Layer, FDL) と呼ぶことにする。

FDL が TIM の性能においてどれほど影響を与えるのか考えるために図 1 のような簡単な直列熱抵抗モデルを用いる。FDL の熱抵抗を計算すると、一般的な TIM に用いられているシリコンオイルの熱伝導率が $0.16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、先行研究から厚さが 100 nm であるため、 $6.25 \times 10^{-7} \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ となる。さらに、前述したように界面は二つあるためこの二倍である $1.3 \times 10^{-6} \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ が TIM における FDL の熱抵抗である。それに対して、TIM の熱伝導による熱抵抗の大きさを考える。現在の TIM の熱伝導率は高性能のもので $5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、標準的な厚さは $10 \mu\text{m}$ 程度のオーダーである(Lin and Chung, 2008)。なお、カーボンナノチューブや窒化ホウ素などの高熱伝導材料を用いた TIM も開発されており(Shahil and Balandin, 2012)(DeVoto et al., 2017)(Liang et al., 2019)、今後 $10 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ を超える TIM を厚さ $10 \mu\text{m}$ 以下で用いることが十分考えられる。この値の下で熱抵抗を計算すると $1.0 \times 10^{-6} \text{ W m}^2 \text{ K}^{-1}$ のオーダーとなり、FDL による熱抵抗と同等、あるいはそれよりも小さくなることがわかる。以上のことから FDL を除去することは実装した TIM の性能を有意に向上させることに繋がる。

Fig. 1 Thermal resistance model of TIM and the interfaces to surrounding.

以上を背景に、本研究では今後 TIM の性能において重要になると考えられる FDL の熱抵抗を低減する指針を見出すことを目指す。FDL が金属層の表面付近にあるため、金属表面の凹凸あるいは疎水性などの化学的特性が FDL に影響を与えると考えられる。そこで、金属表面をシランカップリング法により化学修飾し、金属表面の化学的特性を変化させる。その後、先行研究と同様に時間領域サーモリフレクタンス法によって FDL の厚さを測定する。また、金属表面の濡れ性の観点から現象を評価することで、FDL の厚さを決定する要因を特定し、今後の TIM の性能向上に役立つ知見を得る。

2. 実験方法

2・1 時間領域サーモリフレクタンス法

2・1・1 測定原理

本研究では時間領域サーモリフレクタンス法(TDTR)によって FDL の厚さを測定した。TDTR とはポンプ・プローブ法とサーモリフレクタンス現象を組み合わせた測定法である。ポンプ光によって試料に含まれる金属層をインパルス加熱し、プローブ光によってその温度変化を検出する。プローブ光の試料への光路長を調整することでポンプ光よりも試料への到達時間を遅らせることができるため、試料温度の時間的変化を検出することができ

る。また、試料の温度変化 T が微小なときサーモフレクタンスという現象によってプローブ光の反射強度 S が式 (1) で示すように温度変化に比例する。

$$\frac{\Delta S}{S} = \beta \Delta T \quad (1)$$

このときの比例係数はサーモフレクタンス係数 β と呼ばれる金属の種類に依存する物性であり、アルミニウムの場合に比較的大きい。以上からプローブ光の反射強度が試料の温度変化の情報を含んでいることになる。以上に述べた測定原理を図 2 に示す。検出した温度データに対し、求めたい物性値をパラメータにして試料の熱伝導モデルから算出した物理波形をフィッティングすることにより物性値を特定する。TDTR 法のより詳細について先行研究の論文を参照にされたい(Cahill et al., 2004)(Schmidt et al., 2008)。

Fig. 2 The principle of TDTR measurement. (a) Metal layer is irradiated by pump laser and plays a role as a transducer. (b) The power of reflected probe laser is proportional to the temperature change.

2・1・2 物理波形と感度計算

物理波形の計算式と TDTR において重要な感度計算について説明する。物理波形は円筒座標系における熱伝導方程式に Hankel 変換と Fourier 変換を行うことで求める。図 3 に計算モデルを示す。

Fig. 3 The physical model used for the calculation. Heat conduction inside the layer is calculated from heat conduction equation using cylindrical coordinate, and heat conduction between layers is calculated by Kapitza model.

層内部と層間の界面に分けられるため、それぞれを式 (2) から式 (4) と式 (5) から計算する.

$$\frac{\kappa_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta(t, r, z)}{\partial r} \right) + \kappa_z \frac{\partial^2 \theta(t, r, z)}{\partial r^2} = \rho c \frac{\partial \theta(t, r, z)}{\partial t} \quad (2)$$

$$q^2 = \frac{\kappa_r k^2 + 2\pi \rho c i f}{\kappa_z} \quad (3)$$

$$\begin{Bmatrix} \theta_b \\ \lambda_b \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(qd) & -\frac{1}{\kappa_z q} \sinh(qd) \\ -\kappa_z q \sinh(qd) & \cosh(qd) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_t \\ \lambda_t \end{Bmatrix} \quad (4)$$

$$\begin{Bmatrix} \theta_t \\ \lambda_t \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{G} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_b \\ \lambda_b \end{Bmatrix} \quad (5)$$

ここで, t は時間, r, z はそれぞれ半径, 鉛直方向の座標, k は Hankel 変換によって変換された r を示している. 次に物性値については κ が熱伝導率, θ が無次元温度, c が質量比熱, ρ が密度, λ は熱流束, d が層の厚さを表している. その他, G は層間の界面熱コンダクタンス, f はポンプ光の周波数, i は虚数単位を表している. 添え字については, r, z は円筒座標の半径, 鉛直方向の物性値, b, t は下面, 上面を表している. 以上の式から各層について同様の行列を作成し, 多層構造の試料について物理波形を算出して実験データにフィッティングする.

続いて, 物理波形を実験データにフィッティングする際のパラメータへの感度について述べる. 感度 B は式 (6) によって表される. この式で Ω_p は物理波形の計算値, x はパラメータである物性値を表す.

$$B = \frac{\partial \ln \Omega_p}{\partial \ln x} \quad (6)$$

式 (6) と実験データに物理波形をフィッティングするという観点から, 測定対象となる物性値の感度が高いこと, 測定対象以外の物性値が正確であることが精度よく物性値を求める上で重要であることがわかる.

2・2 試料作製

FDL の厚さを測定する際に用いる試料の作製手法について説明する. 2・1・2 項からわかるように FDL 厚さの感度が大きくなるように試料を作製しなければならない. 今回使用する TIM はシリコンオイルの割合が大きく粘度が小さいため, 基本的には図 4(a) のようにコの字型に切ったゴムによって TIM を支えて測定を行う. 図 2(a) からわかるように加熱された金属層から伝わる熱は図 4(a) 中では Cytop, Fused quartz と表された基板側と TIM 側の二方向に伝わっていく. FDL 厚さを測定するには TIM 側に伝わる熱が大きくなるようにしなければならないため, 以下のように試料を作製した.

Fig. 4 Schematics of the sample and model for the TDTR measurement. (a) The sample used for TDTR measurement, where the substrate consists of fused quartz, cytop, and aluminum. TIM is spread on the substrate and supported by rubber and glass. (b) The physical model used for measuring the thickness of filler-depletion layer (FDL). FDL layer is located between the metal layer and bulk TIM.

まず、石英ガラス基板上に Cytop をスピコートによって成膜した。この Cytop は可視光領域の波長の透過率が高く、さらに低熱伝導率という特性をもっている。そのため、石英ガラス基板に直接金属を成膜するよりも断熱の効果をもたらす TIM 側に伝わる熱が大きくなると考えられる。ただし、断熱の効果を得るためにはある程度厚く成膜しなければならない。このことから、レーザーの加熱による熱が石英ガラス基板に届かないよう厚さが $1\ \mu\text{m}$ の Cytop 層をスピコートによって成膜した。スピコートは 10 秒間 500rpm で基板を回転させ、その後、3000 rpm で 20 秒間回転させる。スピコート後、 $80\ ^\circ\text{C}$ で 1 時間、 $190\ ^\circ\text{C}$ でさらに 1 時間加熱することで溶媒を取り除き $1\ \mu\text{m}$ の Cytop 薄膜を成膜した。Cytop を成膜後、真空蒸着装置によってアルミニウムを $50\ \text{nm}$ 成膜した。本研究ではプローブ光として波長 $800\ \text{nm}$ のレーザー光を用いているが、アルミニウムは当該波長に対して大きいサーモリフレクタンス係数を有する(Komarov et al., 2006)。また、アルミニウム層はレーザー光を吸収し、試料表面を加熱する役割も果たす。アルミニウムの成膜後、シランカップリング法によってアルミニウム表面を化学修飾した。詳細な手法は 2.3 節で説明する。

最後に TIM をアルミニウム表面上に塗布し、TDTR においてアルミニウム層を加熱・測温することによって FDL 厚さを測定した。アルミニウムは実際のフィンやヒートスプレッダーの材料として用いられるため、この試料によりフィンに TIM が塗布されているという実用的な系の表面化学状態を再現できていると言える。また、測定は全て 25°C 環境下で行った。

本研究ではアルミナ粒子、フェニルオイルを体積分率 38 : 62 で混合した TIM を使用した。アルミナ粒子は平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 程度、形状はランダムなものであり、特に表面加工は行っていない粒子である。

測定後、図 4(b)に示したモデルを用いて物理波形を算出し最終的に FDL 厚さを算出する。実際にはアルミニウム表面に直接 TIM を塗布しているが、先行研究より FDL の存在が示唆されているため、TIM とアルミニウム層の間にシリコンオイルのみの FDL があると仮定する(Yada et al., 2016)。

続いて今回の実験で用いた物性値と測定系の感度計算の結果をそれぞれ表 1 と表 2、図 5 に示す。層の番号はレーザーが入射する方向から数えた層に対応する。すなわち、レーザーは最初に石英ガラス基板を通過するため石英ガラス基板が 1st、Cytop が 2nd と続いていく。変調周波数は周期加熱の熱浸透深さが予想される FDL の厚さ($100\ \text{nm}$)よりも大きい $300\ \text{nm}$ 程度となるよう $1.111\ \text{MHz}$ を用いた。そして、固体間の界面熱コンダクタンス G は $100 \times 10^6\ \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ から $200 \times 10^6\ \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ という報告があるため(Koh et al., 2009)(Hopkins et al., 2011)、表 1 に示す値を用いた。但し、FDL は仮定している層であるため実際には TIM の一部である。そこで感度計算では FDL と TIM の間の界面熱コンダクタンスのみ非常に大きい値である $1 \times 10^9\ \text{Wm}^{-2}\text{K}^{-1}$ とし、実質的に熱抵抗がないものとする。感度計算では $2 \cdot 1 \cdot 2$ 項で説明したように正確に測定することが難しい物性値が問題となる。そこで、図 5 には正確に測定することが難しい界面熱コンダクタンス G 、感度が高いアルミニウムの厚さ d_{Al} 、測定対象である FDL の厚さ d_{FDL} を計算結果として示した。

感度計算の結果から FDL の厚さの感度が高いことがわかる。そのうえ、アルミニウムの厚さは正確に分かっており、正確に測定することが難しい界面熱コンダクタンスはこれまでの研究報告(Koh et al., 2009)(Hopkins et al., 2011)の範囲にあれば、感度が非常に小さく問題ないことがわかる。以上より FDL の厚さを正確に測定できることがわかる。

Table 1 Physical properties of the multi-layer sample.

	$\kappa_z\ [\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$\kappa_r\ [\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$	$d\ [\text{m}]$	$\rho c\ [\text{Jm}^{-3}\text{K}^{-1}]$
1st (Fused quartz)	1.48	1.48	0.5×10^{-3}	1.63×10^6
2nd (Cytop)	0.12	0.12	1.0×10^{-6}	1.75×10^6
3rd (Aluminum)	238	150	50×10^{-9}	2.42×10^6
4th (FDL)	0.16	0.16	Parameter	1.51×10^6
5th (TIM)	0.51	0.51	5.0×10^{-3}	2.33×10^6

Interface	$G\ [\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}]$
1st-2nd	100
2nd-3rd	150
3rd-4th	100
4th-5th	1000

Table 2 Parameters for TDTR measurement.

Modulation frequency [Hz]	1.111×10^6
Diameter (Pump laser) [m]	41.4×10^{-6}
Diameter (Probe laser) [m]	11.5×10^{-6}

Fig. 5 Sensitivity analysis using the model in Fig. 4(b). Blue, orange, and yellow solid lines represent thermal boundary conductance between fused quartz and Cytop, Cytop and aluminum, and aluminum and FDL, respectively. Purple and green solid lines represent thicknesses of aluminum and FDL layer, respectively.

2・3 アルミニウム表面の疎水性評価

2・3・1 シランカップリング法

アルミニウム表面を修飾するために用いるシランカップリング法について説明する．本研究では気相シラン化と液相シラン化の2種類の方法を用いてアルミニウム表面に化学修飾を行った．

(a)

(b)

Fig. 6 Schematics of the silane coupling methods. (a) The diagram of chemical reaction. Silane molecule is connected to metal surface by dehydration reaction. (b) Chemical structures of silane coupling agents are used in our experiment. Phenyl, trifluoropropyl, hexyl, and decyl groups are included in chemical structures.

気相シラン化ではまず、アルミニウム表面に対してオゾンクリーニングを 10 分間行った。これによってアルミニウム表面が洗浄されて親水性になり、シランカップリング剤と反応するヒドロキシル基の表面密度が向上し、脱水反応ができるようになる。オゾンクリーニング後、シランカップリング剤 50 μL と 2.2 節で説明した手法によって作製した基板を真空容器に封入し真空ポンプによって 2 時間真空引きを行った。真空引きが終わった後、窒素ガスを真空容器内に封入し、常温で 2 時間反応させて基板を回収した。

液相シラン化では気相シラン化と同様にオゾンクリーニングを 10 分間行った後、シランカップリング剤 400 μL とエタノール 20 mL を混合した溶液に基板を浸して反応させた。24 時間反応させた後、エアダスターによって溶液を吹き飛ばし残存溶液が無いよう新しいエタノール 20 mL に基板を入れて超音波洗浄を 10 分間行った。その後、エアダスターで溶液を飛ばした。この洗浄過程を 3 回繰り返したあと、室温のクリーンルームで乾燥させて残存溶液を完全に取り除いた。シランカップリングの反応過程の概要図と本研究で用いたシランカップリング剤をそれぞれ図 6 に示す。今回用いたシランカップリング剤は官能基部分に Phenyl 基, Trifluoropropyl 基, Hexyl 基, Decyl 基が結合しているものであり、実際に修飾する際はこの官能基部分が最表面層にくる。最初に比較的短時間で行うことができる気相シラン化によって基板を修飾し、最も良い結果が出たものに対しては液相シラン化も用いて修飾を行い FDL の厚さを測定した。また、シランカップリングを行った基板は TIM を塗布する TDTR 測定と 2・3・2 項で説明する疎水性評価の二枚必要であるため、同時に二枚の基板を修飾した。

2・3・2 接触角の測定

疎水性の評価は、アルミニウム表面に 8 μL の水滴を滴下し、平衡状態での接触角を測定することで行った。修飾が一様に行われていることを確認するために、基板四隅と基板中央部の計 5 箇所の水を垂らして接触角を測定し、平均値と標準偏差を算出した。また、接触角の測定は全て 25°C の環境下で行った。

接触角の算出は画像処理によって行った。液滴の形をグレースケールのカメラで撮影してその画像からグレースケールの値を読み込み、閾値を設定して二値化する。その二値化した画像から液滴の輪郭について画像内での座標を特定することができ、それらの座標情報から液滴の近似円の中心座標を算出する。最後に近似円の中心座標と輪郭の座標情報から接触角を算出した。

3. 結果と考察

FDL の厚さと水の接触角の測定結果を図 7 に示す。図中の 5 つのデータはそれぞれ、接触角が小さい順に Phenyl 基, Trifluoropropyl 基, Hexyl 基 (気相シラン化), Hexyl 基 (液相シラン化), Decyl 基を用いたものである。FDL の厚さは同一点で 5 回測定し、平均と誤差を算出した。誤差は標準偏差にフィッティング精度を考慮に入れるため、式 (7) から計算される物理波形と実験データの差 e を加えて算出した。式 (7) において N は 1 波形あたりのデータ数、 Ω_p , Ω_e はそれぞれ物理波形の値、実験データの値を示している。また、 e の単位は nm である。

Fig. 7 FDL thickness on surfaces with different wettability. The data correspond to the cases with phenyl, trifluoropropyl, hexyl (gas process), hexyl (liquid process), and decyl, from small to large contact angle. The surface functionalized by hexyl group by gas phase method exhibits the thinnest FDL, though there the fitting error in the TDTR measurement is large.

$$e = \left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sqrt{(\Omega_{pn} - \Omega_{en})^2} \right) \times 100 \quad (7)$$

Hexyl 基を有するシランカップリング剤を気相シラン化によって修飾した試料が最も FDL 層厚さが小さくなる結果となった。FDL 層厚さが最小ということは、FDL 層による熱抵抗が最小であることを意味する。一方でこのデータは TDTR の計測データとフィッティングした物理波形の間に大きな乖離が見られたことが原因でエラーバーが非常に大きい。詳細は次節で議論する。

3・1 物理波形の乖離

Hexyl 基を有するシランカップリング剤を気相シラン化によって修飾したアルミニウム表面のときの物理波形と実験データを図 8(a)に示す。なお、物理波形は FDL の厚さの平均値を使って算出している。比較のために Phenyl 基を持つシランカップリング剤を気相シラン化で修飾して測定したデータも図 8(b)に示す。

Phenyl 基のシランカップリング剤を気相シラン化によって修飾したデータは物理波形と実験データがよく一致しており、FDL の厚さを正確に測定できている。それに対して、Hexyl 基のシランカップリング剤を気相シラン化によって修飾して測定した実験データを見てみると物理波形が実験データを交差するような形になっている。そのため、FDL の厚さが平均 27 nm と求まっているがこの値は正確ではない。そこで、実験データと物理波形がよく一致するようなモデルを再考し、実際にはどのような現象が生じているのか考える。

図 8 において縦軸が温度変化、横軸が加熱時からの経過時間であるため、物理波形よりも実験データのほうが熱緩和が早いといえる。アルミニウム表面の化学修飾によって性質が変化すると考えられるのは FDL あるいは TIM 層である。そこで、さらに熱緩和を早くするようなモデルとして FDL を仮定せずにアルミニウム表面にじかに TIM が接しているモデルを考えた。このモデルの修正を図 9 に示す。

Fig. 8 The comparison of the measured data (circles) and fitted physical model (solid lines). (a) The surface modified with hexyl agents using gas phase method. (b) The surface is modified with phenyl agents using gas phase method. (c) The same as (a) but thermal conductivity of TIM was tuned instead of the FDL thickness.

Fig. 9 Modification of the model used for TDTR. FDL is removed due to short relaxation time in experimental data.

これまでのモデルでは FDL の厚さを変化させることで物理波形を実験データにフィッティングし、その厚さの変化を評価していた。しかし、新しいモデルでは TIM の熱伝導率を変化させて物理波形を実験データにフィッティングする。修正後のモデルを用いて算出した物理波形と実験データを図 8(c)に示す。修正前の物理モデルよりも修正後のモデルを用いて算出した物理波形のほうが実験データとよく一致している。すなわち、修正したモデルのほうが実際の現象よく表しているといえる。また、TIM の熱伝導率を変化させてフィッティングした結果、元々の TIM の熱伝導率は $0.51 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ あるが、さらに高い $1.47 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ という結果となっているため、アルミニウム表面付近の熱抵抗が小さくなったといえる。これは、壁面近傍における高熱伝導フィラーの密度がバルクの TIM のそれから変動していることを示唆している。

3・2 全体傾向に関する考察

図 7 の全体の傾向として次のことがいえる。接触角が 75 度付近では FDL 厚さが 100 nm 程度であるが、80 度を超える領域で急激に薄くなり 90 度付近の領域では 27 nm に小さくなっている。ただし、この 27 nm というのは前述したように正確な値ではないがアルミニウム表面付近の熱抵抗という考え方をすると熱抵抗が小さくなっているという傾向に変わりはない。そして接触角が 100 度を超えると急激に厚くなって接触角が 75 度付近の時と同様に 100 nm 程度になっている。

なぜ、このような水の接触角と FDL の厚さの関係になるのか考える。水の接触角が 90 度よりも大きい場合はアルミニウム表面が疎水性であるため、相対的に疎水性であるフェニルオイルがアルミニウム表面と接地面積を大きくしようとする。その結果、FDL が厚くなったと考えられる。一方、水の接触角が 90 度よりも小さい場合はアルミニウム表面が親水性であるため、相対的に疎水性のフェニルオイルが接地面積を小さくしようとする。その結果、熱伝導率の高いアルミナ粒子の効果が現れて FDL の厚さが薄くなると考えられる。しかし、実際には厚くなっているため上記の考察とは逆の結果となっている。

水の接触角が 90 度より小さい領域でこのように濡れ性の考察とは逆の傾向を示す原因を特定するために、FIB-SEM によって直接アルミニウム表面付近における TIM の様子を観察した。FIB-SEM とは液体の試料を電子顕微鏡によって観察する手法である。通常通り電子顕微鏡を使用すると真空引きをするため、試料が液体の場合蒸発してしまうが液体試料を液体窒素によって凍結し切り出すことで真空引きしても蒸発せず断面を観察できるようになる。

試料は次のように作製した。まず、厚さ 800 nm のアルミニウム薄膜に対して 2・1・3 項で説明した手法によりシランカップリング剤を修飾した。そして、石英ガラス基板の上に TIM を垂らした試料の上から被せるように修飾したアルミニウム薄膜を乗せ、最後にこの試料を凍結させて観察を行った。アルミニウム薄膜は 2 種類用意した。一つは最も FDL の熱抵抗が低減されたアルミニウム薄膜、すなわち、Hexyl 基を有するシランカップリング剤を気相シラン化によって修飾したアルミニウム薄膜、もう一つは何も修飾していないアルミニウム薄膜で観察を行った。以上の手法を用いて観察した結果を図 10 に示す。比較すると修飾していないアルミニウム表面のほうが小さなアルミナ粒子が集まっていることがわかる。実際にアルミニウム表面から 500 nm の領域についてアルミナ粒径 200 nm 以下の粒子を数えた結果を表 3 に示す。

Table 3 The comparison of the number of small alumina particles.

Al state	The number of small particles
Al modified with hexyl	123
Bare Al	231

Fig. 10 The FIB-SEM images of the TIM adjacent to the aluminum surfaces. (a) The surface functionalization by silane coupling with hexyl agents using gas phase method. (b) The bare surface without functionalization.

何も修飾していないアルミニウム表面には小さなアルミナ粒子が2倍近く集まっていることがわかる。これは式(8)で表されるように同体積 V のアルミナ粒子があるとき表面積 A は粒径 R に反比例するため、小さな粒子が表面エネルギー的に大きな影響を受けて親水性のアルミニウム表面に集まってきたと考えられる。添え字の S は小さい粒子、 L は大きい粒子を表している。そして、小さなアルミナ粒子が表面付近に集まることにより熱抵抗が大きくなったといえる。

$$\frac{A_S}{A_L} = \left(\frac{V}{\frac{4}{3}\pi R_S^3} \times 4\pi R_S^2 \right) \div \left(\frac{V}{\frac{4}{3}\pi R_L^3} \times 4\pi R_L^2 \right) = \frac{R_L}{R_S} \quad (8)$$

続いて、小さな粒子によって表面付近の熱抵抗が増加する理由を考える。TIMの熱伝導率 κ_T を式(9)と式(10)で表される有効媒質近似(Hasselman and Lloyd, 1987)によって求める。 κ は熱伝導率、 φ はアルミナ粒子の体積分率、 γ_g はシリコンオイルとアルミナ粒子間の界面熱抵抗を表している。添え字は o がシリコンオイル、 a がアルミナ粒子を表している。

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_o} = \frac{\{\kappa_a(1+2\alpha) + 2\kappa_o\} + 2\varphi\{\kappa_a(1-\alpha) - \kappa_o\}}{\{\kappa_a(1+2\alpha) + 2\kappa_o\} - \varphi\{\kappa_a(1-\alpha) - \kappa_o\}} \quad (9)$$

$$\alpha = \frac{2\gamma_g\kappa_o}{R_a} \quad (10)$$

アルミナ粒子の粒径 R_a がTIMの熱伝導率に影響することがわかる。本研究で用いたTIMはアルミナ粒子の平均粒径が $1\mu\text{m}$ 程度であることとFIB-SEMから表面に集まっている小さな粒子の粒径が 100nm 程度であることから、粒径が 100nm のときと $1\mu\text{m}$ のときの熱伝導率の算出した。結果を表4に示す。 γ_g は一般的に固液界面の界面熱抵抗値が $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ から $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ (Ge et al., 2006)(Schmidt et al., 2008)(Harikrishna et al., 2013)であることから $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ を値として用いた。

粒径が小さくなることによってTIMの熱伝導率が低下していることがわかる。ゆえに水の接触角が 90 度よりも小さい領域については小さいアルミナ粒子が集まることによって実効的な熱伝導率が低下し、表面近傍層における熱抵抗の増加につながったと結論付けられる。しかし、小さい粒子の個数は表面付近だけではなくバルク部分も合わせて考えると変わらないため、Hexyl基をもつシランカップリング剤を修飾したときはアルミニウム表面付近ではなくバルク部分にその分の小さいアルミナ粒子が散らばっていると予想できる。この場合、表面付近

で熱抵抗の増加を抑えることができて、バルク部分で熱抵抗が増加してしまい表面付近の効果を相殺してしまう可能性が出てくる。そこで、小さな粒子がバルク部分に存在する場合と存在しない場合で熱伝導率の低下が起こるか確認するべく、有限要素法解析 (COMSOL) を用いて TIM の熱伝導率を算出し比較を行った。横軸にアルミナ粒子とフェニルオイルの界面熱抵抗を取り、熱伝導率の計算結果をプロットした結果を図 11 に示す。

Table 4 Thermal conductivity of TIM calculated from effective medium theory.

Particle diameter [nm]	Thermal conductivity [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]
100	0.24
1000	0.40

Fig. 11 Thermal conductivity calculated from the two models: one with only large particles (red circles) and the other with both large and small particles in the TIM (blue triangles).

赤丸は粒径 $1\ \mu\text{m}$ の大きい粒子のみ、青三角は粒径 $1\ \mu\text{m}$ の大きい粒子と粒径 $100\ \text{nm}$ の小さな粒子を混ぜたときに COMSOL で計算される TIM の熱伝導率の計算結果である。二つの計算モデルの間で熱伝導率の計算結果に違いがないことがわかる。アルミナ粒子とフェニルオイル間の界面熱抵抗値を正確に測定することは難しいが、一般的に固液界面の界面熱抵抗値が $1 \times 10^{-7}\ \text{m}^2\text{KW}^{-1}$ から $1 \times 10^{-8}\ \text{m}^2\text{KW}^{-1}$ 程度であることを考えると本研究の測定系でもバルク部分における小さな粒子の有無による熱伝導率の変化はないと考えられる。なお、アルミナ粒子とフェニルオイルの界面熱抵抗が $1 \times 10^{-7}\ \text{m}^2\text{KW}^{-1}$ のときの計算結果 $0.46\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ は実際の TIM の熱伝導率 $0.51\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と近い値であり、実際の系では部分的に粒子同士が接触して熱伝導率が多少上昇する要因があることを考えると、COMSOL による TIM の熱伝導率の計算結果は妥当であると考えられる。

小さな粒子が大きい粒子に混ざることによって生じる変化は次の 2 つである。1 つ目は界面の面積が増大することによって生じる熱伝導率低下、2 つ目は体積分率増大による熱伝導率上昇である。式 (8) より同じ体積の球の集合を考えた場合、表面積は粒径に反比例する。つまり、体積分率よりも表面積増大の効果のほうが大きいことがわかる。しかし、式 (11) のように表面積は粒径比の 2 乗に比例するため、小さい粒子によって表面積が増えても大きな粒子の界面熱抵抗の効果が支配的となり、バルク部分においては小さな粒子による効果はほとんどないことがわかる。

$$\frac{A_L}{A_S} = \left(\frac{4\pi R_L^2}{4\pi R_S^2} \right) = \left(\frac{R_L}{R_S} \right)^2 \quad (11)$$

3・3 実際の系への適用

TIM が実際に使われている系を考える。図 12(a)のように先述した理由から発生してしまう厚さ d_{TIL} の熱抵抗層と厚さ d_{TIM} の TIM 層を仮定して実効的な熱伝導率を算出する。ただ、接触角が 95° 付近となる場合においては、修正モデル (図 9) を用いて算出した TIM の熱伝導率が $1.47\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となっているが、TDTR は局所的な測定法であるため TIM 全体が $1.47\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であるとは言い難い。そこで、この場合のみにおいて熱抵抗層が無いものと仮定した。熱抵抗層と TIM の厚さの和 d_{TIM} が $0.5\ \mu\text{m}$, $1\ \mu\text{m}$, $5\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$ のときの結果を図 12(b)に示す。TIM の熱伝導率は本研究で用いた TIM の $0.51\ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とした。TIM の厚さが薄くなるほど熱抵抗層の影響が大

きくなるため、実効的な熱伝導率が低くなっていると考えられる。なお、市販されている TIM も本研究で用いた TIM のようにフィラーとシリコンオイルから構成されているものが多い。本研究より金属表面付近の熱抵抗にはフィラーの粒径と分布が重要であることが明らかとなったため、表面の濡れ性を調整することで、TIM 材の実質的な性能向上が期待できる。

(a)

(b)

Fig. 12 Effective thermal conductivity calculated from the model. (a) The model for calculating effective thermal conductivity. Total TIM thickness is the sum of thermal resistance layer and TIM. (b) The effective thermal conductivity with respect to the water contact angle.

4. 結 言

本研究ではフィラー欠乏層の厚さとアルミニウム表面の疎水性の関係を特定し、その原因の追求を試みた。その結果、アルミニウム表面付近で熱抵抗が増加する理由はフィラーの割合が小さくなるだけではなく他にもあることが分かった。アルミニウム表面が疎水性の場合、フェニルオイルがアルミニウム表面と接地面積を大きくしようとして熱抵抗が増加する。それに対して、アルミニウム表面が親水性のときは小さなアルミナ粒子がアルミニウム表面に集まるため、一見 TIM の界面付近における熱伝導率が大きくなり界面熱抵抗が低減するようにも考えられる。しかし、実際には TIM の熱伝導率にはアルミナ粒子とフェニルオイル間の界面の面積が影響しており、アルミナ粒子が小さい場合、界面の面積が増大し影響が大きくなるため実効的な熱伝導率が低下して熱抵抗が大きくなる。さらに、表面付近にあった小さな粒子がバルク部分に散らばったとしても、小さな粒子によるバルク部分への影響はほとんどないことがわかった。つまり、アルミニウム表面付近の熱抵抗は粒子の粒径と位置が重要であり、金属表面の化学修飾によってその制御が可能である。また、市販されている TIM もフィラーとシリコンオイルから構成されているため、本研究で得られた知見を適用することで性能を向上させることができる可能性があるといえる。

5. 謝 辞

今回試料作製に用いた Cytop は東京大学工学系研究科機械工学専攻鈴木・森本研究室に提案していただきました。

References

- Cahill, D. G., Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 75 (2004), 5119.
- DeVoto, D., Major, J., Paret, P., Blackman, G. S., Wong, A. and Meth, J. S., Degradation characterization of thermal interface greases, 2017 16th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems (ITherm), IEEE (2017).
- Ge, Z., Cahill, D. G. and Braun, P. V., Thermal conductance of hydrophilic and hydrophobic interfaces, *Physical review letters*, Vol. 96, No. 18(2006), 186101.
- Gwinn, J. P. and Ralph, L. W., Performance and testing of thermal interface materials, *Microelectronics Journal*, Vol. 34, No. 3(2003), pp.215-222.
- Halpern, M., Yuhao, Z. and Vijay, J. R., Mobile cpu's rise to power: Quantifying the impact of generational mobile cpu design trends on performance, energy, and user satisfaction, 2016 IEEE International Symposium on High Performance Computer Architecture (HPCA), IEEE (2016).
- Hasselman, D. P. H. and Johnson, L. F., Effective thermal conductivity of composites with interfacial thermal barrier resistance, *Journal of composite materials*, Vol. 21, No. 6(1987), pp.508-515.
- Harikrishna, H., Ducker, W. A., and Huxtable, S. T., The influence of interface bonding on thermal transport through solid-liquid interfaces, *Applied Physics Letters*, Vol. 102, No. 25(2013), 251606.
- Hopkins, P. E., Beechem, T., Duda, J. C., Hattar, K., Ihlefeld, J. F., Rodriguez, M. A. and Piekos, E. S., Influence of anisotropy on thermal boundary conductance at solid interfaces, *Physical Review B*, Vol. 84, No. 12(2011), 125408.
- Koh, Y. K., Singer, S. L., Kim, W., Zide, J. M., Lu, H., Cahill, D. G., Majumdar, A. and Gossard, A. C., Comparison 3 ω method and time-domain thermoreflectance for measurements of the cross-plane thermal conductivity of epitaxial semiconductors, *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 5(2009), 054303.
- Komarov, P. L., Burzo, M. G. and Raad, P. E., A thermoreflectance thermography system for measuring the transient surface temperature field of activated electronic devices, Twenty-Second Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement And Management Symposium, IEEE (2006).
- Lee, S., Optimum design and selection of heat sinks, *IEEE Transactions on Components, Packaging, and Manufacturing Technology: Part A*, Vol. 18, No. 4(1995), pp.812-817.
- Liang, W., Ge, X., Ge, J., Li, T., Zhao, T., Chen, X., Zhang, M., Ji, J., Pang, X. and Liu, R., Three-dimensional heterostructured reduced graphene oxide-hexagonal boron nitride-stacking material for silicone thermal grease with enhanced thermally conductive properties, *Nanomaterial*, Vol. 9, No. 7(2019), p.938.
- Lin, C. and Chung, D. D. L., Nanoclay paste as a thermal interface material for smooth surfaces, *Journal of electronic materials*, Vol. 37, No.11(2008), pp.1698-1709.
- Narumanchi, S., Mihalic, M., Kelly, K. and Eesley, G., Thermal interface materials for power electronics applications, 2008 11th Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems., IEEE (2008).
- Pop, E., Energy dissipation and transport in nanoscale devices, *Nano Research*, Vol. 3, No. 3(2010), pp.147-169.
- Prasher, R., Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions, *Proceedings of the IEEE*, Vol. 94, No. 8(2006), pp.1571-1586.
- Sarvar, F., Whalley, D. C. and Conway, P. P., Thermal interface materials-A review of the state of the art, 2006 1st Electronic Systemintegration Technology Conference Vol2., IEEE (2006).
- Schmidt, A., Chiesa, M., Chen, X. and Chen, G., An optical pump-probe technique for measuring the thermal conductivity of liquids, *Review of Scientific Instruments*, Vol. 79, No. 6(2008), 064902.
- Shahil, K. M. and Balandin, A. A., Graphene-multilayer graphene nanocomposites as highly efficient thermal interface material, *Nano letters*, Vol. 12, No. 2(2012), pp.861-867.
- Thompson, S. E. and Srivastan, P., Moore's law: the future of Si microelectronics, *Materials today* 9.6 (2006), pp.20-25.
- Yada, S., Oyake, T., Sakata, M. and Shiomi, J., Filler-depletion layer adjacent to interface impacts performance of thermal interface material, *AIP advances*, Vol. 6, No. 1(2016), 015117.