

戦略的創造研究推進事業 CREST

研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント  
基盤技術の創出」

研究課題「分子界面修飾とナノ熱界面材料による  
固体接合界面熱抵抗低減」

## 研究終了報告書

研究期間 2017年11月～2023年3月

研究代表者: 小原 拓  
(東北大学流体科学研究所、教授)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

パワー半導体など高密度発熱体の冷却を念頭に、微細な積層構造で構成される熱の流れの経路において、固体壁表面間の界面熱抵抗を低減するための学理を確立することが本研究の目的である。本研究で想定している状況(現象観)を図 1 に示す。固体壁は表面粗さ(凹凸)をもち、その接合面には固体の直接接触部分とマイクロメートルスケールの空隙部分が存在する。空隙部分は空気の低い熱伝導率により事実上断熱状態となるので、これを埋めるための熱界面材料(TIM)を適用する。TIM と固体表面の親和性次第では、固体-TIM 界面に空気が気泡様に残留する部分が存在する。

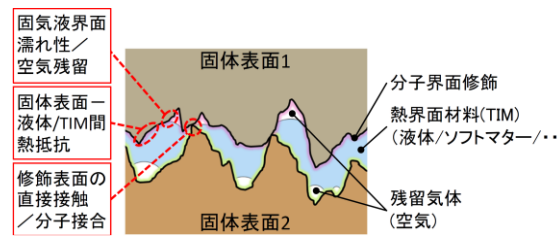


図 1 本研究における現象観

一方の固体壁から他方に至る固体接合面を貫流する熱コンダクタンスは、現状では生産レベルで  $10^5 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  のオーダーであると考えられるが、近年の発熱密度増大に対応するためには、これを少なくとも 1 桁向上させることが求められている。問題は、総括的熱コンダクタンスを決定する現象の素過程が分子からマクロの多様なスケールに渡って複雑に存在し、これらの熱工学的な検討を一貫性をもって行わなければならないことである。

固体接合界面熱コンダクタンスを決定する要素を本研究における取り組みと共に図 2 に示す。界面に残留する気泡は有効な伝熱面積を減殺している。総括的熱コンダクタンスは、固体壁の凹凸が直接接触している部分の熱伝導と、固体表面-TIM-固体表面を貫流する熱輸送が並列に存在して決定されている。後者の熱抵抗は、固体表面-TIM の熱抵抗と TIM 内の熱抵抗が直列に作用する。

本研究課題は、固体表面性状の最適化、固体層表面の分子修飾・分子接合、熱界面材料(TIM)の適用などの方法により、固体表面間に強力な熱的接続を確立する技術を志向して、現象素過程の支配メカニズムに関する学理を追究した。重要な研究要素は、

- TIM (液体、ソフトマター、ナノ複合物質) の探索 (佐藤 G、八木 G、小原 G)
- 固体表面と TIM との親和性、気泡除去(濡れ) (元祐 G、菊川 G、小原 G)
- 固体-TIM 間の熱輸送特性解明、分子修飾等による熱抵抗低減 (小原 G、菊川 G、八木 G、佐藤 G)
- 微視的熱輸送の重畳によるマクロ熱輸送特性(マクロな熱抵抗)の発現 (長野 G、小原 G)
- 上記(a)~(d)の解析のための手法(実験計測法、計算法)の確立と実践知の蓄積 (八木 G、小原 G、菊川 G)

である。参加した各グループは、それぞれ分子動力学(MD)数値計算、試料創製、実験計測のいずれかに特色ある技術と経験をもつ。これらが連携して重要な支配因子を網羅することにより、そのメカニズム、各種パラメータの影響を明らかにすることにより、界面熱抵抗低減の方策を示した。また、現象解析の過程で、新しい計測法や解析法を確立することができた。これらは今後も広く一般に利用されることが期待される。

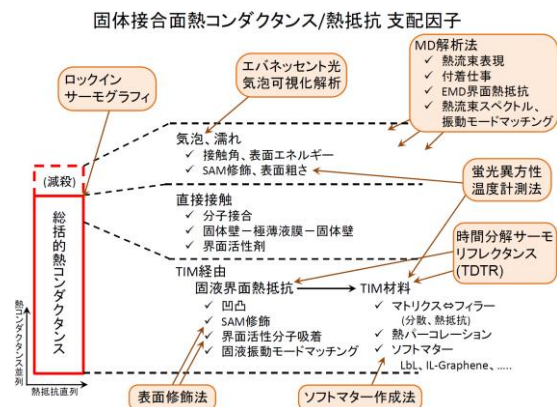


図 2 固体接合界面熱コンダクタンスの支配要因と本研究課題

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. 分子デザインされた SAM による固液界面熱抵抗低減

概要：金基盤と水の界面に対して、SAM(自己組織化単分子層)を用いた熱抵抗値の低減に成功した。様々な分子種の中から PEG(ポリエチレングリコール)-SAM を選択し、MD 計算により SAM 先端における水の構造化が生じて界面熱輸送特性が変化するメカニズムや、柔らかい PEG 部と硬いアルカン部の最適なバランスなど抵抗低減法の指導原理を追究し、これに従って設計した SAM 修飾金基盤を用いた界面熱抵抗の TDTR(時間分解サーモリフレクタンス)計測により、裸面と比較して 1/3 程度に低減させることができた。

#### 2. 界面活性剤分子の吸着による固液界面熱抵抗低減

概要：簡便で高い自己修復性をもつダイナミックな界面修飾として界面活性剤分子の吸着に着目し、SiO<sub>2</sub>-パラフィン界面等に対して MD 解析を行った。界面活性剤分子が直鎖アルコールなど分子の一端に高い固体表面親和性をもつ場合には、この一端が界面に吸着し他端を液体中に伸長させることにより、分子内の強力な共有結合性熱輸送を使って拡大伝熱面類似の効果的な熱輸送を行うことや、界面活性剤分子の質量や吸着力により決定される振動数の固液分子とのマッチングが大きな要素であることを見出した。今後の展開として、実験結果との比較を検討している。

#### 3. 蛍光異方性を用いた液体温度計測

概要：蛍光発光は異方性を有し、温度に依存した周囲媒体中での回転運動でその異方性が変化する。本研究ではこれを利用した液体温度計測法を開発した。本手法では、粗さを有する固体面間における液膜の厚さ分布と温度分布を同時に測定することが可能であり、界面における TIM の分布計測だけでなく、広く不均一面での熱的評価を行うことができ、熱分野以外にも、接触界面全般に適用できる。水溶液に限らず有機溶媒の温度分布も計測でき、狭隙空間の液温計測法として広範な摘要につながる基礎を確立した。装置開発や分子探索、感度の理論検証を包括した総合的な研究は本研究が初である。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1. 時間分解サーモリフレクタンス(TDTR)計測技術の多面展開

概要：薄膜材料の熱伝導計測技術として知られる TDTR 法に対し、CREST 研究領域内の様々な課題に応じた技術拡張を行って供用した。固液界面における計測・解析技術、フォノン熱輸送検出のための超高速周期加熱とのハイブリッド化、Au 電極に対応するためのプローブ波長最適化、磁場中計測のための新規光学系開発があり、これに加えて有限体積を扱うフルスペックの TDTR シミュレータを開発することで、多彩な熱物性の基礎研究に貢献する計測基盤を確立した。

#### 2. ロックインサーモグラフィ式周期加熱法による界面熱抵抗計測技術の開発

概要：ロックインサーモグラフィ式周期加熱法を基本原理とする界面熱抵抗計測技術を新たに 2 種類開発した。接触界面熱抵抗は、これまで定常法による平均的かつ比較的大きな熱抵抗( $10^{-5}$  m<sup>2</sup>K/W オーダー以上)の測定か、サーモリフレクタンス法による均質薄膜界面の微細熱抵抗( $10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W オーダー以下)の測定しか手法がなかったが、実スケール接触界面の熱抵抗を  $10^{-4}$ ~ $10^{-8}$  m<sup>2</sup>K/W の範囲、空間分解能 2.5 μm で測定し、その分布を示すことに成功した。本手法は計測原理・機能共に学術的価値が高いだけでなく、現状では界面熱抵抗分布を可視化する方法は他に存在しないため、放熱素材企業等から高い注目が集まっている。

### 3. イオン液体－炭素系ナノ材料複合 TIM の創成

概要：マトリックスへの分散性向上と熱輸送促進をもたらす各種分子による表面修飾や材料合成に関して実験的な探索を行う過程で、水－疎水性イオン液体(IL)2相系を用いた黒鉛の電気化学的剥離により、表面酸素官能基の適度な導入、IL 分子表面修飾と黒鉛骨格の保持が可能な部分酸化グラフェン(pOG)が IL 中に均一分散することを見出し、この製造法に関して特許出願した。(2018 年) この特許出願技術を基に、IL 分子の表面修飾とインターカレーションによって、熱抵抗低減と柔軟性を兼ね備えたイオン液体－炭素系ナノ材料複合 TIM の創成に成功した。

#### <代表的な論文>

1. Y. Yamashita, K. Honda, T. Yagi, J. Jia, N. Taketoshi and Y. Shigesato, Thermal conductivity of hetero-epitaxial ZnO thin films on c- and r-plane sapphire substrates: Thickness and grain size effect, *Journal of Applied Physics*, 125 (2019), 035101.

概要：TDTR 法によりエピタキシャル成長された ZnO 薄膜の熱伝導率を計測し、本研究で構築したフォノンスペクトル計算を用いて、長さスケール(膜厚)によるフォノン制限による熱伝導率減少と結晶粒界面によるフォノン散乱の効果を定量的に考察することに成功した。

2. T. Ishizaki, T. Igami, and H. Nagano, Measurement of local thermal contact resistance with a periodic heating method using microscale lock-in thermography,” *Review of Scientific Instruments*, Vol. 91 (2020), 064901.

概要：ロックインサーモグラフィ式周期加熱法による新しい接触界面熱抵抗測定法の提案及び検証に関する論文。表面加熱側面検知に顕微赤外レンズを採用し、2 層の等方性黒鉛間に生じる界面熱抵抗を明らかにした。また、基板の熱伝導率が未知であった場合においてもパラメータフィッティングにより界面熱抵抗と熱伝導率を同時に求められることも明らかとなった。

3. Y. Guo, D. Surblys, H. Matsubara, Y. Kawagoe and T. Ohara, Molecular dynamics study on the effect of long-chain surfactant adsorption on interfacial heat transfer between polymer liquid and silica surface, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 124 (2020), pp. 27558–27570.

概要：SiO<sub>2</sub> がパラフィンに接する固液界面について、パラフィン中に界面活性剤として添加した各種鎖長のアルコールが SiO<sub>2</sub> 表面に吸着して作る構造と界面熱コンダクタンスの変化を MD シミュレーションにより解析した。鎖長の大きなアルコール分子により界面熱コンダクタンスが 2 倍以上に向上することや、このとき固体表面→アルコール分子吸着端→アルコール分子他端→パラフィンの熱輸送経路が成立し、鎖状分子が界面からバルク液体に熱を届ける拡大伝熱面類似の効果を発揮することなどが明らかとなった。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 小原グループ

研究代表者:小原 拓 (東北大学流体科学研究所 教授)

研究項目

- 固液界面熱輸送特性の解析
- 各種材料の TIM 適用性検討

#### ② 菊川グループ

主たる共同研究者:菊川 豪太 (東北大学流体科学研究所 准教授)

研究項目

- 有機分子修飾界面における熱輸送特性のナノスケール解析
- ソフトな固液界面における界面親和性の分子論的解析

#### ③ 佐藤グループ

主たる共同研究者:佐藤 正秀 (宇都宮大学工学部 教授)

研究項目

- SAM 修飾表面の構築と高充填性分子接合表面創製プロセス構築への基礎的研究
- ナノ材料分散型ソフトマター系熱界面材料と創製法の探索

#### ④ 八木グループ

主たる共同研究者:八木 貴志 (産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門  
材料構造物性研究グループ グループ長)

研究項目

- 界面熱抵抗計測技術およびフォノン熱輸送計算技術の開発
- 分子修飾層等による固液界面の熱抵抗の評価

#### ⑤ 元祐グループ

主たる共同研究者:元祐 昌廣 (東京理科大学工学部 教授)

研究項目

- TIM 内温度分布、液膜厚さ分布の同時測定法の開発
- 固体表面上の残留気泡面積と表面粗さの関係の計測

#### ⑥ 長野グループ

主たる共同研究者:長野 方星 (名古屋大学工学研究科 教授)

研究項目

- 微視的スケールにおける局所的界面熱抵抗の計測手法および分布評価法の開発
- 実在接触界面における熱抵抗因子を考慮した界面熱抵抗のモデル化

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

- 本 CREST 領域内の福島チーム(東工大)に協力し、同チームが開発して固液界面の熱抵抗を実験計測中の Tripod SAM について、TDTR 法による計測と MD シミュレーションによる解析を行った。成果の発表について協議中である。(小原 G、八木 G)
- 本 CREST 研究の過程で開発した多体ポテンシャルによるマクロ熱流束の計算法について、中村チーム(奈良先端大)に情報を提供した。(小原 G)
- 高橋チーム(九大)とは、固液界面現象についてややスケールが異なる広い見地からの情報交換に努めた。(小原 G) 同チームの山口グループ(阪大)とは、固液界面の濡れ性・界

面親和性のシミュレーション技術や理論的取り扱いについて情報交換を継続的に行った。  
(小原 G)

- ソフトな界面における固液親和性の評価について、高橋チーム山口グループと連携し、共同研究を進めている(基盤研究(B)(一般)「ミクロの濡れの保存則: 平衡系から非平衡系へ」への展開)。特に液滴接触状態におけるミクロスケールでのピンニングの影響について、両グループの知見を集約した研究を実施した。(菊川 G)
- ダルムシュタット工科大学(ドイツ)の Florian MÜLLER-PLATHE 教授と、固液界面エネルギーの MD シミュレーションによる計測について共同研究を行った。2019 年には本 CREST 領域国際連携強化支援策のサポートを受けて Donatas SURBLYS がダルムシュタット工科大学を訪問した。クーロン相互作用をもつ系への Dry Surface 法の適用についての成果を論文で公表した。(小原 G)
- 特許成果「グラフェン分散液の製造方法」に関連して、宇都宮大学-民間企業間で NDA を締結し、それぞれの所有する知見・製品を使って、黒鉛薄膜の表面改質や酸化グラフェン製造への展開について共同研究を実施した。(佐藤 G)
- 中村チーム(奈良先端大)が主導する Au 細線の熱拡散率・熱伝導率計測のラウンドロビンテストに宮崎チーム(九工大)、高橋チーム(九大)とともに参加し、得られた成果を論文で公表した。(八木 G)
- 柳チーム(都立大)の Au 電極用 TDTR 装置の構築に関して全面的に協力をを行い、CNT 材料や原子層材料の熱伝導率評価において、熱伝導率の解析を担当・サポートするなどし得られた成果を複数の論文で公表した。(八木 G)
- 宮崎チーム(九工大)に所属する学生 2 名について、短期の技術研修生として受け入れ、サーモフレクタンス技術の習得のための講習を行った。(八木 G)
- 内田チーム(NIMS)の磁性薄膜について TDTR 測定を実施し、得られた成果を論文で公表した。また本協力を基点に、NIMS に低温磁場中 TDTR の設置が計画され、構築に関するサポートを実施した。(八木 G)
- ウェアラブルセンサーを開発する国内研究者数名と、温度計測などの流体評価について協働し始めている。また、液膜厚さ測定は自動車関連企業からコンタクトがあり、連携の可能性を打診されて、有用性が確認されたので共同研究を開始した。また、熱電発電デバイスの熱抵抗評価について共同研究を開始し、新たな熱電発電デバイスの開発といったアカデミックな研究だけでなく、事業化して製品・サービス開発におけるサーマルマネージメントに関する連携を進めた。(元祐 G)
- ロックインサーモグラフィ式周期加熱法による界面熱抵抗計測法については、本研究期間中に 5 社との共同研究(サーマルインターフェース材料の計測 2 社、金属間接合界面の計測 2 社、化学修飾界面の計測 1 社)を実施した。さらに依頼測定も 3 件実施した。(長野 G)