

# 時間領域サーモリフレクタンス法を用いた グラファイトと薄膜の界面熱コンダクタンス計測

Measuring the thermal boundary conductance between graphite and thin film  
by time-domain thermoreflectance

\*小宅 教文 (東大院) 岩佐 優太郎 (東大院)  
伝正 千足 昇平 (東大院) 伝正 丸山 茂夫 (東大院)  
伝正 塩見 淳一郎 (東大院)

Takafumi OYAKE<sup>1</sup>, Yutaro IWASA<sup>1</sup>, Shohei CHIASHI<sup>1</sup>, Shigeo MARUYAMA<sup>1</sup> and Junichiro SHIOMI<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>Dept. of Mech. Eng., The University of Tokyo, Bunkyo, Tokyo 113-8656

In this study, we measured the thermal boundary conductance (TBC) between highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) and metals by the time-domain thermoreflectance. To get the thermoreflectance signals, we deposited an aluminum thin film on the HOPG substrate and measured film thickness using acoustic echo generated by stress pulses induced in the metal film by the laser pulse. As a fitting model, we constructed one dimensional multi layer model, and used two fitting parameters, thermal conductivity of the HOPG and TBC between the HOPG and aluminum thin film.

**Key Words :** Time-domain thermoreflectance, Thermal boundary conductance, Highly oriented pyrolytic graphite.

## 1. 緒言

グラフェンはその高い電気伝導特性から次世代のエレクトロニクスデバイスへの応用が期待されている<sup>(1)</sup>。これらのデバイス設計において、グラフェンと電極間の熱輸送は、高集積化を目指す場合にデバイスの熱マネジメントを考える上で無視できない要因である。そこで、その界面における界面熱コンダクタンス(Thermal Boundary Conductance, TBC)を実験によって知る必要があるとされている。また、TBCや薄膜の熱伝導率を測定する方法として時間領域サーモリフレクタンス法(Time-domain thermoreflectance, TDTR)が存在し、それを用いることでさまざまな研究成果が出されている<sup>(2)</sup>。

本研究では CNT やグラフェンと金属材料の界面熱コンダクタンスを評価するため、高配向熱分解黒鉛(Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG)のc面にアルミニウム薄膜を蒸着し、そのアルミニウム-HOPG界面におけるTBCをTDTRによって評価した。

## 2. 実験装置

### 2.1 時間領域サーモリフレクタンス法

TDTRはパルスレーザーを用いてサンプルの表面をインパルス加熱し、その熱応答をピコ秒の分解能で測定する方法である。TDTRの基本原理は、物体の反射率変化が温度変化に比例するサーモリフレクタンスであり、レーザーを加熱用のポンプ光と、測定用のプローブ光に分け、プローブ光の光路長さをディレイステージによって変化させることで表面温度の時間領域測定を行う。本研究で使用した実験装置のダイアグラムを図1に示す。

サーモリフレクタンスを用いて表面温度測定を行うためには、比例定数であるサーモリフレクタンス係数が大きい反射膜が必要である。なお、反射膜厚はインパルス加熱に由来する応力パルスの反響周期を用いて測定が可能である<sup>(3)</sup>。反射光に含まれるシグナルがノイズに対して十分に大きいとは言えないため、S/N比を高める目的でポンプ光を矩形波の搬送波により変調し、検出器で得られたシグナルをロックインアンプで復調した。これら一連の動作により、実験装置から得られる値は変調周波数に対する振幅と位相である。なお本研究では振幅出力を用いた。

### 2.2 物理モデル

本研究では図2に示した2層構造における1次元熱伝導モデルを用いた。フィッティング時にアルミニウム-HOPG界面のTBC,  $G_{Al-HOPG}$ とHOPGの熱伝導率  $k_{HOPG}$ を変数とし、その他の値は既知としてフィッティングを行った。

物理モデルの基礎式は式(1)に示した周波数領域における1次元熱伝導方程式である。

$$i\omega\theta(\omega, z) = D \frac{\partial^2 \theta(\omega, z)}{\partial z^2} \quad (1)$$

ここで、 $\omega$ ,  $\theta$ ,  $D$ ,  $z$ はそれぞれ周波数、温度、熱拡散率、厚さ方向変位である。式(1)を、 $z=z_0$ で $\theta=\theta_0$ 、熱流束 $f=f_0$ 、 $z=z'$ で $\theta=\theta'$ 、 $f=f'$ 、 $z'-z_0=d$ の境界条件において解くと、その解は式(2)で表現できる。 $k$ は熱伝導率であり $q^2=i\omega/D$ と定義した。

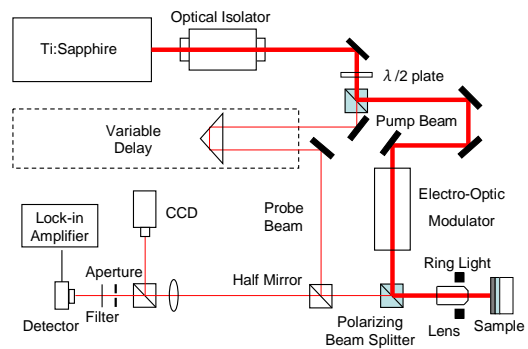


Fig. 1: A diagram of time-domain thermoreflectance setup.

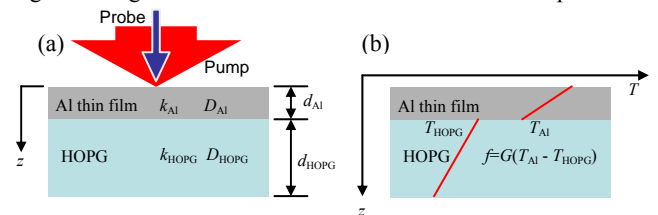


Fig. 2: Illustrations of the heat conduction model in this study: (a) sectional view; and (b) TBC model.

$$\begin{Bmatrix} \theta' \\ f' \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} \cosh(qd) & -\frac{1}{kq} \sinh(qd) \\ -kq \sinh(qd) & \cosh(qd) \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_0 \\ f_0 \end{Bmatrix} = M \begin{Bmatrix} \theta_0 \\ f_0 \end{Bmatrix} \quad (2)$$

一方、物体1と物体2の界面における熱伝導は式(3)で表現できる。

$$\begin{Bmatrix} \theta_2 \\ f \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & -\frac{1}{G} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_1 \\ f \end{Bmatrix} = I \begin{Bmatrix} \theta_1 \\ f \end{Bmatrix} \quad (3)$$

式(2)と式(3)を用いて式(4)に示すアルミニウム薄膜-HOPG サンプルの表面温度  $\theta_i$  と HOPG 基板の底面温度  $\theta_0$  の関係が求まる。

$$\begin{Bmatrix} \theta_b \\ f_b \end{Bmatrix} = M_{\text{HOPG}} I_{\text{Al-HOPG}} M_{\text{Al}} \begin{Bmatrix} \theta_i \\ f_i \end{Bmatrix} = \begin{bmatrix} A & B \\ C & D \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \theta_i \\ f_i \end{Bmatrix} \quad (4)$$

さらに、基板底面で熱流束  $f_b=0$  仮定すると、式(5)に示す表面温度のインパルス応答  $H(\omega)$  が求まる。

$$H(\omega) = -\frac{D}{C} \quad (5)$$

ここで求めた  $H(\omega)$  に対してモジュレーションの効果を適用すると<sup>(4)</sup>、ポンプ光に対するプローブ光の時間遅れ  $\tau$  におけるシグナルの振幅と位相が式(6)から求まる。

$$Z(\omega_0) = A \sum_{m=-\infty}^{\infty} H(\omega_0 + m\omega_s) e^{im\omega_s\tau} \quad (6)$$

ここで  $\omega_0$  はモジュレーション周波数、 $\omega_s$  はパルス繰り返し周波数、 $A$  はポンプ光強度やプローブ光強度によって決まる定数である。 $A$  を精度よく求めることは困難であるため、 $A$  の値の調整を行い、特定の時間での出力が実験値と一致するように  $A$  の規格化を行った。

### 3. 結果および考察

本実験では HOPG に SPI Supplies 社の SPI-1 Grade を使用し、その表面に抵抗真空蒸着法を用いてアルミニウム薄膜を成膜し、サンプルを作成した。まず、成膜したアルミニウムの膜厚を測定するため 0.5 ps 刻みで出力のサンプリングを行い、応力パルスの周期を求めた。図3に示す波形から、応力パルスの周期は 24.0 ps であることが分かり、この周期に対してアルミニウムの音速 6420 m/s<sup>(5)</sup>を用いることで膜厚 77.1 nm が求まる。

このサンプルにおいて、パルスレーザーの繰り返し周波数 80.21 MHz、モジュレーション周波数 9.58 MHz、応力パルス周期より求めた膜厚、表1に示すアルミニウム及び HOPG の物性値を用いて物理モデルを計算し、 $k_{\text{HOPG}}$ 、 $G_{\text{Al-HOPG}}$  を変数として実験値へのフィッティングを行った。なお物理モデルは拡散方程式を仮定しているため、ポンプ光によって励起されたアルミニウムの電子がフォノンにエネルギーを渡した後に局所熱平衡に至る間は、実験値と物理モデルの間で乖離があると考えられ、本研究では十分に局所熱平衡へ至ったであろうと考えられる 200 ps の振幅値で規格化を行い、それ以降の実験値と物理モデルに対して最小二乗法によってフィッティングを行った。フィッティング結果と、フィッティングによって求められた  $G_{\text{Al-HOPG}}$  の値を 20% 増減させた場合における波形を図4に示す。これにより求めた  $k_{\text{HOPG}}$  は 6.7  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  であり、 $G_{\text{Al-HOPG}}$  は 33  $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  である。HOPG の熱伝導率は他の実験の報告によると 6  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  程度であり<sup>(3)</sup>、本実験で求めた値とほぼ一致する。これより、今回の実験によって求めた HOPG の熱伝導率は正しいと考えられ、同時に測定されたアルミニウム-HOPG 間の TBC 33  $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  は妥当な値であると考えられる。その値は表面処理を行ったシリコンとアルミニウム間の TBC である 350  $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ <sup>(6)</sup>と比較して一桁小さく、デバイスから発生する熱を逃がすために十分高いとは言えない。

Table 1: Thermal properties of aluminum (Al) and HOPG used in the physical model.

	Volumetric heat capacity [ $10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ]	Thermal conductivity [ $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ]
Al	2.422	238
HOPG	1.612	Fitting variable

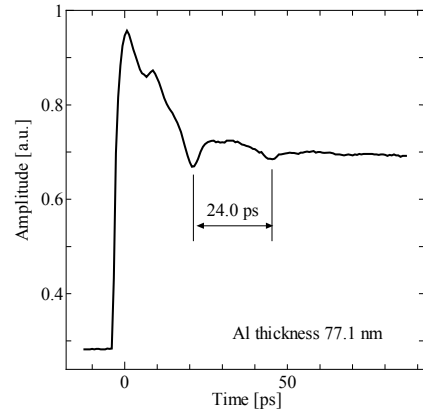


Fig. 3: Acoustic echo data from the Al-HOPG sample. The time between the echoes is 24.0 ps. By taking the longitudinal sound speed of aluminum 6420 m/s, the thickness of the aluminum thin film 77.1 nm is obtained.

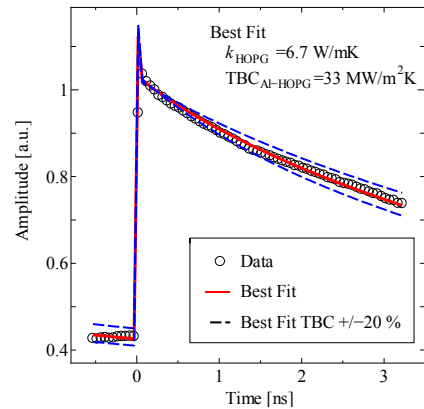


Fig. 4: A TDTR amplitude signal of HOPG and the best-fit to the theoretical thermal conduction model. The dashed lines are analytical results using the TBC between Al thin film and HOPG with -20% and +20% changes to the best-fit value, respectively. The best-fit thermal conductivity of HOPG and TBC are 6.7  $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  and 33  $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$ , respectively.

### 4. 結言

本研究では、HOPG の熱伝導率  $k_{\text{HOPG}}$  と HOPG の c 面とアルミニウム薄膜との界面熱コンダクタンス  $G_{\text{Al-HOPG}}$  を時間領域サーモリフレクタンス法を用いて測定した。これより得られた HOPG の熱伝導率  $k_{\text{HOPG}}=6.7 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  は他の実験値と一致し、 $G_{\text{Al-HOPG}}$  は 33  $\text{MWm}^{-2}\text{K}^{-1}$  であった。

### 謝辞

本研究の実施にあたり、東京大学石原割澤研究室と中尾濱口研究室の真空抵抗蒸着装置を使用させて頂いた。ここに謝意を表す。

### 参考文献

- (1) Y. M. Lin, *et al.*, *Science*, 327(2010), 662.
- (2) Y. K. Koh, *et al.*, *Nano Lett.*, 10(2010), 4363-4368.
- (3) C. Thomsen, *et al.*, *Phys. Rev. B*, 34(1986), 4129-4138.
- (4) A. J. Schmidt, *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.*, 79(2008), 114902.
- (5) 国立天文台編, 理科年表平成 21 年.
- (6) A. J. Minnich, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 107(2011), 095901.