時間領域サーモリフレクタンス法を用いた 固体材料の準弾道熱伝導の評価

Probing Quasi-Ballistic Thermal Transport by Plasmon-enhanced Time-Domain Thermorefectance

○ 小宅 教文 (東大院) 坂田 昌則 (東大院) 正 塩見 淳一郎 (東大院)

Takafumi Oyake, Masanori Sakata and Junichiro Shiomi

The University of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo 113 -8561

The demand to measure and understand thermal transport at the nanoscale is increasing recently with needs to control heat conduction by nanostructures. In this study, we have attempted to probe quasi-ballistic thermal transport by time-domain thermorefectance measurements taking advantage of the plasmon resonance of gold nanoislands. The gold nanoislands are casted onto a sample surface by vacuum evaporation method, and then annealed at 500 °C, 700 °C, and 900 °C in order to change the contact area between the gold nanoislands and substrate. The contact area was found to shrink by raising the annealing temperature from 700 °C to 900 °C. The size-dependent thermal conductivity of GNI/fused quartz and GNI/Sapphire agrees with a solution of the Boltzmann transport equation.

Key Words: Time-domain thermorefectance, Ballistic transport, Phonon mean free path.

1. 緒言

半導体プロセスがますます微細化する現代において、ナノスケール材料の熱伝導率を評価することが、デバイスの熱マネジメントを行う上で重要になってきている⁽¹⁾。これは、ナノスケールになるにつれて材料の熱伝導方向の長さがフォノンの平均自由行程よりも小さくなり、その熱伝導がフォノンの拡散的輸送に加えて、弾道的輸送によって生じるためである。これを、熱伝導方程式を用いて近似した場合、熱伝導方向の長さが短くなるとともに材料の有効熱伝導率が低減する。この準弾道熱伝導現象の理解し、ナノ構造化された材料の熱輸送を制御するためには、物質のフォノン平均自由行程を知る必要があり、近年ではその測定が可能になってきている^(2,3)。しかし、これまでの計測法は平均自由行程が長い材料または低温域をターゲットにしたものが中心で、準弾道熱伝導の系統的な理解または汎用的な応用のためには、平均自由行程が数ナノメートルから数十ナノメートルのフォノンがどの程度熱伝導に寄与しているかを評価する必要がある。

以上を踏まえて、本研究では薄膜の熱物性測定に広く使われている時間領域サーモリフレクタンス法(Time-domain thermorefectance, TDTR)⁽⁴⁾と金ナノアイランド (Gold nanoisland, GNI)⁽⁵⁾を用いて数十ナノメートルの範囲で透明基板を局所加熱し、バルク材料から図1に示すような準弾道熱伝導を測定した。金ナノアイランドはアニール温度によって形状が変化し、それに伴って基板との接触面積が直径10~100nmの範囲で変化する。この性質を用いて加熱範囲を変化させながら、フォノンの平均自由行程が極めて短いFused quartz (SiO₂)基板と、120 nm程度⁽²⁾であるSapphire基板上のGNIの温度応答を測定し、それぞれの加熱範囲における熱伝導率を評価した。

2. 実験概要

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、その温度変化をピコ秒の分解能で測定する手法である。その測定原理は、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、通常は反射率変化が大きい金属材料をサンプル表面に100 nm程度成膜し、その反射光強度を測定する。なお、時間分解測定には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て測定を行うポンププローブ法を用いる。

2.2 金ナノアイランド

金アイランドとは、金を数nm蒸着した後にアニール処理を行うことで基板上にできる島状の金粒子である。比較的高い密度で基板上に固定化された金ナノ粒子を用意に作成できるため、プラズモニック結晶によく用いられている。その粒子断面は、図2に示すように部分球形状をしており、アニール温度によって中心角が変化する⁽⁵⁾。本研究では、透明基板上に金ナノアイランドを成膜し、TDTRを用いて金粒子のみの加熱・測温を可能にした。測定する基板にはSiO₂基板とSapphire基板を選定し、基板上に7 nm厚の金薄膜を成膜してGNIを作成した。その後、吸収スペクトルと原子間力顕微鏡 (AFM)を用いて粒子と基板の接触面積の直径を評価した。

2.3 物理モデル

本研究でフィッティングに用いた物理モデルの概要を図3に示す。基板上の金ナノ粒子は周期 p で規則正しく並ぶ高さ h 、幅 w の直方体であると仮定した。ここで幅 w はAFMと吸光ピークから求め、高さ h は成膜膜圧と体積が等価に

Fig. 1: Schematic illustrating the difference between diffusive and quasi-ballistic thermal transport across an interface.

Fig. 2: Illustrations of the structure of the gold nanoisland on a substrate and its dependence on the annealing temperature.

Fig. 3: Illustrations of the heat conduction model.

なるように決定した。計算手法は Minnich の方法⁽⁵⁾を参考に構築し、基板の熱伝導率および金ナノ粒子と基板間の界面熱コンダクタンスをフィッティング変数とした。加えて、フィッティング変数に対して感度計算を行ない、それらが同定可能であることを確認した。

3. 実験結果および考察

3.1 金粒子の接地直径評価

本研究で作成した GNI の AFM 像 (900 °C アニール, Sapphire 基板) を図 4 (a) に示す。GNI のサイズにばらつきはあるが、基板上に様な密度で分散している。同様の AFM 計測を、500 °C, 700 °C, 900 °C のアニール処理を施した GNI/Sapphire 基板と GNI/SiO₂ 基板に対してそれぞれ行った結果、GNI の平均高さは概ね 30 nm 程度であり、アニール温度によってその高さが変化することを確認した。この AFM により得られた粒子高さと GNI の数密度、および金を蒸着する際に水晶振動子より得られる等価膜厚を用いて、GNI と基板との接地直径を見積もった結果を図 4 (b) に示す。ここで、SiO₂ 基板に関しては、粒子の中心角 θ によって GNI のプラズモン吸収ピークがシフトすることが理論的および実験的に示されており⁽⁶⁾、それをもとに吸収ピークから算出した接地直径も併せて示す。この実験より、アニール温度を 500 °C から 700 °C へ上昇させても金ナノアイランドの接地直径は変化しないが、700 °C から 900 °C に温度を上昇させることで接触直径が SiO₂ 基板で 37 nm から 30 nm へ、Sapphire 基板で 45 nm から 32 nm へ減少することが分かった。また、水晶振動子の等価膜厚を用いた手法および吸収ピークを用いた手法から算出した SiO₂ 基板上の接地直径が定性的に一致した。以上の結果から、アニール温度 700 °C と 900 °C の試料を熱伝導測定に使用し、その接地直径と熱伝導率の関係を考察する。

3.2 TDTR による熱伝導率評価

はじめに、TDTR を用いて金ナノ粒子のみを加熱・測温し、その粒子の熱緩和から基板の熱伝導率を測定した。本実験の測定値をバルク材料の熱伝導率 ($k_{\text{SiO}_2} = 1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, $k_{\text{Sapphire}} = 36 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) で規格化した熱伝導率比と加熱直径の関係を図 5 に示す。求めた熱伝導率は、SiO₂ 基板については、 $1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (700 °C アニール), $0.98 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (900 °C アニール) であり、Sapphire 基板についてはそれぞれ $6.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (700 °C アニール), $4.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ (900 °C アニール) であった。フォノン平均自由行程が小さい SiO₂ の熱伝導率はバルク材料の値に近い値を示し、フォノン平均自由行程より小さな領域を測定した Sapphire 基板については熱伝導率がバルク材料の 1 割程度と小さな値となった。これより、本実験によって準弾道熱伝導を観測できたと言える。

さらに理解を進めるために、Chen の手法⁽⁷⁾を参考にして、熱伝導率比と加熱範囲の関係をボルツマン輸送方程式により計算した。その結果を図 5 に点線で示す。計算に用いたフォノン平均自由行程は Siemens ら⁽²⁾の測定値 $\Lambda_{\text{SiO}_2} = 2 \text{ nm}$, $\Lambda_{\text{Sapphire}} = 120 \text{ nm}$ を用いた。この結果から分かる通り、Sapphire 基板と SiO₂ 基板の熱伝導率はボルツマン輸送方程式の結果と概ね一致する。これより、測定の妥当性が示され、どちらの基板も本研究の測定領域 30 nm から 40 nm の平均自由行程を持つフォノンの熱伝導率への寄与が小さいことがわかる。この結果を詳細に解析するためには、透過型電子顕微鏡を用いた断面の観察や、粒子サイズが均一である金ナノ粒子を用いた測定が必要だと考えられる。

Fig. 4: Gold nanoisland on the substrates. (a) The AFM image of GNI on sapphire substrate annealed at 900 °C. (b) Estimated contact diameter calculated by the particle height, absorption peak and equivalent thickness of GNI. (AFM) data and (AFM and absorption peak) are calculated by AFM data and crystal oscillator thickness, AFM data and absorption peak data taken from Ref. 6 respectively.

Fig. 5: The thermal conductivity ratio of Sapphire and SiO₂ substrate annealed at 700 °C and 900 °C measured by the temperature relaxation of GNIs. Dot lines represent the relation between thermal conductivity ratio and heated area by Boltzmann transport equation (Ref. 7). The phonon mean free path data of SiO₂ and Sapphire are taken from Ref. 2.

4. 結言

本研究では、TDTR と金ナノアイランドを用いて平均自由行程が短いフォノンが熱伝導へ与える影響の測定を試みた。測定基板として、フォノン平均自由行程が極めて短い SiO₂ 基板と 120 nm である Sapphire 基板を選択し、基板上に金ナノ粒子を作成した。その後、AFM による粒子の高さ測定を行い、アニール温度を 700 °C から 900 °C に上昇させることで粒子の接触直径が大きく変化することを明らかにした。ここで作製した金ナノ粒子の熱緩和を TDTR によって測定し、それぞれの基板の熱伝導率を求めた結果、Sapphire 基板と SiO₂ 基板の熱伝導率と加熱領域の関係はボルツマン輸送方程式の結果と概ね一致した。以上より、30 nm 程度の加熱領域の準弾道熱伝導測定を本手法により可能にしたと言える。

参考文献

- (1) J. Shiomi, *J. HTSJ* **50**, 211(2011).
- (2) M. E. Siemens, *et al.*, *Nat. Mater.* **9**, 26-30(2010).
- (3) A. J. Minnich, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 095901(2011).
- (4) D. G. Cahill, *et al.*, *J. Heat Transfer* **124**, 233(2002).
- (5) A. J. Minnich, PhD thesis, MIT(2011).
- (6) G. Gupta, *et al.*, *Nanotech.* **20**, 025703(2009).
- (7) G. Chen, *J. Heat Transfer* **118**, 539(1996).