S_{Th}M による局所熱伝導率計測に関する研究*中別府 修^{*1}, 磨田 謙一^{*2}On Local Thermal Conductivity Measurement by the S_{Th}MOsamu NAKABEPPU^{*3} and Kenichi TOKITA^{*3} Department of Mechanical Engineering, Meiji University,
1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa, 214-8571 Japan

Comprehensive study on the quantitative local thermal conductivity measurement with a thermal conductance and contact temperature combination method by the scanning thermal microscope (S_{Th}M) was conducted. The micro cantilever probe including heater, thermocouple, thermopile and electrode for contact thermocouple, and the sample preparation method of coating gold thin film as another electrode of the contact thermocouple were developed. The experiment in the force curve mode to gold and glass regions showed that heat flow and contact temperature are simultaneously measured as varying a contact load, and that the method detects difference in thermal conductivity between the two regions. Numerical simulation of the contact region by thermal conduction model shows that conductance of the flat body with the thin film is described as the combination of conductance near the contact region, one in the film and one in the body. Reasonableness and a perspective of the method were also discussed through analyzing a derivation method of conductivity and a spatial resolution of the method.

Key Words: S_{Th}M, Thermal Conductivity, MEMS, Cantilever Probe, Microscale

1. 結 論

マイクロ・ナノテクノロジーの進展には、ナノ構造を持つ物質やデバイスの物性計測が重要であり、ナノスケール空間分解能を持つ熱物性計測法の開発が必要である。現在、可視、赤外光の波長以下の空間分解能で熱伝導率を計測可能な機器は、走査型熱顕微鏡(S_{Th}M)に限られているが、定量的な計測は難しい状況である。そこで、本研究では、S_{Th}Mによる局所熱伝導率計測において、定量性を確保する新しい計測手法を提案し、実験による検証と熱伝導モデルによる数値計算を通じ、その妥当性、問題点を明らかにすることを目的とする。

1994年のR. Pylkkiら⁽¹⁾, M. Maywaldら⁽²⁾の報告に端を発したS_{Th}Mによる熱伝導率計測方法では、白金系細線の測温抵抗体(熱線プローブ)をヒーター兼温度センサとし、接触させたプローブと試料間の熱コンダクタンスを計測し、較正曲線から熱伝導率を求めている。この方法は、1998年の市販機(Micro

Thermal Analyzer)⁽³⁾の登場により、ポリマーやセラミックス分析等の分野で利用され始めている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。但し、この方法では、較正曲線が試料表面形状や接触状態、プローブの個体差等で変化し、F. Ruizら⁽⁶⁾やF. A. Guoら⁽⁷⁾の報告にあるように、実験者により異なり、一般的な較正曲線を決められない欠点がある。

また、熱電対カンチレバープローブを備えたS_{Th}Mでも、プローブと異なる温度に維持した試料を走査し、計測温度を熱コンダクタンスとして見かけの熱伝導率分布を計測できる⁽⁸⁾。この場合にも熱コンダクタンスから熱伝導率への定量的な変換は、プローブの先端形状、物性値、試料形状、接触面積を既知とする必要があり、実現困難である。

熱線プローブによる計測結果を定量的に評価しようとする慎重な実験の試み⁽⁹⁾や解析研究⁽¹⁰⁾も報告されているが、10W/m²・K以下の低熱伝導率域を除き、表面粗さや接触状態の変化が熱伝導率よりも顕著に熱コンダクタンスへ影響するため、応用を低熱伝導試料に限定したり、試料表面粗さに30nm(RMS)以下を要求するなど、一般的な熱伝導率計測は困難なことを示す結果となっている。

* 原稿受付 2005年6月2日。

^{*1} 正員、明治大学理工学部(☎214-8571 川崎市多摩区東三田1-1-1)。^{*2} 東京工業大学大学院理工学研究科(☎152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1 11-57)。

E-mail: onakabep@isc.meiji.ac.jp

そこで、筆者らは SThM による定量的な局所熱伝導率計測を目指し、プローブ・試料の微小面積接触において、2つの情報、即ち、接触熱コンダクタンスと接触温度を同時に計測し、熱伝導率を求める熱コンダクタンス・接触温度併用法を考案した⁽¹⁾。

以下、本論文では、熱コンダクタンス・接触温度併用法の概念、必要機能を備えたカンチレバープローブの開発と計測実験、さらに、接触の数値計算を通して提案計測法における空間分解能と熱伝導率算出法を検討した結果を示す。また、本系では、プローブ先端部等のナノスケールの形状や、ナノスケールでは薄膜の物性、熱伝導や熱起電力が変化し得るメソスコピック効果など、真の値を確定できない要因が多いため、計測精度は今後の課題とし、計測法の妥当性と問題点を検討する。

2. 熱コンダクタンス・接触温度併用法

2.1 コンセプト 均質なプローブと試料が半径 r_c の微小円で接触する理想的な系 (図1) を仮定し、計測コンセプトを示す。加熱プローブを試料に接触させた定常状態では、プローブから試料への熱流量 Q_{ps} 、プローブ温度 T_p 、試料温度 T_s 、接触面温度 T_c 、プローブ後端から接触点まで、および接触点から試料内部までの熱コンダクタンス H_p 、 H_s の間に次式が成立つ。

$$Q_{ps} = H_p(T_p - T_c) = H_s(T_c - T_s) \cdots \cdots (1)$$

原理的には、既知の T_p 、 T_s に対し Q_{ps} と T_c を測ると H_p 、 H_s が決定され、既知のプローブ形状、熱伝導率 λ_p から r_c が決まり、試料形状と r_c から試料の熱伝導率 λ_s が決定される。例えば、接触面が一樣温度、試料が平坦な場合、集中抵抗(Constriction Resistance)⁽¹²⁾の関係から次式を用いて λ_s を算出することになる。

$$H_s = 4r_c\lambda_s \cdots \cdots (2)$$

従来法に比べ、本計測法は、接触温度 T_c を併用し接触半径 r_c を決めるため、既知形状の試料に対し、定量的に熱伝導率 λ_s を計測可能な手法である。

2.2 参照試料を用いた熱伝導率計測法 理想的には、プローブの H_p と r_c の関係が校正されて既知であれば、 H_s から λ_s が求められる。しかし、プローブ先端部の薄膜積層構造やナノスケールの形状を正確に知り、接触半径 r_c を決定する作業は現実的ではない。そこで、参照試料を準備し、局所的に平坦、 H_p が一定の条件下で計測された参照試料の熱コンダクタンス H_R と未知試料の熱コンダクタンス H_s の比をとる事で熱伝導率比を決定する方法が考えられる。

具体的には、図2のように Q_{ps} 対 T_c のグラフ上で熱伝導率比の導出を行う。図の例は、 $\lambda_s < \lambda_R$ の条件で、平坦試料と円錐状先端を持つ平板プローブに対し、接触径 r_c を変えて計算したものである。計測では、同一プローブで参照試料、未知試料に対し、接触荷重を変化させ、接触径 r_c が変化する場合の熱流 Q_{ps} と接触温度 T_c の関係を図ることになる。このグラフでは、点 $(0, T_p)$ から計測点 (Q_{ps}, T_c) まで右下方向へ引いた直線の傾きは $-H_p^{-1}$ であり、また、点 $(0, T_s)$ から計測点 (Q_{ps}, T_c) まで右上方向へ引いた直線の傾きは H_s^{-1} となる。よって、 H_p が一定の直線上、即ち、接触半径 r_c が共通の場合の参照、未知試料の計測点を選び、点 $(0, T_s)$ からこれらの計測点へ引いた直線の傾きの比をとる事で、熱伝導率比 λ_s/λ_R が得られる。この方法は熱コンダクタンスの絶対値を要求しない点で、実施が容易である。

Fig 1. Local thermal conductivity measurement by heat conduction and contact temperature combination method.

Fig. 2 Derivation of thermal conductivity from the heat flow and the contact temperature in the ideal system.

但し、実際の計測系では、接触面の温度計測のため、均質な理想系とは差異が生じ、上述の単純な熱伝導率導出プロセスには5章で示す修正が必要となる。

3. 実験装置および方法

3.1 カンチレバー 筆者らが開発した能動式温度計測カンチレバープローブ⁽¹³⁾を元に、熱コンダクタンス・接触温度併用法を SThM で実現する熱伝導率計測用カンチレバープローブを開発した。図3左の写真はプローブを試料側から観察したもので、プローブは全長約 260 μm 、2 μm 厚の SiO_2 板上に金属パターンを形成し、先端を除き 1 μm 厚の SiO_2 を保護層として被覆している。微小デバイスとしては、根元側から、プローブ加熱のためのヒーター、プローブ温度計測用の熱電対、熱流計測用のサーモパイル、さらに接触温度を計測するための接触式熱電対の片側電極を先端部に形成している。片側電極は高い熱起電力を得るために厚さ 250 nm のニッケル薄膜に、厚さ 10 nm の酸化防止用白金薄膜を先端部に被覆した構造である。また、プローブは先端部に針を持たず、図3右の SEM 写真に示すプローブ先端部の角が試料に直接接触する。

Fig. 3 Cantilever probe for thermal conductivity measurement. Left: optical microscope image, right: SEM image of its end.

Fig. 4 Measurement system on the SThM.

3.2 試料調製 接触温度計測のため、接触式熱電対の試料側電極として、試料表面には約 20 nm の金の薄膜を蒸着する。この膜厚は、厚さ 50 nm の時に熱コンダクタンスの接触荷重依存性が非常に小さかった経験から、丈夫さと薄さが両立する厚さとして決定した。

熱伝導率計測実験では、ガラス基板上に厚さ 500 nm の金電極パターンを形成したものを試料とし、ガラス領域、金領域の平坦部で同じ条件で得られた熱流、接触温度データから熱伝導率比を求めた。

3.3 計測系・方法 計測系を図4に示す。圧力 3×10^{-4} Torr 以下の真空槽内の AFM (SPA300 & SPI3700, SII 社) に試料、カンチレバーを設置し、プローブを内部ヒーターで加熱し $T_p - T_s \sim 50\text{K}$ の状態とする。一度形状画像計測を実施し、計測位置を決め、その位置でフォースカーブ計測操作を行い、試料・プローブ間の接触荷重、熱流、接触温度を記録する。具体的には、熱流に比例する信号としてサーモパイル信号を、接触温度として接触熱電対の起電力を DC アンプ、AD ボードを介してパソコンで記録する。計測は、試料の平坦な部分を選び、連続して複数回のデータを取得した。

4. 実験結果

4.1 フォース・熱流・接触温度カーブ 図5にフォースカーブモードで得られた典型的なデータを示す。試料は時刻 $t = 0 \text{ sec}$ でプローブと離れた位置にあり、一定速度でプローブに向かって接近する。 $t = 2.5 \text{ sec}$ 程度で接触が起こり、その後接触力は直線的に増加する。この時、熱流を示すサーモパイル信号はベースラインからジャンプするように増加し、接触温度を示す接触熱電対の起電力は、オープン状態から電気的接触を得て有意な信号を出力し始め、荷重と共に接触温度が低下する様子が示されている。 $t = 4.5 \sim 11.5 \text{ sec}$ の間では AD ボードの飽和が生じて荷重データは平坦になっている。 $t = 10 \text{ sec}$ 程度で試料は移動方向を反転しプローブから離れる方向へ一定速度で移動する。荷重の低下に従い、熱流の低下と接触温度の僅かな上昇が観察されている。

4.2 熱伝導率比 試料のガラス領域、および金領域で上述の計測を連続して4～5回繰返し、得られたデータを熱流、接触温度に対してプロットした(図6)。ガラス、金の両場合とも、データは右下がりの傾向を示し、熱伝導率が低いガラスのデータが上に位置しており、図2の例と同じ傾向が見られる。2.2 節で述べたように、 H_p 一定の直線とガラスおよび金に対する平均データとの交点を求め、原点からその交点

へ向けて引いた直線の傾きから各々に対する H_c を求め、2つの領域の熱伝導率比を算出した。

結果は、交点の選び方により、 $\lambda_{Au}/\lambda_{Glass} = 1.5 \sim 2.2$ となった。通常、この比は 230 程度であり、計測結果は桁違いに小さなものである。この原因は、次章で示すように、金薄膜の影響と考えられる。金薄膜は膜厚 20 nm と薄い、SThM の接触径も 10 nm 程度と同程度のスケールを持ち、試料側熱コンダクタンスから薄膜下の物質の熱伝導率を求める場合に、薄膜の影響を考慮した解析方法が必要となる。

5. 数値計算によるデータ解析法の検討

金薄膜を被覆された試料に複層構造のプロブを接した場合の熱流と接触温度の関係を熱伝導方程式の数値計算で調べる。計算の目的は、計測される熱コンダクタンスを予測し、金膜の影響を考慮した熱伝導率の導出方法、空間分解能を検討することである。

Fig. 5 Measurement data during the force curve mode. The load data is saturated in AD board.

Fig. 6 Experimental results for the gold and glass regions.

5.1 計算方法 表 1 に計算パラメータを示す。

図 7 のように、計算では、厚さ $\delta = 21.3$ nm の金膜を有する半径 $r_{max} = 275.1$ μm 、深さ $z_{max} = 275.1$ μm の円柱状のガラス、ビスマス、白金、金試料に対し、半径 r_c の接触円から試料内部までの熱コンダクタンス H_c を求める。また、プローブ側では、ニッケル、 SiO_2 、金の 3 層構造を持つ頂角 60 度の扇形板構造を仮定し、試料側の接触円と等しい面積となる扇形部（等価接触半径 $r_c^* = \sqrt{6}r_c$ ）から半径 r_{max} の境界までの熱コンダクタンス H_p を計算する。

境界条件は、試料側では、 $r = r_{max}$ 面、 $z = z_{max}$ 面は温度 $T = 0\text{K}$ 、 $z = 0$ 面の接触部に温度 $T = 1\text{K}$ 、その他の領域を断熱とした。プローブ側では、 $r = r_{max}$ 面に温度 $T = 0\text{K}$ を、接触部に温度 $T = 1\text{K}$ を与え、その他の面は断熱とした。各材料の熱伝導率は、室温におけるバルクの値を用いた。

計算格子は半径方向、軸方向共、最小格子間隔 0.1 nm、公比 1.15 の等比級数的な不等間隔直交格子を採用した。プローブ背面の金膜 150 nm は、例外的に軸方向に等間隔格子 5 格子をとった。

数値計算は、円柱座標系の 2 次元定常熱伝導方程式をコントロールボリューム法⁽⁴⁾で離散化し、TDMA による線順法で収束解を得た。収束判定条件は、 $z = 0$ 面での流入熱量と他の面の流出熱量の差が 0.01% 以下とした。

Table. 1 Parameters in the numerical simulation of heat conduction of the flat body with thin layer.

Material	Thickness / mesh	Radius / mesh	Thermal Conductivity
Sample			
Au film	21.3 nm / 25	275.1 μm / 93	314 W/mK
Glass	275 μm / 68	275.1 μm / 93	1.38 W/mK
Bi	275 μm / 68	275.1 μm / 93	10 W/mK
Pt	275 μm / 68	275.1 μm / 93	71.4 W/mK
Au	275 μm / 68	275.1 μm / 93	314 W/mK
Probe (Angle = 60 degree)			
Ni	235 nm / 42	275.1 μm / 93	90 W/mK
SiO_2	1.97 μm / 16	275.1 μm / 93	1.4 W/mK
Au	150 nm / 5	275.1 μm / 93	314 W/mK

Fig. 7 Schematic of computational system

5.2 計算結果 接触半径 $r_c = 10 \text{ nm}$ ($r_c^* = 24.6 \text{ nm}$) の条件で求めた $r-z$ 平面内の温度分布を図 8, 図 9 に示す. 図 8(a) はプローブ先端の 100 nm , (b) は $2.3 \mu\text{m}$ の領域を示している. 接触部近傍では, 等温線は, 接触部の直線から同心円状に変化し 100 nm の領域に約 7 割の熱抵抗が存在することが分かる. 図 8(b) からは, 相対的に熱伝導率の高いニッケル膜中を主に熱が流れ, そこから SiO_2 層へ熱が伝わるフィン効果が顕著なこと, 厚さ $2.3 \mu\text{m}$ を経て背面まで熱が伝わるまでに 9 割以上の熱抵抗を経ていることが分かる.

一方, 図 9 の金膜被覆したガラス試料では, 厚さ 21 nm の金膜のフィン効果が顕著であり, ガラス試料にとっては, 金膜上の接触半径 r_c よりも大きな径の接触面から熱が流れ込む状態と等価的に考えられる. 右図の金膜被覆した金試料は, 均質試料の場合になり, 接触部から接触径程度以上離れた領域では同心円状の等温線が見られ, 球座標系の半径方向 1 次元熱伝導方程式の解をもとにしてコンダクタンスが近似可能なことが予想される. また, 接触径の 10 倍の距離で 9 割以上の熱抵抗が発生し, 計測される熱コンダクタンスは接触部近傍の熱伝導率の影響を強く受ける事が分かる.

次に, 計算された接触半径 r_c と熱コンダクタンス H の関係を図 10 に示す. 横軸は試料側の r_c であり, プローブ側の結果も対応する r_c にプロットしてある. r_c が小さい $r_c = 1 \text{ nm}$ 付近では, 試料側の H には試料熱伝導率の差は現れず, $H \propto r_c$ の傾向が見られる. ここでは, 微小接触面から金膜内部までの熱抵抗が支配的であり, 球座標系での半径方向熱伝導モデルで近似

Fig. 8. Temperature distribution in probe at the corresponding contact radius of 10 nm . Fig. 9. Temperature distribution in sample at contact radius of 10 nm .

Fig. 10. Thermal conductance of the sample and the probe by the numerical calculation.

できる可能性がある. 金試料では, 計算された全接触径でこの傾向が現れている. 白金, ガラス試料では, r_c が大きくなると, 金膜内を 2 次的に熱が伝わる効果と試料内を 3 次的に熱が伝わる効果が加わり, 熱コンダクタンスは金試料に比べて低下すると解釈できる.

プローブ側の結果も同様に、 $r_c \leq 10\text{nm}$ では、ニッケル膜内の集中抵抗の効果が現れ、 $r_c > 10\text{nm}$ ではその傾向から低下する様子が読み取れる。

5.3 熱コンダクタンス予測式 数値計算結果を簡易な解析式で近似し、熱コンダクタンスと接触温度から金膜下の試料の熱伝導率を求める方法を考察する。

計算結果の考察より、試料側熱コンダクタンス H_s を、微小接触面近傍の熱コンダクタンスと、高熱伝導率の金膜内を熱が半径方向に伝わる場合の熱コンダクタンス、そして試料内を熱が半径方向に3次的に伝わる場合の熱コンダクタンスの重み付き直列合成で記述することを試みる。球座標系における半径方向の1次元熱伝導より求められる半径 r_0 の接触球から半無限物体への熱コンダクタンス H^{sph} は (3) 式、円筒座標系における半径方向の1次元熱伝導で記述される厚さ δ 、半径 r_0 から r_∞ までの円筒の熱コンダクタンス H^{cyl} は (4) 式となるため、 H_s を (5) 式で記述する。

$$H^{sph} = 2\pi\lambda r_0 \quad (3)$$

$$H^{cyl} = \frac{2\pi\lambda\delta}{\ln(r_\infty/r_0)} \quad (4)$$

$$H_s^{-1} = \frac{1}{C_1 \cdot 2\pi\lambda_f r_c} + \frac{\ln(r^*/r_c)}{C_2 \cdot 2\pi\lambda_f \delta_f} + \frac{1}{C_3 \cdot 2\pi\lambda_s r^*} \quad (5)$$

ここで、添え字 f は金膜を示し、 r^* は、熱が金膜内を半径方向へ伝わり、接触径 r^* の円領域から試料内へ伝わると考えた場合の特性半径である。 r^* の決定には自由度があるが、以降の解析の簡便性から、ここでは金膜内の熱抵抗と試料内の熱抵抗が等しくなる半径を r^* に採用し、次式で r^* を決定する。

$$\frac{1}{C_1 2\pi\lambda_f r_c} + \frac{\ln(r^*/r_c)}{C_2 \cdot 2\pi\lambda_f \delta_f} = \frac{1}{C_3 2\pi\lambda_s r^*} \quad (6)$$

数値計算結果と (5)、(6) 式を比較し、 $C_1=1.22$ 、 $C_2=2$ 、 $C_3=1.22$ の場合に良い近似が得られ、数値計算結果の熱コンダクタンスは次の2式で表現できることが分かった。

$$\frac{r^*}{r_c} + 0.61 \frac{r_c}{\delta_f} \frac{r^*}{r_c} \ln\left(\frac{r^*}{r_c}\right) - \frac{\lambda_f}{\lambda_s} = 0 \quad (7)$$

$$H_s = 0.61 \times 2\pi\lambda_s r^* \quad (8)$$

(7)、(8) 式で計算した熱コンダクタンスを図 10 中に白抜きシンボルで示す。近似精度は、試料の熱伝導率が低いほど低下する傾向にあるが、金、白金試料に関

しては全ての r_c で誤差は 5% 以下、ガラス試料に関しても $r_c \leq 10\text{nm}$ では誤差 2% 以下と、単純なモデルの組合せで数値計算結果をよく再現している。また、プローブ側のコンダクタンスも、誤差 5% 以下で数値計算結果を (7)、(8) 式により再現できている。よって、この2式により、本研究で必要な薄膜で被覆された平坦な物質の熱コンダクタンスを良く予測できることが分かった。

5.4 空間分解能 本計測法の空間分解能を考察する。本系では、熱は微小な接触面から試料全域へ伝導で広がるが、集中抵抗の概念が示すように、熱コンダクタンスは接触面近傍の熱伝導率を高い割合で反映する。そこで、試料の全熱抵抗の半分に寄与する領域の大きさを、一種の半値幅として、熱伝導率計測の空間分解能と定義する。また、金膜内の熱抵抗が全抵抗の半になる半径として前節で導入した特性半径 r^* が空間分解能に相当することが期待される。

そこで、図 11 に、(7) 式より求めた r^*/r_c と、数値計算の温度分布から求めた試料表面温度が $T_c - T_s$ の 50% に低下する半径 $r_{0.5}$ 、同 25% の半径 $r_{0.25}$ を示した。 $\lambda_f/\lambda_s > 30$ では r^* と $r_{0.25}$ が、 $\lambda_f/\lambda_s = 1$ 付近では r^* と $r_{0.5}$ が近い値を与えている。この結果は、 λ_f/λ_s が大きい場合、半径 r^* 、温度が $T_c - T_s$ の 50% の円から金膜下の試料の熱伝導率が計測されており、空間分解能として定義された試料内の熱抵抗の半分に寄与する領域の径、即ち $r_{0.25}$ に近い値を (7) 式で与えること、 λ_f/λ_s が 1 に近い場合は、金膜の影響は小さく、半径 r_c の接触円から温度が 50% の低下を示す領域の径 $r_{0.5}$ 、即ち定義どおりの空間分解能に近い値を (7) 式で与えることを示している。以上から、 r^* が空間分解能の近似値を与え、空間分解能評価に r^* を利用できることが示された。

Fig. 11 Characteristic radius and spatial resolution in the conductivity measurement.

また、図 11 より、 r_c/δ_f が小さい場合、 r^*/r_c は λ_f/λ_s にほぼ比例し、 λ_s が高いほど、高い空間分解能で局所熱伝導率が計測されることが分かる。ただし、 $r_c = 10 \text{ nm}$ で $\lambda_f/\lambda_s = 100$ の試料を観察する場合でも、 $r^* \sim 1 \mu\text{m}$ とこの計測法は十分に高い空間分解能を持っており、 $1 \mu\text{m}$ 以下のスケールでの熱伝導率計測が期待できる。

5.5 薄膜を考慮した熱伝導率算出法 (7), (8)式により、 H_s と r_c の絶対値計測、 δ_f と λ_f のデータを用いて λ_s が得られる。しかし、プローブ形状等の同定困難な要因のため絶対値計測は難しく、2 章のように、参照試料を用いた相対的な λ_s の導出方法を考える。

参照試料と未知試料に対する各コンダクタンス H_r , H_s , 接触温度 T_c の計測データを用い、プローブ側コンダクタンス H_p が共通、即ち、接触半径 r_c が共通な条件で、両試料に対する (7), (8) 式を連立し、接触半径 r_c と特性半径 r^* を消去すると、次式が導出される。

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_r} = \frac{H_s}{H_r} \exp \left\{ \frac{2\pi\lambda_f\delta_f}{H_r} \left(1 - \frac{H_r}{H_s} \right) \right\} \quad (9)$$

この式は、熱伝導率比 λ_s/λ_r が 2 章で示した直接のコンダクタンス比ではなく、金膜による補正が必要なことを示している。特に、参照試料を被覆層と同じ物質とした場合、 H_r または H_p から決定される接触半径 r_c を用いて、次式へ簡単化される。

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_r} = \frac{H_s}{H_r} \exp \left\{ \frac{\delta_f}{0.61r_c} \left(1 - \frac{H_r}{H_s} \right) \right\} \quad (10)$$

これらの式は、本手法で局所熱伝導率を算出する場合、2 章の計測法に加え、 H_r を定量的に計測する必要があることを示している。よって、今後、カンチレバープローブによる熱流計測に十分な定量性を持たせる工夫が必要である。

5.6 実験との比較 図 12 は、熱コンダクタンス予測式 (7), (8) 式を用いて、プローブと試料を接触させた場合の全熱コンダクタンス $H = Q_{ps}/(T_p - T_s)$ 、と規格化された接触温度 $\tilde{T}_c = (T_c - T_s)/(T_p - T_s)$ を計算したものである。接触温度は試料温度に近い範囲にあり、接触半径 r_c が $1 \sim 80 \text{ nm}$ まで増加するに従い、ガラス試料では、右上がりの軌跡が、白金、金試料では右下がりの軌跡が得られている。実験では、接触温度はプローブと試料温度の中間領域にあり、ガラス、金試料とも右下がりの軌跡が得られている。これは、計算においてプローブ側の接触部の形状・構造等の仮定に実物との差があること、熱コンダクタンスが実際よ

りも低く評価されていること等が要因と考えられ、今後、精度の高い実験による検証が必要である。

絶対値に関しては、金とガラス、白金試料の熱コンダクタンス比は $r_c = 5 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲で $H_{Au}/H_{Glass} = 1.7 \sim 3.4$, $H_{Au}/H_{Pt} = 1.18 \sim 1.58$ となっており、(10) 式を用いて熱伝導率比へ変換すると $\lambda_{Au}/\lambda_{Glass} = 211 \sim 212$, $\lambda_{Au}/\lambda_{Pt} = 4.07 \sim 4.29$ と 7% 以内の誤差で熱伝導率比が再現される。一方、計測された金とガラス試料の熱コンダクタンス比 $1.5 \sim 2.2$ は、被覆層の影響を含む数値計算結果と同程度である。しかし、実験では熱コンダクタンスの定量的計測を実施していないため、(9) または (10) 式による熱伝導率比への換算ができず、計測精度の評価は今後の精密な実験の結果を待つこととする。

また、 $r_c = 5 \sim 20 \text{ nm}$ の範囲で、空間分解能に相当する特性半径 r^* は、ガラス試料では $r^* = 670 \sim 1300 \text{ nm}$ 、白金試料では $r^* = 19 \sim 56 \text{ nm}$ であり、サブミクロン空間分解能での局所熱伝導率計測が可能なが示されている。

Fig. 12. Contact simulation with the analytical model. (Total conductance vs. contact temperature.)

6. 結 論

SThM による定量的局所熱伝導率計測法として、加熱カンチレバープローブを試料に接触させ、熱コンダクタンスと接触温度を同時計測する方法を提案し、実験および数値計算を通じ、その妥当性と問題点を検討し、以下の結論を得た。

熱コンダクタンス・接触温度併用法を実施するため、ヒーター、熱電対、サーモパイル、接触熱電対用電極を備えたマイクロカンチレバーを開発し、他方の接触熱電対用電極として試料に金薄膜を被覆する調製

法を開発した。金およびガラス試料に対する計測実験では、熱流・接触温度グラフ中で局所熱伝導率の差が検出され、熱伝導率比への換算はできなかったものの数値計算結果と同程度のコンダクタンス比が得られる結果となった。

数値計算では、金薄膜を被覆した試料の熱コンダクタンスは、接触部近傍、薄膜内、試料内の熱コンダクタンスを合成した予測式でよく表されること、薄膜内と試料内の熱コンダクタンスが等しくなる特性半径が熱伝導率計測の空間分解能として扱えることが示された。

さらに、数値計算結果の解析より、本計測法では、参照試料と未知試料の熱コンダクタンス比を薄膜の厚さ、熱伝導率と参照試料の熱コンダクタンスにより修正することで、薄膜下の局所熱伝導率を定量的に導出できることが示された。

今後、プローブから試料への熱流量を定量的に計測する工夫と精度の高い試料調製を行い、SThMによる局所熱伝導率計測の定量的評価を実施する。さらに、必要に応じて薄膜やナノスケール接点に関連するメゾスコピック効果の影響を検討する必要があると考えられる。

謝 辞

本研究では、東京工業大学メカノマイクロプロセス室を利用しプローブ開発を行った。また、本研究の一部は、平成 14 年度東工大挑戦的研究賞、及び科学研究費補助金基盤研究(B)17360094 により実施された。ここに記し感謝の意を表す。

文 献

- (1) Pylkki, R. J., Moyer, P. J., West, P. E., Scanning Near-Field Optical Microscopy and Scanning Thermal Microscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 33 (1994) pp. 3785-3790.
- (2) Maywald, M., Pylkki, R. J., Balk, L. J., Imaging of local thermal and electrical conductivity with scanning force microscopy. *Scanning Microscopy*, Vol. 8, No. 2 (1994) pp. 181-188.
- (3) <http://www.veeco.com/>
- (4) Hammiche, A., Hourston, D. J., Pollock, H. M., Reading, M., Song, M., Scanning thermal microscopy: Subsurface imaging, thermal mapping of polymer blends, and localized calorimetry. *J. Vac. Sci. Technol. B* Vol. 14, No. 2 (1996) pp. 1486-1491.
- (5) Pollock H. M., Hammiche, A., Micro-thermal analysis: techniques and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* Vol. 34 (2001) pp. R23-R53.
- (6) Ruiz, F., Sun, W. D., Pollak, F. H., Venkatraman, C., Determination of the thermal conductivity of diamond-like nanocomposite films using a scanning thermal microscope. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 13 (1998) pp. 1802-1804.
- (7) Guo, F. A., Trannoy, N., Gerday, D., An application of scanning thermal microscopy: Analysis of the thermal properties of plasma-sprayed yttria-stabilized zirconia thermal barrier coating. *J. European Ceramic Society*, Vol. 25, No.7 (2005) pp. 1159-1166.
- (8) Nakabeppu, O., Igeta, M., Kajii, M., Hijikata, K., Microscale Thermal Measurement using the Atomic Force Microscope (2nd Report, Temperature and Thermophysical Properties Measurement). (in Japanese) *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 64, No. 618 (1998), pp. 223-229.
- (9) Fischer, H., Quantitative determination of heat conductivities by scanning thermal microscopy. *Thermochimica Acta*, Vol. 425 (2005) pp. 69-74.
- (10) Lefevre, S., Volz, S., Saulnier, J. B., Fuentes, C., Trannoy, N., Thermal conductivity calibration for hot wire based dc scanning thermal microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, Vol. 74, No. 4 (2003) pp. 2418-2423.
- (11) Nakabeppu, O., Tokita, K., On Local Thermal Conductivity Measurement by the SThM., *Proceedings of Thermal Engineering Conference '04*. No.04-28 (2004) pp. 373-374.
- (12) Carslaw, H.S., and Jaeger, J.C., *Conduction of Heat in Solid, 2nd Edition*, (1959) pp.214-217, Oxford Univ. Press.
- (13) Nakabeppu, O., Microscale Real Temperature Measurement on Scanning Thermal Microscopy.(in Japanese) *Journal of the Visualization Society of Japan*, Vol. 23, No. 90 (2003) pp. 151-156.
- (14) Patankar, S. V., *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow* (Japanese translation version by Mizutani and Kazuki), (1985) pp. 42-81, Morikita-Shuppan.