

3 ω 法によるビスマステルライド薄膜の熱伝導率計測

THERMAL CONDUCTIVITY MEASUREMENTS OF BISMUTH TELLURIDE THIN FILMS BY USING THE 3 OMEGA METHOD

○滝石誠（九州工大院） 田中三郎（九州工大院） 宮崎康次（九州工大） 塚本寛（九州工大）

Makoto TAKIISHI, Saburo TANAKA*, Koji MIYAZAKI* and Hiroshi TSUKAMOTO*

Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute University, Fukuoka 804-8550, Japan

*Department of Biological Functions and Engineering, Kyushu Institute University, Fukuoka 808-0196, Japan

Corresponding author: Koji MIYAZAKI, E-mail: miyazaki@life.kyutech.ac.jp

The thermal conductivity of a bismuth telluride (Bi_2Te_3) thin film is measured at room temperature by using the 3ω method. The 3ω method for thin films uses a single metal-line as both the heater and thermometer. An ac driving current at angular frequency ω heat the surface of the sample at a frequency 2ω . Since the resistance of a metal increases with temperature, temperature oscillations produce an oscillation of the electrical resistance at a frequency of 2ω . Consequently, the voltage drop across the metal line has a small component at 3ω that can be used to measure the temperature oscillations and the thermal response of the sample with Bi_2Te_3 thin film. The differential amplifiers are used to subtract the ω component of the voltage for the measurement of the small 3ω signal as shown in Fig.1. The amplified 3ω component and the attenuated reference voltage are acquired to a personal computer through a 16bit DAC card. The Bi_2Te_3 is flash evaporated onto a glass substrate, the thickness of the Bi_2Te_3 film is 600nm. Silicon dioxide (SiO_2) thin film is deposited on the Bi_2Te_3 thin film as an insulator, and the narrow Aluminum (Al) line and rectangular pads are made by evaporation through a shadow mask. The shadow mask of silicon (Si) with silicon nitride (Si_3Ni_4) thin film is prepared by standard micro-fabrication processes (Fig.2). The length of a metal line is 2mm and the width is $18.4\mu\text{m}$ (Fig.3). The measured temperature oscillations ΔT from 3ω signal is shown in Fig. 4. The slope of ΔT versus $\ln(\omega)$ yields the thermal conductivity of the glass substrate ($0.97 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) as shown in Fig.5. The thermal conductivity of Bi_2Te_3 thin film can be calculated from the thermal resistance between the metal line and the glass substrate. The measured thermal conductivity of a Bi_2Te_3 is $1.20\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ and agrees with the reference data.

1. はじめに

近年、不変と信じられてきた様々な物性値がナノ構造を用いて制御されるようになり、例えば薄膜技術を利用して超格子構造を作製、熱伝導率を人工的に低減させることで物性の壁を越えて熱電半導体の効率が改善されるようになっている[1,2]. このような熱電半導体薄膜の熱伝導率の測定は、ゼーベック係数や電気抵抗率といった電気的性質の測定とともに、作製された熱電素子の評価に必要不可欠である。本研究では、薄膜の熱伝導率測定に用いられることが多い 3ω 法[3,4]を用いてビスマステルライド薄膜の熱伝導率測定を行った。特に 3ω 法では微細な金属薄膜細線の測定対象表面への加工が必要であるが、サンプルがウェットプロセスに弱いため、薄膜細線をシャドウマスクを通した薄膜蒸着で作製、 3ω 法を行った。

2. 測定原理

測定対象の表面にヒーターと温度センサーを兼ねる金属薄膜細線を蒸着し、角周波数 1ω の交流電流を流すこ

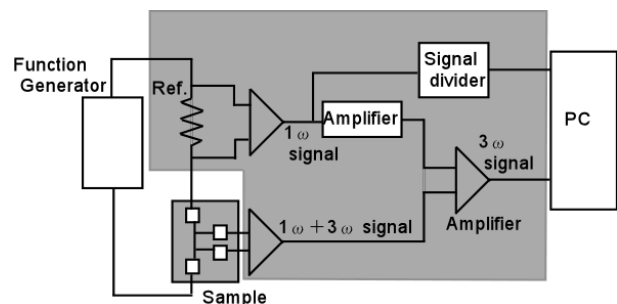


Figure 1 Schematic diagram of the equipment used for thermal conductivity measurements using the 3ω method

とで測定対象をジュール加熱する。交流加熱された測定対象の温度は周波数が低くなるほど表面から深いところまで加熱され、一方、周波数が高いほど表面近傍が加熱される。そのため金属薄膜細線を温度センサーとし、表面温度上昇の周波数依存性を調べることで測定対象の熱伝導率を調べることができる。半無限体積の表面上に極狭

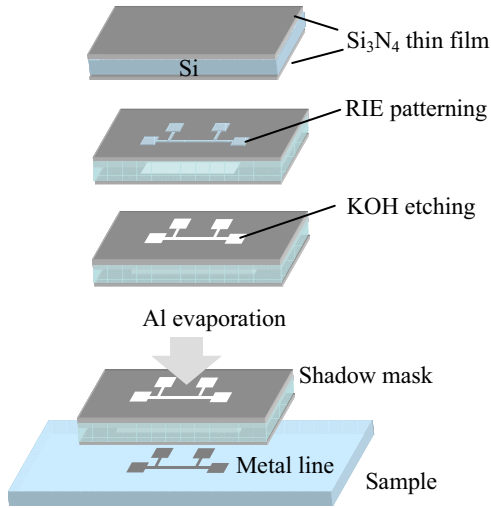


Figure 2 Fabrication processes of a metal line for the 3ω method

の細線を熱源としたとき、距離 $r = (x^2 + y^2)^{1/2}$ での温度上昇 ΔT は Carslaw と Jaeger より次のように求められている[5].

$$\Delta T(r) = \left(\frac{P}{l\pi\lambda} \right) K_0(qr) \quad (1)$$

K_0 は 0 次の変形ベッセル関数、 $1/q$ は複素数で表わされ $\sqrt{D/(i2\omega)}$ である．式(1)の解は実部と虚部に分けることができ、双方から熱伝導率を求めることが可能であるが、本研究では、実部を用いて熱伝導率を求めた． $|qr| \ll 1$ の仮定のもと近似式を用いて式(1)を展開し整理、さらにジュール発熱によって角周波数 2ω で温度変化している金属薄膜細線の電気抵抗がその温度依存性によって周波数 2ω で変化、そこへ 1ω の電流が流れるため結果として 3ω の電圧変化が生じることを考慮して、熱伝導率 λ は次式で求められる[3].

$$\lambda = - \frac{PI}{4\pi l} \frac{dR}{dT} \frac{d \ln \omega}{dV_{3\omega}} \quad (2)$$

式(2)で必要となる 3ω の電圧変化 $V_{3\omega}$ と ω の関係を Figure 1 に示す回路で計測した．

3. 実験方法

3.1 金属薄膜細線の作製

3ω 法に必要な金属薄膜細線の作製は、線幅が数 $10\mu\text{m}$ であることから、リフトオフやエッチングにより通常作製される．しかし、本研究で扱うビスマステルライド (Bi_2Te_3) 熱電半導体の蒸着薄膜[6]は、基板との付着力が弱く、上記のウェットプロセスの過程で剥がれ落ちてしまう問題が生じた．さらに薄膜の熱伝導率をできるだけ正確に測定するためには、薄膜と基板がよく付着している状態が不可欠であることもあり、ウェットプロセスを経ないようにシャドウマスクを通して金属薄膜を蒸着、細線パターンを生成した．

プロセスの概略を Figure 2 に示す．シャドウマスクの作製にあたり、Si ウエハ表面に Si_3N_4 膜を $3\mu\text{m}$ 、裏面に 200nm プラズマ CVD により成長させ、表面を金属薄膜細線パターン（幅 $20\mu\text{m}$ 、長さ 2mm ）に、裏面を

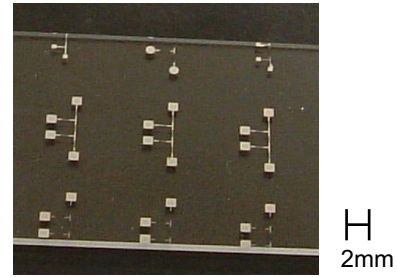


Figure 3 Evaporated Aluminum pattern produced on the surface of a glass plate

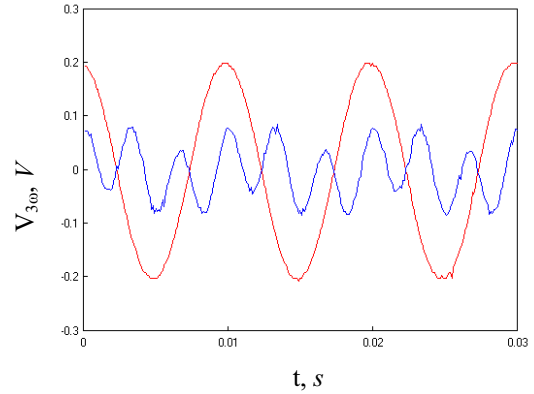


Figure 4. The 3ω voltage of the metal-line and the attenuated ω voltage for Joule heating of the 3ω measurement at 100Hz

$0.5\text{mm} \times 2\text{mm}$ の四角状に RIE によりドライエッチングした．最後に露出した Si 部分を KOH でウェットエッチングし、 Si_3N_4 膜の保護を失った部分が深く掘り下げられることで貫通穴が生成され、シャドウマスクが作製できた．この作製したシャドウマスクを用いて、 3ω 法に必要なヒーターと温度センサーとなる金属 (Al) 薄膜細線をガラス基板 (Corning7059) 上に真空蒸着した (Figure 3)．電極と細線とのつなぎ目でやや細線が太くなる部分が見られたが、断線もなく目的の金属薄膜細線を簡便に作製できるようになった．

3.2 3ω 法による熱伝導率測定

Bi_2Te_3 薄膜の熱伝導率計測のため、 SiO_2 絶縁膜のみをガラス上に蒸着した参照用サンプルと、 Bi_2Te_3 薄膜上に SiO_2 絶縁膜を作製したサンプルの 2 つのサンプルに対して 3ω 熱伝導率測定を行った．式(2)では、細線の電気抵抗の温度依存性が必要となるため、温度制御したステージ上で $25\sim 30^\circ\text{C}$ における金属薄膜細線の電気抵抗を 4 端子法を用いて測定した．

次に作製したサンプルにファンクションジェネレーターを用いてジュール加熱させ、差分回路で処理してコンピュータに取り込んだ参照電圧 (1ω 信号) と 3ω 信号を Figure 4 に示す．Figure 1 に示す回路で金属薄膜細線から得られる 1ω 信号と 3ω 信号から出来るだけ 1ω 信号をハードウェア的に取り除き、 3ω 信号を増幅した後にコンピュータに取り込み周波数解析を行い 3ω 信号の電圧振幅 $V_{3\omega}$ を得た．測定回路では、参照抵抗を用いて回路に流れる電流を測定、ヒーターの単位長さ当りの発熱量 P/l も測定する．

3.3 Bi₂Te₃ 薄膜の熱伝導率計測

Bi₂Te₃ 薄膜の熱伝導率は、参照用とサンプルの両方の 3 ω 電圧 $V_{3\omega}$ より各周波数のヒーターの加熱による温度上昇 ΔT を求め、この値より薄膜の熱伝導率を導出した。温度上昇 ΔT は次式より与えられる。

$$\Delta T = 4 \frac{dT}{dR} \frac{R}{V} V_{3\omega} \quad (3)$$

さらに、参照サンプルと対象サンプルの温度上昇の差から、対象サンプルに蒸着された Bi₂Te₃ 薄膜の熱抵抗を計測できるため、次式から見かけの薄膜の熱伝導率 λ が見積もれる。

$$\lambda = \frac{Pd}{2b(\Delta T_s - \Delta T_{ref})} \quad (4)$$

4. 測定結果

測定された ΔT と印加交流電圧の周波数 ω の関係を片対数グラフで Figure 5 に示す。この傾きは、式(2)の $d \ln \omega / dV_{3\omega}$ と対応しており、得られたガラス基板の熱伝導率は、0.97W/(m \cdot K)であった。Figure 5 中の平行する 2本の直線の差が Bi₂Te₃ 薄膜がもつ熱抵抗によって生じる温度差であり、式(4)から Bi₂Te₃ 薄膜のみかけの熱伝導率が計算される。本来、2つのサンプルに対して、同じ加熱量 P で実験するべきであるが、3 ω 信号をよく測定できる加熱量 P がサンプル毎に異なったため、 P と温度上昇 ΔT が比例すると仮定して、測定値を補正してプロットしている。

本研究で測定された Bi₂Te₃ 薄膜の熱伝導率は 1.20W/(m \cdot K)となり、従来報告されている値と比較しても妥当な値[7]であった。既に測定したゼーベック係数、電気抵抗率と合わせて性能指数 Z 求めたところ、本研究で測定した薄膜の ZT はおよそ 0.10 であった。

4. まとめ

本研究では、3 ω 法を用いて Bi₂Te₃ 薄膜の熱伝導率を計測、1.20W/(m \cdot K)となり、従来報告されている値と比較しても妥当であった。薄膜の熱伝導率が計測できるようになったことで、作製した熱電薄膜の評価を性能指数で行えるようになった。さらに参照用、サンプルから得られた 3 ω 信号が示す熱伝導率も 0.97W/(m \cdot K)であり、基板の熱伝導率計測に関しても妥当な値であった。今回、3 ω 計測に必要な線幅 20 μ m 程度の金属細線を作製するにあたって、任意のパターンを持つシャドウマスクから作製、測定用金属パターン細線を蒸着する方法も確立した。これにより、ウェットプロセスに弱いサンプル、表面が凸凹をもっているサンプルに対しても、3 ω 法による熱伝導率計測が行えるようになった。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、小松製作所の高尻雅之氏、フラウンホーファー研究所の Alexandre Jacquot 氏、九工大電気工学科の森本祐治技官に多大なるアドバイスと協力を頂いたことを記して謝意を表す。本研究は、JSPS 日仏交流促進事業の援助を受けて行われました。

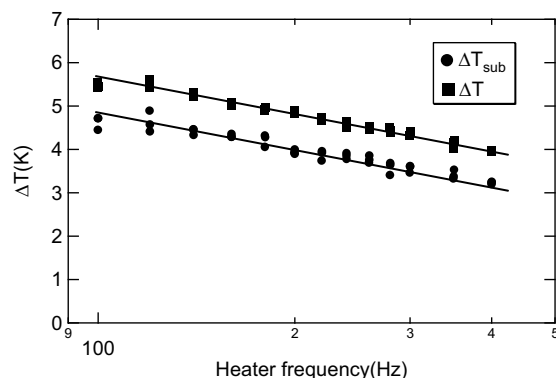


Figure 5 Measured amplitude of the temperature oscillation, ΔT , of the heater/thermometer line as a function of the frequency of drive current.

NOMENCLATURE

b	: half width of the a metal line, m
d	: thickness of Bi ₂ Te ₃ thin film, m
I	: electric current, A
l	: length of metal line, m
P	: amplitude of the power, W
r	: distance from the heater, m
R	: resistance of the heater, Ω
T	: temperature, K
λ	: thermal conductivity, W/(m \cdot K)
ω	: angular frequency, rad/s

REFERENCES

- [1] R. Venkatasubramanian, R., Sillvola, E., Colplitts, T., and O'Quinn, B., "Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit," *Nature*, Vol. 413(2001), pp.597-602.
- [2] Harman, T.C., Taylor, P.J., Walsh, M.P., and Laforge, B.E., "Quantum dot superlattice thermoelectric materials and devices," *Science*, Vol.297(2002), pp.2229-2232.
- [3] Cahill, D.G., and R.O. Pohl, "Thermal conductivity of amorphous solids above the plateau," *Physical Review B*, Vol.35(1987), pp.4067-4073.
- [4] Lee, S.M., and Cahill, D.G., "Heat transport in thin dielectric films," *Journal of Applied Physics*, Vol.81(1997), pp.2590-2595.
- [5] Carslaw, H.S., and Jaeger, J.C., "Conduction of Heat in Solids", 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1959.
- [6] Miyazaki, K., Shirakawa, T., and Tsukamoto, H., "Flash evaporated thin films of bismuth telluride," *Proceedings of The 25th International Conference on Thermoelectrics*, (2006).
- [7] Foucaran, A., Sackda, A., Giani, A., Pascal Delannoy, F., and Boyer, A., "Flash evaporated layers of (Bi₂Te₃-Bi₂Se₃)(N) and (Bi₂Te₃-Sb₂Te₃)(P)," *Materials Science and Engineering B*, Vol. 52(1998), pp.154-161.