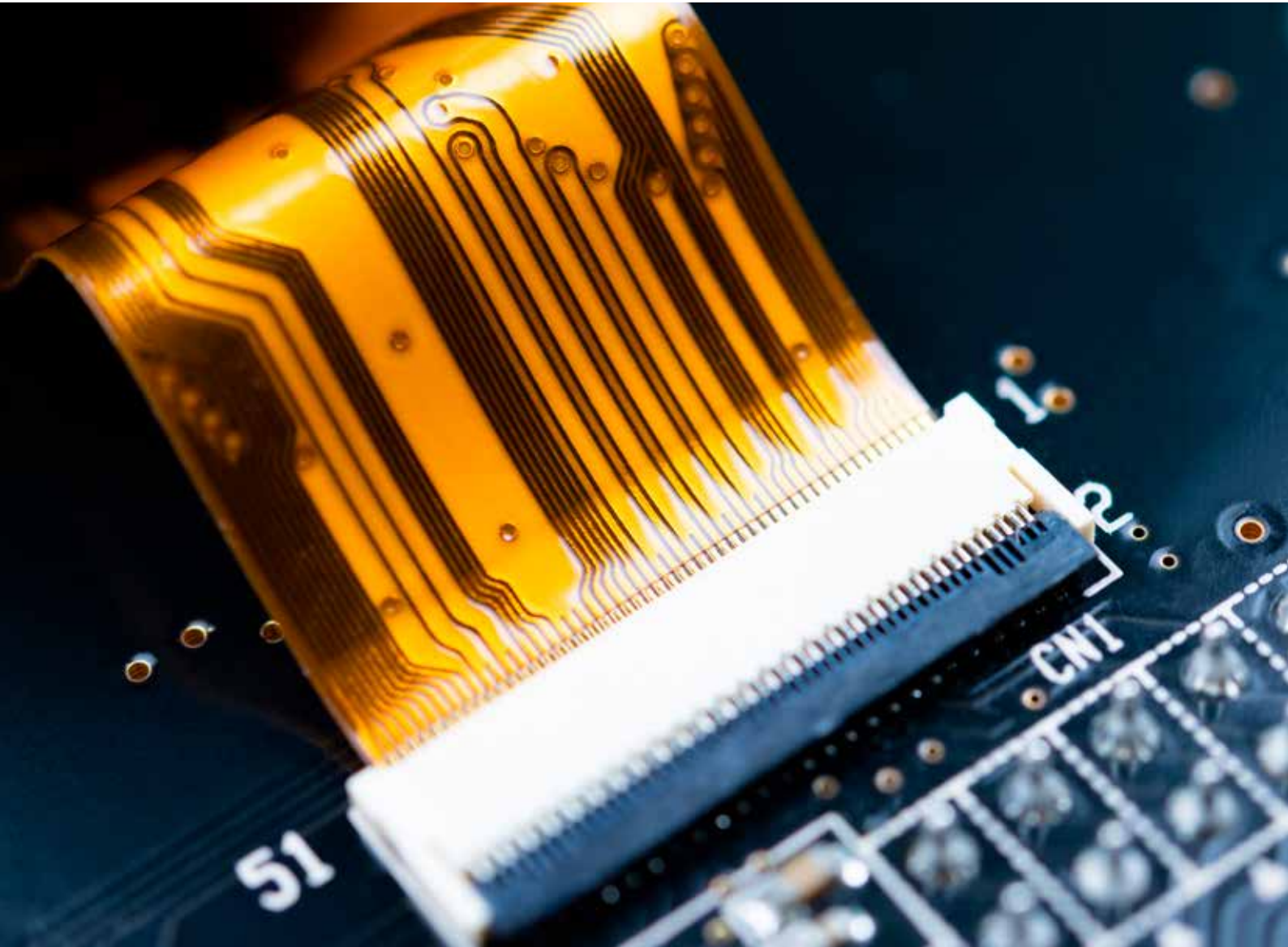


NETZSCH

Proven Excellence.



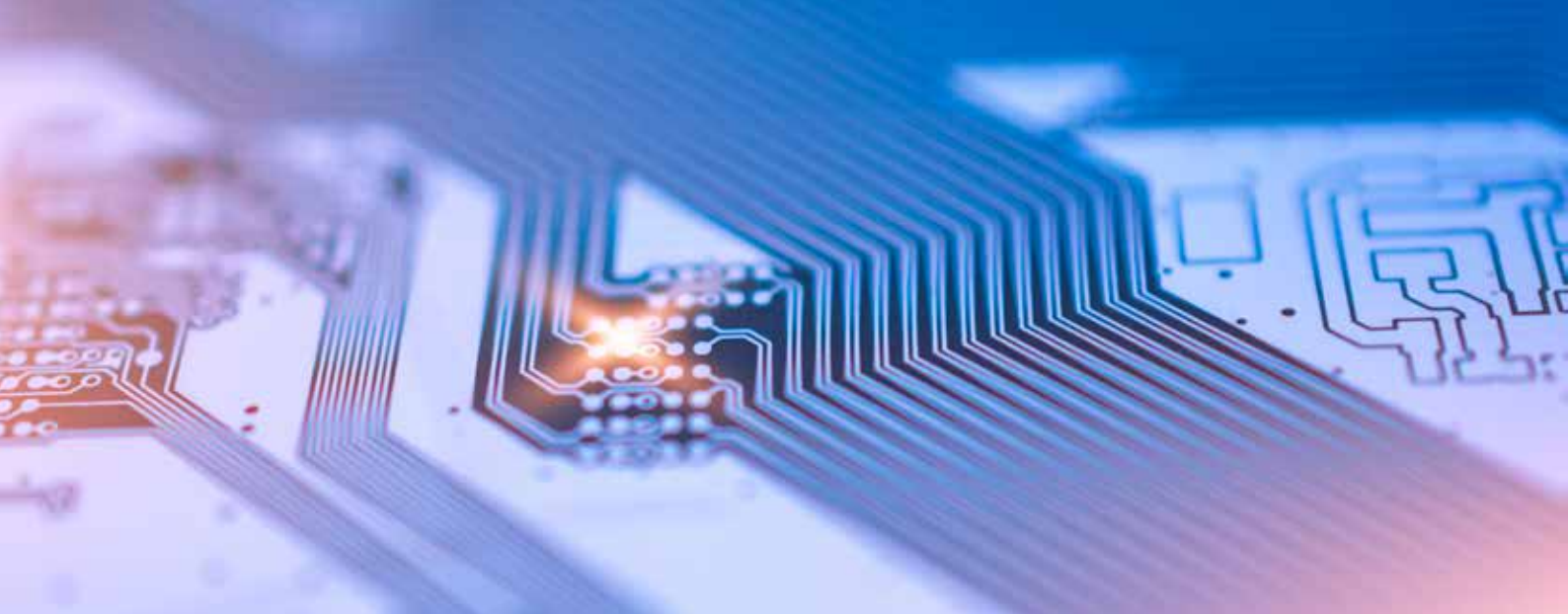
産総研技術移転ベンチャー 株式会社ピコサーム製

パルス光加熱サーモリフレクタンス法熱拡散率測定装置

NanoTR/PicoTR

Thermophysical Analysis of Thin Films: Thermal Diffusivity, Thermal Effusivity,
Thermal Conductivity and Interfacial Thermal Resistance

Analyzing & Testing



サーモリフレクタンス 薄膜のレーザーフラッシュ法

レーザーフラッシュ法

最も確立・普及した熱拡散率評価方法

熱物性に関する知識は現代社会においてますます重要なものとなりつつあります。具体的には、エレクトロニクスの高性能化・小型化に不可欠な放熱材料や、次世代エネルギーとして期待される熱電変換材料の開発、断熱材による省エネの取り組み、タービンプレードのサーマルバリアコーティング (TBC) や原発の安全など多岐にわたります。

熱伝導率は、熱物性の中できわめて重要な地位をしめておりますが、その評価方法として最も信頼性が高く、広く普及しているのがレーザーフラッシュ法です。世界的なトップシェアを誇るドイツNETZSCH社製のレーザーフラッシュアナライザーは、セラミックス、金属、ポリマーなど、多くの分野の材料評価で活躍しています。

レーザーフラッシュアナライザーでは、材料にもよりますが、通常数十 μm ～数 mm程度の厚さの試料が測定可能です。

サーモリフレクタンス法

ナノメートル領域の熱拡散率評価方法

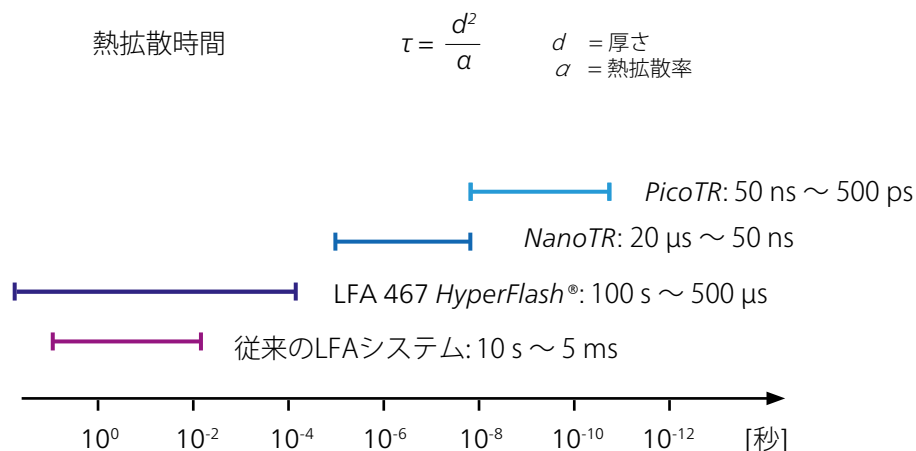
一方で、エレクトロニクスの著しい進歩により、デバイス領域、ナノメートルオーダーでの熱伝導率の評価も要求されるようになりました。
高速化・高集積化に伴う発熱の問題解決や、性能向上のためには熱物性の情報が不可欠です。その応用範囲は、半導体の層間絶縁膜、相変化記録膜、照明用LED、FPD用透明導電膜や、熱電薄膜など、きわめて多岐にわたります。

このような要請に対応すべく、日本では、(国研)産業技術総合研究所によって長年にわたって開発がすすめられてきましたが、レーザーフラッシュ法を超高速化した「パルス光加熱サーモリフレクタンス法」により世界で初めて薄膜の熱拡散率・熱伝導率の絶対測定に成功しました。
そして、産総研のスタートアップである株式会社ピコサームより、ナノ秒レーザー・サーモリフレクタンス法装置「NanoTR」、ピコ秒レーザー・サーモリフレクタンス法装置「PicoTR」として製品化されました。

2014年、株式会社ピコサームとNETZSCH Japan株式会社のコラボレーションにより、同製品の世界的な販売展開を開始いたしました。
2021年に、NETZSCH Japan株式会社は株式会社ピコサームを吸収合併し当社の薄膜熱物性システムの販売サービスを全世界的な展開を開始いたしました。

ピコサームブランドのサーモリフレクタンス法装置とNETZSCH社のレーザーフラッシュアナライザーにより、ナノ薄膜よりバルクまで、すべての領域の熱物性測定のソリューションをご提供いたします。

各装置の熱拡散時間



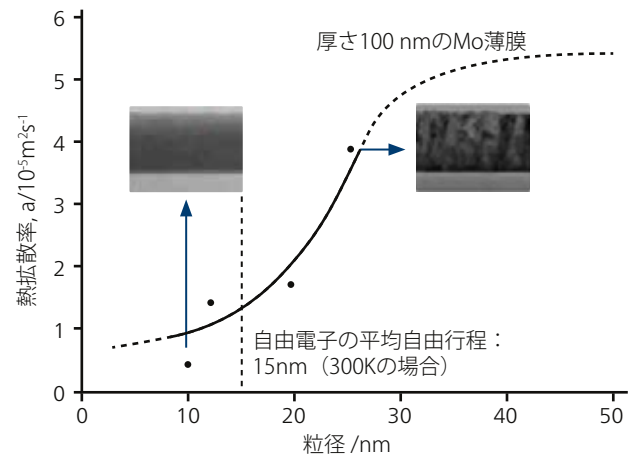
薄膜の評価がなぜ必要か？

薄膜の熱物性はバルクとは異なります

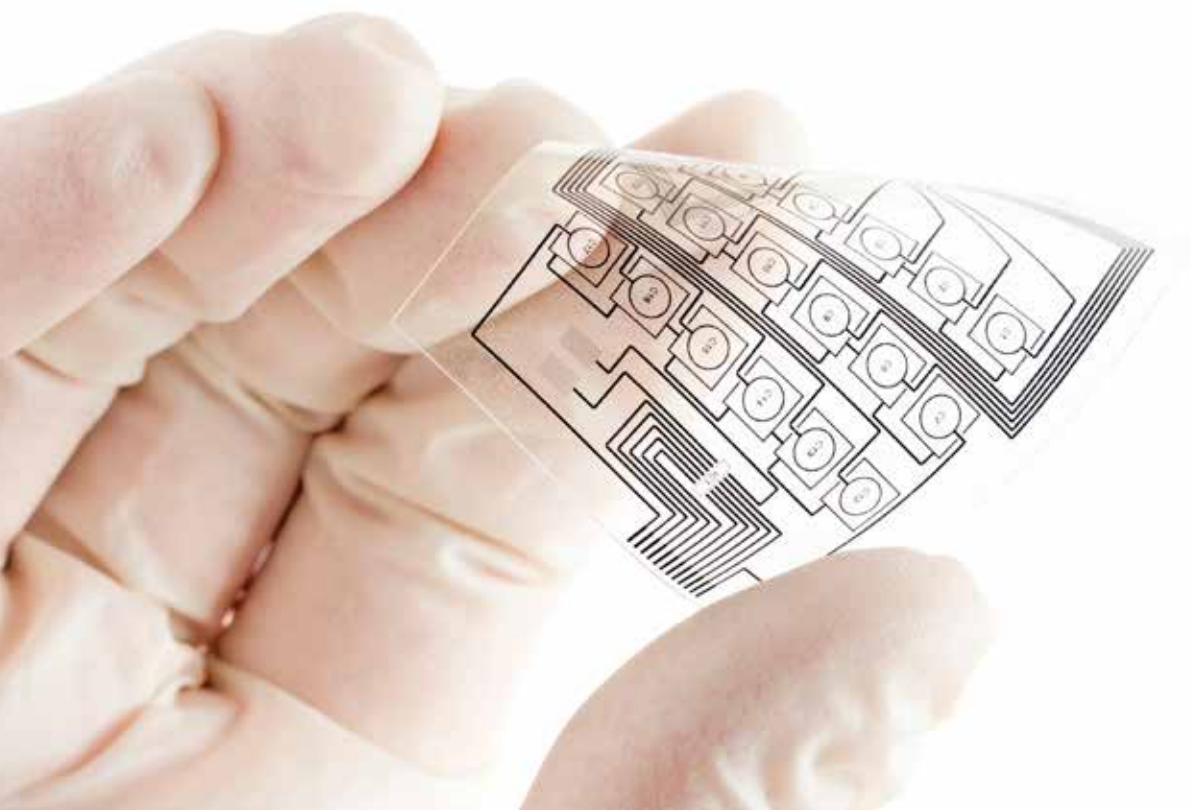
ナノメートルレンジの薄膜の厚さは、一般的な粒径よりも小さいことが多いため、その熱物性はバルク材料とは大きく異なります。

右図は、ピコ秒サーモリフレクタンス装置による、約100 nmの厚さのMo薄膜の熱拡散率測定結果が示されています。
粒径(膜厚)が小さくなると、熱拡散率の値は減少し、特に電子の平均自由行程(15 nmで $\sim 1.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$)に近くなります。バルクの室温での熱拡散率は $\sim 5.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ と比較して、大幅に小さいことが解ります。

粒径のサイズが、自由電子の平均自由行程に近くなるにつれて、この傾向はより大きくなります。
このように、薄膜の熱物性はバルクの熱物性と異なるため、薄膜として評価する必要があります。



モリブデン(Mo)薄膜とバルク材料の熱拡散率の比較;
Journal of Applied Physics 48 (2009) 05ECO1; 産総研提供



サーモリフレクタンス法は、 温度変化による反射光の強度変化を測定

サーモリフレクタンスとは、物質の反射率が温度とともに変化する現象のことです。

物質に照射された光の反射強度にもとづき、その温度変化を評価することができます。IR検出器よりも、はるかに高速に温度変化を観測することができます。

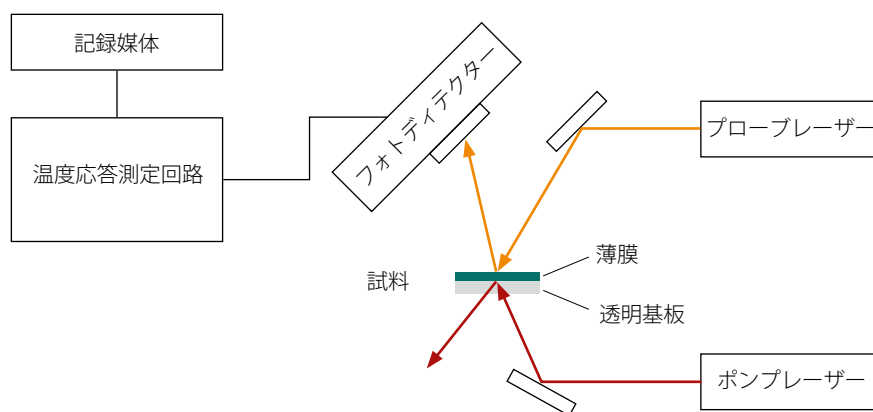
$$\Delta T = \left[\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right]^{-1} \frac{\Delta R}{R}$$

ΔT = 温度の変化
 R = 反射率
 ΔR = 誘電率の変化

適用範囲

- 熱電材料、太陽電池、燃料電池、有機EL
- 半導体メモリ、ストレージ、金属、FeRAM、MRAM、PRAM、LSI、パワーデバイス、相変化・磁気記録膜、拡散バリア膜
- LED、セラミック複合材料、エレクトロニクス、絶縁膜用樹脂、FPD用透明導電膜、層間絶縁膜、ゲート絶縁膜

サーモリフレクタンス法とは？



測定原理

サーモリフレクタンス法の原理が左図に示されています。

加熱用パルスレーザー（ポンプレーザー）により透明基板上の薄膜の裏面を加熱します。測温用パルスレーザー（プローブレーザー）により、試料表面を照射し、薄膜表面の反射光の強度変化から、温度履歴曲線が得られます。

温度履歴曲線を解析することにより、厚さ方向の熱拡散率を算出することができます。

加熱レーザー光ビーム径 > 測温レーザー光ビーム径 >> 薄膜の厚さより、厚さ方向の一次元の熱拡散として解析することができます。

Thermoreflectance Methods

裏面加熱/表面測温

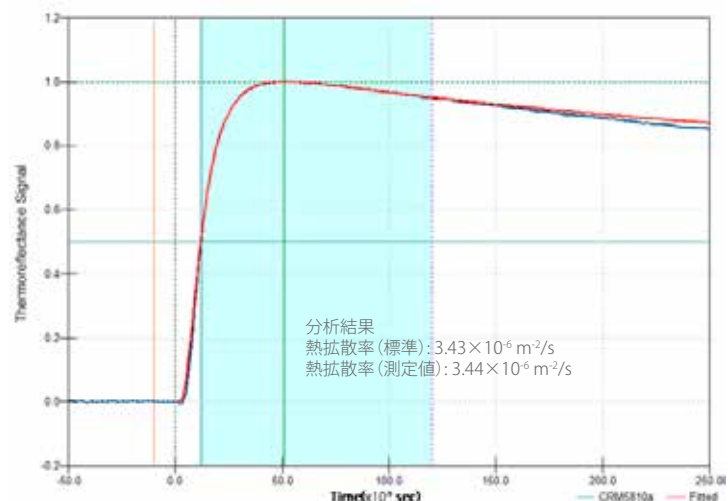
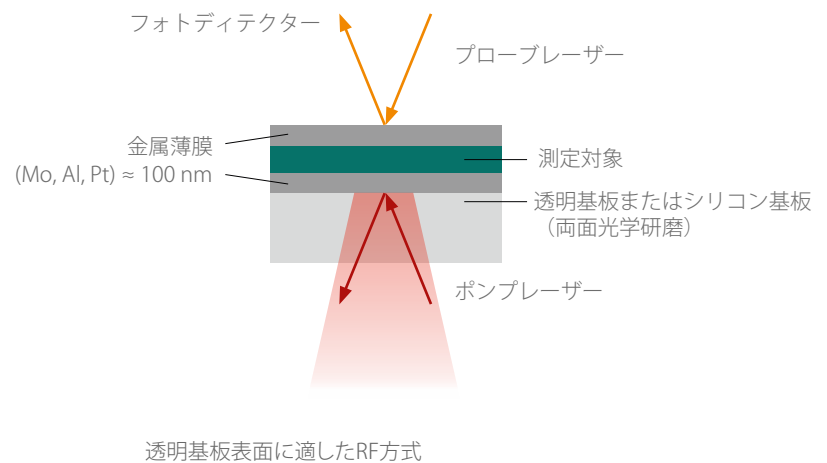
RF (Rear heating /Front detection)方式

熱拡散率と界面熱抵抗の測定

薄膜の熱物性は、それに対応するバルク材料の熱物性とは大きく異なるため、従来のレーザーフラッシュ法(LFA)の限界を超える手法が必要となります。サーモリフレクタンス法は、裏面加熱/表面測温(RF)方式のレーザーフラッシュ法とも言われます。

構成はLFAと同様、検出器(フォトディテクター)とプローブレザーは、透明基板上に成膜された薄膜の表面側にあり、厚さ方向の熱拡散率が測定されます。ポンプレザーは試料の裏面を照射します。

試料が加熱されると、表面の反射光の強度が変化します。この反射率の強度変化から熱拡散率を計算します(下図)。窒化チタン(TiN)薄膜の熱拡散率が $3.44 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ という測定結果が得られました。



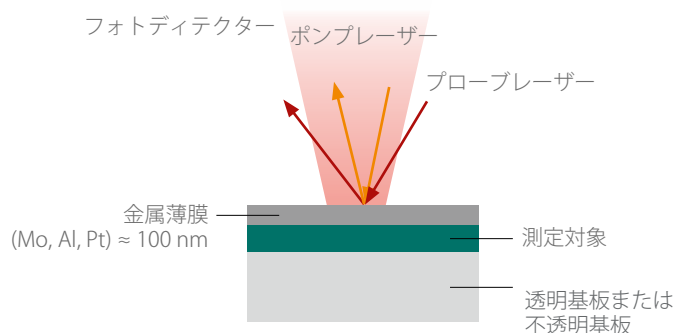
RF方式による温度履歴曲線
熱拡散率認証標準物質

(NMIJ CRM 5810-a: 石英ガラス上の窒化チタン薄膜543.8 nm) による測定

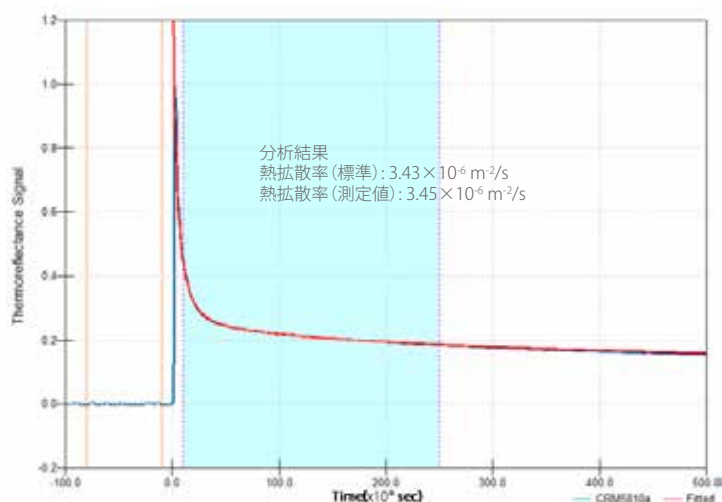
表面加熱/表面測温

FF(Front heating /Front detection)方式

熱浸透率と界面熱抵抗の測定



不透明基板表面に適したFF方式



FF方式による温度履歴曲線

熱拡散率認証標準物質

(NMIJ CRM 5810-a: 石英ガラス上の窒化チタン薄膜543.8 nm) による測定

RF方式に加えて、表面加熱／表面測温 (FF) 方式での測定も可能です。「表面」とは基板表面に成膜された薄膜の最表面を指し、「裏面」とは薄膜と基板の境界を指します。

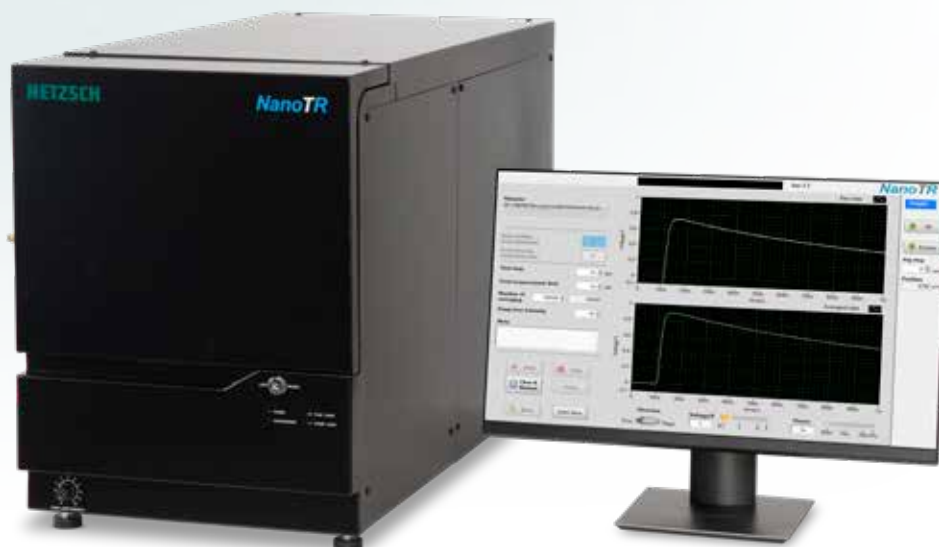
FF方式の構造(左図)は、加熱と測温を同じ方向から行います。薄膜の表面の直径数十マイクロメートルの領域をポンプレーザーで加熱し、プローブレーザーで同じ位置を照射します。これにより表面温度の温度変化を測定することができます。

この方法は、RF方式での測定が不向きな不透明基板上の薄膜にも適用することができます。

下図では、FF方式にて窒化チタン (TiN) 薄膜の熱拡散率が、 $3.45 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ と測定されました。この結果は、RF方式とFF方式で高い再現性があることを証明しています (偏差は<1%未満)。

ナノ秒サーモリフレクタンス装置

NanoTR



NanoTRの原理

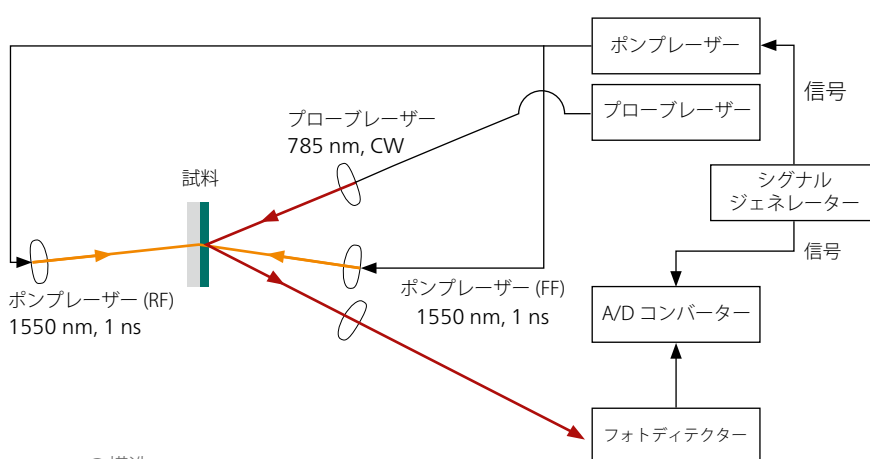
ナノ秒サーモリフレクタンス装置 NanoTRは、最先端の信号処理技術により、スピーディな測定が可能となりました。

この装置では、パルス幅1 nsのパルスレーザー（ポンプレーザー）を20 μ sの間隔で照射し、CWレーザー（プローブレーザー）により、温度応答を検出します。

繰り返し信号を高速に積算することにより、きわめてSN比の高いシグナルを得ることができます。

RF方式とFF方式の切り替えも簡単に行うことができます。

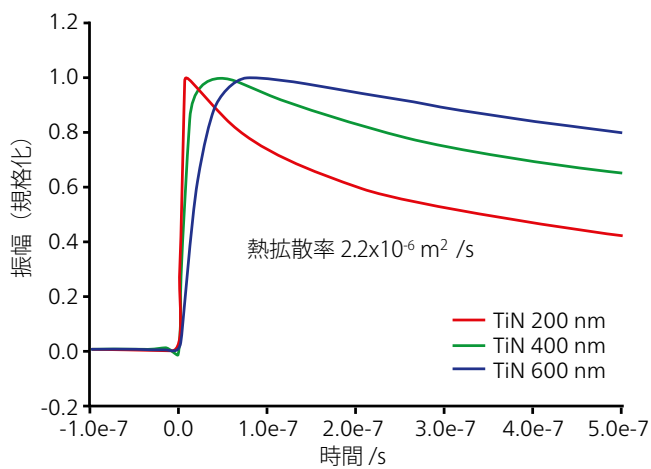
NanoTR は、JIS R 1689, JIS R 1690に準拠しております。



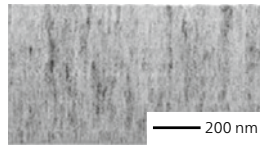
NanoTRの構造

また、産業技術総合研究所の国家標準として供給されている熱拡散率標準薄膜 (CRM5810) により、SITレーサブルな装置です。

TiN薄膜の温度履歴曲線



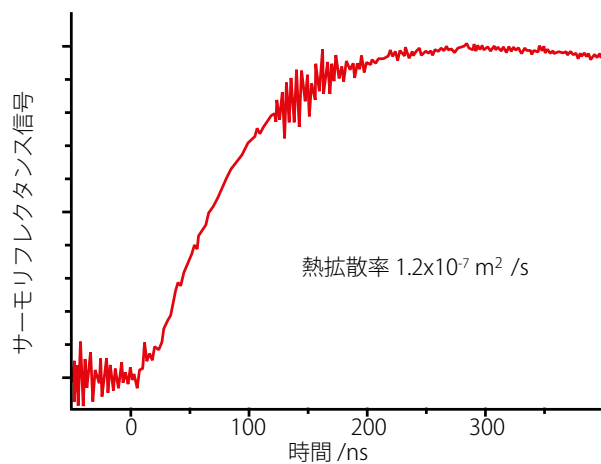
RF方式で得られたTiN膜の熱拡散率



左図は、*NanoTR* のRF方式にて測定した厚さ200 nm、400 nm、600 nmと膜厚の違うTiN薄膜の温度履歴曲線です。

薄膜裏面を加熱/パルス光により加熱し、薄膜表面の温度上昇を測定しています。横軸は加熱パルス光を照射してから経過時間です。膜厚が厚くなるほど、温度がゆっくりと上昇していく様子が観察されています。

有機EL薄膜の温度履歴曲線



RF方式により得られたOEL薄膜の熱拡散率



左図は、有機ELを構成するOEL薄膜の温度変化を*NanoTR*のRF方式にて測定した結果です。

OEL薄膜は透明のため、両側にAl薄膜を成膜し3層構造にして測定します。3層膜全体の温度履歴曲線から3層膜解析を行い、OEL層の熱拡散率は $1.2 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ と算出されました。

Applications

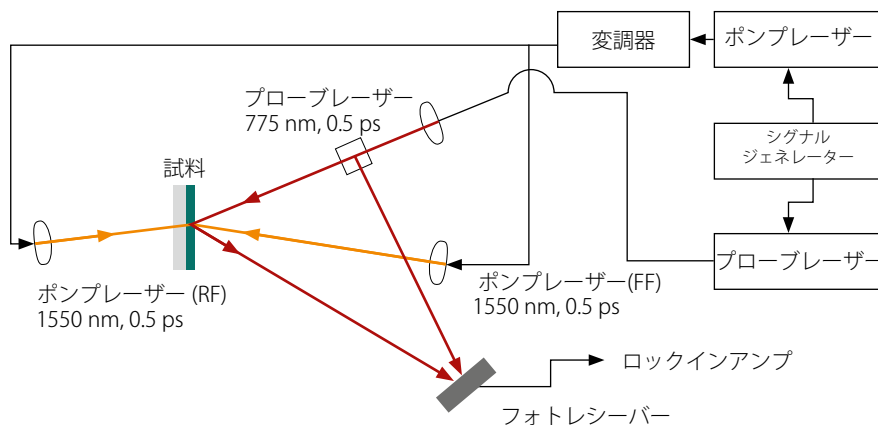
ピコ秒サーモリフレクタンス装置

PicoTR



PicoTRの原理

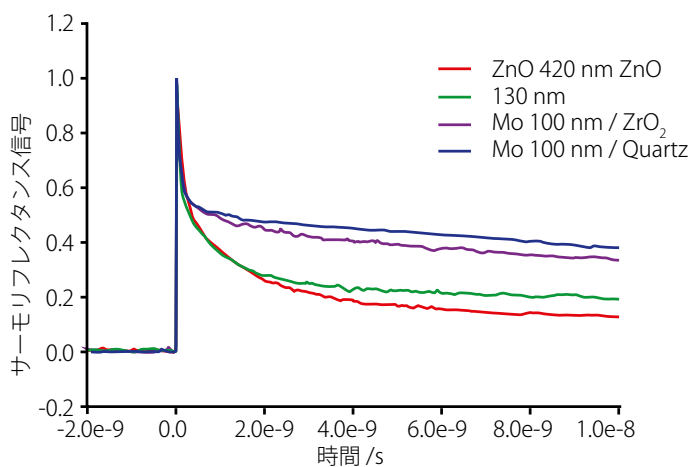
ピコ秒サーモリフレクタンス装置 PicoTRでは、パルス幅0.5ps のパルスレーザー（ポンプレーザー）を50ns の間隔で照射し、パルスレーザー（プローブレーザー）により、温度応答を検出します。電気遅延回路により観測時間をずらして、温度上昇曲線全体を取得するユニークな特長により、きわめてSN比の高いシグナルを得ることができます。RF方式とFF方式の切り替えも簡単に行うことができます。また、PicoTRはJIS R1689, JIS R1690 に準拠しております。



PicoTR の構造

Applications

ZnO薄膜の温度履歴曲線



FF方式のZnO薄膜のPicoTR測定(下の写真参照):
ZnO 420 nm (赤)、
ZnO 130 nm (薄緑)、
Mo 100 nm / ZrO₂基板(紫)、
Mo 100 nm / 石英ガラス基板(青)

バンドギャップが広く、励起子結合エネルギーが大きいことから、ZnO(酸化亜鉛)は、光電子デバイス、紫外線発光素子、センサーなどへの応用が期待されています。

左図は、ZrO₂ 基板上のZnO薄膜をPicoTRのFF方式にて測定した結果です。4種類の試料の表面にMo膜が100nm成膜されています。

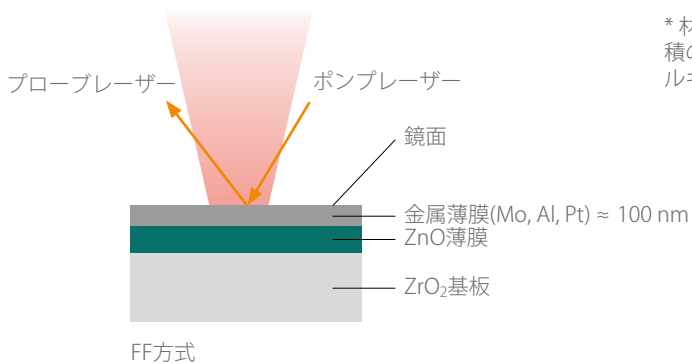
加熱直後の鋭いピークはMo薄膜内への熱拡散による表面温度の低下で、4試料ともに同様の変化を示します。加熱後、およそ1 ns 経過すると熱は第2層との界面まで拡散し、第2層の熱浸透率の違いにより表面温度の低下速度が異なってきます。

これにより熱浸透率*(熱浸透係数)は、 $8570 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{0.5} \cdot \text{K})$ と測定されました。

この例は、表面温度の冷却速度が第2層の熱浸透率に影響されることを示しています。

提供: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NIMS)

* 材料の熱伝導率は、熱伝導率、密度、熱容量の積の平方根で求められます。材料が周囲の熱エネルギーを交換する力を表しています。



SiO₂ 薄膜の温度履歴曲線

右図は、PicoTRをRF方式にて測定した、異なる膜厚のSiO₂薄膜の温度履歴曲線を示した結果です。

SiO₂薄膜の両面にMo薄膜を成膜し、3層膜構造にして測定します。

異なる膜厚のSiO₂薄膜の温度履歴曲線から、面積熱拡散時間*をプロットすることにより、厚さを α 関数として算出することができます。

これにより、SiO₂/Mo界面の熱抵抗とSiO₂層の熱拡散率(α)は、式を用いて $8.8 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ と算出することができました：

$$\alpha = \frac{d^2}{6 \cdot A}$$

α = 熱拡散率

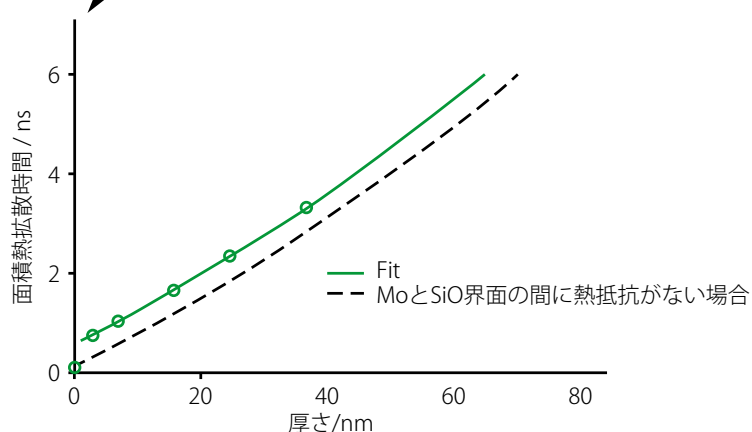
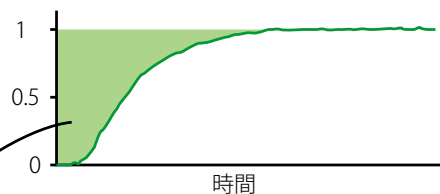
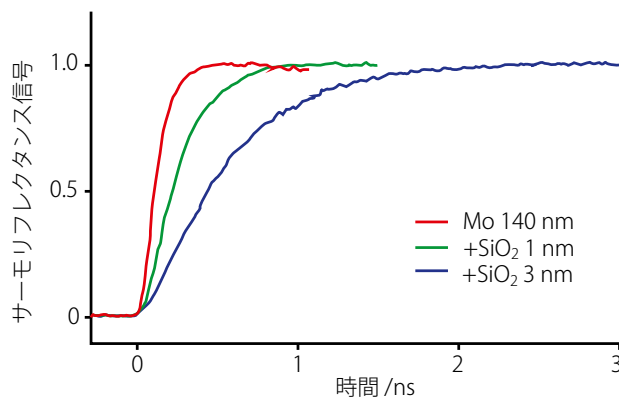
d = 厚さ

A = 面積熱拡散時間

界面熱抵抗は、 $2.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ と求められます。

三層解析の原理は、Jpn.Appl. Phys. 50(2011) 11RA01.

* SiO₂の面積熱拡散時間の厚さ依存性：面積熱拡散時間は、サーモフレクタンス軸上の規格化温度応答曲線の立ち上がりセグメントの積分として定義されます。これは、材料が周囲と熱エネルギーを交換する能力があることを示す指標となります。



技術仕様

	NanoTR	PicoTR
ポンプレーザー (加熱用)	パルス幅：1 ns 波長：1550 nm ビーム径：100 μ m	パルス幅：0.5 ps 波長：1550 nm ビーム径：45 μ m
プローブレーザー (測温用)	CWレーザー 波長：785 nm ビーム径：50 μ m	パルス幅：0.5 ps 波長：775 nm ビーム径：25 μ m
測定項目	熱拡散率、熱伝導率、 界面熱抵抗	熱拡散率、熱伝導率、 界面熱抵抗
測定時間	30秒未満	5分未満
試料膜厚（目安） (RF方式)	樹脂：30 nm ~ 2 μ m セラミックス：300 nm ~ 5 μ m 金属 1 μ m ~ 20 μ m	樹脂：10 nm ~ 100 nm セラミックス：10 nm ~ 300 nm 金属：100 nm ~ 900 nm
試料膜厚（目安） (FF方式)	1 μ m以上	100 nm以上
基板	光学特性：不透明/透明 サイズ：10 ~ 20 mm角 厚さ：1 mm以下	光学特性：不透明/透明 サイズ：10 ~ 20 mm角 厚さ：1 mm以下
熱拡散率	範囲：1x10 ⁻⁸ m ² /s ~ 1x10 ⁻³ m ² /s 不確かさ：±7.9% (CRM5810、RF方 式、543.8 nm厚さのTiNを測定した場合) 再現性：±5%	範囲：1x10 ⁻⁸ m ² /s ~ 1x10 ⁻³ m ² /s 不確かさ：±6.2% (CRM5808、RF方 式、421 nm厚さのMoの場合) 再現性：±5%
ソフトウェア	熱物性の計算 多層膜解析、データベース	熱物性の計算 多層膜解析、データベース
電源	AC100 V ~ 240 V (±10%); 50/60 Hz, 0.5 kVA	AC100 V ~ 240 V (±10%); 50/60 Hz, 1.5 kVA
重さ	40 kg	90 kg
寸法 (W × D × H)	600mm × 700mm × 600mm	1200mm × 700mm × 500mm
温度範囲（選択可能）	室温 / 室温 ~ 500°C	室温 / 室温 ~ 500°C / -100 ~ 50°C
FF方式でのX-Yスキャン (オプション)	10 × 10 mm 範囲, 分解能1 μ m	8 × 14 mm 範囲, 分解能2 μ m

国家規格への準拠

NanoTRとPicoTRでは、測定の信頼性を確保するためにMo (PicoTR用CRM 5808) やTiN (NanoTR用CRM 5810) の標準試料が用意されています。これらは産業技術総合研究所より提供されており、国家標準へのトレーサビリティが保証されています。

NanoTRとPicoTRは、国家標準へのトレーサビリティを保証するために校正されています。測定器は日本工業規格 (JIS) に準拠しています：

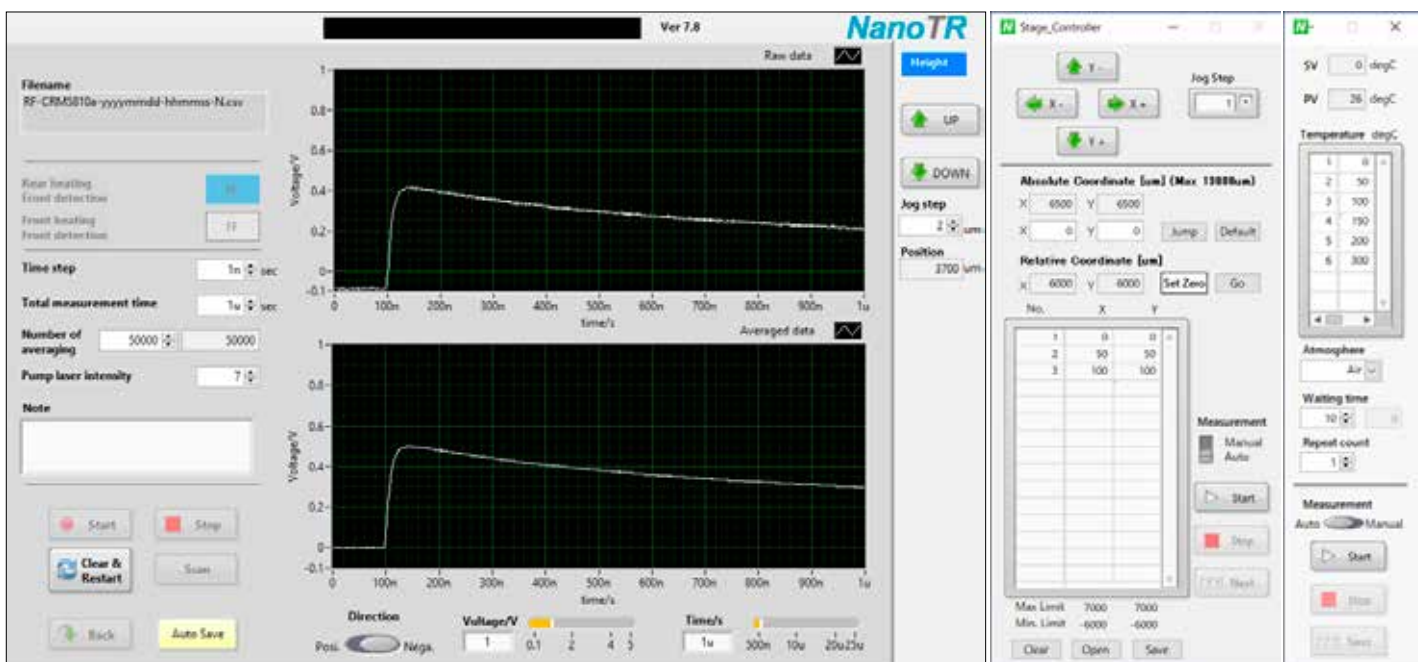
- JIS R 1689「ファインセラミックス薄膜の熱拡散率の測定方法」
- JIS R 1690「ファインセラミックス薄膜と金属薄膜との界面熱抵抗の測定方法」

ソフトウェア

100,000 回 の測定を即座に表示・分析

NanoTR/PicoTRの測定/解析ソフトウェアは、高度かつ使いやすいインターフェースを備え、薄膜の熱物性値を正確に算出することができます。レーザーのアライメントはソフトウェアで操作することができ、CCD画像を確認しながら、フォーカス調整を行うことができます。

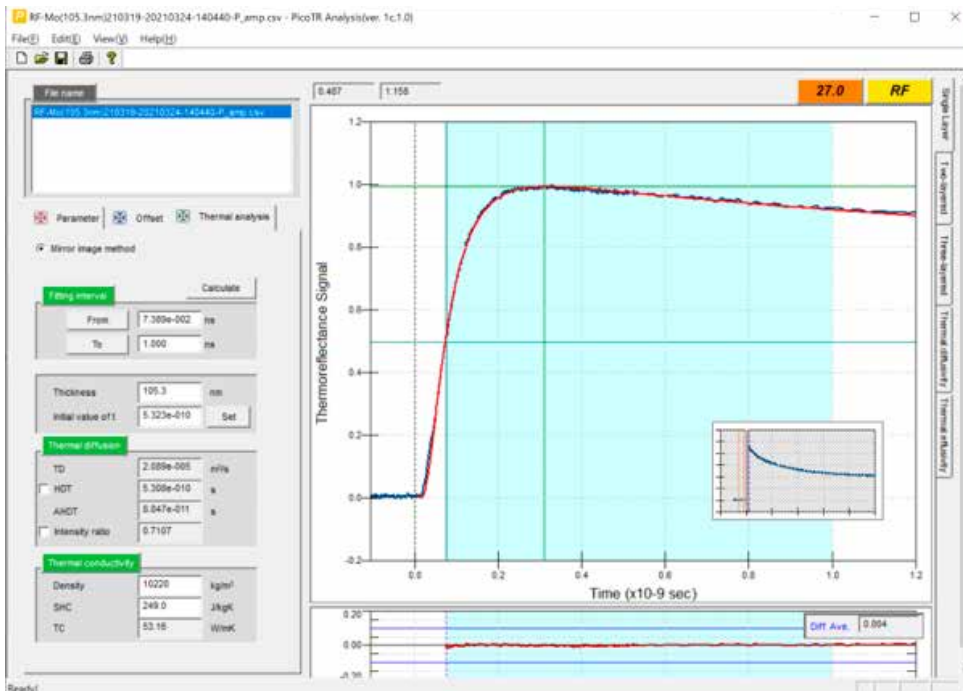
NanoTR/PicoTRソフトウェアはMicrosoft Windows上で動作します。



測定方法

- 測定間隔: 1 ns *NanoTR
- 測定時間 1~20 μ s *NanoTR
- 平均値: 100,000回測定に基づく温度上昇

秒単位で結果を取得

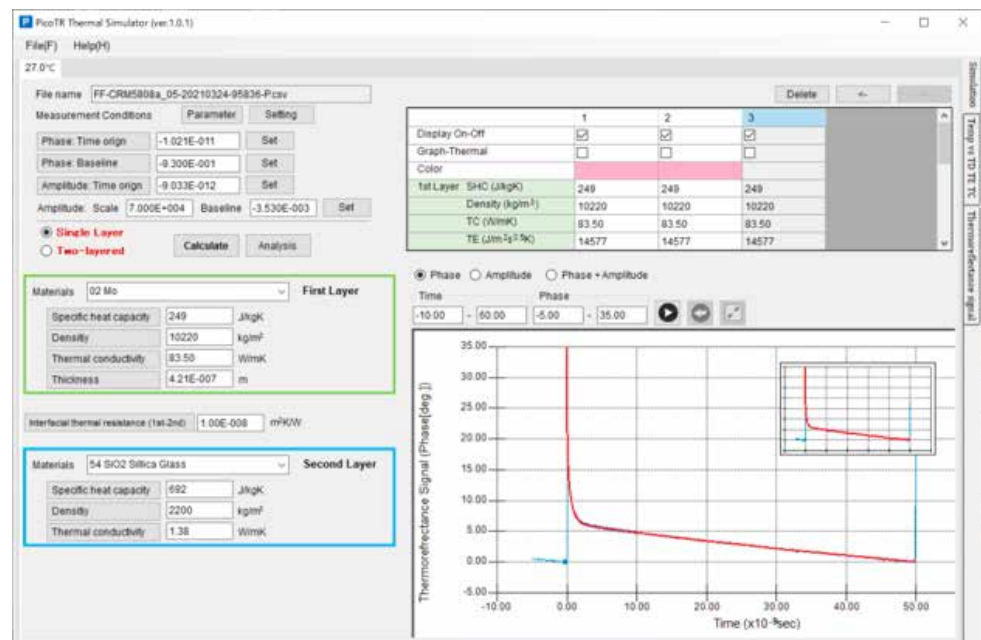


裏面加熱/表面測温 (RF方式)

RF方式により厚さ方向の熱拡散率を測定します。得られた温度上昇曲線を理論式に当てはめ、熱拡散時間を求めることができます (NanoTR / PicoTR Thermal Analysis : 鏡像法)。

表面加熱/表面測温 (FF方式)

FF方式により厚さ方向の熱浸透率を測定します。ロックイン位相信号の温度上昇曲線を、熱伝導率と界面熱抵抗を変数として計算し、シミュレーションフィッティングを行います。(NanoTR / PicoTR Thermal Simulator)。



分析方法

- 理論式によるカーブフィッティング
- シミュレーション

NETZSCH Groupは、ドイツに本社を置く国際的なテクノロジー企業です。
事業部門は Analyzing & Testing（分析・試験）、Grinding & Dispersing（粉碎・分散）、Pumps & Systems（ポンプ・システム）に分かれており、それぞれが高度な専門業務を担い、ソリューションを提供しています。36か国の営業・サービス拠点に4000人以上のスタッフを擁し、世界中のお客様に専門的なサービスを身近でご利用いただいています。

わたしたちは高いパフォーマンス基準を自らに課しています。1873年からその正しさを証明し続ける、すべてにおいて卓越したパフォーマンスを提供する「Proven Excellence」をお約束します。

熱分析、熱量測定（断熱・反応）、熱物性測定、レオロジー、耐火試験はNETZSCHにおまかせください。わたしたちは60年にわたるアプリケーションの経験、幅広いラインナップの最新装置、包括的なサービスを提供し、お客様のあらゆる要求を満たすだけでなく、あらゆる期待を上回るソリューションをお届けします。

Proven Excellence.

NETZSCH®

ネッチ・ジャパン株式会社

営業本部・テクニカルサポートセンター

〒221-0022 横浜市神奈川区守屋町3-9-13
Tel : 045-453-1962 (代) Fax : 045-453-2248

大阪営業所

〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島3-23-15
Tel: 06-6308-5550 (代) Fax: 06-6308-5610

つくば事業所

〒305-0047 茨城県つくば市千現2-1-6
Tel: 029-828-7540 Fax: 029-828-7541



NETZSCH®

www.netzsch.com

発行日：2024年8月1日