

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630067

研究課題名(和文)液中走査型熱顕微鏡の開発

研究課題名(英文)Development of in-liquid scanning thermal microscopy

研究代表者

高橋 厚史(Takahashi, Koji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10243924

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文):市販の原子間力顕微鏡用プローブの背面に白金薄膜の測温抵抗を集束イオンビームを用いて作り、さらに厚さ0.1ミクロンでPTFEをそのプローブ全体にコーティングすることで、液中で使用可能な走査型熱顕微鏡が実現可能であることを示した。実際に長さ10ミクロン幅0.5ミクロンの薄膜ヒーターを純水中にて通電状態で温度計測したところ、三次元定常熱伝導解析で得られた値と良く一致する温度情報を得ることができた。

研究成果の概要(英文):The feasibility of in-liquid scanning thermal microscopy was tested by employing commercially-available AFM probe. Pt thin-film resistor was built on the probe by using focused ion beam. PTFE of 0.1 micrometer thickness was found effective to prevent the heat dissipation into ambient liquid. Temperature distribution around a tiny heater of 10 micrometer thickness and 0.5 micrometer width was measured, which showed a good agreement with our numerical result.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 界面 熱プローブ

### 1. 研究開始当初の背景

固液界面近傍の液体分子は固体の影響を受けてバルクと異なる構造を取ることがある。代表的な研究例がカーボンナノチューブ内に閉じ込められた水分子(Nature Vol.412, 802, 2001)であり、バルクでは存在しない相が生じることが明らかになっている。ただし、このようなナノ閉空間での流体分子の研究はほとんどが分子シミュレーションによるものであって実験的手法は非常に限られている。また、閉空間に束縛された場合と同じく固液界面近傍にはバルクとは異なる水和層や電気二重層あるいはナノバブルが存在していることが明らかになっている。これら固液界面の状態は物理的に興味深いだけでなく、沸騰における初期発泡や摩擦による管内流動抵抗など、ナノ空間内の分子よりも我々の生活に密着した問題であり、工業的にも重要な研究対象である。そのような背景から、固液界面の状態を調べる実験手法として近年では液中での原子間力顕微鏡(AFM) (図1)の利用が盛んに試みられている。

その一方で、半導体回路の高密度化に伴って固体の表面の熱的情報をナノオーダーで収集する需要から、AFMのプロープに熱計測機能を付加した走査型熱顕微鏡(SThM)が開発され製品化も始まっていた。ただし、SThMが使用可能な環境は気中あるいは真空中に限られていた。その理由は計測原理に由来しており、センサとしてMEMS技術によってプロープ背面に测温抵抗等を作り込むことが多いのであるが、測定対象からの熱流がプロープ以外を通らないことを前提にしているからである。もし液体のように熱を通しやすい環境に置かれた場合には液体中へ漏れた熱量の同定が難しく、結果として正確な計測が不可能となるのが常識であった。(図2)

### 2. 研究の目的

走査型熱顕微鏡(SThM)を液中でも使用可能とすることが目的である。そのために、熱流が液体へ漏れにくくする機能を SThM に組み込み、固液界面での熱に関する物理を明らかにする実験技術を開発することを目的とする。

### 3. 研究の方法

液中にて SThM 方式で熱計測を行うためには、接点以外からの熱の出入りを防ぐことが重要である。本研究では、まずプロープ全体を熱伝導率が約 0.1W/mK と断熱効果の大きな PTFE 膜をコーティングすることを試みる。次に、熱伝導の異方性が非常に強い多層カーボンナノチューブ(CNT)を探針として採用することも検討する。AFM のプロープは市販品 (NANO WORLD 社製 NCHR(カンチレバーの長さ 4 μm 長さ 125 μm 共振周波数 320kHz)) を用いて、カンチレバー背面に Pt 薄膜を蒸着した上で集束イオンビームを用いて幅 1 ミクロン

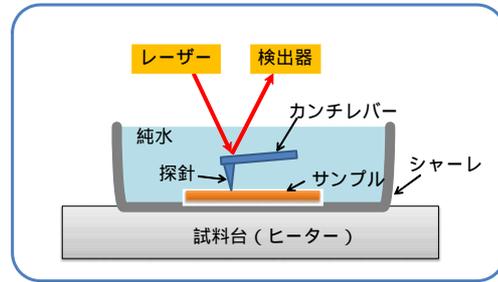


図1 液中 AFM の概略図

#### 大気中SThM



#### 液中SThM

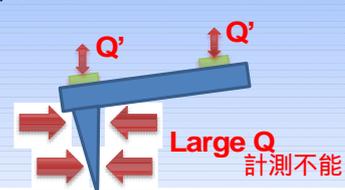


図2 大気中と液中での SThM 周囲での熱流 Q

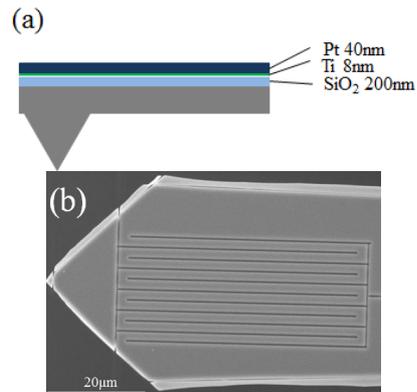


図3 市販 AFM プロープ上への测温抵抗体の製作、(a)断面図、(b)パターニング後の SEM 像

の線が 20 本折りたたまれたようなパターンを製作して测温抵抗(図3)とする。その後、PTFE コーティングを施す。このような構成でどの程度の温度情報が得られるかについては汎用有限体積法熱流体解析ソフトウェア ANSYS を用いた三次元定常熱伝導解析を実施する。加工が完成した SThM 用プロープは島津製作所製 SPM8000 にセットして試験する。計測対象は、電子線直接描画とリフトオフ法

で作った長さ 10 ミクロン幅 0.5 ミクロンの Pt 薄膜製ナノヒーターであり、それを純水中に置いた状態で SThM 計測を行い、サブミクロンスケールで得られる温度分布が理論解析とどの程度一致するかなどを考察して液中 SThM の実用化を議論する。

#### 4. 研究成果

まず、PTFE 膜と CNT 探針の効果について ANSYS で計算した。プローブ周囲の水の温度を 298K、プローブが点接触する固体表面上の温度を 313K とし、カンチレバーの基材である Si、電気絶縁膜 SiO<sub>2</sub>、測温抵抗センサ Pt それぞれの物性値を与えて計算したところ、厚さ 0.1 ミクロンの PTFE がある場合のセンサ部の温度は 307K となり、適当な校正をすることで十分に水中の表面温度計測が可能であると結論できた。一方で、CNT を用いた場合には接触抵抗が 0 の場合でも CNT 自身の熱抵抗のせいで CNT が無い場合よりも悪い信号となることもわかった。この結果を踏まえて、再現性良く製作することが困難であった CNT 探針の開発は中止し、コスト的にも有利となる Si のままの探針で液中 SThM の開発を進めた。

PTFE は、まず、フッリナート FC-770 に溶解した上でプローブ全体に滴下してホットプレートにて 95°C で乾燥させる作業を 2 回行ってコーティングした。別途 PTFE の厚さは同様の方法でコーティングした Si の平坦面を触針式段差計 Dektak で調べたところ約 110nm という結果が得られた。なお、SEM 内での帯電状況からプローブ全体のコーティングを確認し、経験上、固体表面上のスキャンを 1 度行うことで探針先端の PTFE は除去されるとした。図 4 が実験装置の全体像であり、図 5 が計測対象としたナノヒーターの液中での設置の様子および拡大した SEM 写真である。図 6(a) に示したのが AFM による高さのマッピングと計測点の位置であり、(b) には計測した温度の例を示している。ヒーターの電力は 1mW とした。ANSYS の計算結果とほぼ一致するとともに十分な精度で温度が得られることが確認できた。ただし、今回試作したシステムではカンチレバーホルダーの熱容量が大きく断熱も不十分であることから、測温抵抗センサ部の温度が安定するまでに 10 分以上かかってしまうという欠点があり、多点計測を十分短い時間で完了するにはプローブ全体に対して熱的改善を施す必要があることもわかった。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3 件)

1. K. TAKAHASHI, Y. KUWADA and T. IKUTA, MEASURING THE THERMAL CONTACT RESISTANCE WITHOUT SURFACE ROUGHNESS, Prod. 26th

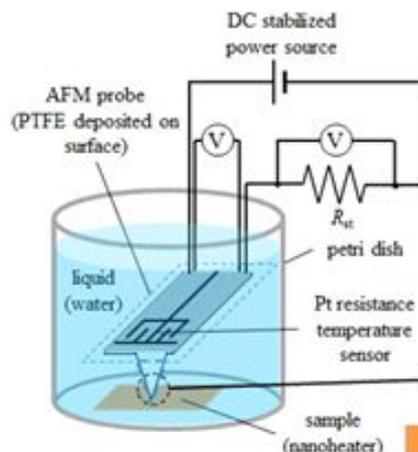


図 4 実験装置全体の概略図

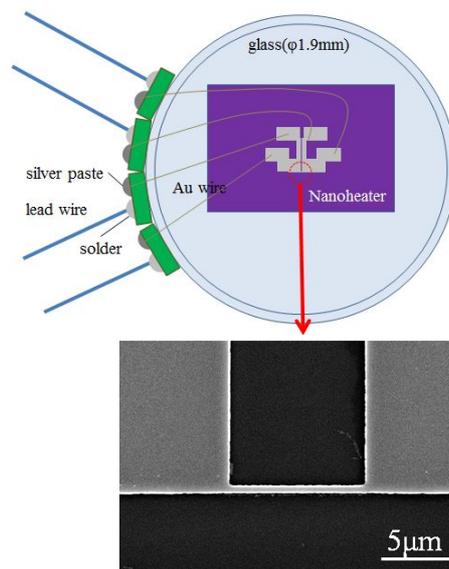


図 5 測定対象とするナノヒーターの液中での設置方法とその SEM 像

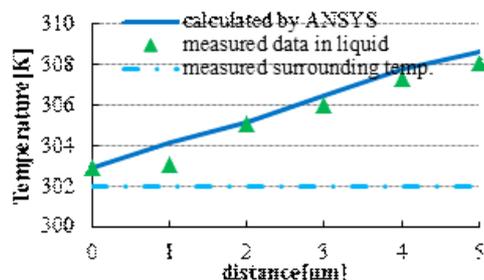
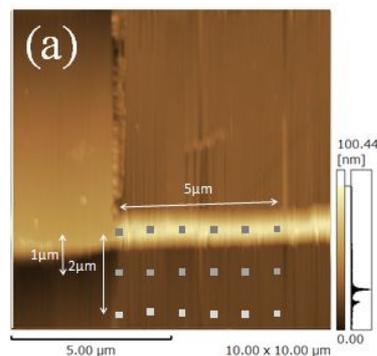


図 6 (a)液中で取得したナノヒーターの AFM 画像と計測点(b)温度データ例 (ヒーターの左端からの距離と表面温度)

International Symposium on Transport Phenomena, 27 Sep. - 1 Oct. 2015, Leoben, Austria, PaperID=16, 2015

2. 榑崎将弘、生田竜也、西山貴史、高橋厚史、集束イオンビーム照射を受けた多層カーボンナノチューブの熱伝導、熱物性, Vol.29, No.4, 179-184, 2015

3. Yutaka Yamada, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Yasuyuki Takata, Wei Ma, Atsushi Takahara, Tuning Surface Wettability at the Submicron-Scale: Effect of Focused Ion Beam Irradiation on a Self-Assembled Monolayer, J. Phys. Chem. C, Vol.120 (1), pp 274-280, 2016

〔学会発表〕(計 9件)

1. Koji Takahashi, Yutaka Yamada, Takashi Nishiyama, Yasuyuki Takata, Experimental Investigation of Nanodroplets and nanobubbles (Invited), 8th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, July 13-16, 2014, Santa Cruz, CA, USA

2. Masahiro Narasaki, Hiroyuki Hayashi, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, Study on heat conduction of defective MWNT using focused ion beam irradiation, 20th European Conf. Thermophysical Properties (ECTP2014), Aug. 31-Sep. 4, 2014, Porto, Portugal

3. K. Takahashi, Y. Yamada, K. Tsuru, J. Furukawa, T. Ikuta, T. Nishiyama, Thermal Resistance of van der Waals Contacts for Nanoscale Thermometry (Keynote Lecture), Material Science and Engineering (MSE 2014), 23-25 Sept. 2014, Darmstadt, Germany

4. 桑田祐輔, 高橋厚史, 生田竜也、微小領域における接触熱抵抗の計測に関する研究、第35回日本熱物性シンポジウム, 2014/11/22-11/24, 東京

5. 桑田祐輔, 西山貴史, 生田竜也, 高橋厚史、ファンデルワールス相互作用に由来する界面熱抵抗の計測、第52回日本伝熱シンポジウム、2015/6/3-6/5、福岡

6. Koji Takahashi, Yutaka Yamada, Takashi Nishiyama, Tatsuya Ikuta and Yasuyuki Takata, SUBMICRON-SCALE WETTABILITY CONTROL BY USING FOCUSED ION BEAM IRRADIATION TO FOPA-SAM, Int. Symp. Micro and Nano Technology, ISMNT-5, May 18 - 20, 2015, Calgary, Canada

7. Ryo Ikehara, Koji Takahashi,

Development of scanning thermal microscopy for measuring nanoscale temperature distribution in liquid, 2015 7th Kyushu University-KAIST Symposium on Aerospace Engineering, Dec. 10-12, 2015, Fukuoka, Japan

8. K. Takahashi, T. Nishiyama and Y. Takata, Generation and Metastability of Interfacial Nanobubbles, 14th UK Heat Transfer Conference 2015, Sept 7 - Sept 8, 2015, Edinburgh UK

9. K. TAKAHASHI, Y. KUWADA and T. IKUTA, MEASURING THE THERMAL CONTACT RESISTANCE WITHOUT SURFACE ROUGHNESS, The 26th International Symposium on Transport Phenomena, 27 Sep. - 1 Oct. 2015, Leoben, Austria

〔図書〕(計 1件)

Koji Takahashi, Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications, Chapter 11: Nanotube Thermometry, RSC Nanoscience & Nanotechnology (Royal Society of Chemistry), 2015

6. 研究組織

(1)研究代表者

高橋 厚史 (TAKAHASHI KOJI)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10243924

(2)研究分担者

西山 貴史 (NISHIYAMA TAKASHI)

九州大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：80363381

(3)研究分担者

生田 竜也 (IKUTA TATSUYA)

九州大学・大学院工学研究院・技術専門職員

研究者番号：70532331