

光パルス加熱法による熱拡散率計測技術と標準 (2)

馬場哲也 (産業技術総合研究所)

1. ピコ秒サーモリフレクタンス法

従来の測定技術では厚さ $1 \mu\text{m}$ 以下の薄膜の膜厚方向の熱伝導率・熱拡散率を測定することは容易ではなかった。このような状況を打開し、薄膜の熱拡散率測定を実現する方法として、発光時間がピコ秒 (1 兆分の 1 秒) 程度の超短パルスで薄膜表面から約 10 nm (1 億分の 1 m) までの領域を局所的に加熱し、薄膜表面から内部への熱拡散に伴う表面温度の低下速度を観測する「ピコ秒サーモリフレクタンス法」が開発された^[1]。ピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率測定装置においてはレーザーから射出されたピコ秒パルスは石英板で透過光と反射光に分けられ、約 90% が薄膜表面のパルス加熱に用いられる。約 10% は薄膜表面の温度変化測定用の光として用いられる。光は 1 ピコ秒で 0.3 mm 進むので分割された後の試料までの距離を調整することにより、加熱光と測温光が試料表面に到達する時間差を制御できる。測温光の反射光強度はフォトダイオードにより検出される。物質表面の反射率は僅かながら温度とともに変化するので反射光強度の変化から試料表面温度の変化を観測できる。このような反射率の温度変化による測温法はサーモリフレクタンス法と呼ばれる。サーモリフレクタンス法は熱電対、測温抵抗体、放射温度計より桁違いに応答速度が速く、ポンプ・プローブ法によれば使用するパルスの時間幅のみによって制限される超高速測温が可能である。その反面、測温の感度が低いのが短所である。

従来のサーモリフレクタンス法では薄膜表面の直径数 $10 \mu\text{m}$ の領域をピコ秒レーザービームにより加熱し、プローブビームを同一位置に照射して、表面温度の時間変化を測定している。この方法ではピコ秒パルス加熱後の冷却速度が薄膜の熱拡散率に依存して変化することに基づいて熱拡散率を算出するが、測定値が薄膜表面の状態に敏感に依存して変化するため測定の不確かさを低減することは困難であった^[2]。

産業技術総合研究所では図 5 に示されるように、透明基板上に成膜した金属薄膜を透明基板側から加熱し、加熱部分に対面する薄膜表面の温度変化を検出する裏面加熱/表面加熱の配置でのピコ秒サーモリフレクタンス測

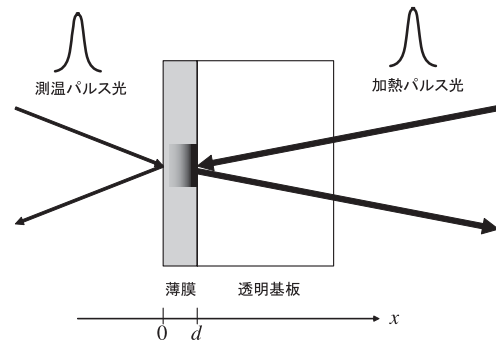


図 5 裏面加熱/表面測温ピコ秒サーモリフレクタンス法の原理

定に成功した^[3,4]。図 6 に測定装置のブロック図を示す。この配置はバルク材料の熱拡散率の標準的測定法であるレーザーフラッシュ法と原理的には同一であり、薄膜の膜厚と薄膜を貫通する熱拡散時間とから不確かさの小さい熱拡散率が求められる。

温度プローブ光は加熱光集光位置の正対する試料表面に約 $50 \mu\text{m}$ のスポット径で集光される。温度プローブ光の反射光強度は試料表面温度の変化に比例して変化する (サーモリフレクタンス)。反射光強度の変化はフォトダイオードにより検出されるが、アルミニウムなど通常の金属において反射率の温度係数は $10^{-5}/\text{K}$ 程度と小さく、ピコ秒パルス加熱後の試料表面の温度上昇は数 K であるので、温度変化に対応するパルス応答成分はオフセットレベルと比較して微小である。このような微小な信号は、光音響変調素子による加熱光の変調周波数においてロックイン検出を行うことにより初めて測定可能となる。

パイレックスガラス基板上にマグネトロン DC スパッタリング法により膜厚 100 nm (公称値) のアルミニウムとモリブデンの薄膜を作成し、裏面加熱/表面測温ピコ秒サーモリフレクタンス法により測定した結果を図 7 に示す。いずれのサーモリフレクタンス信号もバルク試料に対するレーザーフラッシュ法の試料裏面温度変化とほぼ相似であり、膜厚 100 nm 程度の金属薄膜の数 100 ps 程度の時間領域における、室温での熱エネルギー移動は古典的な熱拡散方程式により、ほぼ記述できることが明らかになった。

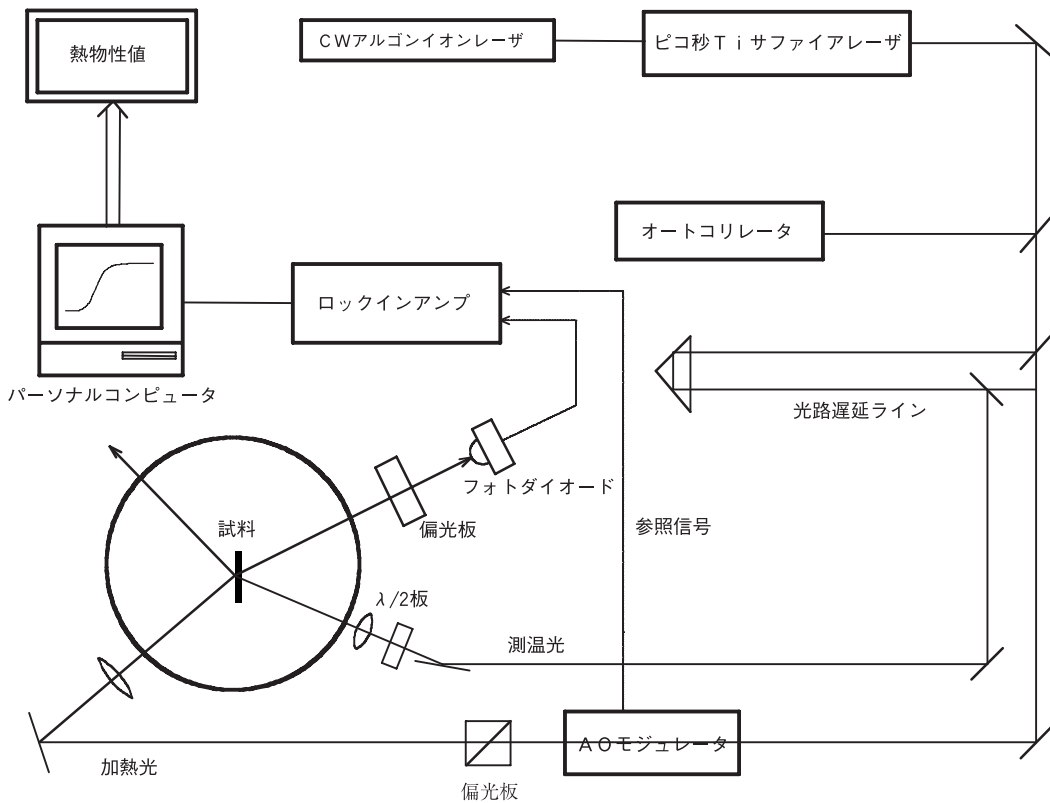


図6 産業技術総合研究所において開発された裏面加熱/表面測温ピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率測定装置のブロック図

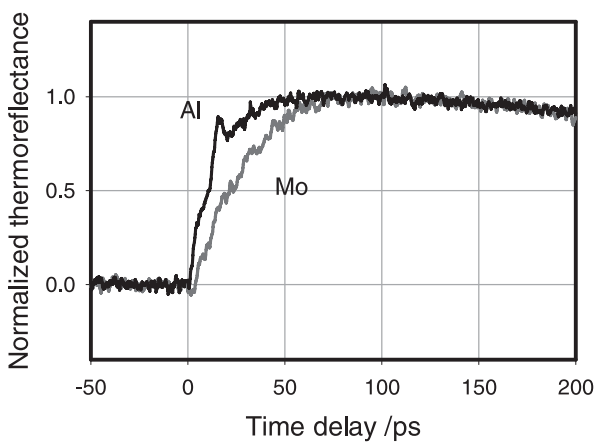


図7 裏面加熱/表面測温ピコ秒サーモリフレクタンス法による厚さ100nmのアルミニウム薄膜とモリブデン薄膜のサーモリフレクタンス信号

2. ナノ秒サーモリフレクタンス法

ピコ秒サーモリフレクタンス法を熱拡散時間が長い薄膜に適用するために開発された電気遅延法においては、パルス幅がピコ秒である必要は必ずしも無く、また繰り返し周期も選ばない^[3]。このような2台のパルスレーザー（それぞれ加熱、検出用）とそれらのパルス周期を電的に制御する測定法を基に開発されたのがナノ秒サーモリフレ

クタンス法薄膜熱拡散率測定装置である^[4,5]。図8のブロック図に示されるように、本装置の基本的な構成は、電気遅延方式のピコ秒サーモリフレクタンス法と同様である。異なるのは非金属膜の測定を実現するために、Ti:Sapphire レーザの代わりに安価かつ小型の半導体レーザーを使用し、パルス幅を2 ps から2 ns へ、パルス繰り返し周期を76 MHz (13.2 ns 間隔) から50 kHz (20 μs 間隔) へと変更したことである。それに伴い、装置全体の小型化が実現されるとともに、熟練を要するTi:Sapphire レーザの調整が不要となり、実用計測器としての普及の見通しが得られた。

被測定薄膜の厚さは数10 nm から数 μm とし、ガラス基板の寸法は代表寸法が10 mm の円形または正方形とする。加熱用パルス発生ユニットの短パルスレーザー装置から発射されるパルス幅2 ns、パルス間隔20 μs のパルス列に対して変調器(AOM)により1 kHz の強度変調を加えた後に、図8の上側から試料測定ユニットにセットされた試料の基板側へ照射する。一方、検出用パルスユニットの短パルス半導体レーザー置から発射されるパルス幅2 ns、パルス間隔50 kHz のパルス列は図8の下側から薄膜試料表面へ照射され、その反射光を差動受光ディテクタで検出する。加熱光の強度変調信号と反射光の位相

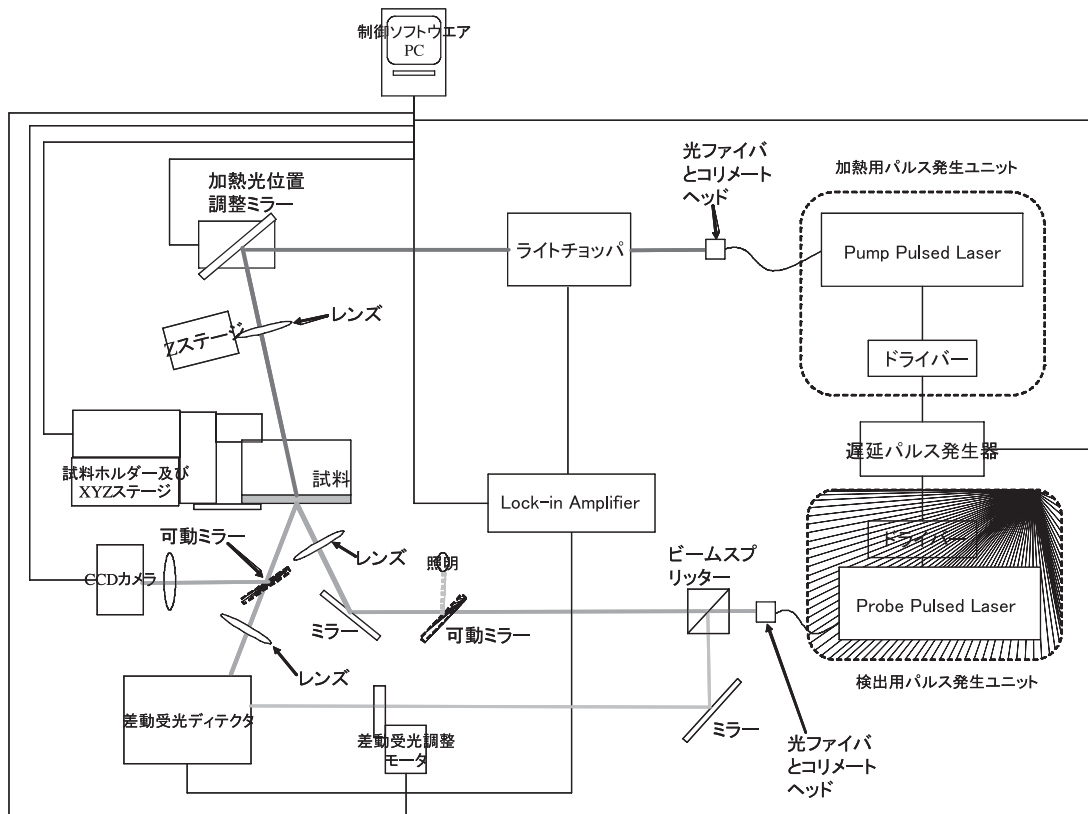


図8 ナノ秒サーモフレクタンス法薄膜熱拡散率測定装置のブロック図

差および振幅はロックインアンプで計測されデータ収録ユニットにより収録・解析される。

本計測システムにより、実際に測定が可能であることを確認するために、ガラス基板上にスパッタリング成膜により作製した厚さ $3 \mu\text{m}$ のモリブデン薄膜について測定を行った。図9にモリブデン薄膜のサーモフレクタンス信号を示す。横軸は加熱レーザーパルスに対する検出レーザーパルスの到達時刻の遅延時間を示し、縦軸はロックインアンプの信号出力の位相成分を示している。ただし、本図の横軸の原点 ($t = 0$) は両パルスの到着が完全に一致した時刻には設定されていない。

加熱レーザーパルスの発光時間に対する検出レーザーパルスの発光時間を 1 ns 毎にずらしながら、 300 ns までの温度変化を連続的に測定した。薄膜裏面に与えられた熱が薄膜表面へと拡散し、およそ 100 ns 後に平衡へと達する様子を明瞭に捉えることに成功している。このように本計測システムではピコ秒サーモフレクタンス法と比較してより長時間の熱拡散現象を測定できる。

ナノ秒サーモフレクタンス法薄膜熱拡散率測定装置の主な仕様を以下に示す。

- ・パルス幅： 2 ns
- ・観測時間領域： $20 \mu\text{s}$

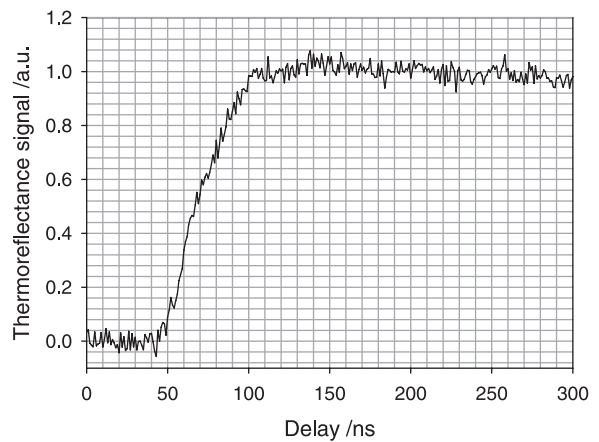


図9 ナノ秒サーモフレクタンス法薄膜熱拡散率測定装置により観測されたモリブデン薄膜のサーモフレクタンス信号

- ・薄膜厚さ：数 10 から数 μm
- ・試料サイズ：代表寸法 10 mm の円形および正方形

3. 薄膜熱物性標準物質とトレーサビリティ

上記のレーザーフラッシュ法、ピコ秒サーモフレクタンス法、ナノ秒サーモフレクタンス法は図10に示されるように試料の厚さおよび熱拡散時間のオーダーは大き

く異なるが、試料表面を光パルスにより加熱し、熱が表面から裏面に拡散することによる試料裏面の温度変化を観測するという点では同一であり、広い意味でのレーザーフラッシュ法であるとみなすことができ、本稿では一括して「光パルス加熱法」と名付けている。

これらの測定法により多くの研究者・技術者が信頼性の高い測定を行える状況が実現されるためには、実用計測器の開発とともに、それらの計測が国家標準、国際標準へのトレーサビリティが構築されていることが重要である。表1に示されるように、産業技術総合研究所計量標準総合センターにおいてはレーザーフラッシュ法による熱拡散率計測の不確かさを「計測における不確かさの表現のガイド

(Guide for expression of uncertainty in measurement, GUM)」に基づいて評価し^[6]、バルク材料の熱拡散率計測の国家標準をISO 17025の品質システムに沿って2002年度に確立した^[7]。

産総研計量標準総合センターでは同様のスキームの下に、薄膜熱拡散率の国家標準、国際標準の開発を進めている。ピコ秒サーモリフレクタンス法による国家標準が2005年度に確立され依頼試験が開始されている。ナノ秒サーモリフレクタンス法による国家標準の確立と薄膜熱拡散率標準物質の供給を2007年度に予定している(表1)。

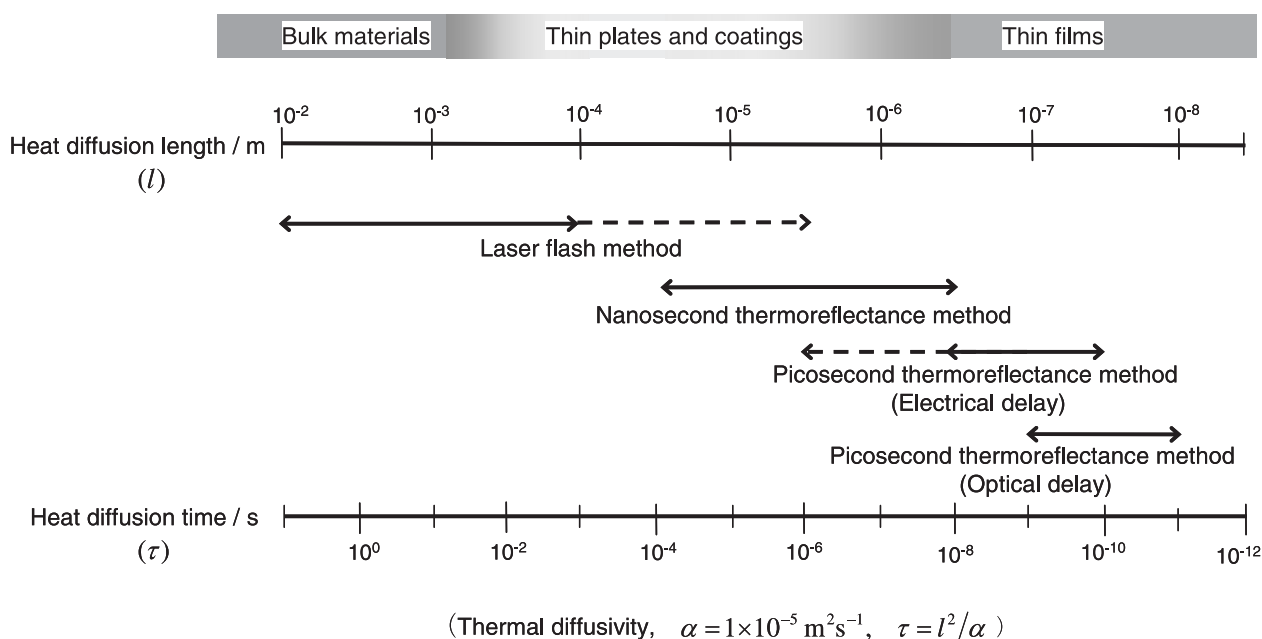


図10 レーザフラッシュ法、ナノ秒サーモリフレクタンス法、ピコ秒サーモリフレクタンス法により厚さ方向の熱拡散率測定が可能なバルク材料、薄板、薄膜の厚さと熱拡散時間

表1 産業技術総合研究所計量標準総合センターによるレーザーフラッシュ法、ナノ秒サーモリフレクタンス法、ピコ秒サーモリフレクタンス法による熱拡散率標準の供給の現状と計画

光パルス加熱法	観測可能な熱拡散時間	供給開始時期	
		計量標準	標準物質
レーザーフラッシュ法			
既存技術	1 ms ~ 10 s	FY 2002	FY 2005
薄膜・コーティングへの適用	1 μs ~ 10 ms	検討中	検討中
ナノ秒サーモリフレクタンス法	10 ns ~ 100 μs	FY 2007	FY 2007
ピコ秒サーモリフレクタンス法			
電気遅延	100 ps ~ 10 ns	FY 2005	検討中
光学遅延	10 ps ~ 1 ns		

参考文献

- [1] C.A. Paddock, G.L. Eesley, “Transient Thermoreflectance from Thin Metal Films”, J. Appl. Phys. Vol. 60 (1986) pp.285-290.
- [2] N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, “Development of a Thermal Diffusivity Measurement System with a Picosecond Thermoreflectance Technique”, High Temp. - High Press., 29 (1996) pp.59-66.
- [3] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, “Electric delay technique in a picosecond thermoreflectance method for thermo-physical property measurements of thin films” , Rev. Sci. Instrum., 76 (2006) pp. 1-8.
- [4] T. Baba, N. Taketoshi, K. Hatori, K. Shinzato, T. Yagi, Y. Sato, Y. Shigesato, Proc. 25th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., 2004, Nagano.
- [5] T. Baba, “General needs on nanoscale thermal metrology and the Japanese program on this subject” Proceedings of Thermomic Workshop 2004.
- [6] M. Akoshima and T. Baba, “Thermal Diffusivity Measurements of Candidate Reference Materials by the Laser Flash Method”, Int. J. Thermophys., 26 (2004) pp.151-163.
- [7] <http://www.nmij.jp/kosei/user/user2.html>