光音響法による基板上薄膜の温度伝導率測定の研究*

(第1報, 測定原理の確認および金属はくの測定)

赤堀 正憲^{*1}, 宮城 俊介^{*2}
長坂 雄次^{*3}, 長島 昭^{*3}

Measurement of the Thermal Diffusivity of Thin Film on Substrate by the Photoacoustic Method (1st Report, Examination of the Method and Measurement of Metal Thin Foils)

Masanori AKABORI, Shunsuke MIYAGI,
Yuji NAGASAKA and Akira NAGASHIMA

This paper reports the measurement of the thermal diffusivity of thin films on substrate by the photoacoustic method. In order to examine the method, we built a new apparatus and proposed (1) a system calibration procedure using thermally thick materials and (2) a data analysis procedure based on the Rosencwaig and Gersho theory (RG theory). As a result of using a transparent photoacoustic cell, the systematic error factors which were caused by stray light have been reduced. With this apparatus, measurements have been performed on platinum, titanium and stainless steel (SUS304) thin foils (thickness: 50–100 μm) with three different substrate materials (water, glycerol, and ethyl alcohol). The reproducibility was within $\pm 7\%$ regardless of the film thickness and substrate material.

Key Words: Thermophysical Properties, Thin Film on Substrate, Thermal Diffusivity, RG theory, Photoacoustic Method

1. はじめに

半導体, 金属, 金属酸化物などの薄膜は, 先端技術材料として, 高集積化の進んだ超 LSI⁽¹⁾ やマルチヘッド化した半導体レーザ⁽²⁾, あるいは大出力レーザ用の光学機器のコーティング膜⁽³⁾ などに基板上に作成された状態で使用されており, これらデバイス構造内やコーティングの冷却, および熱移動解析を正確に行うためには, 薄膜の熱物性値, 中でも熱伝導率と温度伝導率(熱拡散率)の値が必要となってくる。しかしこれらの薄膜は, スパッタリングや CVD などの方法により作成されるために, 多くの格子欠陥が存在し, 一般にバルク(溶融, 凝固により作成した物質)とは異なる物性値を持っている⁽⁴⁾。このためバルクの物性値を薄膜の場合に適用することはできないので, 薄膜の熱物性値を測定する必要が生じてくる。薄膜の熱伝導率や温度伝導率測定法としては, 従来, 定常法である Thermal Comparator method⁽⁴⁾ や準定常法である

ac カロリメトリ法⁽⁵⁾, 非定常法であるレーザフラッシュ法などが用いられてきた。しかし, これらの測定法は自立した薄膜の測定には適しているものの, 現在ほとんどの分野で用いられている基板上に形成される薄膜の測定には, あまり適してはおらず(基板の物性値が既知でなくては測定が困難なため), また Thermal comparator method, ac カロリメトリ法では, 試料とセンサの接触による問題が生じる可能性がある。このように, 基板上の薄膜の熱伝導率や温度伝導率の測定は困難であるために, それらの測定データは, これまでのところ, ほとんどないのが現状である。

これらの問題を解決する一つの測定方法として, 著者らは従来の測定法にはない優れた特徴を持っている光音響法を基板上薄膜の温度伝導率測定に適用した。光音響法の優れた特徴としては, ①非接触測定法のため試料にセンサーを取り付ける必要がない, ②試料の大きさが微小でも測定が可能である, ③測定のための試料を作成, 加工する必要がないために, 実際のデバイス材料などをそのまま非破壊で測定できる(その場測定が可能), (4)基板の物性値が未知でも基板上薄膜の温度伝導率が測定できる(基板の物性値が既知であれば, 熱伝導率も測定可能), (5)試料の膜厚方向の温度伝導率が測定できる, (6)測定装置が比較的簡便

* 平成2年5月30日 第27回日本伝熱シンポジウムにおいて講演, 原稿受付 平成3年1月7日。

^{*1} 学生員, 慶応義塾大学大学院 (●223 横浜市港北区日吉3-14-1)。

^{*2} 松下電器産業(株) (●571 門真市松葉町2-15)。

^{*3} 正員, 慶応義塾大学理工学部。

である、などが挙げられる。しかしながら、光音響法はスペクトロスコピーなど⁽⁶⁾に広く用いられているものの、基板上薄膜の熱物性値測定法としては、数例の研究例⁽⁷⁾⁽⁸⁾があるだけで、まだ確立されていないのが現状である。そこで光音響法の測定原理の確認、および測定装置の信頼性の確認を行うために、本研究では測定装置を新たに設計、製作し基板上の金属はくの温度伝導率の測定を行ったので報告する。

2. 記号

- a_i : 物質 i の温度伝導率 $= \lambda_i / (\rho_i \cdot C_i)$ m^2/s
 b : 試料とパッキング (基板) の Thermal effusivity の比 $= e_b / e_s$
 C_i : 物質 i の定圧比熱 $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$
 e_i : 物質 i の Thermal effusivity
 $= \sqrt{\lambda_i \cdot \rho_i \cdot C_i}$ $\text{W} \cdot \text{s}^{0.5} / (\text{m}^2 \cdot \text{K})$
 f : 変調周波数 Hz
 g : 試料と空気の Thermal effusivity の比 $= e_g / e_s$
 I_0 : 照射光強度 W/m^2
 I : 変調光強度 W/m^2
 j : 虚数単位
 k_i : 物質 i の温度波の波数 $= \sqrt{\omega / 2a_i}$ m^{-1}
 l_b : パッキング (基板) の厚さ m
 l_g : 気体層の厚さ m
 l_s : 試料の厚さ m
 P_0 : 試料セル内平均圧力 Pa
 $r = \beta / \sigma_s$
 T_0 : 試料セル内平均温度 K
 β : 試料の吸収係数 m^{-1}
 γ : 気体の比熱比
 λ_h : 照射光の波長 m
 λ_i : 物質 i の熱伝導率 $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
 ρ_i : 物質 i の密度 kg/m^3
 ϕ : 複素温度
 $\Delta\phi$: 変調光と光音響信号の位相差 rad
 σ_s : 複素温度波の波数 $= (1+j)k_s$
 $\omega = 2\pi f$ 変調角周波数
 添字の i はそれぞれ s : 試料, b : パッキング (基板), g : 気体を示す。

3. 測定原理 (RG 理論)

光音響セルと呼ばれる密閉容器内の試料に (図1), 前面のガラス窓から周期的な断続光を照射すると, 試料が光を吸収し加熱され, 試料内部では周期的な温度

上昇を生じる。そして試料表面からその前面の気体に熱伝導により熱が伝わり, 気体に断続光の周期に対応した温度上昇が生じ, これに伴って圧力変化が生じ, 音として検出される。この現象は, 光音響効果 (Photoacoustic effect) と呼ばれる。発生する音は断続光に対して位相遅れを持っており, この位相遅れには試料 (薄膜), パッキング (基板), 気体の熱物性値, 厚み, 吸収係数の情報が含まれている。したがって, 複数の周波数における光音響位相差を測定し, 目的にあったデータ解析を行うことにより試料の温度伝導率を求めることが原理的に可能である。

光音響効果は Rosencwaig-Gersho⁽⁹⁾ により初めて理論化され (以下 RG 理論とす), 本研究ではこの理論を基礎とするため以下にその概要をまとめる。

図1は, 光音響セルのモデル図である。試料の厚みは l_s , パッキング (基板) の厚みは l_b , 気体層の厚みを l_g とする。波長 λ_h で光強度 I_0 の加熱光を角周波数 ω で正弦波状に変調して試料に照射する。加熱光強度 I の時間的な変化は式(1)のように表すことができる。また, 吸収係数 β の試料の位置 x で光吸収の結果生成する熱流束は式(2)のようになる。

$$I = \frac{1}{2} I_0 [1 + \cos(\omega t)] \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$q = \frac{1}{2} \beta I_0 \exp(\beta x) [1 + \cos(\omega t)] \quad \dots\dots\dots (2)$$

吸収された光はすべて瞬時に熱に変換されるとすると, 試料内, パッキング, および気体に対する熱伝導方程式は, 周期 (AC) 成分のみを考慮すると x 軸方向の一次元と仮定でき, 複素数を用いるとそれぞれ次式のように表せる (ϕ : 複素温度)。

図1 光音響セルの一次元モデル

$$\frac{\partial^2 \Phi_s}{\partial x^2} = \frac{1}{a_s} \frac{\partial \Phi_s}{\partial t} - \frac{\beta I_0}{2\lambda_s} \exp(\beta x) [1 + \exp(j\omega t)] \quad (-l_s \leq x \leq 0) \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_b}{\partial x^2} = \frac{1}{a_b} \frac{\partial \Phi_b}{\partial t} \quad [-(l_s + l_b) \leq x \leq -l_s] \quad (4)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi_g}{\partial x^2} = \frac{1}{a_g} \frac{\partial \Phi_g}{\partial t} \quad (0 \leq x \leq l_g) \quad (5)$$

また、温度と熱流束の連続条件などより以下の境界条件が成立する。

$$\Phi_s(0, t) = \Phi_g(0, t) \quad (6)$$

$$\Phi_s(-l_s, t) = \Phi_b(-l_s, t) \quad (7)$$

$$\lambda_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x}(0, t) = \lambda_g \frac{\partial \Phi_g}{\partial x}(0, t) \quad (8)$$

$$\lambda_s \frac{\partial \Phi_s}{\partial x}(-l_s, t) = \lambda_b \frac{\partial \Phi_b}{\partial x}(-l_s, t) \quad (9)$$

$$\Phi_b[-(l_s + l_b), t] = 0 \quad (10)$$

$$\Phi_g(l_g, t) = 0 \quad (11)$$

光音響信号は、気体の温度変化の AC 成分によって発生するが、これに関する複素係数 θ は

$$\theta = \frac{\beta I_0}{2\lambda_s(\beta^2 - \sigma_s^2)} \times \frac{(r-1)(b+1)\exp(\sigma_s l_s) - (r+1)(b-1)\exp(-\sigma_s l_s) + 2(b-r)\exp(-\beta l_s)}{(g+1)(b+1)\exp(\sigma_s l_s) - (g-1)(b-1)\exp(-\sigma_s l_s)} \quad (12)$$

と解け、気体の位置 x での周期的な温度変化は

$$\Phi_{AC}(x, t) = \theta \exp(-\sigma_g x + j\omega t) \quad (13)$$

となる。ここで θ の実数部分と虚数部分をそれぞれ θ_1, θ_2 とするとガス内の実際の温度変化は式(13)の実数部分をとって

$$T_{AC}(x, t) = \exp(-k_g x) \times [\theta_1 \cos(\omega t - k_g x) - \theta_2 \sin(\omega t - k_g x)] \quad (14)$$

と表せる。この温度波 T_{AC} は一波長 $x = 2\pi/k_g$ の距離でほとんど零に減衰するので $2\pi/k_g$ を境界層として、この中で周期的に温度変化するガス層が光音響信号を発生させるピストンの役目をすると考えることができる。すると、最終的な圧力変化(音波) $\Delta P(t)$ は

$$\Delta P(t) = q \cos(\omega t - \pi/4 - \Delta\phi) \quad (15)$$

と書ける。ここで、試料表面温度の周期的変化は式(16)の複素関数 Q で与えられ、 q はその振幅、 $\Delta\phi$ は加熱光の強度変化との位相遅れを表す。

$$Q = \frac{\gamma P_0}{\sqrt{2} l_g k_g T_0} \theta \quad (16)$$

式(12), (15), (16)には、測定される振幅、位相差の中に熱物性値、吸収係数、試料の厚みの情報が含まれていることになり、複数の周波数における振幅、位相差の測定を行い、適切な解析方法を用いることにより必要とする熱物性情報を得ることが可能である。

4. 光音響位相差の中から温度伝導率を抽出する解析方法

4.1 RG 理論によるデータの解析 3章で述べたように測定される光音響信号の中には、その振幅と位相遅れが含まれている。また、試料の熱物性値による信号の変化は、振幅よりも位相差のほうが敏感であ

る。したがって本研究では測定される光音響信号の中の位相差を解析して試料の温度伝導率を求めた。

光音響信号の位相差は、まとめると次のように四つのパラメータの関数になっている。

$$\Delta\phi = F(f; \beta l_s, k_s l_s / \sqrt{f}, b, g)$$

ここで、気体の Thermal effusivity: e_g は固体試料のそれに比べて非常に小さいので、 $g=0$ とすることができる。また、本研究で測定した金属は k の吸収係数 β は 10^8 m^{-1} オーダと大きく、膜厚は $50 \sim 100 \mu\text{m}$ のため $\beta l_s > 1000$ となる。 $\beta l_s > 100$ では、位相差 $\Delta\phi$ に対する βl_s の依存性は非常に小さいので、 $\Delta\phi$ (位相差) $-f$ (周波数) のデータを $k_s l_s / \sqrt{f}, b$ の二つパラメータを使って、図2のように RG 理論に最小二乗線形 Taylor 微分補正法⁽¹⁰⁾ によりフィッティングをさせて温度伝導率を導くことができる。基板の物性値はその Thermal effusivity: e_b として未知パラメータの一つ $b = e_b/e_s$ に含まれている。したがってフィッティングするパラメータの中に基板の物性値が含まれているので、基板の物性値が未知でも基板上薄膜の温度伝導率を求めることが可能なのである。

4.2 装置固有の位相差の校正方法 本研究では、光音響信号をマイクロフォンによって検知し、ロックインアンプにより位相差の測定を行うが、一般に測定される位相差には、マイクロフォンやロックインアンプの応答、それに試料表面とマイクロフォンの距離など、測定原理以外の要因が含まれている。よって、この周波数に依存する不要な位相差を取り除くため、一定の位相差が得られる試料を参照試料として用いて位相差の校正を行うことが必要である。RG 理論によれば

図2 Ti 50 μm の最適フィッティングの結果
(バックング: 水)

不透明 (表面加熱: $l_s \gg \beta^{-1}$) で、厚く (試料内の熱拡散長が試料厚みに比べて十分に短い: $k_s l_s \gg 1$), かつ $\beta \gg k_s$ である試料の Q の位相差は周波数に依存せず 45° であることから, そのような参照試料としてステンレス (SUS304) とチタンのバルク試料を用いて校正を行った。その結果は図3に示したように上述の条件が満たされれば, 物質に依存しないことがわかる。

実際には, この測定された位相差が 45° になるように周波数に依存する装置定数 $\Delta\phi_{\text{ref}}$ を決定し, 未知試料において測定される位相差 $\Delta\phi_{\text{meas}}$ からこの装置定数を引くことによってキャリブレーションを式(17)のように行い, 実際の薄膜試料の位相差 $\Delta\phi$ を求める。

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{\text{meas}} - \Delta\phi_{\text{ref}} + 45^\circ \quad \text{.....(17)}$$

この式(17)によって求められた位相差を4・1節で述べた方法で解析することにより薄膜試料の温度伝導率を求める。

5. 測定装置

図4に測定装置の構成を示す。加熱光の光源には出力1.2 Wの Ar^+ レーザを用い, 音響光学変調器 (AOM) によって断続光に変調した。光音響セルの構成図を図5に示す。セル本体, 前ふたおよび試料ホルダは透明なアクリル製で, 本体には直径12 mmの穴を開けてその前後に窓材と試料を密着させて全体をねじで締めて密閉した。また, 今回はバックングと試料の熱抵抗の問題が生じないように, 基板 (バックング) に液体を用いるため, 試料ホルダは図6のように密閉

図3 位相差校正用バルク試料の測定値

図4 測定装置

可能な構造にした。光音響信号検出用のマイクロフォンは口径10 mmのコンデンサマイクロフォンを用い, セル本体内の試料から離れた位置に固定した。なお, マイクロフォンの背極電圧は直流定電圧電源により供給した。マイクロフォンからの光音響信号は, 音響光学変調器の変調周波数を決定するパルスジェネレータからの電圧信号と共に二相 (自動) 式のロックインアンプ (PAR5210) に入力され, 位相差が測定される。また, パルスジェネレータからの信号は周波数カウンタにも入力されて断続光の周波数が測定され, 複数の断続周波数において位相差を測定し記録する。

6. 散乱光の影響について

今回、試料または参照試料として使用した金属はく (Al, SUS304, Ti, Pt) は、加熱光である Ar^+ レーザの波長 (514.5 nm) に対して約 50~90% と大きい反射率を持っている。そのため、試料に吸収される光よりも反射光の割合のほうが大きくなり、その反射光の一部が、散乱光としてセルの内壁やマイクロフォンの前面、およびシール材などに吸収され、そこから不要な光音響信号が発生してしまう⁽¹¹⁾。そのため2箇所以上の音の発生部とマイクロフォンの距離との差により、測定される位相差の値が一定にならずにばらつきが生じてしまう。したがってセルの内壁およびマイクロフォンやシール材が散乱光を吸収しないために、図5のようにセルを透明にマイクロフォンを試料から遠ざける必要がある。また試料とセル本体や入射窓とセル本体などの密閉に用いるにシール材も散乱光を吸収しないために半透明なシリコンゴムを使用した。表1に真ちゅう製の不透明セルと、本研究で用いた透明なアクリル製のセルにおける得られた音圧信号の中に占める散乱光の影響により発生する音圧信号の割合を示した。散乱光の影響を調べる方法としては、試料とセル本体の間にパイレックスガラスを挟んで、その状態で生じる音圧信号を測定した。この場合、試料とセル本体内の気体 (空気) の間にガラスを介しているため試料表面から熱伝導により気体には熱は伝わらず、試料表面で反射した散乱光をセルやマイクロフォン、シール材が吸収することによって発生する音圧信号のみを検出できる。この方法により測定した音圧信号とガラスを取り去った一般の状態での測定した音圧信号の比をとるこ

- ① Reinforcement plate
- ② Front cover
- ③ Cell body
- ④ Pyrex window
- ⑤ Condenser microphone
- ⑥ Sample holder screw
- ⑦ Pyrex window screw

図5 光音響セル

とにより散乱光の影響を見積もることができる。表1よりアクリル製のセルを用いることにより散乱光の影響を約 1/10 に低減できたことがわかる。この結果、任意の周波数において位相差を測定する場合に、その再現性を $\pm 0.1^\circ$ に向上させることができた。

7. 金属はくの測定

基板上薄膜の温度伝導率を光音響法によって原理どおりに測定することが可能かどうかを確認するため、バルクで他の方法による測定例の多い金属はく (ステンレス (SUS304), チタン, 白金) を試料として、それらの温度伝導率の測定を行った。今回測定した金属はくの純度、および膜厚はそれぞれ、ステンレス (SUS304) が膜厚 50 μm と 70 μm , チタンが純度 99.5% で膜厚 50 μm と 100 μm , 白金が純度 99.98% で膜厚 100 μm である。なお、それぞれの試料ともに圧延により作成されたものである。また基板 (バックグ) には試料との界面において熱抵抗が生じないように液体 [水, グリセリン, エチルアルコール (SUS304 の 70 μm のみ)] を用いた。表2に各物質の温度伝導率の測定結果を示す。

表1 真ちゅう製セルとアクリル製セルの音圧信号の中に占める散乱光成分の割合の比較

Sample	Brass cell	Acrylic resin cell
S U S 304	1.9 (%)	1.9 (%)
T i	2.4 (%)	2.5 (%)
A l	9.0 (%)	9.0 (%)

- ① Positioning plate
- ② Sample stop
- ③ Liquid backing chamber
- ④ Sample holder stop
- ⑤ Sample (Thin foil)
- ⑥ Rubber packing
- ⑦ Sample screw
- ⑧ Sealing screw for liquid backing

図6 試料ホルダ

表 2 金属はくの温度伝導率の測定結果

Sample	Thickness (μm)	(Thermal diffusivity: m^2/s)		
		Substrate (Backing)		
		Water	Glycerol	Ethyl alcohol
S U S 3 0 4	50	2.60×10^{-6}	2.56×10^{-6}	—————
	70	2.65×10^{-6}	2.77×10^{-6}	2.52×10^{-6}
T i	50	6.82×10^{-6}	6.60×10^{-6}	—————
	100	7.58×10^{-6} 6.49×10^{-6}	7.02×10^{-6} 6.99×10^{-6}	—————
P t	100	17.06×10^{-6}	15.00×10^{-6}	—————

図 7 SUS304 の測定結果
(厚みとバックイングの影響)

ここで各物質とも同様な傾向が見られるので代表として SUS304 の測定結果を図 7 に示す。これより試料の膜厚、基板の種類にかかわらず、温度伝導率の値は再現性 $\pm 5\%$ 以内で一致していることがわかる。次に今回得られた値を従来の測定者の値と比較すると図 8 のようになる (代表として測定例の多いチタンを用いた)。図 8 より各測定者間により測定値の差異がかなり大きいことがわかる。例えば Steinberg ら⁽¹⁶⁾ と難波ら⁽¹²⁾ は同じレーザーフラッシュ法を用いて測定したにもかかわらず、測定値に約 5 倍の差がある。これらの理由は主に試料の製造法や熱処理、それに組成の不均一や純度などの違いによるものだと考えられる。なお、各測定者の測定試料の純度および熱処理については、小坂ら⁽¹³⁾ の測定した試料の純度が 99.88% で、Bottani ら⁽¹⁴⁾ の試料が純度 99.95% で熱処理を焼なましにより行っている。今回得られた値は再現性 $\pm 7\%$ 以内で、Thermoelastic method を用いて測定した

図 8 Ti の測定結果

Bottani らの値とほぼ一致しており、定速昇温法により測定した小坂らと周期加熱法により測定した McIntosh ら⁽¹⁵⁾ の値と近い値となっている。

8. おわりに

光音響法の原理により基板上薄膜の温度伝導率測定装置を新たに設計、製作し、測定原理の確認および、光音響信号の解析手法の検討を金属はくの測定により行うことができた。

今後は、さまざまな誤差要因の解析を行うことによ

り測定精度の評価を行い, 測定精度の向上をはかることによって, スパッタリングやCVDなどの方法で作成された厚み1 μm オーダの基板上薄膜の温度伝導率の測定を行う予定である。

本研究の必要経費の一部は第21回倉田奨励金および矢崎科学技術振興財団によるものであることを記し謝意を表す。また, 初期の研究および装置の立上げは, 荒井智次君(当時, 慶応義塾大学大学院生)によるものである。

文 献

- (1) 栗根・ほか3名, 電子材料, 29-1(1990), 34.
- (2) 村田・西村, *Optus E*, 125(1990), 135.
- (3) Guenther, H. A. and Mciver, K. J., *Laser Particle Beams*, 7-3(1989), 433.
- (4) Lambropoulos, C. J., ほか6名, *J. Appl. Phys.*, 5(1989), 1.
- (5) Hatta, I., ほか2名, *Proc. 2nd Asia Thermophys. Prop. Conf.*, (1989), 543.
- (6) Rosencwaig, A., *J. Appl. Phys.*, 49-5(1978), 2905.
- (7) Lachaine, A., *J. Appl. Phys.*, 57-11(1985), 5075.
- (8) Swimm, T. R., *Appl. Phys. Lett.* 42-11(1983), 955.
- (9) Rosencwaig, A. and Gersho, A., *J. Appl. Phys.*, 47-1(1976), 649.
- (10) マッカーラ, R. T., 計算機のための数値計算法概論, (1974), 225, サイエンス社.
- (11) Krueger, S., ほか3名, *J. Appl. Phys.*, 62-1(1987), 55.
- (12) 難波・ほか2名, 応用物理, 36-8(1967), 661.
- (13) 小坂・ほか2名, 名古屋工業技術試験所報告, 27-4(1978), 107.
- (14) Bottani, C. E., ほか3名, *Appl. Phys.*, 18-1(1979), 63.
- (15) McIntosh, G. E., ほか2名, *Trans. ASME*, 76(1954), 407.
- (16) Steinberg, S., ほか2名, *US. Army Natick Lab. Rep.*, (1963), 2409 [The TPRC Data Ser., 10(1970), 196より引用] .