新しい原理による薄膜の面内方向・厚さ方向の 熱拡散率迅速測定法の開発

太田 与洋^{*1)} 中野 昇^{*1)} 垣生 泰弘^{*2)}
早稲田嘉夫^{**} 太田 弘道^{***}

$$\alpha = 1.37 \left(\frac{L}{\pi} \right)^2 \frac{1}{t_{1/2}}$$

1. はじめに

近年、新材料の研究開発、とくに薄膜・薄帯形成技術の発展に伴い、IC基板やダイヤモンド薄膜のような高熱伝導性材料や、薄い形状の試料の熱定数を測定する必要性が急増している。

一方、熱定数の測定法は様々提案されてはいるが、近年、迅速測定法としてレーザフラッシュ法が確立され盛んに利用されている。従来バルク状試料について用いられてきたレーザフラッシュ法⁽¹⁾は、図1に示す原理のように、直径10mm程度のルビーレーザの円状パルス光を試料に照射し、その直下の部分の温度上昇を熱電対あるいは、赤外線放射温度計で測温する。試料裏面の温度変化曲線は図2のように得られるので、このデータより、レーザ光照射直後から最高温度の半分の温度に達するのに要する時間 $t_{1/2}$ を求め、その値を、垂直方向に1次元熱伝導近似した熱伝導方程式に基づいて次式のように得られている関係式に代入し、熱拡散率 α を算出する。

図1 レーザフラッシュ法熱定数測定装置の原理図。

図2 レーザフラッシュ法熱定数測定での試料裏面の温度変化曲線。

* 川崎製鉄株式会社 LSI 研究センター

1) 主任研究員 2) センター長

** 東北大学教授・選鉱製錬研究所所長

*** 茨城大学助手；工学部

Development of New Method for Quickly Determining Thermal Diffusivity of Thin Films in Both Parallel and Perpendicular Directions to the Sample Surface; T. Ohta*, N. Nakano*, Y. Habu*, Y. Waseda**, H. Ohta*** (*Kawasaki Steel Co. **Tohoku University. ***Ibaraki University)

1991年1月30日受理

ところが、この方法では以下の3つの問題点があった。

(1) レーザ照射後図2に示すようなデータ解析が可能な程度の温度上昇曲線を得るためには、試料は十分に厚みが必要ではない。すなわち、薄い試料では、パルスレーザ光が照射されるやいなや温度上昇が始まり、精度良く $t_{1/2}$ を求めることは不可能である。

(2) 試料の厚み方向の測定は可能であるが、異方性のある材料についてたとえば、面方向の測定が出来ない。

(3) ルビーレーザからのパルス光の面内均一性は必ずしも良好ではないので、1次元熱伝導近似法における誤差の影響を受けることがしばしば生じる。

これらの、問題点を解決するべく、著者らは共同研究を行いその結果、

(1) 薄膜の面方向における熱拡散率の迅速測定が可能なレーザフラッシュ法を開発すると共に、

(2) 測定回路の時間応答性を改善して薄帯の厚み方向の測定をも可能とする方法を開発した。さらに、

(3) ビームパターンの良好な YAG レーザを開発し、本測定法と組み合わせることにより、ルビーレーザのパルス光における面内均一性の問題解決を行った。

2. 測定方法

(1) 薄膜試料の面方向の熱拡散率測定

面方向の熱拡散率測定の原理は図3(a)に示すように、

図3 本測定法の概念図。

(a) 面方向の熱拡散率測定原理。

(b) 厚さ方向の熱拡散率測定原理。

レーザ光の光路にスリットを入れ、1~2 mm 幅のライン状にしたレーザビームを、両端を断熱保持した薄膜試料に照射、その照射線から一定距離離れた位置の試料表面温度を InSb 赤外検出器で測定する⁽²⁾。なお試料裏面の狭い領域の測定を行うために、試料裏面から放射される赤外線を放物面鏡により検出器に集光した。また、正確な温度応答を計測するためには、検出器の素子の大きさによる空間感度分布の影響を見積もり、その補正を行う必要がある⁽³⁾。試料が十分に薄ければ、試料の厚さ方向における温度勾配は無視でき、レーザラインに垂直な方向、試料の内面方向に1次元伝熱が成立すると十分仮定出来る。したがって、通常のレーザフラッシュ法と同じく $t_{1/2}$ を求めて熱拡散率を決定することができる。

(2) 薄帯状試料の厚さ方向の熱拡散率測定

従来のレーザフラッシュ法における温度測定はミリ秒(ms)の桁あるいはそれ以上の長い時間で実施されていたが、温度測定の時間分解能をマイクロ秒(μ s)オーダーに向上することによっても、その上昇カーブを測定できる。図3(b)に示すように円形スリットを通したパルスレーザ光を両端を保持した試料に照射して、試料裏面の温度を同様に、赤外線温度計で測定する。

3. 結果と考察

(1) 本測定方法の妥当性を実証するために、バルク試料の熱拡散率の値が十分知られている白金および、銅について測定を実施した⁽²⁾。白金は厚さ 25 μ m、銅は厚さ 18 μ m で、それぞれ 10 mm $\times$ 50 mm の薄帯状試料を用いた。温度応答曲線の S/N 比を向上させるため、試料の温度検出器側の面にはカーボンのスプレーをした。なお、カーボンスプレーを行った場合と、行わない場合において温度応答曲線の形状に差異のないことを予め確認した。また、測定位置は、マイクロメータでレーザラインから垂直方向に正確に決定した。測定距離を 3.2 mm に設定し、室温で銅の薄帯について測定した場合に得られた温度応答曲線を図4に示す。図5は同じく白金の温度応答を測定した結果である。2つの試料についてレーザ照射位置を変えた測定により得られた熱拡散率を表1にまとめて示す。これらの結果

図4 本測定方法(図3(a))によるCu試料の温度変化曲線。

図5 本測定方法(図3(a))によるPt試料の温度変化曲線。

表1 本測定方法における Pt($t_{24} \mu$ m) と Cu($t_{18} \mu$ m) の熱拡散率。

材料	測定距離(mm)	熱拡散率(cm^2/s)	
		実験値	TPRC 文献値
Pt	-3.15	0.293	0.239~0.265 (バルク)
	-2.65	0.287	
	1.85	0.210	
	2.35	0.249	
	2.85	0.259	
	3.35	0.267	
Cu	-3.15	1.13	1.12~1.22 (バルク)
	-2.65	1.23	
	1.85	1.11	
	2.35	1.22	
	2.85	1.41	
	3.35	1.35	

はバルク試料に関する推奨値⁽⁴⁾と良い一致が認められる。

(2) CVD 法で合成したダイヤモンド薄膜について、本測定法を適用した。試料は熱フィラメント CVD 法で 800°C に保持した Si 基板上に合成した後に基板をフッ酸、硝酸の混合液で溶解し、ダイヤモンド薄膜のみにしたものを用いた。なお、ダイヤモンド薄膜の合成条件は以下の通りである。原料は水素で希釈した CH_4 ガスで濃度は 0.5%、流量は 600 sccm、約 10 時間の成膜時間で膜厚は約 4 μ m であった。測定結果を表2に示す。

本測定法により決定されたダイヤモンド薄膜の熱伝導率としての平均値は、262 W/mK である。ただし、基板を溶解し取り去ったダイヤモンド薄膜自身は、残留応力により若干の変形(反り)が避け得ないので、必ずしも正確な測定値が得られているとは断定はできない。しかし、ここで得られた値は、これまでに報告されている CVD ダイヤモンド薄膜について報告されている値⁽⁵⁾と類似である。

(3) 薄帯の厚さ方向における熱拡散率の測定例として銅(18 μ m $\times$ W 13 mm $\times$ L 50 mm)について測定を行った。温度測定の時間分解能がミリ秒のオーダーである通常のレーザフラッシュ法では図6(a)に示すような温度応答しか得られず、 $t_{1/2}$ を求めることが出来ない。しかし、本測定法

表2 本測定方法による CVD ダイヤモンド薄膜(t 約 4 μ m) の熱拡散率。

測定位置	熱拡散率(cm^2/s)	平均値	熱伝導率(W/m $\cdot$ K)
2.4 mm	1.38	1.38	249
	1.41		
	1.38		
	1.38		
	1.35		
2.8 mm	1.50	1.52	275
	1.47		
	1.61		
	1.60		
	1.41

図6 Cuの薄帯試料のレーザーフラッシュ法測定時の試料裏面の温度変化曲線。

- (a) 従来のレーザーフラッシュ法による結果。
(b) 本測定法による結果。

の開発において提起したようにデータのサンプリングをマイクロ秒にまで早め、短時間の温度変化を測定可能とすれば、図6(b)のように薄帯試料のレーザー光照射位置の直下における温度変化をも測定することが出来た。ただし、薄膜試料の温度測定と同時にピンフォトダイオードで検出したレーザー光強度は図6(b)に示すように、本測定法では時間分解能を向上させたが故に、試料の温度上昇時においてもまだレーザーのパルス光照射が継続していることが確認された。したがって、通常のレーザーフラッシュ法で採用されているレーザービームは δ 関数状の強度-時間分布を持つと言う仮定が成立しない。そこで、レーザー光強度の経時変化を考慮した解析法を開発し⁽²⁾、計測された温度応答曲線の解析を行った。この結果、銅薄帯の厚さ方向における熱拡散率の値として $1.11 \text{ cm}^2/\text{s}$ が得られた。この値はバルク材に関する推奨値と良い対応を示す。なお、同様の結果は、ステンレス鋼(SUS304)の薄帯(厚さ $50 \mu\text{m}$)についても確認され⁽²⁾、本測定法の有効性が実証されている。また、この新しい測定法を応用し薄帯状熱分解グラファイト(厚さ $180 \mu\text{m}$)の熱拡散率を測定した結果、C軸に平行な方向で $4.4 \text{ cm}^2/\text{s}$ 、垂直な方向で $0.0134 \text{ cm}^2/\text{s}$ という異方性を明瞭に検出することができた。したがって、本測定法は熱異方性を有する物質の熱定数迅速測定法として有効であることが立証された。

(4) 一方著者らの企業グループが開発したYAGレーザーと、レーザーフラッシュ法に以来から使われてきているルビーレーザーとのビーム強度の時間変化を図7に示す。この両図を比較することにより、ルビーレーザーに比べ新たに開発したYAGレーザーはパルス光の経時変化が滑らかであるなどの特徴を持つことが明らかである。その他に出力パワーを変えてもビーム面内均一性が損なわれない、パルスショットごとのばらつきが少ない、繰返し間隔が早いなどの特徴を持つ。したがって、新たに開発した新しい原理による薄膜の面内方向・厚さ方向の熱拡散率迅速測定法の光源と

図7 ルビーレーザーとYAGレーザーの波形の比較。

して極めて有効で、得られるデータの信頼性の向上に寄与できる。

4. 結 論

新しい原理に基づく測定方法および試作装置による検討の結果、薄膜試料の面方向および厚さ方向の熱拡散率を迅速にかつ簡便に十分な精度で測定できる迅速測定法を確立した。本測定法の開発により単に薄膜・薄帯状試料のみでなく従来測定が困難であった積層材料、柱状構造材料等熱物性に異方性のある材料の熱定数測定が可能となった。また、測定原理図から理解できるように本測定法は試料の治具を交換することによりバルク試料測定用に変更することも容易である。

なお、この新しい原理に基づく市販機も開発され(マックスサイエンス(株)、川鉄)、すでに実用化されている。

5. 特 許

特開昭63-241457

特開平2-105048 他数件出願中

文 献

- (1) 稲場文男, 塩谷繁雄, 島津備愛, 霜田光一, 田幸敏治, 竜岡静夫, 難波 進, 矢島達夫編: レーザハンドブック, 朝倉書店, (1973), p. 707.
- (2) H. Ohta, H. Shibata and Y. Waseda: Rev. Sci. Instrum., **60**(1989), 317.
- (3) 柴田浩幸, 早稲田嘉夫, 太田弘道: 熱物性, **4**(1990), 36.
- (4) Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou: *Thermophysical Properties of Matter, Thermal Diffusivity*, TPRC Data Services, Plenum, New York, (1973), vol. 10.
- (5) A. Ono, T. Baba, H. Funamoto and A. Nishimoto: Jpn. J. Appl. Phys., **25**(1986), L808.