

ピコ秒サ - モリフレクタンス法を用いた 薄膜熱物性計測技術

Thermophysical Property Measurements of Thin Films Using a Picosecond
Thermoreflectance Technique

2003 年度

竹歳尚之

目次

記号表.....	V
第 1 章 薄膜の熱物性ニ - ズと計測技術.....	1
1.1 薄膜熱物性値の必要性.....	1
1.2 薄膜における熱物性値の計測方法.....	5
1.3 ピコ秒サ - モリフレクタンス法.....	10
第 2 章 ピコ秒サ - モリフレクタンス法の原理.....	11
2.1 サ - モリフレクタンス法.....	11
2.2 加熱パルス光による初期温度上昇.....	12
2.3 表面加熱・表面測温型 (Front heat Front detection =FF 型)	15
2.4 裏面加熱・表面測温型 (Rear heat Front detection =RF 型)	18
2.5 ロックイン検出.....	22
2.6 時間分解測定.....	23
2.7 パルス加熱に対する温度応答.....	26
2.8 多層薄膜に対する解析法.....	35
第 3 章 計測システム.....	40
3.1 光源部.....	40
3.2 試料照射部.....	44
3.3 信号検知部.....	48
3.5 光路調整.....	53
3.4 エリプソメ - タ -	56
第 4 章 金属薄膜のサ - モリフレクタンス信号.....	57
4.1 表面加熱・表面測温 (FF) 型の計測例.....	57
4.1.1 バルクステンレス (SRM1461) のパルス応答.....	57
4.1.2 薄膜・基板系のパルス応答.....	59
4.1.3 FF 型の課題.....	59

4.2 裏面加熱・表面測温型の計測例.....	61
4.2.1 最初の測定例.....	61
4.2.2 熱拡散率の算出.....	64
4.2.3 電気伝導率の相関.....	64
4.2.4 膜厚依存性.....	67
4.2.5 照射領域の温度上昇の推定.....	68
4.2.6 加熱光強度依存性.....	73
4.3 まとめ.....	75
第5章 ホモダイン検出法の開発.....	76
5.1 モリブデン薄膜の測定例.....	76
5.2 ホモダイン検出法.....	78
5.3 位相成分の加熱光強度依存性.....	82
5.4 位相成分の変調周波数依存性.....	86
5.5 まとめ.....	89
第6章 電氣的遅延システムの開発.....	93
6.1 装置.....	93
6.1.1 電気遅延システム.....	93
6.1.2 時間分解能.....	96
6.2 単層タンゲステン薄膜に対する測定結果.....	99
6.3 熱拡散率の算出.....	101
6.4 非金属薄膜への適用.....	106
6.5 まとめ.....	111
第7章 不確かさ評価.....	113
7.1 考えられる不確かさ要因.....	113
7.1.1 時間に関連する不確かさ要因.....	113
7.1.2 長さに関連する不確かさ要因.....	114
7.1.3 温度に関連する不確かさ要因.....	115
7.2 不確かさ評価の例.....	115
7.3 まとめ.....	116

第 8 章 薄膜熱拡散率と膜質との層間.....	117
8.1 異なる基板温度で成膜したモリブデン薄膜.....	117
8.1.1 X線 $\theta/2\theta$ 測定.....	118
8.1.2 SEMによる表面観察とTEMによる断面の観察.....	120
8.1.3 電気抵抗の測定.....	133
8.1.4 光学定数の測定.....	135
8.1.5 熱拡散率測定.....	138
8.2 異なる薄膜装置で作成した Mo 薄膜熱拡散率.....	141
8.2.1 DCスパッタ成膜とRFスパッタ成膜.....	141
8.2.2 大きく異なる熱拡散率.....	142
8.2.3 TEM断面観察写真.....	143
8.2.4 X線回折測定.....	144
8.3 まとめと今後の課題.....	147
第 9 章 結論.....	148
謝辞	151
参考文献.....	152

記号表

記号	記号の説明	単位
κ	熱拡散率	$[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$
K	熱伝導率	$[\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$
ρ	密度	$[\text{kgm}^{-3}]$
c	比熱容量	$[\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$
b	熱浸透率	$[\text{Js}^{-0.5}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}]$
R_{ef}	反射率	
ΔR_{ef}	反射率の変化	
$T(\mathbf{r}, t)$	時刻 t , 位置 \mathbf{r} での温度上昇	$[\text{K}]$
$q(\mathbf{r}, t)$	時刻 t , 位置 \mathbf{r} で熱源から吸収される単位時間, 単位面積あたりの熱量	$[\text{Wm}^{-2}]$
\mathbf{j}_h	熱流束	$[\text{Wm}^{-2}]$
M_R	反射率の温度係数	$[\text{K}^{-1}]$
ρ_f	薄膜の密度	$[\text{kgm}^{-3}]$
c_f	薄膜の比熱容量	$[\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}]$
b_f	薄膜の熱浸透率	$[\text{Js}^{-0.5}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}]$
τ_i	初期温度減衰時間	$[\text{s}]$
τ_f	膜を横切る熱エネルギー移動の特性時間	$[\text{s}]$
d	膜厚	$[\text{m}]$
α	吸収係数	$[\text{m}^{-1}]$
n	屈折率	
k	消衰係数	
λ	光源の波長	$[\text{m}]$
$S(t)$	ロックインアンプに入力される周期的信号	$[\text{V}]$

V	ロックインアンプの信号振幅	[V]
φ	ロックインアンプの信号位相	[rad]
f_{rep}	光源パルスの繰り返し周波数	[s ⁻¹]
f_{mod}	変調周波数	[s ⁻¹]
ω	変調角周波数	[s ⁻¹]
$T_{FF}(t)$	FF 型配置におけるパルス加熱に対する温度応答	[K]
$T_{RF}(t)$	RF 型配置におけるパルス加熱に対する温度応答	[K]
ΔT_{max}	断熱薄膜においてパルス加熱後平衡状態に達したときの最大温度上昇	[K]
t_{pp}	加熱パルス光に対する測温パルス光の遅延	[s]
γ	仮想熱源の温度振幅係数	
\tilde{T}	ラプラス空間における温度応答	[sK]
A	面積熱拡散時間	[s]
ξ	ラプラス空間における変数	[s ⁻¹]
R_{i+1}	i 番目の層と $i+1$ 番目の層の層間界面熱抵抗	[W ⁻¹ m ² K ¹]
ρ_e	電気抵抗率	[Ω m]
e	電荷素量	[C]
m_e	電子の質量	[kg]
n_e	電子密度	[m ⁻³]
τ_{ep}	電子格子衝突時間	[s]
σ	電気伝導率	[Ω^{-1} m ⁻¹]
a	照射領域の半径	[m]
v	音速	[ms ⁻¹]
l_p	加熱光の浸透深さ	[m]
J_n	n 次の第 1 種ベッセル関数	
δT	変調周波数に同期した温度振幅	[K]
$l_{diffuse}$	熱拡散長	[m]
τ_s	薄膜・基板系の特性時間	[s]
I_p	加熱光の 1 パルス当たりのエネルギー	[J]

q	単位面積単位時間当たり吸収される熱量	[Wm ⁻²]
Q	単位面積単位パルス当たりに吸収される熱量	[Jm ⁻²]
τ	パルスの繰り返し周期	[s]
φ	変調に対するロックインアンプで検出される位相遅れ	[rad]
θ_0	変調に対する自発的に生成された参照信号の位相遅れ	[rad]
ϕ	$\theta - \theta_0$	[rad]
C	単位体積当たりの熱容量	[Jm ⁻³ K ⁻¹]
$\tilde{S}(\xi)$	ラプラス空間上で表される四端子行列	
ΔT	1パルス加熱による温度上昇	[K]
ρ_b	無次元化された界面熱抵抗	
β	金属層に対する非金属層の熱浸透率比	
χ	金属層に対する非金属層の膜厚比	
Γ	金属層に対する非金属層の単位面積当りの熱容量比	
u_d	膜厚の不確かさ	[m]
d_{110}	110面の面間隔	[m]
B	X線回折ピーク幅	[°]
l_c	結晶子サイズ	[m]
λ_x	X線の波長	[m]
θ_x	X線の入射角	[°]
α_l	格子定数	[m]

1 薄膜熱物性のニーズと計測技術

1.1 薄膜熱物性の必要性

エレクトロニクス分野においては、半導体デバイスの高集積化や光・光磁気ディスク等の記録メディアの大容量化、作動速度の高速化を実現するために、薄膜・微小領域の熱や温度を適切に制御することが求められるようになってきた。そのためには、素子の内部の温度分布、熱の移動を解析し、素子の最適化を行うサーマルデザイン(熱設計)を行い、最適なデバイスに仕上げる必要があるが、対象となる薄膜の膜厚は $1\mu\text{m}$ 以下であり、サーマルデザインの基盤となる薄膜熱物性値が極めて少ないのが現状である。

例えば読み書き可能な次世代光ディスク(規格名 HD-DVD, Blue-ray Disc)は最近パソコンの記録媒体、映像記録に用いられている期待の次世代メディアである。青色半導体レーザを光源に用いることでビーム径を絞り込んでおり、記録の高密度化が進んでいる。

読み書き可能な光ディスクの典型的な構成を図 1-1 に示す。厚さ数 10nm の GeSbTe の記録層、保護層、反射層を含む多層構造で形成され、構成素材は、半導体、金属、誘電体など様々である。記録は記録層が結晶相のときとアモルファス相の場合で読み出しレーザ光に対する反射率が異なることに基づいて行われる。加熱レーザ光の強度を制御して記録層を融点まで加熱した後に急冷するとアモルファス相になり、結晶化温度以上融点未満の加熱に留めると結晶相となる(図 1-2)。测温光の反射光強度の違いで情報は読み取られる。従って、情報

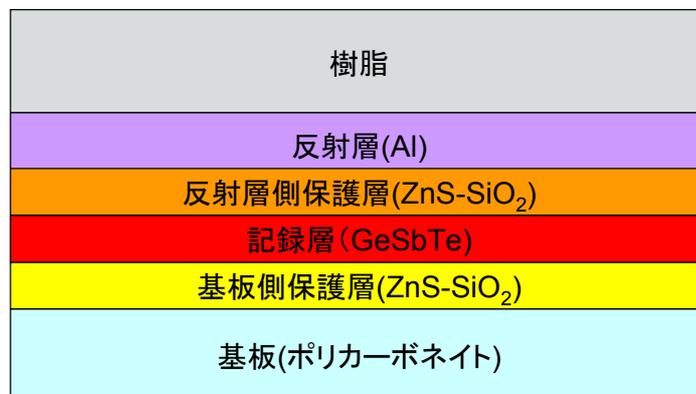


図 1-1 光ディスクの一般的な構造。各層は数 10 nm から数 100 nm ある。

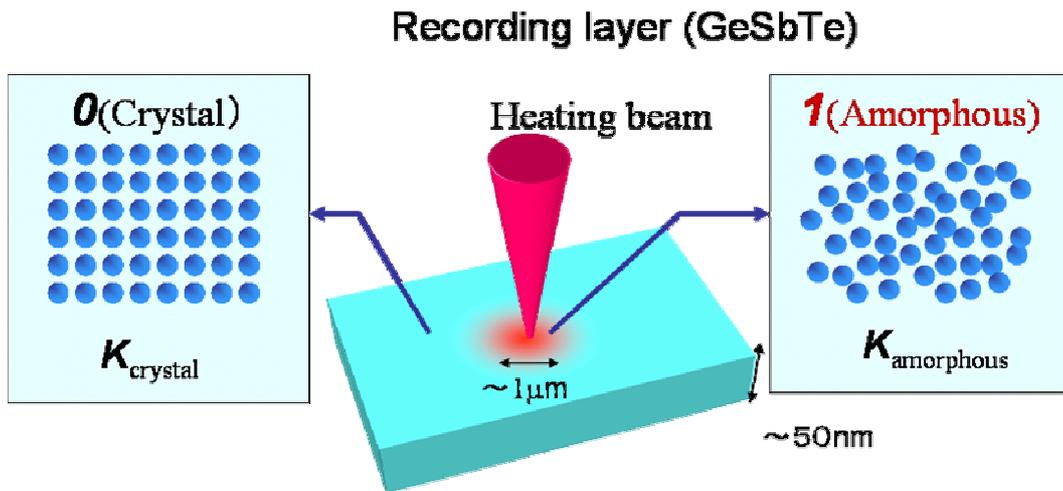


図 1-2 光ディスク(DVD-RAM)の記録原理. 加熱光の強度と照射時間を調整することで結晶相かアモルファス相に制御する.

の記録速度や記録密度は記録層の熱物性値のみならず多層構造を構成する他の薄膜と基板の熱物性値に依存する. ここでは相変化光ディスクを例に挙げたが, MO ディスク, MD ディスクなどの光磁気ディスクも同様である. 記録層が磁性体薄膜で, 記録するために一度キュリー点以上に加熱し, 逆磁場をかけて反転磁化を作る事で, デジタル記録を実現している. 光磁気ディスクでは読み出し原理が相による反射率の差異ではなく, 光カー効果による読み取り光の偏光面の回転であるが, レーザによる加熱で記録している点では読み書き可能な光ディスクと同様である.

また, 近年不揮発性メモリの分野でも熱物性値のニーズが高まってきている. 不揮発性メモリは記録原理の違いで何種類か存在するが, GeSbTe を記録層に用いた相変化型メモリで

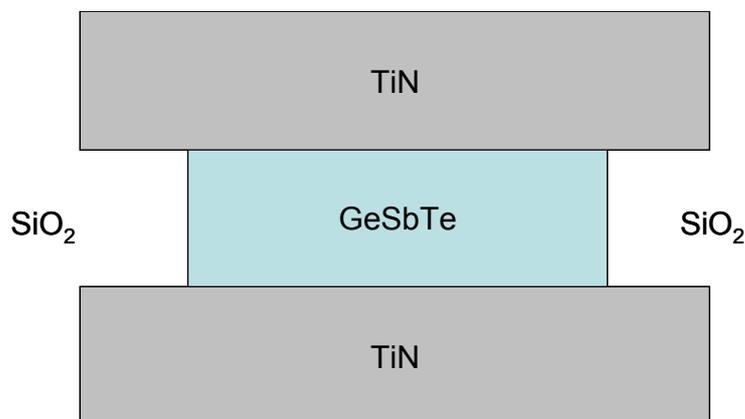


図 1-3 相変化型不揮発メモリ構造の概念図. 光加熱の代わりに通電加熱で記録される.

は通電加熱による GeSbTe 層の相変化によりデジタル記録を実現する。原理的には光ディスクと同じと考えてよく、書き込みと読み取りに光を使うか、電気を使うかの違いだけである。昨今大手 CPU メーカーが注力していることもあり、関心が高まってきている。1 ビットの基本構造を図 1-3 に示す。TiN 電極から電流を流し、通電加熱により GeSbTe の相変化を制御する。大きな関心を呼んでいる理由の一つは、集積度を上げて微細構造化するほど 1 ビット当たりの書き込みに必要な電力が減り、省エネルギー化に繋がるためであり、今後の発展が期待される。

記録・メモリ媒体以外にも例はある。材料の両端の温度差からゼーベック効果で起電力を起こす熱電素子材料は、人工衛星の電力源、廃熱利用を目的として注目され、ビスマス系やシリコン系、窒化ガリウム、最近ではカーボンナノチューブなど多くの材料が研究されている。熱電素子で求められる性能は性能指数 Z で記述されるのが一般的で、 $ZT=S^2\sigma T/k$ で表される。ここで、 T は温度、 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導率、 k は熱伝導率である。現在主流のビスマス系の性能指数 Z は 1 程度であるが、3 程度まで改善されると、実用範囲が大きく広がると言われており、最近の研究ではナノ構造にすることで、ゼーベック係数 S と電気伝導率 σ を上げて、熱伝導率 k を下げることが可能であることを示した報告があり [1-1]、今後この分野での微小領域の熱伝導率の評価が求められると予想される。

IT 産業の発達に伴い、半導体チップの集積度は増す一方であるが、問題となっているのはパワー密度の増大である。現在も LSI の集積度はムーアの法則にしたがって増しており、それに伴って素子の内部の発熱密度も増加の一途を辿っている。作動電圧を下げるなど消費電力を下げる工夫はされているが、消費電力に比例して内部で発生する熱も増加する。従って如何に素子内部の熱を逃がすが問題となる。例えば近年ゲート酸化膜として low- k 膜や high- k 膜などが注目されているが、これらの薄膜では耐熱性の評価が求められており、熱物性値の必要性は認識されているが、信頼できるデータは少ない。

このような薄膜の熱物性値が、同一の組成を持つバルク材料の熱物性値から精度よく推定できるのであれば、バルク材料の熱物性計測の問題に帰着するが、薄膜がバルクの熱物性値と同一であるかは自明ではなく、むしろバルクとは異なる機能発現を狙っている場合が多い。また新規に開発された材料の中には薄膜でしか存在しないものもある。したがって、薄膜の熱物性値を知るためには薄膜そのものを測定対象とする必要がある。

熱物性値の中には熱拡散率(温度伝導率)、熱伝導率、比熱容量、熱浸透率、熱膨張率など様々であるが、ここでは熱拡散率を対象とする。熱伝導率と熱拡散率、熱浸透率の関係は図 1-4 に示した。

薄膜の熱物性値に関するデータが少ないのは測定が難しいからである。一例として図 1-5 に薄膜の熱拡散率を測定する際の困難な点をバルク材料との対比で示す。バルク材料に対するレーザーフラッシュ法 [1-2] では直径 10mm、厚さ 1mm の円盤状の試料表面をパルスレ

レーザーで照射し、その温度変化を照射する。裏面の温度上昇を温度計としては最も応答速度が速い放射温度計で測温するが、そのときの温度上昇に要する時間は典型的な例で数 100 ms である。これは放射温度計の一般的な時間分解能 1 μ s に対して十分に長いので現象を観測できるが、厚み方向に熱が伝わる特性時間 τ_f は拡散現象であるので、熱の伝わる距離の 2 乗に反比例して短くなる。従って同じ熱拡散率の材料でも厚さが 100 nm になると、熱の拡散時間は数 100 ps となり、放射温度計では厚さ 1 μ m 以下の薄膜内部の現象を観察することが出来ない。

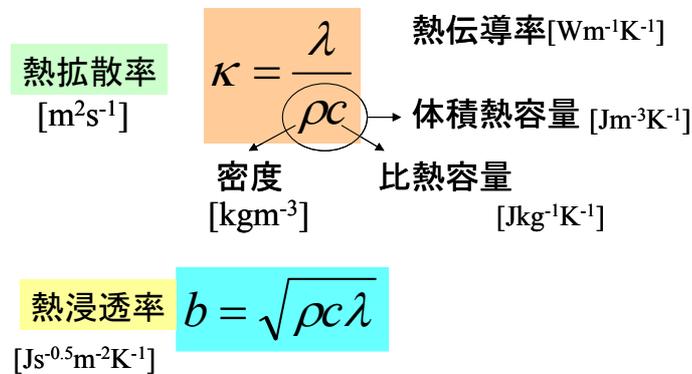


図 1-4 熱物性値の関係

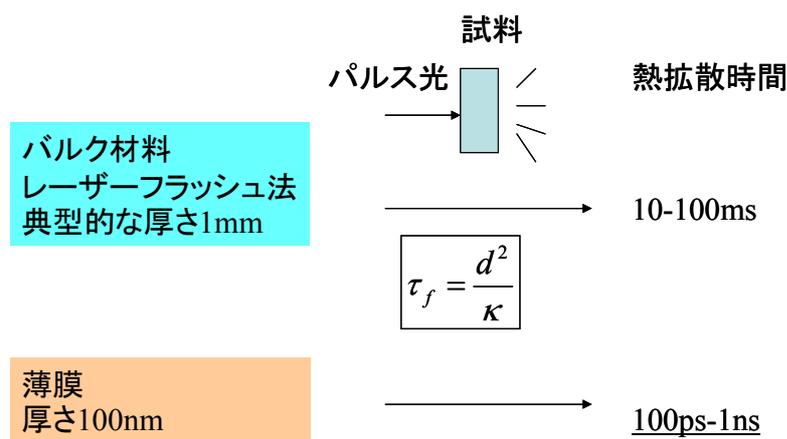


図 1-5 バルク材料と薄膜材料の熱拡散時間の比較。薄いものは速く測らなくてはならない。

1.2 薄膜における熱物性値の計測方法

薄膜の熱拡散率，熱伝導率の測定方法は，加熱方式(光か，ジュール加熱か，パルスか周期加熱か)，検出方法(接触式か非接触式か)，観測時間レンジによってさまざまなものが存在する．光 AC 法，過渡格子緩和法， 3ω 法，AFM，近接場光を利用した測定，サーモリフレクタンス法などが挙げられる．本節では，現状の薄膜熱物性計測技術について述べる．

動的格子緩和法

図 1-6 に示すように加熱用レーザービームをビームスプリッターで二つに分け小さな角度で再び重ね合わせると，干渉を起こして格子状の干渉縞ができる．干渉面に薄膜試料を置くことで空間的に周期的に変化するエネルギー密度分布を形成する．温度上昇は密度変化をもたらす，密度変化は屈折率変化をもたらすことから回折格子とみなすことが出来る．熱拡散率は回折格子の緩和から求められる．厚さ $1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ 程度の薄膜が主な測定対象で，面内方向と面に垂直な方向の熱拡散率を同時測定可能である[1-3]．

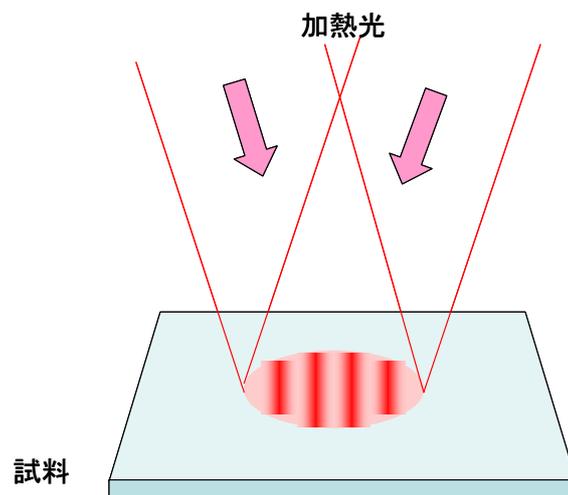


図 1-6 動的格子緩和法の概念図．

光 AC 法

光 AC 法は CW レーザで薄膜試料を図 1-7 のように線状に周期加熱し、離れた点での温度応答を熱電対で検出する [1-4]. この方法は薄膜の面内方向の熱拡散率を測定することが可能で、金属薄膜、ダイヤモンド薄膜など、数 100 nm から数 μm の薄膜について測定されている.

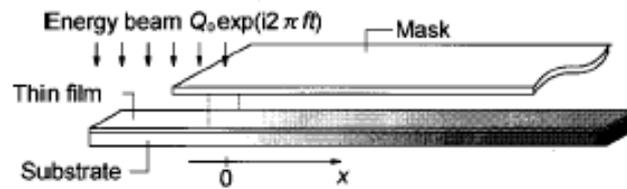


図 1-7 光 AC 法の概念図.

3 ω 法

図 1-8 のように基板上に成膜した非導電性薄膜上に細線パターンに電流を流してジュール加熱し、膜の熱伝導率によって生じた温度変化から電圧信号から熱伝導率を算出する [1-5]. 細線に角周波数 ω の電流を流すことで、ジュール熱が角周波数 2ω で発生し、それに伴う細線温度の上昇に依存して細線の抵抗値が角周波数 2ω で変化する. 電圧は角周波数 ω を含む電流と角周波数 2ω の成分を含む抵抗の積で表せるので 3ω の成分が含まれる. 薄膜の熱伝導率は

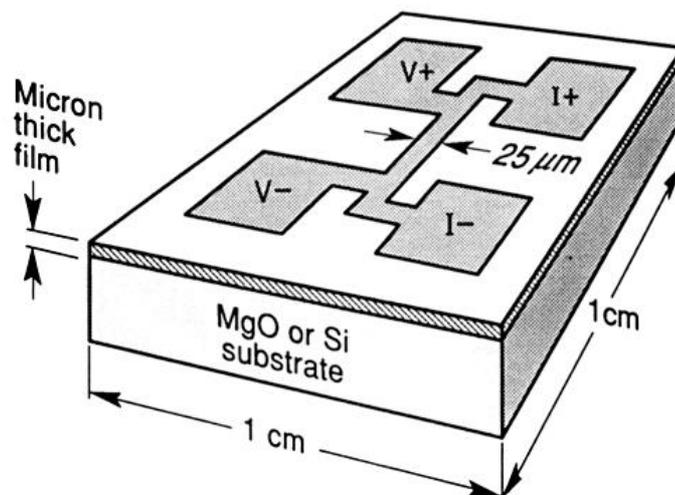


図 1-8 3 ω 法の概念図.

この 3ω 成分から算出されることからこの名前が付けられた。SiO₂ 膜を中心に基板上に成膜された非導電性薄膜に対しては、数 10 nm から測定されており、構造と熱伝導率の相関が調べられている。装置のコストも安いことから広く行われている方法であるが、細線のパターンを薄膜表面につける手間がある。また、導電性薄膜に対しては絶縁層を取り付けてから細線をパターニングするなどの工夫が必要である。

SThM (Scanning Thermal Microscope)

図 1-9 のようにカンチレバーを用いた接触式の測定方法で、加熱された Tip に薄膜試料から流入する熱量を基に、微小な領域の熱伝導率、熱浸透率を算出する方法である [1-6]。加熱と検出両方をカンチレバーが兼ねている。接触熱抵抗の問題など、定量性にやや乏しいが高分解能で定性的な分布測定に適している。

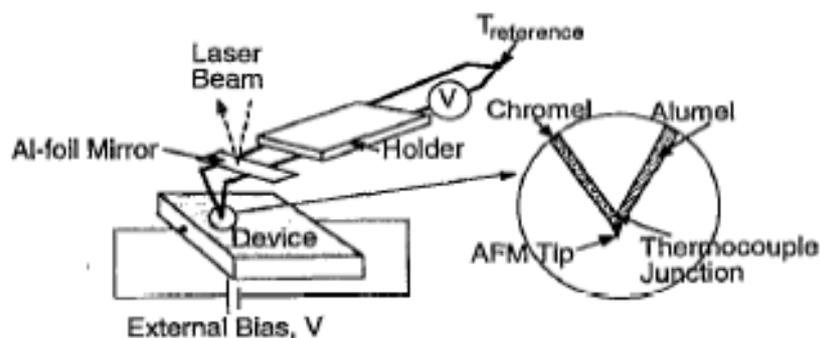


図 1-9 SThM の概念図.

近接場光を用いた微小領域測定

近接場を用いて数十ナノメートルから数百ナノメートルオーダーの微小な領域を観察することが近年盛んである[1-7]。図 1-10 に概念図を示す。光学開口径が光の波長より小さい光ファイバにレーザを入射し、ファイバ先端部に近接場を生成する。Goodson のグループが近接場光による熱物性値分布測定への応用を試みており、実行可能性を検証している。現時点で光の回折限界以下の分解能で微小な領域の熱的性質を観察するほとんど唯一の方法であり、今後の発展が期待される。

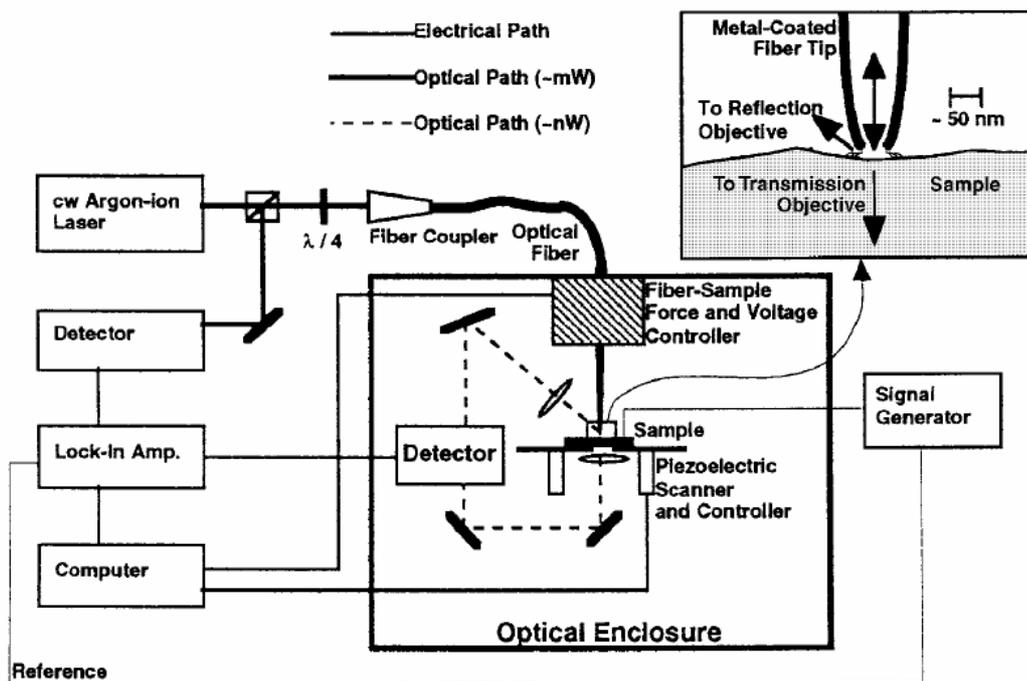


図 1-10 近接場光による測定 (SNOM) の概念図。

1.3 ピコ秒サーモリフレクタンス法

ピコ秒パルスレーザーを用いたサーモリフレクタンス法は、膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜に対して膜厚方向の熱拡散率を測定する方法である。ピコ秒サーモリフレクタンス法では、薄膜試料をピコ秒パルスレーザーで瞬間的に加熱し、その後の温度変化を別の测温パルス光を用いて温度変化に依存した反射率の変化 (=サーモリフレクタンス) を観測する。観測時間領域は光源や測定装置に依存するが数ピコ秒から数ナノ秒の時間領域での過渡的な温度応答を非接触で観測できる。熱拡散率の持つ単位は $[\text{m}^2\text{s}^{-1}]$ であり、温度の単位やエネルギーの単位が含まれないので、サーモリフレクタンス法では放射温度計のような温度の絶対測定を行う必要は無く、温度の相対変化から熱拡散率を算出できる。

サーモリフレクタンス法自体は昔から材料の光学的性質を調べるための手段として用いられてきた[1-8]。熱物性測定への応用は 1980 年前半に Rosencwaig らがレーザー光を強度変調して試料に照射することで試料を周期的に加熱し、周期的に変化する試料表面の温度変化をサーモリフレクタンス法で測定したことが始まりである[1-9]。国内では産業技術総合研究所と茨城大学が共同で 2MHz まで高速周期加熱可能な熱物性顕微鏡を開発した[1-10]。 $4\mu\text{m}$ 程度の分解能で面内の熱浸透率分布測定が可能で、Cu を母材とした NbTi 超伝導線材に対して相対的な熱物性分布測定に成功している。現在熱物性顕微鏡の要素技術は企業に技術移転され、実用計測器として販売されている (<http://www.bethel.co.jp/n/>参照)。

最初にピコ秒パルスレーザーを用いてサーモリフレクタンス法を薄膜に対して適用したのは Eesley と Paddock である[1-11]。繰り返し発振されるパルスレーザーを試料表面に照射し、照射されている領域の温度変化を別のパルス光で測定している。厚さ 100 nm から 400 nm の Ni 薄膜、Fe 薄膜をシリコン基板上に成膜した試料が測定されており、バルクの熱拡散率に比べて小さい値が報告されている。また、Ni と Zr, Ni と Ti などを交互に積層した厚さ 300 nm の多層膜の測定も行い、薄膜界面が熱伝導状態に影響を及ぼすことを示し、X 線回折を用いて評価した薄膜界面の不連続性と合わせて検討している[1-12]。Fujimoto らはフェムト秒パルスレーザーを用いてサファイア単結晶基板に成膜した金薄膜の表面を照射し、裏面の反射光強度変化を観察することで、電子-格子の非平衡加熱状態を考察している[1-13]。Hostetler らはフェムト秒パルスレーザーを用いたサーモリフレクタンス測定を行い、Si 基板上的 W 薄膜、及び Pt 薄膜から電子-格子緩和時間を考察している[1-14]。また Maris のグループは、対象となる薄膜表面に金属薄膜をコーティングし、金属層をパルス加熱したときの温度減衰曲線から対象の熱伝導率を測定している。これまでに、GaAs/AlAs 超格子薄膜[1-15]、AlN 薄膜[1-16]、Low- k 膜[1-17]の熱伝導特性が考察されている。

これまでの薄膜熱物性測定法をまとめたものを表 1-1 に示す。厚さ $1\mu\text{m}$ 以下の薄膜に対し膜厚方向の熱拡散率を測定することは一般に難しく、現状ではどんな薄膜にも万能な測定法が無いことがわかる。また、これら多くの方法に対して定量性に関する考察まで至っていな

い。ピコ秒サーモリフレクタンス法の場合、厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜の熱拡散率を定量的に測定できる可能性がありながら、電子-格子緩和時間の研究などに用いられることが多く、熱物性値を定量的に測定する視点で計測技術の研究開発が十分に行われていなかった。そこで産業技術総合研究所では今まで測定が困難であった厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜に対し、サーマルデザインに資する信頼性の高い薄膜熱拡散率データを生産できるようにすることを目的として、薄膜の膜厚方向の熱拡散率を定量的に測定できるピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率計測システムを開発した。

表 1-1 薄膜熱物性測定方法の特徴

	加熱・検出の形態 接触, 非接触	面に垂直か 面内方向か	対象
動的格子緩和法	非接触	両方, 分離測定可	異方性のある薄膜. 厚さ数 μm から数 $10\ \mu\text{m}$.
光 AC 法	加熱は非接触 測温は接触	面内方向	金属薄膜, ダイヤモンド薄膜など数 μm から数 $100\ \text{nm}$. 自立薄膜が中心.
3ω 法	接触	面に垂直方向	非導電性薄膜. 数 $10\ \text{nm}$ 以上.
SThM	接触	分離不可	$1\ \mu\text{m}$ オーダーの微小領域.
SNOM	非接触	分離不可	$10\ \text{nm}$. 今後の発展に期待.
周期加熱サーモリフレクタンス法	非接触	面に垂直方向 面内方向	厚さ数 $100\ \text{nm}$ から数 $10\ \mu\text{m}$. $4\ \mu\text{m}$ 程度の微小領域.
ピコ秒(フェムト秒)サーモリフレクタンス法	非接触	面に垂直方向	$100\ \text{nm}$ 程度の金属薄膜. 金属バルク材料に対しても適用可能.

2 ピコ秒サーモリフレクタンス法の原理

本章では、ピコ秒サーモリフレクタンス法の基本的な原理を示す。従来の「表面加熱・表面测温」型の配置と新たに提案された「裏面加熱・表面测温」型の配置について、それぞれの特徴を述べ、両者を比較する。また微小なサーモリフレクタンス信号を検出するロックイン検出について述べる。本章後半では、一般的な薄膜基板系のパルス加熱による温度変化曲線を導く。また、多層膜の解析に有用な面積熱拡散時間についても説明し、多層薄膜の解析方法、界面熱抵抗の解析方法について述べる。

2.1 サーモリフレクタンス法

表面温度の絶対値の時間変化をピコ秒の時間応答で計測することは困難であるが、相対的な温度変化はサーモリフレクタンス法により観測可能である。反射率はわずかであるが温度に依存し、温度変化が数 10K 程度の範囲ならば反射率変化 ΔR_{ef} は温度変化に比例する[2-1]。

$$\Delta R_{\text{ef}} = M_R \Delta T \quad 2-(1)$$

ここで、 M_R は温度係数である。温度係数の符号は材料や光の波長、入射角などに依存し、例えばモリブデン薄膜のサーモリフレクタンス信号は著者らが用いる光源波長では温度係数の符号は正である。実験で使用する温度係数の大きさは 10^{-4} から 10^{-5} K^{-1} 程度で非常に小さい。この微小な反射光強度変化を温度計の代わりに用いる。测温光としてパルス光を用いれば、パルス幅の時間分解能で瞬間的な温度変化を検出できる。熱拡散率測定の際は、正確に何 K 上昇したかを知る必要はなく、温度変化に比例することだけを仮定すればよい。1 パルスによる温度変化は 1 K 程度と小さいので比例して変化するとみなす。

[補足]サーモリフレクタンス法は動的格子緩和法や光 AC 法と同じくフォトサーマル(光熱変換)法の一つである。サーモリフレクタンス法では測定対象に光(レーザー)を照射することによって生じる温度変化(光熱変換効果)による光学定数の変化に着目するが、実際には

それだけではなく熱膨張，それに伴う局所的な変形も生じる．熱膨張自体は例えば一般的な金属の線膨張率が 10^{-6}K^{-1} 程度であることから，温度上昇が 1 K 程度なら厚さは 100 万分の 1 しか変化しないので薄膜の熱拡散率測定において無視できるレベルである．ただし，照射領域に瞬間的に疎密な領域を作り出すので，パルス加熱照射時に音波発生の原因となる．この音波が観測表面に到達したときは，サーモリフレクタンス信号のほかに音波の伝播を反映した弾性信号が重畳される．弾性信号が重畳される様子は後の 4 章，5 章で示す結果にも現れている．モリブデンではサーモリフレクタンス信号が弾性信号に比べて小さいが，材料によっては大小関係が逆転することもあり得る．また，音波から力学的特性を調べる見地からはサーモリフレクタンス信号のほうが邪魔者であり，その場合はプローブに反射光を用いる代わりに，加熱領域と非加熱領域からの反射光の干渉信号を観測する手法もある．熱拡散率の測定を目的とするピコ秒サーモリフレクタンス法では温度変化に比例した反射率変化を見たいので干渉プローブなどの手法は用いない．

また，フォトサーマル現象は試料内部の温度上昇に留まらない．周期的な変調を与えることにより照射領域近傍の大気を振動させ，音響波として伝播する．この音響波をマイクロフォンで検知して表面から熱物性を測定する方法(光音響法)もある[2-2]．このように光で励起したことによって，照射領域では様々な物理現象が同時に起こっており，プローブの選択次第で，観測したい情報が強調されて抽出できることに留意する必要がある．

2.2 加熱パルス光による初期温度上昇

ピコ秒サーモリフレクタンス法は，加熱用パルスのエネルギーが試料表面近傍で吸収されるところから始まる．試料が金属の場合，加熱光の波長が近赤外から可視の範囲ならば表面近傍約 20nm の範囲に指数関数的な分布で吸収される．光のエネルギーは電子に吸収され，電子-格子間の衝突により格子に熱が伝わり，電子-格子間の平衡状態が実現される．電子-格子の平均衝突時間は室温で 10^{-14} 秒程度であり，平衡状態までピコ秒以内で到達する[2-3]．従ってピコ秒のパルスに比べて十分短い時間内で電子格子の平衡状態が実現するので，ピコ秒程度の時間分解能で温度変化を見る場合，局所的に平衡な温度を用いることができる．パルス光が薄膜に吸収されることによる初期温度分布を特徴づける光の浸透深さは試料の屈折率 n , 消衰係数 k , 加熱光の入射角により決まる．入射光が試料表面に対して垂直に入射するとき，加熱光の波長 λ に対する吸収係数 α は次式で与えられる[2-4]．

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \tag{2-2}$$

加熱光の浸透深さ図 2-1 に薄膜試料表面近傍での温度分布がパルス加熱後に変化する様子を示す。表面温度は超短パルス光の吸収により指数関数的な初期温度分布が形成され瞬間的に上昇し、その後は試料内部への熱拡散により初期温度に復帰していく。

一般的に材料内部の熱伝導は Fourier 則と熱流束に対する連続の式から導かれる。

$$\mathbf{j}_h = -K\nabla T(\mathbf{r}, t) \quad (\text{Fourier 則}) \quad 2\text{-}(3)$$

$$\rho c \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \mathbf{j}_h(\mathbf{r}, t) = q(\mathbf{r}, t) \quad (\text{連続の式}) \quad 2\text{-}(4)$$

ここで \mathbf{j}_h は熱流束、 K は熱伝導率、 $T(\mathbf{r}, t)$ は位置が \mathbf{r} 、時刻 t における試料内の温度上昇、 q は薄膜試料で吸収される熱量、 ρ は密度、 c は比熱容量を示す。Fourier 則は熱流束が温度勾配に比例し、その比例係数が熱伝導率であることを示し、熱伝導率の定義とも言える。連続の式は微小体積片に流入した熱量と流出した熱量の差と、その微小体積片の温度上昇に使われた熱量との和が、その位置で湧き出す熱量である事を示し、普遍的に成り立つ。両式から熱流束を消去して整理すると、以下の熱伝導方程式が導かれる。

$$\begin{aligned} \rho c \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - K\nabla T(\mathbf{r}, t) &= q(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial T(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - \kappa \nabla^2 T(\mathbf{r}, t) &= \frac{q(\mathbf{r}, t)}{\rho c} \end{aligned} \quad 2\text{-}(5)$$

ここで、 κ は熱拡散率である。開発したピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱熱拡散率計測システムでは、照射領域は約 $100\mu\text{m}$ に対し膜厚が $1\mu\text{m}$ 以下であるため、アスペクト比としては $100:1$ 以上となり、薄膜表面に垂直方向の熱伝導が支配的であると見なせる。従って、試料内の温度分布は以下の一次元熱伝導方程式で記述される [2-5]。

$$\frac{\partial T(x, t)}{\partial t} - \kappa_f \frac{\partial^2 T(x, t)}{\partial x^2} = \frac{q(x, t)}{\rho_f c_f} \quad 2\text{-}(6)$$

ここで、 $T(x, t)$ は表面から厚み方向の位置が x 、時刻 t における試料内の温度上昇、 κ_f は薄膜の熱拡散率、 ρ_f は薄膜の密度、 c_f は薄膜の比熱容量を示す。ここで試料は等方的で均質であり、熱拡散率、密度、比熱容量の温度依存性は無視できる程度に小さいと仮定している。

この温度変化をどこで観測するかによって下記の 2 つの配置に大別される。

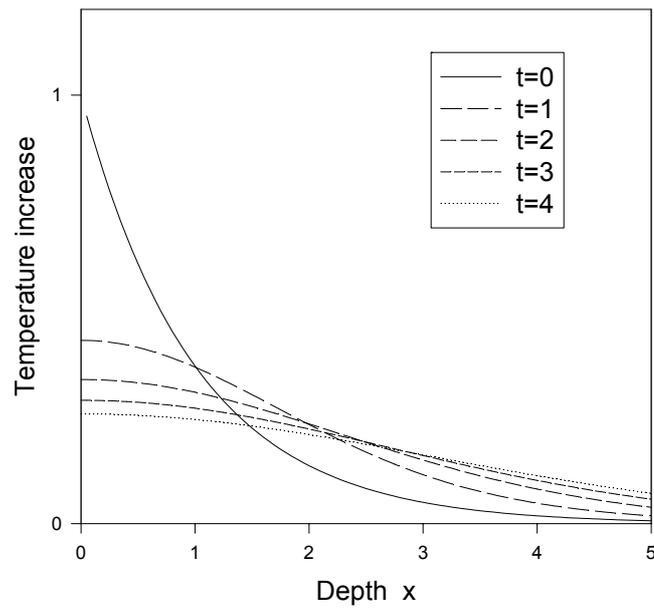


図 2-1 薄膜表面近傍の初期の温度分布. 横軸は浸透深さ(吸収係数の逆数)で規格化してある. また, t は吸収係数と薄膜の熱拡散率で規格化された時間を表す.

2.3 表面加熱・表面測温型（Front heat Front detection =FF 型）

表面加熱・表面測温型配置における加熱光と測温光の照射位置関係を図 2-2 に示す。FF 型では、加熱光と測温光は、薄膜の同じ側で同一位置に集光される。薄膜の表面を加熱して同一表面で観測しているため、薄膜が加熱光の波長に対して透過しない限り基板の光学特性の影響を受けない。基板は光源の波長に対して不透明でも透明でも構わない。

パルス加熱に対する表面の温度変化は、膜厚方向の 1 次元熱伝導を仮定して解析的に導ける。熱が膜厚方向に 1 次元的に拡散していくことを仮定し、初期条件としてインパルス加熱、境界条件として表面側で断熱、基板側は半無限で無限遠方での温度上昇は 0 とし、熱伝導方程式 2-(6) 式を解くと、表面温度の時間変化は加熱された試料表面の温度変化は、以下の式で表される [2-6][2-7]。

$$\Delta T(t) = \frac{\alpha Q}{\rho_f c_f} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \exp\left[-\frac{t}{\tau_i}\right] \quad 2-(7)$$

$$\tau_i = \frac{1}{\kappa_f \alpha^2} \quad 2-(8)$$

ここで、 t は加熱光が表面に到達した時点を基準とした時間、 Q は 1 パルス単位面積辺りのあたりに吸収される熱エネルギー、 τ_i は初期減衰時間、 $\operatorname{erfc}(x)$ は補誤差関数で、

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} \exp(-x'^2) dx' \quad 2-(9)$$

で定義される。2-(7)、(8) 式から明らかなように薄膜の熱拡散率を決める主要なパラメータは加熱後の表面温度の初期減衰時間 τ_i と加熱光の吸収係数 α である。この配置の測定で得られる典型的な温度変化の形を図 2-3 に示す。図 2-3 では熱拡散率のみが異なる場合の 2-(7) 式で表される温度応答式を示しており、熱拡散率が大きいほど温度の減衰が速い様子を示している。また 2-(8) 式に注目すると、吸収係数 α の逆数が加熱光の浸透深さであることから吸収係数が大きいほど初期温度分布の勾配が急になり、表面温度の初期減衰時間 τ_i は短い、すなわち速く表面温度が減衰する。2-(7) 式を観測される表面温度変化にフィッティングすることで

初期減衰時間 τ_i が決まるので、この τ_i と試料の光学定数から熱拡散率が求まる。

表面の粗さ等、表面状態に影響されやすい吸収係数の二乗が初期減衰時間を特徴付けており、定量性のある測定を行うには、加熱光と同一光源を用い、同一の試料に対して光学定数を決める必要がある。光学定数はエリプソメトリー(偏光解析)により求まる。

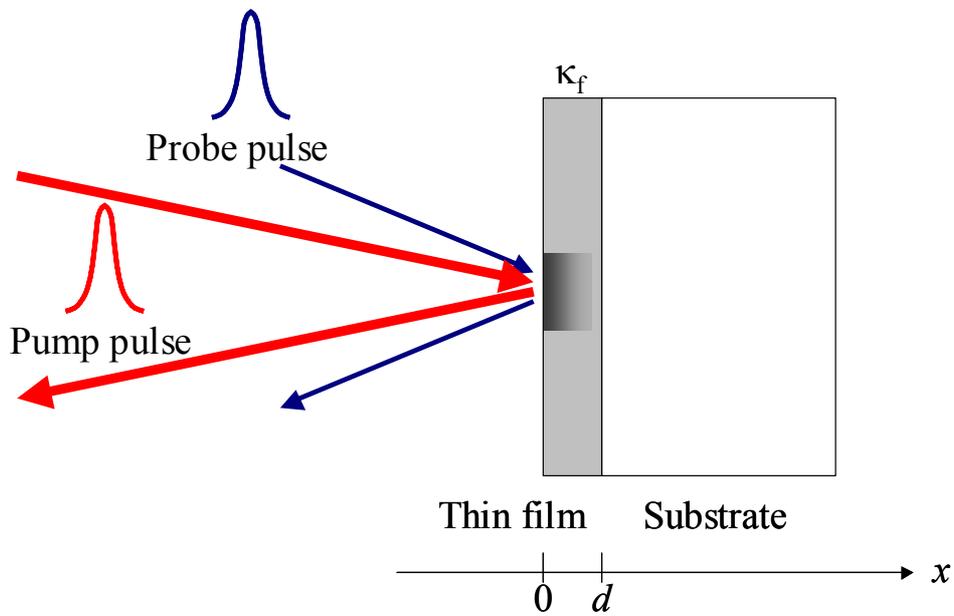


図 2-2 表面加熱・表面測温型 (FF 型) の配置図.

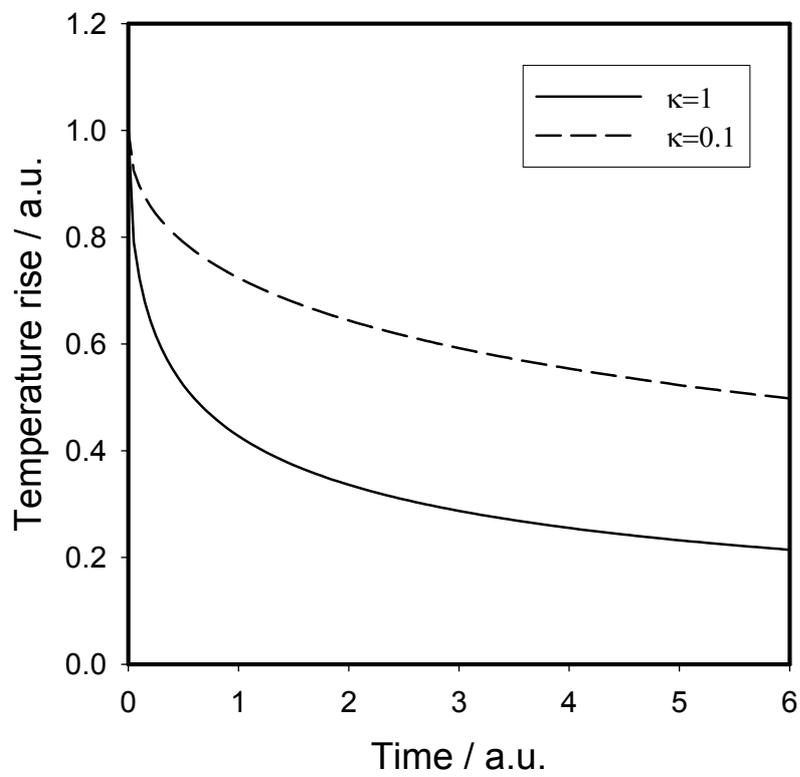


図 2-3 FF 型での温度の減衰曲線. 加熱光の浸透深さが等しければ, 熱拡散率が高いほど温度の減衰するのが速い.

2.4 裏面加熱・表面測温型（Rear heat Front detection =RF 型）

金属薄膜が加熱光パルスの波長に対して透明基板の上に形成されるならば，透明基板を通して薄膜/基板界面を加熱し薄膜表面の温度を観測するか，その逆の配置にすることにより，図 2-4 に示すようにマクロな材料に対するレーザフラッシュ法と同様の配置でピコ秒サーモリフレクタンس法を適用できる．この配置に変えることで，100 nm 程度の厚さを横切る熱エネルギー移動の直接観察が可能となる．このとき薄膜表面の温度変化は，図 2-5 に示すようなバルク材料に対するレーザフラッシュ法と同様の温度変化となる[2-8,2-9,2-10,2-11]．薄膜表面，薄膜・基板界面で断熱とした境界条件で裏面加熱・表面測温型の温度応答は，加熱光の浸透深さは膜厚に比べて十分小さくて無視できる場合に以下の式で表される．

$$T(t) = \frac{2}{b_f \sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 \frac{\tau_f}{t}\right) \quad 2\text{-}(10)$$

$$\tau_f = \frac{d^2}{\kappa_f} \quad 2\text{-}(11)$$

ここで b_f は薄膜の熱浸透率， b_s は基板の熱浸透率である．FF 型の温度応答を特徴付ける特性時間は初期温度減衰時間 τ_i であったが，RF 型では膜を横切る特性時間 τ_f である．つまり，熱拡散率を特徴付けるパラメータは膜厚 d と熱が膜を横切る特性時間 τ_f となる．熱拡散率を決めるパラメータのうち長さの次元を決める要素が，FF 型配置のときには吸収係数 α であったのに対し，RF 型では，膜厚 d に置き換わっている．膜厚は段差計や透過型電子顕微鏡による断面観察など，定量的な測定が可能なので，表面の状態に影響されやすい FF 型よりは定量性が改善されると期待される．RF 型配置における吸収係数 α の役割は有効膜厚を決める補正要因となる．吸収係数が熱拡散率に与える寄与は，膜厚に対して吸収係数の逆数である浸透深さの割合に依存する．

制約は基板が加熱光に対して透明である点である．従って対象と必要とする熱拡散率の精度に応じて FF 型と RF 型を選ぶ必要がある．FF 型と RF 型のそれぞれの特徴を表 2-1 でまとめた．

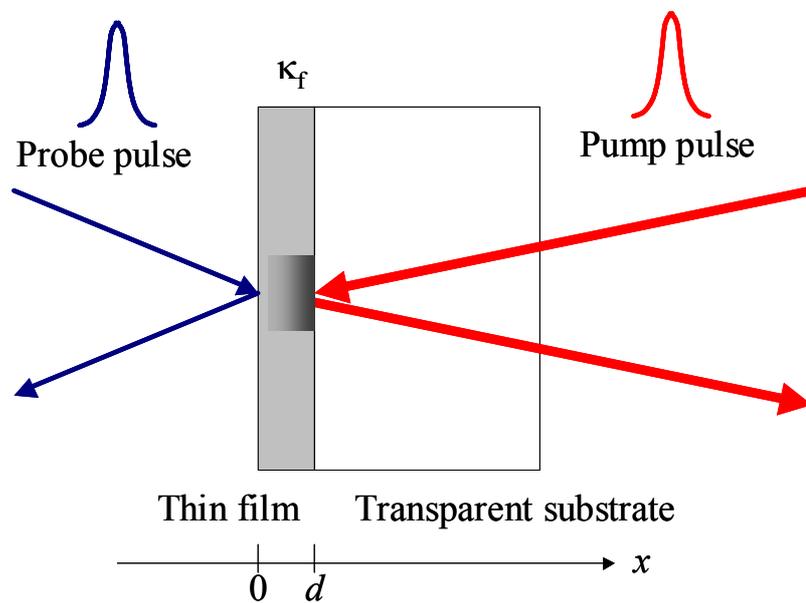


図 2-4 裏面加熱・表面測温型(RF 型)の配置. 加熱光は基板と薄膜の界面に照射され, 膜を横切る熱エネルギーの移動を薄膜表面で観測する.

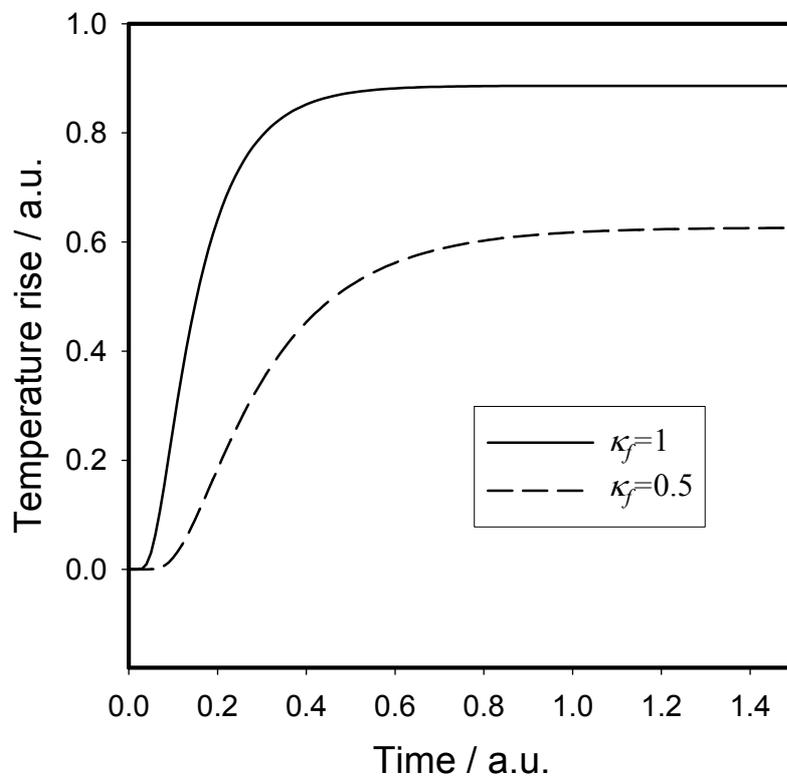


図 2-5 パルス加熱に対する RF 型配置での温度応答.

表 2-1 FF 型と RF 型の比較

	FF (表面加熱・表面測温型)	RF (裏面加熱・表面測温型)
基板	光源の波長に対して透明基板, 不透明基板の双方が可能.	光源の波長に対して透明であること. ガラス基板など.
熱拡散率を決めるパラメータ	初期温度減衰時間. 加熱光の浸透深さ (吸収係数).	膜を横切る特性時間. 膜厚.
温度上昇	浸透深さに依存する. 信号が大きい.	膜厚に依存する. 膜厚が厚いほど小さい.

2.5 ロックイン検出

ピコ秒サーモリフレクタンس法では、ある繰り返し周波数 f_{rep} で発振されるピコ秒レーザーパルスで加熱し、その温度変化を同じ繰り返し周波数 f_{rep} で発振する別のピコ秒レーザーパルスで測温する。温度変化に比例した反射率の変化は非常に小さいので、検知器で検出された信号は雑音に埋もれてしまい、オシロスコープ等で応答を観測するのは難しい。通常ノイズに埋もれた微小な信号を検出するために、音響光学素子(AOM)などにより加熱光に繰り返し周波数 f_{rep} より遅い変調周波数 f_{mod} で強度変調を与え、検出された信号のうち変調周波数に同期した信号をロックインアンプで検出する。

ロックインアンプの検出原理は以下の通りである。観測したい信号が下記のような周期的信号 $S(t)$ であるとする。

$$S(t) = V \cos(\omega t - \varphi) \quad 2-(12)$$

ここで、 ω は変調角周波数で変調周波数 f_{mod} とは $\omega = 2\pi f_{mod}$ の関係で結ばれる。これが他の周波数成分に埋もれている状態を考える。埋もれた信号を取り出すためにロックインアンプでは目的の信号と同じ周波数の信号 $\cos \omega t$ と $\sin \omega t$ を参照信号として用意し、入力信号と掛け合わせる。

$$\begin{aligned} & V \cos(\omega t - \varphi) \cos \omega t \\ &= V (\cos \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \sin \varphi) \cos \omega t \\ &= V (\cos^2 \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \cos \omega t \sin \varphi) \\ &= V \left(\frac{\cos 2\omega t + 1}{2} \cos \varphi + \frac{\sin 2\omega t}{2} \sin \varphi \right) \\ &= \frac{V}{2} \cos \varphi + \frac{V}{2} (\cos 2\omega t \cos \varphi + \sin 2\omega t \sin \varphi) \\ &= \frac{V}{2} \cos \varphi + \frac{V}{2} \cos(2\omega t - \varphi) \end{aligned} \quad 2-(13)$$

$$\begin{aligned}
& V \cos(\omega t - \varphi) \sin \omega t \\
&= V (\cos \omega t \cos \varphi + \sin \omega t \sin \varphi) \sin \omega t \\
&= V (\sin \omega t \cos \omega t \cos \varphi + \sin^2 \omega t \sin \varphi) \\
&= V \left(\frac{\sin 2\omega t}{2} \cos \varphi + \frac{1 - \cos 2\omega t}{2} \sin \varphi \right) \tag{2-14} \\
&= \frac{V}{2} \sin \varphi + \frac{V}{2} (\sin 2\omega t \cos \varphi - \cos 2\omega t \sin \varphi) \\
&= \frac{V}{2} \sin \varphi + \frac{V}{2} \sin(2\omega t - \varphi)
\end{aligned}$$

2-(13), 2-(14)式から明らかなように参照信号を掛け合わせた後の信号は第1項のDC成分と第2項で示される2倍波から成る。各信号のDC成分内には元の信号の振幅と位相の情報が含まれているので、ロックインアンプ内ではこれらの信号がローパスフィルターを通してDC成分のみが取り出される。一般的にローパスフィルターの製作は比較的容易で、DC近傍1 Hz程度の帯域幅に抑えることができる。このようにDC成分に変換することで他の周波数成分を遮断して目的の周波数信号のみを高感度で検出することができる。

2.6 時間分解測定

パルス加熱に対する温度応答の時間変化を観測する方法を図2-6に示す。図2-6の上段は加熱光の時間変化を示しており、繰り返し発振しているパルス列に強度変調が重畳されている。参考のため開発した実験装置での f_{rep} と f_{mod} を図中に示す。この強度変調された加熱パルスによる試料照射の結果、試料表面では図2-6中段のような温度変化を示す。加熱光と同一の繰り返し周波数の測温パルス光が加熱パルス光に対して、 t_{pp} だけ遅れて試料に到着したとすると、加熱パルス光到着後の温度上昇 $\Delta T(t_{pp})$ に比例した反射光強度の変化が得られ、図2-6の下段のように、変調周波数に同期して試料反射後の測温パルス列の振幅値が周期的に変化する。この変調周波数に同期した成分がロックインアンプによって検出される。

加熱光パルスに対する温度応答の時間変化は、図2-7に示すように加熱光パルスに対する測温光パルスの試料到達時間差 t_{pp} を変化させることで得られる。図2-7のような温度が単調減少する場合を仮定すると、加熱パルスに対する測温パルスの遅延 t_{pp} が大きいほど温度変化に比例した反射光強度変化は小さくなり、変調周波数に同期した信号振幅も小さくなる。光

速度は $3 \times 10^8 \text{ ms}^{-1}$ なので、加熱パルス光に対する测温パルス光の試料までの到達距離の差が 0.3 mm の場合、测温パルス光は加熱パルス光に対して 1 ps 遅れて試料に到達することに対応する。

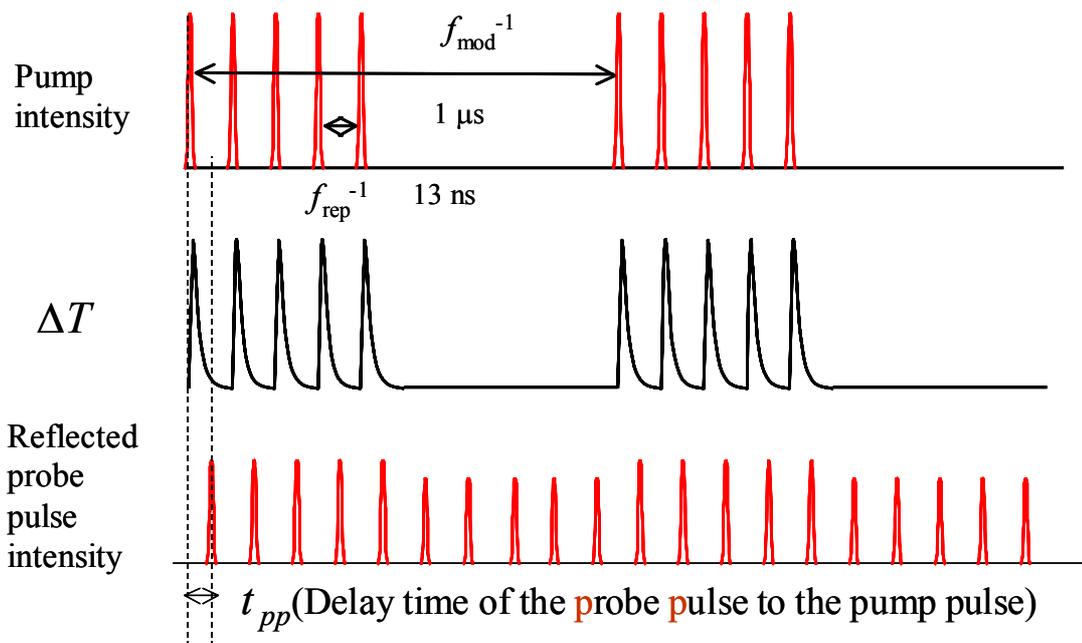


図 2-6 ピコ秒サーモリフレクタンス法における検出モデル。強度変調を受けたパルス加熱光の変化と表面温度変化、测温光反射強度の関係。

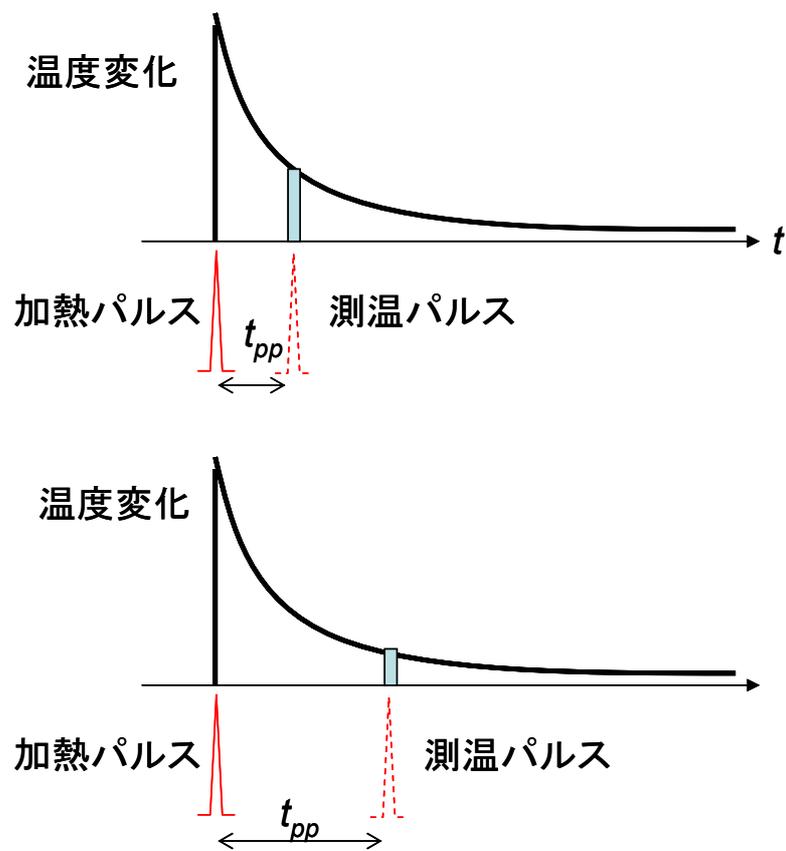


図 2-7 時間分解測定の実理. 測温パルスの到着するタイミングを変えることで、各時刻に対する温度振幅を測定する.

2.7 パルス加熱に対する温度応答

ここでは、基板の影響、加熱光浸透深さの影響を考慮したパルス加熱に対する薄膜表面温度変化の温度応答式を導く。以下の条件を仮定する。

- (1) 膜厚方向に 1 次元的な熱の拡散が支配的であるとする。
- (2) 基板と薄膜の界面熱抵抗を無視する。
- (3) 薄膜表面は断熱的な境界条件である。
- (4) 基板は半無限とし、無限遠方で温度上昇はゼロに収束する。

均質な半無限物体において時刻 t' 位置 x' に単位面積あたり単位強さのパルス加熱を行った後の時刻 t , 位置 x における温度は下記の熱伝導方程式を満たすグリーン関数によって表される。

$$g(x, t; x', t') = \frac{1}{b\sqrt{4\pi(t-t')}} \left[\exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \right] \quad 2\cdot(15)$$

ここで b は半無限物体の熱浸透率、 κ_f は熱拡散率である。試料の加熱はデルタ関数 $\delta(t)$ として加熱光のエネルギーが薄膜試料表面近傍において指数分布で吸収されるとき、薄膜表面部の温度分布の時間変化は、浸透深さが膜厚に対して十分に小さいと仮定して、以下の式で表される。

$$T(0, t) = \int_0^\infty g(0, t; x', 0) \alpha \exp(-\alpha x') dx' \quad 2\cdot(16)$$

上式を計算すると FF 型における温度応答の基本式である 2-(7) 式となる。

半無限物体のグリーン関数が既知であれば、鏡像法により、断熱単層薄膜の温度応答を求めることができる。断熱単層薄膜において、熱源が x' に位置するとき、図 2-8 で示すような位置

$$-x', \quad \pm x' \pm 2nd, \quad n=1, 2, 3, \dots \quad 2\cdot(17)$$

に、1 の強さを持った仮想熱源が存在する。グリーン関数は、1 次元系自由境界条件下でのグリーン関数の重ねあわせとして以下の式で表される [2-13]

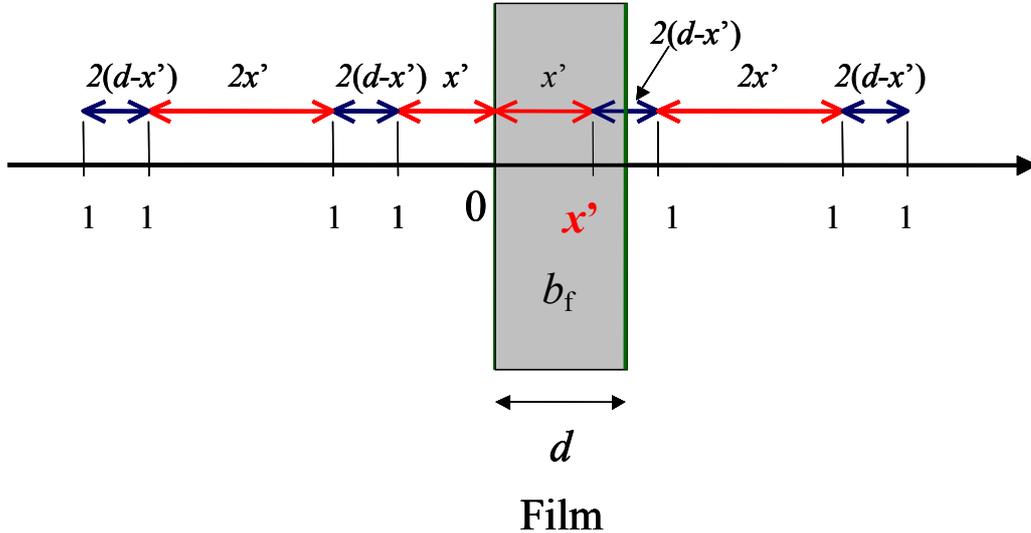


図 2-8 単層断熱薄膜における熱源の鏡像位置

$$G_0(x, t; x', t') = \frac{1}{2b_f \sqrt{\pi(t-t')}} \left(\exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \exp\left(-\frac{(2nd+x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(2nd+x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \right. \right. \\ \left. \left. + \exp\left(-\frac{(2nd-x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(2nd-x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \right\} \right) \quad 2\cdot(18)$$

従って単層断熱薄膜の表面を加熱したときの裏側の温度応答，すなわち RF 型での温度応答は， $t'=0$ ， $x'=0$ ， $x=d$ を代入して，2-(10)式が得られる。

薄膜・半無限基板系においては，熱源が x' に位置するときは単層断熱薄膜の時と同様に図 2-9 で示すような位置

$$-x', \\ \pm x' \pm 2nd, \quad n=1,2,3,\dots \quad 2\cdot(19)$$

に， γ^n の強さを持った仮想熱源が存在する．ここで γ は仮想熱源の温度振幅係数で，薄膜の熱浸透率 b_f と基板の熱浸透率 b_s で定義され，以下の式で表される。

$$\gamma = \frac{b_f - b_s}{b_f + b_s} \tag{2-20}$$

γ は-1 から 1 の範囲で変化し，1に近いほど薄膜・基板界面は断熱的である．点熱源が x' に位置するときの薄膜/基板二層系に対するグリーン関数は，1次元系自由境界条件下でのグリーン関数の重ねあわせとして以下の式で表される[2-13]．

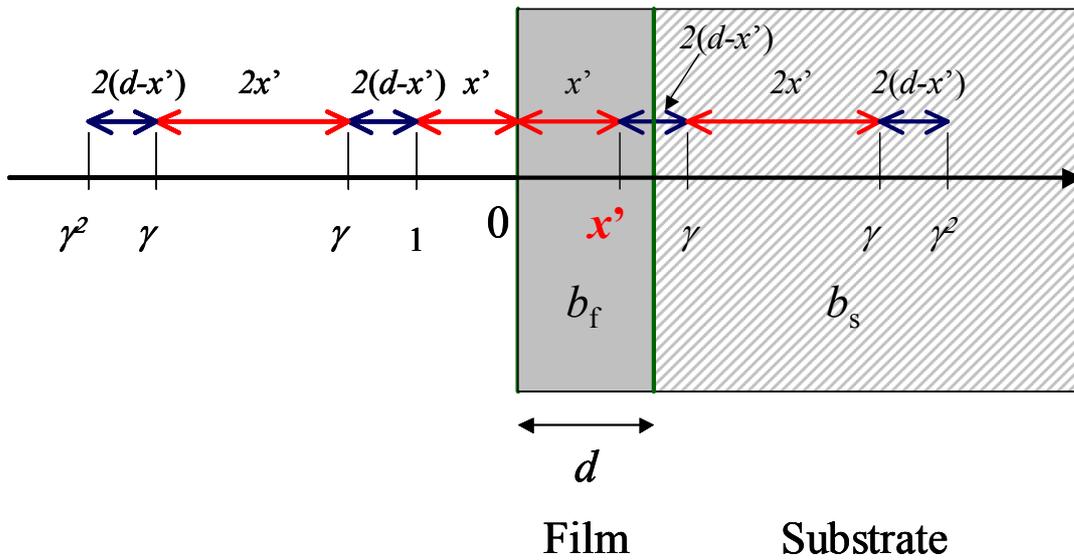


図 2-9 薄膜・基板系における熱源の鏡像位置．温度振幅係数が鏡像位置により異なる．

$$\begin{aligned}
 G(x, t; x', t') = & \frac{1}{2b_f \sqrt{\pi(t-t')}} \left(\exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \right) \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \left\{ \begin{aligned} & \exp\left(-\frac{(2nd+x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(2nd+x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \\ & + \exp\left(-\frac{(2nd-x-x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(2nd-x+x')^2}{4\kappa_f(t-t')}\right) \end{aligned} \right\}
 \end{aligned} \tag{2-21}$$

第1項と第2項の和は半無限な材料に対するグリーン関数に対応している。

加熱光の浸透深さを考慮した FF 型の温度応答

試料の加熱はデルタ関数 $\delta(t)$ として加熱光のエネルギーが薄膜試料表面近傍において指数分布で吸収されるとき、薄膜内部の温度分布の時間変化は、浸透深さが膜厚に対して十分に小さいと仮定して、以下の式で表される。

$$T_f(0, t) = \int_0^{\infty} G(x, t; x', 0) \alpha \exp(-\alpha x') dx' \tag{2-22}$$

2-(21)式、2-(22)式から、膜内任意の位置での温度応答は以下ようになる。

$$\begin{aligned}
 T_f(x, t) = & \frac{\alpha}{\rho c \sqrt{\pi}} \left\{ \begin{aligned} & \exp\left(\alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(-\alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \end{aligned} \right\} \\
 & + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \left\{ \begin{aligned} & \exp\left(2n\alpha d + \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(n\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(-2n\alpha d - \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-n\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} - \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(2n\alpha d - \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(n\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} - \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(-2n\alpha d + \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-n\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \end{aligned} \right\}
 \end{aligned} \tag{2-23}$$

「表面加熱・表面検出」型の表面温度応答 $T_{FF}(t)$ は、2-(23)式に $x=0$ を代入することによって得られる。

$$T_{FF}(t) = \frac{2\alpha}{\rho c \sqrt{\pi}} \left(\exp\left(\frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \left[\begin{aligned} & \exp\left(2n\alpha d + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(n\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(-2n\alpha d + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-n\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \end{aligned} \right] \right) \quad 2-(24)$$

加熱光の浸透深さを考慮した RF 型の温度応答

表面加熱・表面検出型と同様に、初期温度分布は界面 ($x=d$) 側の薄膜内部で指数関数分布によって表されると仮定すると、

$$T_f(x, t) = \int_{-\infty}^d G(x, t; x', 0) \alpha \exp(-\alpha(d - x')) dx' \quad 2-(25)$$

2-(21)式と 2-(25)式から、薄膜の内側の温度上昇分布は、次のように表される

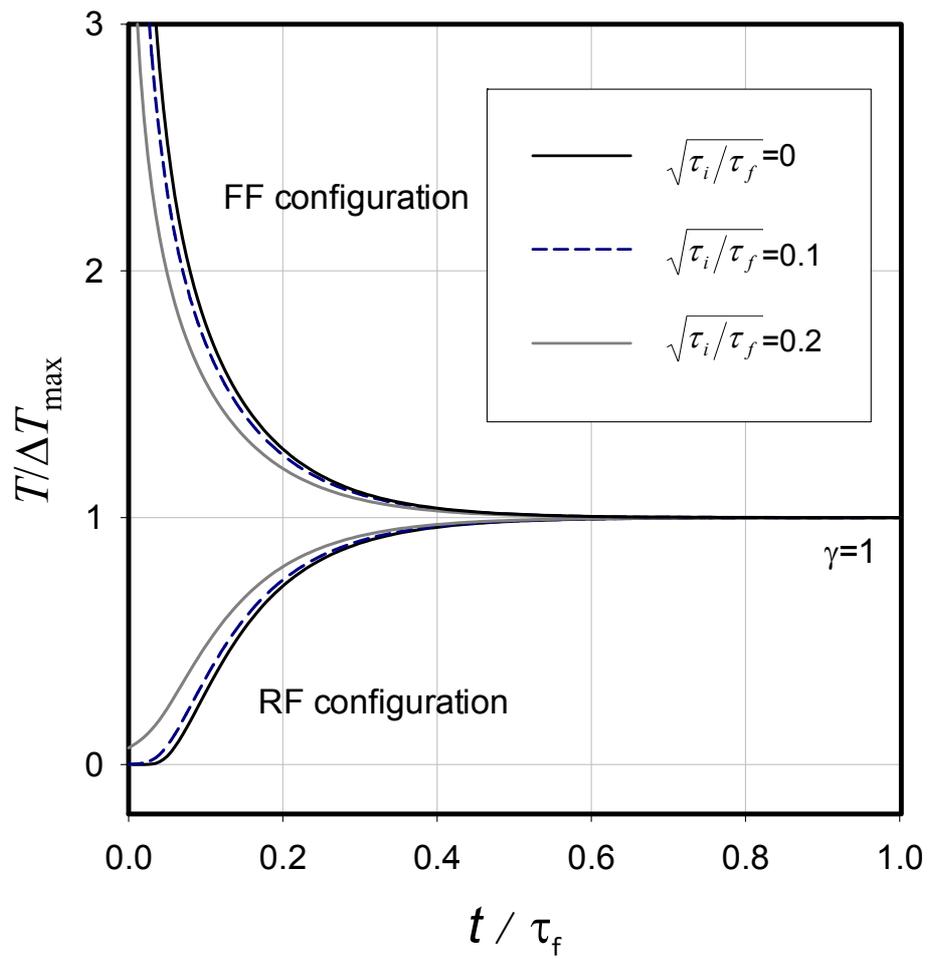
$$T_r(x, t) = \frac{\alpha}{\rho c \sqrt{\pi}} \exp\left(-\alpha d + \frac{t}{\tau_i}\right) \left\{ \begin{aligned} & \exp(\alpha x) \operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp(-\alpha x) \operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} - \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \end{aligned} \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \left[\begin{aligned} & \exp\left(2n\alpha d + \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2n-1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(-2n\alpha d - \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{2n+1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} - \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(2n\alpha d - \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{2n-1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} - \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ & + \exp\left(-2n\alpha d + \alpha x + \frac{t}{\tau_i}\right) \operatorname{erfc}\left(-\frac{2n+1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \frac{x}{2\sqrt{\kappa_f t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \end{aligned} \right] \right\} \quad 2-(26)$$

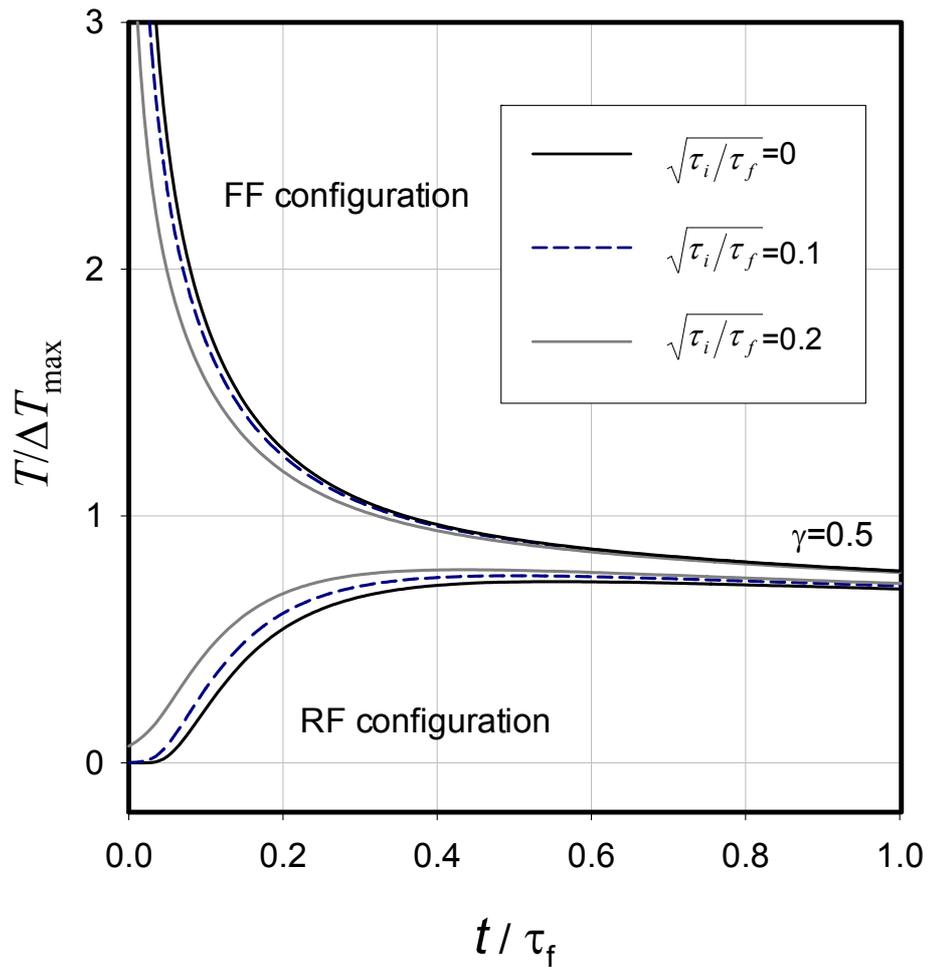
「裏面加熱・表面検出」型における表面温度上昇 $T_{RF}(t)$ は、2-(13)式に $x=0$ を代入することによって得られる。

$$T_{RF}(t) = \frac{2\alpha}{\rho c \sqrt{\pi}} \exp\left(-\alpha d + \frac{t}{\tau_i}\right) \left(\operatorname{erfc}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \gamma^n \left\{ \begin{array}{l} \exp(2n\alpha d) \operatorname{erfc}\left(\frac{2n-1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \\ + \exp(-2n\alpha d) \operatorname{erfc}\left(-\frac{2n+1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right) \end{array} \right\} \right) \quad 2-(27)$$

FF型の温度応答式 2-(21)と RF型の温度応答式 2-(27)について、 $\gamma=1$ の時の $t \rightarrow \infty$ での温度上昇で規格化したグラフを図 2-10 から図 2-11 まで $\gamma=1, 0.5, 0$ に分けて示す。 $\gamma=0$ は薄膜と基板の熱浸透率が等しいときに対応する。

初期温度減衰時間 τ_i の膜を横切る特性時間 τ_f に対する比 τ_i/τ_f の平方根は 2-(8), 2-(11)式から、膜厚に対する加熱光の浸透深さの比(= αd)になっており、加熱光の浸透深さが小さいほど、実効的な膜厚が短くなるために見かけ上の温度上昇は速くなる。

図 2-10 $\gamma=1$ (基板と薄膜の界面が断熱)時の検出する表面での温度応答.

図 2-11 $\gamma=0.5$ の時のパルス加熱に対する検出する表面での温度応答.

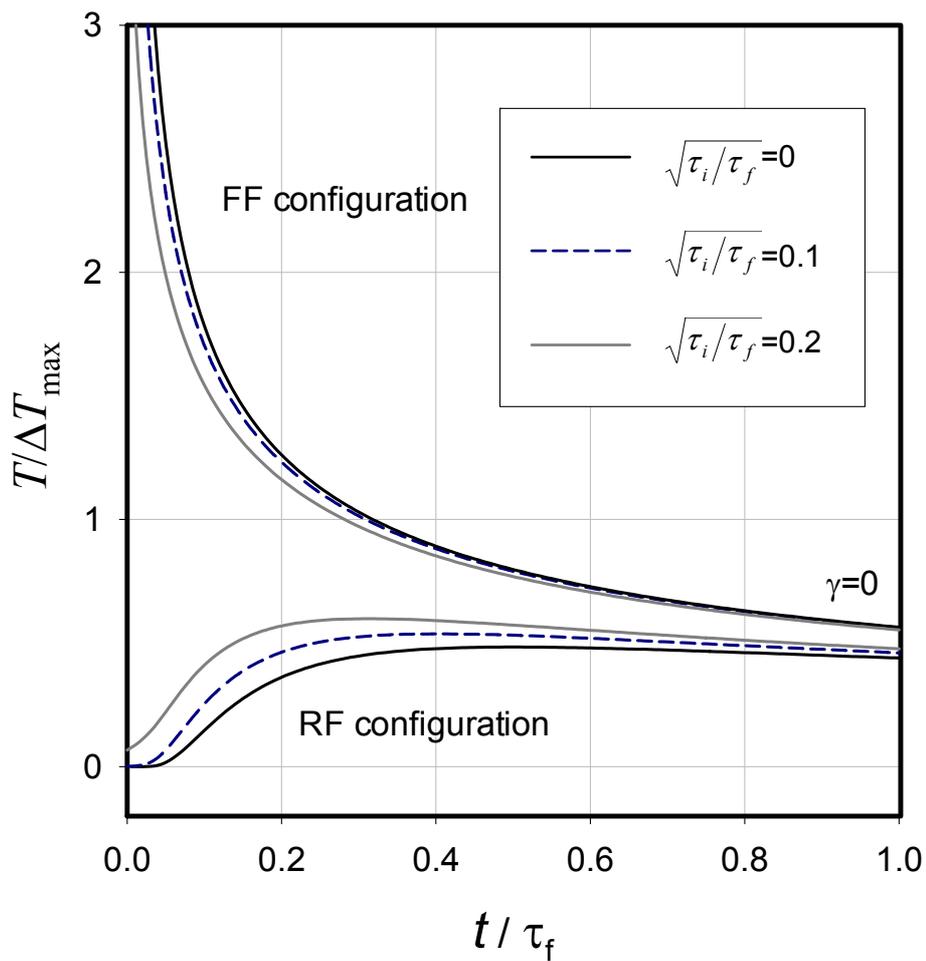


図 2-12 $\gamma=0$ (基板と薄膜の熱浸透率が等しい)時のパルス加熱による検出する表面での温度応答.

2.8 多層薄膜に対する解析法

高集積度の半導体素子や DVD-RAM, MO ディスクなどの多層膜内の熱移動が関わる対象の伝熱特性を理解するためには, 多層膜を構成する各層の熱物性値のみならず, 層間の界面熱抵抗の値が不可欠である. しかし従来の方法では, 各層毎の熱伝導率と界面熱抵抗を分離して測定することは極めて困難であった. ここでは, 馬場が開発した面積熱拡散時間を用いたアプローチ[2-13]による金属多層膜に対する層間界面熱抵抗の解析方法について述べる.

まず図 2-13 に示した単層断熱薄膜を考える. 応答関数法によれば最高温度上昇値が 1 のとき, 図 2-14 に示されるパルス加熱後の試料裏面温度変化曲線と最高温度上昇値の直線が囲む面積は以下の式で表される [2-13].

$$\begin{aligned}
 A &= \int_0^{\infty} \left[1 - b_f \sqrt{\tau_f} \cdot T_r(t) \right] dt \\
 &= \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\xi} - b_f \sqrt{\tau_f} \tilde{T}_r(\xi) \right]
 \end{aligned}
 \tag{2-28}$$

ここで t は実時間を表し, ξ はラプラス空間における変数である. "〜" が文字の上についている文字はラプラス変換されていることを意味する. 断熱単層薄膜における試料裏面温度変化 2-(10) 式のラプラス変換を 2-(28) 式に代入すると

$$A = \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\xi} - b_f \sqrt{\tau_f} \tilde{T}_r(\xi) \right] = \frac{\tau_f}{6}
 \tag{2-29}$$

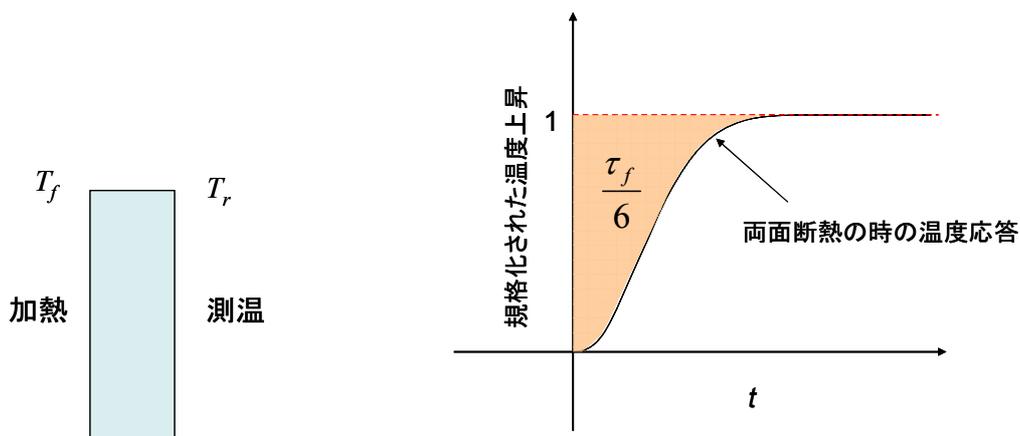


図 2-13 単層断熱薄膜の断面.

図 2-14 RF 型で両面が断熱の時の規格化された温度応答と $t=0$, 規格化された温度上昇=1 で囲まれた面積は特性時間 τ_f と関連付けられる.

したがって、観測された面積熱拡散率時間 A から熱拡散の特性時間 τ_f が定まり、膜厚 d が既知であれば

$$\kappa_f = d^2 / \tau_f \tag{2-30}$$

により、熱拡散率が求まる。この式は 2-(11) と同じものである。

断熱 2 層薄膜

多層薄膜を膜厚方向に伝わる熱の拡散は応答関数法により系統的に解析できる。界面熱抵抗が存在しない場合には、ラプラス空間では図 2-15 に示されるように外界に第 1 層から流入する熱流密度 $\tilde{q}_1(\xi)$ 、加熱側表面の温度 $\tilde{T}_1(\xi)$ と、第 1 層から 1・2 層の界面温度 $\tilde{T}_2(\xi)$ とは 4 端子行列により、次式で記述される [2-13]。

$$\begin{bmatrix} \tilde{q}_2(\xi) \\ \tilde{T}_2(\xi) \end{bmatrix} = \tilde{S}_1(\xi) \begin{bmatrix} \tilde{q}_1(\xi) \\ \tilde{T}_1(\xi) \end{bmatrix} \tag{2-31}$$

成分ごとに表示すると

$$\tilde{q}_2(\xi) = \cosh(\sqrt{\xi\tau_1}) \cdot \tilde{q}_1(\xi) + b_1 \sqrt{\xi\tau_1} \cdot \sinh(\sqrt{\xi\tau_1}) \cdot \tilde{T}_1(\xi) \tag{2-32}$$

$$\tilde{T}_2(\xi) = -\frac{1}{b_1 \sqrt{\xi\tau_1}} \sinh(\sqrt{\xi\tau_1}) \cdot \tilde{q}_1(\xi) + b_1 \sqrt{\xi\tau_1} \cdot \cosh(\sqrt{\xi\tau_1}) \cdot \tilde{T}_1(\xi) \tag{2-33}$$

ここで b_j は第 j 層の熱浸透率、 τ_j は第 j 層の特性時間で第 j 層の膜厚 d_j と第 j 層の熱拡散率 κ_j

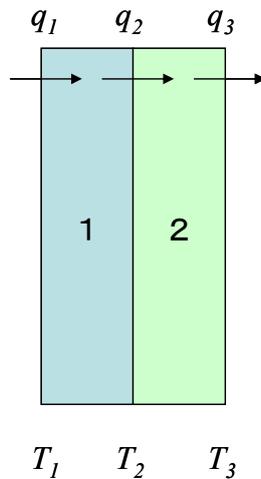


図 2-15 2 層薄膜の概念図

を使って $\tau_j = d_j^2 / \kappa_j$ として定義される。同様に第 2 層の 4 端子行列により,

$$\begin{bmatrix} \tilde{q}_2(\xi) \\ \tilde{T}_2(\xi) \end{bmatrix} = \tilde{S}_2^{-1}(\xi) \begin{bmatrix} \tilde{q}_3(\xi) \\ \tilde{T}_3(\xi) \end{bmatrix} \quad 2\cdot(34)$$

成分ごとに表示すると

$$\tilde{q}_2(\xi) = \cosh(\sqrt{\xi\tau_2}) \cdot \tilde{q}_3(\xi) + b_2 \sqrt{\xi\tau_2} \cdot \sinh(\sqrt{\xi\tau_2}) \cdot \tilde{T}_3(\xi) \quad 2\cdot(35)$$

$$\tilde{T}_2(\xi) = \frac{1}{b_2 \sqrt{\xi\tau_2}} \sinh(\sqrt{\xi\tau_2}) \cdot \tilde{q}_3(\xi) + b_2 \sqrt{\xi\tau_2} \cdot \cosh(\sqrt{\xi\tau_2}) \cdot \tilde{T}_3(\xi) \quad 2\cdot(36)$$

2-(32), 2-(33), 2-(35), 2-(36) 式に $\tilde{q}_1(\xi) = 1$, $\tilde{q}_3(\xi) = 0$ を代入し, $\tilde{T}_3(\xi)$ について解くと,

$$\tilde{T}_3(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\xi}} \frac{1}{b_1 \sinh(\sqrt{\xi\tau_1}) \cosh(\sqrt{\xi\tau_2}) + b_2 \cosh(\sqrt{\xi\tau_1}) \sinh(\sqrt{\xi\tau_2})} \quad 2\cdot(37)$$

2-(28) 式に代入して最高温度上昇値で規格化すると,

$$\begin{aligned} A_2 &= \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\xi} - (b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2}) \tilde{T}_3(\xi) \right] \\ &= \frac{b_1 \tau_1^{3/2} + 3b_2 \tau_1 \tau_2^{1/2} + 3b_1 \tau_1^{1/2} \tau_2 + b_2 \tau_2^{3/2}}{6(b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2})} \end{aligned} \quad 2\cdot(38)$$

この A_2 は界面熱抵抗がないときの面積熱拡散時間に相当する。

界面熱抵抗の算出

同様に図 2-16 に示すような断熱 3 層膜において第 1 層表面をパルス加熱した後の第 3 層表面の温度応答はラプラス空間において次のように表される。

$$\tilde{T}_4(\xi) = \frac{b_2}{\sqrt{\xi}} \frac{1}{\begin{pmatrix} b_1 b_3 \sinh(\sqrt{\xi}\tau_1) \sinh(\sqrt{\xi}\tau_2) \sinh(\sqrt{\xi}\tau_3) \\ + b_1 b_2 \sinh(\sqrt{\xi}\tau_1) \cosh(\sqrt{\xi}\tau_2) \cosh(\sqrt{\xi}\tau_3) \\ + b_2^2 \cosh(\sqrt{\xi}\tau_1) \cosh(\sqrt{\xi}\tau_2) \sinh(\sqrt{\xi}\tau_3) \\ + b_2 b_3 \cosh(\sqrt{\xi}\tau_1) \cosh(\sqrt{\xi}\tau_2) \sinh(\sqrt{\xi}\tau_3) \end{pmatrix}} \quad 2-(39)$$

界面熱抵抗は第 2 層が無限に薄い場合に対応する．ここで界面熱抵抗は次式により定義される．

$$\lim_{d \rightarrow 0} \frac{\sinh(\sqrt{\xi}\tau)}{b\sqrt{\xi}} = \frac{\sqrt{\xi}\tau}{b\sqrt{\xi}} = \frac{\sqrt{d^2/(\lambda/\rho c)}}{\sqrt{\lambda\rho c}} = R \quad 2-(40)$$

$$\tilde{T}_{3b}(\xi) = \frac{1}{\sqrt{\xi}} \frac{1}{\begin{pmatrix} b_1 b_3 R_{12} \sinh(\sqrt{\xi}\tau_1) \sinh(\sqrt{\xi}\tau_3) \\ + b_1 \sinh(\sqrt{\xi}\tau_1) \cosh(\sqrt{\xi}\tau_3) \\ + b_3 \cosh(\sqrt{\xi}\tau_1) \sinh(\sqrt{\xi}\tau_3) \end{pmatrix}} \quad 2-(41)$$

b_3, τ_3 を b_2, τ_2 に置き換えた後，2-(25)式に代入すると，

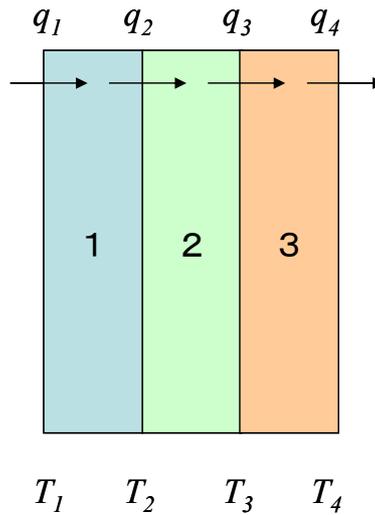


図 2-16 3 層薄膜の概念図．第 2 層の厚さがゼロの極限が界面熱抵抗のある 2 層薄膜の場合に相当する．

$$\begin{aligned}
 A_{2b} &= \lim_{\xi \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{\xi} - (b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2}) \tilde{T}_{3b}(\xi) \right] \\
 &= A_2 + \frac{b_1 b_2 R_{12} \tau_1^{1/2} \tau_2^{1/2}}{b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2}}
 \end{aligned}
 \tag{2-42}$$

図 2-17 に示すように界面熱抵抗がないときの面積熱拡散時間 A_2 と実際に測定される熱拡散時間 A_{2b} の差 $A_{2b} - A_2$ に界面熱抵抗の寄与が含まれると考えられる。

$$R_{12} = \frac{b_1 \sqrt{\tau_1} + b_2 \sqrt{\tau_2}}{b_1 b_2 \tau_1^{1/2} \tau_2^{1/2}} (A_{2b} - A_2)
 \tag{2-43}$$

このように、界面熱抵抗がないときの面積熱拡散時間と実際に測定される熱拡散時間の差から界面熱抵抗を算出することが出来る。原理的には層の数が増えても同様の解析手順で導くことができる[2-14]。応用例として第 6 章にて 3 層薄膜に対する面積熱拡散率時間を導いている。

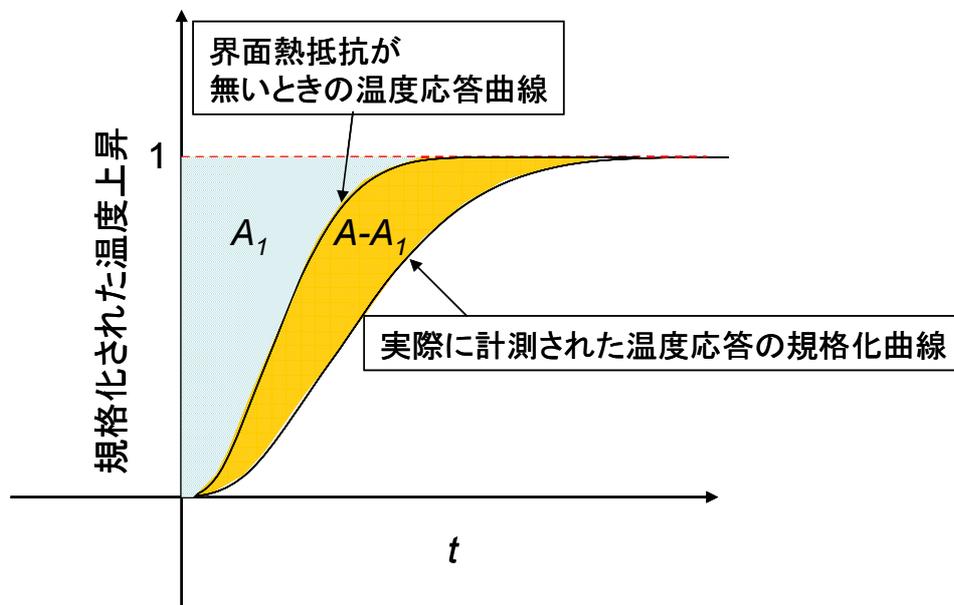


図 2-17 2 層膜における層間界面熱抵抗の面積熱拡散率を用いた算出方法の概念図。

3 計測システム

本研究で開発したピコ秒サーモリフレクタンス薄膜熱拡散率測定装置[3-1]について述べる。本装置は光源部，試料照射部，検出部で構成される。

3.1 光源部

ピコ秒パルス発生装置として，アルゴンイオンレーザー（コヒーレント INNOVA400）を励起光に用いたパッシブモードロック型チタン・サファイアレーザー（コヒーレント Mira900P）を用いた。（後にチタン・サファイアレーザー用励起光源は，アルゴンイオンレーザーから高出力固体レーザに置き換わった。）パルス幅 2ps，繰り返し周波数 76MHz，最大出力 2.3W，波長は 720nm から 810nm まで可変である。ビームの空間プロファイルは TEM₀₀ で，ほぼ円形である。進行方向に対して水平方向の直線偏光を持つ。

パルス幅はオートコリレータによって測定されており，ピコ秒チタン・サファイアレーザーのパルス波形は図 3-1 に示すようなガウシアンに近い形状を持つ。オートコリレータとは超短パルスレーザーのパルス幅を評価するための装置で，図 3-2 に示すような基本構成を有する。光パルス列を装置に導入し，ビームスプリッタで二分したビームの一方に対して周期的に行路長を変化させる。分離した二つのパルスが同時に非線形結晶に照射するときのみ発生する 2 倍波（波長約 390nm）の信号をフォトマルチプライヤーで検出している。観測されたパルスの波形をガウシアンとして半値全幅を評価したところ 3ps であった（図 3-1）。オシロスコープ上で観測される波形は 2 つのパルスが非線形試料に同時に到達したときに現れる相関信号なので，これを基本波のパルス幅に換算すると半値全幅で 2.2ps となった。

実際に測定に用いた光源波長としては，モードロックが比較的長時間安定で出力も高い波長 770 nm から 780 nm を選択した。

図 3-3 に繰り返して発振しているときのピコ秒チタン・サファイアレーザーの出力波形を示す。オシロスコープの帯域は 500MHz で，検知器は DC から 1GHz までの帯域を持つ検知器で観測した。モードロックが安定して維持されている限り，図示したような繰り返し周波数 76MHz で発振する様子が確認できる。

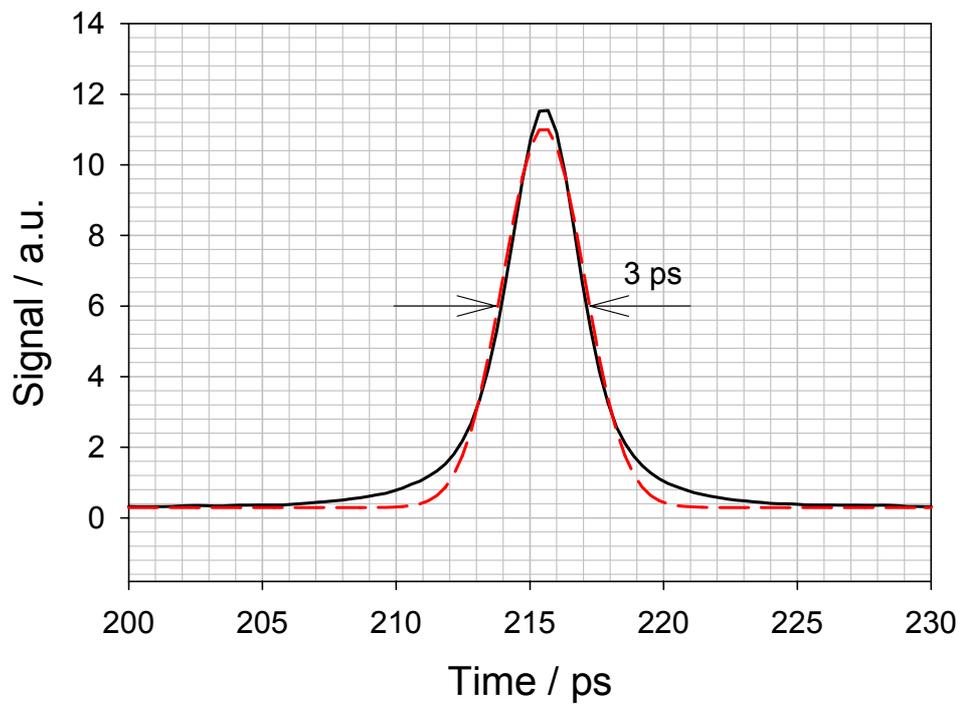


図 3-1 オートコリレータによって測定されたピコ秒チタン・サファイアレーザーの自己相関波形。鎖線はガウス型のパルス波形を仮定したときのフィッティングカーブを示す。

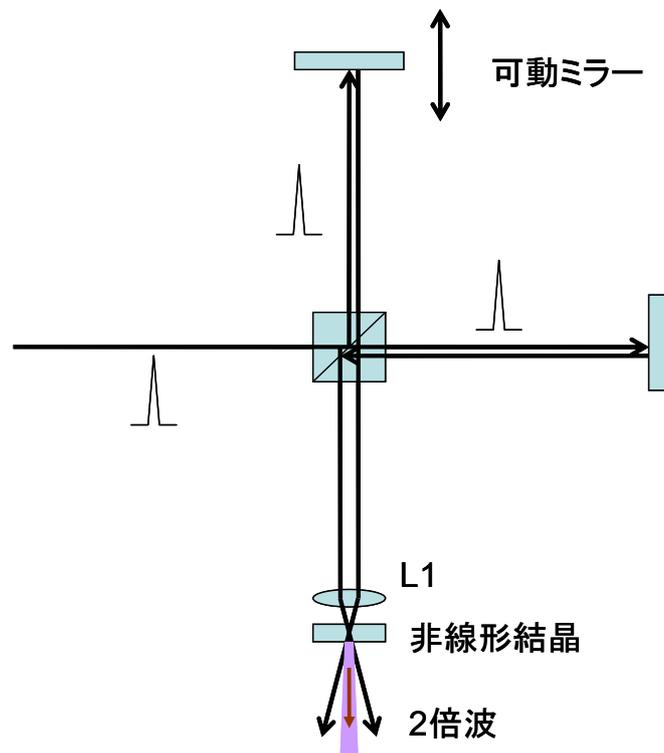


図 3-2 オートコリレータの原理図. ビームスプリッタで分離されたパルス光が同じタイミングで非線形結晶に入射したときだけ 2 次高調波が発生する.

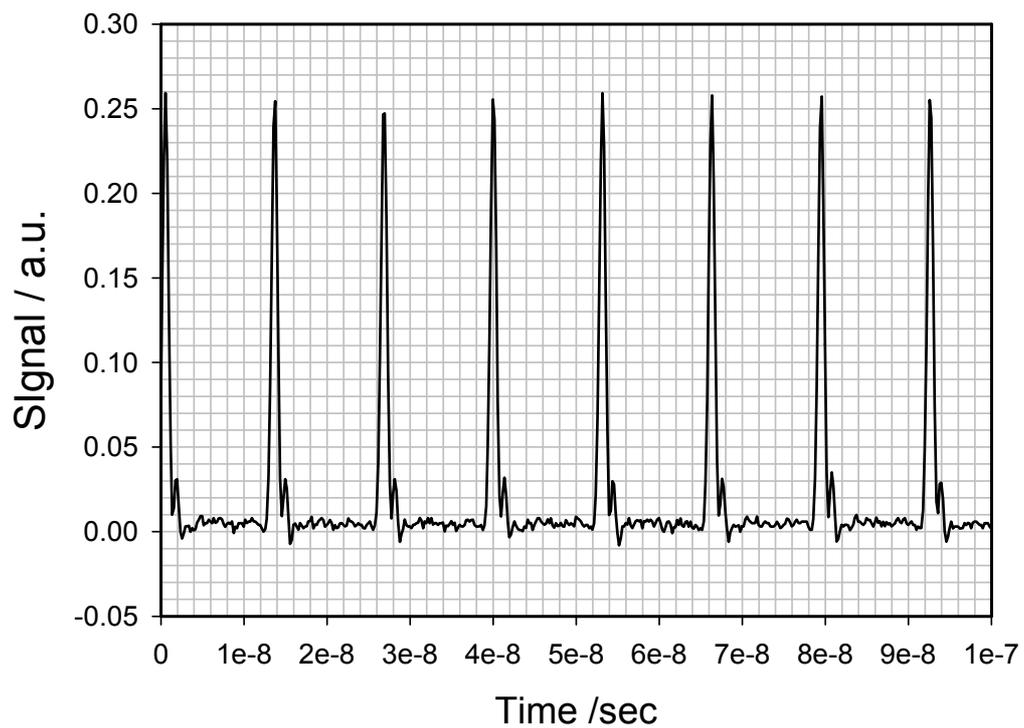


図 3-3 パルスの繰り返しを観測したときのオシロスコープ(帯域 500MHz)での波形。
DC-1GHz 帯域のシリコンフォトダイオードの検知器を使用した。76MHz で発振していることが確認できる。

3.2 試料照射部

図 3-4 に装置全体のブロック図を示す。チタン・サファイアレーザー光は、半波長板(WP)1 と偏光ビームスプリッタ (PBS) 1 の組み合わせることにより、透過するレーザー光の強度を調整している。半波長板を回転させることで、PBS1 を透過するレーザー光の出力を任意に調整することが可能である。半波長板と偏光ビームスプリッタの組み合わせは偏光ビームスプリッタを透過する光量を調節するのに適して、PBS1 を透過した光は、次の半波長板 WP2 と偏光ビームスプリッタ PBS2 と組み合わせ使用することより、任意の強度比率で加熱光と測温光に分離することができる。

加熱光の行路

加熱光は音響光変調素子により強度変調を受ける。音響光変調素子 (HOYA-SCHOTT 製) は素子部と駆動用ドライバ、駆動電源、変調信号発生器から構成されている。光が透過する素子としては、ガラスや二酸化テルルなどが考えられるが、ここではガラスの素子を用いた。透過した光の 1 次回折光を加熱光として用いる。1 次回折光の強度変調は、変調信号発生器から出る周波数 f_{mod} の信号によって素子上に超音波で作られた回折格子が周期的に発生と消滅を繰り返すことで実現されている。なお、ここで用いた音響光変調素子の回折効率は約 90% である。強度変調周波数 f_{mod} は可変で図 3-4 中のファンクションジェネレータによって設定される。実験で使用する変調周波数は 1 MHz である。図 3-5 に 1 MHz で強度変調された後の加熱パルス列を示す。

強度変調を受けた加熱光パルス列は可変遅延ラインを通る。図 3-6 写真中央部手前が可変遅延ラインを示す。可変遅延ラインは、最大 15 cm 平行移動可能な 1 軸移動ステージ上に直角プリズムを取り付けたものを用いた。この 1 軸移動ステージは 1.5 μm の分解能を持っている。1 軸移動ステージにより加熱光の PBS2 から試料表面までの距離と、測温光の PBS2 から試料表面までの距離を変化させることで、加熱光パルスに対する測温パルス光の試料到達時間差を調節し、任意の遅延時間に対するサーモリフレクタンス信号を得ることができる。移動ステージのストローク 15 cm をパルス光照射の時間的タイミングに換算すると 1 ns の現象を観測することに対応し、移動ステージの最小分解能は、パルス光照射の時間的タイミングに換算すると 10 fs に対応する。加熱光はレンズにより試料表面上でビーム径約 100 μm に集光される。入射前の加熱光の平均パワーは通常 50mW である。

測温光の行路

測温光は、偏光ビームスプリッタ PBS2 で加熱光と分離した後、試料表面に集光される。

測温光の PBS2 から試料までの行路長と，加熱光側の PBS2 から試料までの行路長はほぼ同じ距離になるように光学系が組まれている．測温光は検知器が差動増幅型であるために，更に試料に入射する前の PBS で分離される．一つはスポット径約 $50\mu\text{m}$ で試料に集光される．当初は試料照射前の平均出力は 9mW 程度であったが，現在は検知器の感度改善により 0.5mW 程度で行われている．従って測温パルス光による温度上昇は無視できるレベルである．試料で反射された光はシリコンフォトダイオードで検出される．もう一つの光は差動増幅型検知器の参照用の光として用いられる．

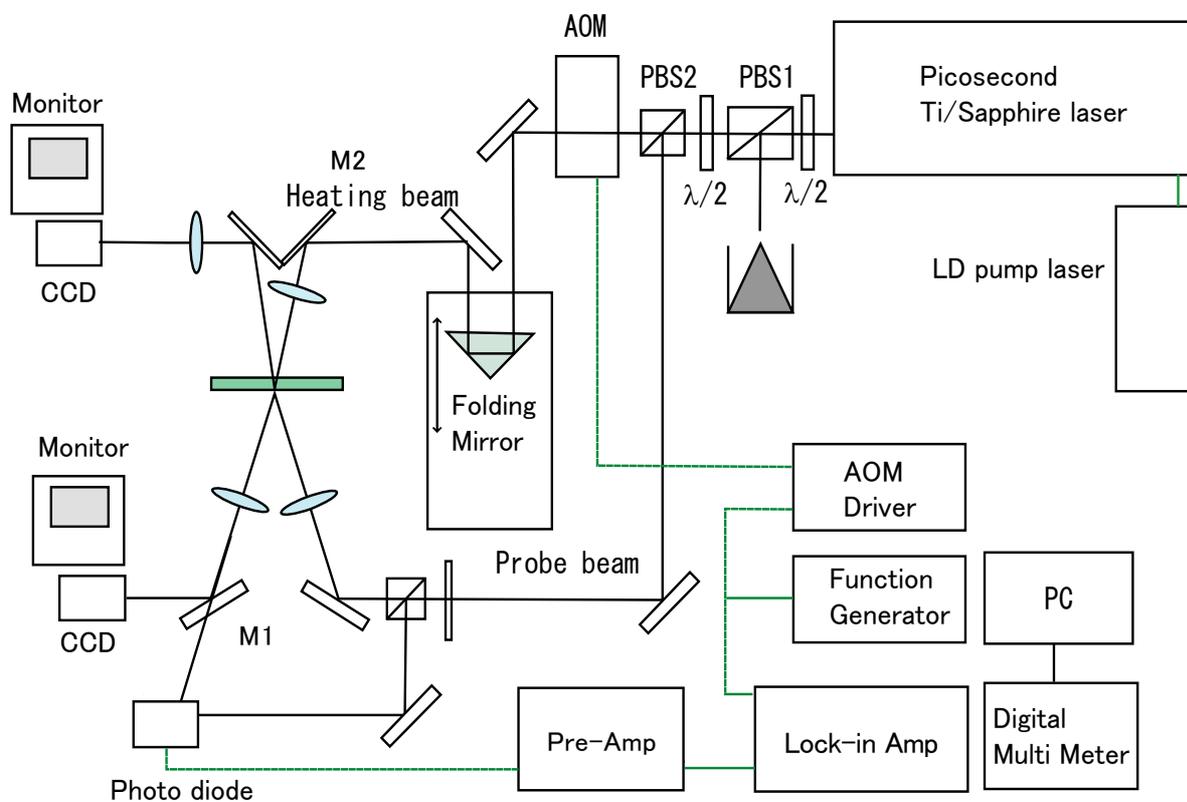


図 3-4 装置のブロック図.

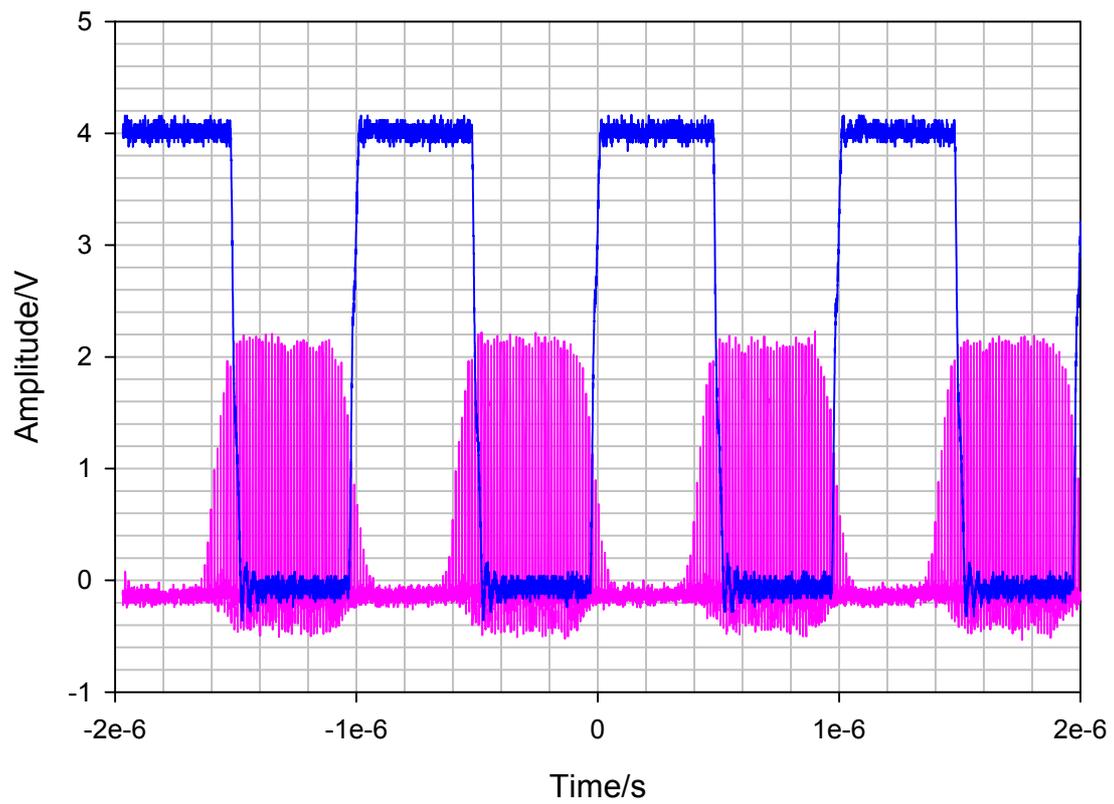


図 3-5 強度変調させるためのトリガー信号(方形波)とトリガー信号によって強度変調された加熱光パルス列の時間変化.



図 3-6 ピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率計測システム.

3.3 信号検知部

検出器はシリコン PIN フォトダイオードを用いた。シリコンフォトダイオードで検出された信号のうち、変調周波数に同期した信号成分がロックインアンプにより検出される。

検出器

当初はパルス光が発振されていることも確認しなかったため 1 GHz 帯域の検出器を用いていた。しかし、利得と周波数帯域はトレードオフの関係にあり、高周波まで対応できる検出器の利得は低周波数帯域の検出器に比べて小さい。また、一般に高い周波数帯域の検出器は応答速度を上げるために受光面積が小さい。ピコ秒サーモリフレクタンス法において実際にロックインアンプで検出しているのは 1 MHz の強度変調に同期した信号であるため、1 MHz の信号を検出する観点で検出器を選定するならば 1 GHz の検出器は周波数帯域の点でややオーバースペックであった。

現在は帯域が約 14MHz の自作した検知器と自作検出器が不調なときに代わりに用いる 600MHz 帯域の市販の差動増幅型検知器 (NewFocus 1607) を用いて測定を行っている。

差動増幅型の検出器の原理図を図 3-7 に示す。差動増幅型の検知器は性能が同等の二つのフォトダイオードと、オペアンプを用いた簡単な増幅回路で構成される。図 3-8 に自作した検知器の回路図を示す。シリコンフォトダイオードは浜松フォトニクス社のシリコン PIN フォトダイオードを用いた。増幅に用いる OP アンプは BurBrown 社(現テキサスインスツルメンツ)の OPA686u を用いた。増幅率とバンド幅は OP アンプの特性と負帰還に用いる抵抗値によって決まる。ここでは 560k Ω を用いたが、経験上これ以上抵抗値を大きくするとこの OP アンプでは発振しやすくなるので、変換効率を更に改善するならば工夫が必要となる。現状で検出可能な帯域は 14MHz 程度なので変調周波数が 1MHz に対しては十分な応答性能である。個々の部品の特性は、各社のホームページ(フォトダイオードは <http://www.hpk.co.jp/>, オペアンプは <http://www.tij.co.jp/>)からダウンロード可能である。

試料からの反射光をフォトダイオード 1 に、試料入射前に取り出した測温光(参照光)をフォトダイオード 2 で検出する。2つのフォトダイオード間で受光時に流れる電流の極性を反対にすることで、加熱光を試料に照射していない状態で、試料からの反射光と参照光の強度が等しいときにゼロになるように合わせる。差動増幅型にすることで測温光のノイズが相殺される。試料からの反射光と参照光の強度バランスは図 3-3 中の半波長板を回転させることで調整する。

自作した検出器では試料反射前の測温光強度の場合で 0.5mW, 市販の 600MHz 帯域の場合に 2mW 程度で使用した。自作検知器の性能が良いので 7 章のデータから本格的に自作検

知器を用いて測定している。それぞれの検知器の主な仕様は表 3-1 に示した。

表 3-1: 検知器の主な特性比較

仕様	NewFocus 1607	自作 (OPA686u)
帯域	600 MHz	14 MHz
ダイオード変換効率	0.5 A/W	0.5 A/W
出力変換効率	350 V / W	286000 V/W
NEP(等価雑音パワー)	40 pW Hz ^{-0.5}	4 pW Hz ^{-0.5}

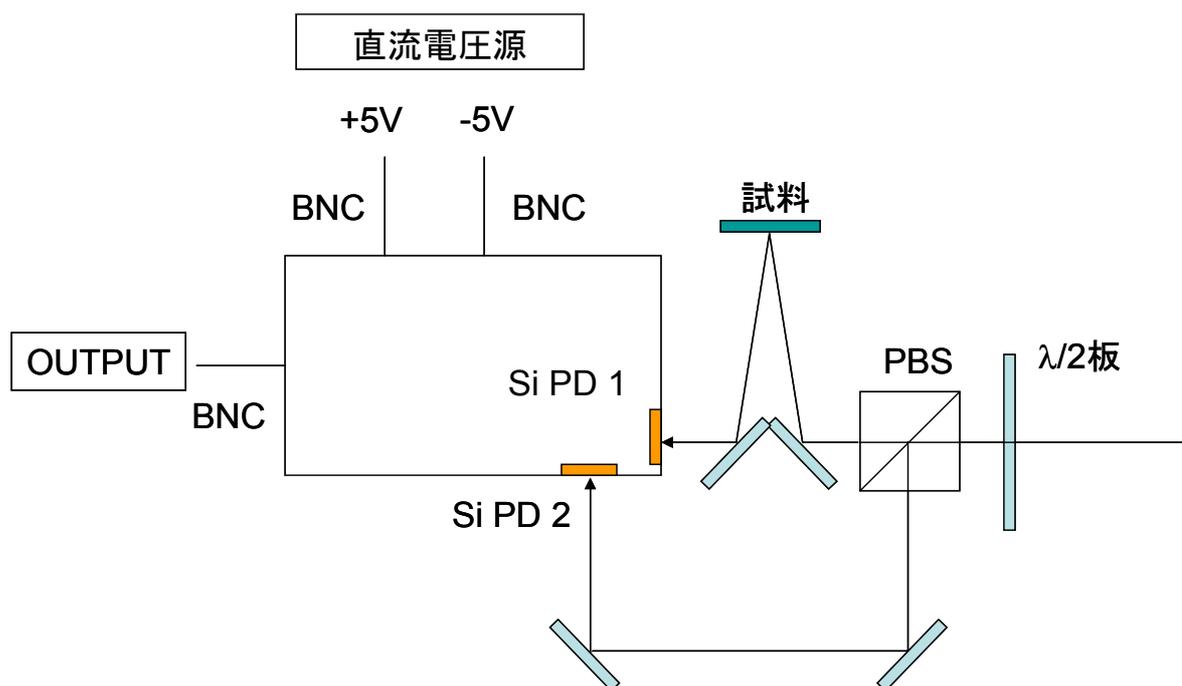


図 3-7 検知器周辺のブロック図.

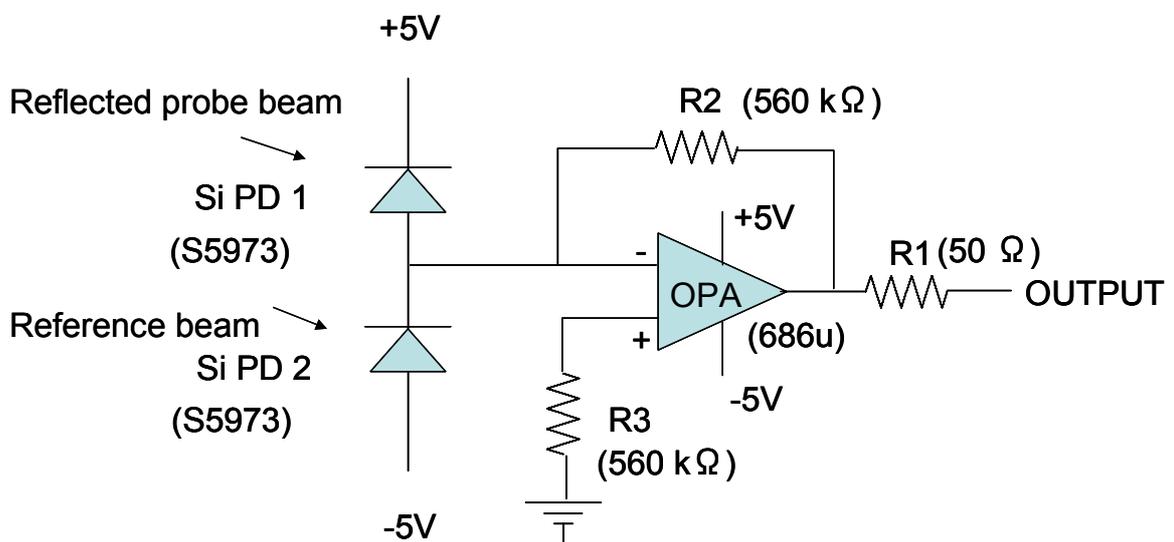


図 3-8 自作検知器内部の回路図.

ロックインアンプ

ロックインアンプは2章で説明したように、雑音に埋もれた微小な周期的信号を検出する装置である。一般的なロックインアンプは周波数帯域が100kHz程度までなので、プリアンプも兼ねたロックインエクステンダーにより1MHzの信号を20kHzに変換してから一般的な周波数帯域を持つロックインアンプで検出する。プリアンプでは信号が100倍に増幅される。

ロックインアンプの仕様上、出力がアナログ信号しか取り出せないなので、図3-9のブロック図で示したように、検出された信号はデジタルマルチメータ(Keithley2000)で読み込んでから、コンピュータに取り込まれる。サーモリフレクタンス信号が検出できるようになった当初はチャートレコーダーを用いていたが、現在はGPIBによるコンピュータ制御で、ナショナルインスツルメンツ製のソフトウェアLabviewによって制御される。

[補足]

- (1) ロックインエクステンダー内部では、外部からの参照信号の周波数が1MHzならば0.98MHzの信号を内部で生成して、合成することで20kHzの信号に変換している。
- (2) 高速ロックインアンプはそれほど多くのモデルは無いが、いくつか市販されているので、それを用いればロックインエクステンダーは必要ない。
- (3) 最近のロックインアンプの大半はデジタルであり、ロックインアンプの出力を直接パーソナルコンピュータに取り込むことができる。従ってデジタルマルチメータを用意することなく計測システムを構築できる。

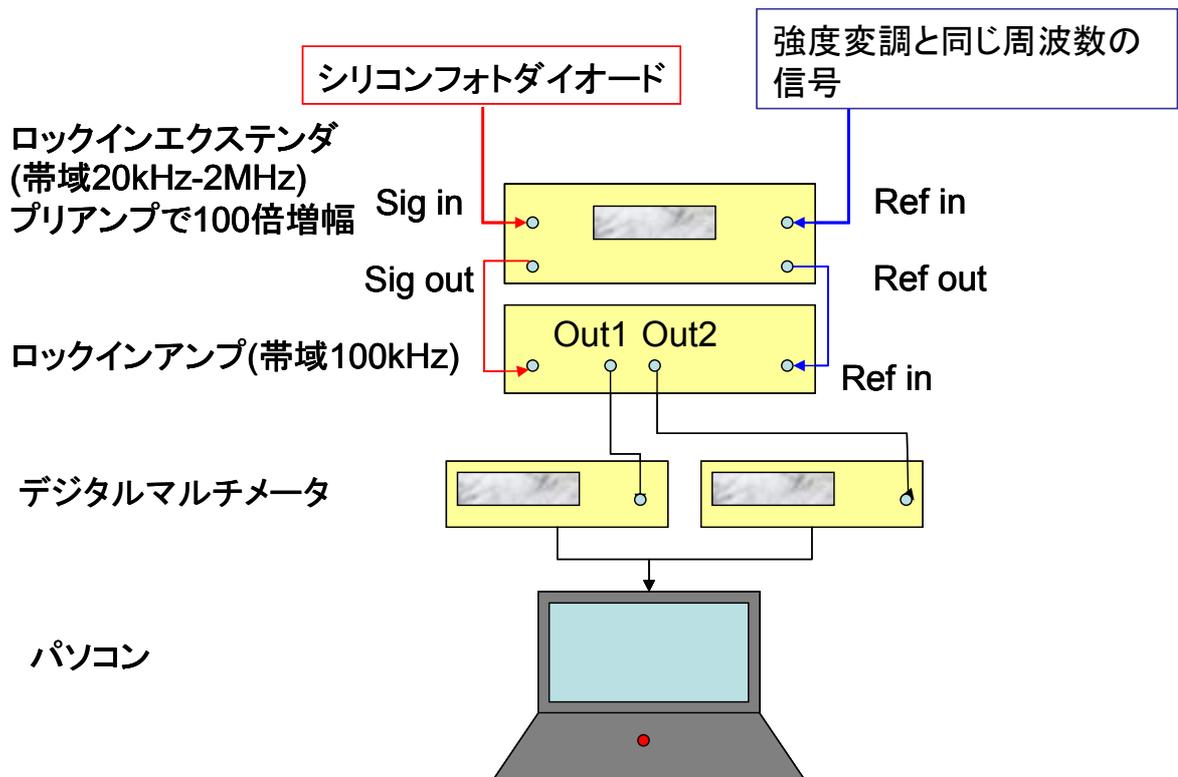


図 3-9 検知された信号がパソコンに取り込まれるまでのブロック図.

3.4 光路調整

レーザの調整後など、レーザーヘッドからの出射角度が調整前に比べてわずかに変化するときがある。その場合光学系のアラインメントを初めから行う必要がある。ここでは光学系の調整手順の概要を述べる。

(1)AOM への入射

AOM を通過した 1 次回折光の強度は入射した光の進行方向に対してある角度で最大値をとる。そのため AOM を取り付けるマウントは入射面の角度を変えられるような微調整機構付きのマウントに設置する。AOM 結晶の角度を変えながらパワーメータで 1 次回折光の強度の最大値を探る。

(2)移動ステージに対する加熱光の入射

パルス加熱に対する温度上昇の時間変化は、移動ステージ上の折り返しミラーを平行移動させることによって加熱光と測温光の行路長差を制御することで実現される。したがって、加熱光の進行方向とステージの移動方向が完全に平行であること、ビームの光学テーブル表面からの高さが一定であることが求められる。もし、これが実現されていないと照射位置が測定中に系統的にずれていく。それだけでなく、観測する現象の時間変化に影響を与える。平行であれば 0.15 mm ステージを移動させれば 1 ピコ秒のタイミング制御となるが、もし入射が斜めであれば 0.15 mm 以上行路長を変えたことになるので、実際には 1 ピコ秒以上タイミングが遅くなり、見かけ上熱拡散率が真の熱拡散率より大きい結果が得られる。

移動ステージ上に垂直にミラーを立たせ、入射した加熱光が入射光行路を逆向きに進むように移動ステージの位置合わせを行う。その後ミラーをはずし、直角プリズムを設置する。図 3-10 に示したように、直角プリズムを通過した光を実験室の壁まで(約 4m)飛ばし、そこでのスポットが、移動ステージを 15cm 移動させた際に系統的に位置が移動するかどうかを目視で確認する。

(3)加熱光と測温光の照射位置の合わせこみ

試料上に集光される加熱光と測温光の照射位置を合わせこむ必要がある。試料ホルダーの中心に直径 100 μm ほどのピンホールを置き、両光を目視でピンホールに集光されるようにする。

図 3-11 に照射位置の合わせこみの原理図を示す。片側表面をサンドペーパーで粗くしたガラス基板を用意し、粗面が測温光照射側になるように設置する。CCD で観察するために加熱光および測温光の強度を下げる。測温反射光の行路を検知器から CCD カメラに入射するように M1 の角度を切り替える。試料表面を測温光側の CCD カメラで観察すると、加熱光と測温光の散乱光により、照射されている領域を確認することができる。検知器に測温光が入

射する位置が変化するのを防ぐために測温光側の光学系には手を触れず，加熱光側の鏡の傾きを調整することで CCD カメラの画像上で両光の照射位置を合わせる．粗調整はここで終了し，検知器に測温光が入射するように戻す．

試料をガラス基板から，測定対象の薄膜に置き換え，検知器に入射する光のバランスをオシロスコープ上に表示される出力を見ながら，図 3-7 に示した半波長板を回転させることで出力がゼロになるように調整する．このとき，加熱光は試料に照射されないようにブロックする．検知器の出力をオシロスコープの入力からロックインエクステンダーの入力に繋ぎ変え，ロックインアンプの出力が得られることを確認する．加熱光側の鏡 M2(図 3-4)のあおりを調整し，ロックインアンプの出力が最大になるようにして照射位置の合わせこみが最適化されたとする．

上記アライメントが終了すれば，試料を交換してもアライメントに大きなずれが生じることはなく，効率的に実験を進めることができる．

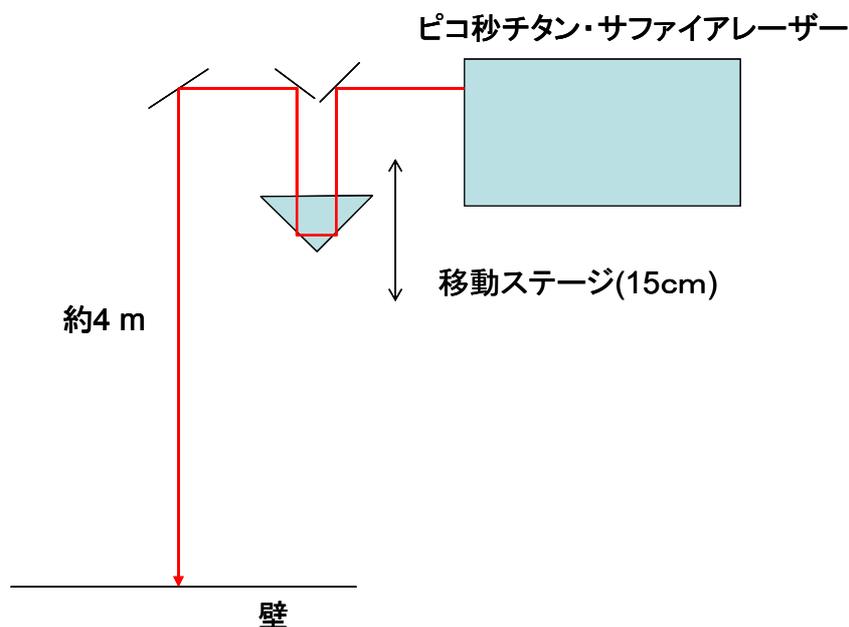


図 3-10 測定中に照射位置がずれないようにするため，移動ステージを動かしたときに 4 m 離れた壁面上の照射スポットが移動しないか，目視で確認する．

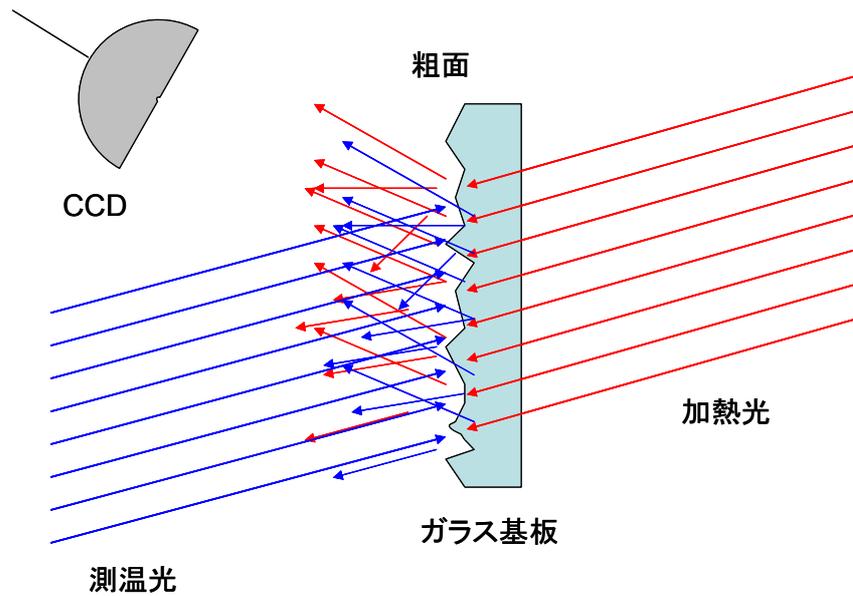


図 3-11 加熱光と測温光の照射位置を合わせこむときの概念図. 薄膜をつける基板と同じものを用意し, 片面を粗面にして散乱光が到達するようにする.

3.5 エリプソメーター

加熱光が試料表面に入射したとき，表面近傍で光が浸透する．浸透深さは特に **FF** 型では必要不可欠なパラメータなので，実測する必要がある．光学定数は光の入射前後の偏光状態を解析することにより，測定可能である[3-2]．我々の装置はサーモリフレクタンス測定に使うピコ秒チタン・サファイアレーザーを光源とするエリプソメーター[3-3]で試料の光学定数を測定し，浸透深さを算出することができる(図 3-12)．このエリプソメーターでは光源からの光をレンズで集光しないで試料に照射しているので，約 2mm 程度の照射領域における平均の光学特性を測定している．

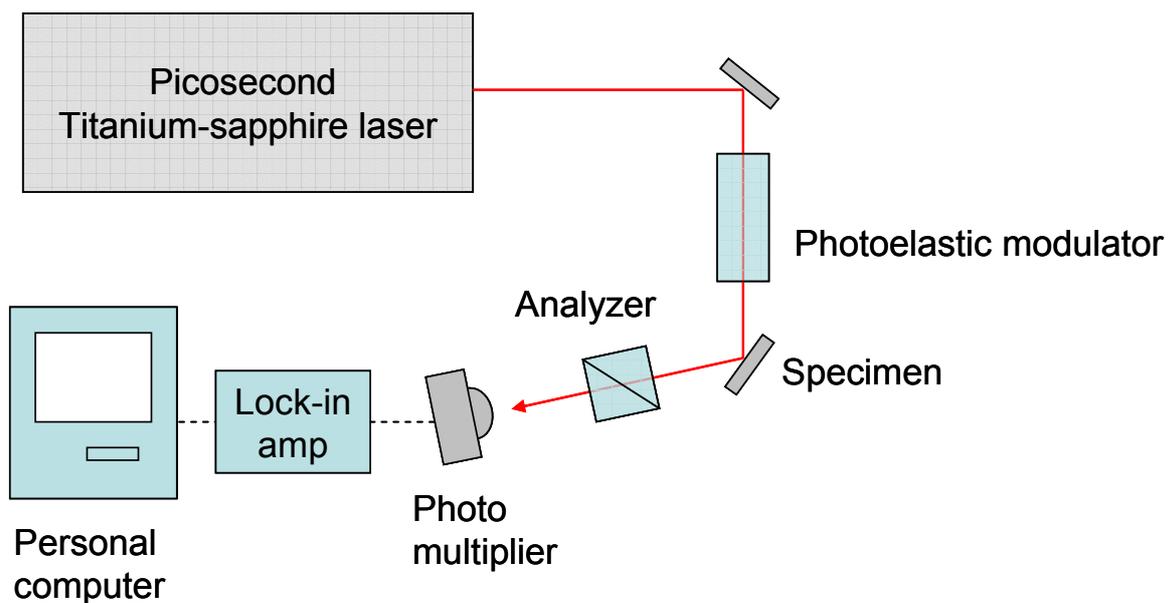


図 3-12 エリプソメーターのブロック図．試料入射前と反射後の偏光状態の変化から光学特性を測定する．

4 金属薄膜のサーモリフレクタンス信号

本章では開発初期に FF 型の配置で測定したときの結果と新たに考案した RF 型測定システムで測定した結果について述べる。

4.1 表面加熱・表面測温(FF)型の計測例

4.1.1 バルクステンレス (SRM1461) のパルス応答

開発初期にバルク材料に対して測定を試みた[4-1]。材料はステンレスで、National Institute of Standard and Technology (NIST)が熱伝導率の標準物質として供給している直径 10mm の棒状試料である。ここから厚さ 1.5mm の円板状試料を切り出し、表面を鏡面研磨仕上げしたものを使用した。図 4-1 は SRM1461 ステンレス鋼のサーモリフレクタンス信号である。パルス加熱直後に信号は 8ps 程度の短時間で急激に上昇し、その後は内部に熱が拡散していくために減衰していく様子が観測できる。鎖線は 2 章 2-(7)式を基にカーブフィッティングした結果である。光学定数は、サーモリフレクタンス測定に使用する光源と同じ光源を用いてエリプソメータで測定したところ、屈折率 n は 2.64、消衰係数 k は 4.38 であった。光学定数と温度減衰の特性時間 τ_i を基に算出された熱拡散率は $2.6 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ であった。

一方バルク SRM1461 の熱拡散率は $3.81 \times 10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ で、サーモリフレクタンス測定に使用した試料と同じロッドから切り出された厚さ 1.181mm の円板試料を用いて Lee ら[4-2]が馬場らによって開発されレーザーフラッシュ法熱拡散率測定装置[4-3]を用いて計測した。ピコ秒サーモリフレクタンス法で測定した熱拡散率は、レーザーフラッシュ法で測定された熱拡散率に比べて 32%小さい値であり、この差の原因はひとつに測定誤差、あるいは研磨による機械的なダメージを受けたために表面近傍の性質とバルクとで性質が本質的に異なることが考えられる。

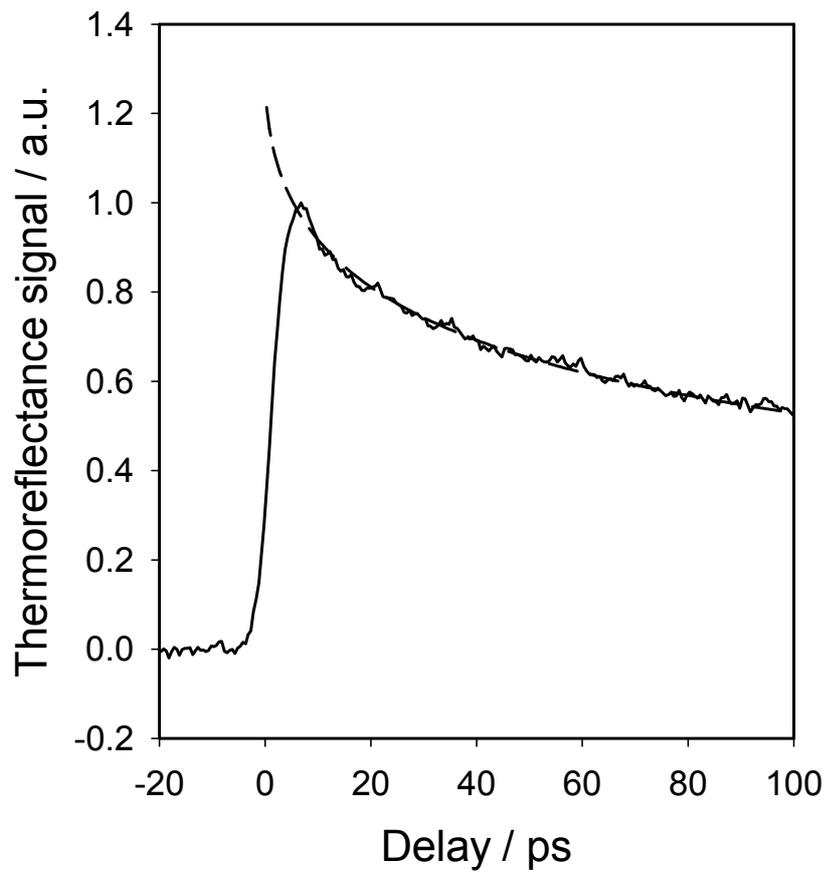


図 4-1 「表面加熱・表面測温」型 (FF 型) で測定したバルクステンレス鋼 (SRM1461) のピコ秒サーモリフレクタンス信号. 鎖線はインパルス加熱に対する理論曲線 2-(7) 式でカーブフィッティングした結果を示している.

4.1.2 薄膜・基板系のパルス応答

同一の成膜条件で膜厚のみを変えたときのサーモリフレクタンス信号を調べた。図 4-2 はピコ秒サーモリフレクタンス法によりガラス基板上に成膜した膜厚の異なる 3 種類のアルミニウム薄膜の表面温度を観測した結果である。厚さ 0.5 mm のパイレックスガラス 7740 基板上にマグネトロン DC スパッタリング装置で成膜された。作成したアルミニウム薄膜には 2wt%以内でチタンがドーブされている。この試料は株式会社ソニーの金子正彦博士より提供された。

膜厚 500 nm の試料ではパルス加熱後 160 ps までには熱は基板まで到達せず、観測された表面温度変化はアルミニウム薄膜内部の熱の拡散に対応している。一方、膜厚が 100 nm の試料では、パルス加熱後 30 ps 程度で温度変化の速度が低下し、膜厚 500 nm の場合と乖離していく。これはガラス基板の熱浸透率がアルミニウム薄膜の熱浸透率に比べて小さい（バルクのアルミニウムの物性値と比較すると、20 分の 1 程度）ので、熱が基板まで到達すると基板方向への熱浸透が抑制され、薄膜内部の温度が下がりにくくなるためである。さらに薄い膜厚が 50 nm の薄膜では、加熱直後から基板への熱浸透の影響を受け、アルミニウム薄膜内部の熱拡散の寄与を分離して観測することはできない。このように同一成膜条件の試料で系統的に膜厚を変化させて薄膜表面の温度履歴曲線が基板の影響を受けている様子を観測したのは世界で初めてである [4-4]。

4.1.3 FF 型の課題

系統的に膜厚を変えた薄膜に対してピコ秒サーモリフレクタンス法を適用し、いままで観測できなかった 100 ps オーダーの熱エネルギー移動の観測に成功したことで定性的な理解は進んだ。しかし、定量性に関しては下記のような問題点があった [4-5]。

1. 吸収係数に影響されやすい。薄膜表面での温度の減衰を特徴付ける時間は、薄膜の熱拡散率と加熱パルス光の浸透深さの自乗との積で計算される。しかしながら、この従来型の測定では表面状態の影響を受けやすく、熱エネルギーの移動に起因する信号のみを分離することは容易ではない。

2. 初期温度減衰時間 τ_i はサーモリフレクタンスのわずかな変化、例えば加熱光到達前のベースラインのドリフトやパルス加熱開始時刻のずれの影響を受けやすい。そのため減衰を特徴付ける初期温度減衰時間自身がカーブフィッティングの際に 50%程度変わることがある。

[補足]

FF 型の配置から RF 型配置への移行は上記の考察に基づいたものであったが、後の章で述べる計測技術の進展により信号のドリフトが減ったので、定量的な測定が期待できる。

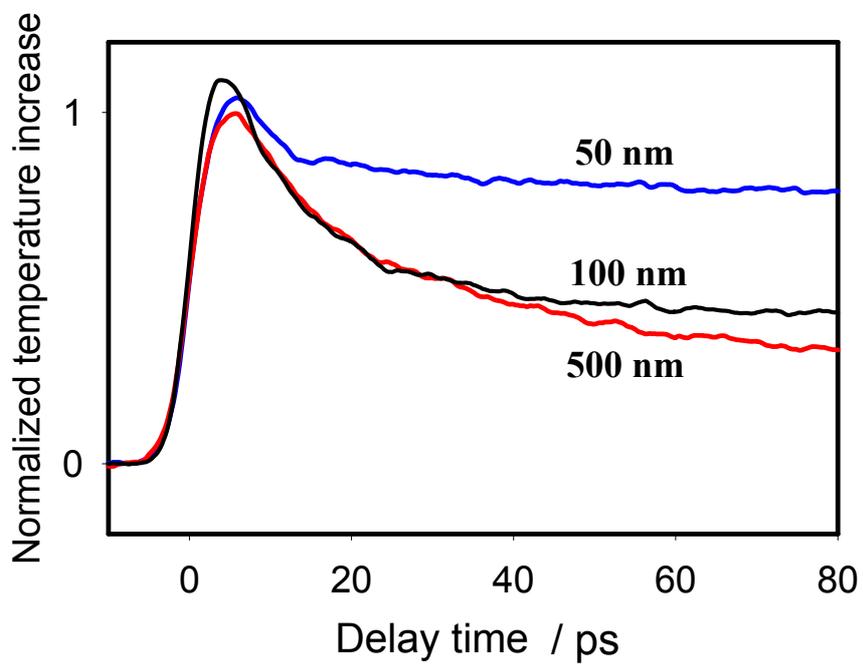


図 4-2 「表面加熱・表面测温」型(FF型)で測定したガラス基板上に成膜したアルミニウム薄膜のピコ秒サーモフレクタンズ信号.

4.2 裏面加熱・表面測温型の計測例

4.2.1 最初の測定例

薄膜試料として厚さ 100nm のモリブデン薄膜とアルミニウム薄膜を使用した。成膜はパイレックス 7740 のガラス基板上にマグネトロンDCスパッタリングにより行った。試料の厚さと吸収係数は、表 4-1 に記載した。薄膜の厚さは、触針式の表面粗さ計（ナノステップ）で計測し、吸収係数は参考文献[4-6]に記載された光学定数を引用して計算した。

図 4-3 は、室温におけるアルミ薄膜とモリブデン薄膜のサーモリフレクタンス信号を示す。本システムで測定されるサーモリフレクタンス信号の時間変化は、巨視的測定におけるレーザーフラッシュ法[4-7][4-8]の温度応答に類似している[4-9]。

図 4-4 に裏面から測定した Brorson らの測定例を示す。彼らはサファイア基板の上に成膜した金薄膜の表面をフェムト秒パルスで加熱した時の裏面の測定している[4-10]。測定対象のみならず、光源も異なっており、波長 630 nm、パルス幅 96fs の色素パルスレーザを光源に用いている。50 nm から 300 nm の膜厚に対して測定した結果では、我々の結果とは対照的に裏面をフェムト秒パルス加熱した後の金の薄膜表面の反射率変化は、1 ピコ秒から 2, 3 ピコ秒の時間幅のパルス状応答を示し、数ピコ秒のうちにパルス照射前の信号レベルに近づいている。Brorson の結果では、初期の立ち上がり時間が 1 ピコ秒程度であり、熱拡散方程式から予想される数 10 ピコ秒の立ち上がりが観測されなかった。彼らは電子のバリステイックなエネルギー輸送現象としてこの応答を解釈している。

Drude 理論の範囲内では電子格子衝突時間 τ_{ep} は、バルクの電気伝導率を表す次式の関係から計算できる[4-11]。

$$\sigma = \frac{n_e e^2 \tau_{ep}}{m_e} \quad 4-(1)$$

表4-1 膜厚, 表面粗さと光学定数

Material	<i>d</i> nm	<i>Ra</i> nm	<i>n</i>	<i>k</i>	α 10^7m^{-1}	$l_e (=1/\alpha)$ nm
Pyrex7740 Glass substrate	(1mm)	0.9	1.54			
Aluminum	101.5	1.6	2	6.1	10	10
Molybdenum	100.3	1.4	3	3.5	5.7	18
Aluminum	77.5	1.0	2.6	7.2	12	8.5
Aluminum	101.3	1.0	2.5	7.1	12	8.5
Aluminum	140.8	1.5	2.6	7.1	12	8.5

ここで、 n_e は電子密度、 m_e は電子の質量、 σ は電気伝導率である。バルクの電気伝導率から計算される衝突時間は、バルクのアルミニウムに対して 8fs であり、バルクのモリブデンに対しては 11fs である。電子の平均自由行程は、フェルミ速度と、衝突時間 τ_{ep} から計算できて、室温ではアルミニウムに対して 16 nm、モリブデンに対して 15 nm である。電子の平均自由行程は膜厚 100 nm に対して十分短いので、拡散過程がバリスティックな伝導より支配的であると考えられる。我々が測定したピコ秒パルス加熱の後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は、電子またはフォノンのバリスティックな輸送ではなく、熱がフーリエ則に従って薄膜/基板界面から薄膜表面へ拡散することによる表面温度変化として定式化可能であることを示している。

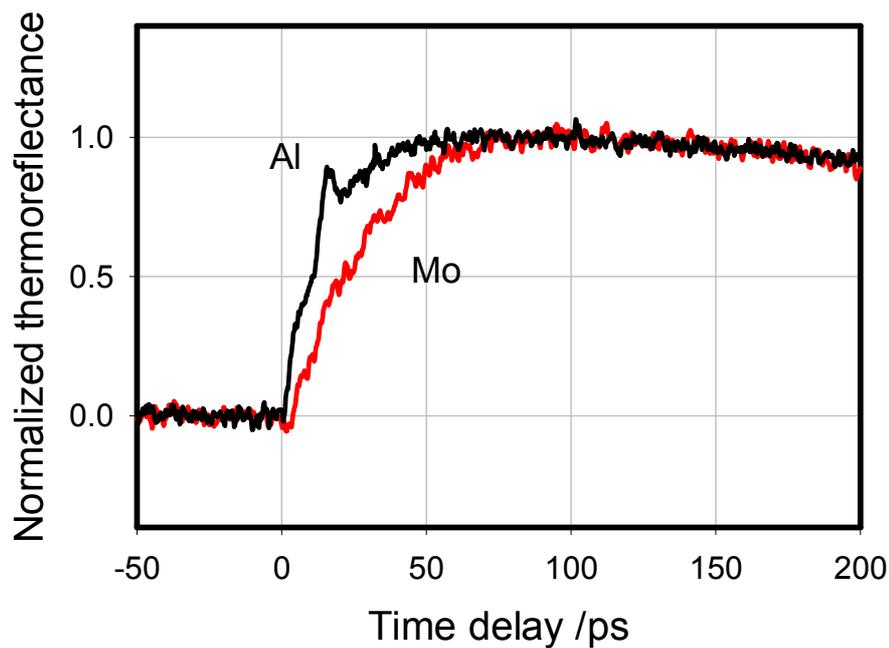


図 4-3 裏面加熱・表面测温型で測定した厚さの公称値が 100nm のモリブデン薄膜、アルミニウム薄膜のピコ秒サーモリフレクタンス信号。

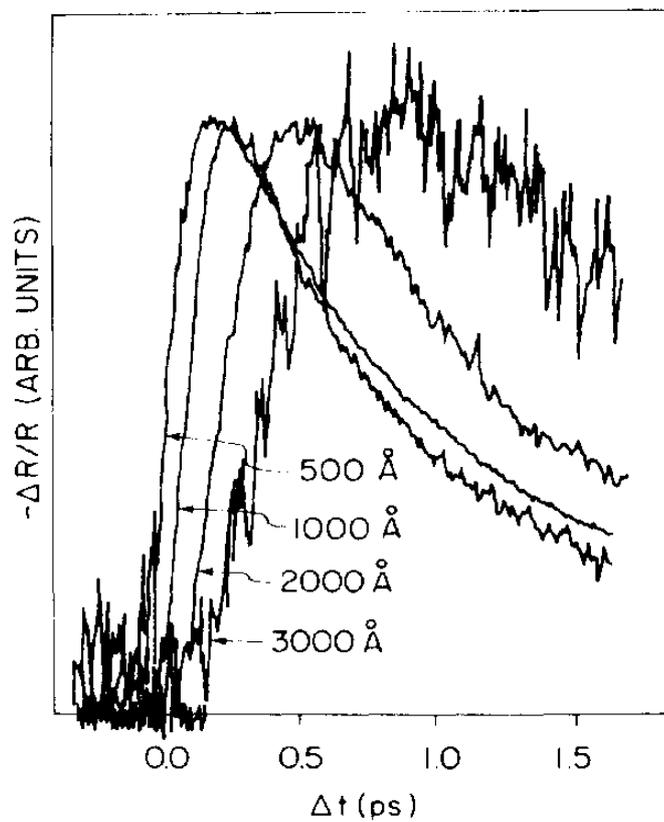


図 4-4 Brorson らが測定したサファイア基板に成膜された金薄膜に対する RF 型のサーモリフレクタンス信号. 波長 633nm, パルス幅 96fs. 1ps 程度で到達しており, 弾道的な伝播を示している. 文献番号 4-10 S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, Phys. Rev. Lett. 59(1987)1962.

表4-2 RF型配置による熱拡散率測定結果と4探針法による電気抵抗

Material	d nm	κ $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	κ_b $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	ρ_e $10^{-8} \Omega \text{ m}$	ρ_e^{bulk} $10^{-8} \Omega \text{ m}$	κ/κ_{bulk}	σ/σ_{bulk}
Aluminum	101.5	9.4	9.7	8.5	2.7	0.97	0.32
Molybdenum	100.3	4.7	5.4	15.7	5.1	0.87	0.33

4.2.2 熱拡散率の算出

前項の考察に基づき, 測定されたサーモリフレクタンスの時間変化を次の仮定の下で解析した:

1. 室温での金属における平均衝突時間は 10fs 程度であり, パルス幅の 2ps と比較して十分に小さいので, 局所温度は 1ps より短い時間スケールで定義できる.
2. 室温でのサブミクロン薄膜において熱拡散率が定義可能であり, 熱エネルギーの移動は拡散方程式に従う.
3. パルスエネルギーの一部は界面近くの薄膜表面で吸収され, 初期温度分布は吸収されたエネルギーの強度分布に比例している.
4. 基板への熱拡散の割合は, 薄膜への熱拡散と比較して無視できるほど小さい.
5. 100nm の薄膜厚さが直径 100 μm の加熱スポットと比較して, 十分に小さいので, 薄膜表面と平行した熱拡散は無視できるほど小さい.
6. プローブ光を照射することで, 薄膜内部の温度分布が乱されない.

仮定 1. から 5. の条件が満たされるとき, 薄膜内部の熱伝導は, バルク材料のレーザフラッシュ法と同一の応答を示し, 2 章で示したパルス加熱に対する温度応答の式で表される. 2-(27)式を断熱薄膜($\gamma=1$)として用いて熱拡散率を算出した所, 表 4-2 に示したように, バルクの熱拡散率[4-13]に近い値が得られた.

4.2.3 電気伝導率との相関

金属内の熱伝導担体は電子であることから, 電気伝導率と相関を調べることは, 薄膜内部の熱伝導を理解する上で意味のあることである. 電気伝導率と熱伝導率を結ぶ基本的な法則として Wiedeman-Franz 則が知られている[4-11]. Wiedeman-Franz 則とは金属に対して一般的に成り立つ法則で電気伝導率 σ に対する熱伝導率 K が金属の種類に依存せずほぼ一致する. この比は Lorentz 数と言いその値は Sommerfeld の理論では以下の式で表される.

$$\frac{K}{\sigma T} = 2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$$

ここで T は絶対温度である。

ここでは Mo 薄膜, Al 薄膜の電気抵抗率を四探針法で測定した。測定には市販の装置(ダイアインストルメンツ, ロレスタ GP)を用いており, 四つの探針が 1mm 間隔で一列に並んだプローブを備えている。測定は試料の中央部にプローブを押し当てて行った。膜厚方向に関しては膜質が一様であると仮定して測定した電気抵抗率の結果を表 4-2 に示す。バルク材料に対する薄膜の電気伝導率の比をとると, 約 30% 近く小さく, 薄膜の熱拡散率がバルク材料の熱拡散率に近いことを考えると Wiedemann-Franz 則と合わない。ただし, 薄膜が物性に関して等方的で, 単位体積あたりの熱容量はバルクと薄膜で大きく異なることを暗黙に仮定しており, Wiedemann-Franz 則を等方的でない金属に対して拡張すると, $K_{ij}/\sigma_{ij}T$ と表現できる。ピコ秒サーモリフレクタンス法で測定された熱拡散率は, これまで述べてきたように膜を横切る熱エネルギー移動から算出しているため, 膜厚方向の熱拡散率を測定している。一方, 四探針法で測定された電気抵抗は面内方向の電気抵抗である。一般的に比熱容量も密度も構造に敏感でないと言われているので, 単位体積あたりの熱容量が 50% 以下になるとは考えにくい。

以上のことから, この差は今回用意したスパッタ成膜された薄膜の物性に異方性の可能性が残される。一般的にスパッタによる薄膜は柱状に成長し, 柱の直径は成膜条件に依存する。成膜条件と柱状構造との経験的な関係に関しては Thornton の Zone モデルが知られている。[4-12]. Thornton の Zone モデルとは, 横軸に成膜時の基板温度とターゲットの融点の比と Ar ガス分圧を取り, 膜成長の変化を経験的に示したものである(図 4-5)。今回測定に用いたモリブデン薄膜は基板温度室温で作成されており, バルクのモリブデンの融点に対する比は 0.1 程度, Ar ガス分圧は 3.75mTorr 程度であるので, 丁度図 4-5 内「2A」の位置に対応し, まさに柱状構造である。もし, このような柱状構造であるとすると, 面内方向の電気伝導や熱拡散は柱間の界面の影響を受けやすく, 膜厚方向の電気伝導や熱拡散は成長方向に沿って流れることで面内方向に比べて影響を受けないことが考えられる。

電気伝導率と熱拡散率の不一致は成膜時に柱状成長することによる異方性が原因あることを示唆しているが, この問題を完全に明らかにするためには, 膜の密度測定と膜厚方向の電気抵抗率を測定, あるいは基板の影響を排除した面内方向の熱拡散率(または熱伝導率)の測定が必要である。現状では膜に垂直な方向の電気伝導率測定も, 基板の影響を極力排した面内方向の熱拡散率測定は難しく, 今後の課題の一つである。

[補足]

第 8 章でも同様に面内方向と膜厚方向の異方性を示唆する結果が得られている。

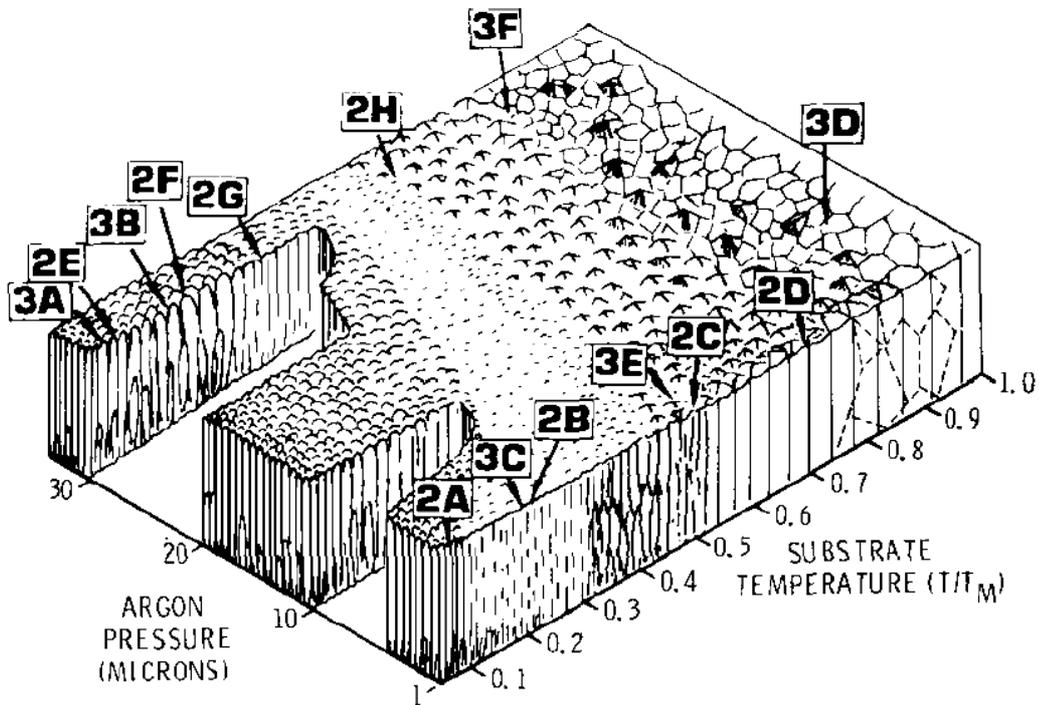


図4-5 ThorntonのZoneモデル. 右側の軸はターゲットの融点に対する基板温度の比, 左側の軸は成膜時の Ar ガス分圧(microns=mTorr). 例えばモリブデンがターゲットの場合, 基板温度の融点に対する比は0.1程度なので図内「2A」の文字が記載されている付近に相当する. 文献番号[4-12] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. 11(1974)666より.

4.2.4 膜厚依存性

図 4-6 に系統的に厚さを変えたアルミニウム薄膜を用意してサーモフレクタンス信号を示す。膜厚を変えると温度上昇するまでの時間が長くなっていく様子が観測できる。アルミニウム薄膜の場合、温度が上昇している途中でスパイク的な信号が観測される。ピークの現れる位置は膜厚が厚くなるに従って遅くなる。このピークはパルス加熱による弾性波の伝播による信号と仮定し、膜厚をピークの現れる時間で割ることで音速を算出したところ、表 4-3 に示すようにバルクのアルミニウムの音速と同じ程度になった。エコーが見られないのは、アルミニウムが比較的やわらかく減衰が速いためと考えられる。5 章及び 7 章で示す信号強度比が改善された後のモリブデン薄膜の温度応答には弾性波のエコーが観測される。

厚さ 77.5 nm の薄膜に対する熱拡散率は、温度上昇中にスパイク信号が重なるために決まらなかった。

表4-3 アルミニウム薄膜の熱拡散率と音速の推算

d nm	κ $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	t_{peak} ps	v ms^{-1}	ρ_e $10^{-8} \Omega \text{ m}$	σ / σ_{bulk}
77.5	—	14	5500	5.2	0.53
101.3	9.8	18	5600	4.4	0.59
140.8	10	23	6100	4.1	0.63
Bulk	9.7	—	5000	2.7	1

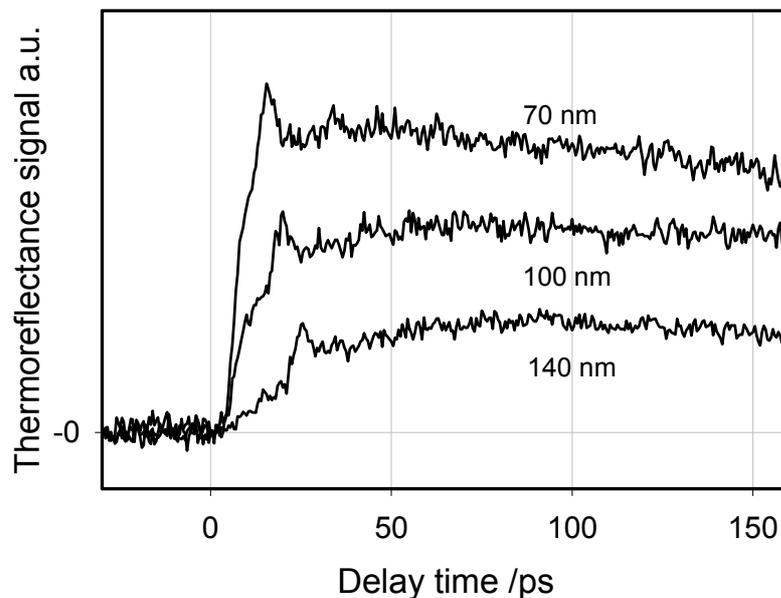


図 4-6 アルミニウム薄膜の膜厚依存性.

4.2.5 照射領域の温度上昇の推定

DC 加熱成分

もし変調周期よりも長い時間分解能で本測定法を観察すると、パルスによる温度上昇も、強度変調による温度振幅も無視できる。残るのはオフセット成分のみである。そこでレーザーの直流的な加熱によるオフセット温度上昇を下記の加熱条件を仮定して見積もる。

(1)一定の熱量が供給される。

(2)図 4-7 に示すように加熱された基板上に成膜された薄膜試料は基板内の 3 次元的な熱の拡散により、定常状態に落ち着く。膜内の熱伝導は無視する。

(3)そのとき基板は半無限であるとする。

(4)加熱された領域は半径 a の円状の領域であるとする。

温度上昇は半無限の固体に対する点熱源の畳み込み積分により表される。

$$T(x, y, z, t) = \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} dx' dy' dz' \frac{1}{\sqrt{4\pi\kappa_s(t-t')}}^3 \exp\left(-\frac{(x-x')^2}{4\pi\kappa_s(t-t')} - \frac{(y-y')^2}{4\pi\kappa_s(t-t')}\right) \times \left[\exp\left(-\frac{(z-z')^2}{4\pi\kappa_s(t-t')}\right) + \exp\left(-\frac{(z+z')^2}{4\pi\kappa_s(t-t')}\right) \right] q(x', y', z'; t') \quad 4\cdot(2)$$

ここで κ_s は基板の熱拡散率、 $q(x', y', z')$ は熱源の分布を示す。熱源の分布として

$$q(x', y', z') = q, \quad x'^2 + y'^2 < a^2, \quad z' = 0, \quad t > 0 \quad 4\cdot(3)$$

で与えられるとすると、円筒座標系 (r, θ, z) を用いて下記の式で表される [4-13]。

$$T(r, \theta, z, t) = \frac{qa}{2K_s} \int_0^{\infty} J_0(pr) J_1(pa) \left\{ e^{-pz} \operatorname{erfc}\left(-\frac{z}{2\sqrt{\kappa_s t}} - p\sqrt{\kappa_s t}\right) - e^{pz} \operatorname{erfc}\left(-\frac{z}{2\sqrt{\kappa_s t}} + p\sqrt{\kappa_s t}\right) \right\} \frac{dp}{p} \quad 4\cdot(4)$$

ここで K_s は基板の熱伝導率、 $J_n(x)$ は n 次の第 1 種ベッセル関数である。特に $z=0$ で照射領域中央における温度上昇は以下の式で表される。

$$T(0, 0, 0; t) = \frac{2q\sqrt{\kappa_s t}}{K_s} \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{a^2}{4\kappa_s t}\right) + \frac{a}{\sqrt{\kappa_s t}} \operatorname{erfc}\left(\frac{a}{2\sqrt{\kappa_s t}}\right) \right\} \quad 4\cdot(5)$$

定常温度上昇 T_0 は上式の $t \rightarrow \infty$ での極限であり，以下の式で表される．

$$T_0 = \frac{qa}{K_s} \quad 4\cdot(6)$$

表 4-4 に示したバルクのガラスの熱物性値を基に加熱された領域の中央での温度上昇を計算したところ，平均の加熱光強度 50mW，平均のプローブ光強度を 9mW とした実験条件では，57K の温度上昇が予想される．

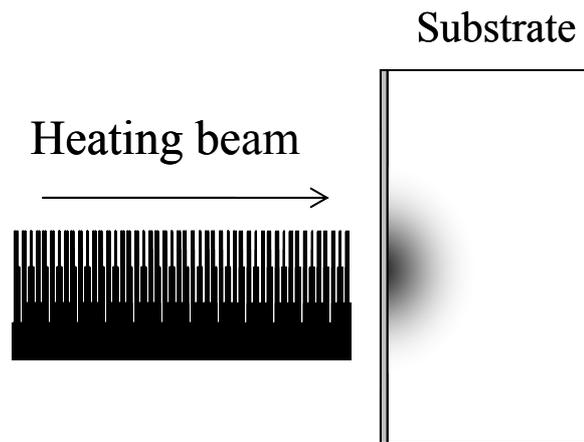


図 4-7 変調周期より長い時間分解能で加熱光を観測したときのイメージ．近似的に連続光で基板表面を加熱していると考えることができ，定常的な加熱により照射領域は周囲の温度に対しオフセット温度上昇が考えられる．この温度上昇値は照射領域の面積と基板の熱伝導率に依存する．

表 4-4 計算に用いた実験条件と物性量

Heating beam		
Wavelength	776	nm
Pulse repetition rate f_{rep}	76	MHz
Spot diameter $2a$	100	μm
One pulse energy (if averaged energy is 50 mW)	0.67	nJ/pulse
Pyrex 7740		
Thermal conductivity K_s	1	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
Thermal effusivity b_s	1340	$\text{Jm}^{-2}\text{K}^{-1}\text{s}^{-0.5}$

変調周期成分

微小な反射率変化を取り出すために、強度変調をかけているので、強度変調周期 1MHz の周期的な温度変化が生じている。もし、 $1\mu\text{s}$ より短い分解能でかつ 13ns より長い時間分解能で観測したとすると、図 4-8 に示したような連続光のレーザによる周期加熱とみなすことができる。ここでは、その振幅の大きさを下記の仮定を基に計算する。

(1) 周期加熱のとき、ある角周波数 ω における熱拡散長 l_{diffuse} は $l_{\text{diffuse}} = \sqrt{2\kappa_f / \omega}$ で表される。

バルクのアルミニウムに対する熱拡散長とガラス基板に対する熱拡散長は、変調周波数 1MHz の加熱に対して、それぞれ、 $5.6\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ であるので、加熱光のスポット径 $100\mu\text{m}$ に対して十分小さく、熱の拡散は薄膜方向が支配的であるとする。

(2) 膜を横切る熱の拡散は変調周期 $1\mu\text{s}$ より十分短いとする。厚さ 100nm のアルミニウム薄膜の場合、バルクの熱拡散率 $9.7 \times 10^{-5} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ を適用すると、熱拡散時間 d^2/κ_f は 100ps 程度であり、変調周期 $1\mu\text{s}$ やパルス光の繰返し周期 13ns と比べても十分短い。

この時の温度振幅は、以前熱浸透率顕微鏡の開発に際し導かれた表式を用いることが出来る。もし加熱光源 $F(t)$ が $F(t) = q\sin\omega t$ と表せるとすると、FF 型に対するラプラス空間での温度応答 $T(\xi)$ は以下の式で表される [4-14]、

$$\tilde{T}(\xi) = \frac{q}{b_s \sqrt{\xi}} \frac{\omega}{\omega^2 + \xi^2} \frac{\coth(\sqrt{\xi}\tau_f) + \beta}{\coth(\sqrt{\xi}\tau_f) + \beta^{-1}} \quad 4\cdot(7)$$

ここで、 d は薄膜の膜厚、 β は基板の熱浸透率 b_s の薄膜の熱浸透率 b_f に対する比である。上式において、周波数 ω に寄与する特異点は $x = \pm i\omega$ であるので、その寄与は逆ラプラス変換を実行することにより得られる。特に、 $\omega\tau_f \ll 1$ で、かつ $\beta \ll 1$ のとき、膜内の温度分布は一様とみなせるので、裏面加熱型も表面加熱型も同一の式で表すことが出来る。

$$\delta T(t) = \delta T \sin(\omega t - \theta_0) \quad 4\cdot(8)$$

ただし

$$\delta T = \frac{q}{b_s \sqrt{2\pi f_{\text{mod}}}} \frac{1}{\sqrt{\zeta^2 + (1+\zeta)^2}} \quad 4\cdot(9)$$

$$\theta_0 = \frac{3}{4}\pi + \arctan\left(-\frac{\zeta+1}{\zeta}\right) \quad 4\cdot(10)$$

$$\zeta = \sqrt{\pi f_{\text{mod}} \tau_s} \quad 4\cdot(11)$$

$$\tau_s = \left(\frac{\rho_f c_f d_f}{b_s}\right)^2 \quad 4\cdot(12)$$

ここで、 q は単位面積単位時間あたりの熱量である。前項直流加熱同様に加熱光の強度 q を 50mW として温度上昇を計算すると、0.3K 程度である。

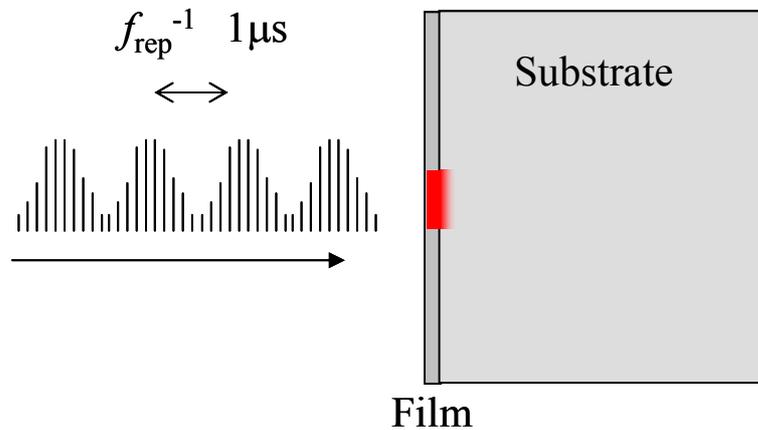


図 4-8 繰返し周期より長く、変調周期より短い時間分解能で見たときの加熱イメージ。

パルス加熱

観測時間スケールがパルスの繰り返し周期 13ns より短い場合、薄膜の温度応答は図 4-9 に示したように、パルスの応答で表現される。単位面積、単位パルスあたりのエネルギーは

$$Q = \frac{I_p}{a^2 \pi} \quad 4-(13)$$

と表される。加熱光強度を 50mW とすると、1 パルスあたりの吸収エネルギーは表 4-4 から 0.25nJ となり、そこから計算される最大温度上昇は、FF 型で 1.3K、RF 型では膜厚にも依存するが厚さ 100nm の場合、0.13K である。



図 4-9 パルスによる加熱.

4.2.6 加熱光強度依存性

前項の温度上昇の見積もりに依れば，直流加熱による温度上昇のオフセット値は約 57K であり，1 パルスによる温度上昇よりオーダーが一桁から二桁大きい．このため，一般的には熱物性値は加熱光強度に依存すると考えられる．

図 4-10 は文献[4-15]から引用したバルクのアルミニウムに対する熱拡散率の温度依存性を示したものである．図 4-10 に示すように，室温以上から融点に近い 900K までの領域では単調減少するが，減少の割合は 30%程度でほとんど変わらない．

加熱光強度依存性を調べるため，厚さ 100nm の薄膜に対して，加熱光強度を 15 mW, 30mW, 50 mW, 75 mW と変えて測定を行った．実験条件の範囲でベースの温度上昇は 4-(6)式より，17K から 86K である．従って図 4-11 に示すように，加熱光強度に依存せず再現性のある結果が得られた．

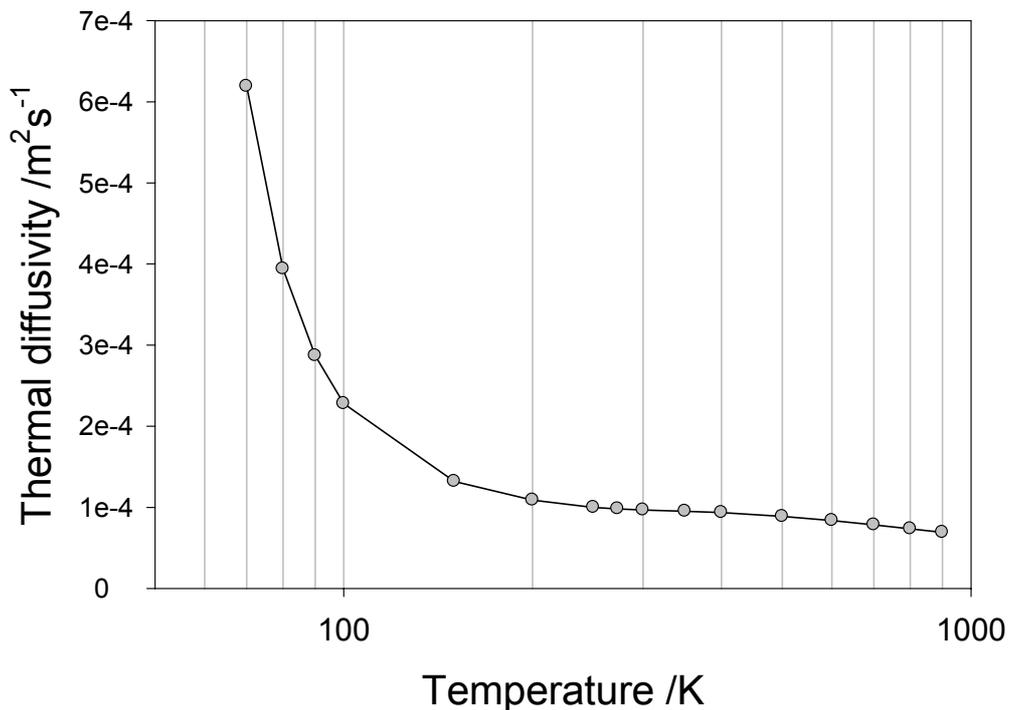


図 4-10 バルクなアルミニウムに対する熱拡散率の温度依存性. Y. S. Touloukian, R. W. Powell, C. Y. Ho and M. C. Nicolaou (eds), 1973 Thermal diffusivity, Thermophysical Properties of Matter vol 10 (IFI-Plenum).

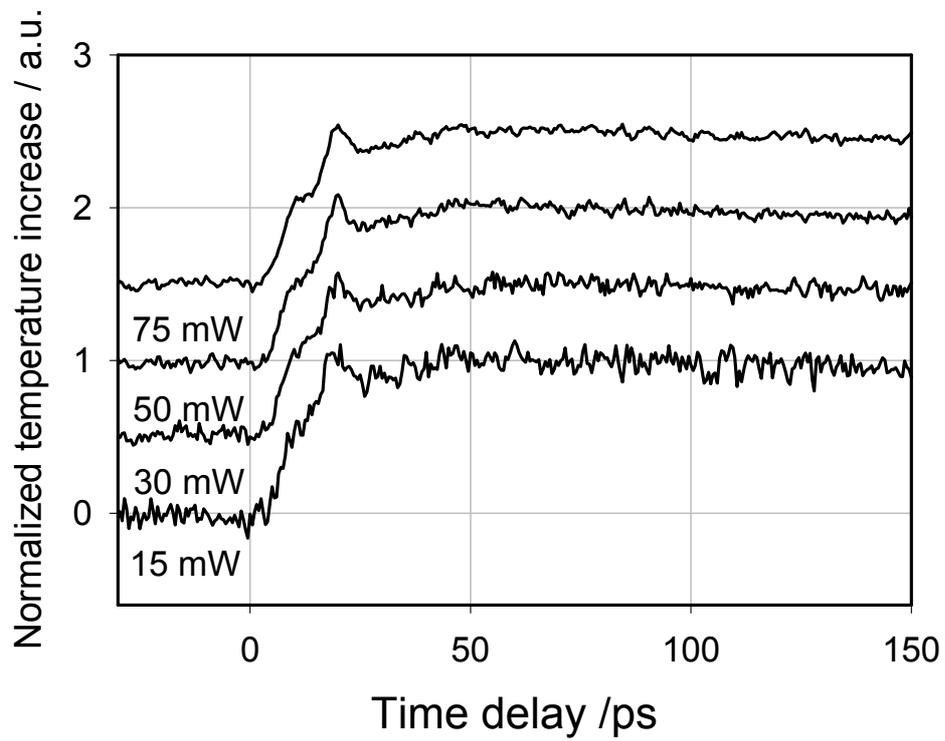


図 4-11 厚さ 100nm のアルミニウムに対するサーモフレクタンス信号の加熱光強度依存性.

4.3 まとめ

厚さ 100nm 程度の金属薄膜について測定した結果について述べた。F F 型の配置により、系統的に膜厚を変化させたアルミニウム薄膜試料を測定し、膜厚が小さくなるに従って熱の移動が基板に影響される様子を世界で初めて観測した。

「裏面加熱・表面测温」型の測定においては 100 ナノメートルの金属薄膜を横切る熱移動の観測に世界で初めて成功し、アルミニウム薄膜、モリブデン薄膜では室温での熱移動が拡散的であることを初めて示した。照射領域の温度上昇について検討し、加熱光強度依存性を調べた。また、測定された膜厚方向の熱拡散率がバルクの熱拡散率に近かったのに対し、四探針法で測定した面内方向の電気伝導率はバルクの電気伝導率の 30% 程度であり、柱状構造に膜が成長することに起因する輸送特性の異方性を示唆する結果が得られた。

ガラス基板上に成膜された金属薄膜の照射領域の温度上昇を検討し、1 パルスあたりの温度上昇や、変調周波数に同期した信号振幅に比べ、連続的にパルスを当て続けていることによって生じる照射領域の平均温度上昇ははるかに大きくなることが計算により明らかとなった。一般に熱物性値は温度に依存するので、加熱光強度依存性を調べたが、金属薄膜では室温以上での熱拡散率の温度依存性が顕著ではないために、実験条件の範囲では有意な差は見られず、加熱光の強度に依存しない再現性のある結果が得られた。

5 章 ホモダイク検出法の開発

前章までにバルク材料に対するレーザフラッシュ法と同様の配置である「裏面加熱・表面測温」(RF)型の計測システムを開発した。RF型の配置は膜厚方向の熱エネルギーを直接観測できる点で優れているが、試料温度上昇に比例した微小な反射光強度変化を検出するために、加熱光の強度変調に同期した振幅成分をロックインアンプで検出している。しかし、100 nm以上の膜厚になると単位面積あたりの熱容量が膜厚に比例して大きくなるために、1パルスあたりの温度上昇は小さくなる。そのため100nmより厚い薄膜まで測定対象を広げるためにはS/N比の改善は必要不可欠である。

我々は新たにロックイン出力の位相成分に注目したところ、単一パルス光の表面温度変化に比例して位相が変化し、振幅成分より優れた安定性、S/N比、再現性を持つことを発見した[5-1][5-2]。本章では始めにモリブデン薄膜の測定結果を示し、次に位相の変化がなぜパルス加熱による温度上昇に比例するのかを第4章で考察した照射領域の温度上昇を基に説明する。

5.1 モリブデン薄膜の測定例

図5-1に膜厚の公称値が75nm, 120nm, 200nmのモリブデンをパイレックス7740ガラス基板上にDCスパッタ成膜した試料に対する温度応答を示す。図5-1から明らかなように遅延時間に対する応答は位相成分のほうが振幅成分より雑音が小さく、形はバルク材料に対するレーザフラッシュ法の温度応答曲線と相似である。特に膜厚が200nmの場合は、振幅成分ではドリフト成分に重なり、有意な熱的応答が観測されなかったにも関わらず位相応答では熱的応答のみならず音響パルスのエコーと考えられる信号も観測された。位相成分を用いて、パルス加熱による温度応答式2-(10)式に基づいて熱拡散率を算出すると、表5-1に示すように熱拡散率はバルクのモリブデンの熱拡散率に近い値が得られた。膜厚の公称値が200nmの薄膜に対し周期的に現れるスパイク状の信号は、パルス加熱によって生じた音響パルスの基板と表面での反射された弾性波のエコーを反映している。周期的に観測される弾性波に対応する信号の周期は60psである。信号と信号の間隔は、音速で膜厚を往復していることに対応していることから、膜厚の2倍の長さを弾性信号の周期で割ると $6.6\text{nm/ps}=6600\text{ms}^{-1}$ であり、これはバルクのモリブデンに対する音速 6180ms^{-1} とほぼ同じである。

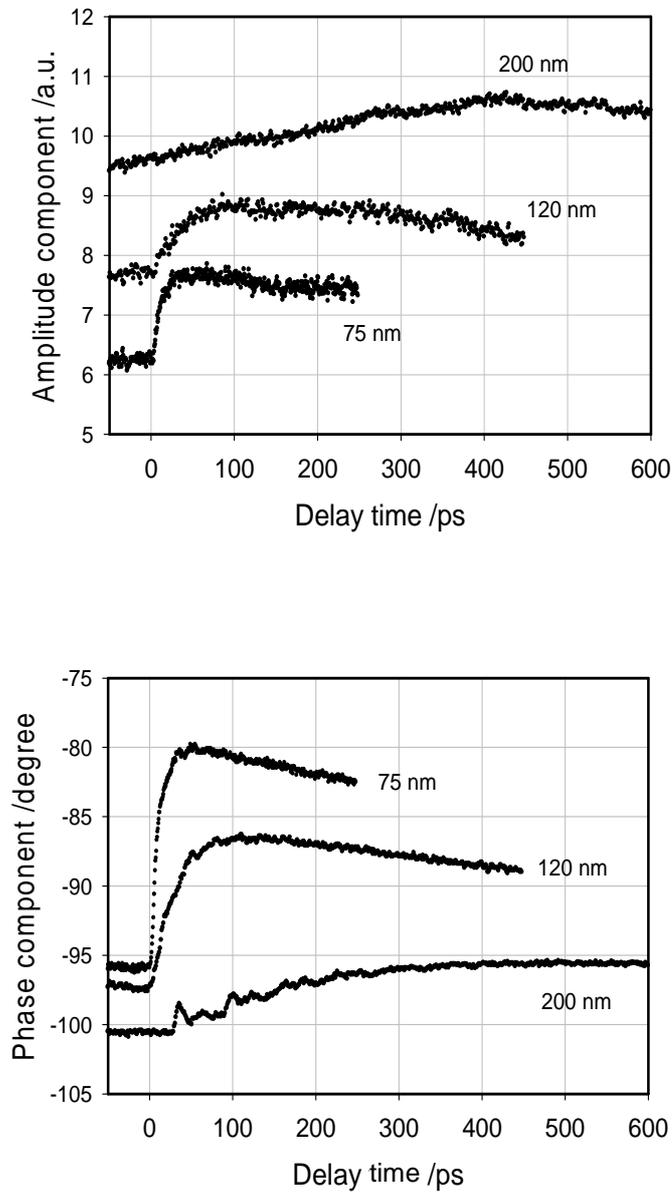


図 5-1 パイレックスガラス基板に成膜されたモリブデン薄膜のピコ秒サーモリフレクタンス信号．上側が振幅成分，下側が位相成分．1 MHz の強度変調に同期した成分のうち，位相成分の S/N 比が振幅成分に比べて飛躍的に改善されている．

表 5-1 モリブデン薄膜の膜厚, 光学定数, 浸透深さ, 表面粗さと熱拡散率

Thickness	d	n	k	l_p	R_a	κ_f
nm	nm			nm	nm	$10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
75	75.3	2.32	3.39	18.2	3.6	5.7
120	123.5	2.21	3.13	19.7	1.8	5.9
200	199.3	2.14	3.06	20.2	5.3	4.0
bulk	-	3.77 ^a	3.41	18.1	-	5.4 ^b

5.2 ホモダイイン検出法

強度変調周波数に対してロックイン検出された信号の位相成分の変化が, パルス加熱による温度上昇に比例して変化することは自明ではない. 第2章で述べたこれまでの検出原理では図 2-6 で示したように変調周波数に同期してロックイン検出される振幅成分はパルス加熱による温度上昇 ΔT に比例し, ロックイン検出される位相成分はパルス加熱光に対する変調と同位相であるとしている. 従ってこのモデルでは変調周波数に同期した位相成分は測定中に変化することはなく, 位相成分の変化を説明することはできない.

位相成分にもパルス加熱に対する温度応答が含まれる原因は, 連続して照射されるパルス加熱の寄与を考慮することにより説明できる. 最初に複数の加熱パルスの寄与を計算したのは Capinski[5-3][5-4]であるが, 彼らのアプローチは周期的に発振するパルス光の寄与を重ね合わせた式を示したもので, そのままでは一般化し過ぎて何故位相成分がパルス加熱に対する表面温度変化に比例して変化するのかを説明していなかった. 以下では著者らが考えたモデルを基に説明する. そして本章の最後に Appendix として Capinski のアプローチから同じ結論を導く. 彼らの解析過程である近似を仮定することにより, 我々のモデルと Capinski の数学的アプローチが等価である事を示す.

加熱パルス光が到達するまでに前のパルス加熱光による温度上昇が初期温度レベルに戻らない場合, 照射されたパルスの数に比例して温度が上昇することが考えられる. 概念的な図を図 5-2 に示す. 図 5-2(a)に示したように繰り返し発振する加熱光パルスが変調周波数 f_{rep} で矩形波的な強度変調を受けるとき, 図 5-2(b)で示したような階段状の温度応答になる. このような温度変化が起こっている時, 反射後の測温パルス光の列は図 5-2(c)のように変化すると考えられる. その抱絡線の形は図 5-2(d)で示すように, 平行四辺形で示されるパルス加熱に同期した温度上昇の波形のほかに, 温度が元のレベルに戻る前に次の加熱パルスが来るために自発的に生成された(図では三角型の)「背景」信号が重畳されたものになる. 図 5-2(e)に分離した図を示す. 以下この背景信号のことを「参照信号」と呼ぶことにする. この「参照信号」は測温パルス光に対する加熱パルス光の遅れ t_{pp} には依存しない.

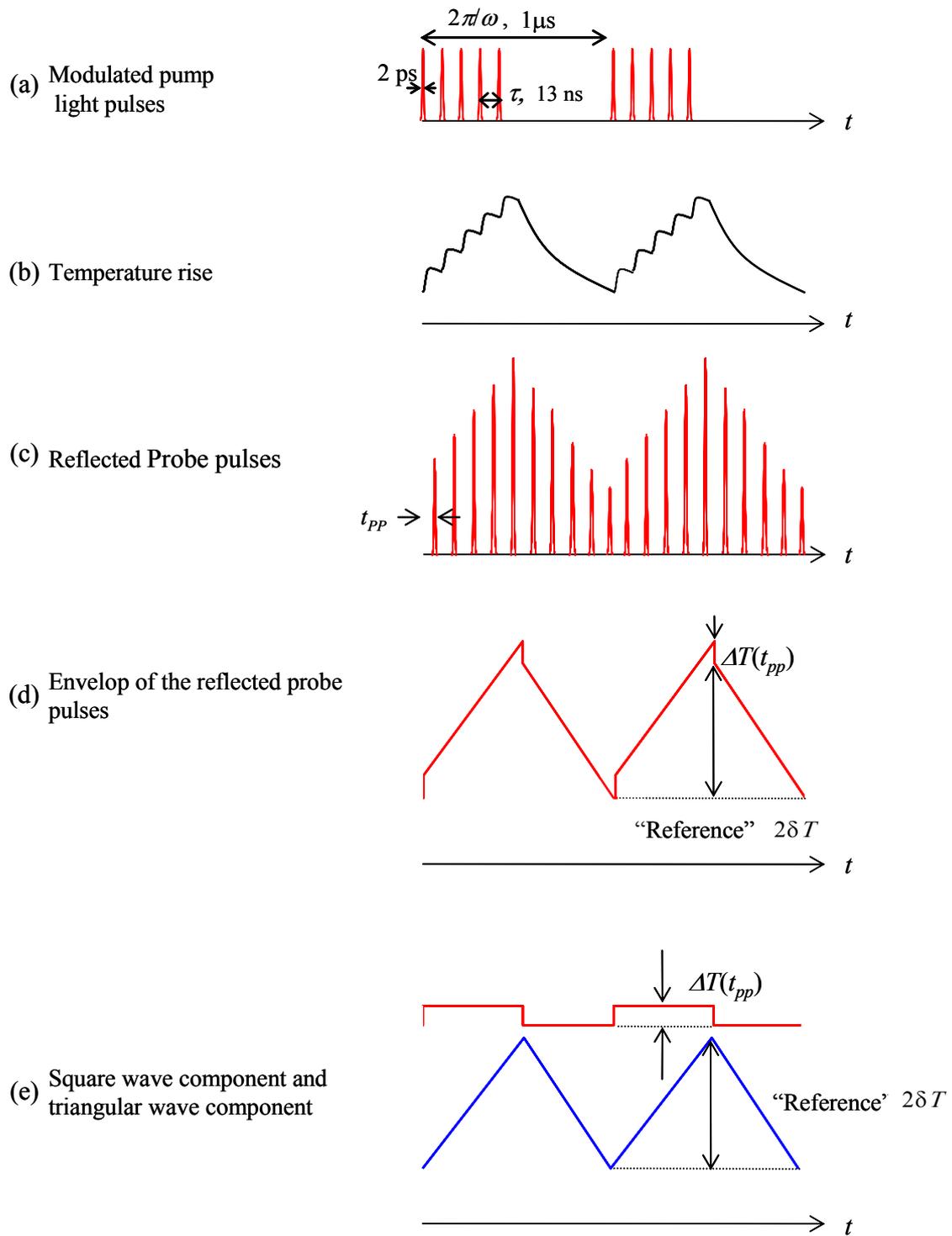


図 5-2 熱の蓄積を考慮した場合の温度変化と測温光で検出されるサーモリフレクタンス信号の概念図.

この自発的に生成される信号は、薄膜から基板への熱が浸透する程度、すなわち薄膜に対する基板の熱浸透率比に依存する。もし基板と薄膜界面における界面熱抵抗が無視できると仮定すると、薄膜から基板への熱浸透の程度を特徴付ける特性時間 τ_s に依存すると考えられる。

$$\tau_s = \left(\frac{\rho_f c_f d_f}{b_s} \right)^2 = \left(\frac{C_f}{b_s} \right)^2 \quad 5-(1)$$

ここで、 ρ_f は薄膜の密度、 c_f は薄膜の比熱容量、 d_f は膜厚、 b_s は基板の熱浸透率である。 $C_f = \rho_f c_f d_f$ は薄膜の単位面積あたりの熱容量に対応する。この特性時間は4章で強度変調周波数に同期した温度振幅推算したときに4-(12)式と同じものである。

図5-2においては方形波で変調しているが、以後一般化して正弦的な周期変調で議論する。

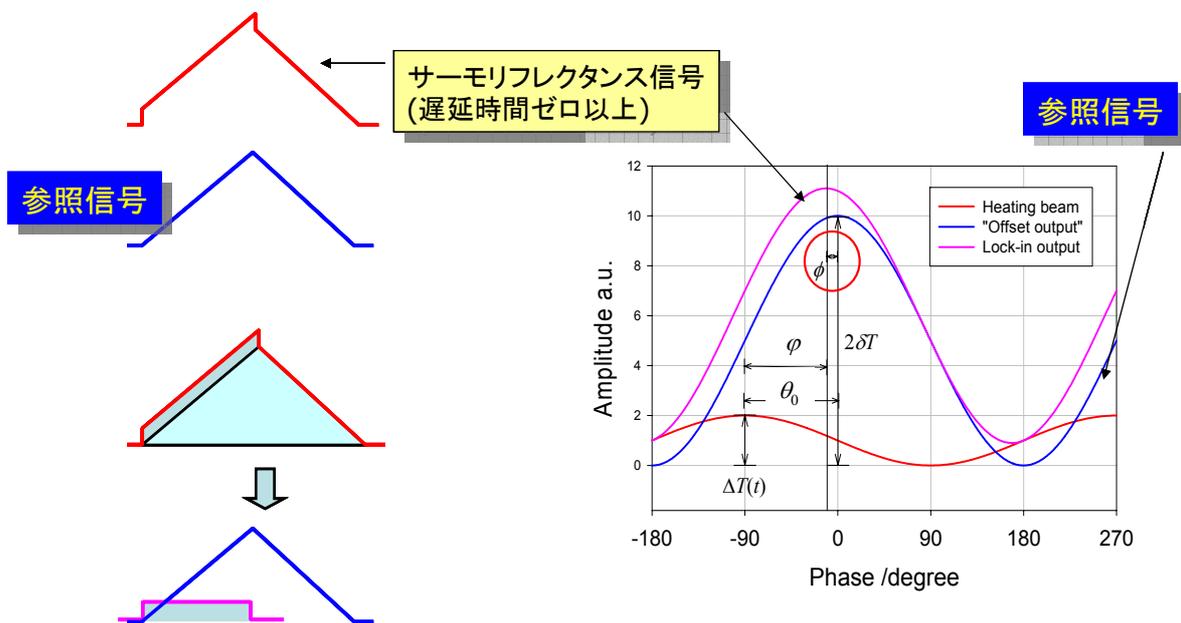


図 5-3 正弦波に置き換えたときの変調周波数に同期した信号。

ロックインアンプの出力は図 5-3 に示すように、自発的に生成された「参照信号」とパルス加熱による温度上昇の重ね合わせと考えられる。

$$V \cos(\omega t - \varphi) = M \left\{ \delta T \cos(\omega t - \theta_0) + \frac{\Delta T(t_{pp})}{2} \cos \omega t \right\} \quad 5-(2)$$

ここで A と φ はそれぞれ、ロックイン出力の振幅成分と加熱光の強度変調に対する位相遅れ、 δT と θ_0 は「参照信号」の温度振幅と加熱光の強度変調に対する位相遅れ、 ΔT は加熱パルス照射後 t_{pp} だけ経過したときの温度上昇である。5-(2)式から、 θ_0 に対するロックイン出力の位相変化 $\phi = \theta_0 - \varphi$ 、そしてロックイン出力の振幅 V は、以下のように導かれる。

$$\tan(\varphi) = \frac{2\delta T \sin \theta_0}{2\delta T \cos \theta_0 + \Delta T(t_{pp})} \quad 5-(3)$$

$$V = M \sqrt{\delta T^2 + \delta T \Delta T(t_{pp}) \cos \theta_0 + \Delta T(t_{pp})^2 / 4} \quad 5-(4)$$

$$\tan(\phi) = \tan(\theta_0 - \varphi) = \frac{\Delta T(t_{pp}) \sin \theta_0}{2\delta T + \Delta T(t_{pp}) \cos \theta_0} \quad 5-(5)$$

特に $\Delta T \ll T_0$ の場合、下記の式で表される。

$$\tan(\phi) \approx \phi \approx \frac{\Delta T(t_{pp}) \sin \theta_0}{2\delta T} \quad 5-(6)$$

$$V \approx M \left\{ \delta T + \frac{\Delta T(t_{pp})}{2} \cos \theta_0 \right\} \quad 5-(7)$$

5-(6)式において、参照信号に対するロックイン出力の位相変化は、「参照信号」の振幅 δT に対するパルス加熱による温度上昇 $\Delta T(t_{pp})$ の比で表されるので、加熱光並びに測温光強度を含む比例係数 M が相殺される。そのため、加熱光または測温光に含まれるドリフトや雑音に対して、大きく左右されることはない。一方振幅成分は、比例係数 M が残るので出力信号は加熱光強度並びに測温光に含まれる雑音に対して敏感である。

周期的な微小信号を検出するために同一周期の外部信号を重畳して検出する方法は光通信

関連の分野でホモダイナミック検出法と呼ばれている。特に重畳する信号が自発的に生成される場合、セルフホモダイナミック検出という。ピコ秒サーモリフレクタンス法のような光学測定に応用したのは世界で初めてである。

5.3 位相成分の加熱光強度依存性

位相成分がレーザー光強度の揺らぎに依存としないとするとき残りの雑音成分は何に由来するのかを検討するために、ロックインアンプの信号振幅成分と信号位相成分の加熱光強度依存性を調べた。

試験試料には DC スパッタリングによりパイレックス 7740 ガラス基板上に成膜した厚さ 100nm のモリブデン薄膜を用いた。加熱光の平均出力は試料到達直前で 4.2mW から 75mW の間で変え、測温光の平均出力は 0.5mW に固定して測定した。加熱光と測温光の強度バランスは 2 章装置ブロック図で示したピコ秒チタンサファイアレーザーの出射端にある二つの半波長板を用いて調整した。図 5-4 に振幅信号、図 5-5 に位相信号の測定結果を示す。表示された信号は信号変化量の最大値で規格化されている。図から明らかなように同じ加熱光強度で位相信号の信号雑音比は振幅信号のそれよりも優れていることが分かる。

加熱光強度と信号雑音比の関係を図 5-6 に示す。ここで、「信号」は温度上昇前の信号レベルを基準とした信号変化量の最大値、「雑音」は遅延時間が -90ps から -10ps における信号の標準偏差として定義した。振幅成分の信号雑音比は加熱光強度が 14mW 以上からほぼ一定の値をとるが、位相信号の信号雑音比は強い出力側で鈍化するものの強度が増すにつれて、信号雑音比は増加する。振幅成分と位相成分において信号雑音比が異なるのはレーザー光強度の雑音に比例して変化する光学的な雑音と、検知器とロックインアンプに含まれる電気的な雑音の寄与の仕方が、振幅成分と位相成分で異なるからである。

振幅成分についてまず考察する。光の強度は半波長板で調整されているのでレーザー光源部で雑音の割合が変化しない限り光学的雑音は加熱光強度に比例して変化する。一方計測機器に含まれる電気的な雑音は第ゼロ近似では加熱光強度に依存しないと考えられる。パルス加熱による温度上昇は光学的雑音と同様に加熱光強度に比例して変化する。光学的雑音が電気的雑音より十分大きい時、光学的雑音と信号はレーザー光の出力に比例し振幅成分の信号雑音比は一定となる。すなわち、振幅成分の信号雑音比は光源の信号雑音比に比例する。今回の実験においては 14mW 以上において光学的雑音が支配的になっていると考えられる。

次に位相成分について考察すると、光学的雑音は 5-(3)式あるいは 5-(6)式から明らかなようにキャンセルされ、電気的雑音のみが残る。従って加熱光強度が大きくなるほど位相成分の信号雑音比は大きくなる。理想的には信号雑音比は加熱光強度に比例して無限に大きくなるが、実際は無限に大きくなるのではなく、ロックインアンプの検出可能な最小位相で制限される。

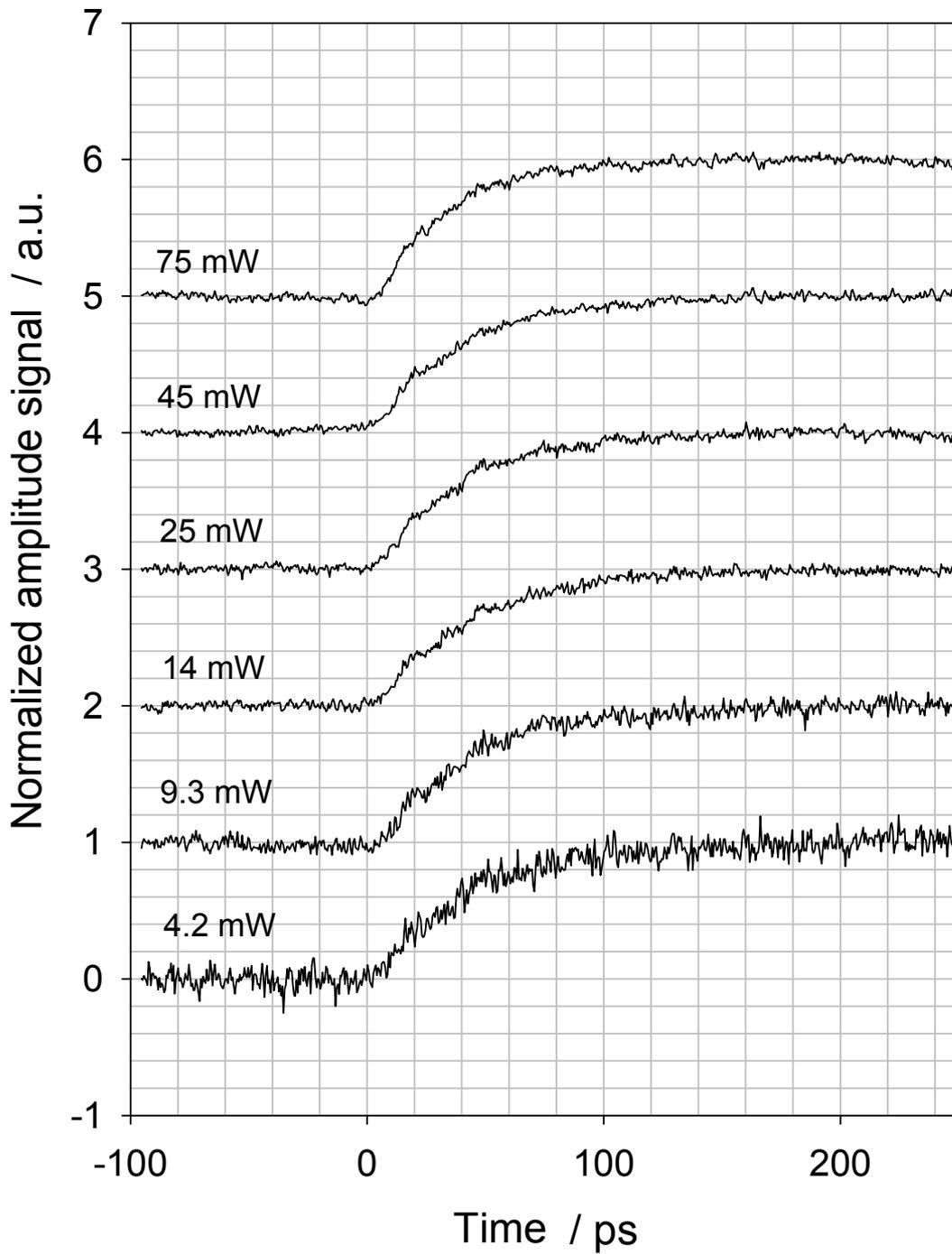


図 5-4 振幅成分の加熱光強度依存性. 試料はモリブデン 100 nm である.

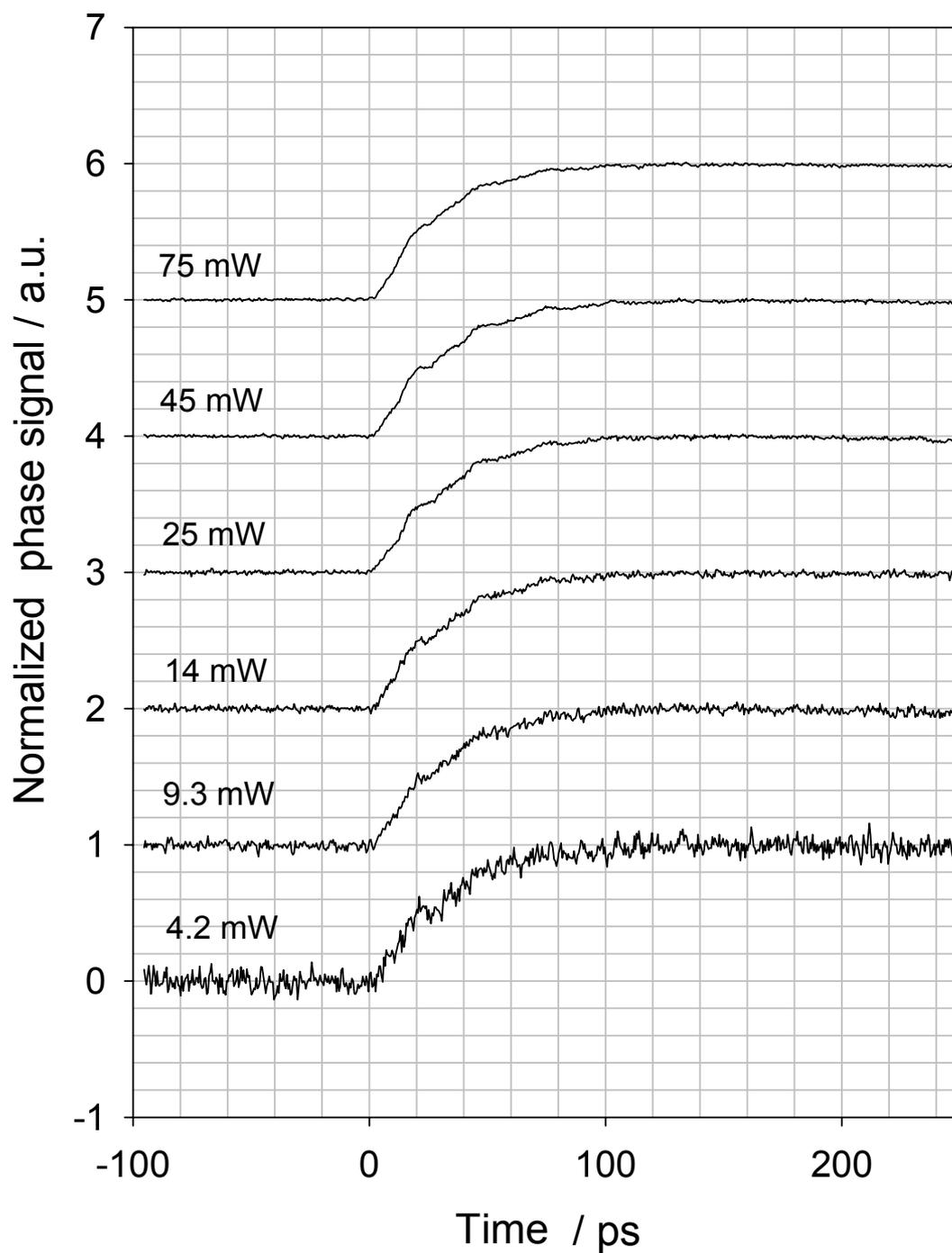


図 5-5 位相成分の加熱光強度依存性. 試料はモリブデン 100 nm である.

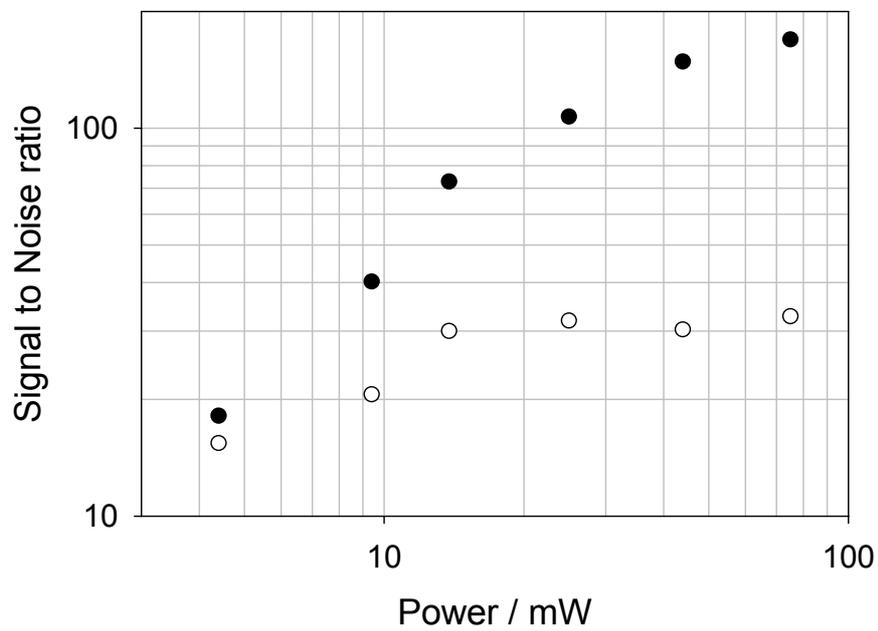


図 5-6 信号雑音比の加熱光強度依存性. 黒丸が位相成分, 白丸が振幅成分を示す.

5.4 位相成分の変調周波数依存性

ここでは、位相成分の変化量は何に依存して変化するかを考察する。議論を簡単にするためにパルス加熱後の温度上昇は、薄膜の両面が断熱的である場合の温度上昇で記述できると仮定する。このときパルス加熱による温度上昇の最大値は以下の式で表される。

$$\Delta T_{\max} = \frac{Q}{\rho_f c_f d_f} \quad 5\text{-}(8)$$

ここで Q は単位面積、単位パルスあたりの熱量である。一方「参照信号」の振幅 δT と加熱光に対する位相遅れ θ_0 であるが、連続光による周期加熱に対する応答と仮定して、応答関数法により以下の式で表される(4章参照)。

$$\delta T = \frac{q}{b_s \sqrt{2\pi f_{\text{mod}}}} \frac{1}{\sqrt{\zeta^2 + (1 + \zeta)^2}} \quad 5\text{-}(9)$$

$$\theta_0 = \frac{3}{4}\pi + \arctan\left(-\frac{\zeta + 1}{\zeta}\right) \quad 5\text{-}(10)$$

$$\zeta = \sqrt{\pi f_{\text{mod}} \tau_s} \quad 5\text{-}(11)$$

ここで、 q は単位面積単位時間あたり投入される熱量、 b_f は薄膜の熱浸透率、 ω は変調周波数、 β は薄膜の基板に対する熱浸透率比である。また、またパルス当たりの熱量 Q と単位時間当たりの熱量 q の間には下記の関係がある。

$$q = \frac{f_{\text{rep}} Q}{2} \quad 5\text{-}(12)$$

5-(8)から 5-(12)式を 5-(6)式に代入して整理すると下記のようになる。

$$\begin{aligned}
\tan(\phi_{\max}) &= \frac{1}{f_{\text{rep}}} \left\{ 2\pi f_{\text{mod}} + \sqrt{\frac{\pi f_{\text{mod}}}{\tau_s}} \right\} \\
&= \frac{1}{f_{\text{rep}}} \left\{ 2\pi f_{\text{mod}} + \frac{b_s}{C_f} \sqrt{\pi f_{\text{mod}}} \right\} \\
&= \frac{1}{f_{\text{rep}}} \left\{ 2\pi f_{\text{mod}} + \frac{b_s}{\rho_f c_f d_f} \sqrt{\pi f_{\text{mod}}} \right\}
\end{aligned} \tag{5-13}$$

特に $\tau_s f_{\text{mod}} \ll 1$ のとき，5-(13)式は

$$\tan(\phi_{\max}) \approx \frac{\sqrt{\pi f_{\text{mod}}}}{f_{\text{rep}}} \frac{b_s}{C_f} = \frac{\sqrt{\pi f_{\text{mod}}}}{f_{\text{rep}}} \frac{b_s}{\rho_f c_f d_f} \tag{5-14}$$

となる．改めて強調しておきたいのは，位相変化が 5-(13)または 5-(14)で示されているように，薄膜試料の光学的な性質に依らないことである．これらの式から，位相変化の最大値は薄膜の単位面積当たりの熱容量が大きいほど小さくなることがわかる．これはちょうどバルク材料に対するレーザフラッシュ法において温度上昇の最大値が試料の熱容量に反比例することと類似している．図 5-1 に戻り，膜厚の変化と位相変化の最大値の関係を見ると，膜厚が厚くなるほど位相変化の最大値が減っており，導かれた 5-(13)，5-(14)式と定性的な振舞いは一致する．

一方，本測定法固有の性質は，変調周波数が大きくなるほど，またはパルスの繰り返し周波数が小さくなるほど，温度変化に比例した位相変化の最大値が大きくなる点である．これは「参照信号」が蓄熱によって自発的に生成されることに基づいて，直感的に理解することができる．「参照信号」の温度振幅は熱が蓄積されることによって生じるので，1 変調周期当たりのパルス数が多いほど，「参照信号」の温度振幅 δT は大きくなる．従って，繰り返し周波数が固定で変調周波数が増えると，1 変調周期当たりの加熱パルス数が減り，「参照信号」の温度振幅 δT が減るので，位相変化の最大値は増加する．図 5-7 に変調周波数依存性を示す．試料は膜厚が 140 nm のアルミニウム薄膜をパイレックスガラス基板上に成膜したもので 0.5MHz，1MHz，2MHz の 3 つの変調周波数で測定を行った．図 5-7 で明らかなように変調周波数が大きいほど，位相変化の最大値が大きく，定性的には 5-(13)や更に近似された 5-(14)式と一致する．

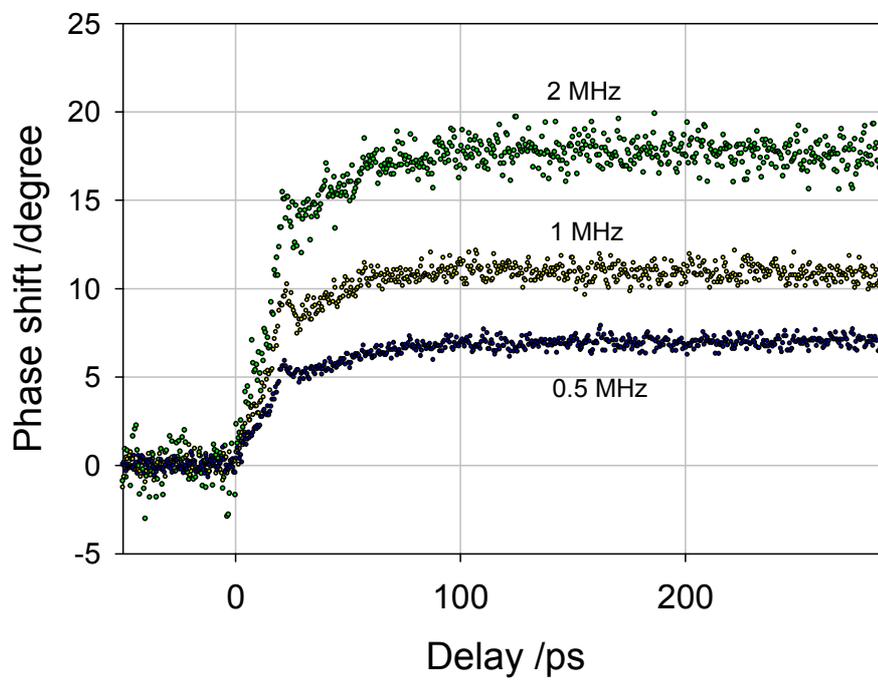


図 5-7 変調周波数依存性. 試料は厚さ 140nm のアルミニウム薄膜.

5.5 まとめ

ロックイン検出時の位相成分がパルス加熱に対する温度変化に比例して変化することを発見した。ロックイン検出される信号は、パルス加熱による温度上昇に比例した成分と、連続的に発振されるパルスによって自発的に生成される「参照信号」を重ね合わせによって表すことができる、ホモダイナミック検出法であることを明らかにした。信号雑音比に優れていることから、応答時間の長い多層膜材料や低熱伝導材料等の熱物性測定に有効である。また、この方法の特筆すべき点は、薄膜微小領域の熱物性測定のみならず周期的に発振する超短パルスレーザーを用いた微小時間内の過渡応答一般に適用可能な点であり、例えば過渡格子緩和法や動的ラマン分光法などへの適用など、今後の応用範囲の広がりが期待される。

Appendix

ピコ秒サーモリフレクタンス信号の解析

超短パルスレーザーを用いたサーモリフレクタンス測定におけるロックインアンプの出力の一般形は、Capinski, によって示されている。ここでは、その導出過程の途中から、ある近似を導入することで、ロックインアンプ出力の位相成分にパルス加熱に対する温度上昇に比例した変化が現れることを Capinski らの一般的な定式化から導き、本編で図を用いて説明した信号の解釈と Capinski らの数学的なアプローチが本質的に等価であることを示す。

変調前の加熱光強度

変調前のピコ秒チタンサファイアレーザーから発振されたパルス加熱光強度 $I_1(t)$ は以下の式で表される。

$$I_1(t) = I_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - n\tau) \quad \text{A5-(1)}$$

ここで、 I_0 は 1 パルス加熱で吸収される熱エネルギー、 t はパルスの繰り返し周期である。その後変調角周波数 ω で強度変調されているので、変調を考慮した加熱光強度の時間変化 $I_2(t)$ は以下の式で表される。

$$\begin{aligned} I_2(t) &= I_1(t) \times W(\omega t) \\ &= I_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - n\tau) \cos(\omega t) \end{aligned} \quad \text{A5-(2)}$$

ここで、 $W(\omega t)$ は強度変調を示す任意の関数を表す。上式 2 行目では、 $W(\omega t)$ の形として $\cos \omega t$

を選んだ。すると薄膜で吸収されるエネルギーは、反射率を R_{ef} として以下の式で表される。

$$\begin{aligned} q(t) &= (1 - R_{ef}) I_2(t) \\ &= (1 - R_{ef}) I_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t - n\tau) \cos(\omega t) \end{aligned} \quad \text{A5-(3)}$$

試料裏面の温度変化は A5-(3) 式の各パルス加熱による温度応答の重ねあわせと考えることができる。

1 パルス加熱に対する温度応答

1 パルス加熱に対する温度応答を以下の式で表されると仮定する。

$$\Delta T(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \Delta T_1(t) & t \geq 0 \end{cases} \quad \text{A5-(4)}$$

ただし $\Delta T_1(t)$ は $t \rightarrow \infty$ の極限で 0 に収束する。

周期的に発振するパルス光による温度変化

薄膜の表面温度変化 $T(t)$ は単一パルス加熱に対する温度応答 $\Delta T(t)$ の寄与を重ね合わせることで表すことができる。

$$\begin{aligned} T(t) &= \int_{-\infty}^t \Delta T(t-t') I_2(t') dt' \\ &= (1 - R_{ef}) I_0 \int_{-\infty}^t \Delta T(t-t') \sum_{n=-\infty}^{\infty} \delta(t' - n\tau) \cos(\omega t') dt' \\ &= (1 - R_{ef}) I_0 \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta T(t - n\tau) \cos(\omega n\tau) dt \end{aligned} \quad \text{A5-(5)}$$

測温光強度

加熱パルス光と同様に測温パルス光の強度変化 $I_{pr}(t)$ を記述すると、以下の式で表される。

$$I_{pr}(t) = I_{pr0} \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(t - m\tau - t_{pp}) \quad \text{A5-(6)}$$

ここで、 t_{pp} は測温パルス光の加熱パルス光に対する試料到達時間の遅れである。

シリコンフォトダイオードで検知される信号

試料で反射した後の測温光がシリコンフォトダイオードで受光し、増幅された後の電氣的な信号 $S(t)$ は

$$S(t) = Y \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta T(t - n\tau) \cos(\omega n\tau) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(t - m\tau - t_{pp}) \quad \text{A5-(7)}$$

と表される．ここで、 Y は温度係数や反射率、検知器回路内の変換係数などを含んだ定数である．時刻 t に検出器で検知される出力は、検知器の応答性能が角変調周波数 ω より大きく、パルスの繰り返し角周波数 $2\pi/\tau$ より小さい時、任意の時点 $l\tau$ における値は、 $l\tau < t < (l+1)\tau$ の範囲で積分した値をパルスの繰り返し周期 τ で割って平均したものとするば、

$$\begin{aligned} S(l\tau; t_{pp}) &= \frac{1}{\tau} \int_{l\tau}^{(l+1)\tau} S(t) dt \\ &= \frac{1}{\tau} \int_{l\tau}^{(l+1)\tau} Y \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta T(t - n\tau) \cos(\omega n\tau) \sum_{m=-\infty}^{\infty} \delta(t - m\tau - t_{pp}) dt \\ &= \frac{1}{\tau} Y I_{pr0} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \Delta T(l\tau + t_{pp} - n\tau) \cos(\omega n\tau) \end{aligned} \quad \text{A5-(8)}$$

ここで $m=l$ の時しか積分範囲に含まれない。

特に $\Delta T(t)$ は因果律より時刻ゼロより小さい時はゼロであるから (A5-(3)式参照),

$$S(l\tau; t_{pp}) = \frac{Y I_{pr0}}{\tau} \sum_{n=-\infty}^l \Delta T_1(l\tau + t_{pp} - n\tau) \cos(\omega n\tau) \quad \text{A5-(9)}$$

A5-(9)式は書き下すと以下の式で表される．

$$S(l\tau; t_{pp}) = \frac{Y I_{pr0}}{\tau} \left\{ \begin{aligned} &\Delta T_1(t_{pp}) \cos(\omega l\tau) + \Delta T_1(\tau + t_{pp}) \cos(\omega(l-1)\tau) \\ &+ \Delta T_1(2\tau + t_{pp}) \cos(\omega(l-2)\tau) + \dots \end{aligned} \right\} \quad \text{A5-(10)}$$

A5-(10)式中カッコ内を初項とそれ以外の項に分離して記述しなおすと、

$$S(l\tau; t_{pp}) = \frac{Y I_{pr0}}{\tau} \left[\Delta T_1(t_{pp}) \cos(\omega l\tau) + \sum_{n=-\infty}^{l-1} \Delta T_1(l\tau + t_{pp} - n\tau) \cos(\omega n\tau) \right] \quad \text{A5-(11)}$$

以上のことから、 $t_{pp} \ll \tau$ のとき、 $n\tau \sim n\tau + t_{pp}$ なので、

$$\Delta T_1(\tau + t_{pp}) \approx \Delta T_1(\tau), \Delta T_1(2\tau + t_{pp}) \approx \Delta T_1(2\tau), \dots \quad \text{A5-(12)}$$

となる。すると A5-(11)式括弧内第 2 項は遅延時間 t_{pp} に依存しない級数和で記述できる。

$$\begin{aligned} S(l\tau; t_{pp}) &= \frac{YI_0 I_{pr0}}{\tau} \left[\Delta T_1(t_{pp}) \cos(\omega l\tau) + \sum_{n=-\infty}^{l-1} \Delta T_1(l\tau - n\tau) \cos(\omega n\tau) \right] \\ &= \frac{YI_0 I_{pr0}}{\tau} \left[\Delta T_1(t_{pp}) \cos(\omega l\tau) + \left\{ \begin{array}{l} \Delta T_1(\tau) \cos(\omega(l-1)\tau) \\ + \Delta T_1(2\tau) \cos(\omega(l-2)\tau) \\ + \Delta T_1(3\tau) \cos(\omega(l-3)\tau) \\ + \dots \end{array} \right\} \right] \end{aligned} \quad \text{A5-(13)}$$

A5-(13)式中カッコ内は $\cos \omega l\tau$ に対して位相がずれた項の和で表現されているので、その和もまた、 $V \cos(\omega l\tau - \theta_0)$ の形で記述できる。これが自発的に生成された信号である。

$$S(l\tau; t_{pp}) = \frac{YI_0 I_{pr0}}{\tau} \left[\Delta T_1(t_{pp}) \cos(\omega l\tau) + \delta T \cos(\omega l\tau - \theta_0) \right] \quad \text{A5-(14)}$$

A5-(14)式でカッコ内第 1 項がパルス加熱に対する温度上昇に比例する成分で、第 2 項が自発的に生成された「参照信号」である。 $t = l\tau$ なので A5-(14)式は下記の通りに現すことが可能で、本編 5-(2)式と同様の形となる。

$$S(t; t_{pp}) = \frac{YI_0 I_{pr0}}{\tau} \left[\Delta T_1(t_{pp}) \cos(\omega t) + \delta T \cos(\omega t - \theta_0) \right] \quad \text{A5-(15)}$$

6 電氣的遅延システムの開発

第5章までの研究結果より信号雑音比が大幅に改善され、ピコ秒サーモリフレクタンズ法による定量的な熱物性測定が可能となってきたが、現状のシステムでは遅延時間は折り返しミラーを取り付けた移動ステージの最大移動距離に制限されており、例えば本装置では最大観測可能時間領域は1 nsである。しかし、低熱伝導率材料や厚さ200 nm以上の金属薄膜や、低熱拡散率金属薄膜、金属・非金属の多層膜では、熱拡散時間 d^2/κ_f が1 ns以上となる場合も少なくない。このような材料に対し、現状の装置で測定を行うとパルス加熱による温度上昇の全体像が捕らえられず、熱拡散率の測定が困難であった。

しかも、従来の光学的遅延方式では、ステージの移動距離が長い程、ステージが移動することに伴うビーム径の広がりや照射位置のずれが起こり易く、測定誤差要因になる。Capinskiらは、行路長を伸ばすことによる不具合を減らすために、遅延ラインを通過した光をファイバに通すことで照射領域の変化を防いでいるが、その測定例でも最大7 nsであった[6-1]。

そこで、ピコ秒サーモリフレクタンズ法の適用範囲を広げるために、行路長を変える「光学的」な遅延制御システムの代わりとして2台のピコ秒レーザーを用いて「電氣的」に遅延時間を制御するシステムを開発した[6-2]。

6.1 装置

6.1.1 電気遅延システム

図6-1に従来の光学遅延方式と対比させて電気遅延方式の装置ブロック図を示す。図

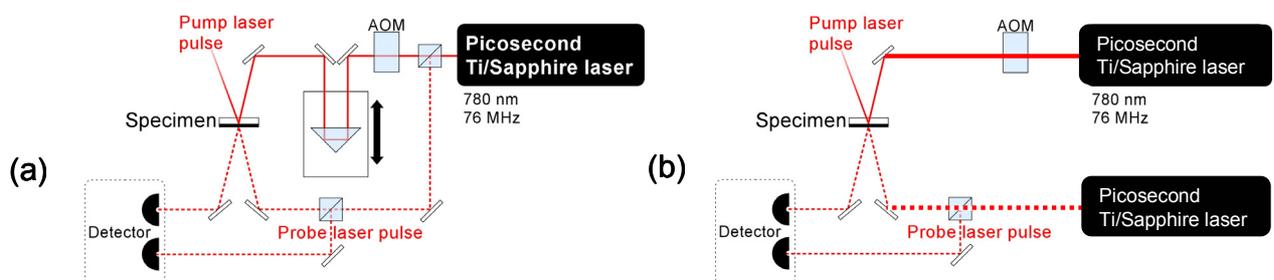


図 6-1 (a)光学遅延システム(従来)のブロック図. (b)電気遅延システムのブロック図.

6-1(b)に示した新しい計測システムは、遅延ラインを用いることによる制約を解決するために、加熱(励起)パルス光と測温光を別々の光源とし、パルス光の発振時における両光の発振するタイミングを電気的な信号で制御する。パルス幅は各々2psであり発振周波数は76MHz(繰り返し周期13.2ナノ秒)である。

これまでの光学遅延方式では一台のピコ秒チタン・サファイアレーザーから発振されたパルスをビームスプリッタで分離していたので、加熱パルス光と測温パルス光の行路長差が決まれば、加熱パルス光に対する測温パルス光の遅延時間は一定に維持された。そのため、発振周波数を厳密に維持する必要は無かった。

しかし、1台から発振されるレーザーパルスを分離する代わりに二台のピコ秒パルスレーザーを用いて発振するタイミングを電気的に制御する場合は、二台のパルスレーザーの繰り返し周期が測定中に同一かつ一定に維持する必要がある。維持されない場合、加熱パルス光に対する測温パルス光の遅延時間が、次のパルスが発振される毎に遅延時間がずれて、一定の遅延時間を維持することができない。

そこで図6-2に示すように各ピコ秒チタン・サファイアレーザーにパルスの繰り返し周期を一定且つ安定に制御する共振器長コントローラ(Coherent社, Synchro-Lock)を導入した。共振器長コントローラは、レーザーヘッド内のミラーに設置される複数のアクチュエータがフィードバック信号を基に動き、共振器長を一定に維持する。フィードバック信号は信号発生器で作られる外部からの基準信号と実際に発振されているパルスの繰り返し周波数を参照することにより作られる。

共振器長コントローラの導入により、加熱用、測温用ピコ秒レーザーパルスの発振は各共振器長コントローラに入力される基準信号に対してロックされており、基準信号間の位相を変化させれば、その位相変化量に比例して2台のピコ秒レーザーパルスの発振するタイミングも変化する。基準信号間の位相差 1° は36.5psに相当する。

基準信号間の位相を変化させるだけなので、原理的には遅延時間の最大値に上限は無いが、パルス加熱に対する温度応答の観察時間は加熱と測温に用いるレーザーパルスの繰り返し周期で制限される。しかしこの問題はパルスピッカーでパルスを間引くことで観測時間領域を2倍、4倍、…と引き伸ばすことが可能である。

集光系、検知系は第3章で述べたものと同じであるので説明は省略する。

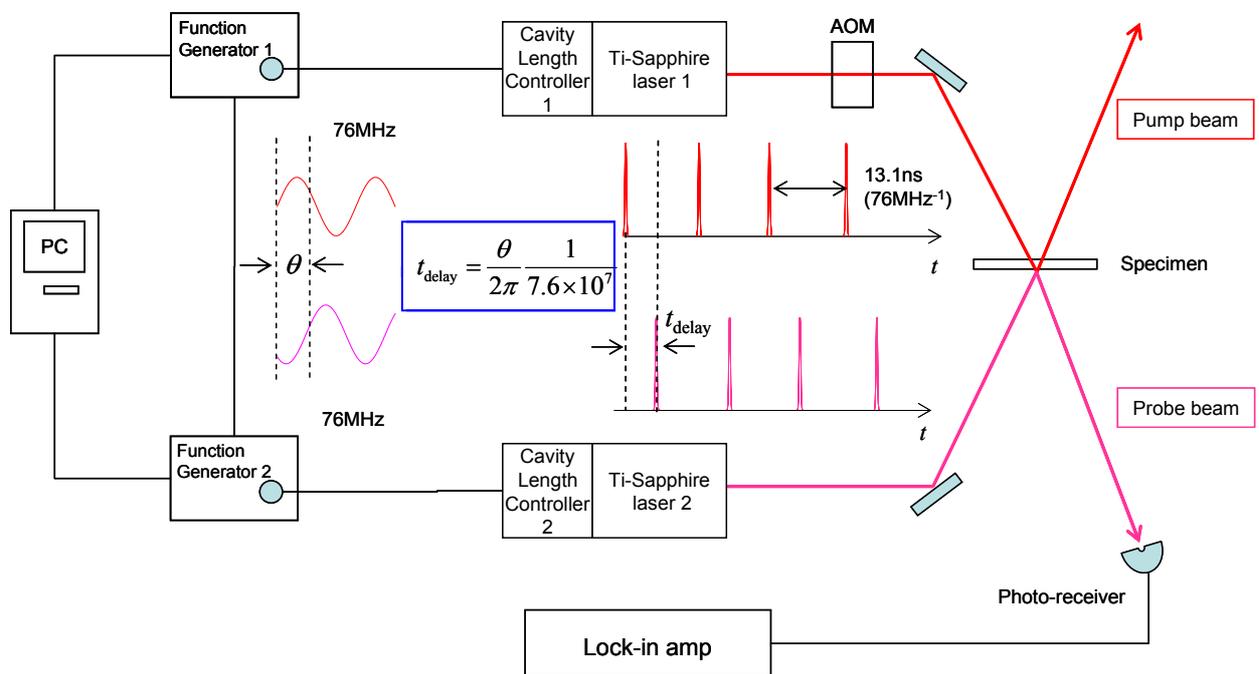


図 6-2 電氣的遅延を導入したピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率計ブロック図.

6.1.2 時間分解能

電気遅延方式では時間分解能は光源のパルス幅で決まるのではなく、2つの光源から来るパルスの繰返し周期がどれだけ一致し且つ安定かで決まる。

ここでは、時間分解能を評価するためにオートコリレータを用いて異なる光源から来るパルスの相関信号を測定した。オートコリレータは3章においてパルス幅を評価する際に用いたように、相関信号の測定にも用いることができる。図6-3に示すように2台のパルスレーザーから発振されるパルス列を同じ光軸に合わせてオートコリレータに入れる。2倍波が生じる場合は、(1)加熱光の自己相関信号、(2)測温光の自己相関信号、(3)図6-3内ミラーAで折り返す加熱パルス光とミラーBで折り返される測温パルス光との相関信号、(4)ミラーAで折り返す測温パルス光とミラーBで折り返される加熱パルス光との相関信号、の4通りとなり、(3)と(4)が見たい信号である。オシロスコープ上で出力波形を観察すると、光源の同一なパルス同士で生成される「自己相関信号」の両側(丁度2台のパルスレーザーの遅延時間だけずれた位置)にレーザー光源の異なるパルス同士の相関信号が検出される。この相関信号幅が2台のピコ秒パルスレーザーのジッターであり、電気遅延方式の分解能に対応する。

図6-4は実際に観測されたオートコリレータからの出力信号である。オシロスコープで512回の平均で見ている。図6-4内右側に見える信号が自己相関信号で、各レーザーの自己相関信号が重なって現れている。左側の二つコブに見える信号が異なる2台のパルス間の相関信号である。理想的にはガウス型のパルス同士の相関信号もまたガウシアンであるが、実際に観測された信号はきれいなガウシアンとはならなかった。あえてガウシアンと仮定してフィッティングしたところ、半値全幅は23 ps程度であり、これが電気遅延方式の現状での時間分解能であると考えられる。この幅は光学遅延方式から完全に移行できる時間分解能ではなく、測定対象の温度上昇時間のスケールに応じて光学遅延方式と電気遅延方式を選択して用いる必要がある。

[補足]: (1)オシロスコープでクロス相関信号を観察すると自己相関信号の両側に本文中のクロス相関信号(3)、(4)が現れ、計3本である。図6-4で2本しか見えないのはオートコリレータで片側の範囲だけを観測しているからである。

(2)現在コヒレント社が販売している新しい共振器長コントローラ(Synchro-lockAP)を用いるとジッターはピコ秒パルスの場合は150fs以下に抑えることが出来るようである。共振器長制御システム内の雑音が低減されたことが相関信号の飛躍的な改善に繋がったようである。従って本装置も雑音対策を十分に施せば半値全幅は小さくなり、ある程度時間分解能も改善されると期待される。

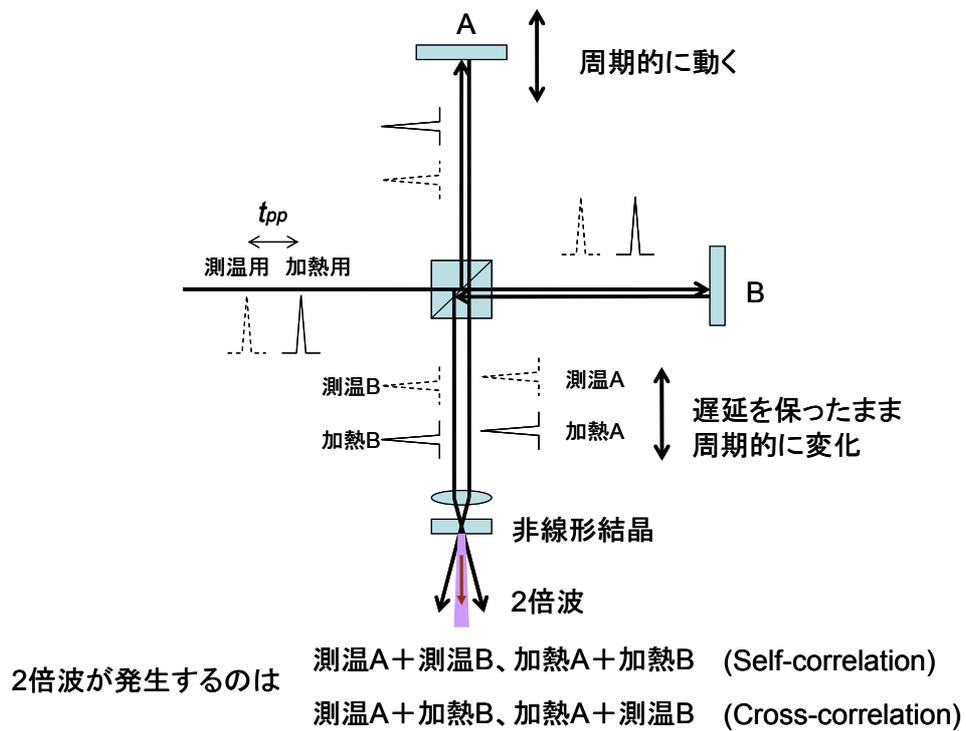


図 6-3 オートコリレータで時間分解能を評価するときの概念図。図に示したように 2 倍波が発生する場合は 4 通りでそのうち二つは自己相関信号である。目的の信号は残った二つの相関信号である。

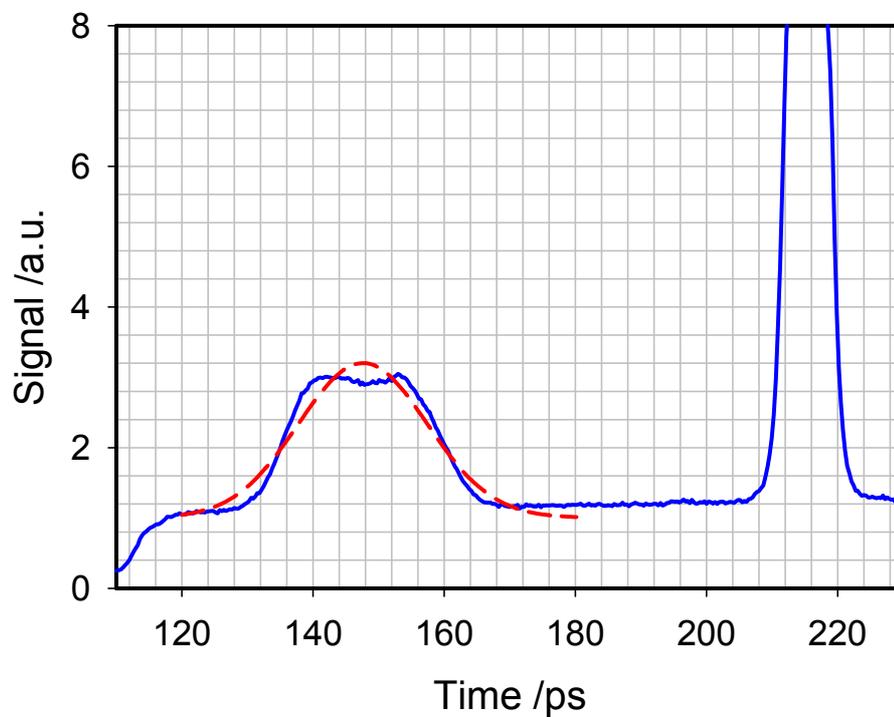


図 6-4 2 台のピコ秒パルスレーザーをオートコリレータに入射させたときに観測された信号。実線が観測された信号。右側の飽和した信号が自己相関信号，左側のピークの低い信号が異なる光源から来たパルス同士の相関信号を示す。鎖線は相関信号をガウシアンに仮定してフィッティングした結果である。

6.2 単層タングステン薄膜に対する測定結果

従来の計測技術より長い遅延時間が実現可能であることを検証するために、ガラス基板の上にスパッタにより成膜された厚さ 140 nm, 200 nm, 300 nm のタングステン薄膜を用意し、開発した測定システムで実際に測定を行った。薄膜はパイレックス 7740 ガラス基板にスパッタにより成膜されており、その他の膜の特性は表 6-1 に示した。この厚さの異なる薄膜に関して、成膜条件は等しく、スパッタ時間が違うのみである。図 6-5 にタングステン薄膜のサーモリフレクタンス信号を示す。横軸は測温光の加熱光に対する遅延時間を示し、縦軸はロックインアンプの信号出力を示す。測定した遅延時間領域は 65 ナノ秒であり、信号発生器 2 の位相に換算すると約 1800° に相当する。加熱光パルスの繰り返し周期(1/76MHz=13.2 ナノ秒)でパルス加熱に対する温度応答が繰り返される様子が観測できる。このように従来の観測可能時間領域の限界を超えて、パルスの繰り返し周期に相当する遅延時間領域を観測することに世界で初めて成功した。

図 6-6 に 1 変調周期分のサーモリフレクタンス信号を示す。初期における見かけの温度応答はバルク材料に対するレーザーフラッシュ法で観察される温度応答曲線に類似しており、膜厚が厚くなるに従って、温度上昇時間が伸びていることが確認できる。しかし、レーザーフラッシュ法で観測される信号との明らかな違いとして、最高温度上昇に到達した後は初期温度レベルに向かって直線的に戻っていく様子が認められた。

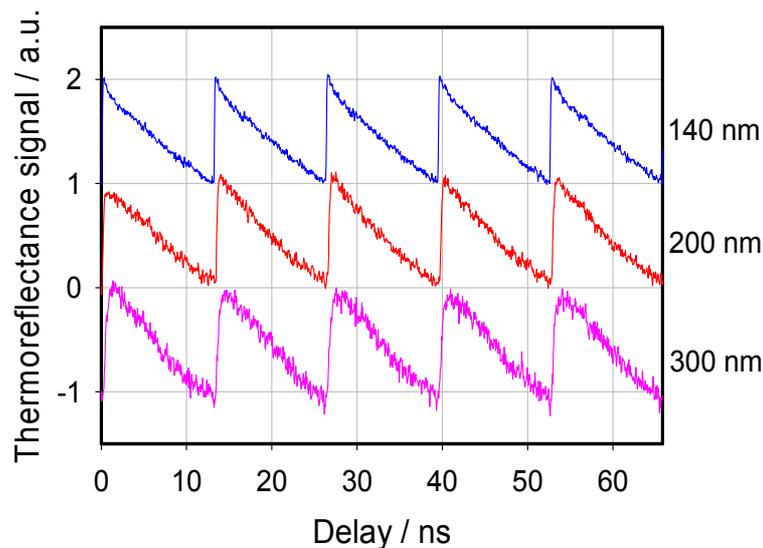


図 6-5 タングステン薄膜のピコ秒サーモリフレクタンス信号。遅延時間領域 13ns. パルスの繰り返しに相当する周期的な温度変化が観測される。

表 6-1 タングステン薄膜の膜厚, 表面粗さ, 吸収係数, 浸透深さ, 電気抵抗率

Nominal thickness	d	R_a	α	Penetration depth	Resistivity ρ
nm	nm	nm	$\times 10^7 \text{m}^{-1}$	nm	$\times 10^{-5} \Omega \text{cm}^{-1}$
140	139	1.2	4.4	23	2.6
200	184	1.2	4.4	23	2.9
300	275	4.7	4.4	23	2.9
Bulk			4.4	23	0.5

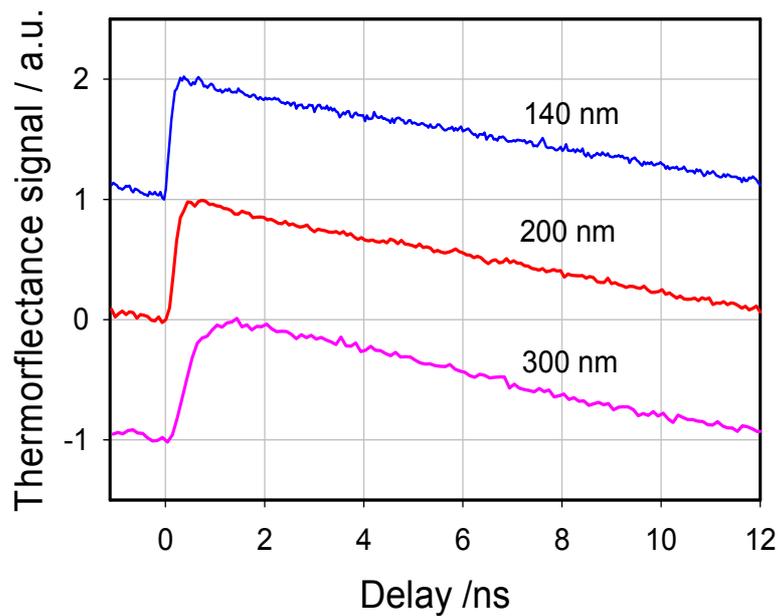


図 6-6 タングステン薄膜のピコ秒サーモリフレクタンス信号. 遅延時間領域 13ns. 2ns 以降初期温度レベルに向かって直線的に減衰する様子が確認された.

6.3 熱拡散率の算出

加熱パルス光に対する「見かけ」の温度応答を記述するために図 6-7 のようなモデルを考える。取り扱う系が熱浸透率の低いガラス基板上に成膜された金属薄膜なので、薄膜表面と薄膜・基板界面の境界条件は断熱的であると仮定する。薄膜表面で断熱的で面方向には一様に加熱されている場合、加熱パルス光が周期的に照射されるとすれば熱の逃げ場がないからパルスが照射されるごとに温度が増加していく。しかし、実際に観測される信号は、次のパルス光が来るまでに強制的に初期温度レベルに戻っている。薄膜・基板界面にパルス光が照射される一方で、単位時間あたり一定量の熱を奪うヒートシンクが基板側(図 6-7(a), (b))にあるとし、この二つの成分がバランスを取って定常状態が実現されている(図 6-7(c))と仮定する。

$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \kappa_f \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} \quad 6\text{-}(1)$$

$$K_f \left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=d} = Q \sum_{n=-\infty}^{n=\infty} \delta(t - n\tau_{rep}) - q \quad 6\text{-}(2)$$

$$K_f \left. \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad 6\text{-}(3)$$

ここで、 K_f は薄膜の熱伝導率である。 Q は1加熱パルス光により単位面積あたり吸収される熱量、 q は導入したヒートシンクが単位時間、単位面積あたり奪われる熱量である。定常状態を実現するためには1加熱パルス当たり吸収される熱量と繰り返し周期に渡ってヒートシンクに吸い込まれる熱量が等しくなくてはならない。

$$q\tau_{rep} = Q. \quad 6\text{-}(4)$$

このとき、温度応答 $T(t)$ はパルス加熱による温度上昇の寄与と、ヒートシンクによる温度の減衰が重畳された以下の式で表される。

$$T(t) = \Delta T(t) - \frac{q}{\rho_f c_f d} t, \quad 0 < t < \tau_{rep} \quad 6\text{-}(5)$$

$$\Delta T(t) = \frac{2Q}{b_f \sqrt{\pi t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \tau_f}{4t}\right) \quad 6\text{-}(6)$$

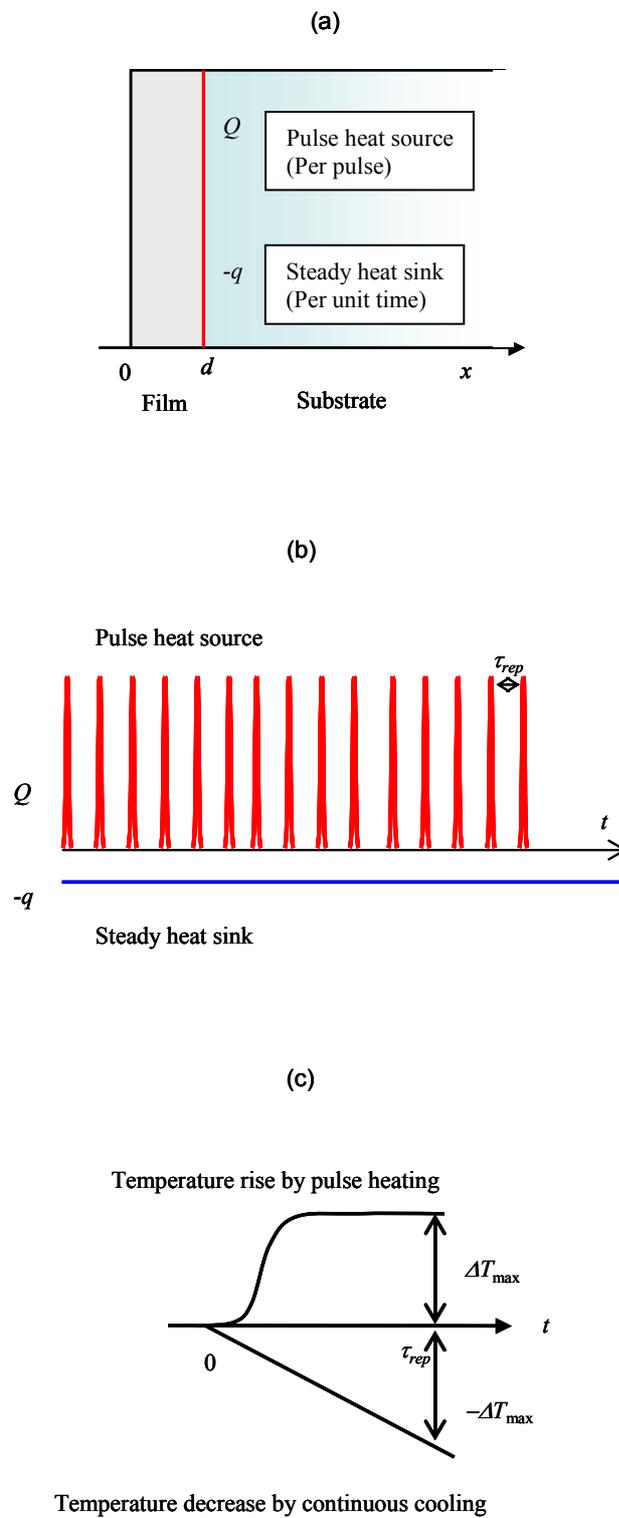


図 6-7 定常的なヒートシンクがあるとした場合の解析.

ここで b_f は $b_f = \rho_f c_f \sqrt{\kappa_f}$ で定義される薄膜の熱浸透率, ρ_f は薄膜の密度, c_f は薄膜の比熱容量, $\Delta T(t)$ はパルス加熱による温度上昇で薄膜両面が断熱で光の進入深さがゼロとした時の温度応答である. τ_f は薄膜を熱が横切る特性時間で $\tau_f = d^2/\kappa_f$ で定義される. d は膜厚である. 遅延時間がゼロのとき, 温度上昇値が 0 とすると, 上式より

$$T(t) = \Delta T_{\max} \left[\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{\tau_f}{t}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \tau_f}{4t}\right) - \frac{t}{\tau_{rep}} \right] \quad 6\cdot(7)$$

$\Delta T_{\max} = Q/(\rho_f c_f d)$ は断熱境界条件での最大温度上昇値である. 上式において未知の変数は最大温度上昇 ΔT_{\max} と熱が膜を横切る特性時間 τ_f である.

図 6-8 に厚さ 300 nm タングステン薄膜のサーモリフレクタンス信号とカーブフィッティングした計算結果を示す. 遅延時間の大きいところで少しずれが見られるが全体としてよく一致している. 白丸で表示された信号は直線的に減少する信号の寄与を差引き, 断熱薄膜の温度応答に変換したものである. 算出された厚さ 300 nm のタングステン薄膜の熱拡散率は $2.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, でバルクのタングステン薄膜の熱拡散率 $6.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [6-3] の 39% であった.

加熱後の温度上昇を詳しく見たのが図 6-9 で, 既に補正済みである. 熱拡散率を正確に算出するために加熱光の浸透深さを考慮した以下の温度応答式を 6-(7) 式の代わりに用いた.

$$\Delta T(t) = \Delta T_{\max} \sqrt{\frac{\tau_f}{\tau_i}} \exp\left(\frac{t}{\tau_i}\right) \sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma^{|n|} \exp\left[(2n-1)\sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right] \text{erfc}\left(\frac{2n-1}{2}\sqrt{\frac{\tau_f}{t}} + \sqrt{\frac{t}{\tau_i}}\right). \quad 6\cdot(8)$$

ここで τ_i は初期の温度減衰率で 2-(5) 式でも示したが, $\tau_i = 1/\alpha^2 \kappa_f$ で定義される. 厚さ 140 nm と 300 nm の薄膜に対し算出された薄膜の熱拡散率は $2.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ でバルクのタングステン薄膜の熱拡散率 $6.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ に対して 39% であった. 厚さ 200 nm のタングステン薄膜の熱拡散率は $2.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ でバルクタングステン薄膜の 42% であり, 系統的な膜厚依存性は見られなかった.

ここで考慮した直線的な温度応答は実際には存在しないヒートシンクを仮定している. 遅延時間を変化させたときにロックインアンプの出力 (つまり「見かけ」の温度応答) が強制的に初期レベルに戻るの, 単一加熱パルスではなく強度変調された加熱パルス列によるものである. しかも実際に検出している信号は表面温度変化のうち 1MHz の強度変調周期に同期した成分であり, ある遅延時間をパルスの繰返し周期の整数倍だけずらしても相対的な遅延関係に変化がない. 今回の試料の場合, 「見かけ」の温度応答で確認された直線的な寄与

を差引くだけで比較的良い近似になっていたのは、基板が熱浸透率の低いガラスであるために基板側が断熱境界条件に近く、この直線的に減少する成分が顕著に現れるためであると考えられる。もし基板が熱浸透率の高いサファイアやマグネシア単結晶基板であれば、基板から熱が逃げていくことによる減衰（2-(7)式）と直線的に戻る寄与が「見かけ」の温度応答で重畳されているはずである。

ロックインアンプによって検出される「見かけ」の温度応答を詳細に解析するためには強度変調を受けた周期的に発振する加熱パルス列による温度上昇を数値的に計算する必要がある。

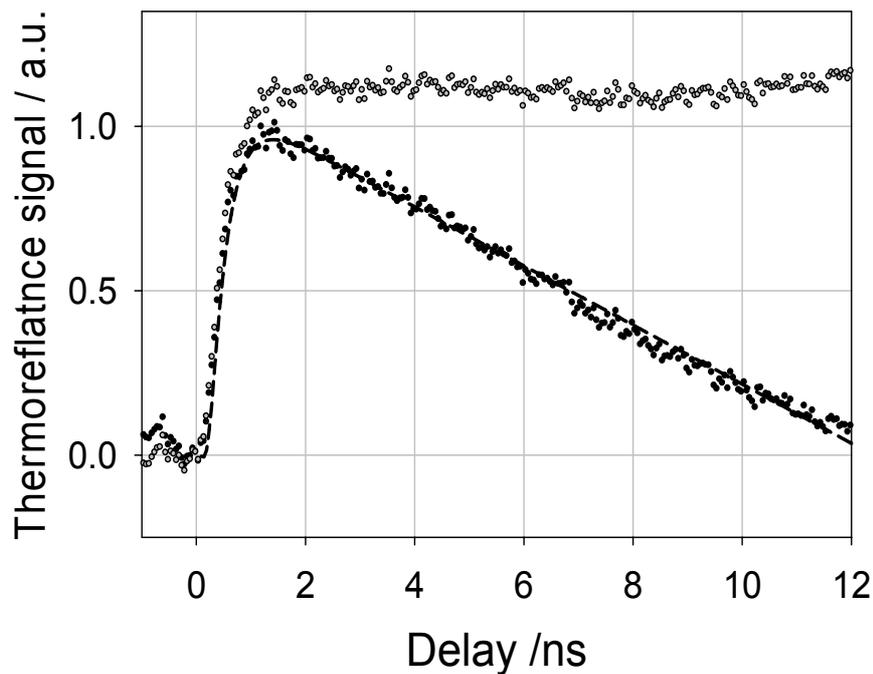


図 6-8 厚さ 300nm のタングステン薄膜に対するピコ秒サーモリフレクタンス信号と補正後の温度応答。黒丸がロックインアンプの位相成分で検出された見かけの温度応答信号。白丸が直線的な寄与を差し引いた後の信号。

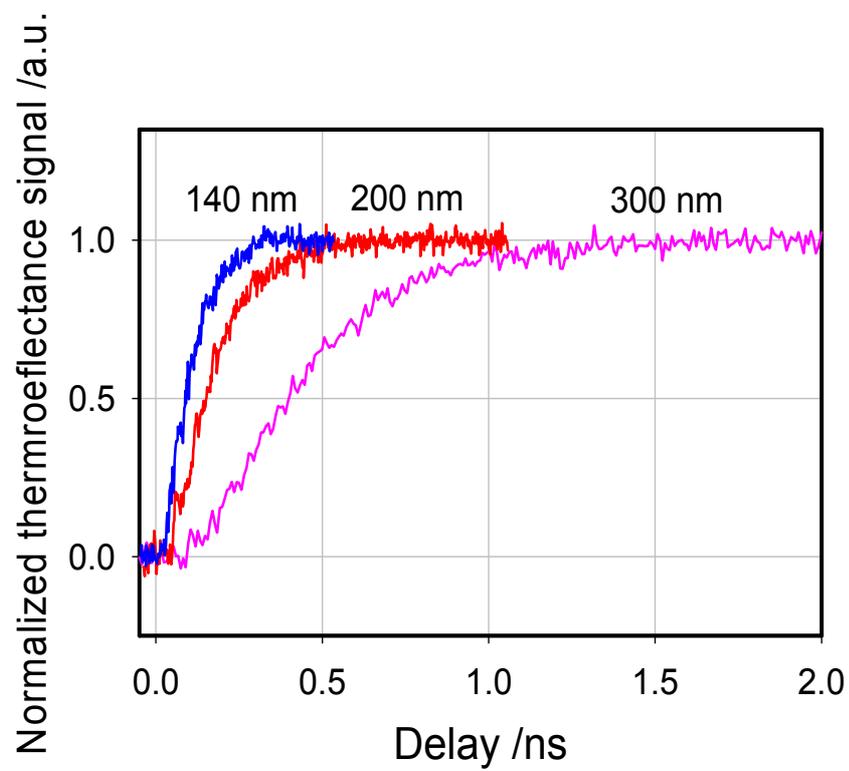


図 6-9 補正後のタングステン薄膜に対するピコ秒サーモリフレクタンス信号. 左側から 140 nm, 200 nm, 300 nm 薄膜.

6.4 非金属薄膜への適用

これまでピコ秒サーモリフレクタンス法は金属薄膜に対しては有効であるが非金属薄膜の場合、加熱光、測温光とも透過してしまうので、測定が困難であった。解決策として非金属薄膜の両側を金属層で被膜した3層薄膜を用意して測定することが考えられるが、従来の光学遅延方式では観測時間領域が十分でないために3層膜の温度応答の全体を得ることができなかった。しかし、前節までに述べた電気遅延方式の開発により観測時間領域を十分に拡大できるようになったことから非金属薄膜への応用の目処がついた。ここでは非金属層を金属薄膜で被膜した3層薄膜に対する非金属薄膜の熱拡散率、金属-非金属界面熱抵抗を算出する方法を検討する。解析方法は馬場の面積熱拡散時間を用いた解析に基づく[6-4]。

図6-10に示されるような界面熱抵抗を伴う3層薄膜の解析解を求めるにあたり、基板への熱浸透は無視し、3層薄膜は外界から断熱されていると仮定する。パルス加熱とサーモリフレクタンスによる測温は表裏面の無限に薄い平板で行われ、膜厚方向への1次元熱拡散を仮定する。このとき、3層薄膜の4端子行列は下記のように表される。

$$\tilde{S}(\xi) = \begin{bmatrix} \cosh \sqrt{\xi} \tau_3 & -b_3 \sinh \sqrt{\xi} \tau_3 \\ -\frac{1}{b_3} \sinh \sqrt{\xi} \tau_3 & \cosh \sqrt{\xi} \tau_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -R_{23} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \sqrt{\xi} \tau_2 & -b_2 \sinh \sqrt{\xi} \tau_2 \\ -\frac{1}{b_2} \sinh \sqrt{\xi} \tau_2 & \cosh \sqrt{\xi} \tau_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -R_{12} & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cosh \sqrt{\xi} \tau_1 & -b_1 \sinh \sqrt{\xi} \tau_1 \\ -\frac{1}{b_1} \sinh \sqrt{\xi} \tau_1 & \cosh \sqrt{\xi} \tau_1 \end{bmatrix} \quad 6-(9)$$

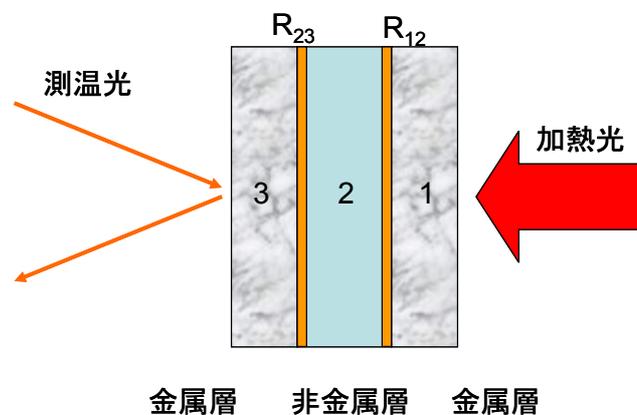


図 6-10 3層薄膜による非金属薄膜の熱物性測定概念図。

この4端子行列を計算し、伝達関数行列に変換してラプラス空間における試料温度変化を求め、6-(9)式に代入して面積熱拡散時間を求めると以下の式で表される。

$$A_{3b} = A_3 + \frac{R_{12}b_1b_2\sqrt{\tau_1}\sqrt{\tau_2} + R_{23}b_2b_3\sqrt{\tau_2}\sqrt{\tau_3} + (R_{12} + R_{23})b_1b_3\sqrt{\tau_1}\sqrt{\tau_3}}{b_1\sqrt{\tau_1} + b_2\sqrt{\tau_2} + b_3\sqrt{\tau_3}} \quad 6-(10)$$

ここで A_3 は界面熱抵抗が無いときの面積熱拡散時間で、以下の式で表される。

$$A_3 = \frac{b_1\sqrt{\tau_1}\left(\frac{\tau_1}{6} + \frac{\tau_2}{2} + \frac{\tau_3}{2}\right) + b_2\sqrt{\tau_2}\left(\frac{\tau_1}{2} + \frac{\tau_2}{6} + \frac{\tau_3}{2}\right) + \frac{b_1b_3}{b_2}\sqrt{\tau_1}\sqrt{\tau_2}\sqrt{\tau_3}}{b_1\sqrt{\tau_1} + b_2\sqrt{\tau_2} + b_3\sqrt{\tau_3}} \quad 6-(11)$$

金属薄膜でコーティングされた非金属薄膜に対して考察するにあたり、表面側および基板側の金属薄膜の組成、膜厚とも同一であると仮定し、薄膜側界面 R_{12} と基板側界面 R_{23} が同質の界面熱抵抗を有すると仮定する。

$$\tau_1 = \tau_3 = \tau_m \quad 6-(12)$$

$$b_1 = b_3 = b_m \quad 6-(13)$$

$$R_{12} = R_{23} = R_b \quad 6-(14)$$

以上の仮定を 6-(10)式に代入して面積熱拡散時間を改めて記述すると、

$$A_{3b} = \frac{\frac{4}{3} + \frac{\chi}{\beta} + \chi^2 + 2\rho_b(1 + \beta\chi) + \beta\left(\chi + \frac{\chi^2}{6}\right)}{2 + \beta\chi} \tau_m \quad 6-(15)$$

ここで、

$$\beta = \frac{b_n}{b_m}, \quad \chi = \frac{\sqrt{\tau_n}}{\sqrt{\tau_m}}, \quad \rho_b = \frac{R_b b_m}{\sqrt{\tau_m}} \quad 6-(16)$$

は無次元化されたパラメタで、 β は金属層の熱浸透率に対する非金属層の熱浸透率比、 χ は金属膜に対する非金属層の膜厚の比、 ρ_b は界面熱抵抗を金属層の熱抵抗で規格化したものであ

り，馬場が導いた．この面積熱拡散時間 A_{3b} に対するもう一つ表現形式として単位面積あたりの熱容量を用いた式を以下に示す．

$$A_{3b} = \frac{\left(\frac{4}{3}C_m d_m + C_n d_n\right)\tau_m + \left(\frac{(C_m d_m)^2}{C_n d_n} + C_m d_m + \frac{1}{6}C_n d_n\right)\tau_n}{2C_m d_m + C_n d_n} + 2RC_m d_m \frac{C_m d_m + C_n d_n}{2C_m d_m + C_n d_n} \quad 6\cdot(17)$$

単位面積あたりの熱容量比を以下に定義する．このように面積熱拡散時間は各層に対する特性時間と単位面積あたりの熱容量($C_n d_n$, $C_m d_m$)を用いて表現することが可能である．

$$\Gamma \equiv \frac{C_n d_n}{C_m d_m} \quad 6\cdot(18)$$

単位面積あたりの熱容量比 Γ を用いて面積熱拡散時間 A_{3b} を書き直すと以下の式になる．

$$A_{3b} = \frac{\left(\frac{4}{3} + \Gamma\right)\tau_m + \left(\frac{1}{\Gamma} + 1 + \frac{1}{6}\Gamma\right)\tau_n}{2 + \Gamma} + 2RC_m d_m \frac{1 + \Gamma}{2 + \Gamma} \quad 6\cdot(19)$$

界面熱抵抗を考慮しない解析

3層薄膜の解析を簡単な界面熱抵抗を考慮しない方法で算出する．これは6・(19)式右辺第1項で表現される面積熱拡散時間から求めることに相当する．金属コーティングの熱物性値と膜厚，非金属層の単位面積当たりの熱容量が既知であれば，面積熱拡散時間 A は実測で求まるので，未知数は非金属膜層の特性時間 τ_n のみである．6・(11)式(または6・(19)式右辺第1項)を解いて整理すると，以下の式で表される．

$$\tau_n = \frac{d_n^2}{\kappa_n} = \frac{(\Gamma + 2)A - \left(\Gamma + \frac{4}{3}\right)\tau_m}{\frac{\Gamma}{6} + 1 + \frac{1}{\Gamma}} \quad 6\cdot(20)$$

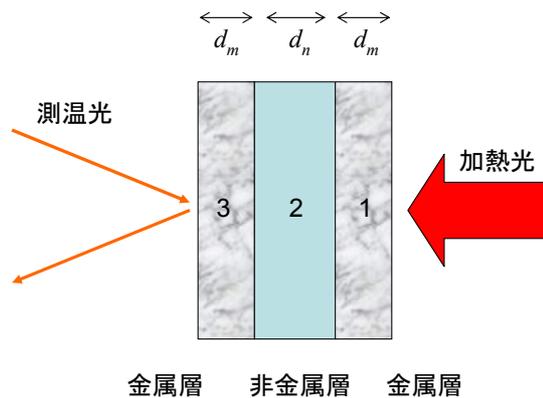


図 6-11 界面熱抵抗がない場合の 3 層薄膜による非金属薄膜の熱物性測定概念図

特性時間 τ_n のうち、膜厚 d_n もまた既知であるので熱拡散率 κ_n が求まる。この式は界面熱抵抗を考慮していないので、もし実際の系には界面熱抵抗が存在している場合は界面熱抵抗の寄与は全て非金属層の熱拡散時間 τ_n に繰り込まれる。

界面熱抵抗を考慮した解析

界面熱抵抗を考慮して解析する場合、図 6-12 に示すように非金属層の厚さが異なる 3 層薄膜を 2 種類用意して測定を行えば、界面熱抵抗と非金属層の熱拡散率を同時に算出することが出来る。ここで次の事柄を仮定する。

1. 二つの金属・非金属界面(基板側, 表面側)の熱抵抗は等しい。
2. 非金属層の熱拡散率と金属・非金属界面熱抵抗は非金属層の膜厚に依存しない。

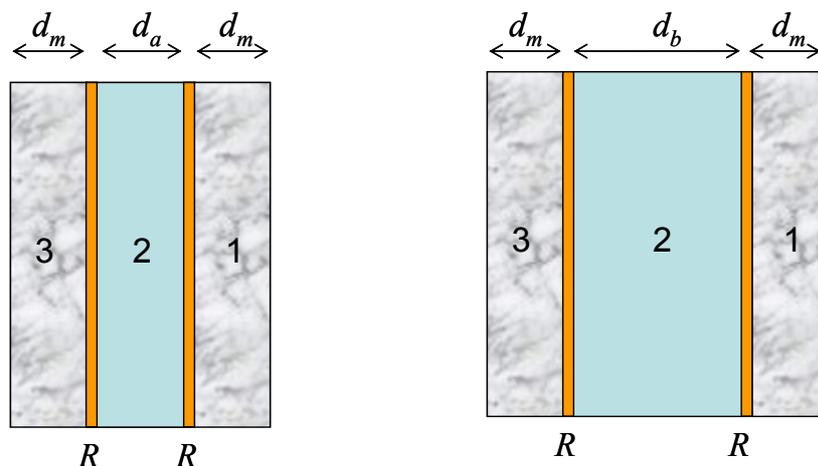


図 6-12 3 層薄膜による非金属薄膜の熱物性測定概念図。

以上二つの仮定を受け入れると、それぞれの多層膜に対し、以下の面積熱拡散時間を得る。

$$A_a = \frac{\left(\frac{4}{3}C_m d_m + C_a d_a\right)\tau_m + \left(\frac{(C_m d_m)^2}{C_a d_a} + C_m d_m + \frac{1}{6}C_a d_a\right)\tau_a}{2C_m d_m + C_a d_a} + 2RC_m d_m \frac{C_m d_m + C_a d_a}{2C_m d_m + C_a d_a} \quad 6\text{-(21)}$$

$$A_b = \frac{\left(\frac{4}{3}C_m d_m + C_b d_b\right)\tau_m + \left(\frac{(C_m d_m)^2}{C_b d_b} + C_m d_m + \frac{1}{6}C_b d_b\right)\tau_b}{2C_m d_m + C_b d_b} + 2RC_m d_m \frac{C_m d_m + C_b d_b}{2C_m d_m + C_b d_b} \quad 6\text{-(22)}$$

ここで d_a は試料 1 における第 2 層の膜厚、 d_b は試料 2 における第 2 層の膜厚、 τ_a 、 τ_b は第 2 層の各試料の熱拡散時間、 C_a 、 C_b は第 2 層の単位体積あたりの熱容量で、ここでの議論で両者は等しい。未知数は特性時間 $\tau_{n,m}$ に含まれる非金属層の熱拡散率と界面熱抵抗なので、上式の連立方程式を解くことで非金属層の薄膜熱拡散率と金属・非金属界面熱抵抗を算出することができる。式を見易くするために、単位面積あたりの熱容量比 Γ を用いて下記の文字式 O 、 P 、 Q を定義する。

$$O_a = A_a - \frac{\Gamma_a + \frac{4}{3}}{\Gamma_a + 2}\tau_m, \quad P_a = \frac{\frac{1}{\Gamma_a} + \frac{1}{6}\Gamma_a + 1}{\Gamma_a + 2}, \quad Q_a = 2C_m d_m \frac{\Gamma_a + 1}{\Gamma_a + 2} \quad 6\text{-(23)}$$

$$O_b = A_b - \frac{\Gamma_b + \frac{4}{3}}{\Gamma_b + 2}\tau_m, \quad P_b = \frac{\frac{1}{\Gamma_b} + \frac{1}{6}\Gamma_b + 1}{\Gamma_b + 2}, \quad Q_b = 2C_m d_m \frac{\Gamma_b + 1}{\Gamma_b + 2} \quad 6\text{-(24)}$$

6-(23)、6-(24)式を用いて連立方程式 6-(21)、6-(22)式を整理すると

$$O_a = P_a \tau_a + RQ_a \quad 6\text{-(25)}$$

$$O_b = P_b \tau_b + RQ_b \quad 6\text{-(26)}$$

となる。 τ_a 、 τ_b は各非金属層の特性時間なので熱拡散率と膜厚で更には書き直すと以下の式で表される。

$$O_a = P_a \frac{d_a^2}{\kappa_n} + RQ_a \quad 6\text{-(27)}$$

$$O_b = P_b \frac{d_b^2}{\kappa_n} + RQ_b \quad 6\text{-(28)}$$

上記連立方程式を解くと以下のように表される。

$$\kappa_n = \frac{d_b^2 P_b Q_a - d_a^2 P_a Q_b}{O_b Q_a - O_a Q_b} \quad 6\text{-(29)}$$

$$R = \frac{d_a^2 O_b P_a - d_b^2 O_a P_b}{d_a^2 P_a Q_b - d_b^2 P_b Q_a} \quad 6\text{-(30)}$$

このように異なる膜厚の試料を2種用意することで熱拡散率と界面熱抵抗を同時に測定することができる。

6.5 まとめ

ピコ秒サーモリフレクタンス法において、測温光の加熱光に対する試料到達時間差を電氣的に制御するシステムを開発し、初めてパルス光の発振周期を超える時間領域のピコ秒サーモリフレクタンス信号を観測した。この技術により、ドリフトの影響や観測時間領域の制限を受けずにサーモリフレクタンス信号の観測が可能となった。これにより厚さ 100 nm 程度の金属薄膜のみならず、多種多様な薄膜に対してピコ秒サーモリフレクタンス法を適用することが可能となる。

また、一例として非金属薄膜の熱拡散率測定方法として、両側に金属コーティングした3層薄膜をピコ秒サーモリフレクタンス法で測定することを提示し、3層薄膜系に対する解析方法を示した。金属層の熱物性値を既知と仮定し、非金属層が膜質は等価で膜厚が異なる2種類以上の3層薄膜を用意することで非金属層の熱拡散率を算出できることを示した。

現在のピコ秒サーモリフレクタンス計測システムのブロック図を図 6-13 に示す。測温光の行路は図内偏光ビームスプリッタ PBS2 以降光学遅延用測温光と電気遅延用測温光が同軸になっており、どちらか一方の測温光を遮る事で、光学的遅延と電氣的遅延を切り替えて使用できる。

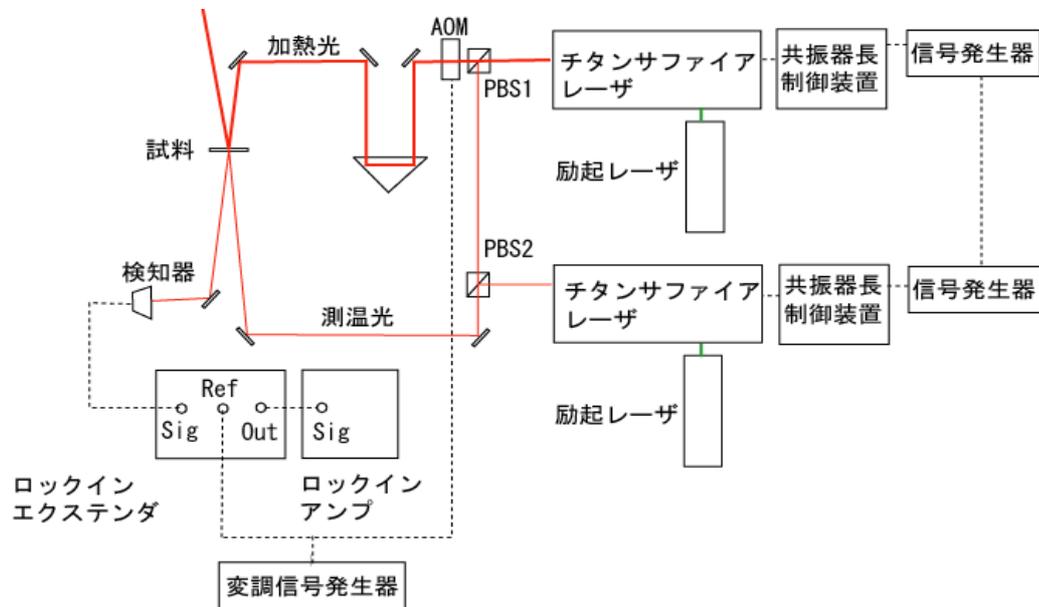


図 6-13 現在のピコ秒サーモリフレクタンス薄膜熱拡散率測定システムのブロック図. 光学遅延と電気遅延の両方を使うことができる.

7 不確かさ評価

前章までの測定技術の進展により、ピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱物性計測システムの主要な要素技術開発を達成したと言ってよい。そこで、本章では 6 章までに取り上げた現状の計測システムに含まれる不確かさ要因を整理し、熱拡散率に与える寄与を考察する。ここでの議論は国際文書 GUM (Guide to the expression of Uncertainty in Measurement) [7-1]に沿ったものではなく、不確かさ評価を行う前準備として不確かさ表の一例を提示したに過ぎないことをあらかじめ述べておく。不確かさ要因を本章で整理し、傾向を掴むことにより、今後 GUM に沿った公式の不確かさ表を作成する際の出発点としたい。

7.1 考えられる不確かさ要因

熱拡散率の単位が $[m^2s^{-1}]$ であるので、不確かさ要因は大きく分けて、(1)特性時間、すなわち時間の次元に関する不確かさ要因と、(2)長さの時間に関する要因に大別できる。そのほかの要因として(3)温度に関する不確かさ(何 K に対する熱物性値か)が考えられる。

7.1.1 時間に関連する不確かさ要因

信号のノイズ

これは、シリコンフォトダイオード、ロックインエクステンダ、ロックインアンプ、デジタルマルチメータを通して最終的に得られる信号雑音によるものである。5 章で示したホモダイン検出法では、信号に含まれる光学的雑音はキャンセルされるので、測定機器内の電気回路で発生する熱雑音などが主たる原因と考えられる。光学遅延方式で測定した Mo100nm に対する信号雑音比は図 5-6 に示したように 150 程度である。

電気遅延方式に関しては 6 章図 6-4 で示したようにジッターがやや大きく 23ps 程度ある。この時間軸の不確かさは信号レベルの雑音として反映される。

ゼロ点の位置

ゼロ点とは加熱パルス光と測温パルス光が同時に試料に到達する時点を指す。光学遅延方式の場合、加熱パルス光と測温パルス光の試料までの光路長が等しい場合に対応する。比較的膜厚の薄い 70nm から 100nm 程度の Mo 薄膜に対する温度上昇の開始位置で定義する。その再現性は光学遅延方式で $\pm 0.5ps$ 以内である。光源パルスの半値全幅は 2ps 程度なので大きめに見積もっても $\pm 1ps$ 程度である。

一方電気遅延方式の場合、6章で述べたオートコリレータによるクロス相関信号の幅が23ps程度あったので±12ps程度の不確かさがある。

加熱パルス幅

本モデルではインパルス加熱を仮定している。パルス加熱直後の温度応答に影響を与えると考えられる。特に膜厚が薄い程パルス幅の寄与を考慮した補正が必要と考えられる。今後この寄与に対して対応する予定である。

遅延機構の不確かさ

光学遅延の場合、直角プリズムに対して光が斜めに入射していると移動ステージの単位ステップ当たりの移動量よりも行路長が大きくなり、遅延時間軸が不確かになる。電気遅延の場合、遅延ラインを動かすことが無いのでこのような不確かさはない。

光学遅延ステージの分解能

光学遅延の場合のみ、直角プリズムを動かす移動ステージの移動分解能が $1\mu\text{m}$ である。1psの遅延が $150\mu\text{m}$ の移動距離に対応するので、分解能としては十分ある。

解析モデルの問題

6章末で問題点として指摘したように、「見かけ」の温度応答では、測定原理由来の強制的に初期レベルに戻る寄与と基板から熱が浸透していくことにより減衰する寄与の両方が含まれており、特に基板の熱浸透率が高いサファイアやマグネシア単結晶基板に対してはモデルの改良が必要となる。バルク材料に対するレーザーフラッシュ法とは異なる「見かけ」の熱損失を記述するモデル化が今後の不確かさ評価で課題でとなる。

照射領域の合わせこみ

加熱光と測温光の照射位置がずれていれば特性時間が変化することが予想される。

7.1.2 長さに関する不確かさ要因

膜厚の不確かさ

第ゼロ近似では、熱拡散率は膜厚 d の二乗を特性時間で割ったものとして表されるので、膜厚の不確かさを u_d とすれば、熱拡散率では相対不確かさで約 $2u_d/d$ と予想される。しかし、一般に金属に対する加熱光浸透深さは20nm程度であるから、膜厚が100nmの場合、実効的な膜厚はそれより10%以上薄くなることが予想される。そのため、薄い膜ほど吸収係数の不確かさが熱拡散率の不確かさに影響を及ぼす。

触針式表面粗さ計による測定不確かさ

使用している表面粗さ計の分解能はカタログスペックで 0.01nm あるが、再現性は±0.5nm 程度でばらつく。

吸収係数の不確かさ

2章で触れたように RF 型の配置では吸収係数は厚さの次元の補正要因となる。今回使用したエリプソメータによって測定した光学定数の不確かさは、表面状態にも依存するが不確かさが 10%程度ある場合が確認されている。これは浸透深さに換算するとモリブデンの場合浸透深さが約 20nm が 22nm になることに対応する。つまり 2nm 程度の不確かさがあることを意味する。熱拡散率を決める主たるパラメータは膜厚であるので、膜厚が厚いほど不確かさに与える寄与は小さい。また、膜厚が厚くなれば表面粗さのほうが熱拡散率の不確かさへの寄与としては大きくなると予想される。

薄膜の熱膨張

4.2.5 節で 1 パルス当たりの温度上昇は 0.1K 程度であり、一般的に金属の線熱膨張率は 10^{-6} である。つまり熱膨張量は膜厚の 1 千万分の 1 しか変化しないので無視できるレベルである。

7.1.3 温度に関する不確かさ要因

何度の熱拡散率か

4.2.5 節で考察したとおり、パルス加熱に対する温度上昇(0.1K 程度)、1 MHz の強度変調に同期した温度振幅(1K 程度)、そして周期的に発振するパルス列で連続的に照射することによる照射領域の定常的な温度上昇(50K 程度)の 3 つの特徴的な温度上昇が考えられる。金属薄膜の場合、室温以上の温度依存性はあまりないので、加熱光強度を変えても値に変化は見られなかったが、今後非金属薄膜を評価する際には注意する必要がある。

7.2 不確かさ評価の例

前節で挙げた不確かさ要因がどのように熱拡散率に影響するかを光学遅延と電気遅延の二つの場合について不確かさの算出を試みた。表 7-1 に光学遅延方式で測定した厚さ 100nm のモリブデン薄膜の場合と電気遅延方式で測定した厚さ 400nm のモリブデン薄膜の場合について、熱拡散率に与える相対不確かさを示した。上記全ての項目を評価しておらず、値に影響を及ぼすと予想した項目を重点的に載せてある。表内最下段の合成標準不確かさは各不確かさ要因の二乗和の平方根で定義される。

表 7-1 不確かさ評価の一例

分類	不確かさ要因	光学遅延 Mo100nm $3.5 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	電気遅延 Mo400nm $3.0 \times 10^{-5} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$
		相対不確かさ(%)	相対不確かさ(%)
時間	信号(フィッティングの不確かさ)	5.7	0.55
	ゼロ点の位置	3.0	1.7
	遅延分解能	0.03	0.50
長さ	膜厚の不確かさ	5.5	3.8
	段差計の不確かさ(再現性)	1.3	0.26
	加熱パルス光浸透深さの不確かさ	2.5	0.20
温度	何度の熱物性か?	-	-
合成標準不確かさ(k=1)		8.9	4.2

光学遅延厚さ 100nm の場合、予想以上に不確かさが大きかった項目は、信号(カーブフィッティング)の不確かさによるものであった。この不確かさは、カーブフィッティングする範囲の選び方によって熱拡散率の値がばらついたことに起因する。原因を作ったのは温度上昇の曲線全体に重畳された複数の弾性波エコーで、この弾性波エコーが 5 章で改善された S/N 比の割に不確かさを大きくしている。つまり弾性波エコーは「雑音」となる。また、浸透深さの不確かさやゼロ点の不確かさも無視できない大きさとなり、表に挙げた項目だけで合成標準不確かさを算出したところ 8.9% となった。

一方電気遅延方式で測定した厚さ 400nm のモリブデン薄膜の場合は膜厚の寄与が一番大きく、次にゼロ点の不確かさであった。これはジッターが大きいことが原因である。電気遅延方式で測定した信号は直線的な寄与を含めたカーブフィッティングを行ったが、カーブフィッティングする範囲を何通りか試しても熱拡散率値の大きな変動は認められなかった。

7.3 まとめ

ここではピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率計測システムの不確かさ要因について考察した。不確かさ計測技術に対する理解度や計測技術そのものの進展、解析手法の進歩、不確かさ要素の分け方などにより、最終的な不確かさは変化する。ここでは考えられる不確かさ要因を列挙し、不確かさ評価に着手した段階である。不確かさ表を GUM に沿った形で整備するのは今後の課題とする。

8 薄膜熱拡散率と膜質との相関

裏面加熱・表面測温型計測システムの開発，位相検出法の開発，電気遅延による観測時間の拡張の結果，これまで以上に多様な薄膜に対して定量的な熱拡散率測定が可能となってきた．これまで薄膜そのものの構造には深く立ち入ることなく，ブラックボックスとして扱ってきたが，装置自体が室温にこそ限られるものの十分な信号雑音比が得られることから，構造と熱拡散率の関係について調べる．

具体的には系統的に成膜条件と膜厚を変えたモリブデン薄膜を用意し，ピコ秒サーモリフレクタンス測定から算出される熱拡散率と各種分析手法による構造解析，電気抵抗率との相関を調べた．

8.1 異なる基板温度で成膜したモリブデン薄膜

準備したモリブデン薄膜を以下に示す．成膜は日本板硝子テクノロジーに依頼した．スパッタ電源はDCである．基板としてPyrex7740ガラスを用いた．基板1枚の大きさは15mm×20mm×1mmで，全面に成膜される．成膜時の基板温度は室温，100℃，200℃の3種類，膜厚は70 nm, 100 nm, 200 nm, 400 nmの4種類を用意した．詳細な成膜条件を表8-1に示す．試料の膜厚はサーモリフレクタンス信号を測定終了後にケミカルエッチングで段差を作り，照射領域近傍の段差を表面粗さ系(テイラーホブソン，ナノステップ2)で測定した．この膜厚測定結果を表8-2に示す．

表 8-1 成膜条件

膜種	Mo
成膜方法	プレーナー型マグネトロン DC スパッタリング
基板洗浄	アルカリ, 市水, 純粋, IPA(イソプロピルアルコール) を用いた 超音波洗浄と IPA ガスによる乾燥
ターゲット	Mo
背圧	3.99×10^{-4} Pa 以下
基板温度	室温, 100℃, 200℃
圧力	0.4 Pa

表 8-2 膜厚測定結果

試料名	実測膜厚(nm)
R.T. 70 nm	65.4
R.T. 100 nm	94.6
R.T. 200 nm	191.0
R.T. 400 nm	399.7
100°C 70 nm	69.0
100°C 100 nm	97.0
100°C 200 nm	192.9
100°C 400 nm	377.2
200°C 70 nm	67.7
200°C 100 nm	93.5
200°C 200 nm	188.7
200°C 400 nm	371.8

8.1.1 X線 $\theta/2\theta$ 測定

モリブデン薄膜の構造と特性を知るために、X線回折装置による $\theta/2\theta$ 測定を行い回折ピークの観測を行った。ここで、 θ は入射するX線と薄膜表面のなす角として定義されている。X線回折装置はマックサイエンス(現ブルカー)のM-031X-HFで、線源は $\text{CuK}\alpha$ 線である。測定条件をまとめて表8-3に示した。

表 8-3 Mo薄膜XRD測定条件

分析条件	$\theta/2\theta$ 測定
陰極	$\text{CuK}\alpha 2$
出力	40kV 40mA
検出器	シンチレーションカウンタ
走査速度	$5^\circ / \text{min}$
測定範囲	$5^\circ \sim 120^\circ$
測定分解能	0.05°

X線 $\theta/2\theta$ 測定結果を図8-1に示す。全ての試料からモリブデンの結晶性ピークが観測された。モリブデンは体心立方構造(BCC)である。(110)のピークが顕著であり、次いで(211), (220)が続く。(110)より小さい角度で観測される裾野の広い山はガラス基板のハローと考えられる。

鋭いピークが観測されることから、今回用意した全ての薄膜がアモルファス状ではなく、結晶性の薄膜であることを示している。

図 8-1 において、膜厚別に表示したが、信号が成膜時の基板温度に依存して変化する様子は見られなかった。このことから基板温度を室温から 200℃程度変化させても、今回用意したモリブデン薄膜に関しては有意な構造の違いは見られないと言える。以上のことから、今回成膜したモリブデン薄膜は成膜時の基板温度による構造の違いがない結晶性の薄膜であることが明らかになった。

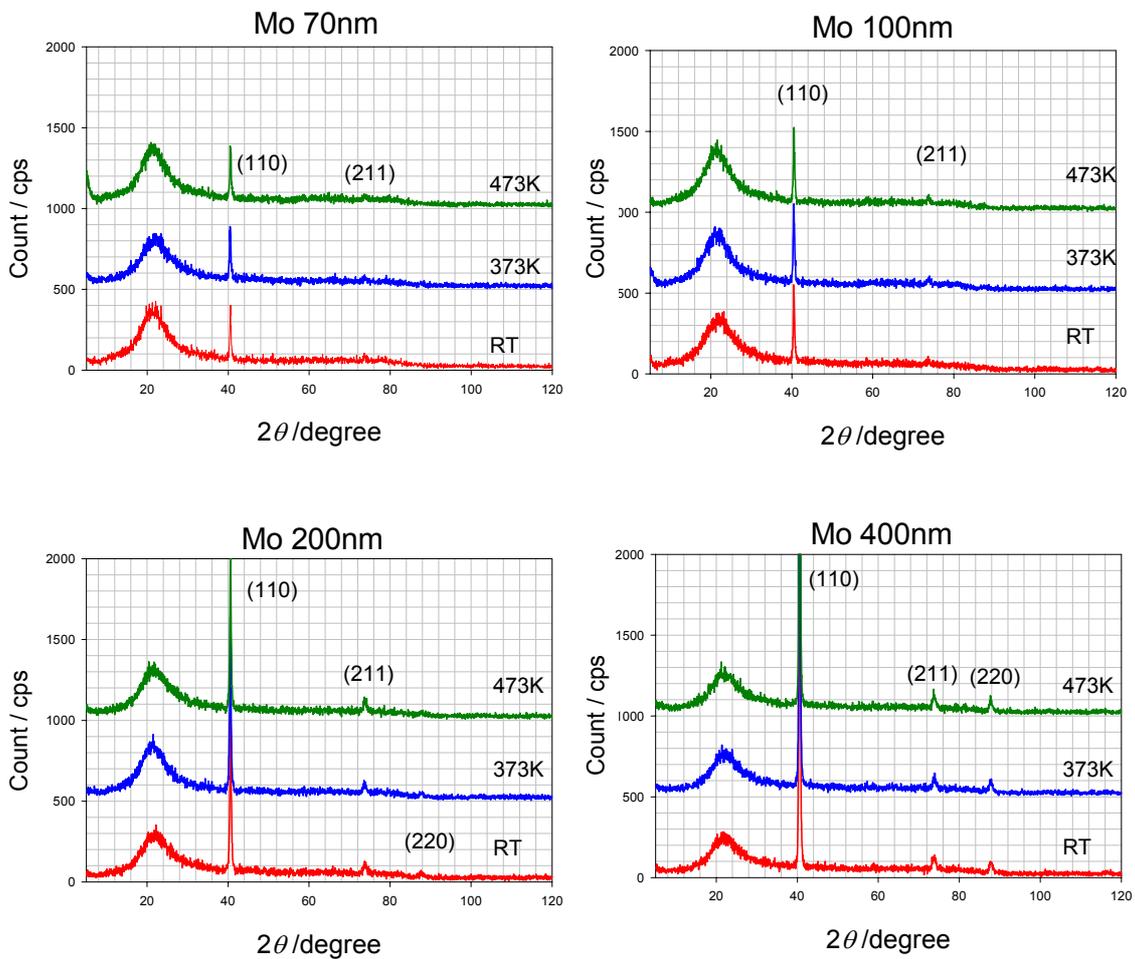


図 8-1 Mo 薄膜の XRD プロファイル. 基板温度を変えても構造に差は見られない。

8.1.2 SEMによる表面観察とTEMによる断面の観察

X線回折測定により結晶性のモリブデン薄膜ができていることがわかり、成膜時の基板温度に対しては大きな差異が認められない試料であることがわかった。この事実を補強するために、室温下並びに200°Cで成膜した厚さ70nm、400nmの薄膜表面を観察した。図8-2に室温70nm、図8-3に室温400nmのMo薄膜の表面SEM像を示す。観察には日本電子製のSEM(走査型電子顕微鏡)JSM6340Fを用いて撮影した。印加電圧は3kVで、倍率は50000倍、100000倍で行った。

厚さ70nmの場合、表面の凹凸が殆ど観測されず、100000倍で初めて表面形状らしき凹凸が観測できたが、基本的にSEMで観察しても平滑な表面となっていることがわかる。一方、厚さが400nmの場合、丁度米粒のような細長い楕円が敷詰められたような表面形状が観測された。「一粒」の形状は長軸方向が50nm-100nm、短軸方向が約20nmである。スパッタ蒸着の場合、膜が柱状成長することは図4-5で示したThorntonのゾーンモデルにより知られており、表面上の「粒」は柱に対応すると考えられる。同じSEM観察条件で成膜時の基板温度が200°Cの時のSEM像を図8-4、図8-5に示す。室温で成膜したときと同様の傾向が観察され、特にこの表面形状は見た目では室温と200°Cで表面形状の違いに有意な差は見られなかった。これはX線 $\theta/2\theta$ 測定の結果に有意な差が見られなかったこととも対応している。

続いてTEMによる断面観察を行った。これまでのSEM観察によれば膜質が成膜時の基板温度に依存しないことから、室温で成膜した試料のみ70nmから400nmの試料断面を観察した。観察は財団法人材料科学技術振興財団(MST)に依頼した。TEM観察に用いられた装置は日立製のH-9000NARで、加速電圧300kVである。試料はイオンミリング法により薄片化されている。図8-6から8-13に各膜厚に対し200,000倍と500,000倍で観察した結果を示す。一番明るいグレーの領域が何もないところで、中央の柱状構造が見える部分がモリブデン薄膜である。やや暗いグレーの領域がガラス基板に対応する。一目見てはっきりしていることは柱状成長していることである。柱の構造は比較的薄い70nmのモリブデン薄膜からはっきりと観察できる。断面像は柱状構造をしており、ソーントンのモデルと一致する。膜厚が段差計での測定値より小さく見えるのは試料の端と中央部で膜厚が一様でない事が原因で、中央部ほど設定膜厚に近く、端に行くほど膜厚は薄くなり中央部の厚みの60%程度になる場合も少なくない。今回TEM観察した場所が試料片の端に近いところなのに対し、ピコ秒サーモリフレクタンス法による測定では試料中央部を測定している。この膜厚の不均一性は定量的な熱拡散率測定に影響を及ぼすので、均一な膜厚の薄膜を作る配慮が熱拡散率の値付けされた薄膜標準物質を開発する際に必要である。

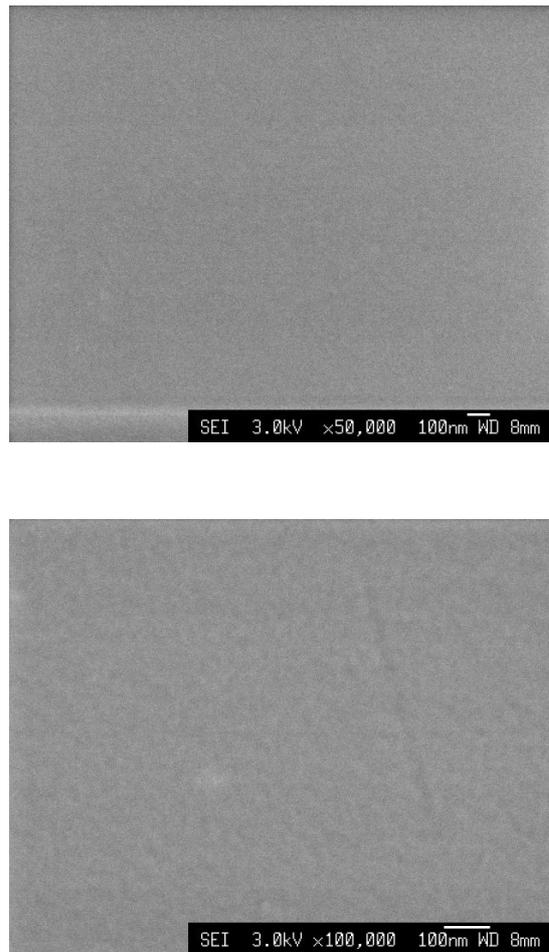


図 8-2 室温成膜した厚さ 70nm の Mo 薄膜の SEM 像. 上から 50000 倍, 100000 倍.

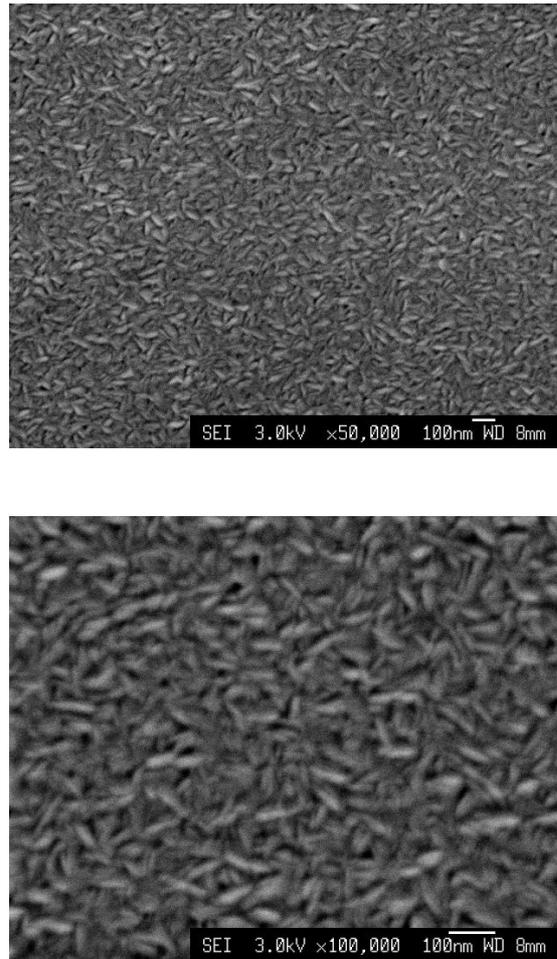


図 8-3 室温成膜した厚さ 400nm の Mo 薄膜の SEM 像. 上から 50000 倍, 100000 倍.

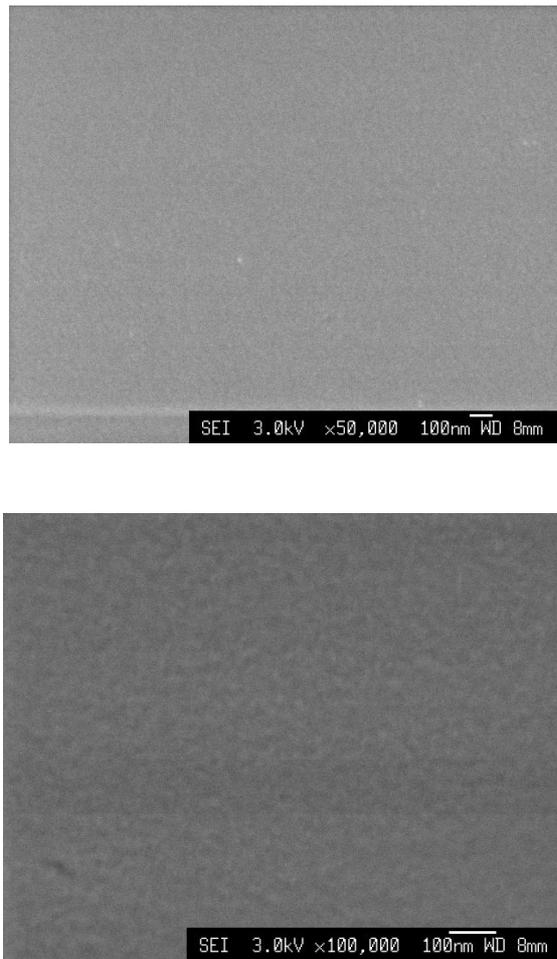


図 8-4 200°Cで成膜した厚さ 70nm の Mo 薄膜の SEM 像. 上から 50000 倍, 100000 倍.

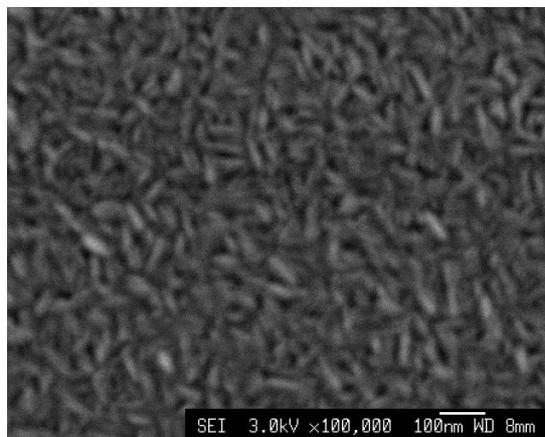
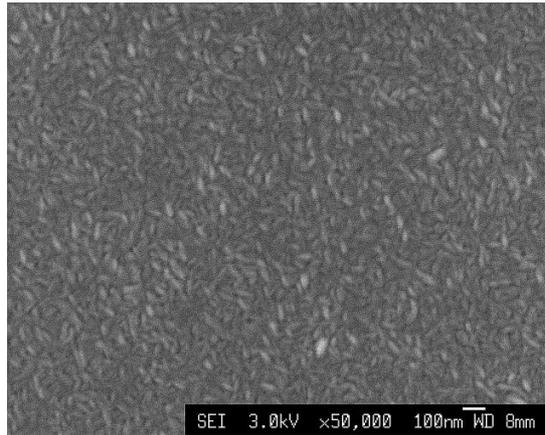


図 8-5 200°Cで成膜した厚さ 400nm の Mo 薄膜の SEM 像. 上から 50000 倍, 100000 倍.



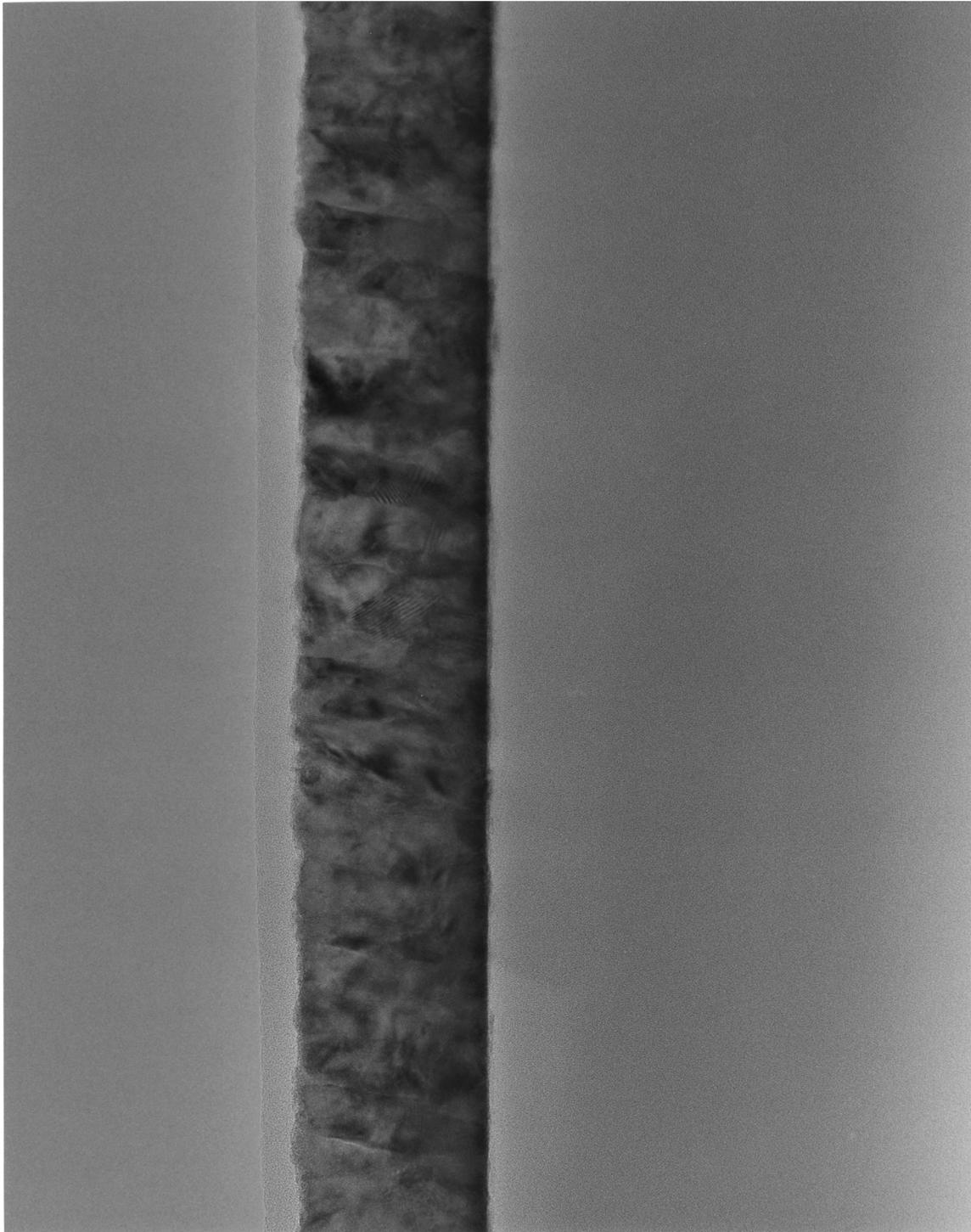
図 8-6 Mo 薄膜 70nm の TEM 断面写真. 200,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.



図 8-7 Mo 薄膜 70nm の TEM 断面写真. 500,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.

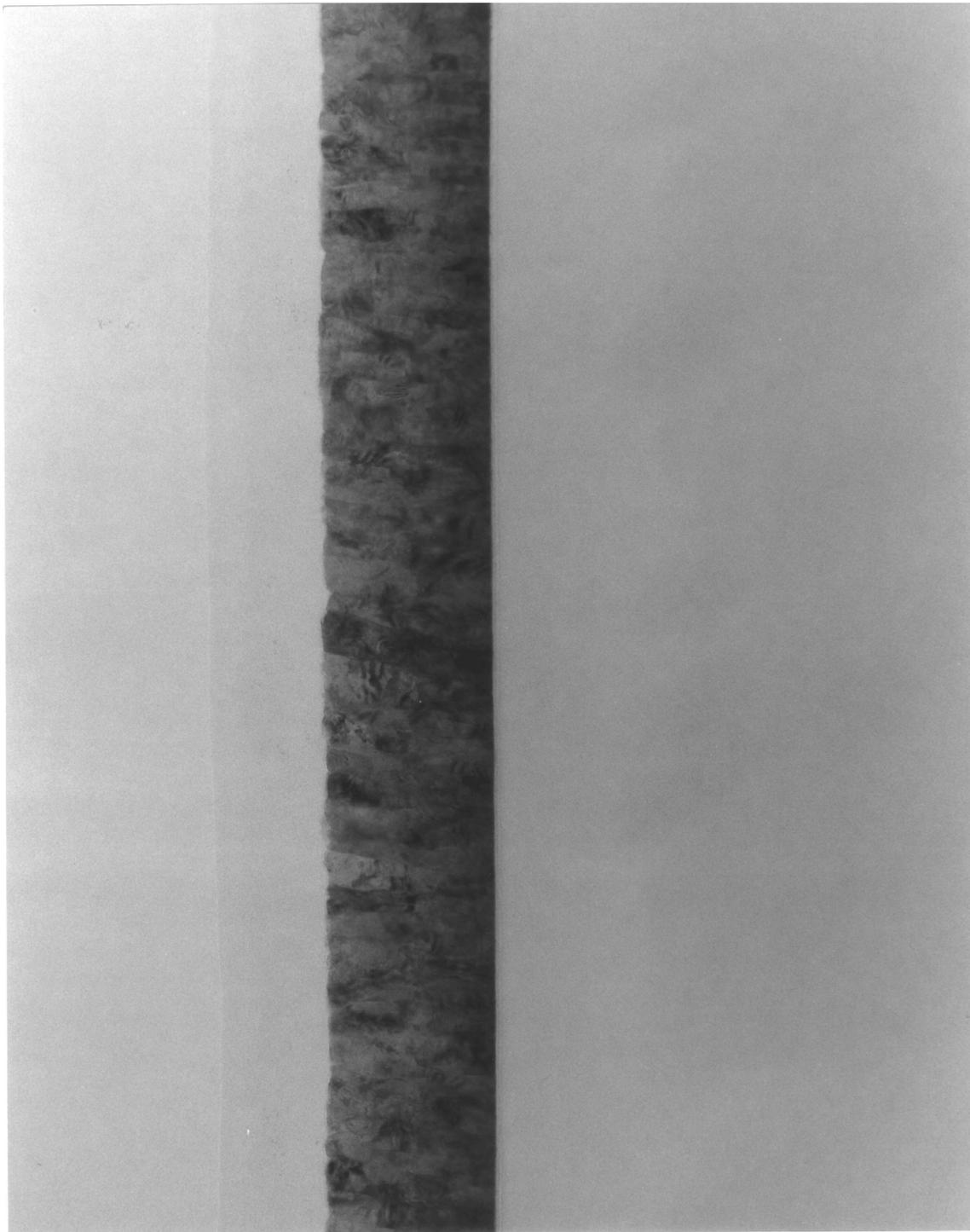


図 8-8 Mo 薄膜 100nm の TEM 断面写真. 200,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.



50 nm

図 8-9 Mo 薄膜 100nm の TEM 断面写真. 500,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.



100 nm

図 8-10 Mo 薄膜 200nm の TEM 断面写真. 200,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.



図 8-11 Mo 薄膜 200nm の TEM 断面写真. 500,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.



図 8-12 Mo 薄膜 400nm の TEM 断面写真. 200,000 倍. 右側がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.

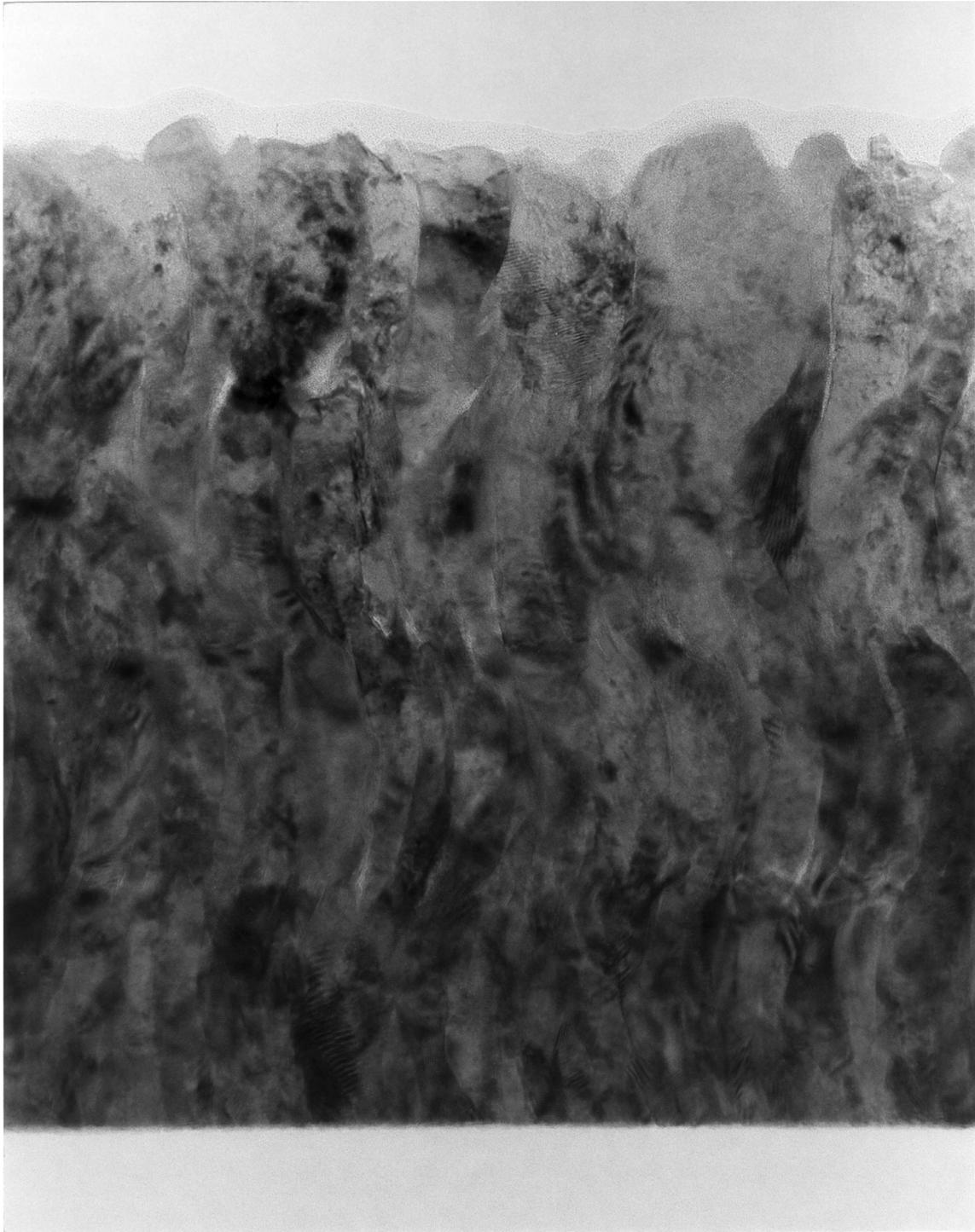


図 8-13 Mo 薄膜 400nm の TEM 断面写真. 500,000 倍. 下がガラス基板. 中央の黒い帯がモリブデン薄膜である.

8.1.3 電気抵抗の測定

金属内の熱伝導は伝導電子によるものが支配的であることから、電気抵抗との相関を調べることは不可欠である。4章(4.2.3節)でも述べたように、室温ではバルク金属の電気伝導率と熱伝導率の間に Wiedemann-Franz 則が成り立つことが知られている。

四探針法で測定された電気抵抗率の測定結果を表 8-4 に示す。電気抵抗率は膜厚が薄いものほど大きくなった。これは薄膜表面で散乱される自由電子の寄与が薄い薄膜ほど大きいためと考えられる。また、成膜時の基板温度が高いほど電気抵抗率が小さい傾向が見られる(図 8-14)が、これは成膜時の基板温度が高い程基板上に到達した原子が再配列されやすく、結晶性が良くなることが原因と考えられる。あまり顕著な傾向でなかった理由は、Mo の融点に対する基板温度の比が 0.11 から 0.18 程度と僅かしか変化せず、結晶成長に大きな変化がなかったためと考えられる。電気抵抗率の逆数である電気伝導率で考えると、バルクのモリブデンに対する電気抵抗率の比は 27% から 40% 程度であった。

表 8-4 Mo 薄膜の電気抵抗率

成膜温度	設定膜厚	実測膜厚	抵抗率	$\rho_e/\rho_{\text{bulk}}$	$\sigma/\sigma_{\text{bulk}}$
	nm	nm	$\times 10^{-7} \Omega\text{m}$		
RT	70	65	1.91	3.74	0.27
RT	100	95	1.79	3.52	0.28
RT	200	191	1.61	3.16	0.32
RT	400	400	1.57	3.08	0.32
100°C	70	69	1.70	3.34	0.30
100°C	100	97	1.59	3.12	0.32
100°C	200	193	1.46	2.86	0.35
100°C	400	377	1.36	2.67	0.37
200°C	70	68	1.59	3.12	0.32
200°C	100	94	1.51	2.97	0.34
200°C	200	189	1.41	2.77	0.36
200°C	400	372	1.29	2.52	0.40
Bulk			0.51	1.00	1.00

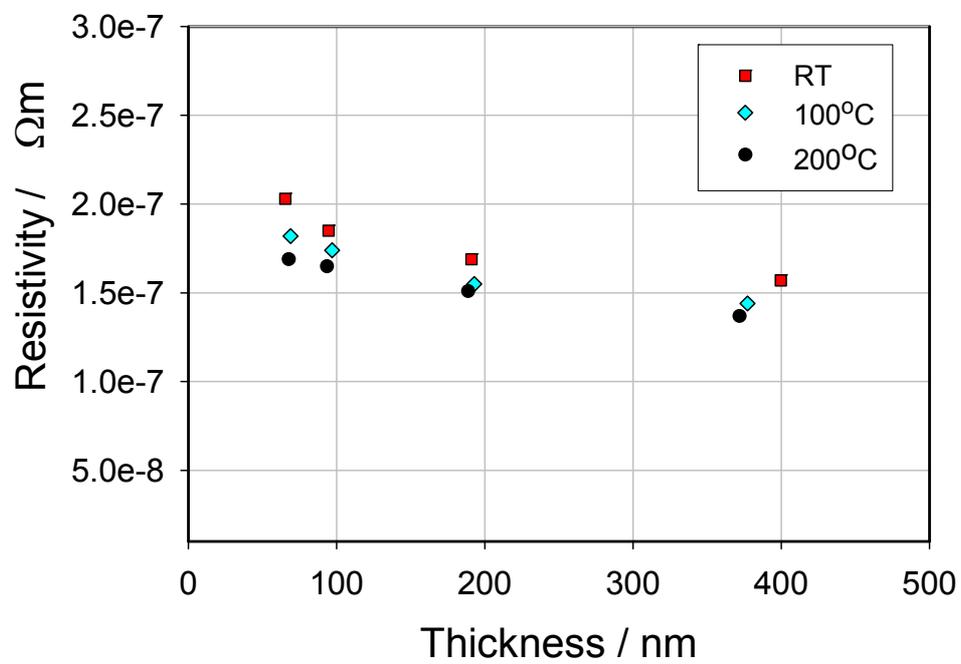


図 8-14 電気抵抗率の膜厚依存性.

8.1.4 光学定数の測定

これまでと同様に PEM(光弾性変調素子)を用いたエリプソメータ (日本分光製 M150) により測定した。光源はピコ秒チタンサファイアの光源を用いた。波長はサーモリフレクタンス測定と等しい波長 780nm で行い, 入射角度 40° に固定して測定を行った。測定結果を表 8-5 に示す。Mo の消衰係数は一般的に屈折率 n , 消衰係数 k の値は測定波長に対してバルクとして扱って算出した。屈折率 n , 消衰係数 k 並びに吸収係数, 浸透深さ(吸収係数の逆数)の値を示す。表最下段の Reported Value は文献値[8-1]にある波長 774nm の時の光学定数である。消衰係数は膜厚が厚くなるとわずかに減少する様子が見られた。消衰係数 k が減ることは 2-(2)式から吸収係数の逆数である光の浸透深さ l_p が長くなることを意味する(図 8-15, 図 8-16)。TEM 断面像を見ると, 膜厚が増加するに従って表面の凹凸が顕著になっているので, これが実効的な浸透深さを大きくしていると考えられる。

表 8-5 波長 780nm における光学定数

成膜温度	膜厚	n	k	$\alpha (=4\pi k / \lambda)$	l_p
°C	nm			$\times 10^7 \text{m}^{-1}$	nm
RT	70	3.29	3.57	5.75	17.4
RT	100	3.11	3.36	5.41	18.5
RT	200	2.85	3.12	5.02	19.9
RT	400	2.60	2.96	4.76	21.0
100	70	3.12	3.42	5.52	18.1
100	100	3.11	3.24	5.23	19.1
100	200	3.02	3.20	5.16	19.4
100	400	2.67	3.04	4.89	20.4
200	70	3.25	3.51	5.65	17.7
200	100	3.06	3.30	5.31	18.8
200	200	2.94	3.17	5.10	19.6
200	400	2.72	3.12	5.03	19.9
Reported value		3.77	3.41	5.49	18.2

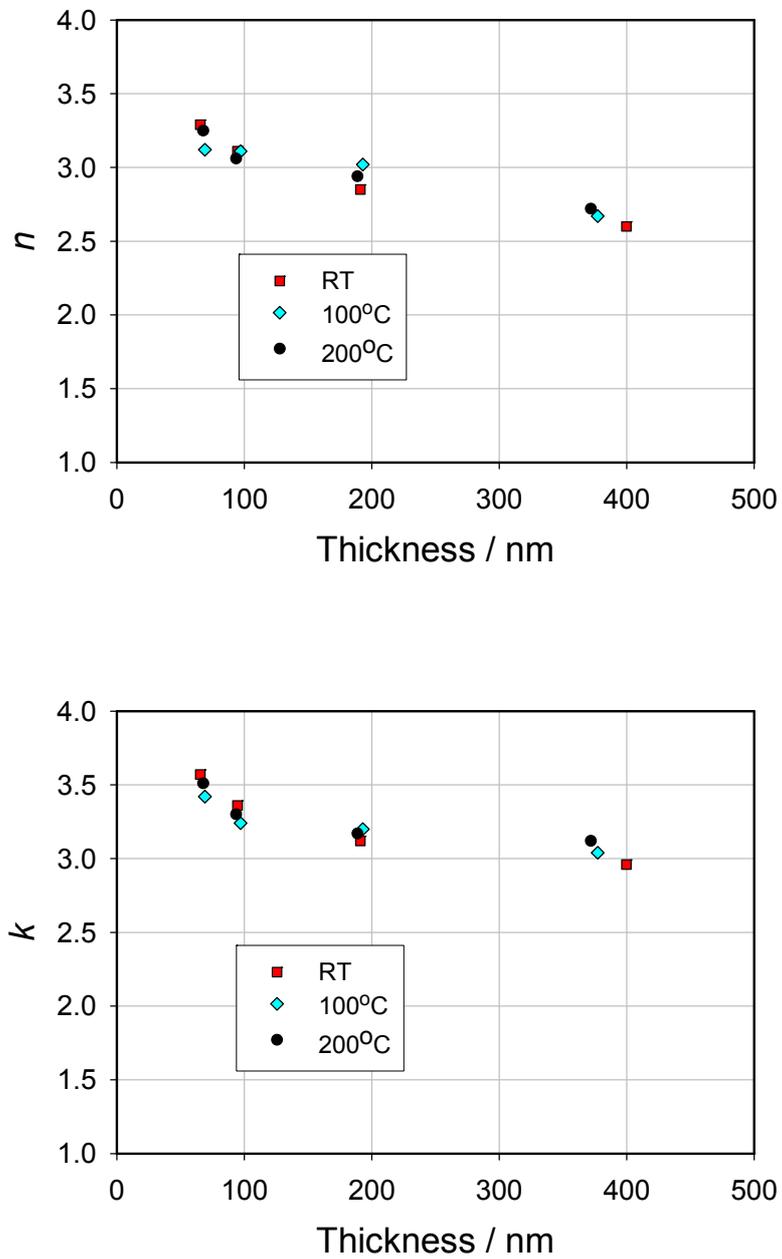


図 8-15 波長 780nm に対するモリブデン薄膜の光学定数. 上段が屈折率 n , 下段が消衰係数 k を示す.

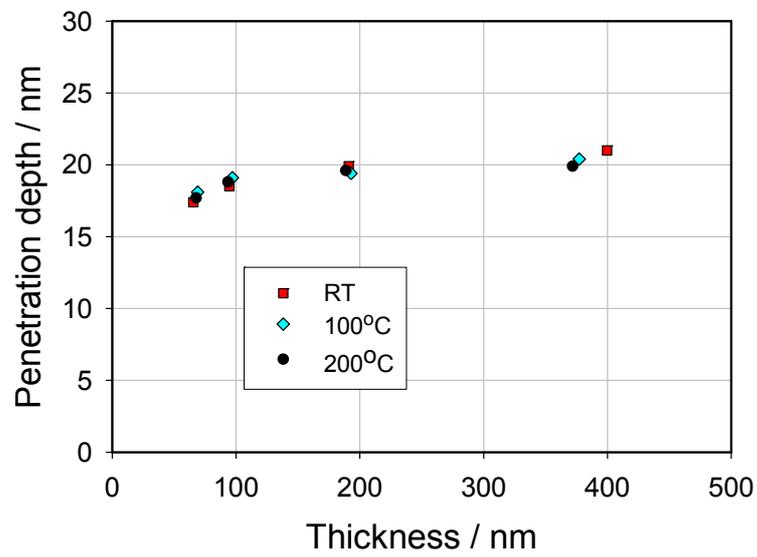


図 8-16 波長 780nm の光に対するモリブデン薄膜内部への浸透深さ.

8.1.5 熱拡散率測定

加熱光の強度は平均出力約 50mW，プローブ光の出力が 0.3mW で測定を行った．使用した波長は 780nm である．ロックインエクステンダ，ロックインアンプ等の検出条件は表 8-6 に示した．

表 8-6 検出時の条件

ロックインエクステンダ	設定値
入力	20 dB
設定周波数	1 MHz
出力	40 dB
ロックインアンプ	
感度	200 mV
時定数	400 ms
設定周波数	20 kHz

厚さ 70nm, 100nm, 200nm に関しては光学的遅延ラインによる測定を行い，400nm に関しては，温度上昇の最大値に到達するまでの時間が光学遅延の最大観測時間より長いので，電気遅延システムにより測定した．改良したピコ秒サーモリフレクタンス法で測定された典型的なサーモリフレクタンス信号を図 8-17 に示す．光学遅延，ホモダイン検出法で測定されており，図の縦軸は温度上昇に比例した位相変化を示す．熱拡散率は加熱光の浸透深さを考慮した解析 2-(24)式を基にカーブフィッティングを行った．その結果は表 8-7 にまとめた．

今回用意した薄膜の熱拡散率はバルクの値に対して約 60%程度であり，測定結果のばらつきの範囲では膜厚依存性は見られなかった．また，成膜時の基板温度依存性も見られなかった．これは最初に示した XRD や SEM, TEM による構造観察からも予期されたことであり，再現性のある結果が得られた．

一方で今後の検討課題なのが，電気抵抗率との相関である．電気抵抗率から算出されるバルクに対する薄膜の電気伝導率比は 30%から 40%で，一方のバルクの熱拡散率に対する薄膜の熱拡散率は 60%程度であり，一致しない．このような傾向は 4 章で最初に電気抵抗との相関を調べたときに現れた不整合と同じ傾向であり，これは電気遅延方式の装置を開発した際にタングステン薄膜に対して電気抵抗と熱拡散率を比較したときにも同様の傾向が現れた．一つの考えられる原因は，薄膜の異方性である．TEM 像で示したように膜厚方向には柱状に成長しており，柱と柱の間の境界が熱を運ぶ担体である電子の散乱する要因になるのであれば，膜厚方向と膜の面内方向で輸送特性への寄与の仕方が異なるのは自然なことである．

また、電気抵抗率は膜厚が薄くなると大きくなる傾向が現れた。これは四探針法が面内方向の電気抵抗率を測定しているため、伝導電子の薄膜表面での散乱の寄与があるためと考えられる。一方でピコ秒サーモリフレクタンズ法によって測定された熱拡散率は膜の厚さ方向に対して測定しているため熱の伝播の際に薄膜表面の散乱は直接関係ないと考えられる。4章での考察と繰り返しになるが、現時点で問題なのは電気抵抗率については面内方向を測り、熱拡散率については膜厚方向を測っている点である。膜厚方向の電気抵抗、面内方向の熱拡散率を測定することが今後の課題である。また、ここでは薄膜の比熱容量や密度は輸送特性に比べて構造敏感でないためバルクの比熱容量と密度と等しいと仮定してきたが、今後は膜の密度や比熱容量の測定を実現することで薄膜の熱拡散率を決める本質が明らかになると考えられる。

表 8-7 バルク Mo に対する薄膜の熱拡散率比と電気伝導率比

成膜温度	設定膜厚	実測膜厚	熱拡散率	$\kappa/\kappa_{\text{bulk}}$	$\sigma/\sigma_{\text{bulk}}$
	nm	nm	$\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
RT	70	65.4	3.0	0.56	0.27
RT	100	94.6	3.6	0.67	0.28
RT	200	191	3.0	0.56	0.32
RT	400	399.7	4.0	0.74	0.32
100	70	69	3.2	0.59	0.30
100	100	97	3.5	0.65	0.32
100	200	192.9	3.5	0.65	0.35
100	400	377.2	3.5	0.65	0.37
200	70	67.7	3.3	0.61	0.32
200	100	93.5	3.4	0.63	0.34
200	200	188.7	3.0	0.56	0.36
200	400	371.8	3.7	0.69	0.40
Bulk			5.4	1.00	1.00

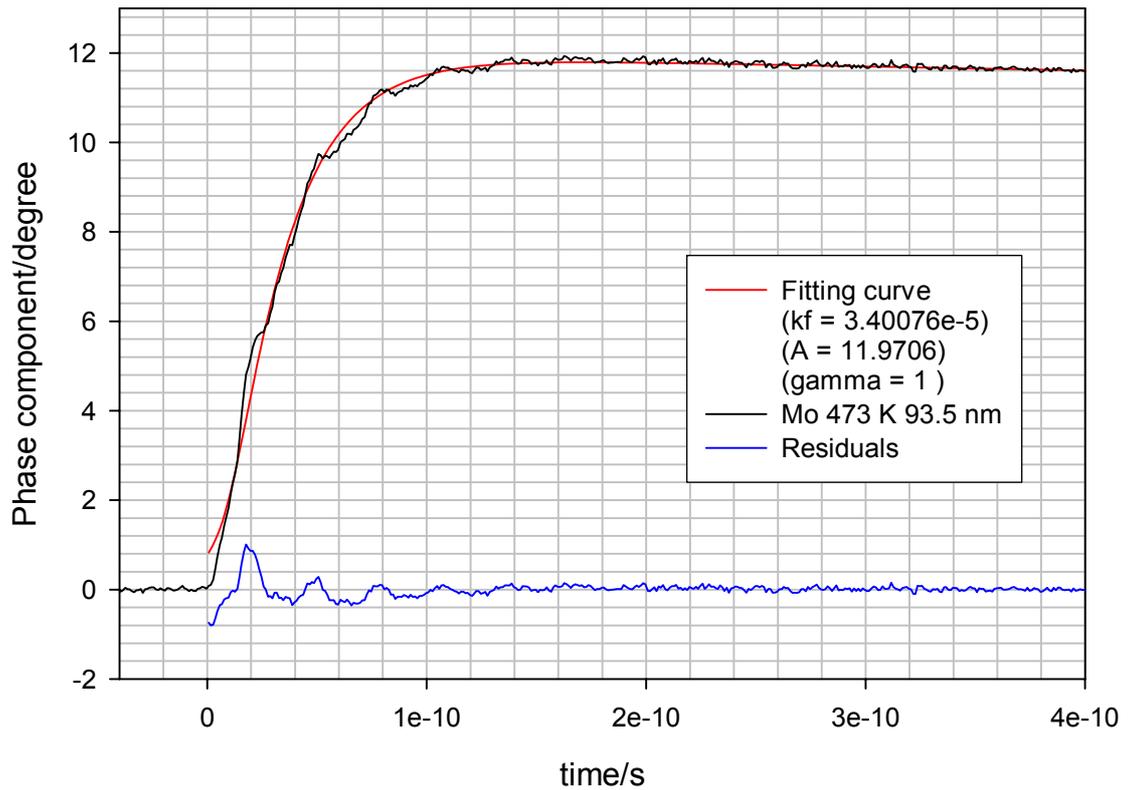


図 8-17 基板温度 200°C で成膜された Mo100nm 薄膜のピコ秒サーモリフレクタンス信号.

8.2 異なる薄膜装置で作成した Mo 薄膜熱拡散率

8.2.1 DC スパッタ成膜と RF スパッタ成膜

これまでの結果では成膜装置，成膜方式を固定し，基板温度のみを変えて測定したが，成膜条件を変えても熱拡散率に大きな違いはなかった．ここでは成膜条件を大きく変えたときに，熱拡散率がどの程度異なるかを調べた[8-2]．

具体的には前節までの測定に用いた試料と同じ DC スパッタ成膜装置で日本板硝子テクノロジーに作製依頼した Mo 薄膜と著者らが所有する RF スパッタ装置で成膜した Mo 薄膜の熱拡散率を測定し，比較した．DC スパッタと RF スパッタの違いは放電に際して印加方式が異なり，前者が直流電圧に対して後者は交流を用いる．成膜条件は表 8-8 に，エリプソメータにより測定した光学定数と段差計によって測定された膜厚を表 8-9 に示す．どちらも膜厚の公称値は 100nm である．

表 8-8 二つの成膜条件と光学定数，浸透深さ，膜厚

Sputter type	DC	RF
Temperature	Room temperature	Room temperature
Pressure	0.40 Pa	11 Pa
Flow rate of Ar	30 sccm	30 sccm
Substrate	Pyrex7740	Pyrex7740

表 8-9 各薄膜の光学的性質と膜厚

Sputter type	DC	RF
n	3.39	3.15
k	3.81	4.14
Penetration depth (nm)	18.3	16.3
Film thickness (nm)	99	106

8.2.2 大きく異なる熱拡散率

DC スパッタ Mo 膜及び RF スパッタモリブデン膜のサーモリフレクタンス信号を図 8-18(a), 図 8-18(b)に示す. 規格化されたサーモリフレクタンス信号は周期的なパルス加熱のために直線的に温度が減少する寄与を差し引き, 薄膜の両側表面が断熱条件の場合に対する温度応答に変換したものである. 図 8-18(b) の横軸スケールは図 8-18(a)の横軸スケールの 10 倍あることに注意する. RF スパッタにより成膜された薄膜の温度上昇時間は, DC スパッタ薄膜の温度上昇時間に比べて約 10 倍長いことがわかる. 両薄膜の実測値はどちらも約 100 ナノメートルであることから, 約 10 倍の特性時間の違いは, そのまま熱拡散率が約 10 倍異なることを意味する. 熱拡散率は加熱光の浸透深さを考慮した解析式をカーブフィッティングして算出したところ, 表 8-10 に示す結果となり. DC スパッタ膜の熱拡散率はバルクのモリブデンの 72%, RF スパッタ膜はバルクの 8%であった. 前節の結果と異なり, このように同じモリブデンであっても熱拡散率は成膜条件によっては大きく変わることが明らかになった.

表 8-10 DC スパッタ膜と RF スパッタ膜の熱拡散率

Sample	d nm	κ_f $\times 10^{-5}\text{m}^2\text{s}^{-1}$
DC	99	3.9
RF	106	0.44
Bulk	-	5.4

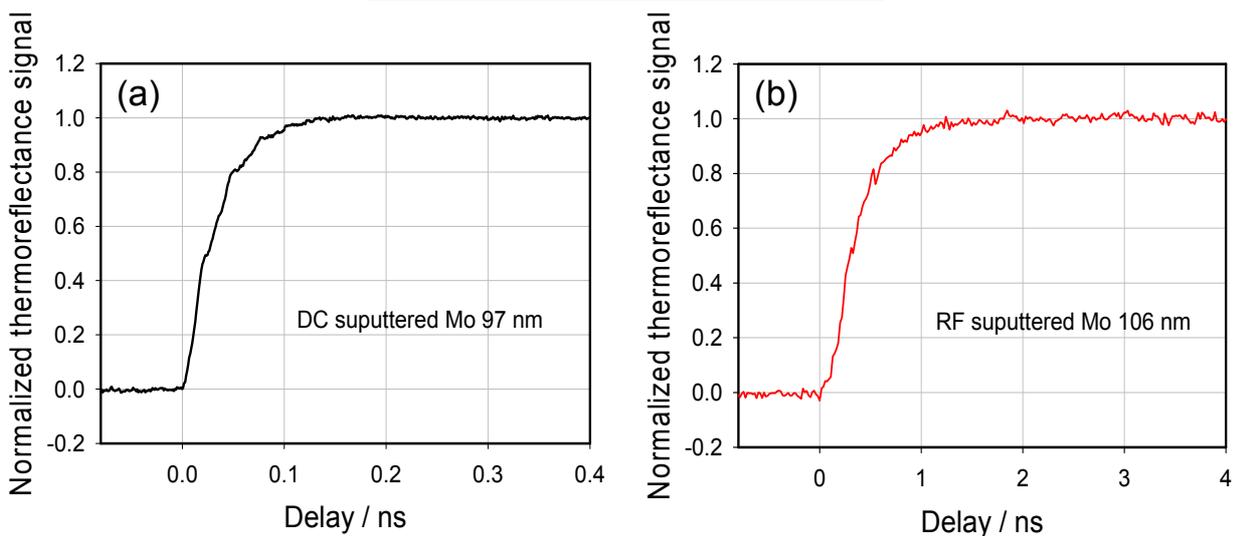


図 8-18 Mo 薄膜のサーモリフレクタンス信号. (a) DC スパッタ膜. (b)RF スパッタ膜. 横軸スケールが 10 倍異なることに注目.

8.2.3 TEM 断面観察写真

熱拡散率が大きく異なることから、TEM による断面観察を行った。図 8-19 は 200,000 倍の断面像を比較したものであるが、まったく見え方が異なることがわかる。DC スパッタの場合、ソートンのゾーンモデルに対応した顕著な柱状構造が確認できるが、RF スパッタの場合では全く確認できない。

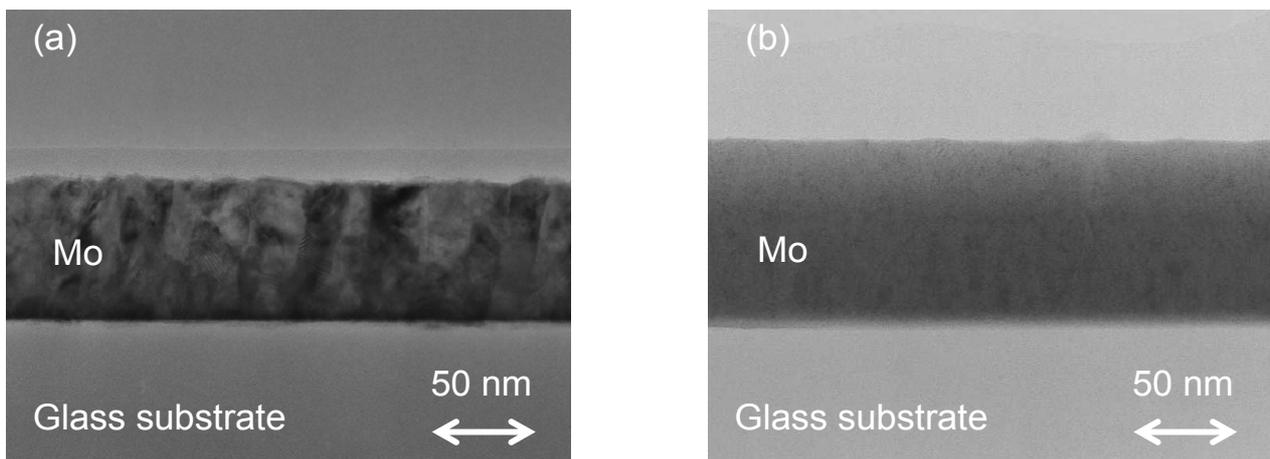


図 7-19 Mo 薄膜の TEM 断面像の比較. (a)DC スパッタ膜, (b)RF スパッタ膜.

8.2.4 X線回折測定

TEMでは判別がつかない結晶性を確認するためにX線回折測定を行った。はじめに 2θ で 35° から 120° まで測定した結果を図8-20に示す。図内上段は比較のためバルクのもリブデンを測定した結果を示す。バルク試料は粉末ではなく厚さ 1mm 直径 10mm の円板状試料である。DCスパッタ膜では(110)(200)(211)(310)を確認することができた。同様にRFスパッタ膜についても(110)(211)を明確に確認することができた。この結果からDCスパッタ膜、RFスパッタ膜双方ともアモルファスではなく、結晶性の薄膜であると言える。図8-21に示した(110)ピーク近傍のXRD測定結果に注目すると、DCスパッタ膜とRFスパッタ膜でピーク位置も幅も異なり、X線回折パターンにおいても構造が異なることが確認できる。(110)

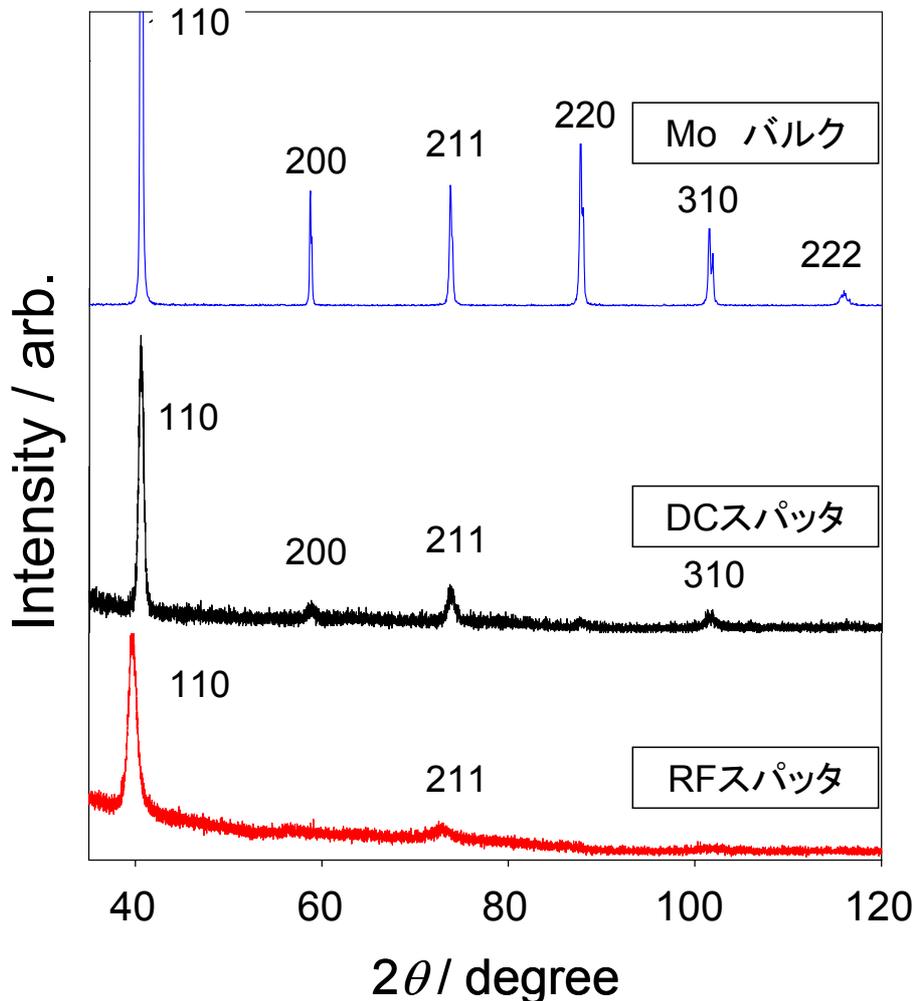


図 8-20 Mo の XRD プロファイル。上段からバルクのもリブデン，中斷が DC スパッタ膜，下段が RF スパッタ膜。

面間隔と結晶粒サイズを表 8-11 に示す。モリブデンは体心立方格子 (BCC) なので、表に示した(110)の面間隔は回折ピーク位置 $2\theta_x$ と以下の関係式で結ばれる。

$$2d_{(110)} \sin \theta_x = \lambda_x \quad 8-(1)$$

$$\frac{a_l}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}} = d_{(110)} \quad 8-(2)$$

ここで、 a_l はモリブデンの格子定数、 $d_{(110)}$ は(110)面の面間隔、 λ_x は X 線の波長、 θ_x は X 線の入射角である。一方ピーク幅は結晶粒のサイズに関係している。定性的には結晶粒サイズが大きいほど、すなわち結晶面が面間隔方向に揃っているほど干渉が強め合うので鋭い回折ピークとなって現れ、ピーク幅は狭くなる。表 8-11 に示した結晶粒のサイズ l_c は以下の Scherrer の式から算出した[8-3]。

$$l_c = \frac{0.9}{B \cos \theta} \quad 8-(3)$$

ここで、 B はピークの半値全幅である。分子の 0.9 は経験的な値である。ピークの形状は

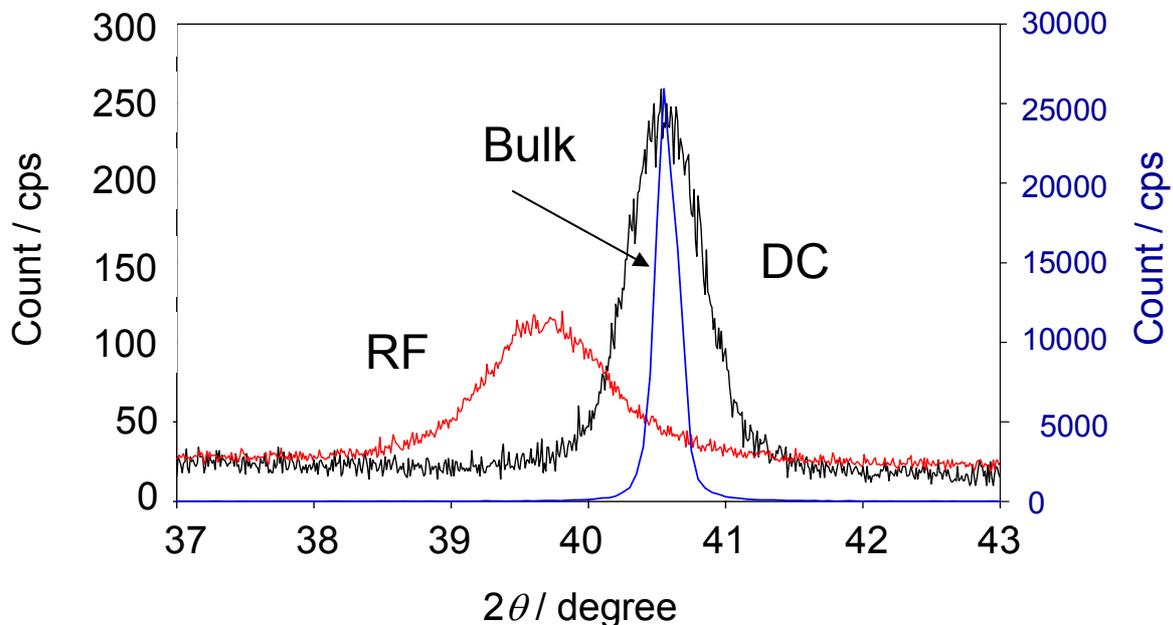


図 8-21 Mo(110)の XRD プロファイル.

表 8-11 モリブデン薄膜の(110)面間隔と結晶子サイズ

Sample	Thermal diffusivity $\times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Interplanar spacing of (110) nm	Crystal size nm
DC	3.9	0.2225	25.2
RF	0.44	0.2274	9.8
Bulk Mo	5.4	0.2224	

ガウシアンを仮定している。

DC スパッタ膜の面間隔はバルクのモリブデンに対する面間隔とほぼ等しい値を示した。一方 RF スパッタ膜の格子定数はバルクの格子定数より大きく、内部応力の存在を示唆している。RF で成膜した薄膜のピークが低角度側であるということは、格子定数に換算すると RF で成膜した Mo 薄膜の格子定数は DC で成膜した薄膜より格子定数が大きいことを意味する。このことから、RF で成膜した薄膜は引っ張られて応力が発生していることが推定される。RF スパッタ膜のピーク位置が低角度側にシフトする傾向は図 8-22 に示すように(211)面に対しても確認された。

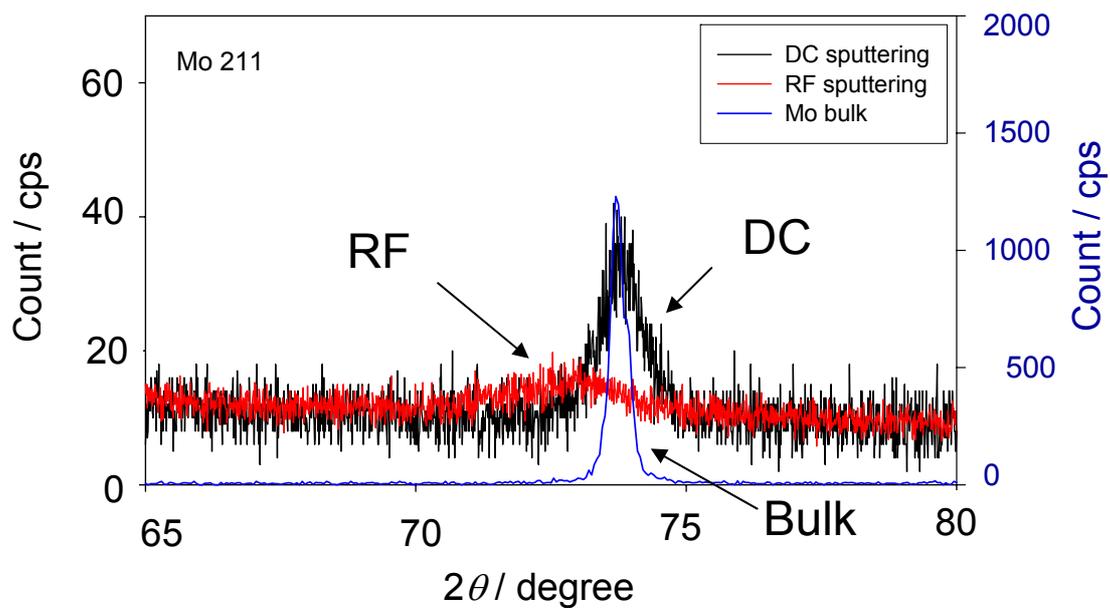


図 8-22 モリブデン(211)面に対するピーク。

結晶粒サイズに注目すると、結晶粒サイズが小さいほど熱拡散率が小さい。室温バルクでの電気抵抗率から算出されるモリブデンの平均自由行程は 15 nm であるので、RF スパッタ膜の場合には、結晶粒サイズが平均自由行程より小さいために粒界での電子の散乱が実効的な電子の平均自由行程を短くし、熱拡散率が小さくなると考えられる。一方 DC スパッタ膜の場合、結晶粒サイズは電子の平均自由行程より少し大きく、しかも膜厚方向に柱状構造をしているので、膜厚方向に熱が流れやすく、その結果バルクの熱拡散率に近いと考えられる。自由電子の平均自由行程と結晶粒サイズとの相関は、山根らが調べた金属薄膜の面内方向の熱拡散率と結晶粒サイズとの相関とも定性的に一致する[8-4]。

一方で、DC 薄膜、RF 薄膜の両結晶子サイズの比と熱拡散率の比を比較すると、熱拡散率のほうが結晶子サイズに比べて大きく変化していることから、熱拡散率の値が大きく異なる理由のすべてを結晶子サイズに帰することはできない可能性がある。熱伝導と構造との相関を詳しく明らかにするには、系統的に膜質の異なる薄膜を用意し、構造と熱拡散率の相関を調べることに加え、電子の欠陥(粒界、結晶子、転位など)による散乱の効果を理解する必要がある。

8.3 まとめと今後の課題

同一の DC スパッタ成膜装置、同一の成膜条件でスパッタ時間だけを変えた試料を測定したところ、熱拡散率の値に有意な膜厚依存性は確認されず、再現性のある結果が得られた。また成膜時の基板温度を室温から 200℃まで変えた場合も再現性のある熱拡散率が得られた。

膜厚方向の熱拡散率と面内方向の電気抵抗率測定で、4 章に続き再び異方性を示唆する結果が得られ、その可能性が強まった。Mo の結晶自体は BCC 構造で等方的であるが、スパッタ成膜時に厚み方向に柱状成長するために、輸送特性に異方性が現れると考えられる。今後、面内熱拡散率、膜厚方向の電気抵抗率を定量的に測定し、異方性の検証を行う必要がある。

一方、RF スパッタ装置、DC スパッタ装置と装置を変えて成膜した場合のモリブデン薄膜の熱拡散率測定を行ったところ、同じ 100nm の Mo 薄膜でも DC スパッタ膜の熱拡散率はバルクのモリブデンの 72%、RF スパッタ膜はバルクの 8%であり、成膜条件によっては熱拡散率の値が大きく変化することが分かった。TEM 断面像、XRD プロファイルは両者で大きく異なり、構造と膜厚方向の熱拡散率が密接に関係することを明らかにした。

9 結論

本研究は近年産業分野でニーズが高まってきている厚さサブミクロンオーダーの薄膜の熱拡散率を計測するために、ピコ秒サーモリフレクタンس法を用いた熱拡散率計測システムを開発した。

第1章では光ディスクやCPU、メモリなどの半導体電子デバイスの分野でサブミクロンスケールの熱物性値のニーズが顕在化していることを示し、薄膜熱物性値がサーマルデザインに必要であることを述べた。様々な薄膜熱物性計測技術を概説し、特に厚さサブミクロン薄膜に対して測定を行うには超高速に加熱・測温する必要があることを述べた。高速加熱高速測温の手段として、ピコ秒サーモリフレクタンس法に着目し、これまでのピコ秒サーモリフレクタンス法による薄膜熱物性計測の研究状況を概説した。

第2章ではピコ秒サーモリフレクタンス法の基本原理について述べた。従来のピコ秒サーモリフレクタンス法による測定では、薄膜表面を光パルスで加熱し、加熱領域の温度上昇をプローブパルス光で検出する「表面加熱・表面測温型 (FF)」が一般的であったが、我々は新たに透明基板上に成膜した裏面から加熱し、表面の温度変化をプローブ光で検出する、「裏面加熱・表面測温 (RF)」型の配置を考案した。この配置は、バルク材料に対するレーザフラッシュ法と同様の配置であり、膜を横切る熱の移動を直接観測可能である。また、1パルス加熱による薄膜・基板系のパルス加熱による温度応答式を導き、試料が多層膜の場合に有効な面積熱拡散時間を用いた解析方法について述べた。

第3章では開発されたピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率計測システムについて説明し、行路調整の要点を述べた。

第4章では厚さ100nm程度の金属薄膜について測定した結果について述べた。FF型の配置により、系統的に膜厚を変化させたアルミニウム薄膜試料を測定し、膜厚が小さくなるに従って熱の移動が基板に影響される様子を世界で初めて観測した。

定量的な熱拡散率測定を実現するためにRF型の配置に移行し、100ナノメートルの金属薄膜を横切る熱移動の観測に世界で初めて成功した。アルミニウム薄膜、モリブデン薄膜では室温での熱移動が拡散的であることを初めて示した。測定された膜厚方向の熱拡散率がバルクの熱拡散率に近い値であったのに対し、四探針法で測定した面内方向の電気伝導率はバルクの電気伝導率の30%程度であり、柱状構造に膜が成長することによる輸送特性の異方性を示唆する結果が得られた。

ガラス基板上に成膜された金属薄膜の照射領域の温度上昇を検討し、1 パルスあたりの温度上昇や、変調周波数に同期した信号振幅に比べ、連続的にパルスを当て続けていることによって生じる照射領域の平均温度上昇がはるかに大きくなることを明らかにした。一般に熱物性値は温度に依存するので、加熱光強度依存性を調べたが、金属薄膜では室温以上での熱拡散率の温度依存性が顕著ではないために、実験条件の範囲では有意な差は見られず、加熱光の強度に依存しない再現性のある結果が得られた。

第5章では、これまでロックイン検出時にパルス加熱による温度変化に比例した振幅成分のみを観測していたが、位相成分の変化もパルス加熱による温度変化に比例し、しかも S/N 比、安定性に優れていることを発見した。位相成分の変化がパルス加熱による温度変化に比例する理由は、次の加熱パルスが来るまでに初期温度レベルに戻らないことにより説明することができる。この方法は薄膜試料の光学的特性や加熱光強度、測温光強度のゆらぎに影響されない測定であり、再現性に優れている。また、振幅成分と位相成分の SN 比と加熱光強度の関係を調べ、位相成分の信号雑音比が振幅成分の信号雑音比に比べて優れていることを実証した。この検出法はパルスの励起による現象を観察するポンプ・プローブ測定全てに応用可能な技術であり、例えば動的ラマン分光など適用範囲の拡大が期待できる。

第6章では、新規に開発された電氣的遅延による計測システムについて述べた。これまでの行路長差を制御する光学遅延方式では、装置や実験スペースの制約により、1ns 程度の時間領域の観測が限界であったが、電気遅延方式では2台のピコ秒パルスレーザーの発振するタイミングを電氣的に制御することで、パルス光源の繰り返し周期全域(=13ns)にわたって観測可能である。タングステン薄膜に対し発振パルスの繰り返し周期より長い 65ns の領域を観測し、原理的には観測時間領域に上限が無い事を実証した。オートコリレータを用いた時間分解能評価を行い、ジッターが約 25ps あることがわかった。従来の計測システムと併用することにより、数 10ps の速い現象から 10ns の”遅い”現象まで観測することができるようになった。4章までの成果では厚さ 100nm 程度の金属薄膜に対してのみ有用と考えられたが、5章の信号雑音比の改善、本章で述べた電気遅延システムの開発により、適用できる測定対象が飛躍的に拡大した。

一例として非金属薄膜をサーモリフレクタンス法で測定するために非金属薄膜の両側を金属薄膜でコーティングした3層薄膜の場合の解析方法を示した。同一の成膜条件で作製し、非金属層の厚さのみが異なる3層薄膜を2種類用意することで金属層-非金属層間の界面熱抵抗と非金属層の熱拡散率を算出することができる。

第7章では本測定システムにおける熱拡散率測定における不確かさ要因を整理した。

第8章では、性能の向上したピコ秒サーモリフレクタンス薄膜熱物性計測システムを用いて、成膜条件を系統的に変えたモリブデン薄膜に対して計測を行い、成膜条件、構造、熱物性値との相関について調べた。同一成膜装置で成膜時の基板温度を室温、100℃、200℃と変

化させたときの構造に関しては XRD, SEM, TEM 等による構造観察からは顕著な差異は見られなかった。面内方向の電気抵抗や光学定数には厚さ依存性が確認されたが、ピコ秒サーモリフレクタンス法によって測定された膜厚方向の熱拡散率には有意な基板温度依存性、膜厚依存性は認められず、再現性のある値が得られた。

一方、RF スパッタ装置、DC スパッタ装置と装置を変えて成膜した場合のモリブデン薄膜の熱拡散率測定を行ったところ、同じ 100nm の Mo 薄膜でも DC スパッタ膜の熱拡散率はバルクのモリブデンの 72%、RF スパッタ膜はバルクの 8%であり、成膜条件によっては熱拡散率の値が大きく変化することを示した。TEM 断面像、XRD プロファイルは両者で大きく異なり、構造と膜厚方向の熱拡散率が密接に関係することを明らかにした。

当初のピコ秒サーモリフレクタンス法熱拡散率計測システムでは厚さ 100nm 程度の限られた種類の金属薄膜しか測定できないと思われたが、本研究の進展により、ピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱拡散率測定システムは高度化が進み、これまで測れなかったものが測れるようになった。特に先端分野で必要とされる様々な薄膜材料の膜厚方向の熱拡散率を計測することが可能となり、工業的にナノスケールのサーマルデザインに寄与する熱物性値が提供できるのみならず、基礎科学の分野においてもナノスケールの輸送現象解明に寄与することが期待される。

本研究の過程で蓄積された様々な要素技術は現在民間に技術移転され、ユーザーにとって使い易い実用薄膜熱物性測定装置の開発が進められている。さらに産業技術総合研究所では、今回開発したピコ秒サーモリフレクタンス法薄膜熱物性計測システムを薄膜熱拡散率測定の一次標準器(時間の単位では原子時計に相当する)として位置づけ、実用薄膜熱物性測定装置を校正するための薄膜標準物質の開発に取り組んでいる。このようにピコ秒のシステムを上部構造の一構成要素とし、そこに実用測定装置、薄膜標準物質、さらにはデータベースや現場のサーマルデザインと有機的に結びついた総合的なシステムデザインを行うことにより、信頼性の高い薄膜熱物性データが効率的に生産され、活用される仕組みが実現できる。

謝辞

本研究は産業技術総合研究所計測標準研究部門で行われたものであり、産業技術総合研究所の成果です。薄膜の熱物性計測技術の開発というテーマは開始当初から非常に面白く感じ、やりがいのある仕事でした。研究の醍醐味を味わい、ついには学位論文にまとめる機会を得ることができたことは幸運というほかありません。薄膜熱物性研究グループの一員にお呼び下さり、常に熱心なご指導と心強いご支援を下さいました産業技術総合研究所計測標準研究部門長の小野晃博士と同部門物性統計科科長の馬場哲也博士に謹んで感謝申し上げます。

本研究をまとめるにあたり、熱物性学会ではいつも適切なアドバイスを賜り、この度の学位取得に際しても御指導と激励を賜りました総合デザイン工学専攻の長坂雄次教授に深く感謝致します。学位論文作成に際しては電子工学専攻の小原實教授、物理学専攻の田島圭介教授、物理学専攻の高野宏助教授に御指導、御鞭撻を賜りました。謹んで御礼申し上げます。

熱物性標準研究室の皆様には大変お世話になりました。特に同室長の加藤英幸博士には常に学位取得に際してはご支援賜りました。また室員の皆様とは有益な議論を行うことができました。特に渡邊博道博士、阿子島めぐみ博士、八木貴志博士とのディスカッションはいつも有益で刺激になりました。心より感謝申し上げます。

試料のご提供頂いた株式会社ソニーの金子正彦博士に深く感謝申し上げます。また、光ディスクにおける薄膜熱物性のニーズを熱く語って下さいました株式会社東芝の市原勝太郎博士、芦田純生様、仲居司様、都鳥顕二様に厚く御礼申し上げます。相変化メモリでのニーズを教えてくださいました日鉱マテリアルズの矢作政隆博士、高見英生様に厚く御礼申し上げます。この計測技術を必要としている分野があるという揺ぎ無い確信は、困難に直面した時も研究を進める支えとなりました。

STA フェローの Emmanuel-Schaub 博士とは2年間日本にいながら毎日英語でディスカッションを行うことで鍛えられました。また検知器の回路設計に関して多くのことを彼から学びました。茨城大学工学部の太田弘道助教授、東レリサーチセンターの山根常幸博士、株式会社ベテルハドソン研究所 新里寛英様、羽鳥仁人様、青山学院大学の重里有三教授、佐藤泰史博士、修士1年の玉野公章君とはプロジェクトや共同研究を通じて、有益な情報交換、議論を行うことができました。

慶應義塾大学の長坂研究室学生の皆様とは国内外の熱物性学会で活発に情報交換させて頂き、公聴会に際しては会場設定などで大変お世話になりました。心から感謝致します。

最後に研究生生活を傍で常に精神面と健康面で支えてくれた家族に心から感謝します。

2004年 1月
竹歳 尚之

参考文献

1 章

- [1-1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, *Science of fullerens and Carbon nanotubes*, (1996, Academic press, New York).
- [1-2] T. Baba and A. Cezairliyan, *Int. J. Thermophys.* **15** (1994) 343.
- [1-3] Y. Taguchi et al., *Int. J. Thermophys.*, **22** (2001), 289.
- [1-4] T. Yamane, S. Katayama, M. Todoki, *Int. j. Thermophys.* **18**(1997)269.
- [1-5] D.G.Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61** (1990) 802.
- [1-6] A. Majumdar, J. P. Carrejo, and J. Lai, *Appl.Phys.Lett.* **62**(1993)2501.
- [1-7] K.E. Goodson, M. Asheghi, *Microscale Thermophys. Eng.*, **1**(1997)225.
- [1-8] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, (1969, Academic Press New York and London).
- [1-9] A. Rosencwaig, J. Ospal, and D. L. Willenborg, *Phys. Rev. Lett.* **46** (1985) 1013.
- [1-10] N. Taketoshi, M. Ozawa, H. Ohta, and T. Baba, 1999 Proc. 10th ICPPP (AIP Conference Proc. 463) vol **10** (Woodbury, NY:AIP) 315.
- [1-11] C. A. Paddock and G. L. Eesley, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 285.
- [1-12] B. M. Clemens, G. L. Eesley, and C. A. Paddock, *Phys.Rev.B*, **37**(1988) 1085.
- [1-13] J. G. Fujimoto, J. M. Liu, and E. P. Ippen, *Phys. Rev.Lett.*, **53**(1984)1837.
- [1-14] J. L. Hostetler, A. N. Smith, and P. A. Norris, *Int. J. Thermophys.*, **19**(1998)569.
- [1-15] W. S. Capinski, H. J. Maris, T. Ruf and M. Cardona, K. Ploog, D. S. Katzer, *Phys.Rev. B* **59**(1999)8105.
- [1-16] B. C. Daly, H. J. Maris, and A. V. Nurmikko, M. Kuball, J. Han, *J.Appl.Phys.*, **92**(2002)3820.
- [1-17] B. C. Daly, H. J. Maris, W. K. Ford, G. A. Antonelli, L. Wong, and E. Andideh, *J.Appl.Phys.*, **92**(2002)6005.

2 章

- [2-1] K. Ujihara, J. Appl. Phys., **43**(1972)2376.
- [2-2] M. Akabori, Y. Nagasaka, and A. Nagashima, Int. J. Thermophys., **13**(1992)499.
- [2-3] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*, 1st edn (Prentice-Hall–Rinehart and Winston 1976).
- [2-4] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics 6th edition*, (1997, Cambridge Univ. Press).
- [2-5] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, (1959, Oxford: Oxford University Press) 8.
- [2-6] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, High Temp. High, Pressures **29**(1997) 59.
- [2-7] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono Thermal Conductivity, **24**/Thermal Expansion **12** ed P S Gaal and D E Apostolescu, (1998, Lancaster, PA: Technomic) 248.
- [2-8] W J Parker, R J Jenkins and G L Abbot, J. Appl. Phys. **32**(1961)1679.
- [2-9] T. Baba, M. Kobayashi, A. Ono, J. H. Hong, and M. M. Suliyanti, Thermochim. Acta **218**(1993) 329.
- [2-10] A. Cezairliyan, T. Baba, and R. Taylor, Int. J. Thermophys. **15**(1994) 317.
- [2-11] T. Baba and A. Cezairliyan, Int. J. Thermophys. **15** (1994) 343.
- [2-12] T. Baba and N. Taketoshi, Microscale Heat Transfer, (Eurotherm 57) 1999 ed J D Saulnier, D L Lemonnier and J P Bardou (Edizioni) 285.
- [2-13] 日本機化学会編 伝熱工学の進展 Vol. 3 p.163 (2000 養賢堂).
- [2-14] T. Baba and N. Taketoshi 20th Japan Symp. Thermophys. Prop., C222(1999)388.

3 章

- [3-1] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, Meas. Sci. Technol., **12**(2001) 2064.
- [3-2] R. M. A. Azzam and N. B. Bashara *Ellipsometry and Polarized Light*, 1st edn (1977, Elsevier Netherlands).
- [3-3] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, High Temp. High, Pressures **29**(1997) 59.

4 章

- [4-1] N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono, High Temperatures-High Pressures, **29** (1997) 59.
- [4-2] S. H. Lee, Y. Takahashi, Netsu Bussei **4** (1994) 213, in Japanese.
- [4-3] T. Baba A. Ono, Proc. 4th Asian Thermophysical Property Conference, Ed. A. Nagashima, A3C3, 581.
- [4-4] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono Thermal Conductivity, **24**/Thermal Expansion **12** ed P S Gaal and D E Apostolescu, (1998, Lancaster, PA: Technomic) 248.
- [4-5] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono High-Temperatures-High Pressures, **34**(2002)19.
- [4-6] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants in Solids*, (1985, Academic press)
- [4-7] W. J. Parker, R. J. Jenkins, and G L Abbot, J. Appl. Phys. **32**(1961)1679.
- [4-8] T Baba, M. Kobayashi, A. Ono, J. H. Hong and M. M. Suliyanti, Thermochim. Acta **218**(1993) 329.
- [4-9] N. Taketoshi, T. Baba and A. Ono, Japan. J. Appl. Phys. **38** (1999) L1268.
- [4-10] S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, Phys. Rev. Lett. **59**(1987)1962.
- [4-11] N. W. Ashcroft and N.D. Mermin, 1976 *Solid State Physics*, 1st edn (Prentice-Hall–Rinehart and Winston)
- [4-12] J. A. Thornton, J. Vac. Sci. Technol. **11**(1974)666
- [4-13] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, 1959 *Conduction of Heat in Solids* (Oxford: Oxford University Press) 264
- [4-14] N. Taketoshi, M. Ozawa, H. Ohta, and T. Baba, 1999 Proc. 10th ICPPP (AIP Conference Proc. 463) vol **10** (Woodbury, NY:AIP) 315
- [4-15] Y. S. Touloukian, Powell R W, Ho C Y and Nicolaou M C (eds), 1973 *Thermal diffusivity Thermophysical Properties of Matter* vol **10** (IFI–Plenum)

5 章

- [5-1] N. Taketoshi, T. Baba, E. Schaub, A. Ono, Rev. Sci. Instrum. **74**(2003)5226.
- [5-2] N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono; 20th Japan Symp. Thermophys. Prop. C222 (2001) 388.
- [5-3] W. S. Capinski, H. J. Maris, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2720 (1996).
- [5-4] W. S. Capinski, H. J. Maris, T. Ruf, M. Cardona, K. Ploog, and D. S. Katzer, Phys. Rev. B, **59**, 8105 (1999).

6 章

- [6-1] W. S. Capinski, H. J. Maris, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2720 (1996).
- [6-2] N. Taketoshi, T. Baba, and A. Ono, 23th Japan Symp. Thermophys. Prop. C335(2002)370.
- [6-3] Touloukian Y S, Powell R W, Ho C Y and Nicolaou M C (eds), *Thermal diffusivity Thermophysical Properties of Matter* vol **10** (1973, IFI-Plenum).
- [6-4] T. Baba, 21th Japan Symp. Thermophys. Prop., C222(2000)229.

7 章

- [7-1] ISO 国際文書「計測における不確かさの表現のガイド ー統一される信頼性表現の国際ルール」監修：飯塚幸三, (1996 日本規格協会 東京).

8 章

- [8-1] E. D. Palik Edition. Handbook of Optical Constants of Solids, (1985, Academic Press, Orland Florida) p.303.
- [8-2] N. Taketoshi, T. Yagi, T. Baba, and A. Ono, 24th Japan Symp. Thermophys. Prop. A301(2003)243.
- [8-3] 新版カリティ X 線回折要論 松村源太郎訳 p.95 (1980 アグネ承風社).
- [8-4] T. Yamane, Y. Mori, S. Katayama, and M. Todoki, J. Appl. Phys., **82**(1997)1153.