

### 1. 1 目的

半導体集積回路や記憶媒体等では近年ますます高集積密度化・微細構造化・薄膜多層化が要求されている。このような微細空間内で動作機能を発揮するためには局所の温度上昇の抑制が不可欠で、熱伝導に関する管理・制御が重要である。又、材料合成や高温工学、宇宙工学、原子力工学分野等でも、材料表面の熱物性の知見は極めて重要である。熱物性、特に、熱伝導率・熱拡散率の測定技法について、フーリエの時代から多種多様な方法が発表されてきたが、最近では、固体バルクに関してはレーザフラッシュ法が普及しており、JIS 及び ISO で測定法の標準化がなされた。しかしながら、この手法は薄膜には適用できない。薄膜用の熱拡散率測定法として、過渡反射率法、過渡反射格子法、光音響法、 $3\omega$ 法、短周期加熱法、熱顕微鏡法等先端技術を利用した種々の手法が発表されている。これらの手法は評価対象の特性と装置の特質によって適用性が左右される。特に、材料・デバイスの微小な局所空間の物性評価には、熱拡散距離(熱拡散時間)の短縮化を図る必要があり、超短パルス光を用いた手法が注目される。極微領域の測定では物性論に関する新たな議論も関係する。本調査研究では、先端材料に関する薄膜・固体表面近傍のフォノン系の熱物性について、短パルスレーザ光を用いた測定法を中心に、最近の研究・技術・実用化(製品)の動向について調査研究を行うことにより、現状の技術を把握し、今後の技術の発展を探ることを目的とした。

### 1. 2 調査の手法

本調査では、先端材料に関する薄膜・固体表面近傍等の微小域の熱伝導率・熱拡散率の測定法を中心に最近(2000-2007年度)の研究の動向・課題について調査研究を行った。具体的にはインパクトファクターを持つ全てのジャーナルを対象としたデータベースである WEB OF SCIENCE において、("thermal conductive\*" OR "thermal difusiv\*") AND "thin film\*" および("thermal conductive\*" OR "thermal difusiv\*") AND (surface\* NOT "thin film\*")をキーワードとして 2000-2007(前期)に発行された論文を調査した。必要があれば関連試料を補足した。更に、研究会及び国際会議から最先端の情報を入手した。

### 1. 3 各測定法の概要

thin film\*, "thermal conductive\*" OR "thermal difusiv\*"から検索された論文数も含め、年度別の傾向を調べた。薄膜関係の論文で 5%が熱伝導に関するものである。一方、熱伝導で薄膜に関するものは 7-8%を占める。全ての論文数は年々増加しているが、その中で薄膜に関する論文数は相対的に増加している。表面に関する論文発表も薄膜と同様な傾向を示した。主な薄膜用測定法とそれらの 2000 年以降の論文における各種法の使用頻度(括弧%)については、概ね次のように示される。定常法(10%)、非定常法(90%)、非定常法で光照射方式(非接触法)に関しては、均一パルス加熱 35%、格子状パルス加熱 10%、光音響法 15%、熱偏向法 5%、光 ac 法 25%、その他、非定常法で金属薄膜加熱方式(接触法)に関しては、 $3\omega$ 法が圧倒的に多用されている。熱顕微鏡もかなり多く用いられている。固体表面の評価にはパルス法が全体の 50%を占めるが、大部分はフラッシュ法に関するものが多い。周期加熱による各種の光熱変換法は 30%程度である。熱顕微鏡法はそれぞれ 10 及び 5%程度であった。

### 1. 4 総括

主な測定法の課題と今後の展望をふまえて、調査研究の結果の概要を述べる。

#### 面内測定

薄膜の熱伝達特性について、面内方向(in-plane)の測定に関しては、測定に必要な熱拡散距離が確保できるのでオングストローム(光 ac)法、過渡反射格子法、薄膜対応型レーザフラッシュ法などの手法が熱拡散率( $\alpha$ )測定法として、各種製品化されている。特に、オングストローム法(光 ac 法)等の進行波は良く研究されており、使用頻度も高い。厚さ方向で大きな問題になる薄膜と基板の間の界面熱抵抗が無視できるのが大きな利点である。一枚の基板上の一部に成膜し、成膜部と非成膜部を別々に測定する示差法は測定精度の

向上に有効である。オングストローム法では、薄膜内の熱流が基板より大幅に少なくなると誤差が大きくなる。対策としては基板の厚さを薄くするのが簡便である。このため、測定誤差を数%以内に押さえるためには厚さの比(基板/薄膜)を100以下としている。透明薄膜では光吸収用金属膜を必要とする。この場合、両者の比(金属膜/薄膜)は1以下が要求される。これらの条件は非常に薄い薄膜には適用が困難であることを示している。

過渡反射格子法では、膜厚が格子間隔 $\Lambda/\pi$ 程度の深度の情報が優先的に得られる。厚み数十nmのSi表面改質層の熱特性の厚み依存性が報告されている。過渡反射格子法は面方向の熱拡散率を測定する方法であるが、単一層であれば、複数の格子間隔での測定から、厚み方向の情報が得られる。格子形成の必要条件である $\Lambda > \lambda$ (ポンプ光の波長)を考慮すると、NIMSのシステムではポンプ光の最短波長は267nmであるので、表面から100nm以内の深さ方向の情報が得られることになる。熱拡散長は格子間隔に相当するので、加熱源として短パルスレーザーが必要になる。均質試料であれば(13)式を利用して深度100nm以内の極表面の熱拡散率が求められる。一方、基板上的薄膜や表面改質層の解析には、膜の熱伝導率が基板より大きい場合、膜と基板の熱緩和係数の相対的な大きさによって、(15)-(17)式で解析できる。熱伝導率の関係が逆の場合は、面倒な数値解法による解析が必要になる。

透明試料では、バンドギャップ以上の波長のレーザー光を照射することにより不透明化できる。この解析には電子-フォノン結合定数の情報が必要であるが、未知なことが多いので、半導体試料でいかに評価するかが課題である。実験的には過渡格子の散漫散乱光が熱拡散に関する重要な情報を含むと予想される。回折光と組み合わせ、キャリアーと熱拡散の信号が分離できれば、大きな一歩であろう。

## 厚み方向測定

薄膜に熱エネルギーが発生あるいは投与されたとき、熱流は面内より厚み方向の割合が圧倒的に大きい。膜は結晶構造が等方的でも膜質に異方性が生じることがある。更に、超格子膜の評価等、厚み方向の測定は重要である。厚み方向(out-of-plane)の測定には、パルス法以外に、 $3\omega$ 法、 $2\omega$ 法、光音響法、熱偏向法などが採用されている。

ナノスケール評価技術の観点からは、光学的なポンププローブ法による過渡熱反射(transient thermorefectance, TR)測定法と機械的なプローブを用いる操作型熱顕微鏡が注目されている。後者は熱電対型微細加工探針を用いる方法で試料表面近傍のナノ領域の画像化を伴う熱物性(特に、相対的な温度分布)評価技術として進展しつつあるが、現在、空間分解能は30-50nm程度とされ、熱伝導率・熱拡散率の絶対値測定は困難とされている。なお、殆どの固体の熱拡散率 $\alpha$ は、 $0.005 \times 10^{-4} < \alpha < 10 \times 10^{-4} \text{ m s}^{-1}$ の範囲にある。最短パルス幅100fs間の熱拡散距離 $L (=2(\alpha t)^{1/2})$ は、 $L < 20 \text{ nm}$ である。したがって、パルス幅100fs-2psの超短パルス光を用いたTRの時間分解能は多くの材料に関してナノスケールでの評価が可能である。交流法では最大変調周波数( $\omega$ )1GHz程度相当する熱拡散長 $L (=2\alpha/\omega)^{1/2}$ は100fsパルスより二桁以上長くなる。極微細空間の熱伝導率測定はパルス法の方が適すると言えよう。

基板上的薄膜の厚み方向の見かけの熱伝導率は膜厚が薄くなるほど急激に小さくなる。薄膜自身の値以外に主に界面熱抵抗に起因する。厚み方向の見かけの熱伝導率 $\lambda_f$ は $\lambda_f/(1+(\lambda_f R_0/d_f))$ ( $R_0$ :熱流に直角の方向の全界面熱抵抗、 $\lambda_f$ :膜の熱伝導率、 $d_f$ :膜厚)で示されることから、見かけの値は薄膜の厚さが薄くなるほど大きくなり、ナノデバイスのような極小部では極めて大きな影響を与えることになる。熱抵抗を評価するためには、膜厚の異なる試料を作製する必要があるが、膜厚が異なると薄膜の物性も変化する可能性が出てくるので、同一試料での界面熱抵抗の評価法が求められる。超短パルス光はこの可能性を持っている。

パルス法ではレーザー光をpump(加熱)光とprobe(測温)光に分割し、光学遅延ステージを利用することによってサブピコ秒オーダーの最小の時間分解能が得られる。試料が金属的ないしは金属薄膜がコーティングされている場合、ポンプ光の半径はレーザー照射による金属膜内の熱拡散長より十分に長くできるので、一次元モデルで熱伝導率と界面熱抵抗が計算できる。BabaらはRF方式で三層試料の熱応答を測定し、面積熱拡散時間から膜の熱拡散率と界面熱抵抗を求める方法を提案している。透明試料ITO膜とその両面にMoをスパット一法で蒸着させ、RF法でITOの熱拡散率・界面熱抵抗が測定・解析された。この方法はITO膜のターゲットを必要とするため、巧妙な方法であるが、測定可能試料はかなり限定される。FF方式で、薄膜の

熱拡散率と基板との界面熱抵抗を直接求める一般的な方法の開発が期待される。

透明絶縁膜の場合、 $3\omega$ 法で10nm薄膜の測定が報告されているが、細線加工が必要である。照射光に透明な膜では黒化膜を必要とする。両者とも新たな成膜加工を必要とし、真に非破壊・in-situ測定とは言えない。NIMSのシステムの最短波長267nmは殆どの透明半導体を不透明化できる。バンドギャップ $E_g$ 以上のレーザ光の照射により透明膜を不透明化し、ポンププローブ法で測定する方法は非破壊・in-situ測定を可能にする効果的な方法と思われる。但し、光吸収率や電子-フォノン結合定数など関連物理の検討が必要であろう。

ULSIのような半導体デバイスでは幅数十nmの配線の温度上昇・熱伝達の情報を必要としている。フォノンの平均自由工程(mean free pass)が材料のスケールと同程度になると、界面、不純物や粒界のフォノンの散乱によりいろいろなサイズ効果が薄膜とバルクの熱物性の差として現れる。このために、高い空間分解能を持った非接触・非破壊測定法が要求される。TR法の面内分解能は照射波長に制限される。熱電対型AFMは面内の空間分解能は高いが、深さ方向の分解能は温度応答が遅いためかなり悪い。一方、近接場光を用いた方法(near-field optics nano-thermometer; NONM)は空間分解能が高い点で魅力的である。Taguchi等は近接場光をポンプ光とし、1GHzの変調周波数まで測定できるシステムを作製した。また、熱拡散率・熱伝導率の測定結果は報告されていないが、in-situ, in processの非接触・非破壊測定法として注目される。1GHzの超高変調周波数でレーザ光をSiに照射したとき熱拡散距離は数百nmのオーダーである。一方、200フェムト秒のレーザパルス照射した場合、熱拡散距離は一桁以上短くなる。これはULSIが要求する空間分解能を満たしている。 $E_g$ 以上の短波長近接場光を熱源とし、ポンププローブ方式を採用することにより画期的な新たなパルス法熱物性評価技術の開発が期待できる。但し、オプティカルファイバー先端のアパーチャーの微細加工、加熱測温技術の開発など解決すべき技術的課題は多い。

半導体分野では超格子など数nmでの制御が行われているが、このようなナノスケール微小域の定量的熱物性の研究は端緒についたばかりと言えよう。特に、 $t < 50\text{ps}$ 以下の熱減衰データは以下の理由から解釈が難しいとされる。1: ホットエレクトロンは光吸収深度以上までエネルギーを伝達することが出来る。2: 複素反射率の温度依存性は多くは不明である。3: フーリエの拡散方程式はエネルギーキャリアの平均自由行程と同程度の長さスケールでは役に立たなくなる。4: フォノンと電子との平衡関係の仮定は必ずしも明らかではない。このように、超短パルス光を物質に照射すると電子とフォノンの励起・減衰にかかわる複数の物理過程が関係する。一般に、光照射により電子励起が起こり、次にフォノン励起による熱拡散過程が起こるが、極初期は両者が重畳する。この過程は、物質のバンド構造と共に、結晶の欠陥構造や微構造に大きく依存する。半導体試料は光による励起電子の寿命が長く、熱励起の過程といかに分離するかが課題の一つである。

今後、モードロックレーザの性能の改善と低価格化が進めば、超短パルス光TR、TRG法の応用は大きく拡大すると思われる。現状においては、100fsパルスを発生する高信頼性低ノイズTi:sapphireレーザが利用できるが、低価格レーザの出力は十分ではないし、波長の選択性も極めて離散的である。波長を広域で調整できる小型のレーザ源が出来れば、この方法の精度と適応性は大きく進展するだろう。電子-フォノンカップリングの評価も容易になり、ポンプ光の光吸収率制御並びにプローブ光としての最適波長が選択できれば、測定の範囲を広げると同時に、測定のs/n比を大きくし、測定時間と測定精度を改善できる。

本文では試料の熱伝導率・熱拡散率を測定データから求める際、理論的解析解が得られる場合を主に扱ってきた。実際にはフーリエの熱伝導理論が適用される場合でも、解析解が得られない場合は少なくない。一次元系多層系の厚み方向の熱拡散率を評価する場合、ポンプ光が第一層(表面層)で完全に吸収されない場合の解析解は得られていない。また、過渡反射格子法による二次元二層系では、第一層(表面層)の熱拡散率が第二層(基板)の値より小さい場合でも解析解は得られていない。このような場合は数値解析を適用する必要がある。これまでに、非常に多くの数値解法の手法が提案されているが、収束性と同時に計算精度に問題があり、汎用的な取り扱いには困難である。更に、フォノンの平均自由工程と同程度のナノ領域のミクロ的な伝熱現象の記述はフーリエの式では不十分で、Boltzmannの輸送方程式(BTE)などを用いて議論されているが、理論と実験との乖離は少なくない。

この分野での研究課題は多く、多岐にわたっている。物性論、シミュレーション、計測技術の総合的系統的な視点からのイノベーティブな研究開発が求められている。