

周期加熱サーモリフレクタンス法による Cu-Pt 合金薄膜の熱伝導率測定

三宅修吾^{1,3} 三宅綾¹ 池田健一¹ 高松弘行² 喜多隆³

¹株式会社コベルコ科研

²株式会社神戸製鋼所

³神戸大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 6 (2009), pp. 434-438

© 2009 The Japan Institute of Metals

Thermal Conductivity Measurement Technique for Cu-Pt Alloy Thin Films by a Modulated Thermoreflectance Method

Syugo Miyake^{1,3}, Aya Miyake¹, Ken-ichi Ikeda¹, Hiroyuki Takamatsu² and Takashi Kita³

¹Kobelco Research Institute Inc., Kobe 651-2271

²Kobe Steel Ltd., Kobe 651-2271

³Graduate school of engineering, Kobe University, Kobe 657-8501

A novel thermal conductivity measurement technique combining a periodically modulated thermoreflectance method with numerical simulation has been developed to precisely estimate the thermal conductivity of sub-micrometer thickness metal films. Numerical simulation about the surface temperature response was carried out assuming that the sample surface is irradiated by variable heating area in micrometer order using an amplitude modulated laser beam. Analyzed results show that the phase lag of the reflectance signal depends on not only the thermal effusivity but also on the thermal diffusivity of the film in local heating. Hence, the thermal conductivity determined by the thermal effusivity and the thermal diffusivity can be evaluated by the dependence of the phase lags on the heating area. This technique was applied for $\text{Cu}_{(1-X)}\text{Pt}_X$ ($0 \leq X \leq 1.63$ at%) films with 300 nm thickness deposited on glass substrates. The evaluated thermal conductivity varies from 340 W/(mK) to 97 W/(mK) with increasing Pt concentration. We found that the thermal conductivity of the Cu thin film becomes less than 90% of that of the bulk value (~ 400 W/(mK)). Moreover, the evaluated thermal conductivity was confirmed to correspond well to the electric conductivity with the Wiedemann-Franz law.

(Received November 20, 2008; Accepted March 2, 2009)

Keywords: thermal conductivity, thermal diffusivity, thermal effusivity, thermoreflectance, numerical simulation, copper thin film, Wiedemann-Franz law

1. 緒 言

近年、電子機器の小型軽量化、多機能化の開発が加速している。一方で電子部品の小型化・高集積化は、発熱密度の増加を引き起こし、熱応力による脆弱部の疲労破壊や高温環境での半導体故障など、いわゆる信頼性の低下が深刻化している¹⁾。この問題を最小限に抑えるため、数値シミュレーションによる熱設計がもはや不可欠となっている。精密な熱設計には正確な各種物性値が必要であるが、今日の先進の電子部品に用いられている金属薄膜は、集積化に伴いサブマイクロメートルの極めて小さなサイズになっているため、熱物性値がバルクと異なる場合がある²⁾。このような背景から薄膜の熱物性値を測定するニーズが一層高まっており、レーザーフラッシュ法、 3ω 法などを用いた薄膜の熱物性測定や、最近では局所領域の測定にも対応した周期加熱サーモリフレクタンス法が実用化されている³⁻⁷⁾。

周期加熱サーモリフレクタンス法は、一定の周波数で周期

的に加熱した時の試料表面の温度変化を、反射率変化を通して計測する方法である⁸⁾。レーザー光による加熱を利用した周期加熱サーモリフレクタンス法では、加熱レーザーの強度変調周期に対する試料表面温度応答の周期を位相遅れとして測定する。試料表面から深さ方向へ一次的に熱が伝播すると仮定したとき、位相遅れから式(1)で示される熱浸透率 b が求められる^{6,7)}。

$$b = \rho C \sqrt{\kappa} = \lambda / \sqrt{\kappa} \quad (1)$$

ここで λ は熱伝導率、 κ は熱拡散率、 ρ は密度、 C は定積比熱である。位相遅れと熱浸透率の関係は一次元熱拡散モデルの解析解から導かれるが、この解析解からは試料の熱容量と熱拡散率が分離できず、直接熱伝導率を求めることはできない。一方、熱拡散率は温度勾配を緩和する速さを示すパラメータであり、非定常状態における三次元的な熱の伝播を計測・解析する事で熱拡散率が推定できる。つまり、三次元熱拡散を考慮した周期加熱サーモリフレクタンス法による計測・解析を行う事で、熱浸透率と熱拡散率が求められ、同時に式(1)から熱伝導率が算出できる可能性があると考えら

れる。

そこで著者らは、最初に三次元熱拡散モデルを用い、周期加熱状態における試料表面温度応答について有限要素法解析を行った。次に三次元熱拡散状態を実現できる周期加熱サーモリフレクタンス信号測定装置を製作し、計測実験を通して加熱レーザーの照射条件と位相遅れの関係から試料の熱伝導率を精密に評価する方法について検討した。さらにこの新しい手法の有用性を実証するために厚さサブマイクロメートルの極薄金属薄膜を作製し、これらの熱伝導率評価を試みた。

2. 有限要素法による温度応答解析

2.1 周期加熱モデル

ここでは有限要素法を用いて温度応答シミュレーションを行った時の加熱モデルについて説明する。Fig. 1 に周期加熱サーモリフレクタンス法の概要を示す。金属反射膜を有する試料表面を、強度変調したレーザー光で加熱する。試料表面の反射率は温度に依存するため、加熱レーザーと同軸に強度一定の検出用レーザー光を照射すると、反射された検出用レーザー光は強度変化(熱反射信号)を生じる。この熱反射信号の位相と振幅は、加熱条件と金属反射膜や試料の熱物性値などにより変化する。

レーザー光を用いた本法は焦点の大きさを制御することで、 ϕ 数 μm 程度の面内分解能で測定できる。また、深さ方向の情報深さは変調周期 f と試料の熱拡散率 κ の関係から、熱拡散長 L_{th} として式(2)で見積られる。

$$L_{\text{th}} = \sqrt{\kappa/\lambda f} \quad (2)$$

熱拡散長は周期加熱した温度波が 1 周期の間に拡散する距離であり、例えば $\kappa = 100 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ の金属を 1 MHz の周波数で加熱した場合、約 $5.6 \mu\text{m}$ の情報深さとなる。つまり周期加熱サーモリフレクタンス法は局所領域や薄膜の熱物性測定が可能な手法である。

2.2 有限要素法解析

周期加熱サーモリフレクタンス法における加熱条件と位相遅れの関係について検討するため、有限要素法を用いた表面の温度応答シミュレーションを行った。有限要素法は非定常熱伝導方程式解析プログラム CASTEM を用いた⁹⁾。解析モデルは基板 s の表面に薄膜 f を施した二層モデルとした。層

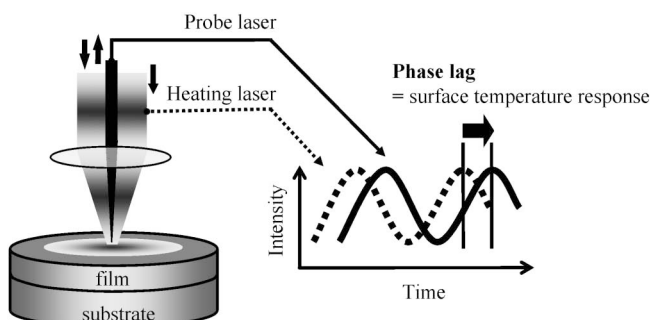


Fig. 1 Schematic of a periodically modulated thermoreflectance method.

間熱抵抗は、あらかじめ行った一次元伝熱モデルによる数値解析で、表面温度応答に対する影響がほとんど認められなかった事から、有限要素法解析が収束し、かつ無視できる程度の値、 $1 \times 10^{-18} \text{ m}^2 \text{ K}/\text{W}$ を用いた。各層に式(3)で示す熱伝導方程式を、また薄膜表面からは式(4)に示すガウシアン分布の入熱条件を与え、Fig. 2 に示す加熱中心軸に対して軸対象となるモデルを構築し、三次元熱拡散状態における表面温度応答を位相遅れ(熱反射信号と加熱周期との位相の差)として計算した。

$$C_{\text{vf}} \frac{\partial T_f}{\partial t} = (\kappa_f \cdot C_{\text{vf}}) \nabla^2 T_f + Q \quad 0 < z < d \quad (3)$$

$$C_{\text{vs}} \frac{\partial T_s}{\partial t} = (\kappa_s \cdot C_{\text{vs}}) \nabla^2 T_s \quad z > d$$

$$Q = Q_0 \exp(-2(r/w)^2) \cdot \sin(2\pi ft) \quad (4)$$

ここで、 T は温度、 t は時間、 Q は熱量、 C_v は定積比熱容量、 f は加熱周期、 r は加熱光径中心からの距離、 w は加熱光半径($P = P_0/e$)となる距離、 P : レーザ強度)である。加熱周期は 0.5 MHz および 0.1 MHz とし、加熱光径を $3 \sim 15 \mu\text{m}$ および一次的な均一加熱状態まで変化させた。基板は直径 $10 \text{ mm} \times$ 厚さ 1 mm とし、熱物性値 $\kappa = 50 \sim 200 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $b = 2000 \sim 20000 \text{ J}/(\text{s}^{0.5} \text{ m}^2 \text{ K}^1)$ を与えた。薄膜は膜厚 100 nm の Mo 膜とした。Mo 膜は実際の測定において、反射膜としての役割と、レーザーを吸収加熱するヒータとしての役割を持つ。Mo 膜の物性値は $\kappa = 3.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}^{10}$ 、 $C = 254.98 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 、 $\rho = 9010 \text{ kg}/\text{m}^3$ とした。なお位相遅れは薄膜表面における加熱領域の中心 1 点で評価した。

2.3 局所加熱による熱拡散係数に依存した位相遅れの出現

Fig. 3(a) に一次元熱拡散モデルで有限要素法解析した結果を示す。位相遅れは熱拡散率に関係なく熱浸透率にのみ依存しており、解析解の結果と一致している。一方、Fig. 3(b) に示す加熱光径 $\phi 10 \mu\text{m}$ の解析結果では、位相遅れが熱拡散率と熱浸透率に影響されている事がわかる。また、Fig. 3(a) と 3(b) の位相遅れの絶対値を比較すると (b) の方が小さい。これは加熱光径が小さくなったことで、熱の拡散は膜厚方向だけでなく面内方向へも広がり始め、加熱領域中心の温度変化が一次元熱拡散状態よりも速くなった事による。すなわち加熱光径を小さくする事で、表面の温度応答が三次元的

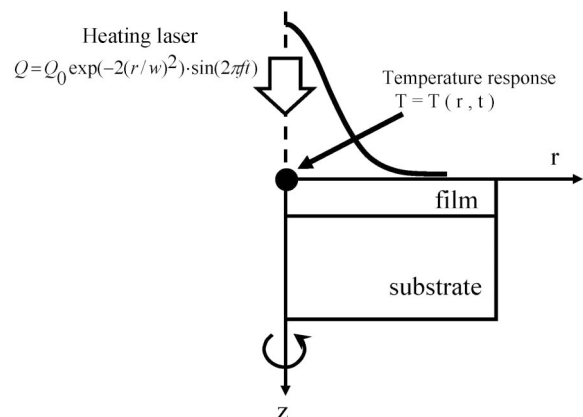


Fig. 2 Schematic of numerical simulation model.

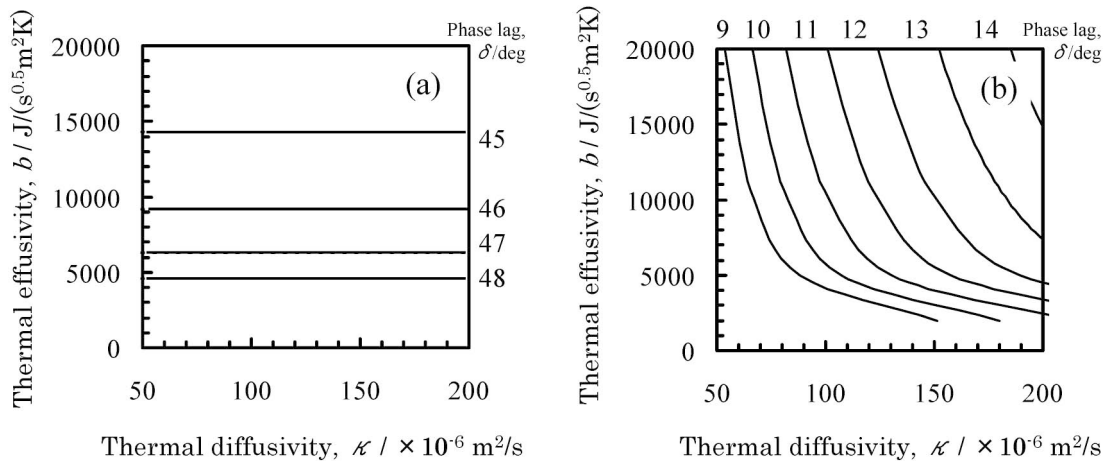


Fig. 3 Phase lags as a function of thermal diffusivity and thermal effusivity.
 (a) 1D thermal diffusion model
 (b) 3D thermal diffusion model

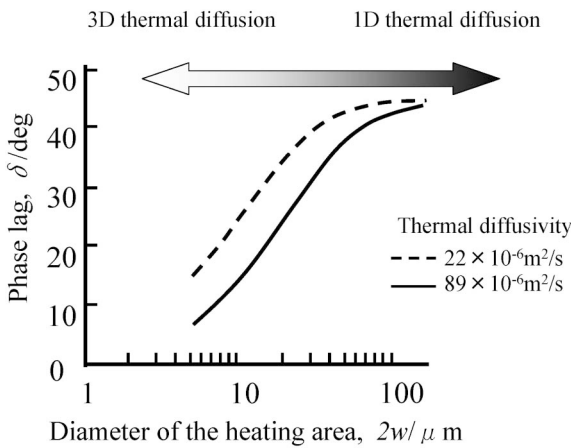


Fig. 4 Dependence of the phase lag on the heating area.

な熱の拡散の影響を受けていると言える。

Fig. 4 にシリコン相当の熱物性値(実線)と、熱浸透率が同じで熱拡散率と熱容量が異なる仮想的な熱物性値(破線)を与えた場合における、位相遅れの加熱光径依存性について計算した結果を示す。加熱光径がおよそ 100 μm 以上になると、両者の位相遅れは 45° に収束している。逆に加熱光径が減少すると位相遅れも小さくなっているが、与えられた熱拡散率の違いにより位相遅れの値が異なっている事がわかる。試料の熱拡散率が高いと位相遅れは小さく、さらに加熱光径が小さくなるに従って、若干ではあるがその傾向は強くなっている。

これらの解析結果から、加熱光径が ϕ 数 μm ~ 数 10 μm であれば、試料の熱拡散率に依存した位相遅れの加熱光径依存性が出現することが明らかになった。これを利用すれば三次元熱拡散状態を考慮する事で熱拡散率を決定できる。具体的には、まず一次元熱拡散状態で熱浸透率を決定する。続いて加熱光径が小さい三次元熱拡散状態での位相遅れを測定し、Fig. 3(b) に示す等高線から熱拡散率を決定する。これらの結果から式(1)を用いて試料の熱伝導率を求められる。さらに、位相遅れが薄膜と基板の熱拡散率・熱浸透率と加熱光

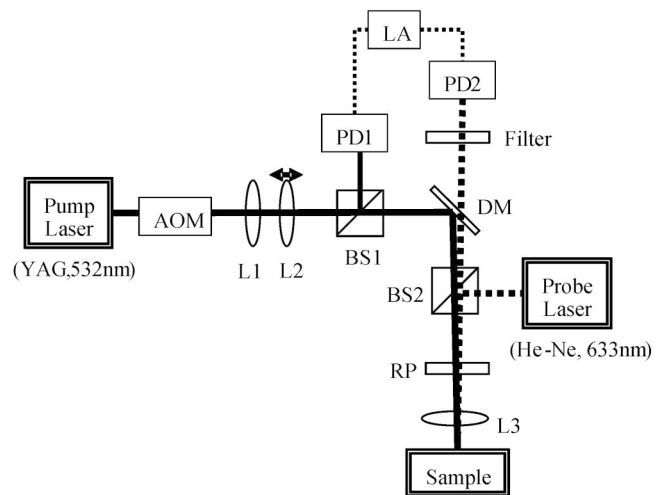


Fig. 5 Block diagram of the experimental setup to measure thermoreflectance signal.

径によって決定される事から、薄膜か基板のどちらかの熱伝導率が既知であれば、他方の熱伝導率を決定する事ができる。

3. 実 験

3.1 三次元熱拡散状態を実現した周期過熱サーモリフレクタンス計測装置

有限要素法による解析結果を確認するために、市販のサーモリフレクタンス法測定装置(株式会社ベテル製 TM3-FX)をベースに、加熱光径が精密に制御できる周期加熱サーモリフレクタンス信号計測装置を製作した。Fig. 5 に計測装置の概要を示す。音響光学変調機(AOM)で所定の周波数に強度変調された加熱レーザー(YAG レーザ: 532 nm)は、レンズ(L1, L2)を通り、ダイクロイックミラー(DM)で反射され、偏光ビームスプリッター(BS2)を通過してサンプルに照射される。加熱レーザーの一部はビームスプリッター(BS1)により分離され、検出器(PD1)で参照信号として検出される。検出レーザー(He-Ne レーザ: 633 nm)は一定出力のまま BS2

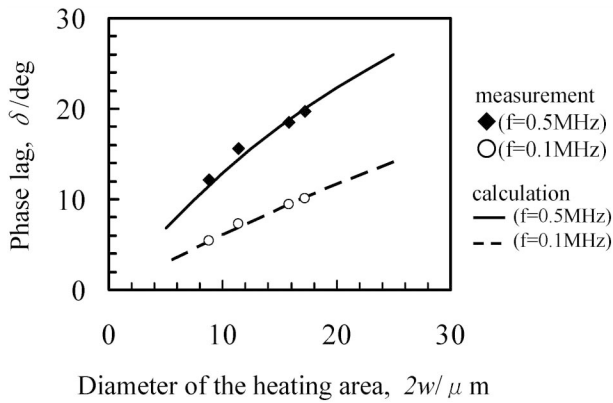


Fig. 6 Dependence of the phase lag on the heating area (single crystal silicon).

で反射され、加熱レーザと同軸に試料表面へ照射される。検出レーザの反射光は BS2 を通過して熱反射信号として検出器 (PD2) で検出される。波長板 (RP) はレーザの偏光を変えて、BS2 において加熱レーザの反射光を遮蔽し、且つ熱反射信号を通す役割をしている。PD1 と PD2 で検出された加熱レーザによる参照信号と熱反射信号は、ロックインアンプ (LA) に送られ、位相遅れとして計測される。加熱光径はレンズ (L2) を微動走査することにより調節可能であり、ナイフエッジ方式のビーム径計測器を用いて所定の加熱光径が精密に計測できる。本装置を用いて Mo 膜を施したシリコン基板の位相遅れ計測を行った。

Fig. 6 にシリコンの位相遅れ計測結果を示す。実線および破線は有限要素法によるシミュレーション結果であるが、実測値と良好な一致が認められる。0.1 MHz の位相遅れより 0.5 MHz の位相遅れが高い値を示している。これは同一の加熱光径において周波数が高くなると式 (2) に従い熱拡散長が小さくなることから、加熱光径と熱拡散長の比が大きくなり、一次的な熱の伝播がより支配的になった為である。以上の結果から、三次元熱拡散状態を制御した計測系が概ね実現できている事を確認した。

3.2 Cu-Pt 合金薄膜の熱伝導率

本法を用いて金属薄膜の熱伝導率評価を試みた。膜厚 300 nm の $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Pt}_x$ 合金をガラス基板上に DC スパッタリング成膜したものを試料とした。Table 1 に試料の組成を示す。本実験では熱物性が既知のガラス基板上に成膜した Cu-Pt 合金薄膜を未知試料兼反射膜とし、位相遅れの加熱光径依存性を計測する事で、Cu-Pt 合金薄膜の熱伝導率を求めた。なお今回の実験では、成膜した Cu-Pt 合金薄膜の熱物性は等方性であると仮定して解析を行った。

Fig. 7 に Pt 添加量に伴う熱伝導率の変化を示す。Pt 添加量 0% の純 Cu 薄膜の熱伝導率は 347 W/(mK) とバルクの純銅の熱伝導率約 400 W/(mK) に比べて低い値を得た。Cu-0.15 at%Pt の熱伝導率は 234 W/(mK) と純 Cu 薄膜の約 67% 程度であり、さらに Cu-1.63 at%Pt では 97 W/(mK) まで熱伝導率が低下した。一般に金属材料の熱伝導は自由電子に担われている事が知られており、Wiedemann-Franz 則

Table 1 Chemical composition of $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Pt}_x$ films.

Sample	A	B	C	D
Pt (at%)	0	0.15	0.73	1.63

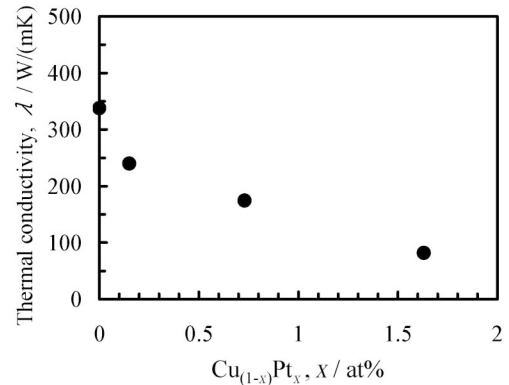


Fig. 7 Thermal conductivities of $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Pt}_x$ alloy thin films estimated by the present method.

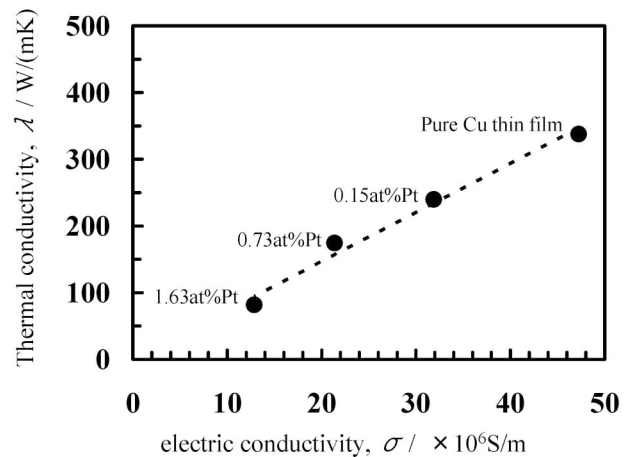


Fig. 8 Relationship between the electric conductivity and the thermal conductivity of $\text{Cu}_{(1-x)}\text{-Pt}_x$ alloy thin films. line: Wiedemann-Franz law, solid: measurement results

は電気伝導率と熱伝導率の関係を式 (5) で示している¹¹⁾。

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T = 2.443 \times 10^{-8} T \quad (5)$$

ここで λ_e は電子による熱伝導率、 σ は電気伝導率、 k_B はボルツマン定数である。Fig. 8 に直流四端針法で測定した電気伝導率と熱伝導率の関係を示す。熱伝導率と電気伝導率の測定結果は Wiedemann-Franz 則とよく一致している。熱伝導率の低下は結晶子サイズの微細化が起因していると考えられる。バルク材の純 Cu の自由電子の平均自由行程は室温付近で約 40 nm であるが¹²⁾、スパッタリング法により成膜された純 Cu 薄膜は、結晶子サイズが微細化したために、電子の平均自由行程以下の距離で結晶界面が存在している可能性が考えられる。つまり界面による自由電子の散乱確立が高くなり、電子の移動距離が抑制され、結果的に熱の輸送能力が低下したと推察される。また、膜厚 300 nm の薄膜の場合、表面近傍での散乱の影響も無視できないと考えられる。さらに Pt を添加する事で結晶粒の微細化が促進され、大幅な熱伝

導率の低下を引き起こした大きな要因の一つであると考えられる。

4. 結 言

われわれは周期加熱サーモリフレクタンス法を用いた精密な熱伝導率評価技術を開発した。有限要素法による表面温度応答解析より、三次元熱拡散状態では熱拡散率に依存した位相遅れが出現する事を明らかにした。一次元熱拡散状態において位相遅れは熱浸透率にのみ依存することから、一次元熱拡散状態と三次元熱拡散状態での位相遅れを解析する事で熱伝導率が得られる可能性を見出した。さらに三次元熱拡散状態を精密に制御できる光学系を用いて実験を行った結果、数値解析結果と良好な一致が認められ、熱伝導率計測が実現できた。この新しい手法の有用性を実証するために厚さサブマイクロメートルの Cu-Pt 合金薄膜の熱伝導率測定を行った結果、Wiedemann-Franz 則によく一致した。Cu-Pt 合金薄膜の熱伝導率は Pt 添加で大きく熱伝導率が低下する傾向が認められた。これは結晶粒の微細化に起因していると考えられる。今後はナノスケールの組織・構造解析を行い Cu-Pt 合金薄膜の熱伝導率支配因子についてより詳細な研究を進める。

文 献

- 1) K. Takahashi, M. Mukai, T. Kawakami, Y. Kaneko and N. Takaki: Jpn. Inst. Electronics Packaging **2**(2007) 173-178.
- 2) J. S. Jin, J. S. Lee and O. Kwon: Appl. Phys. Lett. **92**(2008) 171910-1-171910-3.
- 3) I. Hatta: Int. J. Thermophysics **11**(1990) 293-303.
- 4) T. Baba: J. Jpn. Soc. Precision Engineering **73**(2007) 864-870.
- 5) S. M. Lee and D. G. Cahill: J. Appl. Phys. **81**(1997) 2590-2595.
- 6) N. Taketoshi, M. Ozawa, H. Ohta and T. Baba: Proc. 10th Int. Conf. Photoacoustic and Photothermal Phenomena (1999) pp. 315-317.
- 7) K. Hatori, N. Taketoshi, T. Baba and H. Ohta: Rev. Sci. Inst. **76**(2005) 114901-1-114901-7.
- 8) A. Rosencwaig, J. Opsal, W. L. Smith and D. L. Willenborg: Appl. Phys. Lett. **46**(1985) 1013-1015.
- 9) K. Nakayama and T. Nakagawa: *Numerical Simulation of Casting Solidification in Automotive Applications*, (The Minerals, Metals & Materials Society, Michigan, USA, 1991) pp. 253-261.
- 10) N. Taketoshi, T. Yagi, T. Baba and A. Ono: Thermophy. Prop. **24**(2003) 243-245.
- 11) C. R. Pichard, L. Ouarbya, Z. Bouhala and A. J. Tosser: J. Material Sci. Lett. **3**(1984) 725-727.
- 12) A. E. Yarimbiyik, H. A. Schafft, R. A. Allen, M. E. Zaghoul and D. L. Blackburn: Microelectronics Reliability **46**(2006) 1050-1057.