

科学技術におけるデータベースの役割(14)

Role of Databases for Science and Technology (14)

馬場 哲也* 馬場 貴弘** 森 孝雄**

Tetsuya Baba, Takahiro Baba, Takao Mori

1. 巨視的材料の熱拡散率と熱伝導率

1.1 熱の拡散と伝導を記述する熱物性値

巨視的な大きさの材料内においてはミリ秒より遅い巨視的な時間で変化するような現象に関しては、一般に「熱」と「温度」が定義できる。材料にヒータを密着させ電気エネルギー由来の内部エネルギーを与えても、光ビームを照射したり、マイクロ波を吸収させたりして内部エネルギーを増加させても、それらは全て熱エネルギーに転化されるとみなすことができる。このとき材料内の任意の位置の温度が時々刻々定まる。

任意の時刻の任意の位置の熱と温度が定まるのであるから、材料内の任意の位置における熱拡散率、熱伝導率、体積当たりの熱容量、熱浸透率を定義することができ、適切な測定法によりそれらの値が実測される。

1.2 熱伝導率

1次元(x方向)の熱伝導の Fourier の式では熱伝導率 λ は下記のように定義される。ここで $j_{\hat{x}}(x, t)$ は x 方向の熱流密度、 $T(x, t)$ は温度である。

$$j_{\hat{x}}(x, t) = \lambda \left(-\frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right) \quad (1)$$

上記の熱伝導率の定義が歴史上いつまで遡るかについて系統的に調べたことはないが、フーリエの熱の解析の理論(1822年) [1] や Wiedemann-Franz の論文(1853年) [2] の出版時点では現在の定義と整合した形で成立していた。

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 計量標準総合センター 名誉リサーチャー, 〒305-8563 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第3, Emeritus researcher, Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST Tsukuba Central 3, 1-1-1, Umezono, Tsukuba, Ibaraki 305-8563, JAPAN, E-mail: tbaba@ck9.so-net.ne.jp

** 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 (NIMS) ナノアーキテクトニクス材料研究センター (MANA) 〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1, Research Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, 1-1, Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, JAPAN

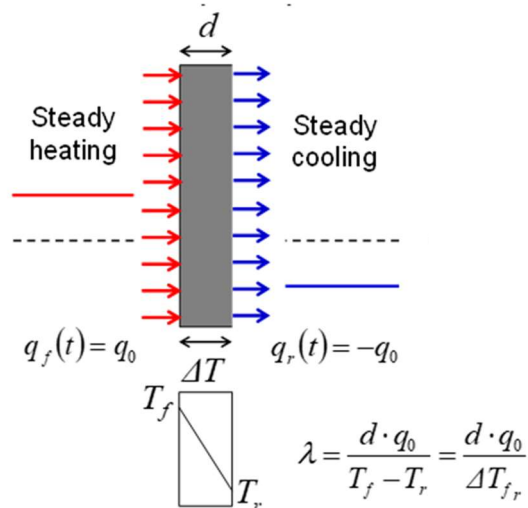


図1 熱伝導率の定義と定常法による熱伝導率測定

その値は図1に示されるように温度一定の高温熱浴と低温熱浴に接した一定長さ、一定断面の試料を流れる熱流の大きさから(1)式により定義される。この場合は熱伝導率の定義と測定法は直接対応しており、巨視的な試料の場合には保護熱板法などにより容易に実現される。

ここで上式(1)の右辺は位置 x における微分係数であるが、実際の測定においては x から $x + \Delta x$ までの有限の距離での温度差を測定するので、熱伝導率は次式により与えられる。また定常状態における測定なので両辺の値は時刻 t には依存しない。

$$j_{\hat{x}}(x) = \lambda \left(-\frac{T(x+\Delta x) - T(x)}{\Delta x} \right) \quad (2)$$

熱伝導“率”との名称には物質固有の特性値という位置づけがあり、測定する試料の長さや断面積が変化した場合でも同一の値が得られものと期待される。測定結果が試料の寸法に依存して変化する場合には熱伝導“率”とはいえ、測定方向の試料寸法に対応した熱コンダクタンス(熱抵抗の逆数)と解釈することが適切である。

このように熱伝導率は巨視的材料に対する工学的な量としての側面が強く、複合材料など不均質な対象に対しても有効熱伝導率が定義される。

1.3 熱拡散率

熱拡散率は「熱の拡散係数」である。「ブラウン粒子の拡散係数」に関しては本連載の第5回において考察した。

熱伝導率が温度勾配と熱流密度の比として、電気伝導率が電位勾配と電流密度の比として定義され測定されるのに対して、熱拡散率は熱の体積密度分布の時間変化により求められる。ブラウン粒子の場合には熱平衡状態における1個のブラウン粒子の位置の時間変化の軌跡からでも拡散係数を算出することができる。

電気伝導性固体におけるエネルギーの担体は伝導電子・正孔，“格子振動を量子化したフォノンなどの準粒子（素励起）”である。なお以下では伝導電子・正孔および準粒子などを全て担体と呼ぶことにする。担体の担うエネルギーは担体の移動とともに輸送される。このメカニズムはブラウン粒子の拡散と同様であり、もし担体の散乱が全て弾性的（エネルギーが保存する）であれば、担体に担われたエネルギーの拡散係数は粒子自体の拡散係数と一致する。

一方、エネルギーの輸送においては担体間のエネルギー交換が重要であり、担体の散乱過程として記述される。散乱は膨大な頻度でおこり、個々に異なっている。拡散係数は自由電子・フォノンなど担体の種類やその運動量などにより異なっているにもかかわらず、十分な大きさの系において十分時間経過後に単一の熱拡散率によりエネルギーの移動が記述できるのは担体間にエネルギー交換が生じるためである。

この状況はブラウン粒子の拡散係数の考察とは全く異なっている。ブラウン粒子の拡散係数は粒径とともに変化し、粒径の異なるブラウン粒子は異なる拡散係数で拡散し、粒径の異なるブラウン粒子を同時に拡散させても全体が同一の拡散係数に収束することはない。この状況を避けるために、Einsteinのブラウン運動の理論[4]を検証する目的で、Perrinは粒径の揃った粒子を用いて実験を行った[5]。

異なる拡散係数の担体により輸送される熱が単一の拡散係数により表現されることは、多数の散乱による熱交換により中心極限定理が成立するためである。中心極限定理が成立したときのエネルギーの拡散は熱の拡散に収束し、局所温度も定義可能となる。

バルク材料の熱拡散率を測定するフラッシュ法では試料の厚さは0.5 mmより厚いことが一般的であり、エネルギー担体の自由行程より何桁も大きく、試料寸法に依存しない材料固有(inherent)な熱拡散率が存在し測定できる

はずである。従って、同一材質で厚さが数段階に異なる試料を測定したときに同一の熱拡散率が得られることが測定の妥当性検証のための第一歩となる。

フラッシュ法による熱拡散率測定のトレーサビリティ確立のために産業技術総合研究所計量標準総合センターが整備し供給している等方性黒鉛標準物質は厚さの異なる2種類の円板状試料が一組となっている[3]。

2. 薄膜内のエネルギー拡散・移動

2.1 熱伝導率

図1に示される熱伝導率は表面・裏面の温度と熱流密度により定義されており、試料表面と裏面をそれぞれ既知の一定温度の熱源と接触させた状態で試料を流れるエネルギー密度（熱流密度と等しい場合もある）を実測することを想定している。しかしながら膜厚数10 nm程度の薄膜に対してはこのような測定を行うことは困難である。従って厚さが数10 nm～数100 nmの薄膜に関しては熱伝導率を直接測定せず、熱拡散率を実測し、熱容量の推定値との積から熱伝導率を求めることが多い。

2.2 金属薄膜の熱拡散率

バルク材料の熱拡散率の標準的測定法がフラッシュ法であるように、薄膜の膜厚方向の熱拡散率は超高速レーザフラッシュ法（裏面加熱/表面测温パルス光加熱サーモリフレクタンクス法）により測定することができる[6-8]。

ピコ秒パルスレーザを光源とする超高速レーザフラッシュ法による薄膜物性の測定においては、ピコ秒パルス光照射直後の金属薄膜表面において光のエネルギーを吸収した電子のエネルギー分布は熱平衡状態からは乖離しており、厳密にはその温度は定義できない。またエネルギーのなかの熱エネルギーの比率を確定することもできない。しかしながら室温付近で膜厚100 nm以上の金属薄膜について膜厚だけ離れた位置までのエネルギー拡散を観測した場合には局所的には熱と温度が定義可能で熱拡散方程式の成立を仮定した応答が観測される[6-9]。

実際、膜厚の異なるモリブデン薄膜、白金薄膜を超高速レーザフラッシュ法により測定した場合には熱拡散方程式に従うとして計算した温度応答に従うサーモリフレクタンクス信号が観測され、膜厚に依存せず一定の熱拡散率が算出されている[6, 7, 9]。

一方、パルス照射前の薄膜試料を液体ヘリウム温度に至るまで冷却した白金薄膜を超高速レーザフラッシュ法により測定した場合のサーモリフレクタンクス信号は熱拡散方程式に基づく応答からは乖離する[10]。

これは、ピコ秒パルス光照射の後、1 ns 以上経過後においても局所熱平衡が実現されず、熱拡散方程式が成立していないことを示している。

2.3 試料の厚さと担体の自由行程

薄膜の膜厚方向のエネルギー移動・拡散の形態はエネルギー担体の自由行程と膜厚の大小関係に依存する。

室温付近での膜厚 100 nm 以上の金属薄膜のように、薄膜の膜厚がエネルギー担体の自由行程より十分に長い場合にはエネルギー担体の存在する位置は拡散方程式に従う。エネルギー担体が弾性的に散乱される場合にはエネルギーは散乱前後に変化しないので、それぞれのエネルギー担体の位置が拡散方程式に従うとともに、エネルギー担体の担うエネルギーの位置も同一の拡散方程式に従う。この場合は前述のように試料の厚さに依存しない単一の熱拡散率(inherent thermal diffusivity)が得られる [11]。

2.4 絶縁薄膜の熱拡散率と金属薄膜との界面熱抵抗

絶縁薄膜の場合には金属薄膜と異なり加熱パルス光を厚さ 10 nm 程度の表面層で吸収できず、表面反射によるサーモリフレクタンス信号が観測できるとは限らない。そのため絶縁薄膜の熱拡散率測定は絶縁薄膜の両側を厚さ 100 nm 程度の同種の金属薄膜で挿み、超高速レーザーフラッシュ法により 3 層試料全体を横切る熱拡散を測定する必要がある [12]。この場合、金属/絶縁体の界面が 2 か所あるので薄膜内の熱拡散と界面熱抵抗を分離するために膜質が一定の絶縁膜の膜厚を変化させた試料を複数作成し、面積熱拡散時間の膜厚による変化を熱拡散方程式に基づく計算 [12]と比較して薄膜の熱拡散率と界面熱抵抗が求められている [13]。

酸化物薄膜の膜厚が 5 nm より薄い場合には解析式からの乖離が生じ、薄膜内の熱拡散と界面熱抵抗を分離することができない。このように、絶縁膜の膜厚がエネルギー担体の自由行程より短い場合には絶縁膜の熱拡散率を定義することができず、界面熱抵抗/絶縁膜/界面熱抵抗の全体としての伝熱特性のみが観測可能となる [13]。

チタンサファイアレーザと光学遅延路を用いた従来の表面加熱/表面測温サーモリフレクタンス法 (TDTR 法) では、薄膜と両側の界面熱抵抗を合算した値を熱抵抗と解釈して測定する 경우가多く、薄膜内の熱拡散と原子層レベルの界面熱抵抗との分離は困難である。

絶縁固体中の熱の主担体はフォノンであるが、厚さが数 10 nm 程度の薄膜においては膜厚に対してフォノンの自由行程が無視できず、フォノンの挙動は拡散方程式では記述されない。従ってフォノンの拡散率は定義できず、フ

ォノンの運ぶエネルギーを拡散方程式で記述することはできない。このような薄膜に対してもインパルス応答関数は有意に定義でき観測可能である。

2.5 薄膜基板間の界面熱抵抗

金属薄膜が厚さ 1 μm 程度の均質な基板表面に成膜されている場合には、超高速レーザーフラッシュ法により金属薄膜/基板の間の界面熱抵抗を測定することができる [9]。サファイア基板上的モリブデン薄膜の膜厚を 102 nm, 129 nm, 154 nm と変化させ、それぞれの膜厚について 3 回測定した場合の標準偏差は、モリブデン薄膜の熱拡散率が 6 %モリブデン薄膜とサファイア基板間の界面熱抵抗が 10 %であった。同様に「サファイア基板上の白金薄膜の膜厚を 104 nm, 130 nm, 158 nm と変化させ、それぞれの膜厚について 3 回測定した場合の標準偏差は、白金薄膜の熱拡散率が 5.3 %、白金薄膜とサファイア基板間の界面熱抵抗が 13 %であった。

薄膜の膜厚を更に薄くした場合にも、膜厚に依存せず一定の熱拡散率と界面熱抵抗が求まるかどうかの検証は今後の課題である。

3. データベースへの収録対象となる物性値と情報

3.1 熱拡散方程式が成立する巨視的对象の場合

測定試料の寸法が熱の主単体の自由行程より十分大きい場合には、熱拡散方程式が成立するので、試料の熱的挙動は熱拡散率、熱伝導率、熱浸透率、体積熱容量の 4 つの物性値が定義でき適切な測定法により求められる。このとき残りの 2 項目は既知の項目から算出できる。主要なエネルギー担体の自由行程より膜厚が十分大きい薄膜もこのカテゴリーに含まれる。

このような場合でも測定の妥当性の検証には膜厚の異なる同一膜質の薄膜を測定し、膜厚に依存しない物性値が得られるかどうかを確かめることが重要である。

3.2 担体の自由行程が無視できない薄膜の場合

膜厚が熱の主単体の自由行程より小さいか同程度の場合には、熱拡散方程式は成立せず、体積熱容量は定義できるが熱拡散率、熱伝導率、熱浸透率、の 3 つの物性値は定義できない。

このように熱拡散方程式が成り立たない対象については巨視的对象を記述する熱拡散率、熱伝導率、熱浸透率、の 3 つの物性値ではなく、パルス加熱後のサーモリフレクタンス信号を対象の熱的挙動を記述する物性量として保存する必要がある。

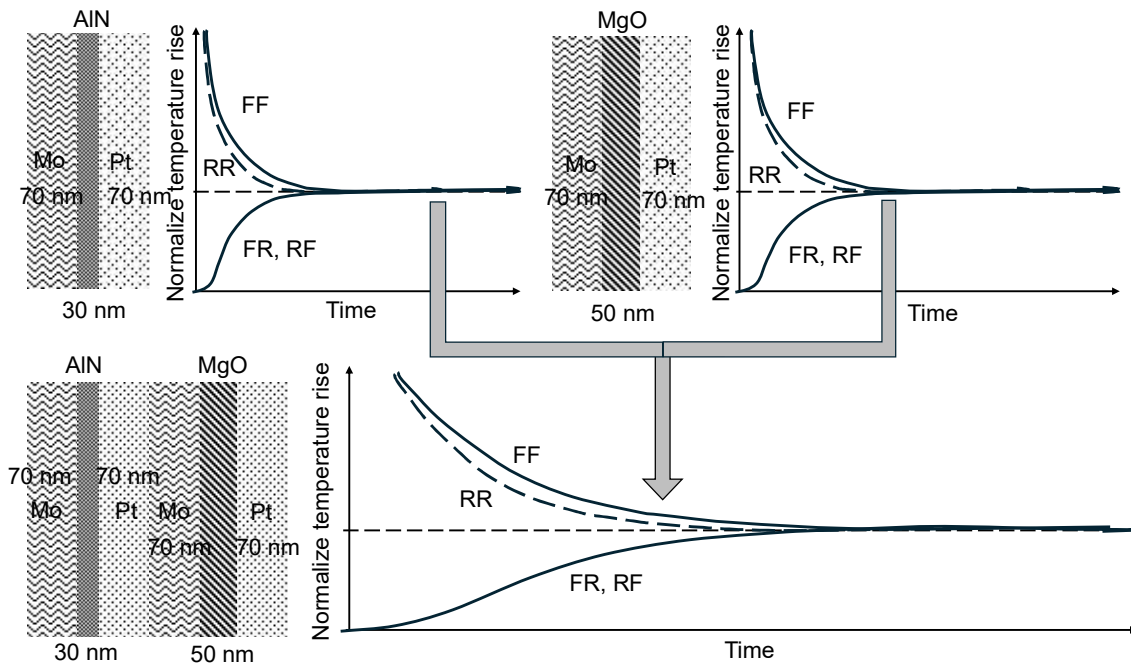


図2 2種類の3層薄膜の応答関数行列からの両者を積層した6層薄膜の応答関数行列の導出

3.3 パルス光照射による多層薄膜の応答の応答関数行列・伝達関数行列・四端子行列による表示

図2に示されるように、フォノンの自由行程より膜厚が薄い厚さ30 nmの窒化アルミニウム薄膜を厚さ70 nmのモリブデン薄膜と白金薄膜で挿んだ3層薄膜を単結晶酸化アルミニウム(サファイア)基板上に成膜した試料に対して表面加熱/表面測温(FF)配置, 表面加熱/裏面測温(FR)配置, 裏面加熱/表面測温(RF)配置, 裏面加熱/裏面測温(RR)配置でパルス光加熱サーモフレクタンス測定を行うと, Mo/AIN/Pt薄膜の応答関数行列が観測される[12].

同様に, 50 nmの酸化マグネシウム薄膜の両側を厚さ70 nmのモリブデン薄膜と白金薄膜で挿んだ3層薄膜を単結晶アルミニウム(サファイア)基板上に成膜した試料に対してFF配置, FR配置, RF配置, RR配置でパルス光加熱サーモフレクタンス測定を行うと, Mo/MgO/Pt薄膜に対する応答関数行列が観測される[12].

なお, 周期的パルス加熱に対する応答の単一パルス加熱の応答への変換, ならびに単結晶アルミニウム基板上の

試料の応答の両側が断熱された自立薄膜の応答関数への変換もFT解析法により行うことができる.

次に, Mo/AIN(30 nm)/Pt/Mo/MgO(50 nm)/Ptの6層薄膜を単結晶アルミニウム基板上に作成したとする. 図3に示されるようにそれぞれの3層薄膜の四端子行列をMo/Pt間の界面熱抵抗の四端子行列を挿んでカスケード接続することにより6層薄膜全体の四端子行列が求まり, 6層薄膜の伝達関数行列, 応答関数行列が算出できる. 単結晶アルミニウム基板の6層薄膜の応答も同様の解析により算出することができる[12].

なお3層薄膜に対する応答関数行列は実測データに基づいており, 解析式による表現は必須ではない. 従って構成薄膜の熱拡散率や界面熱抵抗などの熱物性値を算出しておく必要がないことが重要である. すなわち3層薄膜の応答が熱拡散と界面熱抵抗に分離できない場合を含めて一般的に成立する. この例では1次元熱拡散の例を示しているが, 2次元, 3次元の熱拡散に関しても同様の手法が適用できる.

$$\begin{array}{c} \text{Quadruple matrix} \\ \left[\begin{array}{c} \text{Mo/MgO/Pt/} \\ \text{Mo/AIN/Pt} \\ \text{thin film} \end{array} \right] \\ = \\ \left[\begin{array}{c} \text{Mo/MgO/Pt} \\ \text{thin film} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{cc} \text{Interfacial} \\ \text{thermal} \\ \text{resistance} \\ 1 & 0 \\ -R & 1 \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{c} \text{Mo/AIN/Pt} \\ \text{thin film} \end{array} \right] \\ \text{Cascade connection of quadruple matrix} \end{array}$$

図3 2種類の3層薄膜と界面熱抵抗の四端子行列の従属接続による6層薄膜の四端子行列の導出

参考文献

以上のように物性値によらず応答関数間の関係から温度応答が予測できることになる。主要なエネルギー担体の自由行程と同程度か薄い薄膜を含む対象においては、物性値より応答関数の方が普遍的な情報を保持していることの一例を示している。

4. エネルギー拡散・移動を記述する物理量

4.1 巨視的材料中の熱の拡散・移動

室温付近の巨視的材料においては測定の時分解能・サンプリング間隔は、担体の散乱時間よりかなり長い。従って、局所熱平衡が成立し熱と温度が存在することを前提とした熱拡散方程式に基づく解析が妥当である。

従って、対象の伝熱特性を熱物性値である熱拡散率、体積熱容量ならびに熱伝導率、熱浸透率により記述することが自然であり、これらの値が熱物性データベースの収録対象となる。

測定温度が低い場合などでは担体の自由行程が材料寸法に対して無視できない場合もあり、同一材質で寸法（主に熱流の方向の厚さ）が異なる複数の試料を測定して一定の熱物性値が得られることの検証が重要である。

4.2 薄膜中のエネルギーの拡散・移動

エネルギー担体の自由行程が無視できない厚さの薄膜では、エネルギー担体が界面や他のエネルギー担体・欠陥と相互作用する時間より短い時分解能で観測されることも多く、その場合は拡散方程式が成立しない。またエネルギーを熱エネルギーと熱以外のエネルギーとに明確に区別することも容易ではない。

また、パルス光加熱サーモリフレクタンス法など高速熱（エネルギー）拡散測定法において直接観測される量はエネルギー密度・エネルギー密度²時間相関関数である [14]。エネルギー密度を熱とみなすことができ、時々刻々の局所温度が定義できる場合には、この関数から熱物性値が導出される。熱物性値が定義できない場合にも、原理的には系の部分系の応答関数から系全体の応答関数を導出することが可能である。

応答関数が与えられた場合、熱物性値は応答関数の時刻や距離に関するある種の積分として表示され、積分の上限界を無限大とした極限をとることにより求められる場合が多い [15, 16]。

場の量子論に基づく線形応答理論では、第2量子化表示した波動関数に関する期待値の摂動計算により、2時間相関関数（遅延相関関数）や遅延 Green 関数が求められる [17]。

- [1] J. B. J. Fourier, 編者: Gaston Darboux, 和訳: 竹下貞雄, *Theorie Analytique de La Chaleur*, 熱の解析的理論 (大学教育出版, 2005) .
- [2] G. Wiedemann, R. Franz “Ueber die Wärme-Leitungsfähigkeit der Metalle“, *Annalen der Physik*, 1853, Vol. 165, Issue 8, pp. 497-531.
- [3] https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/crm/cert/1401a_J.pdf.
- [4] A. Einstein, *Annalen der Physik*, 17(1905), 549-560.
- [5] M. J. Perrin, *Annales de Chimie et de Physique* 8 (1909), translated to English by F. Soddy (London, 1910).
- [6] N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono; “Development of a thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermoreflectance technique”, *Measurement Science and Technology*, 12 (2001), 2064-2073.
- [7] T. Baba, N. Taketoshi, T. Yagi; “Development of ultrafast laser flash methods for measuring thermophysical properties of thin films and boundary thermal resistances”, *Japanese J. Applied Physics*, 50 (2011), 11RA01.
- [8] T. Baba, T. Baba, K. Ishikawa, T. Mori; “Determination of thermal diffusivity of thin films by applying Fourier expansion analysis to thermo-reflectance signal after periodic pulse heating”, *Journal of Applied Physics* 130 (2021), 225107.
- [9] T. Baba, T. Baba, T. Mori; “Development of Fourier Transform Ultrafast Laser Flash Method for Simultaneous Measurement of Thermal Diffusivity and Interfacial Thermal Resistance”, *International Journal of Thermophysics* 45 article number 27 (2024).
- [10] F. Nakamura, N. Taketoshi, T. Yagi, T. Baba; “Observation of thermal transfer across a Pt thin film at a low temperature using a femtosecond light pulse thermoreflectance method”, *Measurement Science and Technology* 22 (2010), 024013.
- [11] T. Baba; *Measurements and Data of Thermophysical Properties Traceable to a Metrological Standard*, *Metrologia*, 47, S143–S155 (2010), DOI:10.1088/0026-1394/47/2/S12.
- [12] T. Baba; “Analysis of one-dimensional heat diffusion after light pulse heating by the response function method”, *Japanese J. Applied Physics* 48 (5S2), 05EB04.
- [13] N Oka, R Arisawa, A Miyamura, Y Sato, T Yagi, N Taketoshi, T Baba, Y. Shigesato; “Thermophysical properties of aluminum oxide and molybdenum layered films”, *Thin Solid Films* 518 (2010), 3119-3121.
- [14] 馬場哲也, 馬場貴弘, 森孝雄; 「超高速レーザーフラッシュ法と応答関数・線形応答理論」, 第43回熱物性シンポジウム (和歌山, 2022) B212.
- [15] 馬場哲也; 「科学技術におけるデータベースの役割(8)」, *熱物性* 31(2017) 97-100.
- [16] D. Chandler, “Introduction to Modern Statistical mechanics”, Oxford University Press, 1965, pp.249-251.
- [17] 小形正男; 「物性物理のための場の理論・グリーン関数」, SGC ライブラリ 142 (2018), サイエンス社.

[Received April 20, 2024]