

東京大学 大学院新領域創成科学研究科
基盤科学研究系物質系専攻

平成 22 年度
修士論文

サーモリフレクタンス法を使った薄膜における 熱伝導率の測定

2011 年 1 月 25 日提出
指導教員:三尾 典克 准教授

47-096043:本間 英智

目次

第1章	背景と目的	3
1.1	背景	3
1.2	本研究の目的	4
1.3	温度の検知方法	4
1.4	薄膜・材料	5
1.4.1	Cr	5
1.4.2	Al	5
1.4.3	インコネル	5
1.4.4	DLC	6
1.5	DLCの作成法	7
第2章	熱伝導率測定的基础	8
2.1	薄膜の熱伝導率測定に用いられる測定法	9
2.1.1	レーザーを使った熱伝導率の測定の基礎	9
2.1.2	レーザーを使った薄膜の熱伝導率の測定	11
2.1.3	パルス加熱サーモリフレクタンス法	11
2.1.4	スキャニング・レーザー加熱AC法	12
第3章	サーモリフレクタンス法による温度分布測定	13
3.1	本測定の原理	13
3.2	膜内での熱伝導のモデル化	14
3.3	理論:反射率変化	15
3.4	薄膜の見かけの熱伝導率	16
第4章	実験装置	18
4.0.1	サンプル	18
第5章	実験結果及び考察	20
5.1	反射率の温度依存性の測定	20
5.2	サーモリフレクタンス法による測定	20
5.3	結果の解析	34
第6章	まとめと今後の展望	45
第7章	謝辞	47

第1章 背景と目的

1.1 背景

光学媒質中の光学吸収は、通常非遅延的または遅延的に熱励起として働く。すなわち、光のエネルギーから熱エネルギーへの部分的変換として現れる。

高精度な光学的測定を行う場合、このような各光学素子の吸収は低いことが望ましく、それによる効果の低減のため低吸収材料の選定採用や光学素子の冷却などが行われている。そのような例としては例えば重力波の測定が挙げられるが、現在国内で進行中である LCGT の場合、鏡を 20K まで冷却することによって熱雑音を室温での値より 3 桁小さくすることが試算されており、LCGT の感度以下に抑えるように設計されている [1]。このような対策は熱雑音だけではなく、熱レンズの発生を抑制することを企図して行われている。

しかし、熱の存在ないし素子の吸収率が直ちに熱レンズ効果による波面の乱れを意味する訳ではない。そもそも、熱レンズ効果とは屈折率の温度依存性に起因するもので、吸収された光が作る温度分布によって屈折率分布および密度分布を生じ、レンズが挿入されたような状況になることを言う。例えば熱伝導が素子全体に遺憾なく行われ素子の温度分布が一様に近くなる場合においては屈折率変化が一様に起こるので、その場合熱レンズの効果による波面の乱れは小さくなり実効的な問題をなくすことが出来る。また、熱レンズ効果による波面歪みの大きさ δ_s に関する関係はよく知られていて、

$$\delta_s \propto \frac{\alpha\beta}{\kappa} P_{in} \quad (1.1)$$

で、表される。ここで α は光吸収率、 β は屈折率の温度係数、 κ は熱伝導率、 P_{in} は素子への入射パワーである。式 (1.1) から分かるとおり、素子の吸収率と熱伝導率、そして屈折率の温度係数は、熱レンズの発生に深く関わっている。先に上げた LCGT の場合、鏡に使うサファイアは極低温で熱伝導率が非常に大きく、屈折率の温度係数が小さいため、熱レンズ効果が殆ど無視できる [2] ように設計されている。

吸収それ自体も、特定の吸収波長に対する遮光膜や、AR コート等の誘電体多層膜といった多層化薄膜への要求が高まっていて、幾つかの困難により研究が難しくなっている。

光学吸収はバルク吸収と表面吸収に分けられるが、微小吸収測定においては、バルクの吸収のみと仮定した実験結果が理論値と一致せず、特に薄膜ではこの表面吸収の寄与が相対的に大きくなるため、正確に把握する必要がある [3][4]。表面吸収の測定に使われるのは主にミラージュ法と呼ばれる方法だが、これは吸収を起こさせる変調した光（ポンプ光）の作るスポット上に観測用の光（プローブ光）を入射させる必要があり、通常このスポットの大きさは熱拡散長程度と考えられている。その熱拡散長を知るには熱伝導率の値を知る必要があるが、薄膜の熱伝導率の測定に対する歴史は浅く、薄膜での熱伝導率測定は従来のバルクの測定に比べ困難であるということから [5]、絶え間ない研鑽にもかかわらず未だ正確な値が与えられていない物質も存在する。

光学分野に限らず、今日では多くの分野でデバイスの小型化が進み相対的に表面薄膜の果たす割合が大きくなっている。特に物質や材料の熱的特徴が重要視される傾向にあり、その代表的な指標である熱伝導率を知ることは、非常に意義深い。

1.2 本研究の目的

物体の熱に対する振る舞いはその比熱、熱伝導率、或いは熱拡散係数によって決まることから、それらを把握することによって熱に関する多くの問題を解決することが出来ると考えられている。

これまで我々の研究室ではレーザー光の吸収が観測系に与える影響を考えるに当たって、光から熱に変換されるプロセスを重視し吸収率の測定精度の向上を主に目指してきたが、前述の通り熱レンズの効果を考える場合、それだけでは十分とは言えない。また、前述のように装置の正確なコンフィグレーションの為に、熱の広がりを把握する必要がある。

一般にガウシアンビームの吸収によって発生した熱の伝搬を議論する場合、複雑な熱伝導方程式を解かなくてはならないが、幾つかの仮定を置くことによって近似的に解くことが出来る。特に薄膜材料よりも基板材料の吸収率が十分に小さい場合、吸収は薄膜のみで起きると看做せ、問題を単純化することが出来る。

多くの場合、基板にはBK7 ($\sim 10^{-4}\text{cm}^{-1}$) か石英 ($\sim 10^{-6}\text{cm}^{-1}$) [6] といった低吸収材料が用いられるが、これらは $\sim 1.0\text{Wm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 程度 [7] の熱伝導率しか持たない為、十分に熱伝導率が小さい物質以外での膜厚方向の熱伝導率測定を困難にしている。

本研究ではそれらを踏まえ、Cr のハーフミラーを参照試料として、面内方向での熱伝導に着目することで、従来の測定法では測定が困難な高い熱伝導率を持つ薄膜の熱伝導率の測定を目指す。

また、熱伝導率を正確に把握することで、間接的にその物体の光学吸収や熱弾性係数を得ることが可能となるため、熱伝導率を正しく評価することは非常に意義深い。

1.3 温度の検知方法

温度の検知方法は大きく分けて接触式と非接触式の二つに分けられる。その特徴を表 1.1 に纏める。

表 1.1: 接触式と非接触式の特徴

	メリット	デメリット
接触式	その測定だけで温度を定量化出来る。	測定されるのが接触部の温度のため、接触状態に左右される。熱損失が発生。
非接触式	応答速度が早い。 装置の操作性が良い。	温度の定量化には独自の温度目盛が必要。

表にあるとおり、十分な信号が得られ、温度目盛が作成できるならば、非接触式の方が再現性や操作性の上で望ましい。詳しくは後に譲るが、検出信号は試料の光学吸収量に依

存するため、本研究では吸収率の高く物性のよく分かっている金属ハーフミラーを中心に、熱伝導率が未知の物質であるダイヤモンドライクカーボン（DLC）を測定した。

1.4 薄膜・材料

ここでは本研究で用いた膜の材料について述べる。

1.4.1 Cr

Crは常温常圧下でBCCをとる銀白色の遷移金属である。表面はすぐさま酸化皮膜に覆われ不導体を形成するため錆びにくく、メッキによく用いられる。合金材料に使われることも多く、例えば鉄とニッケルと10.5%以上のクロムを含む合金を、ステンレス鋼と呼ぶ。ステンレス鋼は不動態皮膜を形成するので、重工業製品や水回りになど幅広い用途がある。

光学的には光学吸収が高く、波長、偏光および角度依存性が少なく、光学的にニュートラルと言われている[8]。今回用いた試料では吸収率が約三分の一であるとされており[8]、本研究の参照資料として相応しい特性を持っていると判断し、これを選んだ。

1.4.2 Al

Alは遷移金属であり、Crと同じように、表面に酸化皮膜を作る性質がある。単体は銀白色の金属で、常温常圧で良い熱伝導性・電気伝導性を持ち、加工性が良く、実用金属としては軽量であるため、各種車体や放熱用板など、広く用いられている。

光学的には可視域から近赤外域までの高い反射特性をもち、角度依存性もほとんどないとされる[8]。本研究では保護膜として長期安定性のため、Al膜上にMgF₂をオーバーコートした物を選んだ。尚、保護膜付は傷や酸化防止のためには効果的だが、Al膜のみと比べ反射率は若干低下するとされる[8]。

1.4.3 インコネル

インコネルはニッケル基超合金の商標である。インコ社(International Nickel Company)の商品名であり、ニッケルをベースとし、鉄、クロム、ニオブ、モリブデン等の合金元素量の差異によってインコネル600、インコネル625、インコネル718、インコネルX750等様々なものに分けられる。インコネルは耐熱性、耐蝕性、耐酸化性、耐クリープ性などの高温特性に優れており、スペースシャトル、原子力産業、産業用タービンの各種部品、航空機のジェットエンジン、身近なものでは自動車用的高级マフラーなど様々な分野で使用されている。表1.2には、一例としてインコネル600の組成比を載せる。

表 1.2: インコネル 600 の化学成分 (%) [9]

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Fe
インコネル 600	0.15 以下	0.5 以下	1.0 以下	0.03 以下	0.015 以下	72.0 以上	14.0 ~ 17.0	0.5 以下	6.0 ~ 10.0

1.4.4 DLC

熱伝導率測定に難がある薄膜材料の一つとして、DLC が挙げられる。DLC とは、ダイヤモンド構造とグラファイト構造のアモルファスなカーボンのことである。DLC はその低接着性や高い張力を持つなどの理由から、一般に数百 nm 程度までの薄膜としてのみ蒸着作成される。DLC 皮膜は 1970 年代初頭に Aisenberg ら [10] によってイオンビーム蒸着法を用いて作成されて以来、多くの研究者・技術者によって研究開発が行われてきた。DLC

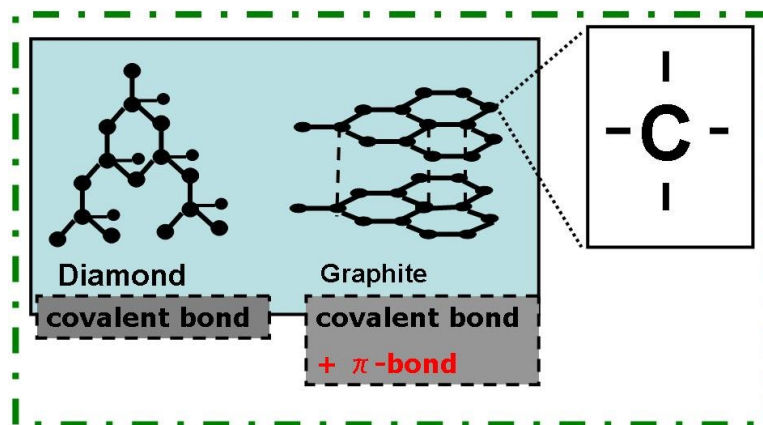


図 1.1: ダイヤモンド構造とグラファイト構造

はアモルファスであるゆえに長距離的な秩序構造を持たないが、短距離的にはダイヤモンド構造に対応する sp^3 結合を持ち、そして部分的にグラファイト構造に対応する sp^2 結合や水素結合を持つことが知られており、後者は膜の硬度や摩擦係数に深く関わっているとされている [11]。

その構造から予想されるとおり、DLC は高い硬度・耐摩耗性、高い表面平滑性、化学的安定性などを持ち今現在保護膜として広く使われている。DLC 膜の構造、機械特性については広く研究が行われているが、熱伝導率については報告が少ない [12][13][14][15]。

その値についても、大きく開きが存在して、 $0.2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [11] から $10 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ まだが報告されている。これについては DLC の構造について明確な基準がなく、一般にダイヤモンド構造とグラファイト構造のアモルファスを DLC としている為だが、密度が大きい程高い熱伝導率を持つ [15] など、構造比率とその特性の関係についての研究もなされている。ま

た DLC と似たような構造・物性的性質を持つ薄膜材料としてナノダイヤモンド（nD）が知られるが、こちらは数ミクロン～数十ミクロンレベルのダイヤモンド構造結晶の結晶粒の集まりであるために薄膜表面の凹凸が非常に大きく [16]、光学測定に向かないとされる。

1.5 DLC の作成法

一般に DLC は他の炭素化合物と同様に化学的気相成長法（CVD）によって作成されるが、他にも物理気相成長法（PVD）や、レーザー蒸着などが存在する。CVD は更にプラズマを用いる物、光を用いる物の二通りに大別される。

1.4.4 で見たように、DLC の諸性質にはその構造や組成が少なからず影響を与える。各作成法にもそれぞれ特徴が存在し、大凡表 1.3 のような特徴がある。

表 1.3: 各種 DLC 成膜法の特徴比較

	イオン化蒸着法	陽極アーク法	プラズマ CVD 法	アンバランスド マグネトロンスパッタ法
成膜材料	$> \text{C}_6\text{H}_6$	固体カーボン	C_6H_6 または CH_4	固体カーボン
成膜温度 (°C)	~ 300	~ 200	~ 200	~ 250
膜組成	水素含有	水素フリーも可能	水素含有	水素フリーも可能
摩擦係数 (μ)	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2	0.1 ~ 0.2
硬さ (GPa)	20 ~ 50	20 ~ 90	30 ~ 50	20 ~ 80
表面粗さ				
密着度				
その他			プラスチック・ ゴム上にも成膜可能	メタルドーブ DLC・導電性 DLC 可能

DLC は高硬度による優れた耐摩耗性と低い摩擦係数を特徴とするトライボコーティング膜と位置付けることが出来るが、一般的に水素含有量が大きなほど脆いとされる。酸化開始温度が約 350 °C とダイヤモンドに比べて低く、このことがまた、熱伝導率の測定を困難にしている。

第2章 熱伝導率測定的基础

熱を考える場合、温度と熱流束という二つの考え方がある。この二つはそれぞれある空間の熱に関するパラメータであるが、温度は熱エネルギー運動の結果であり、熱流束はその過程を示すという違いがある。熱の流れの量を表す熱流束は、温度変化よりも速い応答を示す・将来の温度変化が算出できるといった特徴があり、熱の移動を考える際の重要な考え方となっている。

一方、熱伝導のし易さの指標として熱伝導率がよく使われる。温度差のある二つの熱源に接した物体は、しばらくすると温度勾配が定常状態になるが、このときに流れる熱量（熱流）は温度勾配に比例することが知られている。この関係をフーリエの法則と言い、熱伝導率 λ は、単位面積当たりのエネルギー流量である熱流密度を \mathbf{J} 、温度を T と置いた時に

$$\mathbf{J} = -\lambda \text{grad} T \quad (2.1)$$

と定義される。

また、熱伝導率 λ は、熱拡散率 α 及び比熱容量 c と次のような関係がある。

$$\lambda = \alpha \rho c \quad (2.2)$$

ρ は密度である。 ρ は他の量に比べて温度依存性が小さいためより正確な値が求めやすく、従って、他の二つのパラメータの測定によって残りの一つが決まる。これは計測学的には独立な三つの測定からそれぞれの測定値の信頼性をクロスチェックできるということでもある。熱拡散率は α は、原理的には熱伝導方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \nabla^2 T \quad (2.3)$$

に基づき、 T の時間変化を追いかけることにより求められる。この熱拡散率は単位面積当たりを通過する熱エネルギーの拡散係数であり、熱輸送特性を表す物性値である。つまり、熱の伝導の時間的发展には熱拡散率が関係し、定常的な振る舞いには熱伝導率が関係するという違いがある。

この為、熱伝導率の測定には、大きく分けて定常熱流を用いるものと、非定常熱流を用いるものの二つが存在し、前者は式 (2.1)、後者は式 (2.3) を利用する。それぞれの中にも熱流の方向、比較測定か絶対測定、加熱法の違いなどによる分類がある。

定常法の代表例は定常熱流法で直接熱伝導率が求まる。非定常法には熱拡散率を測定するパルス状加熱法（レーザーフラッシュ法）、周期加熱法や、熱伝導率を測定する細線加熱法などがある。

近年ではレーザーフラッシュ法や周期加熱法になどの非定常法により測定された熱拡散率と、断熱熱流法や Differential Scanning Calorimetry (DSC) などにより測定された比熱、密度を用いて式 (2.3) で熱伝導率を求めることも多い [17]。

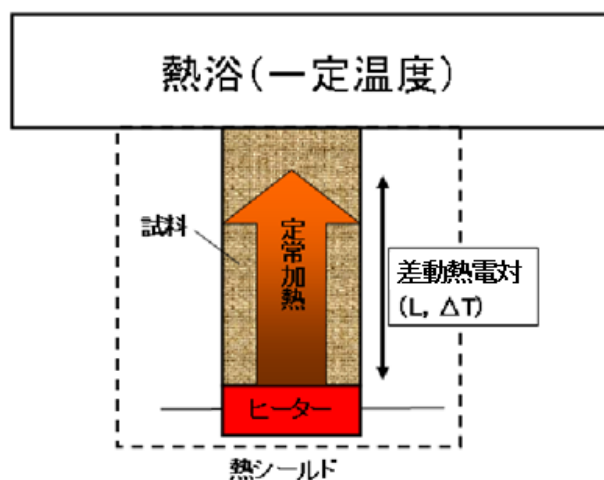


図 2.1: 定常熱流法の概図

本研究では定常状態を扱うので、以下、簡単に定常熱流法に触れる。図 2.1 は定常熱流法を使った測定系の概図である。断面積一定のロッド状試料の一端を加熱し、ロッドに沿った二点間の温度差から熱伝導率を求める方法である。この場合、式 (2.1) より、熱伝導率 λ は熱源からの距離 L の関数として

$$\lambda = \frac{Q}{A} \left(\frac{\Delta T}{L} \right)^{-1} \quad (2.4)$$

として求められる。ここで Q は発熱量、 A は試料の断面積である。

この方法では試料表面の形状や外気の熱勾配が影響を与えるので、正確な測定には熱シールドの設置や材料の選択が必要となる。

2.1 薄膜の熱伝導率測定に用いられる測定法

2.1.1 レーザーを使った熱伝導率の測定の基礎

薄膜の熱伝導率測定には主に、サンプル上に蒸着した電極間の電子の平均自由行程の変化から熱伝導率を算出する方法と、レーザー光源を用い、その出力信号の変化から熱伝導率を算出する方法とが存在する。工業的には、高い分解能を持ち、測定用のサンプルを選ばないという特徴から多くの場合レーザー光源が用いられるが、その説明に入る前に、ここでは必要となる知識を説明する。

物質の屈折率はその温度によって変化することが知られている。屈折率の温度変化は、屈折率の温度係数として表わし、ガラスの温度と屈折率の関係を示す曲線から $\frac{dn}{dT}$ で定義

され、通常は特定の温度範囲の 20 間の平均値で示される。 $\frac{dn}{dT}$ は波長によって異なり、温度によっても変化する。

レーザー光源を用いた測定の場合、多くがこの屈折率変化を反射率の変化として捉えることで間接的に熱伝導率を求めている。何故なら、二つの異なる物質の境界に入射する場合にフレネルの式というのが成り立つことが知られていて、

$$r_p = \left| \frac{n_1 \cos \beta - n_2 \cos \alpha}{n_1 \cos \beta + n_2 \cos \alpha} \right| \quad (2.5)$$

$$r_s = \left| \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \right| \quad (2.6)$$

簡単の為に $\alpha=\beta=0$ の時を考えると、

$$r = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right| \quad (2.7)$$

一般に $\frac{dn_1}{dT} \Delta T, \frac{dn_2}{dT} \Delta T = \Delta n_1, \Delta n_2 \ll n_1, n_2$ だから、一次近似を用いると、

$$\Delta r = \pm \frac{n_1 \Delta n_1 - n_2 \Delta n_2}{(n_1 + n_2)^2} \quad (2.8)$$

ただし、この式の正負は式 (2.7) の絶対値内の正負と等しい。

通常、 $n_1 \Delta n_1 \neq n_2 \Delta n_2$ なので、観測信号の変化として熱伝導率を測定できることが分かる。多層膜などの反射の場合、各層の熱膨張も考えなくてはならないが、詳しくは後に譲る。

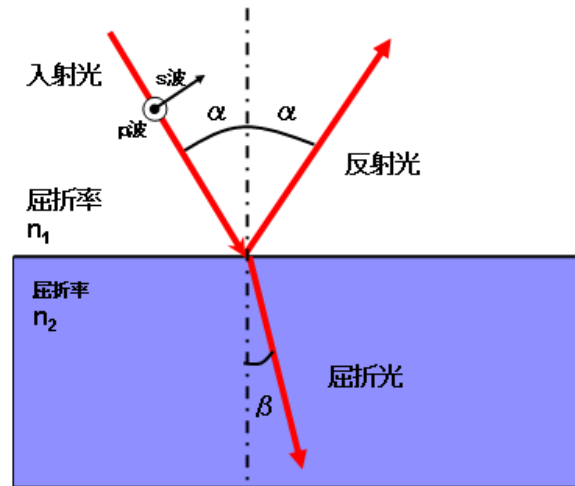


図 2.2: 異なる物質の境界に入射する光・フレネルの法則

2.1.2 レーザーを使った薄膜の熱伝導率の測定

前述の通り薄膜の熱伝導率測定の歴史は浅いが、今現在有効な値を与える測定法は幾つか存在する。その主なものとして、パルス加熱サーモリフレクタンス法 [18] とスキャニング・レーザー加熱 AC 法 [19] の二つが挙げられる。

2.1.3 パルス加熱サーモリフレクタンス法

パルス加熱サーモリフレクタンス法は 1986 年に Paddock と Eesley によって開発された [20]。試料表面に加熱用のパルスレーザー（ポンプ光）を入射させ、試料に入射している観測用のパルスレーザー（プローブ光）の反射光強度の変化を測定することによって温度変化を検出出来る。パルスレーザーに限らず、このような反射率の変化によって温度変化を測定する方法を加熱サーモリフレクタンス法 [21] という。薄膜の厚さ方向の熱拡散率は、試料表面の冷却率とポンプ光の侵入深さによって計算出来る。

ポンプ光の入射方向は薄膜側とその反対面の AR 側からの二通りが存在し、前者は冷却過程を、後者は加熱過程を観測する事に対応する。前者の場合、測定膜が薄くなるにつれ、深さ方向の熱拡散長が測定膜厚を超えてしまう為に、接触抵抗などの理由から実際より熱伝導率が大きく測定されてしまう。その様子を図 2.3 に示す。また、試料前面にポンプ光

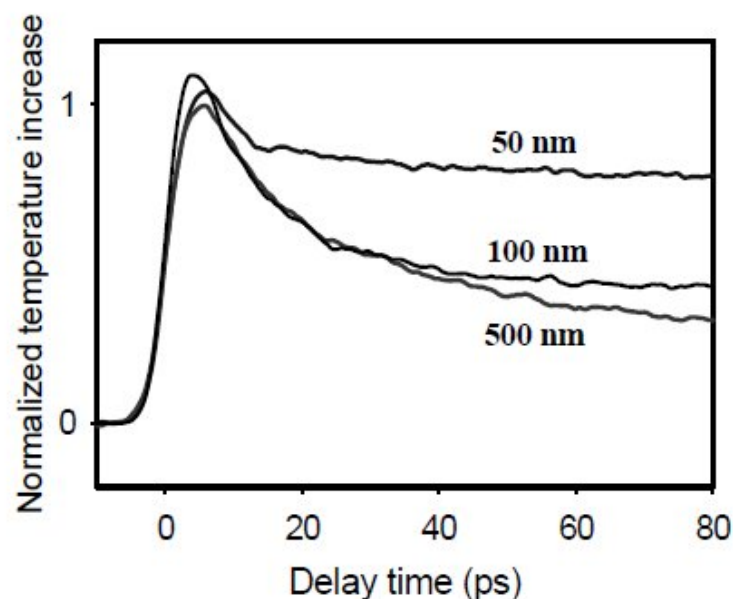


図 2.3: パルス加熱サーモリフレクタンス法による SiO_2 基板に蒸着した Al の熱伝導率の測定 [18]

を照射する場合、冷却効率は試料表面の状態に強く依存するので、定量化や再現性に問題があり、試料が表面平滑性の低い物質では望ましくない。

2.1.4 スキャニング・レーザー加熱 AC 法

スキャニング・レーザー加熱 AC 法は、薄膜試料の面内方向熱拡散率を測定する。その為、原理上薄膜試料の厚さの下限は存在しないという特徴がある。スキャニング・レーザー加熱 AC 法の最大の利点はその精度の高さで、自立した薄板試料の熱拡散率を $\pm 0.3\%$ の精度で測定できる [22] が、それは次のような点による。

1. AC 加熱位置変化法
2. オングストローム法

2. については参考文献 [23] に詳しい。ここでは 1. について簡単に説明する。図 2.4 に示すように、 X 軸方向に無限に長く、無限に薄い短冊状試料に、照度が均一な帯状レーザー光を周波数 f で周期的に照射して AC 加熱する場合を考える。帯状レーザー光の照射位置 X を変化させながら試料の裏面に取り付けられた熱電対で AC 温度応答を測定し、この熱系において熱量表面からの熱損失が存在する場合の一次元 (X 軸方向) 熱伝導方程式の厳密解 [24] を用いれば、AC 温度応答の振幅の位置 X に対する対数減衰率と、AC 温度応答の位相の位置 X に対する変化率を含む連立方程式が成り立つ。この二つは AC 温度応答を実測してロックイン検波することにより、振幅、位相を求め、帯状レーザー光の照射位置 X を実測することによって求められる為、代入して解けば薄板試料の面内方向熱拡散率が求まる。

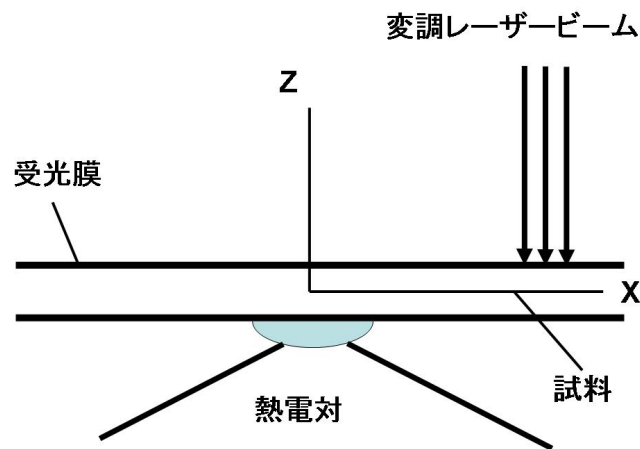


図 2.4: AC 加熱位置変化法の概略図

第3章 サーモリフレクタンス法による温度分布測定

今回行うサーモリフレクタンス法は間接的に観測点の温度を測定するものであり、測定値から熱伝導率を計算するにはそのメカニズムの理解、物質パラメータの取得、実験設定のパラメータの取得などを行う必要があり困難である。そこで参照試料としてクロムのプレートハーフミラー（シグマ光機：PSCH-30C05-10W-550）を測定する。後述のように面内方向の温度勾配は吸収率と薄膜の熱伝導率の逆数に比例するので、異なる二物体の測定結果を比較することで、吸収率と熱伝導率の関係がわかる。

3.1 本測定の原理

熱による変形と熱による屈折率変化が存在する。またこの際に熱膨張も起こるので、反射率の変化を扱う場合、それを含めた光路長変化を考える必要がある。薄膜の裏面で反射しない場合、反射光は薄膜表面でのみ発生するので非常に単純化でき、式 (2.7) の関係式で表される

一方薄膜の裏面で反射が起こる場合、図 3.1 のように各パラメータを置くと

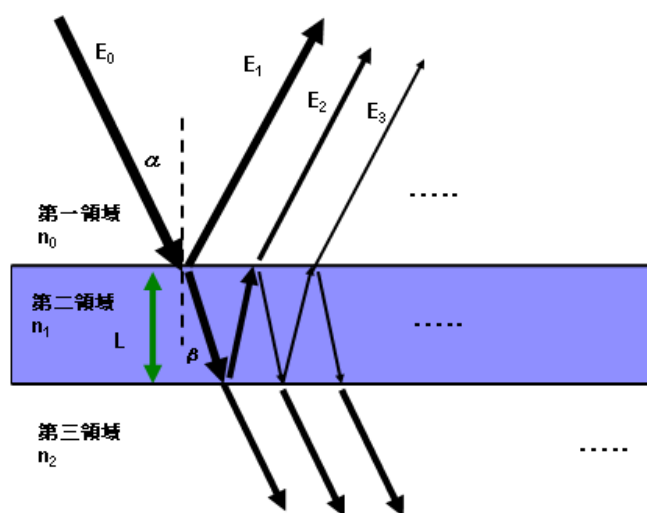


図 3.1: 薄膜の裏面で反射が存在する場合の透過光・反射光

$$\begin{aligned}
E &= E_1 + E_2 + E_3 + \dots \\
&= E_0(r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i\zeta} + t_{12}t_{21}r_{23}^2r_{21}e^{i\zeta} + t_{12}t_{21}r_{23}^3r_{21}^2e^{i\zeta} + \dots) \\
&= E_0(r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i\zeta}(1 + r_{23}r_{21}e^{i\zeta} + r_{23}^2r_{21}^2e^{i2\zeta} + \dots))
\end{aligned} \tag{3.1}$$

ここで $|r_{23}r_{21}e^{i\zeta}| = r_{23}r_{21} < 1$ とより、

$$E = E_0 \left(r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{i\zeta} \frac{1}{1 - r_{23}r_{21}e^{i\zeta}} \right) \tag{3.2}$$

ここで ζ は、第二領域の薄膜を V 字に往復したときの位相差で、光の波長 λ を用いて次式で与えられる。

$$\zeta = \frac{4\pi n_2 L \cos \theta_2}{\lambda} \tag{3.3}$$

フレネルの式を振幅透過率についても適用すると $t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2$, $r_{12} = -r_{21}$ の関係があることが分かるから、

$$r \equiv \frac{E}{E_0} = \frac{r_{12} + r_{23}e^{i\zeta}}{1 - r_{23}r_{12}e^{i\zeta}} \tag{3.4}$$

実際の測定では、熱分布に対応した屈折率の変化及び熱膨張により、光路長の変化分布が発生する。その為、 ζ, r_{12}, r_{23} が変化し、強度反射率及び強度透過率の変化として測定される。

3.2 膜内での熱伝導のモデル化

今回の実験で用いる薄膜の吸収は基板である石英や BK7 のそれと比べて十分に大きい
ため、吸収は薄膜のみで起きると看做して良い。この時、対称性から異方性は存在しない
とし、また、膜厚が十分に小さいため、マクロには薄膜の膜厚方向の温度勾配は存在しないとする。

更に熱伝導率の比較から、熱の移動はその大部分が面内方向で起き、また、基板に対し
空気の熱伝導率は十分に低いので、空気中への放熱は無視する。

以上の過程を置くと、二つのモデルが考えられる。

1. 薄膜内での熱伝導が支配的なため、基板への熱伝導は無視。基板の屈折率は変化しない。
2. 基板への熱伝導は存在。ただし、界面近くでは等温（境界条件）である。

以下では具体的に式を立てる。熱源が存在する時の熱伝導方程式より、対称性より軸対称系を考えて、

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{c\rho} \left(\frac{k}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + q'(r, t) \right) \tag{3.5}$$

定常状態を考えれば、 $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, $q'(r, t) = Q(r)$ なので、

$$\begin{aligned}\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) &= -\frac{1}{k} Q(r) \\ \Leftrightarrow r \frac{\partial T}{\partial r} &= - \int \frac{1}{k} r Q(r) dr\end{aligned}\quad (3.6)$$

$Q(r) = e^{-A^2 r^2}$ なるガウシアンの時、右辺の積分は実行できて、

$$\int \frac{1}{k} r Q(r) dr = -\frac{1}{k} \frac{1}{2A} Q(r) + C \quad (3.7)$$

となるから、式 (3.6) は、以下のように書ける。

$$T = \int \frac{1}{2A} \frac{1}{k} \frac{Q(r)}{r} dr + C \ln r \quad (3.8)$$

しかし、これを解くことは实际的ではない。また、実際は薄膜外への放熱も考慮に入れる必要がある。

そこで、更に仮定を置く。

1. 熱源（ポンプ光からのスポット）から遠方の地点を考えると、ポンプ光の強度は 0 にみなせる。

2. 放熱は熱源からの距離 r の関数 $q(r)$ で表される。

3. $q'(0) = 0, q'(r) < 0 \quad (r > 0)$

1. については、ポンプ光がガウシアンであるため、膜の熱伝導率によって決まる距離 r_1 で膜内での熱伝導が支配的になると考えることに等しい。

この時、熱源遠方の熱伝導方程式は、式 (3.6) とより、以下のように書ける。

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = \frac{1}{k} (q(r)) \quad (3.9)$$

これはある関数 $Q_0(r)$ によって、 T は以下のように書ける事に等しい。

$$T(r) = \frac{1}{k} Q_0(r) + (\text{定数項}) \quad (3.10)$$

よって実験により $T(r)$ をフィッティングするような関数を得て、それを標準物質の物と比べることにより、間接的に熱伝導率を得られることが分かる。

3.3 理論:反射率変化

3.1 で見たように試料の反射率は温度により変化する。式 (3.4) より、温度 T での強度反射率を $R(T)$ とおくと、その変化 ΔR は

$$\begin{aligned}\Delta R &= R(T + \Delta T) - R(T) \\ &= \left| \frac{r'_{12} + r'_{23} e^{i\zeta'}}{1 - r'_{23} r'_{12} e^{i\zeta'}} \right|^2 - \left| \frac{r_{12} + r_{23} e^{i\zeta}}{1 - r_{23} r_{12} e^{i\zeta}} \right|^2\end{aligned}\quad (3.11)$$

ここで $\Delta L \ll 1$ だから、 $e^{i\zeta'} = e^{i\zeta}(1 + i\Delta\zeta)$

ただし、 $\Delta\zeta = \frac{4\pi n_2 \Delta L \cos \theta_2}{\lambda}$ で、屈折角 θ_2 は不変と仮定した。

以上を用いて、分子分母にそれぞれ一次近似を適用すると

$$\left| \frac{r'_{12} + r_{23}e^{i\zeta'}}{1 - r'_{23}r'_{12}e^{i\zeta'}} \right|^2 = \left| \frac{r_{12} + r_{23}e^{i\zeta}}{1 - r_{23}r_{12}e^{i\zeta}} \right|^2 \left| 1 + 2 \frac{\Delta r_{12} + (\Delta r_{23} + r_{23}i\Delta\zeta)e^{i\zeta}}{r_{12} + r_{23}e^{i\zeta}} \right| \left| 1 - 2 \frac{r_{12}r_{23}i\Delta\zeta e^{i\zeta} - (r_{12}\Delta r_{23} + r_{23}\Delta r_{12})}{1 - r_{23}r_{12}e^{i\zeta}} \right| \quad (3.12)$$

ただし、

$$\left| 1 + 2 \frac{\Delta r_{12} + (\Delta r_{23} + r_{23}i\Delta\zeta)e^{i\zeta}}{r_{12} + r_{23}e^{i\zeta}} \right| \approx 1 + 2 \frac{r_{12}\Delta r_{12} + (r_{12}\Delta r_{23} + r_{23}\Delta r_{12}) \cos \zeta - r_{12}r_{23}\Delta\zeta \sin \zeta + \Delta r_{23}}{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \zeta + r_{23}^2} \quad (3.13)$$

$$\left| 1 - 2 \frac{r_{12}r_{23}i\Delta\zeta e^{i\zeta} - (r_{12}\Delta r_{23} + r_{23}\Delta r_{12})}{1 - r_{23}r_{12}e^{i\zeta}} \right| \approx 1 - 2 \frac{(r_{12}\Delta r_{23} + r_{23}\Delta r_{12})(r_{12}r_{23} \cos \zeta - 1) - r_{12}r_{23}\Delta\zeta \sin \zeta}{1 - 2r_{12}r_{23} \cos \zeta + r_{12}^2 r_{23}^2} \quad (3.14)$$

従って ΔR は

$$\Delta R = 2 \frac{r_{12}\Delta r_{12} + (r_{12}\Delta r_{23} + r_{23}\Delta r_{12}) \cos \zeta - r_{12}r_{23}\Delta\zeta \sin \zeta + \Delta r_{23}}{r_{12}^2 + 2r_{12}r_{23} \cos \zeta + r_{23}^2} - 2 \frac{(r_{12}\Delta r_{23} + r_{23}\Delta r_{12})(r_{12}r_{23} \cos \zeta - 1) - r_{12}r_{23}\Delta\zeta \sin \zeta}{1 - 2r_{12}r_{23} \cos \zeta + r_{12}^2 r_{23}^2} + o(\Delta r_{12}^2, \Delta r_{23}^2, \Delta\zeta^2) \quad (3.15)$$

その時、式 (2.8) とより式を更に書き下していくことができるが、Cr と DLC の $\frac{dn}{dT}$ を示した文献が存在しない為、実用的ではない。そこで、保温装置によってサンプルを加熱して反射光強度及び透過光強度を測定することにより、 $\frac{dR}{dT}$ を直接見積もることにした。

3.4 薄膜の見かけの熱伝導率

薄膜の面内方向の見かけの熱伝導率は、熱抵抗の概念を使うと電気回路のアナロジーによって解けることが分かる。

今、図 3.2 のようなサンプルを考える。 k_f 、 k_s をそれぞれ薄膜と基板の実際の熱伝導率、 k をサンプル全体（見かけ）の熱伝導率と置くと、サンプルと基板、そして見かけの熱抵抗はそれぞれ、

$$R_f = \frac{L}{k_f t_f W}$$

$$R_s = \frac{L}{k_s t_s W}$$

$$R = \frac{L}{k(t_f + t_s)W}$$

で、定義される。

これらの並列接合を考えると、

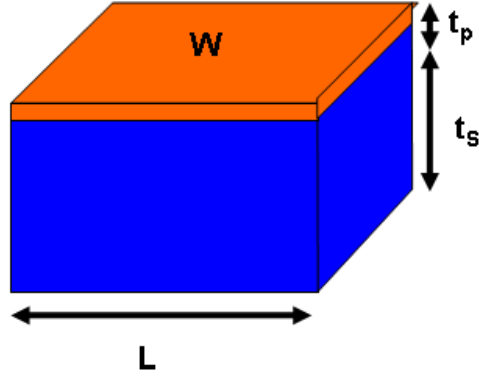


図 3.2: 基板上に薄膜が成膜されているイメージ図。ただし、 t_s は基板全体の厚みではなく、熱的に平行である厚み

$$\frac{1}{R} = \frac{Q}{T_1 - T_2} = \frac{1}{R_f} + \frac{1}{R_s} \quad (3.16)$$

これは、各領域で温度勾配が等しく、各領域を通る熱量の和が全体を通る熱量に等しいということを言っているのに等しい。

薄膜としては一般的に $t_f \lesssim 10^{-6}$ とされる。今回の実験では $t_f \lesssim 10^{-7}$ であり、ここでは t_s について考察する。

t_s は薄膜の物質に依らず一定とする。天下り式になるが、今回の実験に用いる試料の $k_f t_f$ は 10^{-7} 以上のオーダーなので、薄膜の熱伝導率が測定にかかる為には、 $k_s t_s \lesssim 10^{-7}$ となることが望ましい。因みに $(k_f t_f)_{Cr} \sim 10^{-6}$, $(k_f t_f)_{DLC} \sim 10^{-7}$ であり、仮に $k_f t_f \sim 10^{-7}$ とすれば、 $k_s \sim 1.0$ とより、

$$k_{Cr} = \frac{t_f}{t_s} k_f \quad (3.17)$$

$$k_{DLC} = \frac{t_f k_f + t_s k_f}{t_f + t_s} \quad (3.18)$$

簡単の為、近似を用いた。更に $k_f t_f \sim 10^{-8}$ とすれば、

$$k_{Cr} = \frac{t_f}{t_s} k_f \quad (3.19)$$

$$k_{DLC} = k_f \quad (3.20)$$

第4章 実験装置

4.0.1 サンプル

サンプルは以下の物を用意した。Cr は市販品である (シグマ光機株式会社 PSCH-30C05-10W-550) で、DLC については SiO₂ 基板裏面に AR コートを施した後、ナノテック株式会社にて成膜してもらった。尚、DLC はその接着性改善のために中間層が用いられることが多いが、比較用に中間層のないものも用意した。Al はシグマ光機の全反射ミラーで、型番は不明である。

表 4.1: 使用したサンプル

	Cr	DLC①	DLC②	DLC③	DLC④	DLC⑤	Al
基板	BK7	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	BK7
寸法 (mm)	φ30×5	φ30×6.35	φ30×6.35	φ30×6.35	φ30×6.35	φ30×6.35	φ30×5
中間層	なし	なし	なし	Si 系	Si 系	Si 系	上面に MgF ₂ の保護膜
薄膜	Cr	DLC(A)	DLC(A)	DLC(A)	DLC(A)	DLC(B)	Al
薄膜の厚み (nm)	8.4	100	500	100	100	100	150:MgF ₂ は 50
熱処理		なし	なし	150	150	なし	

まず最初にこれらの表面状態を高感度顕微鏡で観察した。その結果は図 4.1 のようになっている。サンプル①②は表面状態が粗く、②では多数のクラックが走っていることが分か

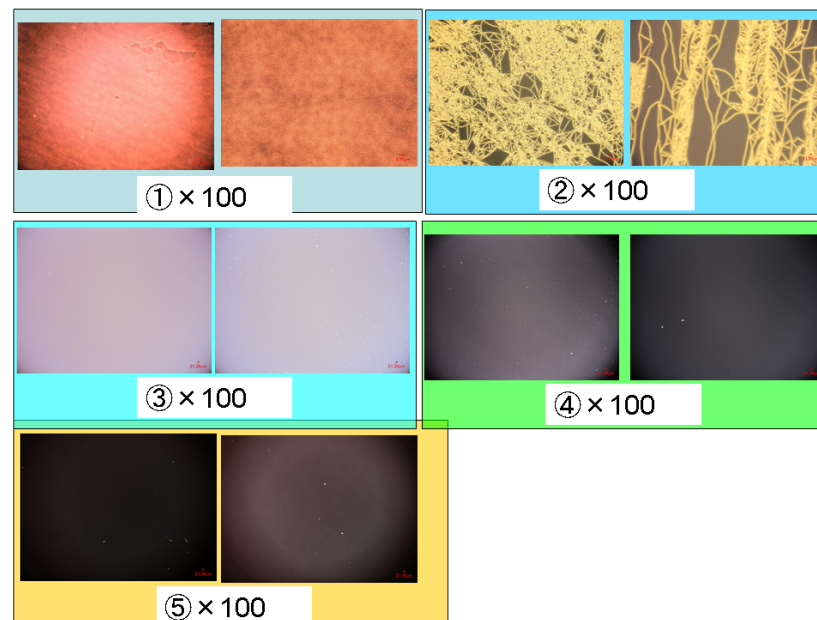


図 4.1: 暗視野による試料表面像 (× 100):番号は DLC のサンプルナンバー

る。③④⑤では欠陥のない均質な像が得られた。

次に透過光と反射光の強度から、DLC 膜の透過率と反射率を測定した (以下、測定は全て入射角 2.86°)。その結果が表 4.2 である。

表 4.2: DLC の透過率と反射率

	DLC①	DLC②	DLC③	DLC④	DLC⑤
透過率	0.893	0.679	0.759	0.743	0.725
反射率	0.076	0.038	0.228	0.241	0.246
ロス	0.031	0.283	0.013	0.015	0.028

これに加え、散乱の測定 [25] によって吸収率を求め、以降の実験に使うサンプルとして ⑤ を選んだ。吸収が大きく、散乱が小さかった為である。

第5章 実験結果及び考察

5.1 反射率の温度依存性の測定

まず最初に、各試料の反射率の温度依存性を測定した。その為に、試料をミラーホルダーに固定した後、ミラーホルダーの対辺上にラバーヒーターを設置し、試料表面隅に接触温度計をカプトンテープで固定した（図 5.1。図は DLC①の物）。

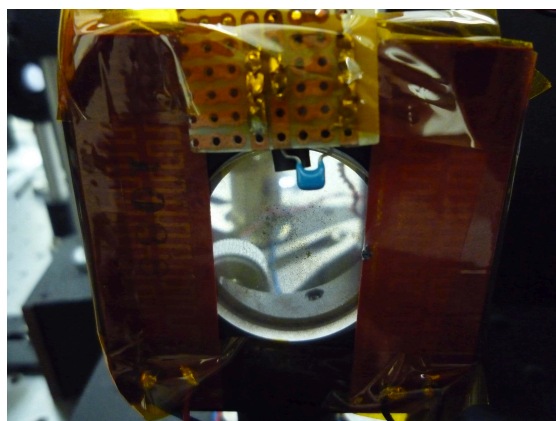


図 5.1: $\frac{dR}{dT}$ の測定のセッティングの様子

ヒーターによって準定常的に温度変化させた試料に PBS によって十分に減光したレーザーを透過させ、その透過光強度の変化を追うことで透過率の変化を追った。尚、以降の実験においても透過光を測定しているが、それはセッティングの簡便化の為であり、反射光を測定するのと本質的な違いはない。

しかし、この方法では十分な温度幅が得られなかった。そこでドライヤーによって十分加熱し、同時にヒーターによって保温、その出力を調整することで、試料の温度を準定常的に変化させることにした。その結果が図 5.2, 5.3 である。

ドライヤーによっては 80 前後まで加熱できる。ムラを無くするため 500ms で時間平均を取り、温度測定用の信号だけではなく、透過率測定用の信号が変化しなくなるまで十分に加熱した。その結果、Cr では 0.00061K^{-1} 、DLC⑤では 0.00064K^{-1} という結果になった。複数回測ることでその確度を確かめたが、有効数字二桁以上の精度は得られなかった。

5.2 サーモリフレクタンス法による測定

次に、サーモリフレクタンス法によって透過光の変化の分布を求めた。その概要図が図 5.4 である。

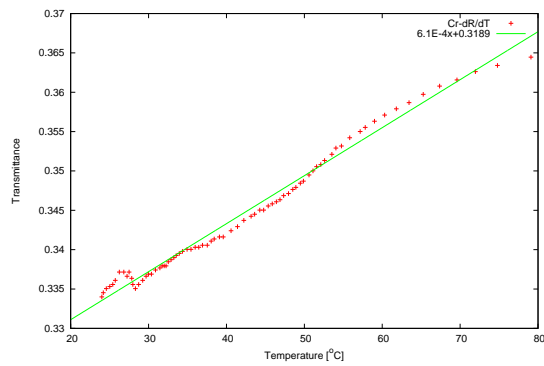


図 5.2: Cr の透過率の温度変化

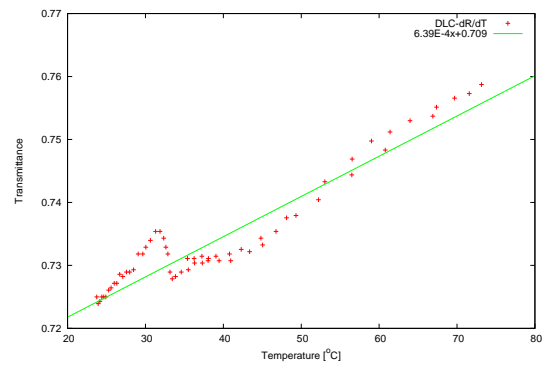


図 5.3: DLC⑤の透過率の温度変化

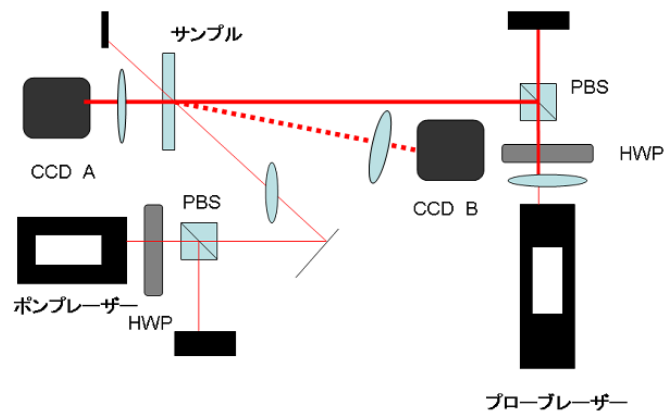


図 5.4: サーモリフレクタンス法による測定概念図：CCD A は透過光を、CCD B は反射光を測定する場合に用いた

プローブ光はHWPを回すことでPBSによって強度を調整できるようになっている。これはCCDのサチュレーションを起こさないようにするためであり、NDフィルターを複数用いることでも同じ目的は達せられるが、NDフィルター間での反射光の干渉が起こるため、像を解析する場合には好ましくなく、このような形に落ち着いている。ポンプ光プローブ光共にレンズによって試料表面でのビーム径を調整しているが、ポンプ光は 1.19×10^{-2} mm、プローブ光は 2.32mm であり、その時の各ビームは図 5.5 のようになっている。

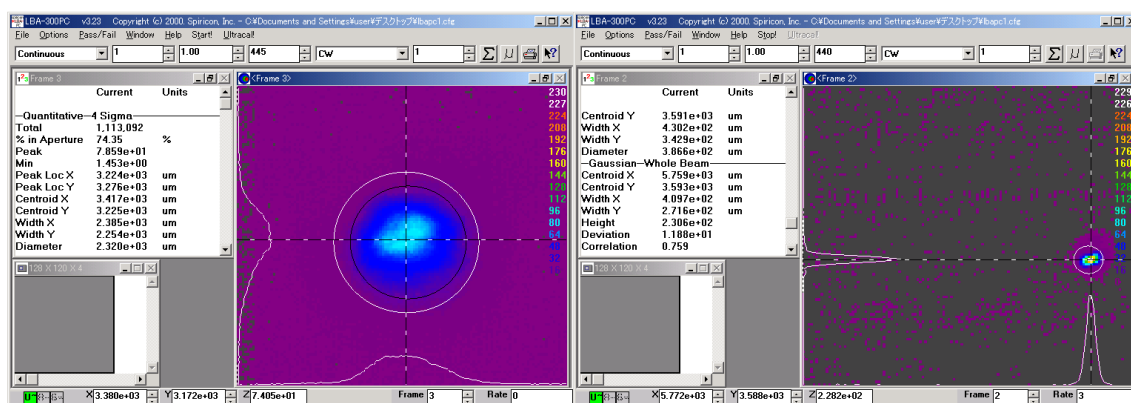


図 5.5: サンプル位置でのプローブ光(左)とポンプ光(右):スケール比は大凡 100:1

こうして得た avi ファイルを動画編集用ソフト mplayer によって png ファイルに分割し、解析用ソフト R によって強度分布像を作成した。それが図 5.6, 5.7 である。尚、右の数値は CCD の検出する単位強度 (255 階調) である。

AI ミラーについても測定した。尚十分な透過光強度が得られなかった為、AI ミラーについては反射光を測定している。

これらを更にポンプ光照射前後で差分をとった。それが図 5.35 である。

図 5.35 を更にビットマップグラフィック編集・加工ソフトウェア GIMP で読み込み、強度分布を円形フィッティングする事で熱源を中心とした強度分布のグラフを得た。この時にプローブ光のビーム径で規格化することで実空間上の大きさに換算してある。それを更に図 5.2, 5.3 を用いて温度分布に直したのが図 5.9, 5.10 である。DLC③, ④についても測定した。その結果が 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 である。

吸収量が③では 0.0121、④では 0.0104 であり、⑤での 0.0265 の約二分の一となっていることが大きく関わっていると考えられる。このように低吸収材料での測定には困難が伴うが、その解決法は後に譲る。

更に、Cr について入射パワーを変化させて測定した。その結果が図 5.16 である。0.195W との比較を考えると、0.12W では強度比 0.615 に対し、傾きの比は 0.681 となっていて $T-r$ グラフの傾きは入射強度に比例することが分かる。同様に 0.10W では強度比 0.513 に対

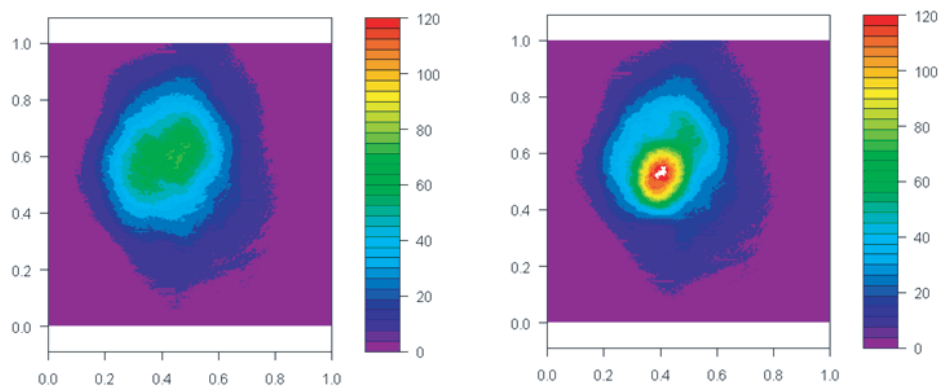


図 5.6: Cr の透過光像:ポンプ光照射前 (左) とポンプ光照射後 (右)

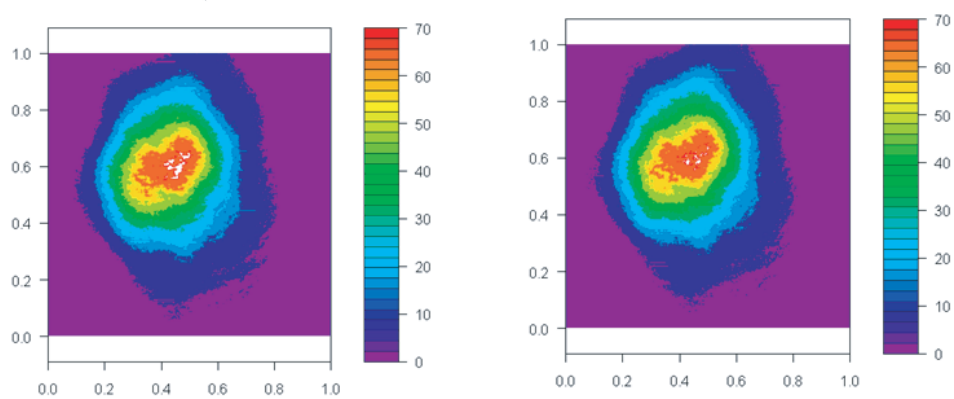


図 5.7: DLC⁵ の透過光像:ポンプ光照射前 (左) とポンプ光照射後 (右)

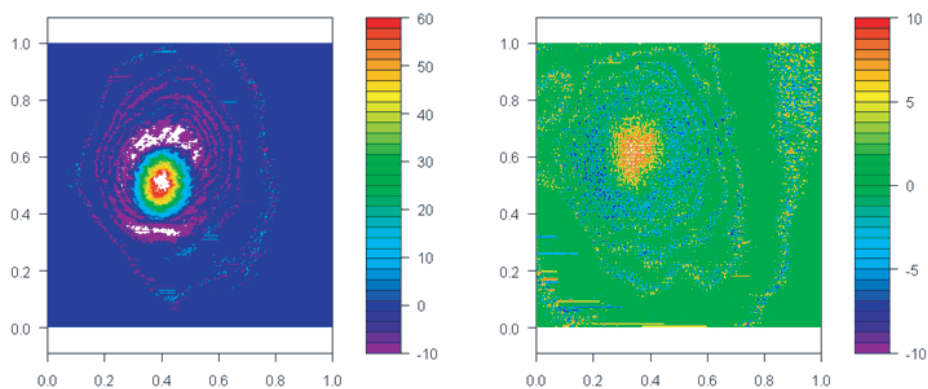


図 5.8: Cr の透過光の差分 (左) と DLC⑤の透過光の差分 (右)

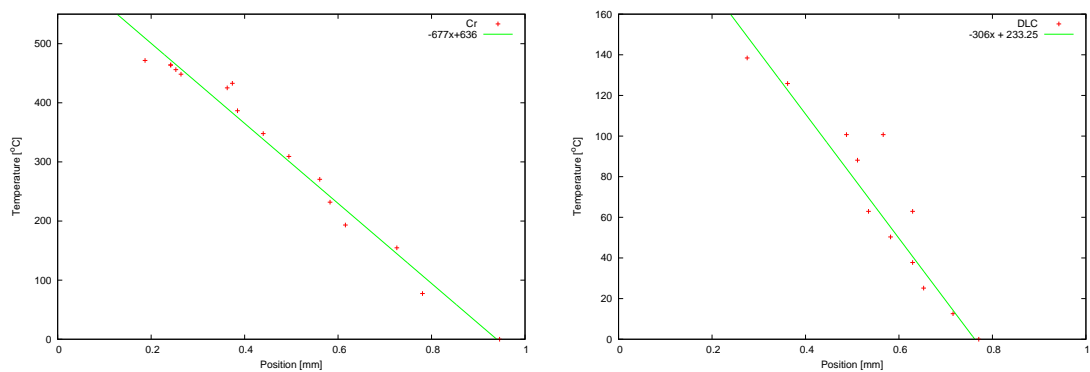


図 5.9: ポンプ光を照射した (0.26W) 時の Cr 図 5.10: ポンプ光を照射した時の DLC⑤(1W) の温度変化

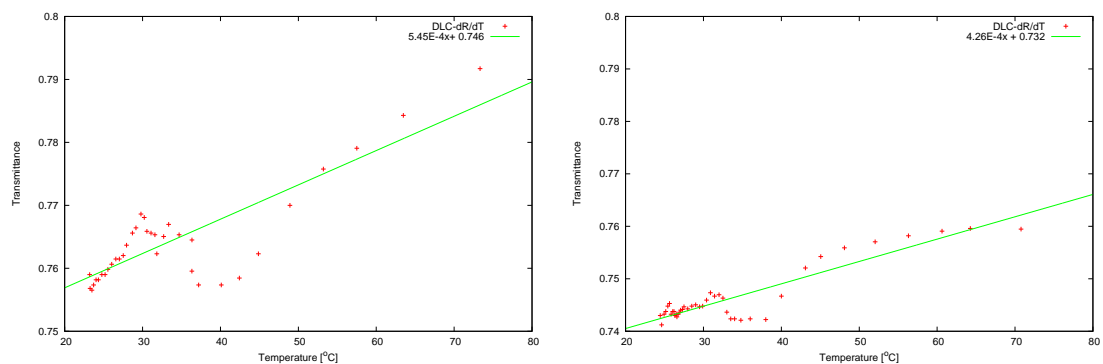


図 5.11: DLC③の透過率の温度変化

図 5.12: DLC④の透過率の温度変化

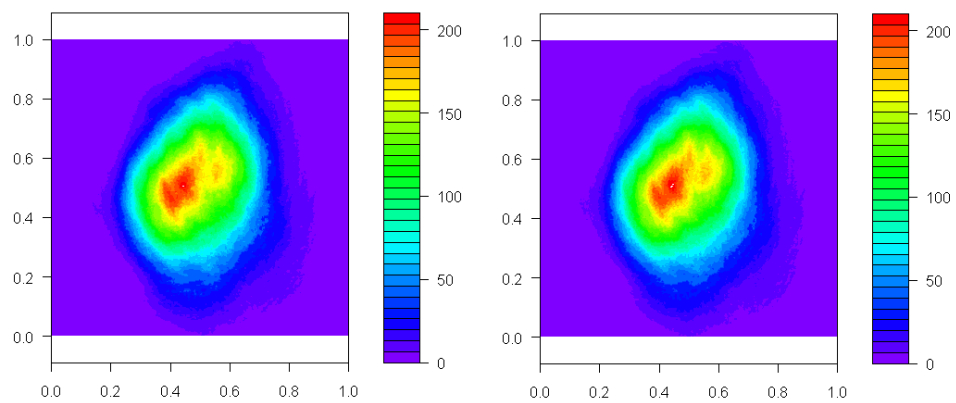


図 5.13: ポンプ光照射前の DLC③(左) とポンプ光照射後の DLC③(右)

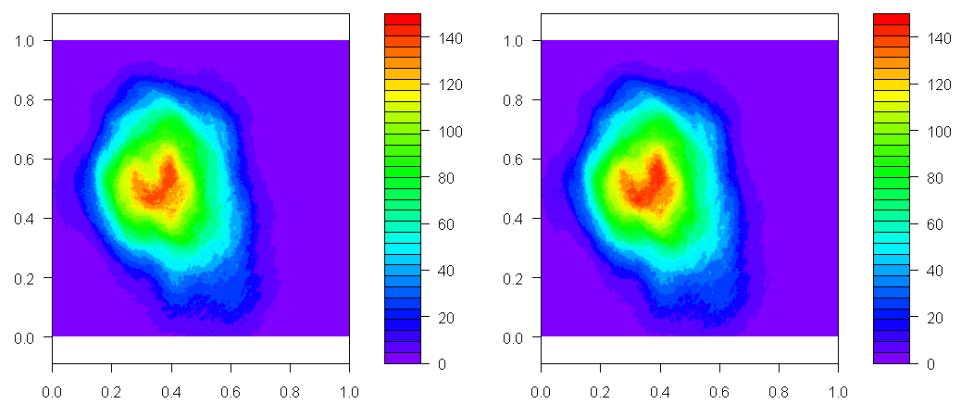


図 5.14: ポンプ光照射前の DLC④(左) とポンプ光照射後の DLC④(右)

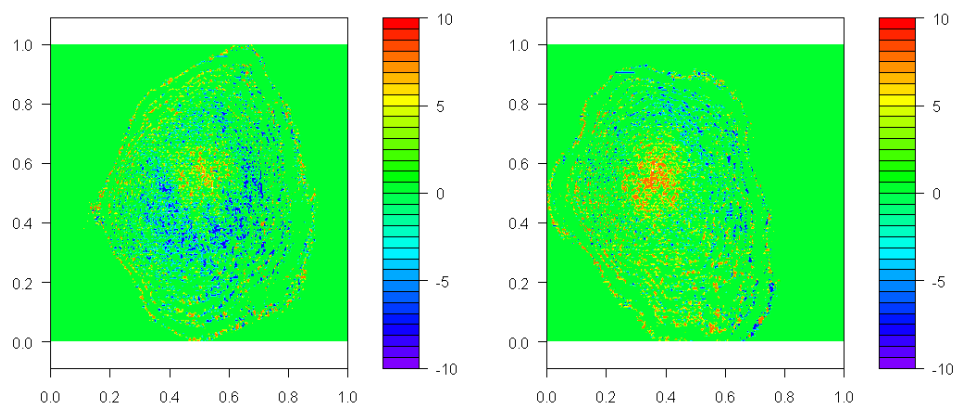


図 5.15: ポンプ光照射前後の差分:DLC③(左) と DLC④(右)

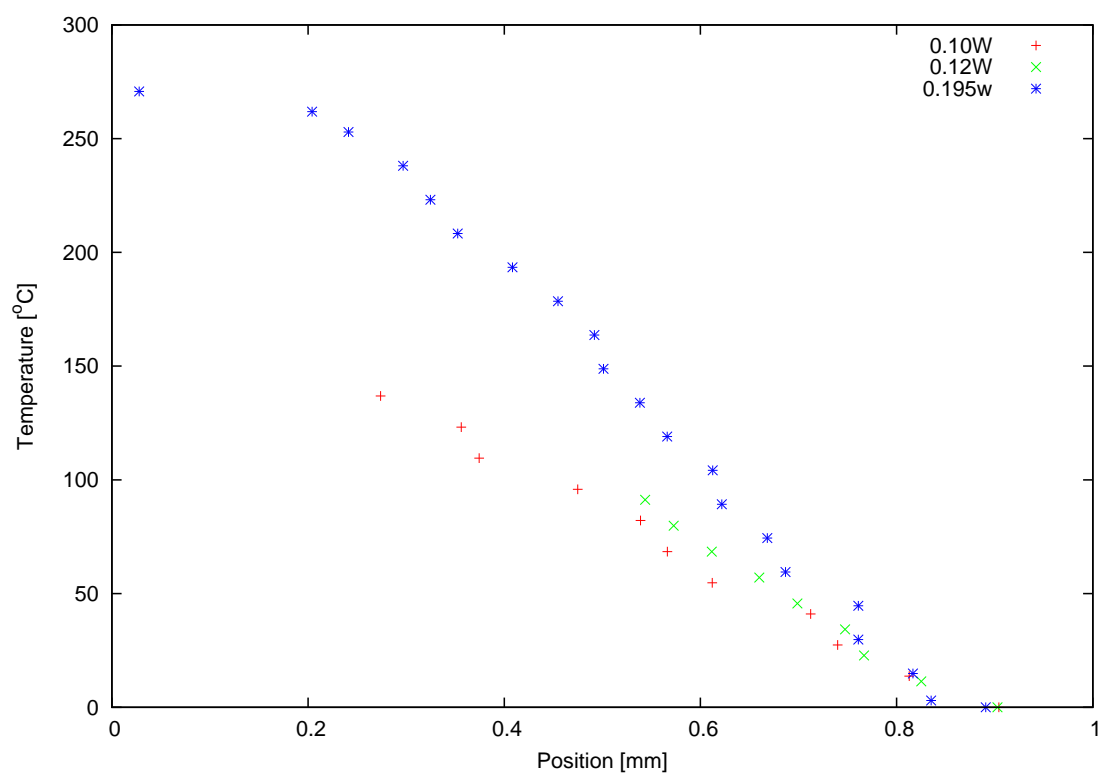


図 5.16: 強度を変えたときの温度分布 ($T-r$ グラフ):傾きの比がおよそ入射強度の比になっている

し、傾きの比は 0.590 になっている。

これは、式 (2.1) から予想される傾向である。しかしここで 0.26W と比較すると、強度比 1.333 に対し、傾きの比は 1.742 と大きくずれている。尚、この時に使ったサンプルは別々であり、測定中を含む何らかの欠陥によりこのようなズレが起こったとしても、他のデータの信頼性を損なうものではない。

この傾きの比が大きくずれた原因としては、まず最初に Cr 表面の汚れを疑った。このデータを取った時のサンプルのみがそれ以前にも複数回使用されているためである。表面に付着した微細な汚れによって吸収が増えても同様の結果が得られるため、ブローでほこりを吹き飛ばした後、鏡面を洗浄するのに一般的な方法であるドロップアンドドラッグ (図 5.17) で洗浄した。然る後に同様の測定を行った。その結果、ポンプ光照射前後で透過

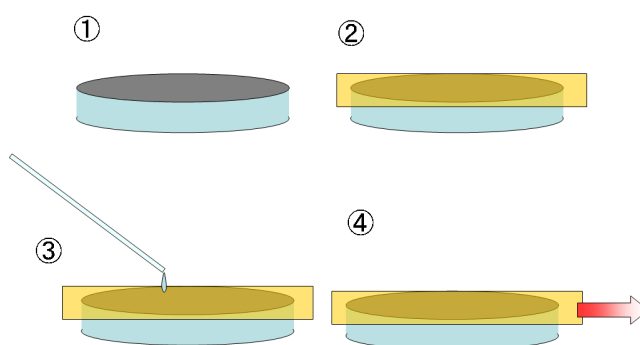


図 5.17: ドロップアンドドラッグの簡略図: 洗浄したい面に専用のペーパーを試料表面に敷き (②)、アセトンを実験で垂らした後 (③) にペーパーを引く (④) ことで、過度に傷つけることなく表面についた汚れを拭き取ることが出来る

光強度の高い変化率が観察された。それを洗浄前のデータを使って温度に換算したのが図 5.19 である。洗浄前と比べ、温度勾配が三倍近く大きくなっていることが分かる。原因としては実効的な熱伝導率が下がった、表面に薄く残るアセトン等の理由により透過率が下がったため規格化の際に透過率の変動量が大きく換算されてしまった、吸収率の上昇、或いはその複合と考えられる。実際、直接的な数値は測定していないが、CCD で得られた像はそれまでと比べて暗く、透過率が低下していることが予想される。特に洗浄前の透過率で規格化した透過率の変動量が中心部付近では 1 を超えており、透過率が洗浄前と同

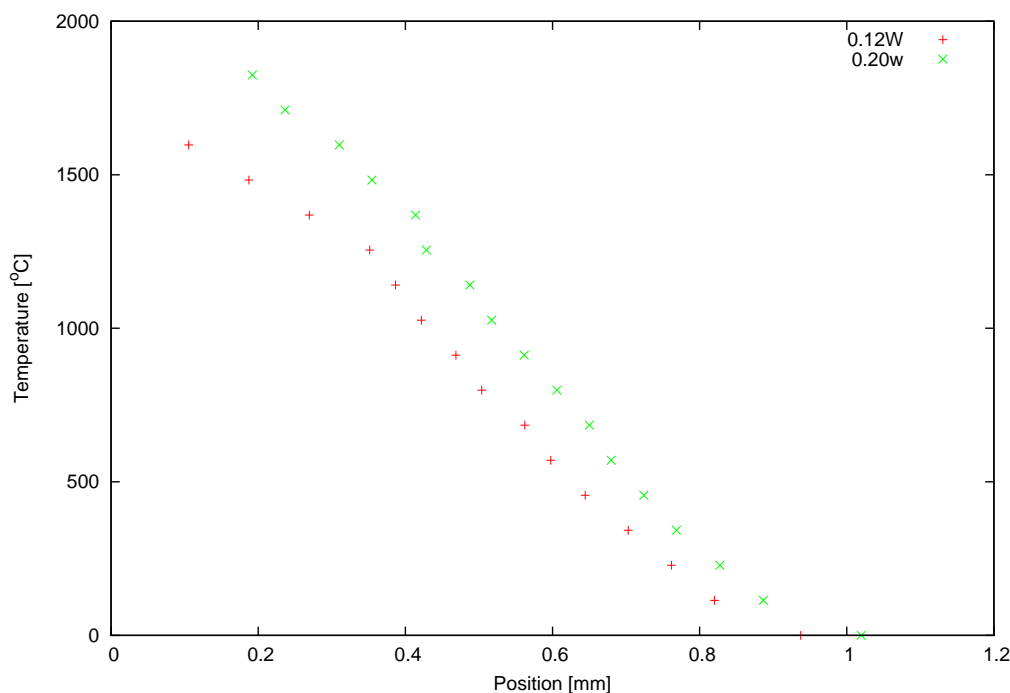


図 5.18: ドロップアンドドラッグで洗浄した後に強度変化させたときの T - r グラフ:強度から透過率へ換算するときに使った透過率は洗浄前のものを使った

じであるとは考え難い(図 5.19)。

そもそも最大入射強度を 0.26W としたのも膜の損傷が確認できなかったからであるが、明視野で確認できない損傷によって吸収率が増加していることも考えられる。そこで暗視野によって更に表面を精査した。その結果が図 5.21, 5.22、図 5.22 と同じ位置で倍率を上げたものが図 5.23 である。

表面に幾つもの筋が直線的に走っているのは、ポンプ光をプローブ光中央に合わせる際に出来た損傷だと考えられ、これによって局所的な吸収率が上昇したものと考えられる。

アルミミラーについても同様の測定を行った所、アルミミラーの結果は図 5.24, 5.25, 5.26 のようになった。

二つの図から分かるとおり、ポンプ光のスポット付近では反射率が減少しており、観測した温度域によるデータでは分布を温度には換算できない。よって温度変化は反射率が上昇している領域に限って算出することにした(図 5.27)。後述するように、得られた T - r グラフが一部分であってもそれが本当に反射率の変化によるものであれば特に問題はない。

ここで確認しなくてはならないのが測定前後で膜の状態が変わってないか、ということである。つまり、観測された信号変化は膜の不可逆的な変質によって齎されたのではないか、ということである。

そこで、同様の測定を行うと共に、十分冷却した後に実験前の画像との差分を取った。その結果が図 5.28, 5.29 である。

各所に変動量は存在するが、観測中に得られる信号に対して十分に小さく、ノイズによるものだと考えられ、今までに得られた信号は膜の不可逆的な変化によるものではないと

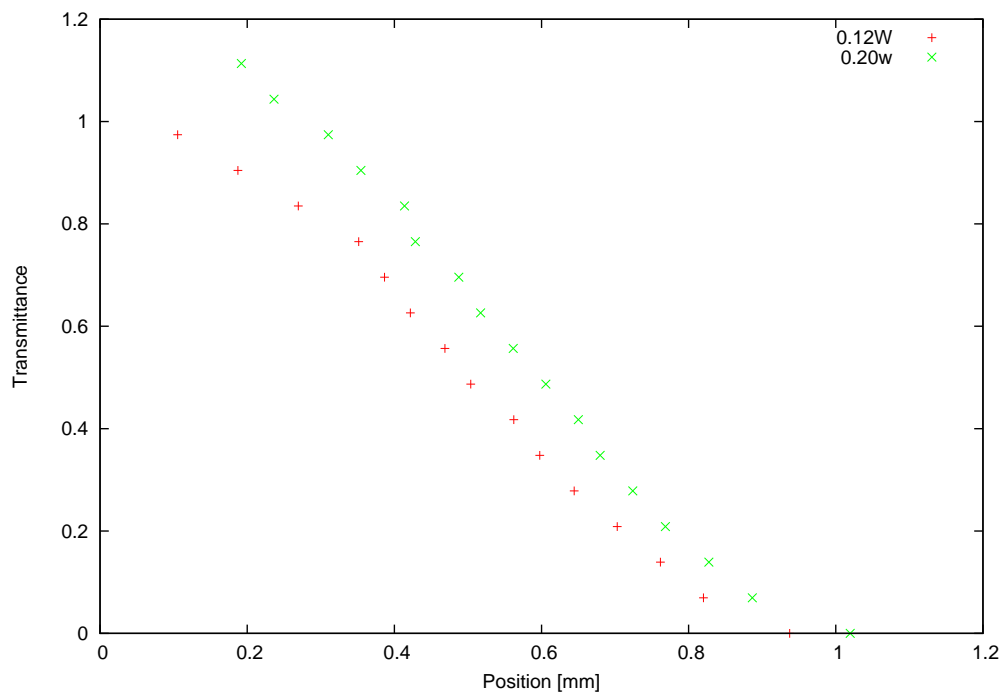


図 5.19: ドロップアンドドラッグで洗浄した後に強度変化させたときの R-r グラフ

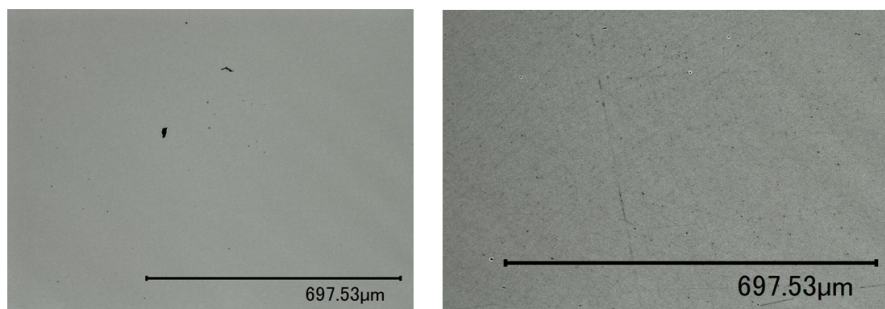


図 5.20: 使用後間もない Cr 表面 (左) とドロップアンドドラッグで洗浄した Cr 表面 (右): ドロップアンドドラッグで洗浄した方は細かい傷が入っていることが分かる

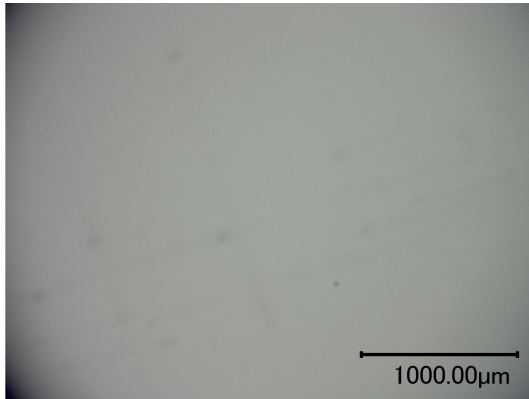


図 5.21: 明視野で見た Cr 表面

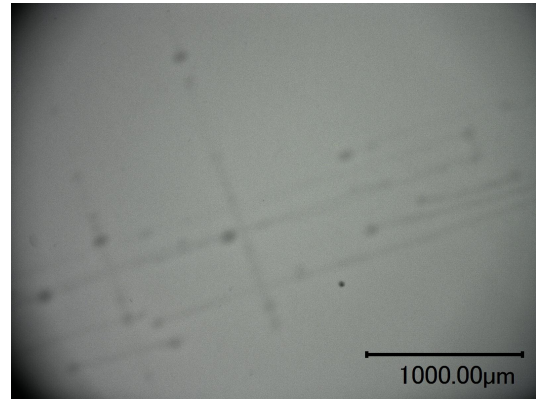


図 5.22: 暗視野で見た Cr 表面

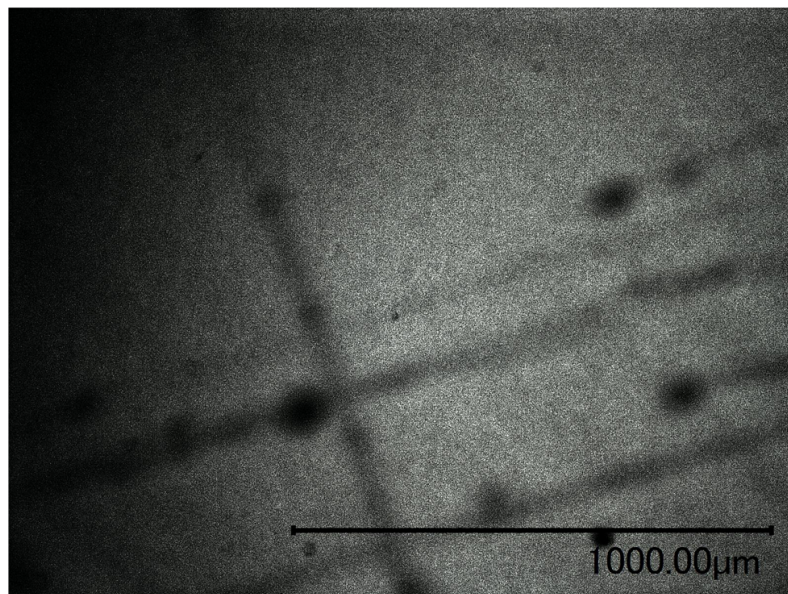


図 5.23: 0.26W で照射した後の Cr 表面の暗視野画像:明視野ではほとんど確認出来なかった損傷がはっきりと見ることが出来る

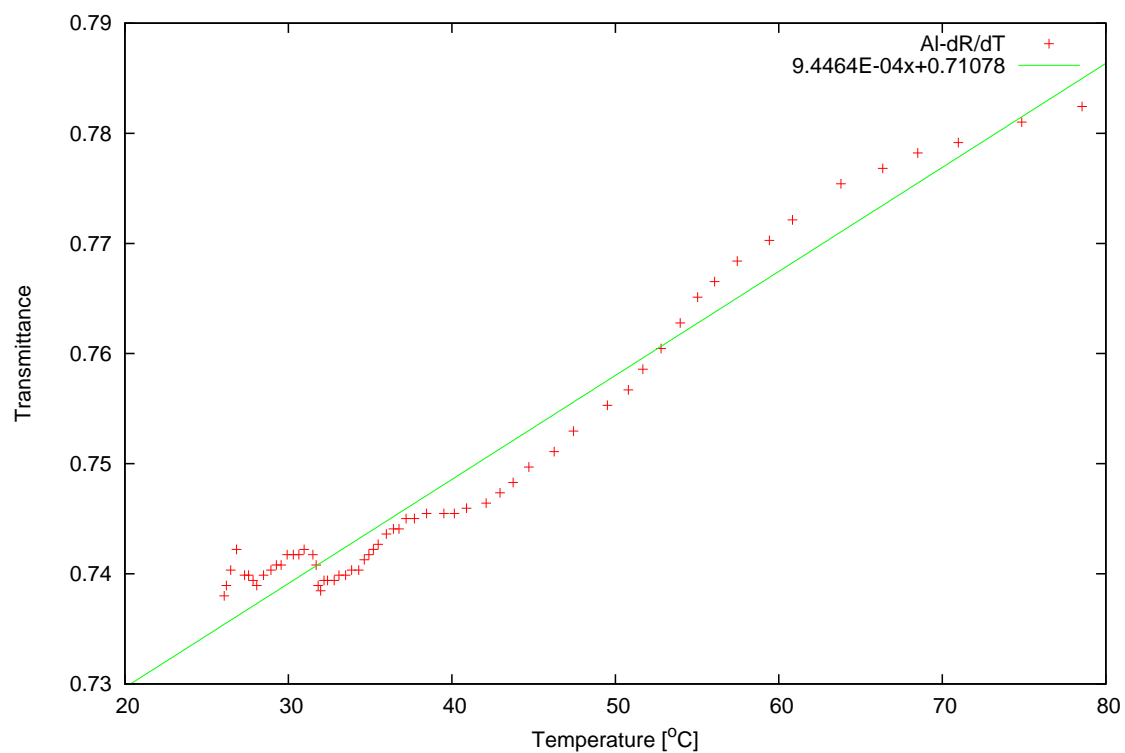


図 5.24: Al の反射率の温度依存性

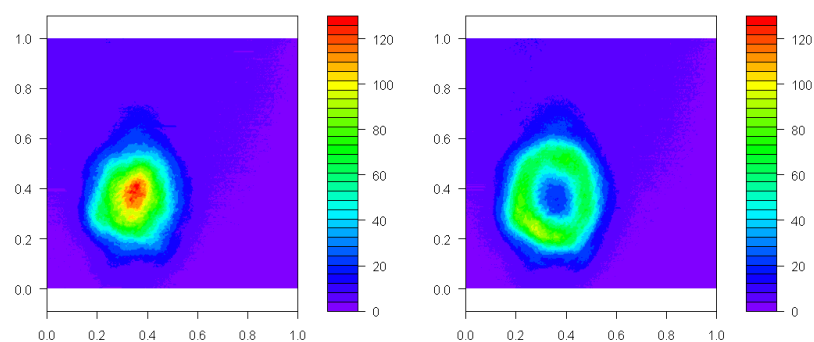


図 5.25: ポンプ光照射前の反射光 (左) とポンプ光を照射した後の反射光 (右)

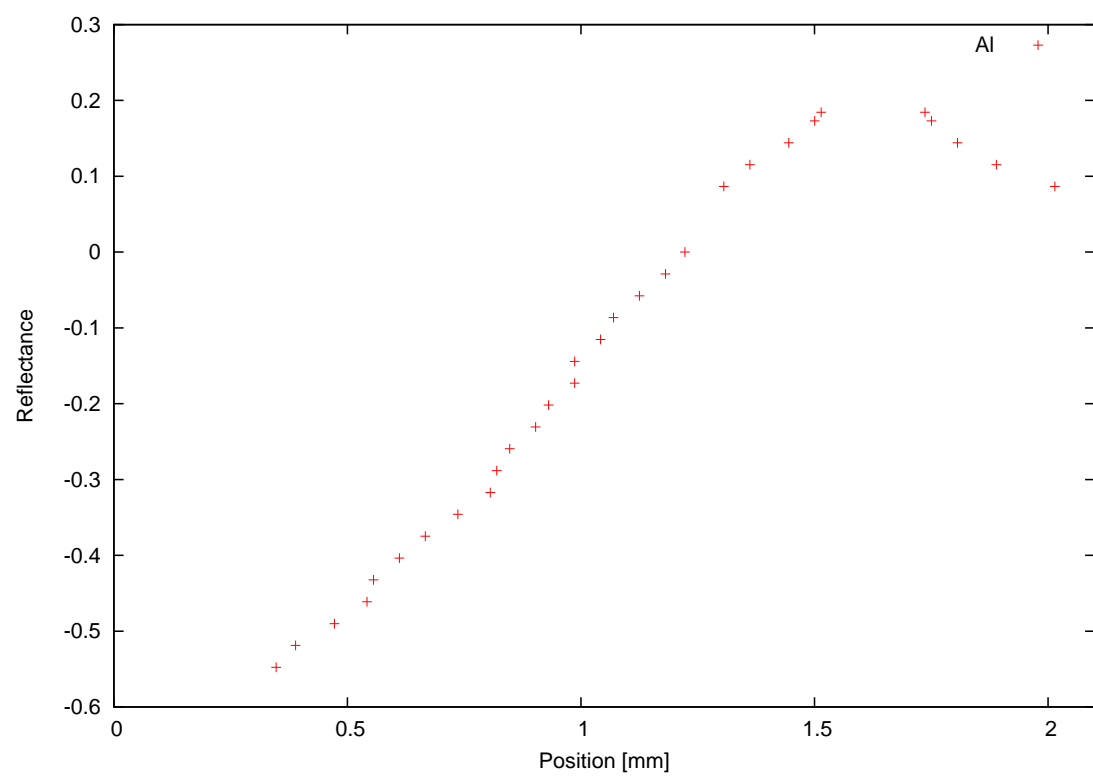


図 5.26: Al のポンプ光照射による反射率変化分布

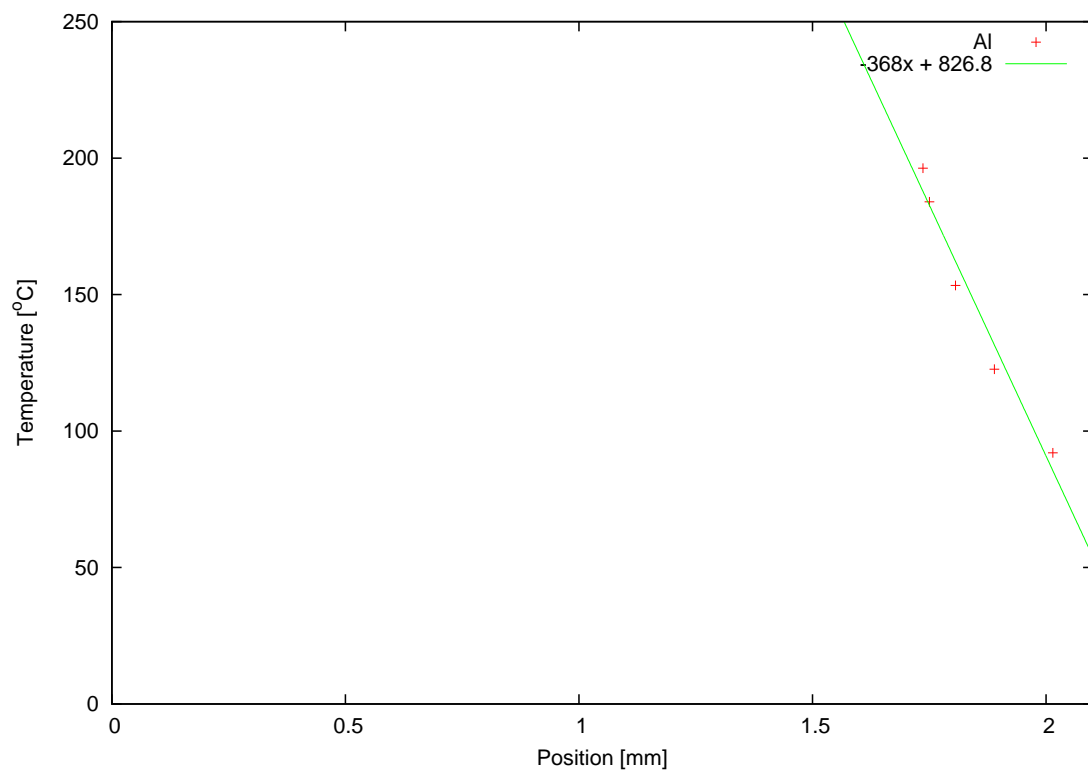


図 5.27: Al の温度変化 (反射率変化が正の領域のみ)

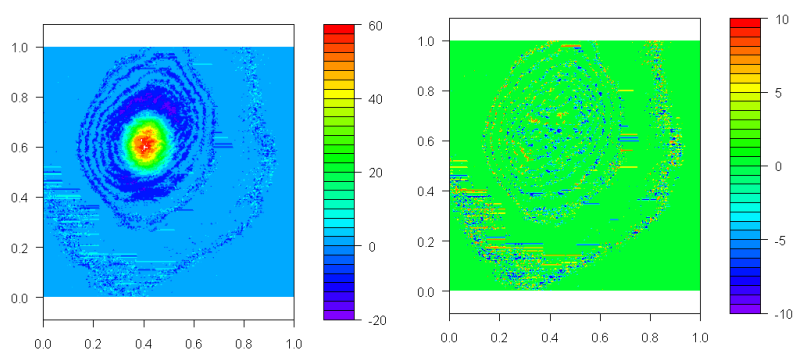


図 5.28: Cr ハーフミラーにおけるポンプ光照射前後での透過光の差分 (左) と測定前後での透過光の差分 (右)

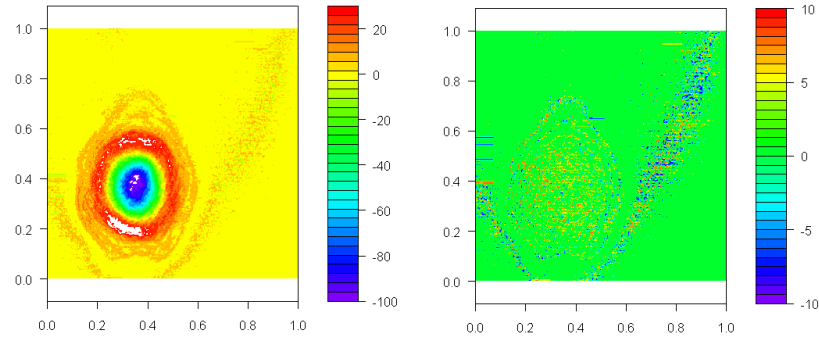


図 5.29: Al ミラーにおけるポンプ光照射前後での透過光の差分 (左) と測定前後での透過光の差分 (右)

考えられる。

5.3 結果の解析

式 (3.10) から、結果をフィッティングすることによって比例定数を求めることにした。まず、熱源近傍では上に凸の減少関数、熱源遠方ではほぼ一次関数的に変化していることから、ガウシアンと、誤差関数の項が含まれることを考え、グラフ作成用ソフト gnuplot によってフィッティングを繰り返した。その結果が図 5.32, 5.33 であり、フィッティング関数は $\text{Cr}(0.195\text{W})$ において、

$$T(r) = 408.999\exp(-1314.98^2 r^2) + 2235.65r \cdot \text{erf}(884.242r) - 24593r + 24593\text{erf}(r) + 475.241 \quad (5.1)$$

多項式展開では、

$$T(r) = 317.661 - 303366r + 4.1684 \times 10^8 r^2 - 1.44757 \times 10^{12} r^3 + 1.02207 \times 10^{15} r^4 + r^5 \quad (5.2)$$

となっている。

同様の式で DLC の結果にもフィッティングしたところ、この式との比例定数は 0.7126、多項式では 0.7001 となった。この相似比が、温度勾配の比であり、幾つかの仮定を置くことで近似的に熱伝導率を算出することが出来る。尚、DLC③,④については、変化量の最大値から換算した。

念のため、裾の一次関数的に変化する領域の傾きの比でも、熱伝導率を求めることにした。その比は 0.938 であり、結果が表 5.1 である。尚、Cr は規格化に用いられている為、実験値と文献値は等しくなっている。中心点と変化の外周を繋いだ傾きは、一次関数的な

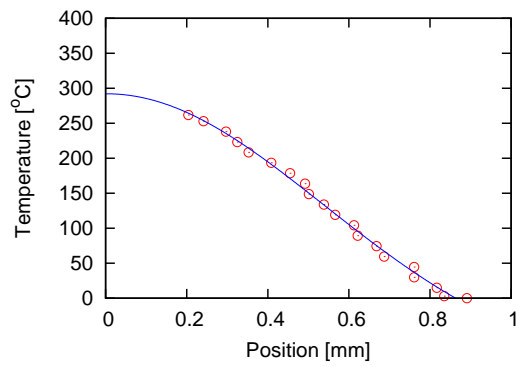


図 5.30: Cr の温度変化

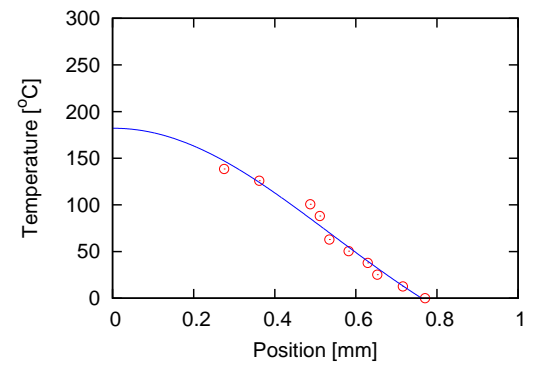


図 5.31: DLC の温度変化

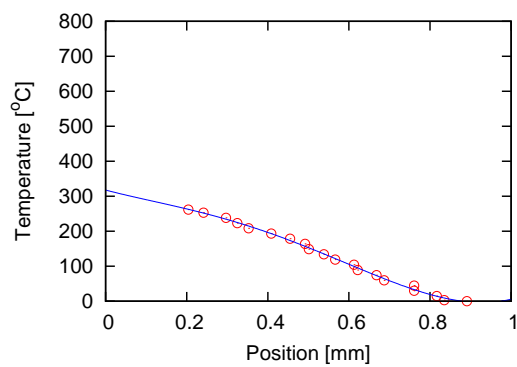


図 5.32: Cr の温度変化の多項式フィッティング

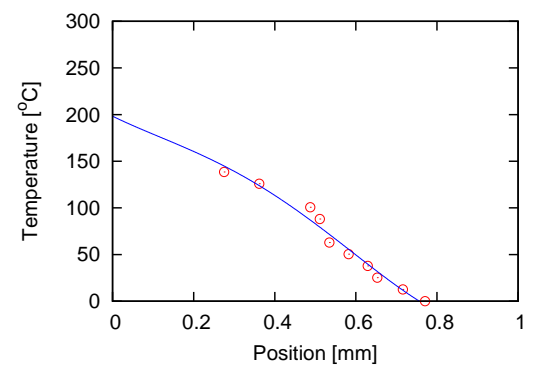


図 5.33: DLC の温度変化の多項式フィッティング

領域においての傾きの凡そ 0.7 倍の値となっているので、DLC③,④についてはそれを換算して採用した。

まず最初に簡単な仮定として、吸収された熱量の一定割合が膜内の熱伝導に関わるとする。この時熱伝導率 k は、

$$k = \frac{(\text{吸収量})(\text{比例定数})}{(\text{円周方向の断面積})(\text{温度勾配})} \quad (5.3)$$

で求められる。この比例定数を消去するために Cr のデータを使って規格化すると、表 5.1 のようになる。

表 5.1: 測定された熱伝導率と薄膜試料の文献値 [7]($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

	Cr	Al	DLC③	DLC④	DLC⑤
文献値 ($t/\lambda = 100$)	92	240	1~10	1~10	1~10
実験値 ($t/\lambda = 100$)	92	38.3	4.62	1.94	3.06
文献値 ($t/\lambda = 0$)	96.5	236	1~10	1~10	1~10
実験値 ($t/\lambda = 0$)	96.5	40.2	4.87	2.04	3.21
フィッティングによる実験値 ($t/\lambda = 0$)	96.5	×	×	×	28.0

次に膜外への熱放出がないと仮定した時の熱伝導率を求めた。これは $T-r$ グラフの傾きがほぼ一次関数になった所の $\frac{\Delta T}{\Delta r}$ を用い、熱流束 q は $\frac{\Delta T}{\Delta r}$ 、つまり傾きが大きく変化する二つの領域が接続する距離による円周と膜厚によってサンプルの吸収量を割ったものである。

表 5.2: 膜外への熱の放出がないとした時の熱伝導率と薄膜試料の文献値 ($t/\lambda = 0$ のみ)[7]($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

	文献値 ($t/\lambda = 0$)	実験値	Cr で規格化	中間層および保護膜を考慮した時の理論値	中間層および保護膜を考慮して規格化した中実験値
Cr	96.5	17524	96.5	96.5	96.5
DLC⑤	1 ~ 10	611	1.23	中間層のデータがない為不明	中間層のデータがない為不明
Al	236	1288	4.76	177	3.57

実験値が文献値よりも大きな値になっているのは、実際には膜外への熱放出が存在するからだと考えられる。その為、実際よりも熱流束が大きく想定され、結果として熱伝導率が大きくなっている。

DLC の中間層の物性を Al の保護膜 (MgF_2) と同等と仮定すれば、理論値は $0.767 \sim 6.77 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、実験値は $408 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、Cr で規格化した値は $1.50 \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となる。

ここで、5.34 のように、円周の単位長さあたりに流れる熱流束 q_f と q_s を定義する。つまり、中心からの距離 r に対し、 r 方向の熱流束を q_f 、垂直方向の熱流束を q_s と置く。

式 (2.1) より、薄膜の熱伝導率 k と q_f は次の関係が成り立つ。

$$q_f = k \nabla T = k \frac{\partial T}{\partial r} \quad (5.4)$$

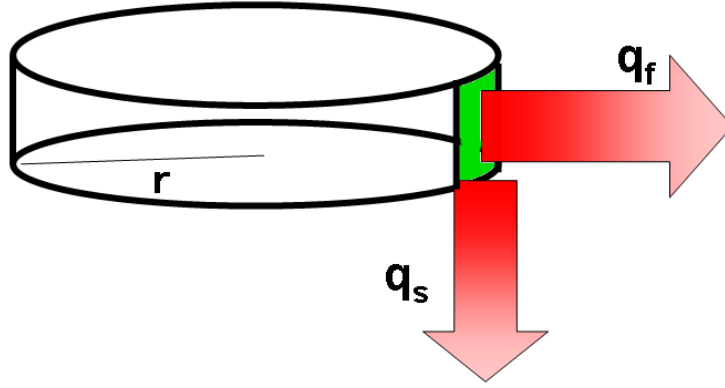


図 5.34: 膜内外での熱の伝導

特に、 r での膜外への放熱はその円周を通る熱量の減少値に等しいから、

$$-d \frac{\partial 2\pi r q_f}{\partial r} = 2\pi r q_s \quad (5.5)$$

式 5.4, 5.5 より、 q_f を消去して、

$$-d \frac{\partial 2\pi r k \frac{\partial T}{\partial r}}{\partial r} = 2\pi r q_s \quad (5.6)$$

一方、試料が十分に大きいとすると、 q_s を全領域で積分した値は試料の吸収量 A_{bs} に等しいから、5.6 とより、

$$\begin{aligned} \int q_s 2\pi r dr &= - \int dk \frac{\partial 2\pi r k \frac{\partial T}{\partial r}}{\partial r} dr \\ &= -2\pi d \Delta \left(kr \frac{\partial T}{\partial r} \right) \\ &= A_{bs} \end{aligned} \quad (5.7)$$

ここで $T-r$ グラフの傾きが十分に小さくなった時、膜内の熱伝導 q_f 、そして膜外への放熱 q_s もまた十分に小さくなると考えられるから、 $T=0$ となる実測距離 r_{max} を r_{∞} と便宜上看做しても良い。また簡単の為、熱伝導率は温度により一定と仮定すると、式 5.7 より、

$$k = - \frac{A_{bs}}{2\pi d \Delta \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right)} \quad (5.8)$$

T は有限だから、 $r \rightarrow 0$ の時 $\frac{\partial T}{\partial r}$ が収束することが必要。よって、

$$\Delta \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = r_{max} \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{max} \quad (5.9)$$

表 5.3: 他の層への熱伝導も考慮した実験値と薄膜試料の文献値 [7](Wm⁻¹K⁻¹)

	Cr	Al	DLC③	DLC④	DLC⑤
文献値 (t/ =0)	96.5	236	1~10	1~10	1~10
実験値 (t/ =0)	4348	894	×	×	143
クロムにより規格化した実験値 (t/ =0)	96.5	19.8	×	×	3.17

そうして計算したのが表 5.3 である。実験値が文献値より大きくなっているが、表 5.2 のモデルより近くなっていることが分かる。これは、 $r \geq r_{max}$ での $r \frac{\partial T}{\partial r}$ を無視できると考えたことによると考えられる。つまり、 $\frac{\partial T}{\partial r}$ が緩和しつつも $\frac{1}{r}$ よりも大きな次数で表せる関数であるならば、 $r \frac{\partial T}{\partial r}$ は有意な値を持つということである。

ここで、 $T-r$ グラフから、ひとつの過程が考えられる。

$r \geq r_{max}$ の領域では、薄膜と環境との温度差が十分に小さい為、放射や基板への熱伝達をひとまず無視する。すると式 3.6 より、

$$kr \frac{\partial T}{\partial r} = A \quad (5.10)$$

このモデルが $r = r_{max}$ で滑らかに接合するとして、両モデルの r 微分が等しくなるから、

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{max} &= \frac{A}{kr_{max}} \\ \Leftrightarrow A &= \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{max} kr_{max} \end{aligned} \quad (5.11)$$

よって $r \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{\infty} = r_{max} m$ となり、式 5.8 の導出と同じ論理より、

$$2\pi k d \Delta \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 2\pi k d r_{max} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{max} \quad (5.12)$$

一方、式 (2.1) とより、

$$q_f|_{\infty} = k \nabla T = - \frac{kr_{max}}{r_{\infty}} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{max} \quad (5.13)$$

よって、式 5.7 は膜内に残る熱量を考慮して、

$$\begin{aligned} A_{bs} &= \int q_s 2\pi r dr + dq_{f\infty} 2\pi r_{\infty} \\ &= - \int dk \frac{\partial 2\pi r k \frac{\partial T}{\partial r}}{\partial r} dr - 2\pi d k r_{max} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{max} \\ &= -4\pi d k r_{max} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{max} \end{aligned} \quad (5.14)$$

これを適用すると、表 5.4 のようになる。

この結果は文献値と 30 倍近い開きがある。しかしこれは、式 (5.7) が実際では开区間で積分であるので $r = 0$ での放熱が考慮されていないことが原因と考えられる。

表 5.4: 他の層への熱伝導に加え、膜内で伝導し続ける熱量も考慮した実験値と薄膜試料の文献値 [7]($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

	Cr	Al	DLC③	DLC④	DLC⑤
文献値 ($t/\mu\text{m}=0$)	96.5	236	1~10	1~10	1~10
実験値 ($t/\mu\text{m}=0$)	2674	447	×	×	72
クロムにより規格化した実験値 ($t/\mu\text{m}=0$)	96.5	19.8	×	×	3.17

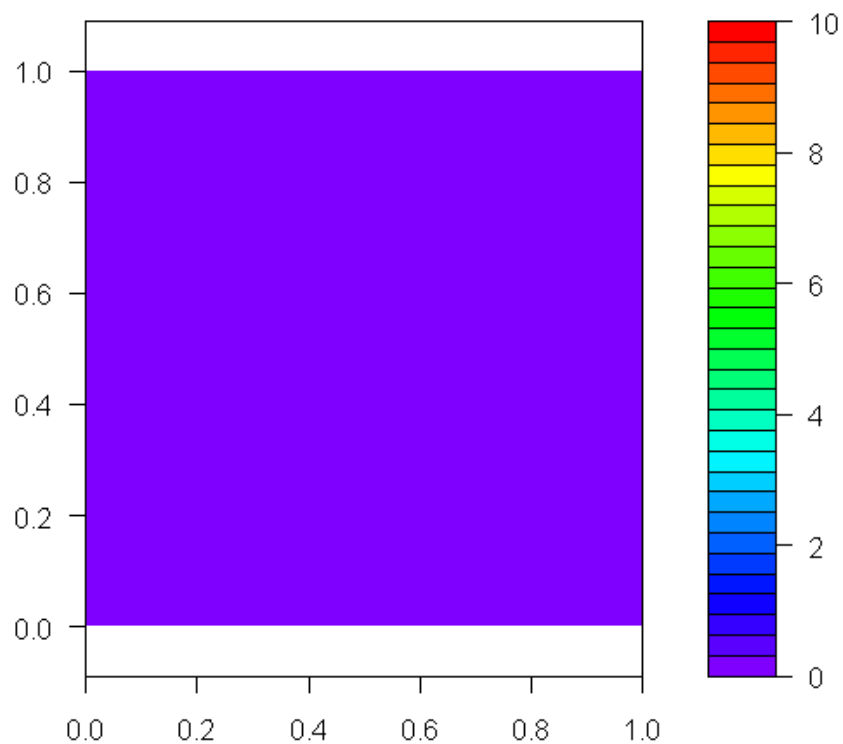


図 5.35: プローブ光をつけずにポンプ光をサンプル (Cr) に入射させたときの様子:何の信号も検出されていないことから、これまでに検出された信号が散乱光等でないことが分かる

式 (5.6) より、距離 r での膜外への放熱量は、

$$2\pi r q_s = -d \frac{\partial 2\pi r k \frac{\partial T}{\partial r}}{\partial r}$$

となる。Cr(0.195W) の場合 $r = 0$ での放熱量 Q_0 は、式 (5.2) とより、

$$Q_0 = 0.0160k \quad (5.15)$$

よって式 (5.14) の A_{bs} は $A_{bs} - Q_0$ となって、計算しなおすと、 $k = 4.80 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、文献値のおよそ二十分の一となっている。 Q_0 は $T - r$ グラフ の比例項、つまり $\frac{A_{bs}}{k}$ に比例するから、これが他の方法での熱伝導率の算出に規格化を必要とした理由だと考えられる。

小さく検出された理由としては、幾つか理由が考えられる。

金属において熱のキャリアは電子であるが、その為、電子の導電率は熱伝導率と密接な関係を持っている。

その為、電子の散乱などが上昇し電子の平均自由工程が減少すれば、熱伝導率が減少することが考えられる。例えばサファイアの熱伝導のキャリアはフォノンではあるが、LCGT の懸架サファイア糸において、糸直径の減少に伴い長さ方向の熱伝導率が減少することが確認されている [1]。また、膜厚が小さくなることによって表面の効果が顕著に現れているとも考えられる。

これらの確認には、薄膜の膜厚を変えて同様の測定を行えば良い。

最後に、結果を確かめるために物性値の分かっている金属コートハーフミラー、インコネルの測定を行った。金属コートなのは、比較的吸収率が大きく、透過光の変化が大きいと期待されるからである。

寸法は 30×30 の正方形で、厚みは 0.5 mm 、インコネル層の厚みは $5 \sim 6 \text{ nm}$ 、基板はショット社の B270(Superwhite) である。

インコネルの熱伝導率は $t=0$ で $14.9 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $t=100$ で $15.2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [7]、B270 の熱伝導率は $0.92 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [26] である。

まず最初に光学パラメータを測定した。 1064 nm における透過率は 0.41 、吸収率は 0.35 であった。

次に、サーモリフレクタンス法による測定を行った。結果は図 5.37, 5.38, 5.39, 5.40 のようになった。

$\frac{dR}{dT}$ が大きく弧を描いており測定温度域では決定できず、その為 $T - r$ グラフは存在しない。しかし、ポンプ光照射前後の差分ではそのような周期的な変化は測定されておらず、何らかの説明が必要である。

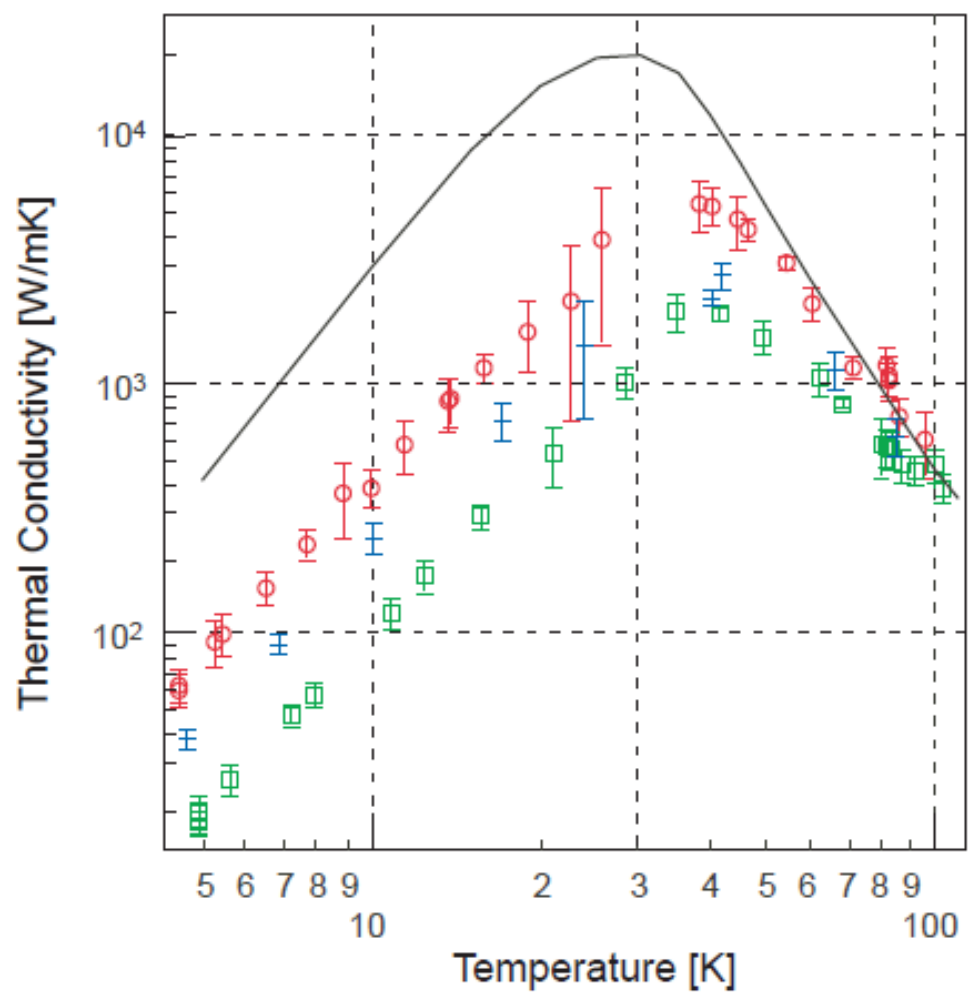


図 5.36: サファイアファイバーの熱伝導率の直径依存性 [1]: 丸点、棒点、角点はそれぞれ直径 $390\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $160\mu\text{m}$ のファイバーを表し、実践はデータブックに掲載されているサファイアの熱伝導率の最良値である

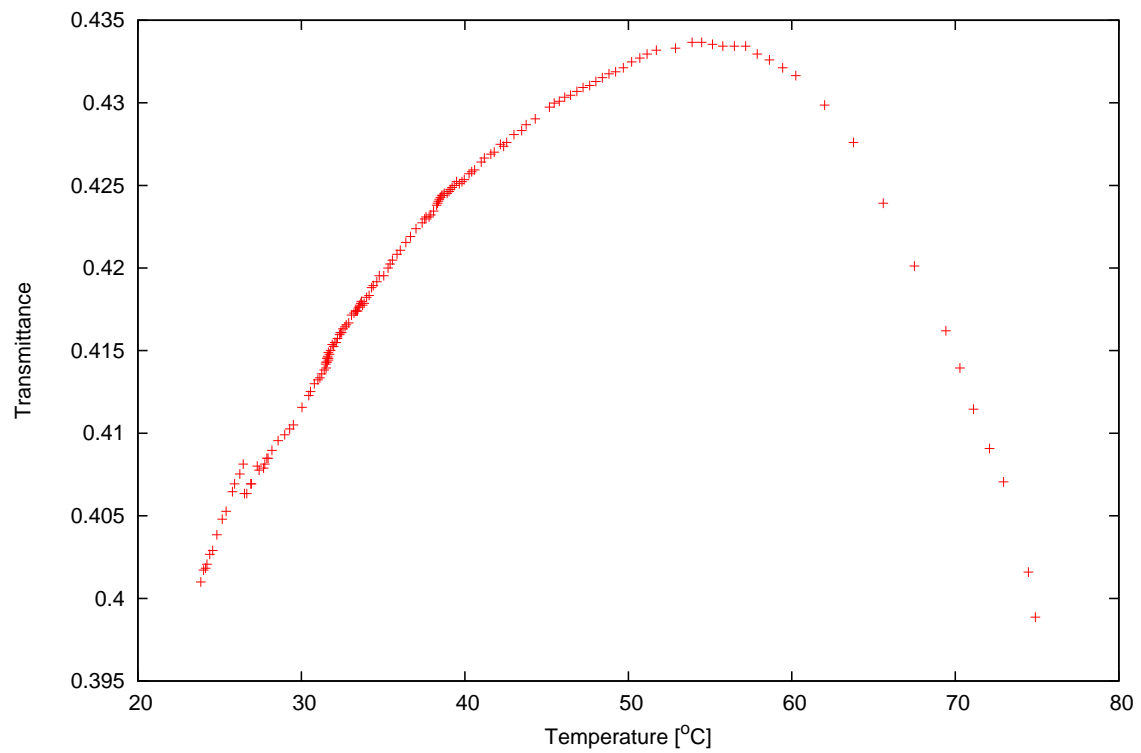


図 5.37: インコネルの透過率の温度依存性

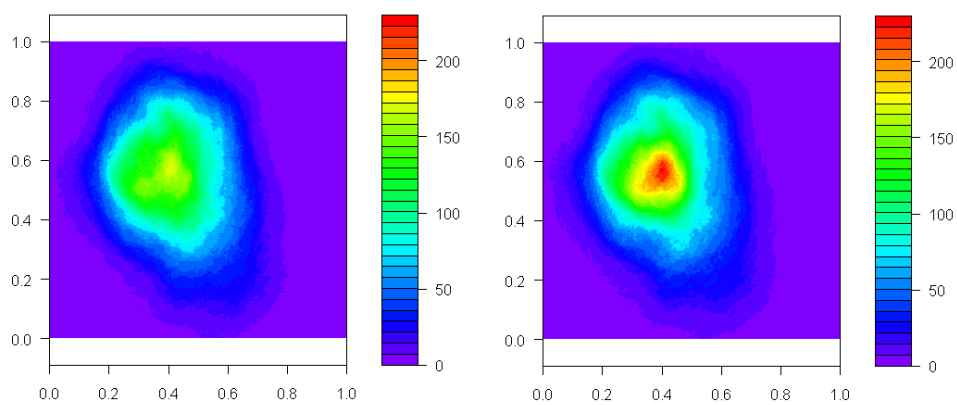


図 5.38: インコネルにおけるポンプ光照射前 (左) 後 (右) の透過光の様子

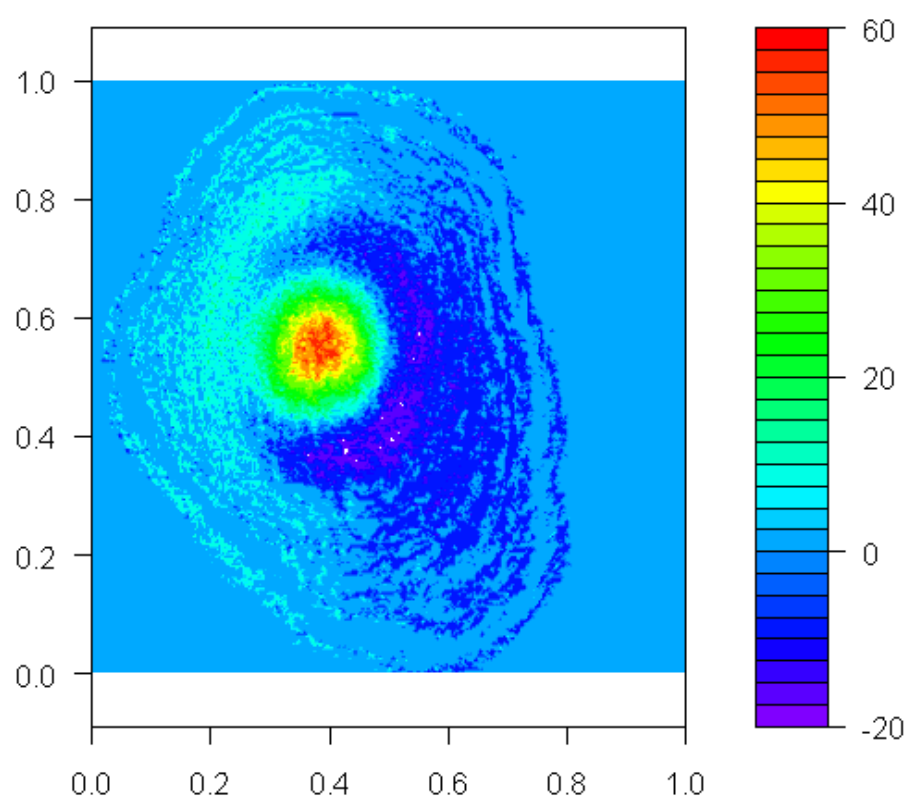


図 5.39: インコネルでのプローブ光照射前後の差分

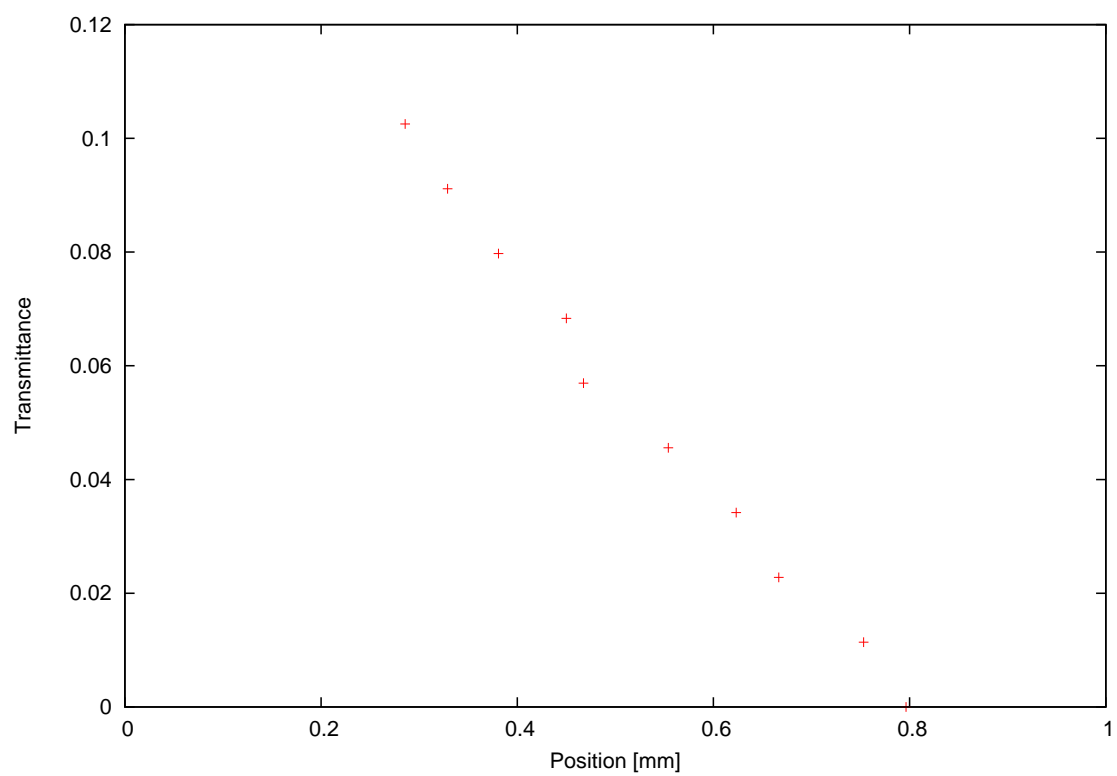


図 5.40: インコネルの透過率変化

第6章 まとめと今後の展望

様々な条件で作成した DLC の特性を評価した。Cr、Al、DLC、インコネルにおいて透過率及び反射率の温度依存性を測定し、サーモリフレクタンス法で温度の広がり求めた。この際、通常は小さなビーム径のプロープ光を操作させてフォトディテクタ (PD) などでの反射光強度を検知し温度分布を求めるが、今回逆にプロープ光を広げ、CCD で透過光を捉え、その強度分布を用いることで、一度セットアップすれば再セットアップすることなしに、かつスピーディーに温度分布を得られるよう改良されている。

また、インコネルにおいては測定された透過率の温度依存性が線形ではないため温度域が十分な測定とは言えず、具体的な温度は出ていない。

膜内における熱伝導について幾つかのモデルを立てた。その中では、膜外への放熱量を膜内の伝導熱量の減少分として見積もり、かつ、熱源遠方では基板との温度差が十分に小さい為、膜外への放熱量は無視できるとしたモデルが滑らかに接合するモデルが一番尤もらしい値を与えた。このモデルの正当性を確かめるには、薄膜の膜厚を変えて同様に測定すれば良いが、時間の関係上、後の課題として残すこととなった。

CW を使ったサーモリフレクタンス法による薄膜の定常状態の膜内熱伝導率の測定は本研究で始まったばかりであり、いくつかの改善案が考えられる。

透過率の温度依存性については、インキュベーター等の恒温性が保て、かつ可変温度域が大きい物を使用することが望ましい。理想としては、屈折率の温度依存性と線膨張係数を別に測定し、理論式により求める。

一方観測信号の強度にはサンプルの吸収率がリニアに効いてくるため、低吸収材料による薄膜では

1. ポンプ光の波長を変える。
2. 吸収層を成膜する。

などの改善案が考えられる。吸収層を作成することについては、合成熱伝導率の概念を用いる必要がある。ポンプ光の波長を変える場合、異なる波長で測定することで、熱伝導率、更に同様の測定をすることで、第三の波長での吸収率を算出できる可能性がある。

より精密な測定には融点との兼ね合いがある以上、CCD とコーディングソフトの階調によってリミットが掛かるが、図 6.1, 6.2 のような Mach-Zehnder 干渉計を構成し、ダークフリンジでロックすることによって光学的に予め差分を取ることで、CCD とコーディングをセンシティブに使用できるようになる。

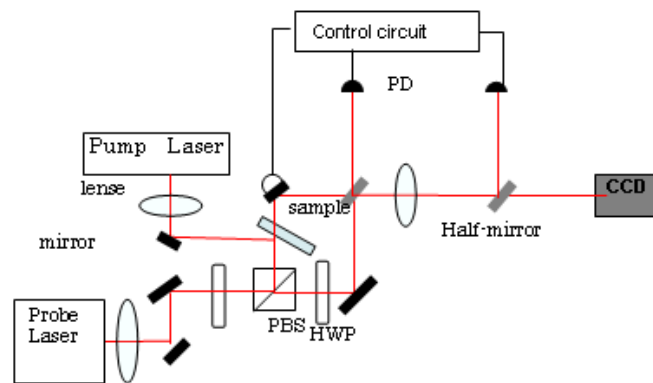


図 6.1: Mach-Zehnder 干渉計を用いた測定装置概略図

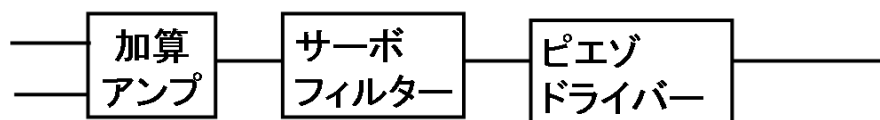


図 6.2: Control circuit の概略図

第7章 謝辞

本研究を行うに当たって実に多くの方々に助力を賜りました。ここでは簡単ですが、感謝の言葉を述べさせて頂こうと思います。

指導教官である三尾典克准教授には、研究のスタートから多大な御尽力を頂きました。研究テーマで悩む私に親身に相談に乗って下さり、何度も様々な案を提示して頂くことで、二転三転しつつもついに今回のテーマに決めることが出来ました。テーマが決まってからも、論文添削や理論の検討などにも根気強く付き合って頂き、本当にありがとうございました。遅々として私の進まない研究が一応の形を得ることが出来たのは一重に先生の御蔭です。繰り返しになりますが、本当にありがとうございました。

助教の森脇成典氏には私の研究室配属当初から、装置の使い方を始め、実際の実験を行う上でのアドバイスを多数頂きました。御多忙の中、どんな質問にも答えて下さり、また、実験のセットアップや回路の設計の相談に乗って頂くなど、氏の存在は研究を進める上で大変頼りになりました。特に本研究での解析の核となる R の導入については、氏なくしては難しかったでしょう。本当にありがとうございました。

博士課程三年の大前 宣昭氏には、本研究の大元となるアイデアを頂くなど、多大な援助を賜りました。本研究を進める中でも、自身も様々なプロジェクトを抱える中、幾度も議論相談に乗って頂き、時には厳しい意見も交えながらも、それでも嫌な顔一つ見せる事無く時間を割いて頂きました。その度に私の中で本研究に対するアイデアが明確な形を取るようでした。氏の研究に対する姿勢に、多くの事を学ぶことが出来たと思います。本当にありがとうございました。

博士課程二年の森 匠氏には、途中で国立天文台に行ってしまったのですが、研究のことに限らず様々な深い知識を披露して頂きました。そしてそれを正しく用いれる良識は、そのような会話を望んでいた私には大変得難い時間を過ごさせて貰える物でした。また、氏に貸して頂いたコーヒーメーカーは正に獅子奮迅の働きぶりでした。本論文作成を快適に行なえたのは氏の御蔭です。本当にありがとうございました。

修士課程二年の徳田 祐太郎氏には、散乱のデータを頂くなど、本研究でのサンプル選択において多大な援助を頂きました。研究室生活においても様々な形でお世話になりました。特に本論文の作成においては、Tex について多くの質問に応えて頂き、非常に助かりました。氏の協力がなければ、期間内に最後まで書ききれなかったかもしれません。本当にありがとうございました。

修士課程二年の小倉 由生氏には、様々な形で勇気付けられました。氏の研究に打ち込む

姿には、遅々として進まぬ我が背を押される思いでした。私が氏に対しどの程度役に立てたかは分かりませんが、私が最後まで諦めずに本研究を終えれたのは氏の御蔭です。本当にありがとうございました。

修士一年の高山 圭吾には、居室の席が近くということもあり、研究以外の事でも多くの形で共に時間を過ごさせて頂き、また結果として幾度もお世話になりました。特に自身の研究も忙しい中、ネットワーク管理を受け持つなど、煩雑な仕事を進んで受け持って頂きました。そのような事に煩わされることなく研究に打ち込めたのは氏の御蔭です。本当にありがとうございました。

修士一年の渡部 恭平には、研究テーマが近いということもあり、有益な意見を頂きました。また、宴会部長を引き継ぐなど、公私に渡って研究室生活を盛り上げて頂きました。また、何度か都合が付かず、折角御誘い頂いた飲み会を欠席してしまってますみません。大変かとは思いますが、これからも頑張ってください。本当にありがとうございました。

学部四年生の磯部 大樹、上原 史也、安田 真也の三氏には、非常にエキサイティングな刺激を頂きました。中々結果の出ない中、三氏の存在はプレッシャーであり励みでありました。本当にありがとうございました。

関連図書

- [1] M.Ando et al. Lcgt design document. 内部資料, 2004.
- [2] K. Kuroda et al. Japanese large-scale interferometers. *Class. Quantum Grav.*, Vol. 19, , 2002.
- [3] 桐原明宏. 光学吸収係数の絶対測定法の研究その後. Technical report, 三尾研究室内部文章, 2002.
- [4] Z. Rong H. A. Schuessler, S. H. Chen and Z. C. Tang. Surface absorption measurements of thin films by cavity-enhanced photothermal spectroscopy. *Optics Letters*, Vol. 16, No. 8, 1991.
- [5] 応用物理学会編. 応用物理ハンドブック 第二版. 丸善, 2002.
- [6] 渡辺恭平. マイケルソン干渉計を用いた微小光学吸収係数測定装置の開発, 2010.
- [7] 国立天文台編. 理科年表 平成 20 年. 丸善株式会社, 2007.
- [8] シグマ光機株式会社総合カタログ 9.
- [9] 日本特殊管製作所ホームページ, <http://www.nittoku.com/material/inconel.html>.
- [10] S.Aisenberg, R. Chabot. Ion-beam deposition of thin films of diamondlike carbon. *Appl. Phys.*, Vol. 42, No. 2953, 1971.
- [11] 鈴木秀人・池永勝編著. 事例で学ぶ DLC 成膜技術. 日刊工業新聞社, 2003.
- [12] 宮井清一, 小林知洋, 寺井隆幸. メタンおよびアセチレンを原料として rf プラズマ cvd 法により成膜した dlc 膜の熱伝導率. 熱物性, Vol. 21, No. 3, 2007.
- [13] K.T. Wojciechowski, R. Zybala, R. Mania. Application of dlc layers in 3-omega thermal conductivity method. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 37, No. 2, 2009.
- [14] Andrew J. Bullen, Keith E. O'Hara, and David G. Cahill et al. Thermal conductivity of amorphous carbon thin films. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 88, No. 6317, 2000.
- [15] M. Shamsa, W. L. Liu, A. A. Balandin, C. Casiraghi, W. I. Milne, and A. C. Ferrari. Thermal conductivity of diamond-like carbon films. *Applied Physics Letters*, Vol. 89, No. 161921, 2006.

- [16] 福上 典仁 田村 章 安藤 寿浩 蒲生 秀典. マイクロ波プラズマ cvd によるナノクリスタルダイヤモンド薄膜の作製とナノレベル微細加工. 表面科学, Vol. 26, No. 9, 2005.
- [17] 阿子島めぐみ. 熱伝導率・熱拡散率の制御と評価方法 第三章第一節. サイエンス＆テクノロジー, 2009.
- [18] Tesuya BABA. Light pulse heating thermoreflectance methods for thermophysical property measurements of thin films. *1st International Symposium on Thermal Design and Thermophysical Property for Electronics*, 2008.
- [19] Andrew M. Bouchard. Angstrom's method of determining thermal conductivity. 2000.
- [20] C. A. Paddock and G. L. Eesley. Transient thermoreflectance from thin metal films. *J. App. Phys.*, Vol. 60, , 1986.
- [21] W. Smith D. Willenborg A. Rosencwaig, J. Ospal. Detection of thermal waves through optical reflectance. *Applied Physics Letters*, Vol. 46, , 1985.
- [22] アルバック理工. 最新熱測定：基礎から応用まで. 東京：アグネ技術センター, 2003.
- [23] Andrew M. Bouchard. Angstrom's method of determining thermal conductivity, 2000. (<http://www3.wooster.edu/physics/jris/Files/Drew.pdf>).
- [24] A. J. Angstrom. *Ann. Phys. Lpz.*, Vol. 114, , 1861.
- [25] 徳田裕太郎. 修士論文, 2011.
- [26] PGO ホームページ, <http://www.pgo-online.com/intl/katalog/B270.html>.