

# 金属薄膜内熱輸送形態のレーザーパラメーター依存性

山下雄一郎\*1† 横峯 健彦\*2 江原 真司\*2 清水 昭比古\*2

(平成18年10月31日 受理)

## Laser parameter dependence properties of heat transport mechanism in thin metal film

Yuichiro YAMASHITA, Takehiko YOKOMINE,  
Shinji EBARA, Akihiko SHIMIZU

†E-mail of corresponding author: [yamas@ees.kyushu-u.ac.jp](mailto:yamas@ees.kyushu-u.ac.jp)

“Front heating-rear detection type Thermoreflectance method” is numerically reproduced by developed hybrid molecular dynamics method which couples classical molecular dynamics method with two temperature model. Simulation is conducted in order to investigate transient thermal behavior in femtosecond thermoreflectance method that employs short pulse and high intensity laser compared to traditional thermoreflectance method. In the simulation, aluminum thin film whose thickness is 75nm is irradiated with picosecond and femtosecond pulsed lasers with the same fluence. As a result, increment of laser intensity due to shorted pulse width enhances intrinsic vibration all in the film and makes temperature disturbance on detection surface large. Consequently, the shortening of laser pulse width makes uncertainty of measurement large.

**Key words:** *heat transfer of thin film, molecular dynamics, two temperature model*

### 1. 緒言

情報化社会を支える半導体デバイスや相変化メモリ、光ディスク、ハードディスク、光磁気ディスクなどの集積度を向上させ、高速で安定に動作させるには微小な領域に発生する熱を制御することが不可欠となっている。これらの素子は多層薄膜から成っており、熱エネルギー移動と温度分布の時間変化を把握することと、各相の熱物性値と相間の界面熱抵抗などのデータを充実させることが重要である。次世代デバイス材料に対応しうる高速・微小領域熱物性計測技術としてポンププローブ法の一つであるサーモリフレクタンス法(以下TR法)<sup>1)</sup>が開発されている。TR法は試料反射率が温度依存性を有することを利用し、試料加熱用のポンプレーザー照射からプローブレーザーを光学的・電氣的に遅延させて照射することにより、サブピコ秒(ps)オーダーの時間解像度を実現している。TR法による最初の熱物性計測はPaddockら<sup>2)</sup>によるもので、2本のピコ秒パルスレーザーを電気遅延させて、Ni薄膜の熱拡散率が計測された。Taketoshiら<sup>3)</sup>は表面加熱裏面検出式ピコ秒TR法を開発し、膜厚70~200nmのMoやAl薄膜の膜厚方向熱拡散率計測を可能とした。現在までに、種々のTR法<sup>3),4)</sup>が開発

され、膜厚数10nm~数10 $\mu$ m、サブps~数100nsオーダーの時空間レンジにおける熱拡散率計測法が可能となっている。そういった中で、さらなる微小スケールの熱物性・熱輸送計測技術として光学遅延表面加熱裏面検出式フェムト秒TR法がフェムト秒(fs)、数10nmオーダーの時空間解像度を目標に開発されている。一般に、一定の反射率変化をキープするためのフルエンス一定(温度上昇幅一定)の条件では、短パルス化とのトレードオフでレーザー強度が増大する。その場合、レーザー誘起熱弾性波による検出面の振動や電子のバリスティック熱輸送の影響による計測への悪影響が懸念されている。さらにフェムト秒TR法では熱拡散率決定のための評価式(1次元非定常熱伝導方程式解析解)のフェムト秒パルスレーザー加熱への適用妥当性に関する問題が未解決のままである。これはfsパルスレーザー照射において、非定常熱伝導方程式では電子-格子間の熱非平衡性が顕著になり、熱輸送を正しく記述できないという主張である。これら列挙した懸念を解決するにはミクロスケール熱物質輸送解析による影響評価と新しい評価式の構築が求められている。

本研究ではまず、電子-格子間熱非平衡状態を含む

\*1 先端エネルギー理工学専攻博士課程

\*2 エネルギー理工学部門

金属薄膜内熱・物質輸送現象を記述できるオイラー型ハイブリッド分子動力学法を構築する。その後、低フルエンス超短パルスレーザー照射を受けるアルミニウム薄膜内熱輸送解析を行い、TR法測定精度向上に寄与することを目的とする。本論文では特に、検出面熱過渡挙動のレーザーパルス依存性に関する知見を得る。

## 2. 計算手法

TR法の時空間スケールはfs、nmオーダーであるので、解析手法には分子動力学法(MD法)が適している。しかし、古典的MD法では本質的に金属内の自由電子熱伝導を考慮できない。そこで自由電子熱伝導と電子格子間熱非平衡状態の記述には2温度モデルを用いた、ハイブリッド分子動力学法を構築する。

### 2.1 古典的分子動力学法

支配方程式はニュートンの運動法則で表される。

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \boldsymbol{\alpha}_i = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (2)$$

ここで  $\mathbf{v}$ :原子速度、 $\boldsymbol{\alpha}$ :加速度、 $\mathbf{F}$ :力、 $t$ :時間、 $m$ :質量、 $\mathbf{r}$ :位置である。下付きの  $i$  は粒子インデックスであり、太字はベクトルである。上式の数値積分を行うことによって原子位置を更新する。数値積分には速度ベレル法を用いる。原子に作用する力は原子間ポテンシャルから算出する。本研究では材質にアルミニウムを想定しており、遷移金属の機械的性質を良好に再現する原子挿入法<sup>6),7)</sup>を用いる。原子挿入法における  $N$  原子系の1個原子が持つポテンシャルエネルギー  $E$  は次式で表される。

$$E_i = F_{EAM_i}(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \phi_i(r_{ij}) \quad (3)$$

ここで  $F_{EAM_i}$ :原子挿入エネルギー、 $\rho$ :電子密度、 $\phi$ :ペアポテンシャル、 $N$ :総原子数、 $r_{ij}=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$ である。

### 2.2 2温度モデル

支配方程式は以下の式で表される電子系と格子系の2つエネルギー方程式である。

電子系

$$C_e(T_e) \frac{DT_e}{Dt} = \nabla \cdot \mathbf{Q} - G(T_e - T_l) + S(x, t) \quad (4)$$

格子系

$$C_l \frac{DT_l}{Dt} = G(T_e - T_l) \quad (5)$$

ここで、 $T$ : 温度、 $C$ :熱容量、 $\mathbf{Q}$ :電子熱流束、 $G$ :相互作用係数、 $S$ :発熱項である。下付きの  $e$  は電子を  $l$  は格子をそれぞれ表す。式(4)右辺第1項は電子熱拡散項、第2項は電子-格子間熱相互作用によるエネルギー交換項、第3項はレーザーエネルギー吸収項(発熱項)である。2温度モデルにおいて、レーザーエネルギーはすべて電子によって吸収されるとしている。格子系の式(5)には、格子熱伝導率が電子熱伝導率に比べ十分小さいので格子熱拡散項を無視できるので、電子-格子間熱エネルギー交換項のみが現れる。電子熱流束、電子格子相互作用係数、電子比熱は Qiu ら<sup>8)</sup>によって理論的に導出された以下の式を用いる。

$$\mathbf{Q} = -\kappa_{eq} \frac{T_e}{T_l} \nabla T_e \quad (6)$$

$$G = \frac{\pi^4}{18} \frac{(n_e k_B v)^2}{\kappa_{eq}} \quad (7)$$

$$C_e(T_e) = \gamma T_e \quad (8)$$

$$\gamma = \frac{\pi^2 n_e k_B^2}{2E_F} \quad (9)$$

ここで  $\kappa_{eq}$ :平衡状態での熱伝導率、 $k_B$ :ボルツマン定数、 $n_e$ :電子数密度、 $v$ :音速、 $E_F$ :フェルミエネルギーである。300K での値はそれぞれ  $\kappa_{eq}=236\text{W/mK}$ 、 $G=1.66 \times 10^{18}\text{W/m}^3\text{K}$ 、 $\gamma=91\text{J/m}^3\text{K}^2$  となる。

### 2.3 オイラー型ハイブリッド分子動力学法(HMD)

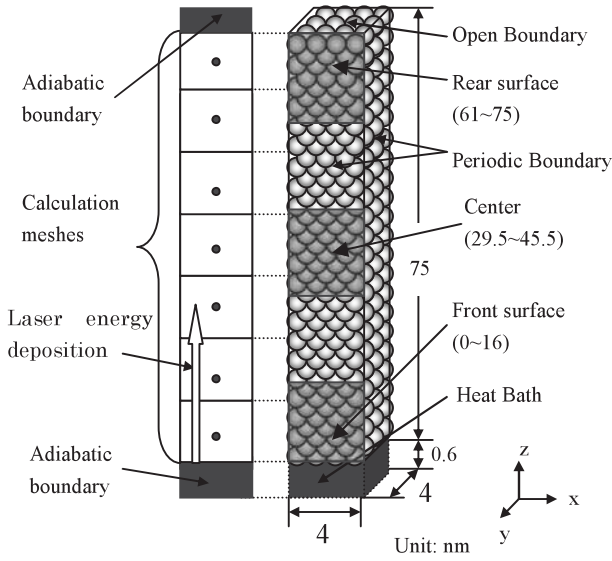
本研究で開発した HMD では古典的 MD 法による熱運動と式(5)の格子温度をリンクさせることで MD 法と2温度モデルをカップリングする。その際、MD領域をオイラーグリッドで分割する。格子温度・電子温度はコントロールボリュームの中心で定義される。2温度モデルは空間を2次精度中心差分、時間発展をオイラー陽解法で解かれる。コントロールボリューム中に含まれる原子速度から格子温度を算出する式は以下の通りである。

$$\mathbf{V} = \frac{\sum_i^n \mathbf{v}_i}{n} \quad (10)$$

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{v}_i - \mathbf{V} \quad (11)$$

$$\frac{3}{2} n k_B T_l = \sum_i^n \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2 = \sum_i^n \frac{1}{2} m_i (\mathbf{v}_i - \mathbf{V})^2 \quad (12)$$

ここで  $\mathbf{v}$ :熱速度、 $\mathbf{V}$ :原子群並進速度、 $n$ :コントロールボリューム中の原子数である。



Electron and Phonon system MD system (3D)  
(1D in Z direction)

Fig.1 Calculation system

次に格子温度からの原子速度更新法を示す。ここでは格子温度変化分はすべて熱力学的運動エネルギーに変換されるとしている。

1. 更新前格子温度  $T_i^{old}$  と更新後温度  $T_i^{new}$  からエネルギー変化量  $E_{CV}$  をコントロールボリュームの中心で定義し、下式で算出する

$$E_{CV} = \frac{3}{2} n k_B (T_i^{new} - T_i^{old}) \quad (13)$$

2.  $E_{CV}$  の 3 次スプライン補間関数から原子位置に応じて入力エネルギー  $E_{in}$  を求め、2 温度モデル更新前の熱運動エネルギーと入力エネルギー比から熱運動速度の各成分を等倍する。

$$\mathbf{v}_i^{new} = \mathbf{v}_i^{old} \left( \frac{2E_{in}}{m_i (\mathbf{v}_i^{old})^2} + 1 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{V} + \mathbf{v}_i \quad (15)$$

次に、電子温度に関しては原子1つが持つ電子熱エネルギー  $f_e$  を定義し、それより以下の式で算出する。

$$T_e^2 = \frac{N \sum_i^n f_e}{n \gamma V_{cv}} \quad (16)$$

ここで  $V_{cv}$ : コントロールボリューム体積、 $N$ : バルク状態でコントロールボリュームに含まれる原子数、 $n$ : コントロールボリュームに含まれる原子数である。次に2温度モデルの電子温度から原子1つあたりの電子熱エネルギーを更新する際は、まず次式でコントロールボリューム内の電子熱エネルギー変化量  $E_{ecv}$  を算出する。

Table 1 Calculation parameters

Name	Pulse width [ps]	Intensity [MW/cm <sup>2</sup> ]	Fluence [ $\mu$ J/cm <sup>2</sup> ]
C1	2	16.8	33.6
C2	0.1	336	33.6

$$E_{ecv} = \frac{V_{cv} \gamma (T_e^{new2} - T_e^{old2})}{N} n \quad (17)$$

その後、格子温度同様にスプライン補間により原子1つの電子熱エネルギー変化量を算出し更新する。

## 2.4 計算条件と計算体系

計算体系をFig.1に示す。粒子数は  $20 \times 20 \times 184 = 73600$  個である。MD領域について  $x, y$  方向には周期境界条件を課し、 $z$  方向下面は温度可変熱浴により、温度勾配無し条件としている。 $z$  方向上面は開放境界条件を課している。2温度モデルは  $z$  方向に93メッシュの一次元体系であり、境界条件は両端とも断熱条件を課している。初期設定温度300Kである。レーザーエネルギーは下側から照射され、エネルギー吸収分布はエネルギー担体を用いた手法<sup>9)</sup>で算出した。計算パラメーターは定フルエンスでレーザーパルス幅、強度の違う2種類でありTable 1に示す。C1はピコ秒TR法を、C2はフェムト秒TR法を模擬している。平均温度上昇はフルエンスより算出して1.6Kとなる。結果と考察に用いるグラフにおいて、Front、Center、RearはFig.1のFront surface、Center、Rear surfaceそれぞれの領域に対応する。それぞれの領域における温度は領域に含まれる粒子数でアンサンブル平均をとりさらに、5プロットの前後2.5psの時間平均をとって算出した。ひずみ速度においてはFront、Center、Rearの領域の上下端から1nm内側の領域の粒子平均速度を算出し、各領域でそれら差を取って算出している。

## 3. 熱過渡挙動のパルス幅依存性についての考察

TR法では初期温度分布はBeer則に従うレーザープロファイルとし、境界条件は膜の表裏両面で断熱条件として導出した1次元非定常熱伝導方程式の解析解(式(18))を熱拡散率評価に用いる。

$$T(d, t) = 1 - e^{-\lambda d} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\lambda d} (-1)^n}{1 + \left( \frac{n\pi}{\lambda d} \right)^2} (-1)^n \exp \left\{ - (n\pi)^2 \frac{t}{\tau_f} \right\} \quad (18)$$

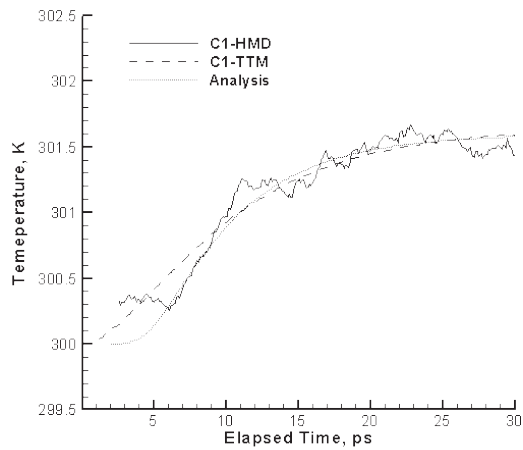


Fig.2 Transient temperature profile at rear for C1

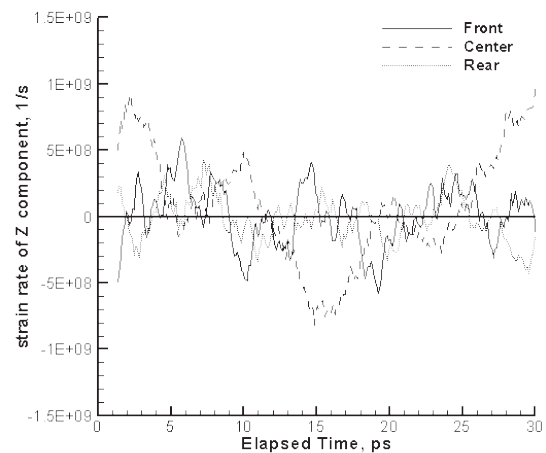


Fig.4 Transient strain rate profile of z component at rear, center and front for C1

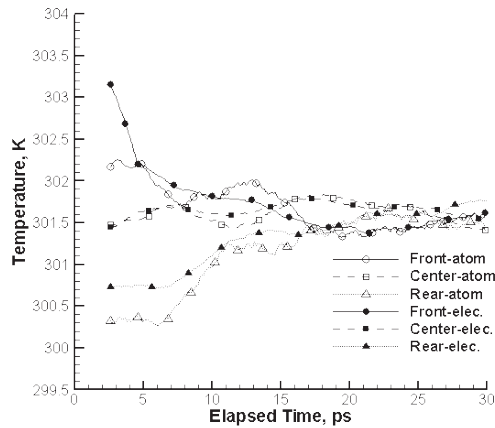


Fig.3 Transient temperature profile of electron and atom at rear, center and front for C1

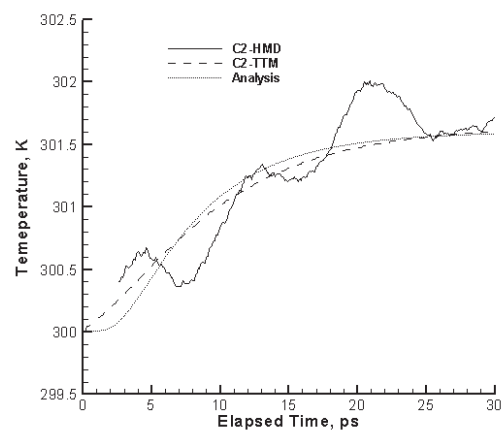


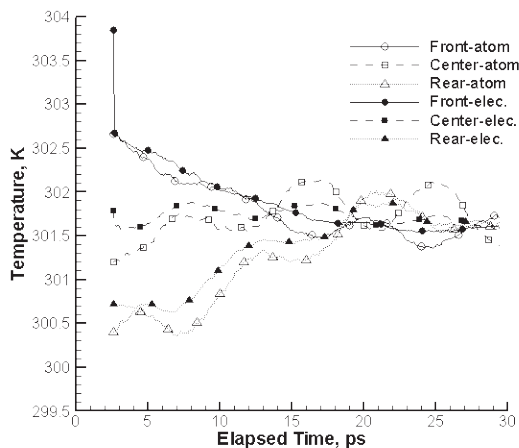
Fig.5 Transient temperature profile at rear for C2

ここで $\nu$ :吸収係数、 $\tau=d^2/\alpha$ であり $d$ は膜厚で75nm、 $\alpha$ は熱拡散率でありバルク値 $9.95 \times 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ を用いた。ここで70nm程度の薄膜であればバルクの熱拡散率を示すことが報告されている<sup>2)</sup>ことから、本解析の妥当性を判断する指標として式(18)を用いる。式(18)は0~1の値で規格化されている。解析解はレーザー照射終了直後からの裏面温度変化を表す。

C1における裏面熱過渡挙動をFig.2に示す。凡例のHMDはハイブリッド分子動力学法の計算結果を表し、TTMは2温度モデルの式(4)と(5)を1次元有限差分法(空間:2次精度中心差分、時間発展:オイラー陽解法)により計算した結果である。Analysisは式(18)を初期値300K、照射後温度301.6Kで計算条件に合わせてプロットしたものである。横軸原点はレーザー照射開始時刻であり、すべてのグラフにおいて共通である。

HMDの裏面熱過渡挙動は解析解をよく再現しており、熱拡散率はバルク値を持つことがわかる。

Fig.3に体系の表面、中心、裏面での格子温度、電子温度プロファイルを示す。電子温度プロファイルに着目してみると、裏面初期温度は300.8K程度を示しており、この時刻で電子熱伝導により熱は体系全体へ拡がっていることが確認できる。さらに、17ps付近までは裏面では電子熱伝導による上部からの熱流入で常に電子温度が格子温度よりも高くなり、局所的な電子格子間熱非平衡状態が存在しており、電子から格子への一方向の熱流入が起こっている。17ps以降では電子温度と格子温度は一致するようになり平衡状態に達していることがわかる。一方、表面と中心においてはレーザー照射終了直後から電子温度を中心として格子温度は緩やかに揺らいでおり、平衡状態を保ちながら温度変

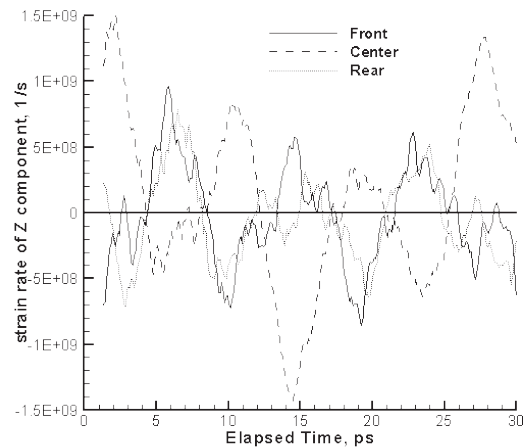


**Fig.6** Transient temperature profile of electron and atom at rear, center and front for C2

化していると言える。一方で裏面では周期的な温度揺らぎは現れず、前述のとおり解析解に追従していく。表面と中心にゆるやかな揺らぎが現れる理由として体系内に存在する固有振動が考えられる。レーザー照射面近傍では裏面よりも常にエネルギーが高い状態にあるため固有振動が励起され断熱圧縮・膨張による温度揺らぎが現れたと考えられる。

Fig.4に体系の表面、中心、裏面におけるひずみ速度を示す。正の値が膨張過程、負の値が圧縮過程に対応する。表面ではFig.3と同様に周期性がみられ、7psで膨張して温度が下がり、12ps近傍の圧縮で温度が上昇していることがわかる。中心では表面と逆位相の周期的変化が確認できる。さらに温度プロファイルとの相関も見られた。一方、裏面プロファイルでは周期性は見られず、ゼロ近傍で揺らいでいる。そのため顕著な圧縮・膨張は起こっておらず、周期的な温度揺らぎが現れなかったと考えられる。これより、温度が揺らぎの原因は固有振動による局所的な膨張圧縮であると結論付けられる。

次にC2のHMDと2温度モデルのみの裏面格子温度、式(18)の解析解をFig.5に示す。格子温度プロファイルは時間と共に設定温度301.6Kに向かって上昇するが、HMDの結果は熱拡散率決定が困難なほど大きく振動する。C1同様に振動の原因は固有振動と考えられ、以後検証を行なう。まずFig.6に表面、中心、裏面での格子・電子温度プロファイルを示す。いずれのプロファイルも時間的に揺らぎがあり、C1よりも大きく振動している。さらにC1と決定的に異なる点は中心部が熱非平衡状態にあることである。C1においては電子温度と格子温度は平衡状態を保っていた。しかしながら、C2



**Fig.7** Transient strain rate profile of z component at rear, center and front for C2

においては15ps付近まで常に電子温度が高い状態が続いている。裏面についてはC1、C2ともに17psで平衡状態に達している。表面格子温度はC1よりも高く、より急激な加熱が行なわれたことを示している。これより固有振動がより激しく励起されたと考えられる。

Fig.7に表面、中心、裏面でのひずみ速度の時系列変化を示す。Fig.4のC1と比較して、全領域に渡って周期的な振動が明白に現れ、振幅もより大きな値を示している。これは先に述べたとおり、表面がC1より急激に加熱され、断熱圧縮・膨張を引き起こす固有振動をより激しく励起したためである。さらにC2においては裏面でも周期的なプロファイルが現れており、圧縮膨張過程と格子温度プロファイルの上昇下降過程との間に相関が見られた。

#### 4. 結論

アルミニウム金属薄膜におけるピコ秒・フェムト秒TR法を模擬した熱過渡挙動解析を行い以下の知見を得た。

1. ハイブリッド分子動力学法は裏面温度過渡応答を十分に再現でき、金属薄膜内熱輸送解析手法として有効であることを確認した。
2. 短パルス化によってレーザー強度増加が増加した場合、体系全体の固有振動が励起され、局所的な膨張圧縮が温度プロファイルの振動を引き起こす。
3. 裏面熱過渡挙動よりピコ秒TR法では固有振動の影響は見られず、拡散による熱輸送が支配的であると考えられる。フェムト秒TR法では熱輸送機構に固有振動の影響が含まれると考えられる。

これよりフェムト秒TR法による熱拡散率決定には固有振動励起によってピコ秒TR法よりも大きな測定誤差が混入する可能性があると言える。今後の方針として、振動の影響を考慮した熱輸送機構について詳しく調査を行う。

### 参考文献

- 1) C.A.Paddock and G.L.Eesley, "Transient thermoreflectance from thin metal films", *J. Appl. Phys.*, 60(1), 285-290 (1986).
- 2) N.Taketoshi, T.Baba and A.Ono, "Observation of Heat Diffusion across Submicrometer Metal Thin Films Using Picosecond Thermoreflectance Technique", *Japan. J. Appl. Phys.*, 38, L1268-1271 (1998).
- 3) N.Takatoshi, T.Baba and A.Ono, "Development of thermal diffusivity measurement system for metal thin films using a picosecond thermoreflectance technique", *Meas. Sci. Tech.*, 12, 2064-2073(2001).
- 4) N.Taketoshi, T.Baba, and A.Ono, "Electrical delay technique in the picosecond thermoreflectance method for thermophysical property measurements of thin films", *Rev. Sci. Instrum.*, 76, 094903-1 - 094903-8(2005).
- 5) 竹歳尚之ら, "フェムト秒パルスレーザーを用いた薄膜熱物性計測システムの開発(1)", 第26回日本熱物性シンポジウム論文集, A204(2005).
- 6) M.S.Daw and M.I.Baskes, "Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals", *Phys. Rev. B*, 29, 6443-6453(1985).
- 7) J.Mei, J.W.Davenport and G.W.Fernando, "Analytic embedded-atom potentials for fcc metals: Application to liquid and solid copper", *Phys. Rev.B*, 43, 4653-4658(1991).
- 8) T.Q.Qiu and C.L.Tien, "Heat transfer mechanism during short-pulse laser heating of metals", *J. Heat. Transfer*, 115, 835-841(1993).
- 9) E. Hoashi et al., "Molecular dynamics simulation of ultra-fast thermal transition in thin foil irradiated by high power ultra-short pulsed laser", *CHT'1 Adv. Comput. Heat Transfer*, 1049-1056 (2001)