

# 光音響法による金属膜の熱拡散率の測定

小林 武・高 島 信 也

## Photoacoustic Method for Measuring Thermal Diffusivity of Metal Films

Takeshi KOBAYASHI and Nobuya TAKABATAKE

### Abstract

A method is demonstrated for obtaining the thermal diffusivity of metal films, by measuring the frequency dependence of the amplitude of photoacoustic signal in the low chopping frequency range. The method is tested using a copper film with three different backing materials.

### 1. は し が き

光音響法は種々の物質の光学的特性ならびに熱的特性の測定に広く用いられている<sup>1)</sup>。光音響法によって測定できる重要な熱的特性量の一つに熱拡散率がある。いま一定の周波数で強度変調された光ビームを物質にあてて加熱すれば、その物質の内部に温度波が生ずる。この温度波は強い減衰特性をもった伝搬波であり、その伝搬定数を与える減衰定数および位相定数はともにその物質の熱拡散率の関数で与えられる<sup>2)</sup>。それゆえ、温度波の伝搬にともなう振幅減衰量あるいは位相遅れを測定することにより熱拡散率を求めることができる。光音響法は試料物質の表面における温度波を光音響信号(PA信号)に変換して測定する方法であるので、熱拡散率の測定に利用できる。すでにいくつかの光音響法による熱拡散率測定法が開発されている。これらの測定法には、薄い試料の前面に光音響セル(PAセル)を取り付け試料の後面に光ビームを照射して得られるPA信号の振幅あるいは位相を変調周波数の関数として測定したデータより熱拡散率を求める方法<sup>3-5)</sup>と試料の両面それぞれに光ビームを照射して得られる2つのPA信号の位相データから熱拡散率を求める方法<sup>6,7)</sup>がある。これらの測定法においては試料には極めて薄い(通常100 $\mu\text{m}$ 以下)のものが用いられ

る。このような薄い試料においては光ビームを照射した部分の周期的な熱ひずみに起因する曲げ振動が生じ、これが擬似PA信号を発生させることがしばしばある<sup>4,5)</sup>。この擬似PA信号を除くには試料の後面を他の物質で裏打(backing)することが有効であるが、上に述べたような、光ビームの後面照射を行う測定法の場合には、backing物質としては光吸収のない光学的に透明な物質でなければならない。光学的に不透明な物質でbackingされた試料に対しては測定できない。

本論文は任意の物質をbackingした試料に適用できる熱拡散率の測定方法を述べたものである。熱特性の異なる三種の物質でbackingした銅試料の熱拡散率の測定を行い、本測定法の有効性を検討した結果を報告する。

### 2. 測 定 原 理

Fig. 1に示すような厚さ $d$ の試料がそれと熱的特性の異なる物質(backing)に密着している二層系を考える。試料の表面に角周波数 $\omega$ で強度変調した光ビームを照射すれば、試料はその光エネルギーを吸収し試料内に温度波が発生する。以下において、光エネルギーの吸収は試料の表面で行われると仮定する。この温度波は熱拡散方程式の解として与えられ

$$T = e^{-x/\mu} e^{i(\omega t - x/\mu)} \quad (1)$$

なる形の強い減衰特性をもつ伝搬波である。式(1)に

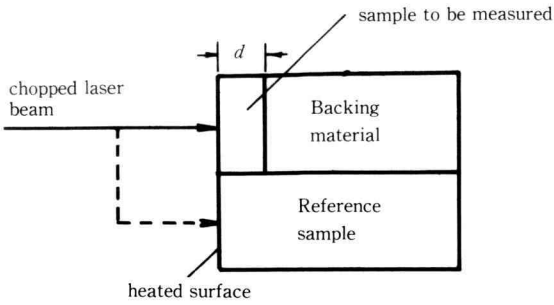


Fig. 1. Illustration for explaining the principle of measurement

において、 $\mu$  は熱拡散長といわれ、次のように与えられる。

$$\mu = \left( \frac{2\alpha}{\rho c \omega} \right)^{1/2} = \left( \frac{2\alpha}{\omega} \right)^{1/2} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{\kappa}{\rho c} \quad (3)$$

ここで、 $\kappa$ : 熱伝導率、 $c$ : 比熱、 $\rho$ : 密度および  $\alpha$ : 熱拡散率である。熱拡散長  $\mu$  は温度波の伝搬の深さを与える量で変調周波数の関数である。試料の厚さ  $d$  が熱拡散長  $\mu$  に比べて大きい、いわゆる熱的に厚い ( $d/\mu > 1$ ) 場合には温度波は試料内で十分に減衰し、backing 物質は温度波の伝搬には無関係である。これに対し、 $d$  が  $\mu$  より小さく熱的に薄い ( $d/\mu < 1$ ) 場合には温度波は試料と backing の境界で反射され、試料内部に温度波の定在波が生ずる。その結果、光吸収量が一定の条件のもとでは、試料の表面の温度は熱的に厚い場合と薄い場合とで差を生ずる。

Fig. 1 において被測定試料は熱的に薄く、backing は熱的に充分厚いとする。また、基準試料は被測定試料と同じ物質でかつ熱的に充分に厚いとする。いま、基準試料と被測定試料それぞれに光ビームを照射したとき、両試料の表面における光エネルギーの吸収量が等しいとする。この場合に両試料の表面温度  $T$  は、Opsal<sup>8)</sup> の解析によれば、それぞれ次のように与えられる。

$$T_0 = \frac{Q}{Z_0} \quad (4)$$

$$T_1 = \frac{Q}{Z_1} \cdot \frac{(Z_1/Z_2) + \tanh(1+i)d_1/\mu_1}{1 + (Z_1/Z_2) \tanh(1+i)d_1/\mu_1} \quad (5)$$

式 (4) および (5) において、 $Q$  は光吸収による両試料の熱源の大きさである。また  $Z_i$  ( $i=0, 1, 2$ ) は温度波

に対する特性インピーダンスであり、次式で定義される。

$$\begin{aligned} Z_i &= (1+i) \frac{\kappa_i}{\mu_i} \\ &= (1+i) \sqrt{\frac{1}{2} \omega \kappa_i \rho_i c_i} \end{aligned} \quad (6)$$

式 (6) における量  $\sqrt{\kappa_i \rho_i c_i}$  は effusivity といわれている。上記において、各量の添字 0 は基準試料、1 は被測定試料、2 は backing に関する量であることを意味する。

被測定試料と基準試料の表面温度の比  $M = T_1/T_0$  は、 $Z_0 = Z_1$  であることを考慮すると次式で与えられる。

$$M = \frac{b + \tanh(1+i)d_1/\mu_1}{1 + b \tanh(1+i)d_1/\mu_1} \quad (7)$$

$$b = \frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\sqrt{\kappa_1 \rho_1 c_1}}{\sqrt{\kappa_2 \rho_2 c_2}} \quad (8)$$

$b$  は被測定試料と backing の effusivity の比である。 $d_1/\mu_1 \ll 1$  の場合には式 (7) は次式の  $M_a$  で近似される。

$$M_a = \left\{ b + (1-b^2) \frac{d_1}{\mu_1} \right\} + i(1-b^2) \frac{d_1}{\mu_1} \quad (9)$$

式 (2) を用いて  $M_a$  の絶対値  $|M_a|$  を  $\sqrt{\omega}$  の関数で表わせば

$$\begin{aligned} |M_a| &= b + (1-b^2) \frac{d_1}{\sqrt{2}\alpha_1} \sqrt{\omega} \\ &\quad + \frac{1}{2} \frac{(1-b^2)^2}{b} \frac{d_1^2}{2\alpha_1} \omega \end{aligned} \quad (10)$$

で与えられる。ただし、 $d_1/\mu_1 \ll 1$  であるので  $\omega^{3/2}$  項以上を無視した。被測定試料および基準試料の表面温度をガスマイクロホン光音響検出法で検出すれば、それぞれの表面温度に比例した光音響信号 (PA 信号) が得られる。したがって、式 (10) の近似式が満足される変調周波数範囲において光ビームを両試料それぞれに照射して得られる 2 つの PA 信号の振幅比をとれば  $|M_a|$  が得られる。 $\sqrt{\omega}$  の関数として  $|M_a|$  を測定したデータを用いて最小二乗法により式 (10) の各項の係数を決定できる。定数項は effusivity 比  $b$  を与える。決定された一次係数の値を  $A$  とすれば、被測定試料の熱拡散率は

$$\alpha_1 = \frac{1}{2} \left\{ \frac{(1-b^2)d_1}{A} \right\}^2 \quad (11)$$

により計算される。

### 3. 実験

#### 3.1 測定系

本実験に用いた測定系のブロック図を Fig. 2 に示す。光源は波長 333~529 (nm), 最大出力 150 (mW) のアルゴンイオンレーザである。対物レンズにより光ビームを試料上に焦点を結ばせる。ビームスポットは直径約 50 ( $\mu\text{m}$ ) である。光ビームの強度変調は機械チョッパにより行っている。PA 信号の検出はガスマイクロホン法で行う。PA セルに用いたマイクロホンはエレクトレット型で、感度は  $-65$  (dB)/0.1 ( $\text{Pa}$ ) である。試料をおさめた PA セルを X ステージに取り付

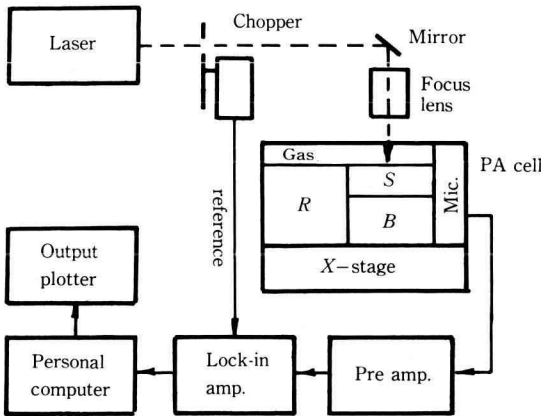


Fig. 2. Block diagram of experimental setup.  
S: sample  
R: reference sample  
B: backing material

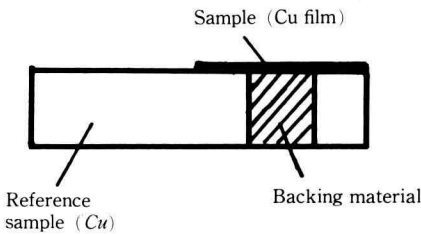


Fig. 3. Configuration of the sample.

け, X ステージの移動により基準試料と被測定試料に光ビームを交互に照射する。各試料からの PA 信号をロックインアンプに入力し, その振幅および位相出力をパソコンに取り込む。測定データに対する必要な処理は全てパソコンで行い, 処理結果をプロッタに出力させる。

#### 3.2 試料

被測定物質として銅を用いた。銅は熱伝導率が大きく, 条件  $d_1/\mu_1 \ll 1$  が容易に得られ, また, いろいろの厚さの銅箔が入手しやすいので, 本測定法のテストに好都合な物質である。測定に用いた試料の構造を Fig. 3 に示す。直径 25 (mm), 厚さ 5 (mm) の銅板の右半円内に直径 5 (mm) の孔をあけ, そこに backing 物質を充填し, その上に被測定試料を密着させる。銅板の左半円は基準試料として利用する。effusivity 比  $b$  の値が異なる場合の測定を行うために, backing 物質として黄銅, 錫, およびエポキシ接着剤の三種類を用いた。

被測定試料と backing は完全な二層系を形成する必要がある。backing がエポキシ接着剤の場合は, 銅とよく接着するので, 被測定試料として市販の銅箔を用いた。接着境界に気泡が残らないようにするために試料全体を真空槽に入れて気泡を除きつつ接着剤を硬化させた。backing が黄銅および錫の場合には, それらに銅箔を機械的に密着させることは困難であるので, 電

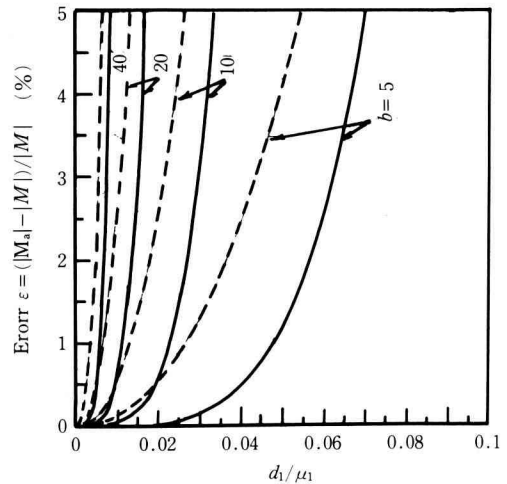


Fig. 4. Approximation error vs  $d_1/\mu_1$ . Solid lines are in the case of quadratic approximation. Broken lines are in the case of linear approximation.

気メッキ法により各 backing 上に必要な厚さの銅膜を作りそれを試料とした。

3.3 測定結果および検討

本測定法は  $d_1/\mu_1 \ll 1$  なる条件における近似式 (式 (10)) を用いるのであるから、近似誤差が十分に小さい範囲で測定を行わなければならない。近似誤差率は次のように与えられる。

$$\epsilon = \frac{|M_a| - |M|}{|M|} \quad (12)$$

Fig. 4 に effusivity 比  $b$  のいくつかの値における  $\epsilon$  対  $d_1/\mu_1$  の関係を計算した結果を示す。実線は式 (10) で与えられる二次式近似の場合である。また、点線は式 (10) の右辺第三項を無視した一次式近似の場合である。当然ながら、二次式近似のほうが一次式近似よりも一定の近似誤差率に対する  $d_1/\mu_1$  の上限値は大きい。effusivity 比  $b$  が大きくなるにしたがい、 $d_1/\mu_1$  の上限値は小さくなる。許容近似誤差に対する  $d_1/\mu_1$  の上限値を  $D$  とすれば、それに対応する変調周波数  $f_D$  は

$$f_D = \frac{\alpha_1 (D)^2}{\pi (d_1)^2} \quad (13)$$

である。したがって、 $f_D$  以下の変調周波数で測定され

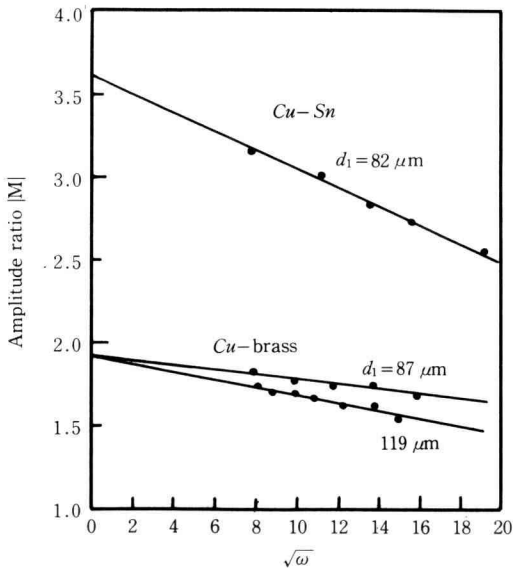


Fig. 5. Amplitude ratio vs square root of chopping frequency.

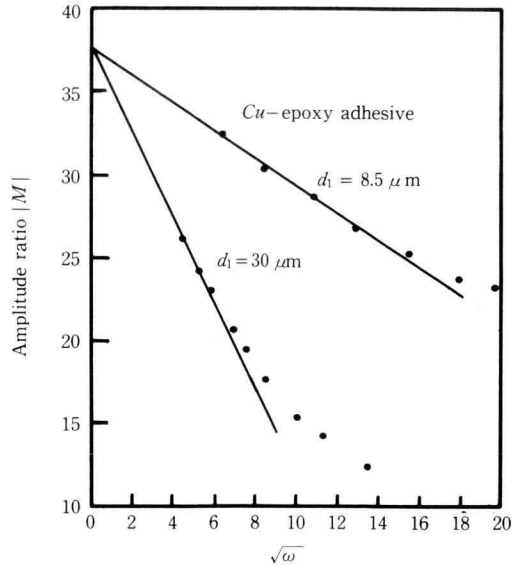


Fig. 6. Amplitude ratio vs square root of chopping frequency.

たデータに対して最小二乗法を適用して求めた係数より熱拡散率を求めることになる。数値例として、銅-錫の組合せの場合、 $\alpha_1 = 113 \text{ (m}^2/\text{s)}$ 、 $b = 3.8$  であり、 $d_1 = 50 \text{ (}\mu\text{m)}$ 、 $\epsilon \leq 1\%$  とした場合、二次式近似では  $D \approx 0.063$ 、 $f_D = 57 \text{ (Hz)}$  である。一次式近似では  $f_D = 19 \text{ (Hz)}$  となる。

backing が黄銅および錫の場合については近似誤差  $\epsilon \leq 1\%$ 、エポキシ接着剤の場合は  $\epsilon \leq 2\%$  の範囲で測定を行った。変調周波数に対する PA 信号比  $|M|$  の測定結果を Fig. 5 および Fig. 6 に示す。Fig. 5 は銅-黄銅、および銅-錫の試料の場合、Fig. 6 は銅-エポキシ接着剤試料の場合である。各図の中の実線は一次式近似した直線である。backing が黄銅、あるいはエポキシ接着剤の場合にみられるように、銅の厚さが異なる試料についての測定において  $b$  の値はよい一致が得られ、また、直線の傾き (一次係数の値  $A$ ) も式 (10) に示されるように厚さ  $d_1$  に比例して変化していることがわかる。表 I に  $b$ 、 $A$  および銅の熱拡散率  $\alpha_1$  の測定結果を示す。 $b$  と  $\alpha_1$  の測定値との比較のために、文献 9 および 10 のデータより求めた  $b$  と  $\alpha_1$  の値を表中に記した。

表 1 に示される  $\alpha_1$  の測定値の間には最大 35% のばらつきがある。このばらつきの原因には式 (10) の近似誤差のほか (1) 係数  $A$  および  $b$  の決定誤差、(2) 厚

Table 1. Values of thermal diffusivity of copper ' $\alpha_1$ ' and effusivity ratio ' $b$ ' measured for the samples with three different backing materials.

Samples	Measured values				Literature values <sup>a)</sup>	
	$d_1$ ( $\mu\text{m}$ )	$A$ ( $\text{s}^{1/2}$ )	$b$	$\alpha_1$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	$b$	$\alpha_1$ ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
Cu-Brass	87	$1.72 \times 10^{-2}$	1.91	89.7	1.88	116
	119	$2.14 \times 10^{-2}$	1.89	103		
Cu-Sn	82	$7.80 \times 10^{-2}$	3.80	99.5	3.46	
Cu-Epoxy adhesive	8.5	0.84	38.2	109	37.5	
	30	2.89	39.1	126		

a) References 9 and 10

さ  $d_1$  の測定誤差, (3) 基準試料を被測定試料の熱波の大きさ  $Q$  の差が考えられる。以下にこれらの誤差源について考察する。

式 (11) からわかるように,  $\alpha_1$  は  $A^2$  に反比例するので,  $A$  の誤差率を  $\delta_A$  とすれば  $2\delta_A$  の誤差率を  $\alpha_1$  に与える。backing が黄銅の場合のように  $b$  の値が 1 に近い場合には  $A$  の値が小さくなり,  $A$  の決定精度を高めることがむずかしい。  $A$  を大きくするには許容近似誤差に対してとり得るできるだけ厚い試料を用いるか,あるいは  $b$  が大きい値になる backing 物質を用いる。ただし,  $b$  を大きくすると近似誤差による制限から, 試料の厚さが小さくなり, 厚さの測定誤差が大きくなる。  $b$  としてはおおそ 5~20 が適切な範囲である。

試料の厚さ  $d_1$  の誤差率  $\delta_d$  は  $A$  の場合と同様に  $\alpha_1$  に  $2\delta_d$  の誤差率を与える。本測定においては, 厚さ測定は感度  $1 (\mu\text{m})$  のデジタルマイクロメータで行った。デジタルメータの固有誤差 1 カウントに相当する誤差  $1 (\mu\text{m})$  に加え, 繰返し測定の際のばらつきが  $1 (\mu\text{m})$  あった。今回の測定における最も厚い試料 ( $119 \mu\text{m}$ ) において  $\delta_d$  は約 2%, 最も薄い試料 ( $8.5 \mu\text{m}$ ) では 24% の誤差が見込まれる。

測定原理の説明においては基準試料と被測定試料は同質であって, それぞれの光吸収強度が等しく, したがって発生する熱源の大きさは等しいと仮定した。しかし, 実際には各試料の表面状態の違いにより光吸収強度に差が生ずることもあり得る。発生熱源の大きさの比 ( $Q_1/Q_0$ ) を  $k$  とすれば, 係数  $A$  と  $b$  は  $k=1$  における値の  $k$  倍の値が測定される。いま,  $k=1+\delta_q$  ( $\delta_q \ll 1$ ) とすれば  $b \gg 1$  の試料の場合,  $\alpha_1$  の誤差率への寄与は約  $2\delta_q$  である。  $k$  の値は原理上は測定可能である。

熱拡散長  $\mu_1$  は  $\sqrt{\omega}$  に逆比例するので  $\mu_1 < d_1$  を満たす変調周波数においては backing の影響は無視できる。この変調周波数において, 両試料に対する PA 信号の大きさの比を測定すれば  $k$  の値となる。  $k$  が求まれば  $\delta_q$  による  $\alpha_1$  の誤差は補正できる。測定を実施する前にアルコールで表面を洗滌したいくつかの銅試料について  $k$  の測定を行った結果  $\delta_q$  は 5% 以下であった。 PA 信号は周波数に逆比例して減小するので, 薄い試料の場合は  $k$  を求める変調周波数が高くなり, PA 信号の S/N 比が低く  $k$  の測定ができない場合もある。測定結果が  $k$  に依存する事は本測定法の問題点である。

### 3.4 むすび

異種物質で backing された金属膜の熱拡散率を被測定試料と基準試料に対する PA 信号の比の変調周波数依存性の測定から求める方法ならびに測定結果を述べた。本測定法では熱拡散率の計算に被測定試料と backing 物質の effusivity 比  $b$  が関係するが,  $b$  は測定の過程で決定されるので, backing 物質は effusivity が正確に知られていなくともよい。  $b$  の値には熱拡散率の測定精度に関連する要素から適切な範囲があり, 5~20 になる。

試料と backing の密着は特に重要である。密着が不完全であれば境界に空気層が生じ, 三層系となり測定不能となる。完全な二層系を得ることは backing が固体の場合はかなりむずかしいので液体を利用するのも一つの方法である<sup>4,11)</sup>。

基準試料は被測定試料と同質であると仮定したが, 3.3 で述べた  $k$  の値が測定可能であるから異質のもの

を基準試料とすることもできる。

### 謝 辞

(株) オーデオテクニカの秋野裕氏から光音響セルに用いた小型マイクロホンに関して御指導をいただいた。また、卒業研究生二村和則、宮本邦一両君には試料の作成ならびに測定の助力をうけた。ここに各氏に対し感謝の意を表する。

### 参 考 文 献

- 1) A. Rosencwaig: Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy (John Wiley & Sons, New York 1980).
- 2) A. Rosencwaig and A. Gersho: J. Appl. Phys. **47**, 64 (1976).
- 3) M.J. Adams and G.F. Kirkbright: Analyst **102**, 281 (1977).
- 4) P. Charpentier, F. Lepoutre and L. Bertrand: J. Appl. Phys. **53**, 608 (1982).
- 5) G. Rousset, F. Lepoutre and L. Bertrand: J. Appl. Phys. **54**, 2383 (1983).
- 6) O. Pessoa, Jr., C.L. Cesar, N.A. Patel, and Vargas: J. Appl. Phys. **59**, 1316 (1986).
- 7) Randall T. Swimm: Appl. Phys. Lett. **42**, 955 (1983).
- 8) J. Opsal and Rosencwaig: J. Appl. Phys. **53**, 4240 (1982).
- 9) 日本熱物性学会: 熱物性ハンドブック (養賢堂 1990).
- 10) N.F. Leite, N. Cella, H. Vargas and L.C.M. Miranda: J. Appl. Phys. **61**, 3025 (1987).
- 11) A. Lachaine and P. Poulet: Appl. Phys. Lett., **45**, 953 (1984).