

固体熱物性関連成果報告と標準整備 の計画

$$= \text{熱流密度} / \text{熱拡散率} =$$

国立研究開発法人 産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門 熱物性標準研究グループ
阿子島めぐみ、李沐

NMIJが供給する熱拡散率の依頼試験・標準物質

依頼試験 (thermal diffusivity)

熱拡散率試験片の値付け

- ✓ 対象： 黒色試験片（黒化処理をした材料を含む）
- ✓ 形状： ϕ 5 mm または ϕ 10 mm 円板
厚さ： 1.0 mm - 4.0 mm
- ✓ 熱拡散率の範囲：
 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上 $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1500 K
- ✓ 測定方法： レーザフラッシュ法
- ✓ 不確かさ： 3.1%以上

熱流密度標準 (Heat Flux)

熱流センサの校正

- ✓ 対象： 平板状熱流センサ
(1辺が20 mm以上、50 mm以下)
- ✓ 範囲： $0 \text{ W/m}^2 < \text{熱流密度} \leq 100 \text{ W/m}^2$
- ✓ 不確かさ： 2.0 %以上
- ✓ 校正方法： 定常熱流法 (GHP法)
- ✓ 条件： 室温

標準物質

NMIJ RM 1401a (thermal conductivity)

- ✓ 材質： 等方性黒鉛
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.0, 2.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 900 K
- ✓ 特性値： 熱伝導率（熱拡散率・比熱容量・密度）
- ✓ 不確かさ： 7.2 % - 9.8 %

(認証) 標準物質

NMIJ CRM 5804b (thermal diffusivity)

- ✓ 材質： 等方性黒鉛
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.4, 2.0, 2.8, 4.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1500 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 4.3 % - 9.1 %



NMIJ CRM 5807a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 Al_2O_3 -TiC系セラミックス
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.0, 2.0, 3.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1000 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 5.1 % - 8.1 %



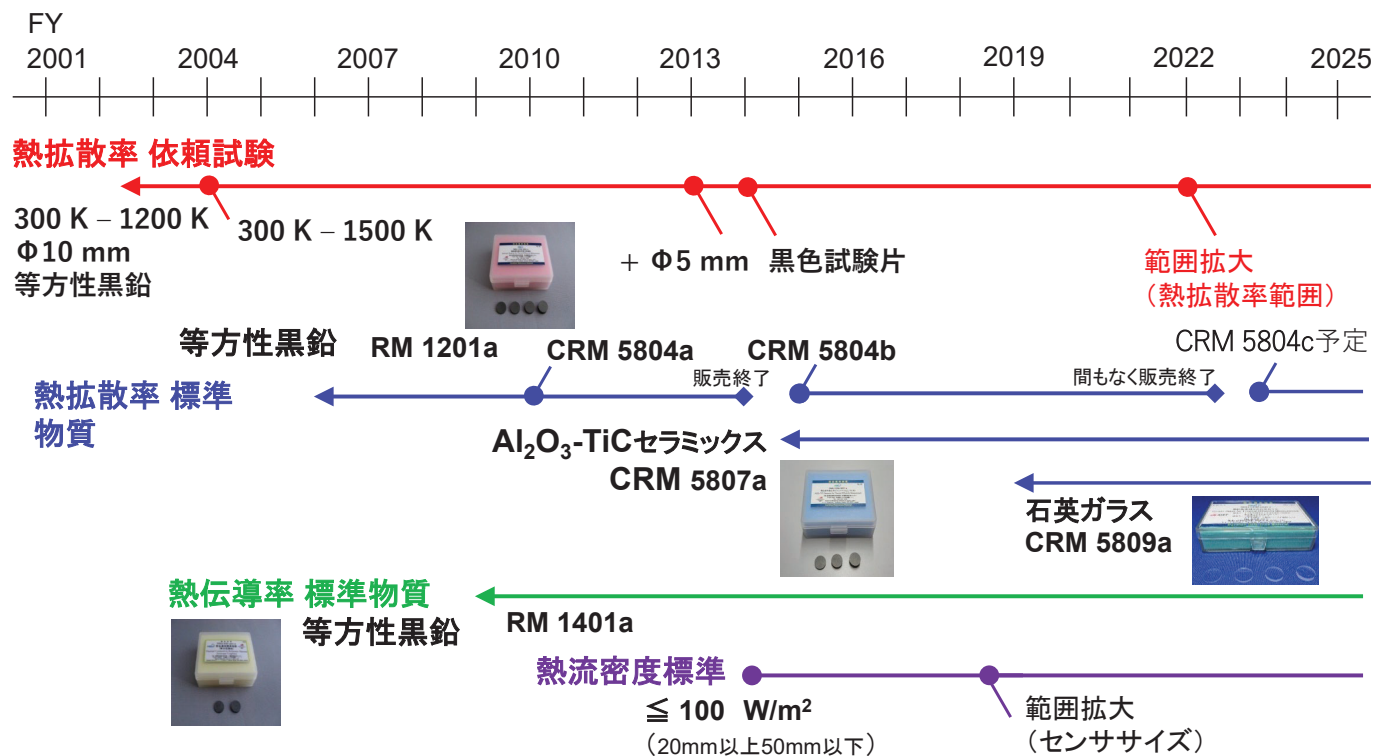
NMIJ CRM 5809a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 石英ガラス
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 800 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 5.2 %



NMIJの熱拡散率・熱伝導率の標準整備の取り組み

レーザフラッシュ法を用いた熱拡散率の精密測定および
保護熱板法を用いた熱流センサの校正技術に関する標準整備を進めています。

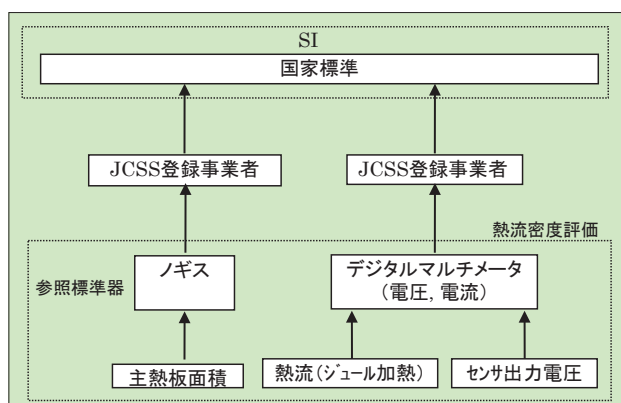


依頼試験：保護熱板法による熱流センサーの校正

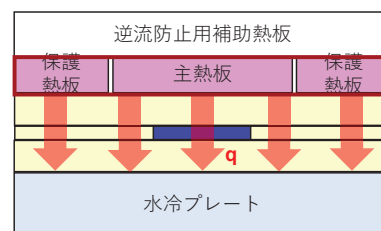
熱流密度 依頼試験 (Heat Flux)

- ✓ 対象：平板状熱流センサ
- ✓ 形状：平板状 (一辺が9 mm以上50 mm以内)
- ✓ 熱流密度範囲： $0 \text{ W/m}^2 < q \leq 100 \text{ W/m}^2$
- ✓ 測定条件：室温
- ✓ 測定方法：定常熱流法
- ✓ 不確かさ：2.0%以上
- ✓ センサを中心に設置して周辺を断熱材で覆った外形200 mm角の平板の片面を約23 °Cとし、その反対面から熱流密度が既知の熱流を平板に与えた時のセンサの出力電圧を計測

2015年から供給開始 (供給中)



- 評価用装置：
保護熱板 (Guarded Hot Plate) 法
参考：JIS A 1412-1, ISO 8302



フーリエの法則

断熱真空下において、
平板状試験体 (厚さ d 面積 A) に、
熱流 Q ($=$ 熱流密度 $q \times$ 面積 A) を与え、
温度差 ($\Delta T = T_1 - T_2$) が生じた定常状態

$$\text{熱抵抗} : R = \frac{T_2 - T_1}{\phi} A, \quad \text{熱伝導率} : \lambda = \frac{d}{R}$$

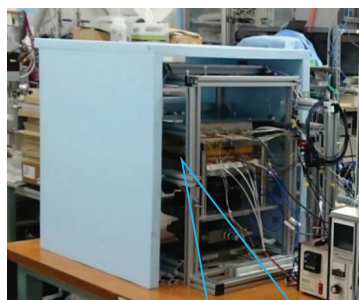
ϕ : 主熱板に供給される平均電力[W]

A : 主熱板の面積[m²]

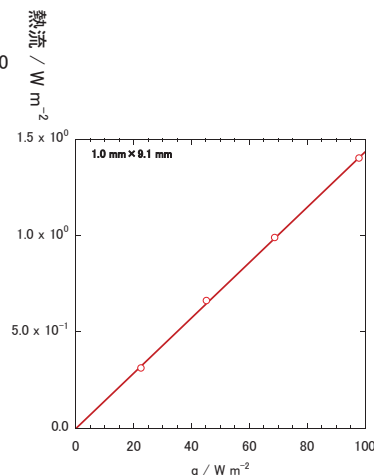
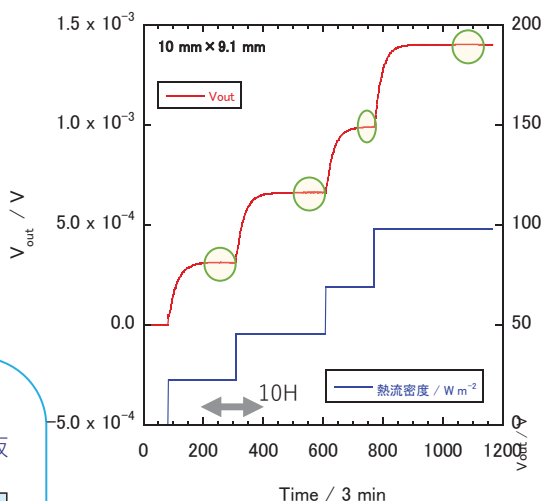
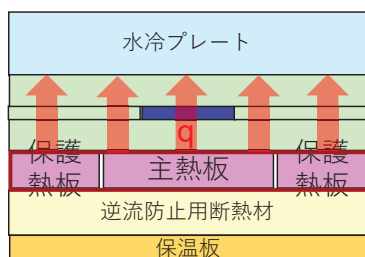
d : 試験体の厚さ[m]

依頼試験：保護熱板法による熱流センサーの校正

測定例：



熱流発生部：
200 mm × 200 mm × 80 mm
(主熱板、保護熱板、水冷板、保温板
含)



長所：信頼性・再現性が高い

(相対拡張不確かさ $\geq 2\%$ ($k=2$))

課題：1点の測定に10時間以上を要する。

(定常状態になるまでの待ち時間が6時間以上)

実用測定：小型熱流センサー評価装置

原理：定常熱流法

主要測定部

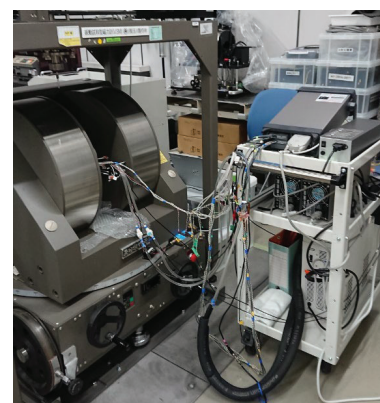
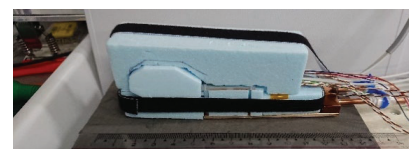
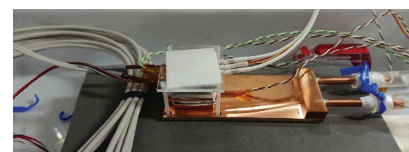
- ・ 保温板：セラミックヒーター (□20 mm)
- ・ 熱板：セラミックヒーター (□20 mm)
- ・ モニター用HFM板：シリコンゴム + 市販HFM (□10 mm)
- ・ 均熱板：Cu板 (□20 mm)
- ・ 評価用センサー (基材 □20 mmシリコンウエハ)
- ・ 均熱板：Cu板 (□20 mm)
- ・ 冷却板：水冷板 (冷却部 □30 mm、銅製)

※ 上記各層の間は、シリコンゴムシートと熱伝導シートで貼り付け
特に、評価用センサーの上下はシリコンゴムシートを配置

※ 全体を押出法ポリスチレンフォームで保温

駆動部・データ収録部 (ワゴン1台)

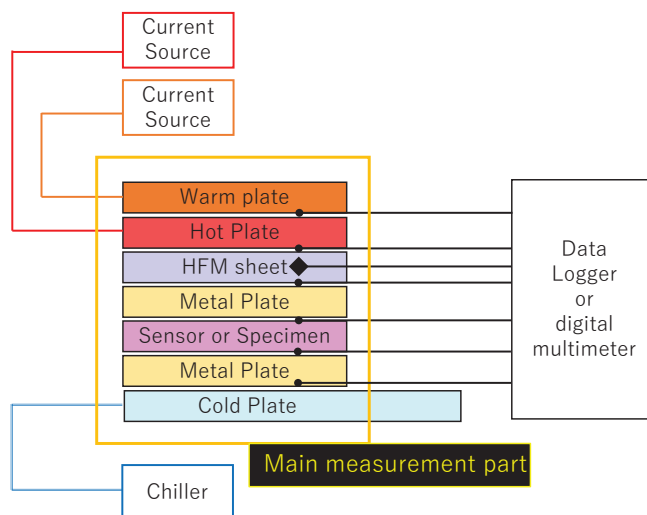
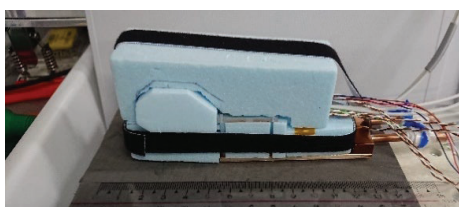
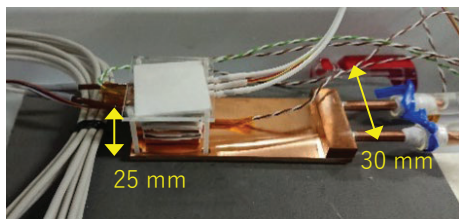
- ・ 直流電源 2台
- ・ 恒温水循環装置
- ・ (信号増幅器)
- ・ データ収録器



実用測定：小型熱流センサー評価装置

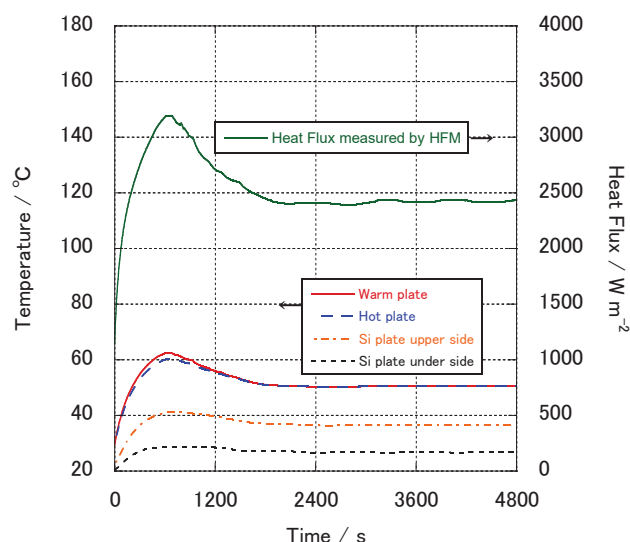
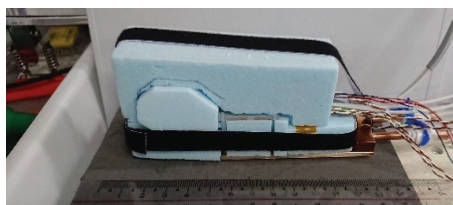
主要部

- 熱板 (20 mm x 20 mm): セラミックスヒータを利用したジュール加熱
- HFMシート (20 mm x 20 mm): HFMセンサー+シリコンゴムシート
- 評価対象 (20 mm x 20 mm): Siウエハ上に形成された薄膜状センサー
- 冷却板 (30 mm x 60 mm): 銅製、水冷式
- EPSカバー無し: 20 % heat loss !
- EPSカバー有り: No heat loss !



実用測定：小型熱流センサー評価装置

- 熱損失を抑えることで良好な測定を実現
- 約40分で目的の定常状態に到達
⇒ 1点を1.0~1.5 hで測定可能
- 熱流密度 2.4 kW/m²まで印加可能
- 熱流センサーの評価：
不確かさ ($k=2$) 10 % を実現
- 熱伝導率の評価も可能



技術コンサルティング制度等で
有償測定を承ります。

依頼試験 (thermal diffusivity)

熱拡散率試験片の値付け

- ✓ 対象： 黒色試験片（黒化処理をした材料を含む）
- ✓ 形状： ϕ 5 mm または ϕ 10 mm 円板
厚さ： 1.0 mm - 4.0 mm
- ✓ 熱拡散率の範囲：
 $1.0 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 以上 $5.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ 以下
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1500 K
- ✓ 測定方法： レーザフラッシュ法
- ✓ 不確かさ： 3.1%以上

熱流密度標準 (Heat Flux)

熱流センサの校正

- ✓ 対象： 平板状熱流センサ
(1 辺が 20 mm 以上、50 mm 以下)
- ✓ 範囲： $0 \text{ W/m}^2 < \text{熱流密度} \leq 100 \text{ W/m}^2$
- ✓ 不確かさ： 2.0 % 以上
- ✓ 校正方法： 定常熱流法 (GHP法)
- ✓ 条件： 室温

標準物質

NMIJ RM 1401a (thermal conductivity)

- ✓ 材質： 等方性黒鉛
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.0, 2.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 900 K
- ✓ 特性値： 熱伝導率（熱拡散率・比熱容量・密度）
- ✓ 不確かさ： 7.2 % - 9.8 %

(認証) 標準物質

NMIJ CRM 5804b (thermal diffusivity)

- ✓ 材質： 等方性黒鉛
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.4, 2.0, 2.8, 4.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1500 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 4.3 % - 9.1 %



NMIJ CRM 5807a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 Al_2O_3 -TiC系セラミックス
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.0, 2.0, 3.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1000 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 5.1 % - 8.1 %



NMIJ CRM 5809a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 石英ガラス
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 800 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 5.2 %



(認証) 標準物質

NMIJ CRM 5804b (thermal diffusivity)

- ✓ 材質： 等方性黒鉛
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.4, 2.0, 2.8, 4.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1500 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 4.3 % - 9.1 %



NMIJ CRM 5807a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 Al_2O_3 -TiC系セラミックス
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 1.0, 2.0, 3.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 1000 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 5.1 % - 8.1 %

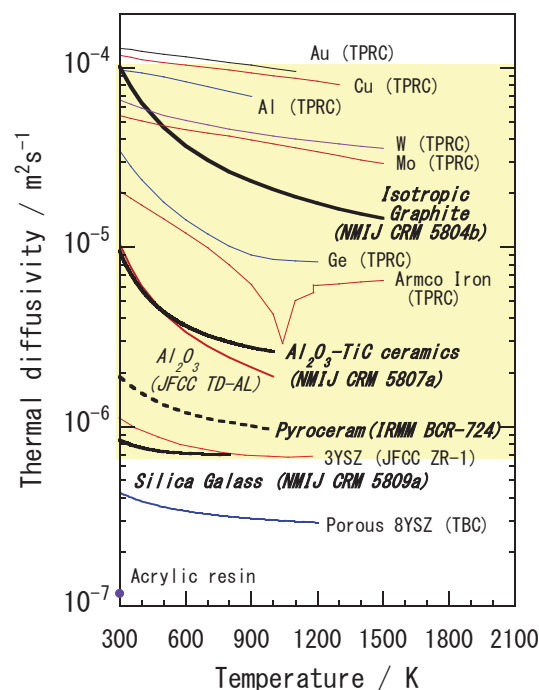


NMIJ CRM 5809a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 石英ガラス
- ✓ 形状： ϕ 10 mm $\times$ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 mm
- ✓ 温度範囲： 300 K - 800 K
- ✓ 特性値： 熱拡散率
- ✓ 不確かさ： 5.2 %



2019 New!



CRM 5809-aの概要

- 名称： 熱拡散率測定用石英ガラス NMIJ CRM 5809-a
- 用途： フラッシュ法による熱拡散率測定装置の校正・妥当性確認
- 材質： 石英ガラス (SiO₂) ; 安定性、耐食性、耐熱性に優れる
- 仕様 (頒布形態)
： 直径10 mm×厚さ(0.5, 1.0, 1.5, 2.0) mm の4枚1組
- 作製： 信越化学工業 (株) 製の石英ガラス板 (直径76.20 mm) より
切削加工(外注) により117組作製

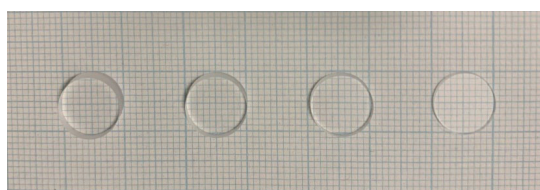


図1 候補標準物質の外観

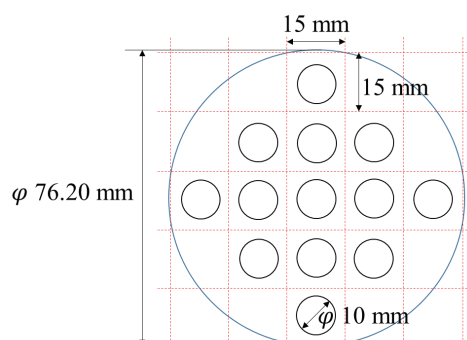


図2-1 母材板からの切り出し位置

CRM5809-a 熱拡散率測定結果

■評価a) として、5セット11試験片について熱拡散率測定を実施
(←結果を認証値の決定に使用)

・ 認証値の表式の決定

測定結果に対して、
温度に関する4次多項式を最小2乗法
によりをあてはめ (右図中に破線表示)

$$\alpha / (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = 1.647 \times 10^{-6} - 5.008 \times 10^{-9} \cdot T + 1.027 \times 10^{-11} \cdot T^2 - 9.592 \times 10^{-15} \cdot T^3 + 3.401 \times 10^{-18} \cdot T^4$$

得られた多項式を認証値の表式とする

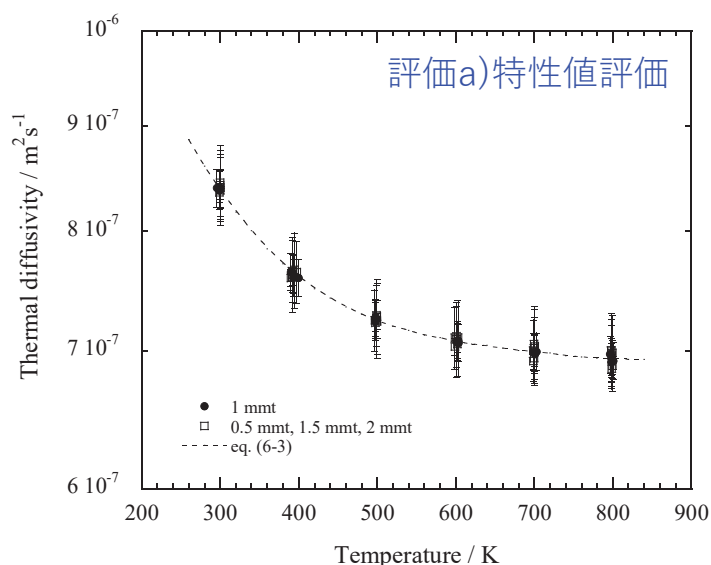


図 特性値評価での測定結果
エラーバーは測定値の標準不確かさ
図中破線は認証値の表式による計算値

A) 測定値の相対標準不確かさ $u_{\text{measurement}}(T)$

熱拡散率依拠試験の校正マニュアル(QMC TD02)に記載10項目 (u_1-u_{10})

- (要因1) 試験片厚さ測定 (要因2) 測定時間間隔 (要因3) パルス幅
- (要因4) 不均一加熱 (要因5) 熱損失 (要因6) 放射測温
- (要因7) 定常温度の安定性 (要因8) 温度上昇曲線の解析
- (要因9) ゼロ外挿 (要因10) 定常温度

+ (要因11) 黒化処理

B) 認証値を式で表示することに起因する相対標準不確かさ $\delta f(T)$

←認証値式に対する測定値の残差の標準偏差

C) 均質性に起因する相対標準不確かさ u_{uni}

←均質性評価の測定値のばらつき

D) 安定性に起因する相対標準不確かさ u_{stab}

←ヒートサイクルによる熱拡散率変化に起因

CRM5807-aを用いて評価
結果への影響を検証
← $u_{11}=0.07\%$

不確かさ要素(A)：熱拡散率測定

A) 測定値の相対標準不確かさ

$u_{\text{measurement}}(T)$

$$\left(= \sqrt{\sum_{i=1}^{11} u_i^2} \right)$$

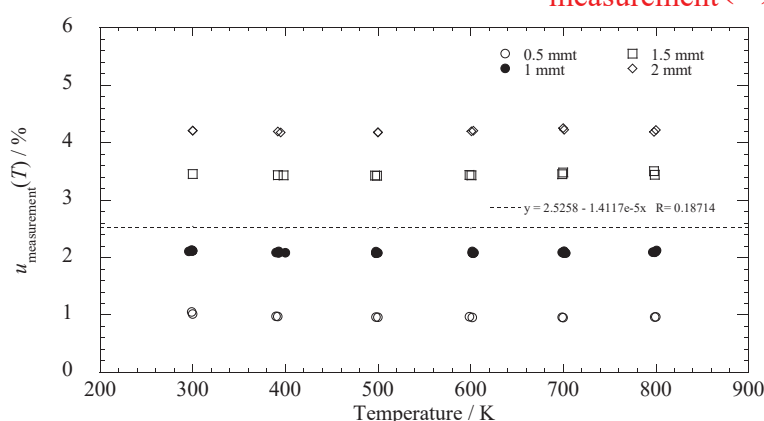


図 測定結果の不確かさの温度に対するプロット

■ 測定の不確かさは温度に依存しない/試験片の厚さに依存

→ 各温度における不確かさの平均値に最小二乗法による直線回帰として求めた。

➡ $u_{\text{measurement}} = 2.52\% \quad (300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K})$

B) 認証値を式で表示することに起因する相対標準不確かさ $\delta f(T)$

■測定値（図4-1）の認証値 (式6-3)からの偏差のばらつき： $1.11 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

$$\alpha / (\text{m}^2 \text{ s}^{-1}) = 1.647 \times 10^{-6} - 5.008 \times 10^{-9} \cdot T + 1.027 \times 10^{-11} \cdot T^2 - 9.592 \times 10^{-15} \cdot T^3 + 3.401 \times 10^{-18} \cdot T^4$$

→ 各温度でのばらつきを認証値で割ることにより相対不確かさとする

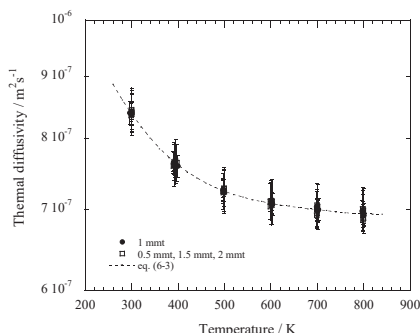


図 特性値評価での測定結果

300 K	$\delta f(T) = 0.14\%$
400 K	$\delta f(T) = 0.15\%$
500 K	$\delta f(T) = 0.16\%$
600 K	$\delta f(T) = 0.16\%$
700 K	$\delta f(T) = 0.16\%$
800 K	$\delta f(T) = 0.16\%$

C) 均質性に起因する相対標準不確かさ u_{uni}

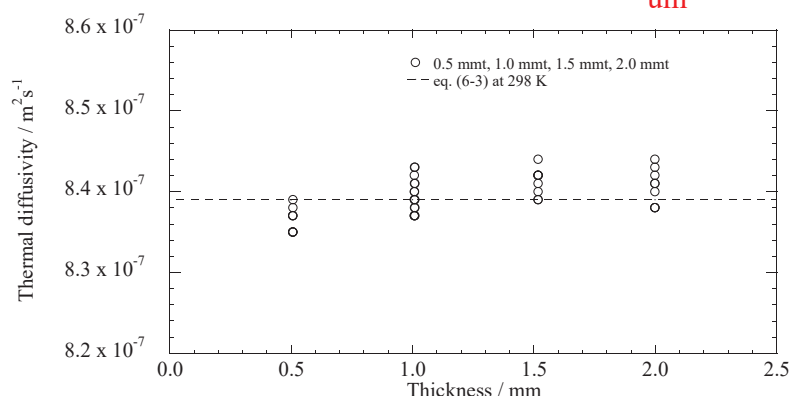


図 室温における熱拡散率の測定結果

測定結果について試験片厚さ(T)と組(P)の2水準について分散分析を実施

- 試験片厚さT: $F=14.56 > 2.90558=F(3,32)0.05$ 判定：「有意差あり」

$$\rightarrow \sigma_T = \sqrt{\frac{V_T - V_E}{9}} = 2.088 \times 10^{-9} [\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$$

$$\rightarrow u_{\text{uni}} = 0.25 \%$$

- 組P: $F=0.08 < 2.3053=F(8,27)0.05$ 判定：「有意差無し」

D) 安定性に起因する相対標準不確かさ u_{stab}

① 安定性（ヒートサイクル5回まで（800 Kまで加熱＋徐冷））

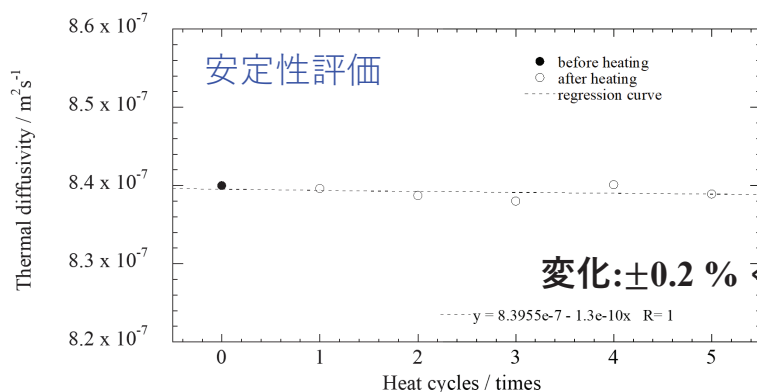


図 ヒートサイクル後の熱拡散率の変化

測定結果についてサイクル数による直線回帰について分散分析を実施

$$F=0.411 < F(1,4)0.05=2.90558 \quad \text{「傾きに有意無し」}$$

② 保管に対する安定性：

石英ガラスは常温において安定であり、変質することはない

$$u_{stab}=0$$

不確かさの算出

本標準物質の認証値の相対合成不確かさは次式で求めた。

$$u(T) = \sqrt{u_{\text{measurement}}(T)^2 + \delta f(T)^2 + u_{\text{uni}}^2 + u_{\text{stab}}^2}$$

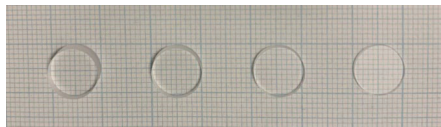
表 不確かさバジェット表

不確かさ要因	相対不確かさ (%)	相対合成不確かさ
A) 熱拡散率測定の不確かさ: $u_{\text{measurement}}$	2.52	(%)
B) 認証値を式で表示することに起因する不確かさ: $\delta f(T)$		
300 Kの場合	0.14	
400 Kの場合	0.15	
500 Kの場合	0.16	
600 Kの場合	0.16	
700 Kの場合	0.16	
800 Kの場合	0.16	
C) 均質性に起因する不確かさ: u_{uni}	0.25	
D) 安定性に起因する不確かさ: u_{stab}	0	
相対合成標準不確かさ u		2.6
相対拡張不確かさ $U(k=2)$		5.2

認証標準物質 NMIJ CRM 5809-a (熱拡散率測定用石英ガラス)

◆材質・形状等

- 石英ガラス
- 4枚1組のセット： 直径10 mm
厚さ 0.5 mm, 1.0 mm, 1.5 mm, 2.0 mm



◆熱拡散率 α

適用温度範囲 $300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$

$$\alpha / (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = 1.647 \times 10^{-6} - 5.008 \times 10^{-9} \cdot T + 1.027 \times 10^{-11} \cdot T^2 - 9.592 \times 10^{-15} \cdot T^3 + 3.401 \times 10^{-18} \cdot T^4$$

◆相対拡張不確かさ U ($k=2$)

$$U = 5.2 \% (300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K})$$

認証書例

XXXX00-Phase 1 Phase

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 標準物質認証書

NMIJ
認証標準物質
NMIJ CRM 5809-a
No. +++
熱拡散率測定用石英ガラス
Quartz Glass for Thermal Diffusivity Measurement

本標準物質は ISO 17034:2016 および JIS Q 9001:2015 に適合するマネジメントシステムに基づき生産された熱拡散率測定用標準物質であり、フラスコ法等の熱拡散率測定装置の校正および評価に用いることができる。

【認証値】
本標準物質の熱拡散率の認証値を温度 T の関数として下記の式に示す。認証値の不確かさは、相対合成標準不確かさと包含係数 $k=2$ から決定された相対拡張不確かさであり、約 95 % の信頼の水準をもつと規定される区間の半分を要する。

$$\alpha / (\text{m}^2 \text{s}^{-1}) = 1.647 \times 10^{-6} - 5.008 \times 10^{-9} \cdot T + 1.027 \times 10^{-11} \cdot T^2 - 9.592 \times 10^{-15} \cdot T^3 + 3.401 \times 10^{-18} \cdot T^4$$

$U / \% = 5.2$
($300 \text{ K} \leq T \leq 800 \text{ K}$)

また、上記の式より代表温度について α と U を計算した例を下表に示す。

温度 T / K	熱拡散率 $\alpha / (\text{m}^2 \text{s}^{-1})$	相対拡張不確かさ $U / \%$
300	8.37×10^{-7}	5.2
400	7.80×10^{-7}	
500	7.24×10^{-7}	
600	6.68×10^{-7}	
700	6.08×10^{-7}	
800	5.46×10^{-7}	

【認証値の決定方法】
本標準物質の認証値 (熱拡散率) はサンプリングした11個の試験片に対するレーザーフラッシュ法による熱拡散率測定の結果に基づいての最小二乗法による温度に関する4次多項式のあてはめにより決定した。測定に用いた試験片は金メッキ及びカーボンブラック塗布による黒化処理を行った。熱拡散率の測定結果のばらつきは熱伝導率特性よりハイス加減速度ゼロに外挿した値から熱拡散率を求めた。熱拡散率の測定結果の算出では観測された温度上昇曲線に熱損失効果も考慮した。試験片厚さは温度においてジョージ・グーゲンにより決定した。

【計量標準トレーサビリティ】
本標準物質の熱拡散率の認証値の決定における試験片厚さおよび測定時の温度は国際単位系 (SI) にトレーサブルな国際標準 (プロセッサ、ファンクション・ジェネレータ、抵抗器) を基準とした熱拡散率測定システムを用いて決定された。よって認証値はSIにトレーサブルである。

1/3

熱拡散率 依頼試験/標準物質の現状と計画

(認証) 標準物質

NMIJ CRM 5804b (thermal diffusivity)

- ✓ 材質：等方性黒鉛
- ✓ 形状： $\phi 10 \text{ mm} \times 1.4, 2.0, 2.8, 4.0 \text{ mm}$
- ✓ 温度範囲：300 K – 1500 K
- ✓ 特性値：熱拡散率
- ✓ 不確かさ：4.3 % – 9.1 %



NMIJ CRM 5807a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 Al_2O_3 -TiC系セラミックス
- ✓ 形状： $\phi 10 \text{ mm} \times 1.0, 2.0, 3.0 \text{ mm}$
- ✓ 温度範囲：300 K – 1000 K
- ✓ 特性値：熱拡散率
- ✓ 不確かさ：5.1 % – 8.1 %

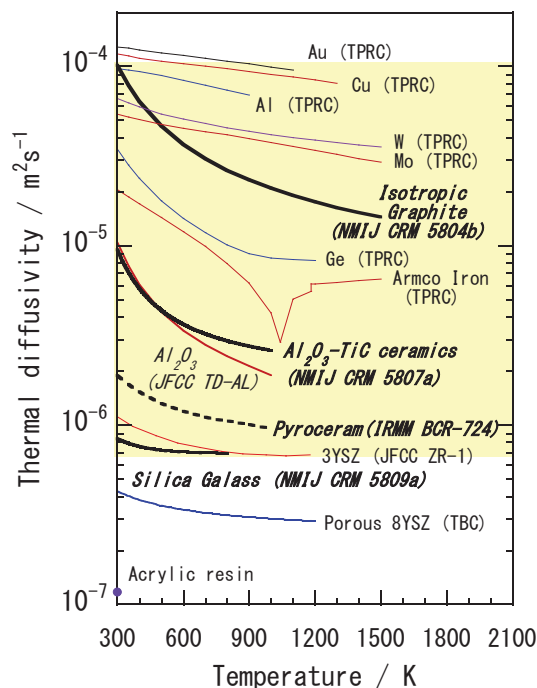


NMIJ CRM 5809a (thermal diffusivity)

- ✓ 材質 石英ガラス
- ✓ 形状： $\phi 10 \text{ mm} \times 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 \text{ mm}$
- ✓ 温度範囲：300 K – 800 K
- ✓ 特性値：熱拡散率
- ✓ 不確かさ：5.2 %



2019 New!



2022年度末までに、依頼試験の範囲を高熱拡散率方向に拡張予定
2023年度末を目標に、CRM5804-cを供給開始
2030年度末までに、標準物質を1種類追加