

固体材料に対する熱拡散率計測技術と標準供給に関する調査研究

李 沐*

(2020年1月28日受理)

A survey on measurement methods and standards for thermal diffusivity of solids

LI Mu

Abstract

Thermal diffusivity is an important thermal physical property for the material development and thermal design. This paper surveys the present thermal diffusivity measurement methods. Among these methods, National Metrology Institute of Japan applies two methods as national standard thermal diffusivity measurements: one is the laser flash method that applied for millimeter thick sample and another one is the pulsed light heating thermoreflectance method for nanometer thick sample. To extend the target sample thickness range, development of a new standard measurement technique is essential. Technical issues to be solved for the establishment of the new system are discussed. On the other hand, this paper also surveys the thermal diffusivity standards and discusses the candidates of new reference material.

1. はじめに

熱拡散率は材料の熱物性値として、温度分布が緩和し熱的な平衡状態になる速さを表している。これは、定常的な温度勾配が存在する時の熱エネルギーが伝わる速さの割合を表す熱伝導率を比熱容量（熱エネルギーを貯蓄する能力）と密度で割った値である。熱拡散率は熱伝導率と共に熱輸送に関連する物性値として材料の開発及び伝熱機構の評価をする際の非常に重要なパラメータとなっており、住宅の断熱材の選定や設計はもちろん、ロケットや原子炉の熱マネジメントにも熱拡散率の考慮が必須となっている。また、今や生活必需品となっているスマートフォンなど電子機器の設計にも熱拡散率が欠かせない。また、これらの電子機器においては集積度の向上による発熱量の増大に加え、機器の軽薄化に対応するため、マイクロメートル厚さである放熱用材料といった熱機能材料が実用化され、マイクロスケール用途の材料開発もめざましい。現在、こういった材料の熱拡散率

の評価が求められている。

熱輸送に関連する熱拡散率と熱伝導率は比熱容量と密度を介して換算できるため、どちらか1つの値が分かれば十分である。この熱拡散率或いは熱伝導率は一般的に試料に熱エネルギーを与えて加熱することに対しての試料の温度応答を観測することで評価を行う。加熱方法及び温度検知法の組み合わせにより様々な実用計測技術があるが、熱拡散率の標準計測法として使われているのはレーザフラッシュ法とパルス光加熱サーモリフレクタンス法である¹⁾。しかし、これらの手法を用いた現行の測定装置では主にハードウェア上の制約により、マイクロメートル厚さである材料の熱拡散率測定には適用できない。ここで、マイクロメートル厚さである材料を対象とした計測の実現とその標準の確立のための新規熱拡散率計測技術の開発が期待されている。加えて、材料の評価や熱設計に対するシミュレーションに要求される正確な熱物性値を測定するためには、計測技術の標準を確立するだけでは不十分である。これに対しては標準物質による測定の妥当性を確保することが必要となる。

本調査研究では、熱拡散率計測技術の現状及び熱拡散

* 物質計測標準研究部門熱物性標準研究グループ

率標準物質の供給状況について調査し、問題点を明らかにすると共に、今後の研究開発の方向性を検討する。

2. 熱拡散率計測技術の現状と課題

2.1 計測技術の分類

固体材料の熱拡散率・熱伝導率を計測するには、試料に熱エネルギーを与えて加熱したことに対する試料の温度応答を観測することで評価を行う。固体材料を対象とした熱拡散率・熱伝導率計測法は様々な加熱方法及び温度検知法の組み合わせがある。表1には加熱方法で分類した各計測法を上から適用できる試料厚さの厚い順番で示している。

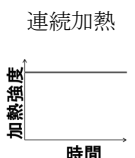
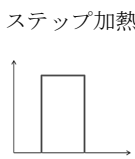
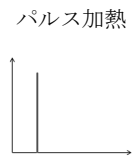
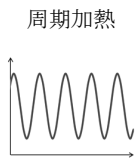
表中の定常法は試料に定常的な温度勾配が生じさせた状態で熱伝導率を評価する計測法である。定常法の代表的な手法である保護熱板法²⁾では試料を放熱板と加熱板で挟む構造であり、加熱板は更に主熱板とその周囲の保護熱板からなっている。測定においては主熱板と保護熱板の温度を常に等しい温度に制御され主熱板から発生した熱エネルギーは一次元熱流として試料を通過し、放熱板から系外へ放出される。ここで、主熱板から試料へ流れる熱流と試料厚さの積を有効加熱面積と試料両面の温

度差で割ることにより試料の熱伝導率が求められる。この方法はフーリエの法則（定常状態で物体中に温度勾配が存在するとき、単位体積当たりの熱流が温度勾配に比例する法則。その比例係数が熱伝導率）の定義を具現化した方法であるが、測定系全体が定常状態になるまで長時間を待たなければならないというデメリットがある。

定常法に対して非定常法は時間変化する加熱に対し加熱部分から一定距離を離れた位置での温度の時間的な変化（温度応答）を観測することにより評価する計測法である。非定常法には一定の熱流を一定時間だけ与えるステップ加熱法（代表例は細線加熱法⁴⁾）、パルス的に加熱するパルス加熱法（代表例はレーザーフラッシュ法⁶⁾）、及び周期的に加熱する周期加熱法（代表例は3 ω 法⁸⁾）などがある。非定常法は定常法と比べると定常状態になるまで待つ必要がないため、計測が比較的早いメリットがある。

熱拡散率・熱伝導率の計量標準の面からみると標準設定に関わる計測技術として、現在レーザーフラッシュ法が日本を含めて多くの国において金属やセラミックスの熱拡散率計測の国家標準として使われている⁶⁾。また、近年パルス光加熱サーモリフレクタンス法も薄膜の熱拡散率計測の国家標準として日本が採用している⁷⁾。断熱材

表1 固体材料の熱拡散率・熱伝導率計測法の分類

	加熱方法	温度検知法	代表的な計測法	対応厚さ
定常法	連続加熱 	接触式観測 (温度変化)	・保護熱板法 ²⁾ ・熱流計法 ³⁾	厚 ↑ ↓ 薄
	ステップ加熱 	接触式観測 (温度変化)	・細線加熱法 ⁴⁾ ・ホットディスク法 ⁵⁾	
非定常法	パルス加熱 	非接触式観測 (放射率変化) (反射率変化)	・レーザーフラッシュ法 ⁶⁾ ・パルス光加熱サーモリフレクタンス法 ⁷⁾	
	周期加熱 	接触式観測 (温度変化) 非接触式観測 (放射率変化)	・3 ω 法 ⁸⁾ ・周期加熱放射測温法 ⁹⁾	

の熱伝導率の標準計測法としては保護熱板法が米国やフランスなどの国で使われている²⁾。

原理的にはいずれの計測法も試料の形状・材質によらず適用可能であるが、実際にはハードウェア的な制約で適用範囲が限られている。したがって、実際の測定においては測定試料に応じて最適な計測法を選定することが必要となる。

本調査研究での目的の一つがマイクロメートル厚さである材料を対象とした熱拡散率標準設定のための計測技術の開発指針の明確化である。このようなマイクロスケールの試料の熱拡散率測定にあたっては有効な温度勾配を与えるために非定常法が有効である場合が多い。非定常法の中でもパルス加熱法及び周期加熱法が良く使われていることから、以下この両者を紹介する。

2.2 パルス加熱法

パルス加熱法は主にパルスレーザを用いて試料の表面を加熱し、試料面の温度変化曲線から試料の厚み方向の熱拡散率を計測する方法である。パルス幅及び温度検出器の応答速度により、測定可能な試料厚さが限られる。近年よく使われているパルス加熱法はレーザフラッシュ法とパルス光加熱サーモフレクタンス法である。

2.2.1 レーザフラッシュ法

1961年にParkerら¹⁰⁾はキセノンランプにより円板状の固体試料を加熱した時の試料の裏面の温度変化から熱拡散率を算出する方法を提案した。その後、レーザ装置の普及により加熱源としてキセノンランプの代わりにレーザ光を用いたレーザフラッシュ法に発展した。

レーザフラッシュ法でのセットアップの模式図を図1に示す。試料は真空中に保持されており、断熱真空下で一定温度に保持された状態から表面をレーザで均一に加熱される。同時に試料の裏面温度変化を放射温度計で観

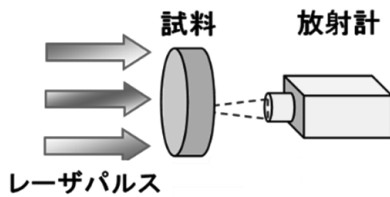


図1 レーザフラッシュ法の模式図

測し、温度応答から最高温度を決定する。

レーザフラッシュ法での温度応答の理論モデルは厚さ d の無限平板の加熱面（位置： $x=0$ ）をパルス状の熱エネルギー Q で均一に加熱した時の裏面（ $x=d$ ）における温度応答 $T(d,t)$ の時間変化は図2のようになり式(1)¹¹⁾で表される。

$$\frac{T(d,t)}{T_{\max}} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n e^{-\frac{n^2 \pi^2}{d^2} at} \quad (1)$$

ここで、裏面の最高温度 $T_{\max} = Q/(d\rho c)$ 、 ρ は試料の密度、 c は比熱容量、 a は熱拡散率である。測定では得られた温度応答と式(1)で表される理論モデルの温度応答を比較することにより、最高温度になる時間つまり熱拡散時間 τ が決定され、最終的に熱拡散率 $\alpha = d^2/\tau$ が算出できる¹²⁾。しかし、一般に熱拡散時間 τ の判別は難しいことから、ハーフタイム法が用いられる。ハーフタイム法では $(1/2)T_{\max}$ に達するまでに要する時間 $t_{1/2}$ から式(2)より α を決定する¹⁰⁾。

$$\alpha = 0.1388d^2/t_{1/2} \quad (2)$$

上述のハーフタイム法では実際の測定においては考慮すべき熱損失が考慮されておらず、熱損失を想定した関係式で温度上昇曲線をフィッティングするデータ処理法が現在の主流となっている¹³⁾。Cowan¹⁴⁾やWattら¹⁵⁾は熱損失を想定した時の試料の裏面温度上昇曲線全体の解析解を提案した。これを用いることで試料の熱拡散率と熱損失の大きさを表すパラメータである Biot 数が同時に決定できる。またCapeら¹⁶⁾は Biot 数があまり大きくない場合に適用できる展開式を提案した。その後、Josellら¹⁷⁾はCapeらの展開式の高次項にある誤りを訂正した。この時の試料裏面の温度変化は下記の式で表さ

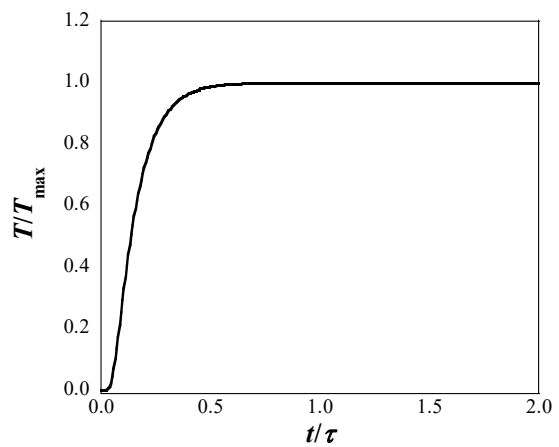


図2 試料裏面の温度応答

れる。

$$T = T_{\max} \sum_{m=0}^{\infty} A_m e^{-\left(\frac{X_m}{\pi}\right)^2 \frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

$$A_m = 2(-1)^m X_m^2 (X_m^2 + 2Y + Y^2)^{-1} \quad (4)$$

$$X_0 \approx (2Y)^{0.5} \left(1 - \frac{Y}{12} + \frac{11Y^2}{1440}\right) \quad (5)$$

$$X_m \approx m\pi + \frac{2Y}{m\pi} - \frac{4Y^2}{(m\pi)^3} + \left(\frac{16}{(m\pi)^5} - \frac{2}{[3(m\pi)^3]}\right) \cdot Y^3 + \left(\frac{-80}{(m\pi)^7} - \frac{16}{[3(m\pi)^5]}\right) Y^4 \quad (6)$$

ここで、 Y は Biot 数である。式 (3) を実験データの全領域についてフィッティングすることにより熱拡散率と Biot 数を同時に求めることができる。

計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan, NMIJ) ではカーブフィッティング法に基づく汎用データ解析プログラム CFP32¹⁸⁾を開発し、解析を行っている。CFP32 では Cape-Lehman, Josell の式と等面積法によるカーブフィッティングを行う。図 3 に認証標準物質 CRM5807a 熱拡散率測定用セラミックス ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}$ 系) に関して 300 K で得られた試料の裏面の温度上昇曲線の解析例を示している。実測値と理論曲線がよく一致していることが明らかである。

レーザーフラッシュ法の測定試料の寸法形状に関する適用範囲は装置のハードウェア上の制限により厚さが数 mm オーダーとなっている。また光で加熱することから、透明な材料を評価する場合は試料表面の黒化処理が必要となる。

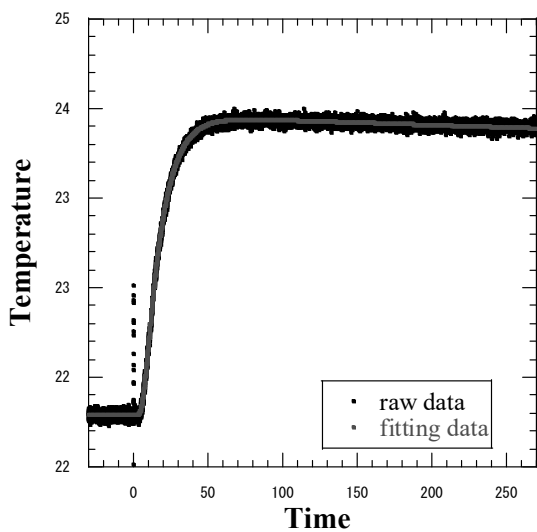


図 3 認証標準物質 CRM5807a の裏面温度上昇曲線の解析例

2. 2. 2 パルス光加熱サーモリフレクタンス法

パルス光加熱サーモリフレクタンス法は薄膜の熱拡散率計測法としてよく使われている。その原理は基本的にレーザーフラッシュ法と同じである。サーモリフレクタンス法では材料の反射率 R が温度変化することを利用する。測定された反射率 (R) の変化から式 (7) を用いて温度変化を求める¹⁹⁾。

$$R = R_0 \left(1 + \frac{1}{R_0} \cdot \frac{dR}{dT} (T - T_R)\right) \quad (7)$$

ここで、 R_0 は室温での反射率、 $\frac{dR}{dT}$ は反射率の温度係数、 T_R は室温である。測定では試料の表面を超短パルス光で加熱し加熱面或いは加熱面の反対面の反射率変化を観測することにより、温度応答を検出し熱拡散率を評価する²⁰⁾。

図 4 に裏面加熱 / 表面測温方式のパルス光加熱サーモリフレクタンス法の模式図を示す。NMIJ では薄膜の熱拡散率計測の標準として本方式が採用されている¹⁾。不透明な基板上的の薄膜については表面加熱 / 表面測温方式が適用される。

裏面加熱 / 表面測温方式で得られる温度応答曲線はレーザーフラッシュ法と同じ図 2 に示すような挙動を示し、熱拡散時間 τ 及び厚さ d から試料の熱拡散率を評価できる。一方、表面加熱 / 表面測温方式で得られる温度応答曲線は図 5 に示すような変化を示し式 (8)¹²⁾で表される。

$$T(0,t) = \Delta T_m \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2 \pi^2}{d^2} at}\right) \quad (8)$$

ここで、 ΔT_m は表面の安定温度と初期温度の差であり、 $\Delta T_m = Q/(d\rho c)$ となる。ここで、測定により得られた温度応答を理論の温度応答と比較することにより熱拡散率が決定される。

ここで一般に反射率の温度係数 $\frac{dR}{dT}$ は 10^{-5} から $10^{-321)$ と非常に小さく、S/N 比の向上のためには測定の繰り返しによるデータの積算が必要となる。さらに透明体や黒色な材料など反射率が測定しにくい試料の場合は試料の表面に金属膜をスパッタリングすることが必要とな

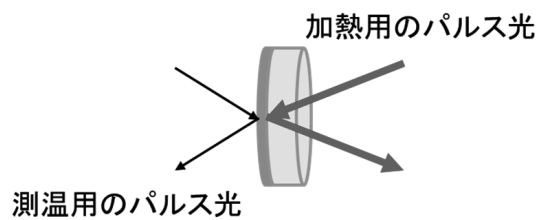


図 4 パルス光加熱サーモリフレクタンス法の模式図 (裏面加熱 / 表面測温方式)

る。

パルス光加熱サーモフレクサンス法における測定試料の寸法形状に関する適用範囲はレーザーフラッシュ法より薄い数 100 nm から数 μm である。

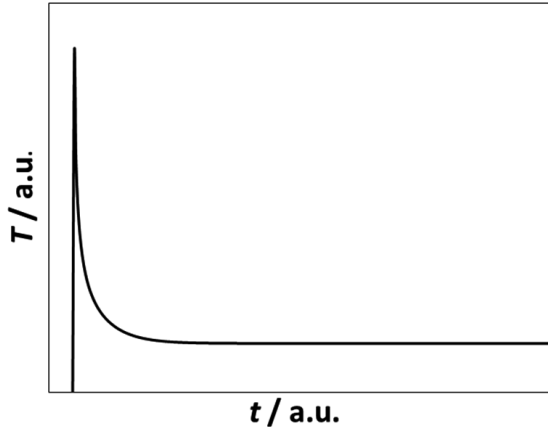


図5 試料表面の温度応答（表面加熱 / 表面測温方式）

2.3 周期加熱法

周期加熱法は周期的な加熱により試料内に生じる周期的な温度変化について加熱点と測温点間での位相差或いは振幅の減衰比から、試料の厚み方向或いは面内方向の熱拡散率を計測する方法である。周期加熱法として 3ω 法と周期加熱放射測温法を紹介する。

2.3.1 3ω 法

1987年にCahillら⁸⁾は 3ω 法を提案した。 3ω 法は図6に示す通り、基板の上に成膜された薄膜表面に細線状の金属回路を作製し、回路に角周波数 ω の交流電流を流すことで周期的に試料を加熱する。この時、回路の温度変化を回路の電気抵抗の変化として検出し、式(9)などの理論的な解析による式²²⁾を用いて試料の熱伝導率を求める。

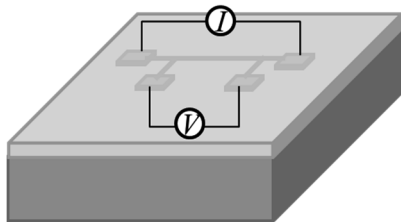


図6 3ω 法の模式図

$$\Delta T(\omega) = \frac{P}{\pi\lambda_s} \left[\ln 2 + \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha_s}{b^2} - \frac{1}{2} \ln 2\omega - \frac{i\pi}{4} \right] + \frac{Pd_f}{2b\lambda_f} \quad (9)$$

ここで、 P は金属膜に流れた単位長さ当たりの電力、 λ_s と α_s は基板の熱伝導率と熱拡散率、 $2b$ は回路の細線幅、 d_f は薄膜の厚さ、 λ_f は薄膜の熱伝導率である。ここで基板のみの場合で得られた温度 $\Delta T_s(\omega)$ と薄膜がある場合の温度 $\Delta T_{s+f}(\omega)$ とを比較することにより薄膜の熱伝導率が式(10)により求められる。

$$\lambda_f = \frac{Pd_f}{2b\{\Delta T_{s+f}(\omega) - \Delta T_s(\omega)\}} \quad (10)$$

3ω 法は広い周波数領域にわたって測定が可能であるが、10000 Hz以下のほうが測定しやすい。この計測法のメリットは温度測定が電気的な検出手法であるため温度変化測定における応答速度の上限が高く、その結果として実質的に測定試料の厚さに制限がないことである²³⁾。一方、試料表面に回路を作製するため、導電性がある試料には適用困難となると共に良質の細線回路を試料の表面に作製することに技術的な困難を伴う。また薄膜と基板との間の界面熱抵抗を正確に評価することが必要となる。

2.3.2 周期加熱放射測温法

周期加熱放射測温法はレーザーによる周期加熱と放射温度計による温度変化測定を組み合わせた計測法⁹⁾、非接触で熱拡散率を測定できるという特徴を持つ。本計測法は図7に示したように試料の表面をレーザー光で周期的に加熱し、それに伴う試料の裏面の温度変化を放射温度計で計測することにより、加熱側と測温側の信号の位相差から熱拡散率を求める。さらに放射温度計の測定位置の選択により厚み方向及び面内方向の熱拡散率を評価することが可能である。周波数 f のレーザーでの周期熱源 $P_0 e^{-i\omega t}$ により生じる温度は式(11)となる²⁴⁾。

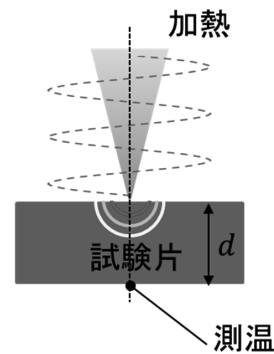


図7 周期加熱放射測温法の模式図

$$T = \frac{P_0}{4\pi arc} \cdot e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r + i(\omega t - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r)} \quad (11)$$

ここで、 ω は角周波数、 t は時間である、 α と c は試料の熱拡散率と比熱容量、 r は周期加熱位置から測温場所の距離である。この時、周期熱源と測温場所での信号の位相差 θ は式(12)で表される。厚み方向の熱拡散率は加熱周波数を適当な幅で変化させることにより得られた結果について横軸を加熱周波数の平方根 \sqrt{f} 、縦軸を位相差 θ でプロットすることにより得られる直線の傾き k から求めることができる(式(13))。一方、面内方向の熱拡散率は加熱周波数を固定し、測温位置を変化しながら測定を行った結果について横軸を距離 r 、縦軸を位相差 θ でプロットすることにより得られる直線の傾き k' から求めることができる(式(14))。加熱の周波数は測定位置での位相遅れの差が0.5 rad から 1.5 rad となるように決める。

$$\theta = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} r \quad (12)$$

$$k = -\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} d \quad (13)$$

$$k' = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad (14)$$

この計測法では微小な領域の評価ができる。しかし、試料の材質、厚さ、距離に応じて加熱の周波数を最適化しなければならないことがデメリットとなっている。例えば、測定試料($d=2\text{ mm}$)の熱拡散率が $10^{-4}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ から $10^{-5}\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ の範囲内にある時、加熱の周波数を0.2 Hz から 17.9 Hz と選べなければならない。

3. 新規熱物性計測技術の検討

3.1 新規熱拡散率計測法への適用

熱拡散率標準計測技術の空白領域となるマイクロメートル厚さである材料の熱拡散率計測法を開発するためには二つのアプローチが考えられる。一つは標準計測法となっているレーザーフラッシュ法或いはパルス光加熱サーモリフレクタンス法の測定領域を拡張すること、もう一つは従来技術ですでに適用可能となっている周期加熱法の 3ω 法について不確かさの評価方法を確立することである。しかし、後者の実験技術的な困難さ及び不確かさの評価における不確かさ要因の不明確さから標準計測法としては不適合であると考えられ、パルス加熱法の測定領域を拡張する方針が現実的であると考えられる。

パルス加熱法のうち、サーモリフレクタンス法は微弱な反射率変化により温度変化を決定することから繰り返

しパルス加熱による信号の積算をする必要があり、単発の加熱レーザーを用いるレーザーフラッシュ法と比較して測定モデルが複雑となる。これらのことからマイクロメートル厚さである材料の標準熱拡散率計測法は原理的に簡潔なレーザーフラッシュ法をベースとして選択することが最良であると思われる。

3.2 レーザーフラッシュ法の問題点

この節では現状でレーザーフラッシュ法をマイクロメートルオーダー厚さの試料適用するために解決すべき問題点について検討する。

理想状態でのレーザーフラッシュ法による測定では試料は外界から断熱されており、パルスレーザー照射により試料に与えられた熱エネルギーは外界に逃げず全て試料内へ拡散し最終的に試料全体の温度は均一かつ一定となる。このとき試料表面の温度変化を計測することにより試料の熱拡散率を評価する。しかし、実際の計測では加熱レーザーのパルス幅は有限であることが試料表面の温度上昇に影響を及ぼす。この影響を避けるためにはパルス幅が狭く温度上昇の時間(具体的には試料の熱拡散時間)に比べて無視できるパルスレーザー光源が望ましい²⁵⁾。さらに試料表面の温度上昇を精確に測定するための十分に速い温度検知速度を持った温度検出器が必要となる。

この二点の要請は現在のレーザーフラッシュ装置が薄い試料に適用できない最も大きな制限となっている。図8には通常のレーザーフラッシュ装置によりサブmm厚さの試料(標準物質 CRM5804a²⁶⁾と同質の等方性黒鉛、厚さ: 238 μm)を測定した例を示している²⁷⁾。JIS H 7801

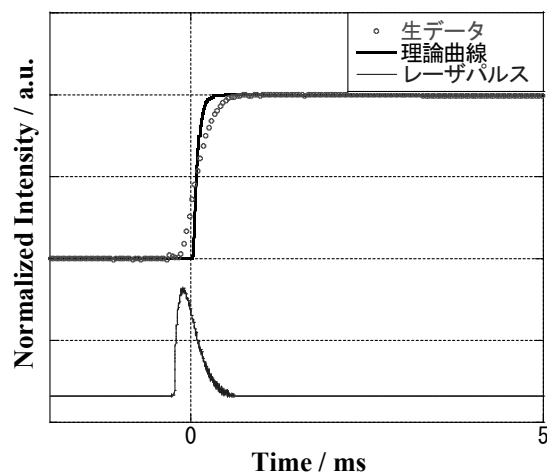


図8 等方性黒鉛(厚さ: 238 μm)の温度上昇曲線と入射レーザーパルス強度²⁷⁾

「金属のレーザーフラッシュ法による熱拡散率の測定方法」ではハーフタイムがパルス幅の3倍以上が推奨されており²⁸⁾、図8はハーフタイム0.414 msに対し加熱パルス幅0.322 msであり、パルス幅の影響が無視できない条件となっている。また、本測定条件では温度検出器の応答速度も十分なレベルに達しておらず、図8に示す温度上昇の測定データは理論モデルによる温度上昇曲線から逸脱が明らかである。本データを用いた解析により得られた熱拡散率 ($8.79 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) は本来の特性値 ($9.82 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) より10%小さく、過小評価されたことが確認できる。

以上から、レーザーフラッシュ法によりマイクロメートル厚さの試料を評価できる計測技術の開発にあたっては上述の二つの条件（短いパルス幅と十分な検出器の応答速度）を満足する必要がある。

3.3 新規熱拡散率計測技術に求められる要求

3.2項で述べた現状でのレーザーフラッシュ法の問題点を踏まえ、新規熱拡散率計測技術の開発に求められる要求は下記の三点となる。

- ①加熱過程は温度上昇カーブに影響を与えないこと；
- ②試料に適当な温度上昇量を与えられること；
- ③昇温過程で十分なデータ数が取れること。

以下に厚さ10 μm のグラファイトシート（厚み方向の熱拡散率： $4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁴⁾）を想定試料として新規計測技術に求められる数値的な要求を試算した。

【加熱パルス幅】

要求事項①についてJIS H7801よりレーザー光源のパルス幅はハーフタイム $t_{1/2}$ の1/3より短い必要がある²⁸⁾。ここで10 μm のグラファイトシートのハーフタイムは式(2)より3.5 μs と推定される。したがって、本試料を測定するための装置のレーザー光源のパルス幅は理想的にはサブ μs 以下とすることが必要となる。

【加熱パルス強度】

要求事項②について温度検出器出力のバックグラウンドに対して十分なS/N比で温度上昇を観測するためには1 K以上の温度上昇が必要となる。ここで1 Kの温度上昇に必要な熱エネルギー Q は、試料の比熱容量 c 、密度 ρ 及び加熱面積 A から見積ることができる。

$$Q = c \cdot \rho \cdot A \cdot d \cdot (1 \text{ K}) \quad (15)$$

ここで、加熱面積を100 mm^2 、比熱容量を約 $8.5 \times 10^2 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ²⁹⁾、密度を約 $1.4 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ ²⁹⁾ とすると $Q = 1.2 \text{ mJ}$ のエネルギーが必要となる。しかし、実際の測定においてはレーザー光の径と試料の面積の兼ね合いで

レーザー光がすべて試料に照射できるわけでもなく、その上、照射されたレーザー光のエネルギーを試料がすべて吸収できるわけでもない、例えば、鉄は1064 nm波長の光に対しての吸収率が0.30、アルミニウムは0.05、銅は0.02しかない³⁰⁾。そのため、レーザー光源のパルスエネルギーは1パルスあたり10 mJ以上が必要となると考えられる。一方、1回のレーザー照射により数10 mJの加熱を行った場合、照射時の試料表面の過度な温度上昇による試料表面の焼損が懸念される。加熱パルス強度の上限に関しては実証実験により最適な強度条件を設定する必要があると考えられる。

【温度検出器の応答速度】

要求事項③について温度上昇カーブに対する理論曲線のフィッティングにおいて正確な測定結果の解析を行うためには昇温過程における十分なデータ数が必要となる。JIS H 7801ではハーフタイムの1/100より短いサンプリングレートが推奨されており²⁸⁾、これは温度上昇が顕著な部分であるハーフタイムまでに100点以上のデータ数が必要であることに相当する。前述のハーフタイム(3.5 μs)の場合、0.04 μs ($=t_{1/2}/100$) ほどのデータ取得が必要であり、すなわち、測温側には25 MHz以上の速い応答性が必要となる。

温度検出器として想定される放射温度計に関して1 K程度の温度上昇の観測には増幅器付属の放射計が適当であると考えられる。一般的な市販の増幅器付属の放射計での応答速度は10 MHz程度までであるため、電流型増幅回路を独自に構築することによる増幅器の応答性の最適化を図る必要がある。

3.4 今後の装置開発に向かって

マイクロメートル厚さに対する新規熱拡散率計測技術は、レーザーフラッシュ法の範囲を拡張する方向性で開発するのが良いと考える。測定装置に対する要件としてグラファイトシートを想定した条件では①パルス幅：サブ μs 以下、②パルス強度：数10 mJ程度、③応答速度：25 MHz以上と試算された。実際の開発では新規に構築する計測システムにおいて実証実験を行いレーザー光源のパルス幅と強度などの最適な条件を探す必要がある。単パルス光源による開発が困難となった場合は、1回で十分大きな温度上昇を得る方式に加え、弱い加熱を繰り返して放射温度計の測定時間幅を数 μs に絞って繰り返し測定し積算する方式も検討する。

4. 標準物質の現状と課題

4.1 標準物質に求められる条件

材料の評価や熱設計に対するシミュレーションに要求される正確な熱物性値を計測するためには、計測の信頼性の確認作業が重要となる。熱物性計測装置の測定信頼性の確認には、特性値が既知の標準物質による測定装置の信頼性及び測定の妥当性を確保することが行われる。

JIS Q 0030「標準物質—選択された用語及び定義」では、標準物質は「一つ以上の規定特性について、十分均質、かつ、安定であり、測定プロセスでの使用目的に適するように作成された物質」と定義されている³¹⁾。実際の標準物質には均質性及び安定性に加え、毒性がないなどの取り扱いの容易さや素材供給の継続性などが求められる。

また熱拡散率標準物質のような物性値が特性量となる標準物質の場合には装置の校正や妥当性を実施したい範囲に合致する標準物質候補材を選定することが必要である。

4.2 熱拡散率標準物質の現状

現在、国立標準研などの公的な機関から供給される熱物性値の標準物質の多くは熱伝導率と比熱容量に関する

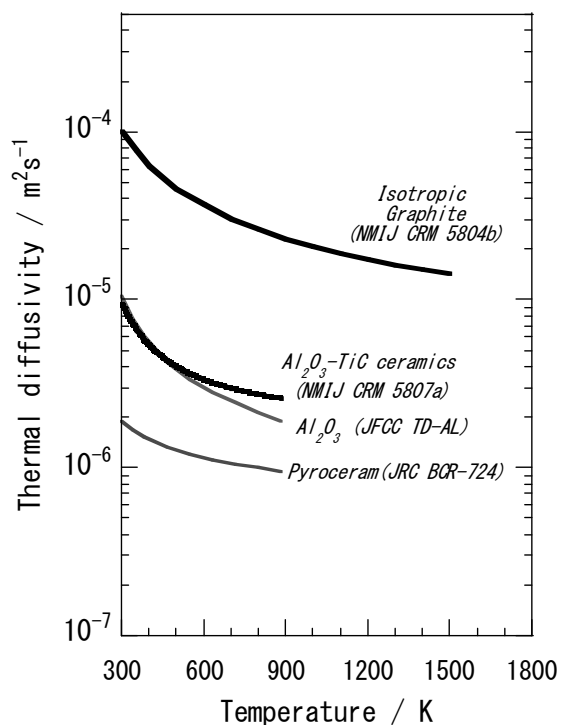


図9 熱拡散率標準物質の特性値

ものであり、熱拡散率に関する標準物質は非常に少ない状況である。現在入手可能な熱拡散率標準物質は、欧州標準物質計測研究所 (Joint Research Centre, JRC) から供給されるガラスセラミックス (BCR-724: Pyroceram)³²⁾、日本ファインセラミックスセンター (Japan Fine Ceramics Center, JFCC) から供給されるアルミナ (TD-AL: Al₂O₃)³³⁾及びNMIJから供給されるアルミナセラミックス (CRM5807a; Al₂O₃-TiC)と等方性黒鉛 (CRM5804b; Isotropic Graphite)である³⁴⁾。これらの標準物質はいずれもレーザフラッシュ法により特性値が値付されている。図9に各標準物質の特性値を示す。これらの標準物質の熱拡散率は10⁻⁶m²s⁻¹から10⁻⁵m²s⁻¹であり、現状では産業的にニーズのある10⁻⁷m²s⁻¹から10⁻⁴m²s⁻¹の測定範囲を十分にカバーしていない状況となっている。

4.3 標準物質の課題及び候補

近年、電子機器の高集積化及び機能の向上に伴い、放熱効率が高い10⁻⁴m²s⁻¹程度の熱拡散率を持つ高熱拡散材料の需要が高まっている。同時に絶縁や封止を目的として低熱拡散材料 (10⁻⁷m²s⁻¹程度)であるガラスや樹脂等も多く用いられている。このような高い熱拡散率及び低い熱拡散率領域は現状の熱拡散標準物質では対応できず、これに対応した新規熱拡散率標準物質の開発が急務となっている。新規熱拡散率標準物質の素材としては以下が候補材料として考えられる。

①石英ガラス

一般的な石英ガラスの熱拡散率は10⁻⁷m²s⁻¹オーダーであり¹¹⁾、現状の標準物質群より一桁低い特性値を有している。石英ガラスは酸化けい素を主成分とするガラスであり化学的に安定であると共に耐熱温度が1000℃と

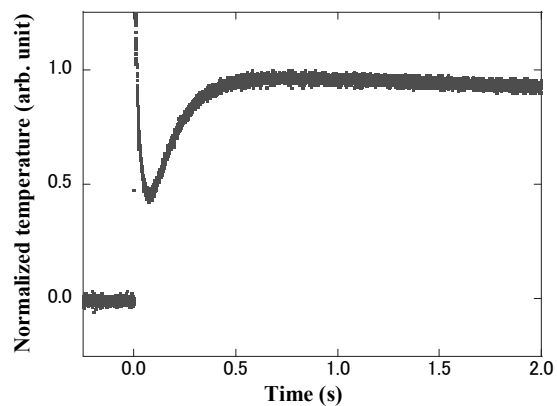


図10 黒化膜のみを付けた石英ガラスの温度変化曲線³⁵⁾

非常に高く、高温領域までの適用が期待できる材料である。また工業分野での基盤材料であるため均質で高品質な素材の入手が容易であることから低熱拡散率に対応する標準物質の有力な候補である。

レーザフラッシュ法での測定に適用する際の問題点としては、透明体であるため加熱レーザが透過してしまうことである。これに対しては測定の際に、試料の表面にレーザ光の透過防止及び吸収のためのカーボンスプレーなどによる黒化膜を作製する必要がある。この場合、黒化膜を塗布することによる測定の不確かさの評価を行わなければならない。

NMIJ では石英ガラスを候補材料とした標準物質開発を進めており、これに関連して予備実験として石英ガラスの熱拡散率測定を行った。図 10 に石英ガラスをカーボンスプレーのみで測定した時に得られた温度変化曲線を示す³⁵⁾。 $t=0$ でのレーザ照射直後にレーザ光が透過したことによる温度ギャップが生じた。この結果から得られた熱拡散率は $1.03 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となる。これに対して、図 11 にスパッタ装置を用いて約 32 nm の金膜を試料表面に成膜した後にカーボンスプレーによる黒化膜を塗布した試料の結果を示す。金膜及び黒化膜のある状態で得られた温度変化曲線は図 10 で見られた温度ギャップが生じなく、理想的な温度曲線となっていることが分かる³⁵⁾。熱拡散率の解析結果は $8.35 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ となる。図 10 の結果と比較すると、光が透過すると熱拡散率が過大評価されたことが分かる。この結果から透明体においても金膜及び黒化膜による光の透過防止により熱拡散率が正確に評価できることが明らかとなった。

②グラファイトシート

グラファイトシートは黒色で測定の際に黒化処理が不要なため、レーザフラッシュ法での測定に最適な材料で

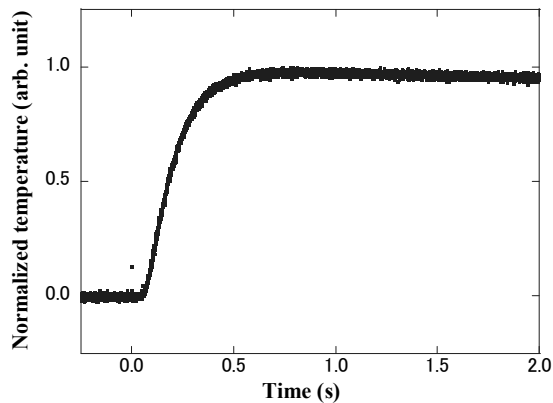


図 11 金膜及び黒化膜を付けた石英ガラスの温度変化曲線³⁵⁾

ある。また、グラファイトシートは黒鉛の単結晶に近い亀甲状の層が重なった結晶構造を有しシート面方向に黒鉛の c 軸面が配向している。層と層の間は弱いファンデルワールス力で結合しているため厚み方向の熱拡散率は約 $4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ²⁴⁾と標準物質 CRM5807a より低い熱伝導率を持ち³⁴⁾、低熱拡散率な標準物質の候補材料である。実用化されているグラファイトシートはマイクロメートル厚さであり、本物質を標準物質候補材料とし 3 章で議論した新規標準熱拡散率計測技術の測定装置により値付けすることにより、シート材熱拡散率標準物質として熱拡散率測定における信頼性及び測定の妥当性を確保への貢献が期待できる。

③金属材料

多くの金属の熱拡散率は $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり¹¹⁾、現状の標準物質群より高い熱拡散領域に対応する材料となることが期待できる。具体的に候補となる材料としては $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ オーダーの熱拡散率を持つ金 (Au)、銀 (Ag)、或いは亜鉛 (Zn) となる。しかし、金属は金属光沢を有し光の吸収率が低いため、測定の際には試料表面に黒化処理が必要となる。

5. まとめ

本調査研究において、各熱拡散率・熱伝導率計測技術及び熱拡散率標準物質の供給現状を調査した。その結果に基づいた検討により今後の研究の方向性が得られた。

まず、熱拡散率計測法は加熱方法から 4 種類に区分でき、それぞれの特徴を示した。その中でパルス加熱法は原理が簡潔で不確かさ評価が明確であるため、標準計測法として採用されている。各計測法の特徴の比較より、現状測定が困難なマイクロメートル厚さ試料を対象とした熱拡散率標準設定のための計測技術の開発には、パルス加熱法の測定領域を拡張するアプローチが最適であると判断した。当該技術の開発にあたり、レーザ光のパルス幅と強度の最適バランスの選定、及び検温側の時間分解能の向上が技術課題であることが明確化された。

次に、熱拡散率標準物質の現状に関して調査し、現在の標準物質群では標準ニーズのある特性値範囲が十分にカバーされておらず、対応する熱拡散率域を拡張することが今後の課題であることが明らかとなった。石英ガラス及び金属材料を標準物質の候補と上げたが両者ともに黒化処理を必要とするが適切な処理により正確な値付けが可能であると考えられる。グラファイトシートは新規マイクロメートル厚さの標準物質の候補と上げた。

謝辞

本調査研究を行うにあたり、熱心なご指導・ご意見を賜りました熱物性標準研究グループの阿子島めぐみ主任研究員に深く感謝の意を表すとともに厚く御礼申し上げます。本調査研究報告の発表のプレゼンテーション及び執筆において有益なご意見を賜りました物質計測標準研究部門の山田修史熱物性標準研究グループ長、竹歳尚之副部門長に深く感謝いたします。最後に、本調査研究において、さまざまな面から支援して下さった物質計測標準研究部門熱物性標準研究グループの皆様に深く感謝します。

参考文献

- 1) 馬場哲也:日本熱電学会誌, 4 (2007), 20.
- 2) JIS A 1412-1:2016 熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法-第1部:保護熱板法(GHP法).
- 3) JIS A 1412-2:1999 熱絶縁材の熱抵抗及び熱伝導率の測定方法-第2部:熱流計法(HFM法).
- 4) JIS R 2616:2001 耐火断熱れんがの熱伝導率の試験方法.
- 5) S. E. Gustafson, Rev. Sci. Instruments. 62 (1991), 797.
- 6) JIS R 1611:2010 ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量/熱伝導率の測定方法.
- 7) JIS R 1689:2018 ファインセラミックス薄膜の熱拡散率の測定方法.
- 8) D. G. Cahill and R. O. Pohl, Phys. Rev. B 35 (1987), 4067.
- 9) JIS R 7240:2018 放熱用グラファイトシートのレーザスポット周期加熱放射測温法による熱拡散率の求め方.
- 10) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, J. Appl. Phys. 32 (1961), 1679.
- 11) 日本熱物性学会編:新編熱物性ハンドブック(養賢堂, 2008).
- 12) 日本機械学会編:新編伝熱工学の進展(養賢堂, 2000).
- 13) 馬場哲也:第17回日本熱物性シンポジウム論文集(1996), 379.
- 14) R. Cowan, J. Appl. Phys. 34 (1963), 926.
- 15) D. A. Watt, Brit. J. Appl. Phys. 17 (1966), 231.
- 16) J. A. Cape and G. W. Lehman, J. Appl. Phys., 34(1963), 1909.
- 17) D. Josell, J. Warren and A. Cezairlyan, J. Appl. Phys., 78(1995), 6867.
- 18) M. Akoshima, T. Baba, Therm. Conduct. 28 (2005), 497.
- 19) サイエンス&テクノロジー株式会社:熱伝導率・熱拡散率の制御と測定評価方法(株式会社フジブランド, 2009).
- 20) C. A. Paddock and G. L. Eesley, J. Appl. Phys., 60(1986), 285.
- 21) T. Yagi, N. Taketoshi and T. Baba, Proc. 34th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., (2012), A114.
- 22) D. G. Cahill, M. Katiyar and J. R. Abelson, Phy. Rev. B, 50 (1994), 6077.
- 23) アルバック理工株式会社:最新熱測定一基礎から応用まで一(日経印刷株式会社, 2003).
- 24) 林健, 西剛史, 太田弘道, 羽鳥仁人, 野口秀則, 日本金属学会誌, 82 (2018), 396.
- 25) 馬場哲也:平成10年度計量研究所研究講演会「知的基盤と熱物性」資料, (1998), 11.
- 26) M. Akoshima, H. Abe, T. Baba, Int. J. Thermophys., 36(2015), 3272.
- 27) M. Akoshima, H. Abe, T. Baba, Int. J. Thermophys., 36(2015), 2507.
- 28) JIS H 7801:2005 金属のレーザフラッシュ法による熱拡散率の測定方法.
- 29) M. Smalc, G. Shives, G. Chen, *et al.*, Proceedings of IPACK2005 ASME InterPACK '05, (2005), 73073.
- 30) M. Zavala-Arredondo, N. Boone, J. Willmott, D. Childs, P. Ivanov, K. Groom and K. Mumtaz, Mater. Des., 117(2017), 305.
- 31) JIS Q 0030:2019 標準物質一選択された用語及び定義.
- 32) Joint Research Centre (JRC), <https://crm.jrc.ec.europa.eu/p/40456/40495/By-analyte-group/Thermal-properties/BCR-724A-GLASS-CERAMIC-thermal-conductivity-and-diffusivity/BCR-724A&lang=NL>
- 33) 小川光恵, 小川秋水, 向井一夫:熱物性, 17 (2003), 162.
- 34) NMIJ Reference Materials, <https://unit.aist.go.jp/qualmanmet/refmate/index.html>.
- 35) M. Li and M. Akoshima, Int. J. Heat Mass Transf., 148(2020), 119017.