

ソフトマテリアルの熱的機能評価のための 熱物性計測技術と計量標準構築に関する調査研究

劉芽久哉*

(2021年1月31日受理)

A survey on measurement methods for the evaluation of the thermal diffusivity in soft materials

RYU Meguya

Abstract

Soft material is the group of material including the polymeric material, organic material, and the molecular material, which exhibit its deformation or phase transition with relatively low energy. Because of these characteristics of the soft material, it can be used in various devices including electrical or biomedical application. Heat management is always the key of the device development especially in the case of electrical integrated circuit. Therefore, the demand for the thermophysical properties of soft material is increasing and the methodology to measure such properties in soft material is valuable. However, the practical methods to measure thermophysical properties are partially applicable for the soft material but wider range of measurement is required for the soft material having complex shape and fragility.

In this survey, the various method for the determination of the thermophysical properties are investigated and the direction of the research development for the novel methodology suited for the soft material will be considered.

1. 調査研究の背景

ソフトマテリアルは、有機・高分子関連材料、生体関連材料を含めた、比較的、力学的に弱くやわらかい材料群を指す。これらの材料は、構造制御が容易であることから、プロセスにより複雑な内部構造を発現させることが可能で、これまで集積回路、LCDなど様々なデバイスの中で機能性材料として利用されてきた。近年、より効率的な熱マネジメント、エネルギー問題への対処として、ソフトマテリアルを熱的な機能材料として用いる検討が盛んに行われてきた。ソフトマテリアルが、微細加工が可能で、微細領域での構造制御が容易であるため

に、局所領域での指向性を持った熱の制御など、この材料群ならではの多彩な熱的機能性を持つと期待されるためである。こうした需要のなかで、ソフトマテリアルを明確に測定対象としている熱物性値に関する方法論や測定技術の確立は遅れている。

本調査研究では、まず材料開発の現場におけるソフトマテリアルの需要について調査し、どのような熱的機能がニーズとして存在するのかを明らかにする。また、そこで用いられるソフトマテリアルの特徴について調べ、測定法に求められる要件を決める材料とする。次に、熱物性値の計測手法の従来手法をまとめ問題点を明らかにしたうえで、ソフトマテリアルに合わせた新規計測手法を提案する。

* 物質計測標準研究部門熱物性標準研究グループ

2. 材料開発におけるソフトマテリアルの需要

ここで取り上げるソフトマテリアルとは、高分子材料、有機材料、生体関連材料など分子性材料の固体である。ソフトマテリアルは、構造制御や成形が比較的容易で、軽量、高い生体適合性、光学的に透明などほかの物質群にはない多くの特徴を持つ。これらの特徴から、複雑な形状を有する部材や、絶縁性が求められるパーツに広く用いられてきた。実用的なレベルではフィルム状のソフトマテリアルが広く用いられており、ディスプレイの偏光板をはじめとする光学材料や、ガスバリア性を生かした包装材料などとして利用されているほか、生体適合性を生かした身近な例としては、コンタクトレンズなどの光学材料にもソフトマテリアルは利用されている。また、他の材料の成形性を上げるために、しばしば複合材料のマトリックスとして用いられることも多く、ほぼすべてのデバイスに用いられている物質群であるといえる。

2.1 材料開発における熱的性質へのニーズ

集積回路などでは、ソフトマテリアルは絶縁材料として用いられ、シリコンウェハと金属などの外部放熱体を接続しデバイス内部での熱制御においては重要な材料である。電子デバイスの集積度が上がるにつれて、これらの部材での発熱性能に注目が集まってきており、熱物性を主なターゲットとした材料開発も近年盛んに行われている。図1に示すのは代表的なソフトマテリアル、特に高分子関連材料における、熱物性をトピックとした論文

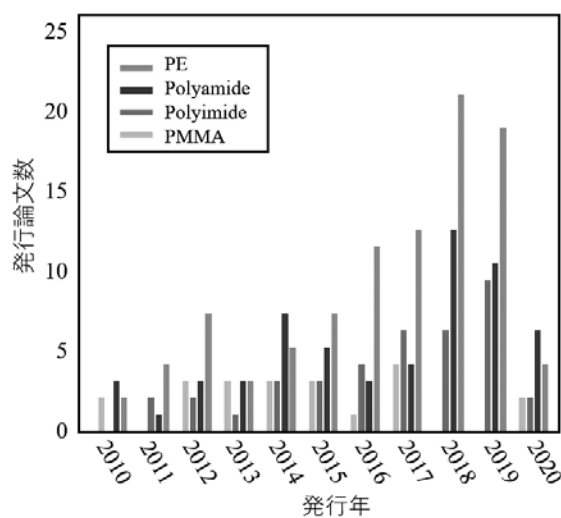


図1 ソフトマテリアルの熱物性をターゲットとした材料開発に関する論文の発行部数推移。

の発行数の推移である。これはトムソン・ロイター社 Web of Science に基づいて “Thermal diffusivity” と各材料をキーワードとして独自に調査を行い、各掲載年の投稿論文数として集計したものである。ここから、近年、ソフトマテリアルの材料開発において、熱物性値をターゲットとした研究が5倍近く増加し、これらの物質群の熱物性向上を目的とした研究が注目され始めていることがうかがえる。

2.2 ソフトマテリアルの特徴

ソフトマテリアルは、分子の集合体として形成される材料で、その性質は分子そのものの性質とそれらが集合することで初めて創発される性質を合わせたものとなる。したがって、ソフトマテリアルの材料開発においてこれらの性質を新たに創発、改良するためには、分子そのものを設計することだけでなくこれらの構造を制御する必要がある。

ソフトマテリアルの構成単位である分子（高分子材料であればモノマーユニット）は、おおよそ数 nm のサイズの原子団である。これに対して、実際に材料として利用されるバルクは m スケールの材料で、この間には 10^9 のスケールの差がある。ソフトマテリアルにおいて分子がバルクのスケールまで、単一の構造を発現する例はまれで、多くの場合は図2に示すような階層的に複数の構造を有する。ソフトマテリアルは、図に示すように 1 μm から 100 mm スケールにおいて多彩な高次構造を持つ。固体の場合、最も小さなスケールでは、他の材料と同様に結晶構造を持つが、1 μm よりも大きいスケールでは、ラメラ、ラメラスタック、球晶など、多彩な高次構造を発現する。

ソフトマテリアルの熱物性はこれらの階層的な構造に支配されると予想されるが、過去の研究では各スケールの高次構造の制御に対して全体との熱物性値との対応に不明な点が多い。これは、ちょうどこのマイクロスケールに対する信頼性の高い熱伝導率計測法がほとんど存在

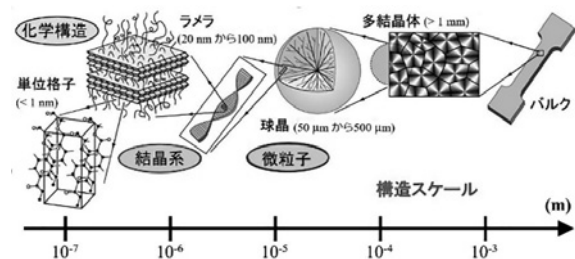


図2 ソフトマテリアルの階層的な高次構造とそれぞれの構造のスケール

せず、構造サイズ毎に対応する熱伝導の研究が行われなかったためである。

2.3 ソフトマテリアルを用いた熱的機能材料開発

ソフトマテリアルの物性が、分子そのものの性質だけでなく集合体としての構造の性質にも影響を及ぼすことから、ソフトマテリアルの開発は大きく分けて二つの段階で行われる。一つは全く新しい化合物を開発する段階、もう一つはすでにある化合物の成形過程を改良し所望の高次構造を発現させ性能を向上させる段階である。

後者の段階では、開発過程である程度大きいサンプルが得られる、評価を並行して行いながら成形過程の最適化をはかれる一方、到達できる最大の物性は化合物によって決まってしまう。前者の段階は、これまでに存在しない化合物を創製することで、全く新しい物性を発現させられる可能性を持っているが、それらの評価手法が限られてくるという難点がある。

ソフトマテリアルが階層的な高次構造を持つことに起因した、これらの材料開発の階層化においては、その評価手法もバルクだけでなく、様々なスケール、形状に対応したものが必要である。次の章では、これまでに確立されてきた熱物性計測手法について調査し、それぞれの適用範囲、特徴について整理する。

3. 既往の熱物性測定方法・測定技術

熱物性値の代表的なものとして熱伝導率があげられる。熱伝導率の実測においては、大きく分けて定常法と非定常法の2つの方法がある。

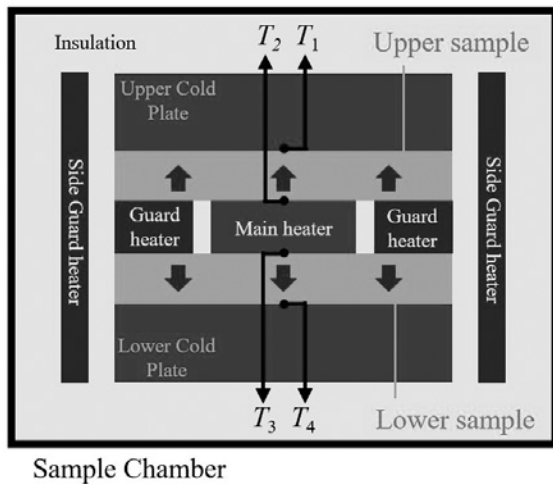


図3 定常法（GHP法）の測定装置概要。

3.1 定常法

定常法とは、基本的には平板状のサンプルの厚さ方向に一定の熱流 Q を流し、平板の面に垂直な方向の1次元熱流が確立している時に、2つの面の温度がそれぞれ一定に保たれた定常状態で熱伝導率を計測する方法である。

熱伝導率は、1次元では、面積 A の断面積の平板を仮定したときの、平板内の温度勾配 dT/dx と単位面積当たりの熱流束 Q/A の比として定義される。これを式で表すと、

$$\frac{Q}{A} = -\lambda \left(\frac{dT}{dx} \right) \quad (1)$$

となり、この時の係数 λ が熱伝導率である。この式をフーリエの法則と呼ぶ。

式(1)は実験的には平板両面間の厚さ Δx と温度差 ΔT を用いて次のように表される。

$$\frac{Q}{A} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (2)$$

したがって測定試料の熱伝導率は次の式で求められる。

$$\lambda = \frac{Q}{A} \times \frac{\Delta x}{\Delta T} \quad (3)$$

定常法を用いて熱伝導率を求めるためには、熱流束と温度勾配 $\Delta T / \Delta x$ を測定することになる。式(3)は断熱真空下で熱損失が無い理想状態を仮定しているが、実際の測定では周囲への熱損失の影響があり、信頼性の高い測定結果を得るためには、熱流束と温度勾配を高い信頼性で測定するとともに、熱損失効果の考慮が必要である。保護熱板法（Guarded Hot Plate method, GHP method）では、図3に示すように、この周囲への熱損失を補償する保護熱板を用いることで試験体内部が理想状態となるように努めている。この手法はフーリエの法則を忠実に再現した測定技術であり、熱伝導率の絶対測定法として知られている。技術文書 ISO-8302¹⁾、JIS A1412-1²⁾ があり、各国標準研でも標準測定法として採用されている³⁾⁻⁵⁾。

定常法には、熱流を直接求める難点を参照試料（熱物性値が既知の材料）と測定試料の同時測定という方法で解消した手法として平板熱流計法（Heat Flow Meter method, HFM method）もある⁶⁾。この手法では熱物性値が既知の比較標準板と温度計で構成される熱流計を用いて試料内部の熱流を見積もっている。これらの定常法の測定法は比較的大きな断面積を持つ試験体を想定しており、計測される物性値はバルクの平均的な値となる。例えば GHP 法の場合、標準的な加熱板の形状は一辺が 300 mm の正方形である。

3.2 非定常法

熱伝導率は、非定常法を用いて測定された熱拡散率と、別途求めた比熱容量、密度との積で算出される場合が多い。非定常法では、時間的に変化する熱流を試料のある位置に与え、それに対する試料温度の時間変化を計測することで熱拡散率を測定する。

非定常状態における物質内部の温度勾配とその時間変化は次の熱伝導方程式と呼ばれる拡散方程式で記述される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (4)$$

ここで温度の時間変化とこの熱伝導方程式に対して、パルス加熱、周期加熱など時間的に変動する加熱を行った場合の試料の温度応答は解析解が得られており、現象も理解され、測定装置も実現している^{7),8)}。

加熱関数による測定の分類の中で、実際の測定ではセンサーとヒーターの位置関係でさらに二つの設定に分けられる。一つは、センサーとヒーターを同じ位置に置く設定、もう一つは、センサーとヒーターを一定距離離す設定がある。以降では、計量標準総合センター（National Metrology Institute of Japan, NMIJ）で実際に開発が進められている計測手法を中心に、個々の計測手法の概要を説明する。

3.2.1 フラッシュ法

フラッシュ法は、パルス加熱の一つである。熱伝導方程式のインパルス応答を基本にした解析により、非定常状態での温度応答が得られる。この方法ではパルス加熱光源に Nd: YAG レーザーやキセノンフラッシュランプなどを用い、測定時間に対して十分短いパルス関数で試料表面に光照射を行い、試料表面での光吸収によって生じた熱による試料の過渡的な温度応答を試料裏面の温度変化として計測する⁹⁻¹³⁾。図4 (a) に示すような一般的な装置構成では、試料裏面の温度計測に放射計を用いることで、加熱、測温ともに非接触のシステムとなっている。非接触・短時間測定であることの簡便性から実用的に広く普及し、ISO-18755¹⁴⁾ や ISO-22007-4¹⁵⁾ も制定されている。また、非定常法としては解析解が明確で測定装置の実現も可能であることから熱拡散率の絶対測定法として、NMIJ をはじめとする国家標準研で採用されている¹⁶⁾。

図4 (b) に示す、典型的なフラッシュ法のサンプル近傍の1次元モデルでは、真空断熱下にある平板状サンプルの厚さを d とすると、表面から深さ x の点での時間に対する温度応答は、次のように表される¹⁷⁾。

$$\frac{T(x,t)}{\Delta T} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{n\pi x}{d}\right) \exp\left(-(\pi n)^2 \frac{t}{\tau_0}\right) \quad (5)$$

試料表面では、パルス加熱後から温度は徐々に減少し、試料裏面では徐々に温度は上昇する。十分に長い時間が経過したのち2つの面は同じ温度になる。ここで ΔT は試料裏面の温度応答における最大値で、 τ_0 はこの最大値で試料の温度が一定となるまでにかかる時間（熱拡散時間）である。

熱拡散率は、 τ_0 と試料の厚さの関数であるが、実用的には、 τ_0 で解析を行うよりも温度応答が ΔT の 1/2 に達するまでにかかった時間を用いた近似による手法が簡便で、このハーフタイム法が広く用いられている。理想的な測定条件では、ハーフタイムと試料の熱拡散率は次のような関係で近似される。

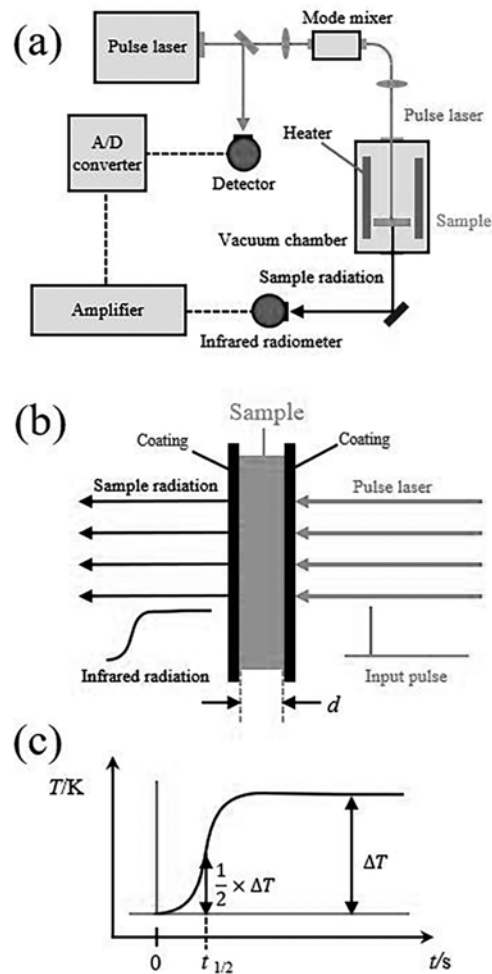


図4 フラッシュ法の測定概要。(a) 測定システム概要。(b) 測定原理。(c) 温度応答曲線。

$$\alpha = \frac{d^2}{t_0} \sim 0.1388 \times \frac{d^2}{t_{1/2}} \quad (6)$$

ここで $t_{1/2}$ はハーフタイムである¹²⁾。実際に計測される試料裏面の温度応答とハーフタイムの概要を図4(c)に示した。

この方法は、パルス加熱光源にパルス幅が非常に狭い(数100 μs)のNd:YAGレーザーやキセノンフラッシュランプなどを用いる。サンプルの標準的なサイズは厚さ数mmで直径10mm程度の円板である。より薄いサンプルの測定においては、測温側の放射計の応答時間や加熱用レーザーのパルス幅などに注意が必要になる。

3.2.2 パルス光加熱サーモリフレクタンス法

パルス加熱を用いた物性値計測を、より熱拡散時間が短い領域(高熱伝導率、薄膜)で行う場合、より高い時間分解能を持ったフラッシュ法のシステムが必要となる。このような要求においては、ヘテロダイン方式のポンプ-プローブ型の測定が有効であり、超短パルスレーザーを用いた加熱と測温で短い熱拡散時間領域の熱物性値の計測を実現した手法がパルス光加熱サーモリフレクタンス法である¹⁹⁾⁻²¹⁾。図5(a)に示すのは典型的なサーモリフレクタンスの装置構成で、二つのレーザーパルスを光学的に遅延させて計測する装置構成である。

サーモリフレクタンス法の測温は、主に金属の反射率温度依存性が高いことを利用して、プローブレーザーの反射強度を計測することで、その面の温度変化を実現している。加熱のレーザーのパルスと、測温用のプローブレーザーのパルスの間の間隔を電氣的、または光学的に遅延させることで、プローブパルス幅に近い時間分解能で、パルス加熱に対するサンプルの温度応答を計測できる。

薄膜表面に超短パルスの加熱レーザーを照射し、光吸収によってサンプルを加熱した場合、光強度はサンプル表面からランバート・ベール則に従い減衰し、それぞれの位置での吸収強度に応じて加熱される。したがって、図5(b)に示すような薄膜内の1次元熱流を仮定すると、この系での熱拡散方程式は加熱レーザーの強度 I 、サンプルの反射率 R 、サンプルの消衰係数 b を用いて、次のように表される。

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{I(1-R)}{\rho c} \beta \exp(-\beta x) \exp\left(-\frac{t}{\tau_p}\right) \quad (7)$$

したがって、試料裏面での図5(c)に示すような温度応答は、レーザーフラッシュ法の場合と同様に導かれ、

$$T(d,t) = \frac{I(1-R)}{\rho c d} \left(1 - e^{-\beta d} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1 - e^{-\beta d} (-1)^n}{1 + \left(\frac{n\pi}{\beta d}\right)^2} (-1)^n \exp\left(- (n\pi)^2 \frac{t}{\tau_0}\right) \right) \quad (8)$$

となる。

この手法を用いることで熱拡散時間の短い領域でも熱物性値を計測することが可能であり、機能性薄膜の評価などに広く利用されている。国内でも薄膜の熱物性計測手法としてJIS規格^{22),23)}として取り扱われている。

3.2.3 周期加熱法

式(4)のような微分方程式は、周波数領域での単一周波数に対する応答を解析することが可能であり、図6a

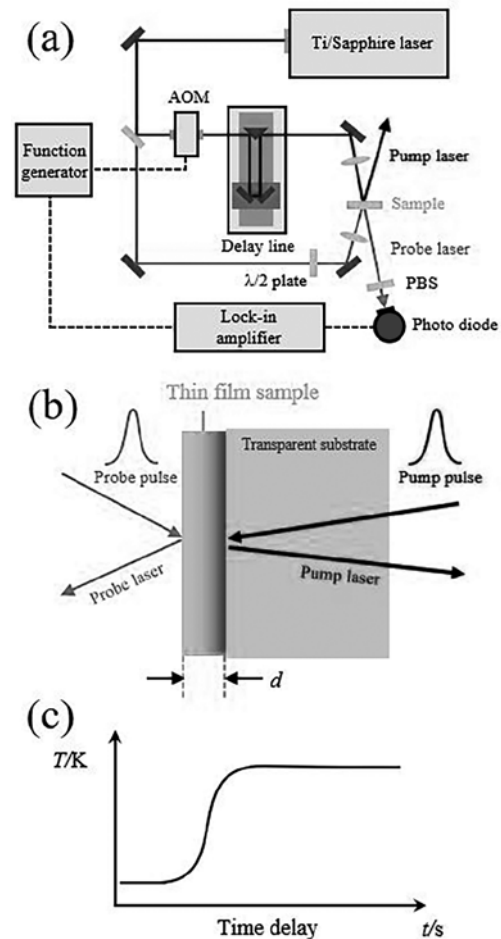


図5 パルス加熱サーモリフレクタンス法の測定概要。(a) 測定システム概要。(b) 測定原理。(c) 温度応答曲線。

に示すように、これを用いて単一周波数の周期的な加熱に対する、測定試料の温度応答を解析し、熱物性値を求める手法が周期加熱法である²⁴⁾⁻²⁸⁾。

周期加熱に対する温度応答はサンプルの内部を伝搬する波（温度波と呼ぶことにする）として扱え、その位相遅れと振幅減衰から熱物性値を決定することができる。図6 (b) に示すような断熱真空下に置かれた平板上のサンプルの表面を周期加熱した場合の、サンプル裏面でのラプラス空間における温度応答は、サンプルの熱浸透率 e 、ラプラス空間の周波数 p を用いて

$$T(d,p) = \frac{2Q}{e\sqrt{p} \left(\exp\left(\sqrt{\frac{p}{\alpha}} d\right) - \exp\left(-\sqrt{\frac{p}{\alpha}} d\right) \right)} \quad (9)$$

となる。したがって試料裏面での温度波の位相遅れと振幅減衰は、

$$\varphi = -\theta - \frac{\pi}{4} - \tan^{-1}\left(\frac{-A^{-2} \sin 2\theta}{1 - A^{-2} \cos 2\theta}\right) \quad (10)$$

$$R = \frac{2Q}{Ae\sqrt{\omega} (1 - 2A^{-2} \cos 2\theta + A^{-4})^{\frac{1}{2}}} \quad (11)$$

となる^{29), 30)}。ここで

$$A = \exp\left(\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d\right) \quad (12)$$

$$\theta = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} d \quad (13)$$

である。したがって、図6(c) に示すようにいくつかの異なる周波数で温度波の位相遅れと振幅減衰を計測することで熱拡散率、熱浸透率などの熱物性値を求めることが可能である。

この方法では通常、蒸着によって製膜した金属薄膜をセンサーやヒーターとして用いてその熱容量を下げるため、センサーの時定数が短く広い周波数帯域でサンプルの温度応答を解析することが可能である。また、パルス加熱などを用いた方法と比べて、サンプルに周波数ごとに分解した熱刺激を与えるため測定中にサンプルに与えられる熱エネルギーが低く、熱的にもろいサンプルに対しても適用可能である。

周期加熱と温度波の解析を用いた熱物性値計測は、プラスチックを対象とした熱物性値計測で実用化されており、温度波熱分析法 (Temperature Wave Analysis, TWA) と呼ばれ ISO22007-3³¹⁾ として国際標準に制定されている。また、グラファイトシートを対象とした計測方法として、JIS R 7240 : 2018³²⁾ も制定されている。

4. ソフトマテリアルの熱物性値測定に適切な測定手法の検討

3章では、熱物性値に関する既往の測定方法、測定技術についてまとめた。これらの既往の方法・技術について、ソフトマテリアルの熱物性測定への適性を検討した。表1にこれらの測定法の概要と、装置構成、原理などに従った分類を表1にまとめた。

定常法の測定では、計測が容易な温度勾配が生じた定常状態を実現することが必要であり、得られる測定値はバルクの平均値である。近年の先端材料、特にソフトマテリアルを用いた新規材料は、材料の形態を薄膜化、微細化することによって特有の性質を発現させている。すなわち、高分子フィルムであれば、フィルム上に成型することによって高分子鎖がフィルム面内で配向し異方性を持つことによって、フィルムの各方向はバルクとは異なる物性を持つことになる。したがって、こういった微

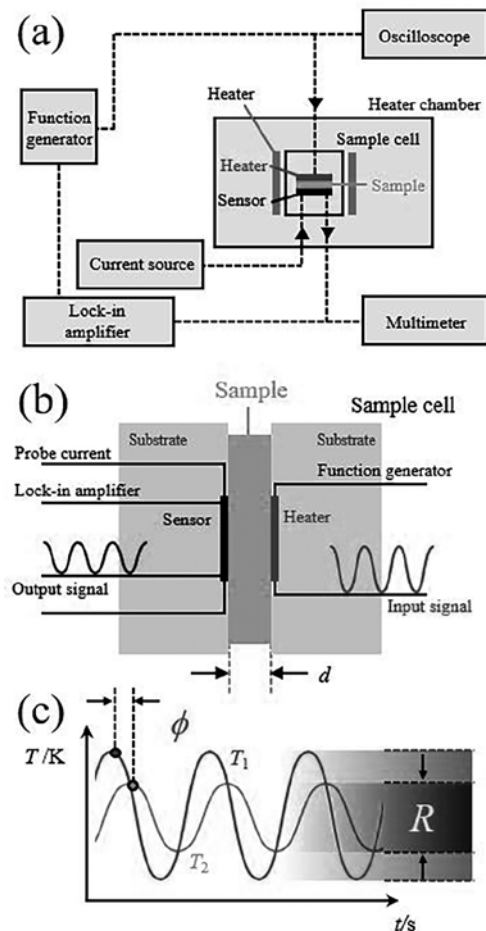


図6 温度波熱分析法の測定概要。(a) 測定システム概要。(b) 測定原理。(c) 温度応答曲線。

細化が進んだソフトマテリアルを熱設計に用いる際には、元のバルクの物性値とは異なる、その成形体に特有の値を用いる必要があると言える。

微細化、薄膜化された材料においては、定常法における有効な温度勾配を試料内に作る事が困難になってくる。そのため、定常法によるソフトマテリアルの熱物性測定は容易ではないと言える。

次に、非定常法を用いた熱物性値の測定について検討する。非定常法ではパルス的であったり、交流的であったりする温度刺激を試料に与え、それに対する応答を時間に対して観測することで熱物性値を得る。定常法の測定と比較して、信号を検知しやすいと期待できる。

フラッシュ法は、加熱に有利な可視や近赤外波長の強い光を照射し吸収させて加熱し、赤外波長の放射計で温度応答を観測する。ソフトマテリアルは可視、赤外領域での光学浸透長が非常に長い材料が多く、フラッシュ法の測定では、表面黒化処理などによって光学浸透長が非常に短い光吸収層を導入する必要がある。また、物体の温度変化を放射率の変化で検知するには、その波長での分光放射率が高い必要があるため、ここにも黒化処理によって均一な分光分布を持つ放射率の高い層を導入する必要がある。フラッシュ法でソフトマテリアルを測定する場合には、この表面処理が大きな課題になると考える。また、加熱強度が強いため、熱的な刺激で変化しや

すいソフトマテリアルには不向きであると思われる。

パルス光加熱サーモリフレクタンス法は、超短パルスのレーザーをサンプルの加熱に用いてその応答を観測するが、ソフトマテリアルに対するフェムト秒レーザーの照射は、熱的なダメージだけでなく予期せぬ化学反応を誘起するため不向きである。また、加熱面に金属薄膜を製膜するなどのプロセスも、サンプルに対して少なからず影響を及ぼすことが予想される。

周期加熱法は、比較的強くない加熱強度に対してサンプルの温度応答を観測する。微小な試料への適用例も多く、多様性がある。これらの特徴は、熱的にもろいソフトマテリアルの測定に適していると考えられる。また、本研究ではソフトマテリアルの中でも微小立体の試料の測定ニーズがあると考えており、その考えに

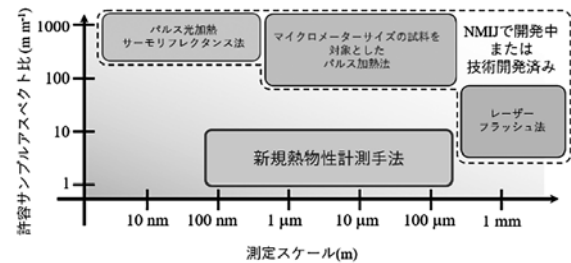


図7 NMIJで開発中または開発済みの技術に対する新たな測定手法の位置づけ

表1 種々の熱物性計測手法の概要と分類

	原理	測定法	規格	加熱関数	特徴
定常法	バルクサンプル中の温度勾配と熱流を計測する方法	GHP法 HFM法	ISO8302	<p>定常加熱</p>	<ul style="list-style-type: none"> 測定時間が長い 信頼性が高い。 バルクサンプルが必要。
非定常法	ヒーターとセンサーを兼用する方法	熱線法 ホットディスク法	ISO22007-2	<p>ステップ加熱</p> <p>加熱中の温度変化を測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> 短時間で測定可能。 導電材料に不向き。 試料形状が大きい。
	瞬間加熱の減衰を測定する方法	レーザーフラッシュ法 サーモリフレクタンス法	ISO22007-4 ISO18755	<p>パルス加熱</p> <p>加熱後の温度変化を測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> 短時間で測定可能。 試料形状が小さい。 信頼性が高い。 薄膜の測定が可能。 表面処理が必要 透明サンプルに不向き。
	2点間の位相遅れから求める方法	温度波熱分析法 フォトサーマル法	ISO22007-3	<p>周期加熱(位相)</p> <p>2点間の位相遅れを測定</p>	<ul style="list-style-type: none"> 低エネルギーでサンプルへの熱的ダメージが少ない。 サンプルからの温度応答の解析が正確かつ容易。 面内方向の空間分解能が高い。 許容サンプル形状が汎用的。

も対応できると期待する。

4.1 ソフトマテリアルの熱的機能評価における既往手法の問題点

ソフトマテリアルは多彩な高次構造を持ち、実際に利用されている材料も、微細化や薄膜化することによって機能発現しているため、単一のスケールや単一の形状のみではこれらの物質群をターゲットとした有用な計測手法とはならない。一方、これまで開発されてきた計測手法は、その多くが板状のサンプルを想定しており、3次元的なサンプルについては計測する手法が確立されていない。また、熱物性計測における加熱のシグナルも、多くの場合がパルス状の加熱で、瞬時的に高いエネルギーをサンプルに与えるため、ソフトマテリアルをはじめとした、熱に対して変化しやすく、もろい対象に対しては不向きであると言える。これまでNMIJの熱物性標準研究グループで開発されてきた熱物性計測手法を、個々の方法がターゲットとしているスケールと、測定方向とそれに垂直な方向のアスペクト比で分類すると図7のようになる。これまでNMIJで開発されてきた計測手法は測定対象のスケールとしてはnmからmmスケールまでの幅広い領域をカバーしているものの、その多くが板状、薄膜、フィルムなどの2次元的なサンプル形状をターゲットとしていることがわかる。ソフトマテリアルのより多彩な形状を計測する上では、現在の測定システムではカバーしきれていないアスペクト比が低いサンプルへ適用可能な方法を開発する必要がある。

4.2 新規熱物性計測手法の提案

本調査研究では以下に挙げる3点を満たす測定システムを新たに開発し、一辺の長さが1 μm から100 μm の微小立体の熱伝導率測定を可能にし、ソフトマテリアルをはじめとした熱的機能材料の評価手法を構築することを提案する。(1) 微小立体が計測可能な熱物性値測定用プローブを有するシステム。微小立体からの温度応答の確実な検知のためには、プローブは低熱容量で熱起電力10 $\mu\text{V/K}$ 以上の感度が要求される。プローブ先端は曲率半径が10 μm 以下であることが望ましい。(2) MEMS技術を用いた微小な周期加熱機構を有するシステム。測定対象であるソフトマテリアルの熱拡散率を $1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $1 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、熱浸透率を $300 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$ から $3000 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1/2}$ と想定すると[33]、交流加熱は0.1 kHz から100 kHzの周波数範囲が良い。(3) 他の構造解析手法と統合可能な計測システム。熱伝導率を構造と対応付けるため、将来的に既存

の構造解析手法(赤外分光, X線回折等)と統合できる熱伝導率測定システムが必要である。以上の機能を満たす新規の測定システムとして、ソフトマテリアルをはじめとした、これまで標準的な測定手法の測定対象から外れていたサンプルを広く測定可能にする。

5. まとめ

本調査研究では、ソフトマテリアルを中心に熱的機能の産業応用が期待される材料の評価技術と必要となる計量標準の構築に向けて、熱物性計測技術の既往手法や材料の産業応用の動向を調査し、今後の研究開発の方向性を検討した。ソフトマテリアルの材料としての特徴を整理し、これまで開発されてきた熱拡散率測定手法と比較することで、従来法でカバーされない空白領域があることを明らかにした。今後はソフトマテリアルを中心とした熱的機能材料の物性評価に対して、従来法に加えて新規熱物性計測手法を適応していくことでより幅広い材料開発に貢献できることが期待される。

新測定法の開発は、将来的にはソフトマテリアルだけでなく、幅広い物質群に適用していくことを長期的な目標としており、複合材料のフィラーなどこれまで直接計測が困難であった試料に対しても熱伝導性の定量化を行うことを可能とすることで先端材料開発に役立つデータセットが提供できるようになると考えられる。

今後は、本調査研究で提案した試料をターゲットとした新規測定法の確立に向けて、測定システムのハードウェア、より複雑な形状へと適用可能な熱伝導解析のソフトウェアの2つの方面からの技術開発を進める。

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グループ長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およ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八木貴志材料構造・物性研究グループ長、竹歳尚之研究副部門長(現計量標準普及センター長)、権太聡研究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へ深く感謝します。

参考文献

- 1) ISO 8302: 1991, "Thermal insulation - Determination of steady-state thermal resistance and related properties - Guarded hot plate apparatus"
- 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) R. R. Zarr, J. Wu, H. K. Liu, "NIST-NPL Bilateral Comparison of Guarded-Hot-Plate Laboratories from 20 °C to 160 °C", *Natl. Inst. Stand. Technol. Tech. Note*, **2059**, 44 (2020).
- 4) B. Hay, J. Hameury, J.-R. Filtz, F. Haloua, R. Morice, "The metrological platform of LNE for measuring thermophysical properties of materials", *High Temp. High Press.*, **39**, 181-208 (2010)
- 5) J.-R. Filtz, B. Hay, J. Hameury, "Thermophysical Properties of Materials: New Metrology Challenges at LNE to Reduce the Uncertainties", *Int J Thermophys.*, **32**, 2741-2751 (2011)
- 6) 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).
- 7) E. R. G. Eckert, R. M. Drake, "Analysis of Heat and Mass Transfer", (Hemisphere, New York, 1987)
- 8) H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, "Conduction of Heat in Solids", (Oxford University Press, U.S.A, 1986)
- 9) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott, "Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity", *J. Appl. Phys.*, **32**, 1679-1684 (1961).
- 10) R. Cowan, "Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures", *J. Appl. Phys.*, **34**, 926-927 (1963).
- 11) J. A. Cape and G. W. Lehman, "Temperature and Finite Pulse - Time Effects in the Flash Method for Measuring Thermal Diffusivity", *J. Appl. Phys.*, **34**, 1909-1913 (1963).
- 12) L. M. Clark, R. E. Taylor, "Radiation loss in the flash method for thermal diffusivity", *J. Appl. Phys.*, **46**, 714-719 (1975).
- 13) M. Akoshima, T. Baba, "Laser Flash Thermal Diffusivity Measurements of Isotropic Graphite and Glass-like Carbon", *Therm. Conduct.*, **28**, 497-506 (2005).
- 14) ISO 18755: 2005, "Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Determination of thermal diffusivity of monolithic ceramics by laser flash method"
- 15) ISO 22007-4: 2017, "Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity — Part 4: Laser flash method"
- 16) 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.
- 17) D. A. Watt, "Theory of thermal diffusivity by pulse technique", *Br. J. Appl. Phys.*, **17**, 231 (1966).
- 18) C. A. Paddock and G. L. Eesley, "Transient thermorelectance from thin metal films", *J. Appl. Phys.*, **60**, 285-290 (1986).
- 19) N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, "Development of a Thermal Diffusivity Measurement System with a Picosecond Thermorelectance Technique", *High-Temp. High-Press.*, **29**, 59-66 (1997).
- 20) N. Taketoshi, T. Baba, A. Ono, "Observation of Heat Diffusion across Submicron Metal Thin Films Using a Picosecond Thermorelectance Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1268-L1271 (1999).
- 21) T. Baba, N. Taketoshi, T. Yagi, Development of Ultrafast Laser Flash Methods for Measuring Thermophysical Properties of Thin Films and Boundary Thermal Resistance", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **50**, 11RA01-1-11RA01-12 (2011).
- 22) 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—パルス光加熱サーモリフレクタンス法.
- 23) JIS R 1690 : 2018 ファインセラミックス薄膜と金属薄膜との界面熱抵抗の測定方法.
- 24) A. J. Ångström, "Neue Methode, das Wärmeleitungsvermögen der Körper zu bestimmen" *Ann. Physik*, **190** (12), 513-530 (1862).
- 25) P. H. Sidles, G. C. Danielson, "Thermal Diffusivity of Metals at High Temperatures", *J. Appl. Phys.*, **25** (1), 58-66 (1954).
- 26) J. Morikawa, J. Tan, T. Hashimoto, "Study of change in thermal diffusivity of amorphous polymers during glass transition", *Polymer*, **36** (23), 4439-4443 (1995).
- 27) J. Morikawa, T. Hashimoto, "Study on thermal diffusivity of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate)", *Polymer*, **38** (21), 5397-5400 (1997).
- 28) J. Morikawa, T. Kurihara, T. Hashimoto, G. sherbellis, "Thermal diffusivity of thermosetting materials by temperature-wave analysis", *Thermochimica Acta*, **299**,

- 95-100 (1997).
- 29) U. Zammit, M. Marinelli, F. Mercuri, S. Paoloni, F. Scudieri, "Invited Review Article: Photopyro-electric calorimeter for the simultaneous thermal, optical, and structural characterization of samples over phase transitions", *Rev. Sci Instr.*, **82**, 121101 (2011).
- 30) U. Zammit, F. Mercuri, S. Paoloni, M. Marinelli, R. Pizzoferrato, "Simultaneous absolute measurements of the thermal diffusivity and the thermal effusivity in solids and liquids using photopyro-electric calorimetry", *J. Appl. Phys.*, **117**, 105104 (2015).
- 31) ISO 22007-3:2008, "Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity — Part 3: Temperature wave analysis method
- 32) JIS R 7240 : 2018 放熱用グラファイトシートのレーザースポット周期加熱放射測温法による熱拡散率の求め方.
- 33) 日本熱物性学会編：新編熱物性ハンドブック（養賢堂，2008）.