

解 説

フーリエ変換型温度波熱分析法

橋本寿正, 森川淳子

(受取日: 2000年2月8日, 受理日: 2000年5月11日)

Fourier Transform Temperature Wave Analysis

Toshimasa Hashimoto and Junko Morikawa

(Received February 8, 2000 ; Accepted May 11, 2000)

The temperature wave analysis developed by the authors is reviewed in the history of the methodological and technical development of temperature modulated thermal analysis. With this technique the decay of temperature wave which propagates in the thickness direction of film specimen is precisely detected. In particular, the phase shift is stably detected with a high precision in spite of the surrounding conditions, and then it enables a conversion into thermal diffusivity in the heating/cooling run. By inputting a square pulse train with a variable duty factor the high-order harmonics of temperature wave are detected. This principle is applied to a technique called "Fourier transform thermal analysis", which makes it possible to determine simultaneously thermal diffusivity and heat capacity per unit volume as a function of frequency and temperature. It is expected that it might become a powerful tool to analyze a time dependent phenomenon such as glass transition.





















1. はじめに

熱分析は、温度の関数として物性を調べる方法論の総称であるが、熱物性に限定するとDSCなどに限られる。一定昇降温という操作は、一種の温度刺激でそのときの応答を観測するのが熱分析とすれば、積極的に交流的な温度刺激を与え、その応答を温度変化として観測する方法を含んでも良いのではないだろうか。従来型の熱物性は、各温度での擬平衡性を仮定して解析されてきたのに対し、交流刺激型の熱分析が、転移などで分子が動くさまを捉えようという視点、あるいは物質の現実の生産・成形プロセスで受ける熱変化を再現しようという観点から注目を集め、たくさん報告されるようになって来ている。一例をあげると、高分子成形の分野では、より精密な材料設計・成形を目指して、コンピュータシミュレーションの重要性が増している。

ここで絶対不可欠な熱物性は、データベースが乏しい上、ガラス転移や融解領域を含む広い温度範囲での測定方法も十分に普及していない。このような温度域では、材料の大規模な収縮や流動を伴うことが多く、現在市販されている装置では対応困難なケースがしばしば生じている。

積極的に温度変化を用いる方法論は、元来熱伝導率・熱拡散率測定法に分類され、熱分析とは異なった分野として発展してきた。考えてみれば、刺激が熱(温度)で応答も熱(温度)と言う点では同じであり、交流的な熱をあたえるか、一定昇温かの違いでしかない。本解説では、交流温度刺激を用いる測定を概観し、筆者らの発展させてきた方法を詳しく述べる。本方法は、交流通電加熱で与えた正弦波の温度波が拡散する過程を精密に測る方法、特にフィルム試料の厚み方向への熱拡散を観測する非常法法の一つである。さらに、一定昇降温で熱拡散率を測定する熱分析に

Table 1 The characteristic parameters of temperature modulation thermal analysis.

方法	入力	入力形状	測定範囲(Hz)	センサー形状	出力形状
オングストローム	J 光		1~10 ²	熱電対・光電素子	
熱線法	J		ステップ	熱電対・抵抗線	
レーザーフラッシュ	光		ハルス	熱電対・ふく射温度計	
光音響効果	光		10~10 ⁴	圧電素子・マイクロホン	
AC	光		1~10	熱電対	
3 ω	J		10 ² ~10 ³	金属薄膜	
ミラージュ	光		1~10 ²	光電素子	
温度変調 DSC	J		10 ¹ ~10	白金抵抗線・熱電対	
TWA	J		1~10 ⁵	金属薄膜	
FT-TWA	J		1~10 ⁴	金属薄膜	

J: ジュール熱、 光: 光吸収加熱

発展させ、次いで入力温度波を連続パルス波として与え高次高調波の減衰を同時に測定する方法への展開を解説する。高分子材料の熱拡散率データを得る方法としてばかりでなく、試料の変形、分子配列の変化、結晶性などに敏感な方法であることを明らかにし、融解、結晶化、ガラス転移等の相転移を含む広い温度域での熱拡散率・熱伝導率・比熱同時測定法としての可能性について展望する。

なお、本文で用いる記号は、フィルム試料の厚さ d 、熱伝導率 λ 、熱拡散率 α 、体積当たりの比熱 c 、熱拡散長 μ 、その逆数を k 、試料密度 ρ 、定圧比熱 C_p 、与える温度波の角周波数 $\omega (=2\pi f)$ とした。

2. 刺激入力と応答による分類

オングストローム法¹⁾は、交流刺激を与える方法のルーツであり、オリジナル論文が1863年というから歴史的な方法である。多くの測定法はこの流れを汲むもので、熱の与え方、センシング方法、試料形状、解析方法などで、様々な名称が与えられている。最近報告されている交流入力型熱測定の代表的なものをまとめたものが **Table 1** である。これらの方法には、それぞれ独自の歴史があり、適用試料、温度範囲、簡便さなどで一長一短があり、詳細は関連論文、解説²⁾を参照していただきたい。

温度変調DSC (TMDSC)³⁾は、従来型のDSCにプログラムの改良だけで使えるため、ダイナミックDSCなどと呼ばれる方法で最近急速に普及した方法論である。本誌にもすぐれた解説⁴⁾があり、詳細はそちらに譲りたい。

3オメガ法⁵⁾は、装置面では熱伝導率測定で広く用いられる熱線法の交流型で、通電したヒーターの交流温度変化を測定するものである。刺激として与えた周波数の3倍の周

波数について、振幅並びに位相変化を読みとる方法で、広い周波数範囲で測定できるので、グリセリンのガラス転移域で、比熱が周波数依存性を持つことなど注目すべき報告もされている。最近では、特に超薄膜の膜厚方向の熱伝導率測定への応用⁶⁻⁸⁾が盛んである。

ACカロリメトリ法⁹⁻¹¹⁾は、変調光を当てて発熱させる方法で、比熱測定法として発展したが、交流温度が面方向に拡散していくときの減衰を観測する熱拡散率測定法としても研究されている。また、ステップ昇温したときの温度上昇をみる熱線法¹²⁾、パルスの瞬間加熱が伝搬する速度を読むレーザーフラッシュ法¹³⁾も交流法に加えることもできるが、熱分析までの発展は見えていない。光音響効果法、温度波熱分析 (TWA)、フーリエ変換熱分析 (FT-TWA) の3つの方法は、後述するように、薄膜の厚み方向への温度波の減衰を測定する方法である。

交流測定で一番問題となるのは熱拡散長さで、温度刺激が試料中に拡散して、どの距離まで到達するかの目安を与える。つまり、交流的变化をある面で与えても、試料が熱的に厚いとセンサーまで刺激と同一周波数の変化が届かない事を意味する。熱拡散長さは、一般に、 $\mu = (2\alpha/\omega)^{1/2}$ と定義される。この逆数は一種の波数 k で、この量もしばしば解析に用いられる。**Table 1** の測定は、刺激に対して試料温度が同期するような条件、熱的に薄い条件 $kd < 1$ 、または逆に熱的に厚い $kd > 1$ を用いて、温度波の伝搬を測定する方法に大別できる。厳格な区別はないが、表中で測定周波数が低いものは前者、高いものが後者に分けられよう。

以下に薄膜の熱伝導について、筆者らが実際に装置を組み立て発展させた経緯、問題点、結果について詳しく述べたい。¹⁴⁻⁴³⁾

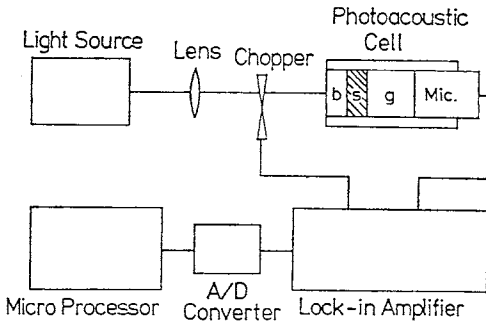


Fig.1 Experimental setup for photoacoustic technique.: (s) specimen; (b) quartz window; (g) air; (Mic) microphone.

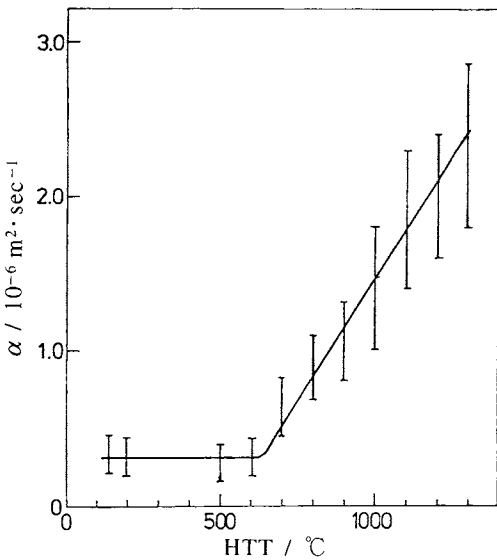


Fig.2 Thermal diffusivity of carbon films prepared at various temperatures (HTT), measured by photoacoustic technique.

3. 光音響効果装置と解析手順

光音響効果法は、分光手法として発達した手法であるが、熱拡散率測定にも展開された。原理的には、オングストローム法の流れを汲み、交流温度の位相遅れを計測する方法である。筆者ら¹⁴⁻¹⁵⁾が試作した基本的な装置構成をFig.1に示す。実際には密封容器である音響セル内に置かれたフィルム状試料の表面を黒くして、チョップ光が吸収され熱に変換されるものと仮定する。こうして発生させた温度波は試料中を減衰しながら伝わり、裏面で空気に伝わ

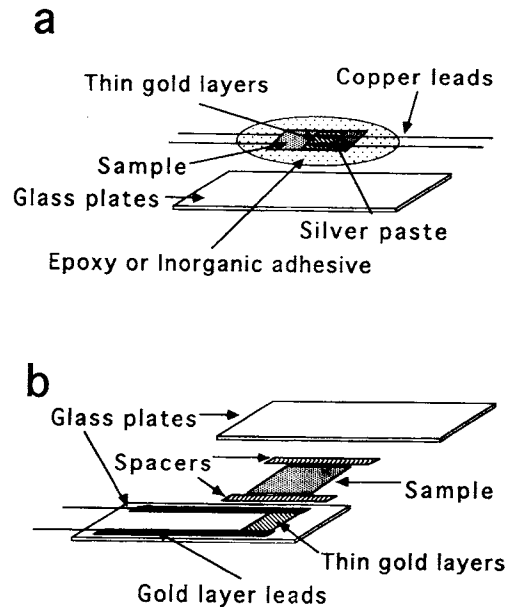


Fig.3 Schematic diagram of the measurement cell for Temperature Wave Analysis (TWA). a) Sensor and heater with the area of 1 mm × 4 mm are directly sputtered on the both surfaces of specimen film. The substrate is epoxy resin. b) The Pyrex plate is used as a substrate on which sensor, heater and lead are sputtered.

て音波になる。この狭い空間の音圧をマイクロフォンまたは圧電素子で検知することで、温度波の伝搬が読みとれる。裏面の温度変化 T は、次式で与えられる。ここで x は伝搬距離、 t は時間、 T_0 は初期温度である。

$$T(x, t) = T_0 \exp\left(-\frac{x}{\mu}\right) \cos\left(\omega t - \frac{x}{\mu}\right) \quad (1)$$

したがって出力音圧をロックインアンプで増幅し、入力をレファレンスとして位相遅れ (x/μ) を読むのが基本原理である。解析は、周波数を変えて測定される音波の位相変化から熱拡散率を算定する。光吸収が大きい黒い炭素材料などに有効で、ポリアクリロニトリルを種々の温度で熱処理した試料の例¹⁵⁾をFig.2に示す。炭化の進行とともに、線状ポリマーがある温度を境として急激に3次元的に架橋して熱拡散率が増大していることがわかる。余談だが、光音響シグナルは意外と強く、75 Hzのチョップした光を当て、マイクの出力をラジオカセットにつないだところ、部屋中に鳴り響くほどの音が出て感動的であった。しかし、高分子薄膜試料でかつ温度変化を広い範囲で測定するには、マ

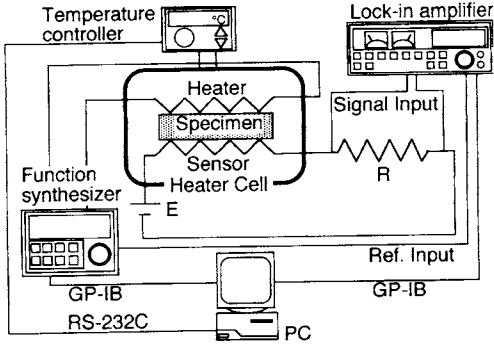


Fig.4 Schematic diagram of measuring system for Temperature Wave Analysis, which consists of two-phase lock-in amplifier, function synthesizer, temperature controller, hot stage, and the detector circuit controlled by personal computer.

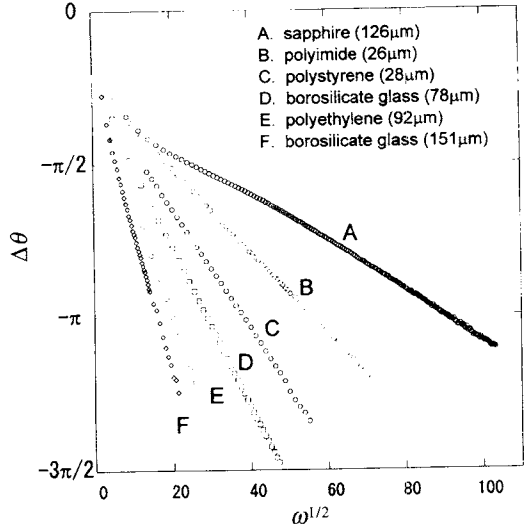


Fig.5 The phase delay $\Delta\theta$ of various materials plotted against square root of angular frequency $(\omega_n)^{1/2}$ of sinusoidal temperature wave.

マイクロフォンを用いての測定に限界がある。

4. 交流電加熱法による熱拡散率計測

光音響法を高感度にする目的で開発した本測定法¹⁾において、交流温度波の発生のためのヒーターおよび物質内部を伝播した微小な温度波検出のためのセンサーとして金属薄膜を採用した。ジュール発熱と電気抵抗温度計として利用する。すなわち試料の厚さ方向にたいして $x=0$ および $x=d$ に薄膜抵抗が平行に配置される。

測定試料は基本的に平坦なフィルム状の高分子材料及び複合系材料を用いる。いずれも厚さが $0.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ 、サイズが $1 \times 1 \text{ cm}$ 程度の平板状に成形し、その両面に $1 \times 4 \text{ mm}$ 程度の長方形に、Au または Ni の薄膜（金属薄膜抵抗）を蒸着し、それぞれヒーターと金属抵抗センサーとして用いる。液体状の試料は、あらかじめ金属蒸着された二枚のガラス板にスペーサーを取り付けた専用の試料容器を用意した(Fig.3)。この様に試料とヒーター・センサーを密着させることで、熱分析装置の問題点である熱抵抗が相当部分回避できる。

測定装置の主要部は、Fig.4のように、試料部・ホットステージ、ファンクションシンセサイザー（熱源）、ロックインアンプより成り立っている。試料の加熱はファンクションシンセサイザーから周波数 f の交流を通电してジュール発熱させることで行われ、加熱周波数を任意に変えることができるが、試料の厚さと熱拡散長が同程度以上になるように決められる。振幅は試料の昇温を防ぐため極力小さくするが、通常は加熱側で 100 mK 程度の温度波が発生する

電力を供給する。

こうして生じた温度波は試料中を拡散し裏面まで到達する。試料裏面の温度変化は、蒸着した金属抵抗の温度依存性を利用して抵抗変化として観測し、ロックインアンプを用いて、加熱面との位相差および振幅減衰が測定される。ロックインアンプを用いる関係から、入力と同一の周波数成分にもとづく抵抗変化分についてのみ測定される。

発熱面から距離 d 離れた面の温度変化 $T(d, t)$ は、 $x=0$ において熱流束 $j = j_0 \exp(i\omega t)$ が試料に与えられるとして、一次元熱拡散方程式を解いて次式のように与えられる。

$$T(d, t) = \frac{\{j_0 \exp(i\omega t) / (1+i)\} \exp\{-(1+i)kd\}}{[(\lambda k + \lambda_s k_s)^2 - (\lambda k - \lambda_s k_s)^2 \exp\{-2(1+i)kd\}]^{1/2} 2\lambda k} \quad (2)$$

ここで、添え字の s は試料両側を挟む物質（厚手のパイレックスガラスなどデータは既知とする）の熱物性値を意味している。この解は、入力された温度の減衰を求めているので、試料の絶対的な温度変化を記述したものではない。実際の測定では、試料の厚さが熱拡散長程度以上になるように周波数を決めると、このような周波数域では式(2)は簡略化され、

$$T(d, t) = \frac{\sqrt{2} j_0 \lambda k \exp(-kd)}{(\lambda k + \lambda_s k_s)^2} \exp\left\{i\left(\omega t - kd - \frac{\pi}{4}\right)\right\} \quad (3)$$

となる。とくに位相に注目すると、以下のように記述できる。

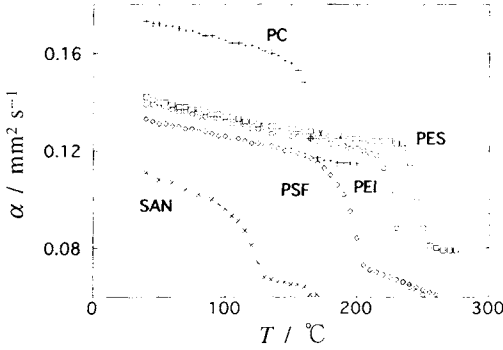


Fig.6 Temperature dependence of thermal diffusivity of glassy polymers by step method; poly(ether sulfone)(PES), poly(ether imide)(PEI), poly(arylether aryl)sulfone (PSF), poly(styrene-co-acrylonitrile)(SAN), and poly-carbonate(PC).

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} d - \frac{\pi}{4} \quad (4)$$

固体・液体にかかわらずほとんどの測定では、与えた周波数の平方根と入力と出力の位相差が、直線関係になる(Fig.5)。Fig.5から明らかなように、種々の物質では、高周波側の位相は直線の変化でかつ周波数0への外挿がほぼ $-\pi/4$ に等しい。この勾配を実験的に求め、厚さが既知であるとすれば、式(4)から熱拡散率が算出できる。図中の各物質の熱拡散率は、文献値と良い一致を示す。

本測定は、熱的に厚い必要があるため、薄膜試料では、測定周波数が高くなる。たとえば熱拡散率が、一般的な高分子の値である $1 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ とすると、厚さ $60 \mu\text{m}$ では 8.8 Hz 以上であるものが、 $0.6 \mu\text{m}$ の薄膜試料では 88 kHz という高い周波数が必要である。本測定システムでは、周波数は 100 kHz までは十分な測定が可能であった。温度の絶対値(振幅)はセンサーと試料の接触抵抗、測定中のセンサーあるいはヒーターのインピーダンスの温度変化など測定上の外乱に強く影響を受ける。一方、位相変化はほとんど測定条件に影響をされない。この方法は、温度の絶対値測定を使わないで、位相遅れを熱拡散率算出に用いるため、測定系の実験条件インピーダンス変化や電圧の変動がデータに反映されないという利点がある。

熱拡散率の温度依存性は、ステップ状に変化させることで、ガラス転移や融解という温度域での測定も可能である。典型的なガラス高分子では、ガラス転移の温度で熱拡散率が大きく変化する(Fig.6)。また、*n*-パラフィン $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$ ¹⁹⁾では、固相-固相転移と融解の熱拡散率変化が極めてシャープに観測され、高い温度解像力を有している方法であるこ

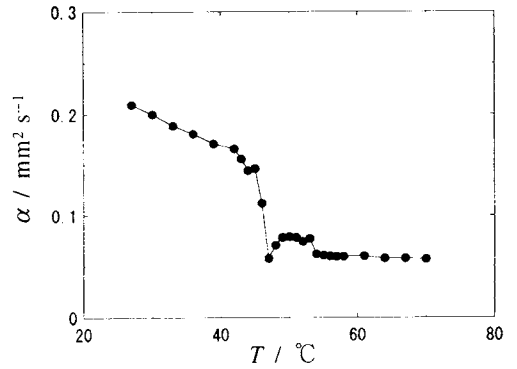


Fig.7 Temperature dependence of thermal diffusivity of *n*-pentacosane($\text{C}_{25}\text{H}_{52}$) by step method.

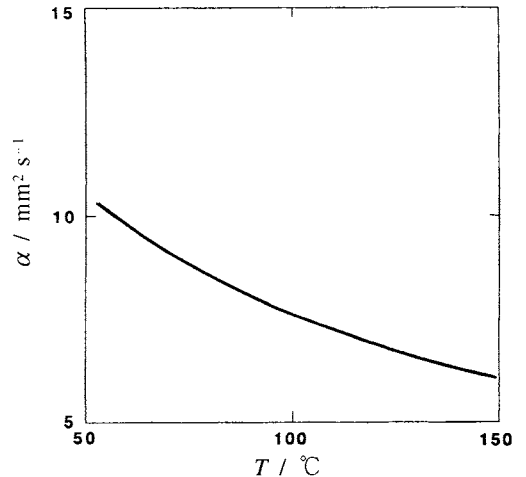


Fig.8 Thermal diffusivity of sapphire by temperature scanning method. The frequency of temperature wave is 410 Hz under a heating/cooling rate of $0.2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

と示している(Fig.7)。このように、熱拡散率と分子運動性は密接に関連している。

5. 熱分析への展開

上記の方法は、温度一定で周波数依存性を測ってその勾配から熱拡散率を求めた。しかし、実際は試料調製が良好なら、周波数0への外挿は、 $-\pi/4$ へいく。したがって、周波数を固定して温度を走査し、そのときの位相の変化を測定すると、熱拡散率の温度変依存性が直接換算できる。すなわち式(4)を変形して次式を得るが、筆者らは、この関係を利用した新しい熱分析法、温度波熱分析(Temperature Wave Analysis : TWA)、を提案した。²⁶⁻²⁸⁾

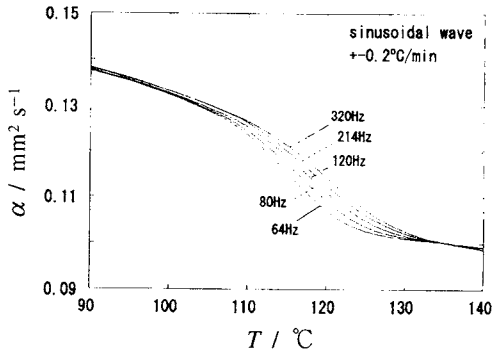


Fig.9 Thermal diffusivity of polystyrene by temperature scanning method. The frequency of temperature wave is as follows; $f = 64, 80, 120, 214, 320$ Hz, thickness $d = 28 \mu\text{m}$, and a heating/cooling rate is $0.2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

$$\alpha = \frac{\omega d^2}{2\left(\Delta\theta + \frac{\pi}{4}\right)^2} \quad (5)$$

Fig.8は、厚さ $120 \mu\text{m}$ の合成サファイアの結果²⁶⁾を示す。温度とともに減少する傾向が見られるが、昇温速度による影響はない。Fig.9は、いろいろな周波数で走査したポリスチレンの熱拡散率を温度の関数として示している。110°C前後に見られる熱拡散率の急激な変化はガラス転移によるもので、この温度域だけに周波数依存性が現れていることがわかる。この周波数依存性は、昇温でも冷却でも同様に再現性があり、ガラス転移における分子運動が緩和過程であることに対応している。ちなみに、転移の前後の温度域では周波数依存性は全く現れていない。

Fig.10は低密度ポリエチレンの昇温-冷却過程でのTWAの結果であるが、この試料の場合は融解域に熱拡散率の急変が観測される。さらに、冷却過程では過冷却が起り、結晶化による熱拡散率の昇温曲線が融解曲線より低温側にずれ込んでいる。TWAを含む交流法のもう一つの特徴は、潜熱の影響が現れないことである。その理由には、ゆっくりの昇温過程では、潜熱による試料の温度上昇が熱拡散率に影響するほどになく、また直流的な変化のため、刺激としてあたえる周波数成分がほとんど含まれていないことが考えられる。これらの特徴的な変化は、他の結晶性高分子や有機結晶の融解-結晶化でも観測された。

このように、熱分析として熱拡散率が求められると、短時間で熱拡散率の温度依存性が得られるばかりでなく、相転移領域で潜熱にマスクされているような熱的性質を知る方法としても興味もたれる。

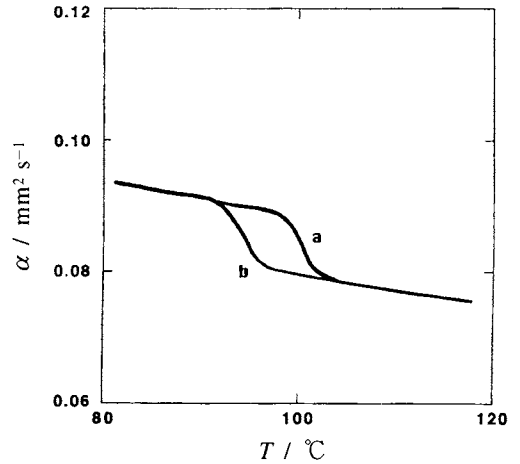


Fig.10 Thermal diffusivity of low density polyethylene by temperature scanning method. The frequency of temperature wave is 18 Hz, and a heating/cooling rate is $0.2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. a; heating, b; cooling.

6. フーリエ法への展開

6.1 測定装置

上記のTWA法の特徴は、(1) 試料がDSC測定程度と、熱拡散率測定システムとしては異例なほど小さい、(2) ヒーター、センサーに薄膜金属を用いて、それらの熱容量や熱抵抗が十分に無視できる。この点を生かしてさらにこの方法を発展させ、連続パルス温度波を刺激として試料表面に与え、応答として得た裏面での温度波をフーリエ変換して、高次高調波の減衰挙動を調べる方法を考案した³¹⁾ (FT-TWAと以下で呼ぶ)。つまり、一回の昇温-冷却で、熱容量と熱拡散率を、周波数分散と温度分散を同時に測定することを可能とした。

基本測定装置、試料に取り付ける電極は、熱拡散率測定および前節のTWAとおなじで、入力電流波形だけが異なる。適当な基本周波数をもつ連続矩形波とし、デューティ比(a)を変化させた電圧を表面電極に印加する。すなわち、デューティ比0.5および0.25の連続パルスをファンクションシンセサイザーから与えて、温度波を発生させた。Fig.11(a)は、そのときの入力波形とセンサーに到達した波形を示すが、センサー位置での温度波は立ち上がりが増加して三角波に近づき、高周波成分が減衰していることを示す。試料はポリイミドフィルム、周波数は88 Hzである。

センサ側での応答を、FFTアナライザーにより検出し、高次高調波の存在確認を行った。このときのパワースペクトルは、Fig.11(b)であるが、高調波成分(n次)がクリアーに観測できていること、デューティ比によって分布が異

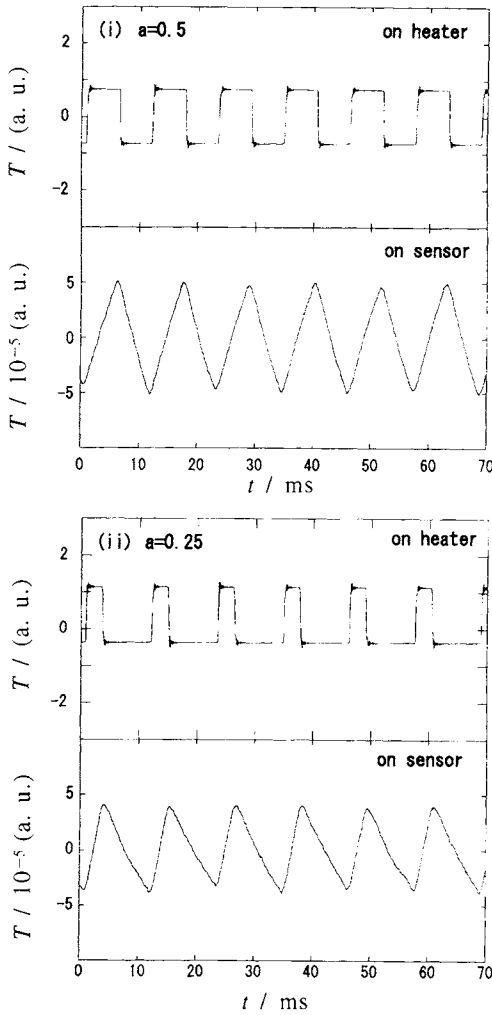


Fig.11(a) Waveforms detected on the heater or on the sensor in polyimide film (25 μm) by inputting a square pulse train with a duty factor i) $a=0.5$, and ii) $a=0.25$. The fundamental frequency is $f=88\text{ Hz}$.

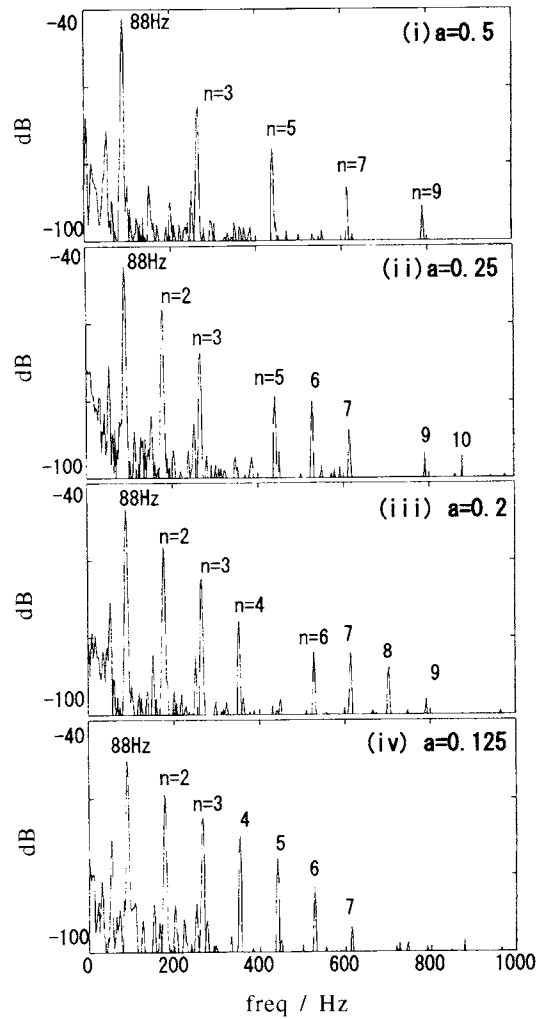


Fig.11(b) Fourier transform of the temperature wave detected on the sensor in polyimide film ($d=25\text{ }\mu\text{m}$) by inputting a square pulse train with a duty factor i) $a=0.5$, ii) $a=0.25$, iii) 0.2 , and iv) 0.125 . The fundamental frequency is $f=88\text{ Hz}$.

なっていることがあきらかである。たとえばデューティ比0.5の場合は、発振周波数の奇数倍の高調波のみが含まれていて、偶数次は観測されていない。 $\sin(an\pi)=0$ になる次数がいずれのデューティでも観測されていない。

FT-TWA法は、この温度波を発生させた状態で、温度を一定速度で走査する方法で行った。典型的な手順では一定昇温速度 0.2 K min^{-1} で昇温または冷却され、その間基準周波数 ($n=1$) から4倍の高調波 ($n=4$) の計測を15秒間隔すなわち $0.05\text{ }^\circ\text{C}$ に一回の温度解像力で測定され、位相遅

れと振幅の減衰を温度の関数として記録していく。すなわち一度の温度スキャンで4つの周波数依存性が観測されることを意味している。

6.2 解析

いま、ファンクションシンセサイザーから周期 T_p 、幅 t_w 、デューティ比 $a=t_w/T_p$ ($0 < a < 1$)の連続パルス電圧 $V(t)$ を発生させ、ヒーターとなる金属薄膜抵抗に印可する。 $V(t)$ を時間の関数として表すと (m は整数)、

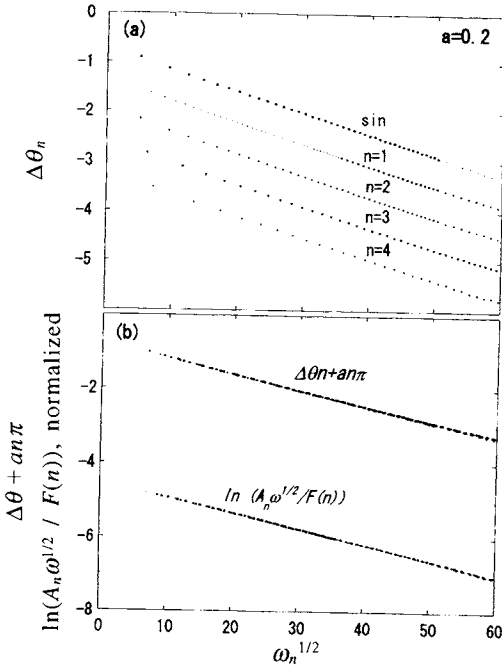


Fig.12 Phase delay $\Delta\theta_n$ and amplitude A_n of each harmonic wave in polyimide film ($d=25\ \mu\text{m}$) at r.t. The duty factor of the input square pulse train is 0.2. The fundamental frequency is scanned from 2 Hz to 572 Hz. The results for the sine wave are also shown. (a) Phase delay $\Delta\theta_n$ of each harmonic, and (b) the master plot of $\Delta\theta_n$ and A_n corrected by Fourier coefficient $F(n)$ for each harmonic.

$$V(t) = \begin{cases} V_0 : 2m\pi < \omega t < 2(m+a)\pi \\ 0 : 2(m+a)\pi < \omega t < 2(m+1)\pi \end{cases} \quad (6)$$

となる。 $V(t)$ をフーリエ変換し、発熱量 j を求めると以下のようになる。

$$j(t) = j_0 \left[a + \sum_{\substack{n=-\infty \\ (n \neq 0)}}^{\infty} \frac{\sin(an\pi)}{n\pi} \cdot \exp\left\{i\left(n\omega t - an\pi\right)\right\} \right] \quad (7)$$

ここで j_0 は熱流束の振幅を表し、印可電圧、ヒーター面積やインピーダンスにより実験的に求められる。各高次項において熱拡散方程式を解き線形結合により表されるとすれば、センサー位置 ($x=d$) における温度変調は次式で表される。

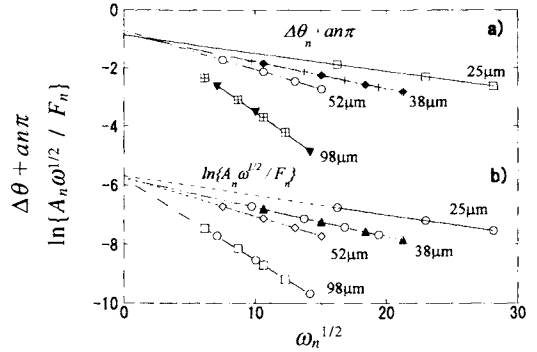


Fig.13 a) The phase delay $\Delta\theta_n$ and b) the amplitude A_n of n^{th} order harmonics in toluene corrected by Fourier coefficient. The thickness of the specimen is $25\ \mu\text{m}$, $38\ \mu\text{m}$, $52\ \mu\text{m}$ and $98\ \mu\text{m}$, duty factor $a=0.2$, and $n=1,2,3,4$.

$$T(d,t) = \frac{2c\sqrt{\alpha}}{(c\sqrt{\alpha} + c_s\sqrt{\alpha_s})^2} \cdot j_0 \sum_{\substack{n=-\infty \\ (n \neq 0)}}^{\infty} \left| \frac{\sin(an\pi)}{n\pi} \right| \sqrt{\frac{1}{|n|\omega}} \exp\left(-\sqrt{\frac{|n|\omega}{2\alpha}} d\right) \cdot \exp\left\{i\left(n\omega t - \sqrt{\frac{|n|\omega}{2\alpha}} d - \frac{\pi}{4} - an\pi\right)\right\} \quad (8)$$

if $kd \gg 1$ or $k\lambda - k_s\lambda_s \cong 0$

ここで、 n は整数を示す。式(8)より距離 d における n 次高調波の位相遅れ ($\Delta\theta_n$) および振幅 (A_n) は式(9)(10)で表される。

$$\Delta\theta_n = -\sqrt{\frac{|n|\omega}{2\alpha}} \cdot d - \frac{\pi}{4} - an\pi \quad (9)$$

$$A_n = B \frac{2c\sqrt{\alpha}}{(c\sqrt{\alpha} + c_s\sqrt{\alpha_s})^2} \left| \frac{\sin(an\pi)}{n\pi} \right| \sqrt{\frac{1}{|n|\omega}} \exp\left(-\sqrt{\frac{|n|\omega}{2\alpha}} d\right) \quad (10)$$

デューティ比や次数を考慮することにより、式(9)からダイレクトに熱拡散率 (α) が、さらに金属薄膜抵抗や周囲への熱の拡散などの装置定数 B を標準試料を用いて較正することにより、式(10)から体積比熱 (c) が求められる。詳細は割愛するが、体積比熱の導出には、入力温度波の振幅を変化させてセンサー上の微小温度変化を計測する方法など、数種の手法の併用により精度をあげることが可能である。式(9)と(10)の意味するところは、サイン波入力の場合と同じく周波数のスキャンによっても、また一定の周波数で高次高調波の解析のみによっても、熱物性値が求められることであり、実用的にはより迅速な測定を可能とする。さら

に次項でふれるが、熱分析として温度を一定速度で変化させる場合には、一回の測定で複数の周波数の温度波を同時に観測し得るという利点をもつ。

6.3 測定事例

熱拡散長と試料厚さが同じとなる周波数 ($kd=1$) 近傍以上では、与えた周波数の平方根と入力と出力の位相差 ($\Delta\theta$) が、直線関係になっていることを確認できる (Fig.12)。試料は $25\ \mu\text{m}$ のポリイミドフィルムで室温での値をプロットしている。主周波数をおよそ $10\ \text{Hz}$ から $200\ \text{Hz}$ まで変化させたときの $n=2, 3, 4$ の高調波を測定したもので、正弦波を入力したときと同じ勾配の直線であることがわかる。さらに式(8)で与えられる規則を適用して、各直線を重ねると Fig.12(b) のように完全に一致し、上記の解析と実験結果が良く対応する。振幅減衰についても全く同様で、高調波成分も試料の熱的性質を反映し、式(9)の規則により変化することを示している。

また本方法は液体試料にも適用でき、Fig.13 にトルエンの室温での周波数と位相一振幅のプロットを示す。試料は厚さを変えているが、同時測定される各高調波の平方根と位相のプロットは理論式で予想されるように、直線でかつ切片も ($-\pi/4$) と一致している。これらの勾配からそれぞれ求めた室温での熱拡散率は、厚さによらず $\alpha=0.089\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ となり、既に知られている値 $\alpha=0.0894\ \text{mm}^2\ \text{s}^{-1}$ とほぼ等しい。⁴⁴⁾ 本方法は、レファレンス試料なしで直接位相から熱拡散率へ換算できることに特徴があり、実際に種々の材料で文献値⁴⁴⁾との良い一致を得ている。⁴²⁾ ただし、本法は試料の厚さを一定と仮定して解析しており、その誤差が熱拡散率へ反映される。現時点では厚み計測あるいは厚さの分布による誤差は5%以内である。熱膨張による厚み変化は、これより十分に小さい。

一方、振幅のプロットも理論から予想されるように位相と同一の勾配を与え、試料厚さにかかわらず、一定の切片に収束している。これは、比熱-熱拡散率が同じ試料では一定の切片を与え、式(10)から体積比熱が得られることを意味している。トルエンを基準物質としてヒーターやセンサー感度といった装置定数を較正すれば、未知の試料につき、位相の測定からは熱拡散率が、そして振幅の切片からは体積比熱が正確に求まることを示している。両者の積は熱伝導率を与える。

典型的なガラス高分子では、ガラス転移の温度で熱拡散率が大きく変化することを確認した。Fig.14 は、ポリスチレンのガラス転移領域のFT-TWA から求めた熱拡散率と体積当たりの比熱を示す。いずれの値もガラス転移領域で大きな変化が現れること、かつ周波数依存性があることがわかる。このデータはTWAあるいはステップ加熱で求めた熱拡散率とよく一致している。ガラス転移が高分子主鎖の

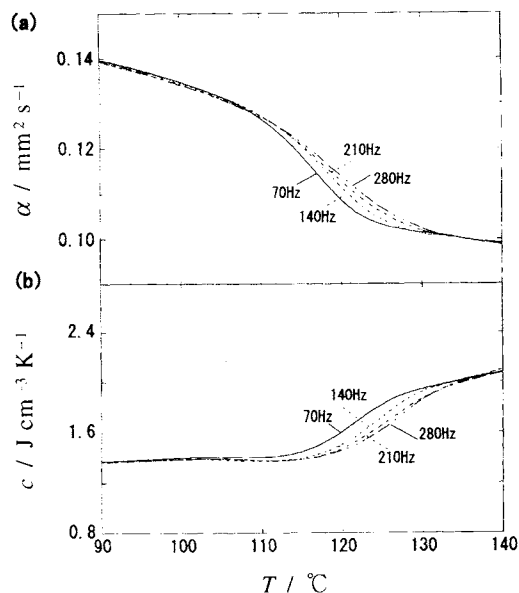


Fig.14 Thermal diffusivity and heat capacity per unit volume of polystyrene obtained from the phase delay and the amplitude of the 1st to the 4th order harmonics under the heating condition. The heating rate is $0.2\ \text{°C min}^{-1}$, fundamental frequency is $70\ \text{Hz}$, and duty factor a is 0.125.

運動に基づく緩和過程であると考え、周波数依存性の出現は妥当であると考えられる。

7. まとめ

本解説では、筆者らの方法の紹介に終始し、温度波熱分析全般を網羅したものでは無いことをお断りしたい。本稿で3つの方法、温度一定で周波数を変化させるもの、周波数一定で温度を変化させるもの、最後に温度と周波数を同時に求める方法であるが、それぞれ特徴があり、たとえばノイズ発生の面からは、(1)の方法がすぐれており、熱処理効果や時間依存性が無い物質で熱拡散率を正確に求めるときに適した方法である。

応用例としては、高分子や有機物の相転移^{20,24,27,28,37)}における周波数依存性を考慮した複素熱物性測定に加えて、具体的な工業材料の熱測定に応用した例としては、ポリマーブレンド、²⁵⁾ IC 封止材、²⁹⁾ 紙、^{30,35)} 感熱紙、⁴⁰⁾ 複合材料、^{22,34,41)} 超延伸フィルム⁴³⁾等があげられる。FT-TWAと名付けた方法は、一定の昇温または冷却過程という熱分析の迅速性を保ちながら、熱拡散率・体積比熱・熱伝導率が温度の関数ならびに周波数の関数で同時に求まるという画期的な方法で、相転移などの研究にあたらな知見を与え

るものと信じている。

温度波を用いる方法は、高感度性と迅速性に注目して、装置開発ばかりでなく様々な角度から検討が進んでいる。その方向は、従来の温度の関数として捉えるという熱分析の古典的定義が、書き変わる勢いを示していると言うのが、研究に携わっているものの偽らざる印象である。平衡論的な立場、過渡現象論的な立場を一つにしたような熱分析が新しい基礎理論を生み、新しい物質の基礎概念の整備を促し、材料開発の強力なツールとなることを祈って止まない。

文 献

- 1) R. A. Angstrom, *Phil., Mag.* **25**, 130 (1863).
- 2) E. Gmelin, *Thermochim. Acta* **304/305**, 1 (1997).
- 3) M. Reading, D. Elliot, and V. L. Hill, *J. Therm. Anal.* **40**, 130 (1993).
- 4) 戸田昭彦, 熱測定 **26**, 161 (1999).
- 5) N. O. Birge, *Phys. Rev.* **B34**, 631 (1986).
- 6) D. G. Cahill and R. O. Pohl, *Phys. Rev.* **B35**, 4067 (1987); D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.* **61**, 802 (1990).
- 7) K. Kurabayashi, M. Ashegi, M. Touzelbaev, and K. E. Goodson, *IEEE J. Microelectromechanical Systems* **8**, 180 (1999).
- 8) T. Borca-Tasciuc, D. Song, J. L. Liu, G. Chen, and K. L. Wang, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **545**, 473 (1999).
- 9) I. Hatta and A. Ikushima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **20**, 1995 (1981).
- 10) R. Kato, A. Maesono, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 3653 (1993).
- 11) Y. Saruyama, K. Takamizawa, and Y. Urabe, *J. Chem. Phys.* **101**, 2365 (1994).
- 12) P. Anderson and G. Backstrom, *High Temp.-High Pressures* **7**, 551 (1975).
- 13) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, *J. Appl. Phys.* **32**, 1679 (1961).
- 14) 橋本寿正, 熱測定 **14**, 3, 121 (1987).
- 15) 橋本寿正, 奥野 敬, 木下瑞穂, 高久 明, 高分子論文集 **44**, 6, 445-449 (1987).
- 16) T. Hashimoto, J. Cao, and A. Takaku, *Thermochimica Acta* **120**, 191 (1987).
- 17) T. Hashimoto, Y. Matsui, A. Hagiwara, and A. Miyamoto, *Thermochimica Acta* **163**, 317 (1990).
- 18) 橋本寿正, 成形加工 **3**[5], 313 (1991).
- 19) 辻 隆行, 橋本寿正, 熱測定 **19**, 4, 156 (1992).
- 20) T. Hashimoto and T. Tsuji, *J. Thermal Analysis* **40**, 721 (1993).
- 21) 宮本 玲, 松井裕次, 宇田 徹, 橋本寿正, 成形加工 **5**[4], 261 (1993).
- 22) 宮本 玲, 張 淑萍, 丹 淳二, 成形加工 **6**[12], 916 (1994).
- 23) 江原賢二, 橋本寿正, 熱測定 **21**, 76 (1994).
- 24) J. Morikawa, J. Tan, and T. Hashimoto, *Polymer* **36**[23] 4439 (1995).
- 25) J. Morikawa, A. Kobayashi, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **267**, 289 (1995).
- 26) T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, and T. Tsuji, *Thermochim. Acta* **304/305**, 151 (1997).
- 27) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Polymer* **38**[21], 5397 (1997).
- 28) T. Kurihara, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Int. J. Thermophys.* **8**[2], 505 (1997).
- 29) J. Morikawa, T. Hashimoto, and G. Sherbelis, *Thermochimica Acta* **299**, 95 (1997).
- 30) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Polym. Int.* **45**, 720 (1998).
- 31) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.* **Vol.37**, L1484 (1998).
- 32) 橋本寿正, 森川淳子, 前園明一, 第19回日本熱物性シンポジウム要旨集, 27 (1998).
- 33) 橋本寿正, 成形加工, **10**, 516 (1998).
- 34) W. D. Jung, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Polymer Composite*, 1 (1999).
- 35) J. Maorikawa and T. Hashimoto, *Cellucon 99*, Tsukuba, Proceedings, p.41 (1999).
- 36) 橋本寿正, 成形加工 **10**, 516 (1998).
- 37) J. Morikawa and T. Hashimoto, Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS-99, Tsukuba, Book of Abstract, 120 (1999).
- 38) J. Morikawa, T. Hashimoto, and A. Maesono, 15th European Conference on Thermophysical Properties, Wurzburg, Germany, proceedings, p.47 (1999).
- 39) A. Maesono, Y. Takasaki, Y. Mesda, R. P. Tye, J. Morikawa, and T. Hashimoto, 15th European Conference on Thermophysical Properties, Wurzburg, Germany, proceedings, p.141 (1999).
- 40) T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kamei, and K. Watanabe, *Polymer Int.*, in press, 46 (1999).
- 41) W. D. Jung, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Int. J. Thermophys.*, in press.
- 42) 橋本寿正, 高分子の熱拡散率, 比熱, 熱伝導率データハンドブック, ユーテス (1994).
- 43) 森川淳子, 橋本寿正, 沢渡千枝, *Polymer Preprints Japan*, **46**, 3889 (1997).
- 44) 熱物性ハンドブック, 日本熱物性学会編, 東京・養賢堂 (1990).

要 旨

交流温度を刺激とする熱測定法を概観し、筆者らが開発した温度波熱分析の詳細を解説した。この方法は、フィルム試料の厚さ方向へ拡散する温度波の減衰を精密に測定する。特に、位相変化は測定条件やサンプルの周辺環境によらず安定して得られ、一定昇温または降温で熱拡散率へ換算ができる。また、入力波形を連続パルスとすることで、複数の周波数での熱拡散率を一度の温度スキャンで測定可能となる。この方法はフーリエ温度波熱分析と名付けられ、ガラス転移など分子運動に測定時間依存性が認められる場合に新しい知見を与えるものと期待される。



橋本寿正 Toshimasa Hashimoto
東京工業大学大学院理工学研究科教授,
Department of Organic and polymeric
materials, Tokyo Institute of Technology,
TEL. 03-5734-2435, FAX. 03-5734-2435,
e-mail: toshimas@o.cc.titech.ac.jp
研究テーマ：有機材料熱物性
趣味：音楽鑑賞



森川淳子 Junko Morikawa
東京工業大学大学院理工学研究科助手,
Department of Organic and polymeric
materials, Tokyo Institute of Technology,
TEL. 03-5734-3093, FAX. 03-5734-2435,
e-mail: jmorikaw@o.cc.titech.ac.jp
研究テーマ：新しい熱分析法の開発
趣味：水泳