【 熱測定討論会 50 周年・日本熱測定学会設立 40 周年記念特集 - 学術講演記事 】

熱測定のこれから -熱イメージングとミクロ可視化熱分析-

森川 淳子

東京工業大学 大学院 理工学研究科

(受取日:2014年10月15日,受理日:2014年10月28日)

Thermal Imaging, a Potential Method for Microscale Quantitative Thermal Analysis – On Occasion of the 50th Anniversary of JCCTA Meeting –

Junko Morikawa

Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

(Received Oct. 15, 2014; Accepted Oct. 28, 2014)

Infrared (IR) cameras have been used to visualize the thermal image in IR wavelength. IR sensors are assembled into focal-plane arrays (FPAs) and categorized in the photon (InSb, MCT) and thermal (pyroelectric or ferroelectric crystals, amorphous silicon, VOx) detectors. The photon detectors are superior in speed and sensitivity in thermal and long IR wavelength (LWIR), and microscale thermography has been usually operated with InSb detectors combined with the optical lens design optimized for 3 µm to 5 µm wavelengths. However, the photon detector must be cooled by liquid nitrogen or a Stirling cycle cooler in order to get the high-quality image with high sensitivity and low noise. It is costly, and a cooling device takes a space. Recently, the performance of thermal detectors, as called micro-bolometers, has been developed with a smaller pixel pitch and larger pixel numbers of FPA, obtaining Noise Equivalent Temperature Difference (NETD) 50 mK and pixel size 17 µm, with reducing the cost. It is attractive to the micro-scale thermography, if the time response is improved, and the micro-lens is optimized for the wavelength of micro-bolometers, to realize a concept of a common and wide use apparatus for a high-quality thermal imaging. In order to realize the mobile type quantitative microscale thermography apparatus using a micro-bolometer, the following idea is proposed; an achromatic lens design for a micro-scale image, a video signal superimposed for the real time emissivity correction, and a pseudo acceleration of a timeframe. The total size of the instrument is designed as it is put in the 17 cm x 28 cm x 26 cm size carrying box. We have developed a quantitative microscale thermal imaging system that can be used as a portable instrument. Our apparatus has the potential to improve the spatial and time resolutions of uncooled IR cameras. We are now planning to make our instrument design for the general purposes in thermal characterization of materials, with energy transport and storage applications. We are targeting spectroscopic and 3D thermal imaging for the next generation of our technology.

Keywords: thermal analysis, thermal imaging, microscale IR thermography



森川 淳子 Junko morikawa E-mail: morikawa.j.aa@m.titech.ac.jp

1. はじめに

熱測定討論会 50 周年を迎えるにあたり、まず何よりも、 本討論会を支え導いてこられた全ての方々に、祝意と敬意 を表したい。第1回熱測定討論会開催の1年前,1963年が、 入力補償 DSC の市販装置の発表の年であり、その翌々年 1965年が第1回国際熱分析会議の開催年であることは、第 1回熱測定討論会の開催が、如何に時宜を得たものであっ たことかを物語る。何か理由があったのであろうか。

あらためて,熱測定に係る発明の年譜を調べてみると (Table 1),約 400 年前のガリレイの温度計の概念提唱以 来の科学史の系譜の中に、熱測定の学問体系の勃興も、極 めて明確に位置付けられることに気づかされる。温度や輻 射,熱伝導といった物理的な概念の構築と,温度計の発明 に要した 300 年ほどの年月の後, DTA の原型に関する実験 例が姿を表し始める(1887年 ル・シャトリエの実験)が, その段階から市販装置の開発までにさらに約 80 年を要し た。熱測定に係る国内外の学会の設立はちょうどこの時期 にあたる。そこからさらに 50年, 現在までに熱測定装置の 発展と普及は目覚ましく、物質科学に関する研究を遂行す る研究室で、熱分析装置を持たない実験室の例は、今日珍 しいといってよいほどであろう。これら普及にあたっての 機器開発の原動力は、ひとつには、コンピューターを用い た計測技術の進歩、および物質・材料科学の、やはり目覚 ましい発展であろう。熱測定の進歩と発展は、歴史的に見 ても、また現在でも、産業の発展や勃興と密接に相関して いるのである。

では、これから 50 年、熱測定はどのような進歩を遂げる のであろうか。

西暦(年)	温度の概念・温度計	赤外線と輻射温度計	熱分析の変遷
1592	Galilei: 空気温度計		
1650	de'Medici: アルコール温度計		
1714	Fahrenheit: 華氏		
1730	de Reaumur : 列氏		
1742	Celsius : 摂氏		
1800		Herschel :赤外線放射	
1806		(Fourier's law)	
1821	Seebeck: 熱電対		
1833		Mellon:熱電堆	
1864		Becquerel : パイロメーター	
1880		Langley : ボロメーター	
1884		Stefan- Boltzmann law	
1885	van Dusen : 白金抵抗体		
1887			Le Chatelier : 粘度鉱物加熱曲線
1899			Roberts-Austen : Fe-C 系 DTA
1900		Planck's law	
1905			Taman: Thermishe Analyse
1915			本多式熱天秤
1917		Case: 光導電性	
1927	国際温度目盛 ITS27		
1939		Golay:熱膨張型	
1948	IPTS47		
1955		焦電型、InSb	
1960		Hg Cd Te	
1963			入力補償 DSC : ピッツバーッグ Conf.
1964			第1回熱測定討論会
1965			第1回国際熱分析会議
1968	IPTS68		ICTA
1975		FPA	
1986		量子井戸型	Birge: 複素比熱
1990	ITS90	ボロメーター型 FPA	

Table 1 温度計の発明と熱分析法の変遷.

これを考えるにあたり、ここ 20 年ほどの間にまさしく熱 を帯びた、熱を巡る科学と技術の進歩について、まとめる ことから始めたい。

2. 熱を巡る科学と技術:最近の進歩

1990年代半ば以降の、ノート型パソコンや携帯電話など 小型電子機器の急速な普及と高性能化は、人間社会のあり 方そのものを一変させたが、科学史的な評価は後世に委ね るとしても、少なくとも熱と物性に係る分野で、科学と技 術の接点で、大きな潮流が生まれた。熱力学、あるいは熱 工学は、科学技術の根幹を形成する学問大系であるが、科 学的な現象を解き明かすための方法論・分析法としての熱 測定から,実際にこれらの手法により得られた熱的な物性, 熱容量や熱伝導率そのものが、技術開発の対象となるほど の事態に発展したのである。電子デバイスの放熱用途のた め, 電気的には絶縁性で, かつ熱伝導性のよいゴムや樹脂 系コンパウンド、あるいは接着剤等の開発が現実にキーテ クノロジーとなり、最近ではさらにパワーエレクトロニク スの放熱用材料の開発が急務である。一方でフロンを使わ ない断熱材、食料保存のための蓄熱材など、エネルギーに 関する課題の多い現在、これらの熱と物性に係る研究開発 は、もはや加速こそすれ、減速する要素は見当たらない。

そして、このような社会の要請のなかで、熱測定において何が求められ、何が課題であったのか。まずは、1963年以降開発された市販装置の一群を Table 2~4 にまとめた。それぞれの測定法に、開発の歴史とブレークスルーがあり、一覧表にすること自体が、不遜に思われるが、未来を展望するためと念じて、本稿においては、お許しいただきたい。

Table 2~4 に示すように、熱測定,なかでも熱分析の分野では、もとより、温度差やエンタルピーのみでなく、測定対象は広範囲に及ぶことが特徴であった。加えて、物質内部の熱移動に関するデータの必要性から、熱伝導率、熱拡散率の温度依存性測定装置の機器開発が相次いでいる。

測定対象	技法	英語名(略号)			
質量	熱重量測定	Thermogravimetry(TG)			
温度差	示差熱分析	Dlffrential thermal			
		analysis(DTA)			
エンタルピー	示差走査熱量測定	Differential scanning			
		calorimetry (DSC)			
長さ、体積	熱膨張測定	Thermodilatometry			
熱的応力またはひずみ	熱機械測定	Thermomechanical analysis			
		(TMA)			
動的応力またはひずみ	動的熱機械測定	Dynamic thermomecanical			
		analysis (DMA)			
交流温度	交流熱量測定	Alternating current			
		calorimetry (ACC)			
電流	熱刺激電流測定	Thermostimulated			
		current(TSC)			
ルミネッセンス	熱ルミネッセンス	Thermoluminescence(TL)			
発生気体	発生気体分析	Evolved gas analysis (EGA)			
反応熱	等温滴定カロリメトリー	Isothermal titration			
		calorimetry (ITC)			
音波	光音響法	Photoacoustic			
		spectroscopy (PAS)			

Table 2 主な熱分析技法

Table 3 主な熱容量の測定法.

温度変化の与え方	技法	英語名(略号)
平衡	断熱法	Adiabatic calorimetry
非断熱・過渡的	緩和法	Relaxation calorimetry
周期的	交流法	Alternating current
		calorimetry (ACC)
走査	示差走査熱量測定	Differential scanning
		calorimetry (DSC)

温度変化の与え方	技法	熱物性値	英語名(略号)
平衡	定常絶対法	熱伝導率	Guarded hot plate method
平衡	定常比較法	熱伝導率	Comparative method
過渡的	熱線法	熱伝導率	Hot wire method
パルス	レーザーフラッシュ法	熱拡散率	Laser flash method
周期的	温度波法	熱拡散率	Temperature wave method
		熱伝導率	(TWA)

Table 4 主な熱伝導率・熱拡散率の測定法.

求めたい物性を,例えば Table 2~4 に挙げた測定法によ り測定する場合にも,温度変化の与え方とそのセンシング 法を,実験系に対応する数学解に合致するよう,厳密に定 める必要がある。決して容易な作業ではない。加えて,電 子材料を中心とする材料開発の精密化に伴い,熱測定に対 して微少量の試料や,ミクロ・ナノサイズの局所的な熱分 析を必要とすることも多くなった。従来法の高感度化は常 に課題であるが,加えて,微少センサーや非接触の赤外線 温度センサーを用いるなど,新熱分析というべき提案もな されてきた。従来型の枠組にとらわれることなく,熱容量, 熱伝導,界面の伝熱係数などを総合的に測定することも, ごく普通に求められるようになった。

特徴のある新しい熱分析法の代表例を Table 5 に列記した。方法論で分類するなら、

- ① 局所熱分析 (微小空間,微少量)
- ② 高速測定
- ③ 複合測定
- ④ 非接触測定

を実現するための手法の一群ともいえる。

温度変化の与え方	技法・特徴	英語名(略号)
走査・ステップ	AFM型, SPM型 局所	Nano thermal analysis
	熱分析 ナノスケール	
走査	カンチレバー型 微量熱	Cantilver type nano
	分析 ナノグラム	calorimetry
周期的	温度変調DSC	Temperature modulated
		DSC (TMDSC)
周期的	ミクロスケール温度波法	Microscale TWA
高速走査	示差熱分析 数千K/s	Chip calorimetry
	ミクロスケール	
走査	DSC, TGとの複合測定	DSC-FTIR, XRD-DSC,
		ラマン分光-DSC, TG-DTA
走査,周期的	熱イメージング法	Microscale quantitative
		thermography

Table 5 特徴のある新しい測定法.

さらに、**Table 1**には記載していないが、1990 年代以降、 赤外線素子においても、第2世代の焦点画アレイ (FPA: focal plane array) +読み取り集積回路 (ROIC: readout integrated circuit) システムから、第3世代への技術革新が急速に進 む。¹⁾2000 年代半ば以降は、ボロメーター型 FPA の高性 能化も顕著となった。これら赤外線素子を顕微レンズと組 み合わせたミクロスケール熱イメージング法は、量子型か ら熱型への移行とともに、汎用計測器の可能性をもつ。こ れらの視点にたって、以下では可視化熱分析と熱イメージ ングによる熱物性測定について、論じることとする。

3. 熱イメージング法

赤外線カメラを用いる熱現象の測定には、非接触測定法 (Non destructive testing: NDT)に総称される欠陥検査に関 連して熱物性を求める方法論²⁾と、高温の化学反応やプロ セス解析など、発熱過程を観察し、その伝熱解析から物性 値を推定する方法がある。一方で、物質の相転移に伴う熱 の発生や伝播をミクロスケールの熱イメージングで捉え、 解析する事例は、少なかった。筆者らは、熱イメージング 法による可視化熱分析に注目し、その2つの方向性として、 ① Active に熱刺激(温度変調レーザーによるスポット加熱 など)を与えて物質の熱伝導を測定する方法と、20相転移 や化学反応などで生じる熱の発生とその伝播解析から熱物 性を推算する方法(Passive)のいずれもが重要との考えか ら、その統合型装置の設計・開発を行なってきた。

しかしながら、定量的な可視化熱分析として、市販装置 のレベルまで方法論を確立するためには、越えなければな らない幾つもの技術的な壁があった。1990年代後半に、日 本に初めて量子型の赤外線素子 FPA、あるいは一般にハイ エンドと呼ばれる量子型赤外線カメラが導入可能になった 直後、筆者らが偶然に発見したマイナス温度での細胞内の 水の凍結時の発熱現象は、-20 ℃という温度で、かつミク ロスケールの熱現象の可視化が可能であることが、開発し た赤外顕微レンズの性能とともに世界を驚かせたが、³⁾汎 用熱分析装置としての開発には、実にそれから10年以上の 年月を要した。詳細は別報に譲るが、大きく分けて以下の 3 点の技術開発に要約される。⁵⁻⁶⁾

① 冷却型赤外線センサー素子(量子型:InSb, HgCdTe) は感度に優れ、応答性も良いが、高価格かつ冷却装置が必要であり、電子冷凍装置を用いる場合は、ミクロスケール での振動の影響を回避する機構が必要である。この問題の 解決に対しては、2006年以降の熱型赤外線素子(マイクロ ボロメーターFPA)の高精細化と高感度化、および小型化

(非冷却のため冷却装置が不要)がひとつの契機となった。 熱型素子の高性能化は、環境や安全のモニタリング用途な ど、赤外線カメラの需要が急速に高まったことが背景にあ った。ただし、熱型素子は、応答速度が遅く、また感度も 量子型には及ばない。これらの点を、克服するための方法 論として擬似高速化という手法を開発した。

② 可視化熱分析として定量的な解析を行なうためには, 画像としてとりこまれる数万点におよぶ輝度情報を、各々 温度値として定量的に取り扱うことができるかどうかとい う点が重要である。画面内の温度分布に加えて、得られた 輝度情報は観察対象とする物体の輻射率分布の関数でもあ り,黒体による1点補正のみでは,温度分布を正確に反映 しない。得られた輻射強度分布像を実際の物体の温度に変 換するため方法論は数多く存在し、特許も多いが、筆者ら は,熱分析による温度走査の過程そのものを,素子毎の温 度補正曲線として利用することで、ピクセル(画素)毎の 温度変換を行なう手法を開発した。さらに重要なことは, 正確な熱分析を実現するためには、実測した温度と画像と の間に時間遅れがないことが必要である。この解決の手段 として、画像とアナログデータ間のスーパーインポーズ機 能を開発した。この機能により、データ取り込みによる時 間遅れのない、温度変換が可能となった。

③ 加えて,全画面での熱拡散率分布を得るための,温度 変調レーザーの画面スキャン機能と Flying spot 法への拡 張機能を設計した。

①~③の機能のうち、①では小型・非冷却化を、②では 定量的な可視化熱分析を、③では熱拡散率分布のイメージ ングのための要素開発を行ない、非冷却赤外線カメラを用 いた熱物性・熱分析統合測定装置を実現した。

4. 熱イメージング法による実験例

Fig.1 に,量子型,熱型両赤外線センサーによる植物細胞 の冷凍過程の細胞毎の発熱現象を捉えた画像を示す。全輻 射率補正を,温度走査(この場合は冷却)の各温度に対応 して全画素に対して計算している。画像内の明暗は左横の 温度軸に表される温度に相当する。つまり,CCDの画素数 60,000 点に対応する温度測定を行なっていることに等しい。 量子型(InSb)に対して、熱型(VOx)では、空間分解能, 高速性という点で、量子型にはおよばないが、相転移によ る発熱過程を捉えることは十分可能である。画像情報から, 60,000 点の DTA 曲線を抽出でき、定量的な可視化熱分析と して位置付けられる。可視化熱分析では、吸発熱のみなら ず、熱の伝播や拡散について、2次元的な情報を得ること ができ、逆問題解析により、熱の発生と拡散を正確に分離 した画像の抽出が可能である。³⁾このように2次元化する ことにより、得られる熱伝播の情報が飛躍的に増えるが、 同時に計算による解析過程が膨大になり、大容量データを 測定中に瞬時に解析する必要が生まれる。ソフトウェアに よる大容量データの解析も、未来型の熱分析に必然的に備 わる機能であろう。



Fig.1 Sequence of the emissivity corrected thermal image of freezing onion-skin cells at minus temperatures under a cooling scan observed with : A,B,C: InSb FPA (25 μ m detector pitch) equipped with a 8.33 magnification microlens, a,b,c: VOx micro-bolometer FPA (17 μ m detector pitch) equipped with a 2.47 magnification micro-lens. After the emissivity correction, the brightness data of each pixel is converted to the temperature data. The temperature is shown in the concentration bar in the left. The signal is captured via NTSC.



Fig.2 Afterimage of thermal wave with an input of a modulated heat spot, scanning in x direction at a constant rate on the surface of the polyimide film based copper leads laminate for flexible printed wiring boards. The modulated frequency is 0.87 Hz. A speed of scan is 755 m/s. A~C: raw image, D~F: Fourier transformed phase image with a contour line,

温度変調させたダイオードレーザーを用いたスポット加 熱源をさらに2次元スキャンし、2次元の温度伝播やその 残像を観察することで、熱拡散率の空間分布を求めた例を Fig.2に示す。これは、フレキシブルプリント基板上の熱拡 散を観察した例で、ポリイミドフィルム内を伝播する温度 波が,銅配線上でどのように変化するかが,可視化される。 このように,熱物性のみでなく,画像内の不均一性や欠陥 の検知としても有用である。



Fig.3 The portable-size design of a signal super-imposer with un-cooled IR camera.

熱型センサーによる顕微鏡システムは、非冷却のため極 めてコンパクトな設計が可能で、顕微レンズと試料温度コ ントローラーを加えても、B5サイズの小型携帯型装置とし て作成することが可能である(Fig.3)。大型で高価な顕微 熱画像システムから一歩進んで、持ち運び可能な可視化熱 分析装置として、熱のイメージグ化を行い、可視化熱分析 として、および熱物性の分布や、発熱現象を捉える測定装 置として提案したい。

5. おわりに

可視化あるいはイメージング法は、分析に係る多くの分 野,特に医療や材料、安全に関する分野で、その開発が勢 いを増している。熱イメージング法が、定量的なミクロ可 視化熱分析として、汎用化されることも、そう遠くない将 来であると思われる。

謝 辞

本研究の一部は,JST 先端計測分析技術・機器開発プロ グラムの支援によって行なわれた。

文 献

- 1) A. Rogalski, J. Antoszewski, and L. Faraone, "Third-generation infrared photodetector arrays", *J. Appl. Phys.*, vol. 105, pp. 091101-1-44 (2011).
- J. Morikawa, E. Hayakawa, T. Hashimoto, R. Buividas, and S. Juodkazis, "Thermal imaging of a heat transport in regions structured by femtosecond laser", *Opt. Exp.* 19, 20542-20550 (2011).
- T. Hashimoto and J. Morikawa, "Two-dimensional thermal analysis on freezing of onion epidermal cell by high-speed infrared microscopic camera", *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 L706-L708 (2003).
- 4) C. Pradere, J. Morikawa, J. C. Batsale, and T. Hashimoto, "Microscale thermography of freezing biological cells in view of cryopreservation", *Quantitative Infra Red Thermography Journal* 6, pp.37-61 (2009).
- J. Morikawa, E. Hayakawa, and T. Hashimoto, "Microscale thermal analysis with cooled and uncooled infrared cameras", *Proc. SPIE*. 8354, Thermosense: Thermal Infrared Applications XXXIV 835410 (May 18, 2012).
- 6) J. Morikawa, E. Hayakawa, and T. Hashimoto, "Twodimensional Thermal Analysis of Organic and Polymeric Materials with cooled and uncooled infrared cameras", *Advances in Optical Technologies* **2012**, 484650 (2012).