解説

# 温度波ならびに熱イメージングによる 熱測定法の開発

# 森川 淳子

東京工業大学 物質理工学院

(受取日:2017年12月2日,受理日:2017年12月17日)

# Temperature Wave Analysis and Thermal Imaging Methods in Thermal Analysis

Junko Morikawa

Tokyo Institute of Technology

(Received Dec. 2, 2017; Accepted Dec. 17, 2017)

The thermal diffusivity, thermal effusivity, and thermal conductivity are the heat transport properties responsible for the thermal management in major technological developments. Understanding and controlling the thermal properties of materials provides opportunities to radiate, insulate, store, and transform the heat efficiently. Here I review the basic principles and the development of temperature wave analysis and thermal imaging methods in thermal analysis that make use of thermally modulated stimulation to be detected by the contact and the non-contact temperature sensors in accordance with the linear response theory. The anisotropic heat transfer properties in liquid crystals, phase change materials, femtosecond-laser fabricated polymer films, and bio-materials are presented in the multi-dimensional approaches with the developed techniques. It is demonstrated that the molecular model is valid for the qualitative prediction of the effect of the molecular length on the magnitude of the thermal conductivity of liquid crystals. More recent topics on the development of the thermo-spectroscopy is presented with the thermal and the spectroscopic imaging of phase transition of n-alkane and the radical polymerization of styrene in microfluidics.

Advances in such measuring techniques provide the accurate data of thermal properties to be linked to the materials informatics and the information technology that will become more important in the future industry.

Keywords: Temperature wave analysis, Thermal diffusivity, Thermal effusivity, Thermal conductivity, Infrared camera, Microscale thermography, Thermo-spectroscopy



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

# 1. はじめに

熱に関する様々な課題の解決において,熱の根源的な理 解と,高度に制御するための新たな基盤技術の創出が求め られている。熱エネルギーの有効利用の重要性が,さまざ まな視点から増すなかで,熱量測定と熱分析を基盤とする 熱測定の果たす役割は以前にも増して大きく,その革新も 常に求められている。平衡状態における高精度熱容量測定 と,温度勾配下の熱の流れを利用した熱分析による比熱容 量測定はその根幹をなすが,熱の流れを物性として表す場 合の測定方法論;熱伝導率・熱拡散率測定方法の開発に関 する解説が,本稿の主題である。

本研究の特長は、熱物性測定において定常状態の制限を 越えた任意の時間依存性の測定と、高い2次元の空間分解 能を実現し、さらにそれらを両立させたことにある。温度 の時間・空間依存性の測定からは、温度波のような非定常 の熱の流れを知ることができるが、それに留まらず、相転 移や化学反応を含む現象についても、ブレークスルーとな る情報を得ることが可能となった。また、2次元の情報の 可視化により、材料の構造と熱物性の関連を直接に調べる ことも可能になった。このような観点から、温度波法、<sup>158)</sup> 熱イメージング法 <sup>59-84)</sup>による熱物性測定における温度変 調法や非接触法の位置付けや考え方を明確にし、動的過程 の異方性熱伝導の起源や、相転移における熱物性の変化と ミクロ・ナノスケールの構造との相関を論じる。

熱の流れを表す物性値(熱物性値)に,熱伝導率・熱拡 散率・熱浸透率がある。定常に達した温度勾配を用いて, フーリエの法則により熱伝導率を求める定常熱伝導率測定 法は古くから存在する。熱物性測定も刺激応答の線形性が 重要であり,熱刺激を与える非定常状態において行われる ことが多いが,測定対象となる物質の動的な過程(相転移 や化学反応など)の熱物性を,温度や時間の関数として,連 続的に捉える方法論は定常法を含めても少ない。

温度波熱分析法は,初期の提案からすでに約30年を経過 し,その間にフーリエ変換法,<sup>9</sup>熱物性同時測定法,<sup>9,12-13)</sup>局 所測定法,<sup>4)</sup>熱イメージング法<sup>59)</sup>として発展し,熱伝導性 に特有な異方性の観測<sup>19)</sup>や,一定昇降温過程での熱拡散 率・熱浸透率観測<sup>9)</sup>を可能とした。交流法の特徴から,1 次相転移や化学反応による吸発熱下での熱物性値測定<sup>7)</sup>も 可能であり,高分子の熱伝導異方性やガラス転移<sup>2)</sup>・融解・ 結晶化,<sup>6)</sup>有機分子性結晶<sup>14,24)</sup>や液晶の相転移,<sup>47)</sup>脂質分 子の結晶多形等の検出にも適していることを明らかにした。

温度波熱分析法は,繰り返し温度波をあたえるので非定 常法に見られがちであるが,温度波が定常になったときの 物質の熱拡散率・熱浸透率・熱伝導率を温度の関数として 測定する方法論である。センサーの種類・サイズにより, ミクロ・ナノスケール測定や,波の特性を活かして複数の 熱物性の同時測定が可能である。フーリエ変換型温度波熱 分析法による同時複数周波数測定では,高分子のガラス転 移の周波数依存性<sup>9</sup>などを見いだし,また,液晶や配向材 料など異方性を示す物質の熱拡散率,熱浸透率,熱伝導率 等のテンソル量に対して,単位体積当たりの定圧熱容量(以 下,体積熱容量)は異方性を示さないことを,同時測定に よって明らかにした。<sup>53)</sup>

一方,センサーの種類による,接触型,非接触型温度波 熱分析の方法論を提案し,後者は特に赤外線 CCD (赤外線 カメラ)を用いた 2 次元熱分析法 <sup>59)</sup>として開発を進めた。 2 次元熱分析は,熱分析法の新たな展開を示すとともに, 潜熱発現と熱拡散の定量的な同時イメージングを可能とし た。非接触熱輻射センサーとして,赤外線カメラを用いた 熱測定では,カメラの性能向上,画像解析技術の進歩,マ イクロプロセッサーの高機能化の恩恵もあって,赤外線波 長レベルのミクロスケール2次元熱イメージング法として 発展させ、熱測定・熱物性測定の統合装置を提案した。さ らに、物質科学への応用という視点から、高感度な量子型 センサーを採用した高精度な測定に加えて、入手が容易な マイクロボロメータ型非冷却素子による顕微熱分析測定法 を設計開発している。<sup>60</sup>

このように、従来、種々の熱測定法や熱物性測定法において、動的な過程での定量化が難しいとされた熱伝導現象 を、温度波法、<sup>1-58)</sup> 熱イメージング法<sup>59-84)</sup> により測定する ことで、ナノスケールの構造と熱伝導の関係の定量的な理 解や、<sup>47,52)</sup> 実用的な熱制御材料の開発<sup>48,49,56,57)</sup> への応用が 可能となった。小型化した市販装置の開発や、国際標準規 格の確立<sup>85-88)</sup> とラウンドロビンテスト<sup>33,87)</sup> による国際 間の熱測定技術の普及により、金属を含む高熱伝導、反対 に断熱材料の開発など幅広い材料開発にも寄与し、近年で はインフォマティクスにおける基盤技術としても貢献して いる。以下に、温度波法ならびに熱イメージング法の詳細 について論ずる。

### 2. 温度波熱分析法

#### 2.1 温度波法開発の経緯

温度波法(または温度波熱分析法;Temperature Wave Analysis (TWA))は1980年代に橋本壽正らにより,当初,高分子の熱拡散率測定法として提案された。この方法論初期における最も基礎的な位相の解析に関する数学的な基礎の確立後[a,b],測定法として国際標準[e,f]に認められるまでの実験方法論確立の過程では、以下に列記するフーリエ変換型法,熱拡散率・熱浸透率同時測定法,面内方向測定法等への展開が試みられ[c,d,e],その後1990年代以降の各種熱伝導制御材料開発の一翼を担うこととなった。開発段階の経緯は以下に列記するとおりである。

- a. 位相測定によるステップ法の確立<sup>2)</sup>
- b. 位相測定による連続温度走査法 4-6)
- c. フーリエ変換型温度波熱分析法<sup>9)</sup>
- d. 熱拡散率·体積熱容量同時測定法<sup>9,12-13)</sup>
- e. 面内方向の熱拡散率測定<sup>22)</sup>
- f. 小型化装置の開発<sup>66)</sup>
- g. 国際標準化とラウンドロビンテスト<sup>33,87-90)</sup>

#### 2.2 温度波法の特徴と位置付け

温度波熱分析法の数学的な取り扱いや、刺激入力と応答 による分類等の詳細は、本誌解説、<sup>17)</sup> あるいは既報<sup>34)</sup> に譲 る。オングストローム法,温度変調 DSC、3 オメガ法,AC カロリメトリー法,光音響法,ミラージュ法等種々の交流 法のなかでの位置付けは、刺激入力と応答位置を1次元に 配置すること,刺激-応答間の距離と熱拡散長の関係により 周波数を厳密に設定する必要があること,熱的に厚い条件, つまり温度変調が観測点で十分減衰していることを前提と する条件を選ぶこと,振幅とともに位相を計測すること, という観点からは光音響法に近いが,初期の開発段階では, センサー熱容量を極力小さい薄膜抵抗センサーとして試料 に密着させたこと、光吸収ではなくジュール加熱による温 度波発生を用いたことが、特徴であった。ロックインアン プを用いて、温度波が試料を伝播した後の位相の変化と振 幅強度の減衰を測定することで、熱拡散率と熱浸透率が求 められ、(したがって,熱伝導率,体積熱容量が求められる) 温度波の拡散方向を厚さ方向か,あるいは面内方向と選ぶ ことで、異方性に関する測定が可能である。温度波印加の もとで、試料の平均温度を走査する熱分析法として、一定 速度の昇降温もしくは擬等温における1次・2次相転移, あるいは化学反応による熱拡散率・熱浸透率の変化を、発

熱・吸熱現象とは分離して観測することが可能である。吸 発熱現象との分離により、例えば反応による重合過程の実 際の熱物性ならびにその変化を測定することができるよう になり,材料生成プロセスの熱制御等において重要である。 温度変調 DSC との相違は、温度波熱分析法は熱的に厚い条 件を前提にするという点で、周波数換算した場合の温度走 査速度と、物性測定用の温度変調周波数を十分に分離して 設定することができることにある。一方、相転移などの動 的過程を連続観測する場合,刺激-応答間の距離に関する計 測が必要であるために、試料の変形に対応できるセンサー の設計や温度波の入力方法などが、工夫を要する点であっ た。その後の開発で、センサーは、薄膜抵抗型のみでなく、 接触・非接触型を含む種々の温度センサーを適用できるよ うになり、サイズも光・電子線リソグラフやレーザーによ る微細加工により自在に設計できるようになった。温度波 入力もレーザーや光加熱等を組み合わせて、例えば後述す る種々の複合実験に供することが可能である。これらの技 術の背景には、過去30年の間の測定器のデジタル制御のた めインターフェース・バスおよび FPGA を含む電子回路技 術そのものの進歩によるところも大きい。アナログからシ リアル,パラレルインターフェースへ,現在ではUSB,LAN による通信が一般的となり、大容量データの記録・通信の みでなく、データベース作成とリンクするようになった。 しかしながら、測定に関する基本概念は不変であり、測定 方法論に立ち返ることの重要性もまた付記する必要がある。



**Fig.1** Layer spacing and thermal diffusivity of TBBA in the smectic phases.  $^{47)}$ 

#### 2.3 物質科学への応用

交流法による位相測定は精度に優れるため,温度波法は ソフトマテリアルの熱伝導特性の異方性や相転移,化学反 応等の動的過程の変化の検出に適する。

以下の項目,および Fig.1,2 に,特徴的な結果を示す。

- 高分子の熱拡散率<sup>1-7,19-20, 26, 32)</sup>
- フーリエ変換型温度波熱分析法によるガラス転 移および相転移<sup>9,11-15,21,24)</sup>
- ③ 有機分子性結晶の固相転移<sup>14-15,21,24)</sup>
- ④ 液晶の相転移<sup>47,50,52-54)</sup>
- 5 熱拡散率,熱浸透率等の配向制御<sup>53)</sup>

⑥ 温度変調法と熱伝導性測定の考え方の確立<sup>43,55</sup> 例えば, **Fig.1** は液晶テレフタルビス (*p*-ブチルアニリン)

(Terephthalylidenebis(4-butylaniline); TBBA)のスメクチック(Sm)相の熱拡散率変化を示す。<sup>47)</sup>昇温過程でSm-BからSm-Cを経てSm-A相に至る熱拡散率の特徴的な変化には、層法線方向に向いた液晶分子のダイレクタの傾き角と熱拡散率の変化に相関が認められる。オーダーパラメータの導入により、Sm相の秩序性と熱伝導性の相関を定量的に示すことも可能となった。<sup>52)</sup> Fig.2では、シッフ塩基液

晶 (nO.8) (n = 4~7) の SmA-SmB 相転移における層法線 方向の熱拡散率の不連続な変化と,アルキル鎖長による Sm 層厚さの変化の相関を広角X線による結果から示した。 Urbach<sup>52)</sup>の提示した液晶の熱伝導性に寄与する3 要素, (a) 分子鎖コア, (b) 側鎖アルキル基, (c) 分子鎖間,の熱伝導 性に与える影響の大きさを側鎖の分子運動性から考察し, SmA-SmB 相転移における熱拡散率と層間隔の変化の相関 を,熱伝導率のアルキル鎖長の依存性から定性的に説明し た。異方性の出現は,アルキル鎖長が長いほど顕著である ことも確認されている。



Fig.2 Relation between the jumps of the thermal diffusivity component along the layer normal and layer thickness change at the SmA-SmB transition.<sup>52)</sup>

シッフ塩基液晶の系では、1次転移と2次転移(もしく は弱い1次転移)の熱拡散率の変化が異なること、および 熱伝導率と熱拡散率の鎖長依存性の相違が見出された。こ れらの結果は、Urbachのモデルからも予測することができ るが、より定量的な議論のためには、さらに種々の試料に ついて、熱拡散率、熱伝導率の同時測定が求められた。

そこで,液晶 4-シアノ-4-ペンチルオキシビフェニル (4'-n-pentyloxybiphenyl-4-carbonitrile;50CB)の4熱物性 同時測定を行い,液晶分子のダイレクタ方向に対して平行 と垂直方向に測定を行うことで,熱拡散率,熱浸透率,熱 伝導率等のテンソル量は異方性を示すが,スカラー量であ る体積熱容量は,異方性を示さないことを確認した。さら に,アゾデンドリマーのトランスーシス光異性化を配向膜 上で誘起することで,可視-紫外光照射の切り替えのみで, 液晶分子の配向方向を変化させ,熱伝導性を2倍程度,光 の波長によりスイッチング制御できることも併せて示し た。<sup>53)</sup>

具体的な実用材料においては、結晶サイズや結晶化度, 配向の度合いについても分布があり、熱伝導の異方性測定 にも工夫が必要である。面内の2次元異方性、厚さ方向の 深さに依存した異方性もある。ミクロセンサーのスキャン により、あるいは熱源の移動により、マッピング測定を行 うことが一つの方法論である。ポリプロピレン射出成形品 内部のスキンコア層の配向・結晶化度分布、高分子バンド 球晶内部の周期的な配向変化,<sup>44)</sup>フェムト秒レーザー微細 加工による配向緩和,<sup>41)</sup>等を、光・電子線リソグラフィー より作成したミクロセンサーを用いた熱拡散率の変化によ り追跡している。

一方,熱分析における昇温速度と,交流刺激における周 波数の関係について,ポリスチレンのガラス転移を例に, デュアメリの定理を適用して周波数-温度走査速度換算則 として説明した。<sup>43)</sup>従来型の熱分析の昇降温は,「刺激と 応答」における熱刺激にあたり,ある特定の条件下では, 周波数換算することができる。

# 3. 熱イメージング法

上記,接触型温度センサーを用いた温度波の検出では, 高精度化の反面,高速性の実現や,接触熱抵抗の見積り等 に課題がある。一方,赤外線カメラ等の非接触法によれば, 熱現象の可視化に加えて,これらの点を克服できる利点が ある。

非接触輻射センサーとして、単一の赤外線素子を温度計 測に用いる手法は、レーザーフラッシュ法による熱拡散率 測定等において一般的であるが、本稿では、2次元アレイ 型(Focal plane arrays: FPA)赤外線 CCD素子(赤外線カメ ラ)を用いた熱の可視化について論ずる。赤外線カメラを 用いた熱測定法の開発の経緯や詳細は、既報の本誌解 説<sup>61,63)</sup>および関連する解説<sup>72,86)</sup>に譲り、熱の可視化に関 する最近の話題から論を進める。

#### 3.1 温度の可視化

温度散逸過程を観察するための手法として,種々の温度 イメージング法が提案されている。ナノスケールの温度イ メージングの関心は高く,新規手法の提案が相次いでいる が,これらの方法論を大別すると,

原子間力顕微鏡(AFM)と温度センサーのカップリング,近接場顕微鏡(SNOM)等の接触型<sup>91-96)</sup>

ラマン分光<sup>97)</sup>, 蛍光スペクトル<sup>98)</sup>, 近赤外線スペクトルの温度依存性<sup>99)</sup>を用いて温度を校正する方法

3) 輻射を測定する方法

 その他 (走査透過型電子顕微鏡<sup>100)</sup>, レーザーリフレ クタンス法<sup>101)</sup>)

が挙げられる。スペクトル法では,空間分解能を向上させ ることができるが,温度適用範囲が限られる。一方,赤外 線カメラによる輻射強度測定は,赤外感度波長程度の分解 能であるが,高速現象への適用が可能で温度適用範囲も広 い。ただし,輻射率分布を測定する必要がある。

熱測定法として,比較的早い速度で昇降温を行う場合や, 2 点間の位相・温度信号の強度計測により熱拡散率や熱伝 導率を求める場合には,輻射強度測定を行う赤外線カメラ による2次元温度可視化の汎用性が高い。近年の小型・安 価な熱型(マイクロボロメータ型)赤外線カメラの,高性 能化と普及は、ミクロスケール2次元熱イメージング法を 用いた熱測定・熱物性統合装置の提案を行う契機ともなっ た。

# 3.2 赤外線カメラによるミクロスケール 2 次元可視化の ための要素技術開発

赤外線センサーは、測温原理から熱型(サーモパイルな ど)と、バンド電子の遷移を使う量子型に大別される。量 子型は、感度と応答性に優れるが、素子を冷却する必要が ある。3 ~5 μm に感度を持つ アンチモン化インジウム

(Indium Antimonide (InSb)) 型と8 ~12 µm に感度のある テルル化カドミウム水銀 (Mercury cadmium telluride (HgCdTe; MCT)) 型が市販されている。どちらの波長帯も 試料温度を反映するが,赤外分光法では MCT が用いられ ることが多い。一方,熱型は非冷却のためカメラの小型化 が可能で,かつ安価であるが,センサーの時定数が大きく 高速応答には不向きとされる。感度波長は7 ~14 µm であ る。温度分解能 (NETD; Noise Equivalent Temperature Difference) は,量子型 FPA が 20 mK であるのに対して, 熱型は 50 mK 程度とされる.赤外線カメラによるミクロス ケールの 2 次元熱分析のために開発した要素技術は以下の とおりである。

# 3.2.1 スターリングクーラーと防振設計

量子型カメラの冷却に使用するスターリングクーラーは 振動を伴うため、ミクロスケールの空間分解能を達成する ためには、防振設計が必要となる。カメラ支持台の材質、 重量の設計と,防振台の組み合わせにより,振動の影響を 極力少なくする設計が必須である。

#### 3.2.2 赤外線波長用顕微鏡レンズ

小型化も含めたレンズの光学設計には、バックフォーカ スを確保したうえで焦点距離を短くすることのできるレト ロフォーカス配置を採用し、顕微光学レンズの設計・試作 を行なった。この方式では、レンズの色収差がより顕著に なるため、反射防止コーティング技術が重要になる。

一方で,光の干渉の性質から,有限の直径を持つレンズ を通過した光線の焦点像の分解能には,回折限界があり, レーリーによれば,分解能rは,

 $r = \frac{1.22\lambda}{2N.A.}$  ( $\lambda$ : 光の波長, NA: 対物レンズの開口数) となる。 FPA の画素数やピッチ,感度波長や顕微鏡の倍率により, 顕微光学レンズの設計は毎回変更する必要があり,広角や 低倍率,マイクロボロメータ型 FPA も含めた試作を行い, 例えば InSb 素子の場合,中心波長付近で 3~3.5  $\mu$ m の分解 能を実現している.

#### 3.2.3 輻射率分布と温度変換

輻射率に分布がある試料表面,あるいは相転移により輻 射率の温度依存性が変化する系のミクロスケール熱画像を 温度変換する方法論として,全画素同時温度変換法を,別 途測定した温度データの画面スーパーインポーズにより求 めるアルゴリズムを開発した。画素ごとの輻射輝度と温度 の相関を求める方法である。

# 3.2.4 擬似高速化

熱型センサーの応答速度を克服する手段のひとつとして, 周期的な熱現象の観測における擬似高速化の方法論を提案 した。通常,周期加熱の熱源とカメラ撮影のタイミングは 同期せず,時間遅れがあるが,この時間遅れを正確に測定 することができれば,複数のサイクルの測定から,画像を 再校正し,時間分解能を損なうことなく S/N 比を向上させ ることができる。スーパーインポーズ機能を周期的な発熱 現象に対して適用し擬似高速化により,位相の空間分布に おける S/N 比の向上を明らかにした。<sup>67-68)</sup>

#### 3.2.5 フライングスポット法

熱源としてのレーザーは、固定位置照射であるが、レー ザーの照射位置をスキャンすることで、熱拡散率分布の解 析や、ミクロ構造と温度波の干渉など特異な現象を観測で きるようになる。このような考え方はマクロスケールでは 従来からあったが、ミクロスケールへの応用を試みた。出 力 100 mW のレーザーダイオードを光学ピックアップによ り,xy 面内スキャンを行ない、直径 4 mm のレンズ(NA = 0.5) を用いて、焦点位置で約 1.5 µm のミクロ熱源として集光し 照射した。<sup>65)</sup> 一定速度で、スキャンしたときの位相画像は、 固定位置のスポット加熱の場合とは異なり、スキャンした 画面全域の位相データを得ることができる。ミクロスケー ルのフライングスポット法は、コンポジットなど、均一で ないミクロ構造を持つ物質の熱物性の解析に有効である。

#### 3.2.6 携帯型熱分析·熱物性統合装置

熱型赤外線カメラを用いた小型ポータブル(B4 サイズ) 熱分析・熱物性統合測定装置を設計製作した。温度走査に よる物質の相転移を可視化する2次元熱分析とレーザース ポット加熱の固定およびスキャン型(フライングスポット 法)による温度波伝播を観測する要素技術を組み込んだ統 合型熱イメージング装置である。<sup>67</sup>

#### 3. 2. 7 Nodal & Modal Method

上述の実験手法による種々の伝熱における物性データは、 まず実験的に達成した境界条件のもとで熱物性値を得るこ とができるが、より厳密には、数学的なモデルで検証し、 物性値を確定していく必要がある。そのための種々の逆問 題の手法を用いた数値解析 Nodal Method, Modal method を 進めている。<sup>62</sup> 測定技術とこれら数値解析の手法の融合も また、より精度高い測定には必須である。

### 3.3 ミクロスケール熱画像の応用例

上記の要素技術を用いて観察した熱画像は広範囲に及ぶ が、方法論によりまとめると以下のようになる。

- (1) ミクロスケール2次元熱分析 59,60,62,71,73,78)
- (2) ミクロスケール温度波法 64,67)

(3) 非冷却マイクロボロメータによる熱分析・熱物性統合 小型装置の開発<sup>67)</sup>

(4) ナノ・ミクロスケール構造制御材料の非接触熱拡散率 測定<sup>64,74-75)</sup>

(5) 熱・スペクトロスコピー同時測定法の開発<sup>80,83,84)</sup>

代表的な事例を以下に紹介する。

# 3.3.1 量子型および熱型赤外線カメラによる細胞冷凍過 程の2次元熱分析

例として,量子型および熱型赤外線センサーによる植物 細胞冷却過程の細胞毎の発熱現象を捉え,<sup>59</sup> 全輻射率補正 を,温度走査の各温度に対応して全画素に対して計算し,<sup>67)</sup> 画像内の明暗を温度軸に変換した。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)素子による測定では,空 間分解能,高速性という点で,量子型には及ばないものの, 相転移による発熱現象を捉えることは十分可能であること が示された。

# 3.3.2 蓄熱材

n-アルカンや糖-アルコールは潜熱蓄熱材として利用されるが、相変化の界面温度を実測することにより、相変化のキネティックスの温度依存性について定量的な解析が可能となる。エリスリトールは結晶化温度により結晶化モルフォロジーが異なる様子を界面の潜熱発生とともに Fig.3 に示す。界面温度の実測による結晶化キネティクスのミクロスケール解析を、新しい方法論の一つとして提案した。<sup>73</sup>)



**Fig.3** Snapshot of the infrared images of the erythritol crystallisation front recorded on experiment carried with different subcooling temperature and taken at different crystallization time-lapses. Each image corresponds to 30  $\text{mm}^{2,73}$ 

#### 3.3.3 バイオロジーへの応用

レーザー光のミクロスポット加熱は、非接触で微弱なエ ネルギーを与えるため、観測対象に損傷を与えず、形状が 複雑なバイオ系の物質への適用が可能である。Fig.4 は昆 虫の翅の機能を模したバイオミメティック材料を開発した 際に検討した蝉(Cyclochila australasiae)の翅の熱拡散率分 布に関する研究の一例である。昆虫の翅はキチン質ででき ているが、膜状に広がった翅を支えるために、太くなった キチン質の筋が葉脈のように翅に広がる。これを翅脈とい う。翅脈部分にミクロスケール径に絞ったレーザー光を照 射し、その温度波の面内方向の伝播を画像化すると、翅脈 部に沿って熱拡散率が高く、キチン質部分に比べて、約2 倍の熱拡散率を示した。翅脈との界面では位相遅れも観察 され,接触法による熱拡散率ミクロ測定とも良い相関を示した。非侵襲性の測定法としての実例である。<sup>75)</sup>



**Fig.4** Thermal image of a cicada (Cyclochila australasiae) wing in the pulsed optical excitation region (a) with amplitude (b) and phase (c) maps of the Fourier component corresponding to the excitation frequency. Contour plots reveal the gradients of temperature and emissivity (amplitude).<sup>75)</sup>

#### 3.3.4 微細加エフィルム内の温度波拡散

収束フェムト秒レーザー照射により高分子フィルム内に 形成した微細加工部に、ミクロビーム径に集光したレーザ ー光を照射することにより発生させた温度波の伝播挙動の 観察例を Fig.5 に示す。<sup>70)</sup> 周期の2倍異なるグリッドを75 μm 厚さのポリイミドフィルム内部に形成し、グリッドエ リアの中心は未加工とした。このとき、加工部にレーザー を照射すると、加工、未加工域で温度波の伝播が異なる様 子が位相、振幅画像により観察される。材料内部の深度方 向の構造を反映した結果として、ミクロスケールフライン グスポット法と組み合わせることで、非破壊の構造試験と しても応用可能であることを示した。



**Fig.5** (a) Photo of fs-laser structured regions inside polyimide (PI) film with different period (approximately doubled spatial frequency to the top row). (b) IR image of the heat wave method (cold-hot color scale). Amplitude (c) and phase (d) maps at the fundamental frequency of heating laser source. The contour plots are used to reveal the radiation pattern (temperature factored with emissivity) distribution. A grating structure occupies a  $760 \times 760 \ \mu\text{m}^2$  footprint.<sup>70</sup>

### 3.4 サーモスペクトロスコピー

加えて近年では、国際チームによる赤外スペクトル・熱 輻射同時測定装置を開発し,有機分子性結晶の相転移<sup>83)</sup>や 化学反応過程<sup>80)</sup> (Fig.6) の混合組成や濃度変化の過程での 正確な温度変化の2次元可視化法を提案している。例えば, n-テトラコサン(n-C24H50)の液体状態からの冷却過程にお ける液相-回転相(六方晶)-結晶(単斜晶)転移の熱輻射 イメージと 3.47 μm (アルキル C-H 伸縮) における赤外透 過スペクトルイメージの同時取得の結果<sup>83)</sup>では、熱輻射 イメージは温度と輻射率に依存するのに対して、スペクト ルイメージは化学構造および相状態により変化することを 報告している。冷却過程の1次相転移における温度上昇と, 各々の振動吸収における赤外透過スペクトルの相変化によ る波長シフトを、同時に画像として観測した例である。-方, Fig.6 はスチレンのラジカル重合時の界面での反応進行 による濃度変化と発熱の様子を赤外透過スペクトルイメー ジと熱イメージで捉えた結果を示す。界面の濃度プロファ

イルと温度上昇の相関を、赤外スペクトルを用いた正確な 輻射率補正から求める方法論を、ミクロスケールの空間分 解能で提案した。濃度変化を伴う系の輻射率補正を、同時 に行うことは通常は難しいが、この方法によれば、濃度変 化を加味した輻射率の精密補正が可能であり、より正確な 温度プロファイルを求めることができる。熱輻射の影響を 考慮した高感度の赤外スペクトル測定を、温度画像の取得 と同時に行うことも可能となり、温度拡散と濃度拡散を併 せて考慮した、より精緻な熱測定イメージング法への応用 を進めている。



**Fig.6** The thermal and spectroscopic imaging at 3030 cm<sup>-1</sup> of styrene radical polymerization in microfluidics <sup>80)</sup> measured with Infrared thermo-spectroscopic imaging system.

# 4. まとめ

以上,温度波ならびに熱イメージングによる熱測定法の 開発について,要素技術の開発例を中心に,なるべく広範 囲な応用例を紹介した。異方性を積極的に利用した熱伝導 性能に関する物質群の研究は,いまなお進行中であり,測 定法の進歩も,今後著しいことが予想される。原理原則に 立ち返った熱測定の方法論と精度良い信頼できるデータ取 得の重要性を常に心得ながら,進取の手法に挑戦し続ける 姿勢もまた重要であろう。一方で,国際標準化<sup>87-90</sup>におけ る先導的役割も,熱測定データの社会的実装を進めるため には必須であり,これら測定法の重要性を改めて指摘し, 拙稿のまとめとしたい。

# 謝 辞

長年にわたり共同研究を行った橋本壽正 東京工業大学 名誉教授に感謝申し上げる。

# 文 献

- 橋本壽正,高分子の熱拡散率・比熱・熱伝導率,ユーテス (1994).
- J. Morikawa, J. Tan, and T. Hashimoto *Polymer* 36, 4439 (1995).
- 3) J. Morikawa, A. Kobayashi, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 267, 289 (1995).
- 4) J. Morikawa and T. Hashimoto, Polymer 38, 5397 (1997).
- 5) T. Hashimoto, J. Morikawa, T. Kurihara, and T. Tsuji, *Thermochim. Acta* **304/305**, 151-156 (1997).
- 6) T. Kurihara, J. Morikawa, and T. Hashimoto, Int. J. Thermophys. 8, 505 (1997).
- 7) J. Morikawa and T. Hashimoto, G. Sherbelis, *Thermochim.* Acta **299**, 95 (1995).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, *Polymer Int.* 45, 207 (1998).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 37, L1484 (1998).
- W. D. Jung, K. Hori, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Int. J. Thermophys.* 21, 503 (2000).
- 11) 橋本壽正, 森川淳子, 熱測定 27, 141-151 (2000).

- 12) A. Maesono, Y. Takasaki, Y. Maeda, R. P. Tye, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *High Temp. High Press.* **34**, 127 (2002).
- 13) J. Morikawa, T. Hashimoto, and A. Maesono, *High Temp. High Press.* **33**, 387 (2001).
- 14) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta*, **352/353**, 291 (2000).
- J. Morikawa and T. Hashimoto, J. Therm. Anals. Calorim. 64, 403 (2001).
- 16) W. D. Jung, J, Morikawa, and T. Hashimoto, J. Therm. Analys. Calorim. 64, 509 (2001).
- 17) 橋本壽正, 森川淳子, 熱物性 15, 113-117 (2001).
- 森川淳子,山本暁,陳寧娟,橋本壽正, 熱測定 29,27 (2002).
- 19) T. Hashimoto, J. Morikawa, and C. Sawatari, J. Therm. Analys. Calorim. 70, 693 (2002).
- 20) T. Miyata, K. Inaki, J. Morikawa, R. Satoto, and T. Hashimoto, *J. Appl. Polym. Sci.* **92**, 72 (2004).
- 21) 宮本奈緒子, 森川淳子, 橋本壽正, *熱測定30*, 98 (2003).
- 22) F. Takahashi, K. Ito, J. Morikawa, T. Hashimoto, and I, Hatta, Jpn. J. Appl. Phys. 43, 7200 (2004).
- N. J. Chen, J. Morikawa, A. Kishi, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 429, 73 (2005).
- 24) N. Miyamoto, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **431**, 62 (2005).
- N. J. Chen, J. Morikawa, A. Kishi, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 431,106 (2005).
- 26) H. J. Chang, J. Morikawa, and T. Hashimoto, J. Appl. Polym. Sci. 99, 1104 (2006).
- 27) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* **432**, 216 (2005).
- 28) N. J. Chen, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Cryobiology* 50, 264 (2005).
- 29) J. Morikawa, *Netsu Sokutei* 33, 240-241(2006). The standardization of thermal analysis and thermophysical properties in ISO/TC61
- 30) J. Morikawa, T. Hashimoto, T. Ogawa, S. Wada, and M. Higuchi, J. Appl. Phys. 103, 063522 (2008).
- 31) T. Ogawa, J. Morikawa, and T. Hashimoto, and S. Wada, *Appl. Phys. Exp.* **2009**, *2*, 012501.
- J. Morikawa and T. Hashimoto, J. Appl. Phys. 105, 113506 (2009).
- 33) M. Rides, J. Morikawa, L. Halldahl, B. Hay, H. Lobo, and A. Dawson, C. Allen, *Polymer Testing* 28, 480 (2009).
- 34) 森川淳子,橋本壽正(分担):日本熱測定学会編 熱測 定・熱分析ハンドブック第2版,丸善(2009).
- 35) J. Morikawa, A. Orie, T. Hashimoto, and S. Juodkais, *Appl. Phys. A* 98, 551 (2010).
- 36) J. Morikawa, A. Orie, T. Hashimoto, and S. Juodkazis, *Appl. Phys. A* 101, 27 (2010).
- J. Morikawa, A. Orie, T. Hashimoto, and S. Juodkazis, *Opt. Exp.* 18, 8300-8310 (2010).
- 38) 橋本壽正, 森川淳子, 高分子 2, 73 (2010).
- 39) 森川淳子,橋本壽正,産学連携ジャーナル 6, 11-13 (2010).
- 40) 森川淳子, 金属 80, 47-53(2010).
- 41) J. Morikawa, A. Orie, Y. Hikima, T. Hashimoto, and S. Juodkazis, *Appl. Surf. Sci.* 257, 5439-5442 (2011).
- Y. Hikima, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Macro-molecules* 44, 3950–3957 (2011).
- 43) J. Morikawa and T. Hashimoto, *Polymer* **52**, 4129 -4135 (2011).
- 44) A. Orie, J. Morikawa, and T. Hashimoto, *Thermochim. Acta* 532, 148-151 (2012).
- 45) 森川淳子, 熱測定 39, 176 (2012).
- 46) 森川淳子,斎藤一弥(共著),日本分析化学会編分析 化学実技シリーズ,熱分析,共立出版 (2012).
- 47) J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Kishi, Y. Shinoda, K. Ema, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E* 87, 022501 (2013).

- 48) Y. Shoji, R. Ishige, T. Higashihara, J. Morikawa, T. Hashimoto, A. Takahara, J. Watanabe, and M. Ueda, *Macromolecules* 46, 747-755 (2013).
- 49) Y. Shoji, T. Higashihara, M. Tokita, J. Morikawa, J. Watanabe, and M. Ueda, ACS Appl. Mater. Interfaces 5, 3417-3423 (2013).
- M. Uehara, S. Aya, F. Araoka, K. Ishikawa, H.Takezoe, and J. Morikawa, *Chem. Phys. Chem.* 15, 1452-1456 (2014).
- 51) 森川淳子(分担): §6.2.10 高分子薄膜, ナノ・マイ クロスケール熱物性ハンドブック,日本熱物性学会編, 養賢堂 (2014).
- 52) M. Uehara, H. Takezoe, N. Vaupotič, D. Pociecha, E. Gorecka, Y. Aoki, and J. Morikawa, J. Chem. Phys. 143, 074903:1-7 (2015)
- 53) M. Ryu, H. Takezoe, O. Haba, K. Yonetake, and J. Morikawa, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 221901(2015).
- 54) M. Ryu and J. Morikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 55, 111701 (2016).
- 55) 森川淳子: 基礎講座: 熱物性(比熱, 熱拡散率) 測定 のコツ, 応用物理 8,710-716 (2016).
- 56) F. B. Juangsa, Y. Muroya, M. Ryu, J. Morikawa, and T. Nozaki, J. Phys. D: Appl. Phys. 49, 365303-365311 (2016).
- 57) F. B. Juangsa, Y. Muroya, M. Ryu, J. Morikawa, and T. Nozaki, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 253105 (2017).
- 58) M. Zamengo, T. Funada, and J. Morikawa, *Appl. Thermal Eng.* 117, 376–384 (2017).
- 59) T. Hashimoto and J. Morikawa, Jpn. J. Appl. Phys. 42, L706 (2003).
- 60) A. Minakov, J. Morikawa, T. Hashimoto, H. Huth, and C. Schick, *Meas. Sci. Technol.* 17, 199 (2006).
- 61) 橋本壽正, 森川淳子, 赤外線カメラを用いた顕微高速 二次元熱分析法, 熱測定 33, 58-65 (2006).
- 62) C. Pradere, J. Morikawa, J. C. Batsale, and T. Hashimoto, *Quantitative Infra Red Thermography Journal* **6**, 37 (2009).
- 63) 森川淳子,橋本壽正,赤外線カメラによる熱イメージ ングと可視化熱分析への応用,熱測定 38,157-164 (2011).
- 64) J. Morikawa, E. Hayakawa, T. Hashimoto, R. Buividas, and S. Juodkazis, *Opt. Exp.* **19**, 20542-20550 (2011).
- 65) J. Morikawa and T. Hashimoto, Proc. SPIE. 8204, 82042R (2011)
- 66) Y. Hikima, J. Morikawa, and T. Hashimoto, Macromolecules 45, 8356 – 8362 (2012).
- 67) J. Morikawa, E. Hayakawa, and T. Hashimoto, Advances in Optical Technologies 2012, 484650 (2012).
- 68) J. Morikawa, Proc. SPIE. 8511, Infrared Remote Sensing and Instrumentation XX, 85110T (2012).
- Y. Hikima, J. Morikawa, and T. Hashimoto, Macromolecules 46, 1582-1590 (2013).
- 70) R. Buividas, V. Mizeikis, G. Kirsaske, A. Zukauskas, M. Malinauskas, T. Murayama, Y. Hikima, J. Morikawa, and S. Juodkazis, *Proc. SPIE* 8923, 89234X (2013).
- M. Romano, C. Ndiaye, A. Duphil, A. Sommier, J. Morikawa, J. Mascetti, J.C. Batsale, L. Servant, and C. Pradere, *Infrared Physics & Technology* 68, 152–158 (2015).
- 72) 森川淳子,マイクロスケール赤外線サーモグラフィー:材料科学の視点から,伝熱, J Heat Transfer Society of Japan 54, 228. 27-32 (2015).
- 73) A. Godin, M. Duquesne, E. Paolomo del Barrio, and J. Morikawa, *Quntitatitative Infrared Thermography Journal* 12, 237-251(2015).
- 74) A. Balcytis, M. Ryu, G. Seniutinas, J. Juodkazyt, B. C. C. Cowie, P. R. Stoddart, M. Zamengo, J. Morikawa, and S. Juodkazis, *Nanoscale* 7, 18299-18304(2015).
- 75) J. Morikawa, M. Ryu, G. Seniutinas, A. Balčytis, K. Maximova, X. Wang, M. Zamengo, E. P. Ivanov, and S. Juodkazis, *Langmuir* **32**, 4698–4703 (2016).

- 76) M. Romano, M. Ryu, J. Morikawa, J. C. Batsale, and C. Pradere, *Infrared Physics & Technology* 76, 65–71 (2016).
- 77) J. Morikawa, M. Ryu, K. Maximova, A. Balcytis, G. Seniutinas, L. Fan, V. Mizeikis, J. Li, X. Wang, M. Zamengo, X. Wang, and S. Juodkazis, *RSC Adv.* 6, 11863 (2016).
- 78) M. Ryu, A. Balcytis, X. Wang, J. Vongsvivut, Y. Hikima, Jingliang Li, M. J. Tobin, S. Juodkazis, and J. Morikawa, *Scientific Reports* 7, 7419 (2017).
- 79) A. Balcytis, M. Ryu, X. Wang, F. Novelli, G. Seniutinas, S. Du, X. Wang, Jingliang Li, J. Davis, D. Appaddo, J. Morikawa, and S. Juodkazis, Silk, *Materials* 10, 356 (2017).
- 80) M. Ryu, J. A. Kimber, T. Sato, R. Nakatani, T. Hayakawa, M. Romano, C. Pradere, A. A. Hovhannisyan, S. G. Kazarian, and J. Morikawa, *Chem. Eng. J.* **324**, 259-265 (2017).
- 81) C. Pradere, M. Ryu, A. Sommier, M. Romano, A. Kusiak, J. L. Battaglia, J. C. Batsale and and J. Morikawa, *J. Appl. Phys.* **121**, 085102 (2017).
- 82) A. Balcytis, M. Ryu, G. Seniutinas, P. R. Stoddart, M. A. Al Mamun, J. Morikawa, and S. Juodkazis, *Nanoscale* 9, 690-695 (2017).
- M. Ryu, M. Romano, J. C. Batsale, C. Pradere, and J. Morikawa, *Quantitative Infrared Thermography J.* 14, 154-163, (2017).
- 84) S. Kirchner, S. Narinsamy, A. Sommier, M. Romano, M. Ryu, J. Morikawa, J. Leng, J. C. Batsale, and C. Pradere, First Published September 21, 2017, Applied spectroscopy
- 85) M. Ryu, H. Kobayashi, A. Balčytis, X. Wang, J. Vongsvivut, Jingliang Li, N. Urayama, V. Mizeikis, M. Tobin, S. Juodkazis, and J. Morikawa, *Mater. Res. Express* 4 (2017) 115028.
- 86) 森川淳子(分担),熱分析第4版,吉田博久・古賀信 吉 編: §2.2.9 熱物性測定,§2.2.12 熱イメージング, §9.1 赤外線イメージングの応用,講談社 (2017).
- ISO 22007-1:2017(en) Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity Part 1: General Principles.
- 88) ISO 22007-3:2008(en) Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 3: Temperature wave analysis method.
- 89) ISO/TR 22007-5:2011(en) Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity – Part 5: Results of interlaboratory testing of poly(methyl methacrylate) samples.
- 90) ISO 22007-6:2014(en) Plastics Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity Part 6: Comparative method for low thermal conductivities using a temperature-modulation technique.
- 91) C. D. S. Brites et al., Nanoscale 4, 4799–4829 (2012).
- 92) A. Majumdar, Annu. Rev. Mater. Sci. 29, 505-585 (1999).
- 93) F. Menges, et al., Nat. Commun. 7, 10874 (2016).
- 94) K. Kim, W. Jeong, W. Lee, and P. Reddy, ACS Nano 6, 4248–4257 (2012).
- 95) S. Sadat, A. Tan, Y. J. Chua, and P. Reddy, *Nano Lett.* 10, 2613–2617 (2010).
- 96) K. L. Grosse, M. H. Bae, F. Lian, E. Pop, and W. P. King, *Nat. Nanotechnol.* 6, 287–290 (2011).
- 97) J. S. Reparaz, Rev. Sci. Instrum. 85, 034901 (2014).
- 98) G. Kucsko, et al., Nature 500, 54-58 (2013).
- 99) N. Kakuta, H. Yamashita, D. Kawashima, K. Kondo, H. Arimoto, and Y. Yamada, *Meas. Sci. Technol.* 27 (2016) 115401.
- 101) M. Mecklenburg, W. A. Hubbard, E. R. White, R. Dhall, S. B. Cronin, S. Aloni, and B. C. Regan, *Sceience* 347 issue 6222 629 (2015).
- 101) J. Chae, S. An, G. Ramer, V. Stavila, G. Holland, Y. Yoon, A. A. Talin, M. Allendorf, V. A. Aksyuk, and A. Centrone, *Nano Lett.* 17, 5587–5594 (2017).