

[研究ノート]

## 周期加熱法による薄膜の熱拡散率異方性測定装置の構築

岡本 和也, 阿武 宏明

山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部 電気工学科

## Fabrication of Anisotropic Thermal Diffusivity Measurement System for Thin Films by an AC Calorimetric Method

Kazuya Okamoto and Hiroaki Anno

Department of Electrical Engineering, Tokyo University of Science, Yamaguchi

### 要 約

近年、有機系薄膜熱電材料の研究が活発に進められているが、有機系材料の熱電特性には異方性があることが知られている。しかし、ゼーベック係数および電気伝導率は膜面内方向、熱伝導率は膜面直方向の値の報告が多い。熱伝導率を測定する方法としてフラッシュ法や $3\omega$ 法などがあるが基本的に面直方向の測定であり、測定できる試料の膜厚の制限や面内熱伝導率は解析的に求めるなどの課題があった。一方、周期加熱法は同一試料の面内熱伝導率および面直熱伝導率の両方を測定可能な手法である。そこで本研究では、レーザー光を用いた周期加熱法による熱伝導率の測定装置の構築を行い、高分子膜の熱伝導率の異方性を評価した結果について報告する。

キーワード：周期加熱法, 熱拡散率, 異方性, ポリイミドフィルム

## I. 研究背景

近年、200℃以下の低温度レベルの排熱や自然熱や体温などの未利用熱エネルギーを直接電気エネルギーに変換して発電を行う有機熱電材料が注目され、熱電特性であるゼーベック係数、電気伝導率および熱伝導率から定義される無次元熱電性能指数  $ZT$  が向上している<sup>1-6)</sup>。有機熱電材料は大面积での作製が容易であり、環境への負荷が少なくフレキシブル性があることから熱配管のような熱源が曲面の形状をしている対象への設置も可能であり、辺境地における独立電源やきたるべきIoTの要素技術であるセンサネットワークにおけるセンサ独立電源としても注目されている。有機系薄膜熱電材料には熱電特性の異方性があることが知られているが、ゼーベック係数および電気伝導率は面内方向、熱伝導率は面直方向の測定結果を用いた  $ZT$  の報告が多く、方向を一致させた  $ZT$  の評価が必要とされている。熱拡散率を測定する手法として多く用いられているフラッシュ法は<sup>7)</sup>、測定試料の厚さが十数  $\mu\text{m}$  程度以上必要であること、パルス光による加熱面と温度変化を計測する検出面が異なり基本的に面直方向の熱拡散率測定であり、面内方向の熱拡散率は特殊な配置による計測をして面直方向の熱拡散率の値を使用して解析的に面内熱拡散率を求めなければならない問題点があった。また、薄膜の熱拡散率測定手法である  $3\omega$  法は<sup>8), 9)</sup>、膜厚が100 nm 程度の試料に対して用いられる測定方法であり、基本的に面直方向の熱拡散率測定であり、フラッシュ法同様に面内方向の熱拡散率は特殊な配置により解析的に面内熱拡散率を求める必要がある。また、試料表面に絶縁層を形成し、その上に金属細線をパターニングする必要がある。試料表面が粗い場合、絶縁層および金属細線を形成できないため  $3\omega$  法では測定できないなどの問題点があった。

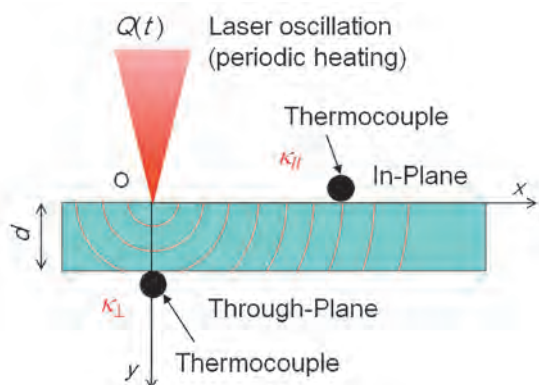


Fig. 1 Schematic diagram of measurement theory by an AC calorimetric method.

周期加熱法では試料表面の一部を周期的に加熱し、加熱点から距離  $x$  離れた点の温度応答の振幅もしくは位相差から熱拡散率を求める方法であり、加熱面と同じ面で温度変化を計測することから面直方向の熱拡散率に関係なく面内熱拡散率の測定が可能である。さらに、同一試料で加熱点から試料厚さ  $d$  離れた点の温度応答の振幅もしくは位相差から面直熱拡散率を求めることができる。

そこで本研究では周期加熱法を用いた薄膜の熱拡散率異方性を測定する装置の構築、さらに測定精度および適用範囲などの検討を行った結果について報告する。

## II. 周期加熱法の原理

本研究では、Hatta ら<sup>10)</sup> および Hagino ら<sup>11)</sup> の論文を参考に周期加熱法による熱拡散率測定装置を作製し

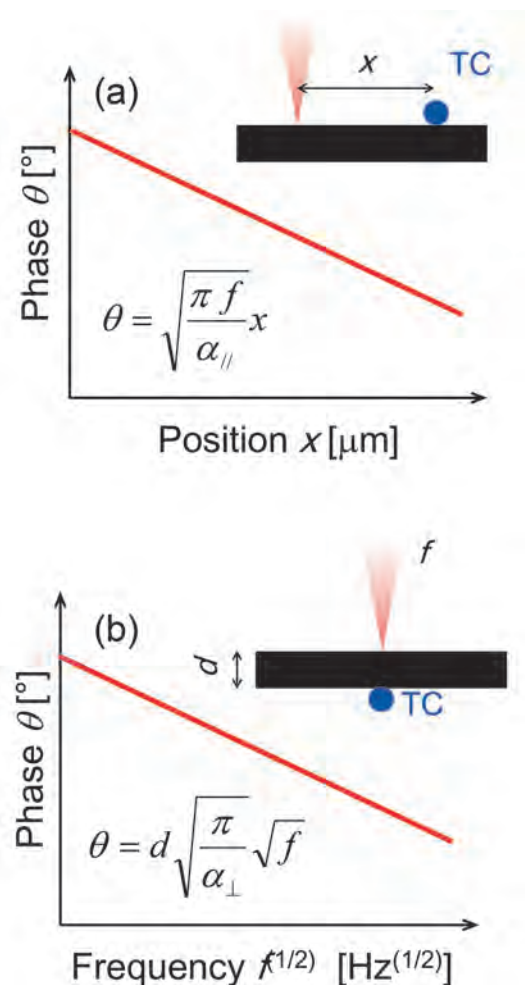


Fig. 2 Schematics of measurement method of thermal diffusivity for (a) in-plane direction and (b) through-plane direction.

た. Fig. 1に周期加熱法による測定原理の模式図を示す. 周期発振のレーザーを試料表面に照射して周期加熱 (周波数  $f$ ) を行い, 照射点から距離  $x$  の位置の温度  $T(x)$  を検出する. 試料の膜厚  $d$  は熱拡散長  $m$  に対して十分に薄い場合, つまり

$$md \ll 1 \quad \dots (1)$$

の場合を考える. 熱拡散長  $m$  は

$$m = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad \dots (2)$$

で与えられる. ここで,  $\alpha$  は熱拡散率である. 面内方向 ( $x$  方向) の位置  $x$  における温度は次の1次元の熱伝導方程式を解いて得ることができる.

$$\rho c d \frac{\partial T}{\partial t} + \delta T - \kappa d \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = Q(x, t) \quad \dots (3)$$

ここで  $\rho$  は密度,  $c$  は比熱,  $\kappa$  は熱伝導率,  $\delta$  は熱伝導率である.  $Q(x, t)$  はレーザーによる周期加熱の入熱量であり,  $x=0$  における入熱量  $Q(t)$  は,

$$Q(t) = Qe^{i\omega t} \quad \dots (4)$$

で与えられる. (3)式を温度  $T$  について解くと,

$$T(x) = \frac{Q}{2(i2\pi f \rho c d + \delta)} \exp\left(-\sqrt{\frac{i2\pi f \rho c d + \delta}{\kappa d}} x\right) \quad \dots (5)$$

ここで外部緩和時間を  $\tau$  とすると,

$$\tau = \frac{\rho c d}{\delta} \quad \dots (6)$$

とし, 式を書き直すと,

$$T(x) = \frac{Q}{i4\pi f \rho c d \left\{1 - i\left(\frac{1}{2\pi f \tau}\right)\right\}} \exp\left[-\sqrt{i\frac{2\pi f}{\alpha} \left\{1 - i\left(\frac{1}{2\pi f \tau}\right)\right\}} x\right] \quad \dots (7)$$

ここで,

$$2\pi f \tau \gg 1 \quad \dots (8)$$

となる場合, (7)式は以下のように変形できる.

$$T(x) = \frac{Q}{4\pi f \rho c d} \exp\left\{-mx - i\left(mx + \frac{\pi}{2}\right)\right\} \quad \dots (9)$$

ここで

$$m = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad \dots (10)$$

面内方向の熱伝導において, (9)式から周期加熱点と温度測定点  $x$  との温度の位相差は次式から求められる.

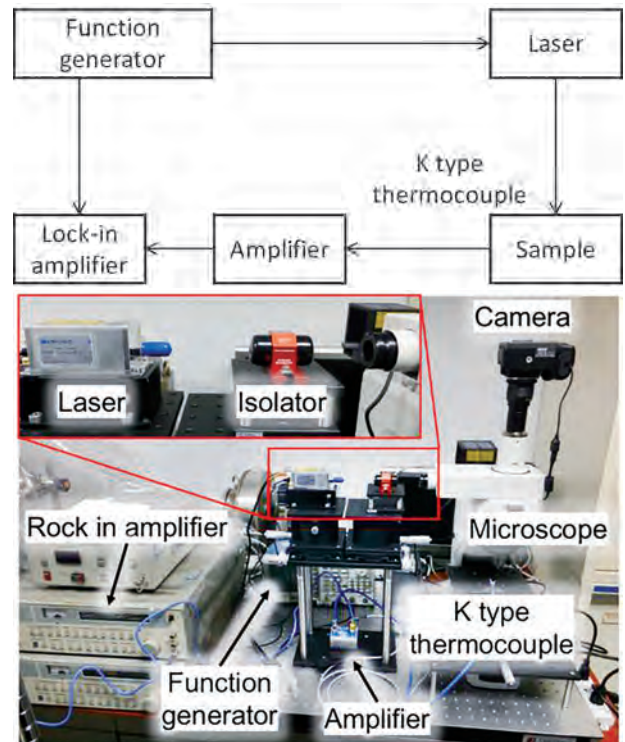


Fig.3 Measurement system of thermal diffusivity by an AC calorimetric method.

$$\theta = \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha_{||}}} x \quad \dots (11)$$

(11)式より, 周波数  $f$  において位置  $x$  を変化させて位相差  $\theta$  を測定し, 位相差  $\theta$  と位置  $x$  の関係の勾配から面内熱拡散率が求められる (Fig. 2(a)).

同様に面直方向の熱伝導において, 周期加熱点と温度測定点 ( $y=d$ ) との温度の位相差は次式から求められる.

$$\theta = d \sqrt{\frac{\pi}{\alpha_{\perp}}} \sqrt{f} \quad \dots (12)$$

(12)式より, 試料厚さ  $d$  (周期加熱点の試料裏面位置) における位相差  $\theta$  を周波数  $f$  を変化させて測定し, 位相差  $\theta$  と周波数  $\sqrt{f}$  の関係の勾配から面直熱拡散率が求められる (Fig.2(b)). 面内および面直熱伝導率は熱拡散率  $\alpha$ , 密度  $\rho$  および比熱  $c$  から,  $\kappa = \alpha \rho c$  により算出する.

### III. 装置構成と測定手法

Fig. 3に作製した測定装置の外観を示す. ファンクションジェネレータ (Tektronix, AFG3022G) から出力した矩形波を入力信号として周期発振したレーザー光 (Omicron, LuxX+ 633-100, 波長  $\lambda = 633$  nm, 80 mW) は戻り光からレーザーを守るためのアイソレー

タ (Electro-Optics Technology, ISO-04-650-LP-W) を経て顕微鏡ユニット (Nikon, ECLIPSE LV150N) の対物レンズによって集光し, 試料を周期加熱する. 試料表面の温度変化は K 型熱電対 (直径  $\phi = 25 \mu\text{m}$ ) を用いて検出し, 各40dBの増幅器を2つ使用 (エヌエフ回路設計ブロック nF, SA-400F3および SA-200F3) することによって温度シグナルを増幅しロックインアンプ (NF ELECTRONIC INSTRUMENT, 5600A single phase lock-in amplifier) に入力, ファンクションジェネレータの出力波形と測定温度シグナルの位相差を測定する. なお, 2段の増幅器の電源にはそれぞれ低雑音直流電源 (nF, LP5392) を用いた. 試料表面に集光によって得られているレーザーの径は  $30 \mu\text{m}$  程度である. 装置検証のための試料としてポリイミドフィルム (UBE, UPILEX 25S, サイズ  $25 \times 25 \text{ mm}$ , 膜厚  $d = 25 \pm 0.42 \mu\text{m}$ ) を使用した.

面内熱拡散率の測定では, 周期発振 (周波数  $f = 15 \text{ Hz}$  一定) したレーザー光により試料表面を局所的に周期加熱し, 加熱位置から距離  $x$  離れた位置の温度変化を熱電対により読み取りレーザー発振と測定温度との位相差を取得した. 試料を設置した試料ホルダ・ステージの  $x$  方向を動かすことで各位置  $x$  における位相差を取得して, 位相差-位置の関係から面内熱拡散率を算出した. 面直熱拡散率の測定では, 温度変化

を測定する熱電対を取り付けた試料の裏面にレーザー光を照射しレーザー発振と測定温度との位相差を取得した. レーザー発振周波数を変化 (周波数  $f = 17 - 31 \text{ Hz}$ ) させ各周波数における位相差を取得して, 位相差  $-\sqrt{f}$  の関係から面直熱拡散率を算出した. なお, 全ての測定は, 大気中, 室温付近 ( $20^\circ\text{C}$ ) で行った.

#### IV. 実験結果

Fig. 4にポリイミドフィルムの熱拡散率の異方性を測定した一例を示す. 面内方向の位相差-位置の関係および面直方向の位相差  $-\sqrt{f}$  の関係はともに直線関係であることがわかる. 本測定結果から面内熱拡散率は  $0.78 \text{ mm}^2/\text{s}$ , 面直熱拡散率は  $0.16 \text{ mm}^2/\text{s}$  であった. 密度および比熱をそれぞれ  $1.47 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,  $1.13 \text{ J}/(\text{gK})$  とし熱伝導率を算出した<sup>12)</sup>. 面内および面直熱伝導率は  $1.30 \text{ W}/(\text{mK})$  および  $0.26 \text{ W}/(\text{mK})$  であった. Table 1に本測定装置での熱拡散率の測定結果, 比較として周期加熱法によりベテルハドソン研究所における厚さ  $25 \mu\text{m}$  のポリイミドフィルムの熱拡散率の測定結果<sup>13)</sup>, および参考までに, 本手法とは異なる測定法の熱伝導率の文献値を示す<sup>14)</sup>. 括弧内は, 報告されている熱拡散率および熱伝導率と今回使用した密度および比熱から, それぞれ熱伝導率と熱拡散率を計算した値である. 周期加熱法で同一膜厚の結果であるベテルハドソン研究所の値に対して, 本測定結果は, 面内熱拡散率は相対誤差2.5%, 面直熱拡散率は相対誤差6.7%でよく一致している.

(1) および (8) 式より適用範囲は試料の比熱, 密度, 厚み, 熱伝導率, および周波数によって決まる. 本測定のポリイミドフィルムの場合, (1) をほぼ満たしている. また, 空気の熱伝導率は  $10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  程度であるため, 本測定のポリイミドフィルムの場合, (8) 式をほぼ満たしている. Fig. 5 にポリイミドフィ

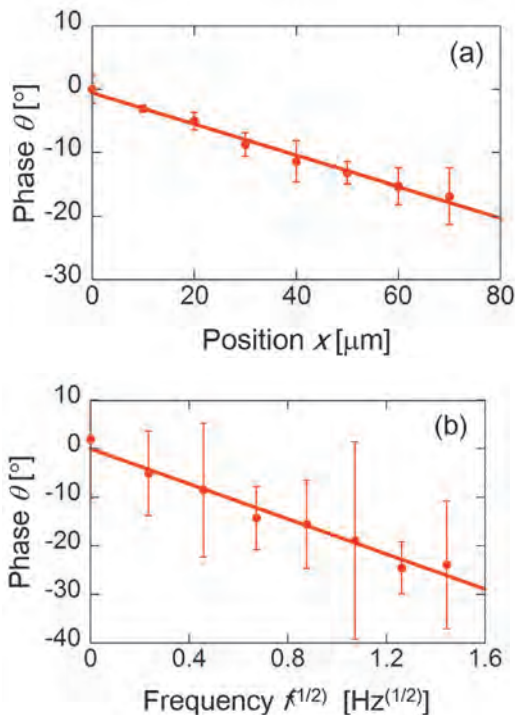


Fig.4 Measurements of thermal diffusivity of (a) in-plane direction and (b) through-plane direction for a polyimide film.

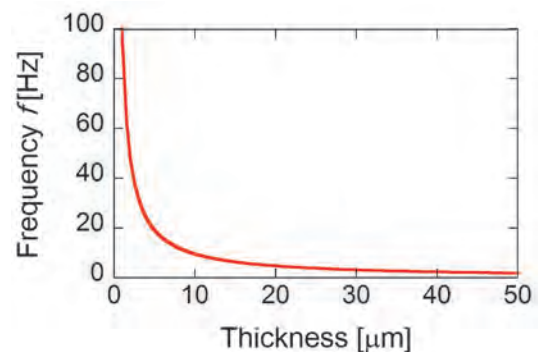


Fig. 5 Relation between frequency and thickness based on Eq.(8) for polyimide.

Table 1 Summary of measurement results.

	Thickness $t$ [ $\mu\text{m}$ ]	Thermal diffusivity		Thermal conductivity	
		In-plane $\alpha_{\parallel}$ [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	Through-plane $\alpha_{\perp}$ [ $\text{mm}^2/\text{s}$ ]	In-plane $\kappa_{\parallel}$ [ $\text{W}/(\text{mK})$ ]	Through-plane $\kappa_{\perp}$ [ $\text{W}/(\text{mK})$ ]
This work	25	0.78	0.16	1.30	0.26
Ref. 13	25	0.80	0.15	(1.33)	(0.25)
Ref. 14	1.4	(0.85)	(0.14)	1.42	0.24

ルムを対象に熱伝達率を $10 \text{ W}/(\text{m}^2\text{K})$  としたとき膜厚に対して必要な周波数を(8)式の値が100として描いた。

## V. 謝辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構の助成を受けたものであり日本ゼオン株式会社との共同研究による成果である。

## VI. 参考文献

- 1) H. Yan, and N. Toshima, "Thermoelectric Properties of Alternatively Layered Films of Polyaniline and ( $\pm$ )-10-Camphorsulfonic Acid-Doped Polyaniline", Chem. Lett., 28, 1217-1218, 1999.
- 2) S. K. M. Jönsson, J. Birgersson, X. Crispin, G. Greczynski, W. Osikowicz, A. W. Denier, van der Gon, W. R. Salaneck, and M. Fahlman, "The Effects of Solvents on the Morphology and Sheet Resistance in Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)-polystyrenesulfonic Acid (PEDOT-PSS) Films", Synth. Metal., 139, 1-10, 2003.
- 3) O. Bubnova, Z. U. Khan, A. Malti, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, and X. Crispin, "Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Conducting Polymer Poly (3,4-ethylenedioxythiophene)", Nat. Mater., 10, 429-433, 2011.
- 4) G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, "Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency", Nat. Mater., 12, 719-723, 2013.
- 5) N. Toshima, K. Oshima, H. Anno, T. Nishinaka, S. Ichikawa, A. Iwata, and Y. Shiraishi, "Novel Hybrid Organic Thermoelectric Materials: Three-Component Hybrid Films Consisting of a Nanoparticle Polymer Complex, Carbon Nanotubes, and Vinyl Polymer", Adv. Mater., 27, 2246-2251, 2015.
- 6) C. Wan, X. Gu, F. Dang, T. Itoh, Y. Wang, H. Sasaki, M. Kondo, K. Koga, K. Yabuki, G. J. Snyder, R. Yang, and K. Koumoto, "Flexible n-type Thermoelectric Materials by Organic Intercalation of Layered Transition Metal Dichalcogenide  $\text{TiS}_2$ ", Nat. Mater., 6, 1-6, 2015.
- 7) 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.
- 8) D. G. Cahill and R. O. Pohl, "Thermal Conductivity of Amorphous Solids Above the Plateau", Phys. Rev. B, 35, 2674-2677, 1985.
- 9) N. O. Birge, "Specific-Heat Spectroscopy of Glycerol and Propylene Glycol Near the Glass Transition", Phys. Rev. B, 34, 1631-1642, 1986.
- 10) I. Hatta, Y. Sasuga, R. Kato, and A. Maesono, "Thermal Diffusivity Measurement of Thin Films by Means of an AC Calorimetric Method", Rev. Sci. Instrum., 56, 1643-1647, 1985.
- 11) H. Hagino, M. Hokazono, H. Anno, N. Toshima, and K. Miyazaki, "Thermal Transport Properties of PEDOT-PSS Thin Films", Proceedings of the 15th International Heat Transfer Conference, 3-10, 2014.
- 12) UBE industries ltd, Upilex URL:[http://www.upilex.jp/jp/upilex\\_grade.html](http://www.upilex.jp/jp/upilex_grade.html)
- 13) ベテルハドソン研究所, 熱物性ブログ, URL: <http://blog.thermal-measurement.info/archives/51719243.html>
- 14) Y.S. Ju, K. Kurabayashi, and K.E. Goodson, "Thermal Characterization of Anisotropic Thin Dielectric Films Using Harmonic Joule Heating", Thin Solid Films, 339, 160-164, 1999.