

Leading Thermal Analysis ■

■ 2021年12月15日

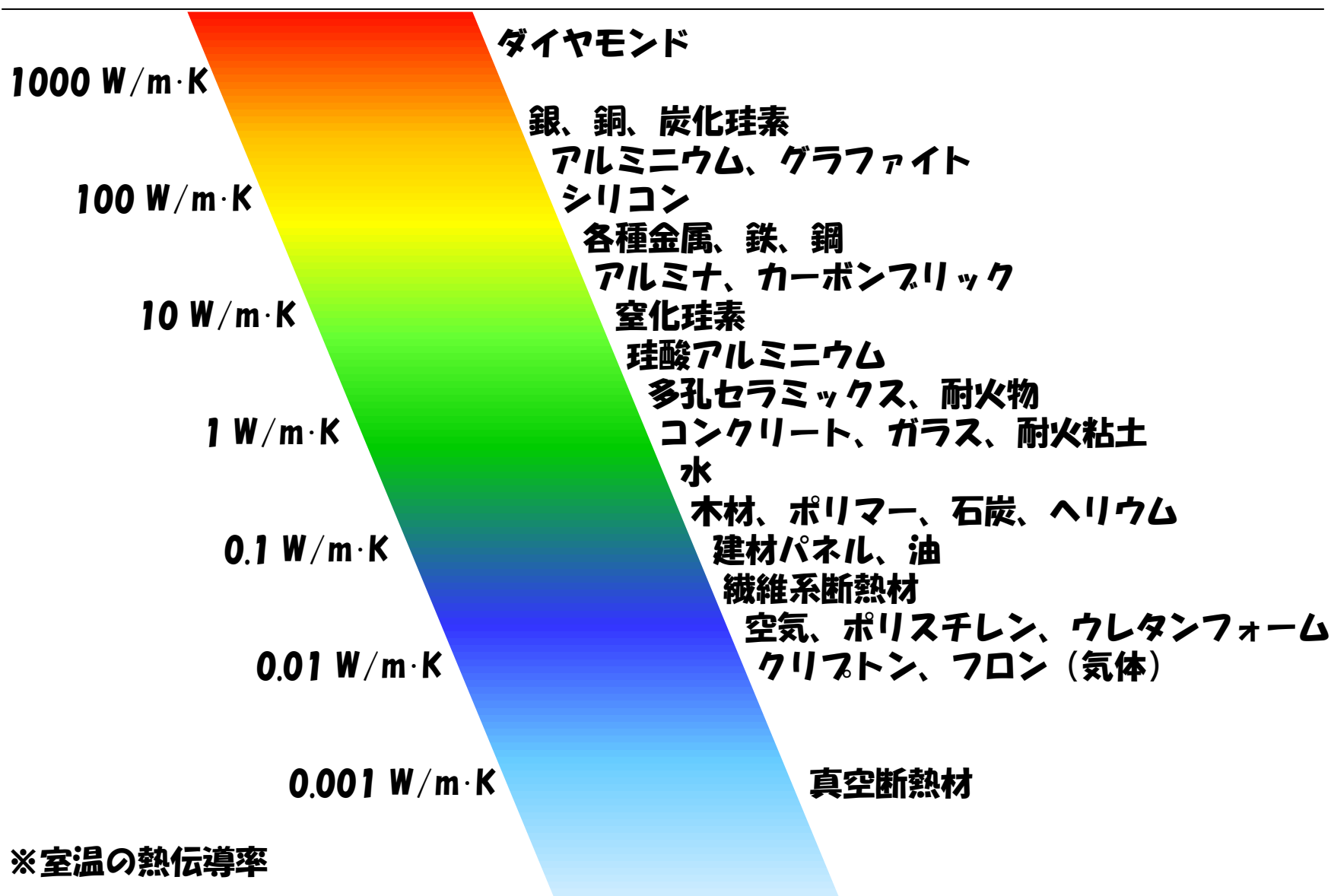
バルクから薄膜まで
フラッシュ法を中心とした熱伝導率評価技術の最新動向

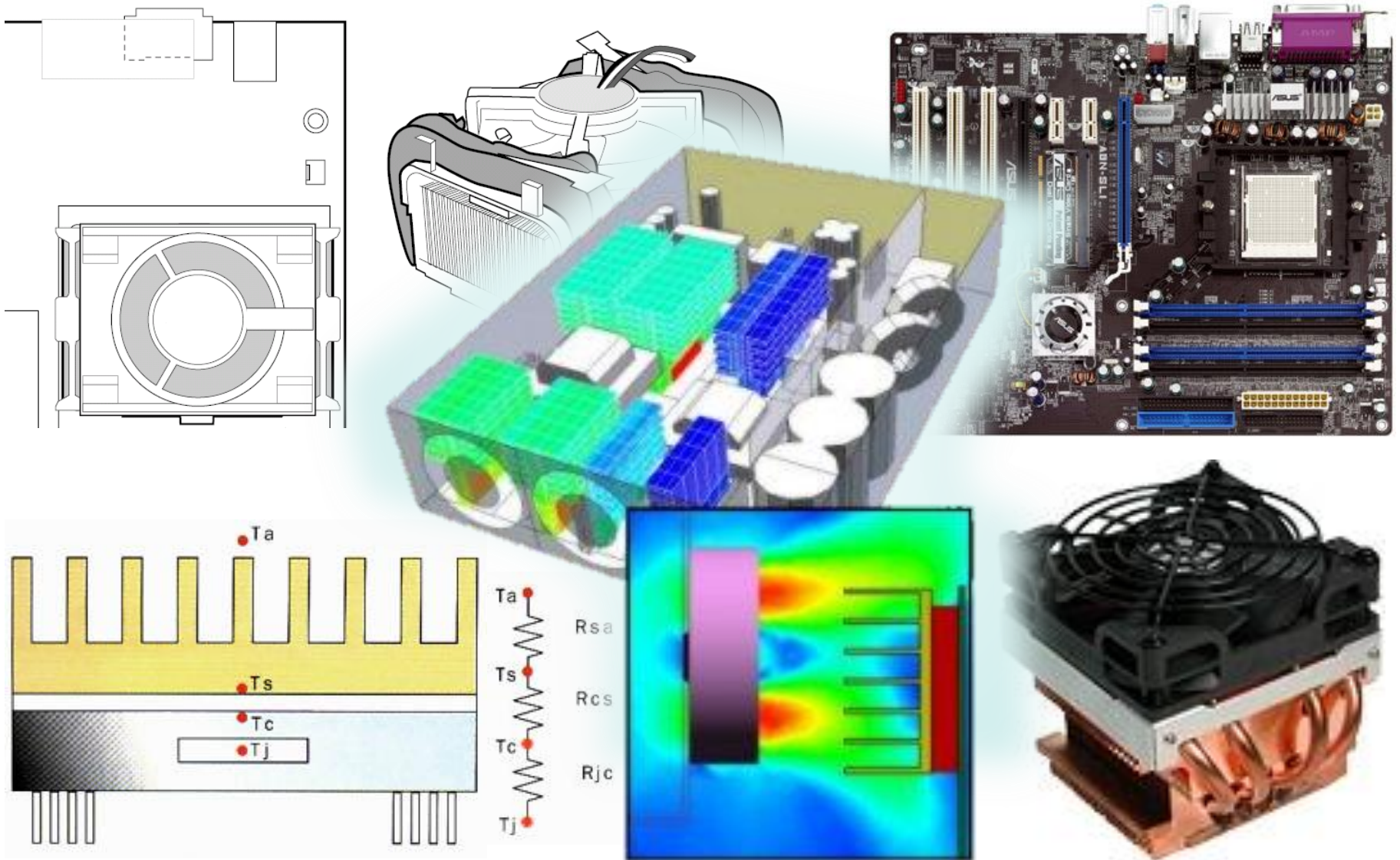
NETZSCH Japan 株式会社

篠田 嘉雄, 石橋 裕子

1. 各種材料と熱伝導率
2. フラッシュ法による熱拡散率の測定原理
3. フラッシュ法(LFA 467)で測定できる範囲
4. 試料の黒化処理（と金属コート）
5. 面内の熱拡散率測定
6. 多層試料の熱拡散率測定
7. フラッシュ法によるCp測定上の注意
8. 変わった形状の試料の測定方法
9. LF法における測定結果の信頼性評価のポイント（標準物質とJIS）
10. 測定例
NETZSCH Thermokinetics software を用いた
硬化速度制御によるエポキシ樹脂の熱拡散率の向上
11. NETZSCH DIL 402 Expedis による高精度熱膨張率測定

1. 各種材料と熱伝導率





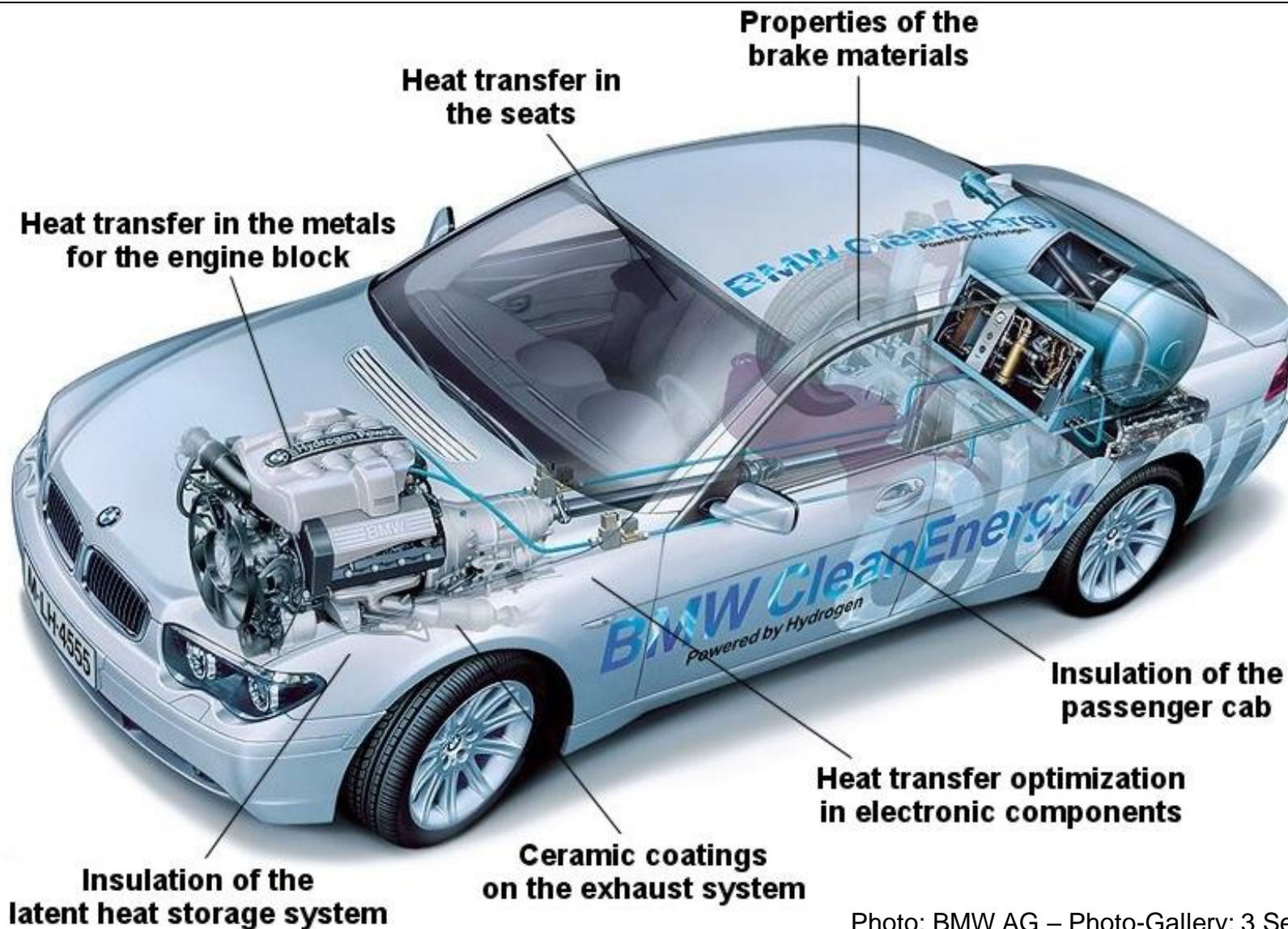
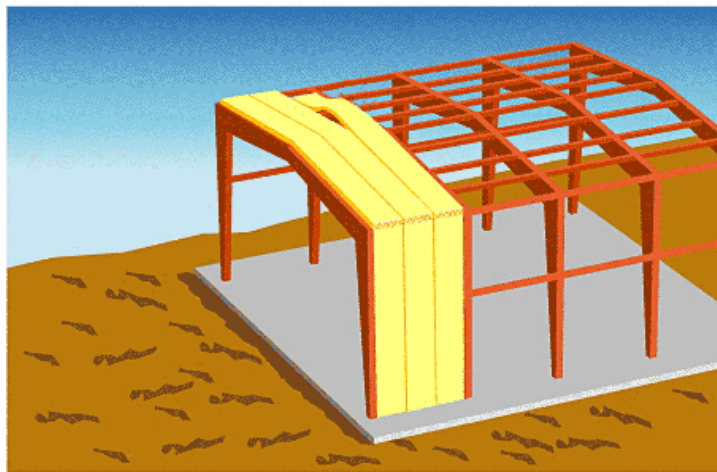
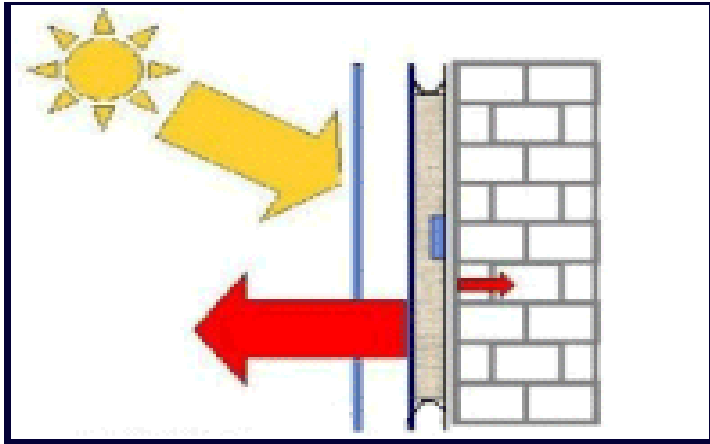
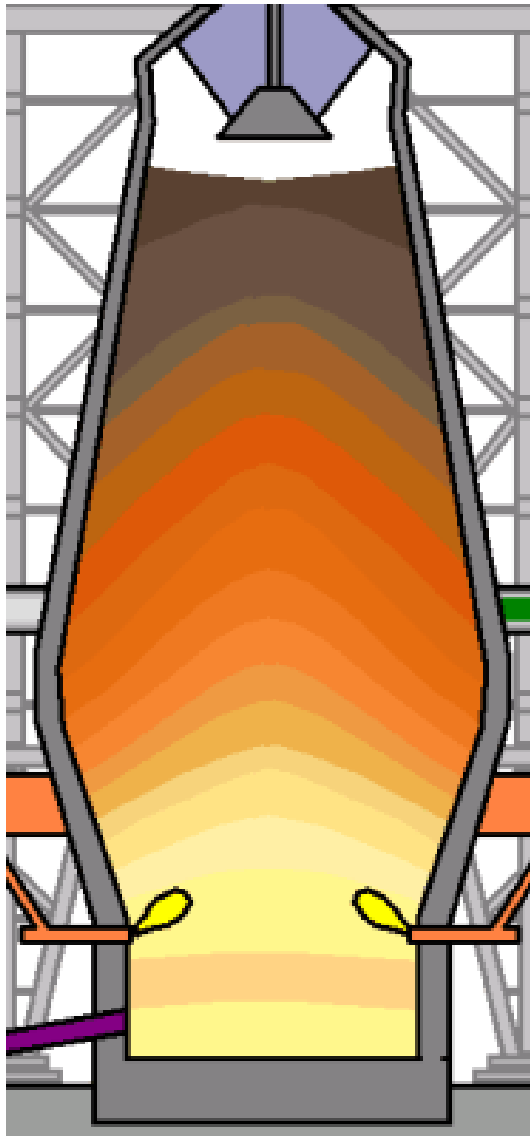
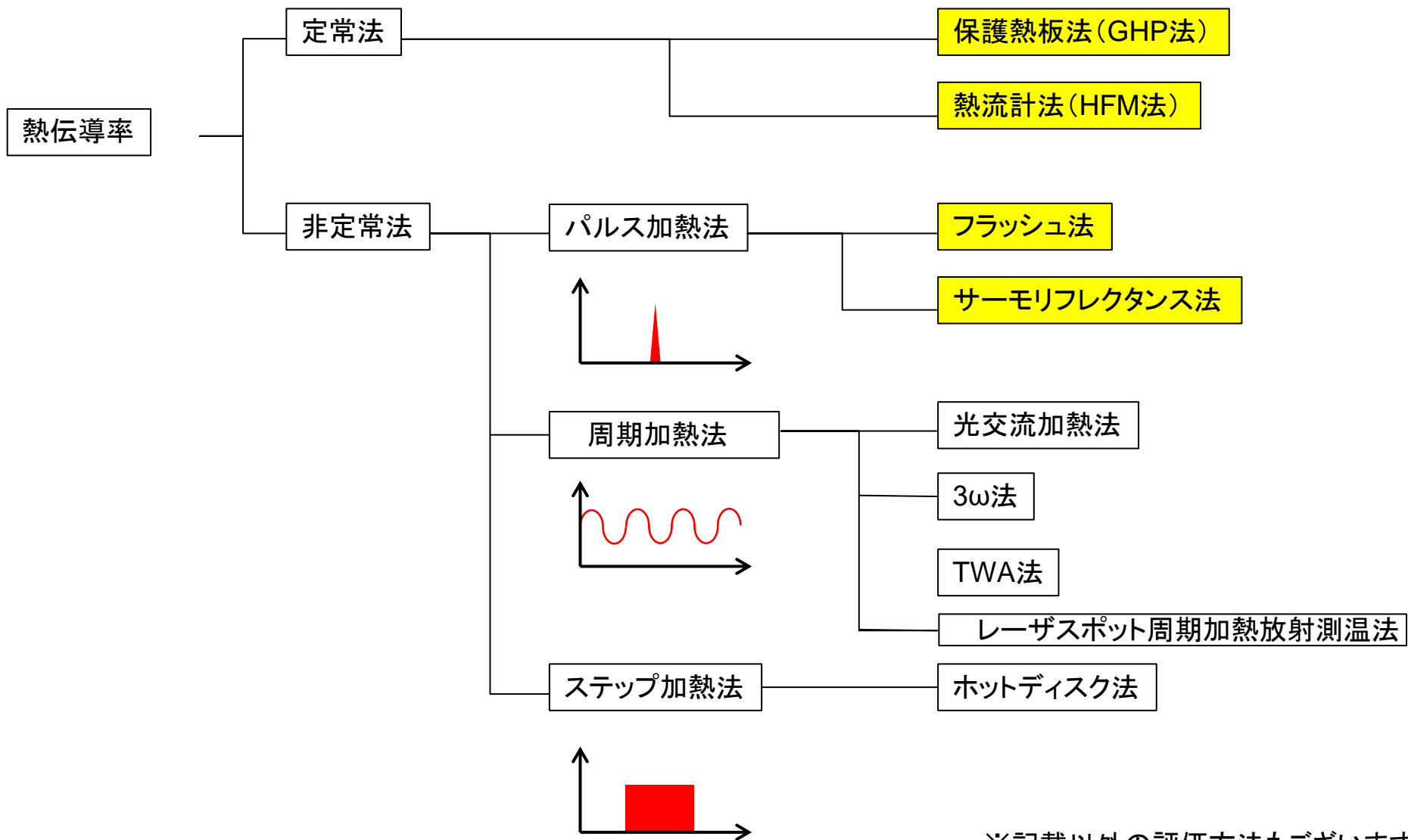


Photo: BMW AG – Photo-Gallery: 3 Series

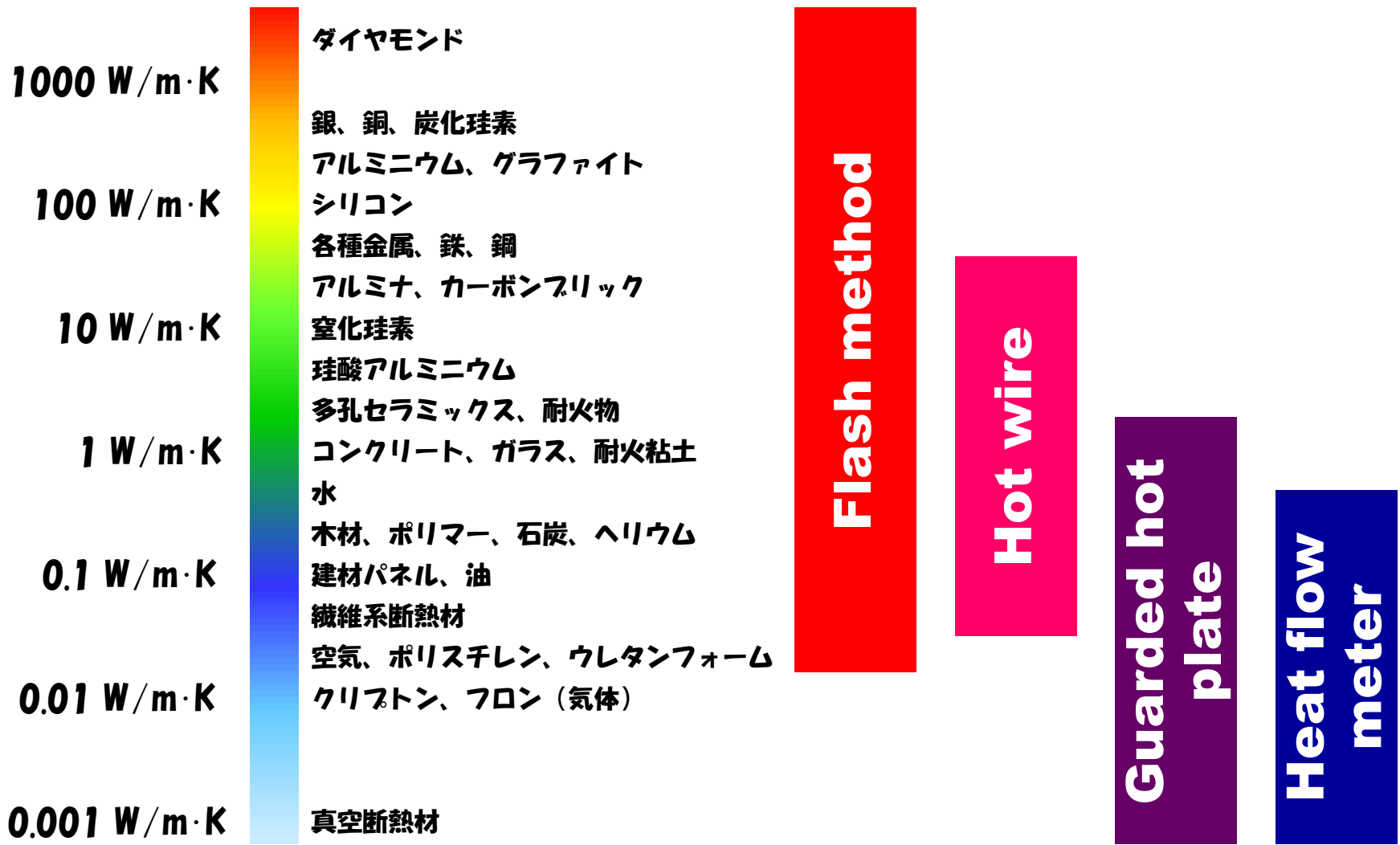




2. フラッシュ法による熱拡散率の測定原理

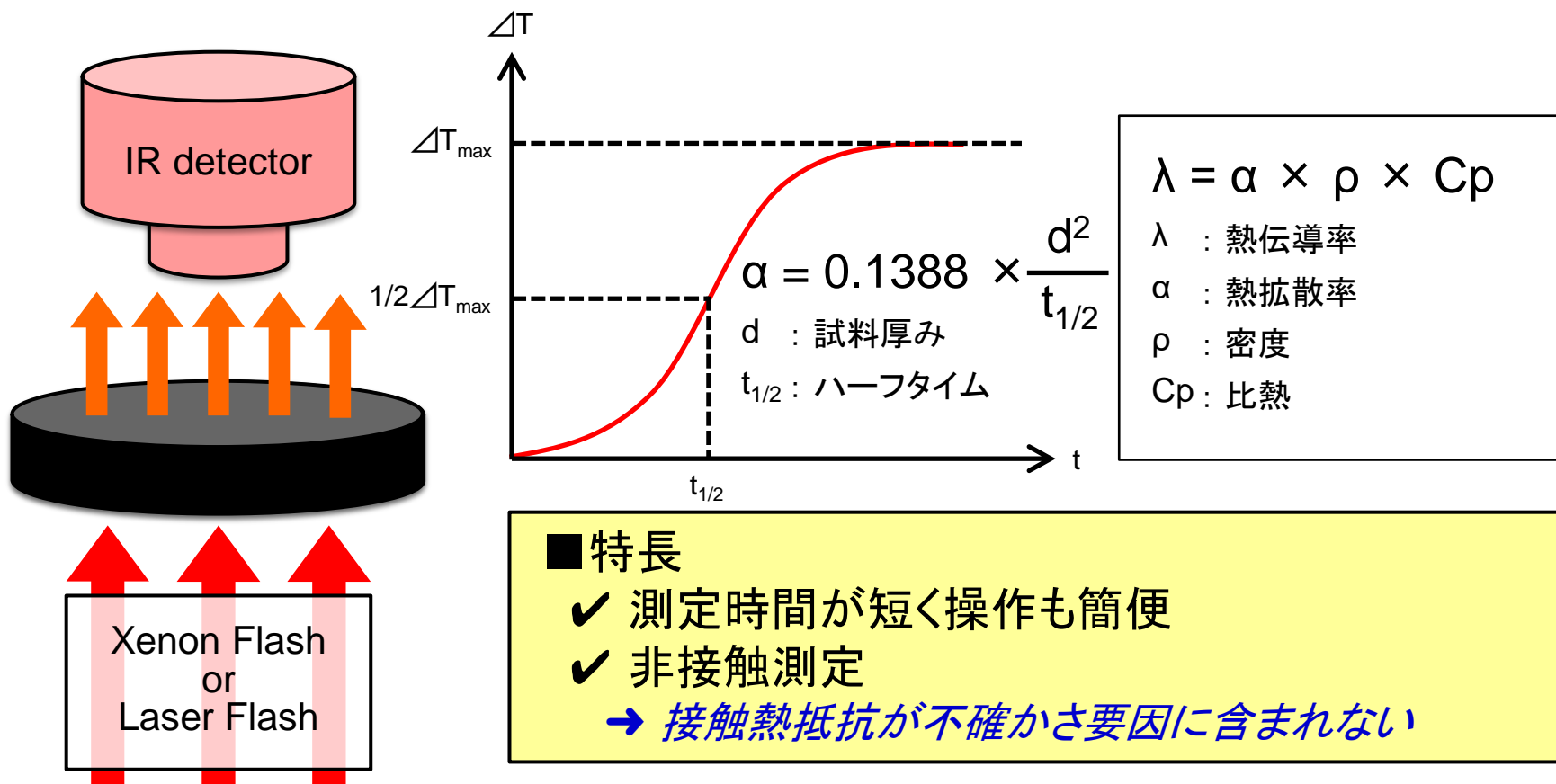


※記載以外の評価方法もございます。



※室温の熱伝導率

平行平滑な試料にパルス光を照射したとき、
試料の裏面温度の時間応答(温度上昇)をIR検出器で非接触測定する方法



JIS R 1611, JIS R 1672, ASTM E 1471, ISO 18755 ...

厚みdの平行平板状の試料の表面を、短いパルス光で照射:

熱拡散方程式:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}$$

初期条件と境界条件(断熱条件の場合):

$$T(x,0) = \frac{Q_0}{\rho \cdot c_p \cdot g}$$

$$\frac{\partial T(0,t)}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial T(d,t)}{\partial x} = 0$$

$$\Rightarrow T(d,t) = T_\infty \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 a t}{d^2}} \right)$$

熱は拡散現象だよ。



$$T(d, t) = T_{\infty} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \cdot e^{-\frac{n^2 \pi^2 a t}{d^2}} \right)$$

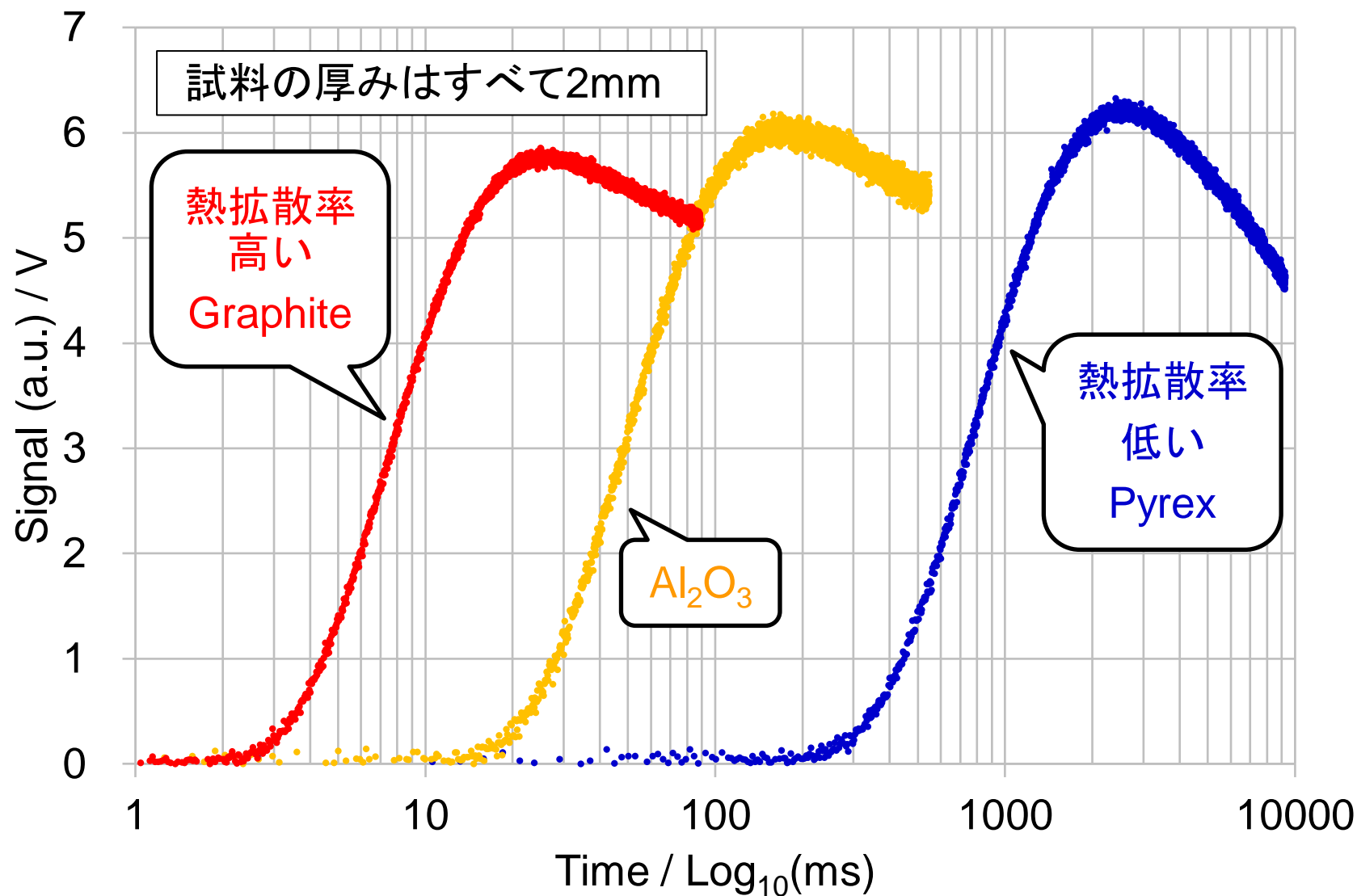
ハーフタイム法: $T(d, t) = 0.5 T_{\infty}$

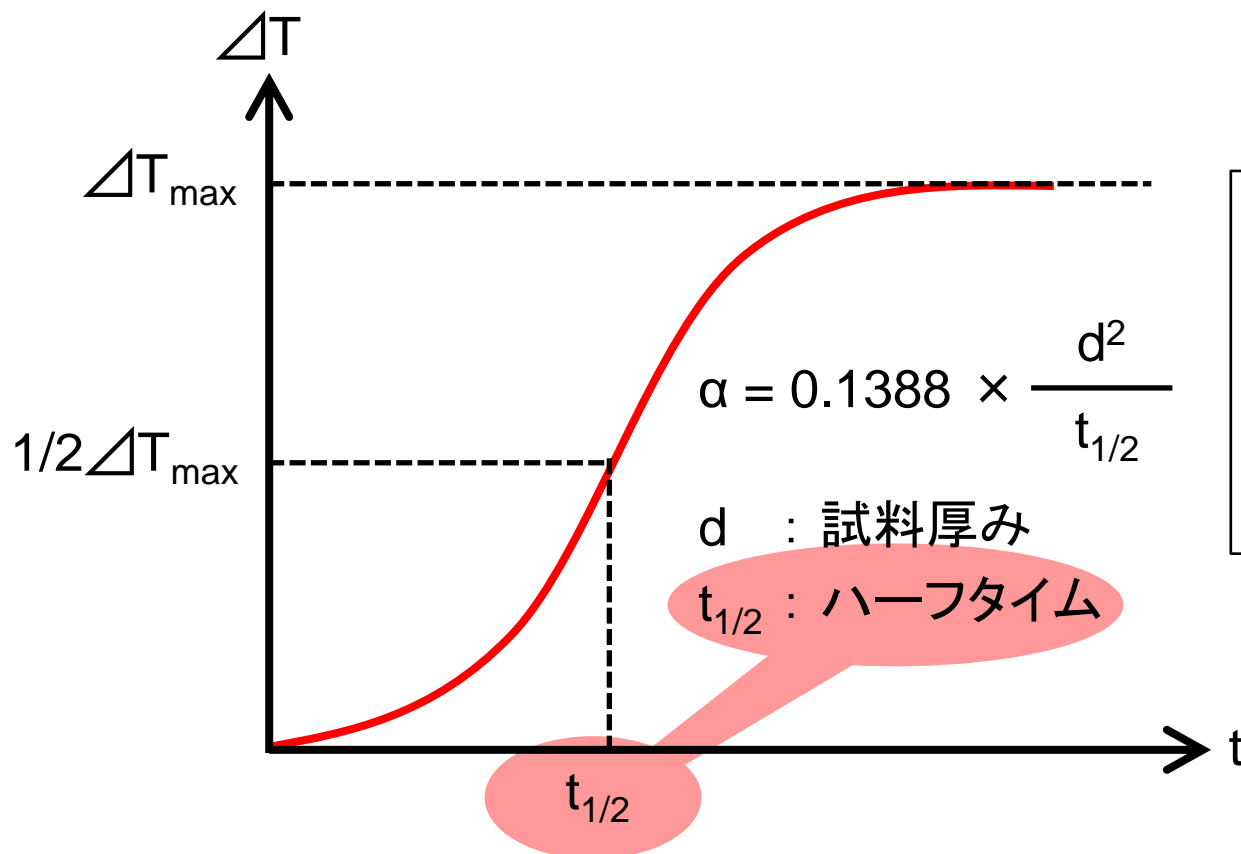
$$a = 0.1388 \times \frac{d^2}{t_{0.5}}$$

$$t_{0.5} = 0.1388 \times \frac{d^2}{a} \quad : \text{ハーフタイム}$$

$$\tau = \frac{d^2}{a} \quad : \text{熱拡散時間}$$

各種材料の典型的な温度上昇曲線





$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p$$

λ : 熱伝導率

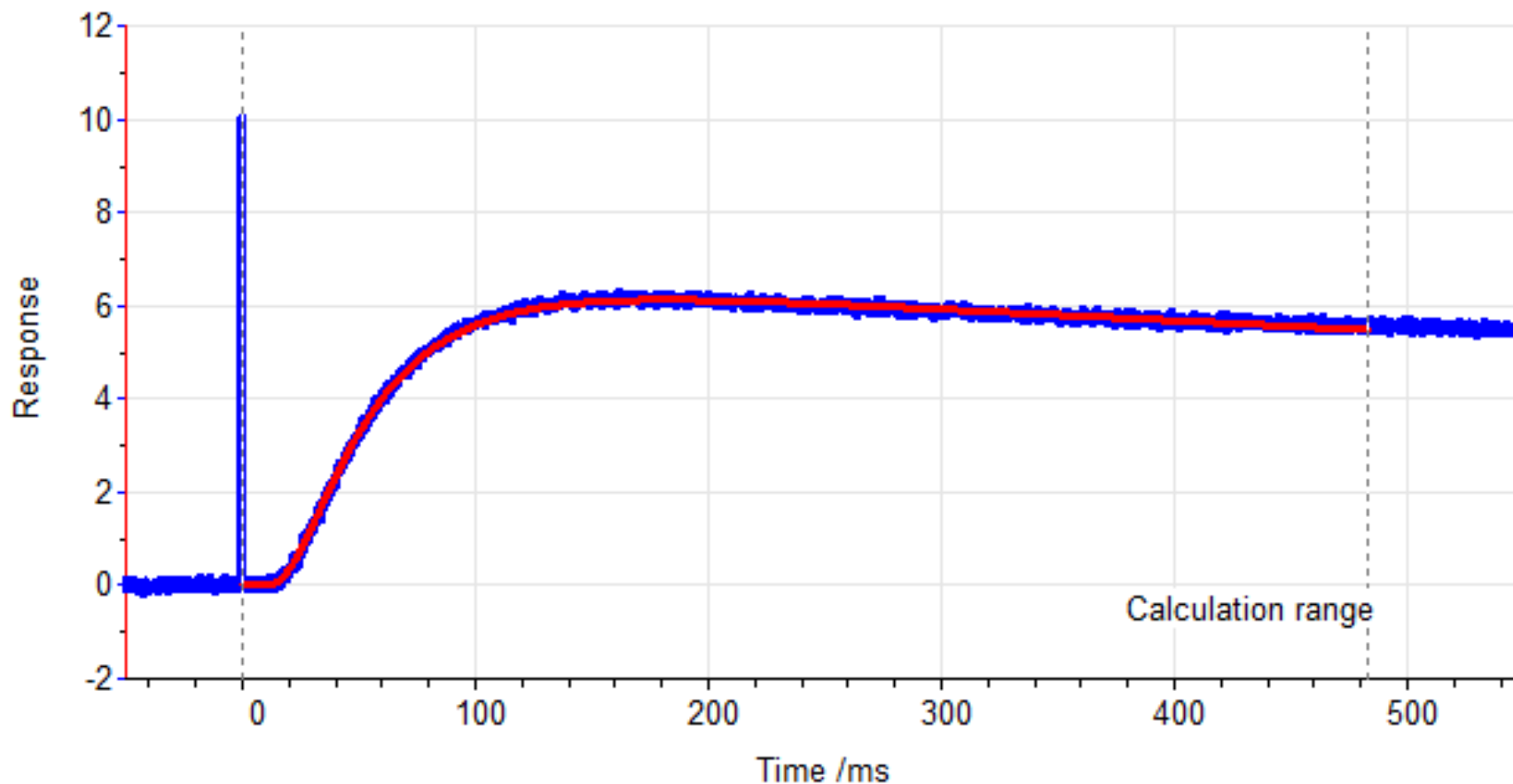
α : 熱拡散率

P : 密度

C_p : 比熱

ハーフタイム1点より熱拡散率を計算

→ 温度上昇の一部しか見ていない



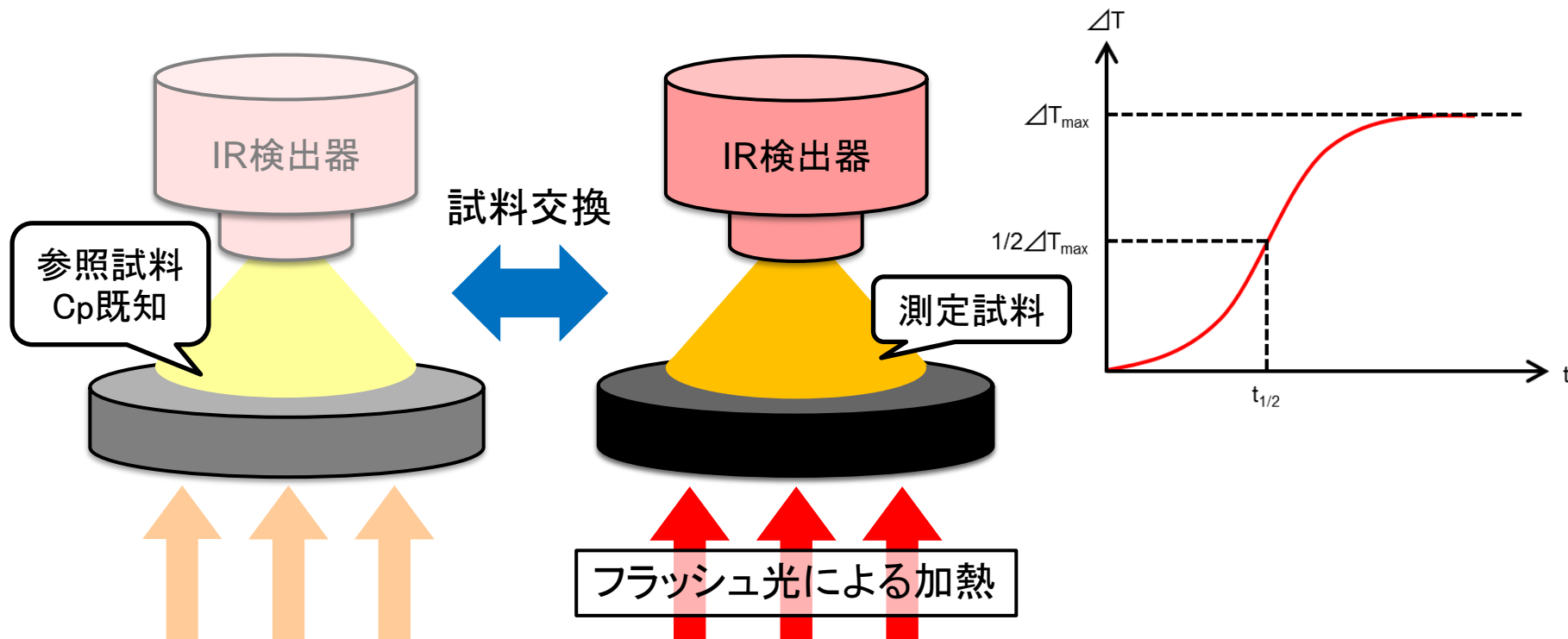
温度上昇曲線全体に理論モデルを当てはめることにより
熱拡散率を計算(カーブフィッティング)

青:測定データ、赤:理論曲線

フラッシュ法による比熱容量測定

試料交換方式：測定原理（JIS R 1611:2010）

測定試料と比熱容量が既知の参照試料に、同じエネルギーのフラッシュ光を照射し、外挿温度上昇の比から比熱容量を算出する。



測定試料と参照試料で、加熱パルス光の吸収率が同一かつ放射温度波長における分光放射率が同一である必要がある。

$$C_p^{sam} = \frac{T_{exp}^{Ref}}{T_{exp}^{sam}} \frac{Q^{sam}}{Q^{Ref}} \frac{\rho^{Ref}}{\rho^{sam}} \frac{d^{Ref}}{d^{sam}} \frac{(D_{orifice}^{sam})^2}{(D_{orifice}^{Ref})^2} C_p^{Ref}(T)$$

- C_p : 比熱容量
- T_{exp} : 外挿温度上昇
- Q : 試料表面で吸収されたフラッシュ光のエネルギー
- ρ : 試料のバルク密度
- d : 試料の厚み
- $D_{orifice}$: オリフィスの内径 or スポット直径 (LFA467: *ZoomOptics*)
- sam : 測定試料
- Ref : 参照試料

※ 上式では、温度応答を測定する面の放射率が等しいと仮定している

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p$$

λ : 熱伝導率

α : 熱拡散率 (LFA)

ρ : 密度 (DIL, TMA)

C_p : 比熱容量 (DSC, LFA)

- C_p 評価はDSCの方が不確かさが小さい2~5% (LFAでは5~7%程度)
- 温度変化に対する試料膨張が大きい場合は、補正が必要 (厚み、密度)

3. フラッシュ法(LFA 467)で測定できる範囲 高熱伝導率材料と薄膜の熱拡散率測定

LFA 467 HyperFlash®
-100 to 500°C



LFA 467 HT HyperFlash®
RT to 1250°C

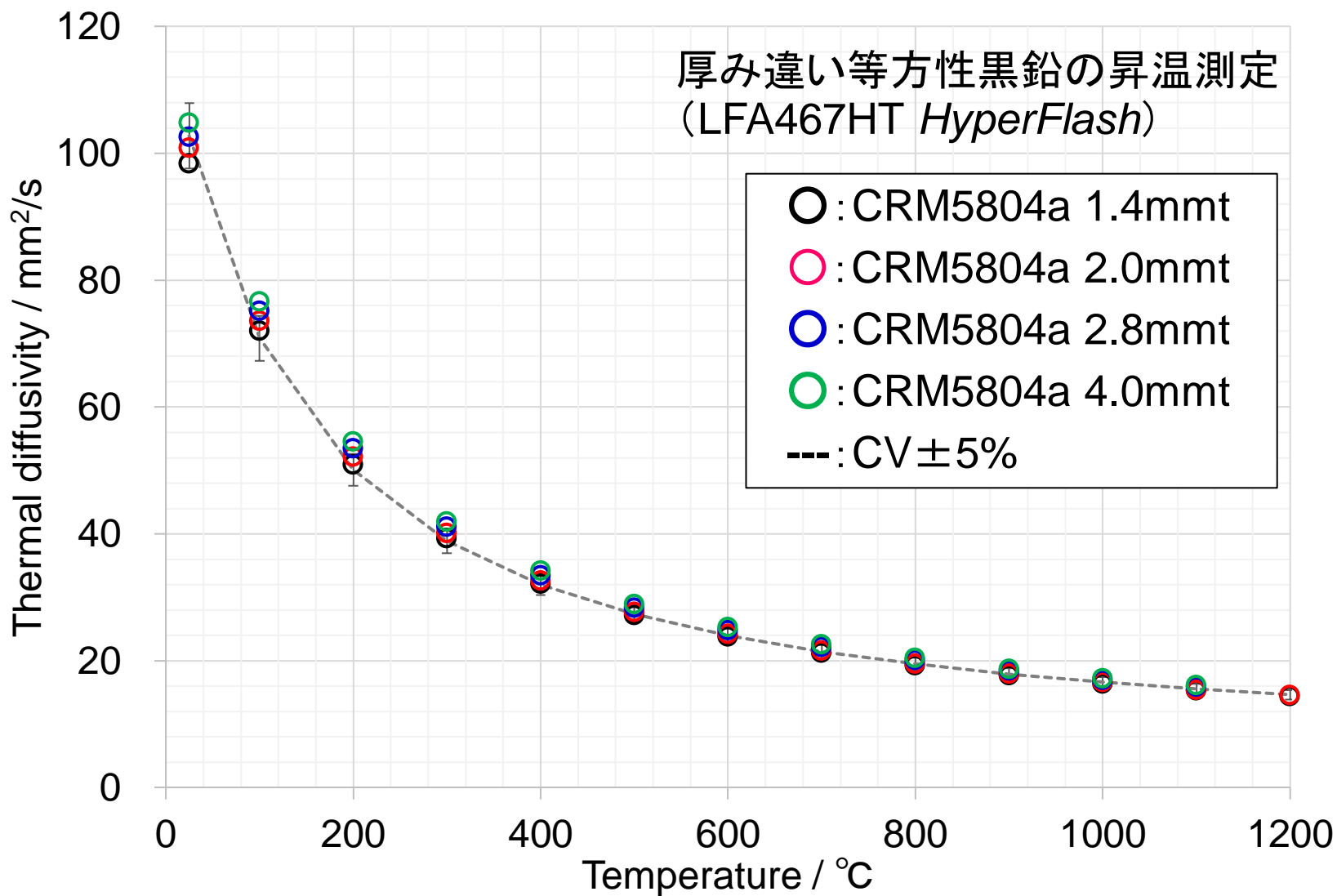


LFA 427
-70 to 2800°C



LFA 457 MicroFlash®
-125 to 1100°C

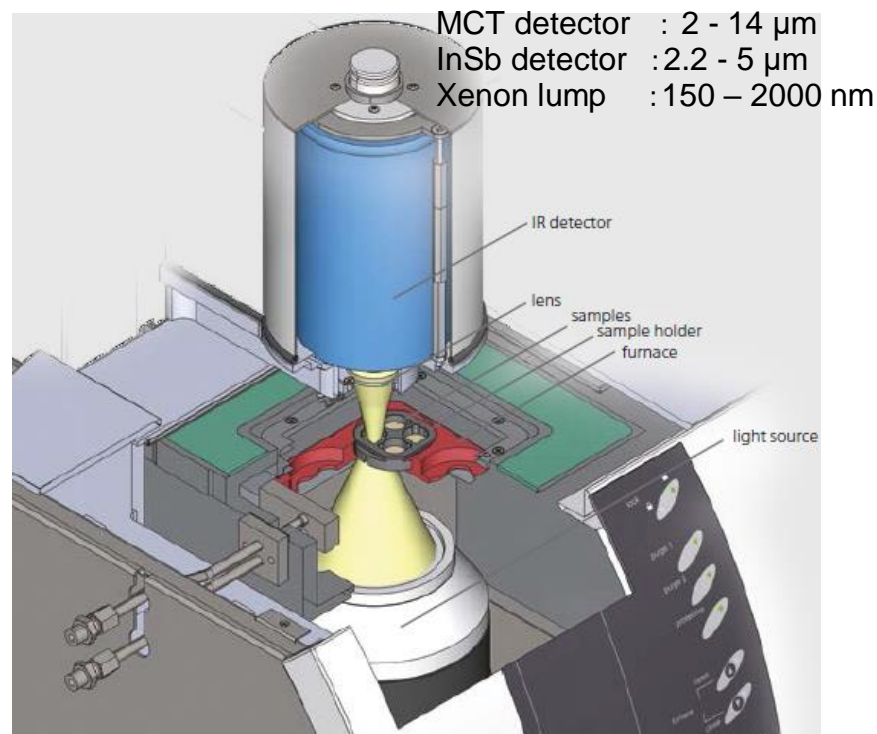


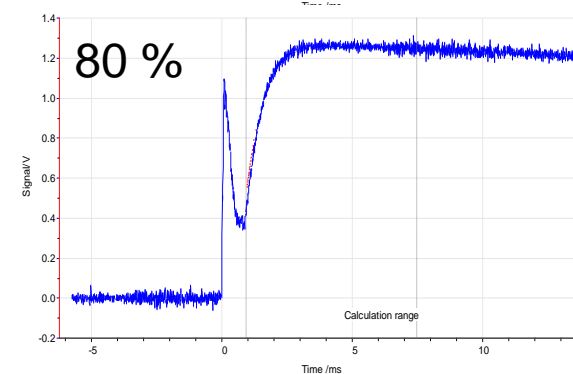
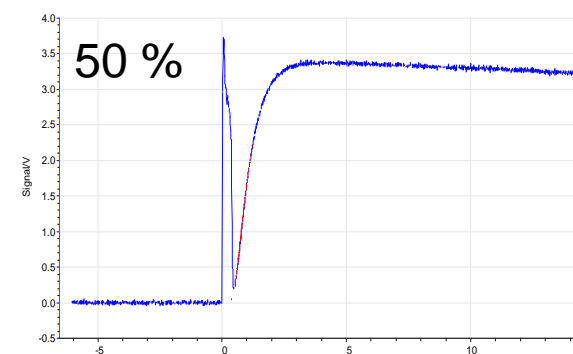
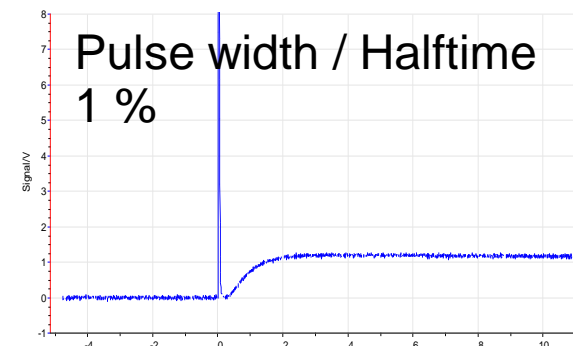
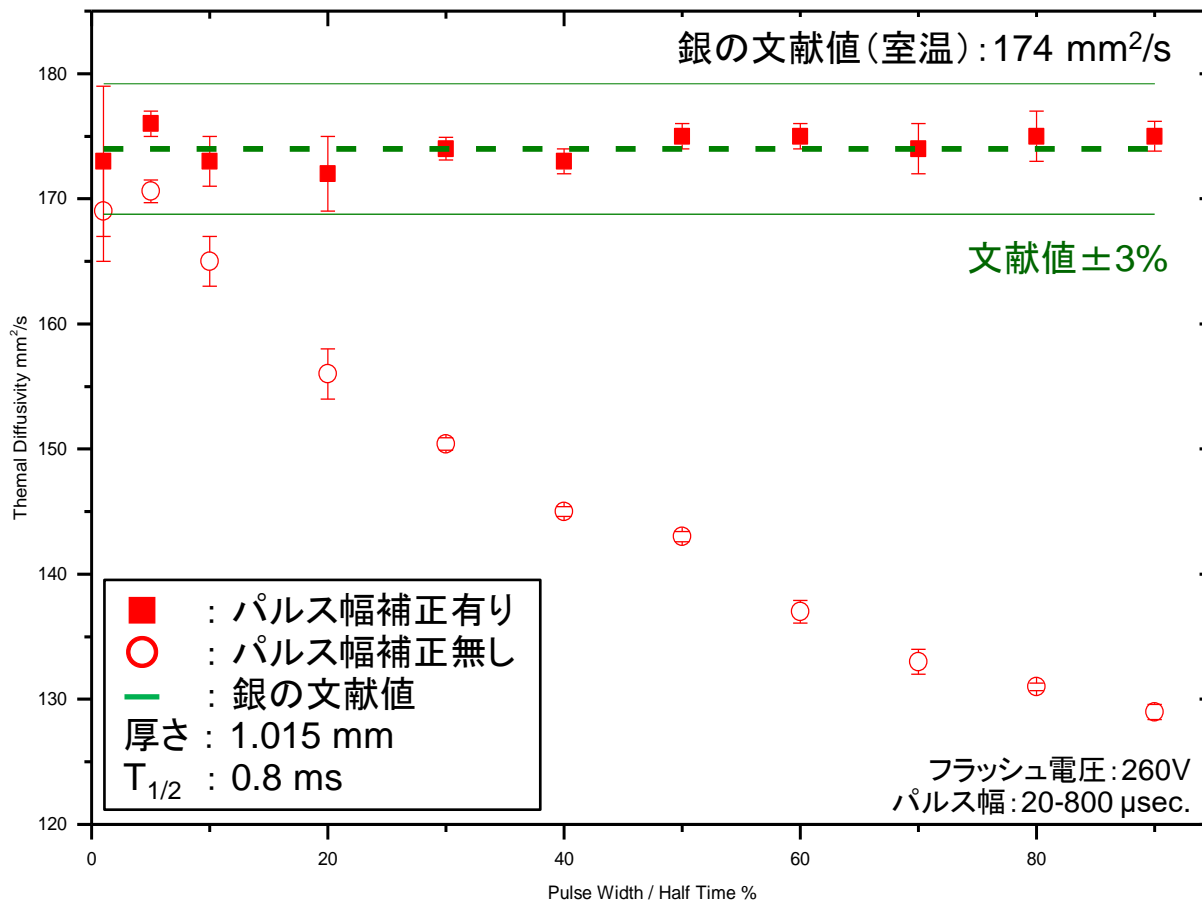


熱拡散率および熱伝導率は、材料や部材の熱伝達特性を表わす熱物性値であり、熱物性を把握することで製品の耐熱・放熱性の改善へと繋げることができる。近年の電子部品の軽量小型化に伴い、これら材料の**薄板化**が求められている。

NETZSCH Xenon Flash Analyzer LFA467 (HT) *HyperFlash*®

- パルス幅 : **20 μ s** ~ 1.2 ms
- サンプリングレート : ~2 MHz
- パルスマッピング (有限パルス幅補正)
- 温度範囲 : -100°C ~ 500°C...LFA467
RT~1250°C...LFA467HT
- *ZoomOptics*機能
- 真空タイト構造





ハーフタイムに対してパルス幅の大きな試料の熱拡散率測定も可能

熱拡散率および熱伝導率は、材料や部材の熱伝達特性を表わす熱物性値であり、熱物性を把握することで製品の耐熱・放熱性の改善へと繋げることができる。近年の電子部品の軽量小型化に伴い、これら材料の**薄板化**が求められている。

フラッシュ法における熱拡散特性時間の測定範囲

$$\text{熱拡散特性時間 } \tau = \frac{d^2}{\alpha}$$

10⁰ 10⁻² 10⁻⁴ 10⁻⁶ 10⁻⁸ 10⁻¹⁰ 10⁻¹² [sec]

←→ Conventional LFA: 10s...50ms

←→ LFA 447 NanoFlash: 100s...5 ms

←→ LFA 467 HyperFlash: 100s...500 μs

高熱伝導材料または薄板の熱拡散率測定 測定可否の判断

熱拡散特性時間 $\tau = \frac{d^2}{\alpha}$ で考えよう！

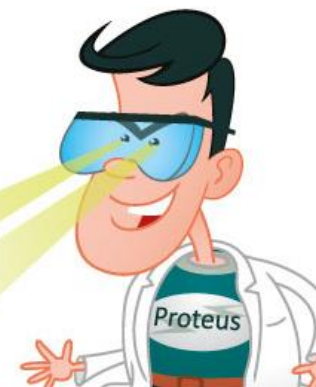
d: 厚み α : 熱拡散率

💡 **ダイヤモンドでも厚ければ測りやすい**

💡 **高分子でも薄すぎれば測りにくい**

$$\text{パルス幅} < \frac{1}{5} \times \frac{0.1388 \times \tau}{(\text{ハーフタイム})}$$

パルス幅がハーフタイムの1/5以下になることが
第一の条件 (JIS R 1611)



■ Measurement condition

Voltage	: 270 V
Pulse width	: 20 μ s
Measurement- atmosphere	: Air
Analysis model	: Cowan + pulse correction
Pretreatment	: Au + Black coating
Sample name	: Diamond
Thickness	: 1.13 mmt
Half time	: 0.38 μ s

Thermal diffusivity
[mm²/s]※参考値

799 \pm 7.71

薄膜の熱拡散率測定

低熱伝導材料：Kapton®...ポリイミドフィルム

■ Measurement condition

Voltage : 150 V

Pulse width : 80 μ s

Measurement- : Air

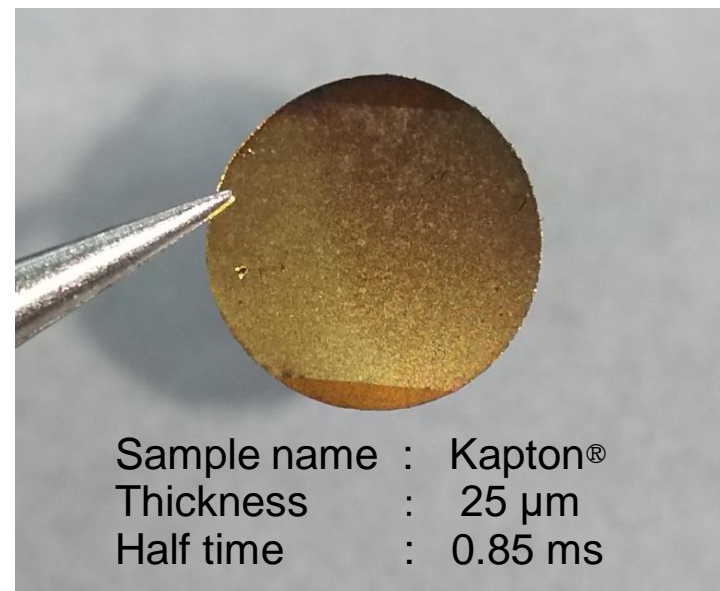
atmosphere

Analysis model : Cowan + pulse correction

Pretreatment : **Au + Black coating**



薄膜・ホイル用サンプルホルダ
(12.7 mm, 25.4 mm)



Sample name : Kapton®
Thickness : 25 μ m
Half time : 0.85 ms

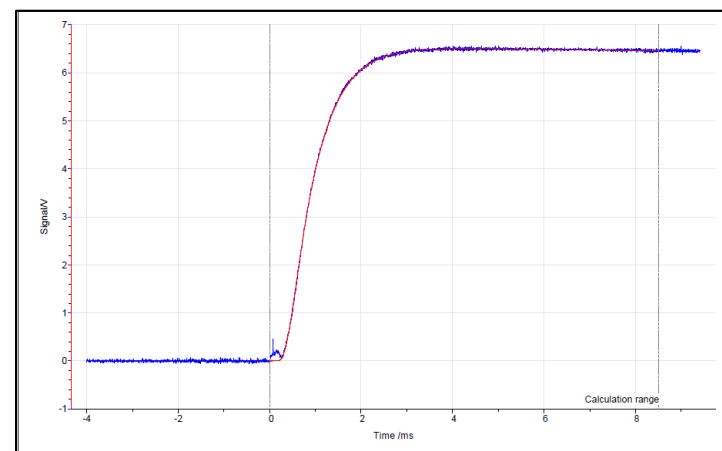
Thermal diffusivity
[mm²/s]

1 0.106 \pm 0.000

2 0.108 \pm 0.000

3 0.105 \pm 0.000

Ave. 0.106 \pm 0.002



高熱伝導材料または薄板の熱拡散率測定

LFA 467 HyperFlashによる各種材料の厚み測定限界

※ JIS R 1611に基づいて文献値から算出した概算値です。

種類	材料名	分子式	熱拡散率 [mm ² /s]	LFA 467 厚み下限 [mm] (パルス幅 = 20 us)	LFA 457 厚み測定限界 [mm] (パルス幅 = 0.3 ms)
純金属	アルミニウム	Al	97.9	0.27	1.03
	ケイ素	Si	90.1	0.25	0.99
	チタン	Ti	14.0	0.10	0.39
	鉄	Fe	21.7	0.12	0.48
	ニッケル	Ni	22.9	0.13	0.50
	銅	Cu	118.0	0.29	1.13
	亜鉛	Zn	43.3	0.18	0.68
	モリブデン	Mo	54.0	0.20	0.76
	銀	Ag	174.0	0.35	1.37
	タングステン	W	68.5	0.22	0.86
	白金	Pt	25.1	0.13	0.52
	金	Au	127.2	0.30	1.17

高熱伝導材料または薄板の熱拡散率測定

LFA 467 HyperFlashによる各種材料の厚み測定限界

※ JIS R 1611に基づいて文献値から算出した概算値です。

種類	材料名	分子式	熱拡散率 [mm ² /s]	LFA 467 厚み下限 [mm] (パルス幅 = 20 us)	LFA 457 厚み測定限界 [mm] (パルス幅 = 0.3 ms)
セラミックス	アルミナ	Al ₂ O ₃	7.91 - 12.85	0.07 - 0.09	0.29 - 0.37
	イットリア	Y ₂ O ₃	2.07 - 3.11	0.03 - 0.04	0.14 - 0.18
	ジルコニア	ZrO ₂	0.78 - 1.57	0.02 - 0.03	0.09 - 0.13
	二酸化ケイ素	SiO ₂	0.5 - 5.01	0.01 - 0.06	0.07 - 0.23
	炭化ケイ素	SiC	47.2 - 165.2	0.18 - 0.34	0.71 - 1.33
	炭化タングステン	WC	14.21 - 28.43	0.1 - 0.14	0.39 - 0.55
	窒化ホウ素	BN	3.62 - 12.68	0.05 - 0.09	0.19 - 0.37
	窒化ケイ素	Si ₃ N ₄	6.22 - 10.38	0.06 - 0.08	0.25 - 0.33
	窒化チタン	TiN	7.14 - 9.41	0.07 - 0.08	0.27 - 0.31
	窒化アルミ	AlN	30.24 - 123.13	0.14 - 0.29	0.57 - 1.15

もっと薄い...サブミクロンオーダーの
試料の測定はできないの？



もっと薄い試料を評価するには...

フラッシュ法における熱拡散特性時間の測定範囲

熱拡散特性時間 $\tau = \frac{d^2}{\alpha}$

10⁰ 10⁻² 10⁻⁴ 10⁻⁶ 10⁻⁸ 10⁻¹⁰ 10⁻¹² [sec]

Conventional LFA: 10s...50ms

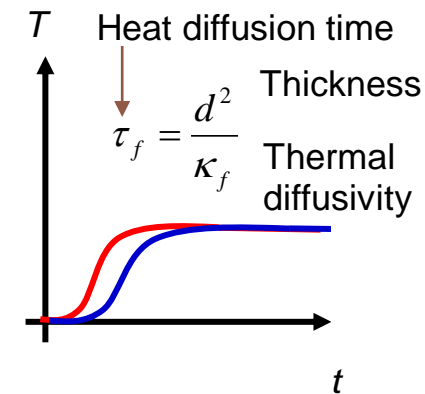
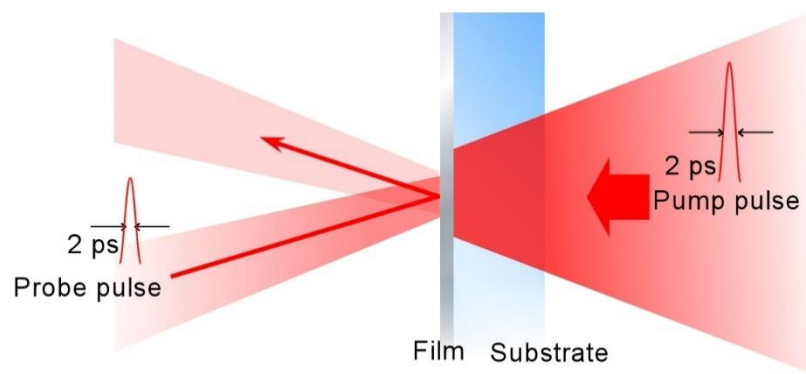
LFA 447 NanoFlash: 100s...5 ms

LFA 467 HyperFlash: 100s...500 μs

NanoTR: 20μs...50 ns

PicoTR: 50ns...10 ps

有機超薄膜・セラミック薄膜・金属箔



Reflectivity from a surface changes with its temperature. Changes in front face temperature can be followed by the changes of reflected light amplitude. This measurement method is called thermoreflectance.

- Model : *NanoTR* – Nanosecond pulsed thermoreflectance: Pulse width 1ns
PicoTR – Picosecond pulsed thermoreflectance: Pulse width 0.5ns
- Measurements : Thermal diffusivity, effusivity and conductivity,
interfacial thermal resistance
- Thin film : Metal, Ceramics, Organic films, etc.
- Substrate : Transparent / Opaque (10×10-20×20 mm, 1mm or less)
- Temperature : NanoTR (RT~500°C), PicoTR (-100~500°C),



35

Thermophysical Analysis of Thin Films, including Multilayer Structures

NanoTR and PicoTR can measure the thermal diffusivity, thermal effusivity and conductivity of thin films and the interfacial thermal resistance between thin films of multi-layer films.

High-speed Measurement

NanoTR's state-of-the-art signal processing enables high speed measurements.

Both RF and FF

Enables measurement of a wide variety of samples.

NanoTR

Metal :1 μ m – 20 μ m

Ceramics : 300nm – 5 μ m

Organic :30nm – 2 μ m etc.

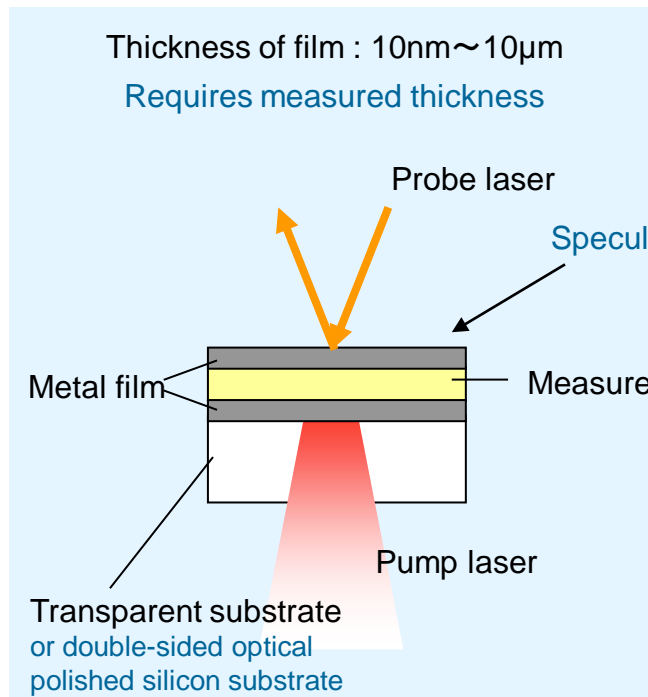
PicoTR

Metal :100nm – 900nm

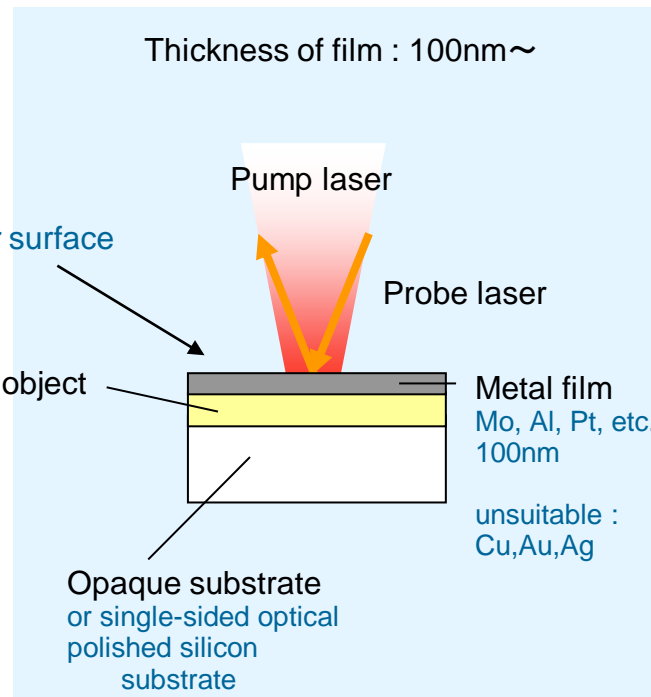
Ceramics : 10nm – 300nm

Organic :10nm – 100nm etc.

Rear heating / Front detection

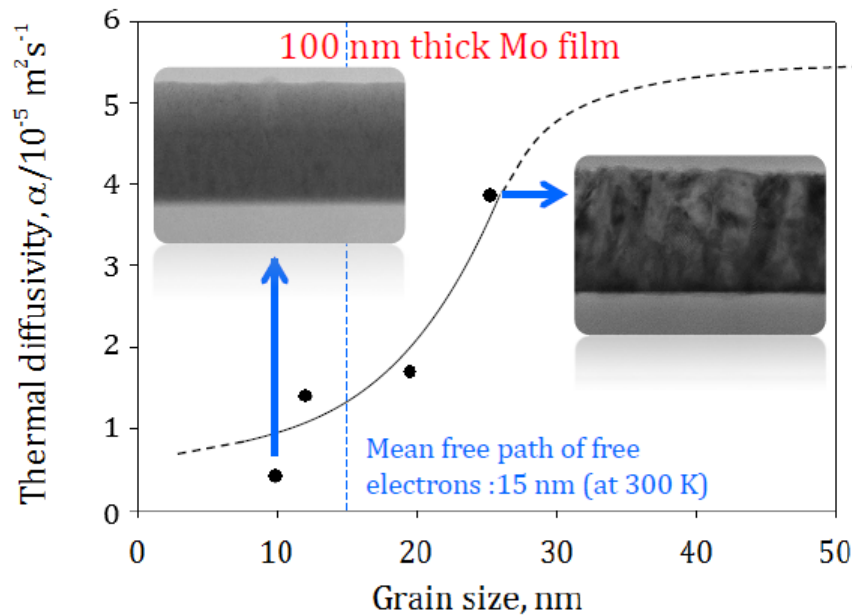


Front heating / Front detection



Why is it necessary to measure thin film?

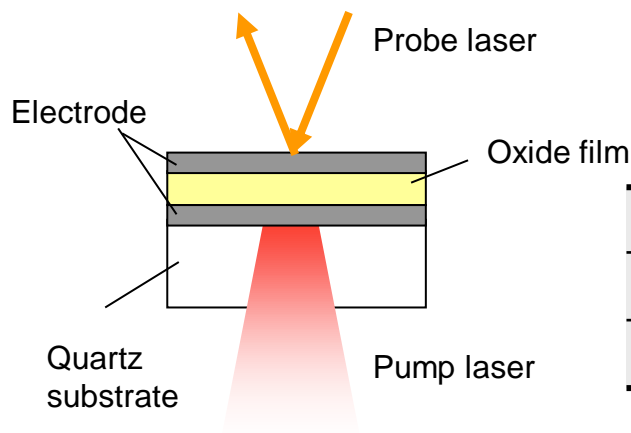
Thermal diffusivity of “thin films” differ from that of “bulk materials”.



Mo bulk :
 $5.4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

N. Taketoshi, T. Yagi and T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, (2009), 05EC01

- Is the joule heating influenced the operation of ReRAM (Resistance Random Access Memory) ?



Observation thermal diffusivity and Interfacial thermal resistance of three layers (electrode / oxide / electrode) which is formed by Magnetron sputtering

Configuration layers

Pt100nm / TaO_x (3%) 10~40nm / Pt100nm

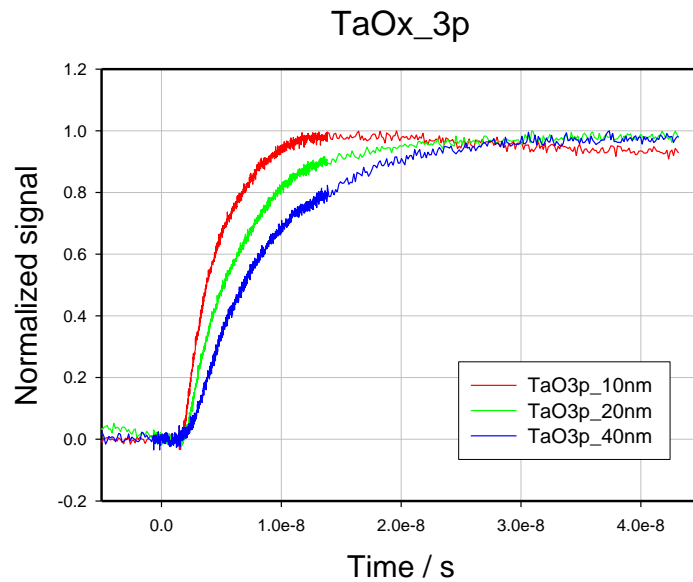
Pt100nm / TaO_x (5%) 10~40nm / Pt100nm

Rear heating / Front detection

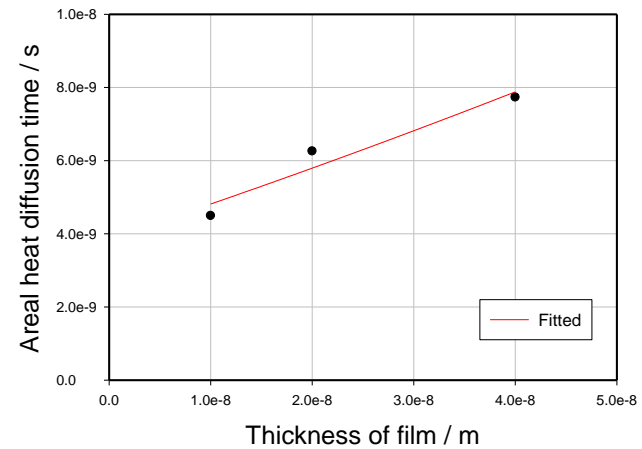
Provided by Akinaga and Shima, AIST

39

- Temperature rise curve of 3% oxide



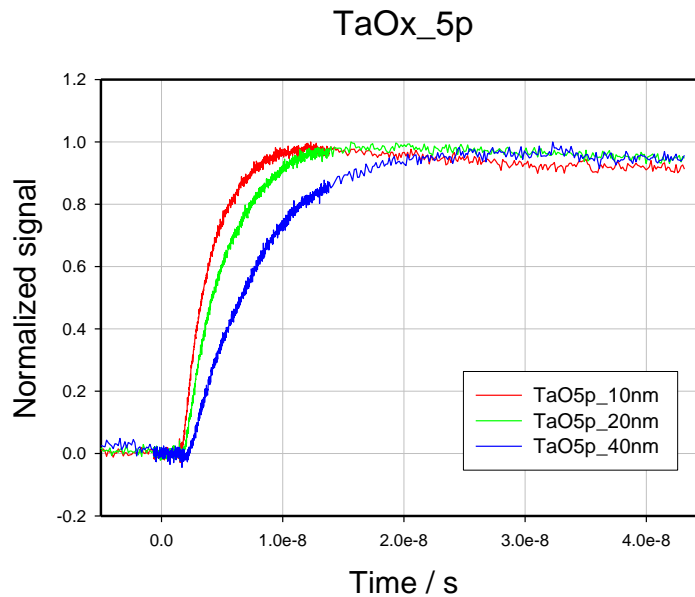
- Relationship between thickness and aerial heat diffusion time



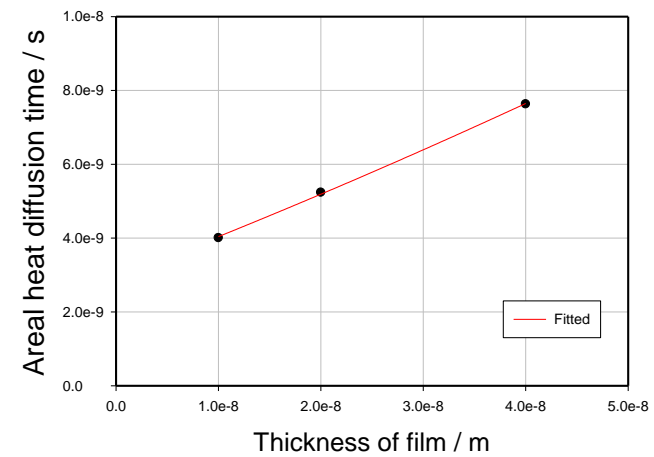
Provided by Akinaga and Shima, AIST

40

- Temperature rise curve of 5% oxide



- Relationship between thickness and aerial heat diffusion time



Provided by Akinaga and Shima, AIST

41

- Measurement results

- Thermal diffusivity
- Thermal conductivity
- Interfacial thermal resistance of layers

	Thermal diffusivity (m ² /s)	Thermal conductivity (W/m.K)	Interfacial thermal resistance (m ² K/W)
TaO _x (3%)	9.97×10^{-7}	1.80	1.15×10^{-8}
TaO _x (5%)	8.15×10^{-7}	1.47	9.23×10^{-9}

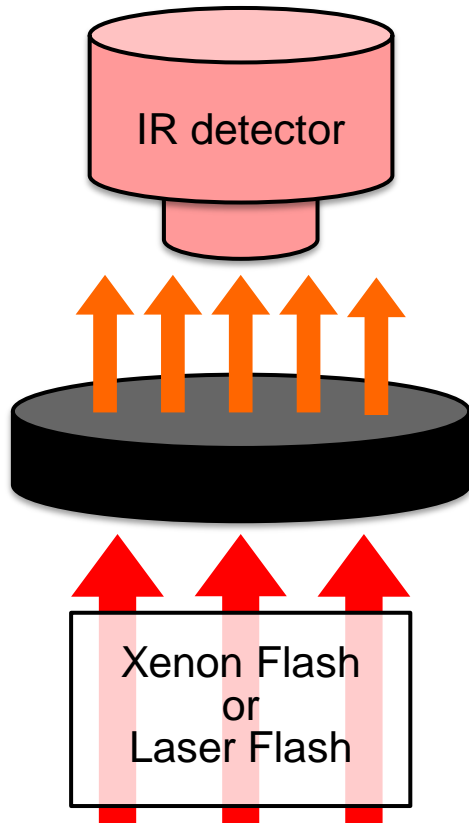
Provided by Akinaga and Shima, AIST

42

4. 試料の黒化処理（と金属コート）

※ フラッシュ法では通常測定に先立って、試料の両面に黒化処理をおこないます。
(グラファイトスプレーを塗布するのが一般的です。)

- 黒化処理の目的とは :フラッシュ法の原理から
- ハーフタイムの短い試料は要注意！ 黒化処理が熱拡散率測定に対する影響
- 比熱を測定するときの黒化処理
- ハーフタイム1ms以下の試料測定の必殺技！ グラフェンナノプレートレットスプレー
- ポリマー薄膜などの黒化方法



- 測定原理では、理想的には
パルス光は試料の表面 ($x=0$) で熱として吸収され、
赤外線検出器は裏面 ($x=d$) での温度を検出する

- 照射側

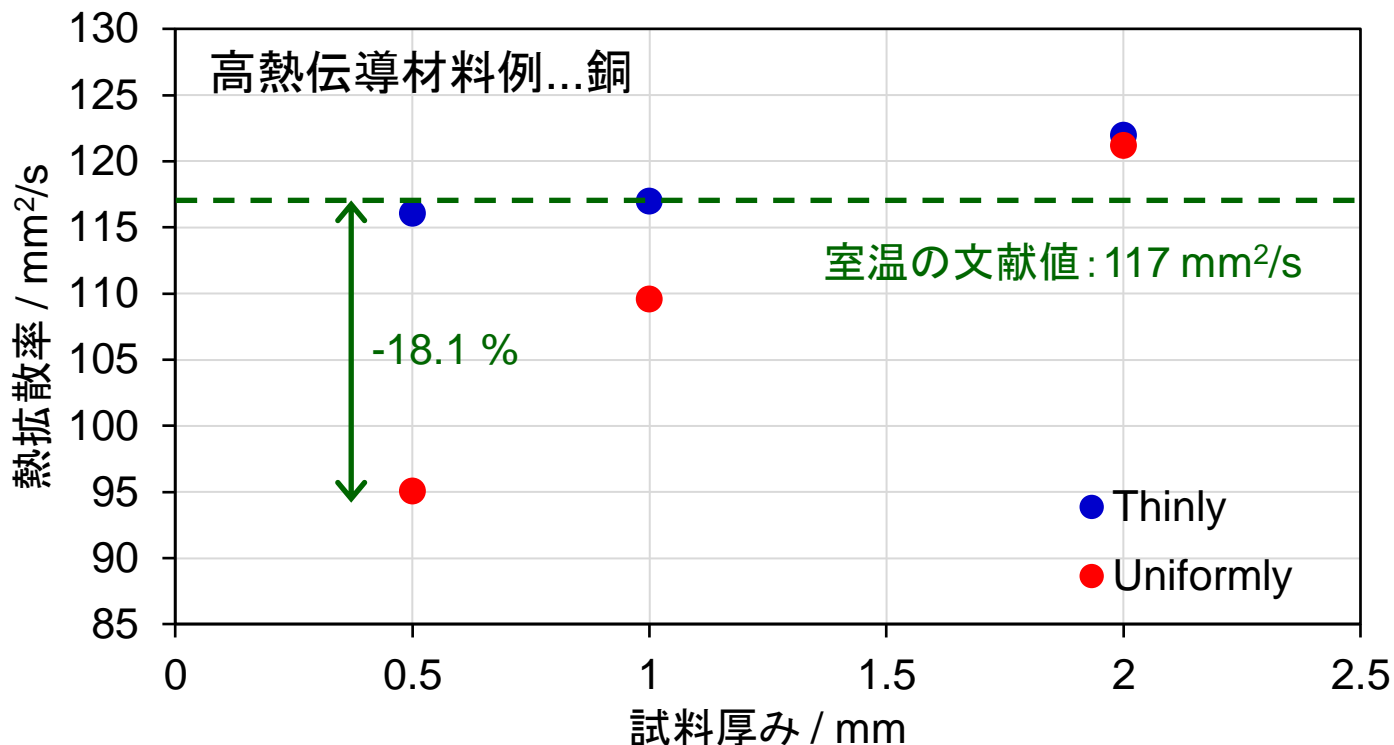
パルス光を吸収して熱に変換
パルス光が試料の透過を防ぐ

- 検出器側

赤外線の放射効率を高める

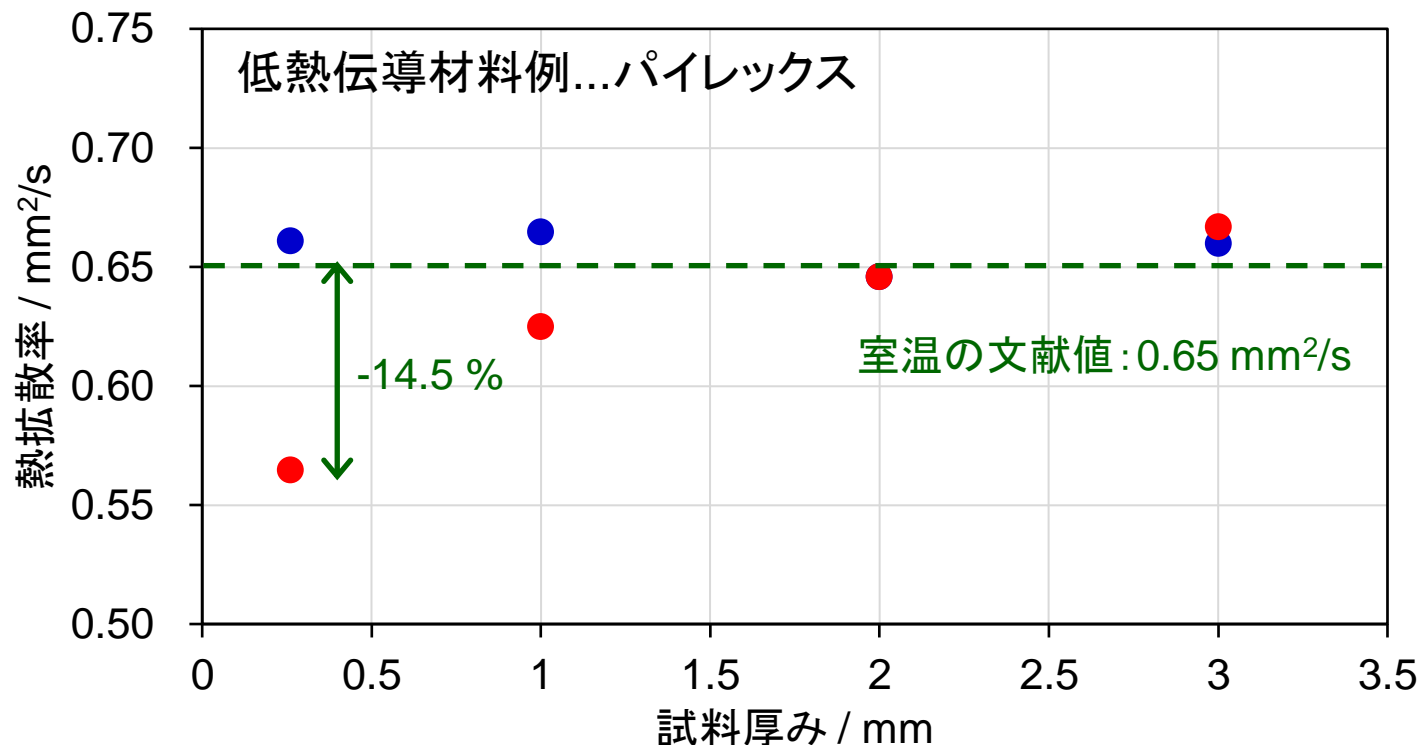
黒化処理が熱拡散率測定に及ぼす影響

ハーフタイムが短い試料



試料厚み [mm]	熱拡散率 [mm ² /s] まばらに黒化	熱拡散率 [mm ² /s] 一様に黒化	誤差 [%]
2	122	121.2	-0.7 %
1	117	109.6	-6.3 %
0.5	116.1	95.1	-18.1 %

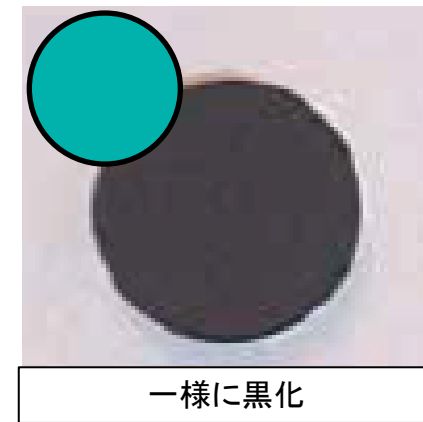
黒化処理が熱拡散率測定に及ぼす影響 ハーフタイムが長い試料



試料厚み [mm]	熱拡散率 [mm ² /s] まばらに黒化	熱拡散率 [mm ² /s] 一様に黒化	誤差 [%]
3	0.660	0.667	1.1%
2	0.646	0.646	0.0%
1	0.665	0.625	-6.0%
0.26	0.661	0.565	-14.5%



※「A」スプレーを用いた場合



【黒化処理剤の例】

A. Graphit33 / Graphite

弊社取り扱いの汎用スプレー

B. 黒化剤420mL

簡便にうす塗りが可能なグラフェンスプレー【NEW!!】

C. ブラックガードスプレー

試料とスプレーの距離を30cm程度離して塗布すると薄塗りしやすくなる

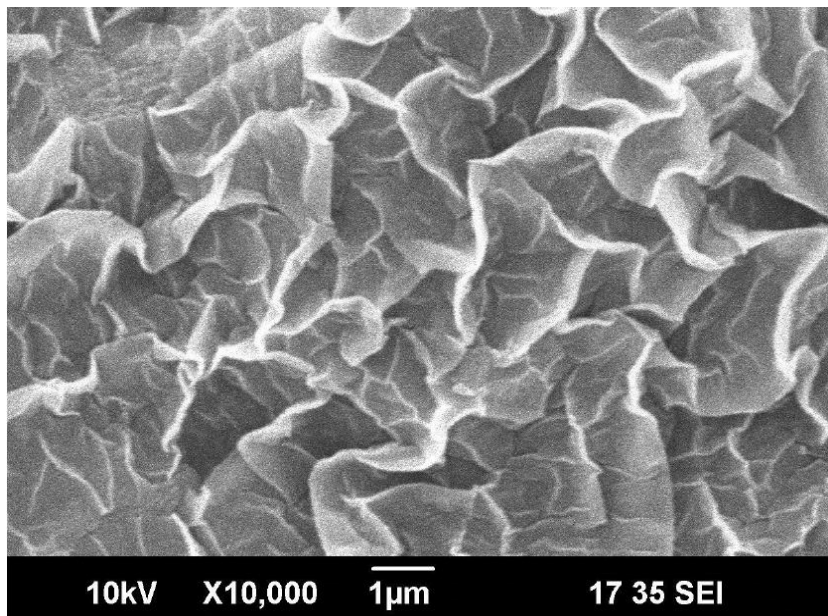


Fig. SEM photograph* (Graphene nanoplatelets + binder)

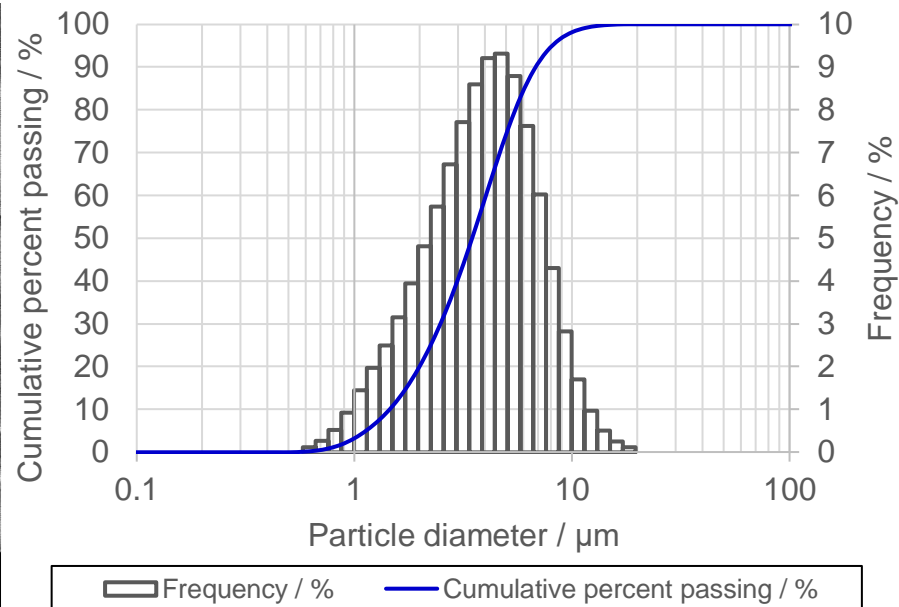


Fig. Particle size distribution of Graphene nanoplatelets*

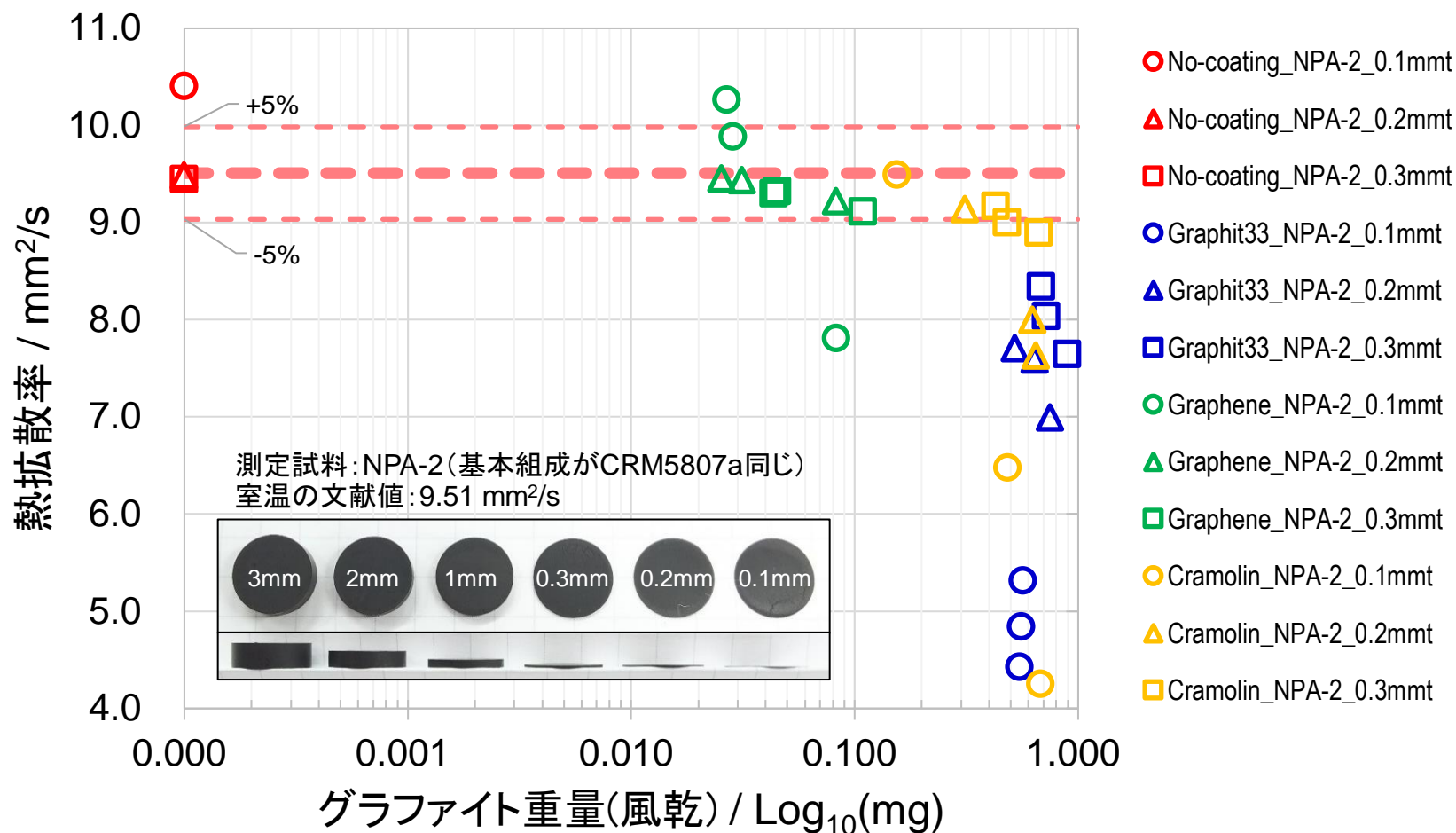
■ グラフェンナノプレートレット配合

- ✓ 平均粒子径(※相当径)...4 μm
- ✓ 数層~10層程度のグラフェンで構成されている
- ✓ 薄塗りが簡便に行える



* Provided by Shouhan Yanagi (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

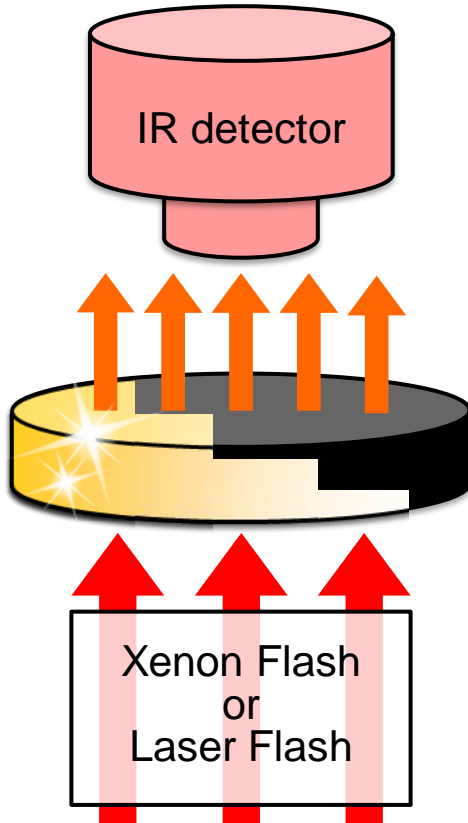
黒化処理が熱拡散率に及ぼす影響 厚み違い試料による各種スプレーの比較



高熱伝導材料や薄板の測定では、黒化処理の影響を受けて
実際の熱拡散率よりも低く評価される恐れがあるので要注意

- ☑ 透光性がある試料の場合は、試料両面に金属コートをしてから黒化処理する

(Pt, Ag, Au etc.100nm以上が目安)



■ 照射面側

パルス光の透過を防ぐため

■ 検出器面側

試料内部からの輻射を防ぎ、試料裏面からのみの温度上昇をみるため

□ 金属コートが必要な試料

透明の試料

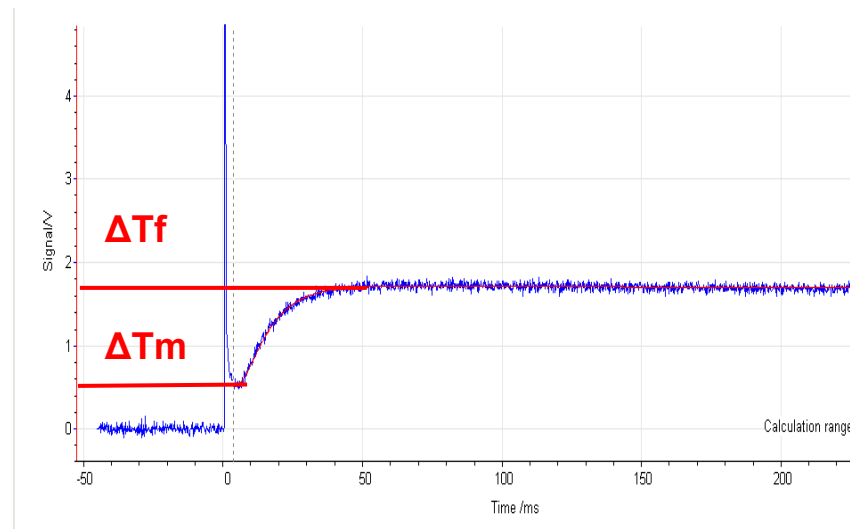
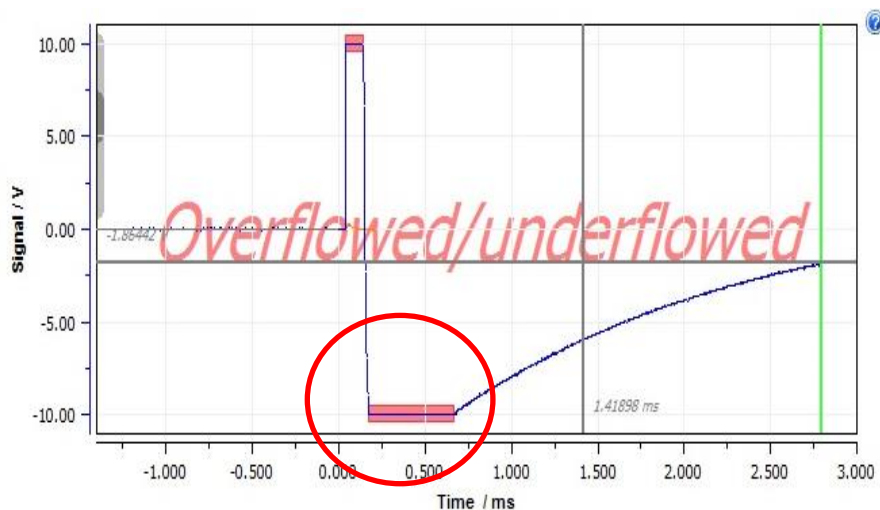
パルス光の波長範囲で透光性がある

LFA457...Ndガラスレーザー: 1060 nm

LFA447,467,467HT...Xeランプ: 約200~2000 nm

こんな場合に金属コートをお勧めします

- 温度上昇曲線がマイナスから立ち上がる
- $0.05\Delta T_f < \Delta T_m$ (JIS R1611 2010)

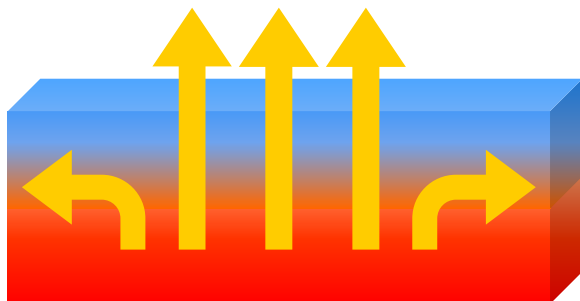


※漏れ光がある場合も同様の現象が起こるので要確認

5. 面内の熱拡散率測定 (ラメラ法、In-plane 法、スリット法^{New})

面内方向の熱拡散率測定 異方性材料の評価

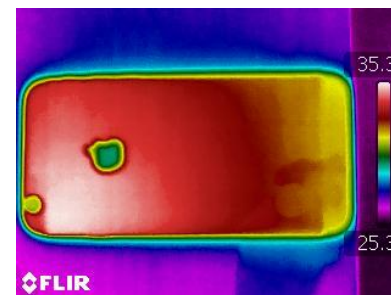
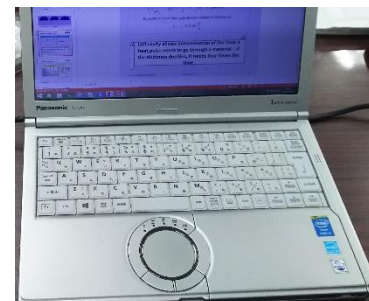
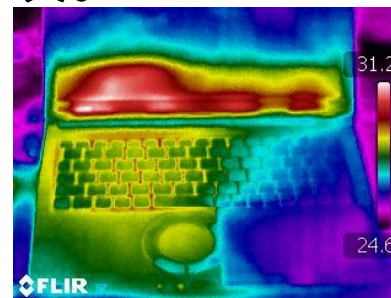
☑ 面内方向の測定がなぜ必要なのか？



ヒートスプレッダ、ヒートシールド

配向した高分子・液晶

配向性の材料と高分子の複合材料 etc.



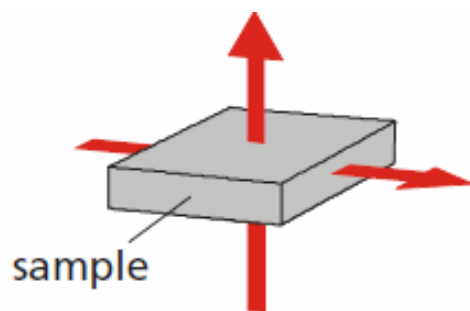
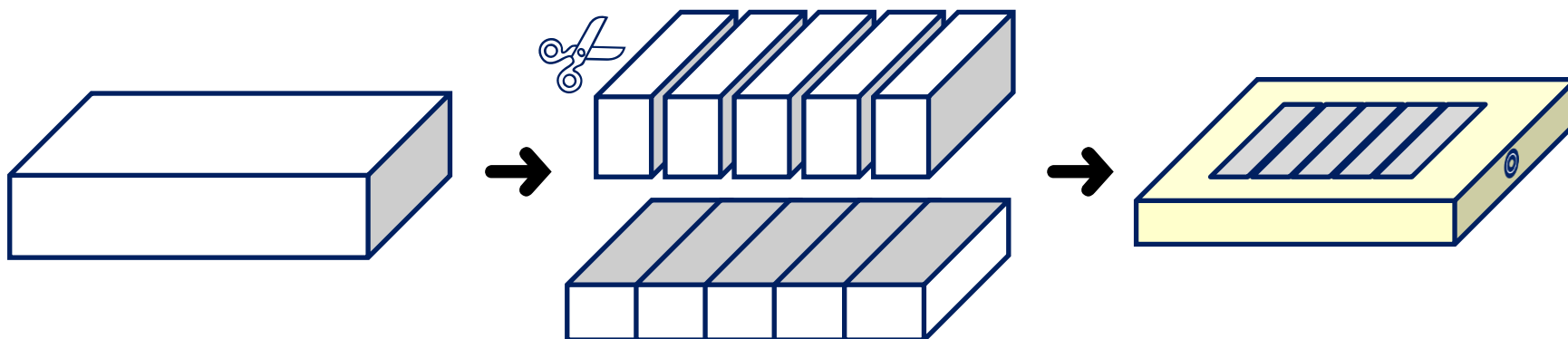
面内方向の測定方法

- **ラメラ法** : 面内方向をZ軸にした状態でサンプルセット
- **In-plane 法** : 部分照射・部分検出
- **ローリング法** : ラメラ法の応用・たわみやすく、巻けるサンプル用

面内方向の熱拡散率測定 ラメラ法

☑ ラメラ法

- ✓ 一番確からしい値が得られる
- ✓ 切断時の加工歪みで物性が変化するようなサンプルには不適



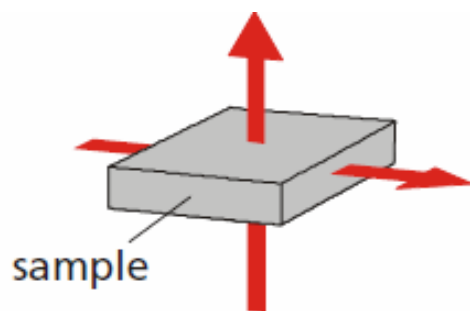
LFA 457 *MicroFlash*用



LFA 467 *HyperFlash*用

☑ ラメラ法...測定のポイント

- サンプルの厚みを揃える
→ 熱拡散率は厚みの2乗に比例する
- サンプル間に隙間ができないようにセットする
→ 漏れ光の影響で温度上昇曲線が得られない場合あり
- サンプルをホルダにセットした状態で黒化処理
(透光性のある試料は要金属コート)

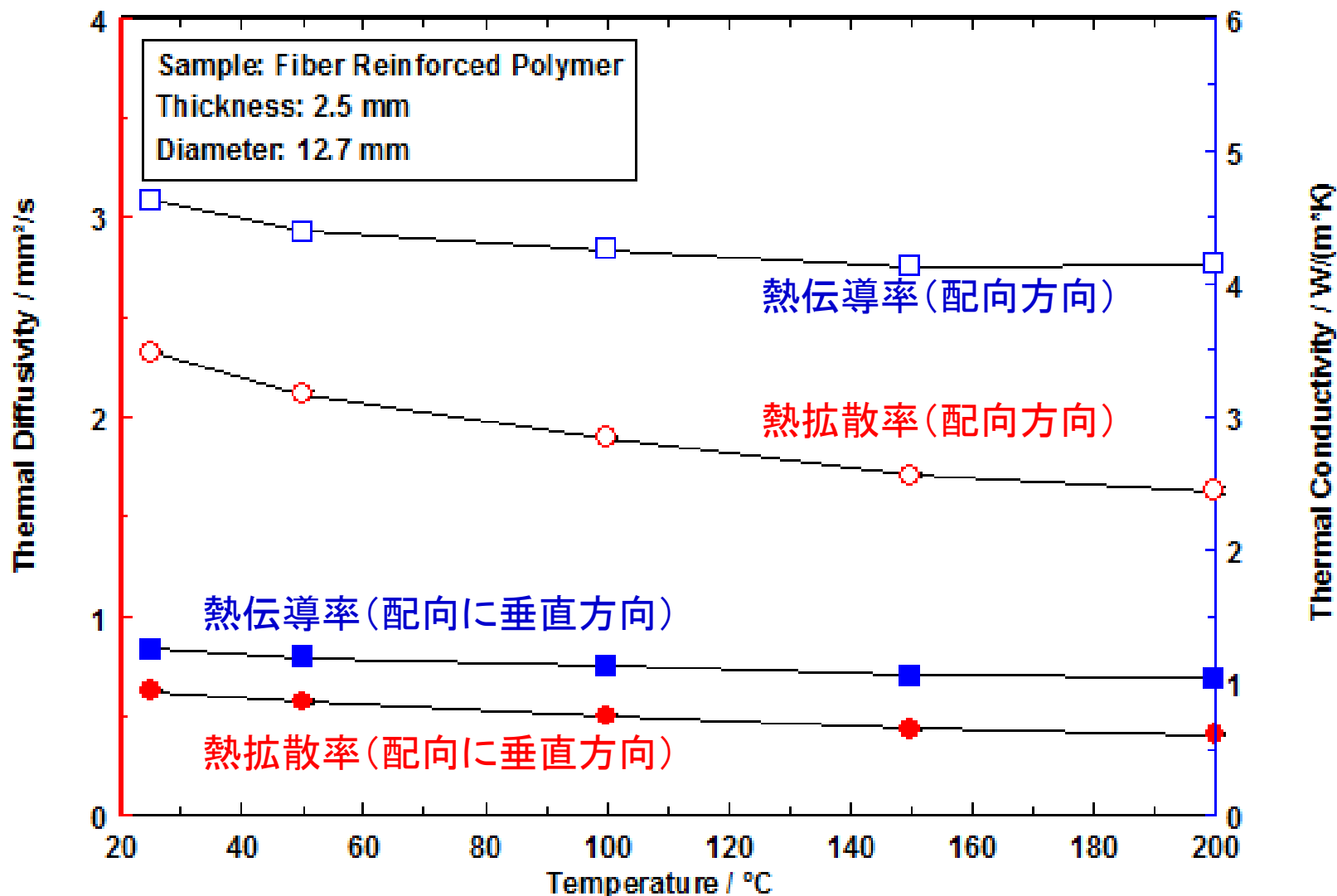


LFA 457 *MicroFlash*用

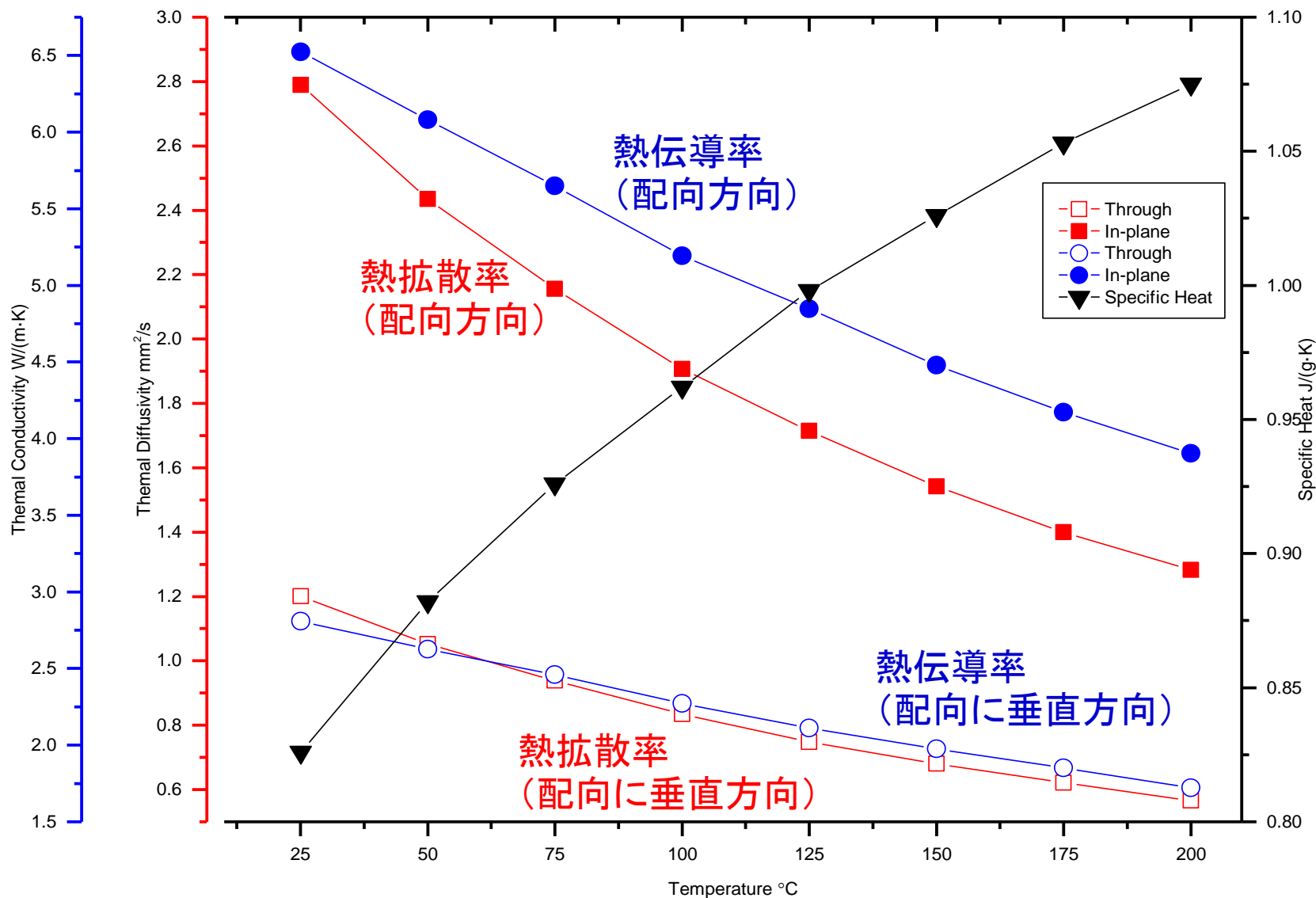


LFA 467 *HyperFlash*用

面内方向の熱拡散率測定 ラメラ法測定例...銅繊維強化PP

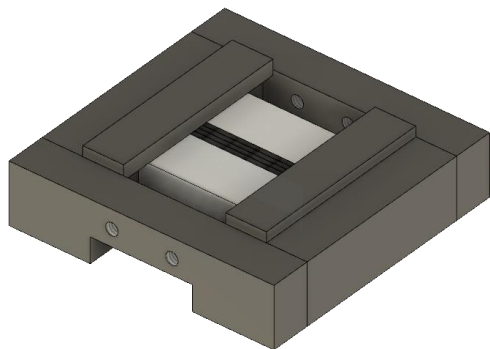


面内方向の熱拡散率測定 ラメラ法測定例...放熱シート

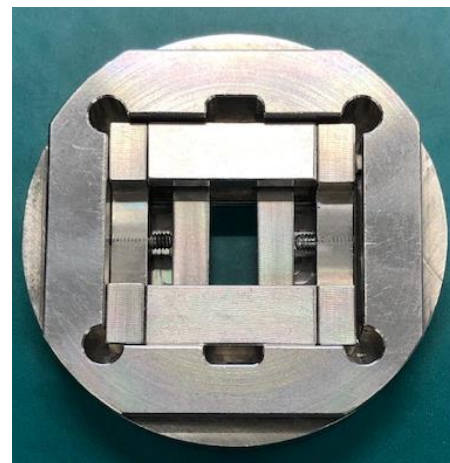


☑ 改良ラメラ法

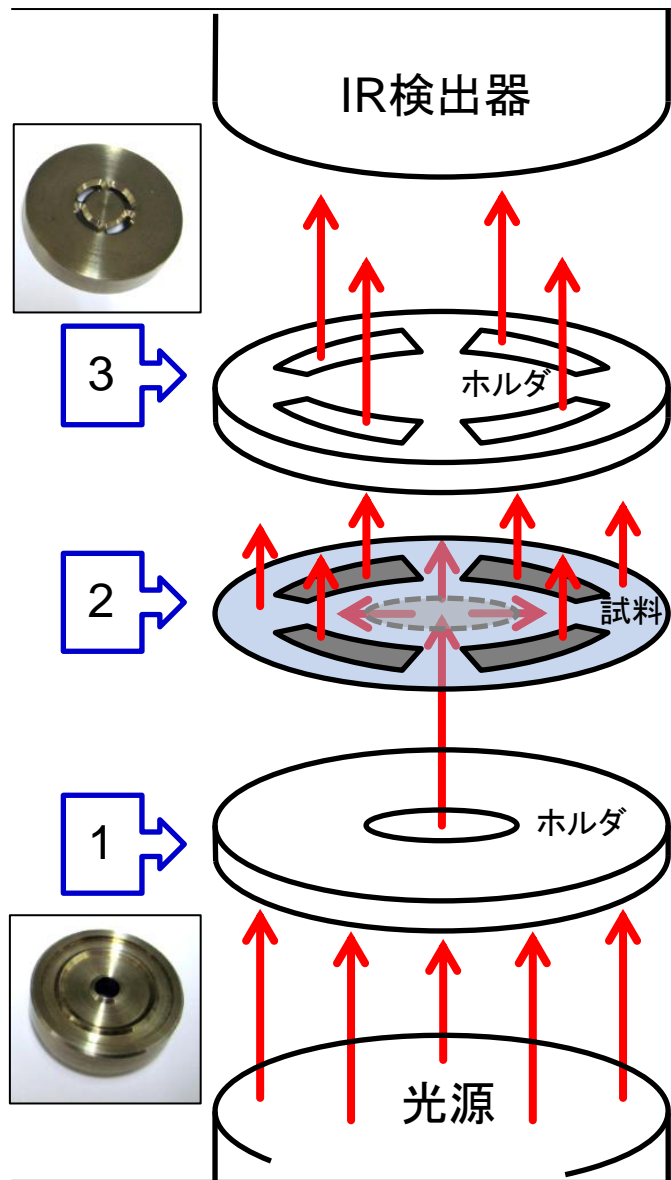
- ✓ 一番確からしい値が得られる
- ✓ ラメラ法より切って並べる試料の本数が少ない (1/5程度)
- ✓ 並べた後で上下面を研磨できるので、厚みの誤差が小さい
- ✓ In-plane 法より高温まで測定可能



LFA 467 *HyperFlash*用



面内方向の熱拡散率測定 in-plane 法



☑ In-plane法

1. 左図のように、マスクにより試料の中心部だけを加熱します。
2. 試料表面の中心部で吸収された熱は、試料の背面に向かって伝わりとともに、円周方向にも拡散します。
3. 試料の背面の温度上昇を円環状のスリットを通して観測したときの温度上昇曲線と理論モデルをフィッティングさせて、面内の熱拡散率を求めます。

※異方性の試料の場合には、垂直方向の熱拡散率のデータが必要になります。

- : 図中の矢印は、熱の移動を表わしています。
■ : 試料で灰色に塗り潰している箇所は、グラファイトスプレーで黒化処理していることを表わしています。

面内方向の熱拡散率測定 異方性材料の評価...In-plane法測定原理

$$\Theta(\beta, \eta, \tau) = \Lambda(\beta, \tau)R(\eta, \tau)$$

$$\Lambda(\beta, \tau) = 1 + 2\Sigma(-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \beta^2 \tau)$$

$$\langle R(\eta, \tau) \rangle = \frac{1}{2\eta_0 \delta \eta} \int_{\eta_0 - \delta \eta}^{\eta_0 + \delta \eta} R(\eta, \tau) \eta \delta \eta$$

$$R(\eta, \tau) = \int_{y=0}^1 \frac{y}{2\tau} \exp\left(-\frac{\eta^2 + y^2}{4\tau}\right) I_0\left(\frac{\eta y}{2\tau}\right) dy$$

D_0 : ビーム半径

$\beta = \frac{D_0}{d}$: ビーム半径の試料厚みに対する比

$\tau = t \frac{Diff}{D_0^2}$: 熱拡散率のビーム半径の二乗に対する比に時間をかけたもの

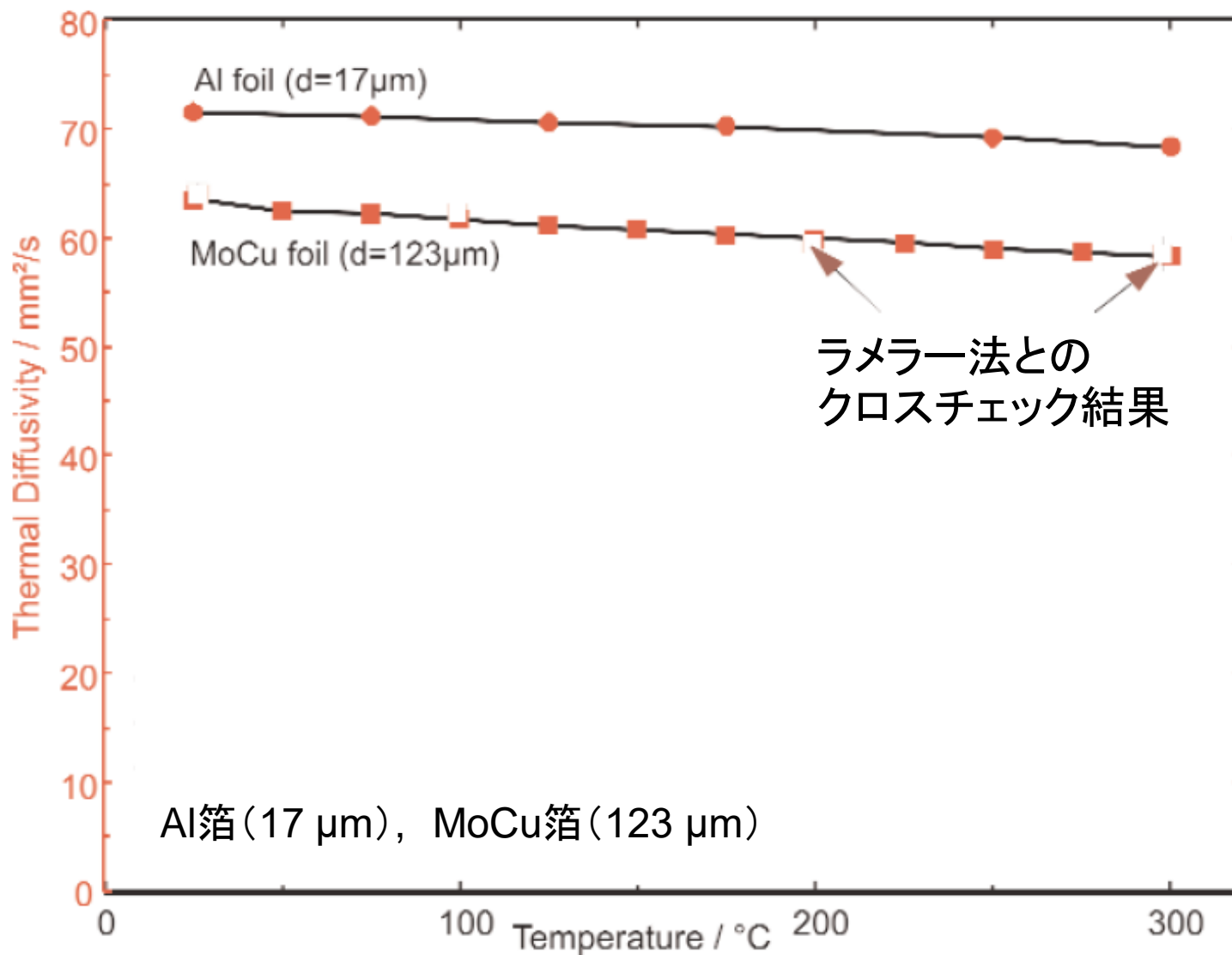
$\eta = \frac{D_2}{D_0}$: スリットの半径のビーム半径に対する比

I_0 : 修正ベッセル関数

References:

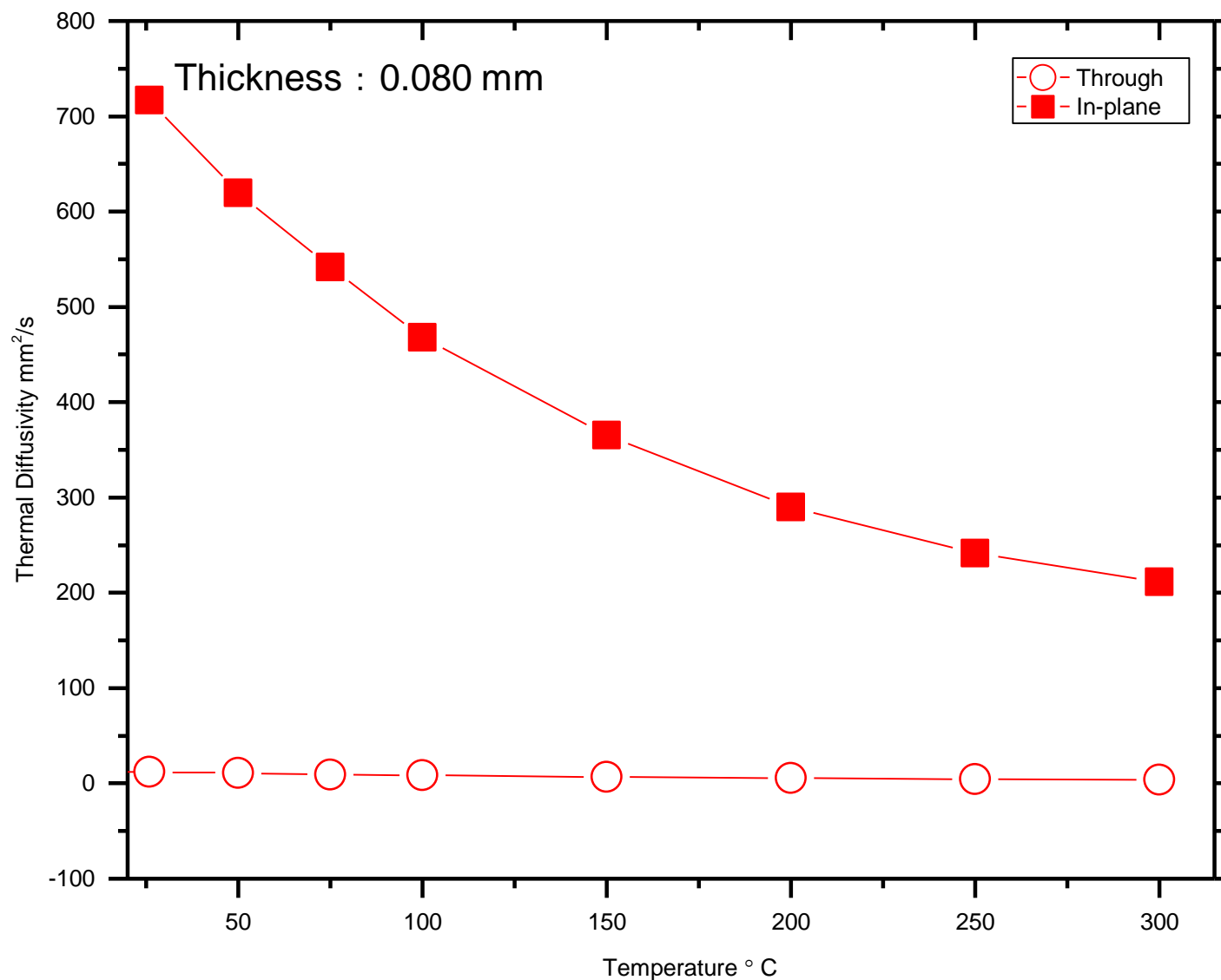
- A.B. Donaldson, "Radial conduction effects in the pulse method of measuring thermal diffusivity", J. Appl. Phys., 4226, 43, (1972).
- A.B. Donaldson and R.E. Taylor, "Thermal diffusivity measurement by a radial heat flow method", J. Appl. Phys., 4584, 46, (1975).
- F.I. Chu, R.E. Taylor, and A.B. Donaldson, "Thermal diffusivity measurements at high temperature by the radial flash method", J. Appl. Phys., 336, 51, (1980).

面内方向の熱拡散率測定 In-plane法測定例...金属箔



面内方向の熱拡散率測定

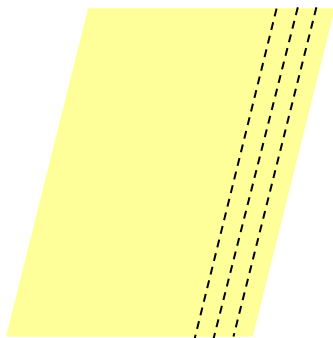
In-plane法測定例... グラファイトシート



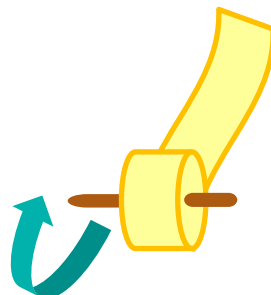
✓ ローリング法

- ✓ 熱伝導率が Al_2O_3 以下のサンプル
- ✓ フィルムなど、フレキシブルで巻いても物性が変化しないサンプル

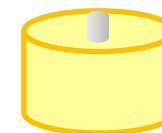
① 同じ幅に切る(3-5 mm程度)



② 棒状のものに巻きつけ、サンプルホルダサイズ(10-12.7mmφ)まで巻き続ける



③ 棒をAlテープなどで覆った後、黒化処理(必要な場合は金属コート)して単層測定する

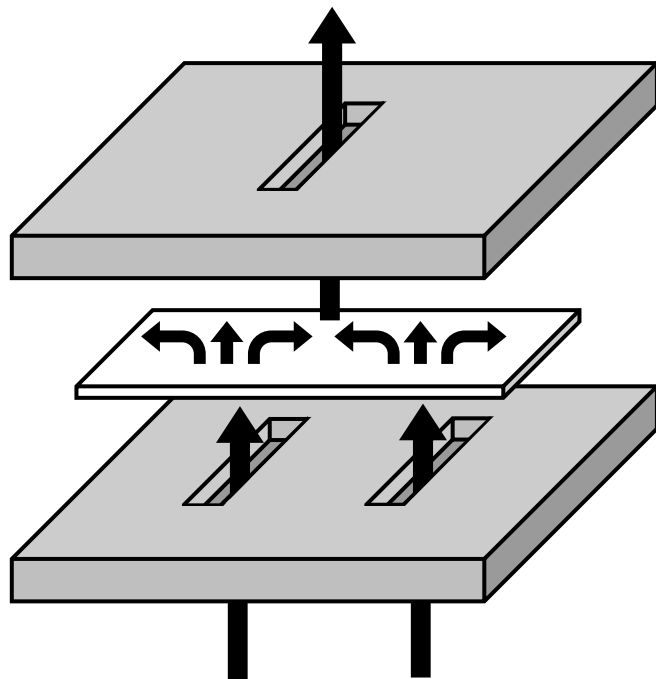


<サンプリング例>

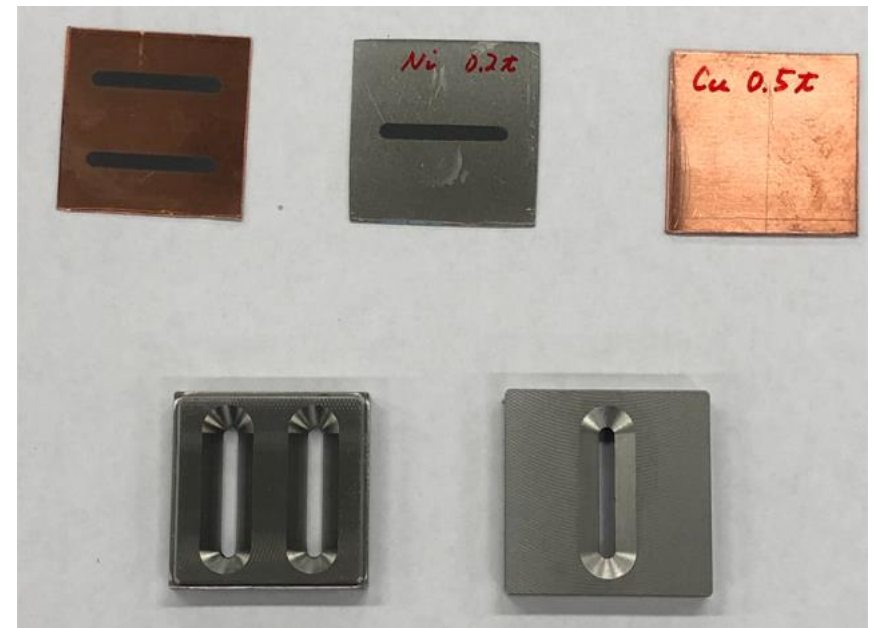


☑ **In-plane, slit法 (Baba-Thermitus model)**

- ✓ Pyroceramレベルまで測定可能な方法
- ✓ 面内方向の異方性も測定可能
- ✓ In-planeよりも高温での測定が可能
- ✓ 試料厚み・スリット幅の影響も考慮



<試料ホルダーと黒化処理後のサンプル>



面内方向の熱拡散率測定 In-plane slit 法 Baba-Thermitus モデル (仮)

- ・ 1次元モデル (Dr. Tetsuya. Baba, Takahiro. Baba)
- 長さ2dの試料の両端を加熱し、中心部 (x=0)を測温したときの解

$$T(d, t) = \frac{1}{b\sqrt{\pi t}} \left[\sum_{n=-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{[(2n-1)d]^2}{4\alpha t}\right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

- 長さ2dの試料の中心からx=±hの位置を加熱し、中心部 (x=0)を測温したときの解 (x_d = h/d)

$$T_{\text{center}}(t) = \frac{1}{b\sqrt{\pi t}} \left[\exp\left(-\frac{x_d^2}{4\alpha t}\right) + \sum_{n=1}^{\infty} \left(\exp\left(-\frac{(2n-x_d)^2}{4\alpha t}\right) + \exp\left(-\frac{(2n+x_d)^2}{4\alpha t}\right) \right) \right] \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right)$$

- ・ 上記式に厚み方向とスリット幅を考慮したモデル (Dr. Thermitus)

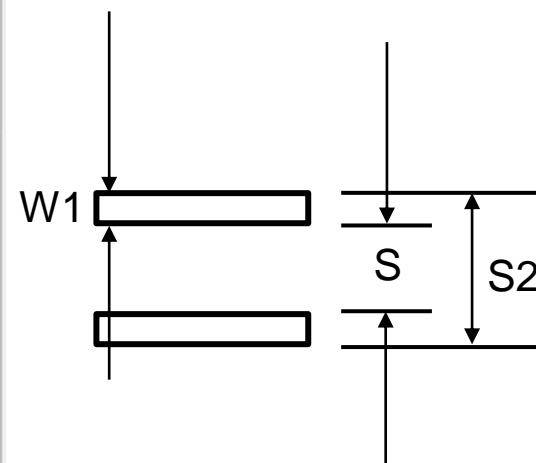
Slit 法 in-plane (slit) LFA 467 (Proteus LFA analysis)

■ Coming soon!

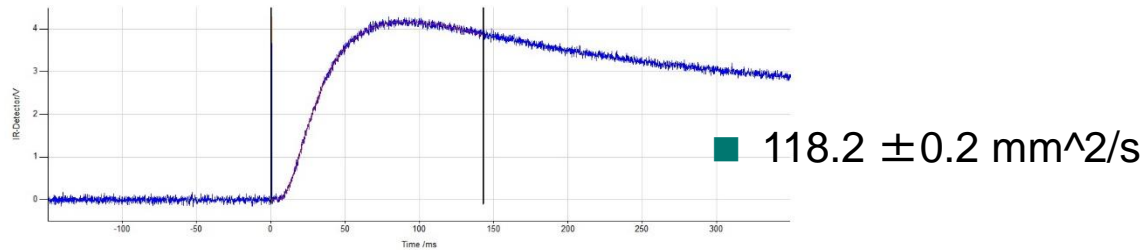


■ Coming soon!

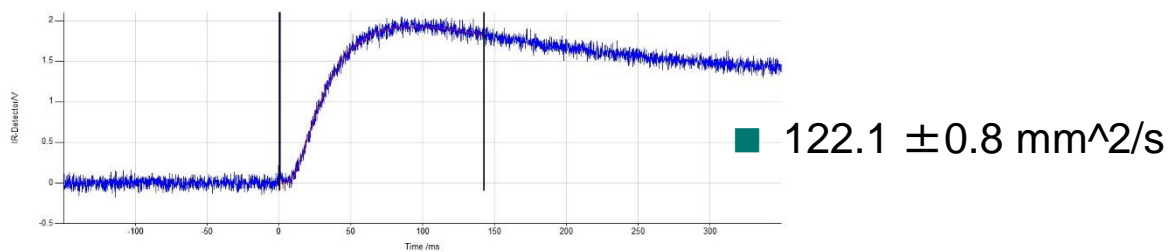
Configuration	Test Type	S2	S	W1
In-plane (slit) square/25.4mm	Default	13.000		
	test	9.000		2.000
In-plane (HT,slit) square/8.0mm	Default	7.000	5.000	1.000



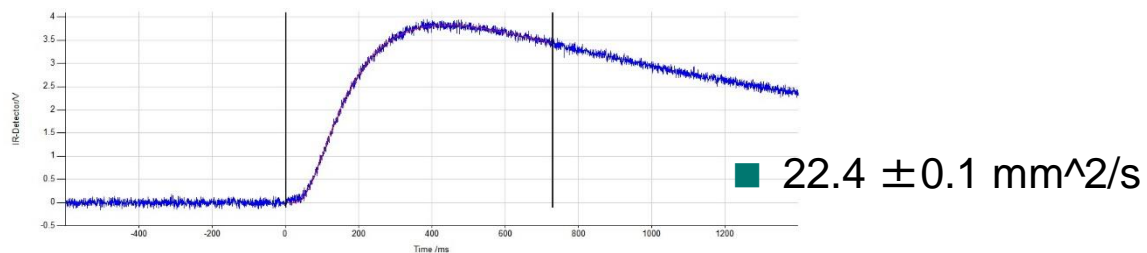
■ カスタム仕様も可能



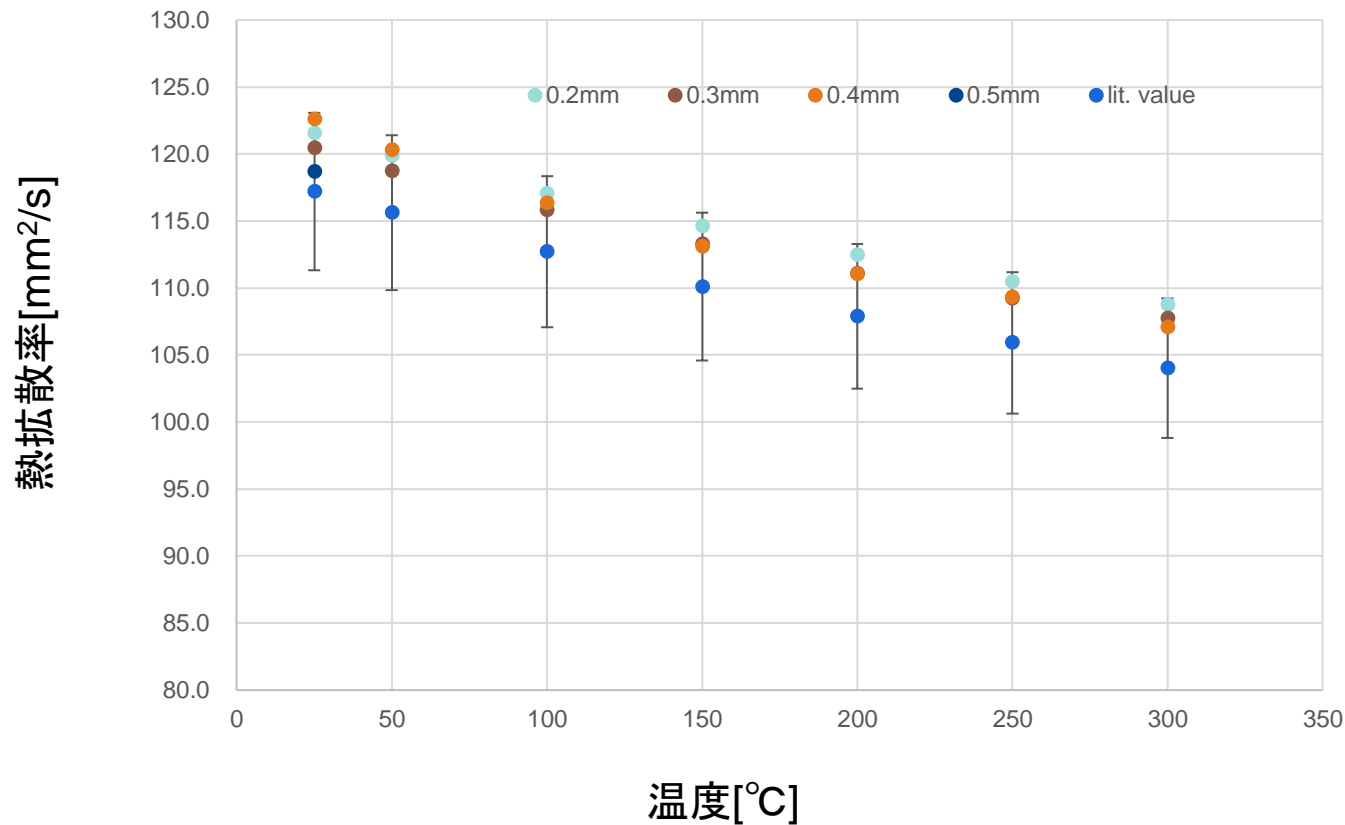
■ Slit 法によるCu(25mm × 25mm × 0.2mmt)の温度履歴曲線



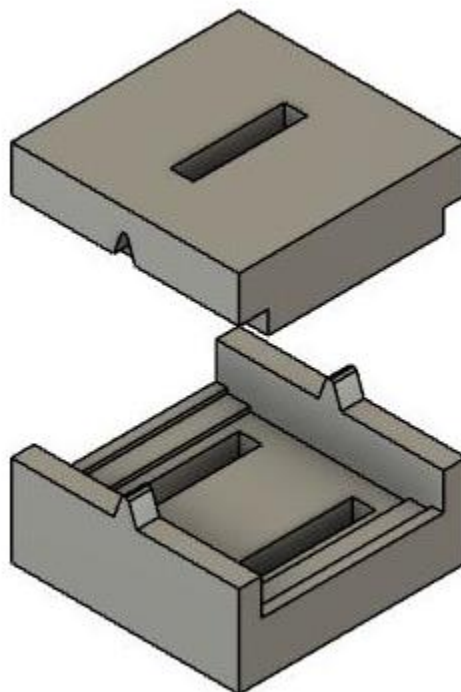
■ Slit 法によるCu(25mm × 25mm × 0.5mmt)の温度履歴曲線



■ Slit 法によるNi(25mm × 25mm × 0.2mmt)の温度履歴曲線

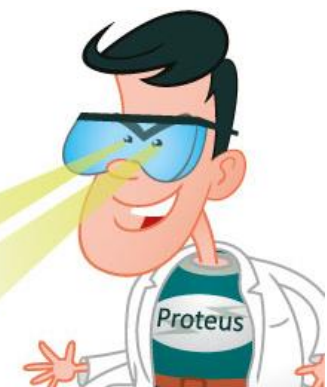


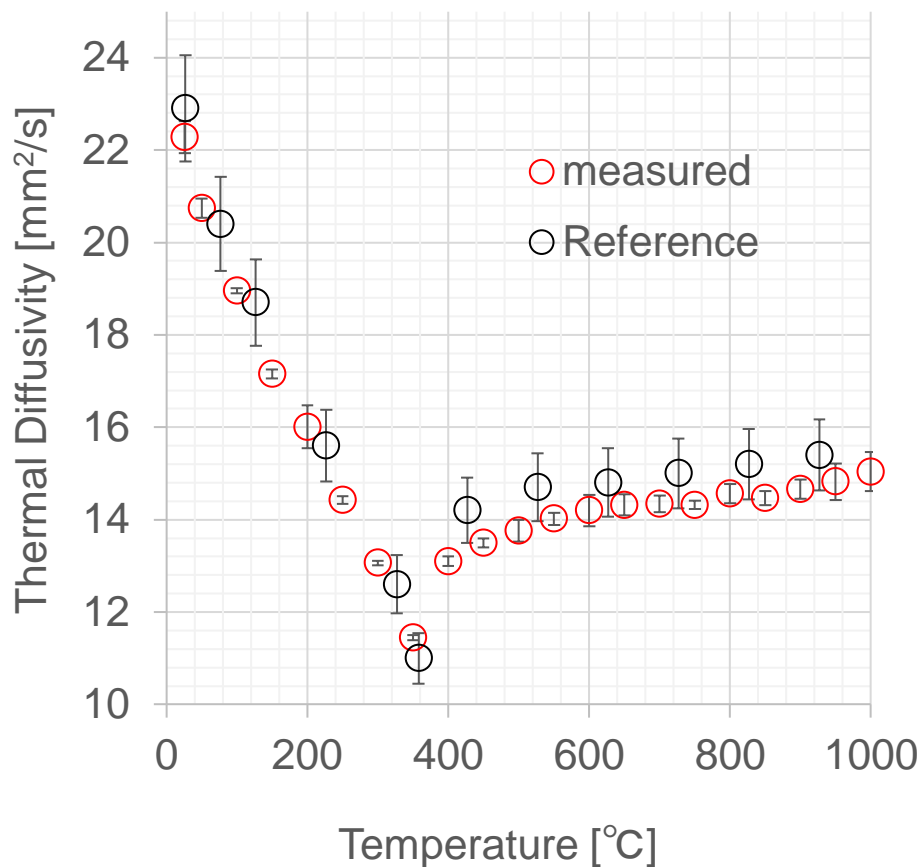
Slit 法によるCu(0.2mm ~ 0.5mm)の熱拡散率の温度依存性



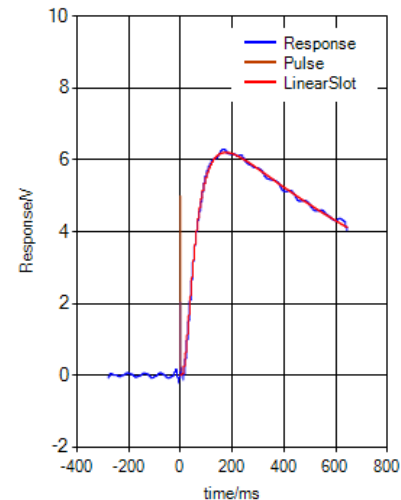
- 試料サイズ 8 × 9mm
- 厚み 0.3mm 以下推奨

Fusion360で作りました。

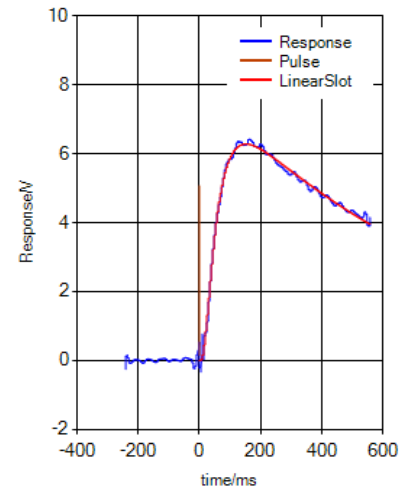




■ Niの熱拡散率の温度依存性(面内方向)



■ 温度上昇曲線(T=300°C)



■ 温度上昇曲線(T=700°C)

■ ラメラ法

- ✓ 一番確からしい値が得られる
- ✓ 切断時の加工歪みで物性が変化するようなサンプルには不適

■ In-plane法

- ✓ 熱伝導率が Al_2O_3 以上 ($30\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) のサンプル
- ✓ 厚みが1mm以下のサンプル
- ✓ ローリング法によってサンプルの物性が変化するサンプル

■ ローリング法

- ✓ 熱伝導率が Al_2O_3 以下のサンプル
- ✓ フィルムなど、フレキシブルで、変形で物性が変化しない試料

■ スリット法

- ✓ Pyroceram レベルまで測定可能
- ✓ 面内の異方性も測定可能
- ✓ 10mm角程度の試料も測定可能
- ✓ 800°C 程度の高温まで測定可能

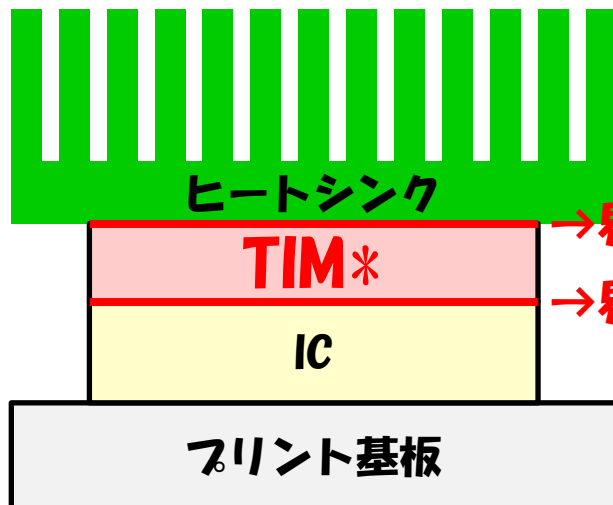
6. 多層試料の熱拡散率測定

ところで、実際の製品は
必ずしも単層とは限らないよね？

▶ Next...多層試料の測定と解析



多層試料の評価 なぜ多層試料を測定するのか



→界面の接触熱抵抗

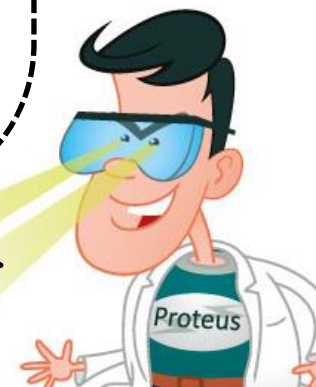
→界面の接触熱抵抗

■ 放熱性能

■ コストパフォーマンス

*サーマルインターフェイス材料
金属、シリコン、グラファイト、ゴム、グリスetc.

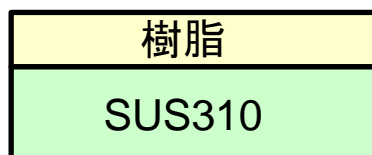
TIMは単層測定結果・カタログ値通りの 性能を発揮してくれるのかな？



2層モデル			3層モデル
未知層+既知層 (2Layers)	未知層+既知層 (2LayersCont.Resist.)	界面の接触熱抵抗 (2LayersCont.Resist.)	既知層+未知層+既知層
<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p>【未知層】 未知：熱拡散率 既知：厚み・密度・比熱</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>【既知層】 未知：— 既知：厚み・密度・比熱・熱拡散率</p> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p>【未知層】 未知：熱拡散率 既知：厚み・密度・比熱</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>【既知層】 未知：— 既知：厚み・密度・比熱・熱拡散率</p> </div> <p style="text-align: center;">◁ 接触熱抵抗…未知</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p>【既知層】 未知：— 既知：厚み・密度・比熱・熱拡散率</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>【既知層】 未知：— 既知：厚み・密度・比熱・熱拡散率</p> </div> <p style="text-align: center;">◁ 接触熱抵抗…未知</p>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p>【既知層】 未知：— 既知：厚み・密度・比熱・熱拡散率</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p>【未知層】 未知：熱拡散率 既知：厚み・密度・比熱</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p>【既知層】 未知：— 既知：厚み・密度・比熱・熱拡散率</p> </div>
<p style="color: red;">界面の接触熱抵抗を含んだ未知層の熱拡散率を算出</p>	<p style="color: red;">未知層の熱拡散率・接触熱抵抗を算出</p>	<p style="color: red;">物性既知の2層の界面の接触熱抵抗を厳密に算出</p>	<p style="color: red;">界面の接触熱抵抗を含んだ未知層の熱拡散率を算出</p>

※ ()内は、Proteus 7.1対応のモデル名

2層試料の樹脂層の熱拡散率を測定する場合を考える



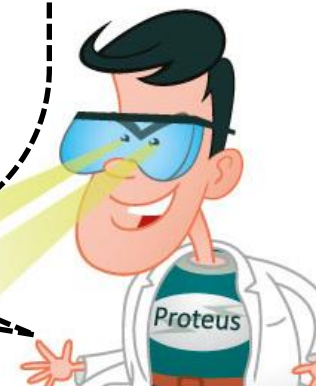
■樹脂層

d : 0.075 mm
Cp : 1.2 J/(g·K)
 ρ : 1.3 g/cm³
 α : ? mm²/s
(予想 α ...0.15 mm²/s)

■SUS層

d : 1.000 mm
Cp : 0.48 J/(g·K)
 ρ : 7.9 g/cm³
 α : 3.4 mm²/s

1. 各サンプルの厚みと物性値を確認する
2. 各層の熱抵抗・およびハーフタイムを求める
3. 各層の熱抵抗・ハーフタイムの寄与率を求める
4. 測定後、熱拡散率から熱抵抗・ハーフタイムの寄与率を確認する



多層試料の評価 測定可否の判定方法

樹脂
SUS310

■樹脂層

d : 0.075 mm
 Cp : 1.2 J/(g·K)
 ρ : 1.3 g/cm³
 α : ? mm²/s
 (予想α...0.15 mm²/s)

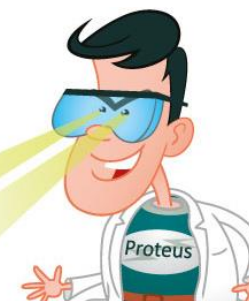
■SUS層

d : 1.000 mm
 Cp : 0.48 J/(g·K)
 ρ : 7.9 g/cm³
 α : 3.4 mm²/s

	ハーフタイム msec.	熱抵抗 (m ² · K)/W
未知層	5.2	0.32
既知層	41.4	0.08
予測される試料全体の ハーフタイムおよび熱抵抗	47	0.40
未知層寄与度	11%	80%
既知層寄与度	89%	20%

測定できるかどうかの判断方法の目安

- ✓ 各層の熱抵抗の寄与度が20%以上、
- ✓ 各層のハーフタイムが10%以上あること



多層試料の評価 解析モデル...未知層+既知層

✓ 接触熱抵抗の寄与を含んだ熱拡散率を算出

【未知層】

未知：熱拡散率
既知：厚み・密度・
比熱

【既知層】

未知：—
既知：厚み・密度・
比熱・熱拡散率

熱拡散率計算 (1の照射1)

モデル:

名前	熱拡散率	標準偏差	係数修正	Fexp	Fcrit
<input type="checkbox"/> 2L Adiabatic - パルス補正					
<input type="checkbox"/> 2L Adiabatic + パルス補正					
<input checked="" type="checkbox"/> 2L 熱損失 + パルス補正 - 接触抵抗					
<input type="checkbox"/> 2L 熱損失 + パルス補正 + 接触抵抗					

OK
キャンセル

ベースライン:
直線

※ 上図は、LFA Analysis version 7.1 以前のもの。下図はver.7.1の解析画面です。

熱拡散率の計算

使用	有効	モデル / アプリケーション	熱損失			補正		ビーム比	スポット率	熱拡散率 / mm ² /s	温度差不確実性 / %	0-33%
			正面	戻る	側面	ベースラ...	パルス					
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2Layers	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Line...	Nu...	1.00	0.00			
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2LayersAdiabatic	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Line...	Nu...	1.00	0.00			
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2LayersCont.Resist	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Line...	Nu...	1.00	0.00			

追加 リセット パターン: 2層 照射を計算

拡張モード デフォルト値にリセット 閉じる

多層試料の評価 解析モデル...未知層+既知層

- ✓ 未知層の熱拡散率・接触熱抵抗を算出
- ✓ 接触熱抵抗の寄与が大きい場合に使用
例) ペースト材料、金属/金属などを貼りあわせた系でのみ推奨

【未知層】

未知：熱拡散率
既知：厚み・密度・
比熱

【既知層】

未知：—
既知：厚み・密度・
比熱・熱拡散率

△ 接触熱抵抗…未知

熱拡散率計算 (1の照射1)

モデル:

名前	熱拡散率	標準偏差	係数修正	Fexp	Fcrit
<input type="checkbox"/> 2L Adiabatic - パルス補正					
<input type="checkbox"/> 2L Adiabatic + パルス補正					
<input type="checkbox"/> 2L 熱損失 + パルス補正 - 接触抵抗					
<input checked="" type="checkbox"/> 2L 熱損失 + パルス補正 + 接触抵抗					

OK
キャンセル

ベースライン:
直線

単回照射計算

熱拡散率の計算

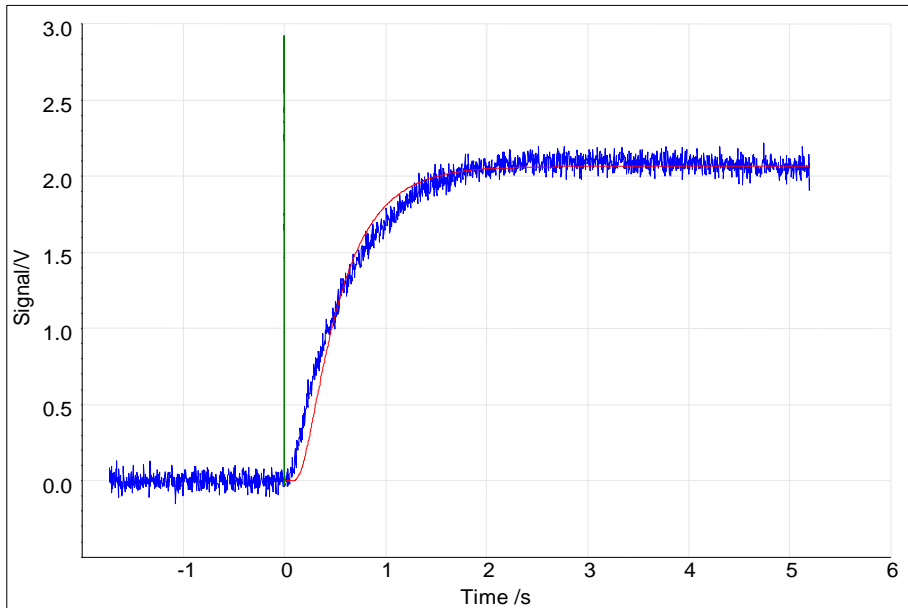
使用	有効	モデル / アプリケーション	熱損失			補正		ビーム比	スポット率	熱拡散率 / mm ² /s	温度差不 確実性 /%	0-33%
			正面	戻る	側面	ベースラ...	パルス					
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2Layers	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Line...	Nu...	1.00	0.00			
<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	2LayersAdiabatic	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Line...	Nu...	1.00	0.00			
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	2LayersCont.Resist	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Line...	Nu...	1.00	0.00			

追加 リセット パターン: 2層

拡張モード デフォルト値にリセット 照射を計算 閉じる

多層試料の評価...接触熱抵抗の影響

グラファイトと鉄を高熱伝導ペーストで接着した2層試料の場合

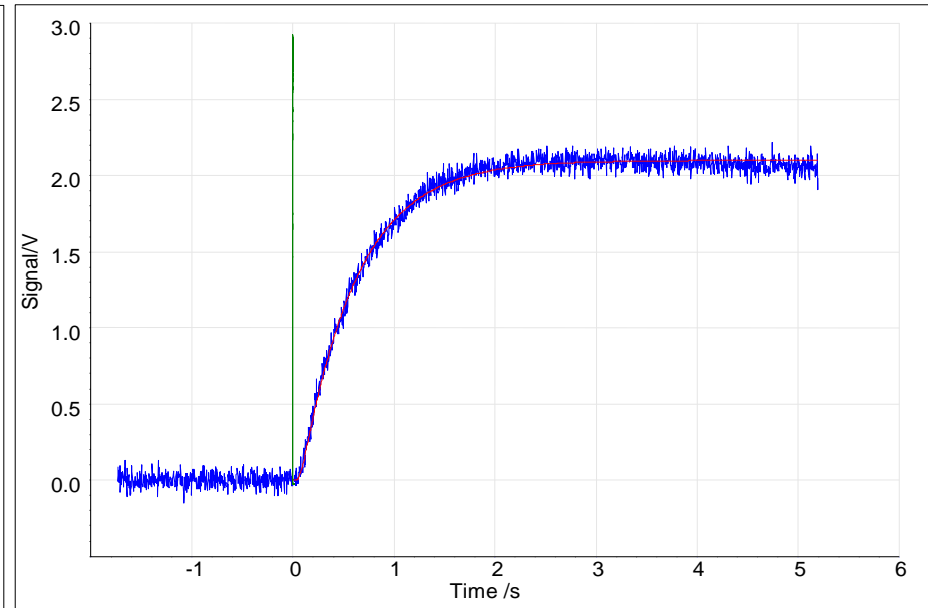


Unknown Layer: Iron ($21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$)

Temperature: Room temperature

2-Layer Analysis **without Contact Resistance**

Thermal Diffusivity (Iron): $3.910 \text{ mm}^2/\text{s}$



Unknown Layer: Iron ($21.9 \text{ mm}^2/\text{s}$)

Temperature: Room temperature

2-Layer Analysis **with Contact Resistance**

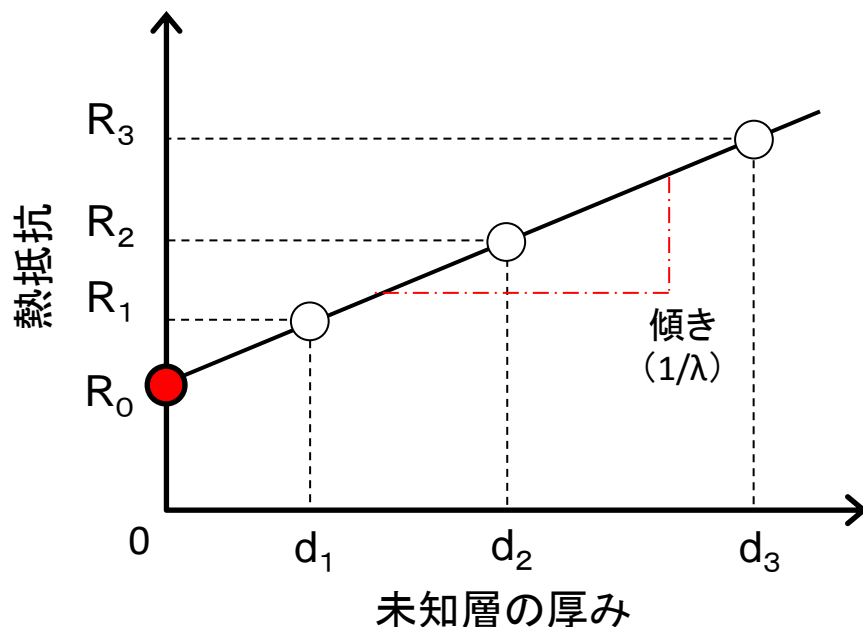
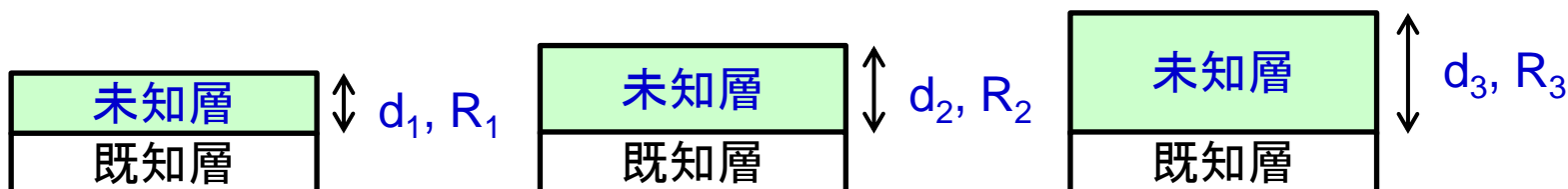
Thermal Diffusivity (Iron): $21.648 \text{ mm}^2/\text{s}$

Contact Resistance: $0.249 \cdot 10^{-6} \text{ (m}^2\text{K)/W}$

接触熱抵抗の寄与が大きい場合、2層モデル(接触熱抵抗あり)では、モデルがデータに良くフィットし、単層の結果と一致した。

未知層+既知層試料の接触熱抵抗の算出

- ✓ 接触熱抵抗が未知の場合、未知層の厚みの異なる試料を用意し以下の方法によって**正味**の接触熱抵抗を求める事もできる



グラフの式:

$$R = R_0 + d/\lambda$$

切片：正味の接触熱抵抗
傾き：正味の熱伝導率の逆数

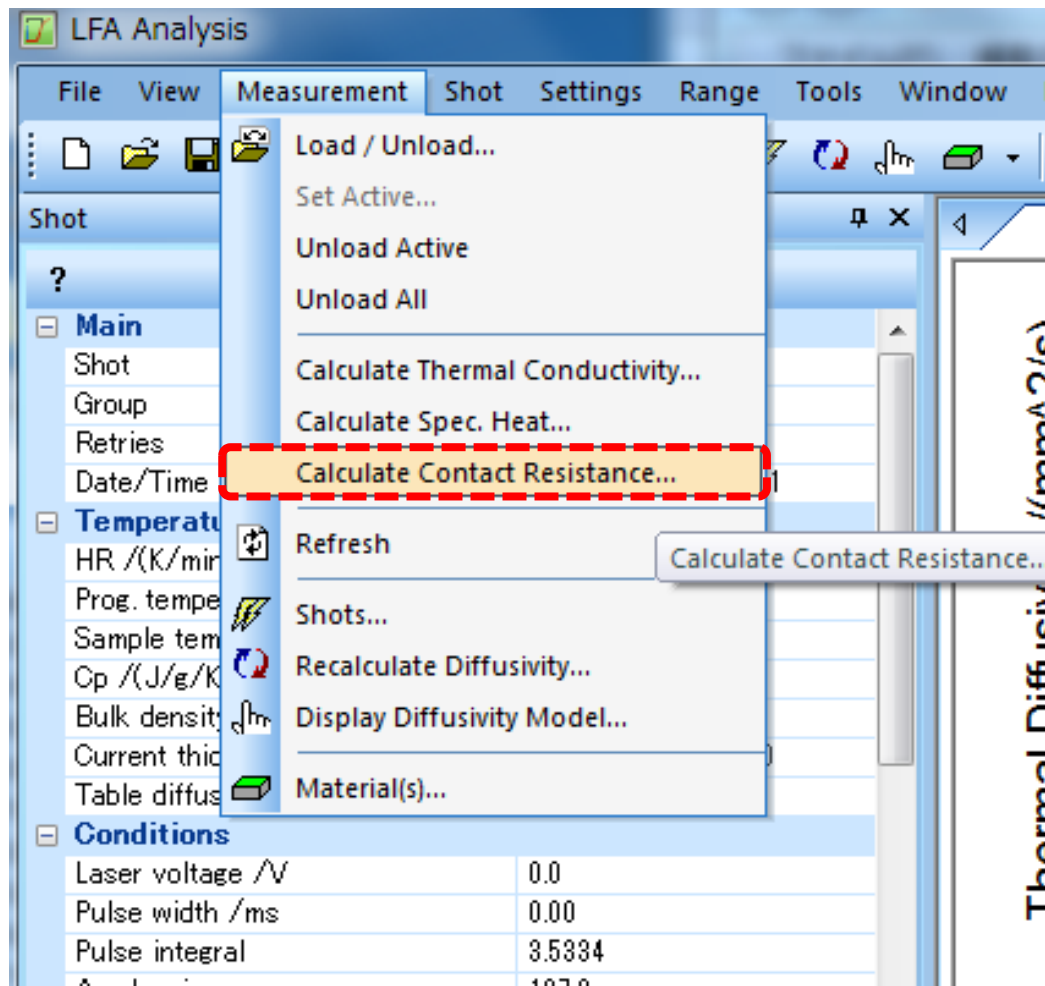
多層試料の評価 解析モデル...界面の接触熱抵抗

- ✓ 熱物性既知の2層の界面の接触熱抵抗を厳密に算出
- ✓ 得られた熱抵抗は、2層モデルよりも正確

【既知層】
未知：—
既知：厚み・密度・
比熱・熱拡散率

【既知層】
未知：—
既知：厚み・密度・
比熱・熱拡散率

◁ 接触熱抵抗…未知



- ✓ 接触熱抵抗による熱損失を含んだ熱拡散率を算出
- ✓ 既知層が2層必要(未知層はどの層になっても測定可能)

<p>【既知層】</p> <p>未知：—</p> <p>既知：厚み・密度・ 比熱・熱拡散率</p>
<p>【未知層】</p> <p>未知：熱拡散率</p> <p>既知：厚み・密度・ 比熱</p>
<p>【既知層】</p> <p>未知：—</p> <p>既知：厚み・密度・ 比熱・熱拡散率</p>

熱拡散率計算 (1の照射3)

モデル:

名前	熱拡散率	標準偏差	係数修正	Fexp	Fcrit
<input type="checkbox"/> 3L Adiabatic + パルス補正					
<input type="checkbox"/> 3L Heatloss - パルス補正					
<input checked="" type="checkbox"/> 3L Heatloss + パルス補正					

OK
キャンセル

ベースライン:
直線

単回照射計算

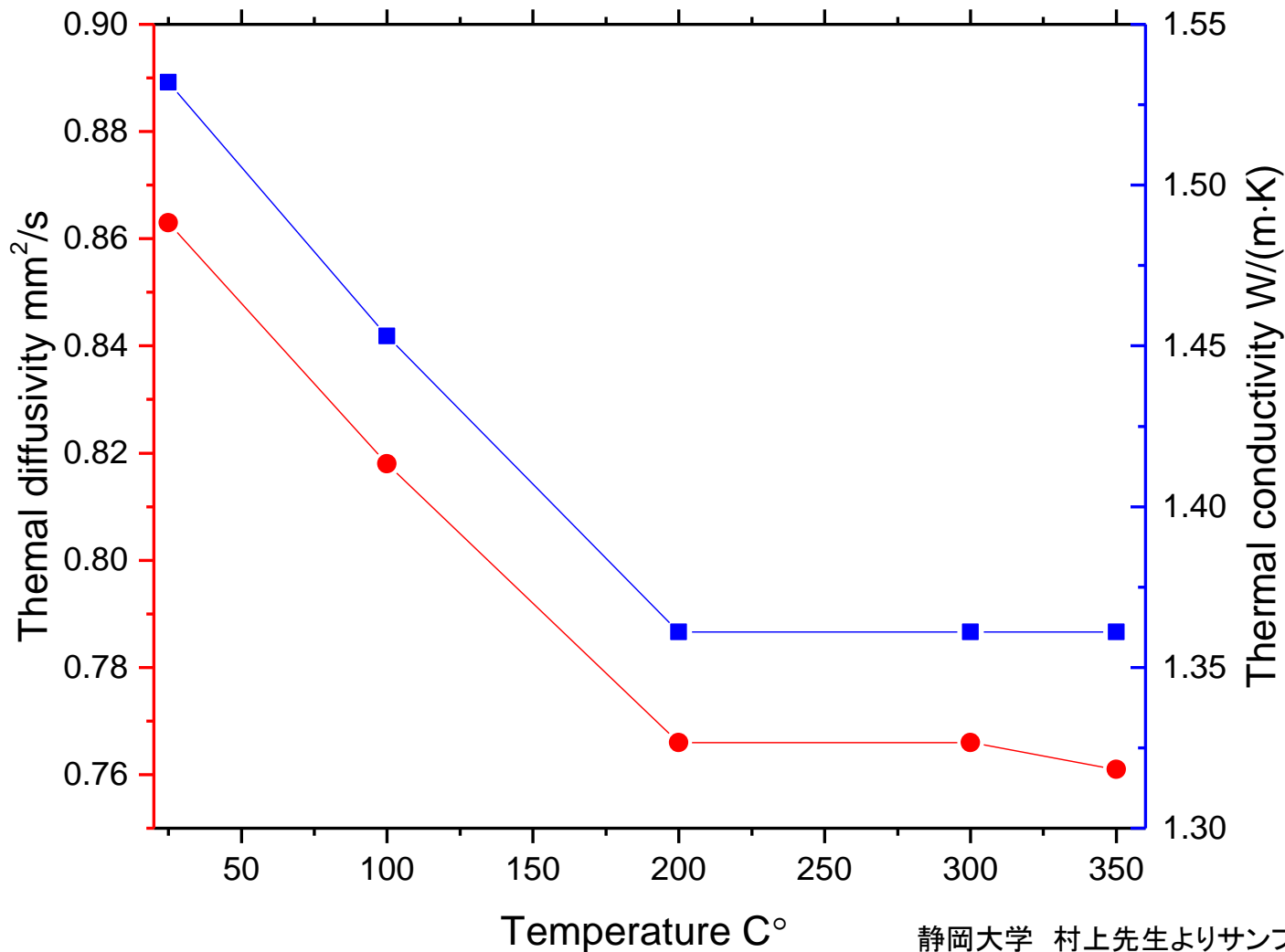
熱拡散率の計算

使用	有効	モデル / アプリケーション	熱損失			補正		ビーム比	スポット率	熱拡散率 / mm ² /s	温度差不確実性 / %	0-33%
			正面	戻る	側面	ベースラ...	パルス					
<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	3層	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lin...	Nu...	1.00	0.71			
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	3層断熱	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	Lin...	Nu...	1.00	0.71			

追加 リセット パターン: 3層

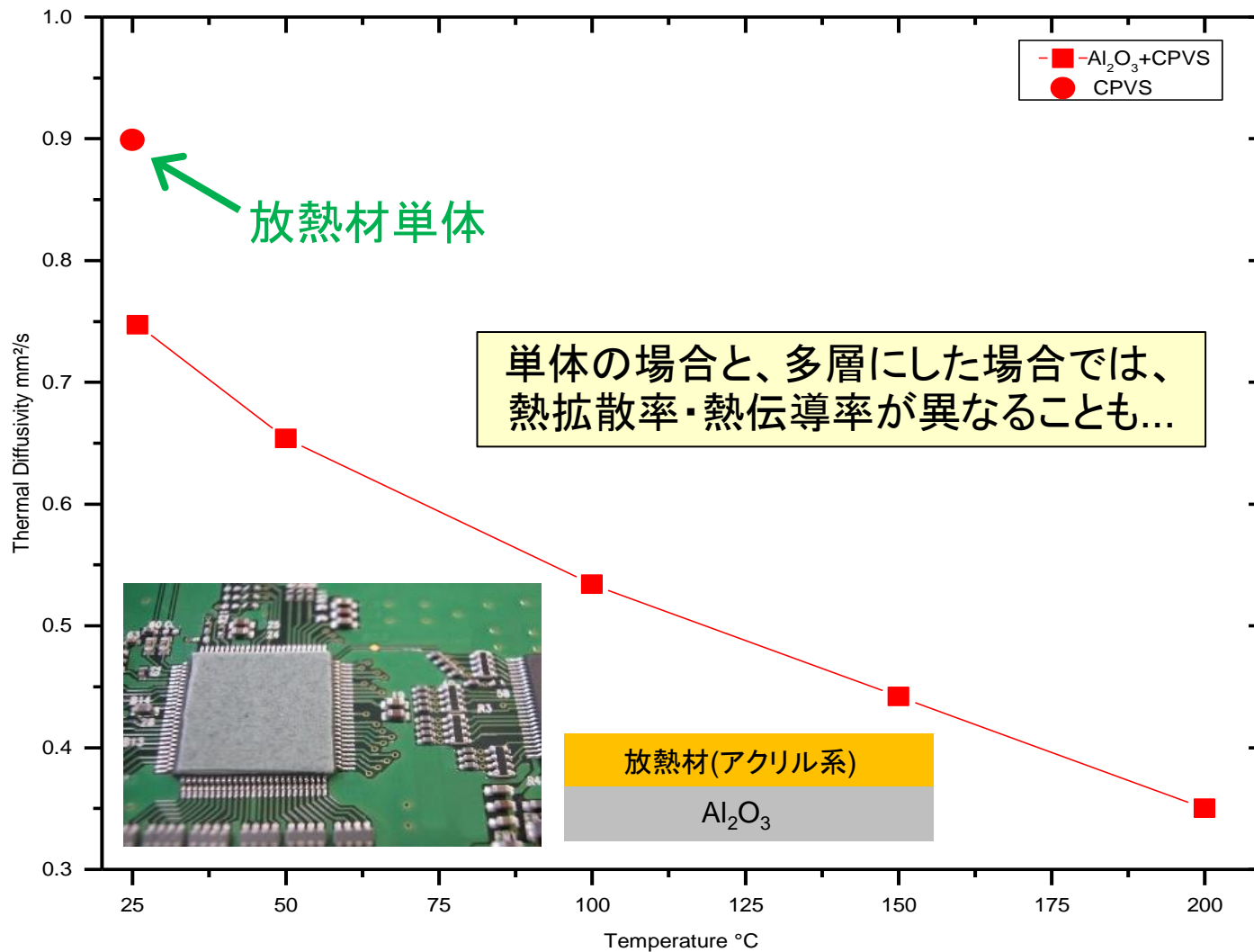
拡張モード デフォルト値にリセット 照射を計算 閉じる

金属基材 (1.9 mm) + コーティング層 (0.095 mm)

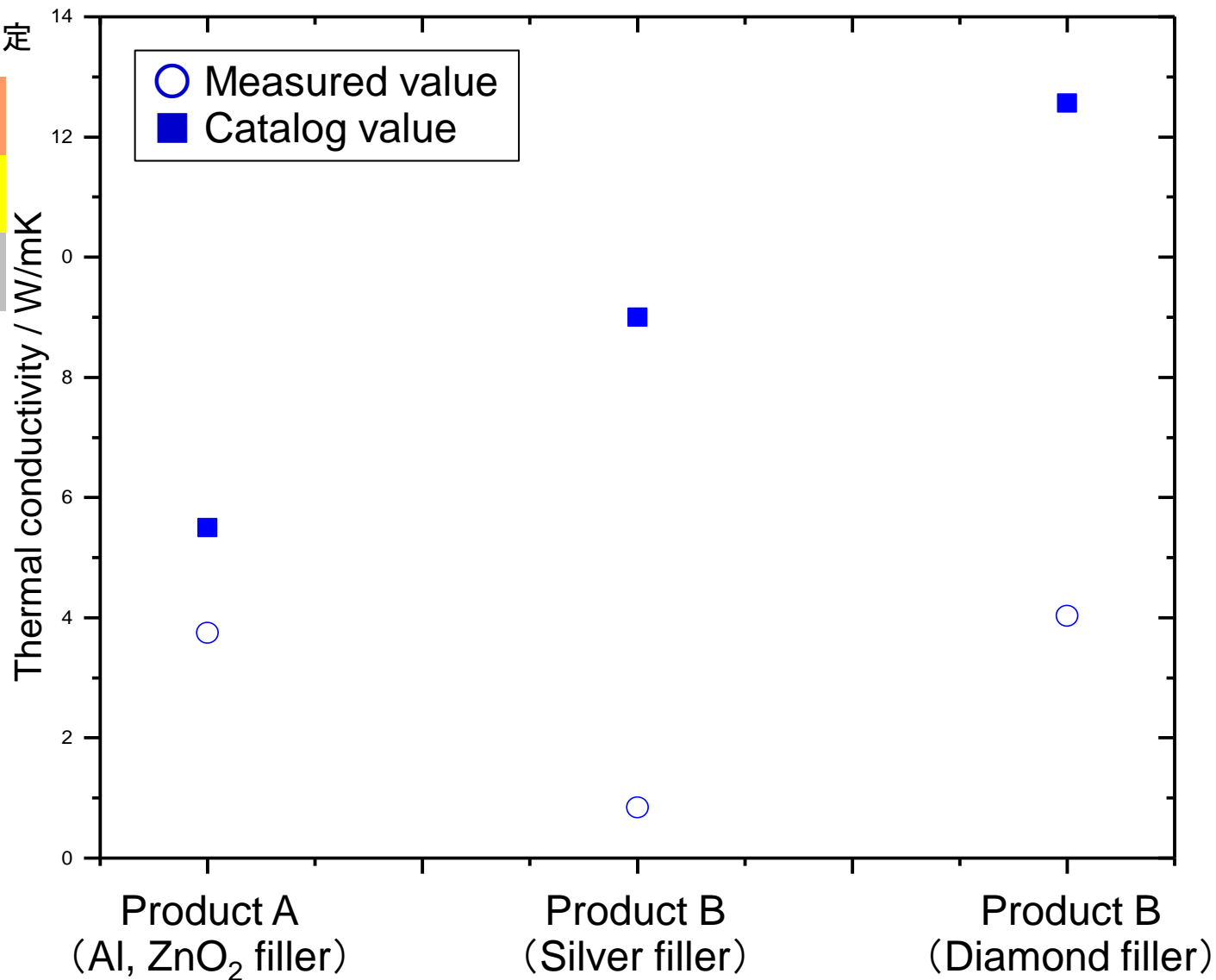


静岡大学 村上先生よりサンプルご提供

Al₂O₃上の放熱材料(アクリル系)の2層測定



ICボンドラインを想定



液体 / 硬化剤向けホルダー

低粘度の液体用



アルミ・PtRh製ホルダー

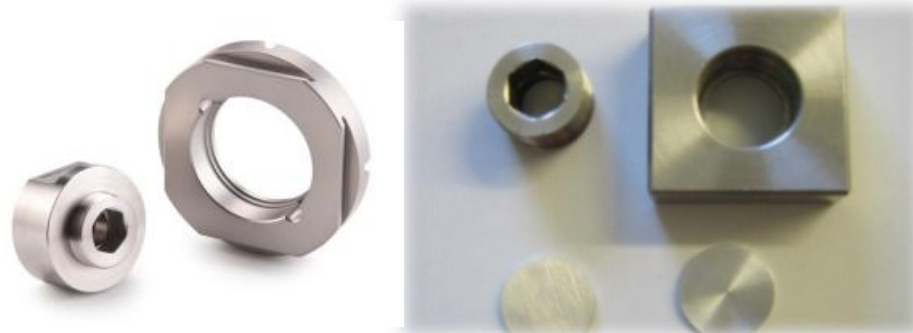
溶液・ペースト試料の熱拡散率を評価



- ※液体・粉体の測定...大変です。

加圧ホルダー

加圧下での測定 / 粉体の測定



7. フラッシュ法によるCp測定上の注意

～ とにかく試料と参照試料の条件をそろえる ～

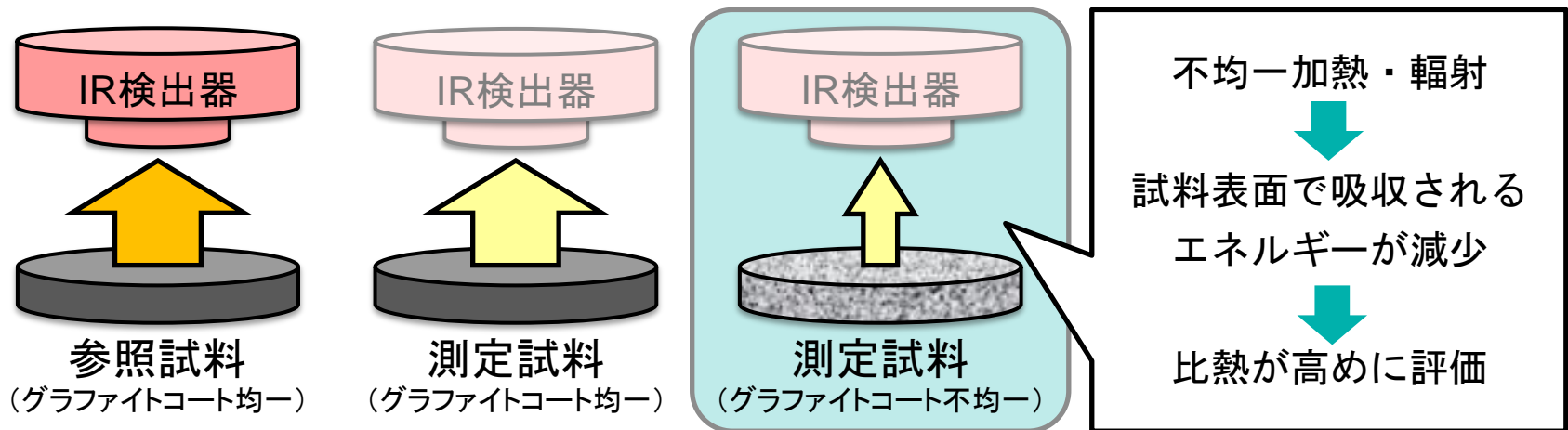
1. 測定試料と参照試料の吸収率／放射率の違い
2. 測定試料と参照試料のスポット径が異なる
3. 測定試料と参照試料の温度検出面と赤外線検出器との距離が異なる
4. 測定試料と参照試料間の熱損失が異なる
5. 測定試料と参照試料間の位置の相違
6. 保護窓の汚れ
7. パルスエネルギーの安定性
8. 測定試料と参照試料の物性の違い

→寸法、熱拡散率、密度、比熱容量、熱拡散時間

1. 吸収率／放射率の違い

- a. グラファイトによる黒化処理は、高温の測定で不安定になる場合があります。
(酸化・拡散などの影響)

例) 参照試料側のグラファイトコーティングにだけ影響が無かった場合、
測定試料の比熱容量が高めに評価されてしまうことも！



■そんなときは...

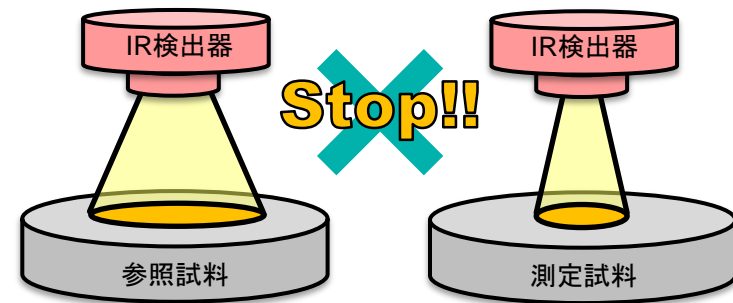
- ① 真空度、不活性雰囲気の確認
- ② 試料表面を粗くする(鏡面にしない)
- ③ 試料表面を(Au, Ptなど)スパッタする(+グラファイト)

- b. 放射率は、試料表面粗さにも影響されます。従って、測定試料と参照試料の表面状態が同様であることが推奨されます。

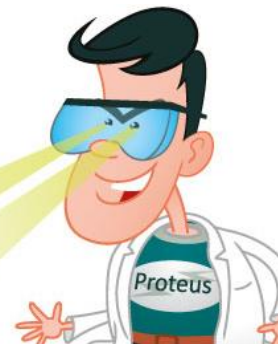
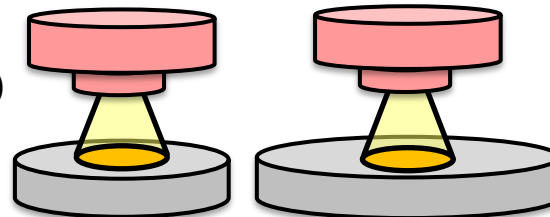
2. スポット径の違い

a. 測定試料と参照試料で温度を検出する領域は等しくなければなりません。

- ・ LFA447の場合...内径の等しいオリフィスを使用
- ・ LFA457の場合...Ratioはサンプルホルダに依存
- ・ LFA467の場合...同じスポット径を入力



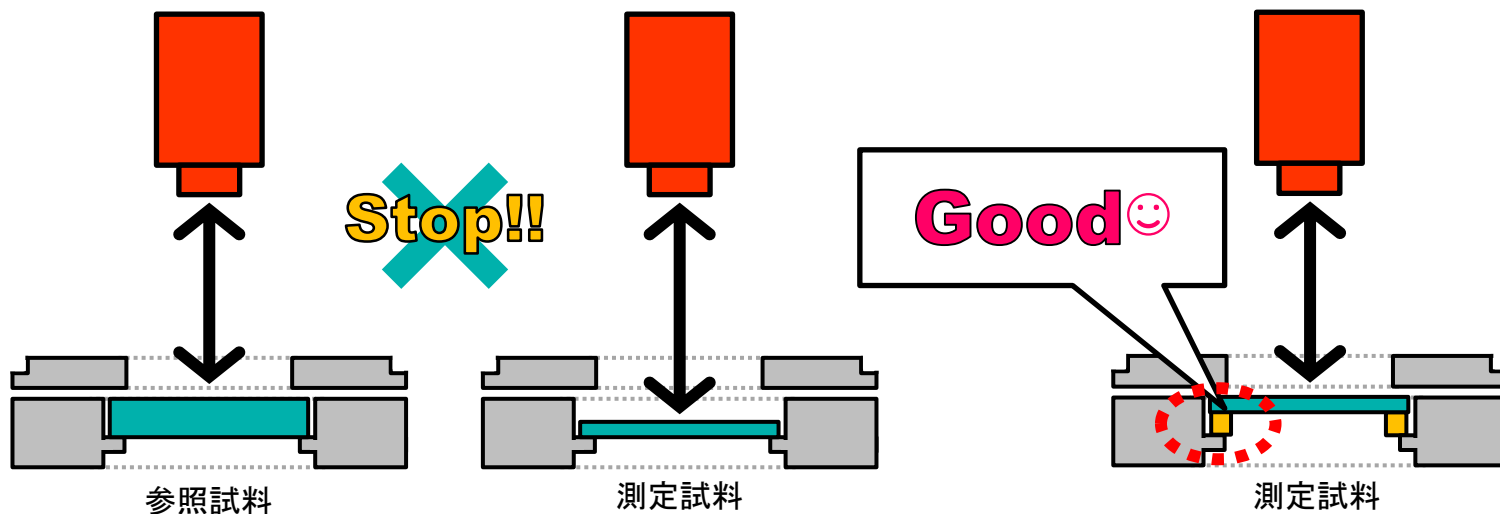
※各試料の直径が異なる場合(非推奨)
なるべく小さな径を選択



- a. 測定試料と参照試料で、赤外線検出器と試料の温度検出面との距離が0.5 mm以上異なると、3%以上の誤差が生じます。※LFA447 NanoFlashのみ影響

■そんなときは...

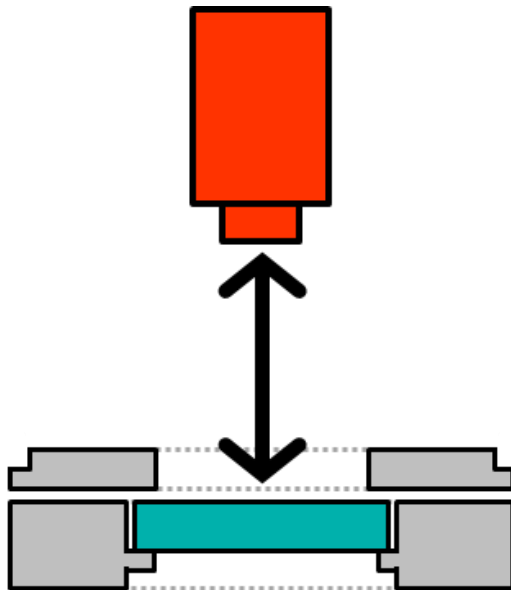
厚みの異なる金属製の小片を用意し、測定試料と参照試料をかさ上げして赤外線検出器と温度検出面が等しくなるように調整する。



3. 試料と赤外線検出器の距離...LFA447のみ_2

- a. 測定試料と参照試料で、赤外線検出器と試料の温度検出面との距離が0.5 mm以上異なると、3%以上の誤差が生じます。※LFA447 NanoFlashのみ影響

Table 1. The effect of difference of thickness to Cp Measurement (POCO Graphite AXM 5Q)



	Thickness [mm]	Cp [J/gK]	Δ Ref. [%]
1	1.003	0.63 ± 0.01	-10.5
2	1.003	0.64 ± 0.01	-9.1
3	1.648	0.67 ± 0.01	-4.8
4	1.648	0.68 ± 0.01	-3.4
5	2.004	0.704 (Ref.)	—

Density: 1.74 g/cm³, ϕ 12.7 mm, Orifice size ϕ 9.8 mm

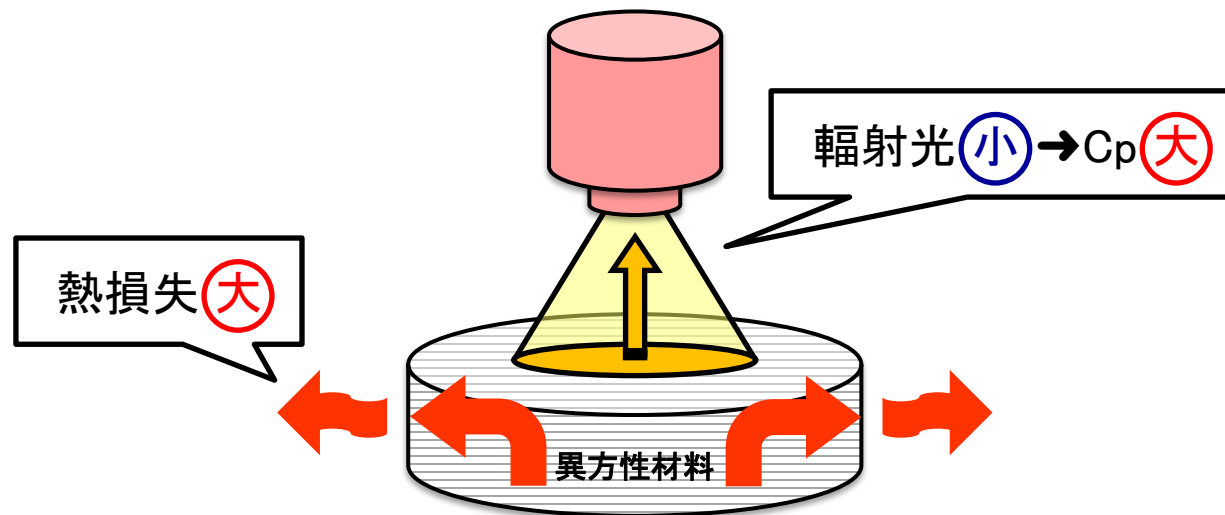
a. 異方性材料の場合...熱拡散率に異方性のある材料は、測定に困難が伴います。

→特に、厚み方向と面内方向の熱拡散率に5~10倍以上の差がある試料の場合、極めて大きな影響があります。

■そんなときは・・・

比熱容量測定は、常に熱拡散率の高い方向で測定する必要があります。

→逆の場合、熱損失が極めて高くなるため、DSCによるクロスチェックを推奨



b. 多層材料の場合

異なる熱物性値を持つ多層材料の比熱容量測定は推奨できません。

→層別に比熱容量を求め、加算から全体の比熱容量を求めるべきです。

c. 測定試料と参照試料で熱拡散特性時間が大きく異なる場合

→特に100倍以上異なるような測定は避けるべきです。全てのポリマー、および、ほぼ全てのセラミック材料に対して、Pyroceram9606で経験的に良好な結果が得られています。

$$(\text{熱拡散特性時間}) = (\text{厚み})^2 / (\text{熱拡散率})$$

d. 測定試料と参照試料の厚みが異なる場合

→測定試料と参照試料の厚みは、ほぼ等しくあるべきです。

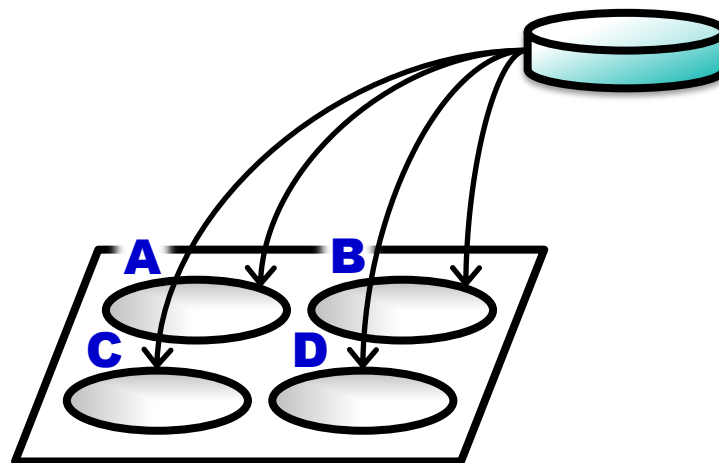
例) 参照試料の厚みが2 mmの場合、測定試料は2 mm ± 1 mm

a. フラッシュ光源と赤外線検出器の位置関係は、測定試料と参照試料とで厳密に同じでなければなりません。

→ 同じ試料をオートサンプルチェンジャーの各位置に置き、(それぞれ名前を変えて) 測定を実施してください。

例えば、任意の位置にセットした試料を参照試料、他の位置を測定試料として、比熱容量を求めます。

メカニカルに微調整することで、誤差を±2%以内に収める事が可能です。



- a. 入射エネルギーは、測定試料と参照試料とで同じでなければなりません。
しかしながら、光源と試料の間の保護窓が汚れていると、これは保証されません。

■ そんなときは・・・

測定開始前に全ての窓が汚れていないか確認してください。

→必要に応じてエタノールなどで拭き取ってください。

測定終了後、窓が汚れていないか確認してください。

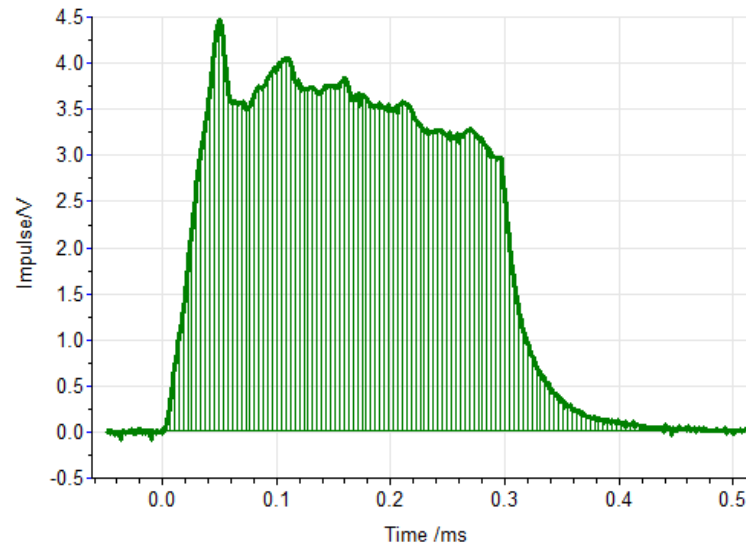
→汚れている場合は、高温の測定で比熱容量が高めに評価されている可能性があります(スプレー成分の蒸発などによる)。
全ての窓のクリーニングを行った後、2回目の測定を行いDSCの測定結果と比較してください。



a. パルスエネルギーは時間経過で変化する可能性があります。

測定試料と参照試料の測定間隔が大きい場合、パルスエネルギーをモニターしていないシステムでは問題となります。

→測定試料と参照試料は、なるべく時間を置かずに測定してください。



8. 物性の違い-1

Table. 参照試料リスト

	厚み [mm]	密度 [g/cm ³]	比熱容量 [J/gK]	熱拡散率 [mm ² /s]	予想される ハーフタイム [ms]
Pyrex 7740	1.988	2.23	0.761	0.661 ± 0.006	830
Pyroceram 9606	1.987	2.61	0.800	1.95 ± 0.02	281
Alumina 99.8%	1.988	3.93	0.775	10.3 ± 0.1	53
Molybdenum SRM781	1.996	10.22	0.249	56.0 ± 0.3	10
POCO Graphite AXM 5Q	1.990	1.77	0.709	79.0 ± 0.4	7

8. 物性の違い-2

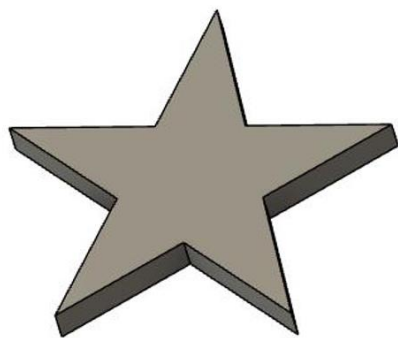
Table. 各種参照試料の組み合わせによる比熱容量の評価[単位: J/gK]

Sample Reference	Pyrex	Pyroceram	Alumina	Molybdenum	Graphite
Pyrex	(0.761)	0.82	0.82	0.262	0.73
Pyroceram	0.75	(0.800)	0.81	0.257	0.71
Alumina	0.72	0.77	(0.775)	0.247	0.68
Molybdenum	0.72	0.77	0.78	(0.249)	0.69
Graphite	0.75	0.80	0.81	0.256	(0.709)

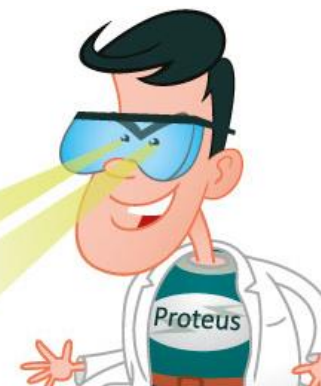
Sample Reference	Pyrex	Pyroceram	Alumina	Molybdenum	Graphite
Pyrex		2.5%	5.8%	5.2%	3.0%
Pyroceram	-1.4%		4.5%	3.2%	0.1%
Alumina	-5.4%	-3.8%		-0.8%	-4.1%
Molybdenum	-5.4%	-3.8%	0.6%		-2.7%
Graphite	-1.4%	0.0%	4.5%	2.8%	

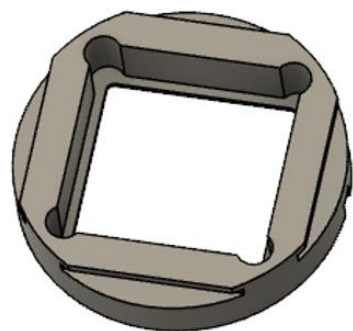
8. 変わった形状の試料の測定方法

標準の試料ホルダーに入らない
試料って測れないの？



イカゲームの
型抜き？





変換アダプター



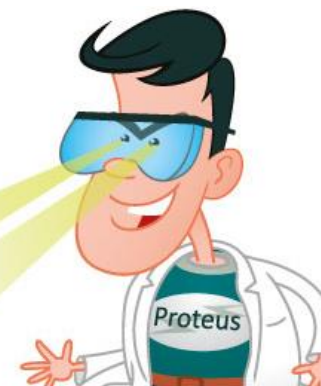
特殊形状試料ホルダー

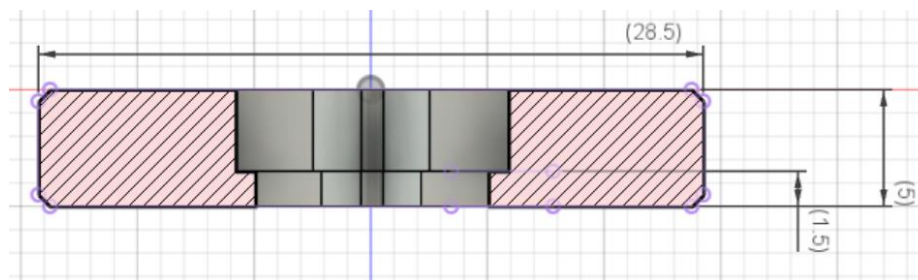


試料



昔は段ボールで
代用していたん
だよ

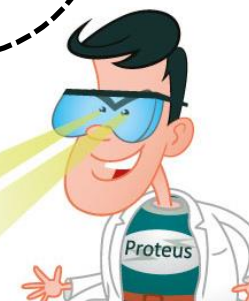




1. 一次元の熱拡散条件をみたすようにデザインする
(できるだけ全面照射、部分検出)
2. SUS304 28.5 × 28.5 × 5mm 推奨
3. 試料の保持位置は底面から1.5mm (zoom optics の関係)
4. 形状によっては、上部にマスクを置く

3DCAD は
fusion360が便利だよ

変換アダプター
は買ってね



9. LF法の測定結果の信頼性評価におけるポイント

・本項では、国立研究開発法人 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門 熱物性標準研究グループ 阿子島めぐみ先生の「固体材料の熱拡散率の計測技術」を参考にさせていただきました。

1. 標準物質を利用する(定量的)

- Isotropic Graphite (NMIJ CRM 5804 b)
- Al₂O₃-TiC Ceramics (NMIJ CRM 5807a)
- Isotropic Graphite (NMIJ RM 1401a)
- Alumina (TD-AL) : JFCC

2. ISOやJISなどの測定規格を利用(定性的)

- JIS R 1611:2010

- JIS R 1650 -3
- JIS H 7801
- JIS R 1667
- JIS H 8453
- ISO 18755

など

JISは今では日本産業規格
って呼ぶんだね。



1. 高すぎるパルスエネルギーを与えない
(標準物質の推奨値は、零エネルギー外挿値)

2. パルス幅はハーフタイムの1/5 以下

JIS制定に参加した国産メーカーは良く解っているよ。



1. 高すぎるパルスエネルギーを与えたときのデメリット

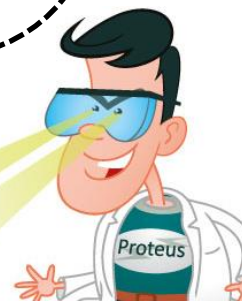
- ・ファインセラミックス、黒鉛など、熱拡散率の温度依存性が高い材料を測定したとき、実質高い温度で測定していることになる。
(注意) 銅などは温度依存性が低いので、これでエネルギー依存性が小さいからと言って、安心してはいけない。

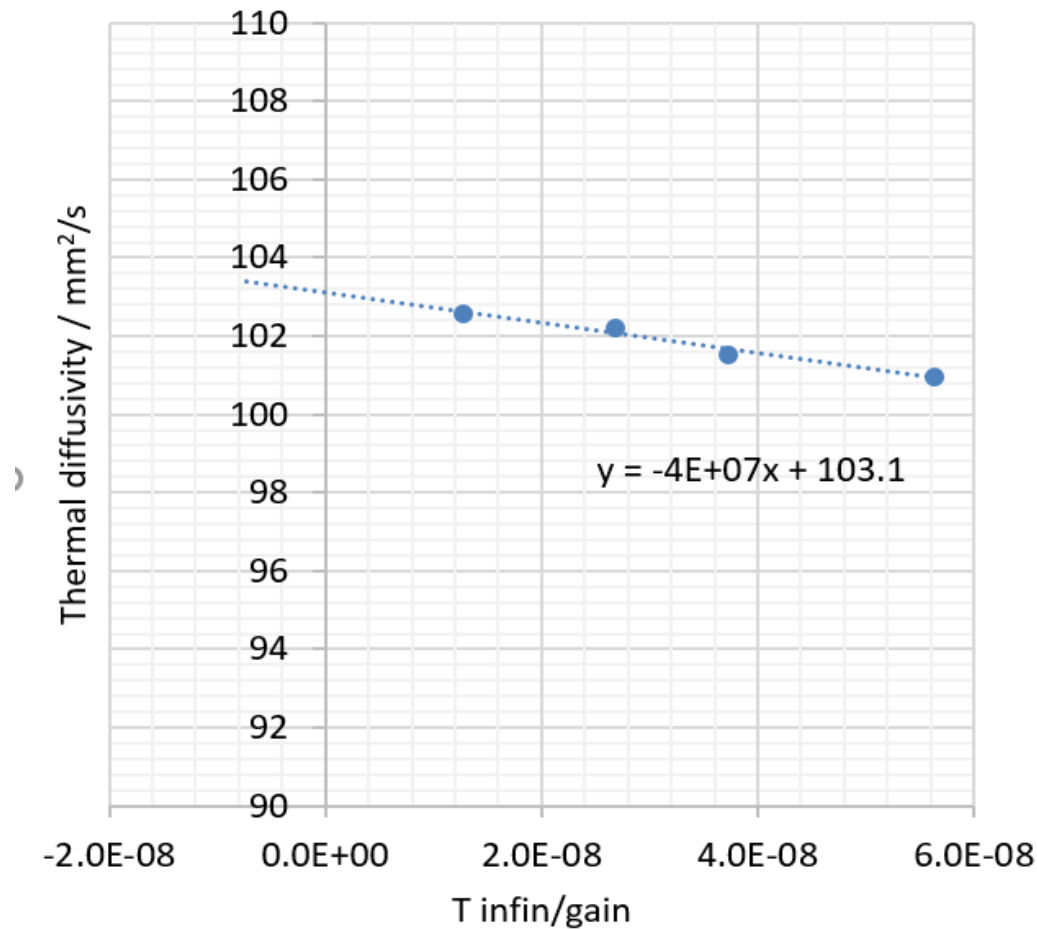
- ・IR検出器の非線形性

⇒ ・最大温度上昇 ΔT_m が3Kを超えない強度で、パルス光を照射する。(JIS R 1611:2010 5.3.3 f) 1))

- ・パルス強度を変化させて測定し、零外挿値を求める。
(JIS R 1611:2010 附属書 JA)

JIS R 1611制定に参加したメーカーは良く解ってるけど…





- NMIJ CRM 5804a (1.4mmt) の熱拡散率のパルスエネルギー零への外挿

最大温度上昇 ΔT_m が LFA 467 HyperFlashの場合

260V thickness 0.25mm unit:°C

pulse width us	Pyroceram 9606	Pyrex7740	Al2O3	POCO Graphite	Mo	Ag	Cu	Fe
50	1.0	1.2	0.7	3.6	0.8	0.8	0.6	0.6
100	2.1	2.6	1.5	5.4	1.7	1.8	1.3	1.3
150	3.2	3.9	2.2	7.1	2.6	2.7	2.0	1.9
200	4.2	5.1	2.9	8.6	3.4	3.5	2.6	2.5
250	5.1	6.2	3.5	10.0	4.2	4.3	3.1	3.0
300	5.9	7.2	4.0	0.0	4.8	4.9	3.6	3.5

200V thickness 0.25mm unit:°C

pulse width us	Pyroceram 9606	Pyrex7740	Al2O3	POCO Graphite	Mo	Ag	Cu	Fe
50	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1	0.0	0.0
100	0.3	0.4	0.2	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2
150	0.5	0.7	0.4	0.9	0.4	0.4	0.3	0.3
200	0.7	0.9	0.5	1.2	0.6	0.6	0.5	0.4
250	0.9	1.1	0.6	1.6	0.8	0.8	0.6	0.5
300	1.1	1.3	0.7	1.8	0.9	0.9	0.7	0.6

2. パルス幅はハーフタイムの1/5 以下

▪ JIS R 1611:2010 5.2試料 5.2.1 形状

⇒ ・1度試し打ちをして、表示されたハーフタイムの1/5以下にパルス幅が入っていることを確認する。

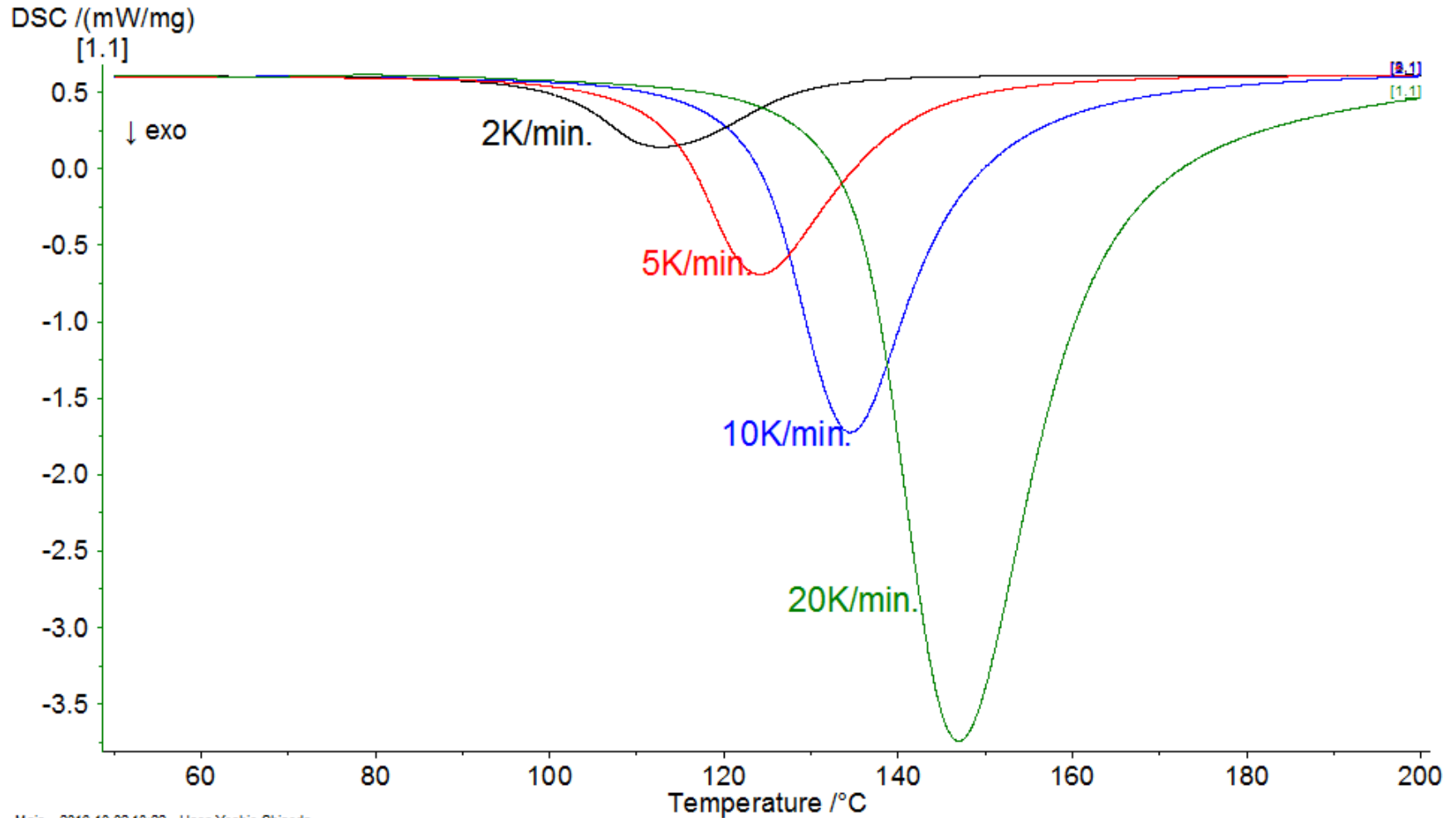
S/N比がよくなるといってパルス幅をやたら大きくしてはいけないよ



10. アプリケーション例 :

NETZSCH Thermokinetics software を用いた
硬化速度制御によるエポキシ樹脂の熱拡散率
の向上

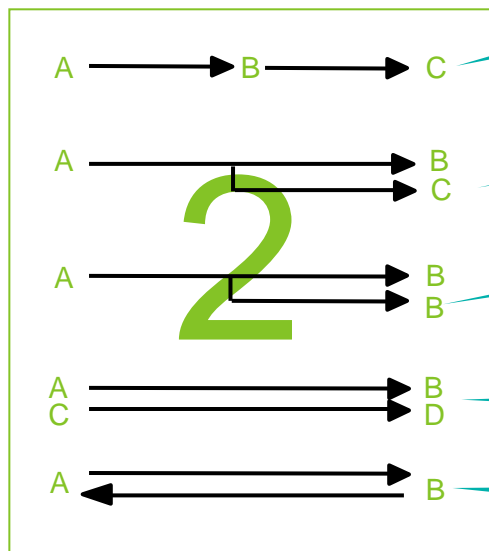
DSC Measurement results: Curing of Epoxy resin at constant heating rates



Simple reaction
(1)



Complex reactions



Consecutive R., f

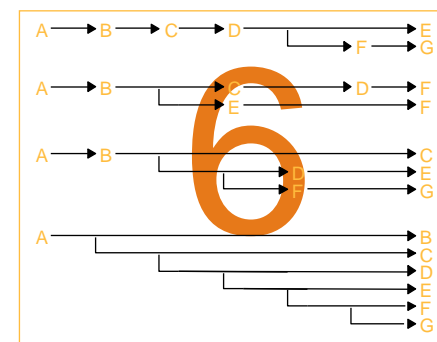
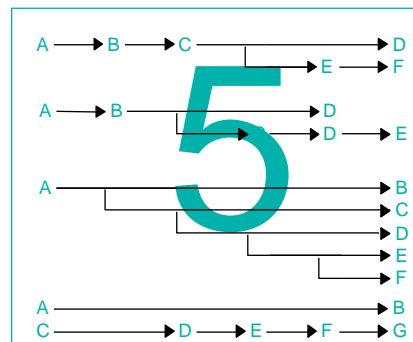
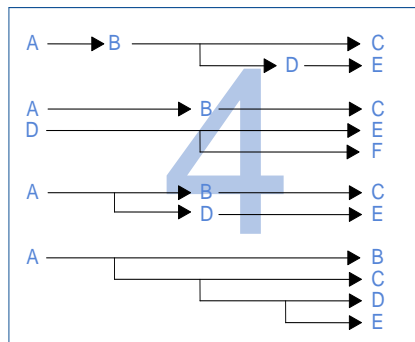
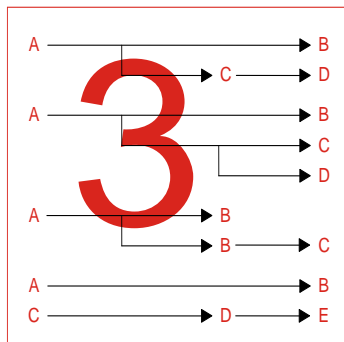
Competitive R., c

Parallel R., p

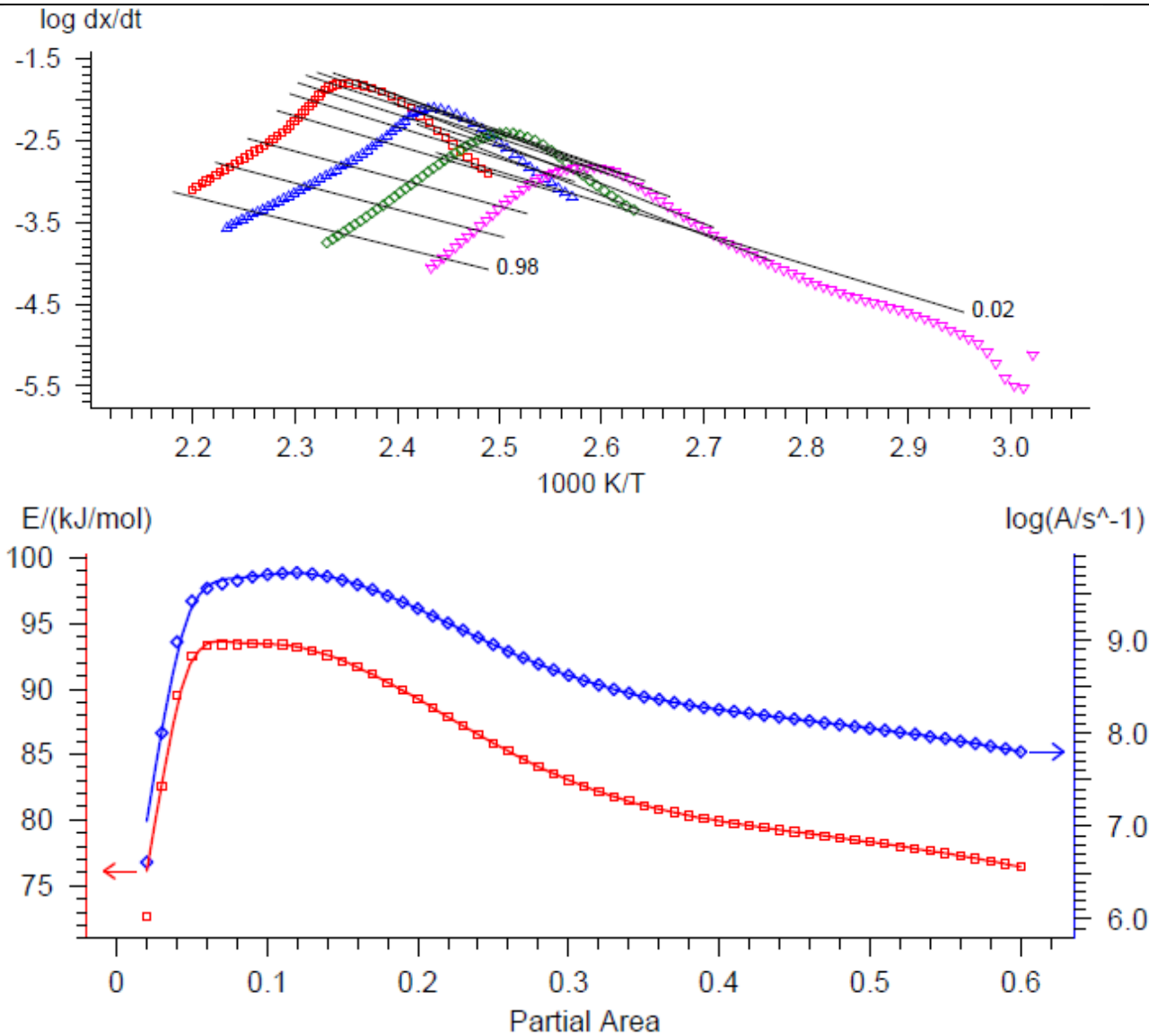
Independent R., i

Reversible R., r

Processes with up to 6 steps
(76)

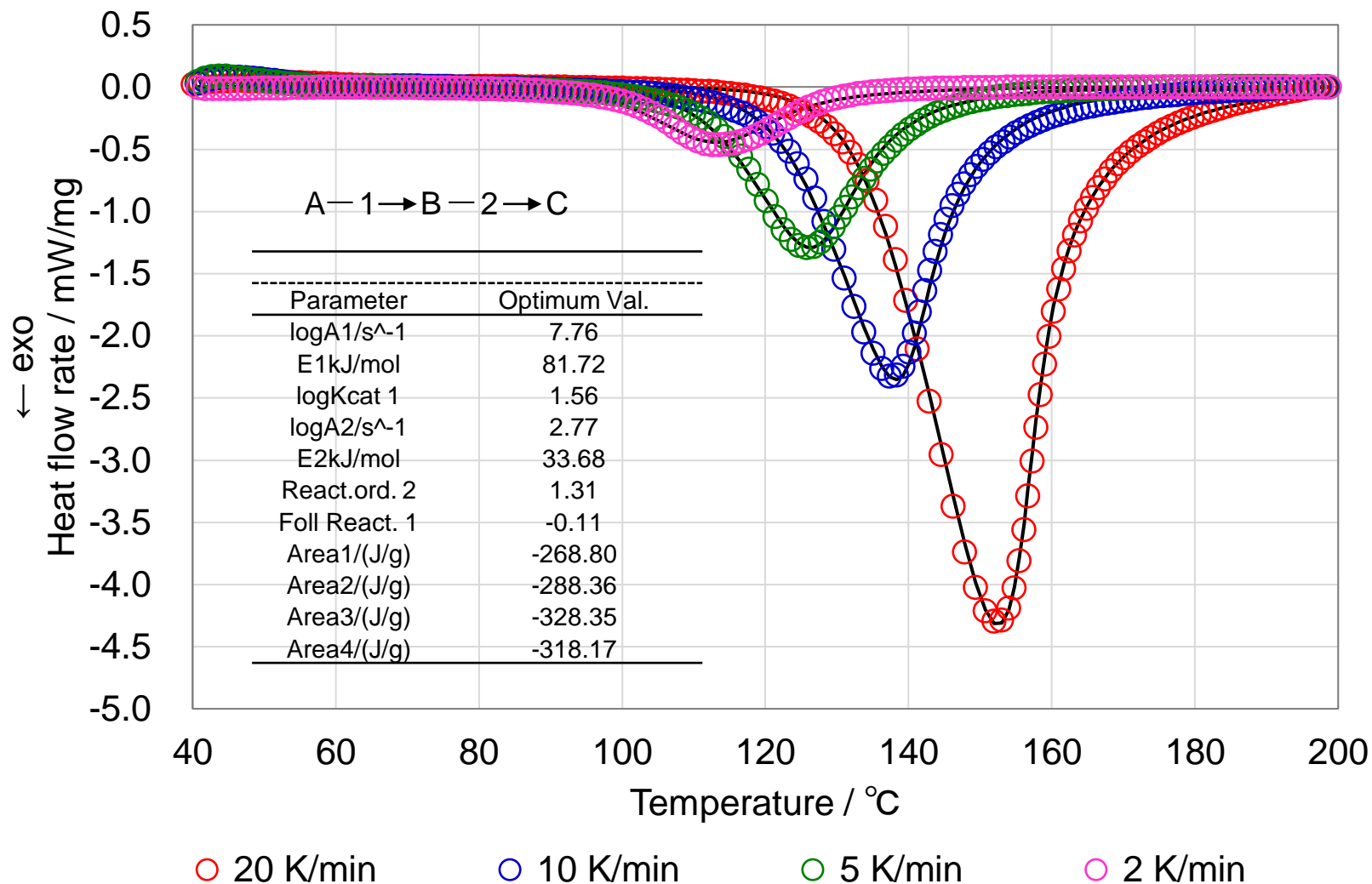


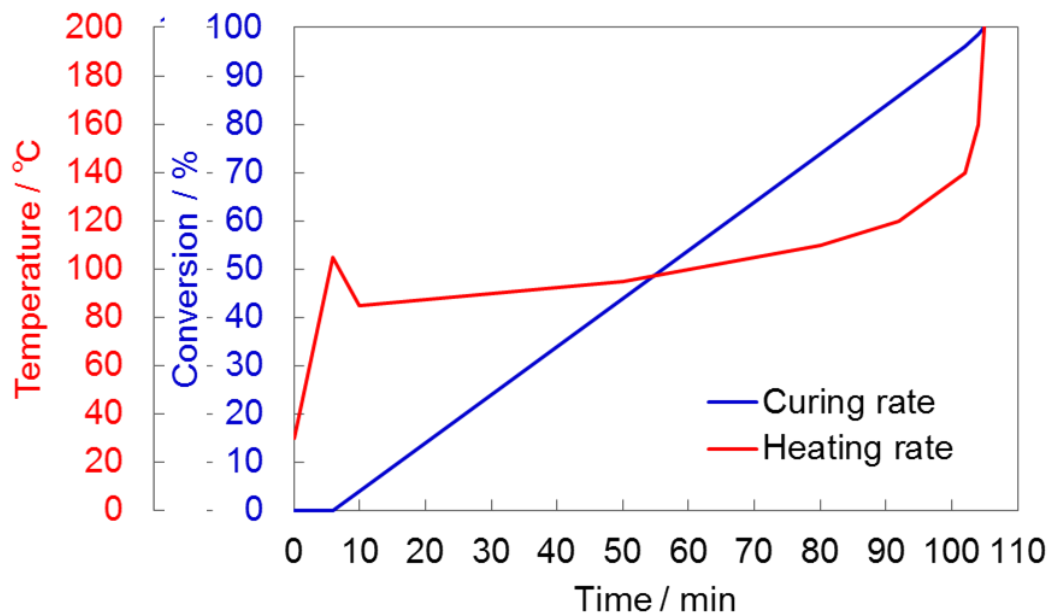
NETZSCH Thermokinetics: Friedman Analysis



NETZSCH Thermokinetics: Multi scan analysis

Find kinetic model which fits to all data “simultaneously”

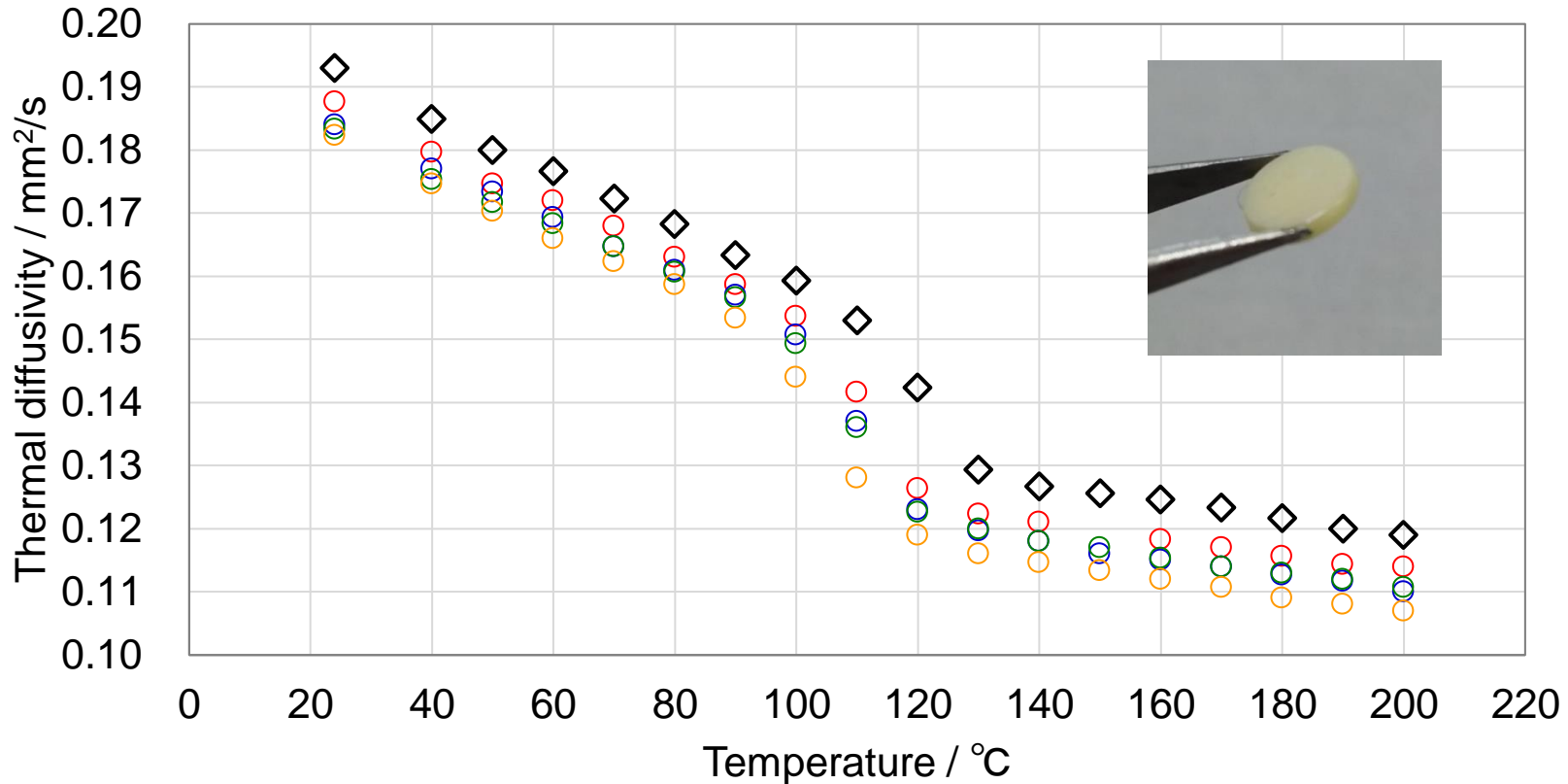




Time min	Temp. °C	Heating rate K/min	Conversion %
0	30	—	0
6	105	12.5	0
10	85	-5.0	4
50	95	0.3	44
80	110	0.5	74
92	120	0.8	86
102	140	2.0	96
104	160	10.0	98.5
105	200	40.0	100

Sample information for LFA measurement (same sample for DSC measurement)

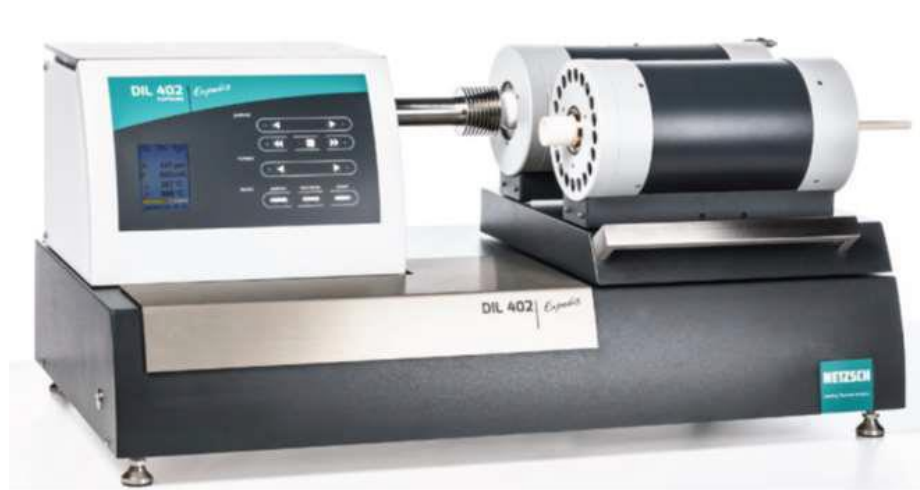
Sample (curing condition)	Thickness [mm]	ϕ_{average} [mm]	Weight [mg]	$\rho_{\text{cal.}}$	Change of thickness (after LFA test %)
2 K/min	1.188	6.23	52.030	1.44	0.45
5 K/min	1.138	6.25	48.331	1.38	0.90
10 K/min	1.295	6.17	52.550	1.36	2.22
20 K/min	1.249	6.19	53.543	1.42	2.93
1%/min	1.271	6.05	51.209	1.40	-0.88



- Epoxy resin: heating rate 2 K/min
- Epoxy resin: heating rate 5 K/min
- Epoxy resin: heating rate 10 K/min
- Epoxy resin: heating rate 20 K/min
- ◇ Epoxy resin: curing rate 1%

11. NETZSCH DIL 402 Expedis による 高精度熱膨張率測定

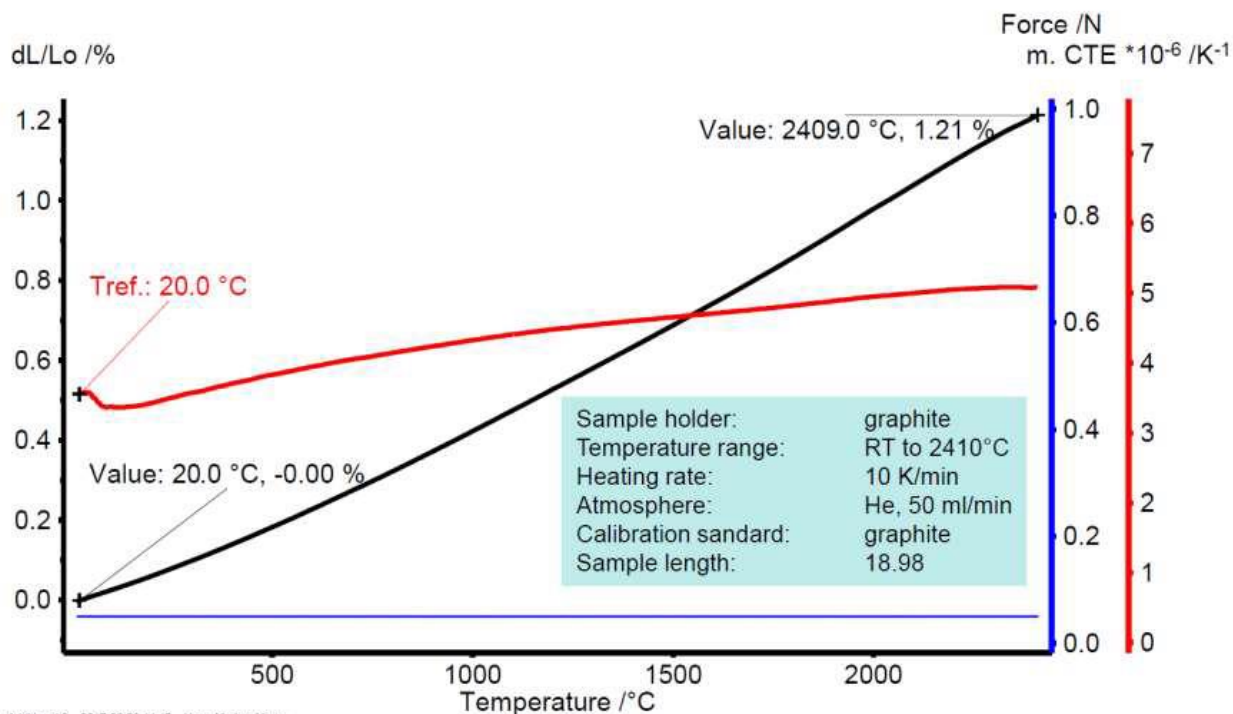
高精度熱膨張計: DIL402 Expeditis



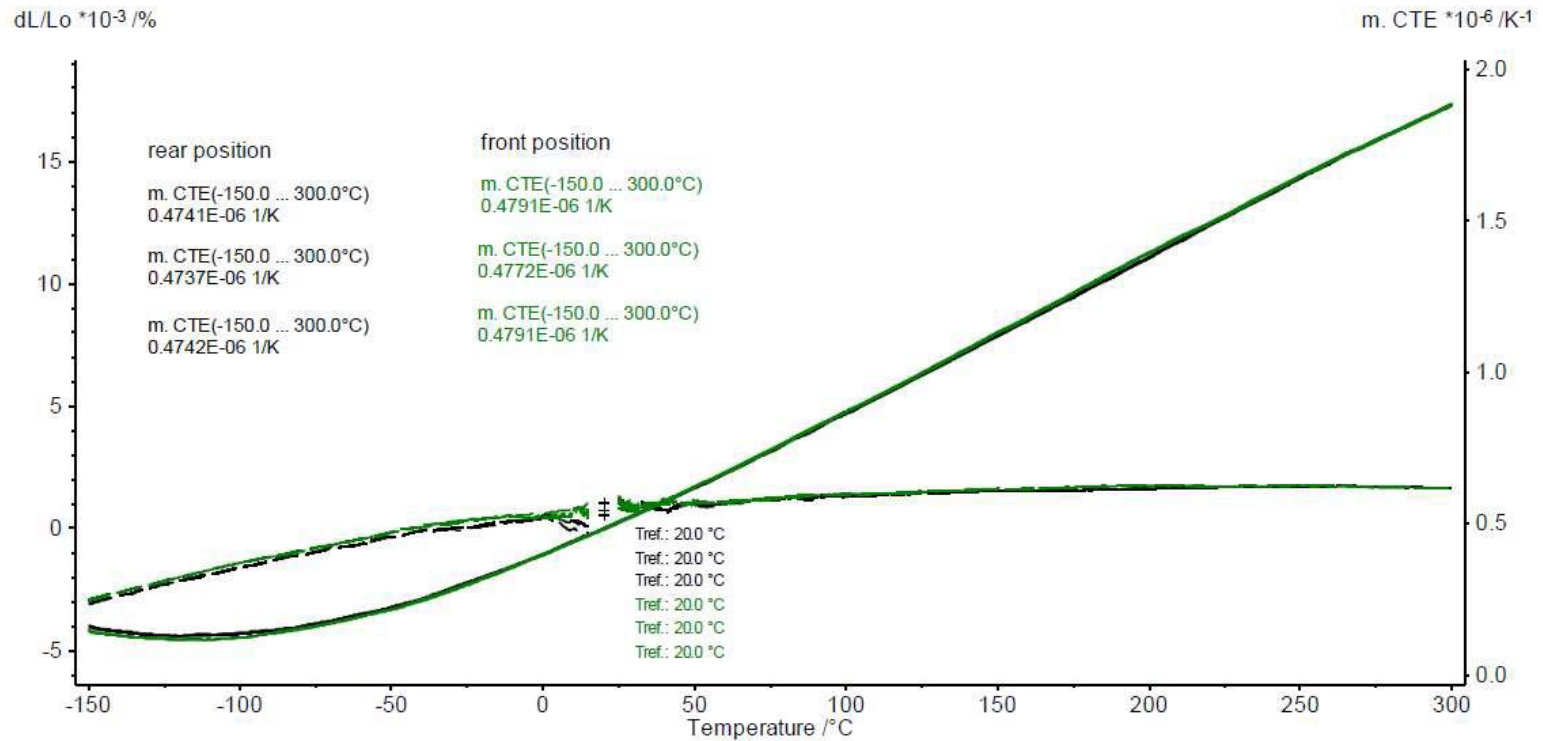
- ①温度範囲: $-150^{\circ}\text{C} \sim 2800^{\circ}\text{C}$
- ②サンプルサイズ: $\Phi 19\text{mm}, 52\text{mm}$ (最大)
- ③測定再現性: 1×10^{-8} orders
- ④最小分解能: 0.1nm
- ⑤変位測定範囲: $\pm 25000\mu\text{m}$
- ⑥測定雰囲気: 不活性ガス, 還元, 酸化性, 減圧, 真空

◆押し棒型熱膨張系で世界最高の再現性を誇る「高精度熱膨張計」

SiCの高温(2,400°C)における膨張率測定

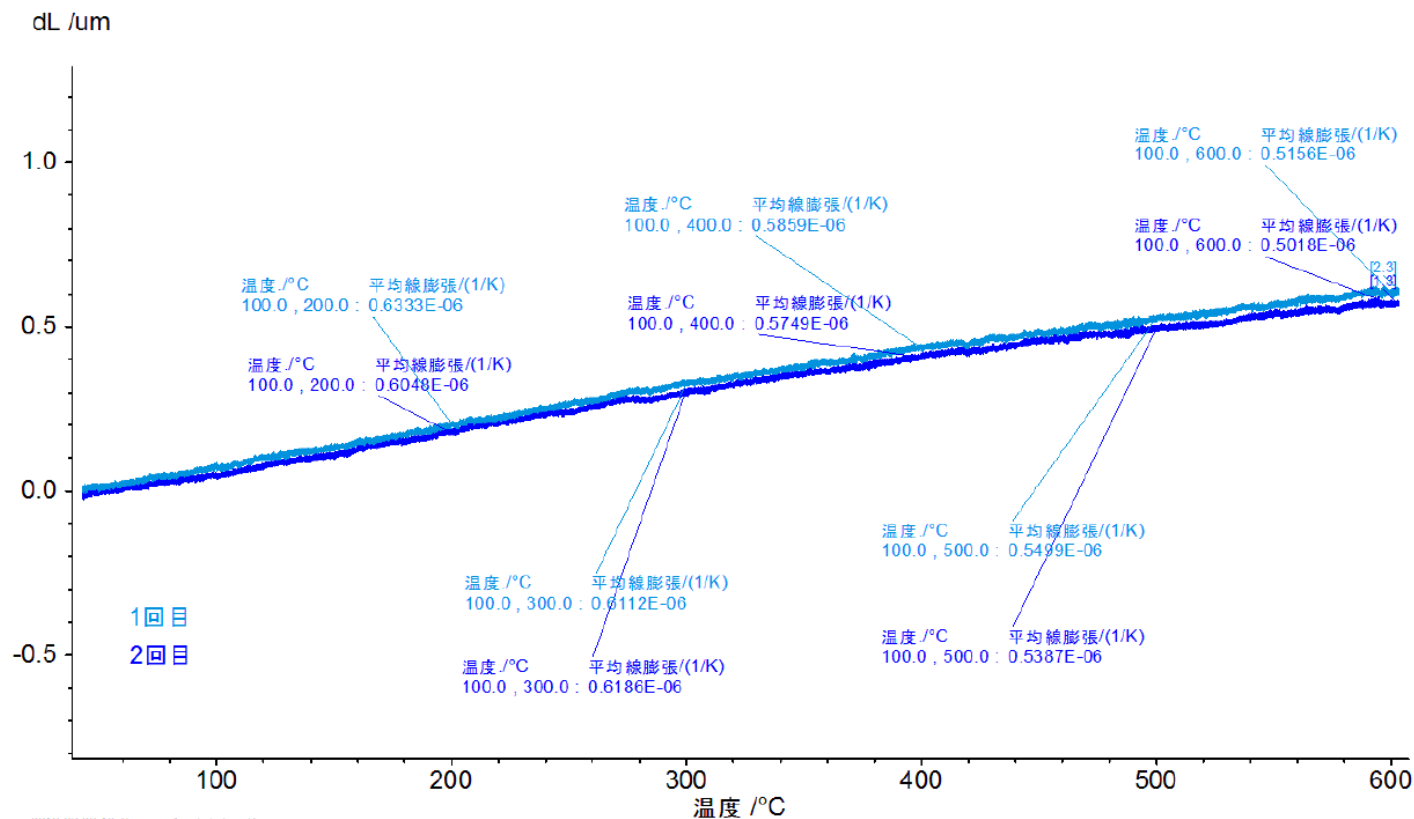


測定例: SiO₂の低温(-150°C)における再現性



◆低温下においても 1×10^{-8} ordersの再現性を発揮。

測定例: 石英における再現性確認



◆ 1×10^{-8} ordersの再現性を確認。

Thank you for your attention!

NETZSCH

