

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6166115号
(P6166115)

(45) 発行日 平成29年7月19日(2017.7.19)

(24) 登録日 平成29年6月30日(2017.6.30)

(51) Int. Cl. F I
G O 1 N 25/20 (2006.01) G O 1 N 25/20 Z

請求項の数 12 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-148637 (P2013-148637)	(73) 特許権者	800000068
(22) 出願日	平成25年7月17日(2013.7.17)		学校法人東京電機大学
(65) 公開番号	特開2015-21789 (P2015-21789A)		東京都足立区千住旭町5番
(43) 公開日	平成27年2月2日(2015.2.2)	(74) 代理人	100110928
審査請求日	平成28年7月5日(2016.7.5)		弁理士 速水 進治
		(72) 発明者	長澤 光晴
			東京都足立区千住旭町5番 学校法人東京電機大学内
		(72) 発明者	稲垣 博之
			東京都足立区千住旭町5番 学校法人東京電機大学内
		審査官	福田 裕司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱係数測定装置及び熱係数測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

熱浴と、
前記熱浴と試料とを熱的に接続する伝熱部と、
前記試料に熱を加えるヒーターと、
前記ヒーターへの入力を制御する制御部と、
前記試料と前記熱浴との温度差の変化に基づいて前記試料の比熱を算出する算出部とを備え、
前記制御部は、前記ヒーターに、一定の値である第1の電力と、前記第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に周期 T_0 で入力し、
前記算出部は、前記周期 T_0 と、前記ヒーターおよび前記試料を含む試料系と前記熱浴との間の熱緩和時間 と、前記試料と前記熱浴との温度差の前記周期 T_0 についての振幅 T_R と、の関係を示す、下記式(1)の標準曲線に基づいて前記熱緩和時間 を算出し、前記熱緩和時間 から前記比熱を算出する熱係数測定装置。

$$\Delta T_R = \frac{4\Delta W}{\pi K} \left(\frac{T_0}{2\pi\tau} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{T_0}{2\pi\tau} \right)^2}} \quad \text{式(1)}$$

ただし、 W は前記ヒーターで発生するジュール熱の振幅であり、 K は前記試料と前記熱浴との間の熱伝導度である。

【請求項2】

請求項1に記載の熱係数測定装置において、

前記制御部は、複数の前記周期 T_0 で前記第1の電力と前記第2の電力を前記ヒーターに入力し、

前記算出部は、前記複数の前記周期 T_0 と、前記複数の前記周期 T_0 のそれぞれにおける前記振幅 T_R と、前記標準曲線とに基づいて前記熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時間から前記比熱を算出し、

前記算出部は、前記式(1)を多次関数に近似した式を用いる熱係数測定装置。

10

【請求項3】

請求項2に記載の熱係数測定装置において、

前記制御部は $T_0 < 10$ の条件を満たす前記周期 T_0 で前記第1の電力と前記第2の電力を交互に前記ヒーターに入力し、

前記算出部は、前記標準曲線と前記振幅 T_R と、前記周期 T_0 と、前記周期 T_0 に同一の周期における前記標準曲線上の振幅値に対する前記振幅 T_R の比率と、に基づいて前記熱緩和時間と前記試料系の内部熱緩和時間 t_i を算出する熱係数測定装置。

【請求項4】

熱浴と、

前記熱浴と試料とを熱的に接続する伝熱部と、

前記試料に熱を加えるヒーターと、

前記ヒーターへの入力を制御する制御部と、

前記試料と前記熱浴との温度差の変化に基づいて前記試料の比熱を算出する算出部とを備え、

20

前記制御部は、前記ヒーターに、一定の値である第1の電力と、前記第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に周期 T_0 で入力し、

前記算出部は、前記周期 T_0 と、前記試料と前記熱浴との温度差の前記周期 T_0 についての振幅 T_R に基づいて、前記ヒーターおよび前記試料を含む試料系と前記熱浴との間の熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時間から前記試料の比熱を算出し、

前記試料における前記ヒーターが取り付けられている面を第1面とし、前記第1面とは反対側の面を第2面とした時、

前記算出部は、前記ヒーターに入力された電力の位相と前記第2面の温度の位相との差と、前記周期 T_0 とに基づいて前記試料系の内部熱緩和時間 t_i を算出する熱係数測定装置。

30

【請求項5】

請求項4に記載の熱係数測定装置において、

前記算出部は前記試料系の内部熱緩和時間 t_i に基づいて前記熱緩和時間を補正する熱係数測定装置。

【請求項6】

請求項3乃至5のいずれか一項に記載の熱係数測定装置において、

前記算出部は、前記試料系の内部熱緩和時間 t_i に基づいて前記試料の内部熱緩和時間を算出する熱係数測定装置。

40

【請求項7】

熱浴と、前記熱浴と試料とを熱的に接続する伝熱部と、前記試料に熱を加えるヒーターとを準備し、

前記ヒーターへ、一定の値である第1の電力と、前記第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に周期 T_0 で加え、

前記周期 T_0 と、前記ヒーターおよび前記試料を含む試料系と前記熱浴との間の熱緩和時間と、前記試料と前記熱浴との温度差の前記周期 T_0 についての振幅 T_R と、の関係を示す、下記式(1)の標準曲線に基づいて前記熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時

50

間 から前記比熱を算出する熱係数測定方法。

$$\Delta T_R = \frac{4\Delta W}{\pi K} \left(\frac{T_0}{2\pi\tau} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{T_0}{2\pi\tau} \right)^2}} \quad \text{式(1)}$$

ただし、 W は前記ヒーターで発生するジュール熱の振幅であり、 K は前記試料と前記熱浴との間の熱伝導度である。

【請求項 8】

10

請求項 7 に記載の熱係数測定方法において、
 複数の前記周期 T_0 で前記第 1 の電力と前記第 2 の電力を前記ヒーターへ入力し、
 前記複数の前記周期 T_0 と、前記複数の前記周期 T_0 のそれぞれにおける前記振幅 T_R と、前記標準曲線とに基づいて前記熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時間 から前記比熱を算出し、
 前記式 (1) を多次関数に近似した式を用いて前記熱緩和時間を算出する熱係数測定方法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の熱係数測定方法において、
 $T_0 < 10$ の条件を満たす前記周期 T_0 で前記第 1 の電力と前記第 2 の電力を交互に前記ヒーターへ入力し、
 前記標準曲線と前記振幅 T_R と、前記周期 T_0 と、前記周期 T_0 に同一の周期における前記標準曲線上の振幅値に対する前記振幅 T_R の比率と、に基づいて前記熱緩和時間と前記試料系の内部熱緩和時間 τ_i を算出する熱係数測定方法。

20

【請求項 10】

熱浴と、前記熱浴と試料とを熱的に接続する伝熱部と、前記試料に熱を加えるヒーターとを準備し、
 前記ヒーターへ、一定の値である第 1 の電力と、前記第 1 の電力とは異なる一定の値である第 2 の電力とを交互に周期 T_0 で加え、
 前記試料と前記熱浴との温度差の前記周期 T_0 についての振幅 T_R と、前記周期 T_0 とから、前記ヒーターおよび前記試料を含む試料系と前記熱浴との間の熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時間 から前記試料の比熱を算出し、

30

前記試料における前記ヒーターが取り付けられている面を第 1 面とし、前記第 1 面とは反対側の面を第 2 面とした時、
 前記ヒーターへ入力された電力の位相と前記第 2 面の温度の位相との差と、前記周期 T_0 とに基づいて前記試料系の内部熱緩和時間 τ_i を算出する熱係数測定方法。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の熱係数測定方法において、
 前記試料系の内部熱緩和時間 τ_i に基づいて前記熱緩和時間を補正する熱係数測定方法。

40

【請求項 12】

請求項 9 乃至 11 のいずれか一項に記載の熱係数測定方法において、
 前記試料系の内部熱緩和時間 τ_i に基づいて前記試料の内部熱緩和時間を算出する熱係数測定方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、熱係数測定装置及び熱係数測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

物質の比熱を算出する方法には複数あるが、本発明者がこれまでに開発した方法（特許文献1）として、三角波法と微分器法がある。

【0003】

三角波法では、比熱は、以下のようにして測定される。まず、試料に取り付けられたヒーターから、熱浴と熱的に接続された試料に、周期 T_0 の矩形波熱量を与え、試料と熱浴との温度差の変化を測定する。次いで、測定した温度差の時間変化を三角波に近似し、その三角波の振幅に基づいて比熱を算出する。

【0004】

微分器法では、比熱は、以下のようにして測定される。三角波法と同様、まず、試料に取り付けられたヒーターから、熱浴と熱的に接続された試料に、周期 T_0 の矩形波熱量を与え、試料と熱浴との温度差の変化を測定する。温度差に対応する電気信号を微分器によって微分信号に変換し、得られた微分信号に基づいて比熱を算出する。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2012-202900号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、本発明者が検討した結果、三角波法では、温度差の変化を三角波に近似して正しく測定できる条件として、周期 T_0 に制限があった。そして、条件を満たす周期 T_0 が測定可能な周波数帯で存在しない場合には、熱浴と試料を熱的に接続する伝熱部の形状、長さ、および取り付け方などを調整する必要があった。

20

【0007】

微分器法にもまた、感度よく測定可能な条件として周期 T_0 に制限があり、伝熱部の形状や長さなどを調整する必要があった。また、微分器や増幅器が必要で装置が大掛かりになり、微分器と増幅器の性能に依存して測定精度に問題が生じやすかった。

【0008】

本発明の目的は、少ない労力で、高精度な測定が可能な熱係数測定装置および熱係数測定方法を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明によれば、
熱浴と、
前記熱浴と試料とを熱的に接続する伝熱部と、
前記試料に熱を加えるヒーターと、
前記ヒーターへの入力を制御する制御部と、
前記試料と前記熱浴との温度差の変化に基づいて前記試料の比熱を算出する算出部とを備え、

前記制御部は、前記ヒーターに、一定の値である第1の電力と、前記第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に周期 T_0 で入力し、

40

前記算出部は、前記周期 T_0 と、前記試料と前記熱浴との温度差の前記周期 T_0 についての振幅 T_R に基づいて、前記ヒーターおよび前記試料を含む試料系と前記熱浴との間の熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時間から前記試料の比熱を算出する熱係数測定装置

が提供される。

【0010】

本発明によれば、
熱浴と、前記熱浴と試料とを熱的に接続する伝熱部と、前記試料に熱を加えるヒーターとを準備し、

50

前記ヒーターへ、一定の値である第1の電力と、前記第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に周期 T_0 で加え、

前記試料と前記熱浴との温度差の前記周期 T_0 についての振幅 T_R と、前記周期 T_0 とから、前記ヒーターおよび前記試料を含む試料系と前記熱浴との間の熱緩和時間を算出し、前記熱緩和時間から前記試料の比熱を算出する熱係数測定方法が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、少ない労力で、高精度な測定が可能な熱係数測定装置、およびこの測定装置に用いられる熱係数測定方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0012】

【図1】第1の実施形態に係る熱係数測定装置と試料との構成を示す図である。

【図2】第1の実施形態に係る算出部の構成例を示す図である。

【図3】制御部によるヒーターへの入力の一例を示す図である。

【図4】(a)は図3に示したタイミングチャートでヒーターに電圧を印加したときの、ヒーターの発熱量の時間依存性を示す図、(b)は試料と熱浴との温度差の時間依存性を示す図である。

【図5】第1の実施形態において算出部が行う演算処理を説明するための図である。

【図6】第1の実施形態における標準曲線と測定点との関係の一例を示す図である。

【図7】第2の実施形態における補正関数を示す図である。

20

【図8】第2の実施形態に係る算出部の構成例を示す図である。

【図9】試料の平均温度と第2面の温度との時間波形の関係を示した図である。

【図10】第3の実施形態に係る熱係数測定装置と試料との構成を示す図である。

【図11】第3の実施形態に係る算出部の構成例を示す図である。

【図12】実施例における熱係数測定装置と試料との構成を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態について、図面を用いて説明する。尚、すべての図面において、同様な構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0014】

30

なお、以下に示す説明において、制御部120および算出部160は、ハードウェア単位の構成ではなく、機能単位のブロックを示している。制御部120および算出部160は、任意のコンピュータのCPU、メモリ、メモリにロードされたプログラム、そのプログラムを格納するハードディスクなどの記憶メディア、ネットワーク接続用インタフェースを中心にハードウェアとソフトウェアの任意の組合せによって実現される。そして、その実現方法、装置には様々な変形例がある。

【0015】

(第1の実施形態)

図1は、第1の実施形態に係る熱係数測定装置10と試料20との構成を示す図である。この熱係数測定装置は、ヒーター110、制御部120、熱浴130、温度データ生成部140、150、算出部160、および伝熱部170を備えている。試料20は第1面210においてヒーター110へ取り付けられており、ヒーター110は試料20へ熱を加える。制御部120はヒーター110への入力を制御する。制御部120はヒーター110に一定の値である第1の電力と、第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に周期 T_0 で入力する。熱浴130は伝熱部170によって、試料20と熱的に接続されている。熱浴130の熱容量は試料20の熱容量に比べて十分に大きく、熱浴130の温度は一定に保たれている。熱浴130は例えば銅塊などの金属塊である。算出部160は、周期 T_0 と、試料20と熱浴130との温度差の、周期 T_0 についての振幅 T_R に基づいて、ヒーター110と試料20を含む試料系と、熱浴130との間の熱緩和時間を算出し、熱緩和時間から比熱 c を算出する。算出部160が行う処理を含め、以

40

50

下で詳細に説明する。

【0016】

試料20には温度データ生成部140が取り付けられており、熱浴130には温度データ生成部150が取り付けられている。温度データ生成部140は試料20の温度を示すデータを生成し、温度データ生成部150は熱浴130の温度を示すデータを生成する。温度データ生成部140, 150としては、たとえば熱電対やシリコン温度センサを用いることができる。

【0017】

図2は、本実施形態における算出部160の構成の一例を示す図である。算出部160は温度差算出部161、波形データ蓄積部162、フーリエ変換部164、振幅抽出部166、振幅データ蓄積部167、比熱算出部168を備えている。温度差算出部161は温度データ生成部140, 150によって生成された、試料20の温度と熱浴130の温度とに相当する温度データ信号(例えば電圧)に基づいて、試料20と熱浴130との温度差に相当する温度差データを生成する。温度差算出部161で生成された温度差データは、時間波形として波形データ蓄積部162に蓄積される。波形データ蓄積部162に蓄積された温度差波形はフーリエ変換部164においてフーリエ変換され各周波数についての振幅が算出される。振幅抽出部166はフーリエ変換された結果から、周期 T_0 についての振幅 T_R を抽出する。得られた振幅 T_R を示す振幅 T_R データは、周期 T_0 と対応づけた形で振幅データ蓄積部167に蓄積される。算出部160は、熱緩和時間および周期 T_0 と振幅 T_R との関係を示す標準曲線に関するデータを保持している。比熱算出部168では、振幅データ蓄積部167から読み出された振幅 T_R データと、振幅 T_R データに対応づけられた周期 T_0 と、標準曲線に基づき、ヒーター110と試料20を含む試料系と熱浴130との間の熱緩和時間が算出され、さらに比熱 c が算出される。

【0018】

また、算出部160において振幅 T_R データを得るためには、例えば、ロックインアンプを用いることができる。この場合、温度差算出部161で生成された温度差データと周期 T_0 を示す信号がロックインアンプに入力され、ロックインアンプから周期 T_0 についての振幅 T_R を示すデータが出力される。振幅 T_R データは周期 T_0 と対応づけた形で振幅データ蓄積部167に蓄積され、比熱算出部168において比熱 c が算出される。

【0019】

図3は、制御部120からヒーター110への入力の一例を示す図である。上述したように、制御部120はヒーター110に一定の値である第1の電力と、第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを交互に入力する。本図に示す例において、ヒーター110はジュール熱によって発熱する。そして制御部120は、第1の電力として $V_0 - v$ (V)の電圧をヒーター110へ印加し、第2の電力として $V_0 + v$ (V)の電圧をヒーター110に印加する。第1の電力が入力される時間と、第2の電力が入力される時間はそれぞれ時間 $T_0/2$ である。すなわち、制御部120はヒーター110に、第1の電力と第2の電力とを、互いに同じ時間 $T_0/2$ ずつ交互に入力する。

【0020】

このため、抵抗 R のヒーター110からの発熱量 $W(t)$ は、以下の式(1)および式(2)で示されるように、矩形波と直流が重畳した状態(W_0 を中心とする振幅 W の矩形波)と見なすことができる。

【0021】

【数1】

$$W(t) = \frac{(V_0 - v)^2}{R} = \frac{(V_0^2 + v^2)}{R} - \frac{2vV_0}{R} = W_0 - \Delta W \quad : 0 < t < \frac{T_0}{2} \quad \dots(1)$$

10

20

30

40

50

【数 2】

$$W(t) = \frac{(V_0 + v)^2}{R} = \frac{(V_0^2 + v^2)}{R} + \frac{2vV_0}{R} = W_0 + \Delta W \quad : \frac{T_0}{2} < t < T_0 \quad \dots(2)$$

【0022】

この発熱量をタイミングチャートに示すと、図4(a)のようになる。

【0023】

図4(b)は、図3に示したタイミングチャートでヒーター110に電圧を印加したときの、試料20と熱浴130との温度差 $T(t)$ の時間依存性を示す図である。温度差 $T(t)$ は、ヒーター110に第1の電力が印加されている間 ($0 < t < T_0/2$) と、ヒーター110に第2の電力が印加されている間 ($T_0/2 < t < T_0$) のそれぞれにおいて、以下の指数関数を用いた式(3)および式(4)で表すことができる。ただし、 K は試料20と熱浴130との間の熱伝導度である。また、 A_1 は式(5)で表すことができる。

10

【0024】

【数 3】

$$\Delta T(t) = A_1 e^{-t/\tau} + \frac{W_0 - \Delta W}{K} \quad : 0 < t < \frac{T_0}{2} \quad \dots(3)$$

20

【数 4】

$$\Delta T(t) = -A_1 e^{-(t-T_0/2)/\tau} + \frac{W_0 + \Delta W}{K} \quad : \frac{T_0}{2} < t < T_0 \quad \dots(4)$$

【数 5】

$$A_1 = \frac{\Delta W}{K} \frac{2}{1 + e^{-T_0/2\tau}} \quad \dots(5)$$

30

【0025】

以下に、算出部160が比熱 c の算出に用いる標準曲線の導出例について説明する。標準曲線は、熱緩和時間 および周期 T_0 と振幅 T_R との関係を示す関数で表される。よって、測定から得られた振幅 T_R と、その振幅 T_R に対応づけられた周期 T_0 とを標準曲線に当てはめることによって、熱緩和時間を決定することができる。

【0026】

図4(b)、式(3)、および式(4)で示した $T(t)$ は、図5のような3つの関数 $g_1(t)$ 、関数 $g_2(t)$ 、および関数 $g_3(t)$ の和で表すことができる。関数 $g_1(t)$ は一定であり、式(6)で表すことができる。関数 $g_2(t)$ は矩形波関数であり、式(7)および式(8)で表すことができる。関数 $g_3(t)$ は指数関数的な振る舞いをする関数であり、式(9)および式(10)で表すことができる。

40

【0027】

【数 6】

$$g_1(t) = \frac{W_0}{K} \quad \dots(6)$$

【数 7】

$$g_2(t) = -\frac{\Delta W}{K} \quad : 0 < t < \frac{T_0}{2} \quad \dots(7)$$

【数 8】

$$g_2(t) = \frac{\Delta W}{K} \quad : \frac{T_0}{2} < t < T_0 \quad \dots(8)$$

10

【数 9】

$$g_3(t) = A_1 e^{-t/\tau} \quad : 0 < t < \frac{T_0}{2} \quad \dots(9)$$

【数 10】

$$g_3(t) = -A_1 e^{-(t-T_0/2)/\tau} \quad : \frac{T_0}{2} < t < T_0 \quad \dots(10)$$

20

【0028】

このように分解された式(3)および式(4)は、式(11)のように周期 T_0 でフーリエ級数展開できる。これらの係数の決定は解析的に可能であり、式(11)における1次の項、すなわち $n=1$ とした a_1 と b_1 については、式(12)および式(13)の式を得られる。ただし、 $D = W/K$ である。さらに、 $n=1$ に対する、すなわち周期 T_0 についての、振幅 T'_R は式(14)で表すことができる。以後では、理論上期待される、温度振幅の周期 T_0 成分を振幅 T'_R として示し、算出部160で温度データ信号から得る振幅 T_R と区別する。

【0029】

【数 11】

$$T'_s(t) = \frac{1}{2} a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left[a_n \cos\left(\frac{2\pi n}{T_0} t\right) + b_n \sin\left(\frac{2\pi n}{T_0} t\right) \right] \quad \dots(11)$$

30

【数 12】

$$a_1 = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} T'_s(t) \cos\left(\frac{2\pi}{T_0} t\right) dt = \frac{(2DT_0)/(\pi^2\tau)}{1 + \left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2} \quad \dots(12)$$

40

【数 13】

$$b_1 = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} T'_s(t) \sin\left(\frac{2\pi}{T_0} t\right) dt = -\frac{4D}{\pi} + \frac{4D/\pi}{1 + \left(\frac{T_0}{2\pi\tau}\right)^2} \quad \dots(13)$$

【数 1 4】

$$\Delta T'_R = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} = \frac{4D}{\pi} \left(\frac{T_0}{2\pi\tau} \right) \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{T_0}{2\pi\tau} \right)^2}} \quad \dots(14)$$

【0030】

式(14)は周期 T_0 の関数であり、算出部160が熱緩和時間の算出に用いる標準曲線を示す関数のひとつの例である。算出部160の比熱算出部168において、振幅 T_R と周期 T_0 とを式(14)に当てはめることによって、熱緩和時間を決定することができる。

10

【0031】

ここで、熱緩和時間は、式(15)で表すことができ、熱伝導度 K は式(16)で表すことができる。ただし、 T_{AV} は試料20の温度と熱浴130の温度との差の時間平均である。

【0032】

【数 1 5】

$$\tau = \frac{c}{K} \quad \dots(15)$$

20

【数 1 6】

$$K = \frac{W_0}{\Delta T_{AV}} \quad \dots(16)$$

【0033】

式(15)のうち、熱伝導度 K は式(16)で与えられる値である。よって、比熱算出部168では熱緩和時間と熱伝導度 K とから、式(15)を用いて試料20の比熱 c を算出することができる。

30

【0034】

また、次の方法で熱緩和時間をより高い精度で算出することができる。第1の電力と第2の電力の大きさを固定したまま、複数の周期 T_0 でヒーター110へ電力を入力し、各周期 T_0 に対する振幅 T_R をそれぞれ取得する。周期 T_0 と振幅 T_R との組からなる複数の測定点が、標準曲線に合うように熱緩和時間を求める。この場合、比熱 c を高い精度で算出することができる。標準曲線に合うように熱緩和時間を求めるには、例えば最小自乗法を用いることができる。図6は標準曲線と測定点の関係の一例を示す図である。グラフ中の実線が標準曲線の、丸印が測定点の例を表す。

40

【0035】

また、 T_0 が $0.5 < T_0 < 1.5$ の範囲にあるならば、式(14)を式(17)のような3次関数として高い精度で近似することができる。式(17)は標準曲線を示す関数の一例である。標準曲線としては、式(14)を式(17)以外の多次式に近似したものをを用いることもできる。

【0036】

【数 17】

$$\Delta T'_R = D \left[0.2027216767448012 \left(\frac{T_0}{\tau} \right) - 0.0002862043424466162 \left(\frac{T_0}{\tau} \right)^2 - 0.002311325206635924 \left(\frac{T_0}{\tau} \right)^3 \right]$$

... (17)

【0037】

以上、本実施形態によれば、少ない労力で、高精度な測定が可能な熱係数測定装置および熱係数測定方法を提供することができる。

【0038】

特許文献1の三角波法では、試料20と熱浴130との温度差の変化を三角波によく近似できる条件として、周期 T_0 について $T_0 < \tau / 5$ という制限があることが判明した。一方、微分器法では周期 T_0 が短い場合に微分信号が矩形波になってしまい、測定感度が低下するという問題があることが分かった。よって、各測定を実施するためには、測定可能な周波数帯で周期 T_0 が存在するように伝熱部170の形状、長さ、および取り付け方を調整する必要がある。さらに、微分器法においては、試料20と熱浴130との温度差の変化に対応する微小な信号を微分器に通す前には、増幅器で十分に増幅する必要がある。そのため、装置が大掛かりになり、微分器と増幅器の性能に依存して測定精度に問題が生じやすかった。

【0039】

それに対し、本実施形態によれば、高い精度で測定できる周期 T_0 の範囲が広い、伝熱部170を調整する必要が無く、容易に測定ができる。また、試料20と熱浴130との温度差の変化を、三角波に近似したり、微分したりする必要がないため、高い精度で測定ができる。

【0040】

(第2の実施形態)

次に、第2の実施形態について説明する。本実施形態に係る熱係数測定装置10では、算出部160が、周期 T_0 と、振幅 T_R と、標準曲線とに加えて、周期 T_0 に同一の周期における標準曲線上の振幅値に対する振幅 T_R の比率 h を用いて、熱緩和時間 τ と試料系の内部熱緩和時間 τ_i を算出する点で第1の実施形態に係る熱係数測定装置10と異なる。

【0041】

試料系の内部熱緩和時間 τ_i は、ヒーター110で熱量が発生してから、熱量がヒーター110自身を暖めた後に試料20に伝わり、ヒーター110と試料20の温度が一樣になるまでにかかる時間である。

【0042】

周期 T_0 が短い場合、試料20の温度は三角波的に振る舞い、算出部160で温度データ信号から得た振幅 T_R の、標準曲線上の周期 T_0 に同一の周期に対する理論上の振幅 T'_R からの乖離が、図6に示すように顕著になる。このような試料系の内部熱緩和の影響は、 $T_0 < 20 \tau_i$ で現れ、特に $T_0 < 5 \tau_i$ で顕著になる。この乖離の度合いは、振幅 T'_R に対する振幅 T_R の比率 h で表される。ここで、本発明者は、比率 h が周期 T_0 と内部熱緩和時間 τ_i に依存することを明らかにした。従って、第1の実施形態で用いた標準曲線を比率 h で補正した曲線上に、周期 T_0 に対応づけられた振幅 T_R が合うように比率 h を決めることで、熱緩和時間 τ と内部熱緩和時間 τ_i が同時に求められる。

【0043】

比率 h は数値計算やモデルなどから τ_i / T_0 を変数とする補正関数 $h(\tau_i / T_0)$ として表される。ただし、 $h(0) = 1$ および式(18)が成り立つものとする。標準曲線を表す標準関数を $g(T_0 / \tau)$ とすると、標準関数 $g(T_0 / \tau)$ 、補正関数 $h(\tau_i / T_0)$ 、周期 T_0 に対する振幅 T'_R の関係は式(19)で表される。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 4 】

【 数 1 8 】

$$\lim_{T_0 \rightarrow \infty} h(\tau_i / T_0) = 1 \quad \dots (18)$$

【 数 1 9 】

$$\Delta T'_R = h(\tau_i / T_0) g(T_0 / \tau) \quad \dots (19)$$

10

【 0 0 4 5 】

比率 h を示す関数 $h(\tau_i / T_0)$ を求める方法について説明する。1次元の5個の格子点からなるモデルの熱拡散に関する数値計算を行えば、 $\tau_i / T_0 < 0.2$ の場合に用いることのできる補正関数 $h(\tau_i / T_0)$ として式(20)が得られる。図7のグラフにおける実線は式(20)を示したものである。このような5個の格子点からなるモデルに基づいて導出された補正関数は実際の系に十分に適応可能である。また、モデルに用いる格子点の数は5個に限らず、より多くの格子点を用いるほど精密な補正関数が求められる。また、1次元熱拡散方程式の近似的な解析解より、 $\tau_i / T_0 < 0.1$ の場合に用いることのできる補正関数 $h(\tau_i / T_0)$ として式(21)が得られる。

【 0 0 4 6 】

20

【 数 2 0 】

$$h(\tau_i / T_0) = 1 - 0.4534293443682596 \left(\frac{\tau_i}{T_0} \right) - 44.10608019888616 \left(\frac{\tau_i}{T_0} \right)^2 + 175.5292600472262 \left(\frac{\tau_i}{T_0} \right)^3 \quad \dots (20)$$

【 数 2 1 】

30

$$h(\tau_i / T_0) = 1 + 0.01611227496082235 \left(\frac{\tau_i}{T_0} \right) - 18.65922656121288 \left(\frac{\tau_i}{T_0} \right)^2 - 243.6935724631371 \left(\frac{\tau_i}{T_0} \right)^3 \quad \dots (21)$$

【 0 0 4 7 】

試料系の内部熱緩和時間 τ_i からは、次のように、試料20の内部熱緩和時間 τ_s を求めることができる。試料20の内部熱緩和時間 τ_s は、試料20の第1面210に熱量が与えられてから、試料20の温度が一様になるまでにかかる時間である。また、ヒーターの内部熱緩和時間 τ_h は、ヒーター110で熱量が発生してから、熱量がヒーター110自身を暖め、ヒーター110の温度が一様になるまでにかかる時間である。ここで、 $\tau_i = \tau_h + \tau_s$ と表すことができる。ヒーター110の比熱が無視できるほど小さく、かつヒーター110の熱拡散率が非常に大きい場合には $\tau_h = 0$ であるから、 $\tau_i = \tau_s$ として、試料系の内部熱緩和時間 τ_i から試料20の内部熱緩和時間 τ_s を得ることができる。

40

【 0 0 4 8 】

試料20の内部熱緩和時間 τ_s 、熱拡散率 α 、比熱 c 、熱伝導率 k_s には式(22)、(23)の関係がある。尚、 L は第1面210と第2面220の距離、すなわち試料20

50

の厚さであり、 ρ_s は試料 20 の密度である。そのため、本実施形態の方法で算出した試料 20 の内部熱緩和時間 τ_s からは、式 (22) を用いて試料 20 の熱拡散率 α を算出することができ、さらに熱拡散率 α と比熱 c からは、式 (23) を用いて熱伝導率 k_s を算出することができる。すなわち、試料 20 についての全ての熱係数を知ることができる。

【0049】

【数22】

$$\alpha = \frac{L^2}{\pi^2 \tau_s} \quad \dots (22)$$

10

【数23】

$$k_s = c\rho\alpha \quad \dots (23)$$

【0050】

本実施形態では、制御部 120 はヒーター 110 に一定の値である第 1 の電力と、第 1 の電力とは異なる一定の値である第 2 の電力とを周期 T_0 で交互に入力する。このとき、第 1 の電力と第 2 の電力の大きさを固定したまま、 $T_0 < 10$ を満たす周期 T_0 を含む、複数の周期 T_0 で順に電力を印加する。第 1 の実施形態と同様に、温度データ生成部 140, 150 で生成された温度データ信号は算出部 160 に入力される。

20

【0051】

図 8 は本実施形態における算出部 160 の構成例である。本実施形態の算出部 160 の構成例は、比熱算出部 168 で行われる処理内容と、比熱 c の他に内部熱緩和時間 τ_i を示す信号を出力する点以外は、第 1 の実施形態における構成と同じである。温度データ信号は、第 1 の実施形態と同様に周期 T_0 にそれぞれ対応づけられた振幅 T_R データに変換され、振幅 T_R データは振幅データ蓄積部 167 に蓄積される。比熱算出部 168 は振幅データ蓄積部 167 から読み出した複数の振幅 T_R データとそれぞれに対応づけられた周期 T_0 と、式 (19) に基づき、最小自乗法等を用いて、熱緩和時間 τ_i と試料系の内部熱緩和時間 τ_i を同時に算出する。このとき、標準関数 $g(T_0 / \tau_i)$ としては例えば式 (14) や式 (17) の右辺を用いることができ、補正関数 $h(\tau_i / T_0)$ としては例えば式 (20) や式 (21) を用いることができる。算出された熱緩和時間 τ_i からは、第 1 の実施形態の方法と同様の方法で比熱 c が算出される。

30

【0052】

本実施形態の方法で求められる熱緩和時間 τ_i は、内部熱緩和時間 τ_i を考慮したものとなっており、第 1 の実施形態の方法で得られる熱緩和時間 τ_i より精密な値となる。すなわち、より精密な比熱 c が算出される。特に、内部熱緩和時間 τ_i が長い場合、たとえばヒーター 110 と試料 20 との間に電氣的絶縁をとるための絶縁層が存在する場合や、試料 20 そのものが絶縁体である場合などには、三角波法では精密な測定が難しかったが、本実施形態の方法では高精度に測定できる。

40

【0053】

また、試料系の内部熱緩和時間 τ_i を同時に算出するため、ヒーター 110 の比熱が無視できるほど小さく、かつヒーター 110 の熱拡散率が非常に大きい場合には、試料の内部熱緩和時間 τ_s 、試料の熱拡散率 α 、熱伝導率 k_s を知ることもできる。

【0054】

(第 3 の実施形態)

次に、第 3 の実施形態について説明する。本実施形態によれば、算出部 160 はヒーター 110 に入力した電力と、試料 20 の第 2 面 220 の温度との、位相差に基づいて試料系の内部熱緩和時間 τ_i を算出する。試料 20 の第 2 面 220 は、ヒーター 110 に取り付けられた第 1 面 210 とは反対側の面である。

【0055】

50

図9は試料20の平均温度と第2面220の温度の時間波形の関係を示した図である。本発明者の1次元熱拡散モデルの解析によれば、 $5 \tau_i < T_0 < 0.2$ の条件では、試料20の温度変化に内部熱緩和時間 τ_i の影響があらわれ、試料20の空間的な平均温度に対して、第2面220の温度は、周期 T_0 によらず、時間にして $\tau_i^2 / 6$ 遅れて変化する。また、第1の面210の温度と試料20の平均温度との位相は一致する。

【0056】

周期 T_0 が T_1 の場合の、ヒーター110に輸入した電力と試料20の第2面220の温度との位相差を θ_1 、周期 T_0 が T_2 の場合の、ヒーター110に輸入した電力と試料20の第2面220の温度との位相差を θ_2 とする。 θ_1 と θ_2 はそれぞれ式(24)、式(25)で表され、さらに式(26)が導かれる。

10

【0057】

【数24】

$$\theta_1 = \phi - 360 \frac{\pi^2 \tau_i / 6}{T_1} \quad \dots (24)$$

【数25】

$$\theta_2 = \phi - 360 \frac{\pi^2 \tau_i / 6}{T_2} \quad \dots (25)$$

20

【数26】

$$\tau_i = \frac{\theta_2 - \theta_1}{60\pi^2 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)} \quad \dots (26)$$

【0058】

30

図10は本実施形態における熱係数測定装置10と試料20との構成を示す図である。本実施形態では、制御部120はヒーター110に一定の値である第1の電力と、第1の電力とは異なる一定の値である第2の電力とを周期 T_0 で交互に輸入する。このとき、第1の電力と第2の電力の大きさを固定したまま、 $5 \tau_i < T_0 < 0.2$ を満たす2つの周期 T_0 、すなわち T_1 と T_2 で順に電力を印加する。

【0059】

図11は本実施形態における算出部160の構成例である。算出部160は第1または第2の実施形態の算出部160の構成に加え、位相差算出部163、位相差データ蓄積部165、内部熱緩和時間算出部169を有する。算出部160では第1または第2の実施形態の方法で比熱 c が算出される一方、温度データ生成部140で生成された、試料20の第2面220の温度データが位相差算出部163に輸入され、制御部120から入力される参照信号との位相差を示す位相差データが取得される。熱浴130の温度は一定に保たれているため、位相差算出部163には温度データの代わりに、温度差算出部161で生成された温度差データを入力しても良い。参照信号は周期 T_0 の情報を含んでおり、位相差データは周期 T_0 と関連づけられた形で位相差データ蓄積部165に蓄積される。たとえば、位相差算出部163としてはロックインアンプを用い、制御部120からヒーター110へ入力された電力に同期する信号を参照信号とすることができる。内部熱緩和時間算出部169では、位相差データ蓄積部165から読み出された2つの位相差データと、それぞれの位相差データに対応づけられた周期 T_0 の情報と、式(26)とに基づいて、試料系の内部熱緩和時間 τ_i が算出される。

40

50

【 0 0 6 0 】

本実施形態によれば、近似を用いないため、第2の実施形態に比べて精度の高い内部熱緩和時間 τ_i を得ることができる。さらに、ここで得られた内部熱緩和時間 τ_i と、周期 T_0 と、周期 T_0 に関連づけられた振幅 ΔT_R と、式(19)とに基づき、最小自乗法を適用することで、熱緩和時間を高精度に補正することができる。また、第2の実施形態と同様、ヒーター110の比熱が無視できるほど小さく、かつヒーター110の熱拡散率が非常に大きい場合には、試料の内部熱緩和時間 τ_s 、試料の熱拡散率 α_s 、熱伝導率 k_s を知ることできる。

【 0 0 6 1 】

以上、図面を参照して本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することもできる。

【 0 0 6 2 】

(実施例)

次に、本発明の実施例について説明する。図12は実施例における熱係数測定装置10と試料20との構成を示した図である。本実施例では、厚さ50 μm の銅板を試料20として、熱緩和時間の測定を行った。ヒーター110として厚さ13 μm の汎用箔ひずみゲージの配線を用いた。ひずみゲージの配線部は絶縁性薄膜30の表面に設けられている。そして、配線部に電力を印加することによってヒーター110として熱量を発生する。本実施例では、ひずみゲージの絶縁性薄膜30側に試料20として0.26 mgの銅板を取り付け、配線側に調整銅板180として0.2 mgの銅板を取り付けた。調整銅板180とヒーター110である配線部は非常に薄い絶縁層により電氣的に絶縁されている。調整銅板180は熱緩和時間を調整する目的で取り付けたものである。比較例として、一般的な比熱測定法である緩和法を用いた測定を実施するためのものであり、本発明の実施形態の方法においては、調整銅板180は取り付ける必要がない。制御部120としてファンクションジェネレータを、温度データ生成部140、150として熱電対(Type E)を用い、算出部160において温度差データから振幅 ΔT_R データと位相差データを取得するためにはロックインアンプを用いた。制御部120からヒーター110へ入力された電力に同期した信号を、制御部120から出力させて、ロックインアンプの参照信号とした。ヒーター110の抵抗Rは120 Ω であり、熱浴温度は77.796 Kとし、 $V_0 = 0.22104\text{ V}$ 、 $v = 0.0037730\text{ V}$ とした。

【 0 0 6 3 】

表1はヒーター110に印加した電力の周期 T_0 と、取得した振幅 ΔT_R および位相差との関係を示す。これらの値と式(17)に基づき、最小自乗法を適用し、熱緩和時間は1.66 sと算出された。この値は、同じセッティングを使用して緩和法から得た結果である $\tau_i = 1.65\text{ s}$ とほぼ同じである。熱緩和時間 τ_i からは、比熱 c が算出できる。

【 0 0 6 4 】

【表1】

周期 T_0 (s)	振幅 ΔT_R (K)	位相差 θ ($^\circ$)
1.0000	0.17168	-89.3
0.50000	0.084612	-96.38
0.25000	0.042973	-105.66
0.16667	0.025645	-113.96
0.10000	0.014395	-126.2

【 0 0 6 5 】

試料温度の変動幅は式(27)で示され、以上の結果より $A_1 = 1.40 \text{ K}$ であるから、周期 $T_0 = 1 \text{ s}$ の時に試料温度の変動幅は 0.36 K となる。測定時の試料 20 の温度変動は小さい方が、ある温度における比熱という意味では測定精度が高くなる。v を小さくすることで、この変動幅を mK オーダーまで小さくすることが可能である。

【0066】

【数27】

$$A_1 \left(1 - e^{-T_0/2\tau}\right) \quad \dots (27)$$

【0067】

10

次に、第2の実施形態の方法により、内部熱緩和時間 τ_i と熱緩和時間 τ を算出した。表1に示した周期 T_0 と振幅 T_R と式(19)、(20)、(17)に基づき、最小自乗法を適用し、内部熱緩和時間 τ_i が 5.43 ms と算出され、また同時に精密化された熱緩和時間 τ が 1.66 s と算出された。

【0068】

次に、第3の実施形態の方法により、内部熱緩和時間 τ_i を算出した。表1に示したうち、周期 T_0 を 0.10000 s および 0.16667 s とした場合の各位相差と、式(26)に基づき、内部熱緩和時間 τ_i が 5.15 ms と算出された。これは第2の実施形態の方法で得られた結果 $\tau_i = 5.43 \text{ ms}$ に近い。第3の実施形態の方法では近似を用いていないため、ここで得られた内部熱緩和時間 τ_i がより精度が高いと考えられる。

20

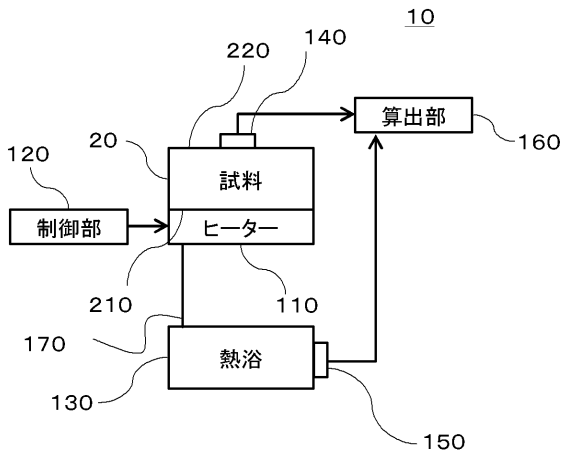
【符号の説明】

【0069】

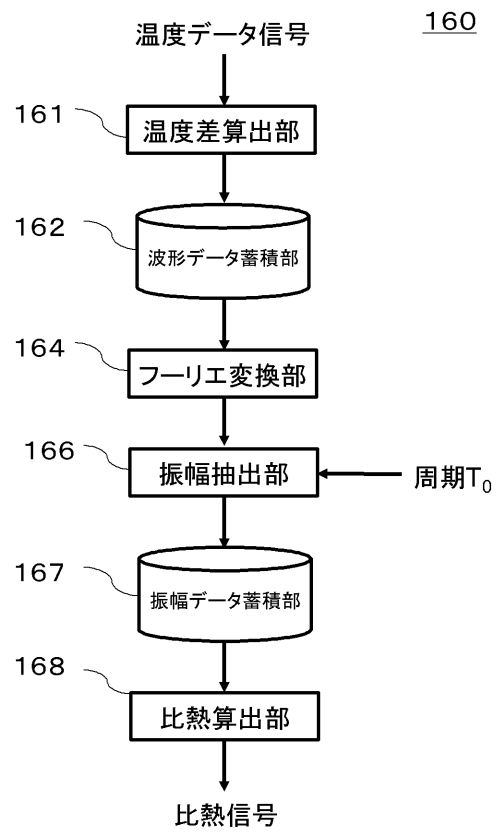
- 10 熱係数測定装置
- 110 ヒーター
- 120 制御部
- 130 熱浴
- 140 温度データ生成部
- 150 温度データ生成部
- 160 算出部
- 170 伝熱部
- 20 試料
- 30 絶縁性薄膜

30

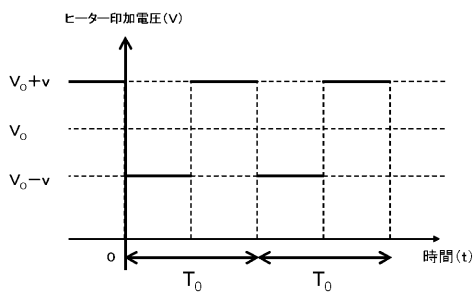
【図1】



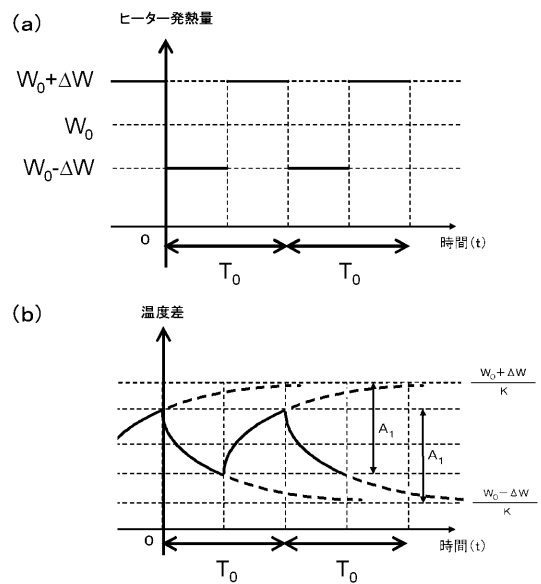
【図2】



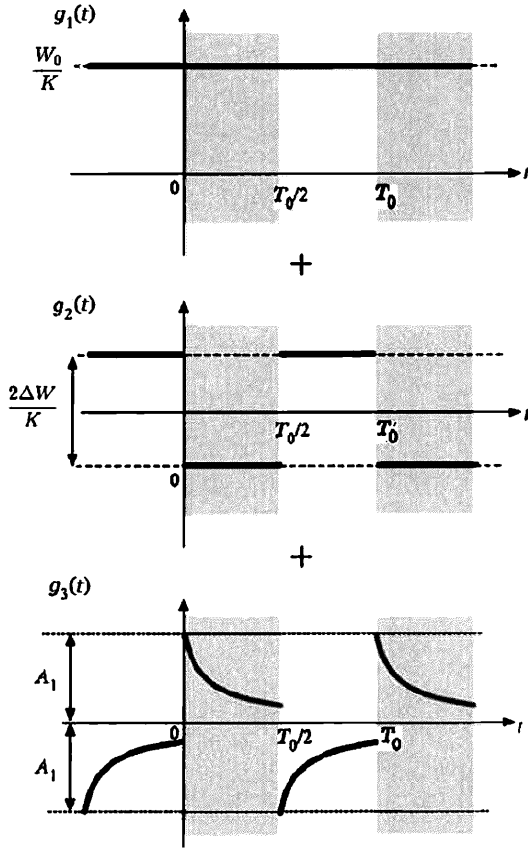
【図3】



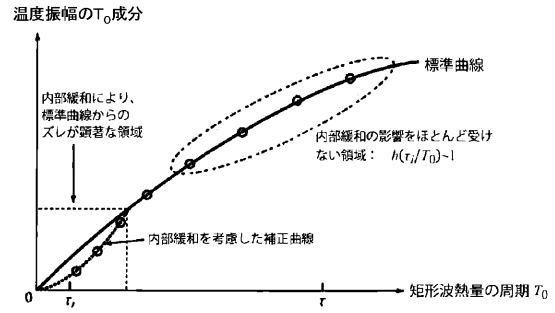
【図4】



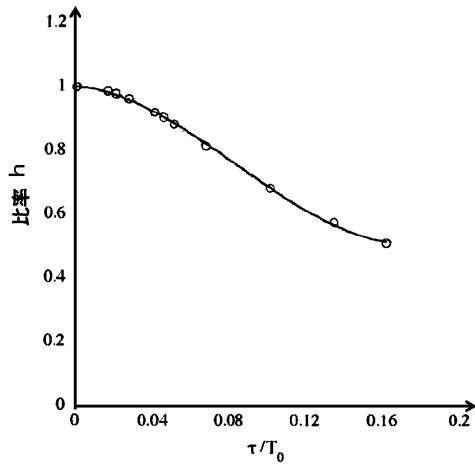
【図5】



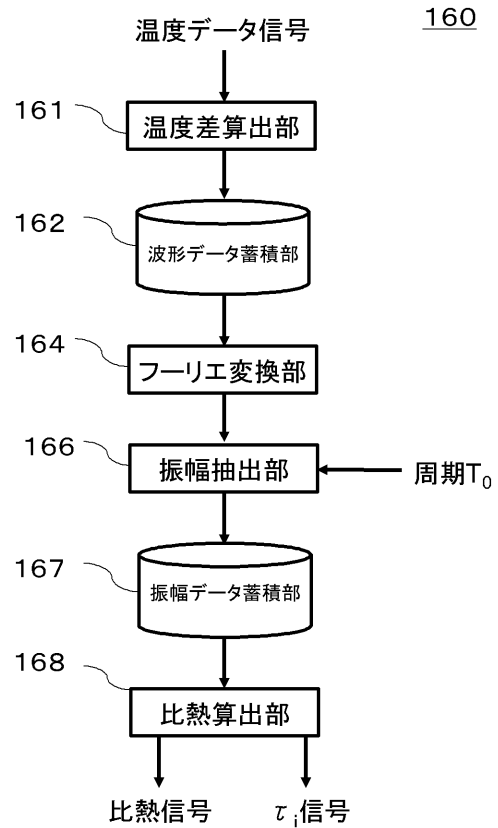
【図6】



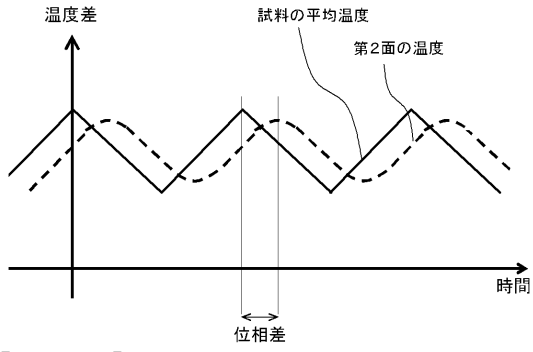
【図7】



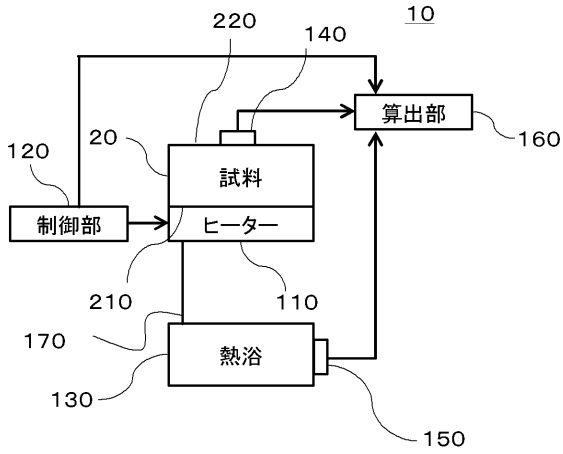
【図8】



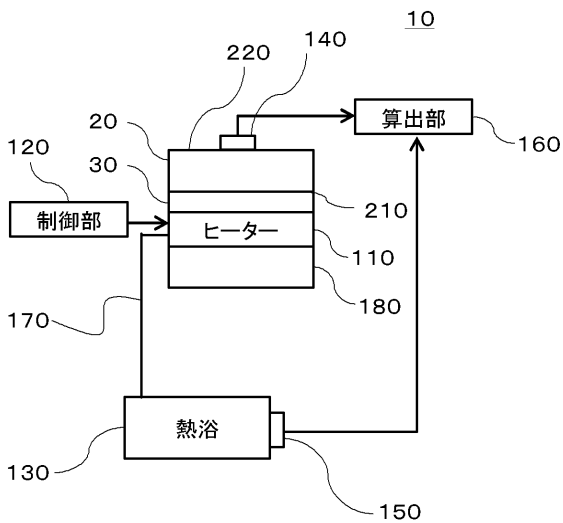
【図9】



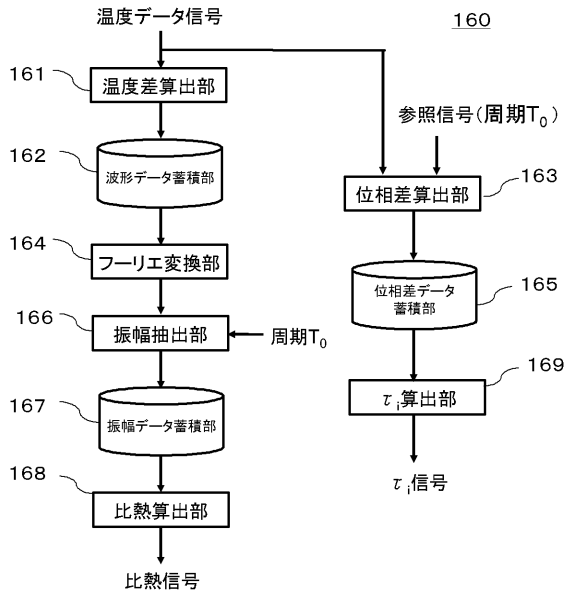
【図10】



【図12】



【図11】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-202900(JP,A)
特開2012-122857(JP,A)
米国特許第05152607(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 25/20