

氏 名	柴 田 浩 幸		
授 与 学 位	博 士 (工 学)		
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 日		
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属工学専攻		
学 位 論 文 題 目	新しい原理に基づく機能性薄膜の熱拡散率測定 に関する研究		
指 導 教 官	東北大学教授 早稲田嘉夫		
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 早稲田嘉夫	東北大学教授 八木順一郎	
	東北大学教授 板垣乙未生	東北大学教授 渡辺 龍三	

論 文 内 容 要 旨

近年, 様々な電氣的・磁氣的特性を持つ超格子膜や非晶質薄膜, 微細組織薄膜などの機能性材料が作成されている。このような薄膜は原子配列の周期性がバルクと異なっている場合が多く, 周期性の変化に伴うフォノン散乱や電子散乱が伝熱挙動にどのように影響を与えるかについても興味を持たれている。また実用的にも, たとえば記録媒体として加熱による書き込みを行なう光磁気ディスク用金属薄膜などの設計では, その伝熱物性が重要な因子となる。したがって, 薄膜の熱拡散率や熱伝導率などの熱的性質の測定法の開発は重要な研究課題の一つである。一方, 被覆材料や高密度集積回路の基板材料として重要な, 薄膜よりやや厚い薄帯の熱的性質の測定についても, 信頼性の高い測定法の開発が切望されている。特に, 100 μm 程度, またはそれ以下の厚さの薄帯物質の熱拡散率あるいは熱伝導率測定法の需要は, 金属アモルファス箔, 超格子, ダイヤモンド薄膜等の開発に伴い, 急増している。さらに, 薄膜の場合, 物性値に方向依存性が予想される場合も多く, 非常に興味が集まっている。一方, 半導体材料の分野では, 素子の作動に伴い発生する熱を如何にして取除くかが問題となっており, この様な観点からも薄膜あるいは薄帯状試料の熱拡散率や熱伝導率の測定は重要な課題である。

これまで, 測定上の困難さから報告例が極めて少なかった, 薄膜状物質の熱拡散率や熱伝導率の測定法の開発が近年試みられ, 幾つかの異なった測定原理に基づく測定が行なわれつつある。しかし, 各々の測定法における問題点の解決は十分ではなく, 一般に受入れられる測定法としてはまだ確立していない。また, フォノンや電子が界面や欠陥によって散乱を受け, バルクの物性値とは著

しく異なった物性を示すと考えられる厚さがサブミクロン以下の薄膜については2, 3の先駆的な研究が行なわれているに過ぎず, 基板に形成されたままの状態では, 薄膜の熱拡散率を容易に決定できる簡便な測定法も, まだ確立されていない現状である。

このような観点から, 本研究では, バルク状試料については簡便で有効な測定法として認定されているレーザーフラッシュ法を採用し, 新しい原理に基づいて, 薄帯状の物質の厚さ方向および面方向の熱拡散率を測定できるレーザーフラッシュ型測定装置およびデータ解析法の開発を行なった。さらに, 基板上に形成された薄膜の熱拡散率を測定するための要素技術の検討を行なった。

第1章

本章では, これまでに提案されている薄膜状物質の熱拡散率あるいは熱伝導率測定法について調査検討を行ない, それぞれの測定法の特徴について言及した。現在提案されている薄膜状物質の熱拡散率を測定する手法は, 問題点の解決が不十分で, 一般に受入れられる測定法としてはまだ確立していない現状を明確にし, その現状分析結果を踏まえ, 本研究の目的を具体的に設定した。

第2章

本章では, 新しい原理に基づくレーザーフラッシュ法による薄膜状物質の厚さ方向および面方向の熱拡散率の測定法の開発結果を示した。まず, 薄帯状試料の中心部を長手方向に垂直に線状にパルス加熱を行ない, 加熱中心部から数mm離れた位置の温度応答を赤外線検出器により非接触に測定することによって, 薄帯状試料の面方向の熱拡散率を求める新しい原理を提案し, ついでこの測定原理の実証のための新しいレーザーフラッシュ型熱拡散率測定装置を試作した。開発した手法を銅箔およびニッケル箔に適用することによって, 開発された手法の有効性を明かにした。また, この新しい装置の開発の過程において, 赤外線検出器の空間的な感度分布を精度良く求める手法の開発を行ない, 試料の温度を非接触で位置の関数として測定することにより, 熱拡散率測定法の精度を向上させた。本測定法の特徴は次のようにまとめることができる。

- (1) 赤外線検出器の空間的な感度分布を含む装置定数 $k(r)$ を求める作業は若干手間を要するが, 装置定数は一度精度よく求めさえすればよい。
- (2) 温度応答の測定に要する時間は1秒以下であり, しかも最大温度上昇の1/2に到達するのに要する時間 $t_{1/2}$ の値さえ求めれば, 熱拡散率が決定できるので, データ解析が簡便である。

測定される熱拡散率は薄帯の長手方向の値であるので, 面内において物性値に異方性があるような薄膜の場合, 試料の作製を工夫すれば面内の異方性の測定は容易に行なえる。

また, レーザー光の時間に対する強度プロファイルを精度良く求め, 加熱される面の裏面の温度応答の解析に取込むことによって, 薄帯状物質の厚さ方向の熱拡散率を求める測定方法の開発を行なった。この新しい測定法を, ステンレス鋼 SUS304 箔およびニッケル箔に適用し, 開発した手法の有効性を確認した。ただし, 本研究で試作した装置を用いる限り, 赤外線検出部の時間応答性の制約から, 薄帯状試料の厚さ方向の熱拡散測定は, 試料厚さの2乗と熱拡散率の比で表されるパラメーター t_c が, $t_c > 4 \times 10^{-4}$ 秒の範囲に限られる。この点は赤外線検出部の時間応答性を改良す

れば解決できる事項なので、本質的欠点ではない。

第 3 章

本章では、本研究で新たに開発した手法を用い、ジルコニア/ニクラリー複合溶射皮膜の面方向および厚さ方向の熱拡散率測定を行ない、熱物性値の異方性を明らかにした。また、比熱および厚さ方向の熱拡散率の温度依存性の測定を行ない、溶射皮膜の熱拡散率および熱伝導率の温度依存性を求めた。本研究において、熱的異方性を含め精度良く決定された溶射皮膜の熱物性値は、熱遮蔽コーティングを設計する場合に不可欠な基礎データである。ついで、複合皮膜の熱物性値をより一般的に議論するため、等価介在物法による厚さ方向および面方向の熱伝導率の推算を実施し、熱伝導率と溶射皮膜組織との関係を検討した。その結果、等価介在物法による推算結果は熱的異方性を予測できたが、絶対値を説明するには不十分であった。また、熱流束と直交する方向に繊維を配向させた繊維強化複合材料の厚さ方向の繊維数、繊維相の体積分率、繊維相と母相の熱伝導率比を変化させたモデルについて、表面をパルス加熱した場合の非定常温度応答および試料の上下の面の温度を固定した場合の定常温度分布を有限要素法を用いて計算し、熱伝導率の値を導出した。その結果、繊維数を4以上とすれば定常状態に対して定義される値である有効熱伝導率とパルス加熱による試料裏面の温度応答（非定常状態）から導出される熱伝導率の値は一致することを確認した。これは、厚さ方向に4つ以上の分散相を含む試料に対しては、レーザーフラッシュ法によって複合材料の有効熱伝導率を定量的に決定できることを明らかにしたものであり、レーザーフラッシュ法の有効性に関する重要な知見の1つである。

第 4 章

本章では、熱分解黒鉛のように大きな熱的異方性を持つ帯状試料の面方向の熱拡散率を正確に決定する手法について、基礎的な検討を実施した。有限要素法を用いて、2次元伝熱の影響を受ける場合の試料内における温度応答を計算し、その結果に基づいて本研究で試作した新しいレーザーフラッシュ型測定装置によって得られる温度応答から、2次元伝熱の影響を除き、面方向の熱拡散率の値を正確に導出する新しいデータ解析法の開発を行なった。さらに、この新しいデータ解析法を熱分解黒鉛の熱拡散率測定に適用し、解析法の有効性を実証した。

第 5 章

本章では、基板上に作成された薄膜の熱拡散率測定法の開発を目的として、試料裏面ではなくパルス加熱した面そのものの温度応答から、熱拡散率を導出するための要素技術に関する基礎的検討を実施した。基板上に形成された膜の熱拡散率を求めるためには、試料裏面（裏面は基板に相当する）に熱が到達する以前に測定を終了しなければならない。このため、まず第2章で厚さ方向の熱拡散率の測定可能範囲の指標として採用した $t_c (= d^2/a)$ を用いて検討し、現有装置では時間応答性の制約のため表面の温度応答から熱拡散率を導出することは困難であることを明かにした。その結果を踏まえ、かつ加熱後の温度応答を加熱光によって遮らないために、パルス幅が約1ナノ

秒であるチッ素レーザーを導入し、表面の温度応答が測定可能な装置を試作し、検討を行ない、測定原理の有効性を確認した。ただし、この試作機では原因が十分解明できないノイズのため、測定法の有効性を定量的に評価することはできなかった。

第 6 章

本章では本研究で得られた結果を総括した。なお、バルク、薄膜に限らず各種無機物質の熱拡散率をレーザーフラッシュ法により求める場合にしばしば問題となる、加熱レーザー光の不均一性を改善する簡便な手法の開発 (Appendix 2) についても研究を実施し、光ファイバーをランダム配向させた均一化デバイスを開発し、その有効性を確認した。

審査結果の要旨

近年、様々な電氣的・磁氣的特性を持つ超格子膜や非晶質薄膜、微細組織薄膜などの機能性材料が作成されており、面方向と厚さ方向で方向依存性が予想される熱拡散率や熱伝導率などの伝熱物性の需要が急増している。しかし、薄膜状物質の熱拡散率や熱伝導率の測定法は未解決の問題も多く、まだ十分確立していない。本論文は新しい原理に基づいて、薄帯状の物質の厚さ方向および面方向の熱拡散率を測定できるレーザーフラッシュ型測定装置およびデータ解析法の開発とその溶射皮膜あるいは熱分解黒鉛への適用、さらに、基板上に形成された薄膜の熱拡散率を測定するための要素技術の検討を行なったもので、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、本研究の背景や目的を述べている。

第2章では、薄帯状試料の中心部を長手方向に対して垂直に線状のパルス加熱を行ない、加熱中心部から数mm離れた位置の温度応答を非接触で赤外線検出器により測定することによって、薄帯状試料の面方向の熱拡散率を求める新しい原理を提案し、この測定原理に基づいて試作したレーザーフラッシュ型の熱拡散率測定装置を、標準値が確立されている銅箔およびニッケル箔に適用し、この新しい手法の有効性を確認している。また、レーザー光の時間に対する強度プロファイルを精度良く求め、加熱面の裏側の温度応答の解析に取込むことによって、薄帯状物質の厚さ方向の熱拡散率を求める測定方法の開発を試み、この新しい方法を、ステンレス鋼 SUS304 箔およびニッケル箔に適用し、その有効性を確認している。

第3章では、本研究で新たに開発した手法を用い、ジルコニア／ニクラリー複合溶射皮膜の面方向および厚さ方向の熱拡散率測定を行ない、熱物性値の異方性を明らかにし、等価介在物法による検討結果を含め論じている。

第4章では、有限要素法による2次元伝熱の計算結果を考慮した新しいデータ解析法を開発し、熱分解黒鉛のように大きな熱的異方性を持つ帯状試料の面方向および厚さ方向の熱拡散率を正確に決定した結果について述べている。

第5章では、基板上に作成された薄膜の熱拡散率測定法の開発を目的として、試料裏面ではなくパルス加熱した面そのものの温度応答から、熱拡散率を導出するための要素技術について試作機による検討結果を論じている。

以上要するに本論文は、薄膜の熱拡散率測定を目的に新しい原理に基づくレーザーフラッシュ法を開発し、複合溶射皮膜あるいは熱分解黒鉛の熱的異方性を定量的に確認したもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。