


 解説

赤外線カメラを用いた顕微高速二次元熱分析法

橋本寿正, 森川淳子

(受取日: 2006年2月15日, 受理日: 2006年3月2日)

Microscopic Two-Dimensional Thermal Analysis by a High-Speed Infrared Focal Plane Array

Toshimasa Hashimoto and Junko Morikawa

(Received February 15, 2006; Accepted March 2, 2006)

A new experimental technique by a high-speed infrared focal plane array (IR camera) is proposed for the microscopic two-dimensional visual thermal analysis and the method for the measurement of thermal diffusivity in a plane. The advantages of this technique are; (i) high-speed, (ii) non-contact sensing, (iii) two-dimensional (2D) image and (iv) micro-scale spatial resolution. The two-dimensional high speed image of temperature distribution at a microscopic level is taken in a heating/cooling temperature scan and the temperature-time profiles of 65,000 picture elements are obtained at the same time. The potentials for the observation of instantaneous latent heat and the phase shift measurement with a.c. technique are reviewed.

1. はじめに

熱分析法は、温度プログラムやセンシング方法で数多くの方法が考案され、特にDSCは高い感度や操作性の良さから生産現場の品質管理にまで普及してきた。一方で、近年の材料開発の進歩のなかで、熱測定への要求がより高いレベルになってきたことも見逃すわけにはいかない。熱分析では温度計測が基本であるが、従来型の熱分析に使われる温度センサーは、安定性の観点から熱電対、白金抵抗体、サーミスターなど接触型のセンサーが用いられてきた。センサーの熱容量の影響がない非接触型である赤外線温度センサーは、輻射率や反射率が決定できないと正確な温度が決まらないという難点がある一方で、高速であること、空間的な温度分布が同時に取得できることなど特有の利点は熱分析にとって魅力的である。

本解説では、最近進歩の著しい高速赤外線カメラを用いて、筆者らが開発した熱物性測定装置について概説する。¹⁻¹²⁾

特に各種物質を昇降温し、融解・結晶化過程で生じる潜熱を画像として観測する二次元DTAの可能性と、外部から変調温度波を与えたときの試料内の各部分の温度変化を時間の関数として捉える熱拡散観測装置としての画面から考察した。通常のバルクサンプルの平均データが得られる従来型熱分析法とは異なった視点からの考察が期待できる。

2. 一つの試み

— 画像の取り込み装置とデータ処理システム —

2.1 装置の外観と構成

開発した測定装置の概略をFig.1に示す。測定目的に応じたサンプルホルダーのほか、温度制御系、交流発熱を与える電源（または光源）、赤外カメラシステムが組み込まれている。熱分析用には昇降温が可能な5 cm角程度のプレートをクライオスタット中に設置した。サンプル台上に乗せた平面試料をその上部に取り付けた赤外線カメラで観測する形式である (Fig.2)。必要に応じて減圧下での観測も可

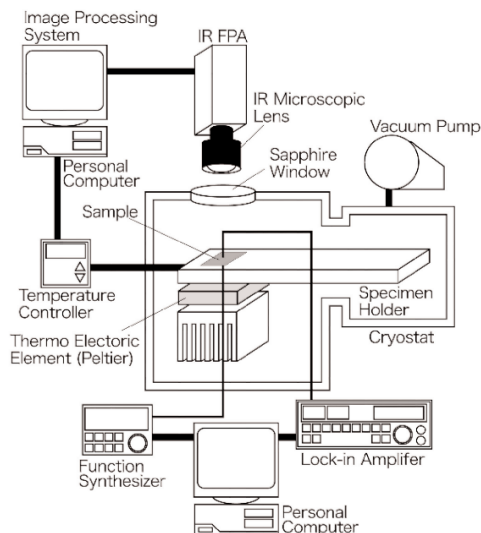


Fig.1 A schematic diagram of experimental setup for high-speed IR image capturing system by using an IR FPA(Focal Plane Array) and a microscopic lens.

能となっている。視野画面を録画するとともに、各部分(各ピクセル)の温度変化を時間(温度)の関数として測定できる。

2.2 赤外線センサー

赤外線センサーは、形状から単独素子、ラインセンサー、面センサー(Focal Plane Array)の形で市販されている。测温原理からの分類としては、赤外線を温度へ変換するサーモパイル型などと、バンド電子の遷移を使う量子型に大別される。¹³⁾ 高価ではあるが、後者の方が感度と応答性ですぐれ、熱分析への応用の観点でポテンシャルが高い。本報告では、量子型のインジウム・アンチモンを用いたCCDカメラを用いたが、以下では通称である赤外線カメラと呼ぶ。

本装置で用いた赤外線カメラは、レイセオン社製 Radiance HS型で、一つのピクセルサイズは $30\ \mu\text{m}$ 、ピクセル数 256×256 の面として構成される。量子型は熱ノイズを軽減させるため、液体窒素温度まで冷却させて測定する必要がある。インジウム・アンチモンは、空気へ吸収が少ない $3 \sim 5\ \mu\text{m}$ の赤外線域で高感度である。温度測定素子としては、この波長域の観測受光総量が温度に換算できるという仮定で用いられる。温度解像力は、室温近傍では $0.025\ \text{K}$ である。カメラには10倍の倍率のシリコン・ゲルマニウム製赤外線顕微鏡レンズを取り付け、約 $1\ \text{mm}$ 角程度の部分を 256×256 画素に分割して測定可能とした。すなわち空間分解能で約 $3\ \mu\text{m}$ であり、測定波長と同程度では

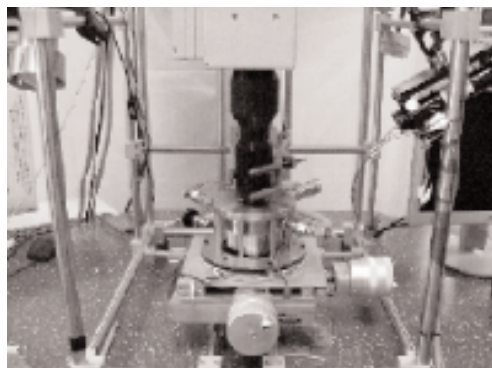


Fig.2 An IR microscopic lens and a cryostat for the IR image capturing system.

は限界値に相当する。

2.3 データ取り込み装置

画像データを非圧縮で録画する場合、相当量のメモリー領域を必要とする。この問題の解決のため、筆者らはハードディスクへ直接書き込む装置を作成し、1時間を超える長時間録画を可能とした。結晶化、絶縁破壊といった突発現象の観察には、必要不可欠なシステムとなる。また、 $0.1\ \text{ms}$ (ミリ秒)単位のタイマーを内蔵して、時間変化の同期をとるようになっている。カメラからの出力は、非圧縮データとして、X-Yの座標と受光強度(16ビット分解能)がセットとして記録される。

2.4 解析ソフト

取り込んだデータは、1フレーム単位のスタックデータとなり、 $1\ \text{ms}$ で撮影したとして、10秒取り込むと1万枚の画像となる。これらのデータは各ピクセルの単なる受光量であり、各種補正を施し、規格化しなければ、熱分析と呼べるレベルにならないばかりでなく、試料に生じた温度変化を鋭敏に判別することすらできない。具体的な温度計測に用いるには、CCD素子のアンプ込みの感度むら、ドット抜け、窓材・レンズを通した光量低下、レンズの口径食や周辺光量低下、など原則的には各種の補正が必須である。このため、 $10\ \text{cm}$ 角程度の擬似黒体板を幾つかの温度に設定し、保持した状態で、観測面($1\ \text{mm}$ 角で十分に小さい)全体が均一温度と仮定する方法でドット間のむらを較正した。

このような補正を施しても、微妙な表面の凹凸などで生ずる輻射率・反射率の変化と温度変化を区別することが困難なことが多い。このため、各画面で一つ(場合によっては数枚)前の画像との差を描画するソフト(微分画像)、光量の表現を濃淡ではなくZ軸方向の温度スケールで表現する三次元プロットソフトを作成した。また、交流的な温度

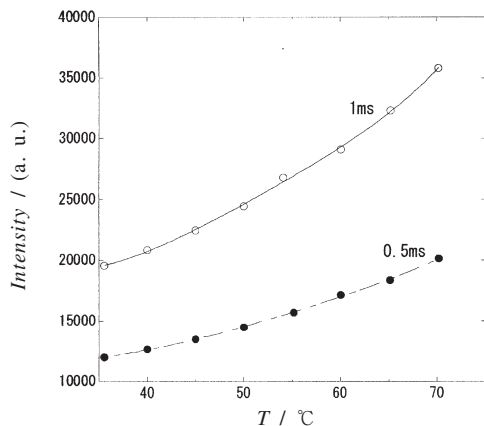


Fig.3 The relationship between the specimen temperature measured by a platinum resistance thermometer and the intensity of the received light by an IR-FPA at the shutter speeds of 1 ms (○) and 0.5 ms (●).

変化がある場合、標準点を基準としてそこから振幅減衰、位相遅れを計算するソフトを開発して解析した。これは、画面内の256×256の各点の温度変化をロックインアンプと同様な操作によって解析することに相当する。

2.5 温度校正

試料の温度補正は、実際に測定する試料からの発光量と温度の関係から行うことになる。本研究での発光量とは、センサーの受光感度波長である3~5 μmの赤外光の総量である。数十℃程度の狭い範囲では、ステファン・ボルツマン則が成り立つとして、試料台の温度を一定に保ち、台上に取り付けた白金抵抗温度計の読み値と受光量の比較によって、適宜温度へ換算した。

輻射強度Φはステファン・ボルツマンの法則を用いて温度Tと次式で表される。

$$\Phi = \sigma \varepsilon A T^4$$

Aは断面積、εは放射率、σはステファン・ボルツマン定数 $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ である。試料の輻射率が既知であれば、上式により温度への換算が可能である。補正曲線の一例をFig.3に示す。室温近傍では、いずれの測定条件でもほぼ4乗則が成立しており、温度への換算は十分に可能であることがわかる。現実的には凹凸などを補正できず、温度精度は接触型センサーほどにはない。

3. 発熱現象の観測

赤外線カメラのもっとも単純な応用は、視野内の温度変

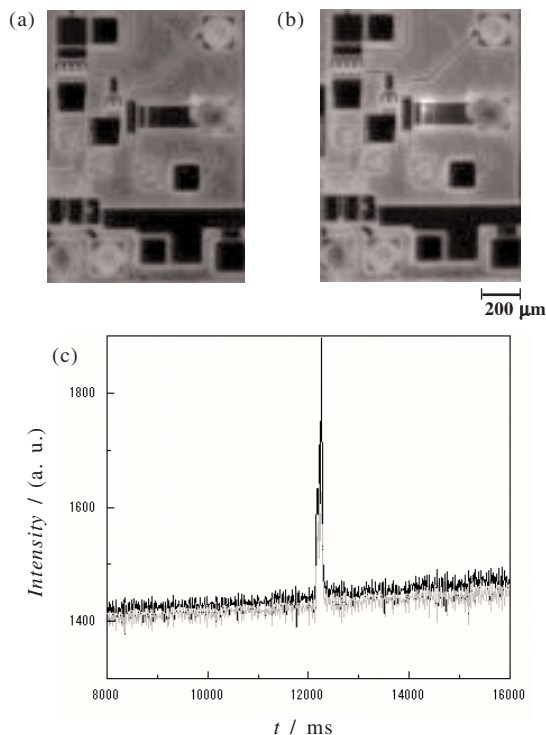


Fig.4 Electric breakdown in an integrated circuit; IR image (a) before and (b) at the moment of the heat generation, (c) Intensity-time profile at a broken point and the surrounding pixels.

化を観測することである。このような発熱がある場合の例として、電気絶縁破壊の発熱がある。ICチップに通電し、電圧を上げて、絶縁破壊の瞬間を観測するなどが代表的な応用例である。

Fig.4(a),(b)は、IC回路の特定の箇所が絶縁破壊した瞬間と、その直前の温度像を示す。中央上部の白く変化した部分が発熱部分である。Fig.4(c)はその破壊点の2ピクセルについての温度の時間変化を示す。絶縁破壊したときの瞬間的電導によるジュール発熱、およびその周囲への温度伝播の様子がとらえられている。高速録画の後の解析ではあるが、このような1 msの時間分解能と3 μmの空間解像力での瞬間的な発熱の様子は高速赤外線カメラ以外では得られない情報である。

4. 一定昇降温下での温度計測 — 二次元DTA

赤外カメラの熱測定への応用例として、温度を一定速度でスキャンしながら各部の温度変化を観測する二次元DTAが挙げられる。特に冷却過程では、過冷却後に凝固で試料温度が上昇するため、より高感度の測定が期待される。こ

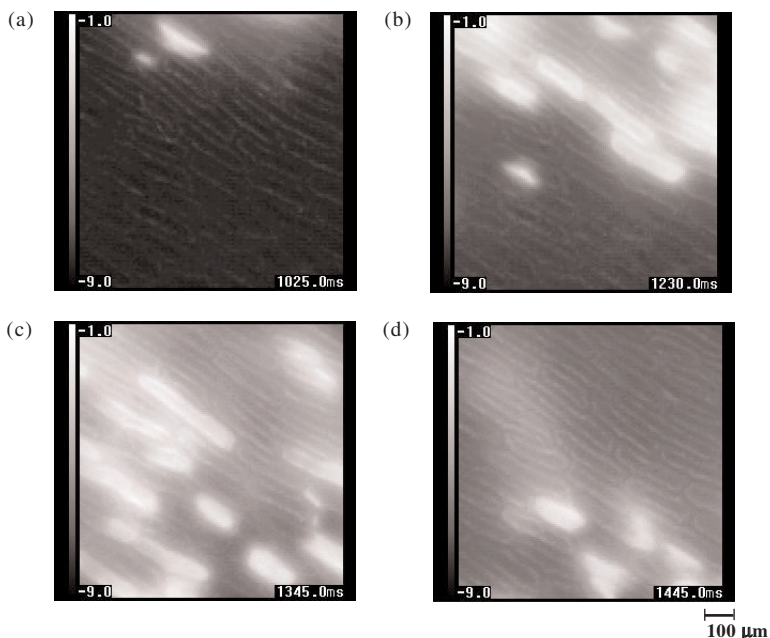


Fig.5 Time developments of IR photographs of onionskin cells at freezing with the temperature scale bar in the left and the time count in the lower right.

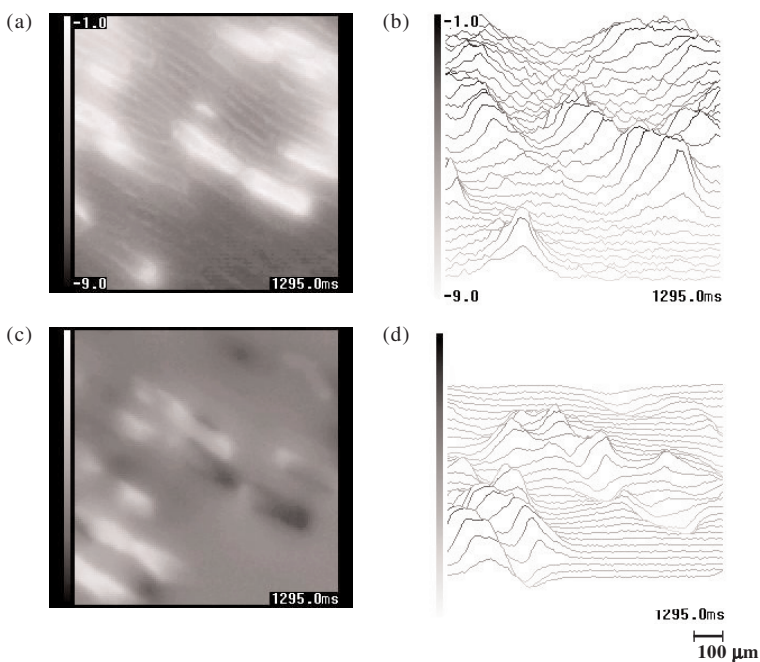


Fig.6 IR photographs of onionskin cells at freezing by various imaging processing methods; (a) a temperature image, (b) a 3D plot of temperature image, (c) a differential image, (d) a 3D plot of differential image.

のためシグナルの絶対値が小さくなる低温域でも凝固発熱は明瞭に観察可能である。典型例として、タマネギ表皮膜

をペルチェ素子上に密着させて冷却した時の温度変化を **Fig.5** に示す。冷却面は十分に大きく熱容量も大きい。室温

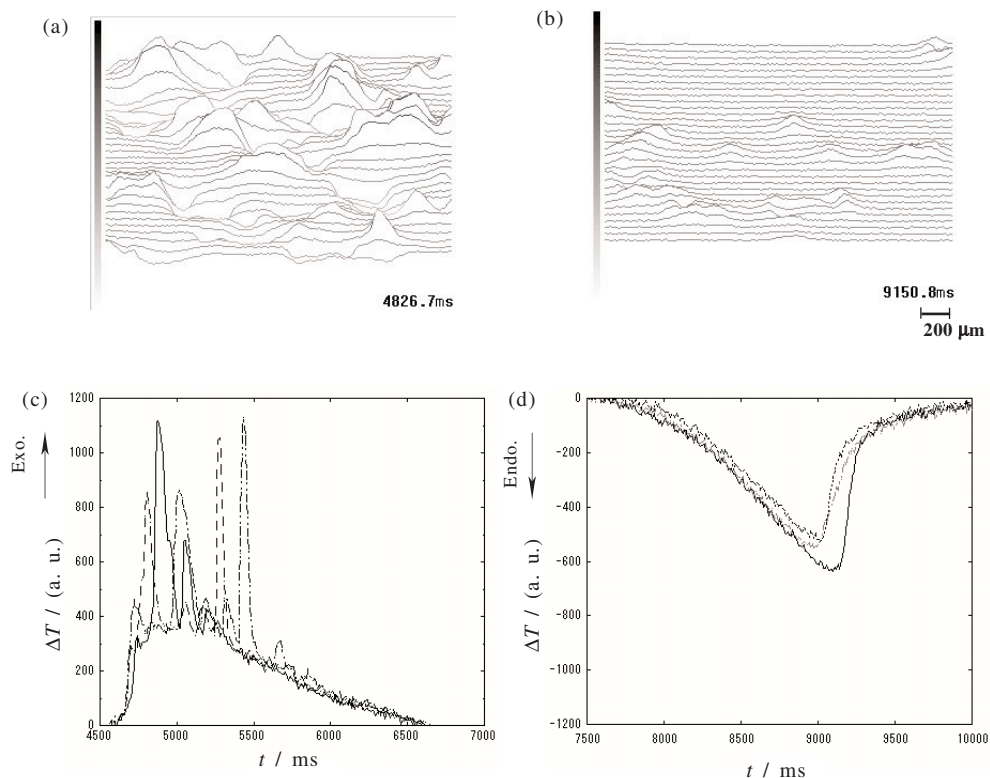


Fig.7 Thermal analysis of onion-skin cells in freezing and thawing; (a) the 3D differential image with the exothermic heat in the cooling, (b) the 3D differential image of endothermic heat in the heating, (c) the DTA analysis in the cooling, (d) the DTA analysis in the heating.

から平均冷却速度 50 K min^{-1} で冷却したときの映像のいくつかを時間経過順に示す。実際は数千枚の画像スタックとなっている。赤外線量が多いときすなわち温度が高いほど明るく表現されている。左のスケールは温度で、 -1.0°C から -9.0°C を意味し、右下の数字は観測開始後の時刻である。これらの図から明らかなように、凝固による発熱は細胞内のある点から発生し、その細胞単位で完了し、隣接する細胞に連続的に凝固は進行しない。同時に、発生した結晶化潜熱が厚さ方向（冷却面方向）のみならず面内方向にも拡散していく様子が熱のしみだしとして描かれている。この潜熱発生による温度上昇のため、隣接する細胞が連続的に凝固することはほとんどないものと推測される。**Fig.6** は、凝固過程のある瞬間の実温度像 (a)、三次元像 (b)、微分像 (c)、微分の三次元像 (d) を比べたものである。それぞれに特徴のあるデータであることがわかる。特に微分像は細胞壁など放射率の違いによる像が消え、温度変化だけが描画されている。

Fig.7(a),(b) はタマネギ表皮についての冷却凝固過程 (a) と昇温融解過程 (b) の微分の三次元画像である。冷却では、

正負のピークを持つ温度微分像が得られるが、昇温時の融解では一定温度に保たれた後、周囲温度へ追いつくため、三次元微分像では常に正の値が現れている。画像で分布と転移の進行方向はわかるが、ある場所での時間依存性をより明確にするため、いくつかのピクセルについて、温度の時間変化を冷却および昇温過程で解析した例を **Fig.7(c),(d)** に示す。この例では、縦軸が受光総量（温度差に相当）、横軸が時間（試料台の温度に相当）となっている。これは、潜熱が観測されないピクセルをレファレンスとして、差を取ったDTAに相当する。すなわち一度の温度スキャンで、約6万点の熱分析が行われる。**Fig.7(c)** の冷却過程では、いくつかのピークが観測されているが、主ピークがその細胞の凝固による温度上昇であり、約 4°C の温度上昇となっている。サイドピークは隣接細胞凍結時の熱が拡散してきたことによる影響で、熱源までの距離によって大小差が生じていることがわかる。一方、昇温過程 (**Fig.7(d)**) では融解は通常のDSCと同様な吸熱ピークとして現れる。立ちあがり、ピーク位置の温度などは、ピクセルごとに若干異なって観測される。

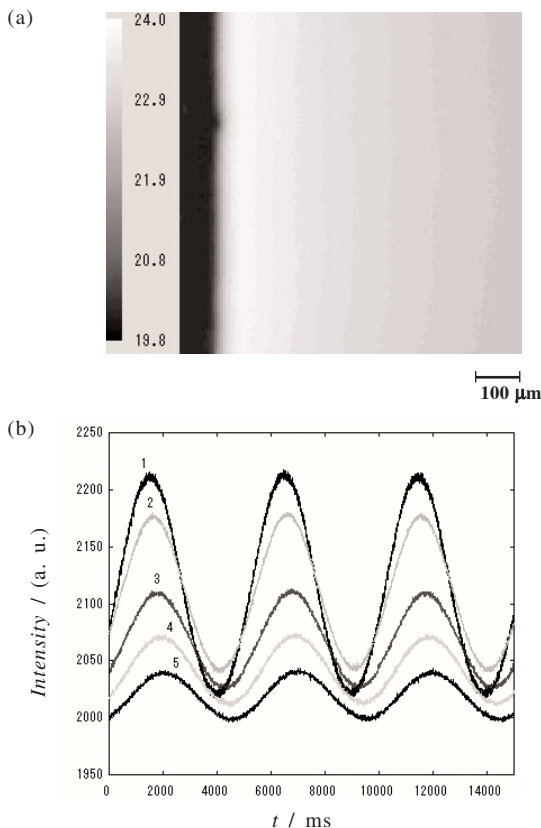


Fig.8 (a) The IR photograph of the thermal wave propagating on the polyimide thin film. (b) Temperature waveform observed in the surface direction vertical to the heat generated line. The frequency of sinusoidal temperature wave on the heater is 0.2 Hz. The larger number (inserted) signifies a distant point.

このような赤外線センサーによる融解・凝固過程の温度画像は、ノルマル・アルカンや油脂などについても得られたが、微分画像でなければ明瞭にならないことが多い。1ピクセルに相当する試料量はピコグラムオーダーであり、転移の立ち上がりは非常に速いものでも対応できるので、特に冷却過程では通常のDSCでの挙動と相当な違いがあった。

本方法では、試料を一定速度で昇温または冷却する場合、融解などの潜熱が生じると、相転移を観測面内の温度分布として観測することができる。ピーク面積と発熱量の明確な定量化には課題も残るが、非接触のため冷却速度は約 200 K min^{-1} まで観測可能である。特に凝固過程では、潜熱による結晶の成長ならびに発熱の周囲への拡散が同時に観測できることが特徴である。

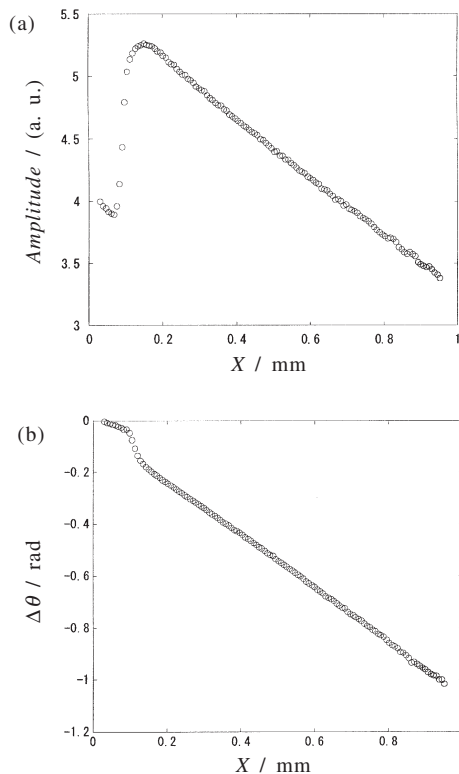


Fig.9 The amplitude decay and the phase shift in the plane surface; (a) amplitude and (b) phase delay $\Delta\theta$.

5. 温度変調波の導入とフーリエ変換

5.1 交流的な発熱の正確な探索

取り込んだ画像データは、ある瞬間の画像の時系列スタックである。これらの画像群は、ロックイン解析によって、各ピクセルについて温度の時間変化成分を抽出し、画像内6万数千点の位置での温度変化をレファレンス点との差異として書き出すことができる。これらの時間データの相互相関係数ならびに離散フーリエ変換によってすべての点で周波数解析を得るソフトウェアを開発した。

たとえば、ある点(面)で交流的な温度変化を与え、その波の伝搬を実温度画像として記録しておき、画面上の適当な点について、レファレンスを指定することで、そこからの位相遅れと振幅減衰を全画面について描画することが可能である。この操作により直流的な温度は無視され、指定した周期的な温度変化成分のみを扱えることになる。

平板な試料内を伝搬する温度波を赤外線カメラにより観察した例を **Fig.8(a)** に示す。試料は $25 \mu\text{m}$ のポリイミド薄膜である。図中、左端の黒く見える部分がスパッタリング

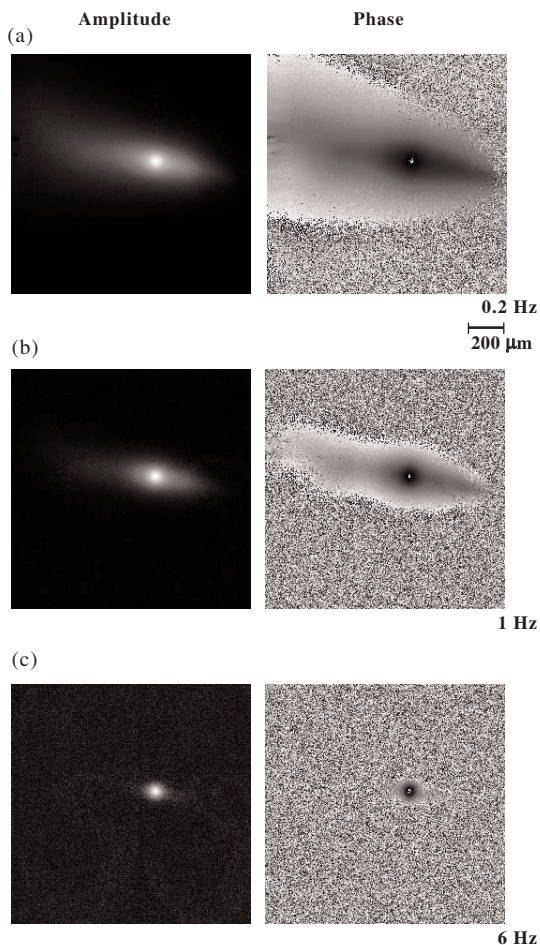


Fig.10 Amplitude/phase images when the heat is generated at a point in the memory chip by using the temperature wave with the frequencies of; (a) 0.2 Hz, (b) 1 Hz, and (c) 6 Hz.

された金薄膜であり、この部位でジュール発熱により温度波を発生させる。温度波の周波数は0.2 Hz、振幅は試料の温度に換算して約1℃となるように調整した。同一試料内であれば（放射率が等しければ）温度が高い部分は白く、低い部分は黒く見えている。ヒータ部分でありながら黒く見えるのは、金の低い放射率に起因している。**Fig.8(b)**は、発熱部から外に向かって指定したいくつかの点における温度変化を示す。正弦波の振幅が減衰しつつ位相が遅れていく様子がわかる。

ヒータ上の1点をレファレンスとして、フーリエ変換により温度波の振幅画像と位相画像としてプロットし直すことができる。**Fig.9**は、中央部分のx方向の振幅強度 **(a)**と位相遅れ **(b)**のプロフィールである。この振幅は本来、実

際の温度を計測することに相当するが、金属部分、界面部分は、放射率などの影響で解析しにくい。これに対し、周囲への熱逃げの影響などを受けにくい位相は、ポリイミドフィルム内では距離に対して直線的な変化となっている。位相のデータからは、次式を用いて面内方向の熱拡散率が容易に求まる。

位相シフト $\Delta\theta$ と伝搬距離 x の関係には、厚さ方向に均熱な状態かつ面内に一次元熱拡散が仮定できる条件下では、以下の簡単な近似式が成立する。¹⁴⁻¹⁶⁾

$$\Delta\theta = -\sqrt{\frac{\omega}{2\alpha}} x + \beta$$

ここで、 ω は測定温度波の角周波数、 β は装置による位相遅れである。この位相と距離の直線勾配から熱拡散率 α が求められる。こうして求めたこの試料の熱拡散率 $1.5 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ はポリイミドの値とほぼ一致している。

5.2 顕微鏡的な使い方

解析したい実際の系は非常に複雑であることが多い。2 mm角程度のICチップのある端子に交流通電し、内部ではほぼ点熱源として発熱させた例が、**Fig.10**である。表面に絶縁膜があり、可視光では発熱面が見えないが、赤外画像は表面から少し下の部分での発熱にも有効である。このとき、通電の周波数を変化させると図のように、全く違った像として見る事ができる。すなわち、交流温度波が伝わる距離が周波数で異なっていることを利用したもので、高周波数では発熱点の上部の変化のみが観測されるが、周波数を低くすると、温度波が面内に拡散して内部の熱拡散率分布を反映した独特の位相図が得られている。特に位相像では、発熱箇所が明瞭になるなど詳細な熱の流れが可視化されている。見かけの値ではあるが、上記の方法で熱拡散率への換算も可能である。

周波数を変えて温度波の伝搬を解析する本方法は、単なる温度変化では識別しにくい複雑な構造が位相解析で明瞭になることを示している。このように、温度波を利用した顕微鏡的な使い方が、熱的設計に有効な情報を与えるものと考えている。

6. まとめ

本稿では、赤外線カメラを用いた熱分析は、温度の絶対値が決めにくいという熱分析にとって深刻な問題を抱えているが、面情報が得られることと高速性が有効であることを明らかにしてきた。特に顕微鏡赤外レンズを用いることで3 μm の空間分解能の観測、および熱拡散しにくい材料への適用が可能となった。試料を一定速度で昇温または冷却する場合、融解などの潜熱が生じると、その部分の特徴的な

温度変化を周囲との対比から観測することができた。一つの発熱ピークの立ち上がりから終了までは約10 msのオーダーであり、顕微鏡赤外カメラを用いて、融解・凝固過程の二次元熱分析が高速で行えることを確認し、その高い可能性を示した。生体材料などの構造が複雑な系では、凝固、融解の挙動が細胞単位で議論でき、さらに熱伝導に関する情報も同時に得られることを明らかにした。

温度の絶対値が放射率など測定対象に依存することを踏まえ、交流的な温度を与えて、その変化分をロックイン技法によって抽出し、レファレンス点との差として表現することで従来法では得られない新しい方法論を提案した。特に、位相遅れの描画は、単に熱拡散率計測に有効なばかりでなく、周波数を変化させることなどを併用して、全く新しい熱拡散像が得られることを明らかにした。

文 献

- 1) 橋本寿正, 森川淳子, 国際出願特許PCT/JP02/12076.
- 2) 橋本寿正, 森川淳子, 特願2003-117483.
- 3) J. Morikawa, N. J. Chen, Y. Kondo, and T. Hashimoto, Proc. of Joint Symposium on Bio-Sensing & Bio-Imaging, 2-4 Aug., 2001, CP28, p.268 (2001).
- 4) 森川淳子, 橋本寿正, 第37回熱測定討論会講演要旨集 p.22 (2001).
- 5) J. Morikawa, N. J. Chen, Y. Kondo, and T. Hashimoto, Proc. of 16th European conference of Thermophysical Properties, 1-4 September 2002, p.245 (2002).
- 6) A. Yamamoto, J. Morikawa, T. Hashimoto, 21th International Conference of Thermoelectronics (2002), IEEE, p.357 (2002).
- 7) J. Morikawa, T. Hashimoto, E. Hayakawa, and H. Uemura, Thermosense XXV Proc. SPIE Vol.5073 148 (2003).
- 8) T. Hashimoto and J. Morikawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, L706 (2003).
- 9) J. Morikawa and T. Hashimoto, Proc. of 15th Symposium on Thermophysical Properties, June 22-27, 2003, p.578 (2003).
- 10) J. Morikawa and T. Hashimoto, Proc. of the 18th IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 17-24 Aug. 2004, p.473 (2004).
- 11) J. Morikawa, T. Hashimoto, K. Yamamoto, and J.

Ando, BIOS2005, Proc. of SPIE Vol.5697 p.282 (2005).

- 12) A. Minakov, J. Morikawa, T. Hashimoto, H. Huth, and C. Schick, *Meas. Sci. Technol.* **17**, 199 (2006).
- 13) Measurement, Instrumentation and Sensors, (J. G. Websler, Ed.), Springer, IEEE Press (1999).
- 14) Y. Gu, X. Tang, Y. Xu, and I. Hatta, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L1365 (1993).
- 15) X. P. V. Maldague, Theory and Practice of Infrared Technology for Nondestructive Testing, John Wiley & Sons, Inc. (2001).
- 16) O. Breitenstein and M. Langenkamp, Lock-in Thermography, Springer (2003).

要 旨

赤外線カメラを用いた新しい装置を開発し、熱分析の可視化と熱拡散の解析へ応用した。この方法は、高速であること、非接触測定であること、二次元分析であること、ミクロンスケールの分解能があることなど、従来法と較べて多くの特徴がある。潜熱発生の分布を測定する方法、交流温度の伝搬と位相遅れを描画することで新しい熱的な解析法になることなど、原理から応用までを解説する。

橋本寿正 Toshimasa Hashimoto
東京工業大学大学院理工学研究科, Tokyo Institute of Technology, Tel&Fax. 03-5734-2435, e-mail: toshimas@o.cc.titech.ac.jp
研究テーマ:有機材料熱物性
趣味:音楽鑑賞

森川淳子 Junko Morikawa
東京工業大学大学院理工学研究科, Tokyo Institute of Technology, Tel&Fax. 03-5734-3093, e-mail: jmorikaw@o.cc.titech.ac.jp
研究テーマ:新しい熱分析法の開発
趣味:水泳