

令和元年6月22日現在

機関番号：12608  
 研究種目：基盤研究(C) (一般)  
 研究期間：2016～2018  
 課題番号：16K06768  
 研究課題名(和文) マルチスペクトル型熱イメージング法による高分子系複合材料の熱伝導特性の高機能化

研究課題名(英文) Thermal properties of polymer composite analyzed with multi-spectrum thermal imaging method

研究代表者  
 森川 淳子 (Morikawa, Junko)

東京工業大学・物質理工学院・教授

研究者番号：20262298

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、赤外分光型熱イメージング同時測定法の開発を行い、サーモスペクトロスコープと称する新しい分野を世界に先駆けて切り開いた。この方法によれば、赤外分光スペクトルの空間的な2次元分布(赤外分光イメージング)と熱画像(熱輻射強度分布)(2次元温度分布)を同時に観測し、デジタル画像として保存することができ、世界でも最も高倍率の赤外顕微鏡により、ミクロスケールの空間分解能を可能とした。熱伝導のミクロスケールの可視化のみでなく、化学反応や相転移を伴う動的な過程の分光情報も同時に取得することで、熱伝導に及ぼす化学構造の変化の寄与を正確に見積もることができるようになった。

#### 研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、赤外分光型熱イメージング同時測定法の開発を行い、サーモスペクトロスコープと称する新しい分野を世界に先駆けて切り開いた。熱伝導のミクロスケールの可視化のみでなく、化学反応や相転移を伴う動的な過程の分光情報も同時に取得することで、熱伝導に及ぼす化学構造の変化の寄与を正確に見積もることを可能とした。従来困難であった、化学組成あるいは状態の変化する系での輻射率温度変換による2次元の温度校正を実験的に可能にした。高分子複合系やバイオメディカル分野のサーモスペクトルスコープによる応用展開では、赤外分光における熱輻射の見積もりの重要性を指摘し、本方法論の有用性を示した。

研究成果の概要(英文)：The measurement system of thermo-spectroscopy has been developed to obtain infrared thermographical image and Infrared spectroscopic image in microscale simultaneously. In order to estimate the absolute temperature, the thermal emission signal intensity at each temperature and each concentration need to be measured prior to the experiments as a calibration procedure, since the emissivity is directly depending on the concentration and temperature of each component. The developed system was applied to analyze the temperature distribution in the kinetic thermal phenomena such as the phase transition of the heat storage materials and the chemical reaction system such as the styrene radical polymerization. The anisotropic thermal diffusivity in the in-plane direction of polymer composite was also estimated using the photo-thermal method.

研究分野：高分子熱物性

キーワード：高分子 熱イメージング 赤外線カメラ 赤外線サーモグラフィー 相転移 輻射率温度校正 赤外分光イメージング サーモスペクトロスコープ

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究開始当初、熱エネルギー材料の評価のため、赤外線カメラを用いた熱画像取得とその解析による材料の熱伝導解析の重要性が広く認識されるようになっていたが、ミクロスケール熱画像測定には対物レンズの色収差の問題などを克服した光学デザインが必要であり、また、非冷却型の赤外線 CCD による撮影では、測定周波数も限られ、さらに相転移や化学反応を含む熱現象の解析においては、輻射率の校正も容易ではない、など、多くの問題が残された状況の中、一方で、定量的な 2 次元の熱伝導解析方法が必要とされていた。

### 2. 研究の目的

赤外分光スペクトル・熱イメージング同時測定法を開発し、相転移による熱の出入りや、熱現象に伴う化学的な変化を、熱の拡散現象と赤外分光スペクトルにより、同時に観測することで、熱伝導を制御した高分子系材料の分子構造設計と機能発現に関する基礎的研究を行なうことを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### ・測定装置の設計・開発と検証

(1) 入射光学系: 赤外線 FPA 素子(赤外線カメラ)を用いた分光測定には、回折格子を用いた分散型分光器を試作し、光軸確認用のダイオードレーザー入射の切り替えを可能とした。機械式チョッパーを導入し、スペクトルと熱イメージの高速同時測定へ応用した。感度波長は中赤外線域とし、適切なブレイズ波長を選定し、中赤外の波長レンジにおいて、スペクトルの波長分解能を確認した。試料保持ステージは、試料の上下のヒーターを装着した温度調節機構を持たせ、観察窓の選定を行った。

(2) 出射光学系: 集光系と平行光系の 2 系統の切り替え可能な設計とした。分光器を通過した単色光を、楕円鏡を用いて集光し、さらに赤外顕微鏡レンズを通して FPA 素子上に撮像した。

(3) 波長分解能, 空間分解能, 時間分解能の正確な測定については, バンドパスフィルターや, USAF テスタターゲット等を用いた測定により, 確認した。空間分解能は  $3\sim 4\mu\text{m}$  であることを確認した。

(4) 大容量データの高速取得のための、データストレージ機能の拡張等を行なった。

・マルチスペクトラム分光熱イメージングデータの取得を、下記の試料について行い、取得データによる装置性能の検証を行なった。相転移、化学反応下のダイナミック測定、スペクトルと熱画像の同時取得を、*n*-パラフィン、エリスリトール等の潜熱蓄熱材を代表例として、結晶化時の潜熱の発生、伝播と赤外透過スペクトルの相関を、吸収波長毎に連続温度走査下にて行なった。

(1) *n*-アルカンの相転移の吸発熱と構造形成

(2) マイクロ流路を用いた高分子重合界面の温度・濃度プロファイル

(3) 生体組織におけるがん細胞の識別

#### ・高分子複合材料開発への応用

複合系熱電材料、空孔やフィラーを含む複雑系の熱伝導を、変調レーザー光照射による光熱変換効果を利用した微小試料内の温度波伝播の解析を行うための装置試作についても着手し、測定と解析のアルゴリズムを考案した。

高分子発泡材料、高分子フィラー複合材料等の解析に上記方法を応用した。

### 4. 研究成果

(1) 有機分子性結晶の相転移: 赤外分光・熱イメージング同時測定により、融液からの冷却過程において、*n*-アルカンの結晶化、および回転相転移の結晶ラメラ成長における発熱と、赤外吸収スペクトルの波数シフトを同時観測することに成功した。相変化による輻射率の変化を考慮した、正確な温度を定量的に求める方法論を提案した。(図 1)

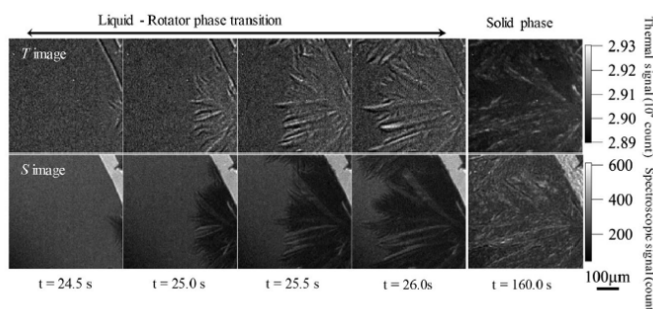


図 1 *n*-アルカン相転移時のサーモスペクトロスコピー、*QIRT J* 23, 154, 2016.

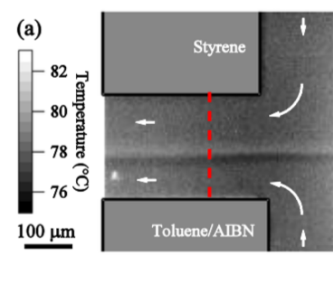


図 2 スチレンラジカル重合反応界面の温度分布 *Chem. Eng. J.* 324, 259, 2017.

(2) 高分子重合反応時の高分子生成界面の赤外分光スペクトルと熱輻射同時測定から、濃度変化に伴う正確な輻射率分布を実験的に校正する手法を提案し、反応界面の微弱な温度上昇を観測することに成功した。化学反応の界面では濃度分布が変化するため、輻射率も変化し、かつ反応による発熱に伴う温度変化についても考慮する必要がある。赤外透過スペクトルと赤外熱輻射の同時測定により、化学組成が変化し、かつ温度も変化する系での輻射率の実験からの導出を可能とした。(図2)

(3) バイオメディカル分野の応用では、ヒト前立腺癌細胞の初期過程の赤外分光スペクトルを、サーモスペクトロスコーピーの手法により、通常の赤外線スペクトルイメージングに比較してコントラストの明確な画像取得により、精度良い描画に成功し、赤外分光における熱輻射の見積もりの重要性についても指摘することができた。

(4) 一方、この手法を高分子収縮フィルムの表面の熱拡散率測定に応用した。ポリスチレンフィルムを熱収縮させ、一定の割合で空気を含む表面の熱拡散率を、変調したレーザーをマイクロスケールに集光して照射し、その面内の温度拡散の位相遅れのイメージングを行なった。空気含量の増大により、熱拡散率が減少することを定量的に確認した。(図3)

#### まとめ

本研究では、赤外分光型熱イメージング同時測定法の開発を行い、サーモスペクトロスコーピーと称する新しい分野を世界に先駆けて切り開いた。この方法によれば、赤外分光スペクトルの空間的な2次元分布(赤外分光イメージング)と熱画像(熱輻射強度分布)(2次元温度分布)を同時に観測し、デジタル画像として保存することができ、世界でも最も高倍率の赤外顕微鏡により、マイクロスケールの空間分解能を可能とした。熱伝導のマイクロスケールの可視化のみでなく、化学反応や相転移を伴う動的な過程の分光情報も同時に取得することで、熱伝導に及ぼす化学構造の変化の寄与を正確に見積もることができるようになった。このことは、従来困難であった、化学組成あるいは状態の変化する系での輻射率-温度変換による2次元の温度校正を実験的に可能にし、このことの意義は大きい。かつ取得周波数は200 Hz以上と、十分な速度の測定が可能である。

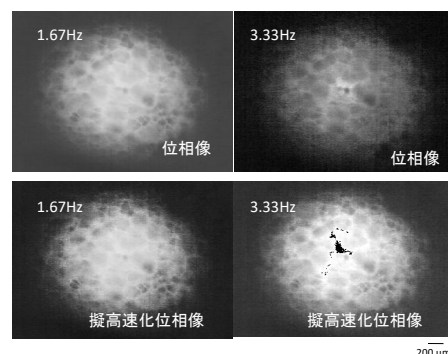


図3 複合系発泡ポリスチレンの擬似高速化法による温度波伝播と位相画像

この方法論の確立のうえに、高分子複合系として、フィラー混合系、発泡系、および、バイオメディカル分野の生体組織のサーモスペクトロスコーピーによる応用展開を実施し、赤外分光における熱輻射の見積もりの重要性についても指摘するなど、本方法論の有用性を示した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

1. M. Ryu, and J. Morikawa, Simultaneous measurements of anisotropic thermal diffusivity and thermal effusivity of liquid crystals using temperature wave analysis method, Japanese Journal of Applied Physics 55, 2016, 111701, 10.1039/C5RA20201A. 査読あり
2. M. Ryu, M. Romano, J.C. Batsale, C. Pradere, J. Morikawa, Microscale spectroscopic thermal imaging of n-alkanes, Quantitative InfraRed Thermography Journal 2016, 10.1080/17686733.2016.1234672. 査読あり
3. C. Pradere, M. Ryu, A. Sommier, M. Romano, A. Kusiak, J. L. Battaglia, J. C. Batsale, J. Morikawa, Non-contact temperature field measurement of solids by infrared multispectral thermotransmittance, Journal of Applied Physics 121, 2017, 085102. 査読あり
4. A. Balcytis, M. Ryu, G. Seniutinas, P. R. Stoddart, M. A. A. Mamun, J. Morikawa and S. Juodkazis, Nano-rescaling of gold films on polystyrene: thermal management for SERS, Nanoscale, 9, 2017, 690-695, 10.1039/c6nr06904e. 査読あり
5. M. Ryu, J. Kimber, T. Sato, R. Nakatani, T. Hayakawa, M. Romano, C. Pradere, A.A. Hovhannisyann, S. Kazarian, J. Morikawa, Infrared thermo-spectroscopic imaging of styrene radical polymerization in microfluidics, Chemical Engineering Journal 324, 2017, 259-265, https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.001. 査読あり
6. M. Ryu, A. Balcytis, X. Wang, J. Vongsvivut, Y. Hikima, J. Li, M. Tobin, S. Juodkazis, J. Morikawa, Orientational Mapping Augmented Sub-Wavelength Hyper-Spectral Imaging of Silk, Scientific Reports 7, 2017, 7419, doi:10.1038/s41598-017-07502-3. 査読あり
7. A. Balcytis, M. Ryu, X. Wang, F. Novelli, G. Seniutinas, S. Du, X. Wang, J. Li, J. Davis, D. Appadoo, J. Morikawa, S. Juodkazis, Silk: Optical Properties over 12.6 Octaves THz-IR-Visible-UV Range, Materials 10, 2017, 356- doi:10.3390/ma10040356. 査読あり
8. M. Ryu, H. Kobayashi, A. Balcytis, X. Wang, J. Vongsvivut, J. Li, N. Urayama, V. Mizeikis, M. Tobin,

- S. Juodkakis, J. Morikawa, Nanoscale chemical mapping of laser-solubilized silk, *Materials Research Express* 4, 2017, 115028-, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa98a9>. 査読あり
9. S. Kirchner, S. Narinsamy, A. Sommier, M. Romano, M. Ryu, J. Morikawa, J. Leng, J-C Batsale, C. Pradere, Calibration Procedure for Attenuation Coefficient Measurements in Highly Opaque Media Using Infrared Focal Plane Array (IRFPA) Spectroscopy, *Appl. Spectroscopy* 72, 2018, 177-187. <https://doi.org/10.1177/0003702817736320>. 査読あり
  10. Y. Hikima, J. Morikawa, S. Kazarian, Analysis of molecular orientation in polymeric spherulite using polarized micro attenuated total reflection Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectroscopic imaging, *Analytica Chimica Acta* 1065, 2019, 79-89, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.02.017>. 査読あり
  11. A. Godin A, E. Palomo del Barrio, J. Morikawa, M. Duquesne, Microscopic infrared thermography for fast estimation of the thermal properties of thin films, *J. Appl. Phys.* 124, 2018, 085111, <https://doi.org/10.1063/1.5037931>. 査読あり
  12. C. L. Song, M. Ryu, J. Morikawa, A. Kothari, S. Kazarian, Thermal effect on dispersive infrared spectroscopic imaging of prostate cancer tissue, *J. Biophotonics* 11, 2018, e201800187, <https://doi.org/10.1002/jbio.201800187>. 査読あり
  13. A. Minakov, J. Morikawa, E. Zhuravlev, M. Ryu, A. W. van Herwaarden, C. Schick, High-speed dynamics of temperature distribution in ultrafast (up to  $10^8$ K/s) chip- nanocalorimeters measured by infrared thermography of high resolution, *J. Appl. Phys.* 125, 2019, 054501-, <https://doi.org/10.1063/1.5066384>. 査読あり

[学会発表] (計 15 件)

1. J. Morikawa, M. Zamengo, Y. Kato, Superimpose signal processing method for micro-scale thermal imaging of solar salt at high temperatures, SPIE2016 DEFENCE+ COMMERCIAL SENSEING(国際学会), 2016年04月17日~2016年04月23日, アメリカ合衆国, メリーランド州バルチモア国際会議場
2. 佐藤 泰斗, 劉 芽久哉, 森川 淳子, マイクロ流路中でのスチレン重合反応の熱・赤外分光同時イメージング, 第52回熱測定討論会, 2016年09月28日, 徳島大学 常三島キャンパス
3. 劉 芽久哉, 佐藤 泰斗, 森川 淳子, 赤外線カメラを用いた、ミクロスケール熱・赤外分光同時イメージングシステムの構築, 第52回熱測定討論会, 2016年09月28日, 徳島大学 常三島キャンパス
4. Junko Morikawa, Recent Advances in Measurement Technique of Micro-scale Thermography, QIRT ASIA 2017 (2nd Asian Conference on Quantitative InfraRed Thermography)(招待講演)(国際学会), 2017.
5. 森川 淳子 ソフトマテリアルの熱物性計測と熱・分光イメージング、応用物理学会フロンティアエンジニアリング研究グループ JST「微小エネ」領域合同研究会(招待講演), 2017.
6. 森川 淳子 温度波ならびに熱イメージングによる熱測定法の開発 第53回熱測定討論会(招待講演), 2017.
7. 森川 淳子 高放熱性コンポジットの熱物性測定 第65回応用物理学会春季学術講演会 分科企画シンポジウム 無機・有機複合材料で放熱問題に挑む ~物理と応用の最前線~(招待講演), 2018.
8. Morikawa Junko, Micro-scale Infrared Thermography and its Application to Thermo-Spectroscopy, Micro-scale Infrared Thermography and its Application to Thermo-Spectroscopy(招待講演)(国際学会), 2018.
9. Morikawa Junko, Thermo-spectroscopy in IR waveband and application to a micro-scale heat transfer, Progress in photoacoustic and photothermal phenomena: focus on biomedical and nanoscale imaging and NDE(招待講演)(国際学会), 2018.
10. Morikawa Junko, Advanced approaches for micro and nanoscale characterization of thermal transport properties in soft materials, the 6th Thermal Probe Workshop(招待講演)(国際学会) 2019
11. 森川 淳子, ナノ・ミクロスケール熱物性測定:最新の測定技術とソフトマテリアルでの実用事例, 第1回熱エネルギー利用・変換・制御に関わる革新的材料研究会(招待講演), 2019.
12. Morikawa Junko Non-Contact Thermal Analysis with Fast and Micro-Scale Thermographical Imaging MRS2018 Fall Meeting(国際学会), 2018.
13. Morikawa Junko, Ryu Meguya, Zhuravlev Evgeny, Schick Christoph, Super-cooling of single micron-sized liquid drops in ultra-fast scanning calorimetry measured by micro-scale thermography 14th Quantitative InfraRed Thermography Conference(国際学会), 2018.
14. Ryu Meguya, Morikawa Junko, Novel instrumentation of thermo-spectroscopy; combination of reflectance and transmittance mode applied to the crystallization process on the nano-membrane, 14th Quantitative InfraRed Thermography Conference(国際学会), 2018.
15. Ryu Meguya, Morikawa Junko, Micro-scale temperature measurement at the co-flow interface in the micro-fluidics device, 14th Quantitative InfraRed Thermography Conference(国際学会), 2018.

[図書] (計 2 件)

1. 森川淳子(分担) 講談社 熱分析(第4版), 436 頁, 2017.
2. 森川淳子(分担) (株)エヌ・ティー・エス サーマルデバイス 新素材・新技術による熱の高度制御と高効率利用, 448 頁, 2018.

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

ナノ薄膜上に高速応答の温度センサーを製 <https://www.titech.ac.jp/news/2018/041484.html>

A micro-thermometer to record tiny temperature <https://www.titech.ac.jp/english/news/2018/041483.html>

6. 研究組織

(1)研究分担者 該当なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：劉 芽久哉, ローマ字氏名：Ryu Meguya