

高温活性非平衡メルトの熱輸送特性計測システムの構築

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教授 福山博之

はじめに

近年，素材産業では，従来からの経験による対応だけでは国際競争力を維持できなくなってきており，技術開発のスピードアップや精密さが要求されている．特に，高品質を要求される自動車，半導体，航空宇宙分野においては，コンピュータシミュレーション解析による製品開発が必須になってきている．従って，このようなシミュレーション解析で用いる素材の高精度な熱物性値が，産業界から強く要望されているが，ニッケル基合金の様な高温耐熱材料や熔融シリコンの様な半導体材料の高温融体は化学的に極めて活性で，測定自体が困難であることから，信頼に足る熱物性値が得られているとは言い難い．シリコンを例にとると，高品質大口径シリコン単結晶製造プロセス向上のために，近年，数値シミュレーションによる熱流動解析が盛んに行われるようになってきているが，国内シリコンウエハーメーカー各社に熱物性値重要度アンケート調査を行った結果，下図に示すように，定圧モル熱容量，熱伝導率，半球全放射率などの熱輸送特性に関する正確なデータが依然強く要望されている結果を得た[1]．現在，シミュレーションに用いられているシリコン融液の熱伝導率は $42.9 - 67.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，定圧モル熱容量は $25.5 - 29.7 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，半球全放射率は $0.05 - 0.64$ というようにばらついている[2]．これら熱輸送特性の値に見られるばらつきは，(1) 高温での測定の困難さに加えて，(2) 容器壁面と高温融体との反応による化学的な汚染，(3) 光学測定を行う際の反応容器や坩堝からの迷光，(4) 試料内の対流などが原因と考えられる．こうした問題点を解決するために本研究では電磁浮遊法を活用した無容器でのシリコン融液熱輸送特性計測を提案する．

ドイツでは，Wunderlich ら[3]が，電磁浮遊した高温融体に AC カロリメトリーを行い，定圧モル熱容量および半球全放射率を測定する方法を確立し，過冷却領域まで含めたこれらの熱物性を測定している．彼らの方法によると，原理的には被測定試料の熱伝導率も測定できるが，通常は，液滴試料に密度差による自然対流および表面張力差によるマランゴニ対流が存在するため，測定される熱伝導率はそれらの影響を受けた見掛けの値となる．一方，Yasuda ら[4]は，電磁浮遊液滴に静磁場を重畳するとローレンツ力により，液滴の振動や表面の対流が抑制され，剛体球が回転するように液滴が振る舞うことを報告した．本研究では，両者を組み合わせて，浮遊液滴の熱伝導率を非接触で測定する手法を提案する．Wunderlich らは，モジュレーション加熱を高周波コイルで行ったが，本研究では，半導体レーザーの照射による交流加熱を行う．本研究の目的は，容器壁面からの汚染を防止し，真空保持，温度制御が可能な電磁浮遊技術による，重畳磁場を利用した浮遊式高精度熱物性測定装置を世界に先駆けて開発し，シリコン融体の熱伝導率測定を中心とする熱物性(定圧モル熱容量，半球全放射率)を測定することである．

AC カロリメトリー原理

定圧モル熱容量

実験の模式図を図 1 に示す．シリコンを高周波コイル内で浮遊熔融し，試料上部から正弦波（ $p_0 + p \sin \omega t$ ）に変調した CW レーザーを照射して加熱する．試料下部から 2 色放射温度計で温度応答を測定する．レーザーを照射すると試料の平均温度は徐々に上昇し，定常状態に達する．定常時では，ある温度を中心にして位相差 ϕ ，角振動数 ω で周期変動する（図 2 参照）．Sullivan と Seidel [5] は，試料が有限の熱伝導率を持ち，ヒーターと温度計間の熱的結合を考慮した理論式を提案した．真空中で浮遊している液滴では輻射以外の熱的結合は考慮する必要がない．Wunderlich ら [3] は，Sullivan と Seidel の理論式 [5] を浮遊液滴に適用し，輻射による試料外部への熱緩和時間 τ_1 と，試料内部の熱伝導による熱緩和時間 τ_2 の比で定義される Bi 数が次式の条件を満足する場合，

$$Bi = \tau_2 / \tau_1 \ll 0.01 \quad (1)$$

交流定常状態における温度振幅 ΔT_{amp} は，試料の定圧熱容量 C_p ，角振動数 ω および 2 種類の熱緩和時間 τ_1 と τ_2 の項からなる次式で表されることを示した．

$$\Delta T_{amp} = \frac{P}{\omega C_p} \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 \right)^{-1/2} \quad (2)$$

ここで，右辺の括弧内を補正係数 f とすると，

$$f = \left(1 + \frac{1}{\omega^2 \tau_1^2} + \omega^2 \tau_2^2 \right)^{-1/2} \quad (3)$$

$$\Delta T_{amp} = f \frac{P}{\omega C_p} \quad (4)$$

となる． $\omega^2 \tau_1^2 \gg 1 \gg \omega^2 \tau_2^2$ の条件を満足するような角振動数 ω を選択すると， $f \approx 1$ を満足し，定圧熱容量 C_p を求めることができる．このような条件は f が ω に対して最大値をとる条件，すなわちレーザーの周期と温度応答の位相差 $\phi = -\pi/2$ の近傍で満足される．位相差 ϕ は次式

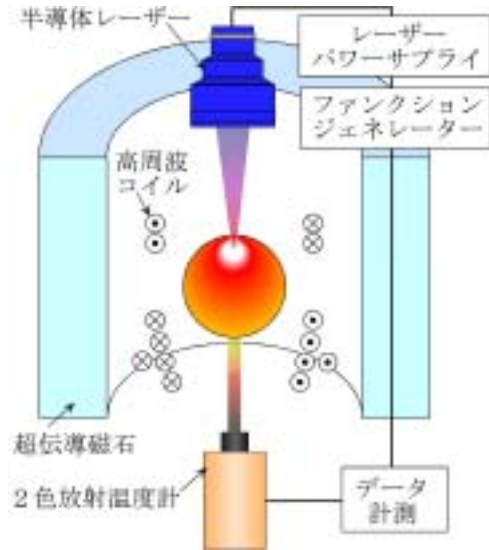


図 1 実験概念図

で表され，

$$\cos \phi = \frac{\tau_2}{\omega} \left(\frac{1}{\tau_1 \tau_2} - \omega^2 \right) f \quad (5)$$

$\phi = -\pi/2$ において，次式が成り立つ．

$$\frac{1}{\tau_1 \tau_2} = \omega^2 \quad (6)$$

予め τ_1 を求めておくと，(6)式より， τ_2 を求めることができる．なお，レーザーで交流加熱を行う場合，入熱量を見積もるために，レーザーの波長（808 nm）における試料の分光放射率の値が予め必要となる．

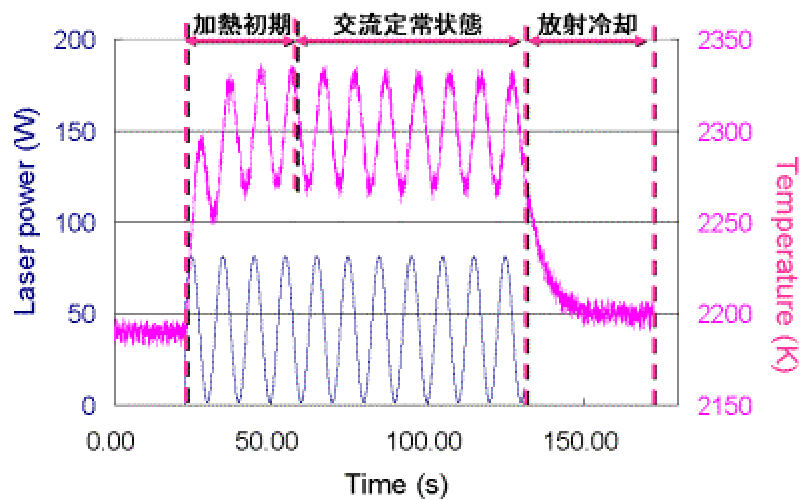


図 2 モジュレーション加熱時の温度応答

熱伝導率と半球全放射率

浮遊する任意形状の熔融液滴に対して，その上部をレーザーにより周期加熱を行った際の液滴内温度場の応答から熱物性値（熱伝導率と半球全放射率）を求める。すなわち，レーザーの変調周波数に対する温度応答の位相差の実験結果に対して，以下に述べる数値シミュレーション結果をフィッティングすることにより熱伝導率と放射率を同時に求める。

数値シミュレーションにおける仮定

- 1) 系は，軸対称である。
- 2) 熱物性値は一定である。
- 3) 入射レーザー光は液滴表面で吸収され，浸透しない。

- 4) 入射レーザー光の強度分布はガウス分布に従う。
- 5) 液滴表面からの放熱は、輻射のみである。
- 6) 平均温度上昇（直流成分） T_{DC} 及び温度の振幅（交流成分） ΔT_{AC} は初期温度 T_0 に比べ小さい（ $T_{DC} \ll T_0, \Delta T_{AC} \ll T_0$ ）。

基礎式及び境界条件

以上の仮定の下で、球座標系（原点は液滴の重心）における非定常熱伝導方程式は以下のように与えられる。

$$\rho C_{wp} \frac{\partial T}{\partial t} = k \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial T}{\partial \theta} \right) \right] \quad (7)$$

ここで、 ρ [kg/m³]は密度、 C_{wp} [J/kg.K]は比熱、 T [K]は温度、 t [s]は時間、 k [W/m.K]は熱伝導率、 r [m]及び θ [rad]は球座標である。

境界条件は次式により与えられる。

液滴表面（レーザーにより加熱されている部分）:

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = \sigma_{SB} \varepsilon (T^4 - T_\infty^4) - \alpha I_0(t) \exp \left[-\frac{2R^2 \sin^2 \theta}{r_{laser}^2} \right] (-\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_{laser}) \quad (8)$$

液滴表面（レーザーにより加熱されていない部分）:

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = \sigma_{SB} \varepsilon (T^4 - T_\infty^4) \quad (9)$$

対称軸:

$$-k \frac{\partial T}{\partial \theta} = 0 \quad (10)$$

ここで、 T_∞ [K]は周囲温度、 σ_{SB} [W/m².K⁴]はステファン・ボルツマン定数、 ε [-]は放射率、 α [-]は吸収率、 I_0 [W/m²]は中心軸上のレーザー強度、 R [m]は液滴半径、 r_{laser} [m]はレーザービーム半径、 \mathbf{n} は液滴表面の法線方向単位ベクトル、 \mathbf{e}_{laser} はレーザーの入射方向を示す単位ベクトルであり、本解析対象の場合 $\mathbf{e}_{laser} = \cos \theta \mathbf{e}_r - \sin \theta \mathbf{e}_\theta$ で与えられる。

また、初期条件は、

$$T = T_0 \quad (11)$$

となる。実験により得られるレーザーの変調周波数 ω と位相差 $\Delta\phi_s$ との関係を、以上の数値解析結果（有限要素法による）で非線形最小二乗法に基づきフィッティングすることにより、熱伝導率と半球全放射率を求めることができる。

放射冷却過程の解析（半球全放射率）

半球全放射率は、レーザー加熱停止後の真空中への放射冷却過程からも求めることができる。高周波コイルからの単位時間あたりの入熱 P_o により、試料温度が T_o に保持されている場合を考える。この状態でレーザー周期加熱を行うと試料の温度は上昇し、新たな定常状態に達する。ここで、初期温度 T_o からの平均温度上昇を ΔT_{av} とする。レーザー加熱を停止すると、試料は真空中への放射冷却によって温度が下がる。このような状況における熱収支を単位時間当たりで書くと次式の様になる。

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_o - A\varepsilon\sigma T^4}{C_p} \quad (12)$$

定常状態（ $t \rightarrow \infty$ ）では、 $T = T_o$ 、 $dT/dt=0$ 、よって、次式を満足する。

$$P_o = A \varepsilon \sigma T_o^4 \quad (13)$$

式(12)は、差分方程式を用いて次式のように表される。

$$\frac{d(T + \Delta T)}{dt} = \frac{P_o - A\varepsilon\sigma T^4}{C_p} - \frac{4A\varepsilon\sigma T^3}{C_p} \Delta T \quad (14)$$

$T=T_o$ の近傍では、(14)より

$$\frac{d(T_o + \Delta T)}{dt} = \frac{d(\Delta T)}{dt} = -\frac{4A\varepsilon\sigma T_o^3}{C_p} \Delta T \quad (15)$$

レーザーを切った瞬間を $t=0$ として、(15)式の微分方程式を解き、

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{4A\varepsilon\sigma T_o^3}{C_p} \quad (16)$$

とすると、次式を得る。

$$\Delta T_{(t=t)} = \Delta T_{av} \exp(-t / \tau_1) \quad (17)$$

両辺に T_o を足し，時間 $t=t$ における温度を， $T_{(t=t)} = T_o + \Delta T_{(t=t)}$ と表すと，次式を得る．

$$T_{(t=t)} = T_o + \Delta T_{av} \exp(-t / \tau_1) \quad (18)$$

すなわち，真空への放射冷却過程を(18)式にフィッティングして， τ_1 を決定すれば，半球全放射率 ε を求めることができる．

実験方法

測定装置を図 3 に示す．電磁浮遊炉の真空チャンバーは，超伝導磁石中央に設置した．単結晶から切り出したシリコン (7×7×7 mm) を出発物質として用い，先端に受け皿のついたガラスロッド上に保持し，電磁浮遊炉の高周波コイル中央に設置した．静磁場強度は 0-4T で実験を行った．チャンバー内を一旦 Ar (99.9999%) ガスで置換した後，ターボ分子ポンプで 10^{-3} - 10^{-2} Pa まで減圧した．半導体レーザー (808 nm, 140 W) を照射してシリコンを予熱し，高周波加熱 (15kW, 200kHz) によってシリコンを加熱・融解・浮遊させた．高周波コイルに流れる電流を調整することで，シリコン液滴の初期温度と浮遊位置の調整を行った．シリコン液滴が安定して浮遊した後，試料上部からレーザーを照射し周期加熱を行った．試料の温度応答は，試料垂直下部から 2 色放射温度計を用いて測定した．温度データのサンプリングレートは 20 ms，放射温度計の測定径は 4 mm である．

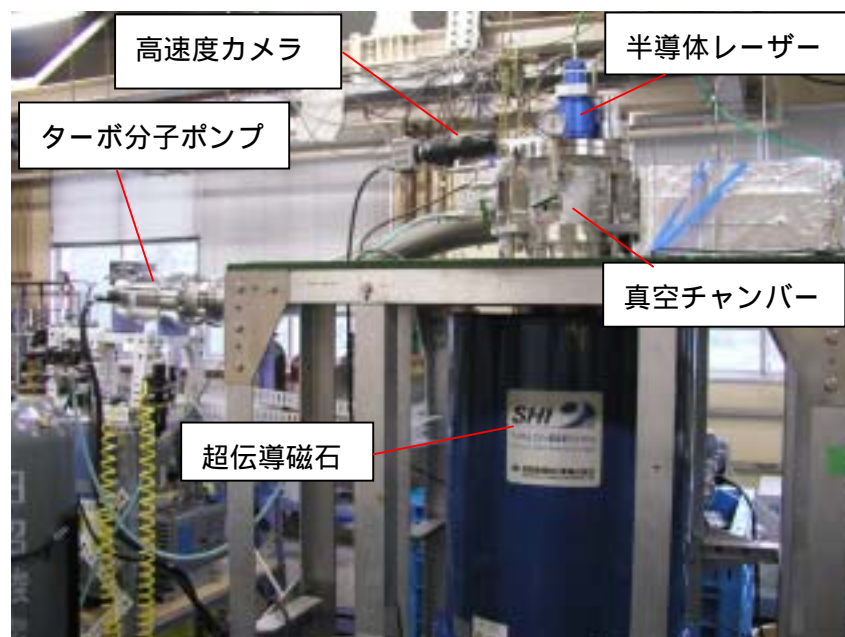


図 3 静磁場印加電磁浮遊 AC カロリメトリー実験装置

結果

磁場中でのシリコン液滴の挙動

図4に3Tの静磁場中で浮遊しているシリコン融体の様子を示す。図はちょうどシリコンの凝固が始まった直後の映像で、白く島状に見えるのは凝固したシリコンである。図に示すように、島状のシリコン結晶は、垂直軸を中心に同心円状に回転している。これによってシリコンメルトは垂直軸を中心にして自転運動していることが分かる。

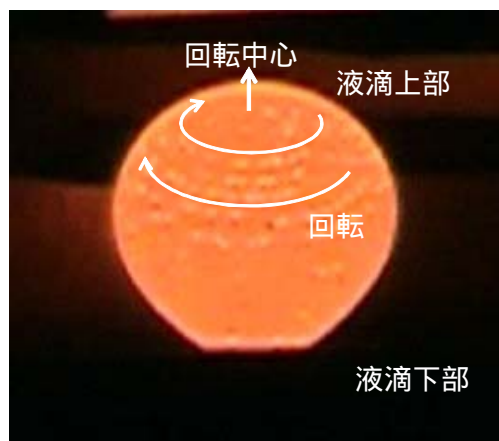


図4 3Tの静磁場中で凝固するシリコン液滴

定圧モル熱容量

図5に溶融シリコンの定圧モル熱容量の温度依存性を示す。定圧モル熱容量は、ほとんど温度依存性はなく、過去の報告値と同様の値が得られた。

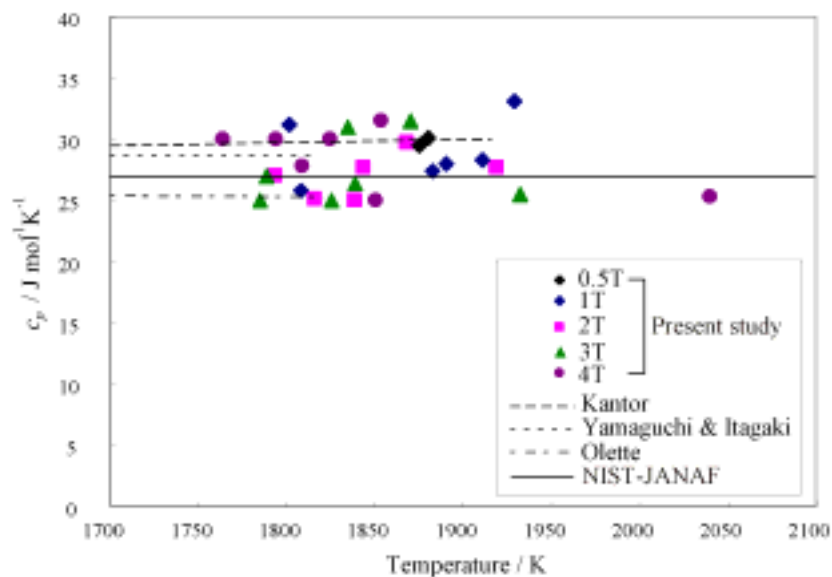


図5 溶融シリコンの定圧モル熱容量の温度依存性

熱伝導率と半球全放射率

図6に静磁場：4T，実験温度：1889K，試料直径：4.15mmの場合における位相差のモジュレーション周波数依存性を示す。黒丸は実験点，白丸は数値解析によってフィッティングした結果を示す。このように数値解析によって実験結果をよく再現できることが分かる。このフィッティングによって、熱伝導率 $61 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，半球全放射率 0.27 を得た。

図 7 に静磁場の値をパラメータにして熱伝導率の温度依存性を示す。図に示すように静磁場の強度を増すほど熱伝導率の値は小さくなり、2T 以上ではほぼ一定の値となる。これは、静磁場によってシリコン融液中の対流が抑制されていることを示している。また、熱伝導率には温度の依存性がほとんどないことが分かる。

図 8 に静磁場の値をパラメータにして半球全放射率の温度依存性を示す。半球全放射率にもほとんど温度依存性が認められない結果が得られた。

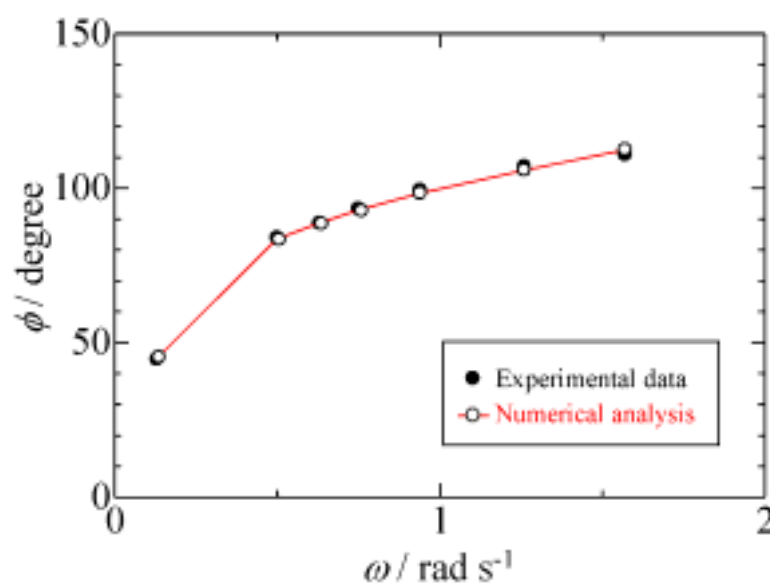


図 6 位相差 VS モジュレーション周波数

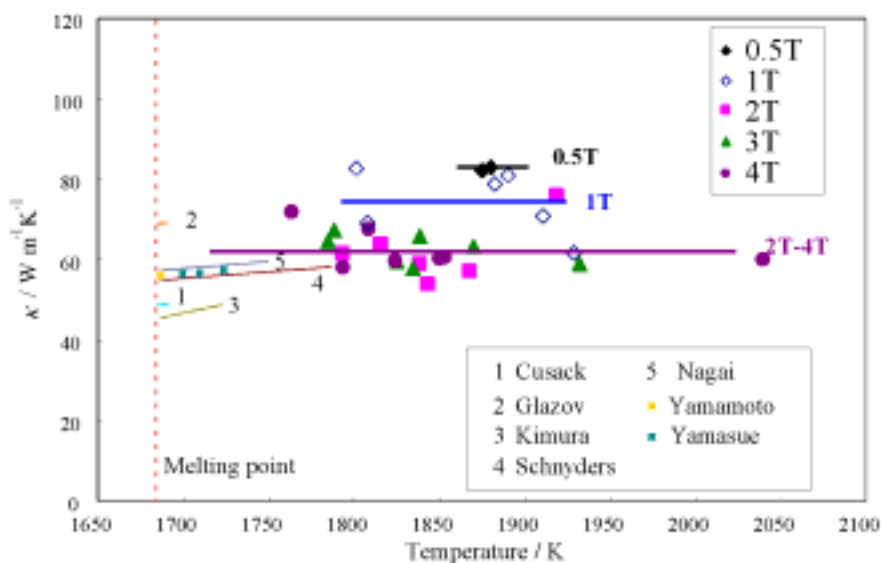


図 7 熔融シリコンの熱伝導率の温度依存性

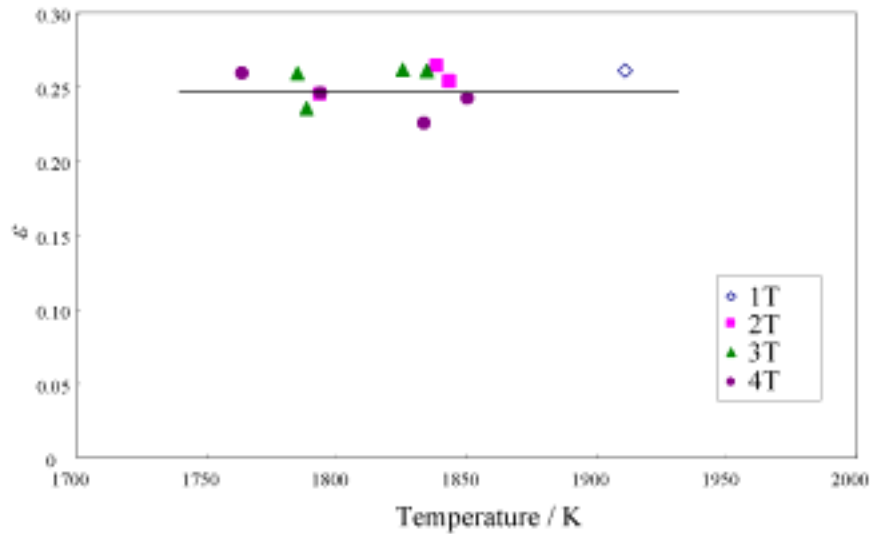


図8 溶融シリコンの半球全放射率の温度依存性

まとめ

強い磁場の中で、半導体融液が<固体のように振る舞う>ことを利用し、これまでは不可能であった、半導体シリコン融液のような金属性高温融体の熱伝導率を測定する方法を世界にさきがけて開発した。シリコン融液を、強い静磁場中で交流対極コイルを利用して電磁浮遊させると、液体の流れは強く抑制され、熱的には固体と同じように振る舞う。この状態を利用して、交流カロリメトリー法で、浮遊したシリコン融液をレーザー光で周期加熱し、その時の温度応答を測定すると、磁場で流れが抑制されているので<固体の場合と同様に液体中の熱の流れを扱うことが可能>になる。そのときの、加熱入力信号と温度応答の位相差から、<熱伝導率測定>が可能となるという、独特の方法である。本研究室で開発された新しい方法を用いると、磁場で対流が抑制された状態で金属性高温融液の熱伝導率が測定でき、また、周期加熱の温度振幅から定圧モル熱容量が、冷却曲線から半球全放射率が同時に測定できる。さらに、融液は浮遊しているので過冷却領域まで測定可能となり、高温融体の熱物性測定の教科書を書き換えるほどの新たな成果である。これにより、結晶成長やソーラーセル用シリコンの凝固過程のシミュレーションに必要な、熱物性値の測定が精度よく可能となることからプロセスの改良が行われ、結果として、品質の向上、省エネルギー、コスト削減に役立つ。また、この手法は他の金属にも適用できるため、超耐熱合金などの精密鋳造ならびに溶接などのシミュレーションに必要な熱物性値を測定することができる。

謝 辞

本研究は，塚田隆夫教授（大阪府立大学）および淡路 智助教授（本学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター）との共同研究である．また，日比谷孟俊教授（首都大学東京），渡辺匡人教授（学習院大学），安田秀幸教授（大阪大学），前田幸男氏（アルバック理工（株）），高木健児氏（日新技研（株））および（財）宇宙環境利用推進センターの高橋英之氏と桑原啓一氏には研究を進めるに当たって有益な議論，アドバイスを頂きましたので謝意を記します．

本研究は，財団法人機械システム振興協会が日本自転車振興会の機械工業振興事業補助金の交付を受け，その財源により受託実施したもので，深く謝意を記します。

また，本研究は，財団法人 JFE21 世紀財団，独立行政法人日本学術振興会（科学研究費補助金（基盤 B）），社団法人日本鉄鋼協会（鉄鋼研究振興助成）からの資金援助を受け，東北大学金属材料研究所附属強磁場超伝導材料研究センターで行われました．記して謝意を表します．

参考文献

- [1] 福山博之，塚田隆夫，渡邊匡人，田中敏宏，馬場哲也，日比谷孟俊：日本熱物性学会誌「熱物性」，*Netsu Bussei*, 17 (3) (2003), 218-222
- [2] M. Mito, T. Tsukada, M. Hozawa, C. Yokoyama, Y. Li and N. Imaishi: *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005), 457-466.
- [3] R. K. Wunderlich and H. -J. Fecht: *Meas. Sci. Technol.*, 16 (2005), 402-416.
- [4] H. Yasuda, I. Ohnaka, R. Ishii, S. Fujita and Y. Tamura: *ISIJ Int.*, 45 (7) (2005), 991-996.
- [5] P. F. Sullivan and G. Seidel: *Phys. Rev.*, 173 (3) (1968), 679-685.