

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760178

研究課題名(和文) MEMS式熱量計によるナノ粒子の比熱測定と低次元系比熱理論への実験的アプローチ

研究課題名(英文) Specific heat capacity measurement for nanoparticles by a MEMS calorimeter and experimental approach for specific heat capacity theory in a low dimensional system

研究代表者

阿部 陽香 (Abe, Haruka)

独立行政法人産業技術総合研究所・計測標準研究部門・主任研究員

研究者番号：70462835

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：バルク材料とは異なる物理的・化学的特性が指摘されているナノ粒子・微粒子に対する熱的特性を明らかにするために、様々な材料の微粒子の比熱測定を示差走査熱量法により実施し、測定の問題点を抽出した。また、微粒子測定の妥当性確認に必要となる、粒子形状にした熱容量標準物質を評価し、微小熱容量計測に対する信頼性を確保した。

最も信頼性の高い比熱測定法のひとつである断熱法を用いたMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)式熱量計を考案、新規に開発し、計測システムの構築に着手した。本研究の成果は、MEMS技術を活用した断熱法による微小比熱容量測定計測の第一歩を踏み出したといえる。

研究成果の概要(英文)：In order to investigate thermal characteristic that differ from bulk materials in a nano and microparticles, specific heat capacity of the particles of various materials was measured by a differential scanning calorimetry, and problems of the measurement were picked out. The heat capacity standard material of the particle state was also estimated to confirm the validity of the measurement. This results gave an important information to the heat capacity measurement for the particles. A new calorimeter using the structure of MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) was developed and the measurement system was prepared. Adiabatic method, which was one of the most reliable measurement method, was used. This study was the first step of the adiabatic type heat capacity measurement using MEMS technology.

研究分野：熱物性標準

キーワード：比熱容量 熱量計 微粒子

1. 研究開始当初の背景

近年、ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術の向上により、金属、磁性材料、セラミックス等の粒子状物質がさかんに開発され、その用途はますます拡大しつつある。一方、ナノ・マイクロ粒子に対する物理的又は化学的特性はバルク材料とは異なることが指摘されているが、その評価は研究途上の段階にある。これらの指摘の一つとして、ナノ粒子の比熱は、デバイ理論における0次元系としての取り扱いが必要であるという見解がある。これに関しては1960～1970年代に、国外においていくつかの理論的考察と実験がなされているが、論文数の少なさ、当時のナノ粒子の品質への信頼性、測定手法が統一されていない、などの問題点がある。特に、ナノ粒子の品質は現在よりも格段に悪いこと、そして試料は、生成したナノ粒子を数十mg程度のペレット状に圧縮する、又は数gの液中ナノ粒子を多孔質ガラス中に溶かしこんで測定するという方法を主に取っていたことが注視される。その後、ナノ粒子焼結体の低周波振動モードが発見され、その振動スペクトルの強度が試料の固め方に大きく依存するという報告があり、上記に挙げたような測定条件では、正確にナノ粒子の測定が行われていたとは言い難く、単一ナノ粒子の比熱容量を直接測定することができれば、非常に興味深い基礎物性につながる結果が得られるのではないかと期待される。

2. 研究の目的

本研究では、将来的には単一ナノ粒子の比熱容量測定を目標とし、その初段階として、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)技術を用いた熱容量計を開発し、ナノ粒子・微粒子に関して微量での熱容量計測を実現することを目的とする。さらに、近年微粒子形状・構造制御技術の向上により作製された、より理想的な微粒子を測定材料として、直接的な比熱測定を行うことにより、低次元デバイ理論への実験的アプローチを目指す。

3. 研究の方法

(1)本研究では、MEMS式断熱型熱容量計の開発し、新しい微粒子精密計測技術の確立を目標としている。その新しい計測技術を確立するには、その測定の妥当性をどのように確認するか、そして、従来の測定法での微粒子計測技術はどの程度であるか、を示すエビデンスが必要となる。そこで、示差走査熱量法を用いて、熱容量標準物質となる材料の評価、様々な微粒子材料の評価を実施した。

(2)最も信頼性の高い比熱容量測定法のひとつである断熱法を用いたMEMS(Micro Electro Mechanical Systems)式熱容量計を考案、新規に開発した。断熱制御に必要なPID制御をソフトウェア方式にすると共に、リア

ルタイム自動制御可能な比熱容量計測システムを構築し、微粒子計測の構築に着手した。

4. 研究成果

(1)示差走査熱量法によるバルク、薄膜、微粒子の比熱容量測定を実施し、その結果を比較することにより、その測定の問題点の抽出を行った。対象試料と標準試料との比較測定により熱容量を算出する示差走査熱量法は、比熱容量の簡便な測定法として広く用いられている。この方法による薄膜、微粒子等の比熱容量値を検証することは、今後本研究を進めるにあたり、有用な情報である。初めにモリブデン薄膜(厚さ383nm)とバルクのモリブデンの測定を行なった。測定結果より、両者の測定の不確かさを求め、比較したところ、モリブデン薄膜の不確かさは非常に大きく、評価が困難であることが明らかとなった(学会発表)。さらに、モリブデン粒子についても同様の測定を行い、比較を行ったところ、薄膜と類似して、不確かさが大きく、評価が困難であるという結果となった。これらの結果から、モリブデン薄膜、微粒子の比熱測定に関しては、従来の汎用的な測定法での評価は難しいという見解を得た。

(2)MEMS式熱容量計による測定の健全性評価に用いる粒子形状の標準物質の検討を行った。この健全性評価については、標準物質を用いた測定を行い確認することが不可欠となるが、現在頒布されている標準物質はバルクの形状であるため、MEMS式熱容量計で使用するためには粒子形状のものを使用する必要がある。しかしながら、微粒子の比熱容量測定に関する検討はほとんどなされていない状況である。そこで、米国国立標準技術研究所(National Institute of Standards and Technology, NIST)で開発された熱容量標準物質NISTSRM720(合成サファイア)を粒子形状にして、示差走査熱量法により測定を行い、バルク形状の同標準物質の測定値と比較した。その結果、室温付近において、バルク形状の場合、繰り返し測定の際のばらつきが0.8%程度に対して、粒子形状は2%程度であった。また、繰り返し測定の平均値と標準物質の認証値を比較すると、その偏差は、バルク形状の場合は0.15%、粒子形状の場合は-0.4%であった。粒子形状の測定は、バルク形状の測定より精度、確度ともに劣ることが明らかとなったが、この結果により、MEMS式熱容量計の健全性評価に有用な情報が得られた。課題としては、上記(1)のモリブデンの微粒子の測定では、不確かさが大きく、評価が困難だったのに対して、今回のサファイアの測定は比較的良い結果が得られた点である。微粒子の比熱容量測定は、測定状態(粒子径、試料容器との熱接触など)や測定試料の熱的性質(熱伝導率、熱拡散率など)が強く影響することが示唆され、材料依存、測定の再現性の確認等が重要であると予想される。

(3)金、シリコン、二酸化ケイ素、アルミナ、窒化チタンなどの微粒子について、示差走査熱量法により比熱容量測定を実施した。測定は昇温速度 10K/min と 100K/min を用い、同材料のバルクでの文献値又は実際に微粒子測定時と同条件で測定したバルク材の結果と比較した。図 1 に測定例として、金微粒子（粒子径：3~5 μm、純度：99.5%）の結果を示す。各微粒子の測定結果を文献値又は測定値と比較したところ、偏差は±5%以内であった。本測定法の拡張不確かさは約 2% であることから、今回の結果は、試料によっては有意差があったと判断される（学会発表）。

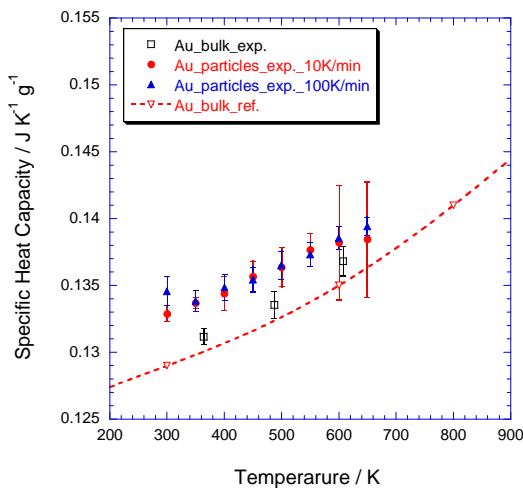


図 1 金微粒子の比熱容量測定結果

(4) MEMS 式断熱型熱量計の設計と試作を行った。はじめに作製した熱量計は、10mm 角の大きさで、厚さ 0.525mm のシリコン基板に厚さ 20 μm の熱酸化膜をつけ、厚さ 50nm のチタン膜を下地として厚さ 100nm の白金膜によりヒーターと温度センサーを装備している（図 2 左）。酸化膜を非常に厚くつけることにより、基板と試料の熱接触をできるだけ抑える構造となっている。線幅は 20 μm とし、中心から放射状に試料加熱用ヒーター、試料温度測定用白金センサー、熱補償用ヒーター、基板温度測定用白金センサーを作製し、基板上で断熱法による比熱容量測定を可能とする構造とした。試料のセット部分は、試料加熱用ヒーターと試料温度測定用白金センサーの上部とし、直径 0.8mm とした。試料温度測定用白金センサーについては、0 において抵抗値 100 の「Pt100」規格に対応することを目指したが、白金膜にはチタン膜が接触しており、抵抗値 100 を得ることは困難であった。しかしながら、熱量計としては、正常に動作することが確認できた（学会発表）。

(5) MEMS 式断熱型熱量計の改良を実施した。改良型熱量計は、中心から放射状に形成する

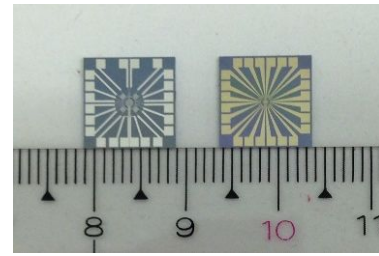


図 2 MEMS 式熱量計（左：試作、右：改良型）

構造体のデザインを変え、試料のセット部分を直径 0.6mm とし、より微小な試料に対応可能なものとした（図 2 右）。試料温度測定用白金センサーに関しては、精密に設計することにより、室温において「Pt100」規格に対応できることが確認できた。さらに、試料加熱用ヒーターのリード線の取り出し口を 2 線式から 4 線式に変更することによりリード線による抵抗値の影響を除去することが可能となった。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 4 件)

Haruka Abe, "Specific Heat Capacity Measurement of Powder Materials", The 5th International Conference on The Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2015), 2015.7.7-10, Kurashiki (Japan).

阿部陽香、「DSC による比熱容量測定 - 粒子状物質を用いた測定 -」、第 50 回記念熱測定討論会、2014.9.28-30、大阪大学豊中キャンパス(大阪府大阪市)。

Haruka Abe, Specific Heat Capacity of nano- and microparticles, The 11th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, 2014.8.17-21, Espoo (Finland).

Haruka Abe, "Specific Heat Capacity of Molybdenum Thin Films", The 4th International Conference on The Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI2012), 2012.9.2-5, Kurashiki (Japan).

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

阿部 陽香 (ABE, Haruka)
産業技術総合研究所・計測標準研究部門・
主任研究員
研究者番号：70462835

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：