

令和元年6月14日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06140

研究課題名(和文) MEMS式熱量計によるナノ粒子表面比熱の検証と比熱法則拡張への挑戦

研究課題名(英文) Development of a MEMS thermal sensor for a search of the surface effect for nano particles

研究代表者

阿部 陽香 (Abe, Haruka)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・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) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：物質の比熱容量を測定する熱分析装置のひとつとして示差走査熱量計があるが、微小な熱的变化を捉えるには限界がある。そこで本研究では、微細加工技術(Micro Electro Mechanical Systems, MEMS)を用いた示差熱測定式熱量センサーを開発し、比熱容量測定の高度化を進めた。本センサーを開発することにより、ナノ材料等の直接的な微小熱容量測定を実現し、バルク材の比熱としてはこれまで考慮されていなかった表面比熱等の影響を検証できる可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、これまで市販装置では捕らえることができなかったナノ・マイクロサイズの物質の熱的性質を観測できる可能性がある。今回開発した示差熱測定式MEMS熱量センサーの測定の信頼性が確保できれば、多岐にわたる産業分野でのナノ材料等の熱量評価に大きく貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：There is a differential scanning calorimeter as one of the thermal analysis equipment to measure the specific heat capacity of materials, but it is difficult to catch the small heat. So a differential thermal sensor using the Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) has been developed in this research. It is possible to test the assumption of the surface effect for the specific heat capacity.

研究分野：熱工学

キーワード：比熱容量

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子等のナノ材料がバルク材(3次元固体物質)とは異なる物理的又は化学的特性を示すことは、様々な分野で注目されており、熱的特性についても融点降下や特異な熱伝導現象等の指摘がなされている。比熱に関しては、デバイ理論など3次元を扱った理論・法則が古くから確立しているが、その枠を外れた低次元系での考察や実験的検証は十分になされていない状況である。そのひとつとして、「デュロン・プティの法則」が挙げられる。この法則は、1819年にデュロン (Pierre Louis Dulong) とプティ (Alexis Thérèse Petit) によって発見された、固体の体積モル比熱が構成原子に寄らず、室温でおおよそ $3R$ (約 $25 \text{ J deg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, R は気体定数) になるという経験的法則である。この法則はエネルギー等分配則を仮定することによって、統計力学的に導くことができる。しかしながら、その導出では、ナノ粒子などの低次元系の固体物質に適用するか否かは明らかにされていない。

2. 研究の目的

本研究では、比熱測定装置として学術・産業分野において幅広く使用されている示差走査熱量計でのナノ材料の測定評価を行うと共に、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) を用いた熱量計を開発し、ナノ粒子等の直接的な微小熱容量測定を実現することにより、バルク材の比熱としてはこれまで考慮されていなかった表面比熱の影響等を検証することを目的としている。ナノ粒子の比熱は表面効果が無視できないため、表面エネルギーに起因する内部エネルギーの変化が生じ、バルク状の物質の比熱より大きくなると予想している。粒径が小さくなる、あるいは試料が小さくなると共に表面効果は顕著に現われる。トータル比熱 C_{total} は、表面効果による比熱を C_{surface} とし、温度 T 、粒径 r 、試料の一辺の長さを L とすると、

$$C_{\text{total}} = 3R + C_{\text{surface}}(T, r, L)$$

と表されることが推測される。

3. 研究の方法

本研究で開発する MEMS 熱量計は、二つの試料が置ける双子形をしており、二つの測定対象の微小熱量差を検出することに特化した構造となっている。従ってナノ粒子の比熱のみならず、バルクとナノ粒子、又はサイズが異なる二種類のナノ粒子を同時測定することにより、その微小な熱容量の差異を抽出することができる。MEMS のような微細デバイスは、主に圧力、加速度等のセンサーとして数多く用いられているが、微小な熱を検出するセンサーとしての応用例は数少なく、本研究における熱量センサーは貴重な開発例となる。

4. 研究成果

(1) 従来の比較測定法である示差走査熱量計を用いた比熱測定を理解するために、代表的なナノ材料である多層カーボンナノチューブを用いた比熱容量評価を実施した。測定試料の詳細を表1に示す。3種類のカーボンナノチューブ (Sample A, B, C) に加え、同種類の粒子状物質との比較としてグラファイトパウダー (Sample D) を用いた測定を行った。測定の基準物質としては、直径 1 mm、厚さ 0.5 mm のサファイアを使用し、測定は窒素雰囲気中、試料容器はアルミニウム製容器を用いた。測定方法は、JIS R1672 (長繊維強化セラミックス複合材料の示差走査熱量法による比熱容量測定方法) に従い、温度プログラムは等温過程(10分) → 等速昇温過程 (10 又は 20 K/min) → 等温過程 (10分) を繰り返すステップ型とした。示差走査熱量計には、参照ホルダーと試料ホルダーと呼ばれる二つのホルダーがあり、比熱測定の場合は、参照側は空の試料容器のみの状態で、試料側に空容器 (Blank)、容器 + 基準物質、容器 + 測定試料、をセットした3測定を同条件で行う。図1に Sample A 測定時のデータ例を示す。ベースラインの補正後、測定から測定熱流値を差し引いた基準物質の熱流値と、測定から測定熱流値の値を差し引いた測定試料の熱流値の比と、基準物質と測定試料の質量、基準物質の熱容量を用いて

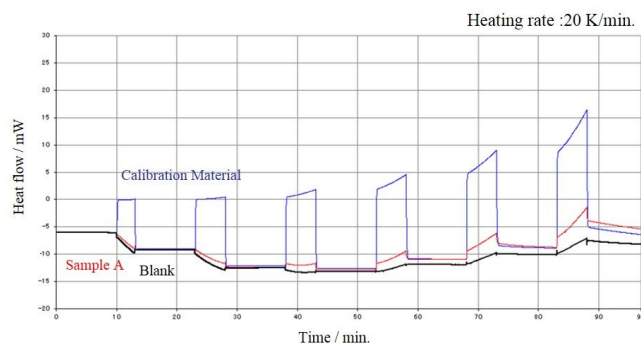


図1. 測定データ例

温度 T における測定試料の比熱を求める。図2に測定結果を示す。Sample A に関しては、2つの試料容器に詰めてそれぞれ測定を行った。図中の黒点とエラーバーはそれぞれ、測定の参照値として用いた熱伝導率標準物質 NMIJ RM1401a 等方性黒鉛の比熱値と測定の不確かさである。この比熱値と不確かさは、今回用いた示差走査熱量計で評価している。結果から 600 K 以下では、グラファイトパウダーと3種類の多層カーボンナノチューブ共に、ほぼ NMIJ RM 1401a の不確かさの範囲内であった。一見4つの測定試料は、バルクと同等であると結論付けられる

と思われるが、示差走査熱量計の不確かさは比較的大きいため、試料形状による熱的差異は捕らえられていない、という解釈もできる。一方 600 K 以上では、多層カーボンナノチューブの測定値はばらつきが大きくなり、ピークが存在するような振る舞いもみられた。従ってカーボンナノチューブの高温での比熱測定は、バルクと異なり、測定が難しいことが理解できる。今回の測定は、アルミニウムの試料容器に試料を数 mg 入れて測定を行っており、それより少ない試料での測定は熱流シグナルが小さく、検出できなくなるため困難であった。少量の試料量でより精密に測定するためには、MEMS の微細なセンサーを用いることが有用であると思われる。

	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
Type	Fullerene, nanotube, multi-walled	Carbon nanotube, multi-walled	Carbon nanotube, multi-walled	Graphite powder
Form	powder	powder	powder	powder
Purity	>95%	>98%	>90%	99.999%
O.D. × L	20 nm × 5-20 μm	6-13 nm × 2.5-20 μm	110-170 nm × 5-9 μm	<188 μm

表 1 . 測定試料情報

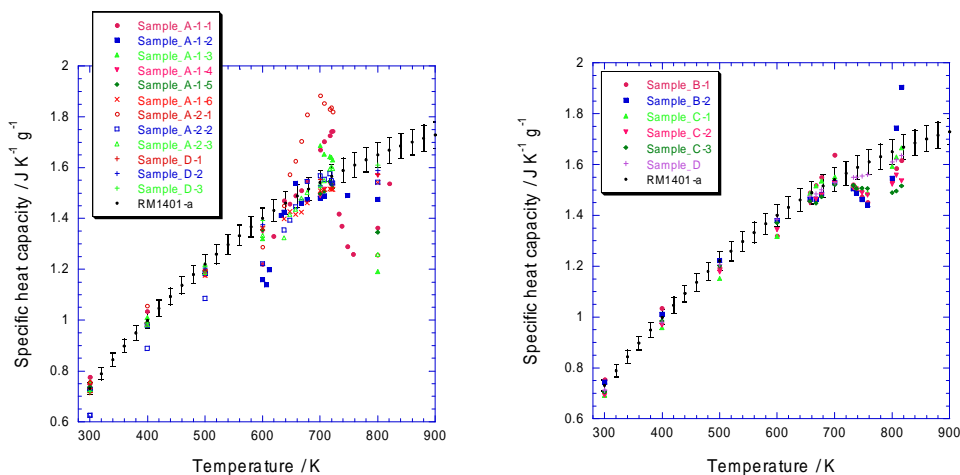


図 2. 測定結果

(2) 従来の示差走査型熱量計の比較測定を参考に、白金測温抵抗体と加熱用ヒーター、そしてサーモパイルを基板上に一体化したMEMSセンサーを作製し、測定の高精度・高感度化を試みた。図3に今回開発したMEMSセンサーを示す。熱の差異を検出するには示差式の測定が有意であるため、今回開発したMEMSセンサーは双子形の構造とした。MEMSセンサーの基板は、11 mm × 9 mm × 厚さ 1 mm の単結晶シリコンに、厚さ 25 μm のシリコン酸化膜をつけたものである。酸化膜は、シリコン基板への熱流出を防ぐため、厚さを 25 μm とした。その酸化膜上に、チタン膜 (50 nm) をつけ、その上に、試料加熱用ヒーター、試料温度測定用センサー、熱補償用ヒーターのパターンを白金膜 (100 nm) により形成した。さらに微細な示差熱を検出するため、白金とクロムを用いた複数の熱電対によるサーモパイル構造を形成した。図4に外枠のソケットを装備したMEMSセンサーを示す。ソケットについては、試料の設置又は測定中の様子を観察できるように、試料設置場所の上部空間を開け、顕微鏡が試料に近づくことができる構造とした。また、コンタクトプローブを使用することにより、測定の簡便化を図った。さらに測定に必要な計測器 (温度コントローラ、測温ブリッジ、ナノボルトメータ、ソースメータ等) を準備し、測定系の整備を行った。これよりMEMSセンサー基板上に形成した温度センサー、ヒーター等が正常に動作することを確認することができた。

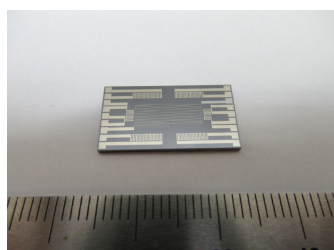


図3. MEMSセンサー

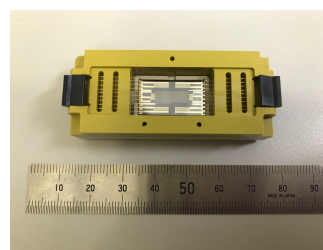


図4. ソケット装着

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

阿部陽香、DSC による比熱容量測定 多層カーボンナノチューブの評価、日本熱測定学会 第 53 回熱測定討論会.

Haruka Abe, Measurement of Specific Heat Capacity for Powder and Nanomaterials, The 6th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (ICCCI).

〔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：
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号 (8 桁)：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。