

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 11 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20360103

研究課題名（和文） MEMS技術を用いた複合ナノ熱分析システムの開発

研究課題名（英文） Development of Nano-Thermal Analysis System with MEMS Technology

研究代表者

中別府 修（NAKABEPPU OSAMU）

明治大学・理工学部・教授

研究者番号：50227873

研究成果の概要（和文）：

本研究は、MEMS技術で作成される微小カロリメータを電子顕微鏡（SEM）やエネルギー分散型X線分析装置（EDXS）と複合化し、微小試料に対する超高速、高感度熱・質量分析を行う格段に分析能力の優れた複合ナノ熱分析システムの開発を目的としている。

このため、カンチレバー型微小カロリメータの共振を利用した極微量質量計測技術、SEMと微小カロリメータを組み合わせたナノ熱分析の複合化、微小試料を取り扱うサンプルマニピュレーション技術研究を実施した。

結果として、260~800ミクロン長さの微小なカンチレバー型のカロリメータをMEMS技術で製作し、マイクログラム～ナノグラム試料を金属、無機試料を対象とした熱分析、質量分析に関して以下の成果を得た。

微量質量計測技術に関しては、振動を光学的に検出し共振振動数を計測する方法に加え、歪ゲージを内蔵したカンチレバー型カロリメータを開発し、計測システムの簡素化を実現し、室温から800℃にわたる広い温度範囲でマイクログラム以下の微小試料に対して熱・質量計測が可能なが示された。

SEMにカンチレバー型カロリメータを内蔵した複合分析器では、低加速電圧式の卓上SEM内に質量計測機能を伴う微小カロリメータを導入し、微小な形状変化を観察しながら吸発熱が計測できる可視化熱分析を示すことができた。また、試料の組成をEDXSで調べる複合計測が可能なが分かった。

微小な試料をマニピュレートする方法としては、ニードル型プローブ表面の水分量を熱的に制御することで、付着力を1~10マイクロニュートンレベルで変化できることが示され、微小試料の付着型マニピュレーションに期待がもてることが示された。

研究成果の概要（英文）：

This project aimed to develop a combined nano-calorimetry system by combining the nano-calorimeter fabricated with the MEMS technology with SEM (Scanning Electron Microscope) or EDXS (Energy dispersive X-ray Spectroscopy). The nano-thermal analysis system has excellent analysis performance in mass and exo- or endothermic reaction measurement with visualization function for nano to microgram sample.

Following three techniques have been studied. Minute mass measurement method with mechanical resonance of the micro-cantilever type calorimeter, combination method between the nano-calorimetry and SEM observation, and micromanipulation method for handling the nano-gram level samples.

Following results to the mass and thermal analysis of micro- to nano-gram level metal

and non-organic samples have been obtained. The cantilever type calorimeter of 260 to 800 micro-meter length with thermal devices such as thermocouple, heater and thermopile was developed with the MEMS technology. Fast temperature scan of 1000 Kelvin per second order is available. Thus, the calorimeter is sensitive to faint exo- and endothermic reaction. The developed calorimeter also can be used in DTA (Differential Thermal Analysis) and DSC (Differential Scanning Calorimetry) modes.

As for the mass measurement technology, built-in strain gage detection method has been developed for detecting the mechanical resonance of the nano-calorimeters as well as an optical detection method. The auto-resonance system for the nano-calorimeter was developed with high compactness by the strain gage method and a positive feedback circuit. It was demonstrated that mass and thermal analysis of less than 1 microgram sample ranging from room temperature to 800 degree Celsius are available with the developed system.

In the combined nanocalorimetry with the SEM, the compact mass and thermal analysis system was introduced into the compact type SEM of low acceleration voltage type. It was demonstrated that the nanocalorimetry can be performed with observing the sample shape with sub-micrometer resolution. Moreover, another combined analysis investigating chemical species of sample surface is available by using the EDXS with the nanocalorimeter.

The micro-manipulation is also important topics for the nanocalorimetry. This research demonstrated controllability of adhesion force between a needle type manipulator and micro-sample with thermal method. In this method, the amount of water on the manipulator tip is controlled with spreading water from capillary in the manipulator and evaporation with heating the tip. As a result, the adhesion force can varies from 1 to 10 micro-Newton level. The possibility in the thermal adhesion control was demonstrated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	5,600,000	1,680,000	7,280,000
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2010年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
2011年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：MEMS, ナノカロリメトリ, 熱分析, 共振質量計測, マイクロマニピュレーション, SEM

1. 研究開始当初の背景

半導体微細加工技術で作られるマイクロマシンやマイクロセンサを含む MEMS 技術は、熱工学分野でもブレークスルーを生み出そうとしている。例えば、薄膜カロリメータによりインジウムクラスターの融解のサイズ依存性が観察され (M. Zhang et al. Phys. Rev. B, 62 (2000) 10548-10557), 原子間力顕微鏡のカンチレバープローブによるナノ〜ピコグラム試料の相転移熱の検出を示している (中川善嗣, 熱測定 27 (1), pp.30-38, 2000)。研究代表者も、カンチレバープローブ上に熱流計測センサ、ヒーター、温度センサを集積したプローブを開発し、ナノスケールでの温度画像計測が可能な走査型顕微鏡 (SThM) を開発し (O. Nakabeppu, et al, J. Thermal Analysis and Calorimetry, Vol.69, pp.727-737, 2002), 微小熱電対を集積したセンサによる沸騰現象の詳細計測 (中別府ほか, 日本機械学会論文集 B 編, 72-722, 2006), 薄膜熱電対を集積したセンサによる生体細胞の微量代謝熱モニターの開発 (中別府ほか, Thermal Science & Engineering, 14-4, 2006) など, MEMS の導入で従来不可能であった計測・分析を実現できることを示してきた。また, ナノグラムレベル試料を対象としたナノカロリメトリの研究開発が始められており, 新たなナノテクをサポートするツールとして期待がもたれている。

2. 研究の目的

格段に分析能力の優れた複合ナノ熱分析システムの開発を目標とし, 以下の3つの研究開発を研究の目的とした。①カンチレバー型熱分析デバイス上での極微量質量計測技術の開発。②ナノ熱分析と SEM を複合したナノ熱分析の高性能・複合化。③ナノグラム試料をプローブ上へ設置し熱分析を行い, 分析後に試料を除去するマイクロマニピュレーション技術の開発。

3. 研究の方法

4年の研究期間内で複合ナノ熱分析システムを開発し, その効果を実証するため, 極微量質量計測技術の研究, SEM 内で行うナノ熱分析の高性能・複合化研究, 試料を配置・除去するサンプルマニピュレーション技術の研究を, 熱分析デバイスの改良と共に実施した。

4. 研究成果

初年度には, MEMS 技術で製作した 500 ミクロン長, 温度走査用ヒータ, 温度計測用熱電対, 熱流検出用サーモパイル, 補償加熱用ヒータを持つ熱分析デバイスを用い, 微小試料を載せたデバイスの共振周波数を自動的

に検出し, 試料の質量を同定する共振質量計測システムを構築した。質量計測システムはナノグラムの分解能を持ち, 数マイクログラムの試料の質量計測ができることが分った。

また, 小型走査電子顕微鏡 (SEM) を導入し, ナノグラム質量計測と高速熱分析機能を持つカロリメータデバイスを SEM 内へ設置する準備研究とし, システムのコンパクト化を行い, 真空容器内での質量計測, デバイスの熱応答計測を実施した。上記カロリメータでは, 空気により付加質量として 70ng 程度があり, 熱コンダクタンスは真空環境に比べ約3倍となっていることなど, 不明であったデバイス周囲の空気の影響を評価した。

第2年度には, マイクロマニピュレーション技術の研究開発とマイクロカンチレバー式カロリメータによる熱・質量分析の特性研究を行った。

マイクロマニピュレーションでは, 先鋭化したキャピラリ管に微小ヒータを設置したメニスカスチップを開発した。管内水により先端部の濡れが増加した状態で微小物体の付着・取り上げを行い, ヒータ加熱による先端部の乾燥状態で微小物体の分離・設置を行うマニピュレーションが可能なことが示された。

カロリメータに関しては, マイクログラムレベルの試料に対して, 熱の出入りと質量変化を同時に観察する実験により, その有効性が示された。また, 温度走査により共振周波数がドリフトする課題が見つかったが, 時間差計測により試料正味の質量変化がナノグラムレベルで観察できることを示した。

第3年度は, SEM 内でのナノ熱分析と SEM 観察の複合化と針状プローブ先端の濡れを制御して微小試料をマニピュレートする技術の研究を行った。

SEM 内熱分析では, サブマイクログラムレベルのインジウムと金を試料とし, 熱分析中に融解・混合し合金化する反応を対象として, 相変化の潜熱, 反応熱の発生と形状変化を同時に観察することに成功した。従来の熱分析波形から現象を推定することと比較し, 形状や動きがミクロの視点でとらえられることは, 現象理解や分析力を効果的に高めることが示された。

マイクロマニピュレーションに関しては, メニスカスチップ先端部の濡れを熱的に変化させ, 基板上の微小物体 (ガラスビーズ) をチップに付着させて取り上げ, 任意の場所へ設置する作業が高い確率で実施できることが示された。微小球と対象として付着力計測では, 先端部の濡れ状態で約 15 マイクロニュートンの付着力が乾燥状態では 2 マイクロニュートン以下に低減することが示され, 微小物体のマニピュレーションに有効なことが示された。

最終年度には、複合熱分析法の性能向上と本研究の総括を実施した。微量質量計測技術に関しては、振動を光学的に検出し共振振動数を計測する方法に加え、歪ゲージを内蔵したカンチレバー型カロリメータを開発し、計測システムの簡素化を実現し、室温から800°Cにわたる広い温度範囲で熱・質量計測が可能なが示された。

SEM にカンチレバー型カロリメータを内蔵した複合分析器では、微小な形状変化を観察しながら吸発熱が計測できる可視化熱分析を示すことができた。

マイクロマニピュレーションでは、メニスカスチップの先端部表面の水分量を熱的に制御することで、付着力を1~10マイクロニュートンレベルで変化させられることが示された。また、ガラスビーズによる付着制御式マイクロマニピュレーションが機能することが確認され、微小試料の付着型マニピュレーションに期待がもてることが示された。

本研究課題は、ナノグラムレベルの微量質量計測技術とナノ熱分析が複合的にできることを実証し、ナノ~マイクログラム試料の熱分析を電子顕微鏡内で実施できることを示した。また、付着式のマイクロマニピュレーション技術の可能性を示したという点から、おおむね順調に進展したと判断できる。今後は、開発した微量熱質量分析技術を実施する機器開発の段階に入る必要があると考えられる。

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 3 件)

杉本拓也, 宮川幸弘, 中別府修, “MEMS 技術を用いたカンチレバー型カロリメータ”, 日本機械学会論文集 (C 編), 査読有, 76 巻 768 号, 2010, pp.1929-1930

加藤達彦, 中別府修, “マイクロマニピュレータ用メニスカスチップの研究”, 日本機械学会論文集 (C 編), 査読有, 76 巻 768 号, 2010, pp.1947-1948

Junichi ISHII, Osamu NAKABEPPU, “Nanocalorimeter for DTA and Mass Measurement in High Temperature Range”, Netsu Sokutei, 査読有, W39, 2012, pp.14-19

[学会発表] (計 27 件)

Osamu NAKABEPPU, “Nanocalorimetry with micro-cantilever probe”, 2nd International Forum on Heat Transfer (IFHT2008), 2008.9.19, @東京

Osamu NAKABEPPU, “Application of MEMS Technology to Thermal Analysis”, KSTP Symposium 8, 2008.4.24, Korea

中別府修, “MEMS を用いた微小熱分析技術の開発”, 日本機械学会 2008 年度年次大会, 2008.8.6, 横浜

杉本拓也, 宮川幸弘, 中別府修, “MEMS 技術を用いたカンチレバー型カロリメータ”, 第 1 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2009, pp.59-60

加藤達彦, 中別府修, “マイクロマニピュレータ用メニスカスチップの研究”, 第 1 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2009, pp.93-94

杉本拓也, 中別府修, “カンチレバー型カロリメータへの空気の影響評価”, 第 45 回熱測定討論会, 2009, p.116

加藤達彦, 中別府修, “マイクロマニピュレータチップと微小物体間に働く付着力の熱的制御性”, 日本機械学会熱工学コンファレンス 2010, 2010.10.30, 長岡

杉本拓也, 早川祐樹, 中別府修, “MEMS カロリメータを用いた SEM 内熱分析実験”, 第 46 回熱測定討論会, 2010.9.28, 三重

杉本拓也, 宮川幸弘, 早川祐樹, 中別府修, “MEMS を用いた複合熱分析法の研究 (熱・質量同時分析)”, 第 47 回日本伝熱シンポジウム, 2010.5.26, 札幌

Junichi ISHII, Osamu NAKABEPPU, “High Temperature Thermal Analysis and Mass Measurement with Heat-Resistant MEMS Calorimeter”, 6th International & 8th Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011, 2011.8.3, Minami Ohsawa

早川裕樹, 石井淳市, 中別府修, “カンチレバー型 MEMS カロリメータを用いた微小熱分析法の開発”, 第 47 回熱測定討論会, 2011.10.22, 桐生

石井淳市, 早川裕樹, 中別府修, “高温熱分析用 MEMS カロリメータによる熱分析・質量計測の研究”, 第 47 回熱測定討論会, 2011.10.22, 桐生

Junichi ISHII, Hiroki HAYAKAWA, Osamu NAKABEPPU, “Micro-Thermal Analysis with Cantilever Type MEMS Calorimeter (Experiment

of High Temperature Thermal Analysis)", The
8th KSME-JSME Thermal and Fluids
Engineering Conference (TFEC8), 2012.3.18,
KOREA

[その他]
ホームページ等
http://www.isc.meiji.ac.jp/~mte_lab

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中別府 修 (Osamu NAKABEPPU)

明治大学 理工学部 教授

研究者番号 : 50227873