219103 MEMS カロリメータを用いた同時熱質量分析 Simultaneous Thermal and Mass Analysis with MEMS Calorimeter

○ 早川裕樹 (明治大院) 杉本拓也 (明治大院)

学 石井淳市 (明治大学) 正 中別府修 (明治大学)

Hiroki HAYAKAWA, Yukihiro SUGIMOTO, Junichi ISHII and Osamu NAKABEPPU

Dept. of Mechanical Engineering, Meiji University, Higashimita1-1-1, Tama-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa

Simultaneous measurements of micro thermal analysis and mass measurement were demonstrated with a cantilever type MEMS calorimeter. The fabricated cantilever type MEMS calorimeter having low heat capacity and high thermal resistance can conduct nano-gram level thermal analysis with high speed temperature scan. Furthermore, mass of the order of nano-gram is available using the mechanical resonance of the cantilever. Dehydration process of sub-micro-gram $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ was simultaneously analyzed in a SEM, stepwise mass reduction and corresponding endothermic peaks were observed. Sublimation process of tiny Menthol was also analyzed in the air. In an intermittent series temperature scan, stepwise mass reductions of nano-gram order and sublimation heat peaks in the DTA curve were observed.

Keywords: MEMS, Nano-calorimetry, Resonance mass measurement, Simultaneous measurement

1. 結論

近年、高感度・高応答性を備えた MEMS センサによる熱センシング技術の開発が進み、微小試料を対象とするナノ熱分析が実現されている⁽¹⁾。これまで、著者らはナノ熱分析に加え、カンチレバー型センサの共振特性によりナノグラム級試料の質量計測が可能なカンチレバー型チップカロリメータを開発してきた⁽²⁾。最近の研究では、センサを SEM 内に導入することによって、分析中試料の状態変化を観察することが可能となっている。

本稿では、DTA と共振質量計測の同時計測技術の開発を目的とし、温度走査中に吸熱を伴い質量が変化する硫酸銅五水和物とメントールに対し、同時分析を実施した結果を報告する。

2. カンチレバー型 MEMS カロリメータ

分析に使用したカンチレバー型チップカロリメータのデザインと写真を図 1 に示す。長さ 420 μm 、幅 280 μm 、厚さ 5 μm のカンチレバー部にクロム・ニッケルの薄膜による温度計測用熱電対、熱流計測用サーモパイル、温度走査用ヒータ、補償加熱用ヒータを集積している。本センサは、低熱容量、高熱抵抗、高集積化により 10,000K/s を超える高速温度走査、nW レベルの微量熱量の検出が可能である。また、カンチレバーの先端に付加した試料質量に応じて共振周波数が変化するカンチレバー構造の共振特性を利用し、10ng レベルの分解能で試料の質量計測が可能である。

Fig. 1 Design and photo of the cantilever type calorimeter

3. メントールの昇華の熱・質量同時分析

常温で昇華性を持つメントールに対し、大気中で同時計測を実施した。実験は、ヒータによって室温からメントールの融点 43°C 以下の 35°C まで 5 秒周期で数十回昇降温を繰り返し、温度と共振周波数を記録した。図 2 は、温度走査 1 回目から 4 回目までの結果を代表的に示したものであり、グラフの上段・中段・下段は、それぞれ、共振周波数変化、DTA 曲線、ヒータへの印加電圧を示している。

共振周波数の右上がりの全体的な傾きは、メントールが非加熱状態でも昇華を行い、質量が減少している事を示している。温度走査中に見える正のピークは、昇温・降温に伴う SiO_2 カンチレバーのヤング率の変化 ($dE/dT > 0$) を反映したもので、この間の質量変化を隠してしまっている⁽³⁾。そのため、温度走査中の質量変化ではなく、温度走査前後の共振周波数変化に着目し、加熱による昇華速度の増加に対応する質量減少量 Δm_{heat} を求めることとした。また、DTA 曲線からも、温度走査中の昇華速度の増加に対応する吸熱ピークが確認できる。

図 3 のグラフは、各温度走査毎の質量減少量 Δm_{heat} の総和を横軸に、吸熱量 ΔQ_{endo} の総和を縦軸に示している。このグラフの傾きは昇華潜熱 L になり、結果は昇華潜熱が一定であることを示す直線となっている。また、計測された昇華潜熱は $L=92\text{kJ/g}$ となったが、文献⁽⁴⁾では、メントールの潜熱は、0.51kJ/g であり、極端に異なる数値となった。このギャップの原因は不明であり、今後の課題である。

4. 硫酸銅五水和物の脱水

硫酸銅五水和物は昇温すると、40,110,210°C において 3 段階の脱水が生じ、吸熱を伴い質量が減少する。この反応を対象に、熱分析と共振質量計測を SEM 内で行う複合熱分析⁽⁵⁾を実施した。

図 4 は温度走査前後の試料の SEM 画像であり、白線で囲んだ約 475ng の試料は、脱水によって一回り小さくなるとともに、脱水に伴う力学的作用で僅かに移動した様子が観察できる。実験は、SEM 内の真空環境下(100Pa)にて行い、カロリメータ上のヒータに電圧を印加し、室温から 250°C までの等速昇降温を 10 秒周期で連続して 2 回行い、その間の熱電対信号とカロリメータの共振周波数を記録した。

Fig. 2 Simultaneous measurement to conduct thermal analysis and resonance mass measurement of Menthol of 140ng.

Fig. 3 Relationship between total endothermic heat and total variation of mass in all temperature scanning

図5の上段が共振質量計測、下段がDTAの結果で、DTA曲線の2つの吸熱ピークに対応して、質量減少が2段階に生じているように見ることができる。

脱水信号は、温度走査1回目の加熱過程でのみ観察され、5秒以降の冷却過程、2回目の温度走査では、質量変化と吸熱ピークのいずれも計測されていない。このため、図5の作成は、1回目の温度走査データをサンプルデータ、2回目の温度走査データをリファレンスデータとする示差操作で作成している。また、質量計測では、温度走査に伴う共振周波数変化も生じているが、示差操作により質量変化の信号のみを抽出している。

2段階と見られる各段階の脱水開始温度は吸熱ピークから85°C、120°Cであり、上記の一般的な3段階の硫酸銅五水和物の脱水開始温度と異なっている。この理由として、本計測がSEM内の真空環境で実施され水和状態が変化した、試料が微小で組成に偏りがある、温度走査が極めて速く非平衡な脱水現象を観察しているなどが考えられるが、決定的なことは不明である。

脱水に伴う質量減少量は共振質量計測では51ng。DTAでは、吸熱ピーク面積から吸熱量404μJ、標準脱水潜熱16.74kJ/g⁽⁶⁾から質量24ngとなった。両者の良い一致は得られなかったが、ナノグラム級試料の同時分析が実施できることが示された。

Before dehydration

After dehydration

Fig. 4 CuSO₄ sample on the cantilever type calorimeter

Fig. 5 Thermal analysis and resonance mass measurement of 470ng CuSO₄ · 5H₂O

5. 結論

MEMS カロリメータによって、メントールの昇華と硫酸銅五水和物の脱水を対象に熱分析と共振質量計測の同時計測を実施した。メントールの分析では、DTA で計測された吸熱量と共振質量計測で計測された質量減少量に比例関係が確認された。硫酸銅五水和物の脱水過程では、吸熱と質量減少が対応して観察され、SEM による微小試料の観察ができることが示された。今後は、MEMS カロリメータによる微小試料の種々の現象観察、分析に関して調べる予定である。

参考文献

- (1) M. Yu. Efremov, E. A. Olson, M. Zhang, S. L. Lai, F. Schiettekatte, Z. S. Zhang, L. H. Allen. *Thermochimica Acta* 412, (2004), pp13-23.
- (2) O. Nakabeppu, "Nanocalorimetry with Micro-Cantilever Probe", *Proc. International Forum on Heat Transfer*, 2008.
- (3) 杉本, 宮川, 早川, 中別府, 第47回日本伝熱シンポジウム講演論文集, Vol. II+III, (2010), pp284-2851
- (4) J. S. Chickos, D. L. Garin, M. Hitt, G. Schilling, *Tetrahedron*, Vol. 37, (1981), pp2255-2259.
- (5) 杉本, 早川, 中別府, 日本機械学会 第2回マイクロ・ナノ工学シンポジウム講演論文集, (2010), pp43-44
- (6) S. de Castelnovo, J. B. Harness and I. J. McColm, *J. Thermal Anal.*, Vol. 63, (2001), pp233-247.