

チップセンサーを用いた簡易型マイクロ熱分析システム

熱容量の測定方法には試料の量や性質、形態、温度領域に応じたさまざまな方法があります。本研究室で取り扱っている測定方法としては断熱法や緩和法、示差走査熱量分析 (DSC)、交流法などがあります。その中で DSC は主には高分子材料や医薬品などの研究、品質管理において、材料の温度に対する状態変化を明らかにするためなどに広く用いられている装置で、融点、ガラス転移点、結晶化、熱履歴の検討などが可能です。温度のスキャンによって比較的簡便に熱的なデータが取得できますが、1 次の相転移など潜熱の出入りがある系を対象にした測定手法です。一方で、固体のバルク結晶や粉末ペレットなどは緩和法という方法で測定することができ、市販装置でも 10 mg 程度で熱容量の測定をすることができ、熱容量の測定を行うことができます。両者の特徴、すなわち DSC の簡便さと緩和法の精度の高さを組み合わせ、小型試料に対して小型のチップセンサーを用いて、20 K ~ 300 K 程度の領域で相転移の有無を検出する装置を作成してみました。DSC は熱流速型と入力補償型の二つのタイプに分けられますが、今回は入力補償型を採用しました。同じサイズ、材料で作られた二つの試料台にそれぞれ温度計を取り付け、一方に測定試料を、もう一方に基準物質を置いて一定の速さで加熱し、二つの温度が等しくなるように加えた熱エネルギーを温度の関数として測定します。試料が転移を起こし、吸発熱をおこした場合の熱流が変化するので、それがピークとして記録されます。ピーク面積を算出することで、転移エンタルピーとなります。熱容量測定のほかの方法に比べ、走査型の測定のため分解能は落ちますが、潜熱を測定できるため一次相転移の検出ができ、また短い時間で簡易的に測定できます。双子測定のため熱漏れの効果を打ち消すこと、試料台、ヒーター、温度計などの熱容量を差し引くことで 1 mg 以下の微量試料でも高精度の測定ができます。DSC は主に高温領域を目的として測定されていましたが、温度計に薄膜型の Pt センサーを用い、20 K ~ 300 K までの低温領域でも測定を可能にしました。そして、それぞれの温度計の側面に補償用のヒーターとして室温抵抗が 100 Ω の酸化ルテニウムのチップを取り付け、リード線には 0.025 mm のコンスタンタン線を用いました。Fig. 1 に装置の概略を示しています。ステージは Pt センサーの台座をそのまま用いており、ヒーターは酸化ルテニウムの極微チップ ($0.36 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$) を使っています。試料は少量のグリースで台座に貼り付けます。このあたりは緩和型の熱測定と同様の方法をとっています。

動作確認の実験として DSC としての補償のプログラムを組む前に DTA (示差熱分析) として二つの温度計の温度差からピークを検出する実験を行いました。測定試料はシリコンゴム 0.609 mg で融点での吸熱反応の測定です。一次転移のため、潜熱を伴った熱的な効果が大きいので比較的検出しやすいと考えました。四角くきったシリコンを微量の Apiezon N グリースを用いて、白金温度計の裏に貼り付け、もう一方の温度計は空のままにしました。炉を一定速度 (0.5 K min^{-1}) で昇温し、二つの温度計をモニターしました。ここでは 238 K からの融解による吸熱反応を検出ことができました (Fig. 2)。DTA では温度変化しか測定していないので、熱物性の変化しかとらえることができませんでした。

補償用ヒーターを用いて、温度差の補償も試みました。前述と同じ条件で炉の昇温に加えて、試料温度とブランク温度と一定にするため、 ΔT に比例した電流をヒーターに流し、加えたパワーを計算したものを Fig. 3 に示しています。加えた熱量から試料の熱容量に相当するピークをとらえていますが、現段階では完全に温度差を補償しきるにはまだ改良が必要であり、開発途中となっています。

今後は入力補償のプログラムを確立することで定量的に潜熱をとらえること、ガラス転移や磁気転移、超伝導転移などの二次転移をおこす他の試料を測定することで、性能の評価に伴い、測定感度の向上に努めていきたいと思います。

(石田麻優子、中澤康浩)

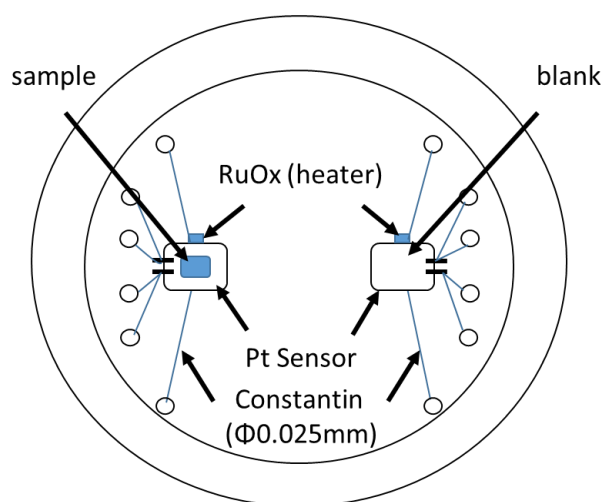


Fig. 1. Schematic illustration of our constructed cell.

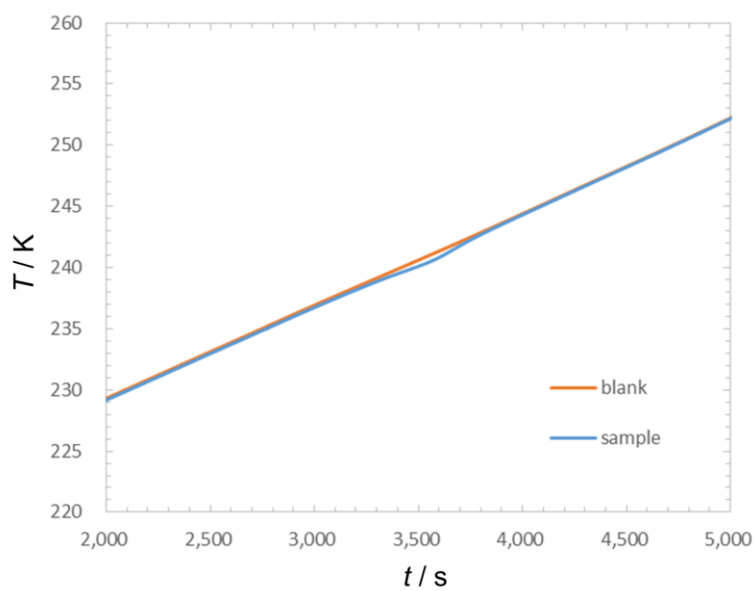


Fig. 2. DTA curve of the silicone rubber.

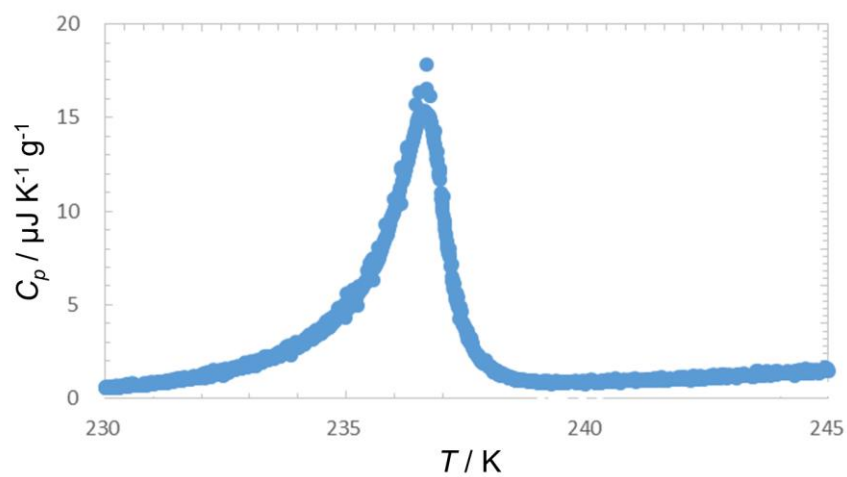


Fig. 3. Heat capacity calculated from the amount of compensation.