


 解説

# ナノカロリメトリ

中川善嗣

(受取日：1999年12月17日，受理日：1999年12月22日)

## Nanocalorimetry

Yoshitsugu Nakagawa

(Received December 17, 1999 ; Accepted December 22, 1999)

A new type of calorimetry which uses a micromechanical probe as a "bimetallic" temperature sensor is reviewed. The calorimetry has a theoretical heat detection limit of the order of 20 fJ and a time resolution of 0.5 ms. In the investigation of rotator phase transitions of *n*-alkanes, we obtained a heat sensitivity of 0.5 nJ for a sample mass of 7 pg with a time resolution of 0.5 ms. Methods for precise quantification of the transition enthalpies are discussed.

### 1. はじめに

DSCに代表される従来の熱分析手法は、検出可能な熱量の下限が0.2 mJ程度であり、通常、分析にはミリグラムオーダーの試料を必要とする。また、時間分解能（装置の応答の時定数）は、2秒程度なので、速い過程をとらえることができない。これらの制限は、主に、試料温度を測定する系の熱容量に起因する。一般に、測定系の熱容量が大きいほど、熱量測定の感度が低下し、応答時間も長くなる。したがって、非常に小さな温度測定系を作製すれば、高感度かつ高速な熱分析が可能になると期待される。ここから、走査型プローブ顕微鏡<sup>1)</sup> (Scanning Probe Microscopy: SPM) の技術を熱分析に応用しようというアイデアが生まれた。本解説で紹介するマイクロメカニカル・カロリメトリは、そのような試みの一つであり、筆者の知る限り、現時点において最も高感度かつ時間分解能の高い熱分析手法である。

### 2. 走査型プローブ顕微鏡による熱の検出

本論に入る前に、まず、SPMと熱との関わりの歴史について振り返ってみる。SPMは、レンズを使わずに、探針で試料表面をなぞりながら表面の微細形状や物性分布を画像化する一連の顕微鏡の総称である。BinnigとRohrerによる走査型トンネル顕微鏡<sup>2)</sup> (Scanning Tunneling Microscopy: STM) の発明に端を発するSPMは、この十数年の間にめざましい発展を遂げた。探針と試料との間に働く様々な相互作用を利用することによって、現在までに数十種類以上のSPMが実用化されている。中でも、探針と試料との間に働く原子間力をとらえて表面微細形状を画像化する原子間力顕微鏡<sup>3)</sup> (Atomic Force Microscopy: AFM) は、生物学から半導体産業までの幅広い分野において活用されており、現在では、基礎研究だけでなく、製造工程における品質管理にまで用いられるに至っている。

探針と試料との熱的相互作用を利用するSPMの試みは、

比較的初期からなされてきた。その最初のもは、Williams と Wickramasinghe によって1986年に発表された走査型熱プロファイラ<sup>4)</sup> (Scanning Thermal Profiler: STP) である。この装置は、加熱した探針を試料から一定距離隔てて走査することにより、試料表面の幾何学的なプロファイルを得る。探針先端には微小熱電対が形成されており、探針から試料への熱伝導による先端の温度低下をとらえることができる。温度低下量は、探針-試料間距離に敏感であり、試料の材質にはあまり依存しない。このことを利用して、STP では、熱電対の出力が一定になるように探針の高さを調節することで、探針-試料間距離を一定に保つ。

STP の開発のねらいは、絶縁物でも高分解能で表面プロファイル測定できるようにすることにあつた。当時、導電性表面の超高分解能プロファイル測定にSTMが用いられていたが、絶縁物には有効な手法がなかったからである。しかし、この目標は、STPの一步先に発表されたAFM<sup>3)</sup>のほうが、より高いレベルで達成してしまった。STPは、AFMと比べて、探針をより遠ざけた状態で走査できる、柔らかい表面や液体の表面でも観察できるなどの利点を持つが、分解能と手軽さの点では遙かに及ばない。このため、現在では、歴史にその名をとどめるのみとなっている。

STPでは、熱が、探針と試料との近接検出に利用されているのであるが、その後、積極的に、試料の熱的な性質の観察に用いようとする試みがなされた。Weaverらは、STM観察において、探針と試料との材質が異なる時、探針-試料間に熱起電力が発生することを利用して、試料表面における熱の発生を $\sim 50$  nmの分解能でとらえ、極微小領域における光の吸収スペクトルを得ることに成功した。<sup>5)</sup> このように、電子のトンネル領域まで近づけた探針と試料との熱電効果によって温度を測定する装置を、特に、「トンネル温度計 (Tunneling Thermometer)」と呼んでいる。Williamsらは、同様の装置によって、試料面に垂直に温度勾配を作ったときの熱起電力の分布を原子分解能で観察した。<sup>6)</sup> 得られた信号は、試料中での電子の化学ポテンシャルの温度微分に相当するため、この方法は、走査型化学ポテンシャル顕微鏡と呼ばれる。一方、Nonnenmacherらは、AFMフィードバック(試料と探針との間に働く原子間力を一定に保つよう、探針の高さを調節する)を利用したトンネル温度計(ただし、熱起電力測定はケルビン力顕微鏡<sup>7)</sup>による)によって、熱した探針の先端の温度低下を測定し、熱伝導性のマッピングを行なった。<sup>8)</sup>

トンネル温度計は、空間分解能に関しては、究極ともいえる原子レベルにまで達しているが、適用できる系の制限が大きいという欠点がある。というのも、試料が熱電対の一方の役割を果たさねばならないからである。試料は導電性のものに限られ、しかも、面内で温度マッピングを行う

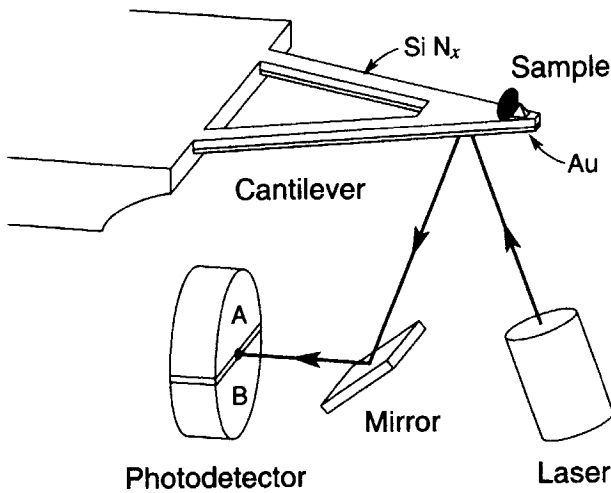
場合には、表面組成が均一である必要がある。これでは、実用的な表面の温度分布をとらえることはできそうにない。そこで、最近では、探針側だけで完結した温度センサーを持ち、かつ、AFMフィードバックによって探針-試料間距離を調節する方法が研究の中心となっている。<sup>9-15)</sup> 温度センサーとしては、熱電対<sup>9,11,13,15)</sup> 抵抗線<sup>10,12,14)</sup> などが代表的である。

Pytkkiらは、プローブに白金製の抵抗線を用いて加熱と温度測定とを行ない、AFMフィードバックによって表面を走査する装置を開発した。同様の装置は、最近、 $\mu$ -TAと称して市販されている。<sup>16)</sup>  $\mu$ -TAは、(1)一定電力で加熱しながら表面走査して温度を測定し、熱伝導性の分布を画像化する、(2)交流加熱しながら表面走査して温度の変調成分を検出し、熱拡散性をマッピングする、(3)探針を1点に止めて、一定速度で昇温するように加熱電力を制御し、熱分析を行う、などの機能を持つ。この装置は、熱を利用したSPMの、現在における一つの完成形であると言えよう。

### 3. マイクロメカニカル・カロリメトリ<sup>17-19)</sup>

熱を利用したSPMの開発の延長上において、Gimzewskiらは、1994年、マイクロメカニカル・カロリメトリを提唱した。<sup>17)</sup> これは、AFMに用いられる微細加工カンチレバーの「バイメタル」効果を温度検出に用いる熱量測定法である。Fig.1にマイクロメカニカル・カロリメトリのための装置の模式図を示す。代表的なカンチレバーの材質は窒化ケイ素( $\text{SiN}_x$ )であり、片面に金が蒸着されている。窒化ケイ素に比べると、金の方が熱膨張係数が大きいので、温度が上がると、バイメタル効果により、カンチレバーは窒化ケイ素側に反る。この反りを、カンチレバー先端付近に当てたレーザー光の反射方向の変化を利用して検出する。検出の仕組みはAFMに一般的に用いられている光てこ方式<sup>20)</sup> そのものである。この方法で測定されるカンチレバーのたわみは、カンチレバーの温度に対応している。正確に言えば、カンチレバーの長手方向に温度分布があるときには、その平均温度に対応する。AFM用カンチレバーのサイズは、通常、長さ100~200  $\mu\text{m}$ 、幅20~40  $\mu\text{m}$ 、厚さ0.5~1  $\mu\text{m}$ と小さいため、非常に熱容量の小さな(典型的なもので $\sim 3$  nJ K<sup>-1</sup>)温度計が実現できる。

SPM技術を利用した温度センサーとしては、バイメタル以外に、抵抗線や熱電対などが考えられ、実際にそれらを用いた研究もなされている。その中で、バイメタル方式の利点として、市販のAFM用カンチレバーをそのまま用いることができること、装置的にも単純であり、AFMを少し改造するだけで実現できることなどが挙げられる。反面、熱電対方式や抵抗方式に比べると、カンチレバーの反りの検出のためにレーザーを当てておく必要があり、そのために



**Fig.1** Schematic illustration of a micromechanical calorimeter. The bend of the "bimetallic" cantilever is detected by the optical deflection method.

光の径路を確保しなければならないのはもちろん、レーザーによる加熱などが問題になることがある。

マイクロメカニカル・カロリメトリの検出下限については、Barnesらによって、カンチレバーの光吸収を用いた実験と理論的考察がなされている。<sup>19)</sup> それによると、150 fJが実現され、理想的な条件下では20 fJのオーダーまで低減可能であるとされている。この値は、まだ分子1個の化学反応をとらえられるレベルにはほど遠いが、例えば、一個の原子核の崩壊に伴う発熱ならば十分に検出できる。一方、時間分解能に関しては、カンチレバーの熱的応答時間が下限を決めており、市販のAFM用カンチレバーでは0.45 msが得られている。<sup>19)</sup>

なお、マイクロメカニカル・カロリメトリは、通常、カンチレバー上での吸発熱を測定するものであり、SPMの分類には属さないが、試料表面の温度分布を画像化する目的に応用された例<sup>21)</sup>もある。

#### 4. マイクロメカニカル・カロリメトリの熱分析への応用

マイクロメカニカル・カロリメトリは、当初、カンチレバー上での化学反応による発熱量の測定に用いられた。この手法を極微量試料の熱分析に応用したのは、IBM Zurich研究所のBergerらである。<sup>22)</sup> 彼らは、カンチレバーの上に試料をのせて全体を炉に収め、炉の温度を上昇/下降させながらカンチレバー温度を読み取った。試料が相転移を持たない場合には、カンチレバー温度は炉と同じように上昇/下降する（厳密には、試料とカンチレバーの熱容量による遅れがあるはずであるが、通常の実験条件ではその影

響は無視できる)。試料が相転移を起こすと、吸発熱によって、試料温度は炉の温度と一致しなくなる。このため、加熱・冷却曲線上に相転移を示すピークが現れる。Bergerらは、この方法によって、わずか4.2 ngのトリコサン(C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>)の回転相転移をとらえた。<sup>22)</sup> このときの測定熱量は~0.3 μJであり、時間分解能は~200 msであったと考えられる。

さて、筆者は、1997年7月から1998年6月まで、SPM関係の研究を行うため、スイスのバーゼル大学に留学する機会を得た。留学先での研究テーマを模索していたときに出会ったのが上述のBergerらの論文である。彼らの得た値は、超微量熱分析として画期的なものではあったが、熱感度~20 fJ、時間分解能~0.5 msとされるマイクロメカニカル・カロリメトリの限界を極めたものでないことは明らかである。そこで、筆者のテーマとして、どこまで限界に迫れるかを追求してみることにした。結論から言えば、7 pgの試料の相転移に伴う0.5 nJの発熱を0.5 msの時間分解能で測定することができた。<sup>23,24)</sup> 以下に筆者らが行った実験を紹介する。

#### 5. マイクロメカニカル・カロリメトリによる熱分析の実際

##### 5.1 装置

**Fig.2**に筆者が用いた装置の写真を示す。この装置は、もともと留学先の研究室で使われていた「ホームメイド」AFMを熱分析用に改造したものである。上部に見える炉は銅製で、外径19 mm、内径4 mm、長さ12 mmの円筒形（下半分はセラミックス製のフランジに隠れて見えていない）である。上下の開口部にはガラスがはめ込んであり、気流によるカンチレバーのゆらぎを防いでいる。内部にはカンチレバーを水平に固定できるスリットが設けられている。下側からレーザー光をカンチレバー先端に照射し、反射光を反射鏡を使って検出器（2分割フォトダイオード）に導いている。

余談になるが、この装置のもとになったAFMは、IBM Zurich研究所のChristoph Gerberが組み立てたものである。（たまたま別件でこの装置のところに来てきた彼自身に聞いて知った。）GerberといえばSPMの世界では装置製作者としてあまりにも有名であり、ノーベル賞を受賞したBinnigとRohrerの研究にも、彼の装置面での功績が大きかったといわれている。そんな装置を使っていることに感激を覚えた。

加熱は炉に巻いてあるシースヒーターに電流を流すことによって行う。冷却はヒーター電流を切り、自然冷却にまかせる。なお、外部からの振動はノイズとなってデータの質を落とすので、実験室内の風と音の影響を避けるために

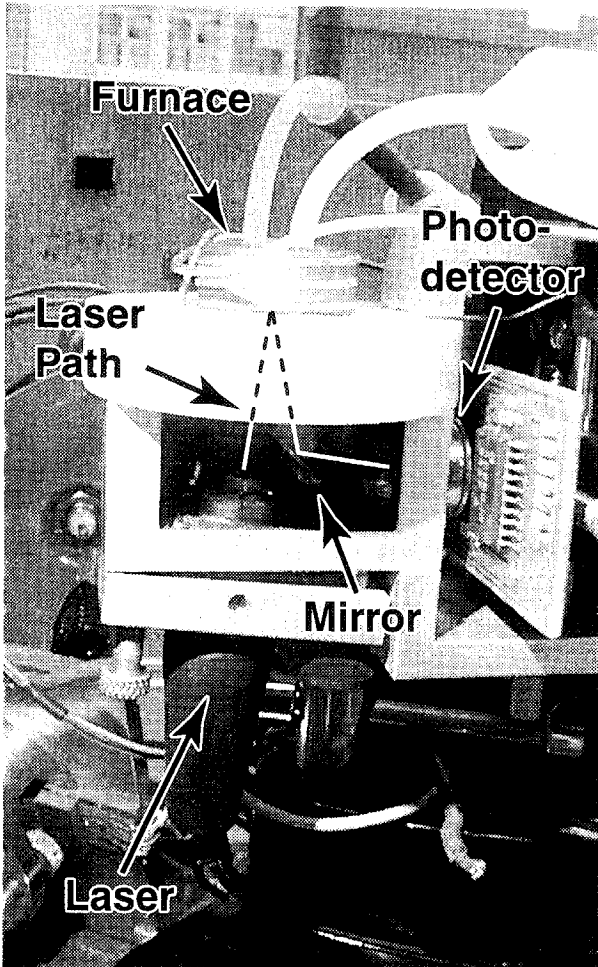


Fig.2 Photograph of a micromechanical calorimeter.

心臓部を金属製の防音箱の中に収め、さらに床振動の影響を避けるために防音箱を空気パネ式の除振台の上に置いて測定した。このあたりの注意はSPMと共通している。

検出器の出力 (A マイナス B 信号) は、炉の温度をモニタする熱電対の出力とともに、横河電機製のデータレコーダDL708を用いて取り込んだ。マイクロメカニカル・カロリメトリの高い時間分解能を活かすため、データのサンプリングは5,000点/秒で行った。このレートで200秒間のデータを取り込むと、1測定あたりのデータ点数は100万にも達する。以下に紹介する測定結果は、すべて、このような大きなデータファイルから時間軸上の一部を抜き出したものである。

### 5.2 テトラコサンの回転相転移の測定

まず初めに、テトラコサン ( $C_{24}H_{50}$ ) の回転相転移を測定した。一般に、炭素数が20~30のn-アルカンは、融点の少し下で固相転移 (炭素数によっては複数) を示す。<sup>25,26)</sup> 固相転移から融点までの状態は、回転相と呼ばれている。炭素数が24のテトラコサンは、融点が50.8℃であり、48.1℃に回転相転移をもつ。<sup>26)</sup> この相転移を調べるため、

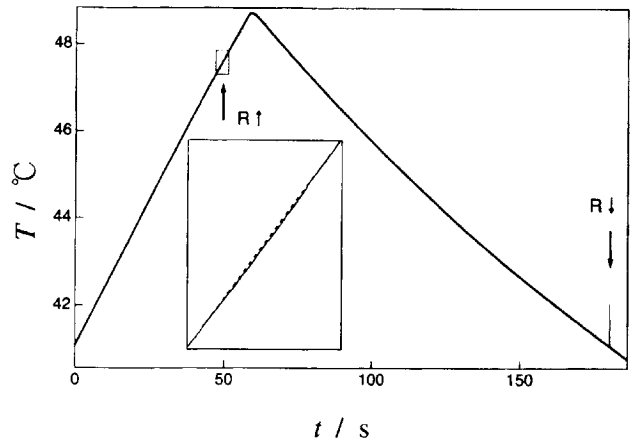


Fig.3 Thermal trace of a 15 ng tetracosane flake measured by micromechanical calorimetry. The up and down arrows indicate the R ↑ and R ↓ transitions, respectively. The inset plot shows a magnified and smoothed trace in the R ↑ transition region denoted by a small rectangle. The dashed line in the inset is the baseline.

15 ng のテトラコサンを市販のAFM用V字型カンチレバーの先端に乗せ、Fig.2の装置を用いて加熱・冷却曲線を測定した。加熱は、一定ヒーター電力 (2.2 W) で行い、温度が48.5℃に達した時点でスイッチを切った。得られた結果をFig.3に示す。図の縦軸は、測定されたカンチレバーの反りを温度に換算したものである。横軸58秒の付近で加熱から冷却へ転じている。前半の加熱部分では、47.5℃付近にブロードな吸熱ピーク (R ↑ 転移) があり、冷却部分では、41℃付近に非常に鋭いピーク (R ↓ 転移) が認められる。なお、融点まで温度を上げなかったのは、いったん試料が融けると、カンチレバー上を濡れ広がり、レーザー光の反射を乱して測定自体が不能となるからである。

それぞれのピークからベースラインを差し引いてプロットしたものをFig.4に示す。ドットで示されているのが実測のピークであり、実線で示されているのはピークの積分曲線である。これらの図より、低温相から回転相への転移 (R ↑ 転移) とその逆 (R ↓ 転移) とでは、ピークの形状に大きな違いがあることがわかる。すなわち、前者は高さが約10 mKで幅が2秒もあるのに対し、後者は高さが約1 Kで半値幅は約20 msと非常にシャープである。しかも、後者の転移温度は前者よりも6℃以上低い。このような違いは、R ↓ 転移が大きな過冷却を示していることに起因する。R ↓ 転移においては、相転移中に試料温度がいったん大きく上昇している。これは、平衡状態では考えられないことであり、過冷却状態から一気に相転移が起きたものと解釈できる。

少し話は逸れるが、このR ↓ 転移のシャープなピークを、

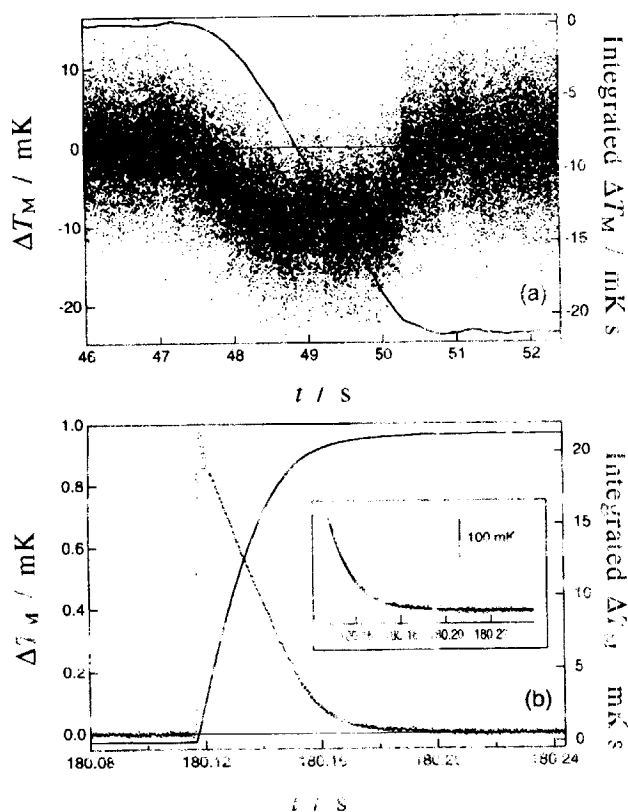


Fig.4 (a) R↑ and (D) P↓ transition peaks after baseline removal (in dots) and their integrals (in solid lines)

最初は見逃していた、というのも、この実験を始めた当初は、相転移においては温度が停滞するはずだという先入観があり、このような速い過程を考えていなかったからである。それゆえ、データのサンプリング周波数を遅く（1～10 Hz程度）設定していた、そのような条件では、ピークが現れたり現れなかったり、という種類ごとの再現性がなかった。そのため、時々現れる鋭いピークは、相転移に伴う試料の収縮による「応力効果」だと解釈していたのである。実際、試料からの応力でカンチレバーが反ることによるアーティファクトは、マイクロメカニカル・カロリメトリに頻りに現れる。しかし、いくら探しても「本当の」発熱ピークが見つからず、実験方法や装置の何度にもわたる改良の末、数ヶ月後にやっとこのピークが目的のものであるという確信を得た。（もっとも、その間に、一度n-アルカンをあきらめて別の物質を試していたという事情があった。）

さて、ピーク面積から吸発熱量Qを定量することができる。今、試料と炉との温度差をΔTで表すと、カンチレバーの熱コンダクタンスをαとして、Qは、次式で与えられる。<sup>23)</sup>

$$Q = \alpha \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (1)$$

Fig.1の方式で測定されるのは、試料温度そのものではない

く、カンチレバーの平均温度である。カンチレバーが細長い短冊形であり、試料がその一端に取り付けられている（実際にはV字形カンチレバーを用いているが、近似的に同等の扱いが可能である）場合、カンチレバーの熱容量を無視すると、試料の吸発熱はカンチレバー上に一定の温度勾配を作る。カンチレバーの根元は炉の温度に等しく、先端は試料温度に等しいと仮定すると、測定される温度差ΔT<sub>M</sub>はΔT/2に等しいため、

$$Q = \alpha \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = 2\alpha \int_{t_1}^{t_2} \Delta T_M dt \quad (2)$$

となる。<sup>23)</sup> αの値は、カンチレバーの形状と、材質のマクロな熱伝導率とから、5.3 × 10<sup>-6</sup> W K<sup>-1</sup>と見積もられる。積分値をFig.4から読みとり、(2)式に従って相転移熱を求めると、R↑転移については5.6 kJ mol<sup>-1</sup>、R↓転移については5.2 kJ mol<sup>-1</sup>を得る。これらの値は、転移熱の文献値<sup>26)</sup> (31.3 kJ mol<sup>-1</sup>) のわずか1/6しかない。

実測値がこのように小さくなる原因は、検討の結果、測定雰囲気である空気が、対流や伝導によって熱を運ぶためであると結論された。実際、空気に比べて熱伝導率が6倍も大きいヘリウム中で同じ測定を行うと、得られる値は空気中の約1/3になった。これは、マイクロメカニカル・カロリメトリにおいて、測定雰囲気の影響が非常に大きいことを意味する。もっとも理想的なのは、熱伝導が無視できるような高真空中で測定を行うことであろうが、ここで用いたn-アルカンに限ってはそれは不可能であった、というのも、真空中でナノグラムレベルの試料を加熱すると、相転移を起こす前に昇華してしまったからである。大気中の測定においても、後で示すように、空気の影響を装置定数に含めて「標準試料を用いて校正」しておけば、正確な定量が可能となる。

校正による定量の妥当性についての議論に入る前に、カンチレバーにのせた微量試料の質量をどのようにして測定したかについて触れておく。カンチレバーは一種のパネと考えることができる。その共振周波数fは、カンチレバーのパネ定数kと有効質量M\*、試料質量mによって、

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m + M^*}} \quad (3)$$

と表される。したがって、試料をのせる前後の共振周波数f<sub>0</sub>、fをそれぞれ測定すれば、試料質量は

$$m = \frac{1}{4\pi^2} \left( \frac{1}{f^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (4)$$

から求めることができる。<sup>27)</sup> カンチレバーを特に加振しなくても、たわみ信号（A マイナス B 信号）には熱励起の振

動が重畳している。これをフーリエ変換することによって共振周波数を求め、質量を算出した。ここで用いた測定系（V字型カンチレバー使用）では、質量の検出限界は約20 pgであった。なお、温度を変化させながら質量が測定できることから、マイクロメカニカル・カロリメトリの装置は、超微量熱天秤として使用することも可能である。実際、Bergerら<sup>28)</sup>も筆者ら<sup>29)</sup>もそのような試みを行ない、数十～数百ngの試料の重量変化の測定に成功している。

### 5.3 トリコサン測定による定量性の検証

前節で述べた測定雰囲気の影響を補正するため、定量式を下のように変更する。

$$Q = A \int_{t_1}^{t_2} \Delta T_M dt \quad (5)$$

ここで、 $A$ は、空気の影響やカンチレバーの熱コンダクタンスをすべてひくくめた装置定数であり、標準物質の測定により実験的に決定されるべき値である。先ほどのテトラコサン15 ngの測定から、ここで用いている装置では $A = 6.5 \times 10^{-5} \text{ W K}^{-1}$ となった。

(5)式による定量の妥当性を検証するため、テトラコサンより炭素が1個少ない $n$ -アルカンであるトリコサン( $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ )のR↓転移を用いた実験を行った。トリコサンは、回転転移を40.5℃にもつ。<sup>26)</sup> 実験的には、R↑転移が40℃付近に、R↓転移は35～37℃に見られた。

Fig.5に、100 ng, 12 ng, 1.7 ng, 0.5 ngのトリコサンのR↓転移の発熱ピークの比較を示す。上で述べた $A$ の値とそれぞれのピーク面積から、(5)式に従って、転移熱は順に15 kJ mol<sup>-1</sup>, 21 kJ mol<sup>-1</sup>, 21 kJ mol<sup>-1</sup>, 15 kJ mol<sup>-1</sup>と算出される。このうち、中の2者は文献値<sup>26)</sup>の21.8 kJ mol<sup>-1</sup>に非常に近い。このことから、(5)式による定量が有効であることが示される。一方、100 ngのトリコサンについては、文献値よりも3割ほど小さな転移熱が得られた。これは、試料が大きいため、試料から直接空気へと逃げる熱が無視できなくなるからであると考えられる。というのも、(5)式は、空气中に逃げる熱が、 $\Delta T_M$ のみに比例し、試料量に依存しないという仮定を含んでおり、空気へと逃げる熱の大部分がカンチレバーを経由する場合にのみ成立するからである。逆に、試料量が少ない場合にも小さな定量値が得られた。こちらは、カンチレバーの熱容量が無視できなくなり、カンチレバー上の温度分布が直線的でなくなることによる可能性が高い。試料量が0の極限では、熱の定量における係数を1.23倍にする必要がある(後述)、0.5 ngの試料についての測定値にこの補正を行うことで文献値に近い値が得られる。

極微量試料の測定においては、表面の影響が大きくなり、バルクとは異なる転移エンタルピーが得られる可能性があ

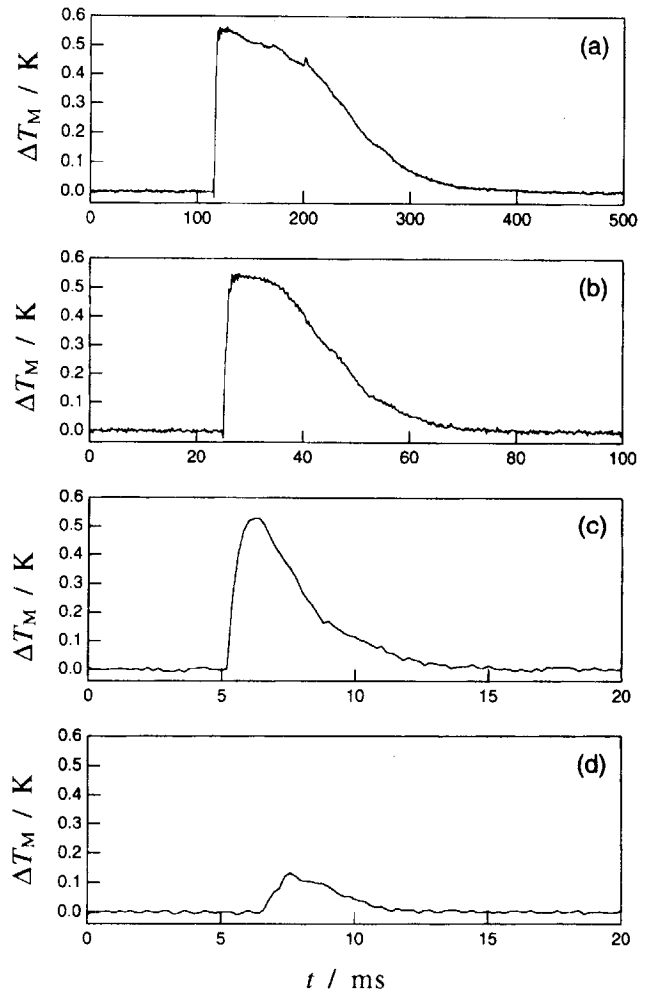


Fig.5 Plots of temperature shift ( $\Delta T_M$ ) vs time at the R↓ transition for tricosane flakes with mass of (a) 100 ng, (b) 12 ng, (c) 1.7 ng, and (d) 0.5 ng.

る。しかし、たとえば100 pgのトリコサンの球を考えると、直径は6 μm程度であり、仮に表層10 nmがバルクとは異なる性質を示したとしても、その割合は1万分の1以下に過ぎない。したがって、ここで測定した試料量の範囲では、まだ表面の影響は無視できると考えられる。試料量を1 pg程度にまで減らすことができれば、表面の効果が十分に大きくなり、興味深い結果が得られるものと期待される。そのような実験は、すでにマイクロメカニカル・カロリメトリの射程内に入っている。

Fig.4(b)とFig.5(b)との比較から、同程度の質量のR↓転移において、テトラコサンの方がシャープなピークを示すことがわかる。Fig.5において、トリコサンのR↓転移における $\Delta T_M$ は、0.55 Kあたりで飽和する傾向を示している。 $\Delta T_M$ の飽和は、試料温度が上昇することによって過冷却度が低下し、転移速度が遅くなるために起こると考えられる。テトラコサンでは、実験の結果、 $\Delta T_M$ が1.5 Kでもまだ飽

和しなかった。炭素数が隣り合う  $n$ -アルカンにおける飽和温度の大きな差は、転移機構の本質的な違いによるものと考えられ、興味深い。

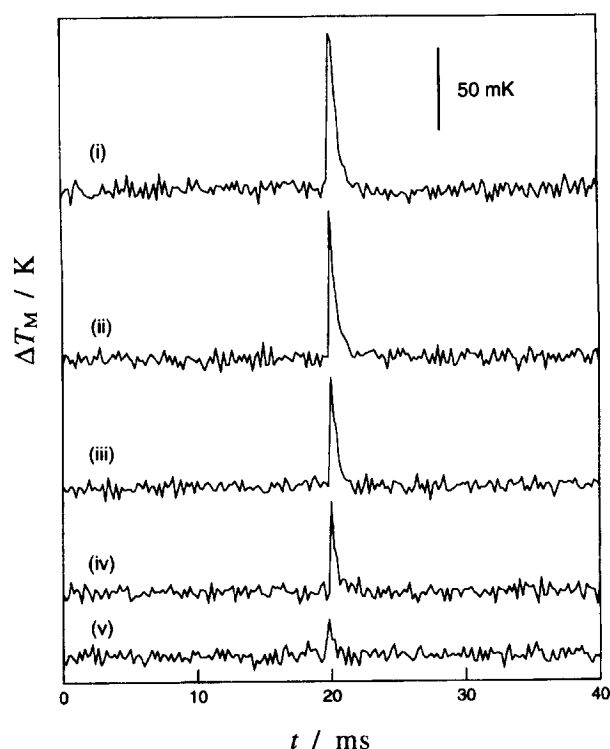
#### 5.4 感度・時間分解能の極限の追求

筆者らの装置によって、感度と時間分解能がどこまで達成できたかを調べるため、極微量のトリコサンについて  $R \downarrow$  転移の測定を行った。ここでは、上2つの実験と異なり、感度を上げるために  $\alpha$  値の小さな短冊形のカンチレバーを用いた。繰り返し5回測定して得られたピークを Fig.6 にまとめた。測定のためにピーク面積が減少しているのは、熱サイクルを繰り返すたびに試料が昇華するためである。測定前の質量は  $40 \pm 15$  pg であった。5回の測定後には、質量は測定限界 (15 pg) 以下に減少していた。

試料量が少ない場合、カンチレバーの熱容量が無視できなくなる。このとき、カンチレバー上の温度分布は直線的ではなくなり、空気による熱のロスがなくとも(2)式は成り立たなくなる。

一般に、空気の影響を無視すれば、カンチレバー上の温度分布  $T(x, t)$  は、次の1次元拡散方程式を満たす。

$$\hat{C} \frac{\partial T}{\partial t} = \alpha l^2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (6)$$



**Fig.6**  $R \downarrow$  transition peaks of a very small tricosane flake in five successive runs. The initial mass of the flake was  $40 \pm 15$  pg. Due to sample sublimation, the released heat uniformly decreased with the number of run: (i) 3.1 nJ, (ii) 2.4 nJ, (iii) 1.6 nJ, (iv) 1.2 nJ, and (v) 0.5 nJ.

ここに、 $l$  はカンチレバーの長さであり、 $\hat{C}$  はカンチレバーの熱容量である。カンチレバーの根本 ( $x=0$ ) における温度は常に熱浴の温度  $T_R$  に等しく、試料量が0の極限では、カンチレバー先端 ( $x=l$ ) における熱流は0になる。これらの境界条件を数式で表せば、

$$T(0, t) = T_R, \quad \frac{\partial T(l, t)}{\partial x} = 0 \quad (7)$$

となる。(6), (7) を解くことにより、次の正弦波的温度分布が得られる。

$$T_n(x, t) = T_R + \Delta T_n \sin\left[\left(n - \frac{1}{2}\right) \pi \frac{x}{l}\right] e^{-t/\tau_n}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (8)$$

ここで、 $\tau_n$  は  $n$  番目のモードの時定数であり、

$$\tau_n = \frac{4}{(2n-1)^2 \pi^2} \frac{\hat{C}}{\alpha} \quad (9)$$

と表される。実際の系においては、 $n=2$  以降のモードは、カンチレバーの機械的な応答よりも早く減衰するため、とらえることができない。そこで、 $n=1$  のみ考慮すると、(2) 式に相当する定量式は

$$Q = \frac{\pi^2}{4} \alpha \int_{t_1}^{t_2} \Delta T_M dt \quad (10)$$

となり、直線的温度分布における係数の  $\varepsilon$  を  $\pi^2/4$  で置き換えた式が成立する。すなわち、係数が約1.23倍となる。空気の影響がある場合も同様と考え、11 ng のテトラコサンの測定から得られた  $A$  値を1.23倍したものを装置定数として転移熱を算出した。得られた結果は、(i) 3.1 nJ, (ii) 2.4 nJ, (iii) 1.6 nJ, (iv) 1.2 nJ, (v) 0.5 nJ である。1回目の測定が40 pg のトリコサンの発熱に相当すると仮定すると、その転移熱は  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  となり、微量にも拘わらず文献値  $21.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  に近い値が得られる。5回目の測定においては、発熱量が1回目の約1/6に減少したことから、試料は約7 pg になっていたと考えられる。ノイズレベルから、このあたりが本実験における試料量の限界であると思われる。

Fig.6 の5回の測定において、ピークの減衰の時定数は約0.5 ms でほぼ一定である。これは、(9)式で  $n=1$  としたときに得られるカンチレバーの熱的な応答の時定数にほぼ等しい。一方で、カンチレバーの機械的な応答の時定数 (共振周波数の逆数) は0.1 ms 以下である。したがって、実験的に得られた時定数は、カンチレバーの熱的な応答によって決定されていると結論される。

#### 6. おわりに

SPM の研究に10年ほど携わってきた筆者にとって、未

知の分野である熱分析をテーマとすることには少々とまどいを覚えたが、マイクロメカニカル・カロリメトリは、取り組んでみると奥が深く大変面白い手法であった。1年間の苦闘の末、時間分解能については、ほぼ限界まで到達できた。他方、測定できた最小の転移熱0.5 nJは、従来の約1/1000になったとはいうものの、まだ理論的限界 (~20 fJ) からはほど遠い。筆者らの装置においても、もう一桁感度を上げる見通しは立っており、留学の最後の日までその実験に取り組んでいたが、時間の不足もあり、残念ながら成功しなかった。本解説のタイトルは、測定に成功した最小の熱量が0.1ナノカロリ強であったことに由来する。近い将来、同じ手法を用いてピコカロリメトリやフェムトカロリメトリが実現されることは十分に期待できる。

ここで述べた成果は、バーゼル大学のDr. Rolf Schäfer, Prof. Hans-Joachim Güntherodtとの共同研究によって生まれたものである。研究は、Swiss National Science Foundationからの経済的援助の下に行われた。

最後になりましたが、留学先にご紹介いただいた通商産業省工業技術院産業技術融合領域研究所の徳本洋志博士、水谷亘博士、Güntherodt研究室について教えて下さった東京工業大学生命理工学部藤平正道先生、東京大学工学部の寺嶋和夫先生、留学中何かとお世話いただきましたバーゼル日本人会の井浦幸雄会長(当時)をはじめとする会員の皆様にお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, U. K. (1994).
- 2) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- 3) G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
- 4) C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1587 (1986).
- 5) J. M. R. Weaver, L. M. Walpita, and H. K. Wickramasinghe, *Nature* **342**, 783 (1989).
- 6) C. C. Williams and H. K. Wickramasinghe, *Nature* **344**, 317 (1990).
- 7) M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- 8) M. Nonnenmacher and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 168 (1992).
- 9) A. Majumdar, J. P. Carrejo, and J. Lai, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 2501 (1993).
- 10) R. J. Pylkki, P. J. Moyer, and P. E. West, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3785 (1994).
- 11) A. Majumdar, J. Lai, M. Chandrachood, O. Nakabeppu, Y. Wu, and Z. Shi, *Rev. Sci. Instrum.* **66**, 3584 (1995).
- 12) A. Hammiche, D. J. Hourston, H. M. Pollock, M. Reading, and M. Song, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1486 (1996).
- 13) Y. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L352 (1996).
- 14) A. Hammiche, M. Reading, H.M. Pollock, M. Song, and D.J. Hourston, *Rev. Sci. Instrum.* **67**, 4268 (1996).
- 15) G. Mills, H. Zhou, A. Midha, L. Donaldson, and J. M. R. Weaver, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 2900 (1998).
- 16) ThermoMicroscopes, 1171 Borregas Avenue, Sunnyvale, CA 94089, USA. 日本での取り扱いには株式会社東陽テクニカ。
- 17) J. K. Gimzewski, Ch. Gerber, E. Meyer, and R. R. Schlittler, *Chem. Phys. Lett.* **217**, 589 (1994).
- 18) E. Meyer, J. K. Gimzewski, Ch. Gerber, and R. R. Schlittler, in *Ultimate Limits of Fabrication and Measurement*, eds. M. E. Welland and J. K. Gimzewski, pp.89-95, Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1995).
- 19) J. R. Barnes, R. J. Stephenson, C. N. Woodburn, S. J. O'Shea, M. E. Welland, T. Rayment, J. K. Gimzewski, and Ch. Gerber, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 3793 (1994).
- 20) G. Meyer and N. M. Amer, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1045 (1988).
- 21) O. Nakabeppu, M. Chandrachood, Y. Wu, J. Lai, and A. Majumdar, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 694 (1995).
- 22) R. Berger, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, E. Meyer, and H. J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 40 (1996).
- 23) Y. Nakagawa, R. Schäfer, and H.-J. Güntherodt, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2296 (1998).
- 24) Y. Nakagawa and R. Schäfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 1083 (1999).
- 25) M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss, and R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237 (1982).
- 26) A. A. Schaefer, C. J. Busso, A. E. Smith, and L. B. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2017 (1955).
- 27) J. P. Cleveland, S. Manne, D. Bocek, and P. K. Hansma, *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 403 (1993).
- 28) R. Berger, H. P. Lang, Ch. Gerber, J. K. Gimzewski, J. H. Fabian, L. Scandella, E. Meyer, and H.-J. Güntherodt, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 363 (1998).
- 29) Y. Nakagawa, R. Schäfer, and H.-J. Güntherodt, 未発表データ。



## 要 旨

マイクロメカニカル・カロリメトリは、AFM用カンチレバーの「バイメタル」効果による曲がりを温度検出に用いることにより、非常に高い感度と時間分解能を実現した熱量測定法である。検出可能な熱の最小量は、理論的には20

fJ程度とされており、時間分解能は、通常AFMカンチレバーを用いた場合、0.5 ms程度である。この手法を*n*-アルカンの回転相転移測定に用い、7 pgのトリコサンが発した0.5 nJの転移熱を0.5 msの時定数でとらえることに成功した。カンチレバー上の温度分布や空気の影響を考慮した熱の定量方法についても議論した。

---

### 【国際会議のお知らせ】

#### 第6回アジア熱物性会議

Gauhati University, Assam, India

October 8-11, 2001

contact: Professor M. N. Bora  
Department of Physics  
Gauhati University  
Gopinath Bardoloi Nagar  
Guwahati 7801014, Assam, India  
FAX: +91-361-570133