

解 説

比熱容量標準物質の開発

阿部 陽香

(独) 産業技術総合研究所 計測標準研究部門

(受取日 : 2012 年 6 月 7 日, 受理日 : 2012 年 9 月 26 日)

Development of Reference Material for Specific Heat Capacity Measurements

Haruka Abe

National Metrology Institute of Japan (NMIJ),
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

(Received June 7, 2012; Accepted Sep. 26, 2012)

In the National Metrology Institute of Japan (NMIJ), a certified reference material (CRM) for specific heat capacity measurements was produced in accordance with the NMIJ's quality system which is in compliance with ISO GUIDE 34 and ISO/IEC 17025. A material for the CRM was a single-crystalline silicon. Certified values of specific heat capacity were determined based on the heat capacity obtained by a cryogenic adiabatic calorimeter using a pulse-tube refrigerator in the measurement temperature range from 50 K to 350 K. In this paper, the development of the specific heat capacity CRM is reported in detail.

Keywords: Specific heat capacity, Reference material, Adiabatic calorimeter, Single-crystalline silicon.



阿部 陽香

Haruka Abe

E-mail: abe-haruka@aist.go.jp

1. はじめに

産総研計量標準総合センター (National Metrology Institute of Japan, 以下 NMIJ) では、国家標準にトレーサブルな校正サービス (依頼試験) を行うと共に、分析機器の校正、測定方法の評価など、化学・物理計測における測定値を決定するために必要な認証標準物質 (Certified Reference Material, 以下 CRM) を開発し、日本の計測技術の整備に力を入れてきた。その中のひとつとして、比熱容量に関する標準物質が新しく開発された。熱容量は、熱分析機器において普及率の高い示差走査熱量計 (Differential Scanning Calorimeter, 以下 DSC) で比較的簡便に測定できることが知られているが、対象試料の熱容量は、熱容量が既知の物質との比較により求められるため、測定に際して標準物質が必要となる。また、熱容量は等温型、断熱型、伝導型などに分類される各種熱量計でも測定が可能であるが、市販装置は数少なく、自作の装置が多いため、標準物質を用いた測定性能評価が必要となる。本稿では、このようなニーズに対応するために開発された比熱容量認証標準物質について取り上げる。

2. 背景

米国標準技術局 (National Institute of Standard and Technology, 以下 NIST) では、SRM (Standard Reference Material) という標準物質が開発されているが、その中に熱容量標準物質がある。Table 1 に NIST の熱容量標準物質を示す。モリブデン、合成サファイア、ポリスチレン 3 種類のみが現在入手可能である。始めに開発されたのは、1977 年に頒布開始となったモリブデン SRM781D2¹⁾ である。測定温度範囲は、室温付近から 2800 K という高温域までカバーしている。値づけに用いられた測定法は温度領域によって異なり、273.15 K~1173.15 K では投下法を用いた Bunsen ice calorimeter,²⁾ 1170.4 K~2102.4 K では Adiabatic receiving calorimeter,³⁾ 1500 K~2800 K では High-speed (millisecond) Pulse-heating technique⁴⁾ が用いられている。熱容量の測定精度は、±0.5 % ($T < 1200$ K), ±1.0 % (1200 K $< T < 1850$ K), ±2 % ($T = 2000$ K), ±3 % ($T = 2800$ K) である。次に開発された標準物質は、1982 年に頒布開始となった合成サファイア (α -アルミナ) SRM720 である。^{5,6)} 合成サファイアは均一性、安定性に優れており、今日でも代表的な熱容量標準物質と位置づけられている。使用温度領域は 10 K~2250 K であり、室温以下の低温域から高温域まで、広範囲の温度領域での測定をカバーすることができる。値付けには SRM781D2 と同様に 3 つに区分された温度域でそれぞれ異なる測定法が使用され、10 K~380 K では断熱型熱量計,⁷⁾ 273 K~1173 K では Bunsen ice calorimeter,⁸⁾ 1173 K~2250 K では Adiabatic receiving calorimeter⁹⁾ が用いられている。熱容量の測定精度は、±10 % ($T = 10$ K), ±0.1 % ($T = 70$ K), ±0.3 % ($T = 1200$ K) であり、SRM781D2 よりも精度が良い。次に開発されたのは、1990 年に頒布開始となったポリスチレン SRM705a である。¹⁰⁾ 使用温度範囲は 10 K~350 K であり、測定には断熱型熱量計が用いられている。上記の二つの標準物質に比べて狭い温度範囲ではあるが、分子量も値付けされているという特徴がある。これらの SRM の問題点としては、開発年がそれぞれ 1977 年、1982 年、1990 年であり、当時は ISO 国際文書「計測における不確かさの表現ガイド (GUM)」に基づく不確かさ評価が確立しておらず、近年の品質システムに適応した形で提供されていないことが挙げられる。このような現状から、NMIJ では品質システムに基づく比熱容量測定の信頼性を確保す

るため新たな比熱容量標準物質の開発を行った。標準物質候補材料は、単結晶シリコンである。単結晶シリコンの選定理由としては、① 熱膨張率標準物質や密度標準にも用いられており、均質性・安定性に非常に優れた物質であること、② 融点は 1687 K であり、それ以下の広い温度範囲で固体での比熱容量の値付けが可能であること、③ 半導体産業における基幹材料であるため、標準物質として比較的ユーザーに受け入れられやすいと予想されることなどが挙げられる。標準物質の分野では、ISO Guide 34 (JIS Q 0034: 標準物質生産者の能力に関する一般要求事項) が ISO/IEC 17025 (JIS Q 17025: 試験所及び校正機関の能力に関する一般要求事項) を補完する内容として認知されており、本標準物質はこの国際規格に準拠して開発された。ISO Guide 34 の初版は 1996 年に発行されており、この規格を満たす比熱容量標準物質の開発は国内外で初めてとなる。

Table 1 Standard reference material for heat capacity in NIST.

Product No.	Material	Temperature	Unit size	Certified date	MSDS
SRM 781D2	Molybdenum	273.15 K – 2800 K	0.64 D × 10 cm	1977.4	2002.5
SRM 720	Synthetic Sapphire	10 K – 2250 K	15 g	1982.4	1992.7
SRM 705a	Polystyrene	10 K – 350 K	5 g	1990.7	2002.5

3. 標準物質の開発

3.1 標準物質の母材

比熱容量標準物質の母材となるシリコンインゴットは、高純度な単結晶ができることで知られている浮遊帯域溶融法 (FZ 法) を用いて作製された。このシリコンインゴット ($\phi 124.96$ mm × 26.5 mm) より評価用試験片と頒布用試験片を作製した。評価用試験片は、インゴットの半円柱より中央部分と端の部分 3 箇所から切り出され、計 4 個の試験片を用いて評価を行った。試験片番号は、オリエンテーションフラットを下部にして、位置番号に A を付けた、A1 (上部), A2 (中央), A3 (下部), A4 (側部) とした。各試験片の質量は約 7 g である。頒布用試験片は、評価用試験片作製部分の下部より作製された。

3.2 測定原理

熱容量の測定法として、断熱法を用いる。この方法は、基本的な熱量測定法の一つであり、室温以下の低温域では最も信頼性が高い熱容量測定法である。断熱法による熱容量測定は熱容量の基本定義に基づき行われる。断熱状態に置かれた試料に既知の熱エネルギー ΔQ を投入したときの温度上昇幅を ΔT とすると、熱容量 $C(T)$ は以下の式で与えられる。

$$C(T) = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

比熱容量は、単位質量あたりの熱容量であり、質量 m の物質の比熱容量 $c(T)$ は、熱容量 $C(T)$ と

$$c(T) = \frac{C(T)}{m} \quad (2)$$

と関係づけられる。尚、こうして測定される熱容量は、多くの場合、定圧熱容量と見なして良いので、以下、比熱容量の標記は c_p とする。

3.3 比熱容量測定装置

熱容量測定には、パルスチューブ冷凍機式断熱型熱量計を使用した。本装置は東京工業大学と(株)ジェック東理社と産総研の共同研究により開発されたもので、2008年から温度範囲50 K~350 KにおけるSIトレーサブルな熱容量校正装置として整備が行われてきた。パルスチューブ冷凍機搭載の熱量計としては、(株)ジェック東理社において国内で初めて製品化もなされている。Fig.1 にその全体写真を示す。パルスチューブ冷凍機自体の最低到達温度は5 Kであるが、試料セルに使用している白金測温体の使用下限温度が13.8033 Kであるため、測定の下限温度は13.8033 Kである。上限温度は装置の制作に低融点はんだ等を使用しているため、350 Kである。今回の標準物質開発は50 K~350 Kの温度範囲で実施された。

本装置の特徴としては2点挙げられる。まず第1点は、冷却手段として、寒剤を使わないパルスチューブ冷凍機を導入したことである。これまでの断熱型熱量計は、寒剤として液体窒素又は液体ヘリウムを用いていたが、本熱量計は寒剤のコストも使用する手間もかからず、試料の冷却方法が大幅に簡便化され、かつ、長時間の安定した連続運転が可能となった。また、冷凍機稼働による振動を軽減するため、コールドヘッドからロータリーバルブユニットを切り離して設置するなど、工夫を施した。2点目は、3系統の独立した断熱制御をソフトウェア方式のPID制御により実現した点が挙げられる。

Fig.2 に試料セルの周辺図を示す。試料セルは、インナーシールド(サイドとボトムに分離)とアウターシールドに囲まれ、真空管内に設置されている。セルとシールドはナイロン糸によって吊るされており、外界との熱接触を防いでいる。

試料セルを Fig.3 に示す。使用した試料セルは、無酸素銅とベリリウム銅で作られており、全体に金メッキが施されている。試料セルの中心には、下部から白金抵抗温度計と加熱用ヒーターが埋め込まれている。総質量は18.8 g、容積は4.16 cm³である。セルは、室温、大気圧において、ヘリウムガス雰囲気中で封入される。シール材として、直径0.5 mm、約0.1 gのインジウムを使用している。

Fig.4 にセルの周囲の断熱制御系を示す。試料容器とインナーシールド(サイド)、インナーシールド間(サイドとボトム)のそれぞれの温度差を2組の示差熱電対(TC1, TC2)を用いて検出し、それらの温度差がゼロとなるように、各インナーシールドに設置したヒーター(H1, H2)をPID制御する。さらに、インナーシールド(サイド)とアウターシールドについても、示差熱電対(TC3)とアウターシールドに設置したヒーター(H3)を用いて制御する。これら一連の計測と制御は、LabVIEW ソフトウェアにより自動化が実現されており、測定を容易に行うことができる。

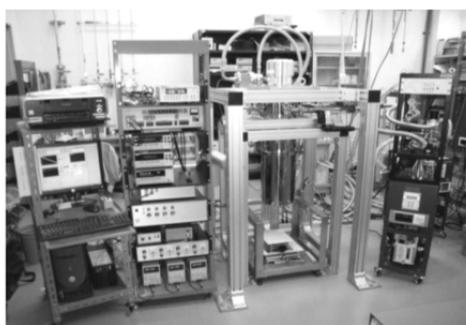


Fig.1 Adiabatic calorimeter using a pulse-tube refrigerator.

単結晶シリコンの測定を行う前に、装置の健全性評価としてNIST SRM720(合成サファイア)の比熱容量の測定を行った。測定の不確かさを評価し、測定値とSRM720の認証値との比較を行なった結果、NISTの認証値は不確かさの範囲内で一致し、装置の健全性が確認された。¹¹⁾

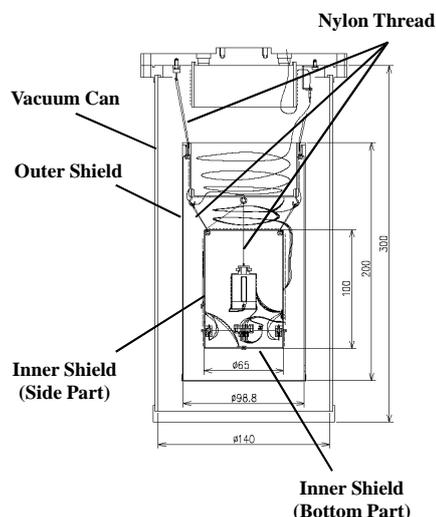


Fig.2 Center of adiabatic calorimeter.



Fig.3 Sample Cell.

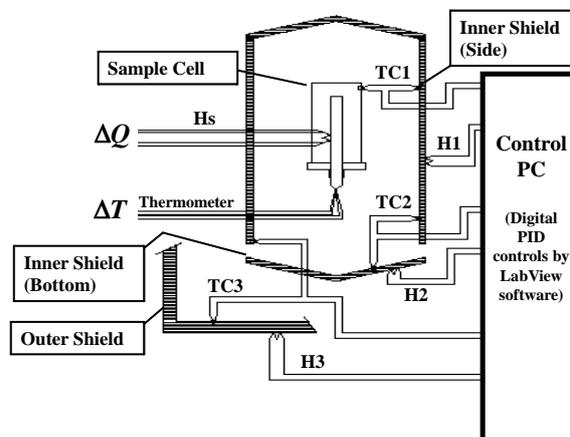


Fig.4 Adiabatic control system.

3.4 測定条件

断熱法の測定は、測定対象を断熱条件下におき、熱力学的平衡状態にある測定対象を、ヒーター加熱により昇温し、その後、再度熱力学的平衡状態にすることを1回のサイクルとして、これを繰り返しながら行なわれた。Fig.5 に実際に得られた1サイクルの測定例を示す。Fig.5(a)のように、時間 $(t_1 + t_2)/2$ での加熱前外挿温度を T_i 、加熱後外挿温度を T_f とすると、平均温度 $T_M = (T_i + T_f)/2$ における平均熱容量として $C = \Delta Q / \Delta T$ が得られる。

今回は、平衡状態時間を2400秒、昇温時間(試料セル加熱時間)を1200秒とした。昇温幅 ΔT は、約90 K以下で1 K、それ以上では2 Kに設定した。実際には外界-測定対象間の熱移動を完全に無くすることは難しく、平衡状態時にも 10^{-6} K/s~ 10^{-7} K/sの微小な温度ドリフトがある。この温度ドリフトの影響については、熱流出量として見積もり、熱損失量(正の場合は熱流入量)として測定の不確かさに加えた。また、Fig.5(b)のTC1におけるPID制御の振る舞いに示されるように、加熱の最初と最後に断熱制御が外れることがわかる。この部分についても、測定の不確かさに加えた。

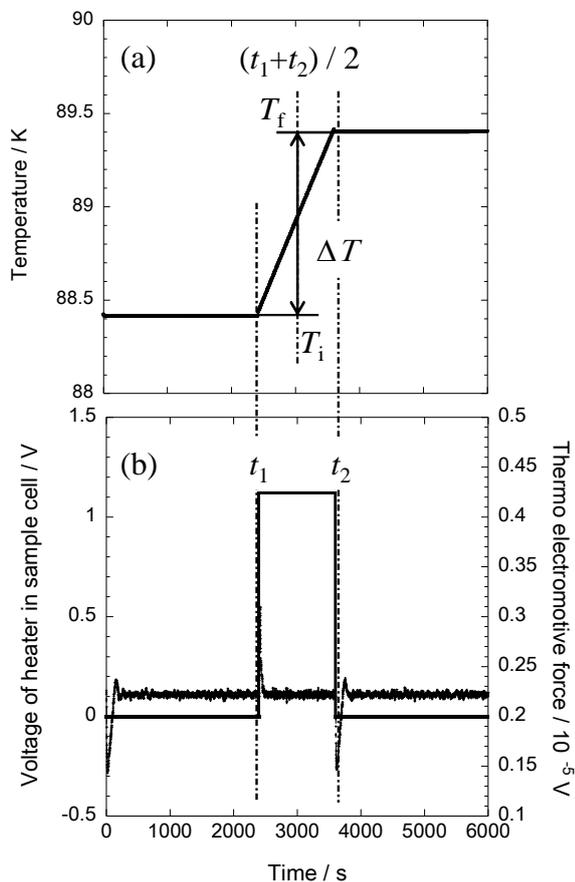


Fig.5 (a) Measurement signal. (b) Voltage of heater in sample cell and PID control of TC1.

3.5 測定結果

単結晶シリコンの4つの試験片 A1, A2, A3, A4 を用いて測定した結果を Fig.6 に示す。比熱容量は、① 試料セルの熱容量測定、② 試験片+試料セルの熱容量測定を同条件でおこない、測定②により求められた熱容量から測定①により求められた熱容量を差し引き、その差の熱容量を試験片の質量で割ることにより得られた。

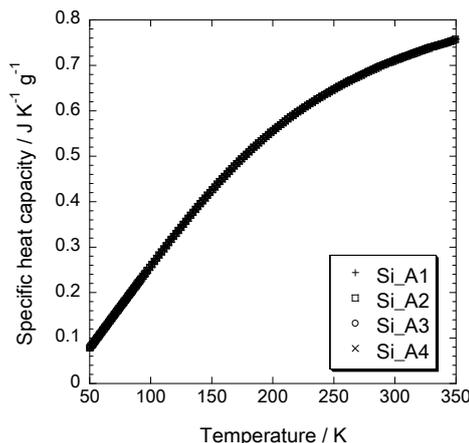


Fig.6 Specific heat capacity of single-crystalline silicon.

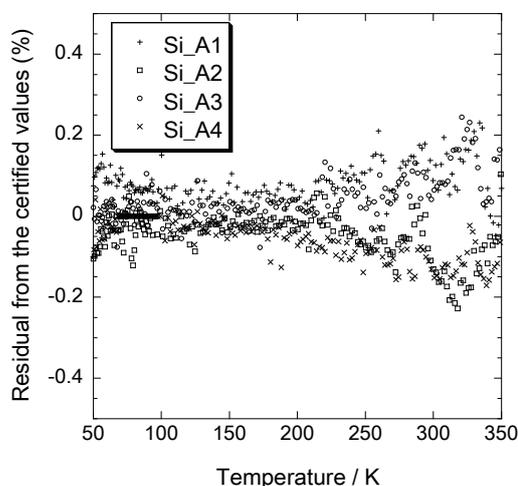


Fig.7 Residual from the certified values of specific heat capacity of single-crystalline silicon.

この測定結果から、特性値は温度を変数とした最小2乗法による回帰曲線を得ることにより決定された。Fig.7 に、試験片の測定値を回帰曲線からの残差として示した。

3.6 測定の不確かさ

測定の不確かさの推定は、ISO Guide 35 (JIS Q 0035)「標準物質の認証-通則と統計学的原則」に則って行う。ある温度での熱容量 C を決定するための算定モデルとして、次の式を用いる。

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q_{\text{Joule}} + \delta Q_{\text{loss}}}{\Delta T} = \frac{I_h V_h \Delta t_p + \delta Q_{\text{loss}}}{\Delta R \cdot \frac{dT}{dR}}$$

$$= \frac{\frac{V_m}{R_m} \cdot V_h \cdot \Delta t_p + \delta Q_{\text{loss1}} + \delta Q_{\text{loss2}}}{R_f - R_i} \cdot \frac{dR}{dT} \quad (3)$$

ここで、 ΔQ_{Joule} は加熱量、 $\Delta R = R_f - R_i$ であり、 R_i 、 R_f はそれぞれ加熱前後の白金測温体の外挿抵抗値である。 dR/dT は測温抵抗体感度係数、 R_m 、 V_m 、 I_h 、 V_h はそれぞれ、電流モニタ用標準抵抗値、モニタ抵抗の電圧測定値、ジュール加熱電流値、ジュール加熱電圧値、 Δt_p はジュール加熱時間である。断熱制御の不完全性により生じている熱損失量(正

の場合は熱流入量)を $\delta Q_{\text{loss}} = \delta Q_{\text{loss1}} + \delta Q_{\text{loss2}}$ とした。 δQ_{loss1} は、Fig.5(b)で示した、加熱の最初と最後に断熱制御が外れることによる熱流入量から見積もった。この見積もりについては、インナーシールドと試料セル間の熱抵抗を知ることで、両者間での熱流出量を知ることができる。熱抵抗は、試料セルとインナーシールドをつなぐ銅リード線の仕様から推定した。 δQ_{loss2} は平衡状態での温度ドリフトを使って算出した熱損失量(正の場合は熱流入量)である。実際には加熱前の温度ドリフト値 a_i 、加熱後の平衡状態での温度ドリフト値 a_f がともにゼロとは異なる。 δQ_{loss2} は加熱前後の平衡状態での温度ドリフト値の差($a_f - a_i$)、ジュール加熱時間 Δt_p 、試料の熱容量の積により決定された。

温度、電圧、抵抗、時間、そして熱容量から比熱容量を算出するために必要な質量に関しては、各量の仕様装置の校正証明書、測定値のばらつき等の合成から不確かさをそれぞれ算出した。

以上の不確かさの算出を、① 試料セルの熱容量測定、② 試験片+試料セルの熱容量測定についてそれぞれ行い、算出された試験片の熱容量の不確かさに質量の不確かさを合成することにより、測定の不確かさを算出した。

3.7 試料の均質性・安定性

ISO Guide 34 に基づいた標準物質を開発するためには、母材の均質性、特性値の安定性に関する不確かさを評価する必要がある。均質性に関しては、4つの試験片 A1, A2, A3, A4 を使って、それぞれ3回繰り返し測定を行った結果を用いて、分散分析を行った。安定性に関しては、長期保存による特性値の安定性評価に加えて、温度変化環境下での複数回の使用が想定されるため、温度サイクルによる安定性の検証を行った。結果より、均質性、安定性に関する不確かさは測定の不確かさより十分小さく、均質性、安定性共に、不確かさに大きな影響を及ぼさないことが確認された。

3.8 特性値の不確かさの決定

特性値の不確かさ u_{CRM} は、測定の不確かさ: u_{meas} 、均質性に関する不確かさ: u_{homo} 、安定性に関する不確かさ: u_{stab} 、および回帰曲線決定に起因する不確かさ: u_{exp} により次式を用いて決定された。

$$u_{\text{CRM}} = \sqrt{u_{\text{meas}}^2 + u_{\text{homo}}^2 + u_{\text{stab}}^2 + u_{\text{exp}}^2} \quad (4)$$

ここで、 u_{homo} 、 u_{stab} 、 u_{exp} は、 u_{meas} よりも十分小さいため、 u_{CRM} はほぼ測定の不確かさに起因している。拡張不確かさ U_{CRM} は約95%の信頼の水準を持ち、包含係数 $k = 2$ として算出した。特性値と同様に、不確かさ U_{CRM} についても温度を変数とした最小2乗法による回帰曲線の決定を行った。Table 2 に、代表的な認証値および拡張不確かさを示す。相対拡張不確かさは、50 K で4%、350 K で1%である。

3.9 標準物質の仕様

開発された比熱容量認証標準物質は、NMIJ CRM 5806-a として、2011年度から供給が開始されている。外観を Fig.8 に示す。仕様は次のとおりである。

- ・材質：単結晶シリコン
- ・形状：円板
(直径 5 mm, 厚さ 1 mm, 両面研磨済)
- ・個数：1 枚
- ・温度範囲：50 K—350 K
- ・保存条件：デシケーター内での保存を推奨

Table 2 Certified value of specific heat capacity c_p in NMIJ CRM 5806-a.

Temperature T / K	Certified value $c_p / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$	Expanded uncertainty $U_{\text{CRM}} / \text{J K}^{-1} \text{g}^{-1}$
50	0.0786	0.0032
100	0.2583	0.0049
150	0.4253	0.0065
200	0.5562	0.0075
250	0.6480	0.0080
300	0.7119	0.0081
350	0.7568	0.0081

・使用期限：2016年3月31日(未開封)

本標準物質は主に DSC での熱容量測定時の使用を想定している。質量は約 50 mg である。多数のメーカーにより市販されている DSC の試料セルに収まる形状であり、DSC のユーザーは形状を変えることなく、本標準物質を使用することができる。かつ、標準物質の表面は両面研磨加工されており、セルの底面との熱接触が良くなるように、配慮されている。例えば NIST SRM720 は、直径 1.5 mm ~ 2.5 mm 長さ 5 mm ~ 6 mm 程度の大きさで、DSC 測定では使いにくい。今回はこのような形状に関する点も改善されている。より詳しい情報については、産総研ホームページ¹²⁾にある NMIJ 標準物質カタログを参照していただきたい。



Fig.8 NMIJ CRM 5806-a.

4. NMIJ 熱物性標準物質

本稿では、主に比熱容量標準物質について紹介したが、その他にも日本製の熱測定に関わる標準物質が入手可能である。Table 3 に NMIJ 熱物性標準研究室で開発された認証標準物質と標準物質を示す。^{12,13)} 現在は、熱膨張率、熱拡散率、薄膜の熱拡散時間、熱伝導率、比熱容量について、標準物質としての標準供給が進められている。今後もこれらの物性量について、さらなる標準整備が進められる予定である。

Table 3 Reference materials for thermophysical properties in NMIJ.

No.	Thermophysical properties	Material	Temperature
CRM 5803-a	Thermal expansion	Single – Crystalline Silicon	20 K~300 K
CRM 5804-a	Thermal diffusivity	Isotropic Graphite	300 K~1500 K
CRM 5806-a	Specific heat capacity	Single – Crystalline Silicon	50 K~350 K
RM 1101-a	Thermal expansion	Single – Crystalline Silicon	293.15 K~1000 K
RM 1102-a	Thermal expansion	Glass-like Carbon	293.15 K~1100 K
RM 1104-a	Thermal expansion	Glass-like Carbon	293.15 K~1600 K
RM 1301-a	Heat diffusion time	Titanium Nitride Thin Film	Room temperature
RM 1401-a	Thermal conductivity	Isotropic Graphite	300 K~900 K

- 8) D. A. Ditmars and T. B. Douglas, *Physics and Chemistry* **75A(5)**, 401-420 (1971).
- 9) D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, and G. Bernstein, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **87(2)**, 159-163 (1982).
- 10) S. S. Chang and A. B. Bestul, *J. Polym. Sci. A-2(6)*, 849-860 (1968).
- 11) H. Abe, H. Kato, and T. Baba, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 11RG01 (2011).
- 12) 次の HP よりリンクされている. <http://www.nmij.jp/service/>
- 13) T. Baba, N. Yamada, N. Taketoshi, H. Watanabe, M. Akoshima, T. Yagi, H. Abe, and Y. Yamashita, *High Temperatures - High Pressures* **39(4)**, 279-306 (2010).

5. おわりに

産総研 NMIJ では、SI トレサブルな単結晶シリコン比熱容量認証標準物質 NMIJ CRM 5806-a を開発した。熱容量の測定法として信頼性の高い断熱法を用いて、値づけ、均質性評価、安定性評価を行ない、不確かさを算出した。ISO Guide 34 に準拠した認証標準物質であり、今後の比熱容量測定の信頼性向上に重要な役割を果たすと期待される。今後の展開としては、温度範囲の拡大、頒布形状の多様化などを検討している。ユーザーの意見を取り入れながら、ニーズに合った標準物質開発を進めていきたい。

謝 辞

本研究で使用したパルスチューブ冷凍機式断熱型熱量計は、故阿竹徹先生（東京工業大学名誉教授）、川路均先生（東京工業大学教授）、前田実氏（株式会社ジェック東理社）、加藤英幸氏（産総研）を中心とした共同研究により開発されました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。また、標準物質を開発するにあたり、加藤英幸氏、馬場哲也氏（産総研）、山田修史氏（産総研）にご指導をいただきました。ここに深く感謝いたします。

文 献

- 1) D. A. Ditmars, A. Cezairliyan, S. Ishihara, and T. B. Douglas, *Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.* 260-55 (1977).
- 2) T. B. Douglas and E. G. King, *Experimental Thermodynamics*, Vol.1, edited by J. P. McCullough and D. W. Scott, Plenum Press, New York (1968).
- 3) D. A. Ditmars, S. Ishihara, S. S. Chang, G. Bernstein and E. D. West, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **87(3)**, 5-9 (1982).
- 4) A. Cezairliyan, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **75C(1)**, 7 (1971).
- 5) D. G. Archer, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22(6)**, 1441-1453 (1993).
- 6) S. Stolen, R. Glockner, and F. Gronvold, *J. Chem. Thermodynamics* **28**, 1263-1281 (1996).
- 7) K. F. Sterret, D. H. Blackburn, A. B. Bestul, S. S. Chang, and J. Horman, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **69C(1)**, 19-26 (1964).