

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02014/024945

発行日 平成28年7月25日 (2016. 7. 25)

(43) 国際公開日 平成26年2月13日 (2014. 2. 13)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO 1 N 25/20 (2006.01)</b>	GO 1 N 25/20 C	2 GO 4 0
	GO 1 N 25/20 J	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 58 頁)

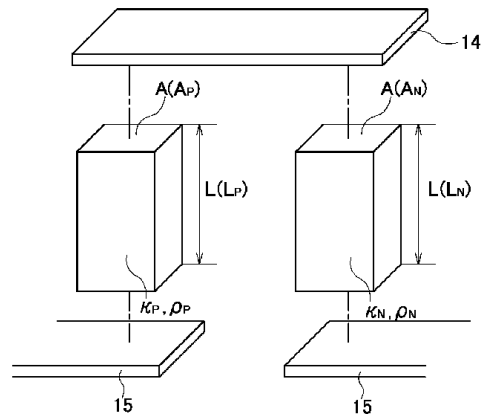
出願番号 特願2014-529544 (P2014-529544)	(71) 出願人 504255685 国立大学法人京都工芸繊維大学 京都府京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地
(21) 国際出願番号 PCT/JP2013/071437	
(22) 国際出願日 平成25年8月7日 (2013.8.7)	
(31) 優先権主張番号 特願2012-174754 (P2012-174754)	(74) 代理人 100137486 弁理士 大西 雅直
(32) 優先日 平成24年8月7日 (2012.8.7)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 八尾 晴彦 京都市左京区松ヶ崎橋上町1番地 国立大 学法人京都工芸繊維大学内
	Fターム(参考) 2G040 AB12 CA02 CA13 CA22 CB03 DA03 DA12 EA07

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱量計および熱量計の設計方法

(57) 【要約】

熱量計に適した製造の容易な熱電モジュールの条件を検討し、10 nW以下の熱流分解能を実現する設計を可能にすべく、一対のP型熱電素子(16)とN型熱電素子(17)を基板(18)(19)間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、 $L/A$ 比を $6\text{ mm}^{-1}$ 以上に設定し、対数nを4以上に設定した。



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、

前記熱電モジュールを、一对の P 型熱電素子と N 型熱電素子を基板間で交互に 型となるように構成した熱電素子を n 対接続して構成し、

当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンスと当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンスとに応じた熱電モジュールの熱量計感度と、熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音とが、当該熱電モジュールを構成する当該熱電素子の L / A 比 ( L : 長さ、 A : 断面積 ) および当該熱電素子の対数 n に依存する構造とし、

このうちの L / A 比を  $6 \text{ mm}^{-1}$  以上に設定し、対数 n を 4 以上に設定したことを特徴とする熱量計。

## 【請求項 2】

L / A 比をさらに  $50 \text{ mm}^{-1}$  以上に設定し、対数 n を 3.2 以上に設定したことを特徴とする請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 3】

L / A 比をさらに  $6 \sim 1000 \text{ mm}^{-1}$  に設定し、対数 n を  $4 \sim 2.56$  以下に設定したことを特徴とする請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 4】

L / A 比をさらに  $50 \sim 1000 \text{ mm}^{-1}$  に設定し、対数 n を  $3.2 \sim 2.56$  以下に設定したことを特徴とする請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 5】

熱電モジュールを構成する基板間の熱コンダクタンス  $K_M$  が L / A 比と対数 n に依存し、伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス  $K_A$  が熱浴と熱電モジュールの相関に依存するように構成して、 $K_M \ll K_A$  となるように L / A 比および対数 n を設定している請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 6】

熱電モジュール 1 個の電気抵抗  $R_M$  が L / A 比と対数 n に依存するように構成して、電圧増幅用の増幅器が接続された場合に、熱電モジュールの数 x、増幅器の等価雑音抵抗  $R_A$  との間に、

$$x R_M \ll R_A - R_W$$

の関係が成立するように、L / A 比および対数 n を設定している請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 7】

熱流分解能が、所定の対数 n の下で L / A 比を変化させていったときの飽和値の 5.0 倍 ~ 10 倍以内となるように、当該 L / A 比と対数 n を選択していることを特徴とする請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 8】

前記熱電モジュールが占有する周辺雰囲気を減圧する減圧手段を備える請求項 1 に記載の熱量計。

## 【請求項 9】

熱流分解能 ( 雑音 / 熱量計感度 ) を  $10 \text{ nW}$  以下となるように L / A 比と対数 n を選択していることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れかに記載の熱量計。

## 【請求項 10】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間

10

20

30

40

50

に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気との対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス、当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス、雑音のパラメータとなる熱電モジュールの電気抵抗の各値を含み、かつ当該熱電モジュールを構成する熱電素子の  $L/A$  比 ( $L$ :長さ、 $A$ :断面積)および対数  $n$  を変数として熱流分解能 (= 雑音 / 熱量計感度) の関数を定義し、この関数に基づいて  $L/A$  比と対数  $n$  を選択することを特徴とする熱量計の設計方法。

【請求項 11】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、該熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

$x$ : 熱電モジュールの数

$A_P$ : P型熱電素子の断面積

$L_P$ : P型熱電素子の長さ

$A_N$ : N型熱電素子の断面積

$L_N$ : N型熱電素子の長さ

$\rho_P$ : P型熱電素子の電気抵抗率

$\rho_N$ : N型熱電素子の電気抵抗率

$n$ : 熱電モジュールを構成する熱電素子の対数

$R_M$ : 熱電モジュール1個の電気抵抗

$T_M$ : 熱電モジュールの絶対温度

$R_W$ : 熱電モジュールから増幅器までの導線の抵抗

$T_W$ : 導線の絶対温度

$R_A$ : 増幅器の等価雑音抵抗

$T_A$ : 標準雑音温度

$k$ : ボルツマン定数

$f$ : 測定する周波数帯域幅

$\kappa_P$ : P型熱電素子の熱伝導率

$\kappa_N$ : N型熱電素子の熱伝導率

$S(V/K)$ : 熱電材料のゼーベック係数

$K_M(W/K)$ : ( $n$ 対の熱電素子で構成された)熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス

$K_A(W/K)$ : 伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンスとした場合に、

$$\text{熱流分解能}(W) = \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)}$$

$$= \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (xT_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

に基づいて、 $L/A$ 比と対数  $n$  を選択することを特徴とする請求項 10 に記載の熱量計の設計方法。

【請求項 12】

熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $10 \text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択する請求項 10 又は 11 の何れかに記載の熱量計の設計方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、試料の熱量を測定する際の熱流分解能を飛躍的に高めることに資する熱量計および熱量計の設計方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

物質の状態変化には熱の出入りが必ず伴うので、熱量計による熱分析は、融解、結晶化などの相転移やガラス転移、熱硬化の他、純度、相溶性などのあらゆる現象を対象とすることが可能であり、高分子、液晶などの有機材料、金属、ガラス、セラミックなどの無機材料、医薬品、食品、化粧品などの分析法として広く普及している。熱分析に用いられる代表的な熱量計は示差走査熱量計 (differential scanning calorimeter, DSC) である。

## 【0003】

示差走査熱量計 (DSC) は、温度を走査しながら、試料と基準物質の熱の出入りの差を測定し、試料の状態変化による吸発熱を測定する装置である。DSCには熱流束型と入力補償型の2種類がある。熱流束DSCは、温度を走査しながら、試料および基準物質の温度差を時間 (または温度) に対して記録する方法である。入力補償 (熱補償) DSCは、温度を走査しながら、試料と基準物質の温度差を打ち消すように試料と基準物質に熱流を供給し、この供給熱流の差を記録する方法である。

10

## 【0004】

図16は、現在広く利用されている熱流束DSCの装置構成を示している。この手法は温度制御された熱浴103を持ち、その中の対称位置に試料Xと基準物質Yを設置する。熱浴103と試料Xおよび熱浴103と基準物質Yの間に熱抵抗体104を設け、熱抵抗体104の定まった場所で温度差を検知する。試料Xおよび基準物質Yへの熱の出入りは熱抵抗体104を介して行われる。熱浴103の温度はコンピュータ110から指令を受けた温度制御部111がヒーター駆動部112を制御することによって管理される。熱浴103 - 試料X間、及び熱浴103 - 基準物質Y間に流れる熱流の差は検知している温度差に比例する。この温度差を温度電圧変換素子 (熱電対、サーモパイルなど) を用いた温度検出体105で検知して熱起電力差 (DSC信号) として出力し、増幅器106を経て温度記録部107や温度差記録部108に入力する。DSC信号は、例えば熱容量が既知のサファイアなどの標準物質を試料Xとして校正し、1Wの熱流差に対して何Vの熱起電力差が発生するかという装置定数 (V/W) を求めて、熱流 (W) に換算する。この装置定数は熱量計感度 (calorimetric sensitivity) とも呼ばれるので、本明細書では熱量計感度と呼ぶことにする。こうして熱流に換算したDSC信号を時間で積分することで、試料を出入りする熱量 (J) が求まる。

20

30

## 【0005】

熱抵抗体104と温度検出体105は一体として、熱流束センサーまたは熱流センサーと呼ばれている。熱流束は単位時間、単位面積当たり流れる熱量 ( $W/m^2 = J/s \cdot m^2$ ) であり、熱流は単位時間当たり流れる熱量 ( $W = J/s$ ) であるので、2つは異なる物理量である。実際に測定されるのは熱流なので、本明細書では熱流センサーと呼ぶことにする。

## 【0006】

以上が示差走査熱量計の一般的な構成及び原理であるが、このような示差走査熱量計の分野において、熱流センサーとして熱電対ではなくて半導体熱電素子や熱電モジュール (ペルチェ素子、サーモモジュールとも呼ばれる) を使うことによって高感度にしたものとして特許文献1、2に示す公知技術などが知られている。また、熱電素子として特許文献3に示す公知技術などがある。

40

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献1】特開昭50-66282号公報

【特許文献2】特開2004-20509号公報

【特許文献3】JP W02006/043514号公報

## 【発明の開示】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0008】

近年になって、蛋白質の熱力学的安定性などのバイオ領域での研究、高分子、医薬品などの種々の研究分野および産業分野で、従来の熱量計よりも更に高分解能、例えば10 nW（ナノワット）オーダー以下の微小熱流が測定できる熱量計に対する要望がますます強くなりつつある。

## 【0009】

このような実情に鑑みると、特許文献1のものは、試料容器と基準物質容器に、それぞれN型半導体熱電素子の一端を固着し、これらの半導体熱電素子の他端を金属板に固着して、二つの半導体熱電素子の熱起電力の差を測定し、二つの試料容器の温度差を検出するように構成することで、160  $\mu$ V/Kという熱起電力を得ているものの、このものは示差走査熱量計の原理的な構成を開示したに過ぎず、10 nWオーダー以下の微小熱流の測定を追求したものとは言い難い。

10

## 【0010】

また、特許文献2のものは、熱流の分解能を高めるための第1の対策として温度制御を多段にして加熱・冷却制御方法を改善し、第2の対策として熱流束センサーとサーモジュールとの間の熱的距離を最適化し、第3の対策として熱流束センサーに半導体熱電素子を用いるとともに第1の半導体熱電素子と第2の半導体熱電素子の熱起電力の差を検出するようにし、これら3つの対策を通じて、 $\pm 5$ つまり10 nWオーダーの熱量まで測定できる熱量計を提案している。しかしながら、半導体熱電素子自体を最適化するという発想は全くなく、10 nWワット以下の分解能を有する熱量計を実現するまでには至っていない。

20

## 【0011】

一方、特許文献3のものは、異なるゼーベック係数を有する第1導電部材と第2導電部材の一端から他端への熱伝導をより少なくするため、夫々の長さ方向の中間部分の断面積をその両端部分の断面積より小さくすることにより中間部分の熱伝導度を両端部分の熱伝導度より小さく設定し、或いは、断面積を小さく設定する代わりに、前記導電部材の中間部分を複数に分割して断面の形状を変えるか、中間部分の材質を両端部分の材質より熱伝導度の小さいアモルファスシリコンなどを用いて形成することで、ペルチェ・ゼーベック素子の加熱側とその反対側の温度差が長時間所定の温度差を維持できるような高機能型ペルチェ/ゼーベック素子とその製造方法を提供している。このゼーベック素子を熱量計に用いることが考えられるが、中間部分の熱抵抗を大きくすると電気抵抗も大きくなるので、中間部分を形成していない熱電素子より小さな電流しか流せず、中間部分を形成していない最大電流値の小さい熱電素子を用いるのと変わらない。また、中間部分を形成していると機械的に弱くなり、構造が複雑になるため製造し難い。微小な熱流の測定のために熱電素子の形状や構造を最適化することに着眼しているとも言い難い。

30

## 【0012】

現状の示差走査熱量計を総括すると、構成要素や形状が一般化されており、そのような一般化された仕様では、精々100 nWまでの熱流分解能の測定が限界である。その原因として、熱流センサーの熱量計感度が低いことが考えられる。

40

## 【0013】

このような低分解能の熱量計を用いて例えば蛋白質などの微小な熱異常を捉えようとした場合、温度走査の速度を速くしてDSC信号を大きくすることも考えられなくもない。しかしながら、走査速度を速くすると温度分解能が低下して、温度や熱異常の形が変わってしまうため、結果的に精度の高い解析が行えない。

## 【0014】

熱流センサーとして熱電モジュールを用いた示差走査熱量計においても、信号電圧は熱電対やサーモパイルを用いた装置よりも大きな値が得られるが、現存する熱量計は熱電冷却用に設計された市販の小型熱電モジュールを形状や大きさなどを含めてそのまま用いているだけであって、熱流測定のために最適化するという発想は全くなく、熱流分解能は1

50

0 ~ 50 nW 程度以上留まっているため、精密な解析を行える程度に性能が十分に追求されているわけではない。

【0015】

そこで本発明は、熱電モジュールの熱流センサーとしての性能を極限まで追求するため、熱電モジュール自体の最適化を図ることを試みる。検討を重ねた結果、熱量計感度は熱電素子の対数  $n$  に比例して高くなると一般的には思われがちであるが、熱電モジュールの熱コンダクタンス  $K_M$  が気体などの熱電素子以外による熱コンダクタンス  $K_A$  より十分大きいときは熱量計感度は変わらないこと、熱量計感度を高くするために熱電素子の長さ  $L$  と面積  $A$  の比  $L/A$  を大きくして、熱コンダクタンス  $K_M$  が熱コンダクタンス  $K_A$  より小さくなると熱量計感度は飽和すること、 $L/A$  比を大きくし過ぎると熱流分解能は低下すること、熱コンダクタンス  $K_A$  は対流などにより変動するので、熱コンダクタンス  $K_M$  は熱コンダクタンス  $K_A$  より大きい方がよいなどを新たに知見するに至った。

10

【0016】

以上を踏まえて本発明は、熱量計の分解能をより一層高めるために、熱量計に適した熱電モジュールの条件を検討し、示差走査熱量計を始めとして 10 nW 以下の熱流の分解能を持つ熱量計およびその実現に資する熱量計の設計方法を提供することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明は、かかる目的を達成するために、次のような手段を講じたものである。

20

【0018】

すなわち、本発明に係る熱量計は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、前記熱電モジュールを、一对の P 型熱電素子と N 型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子を  $n$  対接続して構成し、当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気との対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンスと当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンスとに応じた熱電モジュールの熱量計感度と、熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音とが、当該熱電モジュールを構成する当該熱電素子の  $L/A$  比 ( $L$  : 長さ、 $A$  : 断面積) および当該熱電素子の対数  $n$  に依存する構造とし、このうちの  $L/A$  比を  $6 \text{ mm}^{-1}$  以上に設定し、対数  $n$  を 4 以上に設定したことを特徴とする。

30

【0019】

このような構成を通じて、 $L/A$  比および対数  $n$  を上記の範囲に設定することにより、熱電モジュールの熱量計感度と雑音で表わされる熱流分解能を従来に比べて飛躍的に向上させることができる。

【0020】

この場合、 $L/A$  比をさらに  $50 \text{ mm}^{-1}$  以上に設定し、対数  $n$  を 32 以上に設定していることがより好ましい。

【0021】

或いは、 $L/A$  比をさらに  $6 \sim 1000 \text{ mm}^{-1}$  に設定し、対数  $n$  を  $4 \sim 256$  以下に設定していることが好ましい。

40

【0022】

或いは、 $L/A$  比をさらに  $50 \sim 1000 \text{ mm}^{-1}$  に設定し、対数  $n$  を  $32 \sim 256$  以下に設定することが好ましい。

【0023】

熱コンダクタンスに関しては、熱電モジュールを構成する基板間の熱コンダクタンス  $K_M$  が  $L/A$  比と対数  $n$  に依存し、伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス  $K_A$  が熱浴と熱電モジュールの相関に依存するように構成して、 $K_M = K_A$  となるように  $L/A$  比および対数  $n$  を設定していることが好ましい。

50

## 【0024】

雑音に関しては、熱電モジュール1個の電気抵抗  $R_M$  が  $L/A$  比と対数  $n$  に依存するように構成して、電圧増幅用の増幅器が接続された場合に、熱電モジュールの数  $x$ 、増幅器の等価雑音抵抗  $R_A$  との間に、 $x R_M = R_A - R_W$  の関係が成立するように、 $L/A$  比および対数  $n$  を設定していることが好ましい。

## 【0025】

或いは、熱流分解能を劣化させずに熱電モジュールの強度などを考慮した適切な設計を行うためには、熱流分解能が、所定の対数  $n$  の下で  $L/A$  比を変化させていったときの飽和値の50倍～10倍以内となるように、当該  $L/A$  比と対数  $n$  を選択していることが好ましい。

10

## 【0026】

特に、熱伝導と対流による熱コンダクタンスの影響を低減し、熱流分解能をより有効に高めるためには、前記熱電モジュールが占有する周辺雰囲気減圧する減圧手段を熱量計に備えておくことが好ましい。

## 【0027】

以上において、少なくとも熱流分解能（雑音/熱量計感度）を  $10 \text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択していることが好ましい。

## 【0028】

一方、本発明に係る熱量計の設計方法は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、図1に示すように、当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス  $K_A$ 、当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス  $K_A$ 、雑音のパラメータとなる熱電モジュールの電気抵抗の各値を含み、かつ当該熱電モジュールを構成する熱電素子の  $L/A$  比（ $L$ ：長さ、 $A$ ：断面積）および対数  $n$  を変数として熱流分解能の関数  $F(L/A, n)$ （=雑音/熱量計感度）を定義し、この関数に基づいて、熱流分解能が  $10 \text{ nW}$  以下の所要の値となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択することを特徴とする。

20

## 【0029】

このような方法によれば、熱量計の熱流分解能を限界まで小さくする上で無視できなくなる熱コンダクタンス  $K_A$  や熱雑音の影響を加味して、半導体素子の  $L/A$  比（ $L$ ：長さ、 $A$ ：断面積）および対数  $n$  と、熱流分解能を適切に関連づけることができるので、装置構成や形状が変化した場合にも、所定の熱流分解能が得られるような  $L/A$  比および対数  $n$  を簡単、適切に選択することが可能となる。

30

## 【0030】

具体的な実施の態様としては、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、該熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

$x$ ：熱電モジュールの数

$A_P$ ：P型熱電素子の断面積

$L_P$ ：P型熱電素子の長さ

$A_N$ ：N型熱電素子の断面積

$L_N$ ：N型熱電素子の長さ

$\rho_P$ ：P型半導体の電気抵抗率

$\rho_N$ ：N型半導体の電気抵抗率

$n$ ：熱電モジュールを構成する熱電素子の対数

$R_M$ ：熱電モジュール1個の電気抵抗

$T_M$ ：熱電モジュールの絶対温度

$R_W$ ：熱電モジュールから増幅器までの導線の抵抗

$T_W$ ：導線の絶対温度

$R_A$ ：増幅器の等価雑音抵抗

40

50

$T_A$  : 標準雑音温度

$k$  : ボルツマン定数

$f$  : 測定する周波数帯域幅

$\rho_P$  : P型半導体の熱伝導率

$\rho_N$  : N型半導体の熱伝導率

$S$  (V/K) : 熱電材料のゼーベック係数

$K_M$  (W/K) :  $n$ 対の熱電素子を介した熱伝導による、熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス

$K_A$  (W/K) : 気体などの熱伝導と対流および熱放射による熱コンダクタンス

10

とした場合に、

$$\text{熱流分解能}(W) = \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)}$$

$$= \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (xT_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

に基づいて、 $L/A$ 比と対数 $n$ を選択することを特徴とする方法が挙げられる。

#### 【0031】

このような方法を好適に実施するためには、熱電モジュールの熱電素子の $L/A$ 比 ( $L$ :長さ、 $A$ :断面積)および対数 $n$ を変数として熱流分解能を算出する関数を備え、この関数に $L/A$ 比および対数 $n$ の値が与えられ、計算を実行することによって熱流分解能を算出するように構成された設計用プログラムを用いることが有効である。

20

#### 【0032】

上記のような熱流分解能に関する関数を適用して $L/A$ 比と対数 $n$ を選択すれば、熱流分解能(雑音/熱量計感度)を $10nW$ 以下となるように $L/A$ 比と対数 $n$ を選択することが容易となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

#### 【0033】

なお、上記に述べたことは、必ずしも熱量計を構成する熱電モジュール全体に適用することに限られず、熱電モジュールの一部に適用することもできる。この場合は熱流分解能を小さくする効果は減少するが、機械強度を高める、製造が容易になるなどの他の効果をもたらすことができる。

30

#### 【発明の効果】

#### 【0034】

本発明は、以上説明した方法、構成であるから、熱量計を超高感度にしようとした際に無視できなくなる気体などの熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンスや熱電モジュールの熱雑音を適切に取り扱って、熱電素子に複雑な構造を採用せずとも、従来に比して熱量計の熱流分解能を $10nW$ 以下、好ましくは $5nW$ 、更に好ましくは $1nW$ 以下にまで飛躍的に高めることが可能となる。そして、このような高性能の熱量計を実現することによって、温度の走査速度を遅くしても熱電モジュールから十分な熱起電力を得ることができ、蛋白質の熱変性などの微小な熱異常を精度良く測定することができ、生体試料や皮膚角層、液晶を始めとして、様々な測定対象に適用して有用なものとなる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0035】

【図1】本発明の方法を概念的に示す図。

【図2】本発明の一実施形態に係る示差走査熱量計を示す図。

【図3】同熱量計を構成する熱電モジュールを示す図。

【図4】同熱電モジュールの模式的な構成図。

【図5】同熱電モジュールを構成する熱電素子に関する説明図。

50



- 【図6】同熱電モジュールの熱コンダクタンスに関する説明図。
- 【図7】同熱電モジュールの使用の態様を示す図。
- 【図8】同熱電モジュールに関し、熱量計感度の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図9】同熱電モジュールに関し、雑音 ( $V$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図10】同熱電モジュールに関し、熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図11】試作した熱電モジュールを使った超高感度 DSC の温度一定下での雑音の値を示した表。 10
- 【図12】試作した熱電モジュールを使った超高感度 DSC の温度一定下での熱流分解能の値を示した表。
- 【図13】本発明を用いた示差走査熱量計によるベースラインを例示するグラフ。
- 【図14】本発明を用いた示差走査熱量計による雑音を例示するグラフ。
- 【図15】本発明を用いた示差走査熱量計による測定例を示すグラフ。
- 【図16】一般的な熱流束示差走査熱量計 (熱流束 DSC) の装置構成を示す全体構成図。
- 【図17】熱電材料に  $Pb-Te$  を用いた時の熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図18】熱電材料に  $Si-Ge$  を用いた時の熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。 20
- 【図19】熱電材料に  $Bi_2Te_3$  系を用い、熱浴温度が  $175\text{ K}$  の時の熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図20】熱電材料に  $Bi_2Te_3$  系を用い、熱浴温度が  $338\text{ K}$  の時の熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図21】熱電材料に  $Bi_2Te_3$  系を用い、熱浴温度が  $520\text{ K}$  の時の熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図22】 $S$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図23】 $S$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。 30
- 【図24】  $P = N$  として、  $P$ 、  $N$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図25】  $P = N$  として、  $P$ 、  $N$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図26】  $P = N$  として、  $P$ 、  $N$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図27】  $P = N$  として、  $P$ 、  $N$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図28】  $R_A$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。 40
- 【図29】  $R_A$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図30】  $f$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図31】  $f$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図32】  $R_W$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。
- 【図33】  $R_W$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性 50

を示すグラフ。

【図34】  $K_A$  を小さくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。

【図35】  $K_A$  を大きくしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。

【図36】  $T_M$  を低くしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。

【図37】  $T_M$  を高くしたときの熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0036】

以下、本発明の一実施形態を、図面を参照して説明する。

【0037】

図2は、試料  $X$  と基準物質  $Y$  との温度差を検出する示差走査熱量計に本発明を適用したもので、気密容器  $C$  の内部空間  $S_1$  に、温度調節用熱電モジュール (ペルチェ素子) 5 を介してアルミニウム製の外側シェル 4 が配置されている。ここで試料  $X$  も基準物質  $Y$  も本発明に言う「試料」に該当するものである。外側シェル 4 の底部には温度調節用の白金抵抗温度計 10 が埋設され、これがプログラム温度調節器 11 で読み取られて、プログラム温度調節器 11 がバイポーラ電源 12 を通じて外側シェル 4 の底部が所望の温度になるように温度調整用熱電モジュール 5 に供給する電流をフィードバック制御している。外側シェル 4 の内部空間  $S_1$  には更にアルミニウム製の内側シェル 3 が底部を外側シェル 4 の底部に熱抵抗体 34 を介して配置されている。気密容器  $C$  は上下に開閉可能な半割り構造とされ、シェル 3、4 は内部空間  $S_2$ 、 $S_3$  を上下に開閉可能な蓋構造とされており、何れも蓋着時に内部空間  $S_1$ 、 $S_2$ 、 $S_3$  を閉止するものである。そして、内側シェル 3 の内部空間  $S_3$  に、熱浴としての役割をなす銅製のブロック 21 と、銅製の蓋 22 からなる試料ホルダー 2 が、底部を内側シェル 3 の底部に熱抵抗体 23 を介して配置されている。上記のような構造は、外側の温度の揺らぎを試料  $X$ 、 $Y$  に極力影響を及ぼさないように減衰させるための熱的高周波遮断フィルターとして働き、素材としてはアルミニウム以外の他の素材を用いてもよい。ブロック 21 は熱浴としての役割を果たすものであれば他の素材を用いることができる。

【0038】

この試料ホルダー 2 を構成するブロック 21 は、上方に開口する状態で 2 つの試料収容空間  $S_4$ 、 $S_4$  を有し、蓋 22 を着脱することによって当該試料収容空間  $S_4$ 、 $S_4$  を開閉可能としている。ブロック 21 の内部には白金抵抗温度計 8 が埋設されており、これがデジタル抵抗計 9 によって読み取られる。

【0039】

そして、試料収容空間  $S_4$ 、 $S_4$  内に熱電モジュール 1、1' を配置し、一方の熱電モジュール 1 の検出端に測定対象である試料  $X$  を、他方の熱電モジュール 1' の検出端に基準物質 (基準試料)  $Y$  をそれぞれ配置して、これらの熱起電力差を取り出し、チョッパ型増幅器 (超低雑音増幅器) 6 で増幅して、デジタル電圧計 7 で熱起電力差として表示または記録するようにしている。チョッパ型増幅器は、直流信号を一定の周波数で断続して交流信号に変換し、交流増幅した後、位相弁別整流して直流に戻す超低雑音の直流増幅器であり、1 nW 以下の熱流分解能を実現するために、電圧計の分解能を 1 nV 以下に高めるものである。

【0040】

このような構成において、本実施形態は、従来の熱量計に比してその感度を飛躍的に高めるために、熱電モジュール 1 (1') を最適化することを試みる。一般に、熱電冷却用に設計されている市販の小型熱電モジュールは、既述したように熱量測定には最適化されておらず、熱量測定に最適化された熱電モジュールを用いた熱量計はいまだ開発されていないばかりか、熱量測定用に最適化するという着眼さえ見当たらない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 1 】

そこで、熱量計に適した熱電モジュールの条件を理論的に検討し、実際に試作してその効果を高めることとした。

## 【 0 0 4 2 】

熱流センサーとして用いる熱電モジュール 1 ( 1' ) は、図 3 に示すように、導電性部材である上下の金属板 1 4、1 5 の間に熱電モジュールを構成する 1 対の熱電素子である P 型熱電素子 ( P 型半導体 ) 1 6 と N 型熱電素子 ( N 型半導体 ) 1 7 を交互に型となるように接続したものである。そして、金属板 1 4、1 5 および熱電素子 1 6、1 7 は電気絶縁性の基板 1 8、1 9 によって挟み込まれている。

## 【 0 0 4 3 】

この熱電モジュール 1 ( 1' ) を熱量計の熱流センサーとして用いる場合、熱流分解能を小さくするためには熱量計感度を高くする必要がある。ただし、以下の考察のように、熱量計感度を極限まで高くしようとすると熱雑音の影響が無視できなくなるため、これら双方の観点から、熱電モジュールを最適化しなければならない。

## 【 0 0 4 4 】

半導体 1 6、1 7 には、ゼーベック係数が大きい Bi - Te 系半導体を採用し、図 2 に示す熱浴 2 1 と試料 X の間、および、熱浴 2 1 と基準物質 Y の間に熱流センサーとして配置する。

## 【 0 0 4 5 】

次に、熱流分解能の導出過程について説明する。

## 【 0 0 4 6 】

熱電モジュール 1 ( 1' ) を熱量計の熱流センサーとして用いる場合、図 4 に示すように、熱流 Q ( W ) を加えたときに発生する電圧 V ( V ) の比である熱量計感度 ( V / W ) は次のように導かれる。熱電材料のゼーベック係数を S ( V / K ) とし、熱電素子 1 6、1 7 の対数を n とすると、熱電モジュール 1 ( 1' ) の両面に温度差 T ( K ) が生じたときに発生する電圧 V ( V ) は  $n S T$  ( V ) となる。熱電モジュール 1 ( 1' ) の基板 1 8、1 9 間の熱コンダクタンスを K ( W / K ) とすると、試料が熱流 Q ( W ) を吸発熱したときに生じる温度差 T ( K ) は  $Q / K$  ( K ) となる。よって、熱量計感度は、

$$\text{熱量計感度}(V/W) = \frac{\text{発生する電圧}\Delta V(V)}{\text{熱流}Q(W)} = \frac{nS}{K}(V/W), \quad (1)$$

で表される。ここで、図 5 に示すように P 型熱電素子の断面積を  $A_P$ 、長さを  $L_P$ 、N 型熱電素子の断面積を  $A_N$ 、長さを  $L_N$  とする。ここでは熱電素子を四角柱としているが、他の角柱、円柱、楕円柱などでもよい。P 型半導体の熱伝導率を  $\kappa_P$ 、N 型半導体の熱伝導率を  $\kappa_N$  とすると、1 対の熱電素子 ( 単素子対 ) 1 3 による熱電モジュールの基板 1 8、1 9 間の熱コンダクタンス  $K_0$  ( W / K ) は、

$$K_0 = \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \quad (2)$$

となる。したがって、図 4 に示す n 個の単素子対 1 3<sub>1</sub>、1 3<sub>2</sub>、...、1 3<sub>n</sub> による熱電モジュール 1 ( 1' ) の基板 1 8、1 9 間の熱コンダクタンス  $K_M$  ( W / K ) は、半田などによる接合部の熱抵抗は無視できるとすると、

$$K_M = nK_0 = n \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) \quad (3)$$

で表される。従来の熱電モジュールでは、上記熱コンダクタンス  $K_M$  が、周囲気体または熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、対流、熱放射などによる熱コンダクタンス  $K_A$  に比べて非常に大きかったので、熱コンダクタンス  $K_A$  は無視できたが、感度を極限まで高くするために  $K_M$  を小さくすると、 $K_A$  の値を無視できなくなり、考慮しなければならない。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

図 6 において、熱電モジュール 1 ( 1' ) を構成する熱電素子 1 3 の両面 1 8、1 9 間の熱コンダクタンスと熱電素子 1 6、1 7 による熱コンダクタンスを含む熱コンダクタンス  $K_M$  の経路を実線で、気体などによる熱浴と熱電モジュールの相関に基づく熱コンダクタンス  $K_A$  の経路を点線で示す。熱電素子 1 6、1 7 は脆いので、熱電素子 1 6、1 7 間に樹脂を充填するなどして補強する場合は、その樹脂などの補強材の熱コンダクタンスは  $K_A$  に含めるとする。

## 【 0 0 4 8 】

そこで、 $K$  は、

$$K = K_M + K_A = n \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + K_A \quad (4) \quad 10$$

と表される。よって、熱量計感度は ( 1 ) 式に ( 4 ) 式を代入して

$$\text{熱量計感度}(V/W) = \frac{nS}{K_M + K_A} = \frac{S}{\left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n}} \quad (5)$$

で表される。ところが、熱電モジュールの性能を極限まで追求するために、 $nW$  オーダーの微小な熱流の測定を試みると、熱雑音が無視できなくなることがわかった。つまり、熱電モジュール 1 ( 1' ) の熱雑音を含めて最適化することが重要であることがわかった。熱雑音は、抵抗の大きさを  $R$ 、抵抗の絶対温度を  $T$ 、ボルツマン定数を  $k$ 、測定する周波数帯域幅を  $f$  とすると、

$$\text{熱雑音} = \sqrt{4kT\Delta f R} \quad (V) \quad (6) \quad 20$$

で表される。そこで、図 5 に示すように P 型半導体の電気抵抗率を  $\rho_P$ 、N 型半導体の電気抵抗率を  $\rho_N$  とすると、 $n$  対の熱電素子 1 6、1 7 から成る熱電モジュール 1 ( 1' ) の電気抵抗  $R_M$  は、

$$R_M = n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) \quad (7) \quad 30$$

と表される。ここで、半田などによる接合部の電気抵抗は熱電素子 1 6、1 7 の電気抵抗に比べ無視できるものとしている。熱電モジュール 1 ( 1' ) の絶対温度を  $T_M$ 、熱電モジュール 1 ( 1' ) から増幅器 6 までの導線 6 0 ( 図 2 参照 ) の抵抗を  $R_W$ 、導線 6 0 の絶対温度を  $T_W$ 、増幅器 6 の等価雑音抵抗を  $R_A$ 、標準雑音温度を  $T_A$  とすると、2 個の熱電モジュール 1、1' を用いる図 7 ( a ) の形式の場合、これらによる雑音 ( V ) は、

$$\text{雑音} = \sqrt{4k\Delta f (2T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} = \sqrt{4k\Delta f (2T_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \quad (8) \quad 40$$

となる。また、1 個の熱電モジュール 1 を用いる図 7 ( b ) の形式の場合は、

$$\text{雑音} = \sqrt{4k\Delta f (T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} = \sqrt{4k\Delta f (T_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \quad (9) \quad 50$$

と表される。よって、熱流分解能  $F$  (測定できる最小の熱流) は、

$$\begin{aligned} \text{熱流分解能}(W) &= \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)} \\ &= F (L/A, n) \\ &= \frac{K_M + K_A}{nS} \sqrt{4k\Delta f(2T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} \\ &= \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f(2T_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \quad (2 \text{ 個の場合}), \end{aligned} \tag{10}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{K_M + K_A}{nS} \sqrt{4k\Delta f(T_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} \\ &= \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f(T_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \quad (1 \text{ 個の場合}), \end{aligned} \tag{11}$$

と表される。

【0049】

(10) 式は熱電モジュールが 2 個の場合、(11) 式は熱電モジュールが 1 個の場合であり、熱電モジュール数を  $x$  とすると、

$$\text{雑音} = \sqrt{4k\Delta f(xT_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} = \sqrt{4k\Delta f(xT_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \tag{12}$$

熱流分解能 (W) = F (L/A, n)

$$\begin{aligned} &= \frac{K_M + K_A}{nS} \sqrt{4k\Delta f(xT_M R_M + T_A R_A + T_W R_W)} \\ &= \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f(xT_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)} \end{aligned} \tag{13}$$

と表すことができる。ここで、熱流分解能が小さいほど性能は良い。

【0050】

この結果から、 $L/A$  比を大きくすると、 $K_0$  が  $K_A/n$  より大きい場合は熱流分解能は小さくなるが、 $K_0$  が  $K_A/n$  より小さくなると、熱流分解能は大きくなる。また、対数  $n$  を大きくすると熱流分解能は大きくなるが、 $K_A$  の影響を小さくできる。

【0051】

本実施形態は、熱電モジュール 1 を構成する熱電素子の  $L/A$  比 ( $L$ : 長さ、 $A$ : 断面積) および対数  $n$  を変数として熱流分解能を算出する関数 { 上記 (10) 式、(11) 式、あるいは (13) 式 } を実行するためのプログラムを設計用プログラムとしてコンピュータのメモリに書き込み、必要な定数に現実的な値を与えた上で、 $L/A$  比および対数  $n$  の値をインターフェースを通じて適宜入力、若しくはプログラム中で  $L/A$  比および対数  $n$  の値を繰り返し入力することによって、CPU に熱流分解能を算出させている。上記プログラムが記録媒体を介してコンピュータに供給される場合には、記録媒体に記録された

10

20

30

40

50

プログラムも本発明に該当する。記録媒体としては、例えば、フレキシブルディスク、ハードディスク、ソリッドステートディスク、光ディスク、光磁気ディスク、CD-ROM、CD-R、ブルーレイディスク、磁気テープ、不揮発性のメモ리카ード、ROMを用いることができる。また、コンピュータが読み出したプログラムのプログラムコードの指示に基づき、コンピュータ上にて稼動しているOSなどが実際の処理の一部または全部を行い、その処理によって本発明の機能が実現される場合にも本発明に含まれる。

【0052】

この実施形態では、各パラメータに以下の値を用いて実際の計算をしている。

$$\text{ゼーベック係数 } S = 0.40 \text{ mV K}^{-1}$$

$$\text{熱伝導率 } \rho = \rho_N = 1.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{電気抵抗率 } \rho = \rho_N = 10.2 \mu \text{ m}$$

$$\text{増幅器の等価雑音抵抗 } R_A = 20$$

$$\text{導線の抵抗 } R_w = 0.15$$

$$\text{熱コンダクタンス } K_A = 5 \times 10^{-4} \text{ W K}^{-1}$$

$$\text{温度 } T = 273 \text{ K}$$

10

【0053】

また、以下は熱電素子およびモジュールの具体的な一実施態様である。

$$\text{熱電素子のサイズ (L/A = 50) : L = 1.3 \text{ mm}, A = (0.16 \text{ mm})^2$$

$$\text{モジュールサイズ (n = 32) : 3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$$

20

【0054】

ただし、10 nW以下になるパラメータの範囲は上記よりも広く、下記は少なくともその範囲に含まれるものである。

$$\text{ゼーベック係数 } S = 0.01 \sim 1 \text{ mV K}^{-1}$$

$$\text{熱伝導率 } \rho = \rho_N = 1 \sim 400 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{電気抵抗率 } \rho = \rho_N = 1 \times 10^{-8} \sim 4 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\text{増幅器の等価雑音抵抗 } R_A = 1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^6$$

$$\text{増幅器の周波数帯域幅 } f = 1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^3 \text{ Hz}$$

$$\text{導線の抵抗 } R_w = 1 \times 10^{-2} \sim 4 \times 10^6$$

$$\text{熱コンダクタンス } K_A = 1 \times 10^{-8} \sim 0.7 \text{ W K}^{-1}$$

$$\text{温度 } T = 30 \sim 1300 \text{ K}$$

30

【0055】

また、モジュール最適サイズについては、応答速度の点からはモジュールは小さいほど良いが、試料を載せ難くなるので、縦横は3～6 mm程度が適当である。上の基板は薄いほど良い。

【0056】

高さについては強度面以外に特に最適サイズはないが、上下の基板の間隔が狭いと、周囲雰囲気による熱コンダクタンス  $K_A$  が大きくなって熱量計感度が小さくなるので、1 m m以上ある方が望ましい。

【0057】

図8は、Bi-Te系熱電素子16、17の材料の熱伝導率、抵抗率、気体などによる熱伝導  $K_A$ 、導線の抵抗  $R_w$ 、増幅器の等価雑音抵抗  $R_A$  などに現実的な値を入れて熱量計感度 (V/W) を計算したときの熱量計感度の L/A 比と対数 n に対する依存性をグラフにしたものである。

40

【0058】

また、図9は、同様にして雑音 (V) の L/A 比と対数 n に対する依存性をグラフにしたものである。

【0059】

これらのグラフ及び式(5)、(8)、(9)などからわかるように、L/A比を大きくすると熱量計感度 (V/W) は大きくなるが、雑音 (V) が大きくなる。対数 n については、n を大きくすると熱量計感度 (V/W) は大きくなるが、雑音 (V) が大きくなる

50

。対数  $n$  が小さ過ぎると、熱コンダクタンス  $K_M$  が熱コンダクタンス  $K_A$  より小さくなり、熱コンダクタンス  $K_A$  が支配的となって、熱量計感度 ( $V/W$ ) は頭打ちになることがわかった。

#### 【0060】

また、対数  $n$  が  $L/A$  比を小さくすると雑音は小さくなるが、図7(a)の構成では  $2R_M$  が  $R_A - R_W$  より小さくなると、また図7(b)の構成では  $R_M$  が  $R_A - R_W$  より小さくなると、ほとんど改善されないこともわかった。したがって、図7(a)の構成では  $2R_M < R_A - R_W$ 、また図7(b)の構成では  $R_M < R_A - R_W$ 、あるいは  $x$  個の熱電モジュールを用いるときには  $xR_M < R_A - R_W$  は好適な条件の一つとなり得る。この熱電モジュールの電気抵抗  $R_M$  については、図7(a)の場合は  $2R_M < R_A - R_W$ 、図7(b)の場合は  $R_M < R_A - R_W$ 、 $x$  個の場合は  $xR_M < R_A - R_W$  を適切な一例として挙げる事ができる。

10

#### 【0061】

以上により、この熱電モジュール1、1'は、温度制御された熱浴である試料ホルダー2に熱電モジュール1、1'を介して熱の出入りが行われるように試料X、Yを設け、熱電モジュール1、1'の所定位置で試料1、1'に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出すことを目的として、その熱電モジュール1、1'を、一对のP型熱電素子16とN型熱電素子17を基板18、19間で交互に型となるように  $n$  対接続したことにより、熱電モジュール1、1'が占有する周囲雰囲気または熱電モジュール1、1'を構成する熱電素子16、17間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気20の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス  $K_A$  と熱電モジュール1、1'の基板18、19間の熱コンダクタンス  $K_M$  とに応じた熱電モジュール1、1'の熱量計感度と、熱電モジュール1、1'の電気抵抗に基づく雑音とが、熱電モジュール1、1'を構成する熱電素子16、17の  $L/A$  比 ( $L$ :長さ、 $A$ :断面積) および熱電素子の対数  $n$  に依存する構造となっているものである。そして、ちょうど良い  $L/A$  比、対数  $n$  の値が存在すること、そして本実施形態によればこれを簡単、適切に選択できることが判明した。

20

#### 【0062】

図10は、式(10)に基づき、熱流分解能 ( $W$ ) の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性をグラフにしたもので、熱電材料の熱伝導率、抵抗率、気体などによる熱コンダクタンス  $K_A$ 、導線の抵抗  $R_W$ 、増幅器の等価雑音抵抗などを与えれば、熱量計に最適な熱電モジュール型熱流センサーの対数  $n$ 、 $L/A$  比を求めることができる。

30

#### 【0063】

これら図8、図9及び図10の描画機能は、上記設計プログラムの機能の一部に備わっており、コンピュータはプログラムの実行によって、これらの図をディスプレイやモニター画面上に表示し、或いは要求に応じてプリントデータやイメージデータとしてプリンタや各種ストレージに出力することができる。

#### 【0064】

図示例に基づけば、例えば対数  $n = (8, 32)$  の下で  $L/A$  比を変化させていったときの熱流分解能の飽和値はそれぞれ ( $0.22nW$ 、 $0.18nW$ ) 程度であり、ほぼ飽和すれば  $L/A$  比の選択は任意となるので、 $L/A$  比を自由に選択することができる。図10(a)の例で言えば  $100\text{mm}^{-1}$  以上であれば熱流分解能の値はほぼ飽和状態であるため、 $L/A$  比の選択は自由となる。飽和領域から外れても、例えば図10(b)において飽和値の50倍程度であれば、熱流分解能は  $10nW$  程度であり、10倍程度以内であれば、熱流分解能は  $2nW$  程度と良好であり、しかも  $L/A$  比は  $10\text{mm}^{-1}$  以上であれば選択は自由となるので、より設計自由度が向上したものになる。飽和値の5倍程度以内であれば、熱流分解能は  $1nW$  程度と更に良好になる。例えば、機械的な強度の観点から  $L/A$  比を  $100\text{mm}^{-1}$  以下に抑える必要があるときにも、 $L/A$  比は  $10\text{mm}^{-1}$  を下限として選択の範囲は十分に広い。

40

#### 【0065】

50

ただ、図10(b)より $n = 1 \sim 2$ で熱流分解能が悪くなり、図10(a)(b)より $L/A$ 比 $= 6 \text{ mm}^{-1}$ 未満では熱流分解能が悪くなることを考えれば、 $L/A$ 比を $6 \text{ mm}^{-1}$ 以上、対数 $n$ を4以上に設定することが好ましい。

【0066】

さらに言えば、図8より $n = 1024$ 以上では熱量計感度が飽和し、図9より $n = 1024$ 以上では雑音が増加、図10(b)より $n = 1024$ で熱流分解能が悪くなる。また、 $L/A$ 比 $= 1000 \text{ mm}^{-1}$ を超えると機械的強度が弱くなる。故に $L/A$ 比を $6 \sim 1000$ 以下および対数 $n$ を $4 \sim 512$ 以下に設定することが好ましいと言える。

【0067】

但し、対数 $n$ を512までとすると、熱電モジュールの熱伝導 $K_M$ が空気等の熱伝導 $K_A$ よりも大きい方がよい( $K_M > K_A$ )という条件からは、対数の上限を制限すると $K_M$ を大きく出来なくなるので、 $L/A$ が大きいときに $K_M > K_A$ を満たさなくなる可能性がある。

10

【0068】

例えば、試作機では $L/A$ が50、対数64のときに、 $K_M > K_A$ となることを実験的に確かめたため、 $L/A$ が100の場合は対数128のときに、 $L/A$ が200の場合は対数256のときに、それぞれ $K_M > K_A$ になると推測される。ただ、材料によっては $K_M > K_A$ を満たさない場合もでてくることから、 $K_M > K_A$ を満たす範囲で対数 $n$ を512より大きくすることを排除するものではない。

【0069】

なお、図11は試作した熱電モジュールを使った超高感度DSCの温度一定下での雑音の値を示したものであり、図12は試作した熱電モジュールを使った超高感度DSCの温度一定下での熱流分解能の値を示したものである。図8～図10において符号30、31で示す位置は図11、図12における試作条件と同様の条件を与えた際の計算値を示している。図11に示したデータでは、何れも5 nWオーダー以下まで熱流分解能が高められていることが確認でき、さらに図12に示したデータでは、何れも1 nWオーダー以下まで熱流分解能が高められていることが確認できている。特に、この熱電モジュールの試作の場合、対数 $= 32$ 、 $L/A$ 比 $= 50 \text{ mm}^{-1}$ を採用したときに熱流分解能を $0.24 \text{ nW}$ と最良にできることも確認された。この値は、従来の一一般的な熱量計の分解能の $1/4000$ にもなり、従来のも最も精度の高いものと比べても $1/40$ と超高性能のレベルが達成されている。また、少なくとも $-30 \sim 170$ の範囲は適正な動作温度であることも実験にて確認できている。勿論、 $L/A$ 比 $= 50 \text{ mm}^{-1}$ 以上、対数 $n$ を32以上としたものもこれに準ずる性能を期待できる。特に対数64は上記に準ずる効果が得られ、さらに上述した図10(b)の考察を踏まえれば、 $L/A$ 比を $50 \sim 1000 \text{ mm}^{-1}$ とし、対数 $n$ を $32 \sim 256$ 以下とする設定も効果的な範囲となり得る。

20

30

【0070】

但し、熱流計では電子モジュールに試料を載置しなければならないことを考えると、 $L/A$ 比をもう少し大きい $500 \text{ mm}^{-1}$ 以下あるいは $200 \text{ mm}^{-1}$ 以下に留めておくことも望ましい。

【0071】

対数 $n$ も、所要の熱流分解能が得られる範囲で選択の幅があることも確認でき、 $L/A$ 比との兼ね合いでコストや強度などの観点から最適な対数 $n$ を選択することもできるようになる。

40

【0072】

なお、図10からすれば、もう少し対数を増やし(例えば、 $n = 64$ 、 $128$ )、 $L/A$ 比を $100 \text{ mm}^{-1}$ 以上にすれば、熱流分解能を更に高め得る可能性がある事も読み取ることができる。

【0073】

このように分解能が飛躍的に高められた要因は、温度制御された熱浴21に、熱電素子16、17を電氣的に配線する金属板14、15ならびに前記熱電素子16、17および

50



金属板 14、15 を挟み込む基板 18、19 を有する熱電モジュール 1 (1') を介して試料 X、Y を設け、熱電モジュール 1 (1') の所定位置で該試料 X、Y の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、当該熱電モジュール 1 (1') が占有する周囲雰囲気または熱電モジュール 1 (1') を構成する熱電素子 16、17 間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射による熱コンダクタンス  $K_A$  と熱電モジュール 1 (1') の熱コンダクタンス (基板 18、19 間の熱コンダクタンス)  $K_M$  とを考慮し、且つ熱雑音を考慮して、当該モジュール 1 (1') の熱電対 13 を構成する熱電素子 16、17 の  $L/A$  比 ( $L$ : 長さ、 $A$ : 断面積) および対数  $n$  を変数とする熱流分解能 (= 雑音 / 熱量計感度) の関数  $F(L/A, n)$  を定義し、この関数  $F$  に基づいて、 $L/A$  比と対数  $n$  を選択するようにしたことにある。

10

**【0074】**

なお、図 13 に本発明を用いた示差走査熱量計によるベースラインを例示する。同図は試料と基準試料がない状態で、熱流のベースラインを走査速度  $0.1 \text{ K/min}$  で測定したものである。

**【0075】**

また、図 14 は本発明を用いた示差走査熱量計による雑音の例である。試料と基準試料がない状態で、熱流のベースラインを走査速度  $0.1 \text{ K/min}$  で測定した図 13 に対して、そのベースラインを 2 次曲線でフィットし、その 2 次曲線との残差を示すものである。

20

**【0076】**

さらに、図 15 は本発明を用いた示差走査熱量計による測定例を示す。直鎖炭化水素  $n$ -テトラコサン ( $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ ) の結晶相から回転相の相転移と回転相から液体相への相転移における熱流を測定した。測定は  $13 \mu\text{g}$  という極微量な試料を用いて行った。感度を示すために、回転相から液体相への相転移の直ぐ上の温度における熱流曲線を拡大して示した。雑音の大きさは  $1 \text{ nW}$  以下であることがわかる。

**【0077】**

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は熱流束  $DS C$  だけではなく入力補償  $DS C$ 、等温熱量計などにも適用することが可能であり、また、試料と基準物質との温度差を検知する示差走査熱量計を構成する場合に限らず、測定対象である試料の温度を単体で検知する場合などにも有効に適用することができる。

30

**【0078】**

また、試料が大きい場合は熱電モジュールを複数個に分割することができる。その場合は、対数  $n$  は分割した複数個の熱電モジュールの対数の和とすればよい。

**【0079】**

さらに、熱電モジュールが占有する周辺雰囲気を減圧する減圧手段 200 (図 2 参照) を熱量計に備えると、気体の熱伝導や対流による熱コンダクタンス  $K_A$  の影響を低減し、熱流分解能をより有効に高めることができる。

**【0080】**

なお、上記に述べたことは、必ずしも熱量計を構成する熱電モジュール全体に適用することに限られずに、機械強度を高める、製造が容易になるなどの他の効果をもたらすために、熱流分解能を向上するという効果は減少するが、熱電モジュールの一部に適用することもできる。

40

**【0081】**

その他、熱電モジュール以外の熱電素子を用いてサーモパイルを構成するなど、各部の具体的な構成などは上述した実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形が可能である。

**【0082】**

なお、上記の実施形態において、熱電材料にはテルライド系である  $\text{Bi-Te}$  系半導体 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系) を採用したが、熱電材料はこれに限られるものではない。例えば、 $\text{Pb-Te}$  系、 $\text{Si-Ge}$  系等がある。

50

## 【0083】

温度300K付近における、これらの熱電材料を用いた時の熱量計感度のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフを図17～図18に示す。これらのグラフから、熱量計感度は各材料で異なっているものの、感度の良いL/A比と対数nの値の範囲はほぼ同じであり、それぞれの材料にちょうど良いL/A比、対数nの値が存在すること、これを簡単、適切に選択でき、熱量計に最適な対数n、L/A比を求められることがわかる。

## 【0084】

さらに、データは挙げていないが、熱電材料としては他にも、AgSbTe<sub>2</sub>、AgSbTe<sub>2</sub>-GeTe等のテルライド系、CrSi<sub>2</sub>、MnSi、Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>等のシリサイド系、CoSi等のスッケルタイト系、(Ti<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>)NiSnなどのハーフホイスター金属系、CaB<sub>6</sub>、SrB<sub>6</sub>等のホウ素化合物系、Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>等の層状コバルト酸化物系、Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等の酸化チタン系、亜鉛アンチモン系、クラスター固体、酸化亜鉛系、自然超格子系、アモルファス、人工超格子系等、また、金属としてクロメル、アルメル、コンスタンタン等が考えられる。

## 【0085】

また、熱電計感度は温度T<sub>M</sub>に依存して変化する。例えば、熱電材料にBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系を用いた場合の、温度T<sub>M</sub>=175K、338K、520Kの時の熱電計感度のL/A比と対数nに対する依存性を示すグラフを図19～図21に示す。この場合は、T<sub>M</sub>=520Kの時の感度が悪くなっている。

## 【0086】

なお、上記パラメータの妥当な範囲を探索するために、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系を用いた試作機のパラメータを標準として、つまり

$$\begin{aligned} \text{ゼーベック係数 } S &= 0.40 \text{ mV K}^{-1} \\ \text{熱伝導率 } \rho &= \rho_N = 1.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \text{電気抵抗率 } \rho &= \rho_N = 10.2 \mu \text{ m} \\ \text{増幅器の等価雑音抵抗 } R_A &= 20 \\ \text{導線の抵抗 } R_w &= 0.15 \\ \text{熱コンダクタンス } K_A &= 5 \times 10^{-4} \text{ W K}^{-1} \\ \text{温度 } T &= 273 \text{ K} \end{aligned}$$

等の値を用いて、10nW以下になる領域を図22～図37に示している。その場合、便宜的に複数のパラメータを同時に変えることはやめて、標準の条件から1個だけ変えて探索している。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0087】

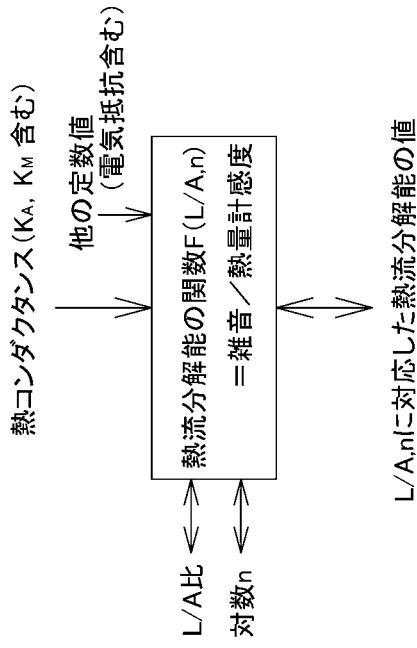
以上に詳述した本発明によれば、熱量計を超高感度にしようとした際に無視できなくなる気体などの熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンスや熱電モジュールの熱雑音を適切に取り扱って、熱電素子に複雑な構造を採用せずとも、従来に比して熱量計の熱流分解能を10nW以下、好ましくは5nW、更に好ましくは1nW以下にまで飛躍的に高めることが可能となる。そして、このような高性能の熱量計を実現することによって、温度の走査速度を遅くしても熱電モジュールから十分な熱起電力を得ることができ、蛋白質の熱変性などの微小な熱異常を精度良く測定することができ、生体試料や皮膚角層、液晶を始めとして、様々な測定対象に適用して有用なものとなる。

## 【符号の説明】

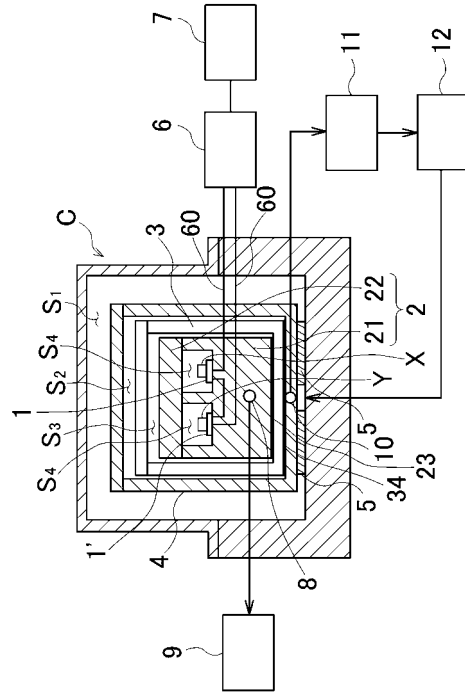
## 【0088】

- 21...熱浴
- 1、1'...熱電モジュール
- n...熱電モジュールを構成する熱電素子の対数
- K...熱電モジュールの基板18、19間の熱コンダクタンス
- K<sub>A</sub>...熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス

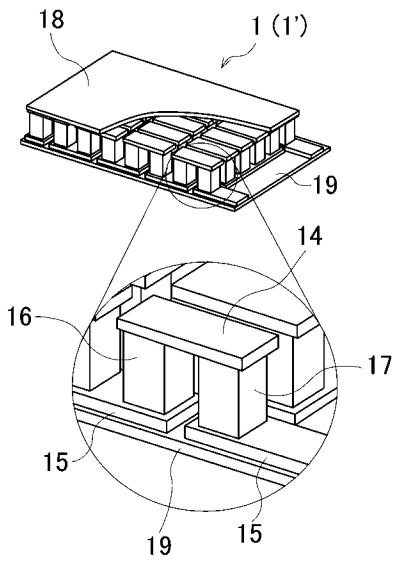
【 図 1 】



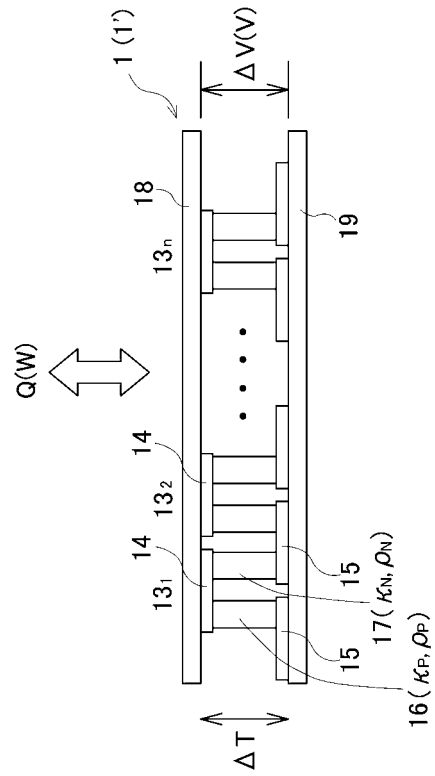
【 図 2 】



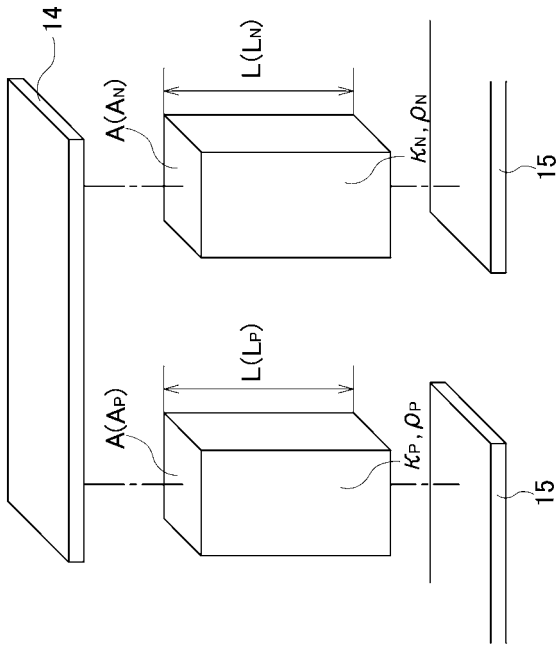
【 図 3 】



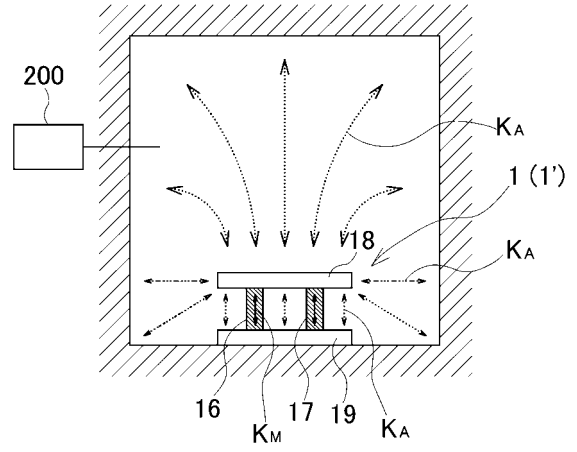
【 図 4 】



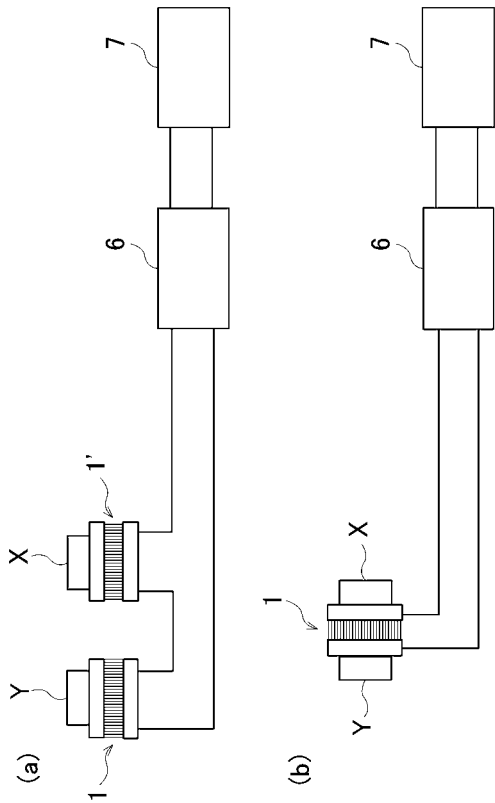
【 図 5 】



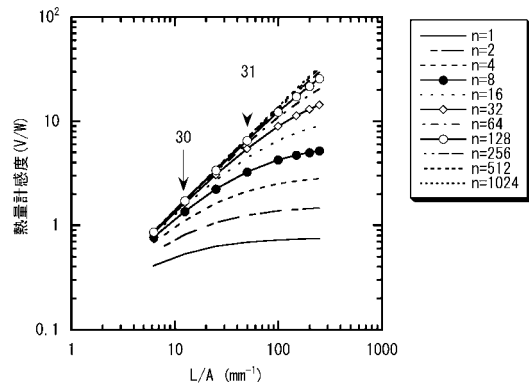
【 図 6 】



【 図 7 】

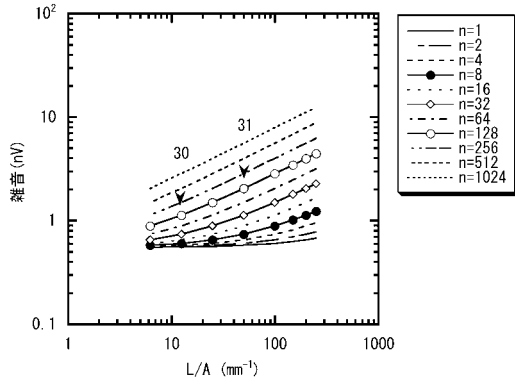


【 図 8 】

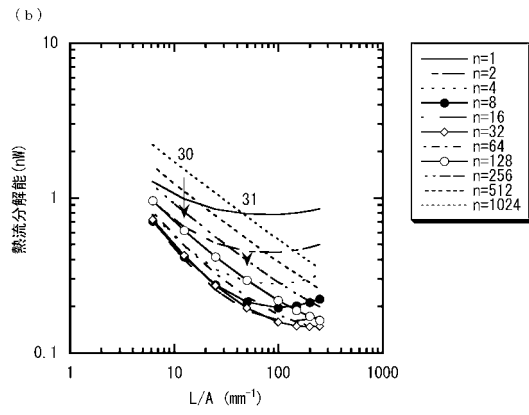
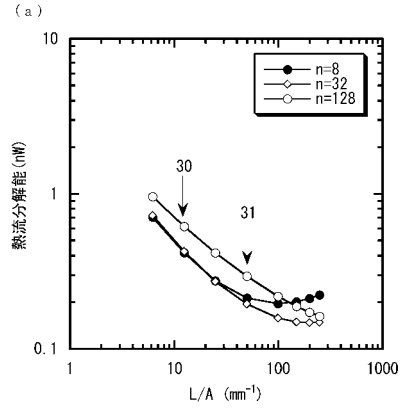


30 : 試作した熱電モジュール  
 31 : 試作した熱電モジュール

【 図 9 】



【 図 1 0 】



【 図 1 1 】

雑音

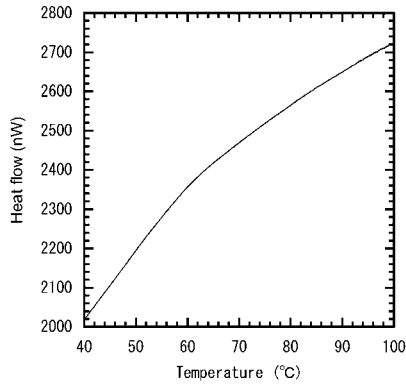
		L/A(mm <sup>-1</sup> )	
		12.5	50
対数	8対	±0.8nV	±2.9nV
	32対	±1.1nV	±1.3nV
	128対	±1.1nV	±4.7nV

【 図 1 2 】

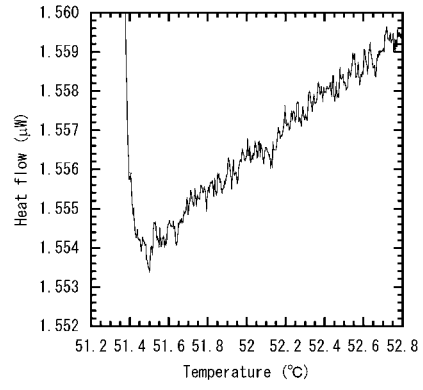
熱流分解能

		L/A(mm <sup>-1</sup> )	
		12.5	50
対数	8対	±0.53nW	±0.88nW
	32対	±0.64nW	±0.24nW
	128対	±0.61nW	±0.72nW

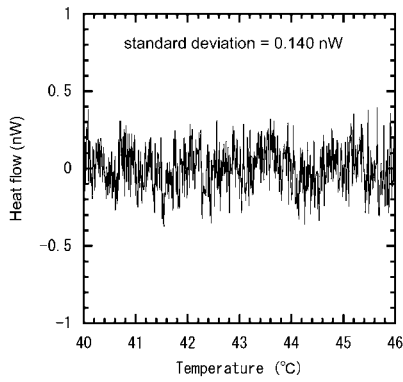
【 図 1 3 】



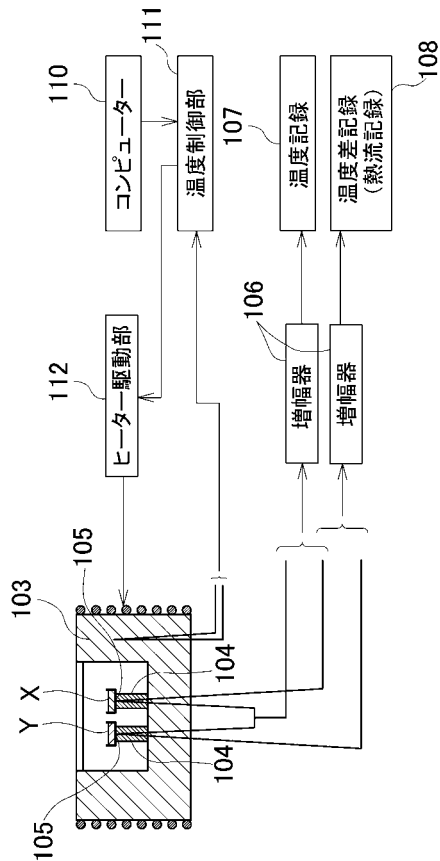
【 図 1 5 】



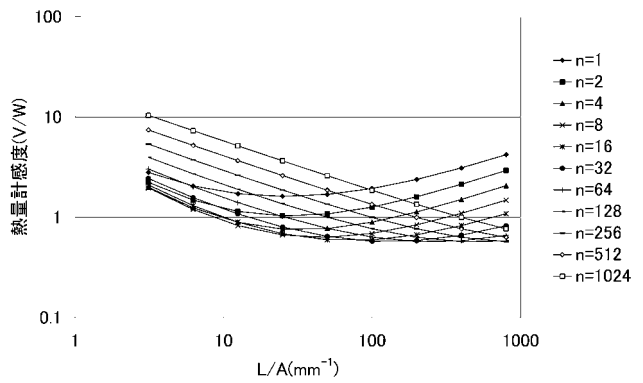
【 図 1 4 】



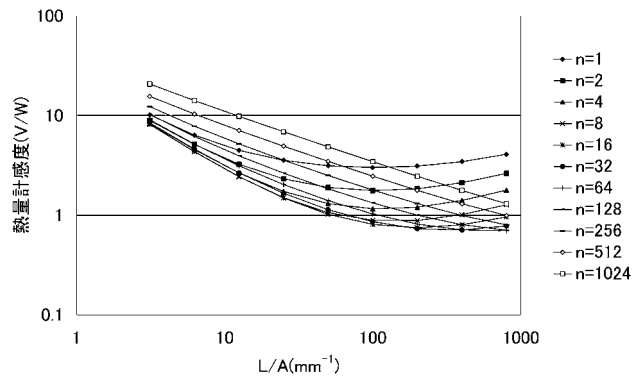
【 図 1 6 】



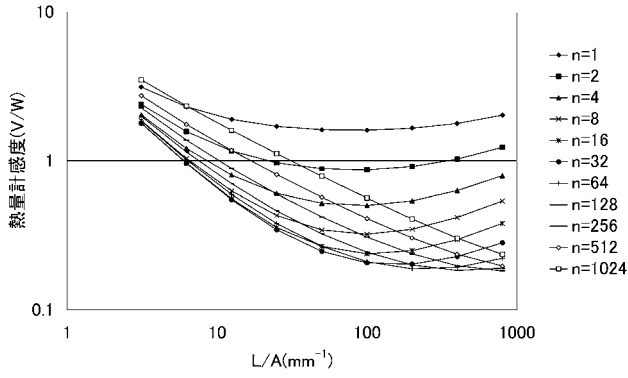
【 図 1 7 】



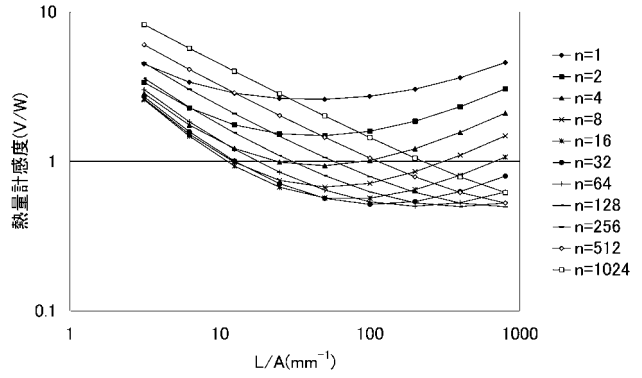
【 図 1 8 】



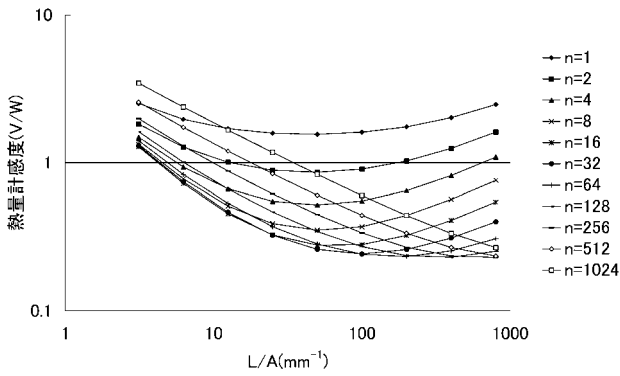
【 図 1 9 】



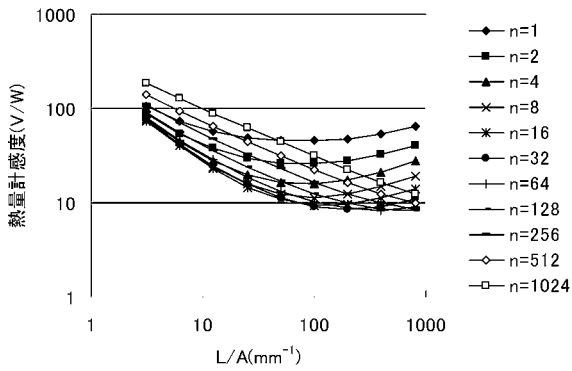
【 図 2 1 】



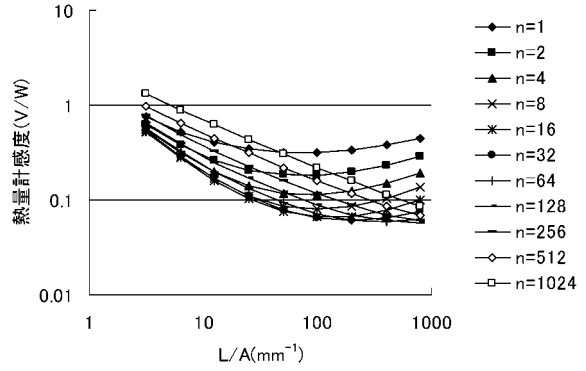
【 図 2 0 】



【 図 2 2 】



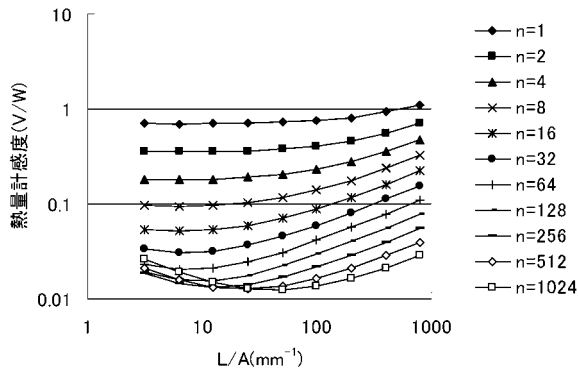
【 図 2 3 】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.007
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

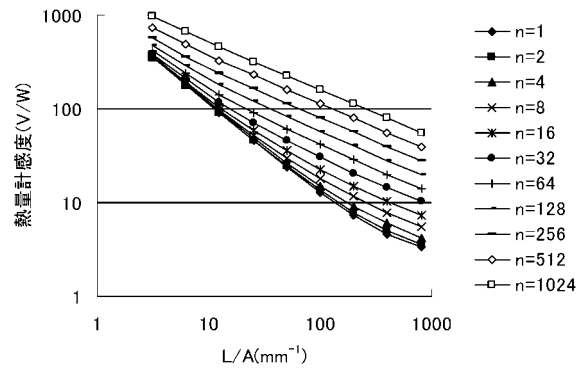
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	1
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 2 4 】



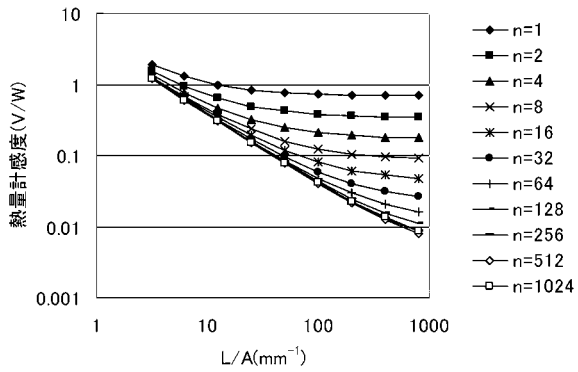
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	0.01
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 2 5 】



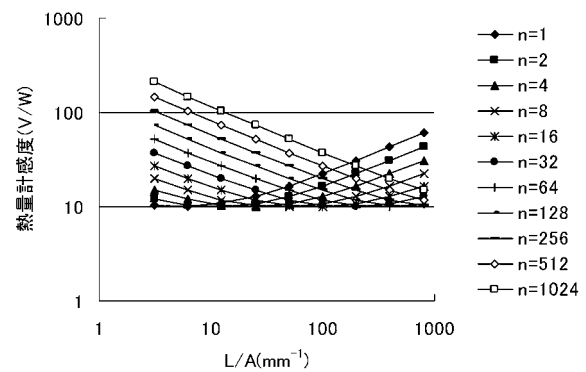
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	400
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 2 6 】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	0.01
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

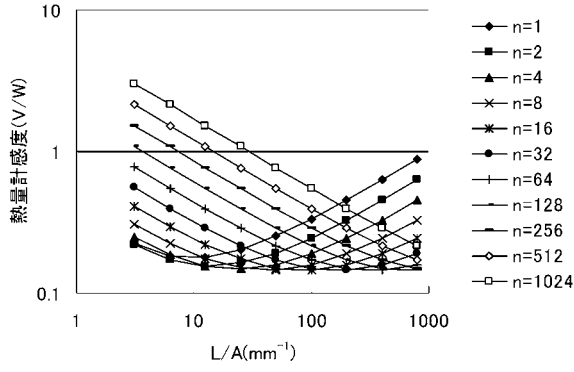
【 図 2 7 】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	48000
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

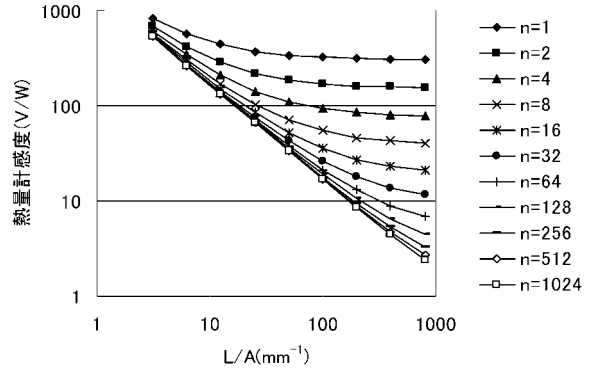


【 図 2 8 】



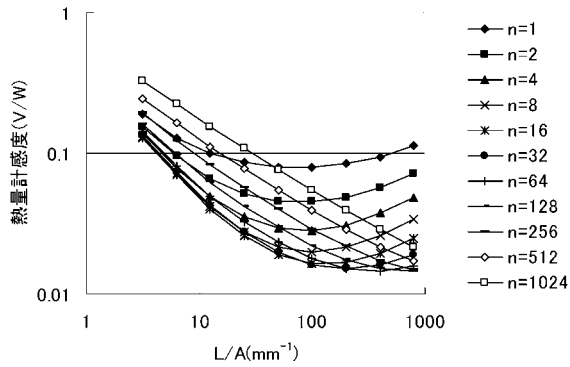
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	0.01
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 2 9 】



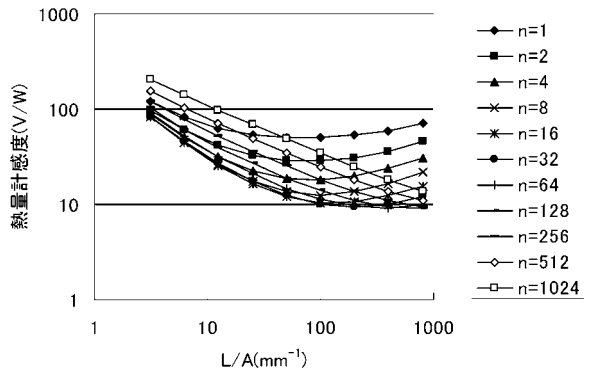
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	$4 \times 10^6$
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 3 0 】



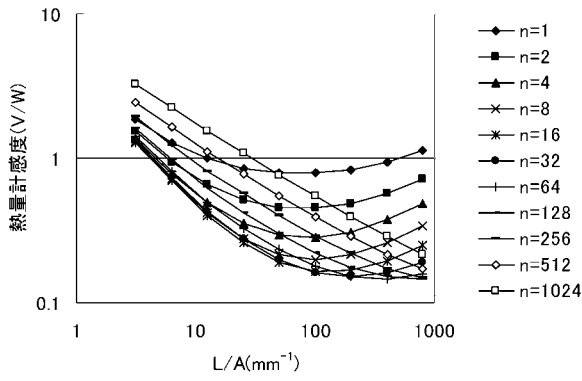
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	0.01
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 3 1 】



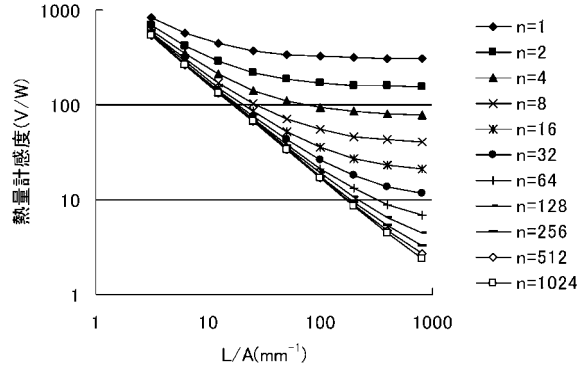
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	4000
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 3 2 】



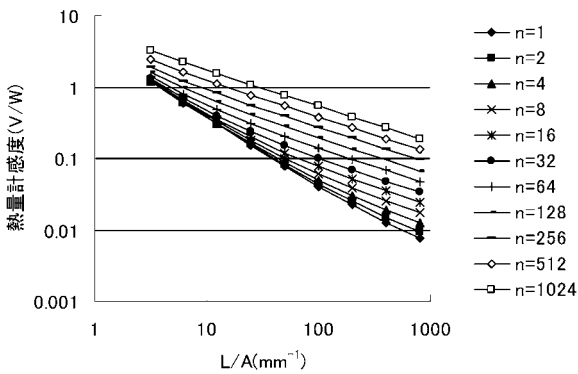
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.01

【 図 3 3 】



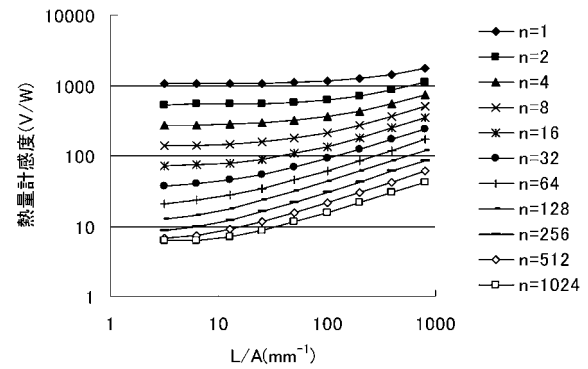
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	$4 \times 10^6$

【 図 3 4 】



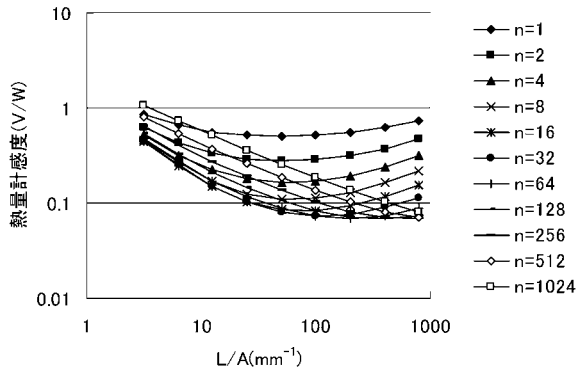
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$1 \times 10^{-8}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 3 5 】



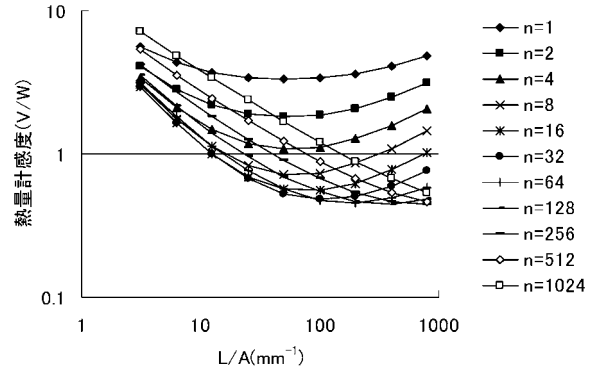
$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	0.77
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 3 6 】



$T_M$ (K)	30
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 図 3 7 】



$T_M$ (K)	1300
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
S (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 手続補正書 】

【 提出日 】 平成26年3月24日 (2014.3.24)

【 手続補正 1 】

【 補正対象書類名 】 特許請求の範囲

【 補正対象項目名 】 全文

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 特許請求の範囲 】

【 請求項 1 】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、

前記熱電モジュールを、一対のP型熱電素子とN型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、

前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子のL/A比(L:長さ、A:断面積)および当該熱電素子の対数nを、当該L/A比が $6 mm^{-1}$ 以上、対数nが4以上の範囲でかつ、L/A比と対数nに依存する熱電モジュールを構成する基板間の熱コンダクタンス $K_M$ と、熱浴と熱電モジュールの相関に依存する伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス $K_A$ とが $K_M \geq K_A$ となるように設定したことを特徴とする熱量計。

【 請求項 2 】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、

前記熱電モジュールを、一对のP型熱電素子とN型熱電素子を基板間で交互に型となるように構成した熱電素子をn対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、

前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子のL/A比(L:長さ、A:断面積)および当該熱電素子の対数nを、当該L/A比が6mm<sup>-1</sup>以上、対数nが4以上の範囲でかつ、L/A比と対数nに依存する熱電モジュール1個の電気抵抗R<sub>M</sub>、熱電モジュールの数x、前記超低雑音増幅器の等価雑音抵抗R<sub>A</sub>、導線の抵抗R<sub>W</sub>との間に、

$$x R_M R_A - R_W$$

の関係が成立するように、L/A比および対数nを設定したことを特徴とする熱量計。

【請求項3】

熱流分解能が、所定の対数nの下でL/A比を変化させていったときの飽和値の50倍～10倍以内となるように、当該L/A比と対数nを選択していることを特徴とする請求項1又は2の何れかに記載の熱量計。

【請求項4】

熱流分解能(雑音/熱量計感度)を10nW以下となるようにL/A比と対数nを選択していることを特徴とする請求項1又は2の何れかに記載の熱量計。

【請求項5】

熱流分解能(雑音/熱量計感度)を5nW以下となるようにL/A比と対数nを選択していることを特徴とする請求項1又は2の何れかに記載の熱量計。

【請求項6】

熱流分解能(雑音/熱量計感度)を1nW以下となるようにL/A比と対数nを選択していることを特徴とする請求項1又は2の何れかに記載の熱量計。

【請求項7】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気との対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス、当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス、雑音のパラメータとなる熱電モジュールの電気抵抗の各値を含み、かつ当該熱電モジュールを構成する熱電素子のL/A比(L:長さ、A:断面積)および対数nを変数として熱流分解能(=雑音/熱量計感度)の関数を定義し、この関数に基づいてL/A比と対数nを選択することを特徴とする熱量計の設計方法。

【請求項8】

温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、該熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

- x: 熱電モジュールの数
- A<sub>P</sub>: P型熱電素子の断面積
- L<sub>P</sub>: P型熱電素子の長さ
- A<sub>N</sub>: N型熱電素子の断面積
- L<sub>N</sub>: N型熱電素子の長さ
- ρ<sub>P</sub>: P型熱電素子の電気抵抗率
- ρ<sub>N</sub>: N型熱電素子の電気抵抗率
- n: 熱電モジュールを構成する熱電素子の対数
- R<sub>M</sub>: 熱電モジュール1個の電気抵抗
- T<sub>M</sub>: 熱電モジュールの絶対温度
- R<sub>W</sub>: 熱電モジュールから増幅器までの導線の抵抗
- T<sub>W</sub>: 導線の絶対温度
- R<sub>A</sub>: 増幅器の等価雑音抵抗
- T<sub>A</sub>: 標準雑音温度

$k$  : ボルツマン定数  
 $f$  : 測定する周波数帯域幅  
 $\rho_P$  : P型熱電素子の熱伝導率  
 $\rho_N$  : N型熱電素子の熱伝導率  
 $S$  (V/K) : 熱電材料のゼーベック係数  
 $K_M$  (W/K) : (  $n$  対の熱電素子で構成された ) 熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス  
 $K_A$  (W/K) : 伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス  
 とした場合に、

$$\text{熱流分解能}(W) = \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)} \\
 = \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (xT_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

に基づいて、 $L/A$ 比と対数 $n$ を選択することを特徴とする請求項7に記載の熱量計の設計方法。

【請求項9】

熱流分解能（雑音 / 熱量計感度）を10 nW以下となるように $L/A$ 比と対数 $n$ を選択する請求項7又は8の何れかに記載の熱量計の設計方法。

【請求項10】

熱流分解能（雑音 / 熱量計感度）を5 nW以下となるように $L/A$ 比と対数 $n$ を選択する請求項7又は8の何れかに記載の熱量計の設計方法。

【請求項11】

熱流分解能（雑音 / 熱量計感度）を1 nW以下となるように $L/A$ 比と対数 $n$ を選択する請求項7又は8の何れかに記載の熱量計の設計方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0005】

電素子以外による熱コンダクタンス $K_A$ より十分大きいときは熱量計感度は変わらないこと、熱量計感度を高くするために熱電素子の長さ $L$ と面積 $A$ の比 $L/A$ を大きくして、熱コンダクタンス $K_M$ が熱コンダクタンス $K_A$ より小さくなると熱量計感度は飽和すること、 $L/A$ 比を大きくし過ぎると熱流分解能は低下すること、熱コンダクタンス $K_A$ は対流などにより変動するので、熱コンダクタンス $K_M$ は熱コンダクタンス $K_A$ より大きい方がよいなどを新たに知見するに至った。

【0016】

以上を踏まえて本発明は、熱量計の分解能をより一層高めるために、熱量計に適した熱電モジュールの条件を検討し、示差走査熱量計を始めとして10 nW以下の熱流の分解能を持つ熱量計およびその実現に資する熱量計の設計方法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

【0017】

本発明は、かかる目的を達成するために、次のような手段を講じたものである。

【0018】

すなわち、第1の発明に係る熱量計は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、前記熱電モジュールを、一対

の P 型熱電素子と N 型熱電素子を基板間で交互に 型となるように構成した熱電素子を  $n$  対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子の  $L/A$  比 ( $L$ :長さ、 $A$ :断面積)および当該熱電素子の対数  $n$  を、当該  $L/A$  比が  $6\text{ mm}^{-1}$  以上、対数  $n$  が 4 以上の範囲でかつ、 $L/A$  比と対数  $n$  に依存する熱電モジュールを構成する基板間の熱コンダクタンス  $K_M$  と、熱浴と熱電モジュールの相関に依存する伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンス  $K_A$  とが  $K_M \gg K_A$  となるように設定したことを特徴とする。

[ 0 0 1 9 ]

このような構成を通じて、 $L/A$  比および対数  $n$  を設定する

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 6 】

ことにより、熱電モジュールの熱量計感度と雑音で表わされる熱流分解能を従来に比べて飛躍的に向上させることができる。

[ 0 0 2 0 ]

また、第 2 の発明に係る熱量計は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して熱の出入りが行われるように試料を設け、前記熱電モジュールの所定位置で該試料に吸発熱時に流れる熱流に応じた電圧を取り出す熱量計であって、前記熱電モジュールを、一对の P 型熱電素子と N 型熱電素子を基板間で交互に 型となるように構成した熱電素子を  $n$  対接続して構成し、前記試料の熱の出入りによって熱電モジュールに生じる、当該熱電モジュールの電気抵抗に基づく雑音を含んだ熱起電力を取り出し、導線で接続された超低雑音増幅器で増幅するように構成して、前記熱電モジュールを構成する前記熱電素子の  $L/A$  比 ( $L$ :長さ、 $A$ :断面積)および当該熱電素子の対数  $n$  を、当該  $L/A$  比が  $6\text{ mm}^{-1}$  以上、対数  $n$  が 4 以上の範囲でかつ、 $L/A$  比と対数  $n$  に依存する熱電モジュール 1 個の電気抵抗  $R_M$ 、熱電モジュールの数  $x$ 、前記超低雑音増幅器の等価雑音抵抗  $R_A$ 、導線の抵抗  $R_W$  との間に、 $x R_M \gg R_A + R_W$  の関係が成立するように、 $L/A$  比および対数  $n$  を設定したことを特徴とする。

[ 0 0 2 1 ]

このような構成によって  $L/A$  比および対数  $n$  を設定することによっても、熱電モジュールの熱量計感度と雑音で表わされる熱流分解能を従来に比べて飛躍的に向上させることができる。

[ 0 0 2 2 ]

或いは、熱流分解能を劣化させずに熱電モジュールの強度などを考慮した適切な設計を行うためには、熱流分解能が、所定の対数  $n$  の下で  $L/A$  比を変化させていったときの飽和値の 5 0 倍 ~ 1 0 倍以内となるように、当該  $L/A$  比と対数  $n$  を選択していることが好ましい。

[ 0 0 2 3 ]

以上において、少なくとも熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $10\text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択していることが好ましい。

[ 0 0 2 4 ]

或いは、熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $5\text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択していることがより好ましい。

[ 0 0 2 5 ]

或いは、熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $1\text{ nW}$  以下となるように  $L/A$

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

A比と対数 $n$ を選択していることがさらに好ましい。

[0026]

一方、本発明に係る熱量計の設計方法は、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、図1に示すように、当該熱電モジュールが占有する周囲雰囲気または熱電モジュールを構成する熱電素子間に充填された材料などの補強材を介した熱伝導、周辺雰囲気の対流、周辺雰囲気を通じた熱放射の少なくとも何れかによる熱コンダクタンス $K_A$ 、当該熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス $K_A$ 、雑音のパラメータとなる熱電モジュールの電気抵抗の各値を含み、かつ当該熱電モジュールを構成する熱電素子の $L/A$ 比( $L$ :長さ、 $A$ :断面積)および対数 $n$ を変数として熱流分解能の関数 $F(L/A, n)$ (=雑音/熱量計感度)を定義し、この関数に基づいて、熱流分解能が $10nW$ 以下の所要の値となるように $L/A$ 比と対数 $n$ を選択することを特徴とする。

[0027]

このような方法によれば、熱量計の熱流分解能を限界まで小さくする上で無視できなくなる熱コンダクタンス $K_A$ や熱雑音の影響を加味して、半導体素子の $L/A$ 比( $L$ :長さ、 $A$ :断面積)および対数 $n$ と、熱流分解能を適切に関連づけることができるので、装置構成や形状が変化した場合にも、所定の熱流分解能が得られるような $L/A$ 比および対数 $n$ を簡単、適切に選択することが可能となる。

[0028]

具体的な実施の態様としては、温度制御された熱浴に熱電モジュールを介して試料を設け、該熱電モジュールの所定位置で該試料の温度を検知する熱量計を構成するにあたり、

$x$ : 熱電モジュールの数

$A_P$ : P型熱電素子の断面積

$L_P$ : P型熱電素子の長さ

$A_N$ : N型熱電素子の断面積

$L_N$ : N型熱電素子の長さ

$\rho_P$ : P型半導体の電気抵抗率

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

$\rho_N$ : N型半導体の電気抵抗率

$n$ : 熱電モジュールを構成する熱電素子の対数

$R_M$ : 熱電モジュール1個の電気抵抗

$T_M$ : 熱電モジュールの絶対温度

$R_W$ : 熱電モジュールから増幅器までの導線の抵抗

$T_W$ : 導線の絶対温度

$R_A$ : 増幅器の等価雑音抵抗

$T_A$ : 標準雑音温度

$k$ : ボルツマン定数

$f$ : 測定する周波数帯域幅

$\rho_P$ : P型半導体の熱伝導率

$\rho_N$ : N型半導体の熱伝導率

$S$  (V/K) : 熱電材料のゼーベック係数

$K_M$  (W/K) :  $n$  対の熱電素子を介した熱伝導による、熱電モジュールの基板間の熱コンダクタンス

$K_A$  (W/K) : 気体などの熱伝導と対流および熱放射による熱コンダクタンスとした場合に、

$$\text{熱流分解能}(W) = \frac{\text{雑音}(V)}{\text{熱量計感度}(V/W)}$$

$$= \frac{1}{S} \left[ \left( \kappa_P \frac{A_P}{L_P} + \kappa_N \frac{A_N}{L_N} \right) + \frac{K_A}{n} \right] \sqrt{4k\Delta f (xT_M n \left( \rho_P \frac{L_P}{A_P} + \rho_N \frac{L_N}{A_N} \right) + T_A R_A + T_W R_W)}$$

に基づいて、 $L/A$  比と対数  $n$  を選択することを特徴とする方法が挙げられる。

[ 0 0 2 9 ]

このような方法を好適に実施するためには、熱電モジュールの熱電素子の  $L/A$  比 ( $L$  : 長さ、 $A$  : 断面積) および対数  $n$  を変数として熱流分解能を算出する関数を備え、この関数に  $L/A$  比および対数  $n$  の値が与えられ、計

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 0 0 0 9 】

算を実行することによって熱流分解能を算出するように構成された設計用プログラムを用いることが有効である。

[ 0 0 3 0 ]

上記のような熱流分解能に関する関数を適用して  $L/A$  比と対数  $n$  を選択すれば、熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $10 \text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択することが容易となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

[ 0 0 3 1 ]

或いは、熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $5 \text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択することも可能となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

[ 0 0 3 2 ]

さらには、熱流分解能 (雑音 / 熱量計感度) を  $1 \text{ nW}$  以下となるように  $L/A$  比と対数  $n$  を選択することも可能となり、従来に比して熱流分解能を飛躍的に高めた熱量計を簡単、適切に構成することができる。

[ 0 0 3 3 ]

なお、上記に述べたことは、必ずしも熱量計を構成する熱電モジュール全体に適用することに限られず、熱電モジュールの一部に適用することもできる。この場合は熱流分解能を小さくする効果は減少するが、機械強度を高める、製造が容易になるなどの他の効果をもたらすことができる。

発明の効果

[ 0 0 3 4 ]

本発明は、以上説明した方法、構成であるから、熱量計を超高感度にしようとした際に無視できなくなる気体などの熱伝導、対流、熱放射による熱コンダクタンスや熱電モジュールの熱雑音を適切に取り扱って、熱電素子に複雑な構造を採用せずとも、従来に比して熱量計の熱流分解能を  $10 \text{ nW}$  以下、好ましくは  $5 \text{ nW}$ 、更に好ましくは  $1 \text{ nW}$  以下にまで飛躍的に高めることが可能となる。そして、このような高性能の熱量計を実現することによって、温度の走査速度を遅くしても熱電モジュールから十分な熱起電力を得ることが



でき、蛋白質の熱変性などの微小な熱異常を精度良く測定することができ、生体試料や皮膚角層、液晶を始めとして、様々な測定対象に適用して有用なものとなる。

図面の簡単な説明

[ 0 0 3 5 ]

[ 図 1 ] 本発明の方法を概念的に示す図。

[ 図 2 ] 本発明の一実施形態に係る示差走査熱量計を示す図。

[ 図 3 ] 同熱量計を構成する熱電モジュールを示す図。

[ 図 4 ] 同熱電モジュールの模式的な構成図。

[ 図 5 ] 同熱電モジュールを構成する熱電素子に関する説明図。

[ 図 6 ] 同熱電モジュールの熱コンダクタンスに関する説明図。

[ 図 7 ] 同熱電モジュールの使用の態様を示す図。

[ 図 8 ] 同熱電モジュールに関し、熱量計感度の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存

【 手 続 補 正 7 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 2 4

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

【 0 0 2 4 】

相から液体相への相転移における熱流を測定した。測定は  $13 \mu\text{g}$  という極微量な試料を用いて行った。感度を示すために、回転相から液体相への相転移の直ぐ上の温度における熱流曲線を拡大して示した。雑音の大きさは  $1 \text{ nW}$  以下であることがわかる。

[ 0 0 7 7 ]

以上、本発明の一実施形態について説明したが、本発明は熱流束 D S C だけではなく入力補償 D S C、等温熱量計などにも適用することが可能であり、また、試料と基準物質との温度差を検知する示差走査熱量計を構成する場合に限らず、測定対象である試料の温度を単体で検知する場合などにも有効に適用することができる。

[ 0 0 7 8 ]

また、試料が大きい場合は熱電モジュールを複数個に分割することができる。その場合は、対数  $n$  は分割した複数個の熱電モジュールの対数の和とすればよい。

[ 0 0 7 9 ]

さらに、熱電モジュールが占有する周辺雰囲気を減圧する減圧手段 2 0 0 ( 図 2 参照 ) を熱量計に備えると、気体の熱伝導や対流による熱コンダクタンス  $K_A$  の影響を低減し、熱流分解能をより有効に高めることができる。

[ 0 0 8 0 ]

なお、上記に述べたことは、必ずしも熱量計を構成する熱電モジュール全体に適用することに限られずに、機械強度を高める、製造が容易になるなどの他の効果をもたらすために、熱流分解能を向上するという効果は減少するが、熱電モジュールの一部に適用することもできる。

[ 0 0 8 1 ]

その他、熱電モジュール以外の熱電素子を用いてサーモパイルを構成するなど、各部の具体的な構成などは上述した実施形態のみに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々変形が可能である。

[ 0 0 8 2 ]

なお、上記の実施形態において、熱電材料にはテルライド系である  $\text{Bi-Te}$  系半導体 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  系) を採用したが、熱電材料はこれに限られるものではない。例えば、 $\text{Pb-Te}$  系、 $\text{Si-Ge}$  系等がある。

[ 0 0 8 3 ]

温度  $300 \text{ K}$  付近における、これらの熱電材料を用いた時の熱流分解能の  $L/A$  比と対数  $n$  に対する依存性を示すグラフを図 1 7 ~ 図 1 8 に示す。これらのグラフから、熱流分解能は各材料で異なってはいるものの、感度の良

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

い L / A 比と対数 n の値の範囲はほぼ同じであり、それぞれの材料にちょうど良い L / A 比、対数 n の値が存在すること、これを簡単、適切に選択でき、熱量計に最適な対数 n、L / A 比を求められることがわかる。

[0084]

さらに、データは挙げていないが、熱電材料としては他にも、AgSbTe<sub>2</sub>、AgSbTe<sub>2</sub>-GeTe 等のテルライド系、CrSi<sub>2</sub>、MnSi、Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub>等のシリサイド系、CoSi 等のスツケルダイト系、(Ti<sub>0.3</sub>Zr<sub>0.7</sub>)NiSn などのハーフホイスラー金属系、CaB<sub>6</sub>、SrB<sub>6</sub>等のホウ素化合物系、Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>等の層状コバルト酸化物系、Sr<sub>3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>等の酸化チタン系、亜鉛アンチモン系、クラスター固体、酸化亜鉛系、自然超格子系、アモルファス、人工超格子系等、また、金属としてクロメル、アルメル、コンスタンタン等が考えられる。

[0085]

また、熱流分解能は温度 T<sub>M</sub> に依存して変化する。例えば、熱電材料に Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系を用いた場合の、温度 T<sub>M</sub> = 175 K、338 K、520 K の時の熱流分解能の L / A 比と対数 n に対する依存性を示すグラフを図 19 ~ 図 21 に示す。この場合は、T<sub>M</sub> = 520 K の時の感度が悪くなっている。

[0086]

なお、上記パラメータの妥当な範囲を探索するために、Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> 系を用いた試作機のパラメータを標準として、つまり

$$\text{ゼーベック係数 } S = 0.40 \text{ mV K}^{-1}$$

$$\text{熱伝導率 } \rho = \rho_N = 1.35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\text{電気抵抗率 } \rho = \rho_N = 10.2 \mu \text{ m}$$

$$\text{増幅器の等価雑音抵抗 } R_A = 20$$

$$\text{導線の抵抗 } R_w = 0.15$$

$$\text{熱コンダクタンス } K_A = 5 \times 10^{-4} \text{ W K}^{-1}$$

$$\text{温度 } T = 273 \text{ K}$$

等の値を用いて、10 nW 以下になる領域を図 22 ~ 図 37 に示している。その場合、便宜的に複数のパラメータを同時に変えることはやめて、標準の条件から 1 個だけ変えて探索している。

産業上の利用可能性

## 【手続補正 9】

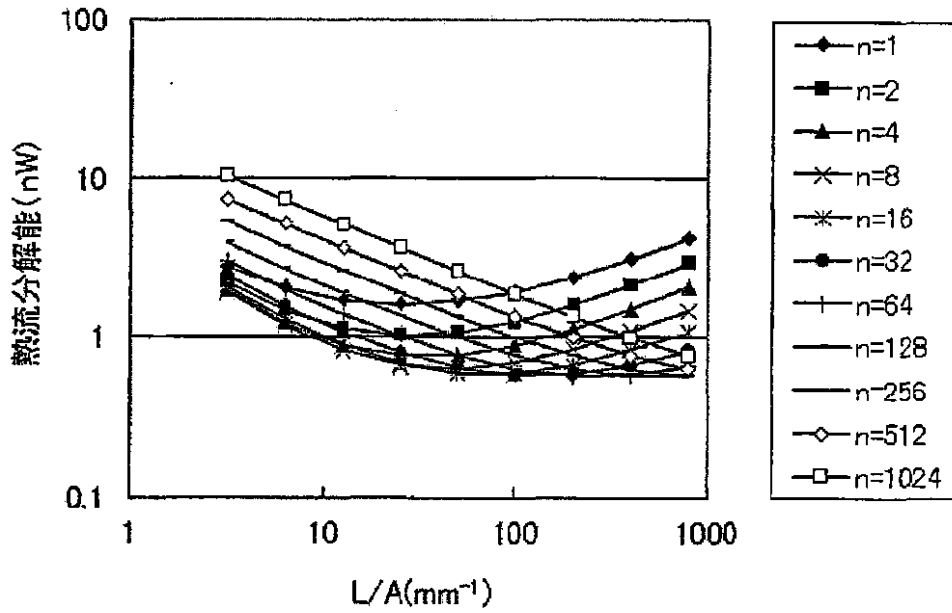
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 17

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1 7】



【手続補正 1 0】

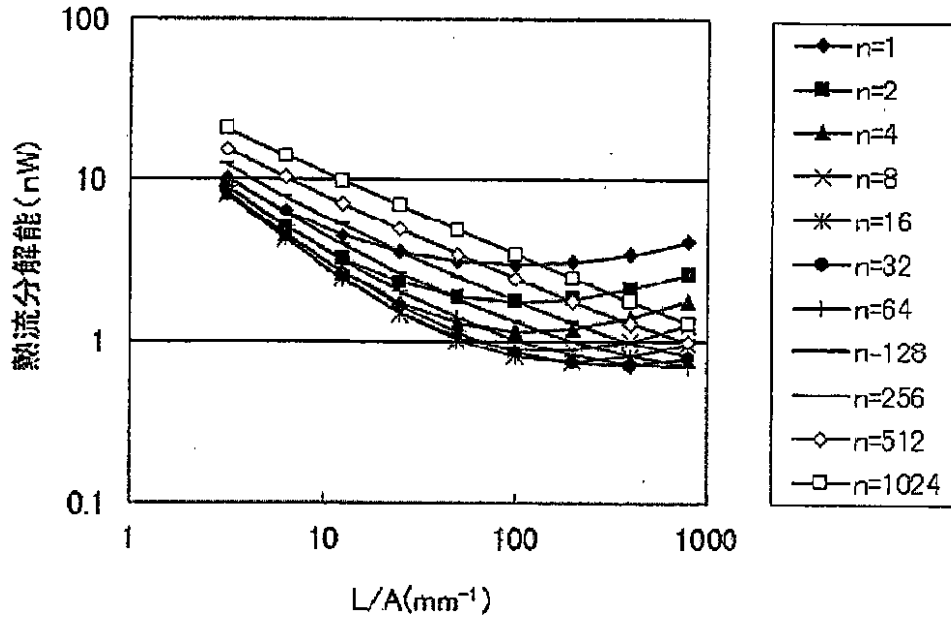
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1 8】



【手続補正 1 1】

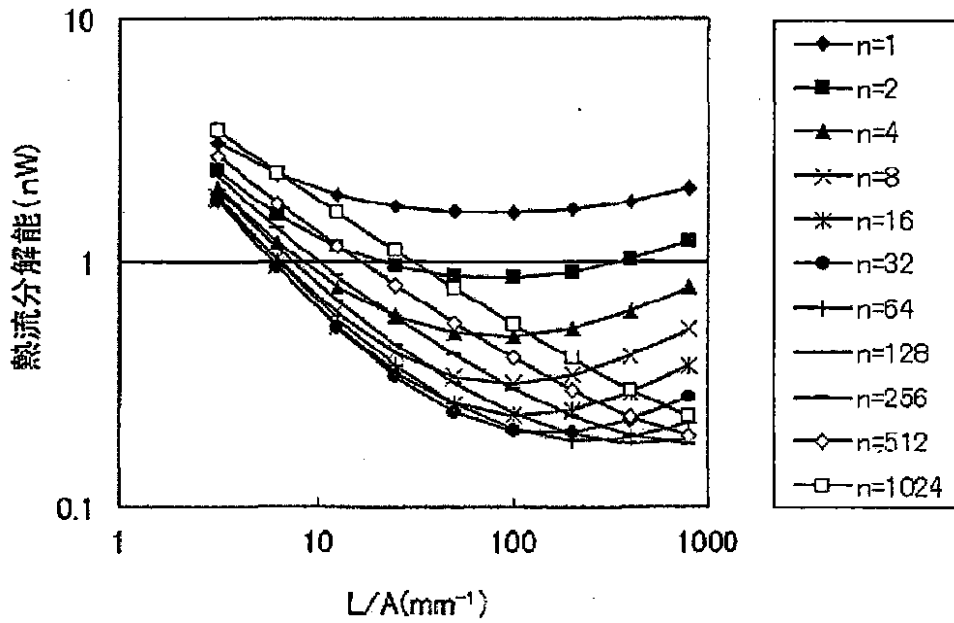
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 19】



【手続補正 1 2】

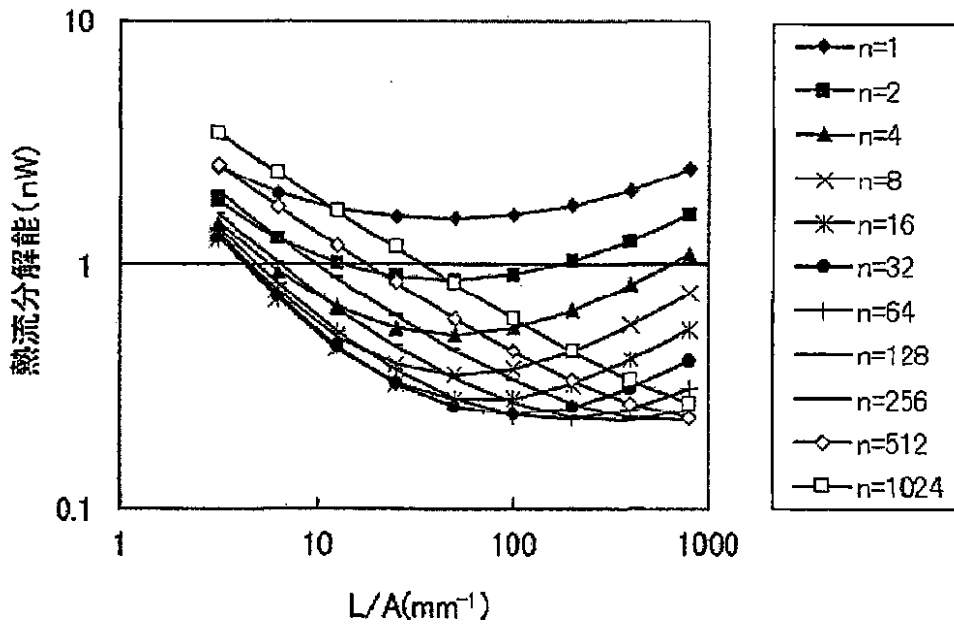
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 0】



【手続補正 1 3】

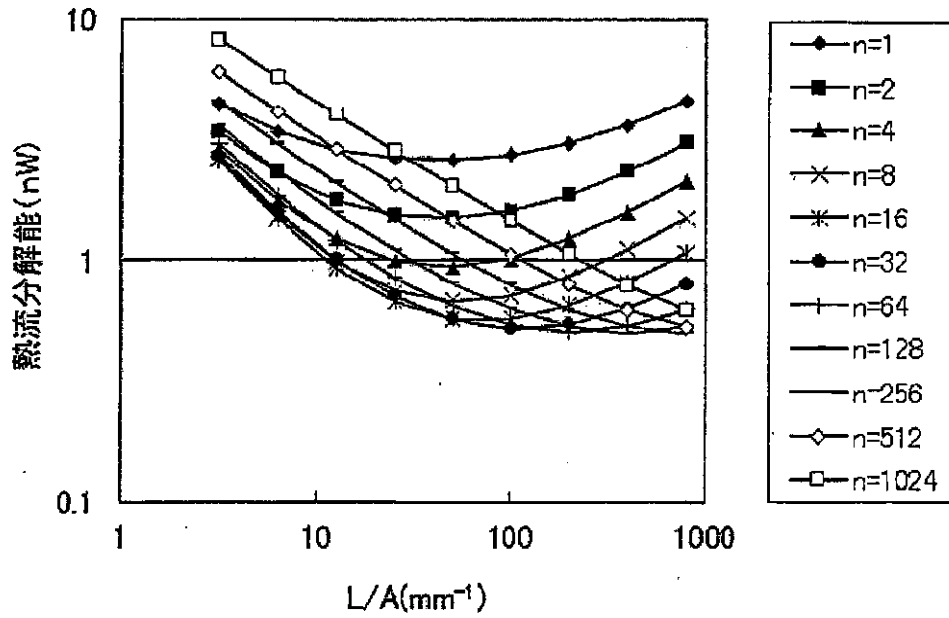
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 1】



【手続補正 1 4】

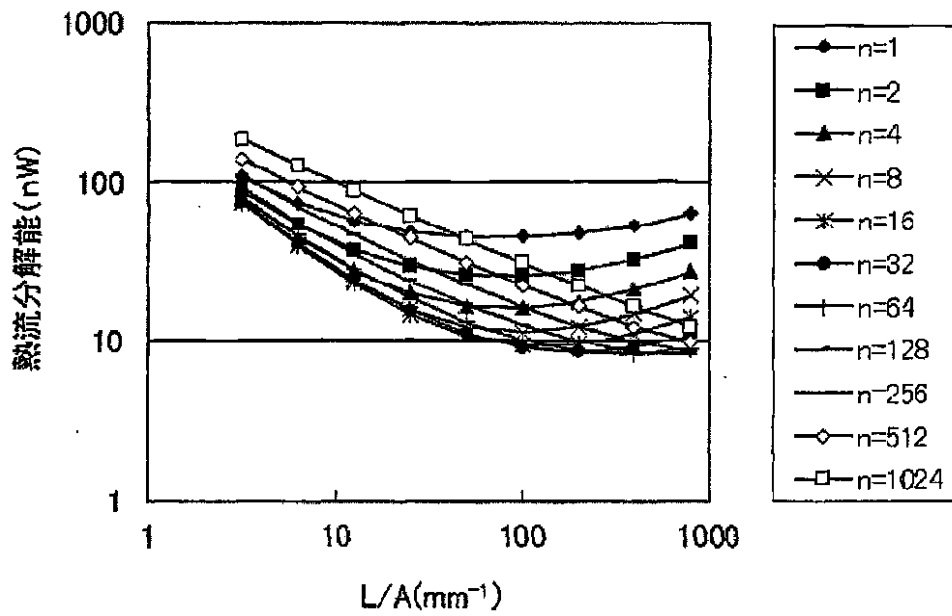
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 2 2 】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.007
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 手続補正 1 5 】

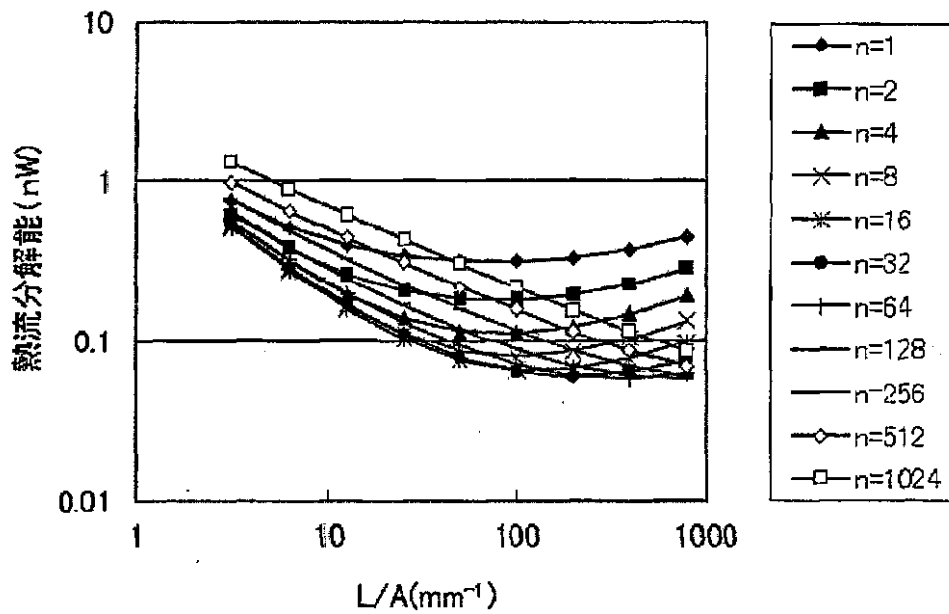
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 2 3

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【図 2 3】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	1
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 1 6】

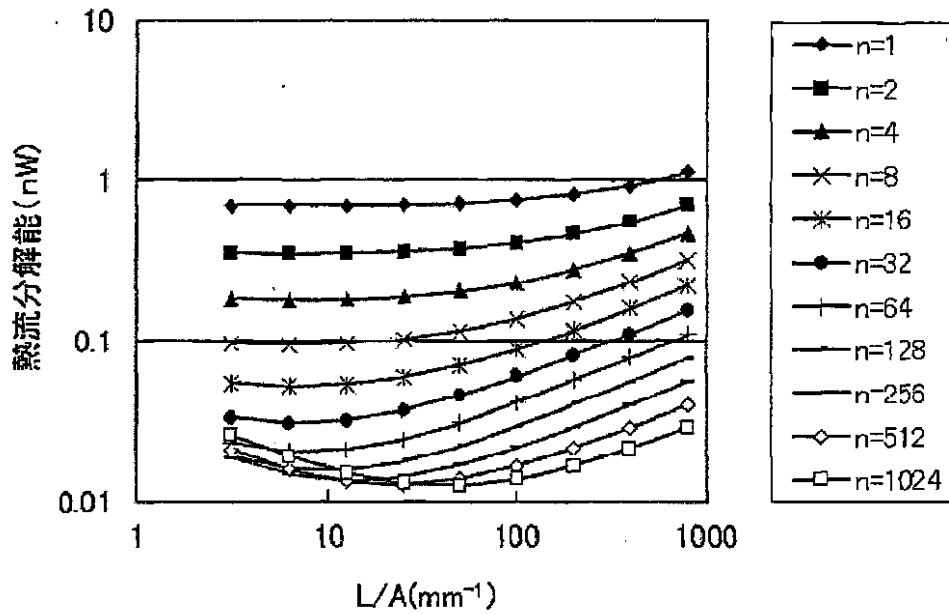
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 4】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	0.01
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 1 7】

【補正対象書類名】図面

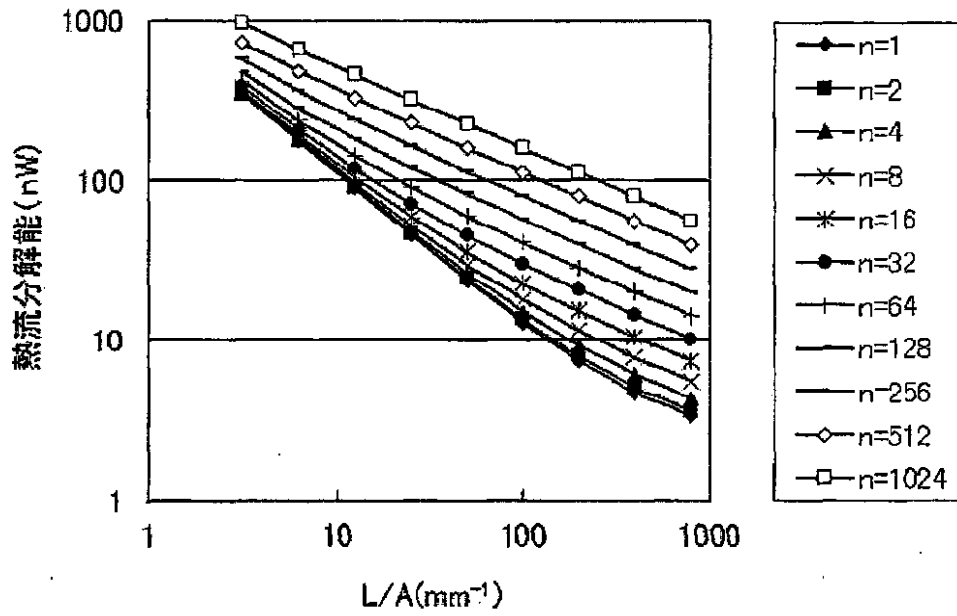
【補正対象項目名】図 2 5

【補正方法】変更

【補正の内容】



【図 2 5】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	400
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 1 8】

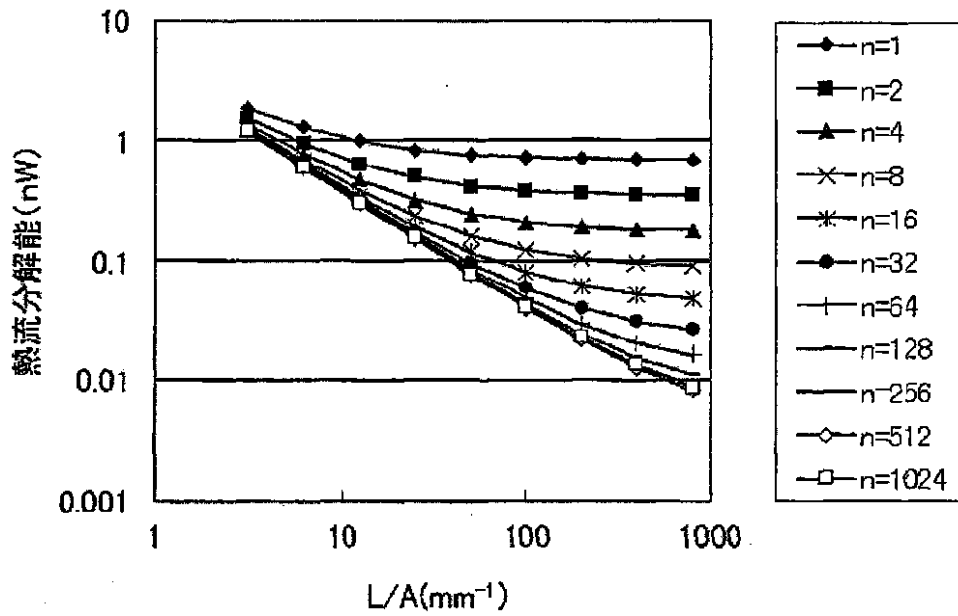
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 6

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 6】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	0.01
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 1 9】

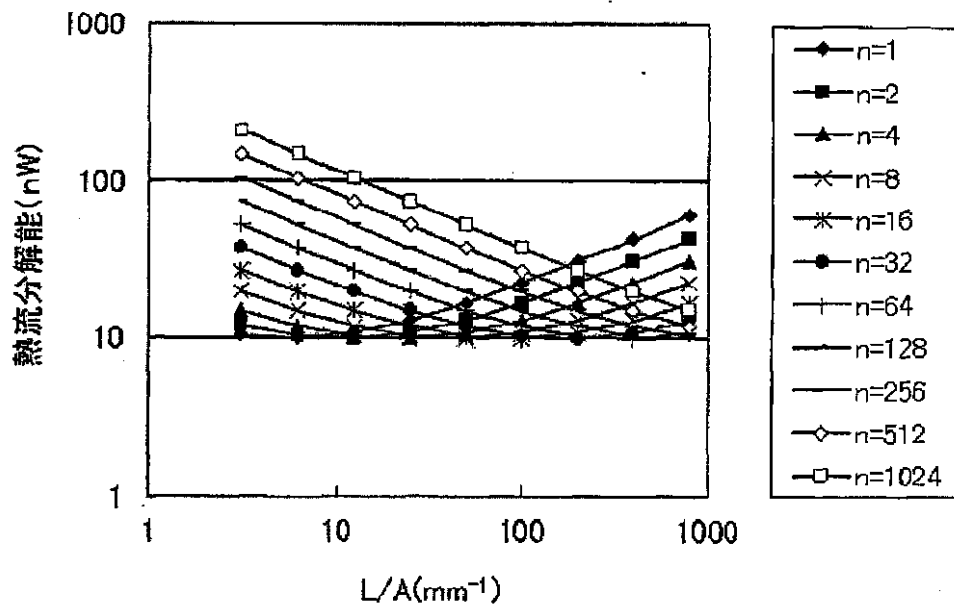
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 7】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	48000
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 0】

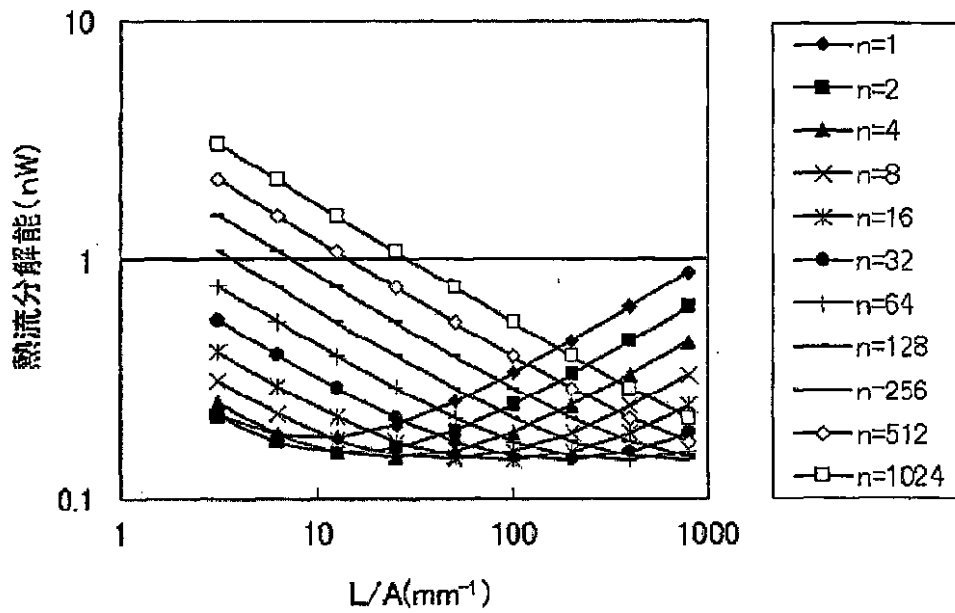
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 8

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 8】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	0.01
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 1】

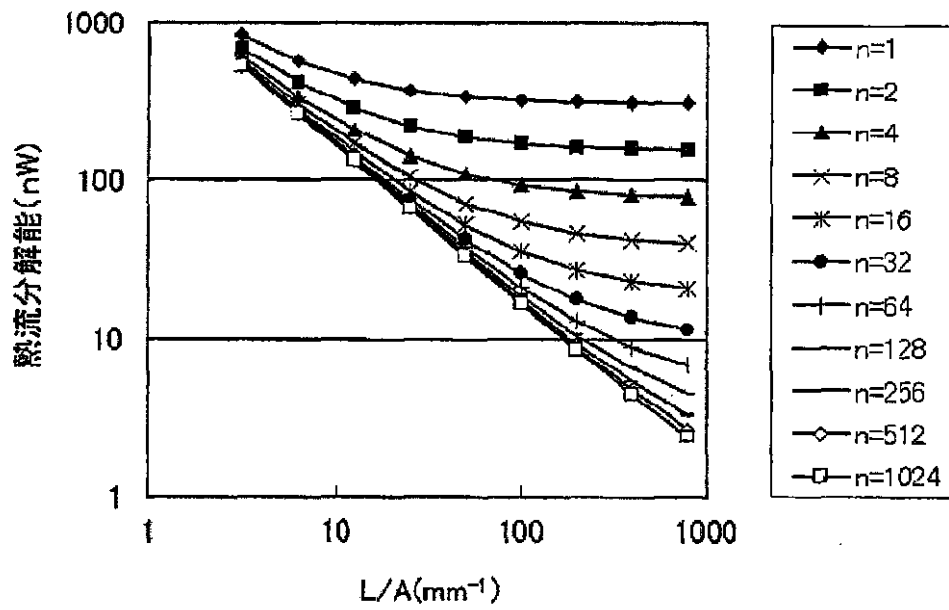
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 2 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 2 9】



$T_M$ (K)	273
$\rho_{P,N}$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_{P,N}$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	$4 \times 10^6$
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 2】

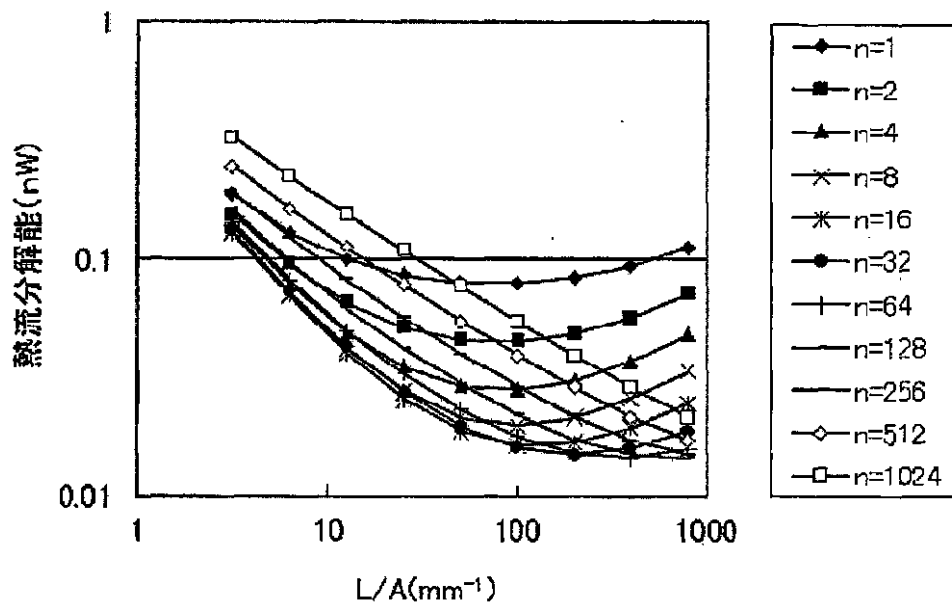
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 3 0】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu \Omega \text{m}$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	0.01
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 3】

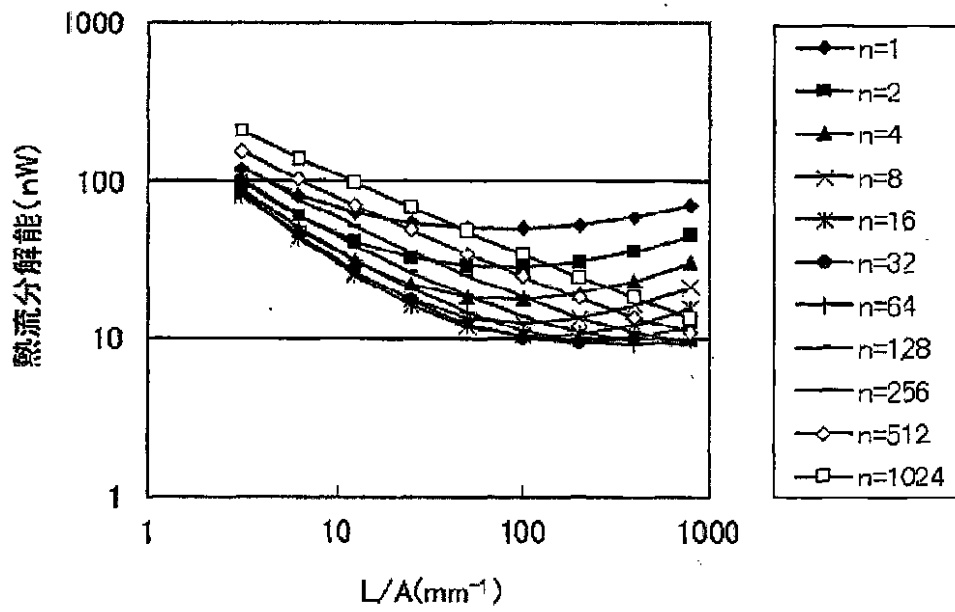
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 3 1】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	4000
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 4】

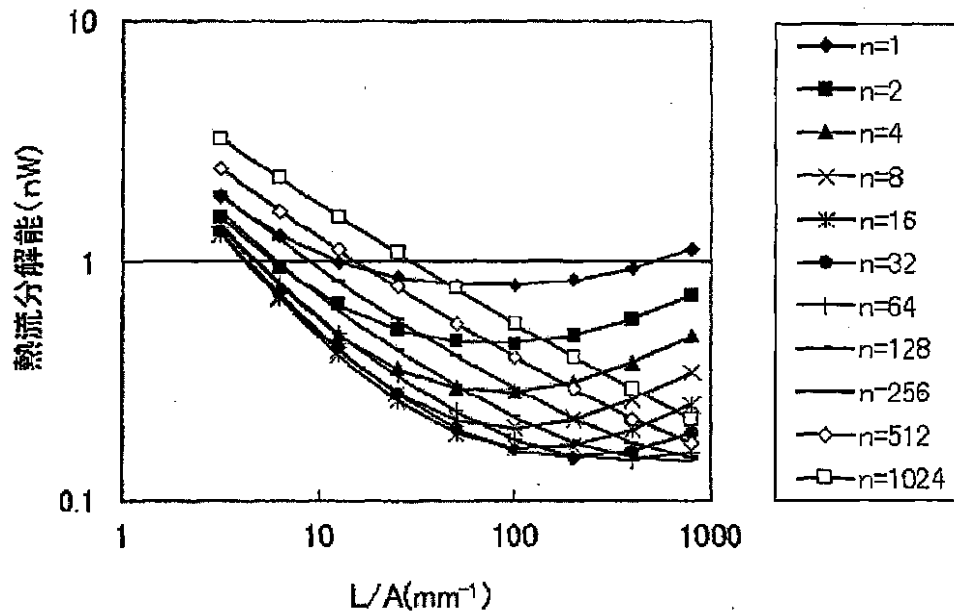
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 3 2】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.01

【手続補正 2 5】

【補正対象書類名】図面

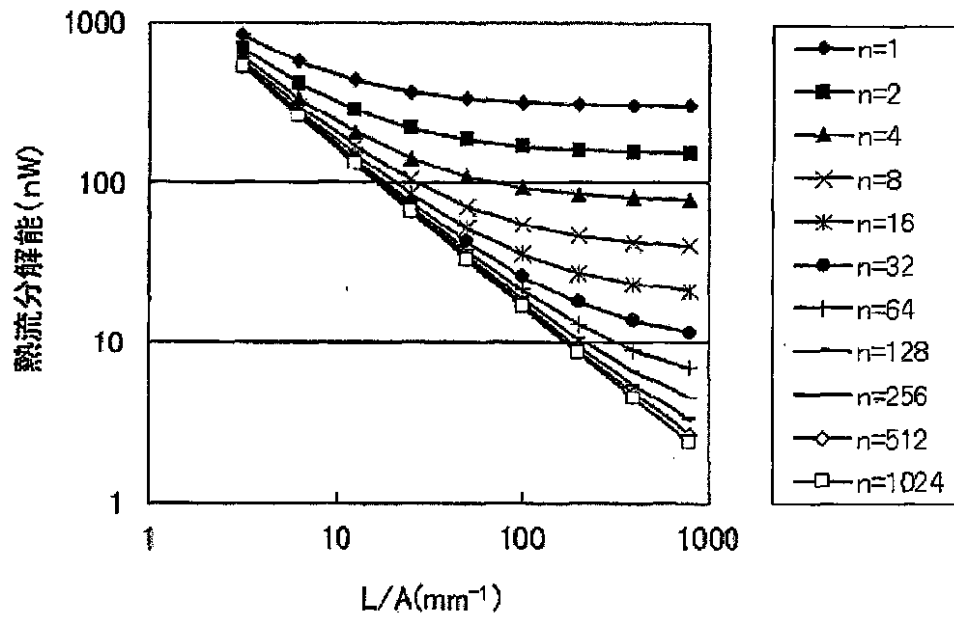
【補正対象項目名】図 3 3

【補正方法】変更

【補正の内容】



【図 3 3】



$T_M$ (K)	273
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$K_P, K_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	$4 \times 10^8$

【手続補正 2 6】

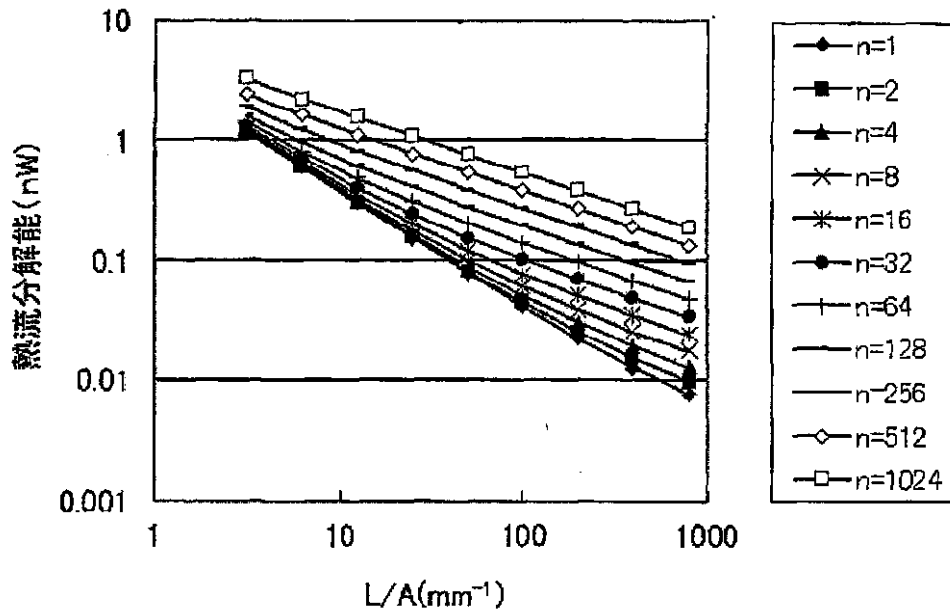
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 3 4】



$T_M$ (K)	273
$\rho_{P,N}$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_{P,N}$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$1 \times 10^{-8}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 7】

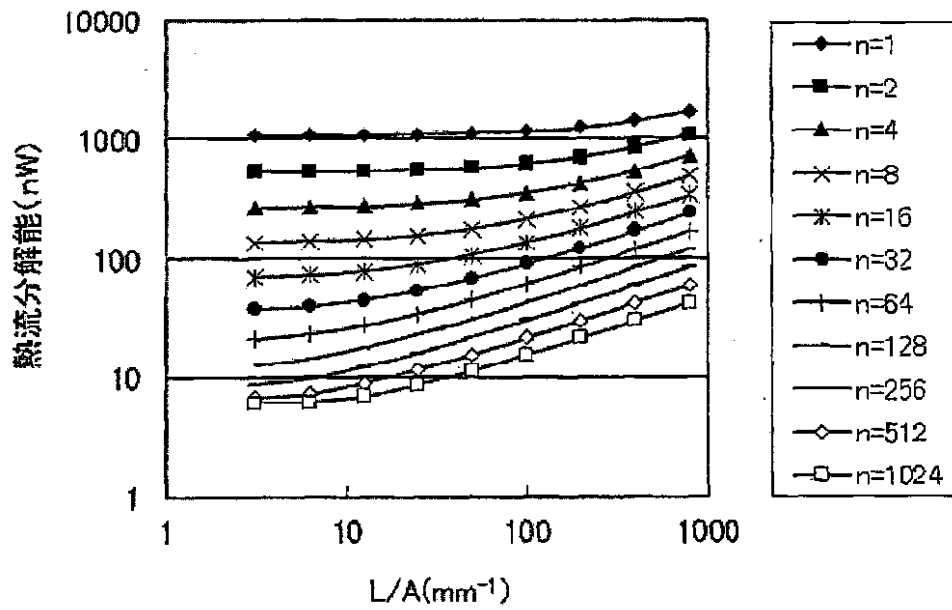
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 3 5 】



$T_M$ (K)	273
$\rho_p, \rho_N$ ( $\mu \Omega m$ )	10.2
$\kappa_p, \kappa_N$ ( $W m^{-1} K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	0.77
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【 手続補正 2 8 】

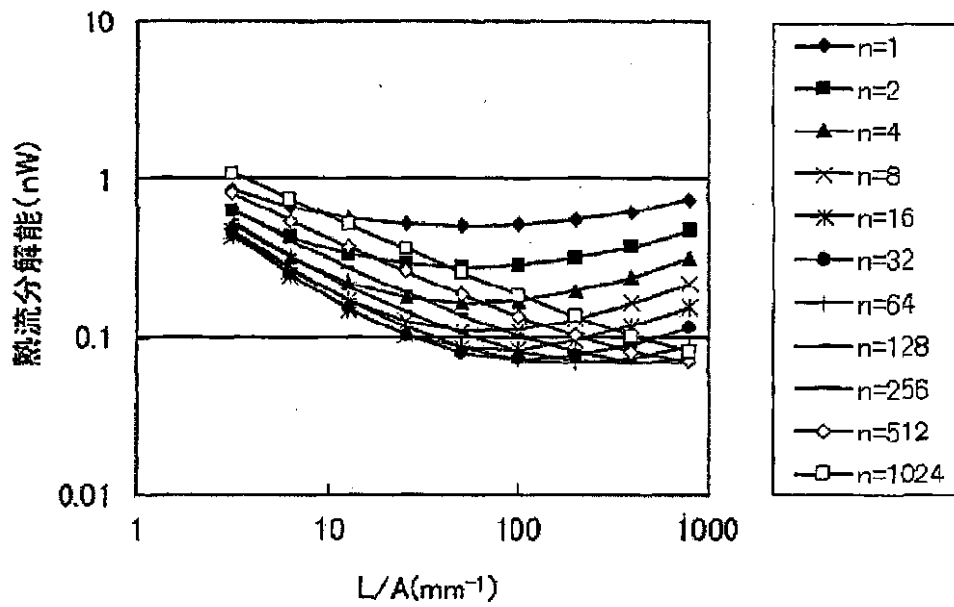
【 補正対象書類名 】 図面

【 補正対象項目名 】 図 3 6

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【図 3 6】



$T_M$ (K)	30
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega m$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $W m^{-1}K^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

【手続補正 2 9】

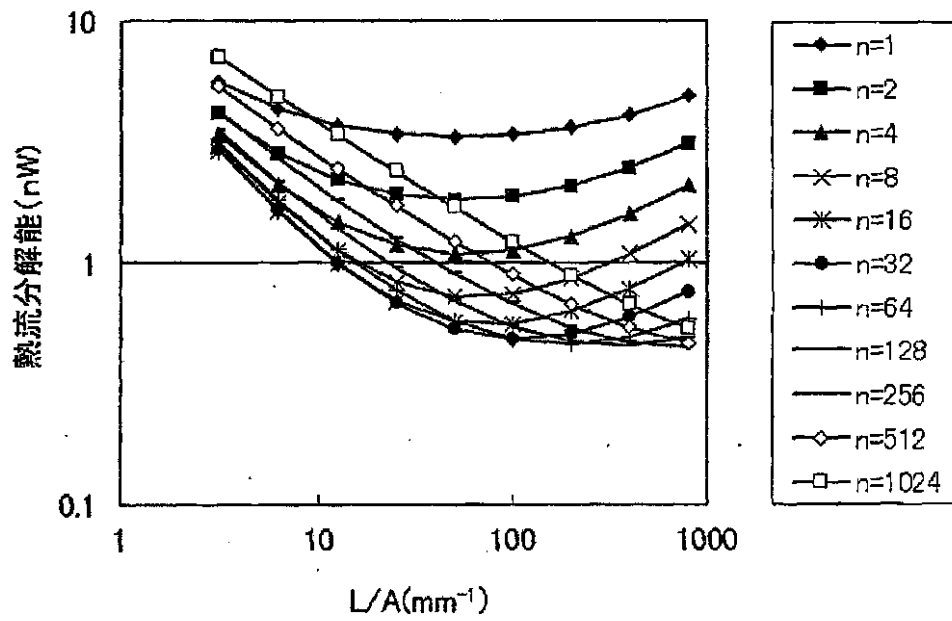
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 3 7

【補正方法】変更

【補正の内容】

【 図 3 7 】



$T_M$ (K)	1300
$\rho_P, \rho_N$ ( $\mu\Omega\text{m}$ )	10.2
$\kappa_P, \kappa_N$ ( $\text{W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ )	1.35
$S$ (mV/K)	0.4
$K_A$ (W/K)	$5 \times 10^{-4}$
$R_A$ ( $\Omega$ )	20
$\Delta f$ (Hz)	1
$R_W$ ( $\Omega$ )	0.15

## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/071437

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> G01N25/20(2006.01)i, G01K17/00(2006.01)i, H01L35/30(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G01N25/20, G01K17/00, H01L35/30, H01L35/32  Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)	
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>	
<b>Category*</b>	<b>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</b>
Y A	JP 2004-20509 A (Ken'ichi TOZAKI), 22 January 2004 (22.01.2004), paragraphs [0019] to [0025]; fig. 1 (Family: none)
Y A	JP 64-10135 A (International Rectifier Corp., Japan, Ltd.), 13 January 1989 (13.01.1989), page 3, upper left column, line 9 to lower right column, line 19; fig. 1, 2, 5 (Family: none)
Y	JP 10-125963 A (Chichibu Onoda Cement Corp.), 15 May 1998 (15.05.1998), paragraph [0012] (Family: none)
	Relevant to claim No. 1-4, 8-9 5-7, 10-12  1-4, 8-9 5-7, 10-12  2-4
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.	
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 15 October, 2013 (15.10.13)	Date of mailing of the international search report 22 October, 2013 (22.10.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2013/071437

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-97472 A (Seiko Instruments Inc.), 12 April 1996 (12.04.1996), paragraphs [0008], [0058], [0078] & US 5824561 A & EP 687020 A1 & DE 69529019 D & TW 393788 B	2-4
Y	JP 5-223764 A (Rigaku Denki Co., Ltd.), 31 August 1993 (31.08.1993), paragraphs [0008] to [0015]; fig. 1, 2 (Family: none)	8

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 7 1 4 3 7									
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N25/20(2006.01)i, G01K17/00(2006.01)i, H01L35/30(2006.01)i, H01L35/32(2006.01)i											
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G01N25/20, G01K17/00, H01L35/30, H01L35/32											
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">日本国実用新案公報</td> <td style="width: 50%;">1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2013年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2013年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2013年	日本国実用新案登録公報	1996-2013年	日本国登録実用新案公報	1994-2013年
日本国実用新案公報	1922-1996年										
日本国公開実用新案公報	1971-2013年										
日本国実用新案登録公報	1996-2013年										
日本国登録実用新案公報	1994-2013年										
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)											
C. 関連すると認められる文献											
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号									
Y A	JP 2004-20509 A (東崎健一) 2004.01.22, 段落【0019】～【0025】, 図1 (ファミリーなし)	1-4, 8-9 5-7, 10-12									
Y A	JP 64-10135 A (日本インターナショナル整流器株式会社) 1989.01.13, 第3頁左上欄第9行～右下欄第19行, 第1, 2, 5図 (ファミリーなし)	1-4, 8-9 5-7, 10-12									
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>											
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献									
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの									
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの									
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの									
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献									
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願											
国際調査を完了した日 15.10.2013		国際調査報告の発送日 22.10.2013									
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 将之	5 F 9634								
		電話番号 03-3581-1101 内線 3516									



国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 3 / 0 7 1 4 3 7
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 10-125963 A (秩父小野田株式会社) 1998.05.15, 段落【0012】 (ファミリーなし)	2-4
Y	JP 8-97472 A (セイコー電子工業株式会社) 1996.04.12, 段落【0008】, 【0058】, 【0078】 & US 5824561 A & EP 687020 A1 & DE 69529019 D & TW 393788 B	2-4
Y	JP 5-223764 A (理学電機株式会社) 1993.08.31, 段落【0008】 ~ 【0015】, 図1, 2 (ファミリーなし)	8

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(出願人による申告)平成22～24年度、独立行政法人科学技術振興機構、研究成果最適展開支援事業フィージビリティスタディステージ探索タイプに係る委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。