

|          |      |
|----------|------|
| ディビジョン番号 | 1    |
| ディビジョン名  | 物理化学 |

|     |                                   |
|-----|-----------------------------------|
| 大項目 | 3. 凝縮系の物性と機能                      |
| 中項目 | 3-3. 熱物性                          |
| 小項目 | 3-3-6. ナノサーモダイナミクス (ナノテクノロジーへの展開) |

#### 概要 (200字以内)

微細加工技術によるナノカロリメトリーチップやプローブ (熱) 顕微鏡技術の開発は、熱物性 (比熱や熱伝導率) のナノメートルオーダーでの特徴を明らかにしてきた。これは構成要素間の相互作用の有効距離が系のサイズや次元性に対して無視できない場合に顕著で、「小さな系の熱力学 (ナノサーモダイナミクス)」や、分子シミュレーションによる解析が進められ、ナノメートルオーダーの機能的な物質科学の創製が期待される。

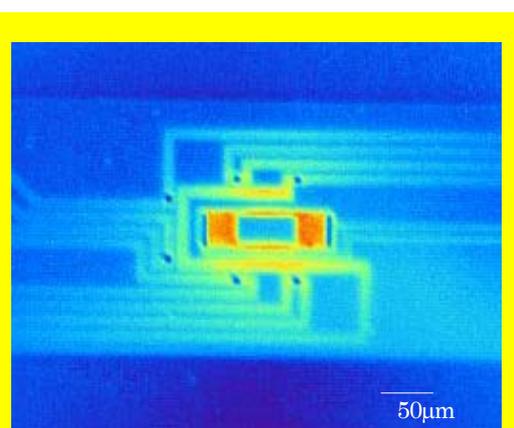


図 微少熱量計の温度分布画像の例

#### 現状と最前線

ナノテクノロジーの進展に伴い、デバイスや顕微鏡の開発が進み、ナノメートルオーダーでの特徴的な物性が、熱物性の分野でも顕れることが明らかになってきた。これを熱力学・統計力学等の基礎的概念から正しく理解するための理論的な研究が進められている。「小さな系の熱力学 (ナノサーモダイナミクス)」といわれる概念の提案は1960年代初頭であるが、最新の実験データに基づく再構築が精力的に進められている。ナノスケールでは、対象とする系の構成要素が系全体のサイズの有限性を無視できないレベルに至ることが考えられ、巨視性という概念が曖昧になる可能性がある。特に構成要素間の相互作用の有効距離が系のサイズに対して無視できない場合、通常の熱力学的極限という考え方は適用できなくなり、「小さな系の熱力学 (ナノサーモダイナミクス)」を考える必要があると考えられている。

ナノスケールの微量あるいは微少空間の分析技術を確立するためには、従来の技術とは異なる新たな設計思想が不可欠である。ナノカロリメトリー、ナノ熱分析、局所熱物性測定などの立場から開発された走査型プローブ顕微鏡は、検出する局所的物理量に対応して、走査型トンネル顕微鏡 (STM)、原子間力顕微鏡 (AFM)、近接場光学顕微鏡 (NSOM) の開発が実用レベルまで進み、これらに温度検出機能を加えた走査型熱顕微鏡 (SThM) (図1) では、相対的な局所的な温度分布や熱伝導率分布、相転移に伴う熱量変化などが観察されるようになってきた。研究レベルでは真空中の測定で空間分解能 10-500nm、温度分解能は数 mK から数百 mK の報告もあ

るが、実用的にはさらなる改善が望まれている。最近の研究では、超音波力顕微鏡や、ナノメートル分解能をもつ高周波数の熱波を用いた新しいプローブ顕微鏡技術、表面が放出する熱赤外エバネセント場を利用した熱放射走査型トンネル顕微鏡 (TRSTM) などが開発され、近接場熱放射の空間コヒーレンス効果が報告されている。ナノスケールの熱物性では、フォノンの散乱や平均自由行程と、系の構成要素の大きさや次元性との関係が重要になり、熱伝導率についてもサイズ効果や次元性、低温での量子化等の特徴が顕れる。分子動力学法をさらに発展させた種々の分子シミュレーションによる解析も進められている。

熱物性の精密測定 of 飛躍的なスケールの微少化は、プローブ顕微鏡のほかに、MEMS 技術により微細加工されたセンサーデバイスの開発によっても、もたらされた。これは数ミクロンサイズの温度センサーをリソグラフィ等の手法を用いて IC チップ上

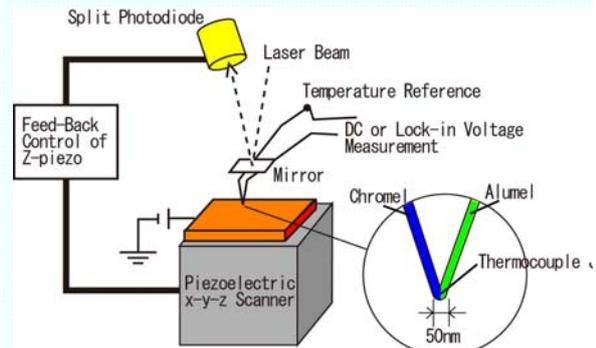


図1 走査型熱顕微鏡の概念図

に作り込んだものである。この方法により、例えば2-4nmのインジウムクラスターの融点降下や、カーボンナノチューブ1本の熱伝導率が報告されている。このほかにも、カーボンナノチューブの構造の次元性を熱容量の温度依存性から観測した例(緩和法)や、強誘電体結晶の熱容量異常の微粒子サイズの効果(断熱法、熱容量スペクトルコピー法)、磁性体における多層化ナノ粒子化の効果(ナノカロリメトリーチップによる緩和法)、薄膜の熱伝導率の減少効果(ピコ秒サーモリフレクタンス法)、超格子の熱伝導率(3オメガ法)など、ナノオーダーの構造による熱物性発現はますます興味深い分野となっている。これらナノ空間の熱計測において培われた測定手法や基礎科学が、新エネルギーや環境に関するテクノロジーに結びつくとき、ナノサーモダイナミクスの果たす役割は重要になると予想される。

#### 将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

大気中測定におけるナノメートルオーダー熱物性の空間分解能・温度精度・走査速度のバランス良い向上、新測定技術の創出、機能的ナノ熱物性の発現の計測、化学反応や熱交換における微少スケール熱収支の実測定、分子シミュレーション法の実用化。

- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

ナノメートルオーダーの熱物性の絶対値表示、ナノ熱物性の発現機構の実験的検証と理論・シミュレーションによる理解、ナノ熱物性制御による機能性複合系の創製、新エネルギーシステムの熱効率改善への寄与。

#### キーワード

比熱、熱伝導率、ナノカロリメトリーチップ、走査型熱顕微鏡、ナノサーモダイナミクス

(執筆者: 森川 淳子 )