

伝 熱

Journal of the Heat Transfer Society of Japan

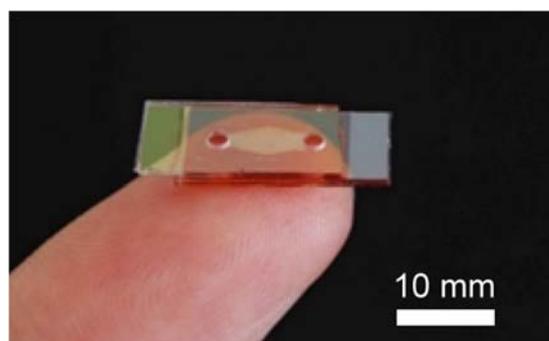
ISSN 1344-8692 **Vol. 59, No. 247**
2020. 4

Thermal Science and Engineering

ISSN 0918-9963 **Vol. 28, No. 2**
2020. 4

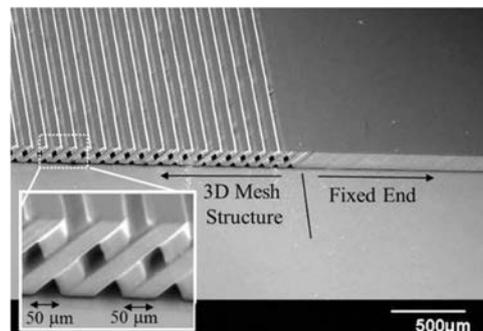
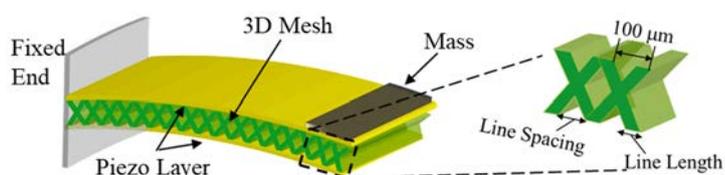
HSTJ

◆特集：『小さな』熱・エネルギーの利用と新展開



光誘起誘電泳動を用いた拡散係数測定デバイスの外観写真. 光照射によって光導電膜の導電率が変化するため, 交流電圧を印加して光を照射することで電界分布が形成され, 液中分散粒子が誘電泳動力を受けて移動する. プローブ光を入射してこの緩和過程を計測することで拡散係数の測定が可能となる.

(特集記事「光誘起誘電泳動を用いた拡散係数測定デバイス (鎌田 慎, 田口 良広)」より)



ポリマーMEMS 振動発電デバイスの概要図 (左) とデバイス中央部の弾性層の SEM 像 (右). 3次元リソグラフィによって加工することができる中空構造によって, デバイスの小型化時に不可避な共振周波数の高周波数化を防ぎ, 低周波数かつ広帯域の振動周波数での発電が可能になる.

(特集記事「微小エネルギー利用技術とそれを支える微細加工 (鈴木 孝明)」より)

Vol.59, No. 247, April 2020

CONTENTS

< Opening-page Gravure: heat-page >

Makoto KAMATA (Meiji University), Yoshihiro TAGUCHI (Keio University), Takaaki SUZUKI (Gunma University)	Opening Page
---	--------------

< Special Issue: Small Energy: Beginning of New Epoch >

Preface to the Special Issue on “Small Energy: Beginning of New Epoch” Masahiro MOTOSUKE (Tokyo University of Science)	1
Nanoscale Thermal Conductivity Measurement in TEM Naoyuki KAWAMOTO, Yohei KAKEFUDA, Masanori MITOME, Takao MORI, Dmitri GOLBERG (National Institute for Materials Science)	2
Development of Temperature Distribution Measurement Technique Based on Temperature-Sensitive Paint Yu MATSUDA (Waseda University), Osamu KAWANAMI (University of Hyogo), Yasuhiro EGAMI (Aichi Institute of Technology)	11
Development of Diffusion Sensing Device Using Light-induced Dielectrophoresis Makoto KAMATA (Meiji University), Yoshihiro TAGUCHI (Keio University)	16
Control of Thermal and Chemical Stabilities of Plasmonic Metal Nanoparticles Yukina TAKAHASHI (Kyushu University, JST-PRESTO)	22
Energy Harvesting Technology Based on Microfabrication Takaaki SUZUKI (Gunma University)	27

< Report >

Report on International Seminar in Fukui - Japan-China Heat Transfer Symposium 2020 - Niro NAGAI (University of Fukui)	33
---	----

< Calendar >	39
--------------------	----

< Announcements >	40
-------------------------	----

< Note from the JHTSJ Editorial Board >	45
---	----

特集「『小さな』熱・エネルギーの利用と新展開」にあたって

Preface to the Special Issue on "Small Energy: Beginning of New Epoch"

元祐 昌廣 (東京理科大学)

Masahiro MOTOSUKE (Tokyo University of Science)

e-mail: mot@rs.tus.ac.jp

「重厚長大」「軽薄短小」は、産業分野の対象製品サイズに応じて数十年前に名付けられた呼称ですが、伝熱分野においても「重厚長大」「軽薄短小」の分類はある程度適用され、産業分野のそれとは多少の差異はありますが、対象とする現象や機器などに応じて分類することができます。差異は大きく2点あり、(i) 長さスケールだけでなく熱・エネルギーの「量的な大きさ」が分類項目に含まれること、(ii) 研究対象のスケールは小さいが影響や波及効果は大規模な機器やシステムに及ぶため、「重厚長大」のための「軽薄短小」な研究があり得ること、でしょうか。前者にしても、これまでは回収できないような量的には小さな未利用エネルギーであっても、世界全体で考えると膨大な量となる場合も多々あります。そのため、伝熱研究においては、常に微視的な「軽薄短小」的な視点が重要となる場合が多いといえます。

本特集では、「軽薄短小」な対象を研究している事例をいくつか紹介いたします。従来技術では見ることができないような微小スケールにおける熱的挙動を定量化するための計測技術の開発に関するもの、量的に小さなエネルギーを有効活用するための材料やデバイス開発に関するもの、など、物理スケールや量的に「小さな」熱・エネルギーに関する事例で、新進気鋭の研究者の方々にご協力いただき、執筆いただきました。「小さな」熱・エネルギーに関する研究ではありますが、その波及効果はどれも「大きく」、どれも将来的には社会に多大なインパクトを与える可能性を秘めており、無視することができない研究ばかりです。

物質・材料研究機構 川本直幸氏らには、透過型電子顕微鏡 (TEM) 内に適用可能な微小熱電対の開発、およびその発展形となる熱分析手法である STAM (STEM-based thermal analytical microscopy) 法について、早稲田大学 松田佑氏らには、感温塗

料 (temperature sensitive paint; TSP) を用いて沸騰熱伝達の高精度計測を実現した研究事例を、慶應義塾大学 田口良広氏らには、微小スケールの拡散現象を計測するために光誘起誘電泳動 (light-induced dielectrophoresis; LIDEP) を用いた OMEMS センサ開発について紹介いただきました。これら3件は、どれも従来は計測が極めて困難な対象の計測を可能にする、「小さな」熱・エネルギーの計測を実現した先端研究になります。そして、九州大学 高橋幸奈氏には、様々な分野で応用が期待されるプラズマモニクナノ粒子の熱力学的安定化に関する研究事例を、群馬大学 鈴木孝明氏には先進的なポリマー圧電デバイスとそれを支える高度微細加工技術についてご執筆いただきました。後者の2件は、長さスケールも小さいですが、量的にも小さいエネルギーを効果的に利用するための基盤技術開発に関するものとして位置付けることが可能です。これら製造法は今後多くの方が利用することで、さらに多くの「小さな」熱・エネルギーの新たな利用技術が生み出されることになると思います。

本特集にて紹介した事例は、「小さな」熱・エネルギー利用に関する今後の発展の一翼を担うものであると思いますが、あくまで一部であり、他にも多くの興味深い、素晴らしい研究も存在します。執筆依頼時期と研究開発スケジュールのタイミングが合わずに今回執筆いただくことができなかった事例が複数あり、それは若干残念ではありますが、読者の皆様にこの「小さな」熱・エネルギー研究に秘められた「大きな」野望を感じ取っていただければと思います。

最後になりましたが、各稿の著者の皆様には、ご多忙にも関わらず原稿執筆をお引き受け頂きて誠にありがとうございました。この場を借りて感謝申し上げます。

TEM 内微小熱電対によるナノスケール熱伝導計測

Nanoscale Thermal Conductivity Measurement in TEM

川本 直幸, 掛札 洋平, 三留 正則, 森 孝雄, ゴルバーグ ドミトリ (物質・材料研究機構)

Naoyuki KAWAMOTO, Yohei KAKEFUDA, Masanori MITOME, Takao MORI, Dmitri GOLBERG

(National Institute for Materials Science)

e-mail: KAWAMOTO.Naoyuki@nims.go.jp

1. はじめに

地球環境への負荷低減や資源節約のためにも、より効率的なエネルギー利用が喫緊の課題となっており、経産省による見積りでは、国内の年間総発電量と同等の熱エネルギーが未使用で廃棄されている[1]。その中でも、熱の制御が近年の重要な課題となっており[2]、モーターやパワー半導体などを効率的に放熱するための高熱伝導材料、エネルギー効率を高めるための断熱材料、温度差を電気に変換する熱電材料の高性能化などが期待されている。例えば、高熱伝導化が期待される材料として放熱用複合材料がある。放熱用複合材料は、熱伝導性を担うフィラーと接着性を担う樹脂で構成されており、さらなる高熱伝導化が期待されている一方で、マイクロスケール以下の大きさを持つフィラー自身の熱伝導率の測定や複合材料内での熱伝導経路の評価が難しい。そのため、今後より熱伝導性が高い材料を開発するには、ミクロスコピックな熱の流れを理解する必要がある。また、熱電変換材料においては、高い無次元性能指数 ZT が求められる。 ZT は次式、

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa} \quad (1)$$

で表され[3]、 ZT を向上するためには、ゼーベック係数 S と電気伝導率 σ のトレードオフを最適化する一方で、高 σ を保ちながら熱伝導率 κ を低下する必要がある。そこで、近年では、電気伝導率に関わる電子と格子熱伝導率に関わるフォノンの平均自由行程の差を利用し[4, 5]、電子の流れをできるだけ阻害せずにフォノンのみを効率的に散乱させるようなサイズを狙った結晶粒径の制御、空孔導入、界面制御などが試みられている[4-6]。従来のバルク試料を利用したマクロな測定に加え、どのような欠陥や構造が効率的にフォノンを散乱するかを調査するには、その構造と局所的な熱の輸送を直接評価できる手法が有効である。特に近年、

熱の指向性[7]、共振などを活かした精密熱制御による相変化メモリー[8]や次世代ハードディスク[9]、熱ダイオード[10, 11]、熱と磁性の相関を活用した磁性半導体熱電材料[12, 13]やスピンゼーベック効果[14, 15]など、次世代電子・熱デバイスの開発が期待されており、ミクロスコピックな熱の理解が非常に重要になってきている。そのためには、原子スケールでの微細構造評価とナノスケールの熱輸送評価、さらには電場・磁場・応力場観察や光照射技術などを組み合わせたナノスケールの総合評価手法の開発が求められている。

2. その場 TEM 観察について

諸物性についてミクロスコピックに理解するためには、局所的に生じる現象を形態的な観察と同時に調査できるその場観察手法が有効である。透過型電子顕微鏡法 (TEM) は、波長が極めて短い電子を用いており、顕微鏡法の中でも空間分解能が非常に高く、物質・材料を研究する上で欠かせない技術である。近年では球面収差補正装置が普及しており、空間分解能をおよそ 0.1 nm にまで向上している。TEM を用いることで、形態観察のみならず電子回折による結晶構造評価、格子欠陥の観察、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS) や電子エネルギー損失分光法 (EELS) による化学状態分析などの分析電子顕微鏡法 (AEM)、さらには電子線ホログラフィーやローレンツ顕微鏡法などによる電磁場評価といった多岐にわたるナノスケール観察手法・評価が可能である[16-18]。これら従来手法に加え、微小探針を利用した電場[19, 20]、磁場[21]、応力印加[22, 23]、ガスなどの導入[24, 25]、さらには光ファイバーを用いた光照射[26, 27]などを組み合わせたその場観察法が注目されている。図 1(a)は本グループで主に用いている日本電子社製の加速電圧 300 kV の TEM であり、図 1(b)の模式図が示すように、一般的なサイドエントリ

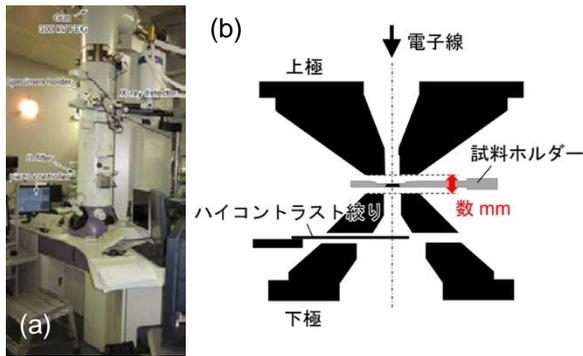


図1 (a) JEM-3100FEF透過型電子顕微鏡と(b)対物レンズ(上極および下極ポールピース)の模式図.

一型の TEM に微小な試料を挿入するには、対物レンズを構成するポールピースのギャップに、棒状先端部に試料を設置した TEM ホルダーを側方から挿入する。電子顕微鏡の種類にもよるが、そのギャップは概ね数 mm となっており極めて狭い。そのような狭い空間内に、その場観察用の様々な機能を付加した特殊なホルダーを用いることで様々な条件下での実験が実現されてきた。従来の TEM 観察ホルダーには、試料ステージが 1 軸 (x 軸) や 2 軸 (x, y 軸) で傾斜できるもの、液体窒素による冷却ステージやヒーターを備えたホルダーがあるが、図 2 のような piezo 駆動微小探針や piezo 駆動光ファイバーを備えた特殊な TEM ホルダーを利用することで、先端ナノスケール材料の単一試料における電気・力学・光学計測が実現されてきた[28]。他方、TEM による熱輸送計測法については、近年いくつかの手法が報告されてき



図2 微細構造評価と同時にナノスケールで各種物性評価が可能な様々なその場観察 TEM ホルダーのまとめ.

ている。TEM 内部で局所温度計測を行う例も報告されており、例えば、ナノチューブ内に液体 Ga を封入した試料を作製し、一昔前の水銀を利用した体温計の要領で、局所的な温度変化により生じるチューブ内に封入した液体 Ga の高さを顕微鏡観察で読み取ることで温度計測を行う手法[29]や、予め微細加工技術を駆使することで作製した一对の抵抗温度計上にナノチューブなどの架橋構造を作製することで熱伝導計測を行う方法[30]などがあり、マイクロメートルスケールの長さを持つナノワイヤー材料の熱伝導評価などが実現されている。最近では、EELS によるプラズモンのエネルギーシフト量を計測することでナノスケール領域の温度を非接触で計測する方法[31, 32]などが開発されている。また、非常に高いエネルギー分解能をもつ低加速電子顕微鏡用モノクロメーターの開発により、ナノスケール領域の振動モードも調査できるようになってきている[33]。一方で、実用下の材料やデバイス内で実際に生じる熱輸送現象を捉えるためには、任意の箇所在所定の熱を印加し、測定箇所で生じる温度勾配を精密に計測する必要がある。即ち、実際の環境に近い温度勾配を印加し、生じる現象を捕捉できるような温度分解能が求められる。

3. 電子線による TEM 試料の温度上昇

TEM においては、観察視野よりも広い電子ビームを照射したときにスクリーンの像面上に結像させて観察する TEM モードと、電子線を収束させることで試料上を走査させ、透過または散乱した電子を検出する走査透過電子顕微鏡 (STEM) モードがある[16-18]。従来から、電子線照射により TEM 試料の温度が上昇することが知られている[34, 35]。電子線は、非弾性散乱過程でエネルギーを損失するが、原子核との相互作用により原子をはじき出すことによる格子欠陥の形成、プラズモン励起、フォノン励起、内殻電子励起 (コア励起) など様々な過程がある[16, 18]。その中でも特に散乱断面積が大きいのはプラズモン励起であり、加速電圧が 300 kV の場合には、内殻電子励起に比べて 10 倍ほどである[36]。従って、電子線により投入される単位時間当たりの熱量 P_D は次式(2)で表される[37]。

$$P_D = \pi r_0^2 \frac{j \Delta E}{e \Lambda} t \quad (2)$$

なお、 r_0 、 j は、それぞれ照射電子線の半径、電流密度、 e は電荷素量、 ΔE は試料のプラズモン損失エネルギー、 Λ はプラズモンに対する電子の平均自由行程、 t は TEM 試料の厚さを表す。つまり、一定の電流値をもつ電子線を、均一な厚さの同一物質・材料 (ΔE と Λ が一定) に照射した時、一定の熱量が試料に投入されることになる。過去の文献より、TEM 試料に電子線を照射した際に、加速電圧 200~300 kV の環境下では、照射電流量、試料を構成する元素、放熱環境にもよるが、約数 K ~ 10 K の温度上昇が生じると見積もられている [18]。例えば、実際に、図 3 に示すように、電子線の照射電流量を制御することで、キュリー温度 T_C 直下にある Fe 系の磁気冷凍材料における常磁性-強磁性 1 次磁気相転移のローレンツ顕微鏡観察実験を筆者らが過去に行っている [38]。図 3(a) は T_C 直下の本材料のローレンツ顕微鏡像を示しており、白いコントラストの磁壁の存在 (白い矢じり部分) により、強磁性状態であることが確認できるが、図 3(b) 中では磁壁が消失している。図 3(a) の蛍光板上の観察視野範囲内よりもさらに電子線を絞った結果、図 3(b) 中の左下と右上が黒くなっており、図 3(b) では試料により高い電流値の電子線が照射され磁壁が存在しない常磁性状態に相転移している。その後、電子線の照射電流値を再び下げると、図 3(c) のように再び磁壁が現れる強磁性状態に相転移している。すなわち、電子線の照射電流量の調整により試料温度が上昇し、強磁性-常磁性 1 次磁気相転

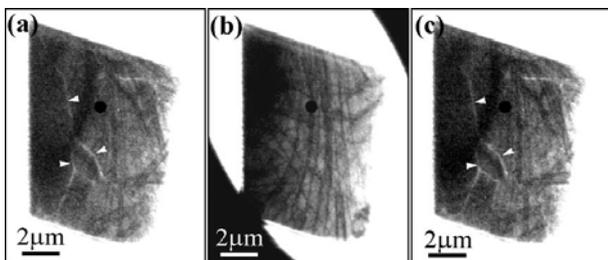


図 3 キュリー温度直下で電子線輝度の調整により 1 次磁気相転移が誘起される磁気冷凍材料 $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Si}_{1-x})_{13}$ 化合物のローレンツ顕微鏡像 [35]。電子線による精密な温度制御により (a) 強磁性 (磁区構造あり) → (b) 常磁性 (磁区構造なし) → (c) 強磁性状態に変化する。 [38]

移が誘起されることを示している。この結果は、電子線により実際に TEM 試料に十分な熱が投入できることを示唆している。

4. 熱電対用ナノ探針の開発

TEM 内で微小な試料の熱伝導性を評価するには、TEM 試料の局所領域の温度を定量的に評価する必要がある。そこで、本研究では、その場観察用 TEM ホルダーの探針操作機能を活かした微小熱電対の作製に取り組んできた。従来から先鋭化した微小探針を用いた TEM 内部での電氣的・力学的な計測が実現されており、計測に用いる微小探針は、電解研磨法もしくは集束イオンビーム (FIB) でワイヤー状の材料を先鋭化することで作製される [39-41]。電気計測用の探針としては、NaOH 水溶液で電解研磨した W 探針や FIB で先鋭化した酸化されにくい Pt-Ir 探針などがあるが、これらは走査トンネル顕微鏡 (STM) でよく用いられており、市販されている。熱電対はいわゆるゼーベック効果を利用した温度計側法で、異種金属材料を接合することで、その接合部と他端部 (参照温度) との間で温度差に応じて発生する熱起電力を計測することで、温度を定量的に計測できる。TEM 内の微小な領域の温度を熱電対で計測するためには、この接合部を極小化する必要がある。そこで本研究では、図 2 下部 (または図 5(a)) に示す 2 本の微小探針が設置できる特殊な TEM ホルダーを利用することで、微小な接合点を持つ熱電対を TEM 内で作製した。本ホルダーは、それぞれ独立したスティックスリップ型の粗動機能とピエゾチューブの精密な伸縮による微動機能を x , y , z の 3 軸方向について持ち、設置した 2 本の微小探針を 3 次元で独立に TEM 内で精密位置制御が可能になっている。図に示すように、微小探針は数本の脚が付いている銅製の治具に設置されており、ピエゾチューブとつながった球の中心を支点に探針先端の位置を精密に制御することができる。

熱電対材料の組み合わせは様々なものがあり、ゼーベック係数が大きいもの、腐食されにくいもの、計測できる温度範囲が広いもの、温度変化に対し熱起電力が線形に変化するものなど、様々な異種金属を組み合わせた熱電対がある。図 1 の TEM 内の試料位置では、通常のポールピースの場

合、対物レンズの機能を切る低倍観察以外では約 2 T の比較的高い磁場が印加される。即ち、磁場が試料位置に印加されないローレンツレンズのような特殊なポールピースを使用する場合を除いて、TEM 内に磁性材料を挿入するのはご法度とされており、熱電対材料においても非磁性材料を選択する必要がある。

まず本研究では、TEM 内に挿入できる組み合わせの熱電対材料を電解研磨法で先鋭化する条件を探索した。TEM 内に挿入する熱電対用材料としての条件は、前述の通り非磁性材料であることに加え、温度変化に対しできるだけ線形に熱起電力が生じ、微小温度も検出できるような比較的大きいゼーベック係数を示し、さらには将来的な測定を見越して、できるだけ幅広い温度にも対応できるような組み合わせが理想的である。また、電解研磨法で先鋭化できる材料でないといけない。そこで、当初は複数の元素からなる材料よりも、単体の方が研磨しやすいと考え、Cu に加え、Cu-Ni (コンスタンタン) を組み合わせる所謂 T 型熱電対の作製を試みた。その際、W 探針を作製する要領で、適切な濃度の H_2SO_4 水溶液や $CuSO_4$ 水溶液を用い、印加する電流・電圧印加条件を調整することで、先鋭化することができた。しかし、図 4(b)および(c)の光学顕微鏡像に示すように、直径が 200 μm のワイヤー状材料を先鋭化することはできるが、

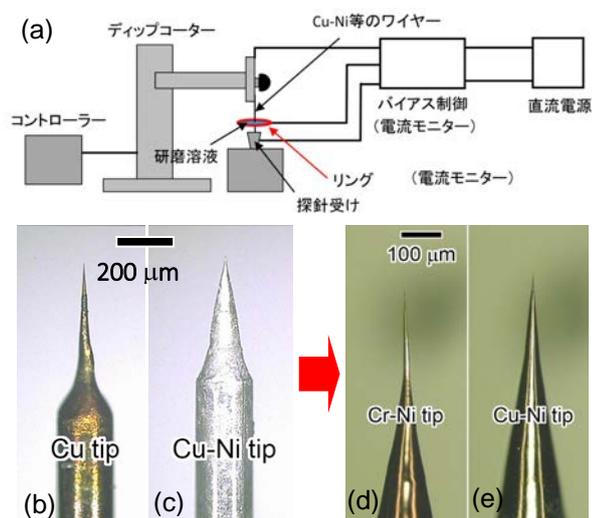


図 4 (a) Cu-Ni および Cr-Ni 合金ワイヤーの先鋭化のために開発した専用セットアップ。旧装置により作製した (b) Cu および (c) Cu-Ni 探針 [42]と上記セットアップで作製した新たな (d) Cr-Ni 探針および (e) Cu-Ni 探針[43].

研磨後の探針表面に光沢はなく、表面の状態が良くない探針であった。そのため、これらの探針を用いるときは、温度計測前に予め探針先端部同士を TEM 内部で接触させ、数 V の電圧印加により探針間で放電させ、溶解させることで清浄表面を確保していた。本手法でも、温度計測は可能だが、放電後に両探針先端部が大きくなってしまいうため、温度計測の空間分解能が低くなるのみならず、検出部の熱容量が大きくなるため応答性も低下してしまう。その為、これに代わる新たな研磨方法の改良を材料の再検討とともに進めてきた[43].

図 4(a)に示すように、高さを精密に制御できるディップコーターに熱電対材料の Cu-Ni または Cr-Ni (クロメル) ワイヤーを固定し、ワイヤーリング内に張られた H_3PO_4 水溶液の液膜を通過させ、下部に設置された穴の開いた電極 (探針受け) にワイヤー下部を接触させ、電流値がモニターできるバイアス制御を介して直流電源に接続されている。電流を印加すると、ワイヤーが液滴と接触している箇所が優先的に研磨されていき、独自の回路により、最終的にワイヤーが切断されたときのエッチング電流の急激な低下を検出することで、印加電圧を自動的にカットできる。以前の手法で作製した探針 (図 4(b)および(c)) と比較し、本手法で作製された探針 (図 4(d)および(e)) は光沢があるためスムーズな表面であり、先端も非常に細く制御できる。本手法の優れているところは、状態が良い探針が従来法よりも再現性よく作製できるのみならず、研磨した下部探針 (リングより下部) が落下した際に、下にある探針受け (電極) でキャッチできるため、一回の研磨で上部に残った探針と合わせて 2 本回収でき、1 本当たり 15 分で作製できるため効率が良くなった。

5. TEM 内温度計測と定常熱伝導

実際に作製した Cu-Ni または Cr-Ni 探針を図 5(a)の Nanofactory Instruments AB 社製 (現 Thermo Fisher Scientific 社) の 2 探針 STM-TEM ホルダーに設置し、TEM 内で両探針先端部を接合した時の高分解能 (HRTEM) 像を図 5(b)に示している。接合部の先端径は 8 nm とナノスケールに達している。両探針間の電気抵抗値測定も熱起電力の計測前にその都度行っており、大きくても k Ω 以下に留まる。なお、この値は一見大きく見えるが、

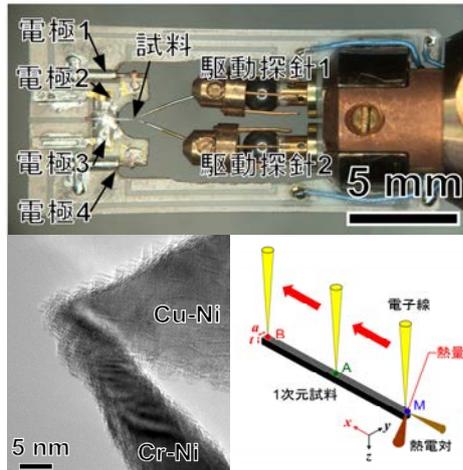


図 5 (a) 2 探針 STM-TEM ホルダー探針先端部. (b) TEM 内で接合した微小熱電対の高分解能 TEM 像[44]. (c) 1 次元試料に熱電対を TEM 内で接触し、電子線加熱したときのモデル図.

探針先端部の断面積が小さいため、妥当である。また、 μA オーダーの比較的大きい電流を印加することで探針間を溶接することもできる。本熱電対を、図 5(c)の模式図が示すような幅 a 、厚さ t の 1 次元的な棒状試料の端部 M ($x=0$) で物理的に接触させ、絞った電子線を点 A に照射した場合、前述の式(2)に従って、熱が試料内に投入される。TEM 内は 10^{-5} Pa 以下の高真空環境下であることから試料は断熱されており、点 A や点 B などに入力される熱は、熱の出口となる金属製の熱電対方向 (点 M 方向) へ常に流れる。定常状態に達すると、式(2)の電子線による熱量 P_D を考慮した熱伝導方程式から、点 M で計測される温度 T_M は、

$$T_M = T_{\text{Max}} - \frac{\pi j \Delta E}{ea\lambda} \frac{1}{\Lambda} r_0^2 t(x_e) \int_0^{x_e} \frac{1}{t(x)} dx \quad (3)$$

で表される。なお、 T_{Max} は電子線照射位置での最高温度、 λ は試料の熱伝導率、 $t(x)$ は試料の厚さ、 $t(x_e)$ は電子線照射位置 $x = x_e$ における試料厚さをそれぞれ示す。例えば、試料厚さが一定 ($t(x) = c$) の場合、熱投入位置を点 M \rightarrow A \rightarrow B と試料軸上に移動すると、点 M で計測される温度は、熱流が通過する熱抵抗の積算値が増加する分、単調に減少することになる。なお、実際に試料厚さの違いによる電子線照射時の吸熱量などを考慮する必要性が有る場合には、TEM に備えられている EELS により試料厚さは容易に計測できる[16].

図 6 に、実際に TEM 内で微小熱電対を TEM 試

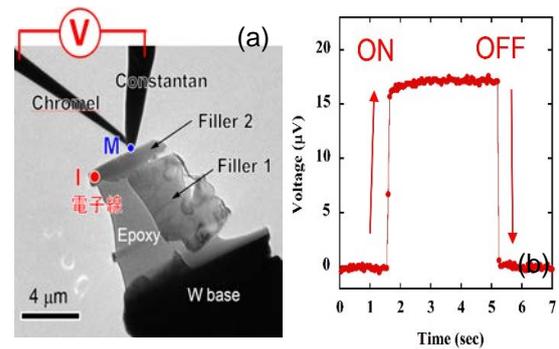


図 6 (a) アルミナファイラーに接触させた熱電対による温度計測と点 I への電子線 ON, OFF 時の (b) 時間-電圧曲線. [45]

料に接触させ (図 6(a)), 電子線照射時の温度変化を測定した熱起電力の時間変化として計測した結果を示す[45]. この時の試料は、W の台座電極に熱絶縁性の高いエポキシ樹脂を介して 2 つのファイラー (アルミナ) を支持させた試料を FIB で均一に薄片化 (試料厚さ約 100 nm) したものである。図 6(b)の時間-電圧曲線は、図 6(a)中の点 I に電子線を照射した際に、点 M でファイラー 2 と接触する熱電対接合部での温度変化を熱起電力の変化として 50 ms 毎に計測した結果を示している。エポキシは熱を流しにくい材料のため、収束電子線で点 I に投入された大部分の熱はファイラー 2 を通過し、ヒートシンクとしての役割も果たす金属製の熱電対へ流れていると考えられる。図 6(b)に示すように、測定開始後 1.7 秒のときに、TEM の電子線照射を制御するバルブを開き、点 I への電子線照射を開始した直後に、ほぼ瞬時に計測電圧が約 17 μV まで上昇し、電子線を点 I に照射し続けても、一定値を推移したのち、測定開始後 5.2 秒後に電子線バルブを閉じると、瞬時に再び 0 V に戻った。計測電圧は、参照温度である室温と測温点 M における温度との差に依存して発生する熱起電力を示している。E 型熱電対 (コンスタンタン-クロメル熱電対) のバルクの室温におけるゼーベック係数 $S = 61 \mu\text{V/K}$ を参考にした場合、この変化は約 0.25 K の点 M の温度上昇に値する。なお、参照温度となる場所は、図 5(a)の 2 本の探針と Cu 治具がそれぞれ接触する位置であり、温度計測点から約 3 mm 離れている。この部分も含めたホルダー先端部は、通常は TEM のチラーを通した水冷によりレンズごと安定した温度制御が行われているため、測定

時は参照温度に大きな温度変化はない。また、温度計測点 M の先端径は、大きい場合でも 100 nm であり、参照温度の部分の Cu 治具と接するワイヤーの直径が 200 μm であるため、スケールとして 3 桁の違いがある。そのため、仮に測温点 M の温度が上昇したとしても、参照温度部の温度へはほとんど影響がない。上記の結果から、電子線照射から少なくとも数 10 ms オーダー以下の瞬時に定常状態に達することを示している。古くから TEM 観察での電子線照射時に定常状態に到達する時間についての試算もなされており、試料の大きさにもよるが、およそ μs ~ ms オーダーとされている[37]。TEM 試料が μm スケール以下であることから、瞬時に定常状態になることがわかる。

6. 熱分析顕微鏡法 (STAM) 法の開発

上記のような電子線による熱投入と微小な熱電対を組み合わせることで、熱伝導性について調査するための新たな手法の開発を進めてきた。当初は、通常の TEM モードで電子線を絞って照射し、一点一点照射位置を変えたときの 0 次元的な温度計測を行っていたが、STEM モードの走査電子線を応用することで、熱の投入位置を直線状にスキャンする 1 次元的な計測を経て、最終的には 2 次元的な熱投入位置のスキャンをしたときの熱電対の温度変化を記録する実験に至った。図 7 に示すように、2 次元状の TEM 試料に熱電対を物理的に接触させて固定し、STEM モードにより熱投入位置を 2 次元にスキャンさせる。この時、スキャンコイルと同期させて、熱電対で発生する熱起電力を画像として記録する独自の回路を組んでいる。

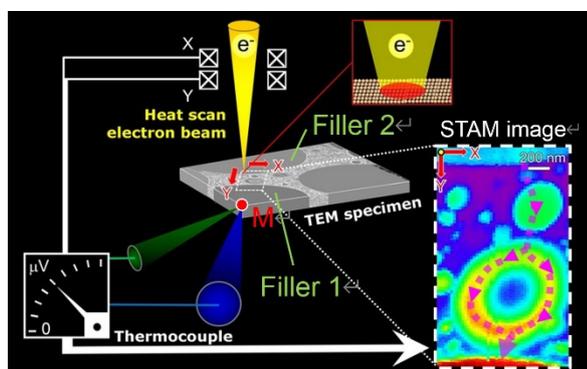


図 7 STEM の収束電子線照射による熱投入と微小熱電対による温度計測を組み合わせた STAM 測定による放熱材料の測定図。

なお、上述したように検出される熱起電力は μV オーダーと微小な信号であるため、測定回路中には、信号増幅回路や環境中に存在する 50 Hz をはじめとするノイズを除去するためのフィルターを設置するなど、独自の設計を行っている。本手法は、STEM-based Thermal Analytical Microscopy (STAM) 法と呼んでおり、特徴としては、電子線投入の位置 (熱の入口) と熱電対で測温する位置 (熱の出口) が比較的自由に制御できるため、試料に印加する熱流の区間と方位が制御できることが挙げられる。また、温度測定時の熱電対は試料に接触後はピエゾ微動で押し付けて比較的安定して固定されているため、熱電対と試料間の接触熱抵抗があまり変化しない。さらに熱投入が電子線により非接触で行えることから、比較的安定した測定が行える。

7. 放熱材料における熱経路

このようなシステムを用いて、高熱伝導化が求められる放熱用複合材材料内の熱輸送経路を評価するための STAM 測定を試みた[44]。モデル試料として、予め熱硬化性樹脂で数 10 nm ~ 数 μm の粒径のアルミナフィラーを分散し硬化させた試料を FIB で薄片化し、予め FIB で平坦化させた W 電極先端にエポキシを塗布した上に支持させた STAM 測定用試料を用意した。試料厚さは最終的にできるだけ均一になるように制御している。試料サイズは $5 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m} \times 250 \text{nm}$ である。なお、加速電圧 300 kV の電子線の場合、アルミナのプラズモンに対する平均自由行程は $\lambda = 143 \text{nm}$ であり[46]、試料厚さの 250 nm は、動力学的な回折効果を低減し、尚且つ十分な熱が投入されるような試料厚さになるちょうど良い値である。薄片状のサンプル内には、比較的大きい数 μm の直径を持つフィラー 1 および 2 の間に、さらに小さい直径を持つ多くのアルミナフィラーが分散されている。このとき、フィラー 1 の薄片の角にある点 M に熱電対を接触させ熱起電力の変化をモニタリングし、模式図中の白い破線で囲まれている領域を X 方向 \times Y 方向で 2 次元的に電子線による加熱位置をスキャンする。図 8(a)は、この領域の明視野 (BF)-TEM 像を示しており、比較的濃い灰色のコントラストで観察されるフィラー 1 と 2 の間に、様々な大きさのアルミナフィラーが分散している様子

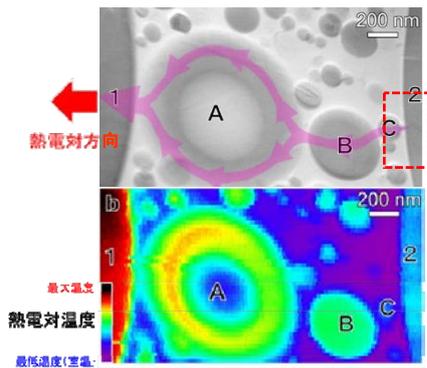


図 8 放熱用複合材料の(a)BF-TEM 像と(b) STAM 像[44]. 計測用熱電対はフィラー1 と視野外(図左方向)で接触. (b)中左下のカラーバーは、固定熱電対の室温からの温度上昇分に対応して色づけされている.

が分かる. なお円形状のフィラー間にあるより薄いグレー色の領域はすべて、熱を流しにくいエポキシの領域になる. 図中のフィラー1 と 2 の間には、比較的大きいフィラーA, さらに小さいフィラーB, そしてフィラー C が観察されている. なお、図中の円状フィラーA を観察すると中心部のコントラストが弱くなっている. もともとフィラーは球状であるが、まれに球の中心部がフィラー材で詰まっていないものも存在しており、FIB で薄片化する際に直径が約 $1 \mu\text{m}$ のフィラーA の紙面手前と奥側の部分が厚さ 250 nm 分を除いて削られているため、結果的にドーナツ型にフィラーが成形されている. 図中左矢印で示される方向(紙面左方向)でフィラー1 と熱電対が直線距離で $4 \mu\text{m}$ ほど離れた場所(点 M)で接しており、温度変化を測定している. 同領域において走査熱投入を行い、熱投入位置に同期して記録した熱起電力(室温からの温度上昇量)の情報を色付けして表されるのが、図 8(b)の STAM 像である. この時の実験条件は、 10 nA の電流値を持つ直径 20 nm に絞った収束電子線を 1 ピクセルあたり 1 秒間ずつ照射し順次走査した. この時 1 秒間加熱時間を設けたのは、各点に電子線を照射したときに確実に定常状態に到達させるためであるが、先述した定常状態に達するまでに必要な時間は長く見積もっても数 10 ms オーダーであるため、1 秒は定常状態に達するには十分な時間である.

一方で、当時に比較して、スキャン時間も計測回路の改良により現在は 10 倍以上に高速化して

おり、STEM 像と STAM 像が同時に記録できるようになっている. STAM 像では、図中左下のカラーバーに基づいて色付けされる. 例として、エポキシ領域は主にカラーバーの一番下の色である紫色～青色で色付けされており、入射電子線の殆どがエポキシを通過することから、アルミナに比較して吸熱量が小さく、結果的に点 M の温度が殆ど上がっていないことを意味する. 他方、フィラー1 中の図 8(b)左上部分は、観察領域内で最も点 M に近い場所であり、黒色で色付けされており、この部分を加熱したときが点 M の温度が最も大きく上昇していることを示している. さらに、同じ試料厚さであることから、同一熱量が投入されるフィラー1 と点Mからより離れたフィラー2 を比較した場合、フィラー2 を加熱した場合は赤色ではなく水色で示されており、点 M の温度が上がっていないことが分かる. これは、フィラー2 に投入された熱が、フィラー1 方向へ試料内を通過する際に存在する区間の熱抵抗によると考えられる. 即ち、フィラー2 に入力された熱は何らかの経路を辿ってフィラー1 を通り、最終的に熱電対がある点 M に到達していると考えられる. そこで、図 8(a)中の赤い破線部分で囲まれる領域に注目し、BF-TEM 観察と STAM 観察を行った結果が、図 9(a) および(b) である. 図 9(a)の BF- TEM 像にはフィラー2 とフィラーC の間に、低倍の図 8(a)では明瞭でなかった約 40 nm のフィラーD が観察されている. また、フィラーC に隣接するように、フィラーE およびフィラーF が存在している. フィラー2 を加熱したとき、最終的に点 M まで到達するように、図中左方向へ熱が流れると考えられるが、図 9(b)の STAM 像では、フィラー2 に熱を投入す

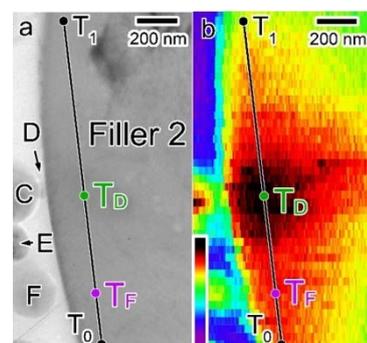


図 9 図 8(a)中の赤い破線領域の (a) 拡大明視野像と (b) STAM 像. [44]

る場合において、隣接するファイラーDに近い点 T_D とファイラーFに近い点 T_F それぞれを加熱した場合を比べると、点 T_D を加熱したときのほうが黒色で示されており、点 M の温度がより上がりやすいことを示している。また、EELS による厚さ測定の結果からは、点 T_D と T_F の膜厚はほぼ同一であるため、吸熱量の差に起因するものではないことがわかった。即ち、ファイラー2 に投入された熱は、ファイラーF よりも主としてファイラーD を経由してファイラーC に伝わると考えられる。その他、わかりやすい例としては、ドーナツ状のファイラーA とファイラー1 が最も接近している位置を中心に、ファイラーA 内で徐々にグラデーションが変化するように温度勾配が生じている。わかりにくい、ファイラーB においても同様に、ファイラーA 内左側部分を中心にわずかに検出温度が変化していた。このような解析を行うことで、図 8(a)中に示されるピンク色の矢印に沿って熱が流れていると解釈できる。注意すべき点としては、STAM 像中のファイラーA や B は元々球状であり、ファイラー外周部分の厚さ（紙面奥行き方向）が元々の球状を反映して中心部よりも薄くなっており、吸熱量が小さくなることを反映して検出温度が小さくなっている。

8. おわりに

透過電子顕微鏡内で微小熱電対と電子線照射による局所加熱を利用したナノスケール熱伝導計測法 (STAM 法) の開発を行い、モデル試料である放熱用複合材料での本手法の計測について紹介した。本手法は、従来の TEM が得意とする微細構造評価や電気・磁気・力学などのその他のナノスケール計測と組み合わせることができ、今後この特徴を活かして、様々な先端ナノスケール材料が直面している個々の課題解決に取り組んでいければと考えている。

謝辞

本稿で紹介された研究の一部は、JSPS 科研費 JP26820287 の助成を受けたものである。また、JST, CREST, JPMJCR15Q6, および未来社会創造事業, JPMJMI19A1 の支援を受けたものである。また、実験に際し、山田 R&D サポート事業所の山田勇氏やこれまでの共同研究企業の皆様に多大なご協力を頂いたことに深く感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 省エネルギー技術戦略 2011, 経済産業省/NEDO (2011).
- [2] ナノスケール熱制御によるデバイス革新, 科学技術振興機構研究開発戦略センター (2015).
- [3] Snyder, G. J., et al., Phys. Rev. Lett., **91** (2003) 148301.
- [4] Mori, T., Small, **13** (2017) 1702013.
- [5] Biswas, K., et al, Nature, **489** (2012) 414.
- [6] Khan, A. U., et al, Nano Energy, **31** (2017) 152-159.
- [7] Anufriev, R., et al., Nat. Commun., **8** (2017) 15505.
- [8] Simpson, R. E., et al., Nature Nanotechnol., **6** (2011) 501-505.
- [9] 松本拓也, 熱アシスト磁気記録への近接場光の応用, 光学, **42** (2013) 26-31.
- [10] Starr, C., Physics, **7** (1936) 15-19.
- [11] Li, B., et al., Phys. Rev. Lett., **93** (2004) 184301.
- [12] Vaney, J. B., et al., Mater. Today Phys., **9** (2019) 100090.
- [13] Ahmed, F., et al., J. Mater. Chem. A, **5** (2017) 7545-7554.
- [14] Uchida, K., et al., Nature, **455** (2008) 778-781.
- [15] Uchida, K., et al., Nature, **558** (2018) 95-99.
- [16] 進藤大輔, 及川哲夫, 材料評価のための分析電子顕微鏡法, 共立出版 (1999).
- [17] 今野豊彦, 物質からの回折と結像-透過電子顕微鏡法の基礎-, 共立出版 (2003).
- [18] 堀内繁雄, 弘津禎彦, 朝倉健太郎, 電子顕微鏡 Q&A, アグネ承風社 (2000).
- [19] Oshima, Y., et al., J. Phys. Soc. Jpn., **75** (2006) 053705.
- [20] Kawamoto, N., et al., Mater. Trans., **60** (2019) 2109-2113.
- [21] Park, H. S., et al. J. Appl. Phys., **97** (2005) 033908.
- [22] Tang, D-M., et al., Nano Lett., **12** (2012) 1898-1904.
- [23] Tang, D-M., et al., Nat. Commun., **5** (2014) 1-8.
- [24] 橋本綾子, 触媒材料をより理解するための透過型電子顕微鏡技術の動向-観察環境の制御技術, 触媒年鑑 触媒技術の動向と展望 2014

- (2014) 65–74.
- [25] Yoshida, H., et al., *Science*, **335** (2012) 317–319.
- [26] Zhang, C., et al., *Nano Lett.*, **16** (2016) 6008–6013.
- [27] Cretu, O., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **110** (2017) 111904.
- [28] Golberg, D., et al., *Adv. Mater.*, **24** (2012) 177–194.
- [29] Gao, Y., et al., *Nature*, **415** (2002) 599.
- [30] Hochbaum, A. I., et al., *Nature*, **451** (2008) 163–168.
- [31] Mecklenburg, M., et al., *Science*, **347** (2015) 629–632.
- [32] Idrobo, J. -C., et al., *Phys. Rev. Lett.*, **120** (2018) 095901.
- [33] Senga, R., et al., *Nature*, **573** (2019) 247–250.
- [34] Fisher, S. B., *Radiat. Eff.*, **5** (1970) 239.
- [35] Mitome, M., et al., *J. Electron Microsc.*, **12** (1989) 45.
- [36] Williams, D. B., et al., *Transmission Electron Microscopy -A textbook for materials science-*, Springer (2009) pp. 53–54.
- [37] Reimer, L., *Transmission Electron Microscopy (Chap. 10)*, Springer-Verlag, Berlin (1993).
- [38] Kawamoto, N., et al., *J. Appl. Phys.*, **100** (2006) 043913.
- [39] Guise, O. L., et al., *Nano Lett.*, **2** (2002) 191.
- [40] Yu, Z. Q., et al., *Ultramicrosc.*, **108** (2008) 873.
- [41] Murakami, Y., et al., *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 223103.
- [42] Kawamoto, N., et al., *Nanotechnol.*, **22** (2011) 485707.
- [43] Kakefuda, Y., et al., *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **17** (2019) 102–107.
- [44] Kawamoto, N., et al., *Nano Energy*, **52** (2018) 323-328.
- [45] Kawamoto, N., et al., *Nanotechnol.*, **26** (2015) 465705.
- [46] Meltzman, H., et al., *Microsc.*, **236** (2009) 165-173.
-

感温塗料を用いた沸騰伝熱面の温度分布計測法の開発

Development of Temperature Distribution Measurement Technique Based on Temperature-Sensitive Paint

松田 佑 (早稲田大学)

河南 治 (兵庫県立大学)

江上 泰広 (愛知工業大学)

Yu MATSUDA (Waseda University)

Osamu KAWANAMI (University of Hyogo)

Yasuhiro EGAMI (Aichi Institute of Technology)

e-mail: y.matsuda@waseda.jp

1. はじめに

強制対流沸騰に関する研究例は非常に多く、多年にわたり活発に研究が行われている。近年では、電子デバイスの小型化・高密度化に伴い、これらの冷却デバイスへの応用の観点からも盛んに研究が推進されている[1, 2]。特にこの10年余では、沸騰伝熱面での気液界面での詳細な温度分布を明らかにすることで、より詳細な熱伝達メカニズムを理解しようという試みがなされるようになってきている。このような観点から、赤外線カメラを用いた温度分布計測例が報告されるようになってきている[3-7]。このような計測に基づいて、単一の気泡毎に気泡運動と温度分布および熱流束分布と対比させた議論が行えるようになってきている。一般に赤外線カメラを用いた実験では、試料流体と接している伝熱面の裏側に不透明な黒色塗料を塗布し、伝熱面裏側から温度分布が取得される。一方、気泡挙動は試料流体側（伝熱面表面側）からカメラを用いて計測する。このような制約のために、赤外線カメラによる計測では、気泡挙動画像と温度分布画像をピクセル精度で位置合わせすることが難しく、気液界面での熱伝達特性のより詳細な議論には、これらを高精度に対比することが可能な計測手法が必要となっている。このような計測手法として、著者らは気体流中の模型表面の温度分布を計測する手法として用いられてきた感温塗料（Temperature-Sensitive Paint; TSP）計測法に着目し、これを気液二相流計測に応用する研究を推進してきた[8-11]。本稿では、著者らが開発してきたTSP計測法について紹介させていただく。

2. 感温塗料（TSP）の計測原理

感温塗料（TSP）は、一般に蛍光分子あるいは

ん光分子を混ぜた高分子膜であり、フォトルミネッセンスの熱消光作用を利用して温度を計測する。具体的には、励起光を照射することで蛍光・りん光分子は基底状態から電子励起状態に遷移し、基底状態に緩和する際に蛍光あるいはりん光を発する。この際に、蛍光・りん分子周囲の温度が高いと蛍光・りん光を発さずに基底状態に緩和する無放射失活（熱失活）の割合が多くなる。すなわち、TSPでは温度の上昇に伴って発光強度が低下するために、カメラなどの光検出器でTSPの発光強度分布を計測することで、温度分布を計測することができる。しかし、発光強度と温度をそのまま関連付ける場合、励起光のあたりムラやTSPの塗りムラの影響がでる。そのために、これを補正するために既知の温度一定場でのTSP発光強度画像 I_{ref} を計測し、計測したい条件でのTSP発光強度画像 I との比 I_{ref}/I を計算することで、上記のムラの影響を低減する。また、計測に先立って温度可変のチャンバーを用いて較正実験を行い、 I_{ref}/I と温度の関係式を算出しておく。この詳細は、Liuらの解説論文・専門書に詳しく記載されている[12, 13]。また、本稿での較正実験法および装置は著者らの前報[14]に具体的な装置名が挙げられているので参照いただければ幸いである。

3. 感温塗料（TSP）を用いた実験方法

3.1 感温塗料（TSP）の構成

本研究では、熱消光作用を示す色素分子として、Tris(1,10-phenanthroline) Ruthenium(II) Hydrate (略称: Ru(Phen)₃)を用いた。また高分子膜としては、Clearcoat UVR (AkzoNobel社)を用いた。材料選定の観点からは、液体中においても基板からTSP膜が剥離しないことを最も重視した。一般には、感圧



図1 ガラス基板上にスピコートされた TSP

塗料 (Pressure-Sensitive Paint; PSP) や TSP はスプレー塗布されることが多いが、スプレー塗布をすると TSP 溶液が細かい粒子状になりガラス基板上に塗布されるために透明性が低下する。そこで本研究では、色素分子と高分子膜を溶かした TSP 溶液をスピコーターによりガラス基板上に塗布することで、図1に示すように高い透明性を有した TSP 膜の作製を行った。図では、ガラスが少し黄みを帯びてみえるが、これが本研究で用いた TSP 膜の色である。

3.2 実験装置[11]

図2に本研究で用いた実験装置の概要を示す。本研究ではマイクロギャップを有する流路を計測対象とした。流路サイズは幅 10 mm, 出入口間長さ 35 mm, 高さ 0.5 mm である。流路上面壁はガラスとし、このガラス面に試料流体が接するように TSP が塗布されている。またガラスの上側には加熱した水を流し、ガラスを通して試料流体を加熱した。なお、試料流体には FC-72 を用いた。FC-72, および流路は計測前に十分に脱気した。また、励起光源には中心波長 462 nm の LED (IL-106B, HARDsoft Microprocesor 社) を用い、カメラには sCMOS カメラ (C11440-22CU, 浜松ホトニクス株式会社) を用いた。

また本研究では、気液挙動と TSP 発光強度画像を同方向同時に取得するために自作のステレオビューアーを用いた。気液挙動は励起光の 462 nm の光を検出することによって行い、TSP 発光強度は 610 nm を中心とした波長を検出することによって行って

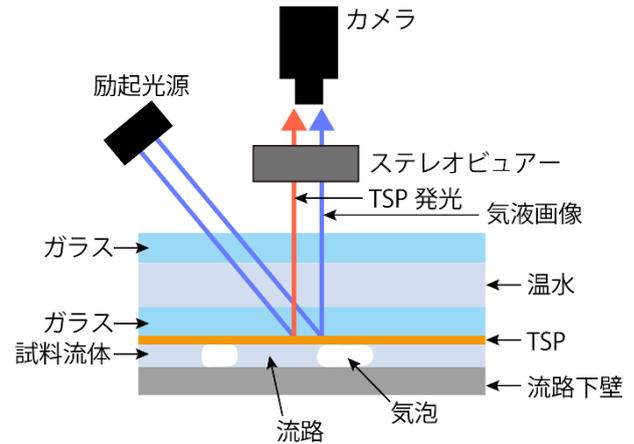


図2 実験装置概要図

いる。ステレオビューアーを用いることで、カメラ受光チップ上に気液挙動、TSP 発光強度を左右に並べて投影し撮影することができる。なお、一般のステレオビューアーでは、2枚の画像は互いに視差があり立体視を行うためのデバイスであるが、本研究では両画像の視差をなくし 1 ピクセル以内のずれで 2 画像を並べて撮影できるように設計している。設計の詳細は、Nakayama ら[15]および著者らの前報[16]に掲載されている。

3.3 解析方法

本研究では、TSP で計測された温度分布を用いて、局所でのエネルギーバランスを考え、伝熱面から試料流体へ流入する熱流束を下式によって算出した [4, 17].

$$\left. \frac{\partial q}{\partial z} \right|_{z=0} = k \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) - \rho c \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

ここで、 x, y 軸は伝熱面 (TSP 面) に水平に、 z 軸は伝熱面に垂直にとっている。 q は熱流束、 T は温度、 k は熱伝導率、 ρ は密度、 c は比熱をそれぞれ表す。具体的には、TSP を用いて得られた温度分布の時系列データを用い、(1)式を差分近似することで熱流束 q を算出した。なお、加熱に用いている水の温度は実験中に一定に保たれており、加熱水に接する箇所では等温条件を課した。

4. TSP による計測結果[11]

図3に TSP を用いて伝熱面温度計測を行った結果を示す。参照画像 I_{ref} は試験流路全体を 25.0 °C に

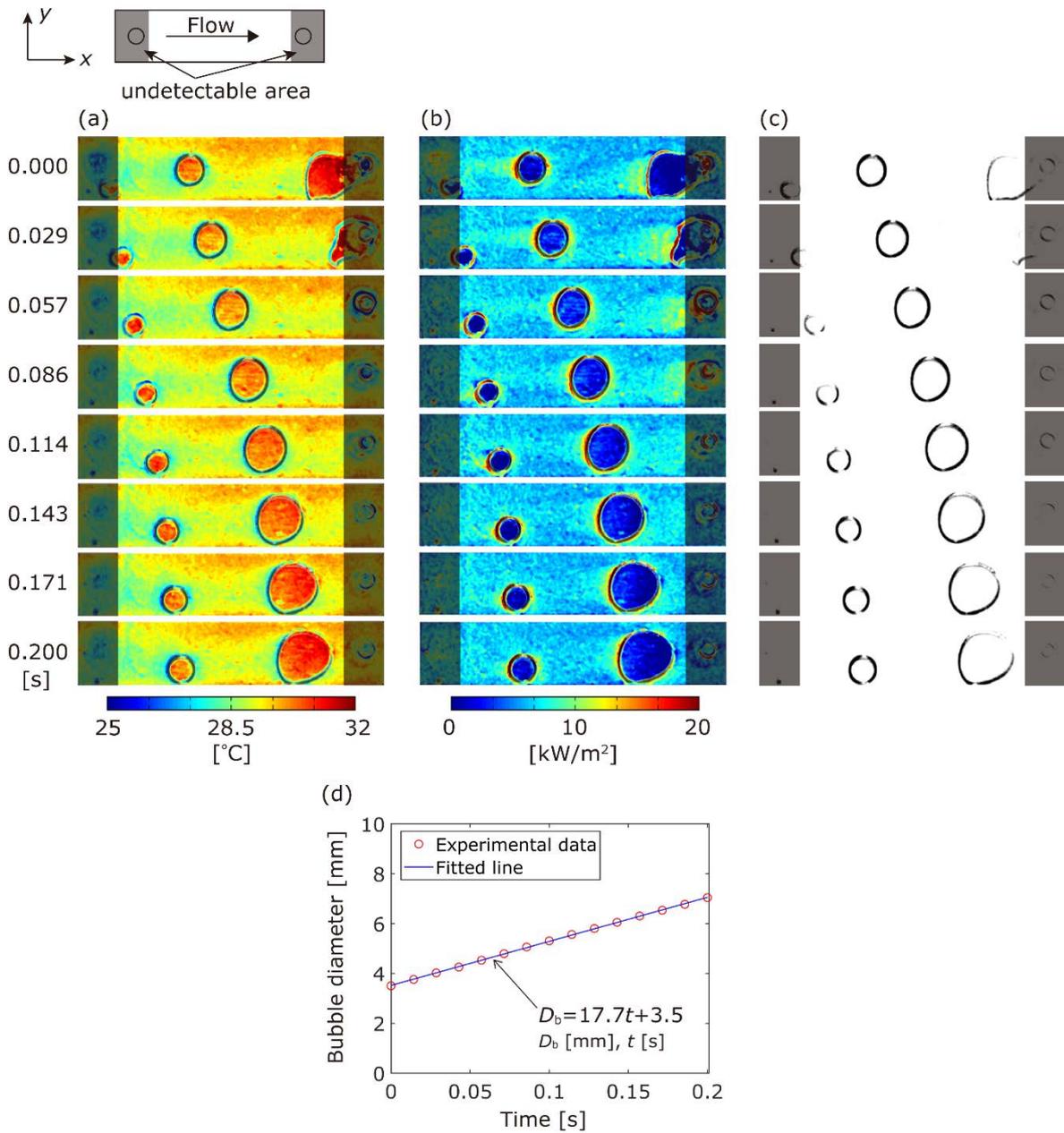


図3 TSPを用いた計測結果. (a) 温度分布, (b)熱流束分布, (c)気液挙動画像, (d)気泡直径の時間変化[11]

保った状態で撮影した. なお, カメラの露光時間は $300 \mu\text{s}$ に設定して撮影している. 試験流路内の絶対圧は 41.3 kPa であり, このときの試料流体 FC-72 の沸点は約 $32 \text{ }^\circ\text{C}$ である. 加熱水の温度は $38.6 \text{ }^\circ\text{C}$ で一定に保った. 流量は 30 mL/min とし, 流路の水力直径に基づくレイノルズ数は $Re = 316$ である. 図 3(a)は温度分布, (b)は(1)式によって算出された熱流束分布, (c)は気液挙動画像をそれぞれ示す. また, (a), (b)では(c)で表されている気液界面を分布にオーバーラップして表示している. 図 3 中の網掛け部

分では流路出入口での光散乱により温度分布が大きく変動しており計測値の信頼性が低いと考えられる箇所である. また, 図 3 の上方には計測対象となる流路形状の概要を示している. 図 3(d)から分かるように, この実験条件では, 流路内ではほぼ一つの気泡が流れに沿って成長していく様子が確認できた. また, 気泡の後流では周辺部よりも温度が低下しており, 高い熱流束を示すことが分かる. 特に気泡の後流 (図で気泡のすぐ左) では大きな温度低下がみられる. また気泡内部の温度は気泡成長とと

もに上昇し、熱流束もこれに伴い低下していく様子が確認できる。

以上のように、著者らの開発した TSP を用いた温度・気液挙動同時計測手法では、気泡挙動と温度分布を直接に対比しながら議論することが可能であり、有用性の高い手法であると考えている。

5. まとめ

本稿では著者らが開発してきた感温塗料 (TSP) を用いた沸騰伝熱面での温度分布・気液挙動同時計測手法の紹介をさせていただいた。従来、TSP は気体流中の物体表面での温度分布計測に用いられてきたが、適切な材料を用いることで液体流中での計測も可能であることが示された。また、TSP はスピコートすることで光学的に高い透明性を有する。この特長を活用することで、赤外線カメラでは困難であった温度分布と気液挙動を同方向から同時に計測可能な手法を提案した。これにより、沸騰伝熱のような固気液界面と温度分布が密接に関連した現象の解明に本提案手法が有効に活用できると期待できる。より詳細な計測条件や誤差解析、気泡合体が生じるような流動条件での計測結果に関しては著者らの論文[11]を参考いただければ幸いである。特に本手法は比較的導入の容易な計測手法であると考えており、読者諸賢の研究に活用いただけるようになれば望外の喜びである。

謝辞

本研究の推進にあたっては、一部に公益財団法人岩谷直治記念財団、公益財団法人東燃ゼネラル石油研究奨励・奨学財団ならびに公益財団法人カシオ科学振興財団の助成をいただきました、記して謝意を表します。

本稿の執筆を薦めていただいた東京理科大学 元祐昌廣先生ならびに日本伝熱学会編集委員会の先生方にお礼申し上げます。

名古屋大学大学院工学研究科 故・新美智秀教授には種々有益なご意見をいただきました。記して謝意を表します。

参考文献

[1] Thome, J. R., Boiling in microchannels: a review of experiment and theory, *Int. J. Heat Fluid Flow*, **25-2** (2004) 128.

- [2] Kandlikar, S. G., History, Advances, and Challenges in Liquid Flow and Flow Boiling Heat Transfer in Microchannels: A Critical Review, *J. Heat Transfer*, **134-3** (2012) 034001.
- [3] Golobic, I., Petkovsek, J., Baselj, M., Papez, A., Kenning, D. B. R., Experimental determination of transient wall temperature distributions close to growing vapor bubbles, *Heat Mass Transfer*, **45-7** (2007) 857.
- [4] Wagner, E., Stephan, P., High-Resolution Measurements at Nucleate Boiling of Pure FC-84 and FC-3284 and Its Binary Mixtures, *J. Heat Transfer*, **131-12** (2009) 121008.
- [5] Ibrahim, K., Abd Rabbo, M. F., Gambaryan-Roisman, T., Stephan, P., Experimental investigation of evaporative heat transfer characteristics at the 3-phase contact line, *Exp. Therm Fluid Sci.*, **34-8** (2010) 1036.
- [6] Gerardi, C., Buongiorno, J., Hu, L.-w., McKrell, T., Study of bubble growth in water pool boiling through synchronized, infrared thermometry and high-speed video, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **53-19-20** (2010) 4185.
- [7] Schweizer, N., Freystein, M., Stephan, P., High Resolution Measurement of Wall Temperature Distribution During Forced Convective Boiling in a Single Minichannel, *ASME 2010 8th Int. Conf. Nanochannels, Microchannels, and Minichannels*, (2010) 101-108.
- [8] Tao, T., Kawanami, O., Matsuda, Y., Tamakoshi, T., Egami, Y., Honda, I., Yamaguchi, H., Niimi, T., Development of two-dimensional temperature distribution measurement of surface boiling heat transfer using temperature-sensitive paint, *The 24th Int. Symp. Transport Phenomena*, (2013).
- [9] Tamakoshi, T., Matsuda, Y., Kawanami, O., Egami, Y., Tao, T., Yamaguchi, H., Honda, I., Niimi, T., Simultaneous measurement of temperature distribution and bubble behavior in surface boiling using TSP and stereo-viewer, *16th Int. Symp. Flow Vis.*, (2014).
- [10] Kawanami, O., Matsuda, Y., Egami, Y., Honda, I., Yamaguchi, H., Niimi, T., Distributions of temperature and heat flux around bubbles on flow boiling in

- narrow channel, The 16th Int. Heat Transfer Conf., (2018) IHTC16-21918.
- [11] Matsuda, Y., Kawanami, O., Orimo, R., Uete, K., Watanabe, A., Egami, Y., Yamaguchi, H., Niimi, T., Simultaneous Measurement of Gas-Liquid Interface Motion and Temperature Distribution on Heated Surface Using Temperature-Sensitive Paint, Int. J. Heat Mass Transfer, (2020) **153**(2020) 119567.
- [12] Liu, T., Campbell, B. T., Burns, S. P., Sullivan, J. P., Temperature- and Pressure-Sensitive Luminescent Paints in Aerodynamics, Appl. Mech. Rev., **50-4** (1997) 227.
- [13] Liu, T., Sullivan, J. P., *Pressure and Temperature Sensitive Paints*, Springer, Berlin, 2005.
- [14] Matsuda, Y., Torimoto, T., Kameya, T., Kameyama, T., Kuwabata, S., Yamaguchi, H., Niimi, T., ZnS–AgInS₂ nanoparticles as a temperature sensor, Sens. Actuator B-Chem., **176** (2013) 505.
- [15] Nakayama, H., Ishida, T., Kodama, Y., Niimi, T., A Study on a Method for 2-Dimensional Temperature Measurement Technique by O₂-LIPF : Development of a Sterep-Viewer and Verification of the Validity, JSME Int. J. Series B, **42-3** (1999) 547.
- [16] Kameya, T., Matsuda, Y., Egami, Y., Yamaguchi, H., Niimi, T., Dual luminescent arrays sensor fabricated by inkjet-printing of pressure- and temperature-sensitive paints, Sens. Actuators B-Chem., **190** (2014) 70.
- [17] Golobic, I., Petkovsek, J., Kenning, D. B. R., Bubble growth and horizontal coalescence in saturated pool boiling on a titanium foil, investigated by high-speed IR thermography, Int. J. Heat Mass Transfer, **55-4** (2012) 1385.
-

光誘起誘電泳動を用いた拡散係数測定デバイス

Development of Diffusion Sensing Device Using Light-induced Dielectrophoresis

鎌田 慎 (明治大学), 田口 良広 (慶應義塾大学)

Makoto KAMATA (Meiji University), Yoshihiro TAGUCHI (Keio University)

e-mail: tag@sd.keio.ac.jp

1. はじめに

ナノスケールで起こる, “小さい” 変化を分析する上で, 拡散係数測定は強力なツールになりうる. これは輸送特性を特徴づける熱物性値である拡散係数が, 溶液に分散する物質のサイズや物質間の相互作用などにも感度を持つことによる. それゆえ, 工業プロセスにおけるナノサイズ材料の迅速なインライン評価による高品質化 [1] や, 希少なバイオ医薬品の凝集評価 [2], バイオマーカ等の微量検体の結合検出による患者の疾病診断 [3] などへの適用が期待される. タンパク質をはじめとした生体高分子や工業用のナノ粒子などナノサイズ試料分散液の拡散係数測定手法としては動的光散乱法 [4], ナノトラッキング法 [2,4], Taylor 分散法 [3], 位相シフト干渉計と組み合わせたシアーセル法 [5] や蛍光相関分光法 [4,6] などが挙げられる.

これまでに, 我々は “数秒以内” という極めて短時間に, “数 μL オーダー” という極めて微量の試料を用いて, 蛍光標識処理などの “前処理不要” な測定を, “cm オーダー” の持ち運び可能な装置で達成するといったこれまでにない拡散係数測定デバイスを提案し, 開発を進めてきた [7-16]. 高速な測定は短時間で起こる生体高分子の構造変化の検知や, 生産プロセスのリアルタイムなモニタリングを可能にする. また, 微量測定は必要サンプル量を節約し, 同一試料量から多条件で分析可能とすることに加え, 閉じられた微小空間における凝集体形成など系のサイズが影響する現象の観察への適用も期待される. さらに, 前処理不要であれば現象をそのまま観測でき, 生産プロセス等におけるインライン測定への適用を可能とする. 小型デバイスへの集約は, 場所を選ばない簡易迅速診断を実現し, point-of-care testing (POCT) の観点から意義を有する.

本稿では開発してきた提案手法の原理とそれを実現するデバイスの作製, 測定結果や小型パッケージングに向けた MEMS ミラー開発などについて紹

介する.

2. 原理

2.1 光誘起誘電泳動

まず, 本測定法で濃度場を形成に利用する光誘起誘電泳動について紹介する. 光誘起誘電泳動 (light-induced dielectrophoresis; LIDEP) は Fig. 1 のようにマイクロ流路内のナノ・マイクロサイズの物体を光の照射と電圧の印加によって操作する手法であり, 光電子ピンセット (optoelectronic tweezers; OET) とも呼ばれる [17,18]. 測定領域となるマイクロ流路は, 光導電膜および透明電極の薄膜により構成される. 光導電膜は光照射によってキャリアが生成され導電率が上昇する性質を持っている. マイクロ流路内に試料である粒子分散液を封入し, 光導電膜へ励起光を照射する. ここで, 透明電極間に交流電圧を印加すると, 偏りを持った電界分布が形成される. このとき, 分散粒子には誘電泳動力,

$$\mathbf{F}_{\text{DEP}} = 2\pi\epsilon_m r^3 \text{Re}[K^*(\omega)] \nabla E^2, \quad (1)$$

が作用する. ここで, r は粒子半径, ϵ_m は溶媒誘電率, E は電界, $\text{Re}[K^*]$ は Clausius-Mossotti 関数と呼ばれる印加電圧角周波数 ω の関数であり,

$$K^*(\omega) = \frac{\epsilon_p^* - \epsilon_m^*}{\epsilon_p^* + 2\epsilon_m^*}, \quad \epsilon^* = \epsilon + \sigma/i\omega, \quad (2)$$

によって表される. ここで ϵ は誘電率, σ は導電率

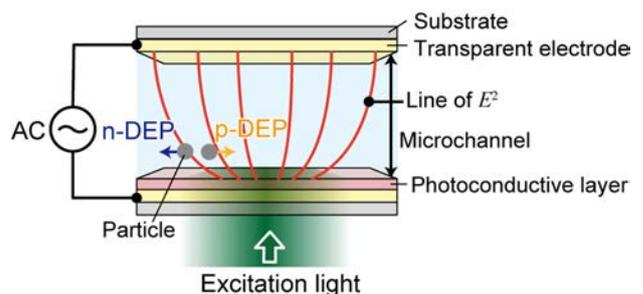


Fig. 1 Schematic of light-induced dielectrophoresis.

であり、添え字 p, m はそれぞれ粒子および溶媒の物性値であることを示す [18,19]. 球状粒子を仮定すると, $Re[K^*]$ は $-0.5 < Re[K^*] < 1$ なる値を取り, Eq. (2) より $Re[K^*] > 0$ である場合には電界密度が密な方へ, $Re[K^*] < 0$ である場合には疎な方へ移動する力が作用し, それぞれ正の誘電泳動 (p-DEP), 負の誘電泳動 (n-DEP) ととも呼ばれる [18,19]. 交流電界を利用する誘電泳動では電気泳動と異なり, 電気分解などが起こり難いことに加え, 電荷を持たない粒子へ力を作用できる [19]. それゆえ, 前処理など要さず広範な対象へ適用可能であり, マイクロビーズ [17,18] や細胞 [17,18,20,21] や DNA [22], 微小レーザー素子 [23] やナノワイヤ [24] などを捕集したり, 任意の位置へアライメントしたりするなど, 様々な応用が試みられている.

2.2 光誘起誘電泳動を用いた拡散係数測定

本測定デバイスでは光誘起誘電泳動により極短時間で減衰する μm スケールの縞状濃度分布を形成し, その拡散過程を光学的に検出することで高速な拡散係数測定を実現する [9,10,16]. 測定プロセスの概略を Fig. 2 に示す. 本測定法では, 正弦波状の強度分布を持った二光束干渉励起光を光導電膜に照射し, 透明電極間に交流電圧を印加することで, 縞状濃度分布を形成する (Fig. 2 (a), (b-1)). 縞状濃度分布の形成後, 励起光照射と交流電圧印加を停止する. それと同時に観察光を照射すると, 縞状濃度分布が位相型回折格子として機能し, 1 次回折光が生じる (Fig. 2(b-2)). 縞状濃度分布の拡散 (時定数 τ_D) に伴い, 1 次回折光の強度 I_1 は指数関数的に減衰する.

$$I_1(t) \propto \exp(-2t/\tau_D). \quad (3)$$

1 次回折光減衰挙動から算出される減衰時定数 τ_D

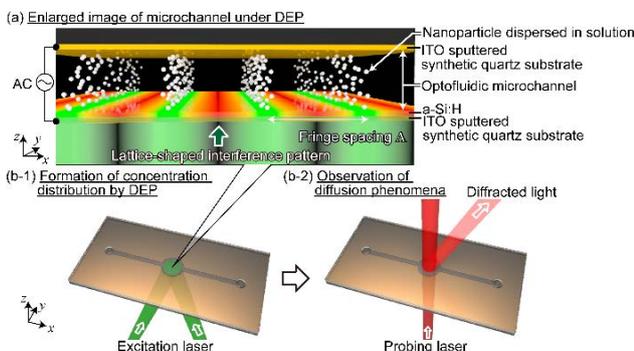


Fig. 2 Schematic of diffusion sensing process [15].

と, ビームプロファイラを用いて事前に取得される干渉縞間隔 Λ を用いて, 拡散係数 D は以下の式により算出できる.

$$D = \frac{1}{\tau_D} \cdot \left(\frac{\Lambda}{2\pi} \right)^2. \quad (4)$$

3. デバイスの作製

3.1 光導電膜

光誘起誘電泳動を利用する上で, 肝となるのは光導電膜の成膜である. 光照射に対して敏感な導電率変化が得られれば, 急峻な電界勾配が形成され, 強い誘電泳動力を作用させることができる. ただし, インピーダンスの観点から溶媒の導電率・誘電率, 流路厚さなどを検討し, 捕集対象のサイズや照射光強度, 印加電圧などを考慮しながら, 光導電膜の導電率・厚さを設定し, デバイスをデザインすることも求められる.

利用する光導電膜とその形成方法については様々な検討がなされており, プラズマ化学気相成長法により成膜した水素化アモルファスシリコン (a-Si:H) [7,9,22,23] やスピコートにより成膜可能な有機光半導体薄膜 [21] なども利用される. 我々は, ガラス基板以外にも低耐熱性の樹脂基板へ成膜できるなど, 基板選定における制約が少ない反応性スパッタ法により a-Si:H を成膜し利用することを提案した [12,15]. H_2 を混合した Ar 雰囲気において Si をスパッタすることで, 光導電性を示す光導電膜が形成できる. スパッタ成膜 a-Si:H の光誘起誘電泳動への適用性について, 試験用に成膜した a-Si:H の光学的特性や構造特性から評価している [15]. 光導電特性の評価結果を Fig. 3 に示す. Fig. 3(a) のように非照射時では電流は流れないが, 照射時では導電率が上昇し電流が流れ, 光導電性が確認された.

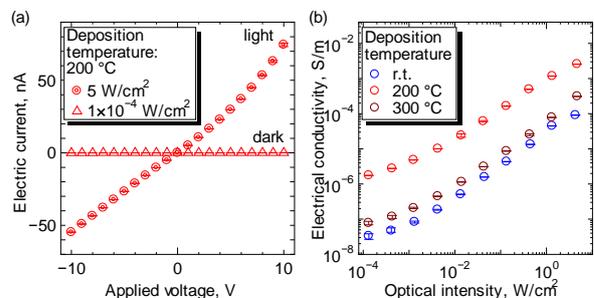


Fig. 3. Evaluation result of photoconductivity of the sputtered photoconductive layer [15].

また、Fig. 3(b) のように成膜温度を変更した a-Si:H を評価したところ、成膜温度による原子間の結合状態変化によると考えられる導電率変化が観察された。成膜・評価結果に基づくインピーダンス特性の分析や、有限要素解析による誘電泳動力の推算を通じてデバイスをデザインした [15]。

3.2 ファブリケーションプロセス

続いてデバイスの作製プロセスを Fig. 4 に示す。合成石英基板の上へ透明電極として酸化インジウムスズ (ITO) をスパッタ成膜する。さらに、水素混合ガスを利用した反応性スパッタ法により a-Si:H を成膜する。その後、a-Si:H 上面へ永久ネガ型フォトリソグリス SU-8 をスピコートし、露光・現像することで流路を形成する。また、もう 1 枚の合成石英基板に溶液封入用の開口を形成し、十分に洗浄した上で ITO 薄膜をスパッタ成膜する。そして、これらウェハをダイシングソーにより 7.5 mm × 15 mm のチップに切断した上で、高温 (190 °C) にしたホットプレート上で 2 つのチップを接着し、Fig. 5 のような測定流路を持つデバイスを作製した [12,15]。測定試料を流入させる前に a-Si:H 表面にカルボキシル基 [9] やポリエチレングリコール [16] を修飾し、流路表面への試料吸着を低減している。

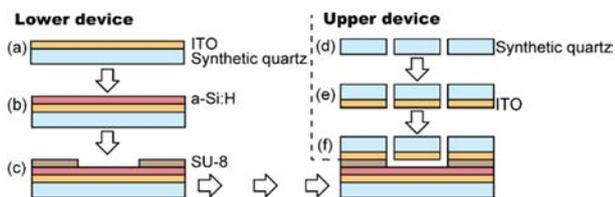


Fig. 4. Fabrication flow, (a) deposition of ITO by sputtering, (b) deposition of a-Si:H by sputtering, (c) formation of microchannel by photolithography with SU-8, (d) formation of through hole, (e) deposition of ITO by sputtering, and (f) dicing, and thermal bonding of upper & lower device.

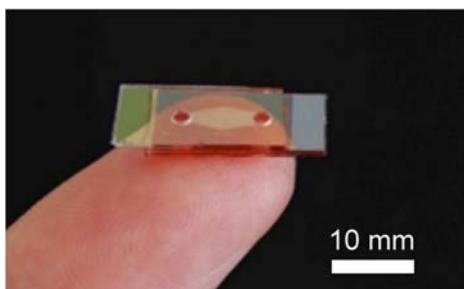


Fig. 5. Fabricated diffusion sensing device.

4. 拡散係数測定

4.1 ベンチトップ実験系

ベンチトップの実験系において作製したデバイスを用いた拡散係数測定を行った。実験装置の概要を Fig. 6 示す。波長 532 nm の励起光は無偏光ビームスプリッタにより等強度に分割され、測定デバイスの光導電膜面において二光束干渉する。また、観察光はダイクロイックミラーを介して励起光と同平面の対称軸へアライメントされ、二光束干渉領域に入射する。発生した回折光は光彩絞りおよびバンドパスフィルタを介して 0 次光、迷光ならびに励起光を除去し、フォトディテクタに入射する。

光誘起誘電泳動のための交流電圧は FG2 により印加されるが、観察光による光誘起誘電泳動を防ぐため、FG1 から出力されるトリガにシャッタと FG1 を連動させることで、励起・観察光の入射および交流電圧印加のタイミングを制御している。オシロスコープを介して取得した波形のデータは PC へ送られ、リアルタイムに解析されて単発波形毎に拡散係数が算出できる。

4.2 粒子径標準粒子の測定による妥当性検証

希薄分散液中の球状粒子の拡散係数は、Stokes-Einstein の関係式、

$$D_{SE} = k_B T / 6\pi\eta_m r, \quad (5)$$

から推算することができ、粒子径に反比例する。ここで k_B は Boltzmann 定数、 η_m は溶媒粘性率、 T は絶対温度である。ベンチトップの実験系において作製したデバイスに粒子径標準ナノサイズ粒子分散水溶液 (0.1 vol%) を封入し、拡散係数を測定し、推算値と比較することで提案手法の妥当性を検証した。用いた粒子径は 51 nm, 100 nm, 203 nm, 216 nm,

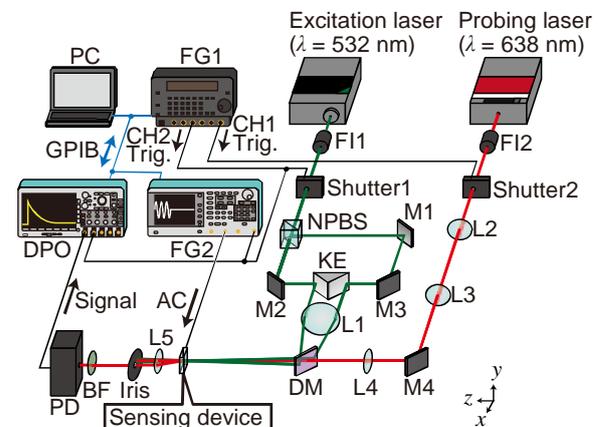


Fig. 6. Experimental apparatus [14].

240 nm である. 検出した 1 次回折光強度変化を Fig. 7 に例示する. 数秒で指数関数的に減衰する波形が確認され, その時定数は粒子径が小さいほど短く, Eq. (3)-(5) から予想される粒子径と時定数の比例関係も確認できる.

1 次回折光強度変化から拡散係数を算出するにあたって, 計測における不確かさの表現のガイド (GUM) に基づき不確かさを評価した. 測定結果を拡張不確かさ (包含係数 $k=2$) と共に Fig. 8 に示し, 併せて Stokes-Einstein 式による各粒子径での拡散係数推算値を示した [16]. 測定結果は推算値に比べて低く, その差は乾燥状態の直径と水分散状態の流体力学的直径の違いとして妥当であると見積もられた. また, $\phi 203\text{nm}$ と $\phi 216\text{nm}$ の間の直径にして 13 nm の違いを提案する拡散係数測定から検出できることを示した.

4.3 粒子間相互作用検出への適用性確認

続いて, 径は同一であるが表面性状が異なる粒子を複数の濃度条件下で測定し, 相互作用に対して感度を有するか測定を試みた. 測定試料として, 0.1 vol%, 0.5 vol%, 1 vol% に調製した牛血清アルブミン (BSA) およびストレプトアビジン修飾 $\phi 200\text{nm}$ 粒子を用い, これら試料溶液の pH を測定したところ pH = 6.8 であった. 測定結果を Fig. 9 に示す. BSA 修飾ビーズでは濃度依存性がほとんど見られなかったが, ストレプトアビジン修飾ビーズでは濃度上昇に伴う拡散係数の減少が見られた. これは, 等電点を pH = 5 付近に持つ BSA 修飾粒子では調製溶液中で安定であるが, pH = 7 近傍に持つストレプトアビジン修飾粒子では, 分散安定性が低く粒子間引力が作用したことに因ると説明づけられ, このような相互作用の分析にも提案手法が適用可能であることを明らかにした[16].

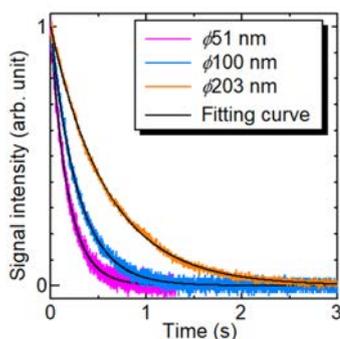


Fig. 7. Single shot decay signal of 1st-order diffracted light due to diffusion [16].

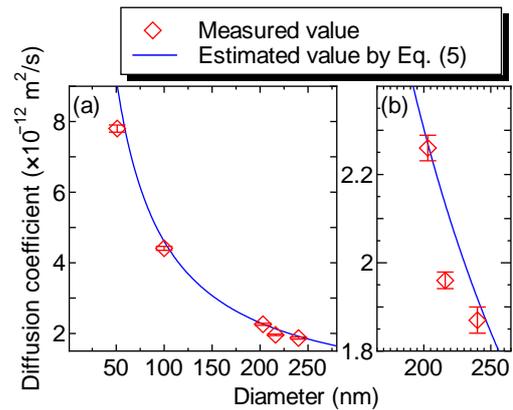


Fig. 8. Measurement results of size certified nano-sized beads [16] (Eq. number in legend is modified).

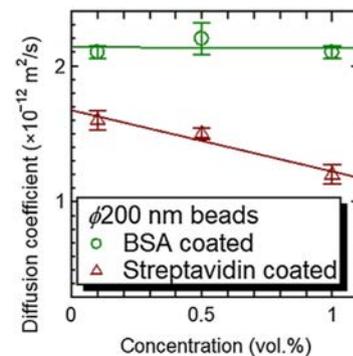


Fig. 9. Concentration dependences of diffusion coefficient of 200 nm beads coated with BSA and streptavidin [16].

5. 小型パッケージングへ向けた取り組み

我々は縞状強度分布を持った二光束干渉励起光の形成用の V 字型 MEMS ミラーの開発も進めている [10,11,13,14]. これを利用することでゼロ距離の光路差で干渉させることができ, 干渉性の低い安価な小型レーザーを用いた場合にも高鮮明な縞が得られる [13]. さらに, MEMS アクチュエータ [11,13,14] と組み合わせることで, 小型デバイス内で動的に光学系を変更し, 分散粒子の動的マニピュレーション等も可能となる.

我々はこれまでに静電駆動型および熱駆動型を開発しており, Fig. 10 に熱駆動アクチュエータを実装した角度可変 V 字型 MEMS ミラーの概略を示す [13]. 熱駆動アクチュエータは熱膨張率が異なる 2 層の薄膜から成り, 通電により加熱される. ミラーと基板の間を接続するアクチュエータを通電加熱すると熱膨張率差から変位が生じ, ミラーは熱駆動アクチュエータに持ち上げられて傾き, 印加電圧

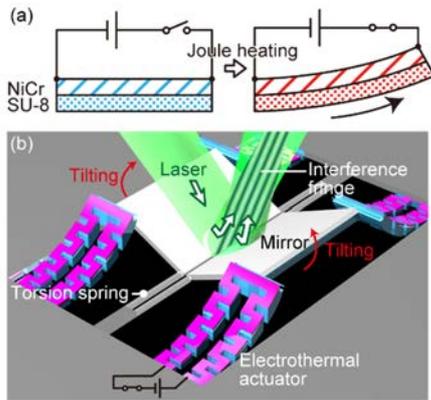


Fig. 10. Schematic of (a) working principle of electrothermal actuator, and (b) V-shaped MEMS mirror with electrothermal actuator.

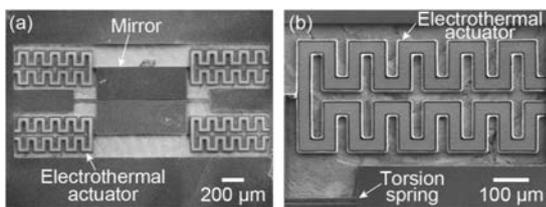


Fig. 11. SEM image of fabricated V-shaped mirror with electrothermal actuator [13].

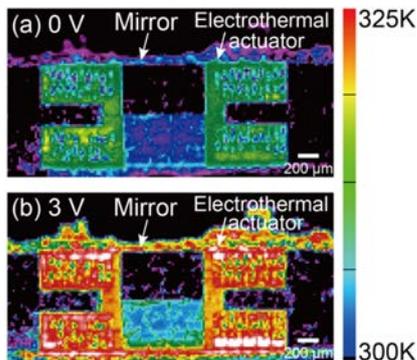


Fig. 12. Thermography of V-shaped mirror with electrothermal actuator [13].

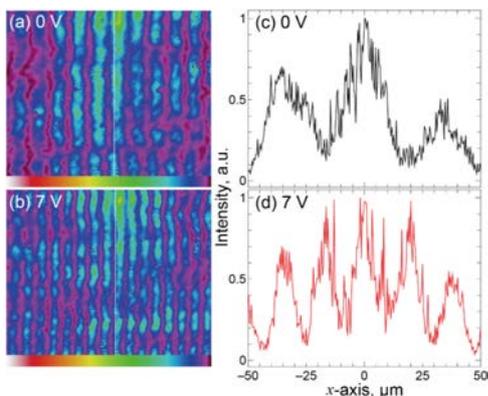


Fig. 13. Intensity profile of interference pattern of 2 laser beams by fabricated V-shaped mirror with electrothermal actuator [13].

によって任意の間隔を持った干渉縞が形成できる。温度上昇に対する変位量を増やすためにアクチュエータ部は蛇行した構造になっている。Fig. 11 に作製した熱駆動アクチュエータとミラーを示し、動作時のサーモグラフィ観察像を Fig. 12 に示す [13]. 通電加熱によりアクチュエータ部が加熱されていることが確認できる。さらに、ミラーへ光を照射し形成される干渉縞では、Fig. 13 のように印加電圧によって縞間隔が変化できた [13]. 我々はこれら成果を踏まえ、小型拡散係数測定デバイスに向けたパッケージングを検討する他、熱駆動アクチュエータを長距離のレンズ駆動へ適用することについても取り組んでいる。

6. おわりに

本稿では我々が開発してきた光誘起誘電泳動を利用した拡散係数測定デバイスの原理およびそれを実現するデバイスの作製、測定結果、小型パッケージングなどについて紹介した。これまでの研究において、拡散係数測定手法としての妥当性やMEMS ミラーの動作が確かめられ、基盤が築かれた状態であると考えている。今後の方向性としては生体系材料の計測、極微量計測の実現、小型パッケージングの達成などが挙げられる。生体系材料としてはドラッグデリバリーなどで利用されるリポソームは輸送特性が重要となり、本手法による測定は意義を有する。また、nL を下回る微小液滴ベースのマイクロ流体は高品位合成や微量分析などで注目されており、そのような微小な系への適用も期待される。また、ベンチトップ実験系を離れ微小パッケージングが実現されれば小型診断キットの他、生産ラインへの実装等も現実的になると考えている。

これまで開発してきた本計測技術やその土台となる光誘起誘電泳動、熱駆動アクチュエータなどの要素技術は、この他にも適用先が多数存在すると考えており、幅広く利用されることを期待している。

参考文献

- [1] Lignos, I. et al., Millisecond-timescale Monitoring of PbS Nanoparticle Nucleation and Growth Using Droplet-based Microfluidics, *Small*, **11-32** (2015) 4009-4017.
- [2] Fillipe, V. et al., Critical Evaluation of Nanoparticle Tracking Analysis (NTA) by NanoSight for the

- Measurement of Nanoparticles and Protein Aggregates, *Pharm. Res.*, **27-5** (2010) 796–810.
- [3] Poulsen, N. N. et al., Flow-induced Dispersion Analysis for Probing Anti-dsDNA Antibody Binding Heterogeneity in Systemic Lupus Erythematosus Patients: Toward a New Approach for Diagnosis and Patient Stratification, *Anal. Chem.*, **88-18** (2016) 9056-9061.
- [4] Domingos, R. F. et al., Characterizing Manufactured Nanoparticles in the Environment: Multimethod Determination of Particle Sizes, *Environ. Sci. Technol.*, **43-19** (2009) 7277–7284.
- [5] 小宮敦樹, 圓山重直, 守谷修一, タンパク質物質拡散現象における広域緩衝液の影響評価, *熱物性*, **24-1**, (2010) 15-20.
- [6] K. Chattopadhyay et al., Measurement of Microsecond Dynamic Motion in the Intestinal Fatty Acid Binding Protein by Using Fluorescence Correlation Spectroscopy, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **99-22** (2002) 14171–14176.
- [7] 猪谷恒一, 蛭子井明, 田口良広, 長坂雄次, レーザー誘起誘電泳動を用いた小型拡散センサーの開発, *熱物性*, **23-4**, (2009) 197–202.
- [8] 田口良広, 長坂雄次, 光 MEMS を用いたマイクロ熱物性センサー, *伝熱*, **48-202**, (2009) 14–19.
- [9] 猪谷恒一, 田口良広, 長坂雄次, レーザー誘起誘電泳動を用いた小型拡散センサーに関する研究 (集積化マイクロチップ開発に向けた信号光検知手法の実験的検証), *日本機械学会論文集 B 編*, **77-779** (2011) 1567-1577.
- [10] Oka, T. et al., Development of Interferometric Excitation Device for Micro Optical Diffusion Sensor Using Laser-Induced Dielectrophoresis, *J. Microelectromech. Syst.*, **21-2**, (2012) 324-330.
- [11] Matoba, Y. et al., Micro Optical Diffusion Sensor Using a Comb-driven Micro Fresnel Mirror, *Opt. Express*, **23-1** (2015) 477-483.
- [12] 鎌田慎, 山田幹, 田口良広, 長坂雄次, スパッタ成膜 a-Si:H を用いたレーザー誘起誘電泳動による光 MEMS 拡散センサーの開発, *熱物性*, **30-2** (2016) 74-79.
- [13] Kiuchi, Y. et al., Fringe-tunable Electrothermal Fresnel Mirror for Use in Compact and High-speed Diffusion Sensor, *Opt. Express*, **25-2** (2017) 758-767.
- [14] Kiuchi, Y. et al., Decay Time Control of Mass Diffusion in a Transient Grating Using a Fringe-tunable Electrothermal Fresnel Mirror, *J Therm. Sci. Technol.*, **12-2** (2017) 17-301.
- [15] Kamata, M. et al., Design of an Optofluidic Diffusion Sensor by Transient Grating Using Dielectrophoresis, *Opt. Express*, **26-13** (2018) 16970-16983.
- [16] Kamata, M. et al., Rapid and Label-free Sensing of Intermolecular Interactions Using Compact Optical Diffusion Sensor, *Int. J. Heat Mass Transf.*, **133** (2019) 73-79.
- [17] Chiou, P. Y. et al., Massively Parallel Manipulation of Single Cells and Microparticles Using Optical Images, *Nature*, **436-7049** (2005) 370–372.
- [18] Ohta, A. T. et al., Dynamic Cell and Microparticle Control via Optoelectronic Tweezers, *J. Microelectromech. Syst.*, **16-3**, 491–499 (2007).
- [19] 丸山茂夫, マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック, NTS (2006).
- [20] Hsu, H.-y. et al., Phototransistor-based Optoelectronic Tweezers for Dynamic Cell Manipulation in Cell Culture Media, *Lab Chip*, **10-2**, (2010) 165–172.
- [21] Ke, L.-Y. et al., Cancer Immunotherapy μ -environment LabChip: Taking Advantage of Optoelectronic Tweezers, *Lab Chip*, **18-1** (2018) 106–114.
- [22] Hoeb, M. et al., Light-induced Dielectrophoretic Manipulation of DNA,” *Biophys. J.*, **93-3** (2007) 1032–1038.
- [23] Juvert, J. et al., Micromanipulation of InP Lasers with Optoelectronic Tweezers for Integration on a Photonic Platform, *Opt. Express*, **24-16**, (2016) 18163–18175.
- [24] Jamshidi, A. et al, Dynamic Manipulation and Separation of Individual Semiconducting and Metallic Nanowires, *Nat. Photonics*, **2-2**, (2008) 85–89.

プラズモニックナノ粒子の熱的・化学的安定性の制御 Control of Thermal and Chemical Stabilities of Plasmonic Metal Nanoparticles

高橋 幸奈 (九州大学, JST さきがけ)
Yukina TAKAHASHI (Kyushu University, JST-PRESTO)
e-mail: yukina@i2cner.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

金や銀などの金属は、バルクでは特有の光沢を示すが、微粒子（直径 10 – 100 nm 程度）化することによって、鮮やかな発色を示すようになる。これは局在表面プラズモン共鳴 (localized surface plasmon resonance: LSPR) に起因した光学特性であり、古くはステンドグラスや切子硝子などの着色剤として使われてきた歴史がある。近年では、LSPR によって、金属ナノ粒子表面の、回折限界を超えたナノ空間に、光のエネルギーを局在化できるという特性が、光を制御する新しい技術として特に注目を集めている [1,2]. この特性を利用することで、様々な光エネルギー変換デバイスの高効率化が可能になると期待されている。

LSPR に基づく金属ナノ粒子の光学特性は、金属の種類、形状、粒径、会合状態、周囲媒体の屈折率（誘電率）等のパラメータによって制御できる (図 1)。

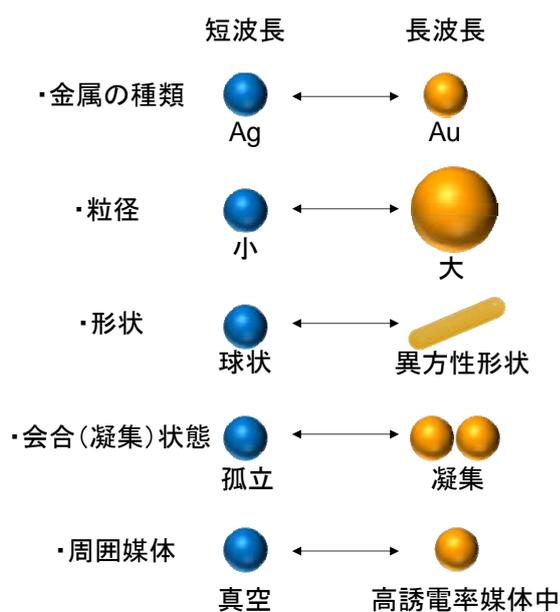


図 1 各種パラメータが金属ナノ粒子のプラズモン吸収ピークに及ぼす影響

しかし、金属の種類について言えば、LSPR 自体は多くの金属において観察される現象である [3] にもかかわらず、従来用いられてきたのは、実用上、金・銀がほとんどであった。これらの金属種では LSPR の吸収極大が可視領域に現れるのと、安定性が他の金属に比べて高く、扱いが容易であるためである。また形状においても、多くの場合では、球状ナノ粒子が採用されている。形状異方性を持つナノ粒子よりも熱力学的に安定性が高いためである。つまり、安定性を向上することで、従来よりも様々な光学特性を示す金属ナノ粒子を用いることが可能になり、適用範囲が大きく広がることが期待できる。

筆者はこれまでに、LSPR を示す金属ナノ粒子の耐熱性や耐薬性を制御する技術を開発してきた [4-7]. また、微小領域でのエネルギー局在貯蔵やその応用について、研究を行ってきた [8,9]. ここでは、金属ナノ粒子の熱力学的特性の変化が示す特性やその制御が広げる応用可能性について、筆者のこれまでの取り組みに触れつつ紹介したい。

2. 金属ナノ粒子の変化

2.1 金属ナノ粒子の安定性

金属ナノ粒子は、バルクの金属よりも安定性が低い。耐熱性でいえば、バルクの融点よりも低い温度で変形が始まる。例えば金と銀の融点はそれぞれ 1063 °C と 961 °C であるが、もっと低い温度から熱変形が始まる。これは、バルクから原子が動き出す Tamman 温度が、金と銀の場合でそれぞれ 395 °C と 344 °C であり、体積に対して表面積が大きいナノ粒子では、その影響が大きく表れるためである [4,10].

また前述のとおり、金属ナノ粒子の LSPR 特性は、種々のパラメータによって変化する。例えば球状金ナノ粒子の粒径を 15 nm から 100 nm まで変えても、プラズモン吸収ピークのシフト量はせ

いざい数十 nm 程度であり、いずれもほぼ赤色である [11]。一方で、棒状の金ナノ粒子である金ナノロッドは、アスペクト比によって、長軸由来のプラズモン吸収ピークを可視から近赤外域まで自在にシフトさせることができる (図 2) [11,12]。しかし、耐熱性は球状ナノ粒子よりもさらに低く、金ナノロッドでは 100 °C を超えると、熱力学的により安定な球状粒子へと熱変形が始まる。

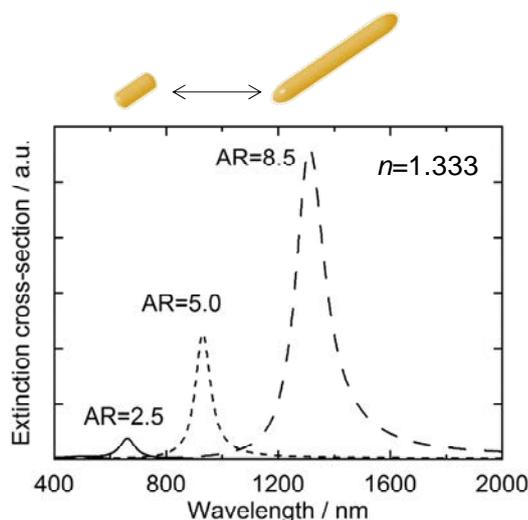


図 2 金ナノロッド (水中 (屈折率: $n=1.333$)) の吸収断面積スペクトルのアスペクト比 (AR) 依存性 (理論計算値)

2.2 局所的なフォトサーマル効果の利用 [1, 12]

金属ナノ粒子の耐熱性の低さを積極的に活かした生体応用の例について紹介する。近赤外域は、生体透明性が高いため、金ナノロッドは温熱療法への応用も期待されている。新留らは、金ナノロッドを担癌マウスの腫瘍内に投与し、そこに共鳴波長である近赤外光を照射すると、金ナノロッドが強い光吸収を示し、局所的に熱として放出されるため、腫瘍組織を傷害することができることを報告している。こうして細胞に取りこむ金ナノロッドに DNA を複合させると、生じた熱で球状金ナノ粒子へと熱変形を起こすのに伴い、DNA を放出し、近赤外光を吸収しなくなる。このように、局所的なフォトサーマル効果を利用した抗がん剤のドラッグデリバリーシステムへの応用が期待される [13]。

2.3 選択的酸化溶出の利用 [1, 2]

金属ナノ粒子の化学的安定性の低さを利用した例の一つに、立間らが報告したマルチカラーフォトクロミズムがある [14]。

LSPR を示す金属ナノ粒子と、酸化チタンや酸化亜鉛のような n 型半導体を接合し、共鳴波長の光を照射すると、金属ナノ粒子中の電子が n 型半導体に移動する、プラズモン誘起電荷分離 (plasmon-induced charge separation: PICS) という現象が起き、光触媒や光電変換デバイスへの応用が期待されている [15]。このとき、金属ナノ粒子として銀ナノ粒子を用いると、電子を引き抜かれて生じた正電荷によって銀の酸化溶出が起き、LSPR を示さなくなる。

酸化チタン上に光触媒析出した銀ナノ粒子は、それぞれが様々な波長のプラズモン吸収を示すため、全体としては褐色に見える。そこに例えば赤色の光を照射すると、共鳴する銀ナノ粒子だけが選択的に酸化溶出し、赤色の光だけ吸収しなくなる。その結果、赤色の光のみが反射して目に届く。つまり、当てた光と同じ色に変化する。この反応は、可視から近赤外まであらゆる波長で起こすことができ、また紫外光を照射することで、酸化溶出した銀イオンを再び LSPR を示す銀ナノ粒子として光触媒析出できるため、見かけ上、可逆である。

3. 安定性の向上

3.1 球状金属ナノ粒子 [8, 9]

3.1.1 耐熱性の向上

前章で述べたように、金属ナノ粒子が変化を起こすことを積極的に利用する用途もあるが、色材、太陽電池、光触媒、センサなどといった多くの応用では、金属ナノ粒子に高い安定性が望まれる。例えば、LSPR を示す球状銀ナノ粒子は、500 °C で加熱すれば熱融合を起こし、マイクロサイズまで粒径が増大するため、LSPR を示さなくなる。高温でのガスセンサなど、過酷な環境下で LSPR に基づく特性を応用しようと考え、金属ナノ粒子の耐熱性を向上させる必要がある。そこで筆者らは、薄層アルミナナノマスクを用いることで耐熱性を向上する技術を確認した (図 3) [4]。

塩化アルミニウムとブロックコポリマーの混合溶液を前駆体とし、インジウムスズ酸化物 (indium

tin oxide: ITO) 被覆ガラス電極上にディップコートして焼成することで、膜厚 8.6 nm, 孔径 34 nm の薄層アルミナナノマスクを作製した. この孔に、金や銀を電解析出して作製したアレイは、金属ナノ粒子（金ナノ粒子の場合：直径 33.5 nm）が十分に露出しているため、周囲媒体の屈折率変化を検出可能であり、センサとしての応用が可能である. またこの手法で作製した銀ナノ粒子アレイは、銀ナノ粒子が熱融合してしまう 500 °C で加熱しても、このアルミナナノマスクの鑄型効果により、熱融合が抑制される. このように、アルミナナノマスクの導入は金属ナノ粒子の耐熱性が向上するため、過酷な環境下でも LSPR 特性を利用するための技術として有用であることがわかった.

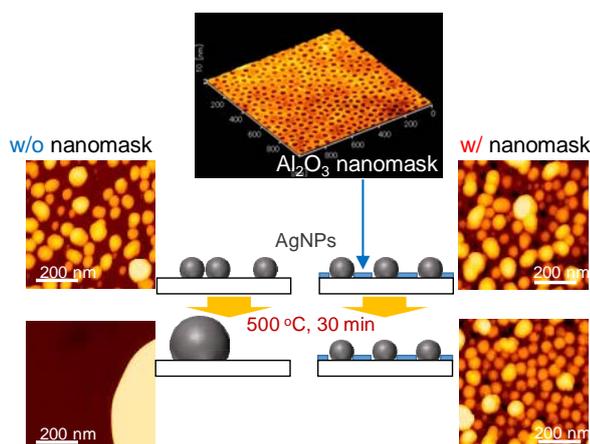


図 3 薄層アルミナナノマスクの有無による銀ナノ粒子 (AgNP) アレイの耐熱性の変化

3.1.2 耐薬性の向上

金属ナノ粒子の耐熱性が向上できると、スプレーパイロリシス法による、緻密で剛直な薄層酸化チタンの被覆焼成が可能になる. この被覆処理によって、金属ナノ粒子と電解液等の接触を防ぐことができるため、耐薬性も向上することができる [4]. 金や銀は比較的化学的安定性の高い金属として知られているが、金であっても、ヨウ化物イオンを含む電解液には、錯形成反応の進行により瞬時に酸化溶出する. 薄層酸化チタンの被覆焼成処理によって、金属ナノ粒子の酸化溶出を抑制することができるため、例えばヨウ化物イオン含有電解液を利用する色素増感型太陽電池等に安定に組

み込むことができるようになる [5,16]. LSPR に基づく光捕集効果によって、色素の光励起効率を向上することができるため、太陽電池の変換効率の向上に寄与することができる.

また、前述の PICS を利用した光電変換セルも可能である. 耐熱性を向上した、ITO 被覆ガラス電極上の金属ナノ粒子を、緻密な酸化チタンで被覆した上に対極としてインジウムを融着するだけで、全固体太陽電池として機能する [17].

3.2 形状異方性金属ナノ粒子 [8, 9, 11, 12]

3.2.1 金ナノロッド

金ナノロッドは、前述のような優れた特性を示すのに加え、周囲媒体の屈折率変化も、球状ナノ粒子に比べて高感度に検出できるため、センシング応用にも有望な材料である. そのため、形状異方性金属ナノ粒子の優れた光学特性を利用するためには、耐熱性の向上が特に重要である. そこで筆者らは、金ナノロッドに剛直な薄層酸化チタン膜を被覆することによって、耐熱性を向上する技術を確立した (図 4) [6].

セチルトリメチルアンモニウムブロミド (cetyltrimethylammonium bromide: CTAB) を保護剤および分散剤として合成された金ナノロッドコロイド分散水溶液に、ポリカチオンを修飾したガラス基板を浸漬することで、静電吸着法によって金ナノロッドを基板に担持した. その上から、塩化チタンを含む前駆体溶液を使用した薄層ゾルゲル法によって、薄層酸化チタンを被覆した. 薄層酸化チタン被覆後の金ナノロッド担持ガラス基板は、被覆がない場合完全に球状金ナノ粒子に熱変形してしまう 300 °C で焼成した後も、ロッドの形状が維持できており、金ナノロッドの長軸に由来するプラズモン吸収ピークも観察されることを明らかにした. これは、剛直な薄層酸化チタンが金ナノロッドの鑄型として機能するためである. この薄層酸化チタン被覆は約 5 nm と十分に薄いため、被覆後であっても球状金ナノ粒子よりも高い検出感度を示す. また、酸化チタンは光触媒として機能するため、表面に付着した有機物を、紫外光照射によって酸化分解することもできる. 高温環境で高感度な検出が可能である上に、リサイクルが容易なセンサとしての応用が期待できる.

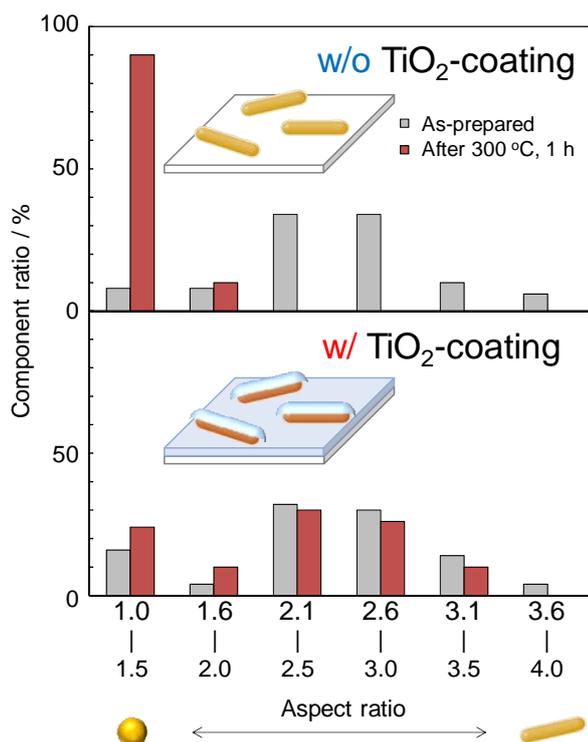


図 4 薄層酸化チタン被覆の有無による金ナノロッドの耐熱性の変化

3.2.1 銀ナノプレート

同様に、三角形平板状の銀ナノ粒子である銀ナノプレートについても安定性向上技術を確認した [7]。銀ナノプレートは、ハロゲン化物イオンによりエッチングが進行することが知られているため、そのままでは、金ナノロッドの場合のような、塩化チタンを含む前駆体溶液を用いた薄層ゾルゲル法による薄層酸化チタン被覆ができない。そこで、銀ナノプレートに金シェル被覆処理をすることで化学的安定性を向上した、金シェル被覆銀ナノプレートを用いることで、薄層酸化チタン被覆を可能にした。銀ナノプレートの耐熱性は、金シェル被覆によっても向上が見られたが、薄層酸化チタンを被覆することによって、さらに耐熱性が向上する。また、耐熱性の向上により、スプレーパイロリシス法による緻密な薄層酸化チタン層の焼成被覆が可能になり、金を溶解させるヨウ化物イオン含有電解液中でも安定であることを明らかにした。安定性の向上と周囲媒体の屈折率変化検出感度にはトレードオフの関係があるものの、薄層酸化チタン被覆後の銀ナノプレートは、従来法で作製した銀ナノプレート二次元アレイや、金ナノロ

ッドよりも高感度であるため、過酷な環境下で高感度な検出を可能にするセンサとしての利用が期待できる。

4. おわりに

金属ナノ粒子の LSPR に基づく効果を最大限に利用するためには、金属ナノ粒子の粒径、形状、粒子間距離、色素—粒子間距離などをナノスケールで制御する技術の確立も必要である [8,9,11]。例えば執筆者のグループでは最近、ナノ重合法を開発し報告している [18,19]。これによって LSPR を効果的に利用できるナノ空間に、空間選択的に色素を配置することが可能になる。今後、金属ナノ粒子の各種パラメータをより精密に制御する技術を確認することで、光のエネルギーを、熱エネルギーや電気化学エネルギーに変換したりする様々な反応が、飛躍的に高効率で可能になると考えられる。

謝辞

本研究で用いた金ナノロッド水分散液、銀ナノプレート水分散液、および金シェル被覆銀ナノプレート水分散液は、大日本塗料株式会社よりご提供いただきました。理論計算は、田原弘宣助教(長崎大学)の協力による成果です。本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「若手研究(A)」(JP16H06120)、科学技術振興機構さきがけ(JPMJPR1908)、公益財団法人旭硝子財団「若手継続グラント」、公益財団法人矢崎科学財団技術振興記念財団「一般研究助成」、九州大学 QR プログラム「II.わかばチャレンジ」の支援によりなされたことを付記し、ご支援くださいました各団体に感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 山田 淳 監修, プラズモンナノ材料の開発と応用, シーエムシー出版 (2011).
- [2] 山田 淳 監修, プラズモンナノ材料の最新技術, シーエムシー出版 (2015).
- [3] Blaber, M. G. et al., Plasmon absorption in nanospheres: A comparison of sodium, potassium, aluminium, silver and gold, *Physica B*, **394** (2007) 184.
- [4] Takahashi, Y. and Tatsuma, T., Electrodeposition

- of thermally stable gold and silver nanoparticle ensembles through a thin alumina nanomask, *Nanoscale*, **2** (2010) 1494.
- [5] Kawawaki, T., Takahashi, Y., Tatsuma, T., Enhancement of dye-sensitized photocurrents by gold nanoparticles: effects of plasmon coupling, *Nanoscale*, **3** (2011) 2865.
- [6] Takahashi, Y., Miyahara, N., Yamada, S., Gold nanorods embedded in titanium oxide film for sensing applications, *Anal. Sci.*, **29** (2013) 101.
- [7] Takahashi, Y., Suga, K., Ishida, T., Yamada, S., Thermal and chemical stabilization of silver nanoplates for plasmonic sensor application, *Anal. Sci.*, **32** (2016) 275.
- [8] Takahashi, Y., Yamada, S., Tatsuma, T., Metal and metal oxide nanoparticles for photoelectrochemical materials and devices, *Electrochemistry*, **82** (2014) 726.
- [9] 高橋幸奈, ナノスケール光貯蔵・局在化システムの開発と分析科学への展開, *分析化学*, **68** (2019) 777.
- [10] Moulijin, J. A., et al., Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do?, *Appl. Catal. A*, **212** (2001) 3.
- [11] 高橋幸奈, 山田 淳, 金属ナノ構造の局在表面プラズモン共鳴を用いた光エネルギー変換, *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, **90** (2017) 426.
- [12] 高橋幸奈, 井手奈都子, 山田 淳, 金属ナノロッドの特徴と分析科学への応用展開, *分析化学*, **63** (2014) 551.
- [13] Yamashita, S., et al., Photochemical reaction of poly(ethylene glycol) on gold nanorods induced by near infrared pulsed-laser irradiation, *Chem. Lett.*, **38** (2009) 226.
- [14] Ohko, Y., et al., Multicolour photochromism of TiO₂ films loaded with silver nanoparticles, *Nat. Mater.*, **2** (2003) 29.
- [15] Tian, Y. and Tatsuma, T., Mechanisms and Applications of Plasmon-Induced Charge Separation at TiO₂ Films Loaded with Gold Nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.*, **127** (2005) 7632.
- [16] Kogo, A., Takahashi, Y., Sakai, N., Tatsuma, T., Gold cluster-nanoparticle diad systems for plasmonic enhancement of photosensitization, *Nanoscale*, **5** (2013) 7855.
- [17] Takahashi, Y. and Tatsuma, T., Solid state photovoltaic cells based on localized surface plasmon-induced charge separation, *Appl. Phys. Lett.*, **99** (2011) 182110.
- [18] Takahashi, Y., Furukawa, Y., Ishida, T., Yamada, S., Site-selective nanoscale-polymerization of pyrrole on gold nanoparticles via plasmon induced charge separation, *Nanoscale*, **8** (2016) 8520.
- [19] Takahashi, Y., Sota, Y., Ishida, T., Furukawa, Y., Yamada, S., Oxidative Reaction Energy in Photopolymerization Inspired by Plasmon-Induced Charge Separation, *J. Phys. Chem. C*, in press.

微小エネルギー利用技術とそれを支える微細加工

Energy Harvesting Technology Based on Microfabrication

鈴木 孝明 (群馬大学)

Takaaki SUZUKI (Gunma University)

e-mail: suzuki.taka@gunma-u.ac.jp

1. はじめに

2015年9月の国連総会で採択された17ゴール・169ターゲットからなる持続可能な開発目標 Sustainable Development Goals (SDGs) における目標7は、「エネルギーをみんなに、そしてクリーンに」である。我が国においても、エネルギーの変換・貯蔵・輸送、およびその高付加価値に関わる様々な最先端研究が進んでいる [1]。

その技術のひとつが環境発電 (エネルギーハーベスティング) である [2, 3]。私たちの周囲には、熱や振動などの未利用の小さなエネルギーが満ちている。これらのエネルギーから電気を生み出し、健康な暮らしや環境保全、ものづくりに関するイノベーションを目指すエネルギー技術である。手頃なエネルギー源の確保は、SDGs における1つのゴールであり、社会のレジリエンス (自然災害などに対する耐久力や社会インフラの回復力) を高めるだけでなく、超スマート社会「Society 5.0」の核心的技術となる。具体的には、すべての人とモノがつながる社会のIoT (Internet of Things) 化が進んでおり、無線センサネットワークの構築に必須の電池レス・メンテナンスフリーとなる自立型センサノードのための電源供給手段として、環境中で未利用の微小エネルギーを電気エネルギーに変換して、 μW から mW 程度の出力を得ることを期待されている。

例えば、産業廃熱を利用した熱電発電によりバッテリーレスで製造現場の様々なデータを集め、それらを繋げることで技術革新、生産性向上、技術伝承を図ったり、橋や道路などの振動から電力を得て、それらインフラからの情報を集めることができるようになったりすることは、私たちの社会の持続的発展に資するものである。さらには、電源供給が難しい環境下での利用が想定されるモビリティ用・生体用デバイスや、みまもりシステムの自立電源としても期待されている。

そのような中、米国の Trillion Sensors Universe 構想などに対して出遅れているものの、我が国においても JST 戦略的創造研究推進事業に「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」研究領域 [4] が 2015 年に活動を開始し、熱電、静電、圧電などを原理とする環境発電に関する研究が進展している。

環境発電の中でも、光や熱に続いて、早期の実現性が期待されているのが、環境振動から発電する振動発電である。振動発電におけるエネルギーの流れは、図1に示すように、環境中の微小振動エネルギーをデバイス内部の錘による機械振動エネルギーに変換し、機能性材料や機構の組み合わせにより発電、取り出した電気エネルギーを回路で整流、電圧調整、蓄電などの後に、デバイスに接続されたセンサや無線モジュールなどへ電力を供給する仕組みである。もとの小さなエネルギーから、様々な変換および調整の後に、使用可能な電力となることから、様々な課題が現れる。

本報では、人とその周りの環境をターゲットとして、低周波数・広帯域な微小振動に対する振動発電技術として、微小電気機械システム Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) を用いて設計・製作する、ボタン電池サイズ程度のポリマー MEMS 振動発電デバイスと、それを支える微細加工技術について紹介する。紹介する材料や微細加工技術は、従来の MEMS 設計概念を拡張するものであり、伝熱工学研究に展開可能と考えており、皆様の今後の研究の参考になれば幸いである。

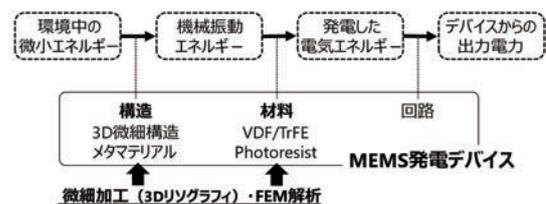


図1 振動発電のパワーフローと MEMS デバイス

2. 微小振動と MEMS

2.1 人とその周りの微小振動

環境・健康モニタリング用途などを中心とするセンサネットワーク用小型電源や非常用電源としては、環境や人に対して優しい材料（柔軟性・低毒性）であり、かつ、それらが普段から発する微小エネルギー（風・移動など）の利用が求められる。人に近い場所にある微小振動エネルギーの変換を想定すると、その振動は非周期のインパルスやランダムな振動であるか、あるいは、非常に低い振動数（数十 Hz 以下）が想定される。図 2 は、人の足首に 3 軸加速度センサを取り付けて計測した歩行時の加速度の計測例である。約 1 Hz の歩行ステップに応じた加速度が生じているものの、ポンプなどの機械的な周期性振動に比べて、非周期、広帯域、低周波数などが特徴であることが分かる。

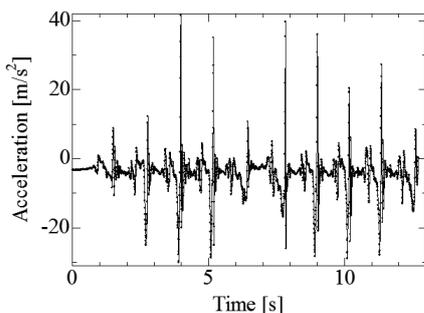


図 2 歩行時の足首の垂直方向加速度の計測例

2.2 MEMS 振動発電デバイスの発電原理

微小振動から発電するデバイスとして注目されているマイクロメートルスケールの小さな機械である MEMS は、小型のセンサやアクチュエータとして様々なところで利用されており、振動発電デバイスも同じ技術で作製できれば、センサノードとして効率的に統合できる。MEMS 振動発電デバイスには、電磁、磁歪、静電、圧電など、様々な原理が提案されている [2] が、比較的単純な構造で、微細加工との親和性が高い発電原理として、圧電発電の研究が進められている。

圧電発電デバイスの最も基本的な構造は、図 3 に示すような片持ちばりの先端に錘が取り付けられた構造であり、錘に加速度が作用すると、膜厚数十から数百 μm のはりがたわみ、このときに圧電層に生じたひずみから圧電効果により発電する。発電量の増加につながるひずみ量を大きくするた

めに、圧電層を中立軸から離すことや、バイモルフ型と呼ばれるような両面に圧電層を備えるなどの設計がなされる。

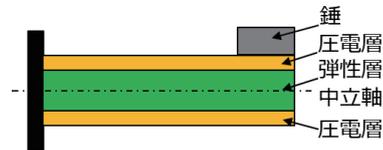


図 3 バイモルフ型圧電発電カンチレバーの断面

2.3 振動発電デバイスの対応周波数

環境中の微小振動エネルギーをデバイスの機械振動エネルギーに変換する際に、一般的には、環境の振動数とデバイスの固有振動数を合わせることで、共振現象を利用して効率的に発電する設計がなされるが、2つの問題が発生する。ひとつは、一般的に、ウェアラブル用途でデバイスを小型化していくと、固有振動数は上昇する傾向があり、環境の低周波数帯に合わせる事が困難となる。もう一つは、デバイスは単一周波数で応答する設計が基本であり、非周期的に変動する環境振動への対応が難しい点にある。前者については、デバイスや錘の大型化は避けられない。また、後者については、デバイス共振周波数を調整する frequency tuning [5]、複数の振動体をアレイ状に組み合わせる multimodal harvesting [6]、周波数を変換する構造を組み込んだ up-conversion [7]、非線形振動を利用する nonlinear harvesting [8]、双安定振動体を用いる bistable oscillator [9, 10] などの提案があるが、設計が難しくなったり、構造が複雑で微細加工工程との親和性が低くなったりする。

2.4 ポリマーMEMS

以上のような設計・製作上の制限は、微細加工で用いられる材料が主な要因の1つとなっている。微細加工は、その歴史からシリコン系半導体製造技術を基盤としており、シリコンが持つ機械的特性や加工特性が、MEMS 設計の勘所となる。一方で、近年は、プリントドエレクトロニクスの進展と共に、有機半導体デバイス研究が加速している。そこで我々の研究室では、シリコンベースで CMOS と MEMS の集積化が検討されてきたように、有機材料ベースにおいても CMOS と MEMS を融合させることを将来的な目標として、プリントドエレクトロニクスでは困難なポリマー

MEMS に求められる形状の加工方法の検討と、そのエレクトロニクス分野やバイオ分野へのデバイス応用について検討している。デバイスの構成材料として、各種ポリマー材料を用いることで、機械的特性や加工特性はもちろん、機能性材料などを用いることで、デバイス設計の選択肢が増えることが期待できる。

前述の振動発電デバイスにおける対応周波数の問題を考えると、材料をより柔軟にすることで、デバイスの共振周波数を下げ、より微小な振動で応答したり、従来の平面的なシリコンプロセスでは困難な立体的複雑加工形状による構造制御によりひずみ量を増やしたりする設計自由度の向上が可能となる。

3. ポリマー材料の微細加工

3.1 微細加工向けポリマー材料

微細加工技術におけるポリマー材料の代表例は、フォトリソグラフィに用いられる紫外線に反応する樹脂であるフォトレジストである。従来は、回路や素子のパターニング時の保護膜として用いられてきたが、エポキシベースのネガ型フォトレジスト SU-8 (日本化薬) [11]の登場により、マイクロメートルから、サブミリメートルまでの厚膜の永久構造物としてフォトレジストが利用されている。我々の研究室においても、フォトレジスト SU-8 を用いた様々なポリマーMEMS デバイスの開発 [12-21] はもちろんのこと、SU-8 の材料物性の計測 [22], SU-8 に機能性を付加するコンポジットの研究 [23, 24] や、バイオ応用を想定した新しい厚膜フォトレジストの提案 [25] などを行い、従来のシリコン材料では困難なデバイス研究を進めている。

3.2 3次元リソグラフィ

一般的な MEMS デバイスの製作方法は、従来の半導体製造技術に基づいており、シリコンベースの加工技術として、surface micromachining や burk micromachining が提案されており、deep RIE (Reactive Ion Etching) 等のデバイス高さがある場合の加工技術も利用されるが、いまだ、2次元的な構造が中心であり、加工できる形状には制限がある。

シリコンベースの微細加工における加工形状の制限を超える方法として、我々は、3次元リソグ

ラフィ法を提案している [12]。図4に示すように、従来の機械加工と半導体製造技術の間の空白領域を埋める技術として、より早く、より複雑な構造を、ウエハレベルで作製する技術であり、これまでに、加工技術の構築と、応用例としてヒト染色体解析チップの提案 [13] などを行ってきた。

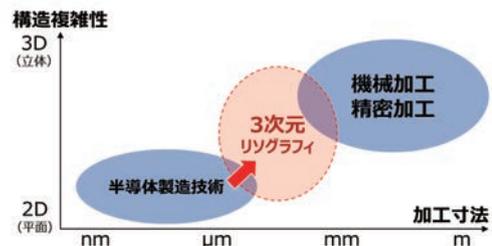
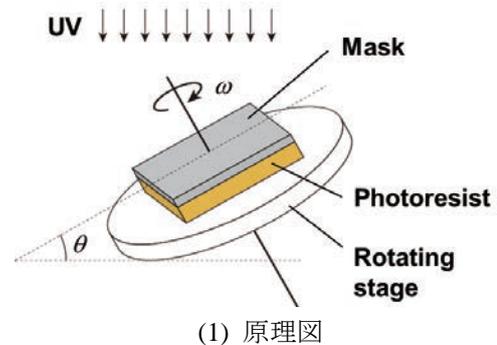
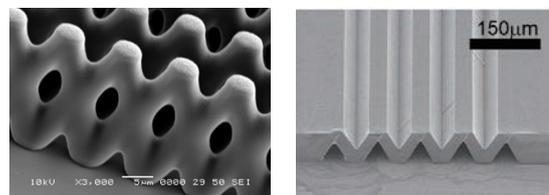


図4 3次元リソグラフィのコンセプト



(1) 原理図



(2) 加工例

図5 3次元リソグラフィの概念図

具体的には、図5に示すように、通常感光用UV (紫外線) に対して垂直に配置する感光性樹脂 (フォトレジスト) を塗布した基板を、UV に対して斜めに配置し、回転させながら露光することで、多方向よりUVを照射するシステムにより、半導体製造技術で用いられるリソグラフィ法に基づいた方法や基本装置構成にもかかわらず、従来にない3次元微細構造を作製することができる。振動発電デバイスには、本法をデバイス作製法として適用することで、従来にないデバイス構造による、低周波数、広帯域をターゲットにした小型振動発電デバイスとして、発電効率の向上を検討した。

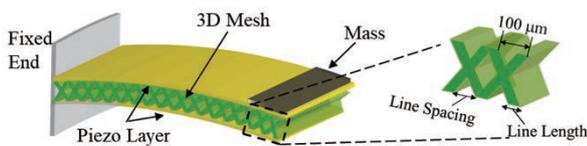


図 6 ポリマーMEMS 振動発電デバイスの構造

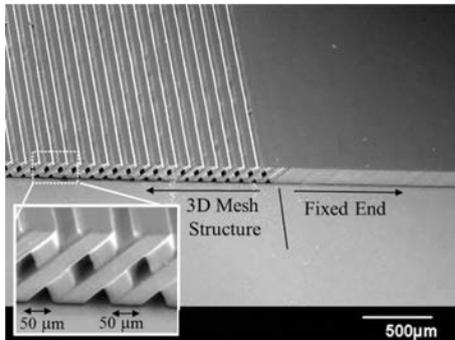


図 7 試作した弾性層の SEM 像 [10]

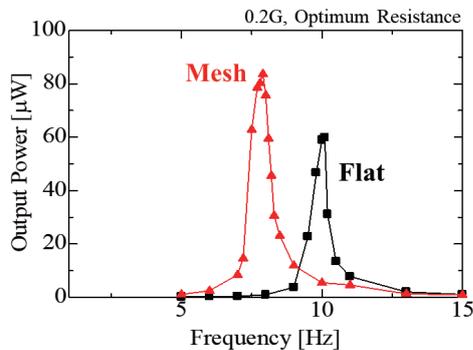


図 8 出力電圧の周波数依存性

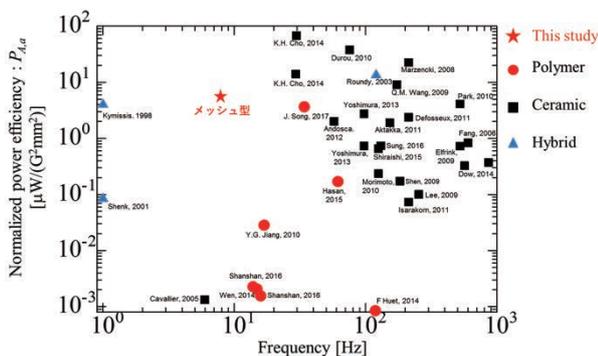


図 9 圧電型振動発電デバイスのベンチマーク

4. 3次元微細構造を用いた振動発電

4.1 振動発電デバイスの3次元微細構造

ポリマーMEMSで可能となる柔軟で複雑な3次元微細形状を組み合わせた圧電型MEMS振動発電デバイスを作製した。デバイスは、図6に示すようなバイモルフ型カンチレバーであり、緑色で

示す中心の弾性層をメッシュ構造とすることで、中立軸から圧電層までの距離を保ちながら、曲げ剛性を下げることで、デバイス対応周波数の低周波数化・広帯域化とひずみ量の増大を図り、環境振動の微小エネルギーを電力に変換する構造とした。構造寸法については、有限要素法解析ソフトCOMSOL Multiphysicsを用いて、構造-圧電連成解析により、目的とする周波数帯や発電量を満たすように設計した。また、製作前に圧電層には、ビニリデンフルオライド(VDF)/トリフルオロエチレン(TrFE)共重合体の溶液を用いた圧電薄膜成膜技術や、市販のPVDFフィルムを用いた加工技術を構築するとともに、弾性層の3次元構造を3次元リソグラフィ法により作製した[18-20]。リソグラフィ法で加工可能な材料を用いて3次元微細構造を弾性層に組み込むことで、その材料単体では得られない低剛性を得ると共に、プロセスインテグレーションを容易とした[26]。

4.2 デバイス発電評価

試作したデバイスの弾性層のSEM像を図7に示す。設計値に近い3次元の微細メッシュ構造が作製できていることが分かる。図8は、加振器によりピーク加速度0.2Gの正弦波加振時のデバイスによる発電量である。同じ厚さの弾性層として、平板のフラット型と提案するメッシュ型で比較をすると、メッシュ型の方がより低い周波数で発電できていることが分かる。空洞を設けることで、中立軸から圧電層までの距離を増やしなが、曲げ剛性を下げることによって、比較的小型のデバイス(可動部カンチレバー寸法:20mm×10mm)での低周波数共振を可能とした。また、図9のベンチマークに示すように、提案するメッシュ構造は、他の圧電型デバイスに比べて、10Hz以下の低周波数で、面積あたりの出力電圧が比較的大きいことが分かった。

5. まとめ

本報では、半導体製造技術を基盤とする3次元リソグラフィ法を用いて作製した3次元微細構造を弾性層に組み込んだ、ポリマーMEMS振動発電デバイスを紹介した。紹介したデバイスは、ボタン電池以下のサイズ、低周波数共振(10Hz以下)、広帯域(幅>2Hz)での10μW以上の発電が可能であり、今後、材料固有の高インピーダンスに対応

したマネジメント回路との融合ができれば、種々のセンサノード電源として利用可能であると考えられる。ポリマー材料のMEMS応用としては、樹脂利用で問題となる信頼性や、加工の再現性・任意性の向上 [27] など、設計時に盛り込むべき課題や制限が複数あるが、これらについて知見を深めていくことで、設計手法を構築し、応用展開を加速することができると考えている。

謝 辞

本研究の一部は、JST-CREST JPMJCR19Q2, JST さきがけ JPMJPR15R3, JSPS 科研費 JP17H03196, 文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（東京大学微細加工プラットフォーム）の支援を受けて実施した。また、発電評価方法については、東京大学・年吉洋教授と本間浩章研究員と、静岡大学・橋口原教授、有機機能材料については、東京理科大学・中嶋宇史准教授と、電力中央研究所小野新平上席研究員にご協力を頂いた。ここに記して心より謝意を表す。

参考文献

- [1] 鈴木雄二, 特集「新しいエネルギー変換」にあたって, 伝熱, **5-230** (2016) 8.
- [2] Toshiyoshi, H., Ju, S., Honma, H., Ji, C. H. and Fujita, H., *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **20** (2019) 124-143.
- [3] 鈴木雄二, 環境発電ハンドブック ~電池レスワールドによる豊かな環境低負荷型社会を目指して~, エヌ・ティ・エス (2012).
- [4] JST 戦略的創造研究推進事業[微小エネ]領域 https://www.jst.go.jp/kisoken/presto/research_area/ongoing/bunyah27-2.html
- [5] Tang, L., Yang, Y. and Soh, C. K., *Toward Broadband Vibration Based Energy Harvesting*, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **21** (2010) 1867-1897.
- [6] Shahruz, S., *Design of Mechanical Band-pass Filters for Energy Scavenging*, *J. Sound Vib.*, **292** (2006) 987-998.
- [7] Le, C. P., Halvorsen, E., Sorasen, O. and Yeatman, E. M., *Microscale Electrostatic Energy Harvester Using Internal Impacts*, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, **23** (2012) 1409-1421.
- [8] Cottone, F., Vocca, H. and Gammaitoni, L., *Nonlinear Energy Harvesting*, *Phys. Rev. Lett.*, **102** (2009) 080601.
- [9] Vocca, H., Neri, I., Travasso, F. and Gammaitoni, L., *Kinetic Energy Harvesting with Bistable Oscillators*, *Appl. Energy*, **97** (2012) 771-776.
- [10] Cottone, F., Gammaitoni, L., Vocca, H., Ferran, M. and Ferran, V., *Piezoelectric Buckled Beams for Random Vibration Energy Harvesting*, *Smart Mater. Struct.*, **21** (2012) 035021.
- [11] Lorenz, H., Despont, M., Fahrni, N., LaBianca, N., Renaud, P. and Vettiger, P., *SU-8: a low-cost negative resist for MEMS*, *J. Micromech. Microeng.*, **7** (1997) 121-124.
- [12] Suzuki, T., Kotera, H., Kanno, I. and Hiramaru, D., *Method for producing microstructure*, *US patent 8871433* (2014).
- [13] 鈴木孝明, 寺尾京平, 鈴木博之, 新田祐幹, 高尾英邦, 下川房男, 大平文和, 平丸大介, 小寺秀俊, MEMS 技術を利用した高速 DNA ファイバ解析デバイスの開発, 電気学会論文誌(E), **133** (2013) 139-146.
- [14] 立川冴子, 金田祥平, 久米村百子, 佐藤竜偉, 塚本拓野, 藤井輝夫, 鈴木孝明, 藤田博之, 三次元立体露光法を用いて作製したがん細胞浸潤過程観察用マイクロ流体デバイス, 電気学会論文誌(E), **138** (2018) 435-440.
- [15] Tsukamoto, T., Furuya, N., Shimagami, T., Sato, R., Shimokawa, F., Akimitsu, K. and Suzuki, T., *Development of Micro - inclined Well Array for Trapping Single Cells*, *Electr. Commun. Jpn.*, **101-10** (2018) 45-50.
- [16] Ueno, H., Inoue, M., Okonogi, A., Kotera, H. and Suzuki, T., *Correlation between Cells-on-Chips Materials and Cell Adhesion/Proliferation Focused on Material's Surface Free Energy*, *Colloid. Surface. A*, **565-20** (2019) 188-194.
- [17] Ueno, H., Sato, K., Yamada, K. and Suzuki, T., *Micropatterning Method for Porous Materials Using the Difference of the Glass Transition Temperature Between Exposed and Unexposed Areas of a Thick-Photoresist*, *Micromachines*, **11** (2020) 54.
- [18] Tsukamoto, T., Umino, Y., Shiomi, S., Yamada, K. and Suzuki, T., *Bimorph Piezoelectric Vibration*

- Energy Harvester with Flexible 3D Meshed-core Structure for Low Frequency Vibration, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **19** (2018) 660-668.
- [19] Tsukamoto, T., Umino, Y., Shiomi, S., Yamada, K. and Suzuki, T., Bimorph Vibration Energy Harvester with Flexible 3D Mesh Structure, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1052** (2018) 012021.
- [20] Umino, Y., Tsukamoto, T., Shiomi, S., Yamada, K. and Suzuki, T., Development of Vibration Energy Harvester with 2D Mechanical Metamaterial Structure, *J. Phys. Conf. Ser.*, **1052** (2018) 012103.
- [21] Iida, T., Tsukamoto, T., Miwa, K., Ono, S. and Suzuki, T., Fabrication of Solidified Ionic Liquid with 3D Microstructures and Its Application to Vibration Energy Harvester, *Sensor Mater.*, **38** (2019) 2527-2539.
- [22] Morikaku, T., Kaibara, Y., Inoue, M., Miura, T., Suzuki, T., Oohira, F., Inoue, S. and Namazu, T., Influences of Pretreatment and Hard Baking on Mechanical Reliability of SU-8 Microstructures, *J. Micromech. Microeng.*, **23** (2013) 105016.
- [23] Nakahara, T., Ueda, Y., Miyagawa, H., Kotera, H. and Suzuki, T., Self-aligned Fabrication Process for Active Membrane in Magnetically Driven Micropump Using Photosensitive Composite, *J. Micromech. Microeng.*, **30** (2020) 025006.
- [24] Nakahara, T., Suzuki, J., Hosokawa, Y., Shimokawa, F., Kotera, H. and Suzuki, T., Fabrication of Magnetically Driven Microvalve Arrays Using a Photosensitive Composite, *Magnetochemistry*, **4** (2018) 7.
- [25] Tamai, H., Maruo, K., Ueno, H., Terao, K., Kotera, H. and Suzuki, T., Development of Low-fluorescence Thick Photoresist for High-Aspect-Ratio Microstructure in Bio-Application, *Biomicrofluidics*, **9** (2015) 022405.
- [26] Tsukamoto, T., Umino, Y., Hashikura, K., Shiomi, S., Yamada, K. and Suzuki, T., A polymer-based piezoelectric vibration energy harvester with 3D meshed-core structure, *J. Vis. Exp.*, **144** (2019) e59067.
- [27] Tamura, T. and Suzuki, T., Seamless Fabrication Technique for Micro to Millimeter Structures by Combining 3D Printing and Photolithography, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019) SDDL10.

International Seminar in Fukui - Japan-China
Heat Transfer Symposium 2020 - 開催報告
Report on International Seminar in Fukui - Japan-China
Heat Transfer Symposium 2020 -

永井 二郎 (福井大学)
Niro NAGAI (University of Fukui)
e-mail: nagai@u-fukui.ac.jp

1. はじめに

2020年1月10日から11日にかけて、あわら温泉グランディア芳泉(福井県あわら市)において、地域国際セミナー“International Seminar in Fukui - Japan-China Heat Transfer Symposium 2020 -”を開催致しました。日本語表記では、「国際セミナーin福井 -日中伝熱シンポジウム2020-」となります。

本報告原稿を執筆している3月2日時点での世界および日本での新型コロナウイルス感染症の状況から考えると、本セミナーを無事に開催できたことは夢のようです。私が新型コロナウイルスのことを初めて知ったのは、本セミナーの直前準備で慌ただしい2019年年末のことでした。「本セミナー中国側参加者には、武漢方面の方はいないから問題ないか・・・」と軽く考え、また会場グランディア芳泉の担当者の方とは「今後どうなるのですかね」と会話をした程度で、中止を検討するような事は全くありませんでした。おそらくあと数週間開催日が後ろにずれていれば中止にせざるを得なかったと思います。今年6月の伝熱シンポジウムが開催される頃には収束していることを願うばかりです。

本セミナーは、日本伝熱学会として初めての取組ということもあり、本報告ではセミナーの実施概要に加えて、本セミナー開催に至る経緯も記します。

2. 地域国際セミナー開催までの経緯

2.1 発端は「公益社団法人としてのあり方」ブレスト

私が北陸信越支部選出の理事として2017年度第2回理事会(9月開催)に参加した時まで遡ります。当時本学会は、公益社団法人として継続できるかどうか瀬戸際のような状況で、当時会長の菱田先生を先頭に役員の皆様が本腰で学会運営の抜本的改善を検討していました。それをうけて、

第2回理事会終了後、理事会メンバーは1泊し翌日午前にかけて合宿形式にて「公益社団法人としてのあり方」をグループごとにブレインストーミング致しました。課題は下記1~3と設定されました。

- 課題 1: 伝熱学会の事業が、公益事業に寄与するといえるにはどのようにすればいいのか?
- 課題 2: 伝熱学会の事業が、無対価又は低廉な対価を設定し、受益の範囲を可能な限り拡大するにはどのようにすればいいのか?
- 課題 3: 若手や支部の活性化と遊休財産の活用法について

私は若輩者ということでグループ3の取りまとめを仰せつかり、最終全体会合で結果報告しました。詳細は省きますが、グループ3の意見として、(北陸信越支部のような小規模)支部活性化と若手発掘のために、支部活動の短期・中期的な検討の必要性を提案致しました。

2.2 最初は「国際地域セミナー」

翌年2018年4月にかけての理事会にて、財務・運営体制の改善案が提示・議論されていきますが、4月の資料に示された本学会組織改善案に「国際地域セミナー」新設が示されていました。財務・運営体制の改善と同時に、小規模支部および若手活性化をねらいとしたものです。その栄えある(?)第1回国際地域セミナーの委員長として、会長・菱田先生から私が任命されてしまいました。おそらくは9月ブレストでの報告提案がきっかけかと思いますが、「これはえらいことになった」というのが正直な感想でした。

設定された「国際地域セミナー」の概要は、下記の通りです。

- 1) 支部の活性化や若手研究者活性化をねらいとして、国際的な内容を含む小規模セミナーを、日本伝熱学会の主催行事として、定期的に(2

- 年に1回), 地域(支部)にて開催する.
- 2) 支部の活性化には, 地域企業と伝熱学会との連携発掘・強化も含まれるものとする. 若手研究者とは, 大学院生・若手教員・若手企業研究者を想定する.
 - 3) 特定推進研究企画委員会や学会に設置されている研究会と連携して企画・実施することも可とする.
 - 4) 第1回セミナーは, 2018年度中に企画し2019年度中に福井(北陸信越支部)にて開催. 以降, 第2回は, 2020年度中に企画し2021年度中に開催の予定.
 - 5) 学会の特定費用準備資金約50万円を利用する.

2.3 日中連携の「地域国際セミナー」へ

2018年5月の伝熱シンポジウム(札幌)では私は, この国際地域セミナーのことで頭がいっぱいでした. 開催内容と規模, 時期と場所, などなど思いを巡らせていた時, たまたま私が特定推進研究特別ワークショップにて話題提供者の1人として発表した際, 会場に特定推進研究企画委員会委員長・花村先生と天津大学・宇高先生が並んで座っておられて, 「これだ!」と思いつきました. 中国伝熱伝質学会・天津大学の宇高研究室・特定推進研究企画委員会が連携して, 中国にて中日伝熱シンポジウムを開催していることを思い出し, そのシンポジウムを福井で開催できれば, 国際地域セミナーのねらいが全て満足できるのではないかと考えました. 質・量ともに著しい発展を遂げている中国伝熱研究の最前線研究者と日本側研究者が一同に介して情報交換・議論・交流する場を設けることができれば, 北陸信越支部ならびに若手研究者の活性化にもつながると思われるからです. 早速ワークショップ会場にて, 宇高先生と花村先生に口頭で趣旨をお伝えしたところ, 前向きなご返答をいただき, ホッとしました.

その後約1年半にわたる準備検討作業には, 多くの方にお世話になり, また助言頂きました. 順不同で要点のみ記します.

- ・本学会理事会, 企画部会, 事務局の皆様 → セミナーの方向性や予算に係わる助言
- ・特定推進研究企画委員会の皆様 → セミナーの具体化, 中国側との調整, 特に日本側講師の選定, 現地実行委員選出

- ・中国伝熱伝質学会の皆様(特に, 会長のZHANG, Xing先生(清華大学)) → 中国側の意見調整と講師の選定, 参加者募集
- ・天津大学の皆様(特に, 宇高先生とCHEN, Zhihao先生) → 中国側での企画・連絡・調整, VISA手続きを含む旅行手続き
- ・北陸信越支部の皆様(特に, 役員の皆様) → セミナーの実施内容検討, 支部行事の調整, 参加者募集, 現地実行委員選出
- ・会場グランディア芳泉の皆様(特に, 担当の権内様) → 講演会場選定, 宿泊者数や食事内容の調整, 周辺整備

この準備検討作業の一貫として, 2019年1月15日に天津大学で開催された“China-Japan Heat Transfer Symposium 2019”にオブザーザー参加させて頂きました. 福井でのシンポジウムの構成やプログラムは, 基本的にはこの天津大学での内容をそっくり採用致しました.

また, 2018年12月の段階では, 北陸信越地区の企業との連携発掘をねらいとした「伝熱 技術相談会」の同時開催も検討していましたが, 行事が複雑になるため開催するのであれば別途開催が良いのでは?との特定推進研究企画委員会からのご助言もあり, 技術相談会はやめました.

さらに, セミナーの名称についても, 特定推進研究企画委員会からのご助言で, 地域で開催する国際セミナーだから「地域国際セミナー」の方がふさわしいということに変更されました.

3. 地域国際セミナーの実施概要

3.1 プログラム

プログラムは下記の通り大変シンプルなものとして構成しました.

1/10(Fri.)	
19:00～	Welcome Reception
1/11(Sat.)	
8:30～9:00	Opening Ceremony
9:10～12:00	Lectures (China 2, Japan 2)
12:00～13:20	Lunch Break
13:20～17:45	Lectures (China 3, Japan 3)
17:45～17:50	Closing Ceremony
19:00～	Banquet

図1, 図2はそれぞれOpening CeremonyとBanquetでの集合写真です. Opening Ceremonyで

は、現地実行委員長として永井より簡単な挨拶の後、天津大学・宇高先生からはこれまでの中日伝熱シンポジウムの概要紹介と今回の中国側講師の紹介、九州大学・高田先生からは主催・日本伝熱学会会長としての歓迎挨拶、東京工業大学・加藤先生からは特定推進研究企画委員会委員長代理として伝熱研究の展望、そして最後に清華大学・ZHANG 先生からは本セミナーの意義と日中友好交流等について、それぞれのお立場からユーモアも含めて奥深いお話を頂戴致しました。



図1 集合写真 (Opening Ceremony)



図2 集合写真 (Banquet)

計 10 名の講師と講演題目を表 1 に示します。本セミナーの中心は、言うまでもなくこの 10 名の講師による講演とディスカッションです。1 名あたり 40 分 (講演約 30 分、質疑応答 5~10 分) の割当で、最新の研究状況について講演頂きました。対象は熱輸送デバイスから各種エネルギー機器に及び、ナノスケールから大規模スケールでの熱現象科学 (science) と工学 (engineering) について、

解析と実験を含めた有意義な講演ばかりでした。

氏名	所属	講演題目
長野方星 NAGANO Housei	名古屋大学 Nagoya University	Thermo-Fluid Characterization in a Microscale Porous Structure based on Visualization and Modeling for Two-Phase Heat Transfer Devices Using Capillary Action
姜 玉雁 JIANG, Yuyan	中国科学院工程 熱物理研究所 Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Science	Loop Thermosyphon with High Filling Ratios: Research and Applications
田口良広 TAGUCHI, Yoshihiro	慶応大学 Keio University	Recent Progress of Optical Sensing Techniques for Thermophysical Properties Engineering
祝 捷 ZHU, Jie	大連理工大学 Dalian University of Technology	Thermal Transport Characterizations in Micro/Nano-Structured Materials by Ultrafast Laser Pump and Probe Method
下栗大石 SHIMOKU RI, Daisuke	広島大学 Hiroshima University	Development Powerful Miniature System with Vortex Combustor
周 磊 ZHOU, Lei	天津大学 Tianjin University	Fundamental Investigation of Flame-Shock Interactions and End Gas Autoignition in a Confined Space
小宮敦樹 KOMIYA, Atsuki	東北大学 Tohoku University	Visualization of Precursor Film Dynamics of Small Droplet by Phase-Shifting Ellipsometer
王 昊 WANG, Hao	北京大学 Peking University	From Contact Line Structures to Wetting Dynamics
福島啓悟 FUKUSHI MA, Akinori	福井大学 University of Fukui	Molecular Dynamics Study of Water Droplet Dynamics on Solid Wall in High Temperature Condition
陈 杰 CHEN, Jie	同濟大学 Tongji University	Thermal Transport in Graphene-Based Nanomaterials

表 1 10 名の講師と講演題目 (講演順)

図 3 は、一例として講演トップバッターの長野先生の講演の様子です。講師の皆様には、講演パワーポイントファイルを事前に作成・送付して頂き、セミナーの印刷配付資料 (全 92 ページ) としまし

た。実行委員会を代表して、講師の皆様へ厚く御礼申し上げます。また、講師紹介とディスカッション進行を担当いただいた座長の皆様と参加者全員にも心より御礼申し上げます。本セミナーのプログラム（10件の講演概要を含む）は、下記ホームページにしばらくは掲載いたします。興味のある方はこちらもご参照下さい。

<http://mech.u-fukui.ac.jp/~ISF/>



図3 講演時の様子（例として長野先生）

3.2 Heart Transfer

Opening Ceremony で ZHANG 先生が述べた言葉”Heart Transfer”が、本セミナーの1つのキーワードともなりました。高田先生オリジナルの言葉だそうです。学術的に真理を探究する一方で、研究者間の心と心の交流 (=Heart Transfer) の重要性を説かれていました。



図4 会場後ろのお茶菓子

10件の講演の合間の coffee break は、質疑応答の続きや全く別の話題で盛り上がりました。図4は、そのために設けたお茶菓子スペースです。グランディア芳泉のご厚意でおいしいホットコーヒーが途切れなく供給され、また福井大学学生3名

が他の飲料やお菓子を用意してくれました。

さらに Heart Transfer の場として重要だったのは、食事と温泉です。前日夜の Welcome Reception と当日夜の Banquet では、このシーズン福井で名物のカニがふるまわれ、参加者はその他おいしい料理を地酒とともに堪能しました。図2に示す Banquet では即席のカラオケ大会の様相を呈し、日本・中国双方の研究者がプライベートでも交流を深めることができました。

会場のグランディア芳泉の大浴場の写真をお見せできないのは残念ですが、大変素晴らしい温泉で、参加者皆さん満足されていたように思います。

3.3 参加者と収支

本セミナーの参加登録システムは、企画部会長の長崎大学・桃木先生に作成して頂き前述のセミナーホームページにリンクさせ、参加者は事前にクレジットカードによる支払いを済ませてありました。その事前登録者数は下記の通りです。

前日・当日参加，2泊	34名
当日のみ参加，1泊	4名
当日のみ参加，宿泊無，夕食付	1名
当日のみ参加，宿泊無，夕食無	9名
計	48名

内、中国側登録者18名、日本側登録者30名です。

この登録者に加えて、中国側参加者のご家族も数名宿泊や食事に参加されました。一方で、参加登録者の中で当日都合により会場に来られなかった方もいたため、会場にいた人数は40数名でした。

今回本セミナーの企画・実施を担当する上で、一番悩んだのは、規模（参加者数）のことで、会場のグランディア芳泉としては、ハイシーズンの1月上旬に、参加者数が未確定の本セミナーのため部屋を過剰に押さえることはできません。私としては、講師10名以外は未確定な状態で、いつどのようなタイミングで広報し、部屋を予約するのが、半年前まであいまいでした。講演会場は最大200名以上入れるため、宿泊無の参加者は増えても構いませんが、宿泊付の参加者数はコントロールしなければいけません。この参加者数と参加費と全体の収支を考えて、想定参加者数は50名程度が落としどころと思い、あまり積極的な広報（宣伝）はしませんでした。参加登録費は、例えばフル参加（前日・当日参加，2泊）で4万5

千円(宿泊費・食費込み),当日のみ参加(宿泊無,夕食無)で6千円と設定しました。1月初旬にこの設定参加登録費で参加者が来てくれるのがずっと不安でしたが,想定数に近い参加が実現し,またセミナー2日間の様子を見ていると,この規模でちょうど良かったのかもしれないと思っています。

本セミナー全体収支は,実質約10万円の赤字となりました(特定費用準備資金50万円を含めると約40万円の黒字)。実質黒字に出来なかったのは,私が設定した参加登録費や広報・準備プロセスが至らなかったためです。2年後の地域国際セミナーでは,より特徴ある内容と収支改善を目指して頂ければ,と思います。

4. おわりに

私の冗長な報告記事にお付き合い頂き,ありがとうございます。本セミナーを通じて,中国・日本双方で新たなコネクションを築くこともでき,また10件の講演から多くの学術的な刺激を受け取り,個人的に大変有意義なセミナーとなりました。日本側参加登録者40名の内,北陸信越支部が16名を数えました。アルバイトとして参加した永井研の学生3名は,講演だけでなく日中研究者と親しく交流できたことが大変印象深かったようで,その後の卒論・修論研究への取組スタンスに違いを感じました。これらをふまえると,本セミナー本来のねらいである支部活性化と若手研究者活性化に少しは貢献できたかと思っています。

行事カレンダー

本会主催行事

開催日		行事名	申込締切	原稿締切	問合せ先	掲載号
2020年						
11月	15(日) ～ 19(木)	アジア熱科学会議 2020 (2 nd ACTS)	2020.4.30	2020.5.30	ACTS2020 実行委員会 secretary@acts2020jp.org	

本会共催、協賛、後援行事

開催日		行事名	申込締切	原稿締切	問合せ先	掲載号
2020年						
4月	23(木) ～ 24(金)	第54回空気調和・冷凍連合講演会			(公社) 空気調和・衛生工学会 事業グループ 半田務 handa@shase.or.jp 03-5206-3600/FAX03-5206-3603	
6月	10(水) ～ 12(金)	第25回計算工学講演会			(一社) 日本計算工学会事務局 office@jsces.org	
6月	18(木) ～ 19(金)	20-19 講習会「第25回動力・エネルギー技術シンポジウム」	2020.2.21	2020.4.24	(一社) 日本機械学会総合企画 G 森本あかね morimoto@jsme.or.jp	
8月	21(金) ～ 23(日)	日本混相流学会混相流シンポジウム 2020			日本混相流学会事務局 06-6466-1588 office@jsmf.gr.jp	
9月	18(金) ～ 20(日)	日本流体力学会 年会 2020			(一社) 流体力学会事務局 Tel:03-3714-0427 E-mail: jsfm@fr7.so-net.ne.jp	
10月	13(火) ～ 16(金)	31st International Symposium on Transport Phenomena (ISTP31)			ISTP31 実行委員会委員長 横野泰之 yokono@mech.t.u-tokyo.ac.jp	

第 57 回日本伝熱シンポジウム中止のご案内

令和 2 年 3 月 29 日

日本伝熱学会第 58 期会長 高田保之

第 57 回日本伝熱シンポジウム実行委員長 多田幸生

新型コロナウイルスの影響が各方面に及び始め、会員の皆様の活動にも支障が出ているかと思えます。東京オリンピックをはじめ、各種のイベントが中止や延期を余儀なくされております。日本伝熱シンポジウムも例外ではありません。実行委員会と本会理事会でいろいろと対応を検討し、実施の可能性を探ってまいりましたが、現在の状況を見るに 6 月までに終息の気配は見えそうにありません。参加者の安全の確保は困難との判断にいたり、まことに残念ではありますが、第 57 回日本伝熱シンポジウムをやむなく中止することにいたしました。

すでに投稿いただいたシンポジウムの論文原稿の取り扱いについては、実行委員会・理事会で検討の上、投稿いただいた皆様にメールおよびシンポジウムホームページ (<https://htsj-conf.org/symp2020/>) を通じてご連絡いたします。

なお、シンポジウムは中止いたしますが、総会については定款の定めるところにより 6 月末までに開催する必要がございます。追って総会案内状をお送りいたしますが、例年のような総会の開催は困難であります。出席者の人数を限定して実施することになるかと思いますので、委任状提出のご協力をどうぞよろしくお願いいたします。

会員の皆様におかれましては、感染の機会を避け、くれぐれもご用心いただきますようお願い申し上げます。

第 57 回日本伝熱シンポジウム中止に伴う講演論文原稿の取り扱いについて

第 57 回日本伝熱シンポジウム実行委員会

委員長 多田 幸生

幹事 寺岡 喜和

第 57 回日本伝熱シンポジウムの中止に伴う講演論文原稿の取り扱いについては、以下のように対応いたします。

- 既に投稿された論文については、「論文集に掲載して既発表」にするか、「取り下げるか」を確認し、発表する意志が確認された論文を集めて、WEB 版の講演論文集を発行します。詳細はシンポジウムのホームページ (<https://htsj-conf.org/symp2020/>) をご覧ください。
- WEB 版の講演論文集は、日本伝熱学会会員（2020 年度会員）に対して、シンポジウムのホームページにリンクされたウェブサイトを通じて公開します。公開日は 2020 年 5 月 20 日（水）を予定します。特許に関わる公知日もこの日になります。
- 講演論文集は、シンポジウムのホームページより「講演論文集」のページに入り、以下の ID とパスワードを用いてログイン後、閲覧することができます。
講演論文集（電子版）閲覧 ID : *****, パスワード : *****
- ご不明な点がございましたら、実行委員会事務局まで Email でお問い合わせ下さい。

【お問い合わせ先】

第 57 回日本伝熱シンポジウム実行委員会事務局（金沢大学理工研究域機械工学系内）

E-mail : symp2020@htsj-conf.org ホームページ URL: <https://htsj-conf.org/symp2020/>



編集出版部会からのお知らせ —各種行事・広告などの掲載について—



インターネットの普及により情報発信・交換能力の比類ない進展がもたらされました。一方、ハードコピーとしての学会誌には、アーカイブ的な価値のある内容を手にとって熟読できる点や、一連のページを眺めて全貌が容易に理解できる点など、いくら電子媒体が発達してもかなわない長所があるのではないかと思います。ただし、学会誌の印刷・発送には多額の経費も伴いますので、当部会ではこのほど、密度のより高い誌面、すなわちハードコピーとしてぜひとも残すべき内容を厳選し、インターネット（HP：ホームページ、ML：メーリングリスト）で扱う情報との棲み分けをした編集方針を検討いたしました。

この結果、これまで会告ページで取り扱ってきた各種行事・広告などの掲載につき、以下のような方針で対応させていただきたく、ご理解とご協力をお願いする次第です。

対象	対応	具体的な手続き (電子メールでの連絡を前提としています)
本会（支部）主催による行事	無条件で詳細を、会誌とHPに掲載、MLでも配信	申込者は、記事を総務担当副会長補佐協議員（ML担当）、広報委員会委員長（HP担当）あるいは編集出版部会長（会誌担当）へ送信してください。
関係学会や本会会員が関係する組織による 国内外の会議・シンポジウム・セミナー	条件付き掲載 会誌：1件当たり4分の1ページ程度で掲載（無料） HP：行事カレンダーに掲載しリンク形成（無料） ML：条件付き配信（無料）	申込者は、まず内容を説明する資料を総務担当副会長補佐協議員に送信してください。審議の結果、掲載可となった場合には総務担当副会長補佐協議員より申込者にその旨通知しますので、申込者は記事を編集出版部会長（会誌担当）と広報委員会委員長（HP担当）に送信してください。
大学や公的研究機関の人事公募（伝熱に関係のある分野に限る）	会誌：掲載せず HP：条件付き掲載（無料） ML：条件付き配信（無料）	申込者は、公募内容を説明する資料を総務担当副会長補佐協議員に送信してください。審議の結果、掲載可となった場合には総務担当副会長補佐協議員より申込者にその旨通知しますので、申込者は記事を広報委員会委員長（HP担当）に送信してください。
一般広告 求人広告	会誌：条件付き掲載（有料） HP：条件付き掲載 (バナー広告のみ、有料)	申込者は、編集出版部会長（会誌担当）または広報委員会委員長（HPバナー広告担当）に広告内容を送信してください。掲載可となった場合には編集出版部会長または広報委員会委員長より申込者にその旨通知しますので、申込者は原稿を編集出版部会長または広報委員会委員長に送信してください。掲載料支払い手続きについては事務局からご連絡いたします。バナー広告の取り扱いについては http://www.htsj.or.jp/wp/media/36banner.pdf をご参照下さい。

【連絡先】

- ・総務部会長：村田 章（東京農工大学）：murata@mmlab.mech.tuat.ac.jp
- ・編集出版部会長：中村 元（防衛大学校）：nhajime@nda.ac.jp
- ・広報委員会委員長：畠山友行（富山県立大学）：hatake@pu-toyama.ac.jp
- ・総務担当副会長補佐協議員：村上陽一（東京工業大学）：general-affairs@htsj.or.jp
- ・事務局：大澤毅士・村松佳子・山田麻子：office@htsj.or.jp

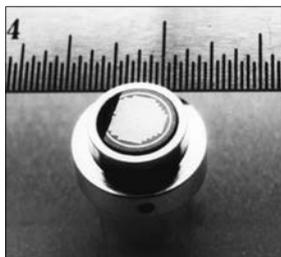
【注意】

- ・原稿は Word ファイルまたは Text ファイルでお願いします。
- ・HP はメンテナンスの都合上、掲載は申込月の翌月、また削除も希望掲載期限の翌月程度の時間遅れがあることをご了承願います。
- ・ML では、原則としてテキスト文の送信となります。pdf 等の添付ファイルで送信を希望される場合はご相談ください。

熱流束センサー

熱流束センサーは、熱エネルギーの移動密度 (W/cm^2) に比例した直流電圧を出力します。
弊社の製品は、大変手軽に高速・高精度で熱流量の測定をすることができます。
特に応答速度の早いこと、センサーからの出力レベルが高いことが特徴で、
熱流束マイクロセンサー (HFM) では、応答速度最高6マイクロ秒を達成しています。

熱流束 マイクロセンサー



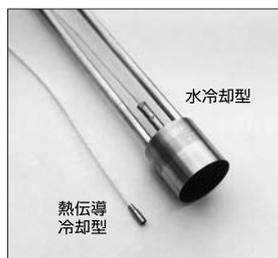
特徴

- 最高速の応答 (約 6μ 秒)
- $850^{\circ}C$ まで外部冷却不要
- 低雑音 / 高感度
- 熱流束と温度を測定
- 伝導、対流、輻射に等感度

使用例

- エンジン内壁の熱伝達状態観察
- ロケットエンジンのトラブル実験
- タービンレード熱風洞試験
- 自動車用エアバッグ安全性試験
- ジェットエンジンバックファイヤー試験

サーモゲージ

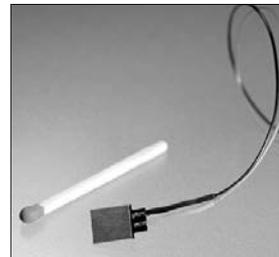


センサー本体の構造は、薄膜フォイル・ディスクの中心と周囲の温度差を測定する、差動型熱電対をとっています。フォイル・ディスクはコンスタンタンで作られており、銅製の円柱形ヒートシンクに取り付けられています。水冷式は取付け場所の自由度が高く長時間の測定が可能です。

使用例

- 焼却炉・溶鉱炉の熱量測定
- 火災実験の際の輻射熱ゲージ
- バーナーなど熱源の校正用基準器
- 着火性・燃焼性試験 (ISO5657, 5658, 5660)
- 米国連邦航空局のファイヤー・スモークテスト

gSKIN® 熱流束センサー



「gSKIN®」熱流束センサーはセンサー自身の表面を通過する熱流束を29対の超高感度な熱電対を用いて測定します。センサーは、 $72m^2$ の広さを持ち、厚さは $0.4mm$ です。レベル-0パッケージの最適化ポリマーと1-レベルパッケージの金属の構造になっています。

使用例

- 電気・電子機器内の発熱・放熱状態測定
- 熱交換器の効率測定
- パイプの放熱状況測定
- 暖房および換気自動システムの測定
- 熱移動/熱放出の即時応答測定

熱流束センサー 校正サービス

熱流束センサーの校正作業をお引き受けいたします。校正証明書は米国基準局NISTにトレーサブルです。校正設備の物理的な制約で、お引き受けできない場合もあります。ご相談ください。



センサテクノ株式会社

URL

www.senstech.jp

〒106-0031 東京都港区西麻布3-24-17 霞ビル4F
TEL: 03-5785-2424 FAX: 03-5785-2323

E-mail

info@senstech.jp



■ CAPTEC 社日本総代理店 ■ MEDTHERM 社輸入販売店 ■ ITI 社輸入販売店

当社は、独自の高度技術を持つ、海外メーカーの熱計測機器をご提供致しております。

CAPTEC 社(フランス)

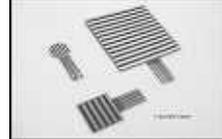
CAPTEC(キャプテック)社は、独自の高度技術により、低熱抵抗で高感度な熱流束センサーを開発・製造致しております。環境温度が変化しても感度は常に一定で、熱流束値に比例した電圧を高精度に出力します。
輻射センサーは、輻射熱のみを計測する画期的なセンサーです。特注形状も承っております。

熱流束センサー



サイズ: 5×5mm～300×300mm
厚み: 0.4mm (平面用・曲面用)
温度範囲: -200～200°C
応答速度: 約 200ms
オプション: 温度計測用熱電対内蔵
形状: 正方形・長方形・円形
特注品: 高温用・高圧用・防水加工

輻射センサー



サイズ: 5×5mm～50×50mm
厚み: 0.25mm
温度範囲: -200～250°C
応答速度: 約 50ms
オプション: 温度計測用熱電対内蔵
形状: 正方形・長方形・円形
波長領域: 赤外/可視+赤外

MEDTHERM 社(アメリカ)

MEDTHERM(メドサーム)社は、これまで30年以上にわたり、高品質の熱流計及び超高速応答の熱電対を提供してまいりました。航空宇宙・火災・燃焼分野における豊富な実績を有しています。用途に応じ、様々な形状・仕様の製品を製造可能です。

熱流計/輻射計



熱流束範囲: 0.2-4000Btu/ft²sec(フルスケール)
サイズ: 1/16インチ(約1.6mm)～1インチ(約25.4mm)
最高温度: 200°C(水冷なし)/1500°C(水冷)
出力信号: 0-10mV(DC・線形出力)
直線性: ±2%(フルスケールに対して)

応答速度: 50ms以下*
再現性: ±0.5%
較正精度: ±2%
オプション: 輻射窓・視野角指定等

*応答速度は、熱流束レンジによって異なります。

超高速応答同軸熱電対

本同軸型熱電対は、第1熱電対のチューブの中に第2熱電対ワイヤーが挿入された同軸構造になっています。第2熱電対ワイヤーは、厚み0.0005インチ(約0.013mm)の特殊なセラミックで絶縁コーティングされています。プローブ先端の熱電対接点は、厚み1～2ミクロンの金属皮膜で真空蒸着されており、最高1マイクロ秒の応答速度を実現しています。



【主な用途】
表面温度及び表面熱流束計測
風洞試験・エンジンシリンダー・エアコンプレッサー等
【最小プローブ径】
0.015インチ(約0.39mm)

【熱電対タイプ】
T型(銅/コンスタンタン) -270°C～+400°C
J型(鉄/コンスタンタン) -210°C～+1200°C
E型(クロメル/コンスタンタン) -270°C～+1000°C
K型(クロメル/アルメル) -270°C～+1372°C
S型(白金10%ロジウム/白金) +200°C～+1700°C

ITI 社(アメリカ)

ITI(International Thermal Instrument Company)社は、1969年の設立以来、高温用熱流板や火災強度熱流計など、特殊な用途に対応した製品を提供しています。特注品の設計・製造も承っております。

高温用熱流板



最高温度: 980°C
応答速度: 0.1s
直径: 8mm～25.5mm 厚み: 2.5mm

水冷式 火災強度熱流計



最高温度: 1900°C
応答速度: 0.1s
最大熱流束レンジ: 0～3000W/cm²

当社取扱製品の適用分野

- 伝熱一般
- 温熱環境
- 炉・ボイラー
- 航空宇宙
- 火災
- 燃焼
- 各種エンジン

有限会社 テクノオフィス

〒225-0011 神奈川県横浜市青葉区あざみ野 3-20-8-B
TEL. 045-901-9861 FAX. 045-901-9522
URL: <http://www.techno-office.com>

編集出版部会ノート

Note from the JHTSJ Editorial Board

新型コロナウイルス感染症（COVID-19）が世界各国で広がっており，国内でも3月17日現在，様々な行事やイベントの自粛が相次いでいます．近日中に収束に向かうことを願うばかりです．

さて，本号では『小さな』熱・エネルギーの利用と新展開の特集を元祐昌廣先生に組んでいただきました．微小な熱エネルギーを計測する技術や微小エネルギーを利用するための基盤技術に関して5件のご寄稿をいただき，最先端の研究成果について極めて興味深い話題をご提供いただきました．また，永井二郎先生には本学会初めての地域国際セミナーである "International Seminar in Fukui – Japan-China Heat Transfer Symposium 2020 –" の開催報告をご寄稿いただきました．ご多用にもかかわらず快くご寄稿くださった著者の皆様に厚くお礼申し上げます．

本誌では，伝熱に関する話題提供など，皆様からのご寄稿を歓迎いたします．話題をご提供くださる方は下記の連絡先まで是非ご一報ください．

中村 元（防衛大学校）

Hajime NAKAMURA (National Defense Academy)

e-mail: nhajime@nda.ac.jp

企画・編集出版担当副会長 須賀 一彦（大阪府立大学）

編集出版部会長 中村 元（防衛大学校）

委員

（理事） 佐々木 直栄（日本大学），戸谷 剛（北海道大学），光武 雄一（佐賀大学）

（協議員） 梶田 欣（名古屋市工業研究所），後藤田 浩（東京理科大学），富村 寿夫（元熊本大学），

西 剛伺（足利大学），二宮 尚（宇都宮大学），元祐 昌廣（東京理科大学），

結城 和久（山口東京理科大学）

TSE チーフエディター 花村 克悟（東京工業大学）

TSE 編集幹事 伏信 一慶（東京工業大学）

編集出版部会 連絡先： 〒239-8686 横須賀市走水 1-10-20

防衛大学校 システム工学群 機械工学科

中村 元

Phone: 046-841-3810 内線 3419, Fax: 046-844-5900

E-mail: nhajime@nda.ac.jp