

令和 4 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K21929

研究課題名（和文）一分子熱伝導率測定によるDNAの熱伝導性の解明とフォノン熱輸送制御

研究課題名（英文）Investigation of thermal conductivity of DNA molecules and control of phonon transport by single molecule thermal conductivity measurement technique

研究代表者

児玉 高志（Kodama, Takashi）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・特任准教授

研究者番号：10548522

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：DNAに代表される生体由来の共有結合性擬一次元材料は、分子レベルで配列制御が可能であることから、その熱伝導性に注目が集まっている。本研究では、マイクロデバイス定常法とブリッジ回路を組み合わせた超高感度熱測定法を利用し、低熱伝導材料の熱伝導率の定量を試みた。分子長の比較的長いホヤ由来のセルロースナノファイバーを実験試料として選定し、測定を行った結果、常温でファイバー1本の熱伝導率は約2.2 W/m/Kであること、サイズ効果により熱伝導率が抑制されていることなど、生体由来の直鎖材料1本の熱伝導性を初めて実証することに成功した。今後、同手法を適用することで様々な生体材料への応用に展開する予定である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はDNAに代表される生体材料の熱伝導性を単一分子レベルで明らかにし、生体材料の潜在性について明らかにすることを目的としている。DNAやたんぱく質などの生体由来の直鎖材料は、分子レベルで配列制御が可能で、優れた熱伝導性や機械的性質を有している場合にはフレキシブル熱拡散材や断熱材などの工学応用も期待されている。しかし単一分子の熱伝導率測定の技術的障壁の高さから、これまで研究例は報告されておらず、本研究で実証したセルロースナノファイバー1本の熱伝導率測定は、学術的、および工学的な観点から極めて意義の高い研究成果であるといえる。

研究成果の概要（英文）：Biological molecules represented by DNA are a covalently-bonded pseudo-one-dimensional materials and are attracting attention for the thermal conduction properties because their sequences can be controlled at the molecular level. Here, we attempted to quantify the thermal conductivity of low thermal conductivity materials by using an ultrasensitive thermal measurement method that combines a microdevice method with a bridge circuit. Cellulose nanofibers derived from squirrels were selected as a first experimental sample due to the relatively long molecular length. As a result, the thermal conductivity of single fiber is about 2.2 W / m / K at room temperature and it shows a strong suppression of the thermal conductivity caused by the size effect. We could demonstrate the thermal conductivity measurement of a single bio-inspired single chain molecules for the first time. The established measurement technique will apply for the thermal conduction measurement of various biomaterials.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノスケール伝熱 一分子測定 ナノ/マイクロ加工 DNA セルロースナノファイバー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2012年に天然由来のバルク生体材料であるクモの糸が400 W/m/Kを上回る優れた熱伝導体であることが報告され [Adv. Mater. 24 1482 (2012)], その最小構成物質である生体高分子の熱伝導性に大きな注目が集まっている。タンパク質やデオキシリボ核酸(Deoxyribonucleic acid, DNA)、糖鎖に代表される生体分子の多くは、共有結合性の直鎖擬一次元材料であり、柔軟な配列制御が可能である。そのため、材料のフォノンを自在に操作してそのフォノン熱輸送を制御する"フォノンエンジニアリング"と親和性の高い研究材料であると考えられる。特にDNAはアデニン(A)、チミン(T)、グアニン(G)、シトシン(C)の4種類の異なる塩基を持ったヌクレオシドが直鎖状に繋がった生体高分子であり、相補的な塩基配列の単鎖DNA(single strand DNA, ssDNA)同士で安定な二重螺旋構造(double strand DNA, dsDNA)を形成する優れた相互作用特異性を利用して、他の技術では実現不可能な複雑な二次元/三次元ナノ構造を作り上げることが可能なナノテクノロジーの基盤材料としてDNAは大きな注目を集めている。

これまでにDNAの電気伝導性に関しては数多くの研究が報告されているが[Nature 398 407 (1999)など]、DNAの熱伝導性に関しては1分子レベルでの熱伝導率計測が技術的に困難である理由から、配列が制御されていないファージDNAに対して申請者が行った先駆的な研究[Nano Lett. 9 2005 (2009)]以外に報告例がない。単一ナノ構造体の熱伝導率は、適切な設計が施されたマイクロ加工デバイスを用いて、電気的手法によって定量される。しかし生体材料の場合、その分子サイズの小ささゆえに仮に高熱伝導率であったとしても試料熱伝導は極めて小さいことが予想され、高真空下であっても試料を通らずに伝達される輻射伝熱の影響やデバイス温度の測定誤差によって、測定が極めて困難となる。そのためDNAに限らず、ナノレベルの単一生体材料の熱伝導率の定量を実証した研究例はなく、実験を行うためには、適切な測定デバイスと測定環境を用意し、熱伝導率の計測感度を可能な限り向上させる必要がある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、既存のマイクロデバイス定常法と呼ばれる単一ナノ構造材料の測定手法を基礎として、単一生体分子の熱伝導測定を実現するための基盤技術の創出を目的として、上述したように人為的に配列制御が施されたDNA一分子の熱伝導率の定量を最終目標として研究を遂行した。

3. 研究の方法

本研究は、以下の手法を用いて行った。順に記載する。

- 試料の導入方法

本研究では、コイル状の金属構造が施されたサスペンド構造(支持脚を介して宙にういた構造)を有するマイクロ加工デバイスを微細加工技術によって製作し、その測定系に試料一分子が橋渡しされたデバイスを準備する必要がある。これまでの申請者の研究では、微細加工プロセスの間に実験試料をあらかじめ導入しておく手法を採用していたが、生体材料は有機溶媒やプラズマなどの微細加工プロセスに対して脆弱なため、デバイス製作後に試料を導入しなければならない。本研究では、水溶液中に分散された実験試料にデバイスを浸水させ、取り出した後に乾燥させることで、試料の転写を行った。

- 測定デバイスの微細加工

測定デバイスは以下の手順で準備した。まず、LPCVD窒化シリコン膜が成膜されたシリコン基板を開始材料として用い、その基板の上に金属構造を電子線描画によって加工した。次に、スパッタ成膜によってクロム/白金膜(=5/50 nm)を堆積した後にリフトオフによって金属構造を製作した。次にサスペンド構造となる領域を電子線描画によってパターンニングした後、反応性イオンエッチング装置を用いて電子線レジストを保護材料として露出した窒化シリコン膜を除去した。次に窒化シリコン膜を除去した領域内に3回目の電子線描画を行うことで、サスペンド構造を支える支持脚の長さを調整するための電子線レジスト保護膜を製作し、露出した領域の下部シリコン基板を上部から二フッ化キセノンガスで等方性エッチングすることによってサスペンド構造を製作した。支持脚の長さは二フッ化キセノンガスのエッチング時間を調整することで制御した。最後に保護膜として利用した電子線レジストを酸素プラズマによって除去した後、実験に利用した。

- 測定環境の構築

熱伝導測定は上述したサスペンドデバイスを利用して、電気的手法によって行った。具体的にはコイル状の金属配線が施された2つの自立膜(加熱膜、検出膜)の間に試料を橋渡しさせ、加熱膜上のコイルを通電加熱させることで温度勾配を形成する。それぞれの膜内の温度変化はコイルの電気抵抗変化から計測し、2つのサスペンド構造が対称構造を有しており、

2つの自立膜の支持脚の熱抵抗が同一であると仮定した場合、発熱量と2つの自立膜の温度変化から解析的に試料の熱抵抗を導出することが可能である。測定は対流熱損失を除去するために高真空下で行う。ここで計測感度を決定するのは主に検出膜の温度変化の測定精度であり、また、試料を介さずに輻射伝熱によっても加熱膜から検出膜へ熱が伝わる。ゆえに低熱伝導度の材料を測定するためには、検出膜の電気抵抗変化の検出精度を高め、さらに輻射伝熱の寄与を差し引く必要がある。そこで本研究ではブリッジ回路とマイクロデバイス定常法を組み合わせた測定手法を採用した。ブリッジ回路を形成することで測定環境の外部と内部の温度揺らぎによる電気抵抗の微小変化を相殺することが可能となり、電気抵抗の測定精度を大きく向上させることができる。また、試料が橋渡しされていないデバイスでも同時に測定を行うことで輻射伝熱量を見積り、実験データから輻射伝熱の寄与を差し引くことも可能である。本研究では、この超高感度熱計測法を実施する電気測定系を研究室に構築して実験に利用した。

- 実験試料の選定

実験試料はマイクロ加工デバイスの測定系である加熱膜と検出膜の間に橋渡しさせる必要がある。そのため、2つの自立膜の間のギャップは試料の平均長さよりも小さくする必要がある。試料を橋渡しさせる際に行うデバイスの浸水処理の際に自立膜間の距離が近すぎると互いに接触してデバイスが破損してしまうこと、半導体微細加工プロセスには加工限界が存在すること、などの事情から、1 μm 以下のギャップを有するデバイスを用いて実験をすることは困難であった。当初の計画では<1 μm の長さの合成DNA鎖などの測定を想定していたが、このような事情から、本研究では最小ギャップを1 μm としてデバイスを製作し、生体材料として鎖長が長く、単離・合成が報告されているホヤ由来のセルロースナノファイバー(Cellulose nanofiber, CNF)と商用のファージDNAを実験試料に選定し、研究を遂行した。

4. 研究成果

測定環境の構築後、平均直径10nm程度のCNF1本の熱伝導率測定に着手した。試料熱伝導は試料架橋デバイスの熱伝導から、輻射計測用の試料が架橋されていないデバイスの熱伝導を差し引いて求め、測定は20Kから320Kの範囲で温度依存性実験を行った。試料熱伝導と輻射熱伝導は、想定していたようにおおよそ同程度(約 10^{-10}W/K)の大きさであり、測定感度を高め、さらに輻射伝熱寄与を差し引く測定手法でなければ定量することは困難であることが確認された。計9つの単一CNFの熱伝導率を測定して統計値を求めた結果、常温で約2.2 W/m/Kであった。CNFは透明断熱材への応用が囑望されており、セルロース多孔質体の骨格材料となるCNFの熱伝導率がバルク二酸化ケイ素と同程度の値(1.4 W/m/K)であることは工学的にも注目すべき点であるといえる。また、温度依存性実験の結果、120Kまでは熱伝導率は温度に対して単調に増加するが、120Kから320Kの間ではほとんど一定の値を取ることが明らかとなった。この温度依存性は、単一ナノ構造体の直径が小ささに由来する界面フォノン散乱が熱輸送を支配していることを示唆しており、CNFの熱伝導性においても顕著なサイズ効果が生じていることが新たに明らかとなった。CNFは天然由来の材料であり、単離・精製プロセスを経て抽出される。そのため、CNF単結晶の合成などは報告されていないが、結晶構造を大きくすることによってサイズ効果を解消し、熱伝導率を高めることも可能であると考えられる。CNFはフレキシブル熱拡散材料などへの応用も期待されており、繊維材料の高熱伝導化に関しても重要な知見が得られたと考えられる。この結果を踏まえた上でセルロースの熱伝導性について更に知見を深めるため、苧麻、綿、レーヨン、ホヤのバルクセルロース繊維の熱伝導率の評価にも着手した。常温における苧麻、綿繊維の熱伝導率はそれぞれ3.29, 3.45 W/m/Kである一方で、ホヤ繊維の熱伝導率は温度300Kで0.37 W/m/Kと低いことが明らかとなった。これらは繊維材料の配向性や結晶性に関する影響も反映された結果であると予想され、今後も研究を継続して生物由来の代表的な繊維材料であるセルロースの熱伝導性に関する知見を深めていく計画である。

最後に本研究ではDNAの熱伝導率評価を最終目標として研究を遂行していたが、上述したように配列を制御した人工DNAの鎖長は短く、本測定手法での実験が困難であったこと、一方でファージDNAのような鎖長の長いDNAの場合、デバイス内の測定領域以外の箇所にも架橋されてしまうなど、別の側面で実証実験が困難であった。今後は本研究で構築した測定環境、および超高感度熱伝導率測定法を利用することで、実験試料の鎖長を最重要事項と捉え、継続してDNAを中心とした生体材料の熱伝導性の解明に着手していく予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Adachi Kento, Daicho Kazuho, Furuta Makito, Shiga Takuma, Saito Tsuguyuki, Kodama Takashi	4. 巻 118
2. 論文標題 Thermal conduction through individual cellulose nanofibers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 053701 ~ 053701
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0042463	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yamaguchi Shingi, Shiga Takuma, Ishioka Shun, Saito Tsuguyuki, Kodama Takashi, Shiomi Junichiro	4. 巻 92
2. 論文標題 Anisotropic thermal conductivity measurement of organic thin film with bidirectional 3 method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Review of Scientific Instruments	6. 最初と最後の頁 034902 ~ 034902
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0030982	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xu Bin, Hung Shih-Wei, Hu Shiqian, Shao Cheng, Guo Rulei, Choi Junho, Kodama Takashi, Chen Fu-Rong, Shiomi Junichiro	4. 巻 175
2. 論文標題 Scalable monolayer-functionalized nanointerface for thermal conductivity enhancement in copper/diamond composite	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 299 ~ 306
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.01.018	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakuma Wataru, Yamasaki Shunsuke, Fujisawa Shuji, Kodama Takashi, Shiomi Junichiro, Kanamori Kazuyoshi, Saito Tsuguyuki	4. 巻 15
2. 論文標題 Mechanically Strong, Scalable, Mesoporous Xerogels of Nanocellulose Featuring Light Permeability, Thermal Insulation, and Flame Self-Extinction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 1436 ~ 1444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.0c08769	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Liu Yida, Kodama Takashi, Kojima Taisuke, Taniguchi Ikuo, Seto Hirokazu, Miura Yoshiko, Hoshino Yu	4. 巻 52
2. 論文標題 Fine-tuning of the surface porosity of micropatterned polyethersulfone membranes prepared by phase separation micromolding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 397 ~ 403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-019-0298-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ota Aun, Ohnishi Masato, Oshima Hisayoshi, Shiga Takuma, Kodama Takashi, Shiomi Junichiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhancing Thermal Boundary Conductance of Graphite?Metal Interface by Triazine-Based Molecular Bonding	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 37295 ~ 37301
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.9b11951	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Shingi, Tsunekawa Issei, Komatsu Natsumi, Gao Weilu, Shiga Takuma, Kodama Takashi, Kono Junichiro, Shiomi Junichiro	4. 巻 115
2. 論文標題 One-directional thermal transport in densely aligned single-wall carbon nanotube films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 223104 ~ 223104
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5127209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Lee Yaerim, Matsushima Naoto, Yada Susumu, Nita Satoshi, Kodama Takashi, Amberg Gustav, Shiomi Junichiro	4. 巻 9
2. 論文標題 Revealing How Topography of Surface Microstructures Alters Capillary Spreading	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 1 ~ 11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-44243-x	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kashiwagi Makoto, Liao Yuxuan, Ju Shenghong, Miura Asuka, Konishi Shota, Shiga Takuma, Kodama Takashi, Shiomi Junichiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Scalable Multi-nanostructured Silicon for Room-Temperature Thermoelectrics	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 7083 ~ 7091
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00893	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 児玉高志
2. 発表標題 マルチスケール熱伝導測定技術を用いた新規熱工学材料の開発
3. 学会等名 第40回電子材料研究討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 足立 建人, 大長 一帆, 齋藤 継之, 児玉高志,
2. 発表標題 広温度範囲に亘る単一セルロースナノファイバーの超高精度熱伝導計測
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 古田 蒔人, 足立建人, 大長一帆, 齋藤継之, 児玉高志, 志賀拓磨
2. 発表標題 分子動力学法を用いたセルロースナノフィブリルの熱伝導の次元依存性解析
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口 信義, 志賀 拓磨, 児玉高志, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 金属有機構造体配向膜の熱伝導率とその湿度依存性測定
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 足立 建人, 大長 一帆, 齋藤 継之, 児玉高志,
2. 発表標題 マイクロデバイスを用いた単一セルロースナノファイバーの超高感度熱伝導計測
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 彰斗, 足立 建人, 児玉高志
2. 発表標題 四端子熱計測を用いたバルク繊維材料の熱伝導計測
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Y. Ira, T. Kodama, J. Shiomi
2. 発表標題 The effect of hydrophobicity on interface thermal resistance between metal and TIM
3. 学会等名 The 2nd Pacific Rim Thermal Engineering Conference (PRTEC2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐藤彰斗, 足立建人, 児玉高志
2. 発表標題 カーボンナノチューブ繊維のマクロスケール四端子熱伝導測定
3. 学会等名 第58回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 足立 建人, 大長 一帆, 齋藤 継之, 児玉高志
2. 発表標題 単一セルロースナノファイバーの熱伝導計測
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山口 信義, 志賀 拓磨, 児玉高志, 塩見 淳一郎
2. 発表標題 2方向3 法を用いた金属有機構造体配向膜の熱伝導率測定
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 小宅教文/児玉高志/塩見淳一郎	4. 発行年 2019年
2. 出版社 株式会社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 5
3. 書名 "ナノスケール熱測定", サーマルデバイス ~新素材・新技術による熱の高度制御と高効率利用~ 第2章 第3節	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	志賀 拓磨 (Shiga Takuma) (10730088)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・講師 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関