

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02032

研究課題名（和文）3次元THzフォノンニック構造の多段階無機合成と熱絶縁

研究課題名（英文）Multistep inorganic synthesis of three-dimensional THz phononic structure and thermal insulation

研究代表者

佐藤 宗英 (SATO, Norifusa)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・高分子・バイオ材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：00509961

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：熱伝導を制限もしくは禁止しうる3次元THzフォノンニック構造を実現するには1 nm程度の室温フォノンの波長と同程度のドット周期構造をアモルファス材料中に構築する必要がある。このような極微細なため熱力学的に不安定な周期構造を原子精度で構築するため、強固なイオン性共有結合からなる酸化物に着目し、独自の原子制御ドット堆積と原子層堆積（ALD）を組み合わせた「多段階無機合成」を提唱している。本研究ではドット前駆体の出発物質である多核金属錯体の分子構造由来のドットとアモルファスなALD膜のフォノンニックコントラストによって低熱伝導化できることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

脱炭素社会の実現に向けて熱供給と熱需要の空間のズレを解消する必要がある。電力発電時に一次エネルギーのうち約6割が排熱として使われずに捨てられている一方で、捨てられている熱エネルギーとほぼ同量であって最終利用エネルギーのうち約7割に相当する燃料が熱用途のために別途、投下されている。電力発電所から都市部に輸送されている電気と熱を比較すると、熱は電気のように絶縁できなかったため輸送中に熱が逃げてしまい、定めた方向へ異方性もって熱を長距離輸送ができていない、熱を操れていなかったといえる。熱絶縁はエネルギーの高効率利用に資する基盤技術となりうる。

研究成果の概要（英文）：To inhibit thermal conduction with a three-dimensional phononic structure, we need to construct a dot periodic structure with periodicity of less than 1 nm close to the wavelength of room-temperature phonon in an amorphous matrix. To construct thermodynamically unstable fine structure in atomic precision, I have focused on strong ionic covalent bond of oxides and proposed "multistep inorganic synthesis" combining my original atomically controlled dot deposition and atomic layer deposition (ALD). In this study, we confirmed low thermal conductivity based on a phononic contrast between the molecular-based dots originated to dot precursor and amorphous ALD layers.

研究分野：化学

キーワード：多段階無機合成 フォノンニック構造 熱伝導率測定

## 1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会の実現に向けて熱供給と熱需要の空間のズレを解消する必要がある。なぜなら、電力発電時に一次エネルギーのうち約 6 割が排熱として使われずに捨てられている一方で、捨てられている熱エネルギーとほぼ同量であって最終利用エネルギーのうち約 7 割に相当する燃料が熱用途のために別途、投下されているためである<sup>①</sup>。ここで、電力発電所から都市部に輸送されている電気と熱を比較すると、電気の場合には  $10^{-15}$  S/m (=A/mV) 程度の電気伝導率で絶縁できるのに対して、熱の場合は真空断熱を用いても 0.005 W/mK もの熱伝導率があつて熱は電気のように絶縁できない。故に、輸送中に熱が逃げってしまうため、定めた方向へ異方性もって熱を長距離輸送ができない、熱を操れていないといえる。

一方で、ナノ加工技術の進展に伴って光の波長と同程度のナノ構造にて光を制御するフォトニクス<sup>②</sup>が大きく進展しており、熱も同様に制御する概念のフォノンクス<sup>③</sup>に着目する。格子振動として周波数が THz のフォノンを介する物質中の熱伝導とは周波数が異なるが、kHz のフォノンである音波については音波の波長と同程度の周期構造にて、kHz フォノンの侵入を禁止するフォノン禁制帯 (PBG) が確認されている<sup>④</sup> (Fig.1 上)。従って、本研究の核心をなす学術的な「問い」を下記のように設定した。

【問い】 THz フォノンの波長程度の周期性を有する 3次元構造は熱絶縁しうるのではないか<sup>⑤</sup>

なお、フォノンの波長がナノスケールへと延伸する極低温ではフォノン制御が実証されているが<sup>⑥</sup>、室温以上での熱制御が一般に困難となる課題が以下のように2つ挙げられる。

【課題1】室温熱伝導を担う格子振動・THz フォノンの波長は 1 nm 以下で、従来のナノ加工技術ではフォノンの波長と同程度の周期構造は構築困難

【課題2】室温フォノンを狙った周期構造を構築できても、結晶材料中ではフォノン分散のため存在する長波長フォノンが熱を遠くまで運ぶため<sup>⑦</sup>、熱絶縁は困難

一方で、アモルファス材料では長波長フォノンの存在は少なく、「室温以上 (デバイ温度以上) では、フォノンは原子間距離程度の半波長をもつ」<sup>⑧</sup>。故に、3次元 THz フォノン構造としてアモルファス材料を母材に 1 nm 以下のドットを 1 nm 以下の周期で配置したドット周期構造 (Fig. 1 下) を独自に提唱していた<sup>⑤</sup>。室温フォノンの波長に着目した本研究の熱制御は、国内外で主流のフォノンの平均自由行程を考える「フォノンエンジニアリング」<sup>⑨</sup>と一線を画す。

## 2. 研究の目的

独自に提唱する 3次元 THz フォノン構造<sup>⑤</sup>によって熱絶縁しうるか検証する。

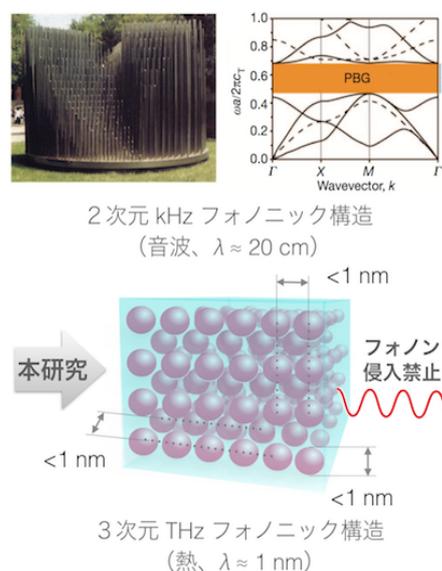
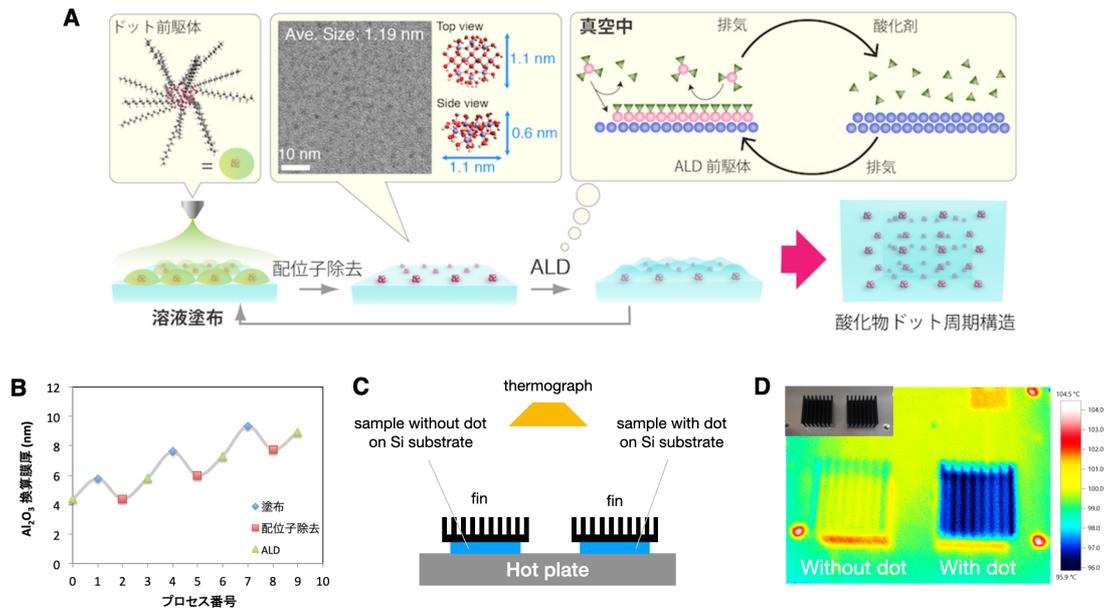


Fig. 1 PBG が実証されている 2次元 kHz フォノン構造<sup>④</sup>および提案する 3次元 THz フォノン構造



**Fig. 2 A.** 溶液プロセスと真空プロセスを融合させた酸化物ドット周期構造の多段階無機合成、**B.**  $\text{Al}_2\text{O}_3$  換算膜厚による多段階無機合成の経過観察、**C.** 断熱性評価法の概観、**D.** ドット層の挿入有無での熱伝導率の違いを可視化した熱画像

### 3. 研究の方法

評価サンプルは酸化物ドット周期構造をシリコン基板上に多段階無機合成<sup>①</sup>した (Fig. 2A)。極微細で熱力学的に不安定な周期構造を原子精度で構築するため、強固なイオン性共有結合からなる酸化物に着目<sup>②</sup>し、独自の原子制御ドット堆積<sup>③</sup>と原子層堆積 (ALD) を組み合わせた「多段階無機合成」を提唱している。ドット前駆体はこれまでの研究 (若手スタートアップ、2008–2009; 若手 B、2009–2010; 若手 A、2015–2018) で開発した。分子量は 5,000 を超える多核高分子錯体であるが、飛行時間型質量分析と熱重量減少を組合せて同定した<sup>④⑤</sup>。配位子除去は UV オゾン洗浄装置 (ASM401oz、株式会社あずみ技研)、ALD は  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$  と  $\text{H}_2\text{O}$  の前駆体ガス導入をプログラム制御した自作装置にて行なった。アモルファスな ALD 膜とドット前駆体に基づく分子構造とのフォノンコントラストが期待できる。膜厚は分光反射率法 (F20-UV、Filmetrics, Inc.) にて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を仮定して評価することでプロセス管理を行なった。

熱評価は、有機デバイスの研究経験<sup>⑥</sup>を用いたフレキシブル熱電発電シートの開発<sup>⑦</sup>に関する機構業務時に見出した手法<sup>⑧</sup>を活用した。ホットプレート上のサンプルに放熱フィンを置くと、サンプルの熱伝導率に応じて変化する放熱フィンの温度をサーマルカメラ (testo 865, Testo SE & Co. KGa) で可視化できる。熱伝導率  $\lambda$  の評価はフーリエの法則  $Q = \Delta T / R_T$  ( $Q$ : 熱流量 [W]、 $\Delta T$ : 温度差 [K]、 $R_T$ : 熱抵抗 [K/W]) に基づくと、 $R_T$  と膜厚・面積の関係から  $\lambda$  を抽出できる。熱流センサ (Z2012、日置電機) やテープ型温度センサ (ST-11K-008-TS1-ASP、安立計器) からの取得情報はデータロガー (LR8432、日置電機) にて記録した。

### 4. 研究成果

原子制御ドット堆積と ALD 9 サイクル (ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 nm 相当) からなる多段階無機合成の成膜経過を膜厚変化にて確認した (Fig. 2B)。ドット前駆体の溶液塗布による膜厚増加、配位子除去での膜厚減少、ALD での膜厚増加と安定したスーパーサイクルを確認できた。このことは設計プロセス通りに成膜できている可能性が示唆される。

次に、得られた酸化物ドット周期構造サンプルと同等の膜厚の ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$  サンプルを準備し、サーマルカメラによる熱評価を行なった (Fig. 2C)。100°C のホットプレート上の ALD  $\text{Al}_2\text{O}_3$

サンプルに置いた放熱フィンが 100℃であったのに対し、酸化物ドット周期構造サンプル上の放熱フィンは 98℃であった (Fig. 2D)。ドットも ALD 膜も同様に酸化物であるが、確認できた温度差は構造の違いを反映したフォノンニックコントラストを形成できていることを示唆する。

以上の定性的な確認を経て、熱流センサを用いた  $\lambda$  の評価を試みた。まず方法論の妥当性は  $\lambda$  が既知の 0.3mm 厚の断熱シートで確認できた。しかし、膜厚と  $R_T$  は比例関係にあるはずだが、実サンプルでは酸化物ドット周期構造サンプルと ALD  $Al_2O_3$  サンプルのどちらもデータのバラツキのため確認できず、 $\lambda$  を抽出できなかった。これは断熱シートの場合は  $Q$  が小さく  $\Delta T$  が大きいために  $R_T$  としての測定データが安定して得られたが、実サンプルは  $R_T$  が小さいシリコン基板上に作成しているため、外乱の影響を大きく受けたと考えられる。

同じ頃に機構業務でニュートン冷却法則に基づく解析の機会<sup>®</sup>もあり、実験系を対流も含めて再度見直したところ、より小さな  $R_T$  の評価が可能となり膜厚と  $R_T$  の比例関係を確認できるようになった。加えて、ドット層間に挿入する ALD 膜厚の  $\lambda$  へ与える影響も見出されつつある。コロナ禍や社会的な人材難で補助員の雇用が遅れたことで一部の検討に遅れがある一方で、構造解析手法に進展もあった。構造-機能相関についての検討を継続課題にて継続する。

---

#### <引用文献>

- ① 内閣府 SIP 「IoE 社会のエネルギーシステム」産業・熱低炭素化検討グループ 2019 年度報告書
- ② S. Noda, et al. *Nature*, **2000**, 407, 608–610
- ③ M. Maldovan, *Nature*, **2013**, 503, 209–217
- ④ R. Marínez-Sala, *Nature*, **1995**, 378, 241
- ⑤ N. Satoh\*, *Solid State Phenomena*, **2017**, 257, 156-159
- ⑥ J. Mire, et al. *Sci. Adv.* **2017**, 3, e1700027
- ⑦ S. Volz, et al. *J. Therm. Sci. Tech.* **2016**, 11, JTST0001
- ⑧ キッテル固体物理学入門 第8版ハードカバー版624 ページ
- ⑨ 科学技術未来戦略ワークショップ報告書 CRDS-FY2014-WR-15
- ⑩ N. Satoh\*, *Interdiscip. J. Chem.*, **2017**, 1, 52-57
- ⑪ N. Satoh\*, *Soft Matter Nanotechnology*, Wiley-VCH, **2015**, Chapter 8, 217–232.
- ⑫ N. Satoh et al. *Nat. Nanotech.* **2008**, 3, 106–111
- ⑬ N. Satoh\*, et al. *Sci. Rep.* **2013**, 3, 1959
- ⑭ N. Satoh, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8104-8105
- ⑮ N. Satoh, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13030-13038
- ⑯ N. Satoh\*, et al. *Sci. Tech. Adv. Mater.* **2018**, 19, 517-525
- ⑰ N. Satoh\*, et al. *MRS Adv.* **2020**, 5, 481-487
- ⑱ Y. Kubota, N. Satoh, et al. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, 168, 067522

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Satoh Norifusa, Otsuka Masaji, Kawakita Jin, Mori Takao	4. 巻 2
2. 論文標題 A hierarchical design for thermoelectric hybrid materials: Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> particles covered by partial Au skins enhance thermoelectric performance in sticky thermoelectric materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Soft Science	6. 最初と最後の頁 15 ~ 15
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20517/ss.2022.15	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 Satoh Norifusa	4. 巻 2022
2. 論文標題 Multistep inorganic synthesis and thermal insulation based on 3D THz phononic structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Impact	6. 最初と最後の頁 48 ~ 50
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.21820/23987073.2022.2.48	査読の有無 無
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 Kubota Y., Satoh N., Mekawy M., Sakamoto Y., Kawakita J.	4. 巻 168
2. 論文標題 Control of Heat Capacity of Moisture Sensor by Galvanic Arrays with Micro/Nano Gap toward Accurate Detection of Dew Condensation on Target	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 067522 ~ 067522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac0aad	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 Mekawy Moataz, Kazuya Iida, Satoh Norifusa, Sakamoto Yukihiro, Kawakita Jin	4. 巻 28
2. 論文標題 Refinement of Thermal Conduction-Based Dew Condensation Detection on Target Solid Surface by Galvanic Arrays Sensor Chip	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering	6. 最初と最後の頁 46 ~ 58
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15567265.2023.2285745	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 Sato Norifusa, Otsuka Masaji, Kawakita Jin	4. 巻 8
2. 論文標題 Hierarchically designed sticky thermoelectric materials to fabricate thinner Peltier sheets and device architectures	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 446 ~ 450
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43580-023-00541-1	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 Sato Norifusa, Kawakita Jin, Murakami Junnosuke, Nakadate Junichi, Nakanishi Takayuki	4. 巻 8
2. 論文標題 Sticky thermoelectric materials collaborate with ultra-thin high performance foam for hierarchically designed flexible peltier sheets	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 MRS Advances	6. 最初と最後の頁 781 ~ 786
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43580-023-00631-0	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 -

[学会発表] 計3件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 SATO, Norifusa, OTSUKA, Masaji, KAWAKITA, Jin
2. 発表標題 Sticky Thermoelectric Materials to Fabricate Flexible Peltier Sheets
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting & Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Norifusa Satoh
2. 発表標題 Multistep inorganic synthesis with atomic layer deposition to fabricate 3-dimensional THz phononic structure
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sato Norifusa, Kawakita Jin, Murakami Junnosuke, Nakadate Junichi, Nakanishi Takayuki
2. 発表標題 Thermoelectric Materials with Ultra-thin High Performance Foam for Hierarchically Designed Flexible Peltier Sheets
3. 学会等名 2023 MRS Spring Meeting & Exhibit. (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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

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