

## 熱の伝わりをナノスケールで直接見る

～熱拡散を定量計測できる新しい電子顕微鏡法を開発～

2024年1月16日

NIMS（国立研究開発法人物質・材料研究機構）

国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）

### 概要

1. NIMS は、電子線をパルス化した特殊な走査透過電子顕微鏡と独自の精密温度測定技術により、熱の伝搬経路や動きを観察できる新たなナノスケール熱輸送観察法を開発しました。

2. 近年、省エネルギーや再エネルギー化の観点から、排熱を電気に変換する熱電変換デバイスや、高温にさらされる電子部品等を冷却する放熱用複合材料など、熱を精密に制御・利用する次世代の材料・デバイスの開発が期待されています。一方、ナノスケールでの熱の移動は、構成材料の種類、欠陥、大きさによって、その大きさ、速さ、経路、伝導メカニズムが異なるため、ナノ構造を観察しながら材料内部の熱の流れを直接観察できる新しい手法の開発が期待されています。

3. 研究チームは、透過電子顕微鏡でナノサイズに絞った電子線をパルス状にして試料に照射し、断続的に変化する温度を極小サイズの熱電対（NIMS が開発）で測定する観察法を開発しました。熱源をパルス化することで、試料中を伝わる熱に時間的な変化を与えることができるため、伝わる熱の速さや大きさを解析することが可能になりました。特に、試料上でナノサイズの熱源の位置を、ナノスケールの精度で変えることができるため、熱源の場所を変えながら熱が伝わる時間（位相差）や大きさ（振幅）を画像として記録できます。この画像を元に、材料中のナノスケール領域の熱伝導性を測定できるだけでなく、熱の伝わり方をアニメーションとして直接観察することもできます。

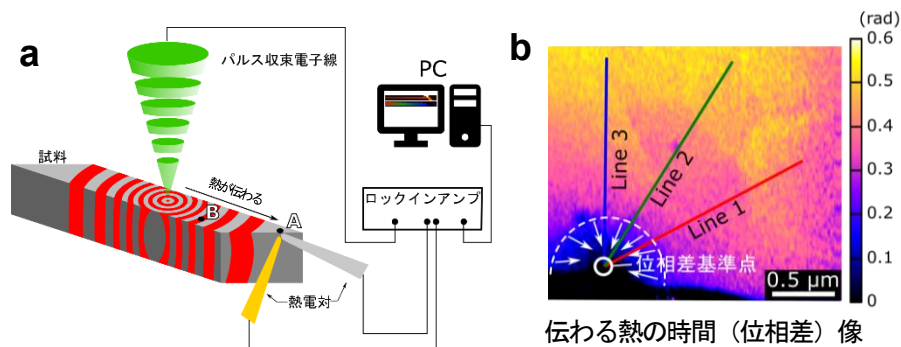


図.(a)新手法のシステム構成図と(b)多結晶窒化アルミニウムで伝わる熱の時間（位相差）像。

4. 今後、電子顕微鏡が得意とする微細構造評価と本研究のナノ熱流観察法により、実材料中の複雑な熱の流れとミクロな構造の関係を明らかにし、次世代の熱輸送材料や熱電変換デバイス等の高性能化に貢献することが期待されます。具体的には、放熱用複合材料内での複雑な熱伝導メカニズムの解明、ミクロな溶接・接合部界面における熱伝性能の評価など、実用材料の高性能化につながる観察が可能になります。特に熱電変換材料では、熱の動きを直接観察することによる精密な特性評価が可能となり、より高性能・高効率なデバイス開発に貢献することが期待されます。

5. 本研究成果は、Science Advances 誌の2024年1月13日（日本時間）発行号（Vol. 10, Issue 2）にて掲載されました。

\* 物質・材料研究機構は、その略称を NIMS（National Institute for Materials Science）に統一しております。

## 研究の背景

近年、極小化が進むトランジスタなどの高効率な放熱管理、エンジンタービンの高耐熱コーティング材料、排熱再利用のための熱電変換材料<sup>(1)</sup>、さらには精密な熱輸送制御を行うための次世代熱デバイスの開発など、さらなる省エネルギー・再エネルギー化のための先端材料・デバイスの開発、精密熱制御・管理のための研究が進められています。例えば、熱電変換材料では、電子の流れをできるだけ妨げずに選択的に熱の伝搬を担うフォノン<sup>(2)</sup>（原子振動）を散乱させるために、材料にちょうどよい大きさの穴を意図的に作ることで、性能の指標である熱電性能指数<sup>(3)</sup>を向上させています。

このようなナノスケールで生じる特殊な熱伝導を理解するためには、ミクロな視点から熱の流れを観察する必要があります。従来の代表的な熱測定法としては、時間分解に優れたレーザー光などの光を利用する測定法や、ナノセンサーで表面をなぞることで表面の温度分布情報を得る走査プローブ熱顕微鏡<sup>(4)</sup>などが開発されています。しかし、光学測定における空間分解能は、光の波長によりサブミクロンサイズに制限されるため、ナノサイズ計測には、試料の微細化など特別な加工を必要とします。その他の方法も表面測定に限られ、それぞれに一長一短があります。したがって、新たな熱輸送材料やデバイスを開発するためには、原子スケールでの微細構造とナノスケールでの複雑な熱伝導との相関を明らかにできる新しい観察手法が必要とされています。

## 研究内容と成果

研究チームは、走査透過電子顕微鏡<sup>(5)</sup>（STEM: Scanning Transmission Electron Microscope）の電子線をパルス化することで、熱伝導の速さと大きさを解析できる新しいナノスケール熱輸送観察法（パルス STEM 法: Pulsed STEM-based Thermal Analytical Microscopy）の開発に成功しました。本手法では、従来の電子顕微鏡観察で用いられている加速電子線をナノ熱源として用い（絞った電子線の最小直径は約 2 nm）、パルス制御（最高周波数 500 kHz）によって試料に周期的な温度変化を発生させます。その際、熱源位置から離れた試料部分に接触した独自のナノ熱電対温度計が、試料を伝わる熱の波を検知し、その温度変化を精密に計測します（図 1）。特に、走査電子顕微鏡の走査機能により、試料上の熱源位置をナノスケールの精度で制御できるため、加熱位置から熱電対温度計までの熱が伝わる時間（位相差）と大きさ（振幅）を画像として記録することができます。

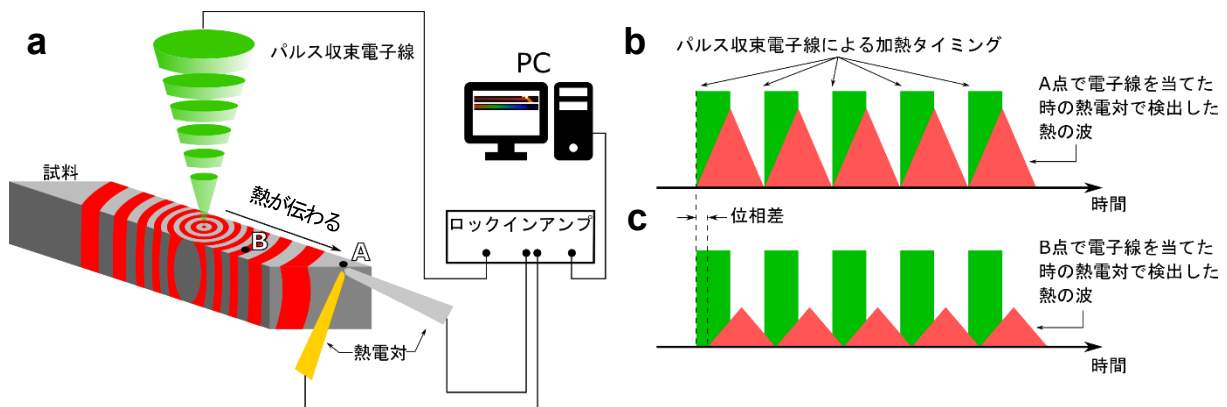


図 1. (a)時間分解ナノスケール熱輸送観察法のシステム構成図。パルス電子線照射により加熱位置を中心に試料内で熱の波（赤い放射状で色付け）が発生し、A 点で物理的に試料に接触させた熱電対温度計で変化する温度信号を精密に測定します。例えば、図 1(a)中の温度計が接触する検知点 A と一致した場所をパルス電子線で加熱すると、(b)加熱開始タイミング（緑の矩形波）と検知開始タイミング（赤の三角波）は同時刻になります。一方で、検知点 A から離れた B 点を加熱すると、熱の波は B 点から試料中で時間をかけて伝わるため、(c)検知点 A で測定される熱信号が B 点を加熱するタイミングよりも遅れ、大きさも小さくなります。このタイミング遅れや大きさの変化を分布像として同時に画像化することで、熱の伝わり方が可視化できます。

顕微鏡試料に電子線を高速（本研究では 30 万 V で加速）で照射すると、試料の厚さや物質の種類によって発生する熱の大きさが変化することが知られています。そのため、以前に本研究チームが開発した“温度分布の傾き”に着目して熱伝導性を評価する従来法（STAM 法<sup>6)</sup>）では、試料に電子線を照射した際に発生する熱の大きさを補正する必要があることや、事前に試料の厚さを均一に調整する必要があるなどの課題がありました。一方で、一般的に、熱が伝わる際の距離に対する時間（位相差）の傾きの二乗は、熱の広がりやすさを示す熱拡散率<sup>7)</sup>に反比例するという特性があります。新手法では、この傾きを測定することで試料上の狙ったナノ領域の熱拡散率が定量的に算出できます。本測定では、熱の大きさではなく伝わる時間（位相差）に着目することで、従来法の課題であった発熱の影響を排除することができ、不均一な厚さの試料でも測定が可能になりました。そのため、従来のように極めて均一な試料を準備する必要がなくなり、熱伝導評価の定量性やスループットが大幅に向上しました。

新手法で得られた測定結果の妥当性を調査するため、熱拡散率がすでによく知られている単結晶サファイア試料を用いた測定テストを行いました（図 2）。単結晶サファイアは、結晶構造が均一であること、熱伝導が等方的であること、熱伝導のほとんどをフォノン（原子の振動）が担っていることなどから、モデル試料として最適でした。実験では、パルス電子線を試料全域で走査することで、熱が伝わるための時間（位相差）や大きさ（振幅）を記録した像を取得しました。その結果、当初の予想通り、伝わる距離に対して時間（位相差）が直線状に変化する様子を確認できました（図 2(d)）。また、測定された傾きからサファイアの熱拡散率を解析したところ、従来の測定で報告されている値とほぼ同様の値を示し、本測定法がナノ熱輸送の定量的評価法としても有効であることが確認されました。さらに、伝わる熱の時間（位相差）像をもとに、一定の処理により連続的なアニメーションを構築できるため、ナノスケールの熱伝導を動画として観察できることも本手法のユニークな点になります。

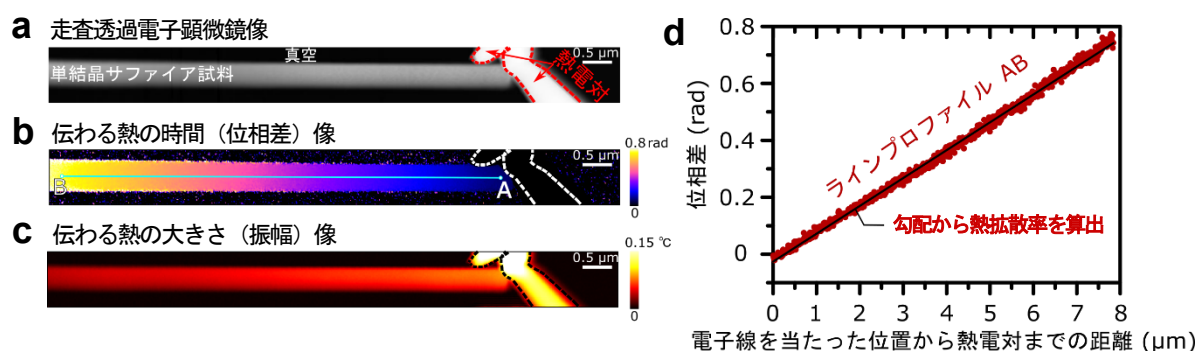


図 2. (a)顕微鏡内の真空中で熱電対温度計を接触させた単結晶サファイア試料の走査透過電子顕微鏡像。20 kHz のパルス電子線で(a)と同領域をスキャンします。その際、試料中を伝わる熱の(b)時間（位相差）像と(c)大きさ（振幅）像が得られます。(d)図 2(b)中の区間 A-B で測定された熱が伝わる距離と時間（位相差）の関係図です。直線の傾きから熱拡散率が定量的に算出できます。

本研究では、電気を流しにくい一方で熱を流しやすいセラミックス材料として知られる多結晶窒化アルミニウム（AlN）でも同様の実験を行いました（図 3）。時間（位相差）像（図 3(b)）では、結晶粒界（図 3(a)中の白い矢印）がフォノンを散乱する様子を捉えることができました。特に、熱電対温度計の接触部近くでは、AlN 中のフォノンの平均自由行程よりも小さい範囲（図 3(b)中の白い破線で囲まれた領域）で、従来の熱伝導から逸脱する準バリスティック<sup>8)</sup>な熱伝導が観測されました。このように、新手法はナノ領域で起こる特異な熱伝導現象を実際に捉えることができ、先端材料や従来材料におけるナノスケールの熱輸送の課題解決に役立つと期待できます。

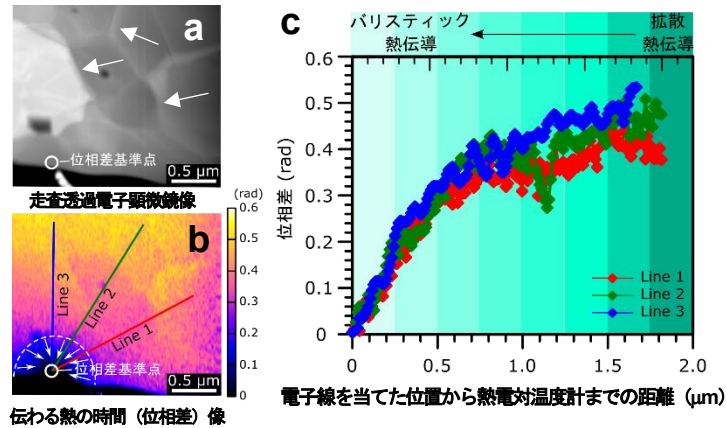


図 3. (a)熱電対が接触（白丸の位置）する多結晶窒化アルミニウム試料の走査透過電子顕微鏡像。図中の白い矢印は結晶粒界を示します。同領域において 100 kHz のパルス電子線スキャンで得られた(b)伝わる熱の時間（位相差）像。(c)図 3(b)中の Line1~3 のそれぞれの経路での、熱が伝わる距離と時間（位相差）の関係を示しています。熱電対温度計近傍（白い破線の領域内）で準パリスティックな熱伝導を観測しました。

### 今後の展開

わが国では、発電量に匹敵する膨大なエネルギーが熱として大気中に捨てられていると推定されています。そのため、無駄な排熱をできるだけ減らし、電気などのエネルギーに変換して再利用するための材料やデバイスの開発が不可欠です。本手法を用いてマイクロなスケールで熱の流れを直接観察することは、従来の性能を超える熱輸送材料の創出や、新たな熱輸送現象の発見につながると期待できます。また、本手法は、電子顕微鏡本来の原子スケールの微細構造評価や高度な物性評価技術と組み合わせることができます。したがって、放熱用複合材料、熱電変換材料、パワー半導体、トランジスタ、電池材料、エンジン用高耐熱タービンコーティング材料など、省エネルギーや再エネルギー化に不可欠な幅広い先端材料・デバイスの熱輸送現象の解明に役立つと考えられます。特に熱電変換材料では、性能に関わるナノ構造周辺の解析は、従来手法で一部成功していましたが、今後は本手法で熱の動きを直接観察することによる精密な特性評価が可能となり、より高性能・高効率なデバイス開発に貢献することが期待されます。

### 掲載論文

題目：STEM in-situ thermal wave observations for investigating thermal diffusivity in nanoscale materials and devices  
 著者：Hieu Duy Nguyen, Isamu Yamada, Toshiyuki Nishimura, Hong Pang, Hyunyoung Cho, Dai-Ming Tang, Jun Kikkawa, Masanori Mitome, Dmitri Golberg, Koji Kimoto, Takao Mori, Naoyuki Kawamoto.  
 雑誌：Science Advances (doi: 10.1126/sciadv.adj3825)  
 掲載日時：2024年1月13日（日本時間）

### 謝辞

本研究は、主に科学技術振興機構（JST）未来社会創造事業 大規模プロジェクト型「磁性を活用した革新的熱電材料・デバイスの開発（JPMJMI19A1）」（代表研究者：森孝雄）、JSPS 科研費 JP20H02093、JP22KF0388 の助成を受けて行われました。また、研究の一部では、オーストラリア研究評議会（ARC）の FL160100089 を受けて行われたものです。

### 用語解説

#### (1) 熱電変換材料

熱電変換材料は、温度勾配が存在すると電気を生成することができます。この効果は、ゼーベック効果という名前で知られています。熱電変換材料は、再生可能エネルギー発電、熱電冷却装置、宇宙探査機

などさまざまな分野で利用されており、材料の高電気伝導化、低熱伝導化などによる高効率な熱電デバイスの実現が期待されています。

(2) フォノン

結晶中の格子振動を量子化したものがフォノンと呼ばれます。フォノンは固体内で熱エネルギーを伝えるのに重要な役割を果たしています。熱伝導は、高温から低温へとフォノンが伝わることによって起こります。

(3) 熱電性能指数

熱電材料は、熱勾配（温度差）を利用して熱エネルギーを電気エネルギーに変換するために使用されます。熱電性能指数は、その変換効率を評価するために使用され、高い値を持つ材料はより効率的な熱電変換ができます。一般的に、高いゼーベック係数、高い電気伝導率、低い熱伝導率を持つ材料が、高い熱電性能指数を示す傾向があります。

(4) 走査プローブ熱顕微鏡法

ナノ温度センサーを試料表面上でスキャンすることで、ナノスケールの温度分布が観察できる手法です。

(5) 走査透過電子顕微鏡

ナノサイズに絞った電子線を高電圧で加速することで試料を透過させ、原子の種類、並び方、ナノ構造が観察できる装置です。

(6) STAM 法（従来法）

STAM 法は、本研究チームが以前開発した走査透過電子顕微鏡を利用した熱伝導計測法です。従来法は、新手法であるパルス STAM 法と同様に電子線による試料への熱入力を行います。試料全体が温まるのに十分な時間が経過し、試料全体の温度が上がりきったいわゆる定常熱伝導状態（熱伝導が物体内部で時間に依存せず、一定の状態に達している状態）において、温度分布における“温度の傾き”の測定・解析により熱伝導性評価を行う方法です。不均一な試料の熱伝導測定における定量性や熱が伝わる際の動きが観察できないなどいくつかの課題がありました。

(7) 熱拡散率

熱拡散率 ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) は単位時間あたりに温度が伝わる速さを示す値で物質によって異なります。熱拡散率に、測定物質の密度と比熱容量をかけることで、熱の伝わりやすさを示す熱伝導率 ( $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ) にも換算できます。

(8) 準バルスティック

熱伝導における平均自由行程は、物質中でフォノンが他のフォノンなどと衝突するまでの平均的な距離のことを言います。フォノンの平均自由行程よりも十分大きいバルク材料では、フォノンが拡散的な伝導をし、ある温度での熱伝導率は距離に対し一定です。一方で、試料などの代表サイズが平均自由行程よりも十分小さくなると、フォノンは弾道的な伝導（バルスティック伝導）になり、熱伝導率が距離に比例します。試料サイズが平均自由行程程度であるナノ構造では、拡散伝導とバルスティック伝導の中間の領域である準バルスティックな伝導が起こるとされています。

**本件に関するお問い合わせ先**

（研究内容に関すること）

NIMS マテリアル基盤研究センター 先端解析分野 電子顕微鏡グループ

主幹研究員 川本 直幸 (かわもとなおゆき)

E-mail: KAWAMOTO.Naoyuki[at]nims.go.jp

TEL: 029-860-4759

URL: [https://samurai.nims.go.jp/profiles/kawamoto\\_naoyuki?locale=ja](https://samurai.nims.go.jp/profiles/kawamoto_naoyuki?locale=ja)

(報道・広報に関すること)

NIMS 国際・広報部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: [pressrelease\[at\]ml.nims.go.jp](mailto:pressrelease[at]ml.nims.go.jp)

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町 5 番地 3

E-mail: [jstkoho\[at\]jst.go.jp](mailto:jstkoho[at]jst.go.jp)

TEL: 03-5214-8404, FAX: 03-5214-8432

(JST 事業に関する問い合わせ先)

科学技術振興機構 未来創造研究開発推進部

幸本 和明 (こうもとかずあき)

〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 K's 五番町

E-mail: [kaikaku\\_mirai\[at\]jst.go.jp](mailto:kaikaku_mirai[at]jst.go.jp)

TEL: 03-6272-4004, FAX: 03-6268-9412