

出版にあたって

本書の編集は、2006年に出版された「マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック、(株) エヌ・ティー・エス」の改訂版の検討を依頼されたところから始まった。この間に、フォノンエンジニアリングと称してバルク固体やナノ材料におけるフォノン熱伝導の制御を目的とした新しい材料やメカニズムに関する研究分野が盛んになり、赤外線時間領域サーモリフレクタンス法(TDTR法)による界面熱抵抗の計測などが一般的な計測法となり、波長選択性や近接場効果によるふく射の制御も大きな話題となっている。また、新しい半導体デバイスやナノ材料の設計とも関わって、熱計測や熱制御の議論が大きく進展している。このことから、「熱流体」の枠組みを広げて、「マイクロ・ナノ熱工学」としての編集になった。

マイクロ・ナノ領域の熱や流体现象はさまざまな分野で現れ、その現象の理解と制御は重要にして不可欠となっている。一般に、熱輸送は、様々なメカニズムの熱輸送が重畳することが本質的な難しさである。マクロな伝熱工学では、伝熱形態を熱伝導、対流伝熱、熱放射の3形態に分類し、経験的にいずれかが支配的と考えて解析をするが、マイクロ・ナノスケールにするだけで、支配因子のバランスが変わるとともに、弾道的なフォノン輸送、フォノンの量子化、相界面現象、近接場効果によるふく射、電子のトンネリング、スピン流など、マクロスケールでは無視できた現象も顕れてくる。すなわち、スケールが変わることで、新たな支配因子を探るところから始める必要があり、様々な熱輸送の全体像の把握が欠かせない。これらの現象およびそれに関連した技術は多種多様であり、実現象の再現が視野に入ってきた分子動力学法シミュレーションの現状や、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) から NEMS (Nano Electro Mechanical Systems) へと着実に進展している熱流体デバイス、外見上は非連続な進展の見られるフォノンエンジニアリングなどその全てを一冊の本で網羅することは難しいが、できる限り多くの内容・問題に触れることを目的に本書を編集した。まずは、マイクロ・ナノ領域での熱物質移動現象の特性を明らかにし、その理論的背景や解析手法、計測手法等を解説したのちに、ナノ材料、デバイス、計測技術について具体的に述べた。

本書の出版にあたり、お忙しいなか原稿を執筆して下さった多数の第一線の研究者の皆様、「マイクロ・ナノ熱流体ハンドブック」から引き続き編集の音頭を取っていただいた、東京電機大学の稲田孝明先生と産業技術総合研究所の竹村文男博士、また、(株) エヌ・ティー・エスの皆様、編集委員、編集協力者の皆様に感謝いたします。最後に、産業技術総合研究所と東京大学で連携したエネルギーナノ工学研究ラボおよび、JSTの戦略的創造研究推進事業(CREST)の「ナノスケール・サーマルマネージメント基盤技術の創出」領域の関係者にも多くのご支援をいただきました。深く感謝申し上げます。

2021年3月

マイクロ・ナノ熱工学の進展 編集委員会
代表 丸山茂夫

(1) マイクロ・ナノ熱工学の進展

インターネットを始めとした近年の情報化社会の発展は目覚ましく、IoTに代表される全ての人とモノがつながる社会、Society 5.0の実現に向けて大きく進展している。Society 5.0はサイバー空間(仮想空間)とフィジカル空間(現実空間)が高度に融合されたシステムから成り立つ。フィジカル空間にある莫大な数のセンサから送られる膨大な環境情報や位置情報等、いわゆるビッグデータをサイバー空間に蓄積し、サイバー空間で人工知能(AI)等がさまざまな解析を行う。これらの解析結果を仕事や生活空間におけるロボットの制御や自動運転等にフィードバックさせることで、Society 5.0が実現した社会では人間がより快適で質の高い生活を送ることができるかと期待されている。Society 5.0の実現にはAI等の高度な解析のために必要となる半導体デバイスの高集積化と微細化、それを駆動する電力変換機器の小型化が不可欠である。また、現実空間に存在するビッグデータを取得するための低価格な小型センサ、その膨大な数のセンサを自立的に駆動するための発電技術が必要である。自立発電をするためには“その場にある”エネルギーを利用することが必要であり、光、熱、振動等のエネルギー、いわゆる環境発電技術(エネルギーハーベスティング)が重要となる。

一方、カーボンニュートラルを旗印として全世界的にエネルギー安定供給と地球環境保全に関する機運が高まってきている。長期的なエネルギー供給と地球環境問題は、20世紀後半から永遠に続くであろう人類の課題であり、国際情勢や地政学的な影響によってその重要性や意味合いの変化に翻弄されながらも、マイクロ・ナノ熱工学技術が社会問題と直結する問題であり続けている。この間に成熟した原子力発電技術が今後どのように国際社会で位置づけられるかについては、科学技術と社会が大きく関わる課題として議論が続くと考えられる。また、大きく発展してきた再生可能エネルギー技術に関しても、新たな太陽電池開発、太陽光発電システムなどのデバイス・システム関連と負荷変動に対応するための蓄電技術などの高度化にはマイクロ熱工学技術の進展が避けて通れない。また、定置型および車載用の燃料電池やリチウムイオン電池などの蓄電池の技術と関わるところでもマイクロ・ナノ熱工学が重要な役割を果たす。燃料電池の普及と関連してエネルギーインフラとしての水素利用をどのようなペースで進めるべきかも大きな社会課題であるが、マイクロ・ナノ熱工学とも大きく関わっている。さらに、エネルギー構成、電源構成が様々に変革するにしても、熱電変換素子を用いた廃熱回収技術などの発展は常に必要とされる。また、先のSociety 5.0の高度情報化社会についても、データセンタや情報機器のエネルギー需要の拡大とともに、カーボンニュートラルの面からも本質的な省電力化が議論されるようになりつつある。

電子情報機器を構成する半導体の微細化と高集積化の進歩は目覚ましく、パターンニングや EUV 露光装置等の開発により 10 nm 以下の線幅を持つ半導体や 3 次元積層半導体が量産される時代になっている。これらによって情報処理速度が格段に上昇するだけでなく、情報処理のパフォーマンスに対するエネルギー消費効率も劇的に改善されている。しかし、個々の素子のエネルギー消費効率が改善される一方、半導体としての集積度が増すことで単位面積当たり単位時間当たりの発熱量、すなわち発熱密度の増加は避けられない事態となっている。3 次元積層素子に至っては、単位体積当たりの発熱量に対応する冷却技術なしには早晚行き詰ると考えられる。同様のことが電力変換機器にも言える。Si パワー半導体よりも高耐圧で高いオフ抵抗、さらに高周波で動作できる GaN や SiC 等の次世代パワー半導体は、電力変換時のエネルギー損失を大幅に減らすことができる。特に GaN パワー半導体は情報機器端末における電力変換機器として、小型で省エネ性が高い電力変換デバイスとして期待されている。しかし、エネルギー損失が減少して総発熱量が減っても、パワー半導体素子の小型化により発熱密度が増加することから、その熱除去は依然大きな課題となる。

発熱密度が大きい半導体素子からの熱除去は大変である。特に 100 W/cm^2 (1 MW/m^2) を超えるような高い熱流束が生じる場合には仮に沸騰等の相変化を利用したとしても、熱除去の難易度は極めて高くなる。多くの半導体素子は周辺部品も含めて高温に弱く、動作温度を高くても 150°C 程度以下に抑える必要がある。通常は高い熱伝導率を持つアルミ製のヒートシンクに放熱フィンを取り付け、そのシンクに半導体素子をグリース等で密着させることで、半導体素子内部で発生した熱をアルミヒートシンク側へ速やかに拡散させる。フィン等へ熱が拡散し、十分に熱流束を低下させた上で空気ファン冷却を行い、放熱する。しかし、高熱流束熱除去が必要となる場合、素子からフィンに熱が拡散されるまでの間に横たわるさまざまな熱抵抗により速やかな熱散逸ができず、結果的に素子内部が高温となる。熱抵抗には固体や潤滑剤の熱抵抗、接触抵抗等に代表される界面熱抵抗、沸騰や対流熱伝達等の熱抵抗がある。電圧(V)、電流(I)と抵抗(R)の関係、すなわち $V=IR$ の関係になぞらえると、温度差(ΔT : K)と熱流(Q : W)、熱抵抗(R_T : K/W)の関係は以下のように表せる。

$$\Delta T = QR_T \quad (1)$$

ここで、 $R_T=1/K$ と表される。ただし、 K は熱通過率(W/K)である。熱抵抗が対流伝熱のみであれば、熱通過率は、熱伝達率 h ($\text{W/m}^2/\text{K}$)と面積 A (m^2)を用いて $K=hA$ と表せる。熱流(Q)が一定で温度差を小さくするには、単純に熱抵抗を小さくする以外ない。面積が小さくなれば、熱伝達係数をより大きくする必要があり、技術的ハードルは上がる。総温度差は熱抵抗の総和で決まる。放熱までにいくつかの熱抵抗がある場合、総温度差を小さくするには一つ一つの熱抵抗値を丁寧に下げていく作業が必要である。一つでも大きな熱抵抗を示す部分があると素子内部の温度上昇は抑えられない。熱抵抗を下げるには熱抵抗物質を薄くする、界面の接触部分を

グリースやソフトマター等の物質で隙間なく埋める等、さまざまな工夫が考えられる。また、素子からの放熱の促進にはふく射による放射エネルギー輸送を活用する方法もある。それ以外にも全体の温度上昇は許容しても極端に熱に弱い部分は断熱して素子機能を守る、一時的に熱を蓄える機能を持たせて急激な温度上昇を抑える等の方法も考えられる。いずれにしても、素子が小さくなるほどマイクロスケール、ナノスケール、場合によっては分子レベルでの熱制御技術が必要となる。最も一般的な半導体であるシリコンであってもナノスケールのサイズで使うようになると特異な熱伝導のサイズ効果が表れるとともに、カーボンナノチューブなどのナノ材料が登場すると必然的に特異なナノスケール伝熱特性の理解が必要となる。場合によっては半導体特性と同時に熱制御を可能とする新材料の創製や、従来の特性や機能を飛躍的に向上させる新たなデバイスを創出する必要がある。そのためにはナノスケールの熱の振る舞いを理解する必要があり、熱の物理現象の予測・検証、新たな材料設計、デバイス設計に必要な理論、計測、シミュレーション、加工技術等の学問体系を整理することが重要である。

ビッグデータを取得するためのセンサとその電源に対する小型化への要求も強まっている。人間の健康状態の常時測定や橋梁やトンネル等のインフラの監視等、さまざまなところでエネルギー的にも自立した数多くの小型センサが必要となる。センサには精度の高さだけでなく低電力や安定性も求められる。また、センサシステムの維持メンテナンスが頻繁になっては困ることから耐久性も求められる。半導体デバイスと同様に新材料の創製や、従来の特性や機能を飛躍的に向上させる新たなデバイスを創出する必要がある。さらに、カーボンナノチューブ、シリコンナノワイヤーなどのナノ材料を用いたセンサの小型化が進んでおり、高い時間応答性や熱制御性の向上も進んでいる。自立電源に関しては、光や熱、振動等のエネルギーいわゆる環境発電技術(エネルギーハーベスティング)の開発が必須となる。環境発電は駆動ポテンシャルや発電密度は小さいが、メンテナンスの必要がないことから多くの環境情報や位置情報を捉えるには最適なデバイスとなる。ここでは環境エネルギーの電気エネルギーへの変換効率が課題となる。環境エネルギーのポテンシャルは低く、内部の小さな熱抵抗や電気抵抗もエネルギー変換効率に大きく影響を及ぼしてしまうことから、丁寧な熱制御が必要なのは半導体と同じであり、それゆえマイクロ・ナノスケールの熱物理の理解が必須となる。

さて、気体と液体の熱流体現象を細かく見ていくと最後は分子あるいは原子の運動に行き着く。固体の場合も同様である。したがって、原理的には各分子あるいは各原子の運動を解析すれば、全ての熱流体現象を理解できることになる。現在、スケールを限定した中で量子効果も含めた解析が盛んに行われているが、全ての現象をこの方法で解析するには最新の高性能スーパーコンピュータを用いたとしても現実的ではない。一方、細かい現象を適当な空間あるいは時間スケールで括りながらより大きなスケールの現象を明らかにしていくという手法は、現象をより正確に理解する優れた方法の一つである。ここで重要となるのは、時間と空間において

どのスケールで統計的な平均処理を行うのかという問題である。固体の熱物性についてはフォノンによる熱輸送という概念が一般的になっているが、流体に関しては、この問題は意外に難しく、扱う現象によっても大きく異なる。マイクロ・ナノ現象を扱う場合には特にこの問題が重要となり、空間におけるスケールの違いによって顕在化する物理現象が大きく異なることには細心の注意が必要である。

本書の構成については後に詳しく説明するが、前半では基礎編としてマイクロ・ナノ熱工学基礎理論 (第1編)と熱工学におけるマイクロ・ナノ現象(第2編)について解説する。ここではスケールが小さくなることにより顕在化する物理現象の説明を重視している。後半ではナノ材料 (第3編), デバイス (第4編), 計測 (第5編) と整理して、マイクロ・ナノ熱工学に関連する具体的な材料, デバイス, 計測技術の進展について解説する。

(2) マイクロ・ナノ熱流体现象 (第1編第1, 2章, 第2編第1, 3, 4, 7, 8章)

流動を伴う熱輸送現象においては、自由電子の効果が顕わとなることは極低温などの場合を除いてほとんどなく、電界などが関わるのは界面電場による電気二重層などの問題のみである。電界や磁界の直接的な影響が無視できるとして、均一な系の流れを分子・原子の運動から眺めると、その運動は量子力学的な効果が問題になる場合を除き質点力学的問題となり、ニュートン (Newton) の式を解くこと (古典分子動力学法, Molecular Dynamics Method, MD) により運動を記述することができる。ただし、この場合には各分子・各原子の運動を各々解くことになることから、計算負荷が大きくなり、短い時間かつ小さい計算空間に限られる。現在では μm 程度の領域までの計算も可能である。

もう少し大きい計算空間を扱う場合には、確率統計的な処理を含む分子あるいは分子集団の運動を考える。つまり、一つの分子群をある統計確率に従う一つの分子として取り扱うのである。速度分布関数を導入し、その分布関数の時間的あるいは空間的变化を記述する。速度分布関数の時間および位置変化を表す式をボルツマン (Boltzmann) 方程式²⁾と呼び、この式を解くことで分子群のある時刻、ある位置での速度分布がわかる。ボルツマン方程式で運動を記述する必要があるのは、流れの中で局所平衡が成立しない場合であり、希薄気体や固体の熱伝導等を取り扱う場合によく用いられる。また、コロイド分散系や気体中に存在する固体粒子のように媒体中に分散した有限の大きさを持つ粒子の運動を解析したりする場合にも用いられる。相変化には蒸発と凝縮、融解と凝固、昇華と凝縮の3つの状態変化があるが、凝縮現象の一つの形態である均一核凝縮は、ダイマー、トリマーなどのクラスター生成から多量体へ相変化する過程である。ナノスケールの粒子生成など工業的にも均一核凝縮は重要な現象であり、分子動力学的手法やボルツマン方程式による解析が用いられることがある。また、相界面現象や相変化現象の本質的な解明にはこれらの手法が必須となる。分子数密度分布が大きく分子間の相互

干渉が十分行われている場合には、局所平衡が成り立ち、その状態は統計平均量（速度、密度、圧力、温度など）で表すことができる。この場合の熱流体の運動は主に質量保存式（連続の式）、運動量保存式（ナビエ・ストークス (Navier-Stokes) 方程式）、エネルギー保存式などのいわゆる連続体力学の式で記述される。

熱流体現象を扱う場合に、分子動力学法、ボルツマン方程式あるいはナビエ・ストークス方程式等連続体力学の式のどの方法で解析するのが妥当かの判断は、まずは局所平衡が成り立つかである。気体の場合にはクヌッセン (Knudsen) 数 ($Kn = \text{平均自由行程} / \text{代表長さ}$) で判断することが多く、一般には $Kn > 1$ の場合において連続体として取り扱うことができなくなるといわれている。一方、液体の場合には平均自由行程は考えにくい、同様の指標として Lattice spacing³⁾すなわち $\delta \approx (V_m/N_A)^{1/3}$ というのが用いられる場合がある。ただし、 V_m はモル体積 (m^3/mol)、 N_A はアボガドロ数 (mol^{-1}) である。

流体を連続体として扱える場合、流れは多くの場合非圧縮性ナビエ・ストークス方程式 (N-S 方程式) により支配される。代表長さ (m) を L 、代表的な速度 (m/s) を U として速度や圧力を無次元化して N-S 方程式は

$$\frac{\partial u_i^*}{\partial t^*} + u_j^* \frac{\partial u_i^*}{\partial x_j^*} = -\frac{\partial p^*}{\partial x_i^*} + \frac{\mu}{\rho LU} \frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(\frac{\partial u_i^*}{\partial x_j^*} + \frac{\partial u_j^*}{\partial x_i^*} \right) + \frac{L}{\rho U^2} F_{v,i} \quad (2)$$

と表現される。ただし、 ρ は密度 (kg/m^3)、 u は速度 (m/s)、 p は圧力 (Pa)、 μ は粘度 (Pa s)、 F_v は体積力 (N/m^3) である。無次元化された N-S 方程式(2)のうち、右辺第二項と第三項に代表長ささと代表速度を含んでおり、代表長さの大きさにより方程式への寄与度が変化する。右辺第二項は粘性項であり、 $Re = (\rho LU) / \mu$ と定義するとこの項の係数は $1/Re$ と表される。Re はレイノルズ (Reynolds) 数と呼ばれ、粘性力に対する慣性力の強さを表している。Re 数の定義より、代表長さあるいは代表速度が小さくなるほど Re 数が小さくなり、粘性効果が強くなる。特に $Re \ll 1$ では非線形項である慣性項 (左辺第二項) は無視し得るほど小さくなり、N-S 方程式を線形化することができる。この近似をストークス (Stokes) 近似⁴⁾ と呼び、マイクロチャネル等の狭い流路の流れや径の小さい粒子を取り扱うコロイド分散系における解析でよく用いられる。

N-S 方程式の右辺第三項は体積力を表している。この項は液体中に密度差が生じる場合、電磁気力が働く場合、気泡や粒子を含む流れの場合に考慮する。一般にマイクロチャネル内流れ等のマイクロ・ナノ熱流体では重力の影響を考慮する必要はないが、液体中に電荷あるいは誘電電荷を持つコロイド粒子が分散する場合には体積力が重要となる場合がある。この力を利用した流れは電気泳動や誘電泳動と呼ばれ、粒子分離や粒子輸送に用いられバイオチップやバイオセンサ等でも重要な技術となる。

気泡や粒子を含む流れの場合には、これらが周囲の流体とは異なる運動をすることから、気泡や粒子一つ一つを独立した運動方程式で解くことが多い。ただし、この方法は気泡間や粒子

間で周囲の流体を介した力の干渉がほとんどない場合に限られており、粒子間の流体力学的相互作用が無視できなくなった場合には粒子同士の干渉を考慮したストークス動力学法⁵⁾を用いる必要がある。

マイクロチャネルは通常幅 $1\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下の流路と定義されるが、それを活用する利点としては体積自体が小さいこと、比表面積が大きいことが挙げられる。このようなマイクロチャネル等を利用したシステムを MEMS (Microelectromechanical systems) や NEMS (Nano electromechanical system) と呼んでいる。マイクロチャネルの固体壁は電解液と接すると表面電荷を持つようになる。これは電解液中のイオンが吸着する、壁面の原子や分子がイオン化して電解液中に溶け出す等の原因で起こる。もっとも多いのは表面からプロトンが離脱して表面が負イオン化する場合であり、シリカ、ガラス、アクリルなどがこのグループに属する。表面電荷密度は電解液の pH に大きく左右され、例えばシラノール基の脱プロトン反応は $\text{SiOH} \leftrightarrow \text{SiO}^- + \text{H}^+$ と表せる⁶⁾。表面が負に帯電していることから、表面近傍には正のイオンが集積し、負イオンは近傍から排除される。つまり電氣的に中性とならない薄い層ができあがり、電気二重層と呼ばれる。電気二重層に対して電場等を付与すると電気浸透流と呼ばれる流れが生じる⁷⁾。電気二重層の厚さは一般に薄く、おおよそ数 nm 程度であり、壁から離れたバルクに対しては電氣的な作用を及ぼすことはない。しかし、マイクロチャネルのサイズを小さくして 10nm 程度にすると、両側の壁に形成される電気二重層が重なり合う。この場合にはもはや負イオンがチャンネル内に侵入することができなくなり、イオンの選別・濃縮技術などにつながる。こうした場合には境界条件としてではなく、電気二重層を考慮したバルクの流れとして解析する必要がある。

最近では血液、タンパク質や DNA の分析や化学物質の分析を、数 cm 四方のシリコンやガラス基板上に作成した数 100nm ~数 $10\mu\text{m}$ 幅のマイクロチャネルを用いて集積化する技術が開発されている。これらはマイクロ TAS (Micro Total Analysis System), Lab-on-a-chip, マイクロリアクター等として盛んに研究されている⁸⁾。液体中の物質の拡散係数は $10^{-9}\text{m}^2/\text{s}$ のオーダーであり、熱拡散係数に比べて $1/100$ 以下である。したがって、物質移動は相対的に熱移動に比べて遅く、化学反応などにおいて律速段階になりやすい。こういった問題を解決するために考案されたのがマイクロリアクターなどの集積化マイクロシステムであり、マイクロ化に伴うメリットである物質混合距離の短縮、比表面積拡大による物質伝達促進、高度な温度制御を生かし、分析に要する試料量と試薬量の低減、それに伴う省エネルギーを図ろうというものである。このようなマイクロシステムでは、これまで述べたようなマイクロ化によって顕在化する界面現象や電気二重層の積極的な応用を含めて、マイクロ混合、マイクロ抽出などマイクロ・ナノ熱物質移動現象が重要となっている。

燃焼は化学反応の一種であり、火炎を伴う。火炎を維持させるためには反応物の連続供給が不可欠であり、燃焼場では対流や分子拡散といった物質の輸送過程を必ず含む。火炎には燃料と酸化剤を予め混合して燃焼させた時に見られる「予混合炎」と別々に供給して燃焼させた時に見られる「拡散炎」がある。いずれの場合も一般に燃焼器の大きさと規定される輸送スケールは火炎の厚み(1mm程度)に比べて十分大きく火炎を「不連続面」として取り扱うことができ、燃焼状態は予混合炎あるいは拡散炎という「燃焼形態」に特徴的な火炎構造となる。一方、燃焼器の大きさがミリオーダー程度となるマイクロ燃焼では火炎を不連続面とする近似が使えない領域となり、火炎構造が燃焼形態によって定まらずに複雑となる⁹⁾。

気相マイクロ燃焼では拡散輸送過程と化学反応過程の影響が卓越し、火炎が小型化し微小重力火炎のように球形化する。その結果、火炎高さが小さくなり火炎とバーナとの相互作用が大きくなる。バーナの熱容量も無視できなくなり燃焼解析は複雑となるが、火炎の発熱密度が増加するといった燃焼性の向上をもたらすことも示されている。液体燃料でマイクロ燃焼を行う場合、燃料を小さな空間で蒸発させる難しさや燃焼器等からの熱損失の増大から燃焼反応の維持が困難となり、不完全燃焼が生じて未燃ガスの排出につながる。これらを回避するためには液膜や静電噴霧を用いる方式で安定したマイクロ燃焼を実現する試みがされている。他方で、マイクロ燃焼は燃焼場の燃焼器体積に対する比表面積が大きく壁面の影響が強くなることから、触媒燃焼には適した場である。

(3) 固体中のエネルギー輸送(第1編第3, 4章, 第2編5, 9, 10章)

従来の拡散的な熱伝導率を定義するには温度勾配の存在が前提となる。分子運動論的な熱伝導率の定義式から考えると、少なくとも空間スケール(δ と定義する)が平均自由行程 Λ よりも十分大きくなければならない。すなわち $\delta \approx \Lambda$ では拡散的な熱伝導率が定義できない。薄膜厚さ δ と熱伝導率の関係について言えば、膜厚が減少するに従い熱伝導率は減少する¹⁰⁾。こういった関係を説明する際にはフォノンや自由電子などのエネルギーキャリアの衝突時間(=平均自由行程/平均速度)が重要となり、平均自由行程が長いほど熱伝導率が高くなる。薄膜の場合には、平均自由行程より薄膜厚さが小さいことから衝突時間の定義が薄膜厚さ/平均速度となり、厚さの依存性が生じる。

連続体を仮定できる場合の拡散的熱伝導ではフーリエの法則が成り立ち、熱流束は温度勾配に比例する^{11,12)}。熱および物質の輸送過程を分子運動論的に眺めると、気体分子の熱伝導率 λ (W/m/K)は $\lambda = \frac{1}{3}Cu\Lambda$ (ここに C :比熱(J/K/m³), u :気体分子の平均速度(m/s), Λ :平均自由行程(m))と与えられる。固体中の熱は格子振動(フォノン)と電子等のキャリアによって運ばれると考え、絶縁体や半導体ではフォノン伝導として、 $\lambda = \frac{1}{3}C_s u_s \Lambda_s$ (ここに C_s はフォノン比熱, u_s は音速, Λ_s はフォノンの平均自由行程)、金属ではこれに加えて電子伝導を考え、 $\lambda =$

$\frac{1}{3}C_s u_s \Lambda_s + \frac{1}{3}C_e u_e \Lambda_e$ (ここに C_e は電子比熱, u_e はフェルミ速度, Λ_e は電子の平均自由行程) と表現する. すなわち, 全熱伝導率は一般にフォノンと電子の寄与の和で表される. 最近では, スピンゼーベック効果¹³⁾の発見を契機に, フォノンや電子に加えて磁性体におけるスピン流による熱流も着目されており, これについては, 第1編3章(2),(4)節で論ずる. 固体結晶のように内部に規則性のある原子配列構造を一般に持たないアモルファス構造を持つ材料やソフトマターの熱伝導についてもさまざまな研究が行われており, ポリエチレン1本でのきわめて高い熱伝導率の可能性¹⁴⁾や高分子材料の熱伝導率の検討も進んできている. また, 熱流を分子の相互作用による熱エネルギー輸送モードに分解するという考え方でソフトマターの熱伝導を表現する方法¹⁵⁾等が試みられている.

電子の熱伝導の寄与はおおよそ電気伝導率と比例しており, 材料の依存性は低い, 格子振動の熱伝導率は材料のフォノン分散や振動の非調和性等が影響し, 材料に対する依存性が高い. 熱伝導率は実験的に全キャリアからの寄与が含まれる形で求めていたが, 特定の物質や特異な温度性を示す場合のメカニズム解明には各キャリアの寄与をエネルギー・波数毎に分解して考える必要がある. このことから, 最近では第一原理計算に基づくフォノン計算によって熱伝導率を予測する手法がバルク材料については現実的になっており, 計算による熱電材料・熱制御材料の設計を目指した取り組みが行われている. ただし, 界面や不純物などを含む系では, 全キャリアによる熱伝導を第一原理的に予測する事は依然として難しく, 半導体における主要な寄与である格子熱伝導については, フォノンの散乱効果を適切に取り込むことで高精度な予測が可能になっている. フォノン熱伝導の制御性の向上を目的とした新しい材料や機構の研究は, フォノンエンジニアリング¹⁶⁾として認知されてきている. 特に, ナノスケール構造の合成, 観察, 物性評価技術を駆使して, 熱伝導の制御性が向上している¹⁷⁾. 例えば, カーボンナノチューブやグラフェンなどの低次元材料によって高熱伝導材料の幅が広がり, 放熱フィン, ヒートスプレッダー, 熱界面材料 (Thermal Interface Material, TIM) などの様々な用途に合わせた複合材の開発が進んでいる. また, ナノ粒子, ナノ多結晶体, ナノワイヤー, 超格子構造などの構造微細化によって熱伝導率を大幅に低減できることが, 熱電変換材料, 断熱材, センサーなどの開発に活かされている.

電子と格子の間の電子-格子相互作用が電子による熱伝導やジュール発熱などの本質となるが, 第一原理的な解析は容易ではない¹⁸⁾. 一方, 熱と電子が相互作用することにより, よく知られる熱電効果が生じる. 金属や半導体中の熱電効果は, ゼーベック効果・ペルチェ効果・トムソン効果の3つによって体系化されている. 他方で, 金属や半導体に磁場を印加すると, 多彩な電気・熱輸送現象や熱電効果が発現する. その代表例は, ゼーベック (ペルチェ) 係数が外部磁場に依存して変化する磁気ゼーベック (ペルチェ) 効果や, 外部磁場と温度勾配の外積方向に熱起電力が生成されるネルンスト効果, その相反現象であるエッチングスハウゼン効果

などである。中でも熱電対構造が簡素である異常ネルンスト効果は熱流センサとしての応用が期待されている。また、磁性薄膜における電子スピンの流れ「スピン流」に着目した研究が急速に進み、新しい熱電・熱スピン変換効果が次々と発見されている¹³⁾。

半導体デバイス等からの熱除去においてはアルミ等の放熱部材との接触熱抵抗・界面熱抵抗が重要となる。工学的には接触面あるいは界面を挟む2つの固体内部のマクロ温度分布から求めた表面温度差から(1)式を用いて計算される熱抵抗を接触熱抵抗と定義する。ただし、この熱抵抗は接触に関わる全ての影響を総括的に含んだ値であり演繹的に求められるものではない。よりミクロなスケールで見ると接触熱抵抗・界面熱抵抗に与える因子として表面粗さ（仕上げ）や平面度、接合圧力や固体表面の硬さ・ヤング率が挙げられる。これらは二つの固体部材のお互いの不完全な接触へ通じる。厳密な熱抵抗の評価には不完全な接触面に存在する空隙の熱抵抗の影響を考慮する必要がある。熱抵抗を減じる方法としては分子修飾等による柔軟な固体表面の形成、金属や樹脂を接着する手段として応用されている分子接合等がある。あるいは熱伝導率の低い空気に代わって、空隙部分に熱界面材料（Thermal Interface Material, TIM）と呼ばれる熱伝導率の高い液体やナノファイバーや有機単分子膜等のソフトマターを挿入する方法がある。

一方、欠陥の無い完璧な界面でも界面熱抵抗は生じる。分子スケールの界面熱抵抗でありKapitza抵抗とも呼ばれている。さらには、固体と液体の界面でも界面熱抵抗は存在する¹⁹⁾。界面熱抵抗は界面における伝導電子やフォノンの反射と散乱のために生じ、金属間の界面を除けば、界面に於けるフォノン輸送特性がわかれば界面熱抵抗が計算可能である。これらの評価は固体バルクと同様に分子動力学法や第一原理計算に基づく非平衡グリーン関数法などによって求められる。

(4) 界面と熱物質移動(第2編第1, 2, 5, 6, 11, 12章)

気体や液体を構成する分子にとって気液界面は気体や液体のバルクよりもエネルギー的に不利な状態にあることから、系には気相、液相の体積を一定に保ったまま、界面面積を減らすべく作用がはたらく。重力などの外力が無い場合には、平衡状態において、幾何学的に表面積が最小となる球面を気液界面とする液滴、あるいは気泡が形成される。熱力学の枠組みを界面を含む系に拡張することにはすこし飛躍が必要である。実際、気液界面を分子スケールで観測すると、気相から液相にかけて密度が連続的に変化することが知られている。この密度変化の遷移層の厚さは物質や状態にも依存するが、一般に分子スケール(数 nm～数 10 nm)の厚さである。したがって、この連続的に変化する極薄い遷移層をいかに熱力学体系に組み込むかが重要となる。通常、液体を均質な固体平面に置くと、固体面と気液界面の接平面が、交線上で概ね一定の角度をなして静止平衡の状態に至ることが知られている。一般に Young の式として記述

される関係を分子動力学法(molecular dynamics method, MD)やモンテカルロ法(Monte Carlo Method, MC)などのマイクロ分子シミュレーションにより扱う研究は、界面張力、界面エネルギーの計算方法、およびそれに基づく Young の式の解釈について格段に理解が進んでいる²⁰⁾。

スケールが小さくなるにしたがい、体積に対する表面積の割合は大きくなり、界面を通した熱あるいは物質移動速度は大きく上昇する。例えば、直径 d (m) の円管内における発達した層流熱伝達の場合、ヌッセルト (Nusselt) 数 hd/λ は一定となる¹¹⁾。ただし、 h は熱伝達率 ($W/m^2/K$)、 λ は熱伝導率 ($W/m/K$) である。このことから単位面積あたりの熱伝達量は直径に反比例して増加する。マイクロ化を目指す大きな目的の一つは、熱あるいは物質移動速度の向上であり、効率的なマイクロデバイスを製作することにある。

沸騰現象においては大気圧下においても古典気泡核生成理論で予想される過熱度よりも低い温度で固体表面から気泡が発生することが知られている。この要因の一つは固体表面のマイクロキャビティと言われていたが、その様子を視覚的に捉えることはできなかった。最近、原子間力顕微鏡 (AFM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いることにより、少しずつではあるがナノスケールの気相状態を観察できるようになっている。未だ現象に対する明確な理論的解釈ができる状況にはないが、長年未解明であったナノスケールの界面現象および核生成現象解明について進展の可能性が広がっており、今後、高熱流束となる半導体素子や電子機器の熱制御法として、沸騰現象を活用したマイクロチャネル除熱法の開発等に生かされることが期待される²¹⁾。

凝縮は伝熱機器において沸騰と対をなす熱伝達様式であり、中でも滴状凝縮は伝熱性能向上のために不可欠な様式として長年研究をされている。滴状凝縮の実用化に必要な課題は、長期安定な撥水面の実現である。最近では表面エネルギーの小さな貴金属コーティングやポリマーコーティングに代わって、安定性の高いナノ・マイクロ構造を活用した濡れ制御技術への期待が高まっている。原子・分子レベルでの自己組織化膜や、グラフェンやカーボンナノチューブを活用した技術、ナノ構造を形成する表面コーティング・加工技術に関する研究開発が盛んに行われている²²⁾。

物質伝達におけるマイクロ化の効果の一つは、物質吸収促進あるいは吸着量増大である。物質吸収の促進は、比表面積の増大によってもたらされる。「ナノポーラス材料」はサブナノメートルサイズの細孔を持つ材料から、数百ナノメートルの細孔・空隙を持つ材料と定義され、ゼオライト、カーボンナノチューブ、メソポーラスシリカ、金属有機構造体 (MOF) などが代表的である。例えばゼオライト等は $1\sim 2$ nm 以下の細孔を持っており、小さな分子は細孔内に進入できるが大きな分子は進入できないという分子ふるいの作用を持つ。また、水分子をよく吸着することから、吸湿剤としての利用も期待される²³⁾。最近では、ゼオライト中の水分子の吸着メカニズム解明において、分子動力学が有用な手段となっている⁷⁾。

界面での熱と化学反応が関係する現象としては二次電池と燃料電池が代表的である。二次電池の中でもリチウムイオン電池（LIB）は最も代表的であり、軽量、高容量、高効率でかつ高電圧を発生し、携帯電子機器や情報端末、電動工具等の電源として広く普及している。また、電気自動車の車載電源としての大量生産が進んでおり、さらなる高性能化、大型化、低コスト化に向けた研究開発が続けられている。他方、二次電池は正極において酸化反応が起こることから局所的に大きな熱が発生し、この反応熱が制御できないことによって二次電池の発火事故につながるといったこともよく知られている。負極のデンドライトの抑制、電極界面での反応制御や燃えにくい電解質の開発等、安全性の高い電池開発のためには電池反応における熱制御は大きな課題となっている。

燃料電池については現在、固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC）と固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell, SOFC）が自動車の動力源や分散電源として社会に普及しつつある。PEFC 開発では、活物質・電極・電解質の三相が会合する反応サイトの高密度化と化学種の効率的な輸送、コスト削減が課題となっており、それらを担う触媒層、マイクロポーラス層、ガス拡散層等の微視的構造や輸送特性を明らかにすることが効率向上のために重要となっている。SOFC は高効率で発電できることから、業務用や産業用等広い用途の発電システムとして期待されているが、一層の高性能化、信頼性向上および低コスト化が課題となっている。700~900°C という高温で作動することから、高温に耐える材料開発と同時にその材料を組み込んだシステム設計も重要であり、セラミック微粒子からシステム全体、すなわちマイクロからマクロ領域を繋ぐ熱流体および構造解析ができる手法の開発が求められている。

（5）ふく射とマイクロ・ナノエネルギー輸送（第1編第5章）

ふく射は空間を伝播する電磁波であり、物質等の媒体を必要としないエネルギー輸送形態である。エネルギーを放射する物体が熱平衡状態にあるとき、波長に対する放射エネルギー分布はプランクの法則に従い、ステファンボルツマンの法則によって放射エネルギーの総量は絶対温度の4乗に比例することがわかっている。このように電磁波の波長に比べて十分遠い位置まで熱輸送する場合、これを遠方場のふく射と呼ぶ。加熱された物体（固体）の表面から放射される遠方場のふく射は、一般的に半球状に放射される。光学的物性や表面性状（粗さ、不純物、酸化膜等）により周波数や角度依存性が変化することから、工学的に有効な放射面とするためには工夫が必要となる。最近では、加熱体の光学物性と併せて、表面に波長サイズあるいはそれよりも小さなグレーティングやフォトニック結晶、カーボンナノチューブといった微細構造による放射の指向制御や波長制御が試されており、限定した波長域や方向に放射されるといった工学的に付加価値のあるふく射熱輸送を目指した研究が進んでいる²⁴⁾。このような技術の実現により、例えば可視光領域においては放射率（＝吸収率）が低く（反射率が高く）、赤

外線領域において放射率が高いといったことが可能となり、ある物体を周囲よりも温度が低い状態にする、いわゆるパッシブ冷却技術が可能となる。

一方、ふく射体表面には近接場光（非伝播成分）が存在する。これは、誘電率の異なる2つの物体が接する界面近傍に電磁波により誘起される電子の疎密波であり、ナノサイズの粒子周りに生ずる場合には局所近接場光として、また平面の場合にはエバネッセント波として知られている。これらの近接場光は加熱体表面から数百ナノメートルの領域においてのみ大きなエネルギー密度を有するため、同じような表面波を形成できる被加熱面をその距離にまで近づけ、お互いに結合させることができる。近接場効果によるふく射伝熱は、丁寧な理論の構築²⁵⁾と高信頼性の実験検証²⁶⁾を経て、応用にむけ実用的な伝熱面の設計の段階に進んでいる²⁷⁾。

(6) ナノ材料(第3編第1～3章)

近年、ナノ材料と呼ばれる微細な大きさあるいは構造を持った材料が開発され、さまざまなデバイスへの応用が考えられている。

ナノ材料として代表的な材料の一つにカーボンナノチューブがある²⁸⁾。カーボンナノチューブは炭素原子が筒状に配列した直径1 nm程度、長さは数 μm から数百 μm 以上の一次元炭素材料である。その幾何学的形状の違いによって金属や半導体になる等、極めて特異な電気的特性を持つだけでなく、強靱な機械的特性、ダイヤモンドを超える熱伝導特性を持っている²⁹⁾。優れた電気特性を生かしたSWCNT集積回路、SWCNTの量子細線、多数のCNTを束ねた高強度な電気伝導体や、ポリマーにCNTを混合した強化複合材料、軽量かつ高強度な導線への応用が実現している³⁰⁾。また、熱電材料としても注目されており、カーボンナノチューブ(CNT)紡績糸で作製したフレキシブル熱電モジュールを布状にし、エネルギーハーベスティング機能を持つ軽量性と安全性を兼ね備えた衣服への応用が期待されている。

グラフェンや遷移金属カルコゲナイド系の二次元材料は、半導体、電極材料、熱電発電材料、センサ用材料として注目されている。二次元材料は、例えばグラフェンのように粘着テープを用いた単結晶からの機械的剥離という簡便な手法で得られることが大きな特徴である。一方で、デバイス作製のためには大面積の二次元材料が必要であり、そのための化学気相堆積法(CVD法)結晶成長技術が重要となっている。

活性炭やメソ孔性炭素、ゼオライト、金属有機構造体(Metal Organic Framework:MOF)に代表されるナノメートルからサブマイクロメートルのオーダーの細孔を持つ物質は、電極、キャパシタ、触媒担持、吸着剤あるいは分子ふるい等さまざまな分野で応用が図られているナノ機能材料である。また、機能性媒体として注目をされているのが、不凍タンパク質やイオン液体である。水に溶解した不凍タンパク質は氷結晶表面に強く結合し、氷の結晶成長を抑制するだけでなく核生成も抑制する効果も発揮する。このような氷の結晶成長抑制効果は冷凍食品の品

質向上や生体物質の凍結保存に有効であるとされている。イオン液体 (Ionic Liquid) は、イオンのみからなる融点 100°C 以下の熔融塩であり、高い熱安定性と低い蒸気圧の特長をもつ。安全性と環境親和性が求められる応用に有利であり、バッテリー等のエネルギー応用、電子デバイス応用が期待されている。

(7) デバイス (第4編第1～3章)

近年、マイクロ・ナノ領域で発現する機能を用いたデバイスも数多く開発されている。熱物質移動デバイス、エネルギー変換・制御デバイス、バイオメディカルデバイス等がある。

熱物質移動デバイスの多くは MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を活用したものであり、マイクロリアクター、ガス分離デバイス、 μ TAS (Micro-Total Analysis Systems) 等のマイクロ・ナノ反応流動デバイス、力センサ等がある。ソーレ効果を用いたガス分離デバイス、流体や薄膜の面方向の熱伝導率を測定できるセンサ、表面張力と粘度を計測できるピエゾ抵抗型カンチレバーセンサ等が開発されている。また、熱操作によってアクチュエーションやセンシングを可能とする熱駆動マイクロデバイスといったものもある。熱駆動マイクロデバイスには熱膨張や形状記憶効果等を利用したのものがあるが、中でも柔軟性を有するハイドロゲル等のポリマを用いた熱・化学駆動マイクロデバイスはマイクログリッパやマイクロ流体デバイス、人工筋肉等への応用が期待されている。MEMS を用いないデバイスにはマイクロヒートパイプ、燃料電池セルの薄い触媒層やマイクロ多孔質層の局所温度測定が可能なマイクロセンサ等がある。

エネルギー変換・制御デバイスやセンサの開発も盛んに行われている。熱電デバイス、熱ダイオードや熱流スイッチング素子等は CPU や GPU の冷却や、スマートフォンなどモバイル端末の熱制御素子として期待されている。特に、カーボンナノチューブなどの一次元材料を用いた熱電材料の研究が³¹⁾、カイラリティ構造選択とドーピングレベルを調整することで再び注目されている^{32,33)}。エネルギー変換デバイスにはフラレン誘導体やカーボンナノチューブを電子輸送層や電極に用いた太陽電池³⁴⁾、触媒燃焼を利用した微小な燃焼器(マイクロコンバスタ)、それに熱電発電モジュールを組み合わせた自立型マイクロ発電システム等がある。

バイオメディカル応用を目指したデバイスについても加工や計測も含めて多くの研究開発が行われている。生物学におけるさまざまな膜タンパク質のキャリアとして重要な脂質二重膜の安定的な形成手法や実用的なイオンチャンネル機能を利用した計測デバイスが提案されている。細胞凍結保存において欠かせない保護物質を細胞の内外に導入するのに必要な電気穿刺技術、卵子等の細胞から細胞核を除核する細胞手術等に必要な低侵襲かつ高解像度の電界誘起気泡メス、血管のモデリング、新しい皮膚炎やがん治療法として期待される光応用医療技術の発展に貢献する光計測技術等が盛んに研究されている。その他にもレーザー光で光硬化性樹脂を硬化

させて 3D 樹脂モデルを形成する光造形法は 3D プリンティング技術の中でも最も高精細な 3D 造形が可能な技術の一つとして発展している。

(8) マイクロ・ナノ領域における計測(第5編第1, 2章)

物体も熱流体现象もそのスケールが極小となるにしたがい、その観察も困難となってくる。しかし、その物体や流れを直接あるいは間接的に観察できるか否かは、物体の構造や現象を理解する上で重要となっており、それゆえ計測技術の開発は欠かせないものとなっている。最近では測定分解能のみならずピコ秒オーダーの時間応答性が求められることもあり、ますます計測技術に対する要求が高まっている。

近年のナノスケール構造体の解析や微小な流路内流れの観察、マイクロ・ナノ物性計測の成功の裏には光計測技術の進歩がある。走査型トンネル顕微鏡(STM)あるいは原子間力顕微鏡(AFM)などによってナノメートルサイズの物体表面の構造を知ることができる。透過型電子顕微鏡(TEM)や走査型電子顕微鏡(SEM)によって光学顕微鏡では得られなかった高い倍率の画像を見ることができる。また、波長の短い X 線を用いた X 線光電子分光法(XPS)や波長の長い赤外線を用いたフーリエ変換赤外分光法(FT-IR)により、表面の元素分析や分子構造を知ることができる。この他にも分子種の同定や分子構造の解析に有効な手法としてはラマン散乱を顕微鏡下で観察する「顕微ラマン分光法」や、電池の電極材料の充放電時の電子構造を知ることができる軟 X 線吸収分光法 (Soft X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) , および軟 X 線発光分光法 (Soft X-ray Emission Spectroscopy: XES) がある。

光を応用した熱物性計測技術も進展している。赤外線サーモグラフィによる温度場の直接計測は格段に信頼性をあげており³⁵⁾、ロックインサーモグラフィ法^{36,37)}を用いることで微小領域の熱物性や温度の測定技術が格段に進んでいる。蛍光分子をプローブとしてサブミクロン領域の流体温度計測が可能となり、近接場光計測によって高い時空間分解能かつ非接触に熱物性値を測定できるようになってきた。また、試料中に極微量のプローブ分子/粒子を混入し、その熱運動を高倍率の光学顕微鏡で直接計測できる単一分子計測法 (Single-Molecule Tracking; SMT) あるいは単一粒子法 (Single-Particle Tracking; SPT) も開発され、生物分野で応用されている。

熱物質移動計測技術も大きく進展している。時間領域サーモリフレクタンス法(TDTR 法)^{38,39)}の普及は目覚ましく、サーモリフレクタンス法による熱伝導率、熱拡散率、界面熱抵抗の計測が日常的に行われ、ナノパターンをトランスデューサに用いた TDTR 法による熱伝導スペクトルの概念も確立してきた⁴⁰⁾。さらに、MEMS 熱センサを用いての微小領域の沸騰熱伝達を精密に観察できる技術が開発されている。微小な流れの計測方法の進歩も目覚ましい。マイクロ・メソスケールの流路内での火炎のダイナミクスや火炎構造、反応過程に与える壁面の熱的・化

学的干渉効果を計測できる高空間分解能レーザー誘起蛍光法の開発が進んでいる。また、マイクロ PIV 法やレーザー誘起蛍光法を用いてマイクロスケールの流路内の速度場や温度場あるいは濃度場を計測することができ、混合の様子や化学反応の様子を直接観測することができる。

(9) 本書の構成

以上のようにマイクロ・ナノ領域の熱や流体现象はさまざまな分野で現れ、その現象の理解と制御は重要にして不可欠となっている。これらの現象およびそれに関連した技術は多種多様であり、その全てを一冊の本で網羅することは難しいが、できる限り多くの内容・問題に触れることを目的に本書を編集した。前半の第1編と第2編では基礎編としてマイクロ・ナノ領域での熱物質移動現象の特性を明らかにするとともに、その理論的背景や解析手法、計測手法等を解説する。後半の第3編、第4編および第5編では応用編として、それぞれ、ナノ材料、デバイス、計測技術について紹介する。

第1編ではマイクロ・ナノ熱工学の基礎理論として、分子動力学法、統計力学、流体力学等を含めた熱や流体の基礎理論、固体中のエネルギー輸送、数値シミュレーション法やふく射に関する基礎的事項について解説する。第1章では気体・液体の輸送現象を中心に状態方程式、気体運動論、液体の輸送現象、熱力学、統計力学といったマイクロ・ナノスケール現象を理解する上で最も基礎的な事項を解説する。第2章ではマイクロ流体力学を中心にマイクロ・ナノ流体力学、分子流体力学、粘性流体といった現実に遭遇する系の代表寸法が小さい場合の流れについて解説する。第3章では固体中のエネルギー輸送を中心に、結晶中の熱伝導、フォノン・電子・スピンによる熱現象、固体中の電子と熱の相互作用による現象、熱流・電流・スピン流の変換現象といった熱伝導におけるフォノン輸送や電子輸送に関する基礎的事項、アモルファスやソフトマターにおけるエネルギー輸送について解説する。第4章では第一原理シミュレーションや分子動力学に関する最新のシミュレーション法等について、第5章ではふく射による熱輸送に関する最近のトピックスも含めて解説をする。

第2編では熱工学や流体工学の分野で実際にマイクロ・ナノ現象として観察される特徴的な現象をピックアップし、それに関する基礎的な事項を解説する。第1章と第2章では界面と固体表面での濡れ現象が関わる現象を取り上げる。第1章では界面と濡れを中心に、気液界面の熱力学、固体表面での濡れ、固液界面の自由エネルギーについて、第2章では沸騰と凝縮について、マイクロ・ナノ領域での沸騰の基礎的事項とマイクロギャップ内の流動沸騰熱伝達、伝熱面の濡れ性制御による凝縮について解説する。第3章、第4章、第7章では主に流体関連の話題を取り上げる。第3章では混相流におけるマイクロ・ナノ現象を中心にマイクロ分散相やマイクロバブル／ナノバブルの安定性について、第4章ではマイクロチャネルに関する内容を中心に流れの特性、マイクロ混相流、マイクロ混合・反応について、第7章では電場駆動流を

中心に電荷輸送現象の理論と応用，誘電泳動とエレクトロウェッティングについて解説する．第5章，第9章，第10章では固体のエネルギー輸送・エネルギー変換に関する話題を取り上げる．第5章では熱抵抗に関する内容を中心にバルク熱抵抗と界面熱抵抗に関する全体的な解説とともに，界面熱抵抗のメカニズム，制御と設計について解説する．第9章では熱電変換に関する基礎的な事項の解説と磁場中の熱電変換について，第10章ではスピнкаロリトロニクスの内容を中心にスピン自由度を活用した熱エネルギー制御原理，異常ネルンスト効果を利用した熱電応用技術について解説する．第6章，第11章，第12章では再び界面に関わる現象を取り上げる．第6章では吸着を中心にナノポーラス材料における吸着とゼオライトの水熱合成について解説する．第11章では代表的な二次電池であるリチウムイオン電池について基礎的な事項，電池特性と評価，材料について解説するとともに，ポストリチウム電池として期待される全固体型リチウム-空気電池について解説する．第12章では燃料電池を中心に基礎的な事項の解説に加えて固体高分子形燃料電池内における水輸送現象や固体酸化物燃料電池の電極構造解析について解説する．第8章では燃焼を取り上げる．気体燃料，液体燃料，固体燃料や触媒反応についてマイクロ領域において顕在化する現象について解説する．

第3編から第5編では応用編として，最近の研究進展が目覚ましいナノ材料，デバイス，そして計測技術について解説する．

第3編ではナノ材料として注目されているいくつかの材料や媒体について紹介する．第1章ではカーボンナノチューブを取り上げ，カーボンナノチューブの種類，幾何学的構造やその特性，合成方法や評価方法について解説する．第2章では二次元材料を中心に，カルコゲナイド系二次元材料やフォノンニック結晶等の合成方法や作製方法，特性や評価方法，用途について解説する．第3章ではナノ機能材料について解説する．吸着剤等としてよく用いられるMOFや活性炭等についてその特性や用途等について解説する．また，機能性媒体を代表して氷の結晶成長に影響を与える不凍タンパク質とバッテリーの電解液として期待されるイオン液体について解説する．

第4編ではデバイスについて紹介する．第1章では主にMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 技術を活用した熱物質移動デバイスを取り上げ，反応流動デバイス，ガス分離デバイス，熱駆動型のマイクロゲルデバイス，カンチレバーセンサ，熱伝導率測定用マイクロデバイス，マイクロ・ナノヒートパイプ，マイクロ温度センサについて解説する．第2章ではエネルギー変換・熱制御デバイスを中心に取り上げる．ここでは熱電デバイス，熱流制御デバイス，ペロブスカイト型太陽電池，触媒燃焼デバイス，マイクロ燃焼を利用した発電システム，自立発電システムについて解説する．第3章ではバイオメディカル応用を目指したデバイスについて加工や計測技術も含めて取り上げる．膜タンパク機能計測デバイス，マイクロ穿刺デバイス，バイオメディカル加工デバイス，血管のモデリング，光応用医療技術のための光計測技

術, マイクロ・ナノ光造形について解説する.

第5編では計測技術について紹介する. 第1章では分光等の光を用いた計測技術を取り上げ, 赤外線サーモグラフィ, ロックインサーモグラフィを用いた熱物性計測, マイクロ・ナノ熱物質移動現象の分光分析, 蛍光異方性計測, 近接場光を用いたナノスケール熱・物質輸送性質センシング技術, 顕微ラマン分光計測, 軟X線分光によるリチウムイオン電池電極材料の電子状態解析, 単一分子計測法について解説する. 第2章では熱物質移動計測を取り上げ, 薄膜・界面の熱物性計測, MEMSセンサを用いた沸騰熱伝達計測, マイクロ燃焼を用いた燃料の反応性評価と反応機構検証, 高空間分解能レーザー誘起蛍光法を用いたマイクロ燃焼の計測, 蛍光燐光マイクロカプセルを用いた熱流動計測, 透過電子顕微鏡による液体の観察手法について解説する.

以上, 本書の構成について記したが, 限られた紙面では十分な説明ができない部分もあることから, 個別のトピックスに興味のある方は本編へと読み進んで頂きたい.

参考文献

- 1) Maruyama, S.: Molecular Dynamics Method for Micro/Nano Systems, Handbook of Numerical Heat Transfer, 659-695 John Wiley & Sons, New York (2006).
- 2) 小竹進: 分子熱流体, 丸善(1990).
- 3) Probstein, R. E.: Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction, second edition, John Wiley & Sons, New York (1994).
- 4) Kim, S. and Karrila S. J.: Microhydrodynamics: Principles and Selected Application, Butterworth-Heinemann, Stoneham (1991).
- 5) 神山新一, 佐藤明: 流体マイクロシミュレーション, 朝倉書店(1997).
- 6) M. Gad-el-Hak (Ed.): The MEMS Handbook, CRC PRESS, Boca Raton(2002).
- 7) Shirono, K., Endo, A. and Daiguji, H.: J. Chem. Phys. B **109**, 3446(2005).
- 8) Tsukahara, T., Mawataria, K., Kitamori, T.: Integrated extended-nano chemical systems on a chip, Chem. Soc. Rev., 39, 1000-1013 (2010).
- 9) Maruta, K.: Proc. Combust. Inst. 33, 125-150 (2011).
- 10) Hua, C. and Minnich, A. J.: "Semi-analytical solution to the frequency-dependent Boltzmann transport equation for cross-plane heat conduction in thin films", Journal of Applied Physics, 117, 175306, (2015).
- 11) 庄司正弘: 伝熱工学, 東京大学出版会(1995).
- 12) Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E.N.: Transport Phenomena, Revised Second Edition, John Wiley & Sons, New York (2006).

- 13) Uchida, K., Takahashi, S., Harii, K., Ieda, J., Koshibae, W., Ando, K., Maekawa, S. and Saitoh, E.: Observation of the spin Seebeck effect, *Nature*, 455, 778 (2008).
- 14) Henry, A. and Chen, G.: High Thermal Conductivity of Single Polyethylene Chains Using Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. Lett.*, 101, 235502 (2008).
- 15) Torii, D., Nakano and T., Ohara: Contribution of Inter- and Intramolecular Energy Transfers to Heat Conduction in Liquids, *J. Chem. Phys.*, 128, 044504, (2008).
- 16) フォノンエンジニアリング～マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術～、エヌ・ティー・エス (2017)
- 17) ナノ・マイクロスケール熱物性ハンドブック、日本熱物性学会 編 (2014) .
- 18) Giustino, F.: *Rev. Mod. Phys.* 89, 015003 (2017).
- 19) Maruyama, S. and Kimura, T.: A Study on Thermal Resistance over a Solid-Liquid Interface by the Molecular Dynamics Method, *Therm. Sci. Eng.*, 7-1, 63-68 (1999).
- 20) Yamaguchi, Y., Kusudo, H., Surblys, D., Omori, T., and Kikugawa, G.: Interpretation of Young's equation for a liquid droplet on a flat and smooth solid surface: Mechanical and thermodynamic routes with a simple Lennard-Jones liquid. *J. Chem. Phys.*, 150, 044701 1–14, (2019).
- 21) Koizumi, Y., Shoji, M., Monde, M., Takata, Y., Nagai, N. (Ed.), *Boiling*, 1st Edition, Research and Advances, Elsevier (2017).
- 22) 日本冷凍空調学会(編), 冷媒の凝縮 ー基礎から応用までー, 日本冷凍空調学会 (2017) .
- 23) 小野嘉夫, 八嶋建明, ゼオライトの科学と工学講談社サイエンティフィック (2000).
- 24) Lussange, J., Guérout, R., Rosa, F. S. S., Greffet, J.-J., Lambrecht, A., Reynaud, S.: Radiative heat transfer between two dielectric nanogratings in the scattering approach. *Phys. Rev. B*, 86, 085432 (2012).
- 25) Francoeur, M., Mengüç, M. P. and Vaillon R.: Solution of near-field thermal radiation in one-dimensional layered media using dyadic Green's functions and the scattering matrix method, *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 110, 2002 (2009).
- 26) Rousseau, E., Siria, A., Jourdan, G., Volz, S., Comin, F., Chevrier, J. and Greffet, J. J.: Radiative heat transfer at the nanoscale, *Nature Photonics*, 3, 514 (2009).
- 27) 日本機械学会編, JSME テキストシリーズ“伝熱工学”, 第4章ふく射伝熱, (2018).
- 28) Li, Y. and Maruyama, S. (ed.): *Single-Walled Carbon Nanotubes: Preparation, Property and Application*, Topics in Current Chemistry Collections, Springer Nature (2019) .
- 29) 丸山茂夫 (監修), *カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線*, エヌ・ティー・エス(2016).

- 30) Wang, P., Xiang, R. and Maruyama, S.: Thermal Conductivity of carbon nanotubes and assemblies, *Advances in Heat Transfer*, 50, 43-122 (2018).
- 31) Hicks, L., Dresselhaus, M. S.: *Phys. Rev. B*, 47, 12727 (1993).
- 32) Hung, N. T., Nugraha, A. R. T., Hasdeo, E. H., Dresselhaus, M. S. and Saito, R.: *Phys. Rev. Lett.*, 117, 036602, (2016).
- 33) J. L. Blackburn, A. J. Ferguson, C. Cho and J. C. Grunlan: *Adv. Mater.* 30, 1704386 (2018).
- 34) Jeon, I., Xiang, R., Shawky, A., Matsuo, Y. and Maruyama, S. , Single-Walled Carbon Nanotubes in Emerging Solar Cells: Synthesis and Electrode Applications, *Adv. Energy Mater.*, 9, 1801312 (2019).
- 35) Morikawa, J., Hayakawa, E., Hashimoto, T.: Two-dimensional Thermal Analysis of Organic and Polymeric Materials with cooled and uncooled infrared cameras, *Advances in Optical Technologies*, 484650 (2012).
- 36) O. Breitenstein, W. Warta and M. C. Schubert: *Lock-in Thermography*, Third Ed., Springer, (2018).
- 37) Ishizaki, T. and Nagano, H. : *Infrared Phys. & Technol.*, 99, 248 (2019).
- 38) Taketoshi, N., Baba, T., Schaub, E. and Ono, A.: Homodyne detection technique using spontaneously generated reference signal in picosecond thermoreflectance measurements, *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 5226-5230, (2003).
- 39) Cahill, D. G.: Analysis of heat flow in layered structures for time-domain thermoreflectance, *Rev. Sci. Instrum.*, 75, 5119, (2004).
- 40) Hu, Y., Zeng, L., Minnich, A. J., Dresselhaus, M. S., and Chen, G.: Spectral mapping of thermal conductivity through nanoscale ballistic transport, *Nat. Nanotech.*, 109, 701-707, (2015).