

論文の内容の要旨

論文題目 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の伝熱特性

氏 名 石川 桂

1. 序論

単層カーボンナノチューブ (SWNT) は高い熱伝導特性を持つことが予測されており、理論モデルによる数値シミュレーション、あるいは架橋構造でのSWNT一本での実験による測定により高いものでは数千 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ にも及ぶ値が報告されている[1-3]. しかしこれらシミュレーション結果及び実験結果のいずれも、単独のSWNTという理想的な条件のもとでの結果であり、これと垂直配向単層カーボンナノチューブ (VA-SWNT) 膜のような集合体膜[4]の熱物性値との比較は興味深い.

これまでVA-SWNTの伝熱特性の測定を行った例としてはスーパーグローブ法によるサンプルにZhaoら[5, 6]及び、Panzerら[7]があげられる. Zhaoらはレーザーフラッシュ法を用い、 $3.8 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と単体と比べると比較的低い熱拡散率を得た[6]. Panzerらはサーモリフレクタンス法を用いており、熱抵抗として $12 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ という値を報告している[7].

本研究においては、ACCV法で合成したVA-SWNT膜を用い、まずVA-SWNTへ金属蒸着を行った場合の蒸着面の様相について調べ、熱伝導特性について、 3ω 法[9-11]、ラマン散乱を用いた断面温度の測定より導出する方法、ラマン散乱レーザーの励起光を用いた方法、によりVA-SWNT膜の熱伝導特性の測定を行った.

2. 垂直配向単層カーボンナノチューブへの金属蒸着について

VASWNTの実際面の応用、すなわち電子的特性を利用した応用や熱的特性などの様々な特性を利用した実際のアプリケーションにおいてはそれぞれ望ましい蒸着面状態が必要であり、蒸着面の状態を整

理しておくことは重要な要素技術である。本研究ではVASWNT上にいくつかの種類の金属の蒸着を行い、その様子を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

VASWNTに各種金属を蒸着後の断面をSEMで撮影した結果をFig. 1に示す。ここで見られるように、VASWNTの上に堆積しているAuとAlは膜表面で粒状に凝集する様子が見られる。一方、Ti及びPdの場合、金属層は平面方向に比較的連続的な構造を有することが観察された。以上より、AuとAl (TiとPd) の場合、金属同士の凝集が金属とナノチューブバンドル間の結合力に比べて相対的に強い(弱い)と考えられる。

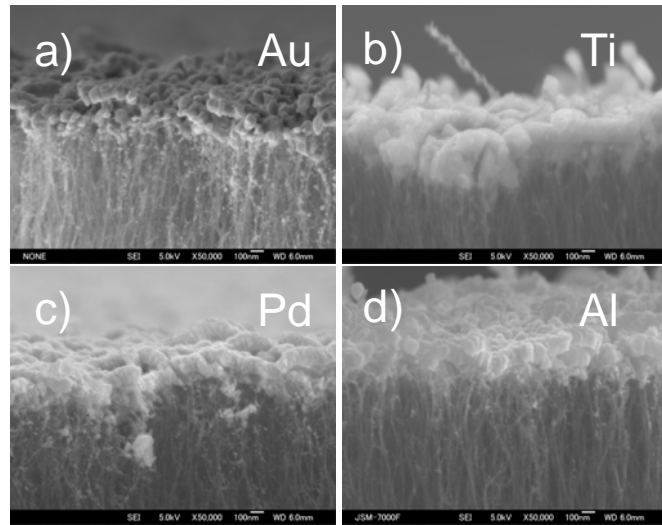


Fig. 1 SEM photos taken on various metals deposited on VASWNT film

3. 3ω 法による測定

VA-SWNT基板上にヒーターとしてAlを800 nm蒸着する。ヒーターに正弦波状のジュール熱を投入し、サンプルの温度応答から基板相当分を差分しVA-SWNT膜の熱抵抗を得る[9-11]。薄膜 3ω 法を用いて実験的に得られた温度上昇の代表例をFig. 2に示す。測定結果から導出されるVA-SWNT膜の熱抵抗として約 $10^{-5} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ を得た。

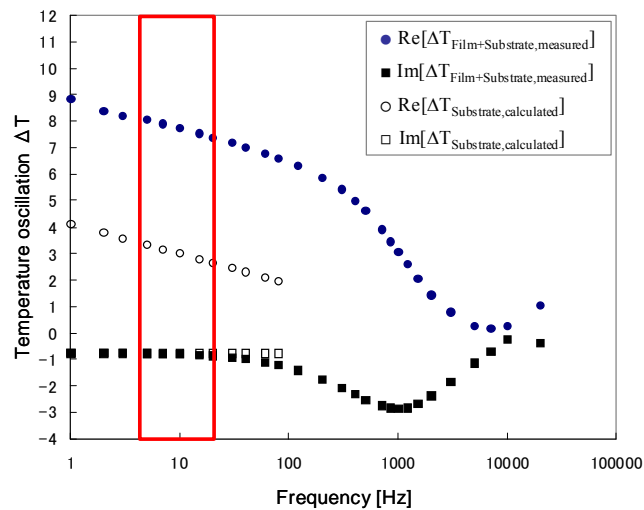


Fig. 2 Representative temperature oscillation at power $P/2b\ell = 4.3 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$

4. ラマン分光による断面温度測定からの測定

Si基板上に成長させたVA-SWNTに蒸着したヒーターを加熱し、Si基板を銅ブロックにつけて放熱することで、ナノチューブ膜およびSiの接触面に温度差をつけ、断面温度をナノチューブ[12, 13]及びシリコン[14]のラマン散乱の温度依存性を用いて測定することで、ナノチューブ膜の熱伝導率とSi接触面の接触熱抵抗を測定する。

測定された熱伝導率は $k_z = q''\Delta z/\Delta T$ より $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ となり、 $q'' = (1/R_{\text{contact}})\Delta T_{\text{contact}}$ より接触熱抵抗は $R_{\text{contact}} = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ となるが、本測定では、励起レーザーがサンプルを加熱し、サンプルの温度

が上昇し、その結果として測定されたラマン散乱がシフトする影響と、Si基板近傍において熱が基板にも逃げていき温度上昇にマイナスに寄与することも考慮に入れる。

これらを考慮すると熱伝導率は $0.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度と若干高めになり接触熱抵抗は $R_{\text{contact}} = 11 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ となると考えることができる。

5. ラマン分光による励起レーザーからの加熱を利用した測定

ラマン散乱を測定するにあたり、励起レーザーを用いてサンプルに光を入射する。レーザー光は顕微鏡によりスポットに入射される。レーザー光はナノチューブに吸収され熱に変換され、Beerの法則により指数関数で減衰していくが、おおまかには膜の上端近傍で吸収されるということが出来る。ナノチューブ膜横方向の熱伝導率が縦方向と比べて十分小さいとすると、変換された熱は横方向に伝導せずナノチューブ膜を通じシリコンに達する。

各膜厚のサンプルで測定した温度をプロットしたものがFig. 3の点であり、簡易的なモデルによる熱抵抗は $R_{\text{total}} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ となる。横方向の熱伝導、入力レーザーのガウス分布等を導入した3次元円筒座標系での熱伝導方程式に対し、底面に接触熱抵抗値を用いた第三種境界条件を設定し数値シミュレーションを行い、ラマン信号がもっともでている代表的な値と考えられる位置の温度を熱伝導率及び接触熱抵抗を指定し変化させたものがFig. 3の線である。各種仮定より縦方向熱伝導率 $k_{zz} = 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、接触熱抵抗 $R_{\text{contact}} = 2 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ と考えることができる。

6. 考察

接触熱抵抗を仮に無視した場合の熱伝導率 $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ はSWNTの比熱[15]及びVA-SWNT膜の密度[16]より熱拡散率に換算すると $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度となる。SWNT一本あたりに等価な熱伝導率は、膜の熱伝導率に対し、膜に対するSWNTの占有率で割ることで計算できる。占有率の導出法には2種類があり、第一の方法はSWNTのバンドルをとりまく六角形を仮定してその体積から求める方法であり、第二の方法はSWNTの壁面のVan der waals厚さを 3.4 \AA として円筒を仮定して求める方法である。直径 2 nm のSWNTを仮定すると占有率は、前者の方法では 3.6% であり後者の方法では 1.6% になる。各方法にて測定さ

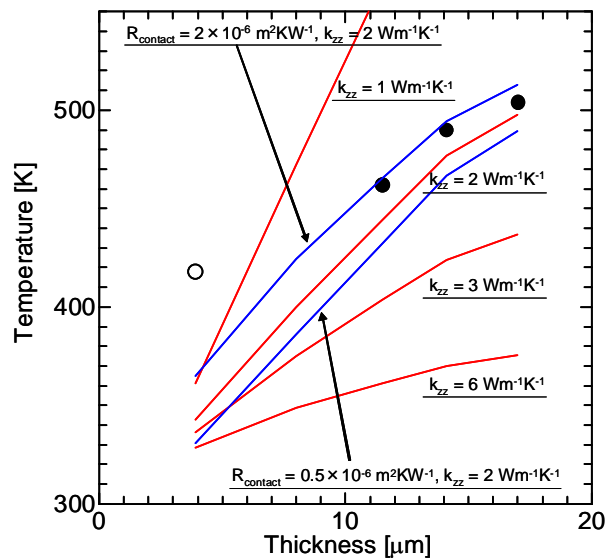


Fig. 3 Measured thermal resistances by the laser excited non contact methodology. Circles denote temperature measured by Raman signal. Blank circle denotes the result with strong effect of the laser reflection from the substrate. Lines represent simulated results.

れた熱伝導率はおよそ $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、一本あたりの熱伝導率を換算すると数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度となる。

この値は報告されている理想的な条件でのSWNT単体の測定・シミュレーション[1-3]と比べると1桁ほど小さい。この原因としてSWNTがバンドルを形成している効果、VA-SWNT膜の上端から下端までがつながっていない可能性、若干の構造上の欠陥や不純物の付着等の可能性が考えられる。

7. 結論

ACCVD法で合成したVA-SWNT膜を用い、まずVA-SWNT膜へ金属蒸着を行った場合の蒸着面の様相について調べ、VA-SWNT膜の熱伝導特性について、薄膜 3ω 法、ラマン散乱を用いた断面温度の測定より導出する方法、ラマン散乱レーザーの励起光を用いた方法、の3つの方法により測定を行った。得られた熱伝導率はおよそ $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であり、基板との接触熱抵抗はおよそ $10^{-5}\sim 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ である。占有率から一本あたりの熱伝導率を換算すると数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度となり、理想的な条件でのSWNT単体の測定・シミュレーション[1-3]と比べると1桁ほど小さい。

- [1] S. Maruyama et al., J. Therm. Sci. Tech., 1 (2006) 138.
- [2] C. Yu et al., Nano Lett., 5 (2005) 1842.
- [3] E. Pop et al., Nano Lett., 6 (2006) 96.
- [4] Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., 385 (2004) 298.
- [5] B. Zhao et al., ACS Nano, 3 (2009) 108.
- [6] M. Akoshima et al., Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009) 05EC07.
- [7] M. Panzer et al., J. Heat Trans., 130 (2008) 052401-1.
- [8] G. Zhang et al., Proc. Nat. Acad. Sci., 102 (2005) 16141.
- [9] D. G. Cahill, Rev. Sci. Instrum., 61 (1990) 802.
- [10] S. M. Lee et al., J. Appl. Phys., 81 (1997) 2590.
- [11] T. Borca-Tasciuc et al., Rev. Sci. Instrum., 72 (2001) 2139.
- [12] S. Chiashi, Ph. D. Dissertation, (2005).
- [13] S. Chiashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., 47 (2008) 2010.
- [14] M. Balkanski et al., Phys. Rev. B, 28 (1983) 1928.
- [15] J. Hone et al., Science, 289 (2000) 1730.
- [16] R. Xiang et al., J. Phys. Chem. C, 112 (2008) 4892.