

平成 30 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2016～2017

課題番号：16H06722

研究課題名(和文) 内包分子によるカーボンナノチューブの熱伝導性の変調現象に関する研究

研究課題名(英文) Study of modulation phenomena of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes

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) 2,300,000円

研究成果の概要(和文)：申請者は前所属機関のスタンフォード大学において、独自の微細加工技術を開発してカーボンナノチューブ(CNT)がフラーレンの内包によって約50%の熱伝導率の低下など熱伝導性が変調されることを初めて実験により明らかにした。本研究では、現所属機関で同様の実験を行うために不可欠な電気計測システムの構築や試験用のサスペンションデバイスの製作を通じて微細加工技術の習得を行った。また、東京大学の塩見教授や志賀助教、大西特任研究員と共同で分子シミュレーションを行い、申請者の事前実験で観察されたフラーレン内包によるCNTの熱伝導性変調は、CNT分子に加えられた周期的な歪みに由来することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：The applicant developed the novel nanofabrication technology at Stanford University, which is a former affiliation of the applicant, and revealed with the device fabrication technique that fullerene encapsulation causes a unique modulation of thermal conduction properties of carbon nanotubes (CNTs), such as the 50% reduction in the thermal conductivity at room temperature. In this study, in order to perform the similar experiments in the current institution, the applicant have developed the electrical measurement system for the nanoscale thermal conductivity measurement and have gained the device fabrication skills again. Furthermore, molecular dynamics simulations have been carried out to understand the underlying mechanism about fullerene-encapsulation effect with collaboration of Prof. Shiomi, Prof. Shiga, and Dr. Ohnishi. The results have revealed that the observed modulation of heat transport originates from the periodic deformation of host CNTs caused by encapsulated fullerenes.

研究分野：熱工学

キーワード：ナノスケール伝熱、カーボンナノチューブ、分子内包効果、単一ナノ構造材料、マイクロ/ナノ加工、原子間力顕微鏡、電子線描画

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(carbon nanotube, CNT)は優れた電気伝導性や熱伝導性、機械特性を有したカーボン系ナノ材料であり、内部に形成されたナノスケールの空洞に様々な材料を化学的手法によって内包させることが可能である。2002年にフラーレン分子の内包によって電気物性が変調されることが報告されて以降、内包分子によってCNT固有の物性を制御する試みは大きな注目を集め、これまでに電気物性の他にCNTの光学的性質の変化や磁性粒子による磁性付与などの研究成果が報告されているが、内包分子がCNTの熱伝導性に及ぼす影響については依然として明らかになっていない。その背景にはCNTのような単一ナノ構造材料の熱伝導率計測が技術的に困難であるという事情がある。単一ナノ構造体の長軸方向の熱伝導率を正確に計測するためには一般的に熱散逸を抑制するために計測系全体を宙に浮かせ、更に試料1本のみを計測系の適切な場所に橋渡しさせた計測デバイスを製作して測定を行う必要がある。しかしこのようなサスペンション測定デバイスの製作や脆く壊れやすい計測系への試料の導入は困難であり、この計測デバイスの準備が技術的障壁となってナノスケール伝熱研究の妨げになっていた。

そこで申請者は前所属機関であるスタンフォード大学において、犠牲材料を周期的に縦に埋め込まれた基板(Periodic nanogrid substrate, PN基板)を開始材料として用いた新たなサスペンション熱伝導率計測デバイスの加工技術を開発した(PN加工法)。この手法は、PN基板上に試料を分散させてナノグリッド上に孤立した測定対象を決定し、構造評価した後に複数回の電子線描画装置によって測定対象がデバイス製作工程に組み込まれた状態で計測デバイスを準備する加工プロセスであり、計測対象1本をサスペンション計測系へ橋渡しさせる作業工程を省くことができるため、複数のデバイス製作を並列処理で同時に行うことにより、ナノ構造体の熱伝導率計測デバイスを効率良く製作することができるようになった。そしてこの技術を利用して空の単層CNTやフラーレン分子が密に内包された単層CNTバンドル1本をそれぞれ橋渡しさせた熱伝導率計測デバイスを複数作成し、熱伝導率の変化を計測したところ、フラーレンの内包によって常温で約50%程度の熱伝導率の抑制と約40%程度の熱起電力の増加が同時に生じること、内包フラーレンの大きさに依存して熱伝導率のピーク温度が低温側へシフトすることなどを実験によって統計的に明らかにすることに成功した。この変調効果のメカニズム解明は学術的に大きな意義があり、更にこの実験結果から内包材料を変えることで更なる大きな熱物性の変調を誘導することができる可能性が示唆された。

2. 研究の目的

本研究では事前研究成果に基づいて以下を目的で研究を遂行する。

事前研究で行った熱伝導率計測を現所属機関で行うための電気測定システムの構築と同様の微細加工を行うための実験環境の整備に着手し、CNTの熱伝導率計測デバイスと同様の加工手順で製作が可能な単結晶シリコン薄膜が橋渡しされた熱伝導率計測デバイスを試験デバイスとして準備し、その作業工程を通じて現所属機関での加工プロセスの習得と電気計測装置の動作確認を行う。最終的な目標として、未計測の内包CNTの熱伝導性の計測を行い、その他の分子の内包効果を明らかにする。

内包フラーレンと単層CNTの理論モデルを作成して分子シミュレーションを行い、事前研究で観察されたフラーレン分子の内包による熱伝導性変調効果のメカニズムを解明する。

3. 研究の方法

- 測定方法と測定システムの構築

本研究では加熱膜と検出膜の2つの計測系の間に試料が橋渡しされたデザインを有するサスペンション計測デバイスを準備し、定常法で試料の熱伝導率計測を行う。この熱伝導率計測は、真空下(1 Pa程度)で基板温度の制御ができ、更に10本以上の独立配線が導出可能な計測系が不可欠であり、これらの要求を満たした真空計測システムを構築する。

- 計測デバイスの微細加工

本研究では以下の手順で単結晶シリコン薄膜の熱伝導率計測デバイスの製作に着手した。SOI基板へLPCVD Si_xN_y 薄膜を堆積、リソグラフィによって実験試料となる領域を描画し、露出した Si_xN_y 薄膜をドライエッチングで除去、必要な電気配線をリソグラフィとリフトオフにより描画、サスペンション構造となる領域をリソグラフィで描画し、レジストを保護膜として露出させた部位の Si_xN_y 薄膜と下方のデバイス層Siをドライエッチングで除去、レジストを保持したまま露出した SiO_2 層をウェットエッチングにより除去、レジストを保持した状態で XeF_2 ガスによって露出したボックス層Siを等方性エッチングし、デバイス構造をサスペンドさせる。最後に O_2 プラズマでレジストを除去した後、デバイス構造と共にサスペンドされた下地 SiO_2 層を気相フッ酸プロセスで除去して計測デバイスを完成させる。

また本研究で使用予定のPN基板は事前実験と同様に以下の手順で製作に着手した。

Si基板へLPCVD Si_xN_y 薄膜を堆積、リソグラフィによってナノグリッド構造となる

領域を描画し、露出した Si_xN_y 薄膜と下地 Si 基板をドライエッチングで除去、レジスト除去後、PECVD SiO_2 膜を堆積、表面化学研磨を用いて表面の余剰 SiO_2 膜を除去して平坦化し、段差に SiO_2 膜が埋め込まれた PN 基板を作成。

- フラーレン内包単層 CNT の分子シミュレーション

本研究では事前実験で観察されたフラーレン分子の内包による熱伝導性の変調はフラーレン分子との間の相互作用によって単層 CNT に生じた歪みによる効果ではないかという事前予想に基づき、この熱伝導率抑制メカニズムを解明するため申請者と同じ研究室に所属する塩見教授や志賀助教、大西特任研究員と共同で、(10, 10)単層 CNT に C_{60} フラーレン分子が最密充填された構造と(10, 10)単層 CNT の内部に(5, 5)単層 CNT を内包させた2つの理論モデルを構築し、同モデルに対して非平衡分子動力学法を用いて熱伝導率やフォノン分散の変化を調べた。その際、前者に関しては単層 CNT とフラーレン分子の間の相互作用を変化させ、後者に関しては内包(5, 5)単層 CNT の直径を変化させることでホスト(10, 10)単層 CNT に強制的に歪みを作り出し、熱伝導率との相関を観察した。

4. 研究成果

申請者の現所属機関でサスペンション熱伝導率計測デバイスの微細加工に着手したところ、まず PN 基板の製作に必要な LPCVD Si_xN_y 成膜装置と PECVD 成膜装置、4 インチウエハに対して適用可能な表面化学研磨装置が共用施設にないことがわかった。そのため LPCVD Si_xN_y 成膜に関しては Si 基板上に成膜された商用品を購入し、その後、同基板に対してドライエッチングを行うことで膜厚を調整して開始材料として利用した。PECVD 成膜に関してはスパッタ成膜で代用可能かどうか検討をしたが、ウエハ上に加工された LPCVD Si_xN_y 膜の溝構造にスパッタ SiO_2 膜がうまく堆積されず、溝を完全に埋めることができなかった。また、表面化学研磨装置に関しても4インチウエハに対するプロセスが荷重限界の問題でうまくいかず、申請者の所属機関の共用施設を用いて行うことは困難であることがわかった。そのため PECVD 成膜と表面研磨のプロセスに関しては他研究機関や企業の技術代行など外部委託することで PN 基板を作成することに成功した。

次に試験デバイスの製作に関して、同様に LPCVD Si_xN_y 成膜を行う手段がなく、また SOI 基板上に LPCVD Si_xN_y 膜が成膜された商用品も利用することができなかったため、電気絶縁膜として LPCVD Si_xN_y 膜の代わりに ALD Al_2O_3 膜で代用した。その他の加工工程は問題なく進行し、膜厚 90 nm 程度の単結晶

シリコンが加熱膜と検出膜の間に橋渡しされた熱伝導率計測デバイスの製作に成功し、実験に使用した。また、この試験デバイスの製作過程は PN 基板を開始材料として利用した CNT 熱伝導率計測デバイスとはほぼ同一であることから、CNT 計測デバイスに関しても現所属機関で問題なく製作が可能であることを確認することができた。

電気計測装置は、本研究助成を利用して10本以上の配線の導出が可能な真空チャンバとペルチェ温度制御装置、定電流源2台とマルチメータ3台、制御用PCを購入し、上記の試験デバイスを利用して10から90の温度範囲で熱伝導率の計測を行った。実験結果は、単結晶シリコン薄膜の熱伝導率の過去の実験結果や分子シミュレーションによる理論値と良く一致し、同計測システムを用いて正しくナノ構造体の熱伝導率を評価することができていることを確認した。

また、フラーレンの内包による熱伝導率の抑制メカニズムを解明するため、非平衡分子動力学計算を C_{60} 内包(10, 10)単層 CNT に対して行った結果、Lenard-Jones ポテンシャルの特性長を変えて C_{60} と(10, 10)単層 CNT の間の van der Waals 相互作用を変化させながら熱伝導率を計算したところ、相互作用に依存して熱伝導率が大きく抑制されることが明らかになった。また、(5, 5)単層 CNT 内包(10, 10)単層 CNT を用いて内部から均一な歪みを単層 CNT に強制的に加えた場合、同様の大きな熱伝導率の低下を起こすためには10%以上の大きな歪みをホスト(10, 10)単層 CNT に対して加える必要があることもわかった。これらの2つの理論モデルに対する分子シミュレーションの結果、実験で観察された熱伝導率の抑制効果を生み出すためには、充填されたフラーレンによる“周期的な歪み”が必要であることが明らかとなった。更に詳細に調べるために C_{60} 内包(10, 10)単層 CNT と(5, 5)単層 CNT 内包(10, 10)単層 CNT のフォノン分散を計算して比較したところ、双方のモデルにおいて相互作用を高めた場合に低周波フォノンのハードニングや高周波フォノンのハードニング効果が観察された一方、前者のモデルで更にバンドフラットニング効果やゾーンフォールディング効果、モードハイブリダイゼーション効果など周期歪みに由来する特徴的なフォノン分散の変調が確認された。これらの効果は熱輸送に大きく寄与する低周波フォノンの群速度の低下や単位周波数当たりのモード数の増加による Umklapp 散乱の上昇に繋がるため、これらの周期性由来のフォノン分散変調効果により熱伝導率が小さい歪みでも大きく低下したと考えられる。また、熱伝導率のピーク温度が低温側へシフトした理由は、上述のフォノン分散の変化によって同時に比熱が上昇したためであると考えられ、また電子輸送計算

から実験で観察されたゼーベック係数の増加に関して周期歪みによるバンド構造の変化に由来していることがわかった。

これらの分子シミュレーションの結果、実験によって観察されたフラーレン分子内包効果はすべて内包フラーレンによって生じた宿主単層 CNT の周期歪みによって説明できるという結論に至り、実験結果と併せて研究成果を学術論文に纏めることができた。

最後に本研究助成によって構築された電気計測システムと本研究を通じて培った微細加工技術を利用して、その他の内包分子による CNT の熱物性変調効果も既に実験によって得られつつあり、これらの成果を生かして CNT の分子内包効果の更なる解明に着手する計画である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](4件)

(1) T. Kodama, M. Ohnishi, W. Park, T. Shiga, J. Park, T. Shimada, H. Shinohara, J. Shiomi, K. E. Goodson, "Modulation of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes by fullerene encapsulation", *Nature Materials*, 16, 892–897 (2017).

(査読有り)

DOI: 10.1038/NMAT4946

(2) W. Park, T. Kodama, J. Park, J. Cho, A. Sood, M. Barako, M. Asheghi, K. E. Goodson, "Thermal Conduction across Metal-Dielectric Sidewall Interfaces", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 9, 30100–30106 (2017).

(査読有り)

DOI: 10.1021/acsami.7b06567

(3) W. Park, G. Romano, E. Ahn, T. Kodama, J. Park, M. Barako, J. Sohn, S. J. Kim, J. Cho, A. Marconnet, M. Asheghi, A. M. Kolpak, K. E. Goodson, "Phonon Conduction in Silicon Nanobeam Labyrinths", *Sci. Rep.* 7 (2017).

(査読有り)

DOI: 10.1038/s41598-017-06479-3

(4) W. Park, D. Shin, S. J. Kim, J. Katz, J. Park, C. H. Ahn, T. Kodama, M. Asheghi, T. Kenny, K. E. Goodson, "Phonon Conduction in Silicon Nanobeams", *Appl. Phys. Lett.*, 110, 213102 (2017).

(査読有り)

DOI: 10.1063/1.4983790

[学会発表](計14件)

(1) 児玉高志, "ナノデバイスを利用した単一ナノ構造材料の面内熱伝導率計測", 第65回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学, 3/17-3/20, (2018). [招待講演]

(2) T. Kodama, M. Oboiri, N. Shinohara, J. Canon, J. Shiomi, "Suppression of interfacial heat

transport between silica nanoparicles by silane coupling method", The 9th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena, KKR Hotel Tokyo, Japan, 7/2–7/5 (2017). [招待講演]

(3) M. Ohnishi, T. Kodama, T. Shiga, and J. Shiomi, "Modulation of thermoelectric properties of carbon nanotubes using defects and strain", The Ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Okinawa, Japan 10/28–10/30 (2017).

(4) M. Ohnishi, T. Kodama, T. Shiga, J. Shiomi, "Modulation of thermoelectric properties of carbon nanomaterials", Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, Phoenix, Arizona, USA, 4/17–4/21 (2017).

(5) W. Park, J. Yeo, E. Ahn, T. Kodama, J. Park, M. Barako, J. Sohn, M. Asheghi, K. E. Goodson, "Ballistic Phonon Conduction in Silicon Nanobeam Labyrinths", Materials Research Society (MRS) Spring Meeting, Phoenix, Arizona, USA, 4/17–4/21 (2017).

(6) M. Oboiri, T. Kodama, J. Cannon, N. Shinohara, and J. Shiomi, "Tuning interfacial thermal conductance in nano-silica-based thermal insulators", International Symposium on Micro and Nano Technology (ISMNT), Fukuoka, Japan, 3/19–3/22 (2017).

(7) 児玉高志, Kenneth E. Goodson, "単一ナノ構造体の熱伝導率計測デバイスの量産技術の開発", 第38回日本熱物性シンポジウム, 産業技術総合研究所, 筑波, 11/7-11/9 (2017).

(8) 手島健志, 児玉高志, 柏木誠, 志賀拓磨, 塩見淳一郎, "単結晶シリコン薄膜の面内熱伝導率の厚さ依存性の検証", 第38回日本熱物性シンポジウム, 産業技術総合研究所, 筑波, 11/7-11/9 (2017).

(9) 児玉高志, 大堀真直, 篠原伸広, ジェームスカノン, 塩見淳一郎, "シランカップリング法によるシリカ粒子界面の熱輸送制御と断熱材への応用", 第54回日本伝熱シンポジウム, 大宮, 埼玉, 5/24-5/26 (2017).

(10) 新行将也, 大塚慶吾, 井ノ上泰輝, 児玉高志, 千足昇平, 塩見淳一郎, 丸山茂夫, "自己ジュール発熱法を用いた孤立単層カーボンナノチューブの熱伝導率測定", 第54回日本伝熱シンポジウム, 大宮, 埼玉, 5/24-5/26 (2017).

(11) 手島健志, 児玉高志, 塩見淳一郎, "自己ジュール発熱を利用した半導体ナノ材料の熱伝導率測定法の検証", 第54回日本伝熱シンポジウム, 大宮, 埼玉, 5/24-5/26 (2017).

(12) 大西正人, 児玉高志, 志賀拓磨, 塩見淳一郎, "カーボンナノチューブの熱電特性に及ぼす結晶性乱れの影響", 第64回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜, 神奈川, 3/14-3/17 (2017).

(13) 桐谷絵美, 三浦飛鳥, 児玉高志, 塩見淳一郎, "シリコン系熱複合材料の作製と性能評価", 第37回日本熱物性シンポジウム, 岡

山, 11/28-11/30 (2016).

(14) 児玉高志, K. E. Goodson, "単一ナノ構造材料の基板上熱伝導率計測手法の開発", 朱鷺コンベンションセンター, 新潟, 9/13-9/16 (2016).

〔図書〕(計 1 件)

(1) 児玉高志, "単一ナノ構造材料の熱伝導計測", マイクロ・ナノスケールの次世代熱制御技術フォノンエンジニアリング 第2章 第4節, エヌ・ティー・エス (2017).

〔産業財産権〕
該当無し

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

児玉高志 (Kodama, Takashi)

東京大学 工学系研究科 特任准教授

研究者番号: 10548522

(2) 研究分担者
無し

(3) 連携研究者
無し

(4) 研究協力者
無し