

平成 21 年 6 月 15 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19860022

研究課題名（和文）垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の伝熱特性

研究課題名（英文）Heat transfer characteristics of vertically aligned single-walled carbon nanotube film

研究代表者

塩見 淳一郎（SHIOMI JUNICHIRO）

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号 40451786

研究成果の概要：分子動力学シミュレーションを用いて、単層カーボンナノチューブの熱伝導特性の構造依存性を明らかにした。また、膜材料として応用する際に重要となる周囲材料との相互作用の伝熱特性に対する影響について詳細な解析を行い、フォノンの周波数や波数に依存した界面熱抵抗のメカニズムを明らかにした。さらに、実験において垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の熱伝導率を計測し、バルク材料及び一本当たりとしての伝熱を評価した。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	1,360,000	0	1,360,000
2008 年度	1,350,000	405,000	1,755,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,710,000	405,000	3,115,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：熱工学

キーワード：単層カーボンナノチューブ，垂直配向，熱伝導，界面熱抵抗，熱デバイス

## 1. 研究開始当初の背景

単層カーボンナノチューブ（Single-Walled Carbon Nanotube, 以下 SWNT）は、炭素原子が筒状に配列した直径約 0.7～3 nm の炭素材料である。SWNT は、その直径と巻き方によって金属や半導体になるなどの電気的特性、極めて強靱な機械的特性、優れた熱伝導特性などが期待される。近年、SWNT に関する研究の発展により、様々な基礎的性質が明らかにされるのに伴い、多方面での実用化への期待が高まっている。

多岐に渡る SWNT の応用の中で、比較的早期実現への期待が高いものに熱デバイスが

ある。SWNT は擬一次元構造を有することで、多次元物質に比べフォノン散乱が弱く、又炭素の強い共有結合による高いフォノン群速度により、その熱伝導率はダイヤモンドを超えることが期待されている。この優れた伝熱特性を利用して電子機器のさらなる微小化に欠かせない高性能放熱デバイスとしての応用が考えられる。

## 2. 研究の目的

単層カーボンナノチューブの伝熱に関する研究は、上述の熱デバイス応用に加えて、電子デバイス等においても許容電力を決定

する上で重要であり、ナノテクノロジーの発展の鍵を握る。しかし、SWNTの伝熱に関する研究の報告例は、合成法、電子輸送物性及び光学物性の研究と比較すると遥かに少ないのが現状である。最近になって、理論解析及び実験研究がいくつか報告がされ始めてはいるが、それぞれの研究の関連性が薄く、理論解析と実験を併用した体系的な研究が切望される。そこで、本研究では理論解析と実験を併せたSWNTの伝熱研究を展開することによってSWNTの伝熱特性を解明することを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 古典分子動力学法を用いて、SWNTの長さ、直径、SWNT間の接触、熱源との境界条件等の熱伝導への影響を明らかにする。分子動力学法によって、用いるポテンシャル関数の調和項はもとより、高次の非調和項の妥当性が非常に重要となる。そこで、非調和項をSWNTの膨張率を求めることによる評価する。さらに温度制御法等の結果に大きな影響を与える要素を詳細に検証することで、信頼性の高い熱伝導計算ツールを確立する。

また、実験との比較を行うためには、数マイクロメートル長のSWNTの計算を行う必要があるため、計算コードの高速化にも力をいれる。これらの分子動力学シミュレーションによって得られた微視的な熱伝導特性を基に巨視的な熱伝導特性の理解を進め、バルクSWNT材料内の温度分布とその構造依存性を予測に役立てる。

(2) 近年、SWNTの合成技術及びMEMS技術の発展に伴い、実験による孤立ナノチューブの熱伝導率の測定がいくつか報告されているが、直径約1nmのSWNT一本の熱伝導率の実験的な測定には、極めて制御されたSWNT合成とハンドリング技術が必要とされることより、非常に困難である。そこで本研究では、SWNT熱伝導の実験的測定を、垂直配向SWNT(Vertically Aligned SWNT, 以下VA-SWNT)膜を用いて行う。アルコール触媒CVD法を用いて、高純度の単層カーボンナノチューブを基板上に垂直配向して合成することが可能であり、VA-SWNT膜を用いることにより、3 $\omega$ 法等の薄膜の熱伝導測定に広く用いられている計測手法が、比較的容易に適用できると考えられる。

### 4. 研究成果

(1) 非平衡MDシミュレーションを用いて、SWNTの熱伝導率の長さ依存性を求めた結果、図1に示すように、弾道的熱伝導から拡散性の比較的強い熱伝導への遷移過程が観測された。ナノチューブ長Lの小さい領域においては、破線で示した $\lambda \propto L$ (熱コンダクタ

ンス一定)に熱伝導率のプロファイルが漸近することから、熱伝導は強い弾道性を示すと考えられる。古典リミットでは幅広い光学フォノンが励起されていることより、この領域では音響フォノンに限らず、光学フォノンも弾道的に振舞うと考えられる。一方、Lの増加に伴い熱伝導の拡散性が増すため、熱伝導率のLに対する勾配が減少し非線形に振舞うが、L>100nmでの熱伝導率が概ねLのべき乗に比例して発散傾向を示すことが明らかとなった。

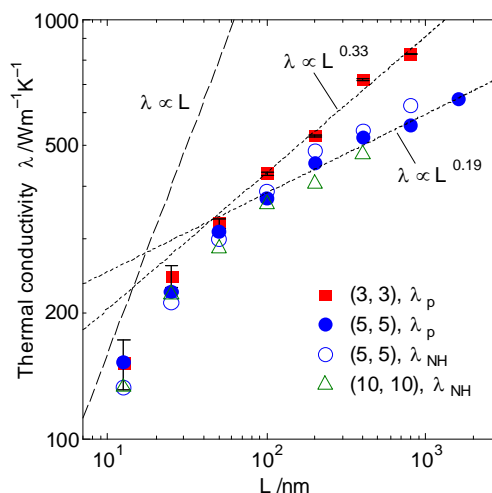


図1 単層カーボンナノチューブの熱伝導率の長さ及び直径依存性

膜材料としてのSWNTの工業的な応用を念頭に入れた場合、他の物質との間の伝熱作用が重要となる。そこで、SWNTと様々な周囲物質との間の界面に着目して大規模分子動力学計算により伝熱評価を行った。まず、SWNTと触媒金属や、SWNTと簡単にモデルした周囲材料に関して、非平衡分子動力学解析を用いて、界面熱抵抗を定量化した。また、界面熱抵抗の周囲材料の相や単層ナノチューブの長さへの依存性も明らかにした。

特に、界面でのエネルギー伝達や周囲材料の単層カーボンナノチューブの内部熱伝導に与える影響のメカニズムを詳細に調べるため、フォノンモードごとの動力学を抽出する方法を実践し、周囲環境がフォノンモードおよびその緩和に与える影響を明らかにした。その結果、周波数や波数領域によって界面の作用が大きく異なることが明らかになり、現象のモデル化に向けた知見を得ることに成功した。

(2) 薄膜3 $\omega$ 法を用いてVA-SWNT膜の基板垂直方向の熱伝導率を実験的に計測した。石英基板上に合成したVA-SWNT膜表面にアルミ電極を蒸着し、交流加熱をすることによって

計測を行った。また、膜内の電気伝導や界面熱抵抗等の影響を見積もり、薄膜 3 $\omega$  法の妥当性について検証した。厚さや合成条件の異なる膜に関して測定を行った結果、いずれもグラファイトと同程度の温度拡散率を有することが明らかになった。一本あたりの熱伝導率に換算すると、比較的高い平均値が得られるものの、これは理想的な単層カーボンナノチューブに期待される値と比較すると劣る値である。しかし、上述の数値計算によって得られた界面の熱伝導への影響を考慮すると、膜構造を工夫することでさらなる向上が見込まれる。

## 5. 主な発表論文等

### [雑誌論文](計 8 件)

Y. Lin, J. Shiomi and G. Amberg, Numerical calculation of the dielectrophoretic force on a slender body, *Electrophoresis*, 30, 831, (2009), 査読有り

J. Shiomi and S. Maruyama, Water transport inside a single-walled carbon nanotube driven by temperature gradient, *Nanotechnology*, 20, 055708, (2009), 査読有り

T. Borca-Tasciuc, D. G. Cahill, G. Chen, S. B. Cronin, H. Daiguji, C. Dames, K. Fushinobu, T. Inoue, A. Majumdar, S. Maruyama, K. Miyazaki, M. Matsumoto, P. M. Norris, L. Shi, M. Shibahara, M. Shannon, J. Shiomi, Y. Taguchi, K. Takahashi, T. Tsuruta, S. G. Volz, E. Wang, X. F. Xu, B. Yang, R. G. Yang, Report on 6th U.S.-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena -Science and Engineering, *Nanoscale Microscale Thermophys. Eng.*, 12, 273, (2008), 査読有り

F. Carlborg, J. Shiomi and S. Maruyama, Thermal boundary resistance between single-walled carbon nanotubes and surrounding matrices, *Phys. Rev. B*, 78, 205406, (2008), 査読有り

J. Shiomi and S. Maruyama, Diffusive-ballistic heat conduction in carbon nanotubes and nanographene ribbons, *Int. J. Thermophys.*, published online, (2008), 査読有り

R. Xiang, Z. Zhang, K. Ogura, J. Okawa, E. Einarsson, Y. Miyauchi, J. Shiomi, S. Maruyama, Vertically Aligned 13C Single-Walled Carbon Nanotubes from

No-flow Alcohol Chemical Vapor Deposition and their Root Growth Mechanism, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 1971, (2008), 査読有り

J. Shiomi and S. Maruyama, Molecular dynamics of diffusive-ballistic heat conduction in single-walled carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 2005, (2008), 査読有り

J. Shiomi, T. Kimura and S. Maruyama, Molecular dynamics of ice-nanotube formation inside carbon nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 111, 12188, (2007), 査読有り

### [学会発表](計 8 件)

J. Shiomi, Y. Lin, G. Amberg, S. Maruyama, Low dimensional molecular dynamics of water inside a carbon nanotube, American Physical Society, 61th Annual Meeting of the Division of Fluid Dynamics, Salt Lake City, USA, (2008.11.24).

J. Shiomi, T. Kimura and S. Maruyama, Molecular dynamics of water confined in a carbon nanotube, International Marangoni Association Conference on Interfacial and Micro-Fluid Dynamics and Processes, Chiba (2008.10.21)

J. Shiomi and Shigeo Maruyama, Low dimensional heat and mass transport in carbon nanotube systems, 1st Russian-Japanese Young Scientist Conference on Nanomaterials and Nanotechnology, Moscow, Russia (2008.10.6)

J. Shiomi and S. Maruyama, Influence of interfaces on diffusive-ballistic heat conduction of carbon nanotubes, 2nd Int. Forum Heat Transfer, Tokyo, (2008.9.18)

J. Shiomi and S. Maruyama, Molecular dynamics of low-dimensional heat and mass transport in carbon nanotube systems, 6th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena Science and Engineering, Boston, USA (2008.7.14).

J. Shiomi and S. Maruyama, Molecular dynamics simulations of diffusive-ballistic heat conduction in carbon nanotubes, International Carbon Nanotube Conference in NU, Nagoya, (2008.2.14).

J. Shiomi, Y. Lin, S.Maruyama and G. Amberg, Hydrodynamic effects on dielectrophoretic separation of carbon nanotubes, American Physical Society, 60th Annual Meeting of the Division of Fluid Dynamics, Salt Lake City, USA (2007.11.19).

J. Shiomi, F. Carlborg, Y. Igarashi and S.Maruyama, Thermal boundary conductance between single-walled carbon nanotubes and surrounding materials, The 4th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, Kyoto, Japan (2007.10.7).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~shiomi>

## 6 . 研究組織

(1)研究代表者

塩見 淳一郎 (SHIOMI JUNICHIRO)

東京大学・大学院工学系研究科・講師

研究者番号：40451786