

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360101

研究課題名(和文) 界面熱抵抗に関する原子スケールでの実験的研究

研究課題名(英文) Experimental Study on Thermal Boundary Resistance of Nanomaterials

研究代表者

高橋 厚史 (Takahashi, Koji)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：10243924

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円、(間接経費) 4,380,000円

研究成果の概要(和文)：固体間の界面熱抵抗を定量的に議論するために多層カーボンナノチューブ(CNT)を用いた新しい熱プローブセンサを開発した。CNTの先端が開いている場合と閉じている場合および物質を変えて界面熱コンダクタンスを調べたところ、フォノン解析に基づくDiffuse Mismatch Modelの定性的有効性は確認できたが、定量的には整合しないことが明らかになった。CNTのバルク試料を用いた計測からは、弱い分子間力に支配された接触面では透過できなくなる高周波のフォノンの影響が明らかになった。また、本研究で開発した熱プローブセンサを応用してナノスケールの表面温度計測システムを試作し有効性を確認した。

研究成果の概要(英文)：The thermal boundary resistance (TBR) between an individual carbon nanotube (CNT) and Au, Pt, SiO₂ surfaces was measured by using a new nano thermal probe consisting of a CNT and a suspended platinum hot-film. Both closed and open-ended CNTs were used and a similar trend of anisotropic carbon-based materials was obtained. However, the measured TBR were found much lower than the reported results and independent of the materials, which is inconsistent with the phonon mismatch model. Our data indicate the inapplicability of existing phonon models when van der Waals forces are dominant at the interfaces. Another experiment using bulk pellet of CNTs also confirmed the inconsistency in the temperature range higher than 100K, which suggests that the phonons of high frequency cannot go through such weak-bonded interface. Quantitative temperature sensing system at the nanoscale point contact was also successfully developed using the thermal probe.

研究分野：マイクロ・ナノ熱工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：接触熱抵抗 界面熱コンダクタンス カーボンナノチューブ ナノ熱センサ

1. 研究開始当初の背景

発熱密度が増大していく電子デバイスにとって自らの発熱を外部へスムーズに逃がすことは信頼性確保のために重要な課題であるが、そのための熱設計において最も困難な問題が界面での熱抵抗の推定である。この界面問題は古くからカピッツァ抵抗として科学研究の対象とされてきたが、現在でも解明されてとは言い難く興味が尽きない現象である。例えば、固体同士を接触させると必ずその界面には温度差が生じて熱流を阻害する熱抵抗として働く。それを低減するために面をできるだけ平坦にして接触面積を増やしたりペースト状の材料を挟んだりといった対策がなされてきたが本質的な解決には程遠い。特に、薄膜等の電子デバイスを構成する材料の寸法が小さくなると材料自身の熱抵抗と比べて相対的に界面での熱抵抗が増大することからそこでの熱輸送の解明は喫緊の課題と言える。なお、これまでに開発された界面熱抵抗の実験手法としてはサーモリフレクタンス法が薄膜系の実験に有効であることが知られている。ただし、薄膜を基板に成膜する方法次第で様々な格子欠陥やポイド、または原子拡散等が発生してしまつて界面の熱輸送性能が大きく変わることが考えられ、界面熱抵抗に関して正しい知見を与えられる実験手法の模索が続いているというのが本研究の開始当初の状況であった。

2. 研究の目的

上記背景を踏まえ、固体の界面での熱輸送を正確に計測することが可能な実験手法を開発し、得られた界面熱コンダクタンスを既存の理論モデルや実験結果と比較することとした。また、既往のものに比べて仮定の少ない理論モデルを構築してその有効性の検討も行う。これらによって、これまで未解明であった界面での熱輸送を定量的に明らかにすることが本研究の目的である。

3. 研究の方法

界面の問題でまず問題となるのが接触面の状態である。普通の固体の表面は必ず凹凸があり、そのような面を使う限り真の接触面積は決められず熱輸送の定量的議論はできない。これを解決する一つの方策がカーボンナノチューブ(CNT)の利用である。その面は原子オーダーで平坦であることから、本研究における実験では多層CNTの界面での熱輸送を扱うこととした。

まず、1本のCNTを探針とし、固体表面に接触させてその界面での熱抵抗を計測した。具体的手法は、厚さ50nmのプラチナ薄膜を微細加工して長さ10ミクロン幅0.5ミクロン程度の懸架型ホットフィルムをSi基板の端面から2ミクロン程度の近傍に製作した。そのホットフィルム中央部にカーボンナノチューブを接合して基板から突き出た形状

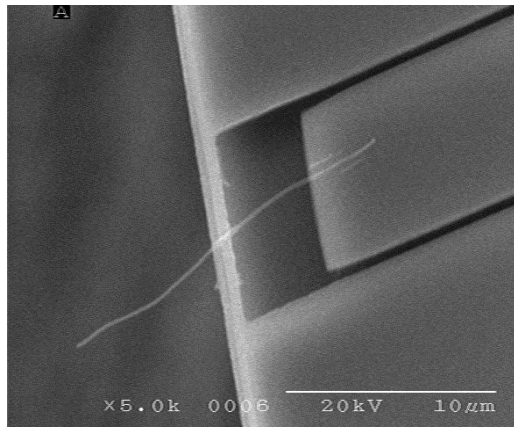
のプロープとする。この基板を真空チャンバー内にてマニピュレータで操作し、温度制御されたターゲット面に押し当てて、離れた時とホットフィルムの電気抵抗を比較することで熱の移動が得られるというシステムである。探針とするCNTの先端は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて精密に形状を把握しておき、単位面積あたりの正確な界面熱抵抗を求めた。走査型電子顕微鏡(SEM)内で接触状態を観察しながら実験すると、電子線による有機系堆積物が付着するため界面が変化する。これを防ぐために実験中の観察は光学式に限った。なお、ターゲット表面は原子間力顕微鏡を用いて形状をナノメートル以下のオーダーで把握した上で熱輸送を議論した。

また、多数のCNTをランダムに押し固めた状態でそのバルクの熱伝導率を定常比較法によって計測し、それを円筒の3次元ランダムネットワークモデルと比較することでCNT同士の接触部の熱コンダクタンスを推定する実験を行った。ここでTEMおよびSEMを用いて、取り扱ったCNTの直径および長さの分布状況をあらかじめ計測しておき、モデルとしたシリンダーの形状をそれと合わせることで推定精度を上げている。ただし、CNTの熱伝導率は十分に高いことからバルクの熱抵抗は接点のみで決まると仮定している。Diffuse Mismatch Model (DMM)と比較するために4Kまで到達可能なクライオスタット内で実験を行う。

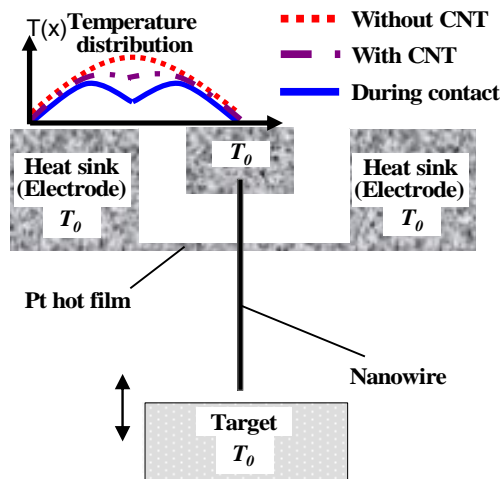
さらに、これらの実験と並行して新しい理論解析にも挑戦した。それは揺動電磁気理論を用いて界面での熱輸送を近接場輻射として取り扱うものである。これまでのフォノン解析にもとづくDMMに比べて弱い結合に支配される場に適していると考えた。ただし、この手法は誘電関数が既知な反無限平板間という条件が課されるので、CNTではなくSiCおよびSiO₂を取り扱った。

4. 研究成果

界面熱抵抗の正確な計測のために、カーボンナノチューブをプロープとしたセンサを開発した。プロープ先端の界面熱抵抗の計測精度を上げるために、CNT自身の熱伝導率を同時に計測できるハイブリッド型センサを提案し、その感度解析を行った上で製作にも成功した。(図1)このセンサは、ホットフィルムをまたぐようにCNTが接合されており、プロープとなる側は自由端とし、その反対側の端部はヒートシンクとなる基板に接合されている。これによって、プロープ側では界面熱抵抗の計測が、その反対側ではCNTの熱伝導率の計測ができる。実際の接触実験にはCNTの先端が開いたものと閉じたものを用いた。接触面積で規格化した界面熱コンダクタンスは、図2に示すように開いた場合のほうが数倍大きな値を示した。サーモリフレクタンス法を用いた既往の実験結果と同程度の値が得られるとともに、DMMと傾向だけは—



(a) SEM 像



(b) 計測原理

図1 ハイブリッド型熱プローブセンサ

致した。CNT 端部の開閉状態で熱輸送に差が現れるのは、図3に示したグラファイトの結晶方位との類似性から、フォノンの速度によるものであると推測できる。一方、界面熱コンダクタンスの物質依存性については、CNT に対するターゲット材料として SiO_2 、Pt、Au を試験したところ、それらに有意な差は観測されず DMM による解析結果は現れないことがわかった。その理由としては、DMM では強固な界面相互作用を仮定しているのに対して、今回のような「弱い分子間力」による接触状態では界面においてフォノンの物質依存性が減少するものと推測できる。

バルクを用いて得られた CNT 同士の界面熱抵抗についても、上記の CNT1 本と SiO_2 等との間の界面熱抵抗に近い値を示したことから弱い接触の状況では物質依存性は考慮しなくていいものと結論できた。50K から 300K の間で得られた界面の熱コンダクタンスについては、100K 以下では温度の 1.92 乗に比例するがそれ以上の温度では一定値に漸近することも明らかになった。(図4)この結果から、CNT のような 2 次元材料に関して DMM から得られる温度の 2 乗則は有効であるものの、高温域になると、そこで支配的になる周

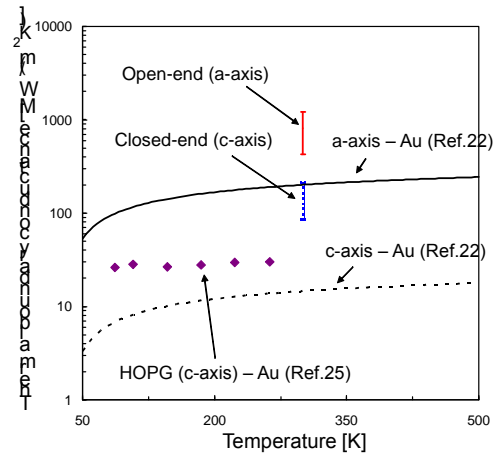


図2 CNT と Au の間の界面熱コンダクタンス (Open-end と Closed-end と記載した部分が今回の測定結果)

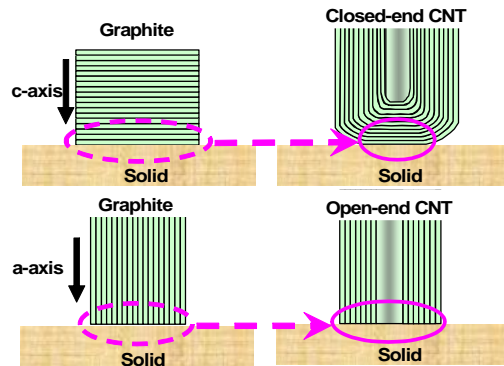


図3 端部が開閉状態の CNT(右)とグラファイト(左)の類似性

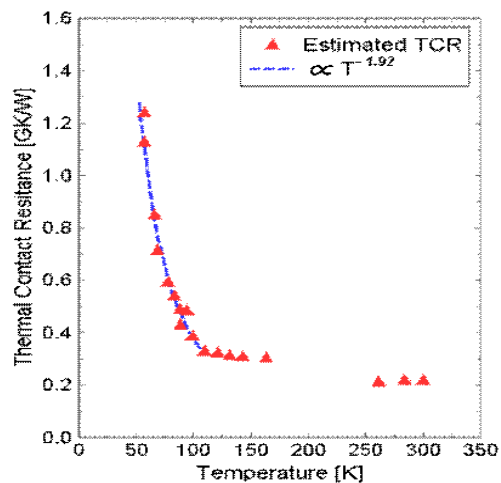


図4 CNT ペレットの熱伝導率データと 3 次元ランダムネットワークモデルを用いて推定した CNT 同士の界面熱抵抗の温度依存性

波数の高いフォノンが界面を伝播しえなくなることで DMM のモデルが通用しなくなるものと考察できる。このことが物質依存性を弱くする原因にもなっていると考えられる。この実験では大気中と真空中でバルクの熱伝導率が 2 倍程度異なるという結果も得られ、

空気の存在がこのような凝縮状態のナノ材料に大きな影響を与えることがわかった。

上記の実験から現在最も利用されている理論モデルであるDMMに、特に弱い接触の場では、問題があることがわかったので、それに代わる解析法として揺動電磁気理論を用いて近距離場輻射で熱輸送を解析した。並行平板間の距離を格子定数程度に設定することで室温での熱コンダクタンスは実験値と近い値を得ることができた。しかしながら、誘電率など物性値情報が不十分な現状ではそれ以上の議論は難しいこともわかった。

なお、本研究で開発したCNT熱プローブを用いれば最高の空間精度と十分な寿命を有するナノスケールの表面温度測定システムが可能となる。実際にプローブを作成し、SEM内でそのテストを行って温度誤差が0.5K程度で測定可能であることも実証した。

以上のように派生的な技術開発もいくつか成し遂げたが、本題の固体の界面熱抵抗については、特にvan der Waals相互作用程度の弱い接触状態での計測を高い精度で行う手法を確立し、DMMの限界を含めて物理機構を正しく把握することができたことは高く評価できると考えている。

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](計12件)

1. J. Hirotsu, T. Ikuta, T. Nishiyama and K. Takahashi, Thermal boundary resistance between the end of an individual carbon nanotube and a Au surface, *Nanotechnology* 22, 315702, 2011
2. H.-D. Wang, J.-H. Liu, X. Zhang, Z.-Y. Guo, K. Takahashi, Experimental study on the influences of grain boundary scattering on the charge and heat transport in gold and platinum nanofilms *Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung*, Vol. 47, Issue 8, pp. 893-898, 2011
3. K. Takahashi, J. Hirotsu, T. Nishiyama, T. Ikuta, H. Takamatsu, APPLICATIONS OF NANO HOT-FILM SENSOR FOR MICRO/NANOSCALE THERMAL MEASUREMENT, *Proc. the ASME 2012 3rd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer Int. Conf.*, March 3-6, 2012, Atlanta, GA, USA, MNHMT2012-75030, 2012
4. Y. Yamada, T. Nishiyama, T. Yasuhara, K. Takahashi, Thermal Boundary Conductance between Multi-walled Carbon Nanotubes, *Journal of Thermal Science and Technology* Vol. 7 No. 1 pp.190-198, 2012
5. M. Kimura, T. Matsuzaki, K. Takahashi, EDGE EFFECT ON PHONON TRANSPORT IN SUSPENDED AND SUPPORTED GRAPHENE NANORIBBONS, *Computational Thermal*

6. H. Hayashi, T. Ikuta, T. Nishiyama and K. Takahashi, Enhanced anisotropic heat conduction in multi-walled carbon nanotubes, *J. Appl. Phys.* 113, 014301, 2013
7. J. Hirotsu, T. Ikuta, T. Nishiyama and K. Takahashi, Measuring the Thermal Boundary Resistance of van der Waals Contacts Using an Individual Carbon Nanotube, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 25, 025301, 2012
8. 天野 樹生, 廣谷 潤, 生田 竜也, 西山 貴史, 高橋 厚史, カーボンナノチューブプローブを用いた表面温度計測法, *日本機械学会論文集(B編)* 79 巻 799 号 pp.390-398, 2013
9. J. Hirotsu, J. Amano, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, Carbon nanotube thermal probe for quantitative temperature sensing, *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 199, pp.1-8, 2013
10. Q.-Y. Li, J.-H. Liu, H. Wang, X. Zhang, and K. Takahashi, Optical absorptance measurement of an individual multiwall carbon nanotube using a T type thermal probe method, *Rev Sci Instrum.* 84(10):104905, 2013
11. J. Hirotsu, T. Ikuta, K. Takahashi, Experimental Study on Thermal Contact Resistance at the End of a Carbon Nanotube, *International Journal of Thermophysics*, Vol. 34, Issue 12, pp. 2351-2360, 2013
12. K. Tsuru, Y. Yamada, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, Experimental Study on Thermal Contact Resistance of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Proc. ASME 2013 4th Int. Conf. Micro/Nanoscale Heat and Mass Transfer*, December 11-14, 2013, Hong Kong, China, MNHMT2013-22078, 2013

[学会発表](計9件)

1. J. Hirotsu, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, EXPERIMENTAL STUDY ON THE THERMAL BOUNDARY RESISTANCE BETWEEN AN INDIVIDUAL CARBON NANOTUBE END AND A AU SURFACE, *Proc. ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*, Nov. 16, 2011, Denver, CO, USA
2. K. Takahashi, Carbon nanotube thermal probe, 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering -, Dec. 14, 2011, Shima, Japan
3. K. Takahashi, Thermal Boundary Resistance of an Individual Carbon Nanotube, 5th Korea-Japan Joint Seminar on Heat Transfer, May, 27, 2011, Busan, Korea
4. Y. Yamada, T. Nishiyama, T. Ikuta, K.

Takahashi, EFFECT OF NANOSCALE STRUCTURE ON THERMAL CONTACT RESISTANCE OF CARBON NANOTUBES, ASME 2012 Summer Heat Transfer Conference HT2012, July 7-12, 2012, Rio Grande, Puerto Rico

5. J. Hirotsu, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi, Thermal Boundary Resistance of Nanoscale van der Waals Contacts between a Carbon Nanotube End and Solid, Third International Forum on Heat Transfer, Nov. 13-15, 2012, Nagasaki, Japan

6. K. Takahashi, Experimental Techniques using Nano Hot-film for Micro/Nanoscale Heat Transfer, ASME 11th Int. Conf. Nano/Micro/Minichannels, June 16-19, 2013, Sapporo, Japan

7. J. Amano and K. Takahashi, Fluctuating Electromagnetics for Thermal Contact Conductance, 8th International Conference on Surfaces, Coatings and NanoStructured Materials (NANOSMAT), 22-25 Sep. 2013, Granada, Spain

8. K. Takahashi, Anisotropic Thermal Transport and Metrological Application of Multiwalled Carbon Nanotube, The 10th Asian Thermophysical Properties Conf. (ATPC2013), Sep. 29- Oct. 3, 2013, Jeju, Korea

9. K. Takahashi, Microfabrication techniques for nanoscale heat transfer The 4th International Symposium on Micro and Nano Technology, Oct. 8-12 2013, Shanghai, China

6 . 研究組織

(1)研究代表者

高橋 厚史 (TAKAHASHI KOJI)
九州大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：10243924

(2)研究分担者

西山 貴史 (NISHIYAMA TAKASHI)
九州大学・大学院工学研究院・助教
研究者番号：80363381

(3)研究分担者

生田 竜也 (IKUTA TATSUYA)
九州大学・大学院工学研究院・技術専門職員
研究者番号：70532331