

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年6月6日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760146

研究課題名（和文）ナノ構造による表面修飾が気体分子の散乱挙動に与える影響の詳細解析

研究課題名（英文）The analysis of the effect of nanostructures on the scattering behavior of gas molecules on surfaces

研究代表者

杵淵 郁也（KINEFUCHI IKUYA）

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：30456165

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブで修飾された表面上での気体分子の散乱挙動を明らかにするために、フリースタANDING膜を対象とした分子線散乱実験とモンテカルロシミュレーションによる解析を行った。その結果、入射分子が膜表層部においてカーボンナノチューブと多数回の衝突を経ることでエネルギー交換が効率的になされることが明らかになった。また、様々な気体種や入射条件に対して散乱挙動の知見を得ることを目指し、新たな分子線源を開発した。

研究成果の概要（英文）：In order to elucidate the scattering behavior of gas molecules on surfaces covered with carbon nanotubes, we performed the molecular beam scattering experiments and Monte Carlo simulations for the free-standing films of carbon nanotubes. The results showed that the efficient energy accommodation originates from the multiple collisions of incident molecules with carbon nanotubes in the topmost layer of the film. In addition, we developed new molecular beam sources to conduct scattering experiments with various gas species and a wide range of incident energy.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・流体工学

キーワード：流体工学，希薄気体力学，マイクロ気体流れ，分子線

1. 研究開始当初の背景

気体分子の平均自由行程が物体の代表長さと比較して無視できない大きさとなる高クヌッセン数流れでは、流れを連続体として取り扱うことはできず、個々の分子の運動を考慮した解析が必要となる。このような流れは、半導体素子の微細構造を作成する薄膜生成プロセスや、MEMS/NEMS等の微小なデバイス内部の流れなど、多くの工学分野において頻繁に観察される。近年、微小な領域での流動現象が機器の性能や各種の製造プロセスに大きな影響を及ぼすようになってきており、微小な領域における流れの理解がま

ずまず求められている。

高クヌッセン数流れでは、気体分子同士の衝突と比較して、気体分子と固体表面の衝突が頻繁に起こるため、固体表面に衝突した気体分子の散乱挙動が流れ全体に大きな影響を及ぼす。高クヌッセン数流れにおいて気体分子-固体表面間の相互作用は流動現象の支配的要因であるにもかかわらず、現状では十分な知見が得られているとは言い難い。

これまでに研究代表者らは垂直配向単層カーボンナノチューブ膜により修飾された表面を対象とした分子線散乱実験を行ない、散乱過程における気体分子-固体表面間の

エネルギー交換が表面修飾によって促進されることを明らかにした。この結果から、物体表面を適切なナノスケール三次元構造で修飾することによって高クヌッセン数流れにおける流動構造や熱伝達が柔軟に制御できる可能性があるのではないかとこの着想を得た。

2. 研究の目的

本研究では、ナノスケール三次元構造を有する膜で修飾された表面に入射する気体分子の散乱機構を分子線散乱実験と分子動力学/モンテカルロシミュレーションにより明らかにする。さらに得られた知見から、高クヌッセン数流れを制御するための表面修飾技術を提案することを目標とする。具体的には、以下の項目について研究を推進した。

(1) ナノスケール三次元構造により修飾された表面における気体分子の散乱挙動の解明

高クヌッセン数流れの制御を目的とする表面修飾法の有効性を評価し、最適な微細構造を選択・設計するためには、修飾された表面における気体分子の散乱過程についての詳細な理解が不可欠である。そこで本研究では、ナノスケール三次元構造を有する薄膜によって修飾された表面における気体分子の散乱機構を分子線散乱実験と分子動力学/モンテカルロシミュレーションによって明らかにする。特に、膜構造の違いが気体分子の散乱挙動に与える影響について着目し、気体分子-固体表面間の運動量・エネルギー交換のメカニズムが表面修飾によってどのように変化するかを評価する。

(2) 分子線生成条件の拡大

様々な気体種や入射条件に対して散乱挙動の知見を得ることを目指し、水分子線の生成を目的とする加熱ノズル分子線源と、解離化学種の生成を目的とする衝撃波加熱分子線源を開発する。

3. 研究の方法

(1) 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜における気体分子の散乱機構の解析

①分子線散乱実験

穴開きサンプルホルダ上に保持されたフリースタANDINGカーボンナノチューブ垂直配向膜を超高真空容器内に導入して分子線を照射し、散乱気体分子を四重極質量分析計を用いて計測した(図1)。基板が無い状態で計測を行なうことから、気体分子と膜の相互作用に関してより明快な情報が得られることが期待できる。散乱分子の角度分布と飛行時間分布から、散乱過程における気体分子-固体表面間のエネルギー・運動量交換を評価した。膜厚、基板温度、分子線入射角度を変化させた測定を行い、エネルギー

一・運動量交換の様子の変化を調べることで、可能性のある散乱機構を検討した。

②モンテカルロシミュレーション

カーボンナノチューブ垂直配向膜表面に入射した気体分子が効率的にエネルギー適応する機構を明らかにすることを目的として、モンテカルロシミュレーションによる解析を行った。

(2) 新規分子線源の開発

室温の熱エネルギーに対応する並進エネルギー領域の水分子線を生成するためのノズル加熱分子線源を製作し、性能評価を行った。また、高い並進エネルギーを持つ分子線や、解離化学種を含む分子線の生成を行うために、無隔膜小型衝撃波管を用いた分子線源も製作し、試料気体に窒素・酸素を用いて性能評価を行った。

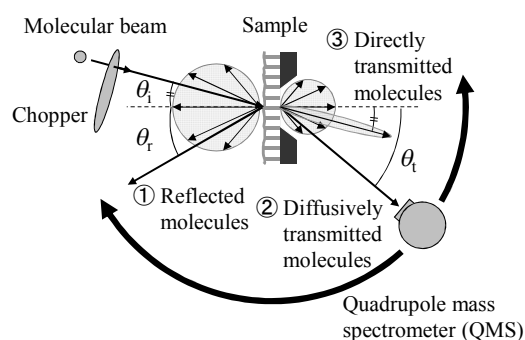


図1 分子線散乱実験の概要

4. 研究成果

(1) 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜における気体分子の散乱機構の解析

実験には、アルコール触媒 CVD 法により石英基板上に成長した垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を剥離させ穴の開いたサンプルホルダに転写したフリースタANDING試料を用いた(図2)。膜の大部分においてカーボンナノチューブは垂直に配向しているが、膜の上部ではナノチューブが水平方向にランダムに絡み合った構造をとっている。ただし、実験で用いた最も薄い $0.1 \mu\text{m}$ の膜では配向層は見られず、ナノチューブはランダムに配向している。

ヘリウム分子線(平均並進エネルギー 0.06 eV 、並進温度 10 K)を照射したところ、膜から散乱される気体分子は、膜を透過せずに反射する分子(図1-①)、拡散的に透過する分子(②)、および分子線軸方向に狭い範囲に透過する分子(③)の3つの成分から構成されることが確認された。ほぼランダム層のみで構成された膜厚約 $0.1 \mu\text{m}$ の試料で反射される分子の割合は約 70% であり、配向層を持つ膜厚

約 4 μm の試料でも同程度であることから(表 1), 入射分子の多くは膜表層部のランダム層で反射されることが確認された。

フリースタンディング膜(表面温度 300 K, 膜厚約 0.1 μm)で反射された分子の飛行時間分布を図 3 に示す。0.1 μm の膜に対しても, エネルギー適応係数は約 0.8 と高い値を示している。カーボンナノチューブと気体分子の 1 回の衝突では十分なエネルギー交換が起こらないことが分子動力学シミュレーションにより確認されており, 本実験の結果は入射分子が膜表層においてナノチューブと複数回の衝突を経てエネルギー適応していることを示唆している。

さらに, 実験で確認された効率的なエネルギー適応の機構を明らかにするために, 膜に入射する気体分子の挙動をモンテカルロシミュレーションにより解析した(図 4)。カーボンナノチューブバンドルに対応する直径 2 nm の円柱をランダムに配置することで, 膜厚 0.1 μm のフリースタンディング膜を模擬する構造を作成した。円柱表面で散乱する気体分子の挙動は Cercignani-Lampis-Lord モデルに従うと仮定し, 法線・接線方向の適応係数は分子動力学シミュレーションから得られた知見を基に 0.2 とした。膜を反射, 透過する分子の割合は実験の傾向を良く捉えており, 膜構造のモデルが実際の試料に即していることが示唆された。これらの成分の割合は膜構造により決定されており, 表面温度や表面散乱モデルにはほとんど依存しないことも明らかになった。気体分子が膜から離れるまでにカーボンナノチューブと衝突する回数を図 5 に示す。反射分子の平均衝突回数は 4 回, 透過分子は 7 回であり, 衝突ごとのエネルギー交換の積み重ねが, 膜全体としての高いエネルギー適応を実現していることが示唆された。

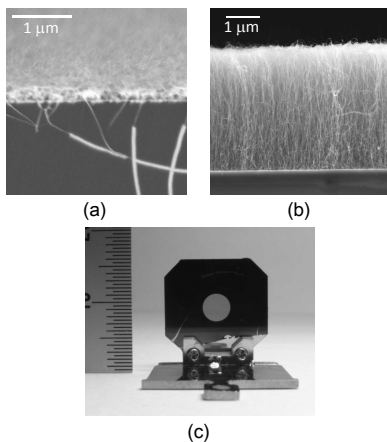


図 2 フリースタンディングカーボンナノチューブ垂直配向膜 (a, b: SEM 画像, c: サンプルホルダ)

表 1 反射・透過分子の割合

膜厚 [μm]	①反射	②直接 透過	③拡散 透過
0.1	0.7	0.1	0.2
4	0.7	0.005	0.3
20	1	~0	~0

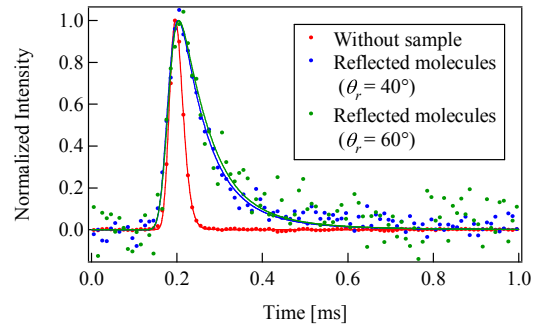


図 3 反射分子の飛行時間分布

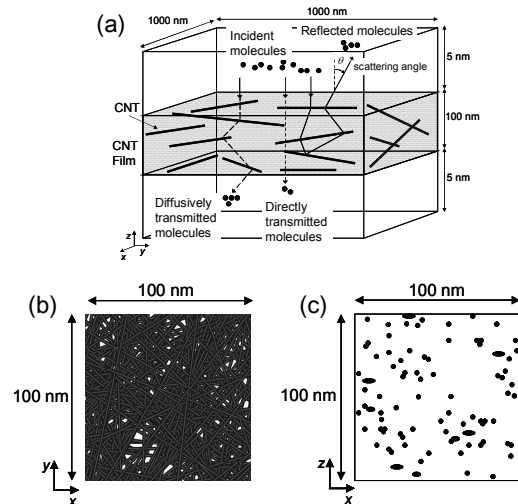


図 4 モンテカルロシミュレーション (a: 計算系の概要, b: 膜構造(正面), c: 膜構造(断面))

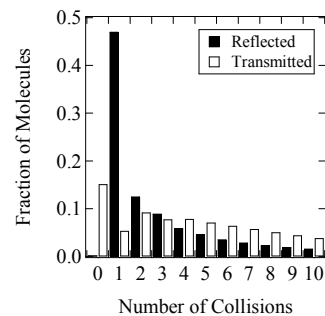


図 5 フリースタンディングカーボンナノチューブ垂直配向膜内部における気体分子の衝突回数

(2) 新規分子線源の開発

室温の熱エネルギーに対応する水分子線を生成するための分子線源を製作した。水蒸気噴流中における水の凝縮を防ぐためにはノズルを高温に保つ必要があるが、一方で生成される分子線の並進エネルギーが増加してしまうため、キセノン等の分子量の大きい希ガスを混合することで並進エネルギーを抑える方法を採用した。生成された水分子線の飛行時間分布計測から、並進エネルギー35–130 meVの範囲の水分子線の生成が確認され、目的とする室温の熱エネルギー付近の実験条件が達成できることが示された。

また、高い並進エネルギーを持つ分子線や、解離化学種を含む分子線の生成を行うために、無隔膜小型衝撃波管を用いた分子線源を製作した(図6)。管形状等の最適化を行った無隔膜小型衝撃波管を用いることで、1 eV以上の並進エネルギーを持つ窒素分子線を0.5 Hzの動作周波数で生成することができた。さらに、試料気体に酸素を用いた場合、解離した酸素原子線が計測され、解離度を初期圧力比によって制御可能であることが確認された。

今後、新規に開発したこれらの分子線源を利用して、カーボンナノチューブ修飾表面を対象とする散乱計測を計画している。

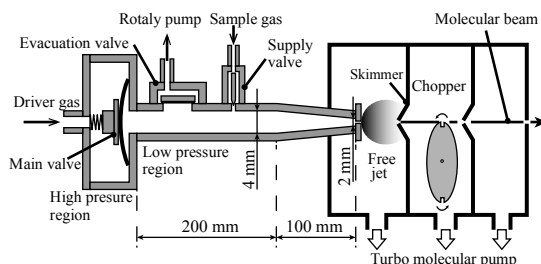


図6 無隔膜小型衝撃波管を用いた高エネルギー分子線源の概要

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1件)

(1) 三好信哉, 大須賀顕一, 吉本勇太, 杵淵郁也, 高木周, 松本洋一郎, 小型衝撃波管を用いた高エネルギー分子線源の開発, 日本機械学会論文集(B編), 査読有, 79巻, 2013, pp. 37–47.

DOI: 10.1299/kikaib.79.140

[学会発表] (計9件)

(1) Nobuya Miyoshi, Shohei Hodota, Kenichi Osuka, Ikuya Kinefuchi, Shu Takagi, Yoichiro Matsumoto, Investigation of

water-graphite interaction using molecular beam technique, APS March Meeting 2013, 2013年3月21日, Baltimore, USA.

(2) 三好信哉, 大須賀顕一, 杵淵郁也, 高木周, 松本洋一郎, 分子線法による水分子-グラファイト表面間相互作用の解明, 日本流体力学会年会2012, 2012年9月17日, 高知大学.

(3) 三好信哉, 大須賀顕一, 杵淵郁也, 高木周, 松本洋一郎, 分子線法による水分子-グラファイト表面間相互作用の解明, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年9月10日, 金沢大学.

(4) 大須賀顕一, 吉本勇太, 三好信哉, 杵淵郁也, 高木周, 松本洋一郎, 衝撃波加熱分子線の飛行時間分布計測, 日本機械学会2012年度年次大会, 2012年9月10日, 金沢大学.

(5) Kenichi Osuka, Yuta Yoshimoto, Nobuya Miyoshi, Ikuya Kinefuchi, Shu Takagi, Yoichiro Matsumoto, Measurements of time-of-flight distributions of shock-heated molecular beams, 28th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics, 2012年7月12日, Zaragoza, Spain.

(6) 杵淵郁也, 川崎淳平, 塩見淳一郎, 高木周, 丸山茂夫, 松本洋一郎, 単層カーボンナノチューブ膜修飾表面における気体分子のエネルギー適応過程の数値解析, 第48回日本伝熱シンポジウム, 2011年6月2日, 岡山コンベンションセンター.

(7) Ikuya Kinefuchi, Jumpei Kawasaki, Junichiro Shiomi, Shu Takagi, Shigeo Maruyama, Yoichiro Matsumoto, Enhanced energy accommodation of gas molecules on surfaces covered with single-walled carbon nanotubes: molecular beam experiment and Monte Carlo simulation, The 4th International Conference on Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale (HTFFM-IV), 2011年9月8日, Fukuoka, Japan.

(8) 杵淵郁也, 塩見淳一郎, 高木周, 丸山茂夫, 松本洋一郎, 単層カーボンナノチューブを用いた表面修飾による固気界面の熱輸送促進機構の解析, 第3回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2011年9月27日, タワーホール船堀.

(9) I. Kinefuchi, J. Shiomi, S. Takagi, S. Maruyama, Y. Matsumoto, Enhanced Energy Accommodation of Gas Molecules by Surface Modification With Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, 7th US-Japan Joint Seminar on Nanoscale Transport Phenomena - Science and Engineering - (招待講演), 2011年12月12

日, Shima, Mie, Japan.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

杵淵 郁也 (KINEFUCHI IKUYA)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：30456165