

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 7 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289047

研究課題名(和文) ナノ空間熱探査によるカーボン材料の多次元熱伝導評価

研究課題名(英文) Multidimensional evaluation of heat conduction in carbon materials by using nanoscale thermal experiments

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) 12,800,000円

研究成果の概要(和文)：複雑なカーボン材料を対象として、結晶や欠陥の状態から熱輸送性能を予測可能とする学理の構築を最終目標に据え、基本構成要素であるところのグラファイトやアモルファスカーボンのナノ構造の熱伝導を調べる新しい実験技術の開発を行った。具体的には、集束イオンビームを用いた局所的な欠陥の付与技術と、電子熱顕微鏡法によるナノオーダーでの温度分布の可視化技術を多層カーボンナノチューブに応用して妥当な結果を得た。カーボンナノファイバと単層グラフェンについても欠陥と熱伝導率の関係を調べることができた。

研究成果の概要(英文)：Carbon materials consist of graphite, diamond, amorphous carbon, etc., which induces a wide range of thermal conductivity and anisotropic heat conduction. In order to enable us to predict their heat conduction performance, two experimental methods are developed for carbon nanomaterials, one is the introduction of nanoscale defect by using focused Ga ion beam, the other is nanoscale temperature mapping by using TEM dark field imaging of phase change of indium nano particles. Both of them were successfully developed and obtained thermal conductivity of multiwalled carbon nanotube showed ballistic heat conduction while that of carbon nanofiber fabricated by electrospinning was perfectly diffusive. Single-layer graphenes were also measured with and without tiny defects by using nano hot-film sensor. The experimental techniques developed in this study are expected to help us understand the complicated thermophysical properties of carbon materials.

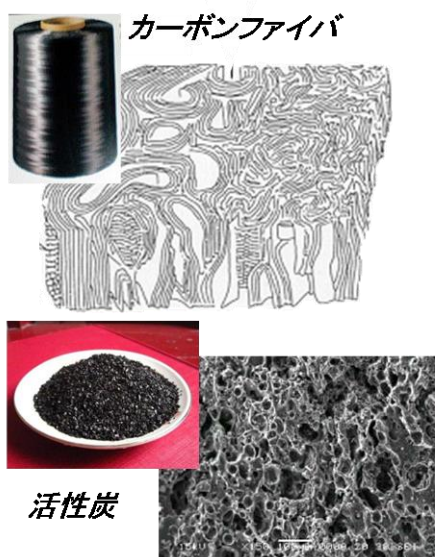
研究分野：熱工学

キーワード：ナノマイクロ熱工学 熱伝導率 ナノセンサ 集束イオンビーム

1. 研究開始当初の背景

カーボンは、鉛筆の芯、活性炭、カーボンファイバ、黒鉛ルツボなど工業的に幅広く用いられているが、それらの構造は sp^2 混成軌道、 sp^3 混成軌道、水素結合、ファンデルワールス結合などが混在した複雑な状態を取っていることが多い(図1)。ここで、 $sp^2 \cdot sp^3$ によるグラファイト構造とダイヤモンド構造の熱伝導が非常に良い一方で、ファンデルワールス結合などは熱の絶縁性が高い。それらの熱伝導率は数桁も異なる場合があるため、それらが複合したカーボン材料の熱輸送性能の予測は難しく異方性も顕著である。

近年になってカーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンなどのナノカーボン材料が注目されるようになり、電子デバイスへの応用



1次元構造

2次元構造

図1 カーボン材料の構造、結合様式、およびナノ材料の多次元性

以外にもマクロな材料へフィラーとして混入させて伝熱性能を向上させる試みも多くなされている。これらはグラファイトの基本要素をナノメートルオーダーで筒状(1次元的)あるいはシート状(2次元的)にしたものであるが、それらナノ材料の伝熱はフーリエの式に従わない場合(弾道的熱輸送の発現)も多く、熱伝導率が長さや幅などの形状によって変化することが理論的に予測されている。カーボン材料はこれらナノカーボン材料の集合状態であることも多いので、多次元的な複雑構造と弾道的熱輸送の双方を理解しなければ熱輸送を正しく予測することができない。

しかしながら、カーボン材料に関するこれまでの構造同定は $sp^2 \cdot sp^3$ の割合および結晶化度という平均値的解釈に留まることがほとんどで、ナノスケールの熱輸送を実験的に調べる手段も限られていた。

2. 研究の目的

本研究は複雑なカーボン材料を対象として、結晶構造・欠陥配置・接触状態等の様子から熱輸送能力を予測可能とする学理を構築することを最終目標に据えて、それに繋がる実験方法を開発することを目的としている。特に、ナノメートルオーダーの各要素の熱輸送を調べる実験技術をここではナノ空間熱探査技術と呼ぶこととし、特に、ナノオーダーでの「温度分布の可視化」と「意図的な局所構造変化」を実現することとした。

3. 研究の方法

まず、カーボン材料に対して構造変化をナノメートルオーダーで与える手段としては、FEI社製Versa3Dに組み込まれたGaイオンの集束イオンビーム(FIB)を用いた。対象とする試料は多層CNT1本、カーボンナノファイバ(CNF)1本、リボン状の単層グラフェンの三種類とした。FIB照射(30kV、1.6pA、 $1 \times 10^{13} pC/m^2$ 、 $1 \times 10^{-7} m \times 2 \times 10^{-5} m$)によって100nm程度の欠陥がCNT試料に導入される。その変化を高解像度TEM観察で把握した上で自作のナノ熱センサを用いた熱伝導率計測を実施する(図2)。このセンサは白金薄膜をMEMS技術で長さ10ミクロン幅500nm程度のホットフィルム状にしたものであり、ナノ材料単体の熱コンダクタンスが精度よく測れることが実証されている。ただし、本研究ではこのセンサ近傍でFIBの照射が行われるために、そのセンサへの影響も詳しく調べた。

温度分布測定の手際は2012年にNature Nanotechnology (Vol.7 p.316)に掲載された論文である。そこでは低融点金属ナノ粒子を薄膜上に分布させ、温度上昇に伴う金属の相変化がTEMの電子線回折を変化させるため、その結像である暗視野像に変化が現れるという原理(図3)を用いて温度場の可視化に成功を収めている。本研究ではこの電子熱顕微鏡法(ETHM)を多層CNTに応用して、蒸着

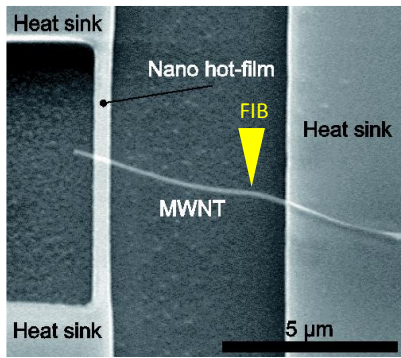


図2 ホットフィルムセンサに取り付けられた多層CNT1本にFIBを照射して熱コンダクタンスの変化を調べる実験 (SEM像)

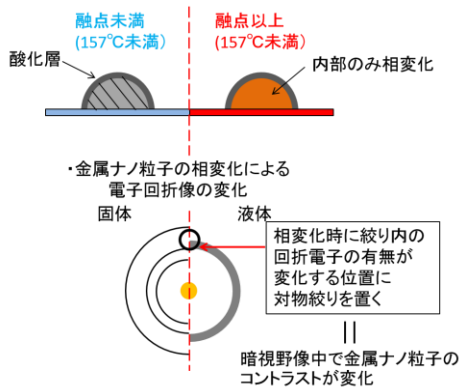


図3 EThMの原理: ナノ金属粒子の相変化と暗視野像の明暗の変化

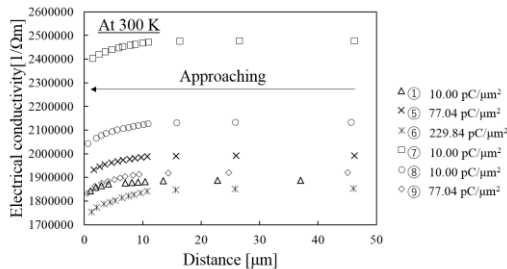


図4 FIB照射を近づけていった際のホットフィルムセンサの電気伝導率の変化

によって 50nm 程度のインジウム粒子が多数付いた一本のCNTが通電加熱された時の温度分布を 100nm 以下の精度で得ることとした。なお、本研究で用いたTEMは九州大学超顕微解析研究センターのJEM-3200FSKであり紙面を借りて謝意を表す。

4. 研究成果

まず、FIB照射による白金ホットフィルムセンサへの影響については、センサから10ミクロン以上離れた場所への照射であってもセンサの電気伝導率が減少する可能性があることがわかった。この原因としては、 10^{-4} オーダーの真空であってもGaイオンがその中の残留ガスによって散乱される可能性と、FIB照射された基板からの二次電子が離れた

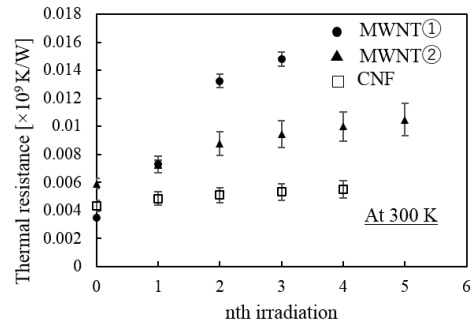


図5 多層CNTとCNFにFIBを数回照射したことによる熱抵抗の変化



図6 インジウム粒子が付いた多層CNTのTEM像 (①:FIB照射による欠陥の場所、②:暗視野観察した場所)

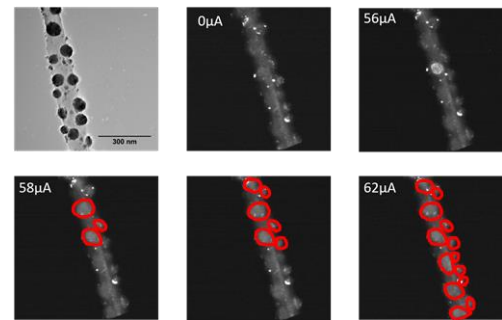


図7 CNTの通電加熱によるインジウム粒子のTEM暗視野像の変化 (丸で囲んだ粒子が相変化して明暗が変化)

センサまで届く可能性が考えられる。本研究では、センサを精度よく利用することが肝要であることから、FIBのドーズを変化させながら、照射位置をセンサへ近づけていったり遠ざけていったりして電気伝導率の変化(図4)を調べ、その後の構造変化実験の結果を補正できるだけのデータを収集した。

次に、FIB照射が与える多層CNTの構造変化を高解像度TEMを用いて調べた。CNTの軸方向に130-145nmの幅でグラフェンの層を示す縞模様が消え、すなわちアモルファス化していることが観察され、その大きさはCNTの断面の81-92%を占め、8回の照射における欠陥の大きさのばらつきは1割程度であった。この結果を踏まえ、実際に長さ10.1ミクロンで直径90nm程度の多層CNT試料1本を白金ホットフィルムセンサに装着してその試料の熱抵抗を計測した(図5)。MWNT①の試料では、センサからのFIB照射距離を1ミクロンずつ増やし、MWNT②の試料では2.5ミクロンずつ増やしながらか計測した。また、長さ5.0ミクロン直径193nmのCNF試料については距離を1ミクロンずつ増やしながらか同様の計測を行った。この結果をFIB照射がセンサに与える影響を加味して考察したところ、CNFに

においては熱輸送が拡散的すなわち長さに比例した熱抵抗が確認できた一方で、多層 CNT においては弾道的な熱輸送が示唆された。本研究で用いた CNF は電界紡糸法によって製作されており、TEM で観察したところ数層のグラフェンでできた繊維が縊り合された構造をしているため、フォノンの平均自由行程は十分に短くて拡散的な熱輸送を示すことは予想通りであったが、CNT についてはさらに詳細な実験が必要と思われる。

CNT の特異な熱輸送を調べるためにも、そこでの温度分布情報は非常に有効なデータとなる。本研究では電極間に架橋した多層 CNT に通電加熱を行いながら EThM を実行し、特に、その CNT 試料に局所的な欠陥を FIB によって与えた場合について調べた。図 6 にインジウム粒子が付いた多層 CNT の TEM 像を示す。この図中の①の部分に欠陥が導入されており、電流を増加させながら撮った②の領域の TEM 暗視野像の例を図 7 に示す。インジウムは融点 157°C を超えた場合に黒色から白色へと変化していき、これから印可電流と温度分布の関係が推測できる。それに欠陥の位置等の情報を加えて解析したところ、欠陥導入前の試料の熱伝導率は 200W/mK、アモルファス化している欠陥部分は 0.35 W/mK、電極から欠陥まで 1 ミクロンの部分は 4.5 W/mK、欠陥からもう一方の電極までの長さ 9 ミクロンの部分の熱伝導率は 320 W/mK、という結果となった。最後の値は FIB 照射前よりも高くなっており、局所的な結晶品質によるものか、FIB の広がり全体に誤差を与えたか、更なる実験と考察が必要である。

本研究では単層グラフェンについても FIB とナノ熱センサを複合することで熱輸送機構を詳しく計測する手法の開発に成功し、カーボン材料をナノメートルオーダーで 1 次元系と 2 次元系に分けて実験する基盤技術を開発できたことは意義のある成果と総括できる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 17 件)

1. Masahiro Narasaki, Jin Miyawaki, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, “Experimental study on diffusive phonon transport in multi-walled carbon nanotube”, Proc. 6th Int. Symp. Micro and Nano Technology, ISMNT-6, March 19-22, 2017, Fukuoka, Japan, ISMNT-6-2111
2. Doo-Won Kim, Hyun-Sig Kil, Koji Nakabayashi, Seong-Ho Yoon, Jin Miyawaki, “Structural elucidation of physical and chemical activation mechanisms based on the microdomain structure model”, Carbon, 114, pp.98-105 (2017). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.11.082

3. Yutaka Yamada, Alexandros Askounis, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, Yasuyuki Takata, and Khellil Sefiane, “Thermal Conductivity of Liquid/CNT Core-Shell Nanocomposites”, J. Appl. Phys. 121, 015104 (2017). doi: 10.1063/1.4973488

4. Tingting Miao, Shaoyi Shi, Shen Yan, Weigang Ma, Xing Zhang, Koji Takahashi and Tatsuya Ikuta, “Integrative characterization of the thermoelectric performance of an individual multiwalled carbon nanotube”, J. Appl. Phys. Vol. 120, Issue 12, 124302 (2016). DOI: 10.1063/1.4962942

5. Haidong Wang, Kosaku Kurata, Takanobu Fukunaga, Hiroki Ago, Hiroshi Takamatsu, Xing Zhang, Tatsuya Ikuta, Koji Takahashi, Takashi Nishiyama, and Yasuyuki Takata, “Simultaneous measurement of electrical and thermal conductivities of suspended monolayer graphene”, J. Appl. Phys. 119, 244306 (2016). doi:10.1063/1.4954677

6. Jianxiao Yang, Koji Nakabayashi, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon, “Preparation of pitch based carbon fibers using Hyper-coal as a raw material”, Carbon, 106, 28-36 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2016.05.019

7. Qin-Yi Li, Masahiro Narasaki, Koji Takahashi, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama and Xing Zhang, “Temperature-dependent specific heat of suspended platinum nanofilms at 80-380 K”, Chinese Physics B, 25, No. 11 (2016). DOI: 10.1088/1674-1056/25/11/114401

8. Masahiro Narasaki, Haidong Wang, Yasuyuki Takata, Koji Takahashi, “Influence of ion beam scattering on the electrical resistivity of platinum hot films”, Microelectronic Engineering, Volume 166, Pages 15-18 (2016). DOI:10.1016/j.mee.2016.09.008

9. Seigo Nakajima, Kazuma Nomoto, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, “Electron Thermal Microscopy of Suspended MWCNT”, 1st Pacific Rim Thermal Eng. Conf., Hawaii, USA, 13-17 March, 2016, PRTEC-14880

10. Ma Weigang, Miao Tingting, Zhang Xing, Takahashi Koji, Ikuta Tatsuya, Zhang Boping, Ge Zhenhua, “A T-type method for characterization of the thermoelectric performance of an individual free-standing single crystal Bi₂S₃ nanowire”, Nanoscale 8, 2704-2710 (2016). DOI: 10.1039/C5NR05946A

11. Wang Haidong, Kurata Kosaku, Fukunaga Takanobu, Takamatsu Hiroshi, Zhang Xing, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji, Nishiyama Takashi, Ago Hiroki, Takata Yasuyuki, “In-situ measurement of the heat transport in defect-engineered free-standing single-layer graphene”, Scientific Reports 6, 21823 (2016). DOI: 10.1038/srep21823

12. Byung-Jun Kim, Toru Kotegawa, Youngho Eom, Jungchul An, Ik-Pyo Hong, Osamu Kato, Koji Nakabayashi, Jin Miyawaki, Byoung Chul Kim, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, “Enhancing the tensile strength of isotropic pitch-based carbon fibers by improving the stabilization and carbonization properties of precursor pitch”, Carbon, 99, 649-657 (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.082.

13. Jianxiao Yang, Koji Nakabayashi, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon, “Preparation of isotropic pitch-based carbon fiber using hyper coal through co-carbonation with ethylene bottom oil”, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 34, 397-404 (2016). DOI: 10.1016/j.jiec.2015.11.026

14. Wang Haidong, Kurata Kosaku, Fukunaga Takanobu, Takamatsu Hiroshi, Zhang Xing, Ikuta Tatsuya, Takahashi Koji, Nishiyama Takashi, Ago Hiroki, Takata Yasuyuki, “A simple method for fabricating free-standing large area fluorinated single-layer graphene with size-tunable nanopores”, Carbon 99, 564-570, (2016). DOI: 10.1016/j.carbon.2015.12.070

15. 檜崎将弘, 生田竜也, 西山貴史, 高橋厚史, “集束イオンビーム照射を受けた多層カーボンナノチューブの熱伝導”, 熱物性 29, 179-184 (2015)

16. Koji Takahashi, Kazuma Nomoto, Tatsuya Ikuta, “Temperature Mapping on a Suspended Carbon Nanotube Using Electron Thermal Microscopy”, IEEE NANO 2015, 15th INT. CONF. ON NANOTECHNOLOGY, 27-30 JULY 2015, ROME, ITALY, PaperID=264

17. Qin-Yi Li, Koji Takahashi, Hiroki Ago, Xing Zhang, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Kenji Kawahara, “Temperature dependent thermal conductivity of a suspended submicron graphene ribbon”, Journal of Applied Physics 117, 65102, (2015). DOI: 10.1063/1.4907699

[学会発表] (計 18 件)

1. Masahiro Narasaki, Jin Miyawaki, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji

Takahashi, “Experimental study on diffusive phonon transport in multi-walled carbon nanotube”, 6th Int. Symp. Micro and Nano Technology, ISMNT-6, March 19-22, 2017, Fukuoka, Japan, ISMNT-6-2111

2. Haidong Wang, Koji Takahashi, Hiroshi Takamatsu, Xing Zhang, “Highly sensitive charge mobility of suspended monolayer graphene”, 6th Int. Symp. Micro and Nano Technology, ISMNT-6, March 19-22, 2017, Fukuoka, Japan, ISMNT-6-2079

2. M. Narasaki, J. Miyawaki, T. Ikuta, T. Nishiyama and K. Takahashi, “THERMAL TRANSPORT IN MULTI-WALLED CARBON NANOTUBE AND CARBON NANOFIBER DEFECTED BY FOCUSED ION BEAM”, 27th International Symposium on Transport Phenomena, 20-23 September 2016, Honolulu, USA

3. M. Narasaki, K. Takahashi, J. Miyawaki, Y. Takata, “IN SITU THERMAL CONDUCTANCE MEASUREMENT OF AN INDIVIDUAL CARBON NANOFIBER DEFECTED BY FOCUSED ION BEAM”, 7th European Thermal-Sciences Conference, EURO THERM 2016, 19-23 June 2016, Krakow, Poland

4. 檜崎将弘、生田竜也、西山貴史、高橋厚史 “近傍での集束イオンビームの照射による白金薄膜の電気伝導率の変化”, 第 53 回日本伝熱シンポジウム、2016/5/24-26、大阪

5. Seigo Nakajima, Kazuma Nomoto, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi “Electron Thermal Microscopy of Suspended MWCNT”, The First Pacific Rim Thermal Engineering Conference, 13-17 March, 2016, Hawaii, USA, PRTEC-14880

6. 楊建校、中林康治、宮脇仁、尹聖昊, “Preparation of spinnable isotropic pitch based carbon fiber using 1-methylnaphthalene soluble fraction of Hyper-coal without further polycondensation reaction”, 第 4 2 回炭素材料学会年会, 2015/12/2, 大阪.

7. 檜崎将弘、生田竜也、西山貴史、高橋厚史 “局所的欠陥付与による多層カーボンナノチューブ1本の熱コンダクタンスの変化”, 第 36 回日本熱物性シンポジウム、2015/10/21、仙台

8. K. TAKAHASHI, Y. KUWADA and T. IKUTA, “MEASURING THE THERAL CONTACT RESISTANCE WITHOUT SURFACE ROUGHNESS”, The 26th International Symposium on Transport

Phenomena, 27 Sep. - 1 Oct. 2015, Leoben, Austria

9. Masahiro Narasaki, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, “Experimental study on thermal transport of an artificially-defected multi-walled carbon nanotube”, XXIV International Materials Research Congress, August 16-20, 2015, Cancun, Mexico

10. Koji Takahashi, Kazuma Nomoto, Tatsuya Ikuta, “Temperature Mapping on a Suspended Carbon Nanotube Using Electron Thermal Microscopy”, IEEE NANO 2015, 15th INTERNATIONAL CONFERENCE ON NANOTECHNOLOGY, 27-30 JULY 2015, ROME, ITALY

11. Hyun-Sig Kil, Doo-Won Kim, Isao Mochida, Koji Nakabayashi, Jin Miyawaki, Seong-Ho Yoon, “Preparation of highly graphitized carbon using non-graphitizable raw materials and its mechanism”, The World Conference on Carbon: Common fundamentals, remarkably versatile applications (CARBON 2016), 2015/7/12, Pennsylvania, USA.

12. Koji Nakabayashi, Kazunari Teshima, Jin Miyaawaki, Isao Mochida, Seong-Ho Yoon, “Study on structure-selective production of carbon nanofibers”, The World Conference on Carbon: Common fundamentals, remarkably versatile applications (CARBON 2016), 2015/7/11, Pennsylvania, USA.

13. Koji Takahashi, Yutaka Yamada, Takashi Nishiyama, Tatsuya Ikuta and Yasuyuki Takata, “SUBMICRON-SCALE WETTABILITY CONTROL BY USING FOCUSED ION BEAM IRRADIATION TO FOPA-SAM”, Int. Symp. Micro and Nano Technology, ISMNT-5, May 18 - 20, 2015, Calgary, Canada

14. 野本一真, 生田竜也, 西山貴史, 高橋厚史, “ナノ粒子の相変化を利用した透過型電子顕微鏡でのナノスケール温度分布計測”, 熱工学コンファレンス 2014, 2014/11/8-11/9, 東京

15. 檜崎将弘, 高橋厚史, 生田竜也, 西山貴史, 林浩之, 高田保之, “集束イオンビームを用いたフォノン熱伝導の実験的研究”, 第6回 マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2014/10/20-10/22, 島根

16. K. Takahashi, Y. Yamada, K. Tsuru, J. Furukawa, T. Ikuta, T. Nishiyama, “Thermal Resistance of van der Waals Contacts for Nanoscale Thermometry”, (Keynote Lecture), Material Science and

Engineering (MSE 2014), 23-25 Sept. 2014, Darmstadt, Germany

17. Masahiro Narasaki, Hiroyuki Hayashi, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, Koji Takahashi, “Study on heat conduction of defective MWNT using focused ion beam irradiation”, 20th European Conf. Thermophysical Properties (ECTP2014), Aug. 31-Sep. 4, 2014, Porto, Portugal

18. Koji Takahashi, Hiroyuki Hayashi, “Characterization of Thermal Transport in Multiwalled Carbon Nanotube Using FIB Irradiation”, Fourteenth InterSociety Conf. Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, ITherm 2014, 2014/5/27-5/30, Florida, USA

[図書] (計 1 件)

Koji Takahashi, Thermometry at the Nanoscale: Techniques and Selected Applications, Chapter 11: Nanotube Thermometry, RSC Nanoscience & Nanotechnology (Royal Society of Chemistry), 2015

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

宮脇 仁 (MIYAWAKI JIN)
九州大学・先導物質化学研究所・准教授
研究者番号：40505434

(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

(2) 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