

機関番号：17102

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2010

課題番号：20360099

研究課題名（和文） ナノワイヤ材料の熱物性と原子レベル構造に関する実験的研究

研究課題名（英文） Experimental Study on Thermal Property of Nanowires

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

研究成果の概要（和文）：

カーボンナノチューブ(CNT)に代表されるナノワイヤ材料の熱輸送特性は結晶構造やサイズに強く依存するため同じ材料であってもワイヤ1本1本で異なることが多い。本研究では、そのようなナノワイヤの1本を取り出して原子レベルでの構造観察とあわせて熱伝導率を計測し議論する。具体的には、多層CNT、シリコンカーバイドナノワイヤ(SiCNW)、カップスタック型カーボンナノファイバー (CSCNF) の3種類の材料について調べた。CSCNFからは低次元材料特有の弾道的熱輸送の発現が伺え、SiCNWからは自由境界でのフォノン散乱の影響が確認され、CNTからは固体表面との間の接触熱抵抗の定量的計測が実現できた。これらは全てバルク計測では取得不能なデータであり、平行して実施した分子動力学シミュレーションの結果とあわせ、マイクロデバイスなどへのナノ材料の伝熱応用にとって重要な知見が得られたと結論できる。

研究成果の概要（英文）：

Thermal transport of nanowires represented by carbon nanotube (CNT) depends on their atomic structure and size. In this study, thermal conductivity of nanowire was measured individually and discussed in comparison with its atomistic structure using HRTEM. Multiwalled CNTs, SiC nanowires and cup-stacked carbon nano fibers (CSCNFs) were treated by using tailor-made nano thermal sensors. CSCNFs showed ballistic phonon transport due to their structural similarity with one-dimensional (1D) harmonic chain. Molecular dynamics simulations were used to confirm this experiment and investigate the mechanism of heat transfer in this quasi-1D system. The thermal conductivity of SiC nanowire was found much lower than that of bulk material due to the phonon scattering on the outer surface. Quantitative measurement of thermal boundary resistance between carbon nanotube and solid surface was also successfully conducted for the first time. This study deepened our understanding of thermal transport of nano materials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	7,300,000	2,190,000	9,490,000
2009年度	5,500,000	1,650,000	7,150,000
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

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：カーボンナノチューブ、熱伝導率、フォノン、低次元材料、MEMS

1. 研究開始当初の背景

ナノテクの代表的材料である CNT の熱伝導率がダイヤモンドのそれを上回りそうだという解析結果が発表されたのが 2000 年のことであった。この予測を検証しようと CNT を集積したバルク材の熱伝導率が計測されたがその結果は 1 桁以上低いものであり、CNT のようなナノワイヤ材料は 1 本の状態での計測が不可欠であるという認識が研究者の間で広まった。しかしながら、ナノワイヤ材料 1 本の熱伝導率計測の手法は確立されていなかった当時は信頼性の低い実験結果が多く報告されていた。その中で、カリフォルニア大学バークレー校(UCB)のグループと本研究代表者を含む九州大学のグループだけは多層 CNT 1 本の精度の良い熱伝導率計測に成功していた。ただし、産業界ではどんな CNT でも高い熱伝導性能を示すものと過剰に期待して CNT をファイラ材に用いることによる伝熱性能の向上が多く試験されていたがバルクとしてのデータの再現性が低く評価が定まらない状態が続いていた。これは元素が同じでサイズも同等であってもナノワイヤ材料の熱伝導率は試料毎に大きく異なる可能性を示唆しており、問題解決のためにはさらなる探求が必要であることを意味する。また、CNT 以外にも種々のナノワイヤ材料が開発されてきており、これらの伝熱素材としての熱輸送特性を系統的に正しく理解する必要性がますます高まるとともに、それらの物理機構は多くの研究者の興味を引いていた。

2. 研究の目的

ナノ材料の熱輸送特性に関して有意義な知見を得るための究極のアプローチは原子レベルの構造と熱伝導率の関係を実験的に得ることであり、それが本研究の目的である。そのために、HRTEM 観察と連動可能なナノワイヤ材料用の熱センサを開発するとともに、産業上有用と考えられているカーボンおよびシリコンカーバイドのナノワイヤを対象として、1 本 1 本の結晶構造を観察した上でその熱伝導率を計測することによってフォノン輸送を理解することを目指した。

3. 研究の方法

ナノワイヤ材料 1 本だけの熱伝導率を計測するために、本研究では Fujii ら(Phys. Rev. Let. **95** (6) 065502 (2005)) の手法を採用した。これは図 1 のように 1 本の熱線の中央付近に測定サンプルの一端を接合し他端をヒートシンクへ置くことによって、ホットフィルムで発生した熱がサンプルを通過して逃げることを利用している。図中に示したように熱線の温度分布は中央が凹んだよう

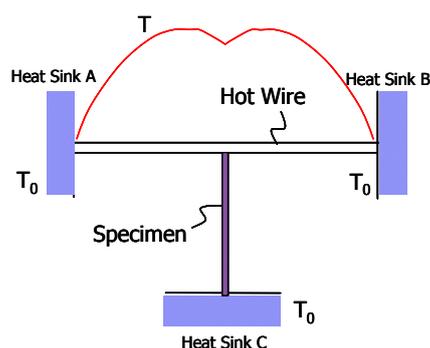


図 1 ナノワイヤの熱伝導率計測法の原理

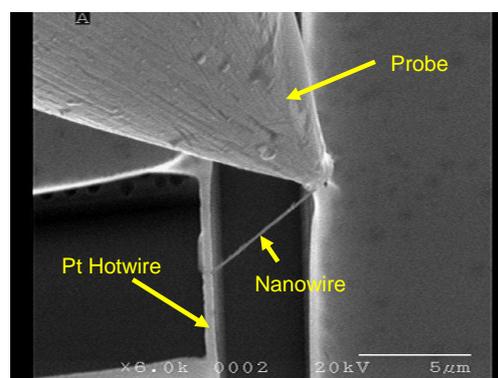


図 2 プローブでナノワイヤをセンサへ設置している様子

になり、この変化の度合いからサンプルの熱コンダクタンスを計算することができて、熱伝導率が得られるというものである。前出の UCB の計測手法が MEMS による浮島構造という複雑なセンサを採用しているのに比較して、本手法では白金薄膜製の 1 本のホットフィルムだけを用いている。この単純な構造は高い汎用性を与える。ここではサンプルをセンサに設置したままで TEM 観察が可能ないように本センサを改良する。これによって原子レベル構造と熱伝導率の関係を厳密に解明することができる。

ここで重要なのがサンプルのハンドリング技術(図 2)である。センサ等へ接合するには電子線誘起堆積法(EBID)を用いるが、本研究開始以前は産総研に依頼していたこの技術が計測の成功を大きく左右するとともに時間的制約の最大要因となっていた。そこで EBID による接合を計測と同じ実験場所で可能とし、接合状態による接触熱抵抗の変化について知見を得られるように体制を構築した。

実際に測定対象としたのは多層 CNT、シリコンカーバイドナノワイヤ(SiCNW)、カップスタック型カーボンナノファイバー(CSCNF)の 3 種類の材料である。構造観察は全ての測

定サンプルに対して九州大学の共用設備である HRTEM (JEM-3200FSK) を用いて行った。熱伝導率計測は、熱線を直流通電加熱しそのときの電流・電圧データから温度抵抗係数を元にして平均温度を求め、一次元熱伝導方程式と照らし合わせることで計算できる。実際の実験はオックスフォード製クライオスタット Optistat DN-V を用いて十分な真空環境 ($<10^{-3}$ Pa) にて室温以上から 100K 以下までの温度範囲で行った。センサは電子線描画法・リフトオフ法・等方性エッチングなどの MEMS 技術を駆使してシリコン基板上に幅 500nm 長さ 10 ミクロン程度の白金薄膜が基板から浮いた状態になるよう形成する。その製作には九州大学の共用施設であるコラボステーション II ナノ構造解析・ナノ加工システムを一部利用した。また、平行して非平衡分子動力学シミュレーションによるフォノン解析を行って実験結果の妥当性を検証した。

4. 研究成果

図 1 中に示した熱線部をセンサ基板のエッジから 2 ミクロン以内に製作し、ナノワイヤ試料が基板から外部へプローブのように突き出して配置させることに成功した。(図 3) これにより、TEM 観察が熱計測の前でも後でも可能になり、さらには「その場」計測への道も開かれた。多層 CNT をこの方式で用いることで CNT-固体表面間の接触熱抵抗の定量的計測に世界で初めて成功した。

ホットフィルムとナノワイヤ試料の間の接触熱抵抗については、接合に用いる EBID の影響を把握するためにそれによって生じるアモルファスカーボン (a-C) の熱伝導率を計測する手法を開発し実際に計測した。具体的には、ホットフィルム全面に EBID によって a-C を堆積させてホットフィルムの熱コンダクタンスの増加分が a-C による寄与であると考えて見積もったところ、その熱伝導率が約 0.7W/mK であることがわかった。(図 4) さらに、ホットフィルムの製作において不可避であるアンダーエッチの効果について解析的に取り扱い、その大きさが測定結果に与える誤差の推定方法を確立した。なお、アンダーエッチはナノワイヤ試料の熱伝導率を 10% から 20% 低めに算出させる方向に働くことがわかった。

SiC ナノワイヤの TEM 観察から SiC 自体は良質な結晶性を示しているものの周囲に SiO 層が付いていることがわかった。コアの部分 (直径 126nm) を占める SiC 結晶層の熱伝導率は室温で約 120W/mK であることがわかった。これは結晶性 SiC バルクの熱伝導率の約 $1/4$ であり、フォノンの境界散乱による平均自由行程の減少によって熱伝導率が低下しているといえる。

CSCNF (図 5 (a)) の TEM 観察からも a-C が製

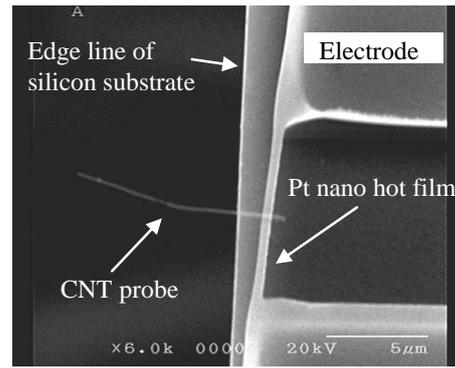


図 3 CNT を新型センサへ設置した様子

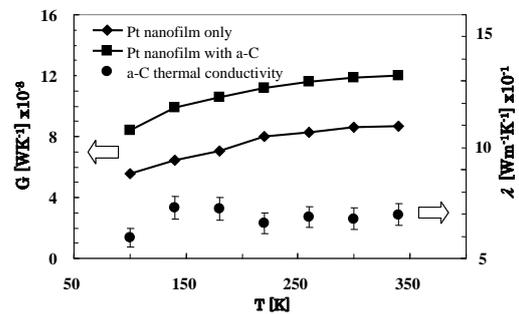
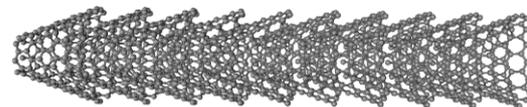
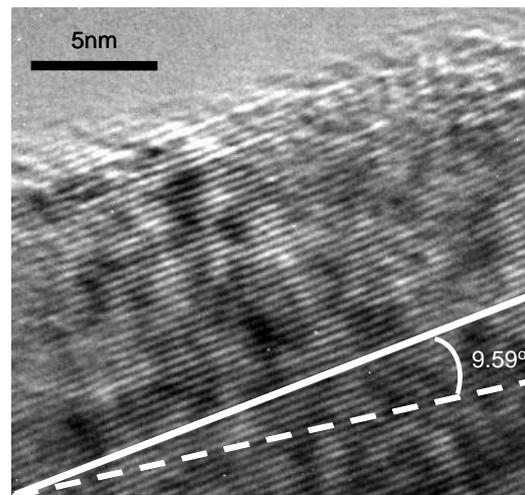


図 4 EBID による a-C 堆積の熱伝導率 λ (a-C 堆積の前後でのホットフィルムの熱コンダクタンス G の変化から導出)



(a) 構造の概略



(b) HRTEM 像

図 5 CSCNF

造時にその周囲に付着していることがわかった。ここでは a-C を除去した後の CSCNF の熱伝導率について詳細を述べる。大気中 500 度での加熱によって a-C が完全に除去されたこととカップが連結されていないことを TEM 観察で確認する。(図 5 (b))これをセンサに取り付けて熱伝導率を計測したところ、同様の構造と考えられるグラファイトの c 軸方向に比べて約 10 倍の値が得られた。(図 6) この結果を理解するために非平衡分子動力学法で調べたところ、熱伝導率の長さ依存性 ($k \propto L^\alpha$) について指数 α が 0.7 以上 という結果が得られた。(図 7) ちなみに、単層 CNT の指数 α は長さ 100nm の場合に 0.3 程度である。これは CSCNF がこれまで見つかった材料のどれよりも一次元性が高い可能性を示唆している。

この弾道的熱輸送特性、すなわち、単層 CNT よりも CSCNF が弾道性という点で優れている理由は一次元調和格子 (図 8) との類似性によるものであろう。というのもカップ内部は強い sp^2 結合である一方でカップ同士は弱いファンデルワールス結合である。このことはカップ一個は質点と見なせて、その質点の列が調和的に相互作用しているという一次元調和格子に非常に近い構造だと考えられる。CNT はたとえ単層であっても厳密には構造が三次元であるためフォノンの散乱が必ず存在するが、一次元調和格子においてはフォノン同士の散乱はなくて熱伝導率は長さに比例する。CSCNF は完全な一次元調和格子すなわち弾道的熱輸送ではないものの、上記のような推論が正しければ将来の伝熱素材としての応用に大きな期待が持てる。

本研究では上記のように、実験と平行してカーボンナノチューブ系材料の分子動力学にも注力してきた。そこでは、新たに「熱整流」というトピックが生まれたことも大きな成果であるといえる。熱整流とは熱をある一方向にしか流さないことであるが、それに近い効果すなわち熱流に方向性があることを熱整流効果と呼ぶとすると、これまで実験的に得られているのは多層 CNT の片方に Pt 系材料を局部的に堆積させるとそこからの熱流が反対方向より大きくなるというものである。これまでの本研究での数々の実験から、この現象は堆積による CNT の局部的格子欠陥が引き起こしているのではないかと推測して計算したところ実験結果を見事に再現する熱の製流効果を確認することができた。この格子欠陥を熱整流に利用するというアイデアは過去に報告されている手法に比べてはるかに実現可能性の高いものであり今後の熱デバイス工学の発展に大きく寄与するものと考えている。

このように、ナノワイヤ材料を対象として主として実験的に熱輸送現象を探求した結

果、実験技術の確立と実験誤差の同定に加えて、フォノン伝播の理解が深まることによって新しい弾道的熱輸送材料や熱整流効果の制御手法が得られたことは非常に意義のある成果であると総括できる。

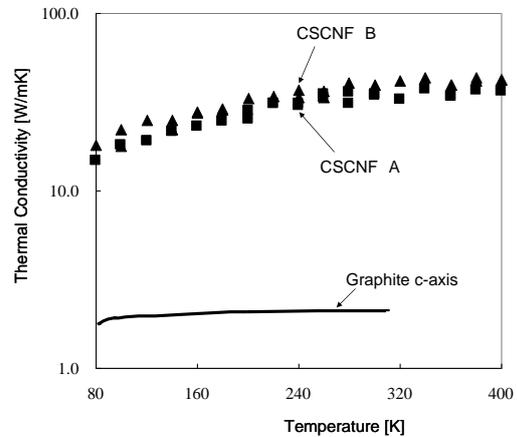


図 6 CSCNF 1 本の熱伝導率 (A は外径 193nm 内径 147nm、B は外径 173nm 内径 130nm)

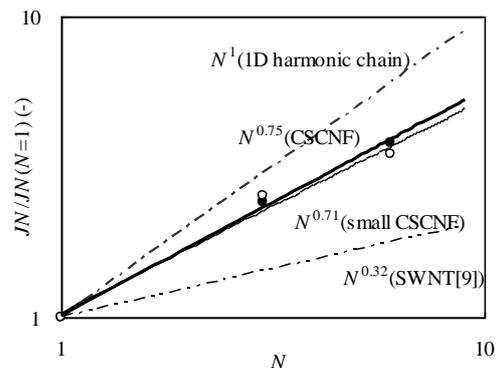


図 7 分子動力学法から得られた各種低次元材料の熱伝導率の長さ依存性

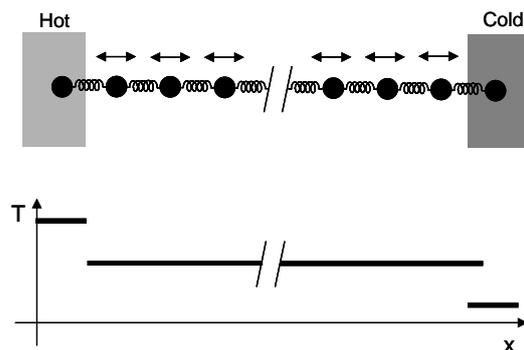


図 8 一次元調和格子とその温度分布

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 15 件)

1. K. Takahashi, Y. Ito, T. Ikuta, T. Nishiyama, M. Fujii, X. Zhang and A. Huczko, *Thermal conductivity of SiC nanowire formed by combustion synthesis*, High Temperatures-High Pressures, Vol. 37, Number 2, pp.119-125 (2008)
2. 甲斐聡、高橋厚史、ノルシャズワン、生田竜也、西山貴史、永山邦仁、パラフィンを用いたEBIDの堆積速度と移動現象, 電気学会論文誌E センサ・マイクロマシン部門誌 Vol.128, No. 4, 161-166 (2008)
3. 伊藤洋平、高橋厚史、藤井丕夫、張興, *T字一体型ナノセンサを用いた熱伝導率計測における誤差の推定*, 熱物性 Vol.22, No.2, 104-112 (2008)
4. K. Takahashi, Y. Ito, T. Ikuta, X. Zhang, and M. Fujii, *Experimental and numerical studies on ballistic phonon transport of cup-stacked carbon nanofiber*, Physica B: Condensed Matter, Vol 404, pp.2431 (2009)
5. Y. Ito, K. Takahashi, M. Fujii and X. Zhang, *Estimating Error in Measuring Thermal Conductivity Using a T-type Nanosensor*, Heat Transfer - Asian Research, Vol. 38, No.5, pp.297-312 (2009)
6. Y. Ito, K. Takahashi, T. Ikuta, and X. Zhang, *Effect of Underetching on Thermal Conductivity Measurement of Suspended Nanofilm*, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 48, No. 5, 05EB01 (2009)
7. W. G. Ma, H. -D. Wang, X. Zhang, and K. Takahashi, *Difference effects of grain boundary scattering on charge and heat transport in polycrystalline platinum and gold nanofilms*, Chinese Physics B, Vol. 18, Number 5, pp.2035-2040 (2009)
8. K. Takahashi, N. Hilmi, Y. Ito, T. Ikuta and X. Zhang, *Measurement of the Thermal Conductivity of Nanodeposited Material*, Int. J. Thermophysics, Vol. 30, No. 6, pp. 1864-1874 (2009)
9. K. Takahashi, J. Hirotsu, S. Kai, T. Ikuta, *CARBON NANOTUBE THERMAL PROBE USING PLATINUM NANO HOT-FILM*, Proc. ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer Int. Conf., Dec. 18-22, 2009, Shanghai, China, MNHT2009-18356 (2009)
10. Y. Ito, T. Higuchi and K. Takahashi, *Submicroscale Flow Sensor Employing Suspended Hot Film with Carbon Nanotube Fins*, Journal of Thermal Science and Technology, Vol. 5, No. 1 pp.51-60 (2010)
11. K. Takahashi, M. Inoue, and Y. Ito, *Defective Carbon Nanotube for Use as a Thermal Rectifier*, Japanese J. Applied Physics 49, 02BD12 (2010)

12. Y. Ito, M. Inoue, and K. Takahashi, *One-dimensionality of phonon transport in cup-stacked carbon nanofiber*, J. Phys. : Condens. Mat. 22, 065403 (2010)
13. K. Takahashi, Y. Ito, T. Ikuta, *A GRAPHENE CHAIN ACTS AS A LONG-DISTANCE BALLISTIC HEAT CONDUCTOR*, Proc. Int. Heat Transfer Conf. IHTC14, August 8-13, 2010, Washington, DC, USA, IHTC14-22289 (2010)
14. 廣谷潤, 甲斐聡, 生田竜也, 高橋厚史, *カーボンナノチューブと固体間の界面熱抵抗に関する実験的研究*, 日本機械学会論文集 076 巻 769 号 B 編 pp. 1412-1419 (2010)
15. H. Hayashi, Y. Ito and K. Takahashi, *Thermal rectification of asymmetrically-defective materials*, J. Mechanical Science and Technology 25 (1) pp.27-32 (2011)

〔学会発表〕 (計 17 件) 主要なもののみ掲載

1. Y. Ito, K. Takahashi, M. Inoue, X. Zhang, M. Fujii, *Interlayer Thermal Conductance of a Carbon Nanotube*, 20th Int. Symp. Transport Phenomena, ISTP-20, July 7-10, 2009, Victoria BC, Canada
2. K. Takahashi, J. Hirotsu, S. Kai, T. Ikuta, *CARBON NANOTUBE THERMAL PROBE USING PLATINUM NANO HOT-FILM*, ASME 2009 2nd Micro/Nanoscale Heat & Mass Transfer Int. Conf., Dec. 18-22, 2009, Shanghai, China
3. K. Takahashi, Y. Ito, T. Ikuta, *A GRAPHENE CHAIN ACTS AS A LONG-DISTANCE BALLISTIC HEAT CONDUCTOR*, Int. Heat Transfer Conf., Aug. 8-13, 2010, Washington, DC, USA
4. H. Hayashi, K. Takahashi, *Numerical study on defect-induced asymmetric heat conduction*, 9th Asian Thermophysical Prop. Conf. Oct.19-22, 2010, Beijing, China
5. J. Hirotsu, T. Ikuta, K. Takahashi, *Measurement technique of thermal contact resistance of a carbon nanotube tip*, 9th Asian Thermophysical Prop. Conf. Oct.19-22, 2010, Beijing, 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