

3ω法を用いた垂直配向カーボンナノチューブの熱伝導率計測

Thermal Conductivity of Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by 3omega Method

*石川 桂 (東大) Tae-Youl Choi (ETH Zurich)
 Dimos Poulikakos (ETH Zurich) Erik Einarsson (東大)
 伝正 村上 陽一 (東大) 伝正 丸山 茂夫 (東大)

*Kei Ishikawa¹, Tae-Youl Choi², Dimos Poulikakos², Erik Einarsson¹, Youichi Murakami¹, Shigeo Maruyama¹

¹Dept. of Mech. Eng., The Univ. of Tokyo, 7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656

²Lab. of Thermodynamics, Inst. of Energy Technology, ETH Zurich, CH-8092 Zurich, Switzerland

Single-Walled Carbon Nanotubes may have higher thermal conductivity than diamonds. Thermal conductivity measurement of Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes (VASWNT) is done using “3omega method for dielectric thin film”. Several error estimations and problems which may occur when we treat VASWNT as thin film are discussed.

Key Words : Carbon nanotube, Thermal conductivity, 3omega method

1. 緒言

垂直配向単層カーボンナノチューブ (以下 VASWNT と略す) は, 単層カーボンナノチューブ (以下 SWNT と略す) が束になり柱のように直立した形状をしたものである. SWNT の熱伝導率は, 軸方向の熱伝導率が高くチューブ間の熱伝導率が低いという性質を持つ. 計算機シミュレーションによるとダイヤモンドの熱伝導率を上回る等⁽¹⁾の報告もあるが, 実験による計測例は少なく⁽²⁾, 大きなばらつきがある.

本研究では VASWNT 膜の熱伝導率を実験により測定することを目的とする. 熱伝導率の測定には, 薄膜 3ω法を用いる.

2. 測定方法

本研究で用いる測定方法は薄膜 3ω法といわれる方法であり, 垂直配向カーボンナノチューブを電気伝導性が十分に低い薄膜とみなした. まず 3ω法について簡単に説明することにする.

熱伝導率の測定方法である 3ω法は, Cahill⁽³⁾により開発された高精度の熱伝導率測定方法である(Fig.1, 2 参照). まず被測定材料に金属等を堆積させ線熱源を形成する. 角周波数ωの交流定電流でサンプルを加熱すると, 2ωの角周波数で線熱源が発熱し, すると被測定材料には熱伝導率に応じた温度場が形成される. この温度場の表面の温度振幅の近似値ΔT が次式で示されたものである.

$$\Delta T_s(\omega) = \frac{P}{l\pi k_s} \left(\frac{1}{2} \ln \left(\frac{k_s}{C_s b^2} \right) + \eta - \frac{1}{2} \ln(2\omega) - i \frac{\pi}{4} \right)$$

この S は基板 Substrate の事を指している. k は熱伝導率, C は熱容量, b は線熱源の幅の半分, η は解析的導出によると 0.923, 実験的には 1.05 が用いられることになっている. P は入力電力, l は線熱源の長さである.

線熱源の抵抗は被測定物質の表面温度の影響で変化する. この変化の強度を観測すれば熱伝導率が求まる. 抵抗は 2ωの角周波数で変動し, 抵抗の振動角周波数 2ωと交流定電流ωがかけあわさった角周波数 3ω成分を線熱源両端の電圧からロックインアンプで抽出し, 熱伝導率を求める.

次に薄膜 3ω法について説明する. これは 3ω法について, 基板上に薄膜状の被測定材料がある場合であり, 薄膜の水平方向熱伝導を無視可能と仮定し, 薄膜を熱抵抗とみなして 3

ω法を応用した方法^(4,5)である. SWNT を薄膜とみなした場合について Fig.3 に示す.

$$\Delta T_{F+s}(\omega) = \frac{P}{l\pi k_s} \left(\frac{1}{2} \ln \left(\frac{k_s}{C_s b^2} \right) + \eta - \frac{1}{2} \ln(2\omega) \right) + \frac{P}{1} \frac{d_F}{2bk_F}$$

この F は Film すなわち薄膜をさす. d は薄膜の厚さである. ここでは out-of-phase 成分 (虚数成分) は記述していない.

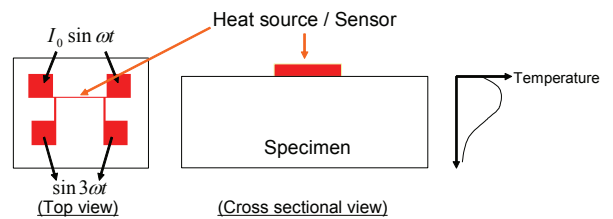


Fig. 1 Schematics of 3ω method

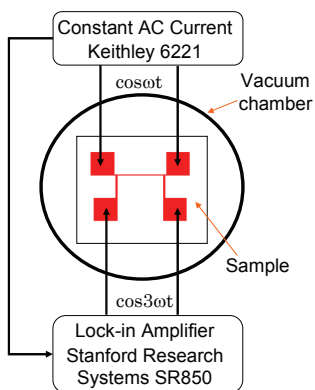


Fig.2 Schematic diagrams for equipments used in 3ω experiment

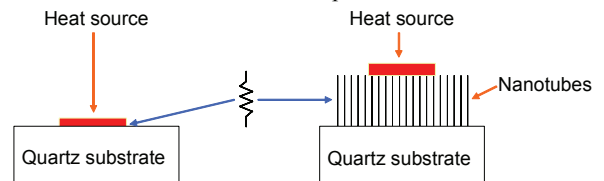


Fig.3 Schematics of 3ω method for dielectric thin film (nanotubes)

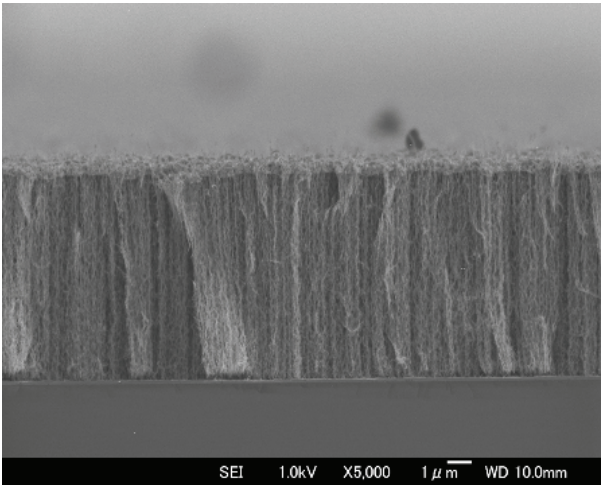


Fig. 4 Cross-sectional SEM image of sample with Ni on top; Each string corresponds to SWNT bundle

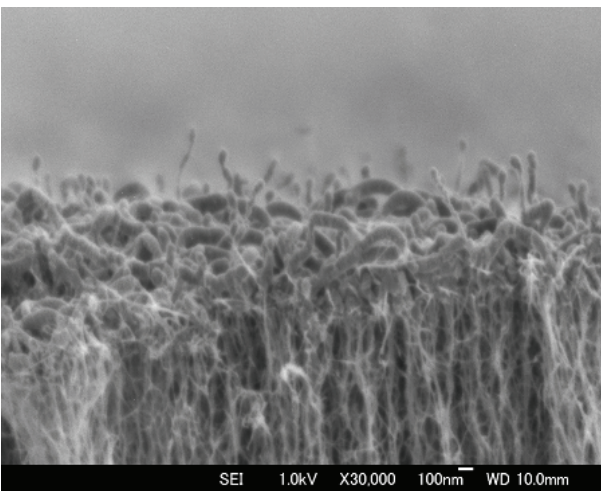


Fig. 5 Zoomed view of the top part of the sample

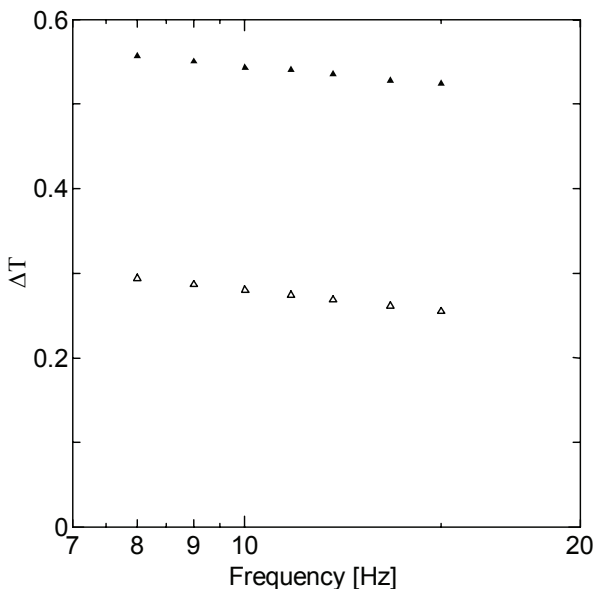


Fig. 6 ΔT plot when supplied power is $P = 1.63 \times 10^{-3}$ [W/mK]

Filled triangles denote ΔT of substrate with film

Blank triangles denote ΔT of substrate

薄膜つき基板と基板のみのものの温度振幅 ΔT の差分から薄膜の熱伝導率が求まる。

$$k_F = \frac{P d_F}{1 - 2b} \frac{1}{(\Delta T_{F+S} - \Delta T_S)_{ave}}$$

3. サンプル製作

VASWNT サンプルは、ガラス基板が 500 μ m であり、ナノチューブの厚さは 8.3 μ m である。

3 ω 法により生ずる誤差について、Borca ら⁽⁶⁾によるレビューで検討する。まず、ガラス基板 500 μ m に対する 3 ω 法の数学的誤差の計算についてである。 $z = qb / \sqrt{k_{sx} / k_{sy}}$ (ここで $q^{-1} = \sqrt{k_s / 2\omega\rho c}$ は熱浸透厚さあるいは熱波長、 k_{sx}, k_{sy} はそれぞれ基板の横方向・縦方向熱伝導率) の式から $q^{-1} = 100\mu\text{m}$ とすると線熱源の幅が $2b = 40\mu\text{m}$ の時に、誤差が 1% 以内に収まる。だが、蒸着時にステンシル(型紙)として 35 μ m 厚の銅を用いた場合、線熱源の幅 $2b$ はおよそ 50 μ m が最小限度であったため、この値で Borca らのグラフで検討したところ、3 ω 法を用いることによる数学的誤差は最大で 5% 以下である。

次に、薄膜内の水平方向の熱伝導について検討する。SWNT 束内のナノチューブ間の熱伝導は、ナノチューブ軸方向の熱伝導率に比べ 1/100 以上小さいことがシミュレーションにより知られており、また VASWNT の形状から束と束の間の熱伝導は非常に低いと考えられる。これを Borca らの式で検討し、誤差は十分小さいと判断した。

また線熱源が持つ熱容量の影響についても Borca らの式を検討し、誤差の問題は十分小さいことを確認した。

これらを総合的に検討し、線熱源として、高さ 100nm、幅 50 μ m、Ni を選択した。Fig. 4 は線熱源および電極として VASWNT の上に線熱源を CVD (化学気相堆積法) で形成させたサンプルの断面写真であり、Fig. 5 が Ni 蒸着部の拡大写真である。

4. 結果と考察

本実験は初期実験であることをあらかじめ述べておけるが、今回の VASWNT の熱伝導率の計測結果は 0.3~1[W/mK]であった。サンプルのナノチューブ占有率を考えるとナノチューブ軸方向の熱伝導率は約 10~30[W/mK]となる。(ここでナノチューブ占有率は、VASWNT 生成前後のサンプル重量差分の測定値、ナノチューブ半径等⁽⁷⁾から計算し、3.9%である。) 参考に入力電力 $P = 1.63 \times 10^{-3}$ [W/mK]の時の ΔT 値を Fig. 6 に示す。

ただこの計測値は信頼性を有しているとはいえない。まず Fig. 5 の SEM 画像は、金属が膜状に堆積している状態とはとても言えない。線熱源の抵抗値からも明らかで、同じように Ni をガラス基板の真上に CVD したものの 77[Ω]に対し本研究は 1000[Ω]と全く異なる値になっている。今後堆積厚さを十分大きくする等を行い測定する。

また、ガラス基板の熱伝導率 1.38[W/mK]は、VASWNT で予想される熱伝導率 10-100[W/mK]よりも小さいため、薄膜 3 ω 法の適用外である。今後基板を Si (参考値 150[W/mK]) 等に変えて測定する。

今後これらの点を考慮に入れ、改善した測定の結果を本シンポジウムで発表する予定である。

謝辞

本研究の一部は、21 世紀 COE プログラム「機械システム・イノベーション」による補助を受けた。ここに謝意を表す。

参考文献

- (1) S. Berber et al., Phys. Rev. Lett., 84 (2000), 4613.
- (2) J. Hone et al., Appl. Phys. Lett., 77 (2000), 666.
- (3) D. G. Cahill, Rev. Sci. Inst., 61 (1990), 802.
- (4) S. M. Lee et al., J. Appl. Phys., 81 (1997), 2590.
- (5) T. Yamane et al., J. Appl. Phys., 91 (2002), 9772.
- (6) T. Borca-Tasciuc et al., Rev. Sci. Inst., 72 (2001), 2139.
- (7) Y. Murakami, Ph. D. thesis, Univ. of Tokyo, (2004).