

## 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜面上への 金属蒸着と金属面への接着

Bonding of vertically aligned single-walled carbon nanotube films  
to metal surface with deposited metal thin layer.

伝正 \*渡辺 誠 (東大工) 石川 桂 (東大工・学)  
Hai Duong (東大工) 小倉 一晃 (東大工・学)  
大川 潤 (東大工・学) 伝正 丸山 茂夫 (東大工)

Makoto WATANABE, Kei ISHIKAWA, Hai Minh DUONG, Kazuaki OGURA, Jun OOKAWA and  
Shigeo MARUYAMA

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

A vertically aligned single-walled carbon nanotube (VA-SWNT) film is a unique material with super-hydrophobicity and anisotropic thermal conductivity. With an aim to investigate phase change and convective heat transfer at a VA-SWNT film surface, we have attempted to firmly connect the VA-SWNT film to a metal surface. This was done by first depositing a thin metal layer on the VA-SWNT surface and welding the thin metal layer to a bulk metal surface by high-temperature annealing. As a result, the firm connection between the metal block and the VA-SWNT film was confirmed.

*Key Words* : Deposited metal, Single-walled carbon nanotubes, Vertical alignment, Bonding

### 1. 緒言

近年、単層カーボンナノチューブ(SWNT)がナノテクノロジーの基盤材料として、或いは一次元系の物性探索の理想的な材料として、基礎・応用の両面から注目を集めている。

我々のグループは以前、炭素源としてアルコールを用いることで、高純度 SWNT のバルク合成が可能となることを見出した<sup>(1,2)</sup>。これと Co/Mo 混合酢酸塩溶液を用いたディップコート触媒担持法とを組み合わせることで、シリコンや合成石英などの平滑基板上への SWNT 直接生成法が開発された<sup>(3,4)</sup>。さらに、CVD 中の触媒活性を高めることにより、基板表面に垂直配向した SWNT 膜 (VA-SWNT 膜) が成長可能であることが見出された<sup>(5,6,7)</sup>。

最近では、接触角が 145 度以上という非常に高い撥水性を有することを見出して、この膜を簡単に剥離して、再付着させる技術が確立した<sup>(8,9)</sup>。また、カーボンナノチューブが有する高熱伝導性を利用して、電子部品、機器等の冷却性能向上が期待できると着想した。そこで予備実験として垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を伝熱ブロック面に貼り付けて、各種伝熱特性を調べる実験を計画したが、カーボンナノチューブ膜を直接伝熱ブロック面に強固に貼り付けることが困難であった。

本報では超撥水性や大きく非等方的な熱伝導率や表面微細構造を有する垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を伝熱面とした相変化現象や対流伝熱についての検討に向けて、カーボンナノチューブ膜と金属面との強固な接着を試みた。カーボンナノチューブ膜に真空蒸着によって金薄膜を形成し、金薄膜面を他の金属ブロック面と接触させて、あるいはろう材を間に挟み込んで、高温でのアニールを行うことでの接着を試みたので報告する。

### 2. 実験試料生成と高温蒸着

アルコール CVD 装置で石英基板上に Fig.1 に示すような垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を生成する。その後、真空蒸着装置内の基板加熱器の温度を 300°C に設定し、VA-SWNT 膜の温度を約 300°C の高温に保ちながら金を 100nm 蒸着した。その断面における走査型電子顕微鏡(SEM)

画像が Fig. 2 である。ここで、図中の各繊維は、SWNT がファンデルワールス力により束状に集合したバンドルに対応している。我々のグループでは、膜断面の典型的な電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による画像から、バンドル同士の間隔が 50 nm 程度であることを確認しているが、Fig.2 では金微粒子が VA-SWNT 膜の内部に 1 μm ほどの深さまで浸入し、バンドル同士の隙間に入り込んでいるのが見られる。また、表面には金が堆積し、しっかり付着している。

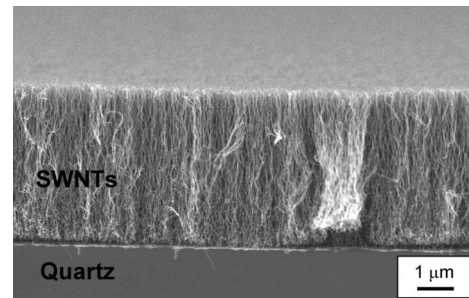


Fig. 1. Typical SEM images of the VA-SWNT film grown on a fused quartz substrate.

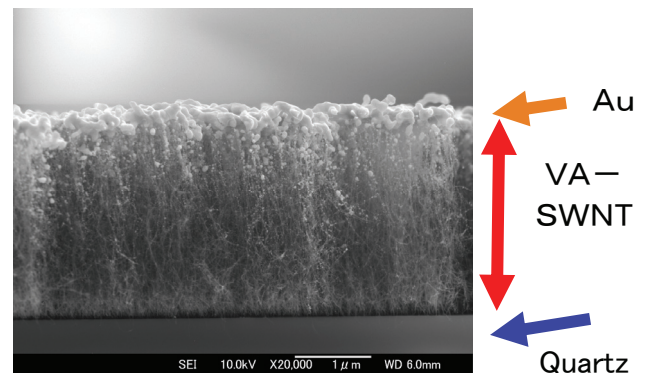


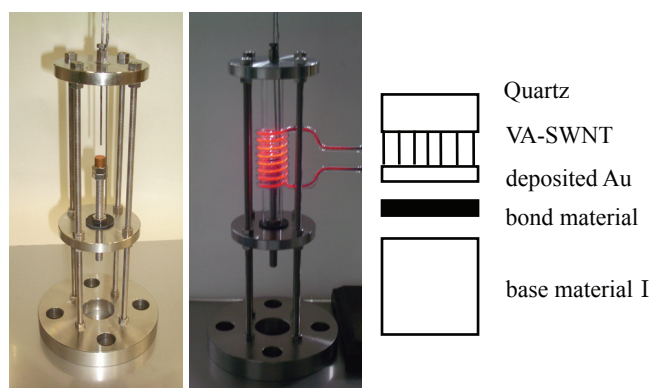
Fig. 2. Images of Au deposited metal onto VA-SWNT film.

表 1 各種材質における接着可能温度の検証

種別	母材 I	+	ろう材	+	母材 II	600℃	650℃	700℃	750℃	800℃	850℃
A	黄銅	+	純金箔	+	黄銅			×	○	○	
B	銅	+	純金箔	+	銅	×	×	○	○	×	×
C	黄銅	+	純金箔	+	(金蒸着 VA-SWNT + 石英基板)				×		
D	銅	+	純金箔	+	(金蒸着 VA-SWNT + 石英基板)				×		
E	金蒸着 黄銅	+	純金箔	+	(金蒸着 VA-SWNT + 石英基板)				○		
F	金蒸着 銅	+	純金箔	+	(金蒸着 VA-SWNT + 石英基板)				○		
G	黄銅	+	銀ろう	+	黄銅			△		○	
H	銅	+	銀ろう	+	銅					○	
I	黄銅	+	銀ろう	+	(金蒸着 VA-SWNT + 石英基板)				○		
J	銅	+	銀ろう	+	(金蒸着 VA-SWNT + 石英基板)				○		

### 3. 実験装置と実験方法

Fig.3(a)に示すような実験装置を試作し、試料をチャンバー内部に Fig.3(c)のように母材 I の伝熱ブロックと母材 II の(金蒸着 VA-SWNT 膜 + 石英基板) の間にろう材を挟みこみ、石英円筒管の中央にセットし、アルゴンガスを流しながら、還元雰囲気中において、600℃~850℃の範囲でアニール温度を設定した。試料の加熱には、昇温速度が速く、温度コントロールが簡単にできる石英カーボンヒーター (QCHヒーター: スパイラル型) を Fig.3(b)に示すような石英円筒管の外側に設置し、設定温度±3℃で10分間温度を維持した。なお温度は、チャンバー上方よりシース径φ1.6mmのK型シース熱電対を挿入して試料直上で測定した。10分間維持した後は、石英カーボンヒーターをOFFにし、室温まで放置した。



(a) Prototype (b) Heater (c) Arrangement

Fig. 3. Experimental apparatus

### 4. 結果及び考察

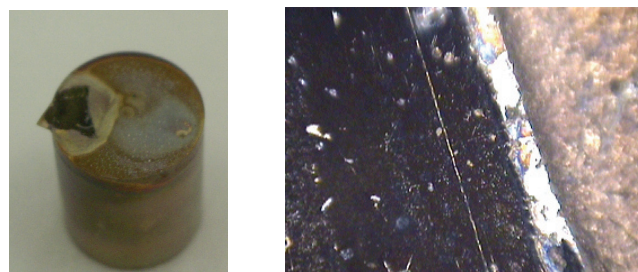
実験結果として表1に各種材質における接着可能温度を種別としA~Jの10種類の条件で行なった結果を示す。○印が接着良好、×印が接着不良、△印が弱い接着。

表1の種別A, B, G, Hは伝熱ブロック同士の接着であり、予備実験的ではあるが、いずれも非常に強固な接着ができた。試作した実験装置におけるアニール温度とろう材の選択において、適正なアニール温度は、750℃であることを与えてくれた。また、表1の種別C, Dはろう材として純金箔よりは銀ろうのほうが有効であることを与えてくれた。

表1の種別E, F, I, Jのアニール後においては、我々のグループにおいて見出した温水を用いてVA-SWNT膜を簡単に基板から剥離する方法<sup>(8,9)</sup>を利用して、石英基板をきれいに剥がすことができた。目的の伝熱ブロックに金蒸着したVA-SWNT膜を接着する事ができた。

Fig.4(a)に表1の種別Jの条件における写真を示すが、伝熱ブロック上にVA-SWNT膜(左側黒色部分)を接着できた。

Fig.4(b)は、その顕微鏡写真(100倍)であるが、VA-SWNT膜(左側黒色部分)、銀ろう(斜めに白く光った部分)、銅伝熱ブロック(右側部分)が観察でき、お互いしっかり接着しているものと思われる。



(a) Photograph (b) Microscope (x100)

Fig. 4. Photos of a VA-SWNT film connected to a heat transfer block

想されるので、低融点のろう材選定をさらに検討し、どのような条件が強固な接着が一番適しているのかを見出すために、蒸着材料、蒸着温度、蒸着厚さ、ろう材、アニール温度、アニール時間等の実験パラメータを変化させ、実験データを整理する必要がある。

### 5. まとめ

超撥水性や高熱伝導率や表面微細構造を有する垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を伝熱面とした相変化現象や対流伝熱についての検討に向けて、VA-SWNT膜と伝熱ブロック面との強固な接着を試みた。今回は表1の種別I, Jにおける(伝熱ブロック) + (銀ろう) + (金蒸着VA-SWNT膜 + 石英基板)、アニール温度750℃の条件が、接着強度、コスト、工程など考慮すると最良であると判断できる。

しかしながら今後、アニール温度を低く設定する必要が予

### 参考文献

- (1) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. **360** (2002), 229.
- (2) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. **374** (2003), 53.
- (3) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. **377** (2003), 49.
- (4) Y. Murakami et al., Jpn. J. Appl. Phys. **43** (2004), 1221.
- (5) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett. **385** (2004), 298.
- (6) S. Maruyama et al., Chem. Phys. Lett. **403** (2005), 320.
- (7) Y. Murakami et al., Carbon. **43** (2005), 2664.
- (8) Y. Murakami et al., Chem. Phys. Lett., **422** (2006), 575.
- (9) 渡辺・他4名,第43回日本伝熱シンポジウム, **1** (2006), 193.