

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の熱伝導特性について

On heat conduction characteristics of vertically-aligned single-walled carbon nanotube films

伝学 *石川 桂 (東京大) 伝学 田中 三郎 (九州工大)
 伝正 宮崎 康次 (九州工大) 伝正 塩見 淳一郎 (東京大)
 伝正 丸山 茂夫 (東京大)

Kei Ishikawa¹, Saburo Tanaka², Koji Miyazaki², Junichiro Shiomi¹, and Shigeo Maruyama¹

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

²Dept. of Biological Func. and Eng., Kyushu Inst. Tech., 2-4 Hibikino, Wakamatsu-ku, Kitakyushu-city, Fukuoka 808-0196

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are expected to possess high thermal conductivity. Detailed heat conduction characteristics of SWNTs have been widely investigated numerically and experimentally. Among the reported works, the bulk thermal conductivity ($10^1\sim 10^2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) and the individual thermal conductivity ($10^2\sim 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) have one order of difference. In this work, thermal conductivity of the bulk carbon nanotube, VA-SWNTs has been measured. By utilizing the 3-omega method we obtained the film thermal resistance $10^{-5} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$. As the derived thermal conductivity can be greatly affected by the thermal contact resistance at the nanotube-substrate contact and/or the metal-nanotube contact, this work suggests the film thermal conductivity is possibly different depending on the method of synthesis.

Key Words : single-walled carbon nanotubes, vertically-aligned, thermal conductivity, thermal contact resistance, 3 omega method

1. 緒言

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は高い熱伝導特性を持つことが予測されており、理論モデルによる数値シミュレーション、あるいは架橋構造での SWNT 一本での実験による測定により高いものでは数千 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ にも及ぶ値が報告されている[1-3]。しかしこれらシミュレーション結果及び実験結果のいずれも、単独の SWNT という理想的な条件のもとでの結果であり、これと Fig. 1a に示す垂直配向単層カーボンナノチューブ(VA-SWNT)膜[4]のような集合体膜の熱物性値との比較は興味深い。

これまで VA-SWNT の伝熱特性の測定を行った例としてはスーパーグロース法によるサンプルに Zhao ら[5]及び、Panzer ら[6]があげられる。Zhao らはレーザーフラッシュ法を用い、 $3.5\sim 4.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ と単体と比べると比較的低い熱拡散率を得た[5]。Panzer らはサーモフレクタンス法を用いており、熱抵抗として $12 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ という値を報告している[6]。

これらの実験は必ずしも SWNT 単体や VA-SWNT 膜単体の物性を求めておらず、それぞれサンプルの影響や接触面の影響など異なる部位の影響を含んでいるものと含まないものがある。SWNT 一本を用いた実験[2-3]においては、測定から SWNT 自身の熱伝導率と接触部位の影響が分かれていない。[5]においてはサンプルが比較の厚いため接触面の影響のない測定である。[6]においては VA-SWNT 膜と接触熱抵抗の合計されたものを測定している。

本研究においては、合成石英基板上に ACCVD 法で生成した VA-SWNT 膜を用い、まず 3 ω 法[7-8]を用いて VA-SWNT 膜の熱伝導特性の測定を行った。この方法では VA-SWNT 膜自身と接触熱抵抗の合計されたものを計測した。

2. 薄膜 3 ω 法による計測

実験方法等の詳細は既報[9]を参照のこと。VA-SWNT 基板の上にヒーターとして Al を 800 nm 蒸着する(Fig. 1b)。ヒータ

ーに正弦波状のジュール熱を投入(Fig. 1c)し、サンプルの温度応答から基板相当分を差分し VA-SWNT 膜の熱抵抗を得る[7-8]。薄膜 3 ω 法を用いて実験的に得られた温度上昇の代表例を Fig. 2 に示す。測定結果から導出される VA-SWNT 膜の熱抵抗として約 $10^{-5} \text{ m}^2\text{KW}^{-1}$ を得た。この値は[6]の測定結果の熱抵抗値と同等であった。接触熱抵抗を仮に無視した場合の熱伝導率 $1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ は SWNT の比熱[10]及び VA-SWNT 膜の密度[11]より熱拡散率に換算すると $10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 程度となり、Zhao ら[5]の報告値と同等であった。

一方、SWNT 一本あたりに等価な熱伝導率は、膜の熱伝導

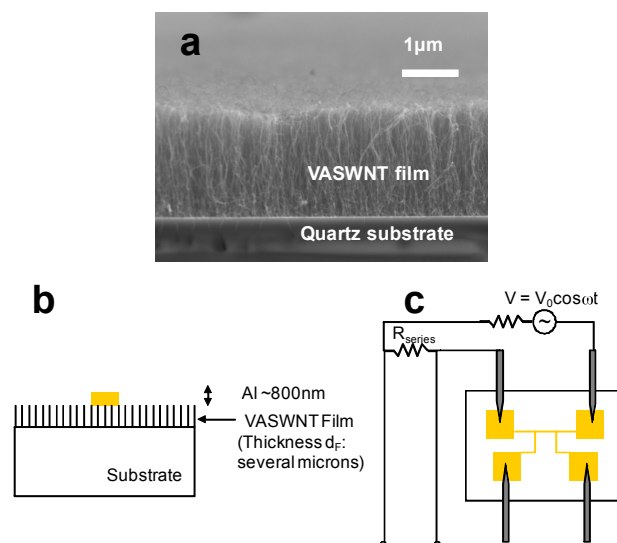


Fig. 1. (a) SEM photo of the cross section of the typical VA-SWNT film; (b) schematics of the cross section of the electrode deposited VA-SWNT film; (c) schematics of the 3 ω measurement setup.

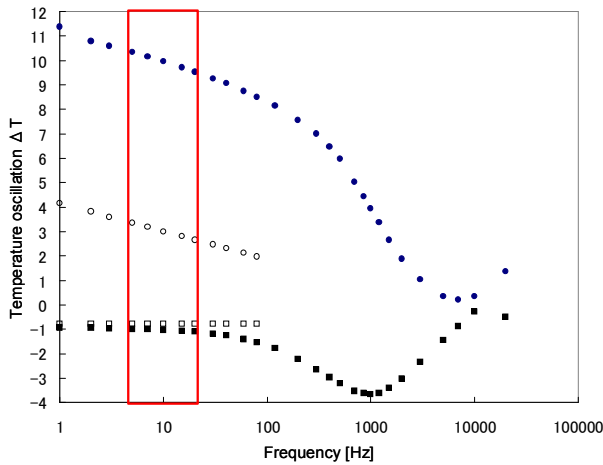


Fig. 2. Representative temperature oscillation at power $P/2bl = 4.3 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$. Filled and open symbols denote measured VASWNT film data and calculated substrate data, respectively. Circles and squares denote real (in-phase) and imaginary (out-of-phase) amplitude, respectively.

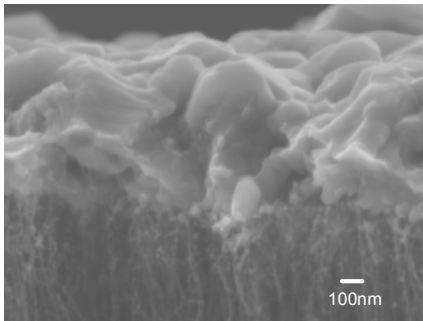


Fig. 3. SEM image of the top part of the Al 800 nm deposited on VASWNT film.

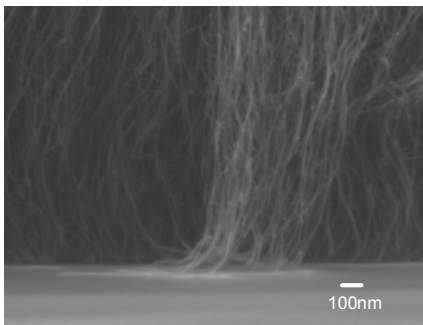


Fig. 4. SEM image of the bottom part of the VASWNT film on quartz substrate.

率に対し、膜に対する SWNT の占有率で割ることで計算できる。占有率の導出法には 2 種類があり、どちらの方法を利用するかにより値が大きく変わることには注意を要する。第一の方法は SWNT のバンドルをとりまく六角形を仮定してその体積から求める方法であり、第二の方法は SWNT の壁面の Van der waals 厚さを 3.4 \AA として円筒を仮定して求める方法である。直径 2 nm の SWNT を仮定すると占有率は、前者の方法では 3.6% であり後者の方法では 1.6% になる。これらの値から一本あたりの熱伝導率は数十 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 程度となる。

3. 考察

この値は、理想的な条件[1-3]の $10^2 \sim 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と比べて一桁程度低い。この原因として接触面の熱抵抗の寄与が大きいことが考えられ、その場合膜およびナノチューブ一本あたりの熱伝導率は高いことになる。仮に接触熱抵抗が得られた

熱抵抗の 90% を占めているとすれば熱伝導率は 10 倍大きい値となり理想的な条件の値に合致する。このように本研究の測定に接触熱抵抗が大きく含まれていると仮定した場合、ACCVD 法により合成されたサンプルは VA-SWNT 膜自体の熱伝導率は高く、Zhao らの計測[5]には接触面の影響が含まれないことから Zhao らの VA-SWNT 膜の熱伝導率は低いという考察も可能である。このことから Zhao ら[5]の SWNT 長が厚い VA-SWNT 膜と、ACCVD 法や[6]において合成された薄い VA-SWNT 膜とでは、合成される SWNT が構造的に異なることも考えられる。今後サンプル数を増やし測定を行い接触面の影響を評価し上記の事項を検証する予定である。

一方、接触熱抵抗の大きさについて、ナノチューブ-金属間の接触部(Fig. 3)およびナノチューブ-基板間の接触部(Fig. 4)の SEM 写真の比較より、特にナノチューブ-基板間側の接触熱抵抗が大きいのではないかと考えられる。これは[6]においてナノチューブ-金属間の接触熱抵抗が大きいとの結果とは反するが、本研究では Al を 800 nm 蒸着しているのに対し[6]においては膜と Al 膜間に Pd の 20 nm 蒸着膜がはさまれておりこれが原因となっていることも考えられる。今後以下に述べる、温度応答を用いるかわりに温度分布を利用する方法により接触熱抵抗をより直接的に求めることで接触面についての詳細を解明していく予定である。

4. SWNT のラマン散乱スペクトルの温度依存性による熱伝導率及び接触熱抵抗の測定手法についての検討

SWNT のラマン散乱スペクトルにおいて G バンドと呼ばれる 1590 cm^{-1} 付近のピークが温度依存性を示すことが Chiashi らにより報告されている[12]。この性質を用いて SWNT 一本の熱輸送特性を測定した例として Hsu らの報告[13]がある。Si のラマン散乱スペクトルの 520 cm^{-1} 付近のピークの温度依存性[14]も用い、ナノチューブの部位と基板の部位の温度差を測定することでナノチューブ-基板間の接触熱抵抗を測定することが可能と考えられる。

5. 結言

本研究の 3ω 法においてはこれまでのところ VA-SWNT 膜および接触面の熱抵抗の合計を計測しており、接触熱抵抗が大きいと仮定すると本 VA-SWNT 膜は[5]と比べ VA-SWNT 膜の熱伝導率が高いという考察が可能である。今後 3ω 法にて多数のサンプルを計測し、またラマン散乱スペクトルの温度依存性による方法を用い、接触熱抵抗の影響を解明していく予定である。

6. 謝辞

本研究は GCOE プログラム「機械システム・イノベーション国際拠点」による補助を受けた。ここに謝意を表す。

参考文献

- [1] J. Shiomi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 2005.
- [2] C. Yu *et al.*, *Nano Lett.*, **5** (2005) 1842.
- [3] E. Pop *et al.*, *Nano Lett.*, **6** (2006) 96.
- [4] Y. Murakami *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **385** (2004) 298.
- [5] B. Zhao *et al.*, *ACS Nano*, **3** (2009) 108.
- [6] M. A. Panzer *et al.*, *J. Heat Transf.*, **130** (2008) 052401.
- [7] D. G. Cahill, *Rev. Sci. Instrum.*, **61** (1990) 802.
- [8] S. M. Lee *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 2590.
- [9] K. Ishikawa *et al.*, *29th Jpn. Symp. Thermophys. Prop., Japan*, (2008) 251.
- [10] J. Hone *et al.*, *Science*, **289** (2000) 1730.
- [11] R. Xiang *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 4892.
- [12] S. Chiashi *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 2010.
- [13] I-K. Hsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008) 063119.
- [14] M. Balkanski *et al.*, *Phys Rev. B*, **28** (1983) 1928.