

単層カーボンナノチューブの熱輸送特性の構造依存性

Morphology Dependence on Thermal Transport Properties of Single-walled Carbon Nanotubes

*吉田 周平	(東京大)	馮 雅	(東京大)
伝正 井ノ上 泰輝	(東京大)	項 榮	(東京大)
伝正 千足 昇平	(東京大)	米谷 玲皇	(東京大)
伝正 柏木 誠	(東京大)	伝正 塩見 淳一郎	(東京大)
Esko Kauppinen	(Aalto 大)	伝正 丸山 茂夫	(東京大)

Shuhei YOSHIDA¹, Ya FENG¹, Taiki INOUE¹, Rong XIANG¹, Shohei CHIASHI¹, Reo KOMETANI¹, Makoto KASHIWAGI¹, Junichiro SHIOMI¹, Esko KAUPPINEN², Shigeo MARUYAMA^{1,3}

¹ Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo, Tokyo 113-8656, Japan

² Department of Applied Physics, Aalto University, 15100, FI-0076 Aalto, Finland

³ National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Tsukuba 305-8564, Japan

In this study, we measured thermal conductivity of randomly-networked single-walled carbon nanotube (SWNT) films by using Raman spectroscopy. Structural anisotropy along thickness direction of the films was evaluated by angular dependence of absorption spectra together with a fitting model. The results indicated that anisotropy of SWNT films decreases with the film thickness increases while their anisotropy is preserved in the case of stacked films. Suppression of thermal conductivity is discussed based on change of SWNT films from 2D-like (anisotropic) structure to 3D-like (isotropic) structure, suggesting that high thermal conductivity films with arbitrary thickness can be obtained by stacking thin SWNT films.

Key Words: Single-walled carbon nanotubes, Thermal characterization, Nano-micro heat transfer

1. 序論

1.1 研究背景 単層カーボンナノチューブ (Single-walled Carbon Nanotube: SWNT) は、優れた機械的、電気的、光学的、熱的特性を持つとして近年注目を集めている。SWNT の産業応用としては、トランジスタや、太陽電池、界面熱伝達材料といったものが実用化に向けて急速に研究開発が進められている。材料の放熱特性、熱輸送特性はデバイスの性能を決める重要な要素の 1 つである。先行研究より、孤立した 1 本のみの SWNT の熱伝導率は 10^3 W/m K 程度であることが知られている⁽¹⁾。一方、垂直配向 SWNT フィルムの熱伝導率は $10^{-1} \sim 10^1$ W/m K であり⁽²⁾、本来 SWNT が持つ優れた熱輸送特性が十分活かしきれていない現状がある。

1.2 研究目的 デバイスの性能向上のための SWNT の熱輸送特性向上は SWNT の産業応用にあたって非常に重要な課題である。本研究では、SWNT によって構成されるランダムネットワーク構造に注目し、SWNT フィルムの熱伝導率計測を通じて、熱輸送特性の向上に向けた指針を得ることを目的とする。

2. 実験方法

2.1 Aerosol CVD 法 本研究で用いる SWNT フィルムは Aerosol CVD 法で作製した⁽³⁾。炭素源となる CO と触媒金属をエアロゾルの形で炉に導入し、気相中で SWNT を合成する。合成された SWNT はその後細孔フィルタに吸引されランダムネットワーク構造のフィルムが形成される。この過程は Dry deposition と呼ばれる。フィルムの光透過率は SWNT の堆積時間を変えて、異なる膜厚および光透過率の SWNT フィルムを作製した。膜厚や光透過率にかかわらず SWNT フィルムは全て同じカイラリティ分布を持ち、構造欠陥は非常に少ない。本研究では透過率 $T = 90, 80, 70, 60$ % のフィルムおよび $T = 90$ % のフィルムを 2 層、3 層と積層したフィルムを測定対象のサンプルとして用いる。

2.2 吸光度測定 石英基板上に転写した SWNT フィルムの吸光度を光波長 400 ~ 3200 nm の領域で測定した。S 偏光の光を入射角を変えて吸光度を計測した。SWNT フィルムの吸光度 A は以下の式で表される。

$$A = \epsilon pl \tag{1}$$

ここで ϵ は吸光係数, ρ はSWNTの数密度, l はフィルムの厚さである. 異方性がある材料では, 吸光係数は偏光依存性を持つ. 殆どのSWNTはフィルム面内でランダムに絡み合いネットワークを形成しているが, 一部のSWNTは面外方向に向いていることが考えられる. ここでは, 入射角を変化させ, その時の吸光度の角度依存性からSWNTの構造の異方性について調べた.

2.3 Raman 分光法による熱伝導率計測 本研究では, Raman 分光法を用いた熱伝導率計測法⁽⁴⁾を採用する. この手法はこれまでグラフェンなどに用いられてきたが, SWNT フィルムに適用された例はない. この手法では Raman 分光法から得られる Raman 散乱スペクトルの温度依存性および励起レーザー強度依存性からフィルム内の温度差と熱流量の比である熱抵抗 R_m を決定し, 物理モデル⁽⁴⁾から導出された以下の式に代入することで熱伝導率が決定される.

$$k = \frac{\ln\left(\frac{R}{r}\right)}{2\pi l(R_m - R_c)} \quad (2)$$

ここで, R は架橋サンプル半径, r はレーザースポット半径, R_c はサンプルと基板間の接触熱抵抗である. 測定は ± 0.1 Kの精度で温度制御が可能な真空チャンバー内で行われ, サンプルはその中で直径 2.5 mm の穴の空いた銅基板上に架橋している. レーザーのスポット半径は 300 nm であり, 架橋されたサンプルに対して十分小さいため, 式(2)は以下のように簡略化される.

$$k = \frac{Q \ln\left(\frac{R}{r}\right)}{2\pi l(T_m - T_a)} \quad (3)$$

Q はサンプルが吸収した光エネルギーで, T_m は Raman 散乱スペクトルから決定されたレーザースポット内の温度, T_a は環境温度である. 測定は真空中で行われるため, 対流熱伝達の影響は無視される. また, 放射の影響も十分小さいため無視される.

3. 結果と考察

3.1 SWNT フィルムの評価 Aerosol CVD 法により作製された SWNT フィルムのうち $T = 90\%$ の走査型電子顕微鏡(SEM)像を Fig. 1 (a)に示す. ランダムに SWNT バンドルが絡まりあってフィルムを形成していることが分かる. 励起波長 488 nm のレーザー光をサンプルに照射した際に得られた Raman 散乱スペクトルを Fig. 1 (b)に示す. G band や SWNT 特有の RBM ピークが確認されたほか, G/D 比が 100 以上あることからフィルム内の SWNT はほとんど無欠陥であることが分かった. また, Fig. 1 (c)にフィルムの入射角 0 度で計測した吸光度スペクトルを示す. SWNT に特徴的な E_{11}^S , E_{22}^S , E_{11}^M ピークが確認された.

フィルムのランダムネットワーク構造の異方性について調べるために, 入射角を変えながら吸光度を測定した時の E_{11}^S ピーク強度の変化をプロットした結果を Fig. 2 (a)に示す. SWNT の吸光特性は強い偏光依存性を持ち, 軸方向の偏光に対して最も強い吸収が起こる⁽⁵⁾. 全てのサンプルは入射角 0 度で吸光スペクトルの強度が最大になることから, 多くの SWNT は面内方向を向いていると考えられる. また, 入射角が大きくなるにつれてピーク

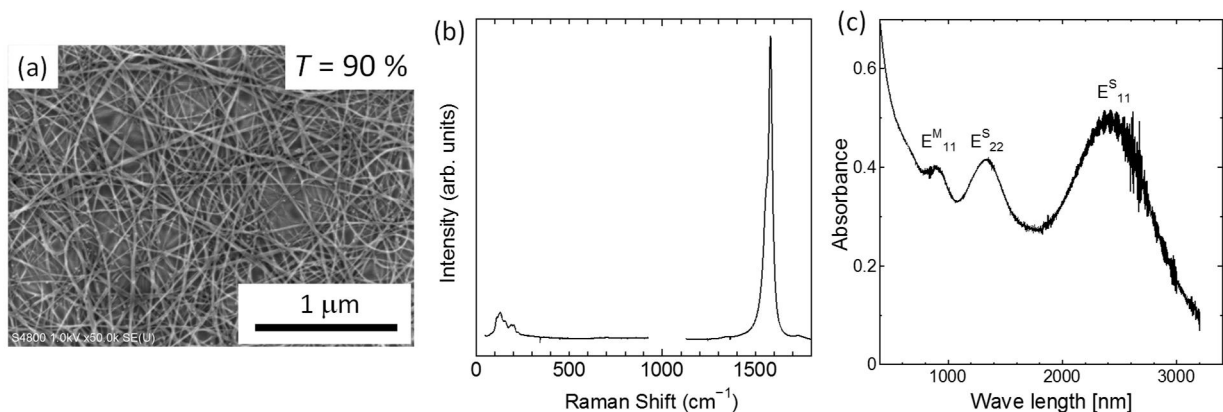


Fig. 1 (a) SEM image of 90% transmittance ($T = 90\%$) SWNT film. Random network structure of SWNTs can be seen. (b) Raman scattering spectrum of SWNT films. The G/D ratio is more than 100, and RBM peaks were observed in low frequency region. (c) Optical absorbance spectra of SWNT films. E_{11}^S , E_{22}^S and E_{11}^M indicate the absorption peaks of each transition energy between van Hove singularities.

強度の減少が確認された。フィルムの透過率が小さいほどピーク強度の減少率が小さいことから、透過率が大きいフィルムほど異方性が大きいことが分かる。一方、積層して作られたフィルムは、積層に用いた $T=90\%$ のフィルムとほぼ同じ傾向を示しており、異方性が積層プロセスにおいて変化しないことが確認された。以上の結果から、透過率が大きいフィルムとそれを積層したフィルムは異方性が高く、大多数の SWNT が面内方向を向いた 2 次元的なネットワーク構造を持つと考えられる。一方、透過率が小さいフィルムは、異方性が低いことから面外方向を向いている SWNT が多く、3 次元的なネットワーク構造に近づいていると考えられる。

ここでフィルム内における SWNT の面外への角度分布を考慮し、吸光係数の入射角依存性を考える。フィルムの面方向を xy とし、それに対する SWNT 軸がなす角を θ とする。Fig. 2 (b) のように SWNT 1 本を自由に動く関節で接合された太さ 0 の剛体棒たちとみなしてモデル化し、そこに xy 軸方向の偏光(S 偏光)が入射することを考える。 $\theta=0$ の時の SWNT の軸に平行な偏光に対する 1 本あたりの吸光度を a_0 、フィルムの単位面積当たりの SWNT の総数を $N = \rho l$ とする。今、フィルム内の SWNT の角度分布が Fig. 2 (c) に示すように $-\theta_n \leq \theta \leq \theta_n$ の範囲で一様であると仮定する。入射角 α のとき、フィルム全体の吸光係数 ε は以下の式で表される。

$$\varepsilon(\alpha, S(\theta_n)) = \frac{1}{2\theta_n} \int_{-\theta_n}^{\theta_n} \frac{a_0}{\cos \alpha} \cos^2(\theta + \alpha) d\theta \quad (4)$$

また、SWNT のランダムネットワーク構造の等方性を表す指標として、次のようなオーダーパラメータ S を用いる。

$$S(\theta_n) = 2(\cos^2 \theta_{ij}) - 1 \quad (-2\theta_n \leq \theta_{ij} \leq 2\theta_n) \quad (5)$$

θ_{ij} はある 2 つの SWNT 同士がなす角である。 $S=0$ のときフィルムは完全に等方的な 3 次元の構造を持ち、 $S=1$ のときフィルムは異方性の高い完全な 2 次元的な構造を持つと表すことができる。式(5) を様々な S に対してプロットしたものを Fig. 2 (a) に点線で示す。このモデルは実験値をよく表現できていることが分かる。オーダーパラメータで各フィルムを評価した結果、 $T=90\%$ やそれを積層したものはほぼ $S=1.0$ 、 $T=80\%$ のとき $S=0.6$ 、 $T=70\%$ のとき $S=0.5$ 、 $T=60\%$ のとき $S=0.4$ 程度であることが分かった。

ここで SWNT の向きの分布が $-\theta_n \leq \theta \leq \theta_n$ のフィルムの数密度について、 $T=90\%$ の数密度を基準に相対化することを考える。Figure 2 (a) のフィッティングから求めた各フィルムの S を用いて $\alpha=0$ のときの吸光係数の相対値 $(\varepsilon(0, S(\theta_n)) / \varepsilon(0, S(T=90\%)))$ 、 A の実測値、および l の実測値を用いて、 $T=90\%$ フィルムに対する相対数密度を求めることができる。各フィルムの厚さと SWNT の相対数密度を評価したものを Fig. 2 (d) に示す。厚さは多重反射干渉法を用いて測定した。Figure 2 (d) では、透過率が小さくなるほどフィルムの厚さと相対数密度は共に大き

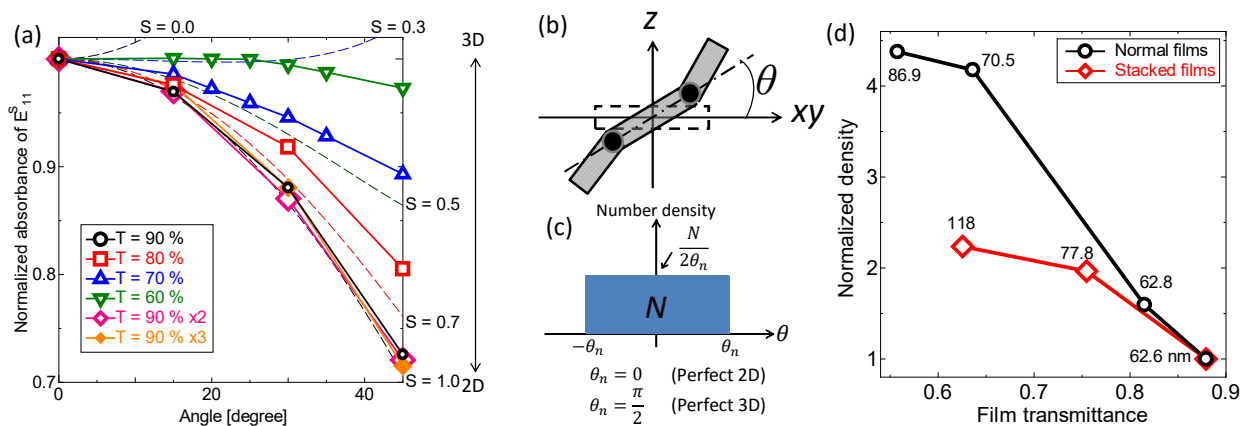


Fig. 2 (a) Relationship between incident angle and optical absorbance of SWNT films. The dashed lines show calculated values of optical absorbance based on the connected rigid sticks model. The values on the vertical axis were normalized by the value measured with the incident angle $\alpha = 0$ for each SWNT films. The results of stacked films were confirmed that there is almost no difference with $T=90\%$ film. (b) Schematic illustration of rigid stick model. The black stick indicates individual SWNTs and has no radius. The direction of xy axis is same as in-plane direction of the films. The z axis is perpendicular to in-plane direction of the films. (c) Density distribution of SWNTs. The horizontal axis indicates the number of SWNTs that have direction θ_n . It is assumed that the total number of SWNTs is constant value N , and the distribution is uniform. (d) Relationship between film transmittance at 550 nm wave length and normalized density. The density of each SWNT films were normalized by the density of $T=90\%$ film. The values next to each data points indicate the thickness of the films. Negative relationship between transmittance and density of SWNTs was confirmed.

くなる傾向が見られた。これは SWNT フィルムが Dry deposition で形成される際に SWNT が吸引されて密に堆積されていくためであると考えられる。また、積層したフィルムは通常のフィルムと比べて SWNT の数密度が低いことが分かる。これは、数密度が低い薄いフィルムを積層したため、出来たフィルム全体の数密度も低くなったと考えられる。

3.2 SWNT フィルムの熱伝導率測定 SWNT フィルムの Raman 散乱スペクトルの温度依存性の測定結果を Fig. 3 (a)に示す。実線は Chiashi らの結果⁽⁶⁾を示しており、本研究で得られたデータも彼らの測定値によく一致していることが確認された。以降、Chiashi らが示した G band Raman シフトと温度の関係式を SWNT フィルムの温度計測に用いることにする。また、Fig. 3 (b)に Raman 散乱スペクトルの励起レーザー強度依存性を示す。以上、Fig. 3 (a) (b)のデータから式(3)を用いてフィルムの面方向の熱伝導率を算出した。吸収された光エネルギー Q は、パワーメーターによって得られたレーザー強度に吸光度から計算される光吸収率を掛けることで決定した。得られた熱伝導率と透過率の関係を Fig. 3 (c)に示す。3.1 で言及したように、透過率が低くなるほど数密度が大きくなるため、熱伝導率と透過率は負の相関関係を持つ。SWNT の数密度と実験で得られた熱伝導率の値の関係を Fig. 4 (a)に示す。赤の実線と青の実線はそれぞれ Soft core model⁽⁷⁾⁽⁸⁾から求められた $S=1$ の場合と $S=0$ の場合の相対数密度と熱伝導率の関係を示す。ただし、 $T=90\%$ の SWNT フィルムが完全な 2 次元構造を持つと仮定し、 $S=1$ の曲線の始点(相対密度 = 1)で一致するようにしている。Soft core model では、熱伝導率は以下の式で表される。

$$k = \frac{k_0}{1 + \frac{Bi_c \langle N_j \rangle}{12}} \quad (6)$$

ここで、 Bi_c はビオ数であり SWNT1 本の熱コンダクタンスに対する、SWNT 同士の接触熱コンダクタンスである。 $\langle N_j \rangle$ は SWNT 同士が接触したジャンクションの数であり SWNT の数密度に比例している。また、 k_0 は完全な 2 次元構造および完全に等方的な 3 次元構造の場合でそれぞれ、

$$k_0^{2D} = \sigma_c \frac{(n_s L_T)^2}{12\pi} \quad (7)$$

$$k_0^{3D} = \sigma_c \frac{\pi(n_v L_T)^2}{36} \quad (8)$$

である。 σ_c は SWNT 同士の接触熱コンダクタンス、 L_T は SWNT の半径、 n_s 、 n_v はそれぞれ完全な 2 次元構造、3 次元構造の時の SWNT の数密度である。密度以外のパラメータは参考文献(7)と同様のものを用いた。Figure 4 (a)を見ると、 $T=90, 80\%$ のフィルムと積層したフィルムはほぼ赤の実線上にあり、2 次元構造を持ち、同じ密度の完全な 3 次元構造を持つ SWNT フィルムに比べて大きな熱伝導率を持つことが分かる。一方、 $T=70, 60\%$ のフィルムは赤の実線から離れ、青の実線付近にあり、同じ密度を持つ完全な 2 次元構造を持つフィルムよりも熱伝導率が低くなることがわかる。3 次元構造の場合、面外方向を向いている SWNT は、面内方向を

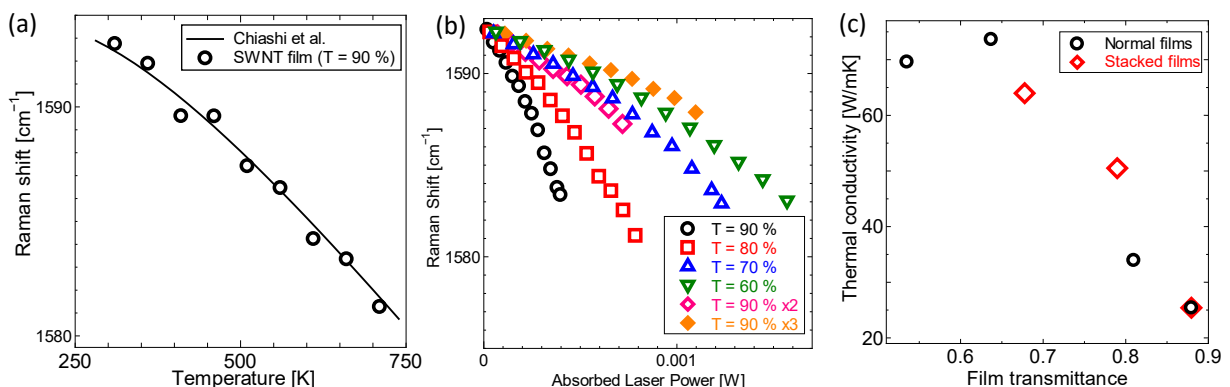


Fig. 3 (a) Temperature dependence on Raman shift of the G band. The temperature was measured by using thermocouple attached in the vacuum chamber. The black solid line indicates the results obtained by Chiashi et al. The experimental data agree with Chiashi's results. (b) Laser power dependence on Raman scattering spectra of G band. The values on the horizontal axis were calculated based on optical absorbance shown in Fig. 1 (c) and laser power directly measured by using laser power meter. (c) Relationship between film transmittance and thermal conductivity of SWNT films measured by using Raman spectroscopy. Thermal conductivity of the films was increased with decreasing transmittance because of negative relationship as shown in Fig. 2 (d).

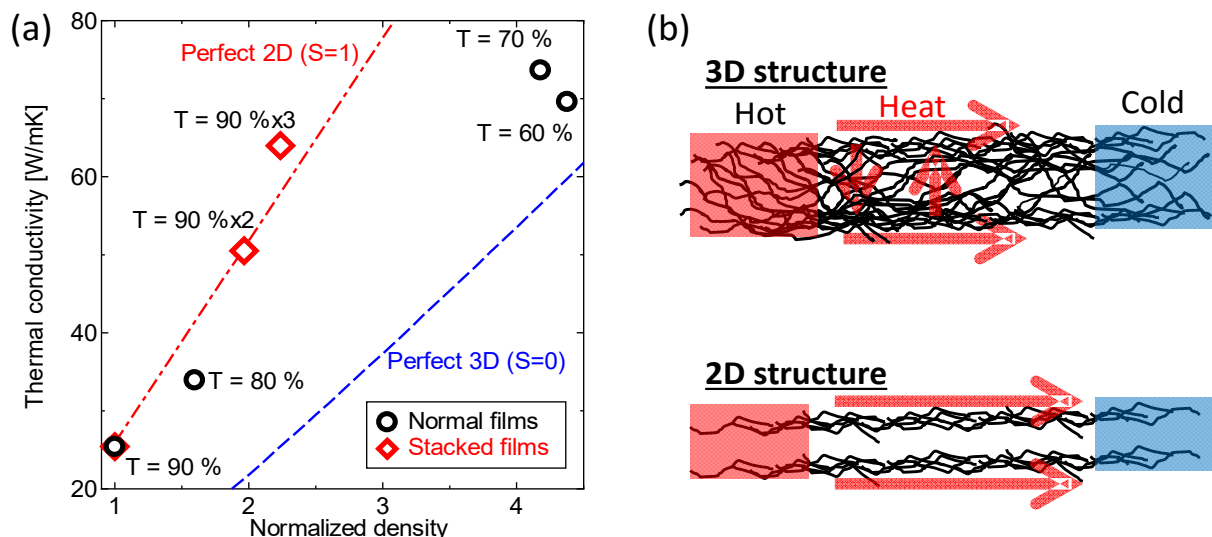


Fig. 4 (a) Relationship between normalized density and thermal conductivity. The red dot-dashed and blue dashed lines show calculated thermal conductivity of perfect 2D and 3D structure respectively, based on soft core models. Thin films and stacked films have almost same trend as that of perfect 2D structure. Thermal conductivity suppression was observed for thick films. (b) Schematic illustration of 3D and 2D random network structure. There is perpendicular direction heat conduction in the case of 3D network structure.

向いている SWNT よりも面方向の熱伝導への寄与が小さいため、SWNT1 本あたりで考えた時に熱伝導率が低くなることが考えられる(Fig. 4 (b)). ネットワーク構造の変化による熱伝導率の低下は $T=60\%$ のフィルムの密度の付近では 50%以上あり、影響は非常に大きい。以上から、SWNT フィルムのネットワーク構造が 2 次元的から 3 次元的に変化することで SWNT1 本あたりの面内方向の熱伝導率が低下し得ることが示唆された。すなわち、2 次元的構造のフィルムを積層することで、ある数密度の SWNT で構成されるフィルムの熱伝導率を制御することが可能であると言える。

4. 結論

本研究では、以下のような新たな知見が得られた。

- (1) Aerosol CVD 法で作製された SWNT フィルムは光透過率が高いほどネットワーク構造の異方性が高い。
- (2) 光透過率が高いフィルムを積層して作られたフィルムは異方性が積層プロセスにおいて変化しない。
- (3) 剛体モデルにより吸光度スペクトルのピーク強度変化の表現ができた。
- (4) Raman 分光法を用いて SWNT フィルムの面内方向の熱伝導率を求めた。
- (5) Soft core model を用いてネットワーク構造と熱伝導率の関係について考察し、2 次元的構造から 3 次元的な構造への変化によって熱伝導率が大きく低下する可能性を示唆した。
- (6) 2 次元的構造のフィルムを積層することで、ある数密度の SWNT で構成されるフィルムの熱伝導率が制御可能であることを示唆した。

参考文献

- (1) Z. L. Wang et al., Appl. Phys. Lett. 91(2007), 123113.
- (2) T. Tong et al., IEEE Trans. Comp. Pack. Technol. 30-1 (2007), 92.
- (3) A. Kaskela et al., Nano Lett. 10 (2010), 4349.
- (4) W. Cai et al., Nano Lett. 10 (2010), 1645.
- (5) M. F. Islam et al., Phys. Rev. Lett. 93-3(2004), 037404-1.
- (6) S. Chiashi et al., Jpn. J. Appl. Phys. 47-4(2008), 2010.
- (7) N. Alexey et al., Phys. Rev. Lett. 104(2010), 215902.
- (8) N. Alexey et al., Appl. Phys. Lett. 101(2012), 043113.