学位論文

垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の伝熱特性

平成21年12月

石川 桂

1. 序論	
1.1. カーボンナノチューブについて	
1.2. 単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の構造	
1.3. カーボンナノチューブの伝熱特性について	6
1.3.1. MWNTの伝熱特性についての従来の研究	7
1.3.2. SWNTの伝熱特性についての従来の研究	8
1.4. VA-SWNT(Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes)について	9
1.5. VA-SWNTの合成法について	10
1.6. VA-SWNTの評価について	11
1.6.1. 走查型電子顕微鏡(SEM)	11
1.6.2. 光透過特性	11
1.6.3. 合成時の吸光特性	
1.6.4. ラマン分光	
1.7. 本研究の目的	14
2. 垂直配向単層カーボンナノチューブへの金属蒸着について	15
2.1. 序	15
2.2. 実験方法	15
2.3. 結果及び考察	16
2.3.1 各種金属の蒸着	16
2.3.2. コーティングのメカニズムについて	16
2.3.3. 高温蒸着及びアニール	17
2.4. 結論	
3.3ω法による測定	19
3.1.3ω法の概略	19
3.2. 測定に関連する事柄	
3.2.1. 定電圧源の使用	
3.2.2. 薄膜上への直接電極蒸着	
3.3. ヒーターの設計	
3.4. 測定結果	
4. ラマン分光による断面温度測定からの測定	
4.1. 序論	
4.2. 測定の概要	
4.3. 設計	
4.3.1. 熱設計	
4.3.2. サンプル作製	
4.4. 測定方法	

4.5. 結果と考察	
5. ラマン分光による励起レーザーからの加熱を利用した測定	30
5.1. 序論	
5.2. 簡易モデル	
5.3. 測定方法	
5.4. 測定結果	
5.5. 簡易モデルによる熱抵抗値の評価	
5.6. 一次元モデル	
5.7. 測定されるラマン信号はどのあたりから生じているか	
5.8. 各種効果を導入した三次元円筒座標系での熱伝導方程式	
5.9. 三次元円筒座標系での熱伝導方程式の数値解析	
5.10. 三次元円筒座標系での熱伝導方程式の数値解析を用いた測定結果の考察	39
5.11. シリコンに転写したVA-SWNT膜についての測定	42
6. 考察	
7. 結論	44
謝辞	45
参考文献	46
Appendix I 薄膜の熱伝導特性の測定方法	51
Appendix II 各種物性值	52
Appendix III 3ω法についての式展開	53
A.3.1. 無限に細いヒーター線についての解	53
A.3.2. 境界条件について	53
A.3.3. 変形ベッセル関数の近似について	55
A.3.4. 有限の線幅への拡張	55
A.3.5. V _{3w} の導出	57
A.3.6. 熱伝導率の導出	58
A.3.7. 虚数成分からの熱伝導率の導出	59
A.3.8. 電圧源について	59
A.3.8. 薄膜の熱伝導率の導出	61
Appendix IV 3ω法に用いるヒーター設計,その他の計算・測定	62
A.4.1. ヒーター幅,周波数レンジの選択について	62
A.4.2. 薄膜の層中(VA-SWNT層中)にて熱が広がる影響について	62
A.4.3. ヒーターの熱容量の効果(及び界面熱抵抗の効果)	63
A.4.4. 定常熱流束成分によるヒーターの温度上昇について	63
A.4.5 実験的に測定された直流成分による温度上昇	65
Appendix V ラマン分光による断面温度測定での各種影響について	66
A.5.1. 自然対流の影響について	66
A.5.2. 放射の影響について	66

1.1. カーボンナノチューブについて

カーボンナノチューブ(Carbon Nanotube, CNT)は、ナノテクノロジーの代表的な材料として脚光 を浴びており、物理・化学的性質についての基礎研究と様々な応用に向けた研究が進んでいる. カーボンナノチューブはその幾何学的な構造(炭素の結合配列の仕方)により半導体であったり 導電体であったりとまったく異なる電気的性質を有することが知られている.また、優れた機械 的性質、電気的性質などから、電界効果トランジスター、ナノスケール配線材料、電子放出源、 通信用光スイッチ、化学センサー、高強度複合材、熱デバイスなどの色々な応用が期待されてい る[1,2,3].

カーボンナノチューブにはFig. 1.1aのような単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)とFig. 1.1c のようにナノチューブが入れ子になった構造の多層カーボンナノ チューブ(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT)がある. SWNTはバンドルとして束になった状態 (Fig. 1.1b)で存在することも多くある.後述するように、巻き方を無作為に決めた場合SWNTの1/3 は金属となり、2/3は半導体となる. MWNTはこれらを入れ子にしているので一層金属ナノチュー ブが入っていると全体としては金属となるため、実質的にはすべてのMWNTは金属的と考えても よい. SWNTの代表的なTEM画像をFig. 1.2に示す.

1.2. 単層カーボンナノチューブ(SWNTs)の構造

SWNTの幾何学構造は、Fig. 1.3に示すようにグラファイト一層分であるグラフェンシートの一部を切り取り丸めたものと考えることができる. SWNTsのカイラリティ(巻き方)は2つの整数 (n,m)で表現される. グラフェンシートを考え、ある点と点からベクトル \mathbb{C}_{h} だけ離れた点が重な



Fig. 1.1 a) SWNT, b) A bundle of SWNTs, c) MWNT (Figures from http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/agallery/agallery-j.html).

るように巻く、炭素間の原子間距離 $a = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42, 2$ 次元六方格子の基 本格子ベクトルを $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$ と $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$ とすると, $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n,m)$ とする、Fig. 1.3は(6,3)の場合であり、ベクト

ル C_h を径にしてナノチューブを巻く.一方, ナノチューブの直径は次のように表現される.

$$D_t = \frac{|\mathbf{C}_h|}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi}$$

カイラル指数のとりかたは、対称性があるので



Fig. 1.2 TEM image of SWNTs [4].



Fig. 1.3 Geometric structure of a SWNT.



Fig. 1.4 Geometric struncture of (6,3) SWNT.

 $n \ge m$ のともに正として $n \ge m$ の場合のみを考えればよい.

SWNTの電気導電性は、その電子状態を考察することでわかる.幾何学構造の場合と同様、ま ずグラフェンの電子状態を考え、円筒状に丸めた場合波動関数に周方向の周期境界条件が課せら れると考えれば、SWNTの電子状態を近似できる.グラフェンでは、すべての炭素原子がsp²結合 をしており、炭素原子1個あたり1つの π 電子の状態により電気伝導などの物性が決まる. π 電 子の波動関数を波数 $\mathbf{k} = (k_x, k_y)$ の平面波で展開し、Hückel近似と同等の近似であるTight-Binding 法で表現する.結果を示すと、グラフェンのエネルギー E_G は波数 \mathbf{k} の関数として次のように表さ れる.

$$E_{G}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_{0} w(\mathbf{k})}{1 \mp s w(\mathbf{k})}$$
$$w(\mathbf{k}) = \sqrt{\left|f(\mathbf{k})^{2}\right|} = \sqrt{1 + 4\cos\frac{\sqrt{3}k_{x}a}{2}\cos\frac{k_{y}a}{2} + 4\cos^{2}\frac{k_{y}a}{2}}$$

ここで ε_{2p} は $2p_z$ 軌道のエネルギー, γ_0 は最近接炭素の相互作用, sは重なり積分である.ここで複合(±)は+が π バンド, -が π *バンドを示している.このエネルギーの分散関係をFig. 1.5aに示す.平面波の高波数の上限は(π /格子定数)で表わすことができ,このような上限波数範囲を逆格子空間(波数空間)で表わしたものをブリルアン領域と呼ぶ.グラフェンの場合, Fig. 1.5a

に示すように六角形になる. Fig. 1.5bに 示すようにグラフェンの π バンドと π * バンドはフェルミエネルギーE=0のK点 で接する. このためグラフェンはゼロギ ャップ半導体とよばれる. この分散関係 を積分したものが電子状態密度関数 (Electronic Density of States, eDOS)である.

SWNTについては、グラフェンが円筒 状に巻かれることによる周期境界条件に より、ブリルアン領域内の限られた波数 ベクトルの波動関数だけが存在を許され る.具体的にはFig.1.6においてはベクト ル K_2 と平均な線分群(カッティングラ イン)の上の波数ベクトルだけである. 波動関数が取りうる波数ベクトルはカイ ラリティにより異なり、この波数ベクト ルのカッティングラインがそれぞれの (n,m)SWNTの電子状態を決める.グラ フェンの π バンドと π *バンドが接する のはK点だけであるからカッティングラ インの線分がK点を横切らなければ半導



Fig. 1.5 The brillouin zone and the energy dispersion relation of graphene.



Fig. 1.6 Expanded brillouin zone of an SWNT.



Fig. 1.7 Metalicity dependence on chirality. Red circles denote metallic and blank circles denote semiconductor (Figures from http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/agallery/agallery-j.html).



Fig. 1.8 Electronic density of states and geometric structure of SWNTs.

体,K点を横切れば金属である.

そしてSWNTが金属であるか半導体であるかはカイラル指数により決まり,n-mが3の倍数の ときに金属性を示す(Fig. 1.7). SWNTの電子状態密度はカッティングラインに沿ってエネルギー分 散をすべて積分したものである.n=mのときをアームチェア型,(n,0)のときをジグザグ型,そ の他の場合をカイラル型というが,Fig. 1.8にそれぞれ3種類のナノチューブの電子状態密度を示 す.SWNTの電子状態には一次元固体特有のヴァンホーヴ特異点と呼ばれる状態密度の発散が見 られる.

1.3. カーボンナノチューブの伝熱特性について

カーボンナノチューブには特殊な伝熱特性があることが予測されている.多くの理論的なモデルによる研究がおこなわれてきた[5-15].これらの結果は200 Wm⁻¹K⁻¹程度から6600 Wm⁻¹K⁻¹程度とダイアモンドを超えるほどの値まで,値に極めて大きなばらつきがある.このように結果がばら

つく原因について、計算方法(非平衡分子動力学,平衡分子動力学),温度調整法,温度,ナノチ ューブ内での欠陥の存在,カイラリティ(直径),熱流束の流れる面積の定義,バンドルによる効 果,長さ,その他等,沢山の議論がなされた.これらについて,Shiomiら[14]およびYamamotoら [15]によりフォノンの様相がBallistic-diffusiveでありCNTの長さ依存性が本質であると議論されて いる.

実験による測定もモデル計算と同じく多数おこなわれており、以下に詳細に述べる.

1.3.1. MWNTの伝熱特性についての従来の研究

MWNTについては架橋させたものについて多数の報告がある[16-20]. Yiら[16]はSelf heating 3ω 法をMWNTがバンドルになった線に適用した. Kimら[17]は熱の逃げなどを想定した熱デバイスを 設計・製作しそこに架橋して定常法により測定した. Fujiiら[18]はPtナノフィルムとヒートシンク にMWNTを架橋させてT型の構造を作り, Ptナノフィルムを加熱してMWNTに温度勾配を作り, そのときのPtナノフィルムの温度を抵抗成分で測定する定常法を用いMWNTの熱伝導率を求めた. Choiら[19,20]はSelf heating 3ω法をMWNT1本に適用し[19],4端子を用いることで端部の影響を減 らしより精密な測定を行った[20]. これらMWNTの熱伝導率測定結果についてTable.1.1に示す.

MWNTのマット状サンプルについても多くの研究がある[21-29]. これら垂直配向MWNTの熱伝 導率測定結果についてTable. 1.2に示す. Yangら[21]はマイクロ波プラズマCVD法により合成した

Author	Method	Value
Yi et al. [16]	Self heating 3omega	25 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (bundle) 4 * 10 ⁻⁵ m ² S ⁻¹
Kim et al. [17]	Steady state, suspended microdevice	3000 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (individual)
Fujii et al. [18]	Steady state, T-type	2000 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (individual)
Choi et al. [19]	Self heating 3omega	650~830 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (individual)
Choi et al. [20]	Self heating 3omega, four point probe	~300 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (individual)

Table. 1.1Reported values of MWNT thermal conductivity.

Author	Method	Value
Yang et al. [21]	Thermoreflectance	15 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)
Wang et al. [22]	Photothermal	0.145 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)
Borca-Tasciuc et al. [23]	Photothermoelectric / 3omega	5 * 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹
Hu et al. [24]	3omega	~80 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)
Tong et al. [25]	Thermoreflectance	~250 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)
Cola et al. [26]	Photoacoustic	2 * 10 ⁻⁴ m ² s ⁻¹
Shaikh et al. [27]	Laser flash	8.3 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)
Son et al. [28]	Photothermoelectric	1.3 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)
Pal et al. [29]	Steady state	0.8 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (film)

Table. 1.2 Reported values of VAMWNT thermal conductivity.

10 μ m~50 μ mのサンプルについてパルスレーザーを用いたサーモリフレクタンス法により膜として15 Wm⁻¹K⁻¹という値を得た. Wangら[22]はレーザー光を方形波で変調しサーモリフレクタンス法により膜の熱伝導率として0.145 Wm⁻¹K⁻¹を得た. Borca-Tasciucら[23]は変調したレーザー光によりサンプルを加熱し熱電対プローブにて温度波をを測定するPhotothermoelectric法およびSelfheating 3ω法にて熱拡散率を測定し5 × 10⁻⁵ m²s⁻¹程度の値を得た. Huら[24]はナノチューブの合成されているSi基板を石英基板上の細線パターンに押し付け,3ω法を用いて測定し膜として74~83Wm⁻¹K⁻¹の値を得た. Tongら[25]はサイン変調によるサーモリフレクタンス法により測定を行った. Colaら[26]はサイン変調したレーザー光によりサンプルを加熱しマイクで圧力を検知するPhotoacoustic法を用い熱拡散率2 × 10⁻⁴ m²s⁻¹を得た. Shaikhら[27]はレーザーフラッシュ法を用いて8.3 Wm⁻¹K⁻¹という値を得た. Sonら[28]はレーザー光をチョッピングしPhotothermoelectric法にて測定した. Palら[29]は銅シートを加熱し熱電対を用いて定常法にて測定を行った.

1.3.2. SWNTの伝熱特性についての従来の研究

SWNTsについては多数の研究がおこなわれている[30-41]. SWNTバンドルの測定例としていく つかの報告がある[30,32-35]. Honeら[30]はマット状のSWNTについて、サンプルをはさみ温度の 減少分から熱伝導率を測定する方法を用い35 Wm⁻¹K⁻¹という値を報告している. Honeら[31]は磁気 的にナノチューブを配向させたサンプルに対し300 K以下においてはサンプルをはさみ温度の減 少分から熱伝導率を測定する方法[30]を用い、300 K以上においてはSelf heating 3ω法[16]を用いて 200 Wm⁻¹K⁻¹という値を得た. Shiら[32]は[17]の構造にSWNTバンドルを架橋させて測定し、直径 10 nmのSWNTバンドルについては3 Wm⁻¹K⁻¹, 直径148 nmについては100 Wm⁻¹K⁻¹程度の値を得た. Houら[33]は銅の電極間にSWNTバンドルを架橋させ、変調したレーザーを照射し、温度が変化し 抵抗が変化する性質を利用しバンドルに定電流を流し測定される電圧から熱拡散率4.7×10⁻⁵ m²s⁻¹ という値を得た. Hsuら[34,35]は架橋させた単独のSWNTをラマン分光による励起レーザーで加熱 し測定されたSWNTのラマン散乱に含まれるSWNTの温度情報を用い輸送特性を測定し[34],また [17][36]の構造上で架橋させた単独のSWNTをラマン分光による励起レーザーで加熱し測定された SWNTのラマン散乱に含まれるSWNTの温度情報を用い118~683 Wm⁻¹K⁻¹の値を報告している[35]. これらSWNTバンドルの熱伝導率測定結果についてTable. 1.3に示す.

単一のSWNTについてはいくつか報告がある[36-38]. Yuら[36]は[17]と同じく架橋構造の熱デバ イスにより100~300 Kでの値を求め、 3.8×10^{-9} WK⁻¹といった熱コンダクタンスを得、この値より 熱伝導率を $10^3 \sim 10^4$ Wm⁻¹K⁻¹とした. Popら[37]は金属ナノチューブを用いてフォノンの散乱が電気 抵抗となることを利用して電流電圧特性から熱伝導率を導出し $10^3 \sim 10^4$ Wm⁻¹K⁻¹を報告している. Wangら[38]はSelf heating 3ω法[16]を用い異なる長さのサンプルについて測定を行った. これら SWNTの熱伝導率測定結果についてTable. 1.4に示す.

以上に示した実験による結果にも大きくばらつきがあり,先に挙げた理論モデルでの研究によるものと同様多数の議論が行われている.

予想される高い熱伝導率を利用した熱デバイスへの応用を考えた場合には、ナノチューブが並んでいる形状であることが必要と考えられる.そのような形状をした垂直配向ナノチューブについては、MWNTのマット状サンプルとして挙げたもののほかに、SWNTが垂直配向したものにつ

Author	Method	Value
Hone et al. [30]	Comparative	35 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (mat)
Hone et al. [31]	Comparative / self heating 3omega	200 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (aligned mat)
Shi et al. [32]	Steady state, suspended microdevice	10nm: 3 Wm ⁻¹ K ⁻¹ 148nm: 100 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Hou et al. [33]	Photothermal - resistance	4.7 * 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹
Hsu et al. [34]	Raman	Contact to nanotube thermal resistance ratio
Hsu et al. [35]	Raman, suspended microdevice	118~683 Wm ⁻¹ K ⁻¹

Table. 1.3 Reported values of SWNT bundle thermal conductivity.

Author	Method	Value
Yu et al. [36]	Steady state, suspended microdevice	10 ³ ~10 ⁴ Wm ⁻¹ K ⁻¹
Pop et al. [37]	High bias electrical measurement	10 ³ ~10 ⁴ Wm ⁻¹ K ⁻¹
Wang et al. [38]	Self heating 3omega	Similar to above

Table. 1.4 Reported values of individual SWNT thermal conductivity.

Author	Method	Value
Akoshima et al. [40]	Laser flash	6.6 * 10 ⁻⁵ m ² s ⁻¹ 1.9 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (mat)
Panzer et al. [41]	Thermoreflectance	12 * 10 ⁻⁶ m ² KW ⁻¹ >8 Wm ⁻¹ K ⁻¹ (mat)

Table. 1.5 Reported values of VASWNT thermal conductivity.

いては、本研究と同時期にZhaoら[39]、Akoshimaら[40]、Panzerら[41]による測定が進んでいる.

Akoshimaら[39,40]はレーザーフラッシュ法をVA-SWNTに対して用いた. VA-SWNTはHataら[42] により合成されたもので、サンプル厚みはミリメータのオーダーであり、SWNTsの直径は Murakamiら[43]による製法でできたものと比べて大きい. 熱拡散率は $6.6 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$, 膜としての 熱伝導率は $1.9 \text{ Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ である.

Panzerら[41]はサーモリフレクタンス法をMurakamiらによる製法[43]に近いZhangらにより合成 されたVA-SWNT[44]に対して適用した. 膜厚は30 μ m程度であり直径分布は1~2 nmである. 測定 されたトータルの熱抵抗は12×10⁻⁶ m²KW⁻¹であり, 熱伝導率は8 Wm⁻¹K⁻¹以上と考察している.

これらVA-SWNTの熱伝導率測定結果についてTable. 1.5に示す.

1.4. VA-SWNT(Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes)について

VA-SWNT(Vertically-Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, 垂直配向単層カーボンナノチューブ)はFig. 1.9aのようにSWNTsが束になり垂直に立ち並びマット状になったものであり, Murakami ら[43]によって開発された. Fig. 1.9aの写真の一本一本の線は, 断面を上部から撮影したTEM写真

であるFig. 1.9bからわかるように数本のSWNTで構成されたバンドルでできている[45]. この形状から,電界効果トランジスタ,光学デバイス,分子センサ,熱デバイス等各種の応用が期待されている.

1.5. VA-SWNTの合成法について

基板として石英ガラスあるいは厚さ50 nm程度の酸化膜のついたSiに触媒を担持する. 触媒担持には通常Dipcoat法を用いる.本研究では一部Spincoat法[46]も用いている.以下にDipcoat法の概要を述べる.酢酸モリブデン(II)Mo₂(OCOCH₃)₄及び酢酸コバルト(II)四水和物Co(OCOCH₃)₂·4H₂Oについてエタノールに対し0.01 wt%の溶液を作り,それぞれこの順番で基板をひたし,引きあげるときに基板面にそれらが薄膜として付着する(Fig. 1.10a).それぞれ400 ℃程度で数分加熱することで酢酸基が解離するとともに金属が酸化し基板にMo及びCoの金属が付着する.

こうして用意した基板をACCVD法にて合成する.実験装置の概略図をFig. 1.10bに示す. Ar/H₂(3%) をチャンバーに流したまま温度を上昇させると酸化ナノ粒子が還元され触媒となる. 800 °Cにお いてAr/H₂を取り除きエタノールを流すと触媒金属よりナノチューブが成長する. CVDの高温下で 長時間触媒の凝集が進んで太いSWNTが成長するようになる.



Fig. 1.9 a) SEM photo of a VASWNT film, b) TEM photo of a VASWNT film (Figure from [65]).



Fig. 1.10 a) Schematic of dipcoating method, b) Schematic description of CVD apparatus.

1.6. VA-SWNTの評価について

以上の方法で合成をおこなったサンプルは、これから述 べるいくつかの方法で評価を行うことができる. SEMによ り膜厚,吸光度の測定により配向度[47]及び膜厚[45],ラ マン分光により純度,直径分布といった情報が得られる [48].



Fig. 1.11 Schematic of transmission spectral characteristics.

1.6.1. 走查型電子顕微鏡(SEM)

VA-SWNTを合成した基板をニッパーで切断し,ホルダーに対しておよそ直角になるようにカーボンペーストや銀ペーストを用いてホルダーにとりつけることでVA-SWNTの断面が撮像できる. 本研究ではFE-SEMとして(株)日立ハイテクノロジーズの超高分解能電界放出形走査電子顕微鏡 S-4800を用いた. 膜厚,配向の様相等が測定可能である.

1.6.2. 光透過特性

サンプルに入射する光の強度 I_0 および透過後の光の強度Iから求められる吸光度Aには次の関係がある.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

(株)島津製作所の紫外可視分光光度計UV-3150およびグランテーラー偏光プリズムを用いて測定 する. Murakamiらにより, 偏光分光測定により0.5 eVから6 eVの領域での吸光特性が明らかにさ れている[49]. この4.5 eVと5.25 eVのピークを利用して配向度を評価することができる. Fig. 1.12a は, ガラス基板上にVA-SWNTを合成したサンプルに対してp偏光で基板の入射角度を変えていき



Fig. 1.12 a) Angle dependent UV-vis-NIR spectra on a VASWNT film grown on quartz, b) FT-IR and UV-vis-NIR spectra on a VASWNT film grown on Si.

測定したものであり、5.25 eV周辺のピークが存在することから、このサンプルは垂直配向しているということがわかる.また、低エネルギー側にピークが見られ、これらはそれぞれE₁₁₅,E₂₂₅,E_{11M}に対応するピークであり、これらの分布をKataura Plot[50]と比較することでナノチューブの直径分布がわかる.

Fig. 1.12bはシリコン上にVA-SWNTを合成したものについて分光測定及びFT-IR測定を行ったものである.Siは波長1000 nm以上においては十分な透過特性があり,石英ガラスは波長3000 nm~4000 nm付近から透過特性が落ちる.よってSi基板上に合成したVA-SWNTではFT-IRの波長範囲にて測定が可能である.このFT-IR測定についてはThermo Nicolet Nexus 470 FT-IR-Zを用いた.

1.6.3. 合成時の吸光特性

サンプルに入射する光の強度 I_0 および透過後の光の強度Iから求められる吸光度AにはBeer の法則として次の関係がある.

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon cl = \alpha l$$

ε はモル吸収係数, c は物質の濃度, l は厚みである. Arイオンレーザーの488 nmを投入した場合, lをナノチューブの長さとすると吸光係数 $\alpha \approx 0.147 \mu m^{-1} = 0.147 \times 10^6 m^{-1}$ となる[51].

電気炉内のガラス基板にレーザー光を通過させて吸光度を測定することで、合成中にナノチュ ーブの厚みを測定することができる.

1.6.4. ラマン分光

入射光により分子や結晶の分極が起こる.生じる双極子モーメントを μ ,分極率を α とし,電場をEとすると,

 $\mu = \alpha E$

である.ここで、分極率
$$\alpha$$
は振動数 v_R の分子の周期的運動に依存するので、

 $\alpha = \alpha_0 + \Delta \alpha \cos 2\pi v_R t$

である.入射光の電磁場として $E_i = E_0 \cos 2\pi v_i t$ を代入すると,

 $\mu = \alpha E$

 $= (\alpha_0 + \Delta \alpha \cos 2\pi v_R t) (E_0 \cos 2\pi v_i t)$

 $= \alpha_0 E_0 \cos 2\pi v_i t + (1/2) \Delta \alpha E_0 (\cos 2\pi (v_i + v_R)t + \cos 2\pi (v_i - v_R)t)$

と、ヘテロダイン作用がおこる.ここで、入射光と同じ振動数 v_i の散乱はレイリー散乱、 $v_i + v_R$ はストークス散乱であり、 $v_i - v_R$ はアンチストークス散乱である.

これらのラマン散乱の測定においては、レイリー散乱の強度がストークス散乱の強度と比較して 極めて大きい(10⁷倍程度)ので、ノッチフィルターを用いてレイリー散乱をカットして測定を行 う(Fig. 1.13). なお、上の数式ではストークス散乱とアンチストークス散乱は同じ大きさであるが、 ストークス散乱はエネルギー準位の高いところから低い所に遷移するので、ボルツマン分布によ り起こる確率が高くなり散乱強度も大きい.

SWNTのラマン散乱により得られる情報はDresselhausらにより詳細に明らかにされている[48]. Fig. 1.14は合成したSWNTの典型的なラマン散乱であり, グラフ内のグラフは低波数領域を拡大



Fig. 1.13 Overview of Raman spectrum measurement (a) Incident light (b) Raman scattered light (c) Notching (d) Output light.



Fig. 1.14 A typical Raman spectrum of a VASWNT film.

したものである. 100~400 cm⁻¹付近にあるピークはRBM(Radial Breathing Mode)と呼ばれ,ナノチ ューブの直径の伸縮する振動に対応するピークであり,直径との間の最も簡単な関係式として次 の関係式が知られている[52].

 $v[cm^{-1}] = 248/d[nm]$

また、1590 cm⁻¹付近のピークはG-bandと呼ばれ、炭素原子の面内の振動に由来するもので、グ ラフェンなどでも見られる. SWNTにおいては、G-bandはさらに二つのピークに分けられる. 高 波数側の1590 cm⁻¹付近のピークをG⁺ピーク、低波数側の1560 cm⁻¹周辺のピークをG⁻ピークと呼ぶ.

また,1350 cm⁻¹付近のピークをD-bandと呼び,グラファイト構造の欠陥に由来するものであり, アモルファスカーボンを含むサンプル,結晶性の悪いSWNTなどで見られる.

これらの性質から、G-bandのピーク及びD-bandの強度比を取りG/D比として、合成したSWNT の質を議論することができる.

また,各ピーク位置は温度に依存することが知られており,各ピークは高温においては低波数 側にシフトすることが知られている[53,54].

Fig. 1.15が本研究で用いるマイクロラマン分光装置の概略図である. 波長488 nmのArレーザーを



Fig. 1.15 Schematic descriptions of experimental setup on Raman spectrphotometry (figures from [53]), (A) Overview (B) Optical system.

入射し,レイリー光を反射しラマン散乱光を透過するダイクロイックミラーにて反射してサンプ ルに照射する.サンプルにてラマン散乱光が生じ,ラマン散乱光はダイクロイックミラーを透過 し分光器に到達する.

1.7. 本研究の目的

これまで報告されているSWNTの伝熱特性測定は,結果が極めて大きくばらついている.本研 究では,目的としてVA-SWNT(垂直配向単層カーボンナノチューブ)の合成から伝熱特性の測定 を一貫して行うことであり,必要に応じて伝熱測定の方法の開発を行う.

伝熱特性の測定に先立ち,熱伝導特性を含む各種の応用に必要な基礎としてVA-SWNT膜上での 蒸着膜の形成について,金属による形状の違い等についてまず調べる.つづいて,伝熱特性を三 種類の方法にて行う.まず薄膜の熱伝導率測定に一般的に用いられる3ω法によりVA-SWNTの熱伝 導特性を測定する.次に,新たに開発したラマン散乱を用いてVA-SWNT断面温度を測定すること によりVA-SWNT膜の熱伝導特性を測定する.また,新たに開発したラマン励起レーザーによる VA-SWNT加熱を利用した方法によりVA-SWNT膜の伝熱特性の測定を行う.

2. 垂直配向単層カーボンナノチューブへの金属蒸着について

2.1. 序

VA-SWNTを3ω法によって測定するにあたり、ヒーターとして平滑な蒸着面が必要である.一方 VA-SWNTの電子的特性や熱的特性などの様々な特性を利用した実際のアプリケーションにおい ては、VA-SWNTに金属を蒸着することが多くある.アプリケーションに応じ平滑面や起伏のある 面を使用できるよう、蒸着面の状態を整理しておくことにより重要な基礎技術となると考えられ る.

本研究ではVA-SWNT上にいくつかの種類の金属の蒸着を行い、その様子を走査型電子顕微鏡 (SEM)により観察した.さらに、蒸着後の金属層の平滑化をねらってアニールを行い、アニール の金属層の構造への影響を調べた.

関連する研究として、ZhangらによりSWNT上へ各種の金属(Ti, Ni, Pd, Au, Al, Fe: [55], Au, Pd, Fe,

Al, Pb: [56])を蒸着しTEM (透過型電子顕微鏡) によ り観察した報告がある.

2.2. 実験方法

まず,ディップコート法およびACCVD法により VA-SWNT膜を合成した.合成されたサンプルを真空 蒸着装置(ULVAC VPC-260F)内に固定し,サンプルを 常温または300°Cに加熱し,膜厚計にて膜厚と堆積速 度を測定しつつ各種金属(Au, Ti, Pd, Al)の蒸着をタ ングステンボートを用い抵抗加熱法により行った. また,蒸着後のサンプルをチャンバーにてアニール



Fig. 2.1 Schematic description of vacuum evaporation experimental apparatus.



Fig. 2.2 SEM images of various metals deposited on VASWNT film. a) Au, b) Ti, c) Pd. d)

した.アニールは、化学反応が起こらないよう大気圧Ar又は真空中における440℃又は600℃への 昇温である.

2.3. 結果及び考察

2.3.1 各種金属の蒸着

VA-SWNTに各種金属を蒸着後の断面をSEMで撮影した結果をFig. 2.2a, 2.2b, 2.2c, 2.2d(それぞれ Au, Ti, Pd, Alに対応)に示す.ここで見られるように、VA-SWNTの上に堆積しているAuとAlは膜表 面で粒状に凝集する様子が見られる.一方,Ti及びPdの場合,金属層は平面方向に比較的連続的 な構造を有することが観察された.以上より,AuとAlでは金属同士の凝集が金属とナノチューブ バンドル間の結合力に比べて相対的に強く,TiとPdでは相対的に弱いことが示唆される.

また、Fig. 2.2より、金属がVA-SWNT膜の中に入り込み、微粒子を形成する様子が観察された. PdとAlについては、Auと比較するとサイズは小さいが、同様の微粒子がVA-SWNT膜の中に観察 された.一方Tiの場合には、VA-SWNT膜内に金属粒子は見られなかった.Fig. 2.2に見られるよう に、VA-SWNT膜表面がTiに比較的よく濡れたことを考慮すると、TiがVA-SWNT膜内に侵入しない のではなく、TiがSWNTのバンドル表面を覆っているためにTi微粒子が観察されなかったものと推 測される.

以上の結果から、これらの金属とVA-SWNT膜との間の結合エネルギーの関係は、 $E_{Ti} > E_{Pd} > E_{Al}$ > E_{Au} であることが推測され、Zhangらにより報告されている、孤立したSWNTへの金属の蒸着実験 の結果[55]と一致した.従って、平滑かつ接触の良い金属面を得るにはTiが適した金属材料である と考えられる.

2.3.2. コーティングのメカニズムについて



金属がVA-SWNTをコートしていく時間プロセスについて検討するため、VA-SWNTに対してPd

Fig. 2.3 SEM images of VASWNTs coated with Pd films with different thickness (figures from [57]).

の薄膜を4~50nm蒸着した(Fig. 2.3). 蒸着速度は4nm については0.05nm/sであるが他のものは0.2nm/sであ る.

Pdの成膜プロセスは次のようになっていると考え られる.まず,SWNTのバンドル上に金属により均 質だがいくらか断続的な細かいクラスターの層を形 成する(Fig. 2.3a). 核生成点は高い界面ポテンシャル エネルギーを持っているバンドルの溝の部分にある と予想される. さらに蒸着が続くと, SWNTの上の 部分の層の核生成点が急速に飽和密度に達し(Fig. 2.3b,c), 続いて金属が核生成点の間の隙間を埋める. これによりSWNTの一番上の部分で均質な金属層の 厚さが増えていく.ここで、この拡散律速の段階で は、SWNTバンドルに沿っての拡散が支配的である. これは膜構造によりバンドル間の質量輸送が抑えら れるからである.

初期のSWNTバンドルへのクラスターの成長が続 くと, 金属と小さいクラスターの表面拡散により, より大きなスケールの粒を生じるようになる. 金属 蒸着が続いて粒径が増加し、覆われたSWNTバンド ル間の距離より大きくなるにつれ、これらの粒は合 体を始める. 粒径の増加速度とそれに伴う粒自体の

密度の減少は蒸着条件による.粒の合体により粒間の質量輸送が可能になり、アイランドからな るようなより大きなネットワーク的構造を形成する. 平面上での金属のアイランドの合体におい てはアイランドの密度が臨界に達すると金属クラスター同士の高速な大きいスケールの合体が起 こる[58]のに対し、本実験ではバンドル間の質量輸送がないために合体は相対的にゆっくり起こる. この合体により隙間の部分が残る(Fig. 2.3d)が、この隙間は蒸着を続けると埋まるが、金属が隙間 を埋めるのは遅いプロセスであり[58], VA-SWNT膜のようなナノレベルの多孔性を持つ物質では 多量の金属の蒸着が必要である.

蒸着後の形状はFig.2.2より金属により明らかに異なる様相を呈している. Au及びAlクラスター においてはより頻繁に大きな粒子によるバンドル間の接合が起こるためより多く隙間ができ、そ のため平滑面を形成するにはより多くの金属を蒸着する必要があると考えられるのに対し、Tiと Pdにおいては, SWNTバンドルがより連続的に濡れるためより平滑なフィルムを形成しやすいと 考えられる.

2.3.3. 高温蒸着及びアニール

内部に浸透した金属が最も明確に観察されたAuが蒸着されたVA-SWNT膜に対して(Fig. 2.2a), 異なる温度で処理を行った(Fig. 2.5). まず300℃で蒸着を行った結果をFig. 2.6aに示す. 常温で蒸





着した場合(Fig. 2.2a)と比較すると、表面が平滑になったが、内部に浸透した金属については特に 変化が見られなかった.また、大気圧のAr中において440℃でアニールしたものをFig. 2.6b、真空 中で600℃までアニールしたものをFig. 2.6cに示す.これらの結果から、より高温でアニールを行 うことにより、表面がより平滑になるとことがわかった.また、アニールにより、VA-SWNT中に 見られる金属微粒子が少なくなる模様が観察された.熱により粒子が運動エネルギーを得て移動 し、エネルギー的により安定となる表面付近の大きい粒子との合体が起こったためと考えられる. この過程は、Ostwald ripeningであると考えられる.



Fig. 2.5 Schematic description of experimental apparatus for annealing.



Fig. 2.6 SEM images of Au layers deposited onto VA-SWNT films: (a) with temperature control at 300°C, (b) further annealed at 440°C in atmospheric pressure Ar or (c) at 600°C in vacuum.

2.4. 結論

VA-SWNT膜に金属を蒸着すると、金属により異なる堆積の仕方となり、金属によりVA-SWNT 膜内に侵入した金属は様々な異なる様相を呈する.平滑面を形成するには、Tiが適している.高 温での蒸着は金属表面を平滑にし、一方アニールは金属表面の平滑化に加えて、内部に浸透した 金属を減らすことについてもある程度の効果がある.

3.1.3ω法の概略

Fig. 3.1に3ω法の実験の概略を示す. サンプ ルのヒーターに角周波数1ωの交流定電流を印 加すると,細線から角周波数2ωを持つジュー ル熱が発生する.発生した熱は試料内に浸透し ていき試料内に温度分布ができる一方で,ヒー



Fig. 3.1 Schematic of sample and electrode.

ターの電気抵抗は温度に比例するため、基板の上端の温度が測定できることになり、ヒーターからの投入したサイン波に対する基板の温度応答が抵抗に生じることになる.この温度応答には熱伝導率の影響が含まれている.角周波数2ωの温度応答を生じている電気抵抗に角周波数1ωの交流 定電流をかけるとヘテロダイン作用で角周波数3ωの成分が生じ、ここから温度応答すなわち熱伝 導率が求められる.

半分に切断した無限円筒に周期的な熱を投入する系において,温度が e^{i2ct} を変動させると温度 振幅の強度として次の解析解が求まる[59,60].

 $\Delta T(r) = (P/2l\pi\lambda)K_0(qr)$ (1) ここで K_0 は0次変型ベッセル関数, $q^{-1} = \sqrt{D/i2\omega}$ は熱浸透厚さ, Pは投入電力, lは細線流さ, rは細線からの距離, λ は熱伝導率, Dは温度伝導率である. qrが小さい領域においては

 $K_0(qr) \cong ((1/2)\ln\alpha - \ln r + (1/2)\ln2 - \gamma - (1/2)\ln\omega - i(\pi/4)$ (2) として近似することが可能である[60]. $\gamma = 0.5772$ とする.

(1)の温度振幅 ΔT の強度の解析解を、ヒーター幅が有限長であることに拡張すると $qb \ll 1$ の条件の元では次の式になる[60].

$$\Delta T = (P / 2\ell \pi \lambda) \int_0^\infty (\sin^2 kb) / ((kb)^2 (k^2 + q^2)^{1/2}) dk$$

$$\approx (P / 2\ell \pi \lambda) (-(1/2) \ln(D / b^2) - (1/2) \ln 2\omega + \eta - i\pi / 4)$$
(1)

ここで、熱拡散長 $q^{-1} = \sqrt{D/i2\omega}$, Pは投入電力、bは細線の線幅の半分の値、 ℓ は細線流さ、 λ は熱伝導率、Dは温度伝導率、 $\eta = 0.923$ である、サンプルの抵抗値の温度変動を考慮すると次式(2)が得られる.

$$V = IR = \operatorname{Re}[I_0 \cos \omega t R_0 (1 + \alpha \Delta T e^{i2\omega t})]$$

= $I_0 R_0 \cos \omega t + (1/2) I_0 R_0 \alpha |\Delta T| \cos(\omega t + \angle \Delta T)$ (2)
+ $(1/2) I_0 R_0 \alpha |\Delta T| \cos(3\omega t + \angle \Delta T)$

αは温度係数である.この電圧信号から計装アンプ(差動アンプ)を用いて1倍周波数成分を取り 除き3倍周波数成分を取り出す.3倍周波数成分の強度と1倍周波数成分との位相差から熱伝導率を 求めることが出来る.

薄膜を測定するにあたっては薄膜を熱抵抗 Rth_{total} とみなす. 電極を蒸着した薄膜の温度振幅 $\Delta T_{Film+Substrate}$ から基板の温度振動 $\Delta T_{Substrate}$ を差分する.

 $\Delta T_{Film+Substrate} - \Delta T_{Substrate} = (P/2b\ell)Rth_{total} \quad (3)$

この値と膜厚 d_{film} から熱伝導率 λ_{film} が求められる[61]. ただしこの熱抵抗には接触熱抵抗 (Thermal Contact Resistance, TCR)の影響も含まれる.

 $Rth_{total} = d_{Film} / \lambda_{film} + TCR_{metal-film} + TCR_{film-substrate}$ (4)

3ω法の測定原理の数式展開の詳細については、Appendix IIIを参照のこと.

3.2. 測定に関連する事柄

3.2.1. 定電圧源の使用

本研究では信号源として定電流源のかわりに定電圧源を利用した.定電圧源を利用する場合, 一般に定電流源を用いた場合と比較すると温度振幅に補正係数を乗算する必要がある[62].

 $\Delta T_{true} = \Delta T_{measured} \left(1 - R_{sample} / R_{total} \right)$ (5) しかしながら、本システム[63]においては、直列抵抗 R_{series} からの差分信号を $R_{e0} = mR_{series}$ となる ように計装アンプにてゲイン *m* として調節するため、次式(6)で信号が抽出でき、補正係数が不要 である.

$$V(t) - mV_{series}(t) \approx \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} R_{e0} \left(1 + \left(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} \right) \alpha \Delta T \right) - \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} mR_{series} \left(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} \alpha \Delta T \right)$$

$$\approx \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} R_{e0} \alpha \Delta T$$
(6)

3.2.2. 薄膜上への直接電極蒸着

通常薄膜が絶縁性でない場合,絶縁膜を間 に挟まなければ薄膜3の法を適用できないが, 薄膜の抵抗値が充分高く生じる非線形性が 無視できる程度であれば適用可能である.絶 縁膜を挟まないことにより,界面数も減少す るので伝熱測定には有利になる.

Linらによると、本VA-SWNT膜のシート抵 抗はおよそ20~30 k Ω /□であり、膜厚にはほ とんど依存しない[64]. 今回用いたサンプル の電極間距離は8 mmであるが、加熱部位の 長さを余裕をもって6 mmと見積もる. 同様 に、電流が流れる幅を1~10 mmとすると、





 $R = Rs(L/w) = 25k \times (6/1 \sim 10) = 150k\Omega \sim 15k\Omega \quad (7)$

となり、本研究で用いるサンプルの抵抗値10~200 Ωと比較して充分大きく、本測定法が適用可能 であると考えられる.

3.3. ヒーターの設計

採用した設計値は以下の値である.

- ・ヒーター長さ l = 3 mm
- ・ヒーター幅 $2b = 40 \,\mu m$
- ・ヒーター厚さ $d_h = 800 \text{ nm}$
- ・ヒーター材料 Al
- ・周波数範囲 8~15 Hz
- これらより,熱浸透厚さは $q^{-1} = 100 \mu m$ となる.

VA-SWNTの膜厚は、 $d_F \sim 10 \ \mu m$ のものを用い、基板として石英ガラス、基板厚さは $d_s = 500 \ \mu m$ のものを用いた.

ヒーター設計の詳細についてはAppendix IVを参照のこと.

3.4. 測定結果

薄膜3ω法を用いて実験的に得られた温度上昇の代表例をFig. 3.3に示す. 基板上の膜に電極を付けたものから測定した温度振動より計算した基板の温度振動を差し引き,平均を取り熱伝導率を求める.設計した周波数領域である赤枠に囲んだ部分の温度振動の測定結果からVA-SWNT膜の熱抵抗を導出したのがFig. 3.4であり,熱抵抗として約10⁻⁵ m²KW⁻¹を得た.

なお, Fig. 3.3の1000 Hz付近に見られるピークは膜の熱拡散値に由来するピークであるが, ヒー ターの熱容量の影響でピークが低周波数側にシフトしているため, このピークからそのまま熱拡



Fig. 3.3 Representative temperature oscillation at power $P/2b\ell = 4.3 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$. 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. 3.4 Thermal resistances of VA-SWNTs measured by 3ω method.

散値を求められるわけではない.

4. ラマン分光による断面温度測定からの測定

4.1. 序論

ラマン散乱スペクトルは温度により変化することが知られている.シリコンのラマン散乱スペクトルの温度依存性は以下の式で表現されると報告されている[65]. ω は波数, \hbar はプランク定数, k_B はボルツマン定数, Tは温度である.

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) + D \left(1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{\left(e^y - 1\right)^2} \right)$$

 $e^{X} = \exp(\hbar\omega_{0}/2k_{B}T), e^{Y} = \exp(\hbar\omega_{0}/3k_{B}T)$ $\omega_{0} = 528 \text{ cm}^{-1}, C = -2.96 \text{ cm}^{-1}, D = -0.174 \text{ cm}^{-1}$ $\heartsuit \&$

単層カーボンナノチューブのラマン散乱スペクトルの温度依存性については以下の式で表現されることが報告されている[53,54].

$$\omega(T) = \omega_0 - \frac{A}{\exp(B\hbar\omega_0 / k_B T) - 1}$$

ここで ω_0 = 1594 cm⁻¹, A = 38.4 cm⁻¹, B = 0.438である. これをグラフにしたものがFig. 4.1である.

ラマン分光を用いた伝熱特性の測定には、Hsuらによる励起レーザーによる加熱及びラマン信号の温度依存性を用いた温度測定によるSWNTsの伝熱特性の測定[34][35]がある.また、ラマン散乱を用いた炭素関連の伝熱特性の測定については、Balandinら[66]がグラフェンを測定対象とし、励起光を用いてグラフェンを加熱してラマン散乱より温度を測定する方法にて伝熱特性の測定を行っている.

また,カーボンナノチューブに ついて断面温度プロファイルを測 定した研究として,Huらが VAMWNTを2サンプル用意し向か い合わせてサンドイッチ状にし, ナノチューブとナノチューブの間 の接触熱抵抗を赤外カメラで測定 を行った報告がある[67].

赤外カメラを用いる場合と比較 し、ラマン分光の利点として温度 プロファイルを測定する場合高分 解能になる点がある. 波長を λ , 開口数をNAとすると、レイリーの 解 像 限 界 よ り 解 像 度 は $D = 0.62\lambda/NA$ である. この式か ら、波長が短いほど解像度は高く



Fig. 4.1 Temperature dependence of G+ peak of the Raman spectrum from SWNTs [54].

なることがわかる.通常の赤外カメラは7-13 μmといった波長を測定に用いており,より特殊なものとして検出素子にInSbを用いたもの(3~5 μm)やInGaAsを用いたもの(1 μm)といった低めの波長を用いたものがある.

本研究で用いるラマン分光では488 nmを用いるため、赤外カメラと比べ解像度が高い.

ここで、オリンパスの対物レンズLUCPLFLN 40xについて解像度を計算すると、

 $D(40x) = 0.5 \ \mu m (\lambda = 488 \ nm, NA(40x) = 0.6)$

である.同様にオリンパスの対物レンズUMPlanFl 10xについて解像度を計算すると,

 $D(10x) = 1 \ \mu m \ (\lambda = 488 nm, NA(10x) = 0.3)$

となる.

4.2. 測定の概要

Siに成長させたVA-SWNTに蒸着させたヒーターを過熱し、ナノチューブ部位およびSiの接触面 に温度差をつけ、VA-SWNT膜の上部と下端の断面温度をナノチューブ及びシリコンのラマン散乱 の温度依存性を用いて測定する.それによりナノチューブ部分の熱抵抗と接触部位の熱抵抗が測 定できる.パターンとして4端子を用いることで、端部の影響を押さえ、また電圧測定端子間の 距離が既知であり、ヒーターの線幅が実測可能であることから熱の流入する面積がわかり熱流束 が求められることがこの測定方法の特徴である.



Fig. 4.2 Schematic of the thermal characteristics measurement utilizing cross-section temperature measured by Raman scattering.

4.3. 設計

4.3.1. 熱設計

Si(ドープされているので100 Wm⁻¹K⁻¹前後)及び銅ブロック(372 Wm⁻¹K⁻¹ [68])は熱伝導率が高いため,温度勾配及び温度差はあまりおこらないと考えることができる.熱伝導グリスとして信越化学工業㈱の放熱シリコーンオイルコンパウンドG-747を用いた.熱抵抗はおよそ10⁻⁵ m²KW⁻¹程度である[69].

VA-SWNTの横方向の熱伝導率は低いので横方向の熱伝導は無視可能とする. ヒーター部位は基板に比べて小さめに作ってあり、熱伝導率の高いシリコンが熱を伝え、またシリコン基板は相対



Fig. 4.3 Schematic of the thermal resistance of the system.



Fig. 4.4 Dimensions of the sample.



Fig. 4.5 Schematic description of the pattern fabrication process.



Fig. 4.6 Schematic description of the experimental apparatus.

的に大きいため熱伝導グリスの熱抵抗はさらに小さくなる. Fig. 4.3の単位面積当たりの熱抵抗と 比べると、サイズの影響も加味されるためナノチューブ膜の部分が特に大きい熱抵抗を示すこと になり、温度差がもっともVA-SWNT膜部位に大きく生じる.

4.3.2. サンプル作製

1.4章に記述してある通り、ACCVD法によりVA-SWNT膜を約50 nmの酸化膜が付着しているSi

基板上に合成する.一方,厚さ10μmの銅箔に対しフェムト秒加工レーザーを用いFig.4.4のパター ンをもつステンシルを形成する.VA-SWNT膜上にステンシルを覆いかぶせ,温度を測定する断面 の部位に金属が蒸着されないよう,45度のブロックの上にのせて傾けて抵抗加熱法により真空蒸 着を行う(Fig.4.5).ここでは膜厚計を用いてAlを800nm蒸着した.

4.4. 測定方法

出来上がったサンプルを銅ブロックにのせ, Fig.4.6のように真空チャンバー中に配置する. 真 空チャンバー内に電流を流すためのワイヤーを導入してあり,これに直流電源を接続してある. 電流及び電圧(サンプルの電圧測定用端子間)を測定し投入電力を求める. チャンバーおよびサ ンプルの様子をFig. 4.7に示す.

ポンプとしてアルバック機工㈱のロータリーポンプG-5DAを用い,マノメーターによると真空 度は20~30 mmHg程度であった.

サンプルに電圧及び電流を測定しつつ直流電流を流し加熱する.サンプルのVA-SWNT膜上部付 近と下端のSi基板との境目の部分にてラマン散乱を測定する.各位置で得られるG+ピークのラマ ン散乱スペクトルはLorenzian関数(及びlinear関数を足したもの)にてG+のピークのフィッティン グを行う.

レーザーパワーの強いものと弱いものとG+のピーク値を差分し、これを温度上昇分とする.この 差分値を294Kの場合の報告値1592.7cm⁻¹から差分して、 $\omega(T) = \omega_0 - \frac{A}{\exp(B\hbar\omega_0/k_B T) - 1}$ の式

[54]から温度を求める.Siのピークについても温度依存性[65]にあてはめ温度を求める.



Fig. 4.7 Photo of the experimental apparatus.

4.5. 結果と考察

4端子から流入する熱量は、本実験で用いたサンプルについてはヒーターの高さ方向が測定で きなかったためおよその値として1.5mmを用いている.熱流束は

 $q''=11.3[W]/(4[mm]\times 1.5[mm])$

$$= 1.9 \times 10^{6} [W/m^{2}]$$

である. 熱伝導率k, 温度差 ΔT , 熱流束q"の関係は次式で示される.

$$q'' = \frac{k}{\Delta z} \Delta T$$

Table 4.1は測定値である. それぞれAの部位でのTable 4.1の測定値を代入すると, 熱伝導率は

$$k = q'' \frac{\Delta z}{\Delta T}$$

= 1.9×10⁶ [W/m²]× $\frac{16 \times 10^{-6} [m]}{(496 - 440)[K]}$

= 0.5[W / mK]

と求められる. $q'' = (1/R_{contact})\Delta T_{contact}$ であるので, 接触熱抵抗は $R_{contact} = 16 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{KW}^{-1}$

である.

ところで、Fig. 4.10に示すように励起レーザーがサンプルを加熱し、サンプルの温度が上昇し、 その結果として測定されたラマン散乱がシフトしている.この影響を差し引く必要がある.Fig. 4.8 に示すようにナノチューブ側を測定する場合とシリコンとナノチューブの境界の部分を測定する 場合とでは、一本あたりの加熱面積が異なり、境界部位では加熱量が少ないので温度上昇は少な い.これがTable 4.1のA部位とB部位との間の常温時との差としてでてきている.A部位とB部位を 比較して、B部位が一部の面積だけナノチューブを加熱しているとする、ただしB部位はSi基板に 接しているため熱が基板にも逃げていき、この影響は温度上昇にマイナスに寄与する.

Table 4.1のA部位とB部位と比較すると、常温測定時にA部位のほうが0.7 cm⁻¹低い. これはすな わち20 K程度A部位の温度がB部位と比べて高いということである. B部位でレーザーの半分がナ ノチューブにあたり、半分がSi基板にあたっているとすると、加熱量は半分である. よって加熱 のみを考えるとA部位は常温より40 K温度上昇,B部位は常温より20 K温度上昇しているというこ とができる. ここでさらにB部位の基板への熱の逃げについて考慮する. 熱の逃げを仮に10 K分と すると、B部位は常温より10 K温度上昇しており、A部位はB部位より20 K温度上昇しているので A部位は常温より30 K温度上昇している、ということができる.

この影響を考慮すると熱伝導の計算式の496 Kが下方に30 K程度,440 Kが下方に10 K程度移動 すると考えるのは自然であり、これらから熱伝導率は0.8 Wm⁻¹K⁻¹程度と若干高めになると考えら れる.境界部の温度が430 Kだったとすると、基板の温度約410 Kより接触熱抵抗は20 Kの分とな



Fig. 4.8 Schematics describing heating effect of the laser a) cross section of the sample, b) area of the nanotube heated.

り,
$$q'' = \frac{1}{R_{contact}} \Delta T_{contact}$$
より $R_{contact} = \frac{\Delta T}{q''} = \frac{20[K]}{1.9 \times 10^6 [Wm^{-2}]} = 11 \times 10^{-6} [m^2 KW^{-1}]$ であると考えることができる.



Fig. 4.9 Point of measurement and the measured G^+ and Si Raman signal.

Position	Peak of G⁺ (cm⁻¹)	Temperature (K)
A(Room temp.)	1593.40	
A(Heated)	1588.87	
	-4.53	496
B-CNT(Room temp.)	1594.11	
B-CNT(Heated)	1591.06	
	-3.05	440
B-Si(Room temp.)	521.45	
B-Si(Heated)	518.88	
	-2.57	410

Table. 4.1 Measured G^+ peak position and their temperatures.



Fig. 4.10 Shift of Raman spectrum caused by the excitation laser power. a) The measured G+ peak b) Photo of the measured point. 1) 10x lens, 2) 40x lens.



Fig. 4.11 Temperature rise by the excitation laser power. Filled circle denotes measurement by 40x lens and Blank circle denotes measurement by 10x lens.

5. ラマン分光による励起レーザーからの加熱を利用した測定

5.1. 序論

4章と同じく, Si[65]やCNT[53,54]のラマン散乱の温度依存性を用いた研究として, 励起レーザーを熱源として熱伝導率を測定した, PérichonらのメソポーラスSiレーヤーの測定がある[70].

また,SWNTsをラマン励起光により側面から加熱してラマン信号より温度を測定することで伝 熱特性を求めた研究としてHsuらの研究[34,35]がある.ラマンを用いた炭素関連の伝熱特性の測定 については,Balandinら[66]がグラフェンを測定対象とし,励起光を用いてグラフェンを加熱して ラマン散乱より温度を測定する方法にて伝熱特性の測定を行っている.

本研究では、これらとは異なりVA-SWNT膜の横方向の熱伝導が少ない性質を利用し、ラマン分 光による伝熱特性の測定方法を開発し、測定を行った.まず各種の影響を考慮しない簡易モデル により熱抵抗を求める方法を提示し、続いて三次元円筒座標を用いた熱伝導方程式にて熱伝導率 及び接触熱抵抗の導出を行った.

5.2. 簡易モデル

ラマン散乱を測定するにあたり、Fig. 5.1aのように励起レーザーを用いてサンプルに光を入射する. レーザー光は顕微鏡によりスポットに入射する. レーザー光はナノチューブに吸収され熱に変換されるのであるがBeerの法則[51]より指数関数で減衰していくのだが、その場所はおおよそにおいて膜の中の上の方の部位であるといえる. VA-SWNTの縦方向と横方向の電気伝導度の比 σ_v/σ_l は10²前後のオーダーである[64]ので、電気伝導度と熱伝導率が似たものであると考えると縦方向と横方向の熱伝導率の比は10²前後のオーダーであることが予測される. また、Maruyamaらによりナノチューブ1本がナノチューブ6本に囲まれている場合の界面熱コンダクタンスが計算され10 MWm⁻²K⁻¹の結果を得ており[13]、これを用いて熱伝導の異方性を計算すると100:1程度になる. これらより、ナノチューブ膜横方向の熱伝導率が縦方向と比べて十分小さいとすると、Fig. 5.1bのように簡単なモデルに置き換えて考えることができる. 変換された熱はナノチューブ膜およびナノチューブーシリコン接触面を通じ、シリコンに達する. これはすなわち、ナノチューブの部分的熱抵抗 $R_{contact}$ を足した熱抵抗を通じていると考



Fig. 5.1 (a) Schematic of the measurement, (b) Schematic of the simplified model of the measurement.

えることができる. なおこの時, シリコン基板の温度が変化しない程度のレーザー強度を用いる. また, 励起されたレーザーによりラマン散乱が生じるが, このラマン散乱もBeerの法則[51]より指 数関数で減衰していくため実際に測定されるラマン散乱はおおよそにおいて膜の中の上のほうの 部位である. ラマン散乱から温度が測定でき, おおよそ上のほうの部位の温度が測定できる. レ ーザーにより入った熱と測定される温度より, 横方向への熱伝導がないと仮定すると熱抵抗が求 められる.

$$\frac{Q}{A} = q'' = \frac{\Delta T}{R_{th}} = \frac{T_{measured} - T_{substrate}}{R_{partofCNT} + R_{contact}}$$

5.3. 測定方法

VA-SWNTサンプルを割り、断面を SEMにて観察して厚みを測定する. 各VA-SWNTサンプルをチャンバー に入れて真空引きし、断面の近傍に 位置を合わせてラマン散乱スペクト ルの測定を行う.Fig. 5.2が実験装置 の概略図である.



Fig. 5.2 Schematic of the experimental apparatus.

測定時に励起レーザーの強度を

NDフィルターで調整してレーザーパワーを変更して測定を行う.

レーザーにより加熱が起こるような強いレーザーパワーとしてNDフィルターの値を10%,温度 がほとんど変わらない程度の弱めのレーザーパワーとしてNDフィルターの値を1%とする(10%に おいて100 K~200 K程度温度が上昇するとすると1%であれば1/10であり10 K~20 K程度の温度上昇 と考えられる).

得られるラマン散乱スペクトルはLorenzian関数(及びlinear関数を足したもの)にてG+のピークのフィッティングを行う.

レーザーパワーの強いものと弱いものとG+のピーク値を差分し、これを温度上昇分とする.この 差分値を294 Kの場合の報告値1592.7 cm⁻¹から差分して、 $\omega(T) = \omega_0 - \frac{A}{\exp(B\hbar\omega_0/k_B T) - 1}$ の式

[54]から温度を求める.

求められた温度より $q'' = \frac{Q}{A} = \frac{1}{R_{th}} (T_{measured} - T_{substrate})$ に代入して熱抵抗 R_{th} を求める. 異なる厚

さにおいて熱抵抗を求めて差分を行えば、熱伝導率が導出できると考えられる.

本測定ではNDフィルター10%のときのレーザーパワーの測定値は0.7 mWであった. 対物レンズ LUCPLFLN(40x)のN.A.は0.6である.

5.4. 測定結果

各膜厚のサンプルで上記の方法にて温度を測定した結果がTable 5.1である. なお, 膜厚17.0 μm

Thickness (μm)	ND	Peak of G ⁺ (cm ⁻¹)	Temperature (K)
3.9	10%	1592.46	
	1%	1594.97	
		-2.51	418
11.5	10%	1590.52	
	1%	1594.12	
		-3.6	462
14.6	10%	1590.15	
	1%	1594.50	
		-4.35	490
17.0	10%	1590.12	
	1%	1594.87	
		-4.75	504
Transferred	10%	1588.07	
	1%	(average) 1594.62	
		-6.55	567

Table. 5.1 Measured result.



Fig. 5.3 Measured temperature. Inset photo shows one of the measured points.

についてはSpincoat法[46]を用いている.これをグラフにプロットしたものがFig. 5.3である. 膜厚 3.9 µmのサンプルについては,励起レーザー光がVA-SWNTの膜の下面に達するまでに十分吸収されておらず,温度として高めのものが出てきていると考えられるため,グラフ上では異なる点としてプロットした.

5.5. 簡易モデルによる熱抵抗値の評価

スポットサイズは直径4 μmと仮定した. 基板の温度を300 Kとし,

$$\frac{Q}{A} = q'' = \frac{\Delta T}{R_{th}} = \frac{T_{measured} - T_{substrate}}{R_{partofCNT} + R_{contact}}$$

上式に代入すると, 熱抵抗はおよそ2~4×10⁻⁶ m²KW⁻¹となる.

ただしこの簡易モデルでは,吸光特性,入射レーザーのガウス分布,横方向への熱伝導を考慮 していないことに留意する必要がある.そこで一次元モデル及び,三次元円筒座標系での熱伝導 方程式を用いて考察する.

5.6. 一次元モデル

Fig. 5.4aとして一次元伝熱モデルを考える. $l & e \pm j \neq a = -\pi$ の長さとすると,吸光度はal であ り、ここで吸光係数 $a \approx 0.147 \mu m^{-1} = 0.147 \times 10^6 m^{-1}$ である[51]. 表面をz = 0とすると入射した レーザーの強度は $I = I_0 e^{-\alpha z}$ であり、単位長さあたりのナノチューブの加熱量Q'(z)は $Q'(z) = -\frac{dI}{dz}$ であるから、 $Q'(z) = -\frac{dI}{dz} = \alpha I_0 e^{-\alpha z}$ である. レーザーによるナノチューブの加熱量 の合計は、 $\int_0^L Q'(z) dz = I_0 (1 - e^{-\alpha L})$ であり、合計の熱流束は $I_0 (1 - e^{-\alpha L}) / A$ であり、合計熱流束 とはz = Lにおいての熱流束であるので $-\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=L} = q'' = I_0 (1 - e^{-\alpha L}) / A$ ということである. ところで単位体積あたりの加熱量w'''との関係はQ'(z) = w''' Aである.

Fig. 5.4bより内部発熱のある熱伝導方程式を求めると



整理すると, ∂(,

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) A + w''' A = 0$$



であり,

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(k_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) A + Q'(z) = 0$$

となる. これはすなわち
$$\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = -\frac{\alpha I_0}{k_z A} e^{-\alpha z}$$

であり,これを解くと

Fig. 5.4 Schematics of one-dimensional model.

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{I_0}{k_z A} e^{-\alpha z} + C_1$$
$$T = \frac{I_0}{k_z A - \alpha} e^{-\alpha z} + C_1 z + C_2$$

となる.

第一の境界条件として、ナノチューブの上側の表面で断熱と仮定すると、上の表面ではz = 0にてq''=0すなわち $\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} = 0$ である. 第二の境界条件として、下側の部分で接触熱抵抗 $R_{contact}$ を投入する.すなわち、

$$z = L \wr \Box \Box - k_z \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=L} = q'' = \frac{1}{R_{contact}} \Delta T = \frac{1}{R_{contact}} \left(T(L) - T_{sub} \right)$$

である. ここから

$$T(L) = T_{sub} + \Delta T$$

 $= T_{sub} + q'' R_{contact}$
 $= T_{sub} + \frac{I_0}{A} (1 - e^{-\alpha L}) R_{contact}$

である.

第一の境界条件を熱伝導方程式に代入すると、

$$\frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=0} = \frac{I_0}{k_z A} + C_1 = 0 \text{ (b)}, \quad C_1 = -\frac{I_0}{k_z A}$$

である.

$$T(L) = \frac{I_0}{k_z A} \left(\frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha L} - L \right) + C_2 = T_{sub} + \frac{I_0}{A} \left(1 - e^{-\alpha L} \right) R_{contact}$$
$$C_2 = T_{sub} + \frac{I_0}{A} \left(1 - e^{-\alpha L} \right) R_{contact} - \frac{I_0}{k_z A} \left(\frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha L} - L \right)$$

よって、温度は次のように表現される.

$$T(z) = \frac{I_0}{k_z A} \left(\frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha z} - z \right) - \frac{I_0}{k_z A} \left(\frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha L} - L \right) + \frac{I_0}{A} \left(1 - e^{-\alpha L} \right) R_{contact} + T_{sub}$$
$$= \frac{I_0}{k_z A} \left(\frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha z} - \frac{1}{-\alpha} e^{-\alpha L} - (z - L) \right) + \frac{I_0}{A} \left(1 - e^{-\alpha L} \right) R_{contact} + T_{sub}$$

ここで、簡易モデルにおいては内部温度分布は次の式で表わされる.

$$T(z) = \frac{I_0}{k_z A} \left(-\left(z - L\right) \right) + \frac{I_0}{A} R_{contact} + T_{sub}$$

この式及び先の一次元温度分布の式をグラフにしてプロットしたものがFig. 5.5である.

グラフより, 簡易モデルは同条件で若干高い温度を示す傾向がある. これはすなわち測定され た温度を簡易モデルにあてはめた場合, 熱抵抗は実際の値より若干高めになる. また膜厚が小さ



Fig. 5.5a Temperature distribution of the one-dimensional analytical solution (blue) and simplified model (red), 15 μ m thickness.



Fig. 5.5b Temperature distribution of the one-dimensional analytical solution (blue) and simplified model (red), 10 µm thickness.

い場合はよりずれは大きい.

5.7. 測定されるラマン信号はどのあたりから生じているか

励起レーザーがBeerの法則により減衰されるため、それぞれの場所での強度は $f(z) = e^{-\alpha}$ に比例する. ラマン信号がBeerの法則により減衰される効果を $g(z) = e^{-\alpha}$ とし、ラマン散乱の信号強度の温度依存性は $h(z) = e^{-T(z)/491}$ である[53]ので、これらをかけあわせたf(z)g(z)h(z)に比例した強度のラマン散乱がそれぞれの距離であらわれる. (実際には顕微鏡の焦点位置からずれている

部分について信号が弱くなる効果もあり、この効果はさらに膜の上の方の信号の影響が大きくな る方向に作用すると考えられる.)

膜厚L = 15 µmのときにf(z)g(z)h(z)はFig. 5.6のようになる. 面積からどの程度の高さが中心 となって出ているかを求めると、 $\frac{1}{f(0)g(0)h(0)}\int_0^L f(z)g(z)h(z)dz$ = 3.87 µmとなる. L = 10 µm

のときにはこの値は3.56 µmである.



Fig. 5.6 Calculated distribution of Raman signal strength, 15 µm thickness.

5.8. 各種効果を導入した三次元円筒座標系での熱伝導方程式

円筒座標系にて位置rでのレーザーパワーをI(r)すると、励起レーザーの強度がガウス分布にしたがうという仮定から、レーザーのスポット径を $2r_0$ とすると、

$$I(r) = I_0 e^{-\frac{2r^2}{r_0^2}}$$

と表現される.励起レーザーのパワーを I_{total} とすると,

$$\int_{0}^{\infty} I(r) \cdot 2\pi r dr = I_{total}$$

であるので、これに代入すると

$$\int_{0}^{\infty} I(r) \cdot 2\pi r dr$$
$$= \int_{0}^{\infty} I_{0} e^{-\frac{2r^{2}}{r_{0}^{2}}} \cdot 2\pi r dr$$
$$= \frac{I_{0}\pi r_{0}^{2}}{2} = I_{total}$$
よって $I_{0} = \frac{2}{\pi r_{0}^{2}} I_{total}$ であるため、レーザー強度は

$$I(r) = \frac{2}{\pi r_0^2} I_{total} e^{-\frac{2r^2}{r_0^2}}$$

であらわされる.

吸光係数 α として垂直配向ナノチューブ膜中のレーザー強度は、膜の上端をz=0とすると、

$$I(r,z) = \frac{2}{\pi r_0^2} I_{total} e^{-\frac{2r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z}$$

である.単位体積当たりのナノチューブの加熱量を w'''(z) とすると,

$$w'''(z) = -\frac{\partial I}{\partial z}$$

であるから,

$$w'''(z) = \alpha \frac{2}{\pi r_0^2} I_{total} e^{-\frac{2r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z}$$

である. この発熱項を代入した熱伝導方程式は

$$k_r \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right) + k_z \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha \frac{2}{\pi r_0^2} I_{total} e^{-\frac{2r^2}{r_0^2}} e^{-\alpha z} = 0$$

である.

境界条件として,次の4つを投入する.

B. C. 1.:
$$\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

B. C. 2.: $\left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=10\,\mu m} = 0$
B. C. 3.: $\left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$

B. C. 4.:
$$-k_z \frac{\partial T}{\partial z}\Big|_{z=L} = \frac{1}{R_{contact}} (T(r,L) - T_{sub})$$

ここでLは膜厚である.

5.9. 三次元円筒座標系での熱伝導方程式の数値解析

以上の熱伝導方程式および境界条件を用いてComsol Multiphysicsにて数値シミュレーションを 行う.

吸光度 α を0.147×10⁶ m⁻¹,入力レーザーのスポット径 $2r_0$ を4 µm,入力レーザーパワー I_{total} を 0.7 mWとし,基準温度として300 Kを代入する.熱伝導率の縦横比を100:1と仮定,Si基板と VA-SWNT膜の間の接触熱抵抗 $R_{contact}$ を2×10⁻⁶ m²KW⁻¹と仮定する.円筒座標系にて縦方向の熱伝 導率を2 Wm⁻¹K⁻¹,横方向を0.02 Wm⁻¹K⁻¹とし,熱伝導率テンソル $\begin{pmatrix} k_{rr} & k_{rz} \\ k_{zr} & k_{zz} \end{pmatrix}$ を $\begin{pmatrix} 0.02 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ とする.

このときのVA-SWNT膜断面の温度分布がFig. 5.7である.

Fig. 5.8が上の条件の時の三次元モデル解析結果の中心部の温度分布と一次元モデルによる温度



Fig. 5.7 Simulated temperature distribution inside 11.5 µm thick VA-SWNT film.



Fig. 5.8 Simulated temperature distribution of 11.5 µm thick film. 3-D cylindrical coordinate heat transfer equation (red), 1-D model (blue).

分布とを同じグラフ上にプロットしたものである.一次元モデルにおいてはレーザー光のガウス 分布及び横方向の熱伝導の影響が入っておらず半径方向の温度分布が一定である.グラフより, 得られる結果に差は比較的小さく、一次元モデルで現象の本質を充分に表現可能であることがわ かる.

5.10. 三次元円筒座標系での熱伝導方程式の数値解析を用いた測定結果の考察

ここで、計測されているラマン散乱の温度がどこの位置の温度であるかを決める.

三次元モデルにおいては、レーザー入力がガウス分布であることから、標準偏差*σ*を求める. $e^{\frac{2r^2}{r_0^2}} = e^{\frac{r^2}{2\sigma^2}}$ より、 $\sigma = r_0/2$ である.よってこの位置(スポット径 $2r_0 = 4 \mu m$ においては $r = \sigma$ = 1 μm)の値が信号として測定されている値とする.

ー次元モデルにおいて, それぞれの膜厚での $p(L) = \frac{1}{f(0)g(0)h(0)} \int_0^L f(z)g(z)h(z)dz$ を導出し

たものが, Table 5.2である.

Thickness (µm)	Position (μm)
3.9	2.39
8.0	3.33
11.5	3.68
14.6	3.85
17.0	3.93

Table 5.2 Estimated position which represents the system..

これらを用い、数値シミュレーション結果の次の位置 $(r,z) = (\sigma, p(L))$ での温度を代表温度と する.

VA-SWNT膜の縦方向熱伝導率 k_{zz} をそれぞれ1,2,3,6 Wm⁻¹K⁻¹とし,熱伝導方程式をそれぞれ数値シミュレーションにより解き,測定値と同じグラフにあてはめたものがFig. 5.9である.また, Fig. 5.xにおいては膜の縦方向熱伝導率を $k_{zz} = 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ とした場合に接触熱抵抗 $R_{contact}$ を 0.5, 1,2×10⁻⁶ m²KW⁻¹に変化させた.Fig. 5.9より,縦方向熱伝導率 $k_{zz} = 2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$,接触熱抵抗 $R_{contact}$ = 2×10⁻⁶ m²KW⁻¹の時に測定値をよく説明できる.

だが、この結果は横方向の熱伝導率の値を仮定しており、またスポットサイズも仮定している. これらによる影響を示したのがFig. 5.10及びFig. 5.11である.

Fig. 5.10においては,熱伝導率の縦横比を100:1を基準とし,50:1(横方向熱伝導率 $k_{rr} = 0.04$ Wm⁻¹K⁻¹), 200:1(横方向熱伝導率 $k_{rr} = 0.01$ Wm⁻¹K⁻¹)に変化させている.

また、入力レーザーのスポット径 $2r_0$ を4 μ mとした場合を基準とし、スポット径を3 μ mと5 μ m にしたものがFig. 5.11である.

以上より,横方向熱伝導率及びスポットサイズによる影響はあり,縦方向熱伝導率及び接触熱 抵抗が一意に決まるわけではないが,オーダーとしておおよその値を見積もることが可能である ことがわかった.



Fig. 5.9 Circles denote temperature measured by Raman signal. Blank circle denotes the result with strong effect of the laser reflection from the substrate. Lines represent simulated results.



Fig. 5.10 Circles denote measured temperature. Lines represent simulated temperature with different lateral thermal conductivity.



Fig. 5.11 Circles denote measured temperature. Lines represent simulated temperature with different spot size.

5.11. シリコンに転写したVA-SWNT膜についての測定

Murakamiらにより, VA-SWNT膜は60°C程度の蒸留水に投入するとはがれ, 任意の形状のものに 膜構造を維持したまま転写できることが明らかになっている[71]. シリコン基板に転写した場合の 熱抵抗値を測定した.

Fig. 5.12が転写した後のサンプルの様子である. 測定結果を熱抵抗のグラフに当てはめたものが Fig. 5.13である. グラフより, 転写をしたサンプルは接触熱抵抗が増加したと考えられる.



Fig. 5.12 Photos and measured results of VASWNT transferred onto Si. a) Photo of the sample b1) SEM photo of the cross section near the measured point b2) Photo of the measured point.



Fig. 5.13 Measured results before and after reattachment. Blank square denotes sample after reattachment. Lines represent simulated temperature with different contact resistance.

6. 考察

各方法にて測定された熱伝導率はおよそ1 $Wm^{-1}K^{-1}$ であり、基板との接触熱抵抗はおよそ $10^{-5} \sim 10^{-6} m^2 KW^{-1}$ であった.測定した熱抵抗値と Panzerら [41]の測定結果の熱抵抗値 $12 \times 10^{-6} m^2 KW^{-1}$ とは同じ程度である.また、測定した熱伝導率はAkoshimaら [40]の報告値 $1.9 Wm^{-1}K^{-1}$ と同等であった.このことから、ACCVD法で合成した VA-SWNT膜と Supergrowth法にて合成した VA-SWNT膜のどちらも同様の値を示すことが分かった.

熱伝導率は、ナノチューブの比熱としてHoneらの値 $c = 0.66 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ [72],密度としてXiangらの値 $\rho = 41 \text{ kgm}^{-3}$ [73]を代入して熱拡散率に換算すると $\alpha = 4 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ となる.

SWNT一本あたりに等価な熱伝導率は、膜の熱伝導率に対し、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 く変わることに注意を要する.第一の方法はFig. 6.1aに示すように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Fig. 6.1bに示すようにSWNTの壁面 のVan der waals厚さを3.4 Å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.各方法にて測定された熱伝 導率はおよそ1 Wm⁻¹K⁻¹であるので、これらの値から一本あたりの熱伝導率を換算すると数十 Wm⁻¹K⁻¹程度となる.

この値は報告されている理想的な条件でのSWNT単体の測定・シミュレーション[14,36,37]と比べると1桁ほど小さく、このことはSupergrowth法によるサンプルを用いた測定[40]と一貫している.この原因としてSWNTがVA-SWNT膜中で連続していない可能性が考えられる.



Fig. 6.1 Schematics for filling factor calculation a) by hexagon b) by annular ring.

7. 結論

垂直配向単層カーボンナノチューブ(VA-SWNT)膜をアルコール触媒CVD法(ACCVD)で合成し、 まずVA-SWNT膜へ金属蒸着の様相について検討後,VA-SWNT膜の熱伝導特性について、薄膜3ω 法、ラマン散乱を用いた断面温度の測定より導出する方法、ラマン散乱レーザーの励起光を用い た方法、の3つの方法により測定を行った.なおラマン散乱を用いた2つの方法は本研究で提案 したものであり、その有用性を示した.得られた熱伝導率はおよそ1Wm⁻¹K⁻¹であり、基板との接 触熱抵抗はおよそ10⁻⁵~10⁻⁶ m²KW⁻¹である.ACCVD法で合成したVA-SWNT膜とSupergrowth法にて 合成したVA-SWNT膜のどちらも同様の熱伝導率を示すことが分かった.占有率から一本あたりの 熱伝導率を換算すると数+Wm⁻¹K⁻¹程度となり、理想的な条件でのSWNT単体の測定・シミュレー ションと比べると1桁ほど小さい.この原因としてSWNTがVA-SWNT膜中で連続していない可能 性が考えられる. 本研究は多数の方々のご協力により出来上がりました.ここに感謝を表明したいと思います. まず丸山茂夫教授には博士課程のご指導いただきありがとうございました.公私とも色々とア ドバイスを下さりありがとうございます.塩見淳一郎講師には研究のあらゆる方面のご指導いた だきありがとうございました.笠木伸英教授,鈴木雄二准教授,Jean-Jacques Delaunay准教授には 審査を通じ貴重なご意見をくださりありがとうございます.

千足昇平助教にはラマン測定に関する細かい点等でお世話になりました.渡辺誠技術専門職員 には実験の実際面等,庄司研のころから長くご指導していただきました.VA-SWNTサンプルにつ いては今年度につきましてはRong XiangとTheerapol Thurakitsereeと堀琢磨君に提供していただき ました.Hai Duongさんには金属蒸着等,サンプルを作っていただいたり研究を進めていただいた りしました.30法については九州工業大学の宮崎康次准教授と共同で研究をさせていただき,ま たこちらで回路をくみ上げる間回路装置をお貸し下さいました.田中三郎さんには一部のサンプ ルの測定をしていただきました.皆様ありがとうございます.

この長期間の博士課程では研究室内でも先輩の皆さま・学生諸氏及び研究室外の多数の方々の ご支援があったのですが、それぞれ全員に言及できず大変恐縮です.皆様ありがとうございました.

また,2005年10月の1ヶ月間スイス連邦工科大学チューリッヒ校にCOEの支援で滞在させていた だきDimos Poulikakos教授及びTae-youl Choi博士のおかげで3ω法の基礎を学ぶことできました.あ りがとうございました.

家族・友人の皆さまには貴重な議論・アドバイス・研究への刺激をいただきました. ありがと うございました.

東京大学には10年以上お世話になりました.ここでは良いことも悪いことも色々ありました. 本当に長かった.ありがとうございます.

平成20年9月から平成22年3月は「GCOE機械システムイノベーション国際拠点」による支援, 平成17年4月から平成20年3月は「COE機械システムイノベーション」による支援を受けました. また平成17年4月から平成20年3月は日本学生支援機構の第一種奨学金による支援を受けました. ここに謝意を表明します.

参考文献

[1] 斎藤理一郎, 篠原久典, 『カーボンナノチューブの基礎と応用』, 培風館, (2004).

[2] 遠藤守信, 飯島澄男, 『ナノカーボンハンドブック』, エヌ・ティー・エス, (2007).

[3] A. Jorio, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon nanotubes, advanced topics in the synthesis, structure, properties and application", Springer-Verlag, Berlin, (2008).

[4] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, and M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-Purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", Chem. Phys. Lett., 360, (2002), pp. 229-234.

[5] S. Berber, Y. Kwon, and D. Tománek, "Unusually high thermal conductivity of carbon nanotubes", Phys. Rev. Lett., 84(20), (2000), pp. 4613-4616.

[6] M. A. Osman, and D. Srivastava, "Temperature dependence of the thermal conductivity of single-wall carbon nanotubes", Nanotechnology, 12, (2001), pp. 21-24.

[7] J. Che, T. Çağin, and W. A. Goddard III, "Thermal conductivity of carbon nanotubes", Nanotechnology, 11, (2000), pp. 65-69.

[8] J. F. Moreland, J. B. Freund, and G. Chen, "The disparate thermal conductivity of carbon nanotubes and diamond nanowires studied by atomistic simulation", Micro. Thermophys. Eng., 8, (2004), pp. 61-69.

[9] S. Maruyama, "A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs", Physica B, 323, (2002), pp. 193-195.

[10] S. Maruyama, "A molecular dynamics simulation of heat conduction of a finite length single-walled carbon nanotube", Micro. Thermophys. Eng., 7, (2003), pp. 41-50.

[11] N. Mingo, and D. A. Broido, "Carbon nanotube ballistic thermal conductance and its limits", Phys. Rev. Lett., 95, (2005), 096105-1-4.

[12] N. Mingo, and D. A. Broido, "Length dependence of carbon nanotube thermal conductivity and the "Problem of Long Waves"", Nano Lett., 5(7), (2005), pp. 1221-1225.

[13] S. Maruyama, Y. Igarashi, Y. Taniguchi, and J. Shiomi, "Anisotropic heat transfer of single-walled carbon nanotubes", J. Therm. Sci. Tech., 1(2), (2006), pp. 138-148.

[14] J. Shiomi, and S. Maruyama, "Molecular dynamics of diffusive-ballistic heat conduction in single-walled carbon nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys., 47(4), (2008), pp. 2005-2009.

[15] T. Yamamoto, S. Konabe, J. Shiomi, and S. Maruyama, "Crossover from ballistic to diffusive thermal transport in carbon nanotubes", Appl. Phys. Express, 2, (2009), 095003.

[16] W. Yi, L. Lu, Z. Dian-Lin, Z. W. Pan, and S. S. Xie, "Linear specific heat of carbon nanotubes", Phys. Rev. B, 59(14), (1999), R9015-9018.

[17] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, "Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes", Phys. Rev. Lett., 87(21), (2001) 215502.

[18] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, "Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube", Phys. Rev. Lett., 95, (2005), 065502.

[19] T. Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, and Urs Sennhauser, "Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3-ω method", Appl. Phys. Lett., 87, (2005), 013108.

[20] T. Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, and Urs Sennhauser, "Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the four-point three- ω method", Nano Lett., 6(8), (2006), pp. 1589-1593.

[21] D. J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S. F. Yoon, J. Ahn, S. G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J. Q. Li, "Thermal conductivity of multiwalled carbon nanotubes", Phys. Rev. B, 66, (2002), 165440.

[22] X. Wang, Z. Zhong, and Jun Xu, "Noncontact thermal characterization of multiwall carbon nanotubes", J. Appl. Phys., 97, (2005), 064302.

[23] T. Borca-Tasciuc, S. Vafaei, D.-A. Borca-Tasciuc, B. Q. Wei, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Anisotropic thermal diffusivity of aligned multiwall carbon nanotube arrays", J. Appl. Phys., 98, (2005), 054309.

[24] X. J. Hu, A. A. Padilla, J. Xu, T. S. Fisher, and K. E. Goodson, "3-Omega Measurements of Vertically Oriented Carbon Nanotubes on Silicon", ASME J. Heat Transf., 128, (2006), pp. 1109-1113.

[25] T. Tong, Y. Zhao, L. Delzeit, A. Kashani, M. Meyyappan, and A. Majumdar, "Dense vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays as thermal interface materials", IEEE Trans. Comp. Pack. Technol., 30(1), (2007), pp. 92-100.

[26] B. A. Cola, J. Xu, C. Cheng, X. Xu, T. S. Fisher, and H. Hu, "Photoacoustic characterization of carbon nanotube array thermal interfaces", J. Appl. Phys., 101, (2007), 054313.

[27] S. Shaikh, L. Li, K. Lafdi, J. Huie, "Thermal conductivity of an aligned carbon nanotube array", Carbon, 45, (2007), pp. 2608-2643.

[28] Y. Son, S. K. Pal, T. Borca-Tasciuc, P. M. Ajayan, and R. W. Siegel, "Thermal resistance of the native interface between vertically aligned multiwalled carbon nanotube arrays and their SiO2/Si substrate", J. Appl. Phys., 103, (2008), 024911.

[29] S. K. Pal, Y. Son, T. Borca-Tasciuc, D.-A. Borca-Tasciuc, S. Kar, R. Vajtai, and P. M. Ajayan, "Thermal and electrical transport along MWCNT arrays grown on Inconel substrates", J. Mater. Res., 23(8), (2008), pp. 2099-2105.

[30] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes", Phys. Rev. B, 59(4), (1999), R2514-2516.

[31] J. Hone, M. C. Llaguno, N. M. Nemes, A. T. Johnson, J. E. Fischer, D. A. Walters, M. J. Casavant, J. Schmidt, and R. E. Smalley, "Electrical and thermal transport properties of magnetically aligned single wall carbon nanotube films", Appl. Phys. Lett., 77(5), (2000), pp. 666-668.

[32] L. Shi, D. Li, C. Yu, W. Jang, Z. Yao, P. Kim, and A. Majumdar, "Measuring Thermal and Thermoelectric Properties of One-Dimensional Nanostructures Using a Microfabricated Device", J. Heat Transf., 125, (2003), pp. 881-888.

[33] J. Hou, X. Wang, P. Vellelacheruvu, J. Guo, C. Liu, H.-M. Cheng, "Thermal characterization of single-wall carbon nanotube bundles using the self-heating 3ω technique, J. Appl. Phys., 100, (2006), 124314.

[34] I.-K. Hsu, R. Kumar, A. Bushmaker, S. B. Cronin, M. T. Pettes, L. Shi, T. Brintlinger, M. S. Fuhrer, and J. Cumings, "Optical measurement of thermal transport in suspended carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., 92, (2008), 063119.

[35] I.-K. Hsu, M. T. Pettes, A. Bushmaker, M. Aykol, L. Shi, and S. B. Cronin, "Optical absorption and thermal transport of individual suspended carbon nanotube bundles", Nano Lett., 9(2), (2009), pp. 590-594.
[36] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, and A. Majumdar, "Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube", Nano Lett., 5(9), (2005), pp. 1842-1846.

[37] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature", Nano Lett., 6(1), (2006), pp. 96-100.

[38] Z. L. Wang, D. W. Tang, X. B. Li, X. H. Zheng, W. G. Zhang, L. X. Zheng, Y. T. Zhu, A. Z. Jin, H. F. Yang, and C. Z. Gu, "Length-dependent thermal conductivity of an individual SWCNT", Appl. Phys. Lett., 91, (2007), 123119.

[39] B. Zhao, D. N. Futaba, S. Yasuda, M. Akoshima, T. Yamada, and K. Hata, "Exploring advantages of diverse carbon nanotube forests with tailored structures systemesized by supergrowth from engineered catalysts", ACS Nano, 3(1), (2009), pp. 108-114.

[40] M. Akoshima, K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Baba, and M. Yumura, "Thermal diffusivity of single-walled carbon nanotube forest measured by laser flash method", Jpn. J. Appl. Phys., 48, (2009), 05EC07.

[41] M. A. Panzer, G. Zhang, D. Mann, X. Hu, E. Pop, H. Dai, and K. E. Goodson, "Thermal properties of metal-coated vertically aligned single-wall nanotube arrays", J. Heat Transf., 130, (2008), 052401.

[42] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, and S. Iijima, "Water-assited highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes", Science, 306, (2004), pp. 1362-1364.

[43] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, and S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", Chem. Phys. Lett., 385, (2004), pp. 298-303.

[44] G. Zhang, D. Mann, L. Zhang, A. Javey, Y. Li, E. Yenimelez, Q. Wang, J. P. McVittie, Y. Nishi, J. Gibbons, and H. Dai, "Ultra-high-yield growth of vertical single-walled carbon nanotubes: Hidden roles of hydrogen and oxygen", Proc. Nat. Acad. Sci., 102, (2005), pp. 16141-16145.

[45] E. Einarsson, H. Shiozawa, C. Kramberger, M. H. Ruemmeli, A. Gruneis, T. Pichler, and S. Maruyama, "Revealing the small-bundle internal structure of vertically aligned single-walled carbon nanotube films", J. Phys. Chem. C, 111(48), (2007), pp. 17861-17864.

[46] ティーラポン・トゥラキットセーリー, エリック・エイナルソン, 項榮, 相川慎也, 趙沛, 塩見淳一郎, 丸山 茂夫, "スピンコーティングを用いた触媒担持法の最適化による垂直配向単層 カーボンナノチューブ膜の合成", 第1回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 東京, (2009), MNM-42.

[47] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami, and T. Edamura, "Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes", Chem. Phys. Lett., 403, (2005), pp. 320-323.

[48] M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, "Phonons in carbon nanotubes", Adv. Phys, 49, (2006), pp. 705-814.

[49] Y. Murakami, E. Einarsson, T. Edamura, and S. Maruyama, "Polarization dependence of the optical absorption of single-walled carbon nanotubes", Phys. Rev. Lett., 94(8), (2005), 087402.

[50] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba, " Optical

Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synth. Met., 103, (1999), pp. 2555-2558.

[51] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, and S. Maruyama, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from in situ measurements", Carbon, 46(6), (2008), pp. 923-930.

[52] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, "Structural (n,m) determination of isolated SWCNTs by Resonant Raman Scattering", Phys. Rev. Lett., 86, (2001), pp. 1118-1121.

[53] S. Chiashi, Ph. D. Dissertation, (2005).

[54] S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Miyauchi, and S. Maruyama, "Temperature dependence of Raman scattering from single-walled carbon nanotubes: Undefined radial breathing mode peaks at high temperatures", Jpn. J. Appl. Phys., 47, (2008), pp. 2010-2015.

[55] Y. Zhang, N. W. Franklin, R. J. Chen, and H. Dai, "Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction", Chem. Phys. Lett., 331(1), (2000), pp. 35-41.

[56] Y. Zhang and H. Dai, "Formation of metal nanowires on suspended single-walled carbon nanotubes", Appl. Phys. Lett., 77(19), (2000), pp. 3015-3017.

[57] H. M. Duong, K. Ishikawa, J. Okawa, K. Ogura, E. Einarsson, J. Shiomi, and S. Maruyama, "Mechanism and optimization of metal deposition onto vertically aligned single walled carbon nanotube arrays", J. Phys. Chem. C, 113, (2009), pp. 14230-14235.

[58] K. L. Chopra, "Thin film phenomena", R. E. Krieger Publishing Co., Huntinton, NY, (1979), p. 137.

[59] H. S. Carslaw and J. C. Jaeger, "Conduction of heat in solids", Oxford, (1959).

[60] D. G. Cahill, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750K: the 3ω method", Rev. Sci. Instrum., 61(2), (1990), pp. 802-808.

[61] S. M. Lee and D. G. Cahill, "Heat transport in thin dielectric films", J. Appl. Phys., 81(6), (1997), pp. 2590-2595.

[62] C. Dames and G. Chen, " 1ω , 2ω , and 3ω methods for measurements of thermal properties", Rev. Sci. Instrum., 76, (2005), 124902.

[63] S. Tanaka, M. Takiishi, M. Takashiri, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto, "Measurements of thermal conductivity of thin films by 3ω method", 44th Natl. Heat Trans. Symp., Japan, (2007), pp. 81-82.

[64] C. Lin, C. Lee, T. Chin, K. Ishikawa, J. Shiomi, and S. Maruyama, "Anisotropic electrical conduction of vertically-aligned single-walled carbon nanotube films", 2nd Int. Conf. New Diam. Nano Carbons (NDNC 2008), (2008).

[65] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, "Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon", Phys. Rev. B, 28(4), (1983), pp. 1928-1934.

[66] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C. N. Lau, A. A. Balandin," Superior thermal conductivity of single-layer graphene", Nano Lett., 8(3), (2008), pp. 902-907.

[67] X. J. Hu, M. A. Panzer, and K. E. Goodson, "Infrared microscopy thermal characterization of opposing carbon nanotube arrays", J. Heat Transf., 129, (2007), pp. 91-93.

[68] W. M. Rohsenow, J. P. Hartnett, Y. I. Cho, "Handbook of Heat Transfer, third edition", Mcgraw-hill, (1998).

[69] 信越化学工業㈱、『放熱用シリコーンカタログ』

[70] S. Périchon, V. Lysenko, Ph. Roussel, B. Remaki, B. Champagnon, D. Barbier, and P. Pinard, "Technology and micro-Raman characterization of thick meso-porous silicon layers for thermal effect microsystems", Sens. Act., 85 (2000) 335.

[71] Y. Murakami and S. Maruyama, "Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces", Chem. Phys. Lett., 422(4), (2006), pp. 575-580.

[72] J. Hone, B. Batlogg, Z. Benes, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, "Quantized phonon spectrum of single-wall carbon nanotubes", Science, 289, (2000), pp. 1730-1733.

[73] R. Xiang, Z. Yang, Q. Zhang, G. Luo, W. Qian, F. Wei, M. Kadowaki, E. Einarsson, and S. Maruyama, "Growth deceleration of vertically aligned carbon nanotube arrays: catalyst deactivation or feedstock diffusion controlled?", J. Phys. Chem. C, 112, (2008), pp. 4892-4896.

[74] W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, and G. L. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity", J. Appl. Phys., 32(9), (1961), pp. 1679-1684.

[75] C. A. Paddock and G. L. Eesley, "Transient thermoreflectance from thin metal films", J. Appl. Phys., 60(1), (1986), pp. 285-290.

[76] 日本熱物性学会,『熱物性ハンドブック』, 養賢堂, (1990).

[77] D. R. Lide, "CRC Handbook of chemistry and physics, 72nd edition", CRC Press, (1991).

[78] N. W. McLachlan, "Bessel functions for engineers (The Oxford engineering science series)", Clarendon press, (1955).

[79] A. Erdelyi, "Tables of integral transforms", McGraw-Hill, (1954).

[80] D. G. Cahill, M. Katiyar, and J. R. Abelson, "Thermal conductivity of a-Si:H thin films", Phys. Rev. B, 50(9), (1994), pp. 6077-6081.

[81] T. Borca-Tasciuc, A. R. Kumar, and G. Chen, "Data reduction in 3ω method for thin-film thermal conductivity determination", Rev. Sci. Instrum., 72(4), (2001), pp. 2139-2147.

[82] A. Bejan, A. D. Kraus, "Heat Transfer Handbook", p. 310. (Chapter 4: Yovanovich M. M., Marotta E. E., "Thermal spreading and contact resistances")

[83] M. M. Yovanovich, Y. S. Muzychka, and J. R. Culham, "Spreading resistance of isoflux rectangles and strips on compound flux channels", J. Thermophys. Heat Transf., 13, (1999), pp. 495-500.

[84] 日本機械学会,『技術資料 流体の熱物性値集』,日本機械学会,(1983).

Appendix I 薄膜の熱伝導特性の測定方法

薄膜の熱伝導特性の測定方法に一般的に用いられる方法は、定常法と非定常法の2種類に大き く分けられる.これらを大きく分けると.定常法は、一定熱流束を加えたり、温度差を一定にす る等により、フーリエの法則 $q''=-k\frac{\partial T}{\partial x}$ を利用して測定をおこなう方法であり、一般に熱伝導率 がもとまる.ここで q''は熱流束、kは熱伝導率、Tは温度、xは位置である.非定常法は、熱入 力としてパルスやサイン、ステップ等を用い、その温度応答により測定する方法である.パルス 加熱を用いる方法としてレーザーフラッシュ法、サーモリフレクタンス法、サイン波による加熱 を用いる方法としてACカロリメトリー法、30法などがある.これらの時間依存を用いる方法につ いては非定常熱伝導方程式 $\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$ より熱拡散率が求まる場合が多いが、方法によっては熱 抵抗や熱伝導率を求められるものもある.ここでαは熱拡散率、tは時間であり、 ρ は密度、 c_p は比熱である.熱拡散率と熱伝導率には $\alpha \equiv k/\rho c_n$ の関係がある.

レーザーフラッシュ法[74]は、レーザーをパルス状に照射する等によりサンプルを加熱しその温 度応答を放射温度計等で測定する方法であり、温度応答が最高温度の半分に達する時間を用いる ハーフタイム法等により熱拡散率が求められる.サーモリフレクタンス法[75]は、反射率が温度に 比例する性質を利用し、レーザーをパルス状あるいはサイン波等で変調して照射してその温度応 答を反射率の変化から測定し、熱拡散率を求める方法である.3ω法は交流定電流を用いて通電加 熱し、電圧に現れる3ω成分から熱伝導率を測定する方法である.3ω法については3章および Appendix IIIにて詳細に述べる.

Appendix II 各種物性值

300 Kでの次の物性値について, [76]よりの引用である.

石英ガラス

・密度	$2.19 \times 10^{6} \text{ kgm}^{-3}$
・比熱	$0.74 \text{ Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$
(・熱伝導率	$1.38 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)

シリコン

・密度	$2.33 \times 10^{6} \text{ gm}^{-3}$
・比熱	0.713 Jg ⁻¹ K ⁻¹

25℃での次の物性値について, [77]よりの引用である.

アルミニウム

・密度	$2.70 \times 10^{6} \text{ gm}^{-3}$
・比熱	0.897 Jg ⁻¹ K ⁻¹
(・熱伝導率	237 Wm ⁻¹ K ⁻¹)

ニッケル

・密度	$8.90 \times 10^{6} \text{ gm}^{-3}$
・比熱	0.444 Jg ⁻¹ K ⁻¹
(・熱伝導率	90.7 $Wm^{-1}K^{-1}$)

Appendix III 3ω法についての式展開

3ω法はCahillにより詳細に原理が明らかになっている[60]. ここでは解析解の導出の詳細な式展開について改めて行った.

A.3.1. 無限に細いヒーター線についての解

円筒形座標での熱伝導方程式は次のよう

になる.

$$\frac{\partial v}{\partial t} = \alpha \left(\frac{\partial^2 v}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial r} \right)$$

ここでνは温度, αは熱拡散率である. 偏微分方程式を解くにあたりまず位置依存 成分と時間依存成分を変数分離する.

$$v = U(r)e^{i2\omega t}$$

これを熱伝導方程式に代入すると,

$$\frac{d^{2}U}{\partial r^{2}} + \frac{1}{r}\frac{dU}{dr} - q^{2}U = 0$$

ここで $q^{-1} = \sqrt{\frac{\alpha}{i2\omega}}$ とし, 熱拡散長あるい

Fig. A.1 Schematic of the line heater on substrate

は熱浸透深さという.

$$R = qr$$
を代入すると、

$$\frac{d^2U}{\partial R^2} + \frac{1}{R}\frac{dU}{dR} - U = 0$$

この微分方程式は変形ベッセル関数で解くことができる. $U(r) = C_1 I_0(qr) + C_2 K_0(qr)$

ここで C_1 及び C_2 は定数である.

A.3.2. 境界条件について

第一の境界条件として,無限遠において温度変動が0に達すること,第二の境界条件として r=bにおいてヒーターからの熱流束を仮定する.

1.
$$r \to \infty, U(r) \to 0$$

2. $\frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{Q}{\partial r}$

2.
$$\left. \frac{\partial r}{\partial r} \right|_{r=b} = -\frac{\partial}{A\lambda}$$

第一の境界条件より、変形ベッセル関数 $I_0(qr)$ が $r \rightarrow \infty$ において発散することから $C_1 = 0$ である.

$$:. U(r) = C_2 K_0(qr)$$

面積 $A = l n b$ を代入し、熱流束 $\frac{Q}{A}$ は次のようになっている. $\frac{Q}{A} = \frac{P}{l n b}$

$$P = RI^{2} = RI_{0}^{2} \cos^{2} \omega t = RI_{0}^{2} \frac{1}{2} (1 + \cos 2\omega t)$$

である.ここで定数項(直流成分の加熱の影響)については削ってしまい,周波数成分について 考える.

$$P = RI^{2} = RI_{0}^{2} \cos^{2} \omega t = RI_{0}^{2} \frac{1}{2} e^{i2\omega t}$$

(この定数項, すなわち供給されたパワーが温度上昇を引き起こしている部分についても測定時に 検討する必要がある.)

$$\frac{\partial v}{\partial r}\Big|_{r=b} = e^{i2\omega t} \frac{dU(b)}{dr} = -\frac{P}{l\pi b\lambda}$$

$$C_2 = -\frac{P}{l\pi b\lambda} \frac{1}{e^{i2\omega t} \frac{d}{dr} K_0(qr)}\Big|_{r=b} = -\frac{RI_0^2 \frac{1}{2} e^{i2\omega t}}{e^{i2\omega t} l\pi b\lambda \frac{d}{dr} K_0(qr)}\Big|_{r=b} = -\frac{RI_0^2 \frac{1}{2}}{l\pi \lambda bq K_1(qb)}$$

ここで次の関係を用いた[78]. $\frac{d}{dr}K_0(qr) = -qK_1(qr)$. z = qb と定義する. $b \approx 0$ であることから $z \approx 0$ となることを考えると Fig. A.2 より $\lim_{z \to 0} zK_1(z) = 1$ である. よって



Fig. A.2 Modified Bessel function of the second kind of order 1 multiplied by z, around 0.

A.3.3. 変形ベッセル関数の近似について

 $qr \approx 0$ であるので、変形ベッセル関数は次式の近似ができる.

$$K_0(qr) = -\left(\ln\frac{qr}{2} + \gamma\right)I_0(z) + \cdots$$
$$\cong -\ln qr + \ln 2 - \gamma$$

ここで γ はEuler定数であり $\gamma = 0.5772...$ である.

$$q^{-1} = \sqrt{\frac{\alpha}{i2\omega}}$$
を代入すると、

$$K_0(qr) \cong \frac{1}{2} \ln \alpha - \ln r + \ln 2 - \gamma - \frac{1}{2} \ln 2\omega - \ln i$$

$$= \frac{1}{2} \ln \alpha - \ln r + \frac{1}{2} \ln 2 - \gamma - \frac{1}{2} \ln \omega - i\frac{\pi}{4}$$

A.3.4. 有限の線幅への拡張

畳みこみを用いて有限の線幅を表現する. 有限の線幅のヒーターについて熱が-b < x < bにおいて発生する. $\int_{-\infty}^{\infty} h(x) dx = 1$ として次の定義を行う.

$$h(x) = \begin{cases} 1/2b, (-b < x < b) \\ 0, (x < -b, b < x) \end{cases}$$

無限小の線幅での温度 $U(x) \ge h(x) \ge 0$ コンボリューションを行い有限の線幅へ拡張する. ($r = (x^2 + y^2)^{1/2} \ge 1$, y = 0).

$$U(k) = \int_{-\infty}^{\infty} U(x)e^{ikx} dx$$
$$= \frac{P}{2l\pi\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} K_0(qx)e^{ikx} dx$$

 $\int_{-\infty}^{\infty} K_0(qx) \sin(kx) dx = 0 \ \ \mathcal{C} \ \ \mathcal{B} \ \ \mathcal{Y} \ , \ \ [79] \ \ \mathcal{L} \ \ \mathcal{Y} \ \int_{0}^{\infty} K_0(qx) \cos(kx) dx = \frac{\pi}{2} \left(k^2 + q^2\right)^{-\frac{1}{2}} \ \ \mathcal{C} \ \ \mathcal{B} \ \ \mathcal{S} \ \mathcal{O} \ \ \mathcal{C} \ ,$

$$U(k) = \frac{P}{2l\pi\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} K_0(qx) \cos(kx) dx$$
$$= \frac{P}{2l\pi\lambda} 2 \int_0^{\infty} K_0(qx) \cos(kx) dx$$
$$= \frac{P}{2l\lambda} \left(k^2 + q^2\right)^{-\frac{1}{2}}$$

次に*h*(*x*) について,

$$H(k) = \int_{-\infty}^{\infty} h(x)e^{ikx} dx$$
$$= \int_{-b}^{b} \frac{e^{ikx}}{2b} dx$$
$$= \left[\frac{e^{ikx}}{i2bk}\right]_{-b}^{b}$$
$$= \frac{e^{ikb} - e^{-ikb}}{i2bk}$$
$$= \frac{1}{bk} \frac{e^{ikb} - e^{-ikb}}{2i}$$
$$= \frac{\sin kb}{kb}$$

これらのコンボリューションをとると,

$$U_{fin}(x) = U(x) * h(x) = F^{-1}[U(k)H(k)]$$

$$= F^{-1}\left[\frac{P}{2\ell\lambda}\frac{1}{(k^2+q^2)^{1/2}}\frac{\sin kb}{kb}\right]$$

$$= \frac{P}{2\ell\lambda}F^{-1}\left[\frac{\sin kb}{kb(k^2+q^2)^{1/2}}\right]$$

$$= \frac{P}{2\ell\lambda}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin kb}{kb(k^2+q^2)^{1/2}}e^{ikx}dk$$

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\sin kb}{kb(k^2+q^2)^{1/2}}\sin(kx)dk = 0 \ \text{Total} \ \text{Tot$$

 $\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin k\theta}{kb(k^2 + q^2)^{1/2}} \sin(kx) dk = 0 \quad \forall b \leq b \leq b,$ $U_{-\infty} = \int_{-\infty}^{\infty} \sin kb \cos kx \quad dt$

$$U_{fin}(x) = \frac{F}{4\pi\ell\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin k\partial \cos kx}{kb(k^2 + q^2)^{1/2}} dk$$

-b < x < bにおいて平均をとる.

$$U_{heater} = \frac{1}{2b} \int_{-b}^{b} U_{fin}(x) dx$$

= $\frac{P}{4\pi\ell\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin kb}{kb(k^2 + q^2)^{1/2}} dk \frac{1}{2b} \int_{-b}^{b} \cos kx dx$
= $\frac{P}{4\pi\ell\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin kb}{kb(k^2 + q^2)^{1/2}} \frac{1}{2b} \frac{2\sin kb}{k} dk$
= $\frac{P}{4\pi\ell\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2 kb}{(kb)^2 (k^2 + q^2)^{1/2}} dk$
= $\frac{P}{2\pi\ell\lambda} \int_{0}^{\infty} \frac{\sin^2 kb}{(kb)^2 (k^2 + q^2)^{1/2}} dk$

ここで、積分の部分は次のように近似できる[60].
$$\int_0^\infty \frac{\sin^2 kb}{(kb)^2 (k^2 + q^2)^{1/2}} dk = -\ln qb + \eta$$

数値計算を行い η の値を求める. 熱浸透深さ $q^{-1} = \sqrt{\alpha/i2\omega} = \sqrt{\alpha/i4\pi}$ であり, 周波数 fを変化させて積分を解いた. なおここでは, 無限大まで積分するかわりに10/bまで積分を行った. グラフより有限幅である影響が高い周波数で出ていることが分かる. 低い周波数では η が一定となり値が推定できる.

 $\eta \cong 0.923$



Fig. A.3 Numerical solutions of the integral formulas.

A.3.5. V_{3w}の導出

$$R = R_{0} + \frac{dR}{dT} \Delta T = R_{0} \left(1 + \frac{1}{R_{0}} \frac{dR}{dT} \Delta T \right) = R_{0} \left(1 + \alpha \Delta T \right)$$

ここで $\alpha = \frac{1}{R_{0}} \frac{dR}{dT}$ は温度係数である.
$$V = IR = I_{0} \cos \omega t R_{0} \left(1 + \alpha \Delta T \right)$$

ここに $\Delta T = U(b)e^{i2\omega t} = |U(b)|e^{i(2\omega t + \angle U(b))}$ を代入する.
$$V = IR = \operatorname{Re}[I_{0} \cos \omega t R_{0} \left(1 + \alpha U(b)e^{i2\omega t} \right)]$$
$$= I_{0} \cos \omega t R_{0} \left(1 + \alpha U(b)e^{i2\omega t} \right)$$

$$= I_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha |U(b)| (\cos(\omega t + \angle U(b)) + \cos(3\omega t + \angle U(b)))$$
$$= I_0 R_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha |U(b)| (\cos(\omega t + \angle U(b)) + \cos(3\omega t + \angle U(b)))$$

$$V_{3\omega} = \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha |U(b)| \cos(3\omega t + \angle U(b))$$

上記の方程式は次の式で解ける.
$$I = I_0 \cos(\omega t + \varphi_1)$$

 $V = IR = I_0 \cos(\omega t + \varphi_1)R_0(1 + \alpha\Delta T)$
ここに $\Delta T = U(b)e^{i2(\omega t + \varphi_1)} = |U(b)|e^{i(2\omega t + 2\varphi_1 + \angle U(b))}$ を代入する $(P \propto e^{i2(\omega t + \varphi_1)}$ であるから)
 $V = IR = \operatorname{Re}[I_0 \cos(\omega t + \varphi_1)R_0(1 + \alpha U(b)e^{i2\omega t + 2\varphi_1})]$
 $= I_0 \cos(\omega t + \varphi_1)R_0(1 + \alpha|U(b)|\operatorname{Re}[e^{i(2\omega t + 2\varphi_1 + \angle U(b))}])$

$$= I_0 R_0 \cos(\omega t + \varphi_1) + \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha |U(b)| (\cos(\omega t + \varphi_1 + \angle U(b)) + \cos(3\omega t + 3\varphi_1 + \angle U(b)))$$
$$V_{3\omega} = \frac{1}{2} I_0 R_0 \alpha |U(b)| \cos(3\omega t + 3\varphi_1 + \angle U(b))$$

測定された3倍高調波成分の角度情報より,

$$V_{3\omega} \propto \cos(3\omega t + \varphi_3),$$

$$\angle U(b) = \varphi_3 - 3\varphi_1$$

$$U(b) = \frac{P}{2l\pi\lambda} K_0(qb) = \frac{P}{2l\pi\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln \alpha - \ln b + \frac{1}{2} \ln 2 - \gamma - \frac{1}{2} \ln \omega - i\frac{\pi}{4} \right)$$
$$= \frac{P}{2l\pi\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln \alpha - \ln b + \frac{1}{2} \ln 2 - \gamma - \frac{1}{2} \ln 2\pi f - i\frac{\pi}{4} \right)$$
$$= \frac{P}{2l\pi\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln \alpha - \ln b - \gamma - \frac{1}{2} \ln \pi - \frac{1}{2} \ln f - i\frac{\pi}{4} \right)$$
$$\frac{dU(b)}{d\ln f} = \frac{P}{2l\pi\lambda} \left(-\frac{1}{2} \right) = -\frac{P}{4l\pi\lambda}$$
$$\lambda = -\frac{P}{4l\pi\frac{dU(b)}{d\ln f}}$$

あるいは単純に,

$$U(b, f_1) - U(b, f_2) = \frac{P}{2l\pi\lambda} \left(-\frac{1}{2} \ln f_1 + \frac{1}{2} \ln f_2 \right) = \frac{P}{4l\pi\lambda} \ln \frac{f_2}{f_1}$$
$$\lambda = \frac{P}{4l\pi} \frac{\ln \frac{f_2}{f_1}}{U(b, f_1) - U(b, f_2)}$$

A.3.7. 虚数成分からの熱伝導率の導出

$$U(b) = \frac{P}{2l\pi\lambda} K_0(qb)$$

= $\frac{P}{2l\pi\lambda} \left(\frac{1}{2} \ln \alpha - \ln b - \gamma - \frac{1}{2} \ln \pi - \frac{1}{2} \ln f - i\frac{\pi}{4} \right)$
Im $[U(b)] = \frac{P}{2l\pi\lambda} \left(-\frac{\pi}{4} \right) = -\frac{P}{8l\lambda}$
 $\lambda = -\frac{P}{8l \operatorname{Im}[U(b)]}$

注源について

$$I(t) = \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)}$$

$$R_{sample}(t) = 3 \times R_e(t)$$

$$R_{e} = R_{e0} + \frac{dR_{e}}{dT}\Delta T = R_{e0} \left(1 + \frac{1}{R_{e0}} \frac{dR_{e}}{dT}\Delta T\right) = R_{e0} \left(1 + \alpha \Delta T\right)$$

ここで $\alpha = \frac{1}{R_{0}} \frac{dR}{dT}$ は温度係数である.



Fig. A.4 Schematic of 30mega circuit resistances.

$$\begin{split} V &= IR_e = \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} R_e = \frac{V_s(t)}{(R_b + 3R_{e0} + 3R_{e0}\alpha\Delta T)} R_{e0}(1 + \alpha\Delta T) \\ &= \frac{V_s(t)}{(R_b + 3R_{e0})(1 + \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}}\alpha\Delta T)} R_{e0}(1 + \alpha\Delta T) \\ &\approx \frac{V_s(t)}{R_b + 3R_{e0}} R_{e0}(1 + \alpha\Delta T)(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}}\alpha\Delta T) \\ &= \frac{V_s(t)}{R_b + 3R_{e0}} R_{e0} \bigg(1 + \bigg(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} \bigg) \alpha\Delta T - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} (\alpha\Delta T)^2 \bigg) \\ &= \frac{V_s(t)}{R_b + 3R_{e0}} R_{e0} \bigg(1 + \bigg(1 - \frac{R_{sample}}{R_{total}} \bigg) \alpha\Delta T - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} (\alpha\Delta T)^2 \bigg) \\ &= \frac{V_s(t)}{R_b + 3R_{e0}} R_{e0} \bigg(1 + \bigg(1 - \frac{R_{sample}}{R_{total}} \bigg) \alpha\Delta T - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} (\alpha\Delta T)^2 \bigg) \\ &= \lambda S(t) \otimes \Sigma T \otimes S \bigg(\frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} \bigg) z_{true} = Z_{apparent} \bigg(1 - \frac{R_{sample}}{R_{total}} \bigg)^{-1} \ge \Xi \pm \lambda T \nabla S [62]) \end{split}$$

上の方程式より、真の温度振動は次のように計算される.

$$\Delta T_{true} = \Delta T_{apparent} \left(1 - \frac{R_{sample}}{R_{total}} \right)^{T}$$

しかしながら、本実験のシステムにおいては、

$$V_{series}(t) = IR_{series} = \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)}R_{series} = \frac{V_s(t)}{(R_b + 3R_{e0} + 3R_{e0}\alpha\Delta T)}R_{series}$$

$$= \frac{V_s(t)}{(R_b + 3R_{e0})(1 + \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}}\alpha\Delta T)}R_{series}$$

$$\approx \frac{V_s(t)}{R_b + 3R_{e0}}R_{series}(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}}\alpha\Delta T)$$

二つの差動アンプの出力を差し引けるよう直列抵抗にあらわれる電圧を m 倍する.

$$R_{e0} = mR_{series}$$

$$V(t) - mV_{series}(t) = \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} R_{e0} \left(1 + \left(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} \right) \alpha \Delta T - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} (\alpha \Delta T)^2 \right)$$
$$- \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} mR_{series} \left(1 - \frac{3R_{e0}}{R_b + 3R_{e0}} \alpha \Delta T \right)$$
$$\approx \frac{V_s(t)}{R_b + R_{sample}(t)} R_{e0} \alpha \Delta T$$

このシステムでは、結果としてDames[62]の述べるcorrection factorは考える必要がなくなる.しかしながら、直列抵抗 R_{series} にも温度係数が存在するので、ここの影響については注意する必要があ

る.

A.3.8. 薄膜の熱伝導率の導出

Cahillら[80]によると, 熱伝導率が既知である基板上の薄膜の熱伝導率は次の方程式で示される. このとき薄膜の熱伝導率は基板の熱伝導率と比べて十分小さい必要がある.

$$\begin{split} \Delta T_{film} &= \Delta T_{film+substrate} - \Delta T_{substrate} \\ \Delta T_{film} &= \frac{P}{2bl} R_{th} \end{split}$$

ここで、熱抵抗は $R_{th} = \frac{d_F}{\lambda_F} + TBR_{film~electrode} + TBR_{film~substrate}$ である.

界面熱抵抗を無視できるとすると

$$\Delta T_{film} = \frac{P}{l} \frac{d_F}{2b\lambda_F}$$

であり,

$$\lambda_{F} = \frac{P}{l} \frac{d_{F}}{2b} \frac{1}{\Delta T_{film}} = \frac{P}{l} \frac{d_{F}}{2b} \frac{1}{\Delta T_{film+substrate}} - \Delta T_{substrate}$$

となる.

Appendix IV 3ω法に用いるヒーター設計,その他の計算・測定

A.4.1. ヒーター幅, 周波数レンジの選択について

ヒーター幅及び周波数レンジを決定するに当たり、[81]の3章を用いる.このとき薄膜部分を無 視して基板単体として考える.

熱浸透厚さは基板に比べて十分大きくないと、基板の下部の影響が出てしまう.また熱浸透厚 さにくらべてヒーター幅が十分小さくないと、ヒーターが線熱源とみなせなくなる、つまりヒー ターの内部の伝熱の影響が出てしまう.よって以下が条件として必要である.

 $b << q^{-1} << d_s$

d。は基板厚さを示し, *b*はヒーター幅の半分である.

ここでガラス基板は熱的に等方的な材料である. [81]の3章より,bは q^{-1} に比べて5倍小さい (z = qb = 0.2)とヒーターが有限のサイズを持っているためにおこる効果が十分小さいとみなせ, また q^{-1} は d_c とくらべて5倍小さいのであれば,基板の下部の効果が十分小さいとみなせる.

これらの条件を考えると、基板の厚さが $d_s = 500 \mu m$ であるから熱浸透厚さを $q^{-1} = 100 \mu m$ とし、 ヒーターの幅の半分の値 $b = 20 \mu m$ と設定するのがよいと考えられる.よってヒーター幅は $2b = 40 \mu m$ と設定した.

熱浸透厚さ $q^{-1} = 100 \ \mu\text{m}$ より、 $q^{-1} = \left|\sqrt{\alpha/i2\omega}\right|$ から $f = \omega/2\pi = \alpha/4\pi \left(q^{-1}\right)^2$ であり、ガラスの熱伝導率 $\lambda = 1.38 \ \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、比熱 $c = 0.74 \ \text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、密度 $\rho = 2.19 \times 10^6 \ \text{gm}^{-3}$ より(Appendix I参照)ガラスの熱拡散率 $\alpha = \lambda/\rho c = 8.5 \times 10^{-7} \ \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 、これらから周波数fは7 Hzである、この周辺の周波数領域で測定を行う、

A.4.2. 薄膜の層中(VA-SWNT層中)にて熱が広がる影響について

 k_{F_x} 及び k_{F_y} はそれぞれX軸方向,Y軸方向の熱伝導率である.熱伝導率の比として $k_{F_{xy}} = k_{F_x} / k_{F_y}$ を定義する.薄膜3オメガ法においては横方向の熱が逃げる影響が測定誤差の主 因になる.よって $k_{F_x} << k_{F_x}$ となることが必要である.

熱伝導率の縦横比についてはMaruyamaらにより分子動力学シミュレーションを用いた研究が ある.Brennerポテンシャルを用いた分子動力学によりナノチューブバンドル中でのナノチューブ 間の熱コンダクタンス解析が行われており、1.0×10⁷ Wm⁻²K⁻¹という値が求められている[13].こ の値から理想的な条件のナノチューブバンドルの場合、軸方向と直径方向の熱伝導率の比が100:1 以上ということができる.また、VA-SWNT膜においてはSWNTバンドルが間隔をおいて直立して いる形状であるので、VA-SWNTの膜としての横方向と縦方向の比はそれ以上になることが考えら れる.

一方、VA-SWNTの電気伝導度の実験による測定例があり、VA-SWNTの縦方向と横方向の電気 伝導度の比 σ_v / σ_l は10²前後のオーダーである[64]ので、電気伝導度と熱伝導率に類似性があるこ とを考慮すると縦方向と横方向の熱伝導率の比は10²前後のオーダーであることも予測される.

横方向の影響を考えた温度差 ΔT はBorcaらによると次のように表現される[81]. ここでFを薄膜とし、Sを基板すなわち石英ガラス基板とする.

$$\Delta T_{F} = T_{F+S} - T_{F} = \frac{pd_{F}}{2blk_{F_{y}}}CS$$
ここで $C = 1 - \frac{k_{F_{x}}k_{F_{y}}}{k_{S^{2}}}, \quad S = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{\sin^{2}\lambda}{\lambda^{3}} \frac{\tanh(\lambda\beta_{F})}{\left(1 + \left(\sqrt{k_{F_{x}}k_{F_{y}}}/k_{S}\right)\tanh(\lambda\beta_{F})\right)\beta_{F}}d\lambda, \quad \beta_{F} = \sqrt{k_{F_{xy}}}\frac{d_{F}}{b}$ であり、 d_{F} は膜厚でありりはヒーターの幅の半分である.

実際のVA-SWNT膜の熱伝導率と以上の式で1次元に近似した熱伝導率を比較すると, $\frac{k_{F_y}}{k_{1D}} = CS$ である. $k_{F_x}/k_{F_y} = 1/100$ であるとして, $k_{F_y} = 1$ Wm⁻¹K⁻¹とすると, $C = 1 - \frac{k_{F_x}k_{F_y}}{k_{r_y}} = 0.99 \cong 1$ となり, $\frac{k_{F_y}}{k_{1D}} = S = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\sin^2 \lambda}{\lambda^3} \frac{\tanh(\lambda \beta_F)}{\beta_F} d\lambda$ である.

(この積分式は,3%の誤差でもって $(1+0.38eta_F)^{-1}$ で近似できる.)

$$\beta_F = \sqrt{k_{F_{xy}}} \frac{d_F}{b} = \sqrt{0.01} \frac{10 \times 10^{-6} [m]}{20 \times 10^{-6} [m]} = 0.05$$

このとき, Sの積分範囲を0~100とすると $\frac{k_{F_y}}{k_{1D}} = 0.98$ と計算される. つまり上記の仮定の下では

2%程度が横方向への影響としてきいてくる.

A.4.3. ヒーターの熱容量の効果(及び界面熱抵抗の効果)

ヒーターの熱容量の効果はBorcaらによると次の γ 及び σ により示される[81].

$$\gamma = \frac{(\rho c)_h}{(\rho c)_s} \frac{d_h}{b}, \ \sigma = \frac{R_{th}k_s}{b}$$

ここでは d_h をヒーターの厚さとしSを基板すなわち石英ガラス基板とする.

$$\gamma = \frac{(\rho c)_h}{(\rho c)_s} \frac{d_h}{b} = \frac{2.7 \times 10^6 [g/m^3] \times 0.897 [J/gK]}{2.19 \times 10^6 [g/m^3] \times 0.74 [J/gK]} \frac{800 \times 10^{-9} [m]}{20 \times 10^{-6} [m]} = 0.06$$

$$\sigma = \frac{R_{th} k_s}{b} = \frac{10^{-5} [m^2 K W^{-1}] \times 1.38 [W m^{-1} K^{-1}]}{20 \times 10^{-6} [m]} = 0.69$$

[81]より, γの値が十分小さいため qb が適正な値であれば影響がない.

A.4.4. 定常熱流束成分によるヒーターの温度上昇について

サンプルに交流をかけたときに発生する電力は次のように表される.

$$P = RI^{2} = RI_{0}^{2} \cos^{2} \omega t = RI_{0}^{2} \frac{1}{2} (1 + \cos 2\omega t)$$

投入電力の定常成分は以下である.

$$P_{const} = RI_0^2 \frac{1}{2}$$

[82,83]の"strip on a finite channel with cooling, isoflux distribution"を用いる.



Fig. A.4.1 Schematics of "strip on a finite channel with cooling, isoflux distribution".

・投入電力
 ・ 投入電力
 ・ 奥行き方向の長さ
 P = 13×10⁻³/2W=6.5×10⁻³/2W
 L = 2 mm = 2×10⁻³ m

計算結果:

・熱抵抗 R_s = 467 KW⁻¹

A.4.5 実験的に測定された直流成分による温度上昇

直流電圧をサンプルにかけ,抵抗を測定することにより温度上昇を測定した.温度係数より, 温度上昇は次のように表される.

$$\Delta T = \frac{R(T) - R_0}{\alpha}$$

Fig. A.4.2は石英ガラスについて温度上昇を測定したグラフである.



Fig. A.4.2 Temperature rise of the bare fused quartz., induced by DC component. Uprised data around 0 W/m is an artifact caused by several tens to hundreds of microvolts offset of the multimeter.

A.5.1. 自然対流の影響について

垂直平板での自然対流の影響をChapter 4.12 [68]の"Vertical Plate with uniform $T_w \& T_{\infty}$, $\varsigma = 90^{\circ}$ "に沿って計算する.

薄い層の層流についてのNusselt数 Nu^{T} は,

$$Nu^T = C_\ell Ra^{1/4}$$

ここで $\overline{C_{\ell}} = \frac{0.671}{\left[1 + \left(0.492/\operatorname{Pr}\right)^{9/16}\right]^{4/9}}$ であり, 空気のPrandtl数 Pr = 0.71 を代入すると

 $C_{\ell} = 0.515$ である. (Chapter 4.8, Table 4.1 [68]).

発達した層流のNusselt数は,

$$Nu_{\ell} = \frac{2.0}{\ln(1 + 2.0 / Nu^{T})}$$

Rayleigh数は次のように定義されている.

$$Ra = \frac{g\beta\Delta TI}{M\alpha}$$

空気について,動粘性係数は $v = 16 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}[84]$,熱拡散率は $\alpha = 22 \text{ mm}^2 \text{s}^{-1}[84]$,重力は $g = 9.8 \text{ ms}^{-2}$ であり,熱膨張率は $\beta = 3.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ である.

L=2 mm及び ΔT = 300 K, Ra = 6.2×10³を代入すると,

$$Nu^{T} = 4.6$$
$$Nu_{\ell} = 5.5$$

Nusselt数は定義より $Nu = hL/\lambda$ である. 代入すると熱伝達率は $h = Nu\lambda/L = 50$ Wm⁻²K⁻¹となる.

熱流束は $q''=h\Delta T = 1.5 \times 10^4 \text{ Wm}^2$ である.よって対流による熱流束はナノチューブを通して 伝わる熱流束と比べ1~2桁小さいので、対流による影響は無視可能である.

A.5.2. 放射の影響について

アルミの放射率は、文献値として0.05や0.1である[68]が、VA-SWNTに蒸着したアルミ面はバル ク金属と比べて若干色が異なる.これは第二章で見られるように表面が粗いためと考えられるが、 放射率は平滑な表面と比べて高めだろうと考えられる.仮に最も高い仮定をして \mathcal{E}_{Al} =1とし、放 射による熱流束は以下のようになる. σ はステファン一ボルツマン定数である.

$$q_{rad} '' = \varepsilon \sigma T^{4}$$

= 1 × 5.67 × 10⁻⁸ [W / m²K⁴] × (600[K])⁴
= 7.3 × 10³ [W / m²]

これはナノチューブ側におこっている熱伝導による熱流束と比べて十分小さい.よって放射の 影響は無視可能である.