

# カーボンナノチューブ垂直配向膜を透過する気体分子の散乱挙動\*

川崎淳平<sup>\*1</sup>, 原田裕士<sup>\*1</sup>, 杵淵郁也<sup>\*2</sup>, 石川桂<sup>\*2</sup>,  
塩見淳一郎<sup>\*2</sup>, 高木周<sup>\*2</sup>, 丸山茂夫<sup>\*2</sup>, 松本洋一郎<sup>\*2</sup>

## Scattering Process of Transmitted Gas Molecules through Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Arrays

Jumpei KAWASAKI<sup>\*3</sup>, Yushi HARADA, Ikuya KINEFUCHI,  
Kei ISHIKAWA, Junichiro SHIOMI, Shu TAKAGI, Shigeo MARUYAMA,  
and Yoichiro MATSUMOTO

<sup>\*3</sup> Department of Mechanical Engineering, The University of Tokyo  
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-8656, Japan

Scattering process of gas molecules on vertically aligned single-walled carbon nanotube (VA-SWNT) films was investigated using molecular beam technique. The surface modification with VA-SWNT films was found to significantly enhance energy accommodation of helium molecules, which tends to be inefficient even on contaminated or rough surfaces because of the large mass mismatch between helium and surface atoms. Our results indicate that the surface modification with VA-SWNT films is promising for enhancing heat transfer across surfaces in micro/nanoscale devices. The efficient energy transfer originates from high porosity of the films, which enables gas molecules to penetrate into the film and have multiple collisions with SWNTs. In order to reveal the scattering process within the film, we also conducted the measurements with freestanding VA-SWNT films. Even for the film as thin as 0.1  $\mu\text{m}$ , most of the molecules are well accommodated and are reflected or transmitted diffusively through the film while few molecules are transmitted without any interaction.

*Key Words* : Rarefied Gas, Gas-Surface Interaction, Molecular Beam, Interfacial Phenomena, Heat Transfer Enhancement, Carbon Nanotube

### 1. 緒 言

近年、マイクロ・ナノデバイスの研究開発の進展に伴い、電力密度の増加に対応するための効果的な除熱技術が求められている<sup>(1)</sup>。系のスケールが小さくなると、熱輸送が界面熱抵抗に支配されるようになるため、界面現象の理解と制御が不可欠である。

筆者らは、固-気界面における熱輸送の促進を目的として、単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube, SWNT) 垂直配向膜<sup>(2)</sup>による表面修飾に注目した。SWNT 垂直配向膜は、高い熱伝導率を示す SWNT が林のように並んだ比表面積の大きい内部構造をしており、気体分子が膜内部に入り込んで SWNT 表面と多数回衝突することによって、気体分子 - 固体表面間のエネルギー交換が促進されることが予

想される。

そこで本研究では、SWNT 垂直配向膜で覆われた石英表面における気体分子の散乱過程を分子線散乱実験<sup>(3)</sup>により調べ、気体分子 - 固体表面間のエネルギー交換について評価した。さらに、フリースタンディング SWNT 垂直配向膜<sup>(4)</sup>を反射・透過する気体分子の計測を行い、膜の表層および内部における散乱過程について検討した。

### 2. 実験方法

**2-1 試料表面** 試料としては、アルコールCCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) 法<sup>(2)</sup>によって石英基板上に生成した SWNT 垂直配向膜 (as-grown 膜) と、膜を穴開きサンプルホルダ (材質:SUS304) に転写したフリースタンディング SWNT 垂直配向膜<sup>(4)</sup>を用いた (図 1 a, b)。膜の大部分は SWNT が基板法線方向へ配向しているのに対し、表面付近ではランダムに配向している (図 1 c-e)。膜の空隙率は約 97 % と見積もられている<sup>(5)</sup>。

\*原稿受付 年 月 日

<sup>\*1</sup> 学生員, 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1)

<sup>\*2</sup> 正員, 東京大学大学院工学系研究科

E-mail: kawasaki@fel.t.u-tokyo.ac.jp

## 2・2 分子線散乱実験

図2に示すように、超高真空容器内に保持された試料表面に対し、ヘリウム分子線（平均並進エネルギー0.06 eV、並進温度 10 K）を照射した。As-grown 膜では表面において反射した分子を、フリースタンディング膜では反射分子と透過分子の両方を四重極質量分析計（Quadrupole mass spectrometer, QMS）により検出した。

分子線はチョップにより周期 5000  $\mu\text{s}$  でパルス変調されており、チョップを通過した気体分子が QMS に到達するまでの飛行時間分布が計測できる。計測される飛行時間分布はチョップ - 試料表面間 (141 mm) および試料表面 - QMS 間 (186 mm) の飛行時間分布の畳み込みで表される。前者は既知であるので、計測結果より後者が求められ、散乱後の気体分子の速度分布が得られる。

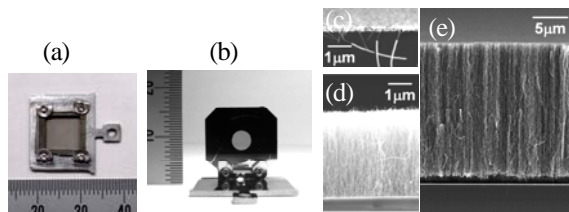


Fig. 1 An as-grown (a) and a free-standing film (b) of vertically aligned single-walled carbon nanotubes (VA-SWNTs), and side-view SEM images of the films with thicknesses of 0.1  $\mu\text{m}$  (c), 4  $\mu\text{m}$  (d), and 20  $\mu\text{m}$  (e).

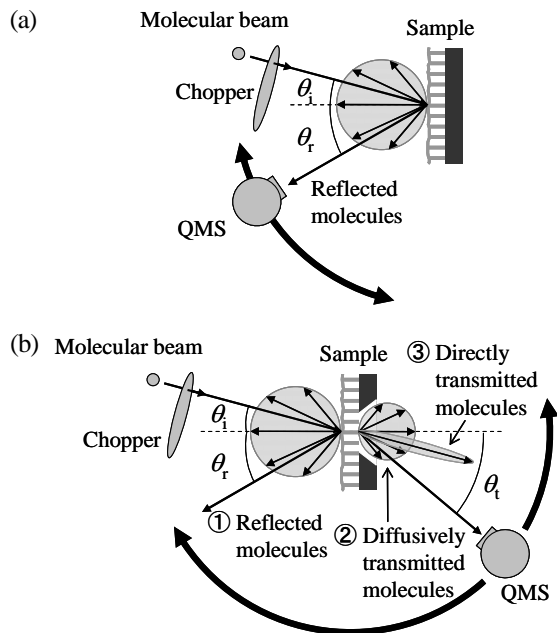


Fig. 2 The schematic illustrations of experiments with an as-grown film (a) and a free-standing film (b).

## 3. 結果と考察

### 3・1 As-grown 膜に対する測定

厚さ 4  $\mu\text{m}$  の as-grown 膜と裸の石英基板におけるヘリウム分子の散乱を比較することで、膜による修飾が気体分子の散乱挙動に与える影響を調べた。両者の散乱角度分布は、分子線入射角の影響を失った等方的なコサイン分布に従った。しかし、散乱分子の平均並進エネルギーに注目すると、石英基板上で散乱された分子は入射分子線のエネルギーに近く、表面とのエネルギー適応の程度が低いのに対し、膜で修飾された表面において散乱された分子は、表面に良く適応していることが分かった (図3)。

散乱によるエネルギー交換の程度を表す指標として、エネルギー適応係数  $\alpha = (E_i - E_r)/(E_i - E_s)$  を計算した。ここで  $E_i$  は入射分子、 $E_r$  は反射分子の平均並進エネルギー、 $E_s$  は表面温度に相当するエネルギーである。測定された散乱角度分布と、各散乱角における平均並進エネルギーから、 $E_r$  を見積もった。固体表面を構成する原子との質量差に起因して、ヘリウム分子は一般には固体表面に適応しにくい傾向があるが<sup>(6), (7)</sup>、膜を用いて表面を修飾することにより、エネルギー適応係数が非常に高い値を示すことが分かった (表1)<sup>(8)</sup>。このことから、SWNT 垂直配向膜による表面修飾が、気体分子 - 固体表面間のエネルギー交換を促進する有効な手段であることが示された。

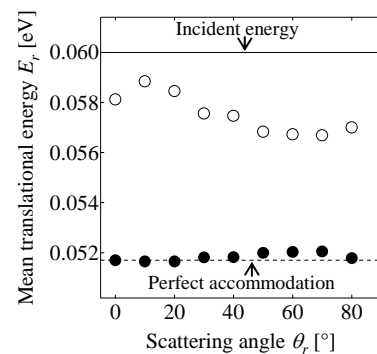


Fig. 3 Mean translational energy of scattered molecules from a VA-SWNT film with a thickness of 4  $\mu\text{m}$  (●) and a quartz substrate (○) at room temperature. The incident angle  $\theta_i$  is 40° for both the cases.

Table 1 Energy accommodation coefficient of helium.

Surface	$\alpha$
Pre-growth quartz substrate	0.34
4 $\mu\text{m}$ V-SWNT film	0.97
0.1 $\mu\text{m}$ VA-SWNT film	0.81

**3・2 フリースタANDING膜に対する測定** フリースタANDING SWNT 垂直配向膜において散乱される気体分子は、①膜を透過しない分子(反射分子)、②拡散的に透過する分子(拡散透過分子)、③分子線軸上の狭い範囲へ透過する分子(直接透過分子)の3つの成分から構成されることが分かった(図2b)。ほぼランダム層のみで構成される膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の試料では、反射分子の割合は約 70%であり、配向層を持つ 4  $\mu\text{m}$  の試料でも同程度であることから、入射分子の多くは膜表層のランダム層で反射されることが分かる。

また、膜厚 4  $\mu\text{m}$  のフリースタANDING SWNT 垂直配向膜に対し、直接透過分子の飛行時間分布を測定し、反射分子および試料が無い場合に測定される入射分子の飛行時間分布と比較した(図4)。分布は強度の最大値によって規格化されている。反射分子は膜との相互作用により表面温度に完全適応し、等方的なコサイン分布に従って散乱する。これに対し、直接透過分子は飛行時間分布が試料の無い場合と一致しており、膜と相互作用せずに入射時の速度分布を保ったまま透過することが確かめられた。

更に、異なる厚さの膜を用意し、直接透過分子の強度を測定した(表2)。膜の高い空隙率<sup>(5)</sup>にも関わらず、透過強度は低い値を示した。特に、ほぼランダム層のみで構成されている膜厚 0.1  $\mu\text{m}$  の試料においても透過強度が低いことから、入射分子の多くは、このラン

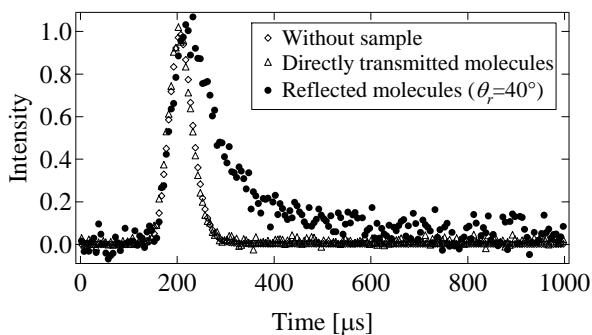


Fig. 4 Time-of-flight (TOF) distributions of directly transmitted and reflected molecules. TOF distribution of the incident beam measured without sample is also shown for comparison.

Table 2 The intensity of directly transmitted molecules through free-standing VA-SWNT films.

Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	Transmissivity
0.1	0.075
4	0.006
20	~0

ダム層と相互作用して速度が変化していると考えられる。

以上の結果より、入射分子のうち、膜と相互作用したものは膜表面近傍で反射、もしくは膜内部で拡散的に散乱しながら透過し、相互作用しなかったごく一部の分子のみが入射分子線軸上へ透過することが分かった。

## 4. 結 論

分子線散乱実験による解析から、固体表面における気体分子のエネルギー適応を促進する手段として、SWNT 垂直配向膜による表面修飾が有効であることを示した。さらに、フリースタANDING膜を用いた実験から、気体分子との相互作用には膜表面近傍のランダム層の影響が支配的であり、SWNT と相互作用せずに膜を透過する気体分子はわずかであることが分かった。

## 文 献

- (1) JSME Technology Roadmap, *Journal of the Japan Society of Mechanical Engineers*, Vol. 110, No. 1067 (2007).
- (2) Murakami, Y., Chiashi, S., Miyauchi, Y., Hu, M., Ogura, M., Okubo, T., and Maruyama, S., Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy, *Chemical Physics Letters*, Vol. 385, No. 3-4 (2004), pp. 298-303.
- (3) Scoles, G. ed., *Atomic and Molecular Beam Methods*, Vol. 1, (1988), Oxford University Press, New York.
- (4) Murakami, Y. and Maruyama, S., Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their reattachment to arbitrary surfaces, *Chemical Physics Letters*, Vol. 422, No. 4-6 (2006), pp. 575-580.
- (5) Xiang, R., Yang, Z., Zhang, Q., Luo, G., Qian, W., Wei, F., Kadowaki, M., Einarsson, E., and Maruyama, S., Growth Deceleration of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays: Catalyst Deactivation or Feedstock Diffusion Controlled?, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 112, No. 13 (2008), pp. 4892-4896.
- (6) Trott, W. M., Rader, D. J., Castaneda, J. N., Torczynski, J. R., and Gallis, M. A., Measurements of Gas-Surface Accommodation, *Proceedings of 26th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, (2009), pp. 621-628.
- (7) Amdur, I. and Guildner, L. A., Thermal Accommodation Coefficients on Gas-Covered Tungsten, Nickel and Platinum, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 79, No. 2 (1957), pp. 311-315.
- (8) Kinefuchi, I., Nakazono, K., Harada, Y., Ishikawa, K., Shiomi, J., Takagi, S., Maruyama, S., and Matsumoto, Y., Scattering of Monatomic Gas Molecules on Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes, *Proceedings of 26th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, (2009), pp. 629-634.