

カーボンナノチューブおよび 金属ナノフィルムの熱伝導率測定

(独)産業技術総合研究所(AIST)
水素材料先端科学研究センター
(HYDROGENIUS)

藤井 丕夫

内容

- はじめに
- 熱伝導率の測定原理
- T-字一体型ナノセンサー
- CNTの熱伝導率の測定例
- Pt薄膜の電気伝導度と熱伝導率
- おわりに

はじめに

- **カーボンファイバー(CNF)の熱伝導率**
CNFの素材、製造法: 高強度、高熱伝導性
- **カーボンナノチューブ(CNT)の熱伝導率**
ダイヤモンドに匹敵する高い熱伝導率、熱伝導機構の解明
- **樹脂で固めたバンドル(束)の測定が一般的**
- **新しい測定法: 単繊維の測定**
- **T-字一体型センサーの開発**

T-字一体型センサを用いた測定

測定原理と物理モデル

仮定

- 対流・放射伝熱を無視

定常一次元熱伝導

$$\lambda_h \frac{d^2 T_1}{dx_1^2} + q_v = 0 \quad \lambda_h \frac{d^2 T_2}{dx_2^2} + q_v = 0 \quad \lambda_f \frac{d^2 T_f}{dx_f^2} = 0$$

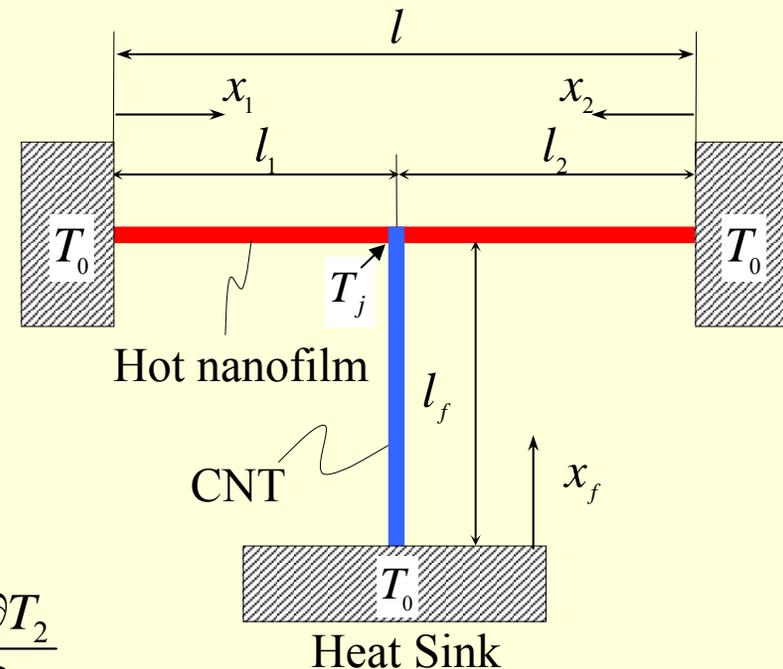
接合点における温度および熱流束の連続

$$T_1 = T_2 = T_j$$

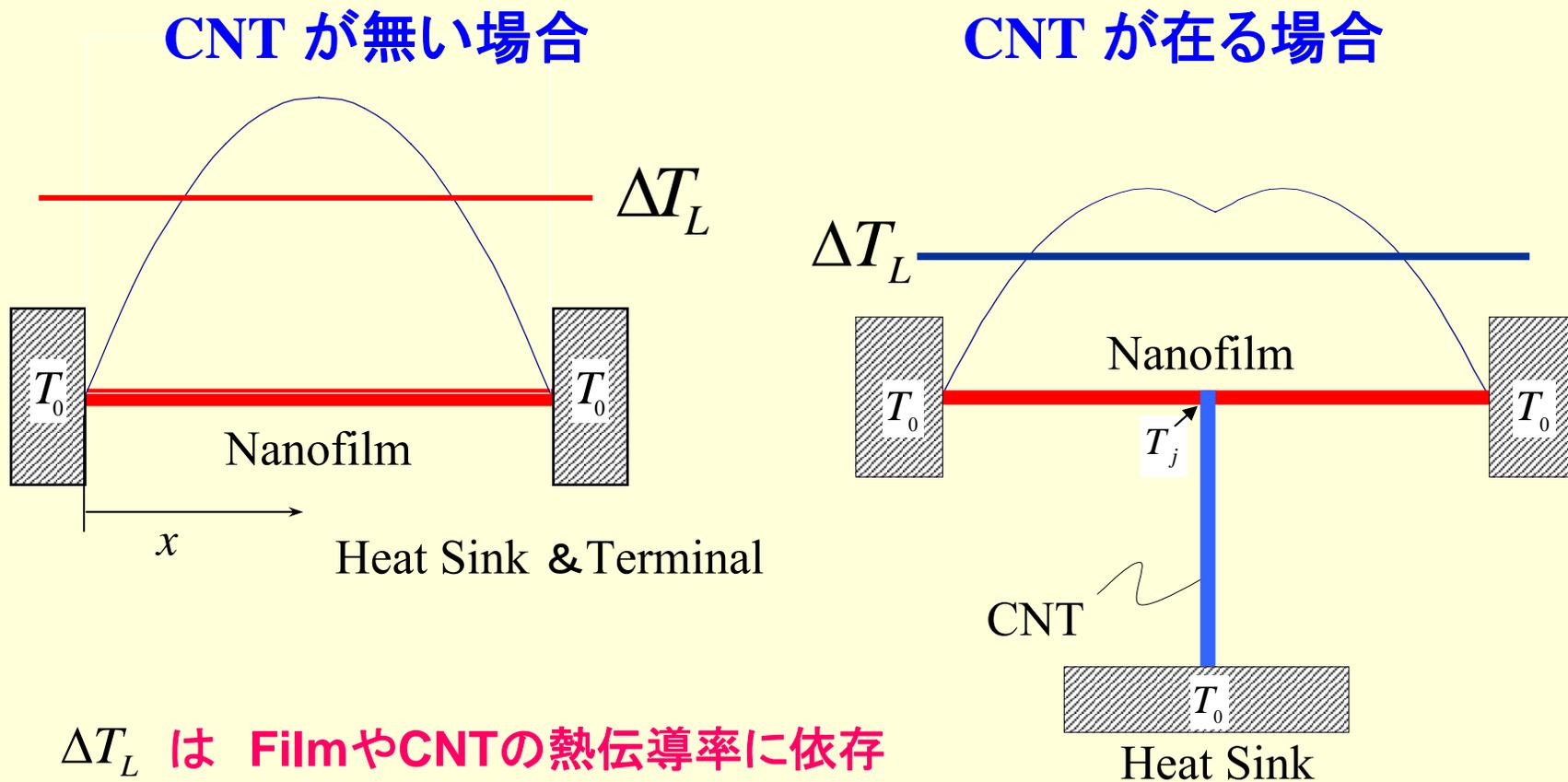
$$q = \lambda_f \frac{\partial T_f}{\partial x_f} = -\left(\lambda_h A_h / A_f\right) \frac{\partial T_1}{\partial x_1} + \left(\lambda_h A_h / A_f\right) \frac{\partial T_2}{\partial x_2}$$

接触熱抵抗: R_c

$$T_{fj} = T_j - R_c \cdot q$$



加熱ナノフィルムの温度分布



基礎式の解

体積平均温度上昇

$$\Delta T_L = \frac{(l_{h1}^3 + l_{h2}^3)q_v}{12l_h\lambda_h} + \frac{l_{h1}l_{h2}l_h A_h q_v (l_f + \lambda_f R_c)}{4 \{l_{h1}l_{h2}\lambda_f A_f + l_h\lambda_h A_h (l_f + \lambda_f R_c)\}}$$

CNTの熱伝導率

$$\lambda_f = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_L) + C_f l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_L)}{l_{h1} l_{h2} A_f \{12 l_h \lambda_h \Delta T_L - q_v (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)\}}$$

ここで、 $C_f = R_c / (l_f / \lambda_f)$: 熱抵抗比

接触熱抵抗 C_f を無視すると

$$\lambda_{f0} = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 q_v - 12 l_h \lambda_h \Delta T_L)}{l_{h1} l_{h2} A_f \{12 l_h \lambda_h \Delta T_L - q_v (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)\}}$$

この式から得られる熱伝導率は、CNT自体の熱伝導率より低い値となる

測定手順

- * 定常熱伝導の解 → 体積平均温度上昇とCNTの熱伝導率の定量的関係
- * CNT の熱伝導率は、ホットフィルムの寸法、加熱量、熱伝導率およびCNTの寸法の関数
- * ホットフィルムの電氣的、熱的特性を知る必要：
電気抵抗の温度係数、熱伝導率
- * CNT をナノフィルムにつける前に測定する必要
- * 抵抗の温度係数が求めれば、ナノフィルムはヒータとそれ自身の温度を測る温度計として使えることになる

ナノフィルムの熱伝導率測定

直接通電加熱法

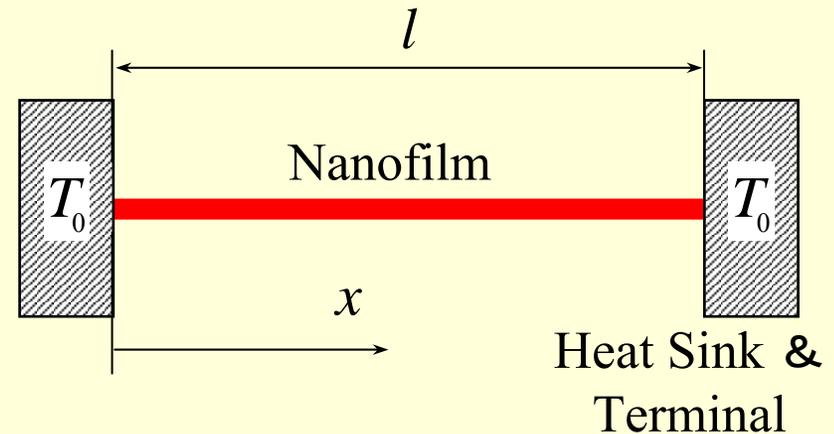
定常一次元熱伝導の基礎式

$$\lambda_h \frac{d^2 T}{dx^2} + q_v = 0$$

$$q_v = Q/(lw\delta) = IV/(lw\delta)$$

解: 放物線温度分布

$$T(x) = T_0 + \frac{IV}{2w\delta\lambda_h} x - \frac{IV}{2lw\delta\lambda_h} x^2$$



体積平均温度

$$\Delta T_L = \frac{1}{l} \int_0^l (T(x) - T_0) dx = \frac{IVl}{12wd\lambda_h}$$

電気抵抗の温度係数: β

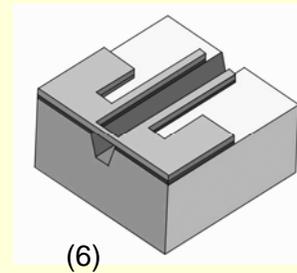
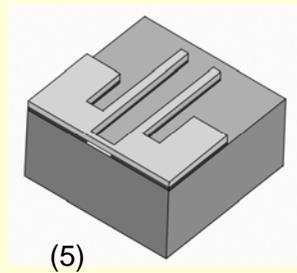
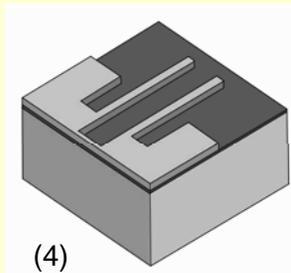
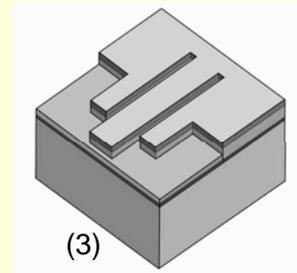
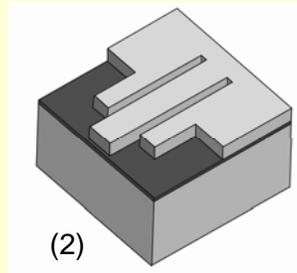
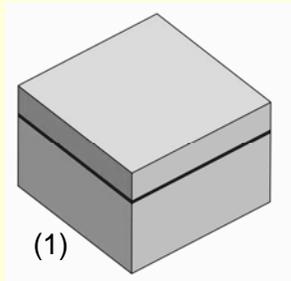
$$\beta = \Delta R / (R_0 \Delta T_L)$$

$$\Delta T_L = \Delta R / \beta R_0$$

ナノフィルムの熱伝導率

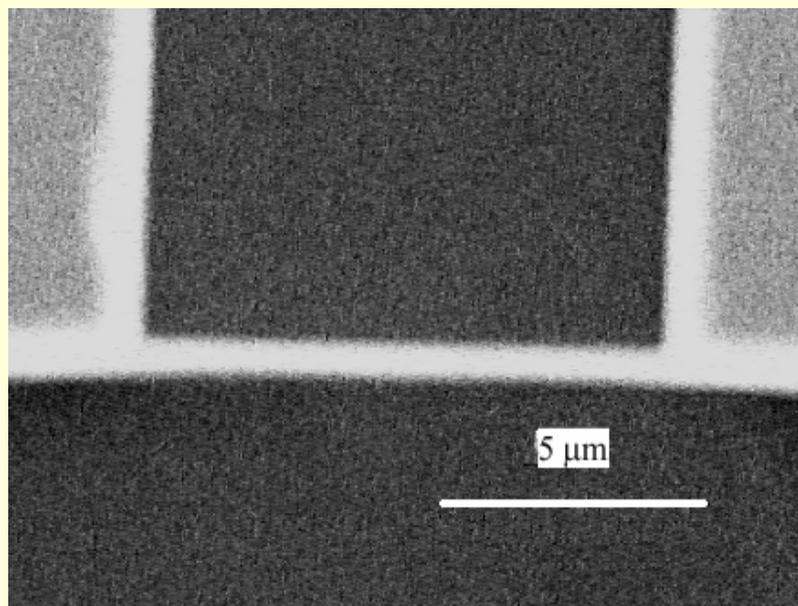
$$\lambda_h = \left(\frac{l}{12 wd} \right) / \left(\frac{\Delta T_L}{IV} \right)$$

懸架型ホットナノフィルムの成膜プロセス

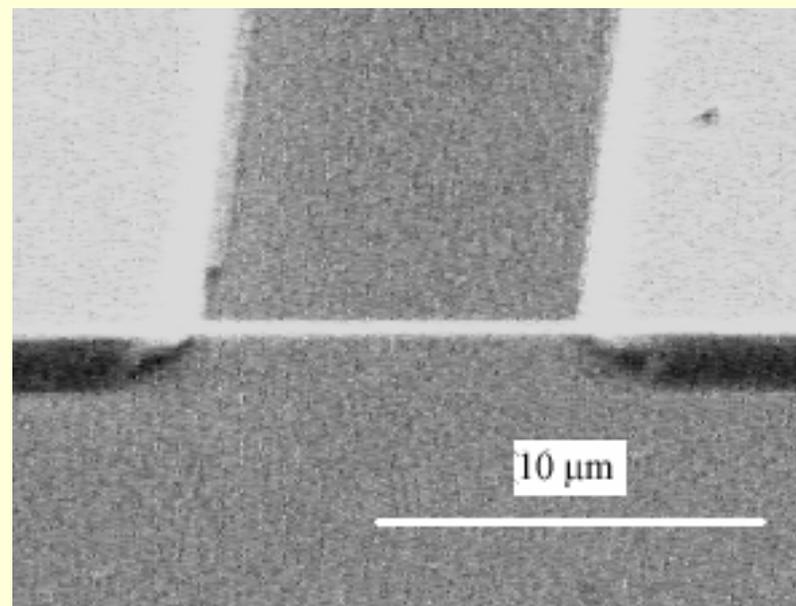


- (1) SiO₂ 層へのEBレジストのコーティング : 厚さ 320 nm
- (2) EBリソグラフィーによる膜形状のパターン形成
- (3) 電子ビーム物理蒸着法(EB-PVD)による Ti および Pt 膜の蒸着
- (4) リフトオフプロセスによる不必要膜の除去: SiO₂層上のPt/Tiのみ残す
- (5) SiO₂のエッチング: Pt フィルムが Si 基板から浮き上がる。
- (6) ホットナノフィルム部分の Si を KOH 水溶液でさらにエッチング隙間を高くする

懸架型ホットナノフィルムの SEM 写真



(a) 平面図

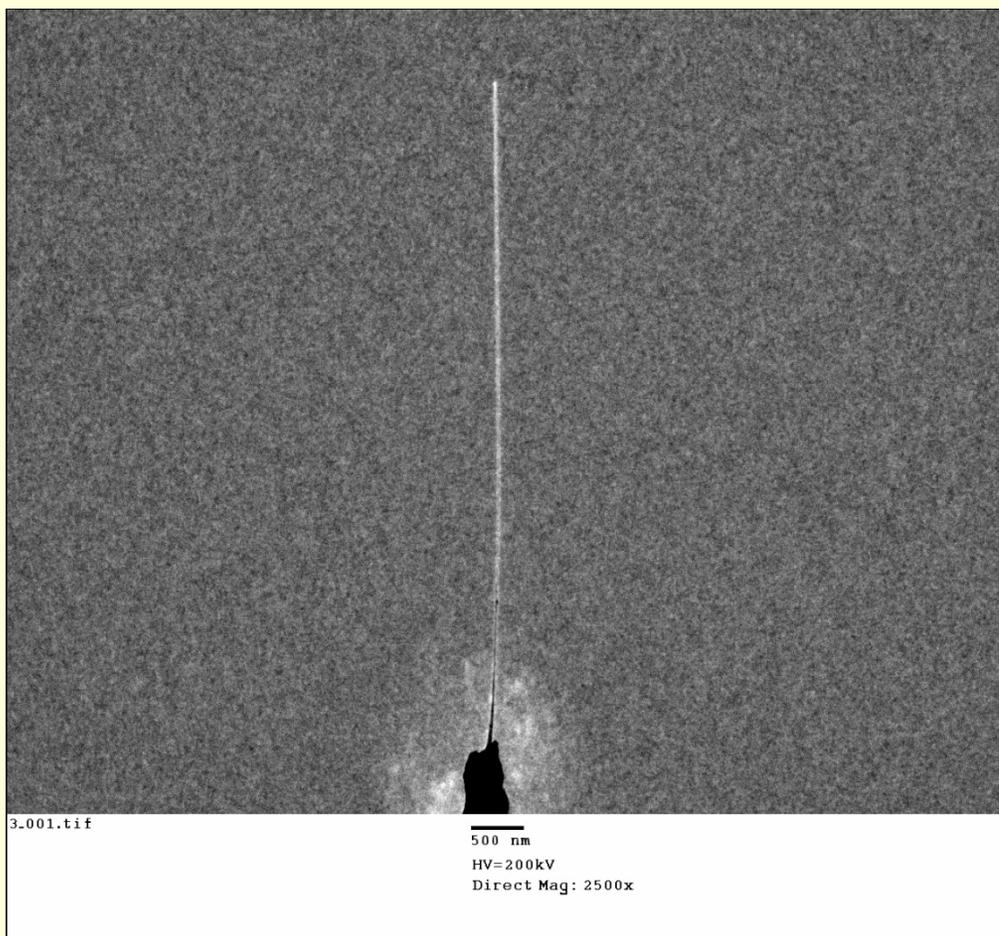


(b) 鳥瞰図

懸架型ホットナノフィルムの寸法

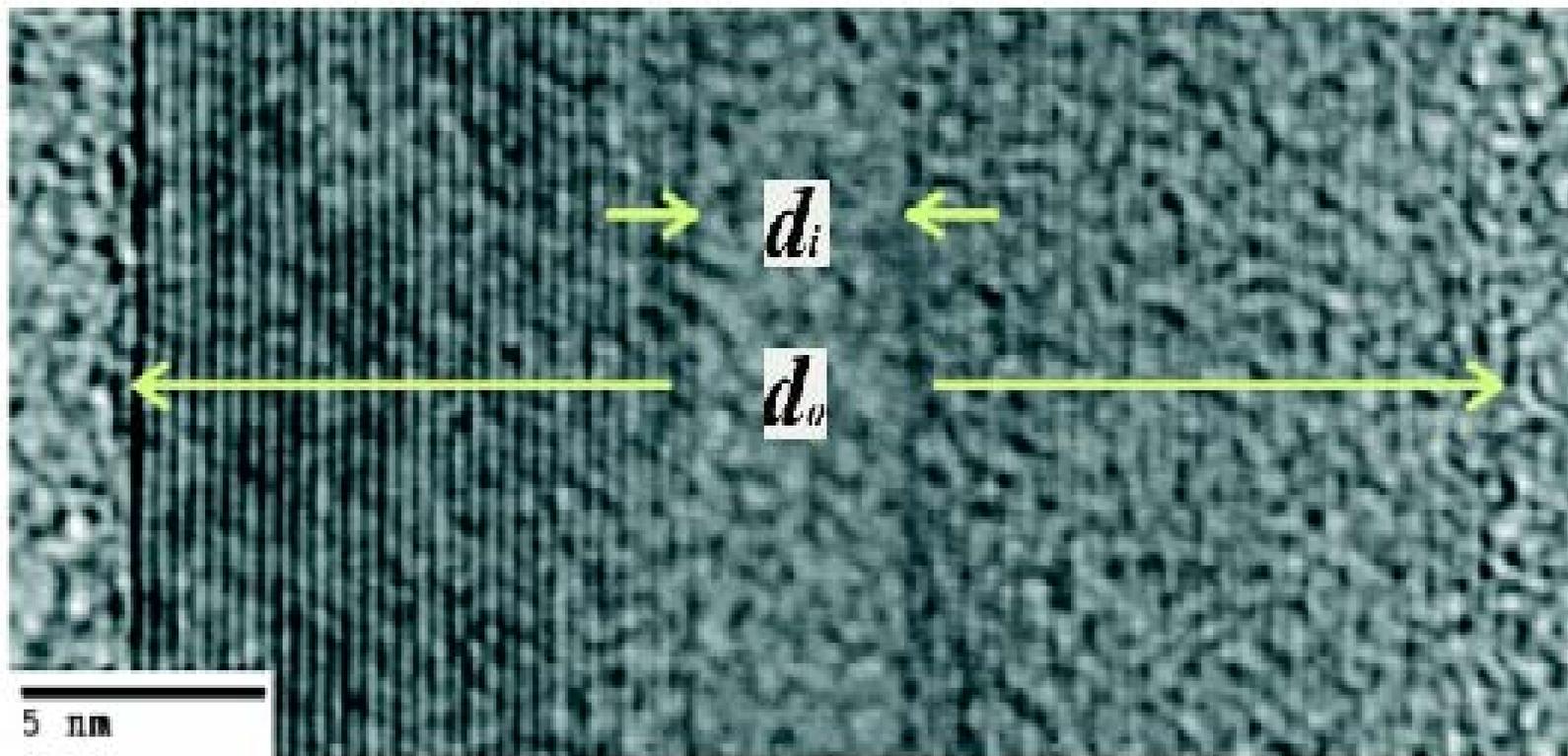
長さ: 8.9 μm , 幅: 496 nm, 厚さ: 15 nm

MWCNT の TEM 写真

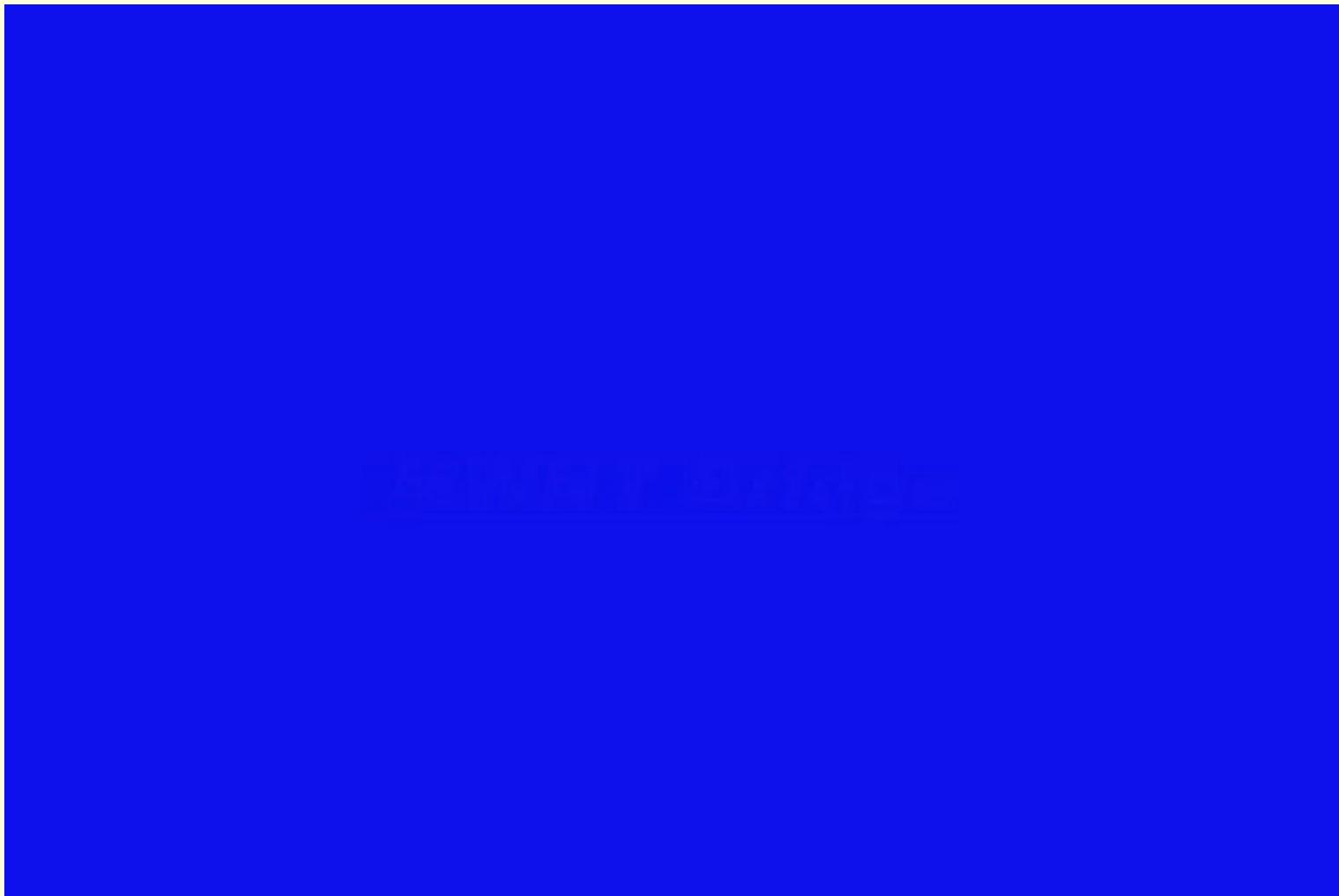


MWCNT の TEM 写真

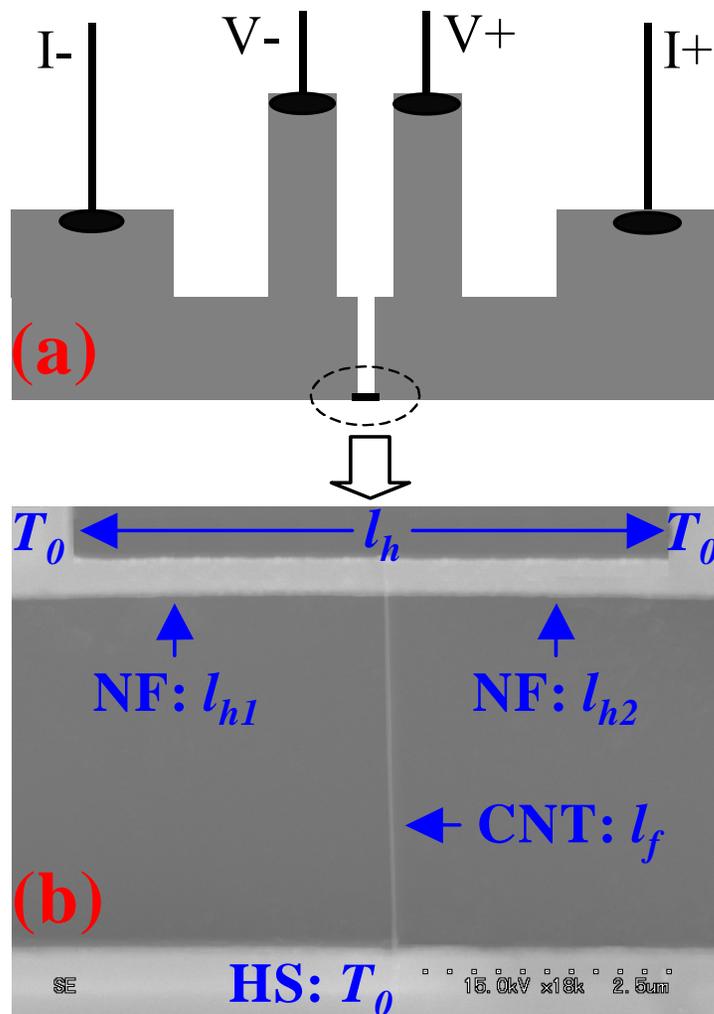
— 直径と構造 —



CNTの橋渡し: SEM中の作業



懸架 T-字一体型ナノセンサ



Pt フィルム端子

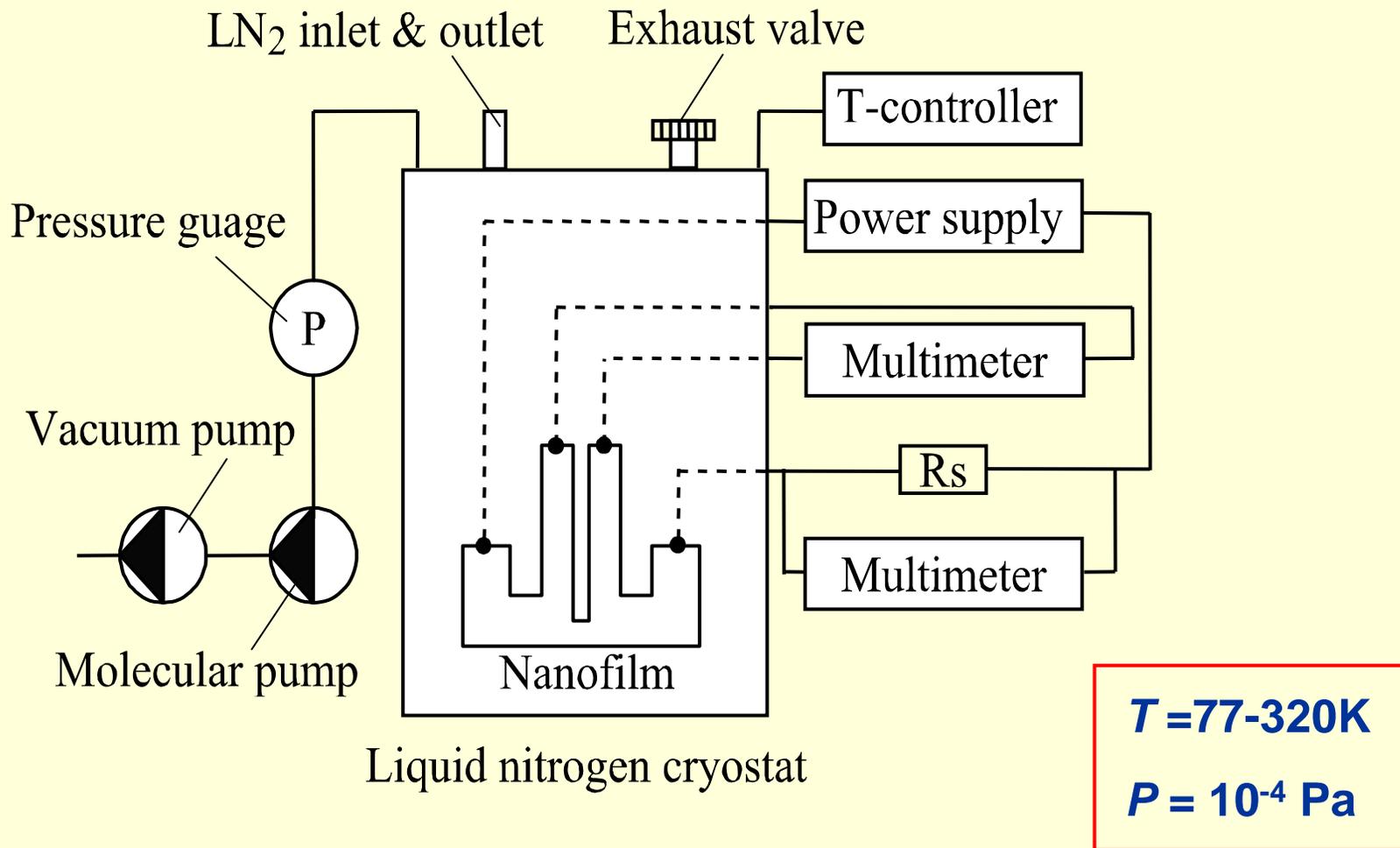
懸架 Pt ナノフィルム

$t = 40.0 \text{ nm}$, $w = 362 \text{ nm}$,
 $l_h = 5.67 \text{ mm}$

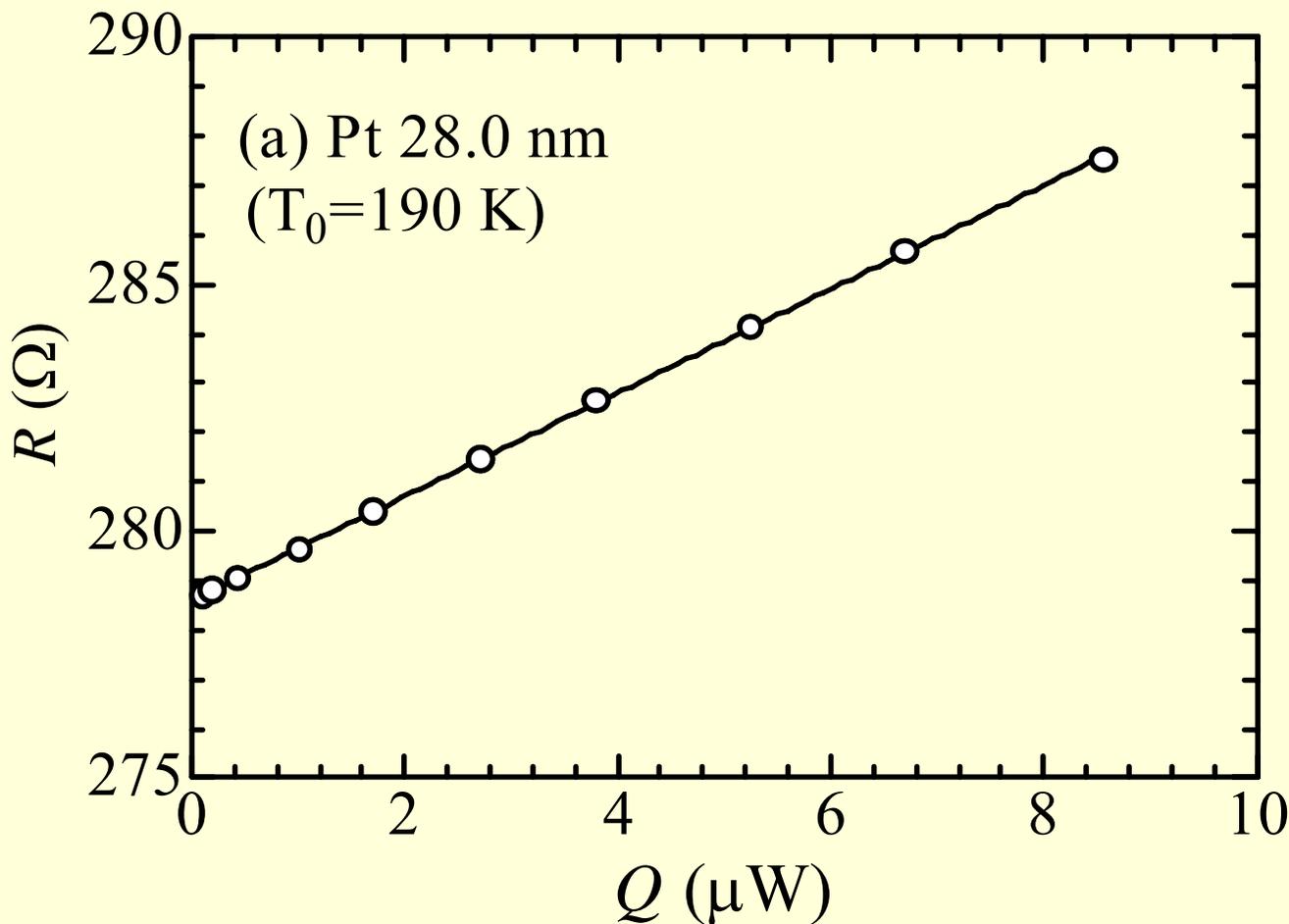
MWCNT

$d = 9.8 \text{ nm}$, $l_f = 3.70 \text{ mm}$

測定装置の概要

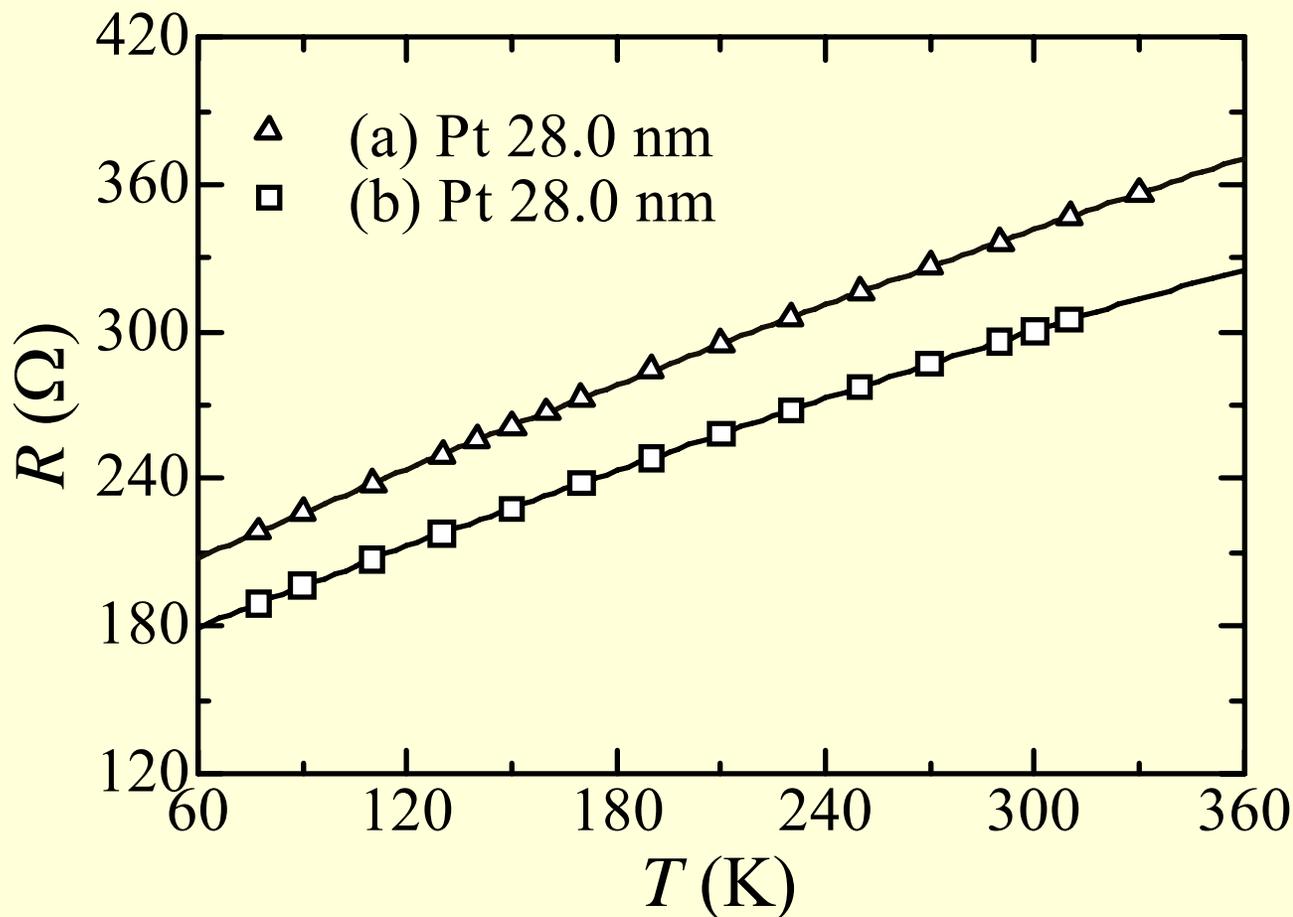


設定温度における電気抵抗の測定

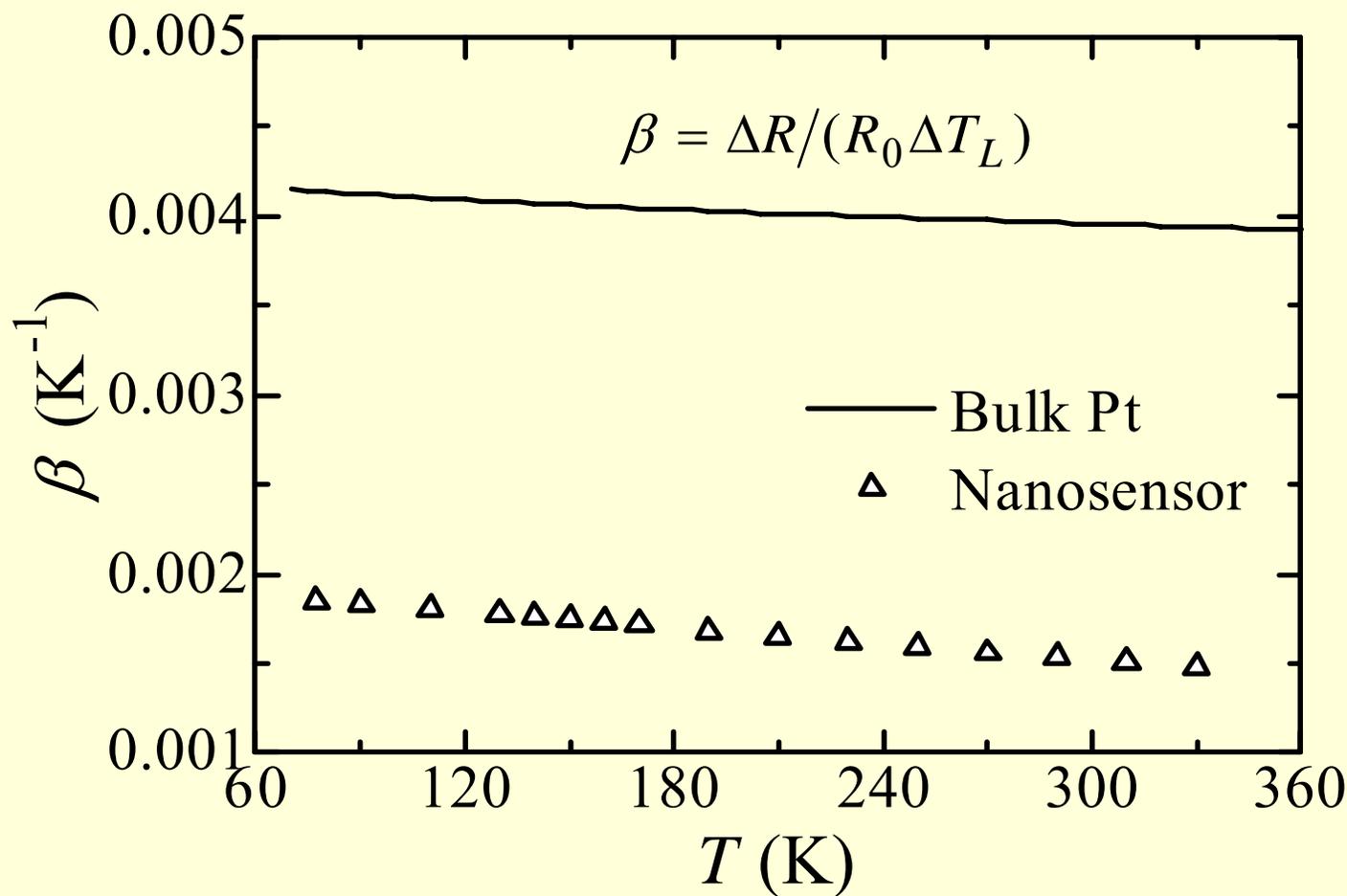


ナノフィルムの電気抵抗

— 温度依存性 —

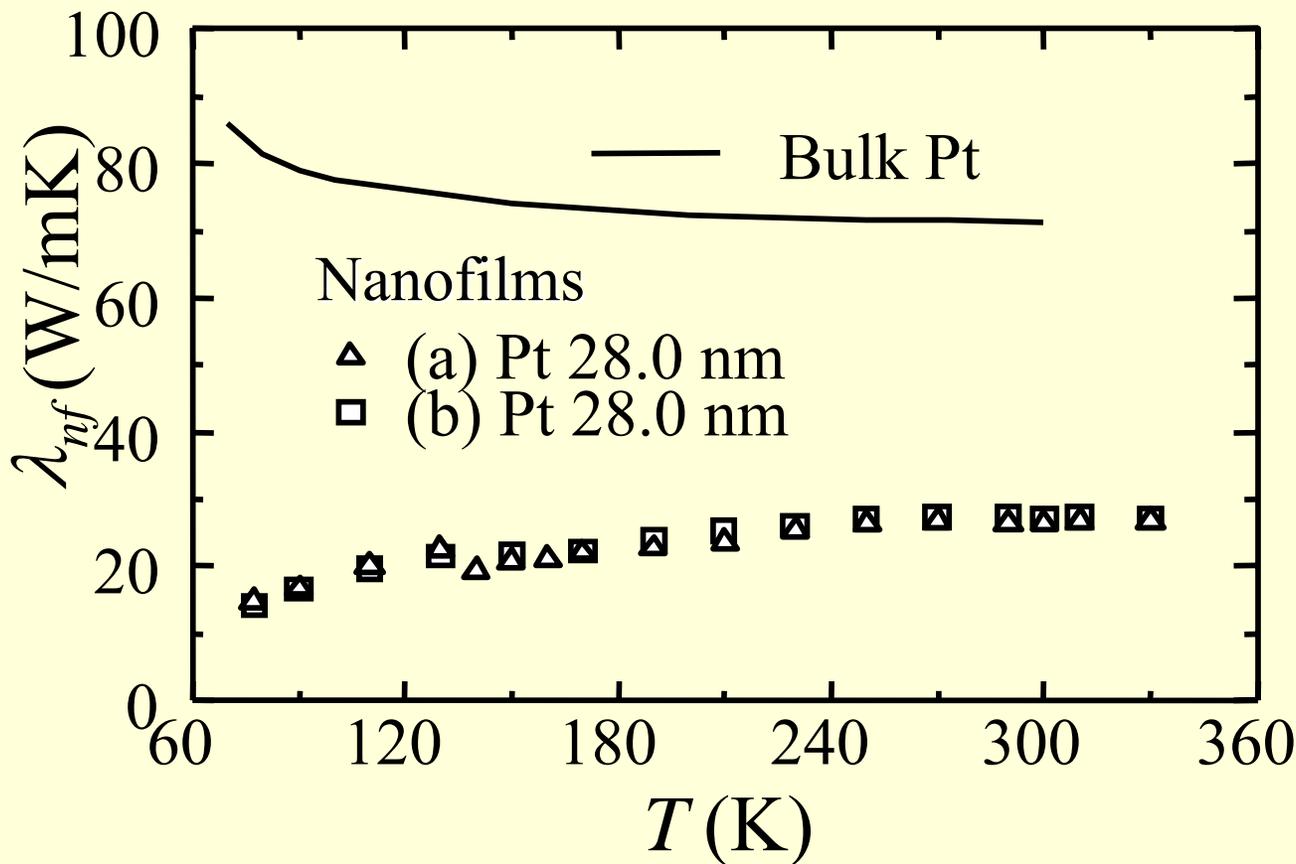


電気抵抗の温度係数 (TCER)



ナノフィルムの熱伝導率

— 温度依存性 —



ナノフィルムの熱伝導率 — 測定の不確かさ —

- ナノフィルムの寸法:
SEM(長さ、幅)
Quartz Crystal Thin-film Thickness
Monitor と AFM (厚さ)
→ ± 3% 以内
- 温度測定 : TCER → ± 2% 以内
- 熱伝導率: → ± 5% 以内

CNT熱伝導率の算出

接触熱抵抗 R_c を考慮した場合

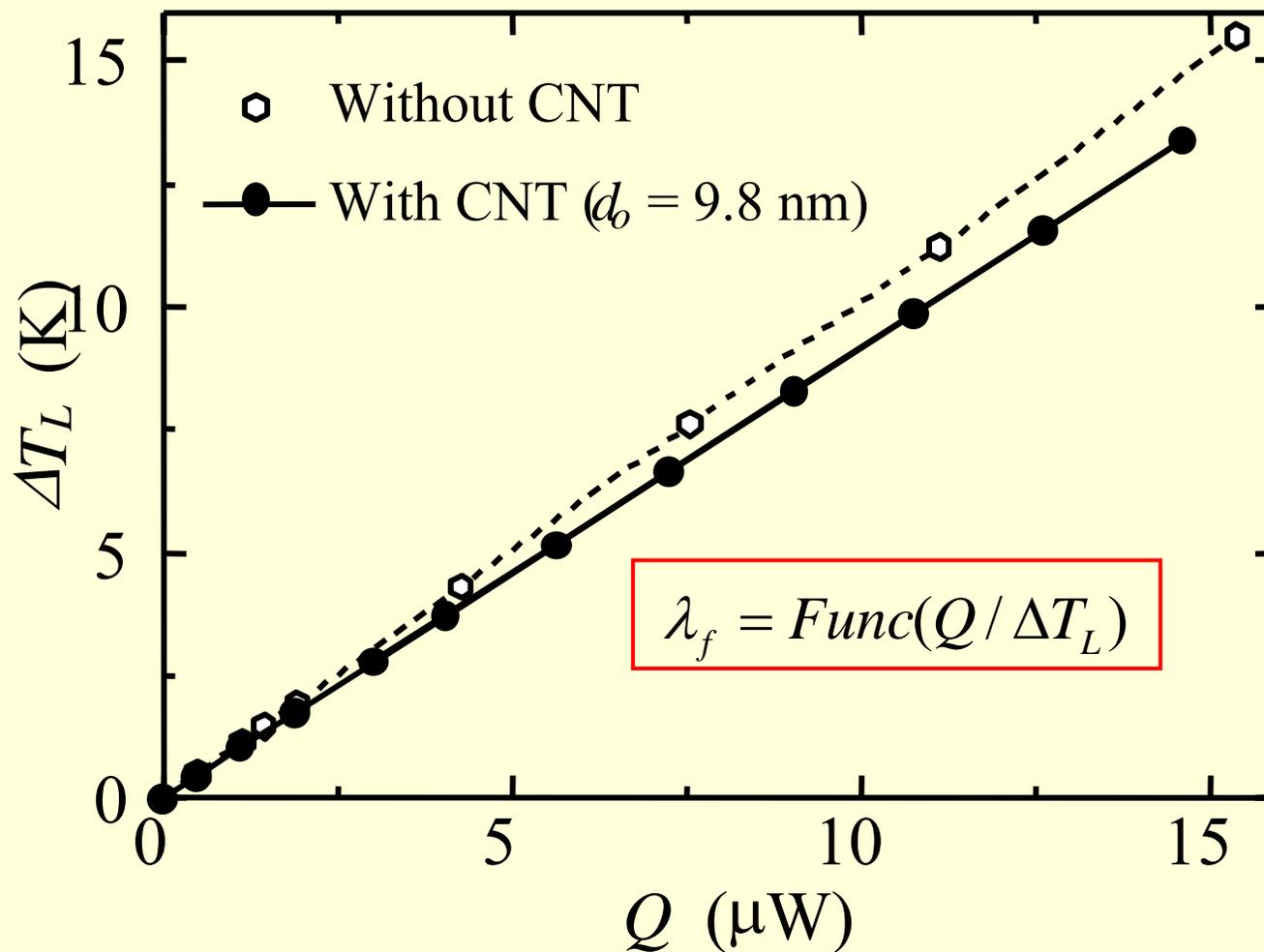
$$\lambda_f = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 - 12 l_h \lambda_h [\Delta T_L / q_v]) + C_f l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 - 12 l_h \lambda_h [\Delta T_L / q_v])}{l_{h1} l_{h2} A_f \{12 l_h \lambda_h [\Delta T_L / q_v] - (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)\}}$$

接触熱抵抗 R_c を無視した場合

$$\lambda_{f0} = \frac{l_f l_h \lambda_h A_h (l_h^3 - 12 l_h \lambda_h [\Delta T_v / q_v])}{l_{h1} l_{h2} A_f \{12 l_h \lambda_h [\Delta T_v / q_v] - (l_{h1}^3 + l_{h2}^3)\}}$$

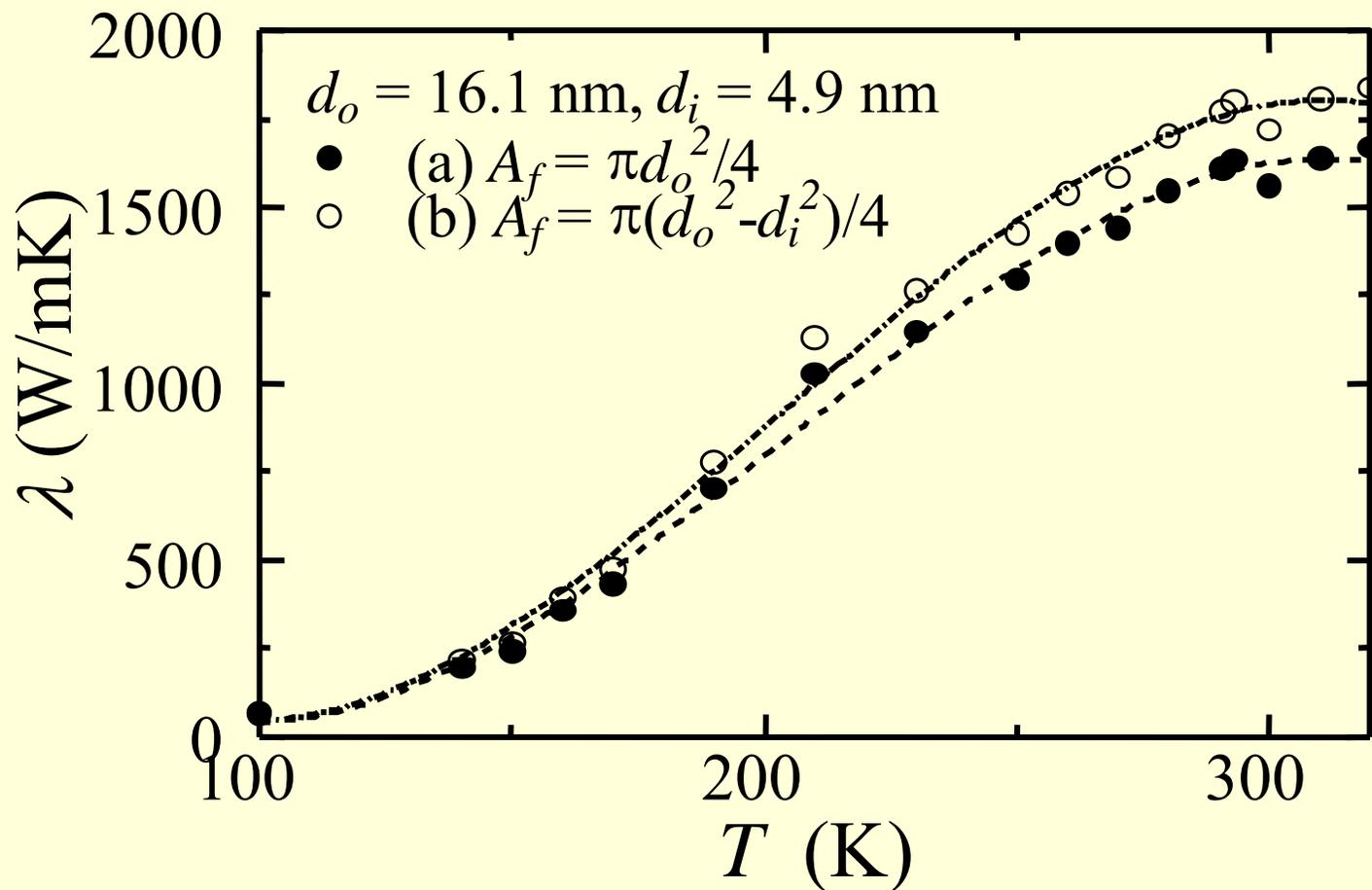
- ・T-字一体型ナノセンサの寸法が既知であれば、CNTの熱伝導率はナノフィルムの平均温度上昇の加熱量に対する勾配から求められる
- ・接触熱抵抗を無視したとき、CNTの熱伝導率は最小値となる

体積平均温度上昇と加熱量の関係



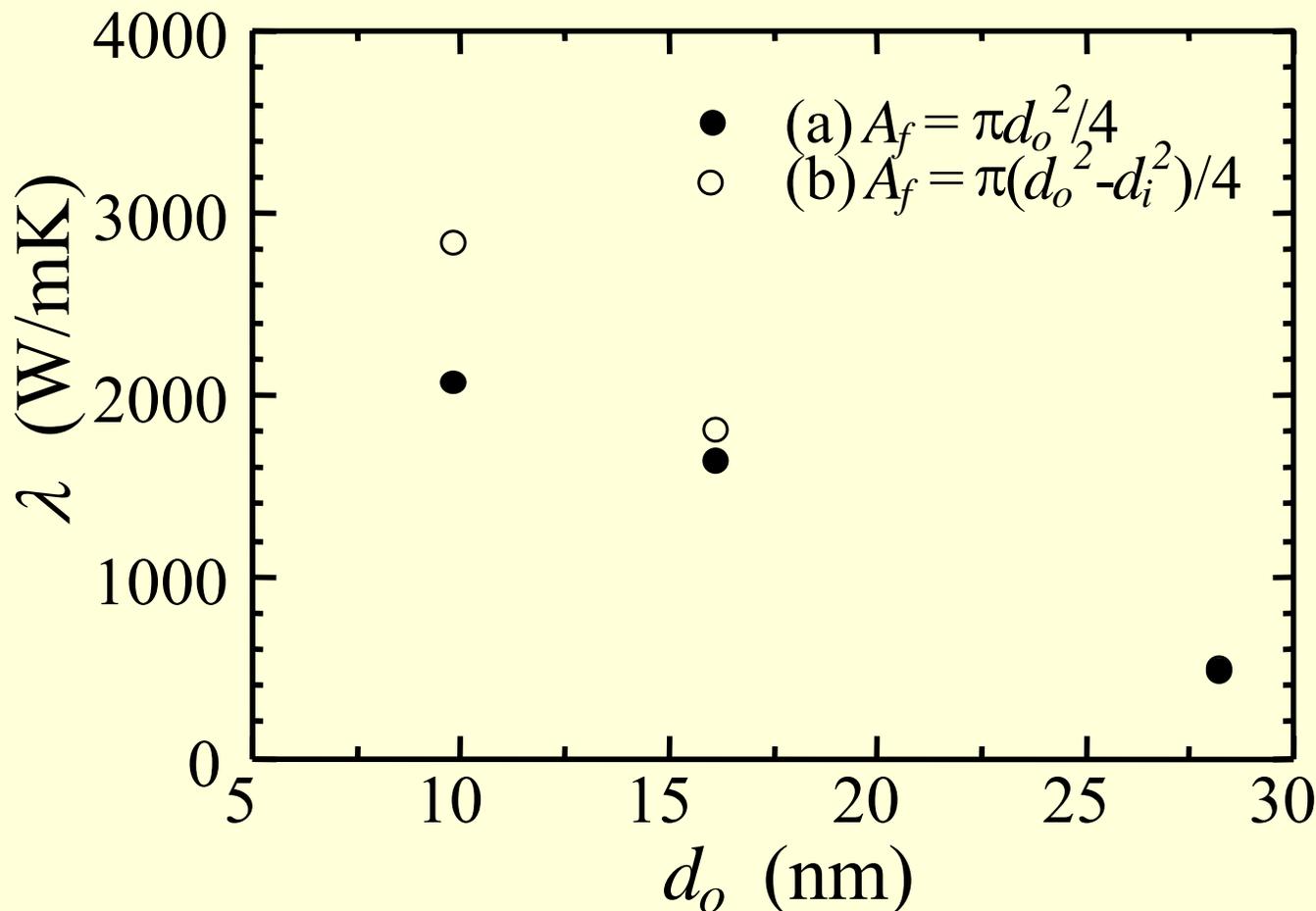
CNTの熱伝導率

— 温度依存性 —



CNTの熱伝導率

— 直径依存性 —



接触熱抵抗と熱伝導率の 同時測定

CNTと加熱ナノフィルムの接合部の接触熱抵抗はCNTの長さを変えた測定を行うことにより算出できる

* 同じナノセンサ, 同じ加熱量

- ・ヒートシンクの位置を変える (CNTの長さをかえる)
- ・体積平均温度上昇が異なる

$$R_c = \frac{l_1 l_2 A_f}{l \lambda A_h (1 - l_{f2}/l_{f1})} \left\{ \frac{l_{f2}/l_{f1} [12 l \lambda \Delta T_{L1} - q_v (l_1^3 + l_2^3)]}{12 l \lambda \Delta T_{L1} - l^3 q_v} - \frac{12 l \lambda \Delta T_{L2} - q_v (l_1^3 + l_2^3)}{12 l \lambda \Delta T_{L2} - l^3 q_v} \right\}$$

$$\lambda_f = \frac{l_f l \lambda A_h (l^3 q_v - 12 l \lambda \Delta T_L) + C_f l_f l \lambda A_h (l^3 q_v - 12 l \lambda \Delta T_L)}{l_1 l_2 A_f \{12 l \lambda \Delta T_L - q_v (l_1^3 + l_2^3)\}}$$

CNTの測定のまとめ

- ナノスケール繊維単繊維の熱伝導率測定用の懸架T-字一体型ナノセンサを開発し、これを用いてCNT一本の熱伝導率の測定に成功した
- CNTの熱伝導率の温度依存性および直径依存性を明らかにした
- 測定原理から本測定法はナノ繊維の形状や電気伝導性の有無によらず種々の繊維に適用可能である
- 加熱用ナノフィルムについても電氣的・熱的特性を詳細に測定した
- 本研究では接触熱抵抗を無視したため、本来の値より低い熱伝導率を得たことになる
- 接触熱抵抗と熱伝導率の同時測定が課題

金属ナノ薄膜の熱伝導率および電気伝導度の測定

研究の背景

- ナノスケールの薄膜の応用分野の拡大
半導体素子の配線、各種高感度センサ
- ナノスケール材料の熱的、電気的特性
バルク材料に比べ大きく低下(表面、結晶粒界)
- 応用機器の高性能化: 低下の原因、正確な物性値

研究の目的

- 白金ナノ薄膜の面方向熱伝導率および電気伝導度の測定
- 多結晶薄膜の微細構造(膜厚や結晶粒のサイズ)と熱伝導率および電気伝導度との関係

ナノ薄膜の電気伝導度と抵抗の温度係数

- 電気伝導度 σ

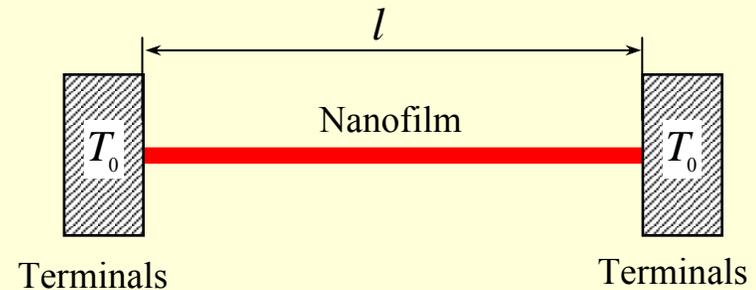
$$\sigma = \frac{l}{Rw\delta}$$

R : 温度 T での抵抗

l : 薄膜の長さ

w : 薄膜の幅

δ : 薄膜の厚さ



- 電気抵抗の温度係数(TCR) β

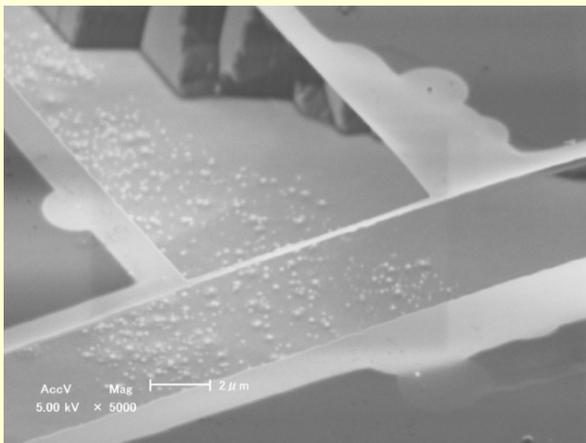
$$\beta = \frac{R - R_s}{R_s (T - T_s)}$$

R : 温度 T での抵抗

R_s : 0°C での抵抗

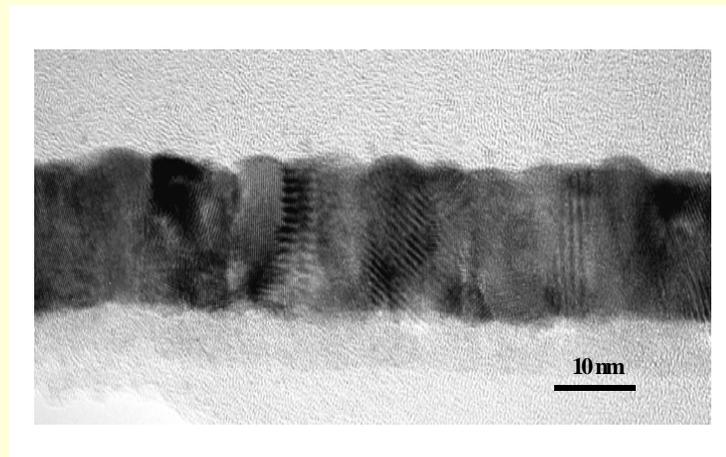
白金薄膜

懸架白金薄膜



Thickness: 24 nm
 Width: 500 nm
 Length: 6 μm

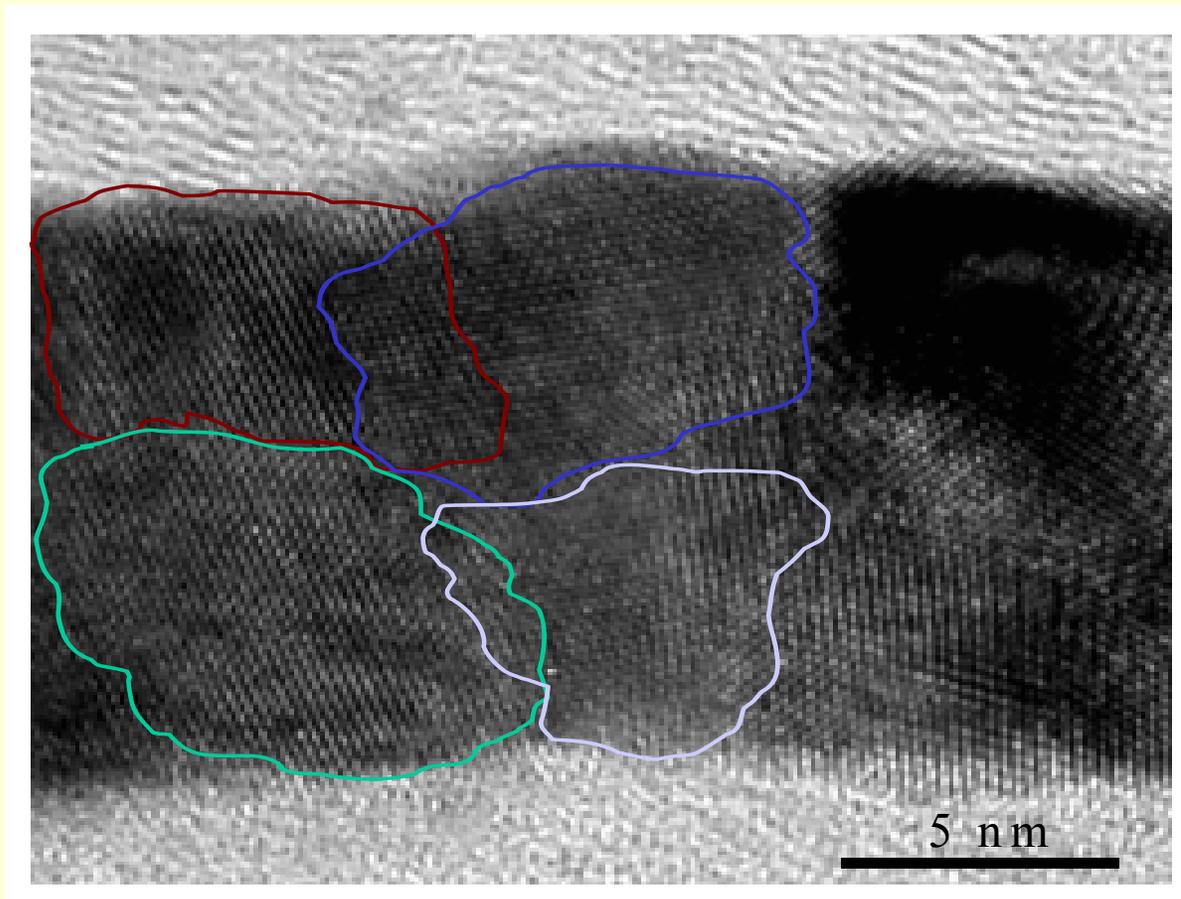
断面TEM写真



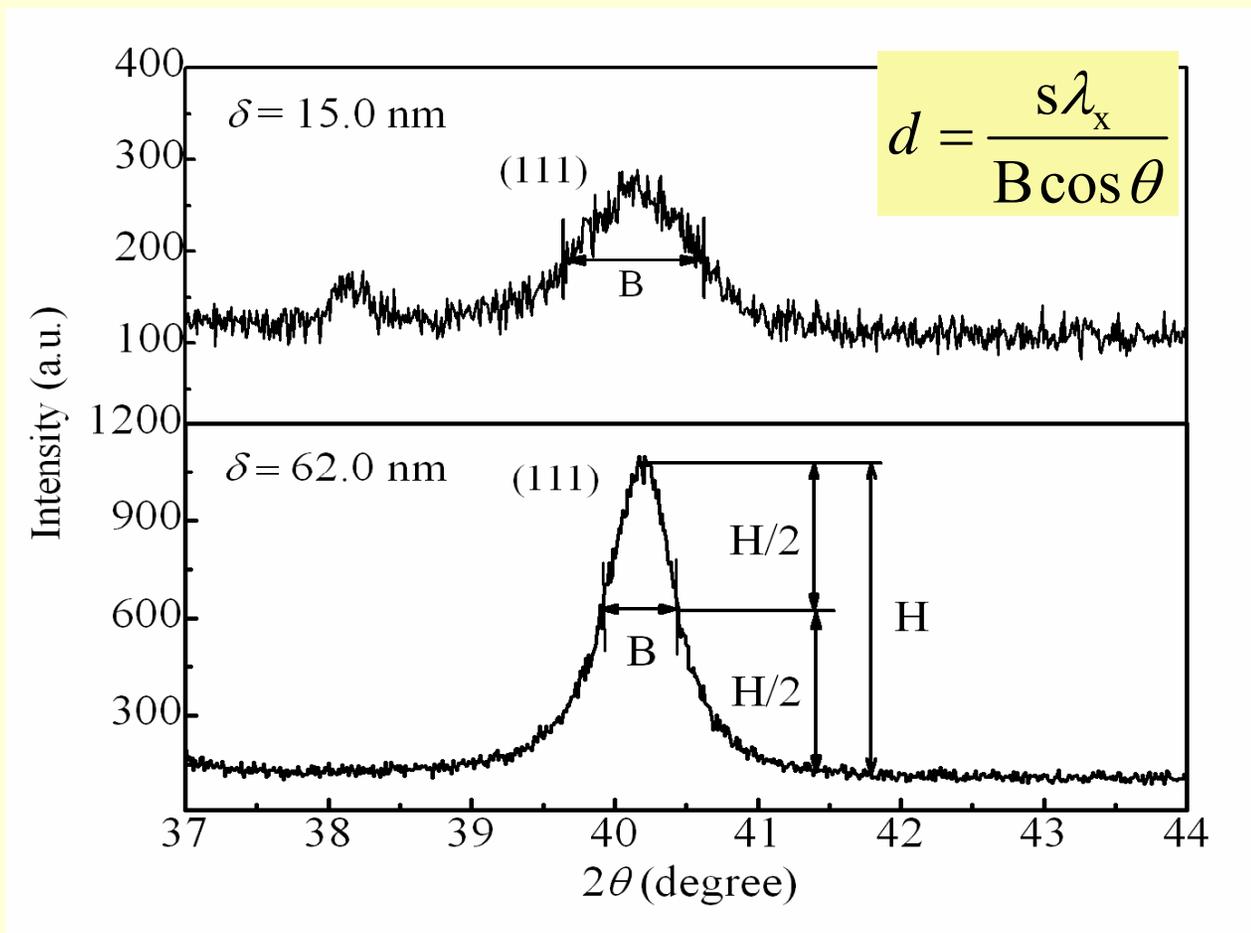
Thickness: 22 nm
 Grain size: 11 nm (by XRD)

Nanofilm sample	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)
Thickness δ (nm)	15.0	22.0	24.0	27.5	27.8	40.0	62.0	62.0	63.0
Width w (nm)	495.8	479.6	491.1	260.0	479.6	362.0	1383.4	1228.0	696.8
Length l (μm)	8.92	5.56	5.83	5.30	5.56	5.67	9.21	8.87	6.23
Grain size d (nm)	9.5	11.4	11.6	19.2	18.8	26.4	16.3	14.8	17.6

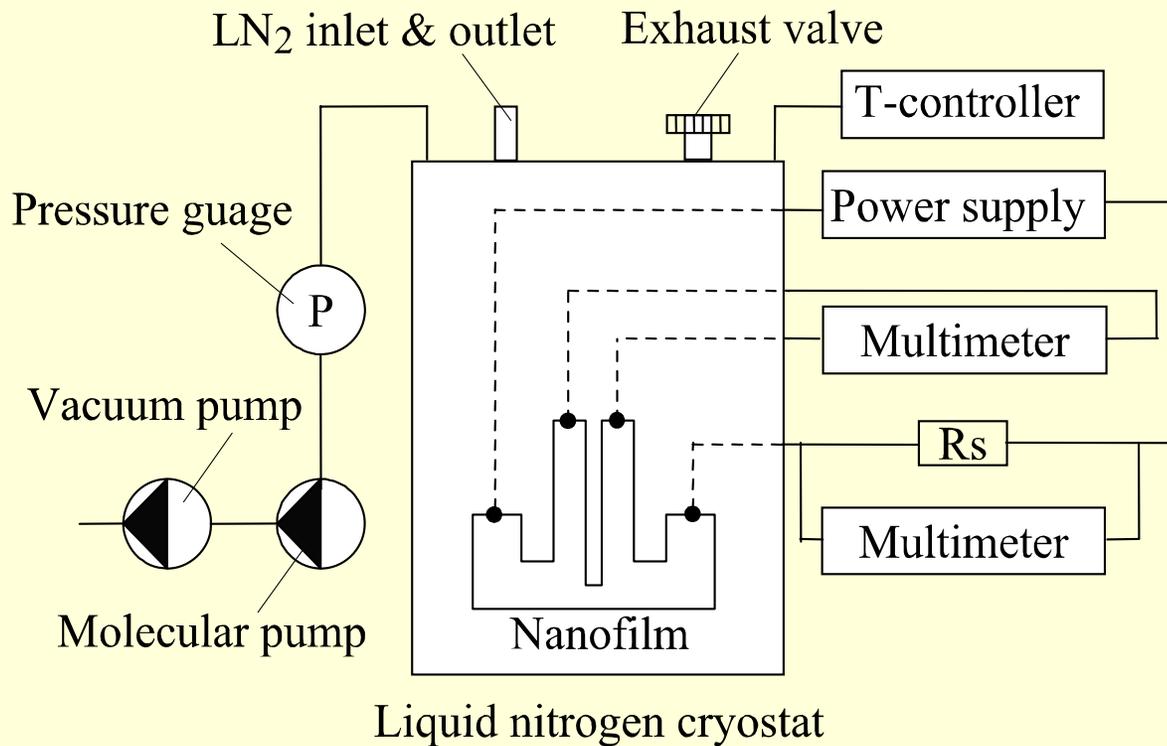
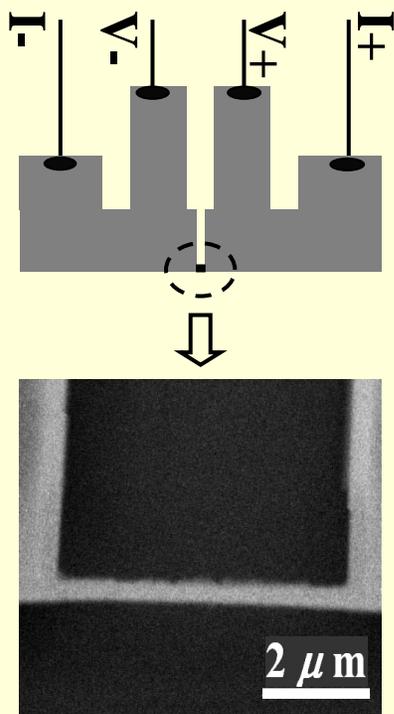
厚さ 15 nm の薄膜断面 TEM 写真



XRD による結晶粒サイズの測定



測定装置



薄膜サンプル(4端子付)
 定電流加熱: 3-7 μW
 温度上昇: 10K以下

測定装置概略
 真空: ~10⁻⁴ Pa
 温度: 80~320K

電子の表面散乱を考慮した理論

電気伝導度と抵抗の温度係数

Fuchs-Sondheimer (FS) Theory

薄膜の電気伝導度 σ

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = 1 - \frac{3(1-p)}{2k} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - \exp(-kt)}{1 - p \exp(-kt)} dt$$

σ_0 : バルクの値、 p : 表面の鏡面反射割合 ($p=0$: 乱反射)、
 k : 膜厚さとバルクにおける電子の平均自由行程の比 ($=\delta/l_b$)

薄膜の電気抵抗の温度係数(TCR) β

$$\frac{\beta}{\beta_0} = \frac{1 - (3/4k)(1 - e^{-k}) + (k^3/8)E_1(k) - (\frac{1}{4} - k/8 + k^2/4)e^{-k}}{1 - (3/8k)(1 - e^{-k}) + \frac{3}{4}(k - k^3/12)E_1(k) - (\frac{5}{8} + k/16 - k^2/16)e^{-k}}$$

$$E_1(k) = \int_k^{\infty} e^{-t}/t dt$$

電子の結晶粒界面での散乱を考慮した理論

電気伝導度と抵抗の温度係数 ($p=1$) Mayadas-Shatzkes (MS) Theory

多結晶薄膜の電気伝導度 σ_g

$$\frac{\sigma_g}{\sigma_0} = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right) = F(\alpha)$$

$$\alpha = l_0 R / d(1 - R) \quad R: \text{結晶粒界で電子が弾性的に反射される割合}$$

多結晶薄膜のTCR β_g : (Tellier-Tosser Theory)

$$\frac{\beta_g}{\beta_0} = 1 + \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)} \quad G(\alpha) = -\frac{3}{2}\alpha + 6\alpha^2 + \frac{3\alpha^3}{1+\alpha} - 9\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$

電子の表面散乱を考慮した理論(熱伝導率)

Tien *et al* Theory (FS Theory に Wiedemann-Franz Law を適用)

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = 1 - \frac{3(1-p)}{2k} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - \exp(-kt)}{1 - p \exp(-kt)} dt$$

Kumar-Vradis (KV) Theory (単結晶金属薄膜にBoltzmannの輸送方程式を適用(近似式))

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = 1 - (1-p)^2 \sum_{n=1}^{\infty} np^{n-1} \left[1 - \frac{3}{4}nk(1 - c - \ln(nk) + nk/2) \right] \quad k \leq 1$$

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = 1 - \frac{3}{8}(1-p) \frac{1}{k} \quad k > 1$$

Relaxation Time Method (RTM) (Mathiessen's Ruleを適用)

$$\frac{1}{\tau_f} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_s} \quad \tau_f = l_f / v_F, \tau_b = l_b / v_F, \tau_s = l_s / v_F \quad \frac{\lambda_f}{\lambda_b} = \frac{l_f}{l_b} = \frac{1}{1 + l_b/\delta}$$

結晶粒界での散乱を考慮した理論 (熱伝導率) — 近似式 —

Qiu-Tien Theory (Electrical-Thermal Transport Analogy)

$$\frac{\lambda_{b,g}}{\lambda_b} = 1 - \frac{3}{2}\alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$

Relaxation Time Method (RTM)

$$\frac{1}{\tau_{b,g}} = \frac{1}{\tau_b} + \frac{1}{\tau_g} \quad \frac{\lambda_{b,g}}{\lambda_b} = \frac{l_{b,g}}{l_b} = \frac{1}{1 + l_b/d}$$

電子の散乱を考慮した理論(熱伝導率)

表面散乱

Tien *et al* Theory

(FS Theory に Wiedemann-Franz Law を適用)

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = 1 - \frac{3(1-p)}{2k} \int_1^{\infty} \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - \exp(-kt)}{1 - p \exp(-kt)} dt$$

結晶粒界での散乱

Qiu-Tien Theory

(Electrical-Thermal Transport Analogy)

$$\frac{\lambda_{b,g}}{\lambda_b} = 1 - \frac{3}{2} \alpha + 3\alpha^2 - 3\alpha^3 \ln \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right)$$

結晶粒界と表面の散乱を同時に考慮した 理論(熱伝導率)ー近似式ー

Qiu-Tien Theory

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = \left[1 + \frac{3}{8} \frac{1}{k} + \frac{7}{5} \alpha \right]^{-1} \quad k > 0.1 \quad \alpha < 10$$

KV Theory

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = \frac{1}{1 + l_b/d} \left[1 - \frac{3}{8} \frac{1}{k + \delta/d} \right] \quad k + \delta/d > 1$$

RTM

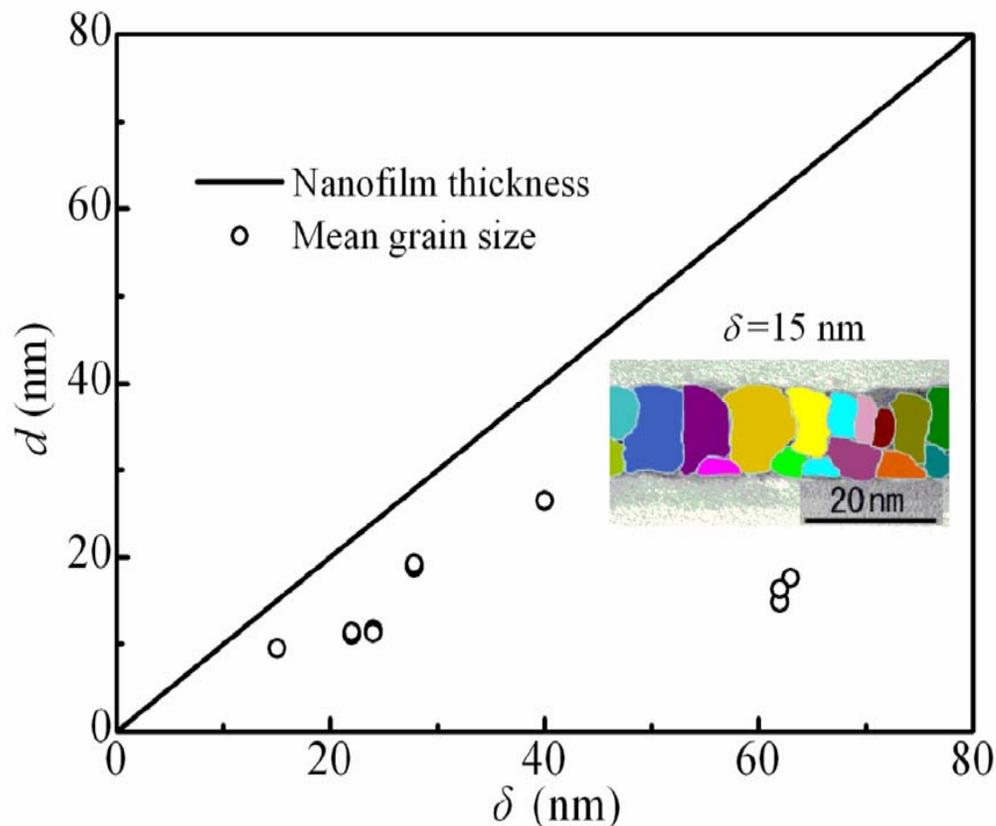
$$\frac{\lambda_f}{\lambda_b} = \frac{1}{1 + l_b/\delta + l_b/d}$$

**Bulk Thermal Conductivity
(KV Theory による漸近値)**

$$\lambda_b = \frac{\pi^2 n k_B^2}{3m v_F} T l_b$$

薄膜厚さと結晶粒サイズ

XRD による厚さ方向結晶粒サイズ

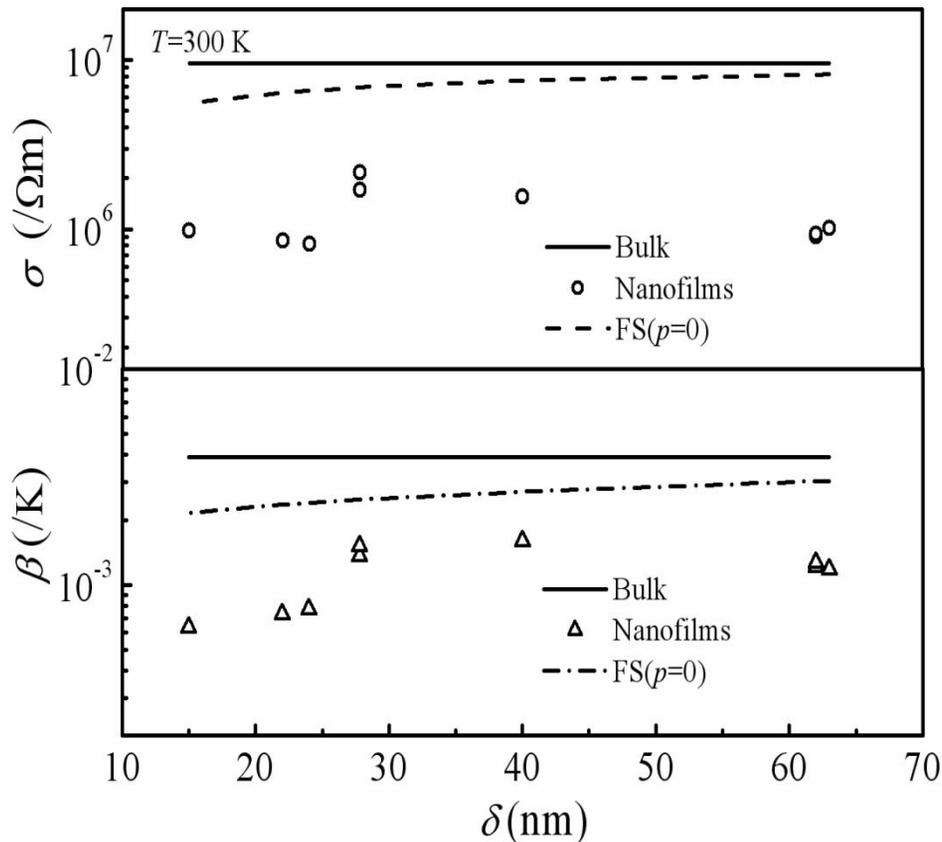


- 結晶粒サイズは厚さにほぼ比例しているが、厚さに比べて小さい。

- $\delta > 60$ でサイズが小さいのは膜の成長速度を大きくしたため。
($0.08\text{nm/s} \Rightarrow 0.11\text{nm/s}$)

- 例示した断面図から、面方向のサイズもほぼ同じオーダだが、若干小さい。

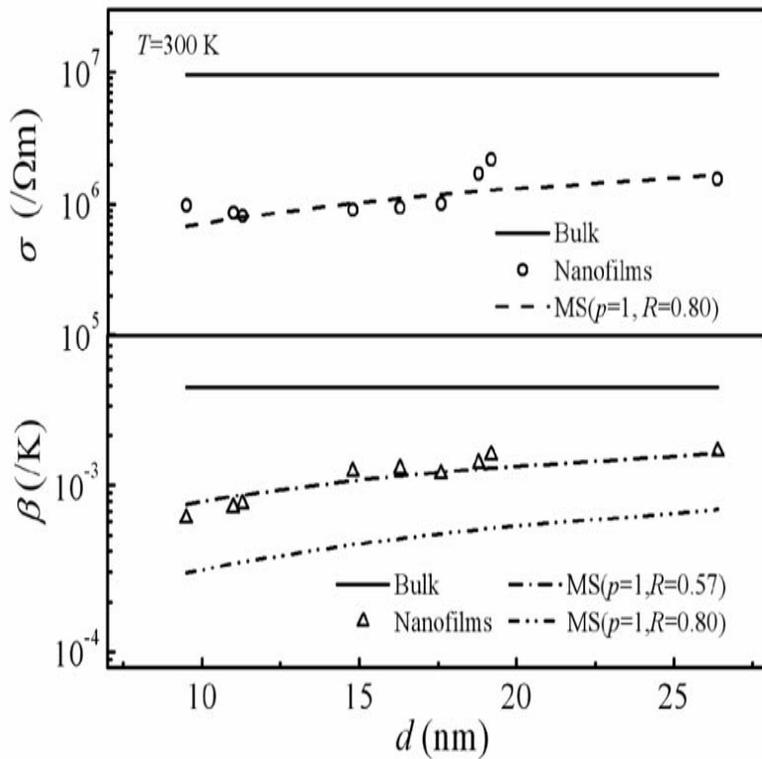
電気伝導度とTCRの薄膜厚さ依存性



- ・ σ , β ともにバルクの値に比べて著しく低い。
- ・ 表面散乱のみを考慮した FS Theory は $p=0$ としてもこの低下を説明できない。他の原因を考える必要がある。
- ・ 膜厚との関係では測定値のまとまりが良くない。

σとβの結晶粒サイズ依存性

Mayadas-Shatzkes (MS) Theory との比較



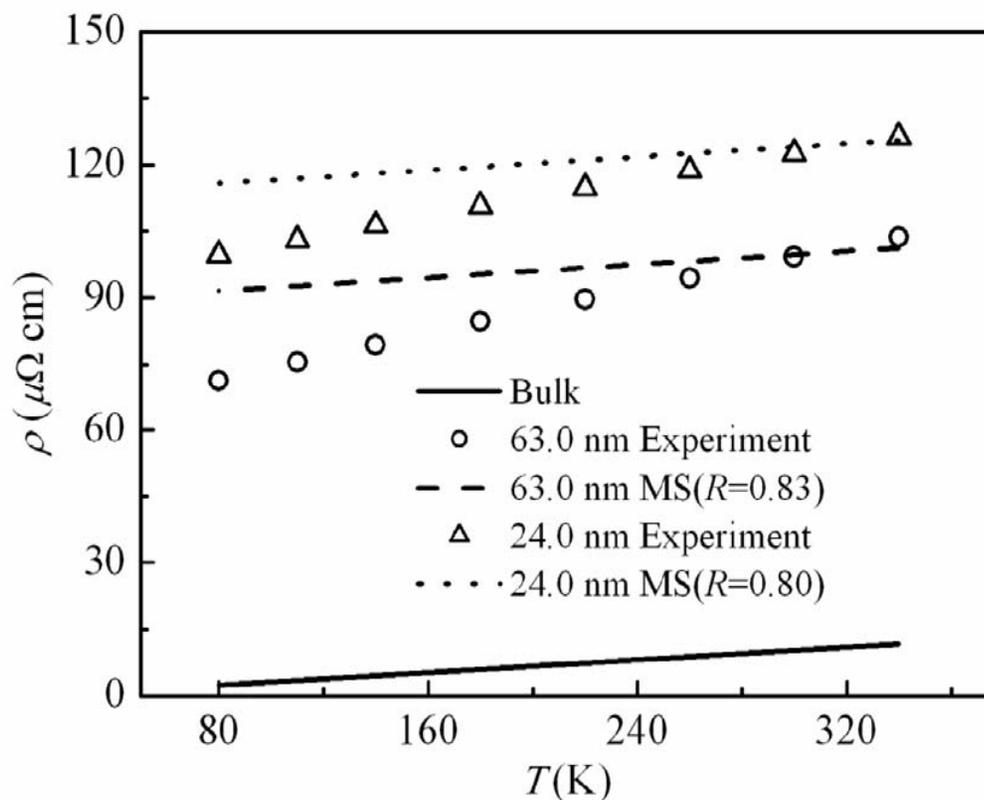
$$\frac{\sigma_g}{\sigma_b} = F(\alpha): \quad \alpha = \frac{l_b}{d} \frac{R}{(1-R)}$$

$$\frac{\beta_g}{\beta_b} = 1 + \frac{G(\alpha)}{F(\alpha)}$$

R : 結晶粒界で電子が弾性的に反射される割合

- $R=0.80$ とすると、MS Theory は測定値と良い一致 \Rightarrow 結晶粒界では電子の多くが弾性的に反射。
- β については、 $R=0.80$ とすると低すぎる結果となる。(最適値は $R=0.57$)
- 温度依存性が適切に評価されていない。

薄膜の電気伝導度の温度依存性

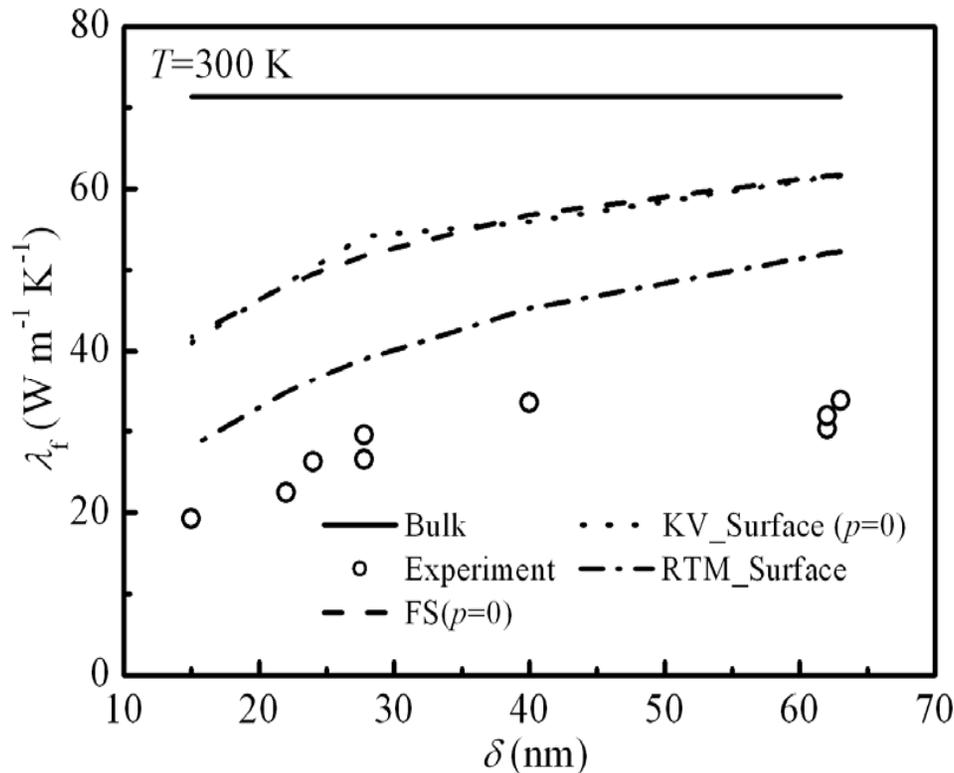


MS Theory で $R=0.8$ 程度に与えると抵抗の増加を凡そ予測できる。

温度依存性は測定値のほうが強い。

薄膜の熱伝導率の膜厚依存性

FS Theory、KV Theory および RTM による予測値との比較



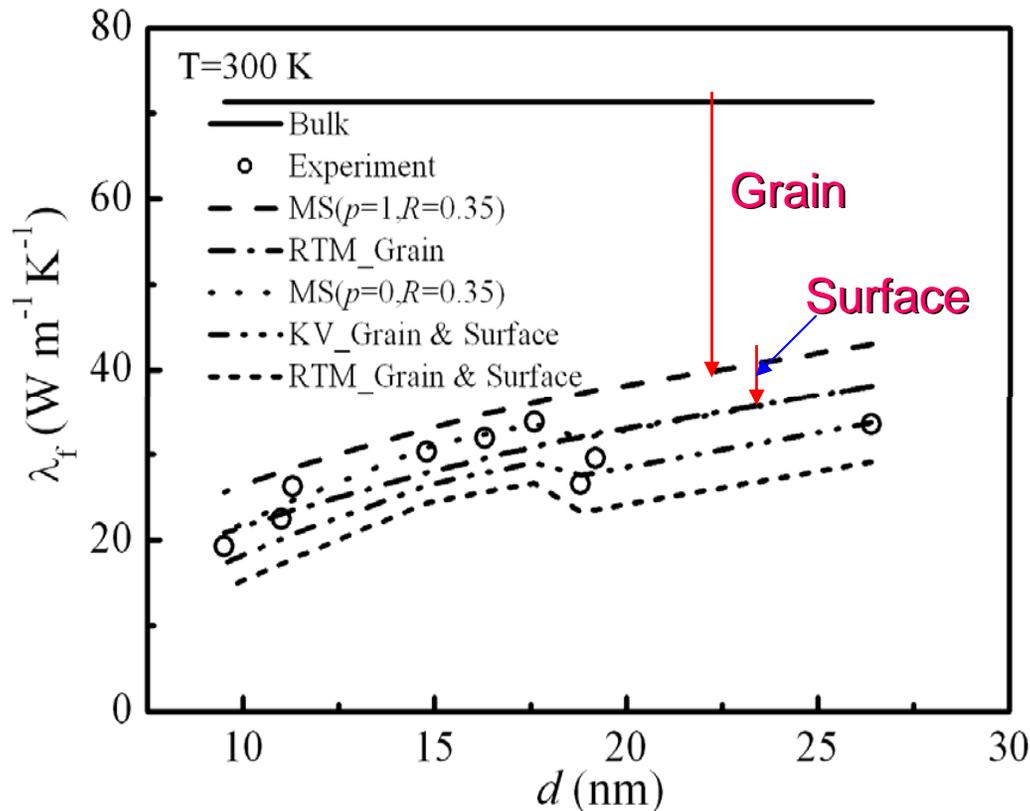
- ・ λ はバルクの値に比べて著しく低い。

- ・ σ と同様、表面散乱のみを考慮した FS Theory および KV Theory は $p=0$ としてもこの低下を説明できない。

- ・ RTM はかなり低い値を予測するが、なお測定値に比べて高い。

薄膜の熱伝導率と結晶粒のサイズ

MS Theory および RTM (with and without surface effect)、KV Theory (with surface effect) による予測値との比較



- ・電気伝導の場合と異なる反射率 $R=0.35$ とすれば、 $p=0$ の場合、MS Theory は測定値と一致する。

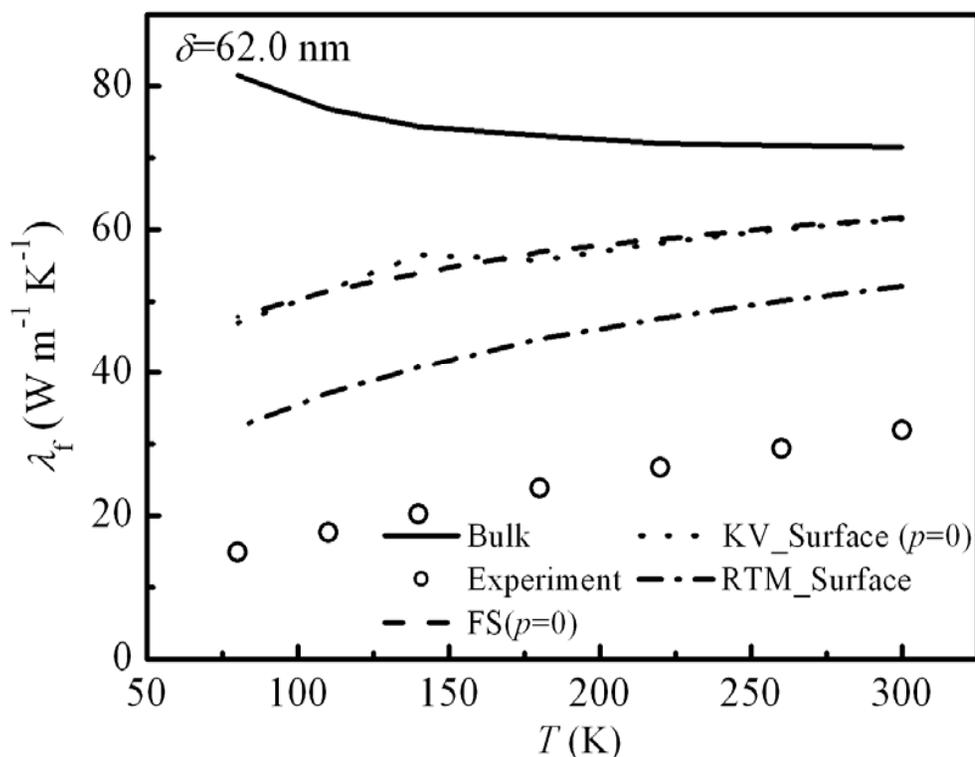
- ・KV Theory は同様の傾向を示すが、若干低い。

- ・表面散乱の影響は比較的小さい。

薄膜の熱伝導率の温度依存性

—表面散乱のみ考慮—

FS Theory、KV Theory および RTM による予測値との比較



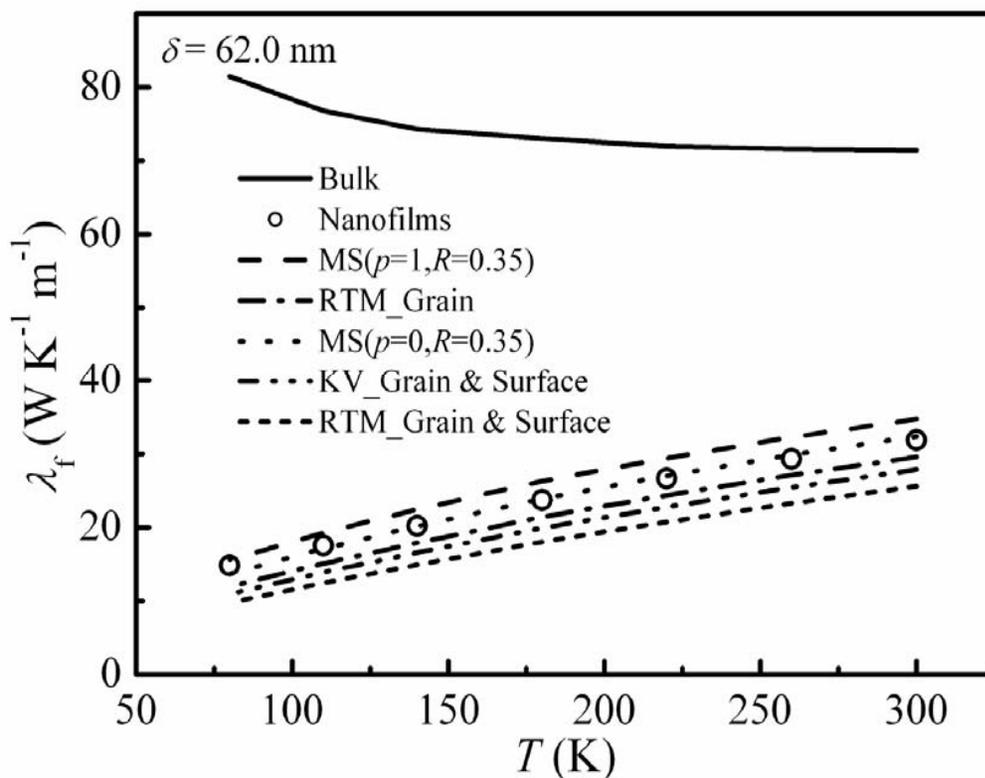
- ・ 薄膜の λ は測定値も理論値も温度とともに上昇し、バルクの値と温度依存性が異なる。

- ・ この場合も、表面散乱のみを考慮した FS Theory および KV Theory は $p=0$ としても λ の低下を説明できない。

- ・ RTM はかなり低い値を予測するが、なお測定値に比べて高い。

薄膜の熱伝導率の温度依存性

MS Theory および RTM (with and without surface effect)、KV Theory (with surface effect) による予測値との比較



・ $R=0.35$ とすれば、 $p=0$ の場合、MS Theory は測定値と一致する。

・KV Theory は同様の傾向を示すが、若干低い。

・RTM の場合を除き、表面散乱の影響は比較的小さい。

ナノ薄膜の測定のまとめ

- ナノスケールの白金薄膜の電気伝導度や熱伝導率は、電子の表面散乱および結晶粒界面での散乱を考慮した従来の理論的な推定式で定性的には説明できる。
- 本測定結果と従来の理論的推定値の比較から、10-25nm 程度の結晶粒サイズを持つ白金ナノ薄膜の電気伝導率および熱伝導率の低下は主として結晶粒界における散乱によることが明らかになった。
- 電気伝導と熱伝導とで結晶界面での反射率が異なる。これがナノ薄膜でWiedemann-Frantz 法則が成り立たない原因である。今後この点についてより詳細な検討を行う予定である。

全体のまとめ

- ・ **T-字一体型センサ**を考案し、CNTの熱伝導率を測定できた。
- ナノスケールの白金薄膜の電気伝導度や熱伝導率を測定し、従来の理論と比較した。
- ・ ナノ材料など、これからの熱物性研究は測定対象が多岐にわたる。それぞれの対象に最適な測定法を、熱的計測のみならず、広い視野に立って開発する必要がある。
- ・ **異分野の研究者との情報交換が不可欠である。**

文献

- Zhang, X., Fujiwara, S. & Fujii, M., 2000, Measurements of Thermal Conductivity and Electrical Conductivity of a Single Carbon Fiber, *Int. J. Thermophys.*, 21/4, 965-980.
- Fujii, M., Zhang, X., Xie, H. Q., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Abe, H. & Shimizu, T., 2005, Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 065502.
- Zhang, X., Xie, H. Q., Fujii, M., Ago, H., Takahashi, K., Ikuta, T., Abe, H. & Shimizu, T., 2005, Thermal and Electrical Conductivity of a Suspended Platinum Nanofilm, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 171912.
- Zhang, X. and Fujii, M., 2006, Studies on Thermophysical Properties of Nanostructured Materials, *Proc. the 13th IHTC*.