

博士論文

配向薄膜の異方的熱伝導の評価と  
制御性の解明

山口 信義

## 目次

第 1 章 序論 .....	4
1.1 研究背景 .....	4
1.2 本研究の目的 .....	15
第 2 章 水平配向カーボンナノチューブ薄膜の熱伝導率測定 .....	16
2.1 背景 .....	16
2.2 目的 .....	16
2.3 実験方法 .....	17
2.3.1 カーボンナノチューブ薄膜の作製 .....	17
2.3.2 T-type 法による面内熱伝導率の計測 .....	18
2.3.3 時間領域サーモリフレクタンス法による面直熱伝導率の計測 .....	22
2.4 シミュレーション .....	23
2.4.1 原子グリーン関数法及び直列抵抗モデルを用いた熱伝導計算 .....	23
2.5 結果と考察 .....	26
2.5.1 各薄膜の熱伝導率 .....	26
2.5.2 熱伝導率の温度依存性 .....	29
2.6 本章のまとめ .....	34
第 4 章 2 方向 $3\omega$ 法を用いた異方的有機薄膜の熱伝導率測定 .....	36
3.1 背景 .....	36
3.2 目的 .....	36
3.3 実験方法 .....	37
3.3.1 $3\omega$ 測定法 .....	37
3.3.2 理論値とのフィッティング .....	40
3.4 結果と考察 .....	42
3.4.1 有限要素法によるシミュレーション .....	42
3.4.2 各薄膜の熱伝導率 .....	44
3.4.3 本手法の適用可能範囲 .....	53
3.4.4 走査型熱顕微鏡による観察 .....	55
3.5 本章のまとめ .....	58
第 5 章 面内配向金属有機構造体の熱伝導率とその湿度依存性評価 .....	60
4.1 背景 .....	60

4.2	目的 .....	60
4.3	実験方法 .....	61
4.3.1	Cu-TCPP の作製 .....	61
4.3.2	Cu-TCPP 配向膜の作製 .....	61
4.3.3	3 $\omega$ 法による熱伝導率測定 .....	63
4.4	シミュレーション .....	63
4.4.1	モデル構造の作製 .....	63
4.4.2	分子動力学法 .....	64
4.4.3	非平衡分子動力学法による熱伝導率計算 .....	72
4.5	結果と考察 .....	75
4.5.1	感度計算 .....	75
4.5.2	面直・面内の熱伝導率 .....	76
4.5.3	吸着水による熱伝導率の変化 .....	77
4.5.4	分子動力学計算を用いた考察 .....	80
4.6	本章のまとめ .....	85
第 6 章	結言 .....	86
参考文献	.....	88
謝辞	.....	93

# 第1章 序論

## 1.1 研究背景

### ○低次元物質の配向薄膜

一次元構造を持つカーボンナノチューブ (CNT) や、二次元構造を持つグラフェンのような低次元物質より構成される材料は、その低次元構造に由来した特異な物性を示すことから盛んに研究が行われている。これら低次元物質を構成単位とする材料のうち、特にその配向を揃えて作製された「配向材料」では、構成単位の持つ構造と材料の示すマクロな物性が密接に関係していることから、配向材料の構造－物性相関を明らかにすることで材料開発に向けた設計指針の構築が可能であると考えられてきた。従来このような配向材料の実現は困難であり、シミュレーションにおいて扱われるのみであったが、技術の発展に伴い近年では多くの物質について配向薄膜が報告されるようになった。同時にそれらの構造－物性相関を明らかにする試みも行われており、物性制御に向けたさらなる研究開発が期待される。以下では各分野で報告されている配向薄膜を例示し、それらの示す構造－物性相関について説明する。

#### ・有機電界効果トランジスタ

有機材料を用いた電界効果トランジスタ (Organic field-effect transistors: OFETs) には、低コスト・低重量・柔軟性などの特徴があることからエレクトロニクスやディスプレイ産業において広く使われている。有機半導体の示す移動度は大幅に改善されているものの、実際に電荷輸送の起こる半導体－誘電体界面における構造－物性相関は十分明らかにされていない。その理由として、数 nm 厚の有機半導体は多くのトラップや構造の乱れを含んでおり、理想的な秩序構造からかけ離れていることが挙げられる。また、有機半導体材料では無機材料のような精密さでエピタキシャル成長させることができず、この構造制御性の低さも材料開発における障壁となっている。そのため、高い結晶性を持つ大面積の単原子層膜が作製できれば、これらの課題を解決することが可能となる。

Y. Zhang らは窒化ホウ素 (Boron Nitride: BN) 基板上でエピタキシャル成長させたペンタセン薄膜について測定を行い (図 1.1)、単分子層 (1L) では電荷がホッピング伝導によって輸送されるのに対し、二分子層 (2L) ではバンド伝導によって輸送されるため急激に移動度が向上することを明らかにしている<sup>1</sup>。この層数による伝導様式の差は、単層と二層でペンタセン分子層の傾きが異なっており、それに伴って分子軌道の広がりにも差が生じたためとしている (図 1.2)。このことからバンド伝導によって電荷の輸送を行うためには分子の傾きを制御する必要がある、これは二層以上のペンタセンを積層させることで可能である。

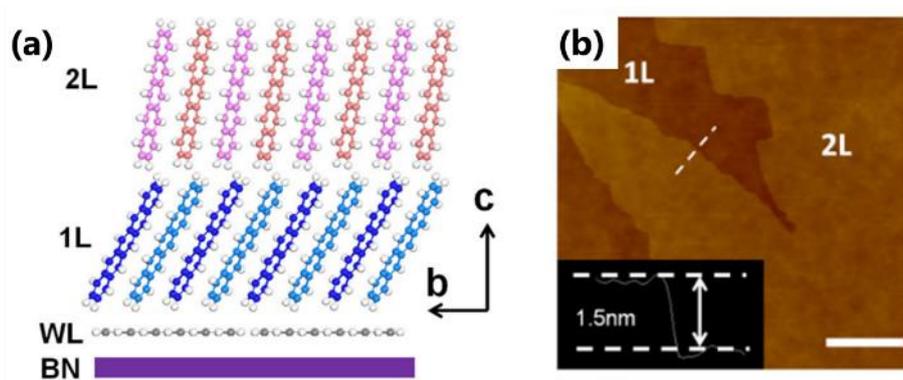


図 1.1 エピタキシャル成長によって得られたペンタセン薄膜。(a)BN、ぬれ層 (Wetting Layer: WL、ペンタセンが BN と平行に堆積した層)、1/2層目ペンタセンの分子構造。(b) 1/2層ペンタセンの AFM 像<sup>1</sup>。Copyright © 2016 American Physics Society

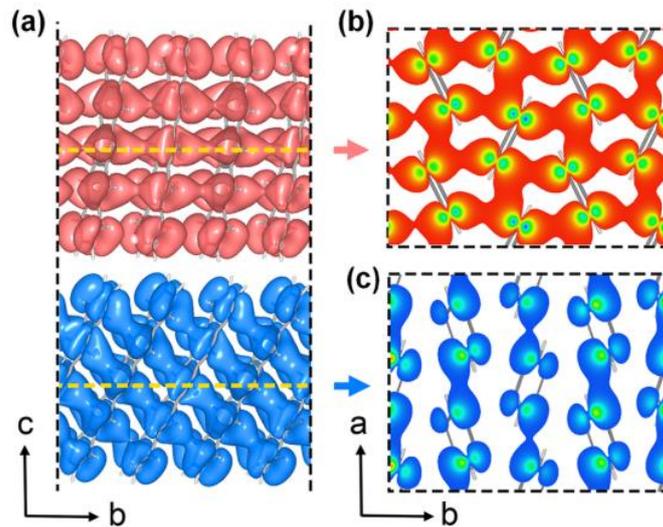


図 1.2 1層 (青) / 2層 (赤) ペンタセンの分子軌道。(a)は側面図、(b)は(a)の図中で黄破線の位置における断面図をそれぞれ表している<sup>1</sup>。Copyright © 2016 American Physics Society

・ 2次元ヘテロ構造

シート状構造を持つ2次元物質はこれまでに数多く報告されているが、これらを van der Waals 力によって貼り合わせた2次元ヘテロ構造はその破格の構造多様性から注目を集めている<sup>2</sup>。このようなヘテロ構造を有する材料は、その層数や材料を自由に選択することで量子井戸を始めとした任意のバンド構造を設計することが可能であり、発光ダイオードやレーザーなどに対する有力な候補材料と考えられている。

F. Withers らは

1. グラフェン、2. 六方晶窒化ホウ素 (h-BN)、3. 遷移金属ジカルコゲナイド (硫化モリブデン MoS<sub>2</sub>、セレン化タングステン WSe<sub>2</sub>) を組み合わせたヘテロ構造を作製し(図 1.3(a))、

グラフェンを透明電極、h-BN をポテンシャル障壁、遷移金属ジカルコゲナイドを量子井戸としてそれぞれ機能させることで (図 1.3(b))、これが電界発光を起こすことを報告している<sup>3</sup>。単層・複層の量子井戸を持つ材料が従来の平面 p-n ダイオードやショットキーバリアダイオードの 10~100 倍の量子効率を達成したほか、MoS<sub>2</sub> と WSe<sub>2</sub> の 2 つを組み合わせることにより同程度の量子効率で 10 倍以上の発光強度を実現している。これは材料内に注入された電子・ホールが直ちに再結合せず、バンドギャップの低い材料へ移動したためとしており、今後バンド構造の最適化によりさらなる発光効率の向上が期待される。

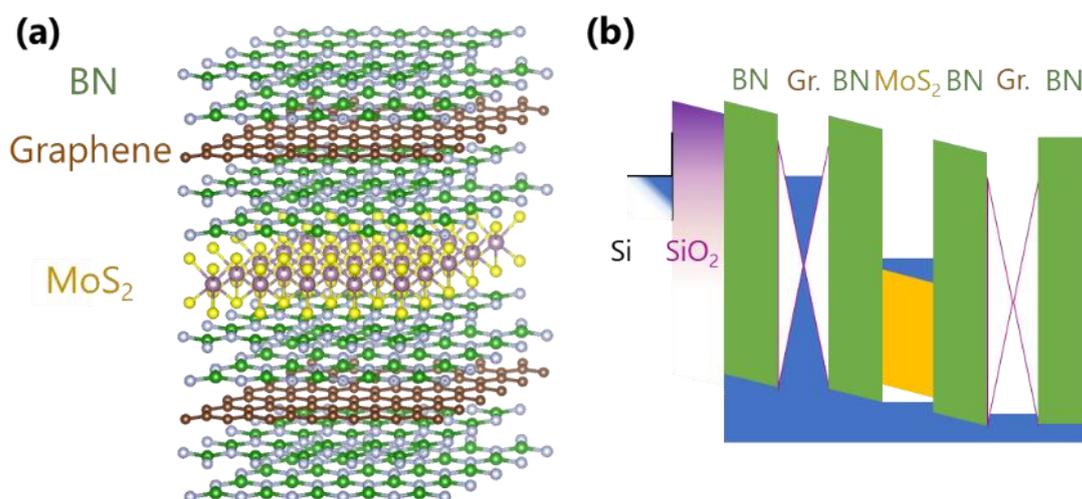


図 1.3 (a) グラフェン、h-BN、遷移金属ジカルコゲナイドを組み合わせて作製されたヘテロ構造。(b) ヘテロ構造に電界を印加したときのバンド図<sup>3</sup>。

### ○配向薄膜の熱伝導特性

固体熱伝導分野においても配向薄膜は注目を集めており、構造と熱伝導率との間に強い相関が存在することが知られている。近年では電子デバイスの小型化に伴いデバイス中のエネルギー密度が増大しており、熱拡散を含む電子機器の熱マネジメントはますます重要な課題となっていることから、このような電子デバイスにおける利用をはじめとして配向薄膜を用いた熱マネジメント材料の需要は高まっている。

以下では、実際に配向薄膜の構造とそれが熱伝導率に与える影響について報告された例を示す。

#### ・黒リン配向膜の面内における異方的熱伝導

黒リン (black phosphorus: BP、図 1.4) は、高いホール伝導度や電界効果トランジスタ (FET) として用いられた際のオンオフ比を示すことから、最近では 2 次元材料として改めて注目を集めている。半金属的なバンドギャップを持つグラフェンや 1.8 eV ものバンドギャップを有する MoS<sub>2</sub> と異なり、BP はその膜厚に応じて 0.3 eV (バルク) から 1.4 eV (単層) のバンドギャップを有しており、光トランジスタや p-n ダイオード、太陽電池などへの応

用が研究されている。加えて、単層 BP はその異方的なひだ状構造に由来した電気特性を示すことも確認されており、異方性が要求される電子・光電子分野における応用が検討されている。したがって、電子デバイスにおける熱マネージメントの観点から BP の熱伝導特性についても明らかにする必要があり、Z. Luo らはサスペンドした数層の BP について、グラフェンや MoS<sub>2</sub>、六方晶窒化ホウ素 (h-BN) の熱測定に用いられるマイクロラマン分光法 (図 1.5) を用いることでその面内熱伝導率測定に成功している<sup>4</sup>。

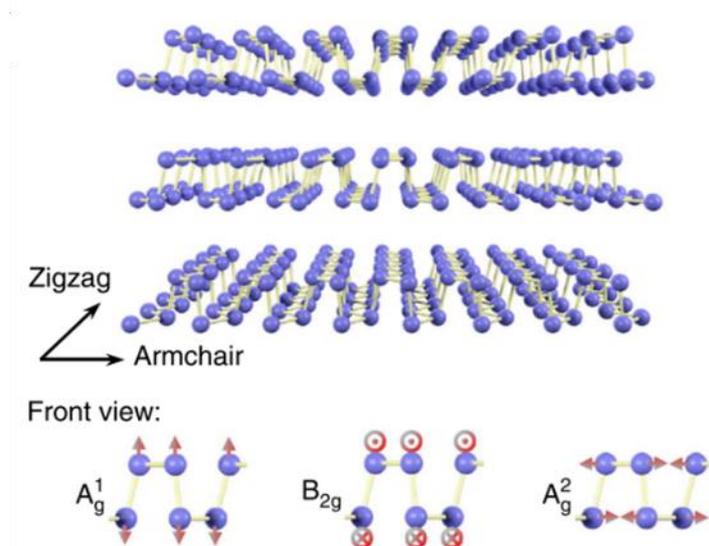


図 1.4 黒リンの異方的結晶構造(上)とその3つのフォノンモード(下)の模式図。

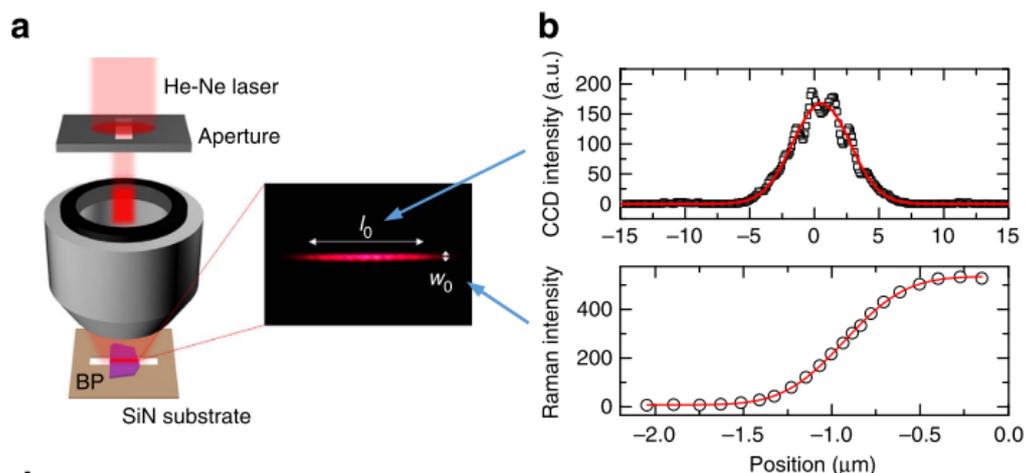


図 1.5 (a)黒リン配向膜の熱伝導測定に用いられたマイクロラマン分光法の測定用セットアップ。(b)測定位置におけるレーザー(上)およびラマンスペクトル(下)の強度分布。

測定された熱伝導率は armchair 方向において  $10 \sim 20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、zigzag 方向において  $20 \sim 40 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と、x-y 平面内における強い熱異方性を示しており、第一原理計算によりこのような熱異方性はフォノン分散関係の異方性に由来していることが明らかとなった。

加えて、BP の熱伝導率には膜厚依存性も確認されており、これは音響フォノン、特に長波長フォノンの表面散乱による影響であることも分かった。以上のように、BP はその配向向きや膜厚によって面内熱伝導率制御が可能であることが示されている。

#### ・数原子層窒化ホウ素ナノシートの面内熱伝導率

グラフェンはよく知られた熱の良導体であり、既存のシリコンや銅といった材料よりも高い熱伝導率を示すことから注目を集めている。しかし、グラフェンは電気伝導率も極めて高く、熱マネージメントを目的として電子デバイス直下に配置することは不可能である。六方晶窒化ホウ素 (h-BN) はグラファイトと同じく六方晶積層材料であり、格子定数も類似したものとなっているが、その電気特性は著しく異なっている。グラファイトが半金属的であるのに対し、h-BN は対称性の違いから 5.8 eV ものバンドギャップを有しており、電子デバイス中の誘電体として応用が期待されている。加えて、熱分解 h-BN の面内熱伝導率は室温において  $390 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であることが知られており<sup>5</sup>、これは現在用いられているクォーツなどの誘電体と比較すると 280 倍も大きな値となっている。また、その構造異方性に由来して面直熱伝導率は  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となっており、この熱異方性によって面内方向への優先的な熱拡散が可能である。

I. Jo らは h-BN の熱伝導率が持つ層数依存性を調べるため、図 1.6 に示すマイクロブリッジデバイスを使用することで、5、11 層の h-BN について面内熱伝導率計測を行なった<sup>6</sup>。その結果、図 1.7 に示すようにいずれも単層 h-BN よりも低い熱伝導率を示し、11 層 h-BN の熱伝導率はバルクと同程度、5 層 h-BN の熱伝導率はこれよりさらに低い値であることが分かった。この結果に対する説明として、層表面に残留した PMMA の存在を挙げている。不純物である PMMA が h-BN 内を通過するフォノンを散乱し、特に 5 層 h-BN ではその影響が大きくなるとしている。一方、11 層 h-BN ではこのフォノン散乱による影響が見られず、不純物が付着していても 11 層以上であればバルクと同程度の熱伝導率が実現可能であることが明らかとなった。

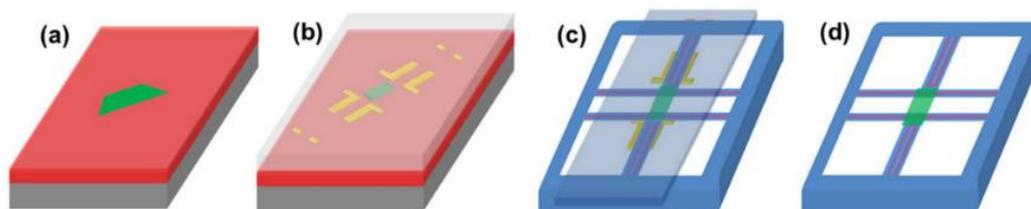


図 1.6 h-BN 配向膜の熱伝導測定に用いられたマイクロブリッジデバイスの作製法。(a) シリコン酸化膜 (赤) 上へ h-BN 薄膜 (緑) を転写、(b) 金で目印を付け (黄色)、PMMA 膜により被覆 (薄青色)、(c) h-BN、金の目印ごと PMMA を剥がし、マイクロブリッジデバイス上へ転写、(d) PMMA を溶解除去<sup>6</sup>。 Copyright © 2013 American Chemical Society

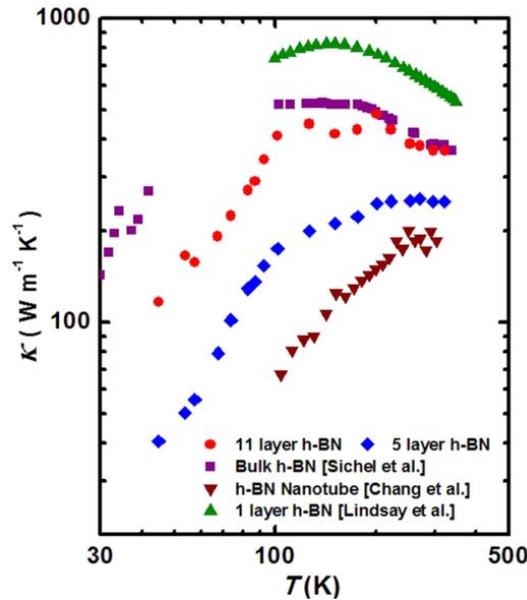


図 1.7 測定された h-BN 配向膜の面内熱伝導。青が 5 層、赤が 11 層 h-BN の熱伝導率を示しており、緑、紫、茶は他の研究で報告された単層、バルク、BN ナノチューブの熱伝導率をそれぞれ表している<sup>6</sup>。Copyright © 2013 American Chemical Society

・セレン化タングステン (WSe<sub>2</sub>) 積層膜の熱伝導率

一般に低い熱伝導率は電気絶縁性の材料で観測されており、特にアモルファス構造の酸化物など秩序構造を持たない材料において、熱は主に「diffuson」と呼ばれる振動エネルギーの拡散によって輸送されることが知られている<sup>7</sup>。結晶材料と異なり、このような材料において波として伝播する振動モードは限られているため、エネルギーの輸送にはほとんど寄与しない。

C. Chiritescu らはこの輸送機構に着目し、WSe<sub>2</sub>の積層膜を用いた超低熱伝導材料の開発に成功している<sup>8</sup>。WSe<sub>2</sub>の単結晶が 1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>以上の面直熱伝導率を示したのに対し、化学気相成長法 (CVD) によって合成された WSe<sub>2</sub>薄膜は 0.1 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>以下の極めて低い熱伝導率を示した (図 1.8)。この熱伝導率が膜の低い配向度に由来すると仮定し、イオン照射によってさらに配向を乱した膜についても測定を行ったところ、予想に反して照射前よりも高い熱伝導率を示すことが明らかとなった (図 1.8)。これは、もともと秩序構造中で局所化していた振動モードが配向の乱れによって伝播するようになったためと考えられ、これより熱伝導率の低減を行うためには配向を乱すだけでなく、秩序構造を利用した振動モードの局在化も重要であることが明らかとなった。

実際に、nm オーダーの薄膜を交互に堆積させることで作製されたヒ化ガリウム/ヒ化アルミニウム (GaAs/AlAs) 超格子材料においては、周期構造の最適化を行うことで意図的に振動モードを局在化させ、面直熱伝導率の低減を行った研究が報告されている<sup>9</sup>。

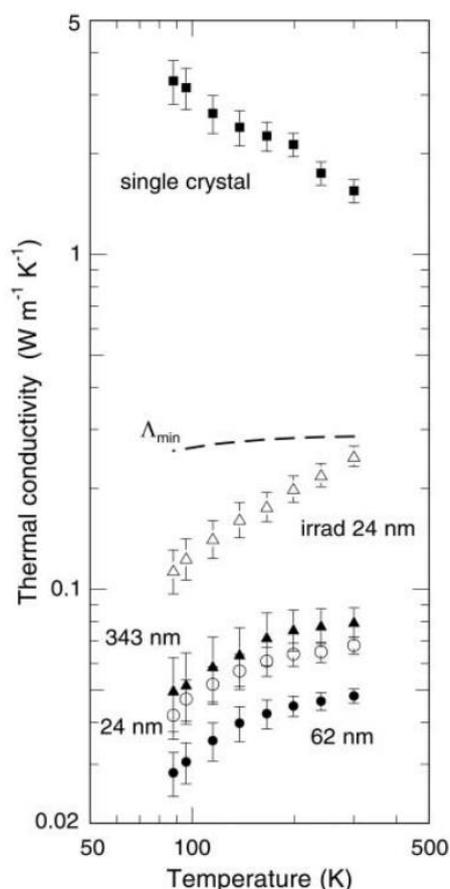


図 1.8 WSe<sub>2</sub>の単結晶 (■)、異なる膜厚のランダム積層膜 (▲、●、○)、およびイオン照射膜 (△) の面直熱伝導率温度依存性<sup>8</sup>。Copyright © 2007, American Association for the Advancement of Science

### ○新規配向材料

以上のように、2次元無機材料を配向させた薄膜材料は構造と熱伝導率との間に強い相関を持つことから、構造による熱伝導率の制御が可能な材料として注目を集めている。最近では2次元無機材料だけでなく、ナノチューブのような1次元材料や、有機化合物からなる配向薄膜も報告されており、2次元無機材料とは異なる新たな熱制御性の発見が期待される。以下ではこのような比較的新しい配向薄膜についての報告例を紹介する。

#### ・水平配向カーボンナノチューブ薄膜

ナノ材料科学における課題の一つとして、その特性を維持しながらナノ材料を集合させ、マクロな構造体を作ることが挙げられる。例えば、単層カーボンナノチューブ(Single-Walled Carbon Nanotubes: SWCNTs)はその一次的な構造から多くの分野において関心を集めており、このCNTを集積させてマクロスケールの配向構造体を作製する研究が世界中で行われている。これまでに強力な磁場の印加による配向や化学気相成長(CVD)によ

って直接配向膜を作製する手法などが提案されており、局所的な高度配向は達成可能であるものの、大面積でこれを実現することは困難であった。

W. Gao らは速度を調節しながら CNT 分散液の減圧ろ過を行うことにより、大面積で CNT 配向膜を作製することに成功している<sup>10</sup> (図 1.9)。薄膜中 CNT の傾きの偏差はわずか  $1.5^\circ$  と極めて狭く、面内には  $1\ \mu\text{m}^2$  あたり  $1 \times 10^6$  本という高密度の CNT が存在していることが確認された。このことから、CNT は薄膜中で理想的な極限である六方細密構造に近い構造を有していると考えられる。また、配向度を示すパラメータ  $S$  は既報の最大値  $0.4$  の  $2$  倍以上である  $1$  を達成しており、高度に配向制御された液晶材料と同程度の高い配向性を示した。この配向度の高さのためその電気伝導率も方向依存性を示し、配向の軸方向では  $2500\ \text{S cm}^{-1}$ 、軸と垂直な方向では  $42\ \text{S cm}^{-1}$  という  $60$  もの電気伝導異方性を持つことが確認された。この手法は用いる CNT の合成経路に依存せず、様々な手法で作製された CNT に対して汎用的に適用可能である。

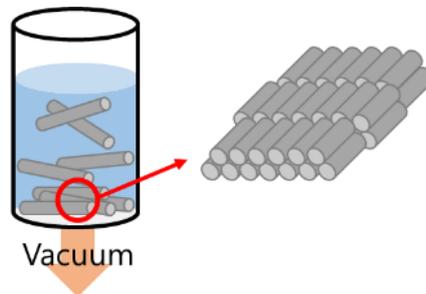


図 1.9 CNT 水平配向膜と減圧濾過によるその作製法の模式図。

#### ・ポルフィリン金属有機構造体の配向膜によるプロトン伝導

金属有機構造体(MOFs)は配位結合によって形成される多孔質化合物であり、巨大な表面積や秩序的な結晶構造などの特徴を有している。MOF はガス吸蔵や分離、センサーや触媒などへの応用可能性を有しており、一般に単結晶や多結晶粉体などのバルク材料に焦点が当てられているが、電気工学、光工学的な応用においては薄膜状態の MOF が求められる。MOF のナノ薄膜に関する研究は限られており、その物性に関する研究は発展途上にある。

プロトン伝導性は蓄電池や燃料電池などの応用分野において求められる性質であり、MOF の高い設計自由度から MOF を用いたプロトン伝導材料の研究が注目を集めている。特に MOF 薄膜をナノサイズとした時、表面の露出面積が増えることからこれがプロトン伝導性に与える影響を明らかにする必要がある。G. Xu らはテトラカルボキシフェニルポルフィリン (TCPP) と銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) からなる MOF である Cu-TCPP について、この配向膜 (図 1.10) を用いることでその電気的特性を明らかにした<sup>11</sup>。Cu-TCPP 配向膜はそれまでに報告されていた他のプロトン伝導 MOF の中で最も高い伝導率を有することが明らかとなり (図 1.11)、これは配向膜の高い配向度と、Cu-TCPP 中に存在する金属イオンなどに吸着した水分子が伝導パスとなっていることによるものと示唆された。

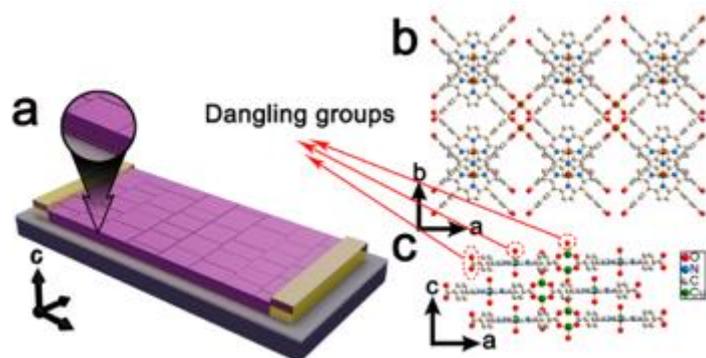


図 1.10 (a)プロトン伝導測定に用いられた MOF (Cu-TCPP) 配向膜の模式図<sup>11</sup>。(b,c) Cu-TCPP の結晶構造。Copyright © 2013, American Chemical Society

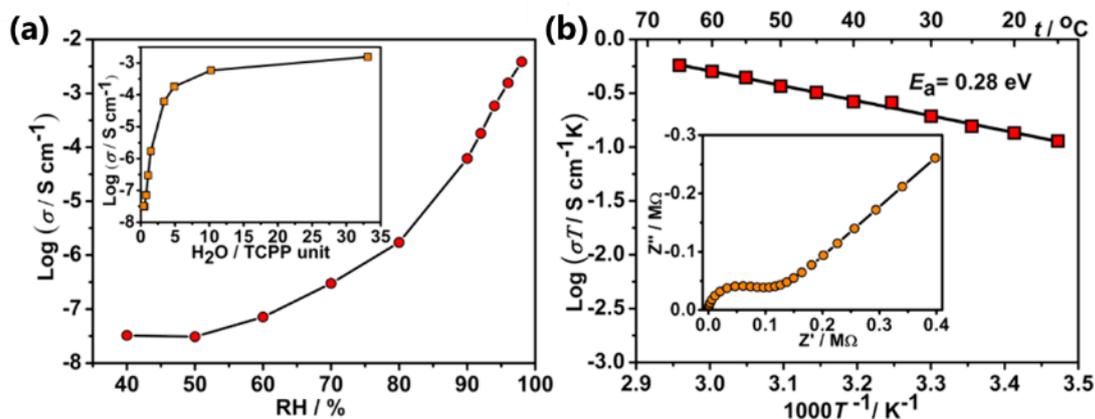


図 1.11 (a) Cu-TCPP で測定されたプロトン伝導度の湿度依存性。挿入図は単位格子あたりの水分子数に対するプロット。(b) 湿度 95 %におけるプロトン伝導度の Arrhenius プロット。挿入図は代表的な Nyquist プロット<sup>11</sup>。Copyright © 2013, American Chemical Society

### ○薄膜の面内熱伝導率測定手法

以上のように、新規に開発された配向材料の一部では、すでに構造に由来した特異な電気特性を示すことが明らかとなっており、熱特性についても既存の2次元材料とは異なる構造-物性相関を示すと期待される。ただし、測定に際しては配向材料の熱異方性に対して十分な感度を有する手法を用いる必要がある。このような熱異方性を測定する手法はこれまでいくつか報告されており、以下ではその例について記述する。

#### ・時間領域サーモフレクタンス法

時間領域サーモフレクタンス (Time Domain Thermoreflectance: TDTR) 法とは、ポンプ・プローブ測定の種類であり、酸化アルミニウムなどの反射率が温度によって変化する現象 (=Thermoreflectance) を利用することで、ポンプ光による温度変化をプローブ光で測定する手法である (図 1.12(a))。TDTR は主に等方性バルク材料の熱伝導率<sup>12</sup>や、薄膜材

料の面直熱伝導率の計測<sup>13</sup>に用いられてきたが、近年ではこれを拡張することで異方性を持つバルク試料の熱計測も行われている。

P. Jiang らはレーザー径（スポットサイズ）を変更することで、酸化チタンや酸化亜鉛の結晶、硫化モリブデンやグラファイトといった異方性バルク試料の熱測定を行っている<sup>14</sup>。初めに大きいレーザー径を使用することで面直熱伝導率を求め、続いてスポットサイズの小さなレーザーを使用して面内方向の熱伝導率を求めた（図 1.12(b,c)）。この時、2つの計測において同じ変調周波数を用いることで面直熱伝導率の周波数依存性による不確定さを排除している。また、ポンプ光・プローブ光を同軸とすることでレーザー径に由来する不確定さも抑制している。

また、レーザー径を変更した時の面内熱伝導率に対する感度についても計算しており、面直熱伝導率と同程度の感度を得るためには、レーザー径がターゲットとするサンプルの熱浸透深さと同程度である必要があることを示している（図 1.13）。

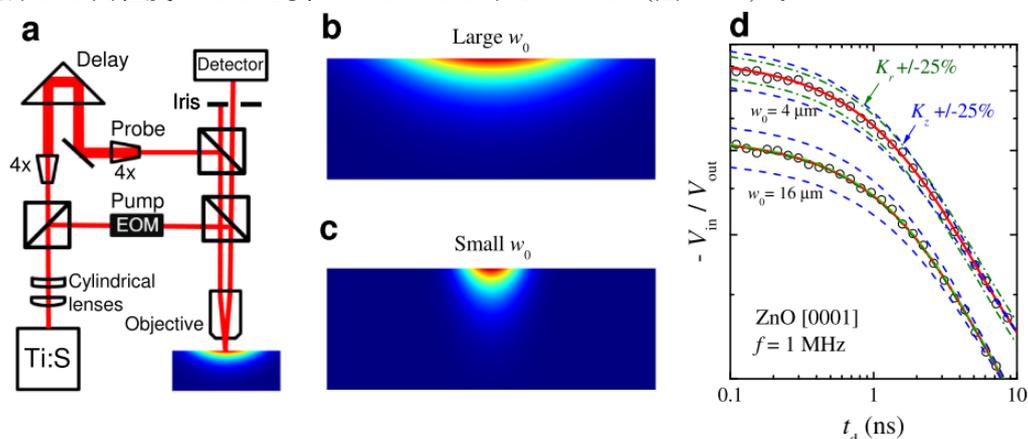


図 1.12 (a)TDTR セットアップの模式図。(b,c)TDTR において異なるレーザー径を用いた際の試料の温度変化。(d)異なるレーザー径を用いた時のシグナルと、そのフィッティングカーブ<sup>14</sup>。Copyright © 2017, AIP Publishing

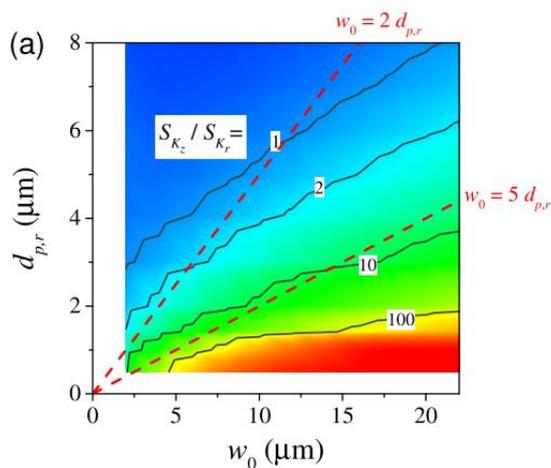


図 1.13 レーザー径およびサンプルの熱浸透深さに対する測定感度<sup>14</sup>。Copyright © 2017, AIP Publishing

・ 3 $\omega$ 法

相変化メモリ材料 (PCM) として利用される  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (GST) は異方的な構造を持っており、PCM における熱マネージメントがデバイスの性能に直結することから GST の熱伝導特性に関する研究が行われてきた。しかし、それまで GST の熱異方的性を評価した報告はなく、特に実際の系のような薄膜材料の場合は熱異方性による影響が大きくなることから正確な熱計測が必要である。J. Lee らは GST の上へ幅の異なる金属細線をパターンニングすることで、3 $\omega$ 法による面直および面内熱伝導率の測定を行なった (図 1.14)<sup>15</sup>。1  $\mu\text{m}$  以下の GST 薄膜に対し、100  $\mu\text{m}$  の十分に広い幅を持った細線を利用することで面直熱伝導率を、2  $\mu\text{m}$  の試料膜厚と同程度の幅を持った細線を用いることで熱異方性の測定を行った。細線の温度上昇に対して理論曲線のフィッティングを行うことで、熱異方性  $\eta$  は 0.65 であることが明らかとなった (図 1.15)。

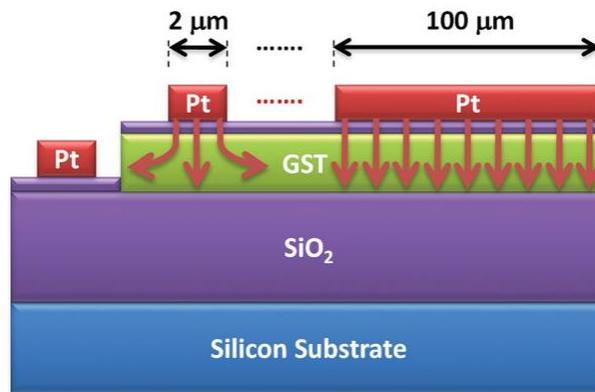


図 1.14 幅の異なる細線を用いた 3 $\omega$ 測定<sup>15</sup>。Copyright © 2011, AIP Publishing

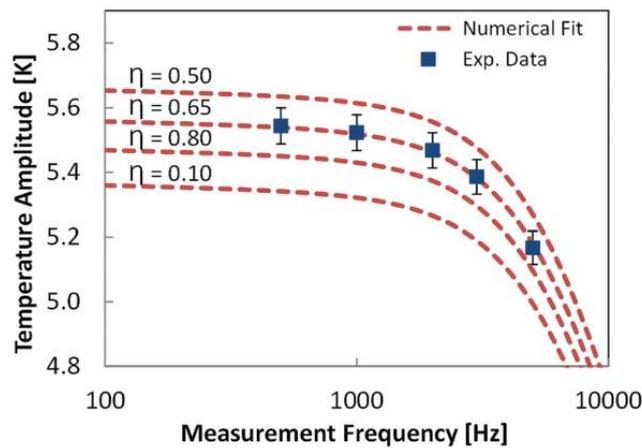


図 1.15 計測された温度上昇と、試料の熱異方性を変更した時の理論曲線<sup>15</sup>。Copyright © 2011, AIP Publishing

以上のように、試料の熱異方性に対する測定法はこれまでにいくつか報告されているが、一般に熱異方性への測定感度は試料の面内熱伝導率または膜厚、すなわち面内方向の熱コンダクタンスに対して比例することが知られている。これは、面内方向への熱拡散が大きいほど測定点における温度変化が大きくなるためであり、nm オーダーの膜厚を持つ極薄膜や低い熱伝導率を有する有機高分子材料などについて熱異方性の測定を行うことは困難であった。

また、ナノスケール薄膜の面内熱伝導率計測には  $3\omega$  法やサスペンド構造が用いられてきたが、有機薄膜のような自立が難しくまたリソグラフィー加工に対する耐性のない試料に対して適用することは不可能である。そのため、これらの課題を回避しながら測定を行うことのできる新たな計測手法が求められている。

## 1.2 本研究の目的

熱の効率的な排出や利用といった「熱マネジメント」はすべての産業分野における重要課題であり、目的に合わせた材料の熱伝導率制御に関してより一層の知見が求められている。低次元物質の配向材料は、構造・配向が厳密に規定されることから、そのマクロな物性と構造の間には明確な相関関係が存在している。熱伝導特性についても例外ではなく、熱伝導率測定によって構造との相関を明らかにすることで、構造設計を通じた熱伝導制御が可能となる。従来ではグラフェンを中心とした2次元無機化合物の配向材料が注目されてきたが、近年になって有機化合物を含む多くの材料についても高度な配向化が報告されており、今後新たな熱制御性を有した材料の開発が期待される。

配向材料は多くの場合薄膜として作製され、またその構造に由来した熱異方性を有していることから、熱伝導率測定に際しては特に薄膜の面内熱伝導率に対し十分な感度を持った手法を適用する必要がある。従来の薄膜における面内熱伝導率測定手法としては、ポンプ/プローブレザーを用いた TDTR 法や、リソグラフィー加工によって作製されたサスペンド構造や  $3\omega$  測定デバイスが主流であった。しかし、TDTR 法は用いるレーザー径が  $\mu\text{m}$  オーダーであることから nm スケール試料の面内熱伝導率に対する感度が低く、またリソグラフィー加工では有機溶媒やエッチングを使用したプロセスを経ることから、サスペンド構造や  $3\omega$  法を有機材料へ適用することは困難である。

そこで、本研究では異方的な配向薄膜の熱伝導率に対する汎用的な計測手法確立を第一の目的とする。続いて、確立された測定法を用いることでこれまで困難であった配向薄膜について実際に熱伝導率計測を行い、熱伝導率制御に向けた構造-熱物性相関を解明することを第二の目的とする。

## 第2章 水平配向カーボンナノチューブ薄膜の熱伝導率測定

### 2.1 背景

電子デバイスのナノスケールに及ぶ小型化に伴い、エネルギー密度も極めて高いレベルに達していることから、熱拡散を含む電子機器の熱マネジメントはますます重要な課題となっている。そこで、より効率的な熱発散に向け高熱伝導性のナノ材料が強く求められている。カーボンナノチューブ (CNT) の単一分子は  $1000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  という金属を超える高い熱伝導率を示すことが知られており<sup>16-20</sup>、このような熱拡散に向けた有力な候補材料である。CNT については、その複合体の熱伝導率についても多くの研究が行われてきた。特に、化学気相成長法 (CVD) によって直接作製された配向材料や<sup>6-16</sup> CVD によって得られた CNT を機械的な加工によって配向させたもの<sup>32-37</sup>、また磁場を印加することにより配向させた材料<sup>38-40</sup> などについて熱伝導率が報告されている。しかし、これらの CNT 配向材料の熱伝導率は高々  $10 \sim 100 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であり、単一 CNT のそれよりも極めて低い値にとどまっていた。この原因として、低い体積密度 (0.5~50%) や低い配向度、格子欠陥密度の高さといった構造的な要因が考えられており、特に配向度の低さは熱抵抗の高い界面を多く生み出し、熱伝導率を抑制することから課題となっていた。したがって、CNT 自身の高い熱伝導率を生かすために CNT 複合材料においてこれらの構造要因を排することは極めて重要である。

このような高い熱伝導率を有する材料に加え、熱の輸送方向を制御するような異方的熱伝導材料も開発が求められている。例として、回路基板上のチップから熱を拡散する場合、指向的な熱拡散材料を用いることで発熱部品から伝導される過剰な熱によって熱に敏感なコンポーネントが損傷するのを防ぐことが可能である<sup>41</sup>。CNT はその高いアスペクト比から明らかに指向的な熱拡散材料として適しているが、これまでに報告されてきた CNT 複合材料の中に熱異方性が 100 を超えるものはなかった<sup>6-9,16-20,24,25</sup>。

### 2.2 目的

既報の CNT 配向材料では、密度や配向度の低さから単一 CNT の高い熱伝導率およびアスペクト比を生かした高熱伝導・高熱異方性の実現は困難であった。これに対し、配向が高度に制御された高密度・高配向 CNT 膜であれば理想的な熱伝導性を示すと期待されることから、この CNT 配向薄膜について面内・面直熱伝導率を明らかにすることを目的とする。さらに、得られた結果についてシミュレーションを用いた解析を行うことで、さらなる高熱伝導化に向けた構造設計指針の獲得を目的とする。

## 2.3 実験方法

### 2.3.1 カーボンナノチューブ薄膜の作製

本研究では、比較のため配向度の異なる3種類のCNT薄膜を作製した。配向度の高い順にこれらを Film 1, Film 2, Film 3 と呼ぶことにする。

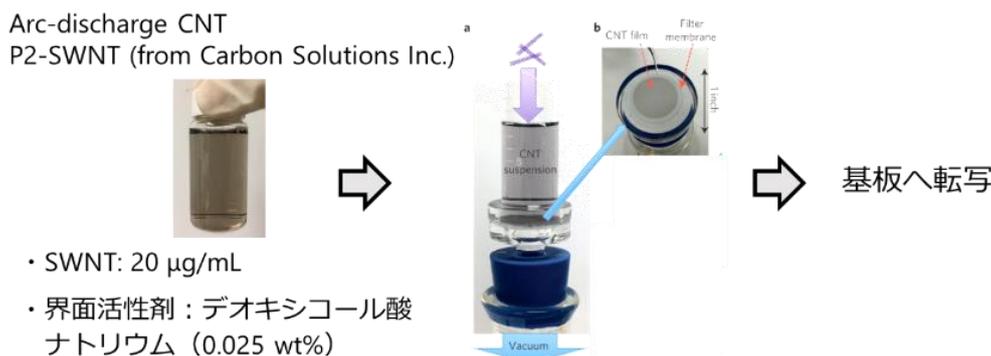


図 2.1 CVD による CNT 配向膜の作製法。

まず、Film 1 は既報<sup>10</sup>と同様に真空中制御濾過法 (Controlled Vacuum Filtration method: CVD) により作製した。図 2.1 に概略図を示す。Carbon Solutions より購入した Arc-discharge CNT (商品名: P2-SWNT) を 20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  となるように水中に分散させ、そこへ界面活性剤であるデオキシコール酸ナトリウムを 0.025 wt% となるように加える。ワットマン ニュークリポアメンブレン(PC MB 47 mm 0.2  $\mu\text{m}$ )を用い、真空度を注意深く調節しながら分散液の吸引ろ過を行う。これによりメンブレン上に配向膜が形成されるため、試料側を下に向けた状態で任意の基板に載せ、クロロホルムによりメンブレンを溶かすことで基板への転写を行う。本研究では面直方向 (TDTR) 測定用に Si 基板、面内方向 (T-type) 測定用に PET 基板 (TORAY ルミラー, 厚さ 12  $\mu\text{m}$ ) を使用した。CNT がメンブレン上で配向する原理は Komatsu らによって報告されており、メンブレン上に存在する nm $\sim$  $\mu\text{m}$  オーダーの溝が CNT の配向に影響を与えることが明らかにされている<sup>42</sup>。

Film 2 も同じく CVD 法によって作製したが、CNT・界面活性剤を Film 1 と等量で分散・溶解した後、さらに塩化ナトリウムを 6 mM となるように加え、Film 1 の場合の 4 倍の速度で吸引ろ過を行なった。この吸引速度の違いと、ナトリウムおよび塩化物イオンがメンブレン-CNT 間の静電相互作用へ与える影響により、膜の配向度が低下する。Film 2 についても面直・面内方向の測定用にそれぞれ試料を用意したが、表面粗さが大きいため TDTR 測定は困難と判断し、面直熱伝導率の測定は行わなかった。

最後に Film 3 について、CNT のみを Film 1 と等量で分散させた後、そのまま圧力制御を行わず高速で吸引ろ過を行なった。得られた膜は厚さが 30  $\mu\text{m}$  程度あり基板なしで自立

したため、そのまま T-type 測定を行うことにより面内熱伝導率を測定した。また、Film 2 と同様、表面粗さが大きかったため TDTR 測定は行わなかった。

### 2.3.2 T-type 法による面内熱伝導率の計測

T-type 法とは中空へ浮かせた金属細線をヒーター及びセンサーとして、細線へ渡した試料の熱伝導率を測定する手法である。まず、金属細線へ直流電流を印加すると、自己ジュール発熱により細線温度が上昇し、図 2.2(c)中の黒線で示すような温度分布が得られる。続いて、図 2.2(b)のように細線中央に試料を架橋すると温度分布に変化が生じる（図 2.2(c)中の赤線）。この温度変化が細線の電気抵抗の変化として観測されるため、電流に対する抵抗値（以降ではこれをシグナルと呼ぶ）を測定し、これを最小二乗法によって理論値とフィッティングすることでサンプルの熱伝導率を得る。図 2.2(d)に実際の測定で得られたシグナルを示す。

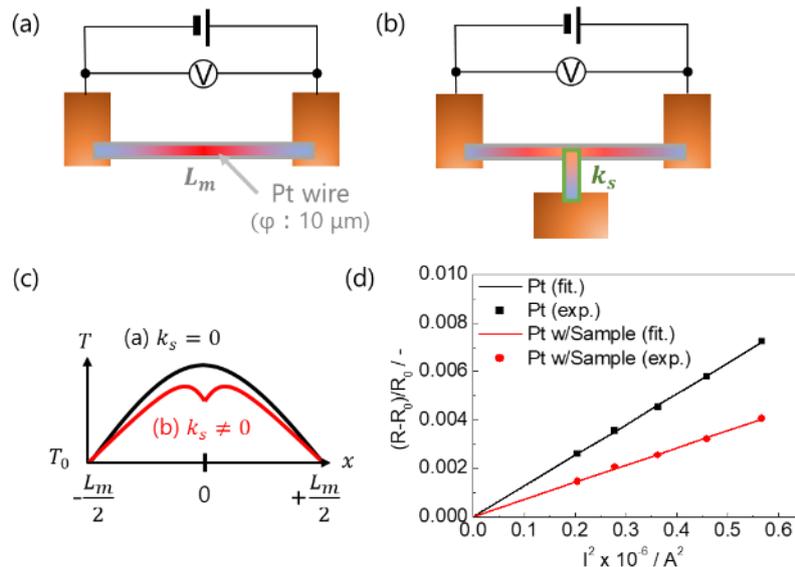


図 2.2 (a,b) 白金線のみおよび試料を載せた時の T-type 測定装置の模式図。(c) a,b それぞれの場合における細線の温度分布。(d) 実際に得られたシグナル（電気抵抗値）とそれに対してフィッティングを行った時の理論線。

#### ・電気抵抗の理論値の計算

フィッティングのための理論値を計算する式を以下に示す。図 2.2 (c)に示すような細線を中心を 0 とした座標について考えた時、細線上の位置  $x$  での熱伝導方程式は

$$\kappa_m A_m \frac{d^2 T_{\pm}(x)}{dx^2} + p' [1 + \alpha(T_{\pm}(x) - T_0)] = 0 \quad (2.1)$$

$$(p' = \frac{I^2 R_0}{2L_m}) \quad (2.2)$$

ここで、 $\kappa_m, A_m, L_m, \alpha$  はそれぞれ金属細線の熱伝導率、断面積、長さ、抵抗の温度係数 (temperature coefficient of resistance : TCR)、 $I, T_0, T_{\pm}(x)$  はそれぞれ印加電流、環境温度、位置  $x$  での温度 (符号は  $x$  の符号に対応する)、 $R_0$  は系全体が環境温度に等しい時の抵抗値を表している。境界条件は以下のとおりである。

$$(i) \quad T(x) = T_s \quad (-d \leq x \leq d) \quad (2.3)$$

$$(ii) \quad T(\pm L_m) = T_0 \quad (2.4)$$

$$(iii) \quad \kappa_s \frac{A_s}{L_s} (T_s - T_0) = \kappa_m A_m \left( \frac{dT_+}{dx} \Big|_{x=d} - \frac{dT_-}{dx} \Big|_{x=-d} \right) + \int_{-d}^d p' [1 + \alpha(T_+(x) - T_0)] dx \quad (2.5)$$

ここで、 $\kappa_s, A_s, L_s, d$  はそれぞれサンプルの面内熱伝導率、断面積、長さ、及び幅の半分の長さを表しており、また  $T_s$  はサンプルと金属細線の接点の温度である。それぞれの境界条件は、(i) 金属細線と試料との接触部分は温度  $T_s$  で一定であること、(ii) 金属細線の両端温度は環境温度と一致すること、(iii) 試料に流れる熱エネルギーは細線から流入する熱エネルギーと接触部においてジュール加熱により生成する熱エネルギーの和に等しいことを表している。この境界条件下で式(2.1)を解き、空間平均を取ることで細線の平均温度  $\overline{T(x)}$  が得られる。これにより、細線の平均電気抵抗  $\overline{R}$  は

$$\begin{aligned} \overline{R} &= R_0 (1 + \alpha(\overline{T(x)} - T_0)) \\ &= \frac{R_0}{\sqrt{m}L_m} \frac{\frac{n(1+q)}{2\sqrt{m}L_s} \{1 - \cos(\lambda - \delta)\} + \sin(\lambda - \delta) + \frac{nd}{2L_s} \left\{ \sin(\lambda - \delta) + \frac{2\sqrt{m}L_s}{n} \right\}}{\frac{nq}{2\sqrt{m}L_s} \sin(\lambda - \delta) + \cos(\lambda - \delta)} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\left( m = \frac{\alpha p'}{\kappa_m A_m}, \quad n = \frac{\kappa_s A_s}{\kappa_m A_m}, \quad q = 1 - \frac{2dL_s \alpha p'}{\kappa_s A_s}, \quad \lambda = \sqrt{m}L_m, \quad \delta = \sqrt{md} \right) \quad (2.7)$$

と求められ、これが理論値に相当する

#### ・測定部のセットアップ

測定は Oxford Instruments の OptistatDry BLV 内部で行った。装置専用の測定用基板 (図 2.3(a)) へ、表面にアルミニウム酸化膜 (~ 100 nm) を加工した Si 基板を設置し、さらにその上へ 3つの銅ブロック (5 mm × 5 mm、厚さ 1 mm) を設置した。固定はいずれも銀ペーストを用いて行った。直径 10  $\mu\text{m}$  の白金細線 (ニラコ) をたわみが生じないように銅テープを用いながら 2つの銅ブロック上へ固定し、続いて銀ペーストを用いてブロック上の細線を完全に覆う。細線長さは 6 mm とした。この状態で一度測定を行うことで金属細線の熱伝導率を求めた後、細線の中心と接するようにサンプルを設置し、接触部に接触熱抵抗

を低減するための真空グリス（アピエゾン N）を塗る。この時、基板側が細線と接するように設置し、試料と真空グリスが接触しないよう注意する。その後、細線と同様にブロック上の試料を銀ペーストで覆い、架橋部のみが露出するようにした。図 2.3(b)に実際の測定部の写真を示す。

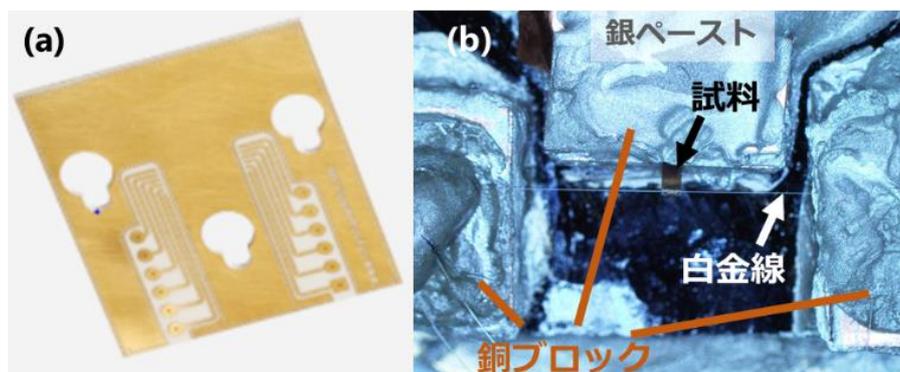


図 2.3 (a) Oxford Instruments の OptistatDry BLV 専用の測定用基板および(b) 実際の T-type 測定部の写真。

#### ・測定

温度制御は Oxford Instruments Mercury iTC を用いて行った。シグナルのノイズを低減するため、PIB の各パラメーターを適当に設定することで温度揺らぎが 0.1 K 以下となるようにした。電流は値を変更しながら計 8 回印加し、いずれの環境温度においても平均温度上昇  $\overline{T(x)}$  が 3 K 以下となるようにした。また、各測定前に同じく大きさを変えながら微小電流を 10 回印加し、I-V 曲線より  $R_0$  を求めた。さらに、 $R_0$  を温度に対してプロットしたときの傾きを求め、これを各点の  $R_0$  で割ることにより  $\alpha$  を求めた。

本測定で対象とした配向 CNT 試料は膜厚が~200 nm と薄いためそのままでは自立せず、直接測定を行うことは困難であった。そこで、熱伝導率の低い厚さ 12  $\mu\text{m}$  の PET 基板へ試料を載せ、この基板+試料の合計熱コンダクタンス  $K_{\text{sample+PET}}$  を測定したのち、基板の熱コンダクタンス  $K_{\text{PET}}$  を差し引くことで試料のみの熱コンダクタンス  $K_{\text{sample}}$  を求めた。その後、試料長さ  $L_s$  および断面積  $A_s$  より試料の面内熱伝導率  $\kappa_{\text{sample}} = K_{\text{sample}} \times (L_s/A_s)$  を求めた。

#### ・誤差の計算

式(2.6)より試料の熱伝導率を求めるためには金属細線の熱コンダクタンス  $K_m = \kappa_m \times (A_m/L_m)$  が必要であり、初めに  $K_m$  の誤差を求めた。 $K_m$  の誤差はフィッティングに用いる測定値の点数を変えた時の  $K_m$  の変化率より求め、すべての場合において 2 % 以下となった。対象とする試料が PET 基板や Film 3 のような自立試料である場合、 $K_m$  と同様に求めた  $K_{\text{sample}}$  の誤差および試料長さ  $L_s$  ・断面積  $A_s$  の誤差より、誤差伝播の式 (式(2.8)) から試料熱伝導率  $\kappa_{\text{sample}}$  の誤差を求めた。

$$e_y = \sqrt{\sum_{x_n} \left( \left. \frac{\partial f(\mathbf{x})}{\partial x_i} \right|_{\mathbf{x}=\mathbf{x}_0} e_{x_i} \right)^2} \quad (2.8)$$

(ここで  $y = f(\mathbf{x})$ ,  $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ ,  $x_i = x_{i0} \pm e_{x_i}$ )

本測定では、試料長さ  $L_s$ 、試料幅  $w_s$ 、試料厚さ  $d_s$  はそれぞれ高倍率光学顕微鏡を用いて測定することにより、測定誤差を 5% とした。

また、試料が極薄膜で差分計測を行う場合は、まず  $K_{\text{sample+PET}}$  と  $K_{\text{PET}}$  の誤差をそれぞれ求め、そこから  $K_{\text{sample}}$  の誤差を計算する。続いて、上記の自立試料と同様に試料熱伝導率  $\kappa_{\text{sample}}$  の誤差を求めた。CNT 薄膜の厚みは AFM によって測定を行い、測定誤差は 5% とした。以上のように、本手法で差分計測によって  $\kappa_{\text{sample}}$  を求める場合、フィッティングから直接求められる熱コンダクタンスの差分を用いて計算を行うため、PET 基板の形状に由来する誤差は含まれず、 $\kappa_{\text{sample}}$  の誤差は比較的小さいものとなっている。

#### ・ 輻射の影響

本測定で用いた直径 10  $\mu\text{m}$  の白金細線や厚み 10  $\mu\text{m}$  の PET 基板のような、断面積に対する表面積が大きい試料中を熱が通過する場合、その表面からの輻射による熱散逸が無視できなくなる。そこで、本測定系における輻射の影響について見積もった。

まず、輻射による白金細線温度の誤差率  $\zeta$  は以下の式で表されることが知られている<sup>43</sup>。

$$\zeta = \frac{1}{10} (\beta L_m)^2 \quad (\text{for } \beta L_m < 5) \quad (2.9)$$

ここで、

$$\beta = \sqrt{\frac{4h_{\text{rad}}}{\kappa_m D_m}} \quad (2.10)$$

$$h_{\text{rad}} = 4\varepsilon_{\text{rad}} \sigma_{\text{SB}} T^3 \quad (2.11)$$

であり、 $L_m$ ,  $D_m$ ,  $\kappa_m$ ,  $\varepsilon_{\text{rad}}$  はそれぞれ細線の長さ、直径、熱伝導率、放射率を表しており、 $\sigma_{\text{SB}}$ 、 $T$  はそれぞれステファン・ボルツマン定数 ( $5.67 \times 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$ ) および環境温度である。輻射の影響が最も大きくなる室温測定時 ( $T=300 \text{ K}$ ) について計算を行うと、 $\zeta=0.033$ 、すなわち温度の誤差はわずか 3% 程度となることが分かった。これより、細線からの輻射は十分に抑えられており、測定に与える影響は限定的であることが明らかとなった。

次に、白金細線へ架橋した試料表面からの輻射について考える。試料内部を流れる熱コンダクタンスに対する輻射による熱散逸の割合  $\alpha$  は以下の式によって与えられることが知られている<sup>44</sup>。

$$\alpha = \cosh(\beta L_s) - 1 \quad (2.12)$$

$$\beta = \sqrt{\frac{4\varepsilon_{\text{rad}} \sigma_{\text{SB}} T^3 P_s}{k_s A_s}} \quad (2.13)$$

ここで、 $P_s$ 、 $\epsilon_{\text{rad}}$  は試料の周囲長 (=幅×2+厚み×2) および放射率である。本測定で用いた CNT 薄膜について見積もったところ、 $\alpha$  は 0.125 となり、放射による熱散逸は 10%程度であることが分かった。一方、基板である PET の測定を行なった場合は  $\alpha=0.209$  となり、20%程度の放射散逸があることが分かった。しかし、本測定では PET 基板について差分計測を行なっているため、この PET 基板からの放射による影響は無視することができる。また、上記の  $\alpha$  の値はいずれも室温におけるものであり、温度の低下に伴って急激に低下する。例として、 $T=200\text{ K}$  として CNT 薄膜についての  $\alpha$  を計算すると 0.036 となり、わずか 4%程度の寄与しかないことが分かる。これより、特に本測定で得られた温度依存性については放射の影響を無視して議論することが可能である。

### 2.3.3 時間領域サーモリフレクタンス法による面直熱伝導率の計測

シリコン基板上へ膜厚 40 nm の CNT 水平配向膜を転写し、この上にトランスデューサーとして 100 nm のアルミニウムを蒸着することにより TDTR 測定用の試料を作製した。ここで試料膜厚が T-type 法よりも小さいのは、試料の面直方向における熱伝導率が極めて低いことを考慮し、レーザーより与えられた熱が確実に試料を通過して基板まで到達するようにするためである。実際、T-type 測定と同様の 200 nm 厚の試料について測定を行なった際は、シグナルが乱れ測定を行うことができなかった。測定で得られた代表的なシグナルとそれに対するフィッティングカーブを以下に示す。これより、測定点とフィッティングカーブは良く一致しており、測定が正常に行われたことが分かる。測定は各温度について 5 点ずつ行うことで面直熱伝導率の平均値とその誤差を求めた。

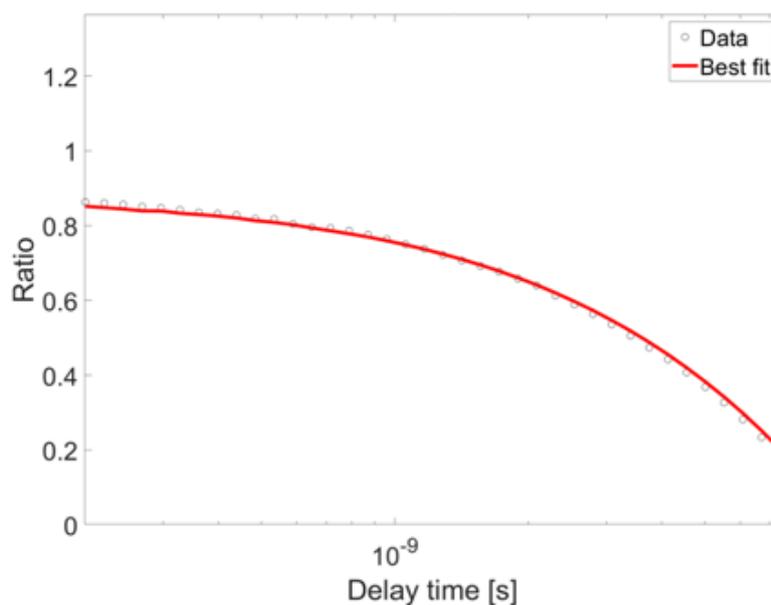


図 2.4 CNT 配向膜の面直熱伝導率測定を行なった時の代表的な TDTR シグナルとそのフィッティングカーブ。

## 2.4 シミュレーション

### 2.4.1 原子グリーン関数法及び直列抵抗モデルを用いた熱伝導計算

実験結果についての考察を行うため、原子グリーン関数法 (AGF) を用いた熱コンダクタンスの計算を行なった。本項における AGF シミュレーションはすべて卒業生である恒川一晟君が行った。

CNT のモデルとして、実験で用いた CNT の平均直径 ( $\sim 1.4$  nm) に近い直径を有する (10, 10) のカイラリティを持った CNT を採用し、この細密構造に対してシミュレーションを行った。CNT 内のポテンシャルとしては Tersoff ポテンシャル<sup>45</sup>、CNT 間のポテンシャルとしては Lennard-Jones ポテンシャル<sup>46</sup> を用いた。CNT 軸方向の熱コンダクタンスを求める際には、図 2.5(a) のように 2 つのユニットセルを伝達部とし、これを 4 つのユニットセルからなる導線で挟み込んだ構造を用いた。この時、伝達方向と垂直な方向については図 2.5(c) のように周期境界条件を適用した。同様に、CNT 間の熱コンダクタンスを求める際には、図 2.5(b) に示す構造を用意し、伝達方向と垂直な方向については図 2.5(d) のように周期境界条件を適用した。

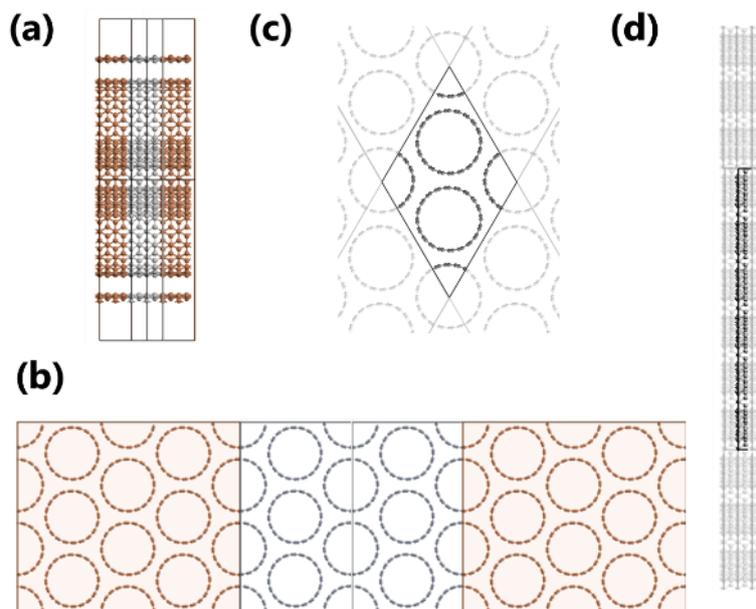


図 2.5 AGF 計算に用いた(10,10)CNT の構造。(a)軸方向、(b)CNT 間の熱コンダクタンスを求める際に用いた構造と(c,d)それぞれの周期境界条件。

以下では参考のため、計算条件および手法の詳細について記述する。

### ○ Tersoff ポテンシャル

Tersoff ポテンシャルは Tersoff らが考案した 3 原子間ポテンシャルの一種であり、結合次数ポテンシャル (bond order potential) に分類される。結合次数ポテンシャルとは、化学結合の強さが結合数や結合角、結合長などといった結合環境に依存するというアイデアの元で構築された経験的原子間ポテンシャルのことである。以下のその基本式を示す。

$$V = \sum_{i < j} f_c(r_{ij}) \{ A \exp(-\lambda_A r_{ij}) - b_{ij} B \exp(-\lambda_B r_{ij}) \} \quad (2.14)$$

ここで、 $A, B, \lambda_A, \lambda_B$  はフィッティングパラメータで、対象とする系に合わせて適切な値を選択する。第 1 項は原子同士の反発を表し、第 2 項は 3 原子の結合状態に依存する引力を表す。 $f_c(r)$  はカットオフ関数と呼ばれ、原子間相互作用を一定距離で滑らかに打ち切るために導入される。 $b_{ij}$  はボンドオーダーと呼ばれる項で、以下の式によって表される。

$$b_{ij} = \{ 1 + (\zeta_{ij})^\eta \}^{-\delta} \quad (2.15)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_k g(\theta_{ijk}) \exp\{ p(r_{ij} - r_{ik})^q \} \quad (2.16)$$

$$g(\theta_{ijk}) = a \left\{ 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta_{ijk})^2} \right\} \quad (2.17)$$

ここで  $\theta_{ijk}$  は 3 つの原子  $i, j, k$  が成す角を表しており、 $g(\theta_{ijk})$  は結合角に依存する影響、 $\exp\{p(r_{ij} - r_{ik})^q\}$  は 2 つの結合の距離差に依存する影響を反映している。以上の式に現れる  $a, c, d, h, p, q, \delta, \eta$  はフィッティングパラメータであり、同様に系に合わせて選択される。

### ○ 原子グリーン関数法 (AGF)

熱の伝播は、微視的には周波数  $\omega$  の振動が原子から原子へと伝わる現象として捉えることができる。この振動の伝わりやすさを表すものが透過関数であり、グリーン関数法を用いることでこの透過関数を求めることが可能である。以下に示すような散乱領域が半無限の導線によって左右から挟み込まれた系を考える。

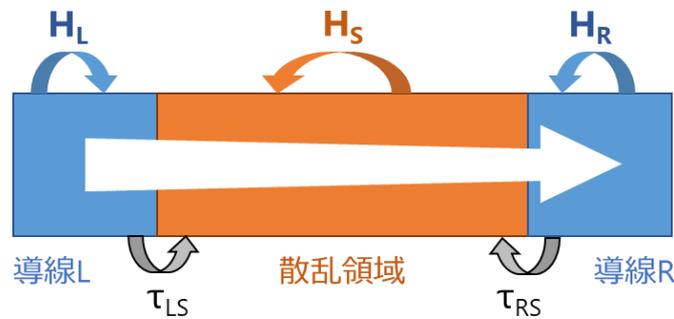


図 2.6 AGF の各領域を表した模式図とハミルトニアン、相互作用行列の対応関係。

ある周波数 $\omega$ を持つフォノンが導線 L の各原子から散乱領域に侵入し、導線 R の各原子へと透過する確率を表したものが透過関数である。以下で計算理論について説明する。

・調和行列の導出

フォノンの輸送を、 $N$ 個の原子核の位置ベクトル  $\mathbf{u}$  を変数とする以下の波動方程式によって記述する。

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{phonon}} \Phi = [\omega^2] \Phi \quad (2.18)$$

この式は特に動力学方程式と呼ばれる。ここで、 $\Phi$  は  $N$ 個の原子核の位置ベクトルをまとめた行列 $(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_N)^T$ を表す。この時、 $\hat{\mathbf{H}}_{\text{phonon}}$  は  $N \times N$ 行列であり、原子間ポテンシャル  $V$  の Taylor 展開の 2 次までの項を用いて以下のように記述できる。

$$\hat{\mathbf{H}}_{\text{phonon}} = \{\mathbf{H}_{pq}\} = \frac{1}{\sqrt{M_p M_q}} \begin{cases} -\frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{u}_p \partial \mathbf{u}_q} & \text{if } p \neq q \\ -\sum_{r \neq q} \frac{\partial^2 U}{\partial \mathbf{u}_q \partial \mathbf{u}_r} & \text{if } p = q \end{cases} \quad (2.19)$$

$\hat{\mathbf{H}}_{\text{phonon}}$  は電子の Schrödinger 方程式におけるハミルトニアンに相当し、調和行列と呼ばれる。

・透過関数の導出

左右 2 つの導線間での相互作用が無視できるものと仮定すると、図 2.6 に示した系の動力学方程式は行列形式で以下のように書ける。

$$\mathbf{H} \begin{pmatrix} |\Psi_L\rangle \\ |\Psi_S\rangle \\ |\Psi_R\rangle \end{pmatrix} = \mathbf{E} \begin{pmatrix} |\Psi_L\rangle \\ |\Psi_S\rangle \\ |\Psi_R\rangle \end{pmatrix} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{H}}_L & \tau_{LS} & 0 \\ \tau_{SL} & \hat{\mathbf{H}}_S & \tau_{SR} \\ 0 & \tau_{RS} & \hat{\mathbf{H}}_R \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

ここで、 $\hat{\mathbf{H}}_\alpha$  は領域  $\alpha$  内における相互作用のみを考慮したハミルトニアン、 $\tau_{\alpha\beta}$  は領域  $\alpha$  が領域  $\beta$  に及ぼす相互作用を記述した行列であり、 $\tau_{\alpha\beta}^\dagger = \tau_{\beta\alpha}$  が成り立つ。また、 $\mathbf{E}$  はエネルギー固有値である。

Green 関数  $\mathbf{G}$  は領域ごとに次の式によって定義される。

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_S) \mathbf{G}_S = \mathbf{I} \quad (2.22)$$

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_L) \mathbf{g}_L = \mathbf{I} \quad (2.23)$$

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_R) \mathbf{g}_R = \mathbf{I} \quad (2.24)$$

ここで  $\mathbf{I}$  は単位行列を表しており、 $\mathbf{g}_L, \mathbf{g}_R$  は特に表面 Green 関数と呼ばれる。  
一方、式(2.20)より以下が導かれる。

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_L)|\psi_L\rangle = \tau_{LS}|\psi_S\rangle \quad (2.25)$$

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_S)|\psi_S\rangle = \tau_{SL}|\psi_L\rangle + \tau_{SR}|\psi_R\rangle \quad (2.26)$$

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_R)|\psi_R\rangle = \tau_{RS}|\psi_S\rangle \quad (2.27)$$

上式より  $(\mathbf{E} - \mathbf{H}_L)$  および  $(\mathbf{E} - \mathbf{H}_R)$  を消去することで以下を得る。

$$\mathbf{I}|\psi_L\rangle = \mathbf{g}_L \tau_{LS}|\psi_S\rangle \quad (2.28)$$

$$\mathbf{I}|\psi_R\rangle = \mathbf{g}_R \tau_{RS}|\psi_S\rangle \quad (2.29)$$

次に、自己エネルギー  $\Sigma$  を以下の式によって定義する。

$$\Sigma_L = \tau_{LS}^\dagger \mathbf{g}_L \tau_{LS} \quad (2.30)$$

$$\Sigma_R = \tau_{RS}^\dagger \mathbf{g}_R \tau_{RS} \quad (2.31)$$

式(2.26)へ式(2.28), (2.29), (2.30), (2.31)をそれぞれ代入することで以下の式を得る。

$$(\mathbf{E} - \mathbf{H}_S - \Sigma_L - \Sigma_R)\mathbf{G}_S = \mathbf{I} \quad (2.32)$$

ここで、透過関数  $T_{ph}(E)$  とフェルミ関数  $f_L(E), f_R(E)$  を導入して  $\mathbf{I}$  を以下のように表すと、これは導線間の熱流の意味を持つ。

$$\mathbf{I} = \int dE T_{ph}(E) [f_L(E) - f_R(E)] \quad (2.33)$$

この式より、透過関数  $T_{ph}(E)$  は次の式として導くことができる。

$$T_{ph}(E) = \text{Tr}[\mathbf{G}_S^\dagger \Gamma_R \mathbf{G}_S \Gamma_L] \quad (2.34)$$

ここで、 $\Gamma_R, \Gamma_L$  は広がり行列であり、以下によって定義される。

$$\Gamma_L = i(\Sigma_L - \Sigma_L^\dagger) \quad (2.35)$$

$$\Gamma_R = i(\Sigma_R - \Sigma_R^\dagger) \quad (2.36)$$

## ・透過関数による物性値の導出

得られた透過関数を  $T_{ph}(E)$  用いてフォノン由来の熱コンダクタンス  $K_{ph}$  を以下の式によって求める。

$$K_{ph} = \frac{1}{8\pi k_B T^2} \int_0^\infty dE T_{ph}(\omega) \frac{\hbar^2 \omega^2}{\sinh^2(\frac{\hbar \omega}{2k_B T})} \quad (2.37)$$

## 2.5 結果と考察

### 2.5.1 各薄膜の熱伝導率

T-type 測定に際し、初めに試料を架橋しない場合、および基板である PET のみを架橋した場合について測定を行い、各温度における熱伝導率をそれぞれ求めた。

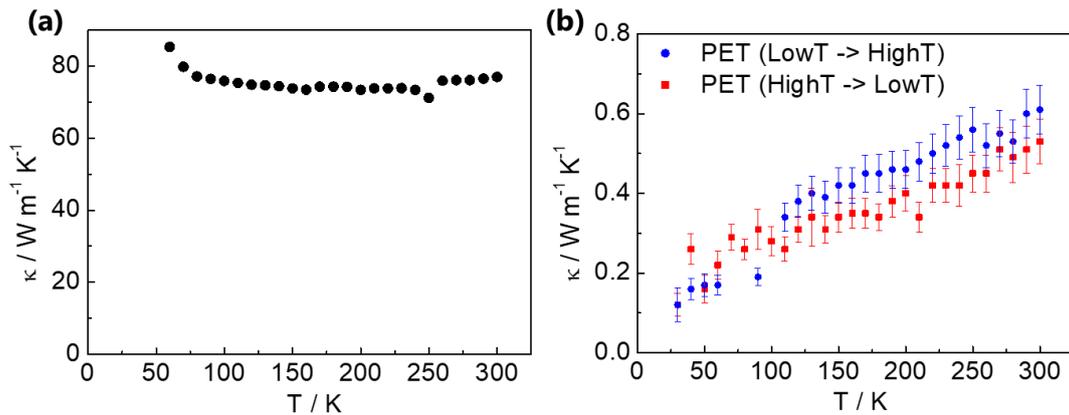


図 2.7 (a)各温度における白金の熱伝導率。(b)温度を掃引した時の各温度における PET 基板の熱伝導率 (赤：高温→低温、青：低温→高温)。

図 2.7(a)に各温度における白金の熱伝導率を示す。70 ~ 300 K の範囲において熱伝導率はおおよそ  $75 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  で一定であり、これは文献値とほぼ一致している<sup>47</sup>。70 K 以下で見られる熱伝導率の上昇は、温度の低下に従い格子振動が抑制され、これに伴ってフォノン-フォノン散乱が抑制されるためである。これにより、白金線のみの場合について正しく計測が行われていることが確認された。

続いて、PET 基板のみの測定結果を図 2.7(b)に示す。温度の掃引方向による違いを検証するため、低温→高温 (青色)、高温→低温 (赤色) の 2 通りについて熱伝導率の測定を行ったところ、2つの場合に大きな差異は認められず、熱伝導率は低温での  $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  から室温での  $0.6 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  まで直線的に増加した。温度の上昇とともに熱伝導率が向上しているのは PET が絶縁体であり、熱伝導率が比熱に比例するためと考えられる。室温における熱伝導率は文献値の  $0.24 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$  よりも大きな値となっているが、これは用いた PET が  $12 \mu\text{m}$  と薄く、加工時に面内方向の張力を加えられたことでポリマー分子が配向したためと考えられる。

続いて、Film 1, Film 2, Film 3 について室温において熱伝導率の測定を行った。以下に測定の結果を示す。

Table 2.1 室温における各サンプルの熱伝導率および  $LD^r$  の値。

	Film 1	Film 2	Film 3
$\kappa_{\parallel}$	$43 \pm 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$28 \pm 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	$14 \pm 2.8 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
$\kappa_{\perp}$	$0.085 \pm 0.017 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	-	-
$LD^r$	0.68	0.040	0

Film 1 が  $43 \pm 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  で最も高く、続いて Film 2 の  $28 \pm 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、Film 3 の  $14 \pm 2.8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となった。また、TDTR 測定により Film 1 の面直熱伝導率は  $0.085 \pm 0.017 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となった。

これらの結果について考察を行うため、まず各試料の配向度の測定を行なった。指標として直線偏光二色性 LD<sub>r</sub> (reduced Liner Dichroism) を採用し、波長 660 nm のレーザーを用いて測定を行なった。測定の結果を Table 2.1 に示す。Film 1 では 0.68, Film 2 は 0.040, Film 3 は 0 となった。これより、Film 2 の配向度は Film 1 の 1/10 程度であり、Film 3 では全く配向していないことが分かった。

さらに、それぞれの試料表面について走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。以下にその画像を示す。

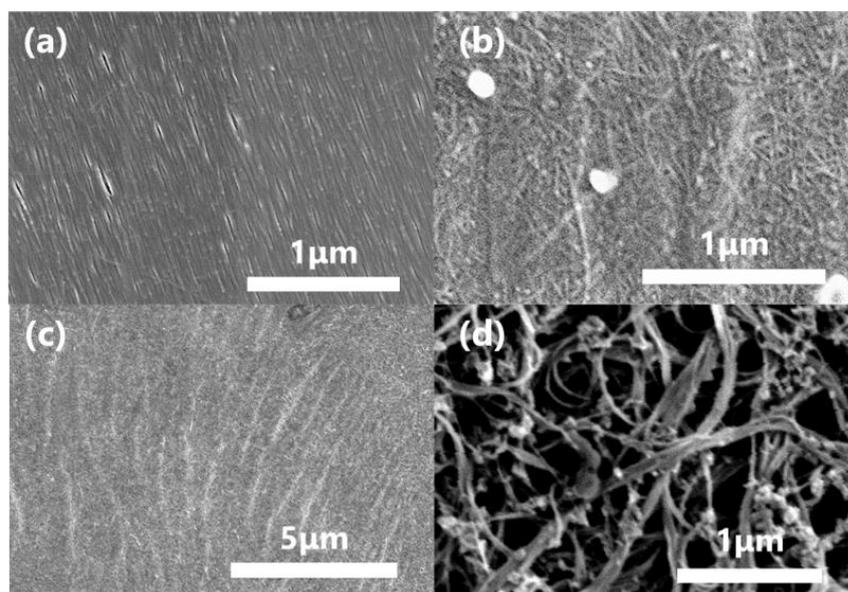


図 2.8 各試料の SEM 画像。(a) Film 1, (b) Film 2 (高倍率), (c) Film 2 (低倍率), (d) Film 3。

これより、Film 1 では全ての CNT が一方向に配向しているが、Film 2 ではこのような配向は見られず、Film 3 では CNT の巨大なバンドルが絡み合った構造を持っていることが分かる。ただし、Film 2 について倍率を下げた像を見ると (図 2.8(c)) 白い筋がいくつも存在していることが確認される。これは CNT が部分的に配向したことにより密度の高い部分が生じたためと考えられる。これと LD<sub>r</sub> の測定結果を合わせると、Film 2 は完全なランダム膜ではなく、部分的に配向した CNT が存在したものであると結論づけられる。

したがって、Film 1 は CNT が全て配向しているために最も熱伝導率が高く、Film 2 では部分的に配向した CNT が存在するため Film 1 と完全なランダム膜である Film 3 との中間の熱伝導率を有していることがわかる。

また、上記の結果より Film 1 は 506 もの熱伝導率異方性を有していることが明らかとなり、これは従来報告されてきた配向 CNT 材料の中でも最も大きな値である。

一方、Film 1 では完全に CNT が配向しているにも関わらず、面内熱伝導率は  $43 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と独立した一本の CNT よりも 2桁小さな値となった。そこで、Film 1 における軸方向の熱輸送についてそのメカニズムを明らかにするため、熱伝導率の温度依存性を測定した。

## 2.5.2 熱伝導率の温度依存性

Film 1 の面内・面直方向および Film 2 の面内方向について熱伝導率の温度依存性測定を行い、これを AGF により得られた計算結果と比較した。

初めに、AGF を用いて式(2.37)より計算された CNT 内部における軸方向の熱コンダクタンス  $G_{\parallel}$ 、および CNT 間における界面熱コンダクタンス  $g$  の温度依存性を以下に示す。

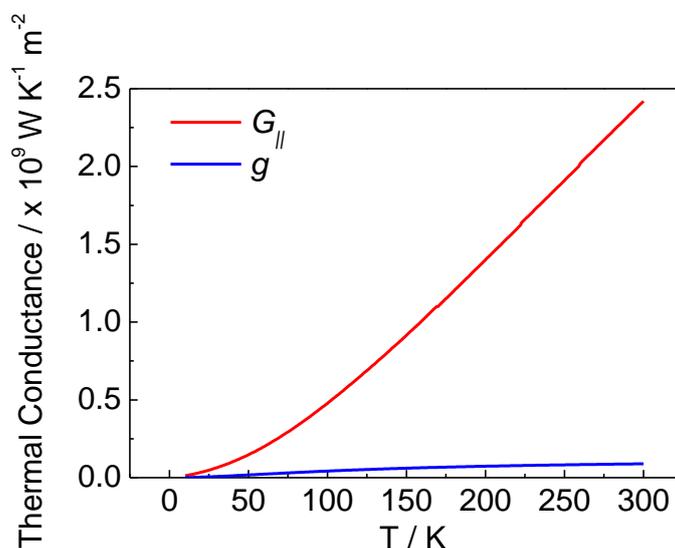


図 2.9 CNT 内部における軸方向の熱コンダクタンス  $G_{\parallel}$  と CNT 間における界面熱コンダクタンス  $g$  の温度依存性。

これより、すべての温度領域において  $G_{\parallel}$  は  $g$  より 1桁程度大きく、同一面積で比較した場合は CNT 界面における熱抵抗の方が CNT 内部の熱抵抗より大きいことが分かった。

続いて、この AGF 計算による結果と、実験によって得られた Film 1 の面内熱伝導率について比較を行うため、Film 1 内部における熱伝導を表すモデルとして図 2.10(a)に示すようなもの考えた。

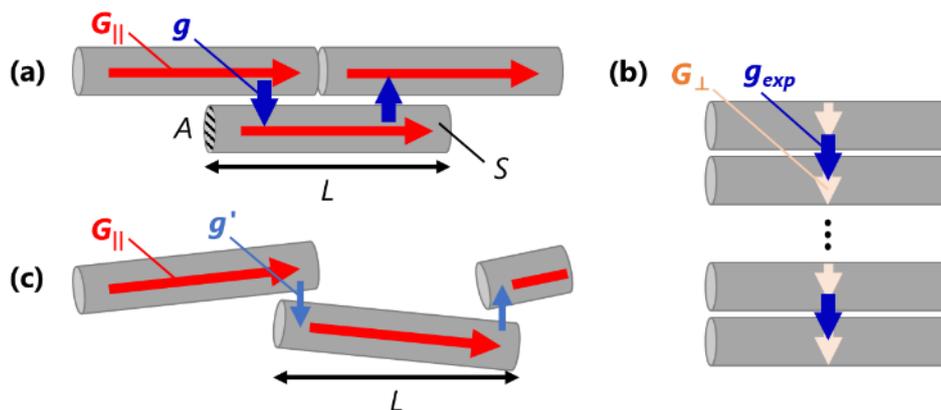


図 2.10 CNT 内部での熱輸送を表す簡易モデル。(a) Film 1 における軸方向の熱輸送、(b) Film 1 における CNT 間の熱輸送、(c) Film 2 における軸方向の熱輸送。

ここで、 $A, S, L$  はそれぞれ CNT の断面積、側面積、長さを示している。 $G_{\parallel}$  および  $g$  が単位面積当たりの値であることを考慮すると、このモデルにおける有効面内熱伝導率  $\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}$  は以下の式によって計算される。

$$\frac{L}{\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}} = \frac{1}{G_{\parallel}} + \frac{1}{g} \frac{A}{S} \quad (2.38)$$

そこで、図 2.9 の計算結果から  $\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}$  を計算し、実験結果との比較を行なった。以下に室温の値で規格化したそれぞれの温度依存性を示す。

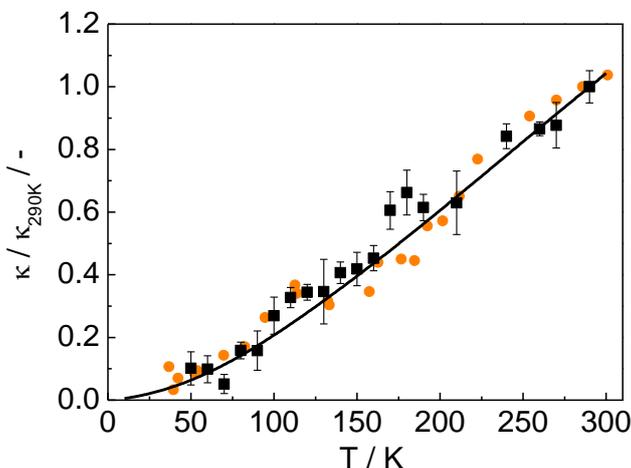


図 2.11 Film 1 面内熱伝導率 (■) と CNT バンドルの熱伝導率 (●)、およびシミュレーションによって得られた実行熱伝導率 (実線) の温度依存性。

これより  $\kappa_{\parallel,1}$  および  $\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}$  の温度依存性はよく一致しており、図 2.10(a) のモデルは実際の系をよく表していることが分かった。この時、式(2.38)において  $g$  の項 (右辺第二項) は面積比  $A/S$  のため  $G_{\parallel}$  の項 (右辺第一項) のわずか  $1/100$  程度であり、軸方向の熱伝導において界面熱コンダクタンス ( $g$ ) はほとんど影響を与えないことが分かった。

このことから、式(2.38)は

$$\kappa_{\parallel,1,\text{eff}} = LG_{\parallel} \quad (2.39)$$

のように変形することができる。CNT 中において熱は弾道的に輸送されることから  $G_{\parallel}$  は一定であり、このことから  $\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}$  は構成する CNT の長さ  $L$  のみによって決定されることがわかる。配向膜作製時における技術的な制限から、Film 1 を構成する CNT の平均長さは 200 nm と比較的短く、これによって  $\kappa_{\parallel,1}$  も低い値になったと考えられる。

また、過去に見玉らが CNT のバンドル一本について 2 つのメンブレン間に架橋することでその軸方向熱伝導率  $\kappa_{\text{bundle}}$  を測定しており、その温度依存性も図 2.11 に示してある。このバンドル測定においてメンブレン間の距離およびバンドルを構成する CNT の長さとともに  $1 \mu\text{m}$  であったため、 $\kappa_{\text{bundle}}$  についても CNT 間界面熱抵抗の影響は無視できると考えられる。図 2.11 からわかる通り  $\kappa_{\text{bundle}}$  についても  $\kappa_{\parallel,1}$  および  $\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}$  とよく一致していることが確認され、このことから  $\kappa_{\parallel,1}$  は CNT 界面の影響を受けておらず、むしろ構成する CNT の長さによって低い値になったと考えられる。

一方、Film 1 の面直熱伝導率の温度依存性について、測定結果およびシミュレーション結果を以下に示す。

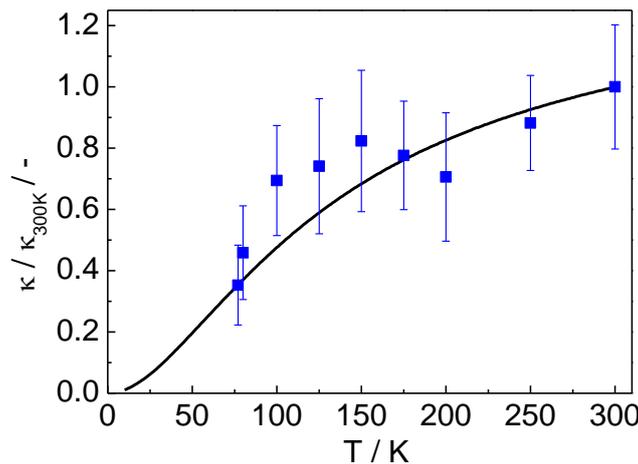


図 2.12 Film 1 面直熱伝導率の温度依存性。測定値 (■) とシミュレーション結果 (実線)。

実験結果とシミュレーション結果はいずれも温度とともに上昇する傾向を示しており、これは過去に報告されている CNT 界面熱抵抗の温度依存性と一致している<sup>48</sup>。したがって、Film 1 の面直方向においては界面熱抵抗が支配的となった熱輸送が行われていると考えられる。また、図 2.10 に示した簡易的なモデルを用い、室温における実験値  $0.085 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  より界面熱抵抗の値を見積もった。その結果、実験値より求められた界面熱抵抗は  $1.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$  となり、これは AGF より得られた値 ( $1.1 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ K W}^{-1}$ ) とほぼ同値であった。このことから、Film 1 の面直方向においては界面熱抵抗が支配的であることが確認された。

さらに、Film 2 の面内熱伝導率の温度依存性についても測定を行なった。その結果を Film 1 のそれと比較したものを以下に示す。

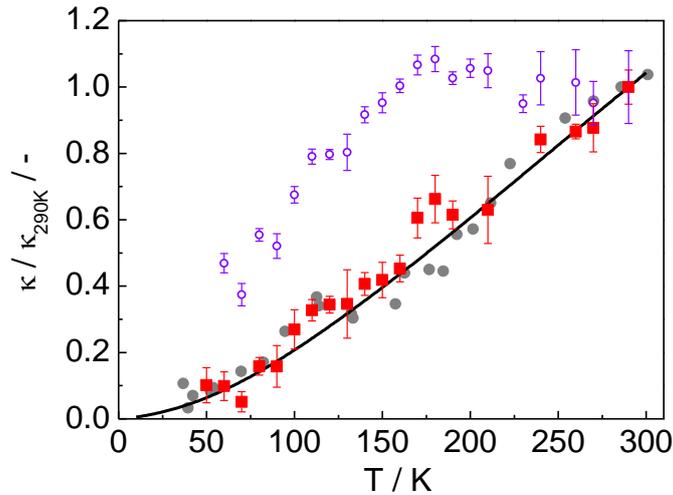


図 2.13 Film 1 面内熱伝導率 (■) と Film 2 面内熱伝導率 (○)、CNT バンドルの熱伝導率 (●)、およびシミュレーションによって得られた実行熱伝導率 (実線) の温度依存性。

Film 1 の熱伝導率が温度に対してほぼ直線的に増加したのに対し、Film 2 は 170 K 付近で傾きが変化し、その後はほとんど一定となっている。これについて考察するため、Film 1 の場合と同様に図 2.10 に示すモデルを用いて有効熱伝導率  $\kappa_{\parallel,2,\text{eff}}$  を計算した。 $\kappa_{\parallel,1,\text{eff}}$  では CNT 同士が密に接していたため面積比 A/S を考慮した計算を行なったが、SEM 像より Film 2 においては CNT 同士が交差するように接しており、このことから CNT 間の接触面積は CNT の断面積と同程度と仮定した。この時、 $\kappa_{\parallel,2,\text{eff}}$  は

$$\frac{L}{\kappa_{\parallel,2,\text{eff}}} = \frac{1}{G_{\parallel}} + \frac{1}{g'} \quad (2.40)$$

により表される。ここで、 $g'$  は CNT の交差部における熱コンダクタンスである。シミュレーションにより  $g'$  を求めた報告によると、 $g'$  はおよそ  $10^8 \sim 10^9 \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であり、 $G_{\parallel}$  が  $10^{10} \text{ W K}^{-1} \text{ m}^{-2}$  であることと考えると、式 (2.40) においては  $g'$  の項 (右辺第二項) が支配的になることが分かる。すなわち、Film 2 の面内熱伝導においては Film 1 の場合よりも界面熱抵抗の影響が大きくなっており、実際にこのような交差部における熱コンダクタンスの温度依存性を調べた報告と比較すると同様の傾向を示していることが分かる<sup>49</sup>。以上より、Film 1 と Film 2 では熱伝導メカニズムの違いにより面内熱伝導率の温度依存性に差が生まれたと結論づけられる。

### \* 補遺

#### ○CNT 配向膜への水吸着による測定結果への影響の考察

CNT 材料は水を吸着することが知られており、この水吸着によってその物性値も変化することが報告されている。A. Zahab らは単層 CNT を圧縮することで作製した CNT マットについてその電気抵抗率測定を行い、飽和水蒸気中へ放置した場合に最大で 15% もの抵抗

値の低下が生じることを確認している<sup>50</sup>。吸着した水を脱離させるためには真空中での高温加熱（～220 °C）が有効であるが、本研究では PET 基板上へ載せた CNT 試料を用いており、水の脱離に必要な温度が PET の融解温度（～250 °C）に近いことから加熱処理を行わなかった。そのため、ここでは残留した水が熱伝導率の測定結果に与える影響について考察を行う。

本研究では低温からの温度依存性を測定するため、ターボ分子ポンプを用いることで試料の置かれている測定チャンバー内を高真空（～ $10^{-3}$  Pa）に保ちながら測定を行った。そこで、高真空化による吸着水の質量変化を調べるため、以下に核磁気共鳴装置（NMR）を用いて測定された CNT への水の吸着/脱着等温曲線を示す<sup>51</sup>。

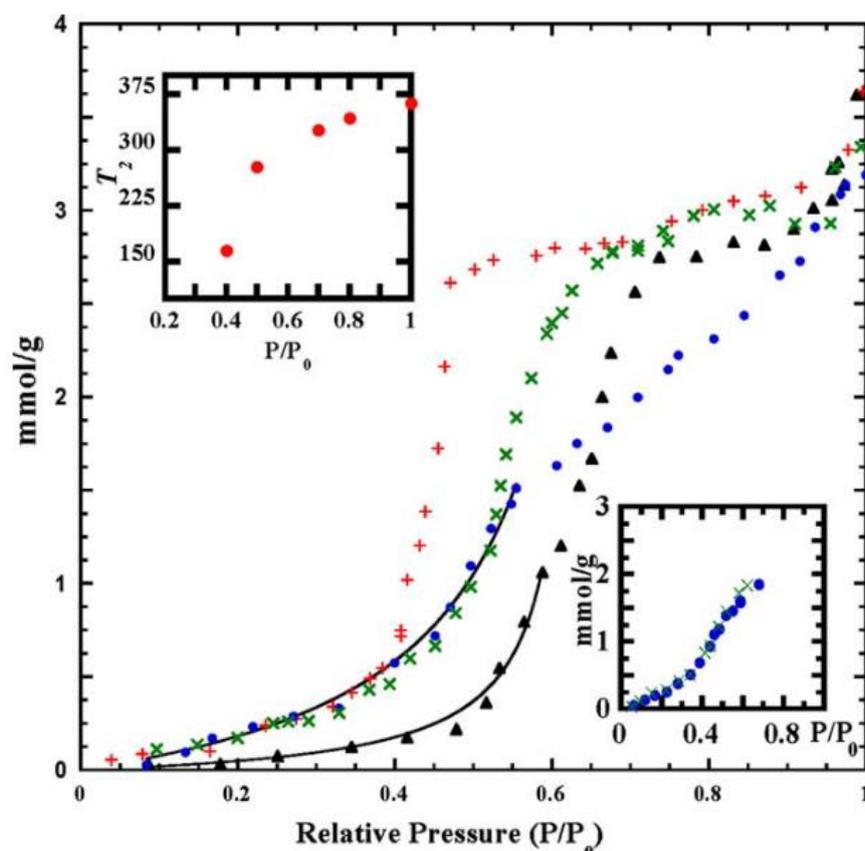


図 2.14 CNT および活性炭に対する水の吸着・脱着等温線。●、×が CNT への吸着、脱着を示しており、▲、+が活性炭への吸着、脱着を表している<sup>51</sup>。Copyright © 2006 Elsevier B.V.

これより、室温における水の飽和蒸気圧（ $3 \times 10^3$  Pa）に対する相対分圧  $P/P_0$  が 0.4 の時点で吸着水は最大吸着量の 10% まで減少し、さらなる相対分圧の低下によって吸着前と同程度まで減少することが確認される。このことから、本研究で用いた  $10^{-3}$  Pa という高真空下において、CNT 中の吸着水は極めて微量であることが示唆される。

さらに吸着水分子が CNT の熱伝導率に与える影響について考察するため、非平衡分子動力学計算によって得られた水吸着時の CNT 熱伝導率変化を以下に示す<sup>52</sup>。

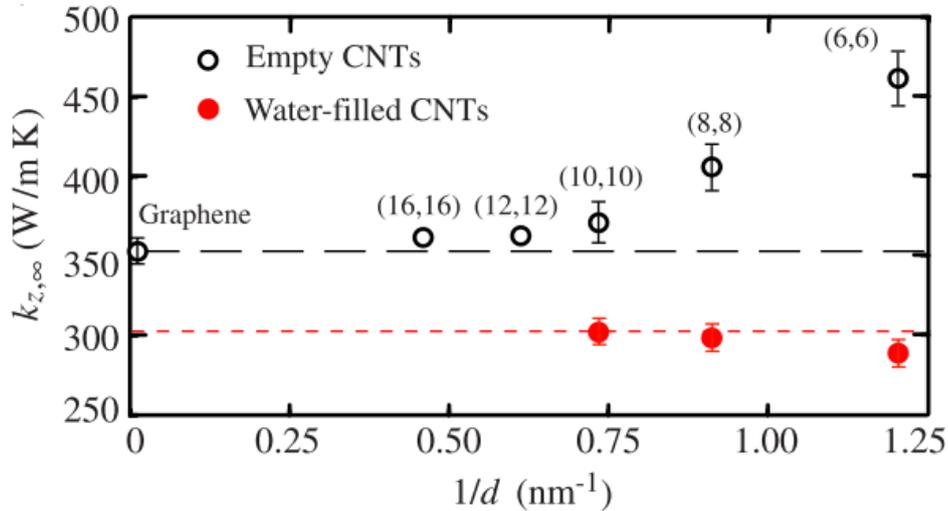


図 2.15 直径の異なる CNT の、水が吸着した場合（赤）及び吸着していない（黒）場合の熱伝導率<sup>52</sup>。Copyright © 2016 American Physics Society

本研究で用いた配向膜を形成する CNT の平均直径は 1.4 nm であることから、同程度の直径を有する (10,10)CNT の結果に着目すると、水の吸着によって熱伝導率は 20 %程度低下することが確認される。ただし、このシミュレーションでは CNT を液体の水中へ放置することで水を導入しており、最大吸着量に近い水分子が含まれていると予想される。先ほどの議論より本研究における CNT 配向膜中の吸着水はこのシミュレーションで用いられた系と比較しても微量であり、これが熱伝導率へ与える影響は限定的であると考えられる。

## 2.6 本章のまとめ

CNT は金属を超える高い熱伝導率を有した低次元物質であるが、これを配向させながら高密度に集積することは困難であり、CNT 自身の高熱伝導率・高アスペクト比を反映した材料はこれまで報告されていなかった。本研究では、CVF 法によって作製された CNT 配向薄膜が高い熱伝導率と熱異方性を示すと考え、その面内および面直熱伝導率の測定を行った。測定の結果、室温における値は面内熱伝導率が  $43 \pm 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、面直熱伝導率が  $0.085 \pm 0.017 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となり、既報の異方性材料の中で最も高い 500 もの熱伝導異方性を持つことが明らかとなった。

一方、面内熱伝導率の値は既存の CNT 材料と比較しても低いものであったため、これについて熱伝導率の温度依存性とシミュレーション結果を比較することで原因の究明を行った。その結果、従来の CNT 材料においては CNT-CNT 間の界面熱抵抗による影響が支配的であったのに対し、CNT 配向薄膜の面内熱伝導においては界面熱抵抗の寄与が極めて限定的であることが分かった。これは配向薄膜中で CNT 同士が密接しているためであり、面

内熱伝導率はむしろ CNT 内部の熱コンダクタンスと、構成する CNT 長さによって決定されることが分かった。従って、本研究で用いた CNT 配向薄膜の面内熱伝導率が低いのは CNT の平均長さが 200 nm と短いためであり、今後より長い CNT を用いた配向膜を作製することで高い面内熱伝導率と熱異方性の実現可能であると示唆された<sup>53</sup>。

## 第3章 2方向3 $\omega$ 法を用いた異方的有機薄膜の熱伝導率測定

### 3.1 背景

熱電変換は温度勾配を直接電圧へと変換する技術であり、熱エネルギーの有効利用が可能な環境発電技術として注目を集めている。熱電変換材料としては無機半導体と有機半導体のいずれも研究されているが、変換効率を表す無次元性能指数 $ZT$ は無機半導体において1桁以上大きな値が報告されている。しかし、無機材料はその毒性や高い製造コストから工業利用などの大規模用途に適しており、Internet of Things (IoT)に向けた身近な電源としては安全かつ安価な有機材料が必要であり、変換効率向上に向けた一層の開発が求められている。

一般に有機半導体の電気伝導率は無機半導体のそれよりも低いことから、構造の秩序化による面内電気伝導率の向上が主要な開発戦略として用いられている。正確な性能評価のためには面内電気伝導率に対応した面内熱伝導率の測定が必要であるが、このような秩序化試料は一般に膜厚1  $\mu\text{m}$ 前後の薄膜として得られることから、技術的な障壁により測定されてこなかった。薄膜の面内熱伝導率に対する測定手法としては、薄膜試料上へパターンニングされた金属細線をヒーターおよびセンサーとして用いる3 $\omega$ 法が良く知られているが<sup>15,54-56</sup>、有機溶媒をはじめとする薬品への耐性が低いことから、有機薄膜試料に対して細線パターンニングを行うことは困難であった。

一方、予め用意された細線上へ試料を載せることで熱計測を行う「2方向3 $\omega$ 法」<sup>57-60</sup>も知られており、実際にこれを用いた異方性材料の面直/面内熱伝導率が報告されている<sup>61</sup>。しかし、この例では単一の幅を持つ細線を用いた面直/面内熱伝導率の同時フィッティングを行っており、測定結果の不確かさは大きいものとなっている。このように、有機薄膜の異方的熱伝導特性を測定できる汎用的な手法は未だに確立されていない。

### 3.2 目的

有機薄膜材料は有機エレクトロニクス分野で盛んに応用研究が行われており、その熱伝導特性は産業的に重要であるだけでなく、学術的にも大きな関心を集めている。しかし、一般に有機薄膜はリソグラフィーやエッチングといった加工処理に対する耐性が低く、厚みがnmオーダーであること、また低熱伝導性であることから従来の手法による測定は困難であった。そこで、本研究では金属細線の上に載せた試料に対し計測を行う2方向3 $\omega$ 法を発展させ、有機薄膜試料の汎用的熱伝導率測定手法を確立することを目的とする。

### 3.3 実験方法

#### 3.3.1 3 $\omega$ 測定法

・測定原理

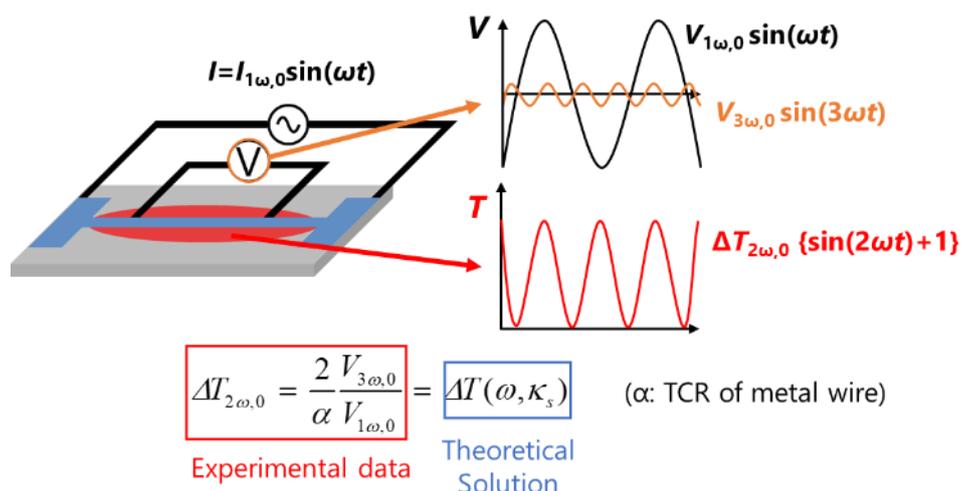


図 3.1 3 $\omega$ 測定法の原理。

一般的な 3 $\omega$ 測定法では、測定試料の上に  $\mu\text{m}$  オーダーの金属細線をパターンニングすることで測定セットアップを作製する (図 3.1)。これに周波数  $\omega$  の交流電流  $I_{1\omega,0}\sin(\omega t)$  を印加すると、ジュール加熱によって周波数  $2\omega$  の温度上昇  $\Delta T_{2\omega,0}\{\sin(2\omega t)+1\}$  が生じる。この  $I_{1\omega,0}\sin(\omega t)$  と  $\Delta T_{2\omega,0}\{\sin(2\omega t)+1\}$  によって周波数  $3\omega$  の微少な電圧振動  $V_{3\omega,0}\sin(3\omega t)$  が生じ、ここから以下の式によって  $\Delta T_{2\omega,0}$  の値を求めることができる。

$$\Delta T_{2\omega,0} = \frac{2 V_{3\omega,0}}{\alpha V_{1\omega,0}} \quad (3.1)$$

ここで  $\alpha$  は金属の電気抵抗の温度係数 (temperature coefficient of resistance: TCR) である。この  $\Delta T_{2\omega,0}$  は次節で述べる理論式によって求めることができ、対象とするパラメータを変化させながら実験値とフィッティングを行うことにより試料熱伝導率などの値を求めることが可能である。

また、図 3.1 は試料上へ細線のパターンニングを行った系を示しているが、逆に細線上へ試料を載せた場合についても測定が可能であり、本研究ではこの手法を採用している。

・測定デバイスの作製

基板には厚さ 500  $\mu\text{m}$  のクォーツ基板を用いた。初めに基板の片面へ Ti を 5 nm、Pt を 20 nm、RF スパッタによって成膜を行なった。Ti は Pt の基板への接着性を高めるために用いた。その後、ネガティブレジスト OEBR-CAN040 をスピンコートによって Pt 上へ成

膜し、電子線描画装置を用いて細線パターンの描画を行なった。続いて、ディベロップ・ドライエッチングによりパターン部以外のレジスト・金属を取り除いたのち、最後にパターン部のレジストをドライエッチングにより除去した。続いて、原子層堆積法 (ALD) によって絶縁膜としての酸化アルミニウムを 100 nm 成膜する。この上にポジティブレジスト JSR 7790g をスピコートによって成膜し、フォトマスクおよびマスクアライナーによって接触パッド部にのみ紫外光を当て、パッド部のレジストを取り除く。続けてバッファードフッ化水素を用いてウェットエッチングによりパッド部の酸化アルミニウムを除去する。最後にブレードダイサーによって基板を切断し、上部のレジストをアセトンで拭き取る。以上のプロセスを図 3.2 に、完成したデバイスの写真を図 3.3 に示した。

測定部の細線幅は広いものから順に 50, 20, 10, 2, 1, 0.5, 0.3, 0.1  $\mu\text{m}$  となっており、それぞれの細線長さ (図 3.3(b)中 A および B) は Table 3.1 にまとめてある。

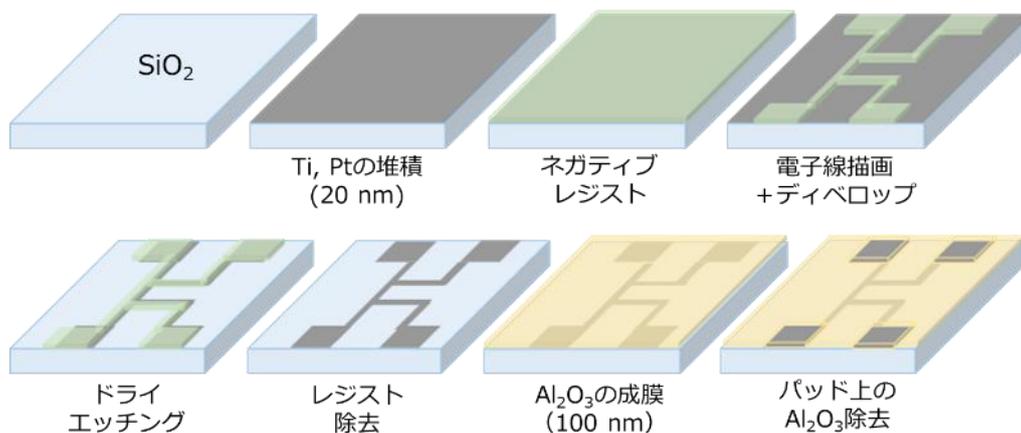


図 3.2  $3\omega$ 測定デバイスの作製プロセス。

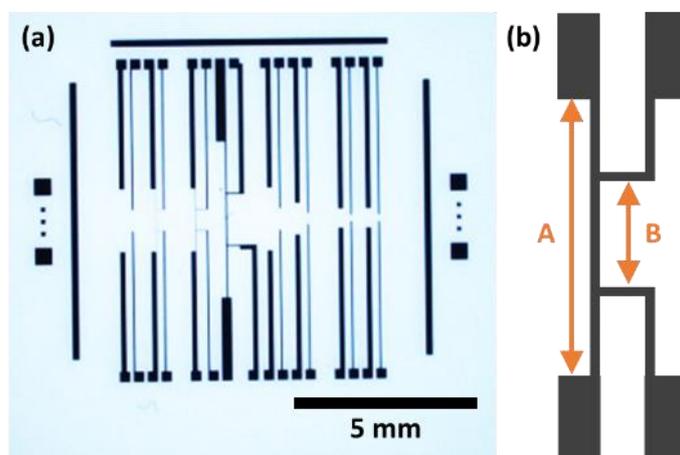


図 3.3 (a)完成した  $3\omega$ 測定デバイスの写真と(b)細線部の拡大図。

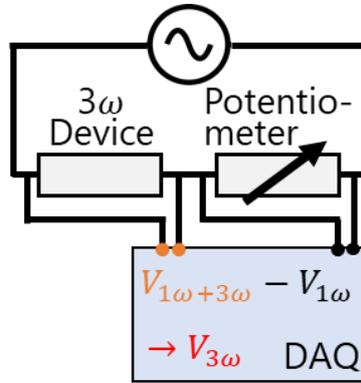
**Table 3.1** デバイス上の細線幅とそれぞれの長さ。

Wire width / $\mu\text{m}$	50	20	10	2	1	0.5	0.3	0.1
Length A / $\mu\text{m}$	4,500	1,800	1,800	1,800	1,800	900	540	270
Length B / $\mu\text{m}$	1,500	600	600	600	600	300	180	90

・  $3\omega$ 測定

測定は、図 3.4に示すように測定デバイスを可変抵抗と直列につないだ状態で行なった。可変抵抗は測定に用いる細線と同じ抵抗値となるように調節した。電気抵抗の温度係数 (Temperature Coefficient of the Resistance ( $\alpha$ )) は  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  から  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  まで  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  刻みで抵抗値を測定することで求めた。この際、印加する直流電流は  $3\omega$ 測定時に印加するものの  $1/100$  程度となるようにし、自己ジュール発熱による影響を避けた。

本研究においてすべての  $3\omega$ 測定は室温 ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) で行われた。 $\omega=10\sim 1500\text{ Hz}$  の交流電流を印加し、National Instruments の DAQ NI-9381 および LabVIEW を用いることで  $1\omega$  および  $3\omega$  信号の電圧振幅 ( $=V_{1\omega,0}$  および  $V_{3\omega,0}$ ) を測定した。測定部における温度上昇は式(3.1)で表され、測定部の温度上昇が  $2\sim 5\text{ K}$  となるように電流値 ( $I_{\omega,0}$ ) を選択した。得られた  $\Delta T$  を以下で述べる理論式によって計算される  $\Delta T_j(x,z)$  と最小二乗法を用いてフィッティングすることにより目的とするパラメータを求めた。



**図 3.4**  $3\omega$ 測定で用いたセットアップの模式図。

・ 感度計算

ターゲットとするパラメータ  $\beta$  に対する測定の感度  $S_\beta$  は以下の式によって求めた。

$$S_\beta = \left( \frac{\Delta\beta}{\beta} \right)^{-1} \frac{\Delta T_{j,\omega}(\beta + \Delta\beta) - \Delta T_{j,\omega}(\beta)}{\Delta T_{j,\omega}(\beta)} \quad (3.2)$$

すなわち、 $\beta$  が  $\Delta\beta$  だけ変化した時の  $\Delta T_j(x,z)$  の変化率を  $\beta$  の変化率で除したものを計算した。本研究においては  $\Delta\beta/\beta$  を  $0.1$  として計算を行なった。

・薄膜試料の作製

PMMA は MicroChem 社の 495 PMMA A5 をデバイス上へ滴下し、2000 rpm 40 秒でスピコートした後 200 °C で 2 分間加熱することにより作製した。PEDOT:PSS 薄膜は、既報<sup>62</sup>に従って作製した。Sigma-Aldrich より購入した PEDOT:PSS 溶液 (1.0 wt% in H<sub>2</sub>O, high-conductivity grade) へ体積比率 5 % のエチレングリコールを混合し、超音波により 5 分間攪拌した。その後 0.45 μm の PTFE フィルターを用いてろ過を行い、真空で 15 分放置することにより溶存気体を除去した。この溶液をデバイス上へ滴下し、4000 rpm 30 秒でスピコートした後 130 °C で 15 分間加熱することにより溶媒を蒸発させた。

### 3.3.2 理論値とのフィッティング

・測定部における温度上昇の理論値

2 方向 3 ω 測定における測定部の温度上昇を求める際には、一般的に Feldman らによるアルゴリズムが用いられており<sup>63</sup>、本研究においても材料の異方性を考慮しながらこのアルゴリズムを採用した。測定系を一般化した模式図を以下に示す。

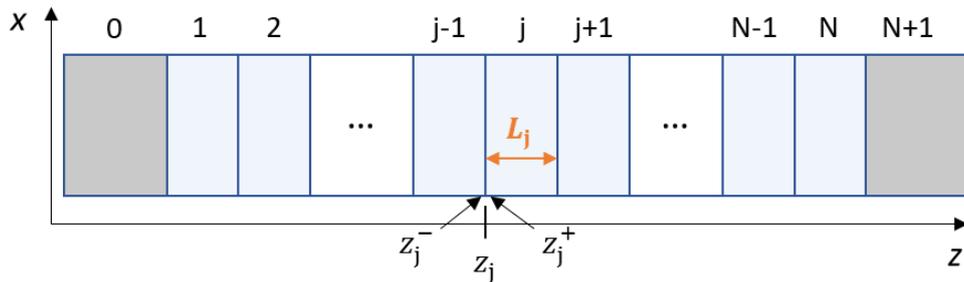


図 3.5 2 方向 3 ω 測定における模式図。

ここで、 $j$  は層番号を表しており、 $j=0, N+1$  はデバイス外の半無限媒質を表している。第  $j$  層における熱拡散方程式は

$$D_{j,x} \frac{\partial^2 \Delta T_j(x,z)}{\partial x^2} + D_{j,z} \frac{\partial^2 \Delta T_j(x,z)}{\partial z^2} = \frac{\partial \Delta T_j(x,z)}{\partial t} \quad (3.3)$$

と表される。ここで、 $\Delta T_j(x,z)$  は測定部における温度上昇であり、 $D_{j,x}$ 、 $D_{j,z}$  は第  $j$  層の  $x$  および  $z$  方向における熱拡散率である。第  $j$  層の厚さは  $L_j$  であり、その左端は  $z_j$  に位置している。この時、式(3.3)に対する解は

$$\Delta T_j(x,z) = \Delta T_{j,\omega}(x,z) e^{2i\omega t} = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \theta_j(z,k) e^{ikx} dk \right] e^{2i\omega t} \quad (3.4)$$

であり、これを式(3.3)へ代入することにより

$$\frac{\partial^2 \theta_j(z, k)}{\partial z^2} - (\eta_j k^2 + \frac{2i\omega}{D_{j,z}}) \theta_j(z, k) = 0 \quad (3.5)$$

が得られる。ここで、 $\eta_j$  は熱伝導率異方性 ( $D_{j,x}/D_{j,z}$  または  $\kappa_x/\kappa_z$ ) である。式(3.5)に対する一般解は

$$\theta_j(z, k) = \theta_j^+(z) + \theta_j^-(z) = \theta_j^+ e^{u_j z} + \theta_j^- e^{-u_j z} \quad (3.6)$$

$$\left( u_j = \sqrt{\eta_j k^2 + \frac{2i\omega}{D_{j,z}}} \right) \quad (3.7)$$

と表される。層内および層間での熱移動を考えるため、 $\Theta_j(z, k)$  をベクトルとして扱う。ここで、第  $j$  層を通過した際の温度降下 ( $z_j \rightarrow z_{j+1}$ ) は行列  $U(L_j)$  を用いて次式のように表される。

$$\Theta_j(z_{j+1}) = \begin{bmatrix} \theta_j^+(z_{j+1}) \\ \theta_j^-(z_{j+1}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e^{u_j L_j} & 0 \\ 0 & e^{-u_j L_j} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \theta_j^+(z_j) \\ \theta_j^-(z_j) \end{bmatrix} = U(L_j) \Theta_j(z_j) \quad (3.8)$$

同様に、 $j/j+1$  層間における温度降下は次式のように行列  $\Gamma_{j,j+1}$  を用いて表される。

$$\Theta_j(z_{j+1}^-) = \frac{1}{2\gamma_j} \begin{bmatrix} \gamma_j + \gamma_{j+1} - R_{j,j+1} \gamma_j \gamma_{j+1} & \gamma_j - \gamma_{j+1} + R_{j,j+1} \gamma_j \gamma_{j+1} \\ \gamma_j - \gamma_{j+1} - R_{j,j+1} \gamma_j \gamma_{j+1} & \gamma_j + \gamma_{j+1} + R_{j,j+1} \gamma_j \gamma_{j+1} \end{bmatrix} \Theta_{j+1}(z_{j+1}^+) \quad (3.9)$$

$$= \Gamma_{j,j+1} \Theta_{j+1}(z_{j+1}^+) \quad (\gamma_j = \kappa_j u_j) \quad (3.10)$$

ここで、 $z_{j+1}^\pm$  および  $R_{j,j+1}$  はそれぞれ  $z_{j+1} \pm 0$  および界面熱抵抗 (TBR) を表している。3  $\omega$  測定用の細線が位置  $z_j$  ( $j/j+1$  層間) に存在しており、密度  $q$  で発熱していたとすると、式(3.9)は

$$\Theta_j(z_{j+1}^-) = \Gamma_{j,j+1} \Theta_{j+1}(z_{j+1}^+) + \frac{q}{2\gamma_j} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

となる。ここで、位置  $z_j$  における TBR は無視している。デバイスが底面および表面(位置  $z_1$  および  $z_{N+1}$ ) において断熱されている場合、式(3.6)が無限遠  $z \rightarrow \pm\infty$  において収束する必要があることから、 $\Theta_1(z_1^-)$  と  $\Theta_{N+1}(z_{N+1}^+)$  は次のように表される。

$$\Theta_1(z_1^-) = \begin{bmatrix} \theta_0 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

$$\Theta_{N+1}(z_{N+1}^+) = \begin{bmatrix} 0 \\ \theta_{N+1} \end{bmatrix} \quad (3.13)$$

したがって、式(3.11)は

$$\theta_0 \mathbf{A} = \theta_{N+1} \mathbf{B} + \frac{q}{2\gamma_j} \begin{bmatrix} 1 \\ -1 \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

のように変形される。ここで  $\mathbf{A}$  および  $\mathbf{B}$  は

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{A}^+ \\ \mathbf{A}^- \end{bmatrix} = \mathbf{U}(L_j)\Gamma_{j,j-1} \cdots \mathbf{U}(L_1)\Gamma_{1,0} \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} \quad (3.15)$$

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \mathbf{B}^+ \\ \mathbf{B}^- \end{bmatrix} = \Gamma_{j,j+1} \mathbf{U}(L_{j+1}) \cdots \mathbf{U}(L_N)\Gamma_{N,N+1} \begin{bmatrix} 0 \\ 1 \end{bmatrix} \quad (3.16)$$

である。式(3.14)~(3.16)より  $\theta_0$  および  $\theta_{N+1}$  は

$$\theta_0 = \frac{q}{2\gamma_j} \frac{\mathbf{B}^+ + \mathbf{B}^-}{\mathbf{A}^+\mathbf{B}^- - \mathbf{A}^-\mathbf{B}^+} \quad (3.17)$$

$$\theta_{N+1} = \frac{q}{2\gamma_j} \frac{\mathbf{A}^+ + \mathbf{A}^-}{\mathbf{A}^+\mathbf{B}^- - \mathbf{A}^-\mathbf{B}^+} \quad (3.18)$$

となり、これより測定部における温度上昇  $\theta_j(z_j)$  は

$$\theta_j(z_j) = \frac{q}{2\gamma_j} \frac{(\mathbf{A}^+ + \mathbf{A}^-)(\mathbf{B}^+ + \mathbf{B}^-)}{\mathbf{A}^+\mathbf{B}^- - \mathbf{A}^-\mathbf{B}^+} \quad (3.19)$$

となる。これを式(3.4)へ代入し、発熱密度  $q$  をフーリエ変換することで

$$\Delta T_j(x, z) = \frac{P}{2\pi l} \int_0^\infty \frac{(\mathbf{A}^+ + \mathbf{A}^-)(\mathbf{B}^+ + \mathbf{B}^-)}{\mathbf{A}^+\mathbf{B}^- - \mathbf{A}^-\mathbf{B}^+} \frac{1}{\gamma_j} \frac{\sin^2(kb)}{(kb)^2} dk \quad (3.20)$$

が得られる。ここで  $l$  は細線長さ、 $P$  は  $q \times l$  より計算される電力を表す。

本研究においては銀ペーストを塗ることによってデバイス底面を等温としており、式(3.12)の代わりに

$$\Theta_1(z_1^-) = \begin{bmatrix} \theta_0^+ \\ -\theta_0^+ \end{bmatrix} \quad (3.21)$$

を用いた。

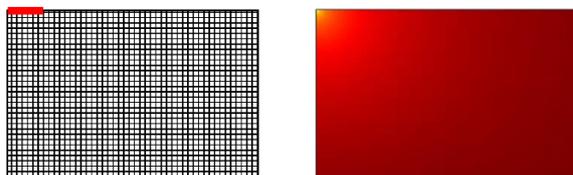
## 3.4 結果と考察

### 3.4.1 有限要素法によるシミュレーション

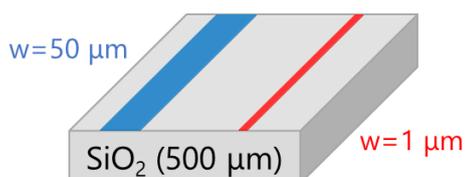
以上より、3.3.4 節で求めた理論式の妥当性について検証を行うため、有限要素法 (Finite Element Method, FEM) を用いたシミュレーションとの比較を行った。本研究ではシミュレーションソフトとして COMSOL を利用し、細線部の温度上昇の計算を行った (図 3.6(a))。

初めに基本的な系として、クォーツ基板の上に細線が載せてあるのみの場合、すなわち測定系が一層の場合について、50  $\mu\text{m}$  と 1  $\mu\text{m}$  の細線幅を用いた時の温度上昇を計算した (図 3.6(b))。得られた結果を図 3.6(c)に示す。これより、50  $\mu\text{m}$  と 1  $\mu\text{m}$  のいずれの場合においても、理論値および有限要素法によって得られた温度上昇はすべての周波数領域においてよく一致することが確認された。

(a) 有限要素法 (FEM)



(b)



(c)

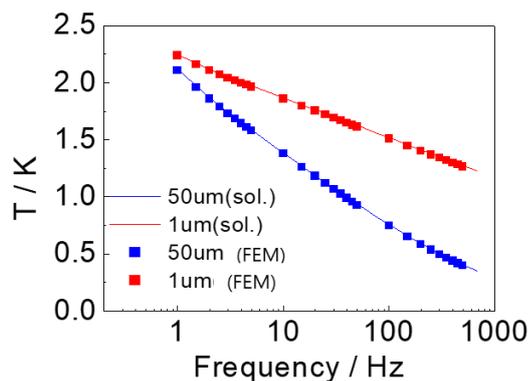
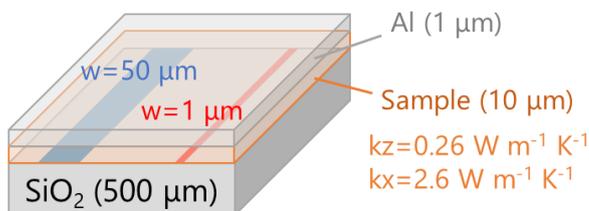


図 3.6 有限要素法による計算値と理論値との比較。(a) 有限要素法の模式図と得られた温度分布、(b) 計算で用いた系 (クォーツウエハと細線のみ) (c) 有限要素法(プロット)と理論値計算(実線)によって得られた温度上昇。

(a)



(b)

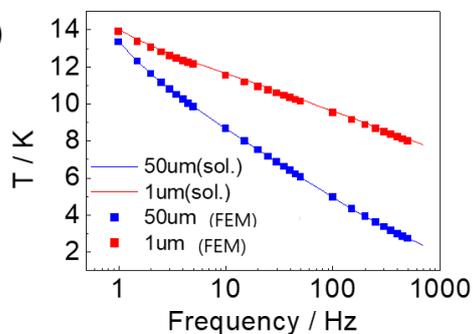


図 3.7 有限要素法による計算値と理論値との比較。(a) 計算で用いた系 (アルミニウム/仮想薄膜/クォーツウエハと細線)、(b) 有限要素法(プロット)と理論値計算(実線)によって得られた温度上昇。

続いて実際の測定系を模した、デバイス上に熱異方性を持つ薄膜試料を載せた系についても同様に検証を行った。ただし、後述するように有機ポリマーのような熱伝導率の低い薄膜試料の場合、面直熱伝導率に対する感度を向上させるため試料上へ酸化アルミニウムなどの熱伝導率の高い材料を用意する必要がある。そこで、図 3.7(a)に示すように仮想試料の上にアルミニウムを載せた系を用いて計算を行った。その結果、図 3.7(b)に示すように、

この場合においても有限要素法によるシミュレーション結果と理論値はよく一致することが確認され、熱異方性材料を含む複数の層が存在する場合でも温度上昇は正しく予測されることが分かった。

### 3.4.2 各薄膜の熱伝導率

#### ・酸化アルミニウム（絶縁膜）の熱伝導率測定

初めに、絶縁層として成膜した酸化アルミニウムの熱伝導率を測定した。酸化アルミニウムの膜厚は、Si 基板上へ成膜したものについて光干渉膜厚計を用いることで測定した。これより酸化アルミニウムは膜厚 100 nm 程度と小さいことが分かったため、測定には nm オーダーの幅を持つ細線を利用した。本研究では最小細線幅を 100 nm として設計したが、ドライエッチングプロセスにより 100 nm 幅の細線は消失してしまったため、残存している細線の中で最も細い 300 nm 幅の細線を用いた。

図 3.8 に酸化アルミニウム及びクォーツの熱伝導率に対する測定感度を示す。比較のため 50  $\mu\text{m}$  幅細線を用いた場合の感度についても示している。また、以降の感度計算はすべて Table 3.2 にまとめた物性値を用いて行った。

初めにクォーツの熱伝導率に対する感度に着目すると、クォーツが十分大きい厚みを持つことから 50  $\mu\text{m}$ 、300 nm のいずれの細線を用いた場合でも高い感度を示すことが分かる。続いて酸化アルミニウムの熱伝導率に対する感度に着目すると、50  $\mu\text{m}$  の細線を用いた場合はほとんど 0 となっている一方、300 nm の細線を用いた場合は 0.2 程度の感度を有していることが分かる。このような、幅の小さい細線を用いることによる感度の上昇について考察するため、図 3.9 に示すような簡易的な熱抵抗モデルについて考える。

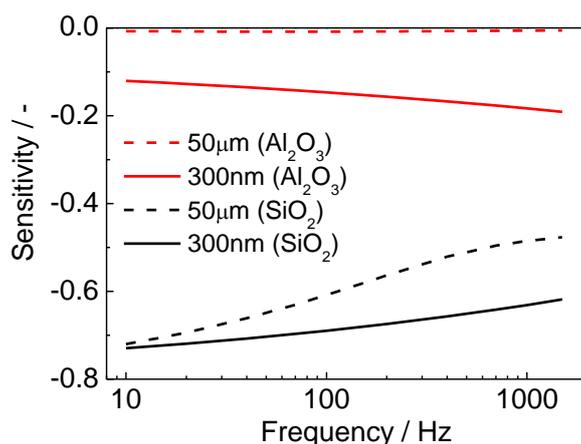


図 3.8 50  $\mu\text{m}$ , 300 nm 幅の細線を用いた時のクォーツおよび酸化アルミニウム熱伝導率に対する測定感度。

**Table 3.2** 感度計算に用いた各物質の物性量。

	Thickness L (nm)	Thermal Conductivity (W/m·K)	Heat Capacity (J/kg·K)	Density (kg/m <sup>3</sup> )
SiO <sub>2</sub> (substrate)	5 × 10 <sup>5</sup>	1.38	730	2210
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	2.0	779	3500
PMMA	308	0.24 ( $\eta=9.7$ )	1700	1150
PEDOT: PSS	70	0.32 ( $\eta=1.6$ )	1100	1150
Al	500	200	900	2700

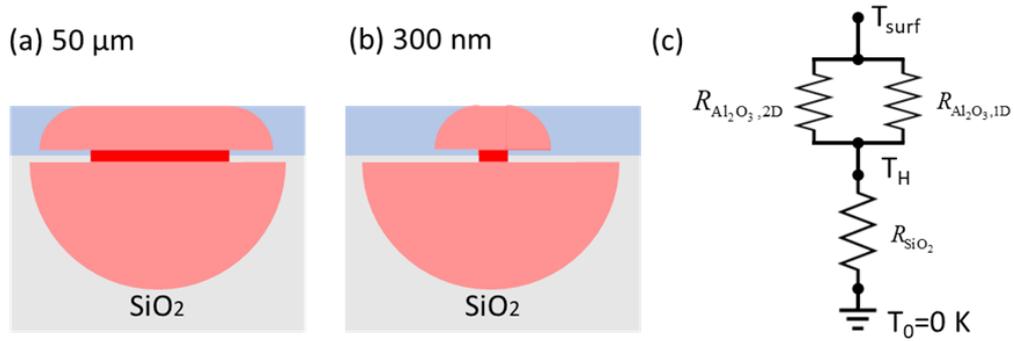


図 3.9 (a,b) 50  $\mu\text{m}$  および 300 nm 幅の細線を用いた時の測定デバイスにおける熱拡散イメージ。(c) 3  $\omega$  測定デバイスにおける熱抵抗モデル。

**Table 3.3** 50  $\mu\text{m}$  および 300 nm 幅の細線を用いた時の熱抵抗モデルにおける熱抵抗の値およびデバイス表面における温度上昇。

	50 $\mu\text{m}$	300 nm
$R_{\text{Al}_2\text{O}_3} / \text{K W}^{-1}$ ( $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{D}}, R_{\text{Al}_2\text{O}_3,2\text{D}}$ )	6.64 × 10 <sup>-1</sup> (6.67 × 10 <sup>-1</sup> , 1.84 × 10 <sup>2</sup> )	4.54 × 10 <sup>2</sup> (9.26 × 10 <sup>2</sup> , 8.83 × 10 <sup>2</sup> )
$R_{\text{SiO}_2} / \text{K W}^{-1}$	1.54 × 10 <sup>2</sup>	1.28 × 10 <sup>3</sup>
$\Delta T / \text{K}$	1.7137	2.5927
$\Delta T_{\text{surf}} / \text{K}$	1.7137	2.5475

図 3.9 において、 $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{D}}$  および  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,2\text{D}}$  は一次元的な面直方向の熱輸送における熱抵抗と、二次元的な面内方向の熱輸送における熱抵抗を示している。計算によって求められたそれぞれの熱抵抗の値を Table 3.3 に示す。50  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた場合は  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{D}}$  が  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,2\text{D}}$  よりも 2 桁小さいため、酸化アルミニウム全体の熱抵抗  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  を  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{D}}$  で近似することができ、これによってクォーツ側の熱抵抗  $R_{\text{SiO}_2}$  と比較して 2 桁の隔たりが生じている。この結果、50  $\mu\text{m}$  幅の細線ではクォーツの熱伝導率に対してのみ感度を持ち、酸化アルミニウムに対する感度は低いものとなった。

一方、300 nm 幅の細線を用いた場合は、 $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,1\text{D}}$  が  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3,2\text{D}}$  と同程度となるまで 2 桁以上増加しているのに対し、 $R_{\text{SiO}_2}$  は 1 桁増加したのみであった。これによって  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  は  $R_{\text{SiO}_2}$  の 35 % 程度の大きさとなり、これが酸化アルミニウムの熱伝導率に対する感度の向上につながったと考えられる。

また、このような  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  の増加はデバイスの表面温度  $\Delta T_{\text{surf}}$  の計算によっても評価を行うことができる。ここで、 $\Delta T_{\text{surf}}$  は式(3.4)において  $\theta_j(z_j)$  の代わりに  $\theta_{N+1}$  を代入することで計算を行なった。結果を Table 3.3 に示す。細線部における温度上昇  $\Delta T$  と  $\Delta T_{\text{surf}}$  を比較すると 50  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた場合は  $R_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  が小さいことから温度降下が見られなかった一方、300 nm 幅の細線では明らかな温度降下が確認された。

以上より、幅の小さい細線を用いた場合は発生した熱が試料薄膜を通過する際の熱抵抗が増大するため、測定感度が向上することが明らかとなった。

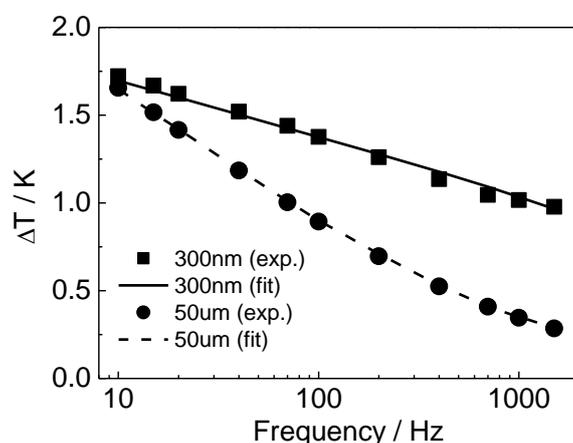


図 3.10 50  $\mu\text{m}$ , 300 nm 幅の細線を用いた時の温度上昇とそれに対するフィッティングカーブ。

そこで、これら 2 つの幅の細線を用い、クォーツおよび酸化アルミニウムの熱伝導率をフィッティングによって求めた。フィッティング結果を図 3.10 に示す。これより、クォーツの熱伝導率は  $1.38 \pm 0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となり文献値と同程度の値が得られた。一方、酸化アル

ミニウムの熱伝導率は  $1.50 \pm 0.72 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となりバルクの値 ( $\sim 30 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) よりも低いものとなった。そこで、TDTR を用いることで同様に酸化アルミニウムの薄膜熱伝導率測定を行なった。以下に代表的なシグナルおよびそのフィッティングカーブを示す。

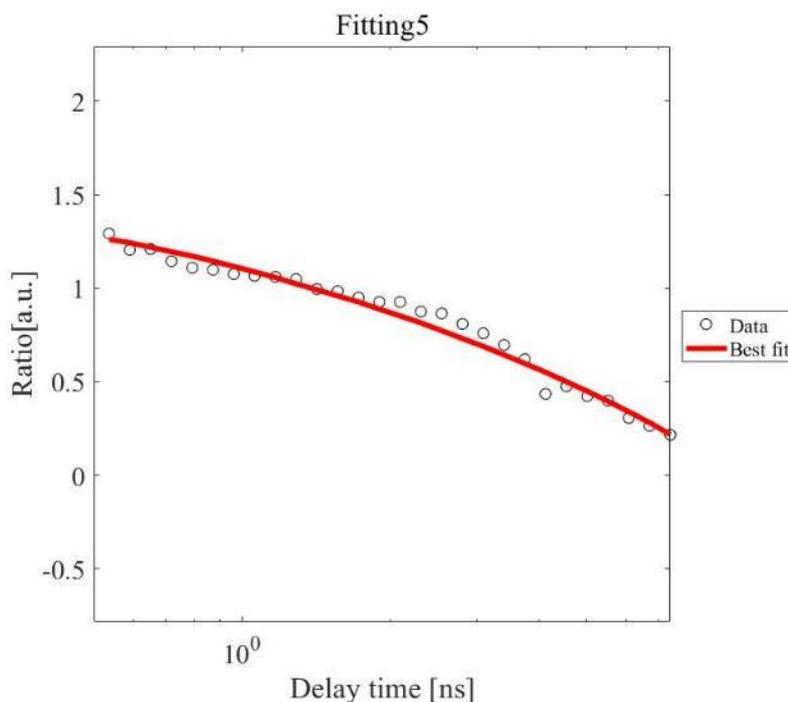


図 3.11 酸化アルミニウムの熱伝導率測定を行なった際の TDTR シグナルおよびそのフィッティングカーブ。

測定の結果、酸化アルミニウムの熱伝導率は  $3.15 \pm 0.33 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となり、 $3 \omega$  デバイスによる測定結果より高いものの、やはりバルクの値より一桁小さいものとなった。本研究で用いたような ALD によって製膜された酸化アルミニウムはアモルファス構造を持っており、このため熱伝導率も  $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  程度と低い値にとどまることが知られている<sup>64</sup>。したがって本測定結果は妥当であり、測定手法が有効であることが確認された。

また、クオーツの測定結果に比して酸化アルミニウムの熱伝導率測定における測定誤差は 50% 程度と大きくなっている。この測定誤差の由来として以下の 2 つが考えられる。

1. 細線幅の誤差：オーバーエッチングなどによって実際の細線幅が設計値の 300 nm からずれることによるもの。特に細線幅が 300 nm と小さいことからわずかな差であってもその影響が強く表れると予想される。
2. 酸化アルミニウム膜厚の誤差：エッチングや ALD プロセス時にウエハ全体に対して均一に処理を行うことは難しく、わずかではあるが膜厚にムラが生じてしまう。そのためデバイスごとに酸化アルミニウム膜厚に差が生じてしまい、膜厚が 100 nm と小さいことから誤差の影響が大きく表れたと考えられる。

上記の要因に対し、SEM や AFM により 1 つ 1 つのデバイスについて細線幅を測定し、

この誤差を低減することは可能だが、ウエハ当たりのデバイス数は30個、それぞれのデバイスには8本の細線があることから、膨大な数の測定を行う必要が生じる。そこで、特にデバイスに載せた薄膜試料の熱異方性測定では、後述する差分計測によりこれらの影響を取り除いた。

### ・PMMA 薄膜の熱伝導率測定

続いて、デバイス上へ載せたPMMA薄膜に対する熱伝導率測定を考える。

初めにPMMAのみを載せた場合について、50  $\mu\text{m}$  および 300 nm 幅の細線を使用した時のPMMAの面直熱伝導率 ( $\kappa_z$ ) および熱異方性 ( $\kappa_x/\kappa_z$ ) に対する測定感度を計算した。感度計算を行う上で、先行研究で報告されているPMMA薄膜の面直熱伝導率および熱異方性の値を使用した<sup>65</sup>。以下にその結果を示す。

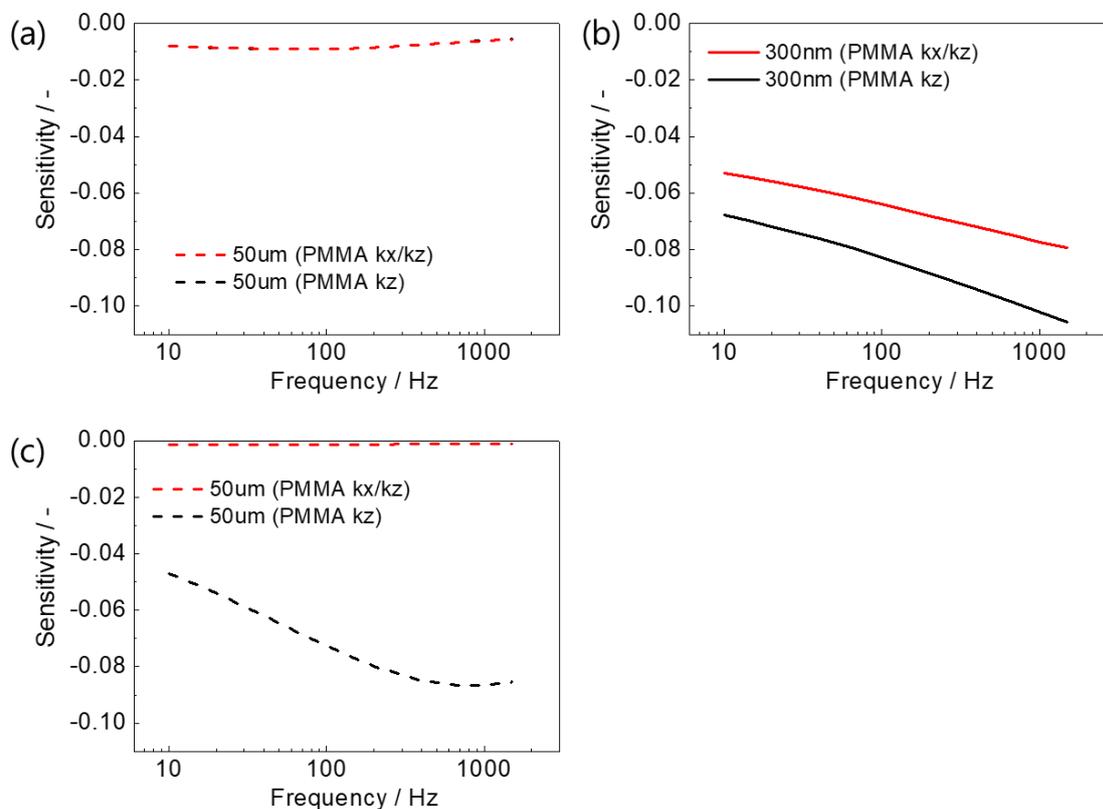


図 3.12 PMMA 上へアルミニウムを載せず、(a) 50  $\mu\text{m}$  幅 (b)300 nm 幅の細線を用いた時の PMMA 熱伝導率およびその異方性に対する測定感度 (c) PMMA 上へアルミニウムを載せ、50  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた時の PMMA 熱伝導率およびその異方性に対する測定感度。

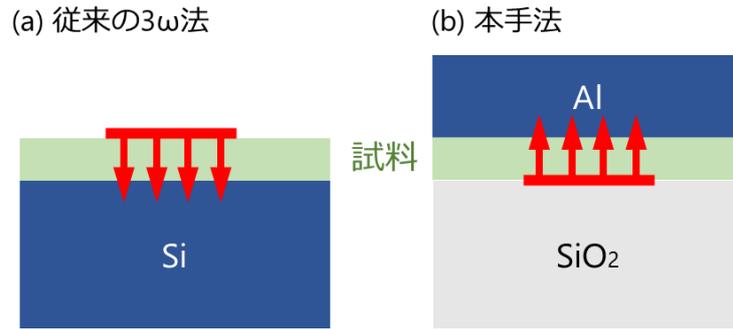


図 3.13 (a)従来の  $3\omega$  法による薄膜の面直熱伝導率測定で用いられてきたセットアップ (b)本研究で用いたセットアップ。

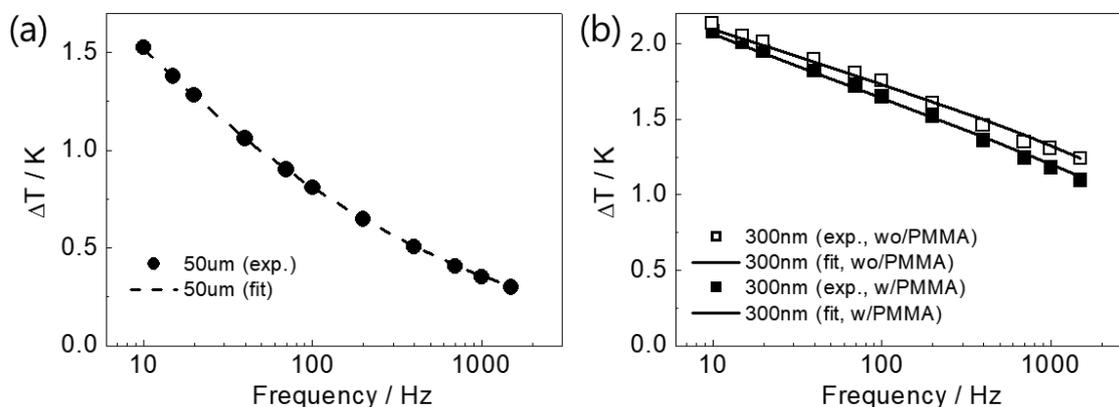
図 3.12(a)より、 $50\ \mu\text{m}$  幅の細線を用いた際には、面直熱伝導率および熱異方性のいずれに対しても測定感度は最大で 0.01 という低い値に留まった。一方、 $300\ \text{nm}$  幅の細線を用いた際には 2つのパラメータいずれに対しても 0.06~0.1 と比較的高い感度を示すことが分かった (図 3.12(b))。この  $300\ \text{nm}$  の細線による測定のみを用いてパラメータを決定する場合はダブルフィッティングを行う必要があるが、2つのパラメータが同程度の感度を示すことから測定値の不確かさが大きくなってしまふ。そこで、不確かさを抑制するためにこの  $300\ \text{nm}$  の細線による測定とは別に、いずれか一方のパラメータに対してのみ感度を持つ測定を行い未知のパラメータを一つに絞る必要がある。

一般的な  $3\omega$  測定においてはシリコンなどの熱伝導性基板上へ薄膜サンプルを作製し、この上に細線をパターンニングすることで細線からの熱が薄膜を通過するようなセットアップとなっている (図 3.13(a))。そこで、本研究においても細線からの熱を薄膜のある上方向へ誘導するため、熱伝導率の高いアルミニウム膜を試料上へ載せることを考えた (図 3.13(b))。アルミニウムの膜厚を  $500\ \text{nm}$  とし、 $50\ \mu\text{m}$  幅の細線を用いた時の感度を図 3.12(c)に示す。これより、試料上へアルミニウムを載せた場合は試料の面直熱伝導率に対してのみ選択的に高い感度が得られることが確認された。そこで、実際にこの手法を用いて計測を行なった。

アルミニウム膜は抵抗加熱による蒸着を用いて作製し、この時 PMMA を載せていないデバイスに対しても同様に蒸着することで、アルミニウムの膜厚および熱伝導率の測定を行った。また、この蒸着プロセスが有機ポリマー試料に与える影響については後ほど考察を行う。PMMA の膜厚は、酸化アルミニウムと同様に Si 基板上へ成膜したものについて光干渉膜厚計で測定し、3つの試料について平均膜厚 ( $308\ \text{nm}$ ) を求めた。

また、上述の細線幅や酸化アルミニウム膜厚に由来する誤差の影響を排除するため、特に熱異方性測定においては PMMA を載せる前と後での差分計測を行った。すなわち、予めそのデバイスにおける酸化アルミニウムの熱伝導率の値を求めておき、この値を用いて PMMA 熱異方性のフィッティングを行った。一方、アルミニウム膜を載せた面直熱伝導率の測定では酸化アルミニウムの熱伝導率に対する感度が低く、また細線幅も  $50\ \mu\text{m}$  と大き

いことから誤差の影響は限定的と考え、差分計測は行わなかった。得られたシグナルとフィッティングカーブを以下に示す。



**図 3.14** 各測定に対するシグナルとそのフィッティングカーブ。(a)PMMA 上にアルミニウム膜を載せ、50  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた時の PMMA 面直熱伝導率に対する測定 (b)300 nm 幅の細線を用いた時の PMMA 熱異方性を測定した際のシグナルおよびフィッティングカーブ。□は PMMA 無しの差分測定、■は PMMA を載せた測定の結果を表す。

いずれの場合も測定値とフィッティングカーブは良く一致しており、また 300 nm 幅の細線を用いた差分計測では、PMMA 薄膜を載せたことによる温度降下が明確に観測された。3つの試料についてフィッティングを行った結果、PMMA の面直熱伝導率は  $0.221 \pm 0.013 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、熱異方性は  $3.25 \pm 0.83$ 、すなわち面内熱伝導率は  $0.718 \pm 0.184 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であることがわかった。

PMMA 薄膜の熱伝導率異方性は、シャドーマスクによりパターニングされた金属細線を用いた  $3\omega$  法により測定が行われている<sup>65</sup>。この手法では 10  $\mu\text{m}$  及び 1.4  $\mu\text{m}$  の異なる幅の細線を PMMA 薄膜上へ用意し、本研究と同様にそれぞれを用いて面直熱伝導率、熱異方性を測定している (図 3.15)。この手法により、PMMA 薄膜の面直熱伝導率は  $0.24 \pm 0.005 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、面内熱伝導率は  $2.33 \pm 1.55 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と報告されており (図 3.16)、本研究による測定結果と比較すると、面直熱伝導率は同程度の値であるものの、面内熱伝導率には 3 倍程度の差が生じている。

この原因としては、測定に用いた PMMA 膜厚の違いが挙げられる。本研究での膜厚がおよそ 300 nm であったのに対し、シャドーマスクを用いた先行研究では 170 nm と半分程度の厚みの試料を使用していた。スピコートによって成膜されたポリマー試料は回転速度によって膜厚及びポリマー鎖の配向度に違いが生じることが知られており<sup>66</sup>、先行研究では本研究で用いた回転速度 (2000 rpm) より高い速度を用いたために PMMA の配向度が向上し、これが高い面内熱伝導率につながったと推察される。

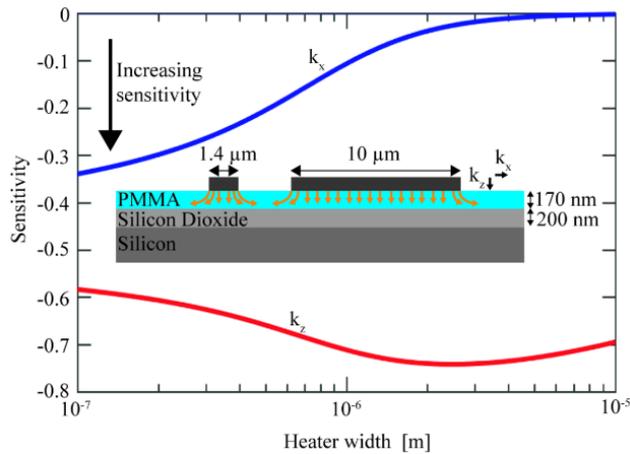


図 3.15 シャドーマスクにより作製した金属細線を用いた PMMA 熱伝導率異方性の測定。実線はそれぞれ面直（赤）及び面内（青）熱伝導率に対する感度を示し、挿入図は測定部のイメージ図を表している。

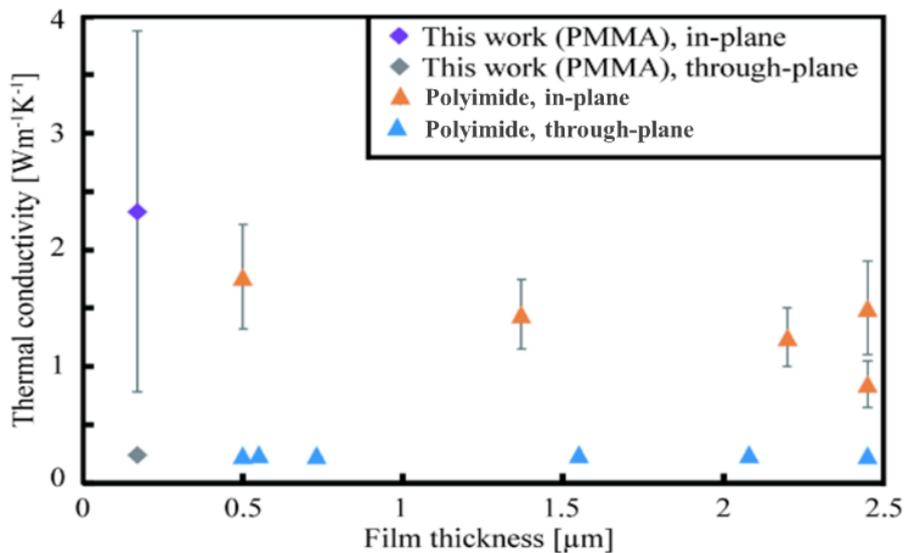


図 3.16 シャドーマスクにより作製した金属細線を用いた PMMA 熱伝導率異方性の測定結果。比較のため別手法<sup>67</sup>によって測定されたポリイミド薄膜の熱伝導率異方性も載せてある。

#### ・ PEDOT : PSS の熱伝導率測定

最後に、導電性材料であり熱電応用への研究が盛んに行われている PEDOT : PSS の測定を行った。膜厚を AFM によって測定した結果、70 nm と極めて薄いことから、感度向上のため面直熱伝導率測定には 20 μm 幅の細線を使用した。

それぞれの測定における PEDOT : PSS 薄膜の面直熱伝導率及び熱異方性に対する感度を図 3.17 に示す。ここで、感度計算には先行研究で報告されている PEDOT : PSS 薄膜の面直熱伝導率および熱異方性の値<sup>62</sup>を使用した。

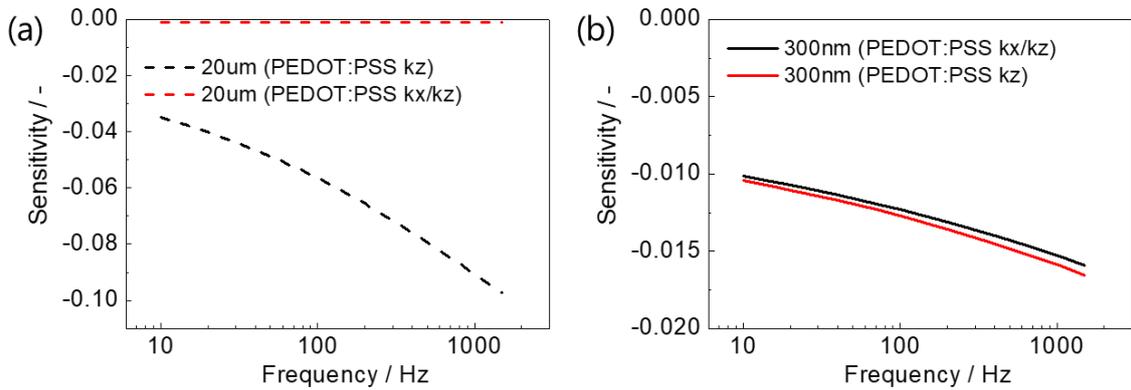


図 3.17 (a) 20  $\mu\text{m}$ 、(b)300 nm 幅の細線を使用した時の、PEDOT : PSS 面直熱伝導率および熱異方性に対する感度

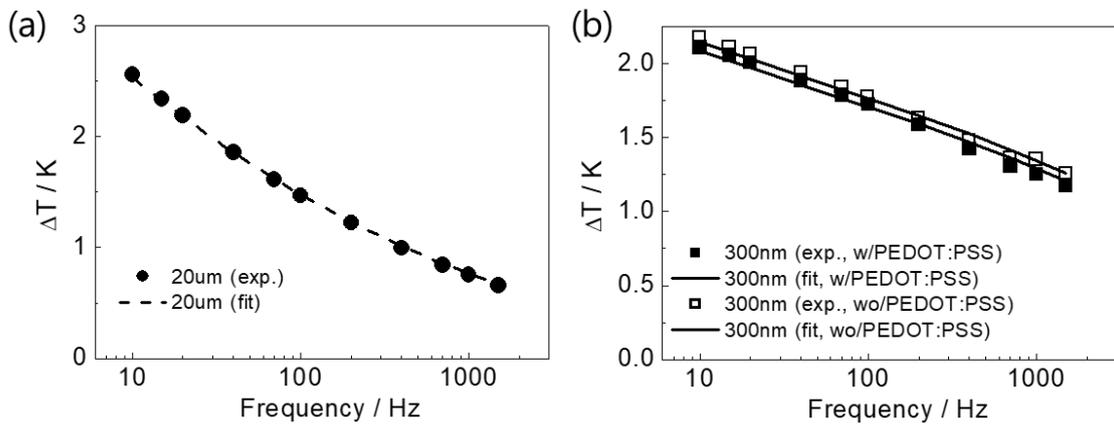


図 3.18 各測定に対するシグナルとそのフィッティングカーブ。(a)PEDOT : PSS 上にアルミニウム膜を載せ、20  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた時の面直熱伝導率に対する測定 (b)300 nm 幅の細線を用いて PEDOT : PSS 熱異方性を測定した際のシグナルおよびフィッティングカーブ。□は PEDOT : PSS 無しの差分測定、■は PEDOT : PSS を載せた測定の結果を表す。

図 3.17 より、面直熱伝導率に対する感度は最大 0.1 と十分であるものの、熱異方性に対する感度は 0.01~0.015 と PMMA を測定した際の感度 (0.06~0.08) と比較して極めて低いことが分かる。この原因として試料熱伝導率が低いことに加え、膜厚 (70 nm) に対する細線幅が 3 倍程度大きいことが挙げられる。

実際にこれらの細線を用いて測定を行った結果を図 3.18 に示す。いずれの場合も測定値とフィッティングカーブは良く一致しており、また 300 nm 幅の細線を用いた差分計測では、PMMA 薄膜の測定と同様、試料による温度降下が観測された。3 つの試料についてフ

イッティングを行った結果、PEDOT:PSSの面直熱伝導率は $0.291 \pm 0.106 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、熱異方性は $10.14 \pm 2.80$ 、すなわち面内熱伝導率は $2.94 \pm 0.81 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ であることがわかった。この熱異方性は既報値( $1.40 \pm 0.22$ )<sup>62</sup>の約20倍であり、スピコートされたPEDOT:PSSは極めて大きな熱異方性を示すことが分かった。先行研究においてこの高い熱異方性が観測されなかった原因として、熱異方性への感度を向上させるために試料膜厚を $1.4 \mu\text{m}$ まで増加させたことが挙げられる。この試料はPEDOT:PSSを45回にわたってスピコートすることによって作製されており、この過程で配向度が失われたために正しい熱異方性が測定されなかったと推察される。

PEDOT:PSS薄膜は、面内方向において高い電気伝導率を示すことから、これまで熱電応用を期待して盛んに研究が行われてきた。しかし、これまでの研究では正確な面内熱伝導率の計測は行われておらず、パワーファクターのみの計測<sup>68</sup>や面内熱伝導率の代わりに面直熱伝導率を用いた無次元性能指数(ZT)の評価<sup>69</sup>、また膜厚を10倍以上増加させた試料についての面内熱伝導率計測<sup>62</sup>などが主流となっていた。本研究はPEDOT:PSS薄膜が高い面内熱伝導率、すなわちZTを低下させる物性を有している可能性を初めて示唆するものであり、今後は熱伝導率のマネージメントも考慮した材料開発が行われると期待される。

### 3.4.3 本手法の適用可能範囲

本手法によって測定が可能な試料範囲について調べるため、仮想試料の熱伝導率に対する感度のマッピングを行なった。

まず、試料の面直熱伝導率に対する感度を調べるため、試料上にアルミニウムを載せ、 $50 \mu\text{m}$ 幅の細線を用いた時の感度を計算した。ここでは仮に試料の熱伝導率が等方的であると、有機ポリマー試料を想定して比熱は $1,000 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、密度は $1,000 \text{ kg m}^{-3}$ とした。また、以下の感度計算においては印加電流の周波数 $\omega$ はすべて $1,000 \text{ Hz}$ とした。試料の熱伝導率および膜厚に対して測定感度をマッピングしたものを以下に示す。

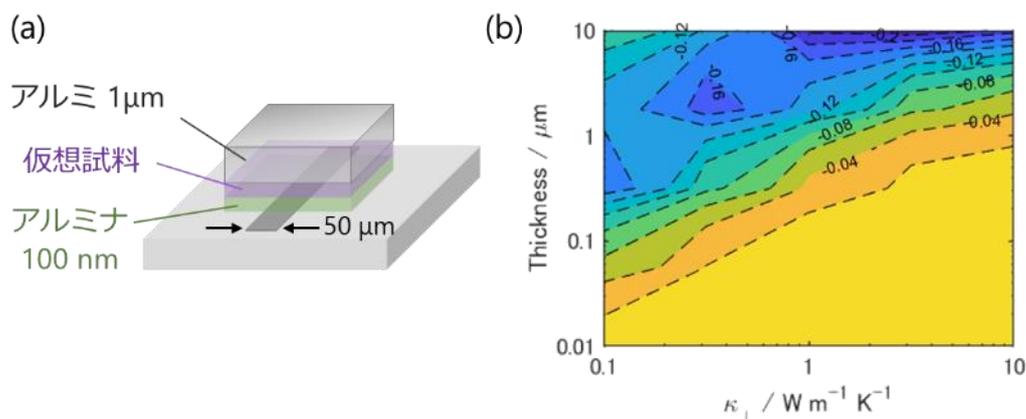


図 3.19 (a)感度計算に用いた仮想系、(b)様々な熱伝導率と膜厚を持つ等方性仮想薄膜試料の面直熱伝導率に対する感度マップ

これより、面直方向の試料熱抵抗（膜厚/熱伝導率）が大きくなるほど、すなわち図 3.19 で左上の領域へ向かうほど感度が向上する傾向が確認された。熱抵抗、特に膜厚が一定以上に達すると再び感度が下がり始めるのは、試料の面内方向への熱拡散による影響が大きくなるためであり、これはアルミニウムの膜厚をさらに増加させることで改善が可能である。

このように、試料の熱伝導率が  $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と低い場合は  $20 \text{ nm} \sim 10 \text{ }\mu\text{m}$  まで様々な膜厚に対して十分な感度を示す一方、試料の熱伝導率が  $1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  以上で膜厚が  $1 \text{ }\mu\text{m}$  以下という試料熱抵抗が小さい場合は感度が低くなることが明らかとなった。このような熱抵抗の小さい試料に対しては、酸化アルミニウムの熱伝導率測定で行なったようにアルミニウムを載せず  $300 \text{ nm}$  幅の細線を用いることで測定が可能である。そこで、この手法についても感度のマッピングを行うことで測定可能な試料範囲の検討を行なった。ここで試料は無機材料を想定し、比熱は  $500 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、密度は  $5,000 \text{ kg m}^{-3}$  とした。

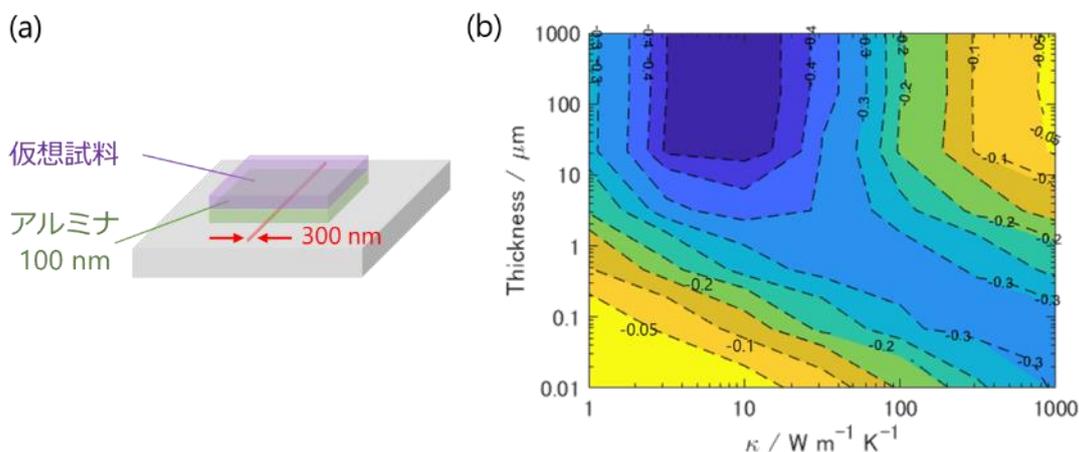


図 3.20 (a)感度計算に用いた仮想系、(b)様々な熱伝導率と膜厚を持つ等方性仮想薄膜試料の熱伝導率に対する感度マップ

図 3.20(b)に示すように、膜厚  $200 \text{ nm} \sim 1 \text{ mm}$ 、熱伝導率  $20 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1} \sim 1000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  という幅広い試料範囲で絶対値  $0.05$  以上という十分な測定感度が得られた。全体としては、試料の面内熱コンダクタンス（熱伝導率×膜厚）の増加に従って、すなわち図 3.20(b)の図中右上へ向かって感度が増加する傾向が確認された。熱コンダクタンスが一定値を超えると再び感度が減少するのは、試料方向への熱の急激な散逸によって細線における温度上昇が小さくなったためと考えられる。

最後に、異方性薄膜の面内熱伝導率に対する測定可能範囲の検証を行なった。ここで試料は有機ポリマー薄膜を想定し、 $300 \text{ nm}$  幅の細線を用いた場合の感度をマッピングした。また、試料の面直熱伝導率は  $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  で固定し、熱異方性と膜厚を変化させながら感度計算を行なった。図 3.21 より、全体として熱コンダクタンスの減少に伴って感度が低下し、熱コンダクタンスが一定値を下回るとほとんど感度を示さなくなることが分かった。特に膜厚が薄い場合に注目すると、 $10 \text{ nm}$  厚の試料では面内熱伝導率が  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  以上でなけ

れば測定が困難であることが明らかとなった。

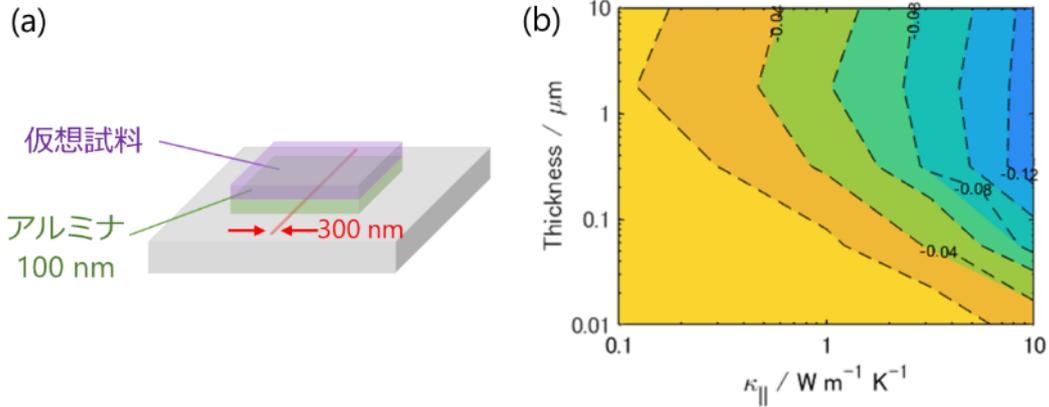


図 3.21 (a)感度計算に用いた仮想系、(b)様々な熱伝導率と膜厚を持つ等方性仮想薄膜試料の面内熱伝導率に対する感度マップ

### 3.4.4 走査型熱顕微鏡による観察

測定部における温度分布を可視化するため、走査型熱顕微鏡 (SThM) を用いてデバイスに電流を流しながらデバイス上部の温度を観察した。ここで、細線周辺の温度分布を観察するためには、細線幅が小さく、また測定感度を向上させるため十分な温度勾配を生じさせる必要がある。薄膜試料の測定に用いた 300 nm 幅の細線では、大きな温度勾配を生じさせるような電流の印加に耐えることができず、細線が融解してしまったため、ここでは 500 nm 幅の細線を用いて観察を行った。

まず、デバイスに何も載せない状態で電流 on/off 時の温度分布を測定した。以下にその結果を示す。

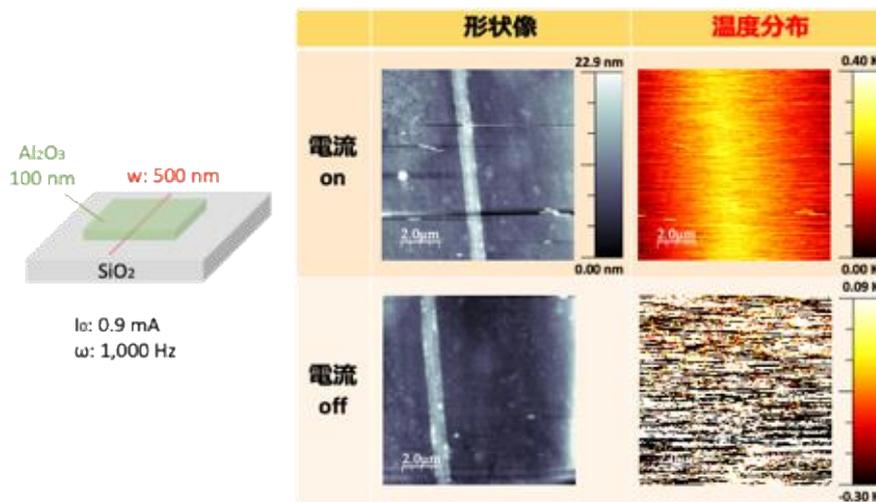


図 3.22 試料を載せていない  $3\omega$ 測定デバイスの SThM 測定結果。左から順にそれぞれデバイス構造、形状像、温度分布を表している。

これより電流 on の時のみ細線部において発熱が生じていることが確認された。続いて、デバイス上へアルミニウム薄膜を載せた際の温度分布について測定を行い、アルミニウムを載せていない場合と比較したものを以下に示す。

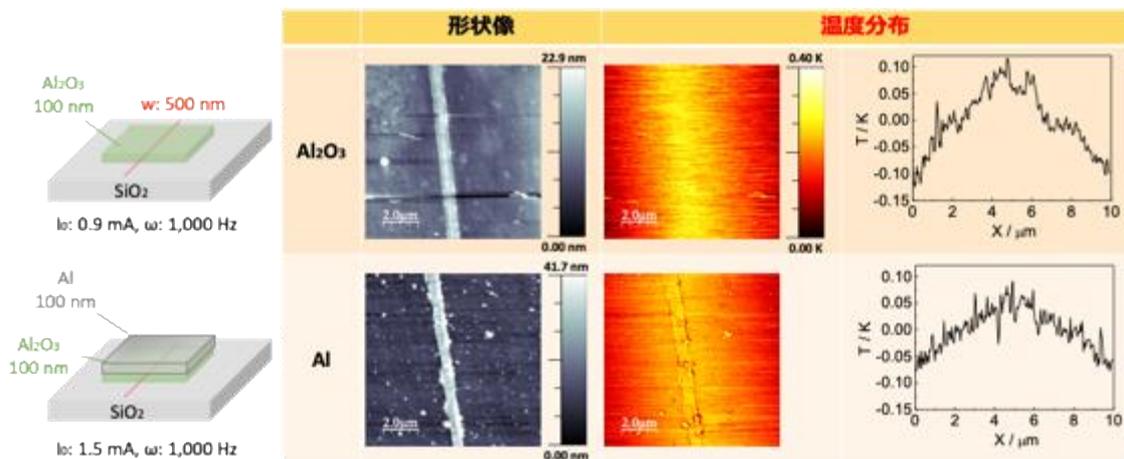


図 3.23 3 $\omega$ 測定デバイスに何も載せない場合とアルミニウム薄膜を載せた場合の温度分布の比較

これより、アルミニウムを載せていない場合は熱が細線付近に局在しているのに対し、アルミニウムを載せた場合はその高い熱伝導率のために熱が拡散している様子が観察された。さらに、アルミニウムを載せた場合について印加電流の周波数による変化を観察した。

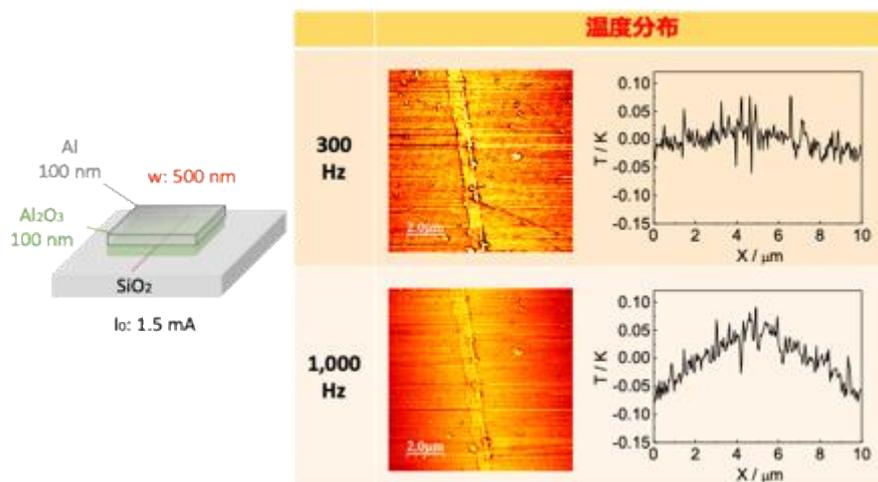


図 3.24 アルミニウム薄膜を載せた 3 $\omega$ 測定デバイスの温度分布の加熱周波数による変化

これより低周波（300 Hz）の電流を印加した場合にはより熱が拡散している様子が観察された。これは熱浸透深さが

$$d_{\text{th}} = \sqrt{\frac{D}{2i\omega}} \quad (3.22)$$

で表され ( $D$  は媒質の熱拡散係数)、振動数  $\omega$  が小さいほど熱が遠くまで伝播されることから説明される。

## \* 補遺

### ○細線幅による平均自由行程 (MFP) カットオフ効果

一般に固体中を伝播するフォノンの平均自由行程 (Mean Free Path: MFP) は 10 nm ~ 数  $\mu\text{m}$  であり、本測定で用いたデバイスのように加熱源 (hot spot) のサイズ ( $w$ ) が MFP に迫る場合は、 $w$  以上の MFP を持ったフォノンによる熱輸送が弾道的となることが知られている<sup>70</sup>。弾道的な輸送の熱抵抗は拡散的な輸送の熱抵抗よりも大きいことから、ナノスケール幅の加熱源を用いて測定された試料熱伝導率は、十分に大きい加熱源を用いて測定されたものより小さくなることが報告されている<sup>71,72</sup>。本測定においても最小で 300 nm 幅の細線を用いているが、デバイスに使われるクォーツ基板および酸化アルミニウム絶縁膜はいずれもアモルファスであることから、MFP は細線幅よりも短くこのようなサイズ効果による影響は限定的と予想される。この影響の程度について検証を行うため、実際に異なる幅の細線を用いて酸化アルミニウムの熱伝導率測定を行った。

300 nm、500 nm、1  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いて測定された酸化アルミニウムの熱伝導率を図 3.25 に示す ( $N=6$ )。これより、熱伝導率は 1  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた時が  $1.03 \pm 0.87 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と最も低く、次いで 300 nm 幅を用いた時の  $1.50 \pm 0.72 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、500 nm 幅を用いた時の  $1.75 \pm 0.74 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  の順に高くなった。3.4.2 節で述べた理由により酸化アルミニウム熱伝導率は測定誤差が大きく、細線幅の違いによる有意な差を見出すことはできなかった。このことから、本測定では細線幅によるサイズ効果の影響を受けないと結論付けられる。

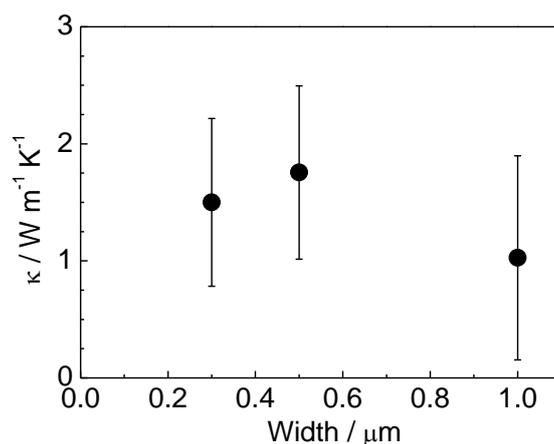


図 3.25 異なる幅の細線を用いて測定された酸化アルミニウムの熱伝導率

### ○抵抗加熱による蒸着処理がポリマー試料に与える影響

有機高分子材料はガラス転移温度が低く、本研究においてアルミニウム蒸着の際に用い

る抵抗加熱によって構造・物性が変化することが懸念される。そこで、PEDOT:PSS 膜をモデルとし、加熱前後における電気伝導率を比較することで蒸着による影響を評価した。

PEDOT:PSS は金電極が蒸着されたクォーツ基板上に成膜し、2端子法によって電気抵抗を測定した。また、加熱時間はアルミニウムを 500 nm 堆積させる際と同じく 10 分間とし、蒸着源を載せず同程度の電流を流すことで蒸着時の環境を再現した。測定の結果、PEDOT:PSS 膜の電気伝導率は加熱前が 161 S/cm、加熱後は 157 S/cm となり、2%程度の減少が確認された。実際の蒸着プロセスでは、表面に熱伝導率の高いアルミニウムが蒸着されることを考え合わせると、蒸着時の熱による影響は限定的と考えることができる。

実際に、アルミニウムの融点は 660 °C と、金 (1064 °C) や銅 (1085 °C) など他の熱導電性材料よりも低く、抵抗加熱時の温度上昇は低いことが知られている<sup>73</sup>。また、PEDOT:PSS 膜は、作製時に溶媒を蒸発させるための加熱プロセスを 130 °C で行っているため、これよりも低い温度上昇であれば膜の物性には影響を与えないと考えられる。しかし、このような熱への耐性は試料によって異なるため、蒸着前に構造変化などへの影響について検証を行う必要がある。

### 3.5 本章のまとめ

有機半導体材料は有機熱電変換に向けた研究が盛んに行われており、特に薄膜内での分子配向による面内電気伝導率向上が主要な戦略として用いられてきた。しかし、このような構造異方性を持った薄膜の熱伝導率を計測する技術は限られているため、電気伝導率に対応した面内熱伝導率の測定は行われてこなかった。

本研究ではパターンニングされた金属細線上の試料について測定を行う 2 方向 3  $\omega$  法に着目し、膜厚と同程度および膜厚より十分大きい幅を持った細線を用いることで面直・面内熱伝導率の測定を行った。特に面直熱伝導率計測においては、試料上へ熱伝導率の高いアルミニウムを載せることで面内熱伝導率に対する感度を抑制し、従来の 2 方向 3  $\omega$  法では困難であった面直・面内熱伝導率の測り分けを可能にした。

実際にこの手法を用い、スピコートされた膜厚 300 nm の PMMA 薄膜について熱測定を行ったところ、既報と一致した面直熱伝導率と、3 程度の熱異方性を測定することに成功した。さらに、スピコートされた膜厚 70 nm の PEDOT:PSS 薄膜についても測定を行ったところ、面直熱伝導率は既報と同程度であったのに対し、面内熱伝導率は既報の 5 倍以上も大きな値であることが分かった。これは薄膜内における分子の高度な配向によるものと考えられ、配向薄膜が熱電応用に対しては不利な性質を示す可能性が明らかとなった。

また、仮想試料を用いた感度計算を行うことで、本手法によって測定可能な試料領域を調べた。まず面直熱伝導率に対しては、熱伝導率の低い試料であれば膜厚が 20 nm であっても測定可能であり、面直熱伝導率の高い材料については、幅の狭い細線を用いることで測定可能であることが分かった。一方面内熱伝導率に対しては、測定感度を得るために一定以上

の熱コンダクタンスが要求され、膜厚 10 nm の試料では  $6 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  もの高い熱伝導率が必要であることが分かった。しかし、本手法は膜厚  $1 \mu\text{m}$  以下の幅広い有機薄膜試料について損傷を与えることなく熱測定を行うことが可能であり、これまで測定が困難であった試料の異方的熱伝導特性を明らかにすることで材料開発を促進できると期待される。

## 第4章 面内配向金属有機構造体の熱伝導率とその湿度依存性評価

### 4.1 背景

金属有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) は有機小分子と金属イオンが交互に配位することで周期的な結晶構造を形成する物質群の総称であり、小分子の開発により近年ますます多くの MOF が報告されている。MOF は種々の気体分子に対して高い吸脱着性能や触媒活性を持つことが知られており、細孔サイズや金属種に由来する高い選択性をも備えることから、次世代材料として広く注目を集めている。吸脱着・触媒いずれの応用に際しても MOF は高速で動き回る気体分子を表面へ吸着させる必要があるが、この時気体分子の持っていた運動エネルギーは全て熱エネルギーとして MOF へと受け渡され、吸着部周辺では温度上昇が生じる<sup>74</sup>。特に MOF は有機分子自身の低熱伝導性や低密度のためにその $\kappa$ は低く、気体の吸着は局所的で大きな温度上昇を引き起こすと予想される。MOF はそれ自身の温度が高いほど吸着量が低下することがすでに知られており<sup>75</sup>、このことは触媒として応用した場合も反応速度の低下などを引き起こすと考えられるから、MOF の $\kappa$ を向上させることでこれらの問題を解決する必要がある。しかし、そもそも粉体として得られる MOF について $\kappa$ の測定を行うことは困難であり、MOF の構造と熱伝導性の関係は明らかにされてこなかった。

さらに、MD シミュレーションを用いた解析により、MOF へ吸着した気体がフォノン散乱を引き起こし、熱伝導率が低下する可能性が示唆されている<sup>76</sup>。この現象は上述の局所的な温度変化をさらに強めると考えられることから、実験的に吸着時の熱伝導率変化を測定しさらなる検証を行う必要がある。

最近では MOF を配向膜化する研究も盛んに行われており<sup>77</sup>、MOF の粒界や配向のランダム性といった要因を抑制しながら物性測定を行うことが可能となっている。そのため、このような MOF 配向膜について熱伝導率の測定を行うことで、MOF における構造-熱伝導性の相関や、水などの分子が吸着した際の熱伝導率応答が解明可能と期待される。

### 4.2 目的

本研究では前章で確立した2方向3 $\omega$ 法と、既報の MOF 配向膜を用いることで MOF の熱伝導率特性の測定を行う。特に、水吸着に対する熱伝導率の応答を調べることで、気体の吸着が MOF の熱伝導性に与える影響の解明を目的とする。

## 4.3 実験方法

### 4.3.1 Cu-TCPP の作製

Cu-TCPP のナノシートは硝酸銅 3 水和物  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と 5,10,15,20-テトラキス 4-カルボキシフェニルポルフィリン ( $\text{H}_2\text{TCPP}$ ) を N,N-ジエチルホルムアミド (DEF) とエタノールの混合溶液中で、水熱合成することによって作製した。まず、 $\text{H}_2\text{TCPP}$  (23.7 mg, 0.03 mmol) と  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (21.6 mg, 0.03 mmol), DEF 4.5 mL, エタノール 1.5 mL を室温下でテフロン製反応容器へ入れ、超音波洗浄機を用いてよく分散させる。真空乾燥機を用いて混合液を入れた反応器を 30 分で 80 °C まで加熱し、そのまま 1 日 80 °C で保持する。その後、1 時間に 5 °C のペースでゆっくりと室温まで冷却する。吸引ろ過によって合成されたサンプル (紫色の粉体) を取り出したのち、エタノールで 3 回よく洗う。

### 4.3.2 Cu-TCPP 配向膜の作製

配向膜の作製方法を以下に示す。

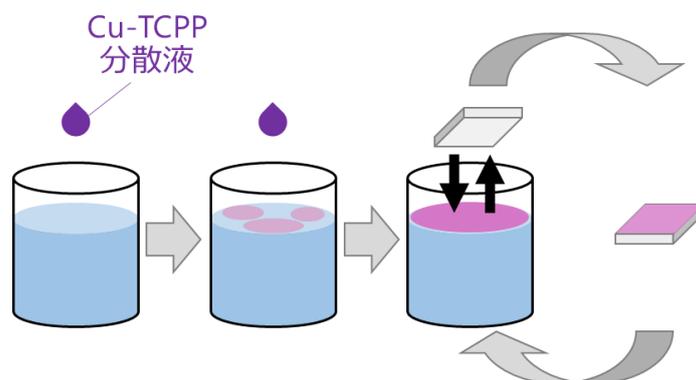


図 4.1 Cu-TCPP 配向膜の作製法。

まず、得られた Cu-TCPP ナノシートを  $1.0 \text{ mg ml}^{-1}$  となるように超音波洗浄機を用いてエタノール中で分散させる。次に、得られた分散液をピペットを用いてビーカーに入れた蒸留水に一滴ずつ垂らしていく (水の表面が完全に平らとなるよう少し大きめのビーカーを使う)。滴下と同時に、Cu-TCPP はその疎水性によって全て水面に現れ、滴下を続けることでやや濃い紫色の膜として配向膜が形成されるのが視認できる。最後に、3  $\omega$  測定デバイスなど任意の基板を上面からゆっくりと膜に押し付けることで転写が行われる。この際、基板をわずかに傾け、端から順に吸着させるイメージで行うとうまくいきやすい。転写後の基板は別で用意した蒸留水中へ浸すことで余分なナノシートを除去し、圧縮空気で表面の水を取り除く。特に水を取り除く際、長時間濡れたままにしておくと表面張力により水滴の周

りで配向膜が壊れてしまうため、なるべく手早く行う必要がある。配向膜が十分に乾いていることを確認後、続けて転写を行う場合は上記の作業を繰り返す。

得られた Cu-TCPP 配向膜について、X 線回折パターンを測定を行った。out-of-plane 方向については  $\theta$ - $2\theta$  法、in-plane 方向については微小角入射 X 線回折を用いて  $2\theta$   $\chi$  法によりそれぞれ測定を行った。 $2\theta$   $\chi$  において入射角  $\omega$  は  $0.2^\circ$  とした。得られた回折パターンを以下に示す。

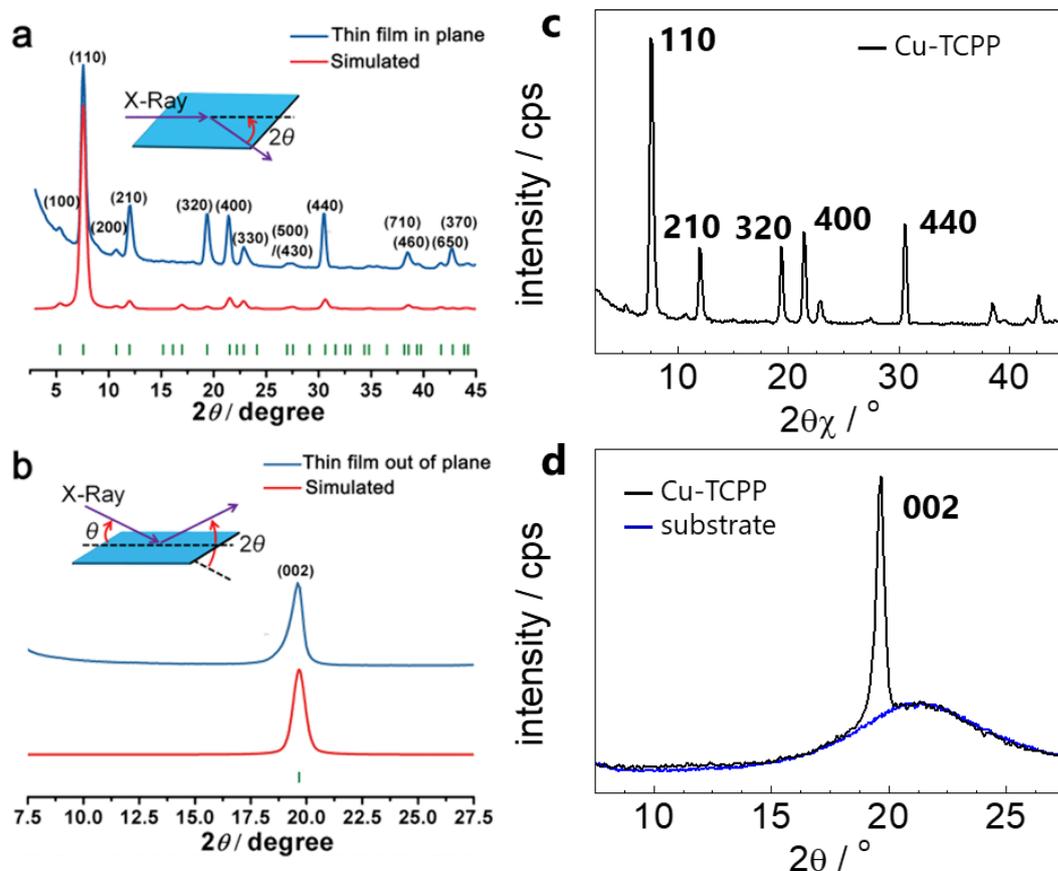


図 4.2 (a)In-plane, (b)Out-of-plane 方向における Cu-TCPP 配向膜の X 線回折パターンの既報データ、(c,d)対応する本研究における測定データ。(d)の青線は基板のみの回折パターンを示している。Copyright © 2012, American Chemical Society

初めに in-plane 方向の回折パターンをみると、既報と同様(hk0)に対応する回折ピークのみが確認された。一方、out-of-plane 方向においても既報と同様に(002)の回折ピークのみが現れており、以上の結果から Cu-TCPP は水平面と平行に積層した構造を有していることがわかった。また、out-of-plane 方向では  $21^\circ$  付近を頂点としてブロードなピークが見られるが、基板のみの XRD パターン (青線) においても観測されることから、これは基板に由来するピークであることが確認された。

### 4.3.3 3 $\omega$ 法による熱伝導率測定

Cu-TCPP 配向膜の熱伝導率は2方向3 $\omega$ 測定デバイスを用いて行なった。面直方向の測定では、初めにデバイス上へ配向膜を作製し、この上にスパッタリングにより厚さ1 $\mu\text{m}$ となるようにアルミニウムの成膜を行った。ここで、配向膜は膜厚が大きくなるほど表面粗さが増す傾向にあり、Cu-TCPP とアルミニウムの界面における粗さの影響を抑えるため試料膜厚は300 nm とした。一方、面内方向の測定には感度向上のため600 nm 程度の膜厚を持った配向膜を利用した。また、面直熱伝導率の測定には50  $\mu\text{m}$ 、熱異方性の測定には2  $\mu\text{m}$ 幅を持つ細線を使用した。

さらに、湿度を変化させながら測定を行う際には環境室内に測定デバイスを設置し、温度および湿度を変更しながら測定を行うことで熱伝導率の湿度依存性を評価した。測定前には、試料を10<sup>2</sup> Pa 程度の真空中で1時間放置することにより吸着水の除去を行った。

## 4.4 シミュレーション

熱伝導率測定によって得られた結果について解析を行うため、本研究では分子動力学法 (Molecular Dynamics: MD) を用いることで Cu-TCPP およびこれに水が吸着した際の熱挙動を調べた。以下では分子動力学法の基本的な理論と、MD の中でも特に非平衡分子動力学法 (Non-Equilibrium Molecular Dynamics: NEMD) と呼ばれる手法の詳細について記述する。

### 4.4.1 モデル構造の作製

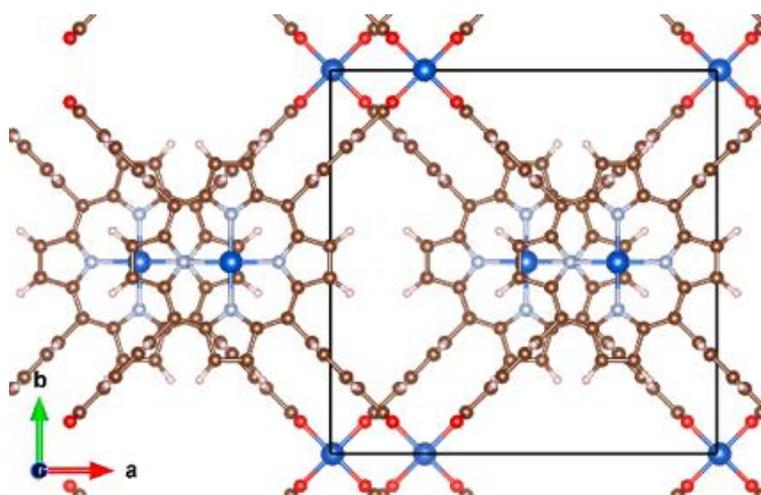


図 4.3 Cu-TCPP の結晶構造 (ab 平面)。

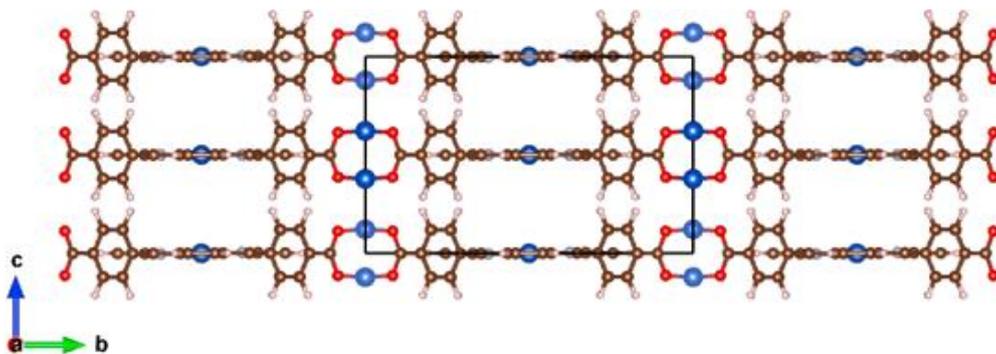


図 4.4 Cu-TCPP の結晶構造 (bc 平面)。

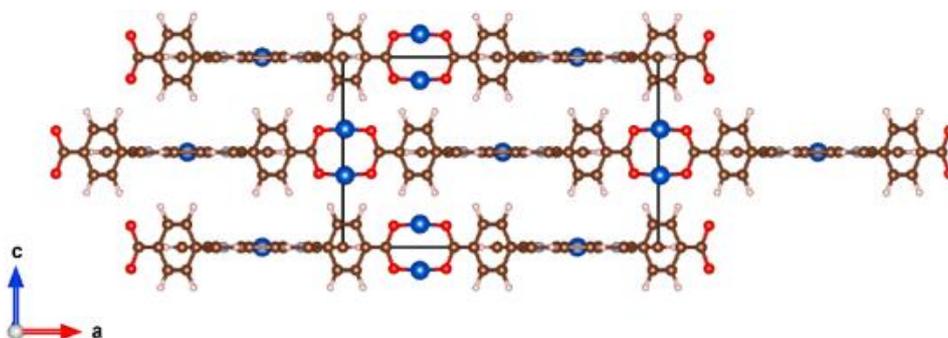


図 4.5 Cu-TCPP の結晶構造 (ac 平面)。

Cu-TCPP のモデル構造は G. Xu らの報告<sup>78</sup>を参考とし、隣り合う面が格子定数の 1/4 だけ x 軸方向へスライドした構造を採用した。

初めに、第一原理計算を用いることでモデル構造中の原子位置について構造最適化を行った。得られたユニットセルを以下に示す。ここで、ユニットセルサイズは  $a=b=16.70301 \text{ \AA}$ ,  $c=10.10992 \text{ \AA}$  となり、既報と同程度の値となった。

#### 4.4.2 分子動力学法

多原子からなる系の運動を考える場合、各原子の位置からポテンシャルエネルギーを決定し、これをもとに各原子間の力を計算して運動方程式を解く必要がある。しかし、この運動方程式は系の全自由度に関する連立微分方程式となり、変数の数が膨大となるため解析的に解くことは不可能である。

そこで、MD を用いて式(4.1)で表される Newton の運動方程式を初期状態から時間発展させて数値的に解くこととなる。

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i, \quad i=1, 2, \dots, N \quad (4.1)$$

ここで、 $m_i$ ,  $\mathbf{r}_i$ ,  $\mathbf{F}_i$  は原子  $i$  の質量、位置、原子  $i$  に作用する力を表す。

### ・原子間ポテンシャル

原子間の相互作用を表すポテンシャルとして、本研究では結合性ポテンシャルと非結合性ポテンシャルの2つのポテンシャルを用いた。結合性ポテンシャルは結合長の伸縮ポテンシャル、結合角ポテンシャル、二面角ポテンシャル、面外角ポテンシャルの4つ、非結合性ポテンシャルは Lennard-Jones ポテンシャル、Coulomb ポテンシャルの2つである。

原子  $i$  と原子  $j$  間の結合の伸縮エネルギーを表すポテンシャルとして、式(4.2)の調和型 (harmonic) ポテンシャルを採用した。

$$E = K(r_{ij} - r_0)^2 \quad (4.2)$$

ここで、 $r_0$  は原子  $i$  と原子  $j$  の平衡距離、 $K$  はその結合強さを表すバネ定数である。通常バネ定数は  $k_b/2$  と表されるが、この表式では  $K$  中に係数の  $1/2$  が含まれている。

連続して結合する原子  $i, j, k$  の3つの原子で作られる結合角  $\theta$  の振動によるエネルギーを表すポテンシャルとして、cosine/periodic ポテンシャルおよび fourier ポテンシャルを採用した。

cosine/periodic ポテンシャルは以下の式(4.3)で表される cosine ポテンシャルに結合の周期性を加えたポテンシャルであり、式(4.4)で表される。特に有機金属化合物の結合角の挙動を表現するために開発されたポテンシャルである<sup>79</sup>。本研究では中心の原子  $j$  がポルフィリンやアリアル基内の炭素や窒素原子である場合にこのポテンシャルを用いた。

$$E = K[1 + \cos(\theta)] \quad (4.3)$$

$$E = K[1 - B(-1)^n \cos(n\theta)] \quad (4.4)$$

ここで、 $B$  は結合角に対するポテンシャル増減の方向を決める定数 (1 or -1)、 $n$  は結合角の周期性に依存した定数 (1, 2, ..., 6) であり、本研究では cosine/periodic ポテンシャルを適用したすべての結合角について  $B=-1$ ,  $n=3$  とした。

fourier ポテンシャルは cosine ポテンシャルをフーリエ展開して2次の項まで含めたポテンシャルであり、以下の式(4.4)によって表される。

$$E = K[C_0 + C_1 \cos(\theta) + C_2 \cos(2\theta)] \quad (4.5)$$

ここで、 $C_0 \sim C_2$  は各項の係数である。本研究では銅イオン ( $\text{Cu}^{2+}$ ) を中心とする結合角についてこの fourier ポテンシャルを適用した。

連続して結合する4つの原子  $i, j, k, l$  に対し、 $i, j, k$  により定まる平面と  $j, k, l$  によって定まる平面の成す二面角  $\phi$  のポテンシャルについては式(4.6)で表される調和ポテンシャルを採用した。

$$E = K[1 + d \cos(n\phi)] \quad (4.6)$$

ここで  $n$  は 0 以上の整数であり、 $d$  は符号を決定する定数であり (1 or -1)、ポテンシャルの定義する正負の方向によって変化する。本研究ではすべての二面角ポテンシャルについて、 $d=-1, n=2$  とした。

下図のような原子  $i$  を中心として結合する 4 つの原子  $i, j, k, l$  に対し、 $i, j, k$  により定まる平面とベクトル  $ij$  の成す面外角  $\omega$  のポテンシャルについては、式(4.7)で表される fourier ポテンシャルを用いた。

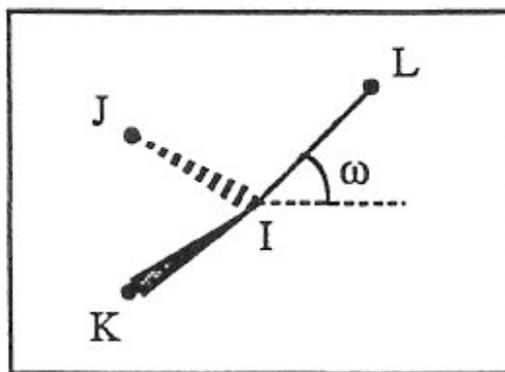


図 4.6 4 つの原子  $i, j, k, l$  より形成される面外角振動を表した図。

$$E = K[C_0 + C_1 \cos(\omega) + C_2 \cos(2\omega)] \quad (4.7)$$

本研究では特にポルフィリンやアリアル基へ結合した水素原子に対してこの面外角ポテンシャルを適用した。

原子間の van der Waals (vdW) 相互作用を表現するポテンシャルである標準的な 12/6 Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルは以下の式で表される。

$$E = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad r < r_c \quad (4.8)$$

ここで  $r$  は 2 つの原子間の距離、 $\sigma$  と  $\epsilon$  はそれぞれ LJ ポテンシャルにおける長さおよびエネルギースケールを表すフィッティングパラメータである。また、 $r_c$  は vdW の適用範囲を表すカットオフ距離であり、本研究では  $12.5 \text{ \AA}$  とした。

また、フィッティングパラメータは同種の元素間のみ設定し、異種元素間のパラメータは以下の式(4.9)および(4.10)で表される arithmetic 法によって決定した。

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad (4.9)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (4.10)$$

原子間の Coulomb ポテンシャルは次式で表される。

$$E = \frac{Cq_i q_j}{\epsilon r}, \quad r < r_c \quad (4.11)$$

ここで  $r$  は2つの原子  $i, j$  間の距離、 $q_i$  は原子  $i$  の電荷、 $\epsilon$  は誘電率、 $C$  は  $1/(4\pi)$  を表している。カットオフ距離は  $9.8 \text{ \AA}$  とした。本研究では Coulomb 相互作用を解くために Particle-Particle Particle-Mesh (PPPM) 法を用いた。PPPM の詳細については次節で記述する。

すべての原子間ポテンシャルは、MOF の分子構造から各ポテンシャルの算出を行う、P.G. Boyd らの研究に基づいたソフト (LAMMPS-interface) により決定した<sup>80</sup>。LAMMPS-interface では UFF (Universal Force Field)<sup>81</sup>、UFF4MOF<sup>82</sup>、DREIDING<sup>79</sup>、DWES<sup>83</sup> の4つの Force Field が用意されているが、本研究では特に IRMOF や HKUST-1 の体積弾性係数 (Bulk Modulus) を良く再現することが確認されている UFF を選択した。上記の構造最適化によって得られた結晶構造を読み込ませることで各ポテンシャルに関するパラメータを得た。ただし、この手法によって得られた原子間ポテンシャルは金属および配位子に電荷を導入しない状態で物性値を再現することが確認されているため、本研究においてもまずは電荷を導入しない状態でシミュレーションを行なった。

本研究では下図に示すように、Cu-TCPP 中で

- ・アール基とポルフィリン環の結合部に位置する炭素原子
- ・カルボキシ基中の炭素原子
- ・他のすべての炭素原子

を区別し、それぞれ C\_2、C\_3、C\_R とした。

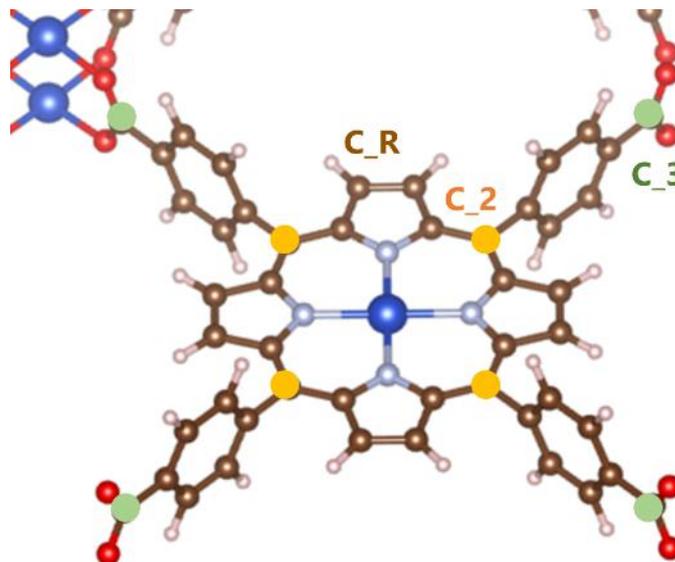


図 4.7 炭素原子の区別。図中黄色マーカで示されたアリール基とポルフィリン環の結合部に位置する炭素原子(C\_2)と、カルボキシ基中の炭素原子(C\_3)を他の炭素原子(C\_R)と区別した。

ポテンシャルの各パラメータと原子の対応表を以下に示す。

Table 4.1 Cu-TCPP の各原子質量と LJ ポテンシャルのパラメータ。

atom type	mass / g mol <sup>-1</sup>	$\epsilon$ / kcal mol <sup>-1</sup>	$\sigma$ / Å
C	12.011	0.105	3.431
O	15.999	0.060	3.118
N	14.007	0.069	3.261
Cu	63.546	0.005	3.114
H	1.0079	0.044	2.571

Table 4.2 Cu-TCPP の各結合ポテンシャルのパラメータ。

bond (harmonic)	$K$ / kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$r_0$ / Å
C_R - C_R	462.655	1.379
C_R - H	357.440	1.081
C_R - C_2	389.262	1.461
C_R - N	663.719	1.345
C_R - C_3	391.670	1.458
C_3 - O	646.681	1.312
O - Cu	190.026	1.918
N - Cu	193.573	1.972
Cu - Cu	57.989	2.604

Table 4.3 Cu-TCPP の各結合角ポテンシャルのパラメータ。(a) cosine/periodic ポテンシャル, (b) fourier ポテンシャル。

(a)

angle (cosine/periodic)	$K$ / kcal mol <sup>-1</sup>
C_R - C_R - C_R	222.595

C_R - C_R - H	114.578
C_R - C_R - C_2	203.704
C_R - C_R - N	307.399
C_R - C_2 - C_R	187.284
C_R - C_R - C_3	204.367
C_R - C_3 - O	263.511
O - C_3 - O	374.273
C_3 - O - Cu	149.939
C_R - N - C_R	240.001
C_R - N - Cu	112.297

(b)

angle (fourier)	$K / \text{kcal mol}^{-1}$	$C_0 / -$	$C_1 / -$	$C_2 / -$
N - Cu - N	171.738	0.343737	0.374972	0.281246
O - C_3 - O	152.421	0.343737	0.374972	0.281246
O - Cu - Cu	68.053	0.343737	0.374972	0.281246

Table 4.4 Cu-TCPP の各二面角ポテンシャルのパラメータ。

dihedral (harmonic)	$K / \text{kcal mol}^{-1}$
C_R - C_R - C_R - C_R	1.49714
C_R - C_R - C_R - C_3	1.49714
C_R - C_R - C_R - H	1.49714
H - C_R - C_R - H	1.49714
C_R - C_R - C_2 - C_R	0.55556
C_R - C_3 - O - Cu	2.24560

Table 4.5 Cu-TCPP の面外角ポテンシャルのパラメータ。

improper (fourier)	$K / \text{kcal mol}^{-1}$	$C_0 / -$	$C_1 / -$	$C_2 / -$
C_R, C_R, C_R, H	1.49714	1.00000	-1.00000	0.00000

### ・水分子モデル

水分子は結合長および結合角を固定した剛体モデルを使用した。この場合、水分子のポテンシャルとしては LJ ポテンシャルと Coulomb ポテンシャルだけを考慮し、特に LJ ポテンシャルは酸素原子間の相互作用にのみ適用する。2つの水分子 a と b が存在するときのポテンシャルは以下によって表される。

$$E = \sum_i^a \sum_j^b \frac{k_c q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{A}{(r_{O_a O_b})^{12}} - \frac{B}{(r_{O_a O_b})^6} \quad (4.12)$$

ここで、 $k_c$  は静電定数、 $A, B$  はレナードジョーンズパラメータである。

本研究では剛体モデルのうち、水分子の 3 原子に対応した 3 つの相互作用点を持つ（3 サイトモデルと呼ばれる）SPC/E モデルを採用した。SPC/E モデルはポテンシャルエネルギーに以下の式で表される平均分極法制を加えており、良い密度と拡散定数をもたらすことが知られている。

$$E_{pol} = \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\mu - \mu^0)^2}{\alpha_i} \quad (4.12)$$

ここで  $\mu$  は有効に分極した水分子の双極子（SPC/E モデルでは 2.35 D）、 $\mu^0$  は孤立した水分子の双極子モーメント（実験値：1.85 D）、 $\alpha_i$  は等方性分極率定数（ $1.61 \times 10^{-40} \text{ F m}^2$ ）であり、モデル中の電荷は一定であるため、この補正は全ポテンシャルエネルギーに定数 5.22  $\text{kJ mol}^{-1}$  を加える結果となる。

以下に SPC/E モデルに対するパラメータを示す。

**Table 4.6** SPC/E 水モデルにおける各種パラメータ。

$r_{\text{OH}} / \text{\AA}$	1.0
$\theta_{\text{H-O-H}} / \text{deg}$	109.47
$A \times 10^{-3}, \text{kcal } \text{\AA}^{12} \text{ mol}^{-1}$	629.4
$B, \text{kcal } \text{\AA}^6 \text{ mol}^{-1}$	625.5
$q_{\text{O}}$	-0.8476
$q_{\text{H}}$	+0.4238

### ・周期境界条件

現実における物質系はアボガドロ数個の粒子から構成されているが、計算コストの問題からこの数の原子について MD 計算を行うことは不可能である。そこで、実際のシミュレーションでは一部の原子について有限な領域内で計算を行う。ところが、このような領域の端に位置する原子は界面の影響を受けてしまい、特に領域が小さい場合は実際の均質系と

の差が大きくなってしまいます。これを表面効果といい、これを避けるために周期境界条件と呼ばれる近似的な手法が用いられている。

周期境界条件とは、基本セルと呼ばれる計算領域の周囲に基本セルのコピーであるイメージセルを無数に配置することで、擬似的にバルク状態を再現する手法である（図 4.8）。周期境界条件下ではセルをまたぐ原子の移動が周期的に行われており、基本セル内の原子密度は一定に保たれている。

また、原子間に作用する力についてもセル境界を超えて考慮されるようになっており、同一原子から二重に影響を受けることを防ぐため、LJ ポテンシャルにはカットオフ距離が設けられており、本研究では  $15 \text{ \AA}$  とした。

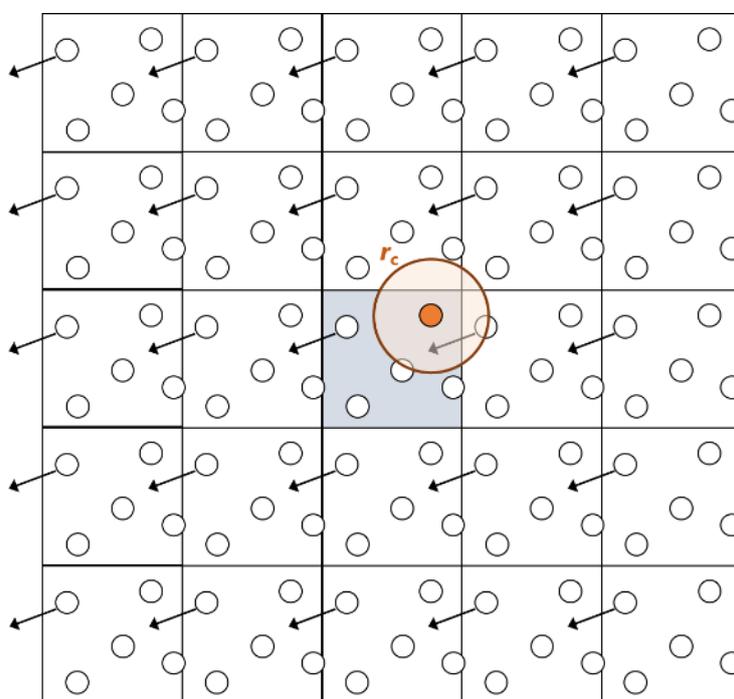


図 4.8 周期境界条件の概念図。中央が基本セル、その周囲がイメージセルを示している。色付けされた原子を囲む円がカットオフ半径を表している。

#### ・時間刻み (タイムステップ)

MD では運動方程式を各原子のポテンシャルエネルギーをもとに解いたのち、一定のタイムステップだけ時間発展させることで原子の挙動を追跡する。このタイムステップが大きすぎると原子の挙動を正確に表現できず、また小さすぎると計算コストが膨大になってしまうため、適切な値を設定する必要がある。

本研究で対象とする Cu-TCPP の原子運動において最大の周波数を持つのは芳香族化合物中の C-H 結合 ( $\sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $90 \text{ THz}$ ) であり、この振動周期はおおよそ  $10 \text{ fs}$  である。そこで、本研究では時間刻みをこれの  $1/10$  である  $1 \text{ fs}$  とした。

### ・ PPPM 法

PPPM法はクーロン相互作用の計算を効率良く行う Ewald法に基づいた計算手法である。Ewald法では、クーロン相互作用ポテンシャルを実空間部分とフーリエ空間部分に分けて計算を行い、これらを足し合わせることで効率化を行っている。PPPM法ではこれを利用し、近距離部分を実空間、遠距離部分をフーリエ空間において計算することでポテンシャルおよび力の計算を行う。ただし、この時フーリエ空間において点電荷による電場は離散格子として近似されるため、これに伴って力計算の際に誤差が生じてしまう。そこで、計算を行う際にはこの誤差範囲を設定する必要があり、本研究ではエネルギーが十分に保存されることが確認された相対誤差  $1e-6$  を用いた。

### 4.4.3 非平衡分子動力学法による熱伝導率計算

本項では非平衡分子動力学法 (NEMD) を用いた熱伝導解析手法について記述する。

平衡系に対して解析を行う通常の MD とは異なり、NEMD では熱浴を設定することで系を非平衡状態にし、輸送係数や過渡的現象の解析を行う。本研究では熱伝導率のシミュレーションにあたって、シミュレーションセルの両端に熱浴および固定層を設置したモデル (手法①) と、Muller-Plathe によって考案された M-P 法を参考としたモデル (手法②)<sup>84</sup> の 2 つを用いた。面内 (x 軸) 方向のシミュレーションを例として、それぞれの手法の模式図を以下に示す。

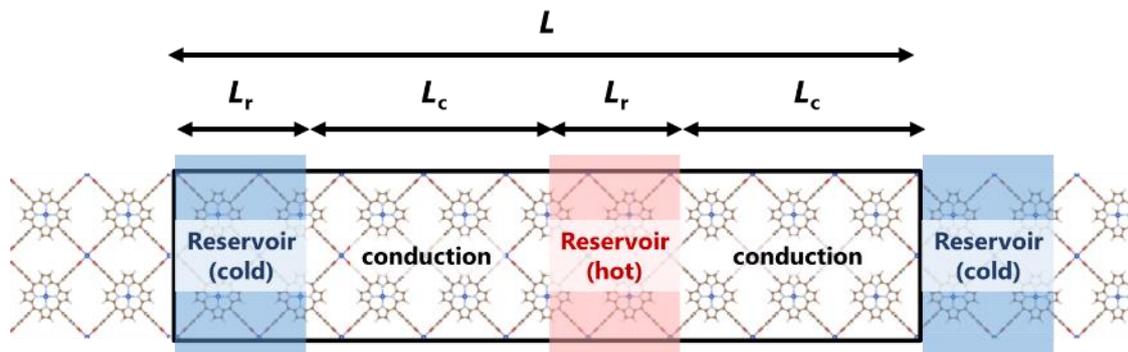


図 4.9 本研究で用いた、M-P 法を模した計算モデルのイメージ図

いずれの場合も、長さ  $L$  のシミュレーションセルに対して長さ  $L_r$  の高温領域 (温度  $T_H$ ) と低温領域 (温度  $T_C$ ) を設定し、周期境界条件を適用した。手法①では隣り合うセルの熱浴間における熱伝達を除外するため、原子の速度および作用する力がいずれも 0 となる固定 (凍結) 層を設定した。

本研究では高温/低温領域の温度制御に Langevin 法<sup>85</sup>を用いた。Langevin 法とは領域内に仮想的に制御目標温度の溶媒を設定し、式(4.13)に示すように原子に働く力の補正を行うことで、温度制御およびエネルギー授受の計測を可能とする手法である。

$$F = F_c + F_f + F_r \quad (4.13)$$

$$F_f = -\frac{m}{\gamma}v \quad (4.14)$$

$$F_r \propto \sqrt{\frac{k_b T m}{\Delta t \gamma}} \quad (4.15)$$

ここで  $m$  は原子の質量、 $v$  は原子の速度、 $k_b$  はボルツマン定数、 $T$  は制御目標温度を表し、 $\gamma$  は目標温度への収束に関わる減衰係数である。式(4.13)の  $F_c$  は通常のアトム間相互作用に基づいて計算された力、 $F_f$  は式(4.14)に示すように原子の速度に比例した摩擦あるいは粘性による減衰項、 $F_r$  は式(4.15)に示すように温度  $T$  の溶媒原子が対象とする原子に不規則に衝突することで生じる力を表している。

また、温度制御のために高温領域へ付与された熱量  $Q_H (>0)$  と低温領域から奪われた熱量  $Q_C (>0)$  を計算し、定常状態での伝導部を流れる熱流の平均値を断面積  $A$  で除すことにより以下の式より熱流束  $q$  を得られる。

$$q = \frac{1}{A} \frac{Q_H - Q_C}{4} \quad (4.17)$$

熱伝導率の計算にあたり、前述の熱流束に加えて系の温度プロファイルの計算を行なった。図 4.10 に示すように系全体を熱伝導方向に  $L/40$  ずつのチャンクに区切り、式(4.15)よりチャンク内の全原子の速度から温度の算出を行なった。

$$\frac{f}{2} N k_b T = \sum_i^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 \quad (4.18)$$

ここで、 $f$  は系の自由度、 $N$  はチャンク内の原子数、 $T$  はチャンク温度、 $m_i, v_i$  は原子  $i$  の質量と速度を表す。

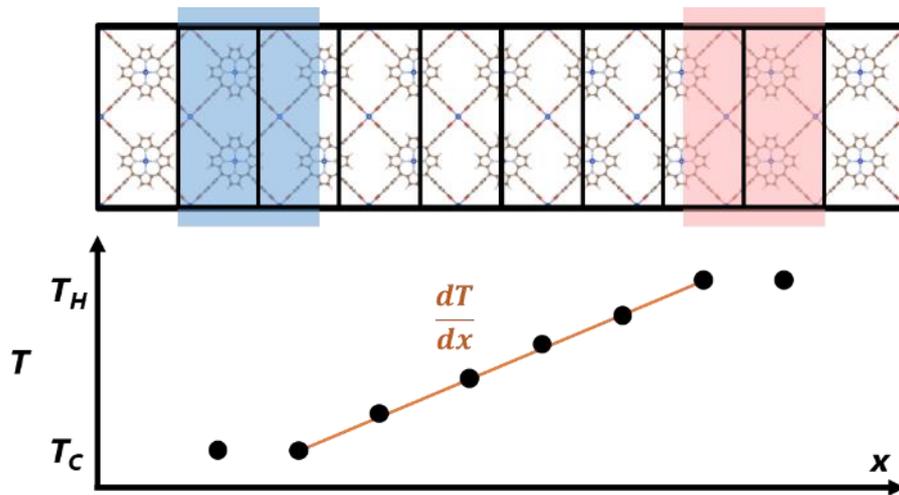


図 4.10 温度プロファイル計算の模式図。簡単のため、実際のチャンクよりも大きく表示している。

以上より得られた温度勾配と熱流束から、フーリエ則を用いることで以下の式のように熱伝導率  $\kappa$  が求められる。

$$\kappa = -\frac{q}{\left(\frac{dT}{dx}\right)} \quad (4.19)$$

#### ・状態密度計算

Cu-TCPP の熱伝導特性について解析を行うため状態密度 (Density of State: DOS,  $D(\omega)$ ) の計算を行なった。 $D(\omega)$  は単位周波数 (エネルギー) におけるフォノンの周波数ごとの状態数を表しており、フォノンの熱伝導への寄与を考察する際に用いられる。MD を用いた計算では、各原子の速度の時間変化  $v_i(t)$  をフーリエ変換することで以下の式によって計算される。

$$D(\omega) = \sum_{\alpha} \sum_i \frac{1}{2} m_i \left| \int v_{i,\alpha}(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2, \quad i=1,2,\dots,N, \quad \alpha=x,y,z \quad (4.20)$$

ここで、 $N$  は系中の全原子数、 $m_i$  は原子  $i$  の質量、 $v_{i,\alpha}$  は原子  $i$  の  $\alpha$  方向における速度を表す。

## 4.5 結果と考察

### 4.5.1 感度計算

2方向3 $\omega$ 法を用いた時の、Cu-TCPP 配向膜熱伝導率に対する感度を調べるため、実際の測定系に基づき以下に示すような系について感度計算を行なった。

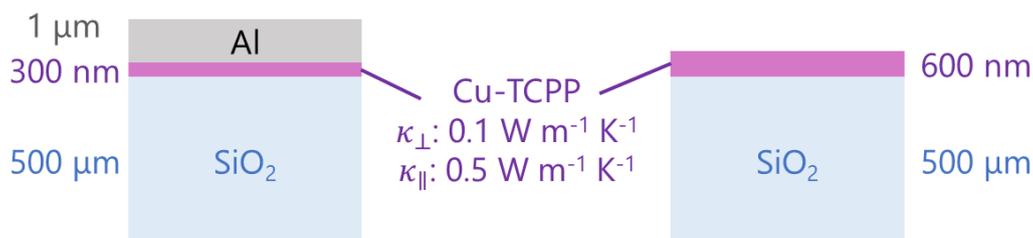


図 4.11 Cu-TCPP の熱伝導率に対する感度計算に用いた系

Cu-TCPP 配向膜は繰り返し積層を行うことで自由に膜厚を制御することが可能だが、膜厚が1 $\mu\text{m}$ 程度となると表面粗さが大きくなってしまいます。特に面直方向の測定においてアルミニウムを載せた場合はこの影響が無視できず、測定によって得られる温度上昇と理論曲線との差異が大きくなることが確認された。そこで、面直方向の測定においては配向膜の膜厚をおよそ300 nmとし、面内方向の測定においては測定感度を向上させるために2倍のおよそ600 nmとした。また、本測定においては各界面における界面熱抵抗を考慮せず、界面による熱抵抗は試料中の熱抵抗に含まれるものとした。すなわち、本測定によって得られる値は試料熱伝導率の最小値であり、膜厚を変化させながら測定を行うなどして界面熱抵抗を正確に測定・考慮することでより高い試料熱伝導率が得られる可能性がある。

以下に感度計算の結果を示す。

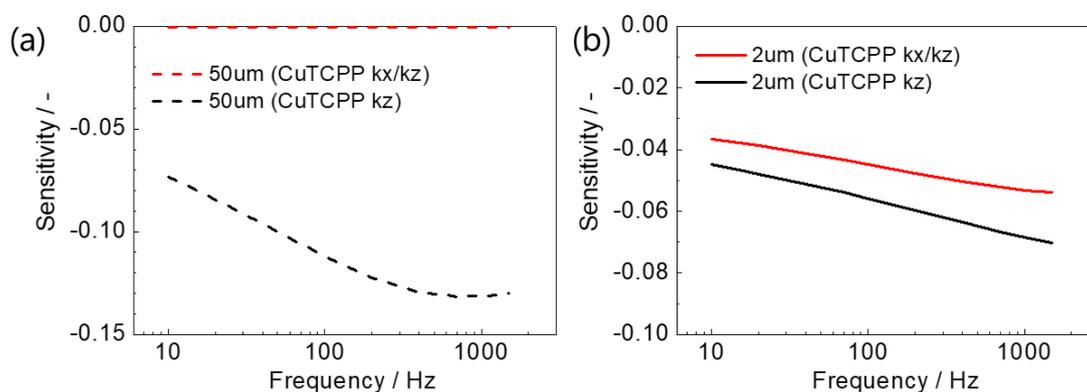


図 4.12 (a) Cu-TCPP の上にアルミニウムを載せ、50  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた際の試料熱伝導率に対する感度 (b) アルミニウムを載せず、1  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた際の試料熱伝導率に対する感度

これより、アルミニウムを載せ 50  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた際には Cu-TCPP の面直熱伝導率にのみ感度を持っており、2  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた際には熱異方性に対しても感度を持っていることが明らかとなった。そこで、実際にこれらのセットアップを用いて熱伝導率の計測を行なった。

#### 4.5.2 面直・面内の熱伝導率

測定で得られたシグナルおよびフィッティングカーブを以下に示す。

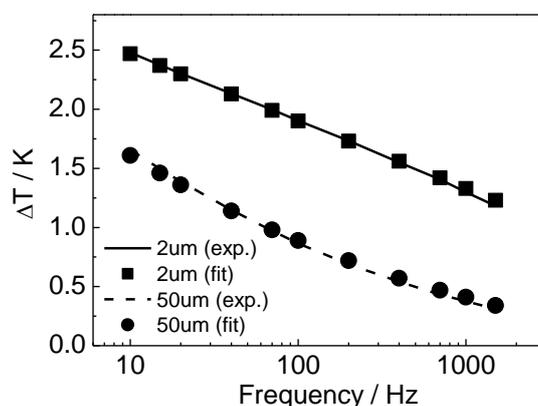


図 4.13 50、2  $\mu\text{m}$  幅の細線を用いた際のそれぞれのシグナルとフィッティングカーブ

3つのサンプルについて測定を行い、その平均熱伝導率を求めた。測定の結果、Cu-TCPP の面直熱伝導率は  $0.096 \pm 0.015 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、面内熱伝導率は  $1.06 \pm 0.065 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となり、10 程度の熱異方性が観測された。これは、Cu-TCPP 配向膜が 2 次元構造を有しており、面直方向では層同士が弱い van der Waals 力によってのみ相互作用しているのに対し、面内方向では共有結合および配位結合によってつながっているためと考えられる。

また、この面内熱伝導率  $1.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  は配向度の低い MOF 材料の熱伝導率 ( $0.21 \sim 0.27 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )<sup>86,87</sup> よりも高い値となっており、これは高い配向度によって界面におけるフォノンの散乱が低減されたためと考えられる。一方、MOF-5 は単結晶の定常法測定によって熱伝導率が  $0.32 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  であることが報告されており<sup>88</sup>、単結晶という界面散乱の影響を一切受けない系であるにも関わらず、Cu-TCPP の面内熱伝導率よりも低い値となっている。これは、MOF-5 では銅の 1.5 倍の質量を持つジルコニウムイオンが 4 つ集まったクラスターを介してピラー配位子が結合していることが原因の一つとして考えられる。Cu-TCPP ではポルフィリン分子が 2 つの銅イオンを介して結合されており、これと比較した場合 MOF-

5 のクラスター部位の質量は Cu-TCPP のそのの 3 倍となる。すわなち、MOF-5 では質量の大きいクラスター部位によってフォノンの群速度が低下したため、熱伝導率も低い値に留まったと考えられる。

### 4.5.3 吸着水による熱伝導率の変化

湿度を変えながら測定を行うことで吸着水が熱伝導率に与える影響を調べた。測定には温度と湿度の調節が可能な環境室を用いた。測定デバイスは環境室内へ設置し、これに環境室外の電流ソースおよびマルチメータを接続することで、電流の印加および測定を行なった。また、各測定と同時に 50 mg 程度の粉末 Cu-TCPP を環境室内へ入れ、電子天秤を用いて温度・湿度が変化した場合の質量変化を追跡した。各測定前には Cu-TCPP を真空乾燥機に入れ、 $1 \times 10^3$  Pa 程度まで真空引きを行ったのち 1 時間放置することで吸着水の除去を行なった。

温度  $T$  における水の分圧  $P_{H_2O}$  と飽和蒸気圧  $P_{H_2O}^*$ 、湿度  $\phi$  の間には以下の式で示される関係があることから、各条件における水の分圧を計算し、これに対して規格化された熱伝導率のプロットを行なった。それぞれ異なるデバイスへ Cu-TCPP 配向膜を作製することで 3 回ずつ測定を行なった。

$$\phi = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^*(T)^*} \quad (4.21)$$

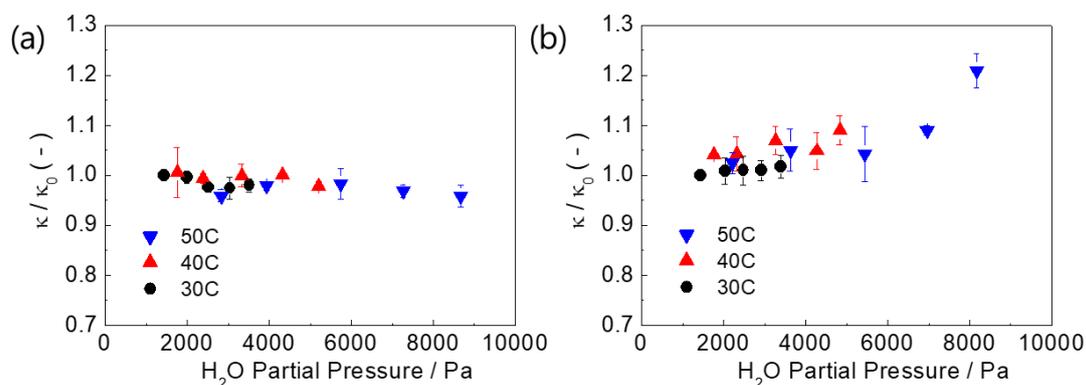


図 4.14 水の分圧に対する Cu-TCPP の(a)面直熱伝導率および(b)面内熱伝導率の変化。

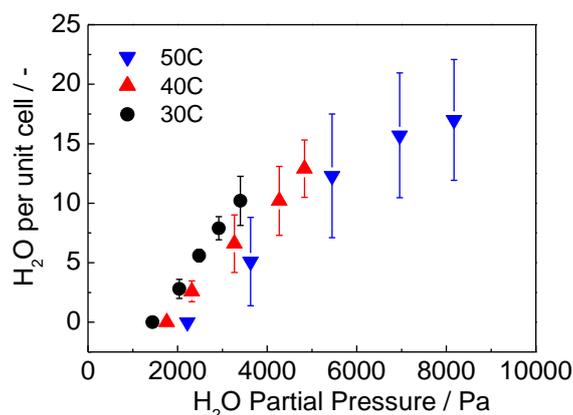


図 4.15 水の分圧に対する Cu-TCPP への水の吸着量。1 ユニットセルあたりの分子数として表示している。

これより、面直方向においては湿度とともに熱伝導率の増加が見られた一方で、面内方向では大きな変化が見られず、わずかに減少することが確認された。また、Cu-TCPP へ吸着した水について、ユニットセルあたりの水分子数として換算したものを図 4.15 に示す。最大で 1 ユニットに 20 個の水分子が吸着しており、これは G. Xu らによる報告<sup>11</sup>と同程度の値となった。これより水分圧の上昇に伴って水の吸着量も増加していることが確認された。以上より、Cu-TCPP の面直および面内熱伝導率の湿度による変化は水の吸着によるものと考えられ、これについての考察を次節で行う。

#### \*スパッタリング・水吸着が Cu-TCPP の配向に与える影響

本研究では Cu-TCPP の表面粗さによる影響を避けるため、スパッタリングを用いて 1  $\mu\text{m}$  という比較的厚みのあるアルミニウムを成膜した。しかし、スパッタリングはその特性上、試料が一時的にプラズマにさらされることから、これが試料へ与える影響が懸念される。

そこで、一定時間プラズマ中へ放置した Cu-TCPP について XRD 測定を行い、通常試料と比較することでプラズマによる影響の評価を行った。プラズマ中のアルゴンイオン ( $\text{Ar}^+$ ) や電子による影響が最も大きいと考えられるのは、プラズマが発生してから表面が金属で覆われるまでの期間であることから、ここではプラズマを発生させたのち金属の堆積を行わず 10 分間放置することで実験環境を再現した。測定された XRD パターンを以下に示す。

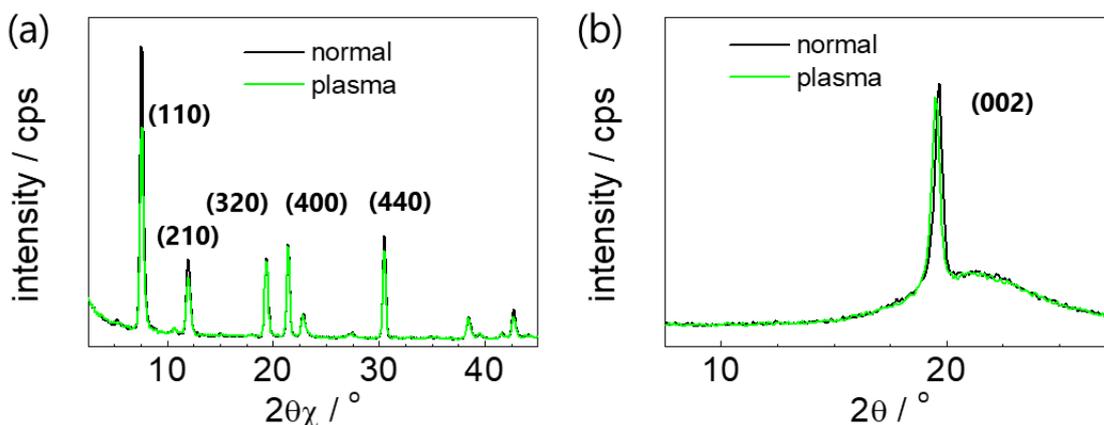


図 4.16 (a) in-plane 及び (b) cross-plane 方向で測定された Cu-TCPP の XRD パターン。黒線は通常試料、緑線は 10 分間プラズマ中に放置した試料のピークを表している。

in-plane 方向の測定結果に着目すると、(110)ピークにおいてわずかに強度の減少が見られるもののピークのシフトや消失は確認されず、プラズマによる構造の変化は起こらないことが分かった。cross-plane 方向についても(002)ピークに変化は見られず、配向度も保たれていることが明らかとなった。

一方、プラズマによる温度上昇が試料にダメージを与えることも考えられ、実際一度に 1  $\mu\text{m}$  の堆積を行った際は、蓄積された熱によって試料が変形していることが確認された。そこで本研究では 15 分スパッタを行うごとに 10 分間の冷却を行うことで温度上昇を抑制した。同様に、水の吸着による構造の変化についても調べるため、湿度依存性測定後の配向膜について XRD 測定を行った結果を示す。

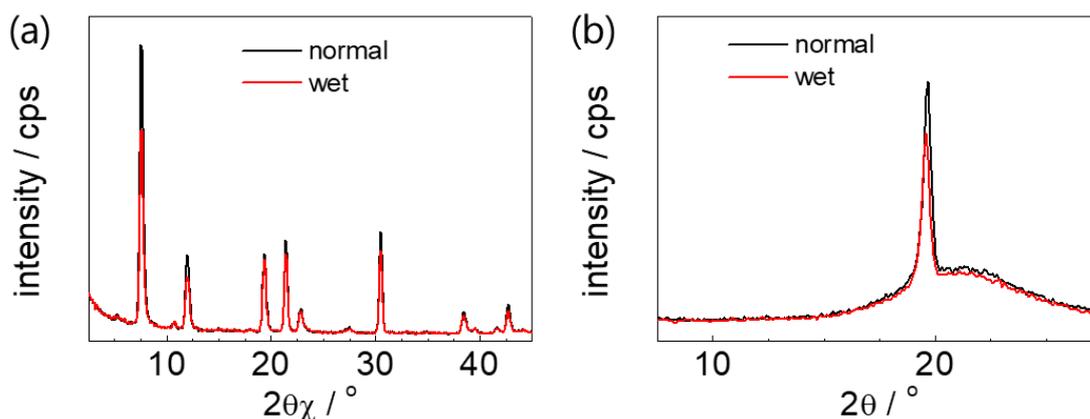


図 4.17 (a) in-plane 及び (b) cross-plane 方向で測定された Cu-TCPP の XRD パターン。黒線は通常試料、赤線は熱伝導率の湿度依存性測定後の試料のピークを表している。

in-plane 方向ではすべてのピークについてわずかな強度の減少が見られたほか、cross-plane 方向においても(002)ピークの減少が確認された。これより、水の吸脱着は Cu-TCPP 配向

膜の結晶性および配向度をわずかながら減少させるものの、熱伝導率の測定結果に影響を及ぼすほどの構造変化は起こさないことが明らかとなった。

#### 4.5.4 分子動力学計算を用いた考察

前節より、水の吸着に伴って Cu-TCPP の熱伝導率が変化すること、特に面直方向では増加することが確認された。一方で面内方向ではわずかな減少が観測されたのみであり、本節ではこれらの原因について MD を用いながら考察を行う。

まず、面直方向における熱伝導率の増加について考える。水の吸着量が多いほど熱伝導率が増加したことから、Cu-TCPP 中の吸着水による新たな熱輸送パスの形成が予想されるが、熱輸送方式として以下の 3 つの可能性が挙げられる。

1. 結晶化した水によるフォノン伝導
2. 無秩序な水のネットワークによるフォノン伝導
3. 対流による熱輸送

以降では、上記の可能性について順番に考察する。

まず 1 つ目の水の結晶化について、グラフェン-グラフェン間のようなナノ空間に閉じ込められた水分子は結晶化し、秩序構造を形成する<sup>89</sup>ことから、Cu-TCPP 内においてもこのような秩序構造の形成が予想される。実際に、水を吸着させた状態での Cu-TCPP については XRD 測定が行われており (図 4.18)<sup>11</sup>、水の結晶が存在していれば  $23^\circ$  付近にアモルファスピークが表れるはずである<sup>90</sup>。しかし、水が吸着した状態でもこのようなピークは観測されず、水の結晶化は起こらないことが確認されている。

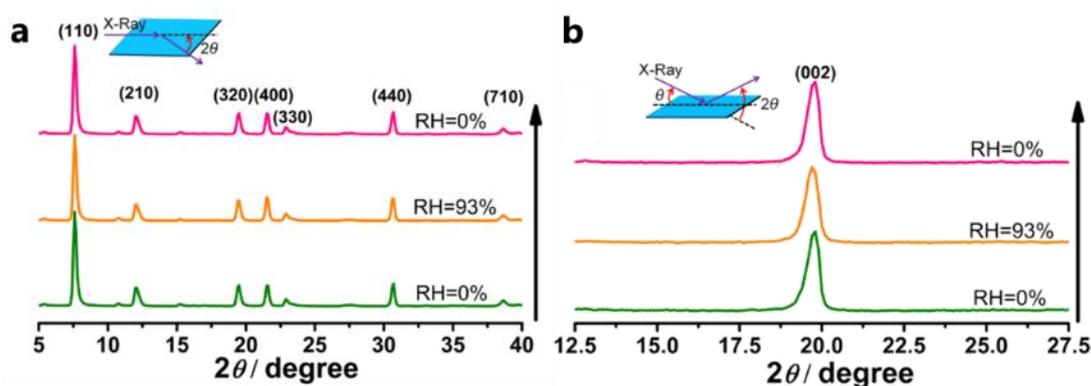


図 4.18 (a) in-plane 及び (b) cross-plane 方向で測定された Cu-TCPP の XRD パターン。下から順に湿度 0 %, 93 %, 0 % の環境中で測定されたものを示している。Copyright © 2013, American Chemical Society

次に、吸着水の対流による影響について調べるため、Cu-TCPP 中の水の拡散係数  $D$  を MD によって求めた。拡散係数は以下の式によって計算される。

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t'+t) - \mathbf{r}(t')|^2 \rangle}{6t} \quad (4.22)$$

ここで、 $t$  は時間、 $\mathbf{r}$  は対象とする粒子の変位を表しており、特に分子部分は平均二乗変位 (Mean Squared Distance: MSD) と呼ばれている。そこで、Cu-TCPP 中の水分子について MSD の時間変化をプロットし、その傾きから拡散係数を求めた。MSD は、水分子を入れた Cu-TCPP シミュレーションセルについて (1 ユニットセル当たり 10 分子)、Nosé-Hoover サーモスタットを用いて 300 K に加熱した後、NVE で長時間放置することで測定した。得られた MSD のプロットを以下に示す。

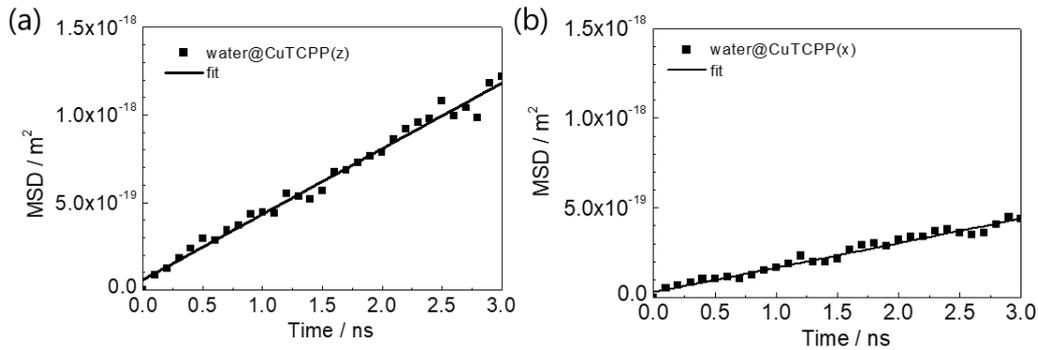


図 4.19 Cu-TCPP 中の水分子について計算された、(a) in-plane 方向 (b) cross-plane 方向の MSD。実線は傾きの計算に用いたフィッティング線。

計算の結果、in-plane、cross-plane 方向の拡散係数は、それぞれ  $0.013 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $0.014 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  となり、実験によって求められた通常の液体の水における値 ( $\sim 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>91</sup> と比較して 2 桁小さい値となった。このことから、Cu-TCPP 内においては面直および面内いずれの方向について水の移動は極めて制限されており、水の対流による熱輸送の可能性は低いことが示唆された。

最後に、無秩序な水のネットワークによる熱輸送について考えるため、水を入れた場合及び入れない場合についてそれぞれフォノン状態密度 (DOS) を計算した。以下では特に熱輸送に寄与すると考えられる低周波数域の DOS を示す。

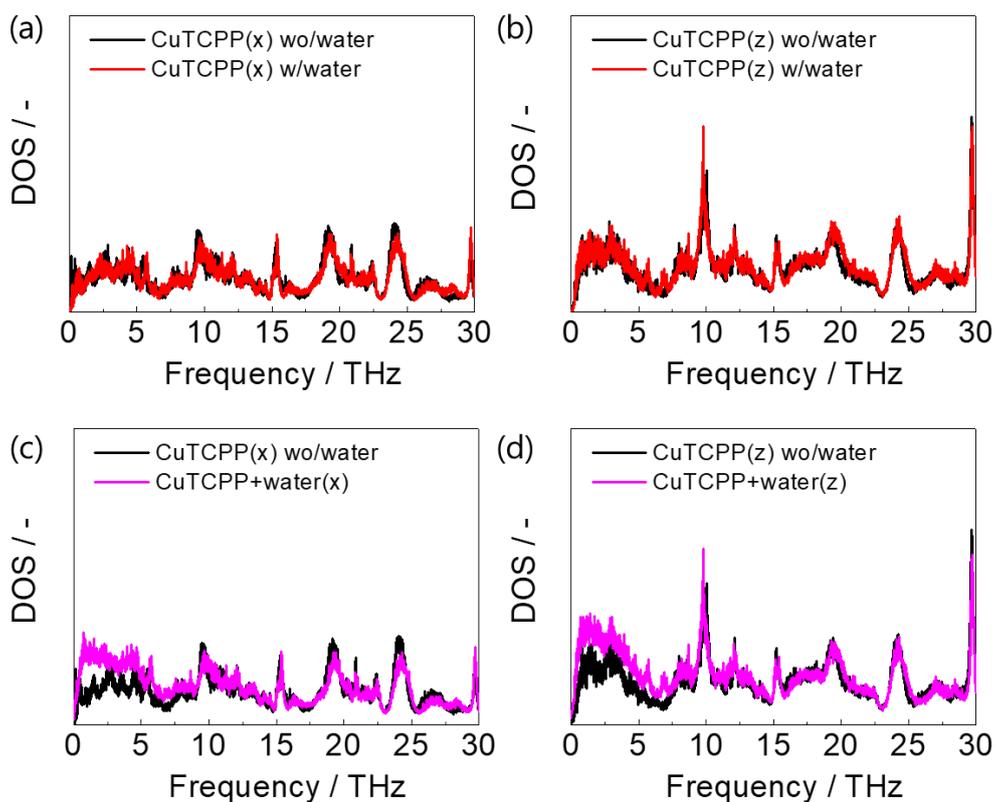


図 4.20 (a) in-plane 方向 (b) cross-plane 方向における Cu-TCPP のフォノン DOS。黒線は水分子がない時、赤線は水分子がある時の DOS を表している。(c) in-plane 方向 (d) cross-plane 方向における Cu-TCPP と水を合わせた系全体の DOS。比較のため Cu-TCPP のみの DOS を黒線で示している。

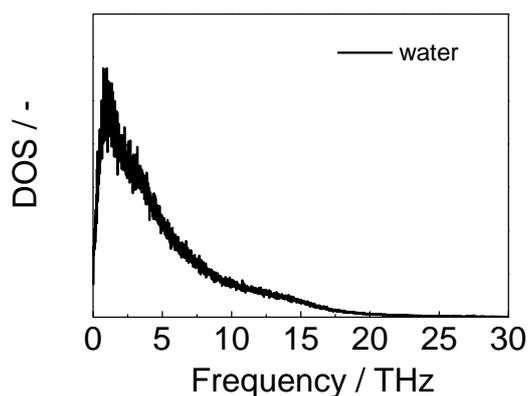


図 4.21 Cu-TCPP 中の水のみについて計算されたフォノン DOS

図 4.20(a)より、水の有無に対して Cu-TCPP の in-plane 方向における DOS はほとんど変化しないことが分かる。一方 cross-plane 方向では、図 4.20(b)より 10 THz 付近で水を入れた場合に DOS の増加が見られるが、鋭いピーク様のスペクトルであることから一部の周波数のフォノンが励起されたのみであり、熱輸送への影響は限定的と考えられる。

そこで、Cu-TCPP と水を合わせた系全体のフォノン DOS を計算し、Cu-TCPP のみの DOS との比較を行った。図 4.20(c,d)より、in-plane と cross-plane のいずれの方向についても 0~8 THz の低周波領域において DOS の増加が認められた。水のみについて計算された DOS (図 4.21) より、水もこの領域において大きな DOS のピークを持つことから、この DOS の増加は水の振動に由来するものと結論付けられる。以上より、Cu-TCPP の cross-plane 方向における熱伝導率向上は、吸着水によって生じた新たな熱伝導パスによるものであると示唆された。一方で、図 4.20(c)より in-plane 方向についてもこのような吸着水による熱伝導パスは生じており、実験結果に見られる熱伝導方向に依存した温度応答性を説明することはできなかった。

そこで、以下では実験結果に対するさらなる考察を行うため、NEMD を用いたシミュレーションを行った。

#### ・ NEMD による熱伝導率計算

水の有無による熱伝導率の変化を調べるため、Cu-TCPP の面直および面内方向について温度勾配を印加し、通過する熱流束を求めることによって熱伝導率を計算した。図 4.22 に計算に用いたシミュレーションセルを示す。いずれのシミュレーションにおいても、温度勾配を印加する前に温度・圧力一定の条件下 (NPT) で系の構造最適化を行い、さらに体積・温度を一定の条件 (NVT) で系の温度を 300 K で安定化させた。また、熱浴は指定した位置の原子集団に対して温度制御をかけることで設定したが、原子はすべて Cu-TCPP 内のものについて指定した。すなわち、水は温度制御に含めず、体積・エネルギー一定の条件下 (NVE) で存在するのみとした。

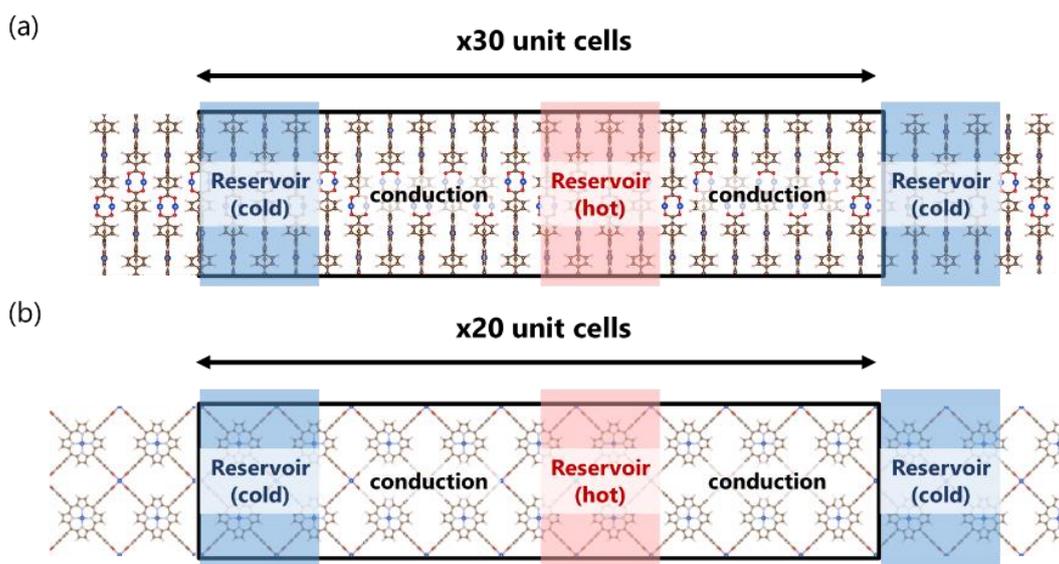


図 4.22 本研究で用いた(a)面直方向 (b)面内方向熱伝導率計算用のシミュレーションセル。熱浴長さはいずれも 5 nm とした。

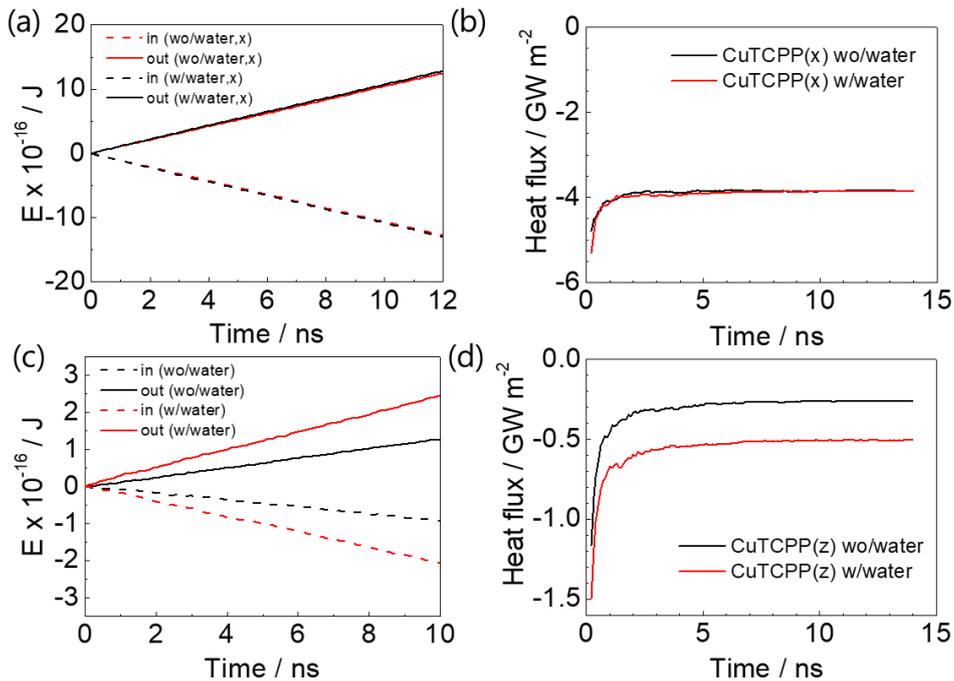


図 4.23 面内方向のシミュレーションにおいて、(a)高温・低温熱浴より流入（実線）・流出（破線）する積算エネルギーの時間変化および (b)計算された熱流束の時間変化。いずれも水なし（黒）および水あり（赤）の計算結果を示している。(c,d) は面直方向の積算エネルギー及び熱流束を同様に示している。

図 4.23(a)は面内方向のシミュレーションにおいて高温・低温熱浴より流入（実線）・流出（破線）する積算エネルギーの時間変化を表しており、水の有無にかかわらず一定の速度で熱が入り出していることが分かる。また、図 4.23(b)はこの熱浴のエネルギー変化から計算された系内を流れる熱流束を表しており、いずれの場合も 3 ns 以降十分に収束していることが分かる。同様に面直方向のシミュレーションにおいてもエネルギーの流入/流出速度は一定であり、こちらの場合は 5 ns 以降で熱流束が収束していることが分かる。一方、面内方向では水の有無によって熱流束がほとんど変化しなかったのに対し、面直方向では水の追加によって熱流束が 2 倍程度に増加していることが確認された。そこで、熱伝導率についての評価を行うため、熱流束が収束した状態における温度分布を 1 ns ごとに出力し、これを平均したものから温度勾配を求めた。

図 4.24 に計算された温度勾配を示す。これよりいずれの場合も温度勾配は 2 つの熱浴間で直線的となっていることが分かる。この結果からそれぞれの場合について熱伝導率を計算すると、水を入れない時の面直熱伝導率は  $0.06 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、水を入れた時の面直熱伝導率は  $0.13 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、水を入れない時の面内熱伝導率は  $1.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、水を入れた時の面内熱伝導率は  $1.12 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  となり、面直方向では 2 倍の差が生じた一方、面内方向では変化が見られないことが分かった。従って、今回用いたシミュレーション条件は実験と同様の傾

向を示すことが明らかとなった。

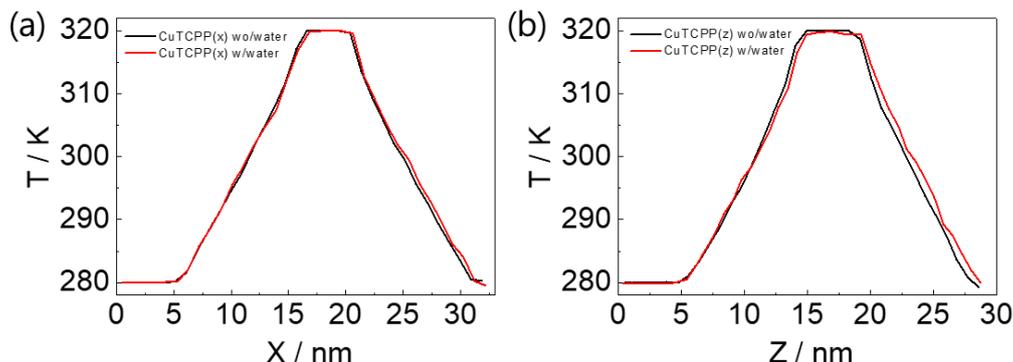


図 4.24 (a)面内方向、(b)面直方向における水を入れない場合(黒)および水を入れた場合(赤)の温度分布

#### 4.6 本章のまとめ

MOF は気体の吸蔵・分離材料として注目を集めており、その熱マネジメントは応用に際して解決すべき課題であるが、測定の難しさからこれまで MOF の熱伝導特性は明らかにされてこなかった。本研究では 2 方向 3  $\omega$  法を用いることで 2 次元層状構造を持った MOF である Cu-TCPP の配向膜について熱伝導率の測定を行なった。測定の結果、面直・面内熱伝導率がそれぞれ  $0.096 \pm 0.015 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、 $1.06 \pm 0.065 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  と、構造の異方性に由来した 11 の異方性を有することを明らかにした。また、水を吸着させた際には層間方向で熱伝導率の向上が確認され、分子動力学計算を用いることで吸着水による新たな熱の伝導パスの生成を示唆した。一方で、層内方向ではこのような熱伝導率の変化がほとんど見られず、今後非平衡分子動力学計算を通して原因の究明を行う。

## 第5章 結言

初めに、各章で得られた研究成果を以下にまとめる。

第2章では、熱の良導体として知られる CNT の水平配向膜について熱伝導率測定を行った。CNT 配向膜は厚みがわずか数百 nm と薄く、従来の手法では面内熱伝導率の測定が困難であったが、T-type 法と差分計測を組み合わせた測定技術を確立することにより、配向膜面内熱伝導率の簡便な測定を可能にした。測定の結果から、CNT 配向膜が既報材料の中で最も高い熱異方性を有することを明らかにした。さらに、シミュレーション結果と比較することで、水平配向膜中の熱輸送においては界面熱抵抗の影響が無視されており、構成 CNT 長さを伸長することでより高い熱伝導率が得られることを明らかにした。

第3章では、既存の2方向3 $\omega$ 法において新しく幅の異なる細線を用いることで、ナノスケール薄膜の面直・面内熱伝導率に対する測定法を確立した。これにより、従来の測定手法では測定が困難であった有機薄膜材料について、十分な感度で熱異方性の計測が可能となった。特に、異なる細線幅を使用した測定を行うことで、面直・面内熱伝導率という2つのパラメータについて測定誤差を低減しながら決定することに成功した。また、ナノオーダーの幅を持つ細線を使用することにより、最小で膜厚 70 nm の薄膜についても面内熱伝導率の測定が可能であることを明らかにした。

第4章では第3章で開発した手法を用いることにより、2次元層状構造を持つ MOF 配向膜の異方的熱伝導率計測に成功した。測定の結果から、MOF 配向膜は他の2次元物質と同様層間方向の熱伝導率は低く、層内方向の熱伝導率はその10倍という高い熱異方性を示すことが明らかとなった。さらに、これまで吸着分子が熱伝導率へ与える影響は十分に解明されていなかったが、本研究によって水を吸着させた場合は層間方向で熱伝導率が増加、面内方向でほとんど変化しないことが確認された。分子動力学計算より、熱伝導率の増加は空孔内の水によって新たな熱伝導パスが生じたためであることが示唆された。

続いて、本研究全体として得られた研究成果について以下でまとめる。

熱の効率的な排出や利用といった「熱マネージメント」はすべての産業分野における重要課題であり、目的に合わせた熱伝導制御が可能な材料に関してより一層の知見が求められている。これに対し、本研究では低次元構造を持った分子の秩序的集合体である配向材料に着目した。配向材料はマクロな構造が厳密に規定されることから明確な構造-物性相関を有しており、この相関関係を解明することで構造設計を通じた熱伝導制御が可能となる。実際、このような観点からいくつかの配向材料について熱伝導計測とその解析が行われているが、配向材料は一般に異方的薄膜試料として得られ、特に薄膜の面内熱伝導率に対する測定技術が未だ発展途上であることから、これまでの研究は2次元無機材料に限られていた。

そこで、本研究ではまず測定可能な試料範囲を拡大するため、2つの新規面内熱伝導率測定手法を確立した。1つ目は T-type 法と差分計測を組み合わせた薄膜の面内熱伝導率測定

手法であり、試料への微細加工が必要な既存の 3  $\omega$  法とは対照的に、試料への機械・化学処理を経ない測定を可能にした。さらに、2 つ目の手法として異なる細線幅を用いた 2 方向 3  $\omega$  法を確立し、1 つ目の T-type 差分計測では感度が得られないような低熱伝導試料に対しても面内熱伝導率の計測を可能にした。これらの測定法は、耐性の低さや低熱伝導性のためにこれまで未開拓であった有機配向材料全般に対する熱計測を可能にただけでなく、無機配向材料に対しても汎用的な測定手法を提供しており、今後これらの手法を用いることで配向膜の熱伝導研究が大幅に進展すると期待される。

続いて、本研究では実際にこれらの測定技術を用いることで、1 次元分子である CNT および多孔性分子である MOF という 2 つの配向材料について、構造－熱伝導率間の相関を明らかにすることに成功した。

まず CNT 配向膜の測定結果から、高い配向度と密度を両立する理想的な配向材料であれば、配向方向の熱伝導は分子一本の内部熱抵抗が支配的であるという構造－熱物性相関を明らかにした。これは、1 次元配向材料においては分子自身の熱伝導率によってマクロな熱伝導率が決定されるという極めて単純な制御性を表しており、本研究で測定技術を確立したことで初めて解明された熱伝導特性である。

また、2 次元層状構造を有する MOF 配向膜について、グラフェンをはじめとする他の 2 次元材料と同様に異方的な熱伝導性を示すこと、さらに、水を吸着させた際に層間方向でのみ熱伝導率が向上することを明らかにした。特に小分子吸着時の熱伝導率の挙動に関してはこれまでシミュレーションを用いた検証に限られていたが、本研究によって吸着時の熱伝導率変化を初めて実験的に示すことに成功した。

以上の通り、本研究では配向材料の異方的熱伝導率測定技術を開発し、これを用いて配向材料の熱伝導計測を行うことで材料の構造－物性相関を明らかにした。これにより、異方的熱伝導率の計測が可能な試料範囲が拡大した他、1 次元材料および MOF という 2 つの材料群に対して有力な熱制御指針を得ることに成功した。今後は、得られた指針に基づいた 1 次元材料および MOF の構造設計や、構造制御性の高い有機材料の熱計測とそれに続く熱制御材料の開発が期待される。

## 参考文献

- <sup>1</sup> Y. Zhang, J. Qiao, S. Gao, F. Hu, D. He, B. Wu, Z. Yang, B. Xu, Y. Li, Y. Shi, W. Ji, P. Wang, X. Wang, M. Xiao, H. Xu, J. Bin Xu, and X. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 1 (2016).
- <sup>2</sup> K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, and A.H. Castro Neto, *Science* (80-. ). **353**, (2016).
- <sup>3</sup> F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A.P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S.J. Haigh, A.K. Geim, A.I. Tartakovskii, and K.S. Novoselov, *Nat. Mater.* **14**, 301 (2015).
- <sup>4</sup> Z. Luo, J. Maassen, Y. Deng, Y. Du, R.P. Garrelts, M.S. Lundstrom, P.D. Ye, and X. Xu, *Nat. Commun.* **6**, 1 (2015).
- <sup>5</sup> E.K. Sichel, R.E. Miller, M.S. Abrahams, and C.J. Buiocchi, *Phys. Rev. B* **13**, 4607 (1976).
- <sup>6</sup> I. Jo, M.T. Pettes, J. Kim, K. Watanabe, T. Taniguchi, Z. Yao, and L. Shi, *Nano Lett.* **13**, 550 (2013).
- <sup>7</sup> P.B. Allen and J.L. Feldman, *Phys. Rev. B* **48**, 12581 (1993).
- <sup>8</sup> R.M. Costescu, D.G. Cahill, F.H. Fabreguette, Z.A. Sechrist, and S.M. George, *Science* (80-. ). **315**, 351 (2004).
- <sup>9</sup> R. Hu, S. Iwamoto, L. Feng, S. Ju, S. Hu, M. Ohnishi, N. Nagai, K. Hirakawa, and J. Shiomi, *Phys. Rev. X* **10**, 21050 (2020).
- <sup>10</sup> X. He, W. Gao, L. Xie, B. Li, Q. Zhang, S. Lei, J.M. Robinson, E.H. Hroz, S.K. Doorn, W. Wang, R. Vajtai, P.M. Ajayan, W.W. Adams, R.H. Hauge, and J. Kono, *Nat. Nanotechnol.* **11**, 633 (2016).
- <sup>11</sup> G. Xu, K. Otsubo, T. Yamada, S. Sakaida, and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 7438 (2013).
- <sup>12</sup> X. Zheng, D.G. Cahill, P. Krasnochtchekov, R. Averback, and J.-C. Zhao, *Acta Mater.* **55**, 5177 (2007).
- <sup>13</sup> Y.K. Koh, S.L. Singer, W. Kim, J.M.O. Zide, H. Lu, D.G. Cahill, A. Majumdar, and A.C. Gossard, *J. Appl. Phys.* **105**, 054303 (2009).
- <sup>14</sup> P. Jiang, X. Qian, and R. Yang, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, (2017).
- <sup>15</sup> J. Lee, Z. Li, J.P. Reifenberg, S. Lee, R. Sinclair, M. Asheghi, and K.E. Goodson, *J. Appl. Phys.* **109**, 084902 (2011).
- <sup>16</sup> M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 065502 (2005).
- <sup>17</sup> E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, *Nano Lett.* **6**, 96 (2006).
- <sup>18</sup> K. Yoshino, T. Kato, Y. Saito, J. Shitaba, T. Hanashima, K. Nagano, S. Chiashi, and Y. Homma, *ACS Omega* **3**, 4352 (2018).

- <sup>19</sup> C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, and A. Majumdar, *Nano Lett.* **5**, 1842 (2005).
- <sup>20</sup> M.T. Pettes and L. Shi, *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3918 (2009).
- <sup>21</sup> M.B. Jakubinek, M.A. White, G. Li, C. Jayasinghe, W. Cho, M.J. Schulz, and V. Shanov, *Carbon* **48**, 3947 (2010).
- <sup>22</sup> T. Tong, Y. Zhao, L. Delzeit, A. Kashani, M. Meyyappan, and A. Majumdar, *IEEE Trans. COMPONENTS Packag. Technol.* **30**, 92 (2007).
- <sup>23</sup> I. Ivanov, A. Poretzky, G. Eres, H. Wang, Z. Pan, H. Cui, R. Jin, J. Howe, and D.B. Geohegan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 223110 (2006).
- <sup>24</sup> X. Wang, Z. Zhong, and J. Xu, *J. Appl. Phys.* **97**, 064302 (2005).
- <sup>25</sup> L. Chen, B. Ju, Z. Feng, and Y. Zhao, *Smart Mater. Struct.* **27**, 075007 (2018).
- <sup>26</sup> X.J. Hu, A.A. Padilla, J. Xu, T.S. Fisher, and K.E. Goodson, *J. Heat Transfer* **128**, 1109 (2006).
- <sup>27</sup> H. Xie, A. Cai, and X. Wang, *Phys. Lett. A* **369**, 120 (2007).
- <sup>28</sup> D.J. Yang, Q. Zhang, G. Chen, S.F. Yoon, J. Ahn, S.G. Wang, Q. Zhou, Q. Wang, and J.Q. Li, *Phys. Rev. B* **66**, 165440 (2002).
- <sup>29</sup> M.L. Bauer, Q.N. Pham, C.B. Saltonstall, and P.M. Norris, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 151909 (2014).
- <sup>30</sup> T. Borca-Tasciuc, S. Vafaei, D.A. Borca-Tasciuc, B.Q. Wei, R. Vajtai, and P.M. Ajayan, *J. Appl. Phys.* **98**, 054309 (2005).
- <sup>31</sup> Z.L. Wang, Q. Li, and D.W. Tang, *Int. J. Thermophys.* **32**, 1013 (2011).
- <sup>32</sup> L. Qiu, X. Wang, G. Su, D. Tang, X. Zheng, J. Zhu, Z. Wang, P.M. Norris, P.D. Bradford, and Y. Zhu, *Sci. Rep.* **6**, 1 (2016).
- <sup>33</sup> D. Wang, P. Song, C. Liu, W. Wu, and S. Fan, *Nanotechnology* **19**, 075609 (2008).
- <sup>34</sup> A.E. Aliev, M.H. Lima, E.M. Silverman, and R.H. Baughman, *Nanotechnology* **21**, 035709 (2010).
- <sup>35</sup> Y. Inoue, Y. Suzuki, Y. Minami, J. Muramatsu, Y. Shimamura, K. Suzuki, A. Ghemes, M. Okada, S. Sakakibara, H. Mimura, and K. Naito, *Carbon* **49**, 2437 (2011).
- <sup>36</sup> J.H. Pöhls, M.B. Johnson, M.A. White, R. Malik, B. Ruff, C. Jayasinghe, M.J. Schulz, and V. Shanov, *Carbon* **50**, 4175 (2012).
- <sup>37</sup> L. Zhang, G. Zhang, C. Liu, and S. Fan, *Nano Lett.* **12**, 4848 (2012).
- <sup>38</sup> J.E. Fischer, W. Zhou, J. Vavro, M.C. Llaguno, C. Guthy, R. Haggemueller, M.J. Casavant, D.E. Walters, and R.E. Smalley, *J. Appl. Phys.* **93**, 2157 (2003).
- <sup>39</sup> P. Gonnet, Z. Liang, E.S. Choi, R.S. Kadambala, C. Zhang, J.S. Brooks, B. Wang, and L. Kramer, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 119 (2006).
- <sup>40</sup> 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, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 666 (2000).
- <sup>41</sup> D.D.L. Chung and Y. Takizawa, *J. Electron. Mater.* **41**, 2580 (2012).

- <sup>42</sup> N. Komatsu, M. Nakamura, S. Ghosh, D. Kim, H. Chen, A. Katagiri, Y. Yomogida, W. Gao, K. Yanagi, and J. Kono, *Nano Lett.* **20**, 2332 (2020).
- <sup>43</sup> C. Dames, S. Chen, C.T. Harris, J.Y. Huang, Z.F. Ren, M.S. Dresselhaus, and G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 104903 (2007).
- <sup>44</sup> J. Kim, E. Ou, D.P. Sellan, and L. Shi, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, (2015).
- <sup>45</sup> L. Lindsay and D.A. Broido, *Phys. Rev. B* **81**, 205441 (2010).
- <sup>46</sup> O.N. Kalugin, V. V. Chaban, and O. V. Prezhdo, *Carbon Nanotub. - Synth. Charact. Appl.* **325** (2011).
- <sup>47</sup> G.A. Slack, *J. Appl. Phys.* **35**, 339 (1964).
- <sup>48</sup> J. Yang, S. Waltermire, Y. Chen, A.A. Zinn, T.T. Xu, and D. Li, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 16 (2010).
- <sup>49</sup> Y. Chalopin, S. Volz, and N. Mingo, *J. Appl. Phys.* **105**, 084301 (2014).
- <sup>50</sup> A. Zahab, L. Spina, P. Poncharal, and C. Marlière, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **62**, 10000 (2000).
- <sup>51</sup> S. Mao, A. Kleinhammes, and Y. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 513 (2006).
- <sup>52</sup> J.A. Thomas, R.M. Iutzi, and A.J.H. McGaughey, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **81**, 1 (2010).
- <sup>53</sup> S. Yamaguchi, I. Tsunekawa, N. Komatsu, W. Gao, T. Shiga, T. Kodama, J. Kono, and J. Shiomi, *Appl. Phys. Lett.* **115**, (2019).
- <sup>54</sup> T. Borca-Tasciuc, A.R. Kumar, and G. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 2139 (2001).
- <sup>55</sup> T. Tong and A. Majumdar, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, (2006).
- <sup>56</sup> Z. Li, S. Tan, E. Bozorg-grayeli, T. Kodama, M. Asheghi, G. Delgado, M. Panzer, A. Pokrovsky, D. Wack, and K.E. Goodson, *Nano Lett.* (2012).
- <sup>57</sup> M.L. Bauer and P.M. Norris, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, (2014).
- <sup>58</sup> S. Roy-Panzer, T. Kodama, S. Lingamneni, M.A. Panzer, M. Asheghi, and K.E. Goodson, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, (2015).
- <sup>59</sup> S.D. Lubner, J. Choi, G. Wehmeyer, B. Waag, V. Mishra, H. Natesan, J.C. Bischof, and C. Dames, *Rev. Sci. Instrum.* **86**, 014905 (2015).
- <sup>60</sup> M.T. Barako, A. Sood, C. Zhang, J. Wang, T. Kodama, M. Asheghi, X. Zheng, P. V. Braun, and K.E. Goodson, *Nano Lett.* **16**, 2754 (2016).
- <sup>61</sup> M.T. Barako, S. Roy-Panzer, T.S. English, T. Kodama, M. Asheghi, T.W. Kenny, and K.E. Goodson, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 19251 (2015).
- <sup>62</sup> G.-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K.P. Pipe, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
- <sup>63</sup> A. Feldman, *High Temp. High Press.* **31**, 293 (1999).

- <sup>64</sup> M.E. DeCostera, K.E. Meyerb, B.D. Piercyc, J.T. Gaskinsa, B.F. Donovan, A. Giria, F. , Nicholas A. Strnade, D.M. Potrepkag, A.A. Wilsonh, M.D. Losegoc, and P.E. Hopkinsa, *Thin Solid Films* **650**, 71 (2018).
- <sup>65</sup> J.S. Katz, W. Park, M.T. Barako, A. Sood, M. Asheghi, and K.E. Goodson, in *Solid-State, Actuators, Microsystems Work.* (2018), pp. 280–283.
- <sup>66</sup> U. Zhokhavets, G. Gobsch, H. Hoppe, and N.S. Sariciftci, *Thin Solid Films* **451–452**, 69 (2004).
- <sup>67</sup> K. Kurabayashi, M. Asheghi, M. Touzelbaev, and K.E. Goodson, *J. Microelectromechanical Syst.* **8**, 180 (1999).
- <sup>68</sup> Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu, and D. Zhu, *Adv. Mater.* **26**, 6829 (2014).
- <sup>69</sup> H. Park, S.H. Lee, F.S. Kim, H.H. Choi, I.W. Cheong, and J.H. Kim, *J. Mater. Chem. A* **2**, 6532 (2014).
- <sup>70</sup> G. Chen, *J. Heat Transfer* **118**, 539 (1996).
- <sup>71</sup> P.G. Sverdrup, S. Sinha, M. Asheghi, S. Uma, and K.E. Goodson, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3331 (2001).
- <sup>72</sup> A.J. Minnich, J.A. Johnson, A.J. Schmidt, K. Esfarjani, M.S. Dresselhaus, K.A. Nelson, and G. Chen, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 1 (2011).
- <sup>73</sup> M. Kosaka, *J. Met. Finish. Soc. Japan* **29**, 344 (1978).
- <sup>74</sup> A. Sáez and M. Toledo, *Appl. Therm. Eng.* **29**, 2617 (2009).
- <sup>75</sup> B. Schmitz, U. Müller, N. Trukhan, M. Schubert, G. Férey, and M. Hirscher, *ChemPhysChem* **9**, 2181 (2008).
- <sup>76</sup> H. Babaei and C.E. Wilmer, *Phys. Rev. Lett.* **116**, 025902 (2016).
- <sup>77</sup> T. Haraguchi, K. Otsubo, O. Sakata, A. Fujiwara, and H. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **54**, 11593 (2015).
- <sup>78</sup> G. Xu, T. Yamada, K. Otsubo, S. Sakaida, and H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 16524 (2012).
- <sup>79</sup> S.L. Mayo, B.D. Olafson, and W.A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **94**, 8897 (1990).
- <sup>80</sup> P.G. Boyd, S.M. Moosavi, M. Witman, and B. Smit, (2017).
- <sup>81</sup> A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard, and W.M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10024 (1992).
- <sup>82</sup> D.E. Coupry, M.A. Addicoat, and T. Heine, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 5215 (2016).
- <sup>83</sup> D. Dubbeldam, K.S. Walton, D.E. Ellis, and R.Q. Snurr, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **46**, 4496 (2007).
- <sup>84</sup> D. Reith and F. Muller-Plathe, *Comput. Theor. Polym. Sci.* **9**, 203 (1999).
- <sup>85</sup> T. Schneider and E. Stroll, *Phys. Rev. B* **17**, 1302 (1978).

- <sup>86</sup> L. Sun, B. Liao, D. Sheberla, D. Kraemer, J. Zhou, E.A. Stach, D. Zakharov, V. Stavila, A.A. Talin, Y. Ge, M.D. Allendorf, G. Chen, F. Léonard, and M. Dincă, *Joule* **1**, 168 (2017).
- <sup>87</sup> K.J. Erickson, F. Léonard, V. Stavila, M.E. Foster, C.D. Spataru, R.E. Jones, B.M. Foley, P.E. Hopkins, M.D. Allendorf, and A.A. Talin, *Adv. Mater.* **27**, 3453 (2015).
- <sup>88</sup> B.L. Huang, Z. Ni, A. Millward, A.J.H. McGaughey, C. Uher, M. Kaviani, and O. Yaghi, *Int. J. Heat Mass Transf.* **50**, 405 (2007).
- <sup>89</sup> G. Algara-Siller, O. Lehtinen, F.C. Wang, R.R. Nair, U. Kaiser, H.A. Wu, A.K. Geim, and I. V. Grigorieva, *Nature* **519**, 443 (2015).
- <sup>90</sup> T.L. Malkin, B.J. Murray, A. V. Brukhno, J. Anwar, and C.G. Salzmann, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109**, 1041 (2012).
- <sup>91</sup> R. Mills, *J. Phys. Chem.* **77**, 685 (1973).

## 謝辞

本博士論文は、東京大学工学系研究科機械工学専攻塩見教授をはじめ皆様のご多大なご指導の下、まとめさせて頂きました。

何よりもまず、的確な指導によって私の研究を強力に支えて下さった塩見淳一郎教授に心より感謝申し上げます。塩見研究室が専門とするテーマと異なる、化学と絡めた研究を自由に進めさせて頂いたことは、非常に有意義な経験となりました。先生はご多忙ながらも、新たに所属した私の研究について相談する機会を幾度となく設けて下さり、熱分野に関する多くの知識を与えて頂きました。また、塩見先生には研究者としてのあり方や研究課題の見つけ方、幅広い視点からの考え方など非常に多くのことを学ばせて頂きました。誠にありがとうございました。

児玉高志特任准教授には、何一つ不自由のない素晴らしい実験環境を与えて下さったことに心から感謝致しております。全世界でも最高レベルの熱計測技術を教えて頂き、デバイス作製について1からご指導頂いたことはかけがえのない財産となりました。また、児玉先生は分野の変更や長期に渡る留学など極めて多様な環境を経験されており、卒業後のキャリアを考える上で重要な助言を数多く頂きました。私の不注意のため何度もご迷惑をおかけしてしまいましたが、最後までご指導頂き誠にありがとうございました。

河野淳一郎ライス大学教授には、CNT 配向膜の熱測定に関して多くのサポートを頂きました。再現が困難とされる配向膜を快くご提供下さったでなく、学術論文の執筆にあたって非常に強力なご指導を頂きました。ハイインパクトな論文を数多く発表される河野先生のご意見は、研究をアピールする上で効果的なものばかりであり非常に参考となりました。誠にありがとうございました。

志賀拓磨講師には、熱のシミュレーションに関して数多くのことを教わりました。当初私はシミュレーションに関する一切の経験を持たなかったにも関わらず、計算の実行まで丁寧にご指導を頂きました。さらに、結果の解釈についてもお忙しい中何度もご相談に乗っていただき、意味のある解釈を見つけることができました。誠にありがとうございました。

李禮林助教には、実験を円滑に進める上で数多くのサポートを頂きました。実験室を整頓し清潔に保つだけでなく、問題が生じた際も迅速に対応して下さいました。お子様を3人も抱える中で研究を含む業務を確実にこなされており、私の中で目指すべきロールモデルとなりました。誠にありがとうございました。

研究室の卒業生である三浦飛鳥博士には、ただ1人の先輩として何度もお世話になりました。私が大きな問題もなく卒業までたどり着くことができたのは三浦さんのお力によるものと言っても過言ではありません。誠にありがとうございました。

また、特に卒業生の恒川君には熱のシミュレーションにおいて多大な協力を頂きました。短期間で結果を出して頂いたことに加え、門外漢の私にも根気よく説明をして頂いたおかげで、本論文を形にすることができました。自身の研究で忙しいにも関わらず、無理に時間

を割いてもらってすみませんでした。恒川君の卒業後は古田君と森田君にも手伝って頂きました。自宅待機で精神的に厳しい中、的確なアドバイスのおかげで何度も救われました。皆さん本当にありがとうございました。

卒業生の岩本君、伊良君には TDTR 測定で何度もお世話になりました。TDTR はこれまで触れてきたどの測定装置よりも扱いが難しく、2 人の助けがなければ到底正しい測定はできませんでした。本当にありがとうございました。

この他にも研究室スタッフの方々や先輩方を始め、多くの方にお世話になったことは紙面に書きつくせません。本当にありがとうございました。

最後に、研究を行う上で支えになってくれた友人、そして経済面・精神面で私を支えて下さった家族に感謝の意を述べ、本博士論文の謝辞と致します。