

論文の内容の要旨

論文題目 配向薄膜の異方的熱伝導の評価と制御性の解明

氏名 山口 信義

1. 緒言

カーボンナノチューブ（CNT）やグラフェンに代表される低次元材料は、その構造に由来した異方的な熱伝導特性を示すことが知られている。これらの低次元物質を1方向へ揃えた配向膜は、低次元物質の持つ異方性がマクロスケールにおいても発現可能であることから注目を集めている。配向膜の熱伝導特性はそれを構成する分子の構造と密接に関係しており、熱伝導特性の制御にはこの相関関係を明らかにする必要がある。これを実験的に検証する上では、配向膜の異方的な熱伝導率を測定することが求められるが、このような薄膜材料について特に面内熱伝導率を求めることは困難であった。

そこで本研究では、まずこれらの配向材料について面内熱伝導率の測定を可能にする手法の確立を行なった。そして、確立した手法を用いながら配向膜の熱伝導率を測定・解析することで、配向膜の熱伝導率向上に向けた指針を提唱することを目的として研究を行なった。

2. 結果と考察

・水平配向カーボンナノチューブ薄膜の熱伝導率測定

電子デバイスのエネルギー密度の増加に伴い、基板上における熱マネジメントはますます重要な課題となっている。現在では熱拡散物質として金属などの等方性材料が用いら

れているが、代わりに異方性材料を用いることで指部品密度の高い基板上においてもピンポイントで熱を拡散させることが可能となる。このような異方的熱拡散材料の有力な候補としてCNTが挙げられる。一本のCNTが高いアスペクト比を持ち、 $1,000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ という金属を超える熱伝導率を示すことから、CNTを配向させた材料は高い熱伝導率と熱異方性を示すことが期待される。しかし、高い密度と配向度を両立したCNT配向材料はこれまで報告されておらず、その熱伝導率と熱異方性は低い値に留まっていた。そこで、最近報告された減圧濾過法による高密度CNT配向膜であればこの課題を解決可能と考え、熱伝導率の測定とその解析を行なった。

まず、T-type法と差分計測を組み合わせることで、膜厚数百nmの配向膜について面内熱伝導率を測定する手法を確立にした。これにより、CNT配向膜の面内熱伝導率は $43 \pm 2.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 、また、時間領域サーモリフレクタンズ法 (TDTR) より面直熱伝導率は $0.085 \pm 0.017 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と測定され、CNT配向膜は506という既存のCNT配向材料中で最も高い熱異方性を持つことが明らかとなった。

一方、その高い密度と配向度にも関わらず、CNT配向膜の面内熱伝導率は一本のCNTのそれより2桁小さい値となった。この原因について考察するため、熱伝導率の温度依存性について原子グリーン関数法 (AGF) によって求めた温度依存性との比較を行なった。その結果、配向膜の面内熱伝導率は構成するCNTの長さに比例しており、本研究で用いたCNTが200 nmと短かったために面内熱伝導率が小さい値に留まったことがわかった。これにより、より長いCNTを用いることでCNT配向膜の配向方向熱伝導率の向上が可能であると明らかとなった。

・2方向3 ω 法を用いた異方的有機薄膜の熱伝導率測定

熱電変換素子は温度差から直接電気を取り出すことが可能であり、特に有機熱電材料はビスマステルルやスズセレンなどの無機材料に比べて安全・低コストであることから、Internet of Things (IoT)時代における電源利用が期待されている。有機熱電材料は電気伝導率が低いことから、直鎖ポリマーなどの構成分子を薄膜内で配向させ、面内電気伝導率を向上させることが変換効率向上のための主要な指針となってきた。一方、変換効率の正確な評価のためには面内熱伝導率の測定も行う必要があるが、このような有機薄膜の面内熱伝導率に対する汎用的な測定手法はこれまで報告されていなかった。そこで、本研究では既存の2方向3 ω 法において測定に用いる細線の幅に着目し、これを薄膜の膜厚と同程度まで細くすることで、有機薄膜の面内熱伝導率計測技術を確立した。

まず、熱抵抗の高いクォーツ基板上へ100 nm~50 μm の幅を持つ細線をパターンニングし、この上に絶縁膜として100 nm厚のアルミナ膜を載せることで測定デバイスを作成した。このデバイスを用いることで、熱異方性を持つことが知られているポリメタクリル酸メチル (PMMA) 薄膜をモデル試料とし、実際に熱伝導率測定を行なった。スピンコートによって作製された231 nm厚のPMMA薄膜について、1 μm 幅の細線を用いた場合は、PMMA薄

膜の面直・面内熱伝導率という2つの未知パラメータに対して感度を示すことがわかった。そこで、PMMA面直熱伝導率に対する感度を選択的に増加させるため、PMMA薄膜上へアルミニウムの成膜を行い、50 μm 幅の細線を用いた測定を行なった。この場合、実際に面直熱伝導率に対してのみ高い感度が得られ、 $0.12 \pm 0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と計測された。これにより、前述の1 μm 幅の細線を用いた場合の未知パラメータは一つとなったため、実際に測定を行なったところ $2.15 \pm 0.41 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ と計測された。これは既報の値と同程度であったことから、本測定手法の妥当性が確認された。

・金属有機構造体配向膜の熱伝導率及びその湿度依存性評価

金属有機構造体 (Metal Organic Framework: MOF) は現在急速な発展を遂げている機能物質群であり、吸着剤や不均一触媒として多くの応用研究が行われている。このような気体と相互作用を行う系においては、気体の運動エネルギーが全て熱エネルギーとしてMOFへ移動し、さらに吸着気体分子によってMOFの熱伝導率が低下することから、局所的に大幅な温度上昇が生じることが知られている。このような温度変化はMOFの吸着特性や触媒機能を低下させることから、熱伝導率を向上させることでこれを抑制する必要がある。しかし、一般にMOFは微結晶粉末として得られるため、熱伝導率の評価において配向度や粒界の影響を取り除くことは困難であった。そこで、本研究では最近報告された二次元構造を持つMOF(Cu-TCPP)配向膜に着目し、2方向3 ω 測定デバイスを用いることでCu-TCPP配向膜の熱伝導率と水吸着時の挙動を明らかにした。

Cu-TCPP 配向膜は、既報に従って水面で配向させたCu-TCPPを基板へ転写することで作製し、X線回折測定より実際にCu-TCPPが面内方向で配向していることが確認された。そこで、2方向3 ω 測定デバイスにより面直・面内熱伝導率を測定したところ、それぞれ $0.096 \pm 0.015 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ および $1.06 \pm 0.17 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ となり、二次元構造に由来した熱異方性を有することが明らかとなった。

また、小分子の吸着による熱伝導率の変化を調べるため、環境室内で湿度を増加させながらCu-TCPPの熱伝導率測定を行なったところ、面内方向ではほとんど変化が見られなかった一方、面直方向では最大で20%もの増加が観測された。フォノン状態密度 (DOS) の計算を行なったところ、吸着時には水自身の振動に由来して低周波数域のDOSが増加しており、面直方向における熱伝導率の増加は細孔内の水による新たな熱伝導パス形成によることが明らかとなった。

3.まとめと展望

本研究では配向薄膜材料の面内熱伝導率測定技術を開発し、これによって得られた測定結果の解析を行うことで熱伝導率向上に向けた指針の提唱を目的とした。まず、T-type 法と差分計測を組み合わせることで、無機配向膜のような熱伝導率の比較的高い試料を測定可

能な手法を確立した。この手法によって配向 CNT 膜の熱伝導率測定を行い、構成 CNT の長さを伸長することでさらなる熱伝導率の向上が可能であることを示した。次に、既存の 2 方向 3 ω 法において新たに幅の異なる細線を使用することで、デバイスへ載せた配向試料の異方的熱伝導率計測手法を確立した。これにより MOF 配向膜の熱伝導率とその水吸着時の挙動を明らかにし、細孔内の水による熱パスの形成によって熱伝導率が向上することを明らかにした。以上のように、本研究は熱測定技術と分子シミュレーションを用いた解析を組み合わせることで配向膜および構成材料の構造と熱伝導率との関係を明らかにし、熱伝導率の向上に向けた指針を示すことに成功した。本成果によって、今後 CNT や MOF をはじめとする様々な配向材料の熱伝導特性の理解と、それに伴う熱伝導率の向上が行われると期待される。