

## 審査の結果の要旨

氏名 山口 信義

本論文は、「配向薄膜の異方的熱伝導の評価と制御性の解明」と題し、配向薄膜の熱伝導率の異方性を計測する新しい熱伝導計測法を開発し、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT) や金属有機構造体 (MOF) の配向膜の配向膜の特異な異方的熱伝導特性を評価し、分子シミュレーションと合わせて解析したものである。CNT に代表される低次元材料を1方向へ揃えた配向膜は、その秩序性から低次元材料の構造を反映した指向的な熱物性を示すことが期待されている。この構造と熱物性の相関を明らかにするためには、材料が配向した面内方向の熱伝導率について評価する必要がある、これまでは基板とともに試料に高度な微細加工を行うことで測定されてきた。しかし、近年では微細加工処理が困難な有機配向膜を含む多くの薄膜材料が報告されており、従来とは異なる新たな面内熱伝導率測定手法が求められている。そこで、本論文では試料への微細加工を経ない新規測定手法を確立し、これによって配向膜の熱伝導率の測定・解析を行うことで、配向薄膜の熱伝導の理解を深めることを目的とした。

本論文は、全4章から構成されており、第1章の「序論」では、まず、低次元物質の配向材料の熱伝導特性とそれらの応用について具体的な例を挙げながら説明している。次に、それを計測するための薄膜の面内熱伝導率測定手法に関して従来技術を議論し、現状の課題を説明することを通じて、本研究の動機づけをしている。

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ている。CNTが高密度に配向した膜を、熱伝導率の低いポリマー基板上へ載せ、加熱・測温用のプラチナ細線の中心に試料の片側を熱接触させる所謂「T-type法」により、CNT膜が有る場合と無い場合の差分計測を行うことで、面内熱伝導率を測定することに成功した。加えて、時間領域サーモリフレクタンス法によって面直熱伝導率を測定することで、面内方向の熱伝導率が面直方向のそれよりも500倍以上大きいという、既存の材料の中で最大の熱異方性を有することを明らかにした。また、測定によって得られた熱伝導率の温度依存性を分子シミュレーションと比較することにより、面内の熱伝導率が膜を構成する個々のCNTの長さによって制限されており、これを伸長することで

らなる熱伝導率および異方性の増大が可能であることを示した。

第3章では、既存の2方向3 $\omega$ 法をベースとして、幅の異なる複数の細線を用いた計測を組み合わせることで、ナノスケール薄膜の面直および面内熱伝導率を、測定誤差を低減しながら測定する手法を新に確立している。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、十分な感度で熱伝導率の異方性が計測できるようになった。計測の実証は、ポリメタクリル酸メチル樹脂 (PMMA) 膜と PEDOT:PSS 薄膜を対象として行ったが、PEDOT:PSS 薄膜の面内熱伝導率が既報よりも有意に大きいことが明らかになるなど、有機熱電変換材料の筆頭に挙げられている同材料に関する重要な基礎データが得られた。また、ナノメートル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章で開発した計測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ている。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  $1.06 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  と低く、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。また、MOF 配向膜に水を吸着させる実験を行い、水吸着によって層間方向の熱伝導率が増加する一方で、面内方向の熱伝導率はほとんど変化しないことを明らかにした。さらに、分子動力学シミュレーションを行い、層間方向の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と説明した。

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、材料の構造と熱伝導物性の相関やそのメカニズムを明らかにした。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張されるとともに、CNT、MOF、PEDOT:PSS のような先端材料の熱伝導を制御する指針を得ることに成功した。また、これによって、今後これまで測定が困難であった有機超分子、有機半導体などの配向膜について熱伝導計測が可能になることが見込まれるなど、熱工学の進展への有意な寄与が認められる。よって、本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。