【論文】

集束イオンビーム照射を受けた 多層カーボンナノチューブの熱伝導

Thermal Transport in an Individual Multi-Walled Carbon Nanotube Defected by Focused Ion Beam Irradiation

檜崎将弘* 生田竜也** 西山貴史** 高橋厚史***

Masahiro Narasaki, Tatsuya Ikuta, Takashi Nishiyama, and Koji Takahashi

1本の多層カーボンナノチューブ(MWNT)の狙った位置に集束イオンビーム(FIB)を段階的に照射しながらその熱抵抗を計測し、FIB照射によるMWNTのアモルファス化が熱伝送に与える影響を調べた。複数の試料でFIB照射の位置を変えて計測したところ、熱抵抗の増加量はすべて1回目の照射時が最も大きく、照射回数が増えるにつれてその増加量は減少する傾向が得られた。この結果はナノスケールの材料の熱伝送は拡散的ではなく、フォノンの弾道性を考慮しなければならないことを示しているが、同時に熱伝導率が長さのべき乗に比例するという単純なモデルでは説明できないことも示している。

We conducted measurements of the thermal resistance of individual multi-walled carbon nanotubes (MWNT) defected by focused ion beam (FIB) irradiation to investigate the effect of amorphization of ballistic thermal transport. Obtained results for three samples with many kinds of irradiated points show that the first irradiation gives the largest thermal resistance and the resistance added by each FIB irradiation decreases as the number of defects increases. This result suggests that the thermal transport in nanoscale material is not diffusive but the simple model does not hold, that the thermal conductivity is proportional to power-law of length.

[Keywords: Thermal resistance, Focused ion beam, Multi-walled carbon nanotube]

1. はじめに

熱伝送キャリアの平均自由行程と同程度のサイズのマイクロ・ナノスケールの材料では、その熱伝導率にサイズ効果が現れる。これは、フォノン輸送では、材料の境界での散乱によってフォノンの自由行程が制限され短縮されるためと解釈できる。例えば、カーボンナノチューブ(CNT) [1, 2]やSiGe ナノワイヤ[3]において、バルク材料

では見られない熱伝送のサイズ効果が実験から報告されており、理論的予測[4-6]を裏付けることがようやくできつつある。

高発熱密度化の進むデバイスにおける熱の問題を、マイクロ・ナノスケールの材料によって解決する際には、このようなフォノンによる熱伝送のメカニズムを正確に把握しておく必要がある。CNTはグラフェンを円筒状に丸めた構造をしており、その円周方向には境界が存在しないために、高い熱伝導率を示す[7, 8]ことからその応用が期待されているが、特に多層カーボンナノチューブ(MWNT)におけるフォノン輸送については未だよくわかっていない。

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は単純な構造であるためによく取り扱われており、理論的な研究から、数百nmの領域での弾道的な熱伝送の存在[4]や、弾道的な熱伝送から拡散的な熱伝送への遷移[5, 6]が報告されている。一方、MWNTの理論研究は数が少なく、実験的な研究から、フーリエの法則の破綻、すなわち熱伝導率が試料長さによって変化するということが[1]や、5 μm までの弾道的な熱伝送の存在[2]が報告されている。しかしながら、これら

* 九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻, 〒819-0395 福岡市元岡 744 番.

Dept. of Aeronautics and Astronautics, Fac. of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Fukuoka 819-0395.

FAX: 092-802-3017 E-mail: takahashi@aero.kyushu-u.ac.jp

** 九州大学工学研究院航空宇宙工学部門, 〒819-0395 福岡市元岡 744 番.

Dept. of Aeronautics and Astronautics, Fac. of Engineering, Kyushu University, 744 Motoooka, Fukuoka 819-0395.

FAX: 092-802-3017 E-mail: takahashi@aero.kyushu-u.ac.jp

*** 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所, 〒819-0395 福岡市元岡 744 番.

International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), 744 Motoooka, Fukuoka 819-0395.

FAX: 092-802-3017 E-mail: takahashi@aero.kyushu-u.ac.jp

の結果は室温で 50 nm 程度と推測されるフォノンの平均自由行程[9]を大きく上回った領域であり、単なるフォノンの弾道性だけでは理解しがたい。一体、どれほどの長さの自由行程を持つフォノンがどれほど熱輸送に寄与するのか、さらにどれほどの長さの試料になると拡散的な熱輸送の領域に到達するのか、という重要な議論が MWNT に関しては未だ不十分である。

本研究では、フォノン輸送のメカニズムの調査を目指した Hayashi らの研究[2]において、MWNT 内の熱輸送が長さ 5 μm においても弾道的な傾向を示したままとなっている原因について探求する、すなわち、5 μm 以上の領域でも弾道的な熱輸送が続くのか、それとも弾道性では説明できない別の現象が起こっているのかを調査することを目的として、長さ 10 μm の CNT の熱伝導率の計測を集束イオンビーム (FIB) の照射と組み合わせて行った。FIB 照射によるアモルファス化によって MWNT 上の狙った場所でフォノン散乱を引き起こし、その試料の熱抵抗を調査するという作業を交互に繰り返すことで、照射回数に対する熱抵抗の変化を得た。以下にその詳細を述べる。

2. 実験

2.1 実験試料・装置

本研究では保土谷化学工業株式会社製の MWNT を試料とした。熱抵抗の計測には Fujii ら[8]が開発した T 字型センサを用いた。センサについては 2.3 に後述する。熱抵抗計測と Ga^+ の FIB 照射は FIB と SEM を共に備えている Versa3D (FEI Co., Hillsboro, OR, USA) のチャンパー内で行った。この装置は SEM による FIB 照射の位置合わせが可能なので、狙った箇所以外の FIB によるダメージを回避できる。FIB 照射によって MWNT はアモルファス化することが知られているが、その評価には高解像度 TEM (JEM-3200FSK) を用いた。

2.2 FIB 照射による欠陥の評価

MWNT に FIB を照射したときのアモルファス化の大きさの均一性を評価した。この評価は、本研究の特徴である FIB 照射による MWNT のアモルファス化がもたらす熱輸送への影響を考察する際に必要となる。なお、この評価用試料は計測用試料とは別のものである。

超音波で分散させた MWNT を TEM 用銅グリッドの上に滴下し、図 1 に示したように 1 本の MWNT 上の 8 ケ

所に Ga^+ が照射されるように FIB を走査した (加速電圧: 30 kV, ビーム電流: 1.6 pA, ドーズ量: 約 9 $\text{pC}\cdot\mu\text{m}^2$)。図中の 8 本の白線は矩形として設定した照射領域 (0.1 $\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$) を表しており、領域内を蛇行するように走査を行った。この際、ビーム ($\phi 7.1\text{ nm}$) のオーバーラップ値を X, Y 方向ともに 50 % に設定しており、それぞれのビームはビーム径の半分が重なるように照射している。8 ケ所すべて照射後に TEM 観察を行った。

図 2 は FIB 照射による変化を調べるために、図 1 の MWNT を横から観察した TEM 画像である。(a) は図 1 における照射位置 1st, 2nd, 3rd の TEM 画像であり、斜線部は FIB 照射によってアモルファス化した箇所 (以降、欠陥、または結晶構造が残っている箇所と合わせて欠陥部と呼ぶ) を表す。(a) の下に示すイラストは、FIB 照射によって等分割された MWNT の熱抵抗は等しく、さらに、以下で述べる理由から、欠陥部の熱抵抗はすべて等しいと考えたときの熱抵抗の直列接続を表す。(b), (c),

(d) は照射位置 2nd を拡大したもので、MWNT の層の模様が消えていることが確認でき、これらから欠陥が確認できた。直径 104 nm の MWNT の 8 ケ所の照射位置において、図 2 の(b), (c) の結晶部とアモルファス部の境界の距離から見積もった欠陥の軸方向長さは 130~145 nm, そして MWNT の断面においてその結晶構造が残る部分は弓型と考えて、その高さを図 2(d) の境界から決定し、欠陥が断面積に占める割合を 81~92 % と見積もった。今回の条件では同一の MWNT における欠陥の大きさのばらつきは 1 割程度であることがわかった。これは MWNT の断面積が厳密には一定ではないということと FIB の焦点合わせの度合いの違いによるものと考えられる。

Fig. 1 FIB is scanned on the white lines (0.1 $\mu\text{m}\times 20\mu\text{m}$). Eight amorphous regions are made on a MWNT.

Fig. 2 TEM images of amorphized MWNT due to FIB irradiation. (a) shows the TEM images of the 1st, 2nd and 3rd irradiation position. (b), (c) and (d) show the each boundaries between amorphous and crystal at 2nd irradiation position. Insets in (b-d) show schematic diagram of each boundaries between crystal and amorphous.

2.3 熱抵抗の計測原理および手順

MWNTの熱抵抗を計測する原理を図3に示す。このセンサは酸化膜付きシリコンウェハを基板として電子線リソグラフィーによるPt薄膜のリフトオフ法を中心としたMEMS技術によって作られ、2つのPt電極兼ヒートシンクとその間に渡されたPtホットフィルム、そして離れたところにあるもう1つのヒートシンクから構成されている。ホットフィルム部は基板から1 μm 程度浮いておりその大きさは、長さ9.5 μm 、幅500 nm、厚さ40 nm程度である。Ptホットフィルムを通電加熱すると、上に凸の放物形の温度分布が生じる。MWNTをホットフィルムとヒートシンクの間に懸架すると、ホットフィルムで発生した熱の一部はMWNTを伝ってヒートシンク側へ流れるため、温度分布が図のように変化する。直流電源(Advantest R6243)とデジタルマルチメータ(Keithley 2002)と標準抵抗(Yokogawa 2792A06)を用いた四端子法によってこれらホットフィルムの温度上昇量の平均をホットフィルムの電気抵抗の変化として読み取り、MWNTへの熱流を1次元定常熱伝導方程式によって解析することでMWNTの熱抵抗が導出できる[8]。ここで、フォノンの弾道性を考慮した熱伝導率を想定することで、拡散的輸送を基本とするモデルからサイズ効果の現れる材料の熱輸送を議論することに問題はない、ということを付記しておく。

この後、ホットフィルムとヒートシンクの間に懸架された状態のMWNTに垂直にFIBを走査する。本研究では、約10 μm のMWNTを10等分、あるいは4等分する位置にFIBを照射し、実験を行った(図3は4等分の場合)。両者ともホットフィルム側からヒートシンク側へと順番に照射位置を移動させる。照射が一度終わると熱抵抗の計測を行う。これを繰り返すことでFIBの照射回数に対する欠陥部を含んだMWNT全体の熱抵抗の変化のデータを得る。

計測用基板の温度はペルチェ素子付きのステージによって制御され260 Kから320 Kまで20 Kごとに計測を行った。また、チャンパーは 5.0×10^{-4} Pa程度の真空中に保たれることから周囲への熱伝導と対流による熱損失は大気圧時に比べ数桁小さくなり、通電加熱によるホットフィルムの温度上昇は10 K以下であることから輻射による熱損失も発熱量全体の約0.01%程度となるため考慮しなくてよい。

抵抗の値を $1.2 \times 10^5 \text{ K} \cdot \text{W}^{-1}$ 以外とした計算によっても収束しない傾向は変わらない。これから、今回の実験における MWNT の分割を単純にフォノンの平均自由行程の短縮ととらえるモデルは正しくないと言える。

以上より、FIB 照射による MWNT の熱抵抗の増加量の変化は拡散的ではなく、熱伝導率が長さのべき乗に比例するというモデルによっても表現することはできないことが確認できた。この現象の理解のためには、フォノンの弾道性を含み、かつ欠陥の数に対して依存する要因を考えなければならない。例えば、試料中に 1 ヶ所でも欠陥が入ることで熱輸送に大きく寄与するフォノンが消滅することが考えられるが、結論は MWNT においてもフォノンの分散関係を精密に導出するほどに理論研究が進展するのを待つ必要がある。

Fig. 4 Thermal resistance of FIB-irradiated MWNTs.

Fig. 5 Increased amount of thermal resistance of FIB-irradiated MWNTs.

Fig. 6 The length dependence of thermal conductivity.

4. 結 論

本研究では、FIB 照射によって複数の欠陥が入った MWNT の熱抵抗の計測を行い、以下の結論が得られた。

1. MWNT に FIB 照射を行うと、照射回数とともに全熱抵抗は増加する一方で、その増加量は 1 回目の照射時が最大であり、その後減少する。

2. FIB を照射した MWNT 内の熱輸送は拡散的ではないことが確かめられた。しかしながら、これまで用いられてきた準弾道性のモデル ($k \propto L^\beta$) でも実験結果を表現できなかった。

[謝辞]

本研究の実施の一部に関して、科学研究費補助金 24560237, 25289041, 26289047, 26630067 および JST・CREST から助成を受けた。また、研究の遂行に際して、林浩之氏および清華大学 Xing Zhang 教授、Qin-Yi Li 氏に多くの有用な助言を受けた。TEM 観察には九州大学超顕微解析研究センターの装置を用いた。ここに記して謝意を表す。

参考文献

- [1] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, A. Zettl; "Breakdown of Fourier's Law in Nanotube Thermal Conductors", Phys. Rev. Lett., **101** (2008) 075903.
- [2] H. Hayashi, K. Takahashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, Y. Takata X. Zhang; "Direct evaluation of ballistic phonon transport

- in a multi-walled carbon nanotube”, *Appl. Phys. Lett.* , **104** (2014) 113112.
- [3] T. K. Hsiao, H. K. Chang, S. C. Liou, M. W. Chu, S. C. Lee, C. W. Chang; “Observation of Room-temperature Ballistic Thermal Conduction Persisting over 8.3 μm in SiGe Nanowires”, *Nature Nanotech.* , **8** (2013) 534.
- [4] S. Maruyama; “A Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction in Finite Length SWNTs”, *Physica B.* , **323** (2002) 193-195.
- [5] T. Yamamoto, S. Konabe, J. Shiomi, S. Maruyama; “Crossover from Ballistic to Diffusive Thermal Transport in Carbon Nanotubes”, *Appl. Phys. Express*, **2** (2009) 095003.
- [6] C. Selvik, H. Sevincli, G. Cuniberti, T. Cagin; “Phonon Engineering in Carbon Nanotubes by Controlling Defect Concentration”, *Nano Lett.* , **11** (2011) 4971-4977.
- [7] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, H. Dai; “Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature”, *Nano Lett.* , **6** (2006) 96-100.
- [8] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, T. Shimizu; “Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube”, *Phys. Rev. Lett.* , **95** (2005) 065502.
- [9] T. Y. Choi, D. Poulidakos, J. Tharian, U. Sennhauser; “Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three- ω Method”, *Nano Lett.* , **6** (2006) 1589-1593.
- [10] H. Hayashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, K. Takahashi; “Enhanced Anisotropic Heat Conduction in Multi-walled Carbon Nanotubes”, *J. Appl. Phys.* , **113** (2013) 014301.
- [11] K. Takahashi, N. Hilmi, Y. Ito, T. Ikuta, X. Zhang; “Measurement of the Thermal Conductivity of Nanodeposited Material”, *Int. J. Thermophys.* , **30** (2009) 1864-1874.

[Received Apr. 1, 2015, Accepted Aug. 27, 2015]