

論文内容の要旨

博士論文題目

カーボンナノチューブマイクロワイヤーのためのマクロスケール高精度熱伝導率測定法およびナノスケール熱輸送解析法の開発

(Development of macroscale high-precision thermal conductivity measurement method and nanoscale heat transport analysis method for carbon nanotube microwires)

氏 名

関本 祐紀

(論文内容の要旨)

電子デバイスの熱制御やフレキシブル熱電変換デバイスのために、直径 μm スケールのワイヤー状試料が注目されており、その材料としてカーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。これらの応用のためには正確な熱伝導率測定が必要であるが、ワイヤー状試料の熱伝導率の簡便な測定法としてよく用いられる 3ω 法における測定誤差要因の定量的理解が十分ではなく、測定の確度に課題があった。また、CNT 紡績糸における熱輸送現象を理解するため、CNT 分子内のミクロな熱輸送を担うフォノン群速度を測定する必要もあった。本論文はこれらの課題に対し、 3ω 法を用いた熱伝導率測定において生じる測定誤差を定量的に解析し、測定の確度を向上させる方法を確立し、さらに、X線非弾性散乱(IXS)によるフォノン分散測定法を確立することを目的としている。

まず、試料を電極に固定する銀ペーストの電極との間の厚さや試料に沿った方向の幅を変えて標準試料としての金線の熱伝導率を 3ω 法によって測定し、導電性接着剤が測定に与える影響を定量的に評価している。その結果、試料長に対して銀ペースト幅が20%以上になると、熱伝導率が文献値より過大評価されることを明らかにした。銀ペースト幅の中心間の距離を試料長さとして計算すると導電率は正しく測定されるのに対し、熱伝導率は幅が大きくなるほど過大に測定されることから、導電性接着剤に回り込んだ電流が金線とは異なる抵抗温度係数や解析モデルとは異なる温度境界条件を発生させることにより、測定誤差が生じていると考察した。

次に、 3ω 法を用いて金線の熱伝導率測定値のチャンバー内圧力依存性を評価し、圧力が一定以上になると熱伝導率を過大評価することを明らかにした。ピラニ真空計の原理を参考に残留ガスへの熱伝導による熱損失が測定値に与える影響を定式化し、得られた見かけの熱伝導率の圧力依存性を説明することに成功している。また、このモデルを用いて試料の熱伝導率や直径が異なる場合の測定結果を推測し、現実的な範囲のサイズと熱伝導率を持つ導電性ワイヤーに対して正確な熱伝導率測定を行うためには、測定チャンバーの圧力を 1.0×10^{-2} Pa 以下にする必要があることを提唱している。

最後に、IXS における測定雰囲気、試料配置、試料の量などの条件を検討し、試料ホルダーの改善による X 線通過部の試料密度の増加や、Ta 製のコレリメータによる小角散乱の抑制などの改善を行った測定チャンバーの設計と作製を行い、CNT 紡績糸におけるフォノン分散関係を得ることに成功している。

以上の成果は、実用的な直径 μm スケールの導電性ワイヤーの熱伝導率を 3ω 法によって測定する際の測定確度に影響を与える因子を定量的に解明し、測定の確度を高めることに貢献するものであり、また、これまで実施例がなかった CNT 紡績糸中の CNT におけるフォノン分散測定を行うための重要な指針を提供するものである。

(論文審査結果の要旨)

電子デバイスの熱制御やフレキシブル熱電変換デバイスのために、直径 μm スケールのワイヤー状試料が注目されており、その材料として数～数千 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ という極めて広範囲の熱伝導率が報告されているカーボンナノチューブ(CNT)が注目されている。これらの応用のためには正確な熱伝導率測定が必要であるが、ワイヤー状試料の熱伝導率測定によく用いられる 3ω 法における測定誤差要因の定量的理解が十分ではなく、測定の確度に課題があった。また、CNT 紡績糸における熱輸送現象を理解するため、材料内部のミクロな熱輸送を担うフォノン群速度を測定する必要もあった。本論文はこれらの課題に対し、 3ω 法を用いた熱伝導率測定において生じる測定誤差を定量的解析し、測定の確度を向上させることに加え、X 線非弾性散乱(IXS)によるフォノン分散測定から CNT 分子内のミクロな熱輸送を解析する方法を確立することを目的としている。

まず、極めて低い抵抗温度係数を持つ抵抗を用いた測定系のオフセット測定から、 3ω 法の原理から得られる熱伝導率計算式に補正が必要であることを明らかにしている。

次に、試料を電極に固定する銀ペーストの電極との間の厚さや試料に沿った方向の幅を変えて標準試料としての金線の熱伝導率を 3ω 法によって測定し、導電性接着剤が測定に与える影響を定量的に評価している。その結果、試料長に対して銀ペースト幅が20%以上になると、熱伝導率が文献値より過大評価されることを明らかにした。銀ペースト幅の中心間の距離を試料長さとして計算すると導電率は正しく測定されるのに対し、熱伝導率は幅が大きくなるほど過大に測定されることから、導電性接着剤に回り込んだ電流が金線とは異なる抵抗温度係数や解析モデルとは異なる温度境界条件を発生させることにより、測定誤差が生じていると考察した。

さらに、 3ω 法を用いて金線の熱伝導率測定値のチャンバー内圧力依存性を評価し、圧力が一定以上になると熱伝導率を過大評価することを明らかにした。ピラニ真空計の原理を参考に残留ガスへの熱伝導による熱損失が測定値に与える影響を定式化し、得られた見かけの熱伝導率の圧力依存性を説明することに成功している。また、このモデルを用いて試料の熱伝導率や直径が異なる場合の測定結果を推測し、現実的な範囲のサイズと熱伝導率を持つ導電性ワイヤーに対して正確な熱伝導率測定を行うためには、測定チャンバーの圧力を $1.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下にする必要があることを提唱している。

最後に、IXS における測定雰囲気、試料配置、試料の量などの条件を検討し、IXS による CNT 紡績糸からの信号観測のためには、高密度に束ねた糸をステージに対して水平に配置し、ヘリウム雰囲気下で測定することが有効であることを明らかにし、これらの条件を基に、試料ホルダーの改善による X 線通過部の試料密度の増加や、Ta 製のコーリメータによる小角散乱の抑制などの改善を行ったチャンバーの設計と作製を JASLI と共同で行い、CNT 紡績糸におけるフォノン分散関係を得ることに成功している。

以上の成果は、実用的な直径 μm スケールの導電性ワイヤーの熱伝導率を 3ω 法によって測定する際の測定確度に影響を与える因子を定量的に解明し、測定の確度を高めることに貢献するものであり、また、これまで実施例がなかった CNT 紡績糸中の CNT におけるフォノン分散測定を行うための重要な指針を提供するものである。

よって、審査員一同、本論文が博士(工学)の学位論文としての価値を有していると認めた。