

T 字一体型ナノセンサを用いた 熱伝導率計測における誤差の推定

Estimating Error of Measuring Thermal Conductivity Using a T-Type Nano Sensor

伊藤洋平*、高橋厚史*、藤井丕夫**、張興***
Yohei Ito, Koji Takahashi, Motoo Fujii, Xing Zhang

一本のナノワイヤ材料の熱伝導率を計測するために開発したサブミクロンオーダーの Pt ホットフィルムを有する T 字一体型ナノセンサについて、その計測方法と製作方法に起因する誤差について議論する。数値シミュレーションと一次元解析を比較することで、基板から浮いた状態の Pt ホットフィルムを製作するために生じるアンダーエッチングにより、カーボンナノチューブなどナノワイヤの熱伝導率が約 17% 低く算出されることがわかった。計測例として SiC ナノワイヤの熱伝導率計測結果についても報告し、そこでの接触熱抵抗による誤差は接触長さに大きく左右され 20% 以上になる場合もあることがわかった。これらの誤差の推定によって、今後の計測はより高い信頼性のものとなるといえる。

We discuss measuring error caused by fabrication and measurement of a T-Type nano sensor with suspended sub-micrometer Pt hotfilm heater which have been developed to measure thermal property of individual nanowire materials. Comparing numerical simulation and 1-dimensional analysis, it is appeared that thermal conductivity of nanowire material such as carbon nanotube is calculated 17% lower. As example, thermal conductivity measuring result of SiC nanowire is reported and error caused by contact thermal resistance is depend on the contact length and it becomes as much as 20% sometimes. It can be said that future measuring has higher reliability by these error estimation.

[Keywords: Heat transfer, Nanoscale, Measuring Method, Measurement Error]

1. はじめに

カーボンナノチューブをはじめとしたナノワイヤ材料の熱物性はバルク材料とは大きく異なり、熱制御用の素材として大きな期待が寄せられている[1,2]。しかしながら、ナノ構造中の熱輸送については未だ十分な解明がなされていないため、構造制御への指針が立たないまま試行錯誤的な開発研究が続いているのが現状である。

その第一の原因としては、ナノ構造と伝熱の関係につ

* 九州大学大学院工学府航空宇宙工学専攻
〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地。
Dept. of Aeronautics and Astronautics, Fac. of Engineering,
Kyushu University, 744 Motoooka Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.
FAX: 092-802-3017 E-mail: you-i@aero.kyushu-u.ac.jp

** 産業技術総合研究所
〒819-0395 福岡市西区元岡 744 番地。
National Institute of Advance Industrial Science and Technology,
744 Motoooka Nishi-ku, Fukuoka 819-0395.

*** 清華大学
Dept. of Engineering Mechanics, Tsinghua University, Beijing,
100084, China.

いての実験データが著しく不足していることがあげられる。ナノスケールでの熱輸送現象を理解するために、様々なナノワイヤ材料の熱物性を正確に計測することが不可欠であり、そのため実験技術の開発が鍵となる。

Hone ら[3-5]はマット状の単層カーボンナノチューブサンプルの熱伝導率計測を行っている。しかしながら、マット状のサンプルから得られるデータは不均質な集合体の平均量であって、非常に信頼性は低いといわざるを得ない。ナノワイヤについて深く研究するためには、それを集合体ではなく一本だけ取り出して熱物性を計測する必要がある。実際そのために MEMS 技術を用いて緻密なマイクロセンサを製作し、熱物性の計測が行われている[6-8]。そのセンサは窒化シリコンの梁で吊られた二つの対称な窒化シリコン薄膜上に、Pt ヒーターおよびセンサを作成し、それらの間に一本のナノ材料を架橋する方式を採用している。

ただし、このような MEMS 技術による 3 次元構造の製作は非常に困難であり、より簡単な構造とより感度の高

い計測を目指して、我々のグループでは、T字一体型ナノセンサを用いたナノ材料の熱物性計測方法を開発した。これは、カーボンファイバーの熱伝導率を精密に計測するために Fujii らによって考案された方法[9]を応用したもので、NEMS 技術によって製作された幅数 100nm、長さ 10 μ m 程度の懸架した Pt ホットフィルムをセンサとして用いている。これまでに多層カーボンナノチューブやシリコンカーバイドナノワイヤなどのナノワイヤ系の材料を一本だけ取り出しての熱伝導率計測に成功している [10,11]。

今後は、さらに多くの種類のナノワイヤを扱うことによって、ナノスケールの伝熱機構が明らかになることが期待されるが、その場合に計測誤差を十分に把握しておくことが肝要である。

そこで、本論文では、この熱伝導率計測方法について詳しく述べながら、製作方法や計測方法に起因する種々の誤差について数値シミュレーションを併用して定量的に議論する。

2. 計測原理

ナノワイヤ材料の熱伝導率を計測するため、シリコン基板上に、基板から浮いた状態のPtホットフィルムを製作し、Ptホットフィルムの中央部とヒートシンク間にナノワイヤを架橋する。このナノワイヤの架橋前後で、Ptホットフィルムの温度分布は変化し、その体積平均温度の変化を抵抗値の変化として検出する。この温度変化を一次元モデルの解析解にあてはめて、ナノワイヤの熱伝導率を求める。具体的な熱伝導率の導出を以下に示す。計測は真空中(1.0 $\times 10^{-3}$ Pa程度)で行うため、対流による熱損失は無視できる。また、ジュール加熱によるPtホットフィルムの温度上昇は 10K程度であり、輻射の影響も考慮しなくてよいといえる。

T字一体型ナノセンサはFig.1 のようなモデルとなる。Fig.1 のようにPtホットフィルムをナノワイヤとの接点の左右で区別し、1、2 の部位に分ける。Ptホットフィルムの長さを l 、1、2 の部位の長さをそれぞれ l_1 、 l_2 とする。Ptホットフィルムの 1 の部分の一次元熱伝導方程式は、位置 x_1 での温度を $T(x_1)$ 、 λ をPtホットフィルムの熱伝導率、 q_v を単位体積単位時間あたりの加熱量として、

$$\lambda \frac{d^2 T_1(x_1)}{dx_1^2} + q_v = 0 \quad (1)$$

で表される。加熱量 q_v はPtホットフィルムに加える電流 I 、電圧 V 、Ptホットフィルムの断面の幅を w 、高さを d とすると、 $q_v=IV/(lwd)$ である。2 の部分についても同様に一次元熱伝導方程式を立てることができる。ナノワイヤ部分は、位置 x_f での温度を $T(x_f)$ 、 λ_f をナノ材料の熱伝導率として

$$\lambda_f \frac{d^2 T_f(x_f)}{dx_f^2} = 0 \quad (2)$$

と表される。これらの熱伝導方程式をヒートシンクでの温度は周囲温度 T_0 と等しく一定であり、Ptホットフィルムとナノワイヤの接点において両者の温度は等しいという境界条件のもとで解く。接点での温度は T_j とする。1 の部分の温度分布は、

$$T_1(x_1) = -\frac{q_v}{2\lambda} x_1^2 + \frac{q_v l_1^2 + 2\lambda(T_j - T_0)}{2\lambda l_1} x_1 + T_0 \quad (3)$$

となり、2 の部分についても同様に温度分布が得られる。ここでは、接触熱抵抗は無視している。これらの式からPt ホットフィルムについて、

$$\Delta T_L = \frac{1}{l} \int_0^l T(x) - T_0 dx \quad (4)$$

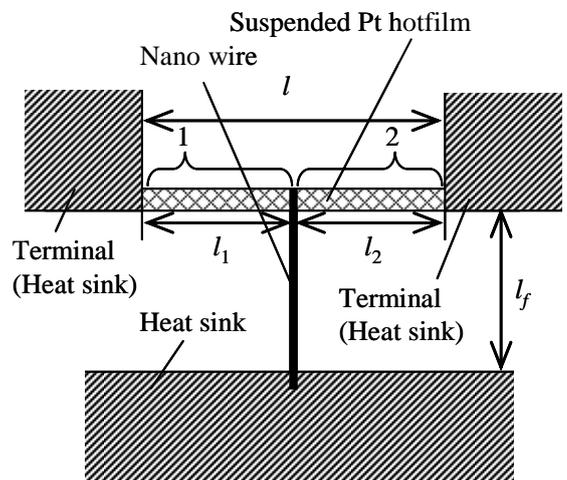


Fig.1 Analysis model of T-type nano sensor

で定義する体積平均温度変化を計算すると、

$$\Delta T_L = \frac{(l_1^3 + l_2^3)q_v}{12\lambda l} + \frac{T_j - T_0}{2} \quad (5)$$

が得られる。この体積平均温度変化と Pt ホットフィルムの抵抗値の変化の関係は

$$\Delta T_L = \frac{\Delta R}{\beta R_0} \quad (6)$$

となる。ここで ΔR は抵抗値変化、 β は抵抗温度係数、 R_0 は基準(0°C)での抵抗値である。

次に熱の流れについて考える。ナノ材料を通過する熱流は、熱流束を q_f 、Ptホットフィルムの断面積を A_h 、ナノ材料の断面積を A_f とすると、Ptホットフィルムとナノ材料の接点では

$$q_f A_f = -\lambda \frac{\partial T_1}{\partial x_1} A_h + \lambda \frac{\partial T_2}{\partial x_2} A_h \quad (7)$$

と表され、式(3)で表される温度分布 T_1 および温度分布 T_2 を微分、代入することでナノ材料の熱流束は

$$q_f = \frac{\lambda A_h}{A_f} \left[\frac{q_v l}{2\lambda} - \frac{(T_j - T_0)l}{l_1 l_2} \right] \quad (8)$$

となる。

一方、ナノ材料の温度勾配を考慮すると、ナノ材料の熱流束は

$$q_f = \lambda_f \frac{T_j - T_0}{l_f} \quad (9)$$

とも表すことができ、式(8)、(9)より

$$\lambda_f \frac{T_j - T_0}{l_f} = \frac{\lambda A_h}{A_f} \left[\frac{q_v l}{2\lambda} - \frac{(T_j - T_0)l}{l_1 l_2} \right] \quad (10)$$

となり、ナノ材料の熱伝導率は

$$\lambda_f = \frac{\lambda A_h l_f}{A_f} \frac{\left[\frac{q_v l}{2\lambda} - \frac{(T_j - T_0)l}{l_1 l_2} \right]}{(T_j - T_0)} \quad (11)$$

と計算できる。式(5)から $T_j - T_0$ が求まり、

$$\lambda_f = \frac{l_f l^4 \lambda A_h - 12 l_f l^2 \lambda^2 A_h \Delta T_L / q_v}{12 l_1 l_2 A_f l \lambda \Delta T_L / q_v - l_1^4 l_2 A_f - l_1 l_2^4 A_f} \quad (12)$$

となり、解析的にナノ材料の熱伝導率が求まる。

3. T字一体型ナノセンサの製作方法

T字一体型ナノセンサは半導体微細加工技術を応用して製作される。その作製方法をFig.2に示す。はじめに、SiO₂層を持つSi基板上にEBレジストをスピニングする。次に電子線描画装置を用い、T字一体型ナノセンサのパターンを基板上に直接描画する。この上に真空蒸着装置を用いて、PtおよびTiを蒸着し、リフトオフ法によりT字一体型ナノセンサのパターンを作製する。ここでPtとTiの膜厚は40nmと5nm程度であり、TiはPtとSiO₂との間の接着力強化のために用いている。Ptホットフィルムとなる部分を基板から浮かせるために、SiO₂層を等方的にエッチングする。なお、このときにTiも除去される。

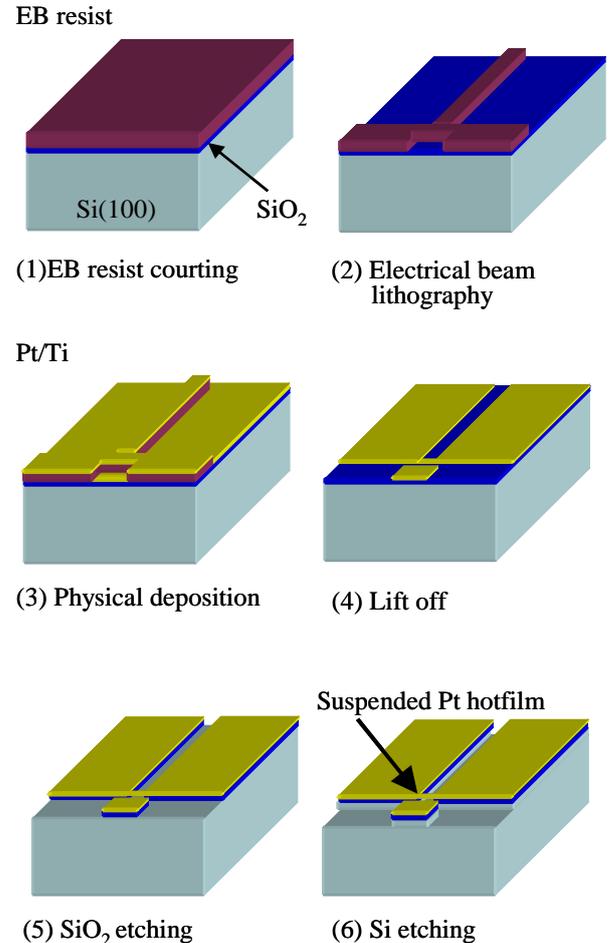


Fig.2 Fabrication process of T-Type nano sensor

さらに、Ptホットフィルムが基板に接することを防ぐためにSi基板も数 μm 程度エッチングする。この工程によって、基板から浮いたPtホットフィルムとヒートシンクとなる部分が向かい合った形状のデバイスがFig.2(6)のように完成する。

4. SiC ナノワイヤの熱伝導率計測

この計測方法を用いた一例として、SiC ナノワイヤの計測結果について報告する。SiC はヤング率、熱伝導率が高く、プローブやセンサとして応用されることが期待される材料である。この計測に使用した Pt ホットフィルムは、幅 491nm、厚さ 49nm、長さ 9.74 μm である。Pt ホットフィルムとヒートシンクの距離は 5.13 μm である。SEM 内に組み込まれたマニピュレーターを用いて、製作した Pt ホットフィルムとヒートシンクの間になノワイヤを架橋することでナノワイヤの熱伝導率計測が可能となる。Fig.3 にその様子を示す。SiC ナノワイヤと Pt ホットフィルムおよびヒートシンクの接着には EBID (electron beam induced deposition)法を用いる。架橋した SiC ナノワイヤの形状は TEM を用いて事前に計測され、直径 141nm であり、厚さ 7nm のアモルファス層を有する。計測は真空液体窒素クライオスタット内で、周囲温度を 140K から 420K の間で変化させて行った。

計測結果を Fig.4 に示す。ここでは Slack によるバルクのデータ[12]を掲載している。また、SiC ナノワイヤのデータはアモルファス層では熱伝導を生じないと仮定し、接触熱抵抗は考慮に入れずに計算している。結果からこの SiC ナノワイヤの熱伝導率は最大で 110W/mK 程度と推定され、バルクの場合比較してピークをとる温度が高温側にシフトしていることから境界散乱の影響が明らかに現れていることが分かる。このようなナノ材料特有の性質を理解するためには、直径以外にも結晶状態の違いなどで熱伝導率のデータを比較していく必要があるが、そのためには、本計測方法における誤差を十分に把握しておくことが非常に重要である。

5. 計測誤差

5.1 Pt ホットフィルムの熱伝導率の誤差

計測に用いられるPtホットフィルムの熱伝導率は式(1)で示される一次元熱伝導方程式から求まる。境界条件を

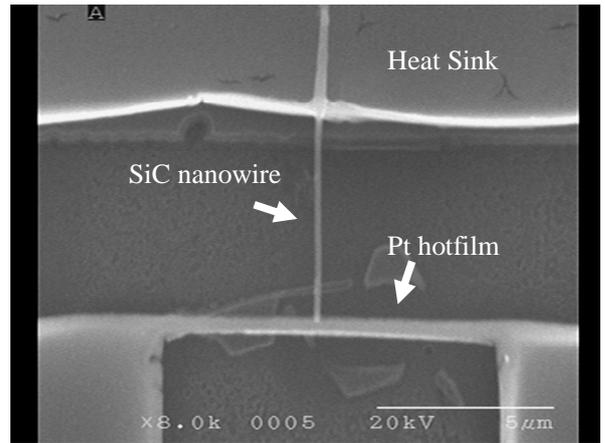


Fig.3 SEM image of T-type nano sensor and bridged SiC nanowire between Pt hotfilm and heat sink

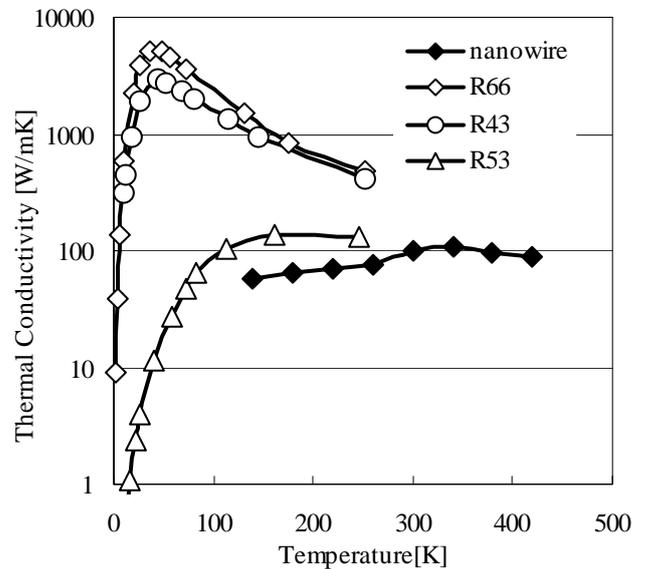


Fig.4 Thermal conductivity of SiC nanowire and SiC bulk [12]

Ptホットフィルムの両端で $T=T_0$ とすると

$$T(x_h) = -\frac{q_v}{2\lambda} x_h^2 + \frac{q_v l}{2\lambda} x_h + T_0 \quad (13)$$

式(4)の定義から体積平均温度は

$$\Delta T_L = \frac{q_v l^2}{12\lambda} \quad (14)$$

と計算できる。この式から Pt ナノフィルムの熱伝導率は

$$\lambda = \frac{q_v l^2}{12\Delta T_L} \quad (15)$$

と表される。体積平均温度変化と Pt ホットフィルムの抵抗値の変化の関係式(6)を代入し整理すると

$$\lambda = \frac{q_v l^2 \beta R_0}{12 \Delta R} \quad (16)$$

ここで β は抵抗温度係数であり

$$\beta = \left(\frac{R_n - R_0}{R_0} \right) / (T_0 - 273.2) \quad (17)$$

と表される。ここで R_n は $q_v=0$ での抵抗値である。加熱量を $Q(=IV=q_v l / (wd))$ とするとPtホットフィルムの熱伝導率は

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{R_n}{\Delta R} \frac{\beta}{1 + \beta(T_0 - 273.2)} \frac{l}{12wd} \\ &= \frac{(R_n - R_0) l}{12b(T_0 - 273.2)wd} \end{aligned} \quad (18)$$

と表される。ここで $b=\Delta R/Q$ であり、抵抗値変化の加熱量に対する比例定数である。 λ は R_n , R_0 , l , b , T_0 , w , d の関数であるので、誤差 $\delta\lambda$ は

$$\begin{aligned} \delta\lambda &= \left\{ \left(\frac{\partial\lambda}{\partial R_n} \delta R_n \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial R_0} \delta R_0 \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial b} \delta b \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial T_0} \delta T_0 \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial l} \delta l \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial w} \delta w \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial d} \delta d \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (19)$$

で計算される。それぞれの誤差成分はセンサ作製の精度、計器の測定精度から計算する。 l および w はSEMにより計測を行い、その誤差は3.5nmである。 d はAFMにより計測を行い、その誤差は0.34nmである。 T は温度コントローラーにより制御を行い、誤差は0.1Kである。 R_n , R_0 , b は計測で得られた測定点から求めた最小二乗法による直線 $y=A+Bx$ の切片および傾きから得られる。 A および B の誤差 σ_A , σ_B は

$$\sigma_A = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum x^2}{\Delta}} \quad (20)$$

$$\sigma_B = \sigma_y \sqrt{\frac{N}{\Delta}} \quad (21)$$

で表される。ここで、

$$\Delta = N \sum x^2 - (\sum x)^2 \quad (22)$$

であり、

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (y_i - A - Bx_i)^2} \quad (23)$$

と表される。300Kにおける計測データから偏導関数、誤差成分を求め、式(14)に代入し計算すると、300Kで $\delta\lambda=0.522\text{W/mK}$ が得られる。すなわち測定結果の1.1%となる。

5.2 ナノ材料の熱伝導率の誤差

ナノ材料の熱伝導率 λ_f は体積平均温度の加熱量に対する比例定数 $a=\Delta T_l/Q$ を導入すると式(12)は、

$$\lambda_f = \frac{l_f l^4 \lambda A_h - 12 l_f l^2 \lambda^2 A_h a}{12 l_1 l_2 A_f l \lambda a - l_1^4 l_2 A_f - l_1 l_2^4 A_f} \quad (24)$$

と表すことができる。 λ_f は l_f , l , λ , A_h , A_f , a , l_1 , l_2 の関数であるので計測誤差は

$$\begin{aligned} \delta\lambda_f &= \left\{ \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial l_f} \delta l_f \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial l} \delta l \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial \lambda} \delta \lambda \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial A_h} \delta A_h \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial a} \delta a \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial l_1} \delta l_1 \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial l_2} \delta l_2 \right)^2 + \left(\frac{\partial\lambda_f}{\partial A_f} \delta A_f \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (25)$$

と表される。それぞれの誤差成分はPtホットフィルムの熱伝導率計測と同様に、計器の測定精度から計算する。 a については最小二乗法による誤差である。 $\delta\lambda$ はPtホットフィルムの熱伝導率の誤差である。Ptホットフィルムの熱伝導率計測のときと同様に、300Kにおける計測データから偏導関数および誤差成分を求め、式(19)に代入し計算すると、

300Kで $\delta\lambda_f=5.32\text{W/mK}$ となる。この値は測定結果の6.6%であり、精度良く計測が行えるといえる。

6. アンダーエッチングの影響

6.1 アンダーエッチングによる温度上昇

製作したT字一体型ナノセンサのSEM画像からも分かるように、製作過程における SiO_2 および Si 基板のエッチングにより、ヒートシンクとなるべきターミナル部の端がアンダーエッチングされる。結果としてPt薄膜が宙に浮いた状態になる(Fig.5)。アンダーエッチングされた部分は基板へ熱が拡散しないため、もはやヒートシンクとはいえ、温度分布が発生すると考えられる。このアンダ

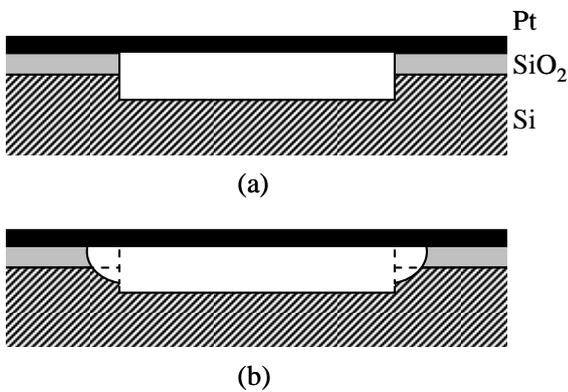


Fig.5 Schematic view of under etching
(a) ideal cross section (b) real cross section

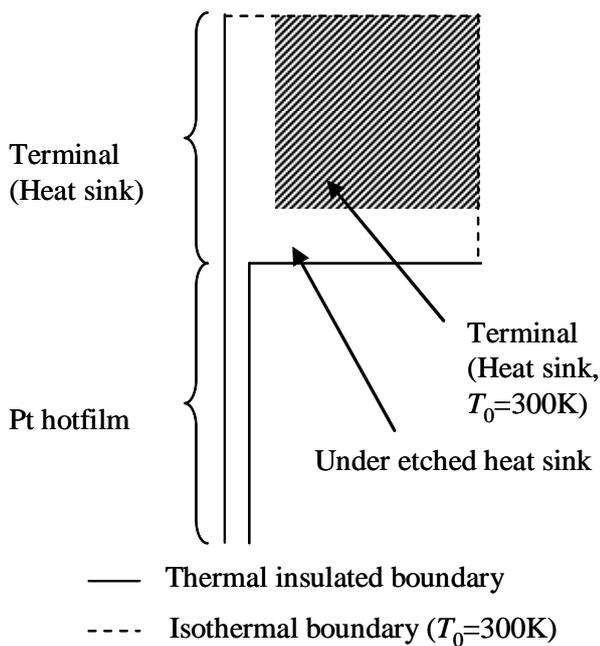


Fig.6 Calculation model

ーエッチングによる計測への影響を調べるために数値計算を行った。計算モデルをFig.6に示す。二次元有限差分法を用いPt薄膜を対象に計算を行う。Fig.6に示すように、断熱境界および等温境界を仮定した。アンダーエッチングされずに基板と接している部分(斜線)は基板のほうへ熱が拡散していくため等温(300K)とした。Ptホットフィルム部分には通電加熱による発熱を与えている。Ptホットフィルムのサイズを幅 $w=400\text{nm}$ 、長さ $l=10\mu\text{m}$ 、厚み $d=40\text{nm}$ 、熱伝導率を 30W/mK とし、ターミナル部の計算領域は $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ とした。

アンダーエッチングの幅は $1\mu\text{m}$ として計算し、ない場合との比較を行った。アンダーエッチングがある場合とない場合ともにPtホットフィルムの平均温度上昇が 10K になるよう発熱量を与えている。アンダーエッチングがある場合のヒートシンクの温度分布図をFig.7に示す。アンダーエッチングある場合とない場合のPtホットフィルム上の温度分布をFig.8に示す。Fig.7からわかるよう

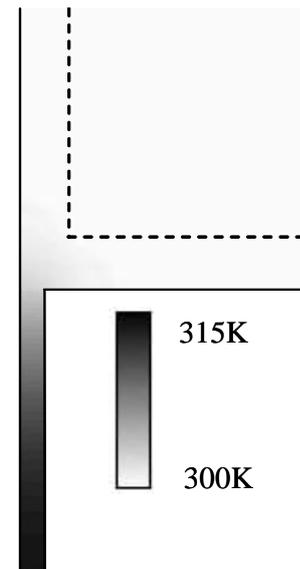


Fig.7 Temperature distribution of heat sink and Pt hotfilm

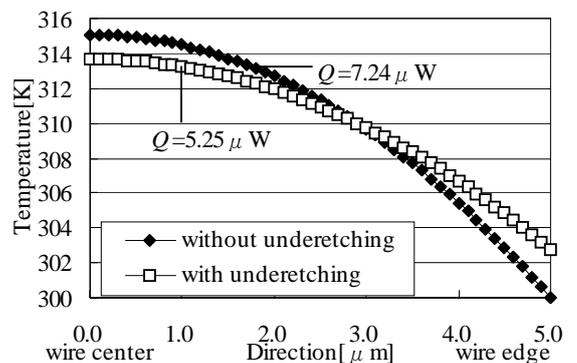


Fig.8 Temperature distribution on Pt hotfilm

に、アンダーエッチングにより宙に浮いたヒートシンク部分の温度が上昇し、その結果、Pt ホットフィルムの端の温度が上昇している。このとき、中央付近の温度は減少して、温度分布が緩やかになることが Fig.8 からわかる。このとき、Pt ホットフィルムの端の温度上昇は 2.73K であった。なお、さらにアンダーエッチングの幅が大きくなったとして、幅が 2 μm の場合を計算したところ、端の温度は 3.37K 上昇し、アンダーエッチングが進むほど計測に与える影響は大きくなる。

6.2 アンダーエッチングが計測に与える影響

6.1 節で述べたように、アンダーエッチングにより Pt ホットフィルムの両端の温度が上昇する。Pt ホットフィルムの熱伝導率を求める際には、両端の温度を基板の設定温度と等しいとして一次元熱伝導方程式(13)を解いて求めている。しかし、実際には両端で温度上昇が起きているために、この影響を考える必要がある。両端の温度が T_{end} になっているとすると、一次元熱伝導方程式から得られる温度分布は

$$T(x_h) = -\frac{q_v}{2\lambda} x_h^2 + \frac{q_v}{2\lambda} l x_h + T_{end} \quad (26)$$

であり、この式から平均温度上昇は

$$\Delta T_L = \frac{q_v l^2}{12\lambda} + \Delta T_{end} \quad (27)$$

となる。ここで $\Delta T_{end} = T_{end} - T_0$ である。解析的に得られる Pt ホットフィルムの熱伝導率は

$$\lambda = \frac{q_v l^2}{12(\Delta T_L - \Delta T_{end})} \quad (28)$$

となる。ここで $\Delta T_{end} \propto \Delta T_L$ であると考えられるので $\Delta T_{end} = \alpha \Delta T_L$ とおき

$$\lambda = \frac{q_v l^2}{12\Delta T_L(1-\alpha)} = \frac{l^2}{12 \frac{\Delta T_L}{q_v} (1-\alpha)} \quad (29)$$

と書くことができる。Pt ホットフィルムの熱伝導率が同じ場合には、アンダーエッチングの影響により $\Delta T_L/q_v$ はアンダーエッチングがない場合の $1/(1-\alpha)$ 倍になる。したがって、アンダーエッチングがある場合、測定される Pt ホットフィルムの熱伝導率は $(1-\alpha)$ 倍になる。なお、この α は Pt

ホットフィルムの形状、アンダーエッチングの幅、熱伝導率、加熱量によって決まる値であり、上記の二次元計算を行って初めて導出される。

次に、ナノ材料の熱伝導率計測における影響について考える。アンダーエッチングがある場合、Pt ホットフィルムの温度分布は、端からナノワイヤの接点まで、接点からもう一方の端までそれぞれ、

$$T_1(x_1) = -\frac{q_v}{2\lambda} x_1^2 + \left(\frac{q_v}{2\lambda} l_1 + \frac{T_j - T_{end}}{l_1} \right) x_1 + T_{end} \quad (30)$$

$$T_2(x_2) = -\frac{q_v}{2\lambda} x_2^2 + \left[\frac{q_v}{2\lambda} (l_1 + l) + \frac{T_j - T_{end}}{l_1 - l} \right] x_2 - \frac{q_v}{2\lambda} l_1 l + \frac{T_j l - T_{end} l_1}{l - l_1} \quad (31)$$

となる。これらの式から平均温度上昇は

$$\Delta T_L = \frac{q_v (l_1^3 + l_2^3)}{12\lambda l} + \frac{T_j - T_0}{2} + \frac{\Delta T_{end}}{2}$$

となる。その結果、解析的に得られるナノワイヤの熱伝導率は

$$\lambda_f = \frac{l_f l^4 \lambda A_h - 12 l_f l^2 \lambda^2 A_h \left(\frac{\Delta T_L - \frac{\Delta T_{end}}{2}}{q_v} \right)}{12 l_1 l_2 A_f l \lambda \left(\frac{\Delta T_L - \frac{\Delta T_{end}}{2}}{q_v} \right) - l_1^4 l_2 A_f - l_1 l_2^4 A_f} \quad (32)$$

となる。ここでも、Pt ホットフィルムの熱伝導率の測定の場合と同様に $\Delta T_{end} \propto \Delta T_L$ であると考えられるので $\Delta T_{end} = \gamma \Delta T_L$ とおき

$$\lambda_f = \frac{l_f l^4 \lambda A_h - 12 l_f l^2 \lambda^2 A_h \frac{\Delta T_L}{q_v} \left(1 - \frac{\gamma}{2} \right)}{12 l_1 l_2 A_f l \lambda \frac{\Delta T_L}{q_v} \left(1 - \frac{\gamma}{2} \right) - l_1^4 l_2 A_f - l_1 l_2^4 A_f} \quad (33)$$

と表すことができる。Pt ホットフィルムの熱伝導率を計測する時と同様にアンダーエッチングがある場合には実験により得られる $\Delta T_L/q_v$ が変化する。SiC を想定し、周囲温

度 300K、 $l_h=10.0\mu\text{m}$ 、 $l_1=l_2=5.0\mu\text{m}$ 、 $l_f=5.0\mu\text{m}$ 、 $\lambda_h=30\text{W/mK}$ の場合、直径が 100nm、熱伝導率が 100W/mK のナノワイヤの熱伝導率を計算すると、アンダーエッチングの効果によって真の値より約 17% 小さい値として得られる。また、カーボンナノチューブを想定して、直径が 10nm で熱伝導率が 1000W/mK の場合も同様であったが、常に条件を与えて二次元計算により確認することが必要であると考えられる。

7. 接触熱抵抗

本計測方法ではナノワイヤと Pt ホットフィルムは EBID を用いて接着を行っている。具体的には Pt ホットフィルムの平面に、円柱であるナノワイヤを押し当てた状態でそれらの周囲にアモルファスカーボンを堆積させている。接触熱抵抗は Pt ホットフィルムとナノワイヤの間の平均距離を δ_c 、アモルファスカーボンの熱伝導率を λ_c 、接触面積を A_c とすると、

$$Rt_c = \frac{\delta_c}{\lambda_c A_c} \quad (34)$$

と近似的に表せる[8]。ナノワイヤが円柱に近いと考えると、Pt ホットフィルムとナノワイヤの間の平均距離 δ_c はナノワイヤの半径を r とし $r/2$ と見積もることができる。また、ナノワイヤと Pt ホットフィルムが接している長さにわたって熱伝導に寄与していると考えたと伝熱面積は $A_c = \pi r l_c$ と表せる。 l_c は Pt ホットフィルムと接触している部分ナノワイヤの長さ(接触長さ)である。これらから、接触熱抵抗は

$$Rt_c = \frac{1}{2\lambda_c \pi r} \quad (36)$$

と表すことができる。一方、ナノワイヤ自体の熱抵抗は

$$Rt_f = \frac{l_f}{\lambda_f A_f} \quad (35)$$

となる。接触熱抵抗とナノワイヤの熱抵抗をあわせた全熱抵抗は

$$Rt_{total} = Rt_c + Rt_f = \frac{1}{2\lambda_c \pi r} + \frac{l_f}{\lambda_f \frac{\pi D_f^2}{4}} \quad (36)$$

と表される。この式から接触熱抵抗の相対的影響は l_c が小さいほど、 l_f が小さいほど、 r が大きいほど、 λ_f が大きいほど大きくなるのが分かる。

SiC の熱伝導率計測結果において、Fig.3 より $l_c \doteq 150\text{nm}$ 、 $l_f \doteq 5\mu\text{m}$ 、 $r \doteq 0.07\mu\text{m}$ とし、アモルファスカーボンの熱伝導率を我々が計測した値 $\lambda_c = 0.7\text{W/mK}$ [13] を用いて計算すると、SiC ナノワイヤの熱伝導率は接触熱抵抗を考慮した場合、考慮しなかった場合の約 23% 大きな値になる。ただし、Pt ホットフィルムの幅 491nm がすべて接触長さになるように接着したとするとこの誤差は約 9% まで下げることができる。

8. まとめ

ナノワイヤ材料の熱伝導率を正確に計測するために、T 字一体型ナノセンサの開発し、計測例として SiC ナノワイヤの熱伝導率測定結果を示した。この方法の精度を把握するために計測の誤差解析を行った。解析の結果、SiC ナノワイヤの計測において、熱伝導率の計測誤差は 300K で $\delta \lambda_f = 5.32\text{ W/mK}$ である。これは測定結果の 6.6% であり、精度良く計測が行えることが明らかになった。また、T 字一体型ナノセンサの製作において、避けることが困難なアンダーエッチングの影響を考察した。アンダーエッチングがある場合に得られるナノワイヤの熱伝導率は約 17% 小さい値になり、補正する必要があることがわかった。さらに接触熱抵抗についても見積もった。SiC ナノワイヤの熱伝導率は接触熱抵抗を考慮した場合、考慮しなかった場合の 9% 以上大きな値になる。今後は見積もられた誤差を適切に補正することにより、T 字一体型ナノセンサを用いて、より信頼性の高いナノワイヤ材料の熱伝導率計測が可能となる。

【謝辞】

本研究における T 字一体型ナノセンサの製作には、九州大学コラボレーション 2 の電子線描画装置を利用した。計測を行った SiC ナノワイヤは Warsaw 大 Huczko 教授に提供していただいた。九州大学生田氏には T 字一体型ナノセンサの製作に、西山氏には SiC ナノワイヤの TEM 観察に助力をいただいた。また、九州大学永山教授には多

くの面で有益な議論していただいた。

NOMENCLATURE

A_f : cross section area of nanowire, m^2
 δA_f : error element of A_f , m^2
 A_h : cross section area of Pt hotfilm, m^2
 δA_h : error element of A_h , m^2
 A_c : contact area, m^2
 D_f : diameter of nanowire, m
 I : heating current, A
 N : number of measuring points
 Q : heating rate, W
 R : electrical resistance, Ω
 R_0 : electrical resistance at 273.2K, Ω
 R_n : electrical resistance at $q_v=0$, Ω
 R_{t_c} : thermal contact resistance, $K \cdot W^{-1}$
 R_{t_f} : thermal resistance of nanowire, $K \cdot W^{-1}$
 $R_{t_{total}}$: total thermal resistance, $K \cdot W^{-1}$
 δR_n : error element of, $K \cdot W^{-1}$
 δR_0 : error element of, $K \cdot W^{-1}$
 T : temperature distribution (function of x_h), K
 T_0 : initial temperature, K
 δT_0 : error element of T_0 , K
 T_1 : temperature distribution (function of x_1), K
 T_2 : temperature distribution (function of x_2), K
 T_f : temperature distribution (function of x_f), K
 ΔT_L : average temperature rise of Pt hotfilm, K
 ΔT_{end} : temperature rise of Pt hotfilm edge, K
 V : voltage, V
 a : gradient ($\Delta T/Q$), $K \cdot W^{-1}$
 δa : error element of a , $K \cdot W^{-1}$
 b : gradient ($\Delta R/Q$), $\Omega \cdot W^{-1}$
 δb : error element of b , $\Omega \cdot W^{-1}$
 d : thickness of Pt hotfilm, m
 δd : error element of d , m
 l : length of Pt hotfilm, m
 δl : error element of l , m
 l_1 : length of left-hand of Pt hotfilm, m
 δl_1 : error element of l_1 , m
 l_2 : length of right-hand of Pt hotfilm, m
 δl_2 : error element of l_2 , m
 l_f : length of nanowire, m
 δl_f : error element of l_f , m
 l_c : length of contact area, m
 q_v : volumetric heat generation rate, $W \cdot m^{-2}$
 q_f : heat flux of nanowire, $W \cdot m^{-2}$
 r : radius of nanowire, m
 w : width of Pt hotfilm, m
 δw : error element of w , m
 x_h : coordinate of Pt hotfilm, m
 x_1 : coordinate of Pt hotfilm left-hand side, m

x_2 : coordinate of Pt hotfilm right-hand side, m
 x_f : coordinate of nanowire, m
 ΔR : electrical resistance change, Ω
 α : ratio of ΔT_{end} and ΔT_L at measuring thermal conductivity of Pt hotfilm
 β : temperature coefficient of resistance, K^{-1}
 γ : ratio of ΔT_{end} and ΔT_L at measuring thermal conductivity of nanowire
 λ : thermal conductivity of Pt hotfilm, $W \cdot m^{-1} K^{-1}$
 $\delta \lambda$: error element of λ , $W \cdot m^{-1} K^{-1}$
 λ_f : thermal conductivity of nanowire, $W \cdot m^{-1} K^{-1}$
 $\delta \lambda_f$: error element of λ_f , $W \cdot m^{-1} K^{-1}$
 λ_c : thermal conductivity of amorphous carbon, $W \cdot m^{-1} K^{-1}$

参考文献

- [1] M.S.Dresselhaus, Y.-M.Lin, O. Rabin, G.Dresselhaus; *Microscal Thermophysical Engineering*,**7**(2003),207-219
 - [2] 齋藤弥八編;カーボンナノチューブの材料科学入門 コロナ社,2005.
 - [3] J.Hone, M.Whitney, C.Piskoti, A.Zettl; *Phys.Rev.B*, **59**(1999),R2514-R2516.
 - [4] J.Hone, M.C.Llaguno, N.M.Nemes, A.T.Johnson, J.E.Fischer, D.A.Walters, M.J.Casavant, J.Schmidt, R.E.Smalley; *Appl.Phys.Lett*,**77**(2000),666-668.
 - [5] J.Hone, M.C.Llaguno, M.J.Biercuk, A.T.Johnson, Z.Benes, J.E.Fischer; *Appl.Phys.A:Mater.Sci.Process*,**74**(2002),339-343.
 - [6] P.Kim, L.Shi, A.Majumder, P.L.McEuen; *Phys.Rev.Lett.*, **87**(2001),215502.
 - [7] D.Li, Y.Wu, P.Kim, L.Shi, P.Yang, A.Majumder; *Appl.Phys.Lett.*, **83**(2003),2934-2936.
 - [8] L.Shi, D.Li, C.Yu, W.Jang, D.Kim, Z.Yao, P.Kim, A. Majumder; *J.Heat.Trans.*, **125**(2003),881-888.
 - [9] X.Zhang, S.Fujiwara, M.Fujii; *Int. J. Thermophys*, **21**(2005),965
 - [10] M.Fujii, X.Zhang, H.Xie, H.Ago, K.Takahashi, T.Ikuta, H.Abe, T.Shimizu; *Phys.Rev.Lett*, **95**(2005),065502
 - [11] K.Takahashi, Y.Ito, T.Ikuta, T.Nishiyama, M.Fujii, X.Zhang, A Huczko; *Proc. ATPC*, 159(2007)
 - [12] G.A.Slack; *J.Appl. Phys.* **35**(1964),3460
 - [13] N. Hilmi, K. Takahashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, K.Nagayama, M. Fujii, X. Zhang; *Proc. ATPC* 166(2007)
- [Received Jan.17, 2008, Accepted Mar.31,2008]