

称号及び氏名 博士（工学） 和田 夕紀子（旧姓 岡野）

学位授与の日付 2016年9月25日

論文名 「熱交換型真空計の広帯域化に関する研究」

論文審査委員 主査 秋田 成司

副査 平井 義彦

副査 藤村 紀文

論文要旨

真空・減圧プロセスは基礎研究だけでなく工業的にも非常に広く利用されている。一方でチャンバの形状の複雑化や小型化のため、計測による圧力値と基板近傍の真の圧力が一致しない場合が多々ある。プロセスの精度向上にはチャンバ内の任意の箇所における気体の流れや圧力分布の把握が重要である。このため、局所的な圧力の計測が可能な小型・低消費電力のセンサが必要不可欠となっている。このような要請に対して気体との熱交換を利用した熱交換型真空計は堅牢でかつ小型化が可能なことから有望な候補の一つとして挙げられる。その検出方法は原理的には圧力下限は存在しないが高真空下では熱交換量が著しく低下するため実用的な感度が得られない。低真空側はナノサイズのセンサエレメントを用いることで計測可能となるが従来材料では実現が困難であった。例えばカーボンナノチューブ(CNT)がこれを解決するセンサエレメントとして候補の一つとなる。しかし、CNT一本では熱容量が小さく、熱的特性を実測するのが困難であるなど多くの解決すべき課題がある。

周囲気体との熱交換は、粘性流領域と中間流領域および分子流領域に区分され、その領域の区分には気体の平均自由行程と代表長さとの比、いわゆるクヌーセン数が指標として用いられる。ここで、フィラメント形状の試料においては代表長さが線径となるため、ナノ～マイクロメートルの線径を有するCNTにおいては、従来のマクロな材料における粘性流領域が分子流領域として取り扱えることにより、熱交換量は圧力変化で見積ることができると考えられる。また、フィラメント形状においてもCNT 撚糸のような撚糸構造によりフィラメント表面に形成された凹凸が周囲気体との熱伝達特性に与える影響については論じられていなかった。一方、無限面積の平面間における熱伝達については代表長さを面間隔とした解析は行われてきたが、有限の熱交換面積を有する平面形状のセンサにおいて、代表長さの議論はほとんどされていなかった。

本研究の目的は、CNT から構成されるナノからマイクロメートルスケールにわたる広範囲のフィラメント形状試料およびサブミリメートルの有効熱交換面積を持つ薄膜型試料といったサイズおよび形状の異なる表面を持つ試料において、固体表面と周囲気体との熱交換について、代表長さや熱交換面積の観点から明らかにすることである。さらに、気体分子と表面の熱交換において問題となる固体表面で生じる分子の吸着現象についても検討を行った。これらを明らかにすることによって熱交換型真空計の広帯域化に向けた熱交換型センサの基礎的な特性を議論した。

第 1 章では、本研究の背景、CNT および CNT 燃糸の優位性ならびに研究背景について示すと共に本研究の目的と概要を示した。

第 2 章では、ナノ秒オーダーのパルス電流を加えたジュール加熱時における高速熱過渡応答の計測方法を提案し、一例として直径 60 nm、長さ 2.4 μm の一本の CNT を用いた試料において熱過渡応答を実測した。その結果、熱過渡応答には CNT 自身による 50 ns に満たない高速の応答および電極や基板の 1 μs より遅い応答の二つの時定数が含まれることを示した。試料の到達温度はパルス幅が 1 μs 以上では定常状態の温度と一致した。また、定常状態において印加電力と到達温度の関係からフーリエの法則より熱伝導係数を求め、この熱伝導係数と熱過渡応答特性の時定数から CNT の比熱を算出し、バルク黒鉛の値よりも低い値を得た。さらに、バルク黒鉛の各種パラメータを用いた有限要素法による解析により、実測データにおける高速の応答が CNT 自身の熱過渡応答特性であること、ならびにバルク黒鉛のパラメータが有限要素法を用いた解析において、各種パラメータとして適用できることを明らかにした。さらに、本研究による熱過渡応答計測方法は他のナノスケールの極めて速い熱緩和時間を持つ系の解析に有意義であることを示すと共に、一本の CNT の熱的特性がナノスケールの流量計や熱量計などに応用するには極めて重要であることを明らかにした。

第 3 章では、宙吊り構造の単層ナノチューブ(SWNT)を用いた電界効果トランジスタ(SWNT-FET)において、その特性の周囲気体から及ぼされる影響をチャンネルの SWNT 表面における熱交換および化学吸着の観点から検討した。真空下では SWNT-FET は両極性を示し、電位中性点近傍のゲートバイアスの条件において、電気的抵抗の温度係数(TCR)は -10000 ppm/K 程度となり、金属材料である白金やニッケルよりも大きな値が得られた。簡単な一次元の熱伝導方程式により、このような低いゲートバイアス電圧の場合にはチャンネル中央部の CNT 温度は 0.04-0.4 $^{\circ}\text{C}$ と見積もられた。さらにこの条件では、気体やそれに含まれるごく微量の水分と CNT 表面における電荷交換によりチャンネルコンダクタンスが圧力に対して増加することを見出した。SWNT 表面に吸着する気体分子密度はラングミュア吸着等温式の関係から求められることを示し、大気圧下において見積った気体分子密度が単純に圧力から期待される吸着分子密度に比べてはるかに小さいことを示した。この結果より SWNT 上に吸着したチャンネルコンダクタンスに影響を与える荷電粒子が少量であり、多くは電氣的に中性の窒素ガス分子であったと考えられる。一方、チャンネル電流が飽

和するような高いゲートバイアス電圧の条件においては、チャンネル中央部の **CNT** 温度が **60–250°C** となることから気体との熱交換が特性に影響を与えることを明らかにした。以上の結果より、宙吊り構造の **SWNT-FET** は従来から提案されている化学センサとしてのみならず、ゲートバイアスの条件により周囲との熱交換を検出するナノスケールの気体センサとして適用できることを示した。

第 4 章では、ジュール加熱した **CNT** 撚糸において、撚糸表面に形成された筋状のナノスケールの凹凸が熱伝達特性に与える影響について明らかにした。熱交換を含めた熱遷移について、一次元の熱伝導方程式を用いて周囲気体との熱交換の有無それぞれの場合について解析し、印加電流と微分抵抗の関係から熱伝導率および熱伝達係数を算出できることを見出した。熱伝導率については **CNT** 撚糸においてはその充填密度が高い方が高い値を示した一方、密度が 2 倍程度の炭素の連続体であるカーボンファイバー(**CF**)よりも **CNT** 撚糸の方が高くなった。これは、**CF** 内部には熱伝導を妨げる多くの欠陥が存在することを示しているだけでなく、**CNT** 撚糸内部における熱伝導が個々の **CNT** の軸方向のみならず **CNT** 同士の接触界面でも効率的に行われていることを示している。気体への熱伝達係数に対する **CNT** 撚糸の表面構造の寄与を調べるために、気体の圧力依存性を表面の平滑な **CF** と比較した。分子流領域においては、熱伝達係数は気体圧力に比例する **CNT** 撚糸(もしくは **CF**)表面に衝突する気体分子数に影響される。一方、粘性流領域では、気体の熱伝導率は圧力と無関係になり、気体の熱伝達係数は表面構造のみに依存し、実効的な表面積によって熱交換量が決定される。この領域における **CNT** 撚糸の熱伝達係数は **CF** の約 2 倍となり、複雑な表面構造の影響により **CNT** 撚糸の実効的な熱交換面積が **CF** の 2 倍であること示している。この結果から概算される **CNT** 撚糸の実効的な熱交換面積より、撚糸内部の空隙は熱交換に寄与しないことが明らかとなった。熱伝達係数の圧力依存性が乏しくなるクヌーセン数から求めた熱交換に寄与する実効的な線径は、**CNT** 撚糸においてマクロな繊維径よりもはるかに小さいことがわかった。これは、**CNT** 撚糸の複雑な表面構造に起因すると考えられる。このような実効的な面積の増大と小さな線径は熱交換型センサへの応用において、それぞれ感度の向上と測定領域の拡大に寄与する。また、一般的に気体のガス種が異なる場合、気体との熱交換係数は気体の熱伝導率に支配されるが、**CNT** 撚糸の場合は気体の熱伝導率の違いのみで熱伝達係数のガス種依存性が説明できなかった。この結果は、フィラメント表面に筋状の凹凸を持つ **CNT** 撚糸では、ガス分子の表面吸着にともなう熱交換過程がガス分子の種類により異なることを示唆した。

第 5 章では、二次元平面と見なせる薄膜型センサと気体との熱伝達特性を、実測データと有限要素法による計算結果との比較から解析した。薄膜型センサは **TCR** が大きな薄膜材料であるタンタル-アルミニウム複合窒化物薄膜とポリイミドフィルム基板から構成した。有限要素法の解析により薄膜型センサ面内の温度分布を求めた。また、大気圧近傍では対流の有無によるセンサ表面温度に大きな差がないことを本計算から明らかにした。薄膜表面温度 **150°C** における気体圧力依存性の実験結果をもとに、熱伝達特性を従来の白金細線

を用いたピラニセンサと比較した。その結果、熱伝達係数の周囲気体による圧力依存性についてクヌーセン数を用いて議論する際、薄膜型センサにおける代表長さはピラニセンサのように線径ではなく、表面温度分布で規定される高温部分の幅で説明でき、長方形の場合には長辺と短辺に相当する二つの代表長さが相当することを示した。このように、無限平面では平板間隔で決定される代表長さが、サブミリメートルサイズの薄膜ではセンサの温度分布で決定されることを見出した。以上の結果より、従来はほとんど議論されていなかった有限の熱交換面積を持つ薄膜型センサにおいて、周囲気体との熱交換をクヌーセン数の観点から明らかにした。さらに、薄膜型センサにおいては、熱伝導方式では圧力依存性の検出が困難であった 10^{-2} Pa 以下および 10^3 Pa 以上においてもセンサ出力に圧力依存性が見られた。前者は従来の白金細線よりも大きな TCR、後者はセンサ表面構造による熱伝達特性への寄与を示唆した。

第 6 章では、本研究で得られた結果をまとめ、結論および今後の展望について述べた。

審査結果の要旨

本論文は、熱交換型真空計の広帯域化を目的とし、ナノからマイクロメートルスケールにわたる広範囲のフィラメント形状試料およびサブミリメートルの有効熱交換面積を持つ薄膜型試料において、固体表面と周囲気体との熱交換について研究を行ったもので以下の成果を得ている。

1) ナノ秒オーダーのパルス電流を加えたジュール加熱時における高速熱過渡応答の計測方法を提案し、一本のカーボンナノチューブ (CNT) の 50 ns 以下の高速熱過渡応答の実測に成功した。定常状態で測定された熱伝導率と熱過渡応答特性の時定数から一本の CNT の比熱の測定に成功した。本研究によるこれらの結果は、一本の CNT の熱的特性を用いたナノスケールの流量計や熱量計などに応用するには極めて重要である。

2) 宙吊り構造の単層ナノチューブ (SWNT) を用いた電界効果トランジスタ (SWNT-FET) において、その特性の周囲気体から及ぼされる影響をチャンネルの SWNT 表面における熱交換および化学吸着の観点から検討した。その結果、宙吊り構造の SWNT-FET は化学センサとしてのみならず、周囲との熱交換を検出するナノスケールの気体センサとして応用できることを示した。

3) CNT を撚糸状に加工した CNT 撚糸において、周囲気体への熱伝達特性を明らかにした。CNT 撚糸の気体への熱伝達係数は複雑なナノスケールの表面構造の影響により、実効的な熱交換面積が 2 倍、熱交換に寄与する実効的な線径もマクロな繊維径よりもはるかに小さくなることがわかった。このように CNT ナノ複合材料により、熱交換型センサの感度の向上と測定領域の拡大に重要な役割を果たす実効的な面積の増大と代表長さの微細化が実現できることを明らかにした。

4) 二次元平面と見なせる薄膜型センサと気体との熱伝達特性を，実測データと有限要素法による計算結果との比較から解析した．その結果，薄膜型センサにおける気体の平均自由行程に対する代表長さは，表面温度分布で規定される高温部分の幅で説明できることを明らかにした．この研究成果は薄膜熱交換型真空計の広帯域化に関する設計指針を与える．

以上の諸成果は，熱交換型真空計の広帯域化に関する技術に関し重要な知見を与えるとともに，実用化へ向けた有益な情報を提供した独創的な研究であり，電子物理工学分野に貢献するところ大である．また，申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである．