

ナノカーボン材料における熱伝導の構造依存性

檜崎, 将弘

<https://doi.org/10.15017/2534425>

出版情報 : 九州大学, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



ナノカーボン材料における熱伝導の 構造依存性

博士（工学） 学位論文

九州大学大学院 工学府航空宇宙工学専攻

檜崎 将弘

令和元年 7 月

目次

第1章	序論	1
1.1.	概要	1
1.2.	ナノカーボン材料における熱伝導	2
1.3.	ナノカーボン材料における熱伝導の欠陥依存性	3
1.4.	ナノカーボン材料における熱伝導の長さ依存性	4
1.5.	化学的に修飾したグラフェンにおける熱伝導	6
1.6.	集束イオンビーム（FIB）の概要	7
1.6.1.	FIB 照射の様子	7
1.6.2.	FIB の影響範囲の広がり	9
1.7.	研究目的・内容	10
1.8.	論文の構成	11
第2章	近傍で FIB を照射したときの Pt ホットフィルムの物性変化	12
2.1.	概要	12
2.2.	試料作製	12
2.3.	実験系	15
2.4.	計測原理	16
2.4.1.	電気抵抗率	17
2.4.2.	熱伝導率	18
2.5.	ホットフィルムの諸元と FIB の照射条件	19
2.6.	FIB 照射領域をホットフィルムに近づける実験	20
2.7.	FIB 照射領域をホットフィルムから遠ざける実験	25
2.8.	電気抵抗率とホットフィルム中の Ga イオンの密度の関係	27
2.9.	近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの熱伝導率	31
2.10.	結論	32
第3章	FIB 照射した炭素ナノ繊維（CNF）の熱抵抗のその場計測	33
3.1.	概要	33
3.2.	CNF の透過型電子顕微鏡観察	33
3.3.	ラマン分光法による特性評価	39
3.4.	実験系	40
3.5.	計測原理	41
3.6.	センサの検定	43
3.7.	FIB を照射した CNF の熱抵抗のその場計測	46
3.8.	考察	49
3.9.	結論	53

第4章	フッ化単層グラフェン (FSLG) の熱伝導率の計測	54
4.1.	概要	54
4.2.	FSLG とセンサの作製	54
4.3.	ラマン分光法による特性評価	58
4.4.	実験系	61
4.5.	計測原理	65
4.5.1.	FSLG の熱伝導率	65
4.5.2.	Au ホットフィルムの熱伝導率	66
4.6.	FSLG の熱伝導率の導出	67
4.6.1.	ホットフィルムの通電加熱実験	67
4.6.2.	ANSYS を用いた電位解析	70
4.6.3.	MSC Marc/Mentat を用いた熱伝導解析	73
4.6.4.	接触熱抵抗の考慮	77
4.7.	考察	81
4.8.	結論	83
第5章	総括	84
	謝辞	86
	参考文献	87

List of figures

Figure 1.1 Schematic illustrations of (a)graphene and (b)CNT [40].	2
Figure 1.2 (a)Schematic illustration of SLG with different types of defect [6] and (b)Dependence of thermal conductivity of SLG irradiated with electron beam on density of defects (the plots are experimental results.) [13].	4
Figure 1.3 Experimentally measured length dependent thermal conductivities of (a)SWCNT [24] and (b) SLG [7].	5
Figure 1.4 Schematic illustrations of the experiments in which length dependence of thermal conductivity of MWCNT was studied. In (a), trimethyl methylcyclopentadienyl platinum was used to control the characteristic length [75]. In (b), FIB was used to control the characteristic length [15].	6
Figure 1.5 Experimental results of [14]. (a) Raman spectra of oxygen plasma treated graphene with different absorbed laser power. (b) Thermal conductivities of oxygen plasma treated graphene with different defect concentration. The inset is the G peak frequency shift as a function of the absorbed laser power.	7
Figure 1.6 Schematic illustration of FIB beam moving.	8
Figure 1.7 Experimental results of [89]. (a) Raman mapping of I_D/I_G from graphene carved by FIB irradiation. The carved area is a rectangle-like area on the upper right of the image. (b) I_D/I_G plots as a function of distance from the carved area, which is indicated by two dashed white arrows in (a).	10
Figure 2.1 Schematic illustration of fabrication process of a suspended Pt thin-film sensor.	14
Figure 2.2 Schematic illustration of measurement in the SEM chamber.	15
Figure 2.3 SEM image of a Pt thin-film sensor.	16
Figure 2.4 Schematic illustration of sensor calibration.	17
Figure 2.5 Schematic illustrations of (a) electrical resistance vs. heating power and (b) electrical resistance vs. temperature.	17
Figure 2.6 Schematic illustration of FIB irradiated area approaching a Pt hot film.	20
Figure 2.7 SEM image of a sensor and FIB irradiation traces.	21
Figure 2.8 Measured relationship between electrical resistances and heating power of the hot film H1 after each FIB irradiation.	22
Figure 2.9 Measured electrical resistivities of Pt hot films after FIB irradiations at different distances from the hot films when the irradiation areas were approached to the hot films. Data for the hot film H1 under condition A (circles), hot film H2 under condition B (squares), and hot film H3 under condition C (triangles) are shown.	23
Figure 2.10 Increase of electrical resistivity caused by FIB irradiations at each distance when the	

FIB irradiation area approached the hot films.....	23
Figure 2.11 Schematic illustration of possible causes of broad lateral influences of FIB irradiation. ① Wide skirts of FIB, ② scattering by residual gas, and ③ scattering at substrate.	24
Figure 2.12 Schematic illustration of FIB irradiated area leaving from Pt hot film.....	25
Figure 2.13 Comparison between the measured electrical resistivities when the FIB irradiation area approached (open circle, square, and triangle) and left from (solid diamond) the hot films.	26
Figure 2.14 Comparison between the increase of electrical resistivities when the FIB irradiation area approached (open circle, square, and triangle) and left from (solid diamond) the hot films.	26
Figure 2.15 Schematic illustration of FIB irradiation at the position 1 μm away from a hot film.	27
Figure 2.16 Measured electrical resistivity of the Pt hot film H4, H5 and H6 after FIB irradiations under condition A, B and C, respectively. The intrinsic electrical resistivities of these hot films are also plotted.	29
Figure 2.17 Beam profiles (ion dose as a function of lateral distance) for four different system background pressures. The location of the FIB pattern is indicated by the dark bar on the left [88].	29
Figure 2.18 Measured electrical resistivities as a function of Ga ion density in the hot film assumed using reported data [88]. The dotted line is the least-squares fitting curve obtained from eq. (2-12).	30
Figure 2.19 Measured electrical resistivities of the Pt hot film H1 under condition A (open circles), and H4 under condition A (solid diamonds). The dotted lines were estimated using eq. (2- 12). The dashed-dotted line shows X modified to match with the experimental results of H1.	30
Figure 2.20 Thermal conductivity of the Pt hot film H7 when FIB was irradiated in the vicinity of it.....	31
Figure 3.1 TEM image of a pristine CNF ($\times 20000$).....	34
Figure 3.2 TEM image of a pristine CNF ($\times 300000$).....	35
Figure 3.3 Schematic illustration of the CNF based on the TEM observation. The CNF is made of many individual graphitic fibers intertwining each other. The two anisotropies: the gaps between each graphitic fiber and interlayers between the graphitic layers become thermal resistances.	36
Figure 3.4 (a) Schematic illustration of a CNF on a TEM grid and FIB irradiation area. (b) TEM image of a FIB irradiated CNF (tilted by 56°) ($\times 80000$). The original structure of the CNF based on the graphitic structure was collapsed by the FIB irradiation. The dashed line	

represents the approximate boundary between the crystalline and amorphized part. The white rectangle in (b) is the approximate area of the boundary between the crystalline and amorphized part shown in Fig. 3.5.	36
Figure 3.5 TEM image of the approximate boundary region between the crystalline and amorphized parts of the CNF ($\times 300000$). The insets on the upper right and lower right are the schematic illustrations of the crystalline and amorphized structures respectively. There are many graphitic structures on the crystalline part side (e.g. the area covered with red). Although the image is blurred, the difference between the crystalline and amorphized parts was clearer in the microscope. In the crystalline part, the structures of multi-layer graphene are still visible. However, almost no such crystalline structures are visible in the amorphized part. The crystalline part is observed to have some amorphized parts compared to the image of the pristine CNF (Fig. 3.2) because there are the amorphized parts over the crystalline parts as illustrated in Fig. 3.6.	37
Figure 3.6 Schematic illustrations of the way to estimate the cross-sectional area of amorphized part (a) before tilted and (b) after tilted by 56°	38
Figure 3.7 Raman spectrum of the CNF.	39
Figure 3.8 Schematic illustration of measurement in the SEM chamber.	40
Figure 3.9 Schematic illustration of T-type method.	42
Figure 3.10 Schematic illustrations of relationships (a) electrical resistance vs. heating power and (b) electrical resistance vs. temperature.	43
Figure 3.11 Measured electrical resistance vs. heating power.	44
Figure 3.12 Electrical resistance vs. temperature.	44
Figure 3.13 Temperature coefficient of electrical resistance vs. temperature.	45
Figure 3.14 Thermal conductivity vs. temperature.	45
Figure 3.15 SEM image of the CNF handled with a tungsten probe	46
Figure 3.16 SEM image of the CNF on a Pt hot film.	47
Figure 3.17 Temperature increase of the hot film estimated using measured electrical resistances vs. heating power of the hot film with CNF (solid circle) and without CNF (open circle).	47
Figure 3.18 Schematic of the in-situ thermal measurement of the CNF defected by FIB.	48
Figure 3.19 Thermal resistances of the CNF defected by FIB before (red circle) and after the correction of the effect of FIB irradiation in the vicinity of the hot film.	48
Figure 3.20 Schematic illustration of the thermal-circuit model of the CNF. (a) Before FIB irradiation, the total thermal resistance of the CNF was R_{0th} . (b) After the first FIB irradiation, the CNF was divided into three different-lengths parts L_1 , L_d , and L_4 . The total thermal resistance of the CNF can be expressed as $R_{1st} = R_1 + R_d + R_4$. (c) Similarly, after the n th FIB irradiation, the total thermal resistance of the CNF can be expressed as $R_{nth} = n(R_1 + R_d) +$	

R_{5-n}	51
Figure 3.21 Thermal conductivities of CNF obtained under assumption (i) (solid blue squares) of diffusive phonon transport and assumption (ii) (open blue squares) of quasi-ballistic phonon transport as a function of characteristic length. The dashed lines were drawn to guide the eyes.	52
Figure 4.1 Schematic illustration of the fabrication process (①~⑥) of a Au thin-film sensor and FSLG.....	56
Figure 4.2 Schematic illustration of the fabrication process (⑦~⑩) of a Au thin-film sensor and FSLG.....	57
Figure 4.3 SEM image of a suspended Au hot film sensor and partially suspended SLG.	57
Figure 4.4 SEM image of a suspended Au hot film and completely suspended SLG.	58
Figure 4.5 SEM image of FSLG1 bridged between a Au hot film and heat sink.	59
Figure 4.6 SEM image of FSLG2 bridged between a Au hot film and heat sink.	59
Figure 4.7 Raman spectrum of a pristine SLG.	60
Figure 4.8 Raman spectra of FSLG1 and FSLG2.....	60
Figure 4.9 (a) Photo of the experimental apparatus in the SEM chamber. The white rectangle shows a substrate on which Au thin-film sensors are. (b) Schematic illustration of the substrate. The red triangle corresponds to (c). (c) Schematic illustration of a Au thin-film sensor and FSLG. The two Au electrodes were connected to the electrical measurement equipment via the two Au thin-film island and two Au wires as illustrated in Figure 4.11.	62
Figure 4.10 SEM image of the two Au wires connected to the two Au electrodes respectively.	63
Figure 4.11 Schematic illustration of the experiment.....	63
Figure 4.12 SEM image of FSLG and a Au hot film.....	64
Figure 4.13 Schematic illustrations of the T-type method. The profiles of the Au hot film show their temperature distributions (a) with FSLG and (b) without FSLG. The average temperature change in the hot film was measured by detecting its electrical resistance change. Then, the heat flux through the FSLG can be calculated based on the three-dimensional thermal conduction analysis.....	65
Figure 4.14 Measured electrical resistance vs. heating power when the temperature of the stage is 300 K. The open black circles are for the case without FSLG1, and the solid black circles are for the case with FSLG1.	69
Figure 4.15 SEM image after cutting the FSLG by a FIB irradiation.	69
Figure 4.16 (a) Optical microscope image of a Au thin-film sensor on which the Au wires were wirebonded. (b) The two-dimensional model for the electrical potential analysis, which corresponds to the area surrounded by the white lines in (a). (c) Schematic illustration of the	

relationship between electrical resistance and heating power.	71
Figure 4.17 Electrical resistance of the hot film vs. heating power when the temperature of the stage is 300 K. The open black circles are for the case without FSLG1, and the solid black circles are for the case with FSLG1.	72
Figure 4.18 SEM image of the Au thin-film sensor and FSLG. The Au thin film was supported on the SiO ₂ /Si substrate in the regions covered by the white diagonal lines.	73
Figure 4.19 Distribution of non-dimensional temperature increase of the Au thin film sensor calculated by the thermal conduction analysis. The inset shows the lines from which the average temperature increase of the hot film was calculated.	74
Figure 4.20 Thermal conductivities of the Au hot films for FSLG1 (solid blue circle) and FSLG2 (solid red circle) when the temperatures of the heat sinks were 300 K, 310 K and 320 K, respectively.	74
Figure 4.21 Temperature distribution maps of the Au thin-film sensor (a) with FSLG1 and (b) without FSLG1.	76
Figure 4.22 Difference of average temperature of the hot film between with FSLG1 and without FSLG1.	77
Figure 4.23 Schematic illustrations of a contact part of a hot film and FSLG to obtain thermal contact resistance based on fin model. (a) Cross section of the hot film and FSLG. (b) Temperature distribution of the hot film and FSLG in x direction. (c) Control volume in FSLG. (d) Cross section of the hot film and FSLG to show the heat flow from the bottom surface of hot film to FSLG ($x=L$).	80
Figure 4.24 Temperature dependence of thermal conductivities of FSLG1 (solid blue circle) and FSLG2 (solid red circle). The thermal conductivities of the suspended SLG [5] (open yellow triangle) measured by Raman thermometry and suspended SLG [8] (open green circle) measured by the same T-type method are shown together.	81

List of tables

Table 1.1 Conditions of FIB irradiation.....	8
Table 2.1 Dimensions of Pt hot films and FIB irradiation conditions.	19
Table 2.2 FIB irradiation conditions.	19
Table 4.1 Measured voltages, and the averages and errors.	67
Table 4.2 ΔR and ΔT for FSLG1.....	72
Table 4.3 Calculation condition for FSLG1.	75

第1章 序論

1.1. 概要

代表的なナノカーボン材料である、グラフェン(図 1.1(a))とカーボンナノチューブ(Carbon nanotube: CNT)(図 1.1(b))は、室温においてダイヤモンドと同程度の熱伝導率(～数千 $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$)をもつことが報告されており[1–9]、例えば、高発熱密度化の進む電子デバイスにおける熱問題の解決への応用が考えられる[10–12]。しかし、グラフェンやCNTでは、その構造中に欠陥や不純物が少量でも存在すると熱キャリアであるフォノンが散乱され、熱伝導率が低下する[8, 13–19]。また、ナノ材料の熱伝導率は、その材料の大きさによってもフォノンの自由行程が制限されるために変化する[7, 15, 17, 20–24]。構造に依存する熱伝導を正確に把握することは、デバイスへ応用する際の最適な熱設計のために必要不可欠である。しかし、多層CNT(Multi-walled carbon nanotube: MWCNT)や炭素ナノ繊維(Carbon nanofiber: CNF)をはじめ原子数の多い材料では、比較的安価なため工業的に重要であるにもかかわらず、構造に依存する熱伝導に関する研究は少ない。

さらに、グラフェンを化学的に修飾することで電気的特性[25–32]や濡れ性[33–36]を制御する研究が行われている一方で、その際の熱物性に関する実験的な報告はほとんど存在しない。これまでに、ナノカーボン材料の構造を変化させることでフォノンによる熱伝導を制御し、熱整流技術[37, 38]や熱電変換技術[39]への応用につながる実験的な研究は行われてきたが、化学的な修飾を利用することで、熱制御技術のさらなる発展が期待される。しかし、化学的に修飾されたナノカーボン材料の熱伝導に関する研究は、依然として理論的な研究が大きく先行しているのが現状である。

ナノカーボン材料の構造に依存する熱伝導に関する実験的な研究にとって課題となるのが、ナノスケールで材料の構造を変化させ、さらに熱計測を行うという実験技術の創出である。そこで、集束イオンビーム(Focused ion beam: FIB)による局所的な加工技術や XeF_2 ガスによる化学修飾と、金属薄膜センサによる熱計測技術を組み合わせることで、ナノカーボン材料の構造を変化させ、その熱伝導を制御する研究を進めてきた。

本章では、ナノカーボン材料の構造に依存する熱伝導とその実験的な検証手法、その問題点について述べ、本研究で用いる FIB の問題点について説明した後、本研究の目的と本論文の構成を記す。

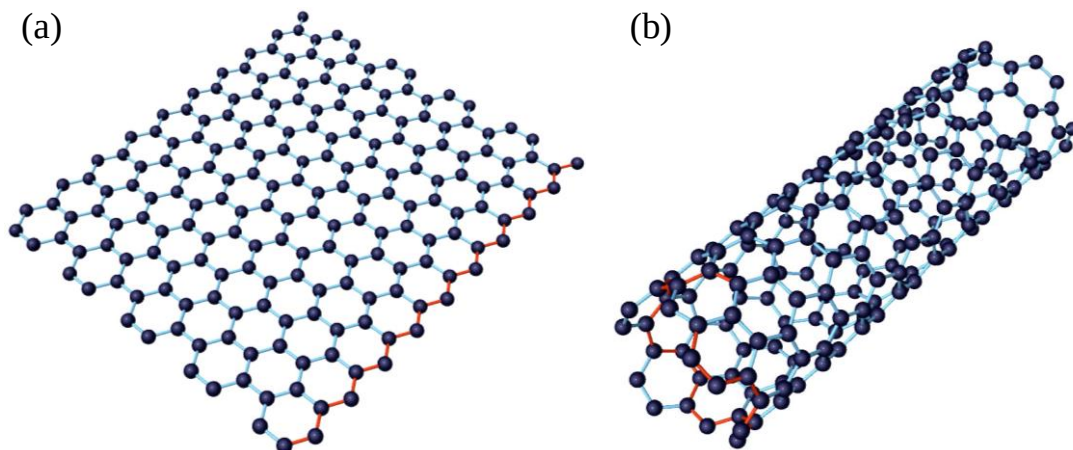


Figure 1.1 Schematic illustrations of (a)graphene and (b)CNT [40].

1.2. ナノカーボン材料における熱伝導

Iijima らによって、1991 年に MWCNT[41]が、1993 年には単層 CNT (Single-walled carbon nanotube: SWCNT) [42]が発見された後、2001 年に単一のものとしては初めての MWCNT の熱伝導率計測が Kim らによって行われた[1]. Fujii らによる第 2 報では直径の大きさに依存することも併せて報告された[2]. [1, 2]では、微小電気機械システム (Micro electro mechanical systems: MEMS) によって作製した Pt 薄膜から成るヒーター兼測温抵抗体上に MWCNT を配置し、熱計測を行っている. その後も単一の CNT の熱伝導率は相次いで計測され、値の幅は広いものの基本的には高い熱伝導率をもつことが報告されている[1–3, 18, 43–48]. 応用を目指した研究には、フィラー材として高熱伝導複合材を開発する研究[49, 50]や、冷媒に混入することで、熱交換器の性能向上につながる可能性のある研究[51]が挙げられる.

グラフェンに関しては、2004 年に Novoselov と Geim らがグラフェンの機械的剥離に成功した[52]後、2008 年に初めて単層グラフェン (Single layer graphene: SLG) の熱伝導率計測結果が Balandin らによって報告された (室温での熱伝導率は約 $5300 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [4]. ここでは、 SiO_2/Si 基板上に SLG の架橋構造を作製し、ラマンスペクトルの G ピークシフトの温度依存性を用いて熱計測を行った. その後も二次元材料であることからデバイスの製作プロセスに組み込みやすいことも相まって、SLG の熱伝導率計測の報告は続いた[4, 5, 7, 8, 38, 53–57]. 初期には、試料作製が比較的容易なラマン分光法による計測[4, 5, 53, 54]が多かったが、金属薄膜センサを用いた計測[7, 8, 38, 55–57]も行われるようになってきている. また、デバイスの発熱部と放熱部をグラフェンで接続する研究[58]や、フィラー材として除熱機構への応用を目指す研究[59–61]も行われている.

CNT とグラフェンが高い熱伝導率を有する要因としては、軽い炭素原子同士が強力な sp^2 混成軌道によって結合した六員環が二次元的に連なった構造 (すなわちグラフェン) を基本構造としていることが挙げられる[3, 9, 62, 63].

1.3. ナノカーボン材料における熱伝導の欠陥依存性

ナノカーボン材料は一般的に作製の過程で構造中に欠陥や不純物が混入するため、構造によって熱物性がどのように変わるかを理解しておく必要がある。一般に、欠陥や不純物が構造中に存在する（図 1.2 (a)）と、熱キャリアであるフォノンが散乱され、その平均自由行程が短くなるために熱伝導率は低下する。数値計算によって、SWCNT に空孔欠陥が 0.625% 存在すると熱伝導率が最大で 90% 低下すること[17]や、1.1% の空孔欠陥を有する SLG の熱伝導率は欠陥が無いの場合と比べて約 95% 低いこと[19]をはじめ、SWCNT や SLG における少量の欠陥が熱伝導率を大きく低下させることが報告されている[64–66]。また、SLG における欠陥の量や位置を最適化することで、熱電効率の向上を目指す研究も行われている[67]。実験によっては、SLG に電子線を照射することで欠陥を導入し、その欠陥の密度をラマン分光法で評価することで、熱伝導率と欠陥の密度の関係が導かれている[13]（図 1.2 (b)）。ここでは実験結果と、それと並行して行われた数値計算結果がよく一致しており、約 $20 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ の欠陥が存在すると熱伝導率は約 78% 低下している。また、FIB 照射で SLG にナノサイズの穴を作ることによって熱伝導率を約 42% 低下させた計測結果も報告されている[8]。さらに、基板に支持された SLG に FIB を照射し、空孔率を約 4.91% にした場合には、熱伝導率は約 80% 低下している[68]。

一方で、MWCNT のような原子数の多い材料は、計算コストが高いために数値計算では扱われておらず、実験的な研究に限られる。MWCNT を透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) で観察すると欠陥が導入され、欠陥の量は定量化できていないものの、熱コンダクタンスが 39% 低下する計測結果が得られている[18]。また、熱酸化することで MWCNT の外層を体積当たり 2.8% 掘削すると、熱酸化していない MWCNT と比べて熱伝導率が 74% 低下した結果も報告されている[16]。さらに、FIB で局所的に MWCNT をアモルファス化することで熱コンダクタンスが 41% 低下した計測結果も報告されている[15]。しかしながら、FIB を用いた研究以外では任意に欠陥を導入し、熱計測を行った例が無く、MWCNT や CNF をはじめ原子数の多い材料における熱伝導の欠陥依存性は更なる実験的研究が必要である。

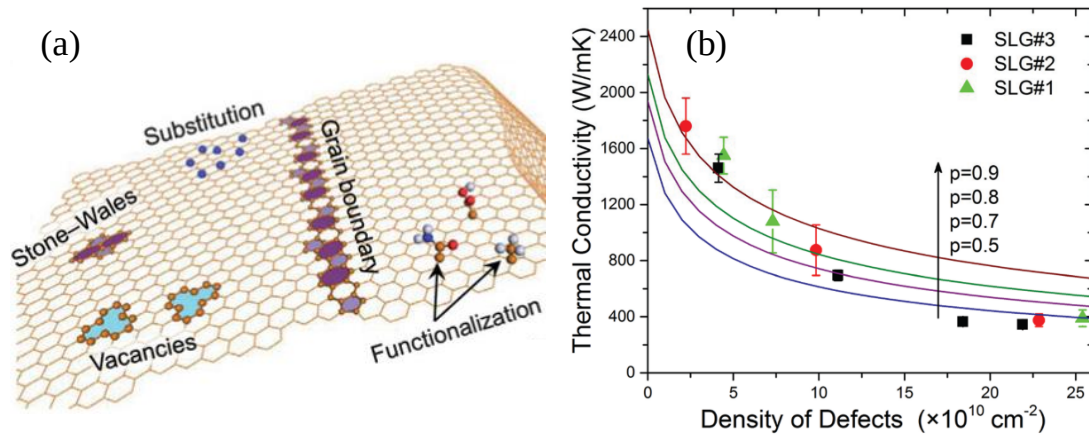


Figure 1.2 (a)Schematic illustration of SLG with different types of defect [6] and (b)Dependence of thermal conductivity of SLG irradiated with electron beam on density of defects (the plots are experimental results.) [13].

1.4. ナノカーボン材料における熱伝導の長さ依存性

ナノカーボン材料は他のナノ材料と同様に、材料自体の長さによってもフォノンの平均自由行程（Phonon mean free path: PMFP）が制限されるため、熱伝導率の長さ依存性も調査する必要がある。

グラフェンや CNT における熱伝導では、フォノンによる寄与が支配的である[9, 69–71]。フォノンとは、格子振動を量子化したものである。気体分子運動論から、フォノンによる熱伝導率は、

$$k = \frac{1}{3} c v l_{\text{PMFP}} \quad (1-1)$$

と表される[72]。ここで、 c はフォノンの比熱、 v はフォノンの平均速度、 l_{PMFP} はフォノンの平均自由行程である。材料の代表長さ L がフォノンの平均自由行程よりも十分に長い場合 ($L \gg l_{\text{PMFP}}$) には、フォノンは互いに衝突しながら材料中を伝播し、 l_{PMFP} は L に寄らず、式(1-1)より熱伝導率は材料の代表長さには依存しない（拡散的熱輸送）。一方、材料の代表長さがフォノンの平均自由行程と同程度の長さとなる場合 ($L \sim l_{\text{PMFP}}$) には、自由行程の長いフォノンはフォノン同士で散乱することなく、材料の界面に到達し、界面で散乱される（弾道的熱輸送）。この場合、フォノンの平均自由行程は材料の代表長さによって制限されることになり、これが熱伝導率の長さ依存性につながる。

SWCNT については、長さ 404 nm までの弾道的熱輸送[20]や、ナノオーダーからマイクロオーダーに長さが変わること、弾道的熱輸送から拡散的熱輸送への変遷が理論研究によって報告されている[17, 21, 22]。実験的にも、長さが 10 μm 程度になると熱伝導率が一定の値になることが報告されている[24]（図 1.3 (a)）。また、熱輸送モデルに問題があるために

データは注意して扱うべきとのコメントがついてはいるものの[73]、長さ約 2 μm から約 1 mm の間で、一貫して長さに対して熱伝導率は増加するとの報告もある[74]。SLG においても、弾道的熱輸送から拡散的熱輸送への移行は、実験と理論の両面から報告されている[7, 23] (図 1.3 (b))。一方で、MWCNT に関しては、長さ数 μm 程度においてもフォノンの弾道性が存在することが報告されているが[15, 75]、弾道的熱輸送から拡散的熱輸送へ移行する長さ依存性の全貌は明らかになっていない。原子数が多いために数値計算での取り扱いが困難であり、実験的な研究が現在では唯一の手段であると考えられる。ここで課題となるのが、どのように材料の代表長さを制御するかである。

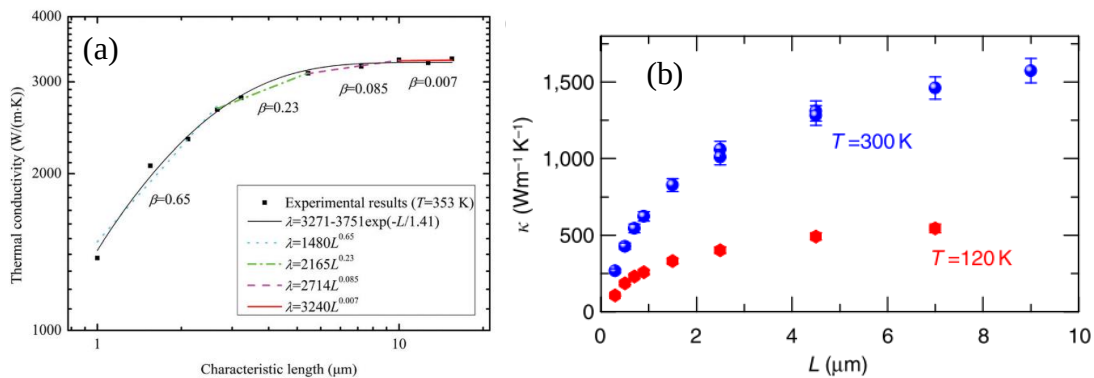


Figure 1.3 Experimentally measured length dependent thermal conductivities of (a)SWCNT [24] and (b) SLG [7].

ナノカーボン材料の熱伝導率の長さ依存性を調査した研究には、複数の熱計測用センサとその上に懸架された SLG のセットを用いたものがある[7]。この研究では各熱計測用センサの上の加熱用の測温抵抗体と計測用の測温抵抗体の間隔がそれぞれの SLG の代表長さとなっている。しかし、長さ依存性の調査には 1 つの試料だけを用いるのが望ましい。なぜならナノカーボン材料には作製時に不可避の欠陥や不純物が含まれており、個体差が計測誤差になるからである。Liu らは、1 本の SWCNT を、幅の異なる架橋構造を複数備えるセンサ上に懸架してラマン分光法で熱計測をする手法、あるいは、ある一定の幅をもつ架橋構造をもつセンサ上に懸架してレーザーの位置を調整しながらラマン分光法で熱計測をする手法で、熱伝導率の長さ依存性を調査した[24]。ただし、この手法では、レーザーの光吸収率が計測に誤差を与える。Lee らは、4 つの測温抵抗体上に 1 本の SWCNT を懸架し、測温抵抗体の間隔を SWCNT の代表長さとした[74]。しかし、ここで用いられた熱伝導モデルには改善の余地があること、また試料が長い場合の輻射による熱損失が考慮されていないことで、データの信頼性に問題がある[73]。MWCNT の熱伝導の長さ依存性に関しては 2 つの報告例がある (図 1.4)。どちらも 1 本の MWCNT と 1 つの熱計測用センサを用いている。Chang らは、2 本の測温抵抗体上に懸架した MWCNT の熱抵抗を計測しつつ、段階的に trimethyl methylcyclopentadienyl platinum を堆積させることで MWCNT と熱浴を接続させ、熱

回路モデルを解析した（図 1.4 (a)）[75]．ただし，この手法では，それぞれの堆積物の熱抵抗や堆積物と MWCNT の接触熱抵抗の差異が大きな計測誤差になると考えられる．Hayashi らは，熱計測用センサ上に懸架した MWCNT に FIB を照射することで局所的に MWCNT をアモルファス化し，フォノンの平均自由行程を制限している（図 1.4 (b)）[15]．しかしながら，FIB は設定した照射領域の外にも影響を与えることが知られており，この影響を補正することで精度の向上が期待される．

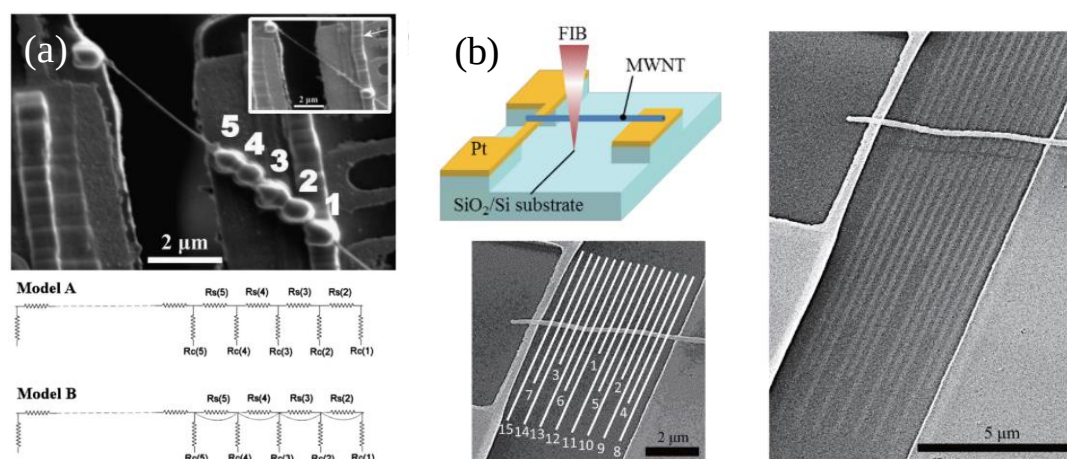


Figure 1.4 Schematic illustrations of the experiments in which length dependence of thermal conductivity of MWCNT was studied. In (a), trimethyl methylcyclopentadienyl platinum was used to control the characteristic length [75]. In (b), FIB was used to control the characteristic length [15].

1.5. 化学的に修飾したグラフエンにおける熱伝導

グラフエンが有する高い電子移動度をはじめとする優れた電気的特性[56, 76]に注目し，トランジスタ[26, 29, 32, 52, 77]やガスセンサ[78, 79]への応用を見据えた研究も行われており，グラフエンを化学的に修飾して機能化したときの物性変化も注目されている[25–32]．また，化学的に修飾することでグラフエンの濡れ性を制御する研究も報告されている[33–36]．機能化した場合には，それによる熱物性の変化を理解することで，デバイス全体の熱設計を最適化できるようになる．しかしながら，化学的に修飾したグラフエンの熱物性に関する実験的な報告は極めて少ない．これは，化学的に修飾したグラフエンを作製し，かつ熱計測をするのが難しいからである．これまで，グラフエンは高い熱伝導率をもつとの研究報告に加え，基板[80, 81]，層数[82, 83]，同位体[54]，しわ[5]，穴による影響[8, 13]，長さ[7]や幅[57]への依存性が実験的に報告されてきた．一方で，化学的に修飾したグラフエンの熱伝導率計測の実験報告例は 1 件しか存在しない[14]．文献[14]では，CVD 成長で作製した SLG に， O_2 プラズマによって酸素を含む官能基を結合させたとき，また空孔欠陥を導入したと

きの熱伝導率をラマン分光法によって計測している．G ピークと D ピークの強度比を調べることで，酸素を含む官能基や空孔欠陥の密度を導出し，熱伝導率と関連付けている（図 1.5）．350 K で $3500 \pm 320 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ だった熱伝導率は， O_2 プラズマによって修飾された後には，欠陥密度の増加に伴って低下した．しかしながら，化学的に修飾されたグラフェンのラマンスペクトルのピークは通常のグラフェンほどは鮮明ではなく [25, 26]，温度によるラマンシフトの計測は温度感度が低くなる．数値計算では，水素 [84, 85] や酸素 [63]，フッ素 [86] で修飾されたときのグラフェンの熱伝導率の変化が報告されており，実験においても，例えば，金属薄膜センサを用いた温度感度の高い計測が期待される．

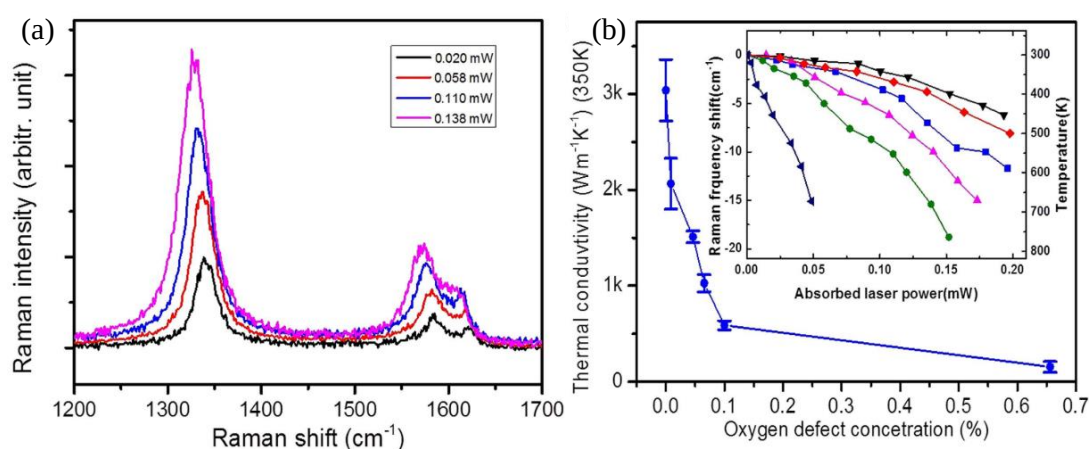


Figure 1.5 Experimental results of [14]. (a) Raman spectra of oxygen plasma treated graphene with different absorbed laser power. (b) Thermal conductivities of oxygen plasma treated graphene with different defect concentration. The inset is the G peak frequency shift as a function of the absorbed laser power.

1.6. 集束イオンビーム（FIB）の概要

本研究では，ナノカーボン材料の微細加工に Ga イオンの FIB を用いる．FIB とは，細く集束させたイオンビームによって試料を加工できる装置であり，マイクロ・ナノオーダーの加工の際には強力なツールとなる．しかし，簡便な微細加工が可能になる一方で，加工領域外にもある程度の影響を与えることが知られている [87–89]．以下に FIB 照射がどのように行われるか，そして FIB の影響範囲の広がりについて述べる．

1.6.1. FIB 照射の様子

FIB 照射の際には，加速電圧，ドーズ量，ビーム電流，Dwell time，照射時間，照射面積，オーバーラップ値などを設定する．このうち，単位面積あたりに何クーロンのイオンが照射されるかを表すドーズ量 D はビーム電流 I_{beam} ，照射時間 t ，照射面積 $A_{irradiation}$ と関係があ

り，式(1-2)のように表される．

$$D = \frac{I_{beam}t}{A_{irradiation}} \quad (1-2)$$

表 1 には，本研究で用いた FIB 照射条件の一例を示しており，30 kV で Ga イオンを加速し，ビーム電流 1.6 pA で，100 nm×20 μm の面積に，15.9 秒間照射することで 10.00 pC/μm² のドーズを与えることを意味している．ただし，この照射時間には安定した照射のためのシステムウェイトの時間も含まれており，照射時間は参考程度となる．試料に照射されるビームは，二次元的に見ると，ビーム電流によって決定されるビーム径（1.6 pA では 7.1 nm）をもつ円形である．この円形のビームを dwell time と呼ばれる規定時間だけ一点に滞在させて照射し，規定時間が経過すると，オーバーラップ値に従ってビームを移動させて，再び dwell time の間一点に滞在させ照射する．これを繰り返して，設定した照射面積を埋めていくようにビームを照射する（図 1.6）．ただし，ビーム電流，すなわちイオンの照射数はガウス分布に従う 3 次元的な分布をもっており，本研究で用いた FIB 装置ではビーム電流の 68 %が含まれる区間をビーム径と定義している．

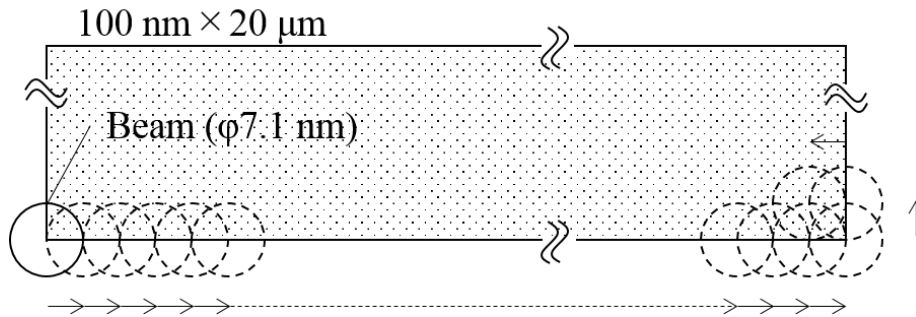


Figure 1.6 Schematic illustration of FIB beam moving.

Table 1.1 Conditions of FIB irradiation.

Accelerating voltage [kV]	Dose [pC/μm ²]	Beam current[pA]	Irradiation Time[sec]	Irradiation Area (Rectangle)
30	10.00	1.6	15.9	100 nm × 20 μm
Beam diameter[nm]	Dwell time[μs]	Overlap X, Y[%]		
7.1	1.000	50		

1.6.2. FIB の影響範囲の広がり

FIB による微細加工の用途は幅広い。加速させたイオンを試料に衝突させて原子を弾き飛ばすエッチングは、透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope: TEM) 観察用の薄い試料のようなマイクロ・ナノ構造物の作製に広く用いられている。また、FIB 照射領域近傍に化合物ガスを加えることで、Pt や C を堆積させ、回路の補修や試料の接着が行われている[90, 91]。さらに、試料の準備に手間がかかるグラフェンを FIB によって簡便に成形することも期待されている[88, 89]。

多岐にわたって有用な FIB であるが、加工領域を超えて周囲にまで影響を与えてしまうことが知られている。Spoldi らは、n 型の Si 基板上で加速電圧 30kV、ビーム電流 11 pA、ドーズ量 1.00×10^{17} ions/cm² の条件で、Ga イオンを直径 1 μ m の円形に照射し、走査型キャパシタンス顕微鏡 (Scanning capacitance microscope: SCM) や走査型拡がり抵抗法顕微鏡 (Scanning spreading resistance microscope: SSRM) によって、直径 1 μ m の円形の加工領域から外に 2 μ m 程度まで FIB 照射のダメージが影響していることを報告している[87]。SCM と SSRM は両方とも原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) に電気特性測定能力を加えたものであり、半導体サンプル表面の形状情報と同時に 2 次元キャリア密度分布が得られる装置である[92, 93]。Liao らは、CVD 成長させた SLG を、Si/SiO₂ ウェハ上に転写し、加速電圧 30kV、ビーム電流 1 pA、ドーズ量 7.18×10^{15} ions/cm²、照射面積 4.5 μ m $\times$ 5.8 μ m の条件で Ga イオンを照射した。ラマン分光法によって、長方形の照射領域から外に 8.5 μ m にわたって FIB 照射のダメージが影響していることを示している (図 1.7) [89]。Thissen らも類似の手法で用意した単層グラフェン上で加速電圧 30kV、ビーム電流 40 pA、ドーズ量 1.00×10^{16} ions/cm²、Ga イオンの FIB を幅 1 μ m の線形に照射し、ラマン分光法によって、幅 1 μ m の線形の加工領域から外に 10 μ m 以上にわたって FIB 照射のダメージが影響していることを示している[88]。ここでは、グラフェンに見られる特徴的なラマンスペクトルの変化を調べることで FIB の影響を評価している。FIB の影響が加工領域の外に広範囲に広がっている理由としては、FIB がもつガウス分布が広い裾野をもつことによる直接的なもの[89]や、FIB を使用している真空チャンバー内の残留ガスとイオンが衝突し、散乱することによる間接的なもの[88]が挙げられている。

ここまで、FIB の広い影響範囲について述べてきたが、このことは各種センサ近傍において FIB を使用する際にも大きな問題となる。センサの物性を変化させてしまい、正確な計測を妨げる恐れがあるからである。これまでにセンサに対する FIB の影響を調査した報告例はほとんどなく、近傍での FIB 照射によってセンサの物性がどのように変化するか、そしてそこに潜むメカニズムの解明が待たれている。

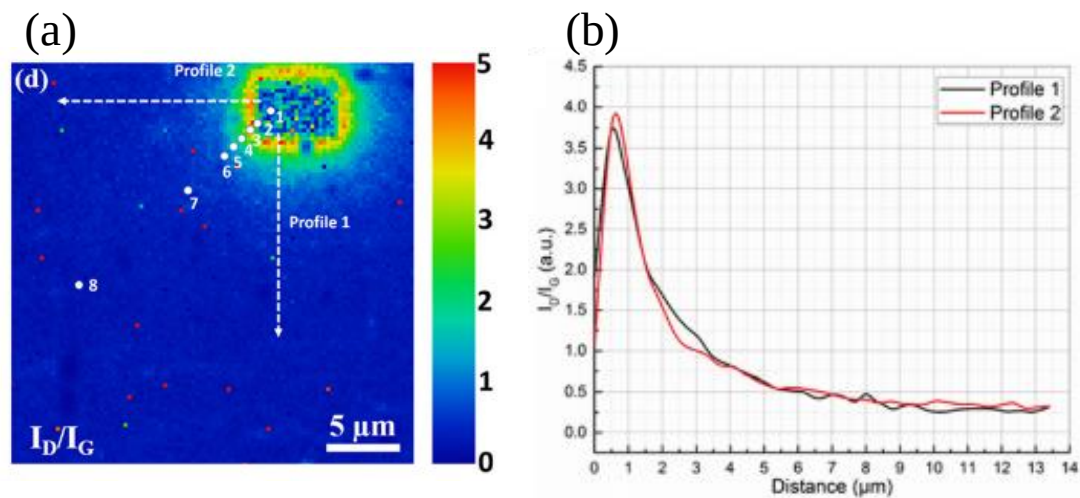


Figure 1.7 Experimental results of [89]. (a) Raman mapping of I_D/I_G from graphene carved by FIB irradiation. The carved area is a rectangle-like area on the upper right of the image. (b) I_D/I_G plots as a function of distance from the carved area, which is indicated by two dashed white arrows in (a).

1.7. 研究目的・内容

本研究では、FIB や化学的な修飾手法による加工技術と、金属薄膜センサによる熱計測技術を組み合わせることで、ナノカーボン材料の構造を変化させ、その熱伝導を制御することを目的とする。構造に依存する熱物性データを得ることに加え、そこに潜む物理的メカニズムの解明、そしてナノ材料の構造を変化させつつ、熱計測を行う技術の発展に寄与することを目指す。

本研究は大きく 3 つに分けられる。

① 近傍で FIB を照射したときの Pt 薄膜センサの物性変化の評価

FIB 照射は、試料の結晶構造を破壊し、局所的な加工を可能にするが、意図した照射領域の外にも影響を与える。本研究では、センサ近傍のナノカーボン材料に対して FIB を照射するため、事前にセンサの物性の変化を把握しておく。MEMS で作製した Pt 薄膜センサのホットフィルム近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの電気抵抗率と熱伝導率を計測し、ホットフィルムの物性変化のメカニズムを考察する。

② FIB を照射した CNF の熱抵抗のその場計測

原子数多さゆえに数値計算では取り扱いの難しい CNF における熱伝導の構造依存性を調査する。Pt 薄膜センサ上に配置した CNF に FIB を照射しつつ、その熱抵抗をその場で計測する。FIB 照射による局所的なアモルファス化によってフォノンの輸送距

離を制御し，熱伝導率の長さ依存性を議論する．

③ フッ化単層グラフェン(Fluorinated single-layer graphene: FSLG)の熱伝導率計測

化学的な修飾によってグラフェンを機能化する研究が盛んに行われているが，熱物性に関しては実験的な報告はほとんどない．本研究では，Au 薄膜センサ上に FSLG を懸架し，その熱伝導率を計測する．既報の数値計算結果と比較することで，熱キャリアであるフォノンの散乱過程を考察する．

1.8. 論文の構成

第 1 章では，本研究の背景と目的，内容について述べた．第 2 章では，近傍で FIB を照射したときの Pt ホットフィルムの物性変化の評価について述べる．第 3 章では，FIB を照射した CNF の熱抵抗のその場計測について述べる．第 4 章では，FSLG の熱伝導率計測について述べる．そして，第 5 章に総括を述べて結びとする．

第2章 近傍で FIB を照射したときの Pt ホットフィルムの物性変化

2.1. 概要

FIB はナノオーダーの加工を可能にする強力なツールであるが、設定した照射領域を超えて、周囲にも影響を与えることが知られている。本研究では、センサ上のナノカーボン材料を FIB で加工しながら、熱計測を行うことを目指しており、本章では近傍で FIB を照射したときの Pt ホットフィルムの電気抵抗率と熱伝導率を計測することで、散乱した Ga イオンが Pt ホットフィルムに与える影響について調べた。

2.2. 試料作製

Pt 薄膜センサの作製方法を以下に述べる。図 2.1 は概要図である。

- ① スピンコータを用いて EB レジストを SiO_2/Si 基板に塗布する。この Si 基板の厚さは $500\text{ }\mu\text{m}$ であり、 SiO_2 層の厚さは 200 nm である。

【装置】Mikasa 1H-DX2

【成膜条件・薬液】ZEP520-A（日本ゼオン）を 5000 rpm で 60 秒 、膜厚 320 nm

- ② ①の基板を任意の大きさの四角に切り分け、電子線描画装置を用いて、センサ完成時に Pt 薄膜を残したい部分の EB レジスト上に電子線を露光する。その後現像液に浸すことで、電子線が照射された部分の EB レジストがはがれ、センサのパターンが掘られる。

【装置】日立 S-4300SE, 東京テクノロジー-BEAM DRAW

【描画条件】加速電圧 20 kV , 電流量 1000 pA , ドーズ時間 $0.3\text{ }\mu\text{s}$, ドーズ量 $37.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$

【現像条件・薬液】現像液 ZED-N50（日本ゼオン）、リンス液 ZMD-B（日本ゼオン）にそれぞれ $26\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 分間

- ③ 電子線加熱真空蒸着装置を用いて、②の基板上に Ti (厚さ 8 nm), Pt (厚さ 40 nm) を順に蒸着する。Ti は Pt と基板を接着させる働きをもつ。

【装置】昭和真空 SEC-12

【成膜条件】EB 電流約 0.09 A (Ti), 約 0.23 A (Pt), 堆積レート $0.9\sim 1.4\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ (Ti), $1.0\sim 1.3\text{ }\text{\AA}/\text{s}$ (Pt)

- ④ リフトオフにより、③の基板上に残った EB レジストをその上にある Pt/Ti 層も含めて除去する。リフトオフのみではごみが残るためアセトン中で超音波洗浄を行う。この段階で、Pt 薄膜センサの形状が仕上がっていることを光学顕微鏡で確認する。

【条件】ZDMAC（日本ゼオン）に $45\text{ }^\circ\text{C}$ で 4 分間

- ⑤ ④の状態から、ホットフィルムを基板から浮かせるために Si の酸化膜をバッファード

フッ酸 (Buffered Hydrogen Fluoride: BHF) によってエッチングする。このとき、ホットフィルム以外の Pt 薄膜の下にある酸化膜も徐々にエッチングされてしまうため、BHF に浸す時間に注意する。また BHF 中から純水中へ移すときには表面張力でホットフィルムが切れるのを防ぐために、スプーンを用いて BHF と一緒に純水中へ移動させる。十分に純水中で洗浄した後に、再びスプーンを用いてエタノール中へ移動させ、エタノール置換を行う。これは、純水中から外に出して乾燥させることによってホットフィルムが切れるのを防ぐためである。エタノール置換の後にホットプレート上で乾燥させる。この段階で、ホットフィルムが切れていないかを光学顕微鏡で確認する。ホットフィルムの真ん中あたりが暗く見える場合は、ホットフィルムがたわんで基板に触れていることが多い。手順⑥で多くは解決できる。

【条件】バッファードフッ酸 (ダイキン工業 BHF63) に室温で 3 分間

- ⑥ ⑤で露出した Si を CF_4 プラズマによってエッチングする。温度上昇によるホットフィルムの断線を防ぐために 3 回のエッチングの間に 3 分間のインターバルを設ける。この作業終了後に、走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope: SEM) によってセンサの仕上がりを詳しく確認する。

【装置】ヤマト科学 PR500

【条件】 CF_4 、パワー 70 W、流量 25 mL/min、3 分間×3 回

- ⑦ 最後に、Si 基板の表面を絶縁性にするために、 O_2 プラズマによって基板の酸化を行う。10 分のインターバルを設ける。

【装置】ヤマト科学 PR500

【条件】 O_2 、パワー 150 W、流量 60 mL/min、30 分間×3 回

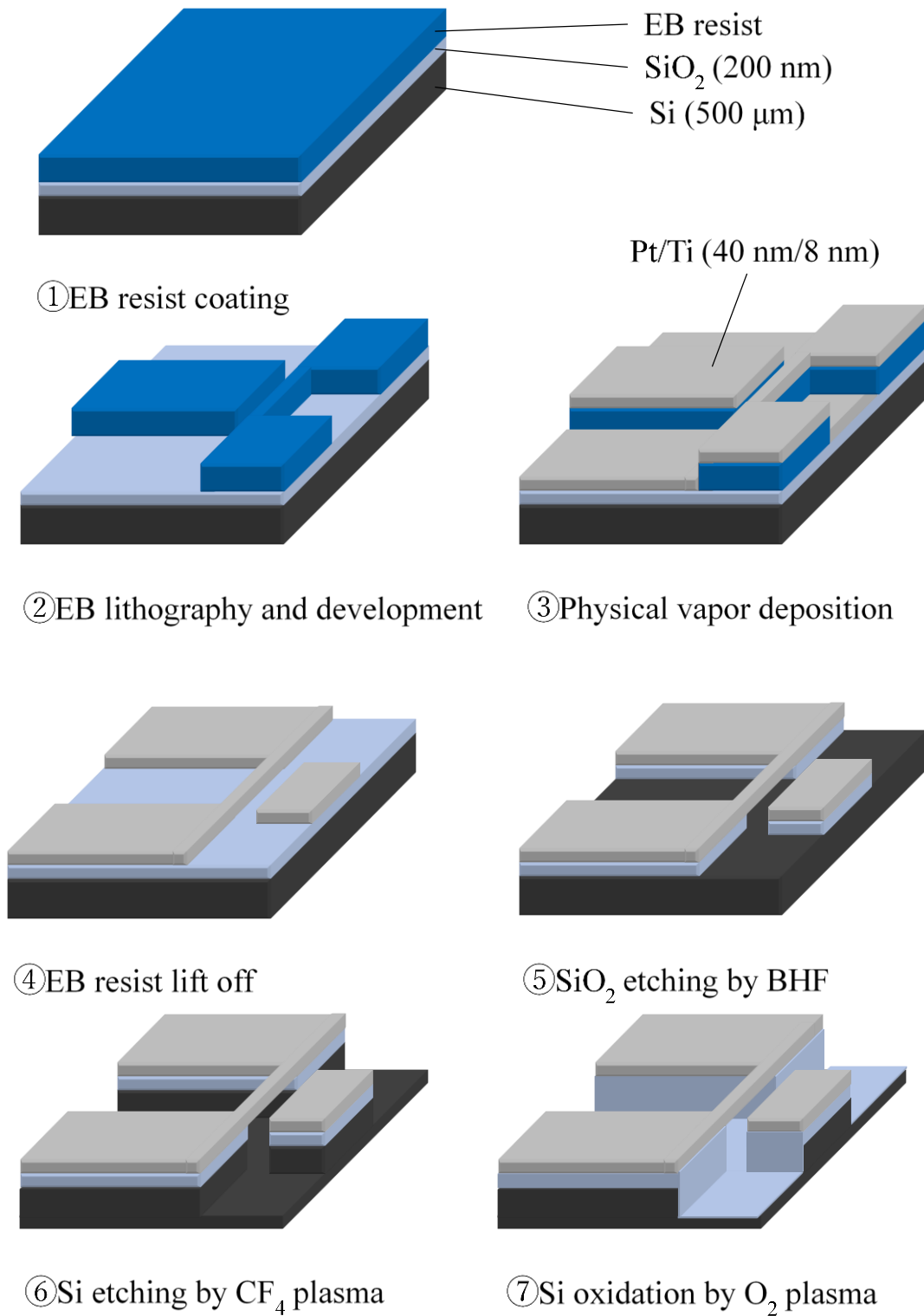


Figure 2.1 Schematic illustration of fabrication process of a suspended Pt thin-film sensor.

2.3. 実験系

計測は SEM と FIB を備える Versa3D (FEI, USA) 内で行った。実験系の画像を図 2.2 に示す。チャンバー内の温度制御ステージ上にセンサ基板をカーボンテープで固定した。温度制御にはペルチェ素子が使われており、制御可能な温度範囲は -25°C ~ 60°C である。固定の際、 Al_2O_3 製のブロックをステージと試料の間に配置することで、装置由来の静電気がセンサに流れ込むことを防いだ。センサと外部の導線との接続には Cu 線 (直径 0.01 mm) と Ag ペーストを用いた。Cu 線の周囲には絶縁性の被膜があるため、使用前に先端から $0.5\sim 1\text{ cm}$ を紙やすりで削り、被膜を剥離した。なお、センサ基板と Cu 線を Ag ペーストで接続した後に、真空加熱炉 (Advantec DRV220DA) で 180°C , 12 時間の条件で Pt 薄膜のアニール処理を行っている。これは、Pt 薄膜の構造欠陥を改善し、電氣的・熱的特性を安定させるためである。外部の導線は、直流電流源 (Advantest R6243), デジタルマルチメータ (Keithley 2002 Multimeter), そして $100\ \Omega$ の標準抵抗器 (Yokogawa 2792 Standard resistor) に接続されており、ホットフィルムの電流・電圧値を計測する。試料を温度制御ステージに配置した後、チャンバー内が $1\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下の高真空下になるのを待ち、実験を開始した。

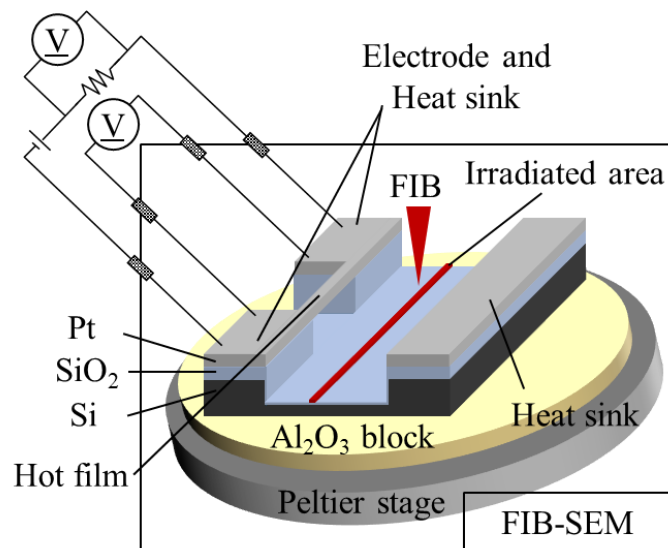


Figure 2.2 Schematic illustration of measurement in the SEM chamber.

2.4. 計測原理

図 2.3 は Pt 薄膜センサの SEM 画像である。センサは 2 つの Pt 電極兼ヒートシンクとそこに渡された Pt ホットフィルム、そして離れたところにある Pt ヒートシンクで構成されている。ホットフィルムは基板に接しておらず、その大きさは、長さ約 $10\ \mu\text{m}$ 、幅約 $500\ \text{nm}$ 、厚さ約 $40\ \text{nm}$ である。すべての計測は $1\times 10^{-3}\ \text{Pa}$ 以下の高真空下で行っており、空気を介した熱伝導や対流による熱損失は考慮しなくてよい。また温度上昇も $10\ \text{K}$ 以下であり、ふく射による熱損失も考慮しなくてよい。

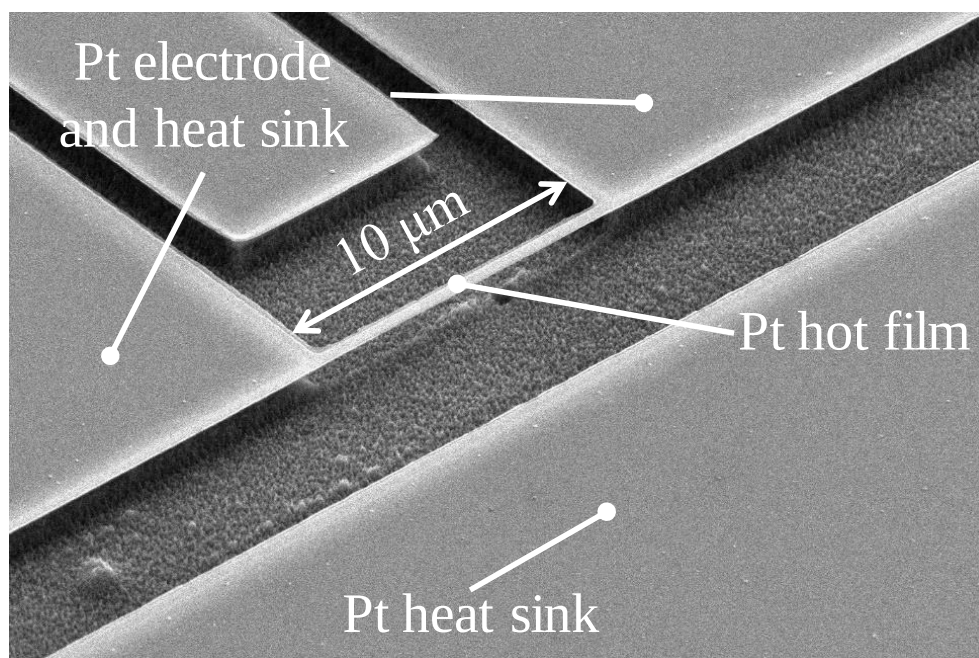


Figure 2.3 SEM image of a Pt thin-film sensor.

2.4.1. 電気抵抗率

図 2.4 のように回路を組み、ホットフィルムを通電加熱する. あるヒートシンク温度 T_0 において, 直流電流源を用いて電流値を制御し, ホットフィルムを流れる各電流値とそこにかかる電圧値を 2 つのデジタルマルチメータで計測し, ホットフィルムの電気抵抗と加熱量についてのデータを得る(図 2.5 (a)). あるヒートシンク温度 T_0 におけるホットフィルムの電気抵抗は直接計測することができないため, 図 2.5 (a)のデータから最小二乗法で切片を求める. この切片は, 無加熱時の電気抵抗を意味しており, ある温度 T_0 における電気抵抗となる. 電気抵抗値にホットフィルムの断面積をかけ, 長さで割ったものが電気抵抗率である.

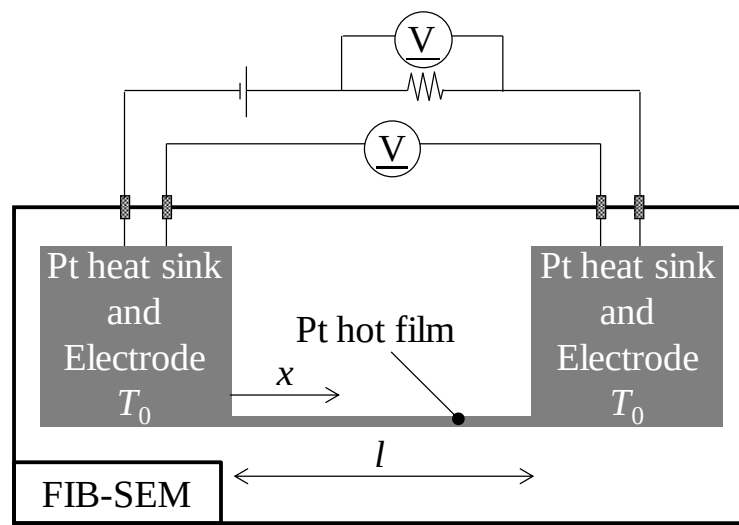


Figure 2.4 Schematic illustration of sensor calibration.

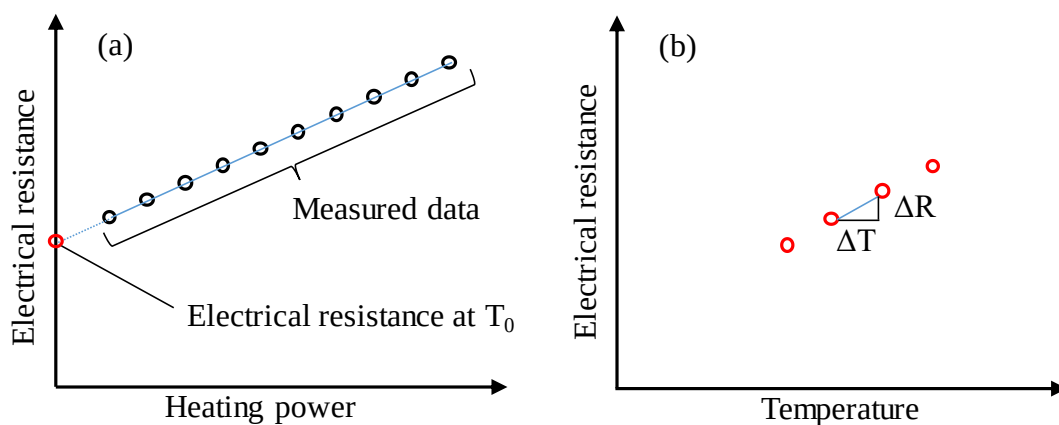


Figure 2.5 Schematic illustrations of (a) electrical resistance vs. heating power and (b) electrical resistance vs. temperature.

2.4.2. 熱伝導率

ホットフィルムの熱伝導率導出の原理は以下のとおりである。

定常一次元熱伝導方程式は

$$k_{\text{hotfilm}} \frac{d^2 T(x)}{dx^2} + q = 0 \quad (2-1)$$

で表される。ここで、 k_{hotfilm} はホットフィルムの熱伝導率、 $T(x)$ はホットフィルムの長手方向の位置 x における温度、 q は単位時間単位体積当たりの発熱量である。ここからホットフィルム内の温度分布は、

$$T(x) = -\frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} x^2 + C_1 x + C_2 \quad (2-2)$$

と表され、境界条件、

$$\begin{aligned} T(0) &= T_0 \\ T(l) &= T_0 \end{aligned} \quad (2-3)$$

を用いることで、

$$T(x) = -\frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} x^2 + \frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} lx + T_0 \quad (2-4)$$

と得られる。ここで、 l はホットフィルムの長さである。ここから、ホットフィルム内の平均温度変化量 ΔT は、

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_0^l (T(x) - T_0) dx = \frac{ql^2}{12k_{\text{hotfilm}}} \quad (2-5)$$

で表され、ホットフィルムの熱伝導率は以下ようになる。

$$k_{\text{hotfilm}} = \frac{ql^2}{12\Delta T} \quad (2-6)$$

ここで、単位時間単位体積当たりのホットフィルムの発熱量 q とホットフィルムの平均温度変化量 ΔT の関係を求める必要がある。狭い温度範囲では、Pt の温度と電気抵抗は線形の関係をもつ。このことから、抵抗温度係数 α によって、ホットフィルムの平均温度変化量 ΔT はそのときの電気抵抗の変化量 ΔR と抵抗温度係数 α を用いて以下のように関係づけられる。

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{\alpha} \quad (2-7)$$

よって、式(2-6)と式(2-7)から、ホットフィルムの熱伝導率は

$$k_{\text{hotfilm}} = \frac{ql^2\alpha}{12\Delta R} = \frac{Ql\alpha}{12A\Delta R} \quad (2-8)$$

と導出することができる。ここで、 Q は単位時間当たりの発熱量、 A はホットフィルムの断面積である。

実験では、あるヒートシンク温度 T_0 におけるホットフィルムの電気抵抗を求めた後に（図

2.5(a)), 複数のヒートシンク温度でこの計測を繰り返すことで電気抵抗と温度の関係を求め (図 2.5(b)), この傾きを α とし式(2-8)に代入している. また, 図 2.5(a)の傾きも電気抵抗の変化量と発熱量の関係として式(2-8)に代入する.

2.5. ホットフィルムの諸元と FIB の照射条件

実験に用いたホットフィルムの諸元と FIB 照射条件をそれぞれ表 2.1 と表 2.2 に示す. これらの条件で $100\text{ nm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$ の長方形の照射面積をホットフィルムに近づけ, あるいは遠ざけ, FIB 照射の都度ホットフィルムの電気抵抗率や熱伝導率の計測を行った. 次節以降でその詳細を述べる.

Table 2.1 Dimensions of Pt hot films and FIB irradiation conditions.

Pt hot film	Length [μm]	Width [nm]	Thickness [nm]	Irradiation condition
H1	9.81	418	40	Condition A
H2	9.75	458	40	Condition B
H3	9.70	451	40	Condition C
H4	9.65	549	40	Condition A
H5	9.45	536	40	Condition B
H6	9.55	577	40	Condition C
H7	9.67	539	40	Condition A

Table 2.2 FIB irradiation conditions.

Accelerating voltage [kV]	Irradiation time [s]	Dwell time [μs]	Overlap X, Y [%]	Irradiation area (Rectangle)
30	15.9	1.6	50	$100\text{ nm} \times 20\text{ }\mu\text{m}$
	Dose [$\text{pC}/\mu\text{m}^2$]	Beam current [pA]	Beam diameter [nm]	
Condition A	10.00	1.6	7.1	
Condition B	77.04	10.0	13	
Condition C	229.84	30.0	17	

2.6. FIB 照射領域をホットフィルムに近づける実験

まず、FIB 照射前に電気抵抗を計測した。続いて、ホットフィルム (H1, H2, H3) から約 $500\text{ }\mu\text{m}$ 離れたところで FIB 照射を行い、電気抵抗を計測した。その後、図 2.6 のように FIB 照射領域の位置を次第にホットフィルムに近づけ、最終的には約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の距離まで接近させた。FIB 照射位置を移動するたびに電気抵抗を計測した。図 2.7 は実験後のセンサの SEM 画像である。

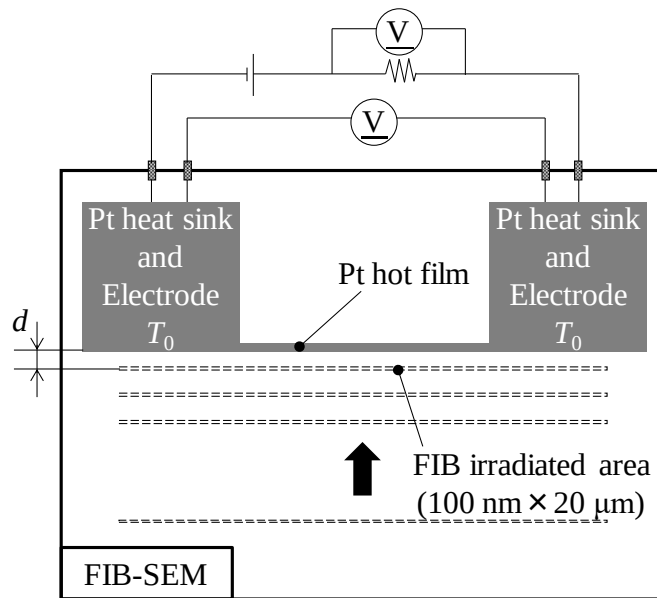


Figure 2.6 Schematic illustration of FIB irradiated area approaching a Pt hot film.

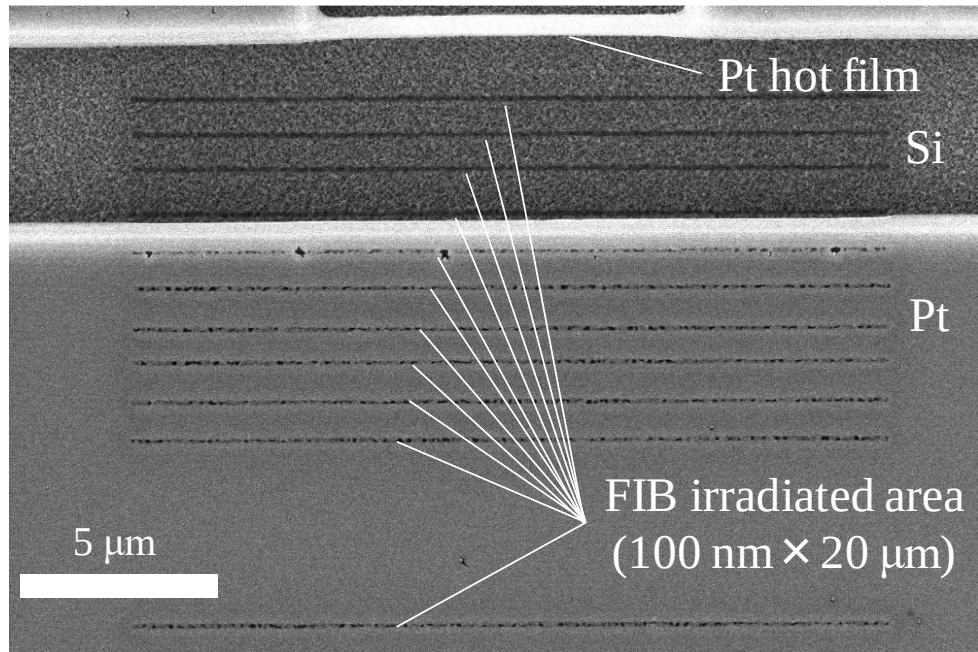


Figure 2.7 SEM image of a sensor and FIB irradiation traces.

図 2.8 に、H1 の計測データである発熱量と電気抵抗の関係を示す。このときのヒートシンクの温度は 300 K である。グラフの右にある凡例は照射の順番とその照射領域のホットフィルムからの距離 d [μm] を表す。図 2.8 の各切片，すなわち 300 K での電気抵抗を電気抵抗率として縦軸に， d を横軸にプロットしたものが図 2.9 である。H2 と H3 のデータも同様に表示している。グラフの右側にある凡例は，ホットフィルムの番号と FIB 照射条件を意味している。見やすさのため，照射前と $d =$ 約 100 μm， $d =$ 約 500 μm のデータは省略し，図 2.9 には $d < 50$ μm のデータのみを載せている。

図 2.9 で，照射領域がホットフィルムに近づくにつれて電気抵抗率が徐々に増加している様子から，本実験条件での FIB 照射が，照射位置から約 25 μm 離れたホットフィルムに影響を与えていることがわかる。広範囲に影響を与える原因として，FIB がもつガウス分布の広い裾野によるもの[89]，そして真空チャンバー内の残留ガスとイオンが衝突し散乱することによるもの[88]が報告されている。

図 2.10 は，式(2-9)で定義される電気抵抗率の増加量 $\Delta\rho$ [Ωm] を縦軸に，FIB 照射領域からホットフィルムまでの距離を横軸にプロットしたものである。

$$\Delta\rho = \Delta\rho_i - \Delta\rho_{i-1} \quad (2-9)$$

$\Delta\rho_i$ [Ωm] は i 番目の FIB 照射後の電気抵抗率， ρ_0 [Ωm] は FIB 照射前の電気抵抗率である。これを見ると，基本的には，ドーズ量が多いほど，また照射位置がホットフィルムに近いほど， $\Delta\rho$ が大きいことがわかる。ただし， $\Delta\rho$ は $d =$ 約 5 μm の位置でピークをもつ。本実験で用いたセンサは，ホットフィルムから距離約 5 μm の位置に Pt ヒートシンクがあり，ヒートシンクとホットフィルムの間は深さ約 1 μm まで Si 基板をエッチングし，表面を O₂ プラ

ズマで酸化させた構造となっている（図 2.7）。このことから、近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの電気抵抗率の変化には、被照射体である基板、そして基板の材料が関係していることがわかる。具体的な原因としては、Si 原子よりも Pt 原子のほうが大きいために、Ga イオンとの衝突断面積も大きくなり、基板で散乱した後にホットフィルムに到達する Ga イオンが多くなるということが考えられる。

既報の研究から得られた情報と、本研究で得た情報を合わせると、Ga イオンが照射領域の外に影響を与える原因として、次の 3 つが存在する。概略図を図 2.11 に示す。

- ① FIB がもつガウス分布の広い裾野によるもの[89]
- ② 真空チャンバー内の残留ガスと Ga イオンが衝突し散乱することによるもの[88]
- ③ 被照射体での散乱によるもの

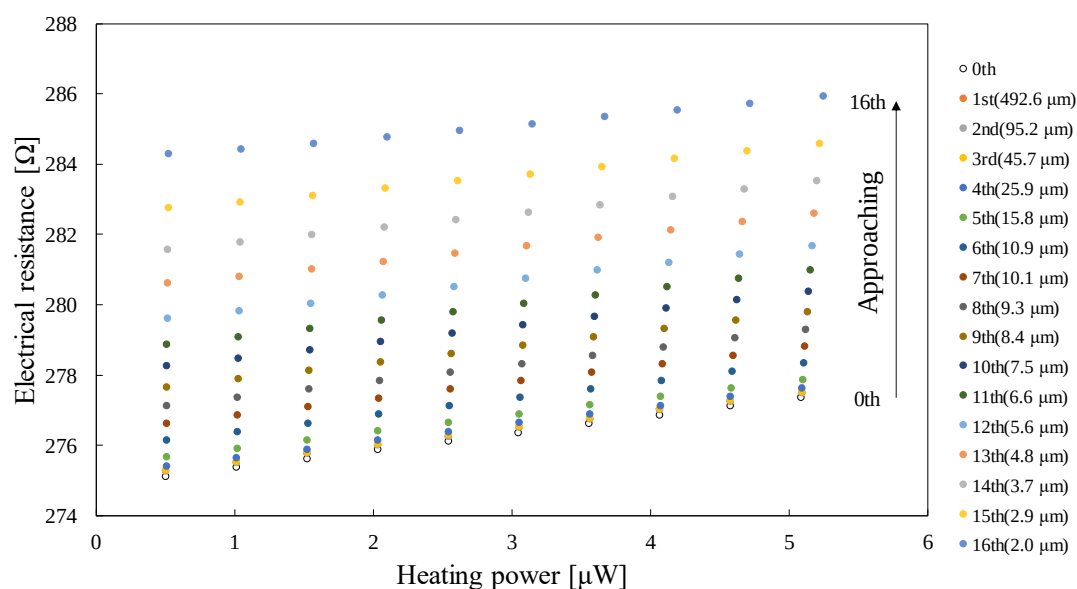


Figure 2.8 Measured relationship between electrical resistances and heating power of the hot film H1 after each FIB irradiation.

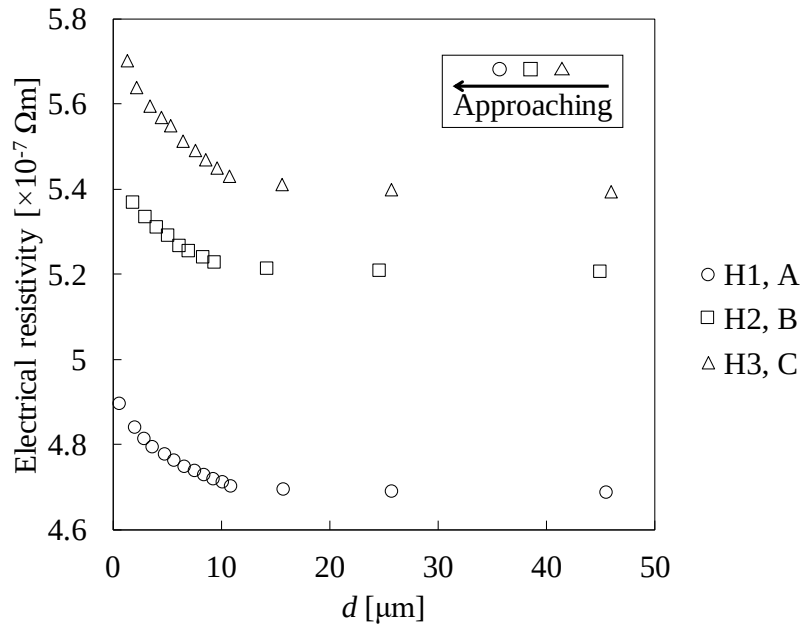


Figure 2.9 Measured electrical resistivities of Pt hot films after FIB irradiations at different distances from the hot films when the irradiation areas were approached to the hot films. Data for the hot film H1 under condition A (circles), hot film H2 under condition B (squares), and hot film H3 under condition C (triangles) are shown.

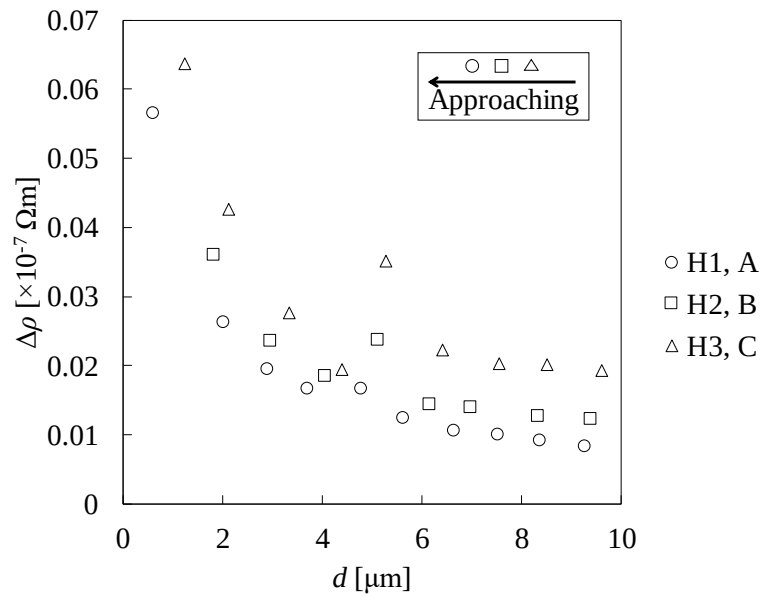


Figure 2.10 Increase of electrical resistivity caused by FIB irradiations at each distance when the FIB irradiation area approached the hot films.

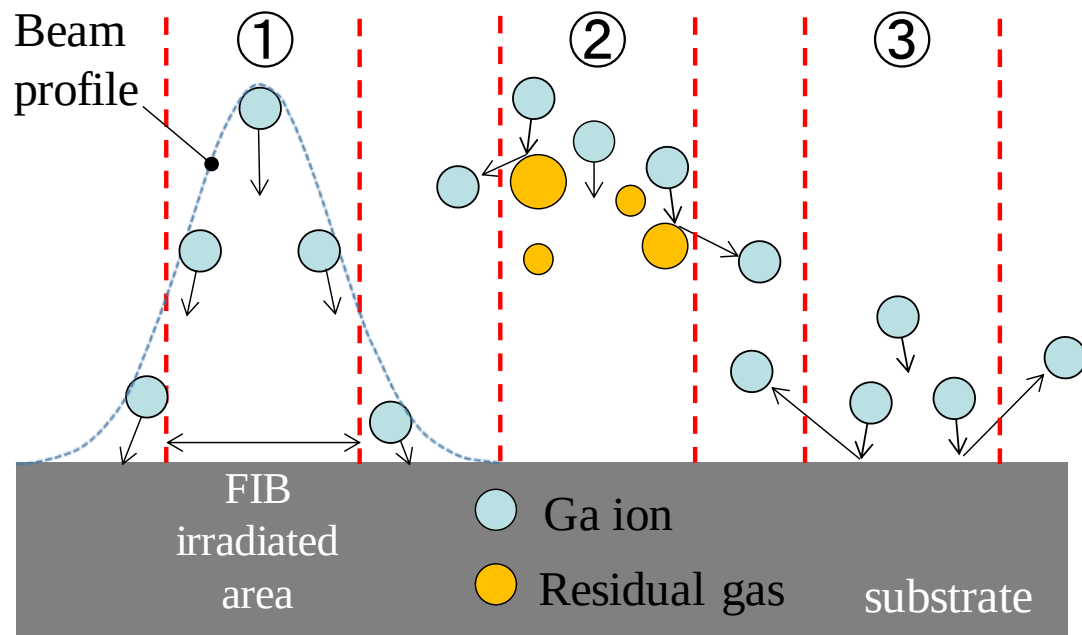


Figure 2.11 Schematic illustration of possible causes of broad lateral influences of FIB irradiation. ① Wide skirts of FIB, ② scattering by residual gas, and ③ scattering at substrate.

2.7. FIB 照射領域をホットフィルムから遠ざける実験

次に, FIB 照射領域をホットフィルムから遠ざける方向に移動させた (図 2.12). ホットフィルムと照射領域の間の距離は最も近いところで約 $1\text{ }\mu\text{m}$, 最も遠いところで約 $500\text{ }\mu\text{m}$ である. 移動のたびに照射・計測を繰り返した. ここではホットフィルム H4 (表 2.1) を使用した.

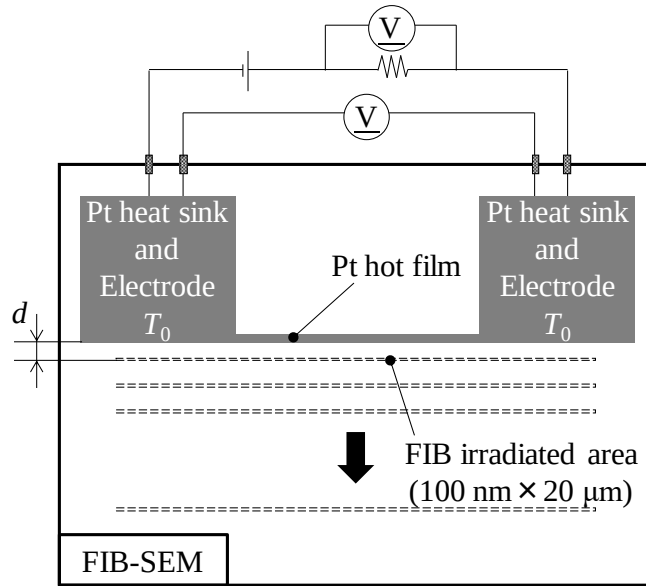


Figure 2.12 Schematic illustration of FIB irradiated area leaving from Pt hot film.

図 2.13 に電気抵抗率と照射領域のホットフィルムからの距離 d [μm] の関係を示す. 比較のため図 2.8 のデータも併せて示している. 図の右側にある凡例は, ホットフィルムの番号と FIB 照射条件を意味している. 見やすさのため, 照射前と $d = \text{約 } 100\mu\text{m}$, $d = \text{約 } 500\text{ }\mu\text{m}$ のデータは省略し, 図 2.13 には $d < 50\text{ }\mu\text{m}$ のデータのみを載せている. 図 2.14 の縦軸は, 式(2-9)で定義される電気抵抗率の増加量 $\Delta\rho$ [Ωm] である.

FIB 照射領域を遠ざけた場合 (H4) では, 近づけた場合 (H1, H2, H3) と比べて, ホットフィルムに最も近い位置における照射後の $\Delta\rho$ が大きいことがわかる. この位置での照射は, 遠ざけた場合では 1 回目の照射であるのに対して, 近づけた場合ではそれまでに 10 回以上の照射を行っている. また, 他の位置で照射した場合を比較すると, 近づけた場合の (H1, H2, H3) のほうが遠ざけた場合 (H4) よりも $\Delta\rho$ が大きい. このことから, $\Delta\rho$ は FIB 照射による影響の積算によって決定されるということがわかる. すなわち, ある照射前に積算していた FIB の影響が大きいほうが, 同じドーズ量で照射されても $\Delta\rho$ は小さくなる.

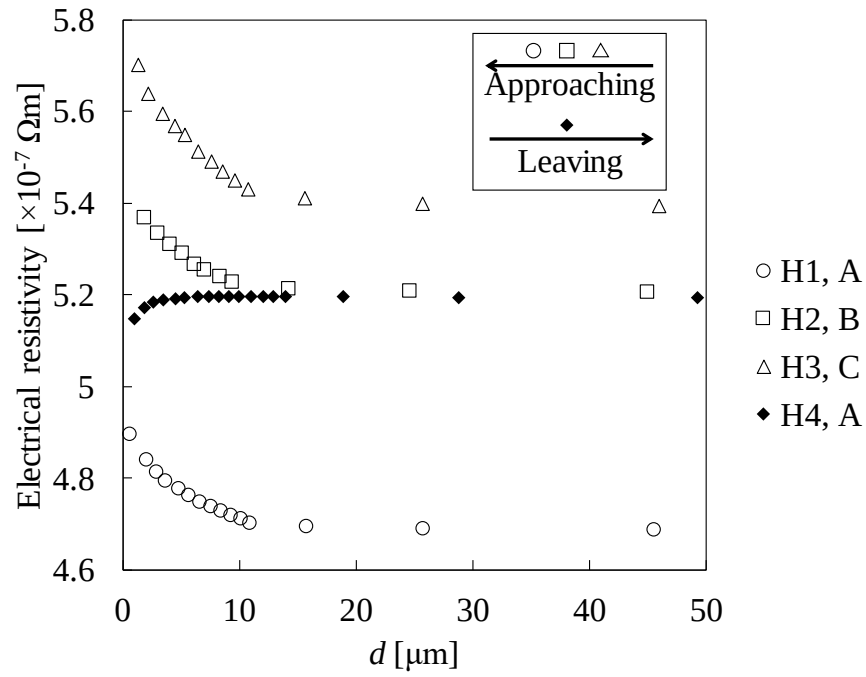


Figure 2.13 Comparison between the measured electrical resistivities when the FIB irradiation area approached (open circle, square, and triangle) and left from (solid diamond) the hot films.

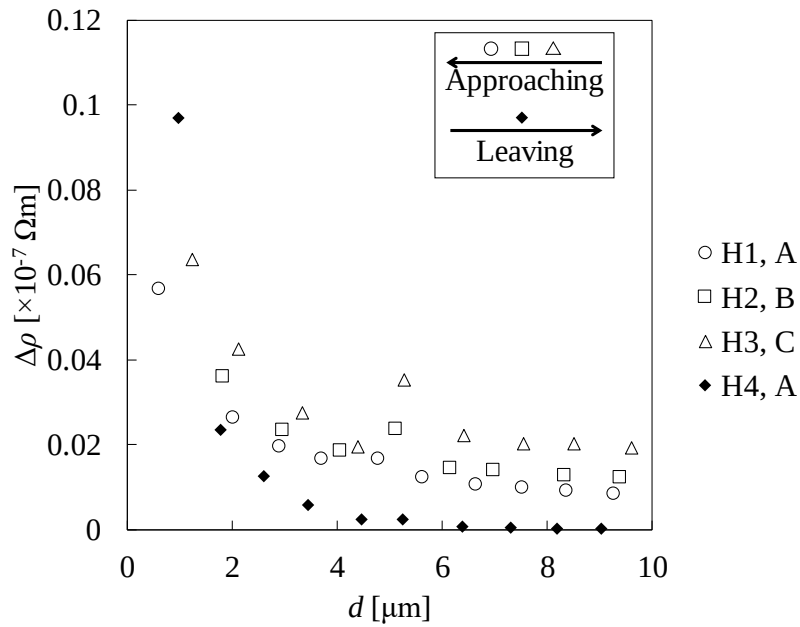


Figure 2.14 Comparison between the increase of electrical resistivities when the FIB irradiation area approached (open circle, square, and triangle) and left from (solid diamond) the hot films.

2.8. 電気抵抗率とホットフィルム中の Ga イオンの密度の関係

本研究では、ホットフィルム近傍で FIB 照射をしたときに、Ga イオンがホットフィルムの中に入り込むと想定し、電気抵抗率とホットフィルム中の Ga イオンの密度の関係を調べる．ここでは表 2.1 のホットフィルム H4, H5, H6 を用いた．図 2.15 のようにホットフィルムから距離約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の位置、そして条件 A, B, C で FIB をそれぞれ照射した．

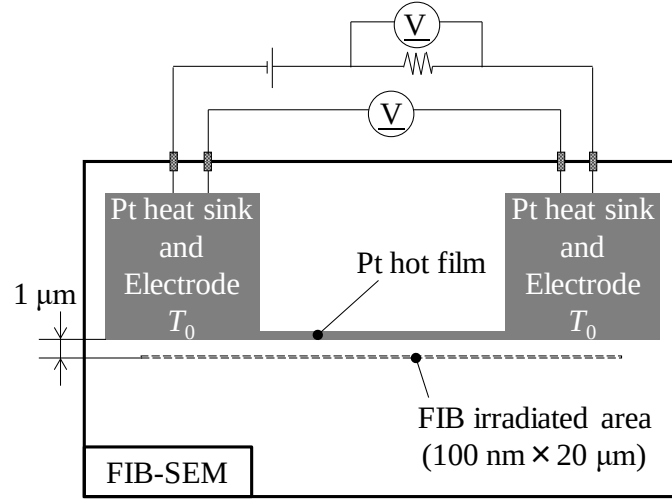


Figure 2.15 Schematic illustration of FIB irradiation at the position $1\text{ }\mu\text{m}$ away from a hot film.

これまでと同様に計測を行った結果、ホットフィルムの電気抵抗率と照射領域でのドーズ量の関係は図 2.16 のようになった．ここで、参考文献[88]の結果を用いて照射したドーズ量を、照射領域から距離約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の位置にあるホットフィルムの中に入り込んだ Ga イオンの密度に変換する．Thissen らは、ドーズ量 10^{16} ions/cm^2 で FIB を照射したときに、散乱したイオンが照射領域から到達する距離とその位置でのドーズ量、そしてそれらとチャンバー内の圧力を関係づけている（図 2.17）．Thissen らの研究では、チャンバー内の圧力は本研究のものと同程度（ $1\times 10^{-3}\text{ Pa}$ 以下）であり、また照射領域でのドーズ量（ 10^{16} ions/cm^2 ）も本研究の照射条件 A のドーズ量

$$\frac{1.6\text{ pA} \times 15.9\text{ s}}{100\text{ nm} \times 20\text{ }\mu\text{m} \times 1.602 \times 10^{-19}\text{ C}} \cong 7.9 \times 10^{15}\text{ ions/cm}^2 \quad (2-10)$$

とあまり変わらない．図 2.17 より、照射位置から距離約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の位置に到達するイオンのドーズ量は $1.5\times 10^{13}\text{ ions/cm}^2$ であり、これはホットフィルム中に密度

$$\frac{1.5 \times 10^{13}\text{ ions/cm}^2}{40\text{ nm}} \cong 3.8 \times 10^{24}\text{ ions/m}^3 \quad (2-11)$$

で Ga イオンが存在することに相当する．ホットフィルム中の Ga イオンの密度は照射したドーズ量に比例すると仮定して、条件 B, C についてもあわせてプロットすると、電気抵抗率とホットフィルム中の Ga イオンの密度の関係が図 2.18 のように得られる．点線は式(2-

12)で表されるフィッティング曲線である.

$$\rho = \rho_0 + X \ln(Yn + 1) \quad (2-12)$$

ここで, ρ [Ωm]は FIB 照射後に計測した電気抵抗率, ρ_0 [Ωm]は FIB 照射前の電気抵抗率 (H4, H5, H6 の平均値), n [ions/ m^3]はホットフィルム中の Ga イオンの密度である. X [Ωm]と Y [m^3/ions]は最小二乗法によって, それぞれ $5.75 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$ と $8.53 \times 10^{-25} \text{m}^3/\text{ions}$ と決定した.

図 2.17 を参考にして, ホットフィルム H1 と H4 を用いた実験における各 FIB 照射で積算したホットフィルム中の Ga イオンの密度 n [ions/ m^3] を見積もり, 式(2-10)と実験データを比較した結果が図 2.19 である. H4 については, 実験結果と式(2-10)から求めた結果がよく一致しているものの, H1 については乖離がある. H1 における乖離については, H1 の元々の電気抵抗率 ($4.69 \times 10^{-7} \Omega\text{m}$) が H4, H5, H6 よりも低いことによると考えられる. このことは, H1 の Pt 薄膜内の粒径が H4, H5, H6 と比べて大きく, 電子の自由行程が長いということを意味する. すなわち, 本実験のように不純物を加えたときに, H1 の電子の自由行程がより大きく短縮されるために, 実験結果の電気抵抗率のほうが式(2-12)で求めた電気抵抗率よりも大きくなる. また, H1 に関して式(2-12)の X [Ωm]を修正すると (ここでは $8.65 \times 10^{-9} \Omega\text{m}$), 図 2.19 の二点鎖線のように実験結果に一致する.

最後に, マティーンセンの法則 (Matthiessen's rule) について述べる. マティーンセンの法則は電気抵抗率が独立した電子の散乱要因の和で表されるという経験則である. 本研究の場合, ホットフィルムの電気抵抗率 ρ は,

$$\rho = \rho_{ep} + \rho_{eb} + \rho_{eg} + \rho_{ei} \quad (2-13)$$

で表される. ここで, ρ_{ep} , ρ_{eb} , ρ_{eg} , ρ_{ei} はそれぞれ電子-フォノン散乱, 境界での散乱, 粒界での散乱, 不純物による散乱による寄与である. FIB 照射による Ga イオンがホットフィルム中に存在する場合には, 不純物による散乱の項 (ρ_{ei}) のみが増加する. 一般に, バルク金属材料の電気抵抗率は不純物の密度に比例して増加する. しかしながら, 本研究では対数的な増加の傾向を示している. このことから, 今後のさらなる研究によって, 上述の 4 つの電子散乱要因が独立ではない場合のマティーンセンの法則の適用の是非を議論することで, 図 2.16 と図 2.18 において電気抵抗率が示す傾向の物理的な意味が説明できるようになるだろう.

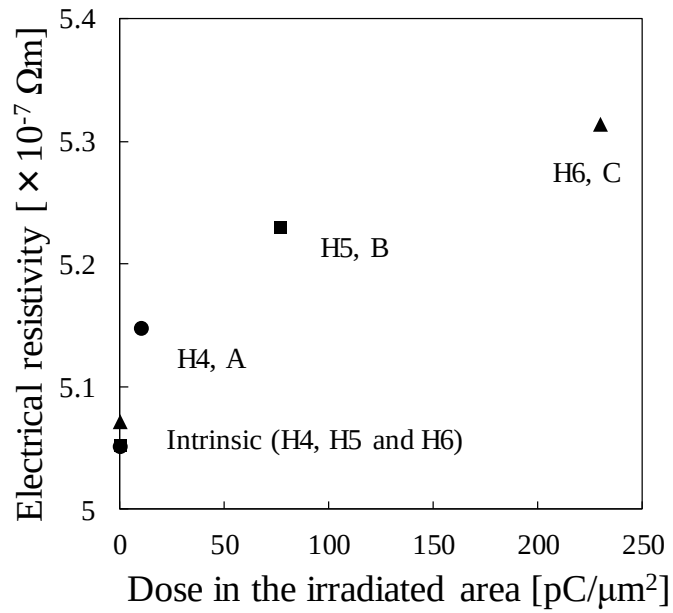


Figure 2.16 Measured electrical resistivity of the Pt hot film H4, H5 and H6 after FIB irradiations under condition A, B and C, respectively. The intrinsic electrical resistivities of these hot films are also plotted.

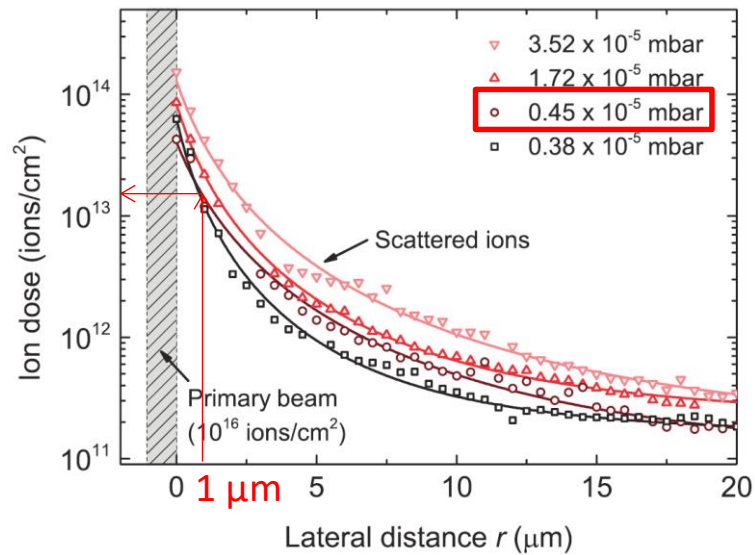


Figure 2.17 Beam profiles (ion dose as a function of lateral distance) for four different system background pressures. The location of the FIB pattern is indicated by the dark bar on the left [88].

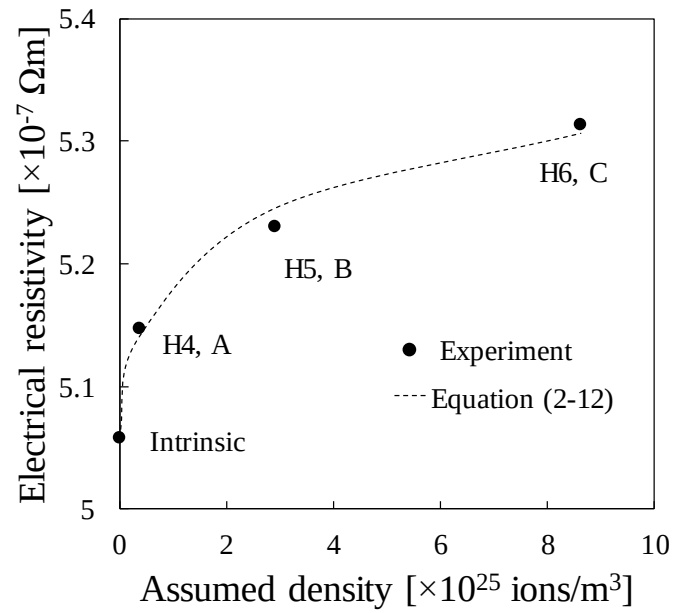


Figure 2.18 Measured electrical resistivities as a function of Ga ion density in the hot film assumed using reported data [88]. The dotted line is the least-squares fitting curve obtained from eq. (2-12).

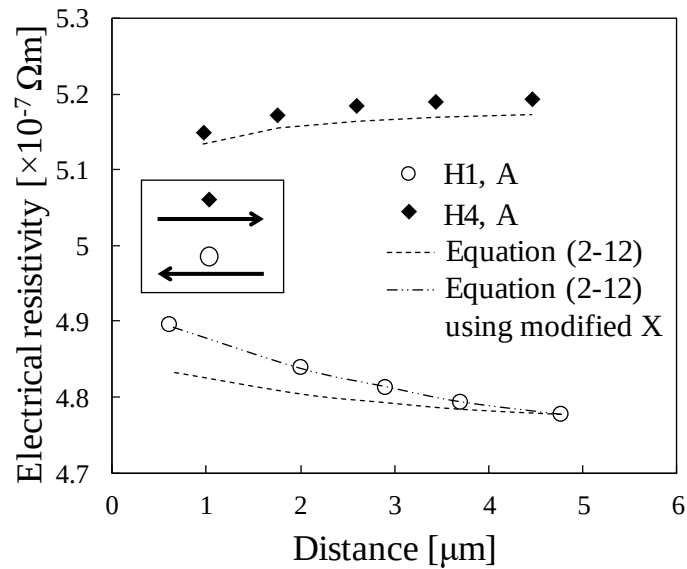


Figure 2.19 Measured electrical resistivities of the Pt hot film H1 under condition A (open circles), and H4 under condition A (solid diamonds). The dotted lines were estimated using eq. (2-12). The dashed-dotted line shows X modified to match with the experimental results of H1.

2.9. 近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの熱伝導率

ホットフィルム H7 を用いて、近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの熱伝導率の変化を調べた。結果を図 2.20 に示す。ホットフィルムから約 $1\ \mu\text{m}$ 離れた位置で FIB を照射したところ、FIB 照射前は $37.7\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった熱伝導率は約 2.8% 低下した。次に、ホットフィルムから約 $2\ \mu\text{m}$ 離れた位置で FIB を照射したところ、照射 1 回目からの低下は約 0.2% と小さく、続く約 3, $4\ \mu\text{m}$ 離れた位置での照射後にもあまり変化がなかった。熱伝導率の低下は、散乱してホットフィルムに到達した Ga イオンが熱キャリアである電子やフォノンを散乱させたことが原因である。第 2 回目以降の照射では熱伝導率が変化しない傾向は、電気抵抗率の場合と同様に、FIB 照射による影響の積算によって決定されるためであると考えられる。なお、ここでの FIB 照射条件・位置は、第 3 章におけるものと同じであり、第 3 章では図 2.19 に示す結果をもとに計測結果を補正する。

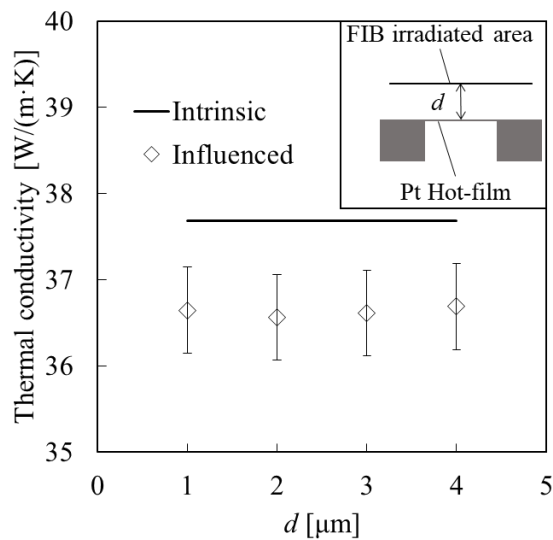


Figure 2.20 Thermal conductivity of the Pt hot film H7 when FIB was irradiated in the vicinity of it.

2.10.結論

第2章の結果をまとめる.

- FIB の照射領域 ($100\text{ nm}\times 20\text{ }\mu\text{m}$) を Pt ホットフィルムに近づけていき、ホットフィルムまでの距離が約 $25\text{ }\mu\text{m}$ になると、ホットフィルムの電気抵抗率が低下し始めた. このことから、本実験条件で散乱した Ga イオンは約 $25\text{ }\mu\text{m}$ 離れたところまで到達し、電子を散乱させたことがわかった.
- 電気抵抗率の増加量 $\Delta\rho\text{ }[\Omega\text{m}]$ の傾向がホットフィルムからの距離約 $5\text{ }\mu\text{m}$ の位置で変化した. このことから、FIB 照射の広がりを与えるホットフィルムの電気抵抗率の変化には基板とその材料が寄与していることがわかった.
- 遠ざけた場合 (H4) では、近づけた場合 (H1, H2, H3) と比べて、ホットフィルムに最も近い位置における照射後の $\Delta\rho$ が大きかった. また、他の位置で照射した場合と比較すると、近づけた場合の (H1, H2, H3) のほうが遠ざけた場合 (H4) よりも $\Delta\rho$ が大きかった. このことから、 $\Delta\rho$ は FIB 照射による影響の積算によって決定されることがわかった.
- ホットフィルム H4, H5, H6 に対して、距離約 $1\text{ }\mu\text{m}$ の位置で、それぞれ異なるドーズ量で FIB を照射したところ、電気抵抗率は対数関数的にドーズ量に依存した. ホットフィルム中の Ga イオン密度を見積もり、ホットフィルムの電気抵抗率と Ga イオン密度に関する経験式を作った. この式は H4 の実験結果をよく再現したが、H1 については乖離が見られた. FIB 照射前の電気抵抗率の違いが原因と考えられる.
- ホットフィルム H7 を用いて、近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの熱伝導率の変化を調べた. 第1回目の照射では熱伝導率が約 2.8%低下したが、これは散乱した Ga イオンがホットフィルムに到達し、電子やフォノンといった熱キャリアを散乱させたことによるものと考えられる. 第2回目の照射以降はほとんど変化しなかった.

第3章 FIB 照射した炭素ナノ繊維（CNF）の熱抵抗の その場計測

3.1. 概要

CNF の熱伝導の構造依存性はあまり調査されていない．原子数の多さゆえに数値計算ではコストが高すぎることで、そしてナノスケールでの実験が困難であることが理由に挙げられる．本研究では、新しいナノカーボン材料である CNF を Pt 薄膜センサ上に配置し、FIB を照射しつつ、CNF の熱抵抗をその場で計測した．FIB 照射による局所的なアモルファス化によってフォノンの輸送距離を制御し、フォノンの弾道性を議論した．

3.2. CNF の透過型電子顕微鏡観察

本研究で使用した CNF は、九州大学先端物質科学研究所先端素子材料部門の宮脇仁准教授の下で、ポリアクリロニトリル（polyacrylonitrile: PAN）ナノ繊維から作製されている．まず、PAN/dimethylformamide 溶液（8 wt.%）を、室温、印加電圧 30 kV の条件で、エレクトロスピンニングする（装置：NANON, MECC, Co. Ltd.）ことで、PAN ナノ繊維を作製する．次に、繊維構造を保つために、大気中で室温から 270°C まで温度上昇させることで耐炎火処理を行う（レート：0.5 °C/min）．さらに、Ar ガス雰囲気中で 600°C、1 時間の条件で炭化処理を行う（レート：5 °C/min）．最後に、2800°C、10 分間の条件で熱処理を行うことで黒鉛化した CNF を得る．エタノール中で超音波分散し TEM 観察用のグリッドに滴下し、構造を TEM（JEM-3200FSK, JEOL Ltd.）で観察した．図 3.1 と図 3.2 に TEM 画像を示す．倍率はそれぞれ 2 万倍、30 万倍である．これらの TEM 画像から、本 CNF は多数の独立した繊維がより合って 1 本となっていることが分かる．そして、それぞれの繊維は炭素六角網面の積層で構成されている．また、それぞれの繊維は比較的ゆるいもののある程度は CNF 軸方向に配向されて長く続いている．図 3.3 に構造の概略図を示す．

続いて、図 3.4(a)のように TEM グリッド上の CNF に FIB 照射を行い、照射箇所の TEM 観察を行った．FIB 照射条件は、第 2 章の FIB 照射条件 A と同じく、加速電圧 30 kV、ビーム径 7.1 nm、照射面積 $0.1 \times 20 \mu\text{m}^2$ 、ビーム電流 1.6 pA、ドーズ量 $10 \text{ pC}/\mu\text{m}^2$ である．図 3.4(b)はその TEM 画像（8 万倍）であり、点線は FIB 照射によってアモルファス化した箇所と結晶構造が残っている箇所の境界線を表している．図 3.4(b)中の白四角を拡大して 56°傾けて観察した TEM 画像が図 3.4 である（30 万倍）．Ga イオンを CNF に照射したことで、炭素六角網面の積層を基調とした結晶構造が崩れ、アモルファス化していることが確認できる．構造の違いを観察することで、境界を判断し、アモルファス化した箇所（欠陥部）の大きさを調べた．欠陥部は CNF の軸方向に長さ約 222 nm であった．また、図 3.4(b)に示すように、

CNF の直径 (210 nm) と結晶-アモルファスの境界から CNF の外周までの距離 (133 nm) を計測した. 図 3.7 の概略図のように, CNF の断面を円と, そして FIB 照射後に結晶性が残った箇所を紡錘形と仮定して, CNF の断面積のうち約 54%がアモルファス化したと見積もった.

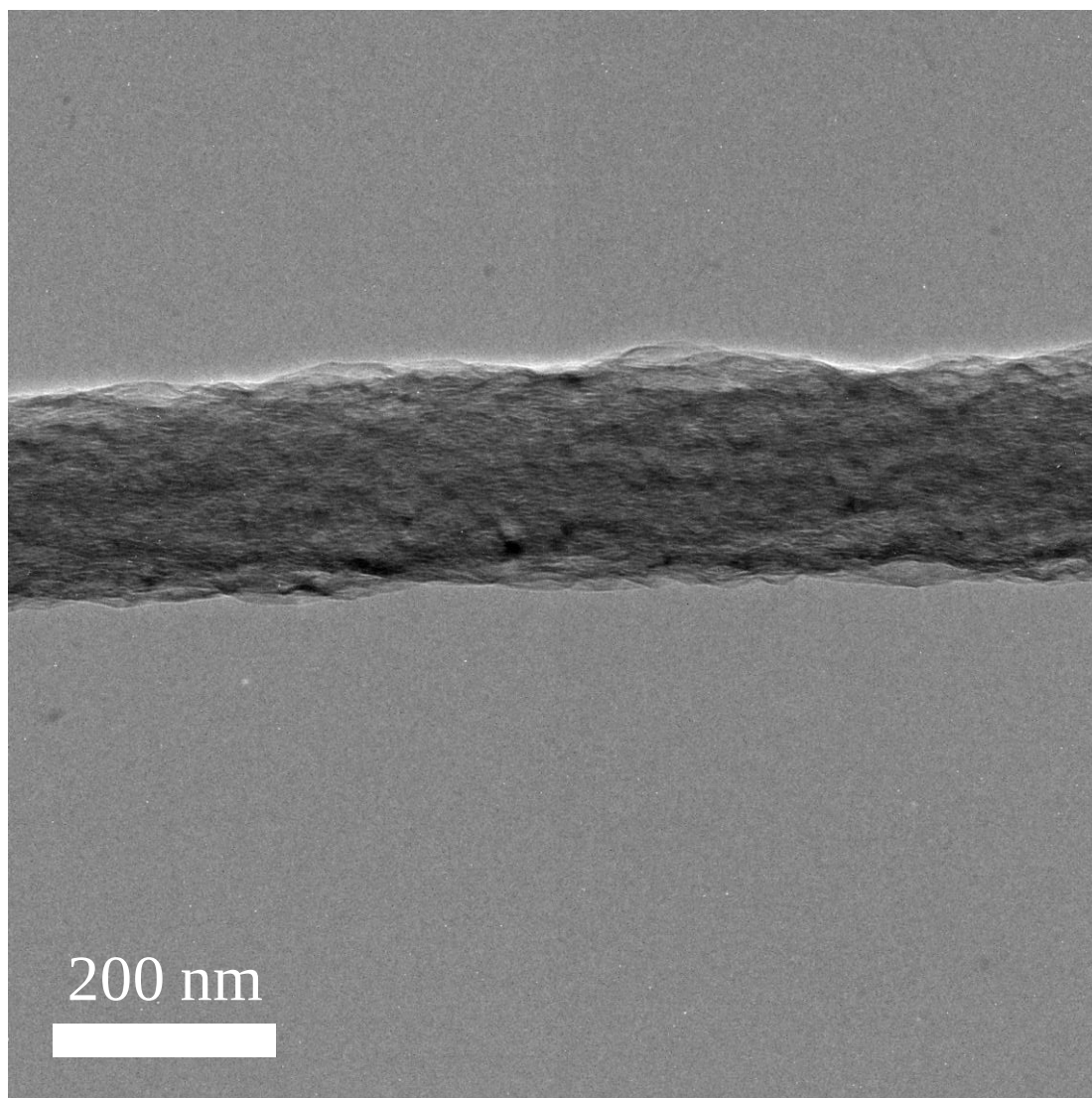


Figure 3.1 TEM image of a pristine CNF ($\times 20000$).

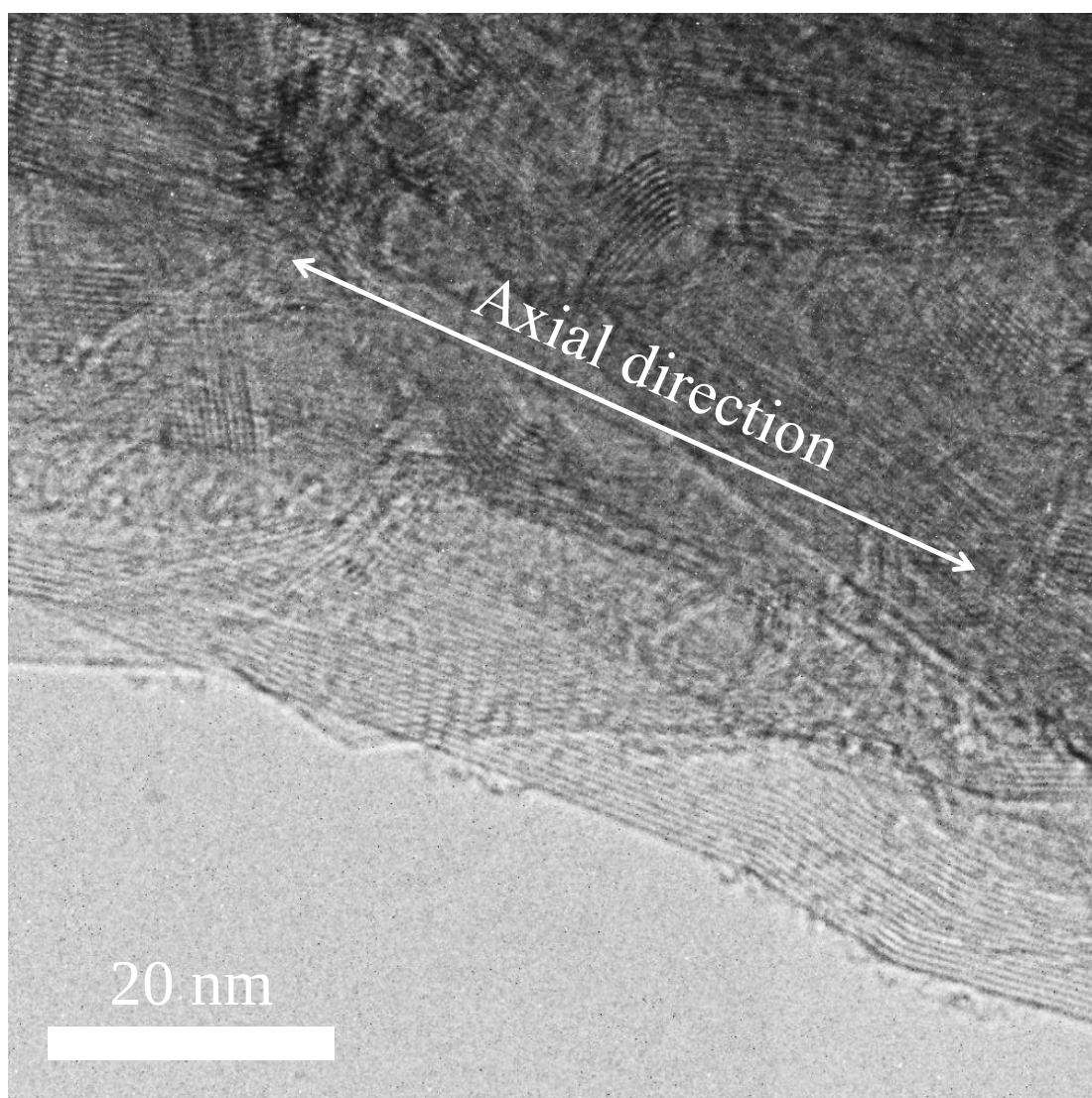


Figure 3.2 TEM image of a pristine CNF ($\times 300000$).

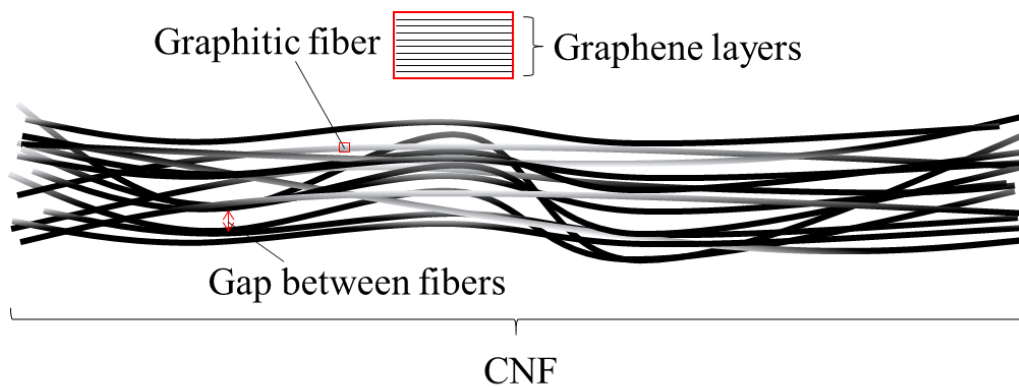


Figure 3.3 Schematic illustration of the CNF based on the TEM observation. The CNF is made of many individual graphitic fibers intertwining each other. The two anisotropies: the gaps between each graphitic fiber and interlayers between the graphitic layers become thermal resistances.

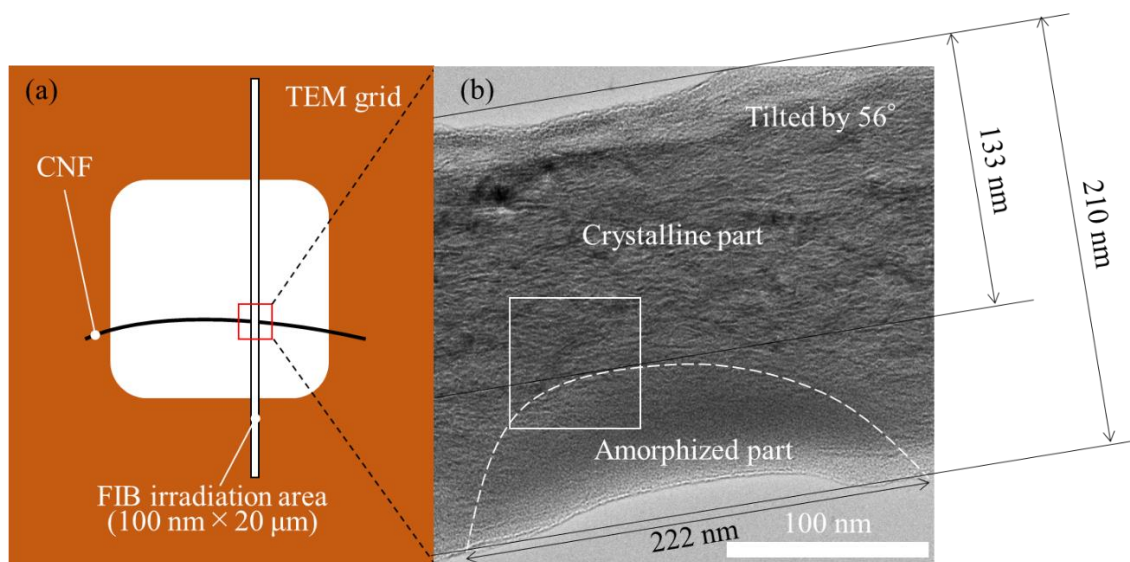


Figure 3.4 (a) Schematic illustration of a CNF on a TEM grid and FIB irradiation area. (b) TEM image of a FIB irradiated CNF (tilted by 56°) ($\times 80000$). The original structure of the CNF based on the graphitic structure was collapsed by the FIB irradiation. The dashed line represents the approximate boundary between the crystalline and amorphized part. The white rectangle in (b) is the approximate area of the boundary between the crystalline and amorphized part shown in Fig. 3.5.

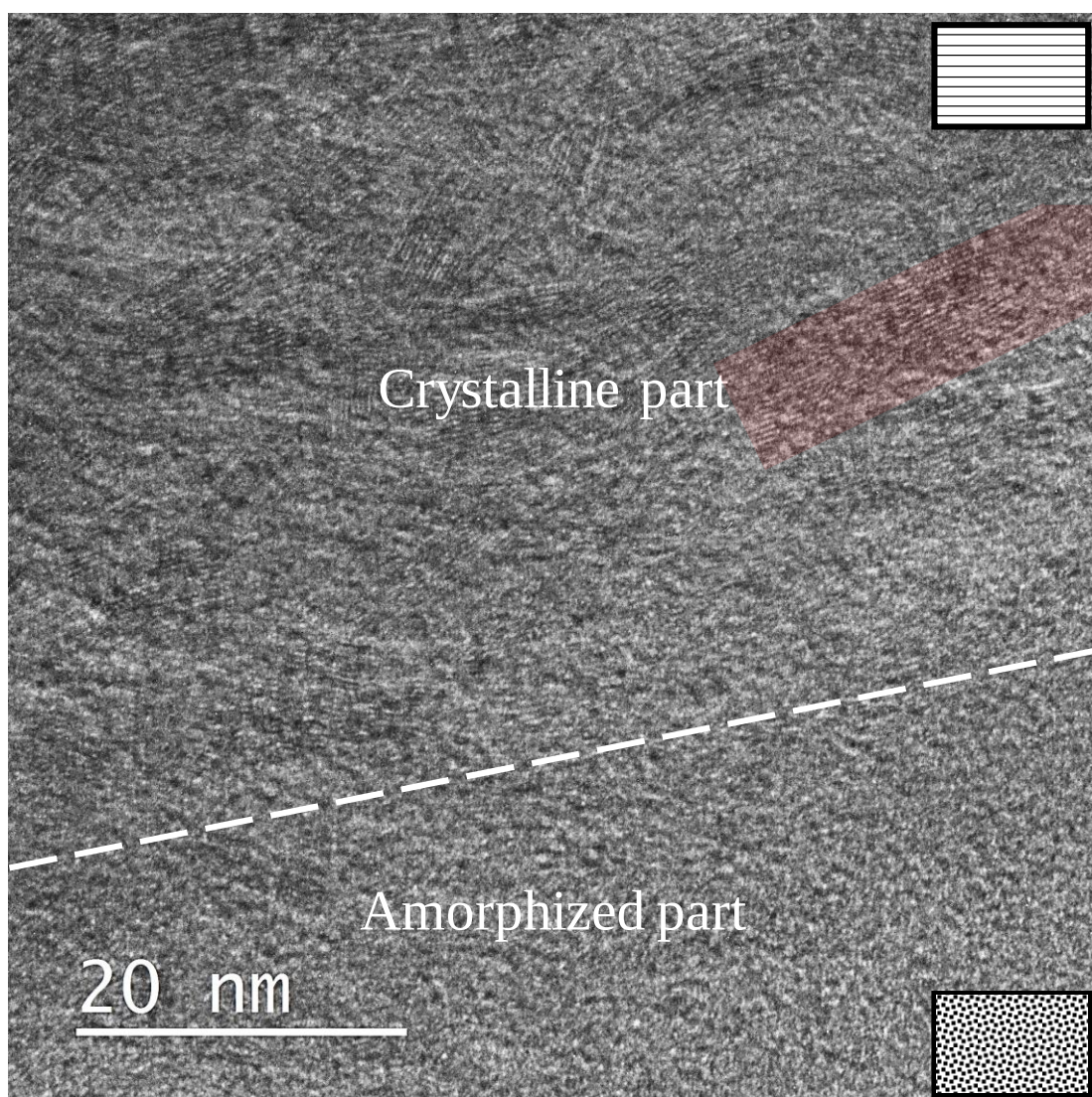


Figure 3.5 TEM image of the approximate boundary region between the crystalline and amorphized parts of the CNF ($\times 300000$). The insets on the upper right and lower right are the schematic illustrations of the crystalline and amorphized structures respectively. There are many graphitic structures on the crystalline part side (e.g. the area covered with red). Although the image is blurred, the difference between the crystalline and amorphized parts was clearer in the microscope. In the crystalline part, the structures of multi-layer graphene are still visible. However, almost no such crystalline structures are visible in the amorphized part. The crystalline part is observed to have some amorphized parts compared to the image of the pristine CNF (Fig. 3.2) because there are the amorphized parts over the crystalline parts as illustrated in Fig. 3.6.

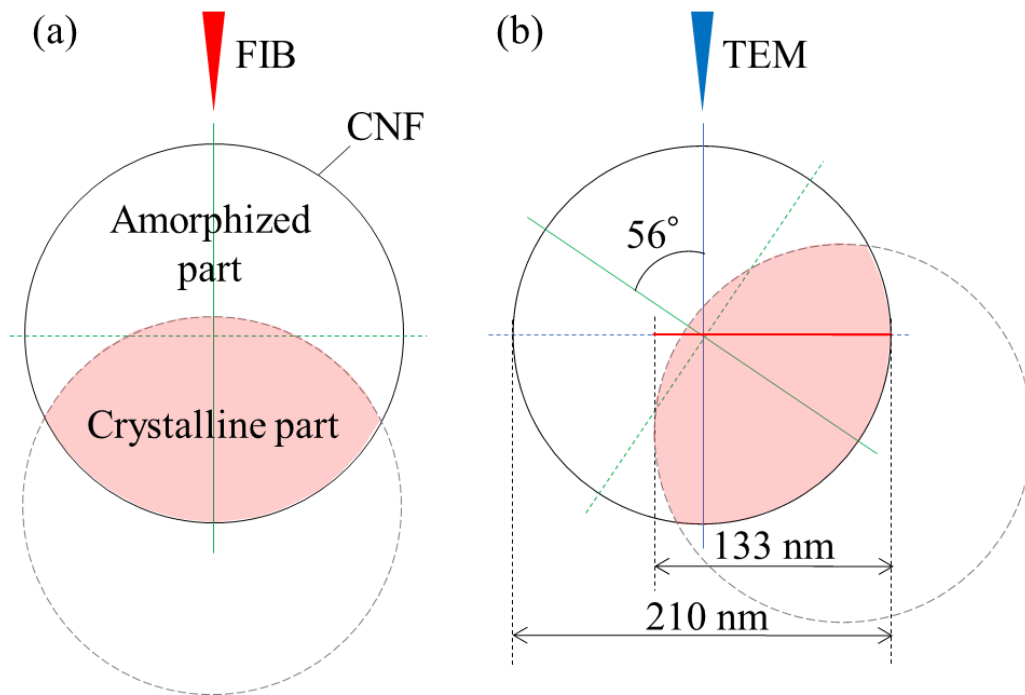


Figure 3.6 Schematic illustrations of the way to estimate the cross-sectional area of amorphized part (a) before tilted and (b) after tilted by 56°.

3.3. ラマン分光法による特性評価

図 3.7 にラマン分光器 (LabRAM HR-800, Horiba Ltd.) で計測した CNF のラマンスペクトルを示す。励起光の波長は 488 nm である。図 3.7 のラマンスペクトルは 2 つの特徴的なピークをもっており、1 つはグラファイト構造の欠陥に由来する D ピーク (約 1370 cm^{-1}) であり、もう 1 つはグラファイト構造における炭素原子同士の sp^2 結合に由来する G ピーク (約 1590 cm^{-1}) である。D ピークと G ピークの強度比はグラファイト構造の結晶性を評価する際に用いられる。本 CNF の強度比は、同様にエレクトロスピンニングで作製した文献[94]の CNF のものと比べて小さい。この文献では、最終的な黒鉛化の温度を 1400 $^{\circ}\text{C}$ から 2200 $^{\circ}\text{C}$ に上昇させるにつれて D ピークと G ピークの強度比が小さくなることが報告されている。本研究で使用した CNF は 2800 $^{\circ}\text{C}$ で黒鉛化していることが、より小さな強度比となった原因である。ゆえに、TEM 観察結果と併せて、本 CNF は結晶性の高いグラファイト構造を有していることを確認した。

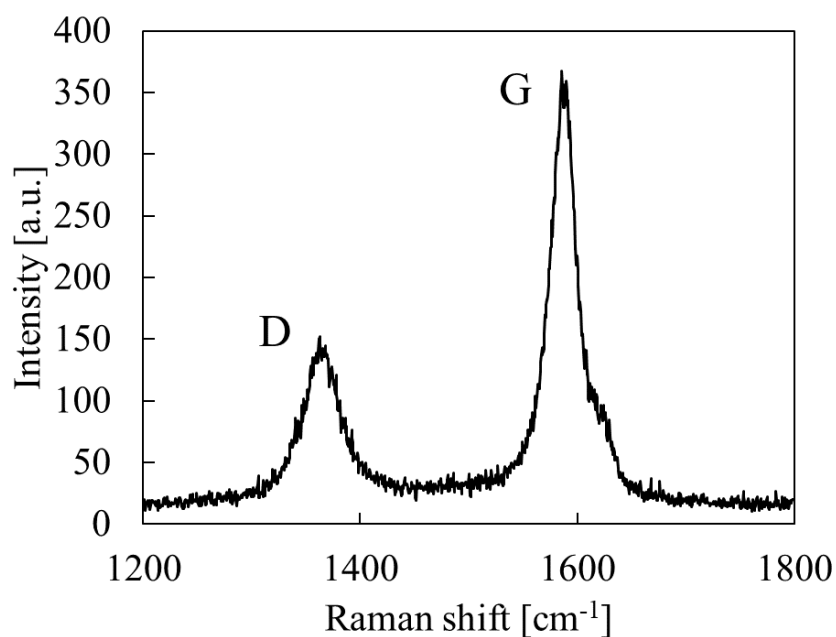


Figure 3.7 Raman spectrum of the CNF.

3.4. 実験系

実験系は第2章と同様である．概要図を図3.8に示す．製作したPt薄膜センサをSEMとFIBを備えるVersa3D (FEI) 内の温度制御ステージ上にカーボンテープで固定し，直流電流源 (Advantest R6243)，デジタルマルチメータ (Keithley 2002 Multimeter)，そして $100\ \Omega$ の標準抵抗器 (Yokogawa 2792 Standard resistor) に接続する．すべての計測はチャンバー内の圧力が 1×10^{-3} Pa 以下の高真空下で行っているため，空気を介した熱伝導や対流による熱損失は考慮しなくてよい．また温度上昇も 10 K 以下であるため，ふく射による熱損失も考慮しなくてよい．検定後にはセンサを温度制御ステージと計測機器から取り外し，第3.7節で説明するように電解研磨で製作したタングステンプローブを用いて1本のCNFをセンサのホットフィルムとヒートシンクの間に懸架した．その後，センサを図3.8のように配置しCNFの計測を行った．

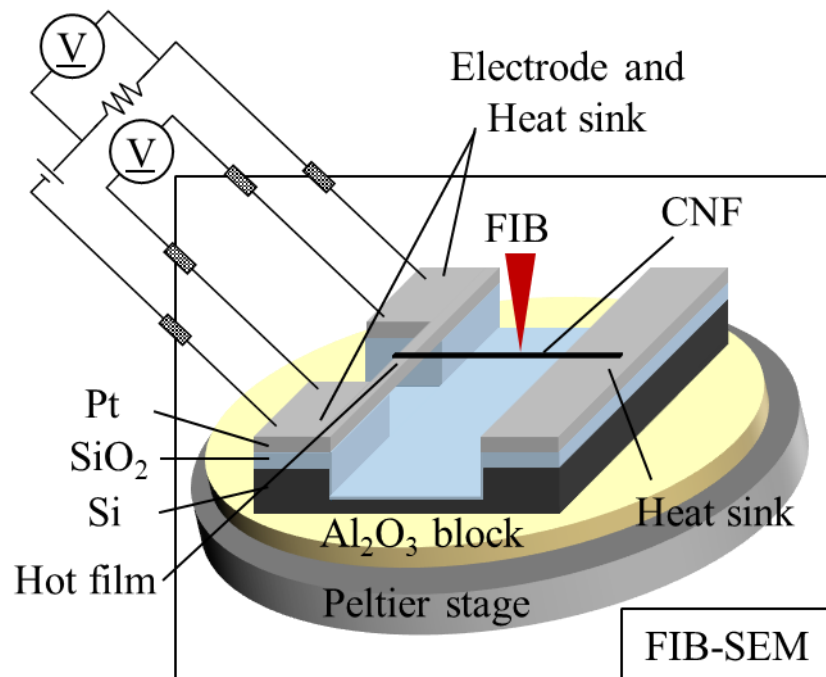


Figure 3.8 Schematic illustration of measurement in the SEM chamber.

3.5. 計測原理

センサとヒートシンクの間に CNF を懸架した後の CNF の熱伝導率の導出について述べる．この計測手法は T 型法と呼ばれ，CNT やグラフェンの熱伝導率の計測に用いられてきた．図 3.9 は概要図である．ホットフィルムを部位 1 と部位 2 に分け，それぞれの長さを l_1 と l_2 とする．その他の添え字も同様に 1 と 2 を使い分ける．ホットフィルムの部位 1 における定常 1 次元熱伝導方程式は，

$$k_{\text{hotfilm}} \frac{d^2 T(x_1)}{dx_1^2} + q = 0 \quad (3-1)$$

で表される．ここから部位 1 の温度分布は，ホットフィルムと CNF の接点におけるホットフィルムの温度を T_j として境界条件を考えて，

$$T(x_1) = -\frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} x_1^2 + \frac{ql_1^2 + 2k_{\text{hotfilm}}(T_j - T_0)}{2k_{\text{hotfilm}}l_1} x_1 + T_0 \quad (3-2)$$

となる．同様に部位 2 の温度分布は，

$$T(x_2) = -\frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} x_2^2 + \frac{ql_2^2 + 2k_{\text{hotfilm}}(T_j - T_0)}{2k_{\text{hotfilm}}l_2} x_2 + T_0 \quad (3-3)$$

となる．ここから，ホットフィルム内の平均温度変化量 ΔT は，

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_0^l (T(x) - T_0) dx = \frac{q(l_1^3 + l_2^3)}{12k_{\text{hotfilm}}l} + \frac{T_j - T_0}{2} \quad (3-4)$$

と表される．次に，ホットフィルムから試料を通してヒートシンクへ流れる熱流の関係から，

$$q_s A_s = -k_{\text{hotfilm}} A \left. \frac{dT(x_1)}{dx_1} \right|_{x_1=l_1} - k_{\text{hotfilm}} A \left. \frac{dT(x_2)}{dx_2} \right|_{x_2=l_2} \quad (3-5)$$

が成り立ち，式(3-2)と式(3-3)を式(3-5)に代入すると，試料を通過する熱流束 q_s は，

$$q_s = \frac{k_{\text{hotfilm}} A}{A_s} \left\{ \frac{ql}{2k_{\text{hotfilm}}} - \frac{l(T_j - T_0)}{l_1 l_2} \right\} \quad (3-6)$$

と表される．ここで A_s は試料の断面積である．試料内では発熱は起こっておらず温度勾配は一定であるため， q_s は

$$q_s = k_s \frac{T_j - T_0}{l_s} \quad (3-7)$$

とも表される．ここで， l_s は試料の懸架された部分の長さである．式(3-6)と式(3-7)から，

$$k_s \frac{T_j - T_0}{l_s} = \frac{k_{\text{hotfilm}} A}{A_s} \left\{ \frac{ql}{2k_{\text{hotfilm}}} - \frac{l(T_j - T_0)}{l_1 l_2} \right\} \quad (3-8)$$

となり，これを整理して，

$$T_j - T_0 = \frac{q A l_1 l_2 l_s l}{2(k_s A_s l_1 l_2 + k_{\text{hotfilm}} A l_s l)} \quad (3-9)$$

が得られる．これを式(3-4)に代入して，

$$\Delta T = \frac{q(l_1^3 + l_2^3)}{12k_{\text{hotfilm}}l} + \frac{qAl_1l_2l_s}{4(k_sA_sl_2 + k_{\text{hotfilm}}Al_sl)} \quad (3-10)$$

これを整理して,

$$k_s = \frac{k_{\text{hotfilm}}Al_sl(l^3q - 12k_{\text{hotfilm}}l\Delta T)}{A_sl_2(12k_{\text{hotfilm}}l\Delta T - q(l_1^3 + l_2^3))} \quad (3-11)$$

と導出できる. ホットフィルムの平均温度変化量 ΔT とそのときの電気抵抗の変化量 ΔR から求められる抵抗温度係数 α より, 最終的に

$$k_s = \frac{k_{\text{hotfilm}}Al_sl(l^3\alpha - 12k_{\text{hotfilm}}Al^2\Delta R/Q)}{A_sl_2(12k_{\text{hotfilm}}Al^2\Delta R/Q - \alpha(l_1^3 + l_2^3))} \quad (3-12)$$

と表される.

実験では, キャリブレーションのときと同様に電気抵抗の変化量と加熱量の関係の傾き $\Delta R/Q$ (図 3.10(a))と抵抗温度係数 α (図 3.10(b))を式(3-12)に代入する. このとき, キャリブレーションのときよりも $\Delta R/Q$ が小さくなっていることを確認する. 試料を通して熱がホットフィルムから逃げるために同程度の加熱量でもホットフィルムの温度上昇量は小さくなり, 結果として電気抵抗の上昇量も小さくなるからである.

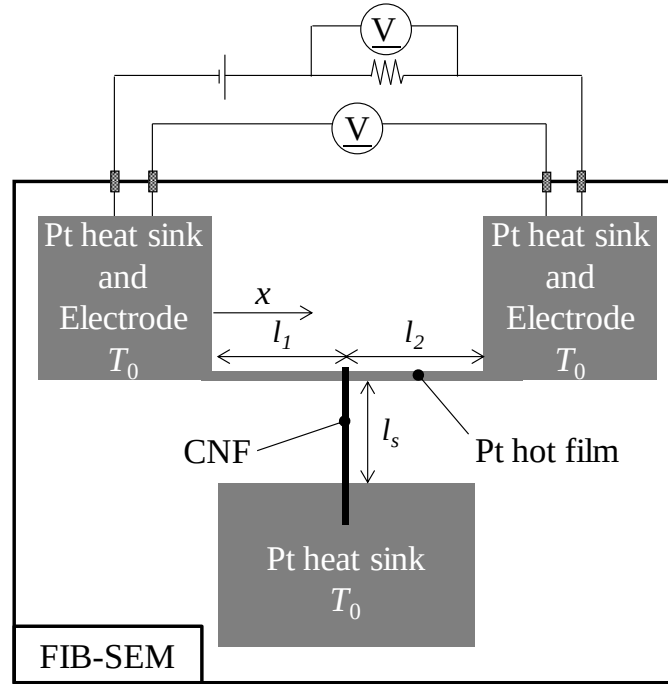


Figure 3.9 Schematic illustration of T-type method.

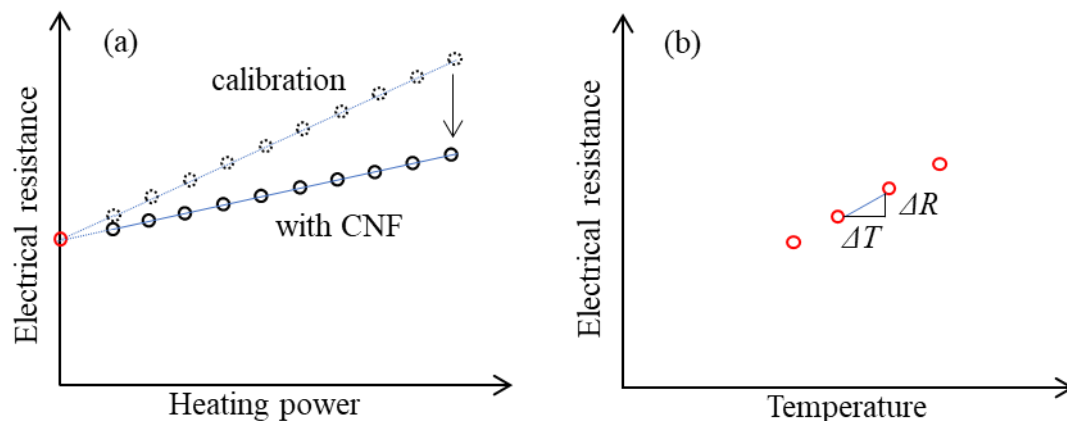


Figure 3.10 Schematic illustrations of relationships (a) electrical resistance vs. heating power and (b) electrical resistance vs. temperature.

3.6. センサの検定

実験に用いた Pt ホットフィルムは、長さ $9.6\ \mu\text{m}$ 、幅 $490\ \text{nm}$ 、厚さ $40\ \text{nm}$ であった。ステージの温度を $260\ \text{K}$ 、 $280\ \text{K}$ 、 $300\ \text{K}$ 、 $320\ \text{K}$ 、 $328.2\ \text{K}$ に制御しながら、ホットフィルムに印加する電流値を変化させたときのホットフィルムにかかる電圧を計測することで、例えば $300\ \text{K}$ のときには図 3.11 に示すような加熱量と電気抵抗の関係を得た。それぞれの温度で得た加熱量と電気抵抗の関係から、最小二乗法により切片を求めた。これは電流を印加しない際のホットフィルムの電気抵抗であり、各温度でプロットすることで電気抵抗の温度依存性がわかり (図 3.12)、この傾きから抵抗温度係数を得た (図 3.13)。本研究では、 $280\ \text{K}$ - $300\ \text{K}$ の傾きと $300\ \text{K}$ - $320\ \text{K}$ の傾きの平均を $300\ \text{K}$ での抵抗温度係数として扱った。これらの計測データをもとに 2.4.2. の計測原理からホットフィルムの熱伝導率を導出した。結果を図 3.14 に示す。 $300\ \text{K}$ での熱伝導率は約 $41.5\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、バルクのもの (室温で $71.4\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) と比べて小さい。この違いは、ホットフィルムがナノスケールの幅と厚さをもつことによって熱キャリアが境界散乱されること、さらにホットフィルムは多結晶であることがわかっており、粒界によっても熱キャリアが散乱されることによるものである。参考文献の Pt ホットフィルムの熱伝導率 (室温で $29.5\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) よりも大きくなっているのは、本研究で用いたホットフィルムの幅と厚さが大きいこと、そして本研究では計測前に 180°C で 12 時間の高温アニール処理をしていることが理由として考えられる[95]。

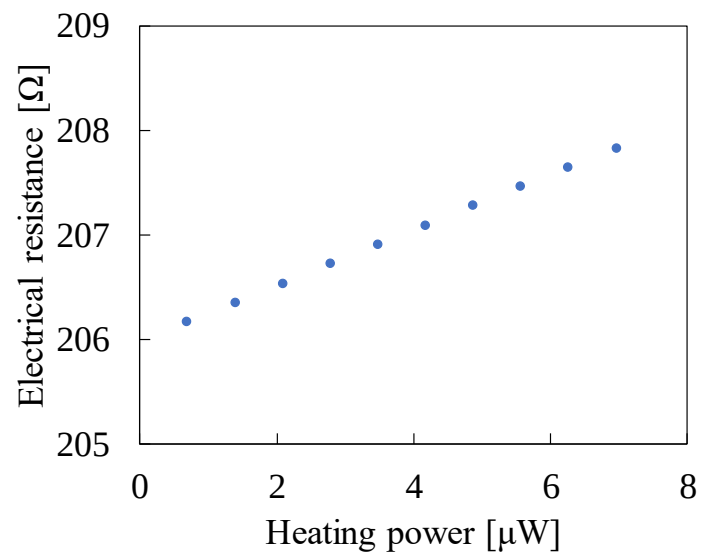


Figure 3.11 Measured electrical resistance vs. heating power.

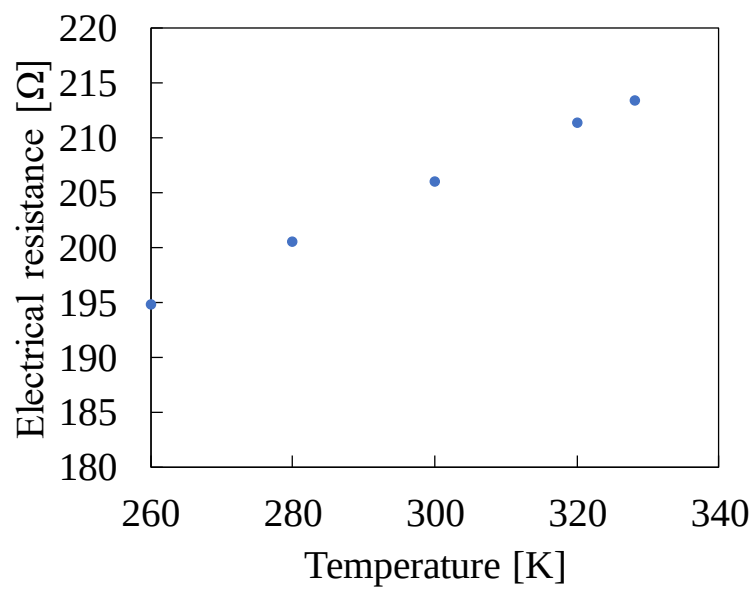


Figure 3.12 Electrical resistance vs. temperature.

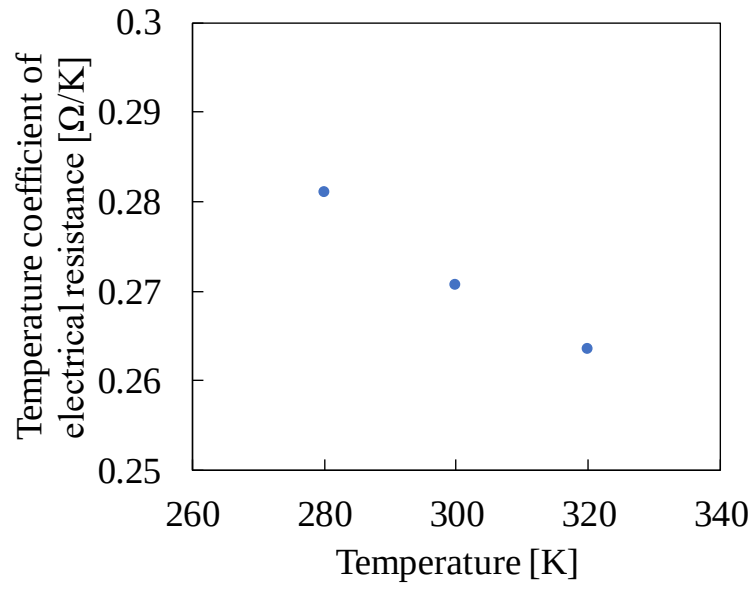


Figure 3.13 Temperature coefficient of electrical resistance vs. temperature.

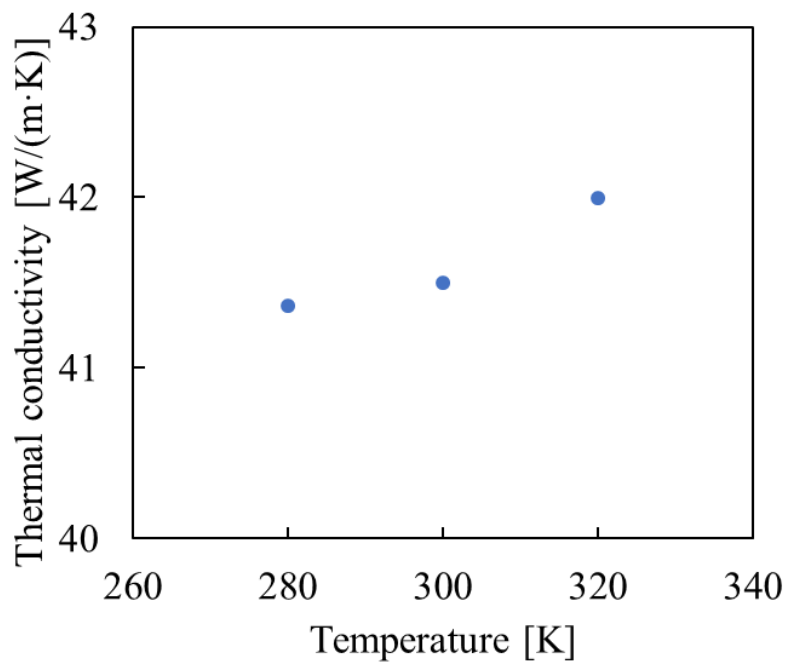


Figure 3.14 Thermal conductivity vs. temperature.

3.7. FIB を照射した CNF の熱抵抗のその場計測

続いて、先端を細く電解研磨したタングステンプローブを用いて、TEM グリッドから CNF を持ち上げ（図 3.15）、Pt 薄膜センサのホットフィルムとヒートシンクの上に懸架した（図 3.16）。この CNF は第 3.2 節で TEM 観察をしたものであり、直径は約 193 nm である。また SEM 観察より、ホットフィルム-ヒートシンク間に懸架された部分の CNF の長さは約 5 μm である。ホットフィルムは第 3.6 節で検定を完了している。また、ホットフィルムと CNF、そしてヒートシンクと CNF の接触箇所には電子線照射によりアモルファスカーボンを堆積させることで接触熱抵抗をできるだけ小さくしている[1, 2, 96, 97]。ホットフィルムを通電加熱したときのホットフィルムの平均温度上昇量 $\Delta T[\text{K}]$ を図 3.17 に示す。検定時と比べて、 ΔT が小さくなっており、熱が CNF を通して、ホットフィルムからヒートシンクへ伝わっていることが確認できた。続いて、図 3.18 のようにホットフィルムから約 1 μm 離れた位置で FIB を照射し、CNF を局所的にアモルファス化した。再びホットフィルムを通電加熱することで、CNF の熱抵抗を計測した。その後も、FIB 照射位置を約 1 μm ずつホットフィルム側からヒートシンク側に移動させながら熱計測を繰り返した。このとき、散乱した Ga イオンがホットフィルムの検定結果である熱伝導率を変化させることが考えられるが、その影響は第 2 章、第 2.9 節のデータをもとに、ホットフィルムの熱伝導率の変化を補正した。具体的には、第 1 回目の FIB 照射ではホットフィルムの熱伝導率が検定時の熱伝導率から約 2.8% 低下し、第 2 回目以降の FIB 照射では検定時の熱伝導率から約 3.0% 低下したと考えた。ヒートシンクの温度が 300 K のとき、FIB 照射回数に対して CNF の熱抵抗は図 3.19 のように変化した。

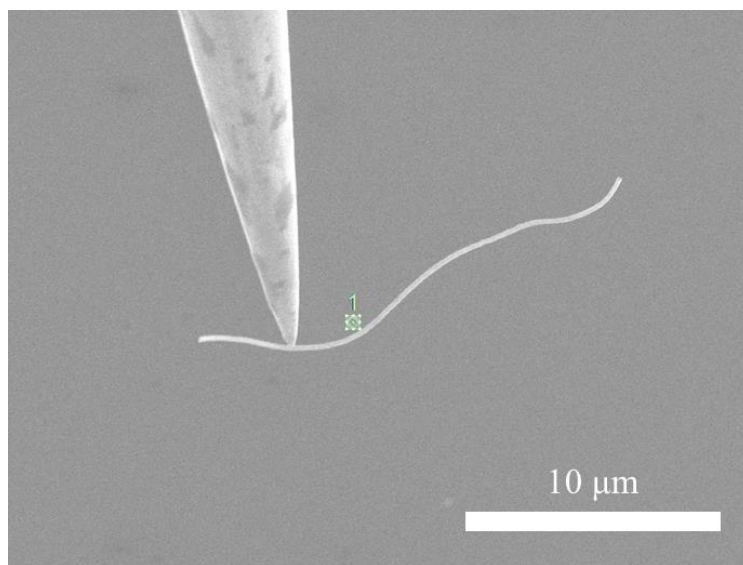


Figure 3.15 SEM image of the CNF handled with a tungsten probe

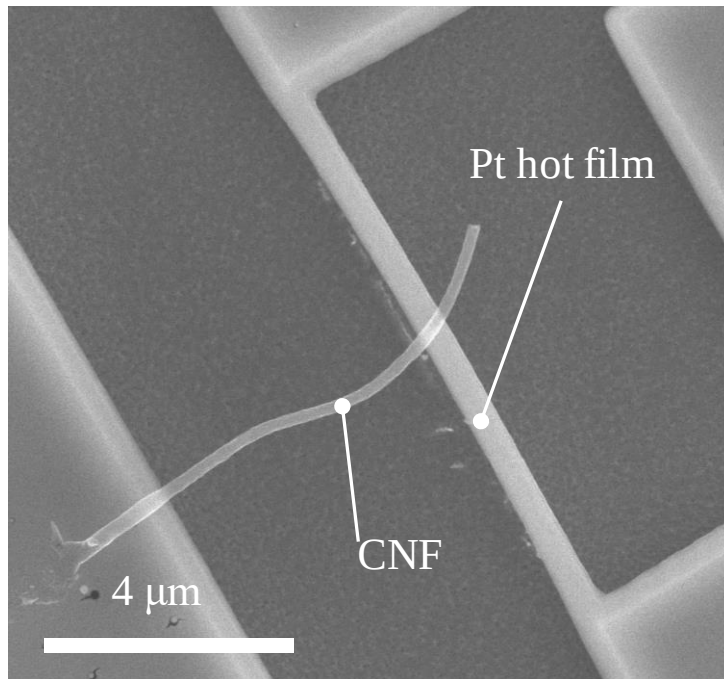


Figure 3.16 SEM image of the CNF on a Pt hot film.

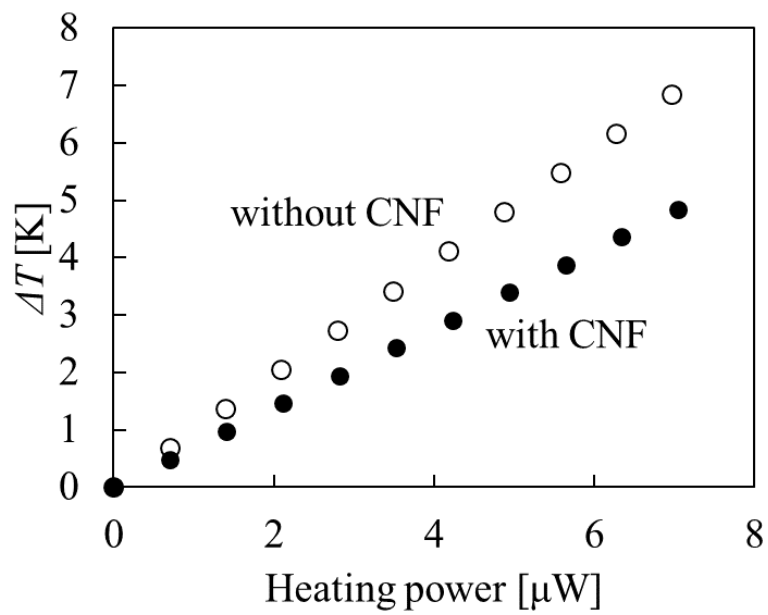


Figure 3.17 Temperature increase of the hot film estimated using measured electrical resistances vs. heating power of the hot film with CNF (solid circle) and without CNF (open circle).

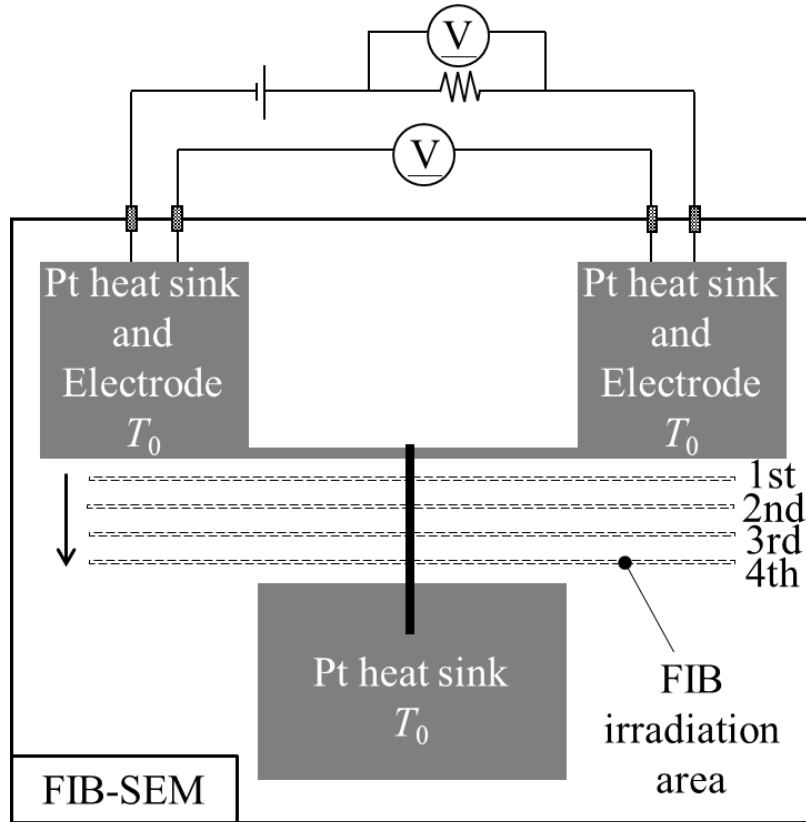


Figure 3.18 Schematic of the in-situ thermal measurement of the CNF defected by FIB.

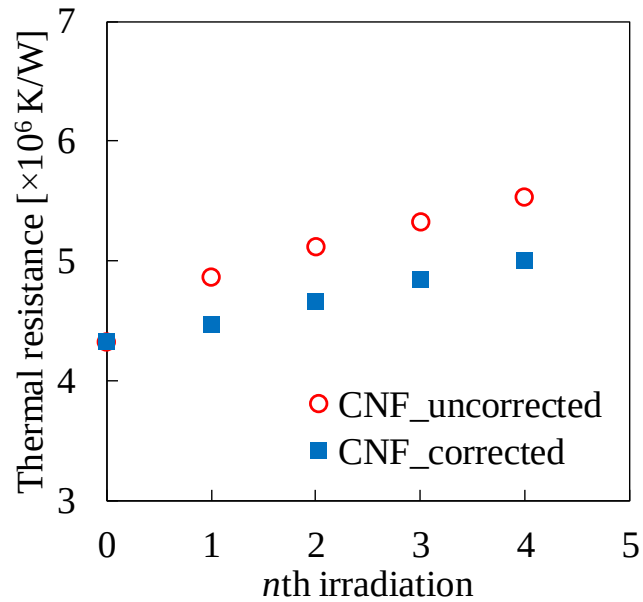


Figure 3.19 Thermal resistances of the CNF defected by FIB before (red circle) and after the correction of the effect of FIB irradiation in the vicinity of the hot film.

3.8. 考察

CNF の熱抵抗は FIB 照射回数が増えるにつれて増加した (図 3.19). これは, FIB 照射によって CNF の結晶構造が破壊されることで, フォノンの散乱源となり, フォノンの平均自由行程が短縮されたことによる. また, FIB 照射前の CNF の有効熱伝導率は約 $39 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であった (CNF の長さ ($5.0 \mu\text{m}$), 直径 (193 nm)). そして, ホットフィルムから約 $1 \mu\text{m}$ だけヒートシンク側に離れた位置で第 1 回目の照射を行った結果, 有効熱伝導率は照射前と比べて約 3.2%低下した.

FIB 照射前の CNF の有効熱伝導率は, 同じく 1 次元のナノカーボン材料である SWCNT ($600\text{-}10000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [3, 18, 43, 45]や MWCNT ($100\text{-}3000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [1, 2, 44–48]と比べて低い. このことは, 本 CNF の構造がもつ 2 つの異方性によるものと考えられる (図 3.3). 1 つ目は, 繊維を構成する炭素六角網面の層間, そして 2 つ目は繊維同士の間空間である. どちらも熱抵抗となり, 有効熱伝導率の低下に寄与する. Fujii らは MWCNT の有効熱伝導率は直径が小さくなると減少することを報告した. Yang らによっても同様の傾向が示されている. Hayashi らは, MWCNT の構造の異方性により, 半径方向の熱伝導率は軸方向と比べて非常に低いことを報告している. これらの報告では, MWCNT の内層は軸方向の熱輸送に比較的寄与せず, 低い軸方向の有効熱伝導率につながるとされている. 本 CNF においても, 図 3.2 の TEM 画像に示されるように, 炭素六角網面の積層を基本とした繊維が多数より合うことで 1 本の CNF を構成していることから, MWCNT と同様に構造の異方性に伴う繊維間と層間の熱抵抗によって, CNF 中には熱輸送には比較的寄与しない繊維も存在し, 低い有効熱伝導率を示したと考えられる.

第 1 回目の FIB 照射によって有効熱伝導率は約 3.2%低下したが, この減少率は既報のナノカーボン材料に欠陥を導入したときの熱伝導率の減少率と比べて非常に小さい. 例えば, MWCNT に FIB を照射して局所的にアモルファス化した場合には, 熱コンダクタンスは約 41%低下した. また, SLG に FIB を照射してナノサイズの穴を作った場合には, 熱伝導率は約 42%低下したと報告されている. いくつかの理論的な研究によっても, SWCNT や SLG の構造中に少量でも空孔欠陥が存在すると熱伝導率大きく低下することが示されている[17, 19]. これらの研究と本研究の違いは材料の構造にあると考えられる. CNT とグラフェンは基本的に SLG でできており, もし欠陥が SLG 層内に存在すると, その層全体のフォノン熱輸送が影響される. 対して, 本 CNF は多数の独立した多層のグラフェンでできた繊維で構成されている. 本研究では, TEM 画像から幾何学的に見積もって, CNF の断面積のうち約 54%がアモルファス化されており, その他の繊維は結晶性を保っていることから, 引き続き熱輸送を十分に担うことができ, それが有効熱伝導率の減少率が比較的小さいことにつながっていると考えられる.

続いて, 図 3.19 の結果を 1 次元の熱回路モデルを用いて考察する. このモデルでは, FIB を照射した箇所区切られた CNF の熱抵抗の接続を考える. 概略図を図 3.20 に示す. R_{nth}

は、第 n 回目の FIB 照射後に計測した CNF の熱抵抗である ($n=0, 1, 2, 3, 4$)。 L_i , k_i , R_i は、それぞれ CNF の FIB を照射されていない部分のうち番号 i の長さ、それに対応する熱伝導率、熱抵抗である ($i = 1, 2, 3, 4, 5$)。 第 1 回目の FIB 照射の後、局所的なアモルファス化によって 1 つの欠陥部が導入され、CNF は 3 つの長さをもつ部分に分けられる。 それぞれ L_1 ($0.822 \mu\text{m}$)、 L_d ($0.222 \mu\text{m}$)、 L_4 ($3.956 \mu\text{m}$) である。 L_d は欠陥部の長さである。 このときの CNF 全体での熱抵抗は以下のように表される。

$$R_{1st} = R_1 + R_d + R_4 \quad (3-13)$$

同様に、第 n 回目の FIB 照射後には、 n 個の欠陥部が CNF 中に存在し、CNF 全体での熱抵抗は以下ようになる。

$$R_{nth} = n(R_1 + R_d) + R_{5-n} \quad (3-14)$$

R_d は欠陥部の熱抵抗であり、すべて同じと考える。

これらの方程式を解くために、CNF の長さが約 $4 \mu\text{m}$ よりも長いときに、2 つの場合を考える。 1 つ目は (i) フォノンが拡散的に輸送される場合である。 このとき熱伝導率は長さに依存しないので $k_4 = k_5$ を仮定する。 この仮定の下で、式 (3-13) より $R_1 + R_d$ が求まり、式 (3-14) より R_{5-n} が導出される。 熱抵抗 R_{5-n} を対応する熱伝導率 k_{5-n} に変換したものを図 3.21 に示している。 横軸は代表長さ L_{5-n} である。 しかしながら、この仮定の下で得られた熱伝導率は代表長さが小さくなるにつれて小さくなっている。 このことは、本 CNF における熱輸送にはフォノンの弾道性が寄与していることを示唆している。

2 つ目の仮定は、(ii) 熱伝導率が長さに依存する ($k_4 = \alpha L_4^\beta$) 準弾道的なフォノン輸送である。 理論的にも実験的にも 1 次元材料の熱伝導率は L^β (β は 0 から 1 の間) に従うことが知られている[24, 98, 99]。 ここでは、SWCNT の熱伝導率の長さ依存性を報告した文献[24]を参考に、 β を 0.023 と仮定する。 文献[24]では、SWCNT の長さが $3.0 \mu\text{m} \sim 5.5 \mu\text{m}$ のときに熱伝導率が $L^{0.023}$ に従うとされている。 α は、FIB 照射前の熱伝導率 k_5 が $k_5 = \alpha L_5^{0.023}$ と表されることから 654 とした。 α ($=654$) と β ($=0.023$) より、 $k_4 = \alpha L_4^\beta$ の関係から、 k_4 が求まり、 k_4 をもとに式 (3-13) と式 (3-14) を解くことで、熱伝導率は図 3.21 の白抜きの青四角のように表される。 図 3.21 では、それぞれ仮定(i)と仮定(ii)をもとに求められた熱伝導率が、マイクロメーターのスケールで、代表長さが短くなるにつれて減少している。 ここで、仮定(i)をもとにした熱伝導率は CNF における熱輸送が完全には拡散的ではないことを示し、仮定(ii)をもとにした熱伝導率は、SWCNT を参考にすることで、CNF の熱伝導率が代表長さに対してどのように変化しうるかを示すものである。

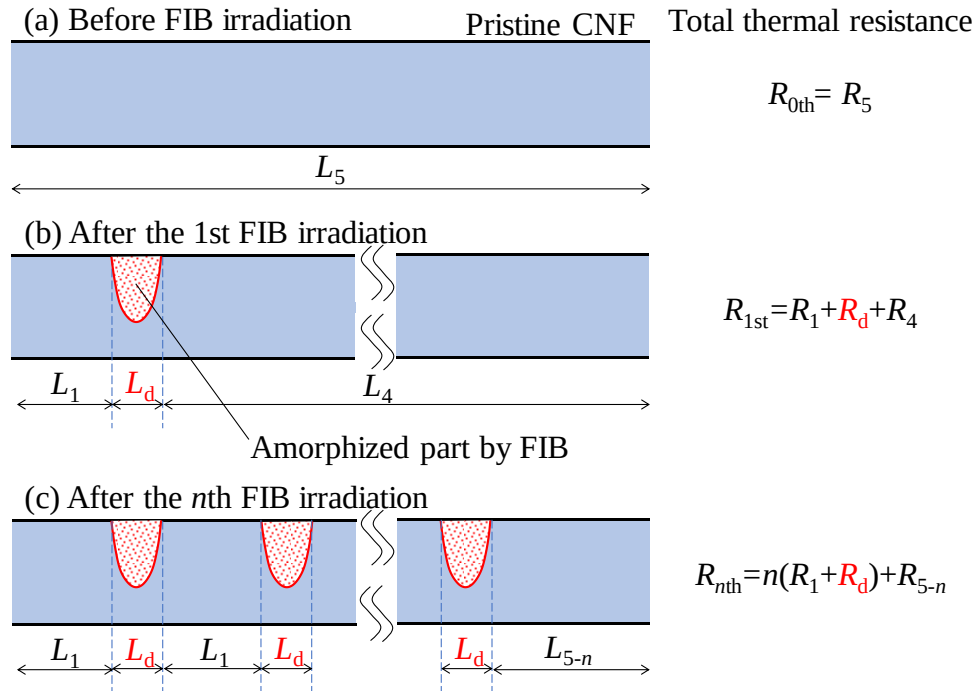


Figure 3.20 Schematic illustration of the thermal-circuit model of the CNF. (a) Before FIB irradiation, the total thermal resistance of the CNF was R_{0th} . (b) After the first FIB irradiation, the CNF was divided into three different-lengths parts L_1 , L_d , and L_4 . The total thermal resistance of the CNF can be expressed as $R_{1st} = R_1 + R_d + R_4$. (c) Similarly, after the n th FIB irradiation, the total thermal resistance of the CNF can be expressed as $R_{nth} = n(R_1 + R_d) + R_{5-n}$.

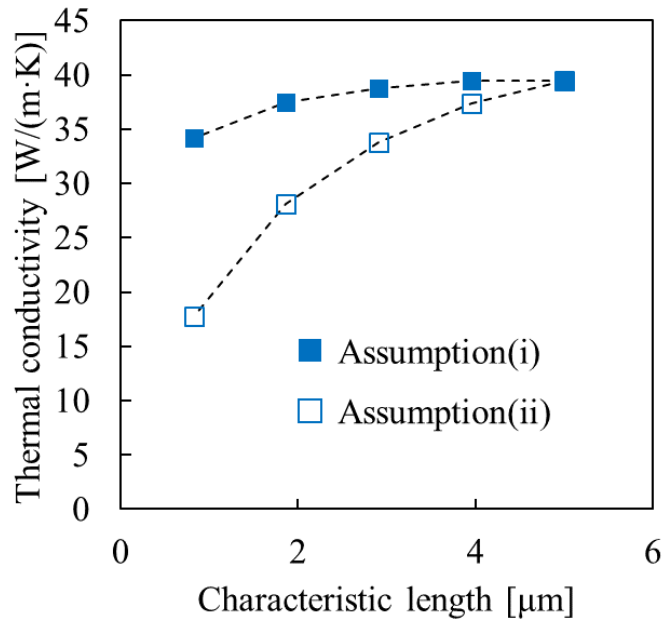


Figure 3.21 Thermal conductivities of CNF obtained under assumption (i) (solid blue squares) of diffusive phonon transport and assumption (ii) (open blue squares) of quasi-ballistic phonon transport as a function of characteristic length. The dashed lines were drawn to guide the eyes.

CNFの熱伝導率がマイクロスケールで代表長さに依存するというのは、SWCNTやSLG、MWCNTにおいて実験的に報告されたサイズ効果と類似している。例えば、SWCNTの熱伝導率は代表長さが約10 μmになると一定の値になることが報告されている[24]。また、SLGの熱伝導率は約300 nmから約9 μmの範囲において、対数関数に従って増加することが知られている[7]。MWCNTにおいては、代表長さが3.7 μm-5.4 μmのとき、フーリエ則が破綻するすなわち弾道的な熱輸送が行われることが報告された[75]。さらに、MWCNTの代表長さが0.3 μm-4.8 μmのときに熱伝導率が単調に増加することも実験的に報告されている[15]。これらの熱伝導率の長さ依存性は、簡易的に見積もられた室温でのフォノンの平均自由行程（SWCNTでは250 nm-750 nm[47]、SLGでは240 nm-775 nm[7, 53]、MWCNTでは4-50 nm[18, 44]）よりも長い領域で存在している。しかしながら、これらのフォノンの平均自由行程は単純に気体分子運動論から導出されたものであり、フォノンの分散関係を考慮していない。実際には、フォノンには様々な長さの平均自由行程をもつものが存在し、長い平均自由行程をもつフォノンが熱輸送に大きく寄与することが示されている[15, 100]。SWCNTやSLG、MWCNTにおいては、グラフェンを基本とした構造に由来する平均自由行程の長いフォノンが熱輸送に大きく寄与し、マイクロスケールでのフォノンの弾道的な輸送、そして熱伝導率の長さ依存性につながっていると考えられる。本研究においてCNFの代表長さが短くなるにつれて熱伝導率が低下するのは、おおよそCNFの軸方向へ長く続いている炭素六角網面の積層が繊維を構成しているからと考えられる。TEM観察からは、炭素六角網

面の積層が途切れている様子は観察されなかった．CNF が 2800°Cでの黒鉛化によって作製されていることでこのような構造が作られ，マイクロメーターのスケールにおいても CNT やグラフェンのようにフォノンの弾道性を保っていると考えられる．既報の研究では，グラフェンを基本構造にもつ材料では，有効熱伝導率が 10-100 W/(m·K)であっても，フォノンは弾道的に輸送されることが報告されており[96, 97, 101]，本研究の結果もナノカーボン材料におけるフォノンの弾道性を理解につながるものといえる．

3.9. 結論

第3章の結果をまとめる．

- FIB 照射を受けた CNF を TEM で観察することで，結晶性の残っている箇所とアモルファス化された箇所の境界を見つけ，CNF への局所的な欠陥導入を確認した．
- T 型法による熱計測と FIB 照射による試料の構造変化を組み合わせることで，新しいナノカーボン材料である CNF の熱抵抗を制御しながらその場で計測した．
- 近傍で FIB を照射したときの Pt ホットフィルム熱伝導率の変化を補正したことでより厳密な議論が可能になった．
- FIB 照射前の有効熱伝導率は 300 K で約 39 W/(m·K)であり，他の 1 次元のナノカーボン材料である SWCNT や MWCNT よりも低い値となった．本 CNF は多数の独立した炭素六角網面の積層がより合って 1 本の繊維となっており，層間と繊維間の熱抵抗が低い軸方向の有効熱伝導率の原因であると考えられる．
- 第 1 回目の FIB 照射では熱伝導率は約 3.2%低下した．既報の類似した研究結果と比べて小さい減少率であるが，これは本 CNF が多数の独立した炭素六角網面の積層でできているため，FIB 照射後にも結晶性を残している炭素六角網面の積層が存在しているためと考えられる．
- 熱回路モデルによる考察結果は，本 CNF における熱伝導にはマイクロメーターのスケールにおいてもフォノンの弾道性が寄与していることを示唆している．2800°Cでの黒鉛化による作製が，グラフェンを基本構造にもつナノカーボン材料に特徴的なフォノンの弾道性につながったと考えられる．

第4章 フッ化単層グラフェン (FSLG) の熱伝導率の計測

4.1. 概要

化学的な修飾によってグラフェンを機能化する研究が盛んに行われているが、熱物性に関しては実験的な報告はほとんどない。理由としては、試料と熱計測センサの作製が難しいことが挙げられる。本研究では、MEMS 技術を用いて、Au 薄膜センサ上に FSLG を懸架し、その熱伝導率を計測した。既報の結果と比較することで、熱キャリアであるフォノンの散乱過程を考察した。なお、ここで Au 薄膜センサを用いるのは、原因は明らかでないが、Pt 薄膜センサを用いて試料を作製した際には、リフトオフや BHF 溶液によるエッチングの際にグラフェンとセンサが接着されずに試料が壊れたことから、Au 薄膜センサの方が安定と判断したからである。

4.2. FSLG とセンサの作製

本研究では、Au 薄膜センサに FSLG がビルトインされた状態の基板を作製する。作製方法を以下に述べる。図 4.1 と図 4.2 は概要図である。

- ① CVD で成長させた SLG を用いる。SLG は SiO_2/Si 基板上にあり、この Si 層の厚さは $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 SiO_2 層の厚さは 200 nm である。
【製造元】グラフェンプラットフォーム
- ② スピンコータを用いて EB レジストを塗布する。
【装置】Mikasa 1H-DX2
【成膜条件・薬液】ZEP520-A（日本ゼオン）を 5000 rpm で 60 秒 、膜厚 300 nm
- ③ ①の基板を任意の大きさの四角に切り分け、電子線描画装置を用いて、完成時にグラフェンを残したい位置以外の EB レジスト上に電子線を露光する。その後現像液に浸すことで、電子線が照射された EB レジストを除去する。
【描画装置】日立 S-4300SE、東京テクノロジーBEAM DRAW
【描画条件】加速電圧 20 kV 、電流量 1000 pA 、ドーズ時間 $0.3\text{ }\mu\text{s}$ 、ドーズ量 $37.5\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$
【現像条件・薬液】現像液 ZED-N50（日本ゼオン）、リンス液 ZMD-B（日本ゼオン）にそれぞれ $26\text{ }^\circ\text{C}$ で 3 分間
- ④ O_2 プラズマによって暴露している SLG を除去することで、ライン状のグラフェンのパターンが完成する。
【グラフェン加工装置】ヤマト科学 PR500

【グラフェン加工条件】 O₂, パワー70 W, 流量 70 mL/min, 15 秒

- ⑤ 再びスピスコータを用いて EB レジストを塗布する.

【装置】 Mikasa 1H-DX2

【成膜条件・薬液】 ZEP520-A (日本ゼオン) を 5000 rpm で 60 秒, 膜厚 320 nm

- ⑥ 電子線描画装置を用いて, 完成時に Au 薄膜センサを残したい位置の EB レジスト上に電子線を露光する. その後現像液に浸すことで, 電子線が照射された EB レジストが除去され, ライン上のグラフェンに加えて, センサのパターンが完成する.

【描画装置】 日立 S-4300SE, 東京テクノロジーBEAM DRAW

【描画条件】 加速電圧 20 kV, 電流量 1000 pA, ドーズ時間 0.3 μ s, ドーズ量 37.5 μ C/cm²

【現像条件・薬液】 現像液 ZED-N50 (日本ゼオン), リンス液 ZMD-B (日本ゼオン) にそれぞれ 26 °C で 3 分間

- ⑦ 電子線加熱真空蒸着装置を用いて, Cr (厚さ 10 nm), Au (厚さ 100 nm) を順に蒸着する. Cr は Au と基板を接着させる働きをもつ.

【装置】 昭和真空 SEC-12

【成膜条件】 EB 電流約 0.11 A (Cr), 約 0.05 A (Au), 堆積レート 0.9~1.3 Å/s (Cr), 1.0~1.7 Å/s (Au)

- ⑧ リフトオフにより, 基板に残った EB レジスト層をその上にある Au/Cr 層も含めて除去する. ZDMAC 溶液に浸しているだけでは除去は難しいので, 浸した状態で先の細いピンセットを用いて慎重に行う. 極めて短い時間 (約 1 秒間) に限って超音波洗浄をすることで除去しやすくなる. この段階で, Au 薄膜センサと SLG のパターンニングが仕上がっていることを光学顕微鏡で確認する.

【条件・薬液】 ZDMAC (日本ゼオン), 45 °C

- ⑨ ホットフィルムと SLG を基板から浮かせるために Si の酸化膜を BHF 溶液によってエッチングする. BHF 溶液中から純水中へ移すときには表面張力でホットフィルムと SLG が切れるのを防ぐために, スプーンを用いて BHF 溶液と一緒にシャーレに入った純水中へ移動させる. 再びスプーンを用いてビーカーに入った純水中に移動させる. 注射器を用いてビーカーから慎重に純水を吸い出す. 十分に純水を吸い出した後, 始めはスポイトを, 途中からは注射器を用いて慎重にエタノールを注いでいく. 続いて, ピンセットを用いてエタノールのみが入ったビーカーに移動し, エタノール置換が完了となる. これは, 純水中から外に出して乾燥させることでホットフィルムが切れるのを防ぐためである. エタノール置換の後にホットプレート上で乾燥させる. この段階で, ホットフィルムが切れていないかを光学顕微鏡で確認する.

【条件・薬液】 BHF 溶液 (ダイキン工業 BHF63) 5 mL に純水 35 mL を加えたものに室温で約 12 分間

- ⑩ ⑨で SiO₂ 層を除いただけの状態では, SLG はたわんで基板に接している (図 4.3). そこで Si を深掘りすることで SLG を完全に基板から浮かせ, 同時に SLG をフッ化する

ために、 XeF_2 ガスエッチングを行う。 XeF_2 ガスエッチングには、エッチング度合いにばらつきがあり、本研究では、1つ目の試料 (FSLG1) の作製時には 30 秒、2つ目の試料 (FSLG2) の作製時には 40 秒のエッチング時間にした。この作業終了後に、SEM によって試料の仕上がりを詳しく確認する (図 4.4)。ただし、SLG は電子線によって欠陥が入りやすいとされており、できるだけ短時間の観察にとどめる。

【装置】サムコ XeF_2 エッチャー VPE-4F

【条件】 XeF_2 , 10 秒間×3, 4 回 (その時によってエッチング度合いにばらつきがある)

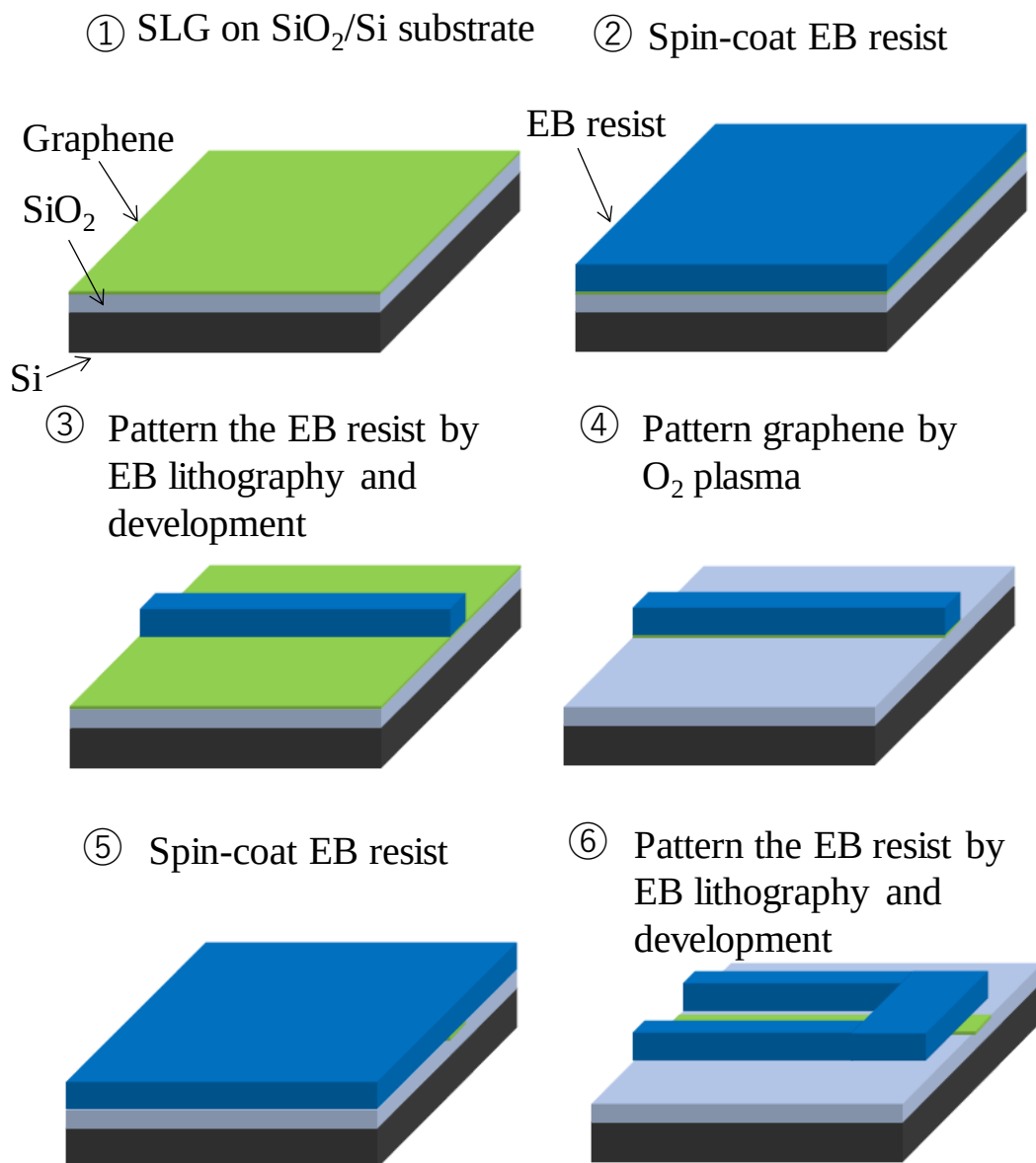


Figure 4.1 Schematic illustration of the fabrication process (①~⑥) of a Au thin-film sensor and FSLG.

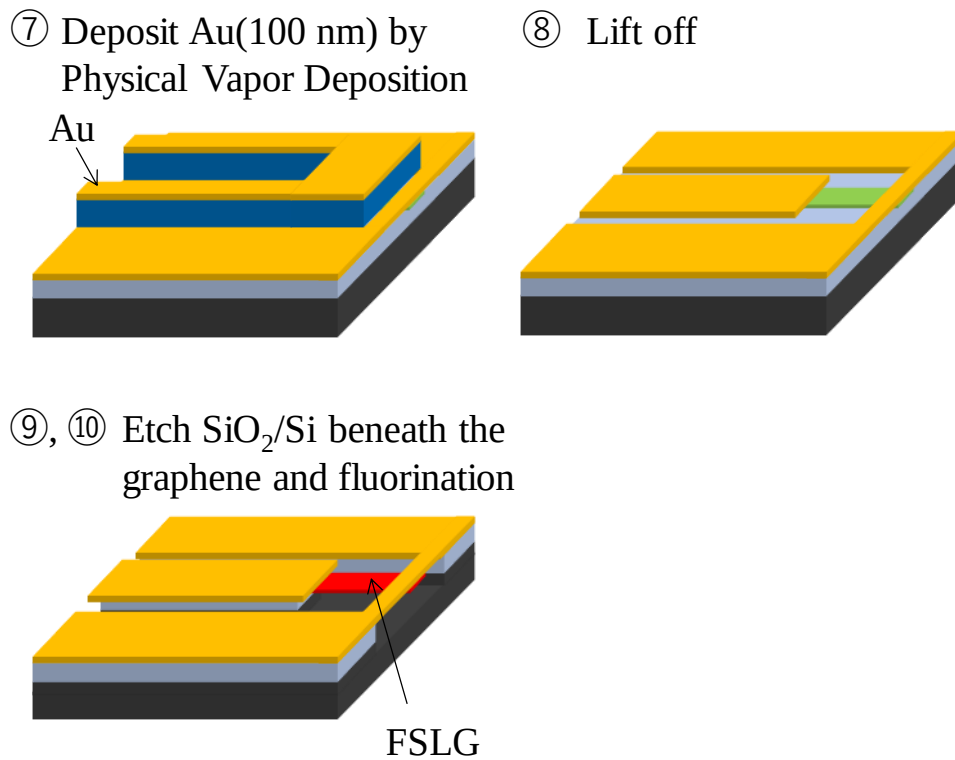


Figure 4.2 Schematic illustration of the fabrication process (⑦~⑩) of a Au thin-film sensor and FSLG.

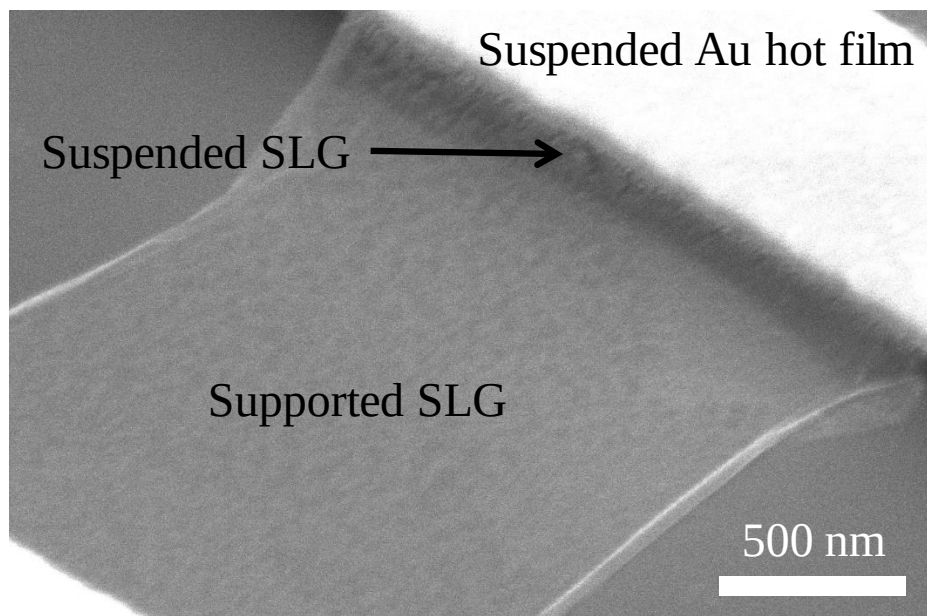


Figure 4.3 SEM image of a suspended Au hot film sensor and partially suspended SLG.

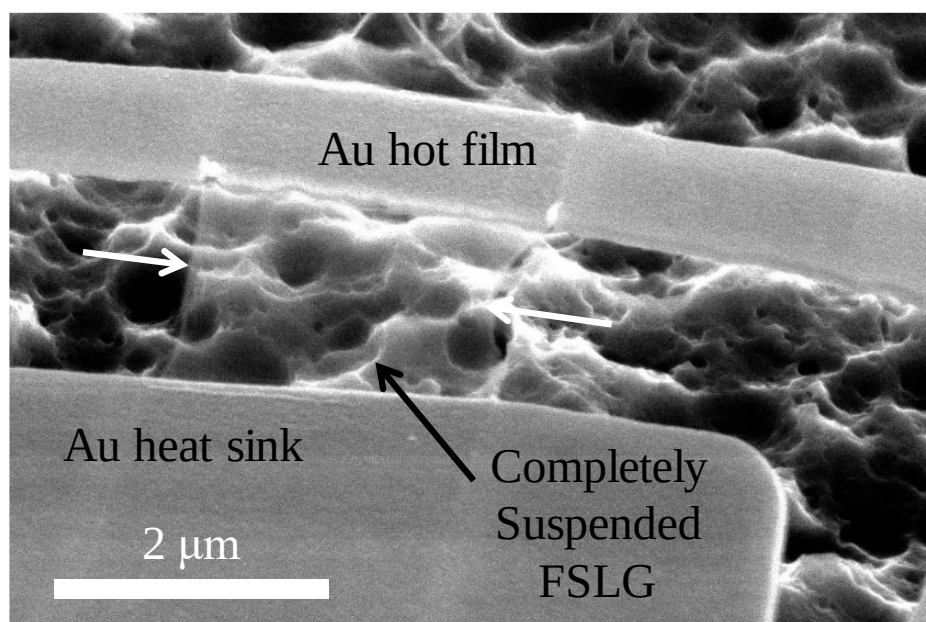


Figure 4.4 SEM image of a suspended Au hot film and completely suspended SLG.

4.3. ラマン分光法による特性評価

図 4.5 と図 4.6 は作製した FSLG の SEM 画像である． FSLG1 は大きさ約 $1.8\ \mu\text{m} \times 3.6\ \mu\text{m}$, FSLG2 は約 $1.9\ \mu\text{m} \times 2.6\ \mu\text{m}$ であった． FSLG1 には小さい穴がいくつかあることが観察された． 穴を鮮明に観察するために、コントラストとブライトネスを調整している． FSLG1 と FSLG2 の計測実験の前にラマン分光法によって特性評価し、SLG と比較した． ラマン分光器にはナノフoton社の RAMAN-11 を用いた． 励起光の波長は $532\ \text{nm}$ である． フッ化する前は、図 4.7 のようなラマンスペクトルが計測された． これは典型的な単層グラフェンのラマンスペクトル[4, 25, 102]であり、グラファイト構造における炭素原子同士の sp^2 結合に由来する G ピーク（約 $1599\ \text{cm}^{-1}$ ）とグラフェンの層数を判別するのにも用いられる 2D ピーク（約 $2689\ \text{cm}^{-1}$ ）が特徴的である． 一方、フッ化した後のラマンスペクトルは図 4.8 のようになった． 2D ピークは消失し、D ピーク（約 $1356\ \text{cm}^{-1}$ ）（グラファイト構造の欠陥に由来）と G ピークが同程度の強度で出現していることがわかる． 既報の文献[25]によると、フッ化を進めるにつれて、まず 2D ピークが弱まるとともに D ピークが G ピークと同程度の強度で現れ、次第に 2D ピークが弱まっていき、最後に 2D ピークが消失した後に他のピークも消失する． このときのグラフェンは完全にフッ化されている． 図 4.8 に示す本研究の FSLG のラマンスペクトルは G ピークと D ピークが同程度の強度で存在していることから、グラフェンを構成する炭素原子に部分的にフッ素原子が結合したフッ化グラフェンであることがわかる． また、ラマンスペクトルの形が酷似していることから、FSLG1 と FSLG2 は同程度にフッ化されているものと考えられる．

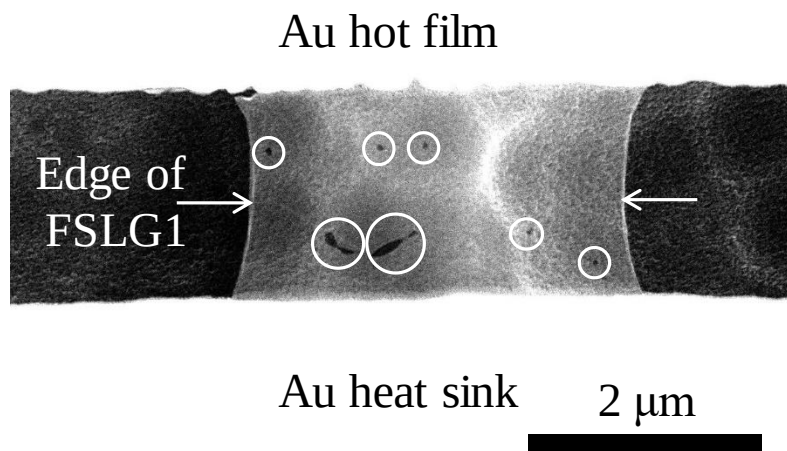


Figure 4.5 SEM image of FSLG1 bridged between a Au hot film and heat sink.

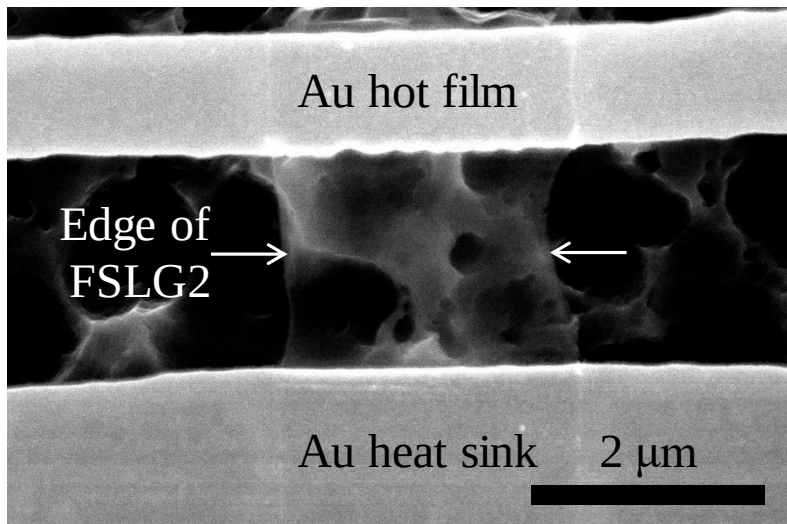


Figure 4.6 SEM image of FSLG2 bridged between a Au hot film and heat sink.

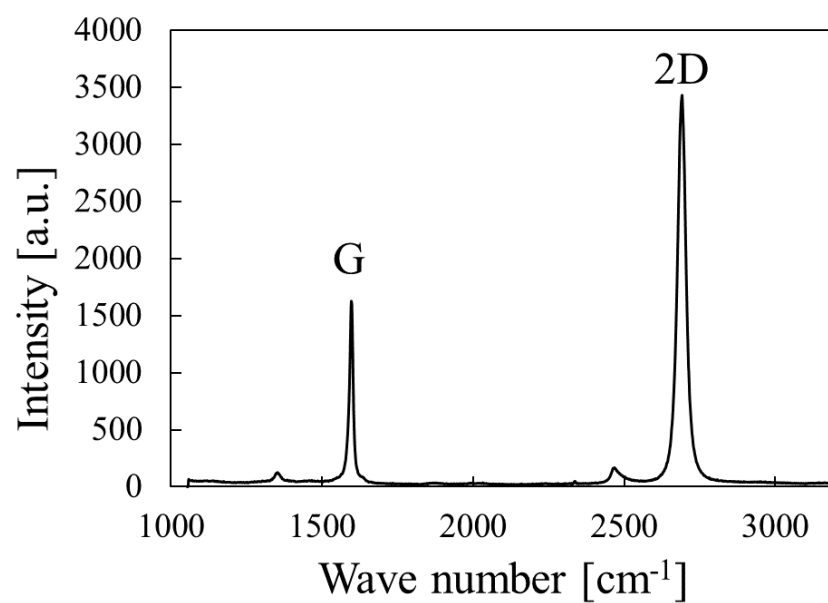


Figure 4.7 Raman spectrum of a pristine SLG.

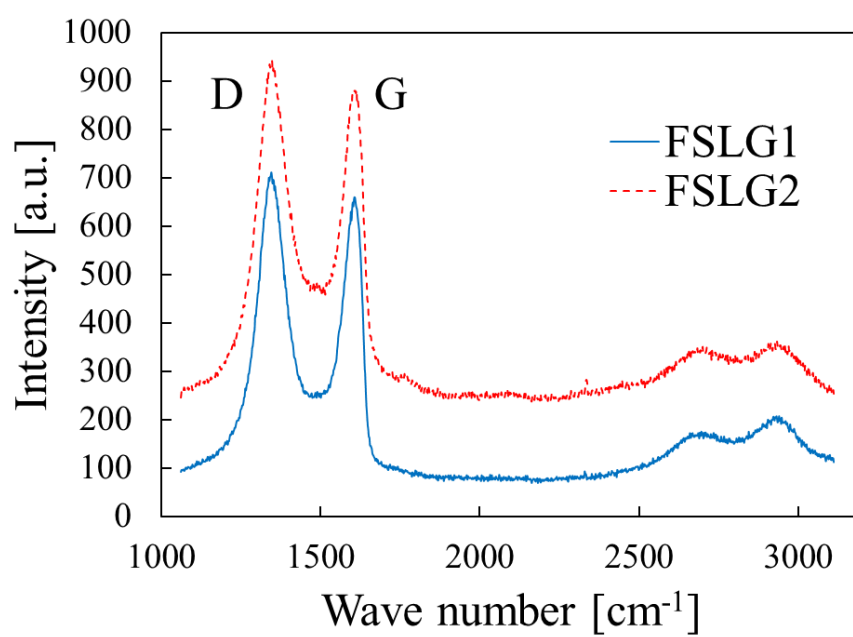


Figure 4.8 Raman spectra of FSLG1 and FSLG2.

4.4. 実験系

実験系は基本的には第 2, 3 章と同様である. 製作した Au 薄膜センサを SEM (FEI Versa3D) 内の温度制御ステージ上にカーボンテープで固定し, 直流電流源 (Advantest R6243), デジタルマルチメータ (Keithley 2002 Multimeter), そして $100\ \Omega$ の標準抵抗器 (Yokogawa 2792 Standard resistor) に接続し, 四端子法の回路を作る. SEM のチャンバー内の写真を図 4.9 (a) に示す. 第 2, 3 章との違いは, センサから, 計測機器につながる外部導線への接続方法である.

SLG や FSLG は単層であることから, 作製過程のウェットエッチングで破れやすく, 1 つずつ作成していたのでは, 試料を用意するのが難しい. そのため一般に, 1 つの基板上に多量のセンサと試料の対を用意する手法がとられる[7]. 本研究においても, 約 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ の基板上に数百対のセンサと FSLG を作製している (図 4.9 (b)). 図 4.9 (c) は, 1 対の FSLG と Au 薄膜センサの概略図である. ここで, センサの電極 1 つの大きさは約 $200\ \mu\text{m}\times 200\ \mu\text{m}$ であり, 人の手による配線作業は困難であるため, ワイヤボンディングを用いる. 本研究では直径 $30\ \mu\text{m}$ の Au 線を用いた. 図 4.10 は, Au 線をワイヤボンディングで接続した Au 薄膜センサの SEM 画像である. その後, 図 4.11 の概略図に示すように Au 薄膜センサの電極と中継用の Au 薄膜の島をワイヤボンディングでつなぎ, Au 薄膜の島から Cu 線 (直径 0.01 mm) を Ag ペーストによってつなぐことで外部導線に接続した. FSLG 近傍の SEM 画像を図 4.12 に示す.

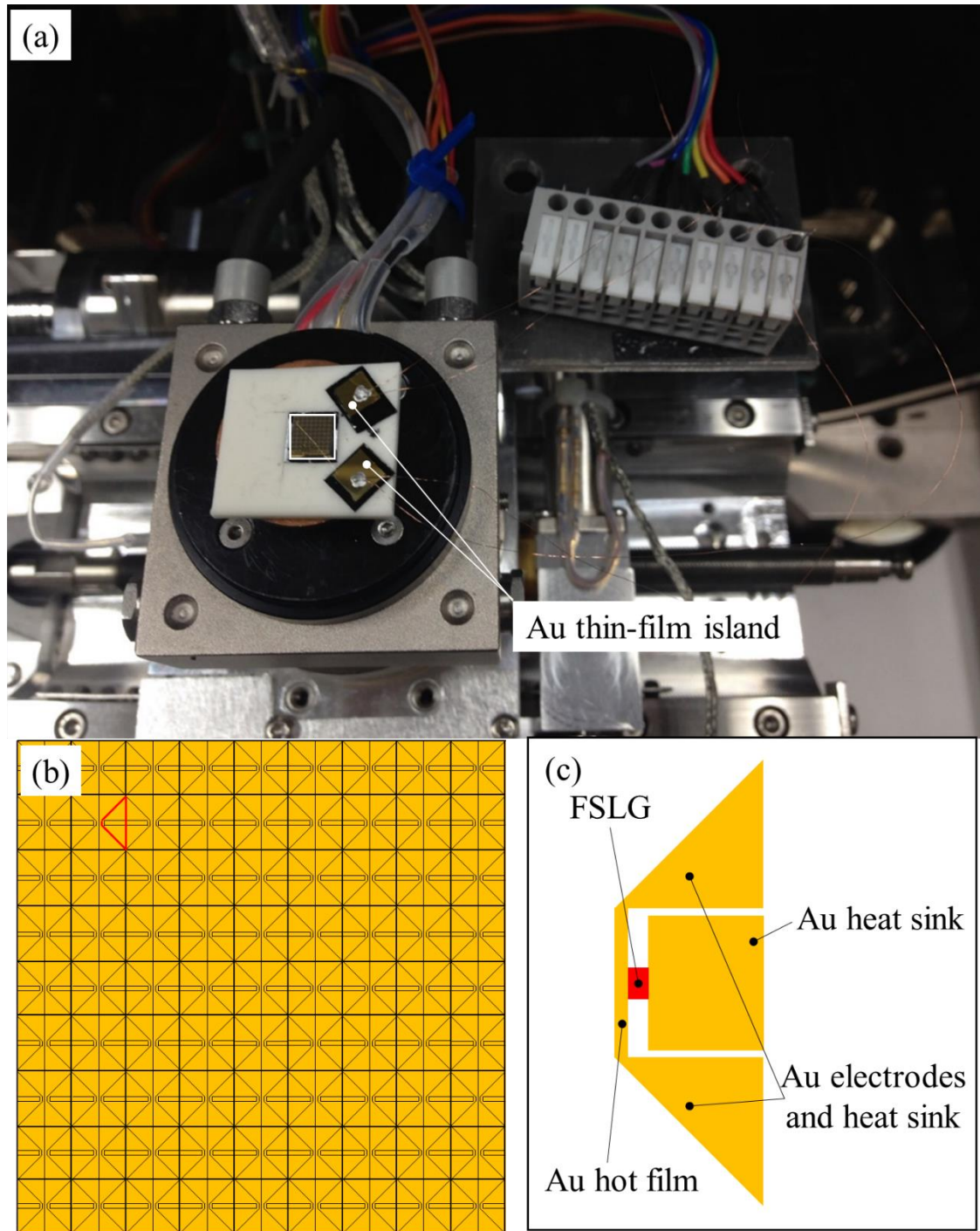


Figure 4.9 (a) Photo of the experimental apparatus in the SEM chamber. The white rectangle shows a substrate on which Au thin-film sensors are. (b) Schematic illustration of the substrate. The red triangle corresponds to (c). (c) Schematic illustration of a Au thin-film sensor and FSLG. The two Au electrodes were connected to the electrical measurement equipment via the two Au thin-film island and two Au wires as illustrated in Figure 4.11.

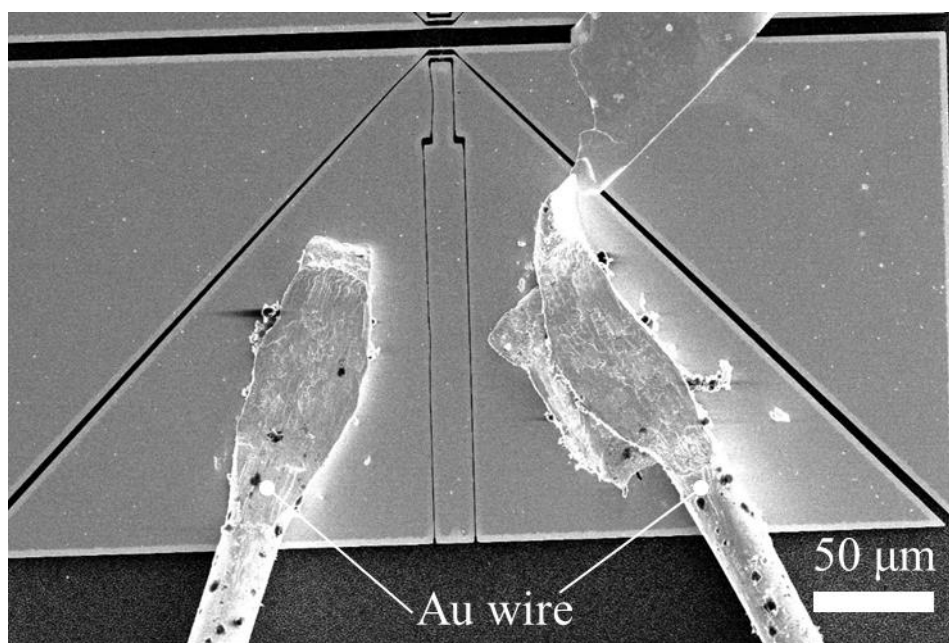


Figure 4.10 SEM image of the two Au wires connected to the two Au electrodes respectively.

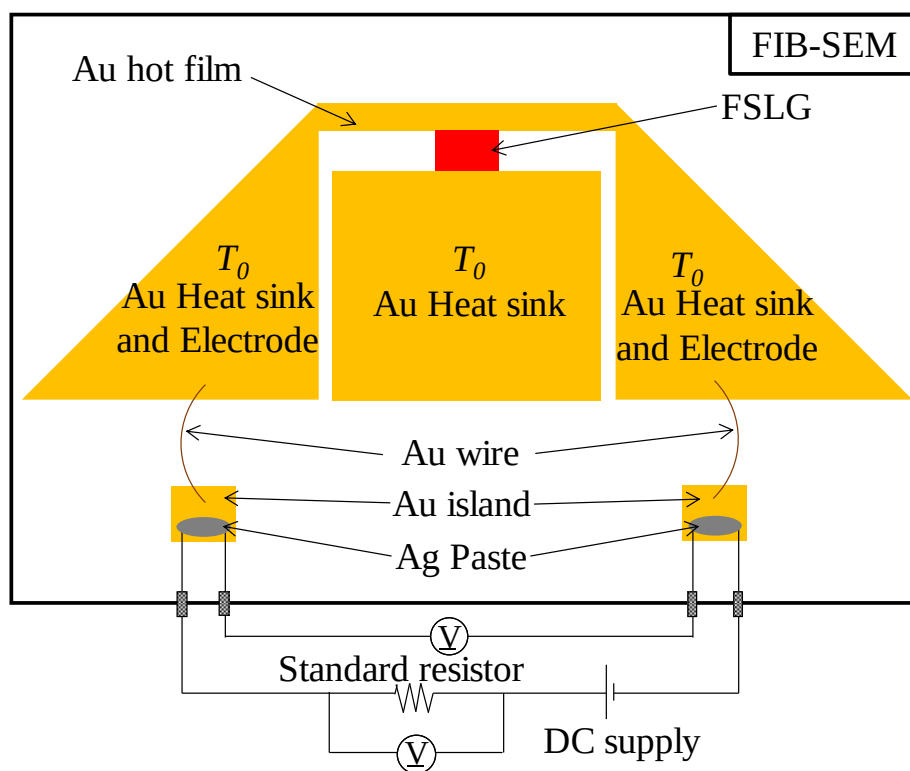


Figure 4.11 Schematic illustration of the experiment.

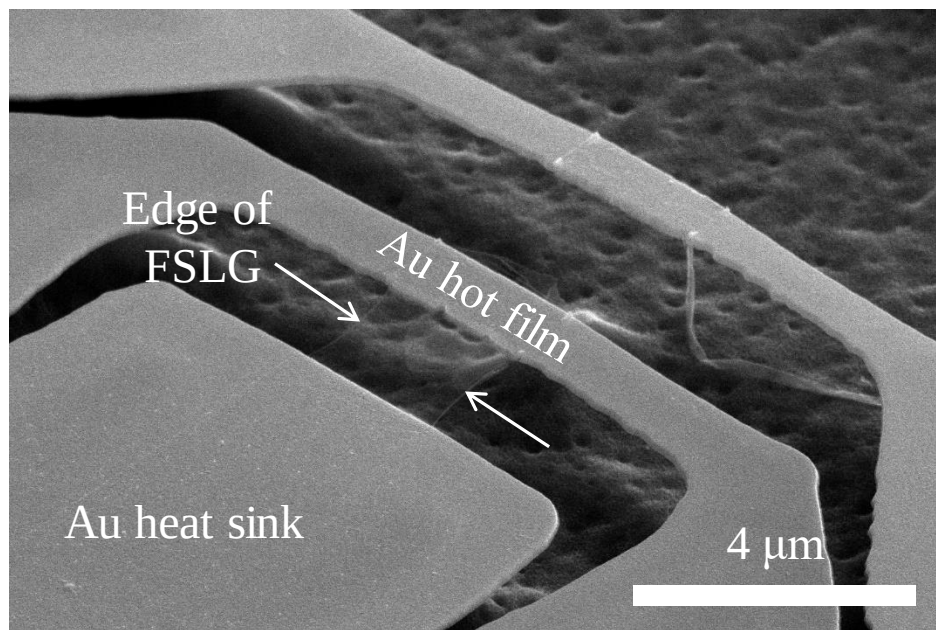


Figure 4.12 SEM image of FSLG and a Au hot film.

4.5. 計測原理

4.5.1. FSLG の熱伝導率

計測手法は T 型法であり，基本的には第 3 章と同じである．図 4.13 に示す概略図を参考に計測原理を説明する．まず，FSLG が有る状態（図 4.13(a)）でホットフィルムを通電加熱する．すると，ホットフィルムからヒートシンクに FSLG を通して熱が伝わる．続いて，FSLG を FIB 照射で切断する．ホットフィルム-ヒートシンク間に FSLG が無い状態で，同じ加熱量でホットフィルムを通電加熱すると（図 4.13(b)），FSLG が有る場合と比べてホットフィルムの平均温度上昇量は大きくなる．ホットフィルムの平均温度上昇量の差は FSLG の熱抵抗に対応しており，接触熱抵抗分を除くことで FSLG の熱伝導率が導出できる．ただし，FSLG は二次元材料であるため，第 3 章のように 1 次元の熱伝導方程式を適用して熱伝導率を導出することには疑問が残る．そこで，計測実験と MSC/Marc Mentat を用いた有限要素法による熱伝導解析を併用した．FSLG の熱伝導率導出までの流れは以下の通りである．

- ① FSLG が有る状態でホットフィルムを通電加熱する（図 4.13(a)）．
- ② FSLG が無い状態でホットフィルムを通電加熱する（図 4.13(b)）．
- ③ 同じ加熱量のときの 1 と 2 のホットフィルムの電気抵抗の差を，抵抗温度係数によって平均温度上昇量の差に変換する．
- ④ 有限要素法による熱伝導解析を，FSLG の熱伝導率を変数として行い，実験で得たホットフィルムの平均温度上昇量の差を実現するように FSLG の熱伝導率を決定する．

※有限要素法によるセンサ電極とホットフィルムの電位解析を行うことで，計測した電圧値から電極における電圧降下を差し引く．

※ホットフィルムの熱伝導率の値は，②の実験データと有限要素法による熱伝導解析を併用することで求める．

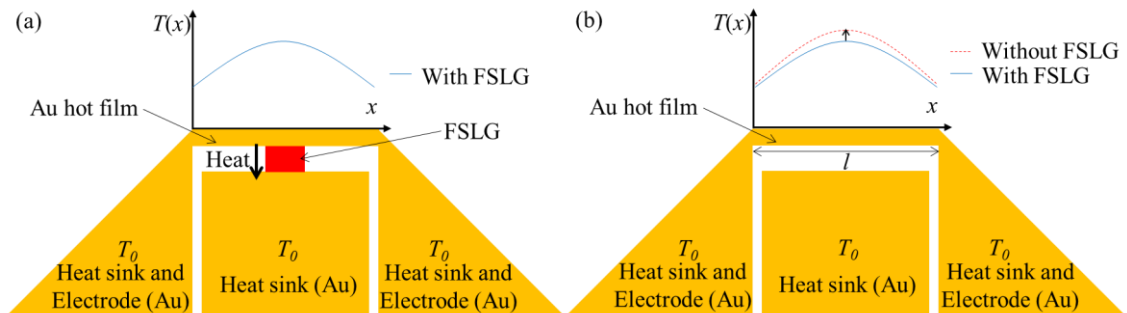


Figure 4.13 Schematic illustrations of the T-type method. The profiles of the Au hot film show their temperature distributions (a) with FSLG and (b) without FSLG. The average temperature change in the hot film was measured by detecting its electrical resistance change. Then, the heat flux through the FSLG can be calculated based on the three-dimensional thermal conduction analysis.

4.5.2. Au ホットフィルムの熱伝導率

ホットフィルムにおける定常一次元熱伝導方程式は

$$k_{\text{hotfilm}} \frac{d^2 T(x)}{dx^2} + q = 0 \quad (4-1)$$

で表される．ここで， k_{hotfilm} はホットフィルムの熱伝導率， $T(x)$ はホットフィルムの長手方向の位置 x における温度， q は単位時間単位体積当たりの加熱量である．ホットフィルムの両端で温度一定 ($T(x) = T_0$) の境界条件で式(1)を解くと，ホットフィルムの温度分布は式(4-2)のようになる． l はホットフィルムの長さ， T_0 はヒートシンクの温度である．

$$T(x) = -\frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} x^2 + \frac{q}{2k_{\text{hotfilm}}} lx + T_0 \quad (4-2)$$

ここから，ホットフィルム内の平均温度変化量 ΔT は，

$$\Delta T = \frac{1}{l} \int_0^l (T(x) - T_0) dx = \frac{ql^2}{12k_{\text{hotfilm}}} \quad (4-3)$$

で表される．ただし，実際のホットフィルムの両端の温度は T_0 ではない．そこで，ホットフィルムの無次元温度上昇 θ_{ave} を次式で定義する．

$$\theta_{\text{ave}} = \frac{\Delta T}{ql^2 / k_{\text{hotfilm}}} \quad (4-4)$$

これを熱伝導率について整理すると，次式のようになる．

$$k_{\text{hotfilm}} = \frac{ql^2}{\Delta T} \theta_{\text{ave}} \quad (4-5)$$

抵抗温度係数 α によって，ホットフィルムの平均温度変化量 ΔT はそのときの電気抵抗の変化量 ΔR と以下のように関係づけられる．

$$\Delta T = \frac{\Delta R}{\alpha} \quad (4-6)$$

よって，式(4-5)と式(4-6)から，ホットフィルムの熱伝導率は

$$k_{\text{hotfilm}} = \frac{ql^2}{\Delta R / \alpha} \theta_{\text{ave}} = \frac{\alpha}{\Delta R / Q} \frac{l}{A} \theta_{\text{ave}} \quad (4-7)$$

と導出することができる．ここで， Q は単位時間当たりの加熱量， A はホットフィルムの断面積である． α と $\Delta R / Q$ は実験と電気伝導解析の組み合わせから， l と A はホットフィルムの幾何形状から，そして， θ_{ave} を有限要素法による無次元伝熱解析から求めることで，ホットフィルム両端の温度上昇を考慮したホットフィルムの熱伝導率が導出できる．

4.6. FSLG の熱伝導率の導出

4.6.1. ホットフィルムの通電加熱実験

ヒートシンクの温度が 300 K のとき, FSLG がホットフィルムとヒートシンクの間に懸架されている状態でホットフィルムを通電加熱したところ, 加熱量と電気抵抗の関係は図 4.14 のようになった. ヒートシンクの温度が 310 K と 320 K のときにも同様にホットフィルムを通電加熱した. 続いて, FIB 照射によって FSLG を切断した (図 4.15). 切断後には, 再びホットフィルムを通電加熱することで, ホットフィルムのキャリブレーションを行った. このときの加熱量と電気抵抗の関係も図 4.14 に示している. FSLG が有る場合と無い場合で傾きの差が明確でないのは, FSLG は非常に薄いために熱抵抗が大きく, FSLG がホットフィルム-ヒートシンク間に有る場合と無い場合でのホットフィルムの平均温度変化の差が小さいからである.

本実験で一番重要な計測値は, ある加熱量でホットフィルムを通電加熱した際に FSLG が有る場合と無い場合のホットフィルムの平均温度上昇量の差, すなわち電気抵抗の差である. 本実験で得た電気抵抗の差が計測可能な差であることを以下で説明する.

実験では, 直流電流源で設定したある電流値をホットフィルムにつながった回路に印加し, ホットフィルム両端にかかる電圧値と, ホットフィルムに流れている電流値を計測している. 1 つの電流値に対して 3 回の計測を行い, それを 10 通りの電流値で行うことでホットフィルムの加熱量と電気抵抗の関係をj得ている. 表 4.1 には実際の計測値を示している. V_{V1}, V_{V2}, V_{V3} はホットフィルムにかかる電圧値計測用の電圧計の値, これらの平均が V_{V_ave} , その誤差が δV_V である. 下の段も同様に, V_{I1}, V_{I2}, V_{I3} はホットフィルムに実際に流れる電流値計測用の電圧計の値, これらの平均が V_{I_ave} , その誤差が δV_I である.

Table 4.1 Measured voltages, and the averages and errors.

V_{V1} [V]	V_{V2} [V]	V_{V3} [V]	V_{V_ave} [V]	δV_V [V]
0.027080146	0.027079935	0.027079674	0.027079918	2×10^{-7}
V_{I1} [V]	V_{I2} [V]	V_{I3} [V]	V_{I_ave} [V]	δV_I [V]
0.34670376	0.34670083	0.34669705	0.346700547	3×10^{-6}

読み取った電圧値の誤差 δV_V , δV_I は以下の式(4-8)と式(4-9)から計算した.

$$\delta V_V^2 = \frac{(\delta V_{V1} - \delta V_{V_ave})^2 + (\delta V_{V2} - \delta V_{V_ave})^2 + (\delta V_{V3} - \delta V_{V_ave})^2}{3} \quad (4-8)$$

$$\delta V_I^2 = \frac{(\delta V_{I1} - \delta V_{I_ave})^2 + (\delta V_{I2} - \delta V_{I_ave})^2 + (\delta V_{I3} - \delta V_{I_ave})^2}{3} \quad (4-9)$$

δV_V , δV_I から電気抵抗の誤差 δR を求めるためには誤差の伝播を考える必要がある. 加減乗除の際の誤差の伝播は以下の式(4-10)で表すことができる.

$$\left(\frac{\delta R}{R}\right)^2 = \left(\frac{\delta V_V}{V_V}\right)^2 + \left(\frac{\delta V_I}{V_I}\right)^2 \quad (4-10)$$

ここでは式(4-10)を用いて計算した結果、 δR は約 $8 \times 10^{-5} \Omega$ となった。実験で得られた FSLG 有り無しでの電気抵抗の差は最小でも 0.0015Ω であり、十分に計測できる範囲にあることがわかる。

また、FSLG を切断するのに用いた FIB 照射によって電気抵抗が上昇した可能性については、照射された Ga イオンの数を計算してみることで考えた。今回の実験では、加速電圧 30 kV、ビーム電流 1.6 pA、照射面積 $5 \mu\text{m} \times 7.1 \text{ nm}$ 、照射時間約 2 秒の条件で Ga イオンを照射しており、照射されたイオンの数 D_{number} は、ビーム電流 I_{beam} 、照射時間 t 、電荷素量 e ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$) と相関があり、式(4-11)のように表される。

$$D_{\text{number}} = \frac{I_{\text{beam}} t}{e} \quad (4-11)$$

式(4-11)より、FSLG 切断に際して、約 2×10^7 個の Ga イオンが照射され、このうちのいくつかがホットフィルムに到達していると予想される。第 2 章では、Pt ホットフィルムから距離 $1 \mu\text{m}$ の位置で Ga イオンを照射したとき（条件：ビーム電流 1.6 pA、照射時間約 16 秒）に照射されたイオンの数は 16×10^7 個で、このときには $1 \mu\text{m}$ 離れた位置にあるホットフィルムの電気抵抗率を約 2% 上昇させたと言った。これと比べると、今回の実験では照射されたイオンの数が 1 桁ほど小さいために、Pt と Au で材料の違いはあるものの電気抵抗率の上昇量は 2% 以下になると推測される。また、今回用いた Au ホットフィルムの体積（約 $10 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}$ ）は、Pt ホットフィルムの体積（約 $10 \mu\text{m} \times 500 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ ）よりも大きいことから、Ga イオンによる影響はさらに小さくなると考えられる。

以上より、本実験では FSLG の有無による Au 薄膜ホットフィルムの電気抵抗の変化すなわち、FSLG を伝わる熱流を検知できたといえる。

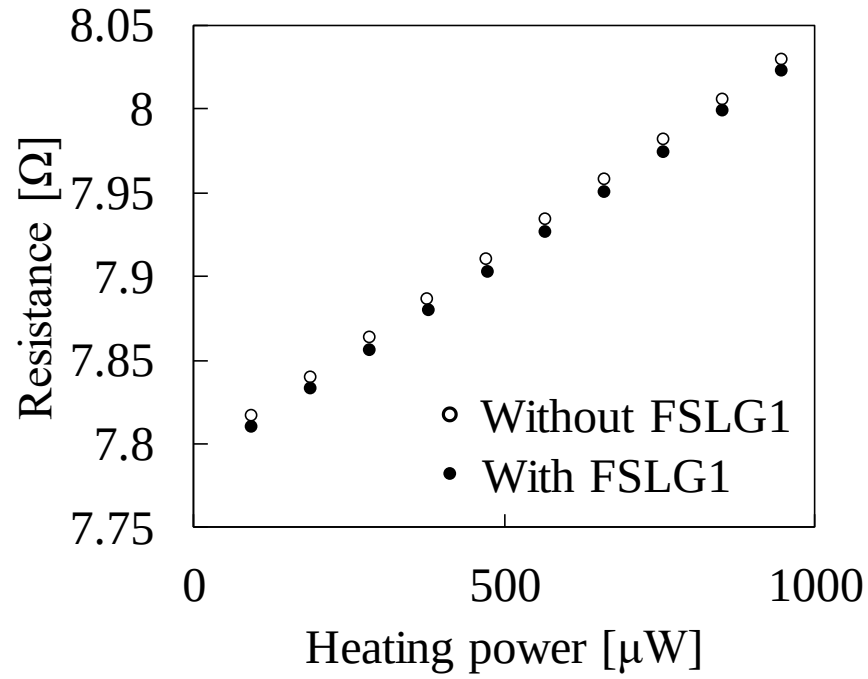


Figure 4.14 Measured electrical resistance vs. heating power when the temperature of the stage is 300 K. The open black circles are for the case without FSLG1, and the solid black circles are for the case with FSLG1.

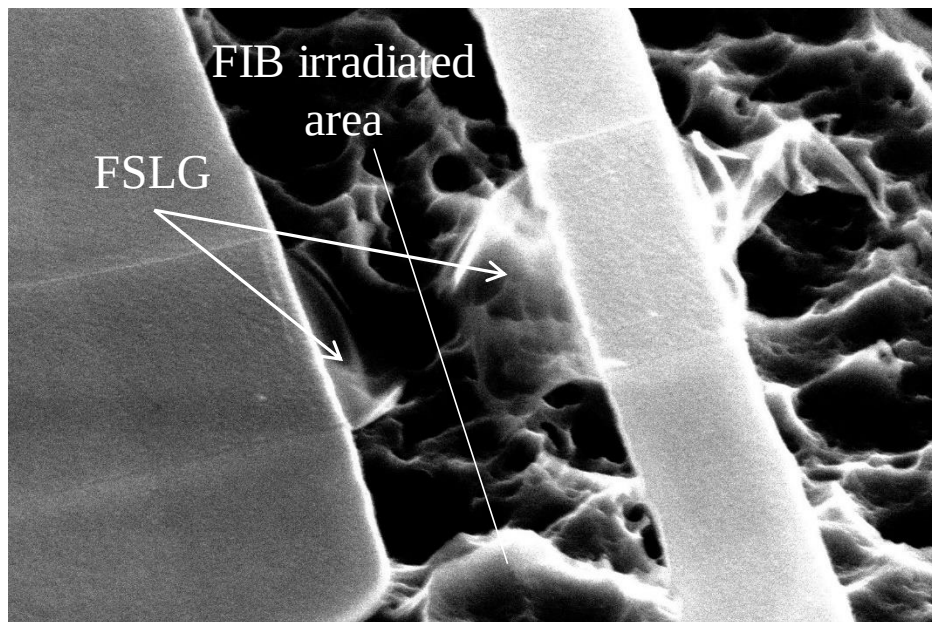


Figure 4.15 SEM image after cutting the FSLG by a FIB irradiation.

4.6.2. ANSYS を用いた電位解析

計測した電圧値の何%がホットフィルムにおける電圧降下なのかを調べるために ANSYS Fluent を用いて Au 薄膜センサを模した 2 次元モデルに対して電位解析を行った。ワイヤボンディング後のセンサの光学顕微鏡画像 (図 4.16(a)) から解析モデルの形状を決定した。左右対称と考えると、半分を解析対象とした。電気伝導率を 1、電極の下部の辺 (C) の電位を 1、ホットフィルムの中央 (A) の電位を 0 とし、無次元計算を行った。その結果、電極の下部 (C) からホットフィルムの中央 (A) までの電圧降下のうち、FSLG1 計測用センサでは 58.1%が電極部 (B-C 間) での電圧降下であるとわかった (図 4.16(b))。FSLG2 計測用センサでは 54.9%であった。

実験では、加熱量 $P R_{\text{measure}}$ [W]を変えながら、電気抵抗 R_{measure} [Ω]を計測し、図 4.16(c)のような関係が得られる。この直線関係の切片は無発熱時のホットフィルムと電極、導線を合わせた電気抵抗 R_0 [Ω]となる。 R_0 のうち、ワイヤボンディングした Au 線 (直径 30 μm) における電気抵抗はバルクの電気抵抗であり、薄膜に比べて大きいので無視できる。よって、電極部の電気抵抗は $0.581 R_0$ [Ω]となり、ホットフィルムだけの電気抵抗は $R_{\text{hotfilm}} = R_{\text{measure}} - 0.581 R_0$ [Ω]で表される。加熱量も $P R_{\text{hotfilm}}$ [W]と表すと、電極部における電圧降下の影響を除くことができる。FSLG1 計測用ホットフィルムの加熱量と電気抵抗の関係 (図 4.14) を電位解析した結果、図 4.17 のようになった。加熱量が最大のときの FSLG1 の有無によるホットフィルムの電気抵抗の差 ΔR [Ω]、そしてそれを抵抗温度係数 α で変換して得られた平均温度上昇量の差 ΔT [$^{\circ}\text{C}$]を表 4.2 にまとめる。なお、抵抗温度係数 α には、300 K, 310 K, 320 K における電気抵抗の変化の平均 (FSLG1 計測用 : 0.00819 Ω/K , FSLG2 計測用 : 0.00874 Ω/K) を用いた。

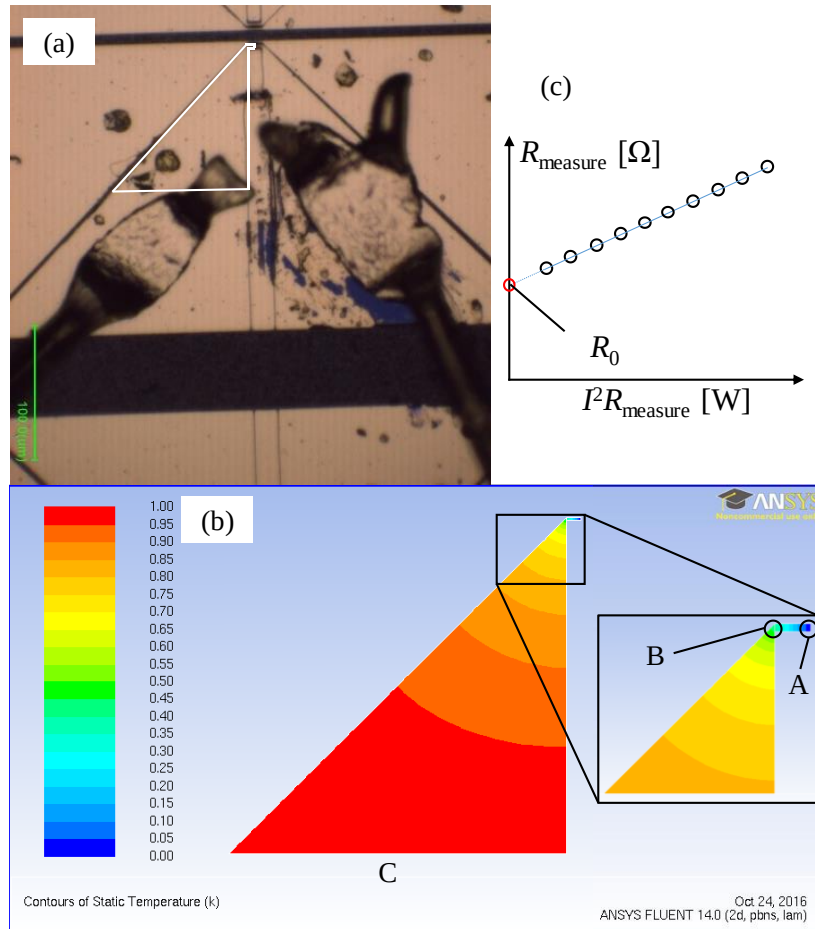


Figure 4.16 (a) Optical microscope image of a Au thin-film sensor on which the Au wires were wirebonded. (b) The two-dimensional model for the electrical potential analysis, which corresponds to the area surrounded by the white lines in (a). (c) Schematic illustration of the relationship between electrical resistance and heating power.

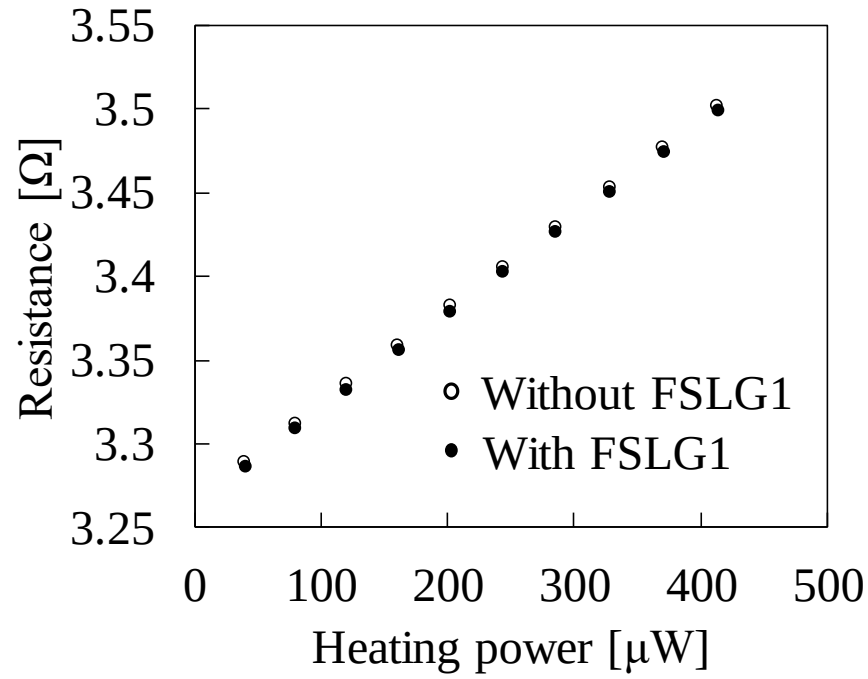


Figure 4.17 Electrical resistance of the hot film vs. heating power when the temperature of the stage is 300 K. The open black circles are for the case without FSLG1, and the solid black circles are for the case with FSLG1.

Table 4.2 ΔR and ΔT for FSLG1.

Temperature of the heat sink [K]	ΔR [Ω]	ΔT [K]
300	0.00234	0.292
310	0.00227	0.278
320	0.00155	0.189

4.6.3. MSC Marc/Mentat を用いた熱伝導解析

Au ホットフィルムの熱伝導率を求めるために、MSC/Marc Mentat を用いた有限要素法による無次元熱伝導解析を行った。図 4.18 に示す SEM 画像を参考にして、シミュレーション用の 3 次元モデルを作製した。SEM 観察では、白斜線で覆った部分が濃い灰色に見えることから SiO_2/Si 基板に支持されていることがわかり、温度一定のヒートシンクとした。解析条件として、Au 薄膜の熱伝導率を 1、センサ部での体積当たりの加熱量を 1、ヒートシンク部での温度上昇を 0 と与えた。ヒートシンク部は解析の結果、図 4.19 のような無次元温度分布が得られた。図 4.19 の番号 1, 2, 3 の 3 本の直線とその真裏の計 6 本の直線の温度分布から平均をとってホットフィルムの平均温度上昇とした。その結果、無次元の平均温度上昇は $\theta_{\text{ave}}=0.1997$ (FSLG2 計測用 : 0.2302) となった。FSLG 無しの際の実験データと電位解析、無次元熱伝導解析の結果を合わせて、式(4-7)から Au 薄膜の熱伝導率を求めると、ヒートシンクの温度が 300 K, 310 K, 320 K のときに図 4.20 のようになった。

バルクの Au の熱伝導率は室温付近で約 $319 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ であり、Au ホットフィルムの熱伝導率よりも大きい。これは、第 2, 3 章で用いた Pt と同様に、ホットフィルムでは熱キャリアの境界散乱や粒界散乱が寄与しているためである。文献では、Au 薄膜の熱伝導率は 273 K 付近で約 $230 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と報告されており[103]、本実験でバルクの熱伝導率から低下した結果は妥当なものであることがわかる。

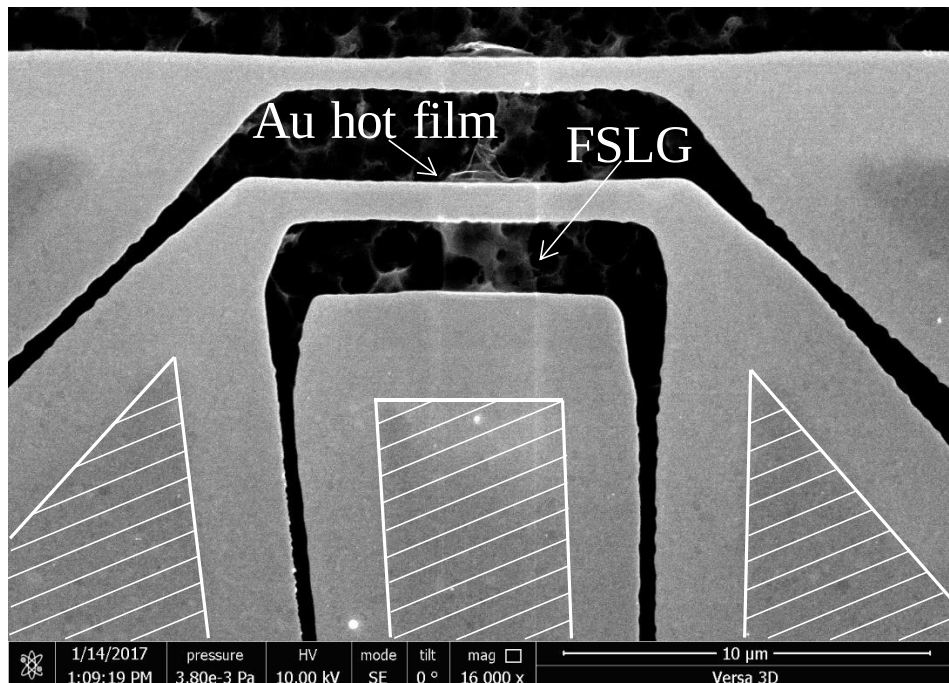


Figure 4.18 SEM image of the Au thin-film sensor and FSLG. The Au thin film was supported on the SiO_2/Si substrate in the regions covered by the white diagonal lines.

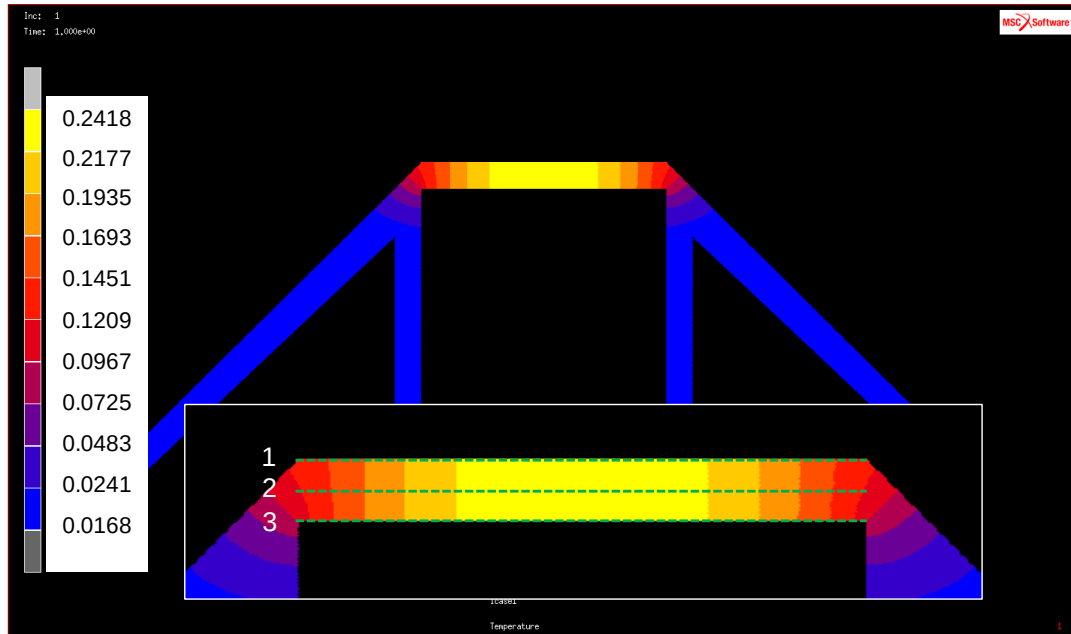


Figure 4.19 Distribution of non-dimensional temperature increase of the Au thin film sensor calculated by the thermal conduction analysis. The inset shows the lines from which the average temperature increase of the hot film was calculated.

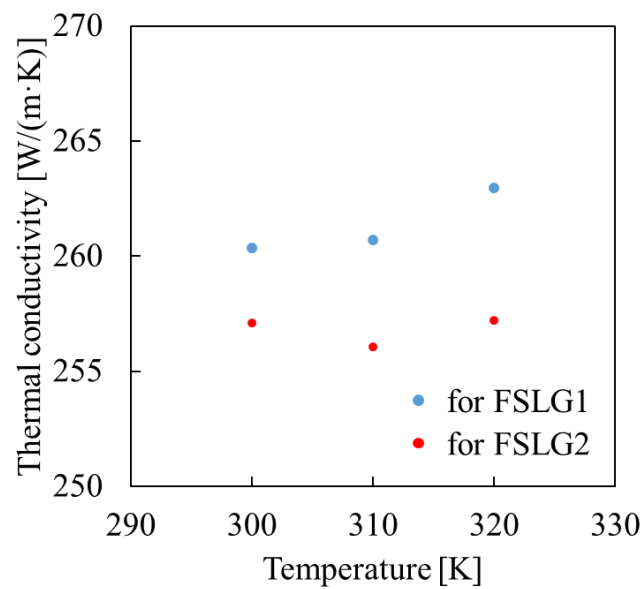


Figure 4.20 Thermal conductivities of the Au hot films for FSLG1 (solid blue circle) and FSLG2 (solid red circle) when the temperatures of the heat sinks were 300 K, 310 K and 320 K, respectively.

続いて、表 4.3 の条件で有次元の熱伝導解析を行った。Au 薄膜の厚さは 100 nm, FG の厚さは 0.335 nm とした。FSLG1 の熱伝導率を変化させながら熱伝導解析を繰り返し、FSLG1 有りの場合（図 4.21(a)）と FSLG1 無しの場合（図 4.21(b)）のホットフィルムの平均温度上昇量の差 ΔT [K] を求めた。ヒートシンクの温度が 300 K のとき、FSLG1 の熱伝導率とホットフィルムの平均温度上昇量の差 ΔT [K] の関係は図 4.22 のように得られた。エラーバーは Au ホットフィルムの誤差 1~4% を反映したときの平均温度上昇量の差 ΔT [K] を表している。この関係から、平均温度上昇量の差 ΔT [K] が 0.292 K（表 4.2）となるように外挿することで、FSLG1 の熱伝導率を 179 W/(m·K) と決定した。同様の解析をヒートシンク温度 310, 320 K の場合にも繰り返し、それぞれの温度での熱伝導率を導出した。ただし、この熱伝導率には Au 薄膜センサと FSLG1 の接触熱抵抗が含まれている。次節でフィンモデルを用いて考慮する。

Table 4.3 Calculation condition for FSLG1.

Temperature of heat sink [K]	300	310	320
Thermal conductivity of Au hot film [W/(m·K)]	260.3	260.7	263.0
Thermal conductivity of FSLG1 [W/(m·K)]	100-130	100~130	100-130
Volumetric heat flux in the hot film [W/m ³]	3.55×10^{14}	3.64×10^{14}	3.72×10^{14}

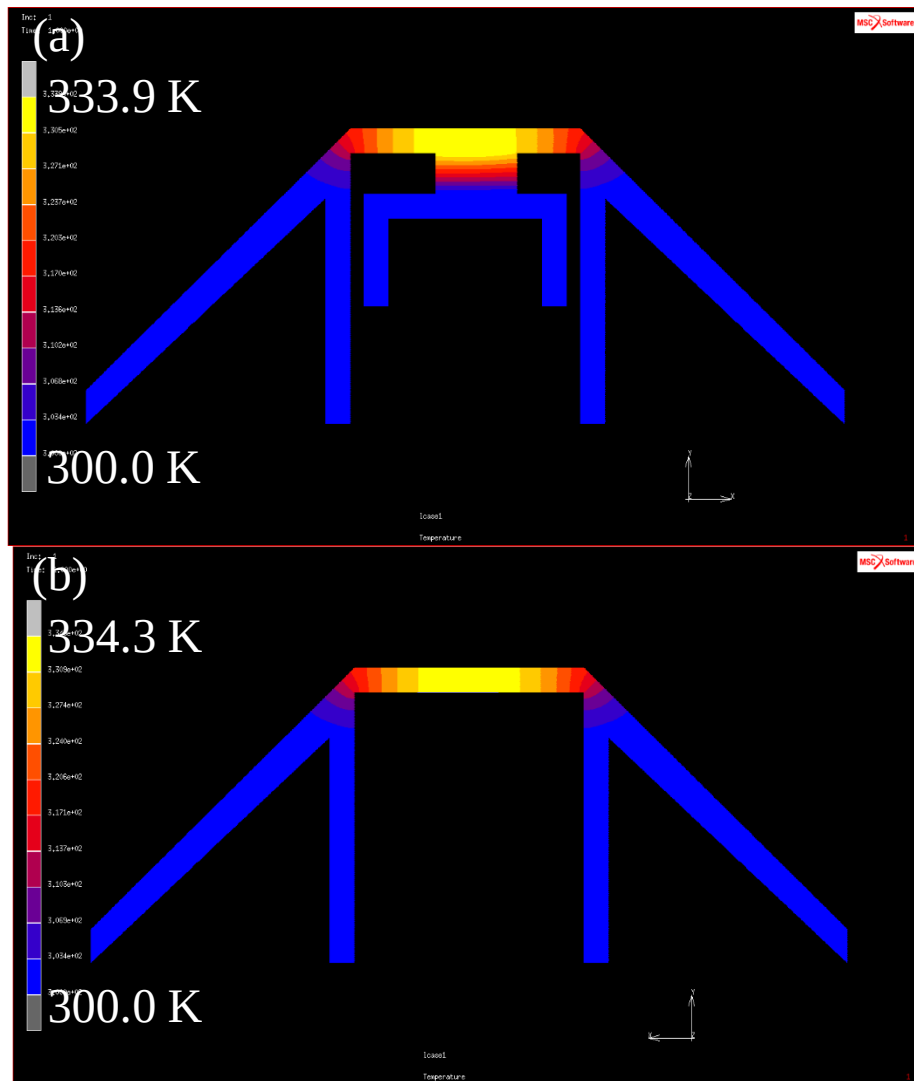


Figure 4.21 Temperature distribution maps of the Au thin-film sensor (a) with FSLG1 and (b) without FSLG1.

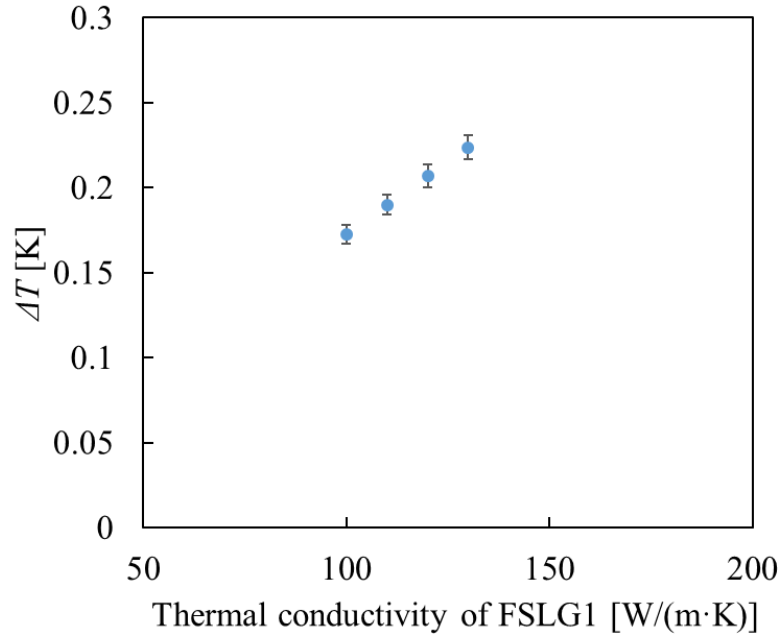


Figure 4.22 Difference of average temperature of the hot film between with FSLG1 and without FSLG1.

4.6.4. 接触熱抵抗の考慮

フィンモデル[104, 105]から Au 薄膜センサと FSLG の間の接触熱抵抗 R_c を導出する．概略図を図 4.23 に示す．図 4.23(a), (b), (c), (d) はそれぞれ，ホットフィルムと FSLG の断面図，ホットフィルムと FSLG 内のホットフィルム-ヒートシンク方向 (x 方向) の温度分布，ホットフィルムの下にある FSLG における x 方向に長さ dx の検査体積，ホットフィルム下面 (温度 T_h) から FSLG の位置 $x=L$ (温度 T_L) への熱の流れを表している． q_f はホットフィルムから FSLG に伝わる熱量である．温度分布はホットフィルム-FSLG 方向には一定とした．ここで，図 4.23(c) のように検査体積での熱量の流出入を考えると式(4-12)が成り立つ．

$$q_x = q_{x+dx} + dq_f \quad (4-12)$$

q_x , q_{x+dx} , dq_f はそれぞれ，検査体積に流出入する x 方向の熱量，ホットフィルムから検査体積に伝わる熱量である．FSLG の熱伝導率，幅，厚さをそれぞれ， k_{FSLG} , w , d とすると， q_x , q_{x+dx} , dq_f はそれぞれ，式(4-13)-(4-15)で表される．

$$q_x = -k_{FSLG} w d \frac{dT}{dx} \quad (4-13)$$

$$q_{x+dx} = q_x + \frac{dq_x}{dx} dx \quad (4-14)$$

$$dq_f = \frac{T_h - T_{FSLG}(x)}{R_c''} w dx \quad (4-15)$$

ここで， R_c'' はホットフィルム-FSLG 間の単位面積当たりの界面熱抵抗である．式(4-12)に

式(4-13)-(4-15)を代入すると,

$$k_{FSLG}wd\frac{d^2T}{dx^2}dx - \frac{T_h - T_{FSLG}(x)}{R''_c}wdx = 0 \quad (4-16)$$

となる. ここで,

$$\theta(x) = T_h - T_{FSLG}(x) \quad (4-17)$$

と定義すると, 式(4-16)は,

$$\frac{d^2\theta(x)}{dx^2} - \frac{1}{k_{FSLG}dR''_c}\theta(x) = 0 \quad (4-18)$$

となり,

$$m^2 = \frac{1}{k_{FSLG}dR''_c} \quad (4-19)$$

とすることで,

$$\frac{d^2\theta(x)}{dx^2} - m^2\theta(x) = 0 \quad (4-20)$$

$$\theta(x) = C_1e^{mx} + C_2e^{-mx} \quad (4-21)$$

となる. ここで, 境界条件(i)として, $x=0$ で x 方向は断熱なので,

$$\left. \frac{d\theta(x)}{dx} \right|_{x=0} = 0 \quad (4-22)$$

を与えると, $C_1=C_2$ となり,

$$\theta(x) = C_1(e^{mx} + e^{-mx}) = 2C_1 \cosh mx \quad (4-23)$$

となる. また, 境界条件(ii)として,

$$\theta(L) = T_h - T_{FSLG}(L) = \theta_L \quad (4-24)$$

とすると,

$$2C_1 \cosh mL = \theta_L \quad (4-25)$$

$$\therefore \frac{\theta(x)}{\theta_L} = \frac{\cosh mx}{\cosh mL} \quad (4-26)$$

となる.

接触部で輸送される全熱量 q_f は,

$$\begin{aligned}
q_f &= \int_{x=0}^L dq_f = \int_0^L \frac{T_h - T_{\text{FSLG}}(x)}{R''_c} w dx = \int_0^L \frac{\theta(x)}{R''_c} w dx \\
&= \int_0^L \frac{w\theta_L \cosh mx}{R''_c \cosh mL} dx \\
&= \frac{w\theta_L}{R''_c \cosh mL} \left[\frac{1}{m} \sinh mx \right]_{x=0}^L \\
&= \frac{w\theta_L}{R''_c m} \tanh mL = \theta_L \sqrt{\frac{k_{\text{FSLG}} w^2 d}{R''_c}} \tanh mL
\end{aligned} \tag{4-27}$$

と計算される。

最後に、図 4.23(d)のように温度差 $T_h - T_L = \theta_L$ の区間を熱量 q_f が伝わることから、この区間での熱抵抗が定義でき、これが接触熱抵抗 R_c である。

$$R_c = \frac{\theta_L}{q_f} = \left[\sqrt{\frac{k_{\text{FSLG}} w^2 d}{R''_c}} \tanh \left(\sqrt{\frac{1}{k_{\text{FSLG}} d R''_c}} L \right) \right]^{-1} \tag{4-28}$$

w と L は SEM 画像から決定した。 d は SLG の厚さ (0.335 nm), k_{FSLG} は実験とシミュレーションの結果から求めた。なお, 本研究では, FSLG と Au 薄膜の接触部の構造は Au/Cr/FSLG になっている。また, フッ素原子は SLG が金薄膜センサに接していない面にのみ結合していると考えられる。文献[106]に Au/Ti/graphite の単位面積当たりの界面熱抵抗が $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ になると報告されていることから, R''_c は $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ K/W}$ と仮定した。その結果, 計測した熱抵抗のうち, 3-5%を接触熱抵抗が占めることがわかった。接触熱抵抗を除いた結果, FSLG1 と FSLG2 の熱伝導率は図 4.24 のようになった。横軸の温度には, 第 4.6.3 節の熱伝導解析結果から計算した FSLG の平均温度を用いた。

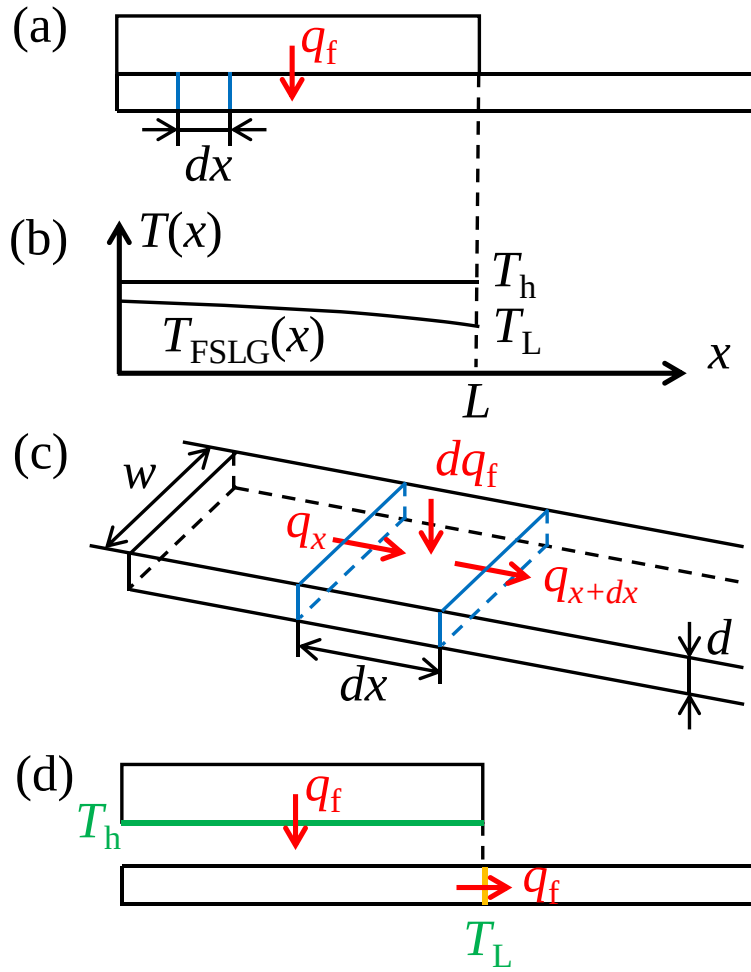


Figure 4.23 Schematic illustrations of a contact part of a hot film and FSLG to obtain thermal contact resistance based on fin model. (a) Cross section of the hot film and FSLG. (b) Temperature distribution of the hot film and FSLG in x direction. (c) Control volume in FSLG. (d) Cross section of the hot film and FSLG to show the heat flow from the bottom surface of hot film to FSLG ($x=L$).

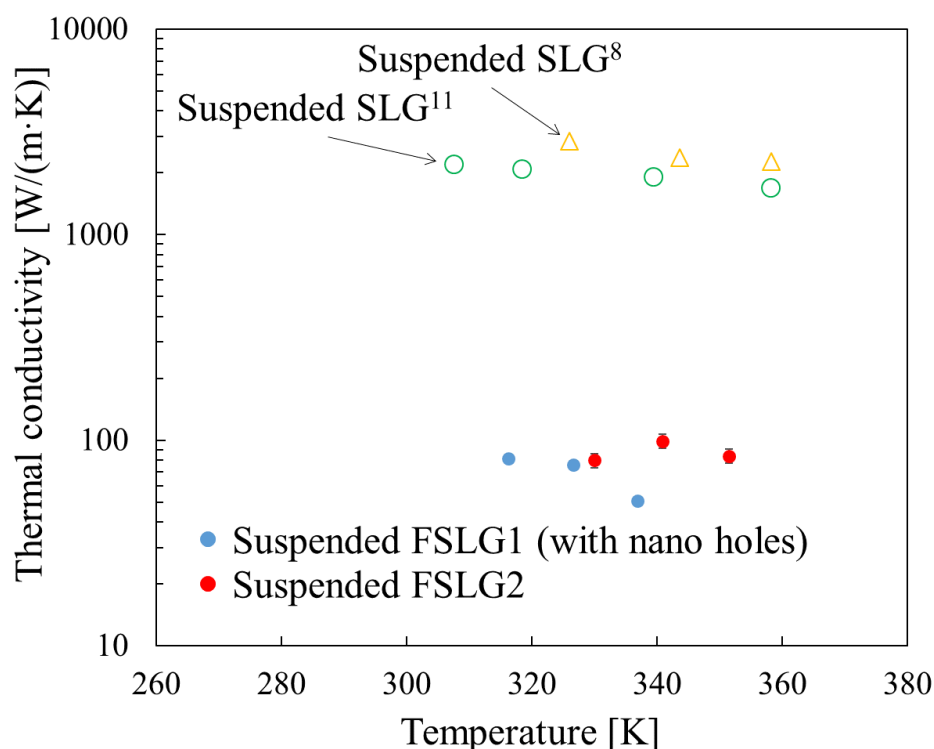


Figure 4.24 Temperature dependence of thermal conductivities of FSLG1 (solid blue circle) and FSLG2 (solid red circle). The thermal conductivities of the suspended SLG [5] (open yellow triangle) measured by Raman thermometry and suspended SLG [8] (open green circle) measured by the same T-type method are shown together.

4.7. 考察

図4.24を見ると、FSLGの熱伝導率はSLGの熱伝導率[5, 8]と比べて大きく低下している。同じT型法を用いて計測されたSLGの熱伝導率[8]と比べると約95%低下している。この結果は既報の分子動力学シミュレーションによる理論的な研究結果とよく一致している[86]。ここでは、非平衡分子動力学法によってFSLGの熱伝導率を、フッ素の被覆率を変化させながら計算しており、フッ素の被覆率が約50%のとき、熱伝導率の低下率は最大であり、約90%低下するとされている。このような著しい熱伝導率の低下は構造中に sp^3 結合が存在することによるフォノン散乱が原因である。通常 sp^2 結合のみで構成されているSLG中に sp^3 結合が存在すると、欠陥とみなされる[63, 84–86]。SLGの表面にフッ素原子が結合しているというのも振動特性に影響を与え、フォノンの散乱につながる。というのも、原子を追加することによる質量の変化も熱伝導率の減少に寄与するからである[63]。これらのフォノンの散乱源の追加によってフォノンの平均自由行程が短縮され、熱伝導率が低下につながった。同様の熱伝導率低下のメカニズムは水素化されたグラフェン、酸化されたグラフェンにお

いても、分子動力学シミュレーションによる研究から報告されている[84, 85]. さらに、FSLG の熱伝導率は、基板に支持された SLG の熱伝導率（室温付近で約 $600 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$) [80] よりも小さい。このことは、基板との干渉よりもフッ素原子と sp^3 結合のほうがフォノンによる熱輸送を阻害するというを示唆している。

理論的には、フォノン-フォノン散乱以外のフォノン散乱が増えると、熱伝導率の温度依存性は弱くなるはずである[107]. 図 4.24 の計測結果は、本研究での温度範囲内ではこの理論にほぼ沿っている。FSLG2 の熱伝導率は FSLG1 の熱伝導率とは違った傾向を示しているようにも見えるが、本研究では限られた温度範囲で限られた計測データしか得られていないために、結論付けるためにはより広い温度範囲でより多くの計測データを得る必要がある。

FSLG1 には小さな穴が存在するにも関わらず、FSLG1 と FSLG2 の熱伝導率はほぼ同じ値であった。SLG においては、ナノスケールの穴が存在すると熱伝導率が約 41% 低下すること[8]をはじめ、少量の欠陥が熱伝導率を大きく低下させる実験結果が報告されている[13]. この違いは、FSLG は SLG と比べてはるかに短いフォノンの平均自由行程をもち、穴でのフォノン散乱はフォノンの伝播にそれほど影響しないということを示している。

フッ化による熱伝導率の低下を他の欠陥による結果と比較する。Chen らは、炭素の同位体を含む SLG の熱伝導率をラマン分光法によって計測した[54]. SLG を構成する炭素原子のうち、99.99%が ^{12}C 、0.01%が ^{13}C でできた SLG の熱伝導率は 320 K において $4000 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以上であり、50%が ^{12}C 、50%が ^{13}C でできた SLG と比較して約 2 倍の熱伝導率であった。数値計算結果によると、約 0.001%[108]、あるいは 0.42%[65]の空孔欠陥が存在すると、熱伝導率はそれぞれ約 81%[108]、あるいは約 96%[65]低下することが報告されている。同位体や欠陥が SLG の構造中に存在すると熱伝導率が大きく低下するという結果は、本研究で調べたフッ化による熱伝導率の大きな低下と一致している。しかしながら、ここで様々に構造を修飾した SLG のフォノンによる熱輸送に関して統一的に議論することは難しい。試料の大きさや、作成方法による欠陥の有無等の質、実験条件が異なり、これらが熱伝導率に与える影響を排除できないからである。今後は実験的研究と理論的研究の融合にもとづく更なる議論が必要である。

4.8. 結論

第4章の結果をまとめる.

- 従来の電子線描画・リフトオフ・BHF 溶液によるエッチングに, XeF_2 ガスによる Si の深堀り兼 SLG のフッ化を組み合わせることで, FSLG がビルトインされた状態の Au 薄膜センサを作製した.
- ラマン分光法で本 FSLG はある程度まではフッ化されていることを確認し, また FSLG1 と FSLG2 ではフッ化の度合いに大きな違いはないことを確認した.
- Au 薄膜センサを用いた T 型法による熱計測と ANSYS Fluent と MSC Marc/Mentat による有限要素解析を組み合わせることで, 2 つの FSLG の熱伝導率を得た.
- FSLG の熱伝導率は既報の SLG の熱伝導率と比べて約 95%低下した. このことは, フッ素原子と sp^3 結合によってフォノンが散乱されたことによるものである. また, ナノサイズの穴が存在しても熱伝導率はほとんど変化しなかった. SLG と比べて FSLG の熱伝導率は大幅に短縮されており, 穴が存在してもそれほど影響されないと考えられる.

第5章 総括

本研究で得られた知見を各章ごとにまとめ、本論文の総括をする。

- 第2章

近傍で FIB を照射したときの Pt ホットフィルムの電気抵抗率と熱伝導率の変化を調査した。FIB の照射領域を Pt ホットフィルムに近づけていったとき、ホットフィルムまでの距離 d が約 $25\ \mu\text{m}$ になると、ホットフィルムの電気抵抗率が低下し始めた。このことから、本実験条件で散乱したイオンは約 $25\ \mu\text{m}$ 離れたホットフィルムに到達し、電子を散乱させたことがわかった。また、電気抵抗率の増加量 $\Delta\rho$ の変化は、 d が約 $5\ \mu\text{m}$ の位置でピークを示した。この位置では基板が Pt から Si に変化していることから、FIB 照射の広がりを与えるホットフィルムの電気抵抗率の変化には被照射体（基板）とその材料が寄与していることがわかった。FIB の照射領域を Pt ホットフィルムに遠ざけた場合と近づけた場合の比較から、 $\Delta\rho$ は FIB 照射による影響の積算によって決定されることがわかった。 d が約 $1\ \mu\text{m}$ の位置で、異なるドーズ量で FIB を照射したところ、電気抵抗率は対数関数的にドーズ量に依存した。ホットフィルム中に到達した Ga イオン密度を見積もり、ホットフィルムの電気抵抗率と Ga イオン密度に関する経験式を作った。さらに、近傍で FIB を照射したときのホットフィルムの熱伝導率の変化を調べ、第3、4章での FIB 使用による影響を把握した。

- 第3章

CNF に FIB を照射することで局所的に結晶構造を破壊し、熱制御を行った。FIB 照射を受けた CNF を TEM で観察することで、結晶性の残っている箇所とアモルファス化された箇所の境界を見つけ、CNF への局所的な欠陥導入を確認した。Pt 薄膜センサ上に懸架した CNF を FIB 照射によって局所的にアモルファス化し、その場で T 型法により熱抵抗を計測した。FIB 照射前の有効熱伝導率は $300\ \text{K}$ で約 $39\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ と他の 1 次元のナノカーボン材料である SWCNT や MWCNT よりも低い値となった。本 CNF は多数の独立した炭素六角網面の積層から成る繊維がより合って 1 本になっており、層間と繊維間の熱抵抗が低い軸方向の有効熱伝導率の原因であると考えられる。ホットフィルムからの距離約 $1\ \mu\text{m}$ の位置における第 1 回目の FIB 照射によって有効熱伝導率は約 3.2% 低下した。SWCNT や MWCNT、SLG に欠陥を導入した研究と比べると小さい減少率であるが、これは本 CNF が多数の独立した炭素六角網面の積層からなる繊維でできており、FIB 照射後にも結晶性を残している炭素六角網面の積層が存在しているためと考えられる。熱回路モデルによる考察からは、本 CNF の熱伝導率が代表長さに依存する結果が得られ、本 CNF における熱伝導にはマイクロメートルのスケールにおいてもフォノンの弾道性が寄与しているのではないかと考えられる。2800°C での黒鉛化

による作製が、グラフェンを基本構造にもつナノカーボン材料に特徴的なフォノンの弾道性につながったと考えられる。

- 第4章

従来の電子線描画・リフトオフ・BHF 溶液によるエッチングに、 XeF_2 ガスによる Si の深堀り兼 SLG のフッ化を組み合わせることで、FSLG がビルトインされた状態の Au 薄膜センサを作製し、T 型法により FSLG の熱伝導率を計測した。ラマン分光法で本 FSLG はある程度まではフッ化されていること、また 2 つの試料 FSLG1 と FSLG2 ではフッ化の度合いに大きな違いはないことを確認した。Au 薄膜センサを用いた熱計測と ANSYS Fluent と MSC Marc/Mentat による有限要素解析を組み合わせることで、2 つの FSLG の熱伝導率を得た。FSLG の熱伝導率は既報の SLG の熱伝導率と比べて約 95% 低下した。このことは、フッ素原子と sp^3 結合によってフォノンが散乱されたことによるものである。また、ナノサイズの穴が存在しても熱伝導率はほとんど変化しなかった。フッ化によってフォノンの平均自由行程は大きく短縮されており、穴の存在によってはそれほど影響されないと考えられる。

謝辞

本研究を進めるにあたって多くの方々にお世話になりました。たくさんのご助力をいただけたからこそ、ここまで進めて来られたのだと感じております。

指導教員である高橋厚史教授には、研究に対する心構えや論文、申請書執筆をはじめ、研究者として大切なことをご指導いただき、また研究内容をよく議論していただきました。国内外の会議で研究成果を発表する機会も多く与えていただき、そのための練習にも力を注いでいただきました。

本論文の審査を引き受けていただいた九州大学工学研究院機械工学部門の河野正道教授、九州大学工学研究院応用化学部門の藤ヶ谷剛彦教授に謝意を表します。河野教授にはラマン分光法の実験でもお世話になりました。藤ヶ谷教授には学会や研究会でも研究の相談をさせていただきお世話になりました。

李秦宜助教には研究内容の議論や論文執筆、実験、研究室環境の整備等でお世話になりました。特に実験や研究内容の議論では、的確なご意見をいただきました。生田竜也技術専門職員、森下和彦技術専門職員には実験、研究室環境の整備等でお世話になりました。特に実験面では、経験に基づく貴重なアドバイスを多くいただきました。陶江彩氏、山下伸舞子氏には各種手続きを迅速に処理していただき研究に専念することができました。元極限物理工学研究室所属の西山貴史助教（現福岡大学助教）と河原朋美 WPI 技術職員には研究に関するアドバイスを多々いただき、また研究室環境の整備等でお世話になりました。研究室の先輩、同期、後輩の皆様には研究室生活でお世話になりました。特に林浩之氏には実験を丁寧に教えていただきました。航空事務室の永尾はな氏、片野恵美子氏、元航空事務室所属の安井香奈氏には事務的な手続きでお世話になりました。

部門の外においても多くの方々にお世話になりました。機械工学部門の高田保之教授には九州大学 ICNER に関連して、また実験設備の面でお世話になりました。James Cannon 准教授には講義や分子動力学シミュレーションの議論でお世話になりました。王海東助教（現清華大学准教授）、福永鷹信技術職員には実験装置の使い方や実験、論文執筆で多くのご指導をいただきました。工学部技術部の高尾隆之技術職員には実験装置の使用の際にお世話になりました。先導物質科学研究所先端素子材料部門の宮脇仁准教授には試料を用意していただき、また結果の議論をしていただきました。超顕微解析研究センターの教職員の方々には透過型電子顕微鏡の使い方を丁寧に教えていただきました。Mechanical Engineering and Applied Mechanics, University of Pennsylvania の Jennifer R. Lukes 教授, Dr. Ruiyuan Ma, Dr. Paul Barclay, Mr. Joseph Cooke をはじめ、研究室、事務室の皆様には、ビザの手続きから分子動力学シミュレーションまで、米国での理論研究の際にお世話になりました。

最後に、ここまで支えてくれた家族に感謝いたします。家族からの経済的、精神的な支えのおかげでここまで学業を続けてくることができました。

多くの方々のお力添えに大変感謝しております。ありがとうございました。

参考文献

- [1] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, “Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, no. 21, p. 215502, Oct. 2001.
- [2] M. Fujii, X. Zhang, H. Xie, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, “Measuring the Thermal Conductivity of a Single Carbon Nanotube,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 6, p. 065502, Aug. 2005.
- [3] E. Pop, D. Mann, Q. Wang, K. Goodson, and H. Dai, “Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 1, pp. 96–100, Jan. 2006.
- [4] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, “Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene,” *Nano Lett.*, vol. 8, no. 3, pp. 902–907, Mar. 2008.
- [5] S. Chen, Q. Li, Q. Zhang, Y. Qu, H. Ji, R. S. Ruoff, and W. Cai, “Thermal conductivity measurements of suspended graphene with and without wrinkles by micro-Raman mapping,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 36, p. 365701, 2012.
- [6] E. Pop, V. Varshney, and A. K. a. K. Roy, “Thermal properties of graphene: Fundamentals and applications,” *MRS Bull.*, vol. 37, no. 12, pp. 1273–1281, 2012.
- [7] X. Xu, L. F. C. Pereira, Y. Wang, J. Wu, K. Zhang, X. Zhao, S. Bae, C. Tinh Bui, R. Xie, J. T. L. Thong, B. H. Hong, K. P. Loh, D. Donadio, B. Li, and B. Özyilmaz, “Length-dependent thermal conductivity in suspended single-layer graphene,” *Nat. Commun.*, vol. 5, no. 1, p. 3689, Dec. 2014.
- [8] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu, X. Zhang, T. Ikuta, K. Takahashi, T. Nishiyama, H. Ago, and Y. Takata, “In-situ measurement of the heat transport in defect-engineered free-standing single-layer graphene,” *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 21823, 2016.
- [9] A. A. Balandin, “Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 8, pp. 569–581, Aug. 2011.
- [10] A. A. Balandin, “Chill Out,” *IEEE Spectr.*, vol. 46, no. 10, pp. 34–39, Oct. 2009.
- [11] P. Ball, “Computer engineering: Feeling the heat,” *Nature*, vol. 492, no. 7428, pp. 174–176, Dec. 2012.
- [12] M. M. Waldrop, “The chips are down for Moore’s law,” *Nature*, vol. 530, no. 7589, pp. 144–147, Feb. 2016.
- [13] H. Malekpour, P. Ramnani, S. Srinivasan, G. Balasubramanian, D. L. Nika, A. Mulchandani, R. K. Lake, and A. A. Balandin, “Thermal conductivity of graphene with defects induced by electron beam irradiation,” *Nanoscale*, vol. 8, no. 30, pp. 14608–14616, 2016.
- [14] W. Zhao, Y. Wang, Z. Wu, W. Wang, K. Bi, Z. Liang, J. Yang, Y. Chen, Z. Xu, and Z. Ni,

- “Defect-Engineered Heat Transport in Graphene: A Route to High Efficient Thermal Rectification,” *Sci. Rep.*, vol. 5, no. 1, p. 11962, Dec. 2015.
- [15] H. Hayashi, K. Takahashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, Y. Takata, and X. Zhang, “Direct evaluation of ballistic phonon transport in a multi-walled carbon nanotube,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 104, no. 11, p. 113112, Mar. 2014.
- [16] H. Hayashi, T. Ikuta, T. Nishiyama, and K. Takahashi, “Enhanced anisotropic heat conduction in multi-walled carbon nanotubes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 1, p. 014301, 2013.
- [17] C. Sevik, H. Sevinçli, G. Cuniberti, and T. Çağın, “Phonon Engineering in Carbon Nanotubes by Controlling Defect Concentration,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 11, pp. 4971–4977, 2011.
- [18] M. T. Pettes and L. Shi, “Thermal and Structural Characterizations of Individual Single-, Double-, and Multi-Walled Carbon Nanotubes,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 19, no. 24, pp. 3918–3925, Dec. 2009.
- [19] T. Feng, X. Ruan, Z. Ye, and B. Cao, “Spectral phonon mean free path and thermal conductivity accumulation in defected graphene: The effects of defect type and concentration,” *Phys. Rev. B*, vol. 91, no. 22, p. 224301, Jun. 2015.
- [20] S. Maruyama, “A molecular dynamics simulation of heat conduction in finite length SWNTs,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 323, no. 1–4, pp. 193–195, Oct. 2002.
- [21] N. Mingo and D. A. Broido, “Length Dependence of Carbon Nanotube Thermal Conductivity and the ‘Problem of Long Waves,’” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 7, pp. 1221–1225, Jul. 2005.
- [22] T. Yamamoto, S. Konabe, J. Shiomi, and S. Maruyama, “Crossover from ballistic to diffusive thermal transport in carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Express*, vol. 2, no. 9, pp. 2–4, 2009.
- [23] Z. Wang and X. Ruan, “On the domain size effect of thermal conductivities from equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations,” *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 4, p. 044301, Jan. 2017.
- [24] J. Liu, T. Li, Y. Hu, and X. Zhang, “Benchmark study of the length dependent thermal conductivity of individual suspended, pristine SWCNTs,” *Nanoscale*, vol. 9, no. 4, pp. 1496–1501, 2017.
- [25] R. R. Nair, W. Ren, R. Jalil, I. Riaz, V. G. Kravets, L. Britnell, P. Blake, F. Schedin, A. S. Mayorov, S. Yuan, M. I. Katsnelson, H. M. Cheng, W. Strupinski, L. G. Bulusheva, A. V. Okotrub, I. V. Grigorieva, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, “Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon,” *Small*, vol. 6, no. 24, pp. 2877–2884, Dec. 2010.
- [26] G. Eda and M. Chhowalla, “Chemically Derived Graphene Oxide: Towards Large-Area Thin-Film Electronics and Optoelectronics,” *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 22, pp. 2392–2415, Jun. 2010.
- [27] F. Withers, T. H. Bointon, M. Dubois, S. Russo, and M. F. Craciun, “Nanopatterning of Fluorinated Graphene by Electron Beam Irradiation,” *Nano Lett.*, vol. 11, no. 9, pp. 3912–3916, Sep. 2011.

- [28] S.-K. Lee, H. Y. Jang, S. Jang, E. Choi, B. H. Hong, J. Lee, S. Park, and J.-H. Ahn, "All Graphene-Based Thin Film Transistors on Flexible Plastic Substrates," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 7, pp. 3472–3476, Jul. 2012.
- [29] B. Standley, A. Mendez, E. Schmidgall, and M. Bockrath, "Graphene–Graphite Oxide Field-Effect Transistors," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 3, pp. 1165–1169, Mar. 2012.
- [30] R. Stine, W.-K. Lee, K. E. Whitener, J. T. Robinson, and P. E. Sheehan, "Chemical Stability of Graphene Fluoride Produced by Exposure to XeF₂," *Nano Lett.*, vol. 13, no. 9, pp. 4311–4316, Sep. 2013.
- [31] G. Eda, A. Nathan, P. Wöbkenberg, F. Colleaux, K. Ghaffarzadeh, T. D. Anthopoulos, and M. Chhowalla, "Graphene oxide gate dielectric for graphene-based monolithic field effect transistors," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 13, p. 133108, 2013.
- [32] K.-I. Ho, C.-H. Huang, J.-H. Liao, W. Zhang, L.-J. Li, C.-S. Lai, and C.-Y. Su, "Fluorinated Graphene as High Performance Dielectric Materials and the Applications for Graphene Nanoelectronics," *Sci. Rep.*, vol. 4, p. 5893, Jul. 2014.
- [33] Y. J. Shin, Y. Wang, H. Huang, G. Kalon, A. T. S. Wee, Z. Shen, C. S. Bhatia, and H. Yang, "Surface-Energy Engineering of Graphene," *Langmuir*, vol. 26, no. 6, pp. 3798–3802, Mar. 2010.
- [34] Z. Li, Y. Wang, A. Kozbial, G. Shenoy, F. Zhou, R. McGinley, P. Ireland, B. Morganstein, A. Kunkel, S. P. Surwade, L. Li, and H. Liu, "Effect of airborne contaminants on the wettability of supported graphene and graphite," *Nat. Mater.*, vol. 12, no. 10, pp. 925–931, Oct. 2013.
- [35] L. Zhang, J. Yu, M. Yang, Q. Xie, H. Peng, and Z. Liu, "Janus graphene from asymmetric two-dimensional chemistry," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 1443, Dec. 2013.
- [36] T. Lim and S. Ju, "Control of graphene surface wettability by using CF₄ plasma," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 328, pp. 89–93, Nov. 2017.
- [37] C. W. Chang, D. Okawa, A. Majumdar, and A. Zettl, "Solid-State Thermal Rectifier," *Science (80-.)*, vol. 314, no. 5802, pp. 1121–1124, Nov. 2006.
- [38] H. Wang, S. Hu, K. Takahashi, X. Zhang, H. Takamatsu, and J. Chen, "Experimental study of thermal rectification in suspended monolayer graphene," *Nat. Commun.*, vol. 8, no. May, p. 15843, Jun. 2017.
- [39] T. Kodama, M. Ohnishi, W. Park, T. Shiga, J. Park, T. Shimada, H. Shinohara, J. Shiomi, and K. E. Goodson, "Modulation of thermal and thermoelectric transport in individual carbon nanotubes by fullerene encapsulation," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 9, pp. 892–897, Jul. 2017.
- [40] "Saito Lab. Home Page (E)." [Online]. Available: <http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/index-e.html>. [Accessed: 16-Jul-2019].
- [41] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon," *Nature*, vol. 354, no. 6348, pp. 56–58, Nov. 1991.
- [42] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter," *Nature*, vol. 363,

- no. 6430, pp. 603–605, Jun. 1993.
- [43] C. Yu, L. Shi, Z. Yao, D. Li, and A. Majumdar, “Thermal Conductance and Thermopower of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube,” *Nano Lett.*, vol. 5, no. 9, pp. 1842–1846, Sep. 2005.
 - [44] T.-Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, “Measurement of the Thermal Conductivity of Individual Carbon Nanotubes by the Four-Point Three- ω Method,” *Nano Lett.*, vol. 6, no. 8, pp. 1589–1593, Aug. 2006.
 - [45] Q. Li, C. Liu, X. Wang, and S. Fan, “Measuring the thermal conductivity of individual carbon nanotubes by the Raman shift method,” *Nanotechnology*, vol. 20, no. 14, p. 145702, Apr. 2009.
 - [46] T. Y. Choi, D. Poulikakos, J. Tharian, and U. Sennhauser, “Measurement of thermal conductivity of individual multiwalled carbon nanotubes by the 3- ω method,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 87, no. 1, p. 013108, Jul. 2005.
 - [47] J. Yang, S. Waltermire, Y. Chen, A. A. Zinn, T. T. Xu, and D. Li, “Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 96, no. 2, p. 023109, Jan. 2010.
 - [48] J. Yang, Y. Yang, S. W. Waltermire, T. Gutu, A. A. Zinn, T. T. Xu, Y. Chen, and D. Li, “Measurement of the Intrinsic Thermal Conductivity of a Multiwalled Carbon Nanotube and Its Contact Thermal Resistance with the Substrate,” *Small*, vol. 7, no. 16, pp. 2334–2340, Aug. 2011.
 - [49] M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, “Carbon nanotube composites for thermal management,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 80, no. 15, pp. 2767–2769, Apr. 2002.
 - [50] A. M. Marconnet, N. Yamamoto, M. A. Panzer, B. L. Wardle, and K. E. Goodson, “Thermal Conduction in Aligned Carbon Nanotube–Polymer Nanocomposites with High Packing Density,” *ACS Nano*, vol. 5, no. 6, pp. 4818–4825, Jun. 2011.
 - [51] W. Jiang, G. Ding, and H. Peng, “Measurement and model on thermal conductivities of carbon nanotube nanorefrigerants,” *Int. J. Therm. Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 1108–1115, 2009.
 - [52] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* (80-.), vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2004.
 - [53] S. Ghosh, I. Calizo, D. Teweldebrhan, E. P. Pokatilov, D. L. Nika, A. A. Balandin, W. Bao, F. Miao, and C. N. Lau, “Extremely high thermal conductivity of graphene: Prospects for thermal management applications in nanoelectronic circuits,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 92, no. 15, p. 151911, Apr. 2008.
 - [54] S. Chen, Q. Wu, C. Mishra, J. Kang, H. Zhang, K. Cho, W. Cai, A. a. Balandin, and R. S. Ruoff, “Thermal conductivity of isotopically modified graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 3, pp. 203–207, 2012.
 - [55] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Takamatsu, X. Zhang, T. Ikuta, K. Takahashi, T.

- Nishiyama, H. Ago, and Y. Takata, "A simple method for fabricating free-standing large area fluorinated single-layer graphene with size-tunable nanopores," *Carbon N. Y.*, vol. 99, pp. 564–570, Apr. 2016.
- [56] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, H. Ago, H. Takamatsu, X. Zhang, T. Ikuta, K. Takahashi, T. Nishiyama, and Y. Takata, "Simultaneous measurement of electrical and thermal conductivities of suspended monolayer graphene," *J. Appl. Phys.*, vol. 119, no. 24, p. 244306, Jun. 2016.
- [57] H. Wang, K. Kurata, T. Fukunaga, X. Zhang, and H. Takamatsu, "Width dependent intrinsic thermal conductivity of suspended monolayer graphene," *Int. J. Heat Mass Transf.*, vol. 105, pp. 76–80, 2017.
- [58] Z. Yan, G. Liu, J. M. Khan, and A. a. Balandin, "Graphene quilts for thermal management of high-power GaN transistors," *Nat. Commun.*, vol. 3, May 2012.
- [59] A. Yu, P. Ramesh, M. E. Itkis, E. Bekyarova, and R. C. Haddon, "Graphite Nanoplatelet–Epoxy Composite Thermal Interface Materials," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 21, pp. 7565–7569, May 2007.
- [60] K. M. F. Shahil and A. A. Balandin, "Graphene–Multilayer Graphene Nanocomposites as Highly Efficient Thermal Interface Materials," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 861–867, Feb. 2012.
- [61] F. Yavari, H. R. Fard, K. Pashayi, M. A. Rafiee, A. Zamiri, Z. Yu, R. Ozisik, T. Borca-Tasciuc, and N. Koratkar, "Enhanced Thermal Conductivity in a Nanostructured Phase Change Composite due to Low Concentration Graphene Additives," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 17, pp. 8753–8758, May 2011.
- [62] M. M. Sadeghi, M. T. Pettes, and L. Shi, "Thermal transport in graphene," *Solid State Commun.*, vol. 152, no. 15, pp. 1321–1330, Aug. 2012.
- [63] X. Mu, X. Wu, T. Zhang, D. B. Go, and T. Luo, "Thermal Transport in Graphene Oxide – From Ballistic Extreme to Amorphous Limit," *Sci. Rep.*, vol. 4, no. Md, p. 3909, Jan. 2014.
- [64] N. Kondo, T. Yamamoto, and K. Watanabe, "Molecular-dynamics simulations of thermal transport in carbon nanotubes with structural defects," *e-Journal Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 4, no. February, pp. 239–243, 2006.
- [65] H. Zhang, G. Lee, and K. Cho, "Thermal transport in graphene and effects of vacancy defects," *Phys. Rev. B*, vol. 84, no. 11, p. 115460, Sep. 2011.
- [66] F. Hao, D. Fang, and Z. Xu, "Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 99, no. 4, p. 041901, Jul. 2011.
- [67] M. Yamawaki, M. Ohnishi, S. Ju, and J. Shiomi, "Multifunctional structural design of graphene thermoelectrics by Bayesian optimization," *Sci. Adv.*, vol. 4, no. 6, p. eaar4192, Jun. 2018.
- [68] W. Lee, K. D. Kihm, H.-T. Lee, T. Li, J. Sik Jin, S. Cheon, H. G. Kim, W. Lee, G. Lim, K. R. Pyun, S. H. Ko, and S.-H. Ahn, "Significant thermal conductivity reduction of CVD graphene with relatively low hole densities fabricated by focused ion beam processing," *Appl. Phys. Lett.*,

- vol. 114, no. 5, p. 051905, Feb. 2019.
- [69] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, "Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. B*, vol. 59, no. 4, pp. R2514–R2516, 1999.
 - [70] T. Yamamoto, S. Watanabe, and K. Watanabe, "Universal features of quantized thermal conductance of carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, no. 7, p. 075502, 2004.
 - [71] 山本貴博、塩見淳一郎, "カーボンナノチューブの熱伝導シミュレーション," *日本金属学会誌*, vol. 73, no. 8, pp. 583–588, 2012.
 - [72] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, 8th ed. 2005.
 - [73] Q.-Y. Li, K. Takahashi, and X. Zhang, "Comment on 'Divergent and Ultrahigh Thermal Conductivity in Millimeter-Long Nanotubes,'" *Phys. Rev. Lett.*, vol. 119, no. 17, p. 179601, Oct. 2017.
 - [74] V. Lee, C.-H. Wu, Z.-X. Lou, W.-L. Lee, and C.-W. Chang, "Divergent and Ultrahigh Thermal Conductivity in Millimeter-Long Nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 118, no. 13, p. 135901, Mar. 2017.
 - [75] C. W. Chang, D. Okawa, H. Garcia, A. Majumdar, and A. Zettl, "Breakdown of Fourier's Law in Nanotube Thermal Conductors," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 7, p. 075903, Aug. 2008.
 - [76] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. L. Stormer, "Ultrahigh electron mobility in suspended graphene," *Solid State Commun.*, vol. 146, no. 9–10, pp. 351–355, Jun. 2008.
 - [77] K. K. Kim, A. Hsu, X. Jia, S. M. Kim, Y. Shi, M. Dresselhaus, T. Palacios, and J. Kong, "Synthesis and Characterization of Hexagonal Boron Nitride Film as a Dielectric Layer for Graphene Devices," *ACS Nano*, vol. 6, no. 10, pp. 8583–8590, Oct. 2012.
 - [78] F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, and K. S. Novoselov, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–655, Sep. 2007.
 - [79] "世界初、グラフェンを利用した新原理ガスセンサーを開発 _ 富士通." [Online]. Available: <http://pr.fujitsu.com/jp/news/2016/12/5.html>. [Accessed: 16-Jul-2019].
 - [80] J. H. Seol, I. Jo, A. L. Moore, L. Lindsay, Z. H. Aitken, M. T. Pettes, X. Li, Z. Yao, R. Huang, D. Broido, N. Mingo, R. S. Ruoff, and L. Shi, "Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene," *Science (80-.)*, vol. 328, no. 5975, pp. 213–216, 2010.
 - [81] Z. Xiong, X. Wang, K. H. K. Lee, X. Zhan, Y. Chen, and J. Tang, "Thermal Transport in Supported Graphene Nanomesh," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 11, pp. 9211–9215, Mar. 2018.
 - [82] S. Ghosh, W. Bao, D. L. Nika, S. Subrina, E. P. Pokatilov, C. N. Lau, and A. A. Balandin, "Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene," *Nat. Mater.*, vol. 9, no. 7, pp. 555–558, Jul. 2010.

- [83] W. Jang, W. Bao, L. Jing, C. N. Lau, and C. Dames, "Thermal conductivity of suspended few-layer graphene by a modified T-bridge method," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 13, p. 133102, Sep. 2013.
- [84] S.-K. Chien, Y.-T. Yang, and C.-K. Chen, "Influence of hydrogen functionalization on thermal conductivity of graphene: Nonequilibrium molecular dynamics simulations," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 3, p. 033107, 2011.
- [85] Q.-X. Pei, Z.-D. Sha, and Y.-W. Zhang, "A theoretical analysis of the thermal conductivity of hydrogenated graphene," *Carbon N. Y.*, vol. 49, no. 14, pp. 4752–4759, 2011.
- [86] W. Huang, Q.-X. Pei, Z. Liu, and Y.-W. Zhang, "Thermal conductivity of fluorinated graphene: A non-equilibrium molecular dynamics study," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 552, pp. 97–101, Nov. 2012.
- [87] G. Spoldi, S. Beuer, M. Rommel, V. Yanev, A. J. Bauer, and H. Ryssel, "Experimental observation of FIB induced lateral damage on silicon samples," *Microelectron. Eng.*, vol. 86, no. 4–6, pp. 548–551, 2009.
- [88] N. F. W. Thissen, R. H. J. Vervuurt, J. J. L. Mulders, J. W. Weber, W. M. M. Kessels, and A. A. Bol, "The effect of residual gas scattering on Ga ion beam patterning of graphene," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 21, p. 213101, 2015.
- [89] Z. Liao, T. Zhang, M. Gall, A. Dianat, R. Rosenkranz, R. Jordan, G. Cuniberti, and E. Zschech, "Lateral damage in graphene carved by high energy focused gallium ion beams," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 107, no. 1, p. 013108, 2015.
- [90] C.-S. Kim, S.-H. Ahn, and D.-Y. Jang, "Review: Developments in micro/nanoscale fabrication by focused ion beams," *Vacuum*, vol. 86, no. 8, pp. 1014–1035, 2012.
- [91] S. Alaie, D. F. Goettler, Y.-B. Jiang, K. Abbas, M. G. Baboly, D. H. Anjum, S. Chaieb, and Z. C. Leseman, "Thermal conductivity and nanocrystalline structure of platinum deposited by focused ion beam," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 8, p. 085704, 2015.
- [92] "Bruker Corporation_ Scanning Capacitance Microscopy (SCM)." [Online]. Available: <https://www.bruker.com/jp/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/nanoelectrical-modes/scm.html>. [Accessed: 16-Jul-2019].
- [93] "Bruker Corporation_ Scanning Spreading Resistance Microscopy (SSRM and SSRM-HR)." [Online]. Available: <https://www.bruker.com/jp/products/surface-and-dimensional-analysis/atomic-force-microscopes/modes/modes/nanoelectrical-modes/ssrm-and-ssrm-hr.html>. [Accessed: 16-Jul-2019].
- [94] Z. Zhou, C. Lai, L. Zhang, Y. Qian, H. Hou, D. H. Reneker, and H. Fong, "Development of carbon nanofibers from aligned electrospun polyacrylonitrile nanofiber bundles and characterization of their microstructural, electrical, and mechanical properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 13, pp. 2999–3006, Jun. 2009.

- [95] X. Zhang, H. Xie, M. Fujii, H. Ago, K. Takahashi, T. Ikuta, H. Abe, and T. Shimizu, "Thermal and electrical conductivity of a suspended platinum nanofilm," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 17, p. 171912, 2005.
- [96] A. Askounis, Y. Yamada, T. Ikuta, K. Takahashi, Y. Takata, and K. Sefiane, "On the linear dependence of a carbon nanofiber thermal conductivity on wall thickness," *AIP Adv.*, vol. 6, no. 11, p. 115119, Nov. 2016.
- [97] Y. Yamada, A. Askounis, T. Ikuta, K. Takahashi, Y. Takata, and K. Sefiane, "Thermal conductivity of liquid/carbon nanotube core-shell nanocomposites," *J. Appl. Phys.*, vol. 121, no. 1, p. 015104, 2017.
- [98] B. Li and J. Wang, "Anomalous Heat Conduction and Anomalous Diffusion in One-Dimensional Systems," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 4, p. 044301, Jul. 2003.
- [99] A. Dhar, "Heat transport in low-dimensional systems," *Adv. Phys.*, vol. 57, no. 5, pp. 457–537, Sep. 2008.
- [100] K. T. Regner, D. P. Sellan, Z. Su, C. H. Amon, A. J. H. McGaughey, and J. A. Malen, "Broadband phonon mean free path contributions to thermal conductivity measured using frequency domain thermoreflectance," *Nat. Commun.*, vol. 4, no. 1, p. 1640, Dec. 2013.
- [101] K. Takahashi, Y. Ito, T. Ikuta, X. Zhang, and M. Fujii, "Experimental and numerical studies on ballistic phonon transport of cup-stacked carbon nanofiber," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 404, no. 16, pp. 2431–2434, Aug. 2009.
- [102] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 97, no. 18, p. 187401, Oct. 2006.
- [103] H. Wang, J. Liu, X. Zhang, Z. Guo, and K. Takahashi, "Experimental study on the influences of grain boundary scattering on the charge and heat transport in gold and platinum nanofilms," *Heat Mass Transf.*, vol. 47, no. 8, pp. 893–898, 2011.
- [104] F. P. Incropera, D. P. Dewitt, T. L. Bergman, and A. S. Lavine, *Principles of Heat and Mass Transfer Seventh Edition*. 2011.
- [105] M. T. Pettes, I. Jo, Z. Yao, and L. Shi, "Influence of Polymeric Residue on the Thermal Conductivity of Suspended Bilayer Graphene," *Nano Lett.*, vol. 11, no. 3, pp. 1195–1200, Mar. 2011.
- [106] Y. K. Koh, M. H. Bae, D. G. Cahill, and E. Pop, "Heat conduction across monolayer and few-layer graphenes," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 11, pp. 4363–4368, 2010.
- [107] D. Li, Y. Wu, P. Kim, L. Shi, P. Yang, and A. Majumdar, "Thermal conductivity of individual silicon nanowires," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 14, p. 2934, 2003.
- [108] J. Haskins, A. Kınacı, C. Sevik, H. Sevinçli, G. Cuniberti, and T. Çağın, "Control of Thermal and Electronic Transport in Defect-Engineered Graphene Nanoribbons," *ACS Nano*, vol. 5, no. 5, pp.

3779–3787, May 2011.