

高温熱物性標準の開発： 3次元物体表面へのカーボンナノチューブ成膜法の開発

渡辺博道

**産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門
熱物性標準研究グループ**

高温物質の熱物性データに関するニーズ



発電プラント



宇宙往還機



ジェットエンジン

高効率化の鍵 → 材料開発・熱設計

発電タービン・航空機 ← タービン翼の耐熱性向上・熱設計

廃熱利用(熱電変換) ← 高効率熱電材料

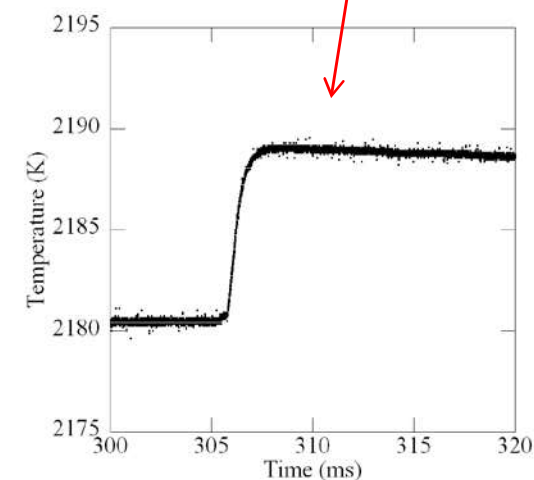
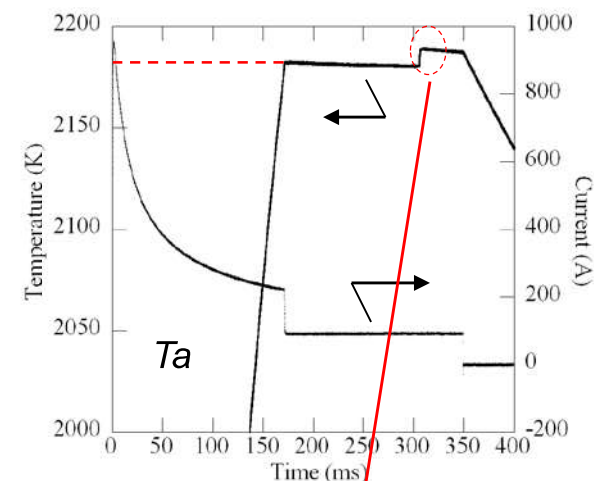
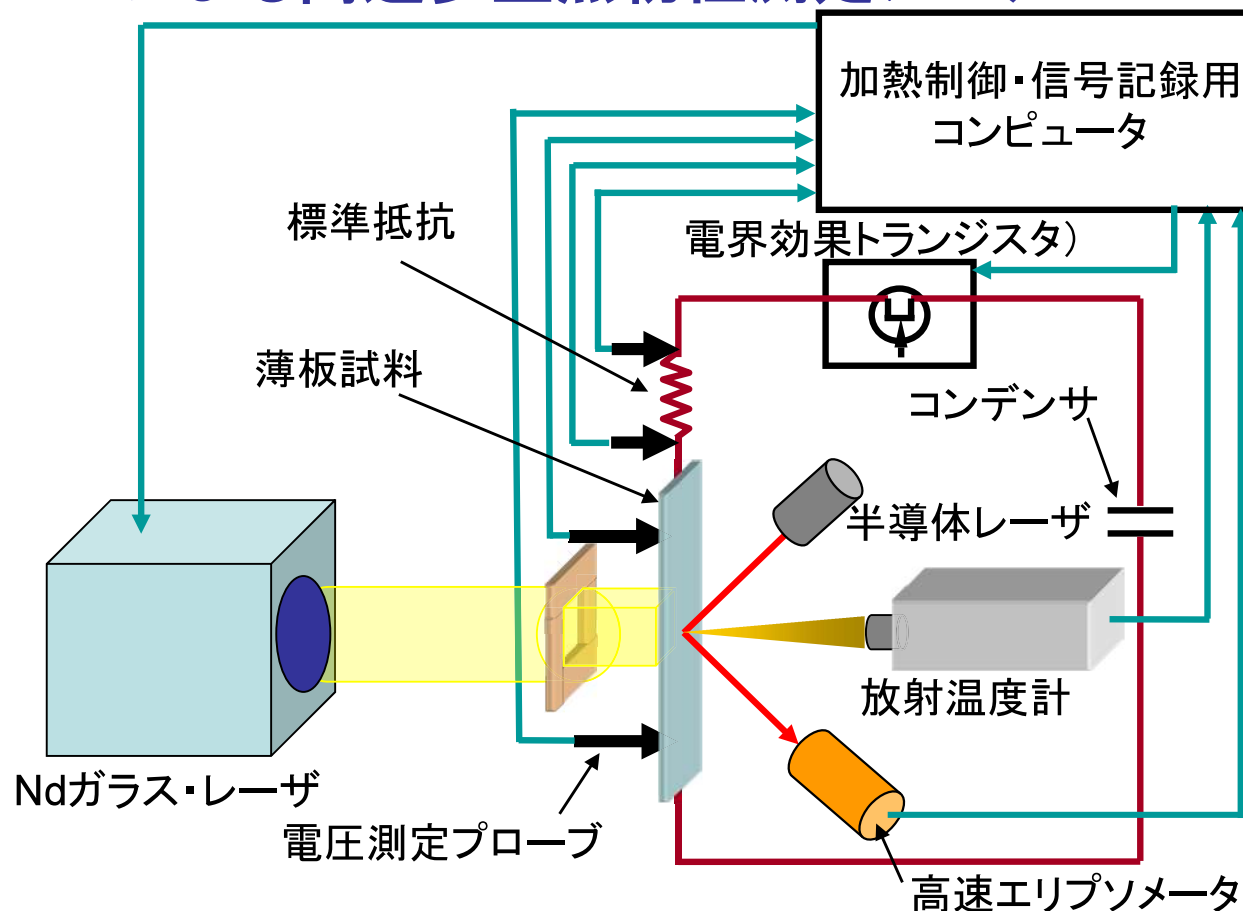
製造プロセス ← 伝熱シミュレーション(casting / crystal growth / welding)



必要とする情報

大量の物質の高温における正確な熱物性データ

光通電ハイブリッド・パルス加熱法 による高速多重熱物性測定システム



測定温度範囲: 1300~3000 K超

測定対象: 金属、炭素材料、導電性セラミックス

測定物性: 熱伝導率、熱拡散率、比熱容量、全放射率、
分光放射率、電気抵抗率、ローレンツ比、融点

高温熱物性標準開発に必要な技術課題

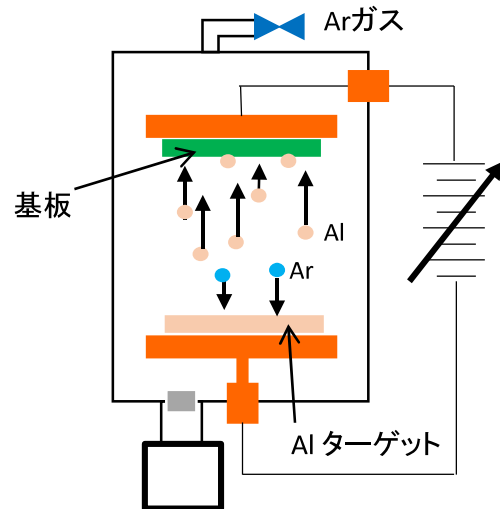
高温熱物性測定 $\approx$ 試料の温度測定

高温状態にある試料の温度を高速測定するための技術課題

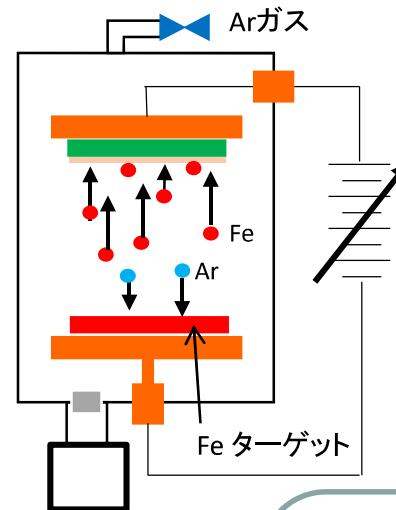
1. エリプソメータによる放射率その場測定 → 高速測定が困難・複雑
2. 極細熱電対を試料に接続 → 接続が困難な試料(W, 黒鉛等)、応答遅れ
3. 試料表面をカーボンナノチューブで被覆 → 立体試料面への均一な成膜

従来のカーボンナノチューブ (CNT) の成長技術 (その1) ～2相触媒製膜式CVD法～

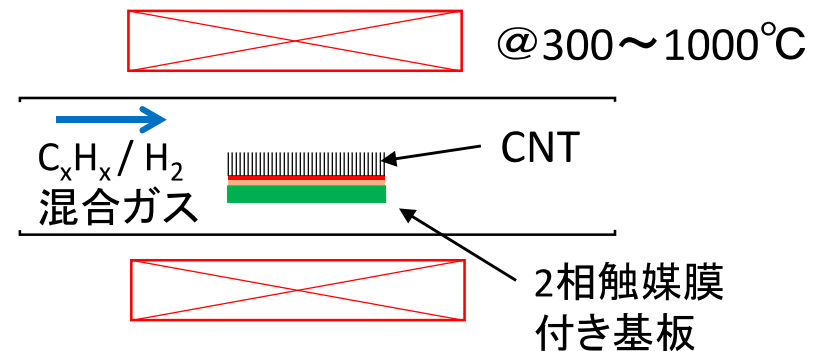
1. スパッタ装置による
アルミ薄膜の製膜



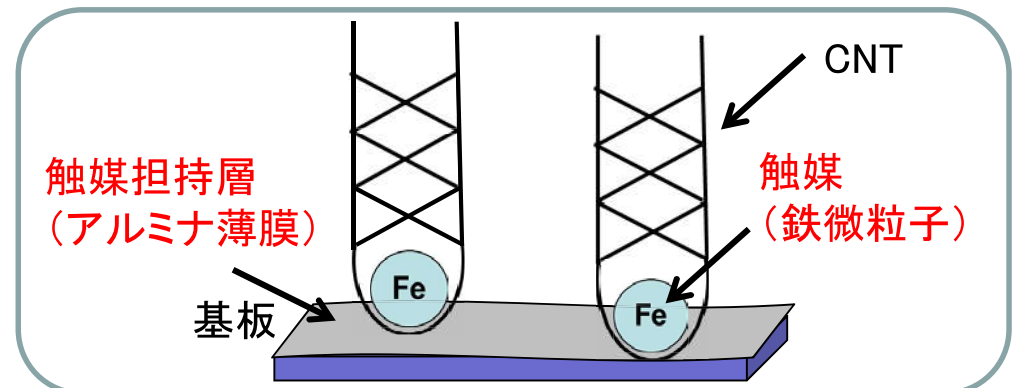
2. スパッタ装置による
鉄薄膜の製膜



3. 炭化水素の熱分解を利用した
CVD法によるCNT成長

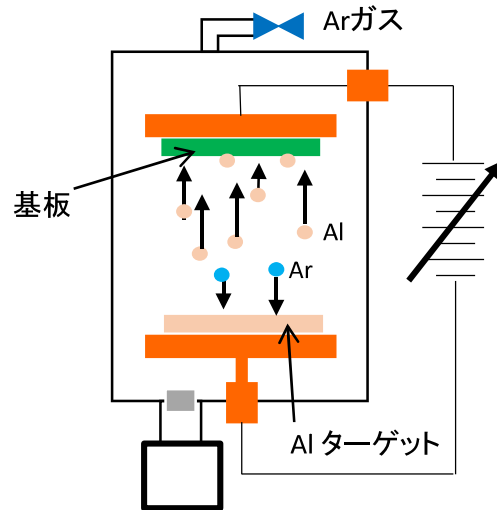


利点:
触媒金属層の厚さを制御可能
→単層/多層CNTの作り分けが可能



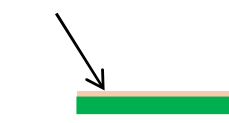
従来のカーボンナノチューブ(CNT)の成長技術(その2) ～触媒蒸気輸送式CVD法～

1. スパッタ装置による
アルミ薄膜の製膜

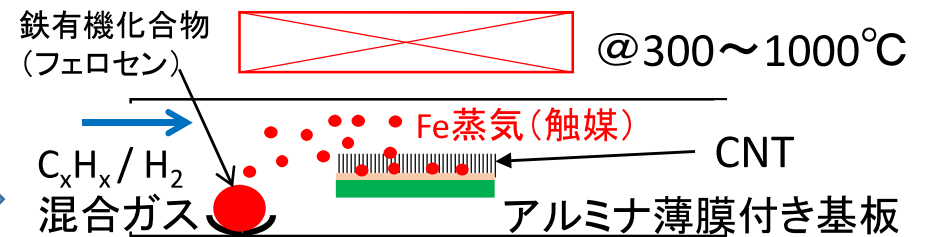


2. 基板上的アルミ薄膜
の自然酸化

アルミナ薄膜:
触媒担持層

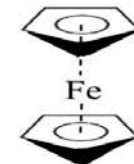


3. 触媒蒸気輸送式CVD法
によるCNT成長



利点:
技術的に困難な極薄な触媒層を成膜する必要が無い。
→プロセスが単純・低コスト

フェロセン: $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$



フェロセンは鉄原子が炭素と水素からなる五員環構造に支えられた構造をしている。また100°C以上で昇華し、容易に鉄原子を放出するため触媒前駆体としてとても有能

スパッタ前処理を伴うCVD法の問題

問題点

1. 製膜できる基板の大きさに制限
←スパッタ装置に起因
2. 3次元物体表面へのCNT成長が困難
←スパッタ装置に起因
3. CNT成長面に欠陥が発生・低生産性
←スパッタ製膜が不均一
←鉄極薄膜の膜厚制御が困難

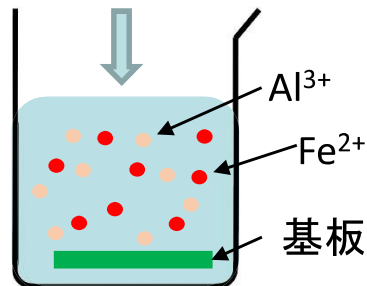


3次元物体の表面にCNTを緊密に成膜するにはスパッタリングや電子ビーム蒸着等を**必要としない**CNT製膜プロセスの開発が必要

従来のカーボンナノチューブ(CNT)の成長技術(その3) ～湿式法による触媒成膜式CVD法～

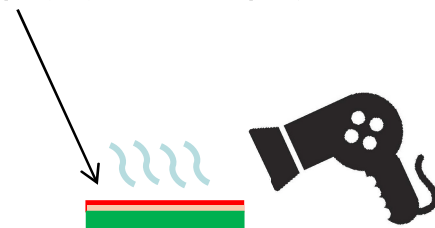
1. 触媒前駆体溶液への浸漬処理

硝酸アルミニウム＋
硝酸鉄混合水溶液

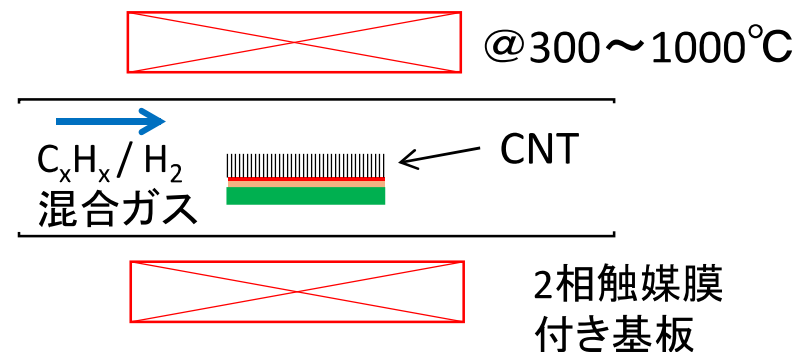


2. 浸漬後基板の乾燥 又は予備加熱処理

硝酸アルミニウムと
硝酸鉄の混合物膜



3. 炭化水素を原料とする CVD法によるCNT成長



利点:

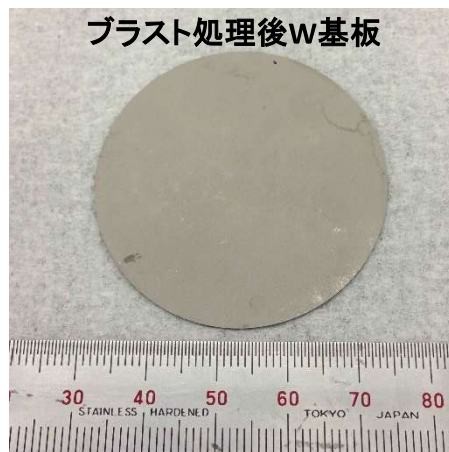
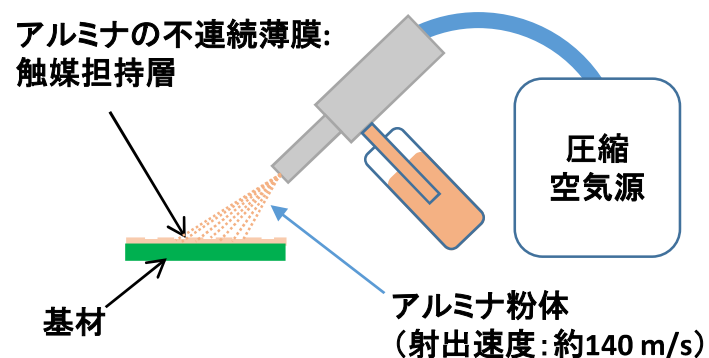
プロセスが最も単純・低コスト
3次元物体への適用が容易

欠点:

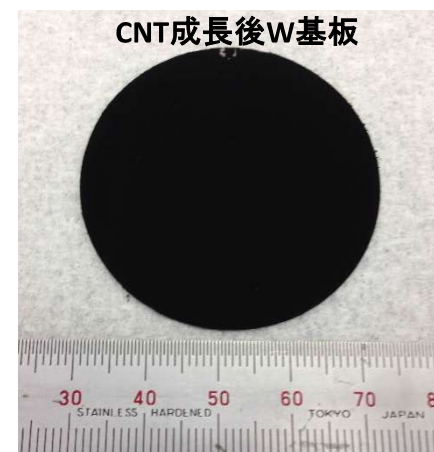
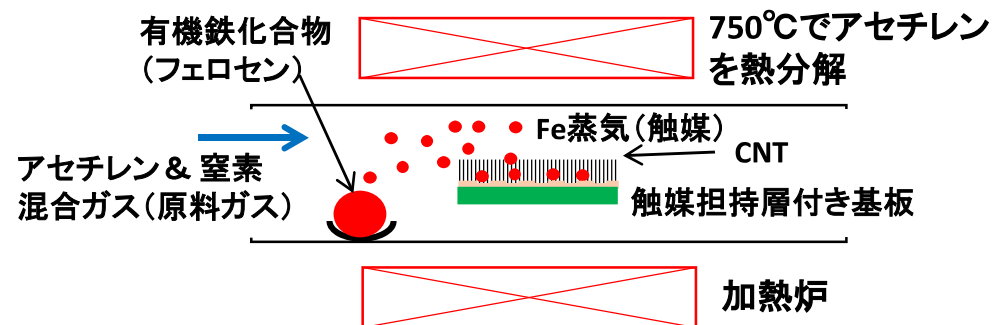
成膜後のCNTと基板の密着性が弱い→簡単に剥離
金属との触媒前駆体水溶液のぬれ性が悪い→膜が不均一

開発したカーボンナノチューブ(CNT)の成長技術 ～粒子ブラストによる担持層成膜を利用したCVD法～

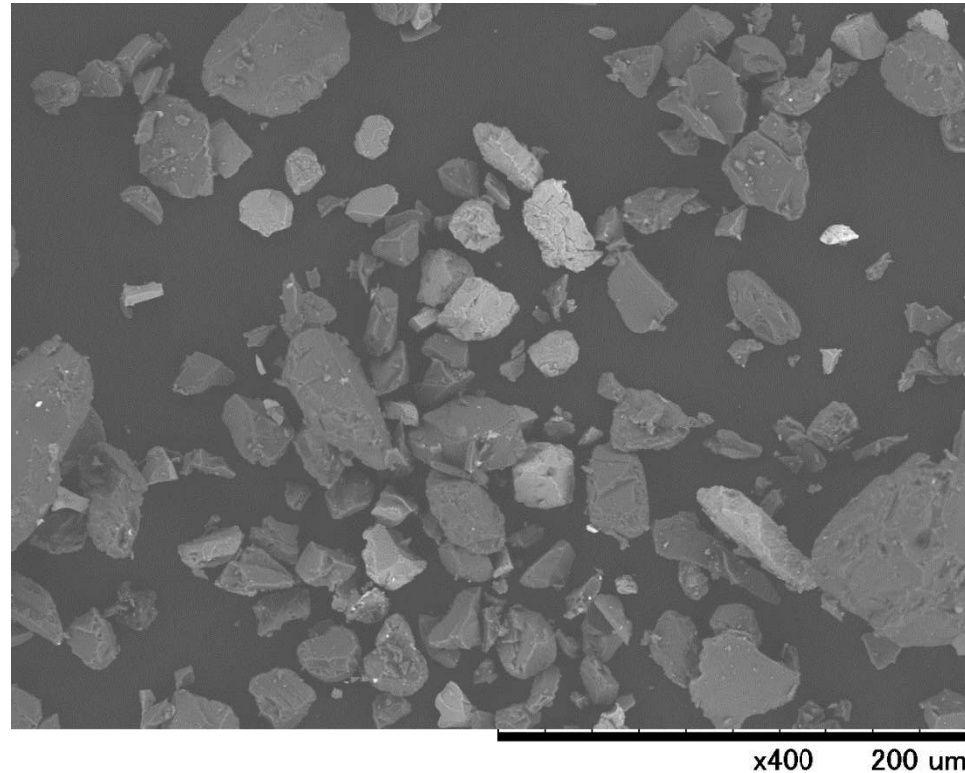
ステップ1:
粒子ブラスト処理による
触媒担持層の成膜



ステップ2:
気相鉄触媒を利用したCVD法に
よるCNT成長



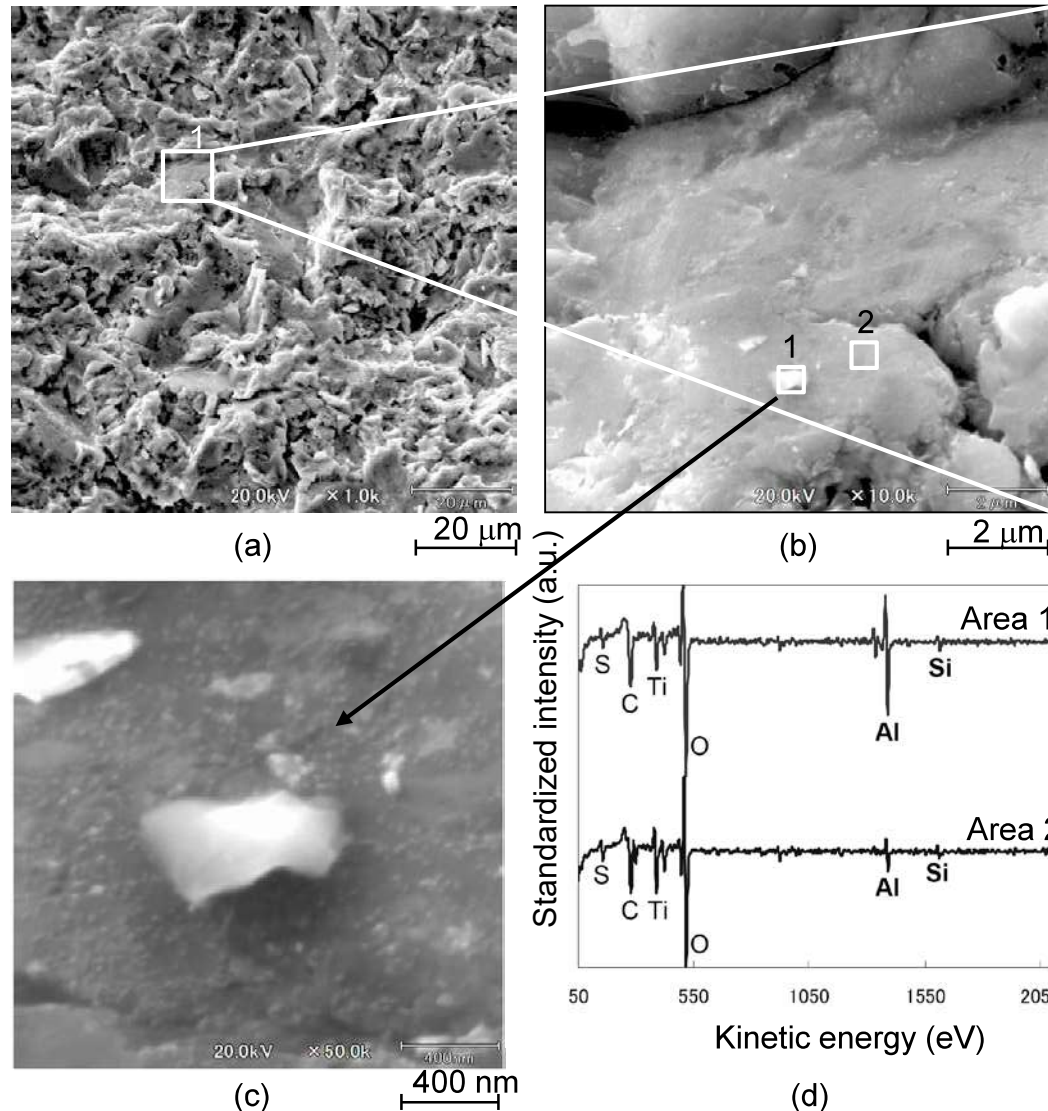
粒子ブラスト処理に利用したアルミナ粉体



材質：褐色アルミナ（研磨材に使われる一般的なアルミナ）

形状：概ね粒径は60ミクロン

アルミナ粒子ブラスト処理面のオージェ電子分光分析結果



基板の材質:チタン

観察箇所1:

SEMで観察可能な微粒子有り
→Alの存在有り(信号強)

観察箇所2:

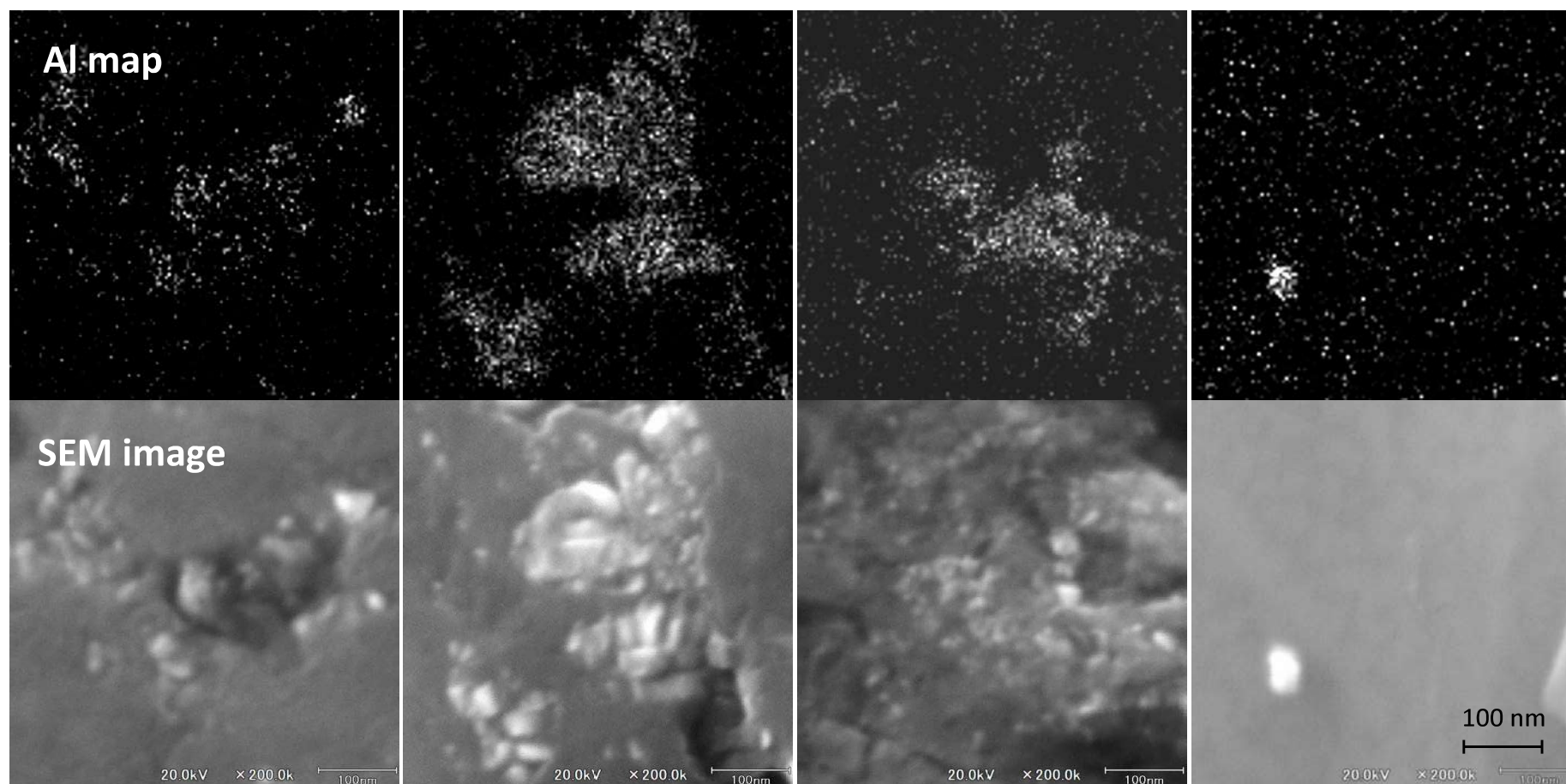
SEMで観察可能な微粒子無し
→Alの存在有り(信号弱)



- ブラスト処理面の最表面にはアルミナがムラ無く存在
- SEMで観察できない微小なアルミナ粒子の存在

アルミナ粒子ブラスト処理面のアルミニウム分布結果

使用装置: 走査式オージェ電子分光分析装置



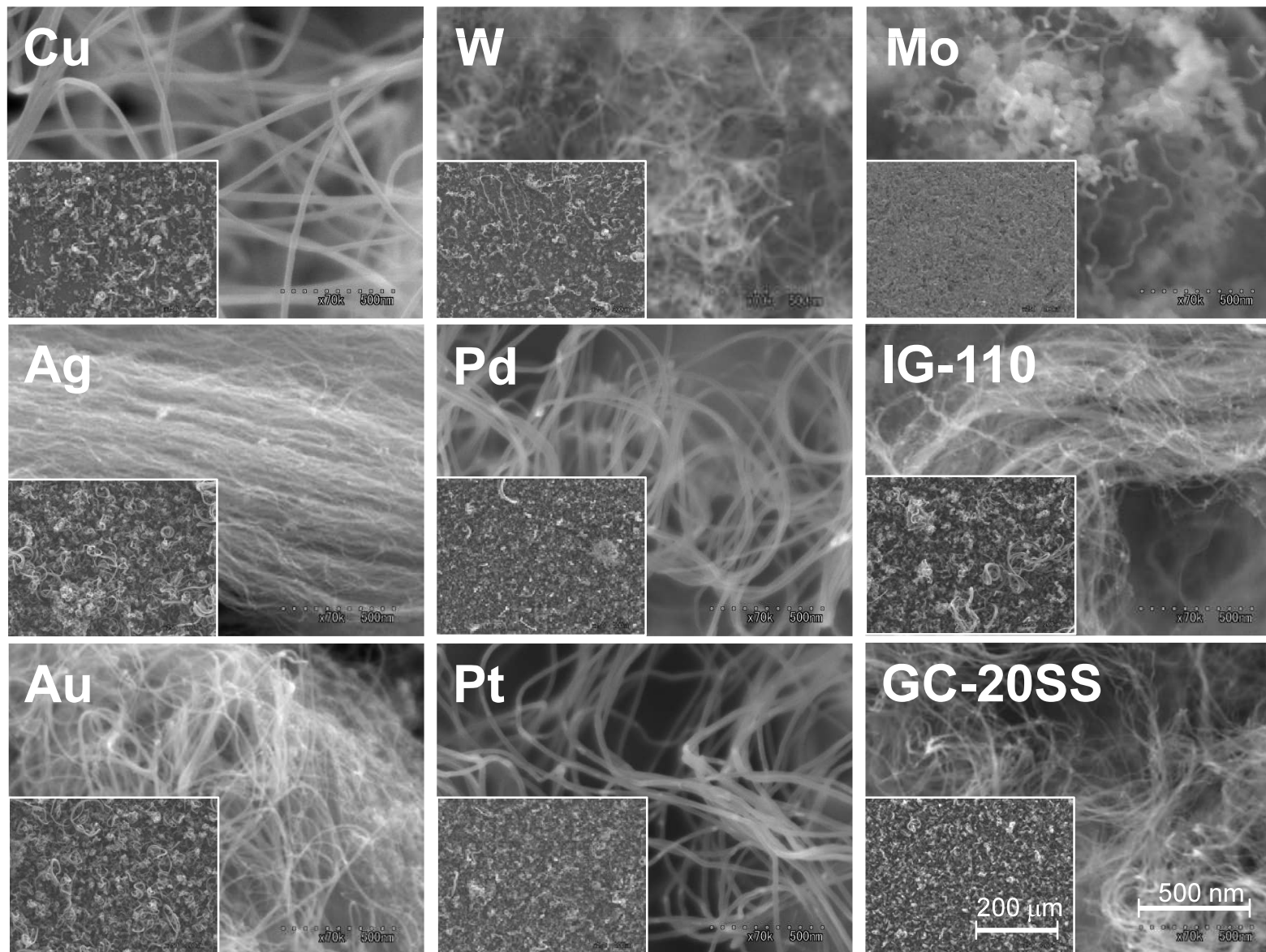
Cu 基板

Ti 基板

W 基板

IG-110 基板

自然酸化膜が無い基板表面へのCNT成膜結果

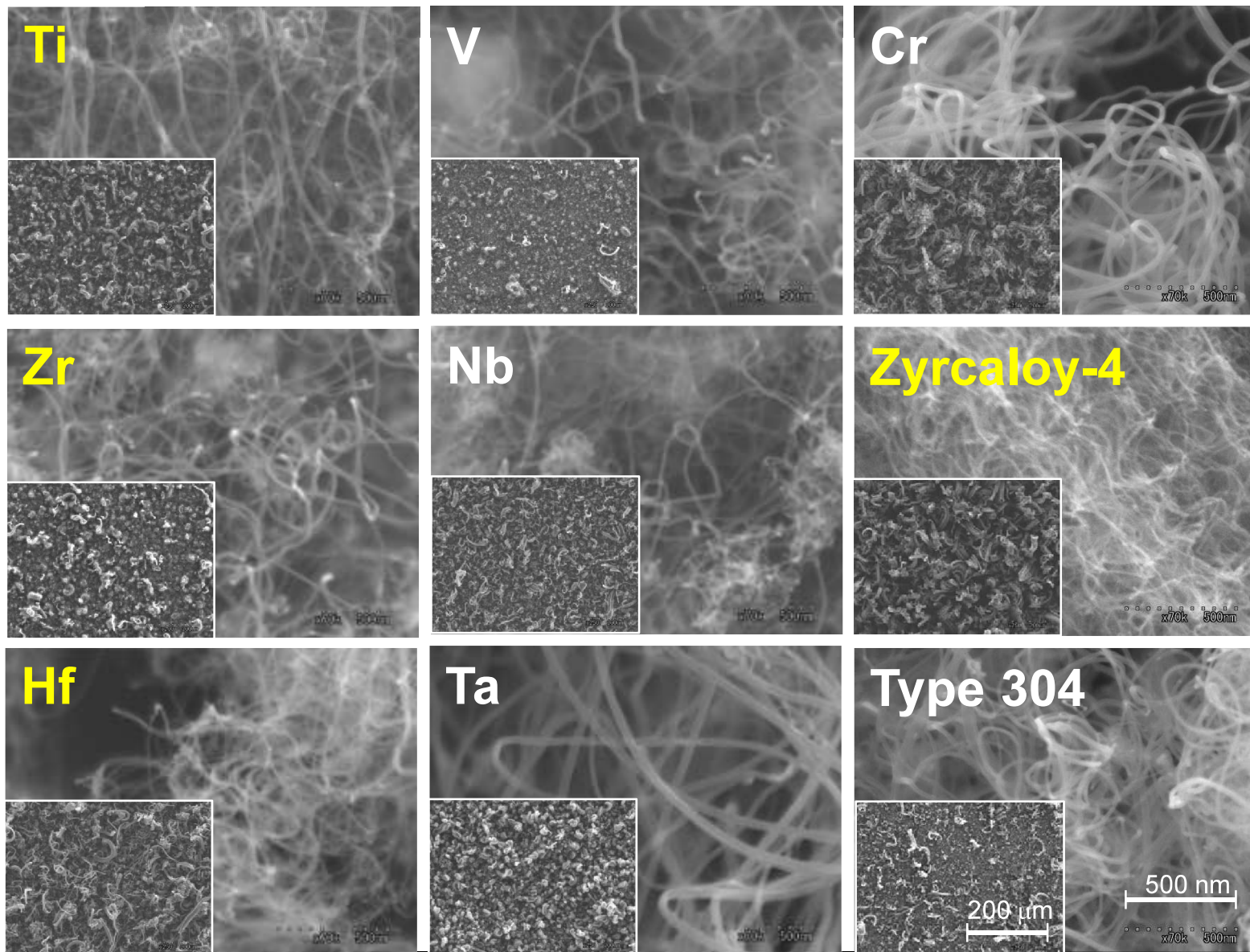


ブラスト未処理基板から
CNTは未成長



ブラスト処理によるアルミナ層
はCNT成長に
必須

自然酸化膜が有る基板表面へのCNT成膜結果

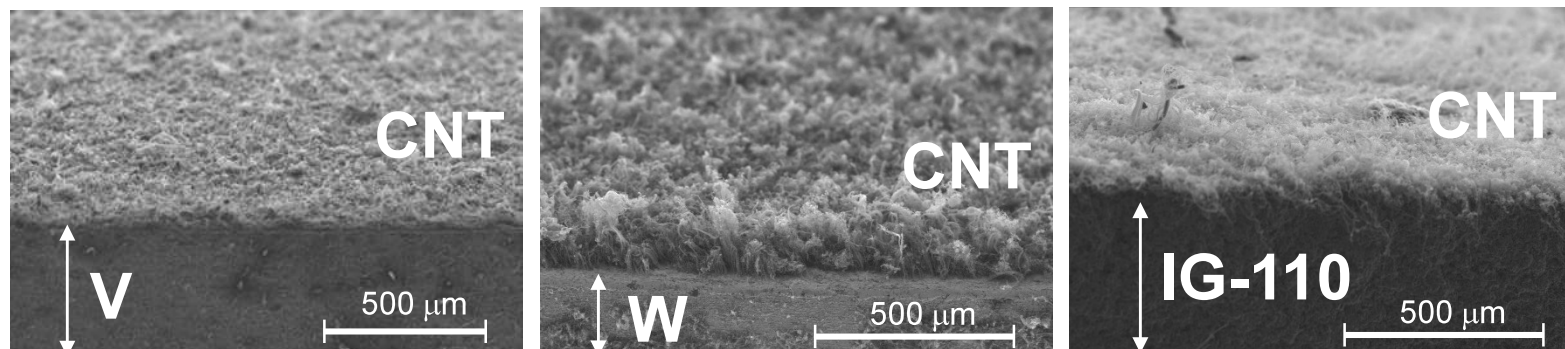


Ti, Zr, Hf, Zr
合金についてはブラスト未
処理基板から
もCNTが成長

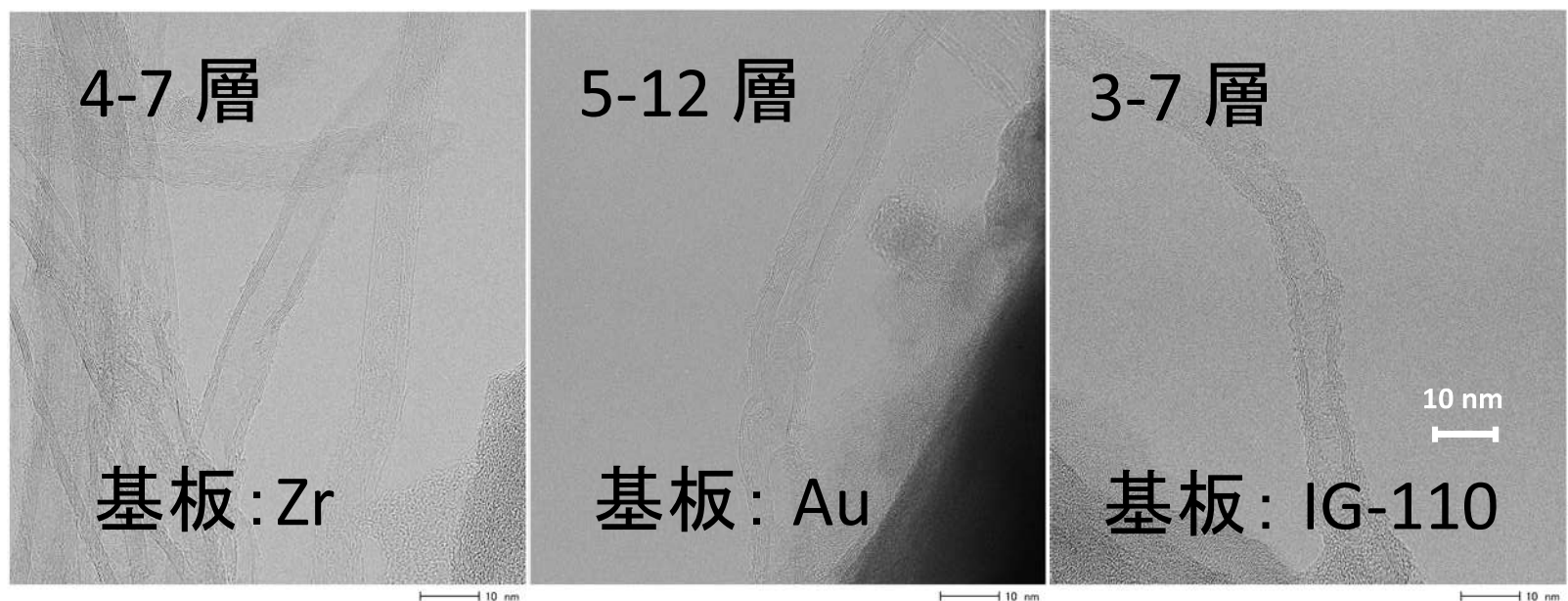


CNT成長条件
においても安
定な自然酸化
膜は触媒担持
層として機能
する。

CNT成膜後基板の断面SEM像

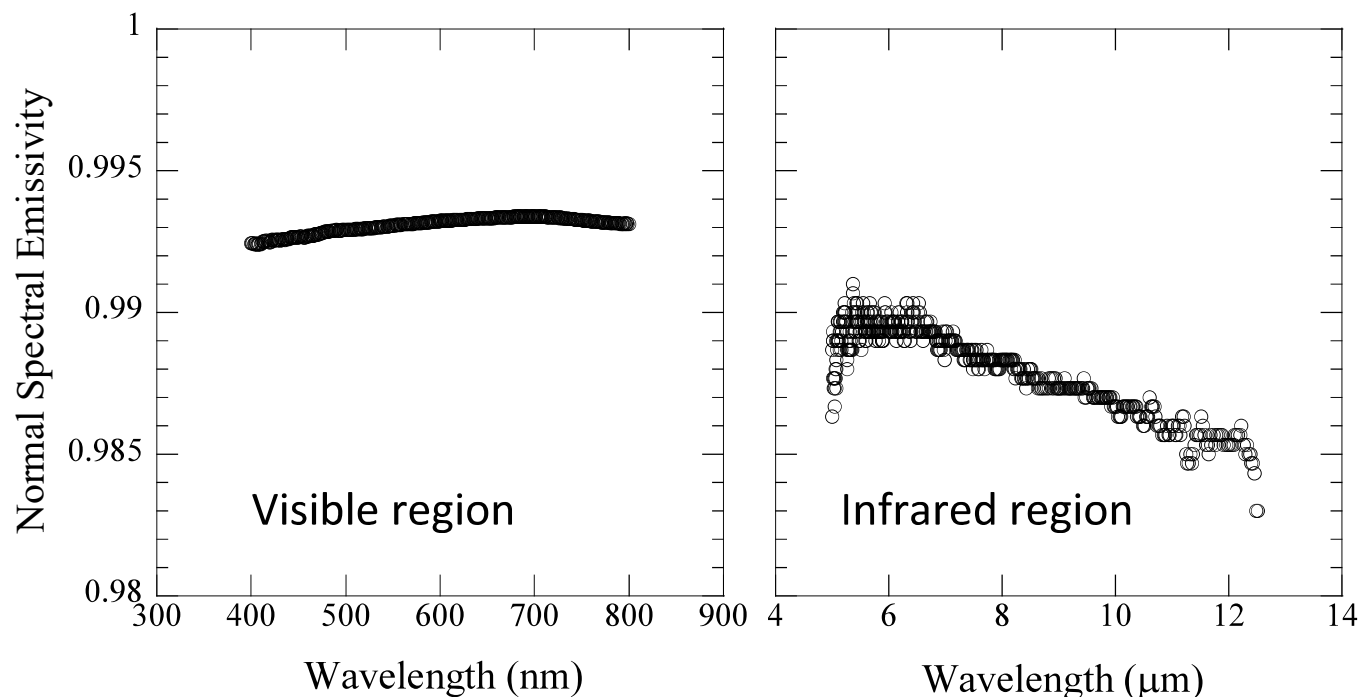


CNTの高倍率TEM像



CNT膜の垂直分光放射率の測定結果

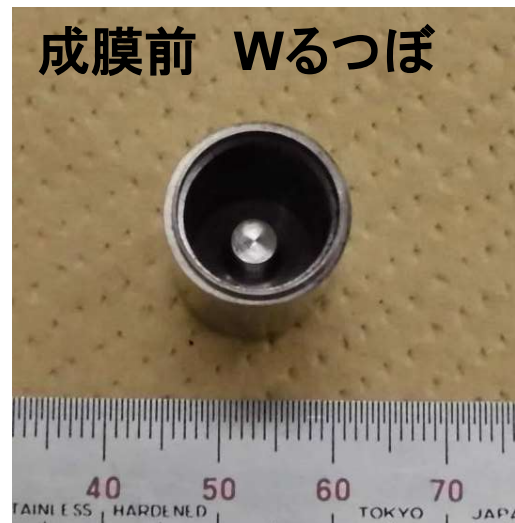
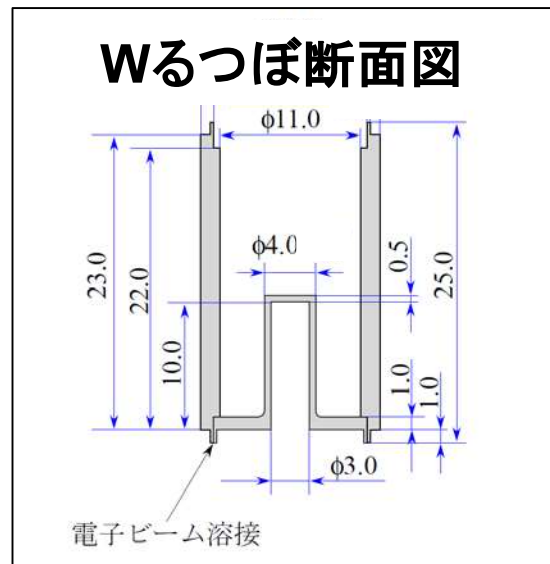
使用装置：拡散分光反射率測定装置(可視域)、比較黒体法(赤外域)



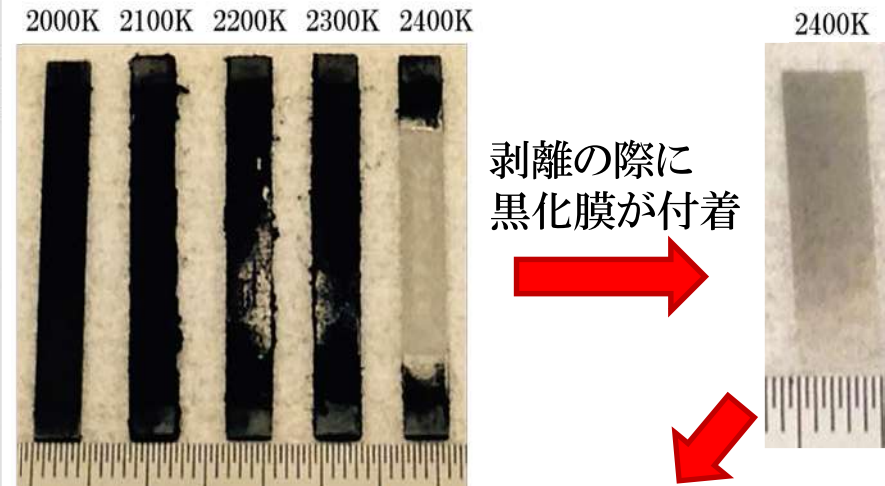
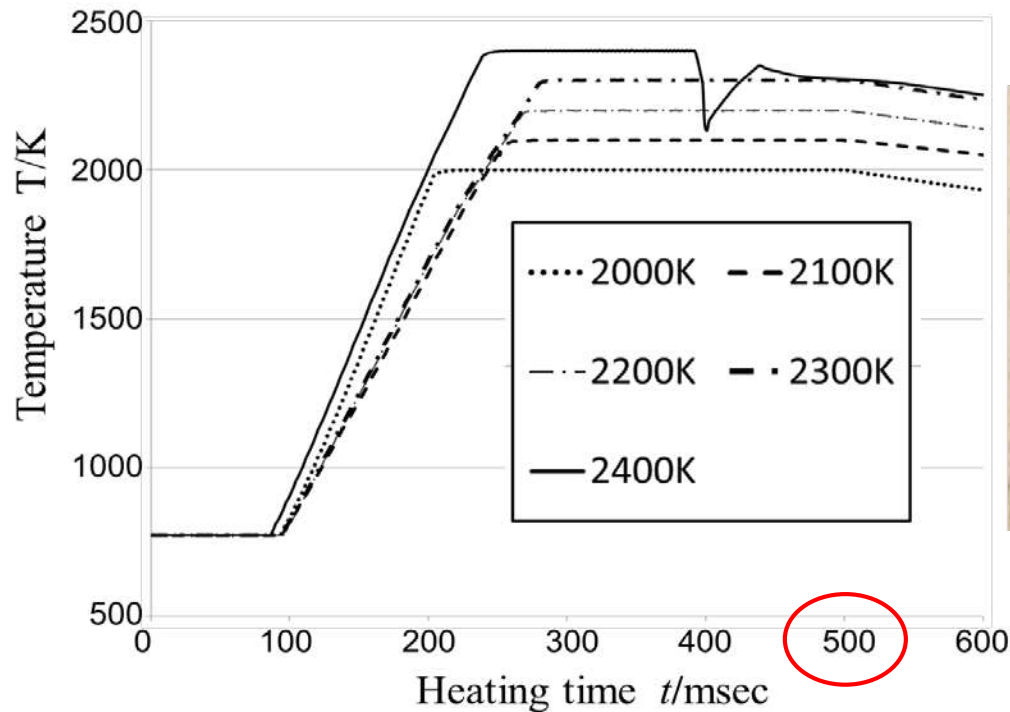
可視域：波長によらずほぼ一定かつ0.99以上

赤外域：負の波長依存性を示すが、放射率は概ね0.98以上

複雑な3次元物体物体表面へのCNT成膜の結果

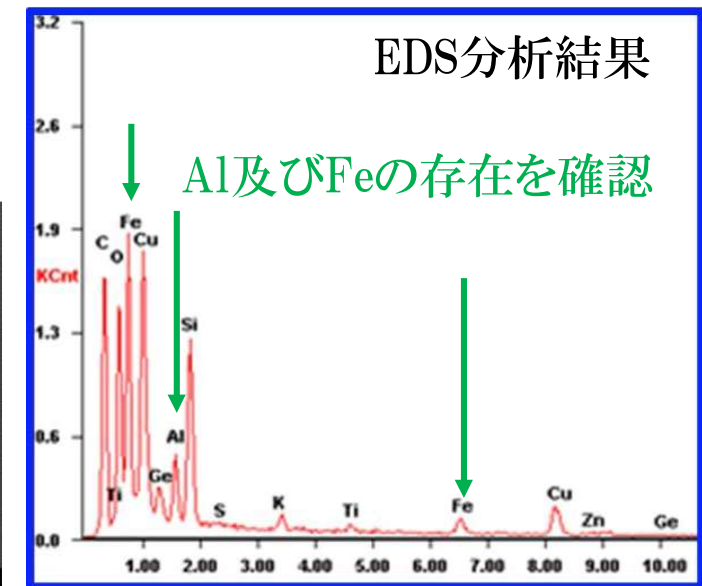
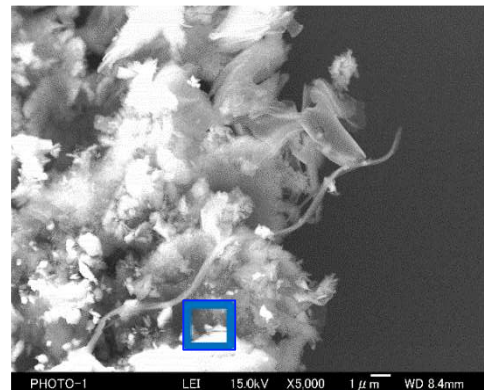


CNT黒化膜の熱耐久性試験結果



ポイント

温度2400KでW基材上のCNTは消失
2300Kまでであれば500ms間はCNT黒化膜を維持



結言

アルミナ粒子のブラスト処理を触媒担持層の製膜に応用することで3次元曲面を有する基材表面に多層CNT製の黒化膜を簡便に製膜する方法を考案した。

粒子ブラスト処理により吹き付けたアルミナ粒子が砕けて生じる微粒子(残渣)が基材表面に食い込み、それらがCNT成長に必要な触媒担持層として機能する事を明らかにした。

IV族の金属(Ti, Zr, Hf等)の酸化膜はCNT成長に必要な触媒担持層として機能することを明らかにした。

カーボンナノチューブの分光放射率の波長依存性を測定した結果、可視域では波長によらずほぼ一定の値(0.99以上)を示し、赤外域では負の波長依存性を示すが0.98以上である事を明らかにした。

W基材上に成長させたCNTは真空環境下では約2300Kの温度まで安定である事を明らかにした。