

L-71

固液界面熱分解法による針状炭素対生成条件の検討

A study of Synthesizing condition of needle shaped carbon by thermal decomposition method

○吉川直輝¹, 原田清弘¹, 三浦大輔², 胡桃聡³, 鈴木薫³

*Naoki Yoshikawa¹, Kiyohiro Harada¹, Daisuke Miura², Satoshi Kurumi³ Kaoru Suzuki³

Carbon nanofiber (CNF) wiring between one pair of needle shaped carbons (NSCs) were growth by thermal decomposition method. We research for the purposes of application of electron devices. However, synthesizing mechanism of NSC is not clear. In order to clarify the synthesizing mechanism of NSC, we focused process of synthesizing NSC. We employed scanning electron microscope (SEM: Hitachi S-4500) for observing. In this paper, we report results of consideration.

1. 背景・目的

カーボンナノチューブ⁽¹⁾(Carbon nanotube:CNT)やカーボンナノファイバー(Carbon nanofiber:CNF)は、有意な電氣的・物理的・機械的性質を持ち、様々な産業応用が考えられるため次世代の機能性材料として注目を集めている。過去の研究において、エタノールを炭素供給源として用いた熱分解法により Si 基板上において、対向成長し先端の尖った針状炭素(Needle Shaped Carbon:NSC)の先端間に直径数十 nm,長さ数百 nm-数 μm の CNF のワイヤリングが生成されることを見出した⁽²⁾(Figure1)。NSC が持つ独自の構造に着目し、素子応用を目的として研究を行っている。

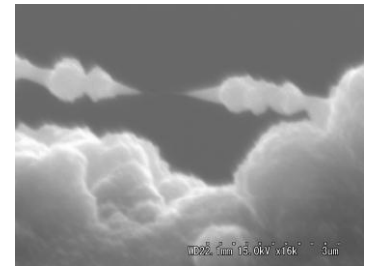


Figure1. SEM image of NSC

NSC 生成メカニズムを明らかにするために我々は生成過程に着目した。NSC 生成に至るまでの過程を観察する為に、条件を細分化して実験を行った。実験的に検討を行った結果を報告する。

2. 方法

NSC は固液界面熱分解法によって生成される。固液界面熱分解法はエタノール(液)と Si(固)の接触面において電流通電によるジュール熱を用いて熱分解を行う方法である(Figure2)。電流と加熱時間を変化させて実験を行った(電流 = 5,7,9,11,13,15[A], 時間 = 0,30,60,90,120,150,180,210,240,270,300[s])。固液界面熱分解法には Si 基板上に金属触媒が必要である。従来はレーザーアブレーション法により金属触媒を行っていた。しかしレーザーアブレーション法では金属粒径の直径にむらが出る。よって今回は金属粒径の制御が容易なマグネトロンスパッタ法を用いて金属触媒を行なった(出力 = 100W, 時間 = 480s) (Figure3)。その中でも金属触媒として最も生成が確認された Fe を堆積させた。生成した NSC を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で評価する。

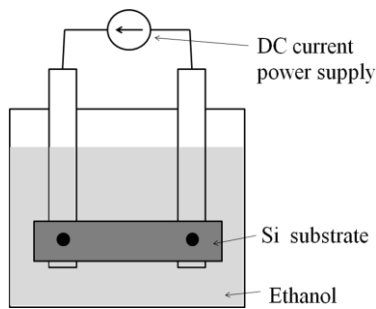


Figure2. Thermal decomposition Method

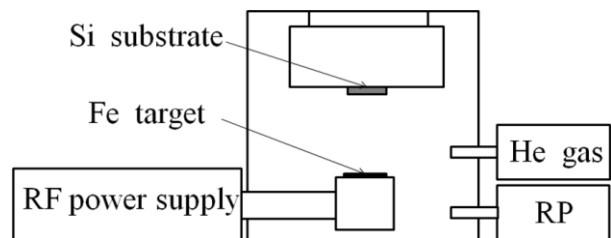
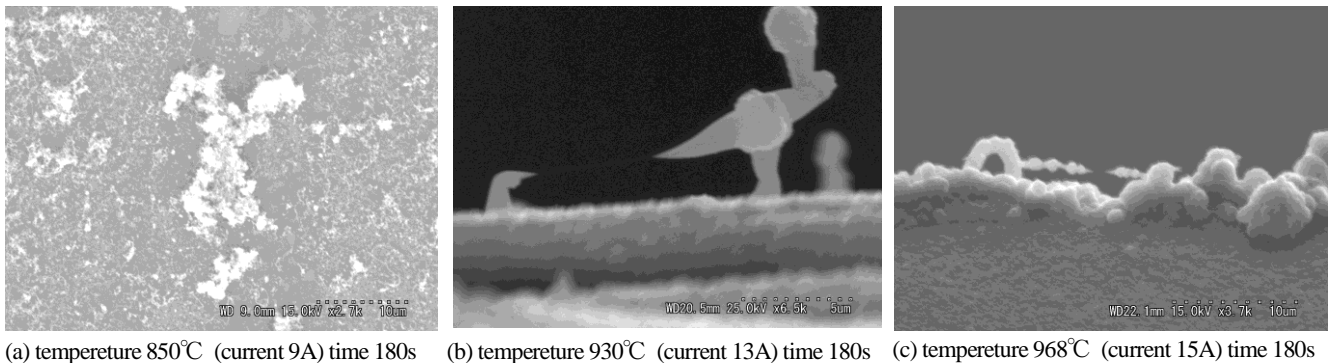


Figure3. Magnetron Spatter

1 : 日大理工・学部・電気 2 : 日大理工・院・電気 3 : 日大理工・教員・電気

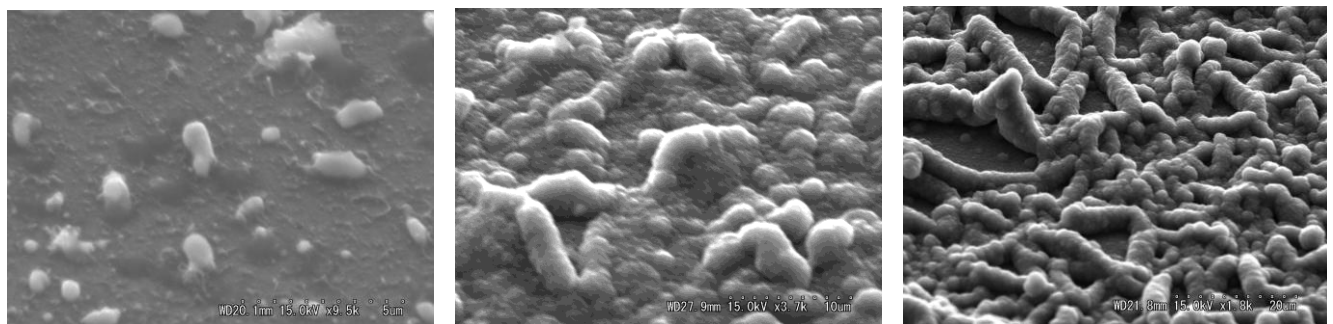
3. 結果

Figure4(a),(b),(c), Figure5(a) ,(b) ,(c)は各実験条件下の炭素生成物の SEM 画像である。



(a) temperature 850°C (current 9A) time 180s (b) temperature 930°C (current 13A) time 180s (c) temperature 968°C (current 15A) time 180s

Figure4. SEM images of carbon products (temperature change)



(a) temperature 968°C (current 15A) time 60s (b) temperature 968°C (current 15A) time 240s (c) temperature 968°C (current 15A) time 300s

Figure5. SEM images of carbon products (time change)

Figure4 (a)は実験条件 850°C180s のシリコン基板上の SEM 画像である。繊維状炭素が多数生成しており中央には繊維状炭素の集合体が確認できるが、NSC の生成は確認できない。(b),(c)は実験条件 930,968°Cの SEM 画像である。NSC の生成が確認でき、1 - 5 μ m の長さの CNF がワイヤリングしている。Figure5 は NSC の生成の最適条件であった 968°C(15A) を一定として生成時間を変化させた際のシリコン基板上の SEM 画像である。規定温度に達した時間を 0s として測定を行った。Figure5 (a)は実験条件 60s の SEM 画像である。NSC の生成は確認できず、球状炭素や円柱状炭素の生成が確認される。(b),(C)は実験条件 240,300s の SEM 画像である。Figure4(c)の実験条件 180s の時と比較して炭素生成物がより成長しており、NSC は確認できない。

4. 考察

温度変化において 850°Cで繊維状の炭素生成物が生成される。そのまま温度上昇させて 896°Cで球状へ成長が確認され 930°Cで NSC の生成が確認された。よって実験条件 900°Cを超えたあたりから NSC が生成され、950°C付近において NSC が最も生成される。十分なジュール熱によって熱分解が行われる。

時間変化において 60s で球状炭素や円柱状炭素が確認された。時間経過とともに 180s 近傍で NSC の生成が確認された。しかし、そのまま時間を経過させて 240,300s まで熱分解を続けると炭素生成物の成長が過多となり Si 基板に NSC の生成されないことが確認できる。

5. 参考文献

- [1] S. Iijima: "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, Vol. 354, pp56-58, 1991.
- [2] H. Iwato et al: "Position-restricted growth of carbon nanofiber wiring between needle-shaped carbon pairs and various shaped carbons by Ar-ion laser-irradiated thermal decomposition in ethanol", Applied Surface Science, Vol.255, pp9655-9658, 2009.