

固液界面接触分解法による針状炭素の生成時間の検討

Study of generating period of needle shaped carbon by solid and liquid interfacial thermal decomposition method

○渋沢祥太¹, 原田清弘¹, 相良拓也², 胡桃聡³, 鈴木薫^{3,4,5}*Shota Shibusawa¹, Kiyohiro Harada¹, Takuya Sagara², Satoshi Kurumi³, Kaoru Suzuki^{3,4,5}

Abstract: We report that growth of needle shaped carbons (NSCs) by solid and liquid interfacial thermal decomposition method as varying generating period. We focused on contribution of heatup and pyrolysis time to NSCs generation, then we varied rate of current increment (i. e. Slew Rate :SR) and pyrolysis time. In case of larger SR value, generation of NSCs requires long pyrolysis time. Furthermore, the formation of NSC comes in subsequent to the formation of sphere shaped carbon, and the time of the formation is not lower than 45 second.

1. 背景及び目的

炭素材料は機能材料として軽量, 耐熱性, 導電性, 耐化学薬品性などを有しながらも, 様々な形態を持つことから幅広い応用分野に利用される. その形態の一つに 1 次元の構造をしているカーボンナノファイバー (Carbon nanofiber: CNF)^[1] という, 直径が数 nm から数百 nm の炭素繊維がある. 著者らは過去の研究より, エタノール溶液を炭素供給源とし炭素生成物の高い形態選択性が得られる固液界面接触分解法^[2]を用いることで, 球状の炭素生成物が針状の形状となり対向成長し, CNF がワイヤリングされた針状炭素 (Needle Shaped Carbon: NSC) の生成を見出した^[3]. この NSC の間にワイヤリングされた CNF にイオン注入によるキャリアドープを行うことで, ボトムアップトランジスタの作製を行い, 新規の素子応用を目的として研究を進めている.

本稿では NSC の生成過程が未だ解明されていないため, 加熱温度は一定として熱分解に要した生成時間に着目し NSC 生成に至るまでの過程を実験的に検討した結果を報告する.

2. 実験方法

まず Si 基板 (*n* 型, 5mm×40mm×0.625mm, (100) 面, 1-10 Ωcm, SUMCO 社製) 上に RF マグネトロンスパッタ法(ターゲット: Fe, 成膜時間: 600 s, 周波数: 13.56 MHz, 出力: 100 W, 雰囲気圧: Ar 0.5 Pa, ターゲット基板間距離: 5 cm) を用いて炭素繊維生成に必要な金属触媒となる Fe の成膜を行った. 次に固液界面接触分解法として, この Si 基板を Figure 1 のように石英ガラス容器に満たされたエタノール溶液 (99.5 %) に

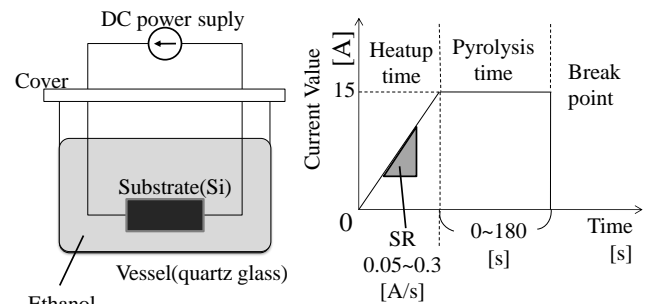


Figure 1 Experimental apparatus and condition

浸し, ステンレス製の電極を接続し直流電流を印加した. 通電電流 15 A (965°C) として生成時間と目標電流値に達するまでのスルーレート(Slew Rate: SR) を変化させ実験を行った. 生成時間はそれぞれ 0, 10, 20, 30, 45, 60, 120, 180 s と変化させ, 各生成時間に対して SR を 0.05, 0.10, 0.20, 0.30 A/s と変化させた. なお, 目標電流値に達した時間を生成時間 0 s とした.

NSC が生成された Si 基板は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM, Hitachi S-4500) によって評価を行った.

3. 実験結果・検討

Figure 2 は SR: 0.10 A/s による生成時間が 0, 60, 120, 180 s のときの Si 基板表面上に生成された炭素生成物の SEM 像である. 生成時間が 0 s のとき, 100 ~ 400 nm の直径を持った球状の炭素生成物が主に観察され, 60 s のときにはそれらの球状炭素 (Sphere Shaped Carbon: SSC) の直径が 1 ~ 2 μm 程度に成長しつつ隣り合った SSC と融合しているのが散見された. 生成時間が 120 s の時点においては SSC も直径が 2 ~ 3 μm となり, NSC が確認され, 180 s において, SSC は互いに融合し尽く

し、平滑になった表面に NSC のみが顕著に現れた。

Figure 3 は各 SR の生成時間に対する生成された SSC の個数のグラフである。SR が 0.20 や 0.30 A/s といった温度上昇速度が大きい時に多く生成され、これに対して SR が 0.05, 0.10 A/s と温度上昇速度が小さいと生成数が減少した。また、生成時間が短い時に多く見られ、生成時間を増やしていくと全ての SR で SSC の生成数が減少していき 45 s 以降 では SSC をほとんど確認されなかった。Figure 4 は各 SR の生成時間に対する NSC の個数のグラフである。SR: 0.10, 0.20, 0.30 A/s では 30 s まででは、NSC の生成が確認されなかったが、45 s を境に NSC の生成が確認できた。各 SR では、SR: 0.05 A/s が最も多くの NSC の生成が確認できた。また、更に生成時間を増やしていくと NSC の生成数も増えていくが SR: 0.05 A/s では生成時間 60 s , SR: 0.20 A/s では 120 s で炭素生成物はより成長し過ぎており NSC は減少していることが確認できた。

以上のことから、目標電流値へ到達するまでの温度上昇の間に炭素が堆積し SSC が生成され 0 s からの生成時間で成長していき、隣接した SSC 同士が融合しようとして、ワイヤリングされた NSC がおよそ 45 s の時点で生成される。この時、加熱温度が一定の場合でも SR の大きさによって NSC の生成に要した時間に差が見られ、加熱終了までに加えられた総エネルギー量が大きくなったことで NSC の生成されるまでの時間が短くなったと考えられる。

4. まとめ

熱分解において生成時間によって NSC が形成される過程について示した。生成時間 45 s までの間に SSC が生成され、NSC が時間経過と共に成長していった。また、SR が小さい程 NSC の生成時間が短くなる傾向が見られた。

5. 謝辞

本研究は日本大学学術研究戦略プロジェクト「N.研究プロジェクト」の成果によるものである。

6. 参考文献

- [1] R. T. K. Baker, Carbon, Vol. 27, No. 3, pp. 315 - 323, 1989
- [2] M. N. Gamo, T. Shibasaki, H. Gamo, K. Nakagawa, and T. Ando: JJAP, Vol. 46, No. 9B, pp. 6329 - 6334, 2007
- [3] H. Iwato et al: Appl. Surf. Sci., Vol. 255, pp. 9655 - 9658, 2009

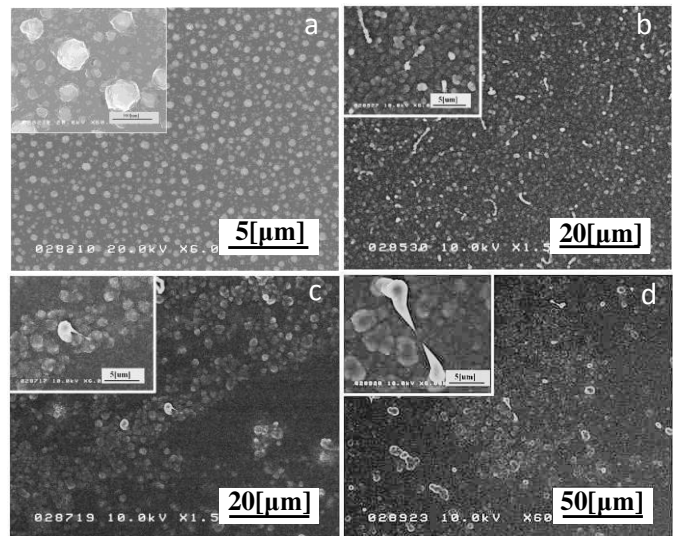


Figure 2 SEM images of carbon products in case of SR: 0.1[A/s], a: 0 [s], b: 60 [s], c: 120 [s], d: 180 [s]

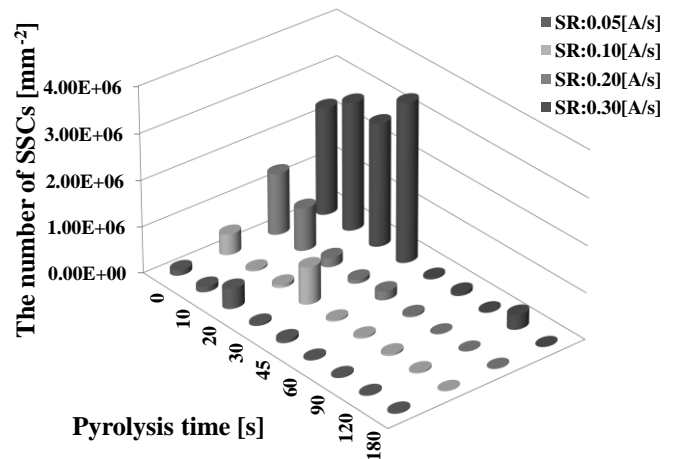


Figure 3 The number of SSCs vs Pyrolysis time

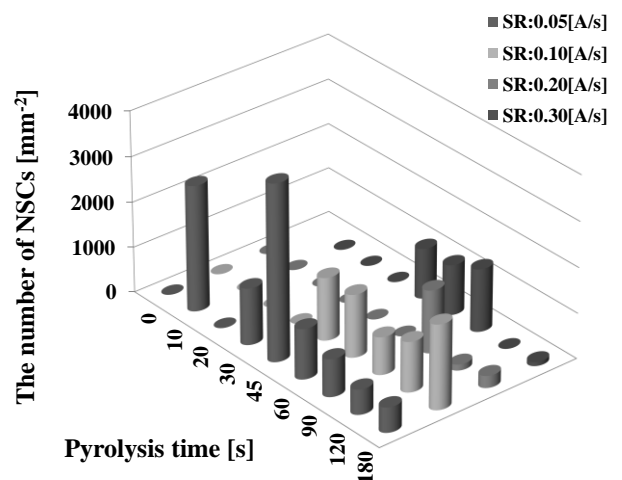


Figure 4 The number of NSCs vs Pyrolysis time