法政大学学術機関リポジトリ HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-27

多孔質セラミックス空洞表面へのカーボンナ ノチューブ成長方法の開発

山口, 将太郎 / YAMAGUCHI, Shotaro

(出版者 / Publisher)
法政大学大学院理工学研究科
(雑誌名 / Journal or Publication Title)
法政大学大学院紀要.理工学・工学研究科編
(巻 / Volume)
60
(開始ページ / Start Page)
1
(終了ページ / End Page)
2
(発行年 / Year)
2019-03-31
(URL)
https://doi.org/10.15002/00022001

多孔質セラミックス空洞表面への カーボンナノチューブ成長方法の開発

DEVELOPMENT OF GROWTH METHOD FOR CARBON NANOTUBES IN POROUS CERAMICS CAVITIES

山口将太郎 shotaro YAMAGUCHI 指導教員 明石孝也

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

In order to optimize a growth method of carbon nanotubes (CNTs) in the Si/SiC porous ceramic cavities based on a chemical vapor deposition (CVD) method with the use of ferrocene as the catalyst precursor of the CNT growth, gas components to be generated during the ferrocene decomposition and their generation rates were investigated by infrared (IR) absorption spectrum analysis using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Comparisons of the CNTs grown at various temperatures for the sublimation and decomposition have indicated that the CNT film grown in the case that the sublimation and decomposition temperatures were set to 220°C and 700°C, respectively, exhibits the maximum thickness and uniformity. Hydrocarbon species were detected by the FTIR during the decomposition of ferrocene and catalytic iron particles generated per unit time increase as the ferrocene sublimation / decomposition temperature increases. In case that the sublimation temperature was set to 300°C, it was too thick CNT carpets grown on the outer surface of substrate for the CVD gas including the ferrocene vapor to penetrate the CNT carpet, which leads to non-uniform and thin CNT arrays grown on the inside cavities within the porous substrate.

Key Words : Carbon nanotube, Porous ceramic, Ferrocene, FTIR

1. 緒言

カーボンナノチューブ(CNT)は広範な応用が考えられ ているが、基材に直接成長させた CNT は接触や振動によ って基材から剥離し易い欠点がある。そこで、我々はフェ ロセン(Fe(CsH5)2)を触媒前駆体とする化学気相成長 (CVD)法によりSi/SiC多孔質セラミックス空洞内部にCNT を成長させ物理的接触を回避する複合材の作製を試みた。 フェロセンは100℃以上で昇華して500℃以上で分解して 鉄微粒子を生成するが、多孔質基材内部へCNTを成膜す る際の最適な昇華/分解温度は報告されていない。フェロ センを500℃以上に加熱すると(1)式に示す分解をすると 報告[1]されているが、分解時の生成ガス種及びそれらの発 生量の経時変化についての報告は少ない。

Fe(CsHs)2 → Fe + H2 + CH4 + CsH6 + ... (1) 本研究では、フェロセンの昇華及び分解温度が CNT の 組織や光学的性質に与える影響を評価するため、フェロセ ンの昇華及び分解時に生成する気体の赤外吸収スペクト ル分析を行って成分の同定とその生成速度の温度依存性 を評価すると共に、様々な昇華/分解温度で Si/SiC 多孔質 セラミック基材表面に成長させた CNT の組織及びに CNT 集合体の厚さと放射率を比較した。

2. 実験方法

CVDによるCNT成長には2つのヒーターを有する管状 炉(Fig.1)を用い、CVDガス(C₂H₂/N₂)流の上流側に 設置した補助ヒーターの熱でフェロセンを昇華させ、昇華 した分子を主ヒーターで加熱分解して基板上に鉄微粒子 を定着させ、その鉄粒子上でCVDガス中のC₂H₂が熱分解 してCNTが成長する。管状炉の廃棄口にFTIRの吸光度測 定用気体セルを直結して排出ガスの赤外吸収スペクトル を連続的に分析した。



Fig. 1 Schematic diagram of CVD furnace.

2.1 CNT 成膜実験と特性評価

基材を硝酸アルミニウム水溶液 (0.200 g/mL) に 30 分間 浸漬させた後、真空中にて 850℃で 15 分間加熱しアルミ ナを成分とする触媒担持層を形成した。 圧力 50 kPa に減圧した炉内に流量 1000 sccm で N₂を流 しながら加熱速度 40℃/min で主ヒーター加熱域に設置し た担持層成膜済み基材を室温から 630、700、780℃のいず れかに加熱した後、補助ヒーター加熱域に設置した約 30 mg のフェロセン粉末を 120、220、300℃のいずれかの温度 に加熱して昇華させる。フェロセンの昇華開始と同時に炉 内に C₂H₂を 100 sccm 及びに N₂を 900 sccm 流しながら両 加熱域の温度を 10 分間保持して基材に CNT を成長させ た。成長した CNT の組織を走査電子顕微鏡 (SEM) で観 察すると共に CNT 集合体の厚さと放射率を測定した。 2.2 フェロセン分解時の排出ガスの赤外吸収スペクトル

フェロセン分解挙動の温度依存性を評価するため、炉内 に C₂H₂ と成膜用基材を入れずにフェロセンのみを前節の CNT 成膜実験と同様に加熱して生成したガスの赤外吸収 スペクトルの連続分析を行った。なお、前節の実験と全く 同条件で加熱した場合、フェロセン粒子が排気管に堆積し て炉内圧力が上昇してしまったため、この実験では、炉内 圧力と N₂流量の設定値をそれぞれ 30 kPa と 300 sccm に下 げ、代わりに分解時間を 2 倍の 20 分に増やした。

3. 結果と考察

分析

Fig. 2 はフェロセン分解温度 700℃の条件で基材内部に 成長した CNT の SEM 像を示すが、昇華温度 220℃の CNT 膜厚が最大であることが判る。昇華/分解温度を変えて成 膜した全試料を比較した結果、フェロセンの昇華と分解温 度が 220 ℃と 700 ℃で成膜した際、基材内部に CNT が最 長かつ均一に成長すると共に基材外表面の CNT が高い放 射率を示した。



Fig. 2 SEM images of CNTs grown on internal surfaces of porous substrates by the CVD processes where ferrocene was sublimated at (a) 120, (b) 220, and (c) 300 °C, respectively, and then was decomposed at 700 °C.

Fig. 3 は 2.2 節の実験で得られた分解温度 700℃の条件 における炭化水素ガスに対応する赤外吸収信号強度の経 時変化を示しており、昇華温度の増加に伴って炭化水素ガ スに対応する信号強度が増加し、信号が検出される時間が 短くなっていることが判る。分解温度を変えて行った別の 実験でも昇華温度の増加に伴い、炭化水素の信号強度が増 加した。また、逆に、昇華温度を固定して分解温度を増加 すると同様に炭化水素の信号強度が増加した。フェロセン は分解して炭化水素基が乖離して鉄蒸気が発生すること から、昇華/分解温度が増加するにつれて、単位時間あたり に発生する触媒粒子数が増加すると考えられる。したがっ て、本研究における最高の昇華温度である 300℃に設定し た際、CNT が最も多く成長すると考えられるが、昇華温 度 220℃の条件で成膜した CNT 膜が最長かつ均一に成長 したことから、基材内部に成長する CNT の膜厚及び均一 性は単純に CNT 成長量に比例しないと考えられる。



Fig. 3 Respective evolutions of IR absorption intensities for hydrocarbon species during the preliminary experiments where ferrocene was sublimated at 120, 220, and 300 $^{\circ}$ C, respectively, and then was decomposed at 700 $^{\circ}$ C without the substrate and C₂H₂.

Fig.3から昇華/分解温度が高くなると発生する触媒粒子 が増加すると考えられ、昇華/分解温度に比例して CNT 膜 厚は増加すると単純には考えられる。しかし、本研究の CNT 成膜における昇華もしくは分解温度のどちらかを最 高値(昇華 300℃、分解 780℃)に設定した場合、大量の CNT が基板上面に成長して基板内部への気体の浸透を遮 る障壁となり基材内部への触媒もしくは CVD ガスの供給 が減ってしまったため、触媒粒子の発生量が比較的少なか ったと考えられる昇華温度と分解温度が 220℃と 700℃の 試料より膜厚が減じたと考えられる。

4. 結言

多孔質セラミック空洞表面に均一に CNT を成長させる 方法の開発の一環として、フェロセン昇華及び分解温度の 最適化及びフェロセン分解時の排出ガス成分、発生量の分 析を行った。昇華温度 220℃、分解温度 700℃の際に CNT 膜厚が最大になると共に均一に成長した。

フェロセン分解時には何らかの炭化水素が検出され、昇 華/分解温度の増加に伴って単位時間当たりのガス発生量 が増加した。この結果は、フェロセンを昇華/分解させる温 度を高くすることで触媒の鉄粒子数は増加することを示 すため、昇華/分解温度に比例して CNT 膜厚は増加すると 単純には考えられる。しかし、多孔質セラミック内部へ CNT を成長させる上では、昇華及び分解温度が過剰に高く なると、大量の CNT が基板の外側表面に成長して基板内 部への気体の浸透を遮る障壁となり、触媒もしくは CVD ガスの供給が減少して内部への CNT 成膜が減少してしま う事が判明した。

参考文献

1)A. Leonhardt et al., Chem. Vap. Deposition 12, 380 (2006)