

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630016

研究課題名(和文) ナノチューブ合成とは逆のプロセスによるカーボンナノホール形成法

研究課題名(英文) Fabrication of plasma generator enhanced hot filament and research of phase-change from diamond to graphite

研究代表者

森田 昇 (Morita, Noboru)

千葉大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30239660

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：ナノテクノロジーに代表される材料としてカーボンナノチューブがある。その成長機構は気相を炭素源としたVLS(Vapor-Liquid-Solid)機構とされている。固相のアモルファスカーボンも炭素源としても合成可能とするSLS(Solid-Liquid-Solid)機構でも合成可能である。そこでこれらの成長機構を参考にし、触媒を介して固体を気体に相変化させるナノ加工方法を提案する。対象には、反応ガスの取り扱いが容易であることからダイヤモンドを対象とした。本研究ではナノ加工方法に必要なとされる水素プラズマ発生装置の試作と、触媒を用いたダイヤモンドからグラファイトへの相変化の調査を目的とする。

研究成果の概要(英文)：In recent study of carbon nanotubes (CNT), the method to synthesize carbon nanotubes from amorphous carbon via Fe nanoparticles had been found, which is called solid-liquid-solid (SLS) mechanism. By applying this mechanism, we propose a new processing method of diamonds. The purpose of this study is to fabricate plasma generator enhanced hot filament and to research phase-change from diamond to graphite. First, DC plasma generator was fabricated. Hydrogen plasma was observed by using this equipment. The hydrogen positive column was most clearly observed, when the conditions were follows: ballast resistance was 600 Ω , distance between electrodes was 20 mm and gas pressure was 0.2 kPa. Second, the phase-change from amorphous carbon to graphite using Fe catalyst nanoparticles was investigated to confirm the performance of the equipment. The phase change from amorphous carbon to graphite was confirmed with Raman spectroscopy and FE-SEM.

研究分野：超精密加工

キーワード：ダイヤモンド ナノテクノロジー ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーに代表される材料としてカーボンナノチューブ(CNT)がある。その成長機構は気相を炭素源とした VLS (Vapor-Liquid-Solid) 機構とされている。しかしながら、A.Gorbunov ら¹⁾は固相のアモルファスカーボンを炭素源としても合成可能とする SLS (Solid-Liquid-Solid)機構を報告している。

1) A. Gorbunov, O. Jost, W. Pompe, A. Graff, Carbon 40 (2002) 113-1181.

2. 研究の目的

そこで本研究ではこれらの成長機構を参考にし、触媒を介して固体を気体に相変化させるナノ加工方法を提案する。対象には、反応ガスの取り扱いが容易であることからダイヤモンドを対象とした。

本研究ではナノ加工方法に必要なとされる水素プラズマ発生装置の試作と、触媒を用いたダイヤモンドからグラファイトへの相変化の調査を目的とする。

3. 研究の方法

ヒータと水素プラズマを生成できる実験装置を試作した。

ダイヤモンドを大気中で加熱すると、酸素による燃焼・鉄触媒の酸化還元反応によるダイヤモンドの加工や黒鉛化が生じるため、無酸素内で実験を行う必要がある。また、グラファイト生成の最適温度は600から1000程度だといわれている。よって、真空チャンバ内に所定の温度まで加熱可能な坂口電熱社製マイクロセラミックヒーターを導入した。

本研究で着目した DC プラズマは、チャンバ内に配置された電極間に電圧を印加することにより水素プラズマを発生させ、グラファイトの除去を行う。陰極に用いたタングステンフィラメントは、高温にすると電子が熱的に励起されて物質外に放出される熱電子放出現象を生じる。これを本装置に用いることで発生するプラズマのエネルギー密度が増加することを期待している。試作した装置を図1に示す。

放電実験は以下の手順で行った。フィラメントを所定の位置にセットした後、ポンプを用いて 2.0×10^{-2} Paまで排気する。その後、水素ガスをチャンバ内にマスフローコントローラーを用いて導入する。雰囲気圧力を所定の値に到達したところでニードルバルブを調節し圧力を安定させる。続いて、熱フィラメント陰極を通電、極板間電圧を印加した。

4. 研究成果

(1) 放電特性

DC 放電の放電特性

まず、本装置における DC 放電のみの放電特性を測定するため、印加電圧と電流密度の関係性を測定した。結果を図2に示す。雰囲気圧力 0.2kPa の条件下で極板間に電圧を印加

していくと、約 800V で放電が開始した。その時、陰極および陽極表面に負グロー、陽極グローの薄い青い発光が観察された。

以降、印加電圧を上昇させると極板間の電圧はおよそ 430V のまま電流値は線形的に増加した。また、印加電圧を上昇させるにつれ、極板表面の発光は濃くなった。印加電圧 800V において電流密度は $300\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。このとき放電空間はアーク放電が混ざった不安定な放電状態であり、陽光柱は観察されなかった。

極板間距離 20mm において、雰囲気圧力を上げるにつれ放電が開始する電圧は高くなったが、放電開始後の極板間電圧はおよそ 430V のままであった。雰囲気圧力が 0.7kPa 以上では電圧を 1000V まで印加しても放電は開始しなかった。

以上のことから一度放電が始まると、印加電圧は極板間電圧に影響を与えないことがわかる。この状態は正規グローと呼ばれる放電形態で、放電は陰極面の一部だけを覆った状態であり、放電に対して最適な状態、つまり最小の電圧となる条件を維持するようになる。

熱フィラメントの効果

DC 放電のみ 600V、 $150\text{mA}/\text{cm}^2$ の状態において、タングステンフィラメントに通電し実験を行った。フィラメントに 75W の電力をかけたとき放電状態を観察すると、DC 放電のみの時はアーク放電が生じ不安定であったのに対し、熱フィラメントに通電することで放電状態が安定した。その後、熱フィラメントの電力をあげていくとフィラメントが切れた。

放電中の極板間電圧は、熱フィラメントに通電するとともに減少した。これはフィラメントから熱電子放出が始まり、放電空間に電子が増えることで気体分子が電離しやすくなり、放電の維持が容易になったためと考えられる。

以上のことから熱電子放出援用を目的とした熱フィラメント陰極は放電の安定に有効であることがわかった。

安定化抵抗の影響

安定化抵抗は、極板と直列に接続されており、電流が増加すると安定化抵抗で電位が低下して極板間に流れる電流を制限することから、極板間の不規則な電流変化によるアーク放電への移行を妨げる働きをする。しかし、大きな安定化抵抗を挿入することは、放電が安定する一方で放電電流を制限することになる。水素プラズマによるグラファイトのエッチング効率を高めるためには安定化抵抗は小さいほうが望ましい。そこで、安定化抵抗の値を変更し、電流密度を測定した。測定結果を図3に示す。結果として抵抗値に関わらず陽光柱を確認できた。しかしながら安定化抵抗値 400 以下の時には放電にアーク放電に移行することがあり不安定な放電状態であった。また、いずれの場合も極板間電圧は 450V 程度と一定であった。

以上より，安定化抵抗は極板間電圧に影響を与えないことがわかった．よって以下の実験では安定化抵抗値を 600 Ω とする．

極板距離の影響

極板間距離も放電状態を決定する重要な条件である．極板間距離を陽極により調整し，放電状態を調査した．極板間距離と電流密度の関係を図 4 に示す．極板間距離を広げるにつれ極板間にかかる電圧は上昇し，電流は減少した．極板間距離が 10mm のとき，陽光柱は放電空間で観察されなかった．これは電子が十分に加速される距離がなかったためと考えられる．極板間距離が 20mm のとき，陽光柱は明瞭に観察された．さらに極板間距離をひろげていくと，陽光柱は確認できるものの発光が薄くなっていった．これは極板間距離を広げるにつれ電界の強さが小さくなったためである．よって以下の実験では極板間距離は 20mm とした．

雰囲気圧力の影響

放電は電界で加速された電子が気体分子と衝突し，気体を電離させることで生じる．そのため，雰囲気圧力が下がり気体分子が疎になると，電子が気体分子に衝突しにくくなる．一方，雰囲気圧力が上がり気体分子が密になると，電子が十分に加速される前に気体分子に衝突してしまう．よって，雰囲気圧力は放電状態を決定する重要な条件となる．そこで雰囲気圧力を徐々に上げながら，その時の電流を測定した．測定結果を図 5 に示す．雰囲気圧力を上げるにつれ極板間電圧は上昇し電流密度は減少し，陽光柱の発光はうすくなった．雰囲気圧力が 0.5kPa 以上のとき，陽光柱は観察されなかった．

まとめ

上記の結果から安定化抵抗 600 Ω ，極板間距離 20mm ，雰囲気圧力 0.2kPa のとき，プラズマが最も安定し，高い電流密度が得られた．その時の陽光柱の写真を図 6 に示す．

(2) アモルファスカーボン(a-C)からグラファイトへの相変化

a-C はダイヤモンド sp³ 結合とグラファイト sp² 結合を持ち，金属触媒を用いた a-C からグラファイトへの相変化に関する研究は複数報告されている．そこで，ダイヤモンドの相変化の前段階として，a-C からグラファイトへの相変化実験を行った．基板となる単結晶 Si を，アセトンを用いて超音波洗浄処理し，a-C を成膜する．その後，触媒となる鉄を成膜する．成膜した試料は真空中でアニーリングを行った．実験条件を表 1 に示す．

FE-SEM による観察

アニーリング後の Si 基板表面を FE-SEM を用いて観察した．図 7 にアニーリング後の SEM 画像を示す．同図からワイヤー形状の生成物が確認できる．これは a-C がグラファイトに相変化・析出したものであると考えられる．

ラマン分光法による分析

次に，ラマン分光法により同試料の分析を行った．炭素系材料の分析では 1580cm⁻¹ 付近にグラファイト構造に起因する G-band と 1350cm⁻¹ 付近の構造の欠陥を意味する D-band が現れる．図 8 にラマン分光分析結果を示す．は鉄触媒を付けアニーリング，は鉄触媒なしでアニーリング，はアニーリング処理を行っていない試料の分析結果を示している．得られたラマンスペクトルはローレンツ関数により 2 ピーク分離を行った．用いたローレンツ関数を以下に示す．

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2}$$

y₀: オフセット A: 面積
w: 半値幅 x_c: ピーク波数
それぞれをピーク分離した結果は，

: G-band 1583cm⁻¹ , 強度比 I_D/I_G 0.81
: G-band 1580cm⁻¹ , 強度比 I_D/I_G 0.93
: G-band 1550cm⁻¹ , 強度比 I_D/I_G 1.04

となった．1580cm⁻¹ 付近ピークの低波数側へのシフトは，結晶性の低下を．また，強度比 I_D/I_G は値が大きくなるほど欠陥が少なく，グラファイト結晶が多いことを意味するといわれている．この結果から鉄触媒を配置してアニーリングを行うことでグラファイト結晶が析出していると考えられる．また，このスペクトルから，がグラファイト結晶構造に近づいているのは，a-c がアニーリングにより凝集したグラファイトに相変化したためである．

表 1 実験条件

Substrate	Si
Film thickness of amorphous carbon	56nm
Film thickness of Fe	5nm
Annealing temperature	600
Annealing time	20min



図 1 水素プラズマ生成装置

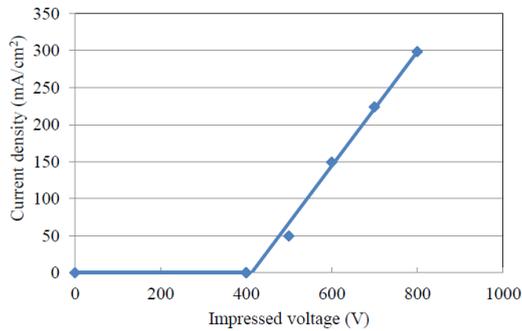


図2 印加電圧と電流密度の関係

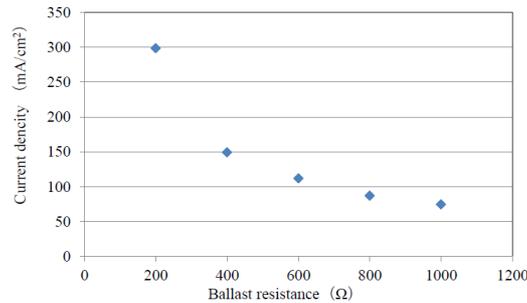


図3 安定化抵抗と電流密度の関係

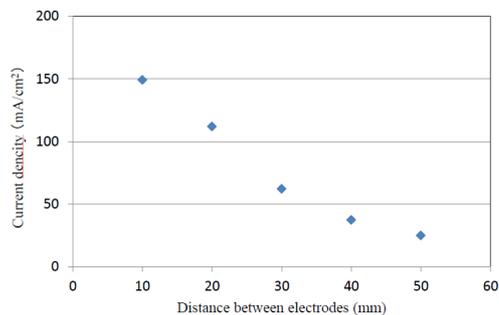


図4 極板間距離と電流密度の関係

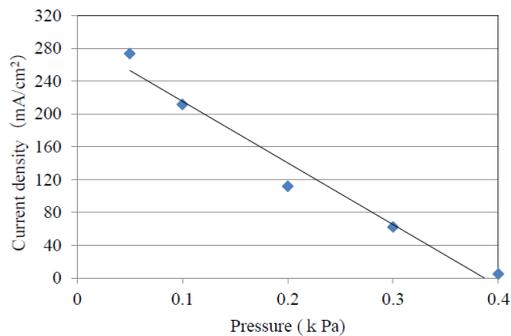


図5 圧力と電流密度の関係



図6 水素プラズマ

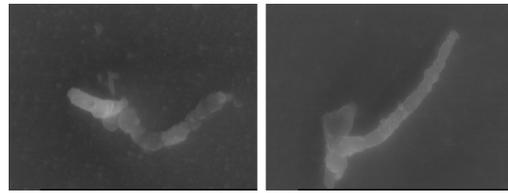


図7 SEMによる観察結果

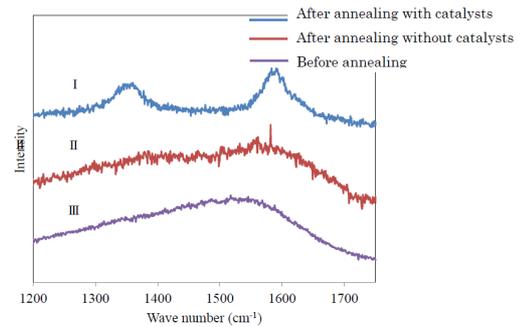


図8 ラマン分光結果

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

なし

〔学会発表〕(計 0 件)

なし

〔産業財産権〕

なし

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

森田 昇 (MORITA, Noboru)

千葉大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号： 3 0 2 3 9 6 6 0

(2)研究分担者

比田井 洋史 (HIDAI, Hirofumi)

千葉大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号： 6 0 3 1 3 3 3 4

松坂 壮太 (MATSUSAKA, Souta)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号： 3 1 3 3 4 1 7 1

(3)連携研究者

なし