カーボンマイクロコイルの電気伝導

非会員 金藤敬一、鶴田 信、元島栖二* (九工大情報工、岐阜大工*)

Electrical Transport of Carbon Micro Coils

Keiichi Kaneto, Makoto Tsuruta and Seiji Motojima*, Nonmember (Kyushu Institute of Technology,

*Gifu University)

Electrical conductivities of single piece of carbon micro coils are studied as functions of probe distance, stretch ratio and temperature. The micro coils have double helical structure with the diameter of several μm and the length of several mm. It is found that the conductivity of the single carbon micro coil is 50~100 S/cm. The resistance increases by stretching due to disconnection between helices. The temperature dependence of conductivity shows the slight semiconductive behavior, indicating the variable range hopping.

キーワード：カーボンマイクロコイル、電気伝導、温度依存性

1. まえがき

炭素（カーボン）はダイヤモンドからグラファイトまで、単体でバラエティーに富んだ材料として古くから知られ多く用いられている。一方、フラーレンやナノチューブは炭素の仲間であるが、ごく最近見出しされ新しいエレクトロニクス素材として注目されている。とくに、炭素繊維（カーボンファイバー）は、さまざまな方法で合成され強靱な機械的性質を持つことから、特殊な構造材料として用いられている。炭素繊維は気相成長によって得られるが、その形態のほとんどは直線状である。最近、金属触媒下でアセチレンなどの炭化水素を熱分解することによって、効率よく螺旋状のマイクロコイルが成長できるようになった。¹⁾

カーボンの電導度(σ)は、焼成温度によって数 S/cm から 10^4 S/cm と大きく異なる。²⁾ 即ち、グラファイト化率（結晶化度）が高くなるにしたがって電導度は高く、温度依存性は低温で電導度が高くなる金属的な振る舞いを示す。しかし、多くのカーボンは低温で電導度が減少するような僅かに半導体的な性質か、あるいは温度にはほとんど依存しない特徴を持ち高精度の電子部品として用いられている。このように従来から、カーボンの電気的性質はよく調べられているが、新しい方法で作成される新規カーボン材料についても、フラーレンのように高温で超伝導になる例に見られるように、詳細に調べることは意義がある。ここで取り上げるカーボンマイクロコイルについては、押固めたバルク状態で数十か

ら百 S/cm の電導度を得られているが、³⁾ 単体の電導度はまだ測定されていない。本論文では、カーボンマイクロコイル単体の電導度について、その探針電極間距離依存性、コイルの延伸による電導度の変化、温度依存性、雰囲気ガスによる変化など、電気電導度を中心に述べる。

2. 実験

カーボンマイクロコイルはアセチレンガスを減圧下で平均粒径 $5\mu\text{m}$ のニッケル粉末を触媒に用いて熱分解合成を行った。¹⁾ このコイルはほぼ完全な無定形である。電導度の電極間距離依存性の測定では、コイルの両端に銀ペーストにより電流電極をつけ、精度が $0.1\mu\text{m}$ の3次元マイクロマニピュレータにより、電圧探針をマイクロコイルに接触して電位降下を測定した。電圧の探針は、直径 0.25mm の Pt/Ir(8/2)線を電解研磨して作成し、その先端曲率半径は $0.1\mu\text{m}$ 以下である。コイルの延伸による電導度の変化の測定は、マイクロコイルの両端を銀ペーストで可動式の電極に固定し、2端子法で電極間を広げることによって測定した。2端子法による電導度の測定で、常に問題となる接触抵抗については、4端子法との比較から無視できることが分かった。抵抗の電極間距離および延伸依存性は大気中で、温度依存性は真空中でヘリウムガスの冷凍機を用いて行った。

3. 実験結果

<3・1> 電導度の端子間距離依存性

カーボンマイクロコイルの典型的な形状を図1(a)に示す。コイルの外形は平均して $5\mu\text{m}$ 程度であるが、 $2\sim 10\mu\text{m}$ とばらつきがあり、また、単巻のコイルも少数だが見られ、右巻、左巻はほぼ同数存在する。コイルの断面は偏平で厚さは $1\mu\text{m}$ 弱、幅は $2\mu\text{m}$ 程度で二重螺旋構造をしている。コイルの一部は写真のように癒着して中空円錐構造をなしている。このコイルを約1.5倍に引き伸ばしたのち、引っ張り力を取り除いた後の電子顕微鏡図1(b)に示す。二つおきのコイルの間にすき間がみられ、癒着が離れているようすが分かる。

未延伸コイルの両端を銀ペーストで固定し、その間を電圧探針で接触して、端子間の距離を変えたときの電流・電圧特性および電圧端子間の抵抗の電極間距離依存性をそれぞれ、図2(a)および(b)に示す。端子間の電圧は電流に比例し、 1mA 以上の高い電流側では飽和傾向が見られる。コイル間が癒着した円筒

図1 カーボンマイクロコイルの電子顕微鏡写真。(a)延伸前、(b)1.5倍に延伸し緩んだ状態。

Fig.1. Scanning electron micrograph of carbon micro coils, (a) before stretching, (b) after stretching by 1.5 times.

状を仮定すると、その筒の実効断面積は約 $9.9\mu\text{m}^2$ であるから、数千 A/cm^2 程度の電流で、高電界あるいは温度による効果が現われることになる。また、図2(b)は(a)をプロットし直して得られるグラフである。一本のコイルについて、2端子と4端子法の比較をして、探針とコイルの接触抵抗が無視できることが分かる。コイルの太さによって異なるが、目安として単位長さあたりの抵抗値は $10\sim 100\Omega/\mu\text{m}$ 程度である。また、断面積の正確な評価は難しいが、癒着したコイル間が電氣的に接触して円筒形として電導度を見積もると、約 $80\sim 100\text{S}/\text{cm}$ が得られた。

図2 (a)カーボンマイクロコイルの電流・電圧特性、(b)カーボンマイクロコイルの抵抗の端子間距離依存性

Fig.2. Current-voltage characteristics of carbon micro coil, (b) Dependence of resistance on the probe distance.

<3・2> 引っ張り変形による電導度の変化

試料がコイル状をしているので、引き伸ばすことによって抵抗が変わることが予想される。その原因の一つは、コイル間が癒着しているため引き伸ばされることによって電氣的接触が解け、電流経路が増加することによって抵抗が増加すること、第二はコイルが伸びることによって、分子形状や分子間距離が変化して、コイルのミクロな物性が変化することも考えられる。

図3に4本のコイルについて、伸びた割合に対する抵抗の変化を示す。ここで、 l/l_0 は元の電極間距離 l_0 、延ばした電極間距離 l とした伸び比である。図より明らかに約1.6倍程度伸びるが、それ以上の引っ張りには破断する。抵抗の増加の割合は、試料に依存するが、1.4倍程度の引き伸ばしでほぼ飽和し約一桁増加する。コイルの引き伸ばしによる抵抗の増加は先に述べたようにコイル間の接触が解け、電流がコイルの螺旋に沿ってながれるようになって実質的な伝導距離が増加したためである。このように引き伸ばしたあとの電子顕微鏡写真を図1(b)に示す。最大に引き伸ばしたときの破断前の電導度は30~50 S/cmであった。また、第二の現象を探るには、更に引き伸ばす必要があると思われる。

図3 カーボンマイクロコイルの抵抗の引き伸ばし率依存性、ただし、 l_0 は元の電極間距離、 l は延ばした電極間距離である。

Fig.3. Dependence of resistance of carbon micro coil on expansion ratio. l_0 is the original length and l is the expanded length.

<3・3> 電導度の温度および雰囲気ガス依存性

図4 コイルの電導度の温度依存性、3次元バリアブルレンジホッピングモデル⁴⁾のプロット。

Fig.4. Temperature dependence of conductivity in carbon micro coil based on the 3D variable range hopping model.⁴⁾

コイルの抵抗は、温度低下に従って単調に増加する半導体的性質を示す。例えば、長さ2.0 mmのコイルの室温(270 K)での抵抗は11.6 kΩで、400 Kで11.2 kΩに減少し、100 Kでは13.3 kΩと弱い温度依存性を示した。熱活性型やホッピング伝導などに基づく電導度の色々な温度(T)依存性でプロットすると、⁴⁾ 図4に示すように $\ln T^{1/2} \sigma$ 対 $T^{-1/4}$ のプロットに最もよく合い、3次元のバリアブルレンジホッピングであることが示唆される。また、200~300 Kにおける電導度の温度依存性から活性化エネルギーを求めると約4 meVが得られた。この活性化エネルギーはキャリアの生成ではなく、むしろホッピング移動に起因するものと思われる。

π 電子系の導電材料は、雰囲気ガスの酸化・還元によって電導度は変化する。特にカーボンでは酸化、還元に対して両性の電子移動が起こるユニークな材料として興味を持たれている。²⁾ そこで、予備実験として、真空ポンプによる脱気、酸化性ガスとしてヨウ素、および還元性ガスとしてアンモニアガスに数分間曝すことによってコイルの電導度の変化を測定した。脱気によって電導度は5~20%増加した。また、脱気したときの電導度を基準として室温でヨウ素ガスに曝すと、更に1~2%電導度は増加し

た。一方、アンモニアガスに曝すと、大気中と同じ程度の電導度に減少した。また、真空中のコイルに都市ガス導入すると大気中の値より電導度は1%弱増加した。このように電導度はガスに応答することが判ったが、予想ほど顕著な変化は見られなかった。これはコイルが緻密な構造をしているためと考えられ、長時間のドーピングが必要と思われる。また、ガスセンサーとしてマイクロコイルを用いる場合は、単体ではなく焼結体として表面接触を利用するのが良いかもしれない。

4. おわりに

カーボンは、いろいろな形態をとり個々の性質は大きく異なるので、新規な形状のマイクロコイルには特異な機能が期待できる。例えば、優れた電磁波吸収特性³⁾や、マイクロソレノイドとして磁場に対する機能も期待できる。また、マイクロコイルであるためバルクに対する表面積は極めて広く、そのため各種のガスセンサーあるいは高い出力密度を持つ電池の電極材料としても興味が持たれる。ここで紹介したカーボンマイクロコイルは、いろいろな面から機能発掘と応用が期待できる新規材料である。

修士論文の研究として、本実験の一部に従事された上杉知弘氏に謝意を表す。

(平成10年3月26日受付)

文献

- (1) 元島栖二・岩永浩：「マイクロコイル状炭素繊維の気相合成とその特性」、炭素、No.174、215～224 (1996)
- (2) 井口洋夫・佐野瑞香：「グラファイトおよびグラファイト層間化合物の物理化学」、白川英樹・山辺時雄 共編：合成金属、化学同人、127～136、(1980)
- (3) 元島栖二・岩永浩：「新規の電磁波吸収：カーボンマイクロコイルの気相合成とその電磁波吸収特性」、機能材料、Vol.7、No.7、37～44 (1997)
- (4) 金藤敬一：「電気物性評価技術」、堀江一之、谷口彬雄 編、光電子機能有機材料ハンドブック、朝倉書店、275-290 (1995)

金藤 敬一

(非会員) 1948年12月2日生まれ。71年大阪大学工学部電気工学科卒業。同大学院博士課程を経て、同大学工学部助手、助教授を経て89年より現職。有機材料のエレクトロニクスデバイスへの応用研究。現在、九州工業大学情報工学部教授。工博。

鶴田 信

(非会員) 1973年4月5日生まれ。98年3月九州工業大学情報工学部卒業。カーボンマイクロコイルの電気伝導特性の研究に従事。

現在、九州工業大学情報工学部。修士課程1年。

元島 栖二

(非会員) 1941年4月3日生まれ、67年名古屋大学大学院修士課程修了、同年東亜合成化学工業(株)研究所、71年岐阜大工学部助手、82年同助教授、90年同教授。CVDによる機能性材料の合成研究。工博。