

# 炭素原子絶対密度測定によるカーボンナノチューブ成長条件解明

An Analysis of carbon nanotube synthesis by measuring absolute carbon atom concentration

研究代表者 北海道大学大学院工学研究科電子情報工学専攻 助手 須田善行  
Department of Electronics and Information Engineering,  
Graduate School of Engineering, Hokkaido University,  
Research Associate, Yoshiyuki SUDA

## 和文アブストラクト

紫外線レーザー照射により多層カーボンナノチューブ(CNT)が合成された。触媒金属を含有したグラファイトターゲットからレーザー蒸発した炭素・触媒金属粒子群が1000°Cのアルゴンガス雰囲気においてCNTへと成長した。透過型電子顕微鏡観測ならびにラマン分光測定により、CNTはアモルファス成分を含み、直径が20-50 nmの多層構造であることが分かった。Y-junction構造やCNTには触媒金属微粒子が付着していないといった興味深い現象が観察された。雰囲気ガス圧力・ガス流量・温度・レーザー繰り返し周波数がCNT合成において重要なパラメータであることが確認された。レーザー蒸発した炭素・触媒金属粒子の挙動を調べるため発光スペクトル観測を行なった。

## Abstract

Multi-walled carbon nanotube (CNT) was synthesized inside quartz tube operating at 1000°C by irradiation of ArF excimer laser (wavelength = 193 nm) beam to a graphite target containing 1% mol Ni. Transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectroscopy analyses revealed that the CNT was 20-50 nm in diameter and multi-walled structure with some amorphous carbon component. Y-junction structure was seen in some CNTs. No Ni particles were found in the CNTs by TEM observation. Optical emission spectroscopy of the vaporized carbon and metal clusters was observed.

## 1. 研究目的

カーボンナノチューブ(以下、CNTと略記)は1991年に発見されて以来、特異な物性が次々と明らかになり、電界電子放出素子や電子デバイスなどへの応用を目指した研究が精力的に進められている。CNTの中でも最も細い(直径~1 nm)単層CNTを高効率に合成する方法として、触媒金属を微量に含んだグラファイトターゲットをレーザー蒸発させる「レーザー蒸発法」が知られている。本手法を用いた実験例はこれまでYAGレーザー(波長=532もしくは1064 nm)を用いたもの

がほとんどであった。一般にレーザーの波長を短くすると、単原子粒子の蒸発が主となり、かつ運動エネルギーが高くなることが知られている。そこで本研究では、これまでにない新規構造を持ったCNT合成の可能性ならびにその合成条件を明らかにすることを研究目的として、短波長紫外線レーザー(波長=193 nm)を用いてCNT合成を試みた。あわせて、蒸発してプラズマ状態になった炭素・触媒金属原子群を詳細に観察する基礎実験として、プラズマ発光スペクトルを測定した。

## 2. 研究経過

### 2.1 アモルファスナノ構造形成

これまでに紫外線レーザーを用いて、ナノメートルサイズの微粒子や自己組織化したグラファイト構造を形成してきた。今回はこれまでに報告例のほとんどない、紫外線レーザーによる CNT 合成に成功した。

### 2.2 実験装置

本実験装置を Figure 1 に示す。本装置は内径 60 mm の石英管を電気炉で囲んだ構造となっている。電気炉中心から 100 mm の領域での石英管内部温度は 1000°C である。レーザーは ArF エキシマレーザー(パルス幅 = 20 ns; レーザエネルギー面密度 = 3 J/cm<sup>2</sup>; 繰り返し周波数 = 10 or 50 Hz)を使用した。蒸発ターゲットはグラファイトにニッケルを 1 % mol 混合した焼結体を用いた。石英管内部にはアルゴンガスを 600 - 900 sccm 流し、圧力は 500 Torr に保った。60 分間の実験後、石英管内壁の主にターゲット前方の部分(Figure 1 における area (3))に煤が堆積した。この煤を有機溶媒中で超音波洗浄し、透過型電子顕微鏡(TEM、加速電圧 200 kV)で観察した。またラマン分光装置を用いて CNT の構造を調べた。

### 2.3 TEM 観察結果

アルゴンガス流量 750 sccm、レーザー繰り返し周波数 10 Hz で合成した CNT の TEM 写真を

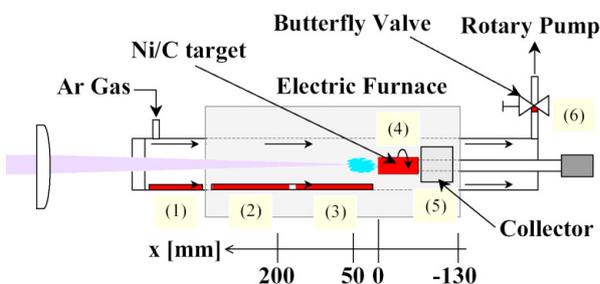


Figure 1. A schematic diagram of the experimental set-up. Parenthetic number shows the deposition area of carbon soot.

Figure 2 に示す。直径は 20-50 nm 程度で、長さは 1 μm 以上であった。さらに拡大した写真 (b) から、CNT が数層の構造を持っていることが分かる。この層間距離はおよそ 1 nm で、これまでに報告されている値より大きなものである。実験結果で興味深い点は、TEM 写真を見る限り CNT に触媒金属微粒子が付着していないことである。エネルギー分散型 X 線分析装置を用いて、元素分析を行なったが、CNT 自体や図中黒く見える箇所にはニッケルが 0.1%程度しか含まれていないことが分かった。装置内部の煤を詳細に調べた結果、area (6)において微粒子化したニッケル触媒が認められたのみであった。触媒微粒子は TEM の試料準備段階で除去されている可能性も考えられるため、今後さらに詳細な検討を行なう。

いくつかの CNT からは Y-junction 構造が観察された(Figure 3)。この構造は数百 nm おきに短い突起部が現れ、CNT がくびれている要因と思われる。写真から、CNT の内部構造は完全な中空ではなく、「竹の節」のようになっていることが分かる。こういった構造は熱 CVD(化学気相堆積)法などで得られた CNT に見られる。Y-junction 構造はチオフェン (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) を原料に混ぜると現れることが報告されているが、本実験ではターゲットにチオフェンを混ぜておらず、また CNT から硫黄成分は検出されていない。

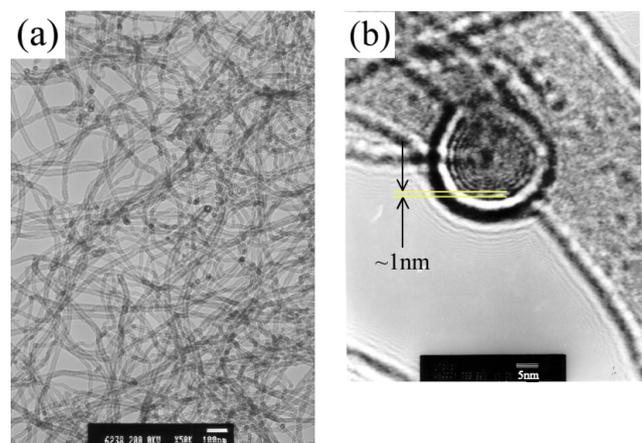


Figure 2. TEM micrographs of the CNT deposited on area (3). Ar gas flow rate and laser repetition rate were 750sccm and 10 Hz, respectively.



Figure 3. Y-junction structure of CNT obtained in area (3).

## 2.4 ラマン分光分析

ラマン分光は試料に非接触で、CNT の構造(直径やらせん度)を調べるには簡単かつ強力な分析手法である。本実験で得られた CNT のラマンスペクトルを Figure 4 に示す。二つのピークが明瞭に確認できる。これらはいずれもグラファイト構造に起因するもので、 $1581\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが「G ピーク」、もう一つの  $1360\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが「D ピーク」と呼ばれている。D ピークはグラファイト構造の欠陥により現れるため、Figure 4 のラマンスペクトルはいくらかの欠陥を含んでいることが分かる。アルゴンガス流量  $750\text{ sccm}$  において、G ピーク強度に対する D ピーク強度 ( $I_D/I_G$ ) はおよそ 1 で、本実験の中では最も低く、他の CVD 法の結果とほぼ同じ値である。

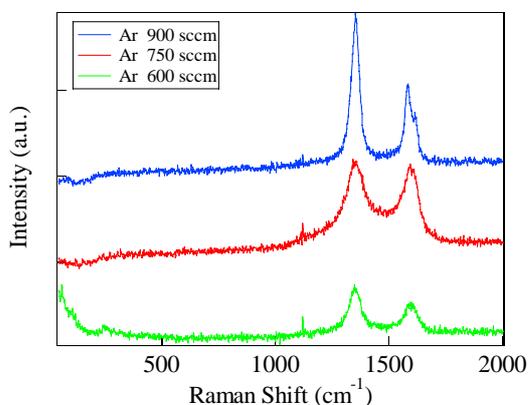


Figure 4. Raman spectra of the carbon soot prepared at different Ar gas flow rate.

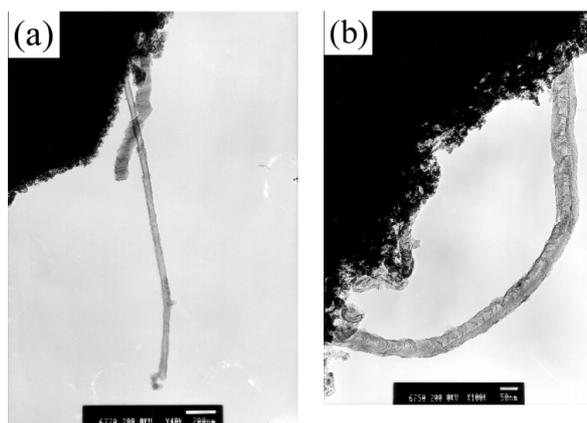


Figure 5. TEM micrographs of CNT deposited at laser repetition rate of  $50\text{ Hz}$  in various areas. (a) in area (3), (b) in area (5) where the temperature is around  $500^\circ\text{C}$ .

## 2.5 レーザ繰り返し周波数の影響

これまでの実験をさらに改善するべくレーザー繰り返し周波数を  $50\text{ Hz}$  に上げて実験を行なった。Area (3) にて得られた CNT の TEM 写真を Figure 5 (a) に示す。これまでの結果に比べ、長く直線的な CNT が得られた。一方で、area (5) (温度は約  $800^\circ\text{C}$ ) にて得られたものは、 $10\text{ Hz}$  で作成したものと同様な形状であった。

CNT の形成過程については、炭素と触媒金属が混合された液相の温度が共融点 ( $\text{Ni-C}$  では  $1326^\circ\text{C}$ ) 以下になると、CNT が析出してくるというモデルが提案されている。本実験と同様な条件における  $\text{C}_2$  分子の振動励起状態の測定結果から、蒸発した炭素・触媒金属粒子群の温度は約  $6000^\circ\text{C}$  と見積もられている。レーザー繰り返し周波数を上げたことで連続的なエネルギー供給がなされ、CNT 合成領域の温度分布がより均一になり、CNT の直線性改善につながったのではないかと推測している。

## 2.6 蒸発粒子群発光スペクトル観測

レーザー蒸発した炭素・触媒金属粒子群は発光しているため、これらのスペクトル観測を行なった。結果を Figure 6 に示す。スペクトル観測は、室温にて真空ならびにアルゴン  $500\text{ Torr}$  の雰囲気

で行なった。ガス圧力を上げていくと、発光強度は減少する傾向が得られた。発光の種は主として、イットリウムならびにアルゴンであった。アルゴンはレーザー蒸発時に発生する高エネルギー電子により励起され発光することがこれまでの実験で分かっている。一方、イットリウムは鉄などと同様にターゲット製作過程に不純物として混入したものである。イットリウムなどは発光強度が強いため、いくつかの炭素スペクトルは隠れてしまう結果となった。

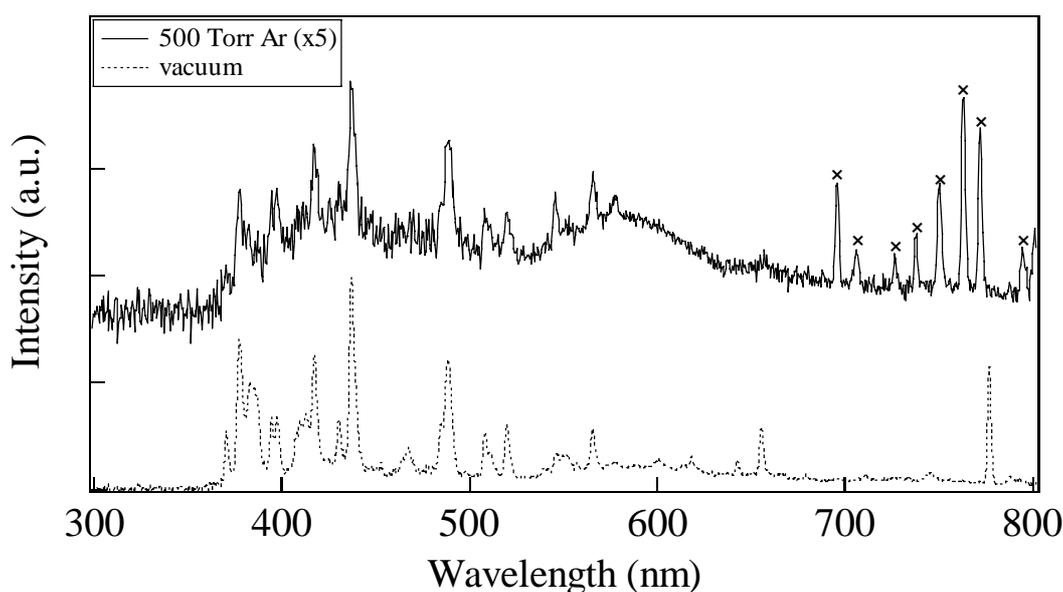


Figure 6. Optical emission spectra of laser vaporized carbon and metal catalyst at room temperature. : C; : C<sub>2</sub>; x : Ar; : Fe; : FeO; : Y; : O; : H; : N.

### 3. 研究成果

短波長紫外線レーザーによる触媒金属含有グラファイトのレーザー蒸発にて CNT が合成できることを示した。CNT は多層構造で、一部には Y-junction 構造を持っていることが分かった。また、レーザー繰り返し周波数を上げることで CNT の形状を制御できる可能性を示した。

### 4. 今後の課題と発展

プラズマ状態にある炭素・金属粒子群がどのようにして CNT へと成長していくかについて依然不明な点が多く、成長機構を解明することで新たな新規材料の合成につながるものと期待される。

今回の実験では、発光スペクトル観測から炭素・触媒金属・雰囲気ガスの励起状態を知ることができたが、今後は観測系をさらに発展させ、レーザー吸収分光により、非発光励起粒子の観測を行い、CNT 合成時における粒子群の挙動を明らかにしていきたい。

### 5. 発表論文リスト

- [1] Carbon nanotube production by short-wavelength laser ablation. Y. Suda, K. Utaka, Y. Sakai and K. Suzuki (投稿準備中)