

第43回真空に関する連合講演会

—2002年10月16日～18日，大阪—

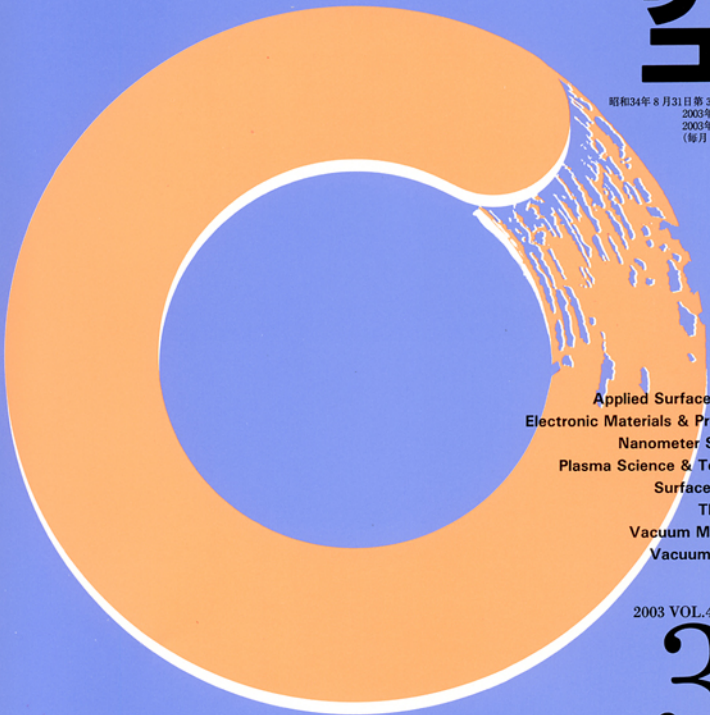
プロシーディングス

編集後記

真空

JOURNAL OF
THE VACUUM SOCIETY
OF JAPAN

昭和34年8月31日第3種郵便物認可
2003年3月15日印刷
2003年3月20日発行
(毎月1回20日発行)



Applied Surface Science
Electronic Materials & Processing
Nanometer Structure
Plasma Science & Technique
Surface Science
Thin Films
Vacuum Metallurgy
Vacuum Science

2003 VOL.46 NO.3

3

カーボンナノチューブおよびナノホーンの簡易作製法*

滝川 浩 史*1

(受理2002年11月22日, 掲載決定2003年3月1日)

Simple Preparation Methods of Carbon Nanotube and Nanohorn

Hirofumi TAKIKAWA

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Toyohashi University of Technology, Toyohashi, Aichi, 441-8580, Japan

(Received November 22, 2002, Accepted March 1, 2003)

1. はじめに

カーボンナノチューブ (carbon nanotube; CNT) とは, グラフェン (炭素の六員環ネットワーク) シートが筒状に丸まったもので, ナノサイズの円筒径を有するものである。最初, CNTは, フラーレン¹⁾の大量合成法²⁾であるアーク放電法 (陽極蒸発アーク法) の陰極堆積物中に発見された³⁾。陰極堆積物中に存在するものは, 多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube; MWCNT) であるが, 触媒を混ぜた陽極を利用すると, 陽極蒸発すす中に単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube; SWCNT) が得られる。また, 最近では, グラフェンシートが角状に結合したカーボンナノホーン (carbon nanohorn; CNH) も注目を浴びている。

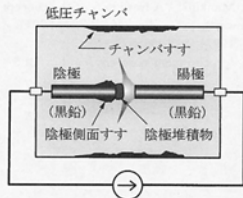
本稿では, CNTやCNHの従来の合成法 (陽極蒸発アーク法, レーザ蒸発法) を概説するとともに, それらを手軽に合成する新しい手法を紹介する。

2. 従来のアーク放電法 (陽極蒸発アーク法)

2.1 MWCNT

従来のアーク放電法は, 図1(a)に示すように, Heなどに置換された減圧容器内で, 二つの黒鉛電極間に直流アーク放電を発生させるものである。電極間ギャップを

(a) 概略図



(b) アーク放電の様相

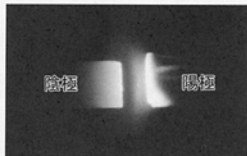


図1 低圧陽極蒸発アーク放電法

2 mm程度に短くしておく, 陽極が激しく蒸発する。電極間のアーク放電の様子を図2(b)に示す。陽極蒸発物の一部は陰極表面に堆積し, 一部はすすとしてチャンバ内壁に付着する。チャンバ内壁に付着したすす中にはフラーレンが存在する。

陰極堆積物の断面を図3に示す。陰極堆積物は同心円

* 平成14年10月17日 第43回真空に関する連合講演会で講演

*1 豊橋技術科学大学電気・電子工学系 (〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町真雀ヶ丘1-1)

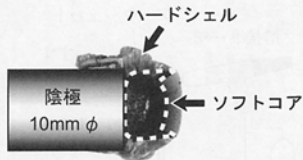


図2 陽極蒸発アーク法における陰極堆積物の断面様相

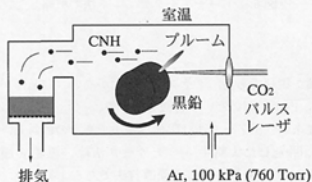


図3 CNH 合成用レーザー蒸発法の概略図

状に二重構造を呈している。堆積物の中心部は艶のない黒色を呈し柔らかい(ソフトコア)。その周囲は銀色を呈し固い(ハードシェル)。MWCNTはソフトコアに存在する。ソフトコア内にはMWCNTだけが存在するわけではなく、ナノ粒子が同時に存在する。ナノ粒子とは、CNT以外の多角形微粒子(ナノポリヘドロン)やアモルファス状の微粒子などを示す。そのサイズは数nm～数百nmである。従って、MWCNTだけを利用したい場合には、ナノ粒子を除去する作業、すなわち精製が必要である。

2.2 SWCNT

従来のアーク放電法によるSWCNTの合成装置は図1と全く同じである。しかし、SWCNTの合成には金属触媒が必要である。通常、金属触媒を混ぜた黒鉛を陽極に用いる。SWCNTの合成に利用可能な金属材料は、鉄族、白金族、希土類、鉄族/希土類混合系などである。中でも、アーク法においてSWCNTの量産に適する触媒はNi/Y混合触媒³⁾である。SWCNTは、MWCNTのように陽極正面の陰極堆積物中に存在するのではなく、装置内壁に付着したすす中や陰極側面に堆積したすす中に存在する。

CNT合成のその他の手法として、

- ・レーザー蒸発法(レーザーアブレーション法)³⁻⁷⁾
- ・触媒CVD法(プラズマCVD法を含む)⁸⁻¹¹⁾

- ・SiC表面分解法^{12,13)}
- ・ポリマーブレンド紡糸法¹⁴⁾
- ・PTFEの脱フッ化法
- ・RFプラズマ法¹⁵⁾
- ・エレクトロシンス法¹⁶⁾
- ・固相合成法¹⁷⁾
- ・水熱合成法¹⁸⁾

などがある。

3. 従来のCNH合成(レーザー蒸発法)

閉じたCNTの先端には、五員環が必ず6つ存在する。一方、CNHはこの五員環が一つ欠落しているため、先端から角状に広がった形状を呈する。通常、CNHはそれらが凝集した二次微粒子として得られる¹⁹⁾。従来、CNHはレーザー蒸発法で合成されている。CNTを合成する場合には、Nd:YAGパルスレーザーが用いられるのに対し、CNHの合成にはCO₂パルスレーザーが用いられる。レーザー蒸発法によるCNH合成装置の概略を図3に示す。CNT合成の場合には、蒸発物質を反応させるため電気炉により反応空間が加熱されるが、CNHの場合には、黒鉛の蒸発物質がAr雰囲気下で急速に冷却される。

4. 簡易合成法

4.1 トーチアーク(TA)法によるMWCNT合成

前章で概説したように従来の低圧陽極蒸発アーク法は、低圧力の特定ガス雰囲気において、二つの黒鉛電極間にアーク放電を発生させて陽極を激しく蒸発させるものである。MWCNTは陰極堆積物質中に見出される。しかしながら、MWCNTの形成に陽極の蒸発が必ず必要なのかどうかは明らかにされていなかった。また、雰囲気ガス種の影響も興味があった。そこで、以下の実験を行った。

- (1) 低圧陽極蒸発アーク放電法における雰囲気ガス種の影響²⁰⁾
- (2) ヘテロ電極アーク(片方の電極は従来どおり黒鉛を用い、もう片方の電極にMoを用いた低圧アーク)による実験²¹⁻²³⁾
- (3) 真空陰極アーク実験(陽極は不活性で蒸発がない)²⁴⁻²⁶⁾
- (4) 陰極点の磁気駆動実験^{22,23,26)}
- (5) Ni/Y入り黒鉛電極を用いた実験²³⁾

これらの実験結果を総合的に分析したところ、MWCNTは黒鉛の陰極点、あるいはNi/Y入り黒鉛の陽極点において効率的に合成され、雰囲気は大気でもよい、と判断した。

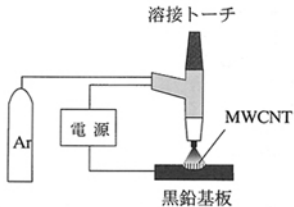


図4 トーチアーク法の概略

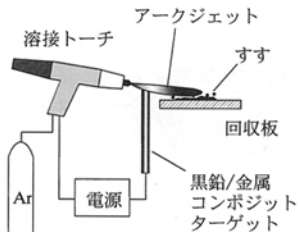


図6 トーチアークジェット法の概略

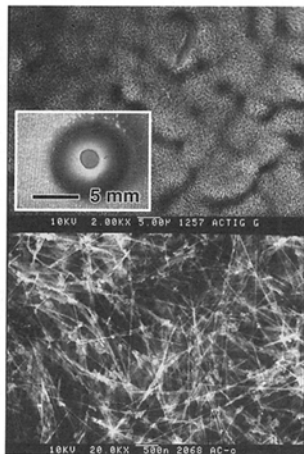


図5 交流トーチアークを照射した黒鉛表面の様相 (上図内挿入図はアークスポットの様相, 上図は走査型電子顕微鏡低倍率写真, 下図は走査型電子顕微鏡高倍率写真)

以上の知見をもとに考案したのが、金属溶接用に用いられる TIG (Tungsten-electrode Inert Gas) アークトーチを用いた大気中合成法^{27,28)}である。大気中トーチアーク法の実験装置を図4に示す。TIG アークトーチを用い、黒鉛基板に対しほぼ垂直に交流アークを1~2 s間発生させる。黒鉛表面にはアークスポットが形成される。これを図5図中に示す。このアークスポット表面には大量の MWCNT が苔状に形成されている。この様子を図5上下図に示す。本手法で合成した MWCNT は、

先端が鋭利である。グラファイト化が高い(結晶性が高い)、内径が細いという特徴を呈する。

従来の低圧アーク法は陽極蒸発法であるのに対し、新しく開発した大気中トーチアーク法は、黒鉛表面を MWCNT に変形させる表面改質法である。その他、プロセス上、次の相違がある。低圧アーク放電は文字通り低圧で運転されるため、真空チャンバ、排気装置、圧力モニタなどが必要である。大気中トーチアーク法はこれらの装置は必要ない。また、低圧アーク法では大量のすすが発生するが、大気中トーチアーク法はすすの発生量は極めて僅かである。このような比較から、低圧アーク法に比べ、大気中トーチアーク法の方が、量産装置への展開が有利であると期待できる。

4.2 トーチアークジェット (TAJ) 法による SWCNT 合成

大気中 TA 法を変形することで、SWCNT の合成も可能である。これまでのところ、どの手法の場合も、SWCNT 合成には触媒金属が必要であり、また、数百℃以上の高温に保たれたある程度の反応空間が必要である。大気中においても同様な状況が実現できれば、SWCNT の合成が可能であろうと判断した。この考えをもとに開発した手法が、大気中トーチアークジェット (TAJ) 法²⁹⁾である。

同手法の装置構成を図6に示す。MWCNT 合成の場合と同じように、TIG アークトーチを用いる。MWCNT 合成の場合と異なるのは、黒鉛基板電極面に垂直にアーク放電を発生させるのではなく、黒鉛ターゲット電極のエッジに向かってアーク放電を発生させること。純黒鉛基板を用いるのではなく Ni/Y 入り黒鉛を用いること、およびアークを直流で運転することの3点である。これらの3点により、トーチ電極とターゲット電極との間で発生させたアーク放電は、ターゲット電極を

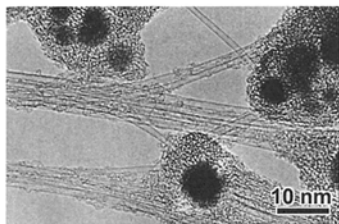


図7 トーチアークジェット法で合成したSWCNTの透過電子顕微鏡写真

乗り越えてアークプラズマジェットを形成する。アークジェットは千℃もの高温であり、またその構成成分はカーボンとNi, Yである。それらはアークジェットの周辺で冷却されて、すすを形成する。今回の場合、ジェット前方にステンレス製の回収板を配置し、その上すすを堆積させた。このすす中には、図7に示すようなSWCNTが含まれている。このすすの水素吸蔵率を測定したところ、室温大気圧で約1wt%の水素が吸蔵した³⁰⁾。

4.3 キャビティアークジェット (CAJ) 法によるCNH合成

前述のように、TA法においてMWCNTはグラファイト基板の表面に形成された。しかしながら、このMWCNTをグラファイト基板から採取する適当な方法が見つからなかった。そこで、MWCNTをグラファイト表面で合成すると同時に吹き飛ばして、空中で回収することを考えた。このような意図をもとに考案した方法が図8に示すキャビティアークジェット (CAJ) 法である³¹⁾。

CAJ法では、板状の黒鉛電極間に一枚の絶縁板を挟んだ構造を利用する。絶縁板の一部にはV字型の切れ込みが入れている。即ち、この切れ込みと二枚の黒鉛板とが細孔 (キャビティ) を形成する。この状態で電極間に電力を投入すると、キャビティ内でアークが発生し、電極が激しく蒸発する。キャビティ内で発生する高温プラズマは、プラズマジェットとしてキャビティ出口から勢いよく放出される。このプラズマジェットを前方に配置した冷却回収板に当て、すすとして堆積させて回収する。このすすはMWCNTをほとんど含まず、図9(a)に示すような直径30~150 nmの微粒子の集合体である。そして、この微粒子の30%以上は図9(b)に示すようなCNH粒子である。

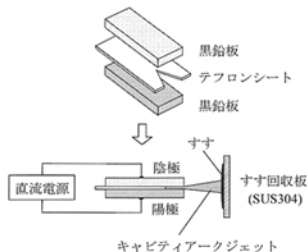
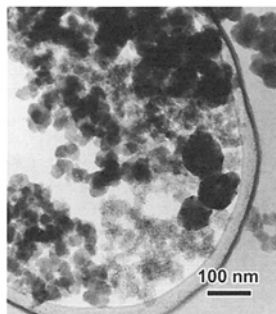


図8 キャビティアークジェット法の概略

(a) 低倍率写真



(b) 高倍率写真 (CNH粒子)

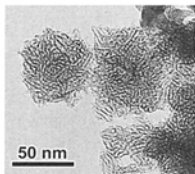


図9 キャビティアークジェット法で合成した微粒子の透過電子顕微鏡写真

なお、CAJ法は、TA法やTAJ法と比べ、溶接用トーチも必要でなく、従って、トーチに流すガスも必要でなく、装置構成が極めて単純であるという特徴がある。

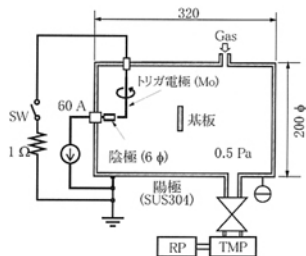


図10 真空アーク実験装置の概略

5. 真空アーク放電におけるMWCNT微粒子の合成

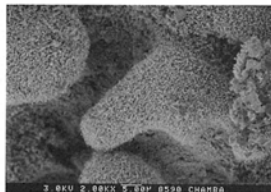
4で述べたCNTやCNHの合成法は、大気圧あるいはそれに近い圧力下で行われるものである。真空を取り扱う方ために、真空での合成法²⁴⁻²⁶⁾も紹介しよう。4.1で述べたように、低圧アーク放電において、黒鉛の陰極点には陽極材料とは無関係にMWCNTが成長する。このことは、陽極が不活性な真空アークを用いてもMWCNTが合成できることを示唆している。

図10に真空アーク実験装置を示す。同装置は、従来、真空アーク蒸着（アークイオンプレーティング）装置として用いられるものである。黒鉛陰極を用いた場合、基板上にダイヤモンドライクカーボン（DLC）薄膜が合成できる。この装置を用い、0.5 PaのHe中で真空アーク放電を約1秒発生させたところ、やはり、陰極上に多数のMWCNTが見出された。真空アークの特徴の一つは、陰極点から陰極材料のドロップレット（サブミクロン～数十ミクロン）が放出されることである。このドロップレットの一部は、図11(a)に示すように、表面がMWCNTで覆われたものも存在する。また、図11(b)に示すように、基板上でもMWCNTを持つドロップレットが見出されている。このように、真空アークを用いた場合、MWCNTで覆われた微粒子の合成や、その微粒子を低温基板上に直接配置できる可能性がある。

6. おわりに

本稿では、MWCNTやSWCNTを金属溶接用のアークトーチを用いて簡単に合成する手法（それぞれ、トーチアーク（TA）法およびトーチアークジェット（TAJ）法）を紹介した。また、極めて単純なアーク放電法で、比較的純度の高いCNH粒子を合成するキャビティア-

(a) Ni/Y入り黒鉛陰極のドロップレット表面



(b) Si基板上に付着したMWCNTを持つドロップレット

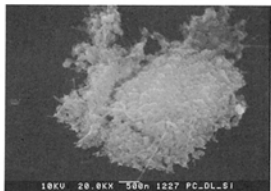


図11 真空アークの陰極点から放出されたドロップレットの走査型電子顕微鏡写真

クジェット（CAJ）法も紹介した。更に、それらと比べて装置構成は複雑になるものの、真空中におけるアーク放電を用いたMWCNT合成の可能性も補足的に紹介した。

CNTは、走査型プローブ顕微鏡の探針として実用化されつつある他、次世代省電力フラットパネルディスプレイの電界電子放出源としての実用化が期待されている。更には、電子デバイス、センサ、ナノマシン・ナノピンセット、電池電極、水素吸蔵材、コンポジット材料フィラなどへの応用研究も盛んに進められている。また、CNHは、その幾何学的特徴を活かして、燃料電池電極のPt触媒担持体としての応用が注目されている。本稿で紹介したような手法を用い、手軽にカーボンナノ材料が合成・入手できるようになることで、ますます用途研究開発が活発化することを期待したい。

〔文 献〕

- 1) H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley: Nature, 318 (1985) 162.
- 2) R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C.

- O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **94** (1990) 8634.
- 3) S. Iijima: *Nature*, **354** (1991) 56.
 - 4) C. Journet, W. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer: *Nature*, **388** (1997) 756.
 - 5) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **243** (1995) 49.
 - 6) A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley: *Science*, **273** (1996) 483.
 - 7) T. Guo, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. Tomanek, D. T. Colbert and R. E. Smalley: *J. Phys. Chem.*, **99** (1995) 10694.
 - 8) M. Endo, T. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraiishi and H. W. Kroto: *J. Phys. Chem. Solids*, **54** (1993) 1841.
 - 9) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471.
 - 10) W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhao and G. Wang: *Science*, **274** (1996) 1701.
 - 11) H. Murakami, M. Hirokawa, C. Tanaka and H. Yamakawa: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 1776.
 - 12) M. Kusunoki, M. Rokkaku and T. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.*, **71** (1997) 2620.
 - 13) H. Takikawa, R. Miyano, M. Yatsuki and T. Sakakibara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37** (1998) L187.
 - 14) 大谷: 機能材料, **21** (2001) 41.
 - 15) A. Koshio, M. Yudasaka and S. Iijima: *Chem. Phys. Lett.*, **356** (2002) 595.
 - 16) W. K. Hsu, M. Terrones, J. P. Hare, H. Terrones, H. W. Kroto and D. R. M. Walton: *Chem. Phys. Lett.*, **262** (1996) 161.
 - 17) W. K. Hsu, Y. Q. Zhu, S. Trasobares, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, H. Takikawa, J. P. Hare, H. W. Kroto and D. R. M. Walton: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, **68** (1999) 493.
 - 18) 吉村: カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線。(エスティーエス, 東京, 2002) 第8講, 239.
 - 19) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai and K. Takahashi: *Chem. Phys. Lett.*, **13** (1999) 165.
 - 20) H. Takikawa, A. M. Coronel and T. Sakakibara: *Tran. IEE Jpn*, **A-119** (1999) 901.
 - 21) H. Takikawa, O. Kusano and T. Sakakibara: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **32** (1999) 2433.
 - 22) H. Takikawa, Y. Tao, R. Miyano, T. Sakakibara, X. Zhao and Y. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) 3414.
 - 23) H. Takikawa, Y. Tao, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, X. Zhao, K. Hirahara and S. Iijima: *Mater. Sci. Eng.: C*, **16** (2001) 11.
 - 24) H. Takikawa, M. Yatsuki, O. Kusano and T. Sakakibara: *Trans. IEE Jpn*, **A-119** (1999) 1156.
 - 25) H. Takikawa, M. Yatsuki, T. Sakakibara and S. Itoh: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **33** (2000) 826.
 - 26) H. Takikawa, Y. Tao, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando and S. Itoh: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, **25** (2000) 873.
 - 27) H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito and K. Nawamaki: *Trans. IEE Jpn*, **A-121** (2001) 495.
 - 28) H. Takikawa, Y. Tao, Y. Hibi, R. Miyano, T. Sakakibara, Y. Ando, S. Ito, K. Hirahara and S. Iijima: *Nanonetwork Materials; CP590, AIP* (2001) 31.
 - 29) H. Takikawa, M. Ikeda, K. Hirahara, Y. Hibi, Y. Tao, P. A. Ruiz Jr., T. Sakakibara, S. Itoh and S. Iijima: *Physica B*, **323** (2002) 277.
 - 30) N. Nishimiya, K. Ishigaki, H. Takikawa, M. Ikeda, Y. Hibi, T. Sakakibara, A. Matsumoto and K. Tsutsumi: *J. Alloys Comp.*, **339** (2002) 275.
 - 31) M. Ikeda, H. Takikawa, T. Tahara, Y. Fujimura, M. Kato, K. Tanaka, S. Itoh and T. Sakakibara: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41** (2002) L852.