L-45

レーザ支援気固界面アーク熱分解法による金属内包カーボンナノチューブの生成

Metal Encapsulated Carbon Nanotube Synthesized by Laser-Assisted Gas/Solid Interface Arc Discharge Pyrolysis

○石川翔大[1]，　山西生馬[2]，　胡桃聡[3]，松田健一[3]，鈴木薫[3,4]

*Shota Isikawa[1], Shoma Yamanishi[2], Satoshi Kurumi[3], Ken-ichi Matsuda[3], and Kaoru Suzuki[3,4]

Abstract: In this study we have synthesized metal encapsulated carbon nanotube (CNT) by gas/solid interface arc discharge pyrolysis's with a combined we of infrared laser. The metal encapsulated CNT that expect to application for magnetic force microscopy, near field scanning optical microscopy, and hard disc drive. The process for synthesized the top of CNT by this method with assisted laser.

１．はじめに

カーボンナノチューブ（Carbon Nanotube: CNT）[1]は一様な平面のグラフェンシートを円筒状に巻いたものである．CNT の特徴として，直径が数 nm～数十 nm で長さが数 μm とアスペクト比が高く，また導電性に優れており，炭素の共有結合により化学的に安定していることから高い強度を有している．それらの特徴から，次世代のナノ材料として応用が期待されている．CNT はグラフェンの巻き方（カイラリティ）によって半導体もしくは導体の特性を示す．CNT は吸収波長が存在し，特定波長の光の照射によりカイラリティおよび直径の操作が可能である[2]．近年 CNT の中空部分に金属が内包することや先端部に金属微粒子がキャップされていることが確認されている．磁性金属が内包またはキャップされている CNT は 磁気力顕微鏡(Magnetic Force Microscopy)，走査型近接場光顕微鏡（Near field Scanning Optical Microscopy）の探針や HDD（Hard Disc Drive）の磁気ヘッドに応用が期待されている．本稿における気固界面アーク熱分解法[3]では，Si 基板と気化させたエタノールの境界面におけるアーク放電により熱分解し，銅ニッケル（Cu-Ni）を触媒として箔上に CNT を生成する．また，CNT の形状操作を行うため，レーザ支援を行い比較検討したので報告する．

２．実験方法

Fig. 1 に実験装置の概略図を示す．研究の手順はシリコンウェーハから切り出した n 型 Si 基板（抵抗率 1-10Ωcm, 10 mm × 45 mm） 上に CNT の触媒となる扇状に切り出した Cu-Ni 箔を電極 （陰極側） に配置し固定する．この時，電極間距離を 40 mm に設定しチャンバー内を十分に排気し，CNT の炭素供給源として気化したエタノールを流入する．チャンバー内気圧が 9.0×10^2 Pa 以上を示したのち，電極に 6 A の電流を流す．これにより，Si 基板上にてアーク放電が発生し，Cu-Ni 箔の先端でエタノールの熱分解が生じ，箔先端部に CNT が生成される．通電時間は設定した電流値に達した瞬間より 5 min とする．レーザ支援を行う場合，金属箔先端に生成開始から終了まで外部から波長 808 nm，出力 100 mW の半導体レーザ（JENOPTIK, JOLD-30-CPXF-1L, 808 nm, 100 mW）による支援を行う．この方法で生成した試料を走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope: SEM, S-3000N）による観察，および顕微ラマン分光装置（Renishow System-1000）により評価を行った．

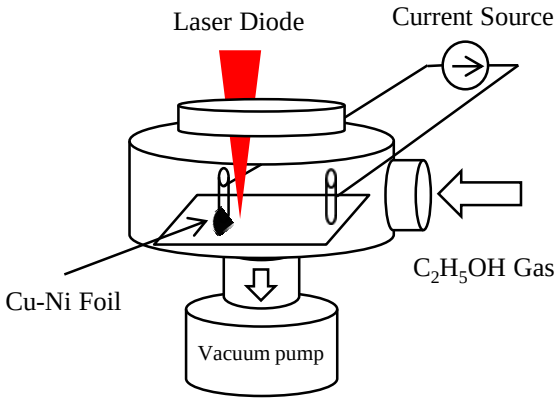

Fig. 1 Experimental apparatus

３．実験結果

Fig. 2 は Cu-Ni 箔の SEM 画像である．図中の四角部分において CNT の生成が確認される．Fig. 3 はレーザ支援無しの気固界面アーク熱分解法によって生成された CNT の SEM 画像である．先端に Cu-Ni 微粒子がキャップされている CNT が多量に生成されていることが確認できる．生成された CNT は平均直径は約 250

１：日大理工・学部・電気　２：日大理工・院（前）　３：日大理工・教員・電気　４：日大・材料創造・先端材料センター

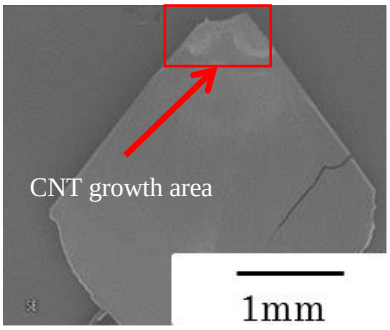

Fig. 2 SEM Image of Cu-Ni Foil

nm, 平均の長さが約 2.13 μm を有していた.

Fig. 4 は同様の生成方法に加え 808 nm のレーザ支援を行った場合に生成された CNT の SEM 画像である. レーザ支援無しと比べ先端に Cu-Ni 微粒子の内包は確認されず, 直線的で配向性を持った CNT が生成された.CNT の平均直径は 630 nm, 平均の長さは 3.0 μm となっており, レーザ支援を行うと直径と長さが大きくなった. この理由として, 光支援による共鳴吸収による作用と, 808 nm の近赤外光による熱支援という形でエタノールの熱分解が促進され, Cu-Ni 箔先端での炭素折出が過剰となり, 直径が増大したと考えられる.

Fig. 5 は Ni-Cu 箔の顕微ラマン分光法による測定結果である. 欠陥構造に起因する D-peak とグラファイト構造に起因する G-peak の比によって表される G/D 比は CNT の結晶化度を示す. Fig. 5(a)はレーザ支援無しで生成した CNT のラマンスペクトルで,その G/D 比は 1.32, D-peak の半値幅が 35 cm^{-1}, G-peak が 40 cm^{-1} となっていた. Fig.5(b)はレーザ支援有りで生成した CNT のラマンスペクトルで G/D 比が 2.5, D-peak の半値幅が 30 cm^{-1}, G-peak が 25 cm^{-1} となっており,CNT の結晶性が向上していた.

4．まとめ

気固界面アーク熱分解法単独の場合, Cu-Ni 箔上の先端に金属微粒子が内包されている平均直径 ： 250 nm の CNT を確認できた. 一方で, レーザ支援を行った場合, レーザ無しとは異なり金属微粒子が内包していない平均直径 ： 630 nm の CNT が生成された. ラマン分光測定の結果からレーザ支援を行わなかった場合では G/D 比が 1.32 に対し, レーザ支援を行うと G/D 比が 2.5 ならびに半値幅が縮小し, 結晶性が向上した.

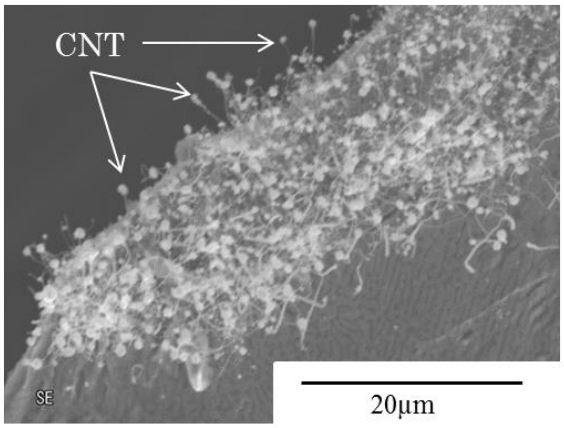

Fig. 3 SEM Image of CNT

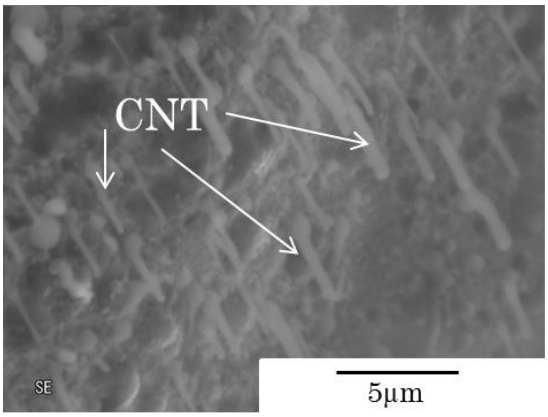

Fig. 4 SEM Image of 808 nm

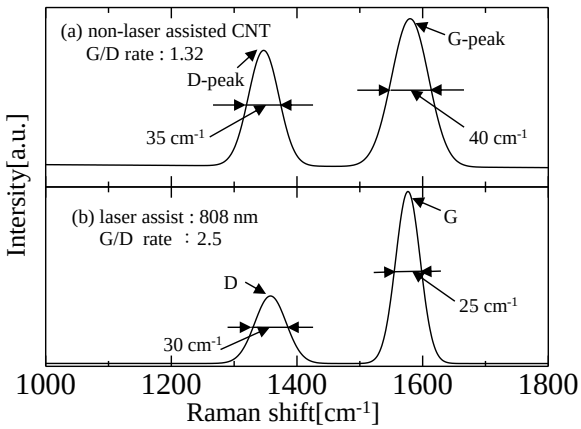

Fig. 5 Raman spectra

参考文献

[1] S.Iijima et al., Nature, 354 (1991) 54-56

[2] R.Saito et al., Appl. Phys. Lett., 60, (1992) 2204-2206.

[3] H.Miyazaki et al., Proc. 20th Int. Cont. Elec. Eng. (2014) 1959-1963