紫外レーザーアブレーションによるカーボンナノチューブの生成

草場 光博, 綱脇 恵章

大阪産業大学 工学部電気電子工学科(〒574-8530 大阪府大東市中垣内3-1-1)

Formation of Carbon Nanotubes by Ultraviolet Laser Ablation

Mitsuhiro KUSABA and Yoshiaki TSUNAWAKI

Department of Electrical Engineering and Electronics, Osaka Sangyo University, 3-1-1, Nakagaito, Daito, Osaka 574-8530

(Received June 10, 2004)

Single-wall carbon nanotubes (SWNTs) were produced by an ablation method using a XeCl excimer laser. It was irradiated onto a graphite-Co/Ni target under the atmosphere (0.1 MPa) of Ar gas with the flow rate of 12 ml/min at the temperature of a room, 1273 K, 1373 K, and 1473K. At the room temperature, the fiber-like deposition was observed on the target surface after the laser ablation. On the other hand, SWNTs were found in the carbonaceous soot produced by the laser ablation under the conditions of high temperature. The diameter distribution and the length of them were estimated to be between 1.2 and 1.7 nm, and 2 μ m or above, respectively, by Raman spectroscopy and the scanning and transmission electron microscopy.

Key Words: Carbon nanotube, Single-wall carbon nanotube, Excimer laser, Laser ablation, Ultraviolet laser

1. はじめに

よく知られているように、グラファイトはグラフェンと呼ばれる炭素原子の平面状六員環ネットワークを1層として、いくつものグラフェンが弱い力で結びついた多層状構造をしている。カーボンナノチューブは、このグラフェンが円筒状に巻かれた構造をしており、それが1層のときは単層カーボンナノチューブ¹⁾として、また多層の円筒状グラフェンが入れ子になったときは多層カーボンナノチューブ²⁾として大別される。それらの直径は単層では1 nm程度、多層では数10 nm程度であり、長さは共におよそ1~数10 μ m程度で、ときにはそれ以上の長いものもある。単層カーボンナノチューブは、電気的性質がグラフェンの巻き方によって金属的または半導体的となる特性をもっており、また極めて強靱な機械的性質やダイヤモンドを超える熱伝導特性など優れた特徴を有している。これらの性質を利用して電界放出電子源、走査型プローブ顕微鏡の探針や高強度複合材料などへの応用が期待されており、我々もカーボンナノチューブを用いた電界放出型電子ビーム源の開発を行っている^{3,4)}。しかしながら、実際にカーボンナノチューブを実用化するためには、高純度で高品質なものを大量生産できることが必要である。カーボンナノチューブは、約1473 K程度の高温度条件下で炭素クラスターを数msから数s間、保持させることにより得られる。また単層カーボンナノチューブを得るためには、炭素源に触媒金属を添加する必要がある。現在、カーボンナノチューブの合成法としてアーク放電

法、レーザーアブレーション法、化学気相堆積(CVD)法などが考案されており、それぞれの合成法には次のような長所短所がある。アーク放電法では、比較的結晶性のよい単層あるいは多層カーボンナノチューブが合成できるが不純物が多く、レーザーアブレーション法では、高純度で高品質のナノチューブを得ることができるが、大量生産向きではない。また、CVD法は大量生産が可能であるが、格子欠陥の多いナノチューブが生成するなどである。従って、全ての用途に適用可能な合成方法は確立されておらず、各用途に応じてこれらの合成法を使い分けなければならないのが現状である。

レーザーアブレーション法は1995年にSmalleyらのグループによって開発された方法⁵⁾で、現在までに高純度で高品質な単層カーボンナノチューブを得る最適条件を求めるために、ターゲット材料、雰囲気ガス圧力およびその流量、合成温度やレーザー照射条件(レーザーフルエンス、パルス幅、繰り返し周波数、発振波長など)などをパラメータとした研究がなされている⁶⁻¹⁰⁾。アブレーション用レーザーとしては、Nd:YAGレーザー(発振波長: 532 nm, 1064 nm)やCO₂レーザー(10.6 μ m)のような可視から赤外領域に発振波長をもつレーザーが一般に用いられており、紫外レーザーを用いた報告はほとんどない。紫外レーザーは、可視・赤外レーザーに比べて光子エネルギーが高く、アブレーションによって生じたプラズマ中の原子や分子との相互作用が大きくなることから、新しい形状のカーボンナノ粒子および新たなナノチューブの生成メカニズムの発見が期待される。Bridyら¹¹⁾は、KrF

エキシマレーザー(248 nm)を用いて実験し、Nd:YAGレーザーの場合に比べて比較的低温の823 Kから1423 Kで単層カーボンナノチューブが生成することを見出したが、その生成メカニズムについての議論はなされていない。我々は紫外レーザー照射によるカーボンナノチューブの合成を試み、生成メカニズムについて詳細に調べ、新しいナノカーボン材料の創製への知見を得ること、および合成したナノカーボン材料を用いた電子デバイスへ応用することを目的として研究を進めている。

本論文では、紫外レーザーとしてXeClエキシマレーザー(308 nm)を用い、室温および1273 K、1373 K、1473 Kの高温下でカーボンナノチューブの合成を試みたところ、いずれの高温条件下でも直径1.2から1.7 nm、長さ2 μm 以上の単層カーボンナノチューブが生成し、室温ではターゲット表面に繊維状物質が生成することが分かったので報告する。

2. 単層カーボンナノチューブの合成

XeClエキシマレーザー(Lambda Physik, COMPex102)を光源としたカーボンナノチューブ合成装置図をFig. 1に示す。1773 Kまで加熱できる管状型シリコニット電気炉内に直径51 mmのセラミックチューブを挿入し、さらにその中に直径38 mmの石英管を入れた2重構造にし、石英管の中央には、それぞれ1.2原子量%のCoとNiを含んだグラファイトターゲットを設置した。石英管の両端にMo板を置き、そこにアブレーションされた物質を堆積させた。セラミックチューブの両端はステンレス製の合成石英窓付き水冷蓋で封じ、雰囲気ガスの種類、流量、圧力および炉温度などの合成条件は、従来のNd:YAGレーザーおよびCO₂レーザーを用いたアブレーション実験の場合と同様とした。すなわち、セラミックチューブ内を真空中に引いた後、Arガスを0.1 MPaの圧力にまで満たし、12 ml/minの流量でレーザー入射側から流した。合成温度依存性を調べるために、炉温度を1273 K、1373 K、1473 Kおよび室温とした。XeClエキシマレーザー(パルス幅: 16 ns、繰り返し周波数10 Hz)を焦点距離60 cmの石英レンズでグラファイトターゲット表面上に絞って、1時間照射した。その時のターゲット表面でのレーザーパワー密度は、140 MW/cm²であった。アブレーション後、ターゲット前方および後方のMo板上に煤状の物質が堆積するのを確認した。堆積物のMo板上の位置および前方と後方のMo板上の堆積物の割合は、照射レーザーパワー密度およびArガス流量に

Fig. 1 Experimental set-up for the synthesis of carbon nanotubes by using a XeCl excimer laser.

大きく依存した。堆積物は走査型電子顕微鏡(SEM)(日立, S-4700)と透過型電子顕微鏡(TEM)(日立, H-9000UHR)による観察、およびArイオンレーザー(488 nmおよび514 nm)を励起光源とした顕微ラマン分光(堀場, LabRamHR-800)測定をして評価した。

3. 結果および考察

合成温度1273 Kでアブレーションしたときのターゲット前方および後方に設置したMo板上の堆積物のSEM像をそれぞれFig. 2(a), (b)に示す。堆積物の中には、長さ2 μm 以上のカーボンナノチューブと思われる繊維状のものが複雑に絡み合っており、その周囲には多数のアモルファスカーボンおよび触媒金属微粒子(Ni, Co)が付着しているのが観測され、ターゲット前方および後方の堆積物には、形態の違いがほとんど見られなかった。Fig. 3(a), (b)に1273 Kで合成された堆積物の低倍率(a)および高倍率(b)のTEM像を示す。直径数nm~数10 nmの触媒金属微粒子と直径約1.5 nmの単層カーボンナノチューブが絡み合っており、数本の束(太さ: 数10 nm)を形成して存在するのが見られる。また2層のものも極くわずかに存在することが分かった。3層以上のものについては、観察した視野内においては確認されなかった。また、アモルファスカーボンの粒径は、~20 nmと観測され、今までに報告されてきた可視・赤外のレーザーアブレーションによる場合と比べて小さな値であった。他の高温下(1373 Kと

Fig.2 SEM images of the soot deposited on the Mo plate put (a) in front of and (b) behind the target after XeCl excimer laser ablation at 1273 K.

Fig. 3 (a) Low and (b) high magnifications TEM images of the deposit produced by XeCl excimer laser ablation at 1273 K.

1473 K)で合成された堆積物においても、SEMおよびTEM観察では、1273 Kにおける場合と同様、顕著な形態の変化は見られなかった。

1273 K、1373 Kおよび1473 Kで合成された堆積物の高波数領域および低波数領域のラマンスペクトル(励起波長514 nm)をFig. 4(a), (b)に示す。高波数領域(Fig. 4(a))には、 1590 cm^{-1} 付近にGバンドと呼ばれる炭素原子の六員環ネットワーク内の格子振動に起因するピークと、 1335 cm^{-1} 付近に炭素の格子欠陥に起因するDバンドと呼ばれるピーク^{12,13)}が見られた。一般にGバンドとDバンドのピーク強度比は、単層カーボンナノチューブの純度の評価に利用される。それらのピーク強度比は合成温度の増加とともにわずかに増加した。しかし、可視・赤外レーザーの場合と比べ、Dバンドのピーク強度が高くなっている。これはFigs. 2, 3の電子顕微鏡観察で見られたように、20 nm程度の非常に細かいアモルファスカーボン微粒子の生成により、この微粒子によるラマンピークが重なって現れているものと考えられる。従って、本研究におけるような場合、GバンドとDバンドのピーク強度比を比較するだけでもって、単層カーボンナノチューブの純度を評価するのは不十分であり、今後さらに検討していく必要がある。

低波数領域においては、Fig. 4(b)に見られるように、 180 cm^{-1} 付近を中心にして、いくつかのピークが観測された。すなわち、温度の低い1273 Kでは、 205 cm^{-1} 付近にも比較的大きなピークが、また1373 Kでは、 150 cm^{-1} と 165

Fig. 4 Raman spectra of the deposit produced at 1273, 1373 and 1473 K in (a) high and (b) low frequency regions.

cm^{-1} 付近に弱いピークが現れた。そして最も温度の高い1473 Kでは、これらの4つの全てのピークが少し幅を広げて現れるのが観測された。これらのラマンピークは、単層カーボンナノチューブが半径方向へ伸縮振動することによるラジアルブリージングモード(RBM)¹²⁾に基づいており、ラマンシフト $\nu(\text{cm}^{-1})$ は、ナノチューブの直径 $d(\text{nm})$ との間に $\nu = 248/d$ の関係があることが知られている¹³⁾。従って、試料中には異なる直径をもつ単層カーボンナノチューブが混在していることが分かる。ラマンスペクトルの形状は試料の測定場所によって僅かに変化した。が、いずれの合成温度でもピークの波数は変化せず、温度の増加とともに低波数のピークの強度が大きくなる。すなわち、全体としてチューブ直径の平均値が大きくなることが分かった。合成温度に対するチューブ直径の関係はBandowらによって見出され¹⁴⁾、レーザーアブレーションによって形成される炭素と触媒金属(NiとCo)が混合したC-Ni-Co溶融粒子が雰囲気ガス温度にまで冷却されて凝固する過程で、その冷却速度に依存してある大きさをもつNi、Coの金属クラスターを形成し、合成されるナノチューブの直径は、このクラスターサイズに依存するとされている。従って雰囲気ガス温度が高いほど冷却速度が遅くなり、より大きい触媒金属クラスターが形成され、チューブ直径が大きくなると考えられる。本研究で合成された単層カーボンナノチューブは、Fig. 3のTEM観察の結果とほぼ一致して、直径が1.2 nmから1.7 nmに分布していることが見出された。

室温下におけるアブレーションでは、Mo板上には堆積物が見出されなかった。しかし、ターゲット表面に変化が見られた。Fig. 5にアブレーション後のターゲット表面のSEM観察結果を示す。Fig. 5(a)に見られるようにアブレーション部の周辺100 μm 以内では、Nd:YAGレーザー照射の場合¹⁵⁾と同様、グラファイトおよび触媒金属(Ni, Co)が溶融して固まった状態になっている。さらに数100 μm 離れた位置(Fig. 5(a)の白円部)では、Fig. 5(b)に示すように極く微量の繊維状の堆積物が観測された。このように室温でのアブレーションによるターゲット表面での繊維状の堆積物生成については、今まで観測された報告がなく、紫外レーザー特有の現象のように思われる。

グラファイトのレーザーアブレーションによる薄膜形成のレーザー波長依存性はよく知られている¹⁶⁾。レーザー波長が短くなるほど、ターゲットから放出されるクラスター粒子の内部エネルギーがより高くなり、従って効率よくクラスター粒子の解離が進行するために粒子サイズが小さくなる。その結果、より均質な薄膜が得られる。カーボンナノチューブの場合、レーザー照射した直後にターゲット表面から炭素原子CやC₂、C₃および触媒金属などの微粒子が放出され、CO₂レーザーおよびNd:YAGレーザー(1064 nm)照射の場合、ブルーム診断の結果^{17,18)}、C₂の速度はそれぞれ約10³ cm/sと10⁵ cm/sと見積もられている。このような速度をもった微粒子は、Arとの衝突を繰り返しながら減速・冷却されつつ、炭素と金属(NiとCo)が混合したC-Ni-Co溶融粒子をそれぞれ2~5 msと約100 msかけて形成し、雰囲気ガス温度にまで達す

る。この冷却の間にNiとCoの金属クラスターが形成され、その触媒作用により、数msから数sの間にカーボンナノチューブへと成長するものと考えられている¹⁹⁾。このように照射レーザーの波長が短い方がアブレーションされた粒子の運動エネルギーは高く、そして粒子の冷却速度は遅くなる。XeClエキシマレーザーの場合、グラファイトターゲットから放出されるC₂の速度は、10⁶ cm/s程度と評価されており²⁰⁾、可視・赤外レーザーに比べてより高い運動エネルギーをもった微粒子が放出される。従ってより長い時間にわたってArとの衝突を繰り返し、より高エネルギーのC-Ni-Co溶融粒子が形成され、Bridyらの結果¹¹⁾に見られたように、比較的低温でも単層カーボンナノチューブが生成し、また本研究におけるようなナノチューブの生成と同時に形成されるアモルファスカーボンは、その粒子サイズが非常に小さく(~20 nm)なったものと思われる。また室温下でのアブレーションにおいても、紫外レーザーの高い光子エネルギーにより、ターゲット表面で高温のC-Ni-Co溶融粒子が生じ、室温になるまでの間に繊維状堆積物へ成長したのと考えられる。なお、この高エネルギー微粒子とカーボンナノチューブの成長メカニズムとの詳細な関係については、さらにブルーム診断などを行うことによって明らかになるであろう。

4. まとめ

レーザーアブレーションによるカーボンナノチューブの合成には、主に可視・赤外レーザーが従来から用いられてきた。本研究では、さらに波長の短い紫外レーザー、すなわちXeClエキシマレーザーを用いてカーボンナノチューブの合成を試み、走査型および透過型電子顕微鏡観察とラマン分光測定をして生成物の評価をした。実験は可視・赤外レーザーを用いて報告されてきたのとはほぼ同じ条件下で行った。その結果、1273 K、1373 K、1473 Kの高温下では、直径1.2 nmから1.7 nm、長さ2 μm 以上の単層カーボンナノチューブが生成し、その平均のチューブ直径が合成温度の増加とともにわずかに大きくなることが、また生成されるアモルファスカーボンの大きさが非常に小さくなることが分かった。さらに室温下でも、ターゲット表面に繊維状の堆積物が観測された。紫外レーザーは光子エネルギーが高く、従ってターゲットからは可視・赤外レーザー照射の場合よりも高い運動エネルギーをもった炭素CやC₂、C₃や金属などの微粒子が放出され、より高温なC-Ni-Co溶融粒子が形成され、それが雰囲気ガス温度に冷却されるまでに単層カーボンナノチューブが生成したのと考えられる。今後、紫外レーザーに対するカーボンナノチューブ生成の最適条件を見出し、またそのレーザー波長依存性も調べ、カーボンナノチューブの生成過程の知見を得、その応用を試みたいと考えている。

Fig. 5 SEM image of the target surface after XeCl excimer laser ablation at room temperature. (a) Low magnification and (b) higher magnification of the portion circled in the image (a).

謝 辞

本研究は大阪大学レーザー核融合研究センター(現, レーザーエネルギー学研究センター)との共同研究の一部として実施された. また本研究の一部は, 文部科学省科学研究費(基盤研究(B))の補助を受けた.

参考文献

- 1) S. Iijima and T. Ichihara: *Nature* **363** (1993) 603.
- 2) S. Iijima: *Nature* **354** (1991) 56.
- 3) Y. Tokura, Y. Tsunawaki, N. Ohigashi, S. Akita, Y. Nakayama, K. Imasaki, K. Mima, and S. Nakai: *Nucl. Instr. and Meth. A* **475** (2001) 458.
- 4) Y. Tsunawaki, M. Masuda, Y. Tokura, M. Kusaba, N. Ohigashi, S. Akita, Y. Nakayama, M. Asakawa, K. Imasaki, and K. Mima: *Proc. 23rd Int. Free Electron Laser Conf.*, Darmstadt, Germany, 2002 p. II-47.
- 5) T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, and R. E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.* **243** (1995) 49.
- 6) M. Zhang, M. Yudasaka, and S. Iijima: *Chem. Phys. Lett.* **336** (2001) 196.
- 7) M. Yudasaka, T. Ichihashi, and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 10201.
- 8) A. A. Gorbunov, R. Friedlein, O. Jost, M. S. Golden, J. Fink, and W. Pompe: *Appl. Phys. A* **69** (1999) S593.
- 9) D. Nishide, H. Kataura, S. Suzuki, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, and Y. Achiba: *Chem. Phys. Lett.* **372** (2003) 45.
- 10) W. K. Maser, A. M. Benito, and M. T. Martinez: *Carbon* **40** (2002) 1685.
- 11) N. Braidy, M. A. El Khakani, and G. A. Botton: *Chem. Phys. Lett.* **354** (2002) 88.
- 12) A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Science* **275** (1997) 187.
- 13) A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus: *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1118.
- 14) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, and P. C. Eklund: *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 3779.
- 15) M. Yudasaka, F. Kokai, K. Takahashi, R. Yamada, N. Sensui, T. Ichihashi, and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3576.
- 16) 英 貢, 大越 昌幸: *レーザー研究* **26** (1998) 806.
- 17) F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, R. Yamada, T. Ichihashi, and S. Iijima: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 4346.
- 18) F. Kokai, K. Takahashi, K. Shimizu, M. Yudasaka, and S. Iijima: *Appl. Phys. A* **69** (1999) S223.
- 19) 小海 文夫, 高橋 邦充, 湯田坂 雅子, 飯島 澄男: *レーザー研究* **28** (2000) 342.
- 20) J. Hermann, C. Vivien, A. P. Carricato, and C. Boulmer-Leborgne: *Appl. Surf. Sci.* 127-129 (1998) 645.