

# RFプラズマ中で成長する 多層カーボンナノチューブ

## Growth of Multi-wall Carbon Nanotubes in RF Plasma

小塩 明 三重大学工学部分子素材工学科

Akira Koshio Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University

(received for publication June 12, 2003)

The d-CNTs were produced by direct-vaporization of graphite without metal catalyst, using radio-frequency (RF) plasma. They were quite high in purity. The d-CNTs are multi-wall CNTs packed densely toward the center, and the innermost tubes have a diameter of 0.4 nm, the smallest diameter possible for a single-wall carbon nanotube. All of them had acute tips with a cone angle of  $19.2^\circ$ . We observed that most of these d-CNTs became hollow after heat treatment at more than  $2200^\circ\text{C}$  in vacuum. The inner diameter of the hollow multi-wall CNTs formed by heat treatment of the d-CNTs was about 3 nm. We deduce that the inner nanotubes narrower than about 3 nm decomposed faster than the outer nanotubes did because the inner tubes had more structural stress due to their small diameters. This enables us to strictly control the outer and inner diameters of CNTs.

### §1 はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon Nanotubes ; CNTs) の作製方法は、バラエティーに富んでおり、実に多様な方法で生成できることが知られている。単層カーボンナノチューブ (Single-wall Carbon Nanotubes : SWNTs) と多層カーボンナノチューブ (Multi-wall Carbon Nanotubes : MWNTs) で作製方法に多少違いがあり、高収率生成のためには様々なテクニックは必要ではあるが、基本的に高温で炭素を原子状、あるいはクラスター状にまで分解できる環境であれば CNTs を成長させることができる。

最も初期のころに開発された方法にはアーク放電法やレーザー蒸発法などがある。前者は2つのグラファイト電極間に直流電流を流しアーク放電を発生させ、陽極電極を蒸発させる方法である。このとき陰極堆積物中に MWNTs が含まれている<sup>1)</sup>。また陽極電極に1%程度の金属 (Co, Ni, Y など) を添加すると、生成するスス (あるいは電極堆積物) の中に SWNTs が含まれていることが知られている<sup>2)</sup>。後者はグラファイトにレーザーを照射することで蒸発させる方法である。アーク放電法と同様にレーザーのターゲットとなるグラファイトに微量の金属を添加することで、SWNTs を含むススを生成することができる<sup>3)</sup>。より簡便な方法として、最近極めてよく研究されているのは、炭素源として炭化水素ガスや種々の

E-mail : koshio@chem.mie-u.ac.jp

三重大学工学部分子素材工学科

〒514-8507 三重県津市上浜町 1515

Department of Chemistry for Materials, Faculty of Engineering, Mie University

1515 Kamihama-cho, Tsu, Mie 514-8507, Japan

有機物を用いて、これらを分解する化学気相成長法 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法<sup>4-11)</sup>である。CVD 法は、細かな手法の違いから様々な種類に分類することができる。最も一般的なものは、電気炉などで与えられる熱によって、メタンやアセチレンなどの炭化水素ガスを分解する熱 CVD 法である。このとき、ゼオライトなどの細孔性の基板や、触媒となる金属微粒子が必ず必要となる。また CVD 法の一つで、プラズマによって炭化水素ガスや有機物である原料物質を分解して炭素を供給する、プラズマ CVD 法も広範囲で研究が行われてきている<sup>12-17)</sup>。

最近、筆者らは高周波 (RF) プラズマを用いてグラファイトを直接蒸発することによって、高純度で、特異な構造をもった MWNTs を選択的に作製することに成功した<sup>18)</sup>。生成する際に金属触媒を用いる必要がなく、炭素の供給源としてはグラファイトだけを使用している点で上述のプラズマ CVD 法とは大きく異なる。金属はもちろん、アモルファスカーボンのような不純物も極めて少ないのが特徴である。また、本方法で生成した MWNTs の多くは中心まで詰まった構造をしており、最中心は直径 0.4 nm の最小カーボンナノチューブ<sup>19)</sup>に対応するものも含まれている。このような構造から、特にこの MWNTs を Densest Carbon Nanotubes (d-CNTs) と呼んでいる。さらに、すべての d-CNTs の先端構造は 19.2° の角度をもつコーン状構造をしている。また、最近になって熱処理によって、極めて興味深い構造変化を示すこともわかってきた。

本報告では RF プラズマによって生成する d-CNTs の生成法と構造の特徴、そして熱処理による構造変化について述べる。

## §2 作製方法

本研究における多層カーボンナノチューブの作製には、日本高周波製の高周波プラズマ発生装置 (HIK-100) を使用した。本装置は高周波電源部、ガス流量コントローラー部、水冷システム部およびプラズマトーチとチャンバーから構成されている<sup>18)</sup>。プラズマトーチは二重構造の石英管にパイ

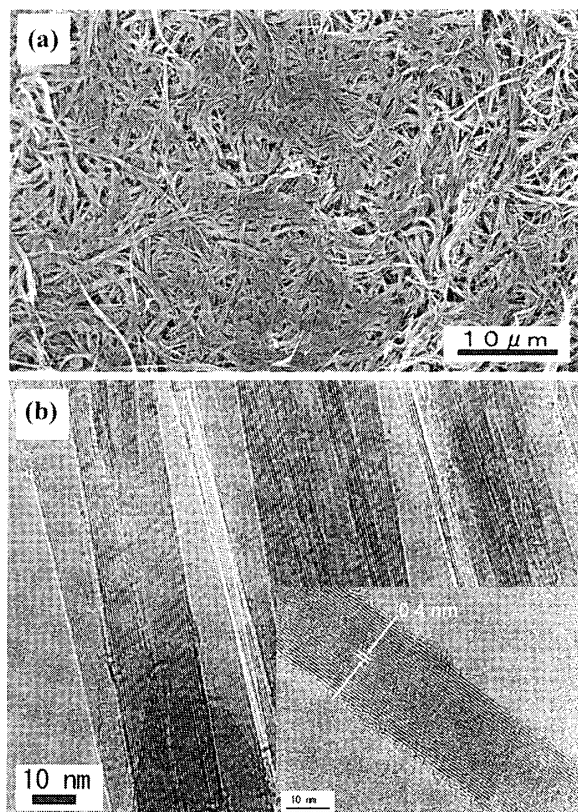
プ状銅コイルを巻きつけた構造になっている。この二重の石英管の間とパイプ状の銅コイル内に純水 (比抵抗が 5 kΩ·cm 以上) を流すことによって冷却した。銅コイルには高周波電源から 4 MHz、約 10 kW の高周波電流を供給した。グラファイトのロッド (φ 5 mm ; 触媒金属なし) をプラズマトーチ内部にセットし、その先端がコイルのちょうど中間付近に位置するように調整した。グラファイトロッドの先端は鋭く尖らせてあり、熱が集中するようにしてある。グラファイトロッドは加熱とともに短くなるが、ロッドホルダーは可動式になっているため、常に先端が望みの位置にくるように微調整できるようになっている。プラズマトーチおよびチャンバー内にはアルゴンと水素ガスをそれぞれ 50, 2 l/min. で導入し、圧力は 500 Torr とした。

1 回の加熱蒸発時間は 30 分で、約 20 mg のグラファイトが蒸発する。ガスはちょうどロッドの先端から下部へ平行に流れるため、先端から蒸発した炭素はガスの流れによって下流に流されるが、すぐにロッド表面に付着し堆積する。ロッド先端から約 5-15 mm の表面に比較的やわらかい綿状ススが堆積する。またロッド先端から 15-20 mm には硬い膜状のススが堆積する。

## §3 d-CNTs の構造

ロッド先端から約 5-15 mm の表面に堆積する綿状ススの中に、太さ 1 μm 程度のバンドルとして高密度、高純度で d-CNTs が含まれている (Fig. 1 (a))。これをエタノール中に分散させると、太いバンドルは太さ約 50 nm の比較的細いバンドルにまで簡単に分離する。このバンドルの長さはおおよそ 10 μm 程度である。

ここに含まれるほとんどの d-CNTs は層数が 10-20 層で、中心の空洞部分がなく密に詰まっている。そして最中心のチューブ直径は 0.4 nm の最小 CNTs に対応している (Fig. 1 (b))。最小 CNTs については、既にいくつかの報告がされている。Tang らはゼオライト ALPO<sub>4-5</sub> を用いてテンプレート法によっての細孔に効率よく 0.4 nm CNTs を作製している<sup>20-23)</sup>。また、安藤らのグループ

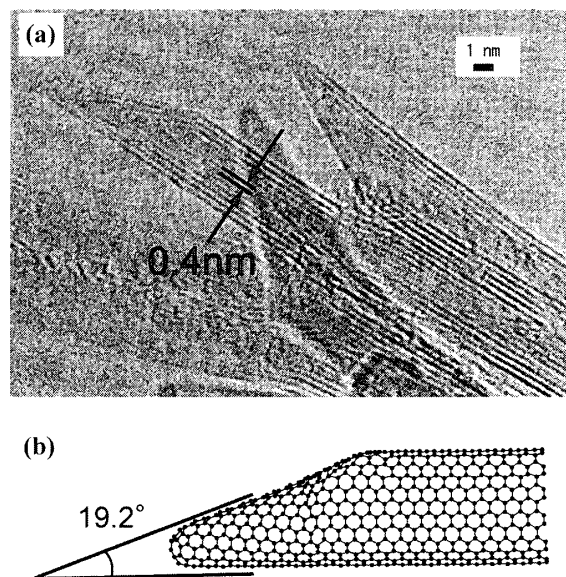


**Fig. 1** (a) A SEM image of a closely packed as-grown cotton-like deposit 5–15 mm from the center of the plasma flame. (b) A TEM image of the d-CNT bundles; the inset shows an isolated d-CNT including the smallest nanotube with a diameter of 0.4 nm.

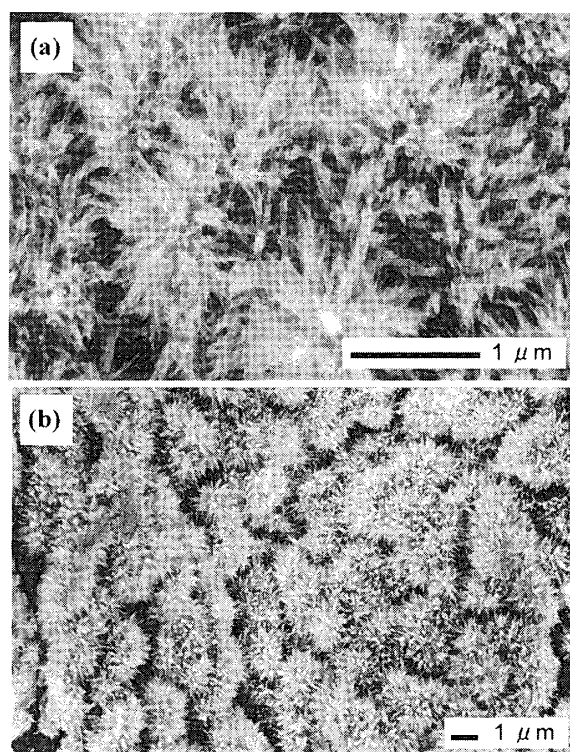
は、水素中のアーク放電によって作成した MWNTs の中に 0.4 nm CNTs を最中心にもつ MWNTs を発見している<sup>19, 24, 25</sup>。一方、本方法は最小直径の 0.4 nm CNTs を中心にもつ MWNTs, すなわち d-CNTs を極めて高収率で、選択的に大量合成することができる点で、新しい画期的方法と言える。

さらに、すべての d-CNTs の先端は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察で、約 20° の角度を持つコーン状の尖った構造をしていることがわかった (Fig. 2 (a)). CNTs の先端がこのような角度をもって閉じるためには、先端部に 5 つの五員環を含む 19.2° の角度をもつ構造しかありえない (Fig. 2 (b)). なぜ、この RF プラズマ法で、このような一定の角度をもつコーン状先端構造が、選択的に合成されるのかは未だ不明である。

一方、ロッド先端から 15–20 mm に堆積する硬い膜状のスス中には、比較的短い d-CNTs が含ま



**Fig. 2** (a) A TEM image of the edge of d-CNT. (b) A model structure of one layer of the d-CNT with a tip of 19.2°.



**Fig. 3** SEM images of (a) moss-like aggregates of short d-CNTs (enlarged SEM image of (b)), (b) deposit 15–20 mm from the center of the plasma flame.

れている。これらは互いに放射状に集合し、直径 1 μm 程度の一つの集合体を形成する (Fig. 3 (a)). 集合体の形状はカーボンナノホーン構造<sup>26)</sup>に似

ている点もあるが、ナノホーンのような完全な球状粒子構造ではなく、表面から放射状に成長している構造である。この集合体はさらに高密度で集合し、“こけ状の集合体”を形成する (Fig. 3 (b))。ここに含まれる 1 本の d-CNTs の長さは、およそ 1  $\mu\text{m}$ 、直径は 3–5 nm と見積もることができる。

この“こけ状集合体”を形成する d-CNTs もまた、中心まで密に詰まった構造であり、0.4 nm CNTs を最中心に有している。そして先端構造も、19.2° のコーン状構造となっている。

本プラズマ蒸発法で生成したナノチューブは、グラファイトロッド表面上に堆積するが、その堆積場所は RF プラズマのフレームの中にある。アーク放電法やレーザー蒸発法の場合、蒸発した炭素、そして生成した CNTs は蒸発点から急速に離れ、低温領域に移動してしまうが、本方法の場合、生成した CNTs は極めて長い時間、プラズマ中の高温領域にさらされることになる。しかも、成長のために供給される原料炭素は、ロッド先端から蒸発した炭素だけで、CNTs の成長に必要な炭素量より、過剰に供給されることはないと考えられる。CNTs 成長速度と原料炭素の供給速度の微妙なバランス、そして高温領域で長時間かけて徐々に成長することが、触媒金属がないにもかかわらず非常に高純度でアモルファスカーボンのような不純物の少ない d-CNTs が生成できる理由であろう。また、欠陥が少なく、結晶性、クオリティーの高いナノチューブに成長するのも、同様

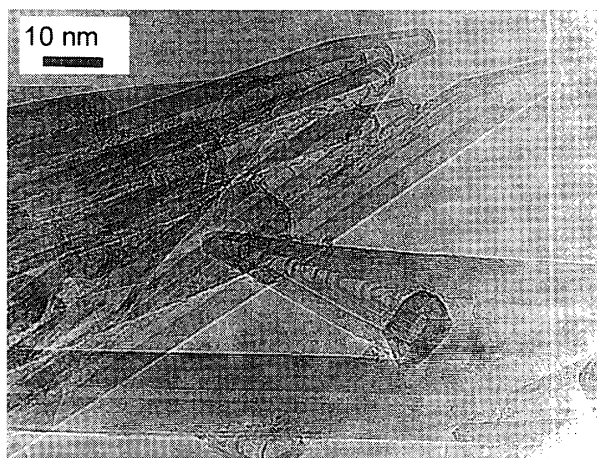


Fig. 4 A TEM image of hollow MWNTs formed by heat treatment of d-CNTs.

の理由からであると考えられる。

堆積場所によって生成物の形状が異なる点も、原料炭素の供給量の違いと温度の違いが原因であると考えられる。蒸発点であるグラファイトロッドの先端部が位置するプラズマの中心部は、およそ 6,000 K にまで達していると考えられる。一方プラズマ中心部から約 40 mm 外側では約 2,000 K であると思われる<sup>27)</sup>。また、蒸発した炭素はガスの流れに乗って下方に流されるため、炭素が先に到達する先端部に近いほど供給量が多いために、長い繊維状 d-CNTs が成長し、先端から遠ざかるほど炭素供給量は少なく、温度が低くなるために、あまり長くは成長できず比較的短い d-CNTs の集合体を形成するものと考えられる。

#### §4 熱処理による d-CNTs の構造変化

中心まで層が密に詰まった d-CNTs に加熱処理を施すと、中心に近い層は消失し、中空の MWNTs に構造を変化させる。Fig. 4 はアルゴン 1 気圧中、2400°C で 2 時間加熱処理をしたものである。中心部分のナノチューブ層が完全に消失し、アーク放電法、CVD 法などでよく生成する一般的な中空 MWNTs の構造に変化したことがわかる。また先端も鋭く尖ったコーン構造から、角のとれた構造に変化している。

この熱による構造変化のメカニズムに関しては不明な点が多いが、いくつかの特徴的な傾向があることが明らかとなってきた<sup>28)</sup>。熱処理温度の違いによる d-CNTs の内径分布の変化について調べてみると、約 2,200°C から分布に変化が生じる。徐々に温度を上げると共に中心部の層が消失し、内径が大きくなる。

そして 2,400°C 付近で内径分布は変化しなくなる。熱処理後、最も多く形成されるのが、内径約 3 nm の MWNTs である。内径が 3 nm 以下の MWNTs も形成されているがその量は少なく、また 3 nm より大きい内径をもつ MWNTs はまったく形成されない。このことから、細い CNTs の高温での安定性は直径 3 nm 付近に、何らかの閾値

を持つものと推測できる<sup>29)</sup>。

この他にも熱処理後のサンプル中には、いくつか興味深いナノ炭素構造体が形成する。たとえば、中空部分に形成される両端の閉じた短いナノチューブ(巨大フラーレン)や、2層カーボンナノチューブ(Double-wall Carbon Nanotubes ; DWNTs)などがある。RFプラズマの生成条件、あるいは熱処理条件をさらに詳細に調べ制御することで、このようなナノ炭素構造体やDWNTs, そしてSWNTsなども金属触媒なしで選択的に、高純度で生成できる可能性が期待できる。

## S5 まとめ

RFプラズマ法によるグラファイトの蒸発により、触媒金属なしで、高純度でMWNTsが生成できることを述べた。このMWNTsは中心まで層が密に詰まったd-CNTsであり、最中心に直径0.4 nmの最小ナノチューブに相当するものが多数含まれている。今後この試料を用いることにより、0.4 nmナノチューブを始めとする直径の細かいナノチューブの構造特性や、電気的特性の解明が進むことが期待できる。また、19.2°という鋭く尖ったコーン状の先端構造、そして密に詰まった構造で機械的強度も大きいことから、STM, AFMの探針などにも適しているかもしれない<sup>30)</sup>。以上のような課題はいくつかあるが、いずれにせよ、このような非常に特徴的な構造をもつd-CNTsが、選択的に成長するメカニズムの解明が最も重要な課題の一つであろう。

さらに、d-CNTsは熱処理によって中空MWNTsに変化する。この構造変化の特徴を生かして、d-CNTsの外径、層数、熱処理条件を厳密に制御することによりナノチューブの直径制御が可能になるかもしれない。RFプラズマ法d-CNTsは今後、ナノチューブの基礎、応用研究の両面で多くの興味、期待を含んでいる材料であると言えるだろう。

**謝辞** 本研究は科学技術振興事業団国際共同研究事業ナノチューブ状物質プロジェクト(2003年1月より基礎的研究発展推進事業)在籍中に、飯島

澄男教授、湯田坂雅子博士との共同研究により行われたものである。

## 〔参考文献〕

- 1) S. Iijima: *Nature*, **354** (1991) 56.
- 2) C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J.E. Fischer : *Nature*, **388** (1997) 756.
- 3) 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. Tománek, J.E. Fischer, and R.E. Smalley : *Science*, **273** (1996) 483.
- 4) W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao, and G. Wang : *Science*, **274** (1996) 1701.
- 5) Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, and P.N. Provencio : *Science*, **282** (1998) 1105.
- 6) S. Fan, M.G. Chapline, N.R. Franklin, T.W. Tombler, A.M. Cassel, and H. Dai : *Science*, **283** (1999) 512.
- 7) H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, and R.E. Smalley : *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471.
- 8) K. Mukhopadhyay, A. Koshio, T. Sugai, N. Tanaka, H. Shinohara, Z. Kónya, and J.B. Nagy : *Chem. Phys. Lett.*, **303** (1999) 117.
- 9) J.-F. Colomer, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo, I. Willems, Z. Kónya, A. Fonseca, Ch. Laurent, and J.B. Nagy : *Chem. Phys. Lett.*, **317** (2000) 83.
- 10) A.R. Harutyunyan, B.K. Pradhan, U.J. Kim, G. Chen, and P.C. Eklund : *Nano Lett.*, **2** (2002) 525.
- 11) B. Zheng, C. Lu, G. Gu, A. Makarovski, G. Finkelstein, and J. Liu : *Nano Lett.*, **2** (2002) 895.
- 12) C. Bower, W. Zhu, S. Jin, and O. Zhou : *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 830.
- 13) C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D. J. Werder, and S. Jin : *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2767.
- 14) N. Wang and B. D. Yao : *Appl. Phys. Lett.*, **78** (2001) 4028.
- 15) T. Hirao, K. Ito, H. Furuta, Y.K. Yap, T. Ikuno, S. Honda, Y. Mori, T. Sasaki, and K. Oura : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) L631.
- 16) G.W. Ho, A.T.S. Wee, J. Lin, W. and C. Tjiu : *Thin Solid Films*, **388** (2001) 73.
- 17) S. Sasaki, N. Kitagawa, N. Takada, and M. Nagatsu : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) 7399.
- 18) A. Koshio, M. Yudasaka, and S. Iijima : *Chem. Phys. Lett.*, **356** (2002) 595.
- 19) L.-C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, and S. Iijima : *Nature*, **408** (2000) 50.
- 20) Z.K. Tang and H.D. Sun, J. Wang : *Appl. Phys. Lett.*, **73** (1998) 2287.
- 21) H.D. Sun, Z.K. Tang, J. Chen, and G. Li : *Appl. Phys. A* **69** (1999) 381.
- 22) P. Launois, R. Moret, D.L. Bolloc'h, P.A. Albouy, Z.K. Tang, and G. Li : *J. Chen : Solid State Commun.*, **116** (2000) 99.
- 23) Z.K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X.X. Zhang, G.H. Wen, G.D. Li, J.N. Wang, C.T. Chan, and P. Sheng : *Science*, **292** (2001) 2462.
- 24) X. Zhao, M. Ohkohchi, M. Wang, S. Iijima, T. Ichihashi, and Y.

- Ando : Carbon, **35** (1997) 775.
- 25) X. Zhao and Y. Ando : Jpn. J. Appl. Phys., **37** (1998) 4846.
- 26) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, F. Kokai, and K. Takahashi : Chem. Phys. Lett., **309** (1999) 165.
- 27) M. Sakano, T. Watanabe, and M. Tanaka : J. Chem. Eng. Jpn., **32** (1999) 619.
- 28) A. Koshio, M. Yudasaka, and S. Iijima : Chem. Phys. Lett., to be submitted.
- 29) A. Maiti, C.J. Brabec, C.M. Roland and J. Bernholc : Phys. Rev. Lett., **73** (1994) 2468.
- 30) D.L. Carroll, P. Redlich, P.M. Ajayan, J.C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, and R. Car : Phys. Rev. Lett., **78** (1997) 2811.