

走査型アトムプローブによる グラファイトナノファイバーの分析

(金沢工大・化学系¹, NHK放送技術研究所²)

○谷口 昌宏¹、長谷川 優太¹、西川 治¹、後沢 瑞芳²

序 我々は走査型アトムプローブ(SAP)を用いて、種々の炭素材料を分析してきた。前回^[1]のカーボンナノチューブ(CNT)に続き、今回はCVD法で作製したグラファイトナノファイバー(GNF)の分析結果を報告する。GNFとはグラフェンシートがグラファイトと同様に積層したものであるが、*c*軸方向に顕著な成長を示すことが特徴である。GNFに対しては水素吸蔵材への応用、また、仕事関数の小さなことから電子源への応用が試みられている。SAPとは、アトムプローブ(AP)を元にした実験手法であり、高電界による電子のトンネル現象を試料表面で起こさせ、脱離してくるイオン種を一つ一つ質量分析する手法である。^[2]本研究でのAP、SAPによる質量分析では、試料の元素組成が得られることは勿論であるが、CNT試料と同様にGNF試料の場合も、ある領域の平均値ではなく、単一ファイバーについての情報であることが特徴である。

試料作製 GNF試料はRodriguezらの方法をもとにしたCVD法によって作製した。^[3]GNFは触媒粒子のディメンションに応じたサイズのグラフェンシートが顕著に積層したものであり、グラファイトのウィスカーとみなすことができる。SUS304線を電解研磨した針をCVD装置にマウントし、CO:H₂=1:1のガス雰囲気下600℃に保つと、SUS304自体を触媒としてCOの還元反応が進み、GNFが成長する。このGNF試料を自作のSAP装置にマウントしてアトムプローブ測定を行った。

AP測定 今回測定したGNF試料の場合、CVD法によるGNF成長のためには、下地となるSUS304線の先端半径がある程度大きい必要がある(約5μm)。一方、通常のAPでは高電界の発生を全面的に試料形状に負っているため、試料は極めて鋭い針状でなくてはならない(先端半径 $r < 0.1\mu\text{m}$)。しかし、SAPでは試料に対向した微小な引出電極により、電界を試料の突起部に局在化させるので、試料形状に対する要請を大幅に緩和することに成功している。今回、SAPによってGNF試料の電界電子放射特性、AP測定を問題なく行うことができた。

結果 試料に負の電圧を印加し、試料からの電界電子放射を測定したところ、GNF試料の仕事関数はCNTよりも大きいものの、タングステンに近い値を示した。ただし、この電子放射は空間分布の異方性が大きく、最も電界が強いはずの引出電極正面方向よりも斜め方向に放射密度が大きく観察された。

次に、試料に正の電圧を印加して試料先端から電界蒸発により生成したイオンを飛行時間法により質量分析した。通常の試料では、電界電子放射の起きる電界強度に対して10

倍程度の電界強度で電界蒸発することが多いが、GNF 試料では、5 倍程度で電界蒸発が進行した。これは GNF の結合にグラフェンシート内とシート間で大きな違いがあることを反映していると考えられる。分析を開始した初期には CO 由来の COH^+ をはじめとするイオンが主に検出され、CVD 反応の残留物であろうと考えられる。その後、GNF のグラフェンシートに由来すると思われる、質量数が 200 より大きい特徴的な質量数のイオンが選択的に生成、検出された。質量数 200 から 300 の領域には Fig. 1 の質量スペクトルに示すように 278amu に顕著なピークが見られた。Fig. 1 中の構造式は $\text{C}_{23}\text{H}_2^+$ に対応するイオンのモデルである。ここからグラフェンシートを再構成すると、規則的に炭素 6 員環が欠けたものができる。ただし、278amu のピークが高質量側にテーリングしていることから、飛行寿命 ($10\mu\text{s}$ オーダ) のスケールでみて、このクラスターが不安定であることが伺われる。そのため炭素の多環クラスターの安定度を検討中である。発表では二次元検出器を用いた SAP システムについても報告する予定である。

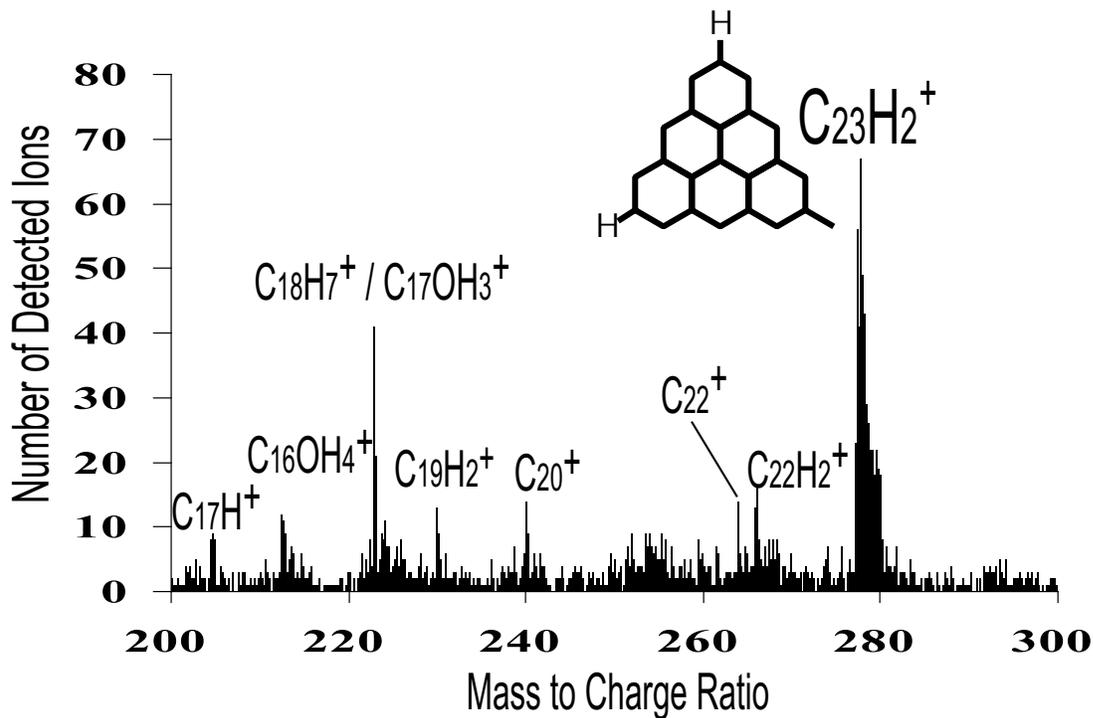


Fig. 1. Mass spectrum of GNF. Range of mass to charge ratio from 200 to 300 amu. The proposed structure of $\text{C}_{23}\text{H}_2^+$ is shown as the inset.

- [1] 分子構造総合討論会 2005(静岡) 3P129 「走査型アトムプローブによる CNT の分析」
(金工大・化学系) ○谷口, 西川, 最所, 長谷川
- [2] O. Nishikawa, M. Kimoto, M. Iwatsuki, and Y. Ishikawa, *J. Vac. Sci. Technol.*, **B13** (1995) 599.
- [3] N. M. Rodriguez, A. Chambers, and R. T. K. Baker, *Langmuir*, **11** (1995) 3862.