

走査型アトムプローブによるCNTの分析

(金沢工大・化学系)

○谷口 昌宏、西川 治、最所 新介、長谷川 優太

序 カーボンナノチューブ (CNT) は水素吸蔵材あるいは電界電子放射源として優れた特性を持つと期待されている。しかし、CNT 試料の合成方法が格段の進歩を遂げたにもかかわらず、評価方法は依然として電顕などによる構造観察が主流である。そのため、特性を大きく左右する、チューブのごく先端、表面の元素組成や構造の情報はまだ不足している。我々は前回¹⁾に引き続き、走査型アトムプローブ (SAP) を用いて CNT を分析した。SAP とは、アトムプローブ (AP) を発展させた装置・手法であり、高電界によって電子のトンネル現象を試料表面で起こさせ、イオン化して脱離した原子を一つ一つ質量分析する手法である。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 試料の場合、チューブ 1 本ないしは単一バンドルについての情報であることが特徴である。

方法 AP では高電界を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。それに対して、SAP では微小な引出電極を試料と別個に設けて接近させることによって電界を試料の突起部に集中させる。これによって SAP では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。我々の装置では走査型プローブ顕微鏡と同様なピエゾアクチュエータによって、試料と電極の相対位置が調節できるようになっている。引出電極の中央には直径 20 μm の開口があり、開口の正面にくるように試料の突起の位置を調節する。この操作は試料に負の電圧を印加し、試料からの電界電子放射を蛍光スクリーンで観察しながら行なう。この位置合わせが完了すると、電界電子放射電流のバイアス電圧依存性を測定することで、試料の仕事関数が評価できる。

次に、試料に正の電圧を印加すると、試料から突出した部位の原子・原子団が電子をトンネル現象で失ってイオン化し、電界に沿って脱離するので、飛行時間法により質量分析する。

今回、試料として用いた多層の CNT (MultiWall Carbon Nanotube, MWCNT)、単層の CNT (SingleWall Carbon Nanotube, SWCNT) は、どちらも企業で生産されたものである。いずれの試料も供給された状態のまま使用し、特に選別、分離の操作は行わなかった。これら試料は、電解研磨したタンゲステン針に銀ペーストを用いて固定し、自作の SAP 装置にマウントした。

1) 分子構造総合討論会 2003(京都) 1Pp110 「走査型アトムプローブによる炭素材料の分析：水素濃度」(金工大材料, 東大院工*) ○谷口, 村上, 渡邊, 西川, 葛巻*

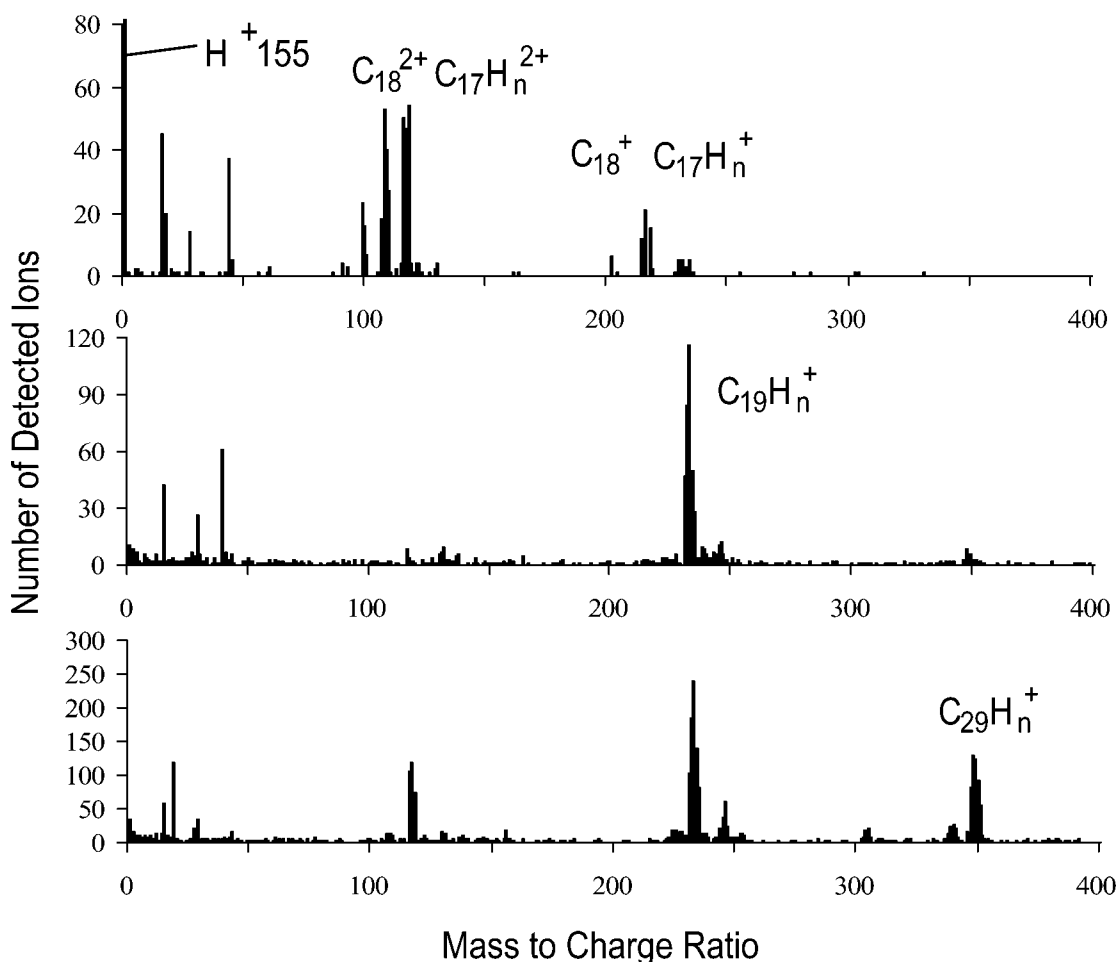


図1 同一ロットのMWCNTからの試料3点のマススペクトル

結果 非常に簡便な方法でチューブを集合体のまま固定したにも拘らず、いずれの試料も電界放射が低い印加電圧から観察され、質量分析を容易に行うことができた。これはCNTの長さ・アスペクト比が従来のものに比べ十分に大きいことを示している。

また、脱離するイオンのうち、質量分析されるのはスクリーン中央にあるプローブホールを通り抜けるものだけであるので、マススペクトルに現れるのは試料先端の10nmオーダーの非常に狭い領域から脱離したイオンに限られる。

図1は同一ロットのMWCNTを担持した試料3点についての質量スペクトルを比較したものである。3つのスペクトルの比較からは、マスピークの相対強度は全く異なるものの、検出された質量そのものは共通していることが分る。また、一つ一つの試料からはごく限られた種類のイオンがコンスタントに検出され、大半は炭素数が10以上の大きなクラスターであった。これらのことから、このMWCNT試料はチューブ一本一本が均一な構造であり、さらに試料全体の均一性も高いことが確かめられた。

クラスターが炭素原子だけで構成されておらず、水素原子が結合していることは過去の結果と一致していた。しかし、単独で検出される水素イオンはごく少なく、かつ、各マスピークがシャープであることなどから、今回測定した試料から脱離したクラスターは安定であることを示している。発表では、個々の質量スペクトルの詳細とフラーレンをCNTに担持した結果についても報告する。