

DEVELOPMENT OF NEW FOIL COMPOUNDED FROM CARBON NANOTUBE AND SPUTTER-DEPOSITION CARBON

Hiroo Hasebe[#], Hiroki Okuno, Hironori Kuboki, Isao Yamane, Hiroshi Imao, Nobuhisa Fukunishi, Masayuki Kase, Osamu Kamigaito

Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN

2-1 Hirosawa, Wako, Saitama 351-0198

Abstract

New Carbon-Nanotube-Sputter-Deposition-Carbon foils (CNT-SDC-foils) were developed and practically used for the U beam time at RIBF from October to December 2011. The lifetimes of these new foils were drastically extended and stable U beams with high intensity were successfully provided to the user. The lifetime of the CNT-SDC-foils were 2~5 C, which was 100 times longer than those of static C-foils ever used. The qualitative analysis of the CNT-SDC-foils clearly showed that the CNT structure and bundles were broken by beam irradiation. In addition, it was found that CNT bundles in a CNT-SDC-foil were grown after carbon deposition procedure. This structure was considered to be a reason that CNT-SDC-foils kept advantages of both of CNT and SDC foil.

カーボンナノチューブ・カーボン蒸着膜の開発

1. はじめに

理化学研究所 RI ビームファクトリー (RIBF)ではウラン (U)ビーム加速時に荷電変換膜として炭素膜 (C-foil)を 2 箇所で使用している。厚さはそれぞれ $0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $17\sim 19 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ である。新入射器の導入等により U ビーム量は年々増大し、これまで使用されてきた固定型 C-foil はビーム照射による劣化が激しく、安定したビームを長時間供給することが難しくなってきた。特に 1 つ目の C-foil は照射されるビーム量も多く、寿命の問題が深刻であった。大面積の C-foil を回転させてビーム照射することで長寿命化を図るため、2006 年より回転円筒ストリッパ装置 (回転ストリッパ)^[1]を用いた炭素薄膜の開発を行ってきた^[2-4]。2010 年に 1) 回転膜の内径を 100mm から 80mm にサイズダウン、2) モータ部分を改造しシリンダーの回転数を高速回転(100 rpm)から低速回転(0.05 rpm)へ変更、3) 単層のポリマーコーティング炭素膜 (PCC-foil) を貼付、という改良を加え、U ビーム照射試験を行った。しかし、ビーム照射による膜の変形を抑えるため、事前に PCC-foil にストロボ光を照射し皺を生成する必要があり、厚さの不均一性が生じてしまったため、炭素膜通過後のビームエネルギーと通過効率が回転周期に伴って大きく変動してしまうという問題が生じ、実験に使用出来るには至らなかった^[4]。厚さが一方で、ビーム照射による変形に強い大面積 C-foil を開発することは急務であったが行き詰まっていた。

2. CNT-foil の照射試験

2009 年 11 月、U ビームを用いて各種の固定型炭素膜の寿命と荷電分布を測定した。その中にカーボンナノチューブ (Carbon Nanotube, CNT)^[5]があった。

通常 $E=11 \text{ MeV/nucleon}$ の $^{238}\text{U}^{35+}$ ビームが厚さ $0.3 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の C-foil による荷電変換後の平均価数は 71+であり、 $0.22 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の C-foil では 69+であった^[6]。CNT-foil $0.25 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ で得られた平均価数は 66+となり、一般的な C-foil と比べると低いことがわかった。しかし寿命測定を終え、再び価数分布を測定すると平均 69+へと変化していた。CNT-foil にビームを一定時間(このときは $1.8 \text{ e}\mu\text{A}$ 、1 時間)照射すると $0.22 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の C-foil と同等になることが判明した。興味深い結果が得られはしたが、寿命は一般に販売されている C-foil と比べて同等であったため、CNT-foil は長寿命荷電変換膜として使用出来るとは評価しなかった。

CNT-foil の U ビームが照射された部分は色、光の反射具合などの表面状態が変化していたため、ラマン分光で分析を行った。図 1 に測定結果を示す。ビーム非照射部は典型的な CNT のスペクトルであったのに対し、ビーム照射により変質した部分は際立ったピークが無くなりブロードなスペクトルとなった。このスペクトルはグラフェン片を積層させて作られた厚さ約 $0.4 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の膜のスペクトルと

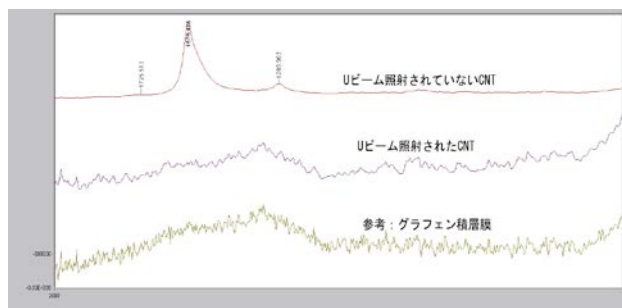


図 1: ラマンスペクトル (上: U ビーム非照射部の CNT-foil、中: ビーム照射部の CNT-foil、グラフェン積層 foil)

[#] hasebe@riken.jp

酷似していた。この結果より CNT-foil は U ビーム照射に伴い結晶構造が無くなり、徐々にアモルファスな炭素へ変質したと考察された。

3. 回転ストリッパー用 CNT-SDC-foil の製作

大面積の炭素膜を製作するにあたり、1) $0.3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の C-foil は機械的強度が足りず、脆い為に大面積にするのは困難、2) $0.3\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ の CNT-foil では価数が低く、価数を上げるために膜厚を厚くすると通過後のビームエネルギーが下がりすぎる、3) CNT-foil は加速可能な価数が得られるまでに時間を要する、といった多くの問題点を解決するため、CNT-foil に炭素をスパッタ蒸着し (Sputter-Deposition Carbon, SDC) ^[4]、加速可能な価数を得られるよう膜厚を最適化する製法を考案し、試作した。

内径 80 mm のフォルダーに CNT (シート状: $0.25\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) をカーボン接着剤^[7]で貼り付け、その後 SDC ($0.05\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) を CNT の両側にカバーし、全体の厚さが $0.35\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ となるように作製した (CNT-SDC-foil)。新作したその膜は、CNT のしなやかな機械的強度を失わなかった。

2011 年 6 月、試作した新 CNT-SDC-foil を用いた回転ストリッパーの U ビーム照射試験を行った。照射されたビーム電流は約 $1\text{e}\mu\text{A}$ 。回転数は 0.05 rpm とした。約 40 時間照射しても膜にダメージは



図 2：内径 80mm アルミニウムのフォルダーに貼り付けられた新 CNT-SDC-foil。U ビーム約 40 時間照射後の写真、ダメージは見られない。

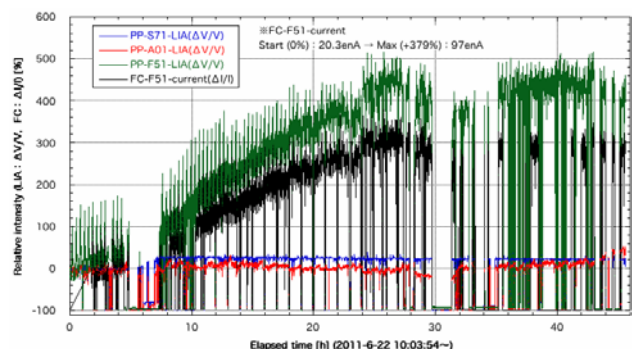


図 3：CNT-SDC-foil をビームが通過する前後で計測したビーム強度。約 24 時間で 71+ は約 5 倍に増え一定となりふらつきが減少。

見当たらなかった (図 2)。総照射電荷量は 140mC だった (SDC-foil 固定膜は $20\sim 40\text{mC}$ で寿命を迎える^[4])。照射試験中のビーム量の経時変化は非接触のフェーズプローブ (Phase Probe, PP) で測定し、図 3 はその測定結果である。CNT-SDC-foil 通過後の価数は 71+ に設定した。PP は CNT-SDC-foil の上流 (S71: 青、A01: 赤) と下流 (F51: 緑) に設置されているものを使用し、最下流のファラデーカップ (F51: 黒) で読み出される電流値の変化と共に測定した。CNT-SDC-foil 下流で得られる 71+ のビーム量は徐々に増え、約 24 時間で 5 倍に高止まり、ビーム強度のふらつきも約 10% に減少した。

4. 実践投入と結果

2011 年 10 月から 12 月の約 2 ヶ月間のマシンタイム (MT) で CNT-SDC-foil を実際に投入した。CNT-SDC-foil に照射された U^{35+} ビームは最大約 $10\text{e}\mu\text{A}$ であった。回転数は 0.05 rpm とした。図 4 は U^{35+} ビーム ($6\sim 7\text{e}\mu\text{A}$) が照射され、光輝く様子の写真である。ビームサイズは高さ約 5 mm、幅約 10 mm の楕円形であった。図 5 はビーム照射開始直後と照射終了時の荷電分布である。平均価数は約 65+ から約 71+ にシフトしていた。6 月のテスト時では価数の変化が終了するまでに約 24 時間かかったが、今回はビーム量を最大 $3\text{e}\mu\text{A}$ に設定してトリートメント (事前照射) を行ったため、約 9 時間で価数のシフトは完了した。MT 期間中に使用した新 CNT-SDC-foil の枚数は 7 枚、寿命が測定できたのはその

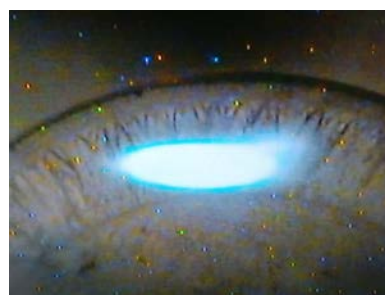


図 4：U ビームが照射され光る CNT-SDC-foil。ビームサイズは約 5mm x 10mm の楕円形。

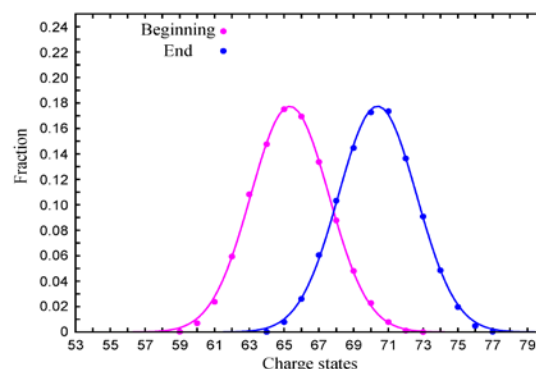


図 5：ビーム照射直後 (ピンク) と使用終了時 (青) の CNT-SDC-foil の荷電分布。65+ → 71+ に変化。

うち 6 枚だった。図 6 は使用した CNT-SDC-foil の使用前の写真 (1 枚)と使用後の写真 (7 枚)である。写真には照射された総電荷量が数値 (C)で示されている。1 枚目は照射量 1.38 C でまだ使える状態で交換した。2 枚目は 6 月のテストで使った膜を再利用した。3、4、6、7 枚目は大きな破れが発生したが穴の位置でビームを停止して使用を続行した。7 枚

目は少ないビーム量での調整時に使用した時間が長く、総電荷量は測定不可能だった。総じて、新 CNT-SDC-foil の寿命は 2~5 C だった。膜厚の位置依存性を調べるため、回転中の CNT-SDC-foil 通過後のビームの飛行時間 (TOF)を 12 点において測定した結果、膜厚は $0.35 \text{ mg} \cdot \text{cm}^{-2} \pm 2.5\%$ であった。

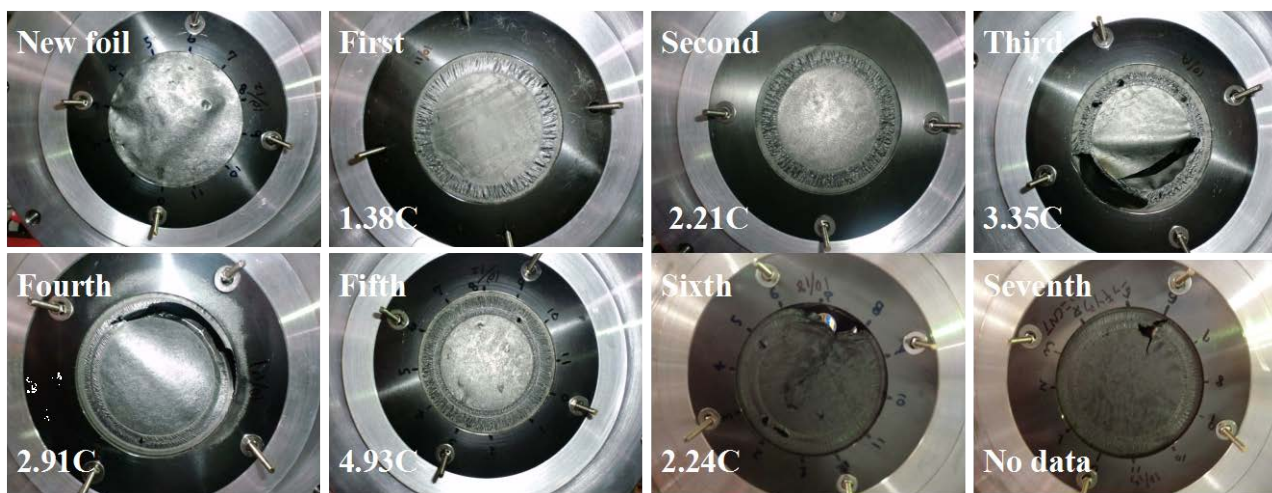


図 6 : CNT-SDC-foil の MT 使用後の写真。左上は使用前。合計 7 枚使用。図中の数値は照射総電荷量。

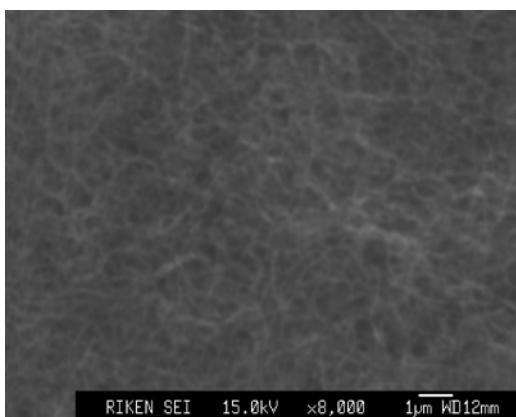


図 7 : SDC カバー前の CNT-foil

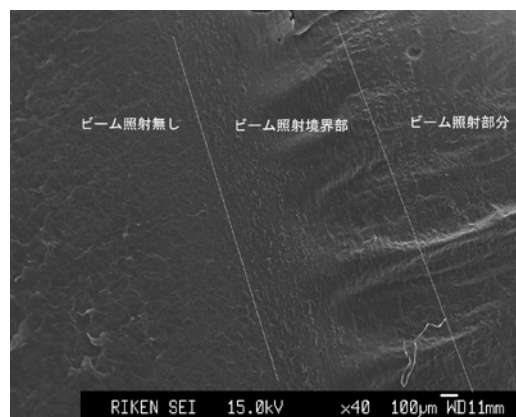


図 9 : MT で使用した CNT-SDC-foil

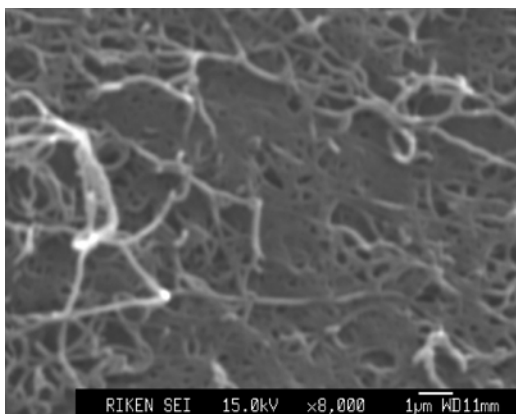


図 8 : CNT-SDC-foil

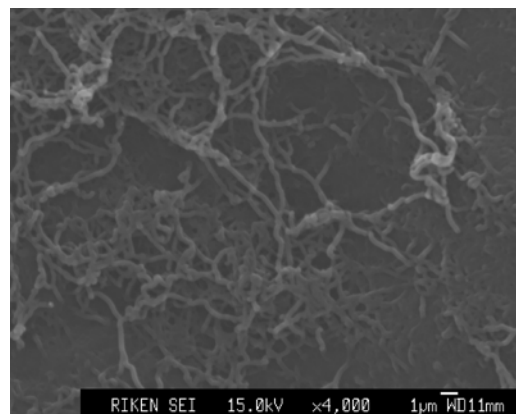


図 10 : MT で使用した CNT-SDC-foil の非照射部

5. CNT-SDC-foil の SEM 表面観察

SDC を CNT にカバーすることによる foil の表面状態の変化を電子顕微鏡 (SEM) で観察した。SDC カバー前の CNT は 100 nm 弱のバンドル (CNT の束) であるのが観察されるが (図 7)、SDC でカバーすると約 300 nm のバンドルに成長し、所々完全に SDC で覆われた平坦な部分も観察できた (図 8)。

使用後の CNT-SDC-foil も SEM で観察した (照射後の CNT-SDC-foil は放射化し放射線管理区域より持ち出し可能となるまでに数ヶ月を要した)。図 9 は CNT-SDC-foil のビーム非照射部分と照射/非照射の境界部分、照射部分の 3 箇所が含まれている、低倍率 (40 倍) の画像である。照射/非照射境界部分には引っ張られたかのような皺が発生している。図 10 はビーム非照射部分の 4000 倍の画像である。図 8 と同様、SDC によって太ったバンドルと所々に平面が見られる。図 11 はビーム照射/非照射の境界部分の 4000 倍の画像である。高倍率でも低倍率の画像と同様に、引っ張られるように湾曲し、バンドルが融けるように変形していく様子が見られる。図 12 はビーム照射部の 4000 倍の画像である。バンドルはまったく観察されず融けたようだ。大きな凸凹も発生しており、わずかに白っぽい点も観察された。本測定では表面状態のみの観察であるが、非照射箇所内部は CNT の構造が保たれており、ビームが照射されると表面も内部もバンドルが崩れ CNT の構造がなくなり、密度が増しアモルファスとなると推測される。

6. CNT-SDC-foil の EPMA 定性分析

SEM で観察した CNT-SDC-foil を電子線マイクロアナライザ (EPMA) で定性分析を行った。表 1 の A は図 10 のビーム非照射部、B と C は図 12 のビーム照射部で、B はその大部分の箇所、C は白く点状に析出した箇所である。数値は Mass (%) で表される。

表 1: CNT-SDC-foil のビーム非照射部 (A) とビーム照射部 (B、C) の EPMA 定性分析結果。数値は Mass%

元素	A	B	C
炭素 (C)	105.9	90.6	91.4
酸素 (O)	13.6	ND	11.5
ケイ素 (Si)	1.7	4.7	8.1
硫黄 (S)	0.7	ND	ND
鉄 (Fe)	2.8	2.5	5.7

どの部位も主成分は炭素であるが、ビームの照射によって値が低下している。これは CNT の構造が壊れ他の構造となった事により低下したと思われる。ビーム非照射部分では硫黄が観測されたがビーム照

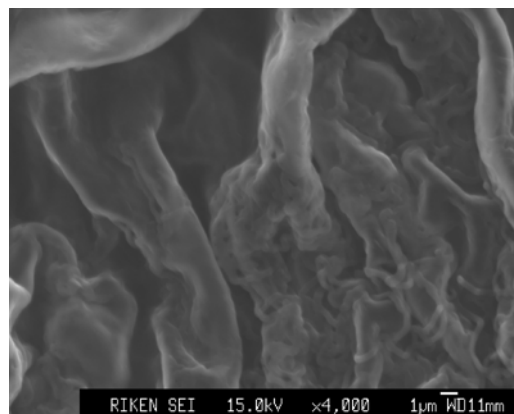


図 11: MT で使用した CNT-SDC-foil のビームの照射/非照射の境界部

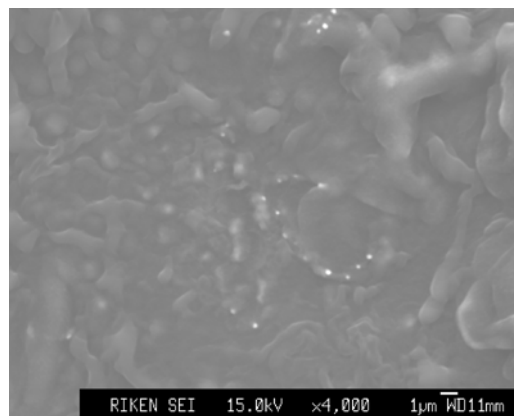


図 12: MT で使用した CNT-SDC-foil の照射部

射部からは観察されなかった。これは、ビームによる熱で蒸発したと思われる。ビーム非照射部よりもビーム照射部のケイ素や鉄が増えているのは、SDC の部分と CNT が混じり合った為内部の CNT の成分が表面に析出した為と思われる。また、白い点状に見える部分ではケイ素や鉄はさらに多くなる。これは不純物が移動し集中したためと考えられる。寄せ集まった不純物は大気に触れて酸素と結びつき酸化物となったため酸素が定性されたと思われる。

7. まとめ

CNT 本来の機械的強度を失わず、SDC の高密度炭素構造を併せ持った CNT-SDC-foil を完成させることができた。詳細な分析をする事により、U ビームが照射されると CNT-SDC-foil の CNT の構造は壊れアモルファスな炭素に変化する事を明らかにした。固定型 SDC-foil では 0.2~0.4 mC であった寿命が CNT-SDC-foil を用いた回転ストリッパーでは 2~5 C (膜交換サイクルは 4~5 日) と約 100 倍の長寿命となり、RIBF の大強度 U ビームの供給に大きく貢献した。製作に使用した CNT-foil はすでに製造を中止しており現在は手に入れることが出来ない。他の会社も CNT 生産から撤退する例が多く、CNT-SDC-

foil の品質向上 (CNT の膜厚分布向上や CNT と SDC の最適な厚み配分等) の研究開発は容易には出来ない状況である。U ビーム用長寿命大面積回転炭素膜開発のキーワードが判明しつつあったのだが非常に残念だ。今年この膜と置き換わる予定の He ガスストリッパーの成功を祈る。

8. 謝辞

本研究における SEM 画像、EPMA による定性分析は理化学研究所ケミカルバイオロジー研究基盤施設バイオ解析チームの渡邊剛氏の協力を得て測定したものであり、多くのご助言を頂きました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- [1] H. Ryuto, H. Hasebe, N. Fukunishi, S. Yokouchi, A. Goto, M. Kase, and Y. Yano: Nucl. Instr. and Meth. **A 569**, 697 (2006).
- [2] H. Hasebe, H. Ryuto, N. Fukunishi, A. Goto, M. Kase, and Y. Yano: Nucl. Instr. and Meth. **A 590**, 13 (2008).
- [3] H. Hasebe, H. Okuno, H. Kuboki, H. Ryuto, N. Fukunishi, O. Kamigaito, A. Goto, M. Kase, and Y. Yano: Nucl. Instr. and Meth. **A 613**, 453-456 (2010).
- [4] H. Hasebe, H. Kuboki, H. Okuno, N. Fukunishi, O. Kamigaito, H. Imao, A. Goto, and M. Kase: Nucl. Instr. and Meth. **A 655** (2011) 57.
- [5] Single wall carbon nano tube (SWCNT) by NIKKISO co., LTD. URL: < <http://www.nikkiso.com> >
- [6] H. Ryuto, H. Hasebe, S. Yokouchi, N. Fukunishi, A. Goto, M. Kase, and Y. Yano, in Proceedings of the 18th International Conference on Cyclotrons and Their Applications, (Giardini Naxos, Italy, 2007), p. 314.
- [7] ST-201 by NISSHINBO Chemical Inc. URL: < <http://www.nisshinbo-chem.co.jp/> >
- [8] R. Koyama, M. Fujimaki, N. Fukunishi, A. Goto, M. Hemmi, M. Kase, N. Sakamoto, K. Suda, T. Watanabe, K. Yamada, and O. Kamigaito, Proceedings of the 19th International Conference on Cyclotrons and their Applications, Lanchou, China, Sep. 6-10, p.245 (2010).