

ナノダイヤモンドから成長したカーボンナノチューブの径分布と その成長駆動力依存性

Analysis on diameter distribution of carbon nanotubes grown from nanodiamond

阪大院・工¹, 日本化薬(株)², [○]小亀平章¹, 藤本一輝¹, 有福達治², 清柳典子², 小林慶裕¹
Osaka Univ.¹, Nippon Kayaku², [○]H. Kokame¹, K. Fujimoto¹, T. Arifuku², N. Kiyoyanagi², Y. Kobayashi¹
E-mail: kokame@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】ナノダイヤモンドを核とした化学気相成長(CVD)法により金属不純物を全く含まない単層カーボンナノチューブ(SWCNT)の合成が可能である[1]。得られたSWCNT薄膜を透明伝導膜や電極材料として応用するには、成長したSWCNTの径分布や長さ・密度の制御が重要となる。これまで我々は、ナノダイヤモンドからのSWCNT成長において、初期段階と定常成長段階での成長駆動力(原料ガスの組成や分圧)を独立に最適化することにより、成長するSWCNTの密度や長さを制御できることを示してきた[2]。さらにナノダイヤモンド核からのSWCNT成長では、金属触媒の場合に顕著となるオストワルドライビング効果による成長核サイズの不均一化が抑制され、CNT径制御性の向上が期待される。そこで本研究では、成長途中の成長駆動力切り替えがSWCNT径分布に及ぼす影響について検証した結果を報告する。

【実験】熱酸化Si基板上にナノダイヤモンド分散液(日本化薬製)をスピンコート法や滴下法で分散し、ナノダイヤモンドを担持した。SWCNTはアセチレンやエタノールを炭素源ガスとした化学気相成長(CVD)法を用いて成長した[1,2]。成長プロセス途中で成長ガス中の炭素源ガス分圧(アセチレン 250 Pa→50 Pa)や組成(アセチレン:エタノール=9:1→0:10)を切り替え、成長期段階よりも定常成長段階での成長駆動力を低減させた。得られた試料をラマン分光法(励起波長:633, 785 nm)で評価した。

【結果と考察】成長途中でアセチレン分圧を切り替えて成長したSWCNTから得られたラマンスペクトル(励起波長 633 nm)を圧力一定の場合と対比させてFig.1に示す。成長開始2分後にアセチレン分圧を250 Paから50 Paに変移した場合にも250 Pa一定の場合と同様のRBM信号が観測されている。この傾向は785 nm励起の場合でも共通していた。すなわち、成長初期のアセチレン分圧を250 Paとした場合、その後の分圧変移の有無にかかわらず、同様のSWCNT径分布が得られている。これは、CNT前駆体であるキャップ構造が形成される成長初期段階で径分布が決定されるというこれまで提唱してきた成長モデル[2]の妥当性を示している。一方、50 Pa一定で成長した場合、150 cm⁻¹以下にRBM信号を与える比較的太いSWCNTの成長が顕著となる。これは、比較的大きなナノダイヤモンド粒子表面において、成長駆動力が高い場合にはグラファイト殻が厚く形成してCNT成長核としての機能が失活するのに対して、成長駆動力が低い場合には適度にsp²カーボン層が形成してCNT成長が可能となるためと考えられる。

炭素源ガスの組成(アセチレン:エタノール比)により成長駆動力を変移した場合の結果をFig.2に示す。分圧変移の場合と同様の傾向、すなわち、径分布は成長初期段階で決定していることや低成長駆動力一定の場合に比較的太いSWCNTも成長することが観測されている。それに加えて、280 cm⁻¹付近にRBM信号を与える比較的細いSWCNTは、成長初期段階で高い成長駆動力とした場合には顕著に成長しているが、低成長駆動力一定の場合にはほとんど成長が見られない。これは、Fig.1よりもさらに成長駆動力が低い場合に、比較的小さなナノダイヤモンド表面では駆動力が不十分でCNT前駆体が形成しないためと考えられる。

以上の結果から、炭素の表面拡散が支配的なVSSS機構によるナノダイヤモンドからのSWCNT成長[1]においても、VLS機構による金属触媒からの場合と同様に、SWCNTの径分布は成長駆動力という描像で統一的に理解できることが明らかとなった。

[1] D. Takagi, Y. Kobayashi and Y. Homma, JACS **131**(2009)6922. [2] 藤本他、秋季第74回応用物理学会学術講演会,13p-C1-21 (2012年9月、愛媛)、第39回炭素材料学会年会,2A13 (2012年11月、長野)

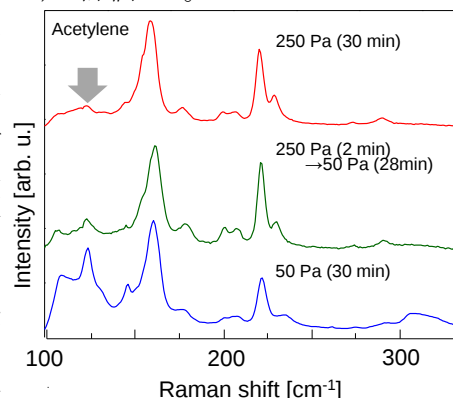


Fig.1: Raman spectra from samples grown using acetylene with various partial pressures

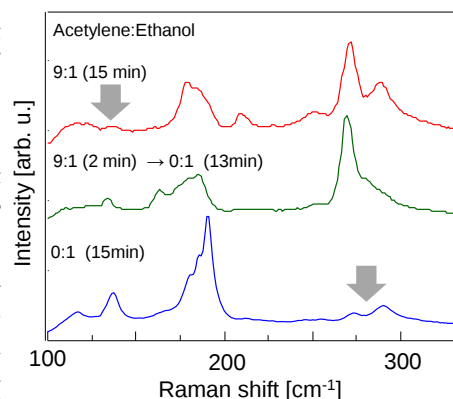


Fig.2: Raman spectra from samples grown using mixture of acetylene and ethanol