

ナノダイヤモンドからのカーボンナノチューブ成長における 成長核粒子径とCNT径の相関解析

Analysis on relation of diameters between ND and CNT after CNT growth from ND

阪大院工¹, 日本化薬(株)², ○林 明生¹, 椎名 諒¹, 有福 達治², 清柳 典子², 小林 慶裕¹
Osaka Univ.¹, Nippon Kayaku², ○A. Hayashi¹, R. Shiina¹, M. Arifuku², N. Kiyoyanagi², Y. Kobayashi¹,
E-mail: hayashia55@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】ナノダイヤモンド(ND)を成長核とした化学気相成長(CVD)法により、金属不純物を含まない単層カーボンナノチューブ(CNT)の合成が可能である[1]。NDは、通常のCVD成長で用いられる金属触媒粒子とは異なり、成長条件での炭素の溶解度は極めて低く、炭素源ガスの分解促進作用も有していない。そのため、CNT成長が可能な成長条件の範囲は極めて狭く、しかもNDの表面状態や径分布に強く依存する。これまで研究では、十分な量のCNTを合成するためには、200層程度の厚いND層を用いてNDの径分布をブロードにすることが必要であった。しかし、ごく一部のNDがCNT成長に寄与するのみで、成長効率は極めて低かった。さらにCNT成長後の表面には成長に寄与していないNDが多数残留しているため、原子間力顕微鏡(AFM)観察などによりNDとそれから成長したCNTの構造の相関を解析することは困難であった。本発表では、成長条件を見直すことにより数層のNDからCNTを合成し、得られた試料のAFM像の詳細な解析からCNT成長挙動を解析した結果を報告する。

【実験】熱酸化Si基板上に高純度ND分散液(日本化薬製)を所定量滴下し、自然乾燥することにより、層数を1層から200層の範囲で制御したND層を坦持した。CVD法を用いたCNT成長において、大気中加熱による前処理条件や、成長ガスであるエタノールの流量・分圧を最適化した[2]。これにより1層のNDからのCNT成長が可能となった。単層CNTの成長はラマンスペクトルにおけるRBM信号により確認した。得られた試料の表面形状をAFM観察し、成長したCNTとND核の直径の相関を解析した。

【結果】エタノール分圧5 Paで1層のNDから成長した試料のAFM像をFig.1に示す。従来条件の200層の場合とは異なり、基板表面上のND粒子やそこから成長したCNTが明瞭に観察されている。断面図に示すように、AFM像の高さからCNT成長に寄与したNDと成長していないNDを分別して、それぞれのサイズを解析することが可能である。またこの図から、成長核となったND径よりもそこから成長したCNTの径は細いことがわかる。同様の解析を多くの試料について行った結果をFig.2にまとめて示す。Fig.1で見られたND径>CNT径という傾向は他の成長核やエタノール分圧250 Paの場合でも同様であった。さらに、成長に寄与しないNDとの相違を検証するために、径分布を解析した結果をFig.3に示す。エタノール分圧が5 Pa, 250 Paのいずれの場合にも、成長に寄与していないNDの径分布は成長前の径分布と一致する。それに対し、成長核となったNDの径分布は著しく大きな方向にシフトしている。この結果は、金属触媒粒子の場合、すなわち成長核径~CNT径で、成長ガス圧が過剰の場合はCNT成長の有無にかかわらずグラファイト殻が形成して成長核サイズが拡大する挙動とは全く異なり、特異な現象である。特定の表面状態をもつNDのみでグラファイト殻の形成やそれに引き続くCNTキャップ構造形成・CNT成長が進行するためと考えられる。NDからの高効率CNT成長には、ND表面状態の制御法の必要性が明らかとなった。

[1] D. Takagi, Y. Kobayashi and Y. Homma, JACS **131**(2009)6922

[2] 椎名他、第47回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム(2014年9月、名古屋) 3P-10

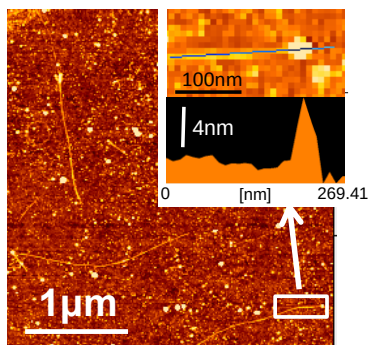


Fig.1 AFM image of CNTs grown from monolayer ND

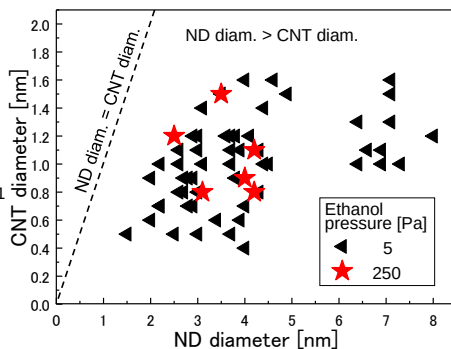


Fig.2 Correlation between CNT diameter and ND diameter activated for CNT growth

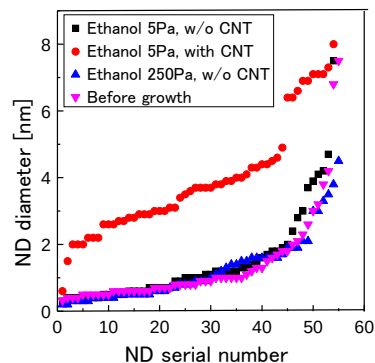


Fig.3 Size distribution of ND particles evaluated from AFM