

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水添加効果

Effect of water addition to carbon nanotube growth from nanodiamond

阪大院工¹, 日本化薬(株)² ○大畑 惇貴¹, 林 明生¹, 有福 達治², 清柳 典子², 小林 慶裕¹
Osaka Univ.¹, Nippon Kayaku², ○A. Ohata¹, A. Hayashi¹, M. Arifuku², N. Kiyoyanagi², Y. Kobayashi¹,
E-mail: ohata@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】ナノダイヤモンド(ND)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(CNT)を合成できる[1]。固体成長核であるNDでは、溶解した炭素の析出でCNT成長が進行する金属触媒と異なり、炭素の表面拡散が成長を支配し、許容される成長条件の範囲が著しく狭い。CNT前駆体(先端のキャップ構造)とCNTでは歪エネルギーが異なり、プロセス途中で成長駆動力(炭素の化学ポテンシャル)が変化する[2]ため、成長効率は低くなる。キャップ構造形成に適切な成長駆動力はCNT壁面形成時には歪エネルギーの減少により過剰となり、成長核が失活するためである。この課題を解決するアプローチとして、CNT成長条件を初期段階と定常成長段階で別々に最適化し、成長効率を制御できることを示してきた[3]。本研究では、成長駆動力の制御性をさらに向上するため、エッチング作用を持つ水の添加がCNT成長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基板上に所定層数(5~200層)の高純度ナノダイヤモンド(日本化薬製)を担持した。CNTはArで希釈したアセチレン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。成長開始から一定量の水(0、75、200、277、320 ppm)を添加した場合と、成長途中で水を添加した場合について得られた試料をラマン分光法(励起波長:633 nm, 785 nm)で評価した。

【結果と考察】様々な条件でCNT成長した試料から得られたRBM領域のラマンスペクトル(5点を平均化)をFig. 1に示す。水添加なしの場合と成長途中で水を1250 ppm添加した場合とで同様のRBMピーク分布が観測されている。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成長モデル[3]の妥当性を示している。一方、成長開始から水添加すると、添加量75、200 ppmでは径分布に大きな変化は見られないが、277 ppmに増加すると150 cm⁻¹以下の比較的太いCNTからのRBM信号強度が増大する。しかし、炭素源ガス分圧を変えた場合[3]と比べて径分布の変化は顕著ではない。またこれらの試料においてDバンド/Gバンド強度比はほぼ一定であった。さらに水添加量を増加して320 ppmとすると、CNT成長は確認できなくなった。これらの結果は、水添加によりCNT成長駆動力が減少していき、ついには核形成が起こらなくなることを示す。ただし、水のエッチング作用が成長初期のキャップ形成過程で成長駆動力に与える効果は炭素源ガス分圧によるものとはメカニズムが異なる。すなわち、炭素源ガス分圧調整ではND表面がグラファイト殻で覆われることによって大きなNDからの成長が抑制されるのに対して、水添加の場合にはキャップ構造形成やND表面への炭素成長種の吸着が阻害される。水によるエッチング効果は歪みの小さなCNT壁に対してはほとんど作用しない。以上の結果から、水添加量の精密な制御を炭素源ガス分圧調整と組み合わせ、様々な径を持つNDでのキャップ構造形成と失活抑制を両立させることにより、極めて高効率に長尺CNTが生成する可能性が明らかとなった。

謝辞: 本研究の一部は科研費の助成を受けて実施しました。

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

[2] P. Vinten, et al, J. Phys. Chem. C, **117** (2013) 3527

[3] 藤本 他、第74回応用物理学学術講演会, 13p-C1-21 (2012年9月、愛媛)、林 他、第62回応用物理学春季学術講演会, 12a-D6-6 (2015年3月、神奈川)

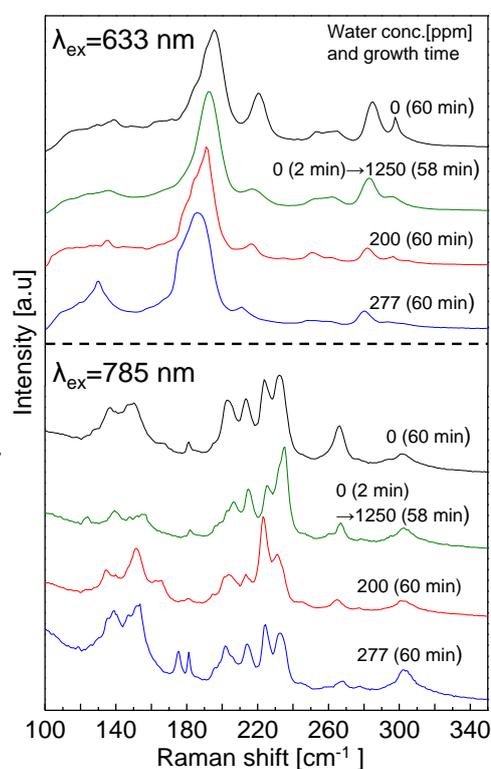


Fig1: Raman spectra in RBM region observed from samples grown using mixture of acetylene and water