

# 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 密度・長さに及ぼす成長駆動力の効果

Effect of growth driving force in CVD process on density and length of carbon nanotubes grown from nanodiamonds

○林 明生<sup>1</sup>, 有福 達治<sup>2</sup>, 清柳 典子<sup>2</sup>, 小林 慶裕<sup>1</sup>(1. 阪大院工, 2. 日本化薬(株))

○A. Hayashi<sup>1</sup>, M. Arifuku<sup>2</sup>, N. Kiyoyanagi<sup>2</sup>, Y. Kobayashi<sup>1</sup>, (1. Osaka Univ., 2. Nippon Kayaku.)

E-mail: hayashia55@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を用いたCNT成長では、金属触媒と比べ、成長効率は低く、CNT成長する気相条件の範囲が著しく狭い。これはCNTの前駆体(キャップ構造)とCNTでは曲率による歪エネルギーが異なり、成長途中でCNT生成の駆動力(炭素の化学ポテンシャル)が変化することに起因する[2]。成長駆動力がキャップ構造形成段階では適切であっても、CNT成長時には歪エネルギー減少のため過剰になり、成長核が失活するためである。これまで我々は、CNT初期段階と定常成長段階での成長駆動力調節によりCNT成長効率が向上することを示してきた[3]。さらに、極めて薄いND層からの孤立CNT成長条件を見出し、成長CNTの詳細な構造評価を可能にしてきた[4]。本研究では、これらの結果を踏まえ、孤立CNT成長条件の範囲で成長の初期段階と定常段階での炭素源ガス分圧を調整し、それによる成長駆動力制御がCNT密度・長さを与える効果を検証した結果を報告する。

【実験】CNT配向成長のため、大気中1000℃で水晶基板の熱処理を行った。水晶基板上に高純度ND分散液(日本化薬製)を所定量滴下・乾燥することにより所定の層数のND層を担持した。CVD法で成長ガスにエタノールを用いて水晶基板上のNDからCNTを配向成長させた。成長後のCNTをSEMおよびAFMで観察し、それぞれの成長条件におけるCNT成長密度(核形成頻度)とCNT長を評価した。

【結果と考察】エタノールを用いてNDから成長した試料のSEM像をFig.1に示す。エタノール分圧が(a) 100 Paで一定の場合と(b)成長中に100 Paから5 Paに切り替えた場合を比較すると、成長密度は同程度であるのに対し、長さは分圧切り替えの場合に長くなる傾向が観測された。CNT長分布を解析した結果をFig. 2に示す。分圧一定条件では10 μm以下の短いCNTが多いのに対し、分圧切り替えの場合では10 μm以上のCNTも数多く成長している。分圧5 Pa一定での成長条件では、10 μm以上に成長したCNTが確認されたが、その密度は著しく少なかった。さらにAFMによる径分布解析から、分圧切り替えの場合には1 nm以下の比較的細いCNTの成長頻度が高いことが判明した。これらの結果は、これまで我々が提案してきた成長モデル[3]の妥当性を示すものである。すなわち、Fig. 3のように、炭素源分圧を成長途中で低圧に切り替えることにより、定常成長段階での過剰な成長駆動力による成長核の失活を抑制し、高密度・長尺化を両立したCNT成長が可能となる。この場合、得られるCNTの径はキャップ構造が形成される高分圧条件で決まるため、比較的細いCNTの割合が高くなる。切り替え前後の気相条件や切り替え時間の最適化により、さらに高密度・長尺なCNTがNDから成長できると期待される。

謝辞:本研究の一部は科研費の助成を受けたものです。

[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)

[4] 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)

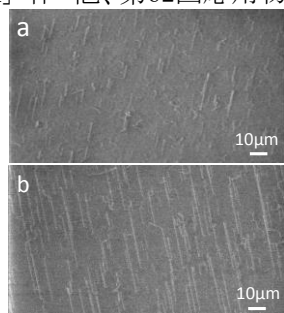


Fig.1 SEM images of CNT from NDs  
a) Ethanol pressure 100 Pa (30 min)  
b) 100 Pa (5 min) → 5 Pa (25 min)

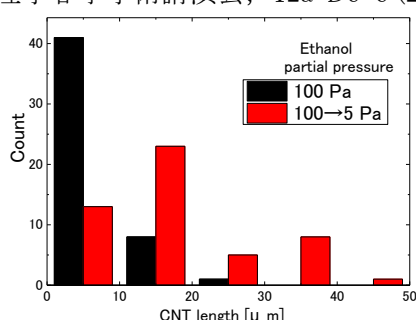


Fig.2 Distribution of CNT lengths for growth conditions of constant and switching gas pressure

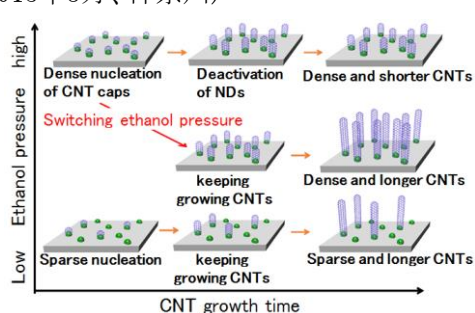


Fig.3 Schematic growth behavior of CNTs for growth conditions of constant and switching gas pressure