

二段階温度成長法によるカーボンナノオニオンからの 極低欠陥カーボンナノチューブ成長量増大効果

Improved yield of highly crystalline CNT from carbon nano-onion by two-stage temperature process

阪大院工¹, 日本化薬(株)² ○中村 圭介¹, 仙波 弘樹¹, 王 夢玥¹, 有福 達治², 清柳 典子², 小林 慶裕¹

Osaka Univ.¹, Nippon Kayaku², °K. Nakamura¹, H. Semba¹, M. Wang¹, M. Arifuku²,
N. Kiyoyanagi², Y. Kobayashi¹

E-mail: k.nakamura@ap.eng.osaka-u.ac.jp

【はじめに】カーボンナノチューブ(CNT)の欠陥低減・高結晶性化はキャリア輸送特性などCNTデバイス性能の向上の基礎となる。そのためのアプローチとして有望な高温での化学気相成長(CVD)法[1]は、金属触媒を用いたプロセスでは成長核の凝集などのため困難であった。そこで我々は、ナノダイヤモンド[2]の高温加熱で得られ、1000℃以上でも安定な炭素ナノ粒子(カーボンナノオニオン、CNO)を成長核とした高温でのCNT成長プロセスの検討を進めてきた。これまでに、CNOはCNT成長核としての活性があり、条件の最適化により極低欠陥CNT(I(G)/I(D)~300)が得られること[3]、水を添加した場合の成長挙動解析からCNT成長量は駆動力の高い条件での核形成密度で決まること[4]を見出した。本研究では、さらにCNT成長量を向上させるため、高駆動力の低温で核形成を行った後で昇温し、低欠陥CNT成長が期待される高温で定常成長を行うという二段階成長法を検討した。

【実験】熱酸化シリコン上に高純度ナノダイヤモンド(日本化薬製)を担持し、大気中前処理[2]の後、Ar中・1000℃で1時間の熱処理を行った。得られたCNOを核とし、所定の温度でAr希釈アセチレン(2%)を炭素源ガスとしたCVD法で成長した。成長温度は、780~1000℃の一定温度条件に加えて、780℃で1・2分間の成長後に1000℃に昇温してから炭素源ガス分圧を下げて30分間の成長を行う二段階温度条件を試みた。CNT構造はラマン分光法で評価した(励起波長633nm)。

【結果】様々な成長温度で得られたCNTのラマンスペクトルをFig.1に示す。成長時間は10分、炭素源ガス分圧は一定であり、スペクトルはSi基板の強度で規格化した。成長温度の上昇につれて、Gバンド強度が減少し、RBM信号が高波数側、すなわち細径CNTから消失する傾向が観測された。この結果は、本研究の気相条件でプロセス温度を上昇させると成長駆動力が低下することを意味する。Fig.2は二段階成長条件(780℃, 1or2分→1000℃, 30分)と一定温度条件(780℃, 10分)で得られたCNTのラマンスペクトルを対比したものである。Gバンド強度から、二段階成長では、高駆動力の低温での処理時間が1,2分にもかかわらず、一定温度条件(780℃)での10分間成長と同程度のCNT成長量であることがわかる。温度を切り替えた高温においても780℃で形成した高密度の核は失活せずに成長が持続しており、1000℃の気相条件のみで成長した場合よりも成長量が桁違いに増大したと考えられる。二段階成長のRBM領域について、一段階目の処理時間を2分にするより1分よりも280cm⁻¹付近の細いCNTの強度が増大する。この結果は、歪みの大きな細径CNT核は遅れて形成されていることを示し、駆動力が低下する高温では新たな核形成が起こりにくいというモデル[4]と整合する。I(G)/I(D)の比較から、二段階成長では一定温度条件(780℃)よりも低欠陥密度であることがわかる。しかし、1000℃の気相条件のみで成長した極めて高いI(G)/I(D)比が観測される場合には及ばない。これは、一段階目で形成した核の欠陥や昇温中でのCNT成長の影響と推定される。以上の結果から、二段階成長法は、高温での成長量増大に極めて有効であるが、欠陥密度低減にはさらに条件の最適化が必要であることがわかった。

謝辞: 本研究の一部は科研費の援助により実施した。

[1] H. Shiraie, K. Hasegawa, H. Sugime, E. Yi, R. M. Laine, S. Noda Carbon **114** (2017) 31. [2] D. Takagi, Y. Kobayashi and Y. Homma, JACS **131**(2009)6922. [3] 仙波他、2018年春応物学会19a-P6-10. [4] 中村他、2018秋応物学会19a-224B-4

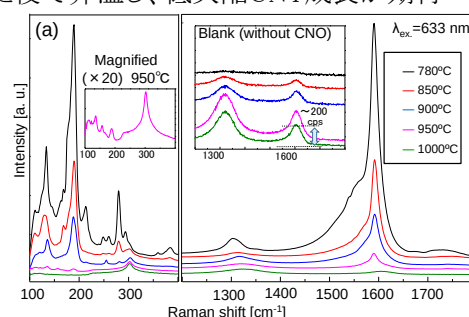


Fig.1: Raman spectra of CNTs grown from CNO at various temperatures (780~1000°C).

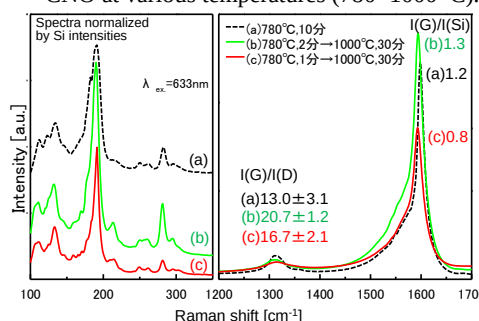


Fig.2 Raman spectra of CNTs grown by two-stage temperature CVD process.