

修士学位論文要約（平成31年 3月）

プラズマ CVD 合成カーボンナノチューブのカイラリティ制御機構解明  
志摩 拓哉

指導教員：金子 俊郎， 研究指導教員：加藤 俊顕

Elucidation of Chirality-Controlled Mechanism for  
Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Plasma CVD

Takuya SHIMA

Supervisor: Toshiro KANEKO, Research Advisor: Toshiaki KATO

Single-walled carbon nanotubes (SWNTs) have many outstanding properties due to the unique 1-dimensional structure, which make them as a promising candidate of material for high performance optoelectrical devices. However, as the physical properties of SWNTs strongly depend on the chirality, obtaining specific single chirality SWNTs with high quality is regarded as a critical issue in this scientific community. Recently, we have succeeded in high purity (~57%) synthesis of (6,4) SWNTs by controlling the surface condition of the Co catalyst for the first time. To further increase the purity of (6,4) SWNTs, we focused on correlation between (6,4) SWNT growth and plasma CVD conditions. In this study, we focused on correlation between (6,4) SWNT growth and gas phase state during synthesis for further increasing the purity of (6,4) SWNTs. As a result, it is clarified that correlation was found between the change amount of  $C_1X_n$  and  $C_2Y_m$  and the chirality synthetic purity in the gas phase under synthesis. This suggests that the difference in component ratios of reaction precursors can contribute to deciding the preferential synthesis of specific chirality SWNTs.

1. はじめに

単層カーボンナノチューブ(SWNTs)は、特異な一次元構造に由来した様々な優れた特性を有するため、次世代光電子デバイス用高性能素子への応用などが期待されている。しかし、SWNTsの特性はグラフェンシートの螺旋度(カイラリティ)によって左右されるため、カイラリティ制御が重要な課題の一つと言える。

これまで本研究グループでは、触媒表面状態の精密制御によるSWNTsのカイラリティ制御合成法を開発し、発光効率が高い(6,4)SWNTsの高純度合成に世界で初めて成功している<sup>1)</sup>。しかしながら、応用に向けて更なる高純度化が必要であり、さらに本手法において合成される直径の等しいカイラリティ種の制御が必要である。そこで本研究では、合成中の気相状態に着目し、プラズマを用いた気相状態制御によるカイラリティ制御と(6,4)SWNTsの更なる高純度化の実現を目指し、研究を行った。

2 プラズマプロセス制御による(6,4)SWNTs 高純度化

実験には本研究室で開発した拡散プラズマ CVD 装置を使用し<sup>2)</sup>、触媒表面状態制御によるカイラリティ制御手法により SWNTs 合成を行った<sup>1)</sup>。SWNTs のカイラリティ分布は、蛍光-励起 (PLE) マッピングにより、各カイラリティの積分強度を算出し評価した。

気相状態の変化として、プラズマ生成用 RF 投入電

力と合成圧力を変化させて合成を行った。図 1 に、各 RF 電力値に対する各カイラリティ純度の変化を示す。RF 電力の増加に対して(6,4)純度が向上し、一方で(7,3)純度が低下することが明らかとなった。また、先行研究における従来のプラズマ条件で合成した(6,4)純度(64%)に比べ、各パラメータの最適化により(6,4)純度を約 70%まで向上させることに成功した。

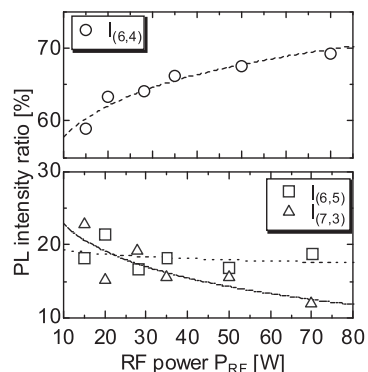


図 1 合成圧力と RF 電力に対する(6,4)SWNTs 純度。

これは、活性種等の気相状態の変化による(6,4)選択成長の可能性を示唆する結果である。そのため、気相状態の質量分析を行い、カイラリティ分布との比較を通じてプラズマ効果の検討を行った。

### 3. カイラリティ制御機構におけるプラズマ効果

四重極質量分析計(Q-mass)を用いてプラズマ CVD 中の気相活性種のその場観測を行った。観測されたマススペクトルのプラズマによる変化量を算出し、カイラリティ分布との比較を通じて、気相状態の変化が及ぼす影響を考察した。なお気相中の成分について  $C_1X_n$  と  $C_2Y_m$  に着目した。これらの成分は、フラグメンテーションパターンを用いたガス種の同定から、 $C_1X_n$  は  $CH_4$  由来の成分であり、また  $C_2Y_m$  は、 $C_1X_n$  の変化量と線形相関があることから、 $C_1X_n$  の分解に由来した成分であると考えられる。

図 2 にマススペクトル変化量と(6,4), (7,3)純度の関係を示す。気相中の成分について、 $C_1$  成分の分解と  $C_2$  成分の生成が進むにつれて(6,4)純度が向上し、(7,3)純度が低下していることが明らかとなった。

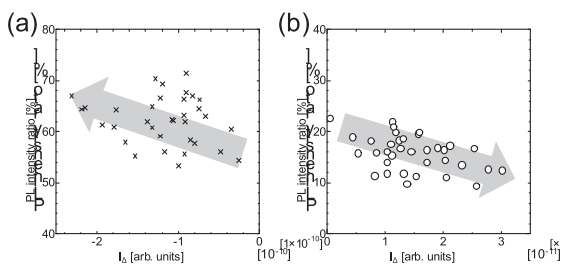


図 2 マススペクトル変化量と(6,4), (7,3)純度の関係 (a)  $m/z=16$  ( $CH_4$ )と(6,4)純度, (b)  $m/z=26$  ( $C_2H_2$ )と(7,3)純度。

このような、 $C_1$ ,  $C_2$  の違いなど前駆体の違いがカイラリティ制御に与える影響について、無触媒条件でのシミュレーションによる報告では、 $C_1$ ,  $C_2$  をキャップ端部に段階的に付着させることでキャップ構造のエネルギー状態が遷移し、形成されるカイラリティが異なることが明らかとされている<sup>3)</sup>。したがって  $C_1$ ,  $C_2$  成分の存在比が(6,4)と(7,3)の成長促進または抑制に影響すると考えられる。

### 4. $C_1$ 及び $C_2$ 成分の存在比と(6,4)選択性の物理機構

前項までの結果から、気相状態とカイラリティの関係について考察を行った。まず、気相状態の変化によるカイラリティへの影響は、図 3 の SWNTs 成長モデルにおける、キャップ形成の前段階から影響すると考えられる。

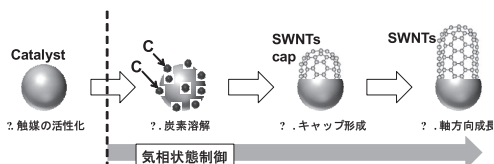


図 3 SWNTs 成長モデル。

また、気相状態とカイラリティ純度の関係に着目し

たところ、 $CH_4$  の分解が進まず  $C_2$  成分がほとんど生成されない条件では、(6,4)と(7,3)のどちらもよく合成されており、一方で  $C_2$  成分の生成が促進される条件では(6,4)に比べ(7,3)の合成量が大幅に低下していることが分かった。つまり、(6,4)は  $C_1$  及び  $C_2$  のどちらも成長可能であるが、(7,3)は  $C_2$  の添加により成長が抑制されると考えられる。

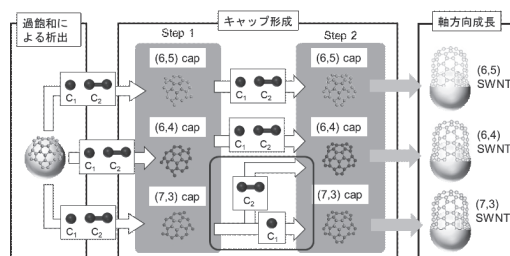


図 4  $C_1$  及び  $C_2$  添加によるカイラリティ制御モデル。

図 4 に本研究におけるカイラリティ制御モデルを示す。一般的に触媒表面に形成されたグラフェンからカイラリティごとにキャップが形成され、リフトオフを得て SWNTs となる。本研究における実験結果はキャップ形成に影響すると考えられる。 $C_1$  または  $C_2$  がグラフェン端部に添加され、Step1 で各カイラリティのキャップ前駆体が形成される。そして Step2 に移るにあたり、(7,3)のみ  $C_1$  が添加された場合はそのまま形成が進み、 $C_2$  が添加された場合はエネルギー安定性の観点から、(7,3)ではなく(6,4)のキャップ形成に移行する可能性が考えられる。この結果、 $C_2$  を増加させることで相対的に(6,4)の純度が向上したと考えられる。また、(6,4)及び(7,3)の直径はほぼ同じであり、SWNTs の構造を示す指標の一つであるカイラル角が異なる。よって、前駆体の成分比制御により、直径の等しい SWNTs 同士のカイラル角制御の可能性が示唆されたと言える。

### 5. まとめ

プラズマを用いた気相状態制御によるカイラリティ制御と(6,4)SWNTsの更なる高純度化を目的とした研究を行い、プラズマパラメータを変化させ実験を行った。その結果、プラズマパラメータの最適化により(6,4)SWNTs の純度を向上させることに成功した。また、Q-massによるプラズマCVDその場観測を行ったところ、反応前駆体の  $C_1$ ,  $C_2$  成分の存在比によるカイラル角制御の可能性が見出された。

### 文献

- 1) B. Xu, T. Kaneko, Y. Shibuta, and T. Kato: Sci. Rep. **7** (2017) 11149.
- 2) T. Kato and R. Hatakeyama: Nat. Nanotechnol. **7** (2012) 651
- 3) Q. Wang, M. Ng, S. Yang, Y. Yang, Y. Chen: ACS Nano, **4** (2010) 939