

修士論文

単層カーボンナノチューブの触媒CVD生成

1-85 ページ 完

平成 15 年 2 月 14 日 提出

指導教官 丸山茂夫助教授

16184 千足 昇平

## 目次

## 第一章 序論

1.1 単層カーボンナノチューブ	5
1.2 単層カーボンナノチューブの生成方法	6
1.2.1 アーク放電法	6
1.2.2 レーザーオープン法	6
1.2.3 化学気相蒸着 (CVD)法	7
1.3 単層カーボンナノチューブの構造	8
1.4 単層カーボンナノチューブの特性	10
1.5 単層カーボンナノチューブの応用	11
1.6 研究背景	11
1.7 研究目的	12

## 第二章 実験方法

2.1 生成方法	14
2.1.1 フェロセン直接加熱による生成	14
2.1.2 フェロセン-エタノール溶液の沸騰による生成	15
2.1.3 フェロセン-エタノール溶液の噴霧による生成	16
2.1.4 触媒固定法による生成	17
2.2 ラマン分光法による分析	18
2.2.1 原理	18
2.2.2 単層カーボンナノチューブのラマン散乱	20
2.2.3 方法	22
2.2.4 マクロラマン分光装置	24
2.2.5 マイクロラマン分光装置	25
2.2.6 走査型プローブ顕微鏡一体型ラマン分光装置	26
2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察	27
2.3.1 原理	27
2.3.2 方法	28
2.4 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察	29
2.4.1 原理	29
2.4.2 方法	29
2.5 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による観察	30

2.5.1 原理	30
2.5.2 方法	32
2.6 熱質量分析装置 (TGA) による分析	32
2.6.1 原理	32
2.6.2 方法	32

### 第三章 結果と考察

3.1 フェロセン直接加熱による生成	34
3.2 フェロセン-エタノール溶液の沸騰による生成	37
3.3 フェロセン-エタノール溶液の噴霧による生成	43
3.4 触媒固定法による生成	56
3.5 ラマン分光法による分析	65

### 第四章 結論

4.1 結論	78
4.2 今後の課題	79

謝辞

参考文献

## 第一章 序論

## 1.1 単層カーボンナノチューブ

炭素の同素体として、 $sp^3$  結合による三次元の立体構造をもつダイヤモンドと、 $sp^2$  結合による二次元構造のグラファイト（黒鉛）が存在すること良く知られていた。この他に第三の同素体としてフラーレン $C_{60}$ が1983年に発見された。この $C_{60}$ の発見以降、盛んにカーボンクラスターの研究が行われるようになり、 $C_{70}$ 、 $C_{82}$ といったサイズの異なるフラーレンや、フラーレンの内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレンといったものが次々に研究されていった（Fig. 1.1）。

そして筒状に結合した炭素が入れ子状に何重にも重なった多層カーボンナノチューブに続き、1993年に一重の筒状構造を持つ単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotubes, SWNTs）が発見された[1]。単層カーボンナノチューブは炭素が平面上に結合したグラファイトのシートを丸めて筒状にした、直径1~2 nm、長さ数  $\mu\text{m}$  という非常に細長い構造を持つ。この単層カーボンナノチューブはその興味深い形状はもちろんであるが、例えば巻き方によって電気伝導性が金属性や半導体性になったり、軸方向に高い機械的強度、熱伝導率を示したりという特異な物性を示し、多くの分野で興味を集め研究が盛んに行われることとなった。更に、生成については単層カーボンナノチューブの発見のきっかけとなったアーク放電法[2]の他に、レーザー蒸発法[3]、化学蒸着法（Chemical Vapor Deposition method, CVD method）と言った様々な生成方法の開発及びその生成メカニズムが研究されていった。

残念ながら未だ単層カーボンナノチューブの生成メカニズム解明には至っていないが、現在では単層カーボンナノチューブを販売するレベルにまで生産性が高まり、また単層カーボンナノチューブのナノデバイスへの応用に間する研究開発も盛んに行われてきている。また、最近では単層カーボンナノチューブだけでなく、単層カーボンナノチューブの内部に $C_{60}$ などのフラーレン

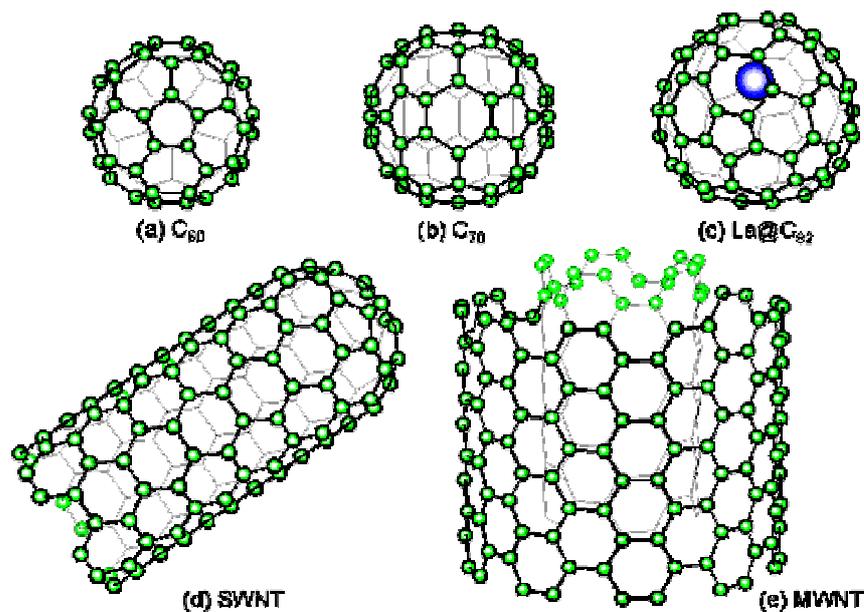


Fig. 1.1 Images of (a)  $C_{60}$ , (b)  $C_{70}$ , (c)  $La@C_{82}$ , (d) single-walled carbon nanotube (SWNT) and (e) multi-walled carbon nanotube (MWNT).

を詰め込んだピーポッドと呼ばれるものや、先端が円錐形をした単層カーボンナノホーン (single-walled carbon nanohorn, SWNH)、さらには単層カーボンナノチューブと多層カーボンナノチューブの中間的な物性を示し注目を集めている二層カーボンナノチューブ (double-walled carbon nanotube, DWNT) という新しいナノサイズのカーボン素材も次々現れてきている。これらは、単層カーボンナノチューブには見られなかった性質を持ち、今後の研究が期待される。これら単層カーボンナノチューブを始めとするナノサイズのカーボンクラスターは、これからのナノテクノロジーの進歩、発展に欠かすことの出来ない重要な役割を果たしていくと考えられる。

## 1.2 単層カーボンナノチューブの生成方法

### 1.2.1 アーク放電法

アーク放電法で用いる実験装置を Fig. 1.2 に示す。電極として炭素棒を用い、二つの炭素棒間でアーク放電を発生させる。この時、炭素棒に微量の金属 (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Y, La, Ce など) を含ませ、Ar や He ガス雰囲気中でアーク放電を行うとチャンバー内や陰極の炭素電極生じた煤が生じ、それらの中に単層カーボンナノチューブが得られる。アーク放電により 3000~4000 °C に加熱された炭素及び触媒金属が蒸発し、その後チャンバー内で冷却されていく過程で金属の触媒作用により単層カーボンナノチューブが生成されると考えられる。アーク放電法による生成は生成量が比較的多い反面、単層カーボンナノチューブの純度が低い。

### 1.2.2 レーザーオープン法

レーザーオープン法の実験装置を Fig. 1.3 に示す。Ar ガス中で電気オープンで中央部の金属を微量 (数 at%) 含む炭素ロッド周辺を 1200 °C 程度に加熱する。そして炭素ロッドにレーザー照射すると、その時約 6000 °C 近くにまで加熱され、炭素及び金属を蒸発する。蒸発した炭素及び金属は Ar ガスの流れに乗りながら冷却され、その際金属の触媒作用によって単層カーボンナノチューブが生成される。単層カーボンナノチューブは後方のロッド表面に付着する煤の中に得られる。アーク放電法と比較してレーザーオープン法は、生成条件を電気オープン温度、Ar ガス流速、

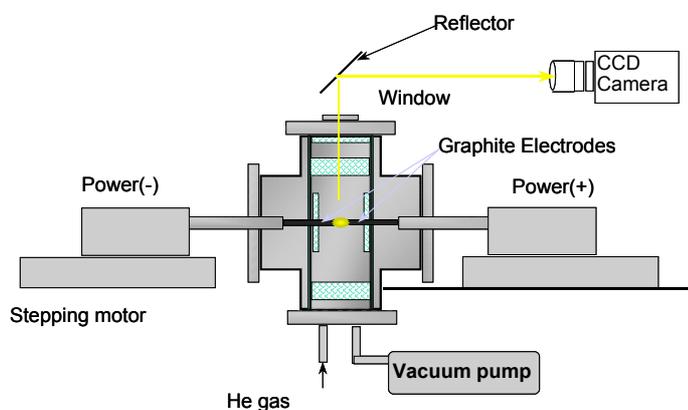


Fig. 1.2 Experimental apparatus of arc-discharge technique.

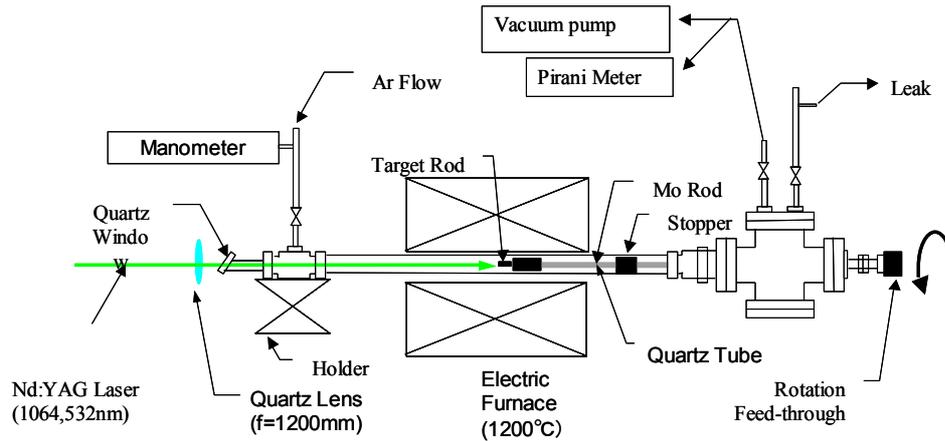


Fig. 1.3 Experimental apparatus of laser-oven technique.

触媒種類などを制御して生成することが可能であり、単層カーボンナノチューブの生成メカニズムを探る上で非常に有用である。また特徴として単層カーボンナノチューブの直径分布が狭いこと、ファンデルワールス力により数 100 本程度が束状に集まりバンドルを形成していることなどが挙げられる。レーザーオープン法は生成量が少なく、スケールアップは難しいが、生成の制御が可能であり生成物中に含まれる単層カーボンナノチューブの割合は非常に高い。

### 1.2.3 化学気相蒸着 (CVD)法

#### CVD 法

単層カーボンナノチューブの CVD 法においても、アーク放電法やレーザーオープン法と同様に金属微粒子による触媒作用を欠かすことが出来ない。CVD 法において、単層カーボンナノチューブの元となる炭素原子を得るため加熱や加圧、プラズマなど様々な方法で炭素源ガスを分解する。触媒に関しては、基板などに触媒を固定し炭素源のガスと反応させる方法や、気相中に浮遊させた触媒と反応させる方法などがある。CVD 法では、カーボンソースとして炭化水素ガスや一酸化炭素ガスが用いられることが多く、これらのガスを触媒存在下で加熱及び加圧をすることで分解させ、単層カーボンナノチューブの元となる炭素原子を得る。この炭素原子が金属微粒子の触媒作用によって単層カーボンナノチューブへと成長すると考える。

#### 触媒担持 CVD 法

単層カーボンナノチューブを用いたナノデバイスを設計する上で単層カーボンナノチューブの直径や構造を制御することはもちろん、任意の位置に生成させる技術は欠かすことが出来ない。触媒を基板に固定することで単層カーボンナノチューブの生成位置[4]を決定でき、また金属微粒子の構造を制御することで単層カーボンナノチューブの直径や構造などの制御できる利点がある一方、触媒の量が限られてしまうので単層カーボンナノチューブの生成量のスケールアップは難しい。

### 気相触媒 CVD 法

気相触媒 CVD 法はカーボンファイバーの大量合成法として古くから用いられてきた。気相成長炭素繊維 (Vapor Grown Carbon Fiber, VGCF) と呼ばれるベンゼンを加熱することによって得られる直径  $0.1\sim 200\ \mu\text{m}$  のグラファイト筒状物質が有名である[5,6]。気相触媒 CVD 法は炭素源と触媒金属を連続的に投入することができ、単層カーボンナノチューブの連続生成が可能であるため、これまで多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotubes, MWNTs) や単層カーボンナノチューブの大量合成を目指し盛んに気相触媒 CVD 法について研究がなされてきた[7]。

単層カーボンナノチューブの気相触媒 CVD 法では、そのカーボンソースの種類で2つに分類できる。一つはベンゼン、メタン、アセチレンなどの炭化水素ガスを用いるもの[8-14]、もう一つは一酸化炭素ガスを用いるもの[15]がある。また、触媒としてはフェロセン、ニッケルセンといった有機金属の熱分解して得られる金属クラスターを用いるものや、カルボニル鉄 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) を用いるものがある。炭化水素ガスを利用するものは、同時に水素ガスやチオフェンなどの硫黄成分を含む物質を特定の割合で供給することで、単層カーボンナノチューブを得る場合が多い。一酸化炭素を炭素源とする生成法で有名なのが HiPco である[15]。CO ガスを高温高压にすることで炭素原子を得て鉄触媒によって単層カーボンナノチューブを生成する。この方法では鉄微粒子が生成物中に含まれるが、アモルファスカーボンは殆ど生成されないという特徴がある。現在 HiPco 法によって生成された単層カーボンナノチューブは量も多く広く販売されているが、その生成方法は非常に危険を伴い安全面に問題が残る。

一般に気相触媒 CVD 法は、生成物への触媒金属及びアモルファスカーボンの混入が避けられなく、純度が低いものが多い。しかし、気相触媒 CVD 法は触媒との反応効率を上げていくことで、高純度大量合成の可能性が非常に高いと言える。

### 1.3 単層カーボンナノチューブの構造

単層カーボンナノチューブの構造は一枚のグラファイトのシートを筒状に丸めたものであり、この丸め方によって単層カーボンナノチューブの直径や物性が決定する[16]。グラファイトの炭素原子の6員環構造を Fig. 1.4 に示す。今点 A, 点 B を重ねるようにグラファイトシートを巻くと、2次元六角格子の基本並進ベクトル  $\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a\right)$ ,  $\mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a\right)$  を用いて、カイラルベクトル(chiral vector)  $\mathbf{C}_h$  が、

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.1)$$

と表現できる。

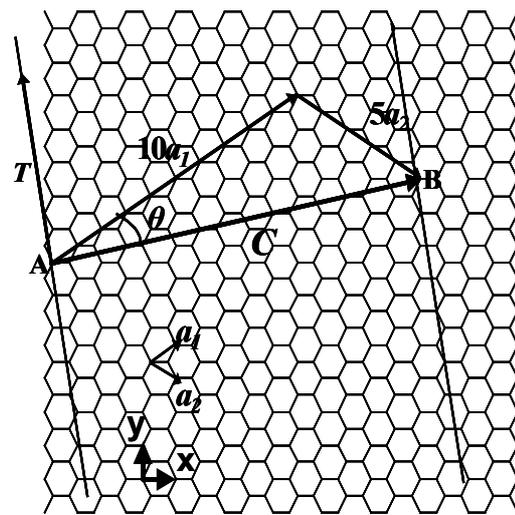


Fig. 1.4 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (10, 5).

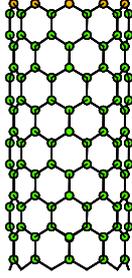
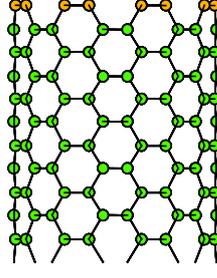
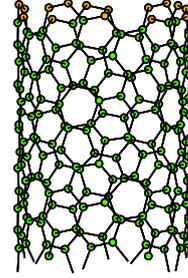
(a) zigzag (n,0)  
(10, 0)(b) armchair (n,n)  
(8, 8)(c) chiral (n,m)  
(10, 5)

Fig. 1.5 Three chirality types of SWNTs. (a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)

(但し,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ )

この時得られた単層カーボンナノチューブの巻き方 (chirality) を  $(n, m)$  と表現する. このカイラリティで単層カーボンナノチューブの構造は一義的に決定する. 例えば, 単層カーボンナノチューブの直径  $d_t$ , カイラル角  $\theta$ , 単層カーボンナノチューブの軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector)  $\mathbf{T}$  は,

$$d_t = \frac{a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.2)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad (|\theta| \leq \frac{\pi}{6}) \quad (1.3)$$

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \quad (1.4)$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.5)$$

但し,  $d_R$  は  $n$  と  $m$  の最大公約数  $d$  を用いて

$$d_R = \begin{cases} d & \text{if } (n-m) \text{ is mutiple of } 3d \\ 3d & \text{if } (n-m) \text{ is not mutiple of } 3d \end{cases} \quad (1.6)$$

と, 表現される. また, カイラルベクトル  $\mathbf{C}_h$  と格子ベクトル  $\mathbf{T}$  で囲まれる単層カーボンナノチューブの 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子数  $2N$  は

$$2N = 2 \frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \quad (1.7)$$

となる.

カイラリティが  $(n, 0)$  ( $\theta = 0^\circ$ ) の時ジグザグ型 (zigzag),  $(n, n)$  ( $\theta = 30^\circ$ ) の時, アームチェアー型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral) チューブと呼ぶ. Fig. 1.5 に 3 つのカイラリティの異なる単層カーボンナノチューブの構造を示す.

## 1.4 単層カーボンナノチューブの特性

単層カーボンナノチューブの物性研究が進み、多くの特異な性質が明らかになった。単層カーボンナノチューブが炭素原子の共有結合で構成されることから、軸方向に非常に強い機械的強度や高い熱伝導性を持ち、電気伝導性はカイラリティによって金属性と半導体性に变化する。また、先端の曲率が非常に小さいため優れた電界放出型電子源なること、表面や内部へのガス吸着性が高いことなどが挙げられる。これら興味深い特性を持つため、単層カーボンナノチューブは幅広い分野で研究がなされ、今後様々な応用が期待される。ここでは、特に電気伝導性に関する単層カーボンナノチューブの電子状態密度について述べる。

### 電気伝導性

単層カーボンナノチューブの電子構造は、グラファイトの電子構造に円筒形にした影響を考慮することで得られる。グラファイトの電子構造はタイトバインディング近似と、グラファイトが周期構造を持つことからブロッホの定理を用いる。単層カーボンナノチューブの電子構造において、物性に大きく関与するのはフェルミ準位近傍の $\pi$ バンド及び $\pi^*$ バンドであり、これらはグラファイトの $2P_z$ 結合由来であるので、単位格子内の二つの炭素原子 A,B の $2P_z$ 軌道を考慮する[17].

結果、グラファイトの $\pi$ バンド及び $\pi^*$ バンドのエネルギー分散関係 $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.8)$$

但し $\varepsilon_{2p}$ は $2P_z$ 軌道のエネルギー、 $\gamma_0$ は2炭素間の共鳴エネルギー、 $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\left| \exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2) \right|^2} \quad (1.9)$$

となる。ここで複号(±)は+が $\pi^*$ バンド、-が $\pi$ バンドに対応する。

更に単層カーボンナノチューブの電子構造では、円筒形をしていることから周期境界条件が生

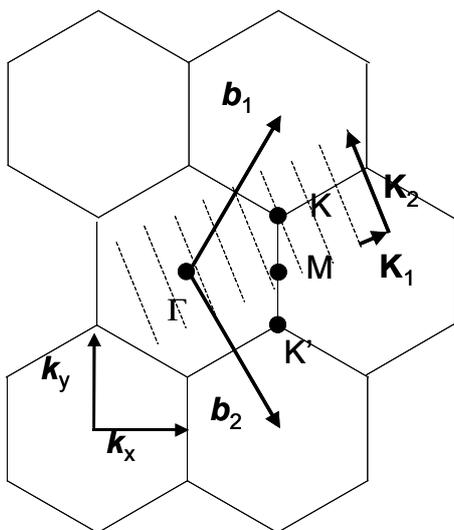


Fig. 1.6 Part of the expanded Brillouin zone of carbon nanotube.

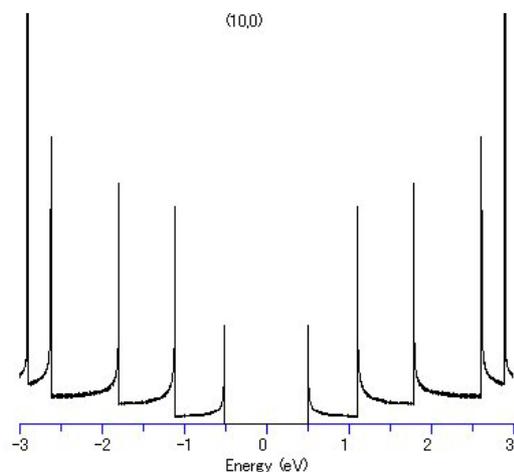


Fig. 1.7 Electric density of state (DOS) of SWNT (10, 0).

じ取りうる  $\mathbf{k}(k_x, k_y)$  に制限がつく．単層カーボンナノチューブのエネルギー分散関係  $E_\mu^\pm(\mathbf{k})$  は、

$$E_\mu^\pm(\mathbf{k}) = E_{\text{graphite}}^\pm(\mathbf{k}) \left( k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad \text{但し, } \left( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \text{かつ } \mu = 1, \dots, N \right) \quad (1.10)$$

但し、 $\mathbf{b}_1$  と  $\mathbf{b}_2$  は

$$\mathbf{b}_1 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left( \frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.11)$$

で、定義される逆格子ベクトルであり、 $\mathbf{K}_1$  と  $\mathbf{K}_2$  は

$$\mathbf{K}_1 = \{ (2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2 \} / Nd_R \quad \text{及び} \quad \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N$$

と表現される (Fig. 1.6)．この結果得られる、単層カーボンナノチューブの電子状態密度 (Density of State, DOS) にはヴァン・ホープ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる．例として Fig. 1.7 にカイラリティ (10, 0) の単層カーボンナノチューブの電子状態密度を示す．単層カーボンナノチューブの電気的特性はこの DOS によって説明される．ベクトル  $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$  が、K 点を

通る場合 (カイラリティ (n, m) において (n-m) が 3 の倍数の場合) フェルミ準位でのエネルギーギャップが無くなり金属的電気伝導性を示し、K 点を通らない場合 (n-m が 3 の倍数でない場合) は半導体的電気伝導性を示す．

## 1.5 単層カーボンナノチューブの応用

現在様々な分野で単層カーボンナノチューブの応用研究が進められており、既に実用化に向かっているものもある．単層カーボンナノチューブのナノサイズの構造を利用したものとしては、ナノワイヤーやナノカプセル、また微量の物質同士の化学反応を調べるためのナノ試験管というような利用が考えられている．金属内包フラーレンでも分かるように、カーボンクラスター内では、不安定な構造であるものでも安定して存在しうる．また、単層カーボンナノチューブの特異な物性を利用したものとしては、電界効果トランジスタがある．現在既にテストサンプルによる特性も計測されており、非常に盛んに研究されている．そのほか、ナノプローブやガス吸着物質、触媒などの担体としての応用も考えられており、今後の研究が期待される．

## 1.6 研究背景

これまで、単層カーボンナノチューブはその物性、生成方法について多くの分野で研究されてきた．今日では単層カーボンナノチューブを用いたナノデバイスや大量合成法の開発といった単層カーボンナノチューブ製品の工業化に向けた研究も非常に盛んになってきている．これに伴い単層カーボンナノチューブの直径やカイラリティを制御したり、単層カーボンナノチューブを任意の位置に生成したりするといった高度な制御可能な生成技術が求められる一方、工業的に十分な量を高純度で生成する技術も求められている．このような状況で単層カーボンナノチューブ生

成法として CVD 法が注目を集め盛んに研究が行われている。

そして、アルコールが単層カーボンナノチューブの炭素源として優れたものであることが分かった[18]。ゼオライトという多孔質物質表面に担持した金属微粒子に対して、低温でしかも高純度な単層カーボンナノチューブが生成される。しかもアルコールは比較的安全性の高い物質であり、安全に高純度な単層カーボンナノチューブを得ることが出来る。

## 1.7 研究目的

本研究では単層カーボンナノチューブの高純度大量合成法及びナノデバイスへの応用を目指し、アルコールを用いた、気相触媒 CVD 法及び触媒 CVD 法についての研究を行うことを目的とする。また、単層カーボンナノチューブの物性測定に欠かせないラマン分光法によって得られたスペクトルの詳しく分析を行う。

## 第二章 実験方法

## 2.1 生成方法

### 2.1.1 フェロセン直接加熱による生成

フェロセンは 200 °C 程度で昇華し、400 °C で熱分解し鉄クラスターを形成する。この特徴を利用し、金属触媒としてフェロセンの熱分解によって生じる鉄クラスターを、カーボンソースとしてエタノールを用いた単層カーボンナノチューブ生成の可能性を調べる為、次のような実験を行った。Fig. 2.1 に実験装置を示す。内径 26 mm、長さ 1 m の石英製ガラス管の中央部に電気オープン（幅 30 cm）を置き、ガラス管をチャンバーで固定する。チャンバーはロータリーポンプと接続され、上流には Ar ガスボンベ及び真空デシケーターが接続されている。ガラス管内の圧力はデジタルマノメーターで、チャンバー圧及びロータリーポンプ吸引口の圧をピラニー圧力計で測定する。ガラス管内の Ar 圧及びエタノール圧はバルブで調節する。フェロセン粉末（約 0.1 g）を石英製のポートに入れ、石英のガラス管内に置いた。ロータリーポンプによって内部を真空に引き Ar ガスを流し、ガラス管の中央部を電気オープンによって加熱した。Ar ガスは電気オープン昇温時に電気オープンからの熱伝導で石英ポートの温度が上がりフェロセンが昇華してしまうのを防ぐため流した。十分電気オープンが加熱されたら（800～1000 °C）、Ar ガスを止め、内部にエタノール入りのビーカーを入れた真空デシケーターのコックを開きエタノール蒸気をガラス管内に流入させた。この時エタノール蒸気と、徐々に昇華していくフェロセン蒸気が高温の電気オープン内で混合し反応を起こす。ガラス管出口付近に詰めた石英ウールによるトラップ部と電気オープン内ガラス管内壁面に黒い煤として生成物が得られた（生成時間は約 20 分）。

Table 2.1 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
石英ガラス管	大成理化工業株式会社	Q-26
デジタルマノメーター	COPAL ELECTRONICS	PG-100
真空チャンバー	京和真空	
ピラニー真空計	ULVAC	GP-15
油回転ポンプ	ULVAC	GLD-200
真空デシケーター	大成理化工業株式会社	416-22-86-35
電気オープン	アサヒ理化製作所	ARF-30KC/-20KC-200
Ar ガス	高千穂商事	
石英ワタ	東ソー	Quartz Wool (coarse, gr. 10)
エタノール(脱水)	Wako	059-06131
フェロセン	Wako	068-02182



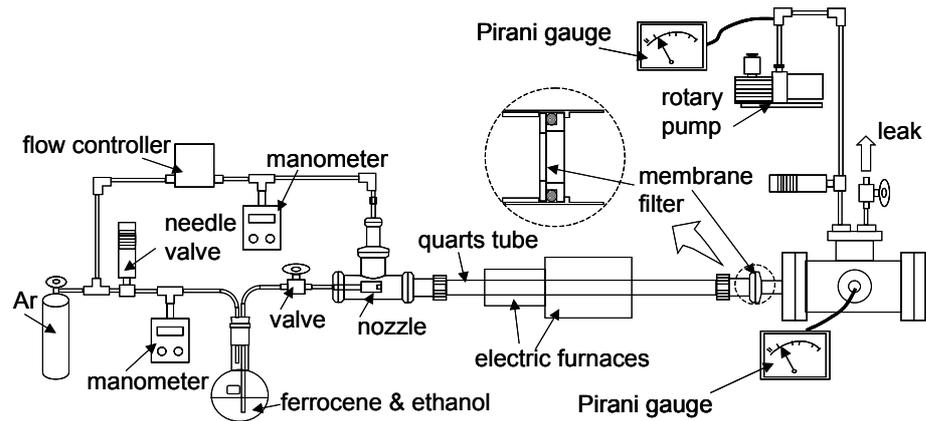


Fig. 2.2 Experimental apparatus.

こす。その結果、ガラス管出口付近のトラップ及び電気オープン内ガラス管内壁面に黒い煤として生成物を得た。実験は電気オープンの温度やフェロセン-エタノール溶液の濃度を変化させて行った。

トラップに用いたメンブランフィルターはグラス製の二つのリングによって固定した。リングはクイックカップリングのセンターリング内に収まり、ガラス管端部からの圧力によりメンブランフィルターを O リングで挟み込むようにした。Fig. 2.3 にフィルター固定用リングの図を示す。

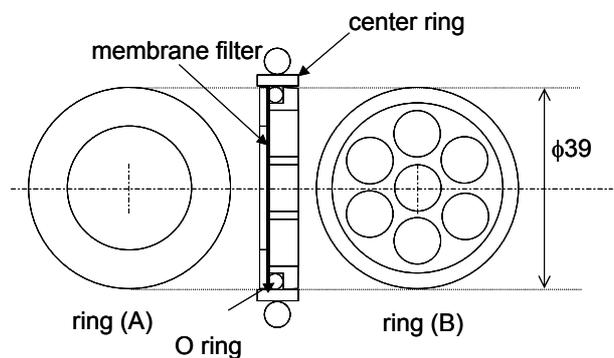


Fig. 2.3 Two rings for fixing of the membrane filter.

### 2.1.3 フェロセン-エタノール溶液の噴霧による生成

沸騰現象を伴うフェロセン-エタノール溶液の蒸気化は、非常に大きな圧力変動を伴う。また、フェロセンとエタノールの気化点（昇華点）に差があるため、エタノールの気化が先行し沸騰が進むにつれ溶液の濃度が次第に濃くなってきてしまう。そこでフェロセン-エタノール溶液を細かい霧状にして電気オープンで加熱されたガラス管内に噴射することを考えノズルを変更した。霧状になることで、フェロセン及びエタノールの昇華、気化が速やかに進行し、急激な圧力変動が起きなくなる。また、フェロセン-エタノール溶液の液溜まりは生じないため、エタノールの気化による溶液の濃縮も起きず、一定の濃度を保つことができる。

実験装置 (Fig. 2.4) において、予めロータリーポンプで真空にし、2つの電気オープンで加熱したガラス管に、Ar ガスをバッファガスとして流した。フェロセン-エタノール溶液は Ar ガスにより加圧しガラス管内に噴射ノズルから溶液を噴霧した。噴霧されたフェロセン-エタノール溶液は速やかにオープン内で蒸気となり高温の電気オープン内で反応し、下流にあるフィルタートラップに煤として生成物を得た。電気オープンの温度やフェロセン-エタノール溶液の濃度、Ar ガスバッファ圧を変化させ実験を行った。

Table 2.3 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
ノズル		ノズル径 400 $\mu\text{m}$

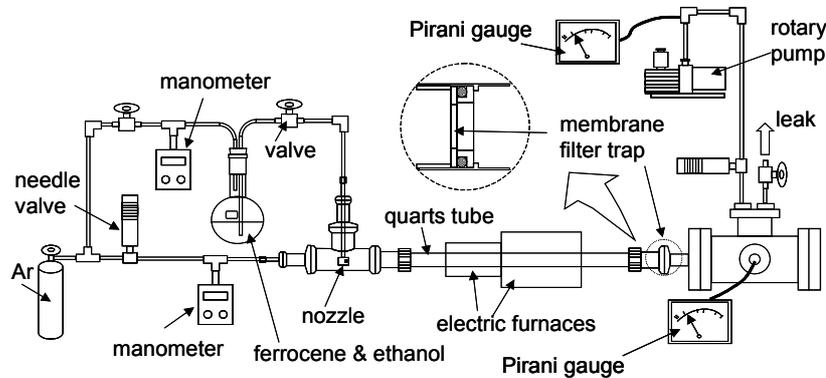


Fig. 2.4 Experimental apparatus.

#### 2.1.4 触媒固定法による生成

ゼオライトに担持された鉄、コバルト、ニッケルなどの金属微粒子を触媒として、アルコールが低温で高純度の単層カーボンナノチューブを生成する、優れたカーボンソースである[18]. ゼオライトに担持することで、単層カーボンナノチューブが生成される高温条件下でも、金属微粒子がお互い焼結し合うことなく単層カーボンナノチューブ生成に対する触媒として機能すると考えられる. これらの結果を元に次のような実験を行った

##### ゼオライトを用いたシリコンウエハ上での生成

実験装置を Fig. 2.5 に示す. 鉄, コバルト(2.5 wt%)を担持させたゼオライト[18,19] をエタノール中で分散し, シリコンウエハ上に約 1  $\mu\text{l}$  滴下し乾燥後, ガラス管内の石英ポート上に置いた. ガラス管はロータリーポンプで真空に引き Ar ガスを流しながら電気オープンで昇温 (700~900  $^{\circ}\text{C}$ ) した. 昇温後 Ar ガスを止め, エタノール蒸気をガラス管内に流し単層カーボンナノチューブの生成を行った (約 15 分間).

本研究では熱的に安定な Y 型ゼオライト (USY) を用い, 鉄及びコバルトの粒子をゼオライト表面にある 0.74 nm の口径に担持させた. 簡単に担持手順を示す. 十分乾燥させたゼオライトと酢酸鉄, 酢酸コバルトをエタノール中で 10 分間超音波分散する. その後 1 時間 80  $^{\circ}\text{C}$  で加熱した後, 再び 10 分間超音波分散し一晩 80  $^{\circ}\text{C}$  で加熱し乾燥させる. 乾燥したものを乳鉢で細かい粉末にし実験で用いた. この時, 鉄及びコバルト原子はゼオライトの質量に対して 2.5 wt% の割合で担持した.

##### シリコンウエハ上への直接生成

シリコンウエハ上への直接単層カーボンナノチューブの生成を試みた. 実験装置はゼオライト

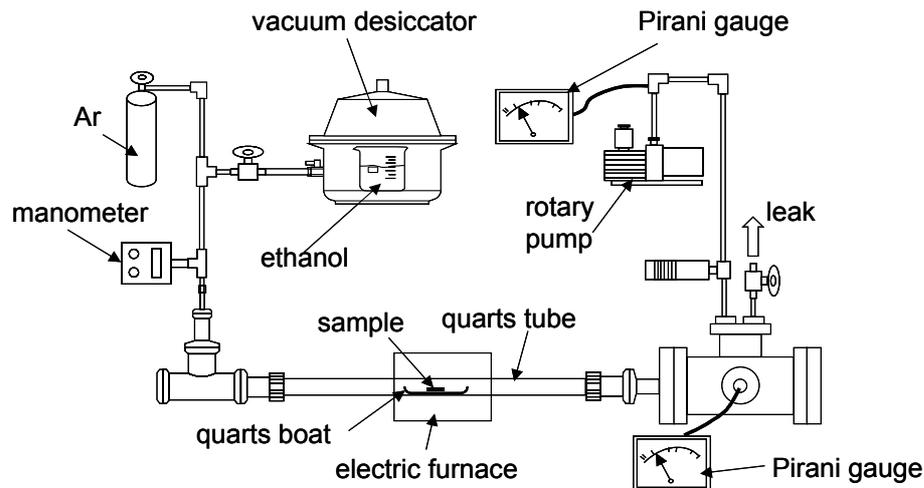


Fig. 2.5 Experimental apparatus.

を用いたシリコンウエハ上での生成と同一装置 (Fig. 2.5) を用いた. 硝酸鉄エタノール溶液 (0.2 %), 酸鉄エタノール溶液 (約 0.5 %) 及び酢酸鉄酢酸コバルトエタノール溶液 (各 0.4 %, 0.6 %) をシリコンウエハ上に数  $\mu\text{l}$  滴下した. また, 同様に鉄微粒子をエタノールに分散させ, その上澄み液シリコンウエハ上に滴下した. それぞれ乾燥後, ガラス管内の石英ボート上に置いた. ガラス管はロータリーポンプで真空中に引き Ar ガスを流しながら電気オーブンで昇温 (700~900  $^{\circ}\text{C}$ ) し, 昇温完了後, Ar ガスを止めエタノール蒸気をガラス管内に流した (10~30 分間).

## 2.2 ラマン分光法による分析

### 2.2.1 原理

固体物質に光が入射した時の応答は, 入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され, 素励起の結果発生する散乱光を計測することによって, その固体の物性を知ることができる. ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり, 試料内での目的の分子の存在を知ることができる. またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり, 分子形状特定には有効である. ここでラマン分光測定について簡単な原理を示す[20-22].

ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である. 入射光を物質に照射すると, 入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る. 分子は始状態から高エネルギー状態(仮想準位)へ励起され, すぐにエネルギーを光として放出し低エネルギー準位 (終状態) に戻る. 多くの場合, この始状態と終状態は同じ準位で, その時に放出する光をレイリー光と呼ぶ. 一方, 終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもしくは低い場合がある. この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークスラマン光である.

次にこの現象を古典的に解釈すると以下ようになる. ラマン効果は入射光によって分子の誘起分極が起こることに基づいている. 電場  $E$  によって分子に誘起される双極子モーメントは

$$\mu = \alpha E \quad (2.1)$$

のように表せる. 等方的な分子では, 分極率  $\alpha$  はスカラー量であるが, 振動している分子では分

極率  $\alpha$  は一定量ではなく分子内振動に起因し、以下のように変動する。

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_k t \quad (2.2)$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.3)$$

と表される。よって双極子モーメントは

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha) \cos 2\pi\nu_k t] E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (2.4)$$

$$= \alpha_0 E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) E^\circ [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k) t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k) t] \quad (2.5)$$

と、表現される。

この式は、 $\mu$ が振動数  $\nu_0$  で変動する成分と振動数  $\nu_0 \pm \nu_k$  で変動する成分があることを示している。周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波を放出する（電気双極子放射）。つまり物質に入射光（周波数  $\nu_0$ ）が照射された時、入射光と同じ周波数  $\nu_0$  の散乱光（レイリー散乱）と周波数の異なる散乱光（ラマン散乱）が放出される。この式において、第二項は反ストークス散乱（ $\nu_0 + \nu_k$ ）、第三項はストークス散乱（ $\nu_0 - \nu_k$ ）に対応し、ラマン散乱の成分を表している。ただし、この式ではストークス散乱光とアンチストークス散乱光の強度が同じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ。散乱光の強度は、入射光とエネルギーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する。あるエネルギー準位に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い。よって、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く、その為散乱強度も強くなる。ラマン測定ではストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマンシフト ( $\text{cm}^{-1}$ ) と呼び、x 軸にラマンシフトを、y 軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルと言う。

### 共鳴ラマン効果について

ラマン散乱の散乱強度  $S$  は励起光源の強度  $I$ 、およびその振動数  $\nu_0$  を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (2.6)$$

$K$ : 比例定数

$\nu_0$ : 励起光の振動数

$I$ : 励起光の強度

と表すことが出来る。ここで、 $\nu_{ab}$  及び  $\alpha$  は、

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (2.7)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{ej}^2 - \nu_0^2} \quad (2.8)$$

$E_0$ : 励起光入射前の分子のエネルギー準位

- $E_i$ : 入射後のエネルギー準位  
 $h$ : プランク定数  
 $e$ : 電子の電荷  
 $m$ : 電子の質量  
 $f_{ij}$ : エネルギー準位  $E_i$  と  $E_j$  間の電子遷移の振動子強度  
 $\nu_{ej}$ : エネルギー準位  $E_i$  と  $E_j$  間の電子遷移の振動数

で与えられる。共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、 $\alpha$ の分母が0に近づき、 $\alpha$ の値は非常に大きな値となることで、ラマン散乱強度が非常に強くなる現象である（通常のラマン強度の約  $10^6$  倍）。よって共鳴ラマン効果において、用いるレーザー波長に依存しスペクトルが変化することに注意する必要がある。

### 分解能

分解能を厳密に定義することは難しいが、ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする。機械的スリット幅  $S_m$  mm と光学的スリット幅  $S_p$   $\text{cm}^{-1}$  は分光器の線分散  $d_{\tilde{\nu}}$   $\text{cm}^{-1} \text{mm}^{-1}$  で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \quad (2.9)$$

と表現できる。更に線分散は、スペクトル中心波数  $\tilde{\nu}$   $\text{cm}^{-1}$  と分光器の波長線分散  $d_{\lambda}$   $\text{nm mm}^{-1}$  で、

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \quad (2.10)$$

と、表される。ツェルニー-ターナー型回折格子分光器の場合、波長線分散は、分光器のカメラ鏡焦点距離  $f$  mm, 回折格子の刻線数  $N$   $\text{mm}^{-1}$ , 回折光次数  $m$  で、

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \quad (2.11)$$

と近似的に求まる。これらから、計算される光学的スリット幅  $S_p$   $\text{cm}^{-1}$  を分解能の目安とする。

### 2.2.2 単層カーボンナノチューブのラマン散乱

アルコール触媒 CVD 法によって生成した単層カーボンナノチューブの典型的なラマンスペクトルを Fig. 2.6 に示す。ラマン活性な振動モードは既約表現で  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  及び  $E_{2g}$  であり、単層カーボンナノチューブには15または16個のラマン活性モードであることが群論から知られている。単層カーボンナノチューブのラマ

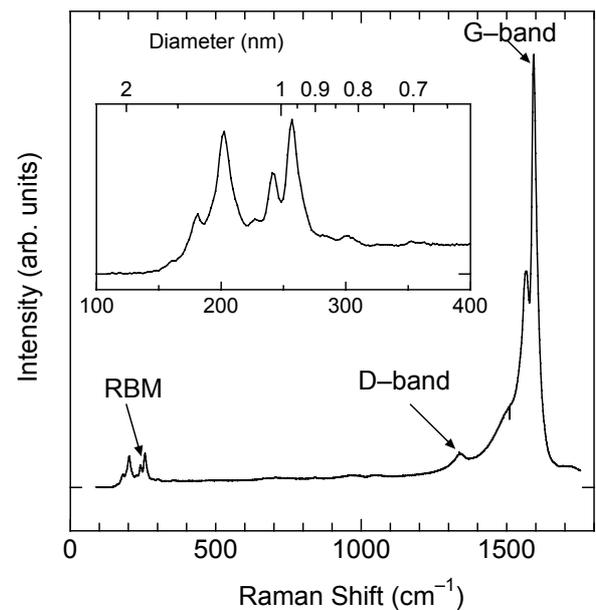


Fig. 2.6 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol at 800 °C.

ンスペクトルの特徴は、 $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の G-band と呼ばれる  $A_{1g}$ ,  $E_{1g}$  及び  $E_{2g}$  振動成分が混合したピーク、 $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$  程度の領域に現れる Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれる  $A_{1g}$  振動成分のピーク及び  $1350\text{ cm}^{-1}$  付近に現れる D-band の3つである。

$1590\text{ cm}^{-1}$  付近の G-band は結晶質の炭素の存在を示すピークであり、単層カーボンナノチューブやグラファイトに対して現れる。G-band の低周波数側に位置する約  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近にはグラファイトのラマンスペクトルでは現れないピークが存在する。これは単層カーボンナノチューブが円筒構造を持つ事から生じたゾーンホールディング効果によるピークである。 $1590\text{ cm}^{-1}$  付近の最も高いピークと約  $1560\text{ cm}^{-1}$  付近にピークを確認できる場合は単層カーボンナノチューブが生成されている可能性が高い。

$200\text{ cm}^{-1}$  付近の RBM のピークは単層カーボンナノチューブ特有のピークである。RBM のピークの波数は直径の逆数に比例しており、基本的にカイラリティ( $n, m$ )に依存しないことが分かっている。RBM のピークのラマンシフト値からおおよその単層カーボンナノチューブの直径が予想可能である。これまで実験や理論計算結果から、RBM のピークのラマンシフトとそれに対応する単層カーボンナノチューブの直径の関係式がいくつか提案されているが本研究では、ラマンシフト  $w\text{ cm}^{-1}$  と直径  $d\text{ nm}$  の関係式、

$$w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm}) \quad (2.12)$$

と言う関係式を用いて単層カーボンナノチューブの直径を見積もることとする[22-24]。RBM のピークは共鳴ラマン散乱現象であるので、励起光波長によって現れるピークは変化する。励起光のエネルギーとその時現れる RBM のピークの波数との関係を表したものが Fig. 2.7 であり、Kataura

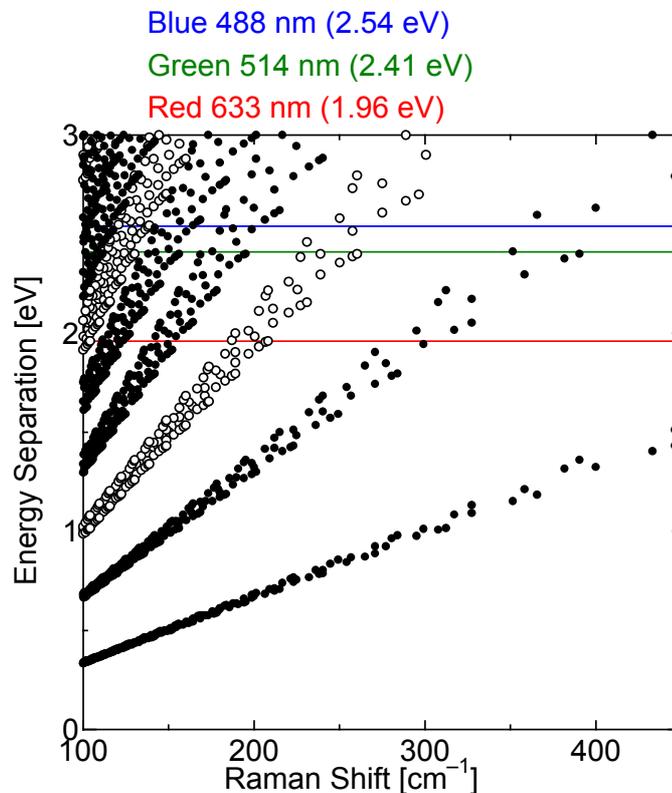


Fig. 2.7 Kataura plot.

plotと呼ばれる。横軸にRBMのピークの波数, 縦軸に励起レーザーのエネルギーを取ったもので, 一つのプロットが一つのカイラリティに対応している[25]. 参考として本実験で用いた3つの波長の異なる励起レーザーのエネルギーを青, 緑, 赤の線で示した。

1350  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる D-band (defect band) はグラファイト面内の乱れおよび欠陥スペクトルに起因する。このピーク強度が大きい場合にはアモルファスカーボンや格子欠陥を多く持った単層カーボンナノチューブまたは多層カーボンナノチューブが存在していることを意味している。

ラマン分光測定から単層カーボンナノチューブの収率を見積もる場合には G-band と D-band の強度比 (G/D 比) を用いる。G-band 及び D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を見積もることは出来ないが, 試料中の単層カーボンナノチューブの質や純度を比較することは可能である。

### 2.2.3 方法

サンプルに励起レーザーを照射し, その時に生じたラマン散乱光を集めて, ラマンスペクトルを得る。注意する点としては, 励起レーザー波長, 回折格子及び測定範囲を変化させた場合, 分光器の補正が必要になることである。単層カーボンナノチューブの場合, 100  $\text{cm}^{-1}$  ~ 1800  $\text{cm}^{-1}$  の範囲でラマンスペクトルを測定することが多いが, この範囲で良く知られているラマンスペクトルを持つ物質を補正に用いる。例えば, ナフタレンや硫黄などがあり (Fig. 2.8 及び 2.9) これらを測定し, それぞれのピークが正しい波数になるように軸を補正すればよい。

Fig. 2.10 にマクロラマン, マイクロラマン及び走査型プローブ顕微鏡一体型ラマン分光装置の全体図を示す。これら3タイプのラマン分光装置はレーザー発振器と分光器を共通にしているため若干複雑な構成になり, また各々同時に測定をすることは不可能であるが, その測定目的に応じて使い分けることにより非常に強力な分析ツールになるといえる。マイクロラマン及び走査型プローブ顕微鏡一体型ラマン分光装置については, 光ファイバーを用いて, それぞれの装置に励起レーザー光を導き, ラマン散乱光についても同様にそれぞれ光ファイバーによって分光器の入射スリットまで導かれる。

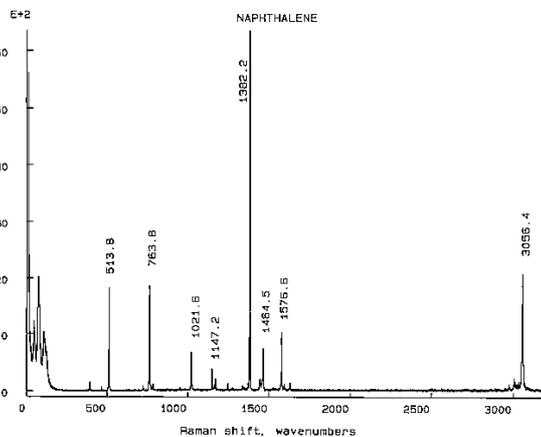


Fig. 2.8 Raman scattering of naphthalene.

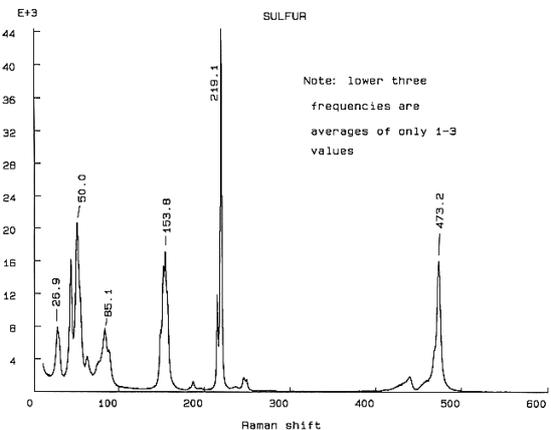


Fig. 2.9 Raman scattering of sulfur.

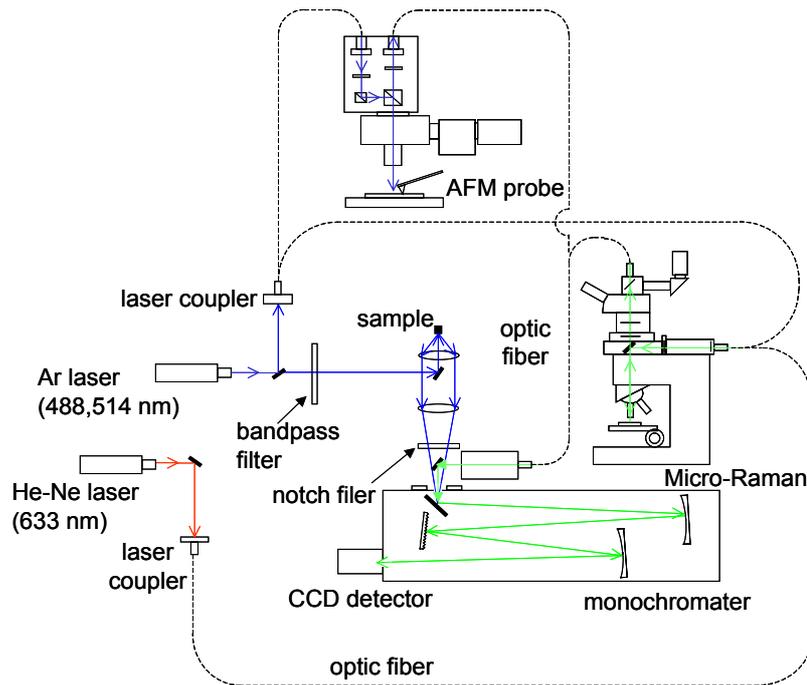


Fig. 2.10 Three types of Raman spectroscopy.

### ラマンスペクトルの分析

単層カーボンナノチューブのカイラリティの特定は、赤外領域での蛍光現象を利用すれば可能であるという報告[26]があるが、現在はまだ問題点も多い。ここではラマンスペクトルのRBMのピークを詳しく分析することで、カイラリティについて考える。測定で得られたRBMのピークを詳しく分析するために、RBMのピークを分解しそれぞれのピークがどのカイラリティに対応するのかを見積もることにする。

まず、ラマンスペクトルからベースライン信号を取り除く。ここでいうベースラインとは、測定環境の光や分光器の迷光、CCDのホットピクセルなどのノイズ成分ではなく、サンプル上の単層カーボンナノチューブ以外から生じたスペクトルを指す。例えば、単層カーボンナノチューブがゼオライトなどの担体上にある場合、担体からの蛍光スペクトルが単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルと同時に測定される。また、レイリー光から  $100 \text{ cm}^{-1}$  の程度範囲ではノッチフィルターの効果により光が分光器に到達しないため、ベースラインは殆ど0となるが、ノッチフィルターの特性や角度によってベースライン形状は変化する。これらを取り除くため、

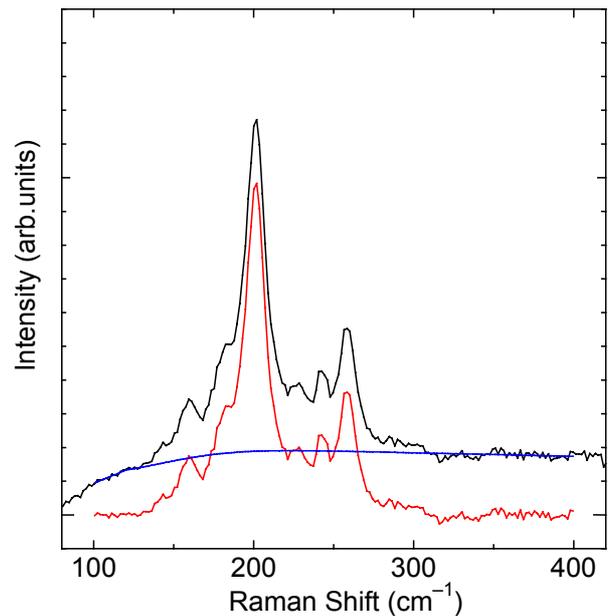


Fig. 2.11 Raman scattering of a raw spectrum (black), its baseline (blue) and the differential of raw spectrum and the baseline (red).

得られたスペクトルから Fig. 2.11 にあるように、もとデータ（黒線）からベースラインを青線のように見積もり引くと言う処理を行った。結果が赤線のスペクトルとなる。ベースラインは、 $100\text{ cm}^{-1}$  及び  $350\text{ cm}^{-1}$  付近のスペクトルを直線で近似し、その間をガウス関数で滑らかになるようにつなげたものである。ベースラインを差し引くことで、各ピークの強度を比較することが可能となる。

次に、ラマンスペクトルをいくつかのローレンツ関数で表されるピークの重ね合わせと考え、スペクトルを分解することを考えた。ローレンツ関数は、

$$L(x) = A \frac{r^2}{(x_c - x)^2 + r^2} \quad (2.13)$$

(但し、 $A$  : ピーク高さ、 $r$  : 半値幅、 $x_c$  : ピーク中心)

で定義される。分解は、ローレンツ関数のピーク中心位置と半値幅を調節し、ローレンツ関数の和が出来る限り元のスペクトルに近くなるよう調節していった。これらの処理は、RBM のピークに限らず G-band に対しても行うことが出来る。

## 2.2.4 マクロラマン分光装置

マクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.12 に示す。Ar レーザーから発進されたレーザーを直接ミラーで反射しサンプルに入射させる。サンプル表面で生じた後方散乱光をレンズ (A) で集めさらに集光レンズ (B) で絞り分光器に導く。この時、励起レーザー光についてはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を、散乱光についてはノッチフィルターでレイリー光を除去して

Table 2.4 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
Ar レーザー発振器(本体)	PATLEX Co.	5490ASL-00
Ar レーザー発振器(電源)	PATLEX Co.	5405A-00
バンドパスフィルター (488+2-0 nm)	Melles Griot	
プリズム (大)	シグマ光機株式会社	RPSQ-15-4M
プリズム (小)	シグマ光機株式会社	RPB2-05-550
レンズ (A)	アサヒペンタックス	SMC PENTAX-M f=50mm
レンズ (B)		f=160 mm
Holographic Super Notch-Plus	Kaiser Optical Systems	HSPF-488.0-1.0
XYZ 軸ラックピニオンステ ージ	シグマ光機株式会社	TAR-34805L(Σ-701)
分光器	Chromex	500is 2-0419
CCD 検出器	Andor	DV401-FI

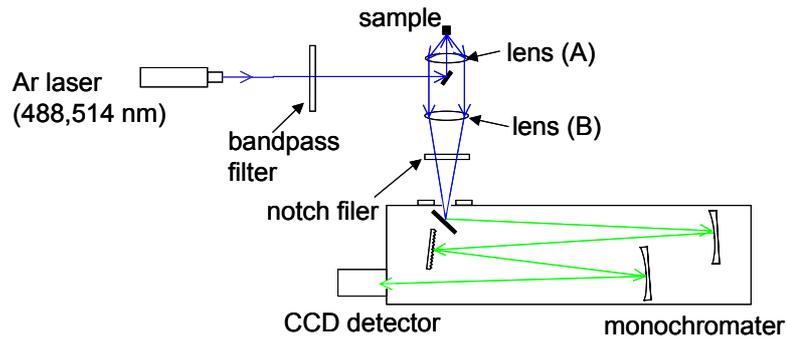


Fig. 2.12 Macro-Raman spectroscope.

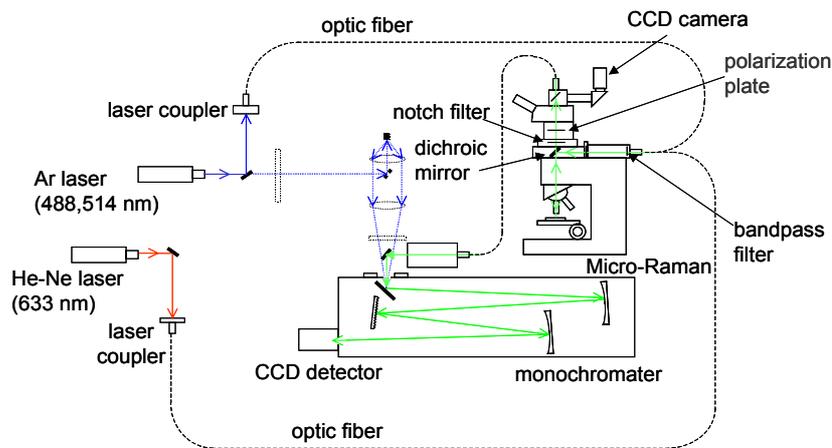


Fig. 2.13 Micro-Raman spectroscope.

いる。マイクロラマン装置では励起レーザースポットサイズが大きく、広範囲での測定が可能でありサンプル全体の傾向を得るのに適している。

### 2.2.5 マイクロラマン分光装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.13 に示す。Ar レーザー及び He-Ne レーザー光をカップラーで光ファイバーに導き顕微鏡の対物レンズを通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する。サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる。マイクロラマン装置と同様、励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を、散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去されている。途中にある励起レーザー光を反射させているダイクロイックミラーは少しでもラマン分光測定の効率を上げるため、レイリー光を十分反射しラマン散乱光を十分よく透過する特性を有するものである。そのため、バンドパスフィルター、ノッチフィルター同様、励起レーザーを代えた場合、このダイクロイックミラーも合わせて代えなければならない。マイクロラマン分光装置では励起レーザー光はレンズで集光されているため、そのスポットサイズは  $1 \mu\text{m}$  程度と小さく位置あわせも顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながらできる為非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能である。また、散乱光を偏光フィルターに通過させることも出来、ラマン散乱の偏光特性も測定することが出来る。

Table 2.5 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
システム生物顕微鏡	OLYMPUS	BX51
中間鏡筒	OLYMPUS	U-OPA
偏光用アナライザー	OLYMPUS	U-AN360P
COLOR CCD CAMERA	Moswell Co.	MS-330SCC
落射明・暗視野投光管	OLYMPUS	BX-RLA2
Helium-Neon laser	CJDS Uniphase	1144P
バンドパスフィルター		
Holographic Supernotch Plus Filter	Kaiser Optical Systems	HSPF-488.0-1.0/ -632.8-1.0/514.5-1.0
Dichroic Beamsplitter	Chroma Technology	DCLP

### 2.2.6 走査型プローブ顕微鏡一体型ラマン分光装置

AFM で得られた像からその組成を知ることは難しい。そこで、AFM 測定と同一測定領域内でラマン分光を行うことで、その組成分布も知ることができる。AFM のプローブの直上からバンドパスフィルターを通過させた励起レーザー光をサンプルに入射する。サンプル表面で生じた散乱光を集め notch フィルターによりレイリー光を除去した後、ラマン散乱光のみを分光器へと導く。この方法により、AFM 測定と同時にサンプル表面のラマンスペクトルから組成分布を得ることができる。Fig. 2.14 及び Fig. 2.15 に装置を示す。この装置の大きな特徴は、AFM 測定領域内をそのままラマン分光によって分析できることのほかに、サンプル温度の制御（ $-70\sim 800^{\circ}\text{C}$ ）ができることが挙げられる。これを利用して、ラマンスペクトルのサンプルの雰囲気依存性や温度依存性を調べることが出来る。

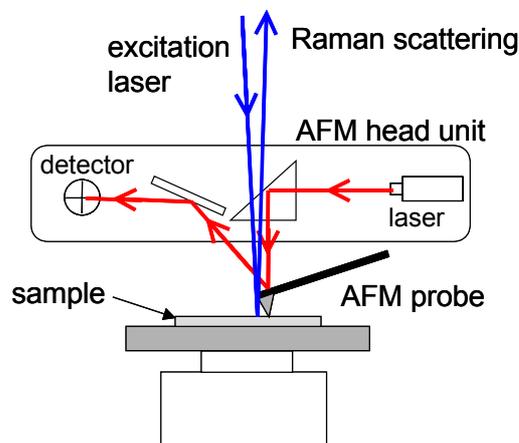


Fig. 2.14 Raman spectroscopy with scanning probe microscope (SPM).

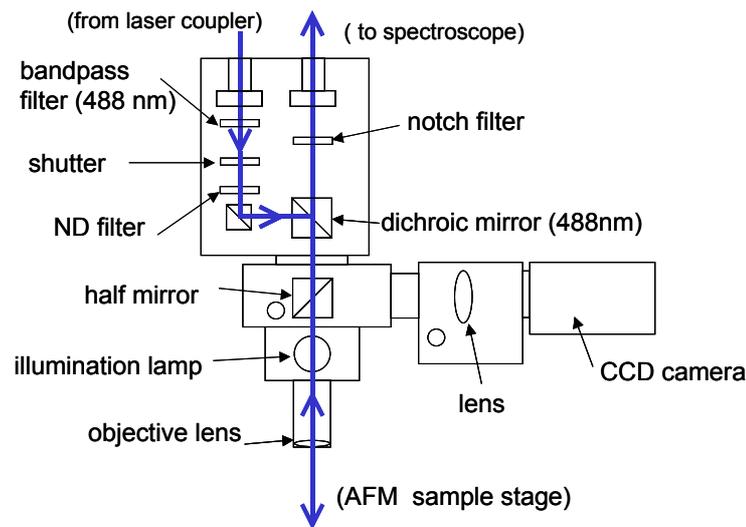


Fig. 2.15 Raman spectroscopy with scanning probe microscope (SPM).

## 2.3 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察

### 2.3.1 原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、一部は試料構成原子を励起したり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す。走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope) では、これらの発生信号のうち主にサンプル表面付近 ( $\sim 10$  nm) で発生した二次電子 (通常 50 eV 以下程度) を用いる [27]。二次電子の特徴としては、

- 低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高い。(サンプルへのダメージを抑えられる)
- 焦点深度が深い。(立体的な構造の観察が可能)
- 空間分解能が高い。(高倍率を得ることが出来る)

Fig. 2.16 に SEM の原理を示す。試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子のみが真空中に飛び出し、検出器によって発生された電界によって集められ、像を作り出す。SEM の像のコントラスト、つまり二次電子の発生量は、入射電子の入射角、表面形状 (凹凸) 及び構成原子の平均原子番号の違いによって決まる。一般に平たい表面より、傾斜を持ち尖った凸部分の方が発生量が大きく、また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生しやすい。

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく。しかし、入射電子の進入深度が深くなり、表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり、更にサンプルへのダメージも大きくなる。また、サンプルへのダメージを減らす方法としては、チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり、熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたりする必要がある。

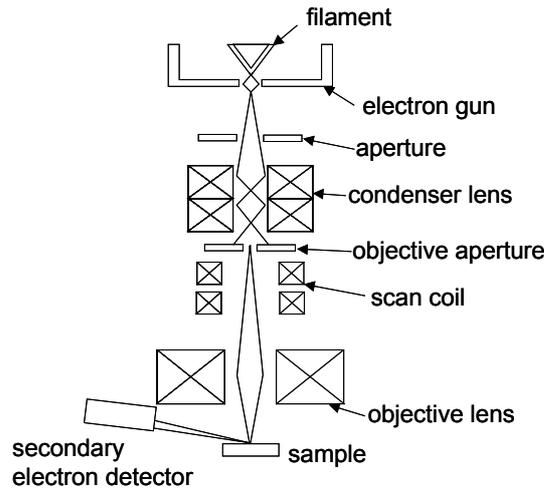


Fig. 2.16 SEM principle.

SEM 観察は物質の表面散乱した電子を検出しているため 3 次元構造が観察できる。また作成した導電性のある試料であれば処理を施さなくても直接試料を観察できるので、作成直後の状態を維持したまま物質構造が観察できるところが特徴である。

Table 2.6 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
走査型電子顕微鏡	日立	HITACHI S-4000

### 2.3.2 方法

走査型電子顕微鏡 (SEM) は東京大学工学部中尾研究室所有の HITACHI S-4000 を使用した。サンプルは導電性両面テープにより SEM 用試料台に固定するか、また粉末試料の場合は直接導電性両面テープ上にふりかけて固定した。加速電圧は 30.0 kV、倍率は数千倍から 5 万倍程度の範囲で観察、写真撮影を行った。Fig. 2.17 にアルコール触媒 CVD 法 (エタノール, 800 °C) で生成し

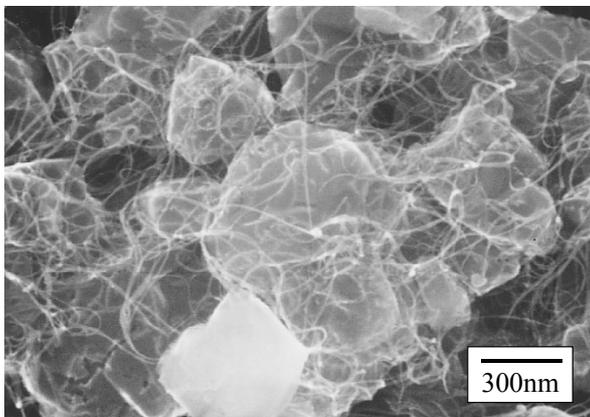


Fig. 2.17 SEM image of SWNTs.

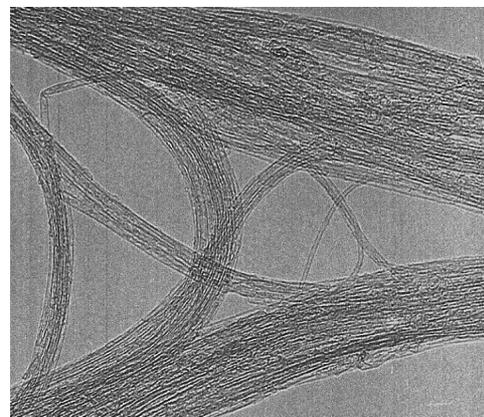


Fig. 2.18 TEM image of SWNTs.

Table 2.7 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
透過型電子顕微鏡(東京大学工学部超高压電子顕微鏡室)	日本電子	JEM4000EX II
超音波分散器	Branson	3510J-DTH
TEM 観察用グリッド	日新 EM 株式会社	マイクログリッド貼付メッシュ
真空デジケータ	大成理化工業株式会社	416-22-86-35

た単層カーボンナノチューブの SEM 像を示す.

## 2.4 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

### 2.4.1 原理

高速に加速された電子は固体物質に衝突すると、電子と物質との間で相互作用が起き、電磁波及び二次電子が生じる。物質が薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさずに通り抜けてしまう（透過電子）が、その他にエネルギー不変のまま散乱される電子（弾性散乱電子）やエネルギーの一部を失って散乱される電子（非弾性散乱電子）が存在する。透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope, TEM）では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電子、弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波を拡大して象を得ている[28].

電子源からでた電子は収束レンズを通った後試料に衝突する。このとき生じた透過電子や弾性散乱電子は対物レンズ、中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン上で像を結ぶ。電子顕微鏡で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズではなく、磁界型電子レンズのことであり、細い銅線をコイル状に巻いたものである。このコイル内の磁界を電子ビームが通過すると、フレミングの左手の法則に従う力を受け、回転・屈折する。像の回転を除けば、光学凸レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き、電子ビームは一点に収斂する。

### 2.4.2 方法

透過型電子顕微鏡 (TEM) は東京大学工学部超高压電子顕微鏡室の JEM4000EX II を使用した。サンプルはエタノールに超音波分散させた試料を TEM 用マイクログリッドに数滴滴下させ、一晚真空デシケータ内で乾燥させたものを用いた。加速電圧は 200.0 kV、測定倍率は数万倍から 50 万倍程度で観察、写真撮影を行った。単層カーボンナノチューブを観察するとチューブ側面が濃い 2 本の線になって写り、側面と内部に明確な濃淡が現れるので作成した試料が単層カーボンナノチューブであるのか多層カーボンナノチューブであるのかの判別が可能である。Fig. 2.18 にアルコール CVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの TEM 像を示す。

## 2.5 走査型プローブ顕微鏡 (SPM) による観察

### 2.5.1 原理

プローブ（探針）を2次元的に走査させ表面情報のマッピングをしていくものを走査型プローブ顕微鏡という。3次元形状（凹凸）、電気伝導性、磁性、温度、化学官能基特性などの様々な物理的、化学的信号を表面情報として利用するプローブ顕微鏡があるが、ここでは広く用いられている Atomic Force Microscope (AFM) および Scanning Tunneling Microscope (STM) について説明する[29, 30].

#### AFM

一般に AFM と呼ばれるものには接触型 AFM (contact AFM) , 接触型タッピング AFM および非接触型タッピング AFM (no-contact AFM, nc-AFM) の3種類がある。いずれもプローブをサンプル表面から一定距離を保ちながら走査させ、サンプル表面の形状をナノメートルオーダーで測定するというものである[29, 30].

接触型 AFM では、サンプル表面原子の反発力によるプローブの撓み量を一定にすることで、プローブとサンプルの距離を一定に保つ。一方、タッピング AFM では、プローブを電気信号で振動させサンプルに近づける。すると、表面原子からの作用を受けプローブの振幅が減少し、その変化量を一定にすることでプローブとサンプルの距離を一定に保っている。プローブの撓み量及び振動振幅は Fig. 2.19 のようにレーザーのプローブ背面での反射光の変位から得る。但し、表面物性が一定な場合は、プローブとサンプルとの距離が一定に保たれ、サンプル表面の凹凸情報が得られることになるが、表面物性が一定でない場合プローブ先端との親和性が測定されていることになる。また、あえてプローブをサンプルに押し付け引き摺るように走査させることで表面の動摩擦力の強弱を測定するというように、AFM は様々な応用も可能である。

接触型 AFM ではプローブはサンプル表面の吸着物質（水など）による吸着や直接サンプルとの接触を受けながら走査していくので、サンプルへのダメージがあり硬いサンプルには適しているが、柔らかいサンプルには向いていない。一方、タッピング AFM ではサンプルへのダメージを抑えることができる。この時わずかながらサンプル表面に触れているものを接触型タッピング AFM、全く触れないものを非接触型タッピング AFM と区別する。これらタッピング AFM は接触型 AFM よりは若干分解能が落ちるが、サンプルへのダメージを小さくすることができる。

AFM は高い分解能を持つ測定であるにも関わらず、その測定可能環境は非常に幅広い。大気中はもちろん、気体・液体および真空中で測定が可能であり、またその環境温度にも原理的な制限は無い。

AFM の高さ方向の分解能はそのプローブの先端形状で決定するので、先端曲率が小さければ小さいほど分解能が高くなる。実際はプローブ先端の一部の微小凸部のみが測定に関与し、先端曲率以上の分解能が得られ 1 nm 程度の分

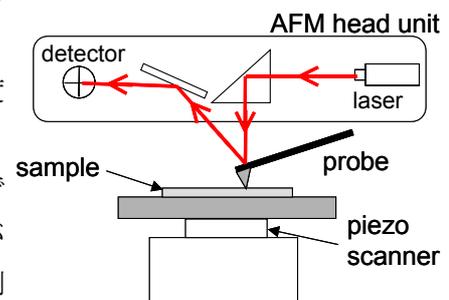


Fig. 2.19 AFM probe and head unit.

解能がある。また、平面方向の分解能はプローブやサンプルを動かすスキャナによって決まる。

測定例として Fig. 2.20 にレーザーオープン法で生成した単層カーボンナノチューブ(Ni/Co 0.6 at%, 1130 °C)の AFM 像を示す。

### STM

サンプルとプローブに電場をかけ接近させていくと、接触していないにも関わらずトンネル電流現象により僅かに電流が流れる。このトンネル電流量を一定値になるようにプローブを走査させることで、プローブとサンプル距離を一定に保つことができる。トンネル電流は距離に

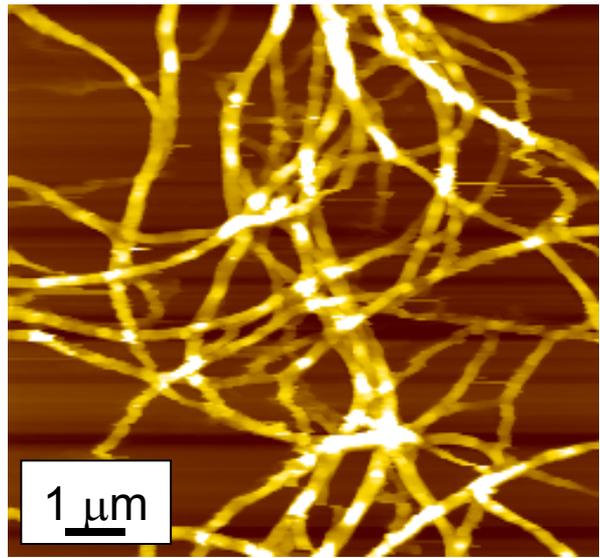


Fig. 2.20 AFM image of SWNTs.

強く依存するので AFM より高い分解能（原子分解能）が得られる。但し、AFM の場合と同様にサンプル表面の物性が一樣な場合は表面の凹凸情報が測定されるが、物性が異なる場合はトンネル電流の流れやすさの違いを測定していることになる。

STM は大気中、真空中で測定可能であるが、液体中や放電しやすい環境では測定ができなく、また測定環境の微弱な振動や電氣的雑音、サンプル表面の吸着物質など様々な影響を受けやすい。しかし、原子レベル（1Å程度）と言う、AFM よりも高い分解能から非常に多くの分野で活用されている。

また、プローブ位置を表面近くで固定したまま、プローブにかかる電圧を変化させたときに生じるトンネル電流は、サンプル表面のフェルミ準位近傍の電子状態密度に比例し、電圧とトンネル電流量の関係は Scanning Tunneling Spectroscopy (STS) と呼ばれる。この STS はサンプルだけでなくプローブの電子状態密度も反映されているが、直接電子状態密度を測定できる有用な方法である。

### 測定環境制御

SPM 測定時のサンプル環境を制御することができる。サンプル台（スキャナを含む）とプローブの入っているチャンバーは、ターボ分子ポンプ及び粗真空引き用のロータリーポンプとつながっており、およそ  $10^{-7}$  Torr に達する。真空での測定には、チャンバー内での放電や空気抵抗がなくなることでプローブの過振などへのいくつかの注意が必要だが、酸化しやすいサンプルやサンプル表面の吸着分子を除去すると言ったサンプルの測定前処理として非常に有効である。

また、チャンバー内を  $-70 \sim 800$  °C に温度制御することもできる。基本的にサンプルに対する測定の前処理としての加熱・冷却機能であるが、加熱及び冷却時での測定も短時間であれば可能である。但し温度制御において、チャンバー内の熱伝達及び霜の発生を抑えるため必ず真空状態で行わなければならない、また加熱・冷却の場合は部品が異なるため、加熱と冷却を連続して行うことはできない。

Table 2.8 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
走査型プローブ顕微鏡	セイコー	SPI3800N
環境制御装置	セイコー	STP-251S

## 2.5.2 方法

AFM 及び STM いずれの場合も、サンプル台に試料を乗せ、プローブをセットすれば測定が出来る。但し、サンプル表面の帯電や過度の湿気など測定環境により測定が困難になる場合や、また STM では十分サンプルとサンプル台とが導通していないと測定が出来ない。

## 2.6 熱質量分析装置 (TGA) による分析

### 2.6.1 原理

物質を大気中（または特殊ガス雰囲気中）で加熱していった時の物質の物理的性質を温度の関数として測定し、そこから物質の熱的特性を調べる熱分析装置である。具体的には試料と基準物質を同様に加熱していきそのときの各々の質量変化と温度変化を測定する。質量変化の測定を熱質量測定 (TG)、試料と基準物質との温度差の測定を示差熱分析 (DTA) と呼ぶ。この TG 信号及び DTA 信号の波形から

試料が何°Cの時に熱分解、酸化分解、酸化、脱水、融解、昇華・蒸発、結晶化、ガラス転移といった変化を起こしたことが分かる。例えばある温度で TG 信号が上昇（質量増加）し、DTA 信号が極大値（発熱）を示している時、試料は酸化反応を起こしていると言える。

### 2.6.2 方法

試料及び基準物質を試料台にのせ、後は加熱をして TG 信号及び DTA 信号を測定する。加熱の仕方は温度上昇率や保温時間などを決める。単層カーボンナノチューブの試料の場合、生成物中には他にアモルファスカーボン、触媒金属微粒子、カーボンナノパーティクルなどが含まれ、それぞれの燃焼温度が異なるため、質量の温度変化を調べることでそれぞれの試料中の含有量を測定できる。

Table 2.9 Components of experimental apparatus.

部品名	製造元	形式
熱質量分析装置測定部	セイコー	EXSTAR6000
熱質量分析装置制御部	セイコー	TG/DTA6300

### 第三章 結果と考察

### 3.1 フェロセン直接加熱による生成

石英ボートにのせたフェロセンは電気オーブンの温度が上昇していくと、色が明るい橙色から暗い橙色へと変化していった。電気オープン温度が目的の温度に達しエタノール蒸気を流し始めると、数分のうちに石英ウールのトラップ表面に薄く色がつき始め次第に黒くなっていき、その後は時間と共に黒い煤の量が増加していった。エタノール蒸気を流した時間は約 30 分でその際のエタノールの蒸発量は毎分約 0.1 g 程度だった。

実験後、石英ウールトラップ上に煤が堆積した他に、電気オープン内のガラス管内壁面の一部が金属メッキされた鏡面のようになり、また大量の煤が付着していたことが分かった。電気オープンの温度が 1000 °C の時に石英ウールトラップ上に得られた煤の SEM 像を Fig. 3.1 に示す。SEM 観察によると、試料には大量の直径数 10 nm 程度の微粒子が存在していたが、所々に棒状の構造が見られた。しかしその量は試料全体を見ても極わずかな量でしかなかった。

この試料をラマン分光法によって分析してみた結果が Fig. 3.2 である。見て分かるようにシグナルは非常に弱く S/N 比がとても悪い。しかしゾーンホールディングの特徴をもった G-band のピークと RBM のピークが現れており、単層カーボンナノチューブがトラップされた煤中に存在していることが分かった。RBM は不鮮明で直径分布までは見積もることが出来なかったが、この方法で単層カーボンナノチューブが生成されている。ガラス管内壁面の煤についてもラマン分光法で分析したが単層カーボンナノチューブのスペクトルは得られなかった (Fig. 3.3)。G-band と D-band のピークが非常に弱いながらも現れているのは、おそらく多層カーボンナノチューブ (MWNTs) のような構造の物が存在しているからだろうと考えられる。

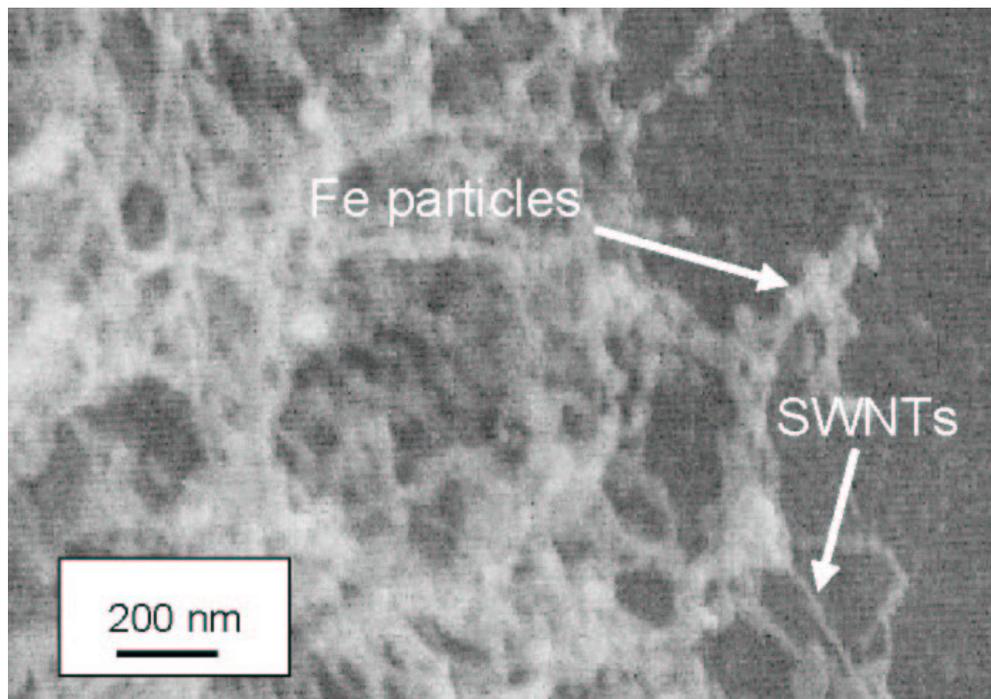


Fig. 3.1 SEM image of soot on the wool trap at 1000 °C.

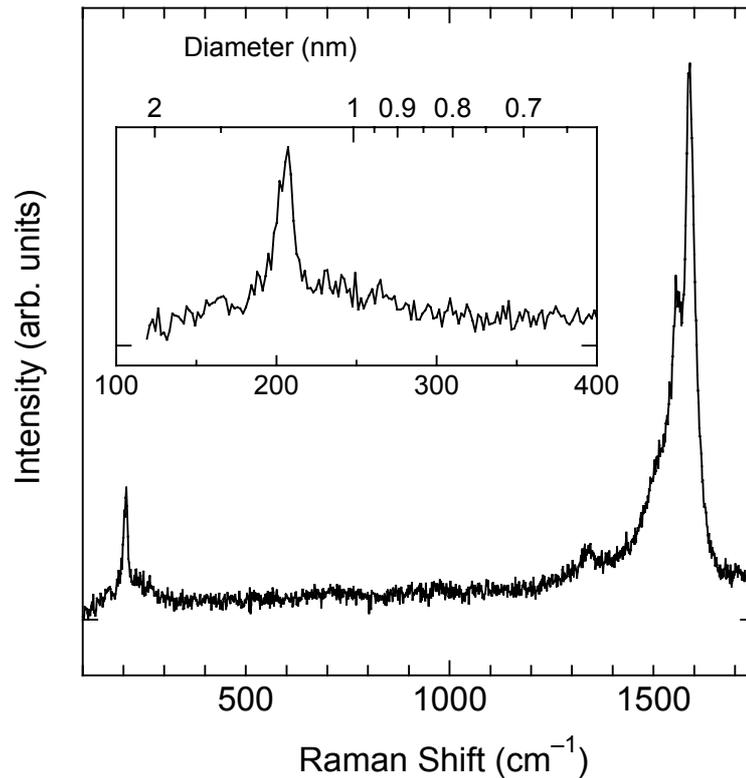


Fig. 3.2 Raman scattering of soot on the wool trap at 1000 °C.

電気オープンの温度を更に 800, 900 °C と変化させ生成させた時のトラップ上の煤についてラマン分光法による分析をして比較を行った時のラマンスペクトルを Fig. 3.4 に示す。温度が低下するに従い生成物の量が減少し、またラマンスペクトルの強度も下がり S/N も低下している。しかし、いずれの温度でも単層カーボンナノチューブ特有のスペクトルが現れている。RBM のピークは鮮明でないため直径分布については判断できないが確かに単層カーボンナノチューブが存在しており、また D-band のピークは比較的強くアモルファスカーボンの生成量は少ないと言える。

以上より、昇華させたフェロセンおよびエタノール蒸気を混合させ 800~1000 °C の範囲で加熱すると単層カーボンナノチューブが生成されることが分かった。つまり、フェロセンの熱分解で生じる鉄クラスターがエタノールに対して単層カーボンナノチューブ生成のための触媒として機能するということであり、アルコール触媒 CVD 法においてもフェロセンが使えるということが言える。

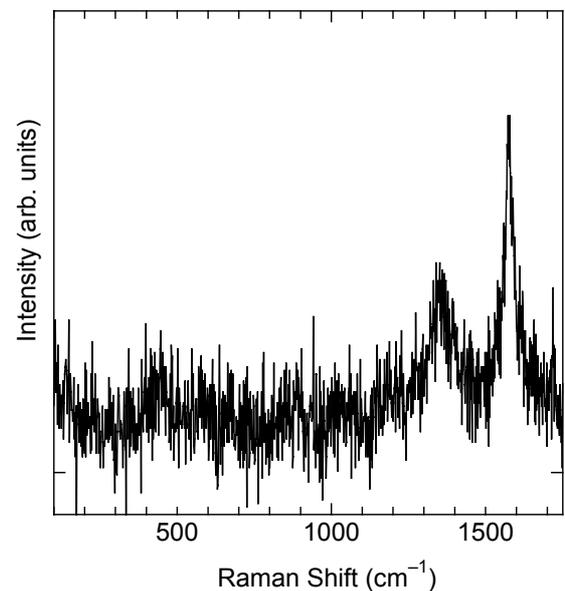


Fig. 3.3 Raman scattering of soot on the glass at 1000 °C.

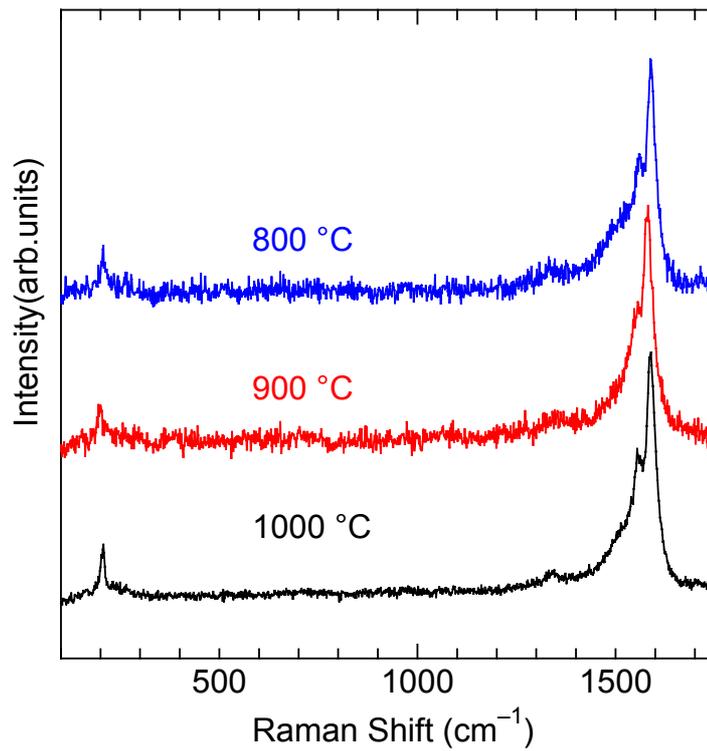


Fig. 3.4 Raman scatterings of the products at 800, 900, 1000 °C.

しかし、この実験では触媒として機能していない非常に多くの鉄微粒子が生成物中に存在していることから、フェロセンの昇華速度がエタノール蒸気に対して速すぎると言える。本来昇華速度を制御するには、フェロセン粉末への熱流束の制御が必要となるが、本実験装置では温度制御しか可能ではなく熱流束制御は難しい。また、生成量が非常に少なかったことはフェロセンとエタノールの蒸気が効率よく混合せず、反応が上手く進んでないことを示す。この実験ではエタノールとフェロセンの混合の割合や流速、エタノールの圧力など様々なパラメータを制御し最適な条件を探す必要がある。

### 3.2 フェロセン-エタノール溶液の沸騰による生成

電気オープン内の温度上がった状態 (900 °C) でフェロセン-エタノール溶液を電気オープン内に注入していった時のガラス管内圧の時間変化を Fig. 3.5 に示した. 時刻  $t=0$  から開始し, 1 分間に 1 回のペースで一度に 20 秒ほどバルブを開け注入を行った. 注入されたエタノール溶液はすぐ

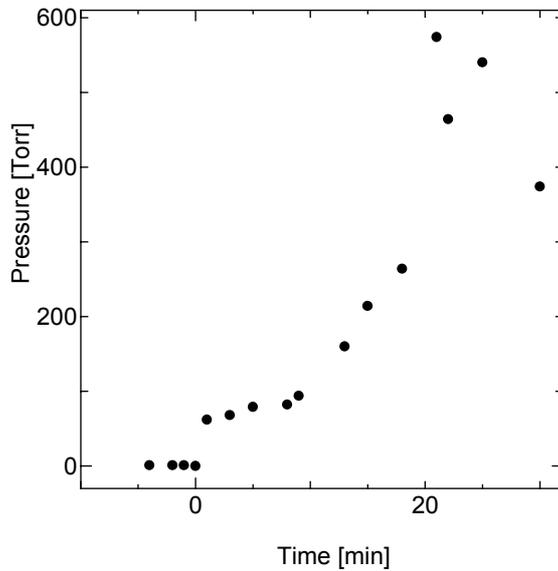


Fig. 3.5 Time profile of the glass tube pressure.

に熱せられフェロセンと共に蒸気になって流れていくが, 徐々に電気オープン入り口にエタノール溶液が蒸発仕切れず残っていく (0~15 分). 20 分過ぎに急激に圧力が上昇しているのは, 電気オープン内にできたエタノール溶液の液溜まりが, 高温部にまで達し沸騰を始めたことが原因である. 一度沸騰が始まると, 圧力は一気に上昇しその後は圧力の上下の変動が起きる為, 注入量による圧力の制御は出来なかった. 沸騰によって圧力が急上昇すると同時にフィルター表面が黒くなり始め, 次第に黒さを増しフィルター上に煤が堆積していく様子が観察して分かった. 生成物はこのフィルター上の煤及び高温度の電気オープン内のガラス

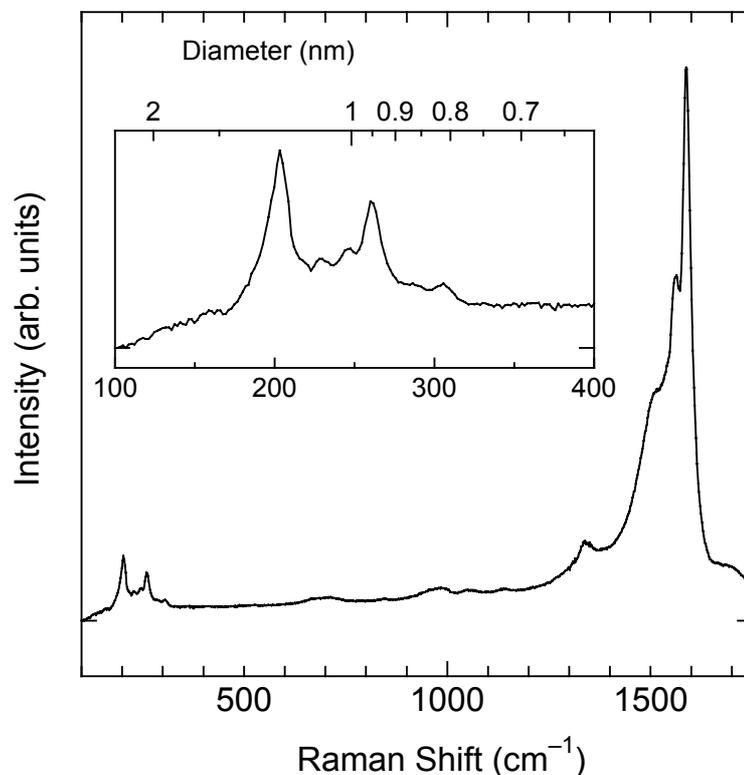


Fig. 3.6 Raman scattering of SWNTs generated at 900 °C, 0.1 %.

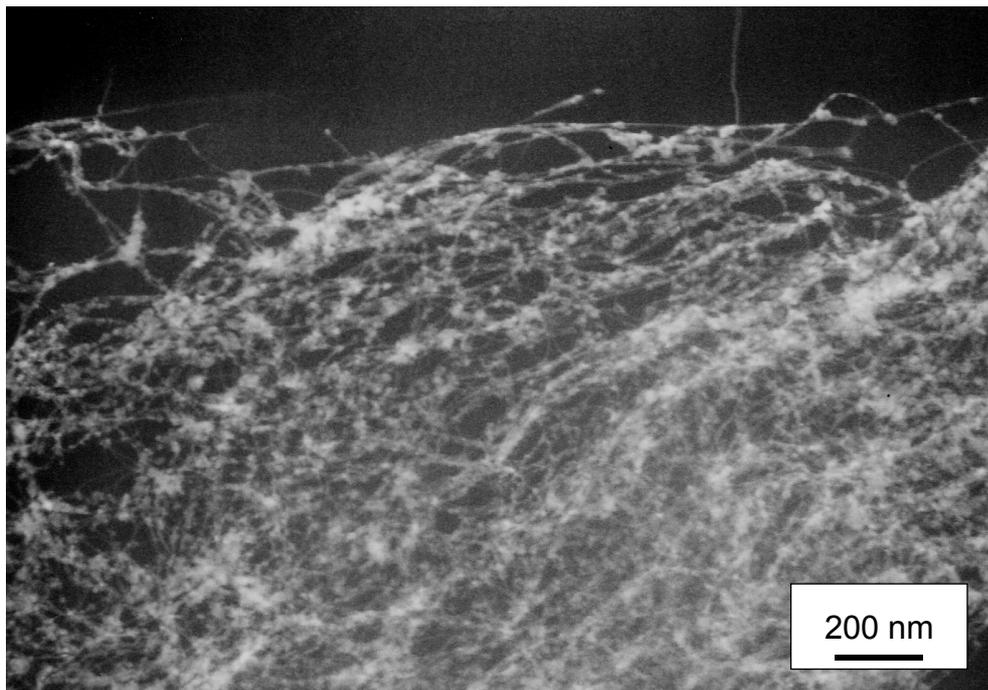


Fig. 3.7 SEM image of SWNTs generated from ferrocene and ethanol at 900 °C.

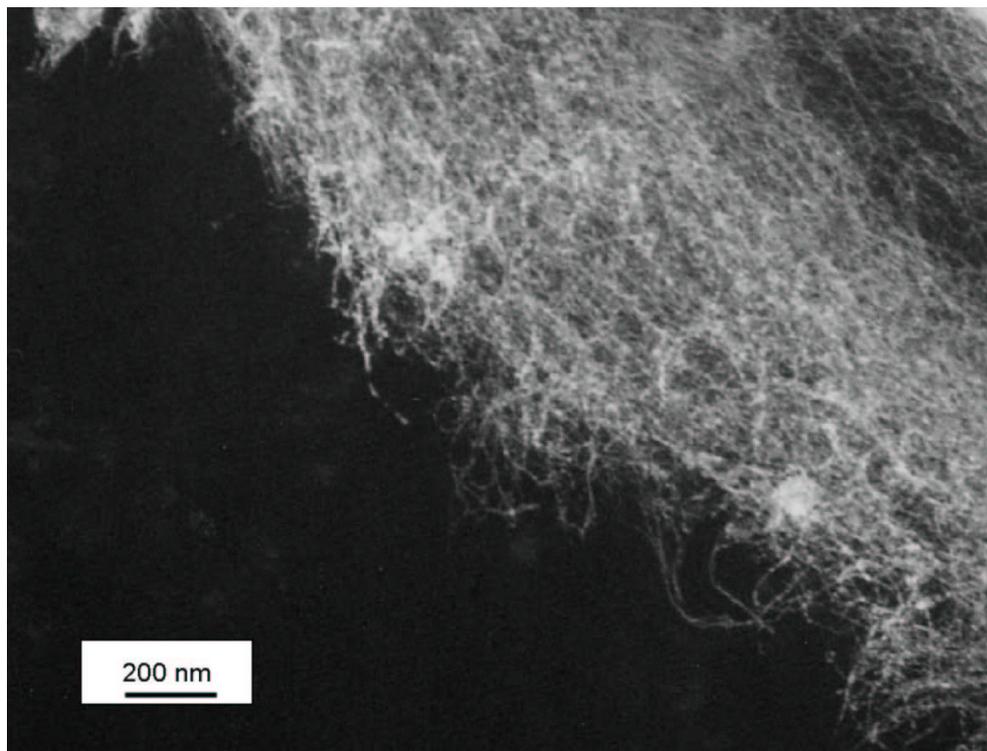


Fig. 3.8 SEM image of SWNTs generated from ferrocene and ethanol at 900 °C.

管内壁面に黒い煤が得られた。

反応用オープン温度 900 °C, 蒸発用電気オープン温度 300 °C, フェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 % という条件で生成した場合のフィルター上に付着した煤のラマンスペクトルを Fig.3.6 に

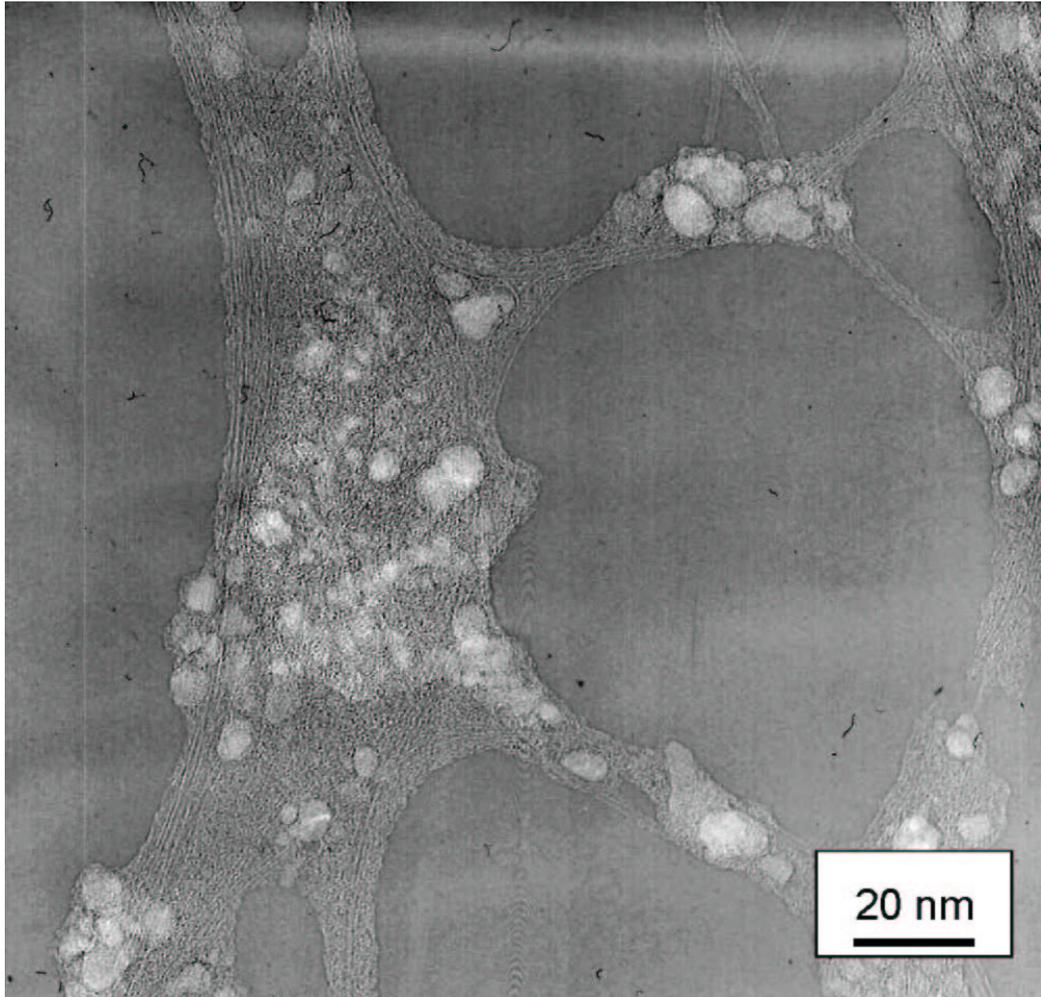


Fig. 3.9 TEM image of SWNTs bundles generated from ferrocene and ethanol at 900 °C.

示す。スペクトルの強度は非常に強く、明らかに単層カーボンナノチューブが存在していることがわかるラマンスペクトルが得られた。1500  $\text{cm}^{-1}$  付近の G-band の肩に当たる部分に盛り上がりがあるが、これは金属性の単層カーボンナノチューブの存在を示し、RBM のピークを見ると半導体性単層カーボンナノチューブに当たる 200  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークのほかに 250  $\text{cm}^{-1}$  付近の金属性単層カーボンナノチューブに対するピークが強く現れている。D-band についても G-band と比較して非常に小さいといえ、アモルファスカーボンや多層カーボンナノチューブなどの副生成物は比較的少ないと言えるだろう。

SEM による煤の観察を行った結果を Fig. 3.7, Fig. 3.8 に示す。倍率を上げて見ていくと細い繊維状の構造が見え、これら一本一本が単層カーボンナノチューブのバンドルであろうと考えられる。バンドル全体はちょうどワタの繊維のように絡まりあい大きなネット構造のような物を形成していることが分かる。バンドルの交点や隙間などに、小さな微粒子のような塊が付着しているのが見える。これらは SEM 像において、若干ぼやけて見えることからアモルファスカーボンなどの副生成物であろうと考えられる。このようなバンドルのネット構造がほぼ試料全体で見ることができ、たくさんの単層カーボンナノチューブが生成されていることが SEM による観察でも判明した。

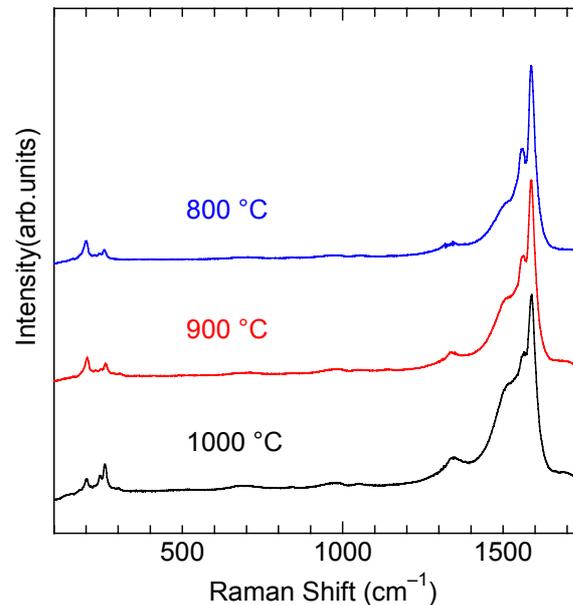


Fig. 3.10 Raman scatterings of SWNTs generated from 800 to 1000 °C.

更に詳しく内部構造を分析する為、TEMによる観察も行った。TEM像をFig. 3.9に示す。SEM像で見られたバンドルが確かに単層カーボンナノチューブのバンドルであった。バンドルは太さ数10 nmのものから数本程度のものが多く、比較的細めのものが多かった。TEM写真でバンドル内に単層カーボンナノチューブの壁面による筋がしっかり見えていることから、ここで得られた単層カーボンナノチューブは十分グラファイト化した壁面を持っていると言える。

表面に何も付着していないものもあったが、バンドルは表面に若干乱れた構造が見られるものがあった。おそらくバンドル表面にアモルファスカーボンが付着していると考えられる。またバンドルには直径10 nm程度の鉄微粒子が多数付着していることや、バンドルの交差部分にアモルファスカーボンと鉄微粒子が混ざり合っている部分があることが分かる。これらがSEM観察で見られたバンドル間に付着した塊に見えていたものである。

以上ラマン分光法、SEM、TEMによる分析により、煤中に大量の単層カーボンナノチューブが生成されていることが分かった。また直径10 nm程度の鉄微粒子やアモルファスカーボンが副生成物として存在しているが、酸処理及び酸化処理による精製でこれらは容易に除去可能な物質である。

反応用電気オープン温度変化による温度依存性を調べた。フェロセン-エタノール溶液濃度は0.2%と一定とし、温度を1000, 900, 800 °Cと変化させた。結果、得られたラマンスペクトルをFig. 3.10に示す。生成物の量は温度が下がるに従い減少していったが、いずれの温度でも単層カーボンナノチューブが生成され、G/D比もよいことがわかる。さらにRBMのピークについて拡大し比較したものがFig. 3.11である。どの温度での単層カーボンナノチューブのピークの位置はほぼ変わらずに、それぞれのピークの強度が変化している。高温になると細い単層カーボンナノチューブが増加している傾向があるともいえるが、800 °Cと900 °Cのスペクトルを見るとその差

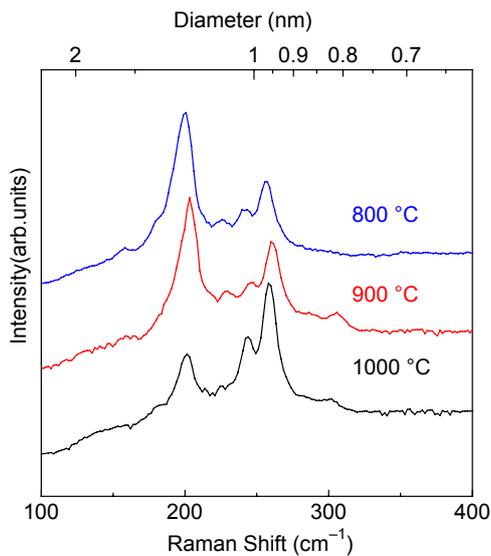


Fig. 3.11 Raman scattering of SWNTs generated at 800, 900 and 1000 °C.

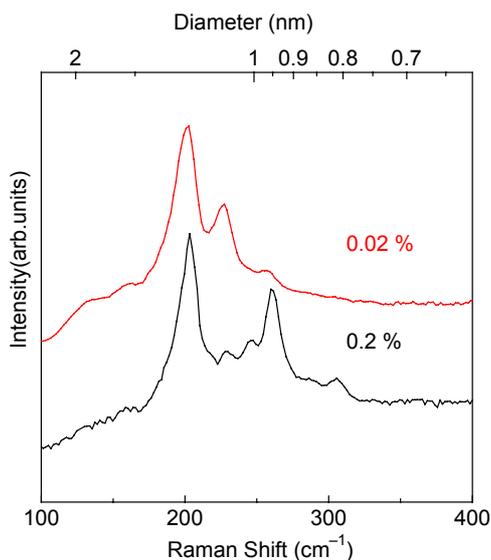


Fig. 3.12 Raman scatterings of SWNTs generated at 900 °C from 0.2 % and 0.02 %.

はわずかで断定は出来なかった。電気オープン温度が上昇することで、フェロセンから生じる鉄クラスターのサイズは成長しやすくなる為大きいものが増え、直径の太い単層カーボンナノチューブが増えると考えられるが、これは逆の結果である。しかし、高温になるほど、エタノールと鉄クラスターとの反応性が高くなり、鉄クラスターの成長が妨げられ、その結果大きくなれなかった鉄クラスターによる触媒反応で細い単層カーボンナノチューブが生成された可能性もある。

同様にフェロセン-エタノール溶液濃度についての比較を行った。反应用電気オープンの温度を 900 °C、1000 °C とそれぞれ一定にして、濃度を 0.2 %、0.02 % と変えた。まず、900 °C の場合は、いずれの濃度でも単層カーボンナノチューブが生成された。そのラマンスペクトルを Fig. 3.12 に示す。濃度が薄い方 (0.02 %) が太い単層カーボンナノチューブが多く生成されていると言える結果である。普通、フェロセン濃度が高いほうが鉄クラスターも大きく成長しやすく、太い単層カーボンナノチューブが多くなる直径分布をしめすであろうと考えられるが、その予想に反した結果であった。

更に 1000 °C の場合は 0.2 % では単層カーボンナノチューブが生成されたが、0.02 % にすると全く生成されなかった。0.02 %、1000 °C の場合、反应用電気オープン出口のガラス管に黄色の粉末が付着し、更にフィルターも黄色くなった。おそらくこれらの黄色の成分は分解しな

かったフェロセンであると考えられる。しかし、900 °C、0.02 % では単層カーボンナノチューブが生成されたのに、更に高温にした 1000 °C でフェロセンが分解されないと言うのは説明できない。900 °C では、直径の温度依存性に疑問が残る、更に 1000 °C では単層カーボンナノチューブの生成の必要条件にも疑問が残る。

Ar ガスによるバッファーの効果について検討した。レーザーオープン法やアーク放電法では Ar や He などのバッファーガスが単層カーボンナノチューブの生成を大きく作用する。このこの実験でも、鉄クラスターや単層カーボンナノチューブの成長段階でバッファーの影響が出ると考え、Ar ガスを 100 sccm 流した場合と、流さない場合とで比較を行った (反应用電気オープン温度

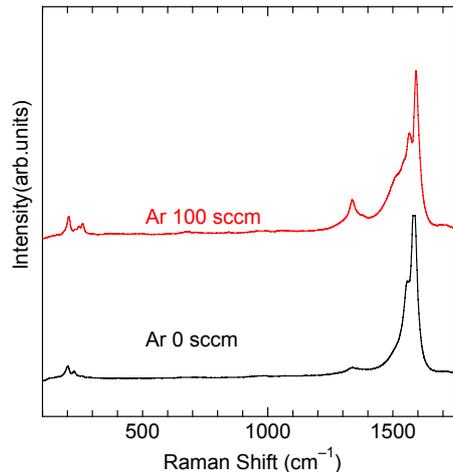


Fig. 3.13 Raman scattering of SWNTs generated in vacuum and Ar flow (100 sccm).

900 °C, フェロセン - エタノール溶液濃度 0.02 %で一定). 結果が Fig. 3.13 である. 明らかに Ar ガスバッファがある方の D-band が大きいことが分かる. Ar ガスバッファがあることによって, フェロセン及びエタノールへの加熱が促進され反応がより効率よく進むことを期待したが, アモルファスカーボンの生成が促進されてしまう結果となった.

煤のトラップ方法については, ガラス管に石英ウールを詰めこんだものと, メンブレンフィルター (5  $\mu\text{m}$ ) を使った 2 種類を用いた. 石英ウールトラップとフィルタートラップとも圧

力損失が殆どなく, 差は見られなかった. しかし, サンプルをフィルターから分離しやすい為, トラップはフィルタートラップを用いた.

以上より, フェロセンを直接加熱する実験と比較して, 予めフェロセンをエタノールに溶かしたフェロセン - エタノール溶液を加熱することで, より効率よく単層カーボンナノチューブの生成が進んだと言える. 依然として触媒として機能していない大きな鉄微粒子や, アモルファスカーボンが副生成物として存在しているがやはりその量は格段に減少した. 問題点として, この実験系での単層カーボンナノチューブ直径の温度依存性やフェロセン - エタノール溶液の濃度依存性などの性質が明確になっていないこと, そして全く同一条件で実験を繰り返しても, 同じようにエタノール溶液が沸騰し同じ圧力変化をさせることが困難な為再現性が低いことがある. 単層カーボンナノチューブの生成条件や条件依存性を議論する場合, 圧力は非常に重要なパラメータであるにもかかわらず制御が出来ないこと, またエタノール溶液が加熱されている間エタノールが先行して蒸発してしまいフェロセン - エタノール溶液濃度が変化することがこの実験方法での大きな問題点である.

### 3.3 フェロセン-エタノール溶液の噴霧による生成

実験開始後のガラス管内圧についての時間変化を Fig. 3.14 に示す。実験条件は反応用電気オープン 900 °C，蒸発用電気オープン 200 °C，フェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 %，バッファー Ar ガス圧は 300 Torr とした。このとき反応用電気オープン内での Ar ガス流速は約 30 cm/s となる。

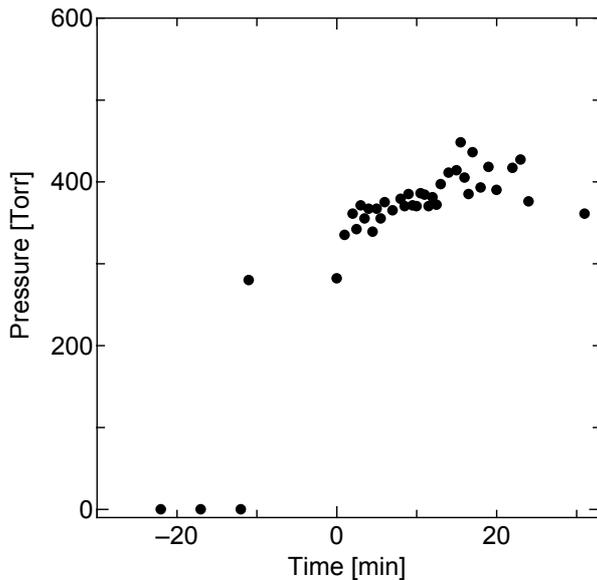


Fig. 3.14 Time profile of the glass tube pressure.

ガラス管内を真空に引いた状態で電気オープン温度を上昇させ  $t=-10$  [min] に Ar ガスを 300 Torr 流し始め安定後  $t=0$  [min] からエタノール溶液の噴霧を始めた。噴霧開始直後 50~70 Torr 程圧力が上昇し、1 分間に 2 度ほどの頻度で 1 回 5 秒間噴霧するという操作を繰り返していった。その時ガラス管内圧は、噴霧した瞬間 10~20 Torr ぐらいの範囲で圧力が上昇し、その後 20 秒ぐらいかけて元の圧まで徐々に減圧していった。グラフからも見て分かるように、エタノール圧力が 100~150 Torr の範囲で安定し、先に説明したエタノール溶液を沸騰させていた実験の時に見られたような急激な圧力変化は一切起きなかった。この実験では最大エタノール圧が 150 Torr に達した。実験後、フィルタ

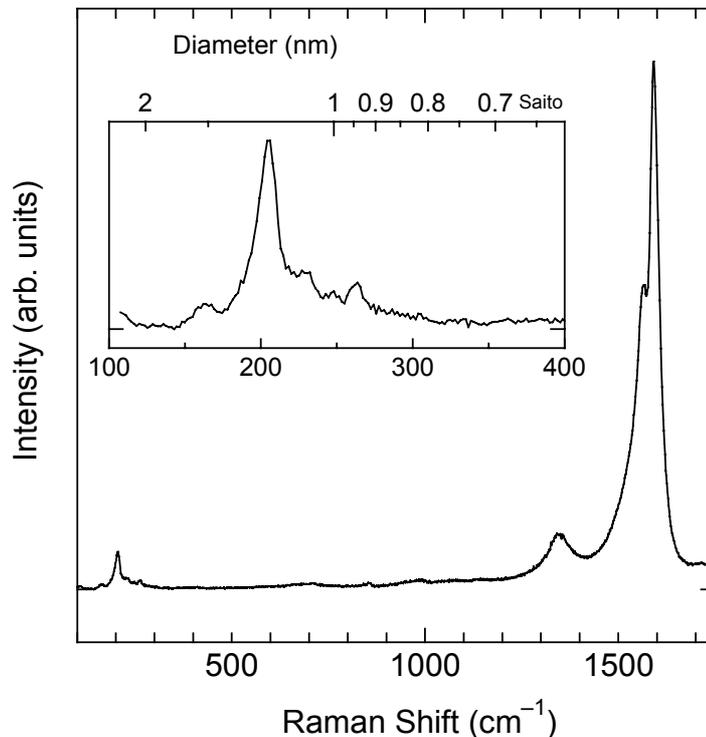


Fig. 3.15 Raman scattering of SWNTs at 900 °C, 0.1 % and Ar 300 Torr.

一にうっすらと黒い堆積物が生成し、他の生成物は反応用電気オープン内のガラス管内壁面に煤が付着した。フェロセン-エタノール溶液はおよそ 30 分間の実験で 20 g 噴霧された。

フィルター上の煤をラマン分光法によって分析した結果が Fig. 3.15 である。ゾーンホールディングの影響を受けた  $1592\text{ cm}^{-1}$  付近の G-band,  $200\text{ cm}^{-1}$  付近の RBM のピークと単層カーボンナノチューブ特有のスペクトルを得ることができた。これより単層カーボンナノチューブがフェロセン-エタノール溶液を加熱したガラス管内に噴霧する方法でも生成されることが分かった。ラマンスペクトルの S/N 比も非常に良く単層カーボンナノチューブの量も多いと考えられるが、若干 D-band がこれまでのエタノール溶液の沸騰による生成実験で得られたスペクトルと比較して大きくなっている。

もう一つの生成物である反応用電気オープン内ガラス管内壁面の煤はフィルター上に得られる煤と異なり量はかなり多い (数 10 mg) が、ラマン分光による分析では残念ながら単層カーボンナノチューブのスペクトルを得ることは出来なかった。単層カーボンナノチューブは安定な物質である為、この電気オープン内で分解されることはない。よって単層カーボンナノチューブはオープン内のガラス壁面には殆どトラップされないで Ar ガスに流されフィルターでトラップされていると言える。

更にフィルター上の煤の SEM による観察を行った結果を Fig. 3.16 に示す。SEM 像を見ると、非常にたくさんの単層カーボンナノチューブのバンドルが存在し、お互い絡まりあうようにネット状の構造を作っている。その所々には副生成物の固まりが、そのバンドルのネットに付着するように見ることが出来た。この試料全体的に同じような構造が続き、試料全体が単層カーボンナノチューブのバンドルで構成されていると言える。

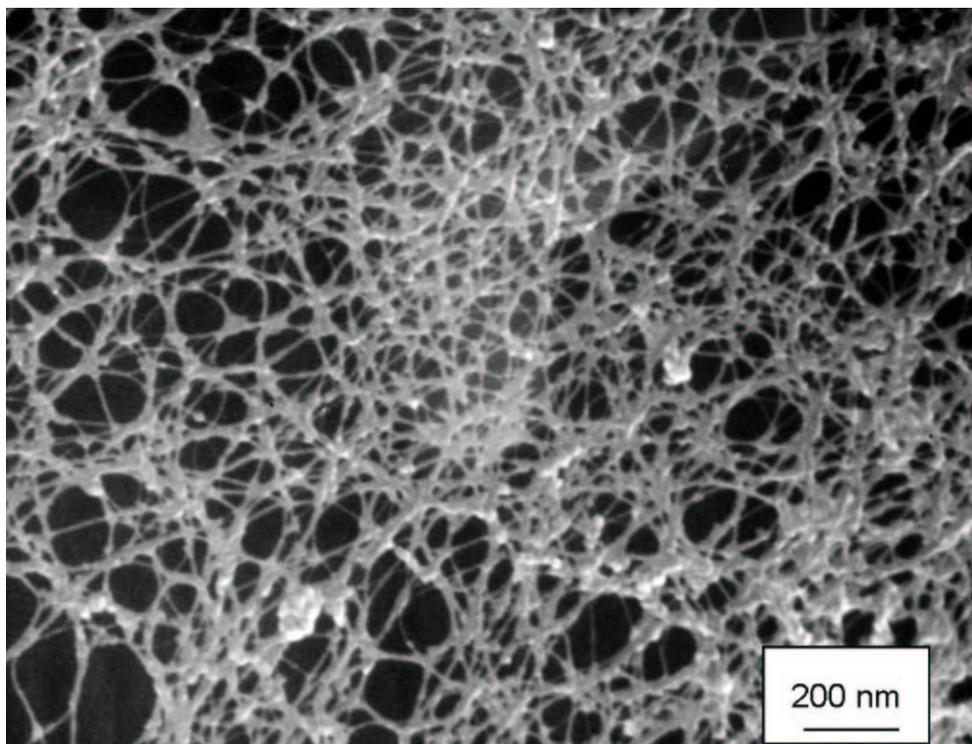


Fig. 3.16 SEM image of SWNTs at 900 °C, 0.1 % and Ar 300 Torr.

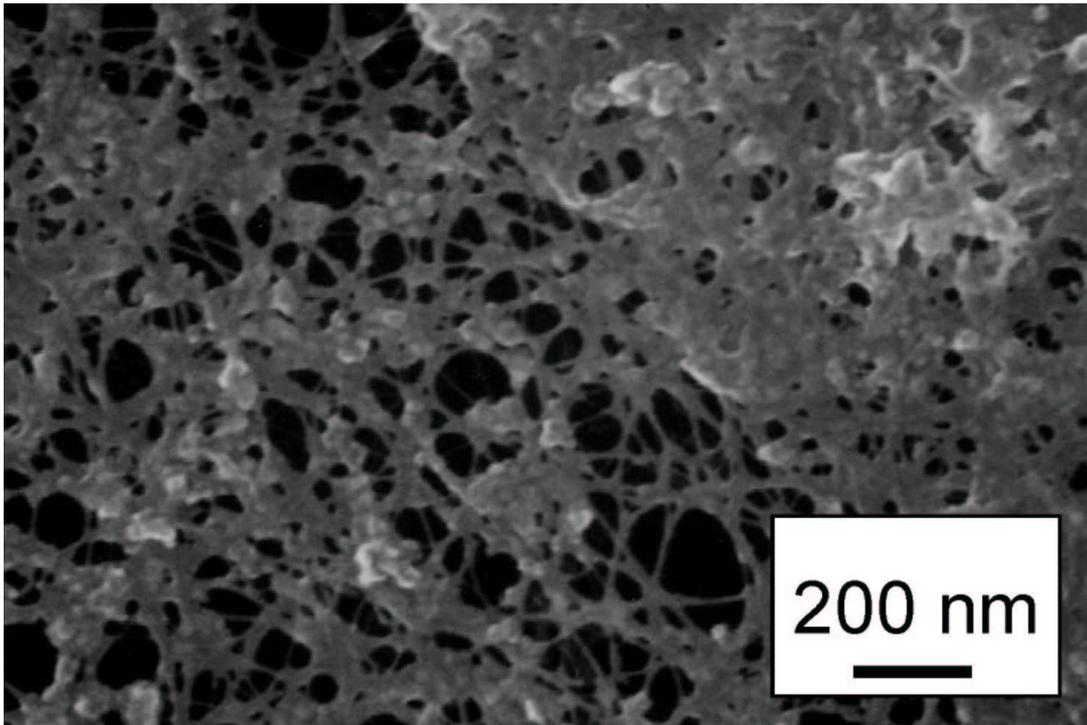


Fig. 3.17 SEM image of SWNTs at 900 °C, 0.1 % and Ar 300 Torr.

しかし、一部でこの単層カーボンナノチューブバンドルのネットが副生成物によって目詰まりしたかのように見える部分があった (Fig. 3.17)。これらの副生成物が単層カーボンナノチューブのバンドルのネット構造と同時に生成したのか、もしくは副生成物は後から生成されバンドルのネットに絡まりついたのかは不明である。しかし、単層カーボンナノチューブ及び副生成物はフィルター上に伴って堆積していったのであり、生成条件が変動する中で単層カーボンナノチューブに適した生成条件時に単層カーボンナノチューブが生成し、生成条件から少し外れた時に副生成物が生成したという可能性は高いと考えられる。

バンドルの構造や副生成物の内部構造を TEM によって観察した。その時の TEM 像を Fig. 3.18 に示す。TEM 像を見ると SEM 像と同様単層カーボンナノチューブのバンドルがネット状に絡み合い広がっている様子が良く分かる。それぞれのバンドルは太い物で直径 50 nm、細い物では数本程度と細い物が多く、レーザーオープン法や ACCVD 法で得られる単層カーボンナノチューブと比較して、単層カーボンナノチューブがバンドルになりにくいのであろうと言える。

更に高倍率での TEM 像を Fig. 3.19 に示す。TEM 像を見て分かるように、一本一本の単層カーボンナノチューブの壁面が濃い線で写っており、単層カーボンナノチューブは十分グラファイト化し欠陥はあまり多くないと言える。バンドルはやはり太いものは少なく、バンドル直径が 10 nm 前後のものが多い。気相中で生成された単層カーボンナノチューブが Ar ガスバッファーに流されている間、お互いのファンデルワールスカで引き合いバンドルを形成していると考え、固定触媒 CVD 法で生成される単層カーボンナノチューブのバンドルより、気相 CVD 法で細くなることは理解できる。

副生成物としては、鉄微粒子及びアモルファスカーボンが見られた。鉄微粒子に関してはその

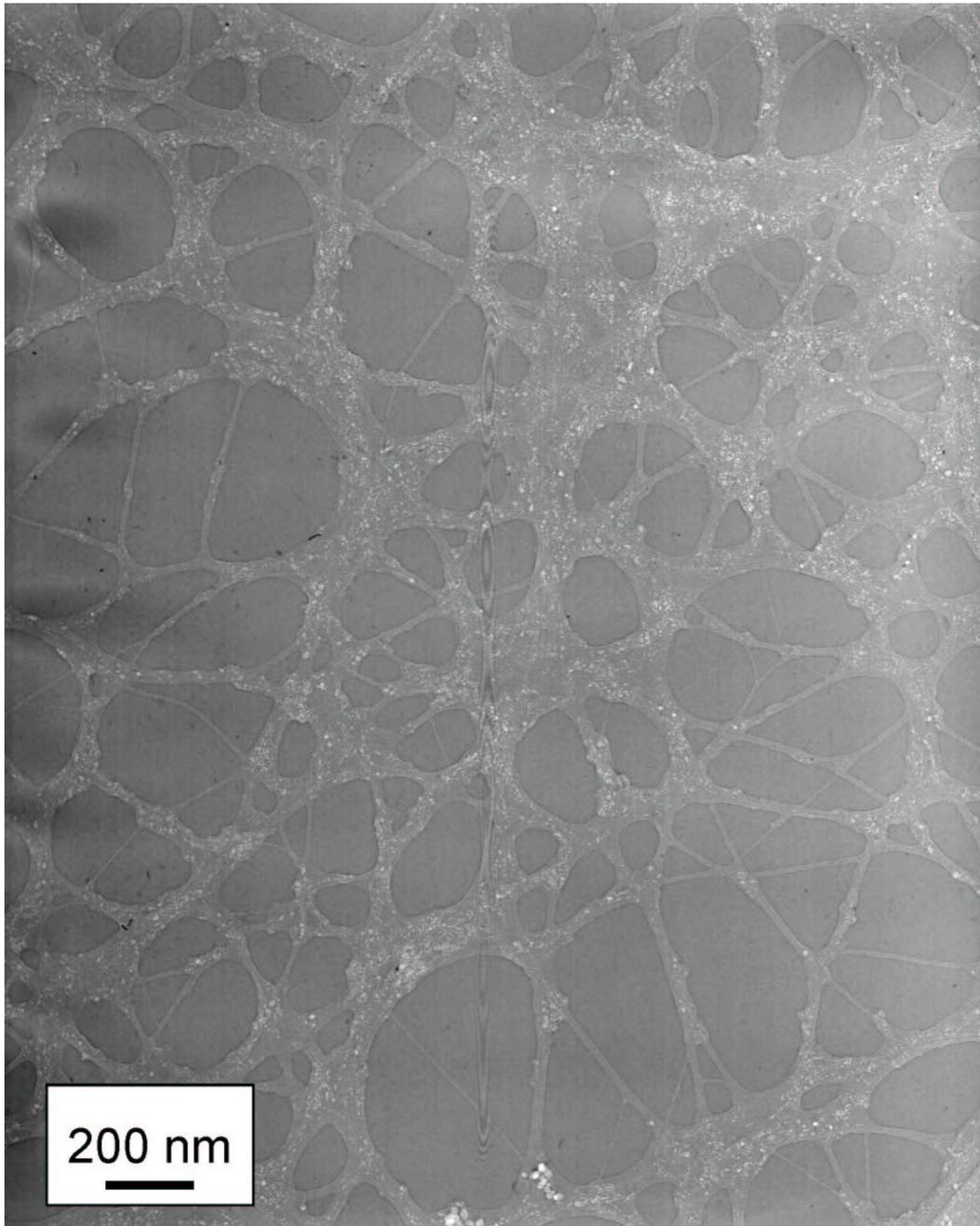


Fig. 3.18 TEM image of SWNTs at 900 °C, 0.1 % and Ar 300 Torr.

直径は数 nm から大きいもので 10 nm というように、前のエタノール溶液を沸騰させて生成した結果と比較しても、小さいものがかなり多くなっていた。全体に見ても目立つ鉄微粒子は減少しており、高い確率で鉄微粒子が単層カーボンナノチューブ生成の触媒としての役割を果たすことが出来るようになったと言える。アモルファルカーボンはバンドルの表面やバンドル同士が交わった箇所に塊となって付着している。

残念ながら TEM 観察において鉄微粒子から単層カーボンナノチューブが伸びている様子をとることが出来なかったが、Fig. 3.20 にあるように単層カーボンナノチューブの先端を見ることが出来た。この単層カーボンナノチューブは直径 2 nm 程で、見て分かるように先端は丸く閉じ

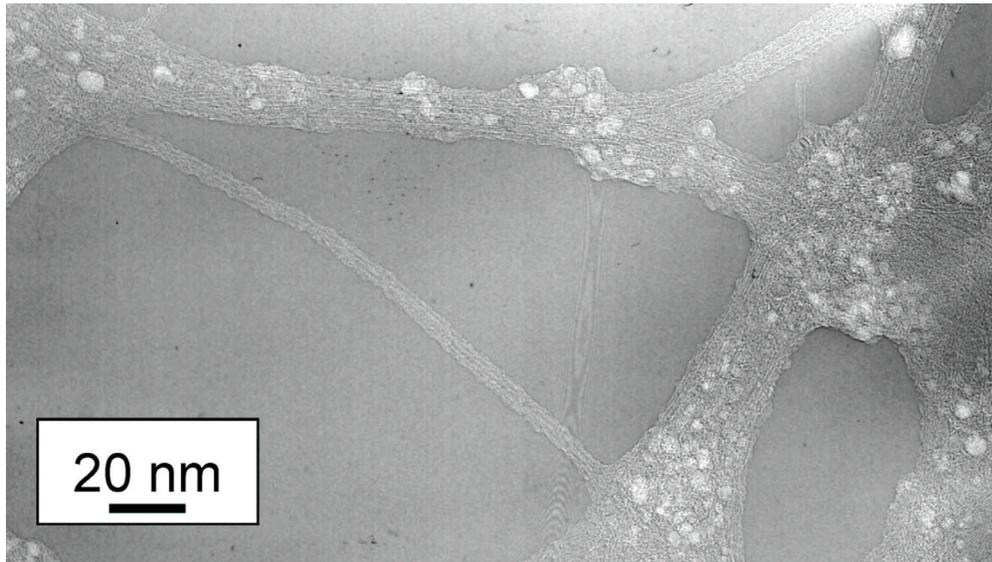


Fig. 3.19 TEM image of SWNTs at 900 °C, 0.1 % and Ar 300 Torr.

ておりキャップ構造を持ち閉じた構造をしていることが分かった。

エタノール溶液を沸騰させた実験と比較して、圧力が安定して制御できること、フェロセン-エタノール溶液が溜まることなく蒸発しフェロセン蒸気とエタノール蒸気になり濃度の変化も抑えられることから、より生成条件についての吟味がしやすい。そこでフェロセンとエタノールによる単層カーボンナノチューブの詳しい生成条件、条件依存性についてフェロセン-エタノール溶液を噴霧する方法で調べていくことにする。

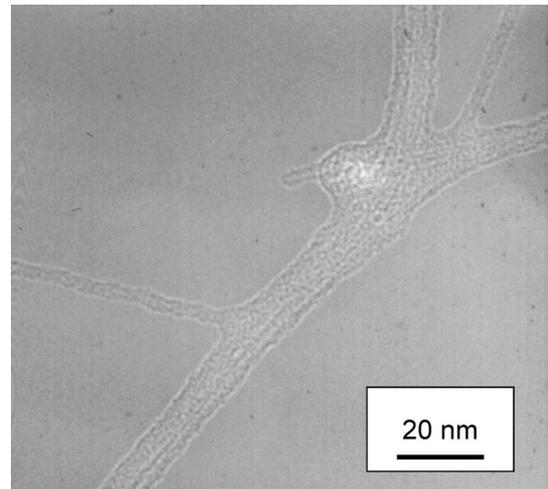


Fig. 3.20 TEM image of the cap of SWNTs at 900 °C, 0.1 % and Ar 300 Torr.

### Ar ガスバッファの影響

まず、バッファとして用いた Ar ガスの影響を実験した。バッファガスを用いた理由としては、真空中ではフェロセン-エタノール溶液が霧状になりにくく電気オープン内まで達しないこと、フェロセンやエタノールへの加熱を促進すること、また同時にアニリング過程及び冷却過程で単層カーボンナノチューブの成長を促進するだろうと考えた。またレーザーオープン法においては Ar ガスをレーザー照射中にある流速で流さないと効率よく単層カーボンナノチューブが生成されなく、バッファガスが単層カーボンナノチューブ生成に重要な役割を果たしていると考えたからである。条件は反应用電気オープン温度 900 °C、フェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 %とし、Ar ガス圧力を 300, 100, 0 Torr と変化させた。

Ar ガスを用いない場合 (0 Torr)、いくらエタノール溶液を噴霧してもガラス管内圧が 60 Torr を超えることがなく、結果としてフィルター上には何も堆積物はなかった。原因としては、蒸発用電気オープンにまで達する霧状のエタノール溶液が少なく、オープン手前でガラス管壁面に付着してしまい蒸発しなかったことと考えられる。

次に、Ar ガスを 100, 300 Torr になるように流して実験を行った。どちらの場合も反应用電気オープン内での Ar 流速は 38 cm/s で等しい。噴霧を行うとエタノール圧は最大 150 Torr ほど上昇し、その時の平均エタノール蒸気流速は約 20 cm/s となり、30 分後フィルターには黒い煤が堆積していた。これらの生成物をラマン分光法で分析した結果が Fig. 3.21 と、RBM のピーク付近を拡大した Fig. 3.22 である。G-band, RBM のピークが顕著に表れて単層カーボンナノチューブが生成されているが、D-band のピークも小さくはない。エタノール溶液を沸騰させた実験では Ar ガス

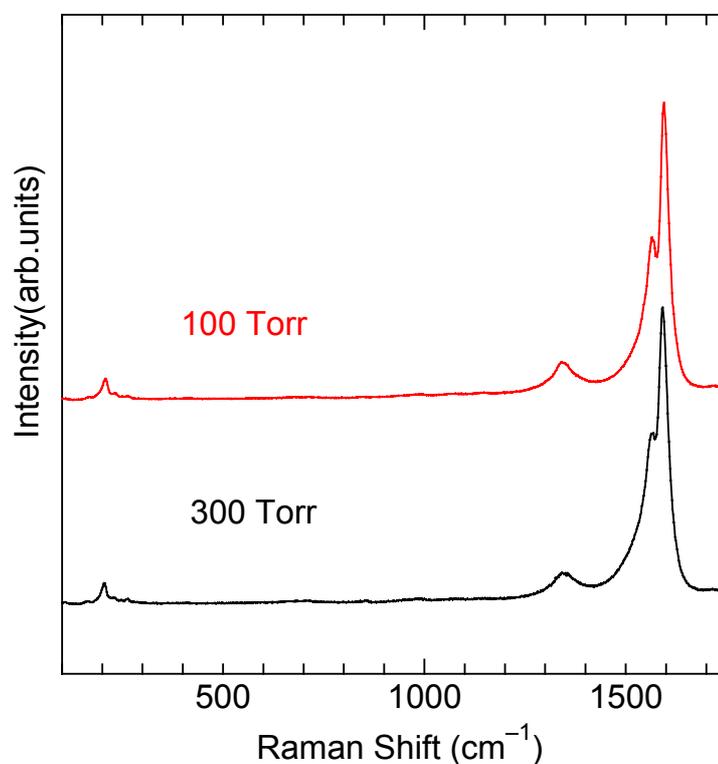


Fig. 3.21 Raman scattering of SWNTs at 300 and 100 Torr of Ar buffer.

を流した場合 D-band が大きくなるという結果であったが、エタノール溶液を噴霧させたこの実験でも Ar ガスの影響でアモルファスカーボンの生成量が増えたと言える。100 Torr と 300 Torr との比較を行った。G/D 比については両方に差はほぼ等しいと言え、更に RBM のピークを比較しても  $200 \text{ cm}^{-1}$  付近に強いピークが現れ、直径分布に関してもほぼ同じと言えるだろう。よって Ar ガス圧による単層カーボンナノチューブの直径への影響は少ないと言える。

Ar ガスバッファは単層カーボンナノチューブの直径へ影響を与えないが、アモルファスカーボンの生成を促してしまうことが分かった。この結果、Ar ガスを用いない方が望ましいと言えるが、Ar ガスバッファがない場合フェロセン-エタノール溶液が霧状にならず、ガラス管内に溜まってしまう。これでは、先の実験である沸騰による生成と同じになってしまう為、以降も Ar ガスバッファを用いることとした。

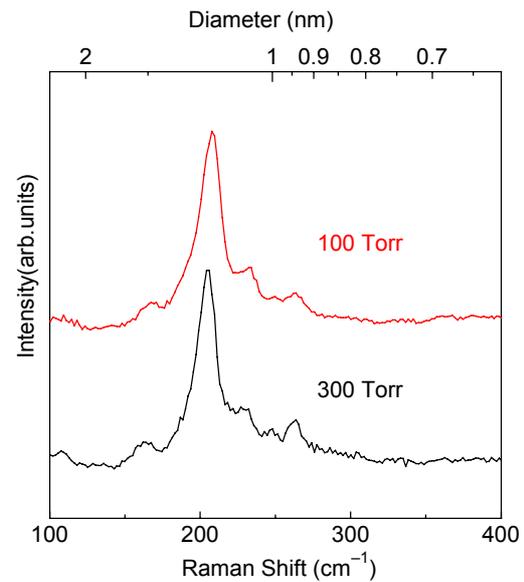


Fig. 3.22 Raman scattering of SWNTs at Ar 100 and 300 Torr.

### ガラス管内の温度分布

温度分布の影響を考慮する為、ガラス管内の温度分布を簡単な計算で求めた[31, 32]。実験装置を Fig. 3.23 にあるような簡単なモデルで考えた。アルゴンガスは質量流量  $m \text{ kg/s}$  と圧力  $P \text{ Torr}$  を一定とし、更にガラス管内の温度は  $x$  方向のみの関数  $T(x)$  であるとし仮定した。アルゴンガスの物性値は、

$$\text{定圧比熱 } C_p = 520 \text{ J/kg K} \quad (3.1)$$

$$\text{密度 } \rho = 0.632 \frac{P}{T} \text{ kg/m}^3 \quad (3.2)$$

$$\text{熱伝導率 } \lambda = 0.031T + 13.5 \text{ mW/m}\cdot\text{K} \quad (3.3)$$

として求めた。また、壁面温度一定を仮定しヌッセルト数  $Nu = 3.66$  としたとき、アルゴンの熱伝達率  $h$  は、

$$h = Nu \frac{\lambda}{L} \quad (3.4)$$

となる。ガラス管壁面温度を  $T_g \text{ }^\circ\text{C}$ 、電気オープン (A) の温度を  $T_a \text{ }^\circ\text{C}$ 、電気オープン (B) 温度を  $T_b \text{ }^\circ\text{C}$  で一定とすると、壁面温度  $T_w \text{ }^\circ\text{C}$  は

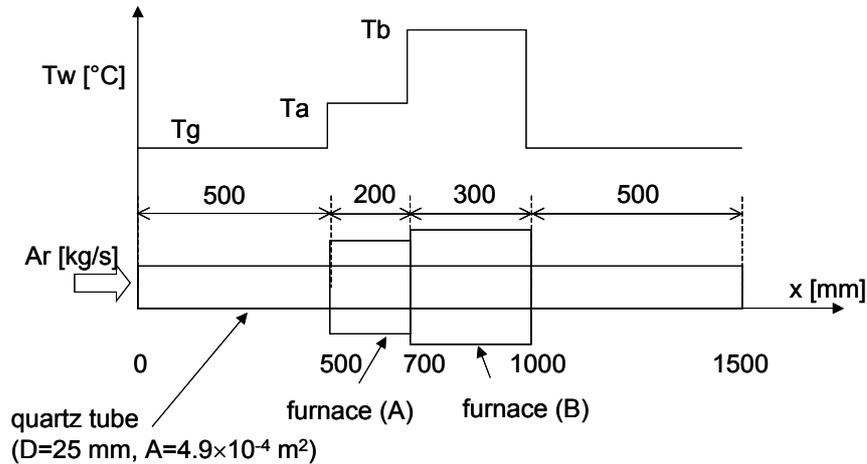


Fig. 3.23 Model of the experimental apparatus.

$$T_w(x) = \begin{cases} T_g & (0 \leq x < 500, 1000 \leq x < 1500) \\ T_a & (500 \leq x < 700) \\ T_b & (700 \leq x < 1000) \end{cases} \quad (3.5)$$

と表される。ガラス管及び電気オープン壁からの熱流速  $q_w$  は、

$$q_w = h(T_w(x) - T(x)) \quad (3.6)$$

であるので、定常状態を仮定した時の方程式は、

$$mC_p T(x) - mC_p T(x + \Delta x) + \pi D \Delta x q_w = 0 \quad (3.7)$$

となる。

以上より、 $x$  方向の刻み幅を 0.001 m とし、差分法により計算した。

実験条件は、 $T_g = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_a = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $T_b = 900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $P = 300 \text{ Torr}$  とし、質量流量を  $m = 2.7 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$  及び  $m = 5.4 \times 10^{-5} \text{ kg/s}$  と変化させた。この時、電気オープン (B) 内のアルゴン流速は約 30 cm/s 及び約 60 cm/s となる。計算結果を Fig. 3.24 に示す。流速が早くなるほど、電気オープン内でアルゴンガス温度が電気オープン温度に達する位置が後退していることが分かる。電気オープン (B) 温度 (900 °C) の 95% に達する位置が入り口から 30 cm/s、60 cm/s の場合それぞれ 3 cm、6 cm であった。電気オープン (B) の全長が 30 cm であることを考えると十分電気オープン内は設定温度になっていると言える。

また、オープン温度を  $T_b = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$  と変化させた (流速 30 cm/s)。計算結果を Fig. 3.25 に示す。いずれの温度でも、電気オープン (B) 内で速やかに電気オープン設定温度に達していることが分かり、特に温度上昇の様子に変化は見られない。また、流速を 30 cm/s、電気オープン温度を 300、900 °C にしたまま、Ar ガス圧を 100、300 Torr に変化させた結果を Fig. 3.26 に示す。圧力が低くなるとその分質量流量が減少するため、温度到達位置が電気オープン入り口近づく。

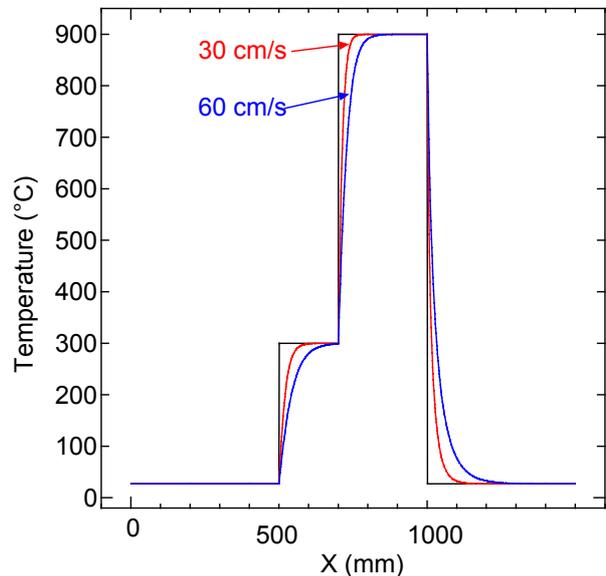


Fig. 3.24 Ar temperature in the glass tube. Ar velocities are 30 cm/s and 60 cm/s.

以上の結果より，Ar ガスバッファーは十分電気オープン温度となり加熱されていることがわかった．実験では，エタノール蒸気がこの Ar ガスにより加熱され反応を起こす．もちろんエタノール蒸気が 100 Torr 程度加わったことで全体の流れが変化するが，この結果でおおよその温度分布が分かると考える．

この計算では，アルゴンガス及びガラス管の熱伝導を考慮していない為，電気オープンの入り口でアルゴンガス温度が急激に変化している．今，電気オープン内で流速 30 cm/s，温度 900 °C，圧力 300 Torr の時，レイノルズ数  $Re$  は 20，アルゴンのプラントル数  $Pr$  は 0.66 であるので，ペクレ数  $Pe = Re \cdot Pr$  は 13 となり，アルゴンガス中の熱伝導は考慮しなくてよいと言える．この時，温度助走区間  $X_t$  を見積もると，

$$X_t/D = 0.05 Re Pr \tag{3.8}$$

を用いての電気オープン内では 1.6 cm となる．

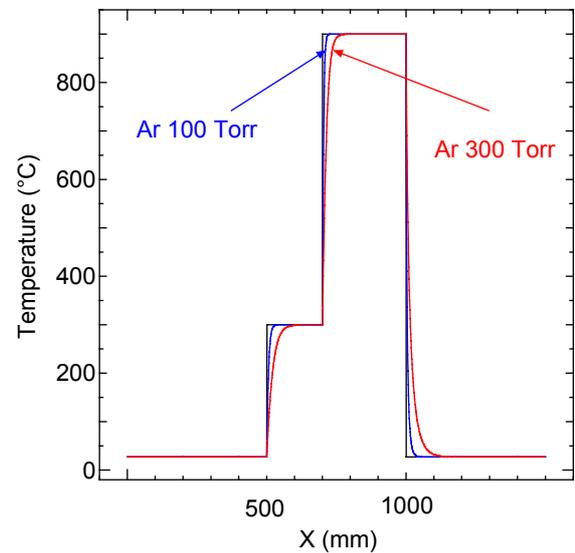
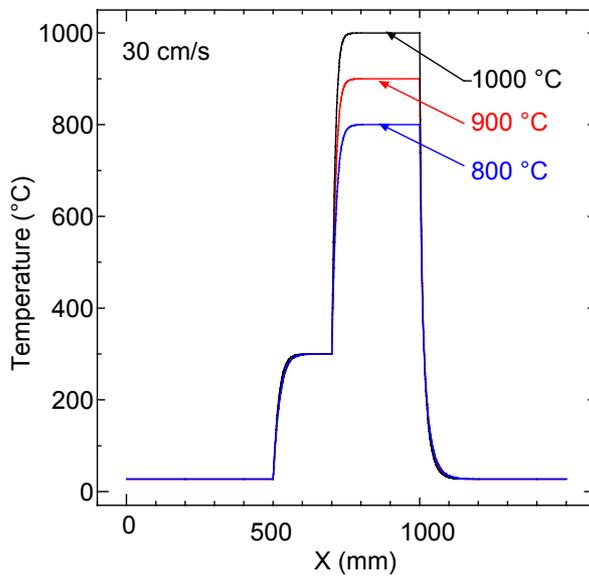


Fig. 3.25 Ar temperature in the glass tube at 800, 900, 1000 °C (Ar velocity is 30 cm/s and pressure is 300 Torr).

Fig. 3.26 Ar temperature in the glass tube at Ar 100, 300 Torr (Ar velocity is 30 cm/s and oven temperature is 900 °C).

### エタノールの流速及び分圧

次に、単層カーボンナノチューブ生成のエタノール流速及びエタノール分圧についての実験を行った。他の条件は反応用電気オープン温度を 900 °C, フェロセン-エタノール溶液濃度を 0.1 %, Ar ガスバッファー圧 300 Torr を一定とした。結果が Fig. 3.27 である。縦軸はエタノールの流速, 横軸はエタノールの分圧であり, 記号は◎: 単層カーボンナノチューブが生成された条件, ○: フィルターに若干堆積物があった条件, △: フェロセンが分解されずフィルターが黄色になった条件, ×: 何もフィルターに堆積しなかった条件である。ここで用いているエタノール蒸気流速は, エタノール消費量を実験時間で割り, 900 °C の電気オープン内ですべて 900 °C のエタノール蒸気になったと仮定して計算をした。

実験数が少ない為, 明らかな傾向までつかむことは難しい。しかし, エタノール圧が 100~150 Torr 以上, 流速が 20 cm/s 以上の範囲で単層カーボンナノチューブが生成されていることは分かる。流速が遅すぎると単層カーボンナノチューブが電気オープン内で生成されても, フィルターまで達しないと考えられる。また圧力が低すぎるとフェロセン及びエタノールの反応が進みにくく, 単層カーボンナノチューブの生成は起きにくいのだろう。また, 前のフェロセン-エタノール溶液を沸騰させた方法では, 沸騰現象によりエタノール圧が高まりやすいため, 圧力や流速が安定していなくても単層カーボンナノチューブが生成されていたと推測できる。仮に Fig. 3.27 上にあるような曲線が生成条件の境界であると考えれば, この曲線は質量流量一定を示し, つまり電気オープンからの熱量に対してある量以上のエタノール蒸気がないと単層カーボンナノチューブは生成しないということになる。触媒反応には高温が必要だが, この実験系では電気オープンからの熱量が多すぎている可能性がある。何故エタノール圧が 100~150 Torr 以上必要なのか, また上限は無いのかについては今後の実験で解明していきたいと考える。

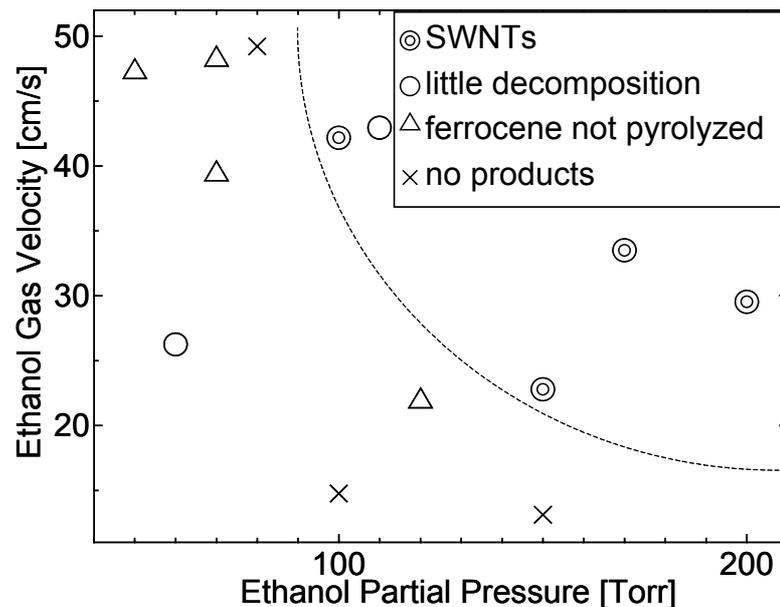


Fig. 3.27 Experimental conditions (ethanol gas velocity and partial pressure).

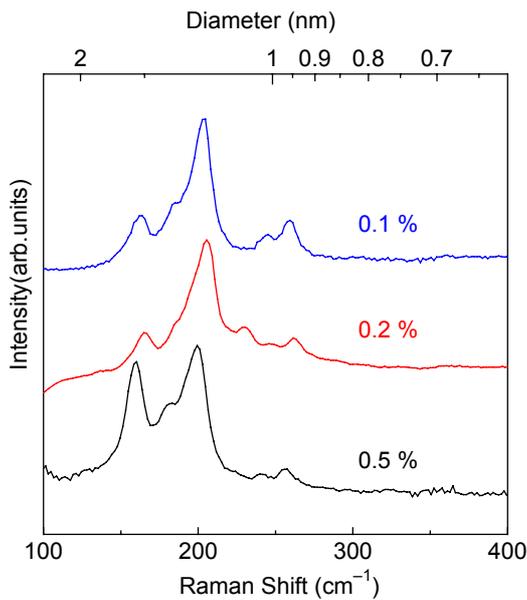


Fig.3.28 Raman scattering of SWNTs at 0.1, 0.2, 0.5 % of ferrocene ethanol solution concentration (concentration dependence).

ラマンスペクトルの RBM ピークを比較したものが Fig. 3.28 である。0.1, 0.2 % のピークには大きな差は見られないが、0.5 % の試料のピークは低周波数側に偏り、傾向としてエタノール溶液の濃度が濃い方が直径の大きな単層カーボンナノチューブが生成されている。これは、フェロセン蒸気の濃度が高いほど鉄クラスターの成長が促進され大きなサイズのものが多くなり、それらが触媒として太い直径の単層カーボンナノチューブが生成すると説明することが出来る。

### 温度依存性

反応用電気オープン温度を 750~1000 °C の範囲で変化させ実験を行った。他の条件はフェロセン-エタノール溶液濃度 0.1 %, Ar ガスバッファ圧は 300 Torr と一定とした。結果, 800~950 °C で単層カーボンナノチューブが生成された。750 °C ではフィルターに少量の堆積物が見られたが単層カーボンナノチューブではなかった。一方, 1000 °C ではフィルターが黄色になりフェロセンが分解されない結果となった。800~950 °C で得られた試料のラマンスペクトルを Fig. 3.29 に示す。950 °C はあまり目立たない D-band のピークが温度の低下にしたがい大きくになっていくことが分かる。低温度での反応では、分解されたエタノールが単層カーボンナノチューブになれず、アモルファルカーボンとなるものが増えていく為と考えられる。低温度である 750 °C ではフィルターに若干の堆積物が認められたが、単層カーボンナノチューブは得られなかった。フェロセンの熱分解温度が約 400 °C であり、固定触媒の場合にエタノールは 600~900 °C の範囲で単層カーボンナノチューブを生成した[18]ことを考えると今後条件や生成方法を工夫することで 800 °C 以下でも単層カーボンナノチューブが生成される可能性はある。一方 1000 °C の場合はフェロセンがフィルターに付着し、電気オープン出口から 4, 5 cm 離れたガラス管内壁面もおそらくフェロセンにより黄色く曇った。この結果は、温度を高くしフェロセンが分解されなくなったということ

### 濃度依存性

フェロセン蒸気及びエタノール蒸気の混合比は気相触媒 CVD 法において非常に重要である。フェロセンから触媒として適当なサイズの鉄クラスターが生成されること、そしてその周りに単層カーボンナノチューブが成長できるだけの十分な量のエタノール分子があることが必要である。本実験では、予めエタノールに溶かすフェロセンの量を変化させることで、フェロセン蒸気とエタノール蒸気の混合率を調節することが可能である。反応用電気オープン温度を 900 °C, Ar ガスバッファ圧を 300 Torr と固定し、フェロセン-エタノール溶液濃度を 0.1, 0.2, 0.5 % と変化させ生成実験を行った。いずれの場合もフィルター上に煤が堆積したが、明らかに 0.5 % の時はその量が多かった。

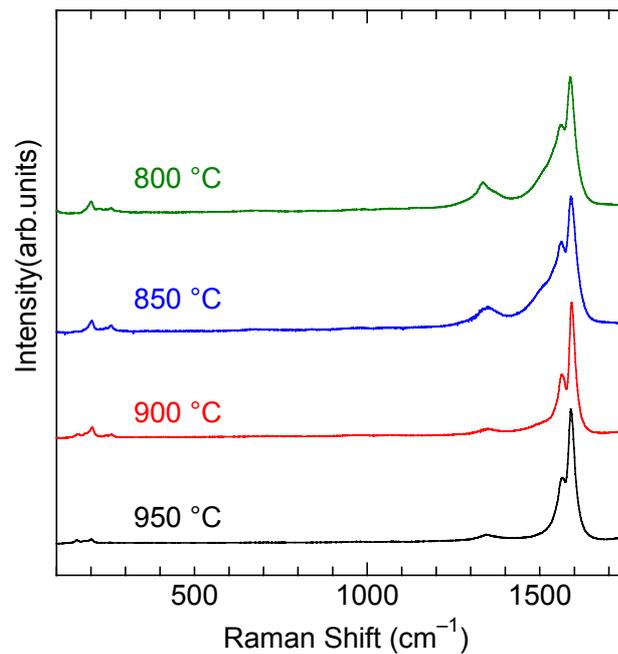


Fig. 3.29 Raman scattering of SWNTs at 800~950 °C.

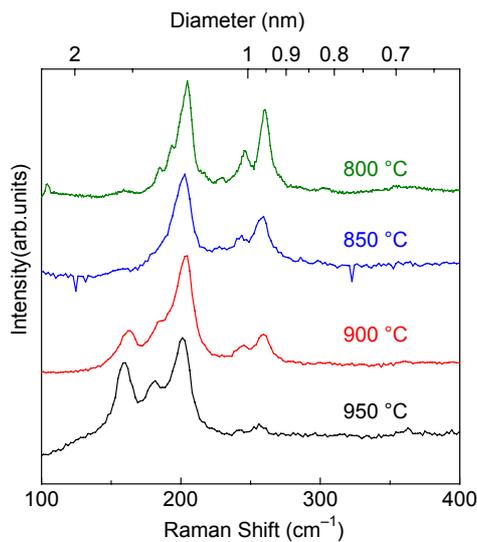


Fig. 3.30 Raman scattering of SWNTs at 800~950 °C (temperature dependence).

を意味している。温度が上がりエタノール蒸気の圧力上昇が起きる。その結果、流速が速くなりフェロセンが熱分解されにくくなることや、フェロセン蒸気の密度低下で熱分解されにくくなるのが原因とも考えられる。また、高温の場合フェロセン自身の熱分解反応ではなく、エタノールとフェロセンとの直接の反応など、別の反応が起きている可能性もある。しかし、今のところ明確な答えは不明である。

さらに、それぞれの RBM のピークを比較したものが Fig. 3.30 である。明らかに温度が下がるにつれピーク的位置が高周波数側にシフトし、低温度では細い単層カーボンナノチューブが生成されやすいことが言える。単層カーボン

ナノチューブの直径を決定付けている要因は、触媒金属自身のサイズや、触媒金属の活性な領域の大きさ、また温度における単層カーボンナノチューブの直径による成長時の安定性の違い、触媒への炭素の供給速度などいろいろ考えられるが未だはっきりとは解明されていない。本実験の結果は、高温の場合フェロセンから生じる鉄クラスターが成長しやすく大きな金属触媒クラスターの数が増加することと、固定触媒に対しても温度が高いと太い単層カーボンナノチューブが生成すると言う結果[18]から理解出来る。

以上のように、フェロセン-エタノール溶液を噴霧する方法を用いた場合、エタノール圧が非常に安定し再現性のよい実験を行うことが出来た。その結果、単層カーボンナノチューブの直径

の温度依存性，フェロセン-エタノール溶液濃度依存性が明確に現れ，更に単層カーボンナノチューブの生成条件もエタノールの流速と分圧に関係していることが分かった．また，他の多くの気相触媒 CVD 法による生成物のように多層カーボンナノチューブが生成物中には混在することはこの実験では見られず単層カーボンナノチューブの生成方法としては優れていると言える．しかし，生成量は依然として少なく，今後より効率よくフェロセンとエタノールを反応させる工夫が必要である．また，Ar ガスを用いなくても十分なエタノール分圧を作り出すことができれば，アモルファスカーボンのより少ない純度の高い単層カーボンナノチューブが生成される可能性もある．

### 3.4 触媒固定法による生成

#### ゼオライトを用いたシリコンウエハ上での生成

Fig. 3.31 に 900 °C, 15 分間エタノール蒸気中で加熱した SEM 像を示す. シリコンウエハ上に点在したゼオライト粒子から単層カーボンナノチューブのバンドルが放射状に成長している様子が良く分かる. この SEM 像から判断してバンドルは数  $\mu\text{m}$  の長さに達している.

より高倍率で観察した SEM 像を Fig. 3.32 に示す. 約 600 nm 離れた二つのゼオライトの間を 1 本のバンドルが繋いでいるのが分かる. バンドルには白くはっきり SEM 像に写っているものと, 薄いコントラストで写っているものの 2 種類がある. はっきり写っているものは, ゼオライト上またはゼオライトに支えられており, 基板であるシリコンウエハと接していない. ゼオライトは

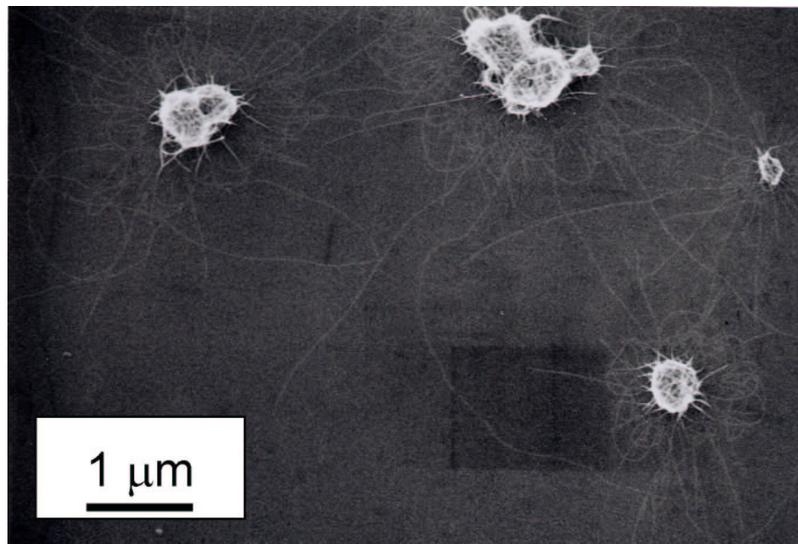


Fig. 3.31 SEM image of SWNTs generated from Fe/Co supported with zeolite particles located on Si wafer at 900 °C.

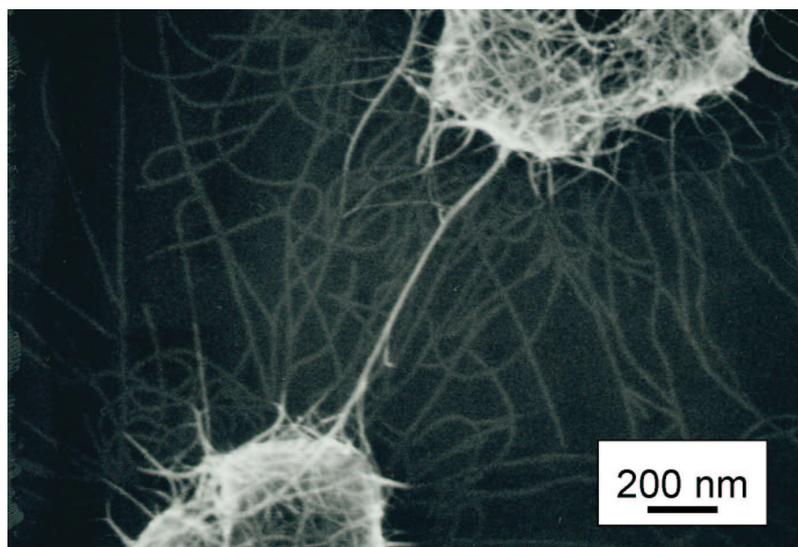


Fig. 3.32 SEM image of the SWNTs bundle between two zeolite particles at 900 °C.

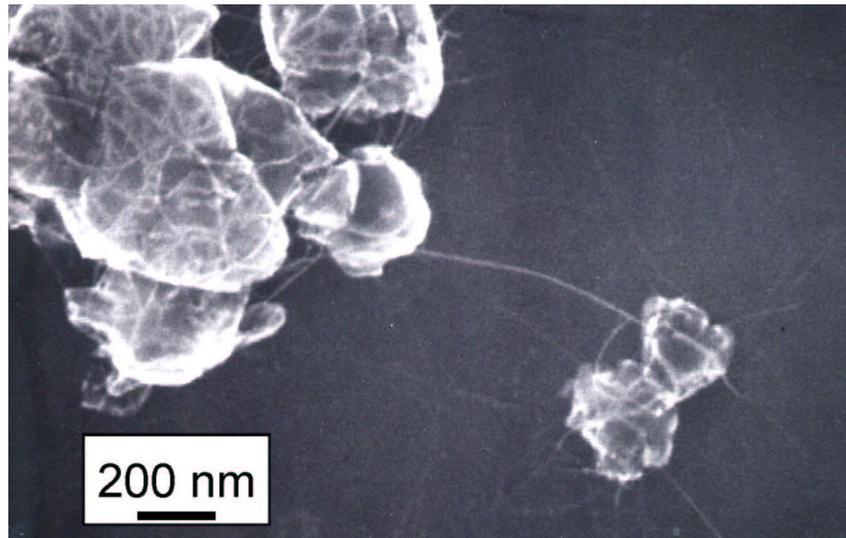


Fig. 3.33 SEM image of SWNTs generated from zeolite particles at 800 °C.

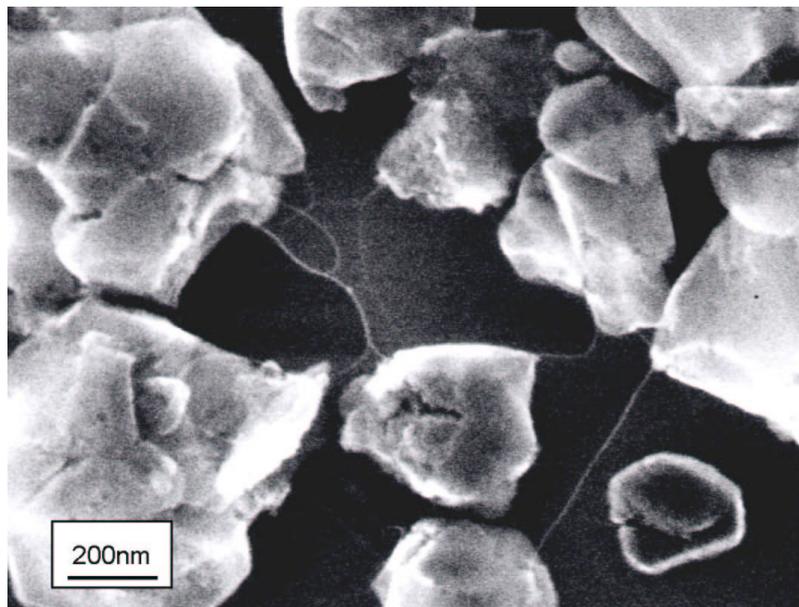


Fig. 3.34 SEM image of SWNTs generated from zeolite particles at 700 °C.

絶縁物質であるので、これらのバンドルは SEM 観察中に電子が帯電し、その結果白く強いコントラストで現れている。一方、薄いコントラストのものはシリコンウエハ上を這うように生成しているものである。これらのバンドルはファンデルワールス力により、シリコンウエハに引きつけられ、その為電子が帯電しにくく薄いコントラストで見えると考えられる。

生成温度を 700, 800 °C と変化させて生成し、それらの SEM 像を Fig. 3.33, Fig.3.34 に示す。いずれの温度でもゼオライト粒子から単層カーボンナノチューブのバンドルが放射状に生成していることが分かる。温度の低下で単層カーボンナノチューブの量が減少しているが、900 °C で生成したものと同様に隣接するゼオライトを繋ぐバンドルやシリコンウエハ上を這うバンドルが見られる。

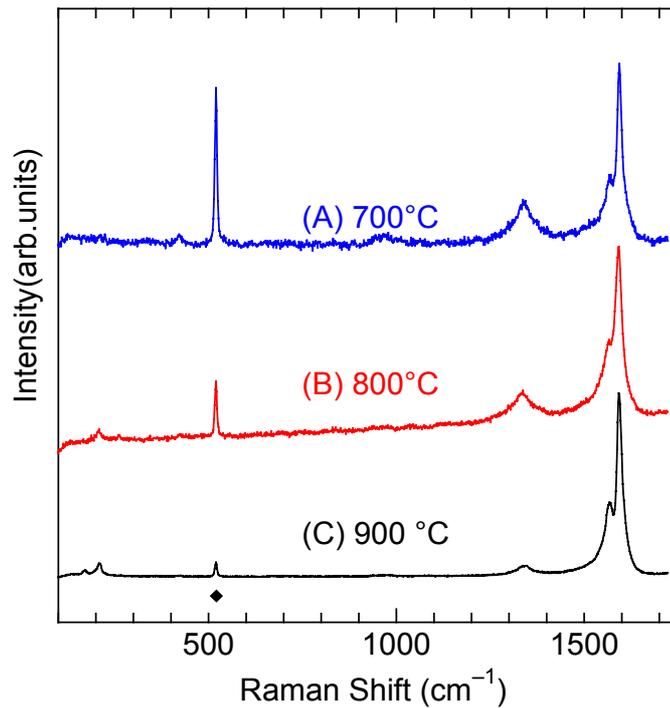


Fig. 3.35 Raman scattering of SWNTs generated from zeolites located on the silicon wafer. The mark ◆ indicates the peak from silicon. Generation temperature ranges from 700~900 °C.

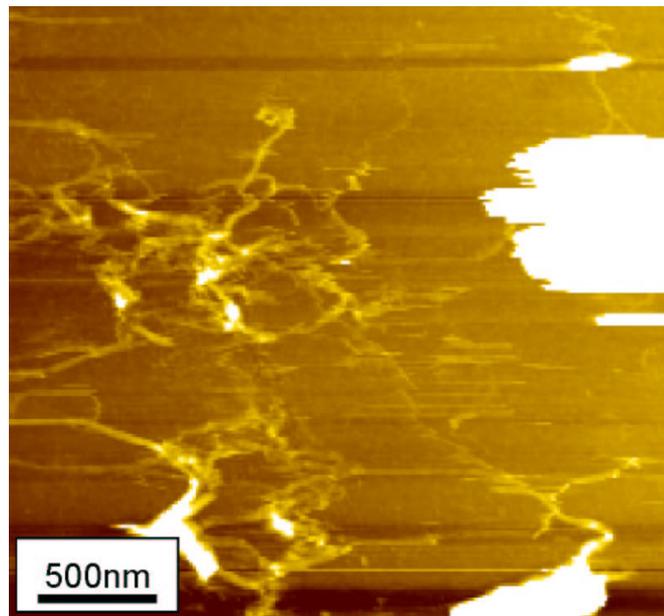


Fig. 3.36 AFM image of zeolite particles and SWNT bundles running on the silicon wafer.

これらのサンプルのラマン散乱測定をした結果を Fig.3.35 に示す. シリコンの 521  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークの他に, 単層カーボンナノチューブの特徴を持つ G-band のピーク及び D-band のピークが現れている. 低温になるにつれ, シリコンのピークに対して G-band の相対高さが低くなっているのは, 単層カーボンナノチューブの生成量の減少を意味している.

900 °C で生成したサンプルの AFM 測定を行った結果を Fig. 3.36 に示す. ゼオライト粒子の直

径が約 500 nm と大きいのにに対し、単層カーボンナノチューブのバンドル直径は数 10 nm と細い。従って、ゼオライト粒子と単層カーボンナノチューブの高低差が非常に大きく、AFM による走査が困難な為ゼオライト粒子から少し離れた部分で測定を行った。AFM 像の右上及び右下の白くなっている部分がゼオライト粒子である。ゼオライト粒子から単層カーボンナノチューブのバンドルがシリコンウエハ表面を這って伸びている様子が良く分かる。バンドルの直径は数 nm 程度のものが多く、絡み合って存在していた。Fig. 3.37 に AFM 像の断面図を示す。

以上より、金属を担持させたゼオライトをシリコンウエハ上に置くことで、単層カーボンナノチューブをシリコン上に生成することが出来た。シリコンウエハ上でのゼオライトの位置を制御することで、単層カーボンナノチューブの生成位置の制御をすることが出来る。更に Fig. 3.32 にあったようなゼオライト同士を繋ぐように単層カーボンナノチューブを生成する技術は、トランジスタなどの単層カーボンナノチューブを利用したナノデバイスを可能にする。更に、炭素源としてアルコールを用いているため低温度での単層カーボンナノチューブ生成が出来る。このことは、既に配線のあるシリコン基盤の上に、その配線へダメージを与えずに単層カーボンナノチューブを生成し、単層カーボンナノチューブデバイスを設計することが可能であると考えられる。



Fig. 3.37 Cross section diagram of SWNT bundles generated on the silicon wafer.

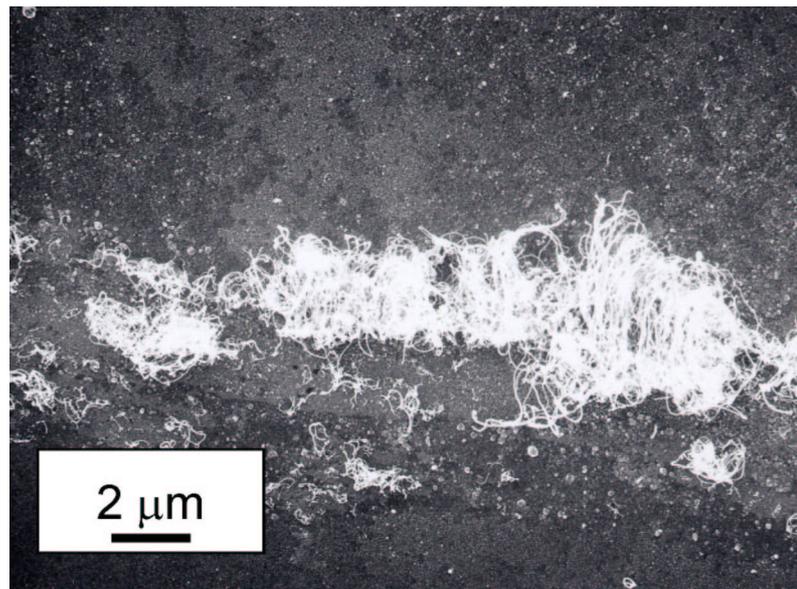


Fig. 3.38 SEM image of MWNTs generated from iron particles directly located on the silicon wafer at 650 °C.

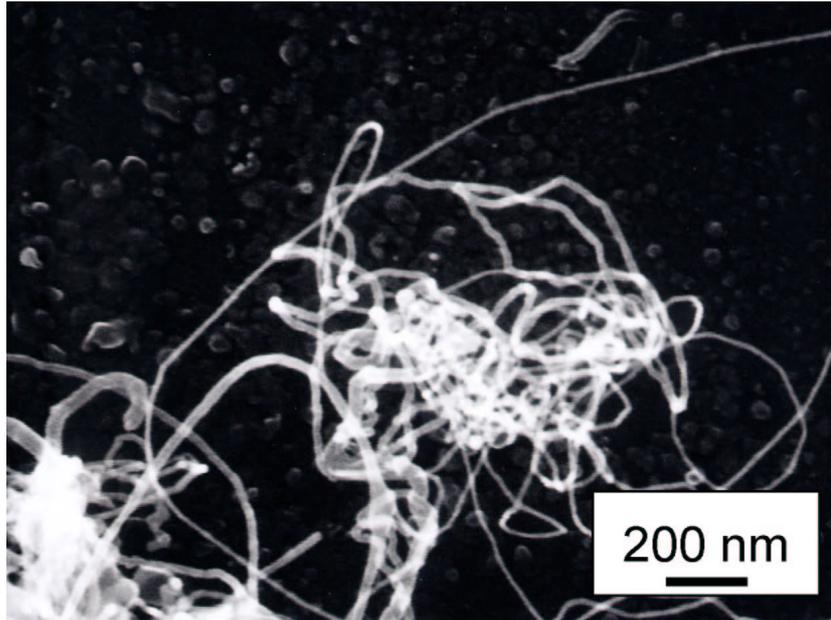


Fig. 3.39 SEM image of MWNTs generated from iron particles at 650 °C.

#### シリコンウエハ上への直接生成

硝酸鉄エタノール溶液(約 0.2 %)を滴下し、乾燥させると、シリコン表面には硝酸鉄の結晶が成長し、その大きさは数 nm 程度のものから数 100 nm のものまで幅広く存在していた。その後、650 °Cに加熱しエタノール蒸気を流した結果の SEM 像を Fig. 3.38 に示す。シリコン表面は大小の硝酸鉄の粒子で覆われており、所々に単層カーボンナノチューブのような構造を持つ物質が存在していることが分かった。それらの倍率を上げて観察した SEM 像が Fig. 3.39 である。一見単層カーボンナノチューブのバンドルのようであり、絡み合った構造をしている。しかし、SEM 像で半透明に見えること、枝分かれが無いこと、曲がりくねっていることなどから多層カーボンナノチューブである可能性が高いと言える。

このサンプルのラマンスペクトルを Fig. 3.40 に示す。このスペクトルには G-band と D-band が現れている。しかし、G/D 比が 2~3 程度で低く、G-band にゾーンホールディングによる割れ目もない。従ってこのチューブ状の物質は多層カーボンナノチューブであると考えられる。

同様の実験の生成温度を変化させ行い、その結果のラマンスペクトルを Fig. 3.41 に示す。600 ~800 °Cの範囲のスペクトルで G-band 及び D-band が現れており、多層カーボンナノチューブがシリコンウエハ上に生成された。900 °Cではシリコンのピークしか現れなく、多層カーボンナノ

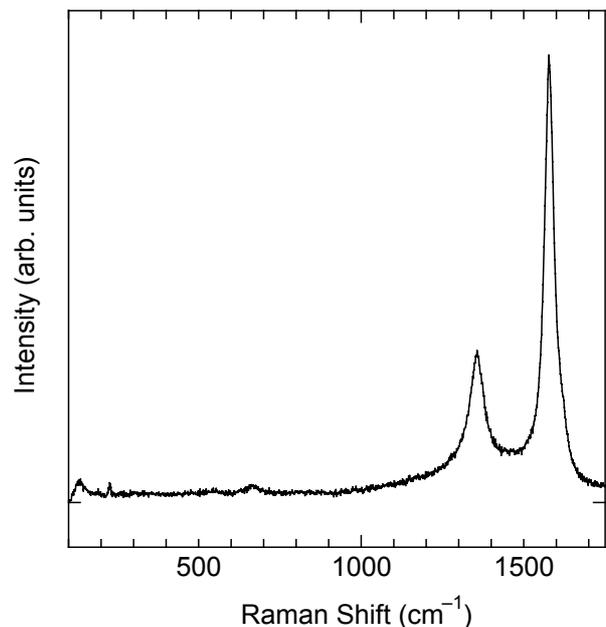


Fig. 3.40 Raman scattering of MWNTs directly generated on the silicon wafer.

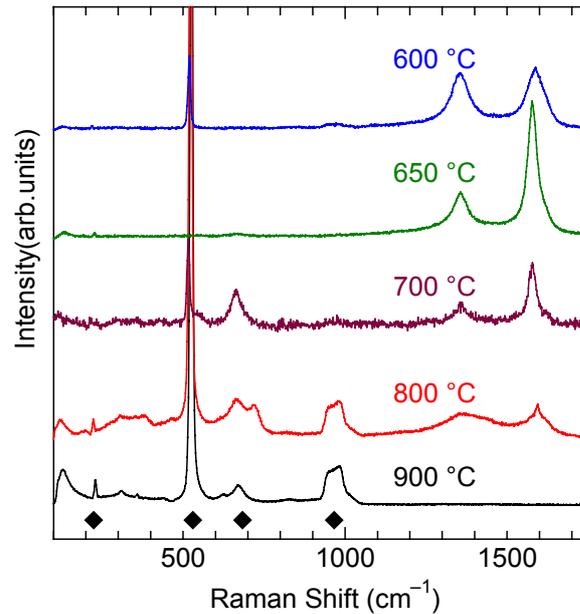


Fig. 3.41 Raman scattering of MWNTs generated at 600~800 °C.

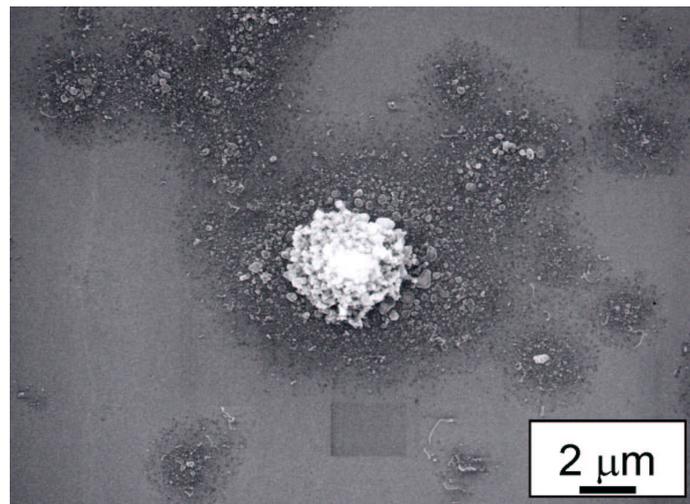


Fig. 3.42 SEM image of Fe/Co-ac particles and MWNTs.

チューブだけでなく他の炭素物質もシリコン上に生成されていない。このことは、高温領域では硝酸鉄の結晶から生じた鉄粒子のエタノールに対する触媒効果が消えてしまうことを意味する。650 °Cで最も G/D 比が良く、最も多層カーボンナノチューブが生成される温度であると言える。もちろんこの G-band が少量存在する単層カーボンナノチューブによる可能性もあるが、断定は出来ない。更に温度を下げた 600 °Cでは G/D 比とラマン散乱強度が下がり、生成量は減少していた。

以上から、シリコンウエハ上の硝酸鉄を触媒としエタノール蒸気を炭素源として多層カーボンナノチューブが生成されることが分かった。温度は 800 °Cを上限として、650 °Cが最も生成される温度であると言える。単層カーボンナノチューブが生成されなかった理由として、硝酸鉄から生じた鉄微粒子が単層カーボンナノチューブの触媒となるには大きすぎると考える。先のゼオラ

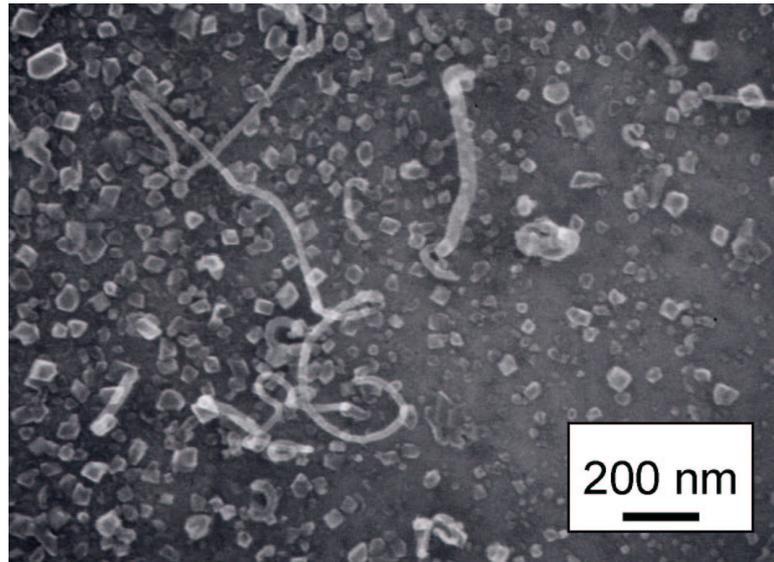


Fig. 3.43 SEM image of MWNTs generated from Fe/Co particles directly located on the silicon wafer.

イトに金属を担持させた場合は、加熱をしても金属微粒子同士が焼結し大きく成長することはないが、シリコンウエハ上の金属微粒子は容易にお互いが集まり大きく成長してしまう。更に、硝酸鉄エタノール溶液の滴下、乾燥後に生じる硝酸鉄の結晶自体の大きさも単層カーボンナノチューブの触媒としては大きすぎると言える。また、高温で何も生成されなかった理由として、シリコンと鉄粒子が反応し鉄シリサイドを形成してしまった可能性がある。シリコン表面は自然酸化膜である二酸化ケイ素で覆われた状態であるが、800~900℃という高温条件では、その酸化膜と鉄との反応が起き、エタノール蒸気に対する触媒効果が下がってしまったと考える。

同様の実験を酢酸鉄・酢酸コバルトエタノール溶液（各 0.4%，0.5%）について行った。酢酸鉄、酢酸コバルトの組み合わせは、先のゼオライトに金属を担持させたときに用いたものである。この酢酸鉄・酢酸コバルトエタノール溶液を 1  $\mu\text{l}$  シリコンウエハに滴下し乾燥させエタノール蒸気中 650℃で加熱したものを SEM で観察した。Fig. 3.42 にある SEM 像を見ると、鉄、コバルトの結晶から生じたと思われるたくさんの鉄、コバルトの大小の粒子があることが分かる。これらの中に、Fig. 3.43 にあるような多層カーボンナノチューブが見つかった。硝酸鉄を用いた場合よりはその生成量が少ないと言えるが、同じように多層カーボンナノチューブが生成されていると言える。このサンプルのラマンスペクトルを測定すると、Fig. 3.44 のようなものが得られた。

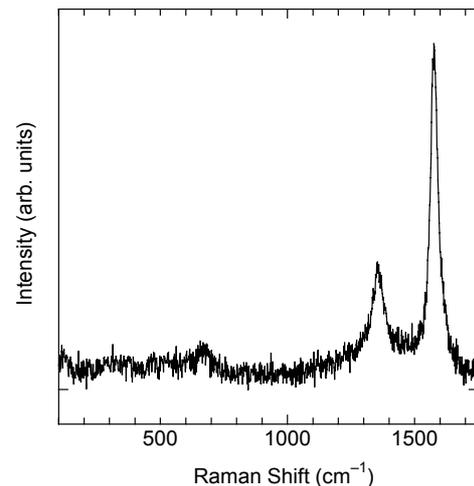


Fig. 3.44 Raman scattering of MWNTs generated from Fe/Co particles.

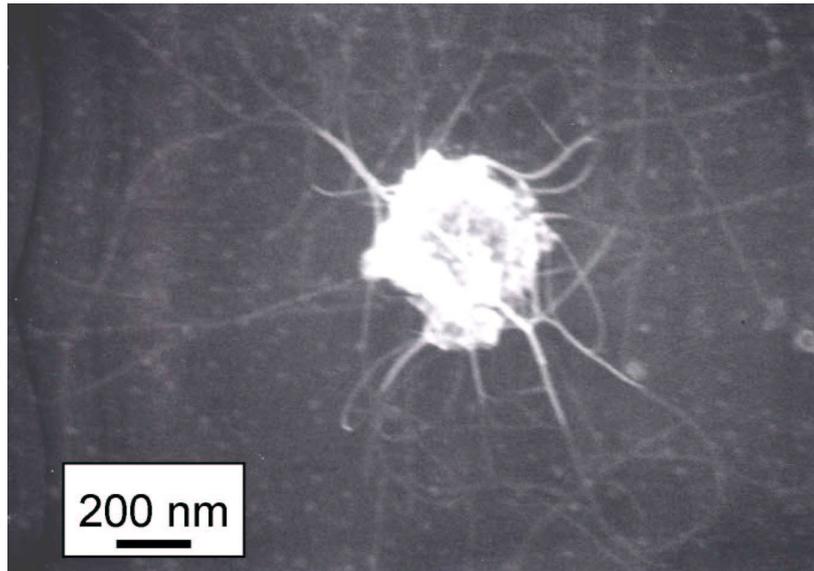


Fig. 3.45 SEM image of NTs from Fe-ac particle on the silicon wafer at 800 °C.

ラマンスペクトルから考えてやはり、シリコンウエハ上に生成されたのは単層カーボンナノチューブではなく、多層カーボンナノチューブであると考えられる。

また、酢酸鉄エタノール溶液（0.5 %）についても同様に実験を行った。800 °Cで加熱した状態でエタノール蒸気を流したサンプルをSEMで観察した結果をFig. 3.45に示す。中央に見えるのが酢酸鉄から生じた鉄粒子であり、その周りにチューブ状の物質が伸びシリコンウエハ上を這っている様子が分かる。SEM像で見える限りその太さは細く、所々枝分かれがあるようにも見え、単層カーボンナノチューブのバンドルである可能性もある。しかし、残念ながら生成量が少なく、このサンプルのラマンスペクトルを測定することが出来なかったため断定は出来ない。

シリコン表面にはFig. 3.45にあるような大きな鉄粒子だけでなく、非常に小さいものも存在している。このサンプルをAFMで測定した結果をFig. 3.46に示す。シリコン表面に小さな微粒子が存在していることが分かり、そのサイズは直径で50 nm程度、高さは数 nmであった。AFMの測定では、高さ方向の分解能は非常に高いが、AFMプローブ先端の曲率が20 nm程度ある為このような小さな構造の横方向の測定値は正確にならず大きめに現れる。このことを考慮すると、シリコン表面にあるこれらの微粒子は単層カーボンナノチューブの触媒として十分小さいサイズであり、これらの微粒子が触媒として働けばシリコンウエハ上に直接単層カーボンナノチューブが生成されることになる。

以上の結果より、シリコンウエハ上に酢酸鉄や硝酸鉄などの金属塩を分散させ加熱し生じた金

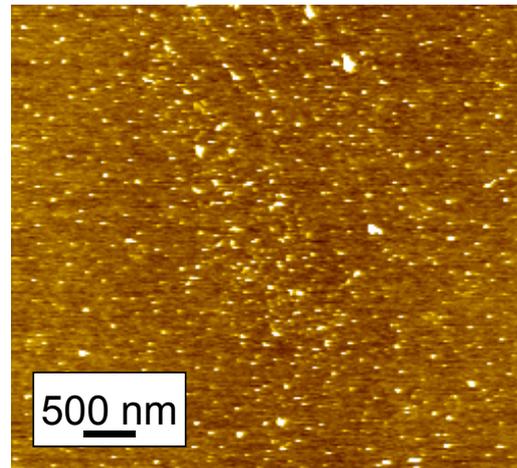


Fig. 3.46 AFM image of Fe particles on the silicon surface.

属微粒子を触媒として、多層カーボンナノチューブが生成されることが分かった。これらの中に単層カーボンナノチューブが混在している可能性もあるが、今の段階ではその生成量が非常に少ない。シリコン表面への金属微粒子の固定方法を工夫することで、単層カーボンナノチューブの触媒としての効率を上げることが出来れば、シリコン表面に単層カーボンナノチューブを直接生成することができるだろう。最近の研究室の実験でシリコン表面ではなく、ゼオライトのように表面に周期的構造をもつメソポーラスシリカを用いると、エタノールを炭素源として単層カーボンナノチューブが生成された[33]。おそらく、金属微粒子同士の焼結を防ぎ、1~2 nm程度の大きさを高温条件下でも保つことが出来、更に基板とエタノールとの反応を酸化膜や表面をフィルムで覆うことで防ぐなど工夫することでシリコン表面での単層カーボンナノチューブ生成は可能であると考えられる。

### 3.5 ラマン分光法による分析

#### Kataura Plot との比較

ここでは高分解で測定したラマンスペクトルの RBM のピークからある程度単層カーボンナノチューブのカイラリティを考察してみる。

分光器の回折格子を刻線数  $2400 \text{ mm}^{-1}$  のものを用いると、普段用いている刻線数  $1200 \text{ mm}^{-1}$  の場合より、明るさが減少するためより長い測定時間を要するが、分解能は 2 倍高くなる。回折格子の刻線数を  $1200, 2400 \text{ mm}^{-1}$  と変えて測定したものが Fig. 3.47 である。スペクトルの形自体に変化は無いが  $2400 \text{ mm}^{-1}$  の方はそれぞれのピークが鋭くなっており、一つのピークがいくつかのピークの重ね合わせであることがより鮮明になる

Fig. 3.48 及び Fig. 3.49 は生成温度を  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  としフェロセンエタノール溶液を噴霧することによって生成した (フェロセンエタノール溶液濃度  $0.1 \%$ , Ar ガス圧  $300 \text{ Torr}$ ) 単層カーボンナノチューブの波長  $488 \text{ nm}$  の励起レーザーを用いて測定したラマンスペクトルである。それぞれのピーク的位置を見積もり 8 個のローレンツ関数に分解したもので、グラフ上半分の黒線が元のスペクトル、紫線がピークそれぞれに対するローレンツ関数、青線がそれらを足し合わせたものである。元のスペクトル(黒線)とローレンツ関数の和(青線)と比較すると、ローレンツ関数の半値幅は  $4.0 \text{ cm}^{-1}$  とした時、ほぼ一致しローレンツ関数による分解が出来ていると言える。また、下半分は Kataura plot の励起レーザー ( $488 \text{ nm}$ ) のエネルギー値  $2.41 \text{ eV}$  付近を拡大したものである。なお、Kataura plot 上でプロットの近くに記入された数字は、そのプロットに対する単層カーボンナノチューブのカイラリティである。青実線が  $2.41 \text{ eV}$ 、青点線がその  $\pm 0.1 \text{ eV}$  を示し、縦の茶色バーはローレンツ関数のピーク中心位置と対応している。この時、ラマンスペクトルを  $-5 \text{ cm}^{-1}$  だけシフトして Kataura plot と比較すると、ピーク中心とプロットとが良好一致を示した。このシフトは単層カーボンナノチューブがバンドル構造を持つことによって、独立に存在する場合の RBM の波数から高波数側に数  $\text{cm}^{-1}$  だけシフトすることをキャンセルするものである。Kataura plot と比較すると、殆どのピーク波数がプロットと一致しているが、 $224 \text{ cm}^{-1}$  のピークに対するプロットが存在していない。つまり、本来  $488 \text{ nm}$  の励起光に対しては共鳴効果を起こさないはずのカイラリティの単層カーボンナノチューブから  $224 \text{ cm}^{-1}$  のピークが生じていると言える。 $2.41 \text{ eV}$  から  $-0.15 \text{ eV}$  エネルギーの低い辺りに金属性の単層カーボンナノチューブに対応するプロットがある。励起光のエネルギーが共鳴ラマン効果条件と一致しない場合でも、金属性電気伝導の単層カーボンナノチューブ

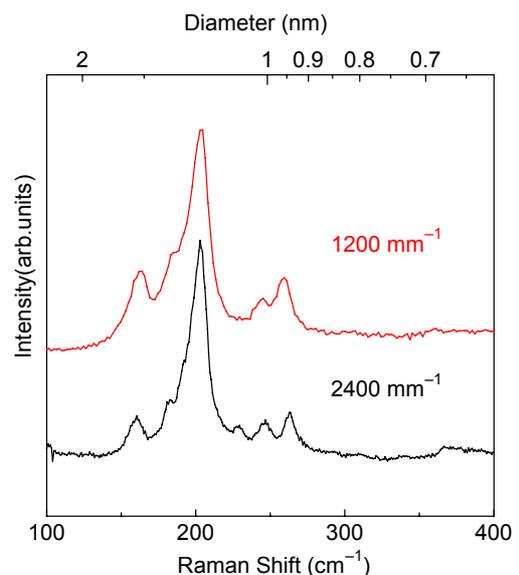


Fig.3.47 Raman scattering measured by two different gratings ( $1200 \text{ mm}^{-1}$ ,  $2400 \text{ mm}^{-1}$ ).

がバンドルを形成することによって、単層カーボンナノチューブの電子状態が変化し共鳴効果が現れた可能性がある。

同様に生成温度を 800 °C に変えて生成した単層カーボンナノチューブのスペクトルについてもローレンツ分解を行い、Kataura plot と比較した (Fig. 3.49). この時もローレンツ関数の半値幅は  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ , ラマンスペクトルのシフトは  $5 \text{ cm}^{-1}$  とした時, 元のスペクトルと良い一致を示した. 励起レーザーが同じであり, 共鳴され現れる RBM のピーク波数はほぼ一致し, 生成温度が異なることによるバンドルの太さの変化で, ラマンスペクトルのシフト量も変化する可能性があるが, フェロセン-エタノール溶液の噴霧による生成法では, 比較的細いバンドルが多く, 差は見られな

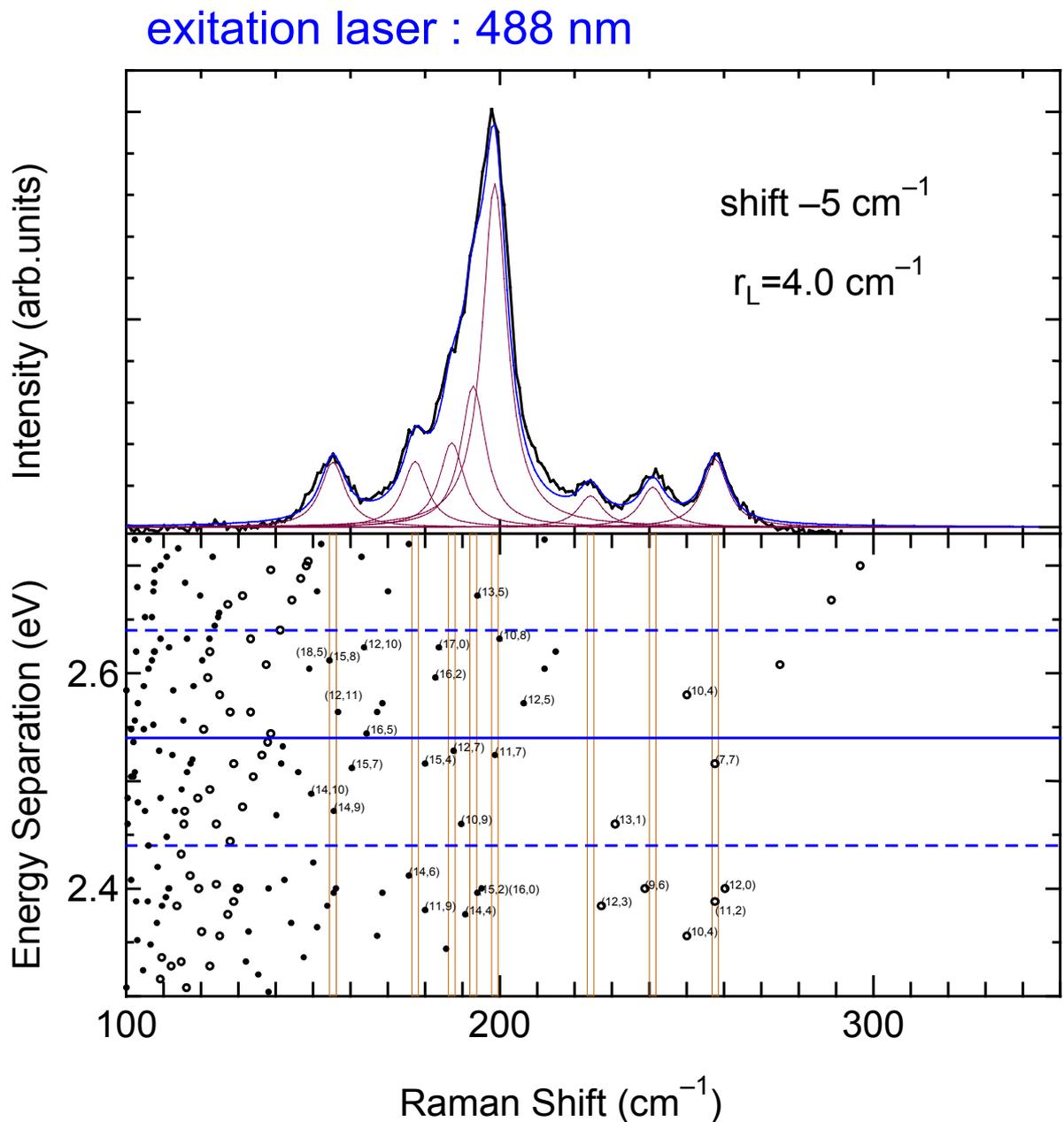


Fig. 3.48 The decomposition of Raman scattering by Lorentz functions (upper) and Kataura Plot (lower). SWNTs are generated from ethanol and ferrocene at 900 °C and the excitation laser wave length is 488 nm.

かった. 800 °Cのサンプルに関しても 900 °Cと同様  $224 \text{ cm}^{-1}$  のピークに対するプロットは  $\pm 0.1 \text{ eV}$  の範囲で存在していない. これは, 共鳴ラマン散乱現象以外の効果が原因となって, ピークが現れたものとする. しかし, 他のピークについては  $\pm 0.1 \text{ eV}$  の範囲での対応付けが可能であり, つまりピークの単層カーボンナノチューブのカイラリティが特定できる.

更に, 同一サンプルについて励起レーザーの波長を変えて測定, 分析を行った. 励起レーザーは 514 nm 及び 633 nm の 2 種類で測定し, その結果を同様に分解し Kataura plot と比較した. 514 nm で 900, 800 °C の 2 つのサンプルを測定した結果を Fig. 3.50 及び Fig. 3.51 に示す. 514 nm で測定した場合は 488 nm より波長が長くなることにより測定の分解能が上がる. それに伴い, スペクト

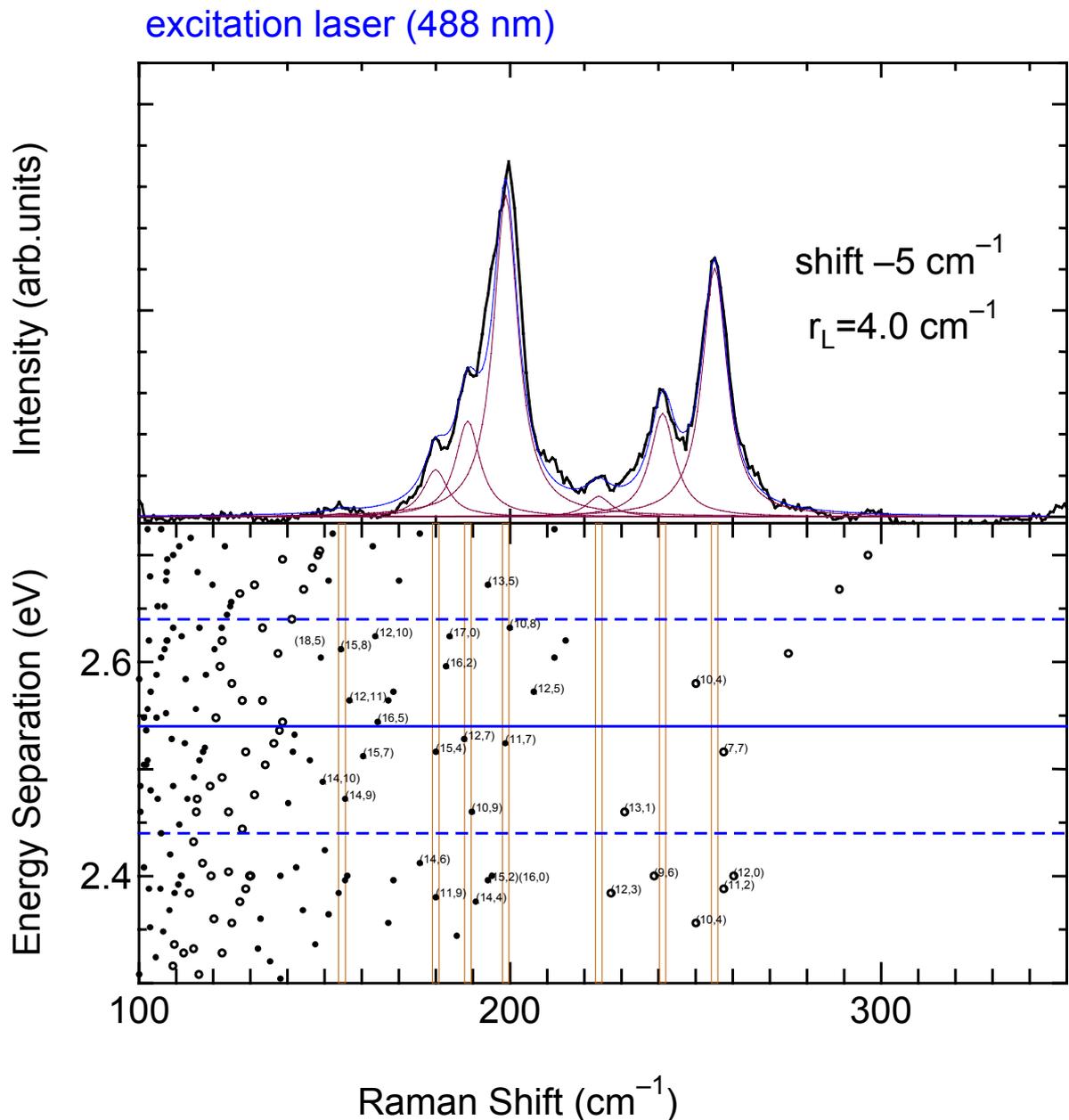


Fig. 3.49 The decomposition of Raman scattering by Lorentz functions (upper) and Kataura Plot (lower). SWNTs are generated from ethanol and ferrocene at 800 °C and the excitation laser is 488 nm.

ルもピークの存在をより識別しやすくなった。また、ローレンツ関数の半値幅も  $3.6 \text{ cm}^{-1}$  とした時に、分解できた。そして Kataura plot との比較を行うと、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800 \text{ }^\circ\text{C}$  の両方とも  $-9 \text{ cm}^{-1}$  だけシフトした時、プロットと非常によく一致した。 $900 \text{ }^\circ\text{C}$  の試料では  $150 \sim 190 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークを 8 個のローレンツ関数で分解することで元のスペクトルが再現できた。これは、Kataura plot においてもこの領域に非常にたくさんのプロットがあり矛盾はしていないと言える。 $514 \text{ nm}$  のスペクトルについては、ほぼ全てのピークとプロットが対応できている。

同様に  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900 \text{ }^\circ\text{C}$  のサンプルを  $633 \text{ nm}$  で測定した。ラマンスペクトルを分解し、Kataura plot

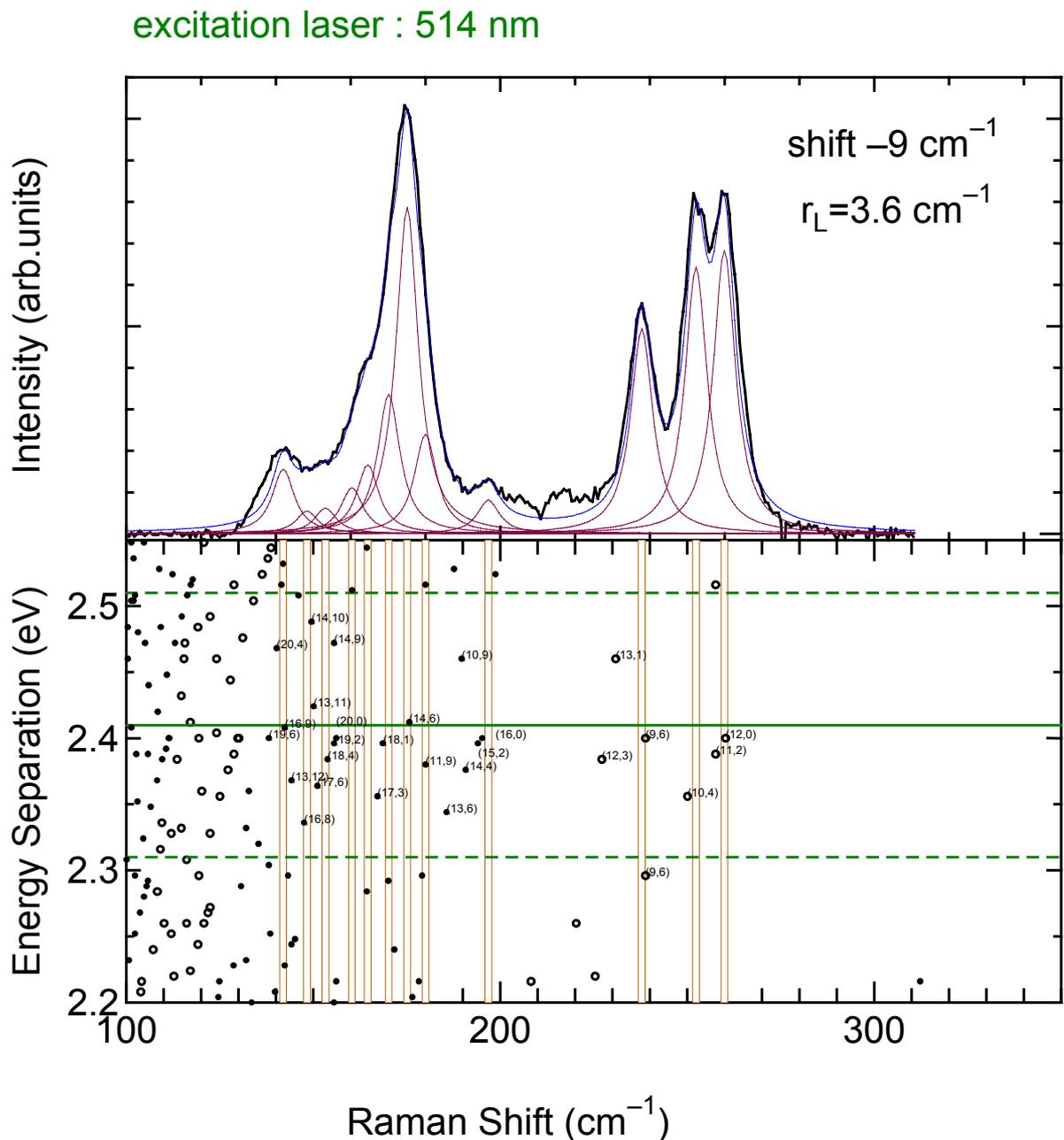


Fig. 3.50 The decomposition of Raman scattering by Lorentz functions (upper) and Kataura Plot (lower). SWNTs are generated from ethanol and ferrocene at  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  and the excitation laser wave length is  $514 \text{ nm}$ .

と比較した結果を Fig. 3.52 及び Fig. 3.53 に示す. 514 nm での測定の時と同じように, レーザーの波長が長くなり分解能が上がったことに応じて, ローレンツ関数の半値幅も  $3.0 \text{ cm}^{-1}$  とした時, 元のスペクトルを良く再現していた.

Kataura plot との比較を行うとこれまでの 488 nm, 514 nm の時のように容易にはピーク位置とプロットとを対応付けられなかったが, スペクトルを  $-3 \text{ cm}^{-1}$  シフトした時のものをここでは示している.  $190 \text{ cm}^{-1}$  付近及び  $280 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは  $\pm 0.1 \text{ eV}$  の範囲でプロットと一致し問題がないが,  $250 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークが対応できていない.  $250 \text{ cm}^{-1}$  付近は 488 nm の励起レーザーでの測定における  $224 \text{ cm}^{-1}$  のピークと同様何らかの別の現象によって共鳴ラマン効果が生じ現れたピーク

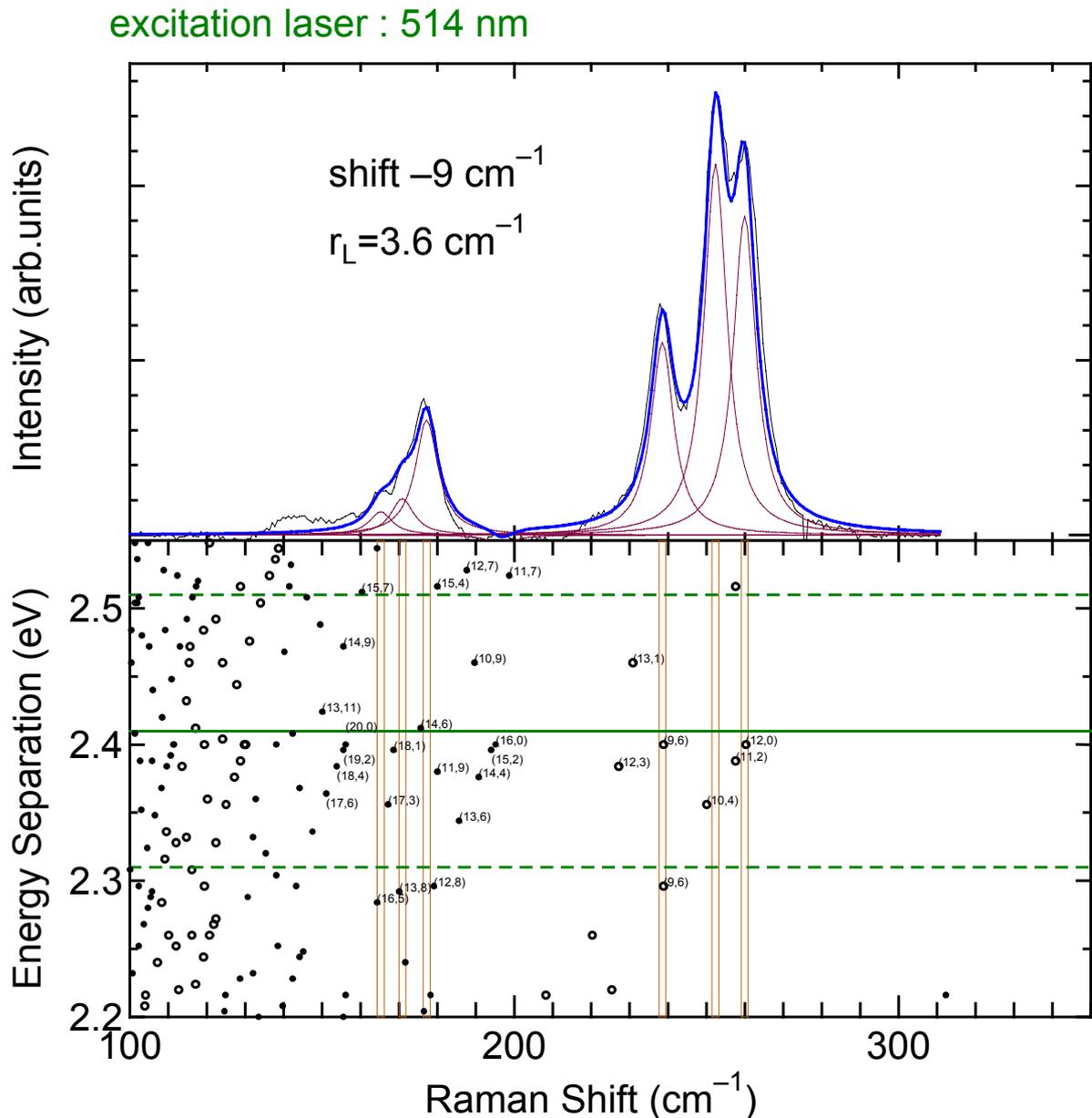


Fig. 3.51 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol and ferrocene at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  measured by 514 nm excitation laser (upper), and Kataura Plot (lower).

であろうと推測する．しかし，この  $250\text{ cm}^{-1}$  のピークは半導体性の単層カーボンナノチューブであろうと考えられ， $488\text{ nm}$  の測定で現れた  $224\text{ cm}^{-1}$  のピークが金属性の単層カーボンナノチューブであったことと異なる．これら，Kataura plot との一致を示さないピークに関しては Kataura plot 及び，単層カーボンナノチューブの共鳴ラマン現象について今後の研究の必要性がある．

このスペクトルのローレンツ関数による分解及び Kataura plot との比較にはいくつかの問題点がある．分解に関しては，ローレンツ関数による分解は一意性がないため明らかなピークが現れていれば良いが，重なり合っている場合の分解の仕方は主観的なものとならざるを得ない．また，ローレンツ関数の半値幅  $r_L$  については，わずかに波数の異なるピークが重なり合っていること，

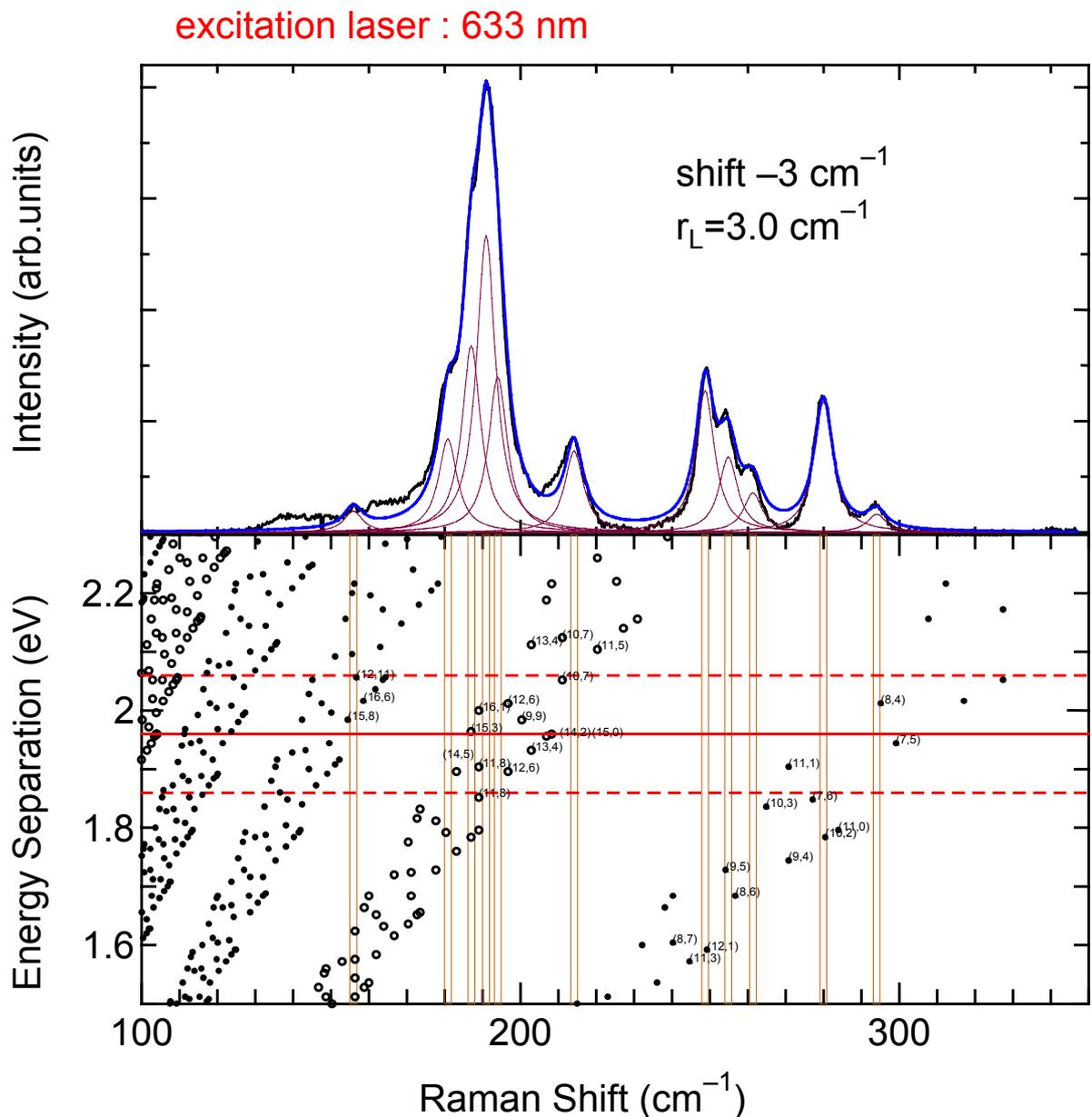


Fig. 3.52 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol and ferrocene at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  measured by  $633\text{ nm}$  excitation laser (upper), and Kataura Plot (lower).

単層カーボンナノチューブの RBM のピーク自体に幅があることなどの理由により、分光器の分解能からではなくスペクトルとのフィッティング過程で  $4.0 \text{ cm}^{-1}$  と決定している。また、Kataura plot は単層カーボンナノチューブの電子状態密度をタイトバインディング法により計算した結果を元としているが、その際用いたパラメータによってプロットが若干変化する。更に共鳴ラマン散乱が励起レーザーのエネルギーからずれていても生じてしまうため、プロットとピーク位置を比較する際はある程度エネルギーの幅（今回は  $\pm 0.1 \text{ eV}$  を範囲とした）を考える必要があり、これらさまざまな不確定要素を考慮しなければならない。

ここでは、ラマンスペクトルを高分解で測定し、また試料中の単層カーボンナノチューブ直径

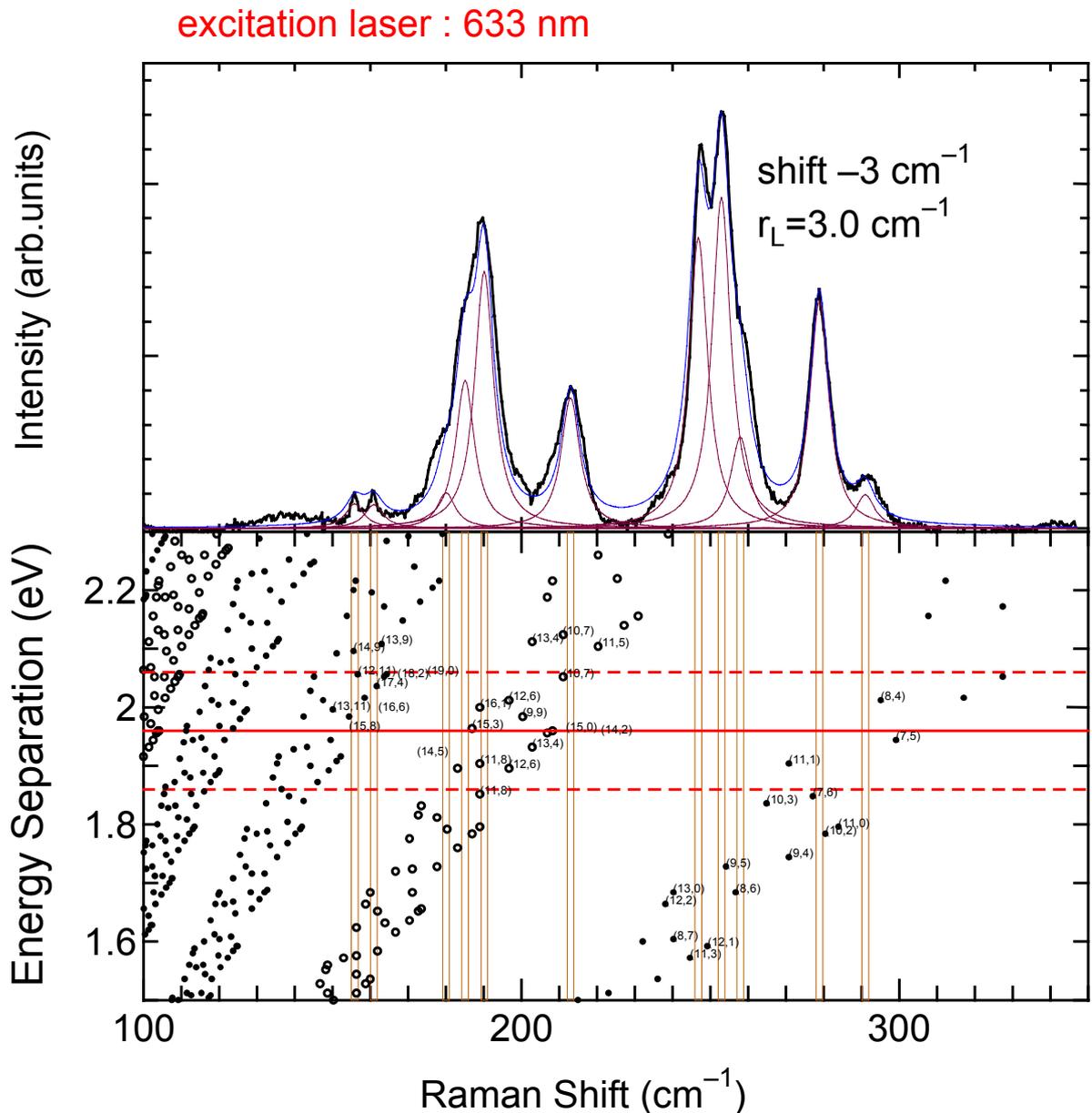


Fig. 3.53 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol and ferrocene at  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  measured by  $633 \text{ nm}$  excitation laser (upper), and Kataura Plot (lower).

が細いものが多く、プロットとの対応付けが比較的容易であった為、ピークとプロットとの若干の不一致はあるが、これらの結果を元にピークと単層カーボンナノチューブのカイラリティの対応ができた。この結果より試料中の単層カーボンナノチューブのカイラリティを議論することも可能であると考える。

### 走査型プローブ顕微鏡一体型ラマン分光装置

AFM 測定領域内に励起レーザー (488 nm) を照射した様子を Fig. 3.54 に示す. 中央にあるのが AFM プロブで, プロブの変位を計測するためのレーザー光 (670 nm) が反射している.

測定したラマンスペクトルを Fig.3.55 に示す. サンプルは予め鉄, コバルトを担持させたゼオライトをシリコン基板上に分散させ, エタノール 900 °C 中で加熱し表面上に単層カーボンナノチューブを生成させたものである (Fig. 3.31). AFM 測定時に必要なヘッドユニットをつけて測定したスペクトルが赤線のスペクトルで (青線はスケールを 10 倍したもの), 外して測定したものが黒線のスペクトルである. ヘッドユニットをつけてしまうと非常に散乱強度が弱くなってしまいが, 十分単層カーボンナノチューブであると分かるスペクトルが得られている.

現状の問題点として, AFM のヘッドユニット内光学系の透過率が低く十分な強度のラマン散乱光が得られないため, AFM 測定と同時にラマン測定が出来ないこと, 励起レーザー光のスポットサイズが大きいため (1  $\mu\text{m}$ ) AFM の分解能よりラマン分光の平面分解能が低いことが挙げられる. 散乱強度が弱いことに関しては, 励起レーザー光及び散乱光の透過率の高い光学部品に変更することや表面増強ラマン (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) 効果を用いることで解決できると考える. SERS については, 一般に行われるサンプル表面に金属微粒子を分散させる方法の他に, 先端を金属でコートした AFM プロブをサンプルに接触させることで同様の SERS の効果が得られるという報告がある[34]. この方法を用いると, 十分強いラマン散乱強度が得られるばかりでなく, AFM プロブの先端近傍 (数 nm) の微小領域からの散乱に限られるため, ラマン分光の平面分解能も格段に高めることができる.

これを利用し, AFM 測定領域内で単層カーボンナノチューブの生成を行うことで, 生成途中及び生成直後のそのままの状態での AFM 測定及びラマン分光による分析が行える. また, 測定時の環境温度を変化させることで, ラマン散乱の温度依存性についても測定することも可能となる.

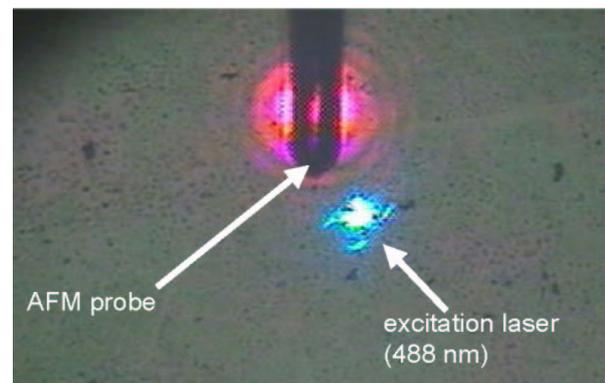


Fig. 3.54 AFM probe and the excitation laser spot for Raman measurement.

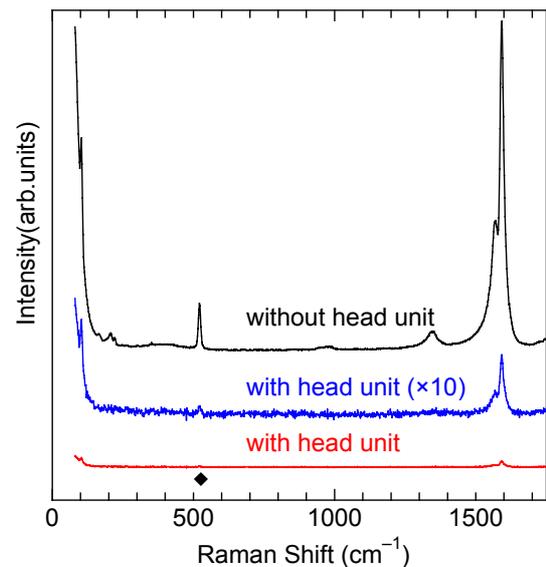


Fig. 3.55 Raman scattering of SWNTs on the silicon wafer measured in AFM. The mark ◆ indicates the peak of silicon.

### 偏光ラマン測定

励起レーザー及びラマン散乱光の偏光特性を調べることで、ラマン散乱を起こした分子の構造の対称性を知ることが出来る。特に配向性の高い物質の場合ではその構造の対称性を決定することも可能である。一般に単層カーボンナノチューブのようにランダムな方向を向いている試料に対しては、偏光ラマン測定を行ってもその対称性を決定することは不可能であるがその偏光特性を知ることは出来る。

励起光として 488 nm, 回折格子 2400 mm<sup>-1</sup>, サンプル上で 4.3 mW の強さで偏光ラマン測定を行った結果を Fig. 3.56 に示す。サンプルはゼオライトに担持した鉄, コバルト微粒子を触媒としエタノール蒸気中で 800 °C で加熱し生成した試料である。また, 偏光フィルターを通過した後さらにスクランブラーに通過させている。これは, 散乱光の偏光特性をなくすことで分光器の感度や分解能の偏光特性の影響をなくすために行っている。スペクトルを見ると, 散乱光を偏光フィルターに通すため強度が下がり, S/N 比が悪くなっているが, 偏光フィルターを励起レーザーの偏光面に対して 0 ° から 90 ° に変えると 200 cm<sup>-1</sup> (A) 及び 250 cm<sup>-1</sup> (B) 付近のピーク強度が変化していることが分かる。この時, ピーク (A) の方がピーク (B) よりも強度の減少が大きい。更に励起レーザーのパワーを下げ (2.1 mW) 測定をした結果を Fig. 3.57 に示す。同様に偏光フィルターのピーク (A) の方の減少が大きい。偏光フィルターが 0 ° の時の強度を  $I_{\parallel}$ , 90 ° の時の強度を  $I_{\perp}$  で表現し, その比  $\rho$  を偏光解消度と呼ぶ。この偏光解消度は励起された物質の対称性から決まり, レーザー強度が異なるそれぞれについて偏光解消度を計算した所ピーク (A) は  $\rho_A = 0.24$ , ピーク (B) は  $\rho_B = 0.5$  とほぼ等しかった。このことは, 共鳴ラマン散乱を起こす単層カーボンナノチューブは照射されたレーザーのパワーには依らないことを意味している。

同様に励起レーザー 633 nm で測定した場合のスペクトルに関しても, 偏光ラマン測定を行った。Fig. 3.58 にあるように4つのピークについてその強度変化から偏光解消度を計算した所,  $\rho_A = 0.43$ ,  $\rho_B = 0.58$ ,  $\rho_C = 0.78$ ,  $\rho_D = 1.1$  という結果になった。200 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク (A) (B) の偏光解消度が小さいのに対し 260 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク (C) (D) は偏光解消度が大きく 1 に近かった。RBM の対称性は A<sub>1g</sub> であると分かっており, これら 4 つのピークの対称性は同じである。もちろんカ

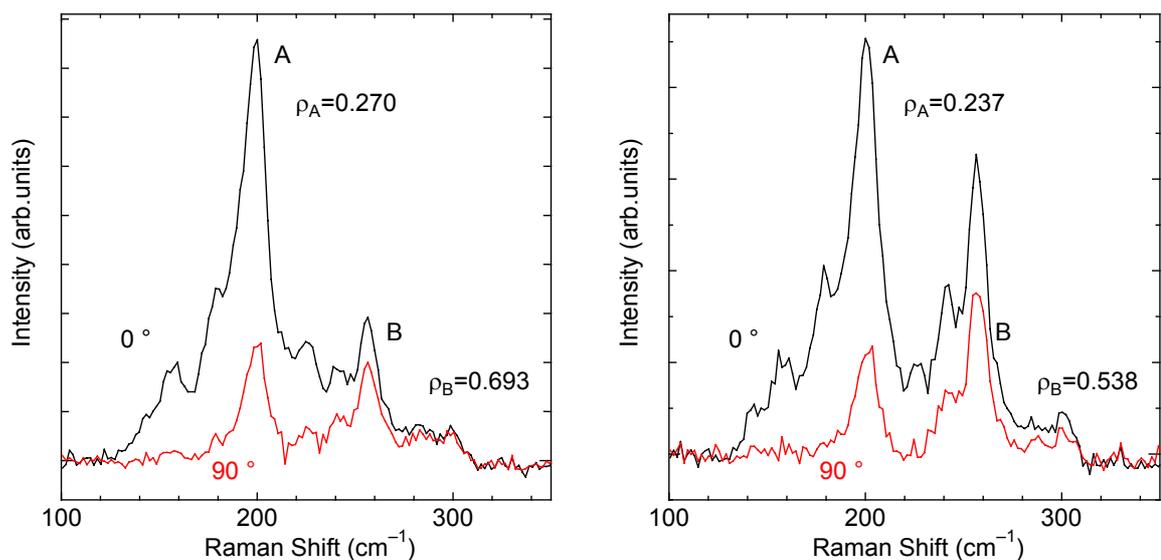


Fig. 3.56 Raman scattering of SWNTs. (polarization). Fig. 3.57 Raman scattering of SWNTs. (polarization). Excitation laser power is 4.3 mW. Excitation laser power is 2.1 mW.

イラリティが異なるため、偏光ラマンの強度を決めるラマンテンソルの成分はそれぞれ異なり、偏光解消度に差が現れることは不思議ではない。しかし、633 nm の場合のピーク(C), (D)は偏光フィルターの角度に依存していないことについては疑問が残る。

更に、入射しているレーザーパワーについて詳しく測定してみた。励起光 488 nm 及び 633 nm,

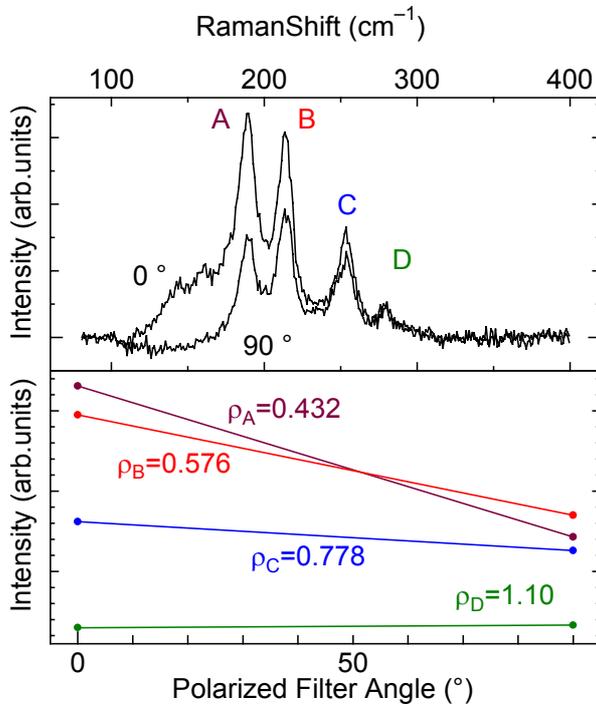


Fig. 3.58 Raman scattering of SWNTs. (polarization).  
Excitation laser wave length is 633 nm.

回折格子  $2400 \text{ nm}^{-1}$  の条件でレーザーパワーを  $0.2 \sim 2.0 \text{ mW}$  の範囲で変化させ測定を行い、得られたスペクトルを比較してみた。Fig. 3.59 及び Fig. 3.60 のように、レーザーパワーの減少とともにスペクトル全体の強度は低下していくが、それぞれのピークによってその減少の仕方が異なる。

レーザーパワーが下がると各ピークの位置がわずかながら変化している。いずれも+数  $\text{cm}^{-1}$  のシフトが見られ、これはレーザーパワーが変わりレーザーの加熱による温度が変化したことが原因だと考えられる[35]。温度が上がると、炭素の運動エネルギーが大きくなると、その結果炭素間の結合力が弱まる。その結果 RBM の振動数が低下し、ピーク位置がシフトしたと考える。

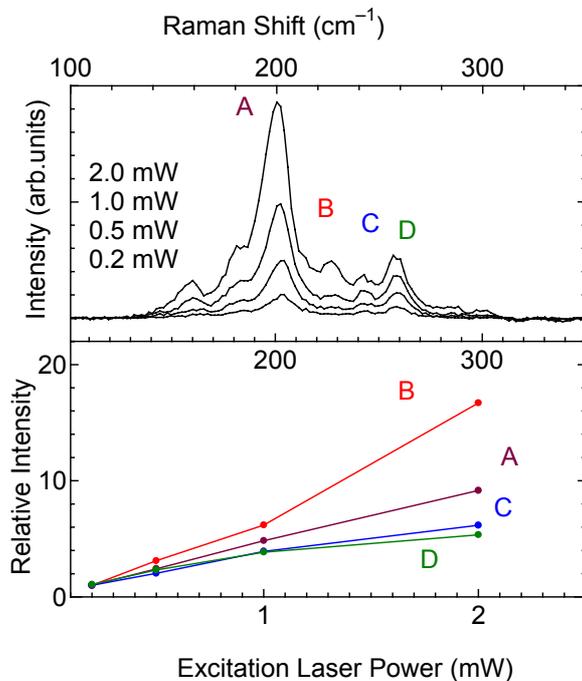


Fig.3.59 Raman scattering of SWNTs. (the excitation laser dependence)

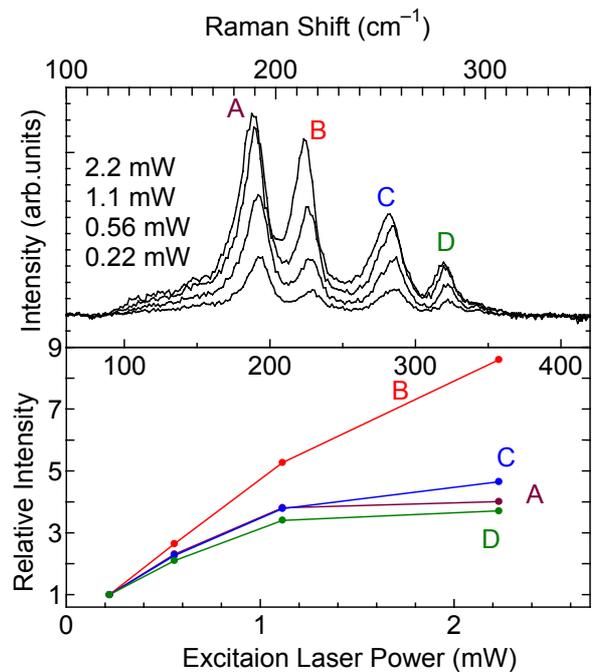


Fig.3.60 Raman scattering of SWNTs. (the excitation laser dependence)

更に、各励起光のスペクトルにおいて4つのピークの強度に注目し、最も弱い励起レーザーパワーの時の強度との比を取り比較したところ、488 nm で得られたスペクトルでは  $224 \text{ cm}^{-1}$  のピークが、633 nm では  $213 \text{ cm}^{-1}$  のピークが励起レーザー強度に大きな依存性を示す結果となった。RBM のピーク強度を決めているものは、単層カーボンナノチューブ対称性であるが、レーザーパワーによってその構造が変化しているとは考えにくい。しかし、レーザーによって単層カーボンナノチューブが加熱され、高温になることによって、構造がわずかに変化し、それに伴い単層カーボンナノチューブの DOS が変化し、共鳴ラマン効果がより強くなったからと考える。

## 第四章 結論

## 4.1 結論

フェロセンの熱分解によって生じる鉄クラスターを触媒金属，エタノールを炭素源として気相触媒 CVD 法を用いて単層カーボンナノチューブの生成に成功した．また，フェロセンを予めエタノールに溶かし，溶液を高温の電気オープン中に噴霧する方法を用いると，単層カーボンナノチューブが効率よく生成され，副生成物としての鉄微粒子の生成を少なくすることが出来た．また，単層カーボンナノチューブの直径の温度依存性，フェロセン-エタノール溶液の濃度依存性を明らかにした．現在の実験装置では大量に生成することは難しいが，本研究で用いた実験装置は極めて簡単で，生成条件もそれほど厳しくない．ここで得られた結果を元に実験装置のスケールアップをはかり，フェロセン-エタノール気相触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの大量合成は可能である．

更に，単層カーボンナノチューブを用いたナノデバイスの設計には欠かすことの出来ない，シリコンウエハ上に直接生成させることを試みた．ゼオライトを担体として利用することで，非常に効率良く単層カーボンナノチューブをシリコン上に生成することができた．しかも低温度での生成も可能なため，この生成方法を用いれば基板にダメージを与えることなく，単層カーボンナノチューブデバイスを作ることが出来る．直接シリコン基板上に単層カーボンナノチューブを生成することはまだ難しい段階ではあるが，多層カーボンナノチューブの生成には成功した．この結果を吟味して，触媒金属のシリコンへの担持の方法を工夫すれば，単層カーボンナノチューブの生成も可能であると考えられる．

また，単層カーボンナノチューブの分析に重要な役割を果たすラマン分光法で得られたスペクトルを解析した．特に RBM のピークを分解することで，単層カーボンナノチューブのカイラリティについての議論が可能になり，また共鳴ラマン散乱現象の温度依存性や偏光特性についても分析することができた．

## 4.2 今後の課題

フェロセン-エタノールを用いた気相触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成に関しては、その生成量が少ないため、単層カーボンナノチューブの収率の議論ができなかった。SEM, TEM などの観察から現段階ではそれほど収率はよくないと考える。結果を元に実験装置の改良も含め、生成条件の吟味が必要である。

また、シリコンウエハ上に単層カーボンナノチューブを生成するには触媒のウエハ上への固定方法を改良する必要がある。シリコン表面の化学処理や触媒金属の種類などを含め実験していかなければならないと考える。

ラマン分光測定に関しては、SPM 内での測定が未だ出来ていない。これには装置の改造が不可欠で、ラマン測定と同時に AFM による測定をすることが出来れば非常に強力な分析装置となる。また、単層カーボンナノチューブの生成メカニズムにも迫れる可能性があり、今後が期待される装置である。また、RBM のピークについて詳しい分析をした結果様々な現象が現れてきた。未だ測定結果が少なく明確な結論を出すことが出来なかったが、高分解能での測定及び本研究で用いた分析方法によって更に詳しく分析することが出来るだろう。

## 謝辞

ふと思えば丸山研究室に来て SWNTs の研究を始めてもう 3 年が経ちました。研究への興味ももちろんですが、ここまで続けてこられたのは研究を通じて多くの人と関わり、たくさんの体験を日々新鮮に感じてこられたからだと思います。特にマクロラマン装置をきっかけとして多くの SWNTs 関連実験装置の立ち上げに関わってこられたというのは幸運でした。今日まで様々な形でご指導して下さった丸山助教授には大変感謝しております。ありがとうございました。そして、もうしばらく宜しく願い致します。またここまで見守って下さいました庄司教授にも大変感謝しております。

SPI3800N では SII の皆さん、顕微ラマン測定装置ではセキテクノトロン須納瀬さんに、また SEM 測定では東京大学工学部中尾研究室の中尾教授、土屋助手、大井助手に、TEM 測定では東京大学総合試験所の綱川さんをはじめ多くの方にお世話になりました。

今日、丸山研で SWNTs の研究が行えるのも、レーザーオープン装置を立ち上げて下さった飯沼さん、“初代ナノチューブ隊長”小島さん、当時から今日に至るまで実験班をサポートし続けてくれる河野さん、そして“Mr. ACCVD”こと宮内くんのおかげです。これまで大勢の方の努力があったという事を忘れることなく、頑張っていこうと思います。そして宮内くん、これからもよろしく頼みます。

この修士 2 年間毎日僕のグチを聞き続け下さいました、手島くん。来年から僕は誰にグチれば良いのでしょうか？これは大問題です。どうしましょ??ね？

木村博士、渋谷さんには本当に毎日のようにあらゆる面でお世話になりました。いつも僕のミスを見つけサポートして頂き、今の僕があるのも皆さんのお陰と言っても過言ではないです。少しずつではありますがこれからも精進してまいりたいと思います。が、これからも色々助けてください。

崔さん、時々間違った日本語を教えてしまってすみませんでした・・・いつか韓国に行きます。その時は是非案内してください。

そして“FT 隊長”こと井上修平さん。博士論文お疲れ様でした。一時期“見習い FT 隊員”として僕の事を指導して下さったにも関わらず、今の僕に出来ることは LN<sub>2</sub>、LHe 入れの手伝い程度・・・人手が足りない時はいつでも言ってください。出来る限りですが手伝いいたします。

昨年 10 月からですが、丸山研の一員となった村上さん。40℃近くの熱を出しフラフラになりつつも実験をやりつづけていた村上さんの姿を僕は忘れないと思います。これからも、宜しくお付き合いください。

この春をもって卒業なさる伊藤さん、汪さん、張さんをはじめ庄司研の皆さん、この 2 年間ありがとうございました。そして、修士の 2 年間に伴って過ごした、宮崎くん、山神くん。あっという間の 2 年だった気がします。温和でいつも落ち着いている二人のお陰で平和に過ごせた 2 年でした。感謝しています。卒業してからもお互いがんばっていきましょう。

また、いつも陰で僕達を支えて下さっている井上満さん、渡辺誠さん、渡辺美和子さん。いろいろお世話になりました。ありがとうございました。

そして、僕が行き詰まっている時、いつも遊び相手になってくれる小川君，谷口君。これからも遊んでください。宜しくね。

最後になりましたが，今年一年間いつも実験にお付き合い下さいました，4年生の吉永くん。来年は今年の反省をしっかりと，修士1年として枝村くん，五十嵐くんとともにがんばって研究してください。期待しています。

## 参考文献

- [1] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* 363 (1993) 603-605.
- [2] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Leek, J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* 388 (1997) 756-758.
- [3] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim, A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science* 273 (1996) 483-487.
- [4] Y. Zhang, A. Chang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. Li, N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong, H. Dai, "Electric-field-directed growth of aligned single-walled carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 79 (2001) 3155-3157.
- [5] M. Endo, Y.A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita, M.S. Dresselhaus, "Vapor-grown carbon fibers (VGCFs), Basic properties and their battery applications", *Carbon* 39 (2001) 1287-1297.
- [6] Endo M, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers", *Carbon* 33 (1995) 873-881.
- [7] 田中一義, "化学フロンティア カーボンナノチューブ ナノデバイスへの挑戦", 化学同人 2001.
- [8] B. C. Satishmar, C. N. R. Rao, "Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures", *Chemical Physics Letters* 293 (1998) 47-52.
- [9] H. M. Cheng, M.S. Dresselhaus, "Large-scale and low-cost synthesis of single-walled carbon nanotubes by catalytic pyrolysis of hydrocarbons", *Applied Physics Letters* 72 (1998) 3282-3284.
- [10] C. N. R. Rao, R. Sen, "Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors", *Material Research Innovation* 2 (1998) 128-141.
- [11] C. N. R. Rao, A. Govindaraj, "Large aligned-nanotubes from ferrocene pyrolysis", *Chemical Communications* 15 (1998) 1525-1526.
- [12] L. Ci, G. Wang, "Controllable growth of single wall carbon nanotubes by pyrolyzing acetylene on the floating iron catalysts", *Chemical Physics Letters* 349 (2001) 191-195.
- [13] L. Ci, D. Wu, "Carbon nanofibers and single-walled carbon nanotubes prepared by the floating catalyst method", *Carbon* 39 (2001) 329-335.
- [14] M. Endo, M. S. Dresselhaus, "Structural characterization of carbon nanofibers obtained by hydrocarbon pyrolysis", *Carbon* 39 (2001) 2003-2010.
- [15] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters* 313 (1999) 91-97.
- [16] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial

College Press 1998.

- [17] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Application", Springer 2001.
- [18] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", *Chemical Physics Letters* 360 (2002) 229-234.
- [19] K Mukhopadhyay, A Koshio, T Sugai, N Tanaka, H Shinohara, Z Konya , J. B. Nagy, "Bulk production of quasi-aligned carbon nanotubes bundles by the catalytic chemical vapour deposition CCVD method", *Chemical Physics Letters* 303 (1999) 117-124.
- [20] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988.
- [21] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.
- [22] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", *Science* 275 (1997) 187-191.
- [23] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Trigonal Warping effect of carbon nanotubes", *Physics Reviews B* 61 (2000) 2981-2990.
- [24] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", *Physical Review Letters* 86 (2001) 1118-1121.
- [25] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Synthetic Metals* (1999) 2555-2558.
- [26] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, "Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes", *Science* 298 (2002) 2361-2366.
- [27] 日本電子顕微鏡学会関東支部編, "走査電子顕微鏡の基礎と応用", 共立出版株式会社 1983.
- [28] 日本表面科学学会編, "表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡", 丸善株式会社 1999.
- [29] 西川 治, "走査型プローブ顕微鏡 STM から SPM へ", 丸善株式会社 1998.
- [30] 森田 清三, "走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予想", 丸善株式会社 2000.
- [31] 日本機械学会, "技術資料 流体の熱物性値集", 丸善株式会社
- [32] 庄司正弘, "東京大学機械工学6 伝熱工学", 東京大学出版会 1995.
- [33] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, S. Maruyama, "Catalytic CVD generation of SWNTs on silicon surface from alcohol", *The 24th Fullerene Nanotubes General Symposium* 2003.
- [34] W.X. Sun, Z.X. Shen, "A practical nanoscopic Raman imaging technique realized by near-field enhancement", *Material Physics Mechanics* 4 (2001) 17-21.
- [35] H. D. Li, K. T. Yue, Z. L. Lian, Y. Zhan, L. X. Zhou, S. L. Zhang, Z. J. Shi, Z. N. Gu, B. B. Liu, R. S. Yang, H. B. Yang, G. T. Zou, Y. Zhang, S. Iijima, "Temperature dependence of the Raman spectra of

single-wall carbon nanotubes", *Applied Physics Letters* 76 (2000) 2053-2055.

以上

1-85 ページ 完

修士論文

平成 15 年 2 月 14 日 提出

16184 千足 昇平