卒業論文

単層カーボンナノチューブの基板上
垂直配向 CVD 合成のメカニズム

1－82 ページ完

平成 16 年 2 月 6 日　　提出

指導教官　　丸山茂夫教授

20209　村山　達也

目次

第一章　序論

1.1　はじめに
1.2　カーボンナノチューブの形状
1.3　単層カーボンナノチューブ（SWNT）の性質
1.4　単層カーボンナノチューブの構造
　1.4.1 カイラルベクトル
　1.4.2 格子ベクトル
1.5　期待される応用例
　1.5.1　電子素子
　1.5.2　電界放出型電子源
　1.5.3　水素吸蔵
　1.5.4　材料としての応用
　1.5.5　その他の応用分野
1.6　単層カーボンナノチューブの生成方法
　1.6.1 アーク放電法
　1.6.2 レーザーオーブン法
　1.6.3 触媒 CVD 法
1.7　触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成の現状と課題
1.8　研究の目的

第二章　実験方法

2.1　触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成について
2.2　原料ガス
2.3　触媒金属担体
　2.3.1 触媒金属の担持の手順（ディップコート）
2.4　ラマン分光法による解析方法
　2.4.1 ラマン分光法の原理
　2.4.2 ラマン分光法による単層カーボンナノチューブの分析
2.5　透過型電子顕微鏡（TEM）による観察
2.6　走査型電子顕微鏡（SEM）による観察

第三章　実験装置

3.1　触媒 CVD 装置
3.1.1 触媒 CVD 装置全体の図
3.1.2 流量経路
3.2　ラマン分光装置
3.2.1 レーザー発振器
3.2.2 光学系
3.2.3 分光器
3.2.4 検出器
3.3　観察装置
3.3.1 透過型電子顕微鏡（TEM）
3.3.2 走査型電子顕微鏡（SEM）

第四章　実験

4.1　装置全体図
4.2　実験手順
4.2.1　試料の作成方法
4.2.2　CVD の手順
4.3　実験Ⅰ（アルゴン水素を流しながらの実験）
4.4　実験Ⅱ（実験Ⅰとの比較実験）
4.5　実験Ⅲ（低リークでの実験）

第五章　結果と考察

5.1　実験Ⅰ
5.1.1　SEM による観察
5.1.2　ラマン分光法による分析
5.2　実験Ⅱ
5.2.1　ラマン分光法による分析
5.2.2　SEM による観察
5.3　実験Ⅲ
5.3.1　ラマン分光法による分析
5.3.2　SEM による観察
5.3.3　吸光測定による生成量の定量的評価

第六章　結論

6.1　結論
6.2　今後の課題

謝辞

参考文献

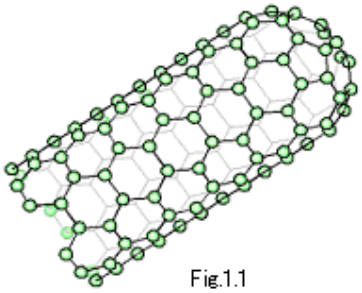
第一章 序論

1.1 はじめに

20世紀後半に圧倒的な成功を収めたシリコン半導体に基づくエレクトロニクスは、飽くなき高速化、高集積密度化を追及してLSI、超LSIにまで進化し、ひたすら電子デバイスをダウンサイジングさせる方向で進んできた．これを支えたのはマイクロリソグラフィーの技術であり、これによってシリコン系半導体の集積回路は0.1μmオーダーの加工まで可能となった．しかし光の波長等の様々な要因を考えると0.05μm程度が限界であると言われている．この時点で、ダウンサイジングがストップすれば、たとえば角砂糖ぐらいの大きさのコンピューターは作れないと見ることが自然である．これを目指すためのブレイクスルーを引き起こすには、現在の集積密度1000倍のである程度が必須であるとされるが、そのためにはデバイスサイズ(容量)をもう桁程度引き下げることが必要となる．これを支えるべくナノテクノロジーに注目が集まっている．今日のナノテクノロジーに対する大きな興味の流れはとどまるところを知らずいわばひとつの社会現象となっている．その中心的技術のひとつとしてナノレベルの直径をもつカーボンナノチューブが挙げられる．本研究では、単層カーボンナノチューブ、特に垂直配向した単層カーボンナノチューブの生成を目指す．反応時間を様々にとり、その成長過程を解明することを目的とする．

1.2　カーボンナノチューブの形状

炭素は変幻自在な構造・形態をみせ、炭素原子が二次元の平面に並べば sp^2 混成軌道で結合し柔らかく剥離しやすいグラファイト（黒鉛）になり、三次元の立体構造を組めば sp^3 混成軌道で結合し最も硬いダイアモンドとなる．グラファイトの構造上の基本的特徴は、炭素原子の平らな層が平行に積み重なっていることである．おのおのの層では炭素原子が共有結合によって強く結ばれ、蜂の巣状の規則正しい六員環のネットワークを形成している．しかしながらグラファイトの内面の共有結合に対し層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため、応力を少し加えるだけで炭素層画面内で滑ってしまうという構造的な弱さを持ち合わせている．また蜂の巣状に結合した炭素の平面はその端にダングリング結合手を持つため、必ずしも安定ではない．カーボンナノチューブは蜂の巣状の規則正しい六員環のネットワークで構成される一枚のグラフェンを巻いたような構造をとる．Fig.1.1 に示すような一層からなるものを単層カーボンナノチューブ、Fig.1.2 に示すように同軸上に層が重なったものを多層カーボンナノチューブと呼ぶ．グラフェンが巻かれたような構造であるため、グラファイトと同じ sp^2 混成軌道で結合しているが、グラファイトにおいては機械的強度を持ち得ない原因であったダングリングボンデも弱いファンデルワールス力による結合も存在しないため、ナノスケールであるにもかかわらず化学的にも安定で機械的にも強度の高い材料である．単層カーボンナノチューブは直径約 0.4～3 nm 、多層カーボンナノチューブは直径数 nm ～数十 nm であり、長さはともに数 μm 以上の物質である．



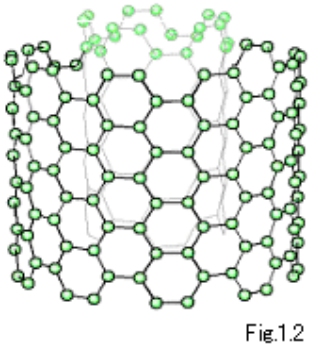


Fig. 1.1 及び Fig. 1.2：
単層カーボンナノチューブの原子構造

1.3 単層カーボンナノチューブ（SWNT）の性質

グラファイトの一層（グラフェンシート）を円筒状に丸めた構造になっているのがカーボンナノチューブと呼ばれ、特にグラフェンシートが一枚のものを単層カーボンナノチューブ（Single Wall Carbon Nano Tube、以下単層カーボンナノチューブ）と呼ぶ．それに対し、グラフェンシートが何重にも等間隔に巻かれているものを多層カーボンナノチューブ（MultiWall Carbon Nano Tube、）と呼ぶ．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は物性が大きく異なるが、特に単層カーボンナノチューブは幾何学的構造（直径、螺旋構造）により物性（金属、半導体）が異なるという特異な性質を示す．以下に単層カーボンナノチューブの基本的な性質を挙げる．

- 直径
  典型的には 1nm~3nm であり、約 0.4nm 以上という制約がある．
- 引っ張り強度
  数十 GPa の強度をもち、高力鋼合金が 2GPa 程度であることを考えると、非常に強い．
- 弾性限界
  破断しにくく、柔軟性に富んでいる．また、変形しても復元することがわかっている
- 熱伝導性
  グラフェンシートと同様に高い値を示すと考えられる．
  ダイアモンドの 2 倍程度と予測されている．

この他にも、物質の吸着能力が高く、グラフェンシートに欠陥がない場合、反応性が低いということなどが挙げられる．これらの性質を利用して様々な分野での応用が期待されている．

1.4単層カーボンナノチューブの構造

1.4.1 カイラルベクトル

単層カーボンナノチューブの構造は、直径、カイラル角（chiral angle:螺旋角度）及び螺旋方向(右巻きか左巻きか)の 3 つのパラメータにより指定される．これらのうち単層カーボンナノチューブの物理的性質にかかわるパラメータは，直径とカイラル角の二つのパラメータであり，これらを表現するためにカイラルベクトル $\boldsymbol{C}_h$ を導入する．カイラルベクトル $\boldsymbol{C}_h$ とはチューブの円筒軸（チューブ軸）に垂直に円筒面を一周するベクトルのことで，すなわち，展開面を元のチューブ状に丸めたときに等価な（重なる）二点（O 点と A 点）を結ぶベクトルである．

まず､六員環のネットワーク構造上に二つの二次元六角格子の基本並進ベクトル $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2$ を考えると、カイラルベクトル $\boldsymbol{C}_h$ が、

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

と表現出来る．

単層カーボンナノチューブの側面を切り開いた（グラフェン）六員環のネットワーク構造を示す．

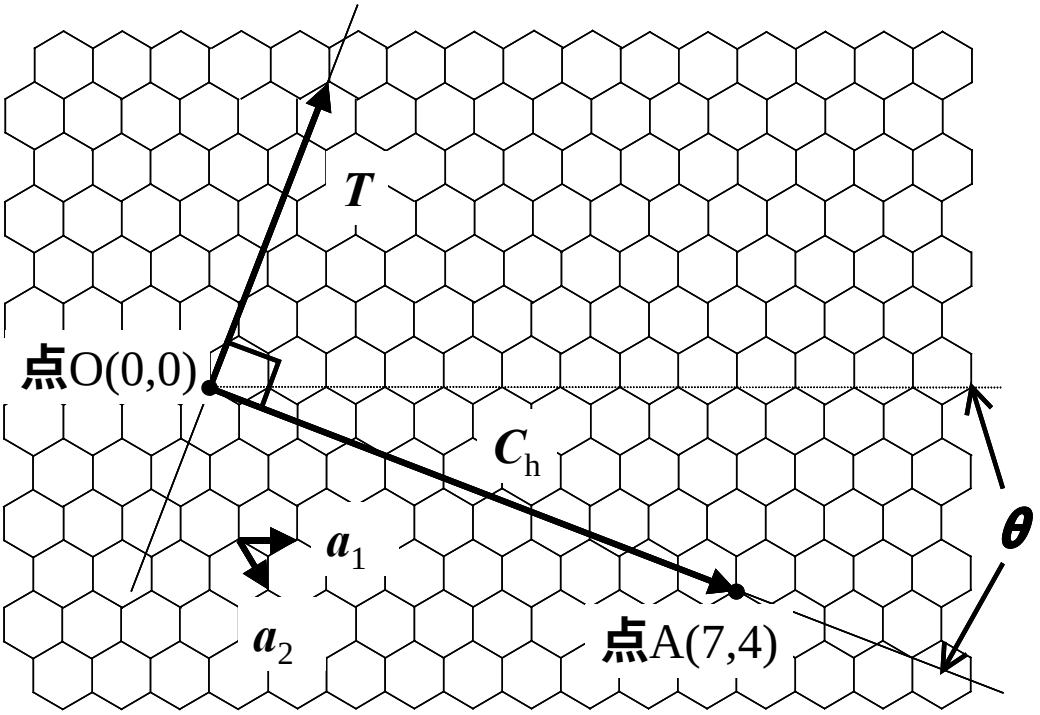


Fig.1.4 六員環のネットワーク構造上のカイラルベクトル及び格子ベクトル

ここで（n, m は整数）この(n, m)を用いて単層カーボンナノチューブの直径d_t及びカイラル角θを表現すると，

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2+nm+m^2}}{\pi}$$

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

と表される．（ここでa_{c-c}は炭素原子間の最近近接距離（a_{c-c}=0.142[nm]））[1]

例えば，n=m（θ=π/6）の時を“アームチェアー型(armchair)”，m=0（θ=0）の時を“ジグザク型(zigzag)”と呼んでいる．これら二つの場合，螺旋構造は見られない．それに対し，n≠m 且つ n,m≠0 の時,“カイラル型(chiral)”と呼ばれ螺旋構造を見ることが出来る．(Fig.1.5)

この(n, m)の組に依存する単層カーボンナノチューブの性質の一つとして，その電気伝導性がある．電子構造の計算によると，n-m=3q (但し，q は整数)を満たすとき，金属的チューブになり，それ以外のときは半導体的チューブになる．このように，結晶構造の幾何学的違いにより金属または半導体になりうるという性質を持ち，これは他の物質には見られない単層カーボンナノチューブ特有の性質である．

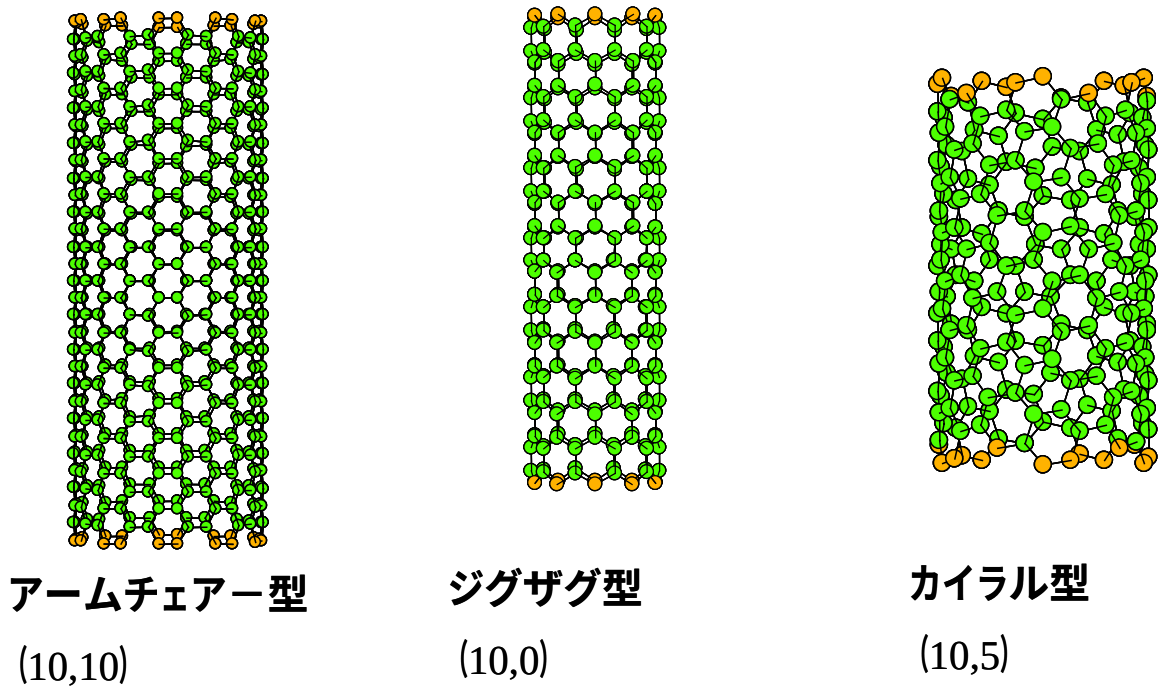


Fig.1.5 様々なカイラリティー

1.4.2 格子ベクトル

格子ベクトル（Lattice vector）T とは，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．このベクトルは単層カーボンナノチューブ自体の電子構造を決定するものではないが，単層カーボンナノチューブを一次系としてとらえ，その物性を議論する場合に重要である．格子ベクトルT は、

$$T = \frac{\{(2m+n)a_1 - (2n+m)a_2\}}{d_R}$$

で表される．ここで d_R は

$$d_R = \begin{cases} d : n-m\text{が}3\text{の倍数ではないとき} \\ 3d : n-m\text{が}3\text{の倍数のとき} \end{cases}$$

（但し、d は n と m の最大公約数）

で定義される整数である．

格子ベクトルT とカイラルベクトルC_h との関係は

$$|T| = \frac{\sqrt{3}|C_h|}{d_R} = \frac{\sqrt{3}a_{c-c}\sqrt{n^2+nm+m^2}}{d_R}$$

となる．

つまり、Fig.1-4 で示された(10,10)アームチェアー型の場合 $d_R = 3d = 30$、(10,0)ジグザグ型の場合 $d_R = d = 10$、(10,5)カイラル型の場合 $d_R = d = 5$ となり、T の大きさは、それぞれ $\sqrt{3}a_{c-c}, 3a_{c-c}, 3\sqrt{7}a_{c-c}$ となる．つまり、(n,m)の組み合わせにより、チューブ軸方向の周期性が異なってくる．

1.5期待される応用例

単層カーボンナノチューブは、その幾何学的、物理化学的特長を利用した様々な応用が考えられるが、複合材料の原料として従来のカーボンファイバーの代替として利用するよりは、付加価値の高い電子材料やナノテクノロジーへの応用により適している．これまでに提案されているいくつかの応用分野をあげた．ここではそれらの中ですでに実用化の可能性が示されているものを中心に取り上げる．

1.5.1　電子素子

グラフェンはゼロキャップ半導体であり、二次元物質である．一方ナノチューブはチューブ軸に垂直な面内ではカイラルベクトルで指定される周期境界条件によって波数は量子化されるがチューブ軸方向には一次元物質となる．従ってこれらの周期性によりグラフェンの電子構造が変調を受けた電子構造を示す．電子構造の計算によると、

$$n-m=3q \text{（但し、}q\text{は整数）}$$

のとき金属的性質を示すチューブになり、それ以外の時は半導体的になる．結晶構造の幾何学的違いにより金属的にも半導体的にもなりうるという特性はカーボンナノチューブに特有のものであり、ほかに類をみないものである．
このことを利用しカイラリティー構造の制御が可能になれば、単層カーボンナノチューブを組み合わせることでダイオードを作ることもできる．また、ナノスケールの単層カーボンナノチューブを用いると現在作られている集積回路の約 100 倍の微少化が可能になるといわれている．

1.5.2　電界放出型電子源（エミッター）

固体表面に強い電場がかかると、電子を固体内に閉じこめている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により真空中に放出される．この現象を電界放出という．このような強電界を実現するためには、先端を鋭くとがらせた金属針が通常用いられる．その針に$10^7 V/cm$オーダーの電場を表面にかけると、先端に電場が集中し、必要とされる電界が得られる．カーボンナノチューブは直径数 nm であり、高いアスペクト比を持つ先端が尖鋭な物質である．また機械的強度特性を持ち合わせているため、金属針に変わる電界放出のエミッター材料として有利な物理化学的特性を兼ね備えている．また従来の電子源とは違い加熱をする必要がないため、低エネルギーの電子源といえる．単層カーボンナノチューブを平面上に並べてディスプレイを作れば、従来のものより薄く、省エネルギーなものを作ることができる．

1.5.3　水素吸蔵

二酸化炭素など有害なガスを排出しない水素自動車が最近注目されているが、この水素自動車に用いる燃料電池の水素貯蔵タンクとして単層カーボンナノチューブを用いることが考えられている．ほかの水素を吸蔵する材料である水素吸蔵合金、活性炭素繊維などと比較しても、単層カーボンナノチューブはその円筒形の構造から密度が低く、単位質量あたりの水素吸蔵量が大きいので、単層カーボンナノチューブを利用した水素タンクは軽量か小型化が可能である．実際、自動車用の燃料電池の実用化に必要な水素の吸蔵量は、常圧で 6．5 質量%（単位質量あたりの水素吸蔵量)、エネルギー密度（単位体積あたりの水素吸蔵量）で約 62 kgH_2/m^3 とされている．

1.5.4　材料としての応用

カーボンナノチューブの特性として、シームレス構造に由来する高い弾性率、チューブ軸方向への引っ張り強さがある．単層カーボンナノチューブはすべての炭素原子が sp^2 結合をしているので化学的に非常に安定でもあり、機械的にもきわめて強い．構造に欠陥がないとすると、鋼と比較して質量がその六分の一であるにも関わらず、引っ張り強度は約 10 倍強い．このことを利用すれば、航空機や自動車の理想的な材料となりうるため、各種の複合材料として用いられる可能性を秘めている．

1.5.5　その他の応用分野

医療分野では薬の体内輸送・放出に用いるナノカプセルや注射針、科学分野では触媒機能やナノケミストリーなどたくさんの応用が提案されている．

1.6 単層カーボンナノチューブの生成方法

カーボンナノチューブの研究の拡大に伴い、近年様々な生成方法が報告されているが、その中でも、単層カーボンナノチューブの生成方法には、主に三つの方法がある．アーク放電法、レーザーオーブン法、触媒 CVD 法である．いずれの方法も多層カーボンナノチューブを作ることが可能であるが、多層カーボンナノチューブが炭素のみの蒸発･凝縮によって得られるのに対し、単層カーボンナノチューブは触媒となる金属が必要不可欠である．ここでは、単層カーボンナノチューブの生成方法について述べるとする．

1.6.1 アーク放電法

もともとC60をはじめとするフラーレンの生成方法として使われていたもので、原理的には，真空ポンプにより空気をのぞいた真空チャンバーに数10 から数100Torr のHeガスを封入して，その不活性ガス雰囲気中で2 本の炭素電極を軽く接触させたり，あるいは1～2 ㎜程度離した状態でアーク放電を行うものである．交流あるいは直流のどちらのモードを使用してもすすを得ることができるが，通常直流モードで使用される．直流の場合，高温になる陽極側のグラファイトが蒸発する．アーク放電により蒸発した炭素のおよそ半分は気相で凝縮し，真空チャンバー内壁にすすとなって付着する(チャンバー煤)．そのすすの中に10～15%程度フラーレンが含まれる．残りの炭素蒸気は陰極先端に凝縮して炭素質の固い堆積物(陰極煤)を形成する．この堆積物中にカーボンナノチューブが成長する．ただし、単層カーボンナノチューブを得るには、単層カーボンナノチューブの成長を促す触媒金属を含んだ炭素棒を電極に用いる必要がある．炭素棒のみだと、単層カーボンナノチューブが生成する．アーク放電法では欠陥が少なく、品質のよいカーボンナノチューブが得られるという利点があるが、まとまった量を得るのは難しいという欠点がある．以下Fig.1.6に実験装置を示す．

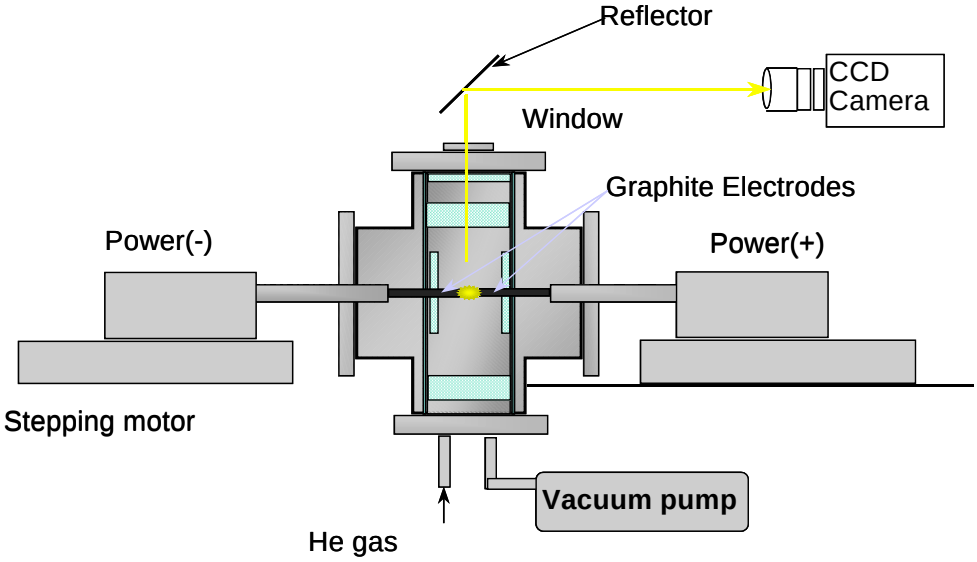


Fig.1.6 アーク放電法の装置図

1.6.2 レーザーオーブン法

原理的には，約1200℃に加熱した電気炉の中に挿入した石英管の中央に約1．0モル%濃度の割合で特定の金属触媒を混合したグラファイトのターゲットを置き，石英管内にAr ガスを流す．ガスの流れの上流側からグラファイトにNd：YAGレーザーを照射してグラファイトを蒸発させると，蒸発した炭素はAr ガスの流れにそって流され，石英管内で凝縮する．電気炉の出口付近の冷えた石英管の内壁にはフラーレンを含んだすすが付着する．また，グラファイトをつけたロッド上にはカーボンナノチューブを含んだすすが付着する．ただし，アーク放電法の時と同様に、多層ナノチューブは炭素のみのグラファイト棒を蒸発させたときに得られ，単層ナノチューブを得るためには，単層ナノチューブの成長を促す触媒金属を混合したグラファイト棒を蒸発させなければならない. 直径の分布は最小で0.7nm程度、最大で1.5nmぐらいである．[2]触媒金属や電気炉温度を変化させると、直径分布を変化させることができる．[3] 一般
に、アーク放電法よりレーザーオーブン法の方が収率は高く、高品質である．条件設定パラメーターが温度、圧力、流速などの数値によって表されるので生成機構の解明などの研究目的には使用しやすいが、収量がきわめて少ないため工業的製造技術としては難しいと考えられる．以下Fig.1.7に実験装置を示す.

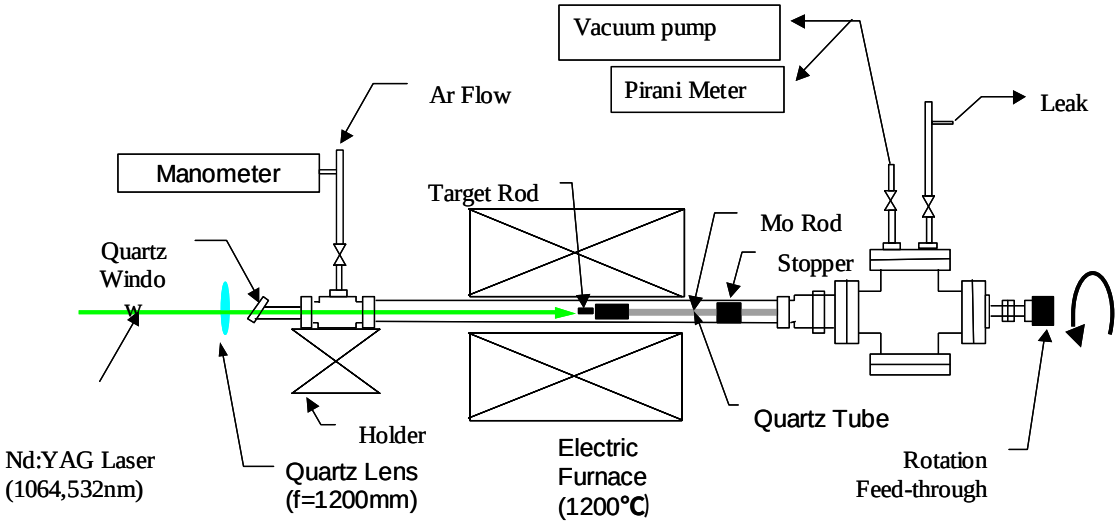


Fig.1.7.レーザーオーブン法の装置図

1.6.3 触媒CVD（Catalytic　Chemical　Vapour　Deposition）法

1990 年代後半に入るとＣＶＤ法（化学気相蒸着法）を用いたＣＣＶＤ法（触媒ＣＶＤ法）によってカーボンナノチューブが生成され始めた．触媒 CVD 法[4]では、モリブデンやコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中（典型的には 900℃～1000℃）に何らかの方法でとどめ、そこにメタンなどの原料ガスと Ar、H_2 などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させ、カーボンナノチューブを生成する．（Fig.1.8）特に単層カーボンナノチューブは金属触媒を微粒子状にしないと生成できないため、金属を微粒子状にして保つために様々な方法が考案されているが、一般的には何らかの担体（Quartz、ゼオライト、アルミナなど）上に触媒金属を微粒子状態で担持（担体上に金属微粒子をのせること）するという方法が用いられている．また、最近では、気化させた触媒金属化合物と原料ガス、キャリアガスを同時に反応炉に流し込むことで単層カーボンナノチューブを生成するという方法も考案されている．この方法だと、触媒担体が必要なく、連続的な単層カーボンナノチューブ生成が可能であるが、生成した単層カーボンナノチューブには数多くの触媒金属微粒子がこびりついているので、それを精製によって除去する必要がある．

触媒CVD法の利点として、レーザーオーブン法やアーク放電法に比べて、比較的スケールアップしやすいと言う点が挙げられる．しかし現時点では、生成された単層カーボンナノチューブの質の面ではまだ他の生成法には及ばず、また未精製の状態では生成した煤の中には多層カーボンナノチューブや触媒金属、アモルファスカーボンなども単層カーボンナノチューブとともに存在する場合が多い．

以上三つの生成方法について述べてきたが、工業レベルで実用化を進める上で、大量合成方法の確立が不可欠である．しかし、アーク放電法やレーザーオーブン法はスケールアップが難しく、大量合成に使用するには適していない．そこで、本研究では、比較的スケールアップしやすく、唯一低コストで大量合成可能な触媒CVD法を用いることした．

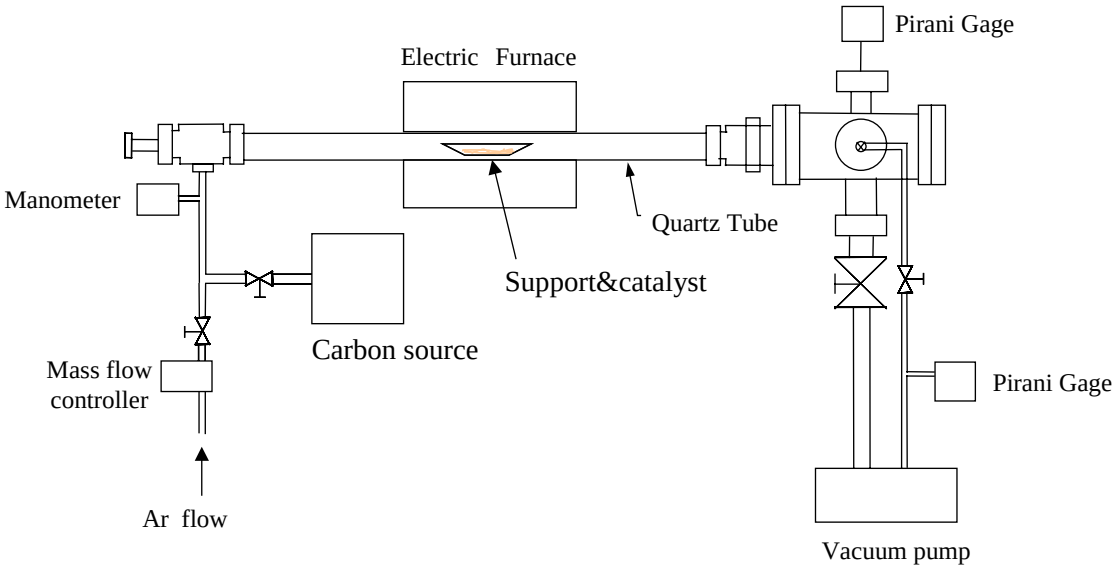


Fig.1.8 触媒 CVD 法の装置図

1.7 触媒ＣＶＤ法による単層カーボンナノチューブの生成の現状と課題

単層カーボンナノチューブには様々な工業的応用が考えられるが、それを実用化するには高効率で大量に合成する方法の確立、また単一の物性（金属、半導体）のみを取り出すためには、幾何学的構造（直径、カイラリティ）の制御する方法を確立することが必要である．昨年、本研究室では、原料ガスにアルコールを用いて単層カーボンナノチューブを生成することに成功した．この装置をスケールアップすることで工業的に大量合成することも可能ではないかと考えられる．次に、直径の制御について述べると、アーク放電法やレーザーオーブン法では、触媒金属の種類を変えることで、直径を変化させることができ、しかも直径分布が狭い（平均直径±3Å）．一方、触媒 CVD 法では、従来の研究では直径分布は 1nm~5nm であり、最近の論文[5]でも 0.8nm~1.8nm であり、アーク放電法やレーザーオーブン法に比べても直径分布は広い．というのは、単層カーボンナノチューブの直径は触媒金属微粒子の直径に依存している可能性が大きいのだが、触媒金属微粒子の直径を制御することはとても困難であるからである．今までは、直径分布を狭くする方法は、できた単層カーボンナノチューブのうち細い直径の単層カーボンナノチューブだけを選択的に酸化させるという方法があったが、これでは効率が悪い．そこで、触媒 CVD 法による直径制御の方法の確立が必要である．最後に、カイラリティの制御であるが、これは今のところいかなる方法でも制御することは不可能である．

1.8 研究の目的

多層カーボンナノチューブに比較し、応用範囲の広い垂直配向した単層カーボンナノチューブの生成を行う．また、反応時間を変化させたり反応中にアルゴン水素を加えたりなどの変化を施し、その垂直配向の生成メカニズムを時間経過とともに追求することを本研究の目的とする．

第二章 実験方法

2.1 触媒CVD法による単層カーボンナノチューブの生成について

1.6.3 で述べたように、金属触媒に原料ガスを流し込み反応させると単層カーボンナノチューブが生成される．触媒 CVD 法の実験パラメータは以下のような事が挙げられる．

- 触媒金属の種類（鉄、コバルト、モリブデンなど）
- 触媒金属担体の種類（Quartz、Zeolite、アルミナなど）
- 原料ガスの種類（メタン、一酸化炭素、エタノール、メタノールなど）
- 電気炉温度
- キャリアガス（アルゴン、アルゴン水素など）の有無
- ガス流量
- ガス圧力

本研究では、主に触媒金属としてコバルト、モリブデンの二種混合金属、触媒金属担体として Quartz、原料ガスとしてエタノール、電気炉温度として 800℃を用い、高純度でできるだけ厚みのある垂直配向単層カーボンナノチューブを生成する方法を探索した．

2.2 原料ガス

原料ガスの種類としては、炭素水素ガス（エチレン、アセチレン、メタンなど）や一酸化炭素などがある．しかし一般的な傾向として炭化水素を原料ガスとした場合、その反応温度(800℃～1200℃)における炭化水素自身の熱分解により、アモルファスカーボンが生成してしまう．また、一酸化炭素を用いた単層カーボンナノチューブの生成においては、一酸化炭素が極めて少量でも高い毒性を持つ物質であり、また大量の一酸化炭素流量（1000～2000sccm）を必要とするため[6]、その危険性を充分に考慮した大掛かりな設備が必要となり、多くの単層カーボンナノチューブ研究者にとってもその再現は容易ではない．そのため、扱いが容易で、しかも高純度生成が可能な原料ガスの必要性は大きい．

新たな原料ガスを選択するにあたって、現時点では単層カーボンナノチューブの生成機構が完全には解明されてはないため理論的予測による選択は困難であるが、一酸化炭素による生成においてアモルファスカーボンが生成しないメカニズムには酸素原子が深く関わっていると考えられる．そこで本研究室では、

- 入手が容易であること
- 扱いやすい物であること
- 炭化水素と構造が似ており、なおかつ一酸化炭素と同様に、有酸素分子であること
- 一般的に、洗浄などに広く用いられていて、比較的安全性が高いこと

を考慮し、エタノール（C_2HOH_5）を原料ガスとして用い、触媒ＣＶＤ法による単層カーボンナノチューブの生成を進めている．

そこで、本研究においてもエタノールを原料ガスとして用いた．

2.3 触媒金属担体

一般的な触媒 CVD 法では、触媒金属を微粒子状に保つために担体を用いる．主な担体として Quartz、Zeolite、アルミナ、などがあるが、本研究では、担体として Quartz を用い、これにモリブデン、コバルトをそれぞれ 1.0wt%ずつ担持した試料を用いた.

2.3.1　触媒金属の担持の手順（ディップコート）

従来までの触媒金属の担持法は、スパッタ法や真空蒸着法といった方法が一般的であった．しかし、この方法では触媒サイズを小さく、かつ均一にするということが困難であった．単層カーボンナノチューブの直径を制御しようという観点からすると、どうしてもこの触媒サイズの制御がきかない方法ではうまくいかなかったのである．そこで、本実験室で用いられているのがディップコートと呼ばれる方法である．この方法では、触媒サイズの問題をクリアしているだけでなく、安価で簡単、しかも触媒が高温でも凝集しないといったメリットがある．そこで本研究においてもこのディップコートを用いて触媒金属の担持を行っている．概略図を fig.2.1 に示す.

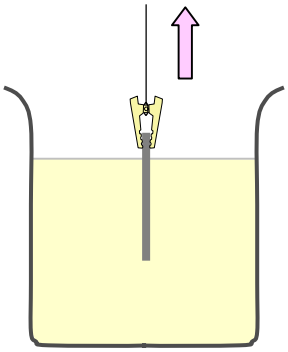


Fig.2.1　ディップコートの模式図

■必要機材

A) 電子天秤

B) バスソニケーター

C) ディップコーター

D) 小型電気炉（マッフル炉でもＯＫ）

■準備するもの

a) エタノール　99.5%以上　（化学合成用，脱水）

b) 酢酸モリブデン（ＩＩ）　Molybdenum (II) acetate dimer, 98 %, Aldrich Chem. Corp.

c) 酢酸コバルト（ＩＩ）四水和物　和光純薬株式会社

d) ビーカー（50ml）

e) 石英基板（25x25x0.5mm）

■実験手順

1) 酢酸コバルト（ＩＩ）四水和物，酢酸コバルト（ＩＩ）を，各 16.9mg，6.9mg 秤量.

2) 上を，よく乾燥してあるビーカーに入れる.

3) ビーカーに，エタノール 40g を注ぐ.

4) ビーカーの口周囲をアルミホイルで覆い，さらに上からラボフィルムで覆う.

5) バスソニケーターで 1～2h 程度超音波分散.

6) 上の待ち時間に, 石英基板を 500℃に加熱してある電気炉に 5 分間投入し洗浄しておく.

7) 分散終了後，ビーカー側面の水をよくふき取る.

8) ディップコート台にビーカーを載せ, クリップに石英基板を「◇」の方向で取り付ける.

9) 数分浸漬した後，4cm 毎分の速度で引き上げる.

10) 取り出した後，石英ボートにのせ，400℃に加熱してある電気炉に投入.

11) 5 分後，取り出し，角型スチロールケースなどにいれて保管.

■脚注

A) 分解能 1mg の天秤を使用している．1)の mg は四捨五入している.

D) 小型環状電気炉（両端オープン，幅 20cm）を用いている.

a) 脱水は必須．エタノールは高吸湿性なので注意が必要.

b) 酢酸モリブデンは，窒素中保存が必須．空気中で保存すると変質し，エタノールにほとんど溶解しなくなってしまう..

e) 内径 26mm の石英管内壁で基板を保持しやすく CVD する為.

1) エタノールに対する，金属 Mo，Co の重量比は 0.01wt%.

2,4,7) エタノールへの吸湿（による触媒溶液変質）を防ぐため.
（触媒溶液の長期保存は避けた方が良い.）

6) 硫酸-過酸化水素混合用液での洗浄が理想．当方では簡易的に
空気中 500℃で 5 分間加熱することで，表面吸着物を除去している．

8) 対角線を鉛直方向に一致させることで，より均一なコートが可能．

11) スチロールケースの底に，凹に湾曲させたアルミホイルを入れるなどして，
触媒の載った基板面とケース面が接触しない工夫をする必要がある．
この状態で触媒は安定な酸化物になっているので，長期保存可．

2.4 ラマン分光測定による分析方法

2.4.1. ラマン分光法の原理[7]

1928 年 Raman らによって、光が気体、液体及び固体によって散乱されるとき、その散乱光の中に入射光の波長と異なる散乱光があることが発見された．これをラマン散乱と呼ぶ．入射光とラマン散乱光との波長の差は散乱させた物質に固有のものであるため、ラマン散乱を用いて物質の解析が可能である．

入射光と散乱光の波長が異なるということは、光と物質の間でエネルギーのやり取りが行われたということになる．光の量子論では、振動数 ν を持つ光は、Einstein の関係式

$$E = h\nu$$

で与えられるエネルギーE をもつフォトンと見なす事が出来る．つまり散乱現象は入射したフォトンと分子との衝突であると考えることが出来る．

今、入射光の振動数を ν_A、散乱光の振動数を ν_B、入射前の分子のエネルギー準位を E_A、ラマン散乱を起こした後のエネルギー準位を E_B とすると、散乱前後のエネルギー保存則から

$$E_A + h\nu_A = E_B + h\nu_B$$

という関係が成立する．更にこの式を

$$E_B - E_A = h(\nu_A - \nu_B) = h\nu_{ラマン} = hc\tilde{\nu}_{ラマン}$$

と書き換えたとき、周波数の差（$\nu_{ラマン}$ または $\tilde{\nu}_{ラマン}$）をラマンシフトと呼ぶ．このシフトは分子のエネルギー準位の遷移が振動状態の変化に依るものであると、100～4000cm^{-1} 範囲である．

実際、入射光（周波数 ν_0）が物質に照射されると二種類の散乱が生じる．一つは周波数が入射光と等しく ν_0 であるレイリー散乱、もう一つは周波数が $\nu_0 \pm \nu_R$ に変化するラマン散乱である．ラマン散乱のうち周波数が $\nu_0 - \nu_R$ の方をストークス散乱、周波数が $\nu_0 + \nu_R$ の方を反ストークス散乱と呼ぶ．ストークス散乱の場合、光は自らのエネルギーを分子に与え分子を励起するが、反ストークス散乱の場合は、光は分子からエネルギーを奪い分子はより低い準位に下がり、光のもつエネルギーは増加する．このことを Fig.2.2 にエネルギー準位図をかいて表した．

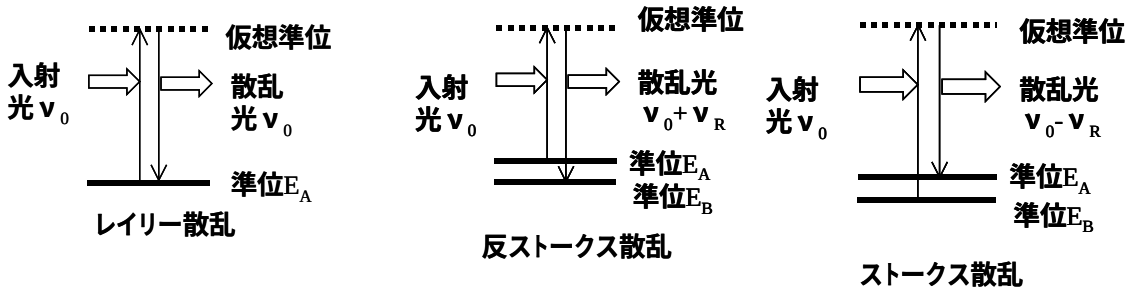


Fig.2.2 エネルギー準位図

ラマン散乱は、光による電磁波の電気ベクトルによって生じた、散乱分子の誘導分極に基づく古典論に基づいてラマン散乱を考えてみる．

ある分子の位置に電場 $\boldsymbol{E}$ が発生しているとき、この分子に誘起される双極子モーメント $\boldsymbol{P}$ は

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E}$$

と表される．このとき $\boldsymbol{\alpha}$ は分極テンソルという．この式を成分表示すると、

$$\begin{pmatrix} P_X \\ P_Y \\ P_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{XX} & \alpha_{XY} & \alpha_{XZ} \\ \alpha_{YX} & \alpha_{YY} & \alpha_{YZ} \\ \alpha_{ZX} & \alpha_{ZY} & \alpha_{ZZ} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{pmatrix}$$

となる．

この分子が振動数 ν_R の周期運動（回転、振動、電子の運動）をしているとすると、分極テンソルの各成分も振動数 ν_R で変化することになる．つまり

$$\boldsymbol{\alpha} = \boldsymbol{\alpha}_0 + \boldsymbol{\alpha}_1 \cos 2\pi\nu_R t$$

と書くことができる．ここで $\boldsymbol{\alpha}_0$ は時間に依存しない成分、$\boldsymbol{\alpha}_1$ は振動数 ν_R で時間変化する成分の振幅とする．

更に

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t$$

と電場 $\boldsymbol{E}$ が周波数 ν_0 で時間変化しているとすると、双極子モーメント $\boldsymbol{P}$ は

$$\boldsymbol{P} = \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E} = \boldsymbol{\alpha}\boldsymbol{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t = \boldsymbol{\alpha}_0\boldsymbol{E}_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}\boldsymbol{\alpha}_1\boldsymbol{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_R)t + \frac{1}{2}\boldsymbol{\alpha}_1\boldsymbol{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_R)t$$

となる．

この式は、$\boldsymbol{P}$ が振動数 ν_0 で変動する成分と振動数 $\nu_0 \pm \nu_R$ 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 ν_0）が照射された時、入射光と同じ周波数 ν_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）が生じる事がわかる．この式において、第二項は反ストークス散乱（$\nu_0 + \nu_R$）、第三項はストークス散乱（$\nu_0 - \nu_R$）に対応する．この式ではストークス散乱光と反ストークス散乱光の強

度が同じであることを表しているが、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エネルギー準位にいる分子の存在確率に比例する．エネルギー準位 E 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反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．

詳しくはラマン散乱の散乱強度 S は

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

ここで、 ν_{ab} 及び α は、

$$\nu_{ab} = \frac{E_b - E_a}{h}、\quad \alpha = \frac{e^2}{m}\sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu^2}$$

で与えられる．この時、

K：比例定数

ν ：励起光の振動数

I：励起光の強度

E_a：励起光入射前の分子のエネルギー準位

E_b：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 Ea と E_b間の電子遷移の振動強度

ν_{eij}：エネルギー準位 Ea と E_b間の電子遷移の振動数

である．この時 $\nu \approx \nu_{ab}$ という励起光が入射されると、α の分母が急激に大きくなる．この結果、ラマン散乱の強度が非常に大きくなる．この現象を共鳴ラマン散乱と呼ぶ.

2.4.2 ラマン分光法による単層カーボンナノチューブの分析

単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルには大きく分け二つの特徴がある．一つは1590cm^{-1} 付近に現れるストレッチングモードと呼ばれる大きなピーク，そして200cm^{-1} 付近のブリージングモードと呼ばれる小さなピークである．実際に得られたラマンスペクトルをFig.2.3に示す．

まずストレッチングモードのスペクトルから見ていく．

理論計算による単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの解析によると，一番大きな1592cm^{-1} のピークはグラファイトに特徴的なフォノン分散に帰属するスペクトルで，Ｇバンドと呼ばれる．これは単層カーボンナノチューブの炭素が規則正しい六員環の構造を持っている事に対応する．1566 cm^{-1} のピーク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新しい周期性によるゾーンホールディングによるものである．これら二つのピークが単層カーボンナノチューブの存在を表している．また金属チューブが共鳴する場合には、1500 cm^{-1}付近にＢＷＦと呼ばれるピークが現れる．

1350cm^{-1} 付近のスペクトルの小さな盛り上がりは，グラファイト面内の乱れ及び欠陥の存在を示し，Ｄバンドと呼ばれる．つまり，ＤバンドとＧバンドとのスペクトルの強度の比から単層カーボンナノチューブの収率をある程度見積もる事が出来る．

200cm^{-1} 付近のブリージングモードは，単層カーボンナノチューブの半径方向の振動周波数に依存している．つまり，このスペクトルにより単層カーボンナノチューブの直径を知る事が出来るのである．

計算によると、単層カーボンナノチューブのブリージングモードのラマンシフトを$\nu_r$cm^{-1}とするとき、一般に単層カーボンナノチューブの直径d nmは

$$d = 248/\nu_r$$

と表される．

ブリージングモードの振動数は基本的にカイラリティ(n,m)に依存しないことが知られている．

またラマン分光で見ることの出来るブリージングモードはいずれも共鳴ラマン効果のスペクトルである．つまり、試料中の単層カーボンナノチューブの直径分布が同じであっても、励起光の波長が異なればスペクトルは変化してしまう．よって、一つの波長の励起光でのラマンスペクトルのみで直径分布を議論することは完全ではない．そこで、本研究では、青色レーザー（488nm）、緑色レーザー（514nm）、赤色レーザー（632nm）を用いて得られた試料を分析した．

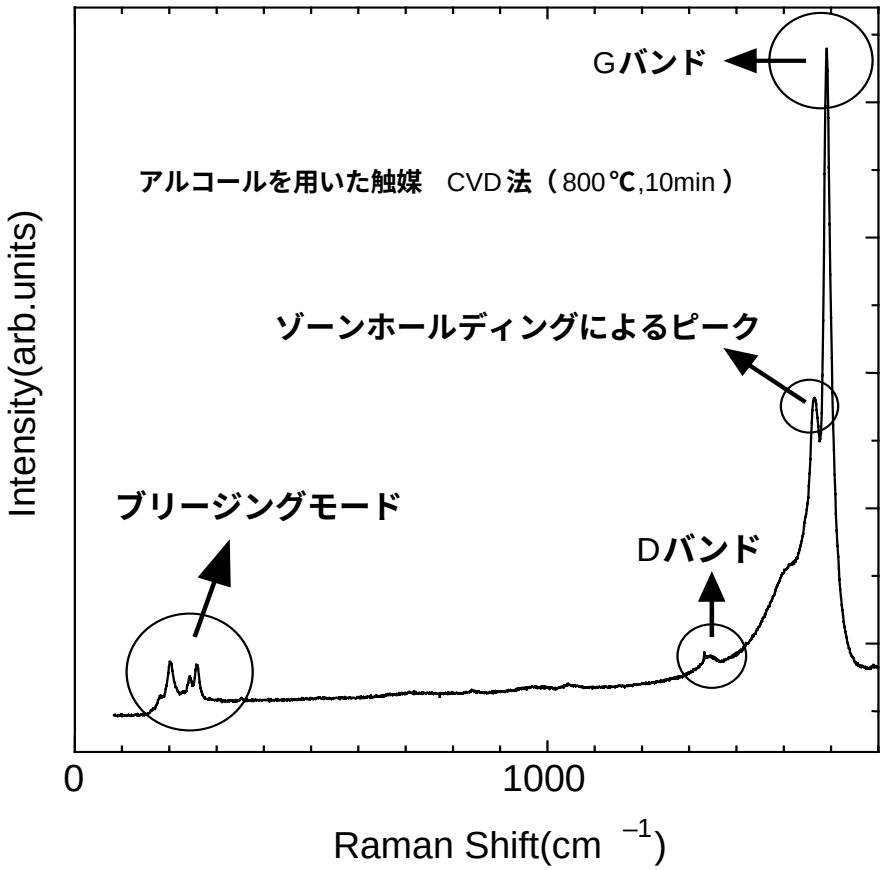


Fig.2.3 ラマンスペクトル

2.4.3 片浦プロットについて

ブリージングモードのスペクトルを解析するため、斎藤理一郎の計算方法で理論計算された「片浦プロット」[8]（片浦らにより初めてプロットされたためこう呼ばれる）をFig.2.4に示す．単層カーボンナノチューブは円周方向に沿った方向での周期境界条件による量子化により，ある特定の許された波長の電子の波だけが存在することができ，その方向では電子準位の量子化が生じる．「片浦プロット」は、すべてのカイラリティーの単層カーボンナノチューブについて、そのバンドギャップエネルギーを理論計算によって求め、それぞれのカイラリティーの単層カーボンナノチューブについて、縦軸をバンドギャップエネルギー、横軸をそれに対応するラマンシフトとして、金属チューブか半導体チューブかで色分けをしてプロットしたものである．「片浦プロット」を使えば、励起光のエネルギーに対応するバンドギャップを持つような単層カーボンナノチューブの（すなわちその励起光波長で共鳴する単層カーボンナノチューブの）カイラリティー及びそのラマンシフトをひと目で確認することが出来る．

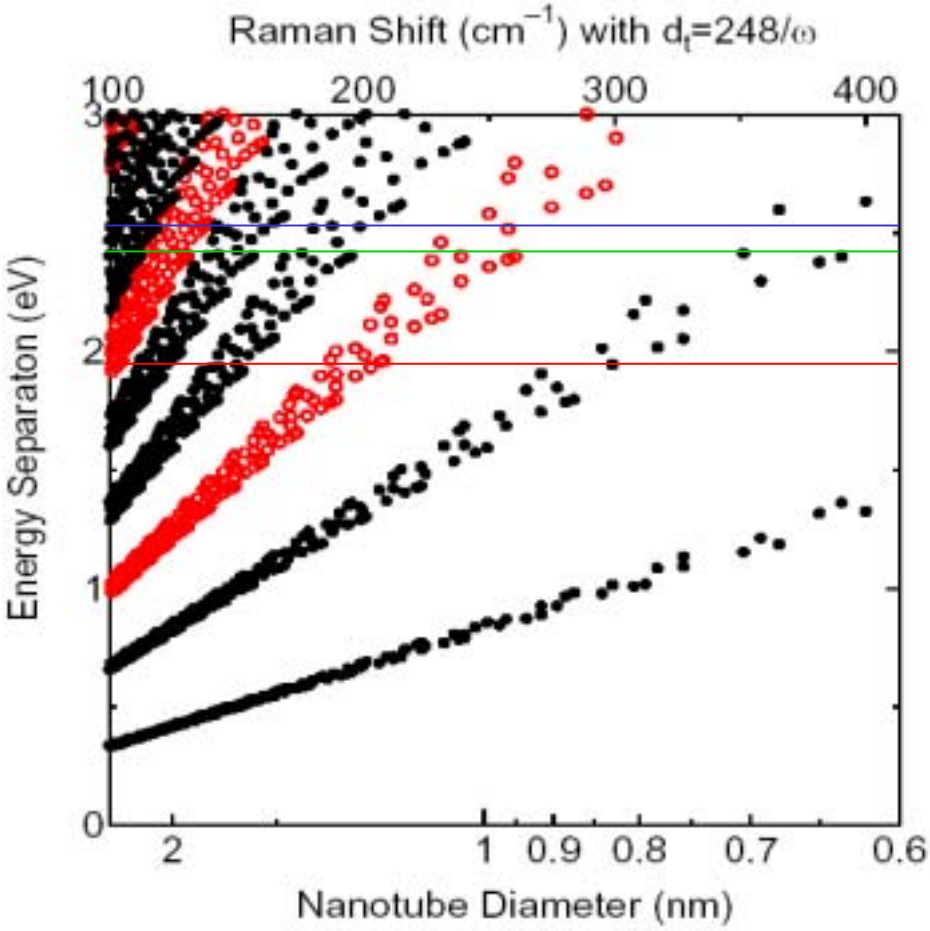


Fig.2.4　片浦プロット

赤い白抜きの丸　：金属チューブ

黒い丸　　：半導体チューブ

2.5 透過型電子顕微鏡（TEM）による観察

高速に加速された電子が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．薄い場合、電子の大部分は何も変化を起こさないで通り抜けてしまう（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．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．（Fig.2.5）

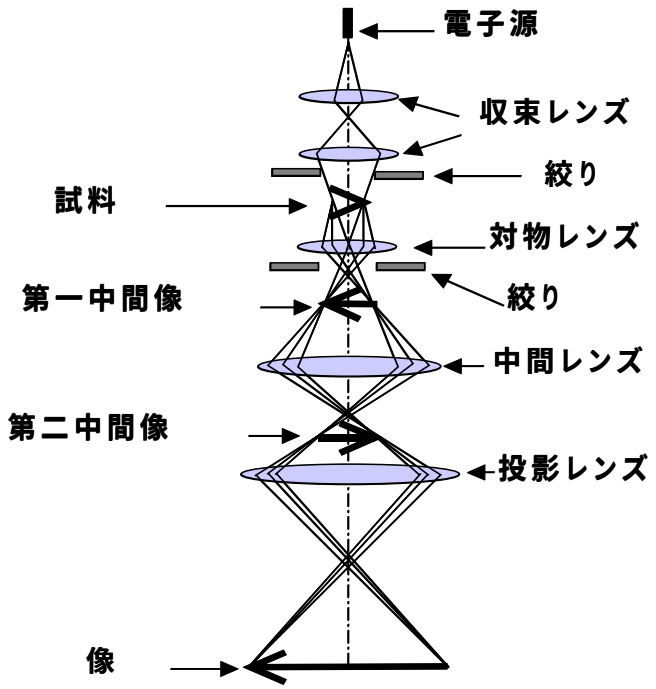


Fig.2.5 透過型電子顕微鏡の原理

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．

2.6 走査型電子顕微鏡（SEM）による観察

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こしたり電離したり、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二次電子を用いる．（反射電子を利用することもある）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は、試料から発生する二次電子の量が主に試料表面の凸凹に依存することに依っている．また試料表面が凸凹の激しい場合も、焦点を合わせることが出来、三次元的な像を得ることが出来る．Fig.2.6 に SEM の構造を示す．

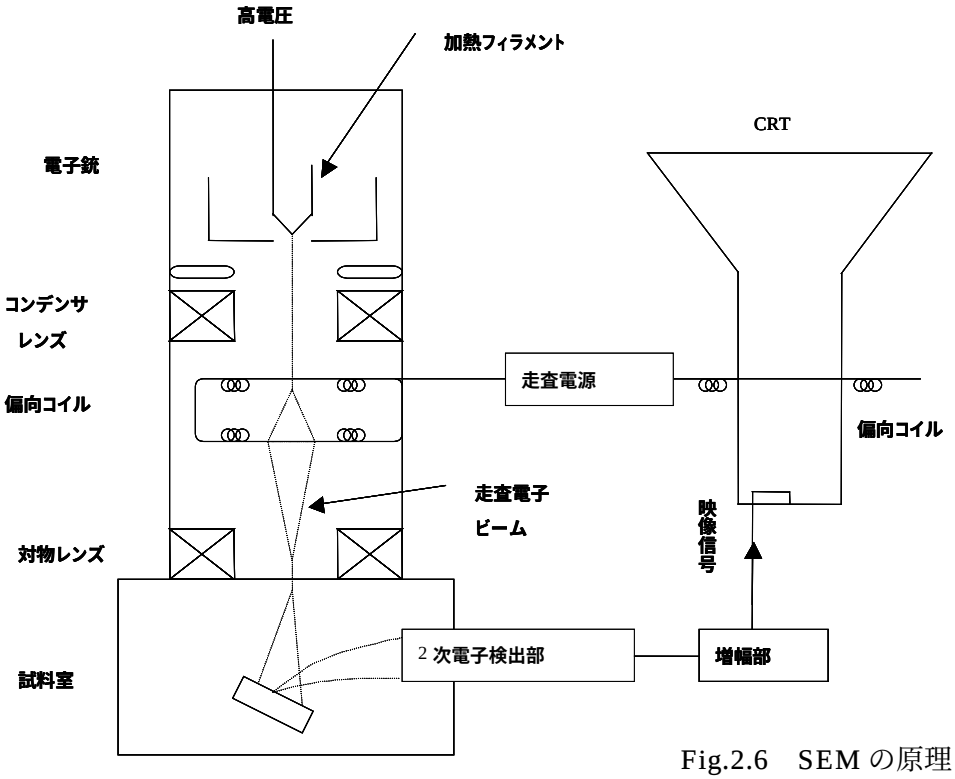


Fig.2.6　SEM の原理

第三章 実験装置

3.1 触媒 CVD 装置

3.1.1 触媒 CVD 装置全体の図

Mo/Co を Quartz に担持する方法の CCVD 法において新たにアルコールを炭素源として用いることで、きわめて純度の高い単層カーボンナノチューブを比較的低温で生成可能なことが今までにわかっている．Fig.3.1 に本研究で用いたアルコールを用いての触媒 CVD 装置全体の図を示す．もともとは、レーザーオーブン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけのきわめて簡単なものである．まず、電気炉 A の中に収まるように、石英管の中に触媒を担持した石英基板をのせる．電気炉 B ではなく電気炉 A 側に石英基板をのせる理由としては、上流側より下流側のほうが十分に加熱された状態で反応させることができるからである．石英管の両端は真空チャンバーに繋がれており，Ar ガス、H_2 ガスを共に供給することが出来る．圧力を測定するために、ピラニー計とマノメーターを用いた．また、電気炉内壁の温度を測定するために熱電対温度計を用いた．

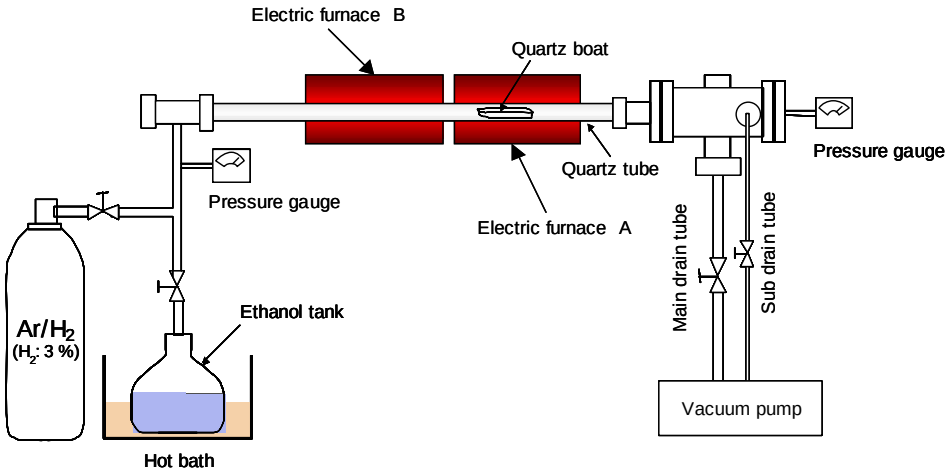


Fig.3.1　触媒 CVD 装置

3.1.2 ガス流量

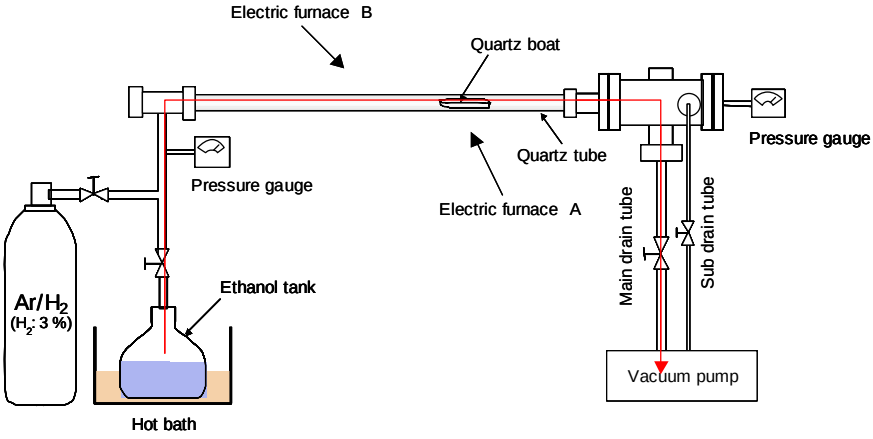


Fig.3.2

Fig.3.2 に実験に用いられたガスの流路を示す．石英基板を石英管内に挿入後、まずは真空ポンプにより管内の排気を行う．真空ポンプに接続された小コックを静かにあけながら排気を開始する．小コックを開ききった後、大コックも同様に静かにあける．ある程度の真空度が得られたのち、昇温を開始する．本実験ではおよそ 2Pa 程度の真空度を目安とした．Ar、H_2 ガスを流しながら電気炉を両方とも昇温する．Ar、H_2 ガスは真空チャンバー（小)、石英管、真空チャンバー（大)、真空ポンプという順路で排気される．エタノール供給までの電気炉の昇温期間は触媒部の蒸発を防ぐために、Ar、H_2 ガスを一定流量で流しておく必要があり，図のように真空チャンバー（小）に Ar、H_2 ガスボンベをつなげ，真空チャンバー（大）には吸引量を調節するための細い管による排気を行う．具体的には Ar/H_2 ガスを 300SCCM で流し､39.0Kpa になるようにに吸引側の小コックの微調節で調節する．昇温が終了した後、小コック、大コックを静かに全開にし、真空ポンプによる最大吸引を行う．その後、エタノールを 10Torr で流す．

デジタルマノメーター：
製造元　COPAL ELECTRONICS
形式　　ＰG-100

真空チャンバー（大、小)：
製造元　　京和真空

石英管：
製造元　大成理化工業
形式　Q-26
内径　　φ27.0±1.0 [mm]
肉厚　1.8±0.4 [mm]
長さ　　1000 [mm]

ピラニー真空計：
製造元　　ULVAC
形式　GP-15

真空ポンプ：
製造元　ULVAC
形式　　GLD-200
吸引能力　　200 [l/min]

3.2 ラマン分光装置

3.2.1 レーザー発振器

Fig.3.3 に本研究で用いられたラマン分光装置の概要を示す.
ラマン分光用光源としては、Ar レーザー（青色、緑色）と He Ne レーザー（赤色）を採用した．ラマン分光において光源としての必須条件である発振線幅が分解能に比べ小さいことが求められ，Ar レーザーと He Ne レーザーはその条件を満たしている.

ラマン散乱がレイリー散乱に比べ 10^{-6} 程度と非常に弱いため，レーザーパワーが強くなければならないが，あまり強すぎてしまうと試料である単層カーボンナノチューブが熱で変化する恐れがあるため，パワーの調節が必要である.

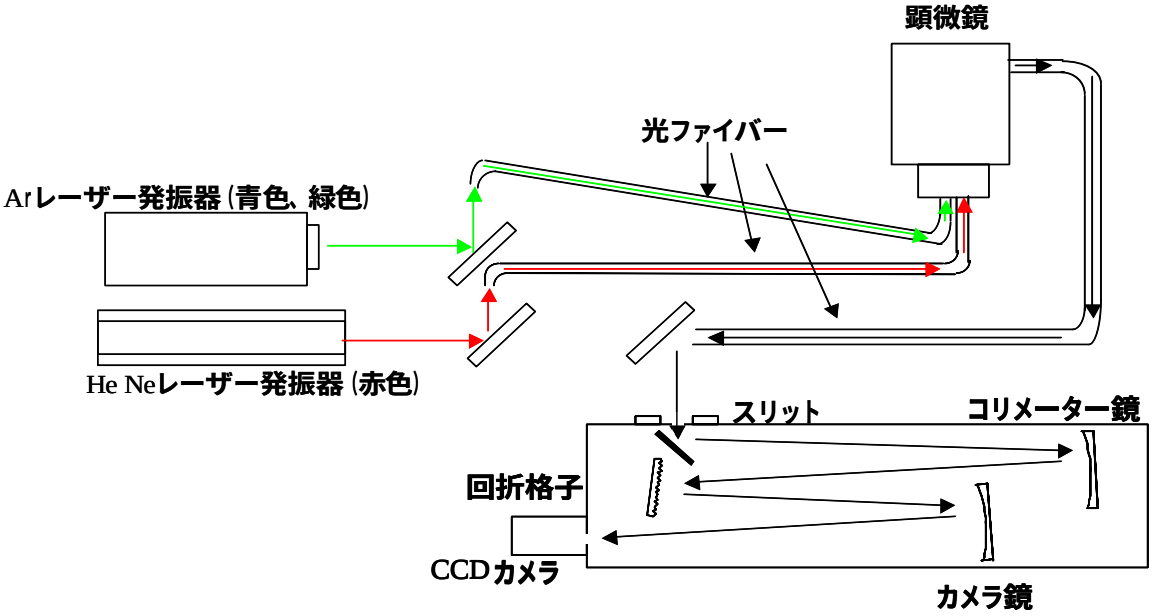


Fig.3.3 ラマン分光装置

Ar レーザー
製造元　PATLEX
形式　5490ASL-00（本体）
　　5405A-00（電源）

He Ne レーザー
製造元　JDS Unipase
形式　1144P

3.2.2 光学系

レーザーから発振された光は、ミラーによって反射され、光ファイバーに入るようになっている．この光ファイバーは顕微鏡につながれている．

Fig.3.4 に顕微鏡の図を示す. 光ファイバーから入った光はバンドパスフィルターを通る．このバンドパスフィルターは、488nm の波長の光は通すが、それ以外の波長の光は通さない．この光は顕微鏡内を通って、試料台においてある試料にあたる．ND フィルターによって資料にあたる光の強度を変えることができる．試料から反射された光は、ノッチフィルターを通して、レイリー散乱を取り除き、ラマン散乱のみが分光器に通るようにする．

対物レンズは、10 倍、20 倍 50 倍、100 倍の倍率がある．また、接眼レンズで直接試料を見なくても、顕微鏡に装備された CCD カメラにより、試料の映像をパソコンの画面上に映すことができる．

光ファイバー
製造元　　三菱電線
形式　　ST200D-FV

ミラー
製造元　　中央精機
形式　　MAC-30

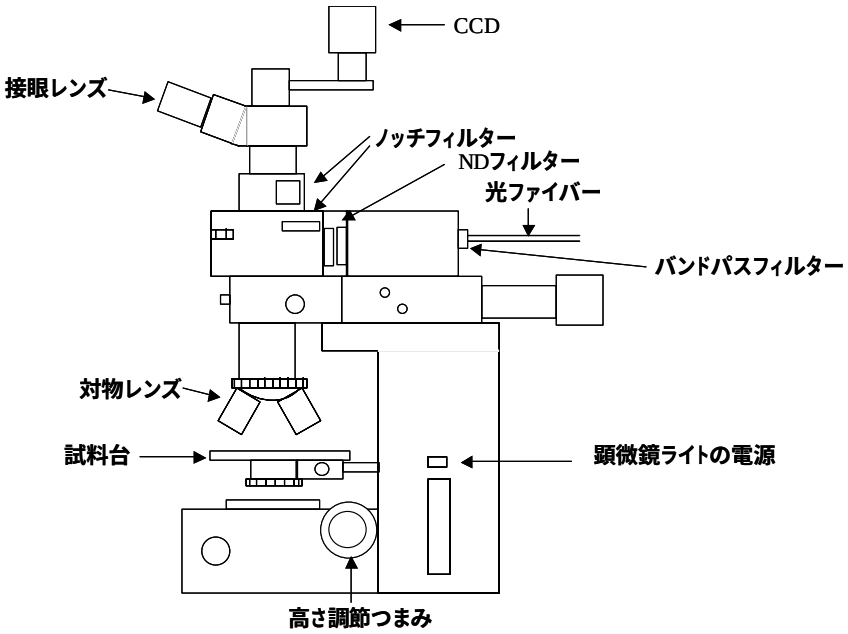


Fig.3.4 顕微鏡

3.2.3 分光器

ラマン分光法において分光器の性能は，その分解能，明るさ及び迷光除去度で決まる．分解能を厳密に定義するのは困難であるが，ラマン分光法のような発光スペクトルを観測する分光法では，ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルをもつ入射光を観察したときに得られるであろうスペクトル形状（スリット関数）の半値全幅をそのスリット幅での分解能の実用的な目安とする．
このときスリット幅とは，機械的スリット幅（S_m）及び光学的スリット幅（S_p）の二つがある．この両者は

$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m$（ここで $d_{\tilde{\nu}}$ は分光器の線分散）

という関係を持つ．本研究で用いるラマン分光器（ツェルニー・タナー型）において，線分散は

$$d_{\tilde{\nu}} \sim \frac{\tilde{\nu}^2}{f_2 Nm}$$

（ここで $\tilde{\nu}$ はスペクトル線の中心波数，f_2 はカメラ鏡の焦点距離，N は回折格子の刻線数，m は使用する回折光の次数）
で表される．
明るさの目安は F 値で表される．分光器の F 値を F_S とすると，

$$F_S = \frac{f_1}{D}$$

（但し D は $\frac{1}{4}\pi D^2 = L^2$ で与えられる．ここで f_1 はコリメーター鏡の焦点距離，L は回折格子の一辺の長さ）
F 値は小さいほど分光器が明るいことを示す．しかし F 値を小さくしようと焦点距離を小さくすると，線分散が大きくなり分解能が低下してしまう．
この分光器の F 値（F_S）と集光光学系の F 値（F_O）とが一致するとき，集光光学系と分光器全体としての光学的効率が最大となる．これを F マッチングと呼ぶ．

分光器：
製造元 Chromex
形式　500is 2-0419

3.2.4 検出器

本研究で検出器は電化結合素子（Charge Coupled Device ,CCD）を用いた，マルチチャンネル型である．CCD はその光感度を得る為，水冷により-65℃程度まで冷却することで熱雑音を減らし，また長時間積算によって，検出効率を稼ぐ．

検出器
製造元　　Andor
形式　　DV401-FI

3.3 観察装置

3.3.1 透過型電子顕微鏡（TEM）

本研究において TEM は東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室の JEM2000FXⅡ、JEM2000EXⅡを使用した．試料はメタノール中で超音波分散器によって分散させ、上澄み液をマイクログリッド上に落とし、真空デシケーターで乾燥させたものを TEM で観察する．

透過型電子顕微鏡：
東京大学工学部超高圧電子顕微鏡室　JEM2000FXⅡ、JEM2000EXⅡ

超音波分散器：
製造元　ブランソン
形式　　3510J-DTH

マイクログリッド貼付メッシュ：
製造　日新 EM 株式会社

真空デジケーター：
製造元　大成理化工業株式会社
形式　　416-22-86-35

TEM 写真は透過電子を用いて像を形成し、影絵として観察するという手法を用いているので，物質の表面ではなく試料の内部構造を観察することが可能である．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．チューブの内部構造がはっきり観察できるという利点がある一方，作成試料を一度分散させ，マイクログリッド上にのせる処理を施しているために，元の状態では単層カーボンナノチューブがどのように分布，どのあたりに生成されていたかなどの観察が不可能である．

3.3.2　走査型電子顕微鏡（SEM）

SEM は電源開発株式会社茅ヶ崎研究所の SEM を使用した．

走査型電子顕微鏡
製造元　日立
形式　S-4700

第四章 実験

4.1　装置全体図

Fig.4.1.に再び本研究に用いた触媒 CVD 法の装置全体図を示す. 触媒としてモリブデン、コバルトの二種混合金属、触媒担持体として石英基板、原料ガスとしてエタノール、キャリアガスとしてアルゴン、水素の混合ガスを用いた.

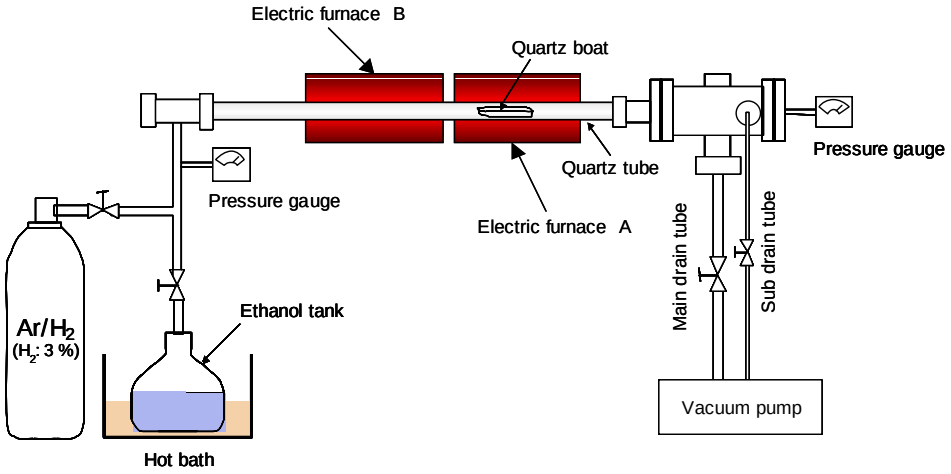


Fig.4.1 装置全体図

4.2　実験手順

4.2.1　試料の作成方法

まずはじめに、石英基板を電気炉を用いて 500℃で 5 分間加熱する. ディップコートを行う前に、基板をきれいにするという目的である. エタノール 40ｇを溶媒として、コバルト、モリブデンの質量濃度を 0.01%に調整した溶液に基板を 10 分浸漬させる. この溶液は超音波分散器によって 120 分ほど分散させたものである. 溶液の入ったビーカーの側面に基板が触れないように注意する.（触れてしまっていると基板を引き上げる際に基板に揺れが生じ、基板上に均一に触媒をのせることができなくなってしまう.）10 分溶液に浸漬させた基板をディップコーターにより毎分 4ｃｍの速度でゆっくりとひきあげる. ひきあげた基板は再び電気炉にいれ、400℃で 5 分加熱する.

作成後の試料は、凹型に湾曲させたアルミホイルの上にのせて CVD するまでの間保存する. 基板がすれて触媒に傷がはいるのをできるかぎり抑えるためである.

4.2.2　CVD の手順

石英管内を真空にするため、真空ポンプで脱気する．徐々に真空度を高めるために、小コックからあける．小コックを全開にしたのち、次に大コックをゆっくりと全開まであける．真空度がなかなかよくならないときには、アルゴン水素ガスを 300SCCM で流した．アルゴンガスを流すことにより管内の不純物の除去を行った．水素を流すことにより酸化されているであろう触媒金属の還元を行った．数分流した後、アルゴン水素ガスをとめ再び真空度をチェックする．本実験では、およそ 2 Pa 程度の真空度を目指した．この 2Pa 程度の真空度が実現できないときには上記の操作を繰り返し行う．

ある程度の真空度が実現したのち、リークチェック（漏れの程度を調べること）を行う．本実験では、5Pa から 10Pa に到達するまでの時間をはかり五分以上でまずまずの漏れとして認め、実験を開始するようにしている．リークチェックを通過できない場合は再度真空度を高め、通過できた場合は再びコックを全開にし管内の真空度を高めてから次の行程（昇温）に進む．

熱電対を電気炉 A、B に差込み、およそ 30 分で 800℃まで昇温する．この際、触媒の活性化を促進するためにアルゴンガスと水素を流しこむ．本実験では 300SCCM で流した．また、真空ポンプの小コックをわずかに開きアルゴン水素ガスの圧力が 39.0Kpa になるように調整した．

昇温終了後、真空ポンプの小コックから静かに開き、大コックとともに全開に開く．次に、炭素源であるエタノールを投入する．本実験では、エタノールの圧力が 1.3Kpa(10Torr) になるように調整した．アルゴン水素ガスとともに反応を行わせるときには合計圧力が 2.2Kpa となるようにし、アルゴン水素ガス無しで反応を行わせるときには 1.4Kpa となるように調整した．

反応時間は 15 秒から 300 分までさまざまな時間で実験を行ったが、いづれも反応時間終了後、電気炉から熱伝対を取り除き昇温を中止した．この際、アルゴン水素ガスを 100SCCM で流した．

扇風機などを利用し、実験装置を冷却したのち真空ポンプのコックを大小ともに完全に閉じる．その後、アルゴン水素ガスを流し込み管内の圧力を大気圧近く（およそ 100Kpa ）になるまであげる．その後、大気圧バルブをあけることにより管内のサンプルを安全に取り出すことが可能となる．

ここまでが一連の実験操作であるが、本研究では次の実験にそなえ 850℃で空だきを行った．これは前回の CVD により管内に付着したと思われるすすなどの不純物を除去し次回の実験を行いやすくすることを目的としている．

さらに、空気中の水分や不純物を管内にとりこまないようにするために、管内をある程度まで真空にしたのちアルゴンガスを充填させた．このような作業をすることにより、後

日の実験時に真空度の高い反応を実現させることが可能となった．後ほど述べるが真空度というものは単層カーボンナノチューブ生成にとっては重要な要素であることがわかったので、この実験後の作業が不可欠なのである．

4.3　実験Ⅰ（アルゴン水素を流しながらの実験）

電気炉での昇温終了後、エタノールとともにアルゴンガス、水素ガスを共に流した．その際の反応時間を 15 秒、1 分、10 分、1 時間、2 時間、5 時間と変化させて行った．この実験でのリークチェックの目安は 3 分から 4 分とした．

4.4　実験Ⅱ（実験Ⅰとの比較実験）

実験Ⅰとの比較実験を行うために、アルゴンガス、水素ガスはながさずに CVD を行った．反応時間を 15 秒、1 分、10 分、1 時間、2 時間と変化させて行った．この実験でのリークチェックの目安は 3 分から 4 分とした．

4.5　実験Ⅲ（低リークでの実験）

後ほど詳しく述べるが、実験Ⅱで比較的よい結果が得られた．その結果に対しての再現を行うために高真空、低リークという条件のもとでの実験を行った．成長過程を分析するという目的と、どこまで厚さを伸ばせるかという目的を果たすために、反応時間は 15 秒、30 秒、1 分、3 分、10 分、30 分、60 分と細かく分けて行った．この実験でのリークチェックの目安は 10 分とした．

第五章　結果と考察

5.1 実験Ⅰ

以下は、コバルト、モリブデンの重量パーセント 0.01wt%、反応温度 800℃、炭素源としてのエタノール圧力 10Torr、反応中にアルゴン水素を流しながらという条件での実験結果である．10 分までは反応時間が延びるにつれて単層カーボンナノチューブの量が増えたが、10 分以降それとは逆に減少の傾向がうかがえた．垂直配向した単層カーボンナノチューブの生成は確認できた.

5.1.1 SEM による観察

Fig.5.1、 Fig.5.2.2、 Fig.5.3.1、 Fig.5.4 は反応時間 15 秒、1 分、10 分、60 分の試料の SEM による映像であり、スケールを同じにしてあるので厚さを比較することができる．反応時間 15 秒、1 分、10 分と徐々に伸びていき、60 分では厚さが減少しているのが観察される.

Fig.5.1 は反応時間 15 秒のサンプルである. まさに成長段階の初期といった感じであり、垂直配向の様子はうかがえない．ほとんどの触媒からは単層カーボンナノチューブが生成されておらず、されているものでも厚さは 100nm 以下におさまっている．また成長の初期段階においては単層カーボンナノチューブの生成量が少ないため、太いバンドルを形成するということができていない.

Fig.5.2.1、 Fig.5.2.2 はともに反応時間 1 分のサンプルである．厚さはおよそ 500nm 程度である．垂直配向しているものがあれば寝ているものも見られる．反応時間 15 秒に比べると単層カーボンナノチューブの生成量も多く、お互いを支えあうことができている部分もあるができていない部分も見受けられる．Fig.5.2.2.は同じサンプルの倍率を下げて観察したものであるが、この写真からは全体としては垂直配向といってよいほどの単層カーボンナノチューブに見える．時間さえあればまだまだ生成量も増加し、厚さも増加しそうな様子がうかがえる.

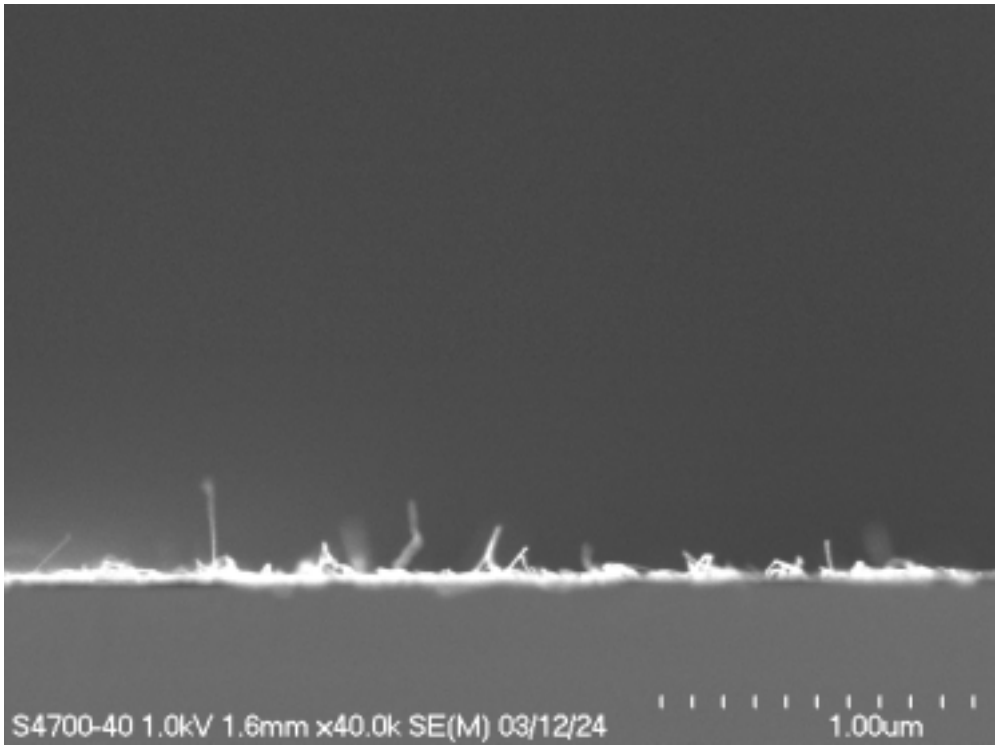
Fig.5.3.1 、Fig.5.3.2 はともに反応時間 10 分のサンプルである．厚さはおよそ 2.5μm 程度である．1 分と比較し垂直配向の様子が高倍率で観察しても十分みてとれる．生成量もだいぶ多くなってきており、お互いで支えあいながら基板から上へ伸びて行こうとしているのがわかる．Fig.5.3.2 からはほとんど厚さが一定になってきているのもわかる．本実験で採用した実験条件においては成長段階の最終という感じもする.

Fig.5.4 は反応時間 1 時間のサンプルである．厚さはおよそ 1μm 程度である．厚さはほぼ均一であることは間違いないのであるが、10 分の時と比較し厚さが約半分になっている．このサンプルに限らず、何度か実験した結果においても 10 分で厚さが最大となっており、それ以降は厚さが薄くなっている傾向がうかがえた.

石英管内の水分やリークによる酸素侵入により触媒が酸化され、触媒活性を失うものと思われる．そのため、実験Ｉにおいては石英管内の不純物の除去作用を持つアルゴンガスと還元作用をもつ水素ガスを投入した．その結果、垂直配向単層カーボンナノチューブがうまく生成された.

10 分において厚さが最大となり 60 分までいくと減少したのはやはり時間がたてばたつほどリークによる酸素の量が増加し、単層カーボンナノチューブの増加量に比べ燃焼による単層カーボンナノチューブの減少量が上回っているということも考えられる．また、反応時間一時間経過後には触媒が被毒され活性を失ってしまっているということや、基板上に生成した単層カーボンナノチューブに妨げられエタノールが触媒に十分行き渡らないために単層カーボンナノチューブの成長が止まってしまうということも考えられる．実験条件を完全に毎回同じにすることは不可能であるのでその他のパラメータの影響もあるかもしれないが、何回かやった実験においても反応時間 10 分の出来が一番よかったことを考慮すると上記のように考えるのが妥当ではないだろうか.

反応時間 10 分以下の条件では単層カーボンナノチューブの生成量が少なくお互い支えあうということができずに完全な垂直配向というには至っていない．特に 15 秒の段階では生成量が極めて少なく、お互いほとんど触れ合うことすらできていない状態なので大部分の単層カーボンナノチューブが寝てしまっている状態である．つまり、単層カーボンナノチューブは成長初期段階からいきなり基板から垂直に生成するのではなく、生成量が多くなったが故にお互いを支えあいながら成長していき、その結果として全体で垂直配向した単層カーボンナノチューブという姿になるのである．事実、よく観察を行ってみると反応時間 15 秒の結果においても数本の単層カーボンナノチューブが密集しているところでは垂直に成長しているのがわかる.



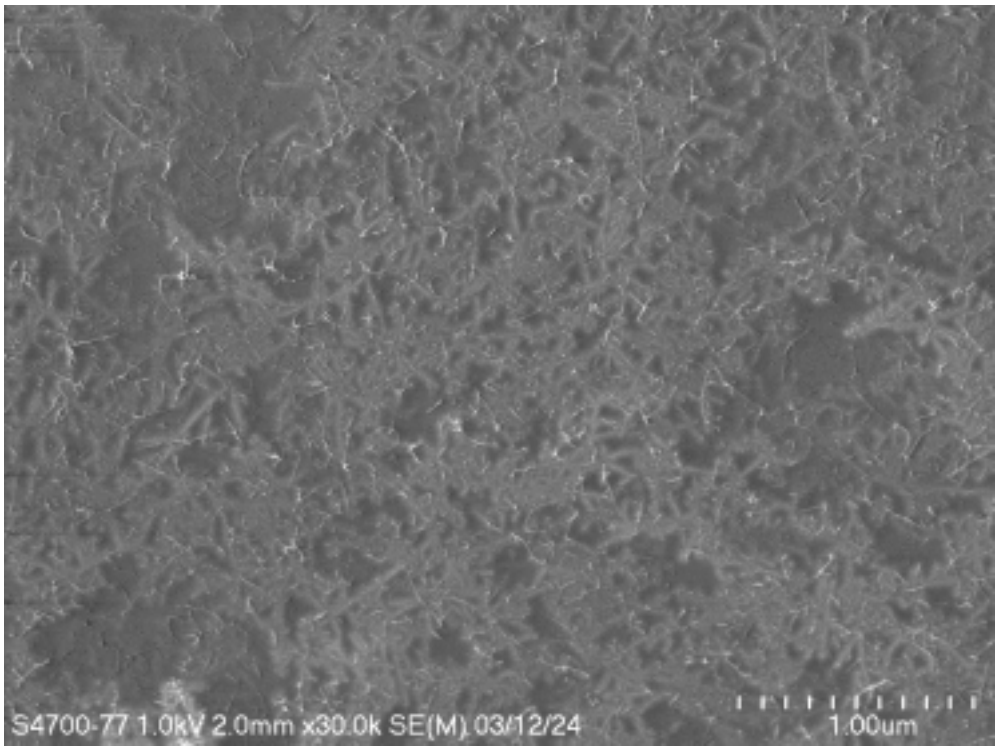
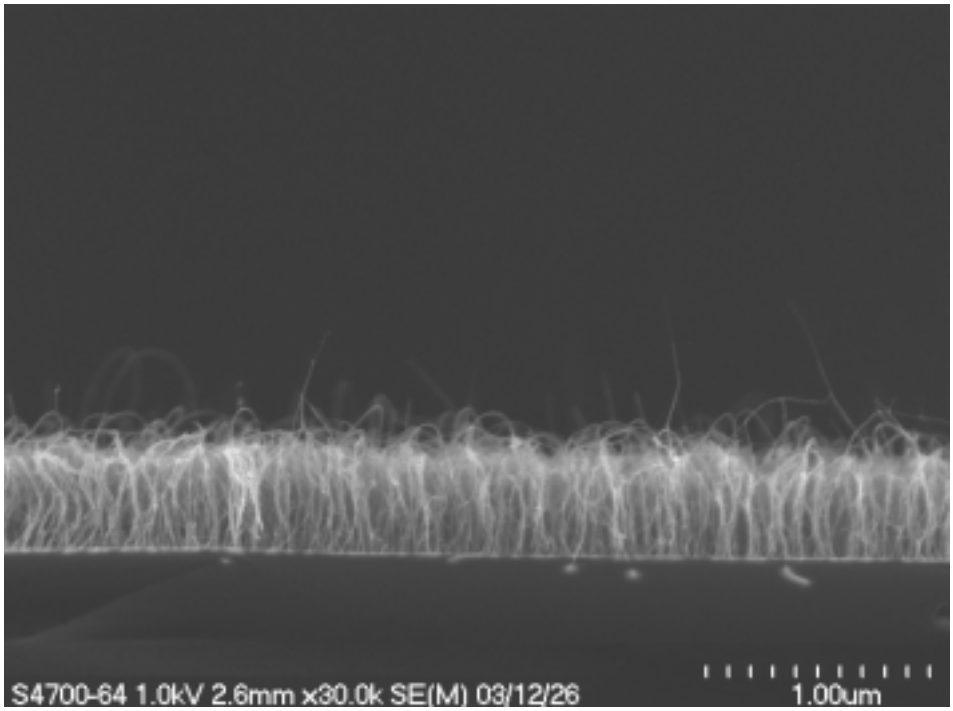


Fig.5.1：反応時間 15 秒、エタノールと共にアルゴン水素 300 sccm 流しながら CVD したときの SEM 像（断面視及び上面視）



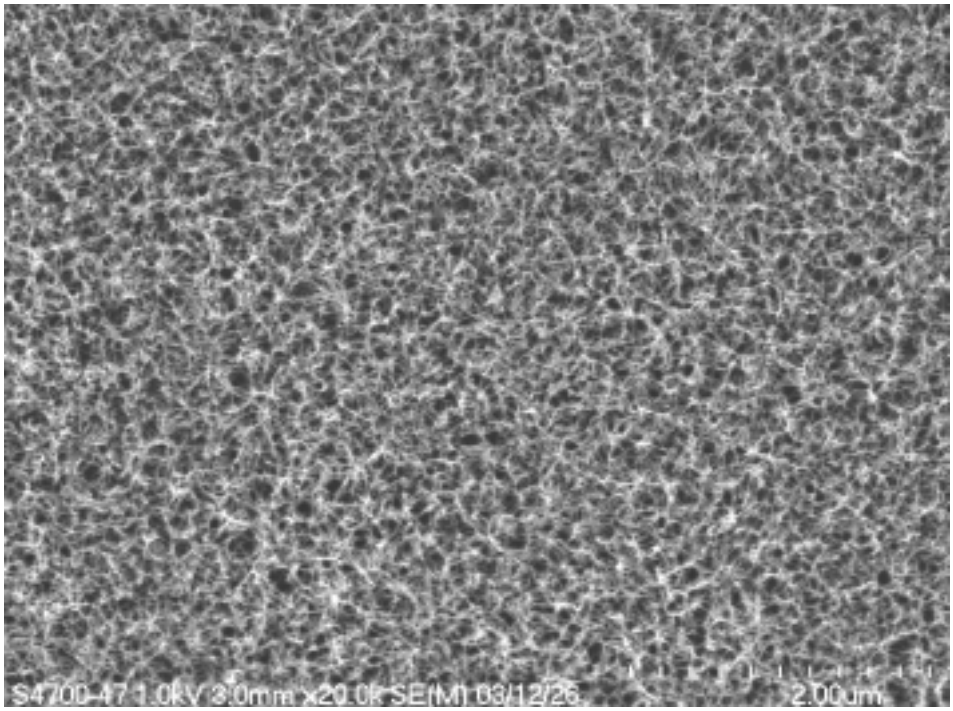
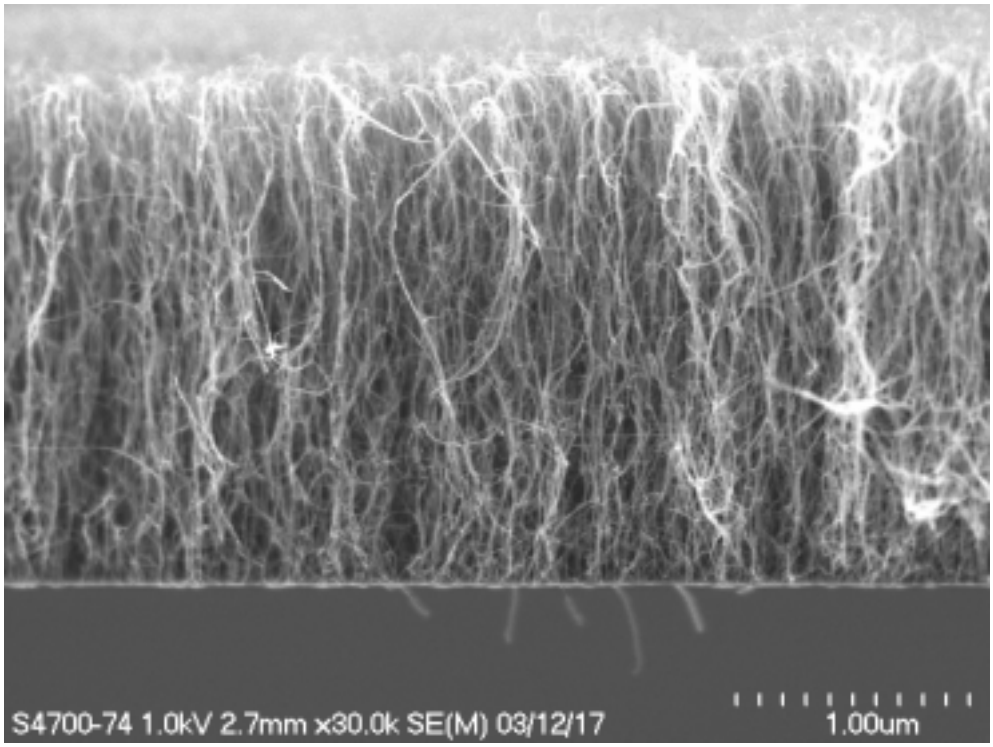


Fig.5.2：反応時間 1 分、エタノールと共にアルゴン水素 300 sccm 流しながら
CVD したときの SEM 像（断面視及び上面視）



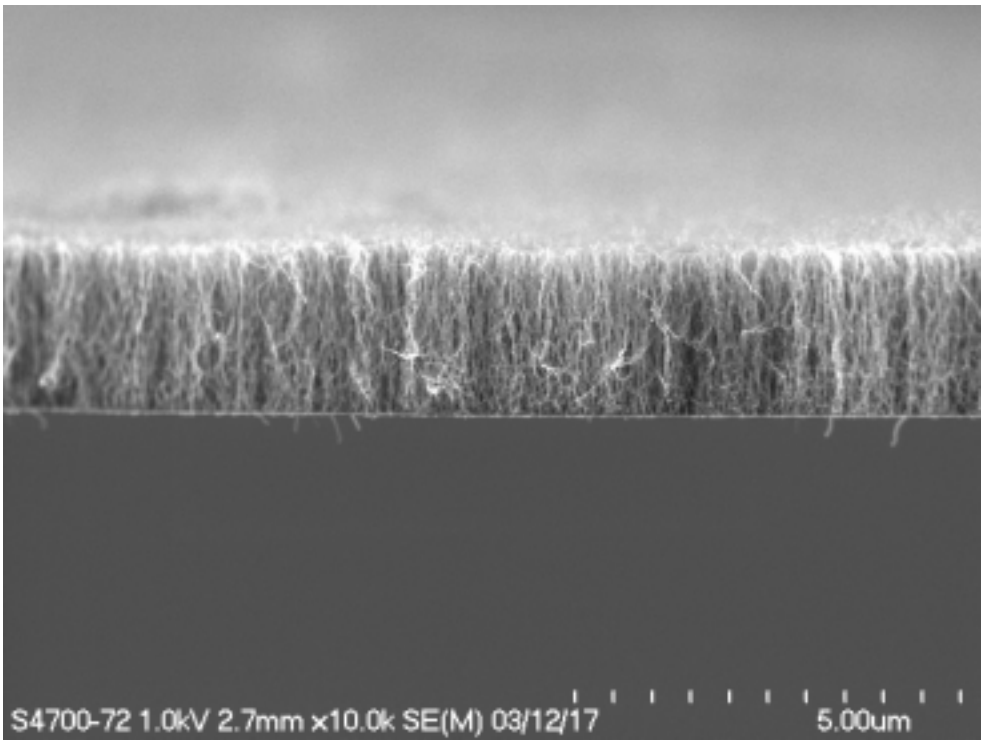
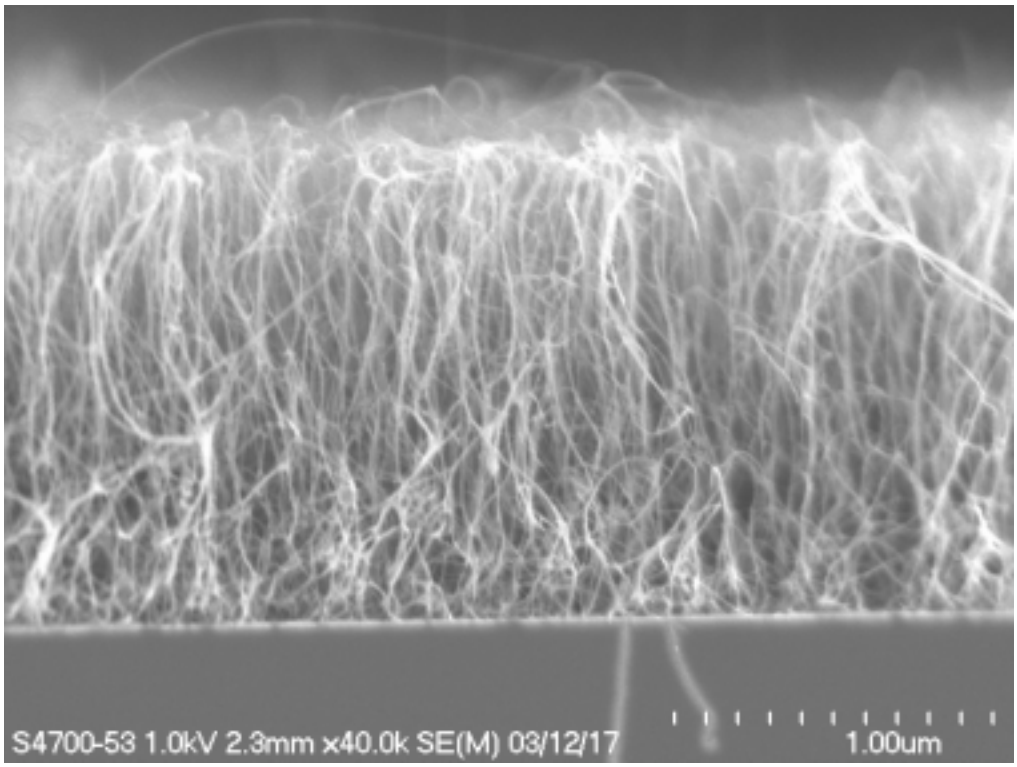


Fig.5.3：反応時間 10 分、エタノールと共にアルゴン水素 300 sccm 流しながら CVD したときの SEM 像（断面視、高倍率及び低倍率）



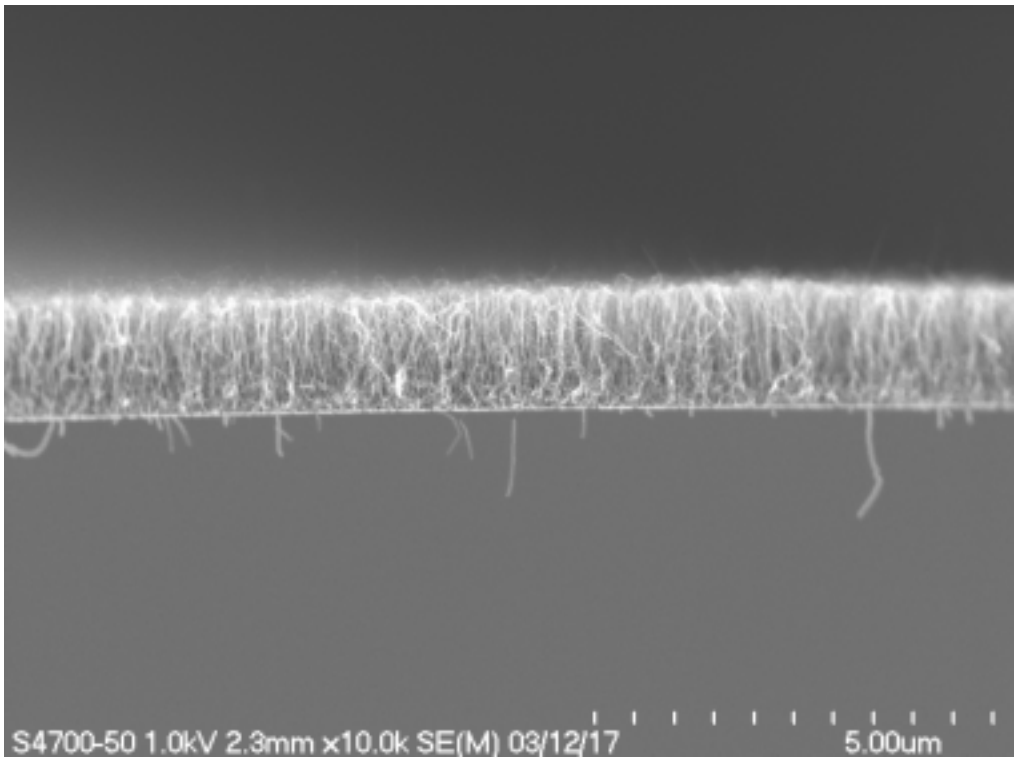


Fig.5.4：反応時間 2 時間、エタノールと共にアルゴン水素 300 sccm しながら CVD したときの SEM 像（断面視、高倍率及び低倍率）

5.1.2　ラマン分光法による分析

実験Ｉにおいて、電気炉温度を 800℃に設定し反応時間を 15 秒から 300 分まで変化させながら触媒ＣＶＤ法により生成した試料のラマンスペクトルを Fig.5.5.1、 Fig.5.5.2 に示す．Fig.5.5.1、は青レーザーによるラマンスペクトルの全体図、Fig.5.5.2 は青レーザーによるブリージングモード付近のラマンスペクトルである．

Fig.5.5.1 において、すべてのスペクトルで 1590cm^{-1} 付近に鋭い G バンドピークが見られる．Fig.5.5 に見られるように、実際に G/D 比（D バンドに対する G バンドの強度比）を計算してみると、それに違いはほとんどなくいずれも高い G/D 比の値を示している．またブリージングモードもしっかりでており、実験Ｉにおいて、エタノールを原料ガスとした CVD 法により単層カーボンナノチューブを高純度生成できたことが確認できる．

Fig.5.5.2 を見てみると、反応時間 15 秒ではクォーツによるスペクトルが大きく影響し、きれいなスペクトルができていない．生成量の少ないことの表れである．反応時間 10 分においては 180cm^{-1} 付近に鋭いピークがたっているのがわかる．SEM の写真で見た通りこれらの試料は垂直配向していることから、このピークが垂直配向によるピークなのかもしれない．

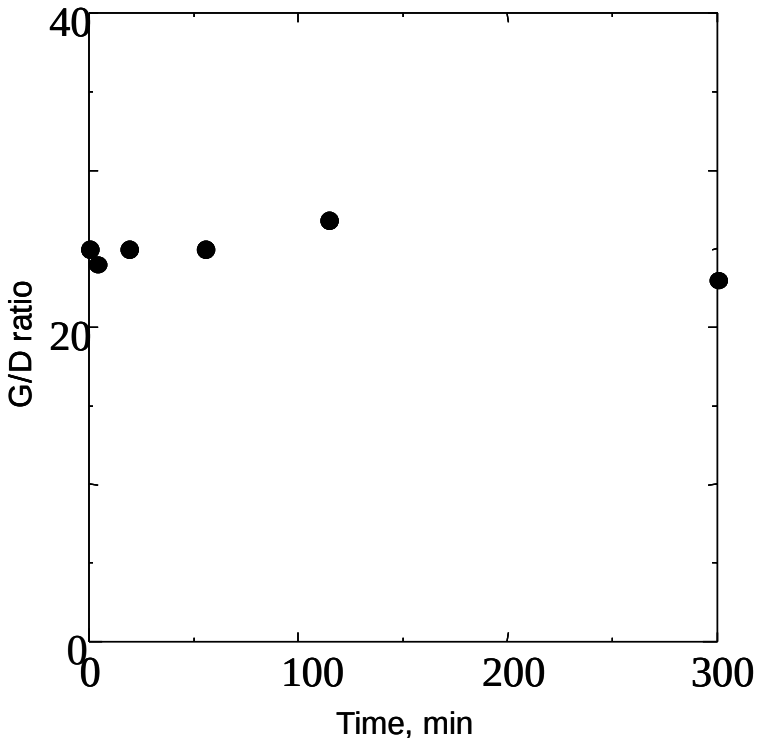


Fig.5.5　G/D 比の変化の様子

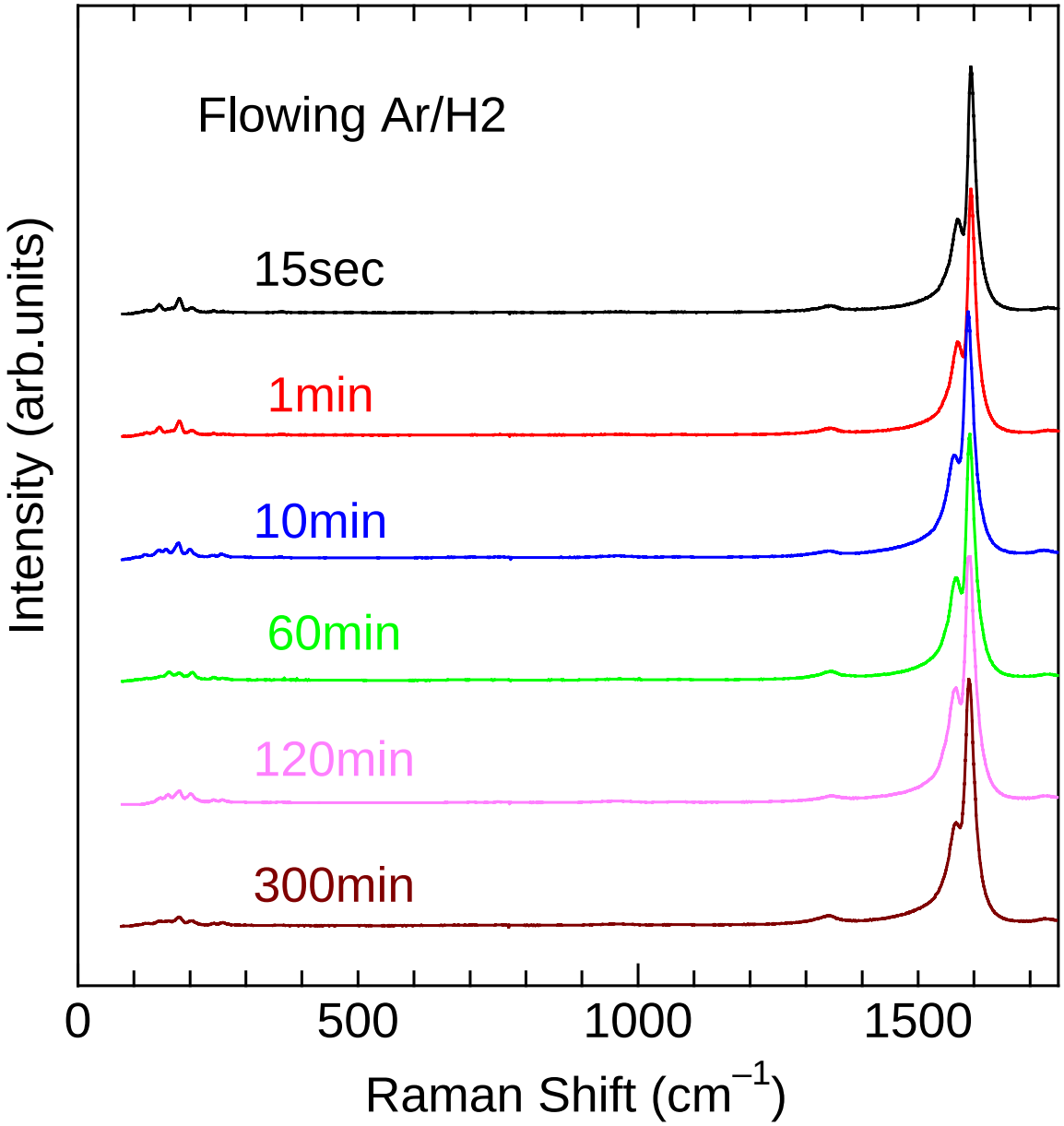


Fig.5.5.1　エタノールと共にアルゴン水素を流しながら
CVD したときのラマンスペクトル

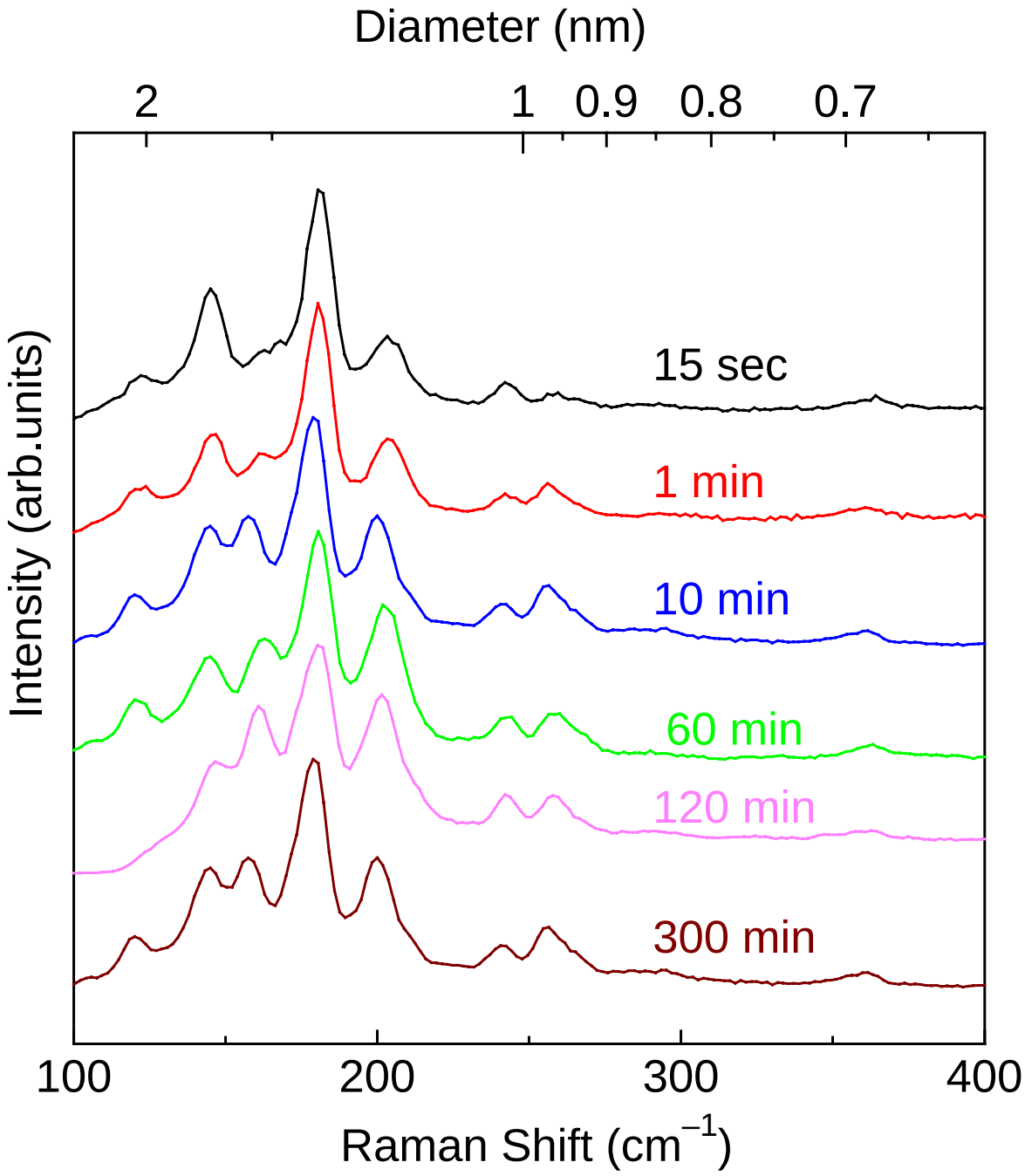


Fig.5.5.2 エタノールと共にアルゴン水素を流しながら
CVD したときのブリージングモード

5　実験Ⅱ

実験Ｉと同様の条件、つまり、コバルト、モリブデンの重量パーセント 0.01wt%、反応温度 800℃、炭素源としてのエタノール圧力 10Torr として実験を行った．ただし、実験Ｉと異なりエタノールと共にアルゴンガス、水素ガスを流さずに実験を行いその時の違いを調べた．エタノールと共に水素ガスを流す目的は、酸化されてしまっている触媒を還元しその触媒活性を取り戻すためである．従って、実験Ｉと比較し実験Ⅱでは酸化により触媒活性を失ってしまっている分だけ垂直配向した単層カーボンナノチューブが少なくなっているだろうというのが実験前の予測であった．反応時間 10 分以外はその予測に合致するものであったが、反応時間 10 分の結果はその予測を覆す結果となった．実験Ｉにおけるどの結果よりも実験Ⅱにおける反応時間 10 分の結果が優れていた．以下、ラマン、SEM を用いて詳しく分析する．

5.2.1　ラマン分光法による分析

実験Ⅱにおいて、実験Ｉと同様に電気炉温度を 800℃に設定し反応時間を 15 秒から 60 分まで変化させながら触媒ＣＶＤ法により生成した試料のラマンスペクトルを Fig.5.6.1、Fig.5.6.2 に示す．Fig.5.6.1、は青レーザーによるラマンスペクトルの全体図、Fig.5.6.2 は青レーザーによるブリージングモード付近のラマンスペクトルである．

Fig.5.6.1 を見ると実験Ｉと同様にかなり高い G/D 比を示していることより、単層カーボンナノチューブはよく生成できているものと思われる．ただし、反応時間 15 秒においては他の実験結果に比べ、D バンドが大きく現れており純度は良くないものと思われる．実験Ｉと同様に RBM のスペクトルがはっきりとでていないことからもわかる．

反応時間 10 分のサンプルは、予想に反し大変黒いものとなった．次の節で SEM の観察結果をのせるが、かなりの厚さを持った垂直配向単層カーボンナノチューブが生成された．垂直配向の表れだと予測される 180cm^{-1} 付近のピークが他の試料に比べ鋭くたっているのがよくわかる．

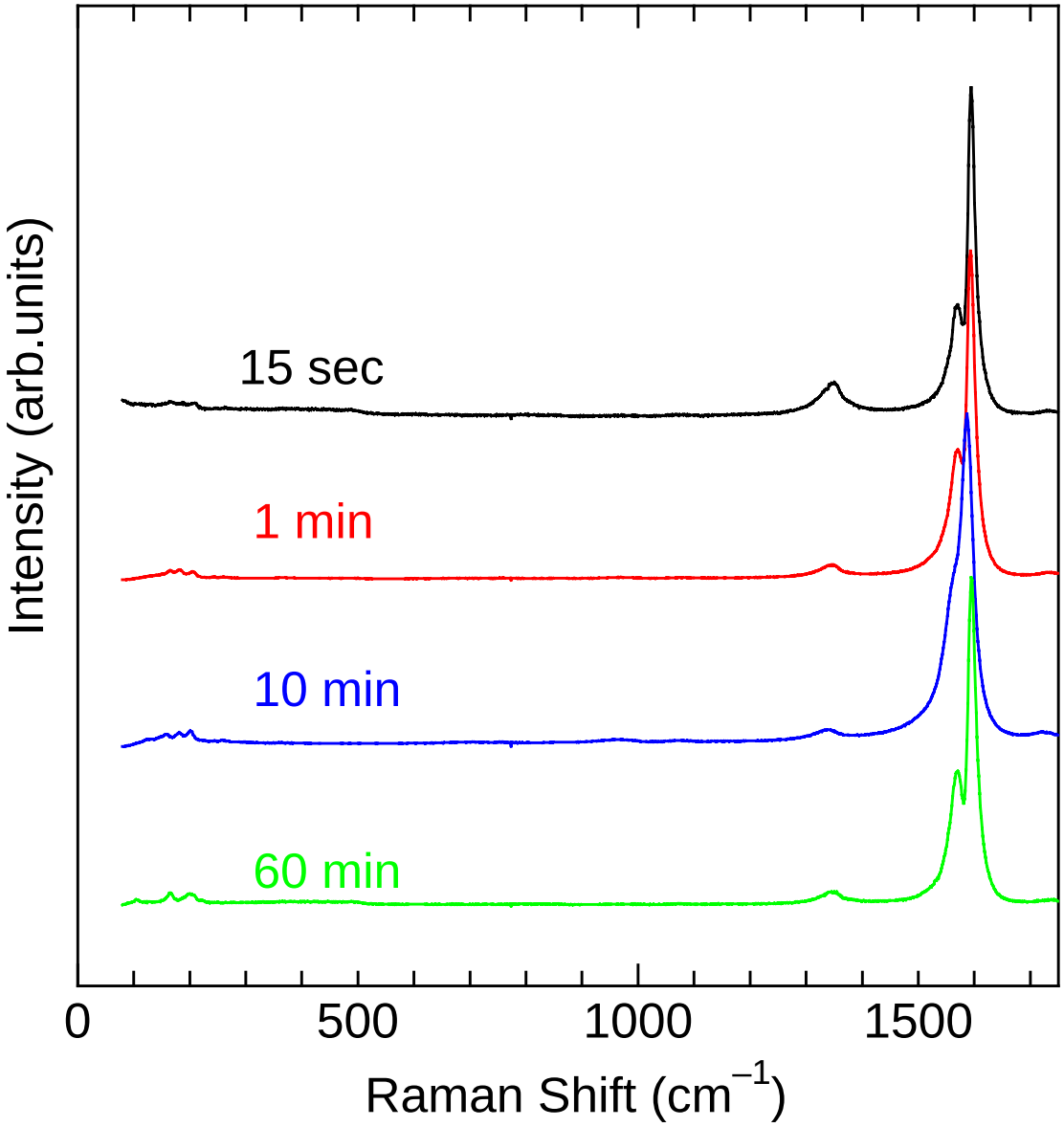


Fig.5.6.1　エタノールと共にアルゴン水素流さずに
CVD したときのラマンスペクトル

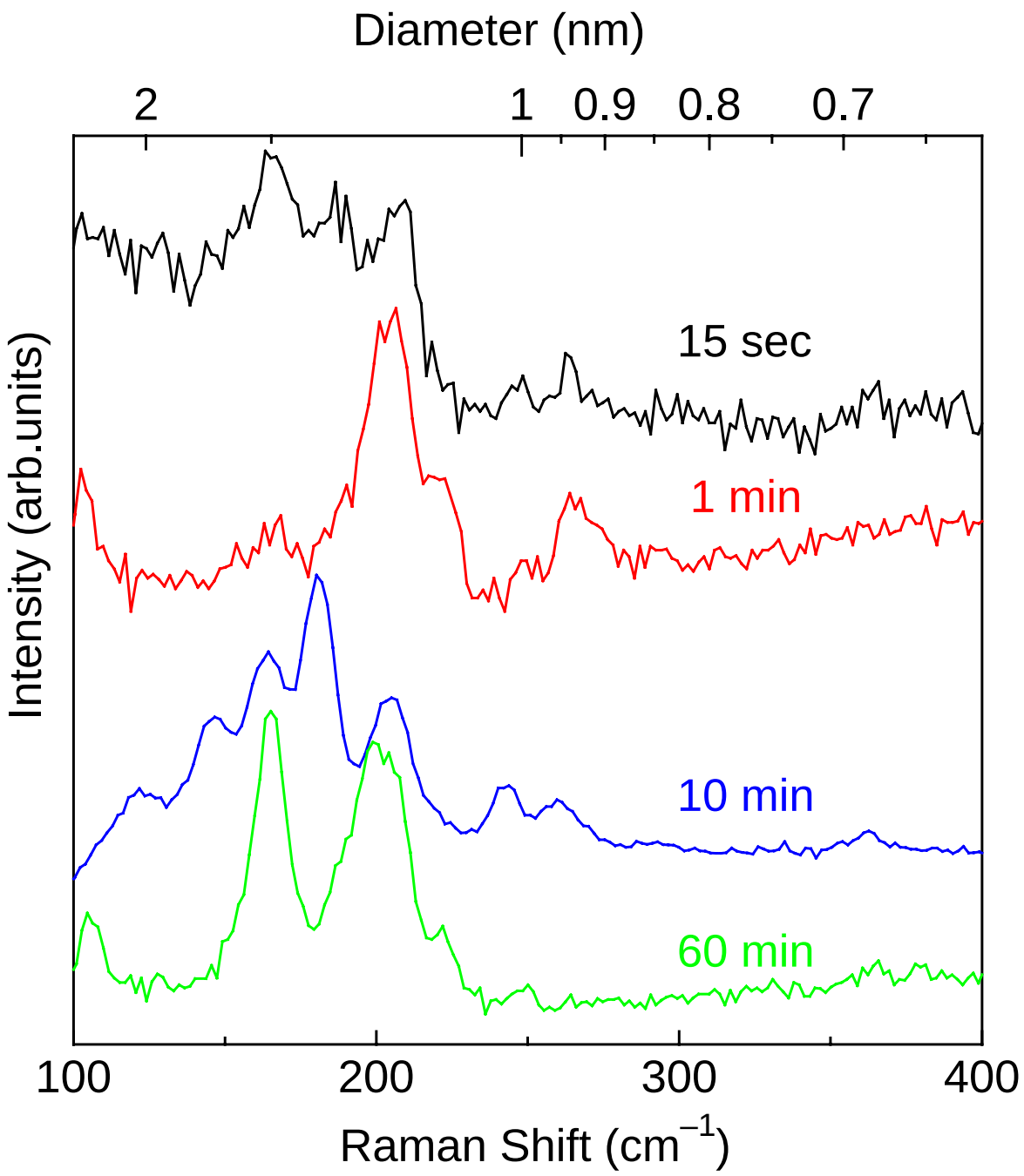


Fig5.6.2　エタノールと共にアルゴン水素流さずに
CVD したときのブリージングモード

5.2.2　SEM による観察

実験Ⅱの結果は実験Ⅰの結果に比べ、CVD 後の基板の色の濃さが薄かった．やはり垂直配向にはアルゴンガス、水素ガスが重要なのだと思ったが、反応時間 10 分、アルゴンガス、水素ガスなしという条件の CVD 後の基板が大変黒くなり、垂直配向の気配をうかがわせた．そこで SEM 観察を行ったのが Fig5.7.1 である．

しっかり垂直配向しており、3μm 弱という厚さをもっている．実験Ⅰにおけるアルゴンガス、水素ガスを流しながらの実験を行った結果では最大 2.5μm 程度であったことを考えると、この結果は実験Ⅰよりも優れた結果と言えるであろう．

実験Ⅱ、反応時間 10 分における条件では実験装置のコンディション、天候などの影響により、かなり真空度の高い実験が行えた．リークチェックで考えると実験Ⅰ、Ⅱのすべての実験においての 3 倍程度の良好さであった．垂直配向単層カーボンナノチューブにとっての最適時間 10 分、触媒活性を失わせる酸素の侵入が少ない、という条件はまさに実験Ⅰにおける反応時間 10 分の実験条件と同様なのである．

さらに、アルゴンガス、水素ガスは基板とエタノールの接触を妨げるものになることが考えられる．つまり、実験Ⅱ、反応時間 10 分における実験条件は、真空条件さえ整えば実験Ⅰの条件よりも優れていると考えられる．その結果として、垂直配向単層カーボンナノチューブの厚さが最大となったのではないだろうか．また、アルゴンガス、水素ガスを流さない条件での CVD では直径分布の狭い単層カーボンナノチューブが生成されることがわかっており、高真空、低リークさえ実現できればより質のいい垂直配向単層カーボンナノチューブの生成につながるのではないかと考えられる．

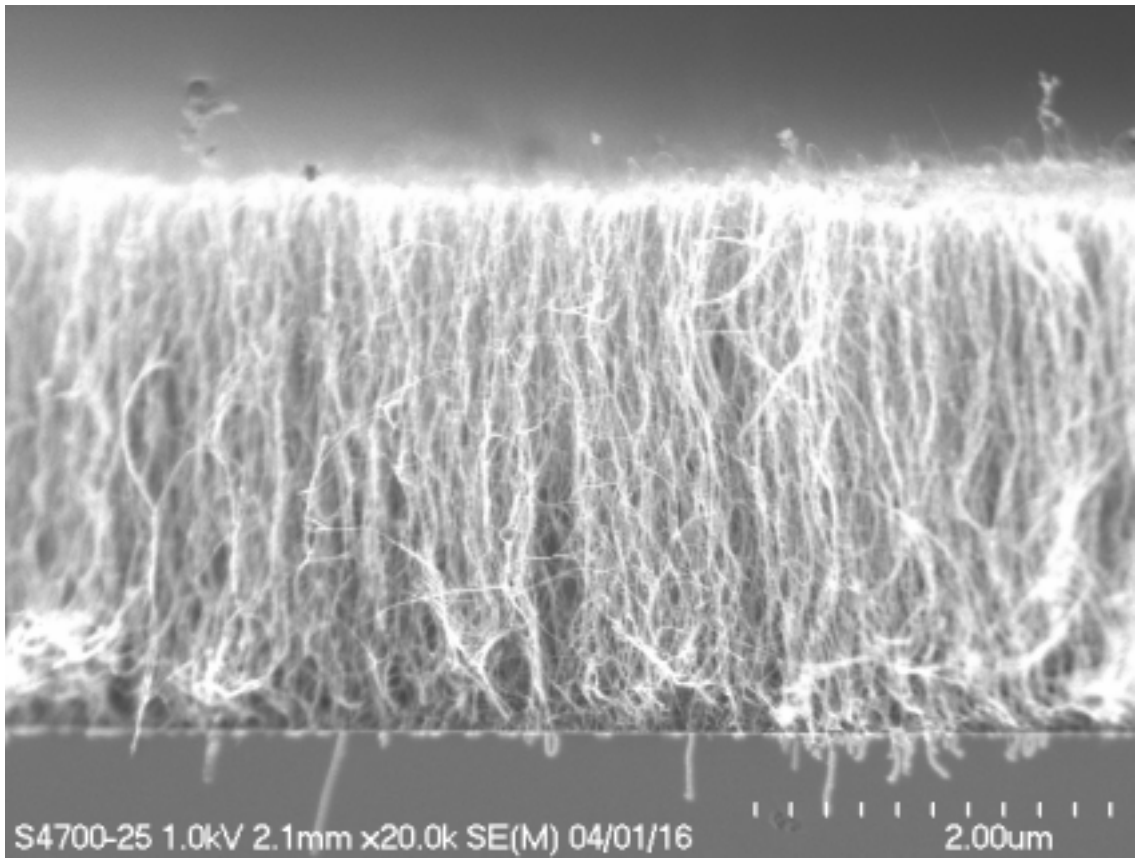


Fig.5.7.1　反応時間 10 分、エタノールと共にアルゴン水素流さずに CVD したときの様子

5.3　実験Ⅲ

実験Ⅱにおいて、反応時間 10 分、アルゴン水素ガスなしという条件で実験Ⅰよりも厚みのある垂直配向単層カーボンナノチューブが生成されたことが確認された．なぜなのか？

通常の実験条件と変化があったといえば真空条件がよかったということがあげられる．リークチェックにおいて 3 分から 4 分が通常であったが、実験Ⅱ（反応時間 10 分）のときだけはリークチェックにおいて 10 分を超えていた．その事実を基に、実験Ⅲではリークチェック時において 10 分以上を目安とし、高真空、低リークでの実験を行い、実験Ⅱでの好結果が実際に真空条件に由来するものなのかどうなのかの確認実験を行った．つまり実験Ⅲは実験Ⅱの再現実験という目的である．コバルト、モリブデンの重量パーセント 0.01wt%、反応温度 800℃、炭素源としてのエタノール圧力 10Torr などの条件は実験Ⅰ、実験Ⅱと同様にして行った．

高真空を実現するために 850℃で石英管を空焚きした後、基板を管内に挿入せずに CVD1 サイクルを行った．実験前にこのような作業をすることにより、石英管内の水分、不純物の除去、また、エタノールの入ったフラスコ内の脱気を行うことができるのである．さらに、その後実際に基板を挿入する前に再び 850℃で空焚きを行い、よく冷やしてから基板を管内に挿入した．以下に示す実験結果はこのようにしていずれも高真空、低リークという条件を満足させての実験結果である．

5.3.1　ラマン分光法による分析

実験Ⅲにおいて、電気炉温度を 800℃に設定し反応時間を 15 秒から 60 分まで変化させながら触媒ＣＶＤ法により生成した試料のラマンスペクトルを Fig.5.8.1、Fig.5.8.2 に示す．Fig.5.8.1、は青レーザーによるラマンスペクトルの全体図、Fig.5.8.2 は青レーザーによるブリージングモード付近のラマンスペクトルである．

反応時間 15 秒、30 秒、1 分においては、やはり時間が短すぎることもあり生成量はすくないが、実験Ⅰ、実験Ⅱに比べると生成量は多くなっていた．

反応時間 3 分という条件は実験Ⅰ、実験Ⅱでは行っていないが、実験Ⅰのどのサンプルよりも黒くなり生成量が多かった．垂直配向を表すと考えている 180cm^{-1} 付近のピークが鋭くたっていた．

反応時間 10 分においては、実験Ⅱにおける、反応時間 10 分のラマンスペクトルと比較しても大きな差は見られなかった．高真空、低リークにより、実験Ⅱの再現実験が成功した証である．いずれも垂直配向した単層カーボンナノチューブを生成できたものと思われる．実験Ⅱと同様に 180cm^{-1} 付近のピークのピークが鋭くたっていた．

反応時間 30 分においては、反応時間 10 分を上回るほどの生成量が確認された．このときも 180cm^{-1} 付近のピークが鋭くたっていたのが確認された．

それでは、低リークという条件では反応時間で何分まで伸びつづけるのかという確認を行うために実験したのが反応時間 60 分である. 60 分にもなるとやはりリークの影響だでるのであろうか、それほど良い結果は得られなかった．それでも 180cm^{-1} 付近のピークが目立ち、垂直配向しているだろうという予想ができる．

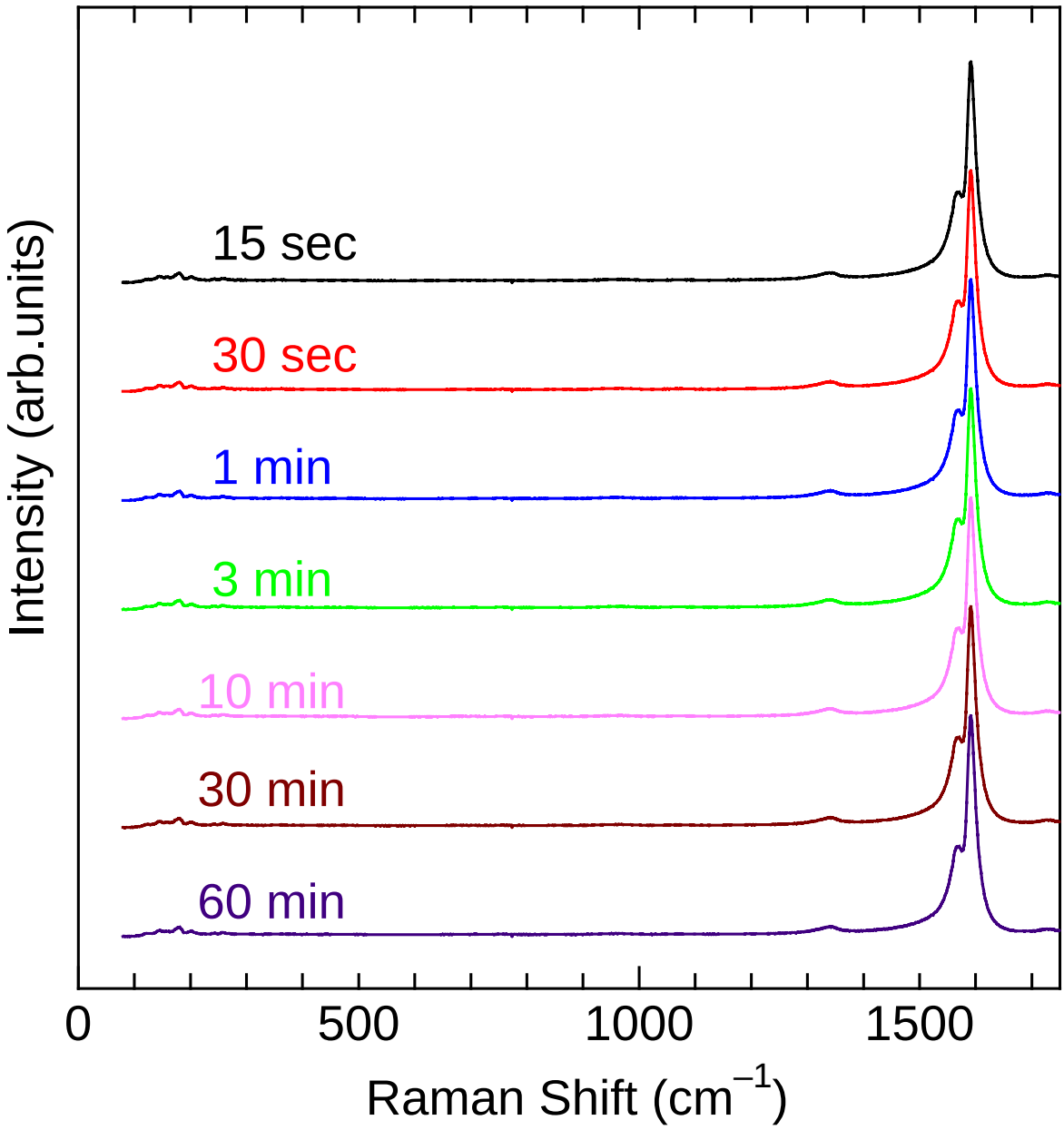


Fig.5.8.1　低リーク、エタノールと共にアルゴン水素流さずに
CVD したときのラマンスペクトル

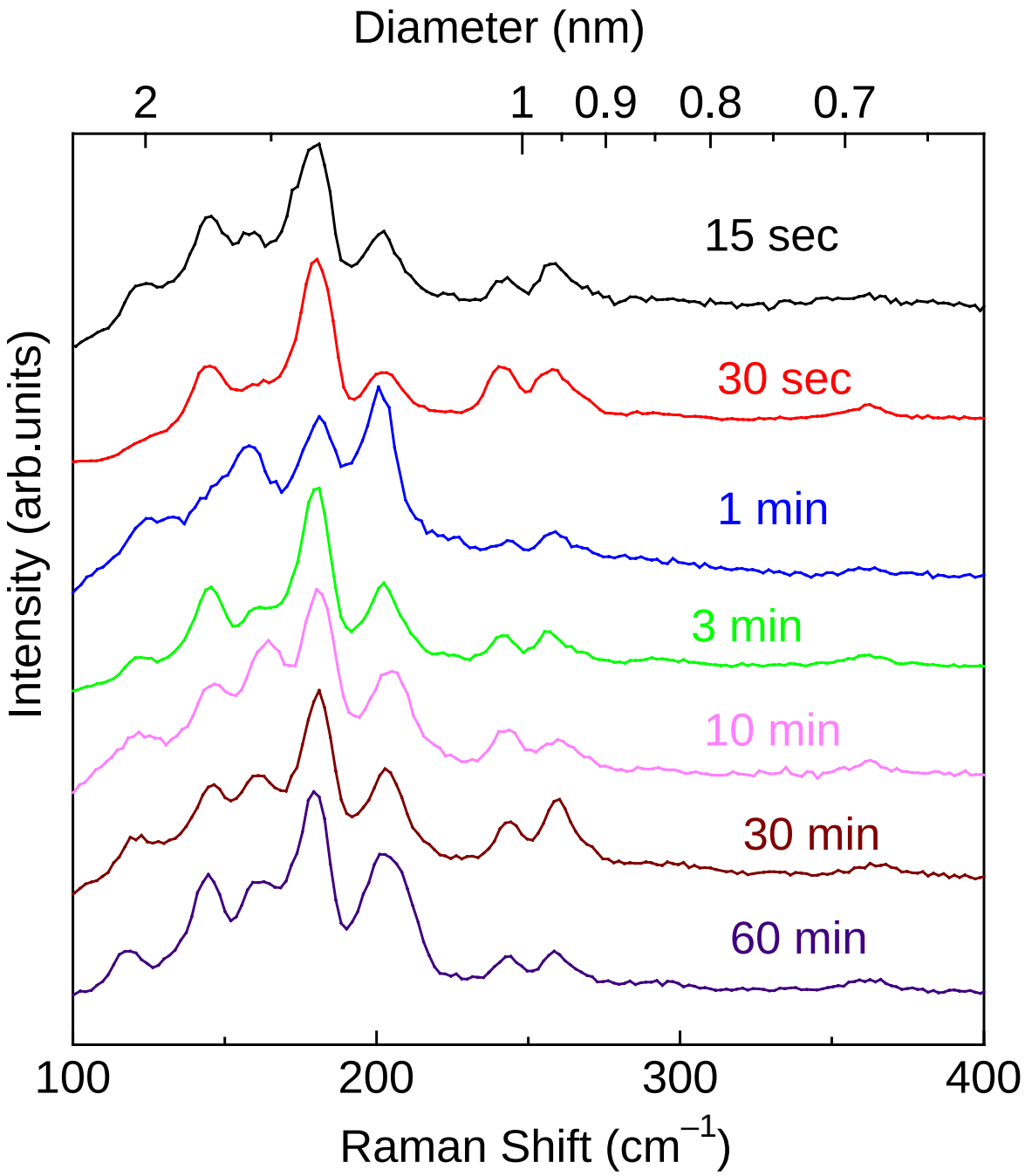


Fig.5.8.2　低リーク、エタノールと共にアルゴン水素流さずに
CVD したときのブリージングモード

5.3.2　SEM による観察

Fig.5.9 から Fig.5.15.5 までの写真は実験Ⅲの結果である．Fig.5.9 は反応時間 15 秒の写真である．Fig.5.10、Fig.5.11、 Fig.5.12、Fig.5.13、Fig.5.14 はそれぞれ反応時間 1 分、3 分、10 分、30 分、60 分の写真であり、いずれも上段が低倍率、下段が高倍率の写真となっている．

反応時間 15 秒においては実験Ⅰにおける結果とそれほど違いはなかった．これより、実験Ⅰ、実験Ⅲにおいて生成量が少なかったのはリークが原因ではなく、反応時間が短すぎだったことによるものであることがわかる．

反応時間 1 分では厚さは約 500nm となっており、これも実験Ⅰによる結果と大きな違いはない．反応時間 3 分では厚さが約 1μm まで伸びているのが観察される．反応時間 10 分の結果は実験Ⅱにおけるそれとあまり変わらず､厚さ 3μm 弱でありかなり密度も濃い状態にまで成長している．

反応時間 30 分では本研究における厚さ最大が記録された．厚さは 3μm 強である．生成量も見た感じでは多い気がするが、生成量についての定量的なことは後ほど述べる．

反応時間 60 分まで伸びつづけるかと思ったがやはりリークの影響がでてしまい、この装置での限界を感じた．厚さはだいぶ落ち込み、1μm を切った．

全体として高倍率の写真を良く見ると、単層カーボンナノチューブの根元付近で単層カーボンナノチューブ同士がからみあってバンドルを形成し、さらにそのバンドル同士がからみあって垂直に伸びているのが観察される．単層カーボンナノチューブの根元付近では絡み合いが生じるために垂直配向ではなくスパゲッティ状になっており、中間付近から垂直配向となっている．

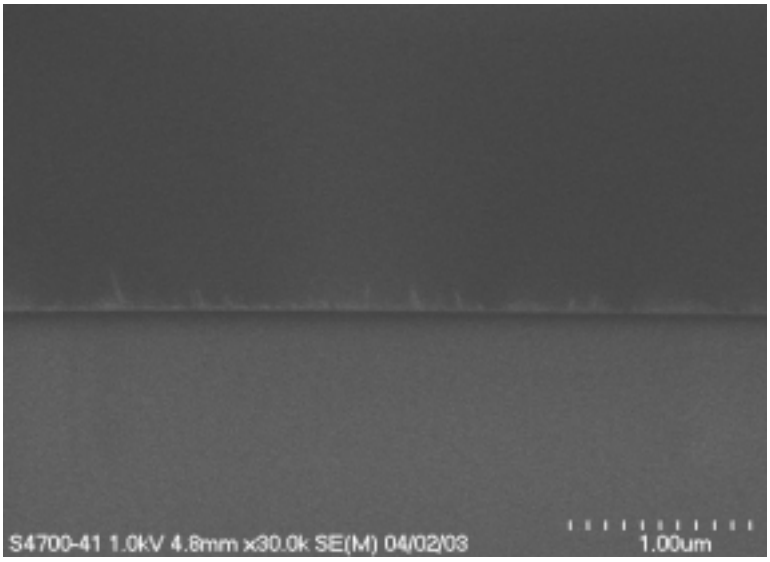


Fig.5.9　低リーク、反応時間 15 秒

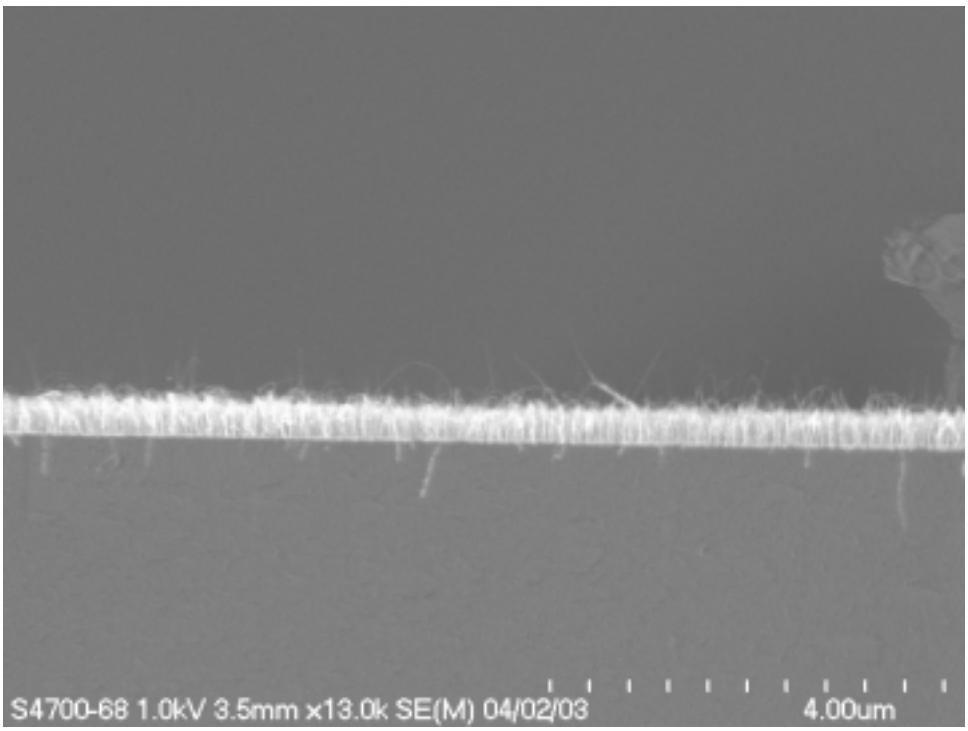


Fig.5.10.1　低リーク、反応時間 1 分

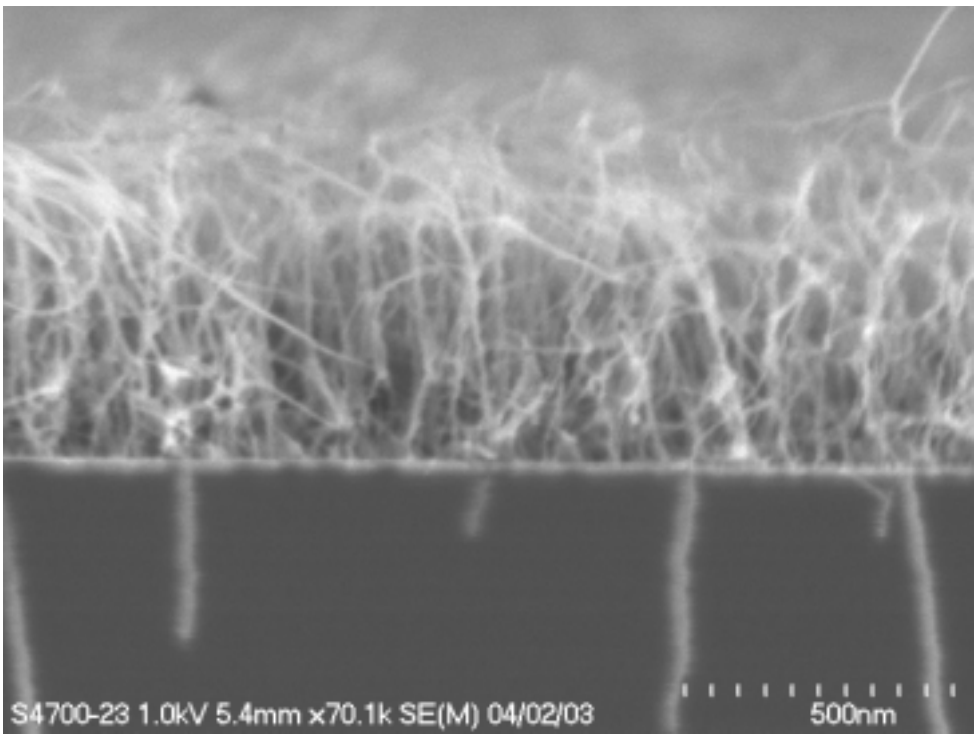


Fig.5.10.2　低リーク、反応時間 1 分

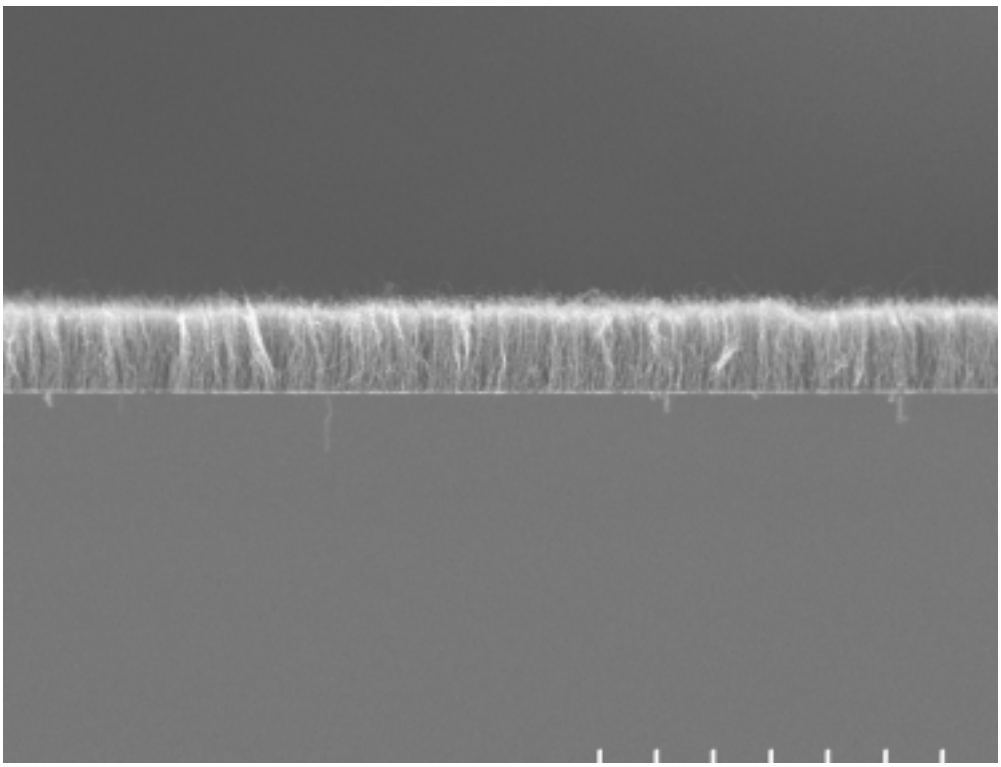


Fig.5.11.1　低リーク、反応時間 3 分

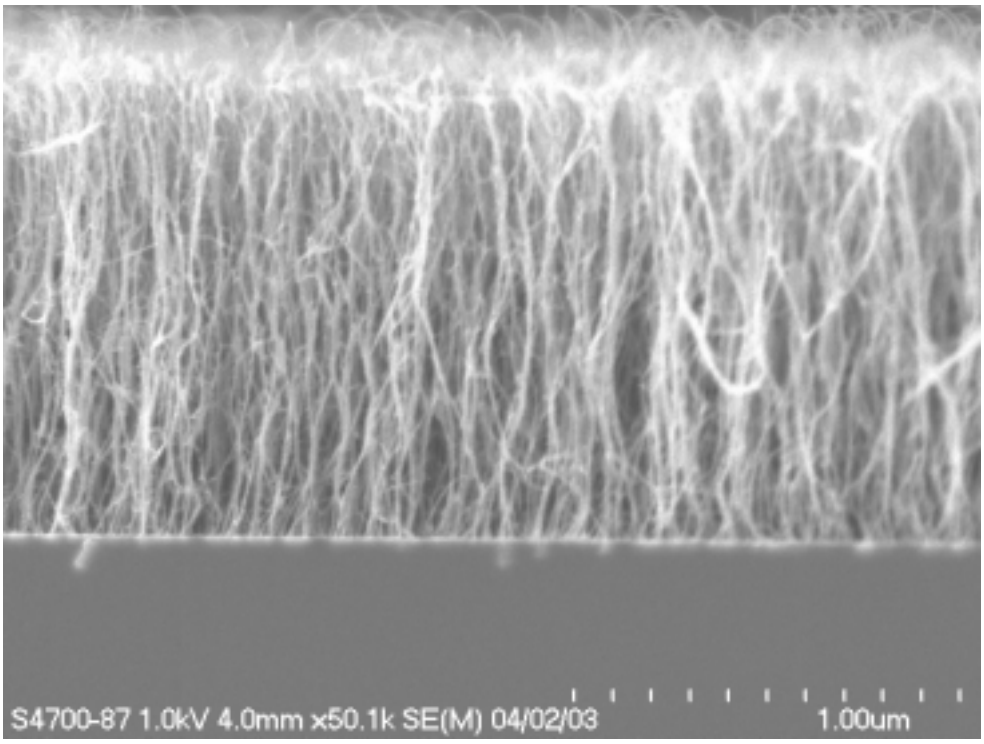


Fig.5.11.2　低リーク、反応時間 3 分

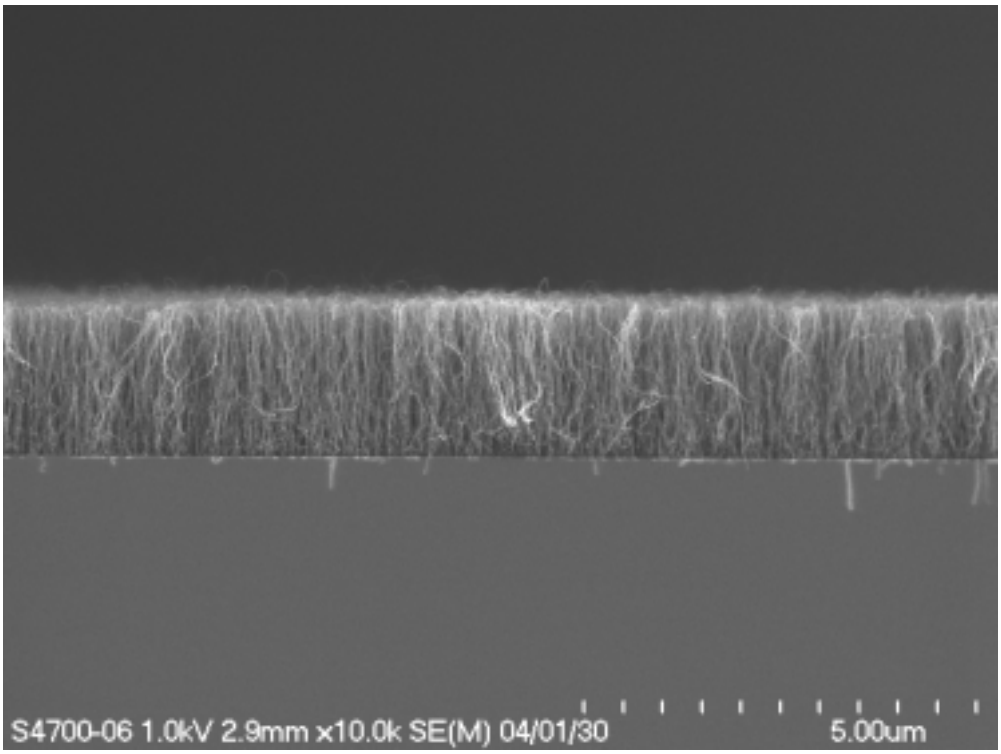


Fig.5.12.1　低リーク、反応時間 10 分

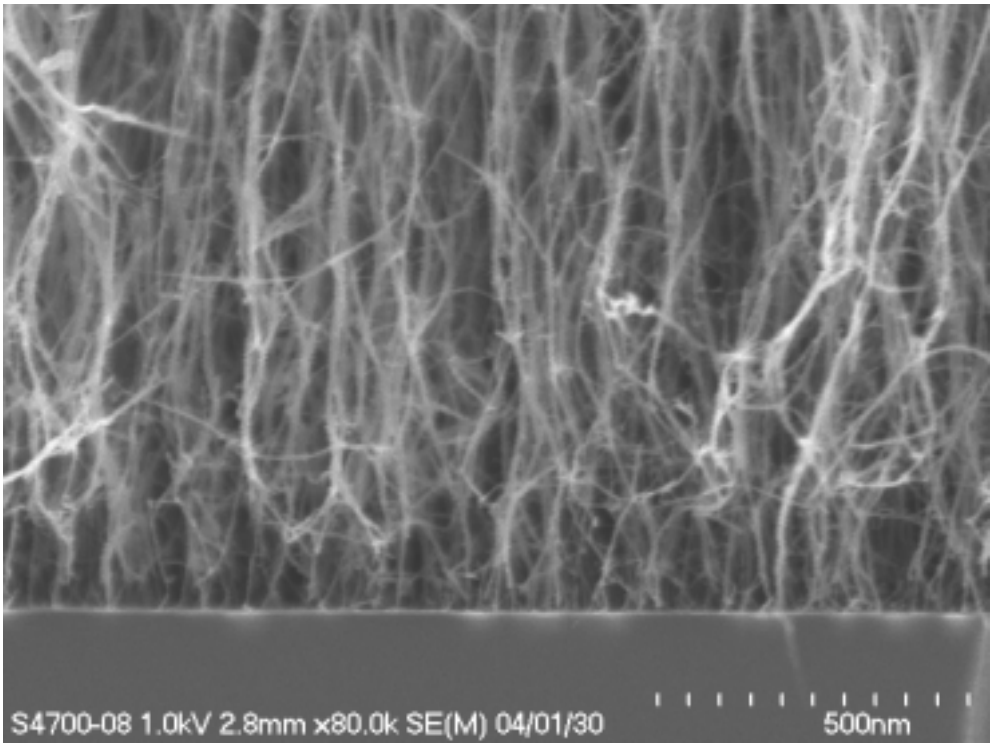


Fig.5.12.2　低リーク、反応時間 10 分

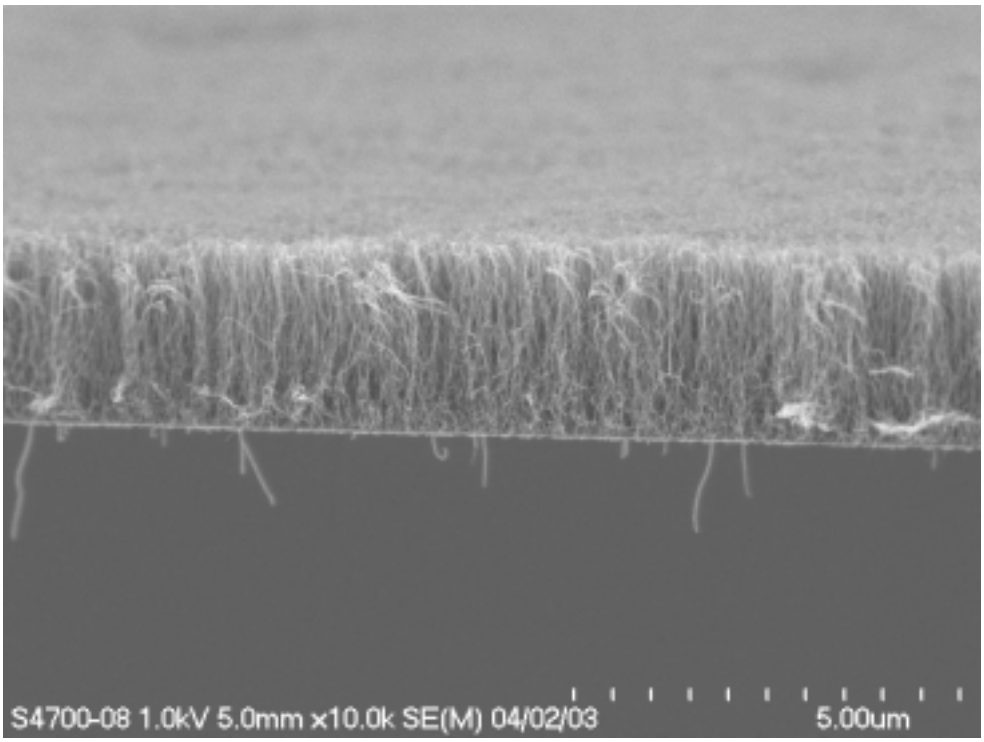


Fig.5.13.1　低リーク、反応時間 30 分

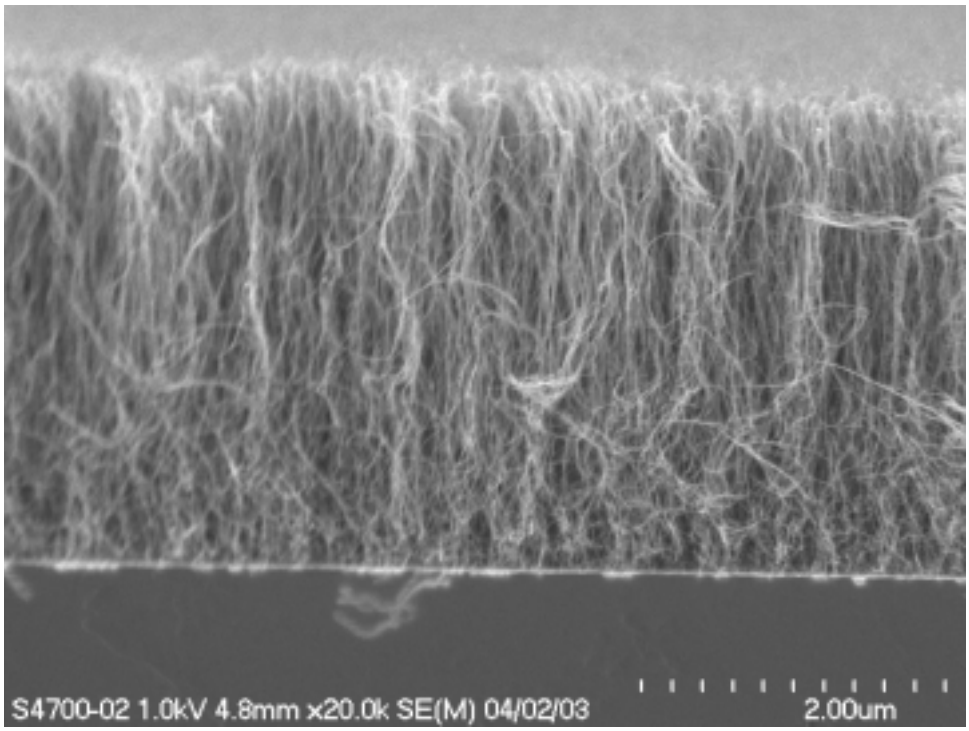


Fig.5.13.2　低リーク、反応時間 30 分

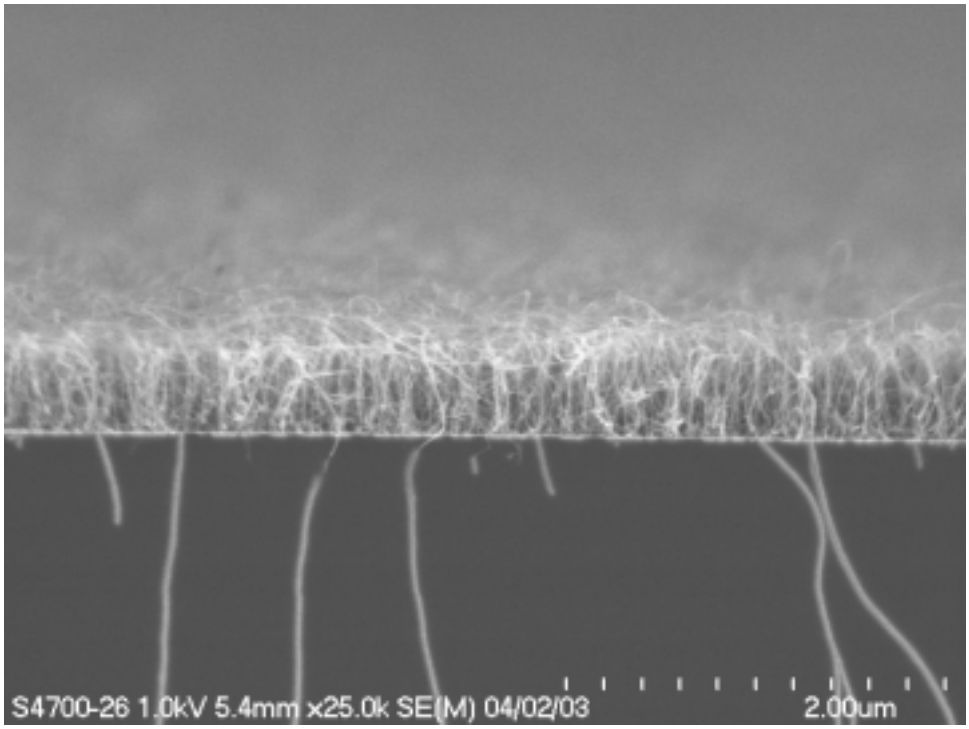


Fig.5.14.1　低リーク、反応時間 60 分

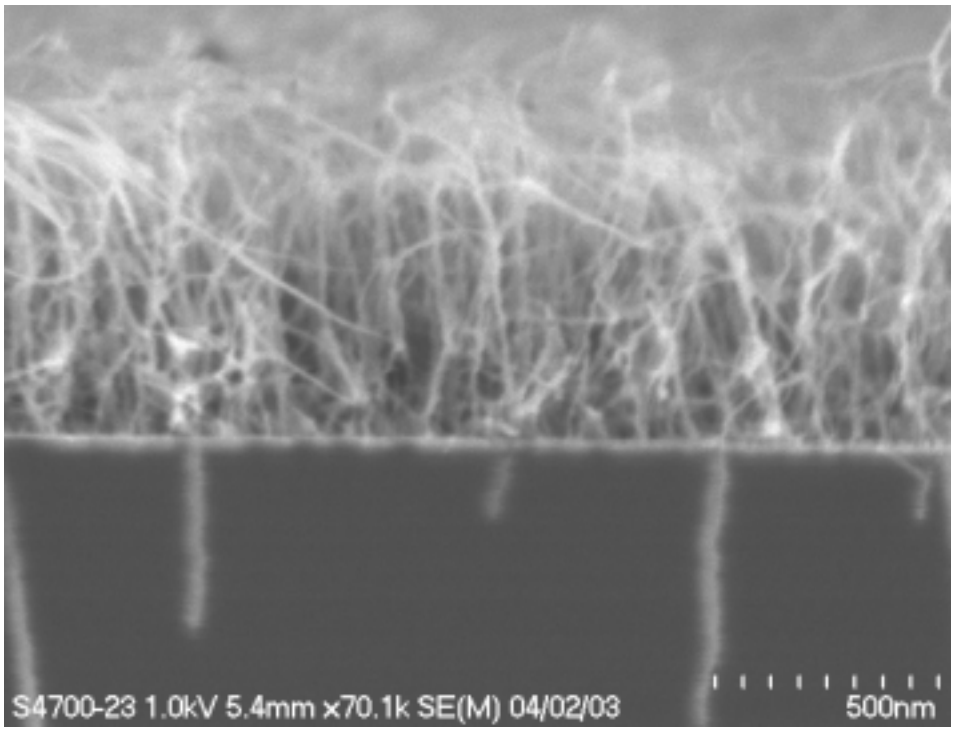


Fig.5.14.2　低リーク、反応時間 60 分

Fig.5.15.1 から Fig.5.15.5 までの写真は実験Ⅲで得られた試料を真上から観察したものである．Fig.5.15.1 は反応時間 1 分、 Fig.5.15.2 は反応時間 3 分、 Fig.5.15.3 は反応時間 10 分、 Fig.5.15.4 は反応時間 30 分、 Fig.5.15.5 は反応時間 60 分の試料の観察結果である．

真上から観察したものも漠然とした感じではあるが、反応時間 1 分から反応時間 30 分まで徐々に密度が密になっていく様子が観察され生成量が時間と共に増えていることの確認ができる．また、反応時間 60 分では密度が疎である様子が見え、生成量が落ち込んでいることの確認もできる．

さらに、真上の様子はいずれも丸みを帯びていることがわかる．垂直配向といっても単層カーボンナノチューブの先端部分は根元と同様にスパゲッティ状となっており、真上に伸びようとしているのは中間部分だけであることが観察された．

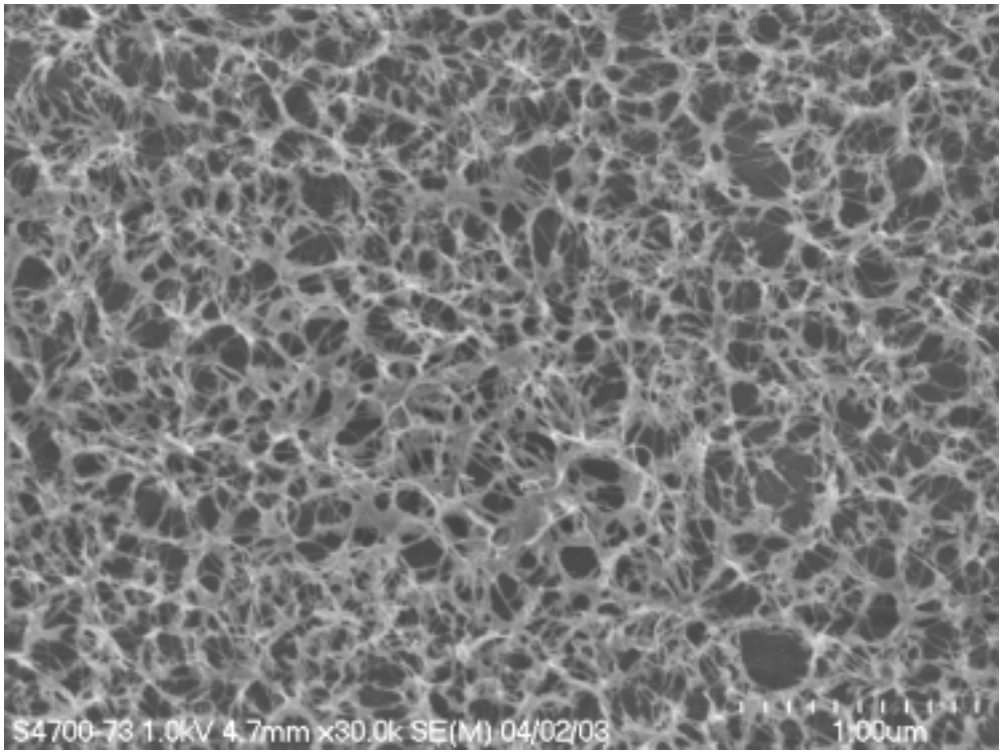


Fig.5.15.1　低リーク、反応時間 1 分、真上から観察した写真

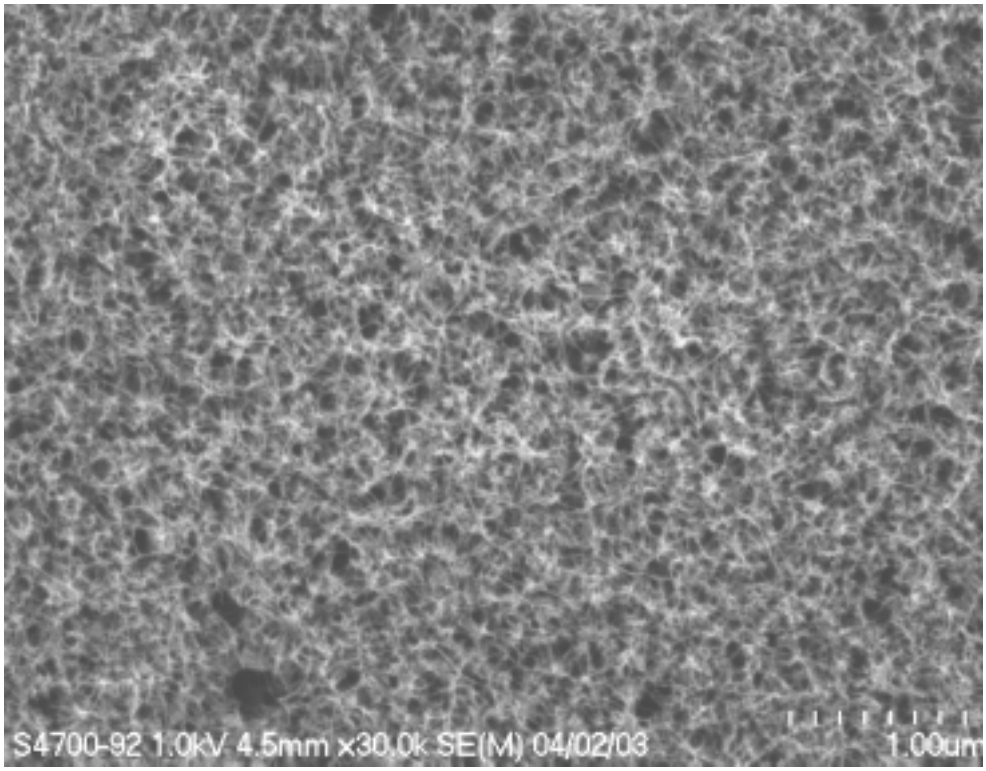


Fig.5.15.2　低リーク、反応時間 3 分、真上から観察した写真

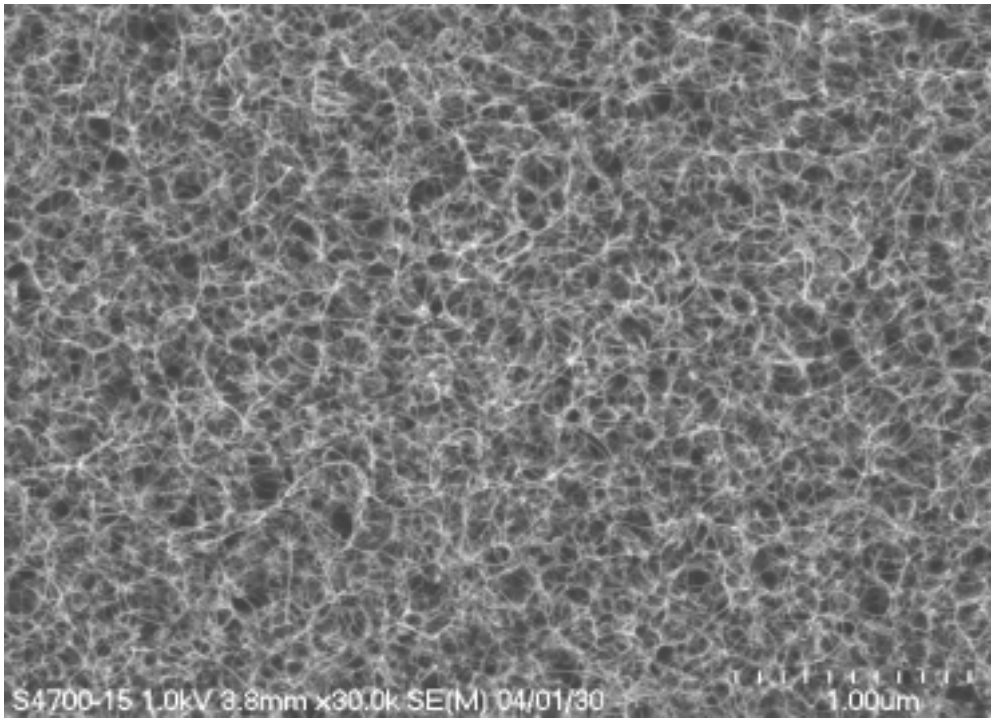


Fig.5.15.3　低リーク、反応時間 10 分、真上から観察した写真

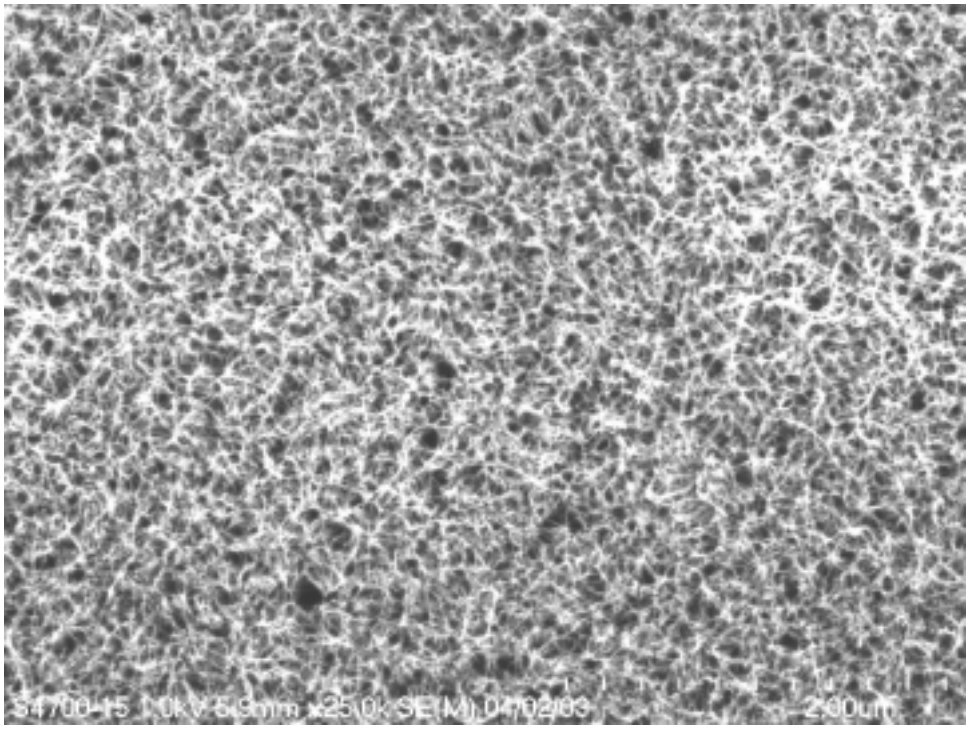


Fig.5.15.4　低リーク、反応時間 30 分、真上から観察した写真

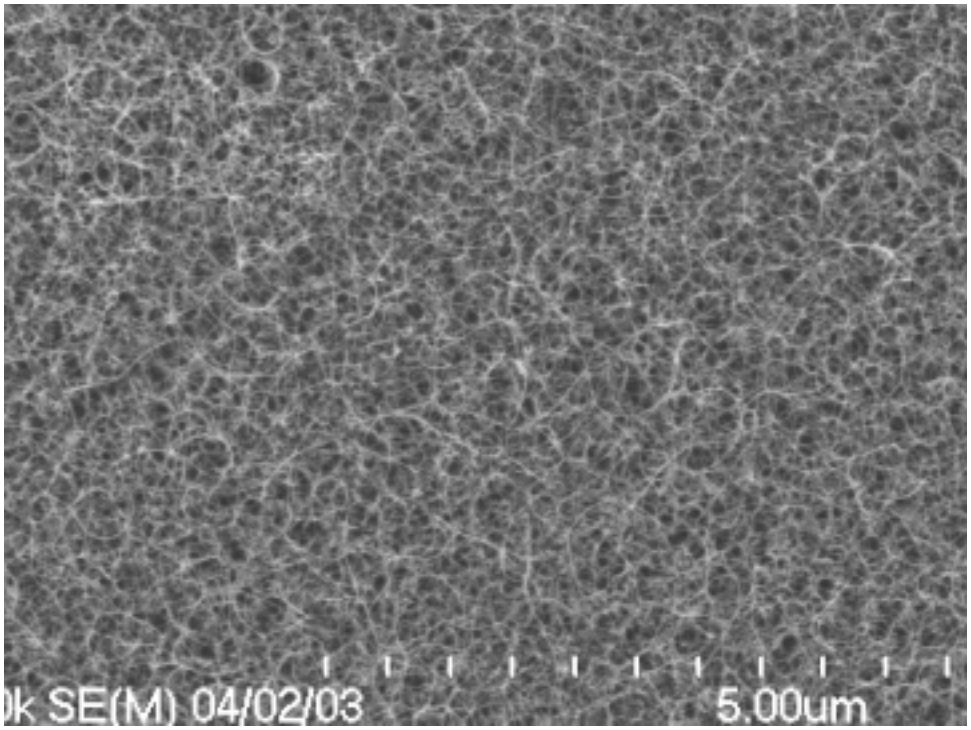


Fig.5.15.5　低リーク、反応時間 60 分、真上から観察した写真

5.4.2　吸光測定による生成量の定量的評価

ある与えられた振動数における透過強度 I の、入射強度 I_0 に対する比を、その振動数における試料の透過率 T という．

$$T = \frac{I}{I_0}$$

この式の形から見て、指定した波数における試料の吸光度 A を導入するのが実際的であると考えられる．すなわち、

$$A = \log \frac{I_0}{I} \qquad \text{あるいは} \qquad A = -\log T$$

と表せる．

Fig.5.16 は吸光測定による単層カーボンナノチューブの生成量の定量的評価である．反応時間 30 分は吸光度がもっとも高く光を透過させてないことがわかる．また、反応時間 15 秒は吸光度はほぼ 0 であり、ほとんどの光を透過させてしまっていることが分かる．つまり、反応時間 30 分は単層カーボンナノチューブの生成量が多く、反応時間 15 秒は単層カーボンナノチューブの生成量が少ないということの定量的評価がここでは行えたことになる．

上では基板が黒くなったという表現でのべてきたことは、ここでの透過率が低く吸光度が高いことに相当する．

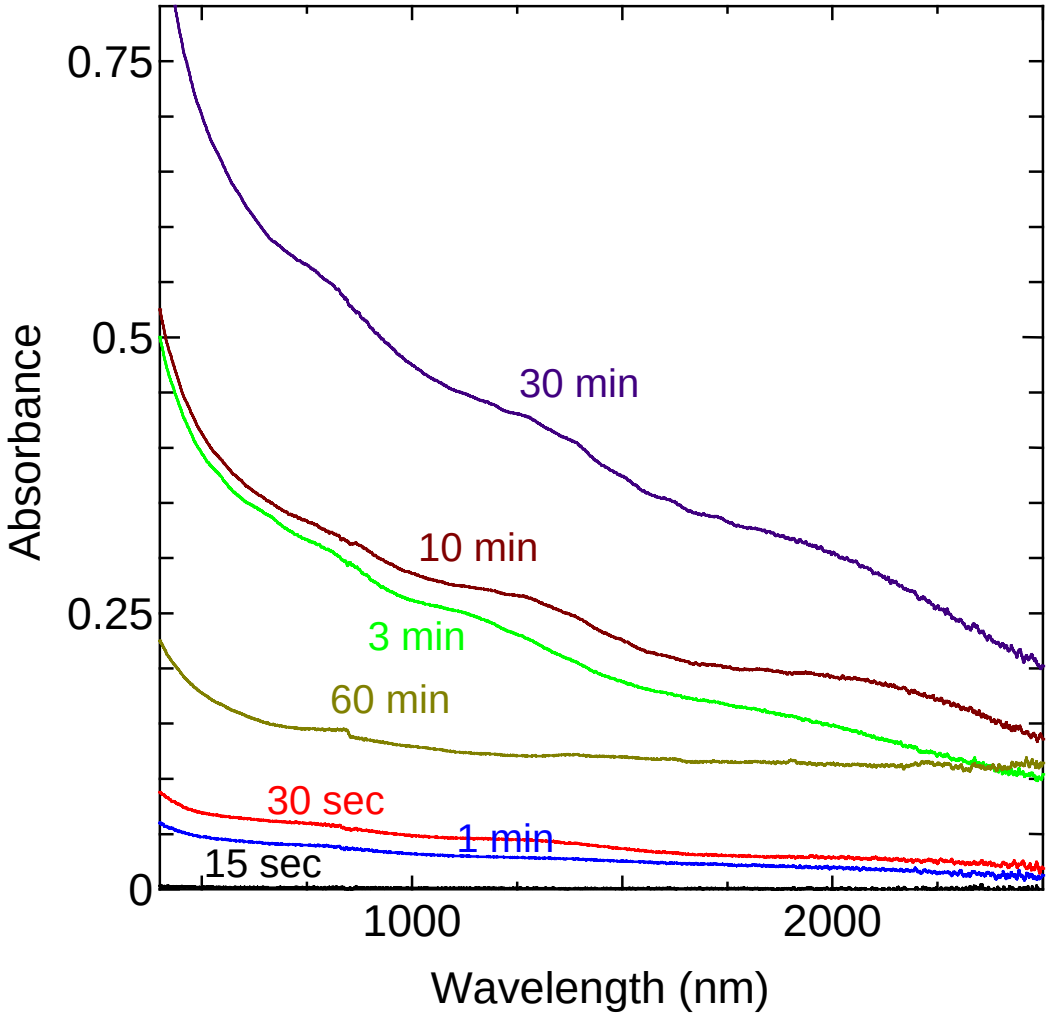


Fig.5.16： 石英基板上垂直配向 SWNT 膜の光吸収スペクトル。CVD 条件は 800 oC, 10 Torr, 10 min で CVD 中はエタノールのみ。低リーク条件。

Fig.5.17：生成量の評価グラフ。
CVD 条件は 800 oC, 10 Torr, 10 min で CVD 中はエタノールのみ。低リーク条件。

Fig.5.17 は 633nm と 1000nm の波長を用いて透過率による単層カーボンナノチューブの生成量の評価をしたものと、SEM による単層カーボンナノチューブの厚さの評価をしたものである。

厚さと透過率の時間変化に対する関係はほぼ一致したものであることより、厚さの評価が吸光度からおおよそできることがわかった。

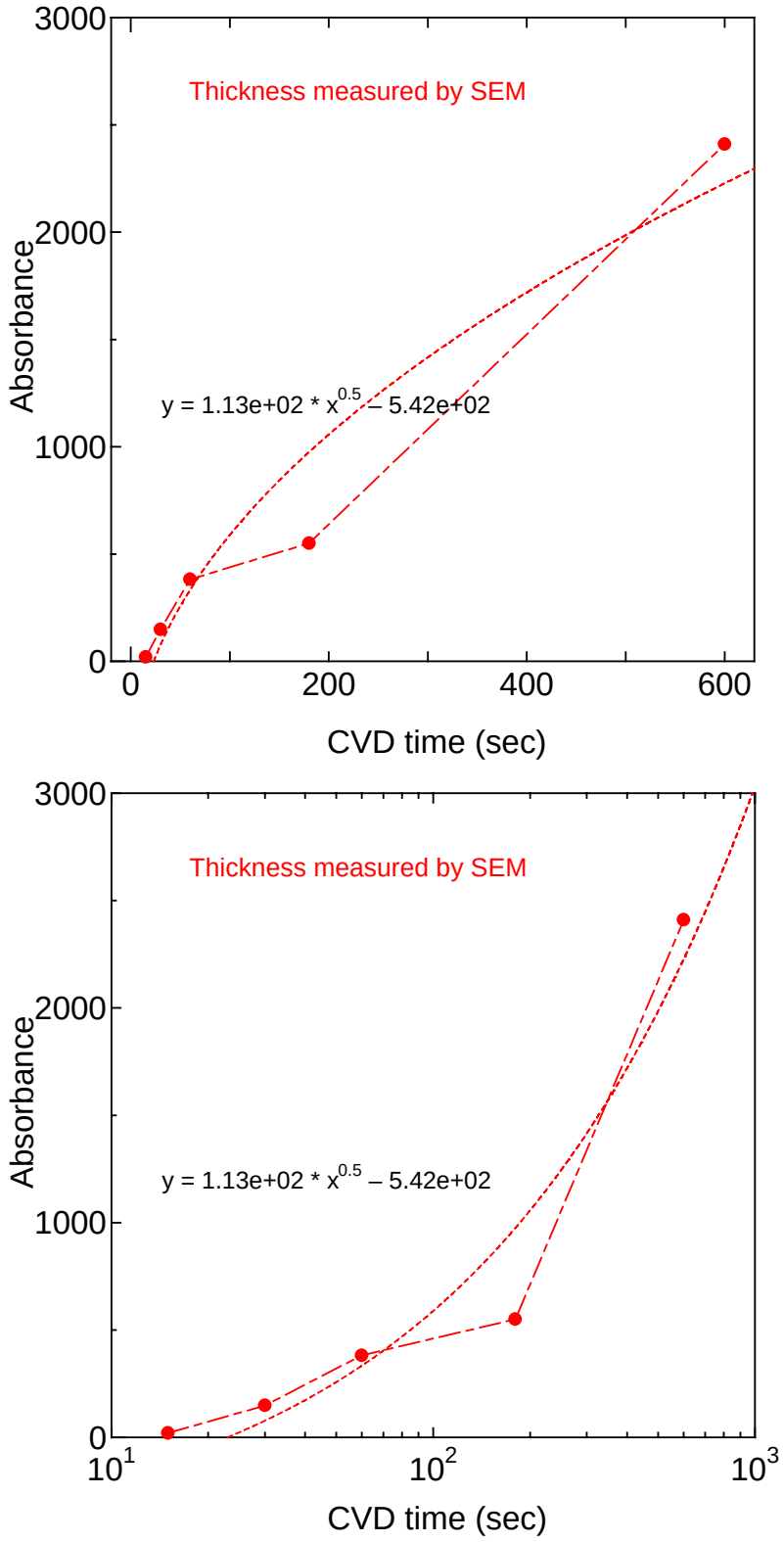


Fig.5.18　SEM による厚さの時間変化（線形及び片対数グラフ）

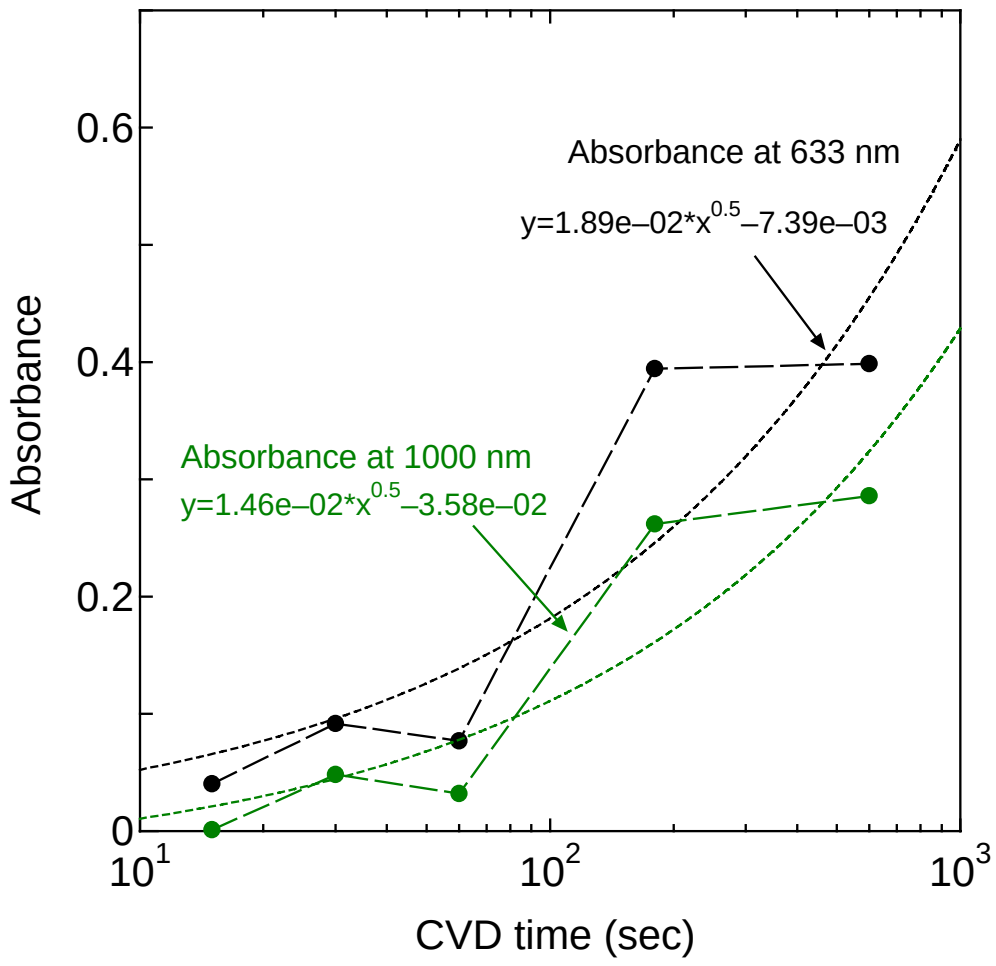


Fig.5.19　吸光度の時間変化に対する様子

第六章　　結論

6.1 結論

本研究においては、反応時間以外のパラメータを一定にとり単層カーボンナノチューブの垂直配向の生成過程を追った．反応時間としては 30 分で厚さが最大となり、3μm強まで伸ばせることがわかった．反応時間 15 秒では単層カーボンナノチューブが生成しきれておらず、反応時間 300 分までのばした結果はリークによる酸素侵入ゆえ、触媒が活性を失い生成量が減少した．チューブが酸素により燃やされてしまい減少するということも考えられる．

高真空、低リーク、反応時間 10 分という条件のもとでは、反応中にアルゴン水素ガスを流しても流さなくても垂直配向した単層カーボンナノチューブはよく生成されることがわかった．しかし、アルゴン水素ガスと共に反応させると触媒にエタノールが届きにくくなり生成量が減るのではないかという考えからすると、アルゴン水素ガスは流さないほうが良いと思われる．

単層カーボンナノチューブは隣り合う単層カーボンナノチューブと絡み合いまずバンドルを形成する．さらに各々のバンドルが隣り合うバンドルと絡み合い、真上に支えあいながら伸びていく．その結果として、垂直配向という現象が生まれる．絡みあうためには生成量がある程度多くなければ成り立たないということを考えると、触媒活性を大きくしすべての触媒から単層カーボンナノチューブが生成できる環境を作ることが垂直配向単層カーボンナノチューブにとって重要である．

6.2 今後の課題

本研究では、触媒 CVD 法において垂直配向した単層カーボンナノチューブを生成することに成功し、ある程度の方法論は確立された．しかし、どこまで垂直配向単層カーボンナノチューブを厚く生成することができるのか、もっと良い金属触媒、もっと良い原料ガスはないのであろうかといったことまではできなかった．反応時間においてももっと細かく 29 分、31 分、32 分といった具合に厳密に、今の段階でどこまで厚さを伸ばせるかといったこともやってみたかった．酸素が垂直配向単層カーボンナノチューブの生成を妨げる原因ならば、超高真空状態での実験結果はいかなるものだったのか、酸素の割合の少ないプロパノールを原料ガスとして使ったらどうなのか、など興味深い問題はまだまだあった．本研究における前半のサンプルデータの真空条件が正直それほどよいものではなかった．今となっては、高真空、低リークのもとで実験をやり直してみたい気持ちでいっぱいである．今後、ぜひ、真空度を高めたうえでの実験を続けてほしいと思う．

謝辞

丸山研究室に所属してから一年間、多くの方々の助けにより何も分からなかった自分がカーボンナノチューブについての論文を書き上げることができました．最先端の垂直配向単層カーボンナノチューブという興味深いテーマのもと、失敗を繰り返しながらでしたがなんとか楽しみながら実験をさせていただきました．丸山助教授にはたびたび適切なご指導と共に、励ましの言葉を賜りまして大変感謝しています．村上さんとは共同研究者としてご一緒させていただきました．実験に対する熱意を強く感じ、また実験以外においてもとにかくものすごい熱意というものを感じました．ためになるお話も多々聞かせていただきまして大変感謝しています．貴重なサンプルを乱雑に扱ったり、薬品の量を間違えたりと過ちを犯してばかりの自分でしたが最後まで見捨てずにいただき、本当にありがとうございました．枝村さんには自分が一人で実験ができるようになるまでずっと付き添っていただきました．卒論提出直前までわざわざ自分のために茅ヶ崎の研究所まで付き添いをしていただきました．結局最後までお世話になりっぱなしでしたが枝村さんのおかげでなんとかここまでたどり着くことができました．ありがとうございました．千足さんにはたびたびラマンの使い方をはじめ、いろいろとご指導いただきました．共同研究者ではないにもかかわらず、親切にご指導いただいたこと、感謝しています．井上さん、渋田さん、宮内さん、小川さん、エリックさん、谷口さん、五十嵐さん、吉永さんには実験に関するアドバイスのほか、パソコンの使い方などいろいろ教えていただきました．ありがとうございました．薬品や実験器具を購入するたびに、井上満さんにはお世話になりました．渡辺誠さんには実験器具を貸していただき本当に感謝しています．そして、庄司研究室の皆さんにも大変お世話になりました．ありがとうございました．電源開発株式会社茅ヶ崎研究所の西井さんには SEM をお貸しいただいただけでなく、大変ご親切にしてもらいました．卒論直前で励ましの言葉も賜りまして大変感謝しています．

最後に、励ましあってきた四年生の皆、徹夜で研究室に残って勉強するという貴重な体験を一緒にさせていただきました．どうもありがとう．

参考文献

(1) 斎藤弥八，坂東俊治/カーボンナノチューブの基礎（コロナ社）

(2) H. Kataura, *et al*,*Carbon*, **38**, (2000),1691.

(3) S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A.M. Rao, L. Grigorian, E., Richter, P.C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.*, **80**, (1998),3779.

(4) K.Mukhopadhyay,A.Koshio,T.Sugai,N.tanaka,H.Shinohara,Zkonya,J.B.Nagy, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, (1999)117.

(5) B.C.Liu, *et al*, *Chem. Phys. Lett.,* **357**(2002)297.

(6) H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260**, (1996)471.

(7) 濱口宏夫，平川暁子　編/ラマン分光法（学会出版センター）

(8) 丸山茂夫，URL:http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/index-j.html

以上

1－82 ページ完

卒業論文

平成 16 年 2 月 6 日　提出

20209　村山　達也