

卒業論文

単層カーボンナノチューブのマイクロ波による  
選択的 CVD 合成

1-37 ページ 完

平成 16 年 2 月 6 日 提出

指導教官 丸山茂夫助教授

20170 佐藤 豪史

## 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構造	6
1.3 単層カーボンナノチューブの電子構造	8
1.4 単層カーボンナノチューブの生成方法	9
1.4.1 アーク放電法	9
1.4.2 レーザーオープン法	9
1.4.3 CVD 法	10
1.5 研究背景	10
1.6 研究目的	10

### 第二章 実験方法

2.1 実験	12
2.1.1 HiPco の常温でのマイクロ波照射実験	12
2.1.2 HiPco の加熱中 (700 )でのマイクロ波照射実験	13
2.1.3 交流電源による通電加熱 ACCVD 法 (マイクロ波なし)	14
2.1.4 交流電源による通電加熱 ACCVD 法 (マイクロ波あり)	15
2.2 ラマン分光法による分析	16
2.2.1 原理	16
2.2.2 共鳴ラマン効果	17
2.2.3 マイクロラマン分光装置	18
2.2.4 単層カーボンナノチューブのラマン分光測定	19
2.3 観察方法	21
2.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察	21
2.3.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察	22

### 第三章 結果と考察

3.1 HiPco の常温でのマイクロ波照射実験	24
3.2 HiPco の加熱中 (700 )でのマイクロ波照射実験	26
3.3 交流電源による通電加熱 ACCVD 法 (マイクロ波なし)	27

3.3.1	反応温度依存性	27
3.3.2	シリコンウェハの温度依存性	27
3.4	交流電源による通電加熱 ACCVD 法 (マイクロ波あり)	28
3.4.1	マイクロ波照射中での ACCVD 合成	28
3.4.2	触媒の濃さによる SWNT 生成の違い	31

## 第四章 結論

4.1	結論	34
-----	----	----

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、炭素原子が正四面体状に立体的に結合したダイヤモンド、また炭素原子が六角形の蜂の巣状に並んだ二次元のシート（グラフェンシート）が平行に積み重なったグラファイトが知られていたが、1985年に炭素の新たな同素体としてサッカーボール構造をしたフラーレンが発見され注目を浴びた。多くの研究者がフラーレンの研究に熱中する中、1991年にその研究過程で飯島氏によって多層カーボンナノチューブが発見された。これは従来のカーボンファイバー[1,2]と比べて格段に細く、グラフェンシートが円筒状に閉じていて入れ子状に積層しており、先端部はフラーレンと同様に五員環を有することで閉じていた。またその二年後にはグラフェンシートが一層だけ円筒状に閉じた単層カーボンナノチューブが発見された[3]。単層カーボンナノチューブは直径が1~2nm、長さ数 $\mu\text{m}$ と大変細長く、その物理的特性は、軸方向に高い機械的強度や熱伝導率を示し、また、グラフェンシートの巻き方（カイラリティ）によって金属性になったり半導体性になったりするというような大変興味深いものであるため、今日様々な分野の研究者から注目を集め、盛んに研究されることとなった。単層カーボンナノチューブの応用としては電界放出型電子源、走査トンネル顕微鏡の短針、ガス吸蔵など様々なものが考えられ、世界中から期待がよせられている。

## 1.2 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は炭素原子が六員環構造をとって二次元的に結合したグラファイトのシートを一枚円筒状に継ぎ目なく巻いたものであるが、その構造はチューブ軸に垂直に円筒面を一周するベクトル、すなわちカイラルベクトルにより一義的に決定できる。(図 1.1)

カイラルベクトルは 2 次元六角格子の基本並進ベクトル

$$a_1 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c2c}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c2c}, a_2 = \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c2c}, \frac{\sqrt{3}}{2} a_{c2c}$$

を用いて、

$$C_h = n a_1 + m a_2 \quad (n, m) \quad (1.1)$$

と表現できる。(但し  $a_{c2c} = 0.142 \text{ nm}$  (炭素原子間の再接近距離))

例えば、図 1 の場合、チューブを展開したときに等価である点 A と点 B を結ぶベクトル (カイラルベクトル) は  $(10, 5)$  と表現される。

また、カイラルベクトルが (a)  $m = 0$  ( $\theta = 0^\circ$ ) および (b)  $(n = m)$  ( $\theta = 30^\circ$ ) のとき螺旋構造は現れず、それぞれのチューブはジグザグ型、アームチェア型と呼ばれ、その他の場合、(c) カイラル型と呼ばれる螺旋構造を持つチューブになる。(図 1.2)

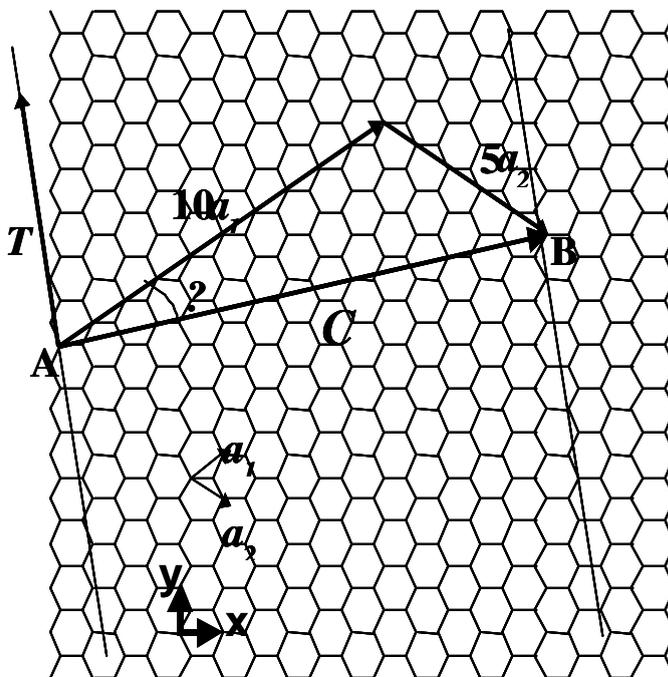
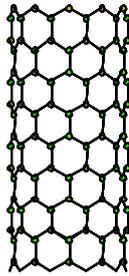
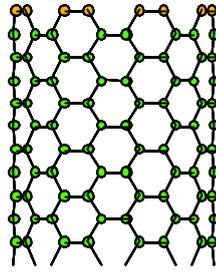


図 1.1 単層カーボンナノチューブの切り開いた六員環格子

(a) zigzag (n,0)  
(10, 0)



(b) armchair (n,n)  
(8, 8)



(c) chiral (n,m)  
(10, 5)

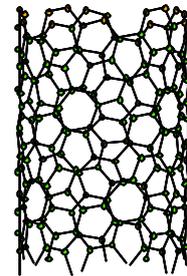


図 1.2 三つの構造をもつ単層カーボンナノチューブ

また,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  $T$  はカイラルベクトル  $(n, m)$  を用いて

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{3} \quad (1.2)$$

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

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

$$|T| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |C_h| \quad (1.5)$$

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

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

と,表現される.

### 1.3 単層カーボンナノチューブの電子構造

単層カーボンナノチューブは炭素原子の六員環ネットを基本としているため、その電子状態もグラフェンシートの電子状態の性質を反映するが、グラフェンシートが円筒状に完全に閉じた構造をもつことで、円周に沿った周期境界条件が現れる。このためグラフェンシートの電子状態が変調を受け、ヴァン・ホッフ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる。例として図 1.3 にカイラリティと  $(7,7)$ 、 $(10,0)$  の単層カーボンナノチューブの電子状態密度を示す。

カイラリティ  $(7,7)$  の電子状態はフェルミ面で有限な電子状態密度を持つ金属になっており、 $(10,0)$  の電子状態はフェルミ面でバンドギャップを持つ半導体になっている。一般的に、カイラリティ  $(n,m)$  において  $n - m$  の値が 3 の倍数の場合、フェルミ面でバンドギャップがなくなり、金属的電気伝導性を示すのに対し、 $n - m$  の値が 3 の倍数でない場合は半導体的電気伝導性を示すことが単層カーボンナノチューブのエネルギーバンド計算により求められている。

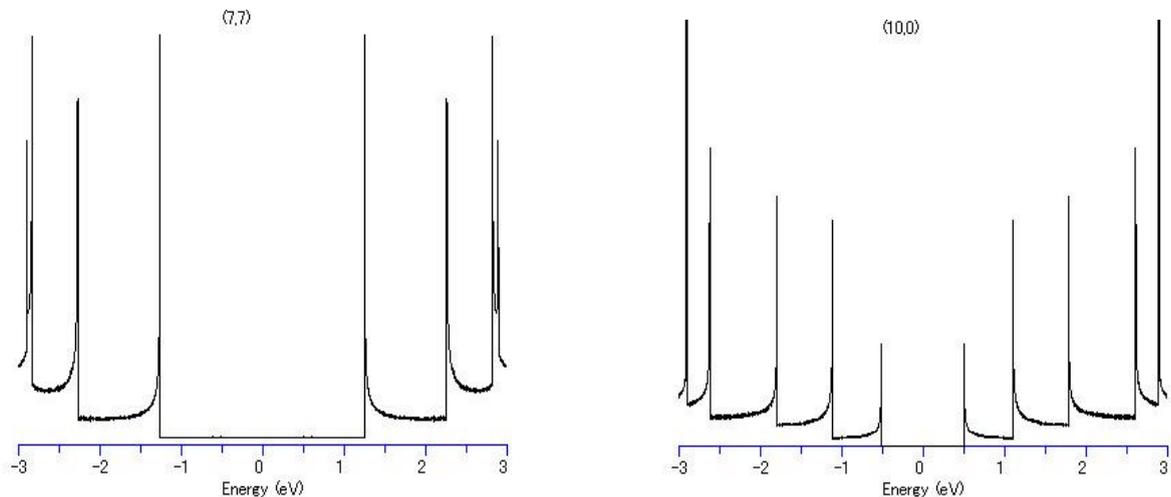


図 1.3 炭素層カーボンナノチューブの電子状態

## 1.4 単層カーボンナノチューブの生成法

### 1.4.1 アーク放電法

アーク放電法[4]の実験装置を図 1.4 に示す.微量の触媒金属 (Fe,Co,Ni,など) を含んだ炭素棒を電極として用い,不活性ガス中でアーク放電を発生させると,高温になる陽極側の炭素及び触媒金属が蒸発する.蒸発した炭素と触媒金属は気相中で凝縮するが,この過程で炭素が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,チャンバー内壁と陰極表面に煤と混じって付着する.アーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成は,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.

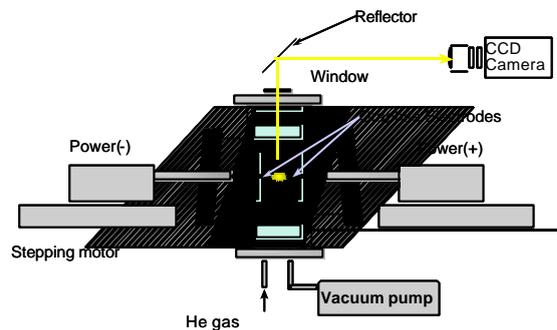


図 1.4 アーク放電法による単層カーボンナノチューブの生成装置

### 1.4.2 レーザーオープン法

レーザーオープン法[5]の実験装置を図 1.5 に示す.触媒金属 (Co, Ni など) を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200 程度に加熱し,アルゴンガスを流しながらレーザーを照射させると,炭素棒近傍は 6000 程度にまで加熱され,瞬時に蒸発した炭素は同時に蒸発する触媒金属の作用を受け,単層カーボンナノチューブへ成長する.成長した単層カーボンナノチューブは Ar ガスの流れにより成長空間から運び出され,後方のロッド表面に煤とともに付着する.レーザーオープン法により生成された単層カーボンナノチューブは,直径分布が狭く,また純度もたかいが,生成量が極めて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,単層カーボンナノチューブの生成機構を探る上で非常に有用な方法である.

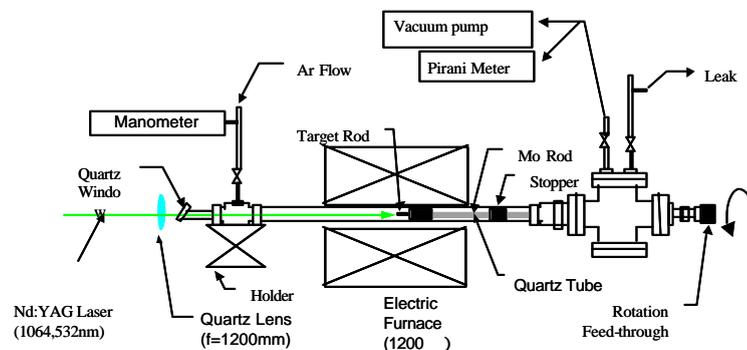


図 1.5 レーザーオープン法による単層カーボンナノチューブの生成装置

### 1.4.3 CVD (Chemical Vapor Diposition) 法

炭素源としては一般的に炭化水素ガスが使われ,これを触媒金属存在下で加熱,加圧,プラズマ等の方法を用いて分解させ,触媒金属の作用により単層カーボンナノチューブを成長させるという方法である.CVD 法は炭素源と触媒金属をどう反応させるかによって大きく二つに分けられる.

一つは触媒を基板などに固定し炭素源と反応させる方法(触媒担持 CVD 法)で,生成位置[6]を制御できるというメリットがあり,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欠かすことはできない.

もう一つは炭素源を気相中に浮遊させた触媒と反応させる方法(気相触媒 CVD 法)である[7].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るというメリットがあるため,単層カーボンナノチューブの大量合成方法として優れているが,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,炭素源と触媒金属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方法と言える.

気相触媒 CVD 法で有名なのが HiPco である[8].これは一酸化炭素を高温高圧にすることにより炭素原子を得て,これに鉄触媒を作用させることで,単層カーボンナノチューブを生成させるという方法で,触媒金属である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ほとんど生成されず,現在,大量合成され広く販売されている.

## 1.5 研究背景

シリコン系半導体の高集積密度化はとどまることを知らず,コンピューターの高速化,小型化は日々進化し続けてきたが,今日その進化にも限界が見え始めている.この打開策としてナノテクノロジーに大きな期待が寄せられているが,その技術の一つとしてカーボンナノチューブが注目を集めている.単層カーボンナノチューブは金属性,半導体性とその電気伝導性がカイラリティにより変化する.ナノチューブをトランジスタとして利用することで現在のコンピューターより百倍以上高速に計算できる大規模集積回路(LSI)を実現できるが,これには半導体性のチューブだけを決まった位置に生成する技術が不可欠となる.

## 1.6 研究目的

単層カーボンナノチューブをマイクロ波照射中で CVD 合成することにより,半導体性チューブだけの生成を試みる.

## 第二章 実験方法

## 2.1 実験

### 2.1.1 HiPco の常温でのマイクロ波照射実験

図 2.1 に実験装置を示す。石英ボートに HiPco を乗せてガラス管内にいれ、ロータリーポンプにより真空を引き、常温で電子レンジにより 5 分間マイクロ波を照射させた。

マイクロ波は人体に大変有害である。電子レンジにガラス管が通るように穴を開けているため、マイクロ波がもれないようにガラス管はアルミホイルで完全に覆った。またマイクロ波照射の際は電磁波測定器によってマイクロ波の漏れがないかをチェックした。

実験中ガラス管内はロータリーポンプにより真空になっているはずだが、真空管内に付着物などがあると、そこから微量なガスが発生し、マイクロ波によって励起され放電を起こしてしまうため、実験前にはアルゴンを数分間流し管内を極力クリーンな状態にしておかなければならない。

また、加熱物なしで電子レンジを長時間使い続けると壊れてしまうため、電子レンジ内にはマイクロ波の吸収体として水の入ったビーカーを入れた。ビーカーの周りに巻くアルミホイルによってマイクロ波の強度を大まかに調整した。

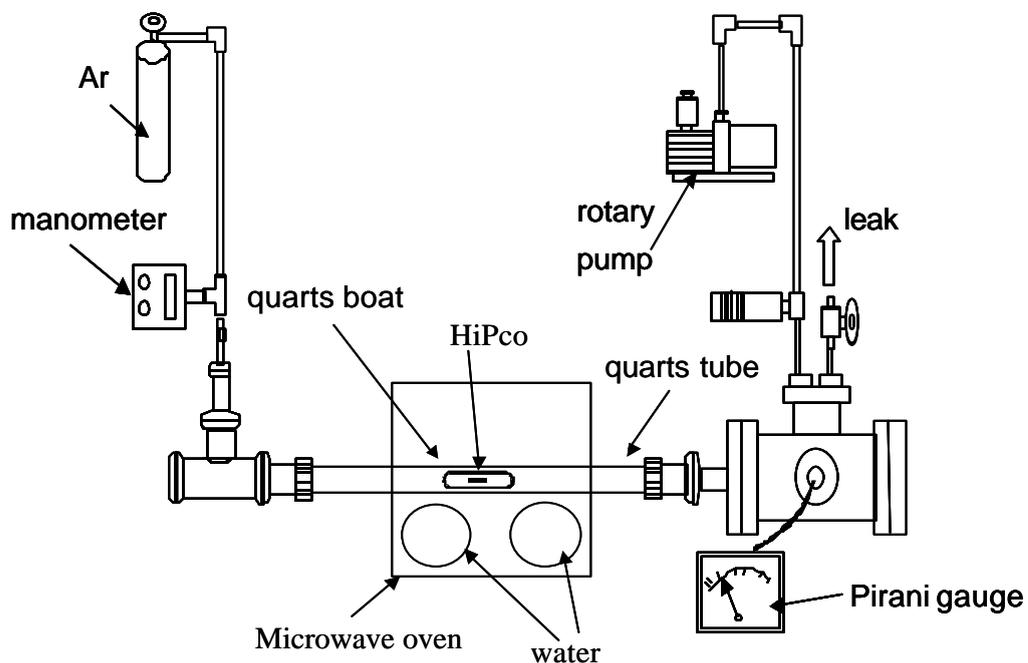


図 2.1 常温での HiPco のマイクロ波照射装置

### 2.1.2 HiPco の加熱中 (700 ) でのマイクロ波照射実験

実験装置を図 2.2 に示す.交流電源を変圧器減圧し 6 V 程度の交流電圧をシリコンウェハにかけるとシリコンが 700 程度 (ほのかな暗赤色) に加熱される.HiPco をエタノール液中で 2,3 分超音波分散させ,シリコンウェハ上に微量担持させた.放電が起こらないように気をつけるのは常温でのマイクロ波照射実験のときと同じであるが,今回は HiPco を交流電源を用いて 700 程度に加熱しながらマイクロ波を与えてみた.

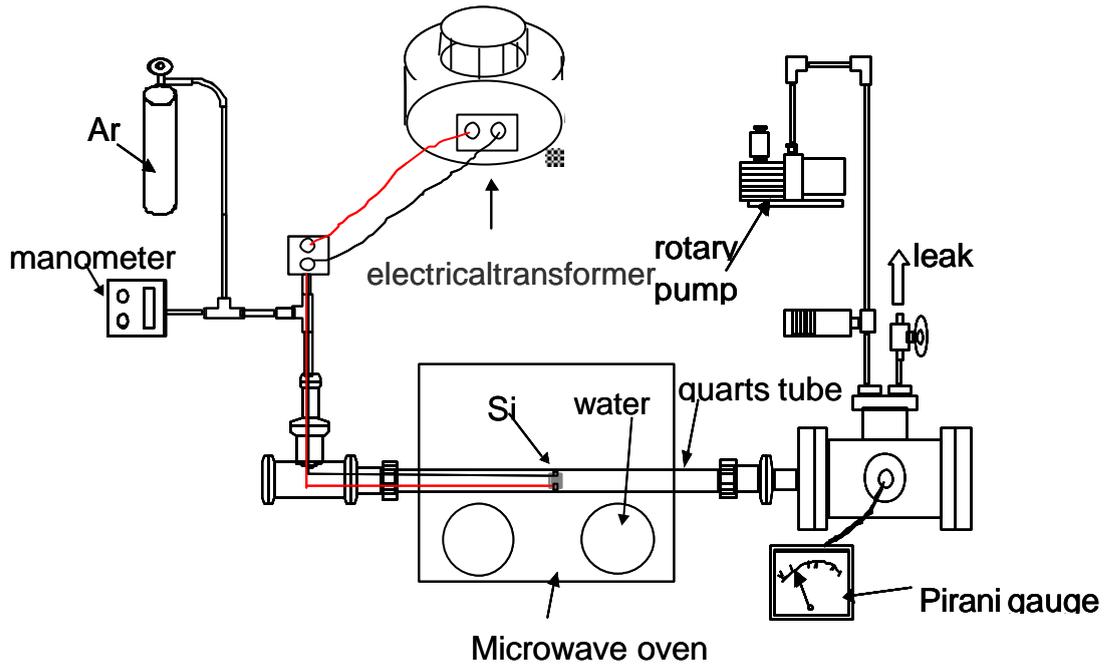


図 2.2 700 中でのマイクロ波照射実験装置

### 2.1.3 交流電源による通電加熱 ACCVD 法（マイクロ波なし）

実験装置を図 2.3 に示す。ACCVD 法の炭素源はエタノール、触媒金属は鉄とコバルトとそれぞれ 2.5wt%ゼオライトに担持させたもの[9-10]を用いた。エタノール圧は 10Torr とすべての実験を通して統一した。また、反応温度は熱電対をシリコン表面に高温用接着剤で貼り付けて測った。

まず、SWNT の CVD 合成における反応温度を 750 ~ 850 まで変化させ、反応温度による SWNT の生成の違いを調べた。

また、シリコンの熱伝導率は  $168 \text{ [Wm}^{-1}\text{K}^{-1}]$  と非常に大きいものであるが、シリコンはステンレスのワッシャー挟まれねじにより固定されているため、ここで放熱が起こり、シリコン上において温度分布が生じている可能性がある。そこで図 2.4 に示すようにシリコンウェハを  $3\text{mm} \times 80\text{mm}$  の大きさに切り取り、端から 15mm のところと 40mm のところで ACCVD 法により SWNT を生成させた。熱電対は端から 15mm のところにくっつけ、温度を 850 (シリコン中央部では  $850 +$ ) で一定に保った。

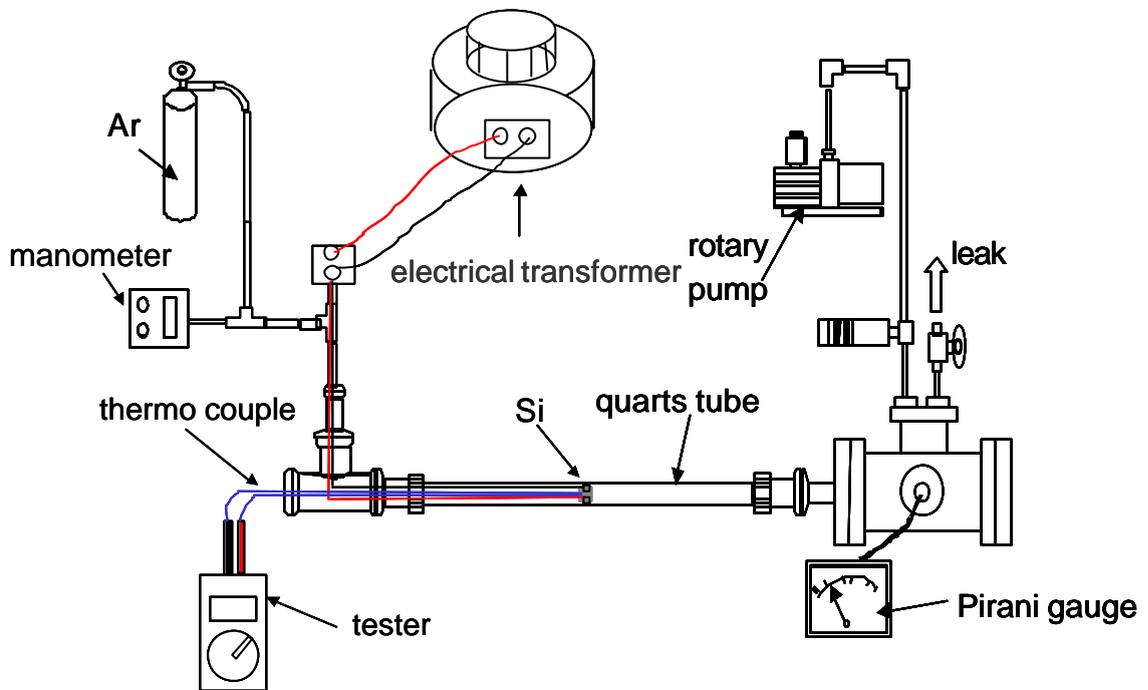


図 2.3 交流電圧によるシリコンウェハの直接加熱 ACCVD 法の実験装置（マイクロ波なし）

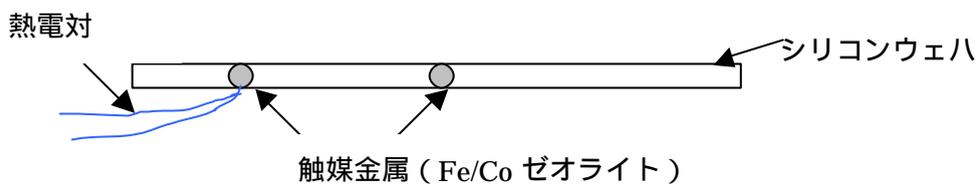


図 2.4 シリコンウェハ上での高温部と低温部

### 2.1.4 交流電圧による通電加熱 ACCVD 法（マイクロ波あり）

実験装置全体を図 2.5 に示す。また、シリコンウェハ部の拡大図を図 2.6 に示す。マイクロ波照射中では熱電対の温度が正しく表示されないため、シリコンを細長く切り取り（3mm×80mm）熱電対に直接強いマイクロ波が当たらないように図 2.6 のようにアルミ箔で遮蔽した。シリコン上に三箇所、触媒（Fe/Co ゼオライト）を乗せ、右から順にマイクロ波が強、中、弱の強度の部分とした。アルミ箔間（マイクロ波が直接当たっている部分）の距離が広すぎるとエタノールが放電して SWNT が生成されなくなる。一方でアルミ箔間の距離を狭くするとマイクロ波がほとんどサンプルに当たらなくなってしまう。電子レンジ内にある水の量も調整することで、放電を起こす直前のところまでマイクロ波の強度を高めて CVD 合成するよう試みた。

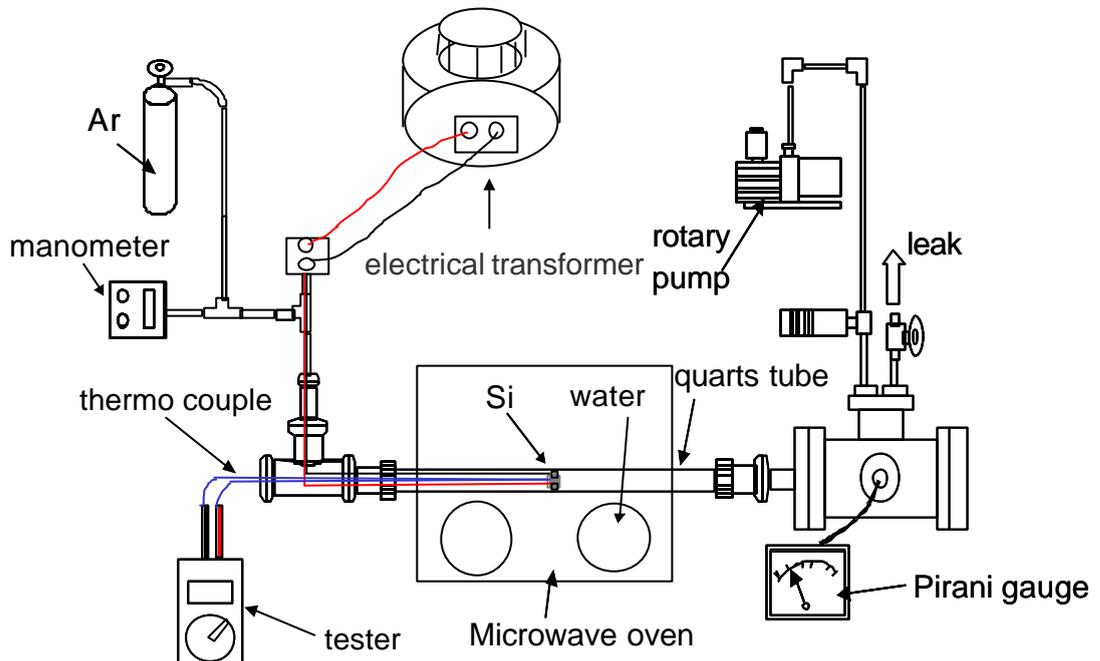


図 2.5 交流電圧によるシリコンウェハ直接加熱 ACCVD 合成装置（マイクロ波あり）

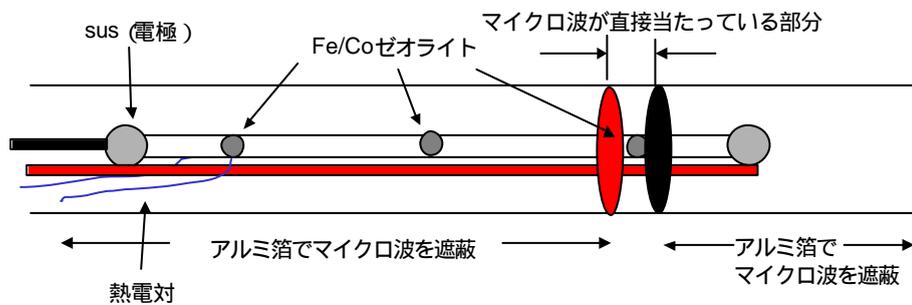


図 2.6 図 2.5 のシリコンウェハ部の拡大図

## 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。ここでラマン分光光測定について簡単な原理を示す[11]。

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

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

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。

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

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

$$E = E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2.3)$$

と表される。よって双極子モーメントは

$$P = (\alpha_0 + \alpha_k \cos 2\pi \nu_k t) E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (2.4)$$

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \alpha_k E_0 [\cos 2\pi (\nu_0 + \nu_k) t + \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_k) t] \quad (2.5)$$

と、表現される。

この式は、 $\nu_0$  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。

### 2.2.2 共鳴ラマン効果

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  $\omega_0$  を用いて

$$S \propto K \omega_0 \omega_{ab} \omega_{ij}^2 I \quad (2.6)$$

$K$ : 比例定数

$\omega_0$ : 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、 $\omega_{ab}$  及び  $\omega_{ij}$  は、

$$\omega_{01} \propto \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (2.7)$$

$$\omega_{ij} \propto \frac{e^2}{m} \frac{f_{ij}}{\omega_{ej}^2 - \omega_{ij}^2} \quad (2.8)$$

$E_0$ : 励起光入射前の分子のエネルギー準位

$E_1$ : 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

$\omega_{ej}$ : 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、 $\omega_{ij}$  の分母が 0 に近づき、 $\omega_{ij}$  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。

### 2.2.3 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図 2.7 に示す。Ar レーザー及び He-Ne レーザー光をカ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。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る。また、ダイクロイックミラーによりレイリー光を十分反射し、ラマン散乱光を十分よく透過させ、ラマン分光測定効率を上げている。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  $1\ \mu\text{m}$  程度と大変小さく、また、顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながら位置合わせもできるため、非常に小さなサンプルでもラマン分光測定が可能となる。

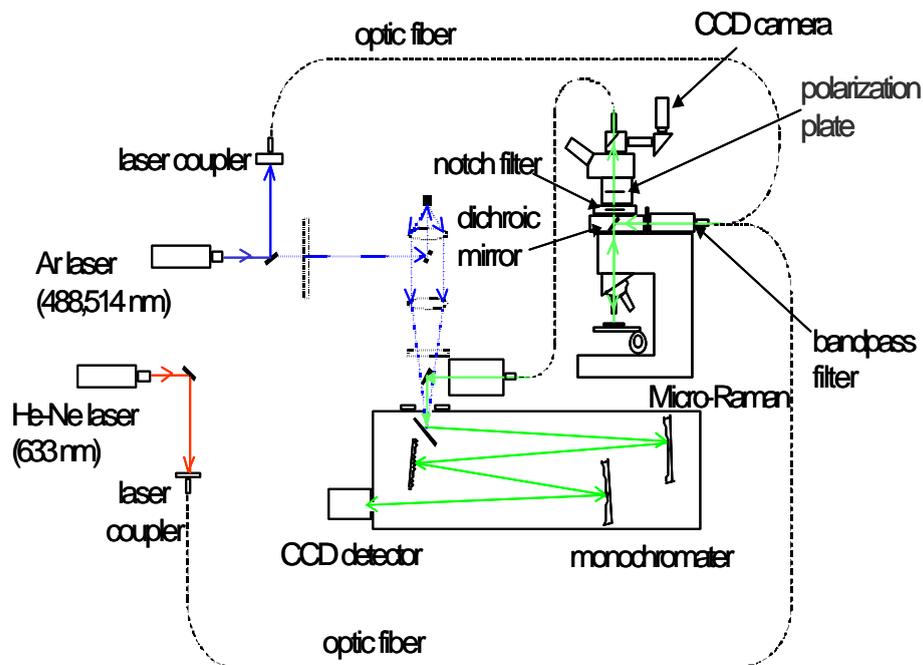


図 2.7 マイクロラマン分光装置

#### 2.2.4 単層カーボンナノチューブのラマン分光測定

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図 2.8 に示す.単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの特徴は,1590  $\text{cm}^{-1}$  付近の Gbandと呼ばれる鋭いピーク,1350  $\text{cm}^{-1}$  付近の Dbandとよばれる緩やかなピーク,150 ~ 300  $\text{cm}^{-1}$  の領域に現れる RBM と呼ばれる小さなピークの三つである.

1590  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる Gband は炭素が六員環を有することから生じるピークであり,単層カーボンナノチューブやグラファイトなどに対して現れる.1560 $\text{cm}^{-1}$  付近にはグラファイトには見られないピークがあり,これはグラフェンシートが円筒状に閉じることで生じたゾーンホールディング効果によるピークであり,Gband とともに確認できる場合,単層カーボンナノチューブが存在していることを表している.

1350  $\text{cm}^{-1}$  付近に現れる Dband はグラフェンシート内の格子欠陥によるもので,アモルファスカarbonの存在を意味している.Gband と Dband 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できないが,その強度比 (GD 比) により,単層カーボンナノチューブの質を検討することができる.

150  $\text{cm}^{-1}$  ~ 300  $\text{cm}^{-1}$  付近の RBM は共鳴ラマン散乱による単層カーボンナノチューブに特有のピークであり,その波数はカイラリティに依存せず,チューブ径に反比例する.

すなわち,ラマンシフト  $w \text{ cm}^{-1}$  と直径  $d \text{ nm}$  の関係式

$$w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm}) \quad (2.9)$$

を用いることにより,単層カーボンナノチューブの直径を見積もることができる[12].

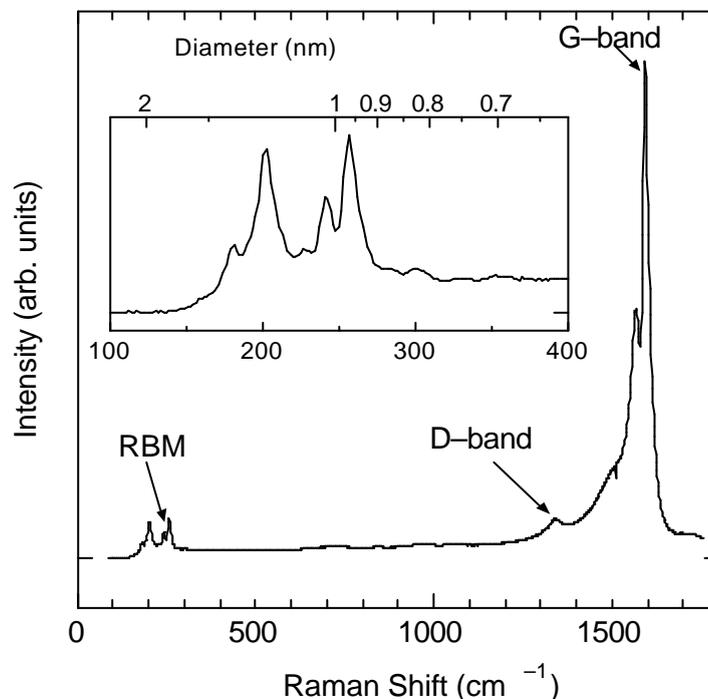


図 2.8 アルコール触媒 CVD 法により生成された SWNT のラマンスペクトル

RBM のピークは共鳴ラマン散乱によるものなので、現れるピークが励起光波長によって変化する。斎藤理一郎氏は各カイラリティーのチューブごとにどの励起光エネルギーで共鳴ラマン散乱を起こすかを理論計算により求め、縦軸に励起光エネルギー、横軸にラマンシフトをとりプロットした。これは片浦プロットと呼ばれており、一つのプロットが一つのカイラリティーに対応している[13]。片浦プロットを図 2.9 に示す。白丸は金属性ナノチューブ、黒丸は半導体性ナノチューブを表している。片浦プロットにより、RBM のピークがどのカイラリティ依存のものなのかある程度見積もることができる。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。

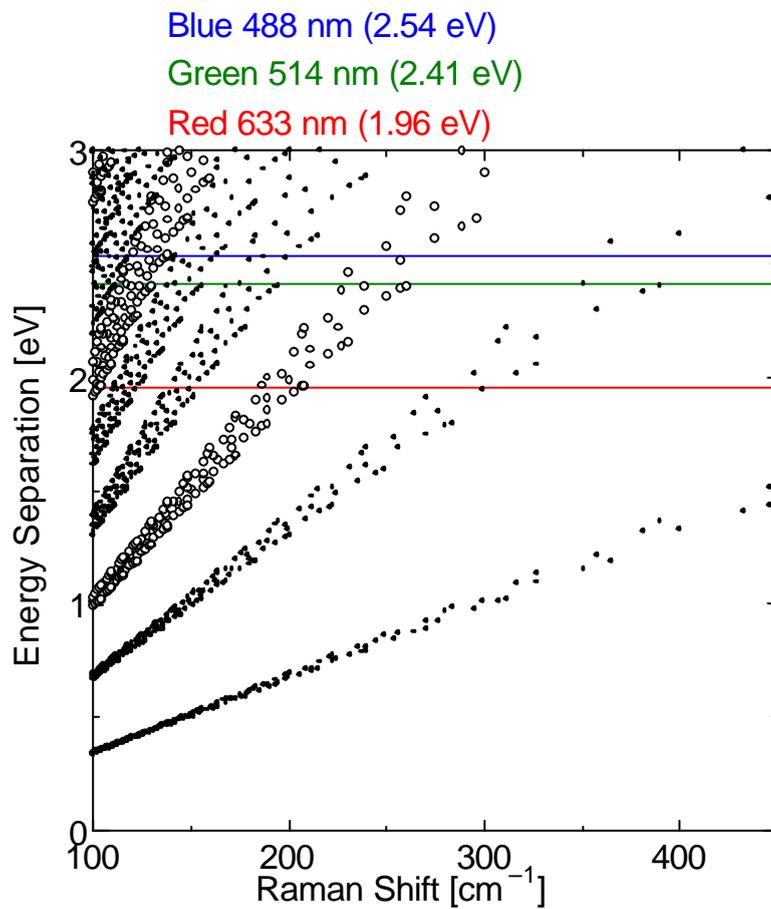


図 2.9 片浦プロット

## 2.3 観察方法

### 2.3.1 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、電離させ、散乱されて試料から飛び出す。走査型電子顕微鏡 (SEM) では、これらの発生信号のうち主にサンプル表面付近 ( ~ 10 nm ) で発生した二次電子 (通常 50 eV 以下程度) を用いる [14]。二次電子の特徴としては、

- ② 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)
- ② 焦点深度が深い。(立体的な構造の観察が可能)
- ② 空間分解能が高い。(高倍率を得ることが出来る)

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、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。

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。

図 2.10 にアルコール触媒 CVD 法 (エタノール, 800 ) で生成した単層カーボンナノチューブの SEM 像を示す。

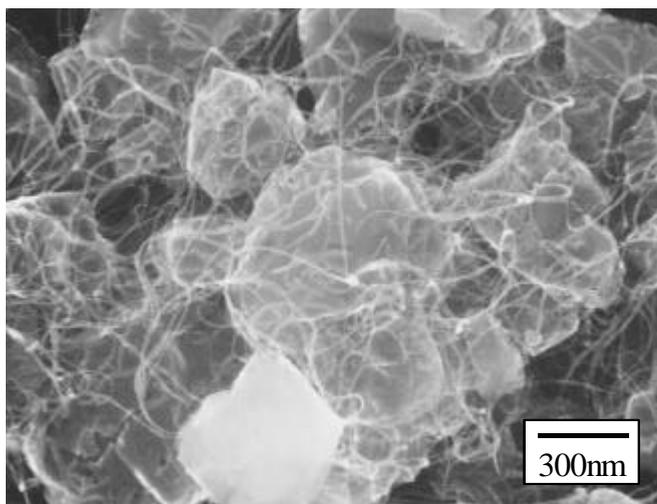


図 2.10 単層カーボンナノチューブの SEM 像

### 2.3.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) による観察

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（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像を得ている[15]。

電子源から出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。

図 2.11 にアルコール触媒 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。

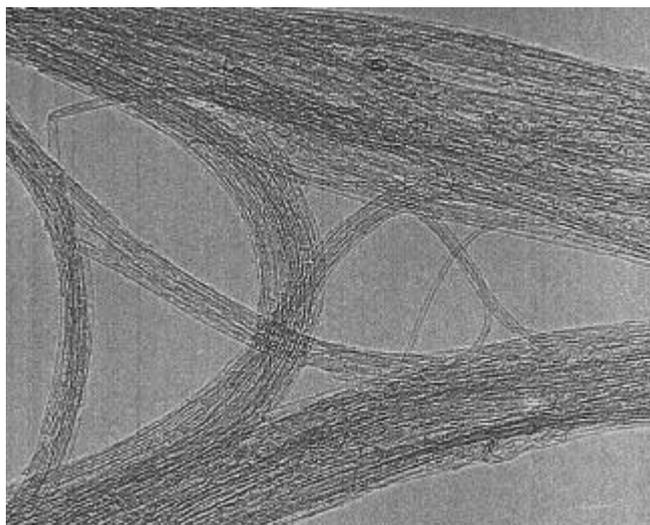


図 2.11 単層カーボンナノチューブの TEM 像

### **第三章 結果と考察**

### 3.1 HiPco の常温でのマイクロ波照射実験

ガラス管内がクリーンな状態でないと、内壁の付着物から出たガスがマイクロ波に励起され放電を起こす場合がある。極力放電するのを避けるため、実験前にアルゴンガスを数分間流し、ガラス管内をきれいにしておく必要がある。また、長時間電子レンジを温めるものなしに使用すると壊れてしまうおそれがあるため、電子レンジ内に少量の水を入れた。

真空に引いたガラス管中に HiPco サンプルを入れ、常温でマイクロ波を五分間照射した。まずマイクロ波照射中五分間の間まったく放電しなかったときのラマンスペクトル（488nm）を図 3.1 に示す。マイクロ波を常温で五分間照射した場合のラマンスペクトルは、もとのラマンスペクトルと G-band と D-band の比（G/D 比）や RBM の形など完全に一致しており、常温でマイクロ波を照射しても HiPco に何も影響がないことが分かる。

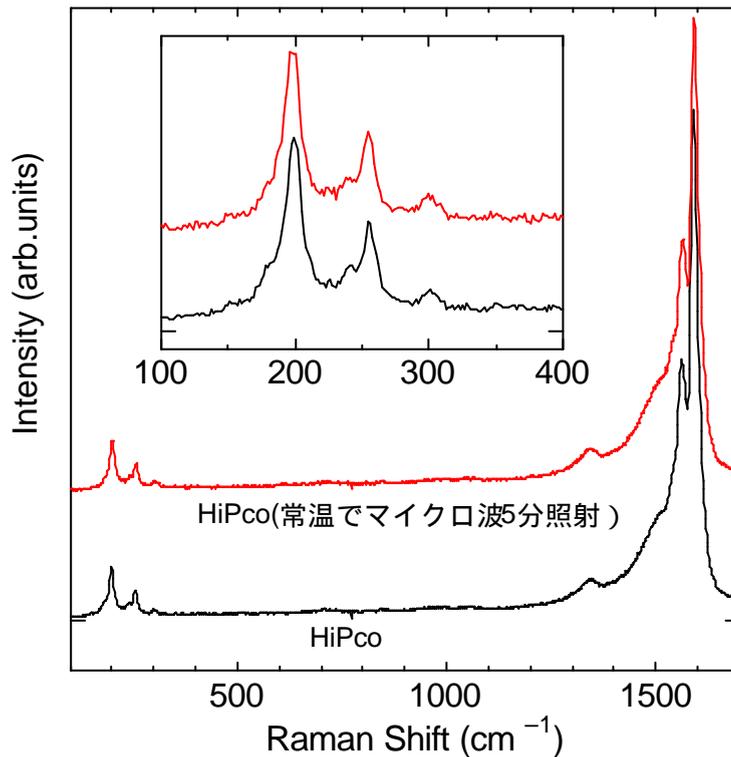


図 3.1 常温でマイクロ波が SWNT に与える影響

次に,照射開始から五分間常時放電していたときの青レーザー (488nm) のラマンスペクトルを図 3.2 に示す.マイクロ波照射時に放電が起きると高周波側の細い SWNT (金属性の SWNT) はほぼ完全になくなった.それと同時に D-band が大きくなり,SWNT が放電によりダメージを受け欠陥が生じたことが窺える.また,低周波側の太い SWNT (半導体性の SWNT) も若干ながら強度が落ち,放電によりダメージを受けていることが分かる.

青色レーザーだけだと高周波側の SWNT がほぼ完全に無くなった理由が,細いからなのか,それともマイクロ波によって金属性の SWNT が選択的に破壊されたからなのか分からない.そこで,赤レーザー (633nm) のラマンスペクトルもとってみた.図 3.3 に赤レーザー (633nm) の RBM のラマンスペクトルを示す. $300\text{cm}^{-1}$  付近の半導体性 SWNT は強度は落ちているもののまだピークが確認できる.青色レーザーだとこの付近の SWNT はほぼ完全になくなっていて,つまり金属性の SWNT は半導体性の SWNT に比べてマイクロ波により消滅しやすいと言えそうだ. $190\text{cm}^{-1}$  付近の金属性 SWNT のピークは若干強度が落ちているが依然として強い.太い SWNT は細い SWNT に比べてエネルギー的に安定であるため,マイクロ波によって壊されにくいと言えそうである.また,放電したときだけラマンスペクトルに変化が見られたが,放電しているときには HiPco が高温になっていると思われる.高温だからといって金属性と半導体性の SWNT が選択的に破壊される理由にはならないので,温度が高い状態でマイクロ波が照射されると SWNT は変化を受けると考えた.

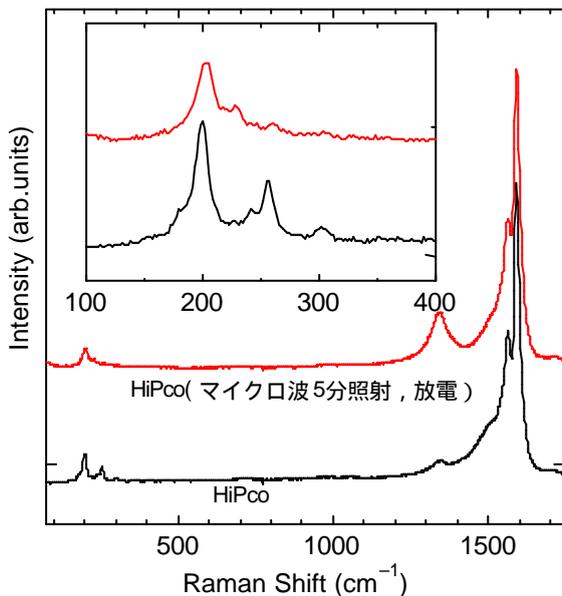


図 3.2 常温で放電時にマイクロ波が SWNT に与える影響

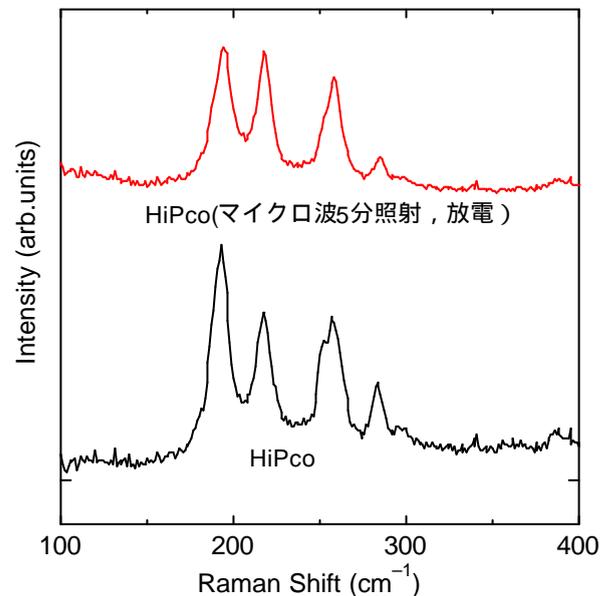


図 3.3 常温で放電時にマイクロ波が SWNT に与える影響

### 3.2 HiPco の加熱中 (700 ) でのマイクロ波照射実験

HiPco をシリコンウェハ上に乗せ、真空中で電極により 700 程度 (AC-CVD 法によりこの程度の温度から生成可能であることを考えると妥当な温度であると思われる) に HiPco を加熱しながらマイクロ波を照射してみた。そのときの青レーザーのラマンスペクトルを図 3.4 に示す。常温中でマイクロ波を当て放電したときのラマンスペクトルと同じように高周波側の細い SWNT (金属性 SWNT) はほぼ完全に無くなったが、 $200\text{ cm}^{-1}$  付近の太い SWNT (半導体性 SWNT) の強度はほとんど変わらなかった。ここで興味深いことは金属性の細い SWNT が無くなったのにもかかわらず D-band がまったく変化していないことである。酸素が混入していたのか、カイラリティーが変化したのか、それとも金属性 SWNT だけがマイクロ波によって高温になり蒸発してしまったのか、謎が残る。

次に赤レーザーの RBM のラマンスペクトルを図 3.5 に示す。 $300\text{ cm}^{-1}$  付近の半導体性 SWNT は高周波側の金属性の SWNT がほぼ無くなったのに対して、強度は弱くなっているものの依然としてピークが見られた。また  $200\text{ cm}^{-1}$  付近の半導体性 SWNT はほとんど強度を弱めていないのに対して、 $190\text{ cm}^{-1}$  付近の金属性 SWNT はマイクロ波照射時間が長くなるにつれて強度が弱くなった。

以上のことをまとめると、高温時 (700 ) にマイクロ波が SWNT に照射されると細い SWNT は太い SWNT と比べて、また金属性 SWNT は半導体性 SWNT と比べて、マイクロ波によってより破壊されやすい、と言えそうである。

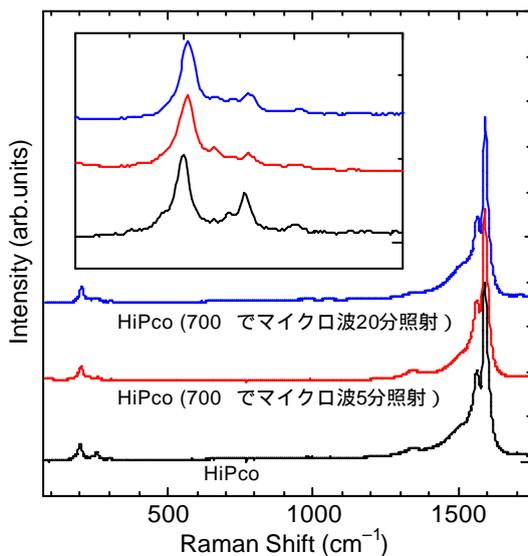


図 3.4 700 で加熱中にマイクロ波が SWNT に与える影響

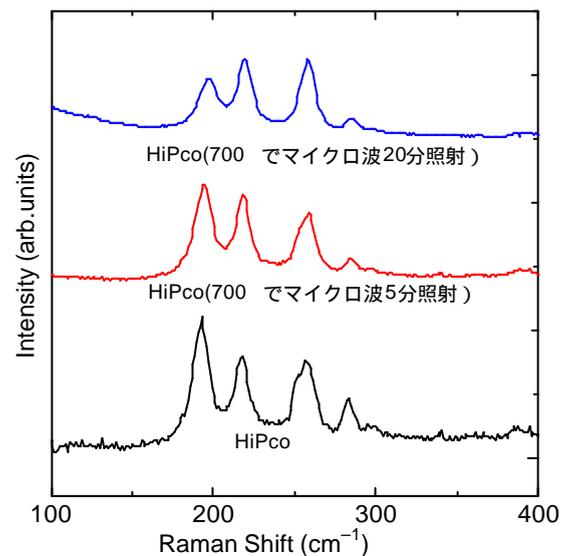


図 3.5 700 で加熱中にマイクロ波が SWNT に与える影響

### 3.3 電源電圧による直接加熱 ACCVD 法（マイクロ波なし）

#### 3.3.1 反応温度依存性

触媒を担持したシリコンウェハに交流電圧をかけ発熱させることで、シリコンウェハ上にエタノールを炭素源とした単層カーボンナノチューブを通电加熱によって生成させることを試みた。

図 3.6 にシリコンウェハ温度 750, 800, 850 で、アルコール触媒 CVD により生成した SWNT のラマンスペクトルを示す。三つのどの反応温度においても SWNT は生成しており、D-band は比較的小さい。反応温度が高いほど、細い SWNT ができやすいことが知られているが、RBM を見る限りそのような違いは見られなかった。

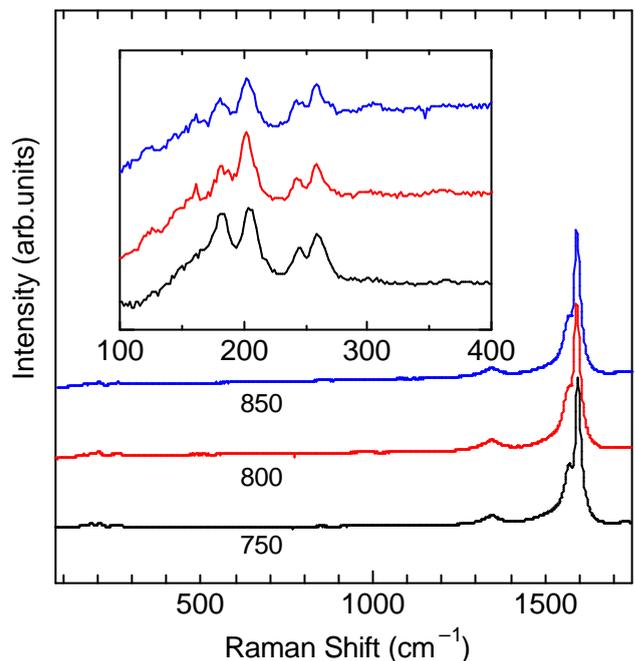


図 3.6 電極加熱 ACCVD 合成における温度依存性

#### 3.3.2 シリコンウェハの温度差依存性

シリコンの加熱中、シリコンウェハをステンレスのワッシャーで挟み、ねじで固定しているため、ここから放熱が起きてしまい、シリコンウェハに温度分布が生じていることが予想される。

図 3.7 にシリコンウェハの端と中央で生成した SWNT のラマンスペクトルを示す。GD比、RBMの形ともさほど違いが見られなかった。シリコンウェハの熱伝導率は 168 [W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>]と大変大きいのでシリコンウェハ上で温度は一樣であると考えてよさそうである。以後シリコンウェハ上では温度差が無いものとして話を進めることにする。

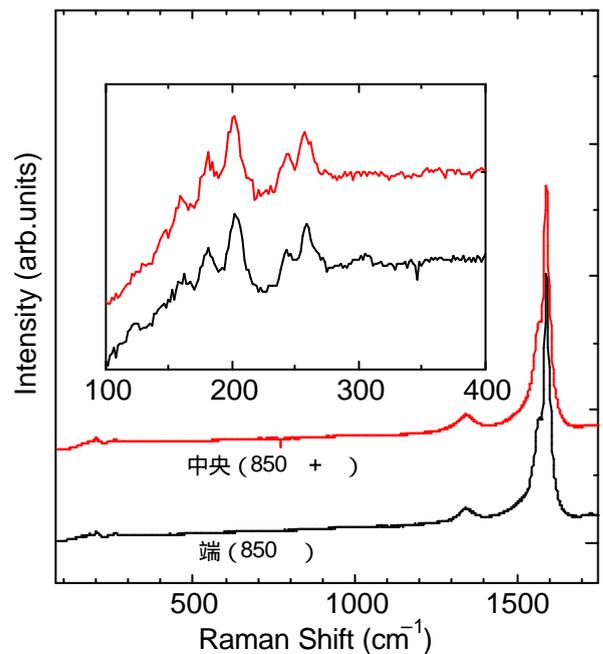


図 3.7 シリコン上の温度差による SWNT 生成の違い

### 3.4 電源電圧によるシリコンウェハの直接加熱 ACCVD 法（マイクロ波あり）

#### 3.4.1 マイクロ波照射中での ACCVD 合成

既存の SWNT に、高温時（700）においてマイクロ波を照射することで、細い SWNT は太い SWNT と比べて、また金属性 SWNT は半導体性 SWNT と比べて、マイクロ波によってより破壊されやすい、と言えそうであることは先ほど述べた。SWNT の成長過程時に、特に SWNT はまずキャップ部からできると考えられているため、成長開始時からマイクロ波を照射することで、半導体性の SWNT だけを選択的に生成させることができる可能性がある。そこで触媒を担持したシリコンウェハに交流電圧をかけて発熱させ、マイクロ波照射中で ACCVD 法によりシリコンウェハ上に SWNT を生成させることを試みた。

図 3.8 と図 3.9 にマイクロ波照射中で 850 ににおける ACCVD 法により生成された SWNT のラマンスペクトルを示す。マイクロ波の強度が大きくなるにつれ 250 $\text{cm}^{-1}$  付近の金属性 SWNT のピークが小さくなっているのが分かる。マイクロ波の強度を上げることで、より選択的に SWNT を生成できそうであるが、マイクロ波強度をあげると、炭素源であるエタノールが放電を起こしてしまい、SWNT がうまく生成されなくなってしまう。エタノールとともにアルゴンガスを流すなど、放電が起こらないようにしてマイクロ波強度を上げる工夫が必要であろう。

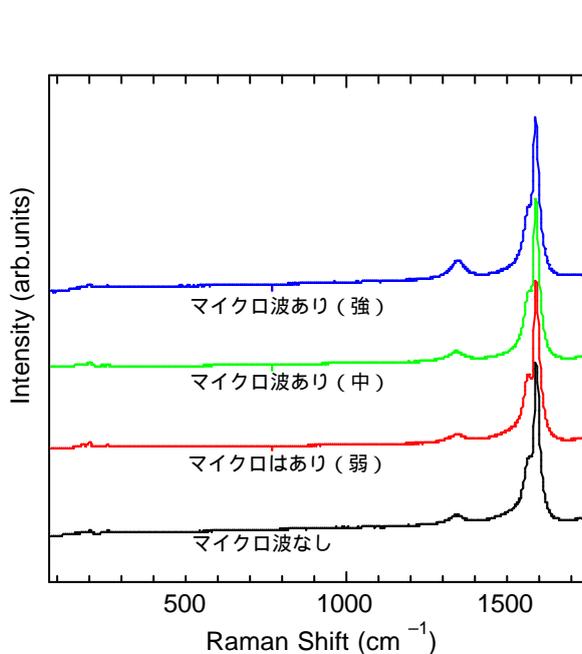


図 3.8 SWNT 生成時にマイクロ波が与える影響（850）

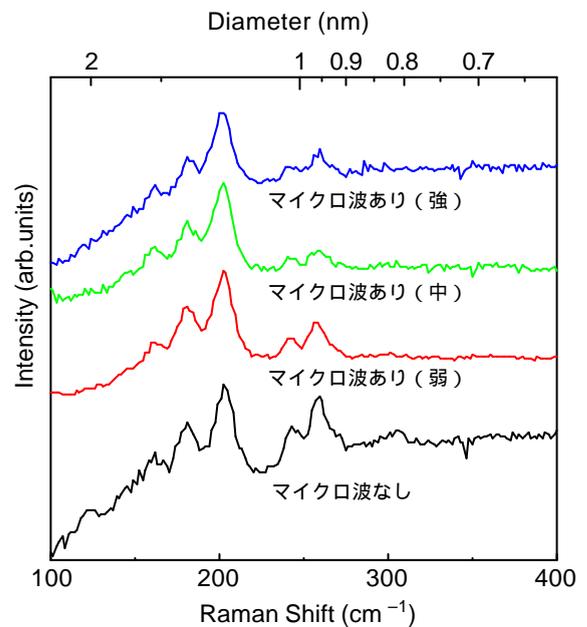


図 3.9 SWNT 生成時にマイクロ波が与える影響（850）

850 のときと同様に 750 ,800 においてもマイクロ波照射中で ACCVD 法により SWNT を生成させた.750 のラマンスペクトルを図 3.10 に,800 のラマンスペクトルを図 3.11 に示す.

850 のときと同様にマイクロ波照射中で生成した SWNT の方が  $250\text{cm}^{-1}$  付近にある金属性の SWNT のピークが極端に小さくなっていることが分かる.CVD 合成時にマイクロ波を照射することで金属性の SWNT の生成が阻害されると言えそうである.

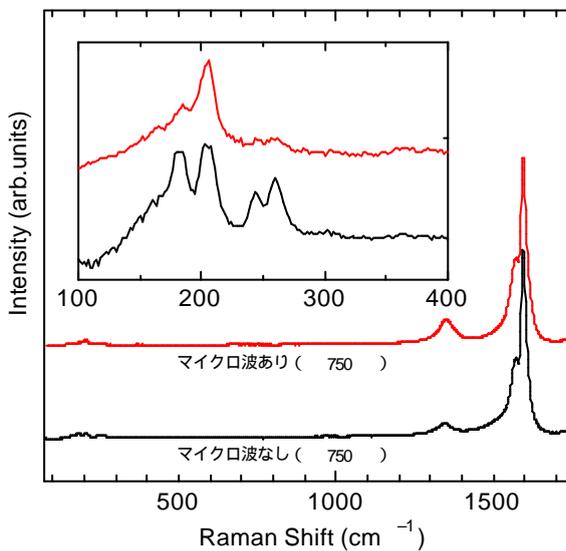


図 3.10 マイクロ波照射中で ACCVD 合成した SWNT のラマンスペクトル (488nm)

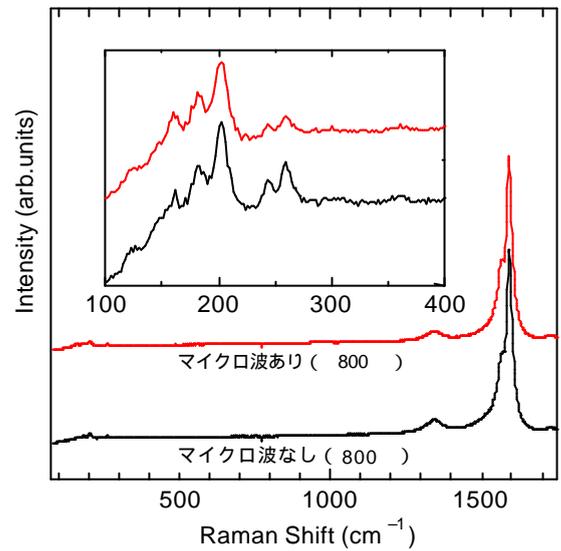


図 3.11 マイクロ波照射中で ACCVD 合成した SWNT のラマンスペクトル(488nm)

次に 750 ,800 ,850 においてマイクロ波照射中で ACCVD 合成した SWNT の赤レーザーのラマンスペクトルを図 3.12,図 3.13,図 3.14 に示す.

750 や 850 のときには  $190\text{ cm}^{-1}$  付近の金属性 SWNT のピークが下がっているのがわかるが,800 のときには顕著な差がみられなかった.これはマイクロ波の強度を調整するのが難しく,800 のときにはマイクロ波の強度が十分でなかったためであると思われる. $300\text{ cm}^{-1}$  付近の半導体性 SWNT は三つの温度とも強度が落ちており,細い SWNT はマイクロ波中では生成しにくいことがわかる.以上により SWNT の ACCVD 合成時にマイクロ波を照射させることで金属性 SWNT や細い SWNT の成長が阻害されるということが言える.

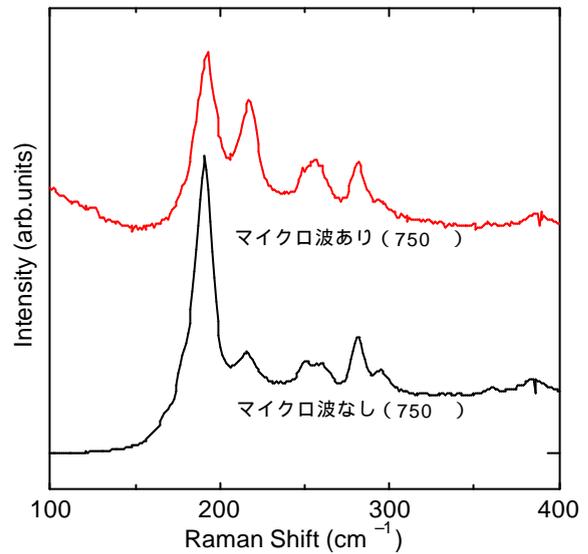


図 3.12 マイクロ波照射中で ACCVD 合成した SWNT のラマンスペクトル (633 nm)

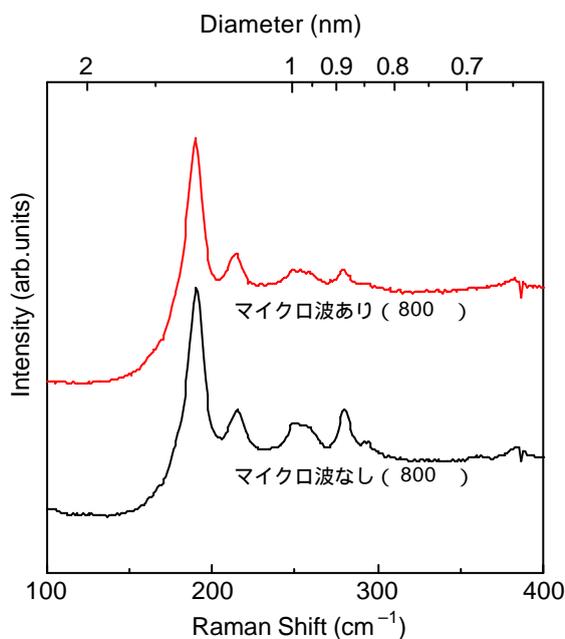


図 3.13 マイクロ波照射中で ACCVD 合成した SWNT のラマンスペクトル(633 nm)

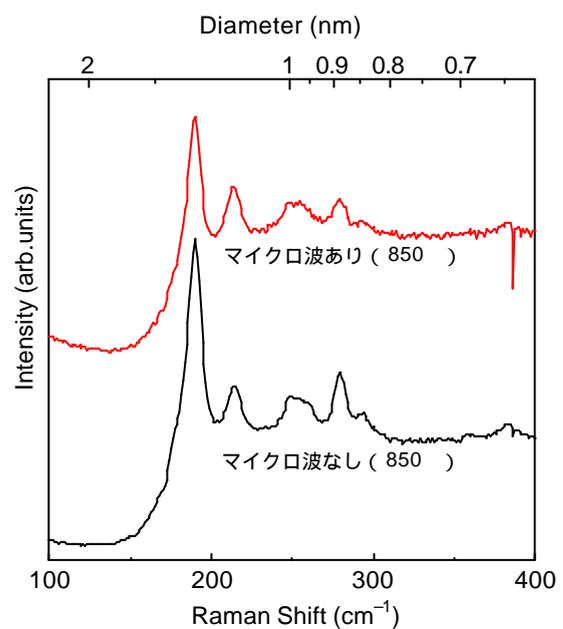


図 3.14 マイクロ波照射中で ACCVD 合成した SWNT のラマンスペクトル (633 nm)

### 3.4.2 触媒の濃さによる SWNT 生成の違い

SWNT の CVD 合成の触媒として鉄とコバルトをそれぞれ 0.25 wwt% 含んだゼオライトをシリコンウェハ上に担持させたが、滴下により担持させたため、触媒の濃さにむらが出てしまった。今まで議論してきたのは触媒が濃く、SWNT が生えやすい部分の場合である。

触媒が薄いところでは濃いところに比べ、SWNT の生成量が少なくラマンスペクトルの強度が小さい。図 3.15 に触媒の濃さの違いによる RBM (レーザー波長 633nm) の違いを示す。図 3.15 は 800 でマイクロ波照射なしの ACCVD 合成における SWNT のラマンスペクトルである。触媒が薄いところでは  $220\text{ cm}^{-1}$  付近と  $250\text{ cm}^{-1}$  付近にあるピークの強度が弱くなっている。特に、 $220\text{ cm}^{-1}$  付近のピークは完全に無くなっている。

また、図 3.16 に 850 でマイクロ波照射中で CVD 合成した SWNT の触媒が薄いところと濃いところのラマンスペクトル (633nm) を示す。こちらも触媒が薄いところではやはり  $220\text{ cm}^{-1}$  付近と  $250\text{ cm}^{-1}$  付近にあるピークの強度が弱くなっている。

赤レーザー (633nm) の  $220\text{ cm}^{-1}$  付近にあるピークは SWNT がバンドルになることによって現れるピークであると予想されており、おそらく触媒が薄い場合、バンドルを形成しにくく、 $220\text{ cm}^{-1}$  付近のピークが出なかったと考えられる。触媒の量をコントロールすることで、バンドルを形成しにくい条件でマイクロ波を照射しながら CVD 合成することにより、半導体性と金属性の SWNT をより選択的に生成することができる可能性がある。

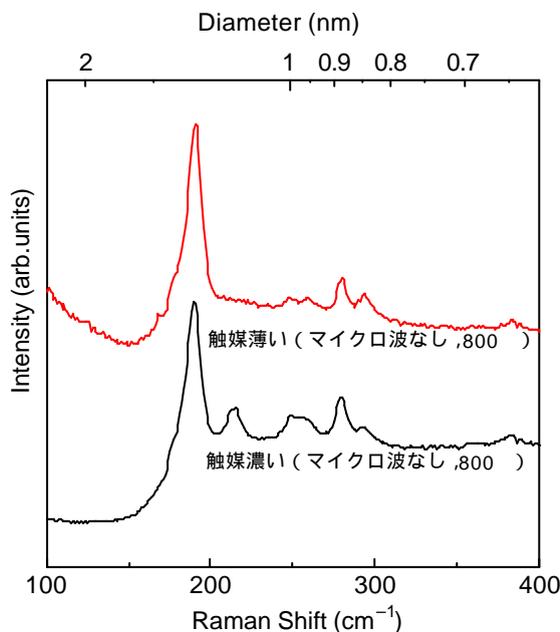


図 3.15 触媒が濃いところと薄いところの赤レーザー (633nm) のラマンスペクトル (800 , マイクロ波なし)

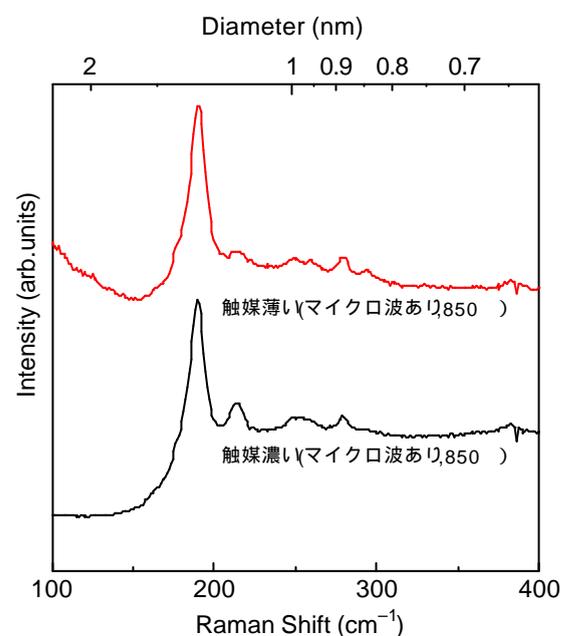


図 3.16 触媒が濃いところと薄いところの赤レーザー (633 nm) のラマンスペクトル (850 , マイクロ波照射)

図 3.17 にマイクロ波を照射しながら 800 °C で CVD 合成した SWNT の触媒が濃いところと薄いところのラマンスペクトル (レーザー波長 488nm) を示す。触媒が薄いところに生成した SWNT の RBM は 200  $\text{cm}^{-1}$  付近のピークと 160  $\text{cm}^{-1}$  付近の強度が弱くなった。この二つのピークもバンドルを形成することで現れてくるピークであると予想されている。250  $\text{cm}^{-1}$  付近の金属性の SWNT のピークは、触媒が薄いほうが強度は弱い。触媒が薄いところではバンドルになりにくい条件で SWNT が生成するため、マイクロ波によってより大きな影響を受け、金属性の SWNT の成長が妨げられたと考えられる。

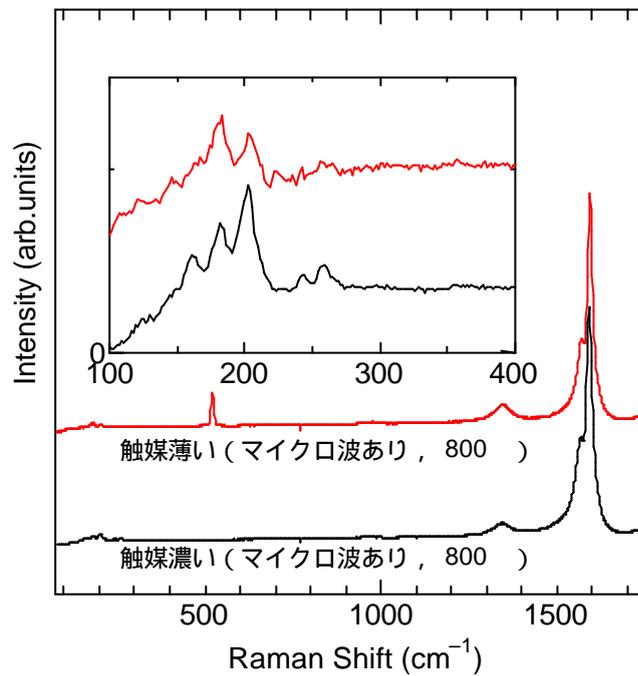


図 3.17 触媒が濃いところと薄いところの青レーザー (488nm) のラマンスペクトル (800 °C, マイクロ波照射)

## 第四章 結論

## 4.1 結論

既存の SWNT として Hipco を用いることにし,HiPco にマイクロ波を照射させる実験を行った.SWNT に高温中(700 )でマイクロ波を与えることで,半導体性の SWNT に比べて金属性の SWNT の方が,また,太い SWNT に比べて細い SWNT の方が選択的に消滅することが明らかになった.

次にマイクロ波照射中で SWNT のアルコール触媒 CVD 合成を行った.CVD 合成時にマイクロ波が照射されることで,金属性の SWNT や細い SWNT は生成しにくいことが明らかになった.CVD 合成時にさらに強いマイクロ波を照射することで,より選択的に SWNT を合成できる可能性がある.

## 謝辞

丸山研究室に来てから早一年となってしまいましたが,入ってきた五月には単層カーボンナノチューブのことなど何も知らなかった僕も,たくさんの人の助けにより,どうにか卒論を書くまでに成長しました.丸山先生,庄司先生には適切なご指導と共に温かい励ましの言葉をいただき大変感謝しています.千足さんには単層カーボンナノチューブの基礎から装置の使い方まで何から何まで教えていただき,本当にありがとうございました.卒論締め切りの日までずっと心配をかけ続けたことと思いますが,見捨てずに最後の最後まで面倒を見てくれたことを心から感謝しています.また,これからも迷惑や心配をかけ続けるかもしれませんが,後に二年間よろしくお願いします.村上さんにはナノチューブのことなどいろいろなことを教えてもらいました.どんな質問をしても丁寧に教えていただき本当にありがとうございます.枝村さんには実験装置使い方など,いろいろなことを教えてもらいました.ありがとうございます.小川さんには卒論提出前にはつきっきりでパソコンのことで助けてもらいました.ぎりぎり間に合ったのも小川さんの助けがあったからです.本当にありがとうございました.宮内さん,丹下さんには同じ部屋の頼りになる先輩として一年間何かといろいろなことで助けてもらいました.ありがとうございました.井上さん,渋谷さん,エリックさん,谷口さん,五十嵐,吉永さんにはパソコンのことなどいろいろなことで助けてもらい,ありがとうございました.また井上満さん,渡辺さんにも大変お世話になりました.感謝してます.そして庄司研究室の方々にもいろいろとお世話になりました.ありがとうございます.最後に,四年生のみんな,一年間どうもありがとう.これからもよろしく.

## 参考文献

- [1] 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.
- [2] Endo M, "Pyrolytic carbon nanotubes from vapor-grown carbon fibers", Carbon 33 (1995) 873-881.
- [3] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [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] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988.
- [12] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Trigonal Warping effect of carbon nanotubes", Physics Reviews B 61 (2000) 2981-2990.
- [13] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synthetic Metals (1999) 2555-2558.
- [14] 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.
- [15] 日本表面科学会編, "表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡", 丸善株式会社 1999.

以上

1 - 37 ページ 完

卒業論文

平成 16 年 2 月 6 日 提出

20170 佐藤 豪史