# <u>卒業論文</u>

# 垂直配向単層カーボンナ/チューブ膜の CVD 合成

# <u>通し番号 1-46 ページ完</u>

# <u>平成 17 年 2 月 4 日提出</u>

# 指導教員 丸山 茂夫教授

30226 三宅 一城

# 第一章 序論

73 MIN		
1.1	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(SWNT)の構造 6	5
1.3	単層カーボンナノチューブの特性 7	1
1.4	単層カーボンナノチューブの応用 9	)
1.5	単層カーボンナノチューブの生成方法	)
	1.5.1     アーク放電法     9	)
	1.5.2     レーザーオープン法     1	0
	1.5.3 触媒担持化学気相蒸着(CCVD: Catalyst-supported CVD)法 1	1
1.6	研究の背景と目的 1	2

# **第二章 実験** 2.1 C

2.1	CCVD 法	aによる SWNT の合成	14
	2.1.1	触媒溶液の調製とディップ・コートティング法による触媒担持	14
	2.1.2	CCVD 法	15
	2.1.3	実験装置	16
	2.1.4	実験手順	17
2.2	吸光度測	l定による SWNT 膜成長のリアルタイム測定	18
	2.2.1	原理	18
	2.2.2	実験装置	19
2.3	ラマン分	光法	20
	2.3.1	原理	20
	2.3.2	SWNT のラマン散乱	22

2.3.3	実験方法	24
2.3.4	実験装置	25
吸光分光	光法	26

# 2.4 吸光分光法

	2.4.1	原理	26
	2.4.2	吸光度(absorbance)	26
	2.4.3	測定装置	27
2.5	走查型電	『子顕微鏡(SEM)による観察	28
	2.5.1	原理	28

2.5.2 実験方法 29

# 第三章 結果と考察

3.1	SWNT 膜成長の CVD 装置内の位置による変化	31
3.2	SWNT 膜の燃焼	32
3.3	垂直配向 SWNT 膜の成長曲線	33
3.4	SWNT 生成反応の温度依存性	34
3.5	SWNT 生成反応のアレニウスプロット	38
3.6	SWNT 生成反応の圧力依存性	40

# 第四章 結論

4.1	結論	43
4.2	今後の課題	43

# <u>謝辞</u>

参考文献

# 第一章 序論

# 1.1 カーボンナノチューブ

炭素は変幻自在な構造・形態をみせる.炭素の同素体としてグラファイト(黒鉛)とダイヤモン ドが存在することは良く知られていた.炭素原子が sp<sup>2</sup> 混成軌道で結合し 2 次元平面構造をとれ ば,柔らかく剥離しやすいグラファイトになり,sp<sup>3</sup> 混成軌道で結合し 3 次元立体構造をとれば 最も硬いダイヤモンドとなる.1985年,炭素の第三の同素体としてサッカーボール型分子 C60 が発見された.そして 1991年に,このフラーレンの研究の過程で多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled carbon nano tubes, MWNT)が発見された [1].その2年後,1993年には単層カーボン ナノチューブ (Single-Walled carbon nano tubes,以下 SWNT)が発見され [2],これを機にカーボン ナノチューブの研究は急速に進んだ.カーボンナノチューブはグラフェンシートが巻かれたよう な構造であるため,グラファイトと同じ sp<sup>2</sup> 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ドも,弱いファンデルワールス力によ る結合も存在しない.そのため,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.Fig.1.1a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. 1.1b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.単層カー ボンナノチューブは直径約 0.4~3nm,多層カーボンナノチューブは直径数 nm~数 100 nm であ り,長さはともに数 μm 以上の物質である.



Fig. 1.1 単層・多層カーボンのチューブ

# 1.2 単層カーボンナノチューブ (SWNT)の構造

SWNT はグラフェンシートを筒状にくるりと巻いた構造をしているが,その太さや巻き方は様々なものがあり,その構造をカイラルベクトル (n, m)というものを用いて表示する.n と m は整数であり,この 2 つの数を指定することで全てのグラフェンシートの巻き方を指定することが出来る.グラフェンシートの炭素原子の 6 員環構造を Fig. 1.2 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くるりと巻くとすると,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,  $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n,m)$  (1.1)

と表現できる.

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

この時得られた単層カーボンナノチューブの巻き方 (カイラリティ)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*<sub>t</sub>,カイラル角 ,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) T はそれぞれ,

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

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

$$\mathbf{T} = \frac{\left(2m + n)\mathbf{a}_{1}^{2} - (2n + m)\mathbf{a}_{2}\right)}{d_{R}}$$
(1.4)



Fig.1.2 SWNT (10,5) 6員環構造の展開図

$$\left|\mathbf{T}\right| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \left|\mathbf{C}_h\right| \tag{1.5}$$

但し, $d_R$ はnとmの最大公約数dを用いて

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

と,表現される.また,カイラルベクトル $C_h$ と格子ベクトル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  $|C_h \times T|$ 

$$2N = 2\frac{|\mathbf{C}_h \times \mathbf{I}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} \tag{1.7}$$

となる.

カイラリティが (n, 0) (θ = 0 °)の時ジグザグ型 (zigzag), (n, n)(θ = 30 °)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. 1.3 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.

# 1.3 単層カーボンナノチューブの特性

SWNT は直径が 1nm 程度,長さが数 1µm 程度と非常に細長くそして小さい.このサイズは従 来の炭素繊維よりも相当に細く,究極の炭素繊維であるとも考えられる.ナノチューブはグラフ ァイトと同じ sp<sup>2</sup> 混成軌道の骨格を持つ.炭素原子の sp<sup>2</sup> 結合は化学結合の中で最も強く,ナノ チューブの引っ張り強度は高いと考えられる.

また,その幾何構造により炭素繊維や MWNT にはない,SWNT ならではの特異な性質を持つ ことから,SWNT は現在非常に多くの応用が期待されている.例えば,その構造的特徴に加えて グラフェンシートの巻き方 (カイラリティ)によって電気的性質が変化し金属もしくは半導体となる.

ここで,SWNTの電気的性質について詳しく説明する.SWNT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 [3]と,グラファイトが周期構造を持つことからブロホの定理を用いる.SWNT



Fig. 1.3 3 つのカイラリティの SWNT . (a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and (c) chiral (10, 5)

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2 $P_Z$ 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[3].

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 $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ は

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

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{\left|f(\mathbf{k})\right|^2} = \sqrt{\left|\exp\left(ik_x a/\sqrt{3}\right) + 2\exp\left(-ik_x a/2\sqrt{3}\right)\cos\left(k_y a/2\right)\right|^2}$$
(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 SWNT 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じ取りうる  $\mathbf{k}(k_x, k_y)$ に制限がつく.SWNT のエネルギー分散関係  $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k})$ は,

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}\left(\mathbf{k}\left(k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu\mathbf{K}_{1}\right) \not \boxminus \mathcal{I}_{1} \quad (-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \mathcal{D} \supset \mu = 1, \dots N\right)$$
(1.10)

但し, **b**<sub>1</sub>と**b**<sub>2</sub>は

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

で、定義される逆格子ベクトルであり、 $K_1 \ge K_2$ は

 $\mathbf{K}_{1} = \{(2n+m)\mathbf{b}_{1} + (2m+n)\mathbf{b}_{2}\} / Nd_{R} \not \boxtimes \mathbf{U} \mathbf{K}_{2} = (m\mathbf{b}_{1} - n\mathbf{b}_{2}) / N$ 

と表現される (Fig. 1.4). この結果得られる,SWNT の電子状態密度 (Density of State, DOS)には ヴァン ホーブ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. 1.5 にカイラ リティ (10,0)の SWNT の電子状態密度を示す.SWNT 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.



Fig. 1.5 SWNT (10,0)の電子状態密度

# 1.4 単層カーボンナノチューブの応用

SWNT は直径が 1 nm 程度,長さは数 µmと非常に細長い形状をしており,かつ化学的には非 常に不活性である上に機械的な強度も高い.このような性質を活かして,ナノチューブは走査電 子顕微鏡の探針としてや,電界放出源として既に実用化されている.また,軽量で機械的強度も 高く,耐熱性も高いので各種の複合材料として利用することもできると考えられる.また, SWNT はすべての原子が表面上に存在するため表面積が大きい.よって様々な物質の吸着剤とし ての応用も期待できる.

SWNT はカイラリティによって電気的性質が変化し,金属にも半導体にもなりうる.将来,カ イラリティを制御して SWNT を生成することができるようになれば,半導体 SWNT と,金属 SWNT を組み合わせることによってトランジスタやダイオード等の各種電気素子としての利用も できるようになると期待されている.

# 1.5 単層カーボンナノチューブの生成方法

#### 1.5.1 アーク放電法

アーク放電 (arc discharge)法はフラーレンの生成法としても知られている [4]. Fig. 1.6 にアーク 放電法で用いられる装置の一例を示す.アーク放電法では容器内を 10~100 Torr 程度の He, Ar などの希ガスで満たし,グラファイト電極を 1~2 mm 程度の間隔を保ちながらアーク放電を行 う.He などの希ガス(バッファーガス)が存在しない真空中で放電してもチューブは生成しない. 直流電流で放電を行った場合,陰極のグラファイトのみが蒸発し,交流電流を用いた場合では陽 極,陰極両方とものグラファイトが蒸発する.直流を用いたほうが,生成量が多いので通常は直



Fig. 1.6 アーク放電装置

流が用いられる.

フラーレンや多層カーボンナノチューブを生成するには純グラファイトの電極が用いられるが, 単層カーボンナノチューブを生成するには鉄 (Fe),コバルト (Co),ニッケル (Ni)等の金属触媒の 微粒子を物質量比で数%含有するグラファイト電極を用いなければならない.

昇華したグラファイトの約半分は気相中で凝結しチャンバーの内壁に付着してススとなり,残 りは陰極先端に硬い堆積物を形成する.

フラーレンやカーボンナノチューブはチャンバー内壁のススや,陰極に形成された堆積物の中 に存在する.特に,SWNT はチャンバー内壁のクモの巣状のススに含まれ,MWNT は陰極先端 の堆積物の中心部に含まれる.

アーク放電法による SWNT の合成は, 収率は CVD 法 (1.5.3 参照)には劣るものの結晶性に優れ ており,非常に高品質の SWNT を得ることができる.また触媒金属を選ぶことによって直径分 布を変化させることも可能である.

#### 1.5.2 レーザーオープン法

1996 年, Smally らはレーザー蒸発によりグラファイトを昇華させ, SWNT を効率よく合成す る方法を考案した [5].レーザー・オープン法に用いられる装置を Fig. 1.7 に示す.この方法では, 約 1200C にした Ar ガスの流れの中で金属触媒を混合したグラファイトを可視パルス・レーザ ー光 (通常は Nd: YAG レーザーの 3 倍波 532 nm)によって昇華する.Ar ガスは電気炉の中に置か れた石英管にゆっくりと流し,金属触媒を混合したグラファイト試料をこの石英管の中央に置く. Ar ガスの上流側からグラファイト試料にレーザー光を照射し試料を蒸発させると,石英管の出 口付近に置かれた冷却トラップの表面にクモの巣状のススが付着する.このススに SWNT が含



Fig. 1.7 レーザー・オーブン法実験装置

まれている.

この方法ではフローガス (通常 Ar ガス)を加熱しないと SWNT はまったく生成しない.フロー ガスを 1000~1200C に加熱すると収率が飛躍的に大きくなる.レーザー・オーブン法はアーク 放電法に比べ収率が高い.レーザー・オーブン法では 50%を超える収率を容易に得ることができ る.また,レーザー・オーブン法には,生成される SWNT の直径分布が狭いことや.Ar ガスの 流速や,電気炉の温度,触媒金属の種類などの条件を変えて実験が行えることなどの特徴がある.

レーザー・オーブン法は少量の高品質な SWNT を得たり, SWNT の生成メカニズムを知るの に有用な方法である.しかし,レーザー・オーブン法はレーザーを使用するため装置のスケール アップは非常に困難である.

#### 1.5.3 触媒担持化学気相蒸着 (CCVD: Catalyst-supported CVD)法

アーク放電法やレーザー・オーブン法がカーボンナノチューブの合成法として開発されてから 後に,カーボンナノチューブの合成をさらに大量に,効率よく行うために化学気相蒸着 (CVD: chemical vapor deposition)法 が開発された. CVD 法では原料ガスに一酸化炭素,メタン,アセチ レン,アルコールなどが用いられる.また,他の合成法と同じように SWNT を合成するには金 属触媒が不可欠である.原料ガスを分解するためには加熱,加圧や,プラズマを利用するものな ど様々なタイプのものがある.金属触媒に関しては,気相中に金属触媒を浮遊させて原料ガスと 反応させたり,基板などの上に金属触媒を担持し,そこで原料ガスと反応させたりするなどの方 法がある.

ここでは特に,触媒を基板上に担持させる触媒担持化学気相蒸着 (CCVD)法について説明する. CCVD 実験装置の全体図を Fig. 1.8 に示す. CCVD 法では触媒を Si などの基板上に担持したり,



#### Fig.1.8 CCVD 装置全体図

ゼオライトのような粉末のサポート材に担持したりする.この方法の優れた点は,金属触媒が基 板やサポート材上に残ったままであるという点にある.このため,生成した SWNT の側面や先 端にほとんど金属触媒が残存しない.また,基板上で触媒を担持する位置をコントロールするこ とにより SWNT の生成するポイントをコントロールすることも可能である.また,大量合成に 向けてスケールアップすることも比較的容易であると考えられる.

しかし,生成された SWNT 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 MWNT やアモルファスカーボンなども SWNT とともに存在する場合が多い.

## 1.6 研究の背景と目的

これまで,SWNT 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 SWNT を用いたナノデバイスや大量合成法の開発といった SWNT 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 SWNT の直径やカイラリティの制御,生成する位置 の制御,成長する向きの制御といった高度な制御技術が求められている.また,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 SWNT 生成法として CCVD 法 が注目を集め盛んに研究が行われている.

そして,炭素源にアルコールを用いて SWNT を CCVD 法により合成することにより,高効率 でかつ垂直に配向した SWNT 膜を形成することが可能であることが分かった [6].

しかし,炭素源にアルコールを用いた場合,非常に高品質な垂直配向 SWNT 膜を得られるものの,膜厚がある程度の厚さ (5 μm程度)に達すると成長が止まり,反応時間に関わらずそれ以上 厚い膜を生成することが困難である.

そこで,本研究では CVD 装置内のサンプルにレーザー光 (Ar レーザー: 488 nm)を照射しその 透過光の強度を測定することで,SWNT 膜の成長を *in situ* 測定し,その成長メカニズム及び膜成 長の失速メカニズムを解明することを目的とする.

# 第二章 実験

### 2.1 CCVD 法による SWNT の合成

本研究では,炭素源ガスとしてエタノールを用いる.基板は石英ガラス,触媒としてモリブデン(Mo)とコバルト(Co)の2種類の金属を用いる.金属触媒の基板への担持方法はスパッタリング,蒸着,スピンコートなどの方法があるが,この実験ではディップ・コーティング(Dip coating)法[7]を用いた.ディップ・コーティング法では,基板上にアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)やゼオライトを必要とせず,SWNTを基板に直接合成することができるという利点がある.

## 2.1.1 触媒溶液の調製とディップ・コーティング法による触媒担持

触媒溶液は Mo と Co を金属重量比でエタノール (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH)に対して 0.01%の割合で溶かした ものを用いる.実験に用いた器具,薬品等を下表 2.1 に,ディップ・コーティング法の模式図を Fig. 2.1 に示す.手順は以下のとおり.

・50ml ビーカーにエタノールを 40 g とる.

- ・エタノールに対し金属換算で 0.01 wt%の触媒金属の酢酸塩を電子天秤で計量する.
- ・触媒金属の酢酸塩をエタノールに加え,90分間バスソニケーターで撹拌する.
- ・石英基板を電気炉によって空気中で5分間,500 に加熱し,基板に付着したゴミを焼く.
- ・触媒金属の溶液に10分間つける.
- ・基板を溶液から4 cm/minの割合で引き上げる.
- ・基板を電気炉中400 で5分間加熱し,酢酸を飛ばし,触媒金属を基板上に固定する.

触媒溶液は Co と Mo をそれぞれの別の溶液にする.ディップと 400 で加熱する工程をそれぞ れの溶液に対して行う.

pt = - = p		
製品名	形式	製造元
酢酸モリブデン()ダイマー	$Mo(C_2H_3O_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト()四水和物	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬工業
エタノール(95.5%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	和光純薬工業
50m1ビーカー	46×61 (mm)	SIBATA
電子天秤	GR-202	エー・アンド・デイ
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
合成石英基板(光学研磨)	25×25×0.5(mm)	フジトク
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
温度コントローラ	AMF-C	アサヒ理化製作所

#### 表 2.1 実験器具, 薬品一覧



#### 2.1.2 CCVD法

前述のとおり, CVD 法の炭素源としては, エタンやエチレンなどの炭化水素, 一酸化炭素 (CO)等が良く用いられている.しかし,炭化水素を炭素源に用いた場合 800 ~1200 に達す る反応温度では炭化水素が熱により自己分解し, アモルファスカーボンが生成してしまう.また, 非常に毒性の強い一酸化炭素を炭素源に使用するには,安全確保のために大掛かりな装置が必要 になるなど,難点が多い.

そこで,本研究室ではエタノールを炭素源に CCVD 法による SWNT 膜の生成に取り組んできた.エタノールは常温で液体であり扱いやすく,比較的安全性も高いうえに,炭化水素と似た構造を持ち,一酸化炭素と同じ有酸素分子であるので CVD 法による SWNT の合成に適していると考えた.そこで本研究においても炭素源ガスとしてエタノールを用いることにした.

実験の概要は,触媒を担持した石英基板を管状電気炉内に設置した石英管内に置き,水素(H<sub>2</sub>) 雰囲気中で反応温度まで昇温し,その後にエタノールを導入し基板上に担持してある触媒と反応 させ SWNT を合成する.反応時間は5分~30分(300~1800 s)程度である.

#### 2.1.3 実験装置

本研究に用いた実験装置の全体図を Fig. 2.2 に示す.昇温中に石英管内に導入する水素ガスは, 水素 3% (Balance gas: Ar)を用いる.流量はマスフローコントローラによって制御する.ピラニー ゲージは主に真空度や装置のリークを調べるために使用し,ガスラインに取り付けた圧力ゲージ はエタノール圧を測定するのに使用する.管状電気炉は長さが約 60 cm あり,中央付近に *in situ* 測定のためのレーザー光を通す穴が設けられている.レーザーは Ar レーザー: 波長 488 nm を 用いる.基板はレーザー光があたるように電気炉中央付近に置く.エタノールはガラス製の丸底 フラスコ内から気化し,CVD 装置内へと流れていく.装置に使用した主な部品を下表 2.2 に示す.

製品名	形式	製造元
セラミック電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱電対	TYPE K CLASS 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調節計	KP1130B000	CHINO
サイリスタレギュレータ	JB-2020	CHINO
合成石英管	φ30(外径)×1000 (mm)	東芝セラミクス
丸底フラスコ	500 m l	SIBATA
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	テックジャム
アナログピラニ真空計	GP-1S	ULVAC
ピラニ測定子	WP-01	ULVAC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321 (CE仕様)	ULVAC
フォアライントップ (粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
マスフローコントローラ	SEC-E40	STEC
制御ユニット	PAC-D2	STEC
エタノール (99.5%)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	和光純薬工業
Ar H <sub>2</sub> 標準ガス	H <sub>2</sub> 3% (balance Ar)	高千穂化学工業

表	2.2	実験装置部品及び薬品-	-覧
---	-----	-------------	----



Fig. 2.2 CVD 装置全体図

#### 2.1.4 手順

・ 基板のセット

石英管内に触媒を担持した基板を挿入する.この際, in situ 測定用のレーザー光が基板に当たるように注意する.

石英管内の排気
 CVD 装置内を真空引きする.急激な流れを作らないために真空ポンプにバイパスしてある小
 流量調節用ニードルバルブをはじめに開ける.CVD 装置内が概ね 10 kPa 程度の圧力になっ
 たら大バルブを開き石英管内を十分排気する.

- ・ 装置のリーク量の測定
   装置のリークを定量的に測定するため,装置内の圧力がピラニ真空計において 2 Pa~5 Pa まで変化するのに要する時間を測定する.
- ・ 昇温

基板の取り出し

Ar H<sub>2</sub>標準ガスを 300 sccm 流し,装置内の圧力が 40 kPa になるようにニードルバルブで調節 し,(反応温度 - 30) までを 25 分間,最後の 30 を 5 分間,合計 30 分間かけて昇温する.

 SWNT 合成反応
 CVD 装置内の温度が反応温度に達したら Ar H<sub>2</sub>標準ガスを止め,大バルブを開けて装置内を 真空にする.石英管内が十分排気された後に原料ガスのエタノールを石英管内に導入し, SWNT 生成反応を起こす.同時に *in situ* 測定用の Ar レーザーの透過光強度を測定する.反応 時間は概ね 5 分~30 分程度.

反応が終わればエタノール蒸気を止め,電気炉の加熱を終了する.Ar H<sub>2</sub>標準ガスを 100 sccm 流しながら装置を冷却し十分温度が下がった後に基板を取り出す.

## 2.2 吸光度測定による SWNT 膜成長のリアルタイム測定

#### 2.2.1 原理

吸光度 A は,吸収モル断面積(モル吸収係数)ε[m<sup>2</sup>/mol],吸収種のモル濃度[J][mol/m<sup>3</sup>],試 料厚さ / [m]を用いると次のように表される.(ランベルト=ベールの法則[8])

 $A = \varepsilon \cdot [J] \cdot l \tag{2.1}$ 

SWNT 膜のモル濃度が膜厚方向に一定とすれば,SWNTの単位面積あたりの析出量を M [mol/m<sup>2</sup>], 単位膜厚あたりの吸光度を sとすれば,次のような関係が成り立つ.

$$A = \varepsilon M = sl \tag{2.2}$$

つまり,

$$M = \frac{A}{\varepsilon} , \, \text{stud} \, l = \frac{A}{s} \tag{2.3}$$

sの値は, SWNTの配向の仕方によって変化する.垂直に配向するか否かは,膜厚に大きく影響 される.つまり,反応時間とともに変化する.反応時間,膜厚によって SWNT 膜の単位膜厚あ たりの吸光度が変化する様子を Fig. 2.3 に示す.

垂直配向 SWNT 膜の単位膜厚あたりの吸光度は膜がある程度成長すれば 488 nm において 1.5×10<sup>5</sup> [m<sup>-1</sup>]で一定となり, SWNT 膜のモル濃度[J]は約 3.3×10<sup>3</sup> [mol/m<sup>3</sup>]程度の大きさになる.つ まり,反応中にレーザーの透過光強度をリアルタイムに計測することで CVD 装置内での膜の成 長を知ることができる.



Fig. 2.3. 反応時間と 488 nm, 633 nm での吸光度と SEM 観察による SWNT 膜の厚さ

## 2.2.2 実験装置

電気炉にレーザーを通す穴を開け, Ar レーザーを入射し, ディテクターによって透過光強度 を測定し, PC に入力しデータを記録する.

装置の概観を Fig. 2.4 に示す.

表 2.3 in situ 測定装置部品一覧

部品名	形式	製造元
Ar レーザー発振器	2114-30 SLUW	Uniphase
レーザーディテクタ	LM-2 VIS	COHERENT



#### 2.3 ラマン分光法

#### 2.3.1 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があり,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[9-11].

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のようになる.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

 $\mu = \alpha E \tag{2.4}$ 

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

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t \tag{2.5}$$

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

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{2.6}$$

と表される.よって双極子モーメントは

$$\mu = \left[\alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t\right] E^\circ \cos 2\pi v_0 t \tag{2.7}$$

$$= \alpha_{\theta} E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t + \frac{1}{2} (\Delta \alpha) E^{\circ} [\cos 2\pi (v_0 + v_k) t + \cos 2\pi (v_0 - v_k) t]$$
(2.8)

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 $\nu_0 \pm \nu_R$ 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 $\nu_0$ )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( $\nu_0 + \nu_R$ ),第三項はストークス散乱( $\nu_0 - \nu_R$ )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(cm<sup>-1</sup>) 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 wを用いて

$$S = K(v_0 - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$$
(2.9)

- K: 比例定数
- v<sub>0</sub>: 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, $v_{ab}$ 及び $\alpha$ は,

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{2.10}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(2.11)

- *E*<sub>0</sub>: 励起光入射前の分子のエネルギー準位
- *E*<sub>1</sub>: 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
- $f_{ii}$ : エネルギー準位  $E_i \ge E_i$ 間の電子遷移の振動子強度
- *v<sub>eii</sub>*: エネルギー準位 *E<sub>i</sub>*と *E<sub>i</sub>*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,αの分母が0に近づき,α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<sup>6</sup>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 $S_p$  cm<sup>-1</sup>は分光器の線分散  $d_{\tilde{v}}$  cm<sup>-1</sup>mm<sup>-1</sup>で

$$S_p = d_{\widetilde{\nu}} S_m \tag{2.12}$$

と表現できる.更に線分散は,スペクトル中心波数 $\tilde{\nu}$  cm<sup>-1</sup>と分光器の波長線分散 $d_{\lambda}$  nm mm<sup>-1</sup>で,  $d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7}$  (2.13)

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 fmm,回折格子の刻線数 Nmm<sup>-1</sup>,回折光次数 m で,

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \tag{2.14}$$

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 $S_n$  cm<sup>-1</sup>を分解能の目安とする.

#### 2.3.2 SWNT 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. 2.5 に示す.ラマン活性な振動モードは既約表現で A<sub>1g</sub>, E<sub>1g</sub>及び E<sub>2g</sub>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ンスペクトルの特徴は,1590 cm<sup>-1</sup>付近の G-band と呼ばれる A<sub>1g</sub>, E<sub>1g</sub>及び E<sub>2g</sub>振動成分が混合したピーク,150~300 cm<sup>-1</sup>程度の領域に現れる Radial Breathing

Mode(RBM)と呼ばれる A<sub>1g</sub>振動成分のピーク 及び 1350 cm<sup>-1</sup>付近に現れる D-band の 3 つで ある.

1590 cm<sup>-1</sup>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.Gband の低周波数側に位置する約 1560cm<sup>-1</sup>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によるピ ークである.1590 cm<sup>-1</sup>付近の最も高いピーク と約 1560 cm<sup>-1</sup>付近にピークを確認できる場合



Fig. 2.5 エタノールから生成した SWNT の ラマンスペクトル

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 cm<sup>-1</sup>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 cm<sup>-1</sup>と直径 *d* nm の関係式,

 $w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm})$  (2.15)

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[11-13]. 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. 2.6 であり, Kataura 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[14].参考として本研究室で主 に用いられている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 cm<sup>-1</sup>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.

#### 2.3.3 実験方法

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 cm<sup>-1</sup>~1800 cm<sup>-1</sup>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. 2.7 及び 2.8)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. 2.8 Raman scattering of sulfur.

#### 2.3.4 実験装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.9,表 2.4 に示す.Ar 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.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 µm 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.

部品名	形式	製造元
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS
中間鏡筒	U-OPA	OLYMPUS
偏光用アナライザー	U-AN360P	OLYMPUS
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS
Helium-Neon laser	1144P	CJDS Uniphase
バンドパスフィルター	D448/3	Chroma Technology
Holographic Supernotch Plus Filter	HSPF-488.0-1.0/	Kaiser Optical Systems
	-632.8-1.0/514.5-1.0	
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology

表 2.4 マイクロラマン装置部品一覧



Fig. 2.9 マイクロラマン装置図

#### 2.4 吸光分光法

#### 2.4.1 原理

原子や分子はそれぞれの構造に応じた電子のエネルギー準位構造をもっている.固体はたくさ んの原子が集まって出来ているが,特に結晶の場合には原子が規則正しく配置する.その結果, それぞれの原子のエネルギー準位に加えて周期的に配置しているという事情からバンド状に幅を 持ったエネルギー準位の価電子帯,エネルギーバンドを生じる.それらのエネルギー準位構造は 原子,分子,結晶の種類ごとにはっきりと決まっていて,原子や分子,結晶が光を吸収するのは それぞれのエネルギーの状態が変化することに起因している.すなわち,ある2つのエネルギー 状態間のエネルギーをに光のエネルギーが一致したとき,物質の状態はその光の吸収してある状 態から次の状態に遷移する.これが光の吸収の基本的な仕組みである.従って,特定の波長の光 を物質が吸収,放出することから,ある物質はその物質に固有の色や吸収スペクトルを持つこと になる.更に,上記の理由に加えて,物質固有のスペクトルを決めるもう一つの要因がある.実 際には電子はエネルギー準位間ならどこからどこへでも遷移できるわけではなく,特定の規則を 満たす準位間にのみ遷移が起こる.この規則のことを遷移則と呼ぶ.これらをまとめると,構造 と電子配置でエネルギー準位が決まり,遷移則がエネルギー準位間の可能な遷移を決め,スペク トルが決まる,ということになる.これらの仕組みにより物質が固有の光吸収スペクトルを持つ ことから物質に関する情報を得るのが光吸収分光法である.

#### 2.4.2 吸光度(absorbance)

光吸収分光における定量分析は,ランベルト=ベール(Lambert=Beer)の法則を基礎として行われる[8].ランベルト=ベールの法則によれば,濃度 C(mol / *l*),厚さb(cm)の均一な吸収層を単 色光が通過するとき,入射光の強度 *I*<sub>0</sub>と透過光の強度 *I* の間には

$$A = -\log(I/I_0) = \varepsilon Cb$$

(2.16)

の関係がある  $I/I_0$ を透過率(transmittance), A を吸光度(absorbance)という . (mol<sup>-1</sup>/cm<sup>-1</sup>)は物質 に固有な定数でモル吸収係数(molar absorption coefficient)と呼ばれる . 光吸収スペクトルは , 通常 この吸光度 A を縦軸にとり , 入射光波長もしくは入射光のエネルギーを横軸にとってプロットさ れる . Fig.2.10 に本研究で用いる紫外,可視,近赤外吸収スペクトル測定用分光光度計の光学系を示す.光源からの光はダブルモノクロメータによって単色光に分光され,セクター鏡によって,一方は試料セルを他方はリファレンスセルを通過して検出器に入射する.2つのセルを透過した光の強度比が上記の *I* / *I*<sub>0</sub> であるからこれを計測しながらモノクロメータを走査して光の波長に対して検出器からの信号を記録し吸収スペクトルを得る.

ま 25	公米米度計
1X 4.J	刀儿儿又可

品名	形式	製造元
自記分光光度計	UV-3150	島津製作所



Fig.2.10 自記分光光度計装置図.

## 2.5 走査型電子顕微鏡 (SEM)による観察

#### 2.5.1 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[15].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. 2.11 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.

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.



#### 2.5.2 実験方法

走査型電子顕微鏡(SEM)は電源開発株式会社茅ヶ崎研究所所有の HITACHI S-4700 を使用した. サンプルは SWNT 膜を生成させた石英基板の切れ端をカーボンペーストで金属プレートに固定 し,さらに導電性両面テープにより SEM 用試料台に固定した.SWNT 膜が垂直配向していると 思われる場合は切れ端がプレートに対して垂直になるように固定した.加速電圧は 1.0 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.SEM による垂直配向 SWNT 膜の写 真を Fig. 2.12 に示す.



# 第三章 結果と考察

#### 3.1 SWNT 膜成長の CVD 装置内の位置による変化

2 章で述べたように,実験装置に *in situ* 測定用のレーザーを設置した.電気炉の構造上,レー ザー光を通す穴は電気炉の中心付近にしかあけられなかった.そこで,電気炉内での位置による SWNT の生成による差がないかを調べるために電気炉内に複数の基板を設置して同一条件下で CVD 合成事実験を行った.この実験では,電気炉の入口から8 cm おきに計7枚の基板を置いた. 用いた基板は通常の実験で使用している25×25 mm の合成石英基板2枚をディップ・コーティン グにより触媒金属を担持した後にそれぞれ4分割したものを用いた.電気炉中央に置いた試料の *in situ* 測定の結果を Fig. 3.1 に示し, Fig.3.2 にはそれぞれの試料のラマンスペクトルを示す.

実験結果からは電気炉の中央以降では大きな変化は見られなかった.この結果から,電気炉中 央までの長さが助走距離としては十分だと考えられる.

また, *in situ* 測定からは SWNT 膜の成長が 3 分間 (180 s) 程度の時間で急速に減衰している様子が観察された.原因としては触媒の失活, CVD 装置内へ入り込んだ酸素 (O<sub>2</sub>)による SWNT 膜の燃焼などが考えられる.



表 3.1 実験条件

## 3.2 SWNT 膜の燃焼

そこで,今度は CVD で SWNT 膜がある程度成長したと思われる時点でエタノールの供給を止めて吸光度の変化を観察した.

その時の *in situ* 測定の結果を Fig.3.3 に示す.リークが比較的大きい場合は,吸光度の減少が 見られたが,非常にリークが少ない場合は吸光度の変化は見られなかった.つまり低リーク状態 では酸素のリークによる SWNT 膜の燃焼は膜成長にあまり影響しないと考えられる.



### 3.3 垂直配向 SWNT 膜の成長曲線

前節で述べたとおり,SWNT 膜の成長は 3~5分 (180 s-300 s) 程度で急速に失速することがわ かった.また,外気のリークによる SWNT の燃焼はリークが少ない場合は無視できる.SWNT 膜の成長が止まってしまうのはなんらかの形で触媒が機能を失っているからだと考えられる.触 媒失活の原因を知るために様々な条件で CVD 実験を行った.まず,温度の影響を調べた.

詳しい実験条件は下表 3.2 のとおり.

反応温度[]	エタノール圧 [kPa]	リーク時間 [s]
825	1.3	900
800	1.3	900
750	1.3	1200

表 3.2 実験条件

実験結果をもとに SWNT 膜の成長をモデル化した.

モデルの特徴は,

- ・ 触媒の活性は一定の割合で減少する.
- ・ 低リーク状態を前提に,リークによる影響を無視する.
- ・ 第二章で述べた,単位膜厚あたりの吸光係数の変化は無視する,

という,非常に単純なモデルである.

カーボン単位面積当たりの析出量を M [mol/m<sup>2</sup>], 触媒活性を  $\eta$  [mol/m<sup>2</sup>·s], CVD 反応時間を t [s], SWNT 析出反応の時定数を  $\tau$  [s]とすると,  $\kappa = 1/\tau$  [s<sup>-1</sup>]として,

$$\frac{d\eta}{dt} = -\kappa\eta \tag{3.1}$$

$$M = \int \eta \, dt \tag{3.2}$$

これを解くと,

$$M = \frac{\eta_0}{\kappa} \{ 1 - \exp(-\kappa t) \} \quad (\blacksquare \ \cup \ , \ \eta(0) = \eta_0 \ , \ M(0) = 0)$$
(3.3)

ここで,吸光度を A, モル吸収係数を  $\varepsilon$  [m<sup>2</sup>/mol], モル濃度を[J] [mol/m<sup>3</sup>], 単位膜厚あたりの吸 光度を s [m<sup>-1</sup>], 膜厚を l [m]とすると,

$$A = s \cdot l = \varepsilon \cdot [J] \cdot l = \varepsilon \frac{\eta_0}{\kappa} \{ l - \exp(-\kappa t) \}$$
(3.4)

となる. 垂直配向 SWNT 膜において[J]は  $3.0 \times 10^3$  [mol/m<sup>3</sup>], 488 nm において膜が十分成長したところでは  $\varepsilon$  は約 3.23 [m<sup>2</sup>·mol], s は概ね  $1.5 \times 10^5$  [m<sup>-1</sup>]である.

## 3.4 SWNT 生成反応の温度依存性

このモデルを用いて前述の実験のデータをフィッティングした.フィッティングには最小二乗 法を用いた.*in situ* 測定によって得られた実験値と,モデルによる近似曲線を Fig.3.4 にあわせて 示す.図中の直線はそれぞれの実験値の *t* = *t* における吸光度を表す.

また,それぞれの実験について  $\eta_0$ ,  $\tau$ ,  $\kappa$ ,  $\eta_0 \tau$  と  $t = \tau$ における吸光度を表 3.3 に示す.  $\eta_0 \tau$  はモデル化した式の極限値であり,反応を続けていった場合の膜厚の最終到達値である.

反応温度が高くなるにつれ,膜成長の時定数が小さくなっている.さらにいくつかの実験デー タを同様にフィッティングし,時定数 rを求めた.rと温度の関係を次項 Fig. 3.5 に示す.

反応温度 [	]	$\eta_0 [\text{mol/s}]$	τ[s]	<i>t</i> = <i>τ</i> における吸光度	$\kappa [s^{-1}]$	$\eta_0 \tau [\mathrm{mol/m}^2]$
825		1.99×10 <sup>-3</sup>	120	0.126	8.33E-03	2.391
800		6.11×10 <sup>-3</sup>	160	0.530	6.250E-03	9.773
750		$3.62 \times 10^{-3}$	424	0.762	2.358E-03	1.535

表 3.3 異なる温度での反応



Fig.3.5 異なる温度における成長曲線

Fig. 3.5 から膜成長の失速は反応温度が高くなるにつれ早まることがわかる.また SWNT 膜の 最終生成量の目安である η<sub>0</sub>τ と温度の関係をプロットしたものを Fig. 3.6 に示す.反応温度を上 げると η<sub>0</sub>τ の値が小さくなる傾向が見られる.特に 825 の値は小さい.800 を超えると触媒 金属と石英基板が何らかの化学反応を起こしたり,触媒金属の微粒子が凝集するなどして触媒が 失活しているためだと考えられる.



触媒の失活が温度の上昇とともに早まるという結果から,触媒を失活させる物質が装置内に存在し,触媒金属微粒子と化学反応を起こしていると考えた.装置のリークが少ければ無視してよいことはモデルによる曲線が実験値とよく合うことからも確かめられているから,触媒失活の原因は,

・ 原料ガスであるエタノール

・ エタノール中に存在する不純物

・ エタノールから SWNT が生成する際の副生成物 等が考えられる.

実験に使用したエタノール (エタノール 99.5: 和光純薬工業株式会社)には不純物として水が 最大 0.005%含まれている.そこで,エタノールに含まれる水の影響を取り除くために実験に用 いるエタノールに Molecular Sieve (Molecular Sieve 3A 1/16: 関東化学株式会社)を用いて前もっ て水分を取り除き,CVD 実験を行った.水分子を除くことによって触媒失活の速さが変化する かを調べるために圧力は一定 (1.3 kPa: 10 torr)のもと様々な温度で実験し,エタノールを脱水す る前後の実験結果を比較した.

実験条件は表 3.4 のとおり.実験結果をフィッティングしたものを Fig. 3.7 に示す.

反応温度[]	リーク時間 [s]	エタノール圧 [kPa]	τ[s]	最大吸光度
800	540	1.3	266	1.99×10 <sup>-1</sup>
775	600	1.3	364	8.38×10 <sup>-1</sup>
750	540	1.3	449	8.66×10 <sup>-1</sup>
750	540	1.3	752	1.20×10 <sup>-1</sup>

表 3.4 実験条件



Fig. 3.7 実験結果とフィッティング

エタノールを脱水したものと,していないものでは明らかに膜成長の時定数が異なる.その様 子を Fig. 3.8 に示す.脱水したものは,していないものに比べ膜成長の時定数が大きくなってい る.また,Fig. 3.9 に脱水の有無による η<sub>0</sub>τの値の変化をプロットしたものを示す.これからは, 脱水の有無による最終的な膜厚の増加は見られない.これらのプロットに用いた実験値は次項表 3.5 のものである.



## 3.5 SWNT 生成反応のアレニウスプロット

失活速度の温度依存性と脱水の影響をより正確に把握するために,アレニウスプロットを作成 した.アレニウスプロットを作成するにあたって,エタノール圧 1.3 kPa で実験したもののデー タを用いた.通常アレニウスプロットを作成するには反応に関わる化学種の濃度を反応時間ごと に求め,そこから反応速度定数を求める.これを様々な反応温度に対して行い,アレニウスプロ ットを作成する.しかし今回は触媒の単位面積当たりの濃度は知ることができない.この実験に おいては,反応中のエタノール濃度は一定だと考えてよい.膜の成長速度は触媒がエタノールか ら SWNT を析出する速度に比例する.この実験においては,SWNT 析出反応は不均一触媒反応 であるが簡単のため,温度一定の条件の下では基板上の酸化配位を取っていない(触媒活性を有 すると考えられる)Co原子の単位面積あたりの濃度が SWNT 析出反応の速度と比例するとする.

しかし,前節で述べたように,CVD 反応中に触媒が失活していると考えられ,その失活速度 定数 k は,先の前提に基づくと,κに適当な定数をかけたもと等しい.

そこで, CVD 実験におけるエタノール圧が変化しない一連の実験において, SWNT 析出反応の速度定数を, 触媒失活反応の速度定数と見なして, アレニウスプロットを作成した.

アレニウスプロットを作成するのに使用した実験値の実験条件一覧を表 3.5 に示す.作成した アレニウスプロットを Fig. 3.10 に示す.

	反応温度 [K]	エタノール圧 [kPa]	最大吸光度	$\kappa [M^{-1} \cdot s^{-1}]$	リーク時間 [s]		
脱水前	1023	1.3	0.983	3.38×10 <sup>-3</sup>	1470		
	1023	1.3	1.204	2.38×10 <sup>-3</sup>	1200		
	1048	1.3	0.866	4.00×10 <sup>-3</sup>	1200		
	1073	1.3	0.838	6.06×10 <sup>-3</sup>	900		
	1073	1.3	0.975	4.76×10 <sup>-3</sup>	900		
	1073	1.3	0.312	4.55×10 <sup>-3</sup>	0		
	1073	1.3	1.336	5.00×10 <sup>-3</sup>	630		
	1098	1.3	0.199	8.33×10 <sup>-3</sup>	900		
脱水後	1023	1.3	0.680	2.23×10 <sup>-3</sup>	540		
	1023	1.3	1.375	1.33×10 <sup>-3</sup>	540		
	1048	1.3	0.894	2.75×10 <sup>-3</sup>	600		
	1073	1.3	0.537	3.76×10 <sup>-3</sup>	540		
	1073	1.3	0.820	3.33×10 <sup>-3</sup>	900		
	1073	1.3	0.901	3.25×10 <sup>-3</sup>	3000		

### 表 3.5 実験条件一覧

アレニウスの式は反応速度定数を k [s<sup>-1</sup>],頻度因子を A,活性化エネルギーを  $E_a$  [J],気体定数 を R [J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>],反応温度を T [K]とすれば下のように書かれる.

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \tag{3.5}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{3.6}$$

アレニウスプロットにおいて,縦軸は ln k なので,切片は ln A となる.頻度因子は衝突密度に 比例し,衝突密度はモル濃度の2乗に比例する[16].

Fig. 3.10 からはエタノールを脱水すると頻度因子が小さくなり,反応の活性化エネルギーを表 す直線の傾きは変わっていない.つまりエタノールを脱水すると,触媒と触媒失活の原因物質と の衝突密度が減少する.エタノール中の水分子の酸素原子によって触媒金属が酸化失活している と考えられる.また,脱水しても依然触媒の失活が起こっていることから,エタノール中の酸素 分子も触媒を酸化失活させていると考えられる.



Fig. 3.10 見かけの反応速度定数 κ を用いたアレニウスプロット

# 3.6 SWNT 生成反応の圧力依存性

次に SWNT 生成反応の圧力依存性を調べるために圧力を変化させた実験を行った.この実験 で Molecular Sieve を用いて事前にエタノールの脱水を行った.反応温度は 800 に固定した. 実験条件を表 3.6 に示す.また, η<sub>0</sub> の圧力による変化を Fig. 3.11 に示す.この実験結果では, エタノール圧があがれば最終的な膜厚が増加している.圧力が高くなれば触媒とエタノール分子 の衝突が多くなり, SWNT 析出が促進されたためだと考えられる.

エタノールを用いた CVD 実験ではエタノールの圧力を上げていくとアモルファスカーボンが 析出する可能性が高い.そこで,通常の圧力で CVD した試料の吸光度と SEM 像から得た膜厚 との関係から推察した今回の試料の厚さと,SEM 像から得た実際の長さを比較した.アモルフ ァスカーボンが多く析出している場合,通常の試料より膜厚あたりの吸光度が大きくなり,吸光

反応温度 [K]	エタノール圧 [kPa]	リーク時間 [s]	τ[s]	$\eta_0 \tau [\text{mol/m}^3]$			
1073	1.3	3000	308	1.10×10 <sup>-5</sup>			
1073	1.8	1080	218	1.57×10 <sup>-5</sup>			
1073	0.6	840	410	7.98×10 <sup>-5</sup>			
1073	0.3	1200	416	5.77×10 <sup>-6</sup>			

表3.6 実験条件・定数一覧



40

度から見積もった膜厚が実際の厚さよりも大きくなる.

吸光分光計による 1.8 kPa で CVD 実験した試料の吸収スペクトルを Fig. 3.12 に, SEM 像を Fig. 3.13 にそれぞれ示す.Fig. 3.13 の吸収スペクトルでは短い波長に対する試料の吸光度が大きく, 装置の測定限界を超えてしまった.吸光度から得られる膜厚は約 9.3 μm, SEM 像から膜の実際 の厚さは約 10 μm であり,単位膜厚あたりの吸光度はこれまでの実験値から大きくずれていな い.つまり,エタノール圧を高くして得られた SWNT 膜の質は従来のものと同等である.



Fig. 3.13 エタノール圧 1.8 kPa で CVD した試料の吸収スペクトル



Fig. 3.14 エタノール圧 1.8 kPa で CVD した試料の SEN 像

第四章 結論

### 4.1 結論

垂直配向 SWNT 膜の CVD 合成実験を異なる温度,圧力条件で行い,膜の成長をレーザーを用いた *in situ* 測定することにより以下のような知見を得た.

- ・ エタノールを用いた SWNT の CVD 合成実験では,膜の成長が早い段階で失速する.
- ・ 反応温度を高温にすれば膜の成長 (触媒の活性)が失われるのが早まる.
- ・ CVD におけるエタノールの圧力一定の条件下では,触媒の失活反応はアレニウス型の温 度依存性を見せる.
- ・ CVD 合成のエタノール圧力を上げると最終的な SWNT 析出量が増加する.
- ・ 触媒の失活は CVD 実験に用いたエタノールに含まれる微量 (最大で 0.005%)の水分中の酸素原子と,エタノールが分解する際に発生すると考えられる酸素による酸化失活である可能性が高い.

#### 4.2 今後の課題

今回の研究では圧力を上げると SWNT 析出量が増加することまではわかったが,圧力の最適 値を見出すところまでは至らなかった.また,酸素が触媒失活の主要な原因の一つである可能性 は高いが,もともとエタノールの不純物として存在していた水分中の酸素原子と,エタノールの 分解の過程で発生した酸素と,どちらが支配的であるかは実験前のエタノールの残留水分量を正 確に知ることができないため依然不明のままである.

仮にエタノール分解によって発生する酸素が支配的であったとすると,エタノールを用いた SWNT 合成の高効率化には,現在の Mo, Co 触媒に代わる酸化に強い新たな触媒の開発が不可欠 である.

# <u>謝辞</u>

丸山研究室に来て早一年,カーボンナノチューブについて何も知らなかった私も何とか卒業論 文を書き終えようとしています.これもひとえに丸山教授の適度に自主性を尊重する絶妙なご指 導の賜物です.本当にありがとうございました.本論文を執筆するにあたり,本当に多くの方に お世話になりました.研究室に入ったばかりで右も左もわからない私に実験装置の使い方や , 学 校では教えてくれない,使える英会話を教えてくださった Erik Einarsson.さん.実験装置を見守 る時間の多かった実験ですが、エリックさんと実験やデータの解析、アメリカの話やあんな話を していると装置の昇温なんてあっという間でした.くだらないことをしゃべり続けても,相手を して下って,ありがとうございました.いつか僕をGコンに連れて行ってください.千足さんに は,ラマン分光計の使い方や片付け方,池袋の遊び方,ngraphや WORDの小技などなど本当に 多くのことを教えていただきました.研究方針も立たず,闇雲に実験を繰り返していた僕に的確 なアドバイスを下さり,とても助かりました.いつかきっとビックになってくださいね.村上さ んには実験装置の改良や、実験手順の改良、実験結果の解釈などいろいろと勉強させていただき ました.いつも夜遅くまで研究を続ける姿は驚異的でした.ご自身の博士論文が忙しいにもかか わらず、僕のへなちょこな論文のことまで心配してくださり本当にありがとうございました.枝 村さん,たくさんのデータ,かっこいい図表,本当にありがとうございました.枝村さんの実験 データがなければこの論文は到底かけませんでした.SEM の写真など,本当に最後の最後まで ご迷惑をおかけしました.席が隣の五十嵐さん,工学部にいながら教育用計算機以外のコンピュ ータをほとんど触ったことがない僕にパソコンのいろはを教えていただき本当にありがとうござ いました.ドラクエのおかげで少しはタイピングもうまくなって,謝辞を書くスピードも2倍く らいになりました.いつも隣から話しかけて,五十嵐さんの仕事の邪魔ばかりして申し訳ありま せんでした.意外とお茶目な吉永さんと,意外とじゃなくお茶目な吉松さんたち FT 班はほんと に仲が良くて楽しそうでした.吉松さん,千足さんをいじめすぎないでください.同じボーズ頭 の塩見さんにははじめから微妙に親近感をおぼえました.研究会では首が折れるかと思うほどの 大場さん、これからも首が折れないように安全運転してください。

DJ.Shibuta こと渋田さん.レオパルドンのレアな CD,ポスターなどありがとうございました. 夏にはレポートまで出していただきほんとに恐縮です.渋田さんの作る PV,いつも楽しみでした.いつかマイレージ分けてください.桂さんに山口さん,本当にお世話になりました.

殿下に砂田君に松田君,小清水君,いつもあほなことばかり言っていた僕に付き合ってくれて ありがとう.

最後になりましたが井上さんに渡辺さん,初鹿野さん,そのほかにも僕にかかわったすべての 人に心から感謝します.ありがとうございました.

# <u>参考文献</u>

- [1] S. Iijimja, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature 354 (1991) 56-58.
- [2] S. Iijima, T. Ichihara, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- [3] 齋藤 理一郎,篠原 久典 "カーボンナノチューブの基礎と応用", 培風館, (2004).
- [4] C. Journet *et al.*, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature 388 (1997) 756-758.
- [5] A. Thess et al., "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science 273 (1996) 483-487.
- [6] M. Hu *et al.*, "Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically alighned on quartz substrates", J. Catalyisis 225 (2004) 230-239.
- [7] Yoichi Murakami *et al.*, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", Chem. Phys. Lett. 375 (2003) no 5-6 553-559.
- [8] 北森武彦, 宮村一夫(共著), "分析化学 分光分析", 丸善 (2002).
- [9] 濱口 宏夫,平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター (1988).
- [10] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 (1994).
- [11] A. M. Rao *et al.*, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science 275 (1997) 187-191.
- [12] R. Saito et al., "Trigonal Warping effect of carbon nanotubes", Phys. Rev. B 61 (2000) 2981-2990.
- [13] A. Jorio *et al.*, "Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", Phys Rev. Lett. 86 (2001) 1118-1121.
- [14] H. Kataura *et al.*, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synthetic Metals (1999) 2555-2558.
- [15] 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).
- [16] P. W. Atokins 著, 千原 秀昭, 中村 亘男 訳, "アトキンス物理化学 下", 東京化学同人 (1993).

<u>通し番号 1-46 完</u>

# <u>卒業論文</u>

<u>平成 17 年 2 月 4 日 提出</u>

30226 三宅 一城