修士論文

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

1-57 ページ　完

平成１８年２月１０日提出

指導教員　丸山茂夫教授

46167　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　7
1.3　単層カーボンナノチューブの電子状態　8
1.3.1　グラフェンシートの電子状態　9
1.3.2　単層カーボンナノチューブの電子状態　10
1.3.2　単層カーボンナノチューブの電子状態密度（DOS）　11
1.4　単層カーボンナノチューブの生成方法　12
1.4.1　アーク放電法　12
1.4.2　レーザーオーブン法　12
1.4.3　CVD 法　13
1.5　研究背景　13
1.6　研究目的　13

第二章　　分析方法

2.1　ラマン分光法による測定　16
2.1.1　原理　17
2.1.2　共鳴ラマン散乱　18
2.1.3　マイクロラマン分光装置　19
2.1.4　単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル　20
2.1.5　片浦プロット　21
2.2　吸光分光分析法による測定　22
2.2.1　原理　22
2.2.2　吸光度（absorbance）　22
2.2.3　吸光分光光度計　23
2.2.4　単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル　24
2.3　蛍光分光分析法による測定　25
2.3.1　原理　25
2.3.2　近赤外蛍光分光装置　26
2.3.3　単層カーボンナノチューブの蛍光発光の原理　27
2.3.4　単層カーボンナノチューブの赤外蛍光分光　28
２．4　熱質量分析装置 (TGA) による測定　29

2.4.1　原理　29
2.4.2　熱質量分析装置　29
2.4.3　単層カーボンナノチューブの TG 測定　30
２．５　走査型電子顕微鏡（SEM）による観察　32
２．６　透過型電子顕微鏡（TEM）による観察　33

第三章　実験方法　34
３．１　ACCVD 法　35
3.1.1　炭素源　35
3.1.2　触媒金属　35
3.1.3　ACCVD 法による SWNT の合成　37
３．２　電子レンジ下流での SWNT の PeCVD 合成　38

第四章　結果と考察　39
４．１　電子レンジ下流での PeCVD 合成　40
4.1.1　ラマン分光による分析　40
4.1.2　吸光分光光度計による分析　42
4.1.3　赤外蛍光分光による分析　43
4.1.4　TGA による分析　44
４．２　プラズマを用いた低温 CVD 合成　47
4.2.1　ラマン分光器による分析　47
4.2.2　吸光分光光度計による分析　48
4.2.3　赤外蛍光分光による分析　49
4.2.4　TGA による分析　50

第五章　結論　51
５．１　結論　52
５．２　今後の課題　52

謝辞　53
参考文献　54

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三次元的に sp^3 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 sp^2 結合した二次元のシート（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 年に炭素の新たな第三の同素体としてサッカーボールのような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 年にフラーレン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（Multi-walled carbon nanotube，MWNT）が発見された．多層カーボンナノチューブはカーボンファイバー[1，2]と比べて格段に細いチューブ状の物質で，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 1993 年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（Single-walled carbon nanotube，SWNT）が発見された[3]．単層カーボンナノチューブの直径はおよそ 1nm(1nm=10^{-9}m，軸方向の長さは数μm～数十μm 程度であり，ファンデルワールス力により通常バンドルと呼ばれる束の状態で存在している．また，その物理的特性は，軸方向の高い熱伝導率，化学結合の中で最強である炭素の sp^2 結合由来の高い機械的強度，グラフェンシートの巻き方（カイラリティ）の違いによって電気伝導性が金属性および半導体性になる，

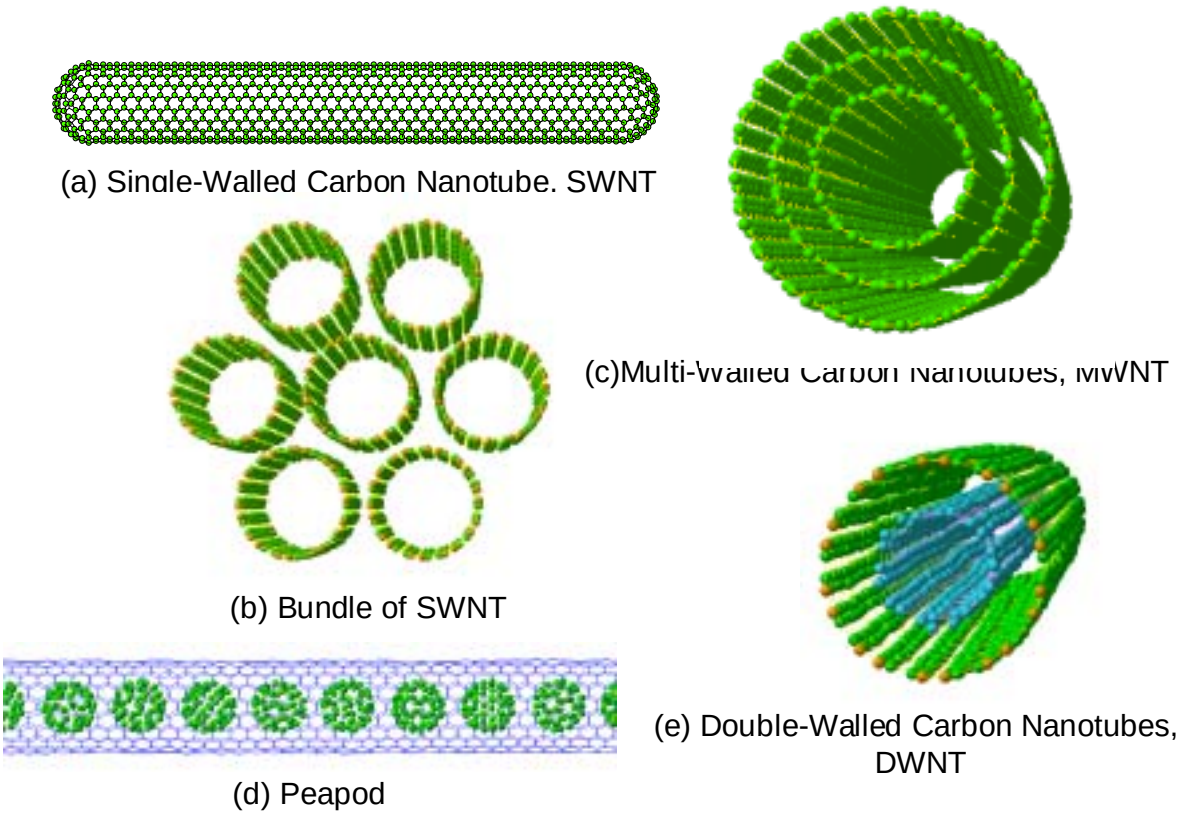

Fig.1.1 カーボンナノ物質のイメージ

化学的に安定しているなどといった大変興味深いものであるため，今日ナノテクノロジーの代表的存在として認知されており, 様々な分野の研究者から注目を集め, 盛んに研究がなされている．また，単層カーボンナノチューブはこのようにナノオーダーの直径であることに加えて，特異な物理的特性を有していため，そのデバイスへの応用も多岐に渡っている．代表的な応用例としては，半導体性 SWNT のバンドギャップを利用したレーザーなどの光学素子，直径が 1nm 程度で半導体性という特徴を利用した FET（field emission transitor）などの電子素子，先端が鋭いことを利用した FED（field emission display）の電界放出型電子源，走査型プローブ顕微鏡(SPM)の短針などが考えられており，実用化に向けて世界中で盛んに研究が行われている．また，最近では単層カーボンナノチューブの他にも単層カーボンナノチューブの内部に C_{60} などのフラーレンを内包したピーポット（peapod）や, 単層カーボンナノチューブが二層だけ入れ子状に積層し，炭層カーボンナノチューブより長寿命であることから電子放出源として注目を集めている二層カーボンナノチューブ（double-walled carbon nanotube, DWNT），先端が円錐形をした単層カーボンナノホーン（single-walled carbon nanohorn, SWNH）といった新しいナノカーボン素材も次々と発見されている．これらのカーボンナノ物質はこれからのナノテクノロジーの発展に大いに寄与していくものと考えられる．Fig1.1 に単層カーボンナノチューブをはじめとするカーボンナノ物質のイメージを示す.

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 sp^2結合したグラフェン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．(Fig.1.2)
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

$$a_1 = \left(\frac{3}{2}a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c}\right) \quad , \quad a_2 = \left(\frac{3}{2}a_{c-c}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{c-c}\right)$$

を用いて，

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \qquad (1.\ 1)$$

と表現できる．　（但し $a_{C-C} = 0.142nm$（炭素原子間の再接近距離））

例えば，Fig1.2 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（θ＝0 °）および (b)（n＝m）（θ＝30 °）のとき螺旋構造は現れず，それぞれジグザグ（zigzag）チューブ，アームチェアー (armchair)チューブと呼ばれている．またジグザグチューブとアームチェアーチューブ以外では螺旋対称性を持ち，(c) カイラル (chiral)チューブと呼ばれている（Fig.1.4）

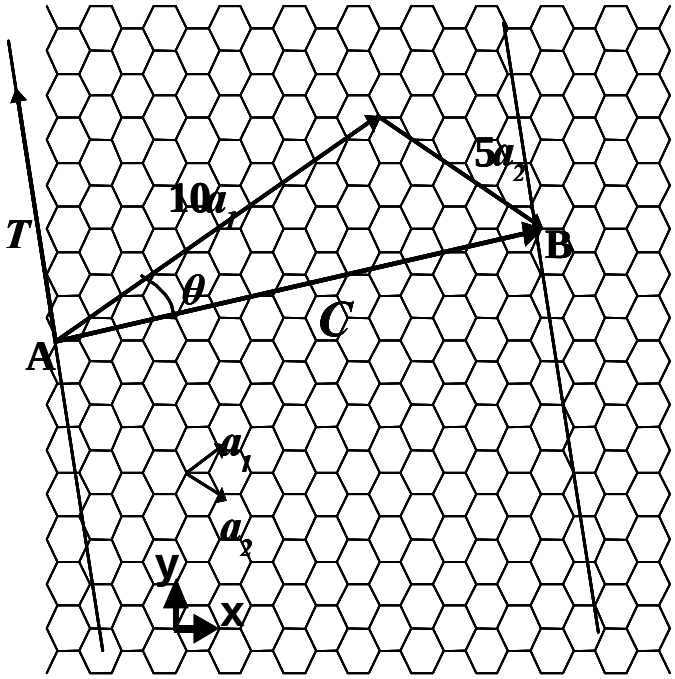

Fig.1.2　単層カーボンナノチューブの切り開いた六員環格子

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

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

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

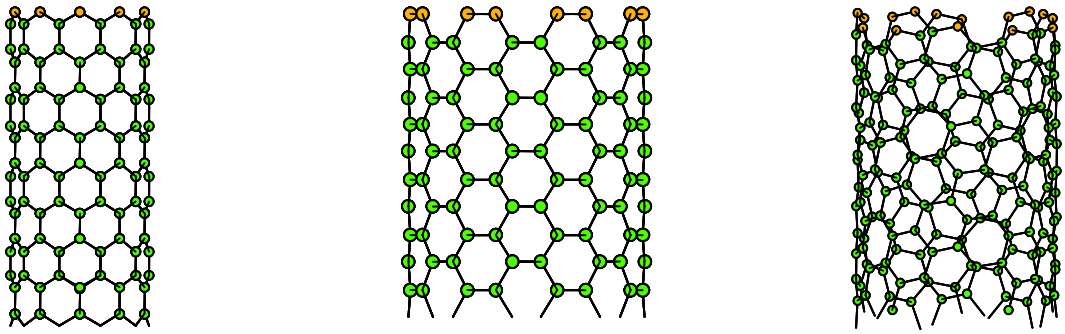

Fig.1.4　三つの構造をもつ単層カーボンナノチューブ

また，単層カーボンナノチューブの直径d_t，カイラル角θ，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$\boldsymbol{T}$はカイラルベクトル（n,　m）を用いて

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \tag{1．2}$$

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

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d_R} \tag{1．4}$$

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R}|\mathbf{C}_h| \tag{1．5}$$

但し，d_Rはnとmの最大公約数dを用いて

$$d_R = \begin{cases} d & if\ (n-m)\ is\ mutiple\ of\ 3d \\ 3d & if\ (n-m)\ is\ not\ mutiple\ of\ 3d \end{cases} \tag{1．6}$$

と，表現される．

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

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

となる．

1．3　単層カーボンナノチューブの電子状態

単層カーボンナノチューブの電子状態は光学素子などへの応用を考えたときに重要であるが，SWNT の共鳴ラマン分光，吸収分光，蛍光分光などの分光測定のスペクトルを正しく解釈する上でも重要なものとなってくる．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，円筒状に完全に閉じた構造をしているため，グラフェンシートの電子状態に円周方向の周期境界条件を課すことで得られる．

1.3.1　グラフェンシートの電子状態

グラフェンシートの 2 次元エネルギー分散関係は，次の永年方程式から求められる．

$$\det[H - ES] = 0 \tag{1.8}$$

但し，

$$H = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(k) \\ -\gamma_0 f(k)^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \tag{1.9}$$

$$S = \begin{pmatrix} 1 & sf(k) \\ sf(k)^* & 1 \end{pmatrix} \tag{1.10}$$

ここで，ε_{2p} は炭素原子のクーロン積分であり，γ_0 は隣接炭素原子のπ電子軌道間の共鳴積分である．$f(k)$は，

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\frac{k_y a}{2} \tag{1.11}$$

であり，$a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ である．これを解くと，グラファイトのπバンド及びπ^*バンドのエネルギー分散関係$E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$は

$$E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mp s\omega(\mathbf{k})} \tag{1.12}$$

と求まる．但し，$\omega(\mathbf{k})$は

$$\omega(\boldsymbol{k}) = \sqrt{|f(\boldsymbol{k})|^2} = \sqrt{\left|\exp\left(ik_x a/\sqrt{3}\right) + 2\exp\left(-ik_x a/2\sqrt{3}\right)\cos\left(k_y a/2\right)\right|^2} \tag{1.13}$$

である．ここで複号（±）は＋がπ^*バンド，－がπバンドに対応する．

1.3.2　単層カーボンナノチューブの電子状態

また，単層カーボンナノチューブの電子状態においては，円筒形をしていることから円周方向に周期境界条件が生じ，グラフェンシートのブリルアンゾーンの限られた波数ベクトルの波だけが存在を許されるようになる. どのような波数ベクトルが許されるのかは SWNT のカイラリティごとに異なり，個々のカイラル指数（n,m）の SWNT の電子状態を決定する．Fig.1.5 に，グラフェンシートのブリルアンゾーン（六角格子）と，SWNT のブリルアンゾーン（灰色の直線）を重ねて示す．Fig.1.5 に示したのは逆格子空間であり，$\mathbf{b}_1$ と $\mathbf{b}_2$ は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1\right)\frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1\right)\frac{2\pi}{a} \qquad (1.14)$$

で，定義される逆格子ベクトルである． SWNT 上の電子の波のとりうる波数ベクトルは，ベクトル $\mathbf{K}_1$ と $\mathbf{K}_2$ によって，

$$k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1,\ \text{但し，}\left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T}\ \ \text{かつ}\ \mu = 1, \ldots N\right) \qquad (1.15)$$

で指定される灰色の直線で表されている N 本の直線上の波数ベクトルだけである． ここで T は (1.4)に示した SWNT の基本並進ベクトルであり，N はユニットセル中の六角形の数である．$\mathbf{K}_1$ と $\mathbf{K}_2$ は

$$\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\}/Nd_R\ \ \text{及び}\ \ \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2)/N \qquad (1.16)$$

であり，これらの値は，カイラル指数（n,m）によって一意に定まる．SWNT のエネルギー分散関係 $E_\mu^\pm(\mathbf{k})$ は, (1.15) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係 $E_{graphite}^\pm(\mathbf{k})$ の $\boldsymbol{k}$ ベクトルに

代入して，$E_\mu^\pm(\mathbf{k}) = E_{graphite}^\pm\left(k\frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu\mathbf{K}_1\right)$ (1.17)

となる.

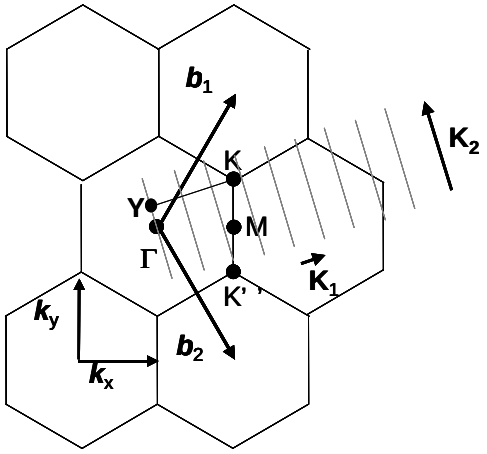

Fig. 1.5　SWNT のブリルアンゾーン

1.3.3　単層カーボンナノチューブの電子状態密度（DOS）

(1.17)の結果得られる，単層カーボンナノチューブの電子状態密度（Density of State, DOS）にはヴァン‐ホーブ特異点と呼ばれる状態密度が非常に高い鋭いピークが現れる．例として Fig.1.6 にカイラリティがそれぞれ（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．また，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．確かに Fig.1.6 において，カイラリティ（7，7）の電子状態はフェルミ準位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準位でバンドギャップを持つ半導体になっているのが分かる．

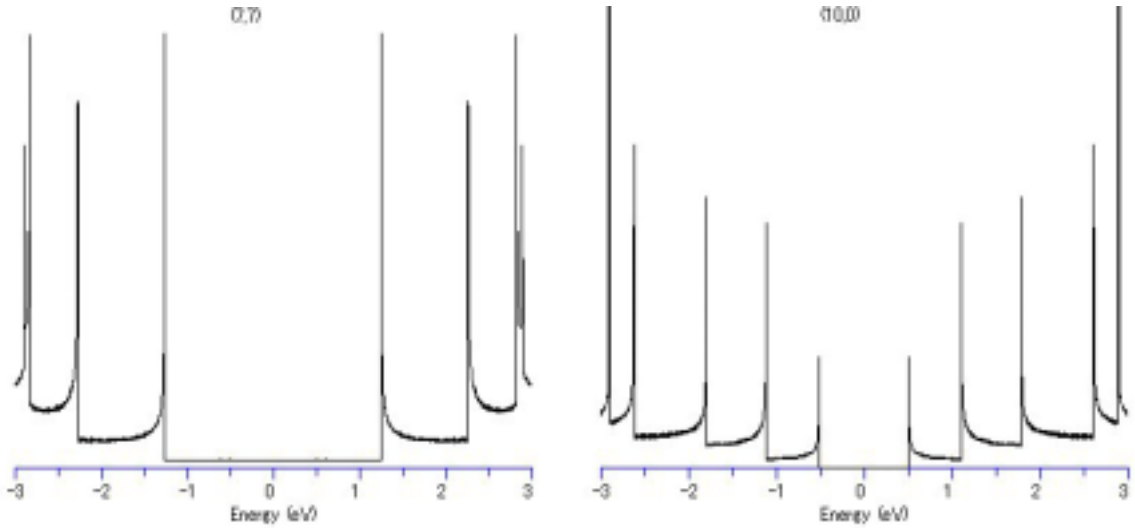

Fig.1.5　(7, 7)と(10, 0)の電子状態密度

1．4　単層カーボンナノチューブの生成法

1.4.2　　アーク放電法

アーク放電法[4]は 1990 年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られている．アーク放電法を用いた炭層カーボンナノチューブの合成法の実験装置の概略を Fig.1.6 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半面，単層カーボンナノチューブの純度が低いというデメリットがある．

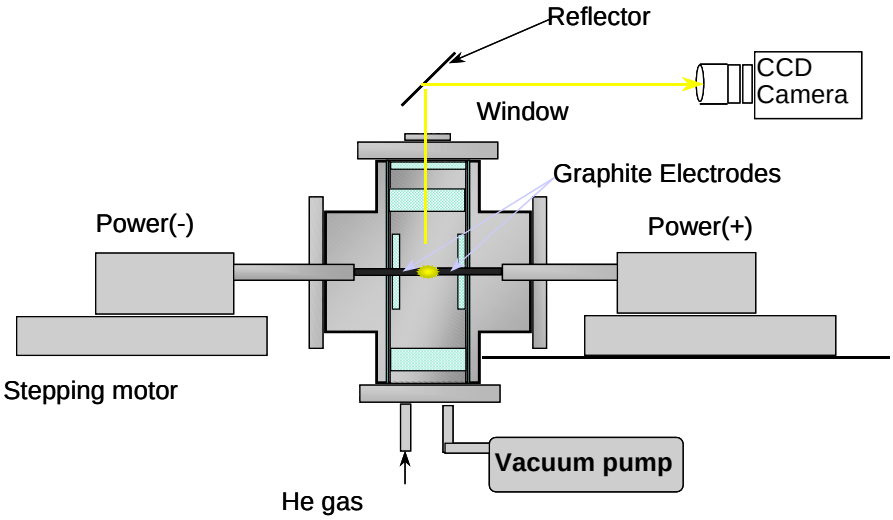

Fig.1.6　アーク放電法による単層カーボンナノチューブの合成装置

1.4.2　　レーザーオーブン法

レーザーオーブン法[5]の実験装置の概略を Fig.1.7 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．レーザーオーブ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，また純度も高い．生成量

が極めて少ないため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

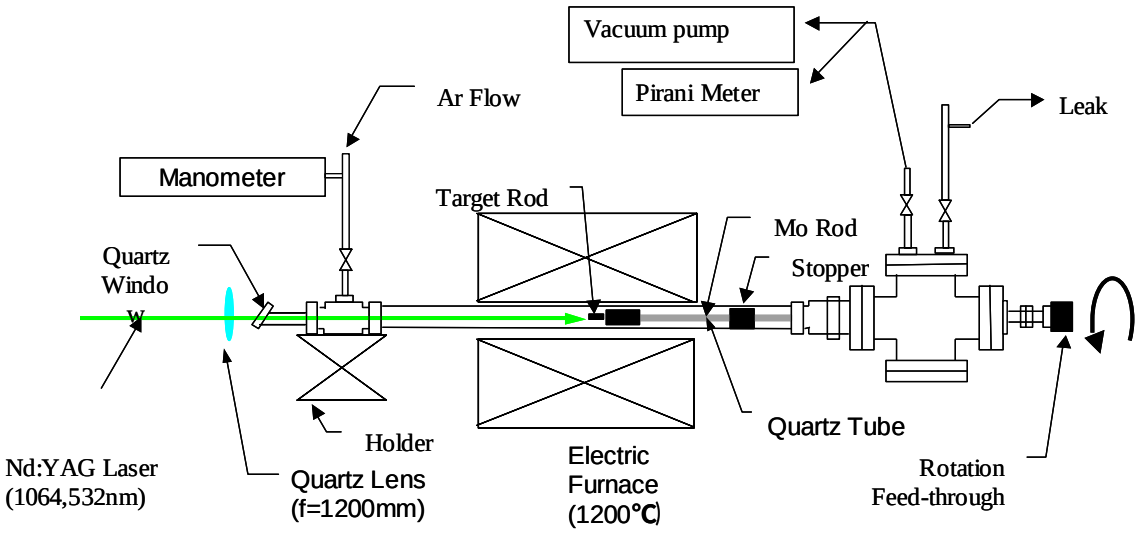

Fig1.7　レーザーオーブン法による単層カーボンナノチューブの生成装置

ューブの生成機構を探る上で非常に有用な方法である．

1.4.3　CVD（Chemical Vapor Diposition）法

CVD 法とは一般に炭素源となる炭化水素ガスを触媒金属存在下で 800℃～1200℃程度の反応炉内で熱分解し，熱分解された炭素源と触媒金属を反応させるという方法で，カーボンファイバーの合成法として日本では 1970 年代から研究されてきた．1990 年代後半にはこの合成法を使って多層カーボンナノチューブが合成可能ということが分かり，CVD 法による多層カーボンナノチューブの合成の研究が盛んに行われるようになった．一方で単層カーボンナノチューブの合成は CVD 法では難しいと考えられてきたが，1998 になって単層カーボンナノチューブも CVD 法を用いて合成が可能ということが分かると，高純度で，しかも大量合成が可能であり，生産コストも安価という理由から単層カーボンナノチューブの合成方法はアーク放電法やレーザーオーブン法といったカーボンナノチューブの研究の初期の段階から使われてきた方法から CVD 法が主流となってきた．CVD 法の一般的な実験装置の概略を Fig.1.8 に示す．

単層カーボンナノチューブの CVD 合成の炭素源としては，メタン，アセチレンといった炭化水素ガス，低温で高純度の合成が可能なエタノールなどのアルコール[6，7]，HiPco 法として有名な一酸化炭素などが挙げられる．触媒金属としては鉄，コバルト，ニッケルなどがメジャーである．

また，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．一つ目は触媒を基板などに固定し炭素源と反応させる方法（触媒担時 CVD 法）である．一般には何らかの担体（ゼオライト，MgO，アルミナなど）上に触媒金属を微粒子状態で担持するという方法が用いられている．触媒担時 CVD 法は触媒金属クラスターの大きさと位置制御により，直径や生

成位置[8]を制御できるといったメリットがあり，単層カーボンナノチューブを用いたデバイスを設計する上で欠かすことはできない．また，触媒金属クラスターの大きさを更に大きくしていくことにより，二層カーボンナノチューブなどの合成が可能となる．

二つ目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[9]．気相触媒 CVD 法は炭素源と触媒金属を連続的に長時間投入することができるため, 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 法の一つに HiPco 法[10]と呼ばれる方法がある．この合成方法は一酸化炭素を高温高圧中で鉄触媒に作用させることで，単層カーボンナノチューブを生成させるという方法で，現在，大量合成され広く販売されている．この方法を用いて炭層カーボンナノチューブを合成するとアモルファスカーボンはほとんど生成されないが，触媒金属である鉄微粒子が生成物中に多く含まれてしまうという欠点があり，デバイスへの応用には向いていない．

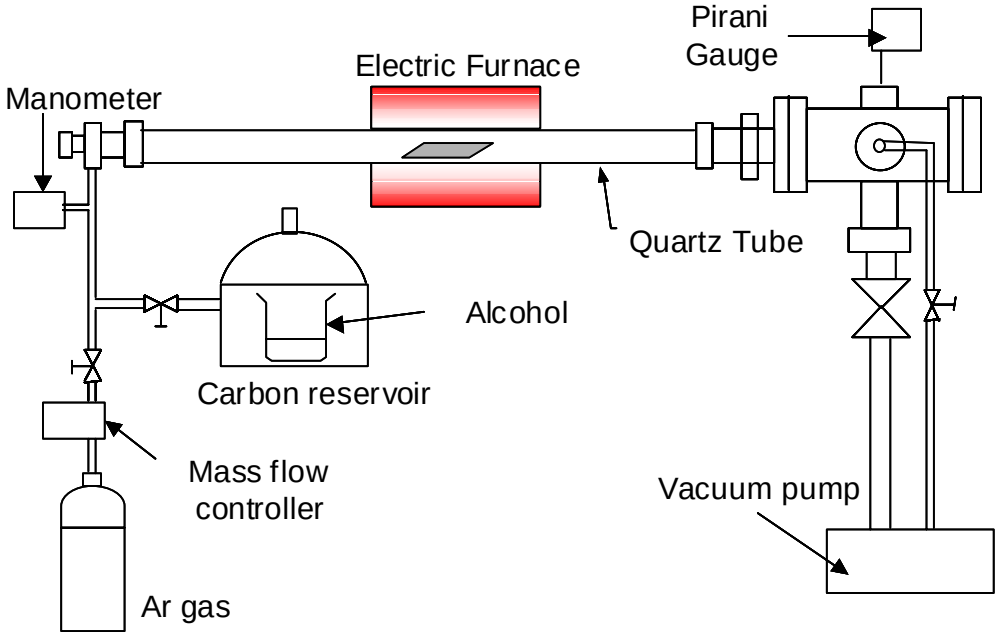

Fig.1.8　CVD 法による単層カーボンナノチューブ合成装置の概略.

１．５　研究背景

一般に単層カーボンナノチューブを CVD 法，アーク放電法，レーザーオーブン法などを用いて合成すると，様々なカイラリティをもった単層カーボンナノチューブが同時に生成されてしまう．単一のカイラリティだけの単層カーボンナノチューブを合成するのは現時点ではかなり高いハードルであることは間違いない．カイラリティを制御するどころか，電気伝導性も制御できていないというのが現状である．しかし，単層カーボンナノチューブはカイラリティによってその特性が大きく変化するため，カイラリティを制御した合成法の開発は単層カーボンナノチューブを用いたデバイスへの応用のためには避けては通れない．

１．６　研究目的

炭素源であるエタノールをマイクロ波によってプラズマ化することにより，単層カーボンナノチューブの直径や電気伝導性，さらにはカイラリティを制御した選択的合成法の開発を目指す．

第二章　分析方法

２．１　ラマン分光法による測定

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．

2.1.1　原理

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

$$\mu = \alpha E \tag{2. 1}$$

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．

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

また，入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi\nu_0 t \tag{2. 3}$$

と表される．よって双極子モーメントは

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t]E^{\circ} \cos 2\pi\nu_0 t \tag{2. 4}$$

$$= \alpha_0 E^{\circ} \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2}(\Delta\alpha)E^{\circ}[\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \tag{2. 5}$$

と，表現される．

この式は, μ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^{-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．

2.1.2　共鳴ラマン散乱

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 ν_0 を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \tag{2. 6}$$

K：　比例定数

ν_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，ν_{ab} 及び α は，

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{2. 7}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu_0{}^2} \tag{2. 8}$$

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

ν_{eij}：　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，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 10^6 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．

2.1.3　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 Fig.2.1 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，ラマン分光測定の効率を上げている．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 μm 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．

また，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^{-1} は分光器の線分散 $d_{\tilde{\nu}}$ cm^{-1} mm^{-1} で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \tag{2. 9}$$

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

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_\lambda \times 10^{-7} \tag{2. 10}$$

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

$$d_\lambda \sim \frac{10^6}{fNm} \tag{2. 11}$$

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

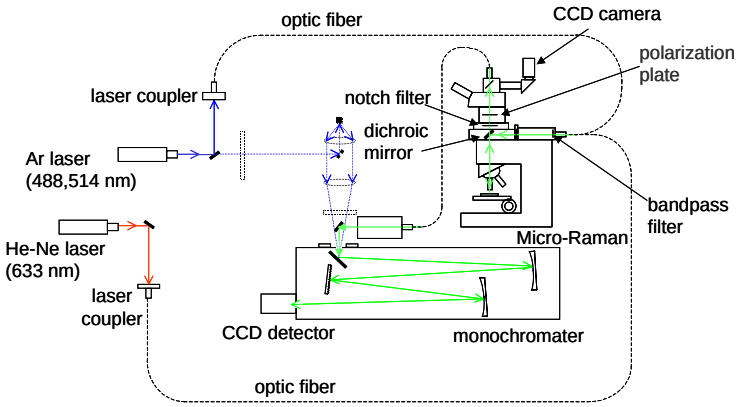

Fig.2.1　マイクロラマン分光装置

2.1.4　単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

アルコール触媒 CVD（ACCVD）法によって合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 Fig2.2 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大きく分けて三つある．一つ目は 1593 cm^{-1} と円筒構造をしていることに起因するその低波数側に観測される複数のピークによって構成される振動モードで，炭素の六員環の面内の振動に由来する．二つ目は 1350 cm^{-1} 付近の D-band と呼ばれる緩やかなピークで，グラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである．結晶性の低いアモルファスカーボンなどにおいて強い強度で観測される．G-band と 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．ただし，1593 cm^{-1} のピークは半導体性単層カーボンナノチューブの振動モードであり，金属性単層カーボンナノチューブが選択的に共鳴すると，金属の連続的な電子状態とフォノンの不連続な状態が結合して次式で表らされるようないわゆる Fano 型のスペクトルに変化するので GD 比で質を検討するときには注意を要する．

$$I(w) = \frac{[1+(\omega-\omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1+[(\omega-\omega_{BWF})/\Gamma]^2} \tag{2.12}$$

三つ目は 150 cm^{-1}～300 cm^{-1} の領域に現れる RBM と呼ばれるピークで直径方向に全対称的に伸縮する振動に由来する振動モードである．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 cm^{-1} と直径 d nm の関係式

$$w(\mathrm{cm}^{-1}) = 248/d\ (\mathrm{nm}) \tag{2.13}$$

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．

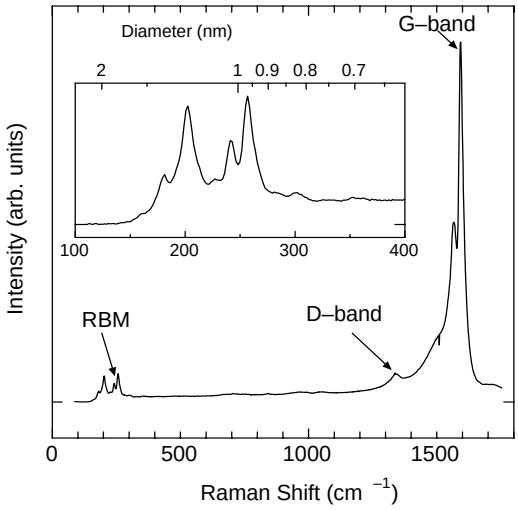

Fig2.2　ACCVD 法により合成した SWNT のラマンスペクトル

2.1.5　片浦プロット

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[11]と呼ばれており，一つのプロットが一つのカイラリティに対応している．片浦プロットを Fig.2.3 に示す．白丸は金属性単層カーボンナノチューブ，黒丸は半導体性単層カーボン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．

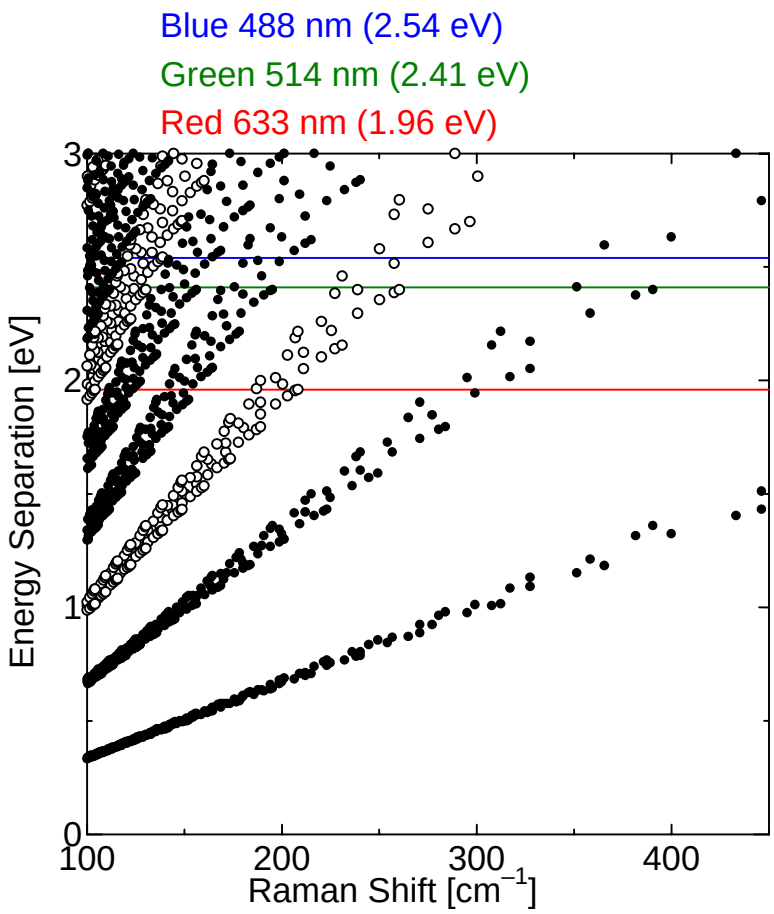

Fig.2.3　片浦プロット

２．２　吸収分光分析法による測定

2.2.1　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差に光のエネルギーが一致したとき，物質の状態はその光を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．

2.2.2　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[12]．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_0 と透過光の強度 I の間には

$$A = -\log\frac{I}{I_0} = \varepsilon Cb \qquad (2.5)$$

の関係がある．I / I_0 を透過率（transmittance），A を吸光度（absorbance）という．ε（mol^{-1}/cm^{-1}）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．

2.2.3　吸光分光光度計

Fig.2.4 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，分光された光はチョッパミラーによって 2 つの光路に分けられた後それぞれ偏光板を通り，一方は試料を，他方はリファレンス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_0 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.

自記分光光度計：
製造元：SHIMADZU
型式：UV-3150
オプション：偏光子アダプター，大型偏光子 Assy

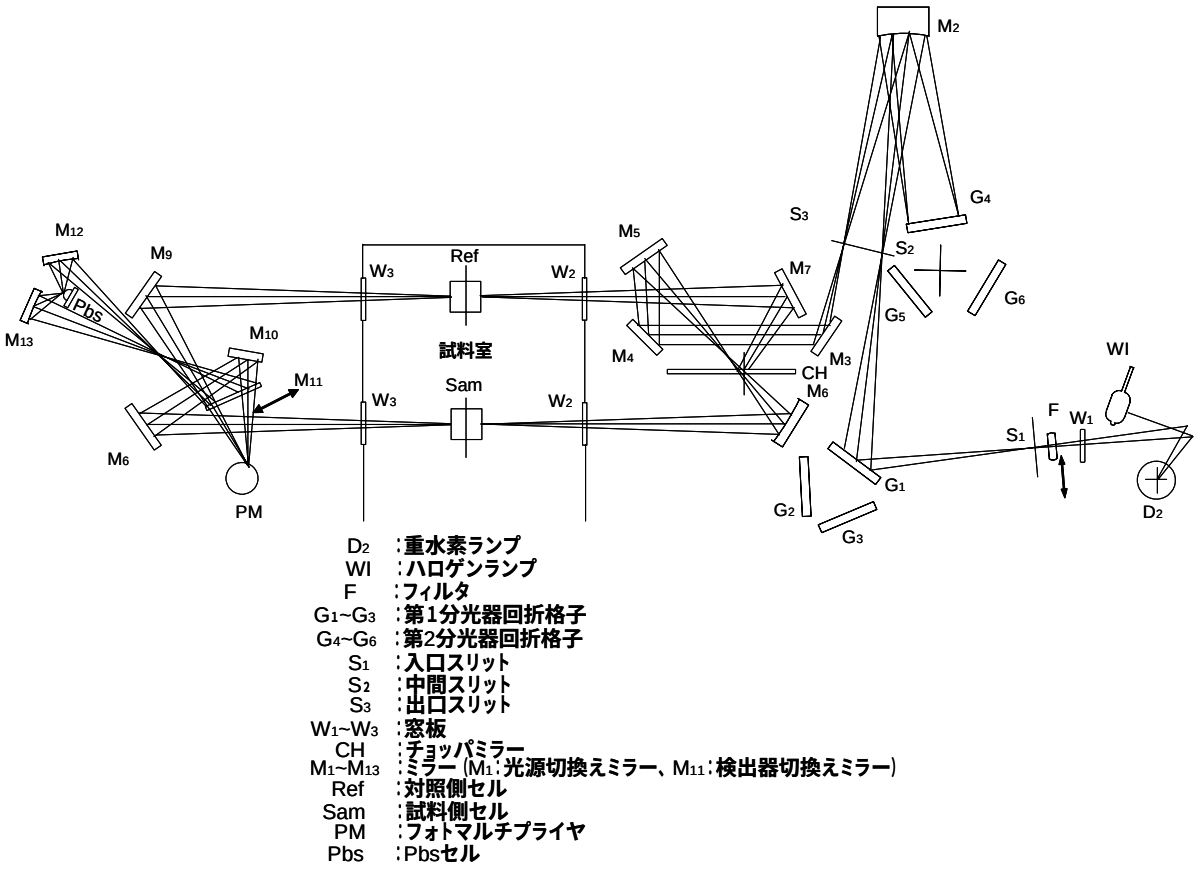

Fig.2.4　吸光分光光度計

2.2.4　単層カーボンナノチューブの光吸収スペクトル

SWNT の光吸収スペクトルを得るためには, SWNT の光吸収測定用サンプルの作成に工夫が必要である．最初の SWNT の光吸収スペクトルは Chen ら[13]により報告された．彼らの手法は化学修飾して可溶化した SWNT 水溶液を用いて吸光スペクトルを得るというものであった．Kataura ら[14]は，SWNT をエタノール中に超音波分散した後，エアブラシを用いて石英基板上に SWNT を吹き付けた試料の光吸収測定を行い，様々な直径分布を持つ SWNT サンプルの光吸収ピークと Tight-binding 法による SWNT のエネルギーバンド計算との比較により，SWNT の吸収ピークとバンドギャップの対応を明らかにした．最近では，O'connell ら[15]により，SDS（sodium dodecyl sulfate）の D_2O 溶液中に，SWNT を超音波破砕機で分散し更に超遠心機で遠心分離をすることで，SWNT を孤立化させて SWNT のバンドギャップを反映した鋭いピークを持つ吸光スペクトル及び蛍光スペクトルの測定が可能であることが示されている．Fig.2.5 に，ACCVD 法で合成した SWNT の光吸収スペクトルを示す. 合成した SWNT サンプルを NaDDBS の D_2O 溶液中で超音波分散し，超遠心機で遠心分離を行い孤立化させた．この光吸収スペクトルを片浦プロットとの比較すると, 光吸収スペクトルの 1eV 付近のピーク群は半導体性 SWNT の 1 次元 vHs（van Hove singularities）による電子状態密度のピーク間の遷移 S1 によるものであることが分かる．また，1.5-2 eV 付近のピーク群は半導体性 SWNT の二次元 vHs ピーク間遷移 S2 であり，2.5eV 付近のピークは金属性 SWNT 由来の遷移 M2 であることが分かる．S1，S2，M2 と高エネルギーの vHs ピーク間遷移ほどブロードになっていることも，片浦プロット からの予測と矛盾しない.

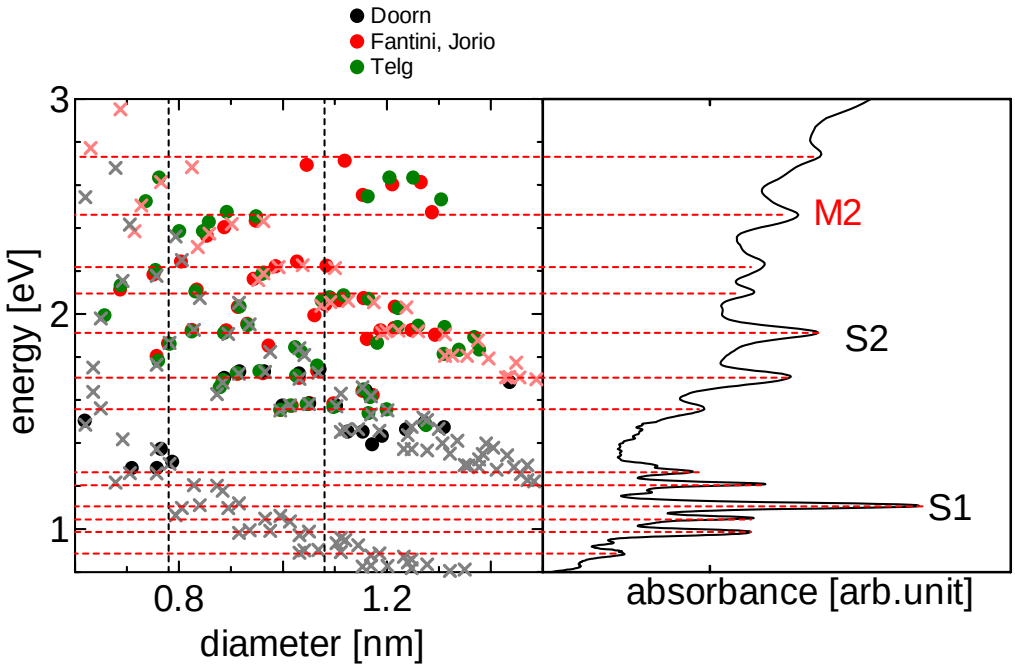

Fig.2.5　片浦プロットと光吸収スペクトル

２．３　蛍光分光分析法による測定

2.3.1　原理

蛍光発光も基本的には光吸収と同様に分子や結晶のエネルギー準位構造に起因する．光を吸収して基底状態から励起状態に遷移した後, 分子や結晶はもう一度基底状態にもどる. このときに, 内部変換のように熱エネルギーを出して緩和する場合もあれば，ある遷移確率で光を出して遷移する場合もある．この発光現象はどのエネルギー準位から遷移するかで蛍光，りん光などさまざまな種類があるが，それらのスペクトルもまた物質に固有なものであることから，吸光分析同様物質の特定などに非常に強力な情報を与える．

Fig.2.6 に，エネルギー準位および吸光と発光の概念図を示す[16]．光吸収で励起状態に遷移した分子や結晶は緩和して基底状態に戻るが，特にスピンに対して許容である励起 1 重項状態から基底状態への S_n-S_0 遷移による放射遷移から生じる発光を蛍光という．また，１重項から 3 重項への項間交差を経て，三重項から一重項への緩和による発光をりん光と呼ぶ．蛍光分析法では吸光に加えて蛍光波長の情報が加わることから吸光分析法と比較して分析の選択性が高い. 従って, 蛍光スペクトルのピーク位置や形から化合物を同定することも可能である.

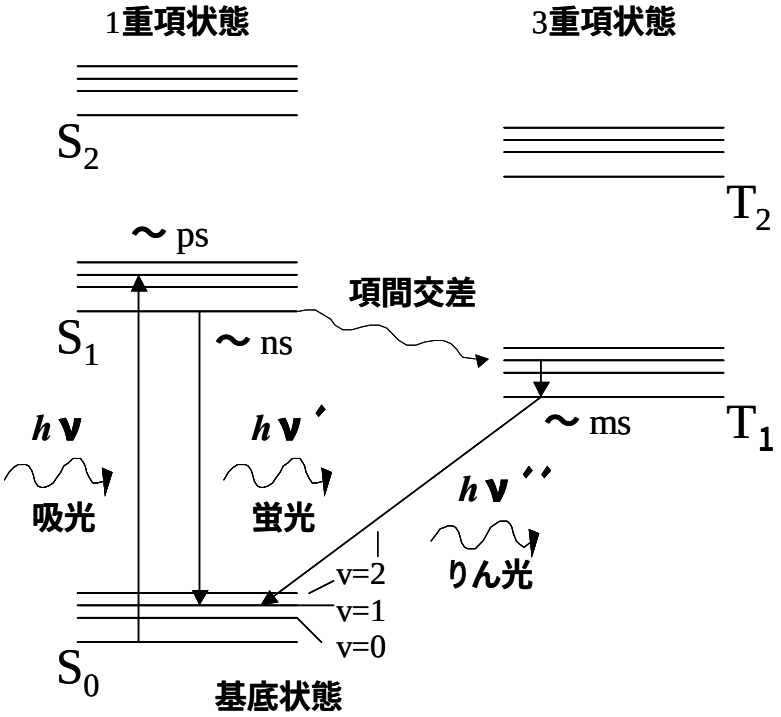

Fig.2.6　吸光と発光の概念図.

2.3.2　近赤外蛍光分光装置

Fig.2.7 に本研究で使用する近赤外蛍光分光装置の概略図を示す．光源の Xe ランプからの光は励起用モノクロメータによって単色光に分光され，ビームスプリッタで 2 つの光束に分けられ，一方は励起光リファレンス用フォトダイオードへ，他方は試料に照射される．試料から放射される蛍光をもう一つのモノクロメータで分光して液体窒素で冷却した固体素子で検出し記録すると蛍光スペクトルが得られる．尚，本研究では回折格子の特性に起因するレイリー散乱の 2 次効果の影響をカットするために試料室の励起光入射部に 450nm 以下の光をカットするフィルター, 試料室の発光検出側に 830nm 以下の光をカットするフィルターを用いた.

蛍光分光器：
製造元：Horiba J Y
型式：SPEX Fluorolog-3

液体窒素冷却 InGaAs 近赤外用ディテクター：
製造元：Electro-Optical Systems Inc.
型式：IGA-020-E-LN7

短波長カットオフフィルター：
型式：KV450

赤外透過フィルター：
製造元：シグマ光機株式会社
型式：ITF-50S-83IR

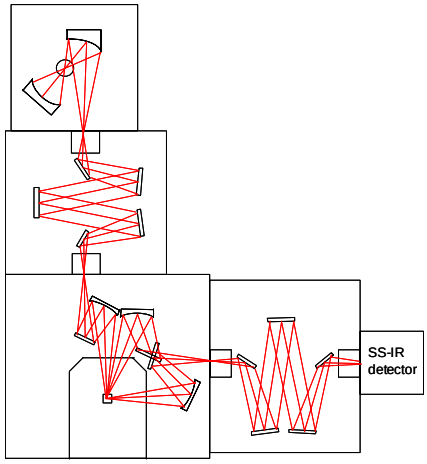

Fig.2.7　近赤外蛍光分光装置の概略図

2.3.3　単層カーボンナノチューブの蛍光発光の原理

Fig.2.8(a)に，カイラル指数（10，５）で指定される SWNT の Tight-Binding 計算による電子状態密度を示す．カイラル指数（10，　5）のナノチューブは，Fig.2.8(a)から分かるように価電子帯と伝導電子帯の間にバンドギャップが生じており，半導体ナノチューブである．このような半導体ナノチューブは，Fig.2.8(a)中での $v_2 \rightarrow c_2$ 遷移により光を吸収し，c_1 まで無輻射遷移により緩和した後，ある遷移確率で $c_1 \rightarrow v_1$ 遷移によって蛍光を発すると考えられる[17]．このような SWNT のバンド構造は個々の SWNT 種のカイラル指数 (n，m) に特有であり，光吸収波長と蛍光発光波長の組み合わせは SWNT によって一意に定まる．従って，半導体 SWNT に関しては，蛍光ピーク強度を励起光波長と蛍光発光波長の関数としてプロットすれば, 各々の SWNT は各々の蛍光ピークと一対一で対応することから, サンプル中の半導体性 SWNT のカイラリティー分布をそれぞれの蛍光ピークの相対強度として知ることが出来る．ただし，ここでは SWNT の量子収率のカイラリティー依存性に関する知見は今のところ得られていないことから，全ての種類の SWNT の量子収率が等しいと仮定していることに注意が必要である．一方，Fig.2.8 (b)に示したカイラル指数 (10，10) のアームチェア型ナノチューブの場合，フェルミレベルにおいて有限の電子状態密度を持つ金属性 SWNT であり，vHs（van-Hove singularity）ピーク間の遷移による光吸収は生じるが，蛍光発光はしないと考えられる．SWNT は通常バンドルの状態で合成されるが, バンドル中には様々なカイラリティの SWNT が混在していると考えられ, 当然金属的 SWNT もある確率でバンドル中に含まれていると推測される．ここで，このような SWNT バンドルに光を照射した場合, それぞれのナノチューブはそれぞれのバンドギャップに従って光を吸収するが, まず, それぞれの SWNT のバンドギャップ自体がバンドル化の影響で変調を受ける[18]. さらに, 半導体ナノチューブが励起状態にあるときにバンドル中に金属ナノチューブが存在すると，半導体ナノチューブは蛍光を発せずに緩和して基底状態に戻ってしまうと考えられている．そこで, SWNT を蛍光発光させるには，個々の SWNT を孤立化させる必要がある．

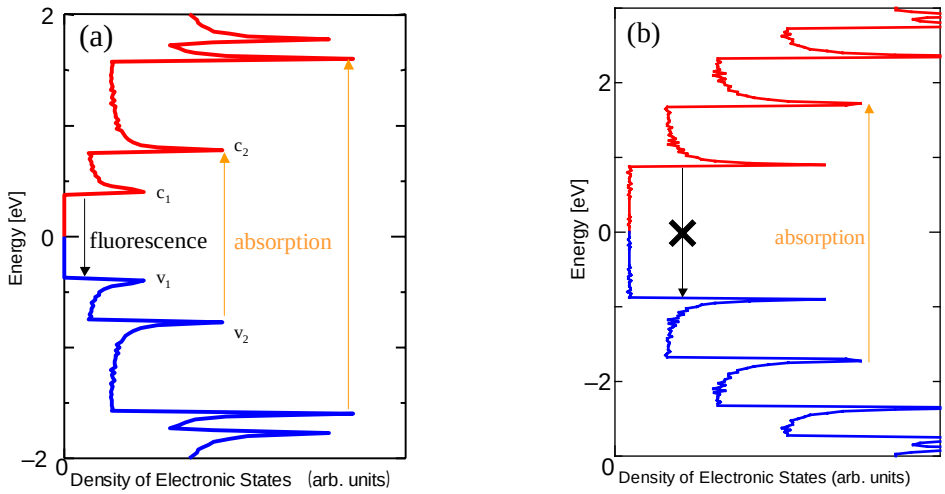

Fig.2.8　カイラリティ(a) (10，5)と(b) (10，10)の電子状態密度（DOS）

2.3.4　単層カーボンナノチューブの赤外蛍光分光

HiPco 法で合成された SWNT について，それぞれの励起波長に対して測定された発光スペクトルから作った蛍光の等高線マップを Fig.2.９に示す．SWNT の $v_2 \rightarrow c_2$ 励起による $c_1 \rightarrow v_1$ 遷移の蛍光ピークが観察される．画面上部左側の巨大な線状のピークは励起光自体のレイリー散乱であり，その右側のいくつかのピークは振動励起を伴う $v_1 \rightarrow c_1$ 励起によるピークであると考えられる[17]．SWNT の蛍光ピークは，それぞれあるカイラル指数（n，m）に 1 対 1 で対応している．従ってこれらのピークの相対強度比から，SWNT サンプル中のカイラリティ分布を知ることが出来る．また，Bachilo ら[19]は，第三近接の炭素原子までを考慮した Tight-binding 計算[20]とラマン分光法による RBM のスペクトルを用いて，各蛍光ピークを半導体性 SWNT の各カイラル指数 (n，m)へ割り当てた．Table 2.1 各蛍光ピークのカイラル指数への割り当てを示す．

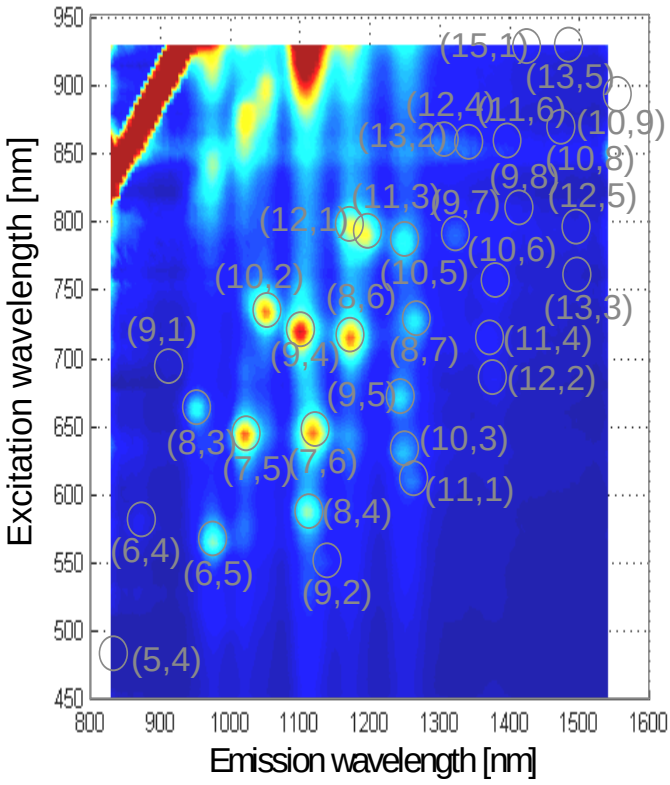

Fig.2.９　HiPco サンプルの三次元蛍光マップ

Table2.1 各蛍光ピークのカイラル指数への割り当て

Emission λ_{11}(nm)	Excitation λ_{22}(nm)	Assignment n	m
833	483	5	4
873	581	6	4
912	693	9	1
952	663	8	3
975	567	6	5
1023	644	7	5
1053	734	10	2
1101	720	9	4
1113	587	8	4
1122	647	7	6
1139	551	9	2
1171	797	12	1
1172	716	8	6
1197	792	11	3
1244	671	9	5
1250	633	10	3
1250	786	10	5
1263	611	11	1
1267	728	8	7
1307	859	13	2
1323	790	9	7
1342	857	12	4
1372	714	11	4
1376	685	12	2
1380	756	10	6
1397	858	11	6
1414	809	9	8
1425	927	15	1
1474	868	10	8
1485	928	13	5
1496	795	12	5
1497	760	13	3
1555	892	10	9

２．4　熱質量分析装置 (TGA) による測定

2.4.1　原理

物質は温度変化に伴って，蒸発，酸化，熱分解，結晶化などを行う．熱分析とは物質の温度を一定のプログラムに従って変化させることにより，このような物質の物理的性質を温度の関数として測定するというもので，温度に対する試料の質量変化を測定する TG（熱重量測定），基準物質の温度差を検知する DTA（示唆熱分析）等，何を測定するかによって数種類に分類される．ここでは本研究で利用した TG について説明する．TG 測定では主に熱分解や酸化反応に伴う質量変化を測定する．反応を進める方向として温度をあげる昇温過程の測定が主となる．また反応は温度と時間に依存する現象であり，一般的に昇温速度が早くなると，反応が進む速度も高温側にシフトする．このことを利用して昇温速度の異なるデータから速度論的解析もできる．一般的な測定では５～２０℃/min.がよく用いられる．また，雰囲気は試料との反応を左右する重要な条件である．例えば窒素等不活性ガス雰囲気での測定では熱分解による重量変化が見られるのに対して，空気中等活性ガス雰囲気中では酸化分解が起こる．場合によっては酸化による質量増加もみられる．

2.4.2　熱質量分析装置

Fig.2.2 に熱質量分析装置の概略を示す．加熱炉内にサンプル用，リファレンス用それぞれの天秤ビームを対称に配置し，サンプル，リファレンス独立に感度調整された駆動コイルにて重量を計測し，その差を TG 信号として出力する．重量計測を差動にすることにより，ビームの膨張の影響や対流，浮力の影響もキャンセルでき，高感度の熱重量計測を実現している．サンプル，リファレンス独立に駆動コイルにて重量を計測していることにより，TG ベースラインのドリフト（温度変化によるベースラインの動き）も電気的に簡便に調整が可能となっている．また，サンプル，リファレンスそれぞれのホルダーの直下に熱電対を設置し，試料温度を計測するとともに，DTA 信号も同時出力する．

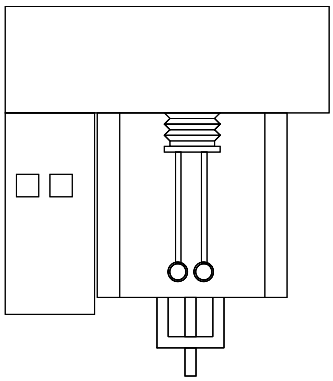

Fig.2.10　熱質量分析装置の概略図

熱質量分析装置測定部：
製造元：セイコーインスツルメンツ株式会社
型式：EXSTAR6000

熱質量分析装置制御部：
製造元：セイコーインスツルメンツ株式会社
型式：TG/DTA6300

2.4.3　単層カーボンナノチューブの TG 測定

CVD 合成した SWNT サンプルを右の天秤に 10mg 程度，リファレンス（空の容器）を左の天秤に載せ, 雰囲気ガスの空気を 100Sccm 流す. 温度プログラムはすべて 30℃から 130℃まで 5℃/min で昇温, 130℃で 30 分保持, その後 130℃から 1000℃まで 5℃/min で昇温という条件に統一した. また，天秤の左右両方に空の容器を載せ，これと同じ温度プログラムで TG 測定したときの結果を Fig2.11 に示す．本来なら温度を上げても左右の天秤の重量差分は常にゼロであるべきだが，多少温度依存性があった．TG 測定するサンプルの重量は 10 mg 程度なので，SWNT の収率が数%であることを考えると最大で 20μg の変化ではあるが無視できない．そこで，毎回の TG 測定の結果からこれをバックグラウンドとして差し引いた.

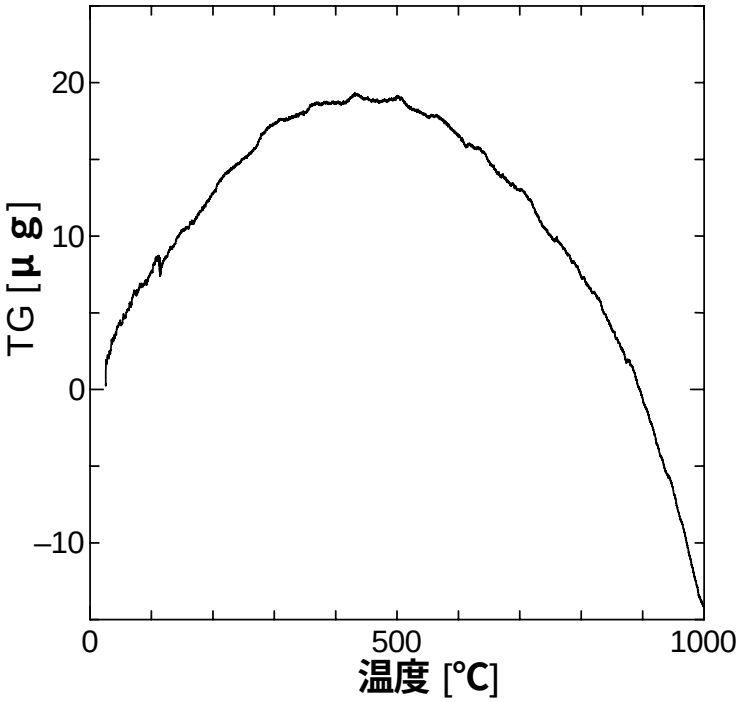

Fig.2.11 左右両天秤とも空容器のときの TG 曲線

また，ACCVD 法により合成した SWNT サンプルの TG 曲線を Fig.2.12 に示す．TGA 測定前の SWNT サンプルには水分が吸着しているため，130℃で 30 分保持することで，水分を完全に蒸発させた．また，この水分を完全に除去した直後の SWNT サンプル質量を 100 として TG 曲線から他のサンプルと収率の見積もり等比較できるようにした．240℃付近で質量増加が観察されるが，これは SWNT サンプル中のグラファイト構造体に覆われていない触媒金属が酸化されることによるものであると考えられる．また，一分当たりの質量減少量 dug の温度曲線を Fig.2.12 に示す．TGA 測定における 130℃のときの質量と 1000℃のときの質量の差，すなわちゼオライト等の質量を除いた SWNT そのものの質量を 100 とした．SWNT330℃付近と 550℃付近にピークが見られるが，330℃付近のピークはアモルファスカーボンの燃焼による質量減少，550℃付近のピークは SWNT の燃焼によるものだと考えられる．この二つのピークを比較することで SWNT サンプルの純度をある程度見積もることができる．

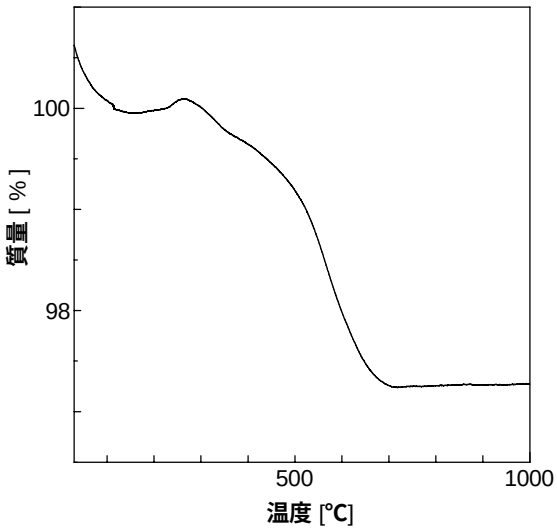

Fig.2.11　SWNT サンプルの TG 曲線

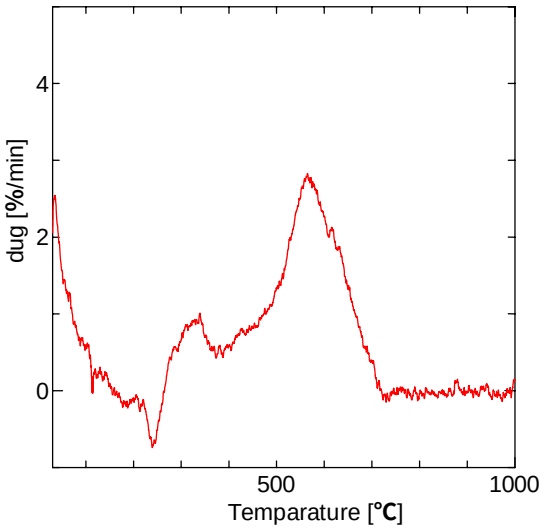

Fig.2.12　SWNT サンプルの dug 曲線

２．５　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[21]．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）

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．

Fig.2.13 に ACCVD 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．

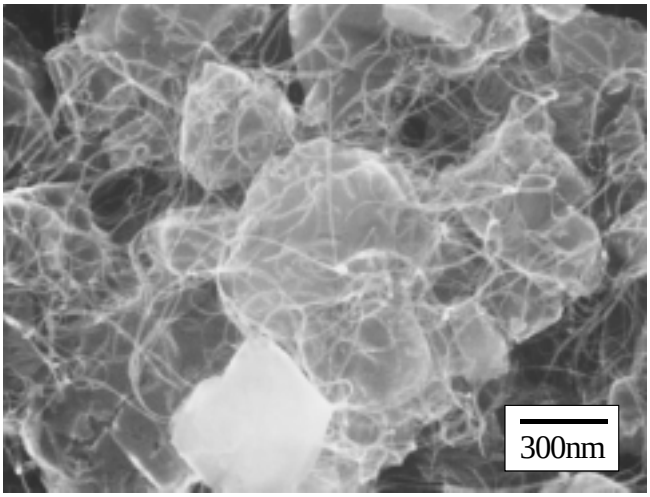

Fig.2.13　単層カーボンナノチューブの SEM 像

２．６　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．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象を得ている[22].

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．

Fig.2.14 に ACCVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの TEM 像を示す．SWNT がバンドルになっているのがわかる．

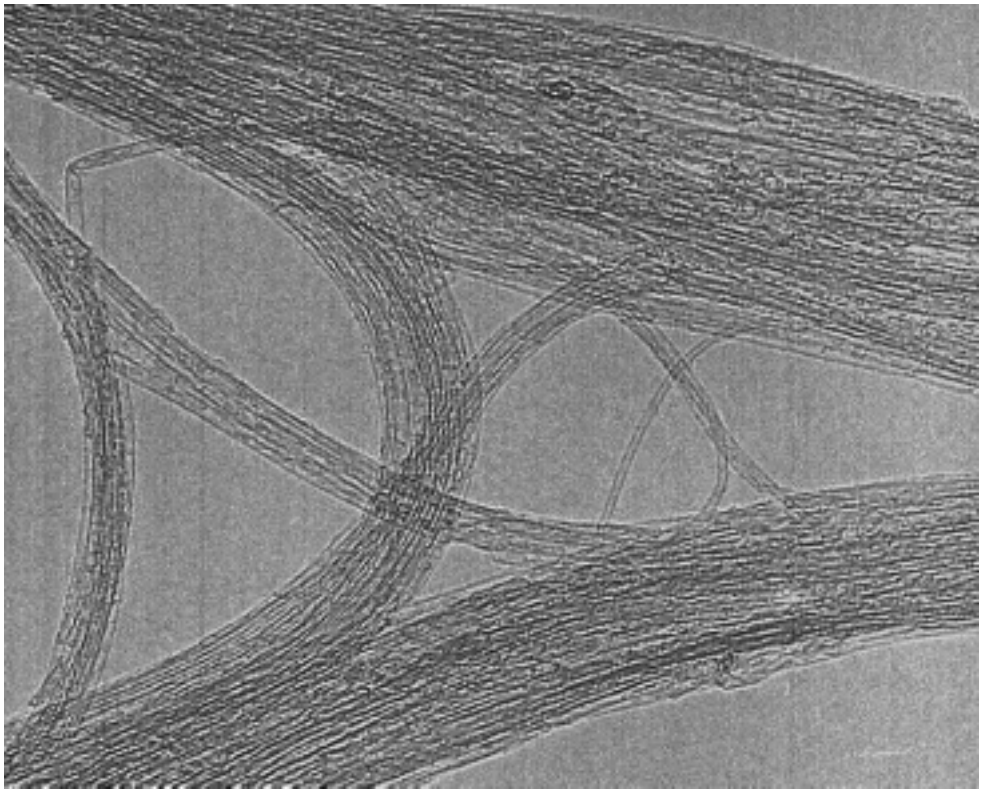

図 2．11　単層カーボンナノチューブの TEM 像

第三章　実験方法

３．１　ACCVD 法

3.1.1　炭素源

SWNT の合成方法はアーク放電法，レーザーオーブン法，CVD 法があるが，CVD 法の中の一つに ACCVD 法というものがある. 一般に CVD 法は炭素源としてメタンやアセチレンといった炭化水素ガスを用いるが，ACCVD 法ではアルコールを用いる．アルコールを炭素源とした CVD 法は生成物の純度が高く，生成温度が比較的低温でも SWNT を合成できるというメリットがある．本研究では SWNT の合成方法として，エタノールを炭素源とした ACCVD 法を採用した.

3.1.2　触媒金属

（ｉ）Fe/Co ゼオライト

SWNT の生成の初期段階では SWNT の直径程度の金属クラスターの表面に炭素原子が覆うようにしてグラファイト構造体をつくり，そこからフラーレンを半分にしたようなキャップ構造が析出し根元から成長が始まるという分子シミュレーションによる報告[ ]がある．SWNT の生成メカニズムはまだ完全には解明に至っていないが，触媒金属が生成において非常に重要な役割を果たすのは確実であろう．また，SWNT を合成する場合，触媒金属クラスターは SWNT の直径と同程度でなければならず，触媒金属クラスターのサイズがこれより大きくなると，二層カーボンナノチューブ，更に大きくなると多層カーボンナノチューブが生成される．触媒金属クラスターのサイズを SWNT の直径程度とするために，本研究ではゼオライトという多孔質状のナノ物質を担体として用いた．すなわち，ゼオライト分子の空洞部分に触媒金属を担持することで金属クラスターのサイズを SWNT の直径程度に制御し，金属クラスター同士を孤立させた．具体的には以下のようにして SWNT 合成用の触媒を作成した.

①ゼオライト 1000 mg を電子天秤で量りとり，クリーンなビーカーに入れ，これを 80℃に保たれた恒温槽の中で，一晩乾燥させゼオライトに吸着していた水分を脱水する.
②ビーカーを恒温槽から取り出し，酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物 105.7 mg，酢酸鉄(Ⅱ) 77.8 mg を電子天秤で測り，ビーカーの中に投入する
③エタノールを 30～40 ml 程度加え, スパーテルで大まかにかき混ぜた後, 30 分超音波分散する.
④分散が終了したら 80 ℃に保たれた恒温槽に一時間入れる.
⑤ビーカーを恒温槽から取り出し，スパーテルで大まかにかき混ぜた後，10 分間超音波分散にかけ，再び 80 ℃に保たれた恒温槽に一時間入れる.
⑥⑤の操作を数回繰り返し，乾燥する直前の緩いペースト状になってきたら，ビーカーを超音波分散にかけ，そのまま固まらせる.

⑦大よそ固まったら 80 ℃に保たれた恒温槽で一晩乾燥させる．
⑧ビーカーからゼオライト触媒を取り出し，乳鉢に入れ，すり鉢で滑らかになるまで擂る．

以上で，ゼオライトの質量に対して鉄とコバルトがそれぞれ 2.5 w%担持された触媒（Fe/Co ゼオライト）が出来上がる．

(ⅱ)Co，Mo の石英基盤へのディップコート法

SWNT の垂直配向膜の合成は SWNT の光学素子としての応用を考えたときに重要である．ここでは，ディップコート法という SWNT の垂直配向膜合成のための触媒金属の石英基盤への担持方法を説明する．

①酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物 16.9 mg，酢酸モリブデン(Ⅱ)8.9 mg を電子天秤で測量し，十分に洗浄された二つのビーカーに別々に入れ，それぞれエタノール 40 g を加える．
②このビーカーにアルミホイルで軽くふたをし，完全に溶解するまで一時間半程度超音波分散する．
③石英基盤を 500 ℃で 10 分間加熱し，石英基盤表面を洗浄する．
④数分冷却した後，石英基盤を酢酸モリブデンのエタノール溶液に 10 分浸し，ディップコーターにより 4 cm/min の速度で引き上げる．
⑤石英基盤を 400 ℃で 5 分間加熱し，モリブデンを石英基板表面に担持させる．
⑥数分冷却した後，石英基盤を酢酸コバルトのエタノール溶液に 10 分浸し，ディップコーターにより 4 cm/min の速度で引き上げる．
⑦石英基盤を 400 ℃で 5 分間加熱し，コバルトを石英基盤表面に担持させる．

以上の方法で，モリブデンとコバルトの微粒子が石英基盤に高密度に担持される．

3.1.3　ACCVD 法による SWNT の合成

Fig.3.1 に ACCVD 法による SWNT の実験装置の概略を示す.

実験手順としては,

①Fe/Co ゼオライトを適量石英ボートの上に狭い範囲でできるだけ均等に乗せ, これをガラス管内の電気炉の中央付近にセットし，ロータリーポンプでガラス管内を真空に引く.

②Ar，H_2ガスを十分程度 100 sccm 流しガラス管内がある程度きれいな状態になったら，電気炉内のガラス管の表面の温度を熱電対で測定しながら電気炉で加熱する.

③電気炉内の温度が反応温度に達して安定したら，Ar，H_2ガスを止め，エタノールを流し始め，CVD 合成をスタートさせる．エタノールの圧力はガラス管上流をマノメーターで，ガラス管下流をピラニーで測定する.

④既定の反応時間が経過したらエタノールを流すのを止め，CVD 合成を終了させる．エタノール圧が十分に下がったら電気炉のスイッチを切り，Ar，H_2ガスを 100 sccm 程度流しながら扇風機で電気炉を空冷する.

⑤十五分くらい空冷し，ガラス管が十分に冷えたら，Ar，H_2ガスを流すのを止め，ロータリーポンプ前のバルブを閉じ，リーク用のバルブを開いてガラス管内を大気圧にし，合成された SWNT を乗せた石英ボードを取り出す.

以上の方法で，SWNT を高純度で合成することができる.

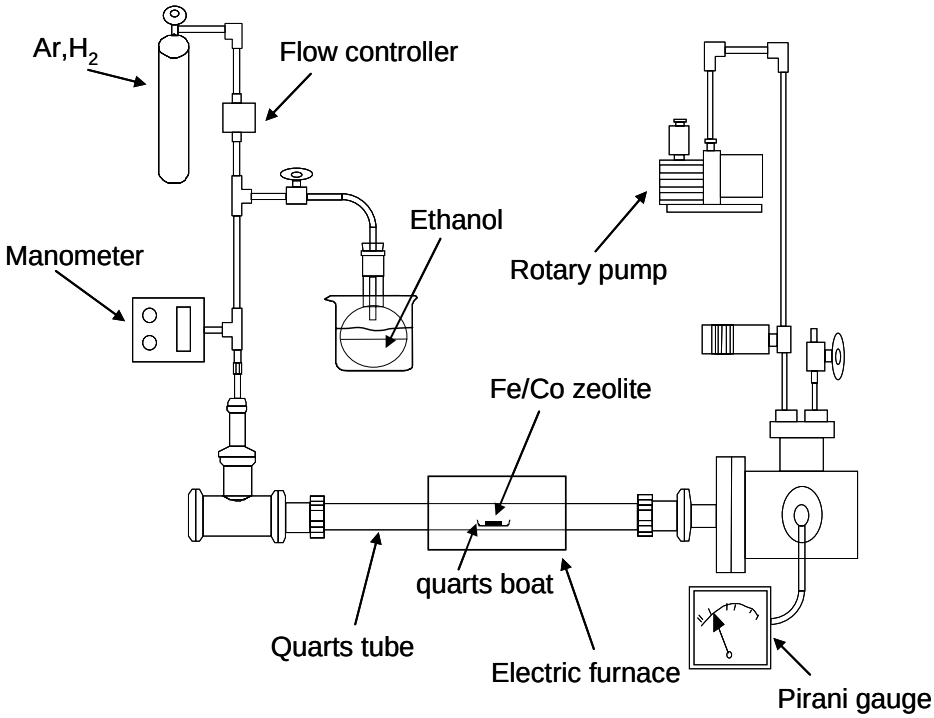

Fig.3.1　ACCVD 法による SWNT の合成装置の概略

３．２　PeCVD 合成

3.2.1　電子レンジ下流での SWNT の PeCVD 合成

ACCVD 合成では炭素源としてエタノールを用いたが，エタノールをプラズマ状態にすることで，反応性が上がり，収率が上がる等様々なことを期待できる．そこで，マイクロ波によってエタノールをプラズマ状態にし，その下流で CVD 合成をするという実験を行った．PeCVD 法による SWNT の合成装置の概略を Fig.3.2 に示す．実験手順は基本的には 3.1.3 で説明した方法と同じであるが，この実験ではエタノールを流す前に，電子レンジによって電気炉の上流にマイクロ波を照射させておく．エタノールが流れ始めるとマイクロ波のエネルギーをエタノールが吸収し，光電離を起こし, プラズマ状態になる. プラズマ化したエタノールは下流に流れ電気炉に到達し，電気炉内の触媒金属の作用により SWNT が合成される．また，光電離を起こしたエタノールは，電子と陽イオンが衝突することによって放射再結合を起こし基底状態に戻るが，このとき電磁波を放出する．電磁波の照度測定にはフォトダイオードを用いた．フォトダイオードに逆バイアスの電圧をかけている状態で，フォトダイオードに光が当たると放射照度に比例して微弱な電流が流れる．この電流値を，抵抗を使って電圧に変換し，これを電圧計で測定することで，プラズマの電離密度を相対的に見積もった．フォトダイオード回路を Fig.3.3，フォトダイオードの照度と流れる電流の関係を Fig3.4 に示す・また，電子レンジの電源電圧をスライダックスで変化させることにより，マイクロ波の強度をコントロールし，プラズマの電離密度を調整した.

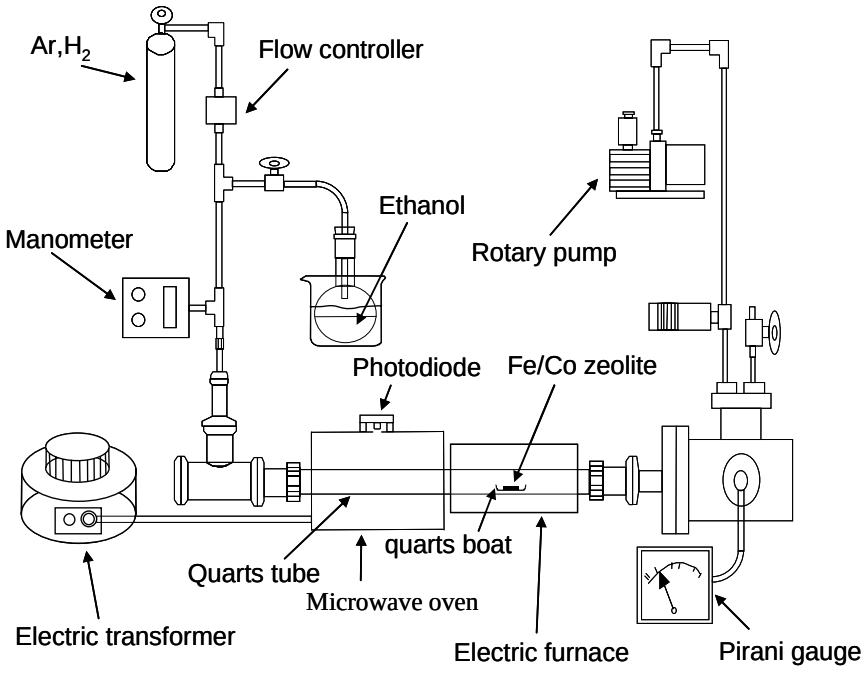

Fig.3.2　PeCVD 法による SWNT の合成装置の概略

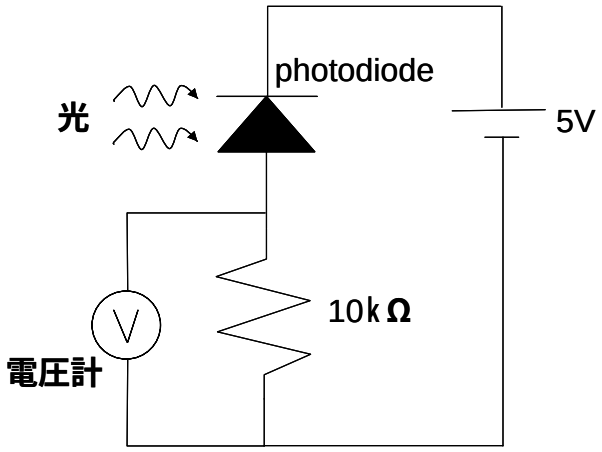

Fig.3.3　フォトダイオードを用いた放射照度測定回路

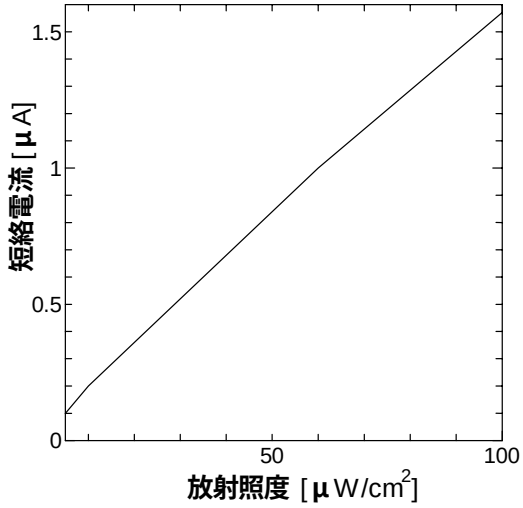

Fig.3.4　フォトダイオードの放射照度と短絡電流の関係

3.2.2　電子レンジ内での SWNT の PeCVD 合成

第四章　結果と考察

４．１　電子レンジ下流での PeCVD 合成

電気炉の上流でマイクロ波によってエタノールをプラズマ状態にし，プラズマ化したエタノールを炭素源として, 電子レンジ下流の電気炉で ACCVD 合成を行った. 生成条件は, 生成温度 800℃ エタノール圧 5 torr，生成時間 10 分，触媒はゼオライトに鉄とコバルトをそれぞれ 2.5w%担持したものを用いた．プラズマの電離密度はスライダックスで電子レンジの電源電圧を変化させることで微調整し，また，プラズマの放射再結合による電磁波の強度をフォトダイオードを用いて測定した.

4.1.1　ラマン分光による分析

マイクロ波を使わずに ACCVD 合成したサンプルと，エタノールのプラズマの放射強度が 5μW/cm^2，15μW/cm2，25μW/cm^2，40μW/cm^2 となるように微調整しその下流で CVD 合成したサンプルのラマンスペクトルを Fig.4.1 に示す．左が全体のスペクトル，右が 100 cm^{-1}～400 cm^{-1} までを拡大した RBM 部分である．励起レーザーの波長は 488 nm の青色レーザーを用いた．横軸はラマンシフト，縦軸はラマン散乱の強度である．ただし，各サンプル間の比較はラマンスペクトルの形状が重要となってくるため各サンプルのラマンスペクトルを縦軸方向にずらして比較しやすいようにしていることを付け加えておく. また励起レーザーとして 633 nm の赤レーザーを用いたときの RBM のスペクトルを Fig.4.2 に示す．Fig.4.１の RBM 部分，あるいは Fig.4.2 に着目すると，プラズマの再結合による放射強度が大きくなるにしたがって，RBM の高周波側のピークが大きくなっていることが伺える. RBM のラマンシフトωと直径ｄにはω＝248 / d という簡単な関係式が成り立つので，エタノールをプラズマ化させて CVD 合成することで SWNT の直径が細くなるということが言える. また, プラズマの放射強度が大きくなるにつれて GD 比が悪化しており, エタノールをプラズマ化すると一見純度が悪くなっているように見えるが, GD 比で純度を見積もるのはこの場合適切ではない. エタノールがプラズマ化すると直径が細い SWNT が生成されるが, 片浦プロットによると, 励起波長が 488nm のレーザーと共鳴する SWNT は直径が細い領域では金属性 SWNT である．金属性 SWNT の共鳴ラマン散乱は 1593 cm^{-1} のピークを出さず，金属の連続的な電子状態とフォノンの不連続な状態が結合して Fano 型のスペクトル，つまり BWF が支配的になるからである.

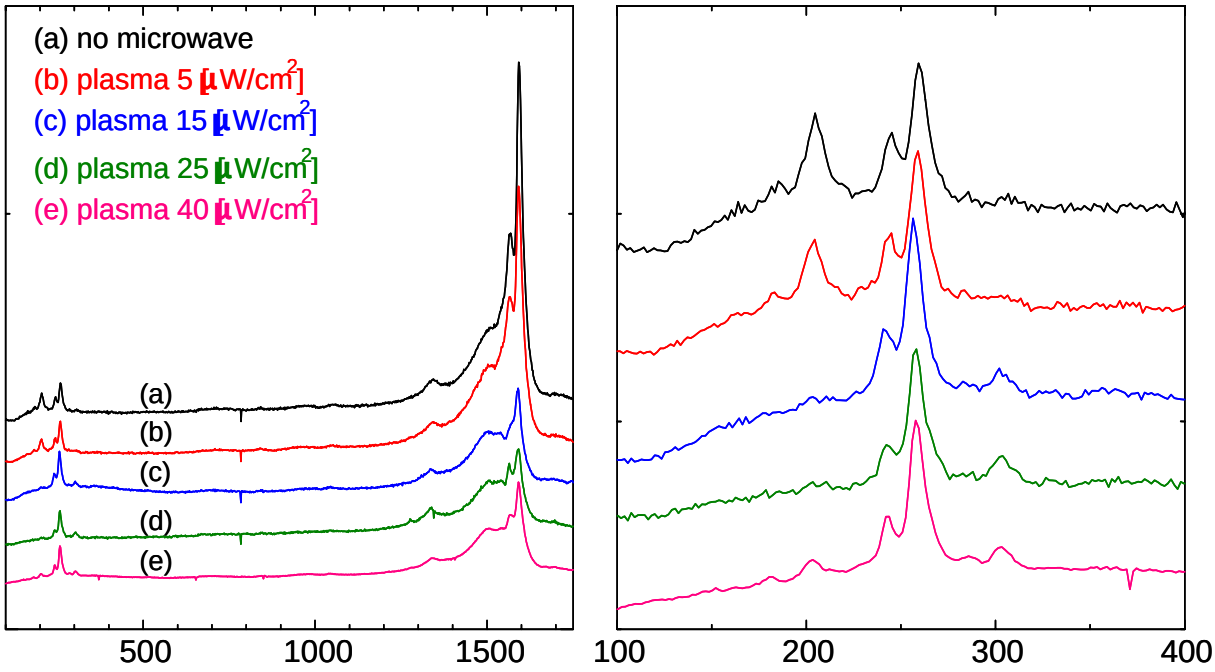

Fig.4.1　プラズマ CVD 法によって合成された SWNT のラマンスペクトル

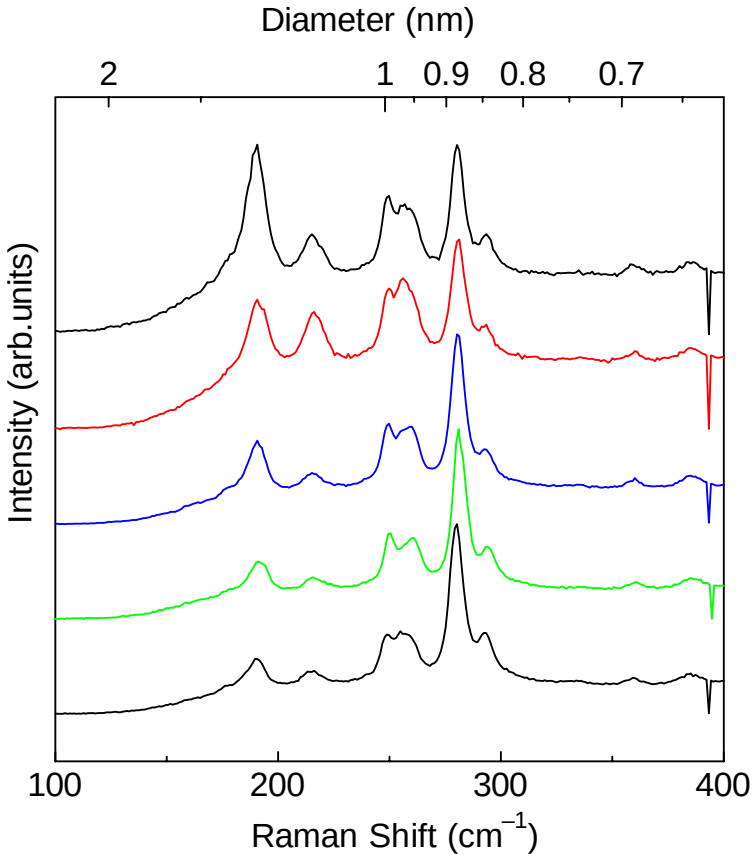

Fig.4.2　633nm の励起レーザーによるラマンスペクトルの RBM

4.1.2　吸光分光光度計による分析

マイクロ波を使わずに ACCVD 合成したサンプルと，プラズマの放射強度が 5μW/cm^2，40μW/cm^2 となるようにマイクロ波の出力を調整して ACCVD 合成したサンプルの光吸収スペクトルを Fig.4.3 に示す．横軸は光の吸収波長，縦軸は吸光度である．光吸収スペクトルの 1100 nm 付近のピーク群は半導体性 SWNT の 1 次元 vHs（van Hove singularities）による電子状態密度のピーク間の遷移 S1 によるものであり，また，700nm 付近のピーク群は半導体性 SWNT の二次元 vHs ピーク間遷移 S2 である．片浦プロットによると SWNT の直径が細くなるにしたがって，S１，S２の遷移エネルギーは大きくなる．すなわち，光吸収波長は短くなる．Fig.4.3 を観察するとプラズマの放射強度が大きくなるにつれ，S１，S２ともに低波長側のピークが高波長側のピークより相対的に強くなっており，直径が細い SWNT が選択的に合成されていることが光吸収スペクトルからも分かる．また，プラズマの放射強度が大きくなるにつれ，吸光度が全体的に小さくなっている．これはエタノールをプラズマ状態にして CVD 合成すると，プラズマの高エネルギーにより孤立状態で存在できる SWNT が少なくなってしまい，そのほとんどがバンドル状態で存在していると予想することができる．一方，光吸収用サンプルを作る過程で使用する遠心分離機により，バンドル状態の SWNT はそのほとんどが沈んでしまうため吸光度は全体的に小さくなってしまうと考えられる．

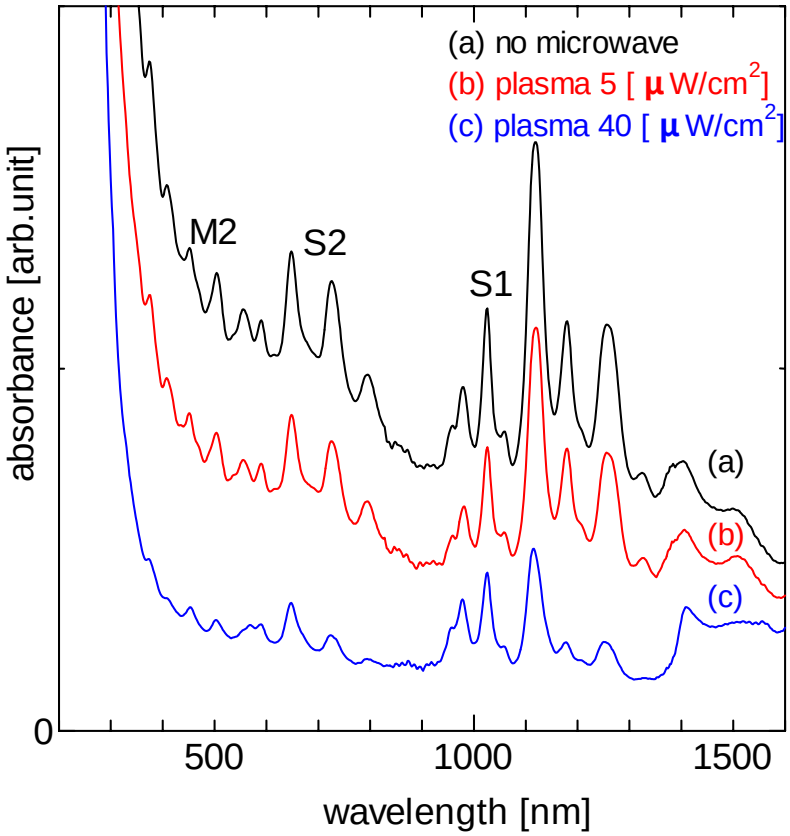

Fig.4.3　プラズマ CVD 法によって合成された SWNT の光吸収スペクトル

4.1.3　赤外蛍光分光による分析

近赤外蛍光分光装置を用いて，プラズマ CVD 合成によって作成したサンプルの蛍光測定を行った．エタノールにマイクロ波を照射せず ACCVD 合成したサンプルと，プラズマの放射強度がそれぞれ 25μW/cm2，40μW/cm2 になるように調整して CVD 合成したサンプルの蛍光マップを Fig.4.4 に示す．縦軸が S2 遷移による光の吸収波長，横軸が S1 遷移による光の蛍光波長である．マイクロ波を用いないで通常通り ACCVD 合成したサンプルは直径分布が広く蛍光マップ上のカイラリティのピークの数も多いが，エタノールをプラズマ化させて CVD 合成したサンプルは直径が細くなるため，結果としてとり得るカイラリティの数が少なくなっているのが分かる．放射強度 40μW/cm^2 では（7, 5），（7, 6），（8, 4）のほぼ三つのカイラリティに集約した．

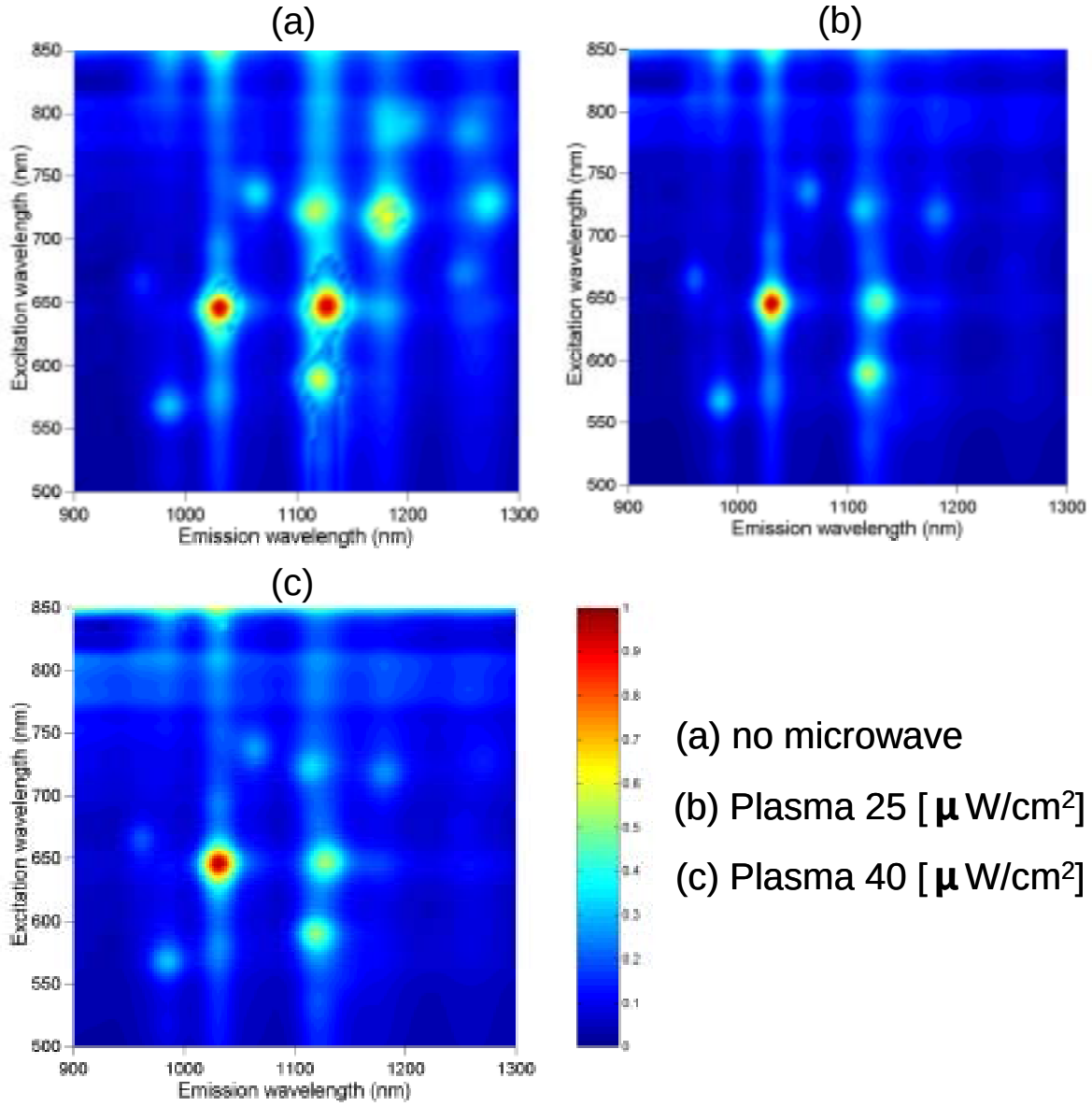

Fig.4.4　近赤外蛍光分光装置による SWNT サンプルの蛍光マップ

4.1.4　TGA による分析

エタノールプラズマの放射強度がそれぞれ 1μW/cm^2，2μW/cm^2，5μW/cm^2，15μW/cm^2，40μW/cm^2，50μW/cm^2 となるようにマイクロ波強度を調整して CVD 合成したサンプルの TGA 測定を行った．Fig.4.5 に TG の時間微分のグラフを示す．横軸は加熱温度，縦軸は質量減少量の時間微分，すなわち，SWNT の収量を 100 としたときの一分当たりの質量減少量である．これらのサンプルは燃焼の仕方により大きく二つのグループに分けられる．プラズマ放射強度が比較的弱い 0～5μW のグループと，比較的強い 15～50μW のグループである．前者は 550℃付近で SWNT の燃焼のピークをもったあと，700℃当たりまでじわじわ燃焼していくのに対して，後者は燃焼ピークは 550℃付近と同じであるが，この温度付近で急激に燃焼し，600℃になる頃には完全に燃焼し終わっている．一般に直径の細い SWNT の方が太い SWNT より燃えやすい．すなわち，この結果はエタノールのプラズマ放射強度がある一定以上で CVD 合成されると，直径の太い SWNT はほとんど生成されなくなることを物語っている．また，350℃付近においてはアモルファスカーボンなど結晶に欠陥がある炭素が燃焼される．プラズマを用いた CVD 法は一般的に SWNT に与えるダメージが大きいため，結晶に欠陥を多く含むが，プラズマ電離密度が十分小さい状態では，欠陥を生じさせずに生成できることが分かる．

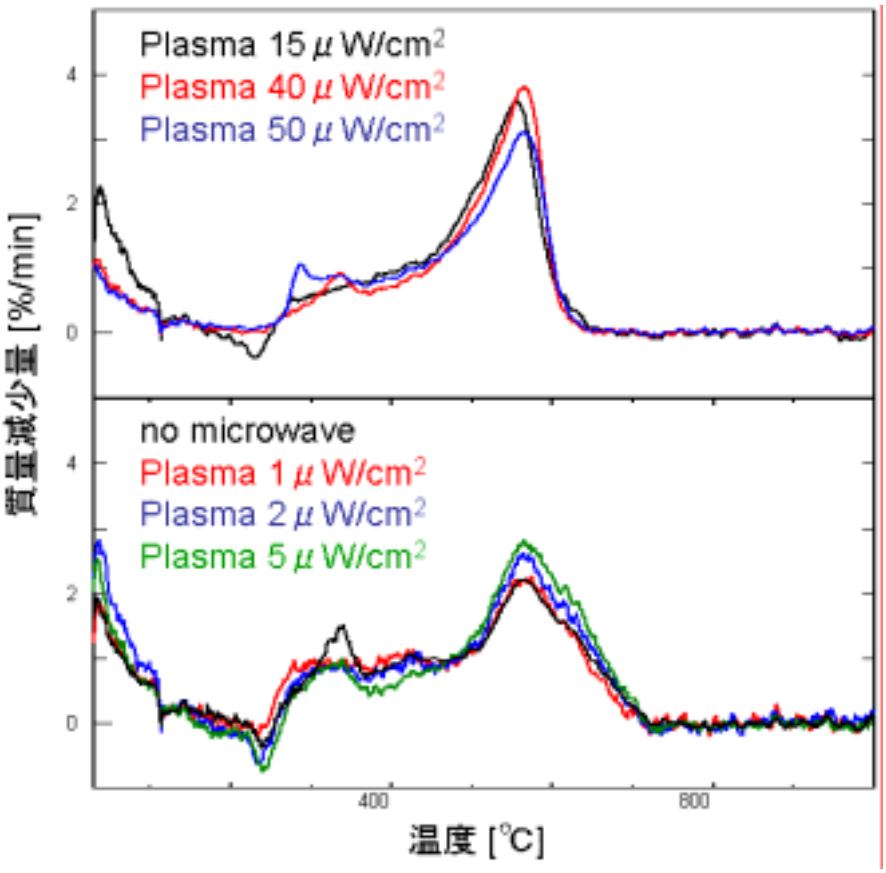

Fig.4.5　質量減少量の時間微分

また TG 曲線を Fig.4.6 に示す．横軸が加熱温度，縦軸が質量であるが，130℃において水分がほぼ完全に除去された後の質量を 100 として規格化した．この TG 曲線から SWNT の収率を見積ることができる．プラズマの放射強度が 5～25 μW/cm^2 と比較的弱いときには TGA 前質量を基準として収率はどれも 3%程度であるが，プラズマの放射強度が 40 μW/cm^2 以上のときには収率 5%と他のサンプルに比べ収率が高くなった．

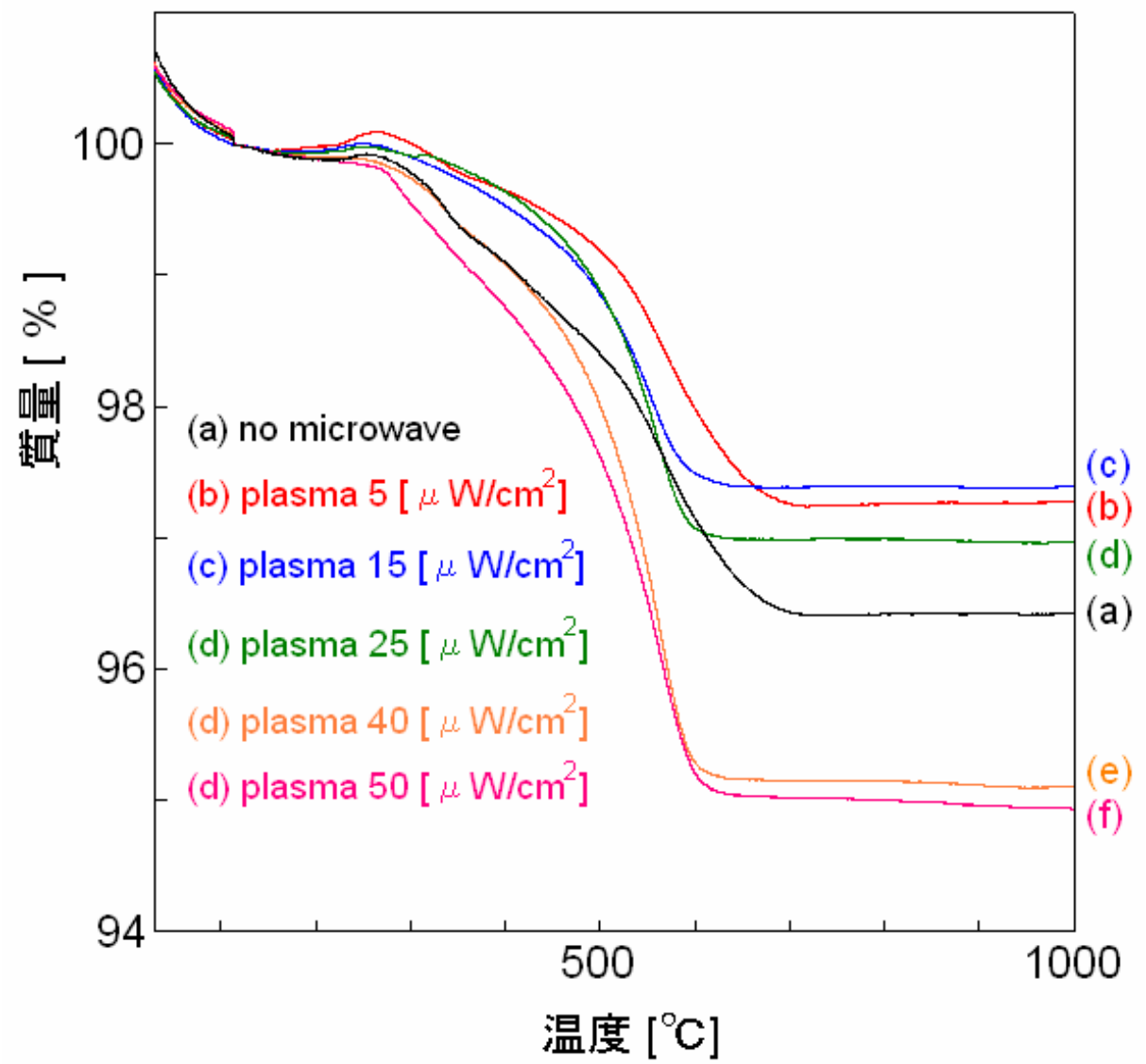

Fig.4.6　プラズマ放射強度による収率の違い

Fig.4.6 のサンプル生成の実験条件はエタノール圧 5 torr，反応時間 10 分であるが，プラズマによってどれだけ反応性が上がるか調べるため，エタノール圧を 10 torr，プラズマの放射強度を 40 μW/cm^2 とし，生成時間を 10 分，30 分，60 分と変え，反応性および反応の持続性を調べた．この条件で合成したサンプルの TG 曲線を Fig4.7 示す．また収率の変化を合わせて示す．エタノールをある一定以上の電離密度でプラズマ状態にし，炭素源として用いることで，触媒金属との反応性が上がることに加え，反応時間が長くなっても頭打ちにならず，収率は上がり続けた．また，TGA 測定による質量減少の微分と，ラマンスペクトルを Fig.4.8 に示す．

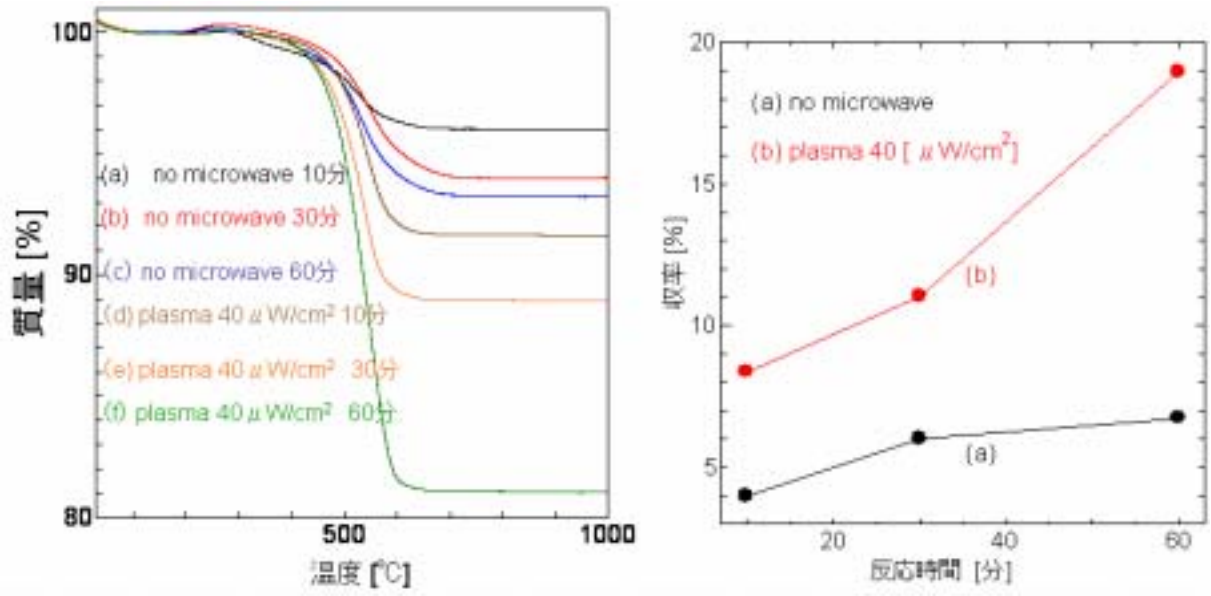

Fig.4.7　反応時間の違いによる収率の変化

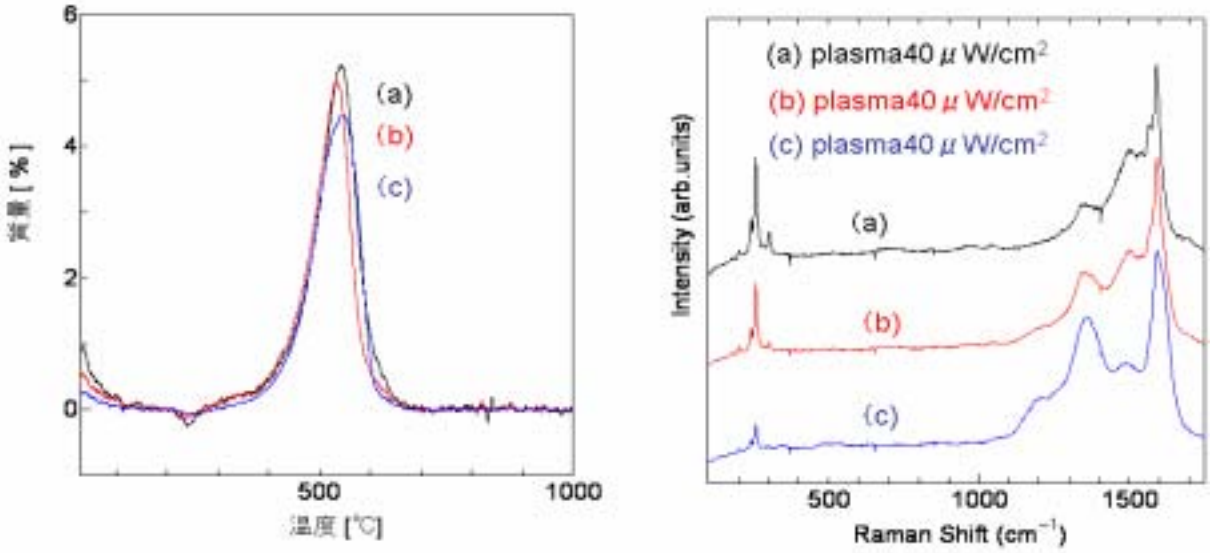

Fig.4.7 により大幅に収率が上がることが示されたが，この質量増加分のほとんどがアモルファスカーボンであったら収率が上がる意味がない．ラマンスペクトルを見ると，反応時間が長くなるにつれ，D バンドの強度が非常に強くなってくる．しかし，TG の時間微分のグラフを見ると，アモルファスカーボンが大量にできているようには見えない．おそらくエタノールをプラズマ化する過程でサンプルの表面に炭素からなるなにかしらの物質が付着しているものと考えられる．

４．２　プラズマを用いた低温 CVD 合成

エタノールをプラズマ化することで，エタノールの反応性が高まり，高収率を実現できた．エタノールを用いた CVD 合成は比較的低温で SWNT を高純度に合成できるという大きな特徴をもっているが，エタノールをプラズマ化させることで反応性を高め，今まで生成不可能だった温度でも SWNT を合成できる可能性がある．また，低温で CVD 合成すると一般に直径が細いチューブが生成されるが，プラズマの効果と相まって更に直径の細いチューブが生成できるなら，カイラリティの制御に一歩近づくかもしれない．そこで，プラズマを用いた低温での CVD 合成を試みた．800℃において，プラズマの放射強度はおよそ 40μW/cm^{2}程度のときに直径の細い SWNT がが生成したり，反応性が高まり収率がアップしたりするということが分かったので，低温合成においてもプラズマの放射強度がちょうど 40μW/cm^{2}なるようにマイクロ波の強度を調整した．またエタノール圧は 10 torr で統一した．

4.2.1　ラマン分光器による分析

生成温度 700℃においてプラズマの強度が 40μW となるように調節し CVD 合成をしたサンプ

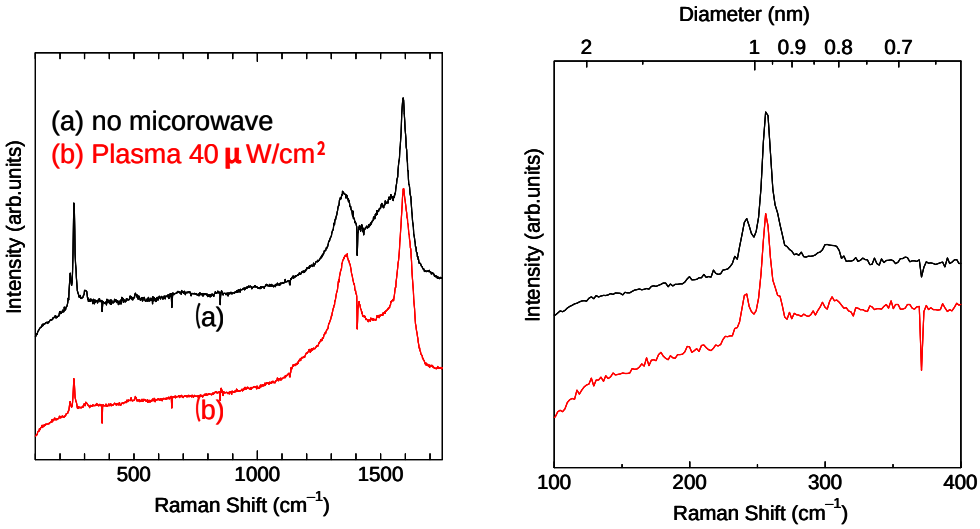

Fig.4.9　700℃においてプラズマ CVD 合成したサンプルのラマンスペクトル

ルのラマンスペクトルを Fig.4.9 に示す．エタノールをプラズマ化させて CVD 合成してもたいした違いは見られなかった．

4.2.2　吸光分光光度計による分析

吸光分光光度計でプラズマ CVD 合成したサンプルの光吸収を測定した．光吸収スペクトルを Fig.4.10 に示す．生成温度が 700℃においては，エタノールがプラズマ化すると全波長領域で全体的にに吸光度下がった．どれか一つのピークだけ残るなどといった興味深い結果は得られなかった．600℃においてはエタノールがプラズマ化してるしてないにかかわらず，ほぼ同じ吸収スペクトルを示した．また，吸光度が低く，あまり SWNT が生成されていないと思われる．

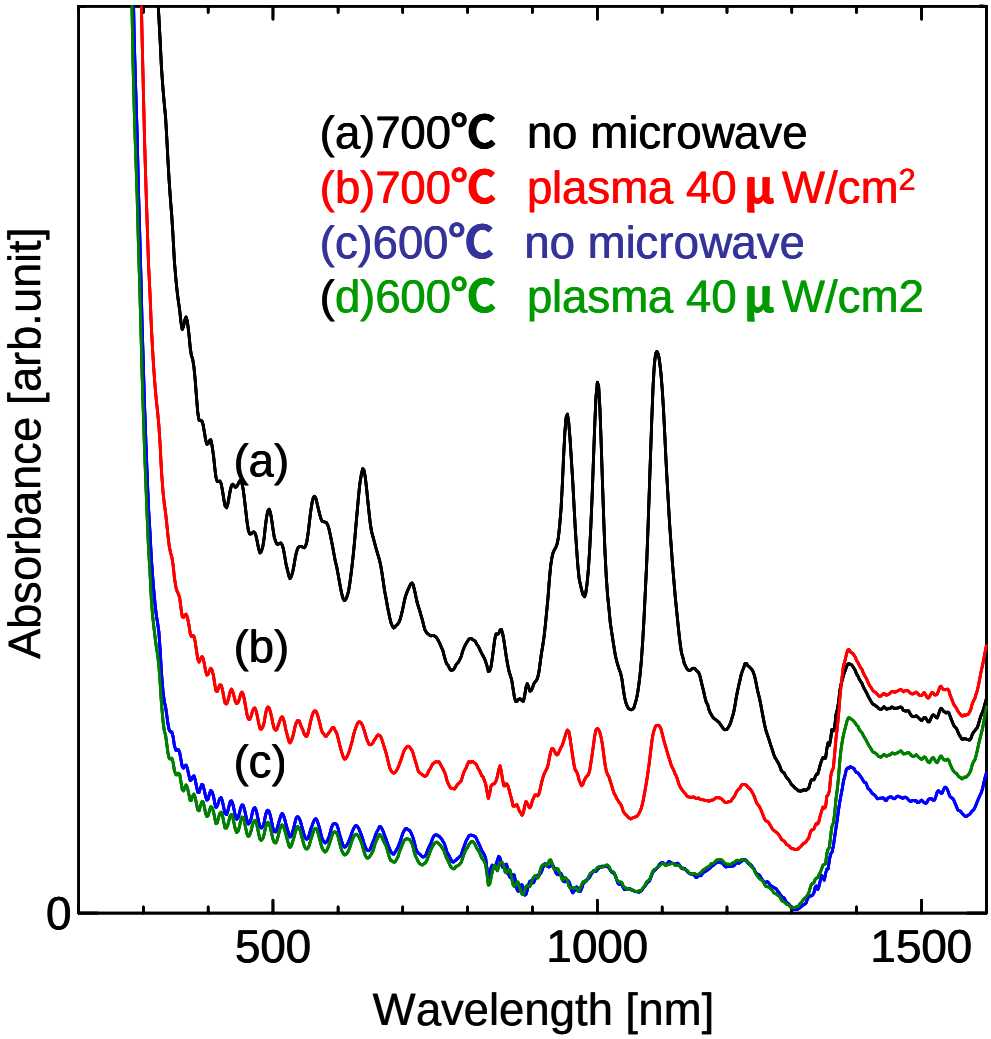

Fig.4.10　生成温度 700℃，600℃における光吸収スペクトル

4.2.3　赤外蛍光分光による分析

生成温度 700℃における通常の ACCVD 合成によって作られたサンプルと，エタノール放射強度が 40μW/cm^{2}になるように調整しながら ACCVD 合成したサンプルの蛍光マップを Fig.4.11 に示す．エタノールがプラズマ化することによってカイラリティ（7，6）の SWNT が多少少なくなって入るが，プラズマ化の影響は大して見られなかった．

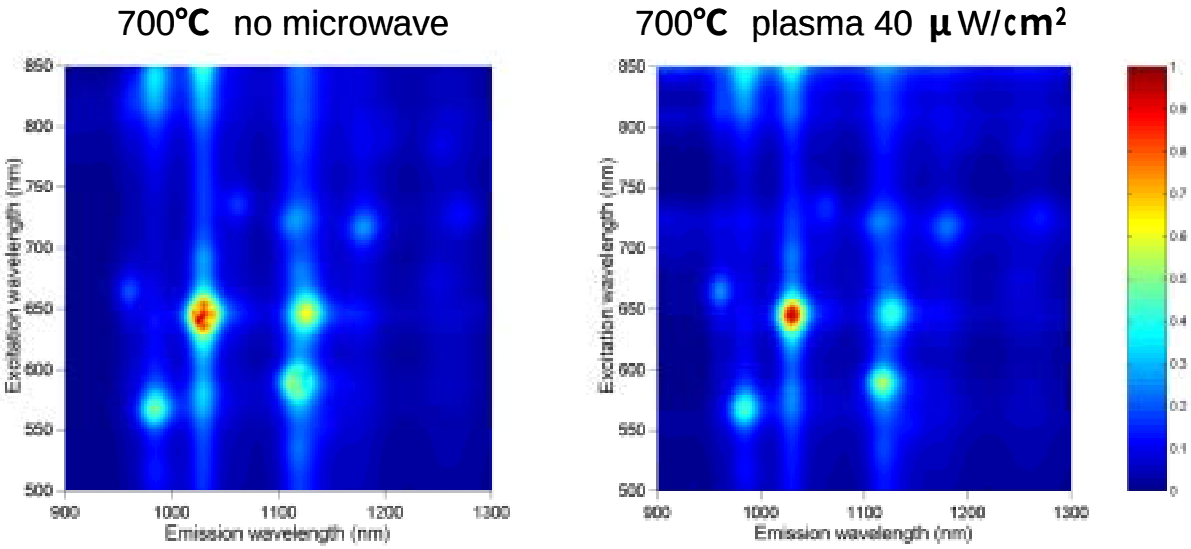

Fig.4.11　プラズマ CVD 合成により生成した SWNT サンプル蛍光マップ

4.2.4　TGA による分析

生成温度 700℃でエタノールをプラズマ化して CVD 合成したサンプルを TGA により測定した．TG 曲線を Fig.4.11 に示す. 比較のため生成温度 800℃で CVD 合成したサンプルの TG 曲線も載せた．エタノールがプラズマ化していると収率が大幅に上がるのは 800℃のときと同じである．生成温度が 700℃より 800℃の方が反応性が高く生成量は多くなりそうではあるが，実際には 700℃のときの方が収率が高くなった.

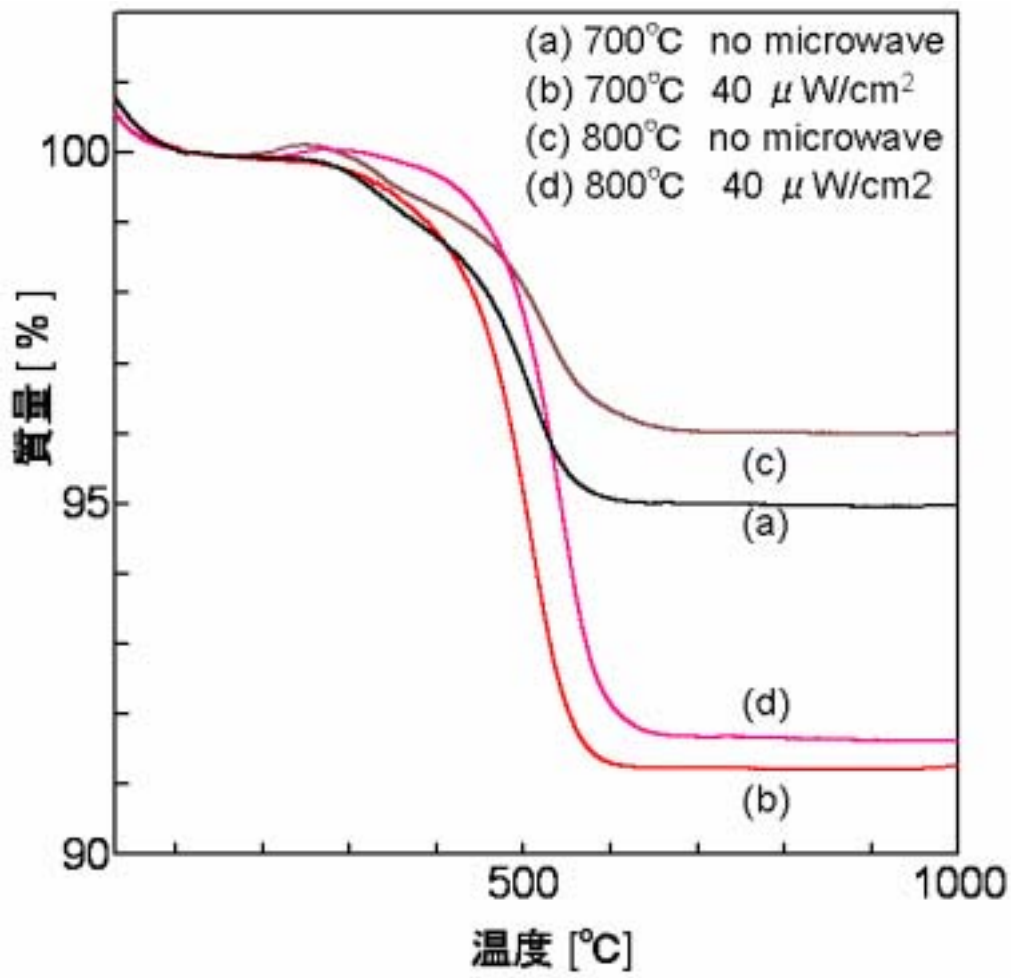

Fig.4.11　プラズマ CVD 合成をしたサンプルの TG 曲線

第五章　結論

５．１　結論

単層カーボンナノチューブを ACCVD 合成するをする際，炭素源であるエタノールをマイクロ波によってプラズマ状態に電離させ, その反応性の高いエタノールプラズマガスを使って CVD 合成することで，生成量が多くなる．また，それと同時に極めて直径の細い単層カーボンナノチューブが選択的に生成される.

５．２　今後の課題

今回，エタノールをプラズマ化することにより直径の細い単層カーボンナノチューブを合成することが可能になった．直径が細くなればとり得るカイラリティが限られてくるため，更に直径の細い単層カーボンナノチューブを合成する方法を開発することである単一のカイラリティだけを生成できる可能性がある．単層カーボンナノチューブのデバイスへの応用を実現するためにも是非クリアしてほしい難題である.

謝辞

丸山研究室に学部のときに入り，カーボンナノチューブと出会って早三年，その間いろいろな人に大変お世話になりました．この場を借りてお礼申し上げます．丸山先生には適切なご指導と共に温かい励ましの言葉を頂き心より感謝しております．渡辺さんには実験装置のことでいろいろと助けてもらいました．ありがとうございます．井上さんには実験器具の購入等で大変お世話になりました．ありがとうございます．千足さんには三年前丸山研に入りたての頃から，実験の仕方を始めいろいろなことを教えてもらいました．最後の最後までお世話になりっぱなしの三年間でしたが，こうして修士を卒業するまでに成長することができたのもひとえに千足さんのおかげだと本気で思ってます．村上さんには研究についていろいろなアドバイスやご指摘を頂き，大変励みになりました．また，どんな質問をしても丁寧に教えて頂き本当に感謝してます．宮内さんには学部四年生のときからいろいろな場面でことあるごとに助けてもらいました．この場を借りてお礼申しあげます．石川さんには電子レンジ回路製作のときには毎日といっていいほど大変お世話になりました．本当にありがとうございます．島田さんには蛍光分光装置や吸収分光装置の使い方を島田さんが大変忙しい時期に無理を言って教えてもらいました．大変感謝しています．エリックさんには同じ CVD 実験グループとしていろいろなところで手助けしてもらいました．ありがとうございます．

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. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard ,R. Leek, J. E. Fischerk, “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] 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.

[7] K Mukhopadhyay, A Koshio, T Sugai, N Tanaka, H Shinohara, Z Konya , J. B. Nagy, “Bulk production of quasi-aligned carbon nanotures bundles by the catalytic chemical vapour deposition CCVD method”, Chemical Physics Letters 303 (1999) 117-124.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 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.

[11] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y Ohtsuka, Y. Achiba, “Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes”, Synthetic Metals (1999) 2555-2558.

[12] 北森武彦・宮村一夫（共著），分析化学Ⅱ 分光分析，丸善 (2002).

[13] J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R.C. Haddon, *Science*, **282** (1998) 95.

[14] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka and Y. Achiba, *Synth. Met.* **103** (1999) 2555.

[15] M. J. O ’ Connell, S. M. Bachilo, C. B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E H. Haroz, K. L.Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science*, **297** (2002) 593.

[16] 北森武彦・宮村一夫（共著），分析化学Ⅱ 分光分析，丸善 (2002).

[17] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298** (2002) 2361-2366.

[18] S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon, *Phys. Rev. B* **65** (2002)155411

[19] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298** (2002) 2361-2366.

[20] S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, P. Ordejo´n, *Phys. Rev.* B **66** (2002) 035412.

[21] 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.

[22] 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 - 57　ページ　完

修士論文

平成１８年　2 月　10 日　提出

46167　佐藤　豪史