# <u>卒業論文</u>

## <u>単層カーボンナノチューブ垂直配向膜の合成制御</u>

## <u>通し番号 1 - 57 ページ完</u>

# <u>平成 19 年 2 月 2 日提出</u>

## 指導教員 丸山 茂夫教授

# 50182 大川 潤

## 第一章 序論

1.1	単層カー	-ボンナノチューブ	5
1.2	SWNT Ø	D幾何構造	6
1.3	SWNT Ø	D電子構造	8
1.4	SWNT Ø	D生成方法	9
	1.4.1	アーク放電法	
	1.4.2	レーザーオーブン法	
	1.4.3	触媒担持化学気相蒸着 (CCVD: Catalyst-supported CVD)法	
1.5	単層カー	-ボンナノチューブの応用	12
	1.5.1	電子素子	
	1.5.2	電界放出型電子源(エミッター)	
	1.5.3	材料としての応用	
1.6	研究の背	۶۶. د.	14
1.7	研究の目	的	14

### 第二章 実験方法

2.1	触媒 CV	D 法による単層カーボンナノチューブの生成について	16
	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	
	2.1.2	原料ガスについて	
	2.1.3	CVD 実験装置	
	2.1.4	手順	
2.2	吸光度測	l定による SWNT 膜成長のリアルタイム測定	20
	2.2.1	原理	
	2.2.2	実験装置	
	2.2.3	垂直配向 SWNT 膜成長のモデル化と評価	
2.3	ラマン分	}光法	22
	2.3.1	原理	
	2.3.2	SWNT のラマン散乱	
	2.3.3	実験方法	
	2.3.4	実験装置	
2.4	吸光分光	£法	29
	2.4.1	原理	
	2.4.2	吸光度(absorbance)	
	2.4.3	測定装置	
2.5	走査型電	『子顕微鏡(SEM)による観察	31

## 2.5.2 実験方法

## 第三章 実験結果

3.1	SWNT 生成反応の圧力依存性	34
3.2	SWNT 生成反応の圧力 - 温度依存性	36
3.3	SWNT 生成反応の圧力 - 流量依存性	39
3.4	ラマン分光法による分析	42
3.5	吸光分光法および SEM による評価	45

## 第四章 考察

4.1	SWNT 垂直配向膜の成長について	51
4.2	高圧領域での成長について	52

## 第五章 結論

5.1	結論	54
5.2	今後の展望	54
<u>謝辞</u>		55
参考文献		56

# 第一章 序論

### 1.1 単層カーボンナノチューブ

炭素にはいくつかの同素体が存在する.よく知られているものとしては,炭素原子が sp<sup>2</sup> 混成軌 道で結合し2次元平面構造をとるグラファイト, sp<sup>3</sup> 混成軌道で結合し3次元立体構造をとるダイ ヤモンドがある.また1985年には,Kroto,Smalley,Curlの研究グループの炭素クラスター質量分析 により,炭素原子 60 個からなるクラスターC60 が発見された.その後 C70,C84 などの安定したク ラスターも発見され,これら新しい炭素の形態はフラーレンと呼ばれるようになった.そして1991 年,Iijima により,アーク放電法でフラーレンを合成する研究の過程でカーボンナノチュープが発 見された[1].カーボンナノチュープはグラフェンシートが円筒状に巻かれた構造をしており,一 層のものを単層カーボンナノチューブ (Single-Walled carbon nanotubes,以下 SWNT),中空の筒が 入れ子状に重なった構造のものを多層カーボンナノチューブ (Multi-Walled carbon nanotubes,以 下 MWNT)と呼ぶ.はじめに発見されたのは MWNTであり,SWNT は 1993年に金属微粒子を混 合した炭素電極を用いたアーク放電実験により発見された[2].Fig. 1.1(a)に SWNT,Fig. 1.1(b)に MWNTの模式図を示す.SWNTは,直径が1nm程度,長さが0.4µm~数cmと,従来の炭素繊維 と比較して非常に細長く,そのサイズと幾何構造に基づく特有の様々な性質を持つ.例えば,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大きく変化することや,機械的 強度や熱伝導率が非常に大きいことなどが挙げられる.



Fig. 1.1 単層・多層カーボンナノチューブ

#### 1.2 SWNT の幾何構造

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される.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 (lattice vector)**T** はそれぞれ



Fig.1.2 SWNT (10, 5) 6員環構造の展開図

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

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

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

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

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

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

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.



Fig. 1.3 3 つのカイラリティの SWNT.

(a) ジグザグ型(10,0), (b) アームチェア型(8,8) (c) カイラル型(10,5)

### 1.3 SWNT の電子構造

SWNT の電子構造は、グラファイトの電子構造に対して円筒形にした時の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 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πバンド及びπ<sup>\*</sup>バンドであり、これらはグラファイトの2P<sub>Z</sub> 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<sub>Z</sub> 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 $E_{eraphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ 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,

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k}) \left( k \frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu \mathbf{K}_{1} \right) \quad (\blacksquare \cup , \left( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \text{かつ} \ \mu = 1, \dots N \right)$$
(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、 $\mathbf{K}_1 \ge \mathbf{K}_2$ は

 $\mathbf{K}_{1} = \left\{ \left( 2n + m \right) \mathbf{b}_{1} + \left( 2m + n \right) \mathbf{b}_{2} \right\} / Nd_{R} \quad \mathbf{\mathcal{K}} \mathbf{\mathcal{U}} \quad \mathbf{K}_{2} = \left( m \mathbf{b}_{1} - n \mathbf{b}_{2} \right) / N$ 

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



Fig. 1.5 SWNT (10,0)の電子状態密度

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.

## 1.4 SWNT の生成方法

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

#### 1.4.1 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



Fig. 1.6 アーク放電装置

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.

#### 1.4.2 レーザーオープン法

1996 年, Smalley 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].レーザーオーブン法に用いられる装置を Fig. 1.7 に示す.この方法では, 約 1200 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.



Fig. 1.7 レーザー・オーブン法実験装置

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.レーザーオープン法はアーク放 電法に比べ収率が高い.レーザーオープン法では 50%を超える収率を容易に得ることができる. また,レーザーオープン法には,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.

#### 1.4.3 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.



#### Fig.1.8 CCVD 装置全体図

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, 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.

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

#### 1.5 単層カーボンナノチューブの応用

ここまでに述べた SWNT 特有の構造,物性によりさまざまな分野での応用が期待されている. 例えば,電子素子,平面ディスプレイなどのための電界放出電子源,光学素子,走査型プローブ 顕微鏡の探針,熱伝導素子,高強度材料,導電性複合材料などとして利用するための応用研究が 活発に行われている[6].ここでは,本研究と関係がある応用研究について紹介する.

#### 1.5.1 電子素子

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

n - m = 3q(但し、qは整数)

のとき金属的性質を示すチューブになり,それ以外の時は半導体的になる.結晶構造の幾何学的 違いにより金属的にも半導体的にもなりうるという特性はカーボンナノチューブに特有のもので あり,ほかに類をみないものである.

このことを利用しカイラリティー構造の制御が可能になれば,単層カーボンナノチューブを組 み合わせることでダイオードを作ることもできる.また,ナノスケールの単層カーボンナノチュ ープを用いると現在作られている集積回路の約100倍の微少化が可能になるといわれている.

#### 1.5.2 電界放出型電子源(エミッター)

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

#### 1.5.3 材料としての応用

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

### 1.6 研究の背景

1.5 で述べたように SWNT には、その特性を活かした様々な工業的応用が考えられている.それ らを実用化するためには、高効率、高純度に大量合成を行う方法の確立と、目的に応じた物性の SWNT を選択的に取り出す、すなわち幾何学的構造(長さ、直径、カイラリティ)の制御法の確 立が必要不可欠である.また、デバイスに応用するためには、基板上に直接 SWNT を合成する技 術も求められる.本研究室ではこうした応用に向けて、炭素源にアルコールを用いた CCVD 法に より、基板上(Si、石英)に直接、しかも垂直に配向した SWNT 膜を形成することに成功してい る[7].デバイス応用への今後の課題としては、SWNT の成長のメカニズムの解明に基づく高度な 構造制御法を開発することが挙げられ、最終的にカイラリティを制御し、単一物性の SWNT を選 択的に合成することが求められている.

### 1.7 研究の目的

本研究は,炭素源にアルコール(エタノール)を用いた CCVD 法において,反応圧力,温度,炭素源流量を制御した条件下において行い,膜成長の最適条件を探すこと,さらにはその過程を 通じて SWNT 膜の成長メカニズムを解明することを目的とする.

# 第二章 実験方法

- 2.1 触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成について 触媒 CVD 法の実験パラメータは以下のような事が挙げられる.
  - ・ 触媒金属の種類 (Fe, Co, , Mo など)
  - ・ 触媒金属担体の種類 (Quartz, Si, Zeolite, アルミナなど)
  - ・原料ガスの種類(メタン,一酸化炭素,エタノール,メタノールなど)
  - ・電気炉温度
  - ・キャリアガス (アルゴン,アルゴン水素など)の有無
  - ・ガス流量
  - ・反応圧力
  - ・反応時間

本研究では,触媒金属として Co, Mo,触媒金属担体として Quartz,,原料ガスとしてエタノー ルを用い,反応時間は10分に統一し,反応中はキャリアガスを流さずに実験を行った.

#### 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 Mo, Co の順にそれぞれの溶液に対して行う.



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 原料ガスについて

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

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

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

を考慮し,エタノール(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)を原料ガスとして用い,触媒 CVD 法による単層カーボンナノチ ューブの生成を進めており,本研究においてもエタノールを原料ガスとして用いた.

#### 2.1.3 CVD 実験装置

本研究に用いた実験装置の全体図を Fig. 2.2 に記す. 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. チャンバ ーの取り付けられたマノメーターで管内圧力を測定し,ガスラインに取り付けた圧力ゲージで大 気圧など大まかな圧力を計測する.管状電気炉は長さが約 60 cm あり,中央付近に *in situ* 吸光測 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.エタノールはホットバスで加熱 し流量をエタノール用マスフローコントローラで制御し,CVD 装置内へと流入させる.管内圧 力の制御にはバタフライバルブを用いる.



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.

石英管内の排気および洗浄
 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.その後大気開放した際にチャンバーおよび管路に付着した酸素分子をはじめとする不純物を取り除くため Ar H<sub>2</sub>標準ガスを 50sccm で 10分間流す.

・ 昇温

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.

CVD 装置内の温度が反応温度に達したら管内温度を安定させるため 10 分間待ち,その後 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 10 分.

・ 基板の取り出し

SWNT 合成反応

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 50sccm 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,

$$M = \frac{A}{\varepsilon} , \ \text{stable} \ l = \frac{A}{s}$$
(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



### 2.2.3 垂直配向 SWNT 膜成長のモデル化と評価

ACCVD 法により生成された垂直配向単層カーボンナノチューブの膜厚 *d* は 488nm レーザー光の吸光度 A とほぼ線形の関係にあり, (2.4)式の関係があることが分かっている.

$$d[\mu m] = 6.7811A \tag{2.4}$$

また垂直配向単層カーボンナノチューブの成長曲線モデルとして,(2.5)式が提案されている[9].

$$d(t) = \gamma_0 \tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}$$
(2.5)

tは活性時間[s],  $\gamma_0$ 初期活性速度[ $\mu$ m/s]である. 本研究ではこのモデルを用いてデータを解析する.

### 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[10-12].

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

 $\mu = \alpha E$ 

(2.4)

(2.5)

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.

 $\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t$ 

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

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

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

と,表現される.

この式は、µが振動数½で変動する成分と振動数½±½℃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½)が照射された時,入射光と同じ周波数½のの散乱 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(½+½)、第三項はストークス散乱(½-½)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 いを用いて

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

- K: 比例定数
- い: 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<sub>ab</sub>及びαは,

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

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{J_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(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>eij</sub>*: エネルギー準位 *E<sub>i</sub>* と *E<sub>j</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 $\tilde{v}$  cm<sup>-1</sup> と分光器の波長線分散  $d_{\lambda}$  nm mm<sup>-1</sup> で,  $d_{\tilde{v}} = \tilde{v}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7}$  (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,

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

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 20 個程度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.

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.

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[12-14].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[15].参考として本研究で用い た 488nm の波長の励起レーザーのエネルギーを青線で示した.Kataura plot により,そのエネル ギーの励起レーザーを用いた場合に Kataura plot 上に表されている半導体及び金属 SWNT のうち, おおよそどの程度の直径の SWNT が励起されて共鳴ラマン散乱を起こすかを予測することが出



Fig. 2.6 Kataura plot

来る.また,上軸を直径のかわりに式(2.12)でラマンシフトとしてやると,直接ラマンスペクトルと比較することが出来るため非常に便利である.なお本研究では,青色の励起レーザーしか用いていないが,波長の異なるレーザーを用いれば,異なるカイラリティのSWNTが励起されるので,より厳密な直径の分布などが見積もることができる.

#### 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.

表 2	5 分3	米 <del>사</del> E	亩計
18 4		レノレル	ᆽᇚ

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[16].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)は東京大学浅野キャンパスの JEOL 製 JSM-7000F 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.



Fig. 2.12 垂直配向 SWNT 膜の SEM 像

# 第三章 実験結果

## 3.1 SWNT 生成反応の圧力依存性

前年までの研究において,SWNTの膜厚は反応圧力に強く依存していることが示された[17]. そこで膜厚を最適化する圧力を見つけるために,エタノールの流量,および反応温度,反応時間 を固定し,管内圧力のみを変化させ,CVD実験を行った.実験条件を表 3.1 にまとめた.Fig. 3.1 に in situ レーザーを用いて測定した吸光度,および 2.2.3 において説明した式による近似曲線 を示す.そこから得られた,初期活性γ<sub>0</sub>[µm/s],時定数τ[s]及び式(2.5)より吸光度から推定され るおおよその膜厚 d [µm]について管内圧力との関係をそれぞれ Fig. 3.2 ~ Fig. 3.4 に記す.

反応圧力[Pa]	反応温度[K]	エタノール流量[sccm]	反応時間[s]
0.37kPa	1073	500	600
0.62kPa	1073	500	600
1.0kPa	1073	500	600
1.4kPa	1073	500	600
1.8kPa	1073	500	600
2.5kPa	1073	500	600
2.9kPa	1073	500	600

表 3.1 実験条件



Fig.3.1.1 流量,温度を固定した SWNT 成長曲線と近似曲線

Fig.3.1 からわかるように反応圧力 1.8[kPa]の場合に試料の吸光度が最大となった.また Fig.3.2 を見る限りこの実験の圧力範囲内では,触媒の活性時間 τ[s]は緩やかな減少傾向にある.一方触 媒の初期活性γ<sub>0</sub>[μm/s]については Fig.3.3 から,吸光度がピークとなる 1.8[kPa]までは,ほぼ圧力 に比例している.



Fig.3.4 d の圧力依存性

## 3.2 SWNT 生成反応の圧力 - 温度依存性

3.1 の実験結果から SWNT の生成反応は圧力に強く依存し,膜厚が最大となる圧力が存在する ことが確認された.そこで,この傾向が異なる反応温度においても現れるかを調べるために,同 様の実験を異なる温度で行うことにした.エタノール流量は 500sccm とし,反応温度を 750 , 775 ,825 の場合について反応圧力を変化させ,成長曲線を得た(Fig.3.5 ~ Fig.3.7). さらにい くつかの圧力について実験を行い,初期活性<sub>Y0</sub>[µm/s],時定数<sub>t</sub>[s],及び吸光度から予測されるお およその膜厚 *d*[µm]について,圧力を横軸にプロットしたグラフを 3.1 での 800 の結果ととも に改めて Fig. 3.8 ~ Fig. 3.10 に示す.

Fig.3.10 に示すように,吸光度から推定される厚さには 800 の場合と同様のピークが観察された.また,初期活性に関しては,Fig.3.8 に示すように,いずれの温度においても圧力に比例 する傾向が見られた.一方,時定数に関しては 750 ,775 の場合と 800 ,825 の場合とで ははっきりと違いが見られた(Fig.3.9).750 ,775 の場合には反応の時定数は比較的低圧において大きなピークを迎え,その後急激に低下する.すなわち,ある圧力以上においては,活性が 急激に失われることを表している.825 の場合に関しては時定数の傾向は 800 のものとほぼ 一致しており,明確なピークは存在しない.



Fig.3.5 750 圧力別成長曲線と近似曲線









## 3.3 SWNT 生成反応の圧力 - 流量依存性

次にエタノールの流量が成長に及ぼす影響を調べるために,温度を 800 に固定し,エタノー ルの流量が 100sccm,300sccm,450sccm の場合について 3.1 と同様に反応圧力を変える実験を行った.

得られた成長曲線を Fig.3.11 ~ Fig.3.13 に示す.また,同様に初期活性 $\gamma_0$ [µm/s],時定数 $\tau$ [s]及び 式(2.)より推定されるおおよその膜厚 $l_{\infty}$ [µm]を Fig.3.14 ~ Fig.3.16 に示す.初期活性については, いままでと同じく 2kPa を超えるあたりまでは圧力にほぼ比例している.一方,時定数に関して は,300sccm,450sccm の場合にはピークとなる圧力が見られた.また流量が小さくなるほど,時 定数のピークが低圧側に移行する傾向がみられる.また 450sccm,1,3kPa の条件において本研究 においてもっとも吸光度の高いサンプルが得られた.



Fig.3.11 100sccm 圧力別成長曲線







Pressure[kPa]

Fig.3.16 の圧力-流量プロット

## 3.4 ラマン分光法による分析

3.1 の実験で,反応温度 800 ,エタノール流量 500sccm という条件で作成した試料のラマン スペクトルを Fig.3.17, Fig.3.18 に示す.Fig.3.17 は青色レーザーによるラマンスペクトルの全 体図, Fig.3.18 は RBM 付近を拡大したものである.2.3 で述べたとおり,RBM から,ナノチュー プの直径分布を見積もることができる.

Fig.3.18 を見るといずれの試料も垂直配向した SWNT に特徴的な 145cm<sup>-1</sup>付近のピークと 180 cm<sup>-1</sup>付近のピークが現れており,励起されているスペクトルの分布もほぼ等しい.ただし, 2.9kPa で合成された試料のみ,直径の小さな SWNT に由来するピークの比率が他の試料に比べ て大きくなっている.この傾向は膜厚のピークを超えた圧力で作成したほかのサンプルにも見ら れた.例として Fig.3.19, Fig3.20 に 775 ,500sccm で作られた試料のラマンスペクトルと RBM を,Fig.3.21, Fig3.22 に 800 ,450sccm で作られた試料のラマンスペクトルと RBM を示す. いずれの場合も 3.2 及び 3.3 で示した膜厚ピーク以上の高圧で作成された試料は,直径分布の細 い SWNT に由来するピークの比率が大きくなっている.



Fig.3.17 3.1 で作成された試料のラマンスペクトル







Fig.3.19 775 , 500sccm で作られた試料の ラマンスペクトル

Intensity (arb.units)

0

Fig3.20 775 , 500sccm で作られた試料の RBM



Fig.3.19 800 , 450sccm で作られた試料の ラマンスペクトル



RBM

## 3.5 吸光分光法および SEM による評価

#### 3.5.1 膜厚の評価

今回の実験において得られた試料の中で Ar レーザーで in situ 計測した際の吸光度がもっとも 大きかったものについて,吸光分光装置を用いて吸収スペクトルを計測し,さらに SEM によっ て膜厚を測定した.試料の合成条件を表 3.2 に示す.



表 3.2 実験条件

Fig3.21 に示す吸収スペクトルから,488nm における吸光度は 3.08411 である.吸光度から見積 もられるおおよその膜厚  $l_{\infty}$ は 20.9  $\mu$ m である.一方 Fig3.221 の SEM 像から見積もられる膜厚は 約 22 $\mu$ m であり,ほぼ一致している.また SEM 像からも,アモルファスなどの不純物はほとん ど見当たらない.つまり従来と同様の高純度を保ったまま 20 $\mu$ m 超の SWNT 膜を合成すること に成功したといえる.



Fig3.22本研究における最大膜厚 SWNT の SEM 像

#### 3.5.2 高圧下での合成物の観察

3.4 のラマンスペクトルから,最適圧力を超えた圧力帯で合成された SWNT は直径分布が変化 し,細い SWNT の割合が増加する傾向が示された.そこで,膜厚成長の最適圧力以上の高圧で 合成した SWNT について,低圧で合成したものと比較をしつつ観察した.2つのサンプルの生 成条件を表 3.3 にまとめた.Fig3.23, Fig3.24 にラマンスペクトルおよび RBM の比較を示した.

管内圧力[Pa]	反応温度[K]	エタノール流量[sccm]	反応時間[s]		
0.61kPa	1073	500	600		
2.5kPa	1073	500	600		

表 3.3 合成条件

Fig3.24 に示すとおり, RBM には 3.4 で述べた傾向がはっきり現れている.続いて縦軸に吸光度,横軸にエネルギーをとった吸収スペクトルを Fig.3.25 に示す.4.5eV のピークは SWNT 軸に対して平行な双極子吸収に由来し,5.2eV のピークは SWNT 軸に対し垂直な吸収挙動を示している[].すなわち SWNT の垂直配向性が高ければ,5.2eV のピークが支配的になり,配向性が低い ランダムな状態ならば 4.5eV のピークが支配的になる.





Fig.3.25 吸収スペクトル

Fig.3.25 から高圧で合成されたサンプルは配向性が低いと考えられる.これは Fig3.27 に示す 高圧で合成された SWNT の SEM 像からも明らかである.Fig3.26 で示す低圧のサンプルとは膜 厚が異なるため,配向性の低さが圧力の影響かは単純には比較できないが,Fig3.27 をみるかぎ り,高圧で合成された SWNT には表面付近に綿状で密度が低いと考えられる領域が伺える.



Fig3.26 低圧で合成した SWNTの SEM 像



Fig3.27 高圧で合成した SWNT の SEM 像

# 第四章 考察

### 4.1 SWNT 垂直配向膜の成長について

#### 4.1.1 触媒の初期活性について

3 章で示した触媒の初期活性について考える.Fig.3.8,Fig.3.14 を見ると,少なくとも 2.0[kPa] あたりまでは,初期活性は圧力に比例している.このことについては,分子が表面と衝突する際の衝突回数の目安である衝突流束 $J_{N}$ を考えると理解できる.すなわち,

$$J_{N} = \frac{p}{(2\pi m kT)^{1/2}}$$
(4.1)

この式について,今回の実験の反応温度は1023[K]~1098[K]であるから,*J<sub>N</sub>*はほぼ圧力に比例する.つまり初期活性<sub>Y0</sub>はエタノールが触媒に衝突する流束に比例していると考えられる.

しかしながら,今回の実験では主に 3[kPa]を超える領域ではこの比例関係が崩れていた. その原因として考えられることとして,1つには実験法の問題がある.

本実験では圧力を精密に制御するという目的から,あらかじめバタフライバルブで絞り量 を固定し,その後ドレインバルブで真空引きを行うという方法をとっていた.粗引き用のド レインバルブは2つ設置しているものの,バルブ自体の流量抵抗の大きさから,特に高圧の 場合真空が引ききれず,昇温時に流していたAr水素ガスが,低圧の場合に比べ多く残留する 可能性があり,その結果エタノールが触媒に衝突する割合が減っていることが考えられる.

もう1つ考えられることとしては,この後に述べる高圧での触媒の活性の影響である.高 圧では直径が比較的太いSWNTが成長しづらくなり.その結果初期の成長段階において膜の 密度が薄くなっている可能性があるということが挙げられる.

#### 4.1.2 反応の時定数について

まず Fig.3.9 に着目する .800 未満と 800 以上で明らかに時定数の圧力に対する傾向がこ となる、考えられる理由として1つは 800 付近においてエタノールの熱分解が活発になり 始めるということが挙げられる、エタノールの熱分解は SWNT の成長に大きく影響をあたえ るため反応の傾向が大きく変わる可能性がある.

一方,800 で流速を変えたときの時定数の変化について考える.Fig.3.15 を見ると時定数 は流量が低いほど低圧側に移る傾向が見られる.流量が大きいということは,熱分解したエ タノールが取り除かれる割合が高いということであるから,エタノールの熱分解の割合が影 響しているのかもしれない.

## 4.2 高圧領域での成長について

3 章で示したように高圧においては,膜厚および成長の時定数が急激に低下し,かつラマンシ フトにおいて,RBM のピークが直径の細い領域に強くでる傾向が見られた.さらに Fig3.27 に示 した SEM 像などから低圧側の膜に比べ密度が低いようにも見える.直径分布,純度,密度などを 把握するには更なる観察が必要となるが,ここでは SWNT の平均直径が細くなり,密度が小さく なっていると仮定して,その理由を考察する.

炭素が高圧で供給されると,炭素が十分アニールされるまえに触媒上に構造を形成しはじめて しまう.この際大きな径を持った触媒粒子ほど,不安定な構造を持つ確率が高まり,径の大きな 触媒粒子から作り出されるべき直径の太い SWNT の成長は起こりづらくなる.その結果直径の小 さな SWNT の割合が増え,SWNT の密度も減り,太いバンドルを形成することが出来ず,膜とし ての成長は停止してしまう.

以上のような理由で高圧では膜厚が急激に低下すると考えられる.

# 第五章 結論

### 5.1 結論

垂直配向単層カーボンナノチューブの合成に関して,反応の初期活性及び活性時間を評価す しながら実験を行うことで,圧力・温度・流量それぞれのパラメーターの影響を調べることで以 下の知見を得た.

- ・ 垂直配向膜の生成には最適圧力が存在する.
- ・ 膜成長には上限圧力が存在し,その圧力を超えるとナノチューブ直径が細くなる傾向がある.
- ・ 上限圧力までは初期活性は圧力に比例する.

### 5.2 今後の課題

今回の研究において膜厚の成長には最適圧力が存在することが示された.また,SWNT生成反応にはエタノールの熱分解が影響を及ばしている可能性があるため,今後更なる長尺合成を行うには,エタノールの熱分解による生成物の分析などが必要である.

## <u>謝辞</u>

丸山研究室にきて早くも1年が経ってしまいました.3年生のときにゼミで丸山研に配属され るまでカーボンナノチューブについて何も知らなかった私もなんとかこの論文が書き終えようと しています.そんな私にゼミ,講義,研究会などを通じて,カーボンナノチューブについてあた たかく,熱心にご指導いただいた丸山教授に心より感謝申し上げます.同じ CVD 実験班として 活動した小倉さん,門脇さん,Xiangさん,あなた方のご協力がなければ,今頃わたしはまだ実 験をしていたかもしれません.本当に感謝しています.特に門脇さんには,実験データの整理や 分析に関して最後の最後まで面倒を見ていただきました.実験の丁寧さと,作業の早さにはいつ も感心されられました.石川さんには,ご自身がお忙しい中いつもご心配をお掛けして,申し訳 ございません.真空蒸着もトラブルが多く大変そうですが,がんばってください.CVD装置の 使い方を教えて下さった Hai さん,ラマン装置のつかい方を教えて下さった Eric さん,Zhengyi さん, PCの使い方やソフトウェアの使い方を丁寧に教えてくださった西村さん,平間さん,塩 見さん,研究テーマがなかなか決まらない僕を気にしていただき,アドバイスを下さった宮内さ ん,24の面白さを教えてくれた小泉さん,佐々木さん,たびたび研究室を訪れ,場を和ませて いかれた須山さん,実験器具などの物品の購入の際に大変お世話になった渡辺さん,井上さん, そして同じ4年生として一緒に頑張ってきた伊豆くん,誰か一人のサポートが欠けてもこの論文 は書けなかったでしょう.皆さんほんとうにありがとうございました.

来年からは修士として再びお世話になります.これからもいろいろと迷惑をかけることが多い でしょうが,今年の反省を活かし,よく考えてから行動するよう心掛けますので,皆さんよろし くお願いします!

## <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] 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.
- [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] 村上 陽一, "CVD Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes and their Anisotropic Optical Properties", 東京大学博士論文, 2005
- [10] 濱口 宏夫,平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター (1988).
- [11] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 (1994).
- [12] A. M. Rao *et al.*, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science 275 (1997) 187-191.
- [13] R. Saito et al., "Trigonal Warping effect of carbon nanotubes", Phys. Rev. B 61 (2000) 2981-2990.
- [14] 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.
- [15] H. Kataura *et al.*, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", Synthetic Metals (1999) 2555-2558.
- [16] 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).
- [17] 枝村 理夫,"基板上への単層カーボンナノチューブの合成と生成メカニズムの解明",東京 大学修士論文,2005

<u>以上</u>

## <u>卒業論文</u>

# <u>単層カーボンナノチューブ垂直配向膜の合成制御</u>

## <u>通し番号 1 - 57 ページ完</u>

## <u>平成 19 年 2 月 2 日提出</u>

## 指導教員 丸山 茂夫教授

# 50182 大川 潤