# 修士論文

# <u>垂直配向単層 CNT 膜の</u>

合成制御と太陽電池セル試作

# 平成 20 年 2 月 8 日提出

# 指導教員 丸山茂夫教授

66197 小倉 一晃

目次

第1	章 序論	5
1.1	単層カーボンナノチューブ	6
1.2	単層カーボンナノチューブの構造	8
1.3	単層カーボンナノチューブの電子状態	10
	1.3.1 グラフェンシートの電子状態	10
	1.3.2 単層カーボンナノチューブの電子状態	11
1.4	単層カーボンナノチューブの生成方法	13
	1.4.1 アーク放電法	13
	1.4.2 レーザーオーブン法	13
	1.4.3 CVD	14
1.5	色素増感型太陽電池	16
	1.5.1 色素増感型太陽電池の動作原理	16
	1.5.2 等価回路モデル	16
1.6	研究背景	18
	1.6.1 アルコール触媒 CVD 法	18
	1.6.2 垂直配向単層カーボンナノチューブ	18
1.7	研究目的	19
第 2	章 実験方法	
2.1	アルコール触媒 CVD 法による	
	単層カーボンナノチューブの合成	21
	2.1.1 触媒金属	21
	2.1.2 ディップコート法	21
	2.1.3 触媒金属の形態	23

 2.2 CVD 装置
 24

 2.2.1 1<sup>st</sup>CVD 装置
 24

	2.2.2 2 <sup>nd</sup> CVD 装置	25
	2.2.3 実験方法	27
2.3	レーザーによる成長曲線	28
	2.3.1 測定装置	28
	2.3.2 原理	28
2.4	垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長モデル	30
2.5	ラマン分光法による測定	32
	2.5.1 原理	32
	2.5.2 共鳴ラマン散乱	33
	2.5.3 マイクロラマン分光	34
	2.5.4 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル	36
2.6	Kataura プロット	37
2.7	吸収分光分析法による測定	38
	2.7.1 原理	38
	2.7.2 吸収分光光度計	38
2.8	走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	40
• •		
2.9	<b>烈</b> 抵抗加烈烝者装置	42
0.1		10
2.1	0色素増感型太陽電池 2.10.1 米震振系作者主法	43
	2.10.1 尤黽極の作成方法	43
	2.10.2 対極の作成方法	44
	2.10.5 例 定 方 法	44
第3	章 結果と考察	46
31	1 <sup>st</sup> CVD <b>装置に</b> 上ろ実験	47
5.1	· ···································	47
		<i>י</i> ד
32	2 <sup>nd</sup> CVD 装置による実験	50
5.2	- ○····································	51
	3.2.2 760℃における生成反応	53
	3.2.3 740℃における生成反応	56

	3.2.4 生成反応の温度及び,圧力依存性	58
3.3	Raman スペクトル	60
3.4	NoflowCVD に実験結果	61
3.5	実験結果のまとめ	62
3.6	考察	63
	3.6.1 CVD 機構	63
	3.6.2 単層カーボンナノチューブの生成	65
	3.6.3 触媒の失活	68
	3.6.4 NoflowCVD における生成反応	69
3.7	色素増感型太陽電池	70
第4	章 結論	71
4.1	結論	72
4.2	今後の課題	73
謝辞		74
参考	文献	75

第一章



## 1.1 単層カーボンナノチューブ

炭素の同素体としてはダイヤモンド、グラファイトが古くから知られている.結合が sp3 混成軌道により3次元の立体構造となるものがダイヤモンド.sp2 混成軌道によって 2次元の平面構造となるものがグラファイトである. 1985年, スモーリーらの研究グル ープの炭素クラスター質量分析により、新たな第三の同素体としてフラーレン C60 が発 見された.このとき発見されたフラーレン C60 は 12 の五員環と 20 の六員環よりなるサ ッカーボールのような形状をしていた. その後, C70, C84 といった安定構造をとる炭 素クラスターが発見された.これら内部に空洞を持つ新たな炭素の同位体はフラーレン (Fig.1.1) と呼ばれる. 1991年, アーク放電によるフラーレン合成の研究過程で, 飯島 によって多層カーボンナノチューブ(Maluti-Walled Carbon Nanotube, MWNT)が発見され た[1] (Fig.1.2). 多層カーボンナノチューブはカーボンファイバーに比べ各段に細いチ ューブ状の物質でグラフェンシートを円筒状に閉じた多層構造をしており、その先端に はフラーレンと同様の五員環を有するキャップにより閉じていた.続く1993年には筒状 の構造が一層だけの単層カーボンナノチューブ (Single-Walled Carbon Nanotube, SWNT) が発見された[2]. 単層カーボンナノチューブは直径が 1nm 程度長さが数 µ m から数 cm と高いアスペクト比を持つ. また, sp2 由来の強い機械強度と軸方向の高い熱伝導性を もち、グラフェンシートの巻き方、カイラリティによってその電気伝導性が半導体、金 属と変わること、化学的に安定であることから、新たな材料として注目され、各方面で 盛んに研究されている.



Fig.1.1 Fullerene a)C60, b)C70



Fig1.2 Multi-walled carbon nanotube

また、単層カーボンナノチューブはナノオーダーの直径であることに加え、特異な 物理特性を持つため、デバイスへの応用も多岐にわたる.代表的なものとして、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や、直径が1 nm 程度で 半導体性という特徴を利用した FET (Field Emission Transistor) 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.他に、走査型 プローブ顕微鏡 (SPM)の探針等がある.また、バルク状態の SWNT を用いたデバイス として、電気 2 重層キャパシタの電極や、燃料電池の電極触媒担持などが上げられる.

最近では、単層カーボンナノチューブの内部に C<sub>60</sub>等のフラーレンを内包したピーポ ッド(Peabpod Figl.4)や、二層の入れ子状になった、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)といったカーボンナノ材料も注目を集めている.



Fig.1.3 Single-walled carbon Nanotube



Fig.1.4 Peabod

# 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 1 枚のグラフェンシートを筒状に巻 いた構造をしており,直径は 1nm から 5nm 程度,長さは数 µ m から 数 mm に達する,非常に高いアス ペクト比を持った分子構造をして いる.単層カーボンナノチューブ はグラフェンシートの巻き方によ り異なる幾何異性体となる.それ を一意に決定するのがカイラルベ クトル(chiral vetor)である.カイラ ルベクトルにより,直径,カイラ ル角 (グラフェンシートの螺旋の 角度),螺旋方向のパラメータが決



Fig.1.5 Unrolled hexagonal lattice of a SWNT(10, 5)

定されるが、物理的性質の多くは直径とカイラル角により決定されるため、一般的に螺 旋方向は無視される.

カイラルベクトルの定義は、単層カーボンナノチューブの軸方向に垂直に円筒面を一 周するベクトルである.円筒を平面に展開した図における等価な A,B を結ぶベクトルで ある.

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, 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

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

を用いて,

$$\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \tag{1.1}$$

と表現できる. (但し,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42$  Å)

これをもちいて単層カーボンナノチューブのカイラリティを(n,m)と表現する.

また,特にカイラリティが m=0 ( $\theta = 0^{\circ}$ ),  $m=n(\theta = 30^{\circ})$ の場合には螺旋構造が現れず, それぞれをジグザグ型 (zigzag),アームチェアー型(armchair)と呼ばれている.それら以 外のチューブは螺旋対称性をもち,カイラル (chiral)チューブと呼ばれている. (Fig.1.6) また, 単層カーボンナノチューブの直径 *d*, カイラル角 θ, 単層カーボンナノチューブの軸方向の並進ベクトルである格子ベクトル *T*はカイラルベクトル(n, m)を用いて,

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

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

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

$$2N = 2\frac{\left|\mathbf{C}_{h} \times \mathbf{T}\right|}{\left|\mathbf{a}_{1} \times \mathbf{a}_{2}\right|} \tag{1.7}$$

となる.

(a) (b) (c)

Fig.1.6 Various types of SWNT (a) zigzag (10,0), (b) armchair (8,8) and (c) chiral (10,5)

# 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、単層カーボンナノチューブの共鳴分光ラマン、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、円筒状態に閉じた構造をしているため、グラフェンシ ートの電子状態に演習方向の周期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,

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

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

ここで、 $\varepsilon_{2p}$ は炭素原子のクーロン積分であり、 $\gamma_0$ は隣接炭素原子の $\pi$ 電子軌道間の 共鳴積分である. f(k)は、

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2}$$
(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 $\pi$ バンド及び $\pi^*$ バンドのエネルギー分散関係  $E_{eraphile}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

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

と求まる. 但し, *w*(**k**)は

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

である.ここで複号 (±)  $\iota + i \pi^* i \nu i$ ,  $-i \pi i \nu i$ 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.1.6 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.  $k_{y}$   $k_{y}$   $k_{x}$   $k_{y}$   $k_{x}$   $k_{y}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$   $k_{z}$  $k_{z}$ 

Fig.1.7 Brillouin Zone of SWNT

Fig.1.7 に示したのは逆格子空間であり, b1 と b2 は

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

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 K1と K2 によって,

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \quad ( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \forall^{3} \supset \mu = 1, \dots N )$$

$$(1.15)$$

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.  $K_1 \ge K_2$  は

$$\mathbf{K}_{1} = \{(2n+m)\mathbf{b}_{1} + (2m+n)\mathbf{b}_{2}\} / Nd_{R} \quad \not{\mathbb{K}} \lor \mathbf{K}_{2} = (m\mathbf{b}_{1} - n\mathbf{b}_{2}) / N$$
(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  $E^{\pm}_{\mu}(\mathbf{k})$ は、(1.15) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係  $E^{\pm}_{graphite}(\mathbf{k})$ の  $\mathbf{k}$ 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. (1.17)の結果が得られる,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点が現れる.例として Fig.1.7 にカイラリティがそれぞれ(5, 5), (9, 0), (8, 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.Fig.1.8において,カイラリティ(5,5)及び(9,0)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,(8,0)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.1.8 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0) (c) zigzag (8,0) SWNTs.

## 1.4 単層カーボンナノチューブの生成法

### 1.4.1 アーク放電法

アーク放電法[3]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.1.9 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.1.9 Experimental apparatus of arc-discharge technique.

## 1.4.2 レーザーオーブン法

レーザーオーブン法[4]の実験装置の概略を Fig.1.10 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 3000℃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ューブの生成機構を 探る上で非常に有用な方法である.



Fig1.10 Experimental apparatus of laser-oven technique.

# 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[5-11]. CVD 法の実験装置の一例を Fig.1.11 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、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、ニッケルなどが比較的よく使われる.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.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[5]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 用いて単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.1.11 Experimental apparatus of ACCVD technique.

## 1.5 色素增感型太陽電池

太陽電池はクリーンなエネルギー源として期待され、様々な用途で実用化されている. 色素増感型太陽電池[12]は 1991 年 Grätzel らによって TiO<sub>2</sub> と Ru 錯体色素を組み合わせ たセルによって 10%を超える高変換効率が示されたことから研究が活発化した.

### 1.5.1 色素増感型太陽電池の動作原理

色素増感型太陽電池セルは、一般的に、光を吸収する役割の色素、色素と化学的に結合し、色素で励起された電子を受けとる TiO<sub>2</sub> などの多孔質半導体電極、SnO<sub>2</sub> など酸化物透明性伝導膜(Transparent Conducing Oxide:TCO)を使った伝導性透明電極、Pt や炭素材料などの触媒機能を持つ対極、ヨウ化物イオン(Γ)および、トリヨウ化物イオン(I<sub>3</sub>)を含む電解溶液から構成される. 模式図を Fig.1.12 に示す. 動作原理としては、

色素が光を吸収することで光電子を励起する.励起された電子は,TiO<sub>2</sub>膜へと渡され, TCO電極を通して外部回路を通り,対極へと移る.一方,色素にできたホールは電界溶液 のレッドクス対によって対極に運ばれる.

### 1.5.2 等価回路モデル

色素増感型太陽電池の等価回路についてはモデルがいくつかモデルが提案されている[13]. 色素増感型においても太陽電池として機能していることから,基本的には pn 接合 合型における簡単な回路モデルと等価と考えられているので,ここでは基本的な pn 接合 型太陽電池の等価回路を用いて説明する[14]. 等価回路モデルを Fig.1.13 に示す.

等価回路は、pn 接合ダイオード、セル構成材料の抵抗である、直列抵抗成分  $R_s$ 、リーク電流に起因する並列抵抗成分  $R_{sh}$ 光生成されたキャリアによる電流成分  $I_{ph}$ から構成される.動作電圧  $V_i$ にバイアスされたダイオード電流  $I_d$ は

$$I_d = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qVj}{n_d k T_b}\right) - 1 \right]$$
(1.18)

とあらわされる. ここで,k はボルツマン定数,  $T_b$ は絶対温度, q は素電荷,  $n_b$ はダイオード因子,  $I_o$ は逆方向飽和電流である. リーク電流は

 $I_{sh} = \frac{V_j}{r_{ch}}$ 

出力電流は

$$I = I_{ph} - I_d - I_{sh}$$
(1.20)

(1.19)

となる.

出力電圧は

$$V = V_i + I \cdot r_{sh} \tag{1.21}$$

となり、この関係式から式 (1.18)、及び式 (1.19)から  $V_j$ を消去して式 (1.20)に代入 すると、

$$I = I_{ph-} I_0 \left[ \exp\left(\frac{qVj}{n_d k T_b}\right) - 1 \right] - \frac{V + I \cdot r_s}{r_{sh}}$$
(1.22)

が得られる.



Fig.1.12 Dye-sensitized Solar Cell



Fig.1.13 Circuit model of solar cell

### 1.6 研究背景

### 1.6.1 アルコール触媒 CVD 法

前節で述べた触媒 CVD 法では一般的には炭素源として,炭化水素,一酸化炭素,ア ルコールなどが用いられる.炭化水素を原料とする方法では、比較的高温(800 ℃~ 1200 ℃) での反応が必要であり、その際に起こ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されやすく高品質なナノチューブの生成は難しい.また,炭素源 として一酸化炭素を用いた HiPco 法では生成した単層カーボンナノチューブには鉄など の触媒金属などの不純物が多く含まれてしまうので純度を高めるためには、精製する必 要がある.また、一酸化炭素は毒性が高く、さらに、実験条件も高温高圧(1000 ℃3 atm 程度)が必要となるため、実験装置が大掛かりになるためという欠点がある、一方、 ACCVD 法では、比較的低温な領域(600-900 ℃)で精製が可能であり、高純度、高品 質の単層カーボンナノチューブを合成できる.アルコールを炭素源として用いることで 高純度の単層カーボンナノチューブの生成できる理由としては、アルコールが有酸素分 子であり、ナノチューブの生成を阻害するアモルファスカーボンなどのダングリングボ ンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられている.このように低温で 高純度・高品質の炭素カーボンナノチューブが合成が可能なことから、プリント済み基 板上に直接生成させることも可能となり、高機能半導体デバイスの応用にも期待されて いる.

## 1.6.2 垂直配向単層カーボンナノチューブ

本研究室では基板上に直接単層カーボンナノチューブを合成する研究を行ってきた. 近年アルコールを炭素源とした触媒 CVD 法を用いて垂直配向した状態での合成に成功 した.合成された垂直配向単層カーボンナノチューブは高純度高品質であり,基板から 水を使って容易に剥離できることも大きな特徴である.この性質を利用して,他の物質 表面に膜の転写[15]も可能である.このような垂直配向単層カーボンナノチューブであ るが,応用方法として,現在提案されているものとしては,電界放出ディスプレイ[16] やモードロックレーザのフィルタ[17],また,過飽和吸収特性を利用した光スイッチ[18] などが挙げられる

### 1.7 研究目的

現在の CVD 装置では反応炉上流側にジョイント部分や,フランジなど,比較的大き な部品が存在し,外部からのリークあるいは,装置内壁に吸着していた不純物ガス等が 生成プロセスの際に原料ガスに混入し,触媒失活に影響している可能性がある.そこで, 上流側でのリーク源となる箇所を減らし,内壁面積の小さくなるような構造の CVD 装置 を作成し,既存の装置と比較を行った.それらの実験結果の相違から単層カーボンナノ チューブの生成メカニズムの解明することを目指した.

現在,単層カーボンナノチューブを利用したデバイスへの応用への期待が高まり,各 方面で研究が盛んに行われている.しかし,高機能なデバイスへの応用には単層カーボ ンナノチューブを単体で利用する必要があるが,現状ではナノチューブを単体で扱うに はカイラリティ制御などの問題点がある.それらの問題を避けるため,単層カーボンナ ノチューブ膜をバルク材として用いたデバイスを試作を行った.具体的には太陽電池の 電極材料としての可能性を探るため,色素増感型太陽電池を作成し単層カーボンナノチ ューブ膜の電極材料としての性能の評価を行い,以上を本研究の目的とした.



Fig.1.14 SEM image of VA-SWNT film

# 第二章

# 実験装置と方法

# 2.1 アルコール触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成

CVD 法はアーク放電法,レーザーオーブン法に比べ,高純度,高収率,低コストでの 単層カーボンナノチューブの生成が可能であり,スケールアップが容易であることから, 最も量産に適した方法として期待されている.しかし,生成されるナノチューブの直径 が広く分布し,制御しにくいという短所を持つ.

一般的に CVD 法では,原料ガスに炭化水素が用いられるが,本研究では炭素源にア ルコールを用いる ACCVD 法により単層カーボンナノチューブを合成している.炭素源 にアルコールを用いることで,ナノチューブの生成の際に副産物として作られるアモル ファスカーボンなどのダングリングボンドを燃焼させる効果があり,欠陥の少ない高品 質なナノチューブの合成が可能になる.また,ACCVD 法は比較的簡単で安全かつ,低 コストで行うことができる利点がある.

#### 2.1.1 触媒金属

触媒金属に基板上への担持方法には、スパッタリング、蒸着、スピンコート法などが あるが、本実験ではディップコート法[19,20]を用いた.スパッタリングや、蒸着といっ たドライプロセスでは触媒が熱凝縮しやすく、ナノパーティクルの状態を保つことが困 難であることや、スピンコート法では触媒を担持するためにアルミナや、シリカなどと いった別の担体を用いる必要があり、基板表面を汚染する可能性がある.一方でディッ プコート法は他の方法に比べ、装置が簡易で取り扱いが容易であること、触媒が基板表面 化学結合し堅固なナノパーティクルを形成できるなどの理由から本研究ではディップコ ート法を採用している.

# 2.1.2 ディップコート法

ディップコート法手順を以下に示す.実験に用いた器具,薬品等を Table.1 に示す.

- 1) 50ml ビーカー2 つにそれぞれエタノールを 40g とる.
- 酢酸モリブデン(II)と酢酸コバルト(II)四水和物の粉末を、それぞれの金属量 がエタノール重量に対して 0.01wt%の濃度になるように電子天秤で重さを量る.
   (酢酸モリブデン(II) 0.90g 酢酸コバルト(II) 0.169g)

- 3) 触媒金属の酢酸塩をエタノールに加え,90分間超音波分散にかけ溶かす.
- 予め空気中で5分間500℃で加熱し表面吸着物を取り除き洗浄しておいた石英基板を、ディップコーターのクリップで固定し、まず、モリブデン溶液に浸す.
- 5) 5分間溶液に浸したら, 6cm/min の一定速度で基板を引き上げる.
- 引き上げた基板を空気中で5分間400℃で加熱し、酢酸を分解し,触媒金属を酸化 させて安定化する.
- 加熱後基板が十分に冷めたことを確認した後、同様のプロセスをコバルト溶液に ついても行い、モリブデン上にコバルトを担持させる.
- 8) CVD 実験をする際に、実験装置に基板をセットし、真空引きの後、生成温度まで 昇温させるあいだ、Ar-H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub> 3%)を 300 sccm, 40 kPa で流し触媒金属を還元 させる.
- ■脚注
- ・酢酸モリブデンは空気中で保存すると変質するため、窒素雰囲気中に保存ずる.
- ・エタノール溶液 40gに対して酢酸モリブデン 9.0 mg, 酢酸コバルト 16.9 mg を溶か すことで 0.01wt%の溶液を作成できる.
- 本研究では基板を引き上げる装置として、ペンレコーダーを改良した物を用いている。



Fig.2.1 Dip-coat process

部品名及び薬品名	形式	販売元
酢酸モリブデン(II)ダイマー	$Mo(C_2H_3O_2)_2$	和光純薬
酢酸コバルト(II)四水和物	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬
エタノール(99.5%)	99.5%有機合成用	和光純薬
50mlビーカー	46 × 61 mm (50ml)	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
	25 × 25 × 0.5(mm)	旭硝子
セラミック雷気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所

Table.2.1 Experimental apparatus

# **2.2** 触媒金属の形態

XPS による詳しい分析から次のようなモデルが提案されている[21]. ディップコート 後,空気中で 400 ℃に加熱されると,酢酸コバルト,酢酸モリブデンは CoO, CoMoOx,MoO<sub>3</sub>に分解される.そして,真空中で Ar-H<sub>2</sub>を流しながら加熱し,還元する と CoMoO<sub>x</sub>はそのままで,CoO, MoO<sub>3</sub>がそれぞれ Co,MoO<sub>y</sub>( $y \le 2$ )に還元される.0.01 Wt%で混ぜた場合,Coと Mo の原子数の比はおよそ 2:1となり,Co のほうが過剰にあ るので,余った Co が表面に析出して SWNT を生成させる触媒金属として働く.一方,Mo は Co の下層に CoMoO<sub>x</sub>,MoO<sub>y</sub>を形成する Coと CoMoO<sub>x</sub>は相互作用が強いため,表面 にある Co が動いて凝集することを防ぎ,よく分散された触媒微粒子を形成することが できる.つまり,Mo は Co を安定化させ,高密度で微粒子上の Co を保つために重要な 役割をしている.



Fig.2.2 HR-TEM image of Co-Mo Catalyst a,b,c before reduction and d,e,f after reduction



Fig.2.3 Morphology of Co-Mo catalyst

### 2.3 CVD 装置

ここでは, CVD 装置について説明する. 既存の CVD 装置を 1<sup>st</sup>CVD 装置, 新たに作成 した装置を 2<sup>nd</sup>CVD 装置と呼ぶ.

## 2.3.1 1<sup>st</sup>CVD 装置

Fig.2.4 に CVD 装置の概略図を Fig.2.4 に示す.外径 28mm 長さ 1m の石英管の中央 をセラミックヒーター(2 連)で加熱する.中央部にはレーザーによる insitu 測定用の 穴があいており,吸光度の変化よりナノチューブ膜の生成をリアルタイムで知ることが できる.石英管両端は O リングにより,フランジと接続されており,上流側に,キャパシ タンスマノメーターにより,低圧(13Pa~13kPa)時の管内圧力を知ることができる.ま た,ArH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>3%),エタノールのタンクが接続されている.エタノールのタンクは恒温 槽により 80度に保たれている.それぞれのガスはマスフローメータにより流量が制御で きるようになっている.下流側にはマノメーターがあり,数 Pa から大気圧までの圧力を 知ることができる.また,バタフライバルブ,メインバルブ,ニードルバルブが設置さ れている.ニードルバルブは大気圧から真空引きする際のドレインバルブであり,また生 成温度まで,昇温する際の還元プロセスでは,管内圧力を調整する役割を持つ.生成時 にはバタフライバルブを調整することで,生成圧力条件を調整する.電気炉の温度に関 してはデジタルプログラム調整計で制御する.



Fig.2.4 1<sup>st</sup>CVD apparatus

# 2.3.2 2<sup>nd</sup>CVD 装置

これまで CVD 装置の問題点を解決するために 2<sup>nd</sup>CVD 装置を作成した. Fig.2.5 にその 概略図を示す. これまでの装置では上流側にある接続部分や装置内壁からの不純物気体 の混入による触媒失活の影響を無視できない. そこで,上流側での不純物気体混入を低 く抑えるため,ガスを U ターンさせる CVD 装置を作成した[22]. ガス供給ラインは,フ ランジを貫き,チャンバー内に入り,フレキシブルチューブで方向を変えた後,ウルトラ トール接続で 1/4 インチの細い石英管につながっている. 細い石英管は,外径 38mm の 試験管形状の石英管内を通り,管内最奥部へとガスを導く,細い石英管から出たガスは 太い石英管内中央部に設置した基板にあたる. pekri 数が 1 より大きい状態では,下流部 よりの拡散によるガス輸送は無視できるため,下流域に,リーク等が存在しても基板は常 に純度の高い原料ガス中に置くことが可能になる.





The inset shows on enlarged view of the gas line

Table2.2 CVD apparatus

部品名および薬品名	形式	製造元
石英ガラス管(1stCVD)	φ30(外径)×1000mm	東芝セラミック
試験管状石英ガラス管(2ndCVD)	$\phi$ 38 × 470mm	木下理化ガラス
セラミクス電気管状炉(1stCVD)	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
セラミクス電気管状炉(2ndCVD)	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
電気炉用熱伝対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	KP1000	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラー	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラー	SEC-8440LS	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
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
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
エタノール(99.5%)	99.5%,有機合成用	和光純薬工業

### 2.3.3 実験方法

実験方法は両装置共通である.

- 実験の前に PreCVD を行う, PreCVD により, 試料なしの状態で実験すること で, 装置に条件を整える効果がある.
- 管内を Ar-H<sub>2</sub> で満たし,上流側クイックフランジをはずし,石英管中央部に試料を設置する.
- 3) 石英管を閉じた後,ニードルバルブを開き,管内圧力が 5kPa まで真空をひき. 5kPa を下回ったら,メインバルブを開く.
- 4) Ar-H<sub>2</sub>を 35sccm で 15 分間流し, 管内を洗浄する.
- 5) 電気炉をセットし, Ar-H<sub>2</sub>を 300sccm ながし,メインバルブを完全に閉じ, ニードル バルブを調整して,管内圧力を 40kPa に維持する.
- 6) 電気炉を昇温させ、目的温度到達後、10間保持する.10分間保持するのは、電気 炉中央部にはコイルが無いため、他の部分より,遅れて温度が上昇するため、およ そ10分で温度が安定するからである.
- 7) Ar-H<sub>2</sub>を 50sccm 設定後止め、ニードルバルブ、メインバルブを全開にした後、エタノールを流す(1kPa 程度). PreCVD の場合には 30 分間. 試料を入れている場合には、目的の生成時間流す. エタノールを流すと同時に、パソコンでレーザーの強度を測定する.

8) エタノールを止めた後,電気炉を切り, Ar-H2を 50sccm 流しながら, ファンによっ て石英管を冷却し, 十分冷めたことを確認後, 両バルブを閉じ,ArH2 で装置内を大 気圧まで上昇させ, 解放後, 試料を取り出す.

# 2.4 レーザーによる成長曲線

# 2.4.1 測定装置

電気炉と吸光度測定装置周辺の概略図を Fig.2.6 に示す.電気炉中央部には微小な穴が 開いており,そこを通してレーザーを石英基板に当てることができる.発振器より射出さ れたレーザーはプリズムによりその方向を変え,電気炉下部の穴より電気炉内に入り,石 英管内でレーザー進路上に進路に対し垂直なるように設置された石英基板を通過する. 通過後の光は,電気炉上部の穴を通り,電気炉上方に設置されたデテクターにあたる. デテクターで測定された透過光強度は接続されたパソコンによって記録される.



Fig.2.6 Absorbance detector and its peripherals

### 2.4.2 原理

入射光の強度と基板通過後の透過光の強度から吸光度を測定することで,膜の生成曲線を得ることができる.

膜厚と吸光度の関係はこれまでの実験によって明らかにされている[23]. その関係を

Fig.2.7 に示す. 横軸は波長 488nm における吸光度, 縦軸は SEM によって観察された実際の膜厚である. このグラフより,吸光度と膜厚の関係は次式であらわされる.

$$L=6.78A$$
 (2.1)

2<sup>nd</sup>CVD 装置では 632.8nm のレーザーを利用している. 吸光分光光度計により, 632.8nm と 488nm の波長における吸光度と膜厚との関係は比例することから次式で表さ れる.

$$L=7.14A$$
 (2.2)

この関係を用いて,成長中の垂直配向単層カーボンナノチューブの吸光度をリアルタイムに測定することができる.吸光度測定の結果得られた成長曲線の例を Fig.2.8 に示す.



Fig.2.7 Absorbance vs. Film thickness estimated by SEM

Fig.2.8 Example of growth curve.

# 2.5 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成長モデル

実験で得られた成長曲線から成長速度は失速していくことが分かっている.これは何 らかの要因により,触媒が失活していくためだと考えられる.ここで,垂直配向単層カ ーボンナノチューブ膜の成長を,触媒失活をともなう気固触媒反応を用いたモデルによ って表した.以下は本モデルにおける前提条件である.

・Langmuir モデルに基づく仮定を用いる.

- ・ガス分子は吸着媒表面の所定のサイトに吸着する.
- ・吸着サイトには分子が1個しか吸着できない.
- ・吸着サイトは1種類,吸着分子,または,原子間にはエネルギー的相互作用は無い.



ナノチューブの生成について以下の仮定を立てる.

ナノチューブは触媒の活性サイトを利用して成長し ていき,その速度は活性サイトの存在率と原料のガス種 の供給量,反応速度定数に依存する.触媒はエタノールも しくは生成反応によって生じた副生成物,加えて装置上 流側の内壁からのデガス,あるいは接合部分からのリー クによる不純物ガス等によって失活する.ガスが触媒の 活性サイトに吸着し,失活させる一方で,失活サイトで は,ガスの脱離あるいは,なんらかの還元作用によりサイ トの再活性化が起きる.

Fig.2.9 Growth model

触媒の失活は以下のように表現できる.

$$\frac{d\theta}{dt} = -P_E \kappa \theta - P_L \kappa \theta + \kappa' (1 - \theta)$$
(2.3)

ここで、 $P_{E_{L}}$ はエタノール由来のガス圧力、 $P_{L}$ は装置由来のガス圧力、 $\kappa$ 、 $\kappa$ はそれぞれ吸着と脱離の反応速度定数である.

θを時間により積分すると

$$\theta = \frac{\kappa' + (P_E \kappa + P_L \kappa_L) \exp[\{-(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa')\}t]}{(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa')}$$
(2.4)

となる.

触媒の活性サイトは指数関数的に減少していき,脱離と平衡な値に収束する.ナノチ ューブ膜の成長速度は

$$\frac{dL}{dt} = \gamma, \ \gamma = P_E \kappa_{CNT} \theta \tag{2.5}$$

であるから,

$$L = \frac{P_E \kappa_{CNT} \kappa'}{\left(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'\right)} t + \frac{P_E \kappa_{CNT} \left(P_E \kappa + P_L \kappa\right)}{\left(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'\right)^2} \exp\left[\left\{-\left(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'\right)\right\} t\right]$$
(2.6)

と表すことができ、このとき、t=0時の $\gamma$ を $\gamma_0$ とすると

$$\tau = \frac{1}{\left(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'\right)}, \qquad \kappa' << \left(P_E \kappa_E + P_L \kappa_L\right), \qquad \alpha = \frac{P_E \kappa_{CNT} \kappa'}{\left(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'\right)} = \gamma_0 \tau \kappa' \tag{2.7}$$
  
$$\succeq \Rightarrow n \ \textrm{if}$$

 $\gamma_0 = P_E \kappa_{CNT}$ 

$$L = \gamma_0 \tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} + \alpha t \tag{2.8}$$

となる.離脱の過程を無視する(κ'=0)とすれば式は

$$L = \gamma_0 \tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\}$$
(2.9)

となり、これまでの近似式と相似となる.実際の成長曲線と本モデルの比較を Fig.2.10 に示す. 良い近似が得られていることがわかる.



Fig.2.10 Growth curve and Fitting

## 2.6 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の情 報が得られる場合があり、分子形状特定には有効である[24-26].

### 2.6.1 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(終準位)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,

$$= \alpha E \tag{2.10}$$

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

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t \tag{2.11}$$

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

 $\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \quad (2.12)$ 

と表される.よって双極子モーメントは

$$\mu = \left[\alpha_{\theta} + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t\right] E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \qquad (2.13)$$

$$= \alpha_{\theta} E^{\circ} \cos 2\pi v_{0} t + \frac{1}{2} (\Delta \alpha) E^{\circ} [\cos 2\pi (v_{0} + v_{k}) t + \cos 2\pi (v_{0} - v_{k}) t] \quad (2.14)$$

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vo)が照射された時, 入射光と同じ周波数vo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(vo+vo),第三項はストー クス散乱(vo-vo)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の方が,分子がエネ 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.

### 2.6.2 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vaを用いて

$$S = K (v_0 - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$$
 (2.15)

- 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<sub>ab</sub>及びαは,

$$v_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{2.16}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(2.17)

- E<sub>0</sub>:励起光入射前の分子のエネルギー準位
- E1: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<sub>ii</sub>*:エネルギー準位 Ei と Ej 間の電子遷移の振動子強度

*Veii*: エネルギー準位 Ei と Ej 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.

### 2.6.3 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.2.11 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  $\mu$ m 程度と大変小さく,また,顕微鏡または CCD カメラ像で観察しながら位置合わせもできるため,非常に小さなサンプルでもラマン分 光測定が可能となる.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<sup>-1</sup>は分光器の線分散  $d_{v}$  cm<sup>-1</sup> mm<sup>-1</sup> で

$$S_p = d_{\tilde{v}} S_m \tag{2.18}$$

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、

$$d_{\widetilde{v}} = \widetilde{v}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \tag{2.19}$$

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<sup>-1</sup>,回折光次数 m で,

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \tag{2.20}$$

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.



Fig. 2.11 Micro-Raman spectroscope

部品名	形式	製造元	
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS	
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS	
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co	
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS	
バンドパスフィルター	D448/3	Chroma Technology	
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology	
Holographic Supernotch Plus	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems	
Filter			
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線	

Table 2.3	Experimental	apparatus
	r	mp p m m m m

### 2.6.4 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 Fig2.12 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<sup>-1</sup>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<sup>-1</sup>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<sup>-1</sup>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.

$$I(w) = \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{RWF})/\Gamma]^2}$$
(2.21)

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(cm<sup>-1</sup>) = 248/d (nm) (2.22) 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.



Fig2.12 Raman spectra of SWNTs synthesized by ACCVD technique
# 2.7 Kataura 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 Kataura プロット[27]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.Kataura プロットを Fig.2.13 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.Kataura 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 488nm のレーザー光のエネ ルギーを青線で示した.



Fig. 2.13 kataura plot

## 2.8 吸収分光分析法による測定

### 2.8.1 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.

### 2.8.2 吸光分光光度計

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.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 10 と透過光の強度 I の間には

$$A = -\log \frac{I}{I_0} = \varepsilon Cb \tag{2.23}$$

の関係がある.  $I / I_0$ を透過率 (transmittance), A を吸光度 (absorbance) という.  $\varepsilon$  (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.2.14 Schematic of absorption spectrophotometer

Fig.2.14 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*<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.

rable 2.4 Experimental apparatus				
部品名	形式	製造元		
自記分光光度計	UV-3150	島津製作所		

Table 2.4 Experimental apparatus

# 2.9 走査型電子顕微鏡 (SEM)による観察

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまう が、一部は試料構成原子を励起こしたり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す. 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)では、これらの発生信号のうち主にサン 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[28].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. 2.15 SEM principle.

Fig. 2.15 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.SEMにより 撮影された垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の写真をFig.2.16に示す.



Fig.2.16 SEM image of VA-SWNT

# 2.10 熱抵抗加熱蒸着装置

垂直配向単層カーボンナノチューブ上へ熱抵抗加熱蒸着装置を用いて,金属を蒸着した.蒸着試料を乗せたタングステンボートに電流を流し,抵抗熱により,試料を蒸着させる.構造が簡易であるが,比較的融点が低温な試料にしか向かないことと,試料によっては,ボートと合金化し,断線させるものがある.垂直配向単層カーボンナノチューブ膜上に金属を蒸着した様子をFig.2.16に示す.



Fig.2.16 Au deposition on VA-SWNT

部品名	形式	製造元
小型真空蒸着装置	VPC-260F	ULVAC
抵抗加熱蒸発電源	PSE-150M	ULVAC
水晶発振式製膜	CRTM-6000	ULVAC
コントローラー		
電離真空計	GI-TL3	ULVAC
ピラニ真空計	GP-1G	ULVAC
空冷式油拡散ポンプ	DPF-200	ULVAC
油回転真空ポンプ	G-100D	ULVAC

Table 2.5 Experimental appara	itus
-------------------------------	------

# 2.11 色素增感太陽電池

### 2.11.1 光電極の作成方法

乳鉢に酸化チタン粉末 6g をいれ, pH を 3 程度に調整した酢酸溶液 9ml を 1ml ずつ入 れながら,酸化チタンをしっかりと混ぜる.最終的には白色のペースト状の溶液ができ る.これを保存溶液に移しておく.

表面をエタノールで洗浄した TCO 基板のふちにテープをもちいて段差を作成する.中央に酸化チタンペーストを落とし、ワイヤーバーを用いたスキージ法で酸化チタン膜を 作る.常温で、数分待ったのち、450℃に加熱した電気炉内にいれ、30分間かけて焼結 させる.炉から取り出した後、常温になるまで冷ます.

ルテニウム錯体色素(N719Dye) 3.5mg をエタノール 10ml に加え,5 分間超音波分散 装置にかけて色素溶液をつくる.

色素溶液をシャーレに移し,酸化チタン膜の着いた透明電極を浸し,約12時間置いて, 色素を吸着させる.用いた色素の可視光域での吸収を Fig.2.17 に示す.



Fig.2.17 Absorption spectra of N719Dye in Ethanol solution

	1 11	
製品名	型式	製造元
TCO 基板	A110DU80	旭硝子
ルテニウム錯体色素	N719Dye	Solaronix
酸化チタン粉末	ST-01	石原産業株式会社
酢酸	CH <sub>3</sub> COOH	和光純薬工業

Table2.6 Experimental apparatus

### 2.11.2 対極の作成方法

TCO 基板上に Pt をスパッタリングし, Pt 対極を作成した.スパッタ装置はナノ工学 センターのイオンスパッター装置を利用した.成膜時間を調節しすることで,およそ, 30 nm 程度の膜となっている.炭素電極は TCO 基板上に鉛筆の芯をこすり付けることで 作成した.

石英基板上の垂直配向単層カーボンナノチューブ膜をそのまま,電極として利用する ため,基板の端,4mmの領域に熱抵抗加熱蒸着装置を使ってAuを蒸着した.金属を蒸 着する理由は,そのままでは.ナノチューブ膜がくずれやすく,測定用回路につなぐク リップをつなぐことができないからである.金属を蒸着することで膜が固定され,はが れにくくする効果がある.

最後に、ナノチューブ膜を TCO 上に転写し、電極を作成した.転写方法は、60 度に 加熱した蒸留水中にナノチューブ膜を基板ごと入れる、そうすると、ナノチューブ膜が基 板からはがれ水面上にのせることができる.その後、このナノチューブ膜を TCO 基板で すくいあげるようにして、乗せ、常温で乾かすことで、TCO 基板上にナノチューブ膜を 定着させることができる.

### 2.11.3 測定方法

太陽電池の I-V 特性の測定には半導体パラメータアナライザーを用いて行った. I-V 特性の測定には4端子法による測定を行った.測定装置の模式図を Fig.2.18 に示す.四端子法による測定の利点として,電流と電圧を別々の回路で測定することで,電流計の内部抵抗とセルのリード線の抵抗などの影響を低減できる効果がある.

計測の際には,セルに対して付加電源を通して電流を掃引させ,セルの I-V 特性を測定した.



Fig.2.18 The circuit model of 4 probe method

Table 2.7 Experimental apparatus

部品名	形式	製造元
半導体パラメータ	4156C	AgilentTechnologies
アナライザ		
マニュアルプローバ	SE-6101	OmniPhysics
ハロンゲンランプ光源	Mega Light 100	HOYA-Schott

# 第三章

# 結果と考察

## 3.1 1stCVD 装置による実験

### 3.1.1 成長曲線における直線項

これまでの実験において、反応がほぼ終了したあたりで、成長曲線に直線項が現れる ことが分かっている.反応がほぼ停止した状態で依然吸光度が増加していくことから、 なんらかの吸光度を増加させる現象が起きているはずである.原因としては以下のこと が考えられる.

- アモルファスや、グラファイトオニオンといったナノカーボンがナノチューブ上に
  増加することに起因する吸光度の増加によるもの
- ・ 触媒が完全に失活せず、何らかの原因によって微小な活性を保つことによりナノ チューブ自身が成長を続けている。

ナノチューブ膜上のナノカーボンの増加により,吸光度が増加しているのであれば, ラマンスペクトルにおいて,結晶格子の欠陥に由来する,Dバンドのピークも変改して いくことが予想される.そこで,異なる圧力と生成時間で実験を行い,作成したサンプ ルについてラマンスペクトルを測定した.通常,ナノチューブの純度を見るためには G/D 比を観察するが,今回は,Dバンドのピークに注目するため,D/G比を用いた.そのD/G 比からナノチューブに対するナノカーボンの相対量を比較した.得られたD/G比の変化 を Fig.3.1 に示す.



Fig.3.1 D/G ratio change at 800°C

実験条件

- ・実験装置:1<sup>st</sup>CVD 装置
- ・生成温度:800 °C (管外部熱伝対温度)
- ・エタノール流量:450sccm
- 圧力: 0.6kPa, 1.7kPa, 2.5kPa
- ・生成時間:5分,10分,20分,40分

結果より D/G 比は時間とともに増大していくことがわかる.また,圧力にも依存し, 高圧側では、より、D バンドのピークが大きくなる.このことから、生成時間を延長す れば、時間に比例してナノカーボンが生成されていくことがわかる.また、圧力に対し ても依存性が見えることから、ナノカーボンの生成には、ガスの衝突頻度が影響してい ると考えられる.

次に,成長速度が十分小さくなった後に現れる生成曲線の直線項について考える.直 線的に増えていく吸光度がナノチューブ膜上でナノカーボンが増加していくことに起因 しているのであれば,直線項の係数は,生成圧力に依存して,大きくなっていくことが 予想される.そこで,過去の結果について,直線項を加えた近似式

$$L = \gamma_0 \tau \left\{ 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right\} + \alpha t \tag{3.1}$$

を用いて,再度フィッティングを行い,得られた直線項のパラメータ a の圧力依存性を 見た.用いたデータは,Kadowakiらによって得られた結果である.実験条件は以下に示 す.

実験条件

- ・実験装置:1<sup>st</sup>CVD装置
- ・生成温度:800 °C (管外部熱伝対温度)
- ・エタノール流量:500sccm
- 圧力: 0.3kPa, 6.2kPa, 1.0kPa, 1.4kPa, 1.8kPa, 2.5kPa, 2.9kPa
- ・生成時間:10分

フィッティングによって得られた結果を Fig.3.2 に示す.

低圧側では、圧力に依存し、αは大きくなっていくが、2kPaを超えると、減少に転じている. Fig.3.1の結果を見る限り、吸光度の直線的増加がナノカーボンの堆積によるものであれば,高圧側での減少は起きないと思われる.ここでは、表示しないが、この2kPより大きい領域で減少に転じる結果は、初期成長速度、最終膜厚と同じ傾向である.ここで、新しい、成長モデルの近似式において、

$$\alpha = \frac{P_E \kappa_{CNT} \kappa'}{\left(P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'\right)} = \gamma_0 \tau \kappa' \tag{3.2}$$

であることから、αは初期成長速度、時定数と脱離速度定数で表せる.ここで、初期 成長速度と時定数の積は最終膜厚に対応する.離脱速度定数は温度に依存し圧力には依 存しないので、αは最終膜厚に依存する.そこで、先ほどのFig.3.2の結果を最終膜との 関係にプロットしなおした結果を Fig.3.3 に示す. αと最終膜厚の間に比例が見られることがわかる. これは成長モデルにおける予想と一致している.

本実験の結果より、成長曲線に現れる直線項は、ナノチューブの成長によるものであると考えられる.無論、ラマンスペクトルの測定結果より、D/G 比が時間に対して増加していくことから、ナノカーボンの堆積による吸光度の増加も存在すると思われるが、10分程度の生成時間では、それよりも、ナノチューブの成長による吸光度の増加のほうが大きくなっていると考えられる.また、今回は、SEM による実際の膜厚の観察を行っていない.吸光度と膜圧の関係をより詳しく観察する必要があると思われる.

以降では前項 2.4 節で新たに提案した直線項を加えた近似式を用いて成長曲線をフィ ッティングする.



Fig.3.2  $\alpha$  -Pressure dependence

Fig.3.3  $\alpha$  -thickness dependence

# 3.2 2<sup>nd</sup>CVD 装置よる実験結果

新たに作成した 2<sup>nd</sup>CVD 装置において,以下の実験条件で単層カーボンナノチューブの生成を試みた.

実験条件

- ・生成温度:760 ℃(管外部熱伝対温度)
- ・流量 300 sccm
- ・圧力 1.2 kPa
- · 生成時間 10 分

以上の条件で実験を行い, 基板上に生成した単層カーボンナノチューブの SEM 写真 とラマンスペクトルを Fig.3.4 に示す.



Fig.3.4 SEM image and Raman spectrum

これまで1<sup>st</sup>CVD 装置において生成されたサンプル同様,2<sup>nd</sup>CVD においても,垂直配 向した膜が得られることが分かった.垂直配向膜が生成していることから,これまでの 研究と同じように,レーザーを使った insitu 成長測定により,成長曲線の観察が可能で ある.CVD 装置では電気炉の温度を制御するために,石英管の外部の温度を熱伝対で測 定している.しかし,熱伝対の位置が周囲温度より低くなっているためか,実際に管内 に熱伝対を入れて測定した場合,内部と外部で温度差が生じている.石英管外部で 800℃ のとき,内部では,830℃とおよそ,4%ほど高くなる傾向がある.そのため,石英管外 部の温度が 760℃のとき,内部ではおよそ 790℃前後となり,1<sup>st</sup>CVD 装置における 800℃ の実験条件に近い状態になっている.

2<sup>nd</sup>CVD において,装置特性を見るために,1<sup>st</sup>CVD 同様に温度,圧力を変化させて垂 直配向単層カーボンナノチューブ膜を生成した.生成の際に,insite 測定を行ない,成長 曲線に対して新しい成長モデルに基づく近似式によるフィッティングを行い,各パラメ ータの評価を行った.

実験条件

- ・生成温度:780 ℃,760℃,740℃(管外部熱伝対温度)
- ・流量 300 sccm
- ・圧力 0.2 kPa ~ 2.2kPa
- · 生成時間 10 分

以上の実験条件において生成したサンプルについてフィッティングを行ったが、成長 が、ほぼ 250sec までに終わるため、近似に関しても 250sec までで行うこととした.

フィッティングにより得られた,初期化成長速度 γ<sub>0</sub>[μm/s],時定数 τ[sec],直線項の傾 き α[nm/s], 最終膜厚 L[µm]を各条件に対してまとめ, 以下に表にそれぞれ示す. これ らのパラメータから、2<sup>nd</sup>CVD 装置における垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の成 長の温度,圧力依存性を調べ、1<sup>st</sup>CVDにおいて得られている結果と比較を行った.

#### 3.2.1 780 ℃における生成反応

1) 実験条件 800 ℃, 流量 300 sccm, 0.3 kPa から 1.0 kPa までの成長曲線とフィッテ ィングにより得られた各パラメータをそれぞれ Fig.3.5, Table3.1 に示す.





Fig.3.5 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 780°C

Table 3.1 Fitting parameters					
Pressure[kPa]	γ <sub>0</sub> [μm/s]	τ[sec]	α[nm/s]	L[µm]	
0.3	0.0103	89.6	1.11	1.0	
0.5	0.0828	79.9	2.71	7.0	
0.7	0.0870	53.8	1.37	5.0	
1	0.1300	43.4	1.01	6.1	

. . . . .

膜厚が厚く比較的,時定数の大きい 0.5, 1.0kPa のサンプルについては, 250sec までの領域ではフィッティングができたが, さらに,長い時間の領域では上手くフィッティングができなかった.以前の直線項の無い近似式においても近似をうまく当てはめることができなかった.特に, αに関しては誤差が大きくなった.

2) 1.2 kPa 以上における成長曲線とフィッティングにより得られた各パラメータをそれぞれ, Fig.3.6, Table 3.2 に示す.



CVD Time [sec]

Fig.3.6 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 780°C

rubies.2 ritting purumeters				
Pressure[kPa]	γ <sub>0</sub> [μm/s]	τ[sec]	α[nm/s]	L[µm]
1.2	0.0180	29.9	1.11	6.0
1.4	0.0375	33.8	2.52	13.9
1.6	0.3380	26	1.53	9.0
1.8	0.2450	24.1	0.99	6.1

Table3.2 Fitting parameters

この領域では 1.4kPa の結果に対しては 600sec までの良い近似をえることができなかった.

# 3.2.2 760 ℃おける生成反応

1) 実験条件 760 ℃, 流量 300 sccm, 0.2 kPa から 1.0 kPa の間の成長曲線とフィッティング, パラメータをそれぞれ Fig.3.7, Table3.3 に示す.



CVD Time [sec]

Fig.3.7 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 760°C

		01		
Pressure[kPa]	$\gamma_0[\mu m/s]$	$\tau[sec]$	α[nm/s]	L[µm]
0.2	0.0119	103.0	1.39	0.4
0.4	0.0564	113.0	3.93	6.0
0.7	0.1530	58.7	2.88	9.8
0.9	0.0722	24.7	6.81	2.1
1.0	0.1550	43.1	1.08	7.3

Table3.3 Fitting parameters

この領域では 0.4kPa, 0.7kPa については 600sec までの良い近似を得ることがでなった.



2) 1.2 kPa から 1.5 kPa における成長曲線とフィッティングパラメータをそれぞれ, Fig.3.7, Table3.4 に示す.

CVD Time [sec]

Fig.3.7 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 760°C

rables. Filting parameters				
Pressure[kPa]	$\gamma_0[\mu m/s]$	τ[sec]	α[nm/s]	L[µm]
1.2	0.3730	37.4	2.55	15.3
1.2	0.1980	19.4	7.91	4.1
1.4	0.3330	24.8	7.86	8.6
1.5	0.5720	30.5	2.08	18.3

Table3.4 Fitting parameters

この領域においては 1.2kPa, 1.4kPa について 600sec までの良い近似を得ることができ なかった.

3) 1.7 kPa 以上における成長曲線とフィッティングパラメータをそれぞれ, Fig.3.8, Table3.5 に示す.



CVD Time [sec]

Fig.3.8 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 760°C

Table3.5 Fitting parameters

Pressure[kPa]	$\gamma_0[\mu m/s]$	τ[sec]	α[nm/s]	L[µm]
1.7	0.4800	22.0	1.73	11.4
2.0	0.8670	27.3	1.27	24.6
2.3	0.3050	10.6	5.91	3.6

この領域では全てのデータに対してよい近似を得ることができた.

# 3.2.3 740 ℃おける生成反応

1) 実験条件 740 ℃, 流量 300 sccm, 0.2 kPa から 1.0 kPa における成長曲線とフィッ ティングパラメータをそれぞれ, Fig.3.9, Table3.6 に示す.



Fig.3.9 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 740°C

Pressure[kPa]	$\gamma_0[\mu m/s]$	$\tau[sec]$	α[nm/s]	L[µm]
0.2	0.0283	98.1	3.31	3.4
0.5	0.0479	48.8	1.50	2.7
0.6	0.0819	39.3	2.27	3.8
1.0	0.0798	20.5	0.55	1.9

Table3.6 Fitting parameters

この領域においては 0.2kPa, 0.5kPa について 600sec までの良い近似を得ることができ なかった.

2)1.1 kPa 以上における成長曲線とフィッティングパラメータをそれぞれ, Fig.3.10, Table 3.7 に示す.



Fig.3.10 Growth and Fitting curve of VA-SWNT film synthesized at 740°C

rubics./ Truing parameters				
Pressure[kPa]	$\gamma_0[\mu m/s]$	$\tau[sec]$	$\alpha$ [nm/s]	L[µm]
1.1	0.1120	12.9	0.60	1.7
1.4	0.1650	10.8	0.72	2.0
1.5	0.1510	9.3	0.46	1.6
1.9	0.3570	8.1	0.38	3.1

Table3.7 Fitting parameters

この領域においては全てのデータに対してよい近似を得ることができた.

# 3.2.4 生成反応と温度及び圧力依存

3.1.1~3.1.3 でえられた初期生成速度と時定数, 250 sec での膜厚を Fig.3.11 に示す. また, 1stCVD 装置での実験結果に対し,新たなモデルでフィッティングを行った結果も 合わせて Fig.3.12 示す.

フィッティングにおいて、上手く近似できないサンプルがいくつか存在した.そういったサンプルのデータに関しては、図中では黒点で表現している.250secにおける膜厚に関してはほぼ誤差は無かったので黒点は表示していない.また、1<sup>st</sup>CVDの結果においては近似がずれることはなかった.



Fig.3.11 Fitting parameters of VA-SWNT film synthesis



Fig.3.12 Fitting parameters of VA-SWNT film synthesis

2<sup>nd</sup>CVD 装置におけるフィッティングでは上手く近似できない場合があった. *a*については誤差が大きくなったが,他のパラメータに関しては,あまり影響は出ず,近似できたパラメータと同じような規則性が見えている.

2<sup>nd</sup>CVD 装置における成長曲線は高い初期成長速度と早い失活といった 1<sup>st</sup>CVD 装置に おいて高圧側での成長曲線に似ている.初期成長速度は圧力の増加ともに増大するが, 温度によって大きく変化はせず,3 つの温度域においてほぼ同じ値となっている.時定 数については,圧力の増加に伴い,減少していくことが分かった.αは上手く近似でき なかった点を除いては,概ね膜厚に対して比例するという新しい成長モデルの傾向がで ている.膜厚に関しては,740℃の温度域では圧力に関係なくほぼ同一の膜厚になってい るが,760,780 度の温度域ではばらつきが激しく規則性は見出せないが,最高膜厚につ いては高圧側にいくほど大きくなっていくことがわかった. 次に、両装置の各パラメータついて比較する. 同一圧力における初期成長速度の大き さを比較すると、2<sup>nd</sup>CVD 装置の方が圧力あたりの初期成長速度は大きい値を示してい る.また、1<sup>st</sup>CVD 装置のように、ある圧力を超えると初期成長速度の規則性が失われる、 最適圧力と呼ばれるような境目はみられなが、2kPa あたりから、ばらつきが現れ始めて いることが見て取れる. このあたりが最適圧力である可能性もあるが、さらに高圧側で 実験を行えば最適圧力が現れる可能性があるが、バタフライバルブにより、圧力を調整 しているため、2kPa を超える領域では実験が難しく、また、下流からの拡散を無視する という実験装置の利点を失うので今回は行っていない.

次に、1<sup>st</sup>CVD 装置では高温側で時定数の圧力依存性はあまり大きくはなかったが、 2<sup>nd</sup>CVD 装置では圧力の増大とともに減少していき、高圧では、触媒の失活が非常に早 くなっている.2<sup>nd</sup>CVD 装置において、1<sup>st</sup>CVD 装置の最大初期成長速度である、0.1 μ m/s あたりまでの圧力域のみ注目すると、100sec 程度と近い値となるので、初期成長速度と 時定数には相関関係が存在する可能性がある.

これらの装置によるパラメータの違いは装置の形状の相違により表れていると考えられる.

### 3.3 Raman スペクトル

2<sup>nd</sup>CVD装置で作成したサンプルについてラマンスペクトルの測定を行い,RBMから生成されているナノチューブの直径分布を観測した.1<sup>st</sup>CVD装置では,最適圧力を超える 圧力域では細いナノチューブのピークが高くなり,膜の直径分布に変化が現れることが 観測されている.

2<sup>nd</sup>CVD 装置で生成したナノチューブ膜のラマンスペクトルの測定結果を Fig.3.13 に 示す.1<sup>st</sup>CVD 装置の結果と同様に高圧領域では,細いチューブが生成されていることが RBM の変化より分かった.740℃では,0.2kPa においても,細いチューブのピークが大 きくなってきており,2.2kPa にいたっては,140cm<sup>-1</sup>付近のピークが殆ど見らないことか ら,RBM により評価できる範囲に関しては膜を構成するナノチューブは細いもが支配的 になっていると考えられる.一方で,780 ℃においては,高圧でも太いナノチューブの 生成が見られる.140cm<sup>-1</sup>付近のピークについて注目すると0.3kPa の時と1.8kPa のとき では相対的なピークの高さが低くなってきていることから,この温度域においても更な る高圧で生成すれば,直径分布が細いほうへと移動すると思われる.

低温,高圧側の領域で膜を構成するナノチューブの直径の分布の変化は 1<sup>st</sup>CVD 装置 でも見られたことから,同様のメカニズムにそって生成するナノチューブ直径の選択が 起きている可能性がある.しかし,ラマンによる評価だけでなく,実際に膜を構成する ナノチューブのカイラリティ,直径分布を蛍光分光や,TEMによる観測といった,計測 も行うことで確認する必要がある.





# 3.4 Noflow CVD による実験結果

定流量を流す通常の実験とはことなり、管内にガスを閉じ込めた状態で CVD を行う と、流れのある場合の CVD とは異なる成長曲線が現れることがわかった.下に典型的 な実験結果を示す.実験には1<sup>st</sup>CVD 装置を用いた.実験方法は CVD の操作方法に従い 生成温度までの昇温が終了させる.その後、ArH<sub>2</sub>の供給を止めニードルバルブ、メイン バルブを開いて反応炉内を真空に引く.通常であれば、メインバルブを開放状態のまま エタノールを流し、ナノチューブを生成させるが、Noflow では、数 Pa まで真空に引い た後、再び、メイン、ニードル両バルブを閉じる.エタノールのバルブの開閉のタイミ ングを調整して、目標とする管内圧力まで上昇させる.

実験条件 温度:800℃(石英管外部温度) 初期圧力 0.75kPa, 1.1kPa, 2.1kPa 生成時間:10~25分

実験中には,管内圧力の増加が見られたので,圧力変化を計測し,成長曲線とともに示している.結果を Fig.3.14 に示す.

いずれの圧力域においても成長曲線は通常の成長曲線とは異なり,直線的に延びてる ことが分かる.そして,その反応は,あるときを境に急速に停止している.この,直線 的な成長と,突然の反応の停止が典型的な NoflowCVD における成長曲線である.実験 中には管内圧力の上昇が見られることから,原料ガスの圧力増加に伴い,成長速度も増 加し,その後,なんらかの原因で触媒が突然失活していると思われる.



Fig.3.14 Growth curve of VA-SWNT film synthesized by Noflow CVD

# 3.5 実験結果のまとめ

これまでの結果より,

- 2<sup>nd</sup>CVDは1<sup>st</sup>CVDと比較して,圧力あたりの初期成長速度は大きくなることがわかった.また,2<sup>nd</sup>CVDにおける時定数は圧力に反比例する.
- 1<sup>st</sup>CVD 同様 2<sup>nd</sup>CVD においても低圧側と高圧側では成長するナノチューブの直径 分布に変化が現れる.低温では分布の変化が低圧側へと移る.
- NoflowCVD においては管内圧力の上昇が見られる.また,成長曲線は直線的になり,反応は突然停止する.

## 3.6 考察

## 3.6.1 CVD 機構

単層カーボンナノチューブ膜の CVD による生 成を考える場合,膜生成の素過程としては,ガス 流内での熱分解等の気相反応,ガス流と表面基板 の間にある境界層中の拡散,ナノチューブ膜内で のガスの拡散,触媒への吸着,ナノチューブ生成 や,触媒失活といった表面反応,ナノチューブ生 成に伴う副生成物ガスの基板表面よりの脱離,が あげられる.これらの中で最も遅い過程が膜の成 長速度を決定付ける.その過程のことを律速過程 とよぶ.



Fig.3.15 Gas transport image

ここで、基本的な CVD の素過程について説明

する. Fig.3.15 に示すような、ガス輸送と表面反応について考える. 基板表面に沿った 原料ガス流が存在する場合には、基板から十分に離れた領域では、ガス流の速度は一定 であるが,基板表面ではガスの流れが無い領域境界層が存在する.また、ガス流内での原 料ガスの圧力を P<sub>g</sub>、基板表面での圧力を P<sub>s</sub>とすると、圧力勾配を推進力とする拡散流 となって、原料ガスは基板表面へと運ばれる.

境界層での比例定数を hg すると,流束 J は

と表される.また、生成反応が表面圧力に比例すると考えると生成速度  $J_2$ は比例定数  $k_s$ をもちいて表すと

 $J_1 = h_g(P_g - P_s)$ 

$$J_2 = k_s P_s \tag{3.4}$$

となる.

ここで,

$$J = J_1 = J_2 \tag{3.5}$$

であるから、成長速度が単純に流束Jに比例すると考えると

$$J = \frac{1}{1/h_g + 1/h_s} P_g$$
(3.6)

と表すことができる. $h_g$ は拡散定数に対応し、 $k_s$ は反応速度定数に比例する.ここで、  $h_g>>k_s$ の場合には、生成速度は表面反応よって律速される.また、 $k_s>>h_g$ の場合には拡 散過程が律速となる.一般的に拡散定数は温度に対する依存性は低い、一方、化学反応 の速度係数は

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \tag{3.7}$$

と表すことができる.(ここでAは比例定数, $E_a$ は活性化エネルギー,Rは気体定数,Tは温度である.)つまり,反応定数が拡散定数に比較して小さい領域では,生成反応は表面反応によって律速され,強い温度依存性を見せ,逆に反応速度定数が十分大きい領域では拡散によって律速され,温度依存性は見られなくなることがわかる.

以上のことを踏まえて、成長速度と温度の関係のアレニウスプロットと成長速度と圧 力関係を Fig.3.16 に示す.図に注目すると、温度一定の場合には成長速度はガス圧力、 つまり、原料供給量の増加に伴い増加するが、ある量以上になると、成長速度は飽和す ることがわかる.



Fig.3.16 Arrhenius plot and pressure dependence of growth rate

以上は最も基本的な CVD における機構であり、実際の反応はもっと複雑になっている. 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の生成の際には、気相中でのエタノールの分 解反応、ナノチューブ膜による拡散への、基板上での表面拡散、あるいは触媒へ吸着、 触媒上でのナノチューブの生成反応、触媒の失活などの触媒付近でのミクロな反応機構 などがあげられる.

### 3.6.2 単層カーボンナノチューブの生成

両 CVD 装置での実験結果において,初期成長速度において圧力依存性と,低い温度 依存性が見られる.ナノチューブの生成が反応律速となっているのであればその成長速 度は一定の値をとることになるはずである.つまり,今回の実験条件では他のプロセス が律速過程になっていると考えられる.圧力に初期成長速度が依存しているということ は,触媒へのガスの輸送過程のどこかに律速過程が存在していると考えられる.ガスの 輸送の過程としては,バルクガスより表面への拡散,垂直配向膜内での拡散,ガスの触 媒への吸着過程などが考えられる.このうち,Xiangらの研究[29]より,垂直配向膜内で のガス拡散の影響は小さいということが報告されている.現段階では複数のガスの輸送 過程から律速過程を特定することはできないので,ガス輸送過程をまとめて供給過程と 呼ぶことにする.生成プロセスを反応と供給の二つに単純化して考え,以上を踏まえた 上で,ナノチューブの生成は律速過程が供給律速であると考える.

実験結果より、1<sup>st</sup>CVDに比べ,2<sup>nd</sup>CVDの圧力あたりの成長速度が大きくなっているこ とから、触媒への原料ガスの供給が、2<sup>nd</sup>CVDのほうが高くなっていることがわかる. この結果は、反応炉内でのエタノールの熱分解の影響を示唆している.もし、エタノー ルの分解が起きていないのであれば、ナノチューブの成長は管内の圧力によって決定さ れることになるが、管の形状の異なる装置での同圧力での初期成長速度に差がでている ことから、エタノールの熱分解の影響が出ていると考えられる.エタノールの熱分解が 起きているのであれば、ナノチューブの生成に寄与しているガス種がエタノールではな い可能性もでてくる.

そこで、ナノチューブの成長に寄与しているガス種について考える. エタノールが熱 分解を起こしているとすると、基板周りには、数種の炭素源となるガスが存在している と考えられる.現在の装置では分解により生成したガス種を特定する方法がないので、 化学反応解析支援ソフトウェアである Chemkin をもちいて、エタノールの熱分解を計算 し、炭素源となるガス種の特定を試みた.エタノールの熱分解をシュミレーションした 結果を Fig.3.17 に示す.

計算条件

- ・温度:800 ℃
- ・圧力:1kPa
- ·反応条件:定積定圧

結果よりエタノールは主に,水と,エチレンに分解されることが分かる,また,少量の アセチレンもできていることがわかる.



Fig.3.17 Thermal decomposition of Ethanol calculated by Chemkin 800°C, 1kPa

次に, CVD 装置の石英管内でエタノールの温度の時間変化について計算を行った.[30]

計算条件

- ・2<sup>nd</sup>CVD 装置
- ・入り口温度:25℃
- ・管壁温度 800℃
- ・圧力:1.0kPa
- ・流量:300sccm
- ・石英管(細): φ3.5×260mm
- ・石英管(太): φ34×130mm
  (基盤までの距離)

・1<sup>st</sup>CVD 装置

- ・入り口温度:25℃
- ·管壁温度 800℃
- ・圧力:1.0kPa
- ・流量:500sccm
- ・石英管: φ26×130mm
  (基盤までの距離)

25℃, 1.0kPaのエタノールの物性[31]

- •密度 1.87×10<sup>-2</sup>kg/m<sup>3</sup>
- ・粘性係数 8.79×10<sup>-6</sup>Pa・s
- ・定圧比熱 1.43×10<sup>3</sup>kJ/(g・K)
- ・熱伝導率 14.23×10<sup>-2</sup>W/(m・K)

計算結果を Fig.3.18, Fig.3.19 に示す. エタノールはごく短い時間内に細い管を通り抜けながらほぼ 800℃まで加熱され,太い管内ではほぼ 800℃の流れとなっている.一方, 1<sup>st</sup>CVD では管内で,加熱され,800 ℃の達した付近で基板に到達している.ガスが炉内

に入り, 基板に到達するまでの時間は両装置においてほぼ同じであるが, 2<sup>nd</sup>CVD では 太い管内で 800℃の温度を経験する時間が,多くなっていることが分かる. この高温を 経験する時間の差は,エタノールの分解に大きく影響するはずである. つまり, 2<sup>nd</sup>CVD では,1<sup>st</sup>CVDよりもエタノールの熱分解が進んでいると考えられる.

熱分解の進んでいる 2<sup>nd</sup>CVD の方が初期成長速度が大きいということは、単層カーボ ンナノチューブの生成反応においては、エタノールではなく、エタノールの熱分解によ り生成された生成物が炭素源となっていると考えられる.熱分解のより進んでいる 2<sup>nd</sup>CVD において同圧力における初期成長速度が大きいということは、単層カーボンナ ノチューブの生成反応には、エタノールではなく、エタノールの熱分解により生成され た生成物が炭素源となっていると考えられる.ナノチューブの生成がエタノールとの反 応ではない可能性があることから、今後は、ACCVD 法における、原料ガスの特定によ り、生成メカニズム解明が進むことを期待する.



Fig.3.19 Gas temperature of 1<sup>st</sup>CVD

## 3.6.3 触媒の失活

触媒の失活原因がガスの吸着によるものであるとすれば、原因となるガスには、酸素 や、水、などが考えられる.

2<sup>nd</sup>CVD 装置においては,時定数の圧力依存性が見られる.成長モデルより,触媒失活の反応速度は時定数の逆数より見積もることができる.



 $1/\tau = P_E \kappa + P_L \kappa + \kappa'$ 

圧力の増加に伴い、失活反応の反応速度が上昇していることから、触媒失活の過程も 供給過程が律速になっていると考えられる.740 ℃では、1 kPa あたりで傾きに変化が 見られる.ここはちょうど細いナノチューブの生成が支配的になるあたりであり、生成 するナノチューブの直径分布の選択性が現れるあたりでは、失活速度が変わる可能性が ある.触媒の失活については現状の装置ではガス種などを特定することは難しいことに くわえ、失活反応が供給律速になっていると考えられるが、生成反応同様に、実際にど ういったプロセスを経ているかはわかない.今後は生成だけでなく失活条件もついても 考える必要がある.

得られた失活速度グラフに対し,線形近似を行った時の y 軸切片は小さくなることがわかる.これは,上記式におけるリークや,装置内壁由来の不純物ガスによる失活を意味する P<sub>L</sub>κの値が小さいことを意味している.このことから,2<sup>nd</sup>CVD 装置の設計思想である,原料ガス以外の影響を下げるという目的は達成できている.

## 3.6.4 NoflowCVD における生成反応

NoflowCVDにおける成長速度と管内圧力の時間変化を Fig.3.21 示す. Chemkin の結果 よりエタノールの分解とともに圧力の増加がみられることから,この管内圧力の増加は, 閉じ込められたガスの熱分解と熱膨張よるものであると思われる. NoflowCVD において は時間とともに,成長速度が上昇してく. これは熱分解により生成した炭素源の増加, あるいは圧力の増加に伴う衝突頻度の増加によるものであると考えられる. 条件の 0.75-1.5 kPa と通常の CVD における 1.3 kPa の成長を比較すると, Noflow では通常の流 れのある場合に比べ, 圧力あたりの初期成長速度が低くなっていることが分かる. これ は, Noflow と通常の CVD では管内の環境の違いにより,熱分解や,境膜層の違いなど, 触媒への炭素源を供給するプロセスが異なるためと考えられる. ある圧力より高い領域 で開始した実験では,成長速度が突然低下を始める様子が見られる. 通常見られる失活 の現象より早い失活であることから,失活現象にもいくつかの種類があると思われる.



Fig.3.21 Growth rate and temperature change of Noflow CVD

# 3.7 色素增感型太陽電池

作成した色素増感型太陽電池に、およそ 100 mw/cm<sup>2</sup>のハロゲンランプを当て、半導体 パラメータアナライザーを用いて測定した I-V 特性を Fig.3.22 に示す.



Fig.3.22 I-V characteristics of solar cell

TCO 膜上に転写して作成した電極では Pt 電極に近い性能を示していることがわかる. ナノチューブ電極はその大きな表面積により,電解液との接触面積が大きくなっている ためより,多くの電子の授受ができるためと考えられる.また,表面と電界液の間の電荷 移動抵抗も小さいことが予想される.

石英基板上の垂直配向炭素カーボンナノチューブ膜を用いた対極では著しく小さい値 になってしまっている.これは膜の面抵抗が数 kΩと大きいことに起因すると考えられ る.ナノチューブ膜において縦方向と比較して,横方向の抵抗値が多きくなる理由とし ては,電子の移動経路の違いが考えられる.膜内を電子が横方向に移動するためには, ナノチューブ同士の接触部を移動していく必要が生じる.一方で,縦方向へは,ナノチ ューブ内を移動することができる.接触部での移動抵抗が縦方向に比べ非常に大きいた めに,抵抗値に差が出てきていると思われる.

今回の結果より, 色素増感型太陽電池において, 単層カーボンナノチューブ膜は Pt の代替材料として利用できる可能性が示された. しかし, 今回の実験では, セルの効率 が低く, より, 高性能なセルを用いての測定の必要がある.

# 第四章

結論

- 4.1 結論
  - ・ 生成時間とともに G/D 比が悪化していくことが分かった. このことから, 高純度 なナノチューブ膜を得るには反応時間を短くする必要があることが分かった.
  - ・ 触媒失活を伴う気固触媒反応に基づいた成長モデルを提案し、その妥当性を評価 した.
  - ・新たな CVD 装置を作成し, 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の合成の再現に 成功した.また,装置の初期成長速度及び,時定数の圧力依存性を明らかにした.
  - ・ 新たな CVD 装置において生成したナノチューブは,既存の装置より,さらに細い ナノチューブの存在比率の高いサンプルの生成に成功した.
  - ・ 既存の CVD 装置との生成条件の違いの比較から, ACCVD 法における単層カーボ ンナノチューブの生成は, アルコールの熱分解後に生成される有炭素分子による ものであることが分かった.
  - 単層カーボンナノチューブ膜の色素増感型太陽電池における Pt 対極に代わる電極 材料としての可能性を示した.
### 4.2 今後の課題

本研究において、二つの装置の生成条件の違いと Chemkin による計算結果から、 ACCVD 法におけるナノチューブの生成はエタノールの分解後に生成される有炭素ガス による可能性が示された. 今後は、エタノールの熱分解により生成されるガス種の特定 が生成メカニズムの解明に結びつくと考えられる.

今回作成した,色素増感型太陽電池はセルの性能は低く,より高効率なセルでのナノ チューブ膜の電極材料としての評価が必要であると考えられる.また,低温高圧の条件 下で金属性のナノチューブの存在率の多いサンプルを生成できることから,カイラリティ分布の異なるナノチューブ膜のデバイスへ応用も期待される.

### <u>謝辞</u>

丸山研に来て早2年がたちました.本研究にあたり,多くの方の御助力を頂き有難う ございました.丸山先生には2年間にわたり御指導をいただき有難うございました.

塩見助教,機材購入の際にはお世話になりました.涼しい顔でマルチタスクをこなす 様は素敵でした.渡辺さんには新装置作成の際に色々とご協力いただき有難うございま した.村上さん,色々と相談に乗っていただき有難うございました.その深い教養には 感嘆するばかりでした.スーパーポスドクの宮内さん,ぜひノーベル賞取ってください. 京都に行っても健康に気をつけて頑張ってください.エリックさん,フットサル大会で の活躍ぶりがまぶしかったです.青い目の侍としてこれからも日本人に和の心を伝えて ください.桂さん,半パラの使い方など,教えていただき有難うございました.電気関 連の知識は流石だと思います.3Ω頑張ってください.項さん,残りの博士課程頑張って ください.正宜,残りの修士生活頑張ってください.頃さん,残りの博士課程頑張って ください.正宜,,有難う.CVD引き続き頑張ってください.同じ実験班の大川君には 大変お世話になりました,有難う.CVD引き続き頑張ってください.山本君高真空 CVD 適当に頑張ってください.となりの2ndCVDもたまにはいじってあげてください.四年 生の二人とはあまり,交流がなかったのは残念です.島君は新しい研究室でも頑張って ください,岡部君,来年は一人で大変なこともあると思いますが,やさしい先輩方が助 けてくれると思うので,2年間頑張ってください.

西村君,身に染み付いた体育会系の所作でこれからも世間の荒波を乗り越えていって ください. 佐々木君, FT-ICR お疲れ様. 話が面白いので二年間楽しかったです. 同期の 二人にはホントにお世話になりました. 社会人なってもお互い頑張っていきましょう.

そのほか2年間で出会った多くの方々、影ながら支えてくれた家族にこの場を借りて 感謝の辞を述べたいと思います.ほんとうにありがとうございました.

### 参考文献

- [1] S. Iijima, Nature, 352, (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature 363 (1993) 603-605.
- 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", Chemical Physics Letters 260 (1996) 471.
- [7] J. H. Hafner, M. J. Bronikowski, B. R. Azamian, P. Nikolaev, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles" Chemical Physics Letters 296 (1998) 195.
- [8] H.M. Cheng, F. Li, X. Sun, S.D.M. Brown, M.A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, "Bulk morphology and diameter distribution of single-walled carbon nanotubes synthesized by catalytic decomposition of hydrocarbons" Chemical Physics Letters 289 (1998) 602.
- [9] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, "Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Discrete Catalytic Nanoparticles of Various Sizes" Journal of Physical Chemistry. B, 105 (2001) 11424.
- [10] J.-F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, "Characterization of single-wall carbon nanotubes produced by CCVD method", Chemical Physics Letters 345 (2001) 11.
- [11] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", Chemical. Physics. Letters, 385 (2004) 298.
- [12] B. O'Regan, M. Grätzel," A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO2 films", Nature 353, 737 - 740 (1991).
- [13] L,Han, Koide, Y.Chiba, T. Mitate, Appl. Phys. Lett., 84 (2004) 2433
- [14] 安永 均, 岡本 孝太郎, 森崎 弘, "半導体工学",近代科学社
- [15] Y. Murakami and S. Maruyama, "Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces", Chem. Phys. Lett., (2006), 422, 575-580

- [16] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, "Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Application", Springer 2001.
- [17] Shinji Yamashita, Yusuke Inoue, Shigeo Maruyama, Youichi Murakami, Hiroshi Yaguchi, Tomoharu Kotake, and Sze Y. Set, "Mode-Locked Fiber Laser Using Adjustable Saturable Absorption in Vertically Aligned Carbon Nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys., (2006), 45-1, L17-L19
- [18] Y.-C. Chen, N. R. Raravikar, L. S. Schadler, P. M. Ajayan, Y.-P. Zhao, T.-M. Lu, G.-C. Wang, and X.-C. Zhang, "Ultrafast optical switching properties of single-wall carbon nanotube polymer composites at 1.55 μm", Applied Physics Letters 81 (2002) 975
- [19] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates, Chem. Phys. Lett., (2003), 377-1-2, 49-54.
- [20] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi and S. Maruyama, Direct Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and Quartz Based Systems, Jpn. J. Appl. Phys., (2004), 43-3, 1221-1226.
- [21] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo, "Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates", Journal of Catalysis, 225 (2004) 230.
- [22] H. Sugime, S. Noda, S. Maruyama, Y. Yamaguchi,"Multiple "optimum" conditions for Co-Mo catalysts in growing vertically aligned single-walled carbon nanotubes forests."Carbon, to be submitted.
- [23] 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
- [24] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988
- [25] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.
- [26] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science 275 (1997) 187-191.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] R. Xiang, Z. Yang, Q. Zhang, G. Luo, W. Qian, F. Wei, M. Kadowaki, E. Einarsson, S. Maruyama, Growth Deceleration of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays: Catalyst Deactivation or Feedstock Diffusion Controlled, J. Phys. Chem. C, (2008), in press.
- [30] 日本機械学会,"伝熱工学試料",日本機械学会,1986
- [31] 日本機械学会,技術資料"流体の熱物性値集",日本機械学会,1983

<u>以上</u>

# <u>1-77 ページ 完</u>

### 修士論文

平成 20 年 2 月 8 日 提出

## 66197 小倉 一晃