

卒業論文

高真空 ACCVD 法による単層カーボンナノチューブ合成

通し番号 1-50 ページ完

平成 20 年 2 月 1 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

60189 岡部 寛人

目次

第一章 序論	3
1.1 単層カーボンナノチューブ	4
1.2 SWNT の構造	6
1.3 SWNT の電子構造	8
1.4 SWNT の合成方法	11
1.4.1 アーク放電法	
1.4.2 レーザーオープン法	
1.4.3 触媒担持化学気相蒸着 (CCVD: Catalyst-supported CVD)法	
1.4.4 アルコール CVD 法	
1.5 研究の背景	14
1.6 研究の目的	14
第二章 高真空 CVD 実験装置	15
2.1 環境制御	16
2.2 サンプル加熱と温度測定	19
第三章 実験方法	20
3.1 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	21
3.1.1 ディップコーティング法による触媒担持	
3.1.2 高真空アルコール CVD 実験法	
3.2 ラマン分光法	24
3.2.1 原理	
3.2.2 実験装置	
3.2.3 実験方法	
3.2.4 SWNT のラマン散乱	
3.3 走査型顕微鏡(SEM)による観察	31
第四章 実験結果と考察	33
4.1 SWNT の合成	34
4.1.1 Conventional condition	
4.1.1.a Si 基板を用いた合成	
4.1.1.b 石英基板を用いた合成	
4.1.2 No flow condition	

4.2	低温 (600°C) での合成	41
4.3	G-band による直径の比較	
4.4	考察	45
第五章	結論	46
5.1	結論	47
5.2	今後の課題	47
	謝辞	48
	参考文献	49

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 sp^2 混成軌道で結合している二次元平面構造のグラファイト（黒鉛）や、 sp^3 混成軌道で結合している 3 次元立体構造のダイヤモンドはよく知られている。その 2 つの他に 1985 年、第 3 の同素体として smalley らによってフラーレン C₆₀ が発見された [1]。それ以降盛んにカーボンクラスターの研究が行われるようになり、C₇₀、C₈₂ といった高次のフラーレンや、フラーレン内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレンといったものが発見されていった。

そんな中、1991 年に飯島はアーク放電法によりフラーレンを合成する研究の過程で、黒鉛をアーク放電で蒸発させた後の陰極の堆積物中から多層カーボンナノチューブ（Multi-walled carbon nanotube, MWNT）を発見した [2]。

多層カーボンナノチューブはカーボンファイバー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た層が積層した入れ子状の構造をしており、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。

1993 年にはグラフェンシートの一層だけ円筒状に丸めた構造をし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]。SWNT の直径はおよそ 1nm、軸方向の長さは数 μm ～ 数十 μm 程度であり、現在では合成の仕方によっては数 cm ほどのものも存在する、また通常ファンデルワールス力によりバンドルと呼ばれる束の状態で存在している。Fig. 1.1 に各種カーボンナノチューブの模式図を示す。

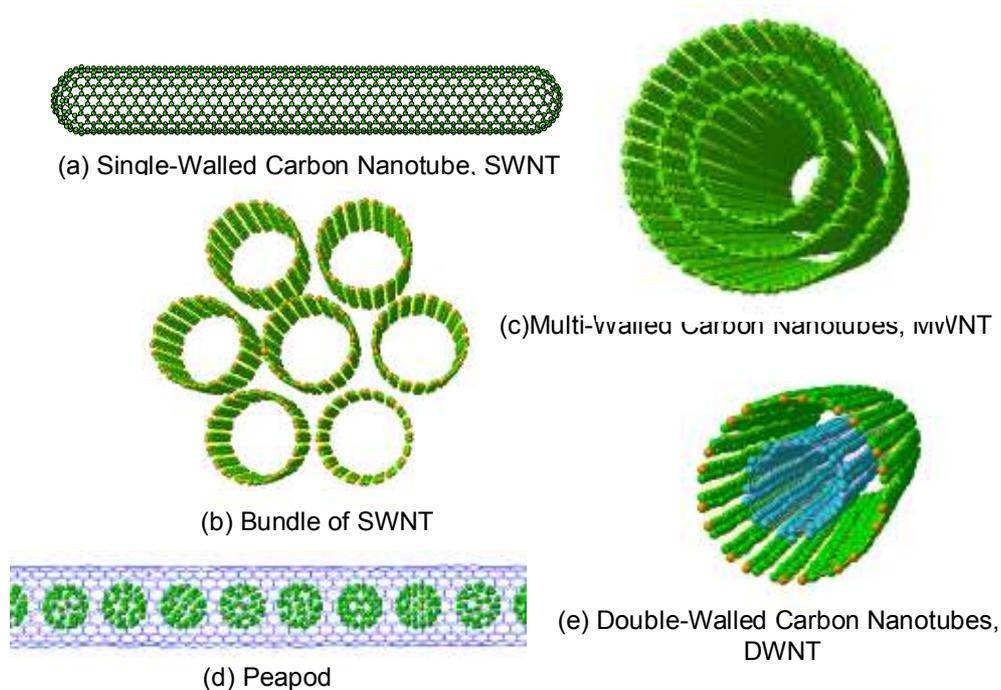


Fig.1.1 CG images of carbon nanotubes

SWNT の物性は MWNT のそれとは異なる。MWNT の物性はバルクのグラファイトの特性に近いのに対し、SWNT はその幾何構造に基づいた特異な物理的特性を持つ。軸方向の高い熱伝導率、 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を持つものおよび半導体性を持つものが存在すること、化学的に安定していることなどである。

SWNT はその特異の物性という点で注目度は大きい。しかし通常の合成法では様々な直径、巻き方の分布を持つ SWNT が混在して合成されてしまう点があるため、今後 SWNT を用いた応用、ナノデバイスの実現には高度な構造制御が必要である。そのためには、SWNT の生成メカニズムを理解し、それに基づいた合成法の確立がされなければならない。

1.2 SWNT の構造

SWNT は炭素原子が六員環構造をとって二次元的に sp^2 結合した一枚のグラフェンシートを円筒状に継ぎ目なく巻いたものであり、その丸め方により物性が決定する。グラフェンシートの六員環構造を Fig.1.2 に示す。

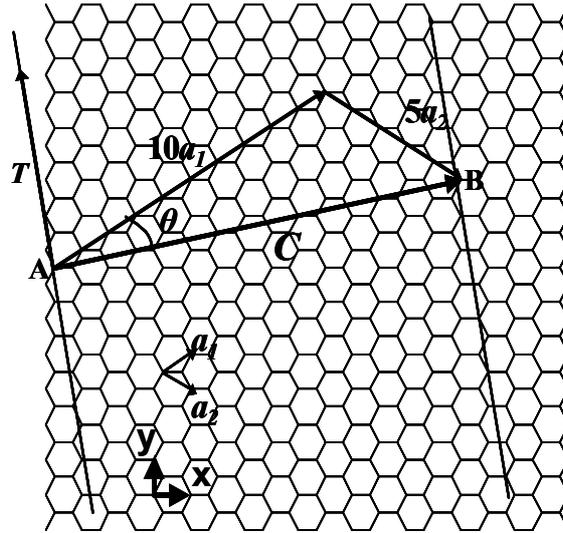


Fig.1.2 The unrolled honeycomb lattice of a SWNT (10, 5).

点 A と点 B を重ねるようにグラフェンシートを巻くとすると、ベクトル AB をこの SWNT のカイラルベクトル \mathbf{C}_h と呼び 2 次元六角格子の基本並進ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, \frac{1}{2}a \right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2}a, -\frac{1}{2}a \right) \text{ を用いて,} \quad (1.1)$$

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

と表現できる。

ただし炭素間原子距離を a_{C-C} とした時、 $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C} = \sqrt{3} \times 1.42 \text{ \AA}$ と定義する。

この時得られた巻き方 (カイラリティ) を (n, m) と表現する。このカイラリティで SWNT の構造は一義的に決定する。例えば、SWNT の直径 d_i 、カイラル角 θ 、SWNT の軸方向の基本並進ベクトルである格子ベクトル (lattice vector) \mathbf{T} は、

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

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

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

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} |\mathbf{C}_h| \quad (1.5)$$

但し, d_R は n と m の最大公約数 d を用いて

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

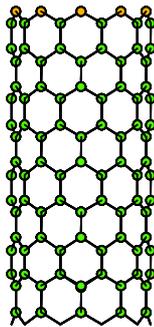
と, 表現される. また, カイラルベクトル \mathbf{C}_h と格子ベクトル \mathbf{T} で囲まれる SWNT の 1 次元基本セル内に含まれる炭素原子は

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

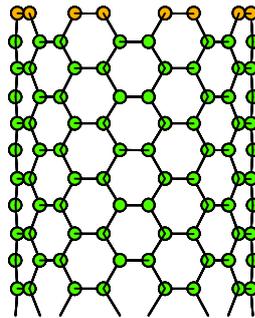
となる.

カイラリティが $(n, 0)$ ($\theta = 0^\circ$) の時ジグザグ型 (zigzag), (n, n) ($\theta = 30^\circ$) 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 SWNT の構造を示す.

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



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



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

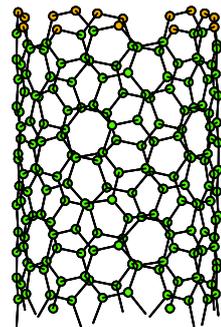


Fig. 1.3 Three chirality types of SWNTs.

(a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)

1.3 SWNT 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เป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ワーク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．

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．

$$\det[\mathbf{H} - \mathbf{E}\mathbf{S}] = 0 \quad (1.7)$$

但し，

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{2p} & -\gamma_0 f(\mathbf{k}) \\ -\gamma_0 f(\mathbf{k})^* & \varepsilon_{2p} \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & sf(\mathbf{k}) \\ sf(\mathbf{k})^* & 1 \end{pmatrix} \quad (1.9)$$

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． $f(\mathbf{k})$ は，

$$f(\mathbf{k}) = e^{ik_x a / \sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a / 2\sqrt{3}} \cos \frac{k_y a}{2} \quad (1.10)$$

であり， $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ 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 $E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

$$E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k}) = \frac{\varepsilon_{2p} \pm \gamma_0 \omega(\mathbf{k})}{1 \mu s \omega(\mathbf{k})} \quad (1.11)$$

と求まる．但し， $\omega(\mathbf{k})$ は

$$\omega(\mathbf{k}) = \sqrt{|f(\mathbf{k})|^2} = \sqrt{\exp(ik_x a / \sqrt{3}) + 2 \exp(-ik_x a / 2\sqrt{3}) \cos(k_y a / 2)}^2 \quad (1.12)$$

である．ここで複号 (\pm) は+が π^* バンド，-が π バンドに対応する．

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に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.1.4 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。

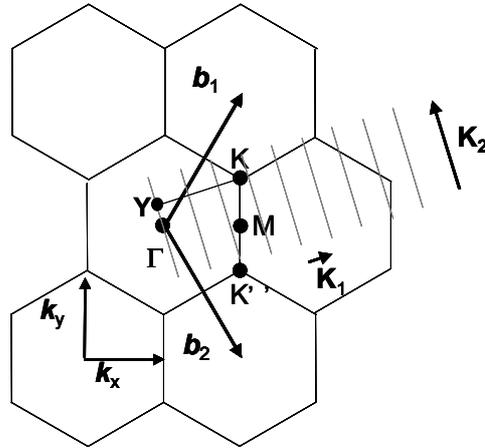


Fig. 1.4 Part of expanded Brillouin zone of graphite

Fig.1.4 に示したのは逆格子空間であり， \mathbf{b}_1 と \mathbf{b}_2 は

$$\mathbf{b}_1 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \frac{2\pi}{a}, \mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, -1 \right) \frac{2\pi}{a} \quad (1.13)$$

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，

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \text{ 但し, } \left(-\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \text{ かつ } \mu = 1, K, N \right) \quad (1.14)$$

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

$$\mathbf{K}_1 = \{(2n+m)\mathbf{b}_1 + (2m+n)\mathbf{b}_2\} / Nd_R \text{ 及び } \mathbf{K}_2 = (m\mathbf{b}_1 - n\mathbf{b}_2) / N \quad (1.15)$$

であり，これらの値は，カイラル指数 (n, m) で一意に定まる． SWNT のエネルギー分散関係

$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k})$ は，(1.14) の波数ベクトルをグラフェンシートの分散関係 $E_{\text{graphite}}^{\pm}(\mathbf{k})$ の \mathbf{k} ベクトルに

代入して，

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{\text{graphite}}^{\pm} \left(k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1 \right) \quad (1.16)$$

となる．

(1.16)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・ホープ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.1.5 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.

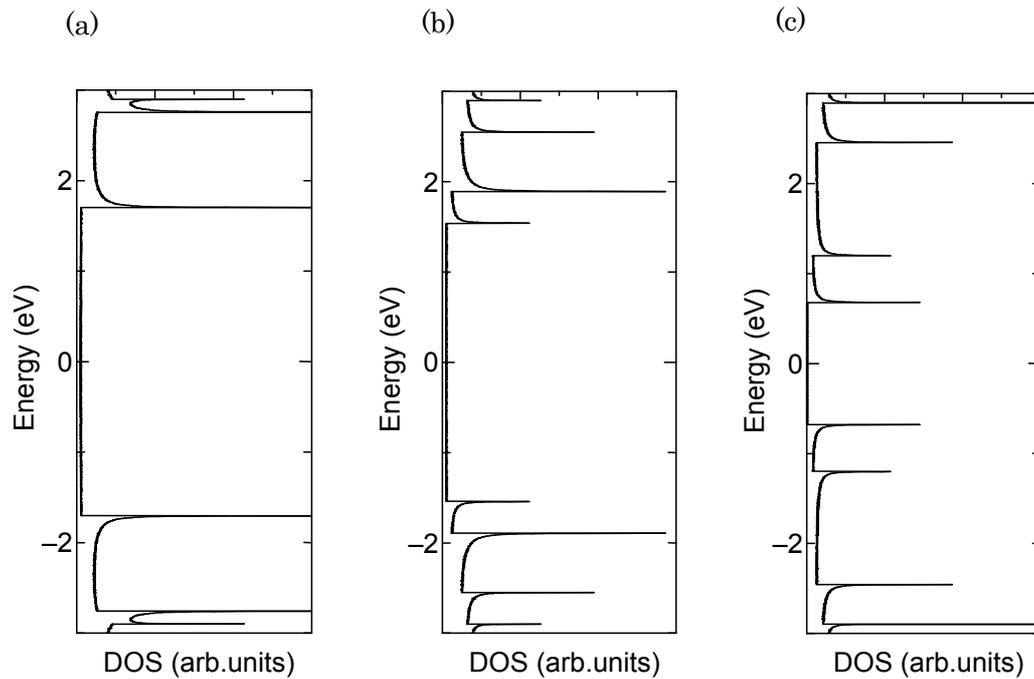


Fig.1.5 Electronic density of states for (a) armchair (5,5), (b) zigzag (9,0)
(c) zigzag (8,0) SWNTs.

1.4 SWNT の合成方法

SWNT の様々な合成方法の中から代表的なものを挙げる。

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]。電極として炭素棒を用いて、2本の炭素棒間でアーク放電を発生させる。この時炭素棒に微量の金属 (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Y, La, など) を含ませ、Ar や He ガス雰囲気中でアーク放電を行うと 3000~4000°Cに加熱された炭素及び触媒金属が蒸発する。その後チャンバー内で冷却されていく過程でチャンバー内や陰極の炭素電極に SWNT を含む煤が生じる。アーク放電法による合成は生成量が比較的多いわりにアモルファスカーボンなどの副生成物を多く含み SWNT の純度は低い。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。

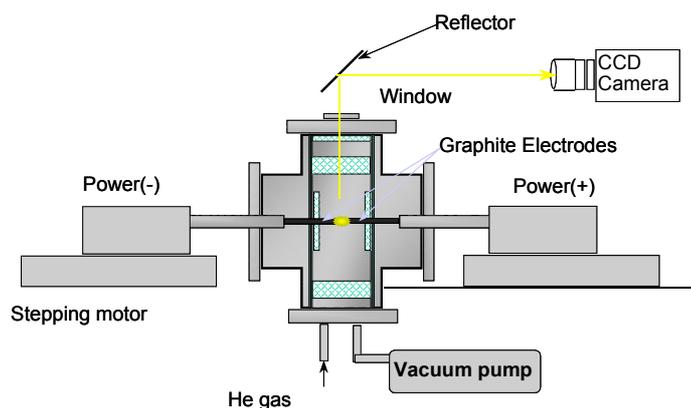


Fig. 1.6 Experimental apparatus of arc-discharge technique

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]. 触媒金属 (Co, Ni など) を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200°C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°C程度にまで加熱され, 炭素及び金属が蒸発する. 炭素は金属の触媒作用を受け SWNT 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.

生成条件を電気オープン温度, Ar ガス流速, 触媒種類などを制御して生成することが可能であるので, アーク放電法に比べて SWNT の生成メカニズムを探る上で非常に有用である. また特徴として SWNT の直径分布が狭いこと, ファンデルワールス力により数

100 本程度が束状に集まりバンドルを形成していることなどが挙げられる。レーザーオープン法では、生成物中の SWNT の収率を 60 % 近くまで高効率合成することが可能であるが、レーザーを用いる手法であるためスケールアップは難しい。レーザーオープン法の実験装置の概略を Fig.1.7 に示す。

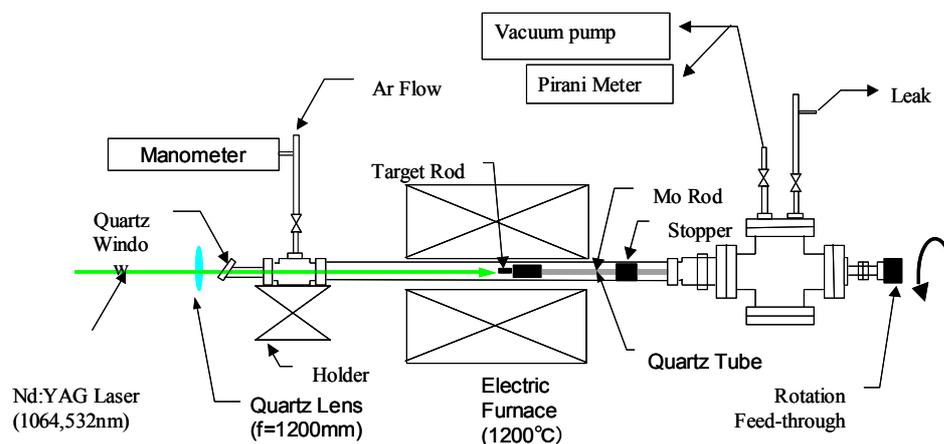


Fig. 1.7 Experimental apparatus of laser-oven technique.

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

一般的には鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中（典型的には 900°C ~ 1000°C ）に何らかの方法でとどめ、そこにメタンなどの炭化水素、一酸化炭素、アルコール等の原料ガスと Ar などのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させてカーボンナノチューブを生成する。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。

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（触媒担持 CVD 法）である。一般には何らかの担体（Si, 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。触媒担持 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、SWNT 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、SWNT 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[6]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 SWNT 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。

1.4.4 アルコール CVD 法

1.4.3 で述べた触媒 CVD 法で炭素源としてアルコールを用いると、比較的低温(600°C-900°C程度)で、高純度・高品質の SWNT を合成できる[7]。アルコールを用いることにより低温で高純度の SWNT が合成可能となっているのは、炭素源が有酸素分子であるため、触媒反応で放出される酸素原子がナノチューブ生成の妨げとなるアモルファスカーボン等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。このように比較的低温での高純度・高品質 SWNT の合成が可能となれば、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応用も俄かに現実味を帯びてくる。Fig.1.8 に アルコール CVD 法の一例として本研究室における装置の概略図を示す。

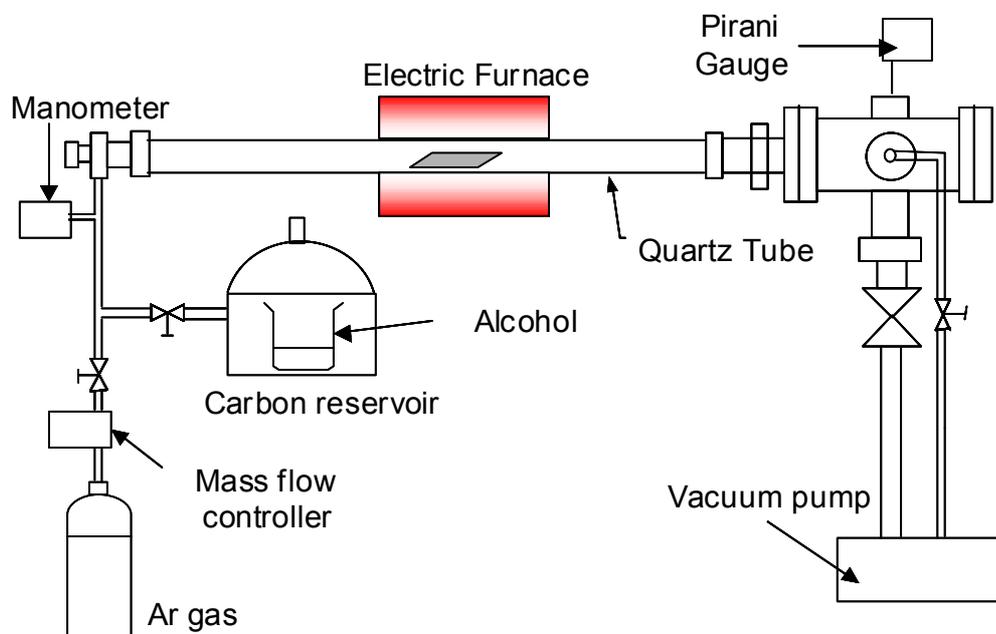


Fig.1.8 Experimental apparatus of ACCVD technique.

1.5 研究の背景

ナノチューブはその特異な性質から様々な応用が考えられている。たとえばその電氣的な性質を、直径のサイズ，単層か多層かを変えることで制御することができ，その特性を生かして，新しい分子レベルでのエレクトロニクス・デバイスとなる可能性がある。またその機械的な性質を利用することにより，現在の炭素繊維より材料として驚異的な強さを持つことで，航空機や宇宙船の新たな複合材料となりえる可能性をもつ。

このようにナノチューブの工業的な利用価値はかなり広範囲に及ぶといわれている。そのため，物性や合成方法など様々な研究がなされてきた。大量合成方法の確立やデバイスへの応用など工業化に向けた研究も多数行われている。しかし，工業化へ向けての課題も多く，直径やカイラリティ，配向の制御といった合成技術が求められている。よってそれに向けて SWNT の生成メカニズムの解明が重要となってくる。

本研究室において現在使用しているアルコール CVD 法では，エタノールが 10~1000Pa 程度の環境の中に触媒（主に Co/Mo）を担持したサンプル（石英基板やシリコン基板）を置き，ヒーターで加熱して合成温度（800°C程度）にまで高め SWNT を合成する。その後装置から取り出しラマン分光装置や蛍光分光測定装置において観察していた。その際，実験装置のリーク（本研究室のアルコール CVD 装置のリークは最小でも 1 Pa/min ほど）や，測定器までの移動で，サンプルに不純物が加わってしまっている可能性がある。そのため合成過程で観察を出来ることが必要である。

1.6 目的

SWNT の生成メカニズムの解明のためには，実験装置が低リークでかつ，ラマン分光法や蛍光分光法，エタノールの供給の仕方を変化させること，などを合成と同時に出来るものであることは重要なことである。本研究では，本研究室で研究されてきたアルコール CVD 法を参考に，第一段階として高真空，低リークの環境により反応を高度に制御しながら実験できる装置の設計製作をし，SWNT を合成することを目的とした。

第二章 高真空 CVD 実験装置

2.1 環境制御

製作した装置の概略図を Fig.2.1 に、写真を Fig.2.2 に示す。

サンプルの雰囲気ガスの排気は超高真空チャンバーに接続されたターボ分子ポンプ (UTM-150, 回転数 72000rpm, (窒素ガスにおける) 排気速度 190 L/s, 最大圧縮比 (窒素ガスにおいて) $>10^8$, ULVAC) 及びその補助ポンプとしてロータリーポンプ (GLD-201B, 実行排気速度 200L/min, 到達圧力 6.7×10^{-2} (6.7×10^{-1}) Pa, ULVAC) により行った。また別系統としてオイルフリーポンプ (PVS-321, 排気速度 265L/min 到達圧力 1.5Pa,) によっても排気を行った。

ガスの供給については、アルゴン水素混合ガス (水素濃度 3%) をマスフローコントローラー (SEM-E40MK3-H₂3%/AR-500SCCM-1/4VCR, 分解能 1sccm, 高千穂商事) により、またエタノールガスをバリアブルリークバルブ (951-7170, 最小調節可能ガス流量 6.7×10^{-9} Pa · m³sec 以下, 許容導入ガス圧力 1Mpa, キヤノンアネルバテクニクス (株)) によりその流量を調節して行った。また、排気側に取り付けたニードルバルブにより排気量を微調節し、チャンバーに接続されたキャパシタンスマンオメーター (CCMT-10A, 1.3×10^{-1} ~ 1.3×10^3 Pa, 分解能 0.01% (フルスケールに対し), ULVAC) により圧力を測定することで制御した。

チャンバー内を 6.0×10^{-6} Pa まで排気した後、バルブをすべて閉め、リークを確認してみると、1 時間たってもキャパシタンスマンオメーターの分解能である 0.01Pa 以下であることが確認されたことより、リーク速度は 10^{-4} Pa/min 以下である。このことから CVD の実験において十分な真空度が保たれていると分かる。

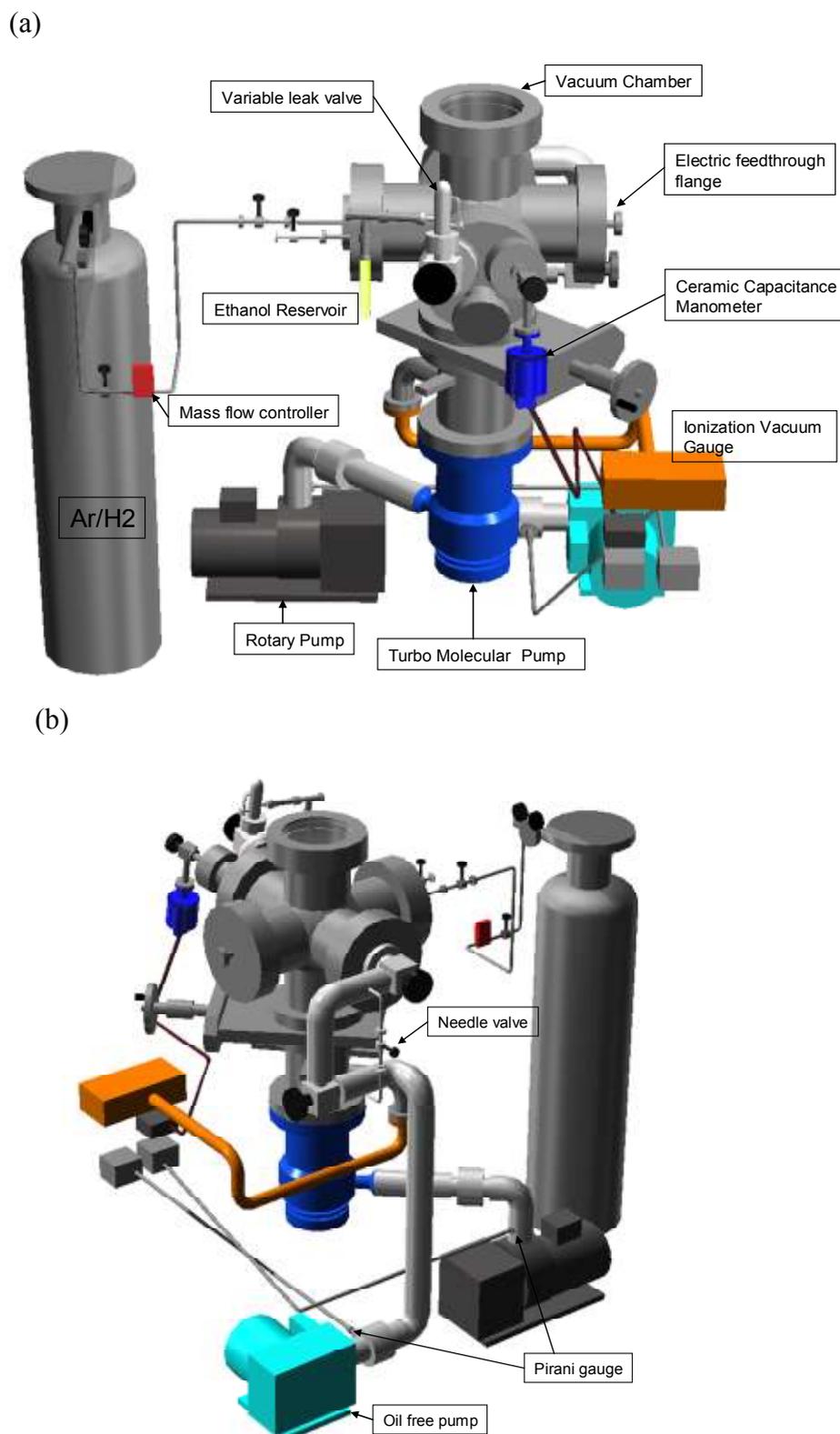


Fig. 2.1 Experimental apparatus of HV-CVD technique, (a) a front image, and (b) a back image

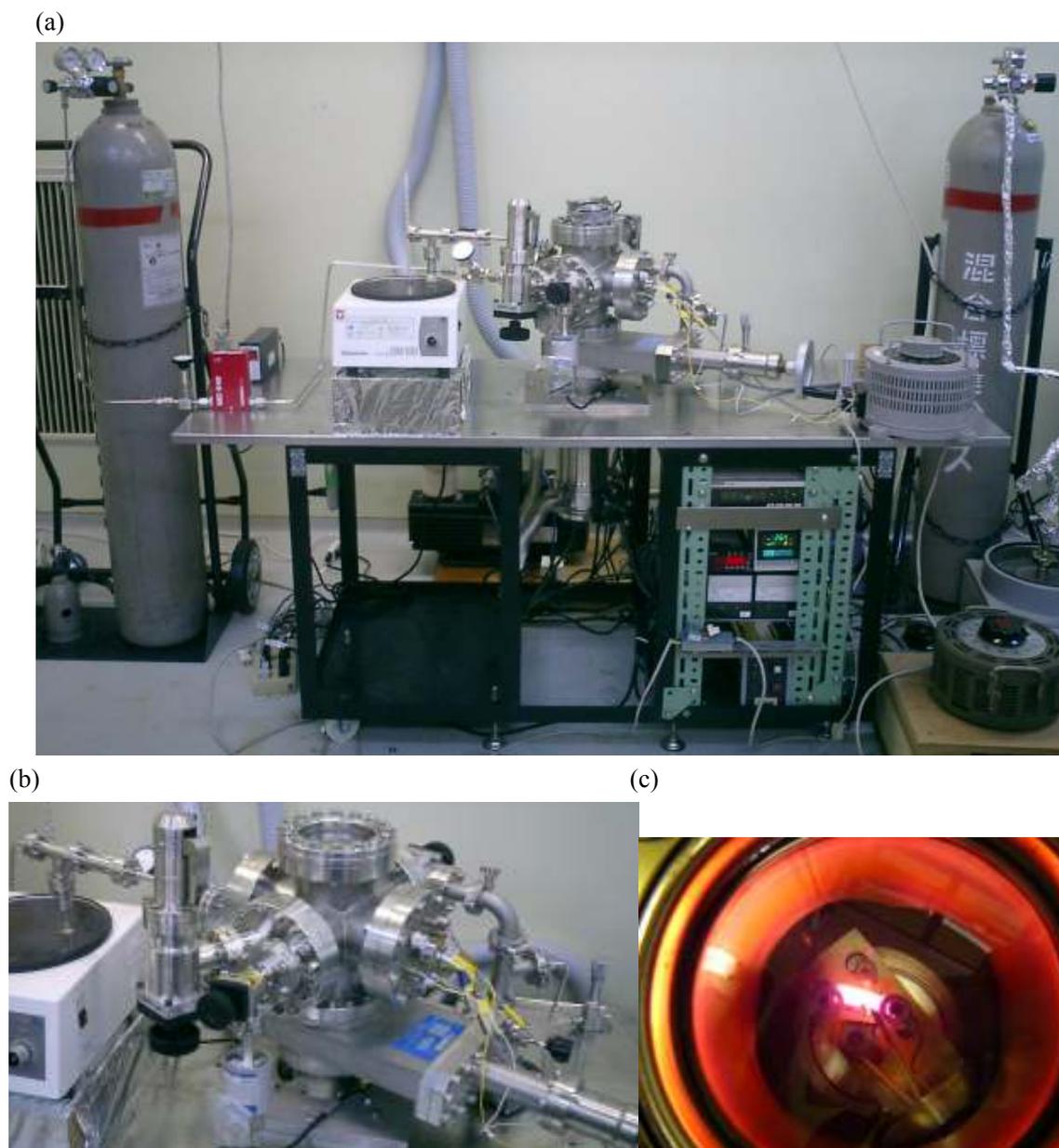


Fig.2.2 Picture of (a)HV-CVD,apparatus (b)CVD chamber
(c)The silicon heating system inside the chamber

2.2 サンプル加熱と温度測定

サンプル加熱には制御が簡単な通電加熱法を用いた。電力導入に用いているフランジに自作したステーজを取り付け、その上に絶縁のための耐熱セラミックの円筒台礎子(ステアタイト, SA102, 耐熱温度 1000°C, 坂口電熱)と電極としてステンレス製のブロックを設け、発熱体としてシリコンウエハ ((100), $t=0.5\text{mm}$, N-type, $\leq 0.02\ \Omega\text{cm}$, Nilaco) を用いた。シリコンは約横 1cm×縦 2cm 厚さ 0.5mm ほどであり、その抵抗率より抵抗値は最大約 1 Ω である。電圧を 10V (50Hz) 前後で加熱して調節した。サンプルはシリコンの上に直接置いて加熱した。

また温度を自作した熱電対(K 型, アルメル-クロメル, $\phi=0.2\text{mm}$)によって測定した。熱電対は許容温度範囲が広く (最大 1000~3000°C), 応答が速く (数 ms). 精度も高い (0.1~0.001°C) のが特徴である。一般に広く用いられているが, 被測定物質に固定しなければならずサンプルとの接触熱抵抗を低減させることが問題である。本研究では高温用接着剤 (High strength alumina adhesive, 903HP, 太陽金網 (株), 許容温度 1650°C) を用いて熱電対をヒーターに接着した。

加熱されたシリコンヒーターはその熱伝導率が高い (室温において 120W/mK, 約 800°C で約 30W/mK) ことから表面がほぼ一定温度であると考えられる。シリコンヒーターとサンプルの間の接触熱抵抗を見積もるのは難しい。しかし実験環境圧力が数 100 Pa ほどの対流によるサンプルへの冷却効率は非常に低く, 表面からの熱放射における熱損失よりはサンプルとシリコンヒーターとの熱抵抗のほうが十分小さいと考えられるため, シリコンヒーターとサンプルの温度はほぼ等しくなっていると考えられる。シリコンヒーターの概略図を Fig. 2.3 に示す。

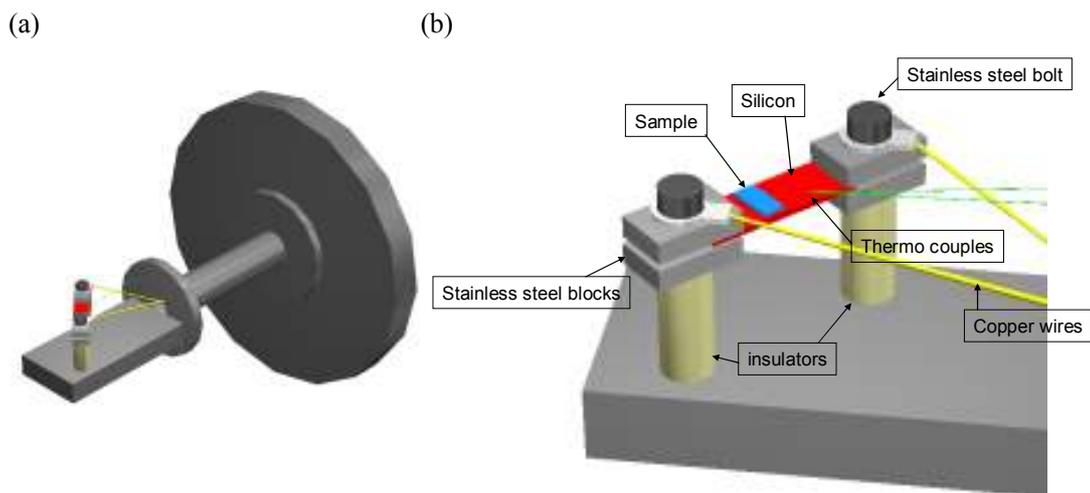


Fig. 2.3 (a)A schematic image of Electric feedthrough flange and (b)an image of the silicon heater

第三章 実験方法

3.1 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

高真空アルコール 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 (Si, 石英, 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)
- ・ ヒーター温度(600~1000°C)
- ・ 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 Si 基板または石英基板, 原料ガスとしてエタノールを用い, 反応時間は 90 分とし, 反応中はキャリアガスを流さずに実験を行った.

3.1.1 ディップコーティング法による触媒担持

基板上に触媒金属を担持する方法としては, 主にスピコートなどのウェットプロセス[8]とスパッタや蒸着などのドライプロセス[9]がある. SWNT を生成するためには, 触媒金属を数 nm の微粒子に保つ必要がある. しかしドライプロセスの場合, 反応温度まで加熱すると触媒金属が凝集しやすく, 直径が 10nm 以上となり MWNT が生成される要因となる. またスピコートの場合, 基板上へ SWNT を生成するには, 触媒金属を担持する担体 (アルミナ, シリカなど) が必要になる場合が多く, これは SWNT をデバイスに应用する際などは, 好ましくない物質になる. 本研究では, これらの問題を解決しうるディップコーティング法[10]と呼ばれる方法を用いて基板上に SWNT を生成した.

手順は以下の通りである.

- 1) 酢酸モリブデン(II)89mg と酢酸コバルト(II)四水和物 169mg を量りとり. この重量は溶媒 40g に対して金属の重量パーセントが 0.01wt%となるように設定してある.
- 2) 二つのビーカーに 40g のエタノールを量りとり, 1) で量りとった酢酸モリブデンと酢酸コバルトをそれぞれのビーカーに移し, 約 2 時間程度の超音波攪拌を行う.
- 3) 次に, 500°Cで約 5 分間加熱することで表面吸着物をクリーニングした基板を用意する.

- 4) 3) の基板が十分冷めたことを確認したら、基板の 2) で作成した酢酸モリブデン(II) 溶液中に 10 分程度浸し、4 cm/s で引き上げる(Fig.3.1).

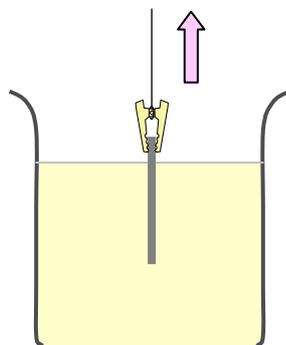


Fig.3.1 Dip-coat process

- 5) 引き上げた基板を 400°C で 5 分間加熱し、酢酸を分解し、触媒金属を酸化させて安定化させる。
- 6) 5) の後、基板が十分に冷えた事を確認したら、次は酢酸コバルト(II)溶液中に 10 分程度浸し、4 cm/s で引き上げる。
- 7) 引き上げた基板を 400°C で 5 分間加熱し、酢酸を分解し、触媒金属を酸化させて安定化させる。

表 3.1 実験器具, 薬品一覧

製品名	形式	製造元
酢酸モリブデン(II)ダイマー	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト(II)四水和物	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	和光純薬工業
エタノール(95.5%)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	和光純薬工業
50m l 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
合成Si基板	25×25×0.5(mm)	SUMCO

3.1.2 高真空アルコール CVD 実験法

3.1.1 のディップコーティング法によって用意したサンプルを装置内にセットした後、まずオイルフリーポンプにより大気を排気し (1~2Pa ほど)、その後ターボ分子ポンプにより約 $5.0 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下まで排気する。その後 10 分ほど時間をかけゆっくり実験温度まで加熱する。熱電対をヒーターに接触させるのに極微量ではあるが接着剤を使っているため、反応中に

ガス放出がある。その影響を避けるために、圧力が 5.0×10^{-4} 以下で安定するまで加熱してあらかじめガスを放出させる。その後ゲートバルブを閉め排気をやめ、エタノールの供給を始める。

今回の実験では、その低リークの環境を利用して、大きく分けて以下の 2 つの方法で実験した。

1. **Conventional condition**

従来の CVD 法のように、一定の流量を流しながら実験をすることで、エタノール圧力を一定に保ちながら実験する方法。この場合供給し始めて圧力がオイルフリーポンプの背圧を上回ったらニードルバルブを開け微流量を排気しつつ、エタノールを供給した。

2. **No flow condition**

一定量のエタノールを流しいたらすべてのバルブを閉め、チャンバーの中にエタノールのみが存在する状況下で実験をスタートする方法。

その後、目標合成時間が終了したらエタノールの供給を止めヒーターの電源もストップさせた。

3.2 ラマン分光法

3.2.1 原理

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによって、その固体の物性を知ることができる。ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、試料内での目的の分子の存在を知ることができる。またラマン散乱光の周波数の成分から形状について情報が得られる場合あり、分子形状特定には有効である[11-13]。

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

$$\mu = \alpha E \quad (3.1)$$

と表せる。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。

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t \quad (3.2)$$

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

$$\mu = \alpha E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.3)$$

と表される。よって双極子モーメントは

$$\mu = [\alpha_0 + (\Delta\alpha)\cos 2\pi\nu_k t] E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.4)$$

$$= \alpha_0 E^\circ \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} (\Delta\alpha) E^\circ [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \quad (3.5)$$

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。

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 ν_0 を用いて

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (3.6)$$

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、

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (3.7)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{ej}^2 - \nu_0^2} \quad (3.8)$$

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_{ej} : エネルギー準位 E_i と E_j 間の電子遷移の振動数

で与えられる。共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合、 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。

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 と光学のスリット幅 S_p cm^{-1} は分光器の線分散 $d_{\tilde{\nu}}$ $\text{cm}^{-1} \text{mm}^{-1}$ で

$$S_p = d_{\tilde{\nu}} S_m \quad (3.9)$$

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} $\text{nm} \text{mm}^{-1}$ で，

$$d_{\tilde{\nu}} = \tilde{\nu}^2 d_{\lambda} \times 10^{-7} \quad (3.10)$$

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，

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \quad (3.11)$$

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

3.2.2 実験装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig 3.2，表 3.2 に示す．Ar レーザー光をカッ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 $1 \mu\text{m}$ 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．

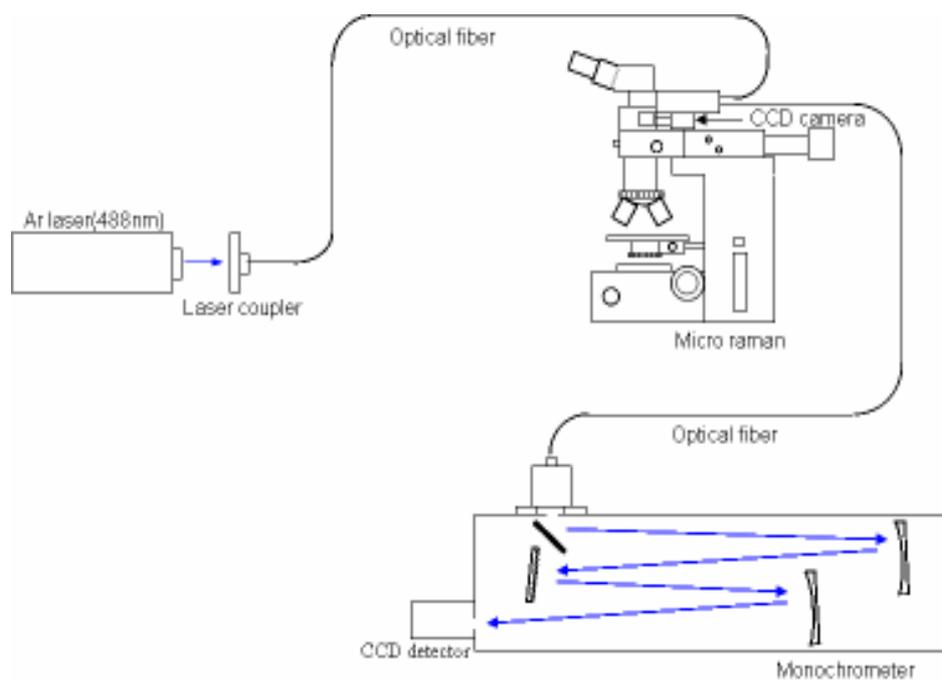


Fig 3.2 Micro-Raman spectroscope

表 3.2

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 Filter	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems
光ファイバー	ST200D-FV	三菱電線

3.2.3 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、 $100\text{ cm}^{-1}\sim 1800\text{ cm}^{-1}$ 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、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。

3.2.4 SWNT のラマン散乱

アルコール CCVD 法によって合成した SWNT の典型的なラマンスペクトルを Fig.3.3 に示す。

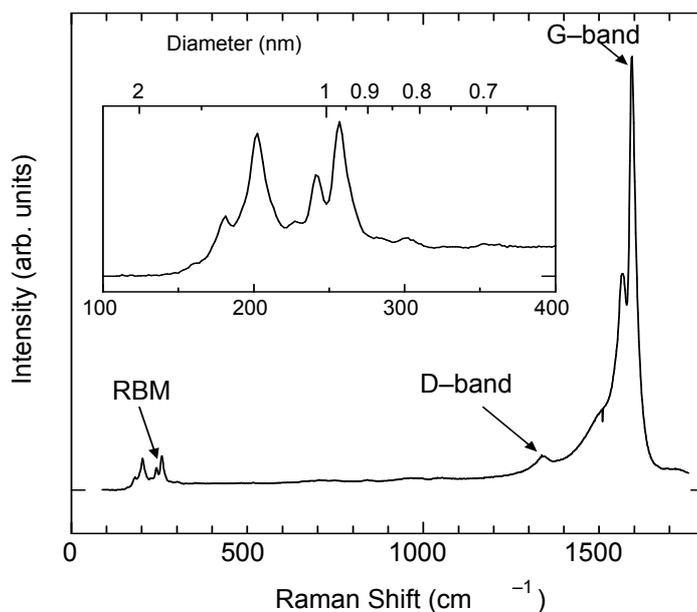


Fig.3.3 Raman scattering of SWNTs generated from ethanol at 800 °C.

ラマン活性な振動モードは既約表現で A_{1g} 、 E_{1g} 及び E_{2g} であり、SWNT には 15 または 16 個のラマン活性モードであることが群論から知られている。SWNT のラマンスペクトルの特徴は、 1590 cm^{-1} 付近の G-band と呼ばれる A_{1g} 、 E_{1g} 及び E_{2g} 振動成分が混合したピーク、 $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$ 程度の領域に現れる Radial Breathing Mode (RBM) と呼ばれる A_{1g} 振動成分のピーク及び 1350 cm^{-1} 付近に現れる D-band の 3 つである。

1590 cm^{-1} 付近の G-band は結晶質の炭素の存在を示すピーク (G^+) であり、SWNT やグラファイトに対して現れる。G-band の低周波数側に位置する約 1560 cm^{-1} 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 (G^-) が存在する。これは SWNT 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ピークである。1590 cm^{-1} 付近の最も高いピークと約 1560 cm^{-1} 付近にピークを確認できる場合は SWNT が生成されている可能性が高い。

1350 cm^{-1} 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^{-1} 付近の RBM のピークは SWNT 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 SWNT 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 SWNT 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 $w \text{ cm}^{-1}$ と直径 $d \text{ nm}$ の関係式、

$$w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm}) \quad (3.12)$$

を用いて SWNT の直径を見積もることとする[14-16]。

SWNT のラマンスペクトルは共鳴ラマン散乱であることから励起光波長によって現れる RBM ピークが変化することに注意が必要である。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は Kataura plot と呼ばれる[17]。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。Fig.3.4 に本研究で用いた 488nm の波長の励起レーザーのエネルギーを Kataura plot 上に青線で示した。

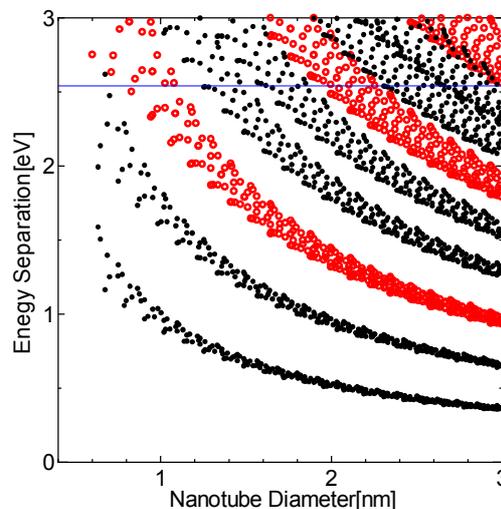


Fig.3.4 kataura plot

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来る. 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. また, 上軸を直径のかわりに式 (3.12) でラマンシフトに変換すると, 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(488 nm)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.

半導体 SWNT において G^+ ピークのラマンシフトは直径依存性を殆ど持たないが, G^- ピークのラマンシフトは直径依存性があり,

$$\omega_{G^-} = \omega_{G^+} - \frac{C}{d_{tube}^2} \quad (3.13)$$

という関係式で記述される[18]. ここで $C=47.7 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$ である.

3.3 走査型顕微鏡(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[19]。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)

などが挙げられる。Fig. 3.5 に SEM の原理を示す。

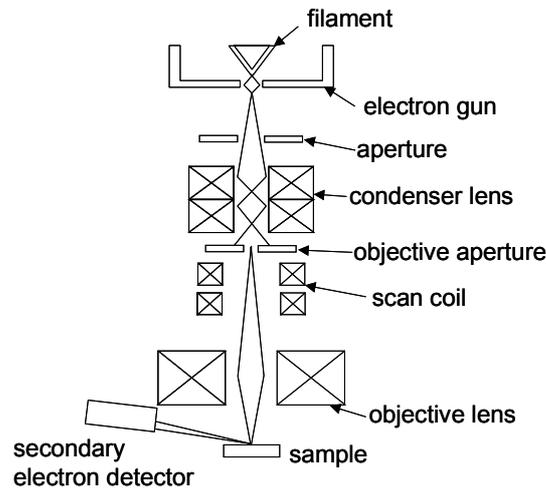


Fig. 3.5 principle of SEM

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。一般に平滑面より、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。

第四章 実験結果と考察

4.1 SWNT の合成

4.1.1 Conventional condition

4.1.1.a Si 基板を用いた合成

先行の研究で, AFM 装置内での SWNT の合成が報告されている[20]. そこでまずそのときと同様の条件下で合成を行った. Si 基板を用い, エタノール圧を約 130Pa, ヒーター温度を 800°Cとして 90 分間 CVD 合成したサンプルのラマン散乱スペクトルを Fig4.1 に示す.

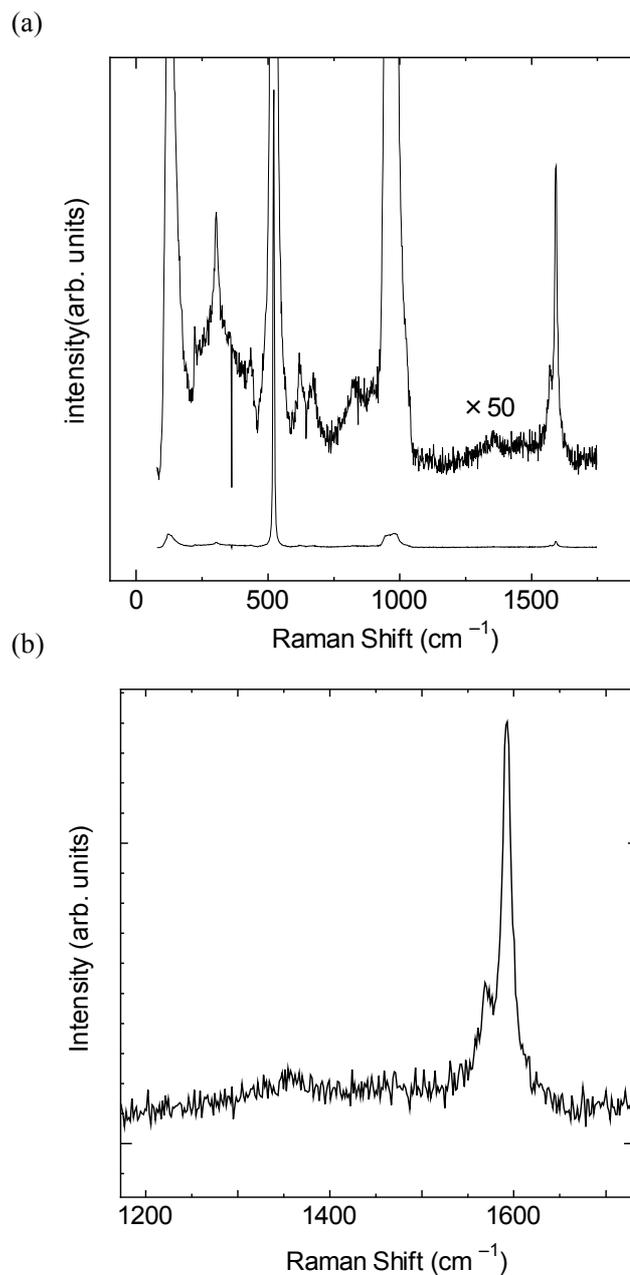


Fig 4.1 (a)Raman Spectrum of SWNTs on Si sample generated from ethanol at 800°C, 130 Pa,90min and (b)enlarged Spectrum of G and D-band.

120 と 300 と 520 付近の鋭いピーク, また 900 cm^{-1} の平坦なピークはシリコンによるラマンスペクトルである. これらのシリコンのラマンスペクトルに比べると強度は微弱ではあるが, 1590 cm^{-1} 付近に G-band が現れていることから SWNT が生成されていると確認できる. RBM ピークがシリコンのラマンスペクトルのピークと重なってしまい, RBM ピークを測定することが出来なかった. しかし, G-band に比べて 1350 cm^{-1} 付近に見られる D-band の強度が弱いことから(G/D 比は約 10), 量は少ないが良質な SWNT を合成することができたとわかる.

このときの SEM 像を Fig 4.2 に示す. 今回は合成した SWNT の量が少なく SEM の電子が SWNT を透過してしまうので, それを避けるため, オスシウムコートをしてから観察した. シリコン表面上にまばらに SWNT が存在していることが分かる. これらのことから, 自作した装置によりアルコール CVD 法が可能であり, 合成したものが SWNT であると確認できた.

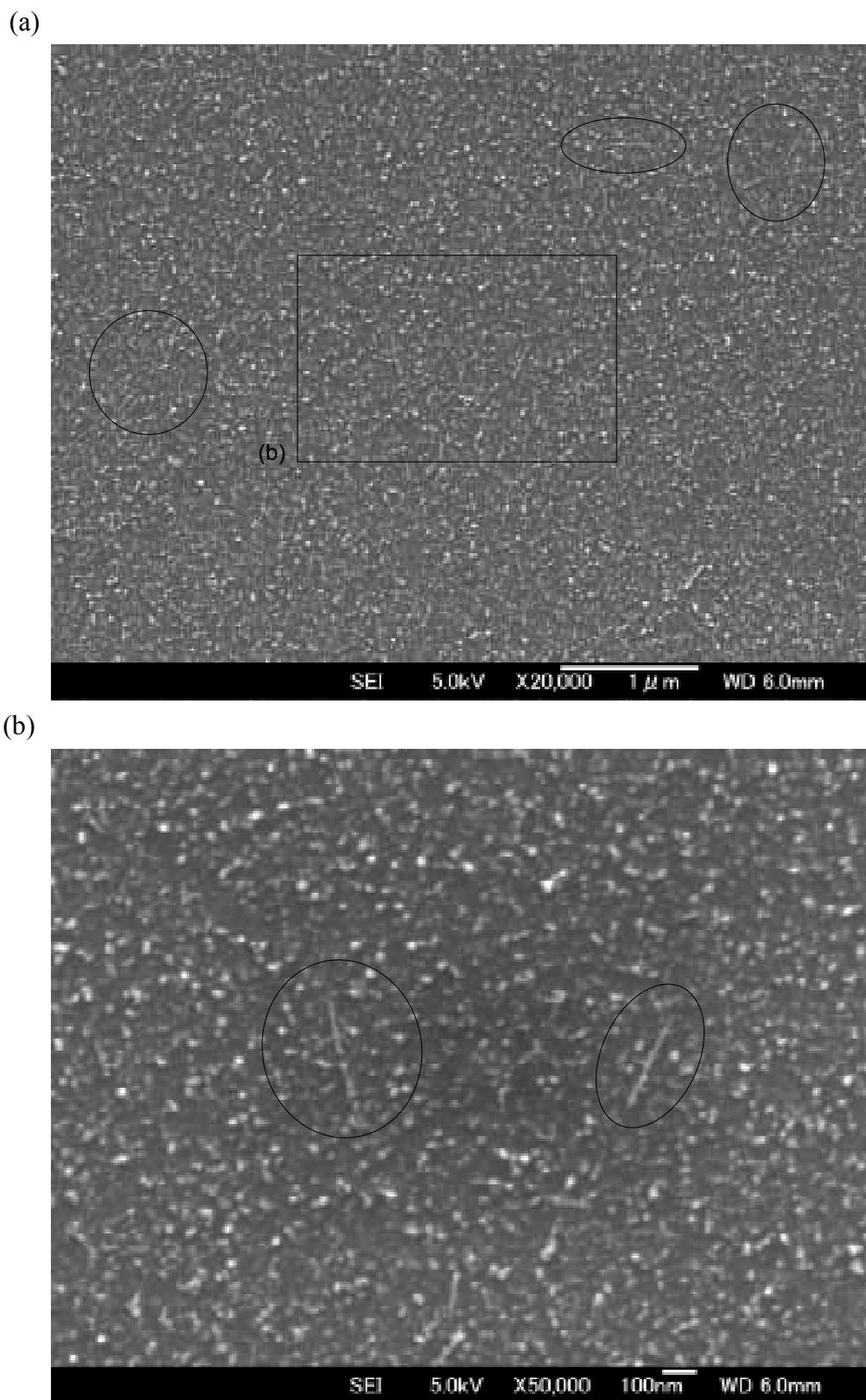


Fig 4.2.(a)SEM image of SWNT on silicon and (b)the enlarged image

4.1.1b 石英基板を用いた合成

次に石英基板で SWNT 合成を試した. Si 基板と同様に, エタノール圧を 130 Pa , ヒーター温度を 800°C で 90 分間 CVD 合成したサンプルのラマン散乱スペクトルを Fig.4.3 に示す.

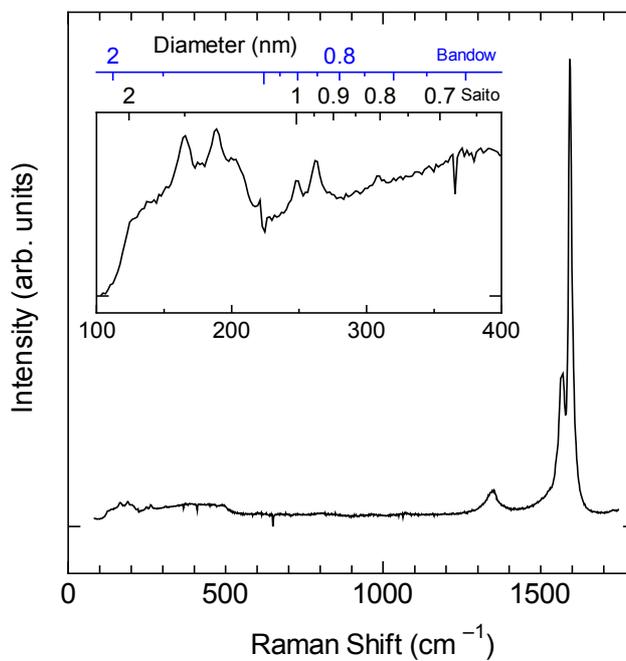


Fig.4.3 Raman Spectrum of SWNTs on quartz sample generated from ethanol at 800°C, 130 Pa 90 min

Si 基板上での合成と比べて, 石英のラマンスペクトルが小さいため見やすい. しかし 100 ~ 500 cm^{-1} の石英基板のラマンスペクトルの平坦なピークが SWNT の G-band に比べて極小なものではないことから分かるように, 得られた量は少ない. だが, Si 基板のときと同様に 1590 cm^{-1} 付近に G-band が現れていること, D-band が G-band に比べて小さいことから (G/D 比は約 19) 良質な SWNT が生成されていると確認できる. Fig. 4.4 に HV-CVD で合成した石英基板上の SWNT と, 本研究室の従来のアルコール CVD 装置で石英基板上に合成した SWNT と, 石英基板のみのラマンスペクトルを示す. RBM は石英基板のラマンスペクトルと重なってはいるが, 確認できることが分かる.

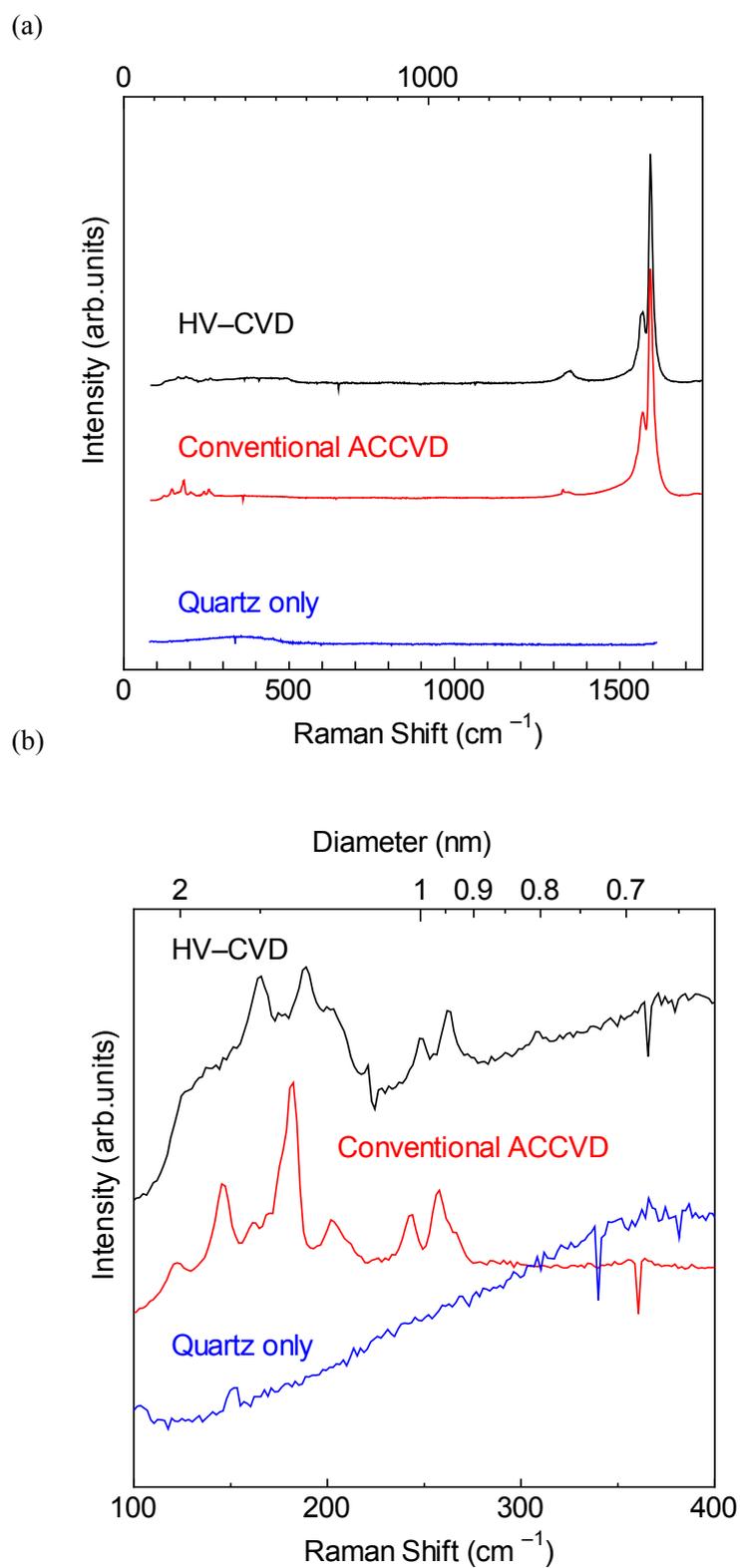


Fig. 4.4 (a) Comparison of raman shift of HV-CVD and conventional ACCVD and quartz only and (b) a focused view in the RBM range

4.1.2 No flow condition

4.1.1 より HV-CVD で実験が行えることがわかったので、No flow condition[21]で実験を行った。ここでは Si 基板を使い、エタノール圧を約 130 Pa, ヒーター温度を 800°C で 60 分間 CVD 合成した。合成したサンプルのラマン散乱スペクトルを Fig 4.5 に示す。

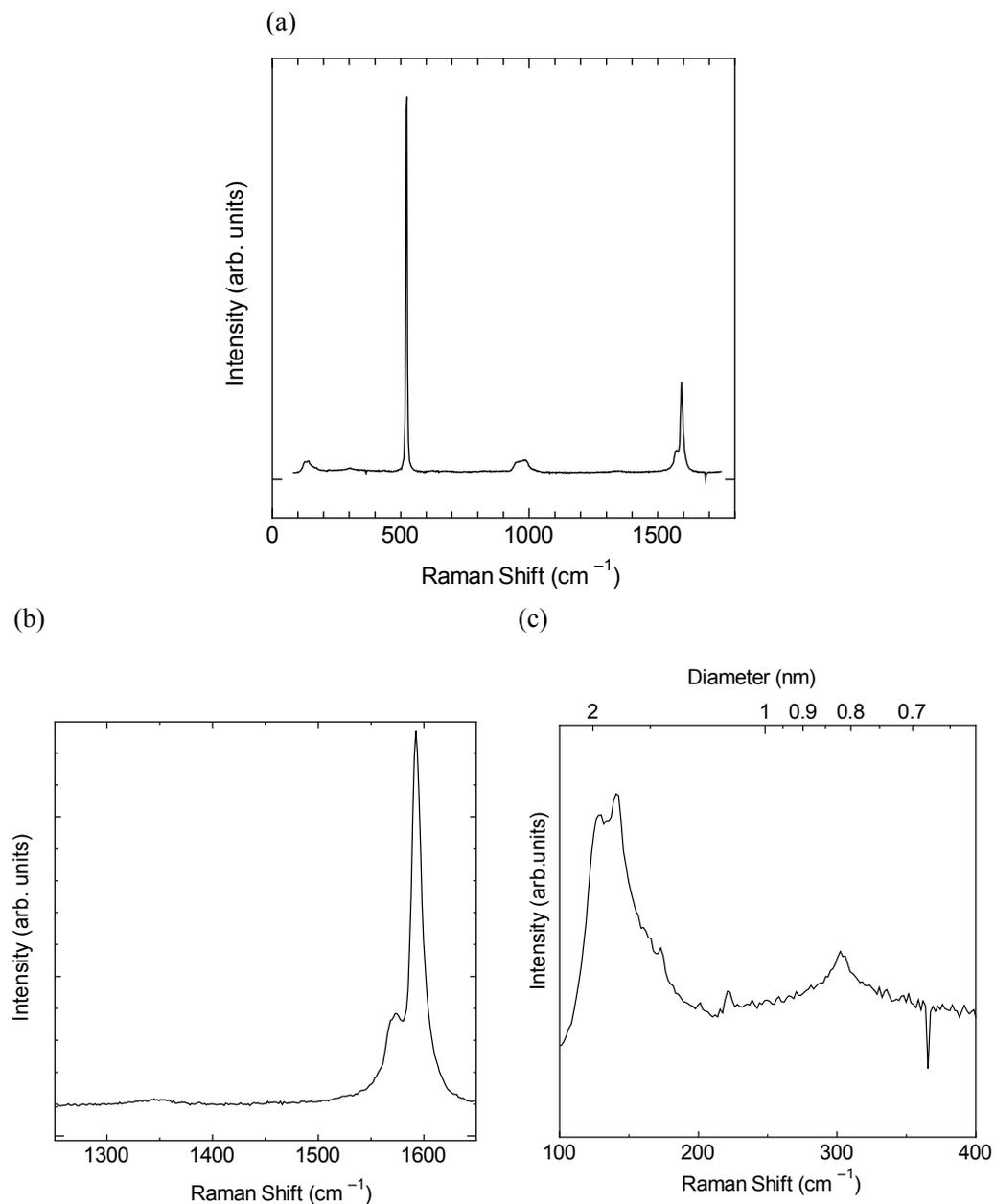


Fig 4.5 (a) Raman spectrum of SWNTs on Si sample generated with No flow condition, ethanol at 800°C, initial pressure of 130 Pa, duration of 60min and (b) enlarged spectrum of G and D-band. (c) a focused view in the RBM range

Fig 4.5 から分かるように, No flow condition でも Conventional condition 同様に SWNT が合成できた. シリコンのラマンスペクトルと比べた G-band の強度を見ると, No flow condition のほうが Conventional condition よりはるかに大きいので, no flow condition のほうの合成量がかかなり多いことが分かる. また G/D 比が約 57 であり, Fig.4.1 における G/D 比が約 10 なので Conventional condition よりも G/D 比がかかなり高いので高品質と考えられる. RBM ピークは観察することが出来なかった. Conventional condition のときと大きく異なる条件としては, エタノールが密閉されていることで, シリコンヒーターから熱を享受しやすく, それにより熱分解を起こしやすいことがある.

Fig 4.6 に CVD 時間によるエタノール圧力の推移を示す.

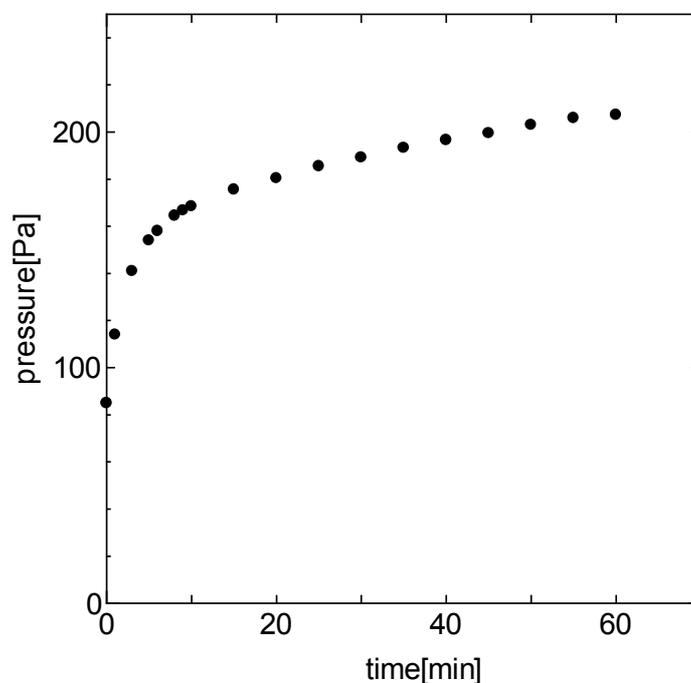


Fig 4.6 Pressure increase dependence of CVD at 800°C,60min,start at about 130 Pa

グラフから圧力はおおよそ 200Pa に漸近し, 10~20 分ほどでエタノールの大半が分解していると考えられる.

4.2 低温 (600°C) での合成

4.1.2 で示した様に, No flow condition のほうが Conventional condition よりも SWNT を合成しやすいことが分かったため, ここでは No flow condition 下で 600°Cでの合成を行った. 温度設定以外は 800°Cでの合成と同様に Si 基板を使い, エタノール圧を約 130 Pa, ヒーター温度を 600°Cで 60 分間 CVD 合成した. 得られたサンプルのラマン散乱スペクトルを Fig 4.7 に示す.

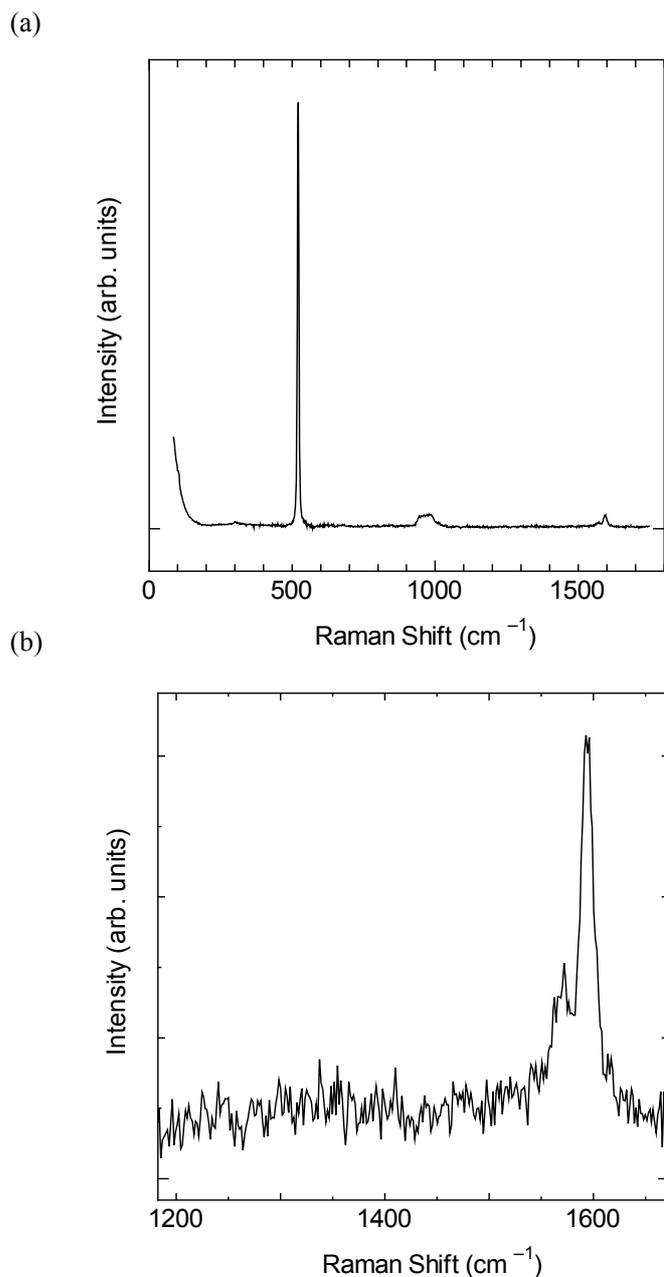


Fig 4.7 (a)Raman spectrum of SWNTs on Si sample generated with No flow condition, ethanol at 600°C, initial pressure of 130 Pa, duration of 60min and (b) enlarged spectrum of G and D-band.

シリコンのラマンスペクトルと比べた G-band の強度を見ると、4.1.2 での実験と比べたときにはるかに小さいので、合成量がかなり少ないと分かる。D-band がノイズのために確認できないほどなので G/D 比を見積もることは難しいが、品質のよい SWNT と考えられる。ここで同じ条件で加熱時間を 30 min にしたときのラマンスペクトルを Fig. 4.8 に示す。

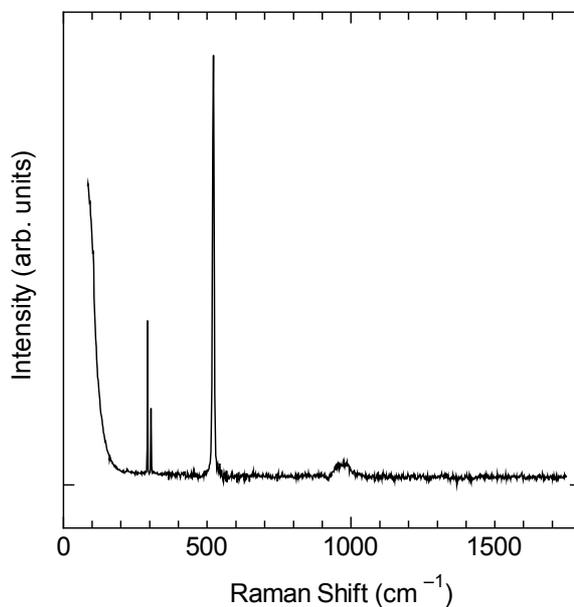


Fig 4.8 (a)Raman spectrum of SWNTs on Si sample generated with No flow condition, ethanol at 600°C, initial pressure of 130 Pa, duration of 30min

Fig 4.8 のスペクトルをみて分かるように SWNT はまったくといっていいほど合成されていない。Fig 4.9 に以上の 2 つの実験時間におけるエタノール圧力の推移を示す。

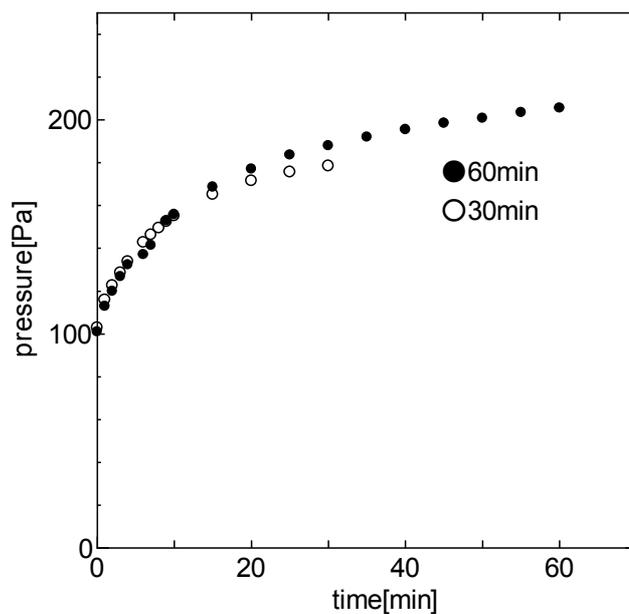


Fig 4.9 Dependence of Pressure on CVD time

グラフから読み取れるように、60 min と 30 min のエタノールの圧力推移はよく近似しているので、30 min での合成結果を 60 min の実験の 30 min のときの状態ととして考えられる。

60 min のグラフを見ると圧力の曲線が約 200Pa に漸近していることより、約 200 Pa の時点でほとんど熱分解が起きていることが分かる。また、30~40 min ほどでエタノールのほぼ大半が分解していると考えられる。そのため、30min まではエタノールが熱分解しきってはいない環境であると言える。

4.3 G-band による直径の比較

今回ラマンスペクトルの RBM に関しては、基板が Si の場合には確認することが出来なかった。ここでは 4.1 と 4.2 で合成した SWNT の、ラマンスペクトルの G-band の拡大図を Fig.4.10 に示す。

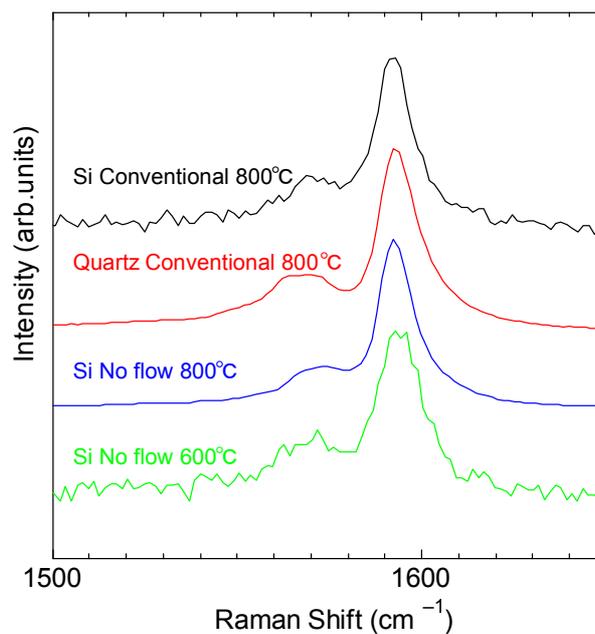


Fig.4.10. Comparison of G-band

式(3.13)よりそれぞれ直径 d を見積もったものを表 4.1 に載せる。

表 4.1

	Si Conventional condition 800°C	Quartz Conventional condition 800°C	Si No flow condition 800°C	Si No flow condition 600°C
G+	1593	1592	1592	1593
G-	1569	1570	1573	1572
d	1.41	1.46	1.57	1.50

No flow condition のほうが Conventional condition に比べたい傾向があることが分かる。

4.3 考察

4.1~4.2の結果よりまず、本実験装置が実験環境の制御、特に圧力に関しては精度よく制御でき、CVDを行えること、またそれによりSWNTを生成できることが分かった。

SWNTの特徴であるその直径を見積もるためには、ラマン散乱スペクトルにおいてRBMが観察されることが必要である。よって使用する基板はSiより石英のほうが推奨される。

また高真空環境での合成が、最高でNo flow conditionにより合成したSWNTのG/D比が約57とかなり高純度のものであった。また低温での合成したSWNTのラマンスペクトルが従来のCVDでの合成したものよりG-bandがきれいに見えた。したがって高真空で合成したSWNTは、従来のCVD装置で合成したものよりも純度が高いことが確認された。

次にSWNTの合成とエタノール圧力との関係を考える。

ガス分子の入射頻度 ν (molecules/m²s)は

$$\nu = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}} \quad (4.1)$$

と表される。ただし、Pは圧力(Pa)、mは分子質量(kg)、Tは温度(K)とする。

先行の研究[20]により、SWNTが合成開始するまでにある一定のエタノールガス分子が触媒に衝突して反応を起こす必要があると示唆された。しかし、4.2からエタノールがある程度熱分解された後にSWNTが合成されていることがわかる。このことから、エタノールによるSWNTの合成はエタノールが熱分解された後の物質が一定量触媒に衝突して反応をおこなっていると考えられる。

Conventional conditionとNo flow conditionによるSWNTの合成を比べたとき、No flow conditionのほうがSWNTの合成量がかなり多いことをこの観点から考えてみる。

HV-CVD装置で、シリコンヒーターによりサンプル基板を加熱しているとき、同時にエタノールも加熱している。しかし、加熱面積はシリコンヒーターの面積のみであり、エタノールはヒーターに接近しないかぎり高温に加熱される可能性は小さい。

またConventional conditionではエタノールは絶え間なく供給と排気を繰り返され、加熱されたエタノールはまもなく排気される。つまり加熱分解された分子が触媒に衝突する量はかなり少ない。No flow conditionではエタノールは加熱分解された後チャンバー内にとどまり続けている。Fig.4.6をみると実験開始10数minほどでかなりの割合のエタノールが分解されていることがわかる。それにもかかわらずNo flow conditionのほうが合成量がかなり多いので、SWNTを合成しているのはエタノールが分解されたことによるためであると考えられる。

以上から、No flow conditionでSWNT合成されやすく直径が太いのは、エタノール分解後の分子による炭素原子が多く供給されているからと考えられる。

第五章 結論

5.1 結論

- HV-CVD 装置の開発に成功した。この装置を用いることでサンプル温度や雰囲気ガスの制御を正確にしながら CVD 法が行うことが可能になった。
- 高真空で合成した SWNT は、従来の CVD 装置で合成したものよりも純度が高いことが確認された。
- HV-CVD 装置での SWNT の合成量は、従来の CVD 装置に比べると非常に少ないため、合成基板は Si より石英のほうが、RBM が観察できる点において適している。
- No flow condition のほうが SWNT の合成を強め、直径も太くする。
- SWNT の合成にエタノールの熱分解後が強く影響していることが明らかとなった。

5.2 今後の課題

今回は装置の製作にかなりの時間を費やされてあまり多くの実験をすることが出来なかった。しかし安定して高真空 CVD 法を行える装置を開発することができた。これからは、従来の CVD 法とは違う観点（サンプルの加熱の仕方や No flow condition での実験など）から多くの実験を行うことにより、SWNT の生成メカニズムを研究していくことが大事である。

例えば、いままで 1 kPa ほどで供給していたエタノールを、より低圧(1 Pa やそれ以下など)で行ったり、エタノールを先に加熱分解させ、そのあとサンプルの加熱を行っての CVD 合成などを試したりすることも可能である。

また今後装置にラマン分光装置など SWNT を分析する装置を付加することで、合成を行いながら観察をして SWNT の成長過程を詳しく研究することが望まれる。

謝辞

ナノテクノロジーに興味がありこの丸山研に来て、もう一年近く経とうとしています。丸山先生の下、カーボンナノチューブを研究できたことをとても光榮に思い、先生にはご指導いただいたことに大変感謝しています。

山本さんとこの一年間ともに協力して、ひとつの装置を作り上げることができたことは、一人の学生としてとても大きな経験となりました。これも山本さんがいたからこそと思います。また宮内さんには日々いいご指導をいただいたことや、音楽の話をいろいろできたことをうれしく思います。来年度は京都のほうへ行かれるということで寂しくはなりますが、またお会いできることを楽しみにしています。

大川さんから研究の知識や指導をいただいたことで、実験を成功させることができたときはとてもうれしかったです。そして一月の一ヶ月だけ滞在した Mario さん、あなたの協力がなければ私はこんなにも実験を行うことが出来なかったでしょう。今まで生きてきたなかでこんなにも英会話ですごしたことはなかったと思います。

また実験班として、佐々木さん、小倉さん、Xiang さん、Zhengyi さん、石川さん、のみなさんにはいろいろ実験について教えていただきました。西村さん、伊豆さん、塩見さん方計算班の皆様や、村上さん、Eric さん、の諸先輩方とは研究に関しては接するところあまりなかったですが、一人の学生として、それ以外のところでいろいろな先輩方と触れ合えたことはとてもいい一年間でした。また渡辺さん、技術的な指導をたくさんしていただきありがとうございます。Hai さん、MIT に行くということで 11 月にお別れしてしまいましたが、あなたのマッコは忘れません。

同級生として一年間ともに頑張ってきた島、来年は別々の研究室となってしまうけれど、お互い頑張っていきましょう。

今になって改めて様々な人に助けていただいたことを実感します。

修士課程もこの丸山研で研究に励んでいきたいです。よろしくお願ひします。

参考文献

- [1] H.W.Kroto,J.R.Heath,S.C.O'Brien,R.F.Curl,R.E.Smalley,
“C₆₀;Buckminsterfullerene,”Nature,vlo.318, pp.162-163,1985
- [2] S. Iijima, “Helical microtubules of graphitic carbon”, Nature, 352, (1991) 56.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, Nature 363 (1993) 603-605.
- [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] 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.
- [7] S. Maruyama*, R. Kojimaa, Y. Miyauchia, S. Chiashia, M. Kohno,“Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol”, *Chem. Phys. Lett.*, (2002), 360-3-4, 229-234.
- [8] J. Kong, H.T. Soh, A.M. Cassell, C.F. Quate, H. Dai, “Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers”, Nature 395 (1998) 878.
- [9] H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, “Chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes on iron-film-coated sapphire substrates”, Chemical. Physics. Letters. 361 (2002) 349.
- [10] 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.
- [11] 濱口 宏夫, 平川 暁子, “ラマン分光”, 学会出版センター 1988
- [12] 大成 誠之助, “固体スペクトロスコープ”, 裳華房 1994.
- [13] 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.

- [14] 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.
- [15] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Trigonal Warping effect of carbon nanotubes", *Physics Reviews B* 61 (2000) 2981-2990.
- [16] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Structural (n,m) Determination of Isolated Single-Wall Carbon Nanotubes by Resonant Raman Scattering", *Physical Review Letters* 86 (2001) 1118-1121.
- [17] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Synthetic Metals* (1999) 2555-2558.
- [18] A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, "G-band resonant Raman study of 62 isolated single-wall carbon nanotubes," *Physical Review B*, vol. 65, no. 15, pp. 155412-155420, 2002
- [19] 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.
- [20] 千足 昇平, "環境 AFM 装置内での単層カーボンナノチューブ生成とその場ラマン測定", 東京大学博士論文, 2005
- [21] H. Oshima, Y. Suzuki, T. Shimazu and S. Maruyama, "A novel and simple synthesis method for sub-millimeter long vertically aligned single-walled carbon nanotubes by no-flow alcohol catalytic chemical vapor deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* (2008), 47-4, in press

以上

卒業論文

高真空 ACCVD 法による単層カーボンナノチューブ合成

通し番号 1-50 ページ完

平成 20 年 2 月 1 日提出

指導教員 丸山 茂夫教授

60189 岡部 寛人