卒業論文

高真空 CVD 法による単層カーボンナノチューブの低温合成

<u>1-46ページ 完</u>

平成21年2月6日提出

指導教員 九山茂夫教授

70224 井ノ上 泰輝

目次

| 第一章 | 序論 | | |
|-----|-------|--|----|
| 1.1 | 単層カー | ーボンナノチューブ | 5 |
| 1.2 | 単層カー | -ボンナノチューブの構造 | 6 |
| 1.3 | 単層カー | -ボンナノチューブの合成方法 | 8 |
| | 1.3.1 | アーク放電法 | |
| | 1.3.2 | レーザーオーブン法 | |
| | 1.3.3 | 化学気相蒸着(CVD)法 | |
| 1.4 | 研究の背 | 5景 | 11 |
| 1.5 | 研究の目 | 目的 | 11 |
| | | | |
| 第二章 | 実験方法 | ŧ. | |
| 2.1 | ディッフ | プコート法による触媒担持 | 13 |
| | 2.1.1 | 実験方法 | |
| | 2.1.2 | 触媒の状態 | |
| 2.2 | 高真空(| CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成 | 15 |
| | 2.2.1 | 高真空 CVD 装置 | |
| | 2.2.2 | 実験方法 | |
| 2.3 | ラマン分 | 分光法による分析 | 18 |
| | 2.3.1 | 原理 | |
| | 2.3.2 | 測定方法 | |
| | 2.3.3 | 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル | |
| 2.4 | 走查型電 | 『子顕微鏡による観察 | 21 |
| 2.5 | 原子間ナ | り顕微鏡による観察 | 23 |
| 2.6 | 透過型電 | 『子顕微鏡による観察 | 24 |
| | | | |
| 第三章 | 実験結界 | 果と考察 しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しんしん しん | |
| 3.1 | 単層カー | -ボンナノチューブ合成の圧力・温度依存性 | 26 |
| | 3.1.1 | 130Pa における合成 | |
| | 3.1.2 | 10Pa における合成 | |

- 1Pa における合成 3.1.3
- 3.1.4 0.01Pa における合成
- 3.1.5 0.001Pa における合成
- 3.1.6 圧力・温度による単層カーボンナノチューブの合成量と純度の変化
- 低圧・低温で合成された単層カーボンナノチューブの直径分布 3.2
- 36

| 2.1 | ディップコート法による触媒担持 | | 13 |
|-----|-----------------|-------------------------|----|
| | 2.1.1 | 実験方法 | |
| | 2.1.2 | 触媒の状態 | |
| 2.2 | 高真空(| CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成 | 15 |
| | 2.2.1 | 高真空 CVD 装置 | |
| | 2.2.2 | 実験方法 | |
| 2.3 | ラマン分光法による分析 | | 18 |
| | 2.3.1 | 原理 | |
| | 232 | 測定方法 | |

3.3 考察

- 3.3.1 還元条件による影響
- 3.3.2 反応圧力による最適温度変化のメカニズム
- 3.3.3 反応温度による G/D 比変化のメカニズム
- 3.3.4 低圧・低温での直径変化のメカニズム

第四章 結論

| 4.1 | 結論 | 41 |
|-----|-------|----|
| 4.2 | 今後の課題 | 42 |
| | | |
| 謝辞 | | 43 |

44

第一章 序論

1.1 単層カーボンナノチューブ

炭素からなる分子としては、sp²結合による二次元構造を持つグラファイトと sp³結合に よる三次元構造を持つダイヤモンドが良く知られていた.新たにフラーレンが発見された ことに続き、1991年に lijima らによりカーボンナノチューブが発見された[1].カーボンナ ノチューブは sp²結合から成るグラフェンシートを丸めた円筒形状の分子である.最初に発 見されたのは複数の円筒から成る多層カーボンナノチューブ(Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)であったが、やがて一層のみから成る単層カーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)が発見された[2]. Fig.1.1 に様々なカーボンナノチューブ(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)が発見された[2]. Fig.1.1 に様々なカーボンナノチューブを示す. SWNTs は半径が 1nm から数 nm と非常に小さく、長さは数十 nm から数 µm と細長い形状 であり、その一次元的な構造に由来した様々な特性を有する.軸方向の機械的強度、電気 伝導性、熱伝導性が高く、また後述するように構造(カイラリティ)により電気的性質が異な り、金属の性質を持つものと半導体の性質を持つものが存在する.現在までに、電界放出 ディスプレイや走査プローブ顕微鏡の探針として実用化されているほか、様々な応用が考 えられている.リソグラフィなどのトップダウン方式では実現できないようなナノサイズ の構造物やデバイスをボトムアップ方式で形成することが期待されている.



Fig.1.1 CG image of carbon nanotubes.

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グラフェンシートを筒状に丸めた構造であり、チューブの 軸に垂直に円筒面を一周するベクトルをカイラルベクトルとして導入すると、これにより 構造が一意的に定まる.カイラルベクトルCは、六方格子を構成する基本格子ベクトル

$$\mathbf{a}_1 = (\frac{3}{2}a_{C-C}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C}), \quad \mathbf{a}_2 = (\frac{3}{2}a_{C-C}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C})$$

により

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

と表現される. ここで $a_{c-c} = 1.42$ [nm] は炭素原子間距離である. 例として Fig.1.2 にカイ ラルベクトル(10,5)の SWNT の展開図を示す. SWNTs の直径 d_t , カイラル角(螺旋角度) θ , 軸方向の基本ベクトルである格子ベクトル**T** は

$$d_{t} = \frac{a\sqrt{n^{2} + nm + m^{2}}}{\pi}$$
$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n + m}\right) \quad \left(\left|\theta\right| \le \frac{\pi}{6}\right)$$
$$\mathbf{T} = \frac{(2m + n)\mathbf{a}_{1} - (2n + m)\mathbf{a}_{2}}{d_{R}}$$

と表せる. $a = |\mathbf{a}_1| = |\mathbf{a}_2| = \sqrt{3}a_{C-C}$ とし、 d_R はnとmの最大公約数dにより、

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

と定義する.カイラルベクトルCと格子ベクトルTで囲まれた単位胞内に含まれる六角形



Fig.1.2 Unrolled hexagonal lattice of a SWNT (10,5)

の数Nは,

$$N = \frac{|\mathbf{C} \times \mathbf{T}|}{|\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2|} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R}$$

であり、六角形内に2個の炭素原子があることから、単位胞中の炭素原子の数は2N個となる.

また SWNTs は対称性により 3 種類に分類できる.カイラリティが(n,0) (θ=0°)をジグザグ型, (n,n) (θ=30°)をアームチェア型,その他をカイラル型と呼ぶ. Fig.1.3 に 3 種類の SWNTs を示す.カイラリティは SWNTs の電気伝導性も決定し, (n,m)において, n-m が 3 の倍数の場合は金属的性質を示し, n-m が 3 の倍数でない場合は半導体的性質を示す.



Fig.1.3 Chirality types of SWNTs

1.3 単層カーボンナノチューブの合成方法

単層カーボンナノチューブの主な合成方法であるアーク放電法,レーザーオーブン法, 化学気相蒸着法について述べる.

1.3.1 アーク放電法

アーク放電法[3]は、10kPa 前後のヘリウムガスで満たされた容器中でグラファイト電極間 にアーク放電を行い、グラファイトを昇華させる合成法である. Fig.1.4 に実験装置の概略 を示す. 容器の壁面に付着したススの中にはフラーレンが含まれ、陰極に堆積したススの 中に多層カーボンナノチューブが含まれる. Fe, Ni, Co などの触媒金属を原子数比で数パ ーセント混ぜたグラファイト棒を電極に用いることで、壁面に付着するクモの巣状のスス の中に単層カーボンナノチューブを合成することができる. 合成量は比較的多いが、合成 物中に MWNTs などが含まれるため純度は低く、また大量生産のためのスケールアップが困 難である.



Fig.1.4 Experimental apparatus of arc-discharge technique

1.3.2 レーザーオーブン法

レーザーオーブン法[4]は、触媒となる金属を混ぜたグラファイトをレーザーによる加熱 で昇華させることにより SWNTs を合成する方法である. Fig.1.5 に実験装置の概略を示す. Co や Ni などの触媒金属を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200℃程度に加熱し、アルゴンガ スを流しながらレーザーを照射させると、炭素棒近傍は 6000℃程度にまで加熱され炭素及 び金属が蒸発する.炭素は金属の触媒作用を受け SWNTs へ成長する.成長した SWNTs 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ススとともに付着する. 電気オーブン温度, Ar ガス流速,触媒種類などの合成条件を制御して合成することが可能 であるので,アーク放電法に比べて SWNTs 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 SWNTs 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が挙げられる.レーザーオーブン法では生成 物中の SWNTs が 60%程度という高収率で合成することが可能であるが,合成量は少なく, スケールアップは困難であり大量生産には適していない.



Fig.1.5 Experimental apparatus of laser oven technique

1.3.3 化学気相蒸着(CVD)法

化学気相蒸着法は CVD(Chemical vapor deposition)法とも呼ばれ,炭化水素の熱分解により SWNTs を合成する方法である. 触媒金属の存在の下,800℃~1200℃で原料となる炭化水素 ガスを加熱により熱分解し,触媒金属と反応させる. 触媒を気相中で浮遊させる方法と基 板上に担持する方法があり,後者を用いた CVD 法を特に CCVD(Catalyst CVD)法と呼ぶ. CVD 法では SWNTs の合成は難しいと思われてきたが,1998 年に SWNTs の合成[5]が報告 されて以来, CVD 法の研究が盛んに行われるようになった. アルコールを原料とする ACCVD(Alcohol CCVD)法[6]により 600℃~800℃の比較的低温で純度の高い SWNTs を合成 することが可能となり,また高密度に触媒を担持することで SWNTs の垂直配向膜が合成さ れた[7,8]. その他の CVD 法としては,一酸化炭素を炭素源とした HiPCo 法[9]により大量合 成された SWNTs が広く販売されており,水分添加による CVD 法[10]で数 mm の膜厚の SWNTs も実現されている. CVD 法は比較的低温での合成が可能な上,装置のスケールアッ プによる大量生産に適しており、工業化への実現可能性が高い.一方でパラメーターの数が多く合成条件の最適化に時間がかかることや、合成された SWNTs の直径分布が広いという特徴も持つ. ACCVD 法の実験装置の一例を Fig.1.6 に示す.



Fig.1.6 Experimental apparatus of ACCVD technique

1.5 研究の背景

SWNTs を用いた電子デバイスの実用化のためには基板上への直接合成,そして直径やカ イラリティの制御が必要となる.

アーク放電法やレーザーオーブン法はスケールアップによる大量生産が難しい上,炭素 の昇華のために数千℃という高温で反応させなければならない. CVD 法は炭化水素の熱分 解を用いるため比較的低温で合成でき,シリコンなどの基板上への直接合成が行われてい るが,特に低温での合成が可能な ACCVD 法でも 600℃程度の加熱が必要である. 例えば, 多くのプラスチックの融点は 300℃程度であり,現状ではプラスチック基板上への SWNTs の直接合成は困難である. 低温合成の方法が実現されれば直接合成できる部材の種類が増 え, SWNTs の応用の幅が広がる.

また,単一カイラリティのSWNTsのみを選択的に合成する方法は未だ実現されていない. 直径やカイラリティの制御のためにも,SWNTsの生成メカニズムを解明する必要がある. 反応温度の低下はSWNTsの成長速度を遅くすることが知られており,成長過程を制御しな がら分析することに適している.低温合成はSWNTsの生成メカニズム解明の契機となる可 能性がある.

近年,低圧環境下での CVD 法による SWNTs 合成についての研究[11-13]が行われ,低温 合成の可能性が報告されている. CVD 法は触媒や原料の種類,反応圧力,反応温度など様々 なパラメーターを持つため,さらなる条件の最適化が必要である.

1.5 研究の目的

本研究では高真空装置を用い、従来より低い反応圧力において ACCVD 法を行い、低温 で SWNTs を合成することを目的とする.また、高真空装置は合成条件を緻密に制御するこ とが可能であるので、反応圧力、反応温度を変化させて合成した SWNTs を分析し、SWNTs の成長メカニズムを解明することを目指す.

第二章 実験方法

2.1 ディップコート法による触媒担持

SWNTs の合成では触媒として Fe, Ni, Co などの遷移金属のナノパーティクルが必要と なる. 触媒担持の方法は, 蒸着, スパッタリング, 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[14]を用いることとした. ディップコート法は, 別の担体を用いるこ となく基板表面に直接触媒の担持が可能, 他の方法と比べ熱凝集が起こりづらい, 装置が 簡易,安定して保存可能といった特徴を有する. 今回は Mo-Co による二元系触媒を用いた.

2.1.1 実験方法

酢酸モリブデンと酢酸コバルトを電子天秤により量りとった.溶媒 40g に対し重量パー セント濃度が 0.01wt%となるように,酢酸モリブデン 89mg,酢酸コバルト 129mg を使用し た.ビーカーにエタノール 40g を量り取り,先ほどの酢酸モリブデン,酢酸コバルトをそ れぞれビーカーに入れ,バスソニケーターにより一時間以上の超音波拡散を行った. 基板 を 500℃で 5 分間加熱し表面の不純物を取り除いた後,ディップコーターのクリップで固定 し酢酸モリブデンの溶液に浸した(Fig.2.1).ディップコーターにはペンレコーダーを改造し たものを用いた.5分程度浸した後,液面に乱れが起こらないように注意し,4cm/min の一 定速度で引き上げた.引き上げた基板を 400℃で 5 分間加熱し,基板についた溶液中の酢酸 を分解,金属を酸化,焼結することで安定化させた.同様の操作を酢酸コバルトの溶液に 対しても行った.実験に用いた製品名を Table 2.1 に示す.



Fig.2.1 Dip-coat process

| Ta | ble | 2.1 |
|----|-----|-----|
| | | |

| 製品名 | 形式 | 製造元 |
|----------------|----------------------------------|-----------|
| 酢酸モリブデン(Ⅱ)ダイマー | $Mo(C_2H_3O_2)_2$ | 和光純薬工業 |
| 酢酸コバルト(Ⅱ)四水和物 | $Co(CH_3COO)_2$ · | 和光純薬工業 |
| エタノール(95.5%) | C ₂ H ₅ OH | 和光純薬工業 |
| 50ml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Si基板 | 25×25×0.5(mm) | SUMCO |

2.1.2 触媒の状態

ディップコート法による Mo-Co 触媒がナノパーディクルを形成することについては、次 のような分析がなされている[15]. Fig.2.2 に示す模式図のように、ディップコート法により 焼結された Co と Mo は、CoO、CoMoO_X、MoO₃ として基板表面に存在する. Ar/H₂中また は真空中で加熱すると、CoMoO_X はそのまま変化しないが、CoO は Co へ、MoO₃ は MoO₂ または MoO へと還元される. Co と Mo を等しい重量比で混ぜた場合、原子数は 2:1 で Co が過剰に存在し、余った Co が表面に析出する. CoMoO_X と Co は相互作用が強いため表面 にある Co は基板上に固定され凝集が起こりづらくなる. そのためナノパーティクルとして Co が基板上に高密度で配置され、SWNTs 合成のための触媒金属として働く. Mo は Co を 安定化させる役割を有するといえる. 還元前後における触媒の TEM 像を Fig.2.3 に示す.



Fig.2.2 Morphology model of catalysts



Fig.2.3 TEM images of catalysts before (a,b,c) and after (d,e,f) reduction

2.2 高真空 CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成

2.2.1 高真空 CVD 装置

高真空 CVD 実験装置[16]の装置図を Fig.2.4 に示す.まず排気,給気の制御について述べる.合成反応が行われる超高真空チャンバーは、スクロール型ドライ真空ポンプとメカニカルブースターポンプに接続されていて、予備排気としてメカニカルブースターポンプの到達圧力の 0.04Pa まで排気を行える.予備排気を行った後、別系統のターボ分子ポンプと補助の油回転真空ポンプにより排気し、1.0×10⁶Pa 程度の高真空環境を作ることが出来る. 従来の ACCVD 装置では十分に排気を行っても数 Pa 程度の環境しか作れないことと比べ、この点が高真空装置の大きな特徴である. 圧力の測定には圧力ゲージ、キャパシタンスマノメーター、電離真空計を用いる.測定レンジはそれぞれ、0.1kPa から 130kPa、0.01Pa から 130Pa、1.0×10⁻⁹Pa であり、チャンバー内の状況により適切な測定器を使用する.またチャンバーには、エタノールが入ったガラス管と、還元用のアルゴン水素混合ガス(Ar/H₂, H₂ 3%)を封入したタンクが接続されている.それぞれのガスはバリアブルリークバルブおよびマスフローコントローラーにより流量を調整しながらチャンバー内に導入することができる.

次に温度制御について述べる.以前使用していたサンプル用シリコン基板は抵抗値が高 く,直接に通電加熱することが出来なかった. ACCVD 法でシリコン基板に SWNTs を合成 する場合,シリコン基板が触媒担持に適した厚さの酸化膜を持つことが必要となる.その



Fig.2.4 Experimental apparatus of high vacuum CVD

ため,酸化膜厚は適切でないが抵抗値が低く通電加熱に適したシリコン基板を,ヒーター 用シリコン基板として別に用意し,その上にサンプル用シリコン基板を接着して加熱を行 っていた.しかしこの場合,シリコン間の接触熱抵抗があり制御が難しいこと,接着の具 合により温度が安定しないことなどの問題があった.そこで新たに,触媒担持に適した酸 化膜厚を持ち,抵抗値も適切であるシリコン基板を用意し,サンプル基板の直接通電加熱 を可能とした.加熱方法の模式図を Fig.2.5 に示す.

温度の測定は、以前は熱電対により行っていた.熱電対を用いた場合、シリコン表面への固定のために接着剤が必要であるが、800℃程度になると接着剤が変質し、熱電対が基板から離れて温度の測定や制御が不安定になることがあった(Fig.2.6).また、高真空環境下では接着剤からの微量の放出ガスが反応に影響を与えることも考えられる.そのため新たに非接触で測定可能な放射温度計を設置した.放射温度計は応答速度が速く、非接触であるために測定によるサンプルへの影響を生じないという利点がある.放射温度計をデジタルプログラム調節計に接続し、プログラムパターンを設定することで昇温時間や反応温度を制御した.高真空 CVD 装置に用いた部品を Table 2.2 に示す.



Fig.2.5 Heating technique



Fig.2.5 Temperature measured by thermocouple and radiation thermometer

部品名 形式 製造元 アルバック 超高真空チャンバ UFC152×6 ゲートバルブ アルバック VUGH-100 スクロール型ドライ真空ポンプ DVS-321 アルバック メカニカルブースタポンプ **MBS-030** アルバック 超高真空型ターボ分子ポンフ UTM-150 アルバック 直結型油回転真空ポンフ GLD-201B アルバック GP-IS アルバック ピラニ真空計 キャパシタンスマノメータ CCMT-10A アルバック 電離真空計 GI-N7 アルバック PG-200-102AP-S 日本電産コパル電子 小型圧力ゲージ バリアブルリークバルブ 951-7122 キヤノンアネルバ マスフローコントローラ SEC-E40 堀場エステック 制御ユニット PAC-D2 堀場エステック チノー ファイバ式放射温度計 IR-FAI5LN デジタルプログラム調節計 KP1000 チノー JB-2020 サイリスタレギュレータ チノー 東京理工舎 交流電圧調整器 RSA-30 ウォータバス BM100 ヤマト科学 Ar/H2 標準ガス(H₂ 3%) H₂ 3%(balance Ar) 高千穂化学工業

99.5% 有機合成用

和光純薬工業

Table 2.2

2.2.2 実験方法

エタノール(99.5%)

2.1.1 の方法により触媒担持されたシリコン基板を、フランジに接続されたステージ上に ステンレスブロックで挟むことで固定した.フランジをチャンバーに取り付け、トルクレ ンチで一定の強さで締め付けた.まずスクロールポンプによりチャンバー内を 1Pa 以下ま で排気し、その後ターボ分子ポンプにより 1.0×10⁻⁵Pa 以下まで排気した.+分圧力が下がっ たところでサンプル基板の通電加熱を開始した.このとき触媒の還元方法として、40kPa、 300sccm で Ar/H₂を流しながら昇温する条件と、Ar/H₂を流さずターボ分子ポンプによる排 気を続けながら真空中で昇温する条件を行った.15 分程かけて反応温度まで昇温したとこ ろで、バリアブルリークバルブを用いて原料アルコールを導入した.本実験では原料アル コールとして全てエタノールを用いた.エタノール圧力を一定に保つため、反応圧力が 1Pa 以上の条件ではメカニカルブースターポンプを用いて、0.01Pa 以下の条件ではターボ分子 ポンプを用いて排気量を制御した.一定時間反応させた後、エタノール供給を止め、ヒー ターを切り、チャンバー内に Ar/H₂ ガスを大気圧まで導入した後、フランジをはずしてサン プルを取り出した.

2.3 ラマン分光法による分析

2.3.1 原理

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で 説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによってその固体の物性を知るこ とができる. ラマン散乱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.励起光とストークス散乱光との振動数の差を単位を cm⁻¹ としてラマ ンシフトと呼び、x 軸にラマンシフト、y 軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルと 呼ぶ.

2.3.2 測定方法

本研究で用いたマイクロラマン分光装置図を Fig.2.7 に,部品の一覧を Table 2.3 に示す. レーザー光をカプラーを用いて光ファイバーに導き,顕微鏡の対物レンズを通過させステ 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透過する特性を有するものである.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 1µm 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.

2.3.2 の方法で SWNTs の合成を行ったサンプルを顕微鏡のステージに置き, 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ラマンスペクトルを得た. 測定前にキャリブレーションが必要であるので, 100cm⁻¹~1800 cm⁻¹の範囲によく知られたラマンスペクトルを持つ硫黄とナフタレンを用いて補正した. レーザーの波長は 488nm を用いた. 本研究では SWNTs の合成量が少なく,得られるラマンスペクトルが弱いため,照射するレーザー強度を 7mW 程度として行った.



Fig.2.7 Micro-Raman spectroscope.

Table 2.3

| 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 |

2.3.3 単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル

従来の ACCVD 法により合成された SWNTs のラマンスペクトルを Fig.2.8 に示す. SWNTs に特有のラマンスペクトルには G-band, D-band, RBM の 3 つがある. G-band は 1592cm⁻¹ 付近に現れる強いピークで, グラファイト(graphite)の六員環構造に由来する. また SWNTs が円筒構造であることからピークが G⁺と G⁻の二つに分かれる. D-band は 1350cm⁻¹ 付近に現 れる幅の広いピークで, 炭素の格子の欠陥構造(defect)に由来する. アモルファスカーボン など結晶性の低い物質がある場合に強いピークを示す. G-band と D-band の強度比を取った G/D 比から SWNTs の品質を見積もることが出来る. RBM(Radial breathing mode)は低波数域

に現れるピークで, SWNTs の直径方向の振動に由来する. 直径の逆数に比例して振動数が 変わるため, RBM から直径を見積もることが出来る. ラマンシフトw[cm⁻¹]と SWNTs の直 径 d[nm]に対して

$$w = \frac{248}{d}$$

という式[17]が一般に採用されており、本研究でもこの関係式を用いて直径を評価した.



Fig.2.8 Raman spectra of SWNTs synthesized by Conventional ACCVD

2.4 走査型電子顕微鏡による観察

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, SEM)では、これらの発生信号のうち主にサンプル 表面付近(~10 nm)で発生した二次電子を用いる.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くサンプルへのダメージを抑えられること、焦点深度が深く 立体的な構造の観察が可能であること、空間分解能が高く高倍率を得られることなどが挙 げられる. Fig.2.9 に SEM の概要を示す.

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.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三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ことから,作成直後の状態を維持したまま物質構造を観察できるという特徴を有する.



Fig.2.9 SEM principle

観察方法として,まず帯電を防ぐためカーボンペーストを用いて基板をサンプル台に固定した.カーボンペーストからの放出ガスが装置の真空度に影響を与えることを防ぐため,70℃の乾燥機に8時間程以上入れて乾燥させた後,装置に入れ観察を行った.加速電圧は1.0kV,倍率を数千倍から10万倍程度とした.Fig.2.10に従来のACCVD法により合成したSWNTs 垂直配向膜のSEM 像を示す.用いた装置を Table 2.4 に示す.



Fig.2.10 SEM image of vertical aligned SWNTs

Table 2.4

| 製品名 | 形式 | 製造元 |
|----------|--------|-------------|
| 走査型電子顕微鏡 | S-4800 | 日立ハイテクノロジーズ |

2.5 原子間力顕微鏡による観察

原子間力顕微鏡(Atomic force microscope, AFM)は走査プローブ顕微鏡の一種で,原子間力 により表面の形状を測定する顕微鏡である.接触型とタッピング型の測定方法に分けられ る.接触型 AFM ではプローブをサンプル表面に押し付け,プローブのたわみをレーザー光 で測定することにより表面原子からの反発力を検知する.反発力の測定によりプローブと サンプルの距離を一定に保ちながら表面を走査することで,形状を知ることが出来る.タ ッピング型 AFM ではプローブを電気信号で振動させ,サンプル表面からの原子間力による 振幅の減少を検知することでプローブとサンプル間の距離を一定に保つ.サンプルにダメ ージを与えることなく表面形状を知ることが出来る.走査方向の分解能はプローブの先端 形状に依存し,曲率が小さいほど分解能が上がるが,通常 10nm 程度である.高さ方向の分 解能はピエゾスキャナの性能に依存し 0.1nm 程度である.測定可能な環境が広く,大気中 のみならず液体中や真空での測定が可能である.AFM の概要を Fig.2.11 に,用いた装置を Table 2.5 に示す.



Fig.2.11 AFM principle

Table 2.5

| 製品名 | 形式 | 製造元 |
|---------|----------|-----------------|
| 原子間力顕微鏡 | SPI3800N | エスアイアイ・ナノテクノロジー |

2.6 透過型電子顕微鏡による観察

高速に加速された電子を固体物質に衝突させると、電子と物質の間での相互作用により 電磁波と二次電子が生じる.物質が薄い場合は電子の大部分は変化を起こさずに透過電子 として通り抜けてしまうが、その他にエネルギー不変のまま散乱される弾性散乱電子やエ ネルギーの一部を失って散乱される非弾性散乱電子が存在する.過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, TEM)では電子と物質との相互作用の結果生じた透過電 子、弾性散乱電子あるいはそれらの干渉波を拡大して象を得ている.電子源からでた電子 は収束レンズを通った後試料に衝突する.このとき生じた透過電子や弾性散乱電子は対物 レンズ、中間レンズそして投影レンズを通過し蛍光スクリーン上で像を結ぶ.電子顕微鏡 で言うレンズとは光学顕微鏡などに使われるガラスレンズではなく、磁界型電子レンズの ことであり、細い銅線をコイル状に巻いたものである.このコイル内の磁界を電子ビーム が通過すると、フレミングの左手の法則に従う力を受け、回転・屈折する.像の回転を除 けば、光学凸レンズと同じ屈折によるレンズ作用が起き、電子ビームは一点に収斂する. 分解能が極めて高く、オングストロームオーダーでの観察が出来る.

サンプルをメタノール中で超音波分散器によって分散させ、上澄み液をマイクログリッド上に落とし、真空デシケーターで乾燥させたものを観察した.用いた装置を Table 2.6 に示す.

| 制口夕 | ぎょ | 制造量 |
|---|-----|-------|
| 太阳口 (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) (1) | ルンエ | 表 足 ル |
| 本调制重之照测绘 | | ロ★電之 |
| 迈迪全电丁螟似覡 | | 口午电丁 |

Table 2.6

第三章 実験結果と考察

3.1 単層カーボンナノチューブ合成の圧力・温度依存性

CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成反応は、圧力と温度に依存することが知られている. 従来の ACCVD 装置は反応圧力を数百 Pa から数 kPa として実験することを前提にしているため、リークが最小で 1Pa/min 程度あり、低圧での実験には適していない. 高真空装置[]により低圧での実験が可能となったので、圧力を 130Pa, 10Pa, 1Pa, 0.01Pa, 0.001Pa と広く変化させ、それぞれについての温度依存性を調べた. 反応時間については、従来のACCVD 法において 5 分程度で成長が飽和することを参考に、低圧、低温の条件では反応速度が遅くなる可能性を考え、十分に長い時間を取り行った.

3.1.1 130Pa における合成

反応圧力 130Pa において反応時間を 30min に固定し,反応温度を 550℃,600℃,700℃,800℃として ACCVD 法による合成を行った.従来の ACCVD 法にならい,Ar/H₂を 40kPa, 300sccm で流しながら昇温することで触媒を還元した.合成後のサンプルのラマンスペクトルを,シリコン由来のラマンスペクトルと共に Fig.3.1 に示す.1000cm⁻¹付近のシリコンの ピークに対して規格化し,600℃と 550℃のスペクトルを 20 倍して表示した.1592cm⁻¹付近 に SWNTs に特徴的な G-band が見られることから,600℃,700℃,800℃において SWNTs が合成できたことが分かる.また RBM を拡大したラマンスペクトルを Fig.3.2 に示す. 220cm⁻¹, 300cm⁻¹, 350cm⁻¹付近のシリコン由来のピークに注意し,700℃と 800℃で合成し たサンプルには RBM が現れていることが分かる.

Fig.3.1 Raman spectra of samples synthesized at 130Pa

Fig.3.2 RBM of samples synthesized at 130Pa

反応温度 800℃, 700℃で合成したサンプルを SEM により観察した.得られた SEM 像を それぞれ Fig.3.3 と Fig.3.4 に示す. 基板一面にバンドル状の SWNTs が観察できた.合成さ れた SWNTs に配向性はなく,ランダムに成長していることが分かる.

Fig.3.3 SEM image of SWNTs synthesized at 130Pa and 800° C

Fig.3.4 SEM image of SWNTs synthesized at 130Pa and 700 $^\circ\!\mathrm{C}$

また,700℃で合成したサンプルの AFM 像を Fig.3.5 に示す.ここでもバンドル状の SWNTs が観察できた.

Fig.3.5 AFM image of SWNTs synthesized at 130Pa and 700°C

3.1.2 10Pa における合成

反応圧力 10Pa において ACCVD 法による合成を行った. 従来の ACCVD 法では昇温時に Ar/H2 を流し触媒を還元するが、ここでは高真空での触媒還元の状況を調べるため、Ar/H2 を 40kPa, 300sccm で流しながら昇温する条件と、Ar/H2 を流さずに真空中で昇温する条件 の二つの実験を行った.反応時間は 30min に固定し、反応温度については Ar/H,を流しなが ら昇温する条件では 550℃から 800℃, 真空中で昇温する条件は 450℃から 800℃として実 験した.それぞれについて Fig3.6,Fig.3.7 にラマンスペクトルを,Fig.3.8,Fig.3.9 に RBM を拡大したラマンスペクトルを示す. G-band の形状から, Ar/H2を流しながら昇温する条件 では 600℃から 800℃, 真空中で昇温する条件では 500℃から 800℃で合成したサンプルに おいて SWNTs が合成できたことが分かる. Ar/H2を流しながら昇温する条件の 550℃で合成 したサンプルや, 真空中で昇温する条件の 450℃で合成したサンプルにおいては 1600cm⁻¹ 付近に幅の広いピークが見られることから, SWNTs ではなく MWNTs が合成された可能性 が考えられる. SWNTs 合成に成功した反応温度の下限を比較すると、真空中で昇温する条 件の方が低く、また各温度の G-band の強度を比較すると、真空中で昇温する条件の方が強 い.よって高真空装置を用いた ACCVD 合成では、真空中で昇温する条件が適していると いえる.以上の結果より、これ以降の低圧における実験では Ar/H2 を流さずに真空中で昇温 を行った.

反応圧力 10Pa での実験で最も G-band 強度が高かった,真空中で昇温する条件の 600℃で 合成したサンプルについて SEM による観察を行った. Fig.3.10 に示す SEM 像のように数百 nm 程の長さのバンドル状の SWNTs が観察できた.130Pa,800℃で合成したサンプル(Fig.3.3) と比べ, SWNTs の密度が低く,バンドルの直径も細いことが分かる.

Fig.3.10 SEM image of SWNTs synthesized at 10Pa and 600 $^\circ\!C$ without Ar/H_2

同様に真空中で昇温する条件の 500℃で合成したサンプルについて SEM により観察を行ったが, Fig.3.11 に示すように SWNTs は見られなかった. G-band のピークからも分かるように,合成された SWNTs の量が少なくバンドルを成すほどの密度で成長しておらず, SEM の分解能以下の大きさの孤立した SWNTs のみが存在するという可能性が考えられる.

Fig.3.11 SEM image of sample synthesized at 10Pa and 500 $^\circ\!\mathrm{C}$ without Ar/H₂

3.1.3 1Pa における合成

反応圧力 1Pa において,反応時間を 30min に固定し,反応温度を 400℃,450℃,500℃, 600℃,700℃として ACCVD 法による合成を行った.Fig.3.12 に得られたラマンスペクトル を示す.G-band の形状から,反応温度 600℃と 700℃において SWNTs が合成できたことが 分かる.500℃において合成したサンプルは MWNTs だと思われる.合成量が少ないため全 ての反応温度のサンプルに対して RBM は確認できなかった.600℃で合成したサンプルの SEM 像を Fig.3.13 に示す.わずかな量であるが SWNTs が観察できた.

Fig.3.12 Raman spectra of samples synthesized at 1Pa

Fig.3.13 SEM image of sample synthesized at 1Pa and 600° C

3.1.4 0.01Pa における合成

さらに反応圧力を下げ, 0.01Pa において ACCVD 法による合成を行った. 合成中の圧力 制御をターボ分子ポンプによる排気で行い, 圧力の測定は電離真空計を用いた. 反応時間 は 180min に固定し, 反応温度を 400℃, 500℃, 600℃とした. ラマンスペクトルを Fig.3.14 に, 500℃で合成したサンプルの SEM 像を Fig.3.15 に示す. ラマンスペクトルから, 反応温 度 500℃においてカーボンナノチューブが合成できたと分かるが, SEM による観察はでき なかった.

Fig.3.14 Raman spectra of samples synthesized at 0.01Pa

Fig.3.15 SEM image of sample synthesized at 0.01Pa and 500°C

3.1.5 0.001Pa における合成

3.1.4 と同様の方法で、反応圧力 0.001Pa において ACCVD 法による合成を行った.反応 時間は 180min に固定し、反応温度を 400℃、450℃、500℃、600℃とした. ラマンスペクト ルを Fig.3.16 に、SEM 像を Fig.3.17 に示す. ラマンスペクトルからはカーボンナノチューブ の存在が分かるが、SWNTs か MWNTs であるかの判断は難しい. 450℃と 500℃で合成した サンプルについては、G-band のピークが 1592cm⁻¹ 付近にあり、鋭い形状であることから SWNTs である可能性が高いと考えられる. SEM による観察ではカーボンナノチューブを確 認できなかった.

Fig.3.16 Raman spectra of samples synthesized at 0.001Pa

Fig.3.17 SEM image of sample synthesized at 0.001Pa and 450°C

3.1.6 圧力・温度によるカーボンナノチューブの合成量と純度の変化

以上の 3.1.1~3.1.5 の実験から, 圧力ごとに横軸に反応温度, 縦軸に G-band をプロット したグラフを, Ar/H₂を流しながら昇温する条件について Fig.3.18 に, 真空中で昇温する条 件について Fig.3.19 に示す. 各圧力に対して G-band 強度が最大になる温度があり, その温 度から離れるに従って G-band 強度が低下する傾向が見られる. G-band 強度は SWNTs の合 成量に比例すると考えられることから, 各圧力に対して SWNTs 合成反応の最適温度が存在 すると考えられる. また, 圧力の低下に従い最適温度が低下する傾向が見られる.

Fig.3.18 G-band intensity of samples synthesized with Ar/H_2

Fig.3.19 G-band intensity of samples synthesized without Ar/H₂

同様に, 圧力ごとに横軸に反応温度, 縦軸に G/D 比をプロットしたグラフを, Ar/H₂を流 しながら昇温する条件について Fig.3.20 に, 真空中で昇温する条件について Fig.3.21 に示す. G/D 比は反応温度が上がるにつれて上昇するという傾向が見られる. G/D 比は合成された SWNTs の純度に対応することから, 高温では純度が高い SWNTs が合成されるが, 低温で は不純物が多く生成してしまうことが分かる.

Fig.3.20 G/D ratio of samples synthesized with Ar/H₂

Fig.3.21 G/D ratio of samples synthesized without Ar/H₂

3.2 低圧・低温で合成された単層カーボンナノチューブの直径分布

高真空装置で合成した SWNTs の直径分布を測定した. 実験 3.1.2 において真空中で昇温 する条件で反応圧力 10Pa,反応温度 600℃として合成したサンプルについて, TEM 像による 見積もりと RBM による見積もりを行った. TEM 像を Fig.3.22 に示す. この像から無作為に 50 点を選択して直径を測定し,得られた直径分布を Fig.3.23 に示す. ここで得られた直径 の平均値は 1.3nm であった.

Fig.3.22 TEM image of SWNTs synthesized at 10Pa and 600° C without Ar/H₂

Fig.3.23 Diameter distribution of SWNTs synthesized at 10Pa and 600° C without Ar/H₂

また,このサンプルの RBM を Fig.3.24 に示す. ピークが 164.6cm⁻¹, 185.8cm⁻¹, 205.1cm⁻¹, 245.5cm⁻¹, 259.5cm⁻¹に見られることから, 直径が約 1.5nm, 1.3nm, 1.2nm, 1.0nm, 0.95nm の SWNTs が存在することが分かる. 特に 0.95nm に対応するピークが最大であることから, 直径の小さな SWNTs が多く合成されていると考えられ, TEM による見積もりと良く対応 している.

Fig.3.24 RBM of SWNTs synthesized at 10Pa 600°C without Ar/H₂

3.3 考察

3.3.1 還元条件による影響

3.1.2 の実験では、従来の ACCVD 法と異なり Ar/H₂を用いた還元が有効でなかった.これは、高真空装置ではリークが少なく酸素などの不純物がチャンバー内にほとんど存在しないことから、加熱により十分に還元が進むためであると考えられる. Ar/H₂には一定の割合で不純物が含まれるため、高真空装置においては Ar/H₂導入による還元促進の効果よりも負の影響の方が強いと考えられる.

3.3.2 反応圧力による最適温度変化のメカニズム

3.1 の実験結果より, 圧力に対する SWNTs 合成の最適温度は低下し, また SWNTs が合成 できる下限の温度も低下することが分かった.

CCVD 法における SWNTs 合成反応のモデルとして,活性化した触媒金属に炭素原子が溶 け込み,それが析出して SWNTs が形成されるというメカニズムが提案されている.触媒の 活性は反応温度により変わり,温度が高いほど表面反応が早く進み,温度が低いほど遅く なると考えられる.ここで触媒に対する炭素原子の衝突頻度を考えると,衝突頻度が低い 場合は炭素の供給が少なくなり反応速度が低下するが,逆に衝突頻度が高すぎる場合は触 媒に炭素原子が溶けきれず,触媒の周りを炭素によるアモルファスカーボンが取り囲んで しまう.アモルファスカーボンが触媒を取り囲むと,新たな炭素原子が供給されず反応が 終了する.このことから,衝突頻度つまり反応圧力は,触媒活性つまり反応温度に対し適 切な値があると考えられる.よって反応圧力を下げると,それに対応して最適な反応温度 が低下すると説明できる.同様に,SWNTs 合成が可能な下限温度が圧力に従い低下するこ とも説明できる.低温では触媒活性が低いため,従来のACCVD 法の圧力による頻度で炭 素原子が衝突すると,SWNTsが生成する前にアモルファスカーボンが触媒を取り囲み反応 が終了するが,圧力を下げ炭素の衝突頻度を下げることでアモルファスカーボンの形成を 防ぎ,反応を持続させることが可能であると考えられる.

3.3.3 反応温度による G/D 比変化のメカニズム

今回の実験の範囲では温度と G/D 比の間に正の相関が見られた.これは、アルコールの 分解による中間体がアモルファスカーボンなどの欠陥構造を選択的に酸化、分解するとい う ACCVD 法の性質に由来すると考えられる.反応温度の上昇により熱分解されるアルコ ールの割合が増え、より効率的に欠陥構造を分解し、純度の高い SWNTs が合成されたと説 明できる.

3.3.4 低圧・低温での直径変化のメカニズム

実験 3.2 では、反応圧力 10Pa、反応温度 600℃で合成した SWNTs の直径を TEM により 分析し、直径の平均が 1.3nm となることが分かった. これは RBM の特徴と一致している. 一方、本研究室で従来の ACCVD 法により合成した SWNTs について、同様に TEM 像から 直径を求めると、その平均は約 2nm となる.よって、低圧・低温で合成した SWNTs は従 来の ACCVD 法によるものと比較し、直径分布が細くなるということがいえる.原因とし て、触媒金属の直径の変化による影響が考えられる.温度が高くなるにつれて基板上での 触媒の拡散は大きくなり、触媒同士の凝集が起こりやすくなる.よって触媒径の平均が増 大する.一方、低温での合成では凝集があまり起こらず径の小さい触媒の数が多く、それ により SWNTs の直径分布も小さくなると考えられる. 第四章 結論

4.1 結論

高真空装置を用いて ACCVD 法による SWNTs の合成を行い, 圧力と温度の変化による影響を調べた.特に圧力については,従来の装置では不可能であった低圧環境において広い範囲で実験を行い,以下の知見を得た.

- 従来の ACCVD 法と比較して低温での SWNTs 合成に成功した.
- SWNTsの合成に最適な反応温度は、反応圧力に伴い低下することが分かった.
- 低圧,低温で合成された SWNTs は従来の ACCVD 法によるものと比べ,直径が細い傾向があることが分かった.

4.2 今後の課題

今回の実験では生成物の量が少ないため、合成された物質が SWNTs であるか MWNTs であるかをラマン分光のみで判断することが困難であった. 今後 TEM による観察をさらに行い、層数を確認する必要がある.

反応圧力,反応温度を下げることで直径が細くなる傾向が見られたことから,さらに圧力,温度を制御することにより直径やカイラリティの選択的合成の可能性がある.

ACCVD 法では、原料アルコールの分解による中間体が欠陥構造を分解し、効率的に SWNTs 合成が進むと考えられている.本実験ではサンプル基板のみを加熱する方法を取っ たため、アルコールは十分に分解されていない.装置の形状や加熱方法を変更し、アルコ ールの分解を促進することによって収率の向上が図れる.

触媒条件については十分な実験が出来なかった. 触媒濃度を変えてディップコート法を 行うとともに,他の担持方法を試みる必要がある.

反応圧力と反応温度の低下に伴い反応速度が遅くなるので、合成中のその場観察により 反応途中の SWNTs を詳細に分析できると考えられる. ラマン分光装置を高真空 CVD 装置 に組み込み、その場観察を行うことで SWNTs 合成のメカニズム解明を目指す.

丸山研究室に配属されてから、早くも一年が過ぎようとしています.丸山先生と塩見先 生は、お二人ともご多忙の中、毎週の研究会を始めとし様々な場で熱心なご指導をして下 さいました. 大変感謝しております. 渡辺さんにも研究室のこと全般についてとてもお世 話になりました.村上さんや Erik さんは熱心に研究に取り組む姿勢を見せて下さった他, SEM やラマンなどの操作方法を教えていただきました. 石川さんは議論することの大切さ など、様々なお話しをして下さいました. Xiang さんには TEM の撮影についてとてもお世 話になりました.Zhao さんと Zun さんとは実験室が違うこともあり関わりが少なかったで すが、私の英語力不足も一因だと思うので今後は英語で話せるように努力したいです.伊 豆さんは計算班で分野が違いましたが、卒論の進め方や研究室生活についての助言を下さ いました. 大川さんは CVD や実験装置のことについてとても詳しく, 質問をするといつも 的確な答えやその考え方を教えてくれ、とても頼れる存在でした. 岡部さんは昨年高真空 装置を作り上げたということで,装置について相談に乗ってくださいました.松尾君は同 じ B4 として一緒に丸山研に入りましたが、その集中力と仕事の早さにはとても刺激を受け ました. 最後に, 一年間共同研究をしてくださった山本さんにはとても感謝しています. 初めは装置の仕組みも実験方法も何も分からない私でしたが,山本さんに一から教えてい ただき、なんとか実験することができるようになりました.

私がこうして卒論を書き終えることが出来るのも,丸山研究室の皆様のおかげだと思い ます.本当にありがとうございました.修士課程ではより主体性を持って研究に取り組め るようになりたいと思います.今後ともよろしくお願いいたします.

- [1] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", Nature, 352, (1991) 56.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, 363, (1993) 603-605.
- [3] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, .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] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", Chem. Phys. Lett., 260, (1996) 471-475.
- [6] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", Chem. Phys. Lett., 360, (2002), 229-234.
- [7] 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", Chem. Phys. Lett., 385, (2004), 298-303.
- [8] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami and T. Edamura, "Growth Process of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes", Chem. Phys. Lett., 403, (2005), 320-323.
- [9] 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", Chem. Phys. Lett., 313, (1999) 91-97.
- [10] K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, "Water-Assited Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-walled Carbon Nanotubes", Science, 306, (2004) 1362.
- [11] T. Shiokawa, B. P. Zhang, M. Suzuki, K. Ishibashi, "Low pressure chemical vapor deposition of single-wall carbon nanotubes", Jpn. J. Appl. Phys., 45, (2006) 605 - 607.
- [12] T. Shiokawa, H. Yoshida, M. Asakura, and K. Ishibashi, "Low-Pressure Alcohol Chemical Vapor Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes with In situ Catalyst Deposition", Jpn. J. Appl. Phys., 47, (2008) 1978-1981.
- [13] K. Tanioku, T. Maruyama, S. Naritsuka, "Low temperature growth of carbon nanotubes on Si substrates in high vacuum", Diamond Relat. Mater. 17, (2008) 589–593.
- [14] 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., 377, (2003) 49-54.

- [15] 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", J. Catalysis, 255, (2004) 230-239.
- [16] 岡部 寛人, "高真空 ACCVD 法による単層カーボンナノチューブ合成",東京大学卒業論 文, (2008).
- [17] 齋藤 理一郎,篠原 久典"カーボンナノチューブの基礎と応用," 培風館, (2004).

卒業論文

高真空 CVD 法による単層カーボンナノチューブの低温合成

<u>1-46ページ 完</u>

平成21年2月6日提出

指導教員 丸山茂夫教授

70224 井ノ上 泰輝