## <u>卒業論文</u>

<u>カイラリティ制御に向けた単層カーボンナノチューブの合成制御</u>

# <u>1-51 ページ 完</u>

## <u>平成 22 年 2 月 5 日提出</u>

# 指導教員 丸山茂夫教授

## 80242 平松 典大

第一章	序論	4
1.1	カーボンナノチューブの歴史	5
1.2	単層カーボンナノチューブの構造	7
1.3	カーボンナノチューブの分類	8
1.4	カーボンナノチューブの合成	8
1.5	カイラリティの制御	10
1.6	研究の背景	10
1.7	研究の目的	10
第二章	実験方法	12
2.1	触媒の担持	13
2.1.	1 Co-Mo 二元系触媒	13
2.1.	2 ナノダイヤモンド粒子	14
2.1.	3 TGA によるナノダイヤモンドの粒径制御	14
2.2	触媒の状態	16
2.2.	1 Co-Mo 触媒	16
2.2.2	2 ナノダイヤモンド粒子	17
2.3	CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成	
2.3.	1 CVD 実験装置	
2.3.	2   手順	
2.4	走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	20
2.4.	1 原理	20
2.4.	2.   実験方法	21
2.5	ラマン分光法による観察	22
2.5.	1 原理	22
2.5.	2. 単層カーボンナノチューブのラマン散乱	22
2.5.	3  実験方法	25
2.5.4	4. 実験装置	26
第三章	実験結果と考察	28
3.1	ダイヤモンド粒子からの単層カーボンナノチューブの生成メカニズム	29
3.1.	1 触媒量依存性	29
3.1.	2  CVD 温度依存性	31
3.1.	3 反応時間依存性	33
3.1.4	4 ダイヤモンドの熱酸化による単層カーボンナノチューブの直径制御	35
3.2	合成された単層カーボンナノチューブのカイラリティ	37
3.3	ダイヤモンド粒子の酸化について	42

# 目次

第四章	結論	43
4.1	結論	44
4.2	今後の課題	44
謝辞		45
付録 パ	「ッキーフェロセンを用いた合成	46
参考文南	Ҟ	48

# 第一章 序論

#### カーボンナノチューブの歴史 1.1

炭素の同素体としては, sp<sup>2</sup>結合による二次元構造のグラファイトと sp<sup>3</sup>合による三次元 構造のダイヤモンドが古くから知られている.1980 年代前半までは,これらの構造以外に 炭素原子のみで結晶として存在する物質は無いであろうと考えられていた.しかし,1985 年に Smalley らによりフラーレン(C<sub>60</sub>) (Fig. 1.1)と呼ばれるサッカーボール型の新分子が発 見されると[1],カーボンクラスターの研究が盛んに行われるようになり,C<sub>20</sub>や C<sub>82</sub>といっ た異なるサイズのフラーレンや金属原子を内包するフラーレンなどが次々に発見された.



Fig. 1.1 フラーレン(C<sub>60</sub>).

1991年,飯島がアーク放電によるフラーレン合成の研究過程で,アーク放電法の放電用 炭素電極の表面に付着した煤を透過型電子顕微鏡で観察することにより多層カーボンナノ チューブを発見した[2] (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が発見された[3](Fig. 1.3).単層カー ボンナノチューブは直径 1~2 nm , 長さが数 μm から数 cm と高いアスペクト比を持つ物質 である.この単層カーボンナノチューブはその興味深いナノレベルの形状はもちろんであ るが, 例えば, グラフェンシートの巻き方によって金属性や半導体性と変化する電気伝導 性や,sp<sup>2</sup>由来の高い機械的強度,また軸方向の高い熱伝導性という特異な物性を示し,多 くの分野で注目を集め盛んに研究がおこなわれている.





Fig. 1.2 多層カーボンナノチューブ. Fig. 1.3 単層カーボンナノチューブ.

また,単層カーボンナノチューブ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,半導体性単層 カーボンナノチューブのバンドギャップを利用したレーザーなどの光学素子[4]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[5], 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[6].他に,走査 型プローブ顕微鏡(SPM)の探針[7]等がある.また,バルク状態の単層カーボンナノチューブ 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 や,二層の入れ子状になった二層カーボンナノチューブ,先端が円錐形をした単層カーボ ンナノホーンといったカーボンナノ材料も注目を集めている.単層カーボンナノホーンは その表面積が大きいことから,ガス吸着や触媒の担持体としての利用が考えられ,二層カ ーボンナノチューブは単層カーボンナノチューブと同程度の直径や長さを持ちながら,強 度が単層カーボンナノチューブより優れるという特徴を有する.これらナノカーボン材料 の中でも単層カーボンナノチューブはその構造(直径や巻き方)により電気的,光学的特性 などの物性を制御できると言う点で注目されており,これら興味深い物性はこれまで多く の研究がなされて明らかになってきている.

### 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の円筒面の展開図を Fig. 1.4 に示す.



Fig. 1.4 単層カーボンナノチューブの円筒面の展開図.

OA はナノチューブの軸に対して垂直な方向のベクトルであり,カイラルベクトル C<sub>h</sub> と呼ばれる.このカイラルベクトルによりチューブの構造を指定できる.C<sub>h</sub>を六方格子の 基本格子ベクトル a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>を用いて,

$$C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \equiv (n,m) \tag{1.1}$$

(*n*,*m* は整数,  $0 \le |m| \le n$ )と表す.OB は軸方向の並進ベクトル*T*, OR が対称性ベクトル*R*, *a*<sub>1</sub> と*C*<sub>*h*</sub>のなす角がカイラル角  $\theta$  である.ナノチューブの円筒面の展開図において, O と A, B と B を 結ぶとナノチューブができる.OB と AB は OA と直交し, 格子点 O, A を通る平 行線である.この 2 つの線分 OB と AB が六方格子を切り取る形は合同である.よって,結 んだときの六角形は正六角形であり, 任意の(*n*,*m*)の値でナノチューブを作ることができる. 逆に単層ナノチューブの構造は(*n*,*m*)で一意に決定される.ナノチューブの1周の長さ*L*は,

$$L \equiv |C_h| = a\sqrt{n^2 + m^2 + nm} \tag{1.2}$$

である.ここで  $a=|a_1|=|a_2|$ は,六方格子の格子長(2.49 Å)であり,チューブの炭素原子間距離 (1.44 Å)の $\sqrt{3}$ 倍である.これよりナノチューブの直径  $d_t$ は,

$$d_{t} = \frac{L}{\pi} = \frac{a\sqrt{n^{2} + m^{2} + nm}}{\pi}$$
(1.3)

で与えられる.計算によるとナノチューブの構造の安定性は,直径の大きさのみに依存し, カイラリティに依らない[8].

#### 1.3 カーボンナノチューブの分類

チューブの切り口の形状により,カーボンナノチューブはアームチェア型,ジグザグ型, カイラル型の3つに分類される.アームチェア型は*n=m*の場合,ジグザグ型は*m=*0の場合 である.それ以外をカイラル型と呼ぶ.Fig. 1.5 にカーボンナノチューブの分類を示す.ジ グザグ型単層カーボンナノチューブでは軸に垂直な面で切った切断面の炭素原子の並びが ジグザグになっており,一方アームチェア型単層カーボンナノチューブの場合は腰掛け椅 子のように並んでいることがこの図からも分かる.



Fig. 1.5 カーボンナノチューブの分類. (a) ジグザグ (b) アームチェア (c) カイラル

#### 1.4 カーボンナノチューブの合成

単層カーボンナノチューブの合成には,主に3つの方法がある.アーク放電法,レーザ ー蒸発法,CVD 法である.いずれの方法でもある程度の結晶性を持った単層カーボンナノ チューブを生成するためには,触媒となる金属が必要であるという点で共通している.触 媒として活性である金属の条件は,炭素のグラファイト化作用に優れ,適度な炭素に対す る溶解度をもち,グラファイトに対してその結晶が安定配向できるという3つである.中 でも Fe,Co,Niがよく使われる.さらに,他のグラファイト化作用があまり無い金属ある いは非金属元素を混ぜて使うと単層カーボンナノチューブの生成効率が良くなるという報告もある.

アーク放電法[9]は,10 kPa 前後のヘリウムガスで満たされたガラス容器の中で正負のグ ラファイト(電極)棒間でアーク放電を起こし,グラファイトを昇華させるというものである. 昇華させたグラファイトの半分は,気相中で凝縮し,真空チャンバー内の壁に煤となって 付着する.残りは陰極の先端に凝縮して堆積物を形成する.この堆積物の中心部分にカー ボンナノチューブが存在する.グラファイトのアーク放電法で得られるカーボンナノチュ ーブは,単層カーボンナノチューブの収率の面で CVD 法に劣るものの,グラファイト度の 高さでは高品質である.

レーザー蒸発法[10]では,1200 °C に加熱したアルゴンガスの流れの中で,金属を混合し たグラファイトをレーザー光により昇華する.昇華したグラファイトは電気炉の出口付近 に煤として付着する.アーク放電法の場合と同様に,煤の中にカーボンナノチューブが存 在する.一般に,アーク放電法と比べてレーザー蒸発法は,生成物中の多層カーボンナノ チューブに対する単層カーボンナノチューブの割合が高い.しかし,単層カーボンナノチ ューブを大量に合成するのは困難である.

CVD 法[11-17]は,炭化水素の熱分解を利用する.アーク放電法やレーザー蒸発法よりも 大量かつ安価に単層カーボンナノチューブを生成できるので,近年触媒 CVD 法(CCVD 法) による単層カーボンナノチューブの生成方法の研究が盛んになっている.炭素源としては, HiPCO 法に用いられる一酸化炭素[11,16], その他にメタン, エチレン, アセチレン, ベン ゼンなどの炭化水素ガス,アルコールが用いられる[12-15].触媒となるナノメートルサイ ズの金属微粒子を ,これらの炭素源と約 1000 °C で反応させることでナノチューブを形成す る.炭化水素ガスを原料とする方法では,比較的高温(800~1200 °C)での反応が必要であり, その際に起こる炭化水素ガス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鉄などの触媒金属の不純物が多く含まれて しまうので結晶性を高めるためには、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 °C, 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,アルコールを炭素源に用いる触媒 CVD 法 (ACCVD法)[17] では,比較的低温な領域(600~900°C)で精製が可能であり,高結晶性, 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 で高結晶性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 結晶性・高品質の単層カーボンナノチューブの合成が可能なことから , プリント済み基板 上への直接生成を用いた高機能半導体デバイスの実現が期待されている.

#### 1.5 カイラリティの制御

アーク放電法やレーザー蒸発法では,原料(電極やターゲット)から飛び出した高温の原 子,クラスター,イオンが低温固体に冷却するわずかの時間で炭素と金属が微妙なバラン スをとって単層カーボンナノチューブを生成しているため,直径やカイラリティが制御し にくい.それに対して,CVD法では金属粒子のサイズをある程度担持体で制御できるため, 担持体の適切な選択によりカイラリティ制御ができる可能性がある.実際のところ,CVD 法においては炭素と金属触媒と担持体の3つの物質の間で何らかの相互作用が起こるとい う問題点もある.しかし,この複雑性を制御の多様性として捉えれば,多種ある単層カー ボンナノチューブのカイラリティの厳密な制御に関して,CVD法は有効な手段であるとい える.

#### 1.6 研究の背景

本研究の対象となる単層カーボンナノチューブは,グラフェンシートと呼ばれるグラフ ァイトの1枚面を巻いた円筒構造をもった,直径数 nm,長さ数µmの炭素材料であり,カ イラリティ(螺旋度)により,金属的性質になったり,半導体的性質になったりする,とい う特異な性質をもっている.他にも,軸方向の高い熱伝導性,高い機械的強度,化学的安 定性などの多くの特徴をもっている.

単層カーボンナノチューブを用いた様々な電子デバイスが作られているが,用いるナノ チューブの性質によってデバイスの性能に差が出てしまう.しかし,特定の性質をもった 単層カーボンナノチューブを作り出す技術は現在見つかっていないため,単層カーボンナ ノチューブを生成しても得られるのは性質の異なるナノチューブが混在した状態のもので あり,デバイスの実用化は厳しいものとなっている.この問題を解決するために,世界中 で単層カーボンナノチューブの構造制御に関する研究が行われている.

最近では,触媒となる金属微粒子の大きさがカーボンナノチューブの直径に影響を与え ている,という報告もされている[18].また,ナノチューブ合成反応において反応温度を下 げることにより,ナノチューブの直径が小さくなるという報告もある[19].しかし,いずれ の研究においても触媒となる金属微粒子のサイズの厳密な制御ができないために生成され るナノチューブの直径分布が広くなってしまっている.よって,触媒となるナノ粒子のサ イズを厳密に制御するための工夫が必要と考えられる.

#### 1.7 研究の目的

アルコールを用いた触媒 CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成において反応温度や反応圧力などを制御することにより,直径分布が変化するといった報告がある.しか

し,単層カーボンナノチューブの生成機構には不明な点が多く,完全な構造の制御はできていない.本研究は,基板上に塗布された触媒を制御することにより,単層カーボンナノ チューブのカイラリティや直径を制御すること,またその過程を通して基板上の触媒の振 舞いを解明することを目的とする.

# 第二章 実験方法

#### 2.1 触媒の担持

触媒を基板に担持させる方法として,蒸着,スピンコート法,ディップコート法などが ある.本実験では,ディップコート法と呼ばれるウェットプロセスを用いることにした. ディップコート法は,基板表面に直接触媒を担持させることができる.また,装置が簡易 なため,触媒を基板上に均一に塗布することが容易にできる.

本実験では,触媒となるナノ粒子として,Co/Mo,ナノダイヤモンドを用いた.

#### 2.1.1 Co-Mo 二元系触媒

Co/Mo 触媒を基板上に塗布する手順について述べる.まず,酢酸モリブデンと酢酸コバルトを電子天秤で量り取る.溶媒であるエタノール40gに対し重量パーセント濃度が0.01 wt%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.ビーカーを2つ用意し,一方に酢酸モリブデンを,もう一方に酢酸コバルトを入れ,バスソニケータにより90分間超音波拡散を行った.基板を500℃で10分間加熱し,表面の不純物を除去した後,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.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.3分間溶液に浸した後,液面に乱れが起こらないよう注意し,4 cm/minの速度でゆっくりと基板を引き上げた.引き上げた基板を400℃で5分間加熱し,基板に付着した溶液中の酢酸を分解し,ナノ粒子である金属を酸化させることで,基板上で安定化させた.同様の操作を酢酸コバルトの溶液に対しても行った[20].用いた製品をTable 2.1 に示す.

製品名	形式	製造元	
酢酸コバルト()四水和物	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬工業	
酢酸モリブデン()ダイマー	Mo(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	和光純薬工業	
エタノール	95.5%	和光純薬工業	
ビーカー	50ml	SIBATA	
電子天秤	GR-202	エー・アンド・デイ	
バスソニケータ	3510J-DTH	大和科学	
Si 基板	25×25×0.5(mm)	SUMCO	
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所	
温度コントローラ	AMF-C	アサヒ理化製作所	

Table 2.1

#### 2.1.2 ナノダイヤモンド粒子

ナノダイヤモンド粉末を電子天秤で量り取る.溶媒であるエタノール 10gに対して重量 パーセント濃度が 0.2%となるように,ナノダイヤモンド 20mgを使用した.エタノール溶 媒に量り取ったナノダイヤモンドの粉末を入れ,ソニケータで 10分間超音波拡散を行った. 基板を 500℃で 10分間加熱し,表面の不純物を除去した後,基板上にマイクロピペットを 用いてナノダイヤモンド溶液を数滴垂らした.分散させたナノダイヤモンド粒子は粒径 3.9±0.3 nm であるので,単層カーボンナノチューブを生成する際に必要な粒子の粒径約 1 nm まで小さくする必要がある[21].その手段として TGA(熱重量測定装置)による酸化を用いた. 用いた製品を Table 2.2 に示す.

Tal	ole	2	.2
Iu	JIU	-	-

製品名	形式	製造元	
Nano Amando	Crystal size (3.9±0.3nm)	NanoCarbon Research Institute	

### 2.1.3 TGA によるナノダイヤモンドの粒径制御

TGA(Thermo Gravimetry Analyzer)は,試料の温度を一定のプログラムに従って変化させな がら試料の質量を温度の関数として測定するものである.ヒーター内に試料用と基準物質 用の天秤が配置されており,試料と基準物質を独立の駆動コイルで重量を計測し,その差 を TG 信号として出す.試料を乗せるホルダーの直下に熱電対を設置しているので,正確な 試料温度を計測することができる.水平差動型の TG-DTA の装置の構成を Fig. 2.1 に示す. 用いた装置を Table 2.3 に示す.



Fig. 2.1 TG-DTA 装置の構成.

Tal	bl	e	2.	3

製品名	形式	製造元
示差熱熱重量同時測定装置	TG/DTA 6300	セイコーインスツルメンツ

試料としてナノダイヤモンド粒子を塗布した基板を用い,基準物質を用いずに加熱を行う.本実験では,基板上のダイヤモンドの加熱を正確にコントロールすることが重要であるため,常に一定の雰囲気中で加熱を行う必要がある.そこで,加熱時の空気の流量は100 ml/min とした.本研究で用いた温度プログラムの1つを Fig. 2.2 に示す.



Fig. 2.2 加熱温度プログラム.

最初,ダイヤモンド粒子はアモルファスカーボンやグラファイトに覆われている.まず, これらの不純物を取り除く必要がある.室温から430 ℃まで1.5 ℃/minの速度で上昇させる.430 ℃になったところで30分間維持する.この過程でダイヤモンド粒子の周囲の不純物を除去する.

次に,最高温度まで1°C/minの速度で上昇させる.ゆっくり温度を上げることによりダイヤモンド粒子の急な発熱を抑えることができる.最高温度で保持する時間を変化させることでダイヤモンド粒子の粒径を制御する.

最後に,100°Cまで2°C/minの速度で温度を下げる.

#### 2.2 触媒の状態

本節では,基板上に塗布された触媒が CVD 法による単層カーボンナノチューブ合成反応 前にどのような状態で存在するかを説明する.

#### 2.2.1 Co-Mo 触媒

透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; TEM)と X 線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)を用いた詳しい分析により, Mo, Co 両元素の酸化状態に 関するモデルが提案されている. Fig. 2.3 にそのモデルを示す[22].



(a)酸化後 (b)還元後

ディップコート後,基板を大気中において 400 °C で加熱することで金属酢酸塩が CoO, MoO<sub>3</sub>, CoMoO<sub>x</sub>に分解される.このとき,CoO は CoMoO<sub>x</sub>の上に位置する.そして 800 °C の Ar/H<sub>2</sub>雰囲気中で還元すると,CoO が Co に,MoO<sub>3</sub> が MoO<sub>y</sub>(y≤2)にそれぞれ還元される が,CoMoO<sub>x</sub>はそのまま残る.溶媒であるエタノール 40 g に対し重量パーセント濃度が 0.01 wt%となるように混ぜた場合,原子数の比は Co:Mo=2:1 となっており,Co が過剰に存在す るので Co が表面に析出する.この Co が単層カーボンナノチューブを合成する際に触媒金 属として働く.一方,CoMoO<sub>x</sub>は Co の下層に形成される.CoMoO<sub>x</sub> と Co の間には非常に 強い相互作用が働くため,1-2 nm の大きさの触媒が凝集することを防ぎ,よく分散された 状態を維持することができる[22].

#### 2.2.2 ナノダイヤモンド粒子

ナノダイヤモンドをエタノールに分散させた溶液を基板上に塗布する際に,エタノール 中のナノダイヤモンド粒子の濃度を変えると,ナノダイヤモンドの集積体として,二次元 に集積したものと三次元に集積したものができる.このナノダイヤモンドの集積体は,ア モルファスカーボンやグラファイトに覆われているため,加熱により除去する必要がある. これによりナノダイヤモンドの粒子集積膜が完成する.ナノダイヤモンドの粒子集積膜の SEM 像を Fig. 2.4 に示す[21].



Fig. 2.4 ナノダイヤモンド粒子の SEM 像[21].

金属のナノ粒子を触媒に用いた CVD 法による単層カーボンナノチューブの合成では,触 媒同士の反応や基板との反応といった問題があった.ナノダイヤモンド粒子に関しては粒 子同士が融合することはなく,高温下でも微粒子構造を保つことができる.また,ダイヤ モンドは金属と比べて他の物質と反応しにくいため,様々な基板上でナノチューブを合成 することができる[21].

#### 2.3 CVD 法による単層カーボンナノチューブの生成

CVD 法では,以下のような実験パラメータが存在する.

- 触媒の種類(Fe, Co, Moなど)
- 触媒担体の種類(Si, Quartz, ゼオライトなど)
- 原料ガスの種類(エタノール,メタンなど)
- 電気炉の温度
- キャリアガスの有無(Ar, Ar/H<sub>2</sub>など)
- ガスの流量
- 反応時の圧力
- 反応時間

本研究では,触媒の担体としてシリコン基板,原料ガスとしてエタノールを用い,反応 時間は5分とした.

#### 2.3.1 CVD 実験装置

本研究に用いた CVD 実験装置の全体図を Fig. 2.5 に示す.昇温中に石英管に導入する水 素ガスとして,Ar/H<sub>2</sub>(水素 3%)を用いた.ガス流量は,マスフローコントローラによって 制御し,チャンバーに取り付けられたマノメータにより管内の圧力を測定する.原料ガス であるエタノールは,ホットバスで加熱し,流量をエタノール用のマスフローコントロー ラで制御して石英管内へと導入する.管内の圧力制御には,バタフライバルブを用いる.

#### 2.3.2 手順

- 基板のセット
  石英管内に触媒を担持した基板を導入する.この際,基板を石英管内の下流側に位置するように置く.
- 石英管内の排気,不純物の除去
  CVD 装置内を真空引きする.急激な流れを作らないために,流量調節用のニードルバルブをまず開ける.装置内が 10 kPa ほどの圧力になったところで,大バルブを開いて
  CVD 装置内を 15Pa まで排気する.その後,基板の導入時の大気開放により管路に付着した酸素分子などの不純物を除去するため Ar を 100 sccm で 5 分間流す.

・ 昇温,還元

Ar/H<sub>2</sub>を 300 sccm 流し,装置内の圧力が 40 kPa になるようにバルブで圧力を調整し,反応 温度まで 30 分間かけて昇温させ,その後 10 分間維持し管内温度を安定させる.

・ 単層カーボンナノチューブの合成

管内温度を安定させた後,Ar/H2を止め,バルブを開けて装置内を真空にする.石英管内が 十分に排気された後,原料ガスであるエタノールを石英管内に導入し,単層カーボンナノ チューブの生成反応を起こす.エタノールを流す時間は原則5分間とした.

・ 基板の取り出し

反応時間が経過したらエタノールを止め,電気炉の加熱を終了する.Arを100 sccm流しながら装置を冷却し,十分に温度が下がったら基板を取り出す.



#### 2.4 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

#### 2.4.1 原理

試料に電子線を照射した際,電子の持つエネルギーの大半は熱として失われてしまうが, 一部は試料の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,電子線を照射した際に試料表面付 近で発生した二次電子を用いる[23].二次電子の特徴として,低加速電圧,低照射電流でも 発生効率が高く試料の損傷が抑えられること,焦点深度が深く立体的な構造の観察ができ 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. 2.6 に SEM の概要 を示す.

試料の表面付近で発生した二次電子が真空中に飛び出し,検出器により発生された電界によって集められ,像を作る.二次電子の発生量は,電子の入射角,表面の形状(凹凸など),及び試料の構成原子の平均原子番号の違いによって決定される.一般に平滑面より,傾斜を持った凹凸面の方が二次電子の発生量は多く,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の発生量は増加していくが,入射する電子の進入深度 が深くなるため表面で検出される二次電子は減少し,さらに試料の損傷も大きくなる.



Fig. 2.6 SEM の概略図.

#### 2.4.2 実験方法

観察の準備として,カーボンテープを用いて基板を試料台に固定した.その後,試料を 装置に導入し観察を行った加速電圧は 1.0 kV,倍率は数千倍から 10 万倍程度で観察した.

CVD 法で生成した単層カーボンナノチューブの垂直配向膜の SEM 像を Fig. 2.7 に示す. 用いた装置を Table 2.4 に示す.



Fig. 2.7 単層カーボンナノチューブの垂直配向膜の SEM 像.

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 ラマン分光法による観察

#### 2.5.1 原理

単一の振動数 v<sub>i</sub>をもったレーザー光を物質に照射し,散乱された光を観測することで得られるスペクトルより物質の構造を知ることができる.入射光と同じ振動数を与える光散乱をレイリー散乱,v<sub>i</sub>±v<sub>R</sub>(v<sub>R</sub>>0)を与える光散乱をラマン散乱と呼ぶ.ラマン散乱のうち v<sub>i</sub>-v<sub>R</sub>の振動数をもつ成分をストークス散乱,v<sub>i</sub>+v<sub>R</sub>の振動数をもつ成分をアンチストークス散乱 と呼んで区別する.入射光とラマン散乱光の振動数の差±v<sub>R</sub>をラマンシフトという.ラマンシフトは物質に固有であり,物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である.

光の量子論では振動数 v をもつ光は Einstein の関係式

E = hv

(2.1)

で与えられるエネルギーEをもつフォトンの集合とみなされる.ここでhはプランク定数で ある.この見方によれば,光散乱は入射したフォトンと物質との衝突によるものと考える ことができる.入射フォトンと物質の弾性衝突による光散乱がレイリー散乱,非弾性衝突 による光散乱がラマン散乱である.ストークス散乱では,入射フォトンのエネルギーhviと 散乱フォトンのエネルギーh(vi-vR)の差である hvR のエネルギーが衝突の際に物質に与えら れる.逆にアンチストークス散乱では,hvRのエネルギーが物質から奪われる.

ラマン散乱の過程で授受されるエネルギーは,物質を散乱の起こる前の状態から後の状態へと遷移させるのに必要なエネルギー(遷移エネルギー)に等しい[24,25].

#### 2.5.2 単層カーボンナノチューブのラマン散乱

CVD 法によって生成された単層カーボンナノチューブの典型的なラマンスペクトルを Fig. 2.8 に示す.単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルで注目すべきバンドは,大 きく分けて3つある[8].



Fig. 2.8 Co/Mo 触媒を用いてエタノールから生成した単層カーボンナノチューブのラマン スペクトル.

第一が,200 cm<sup>-1</sup>低波数域に観測される radial breathing mode(RBM) と呼ばれるナノチュ ーブ固有の全対称モードで,ナノチューブの直径が伸縮する振動に対応している.この振 動数は直径の逆数に比例するため,簡単な関係式でナノチューブの直径を見積もることが できる.これまでに,いくつかの経験則を交えた RBM 振動数と直径の変換式が提案され ているが本研究ではラマンシフト*a*(*cm*<sup>-1</sup>)と直径 *d*(*nm*)の関係式,

 $\omega(cm^{-1}) = 248/d(nm)$ 

(2.2)

という関係式を用いて単層カーボンナノチューブの直径を見積もることにする.RBM のピ ークは共鳴ラマンの散乱現象であるので,励起光の波長によって現れるピークは変化する. 励起光のエネルギーとその時現れる RBM の波数との関係を表すものとして Kataura plot が ある.Kataura plot[26-28]を Fig. 2.9 に示す.横軸に RBM のピークの波数,縦軸に励起光の エネルギーをとったもので,一つのプロットが一つのカイラリティに対応している.図中 の青線は 488 nm の波長の励起レーザーに,緑線は 514 nm の波長の励起レーザーにそれぞ れ対応している.Kataura plotを用いることで,どのような単層カーボンナノチューブが励 起されて共鳴ラマン散乱を起こしているのかを知ることができる.また,同じサンプルに 対して励起光として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単層カーボ ンナノチューブが励起されるので,より正確な分布を見積もることができる.



Fig. 2.9 Kataura plot .

第二が 1350 cm<sup>-1</sup>付近の D-band(defect band) と呼ばれる振動モードである.これは, 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.欠陥由来であるため, 結晶性の低 いアモルファスやナノ粒子において強い強度で観測される.D-band のピーク強度が大きい ということは, 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 が存在していることを意味する.

第三の構造が 1590 cm<sup>-1</sup> 付近の G-band(graphite band) と呼ばれる高波数の振動モードである.これは,結晶質の炭素の存在を示すピークであり, グラファイト, アモルファスカーボン, ナノチューブなどに対して現れる.しかし, 単層カーボンナノチューブには G-bandの低周波数側に位置する 1560 cm<sup>-1</sup> 付近にグラファイトには現れないピークが存在する.これは,単層カーボンナノチューブが円筒構造を持つこと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.よって,1590 cm<sup>-1</sup> 付近の大きなピークと 1560 cm<sup>-1</sup> 付近のピークを同時に確認できた場合は,単層カーボンナノチューブが生成されている可能性が非常に高いといえる.

また,ナノチューブの結晶性を表す指標として,ナノチューブ固有のラマンバンドである G-band と欠陥由来の D-band の比(G/D 比)が用いられる.G/D 比がいくつなら高結晶性という定量性はないが,顕微鏡などによる観察より客観性が高く良い評価法であるといえる.

#### 2.5.3 実験方法

サンプルに励起光を照射することで生じるラマン散乱光を集めることにより, ラマンス ペクトルを得る.本研究のサンプルは単層カーボンナノチューブであるので,RBM,D-band, G-bandの3つのバンドが観測できるように100 cm<sup>-1</sup>~1900 cm<sup>-1</sup>の範囲でラマンスペクトルを 測定することにした.

まず,この範囲でよく知られているラマンスペクトルを持つ物質を用いて補正を行う. 本研究では,この補正に硫黄とナフタレン(Fig. 2.10)を用いた.これらのスペクトルを測定 し,検出したピークが正しい波数となるように軸を補正する.



Fig. 2.10 硫黄, ナフタレンのラマンスペクトル.

#### 2.5.4 実験装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.11, Table 2.5 に示す.単色レーザー光を光ファイ バーに通して顕微鏡に導き,対物レンズを通過させてステージ上のサンプルに入射させる. レーザー光の照射によりサンプルから発生する散乱光を,光ファイバーにより分光器の入 射スリットまで導く.励起レーザーの自然放出線をバンドパスフィルタにより除去し,散 乱光のうちレイリー光をノッチフィルタで除去する.また,ラマン分光測定の効率を上げ るために,レイリー光を反射しラマン散乱光をよく透過するという特性をもつダイクロイ ックミラーを用いる.励起レーザー光を替える際は,バンドパスフィルタ,ノッチフィル タ,ダイクロイックミラーも替える必要がある.マイクロラマン分光装置は,励起レーザ ー光のスポットサイズが1µmと非常に小さく,CCDカメラ像を観察しながら位置あわせを することができるので観察が容易である.

本研究では, ラマン分光用光源として Ar レーザー(青色, 緑色)と He Ne レーザー(赤色) を採用した.ラマン分光の光源には,発振線幅が分解能に比べて小さいことが求められる が, Ar レーザーと He Ne レーザーはこの条件を満たしている.またラマン散乱の強度はレ イリー散乱に比べて非常に弱いため,ある程度のレーザーのパワーが求められるが,レー ザーのパワーを強くしすぎた状態で観察するとサンプルである単層カーボンナノチューブ が熱によって変化してしまい正確な構造の評価ができなくなってしまう恐れがある.そこ で,レーザーパワーの調節が重要になってくる.

ラマン分光法における分光器の性能は,分光器の分解能,明るさ,明光除去度によって 決まる.分解能の厳密な定義は難しいが,ラマン分光法のような発光スペクトルを観測す る分光法では,ある一定のスリット幅で無限に鋭いスペクトルをもつ入射光を観察したと きに得られるスペクトル形状の半値幅を分解能の目安とする.

本研究で用いた検出器は,電化結合素子(CCD)を用いたマルチチャンネル型である.ラマン分光法のような微弱光測定において,暗電流と呼ばれる信号とは関係なく露光中に蓄積されてしまう信号は可能な限り除去する必要がある.この暗電流はCCDの熱が原因であり, CCDを冷却することで暗電流を抑えることができる.本研究では,水冷により-60°Cまで冷却することで暗電流を抑えることができる.本研究では,水冷により-60°Cまで冷却することで暗電流を抑え,また長時間積算により検出効率を稼ぐ.



Fig. 2.11 マイクロラマン分光装置.

製品名	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	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				
Ar レーザー	5490ASL-00	PATLEX				
He Ne レーザー	1144P	JDS Unipase				
分光器	500is 2-0419	Chromex				
CCD 検出器	DV-401FI	Andor				

Table 2.5

# 第三章 実験結果と考察

#### 3.1 ダイヤモンド粒子からの単層カーボンナノチューブの生成メカニズム

ダイヤモンドを用いた単層カーボンナノチューブの生成には,合成反応時の条件だけで なく事前準備としてのダイヤモンドの粒径制御も重要である.本研究では,合成反応時に おける温度と反応時間,ダイヤモンドの粒径制御に焦点を当てて実験を行った.単層カー ボンナノチューブの構造を調べるために用いるラマン分光装置の励起レーザー光の波長に は,488 nm,514 nm,633 nmを用いた.また,G-bandのピークから単層カーボンナノチュ ーブの合成量を判断するために,500 cm<sup>-1</sup>付近に見られるシリコン由来のピークに関して規 格化して表示した.

#### 3.1.1 触媒量依存性

シリコン基板上のダイヤモンド粒子数を変化させて単層カーボンナノチューブを合成す る実験を行った.マイクロピペット P-100(Gilson)を用いて,基板上に滴下するダイヤモンド 溶液を1滴,15滴とした2種類の基板を用意した.TGAの最高到達温度は800°C,CVD 条件は反応温度800°C,反応時間5分とした.TGAの加熱温度プログラムをFig.3.1に示す. SEMによる観察結果をFig.3.2,Fig.3.3に示す.また488 nmレーザーを用いて測定したラ マンスペクトルをFig.3.4に示す.Fig.3.2,Fig.3.3のSEM像において,どちらも細いチュ ープ状の物質が基板上全体にわたって合成されておりカーボンナノチューブの存在が確認 できるが溶液を多量に滴下したサンプルの方がバンドル状のものが多いことがわかる.合 成反応の核となるダイヤモンドがより多く散布されたからと考えられる.また,Fig.3.3に おいて白く光って見えるものは高温処理によってシリコン酸化膜が受けたダメージと考え られる.ラマン分光の結果においては,滴下する溶液の量による違いは見られなかった. ダイヤモンド粒子を用いた合成は,分析を容易に行えるものと判断し,以降の実験ではダ イヤモンド溶液の使用量を1滴として合成実験を行った.



Fig. 3.1 TGA 加熱温度プログラム(800).



Fig. 3.2 多量のダイヤモンドから合成した単層カーボンナノチューブの SEM 像. (a)表面像 (b)角度をつけて観察した表面像



Fig. 3.3 少量のダイヤモンドから合成した単層カーボンナノチューブの SEM 像.



Fig. 3.4 ダイヤモンド粒子を用いて合成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクト ルの粒子数依存性.(520 cm<sup>-1</sup>の Si 基板のピークにより規格化を行った)

#### 3.1.2 CVD 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,温度に依存することが知られて いる.サンプルとしてナノダイヤモンド粒子を塗布したシリコン基板を,TGA のヒーター の最大温度を 800 °C に設定し,最大温度で 150 分加熱したものを用いた.また,合成反応 時の圧力を 1.2 kPa,反応時間を 5 分に固定し,反応温度を 750 ℃,800 ℃,850 ℃ として エタノールを用いた CVD 法による合成を行い,反応温度依存性を調べた.ナノチューブ合 成後のサンプルのラマンスペクトルを Fig. 3.5 に示す. 観察には波長 488 nm の励起レーザ ー光を用いた .Fig. 3.5 の結果から ,単層カーボンナノチューブの合成量に関しては ,800 °C , 850 °C で合成したサンプルにおいてはほぼ同じだが,750 °C で合成したサンプルには単層 カーボンナノチューブが少ないことがわかる.850 °C のサンプルの G-band には,1560 cm<sup>-1</sup> 付近の単層カーボンナノチューブが円筒構造を持つことから生じるゾーンホールディング 効果によるピークが見られない .また ,G/D 比を用いて結晶性も考慮すれば ,ダイヤモンド からの単層カーボンナノチューブの合成に関しては 800 ℃ が適していると考えられる.ま た,ラマンスペクトルの RBM に注目すると,CVD 温度が上がるにつれて,RBM のピーク が明確に現れており,単層カーボンナノチューブの生成量が増していると考えられる.青 色レーザーによりおおよその直径分布を見積もると,850 °C では 1.3-1.5 nm,800 °C では 1.0-1.4 nm, 750 °C では 1.1-1.4 nm 程度である.それぞれの直径分布において最も大きなピ ークのみに注目すれば,反応温度が下がるにつれて合成される単層カーボンナノチューブ の直径が細くなる傾向が見られる.これは , Fig. 3.6 の標準的な ACCVD 法による合成の結 果と同じである.

反応温度は,熱電対を石英管に接触させることで電気炉の温度を測定しているが,この 場合,実際に合成反応が起こっている基板の温度が正確に計測できていないことに注意し なければならない.ただ,今回の実験ではパラメータとなる CVD 中の反応温度を 50 °C ご とに変化させており,大きな影響はないと考えられるので,実験結果より 800 °C における 合成が最も出来が良いと判断した.

Fig. 3.7 に横軸に反応温度,縦軸に G-band 成分の強度,G/D 比をプロットしたグラフを示す.Co/Mo 触媒を用いた合成においては,750 °C での合成が合成量,G/D 比ともに最も高い.さらに,850 °C の合成においては,合成量は減少するものの,G/D 比が低くなることはなく,同じ結晶性をもった単層カーボンナノチューブが合成されている.

ダイヤモンドを用いた合成において,G-band の強度が最も強く,単層カーボンナノチュ ーブの合成量が一番多い温度は800 °Cであった.750°Cでの合成ではG/D比が落ちると同 時に合成量が格段に落ち,850 °Cでの合成では,合成量は800 °Cとそれほど変わらないが, G/D比が悪くなることから,合成される単層カーボンナノチューブの品質が悪くなったこと がわかる.これは,高温ほど炭素源分子であるエタノールの熱分解が促進されたためと考 えられる.よって,ダイヤモンドからの合成においての最適温度は800 °Cであるといえる.



Fig. 3.5 ダイヤモンド粒子を用いて合成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの CVD 温度依存性 .(520 cm<sup>-1</sup>の Si 基板のピークにより規格化を行った)



Fig. 3.6 Co/Mo 触媒を用いて合成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル. (G-band のピークで規格化を行った)



Fig. 3.7 CVD 温度変化時の単層カーボンナノチューブの G-band 強度と G/D 比.

#### 3.1.3 反応時間依存性

本節では, CVD における反応時間が単層カーボンナノチューブの合成にどのような影響 を与えるのかを調べた.反応時間については,本研究室の過去の研究により,Co/Mo を触 媒に用いた ACCVD 法において 5 分程度で単層カーボンナノチューブの成長が飽和するこ とがわかっている[29].このことがダイヤモンドを核とした単層カーボンナノチューブの合 成反応についても当てはまるのかを調べるために,反応時間を1分,5分,50分として ACCVD 法による合成を行った.反応温度は800°C,反応圧力は1.2 kPa とした.サンプル としてナノダイヤモンド粒子を塗布したシリコン基板を,TGA のヒーターの最大温度を 800°C に設定し,最大温度で150分加熱したものを用いた.ナノチューブ合成後のサンプル のラマンスペクトルを Fig. 3.8 に示す.観察には波長488 nmの励起レーザー光を用いた.

Fig. 3.8 の結果より,単層カーボンナノチューブの特徴である RBM, D-band, G-band の3 つのピークが見られることから単層カーボンナノチューブの存在を確認できる.また5分 のサンプルと50分のサンプルの G-band の強度がそれほど変わらないことから,5分反応 させた段階で単層カーボンナノチューブの合成反応はほぼ終了していると考えられる.さ らに50分のサンプルは, D-band の強度が強くなっており,炭素源のエタノールが分解され たものがアモルファスなどの副生成物としてサンプル上に堆積していると考えられる.

また, ラマンスペクトルの RBM に注目すると, 反応時間が増すことにより合成される単層カーボンナノチューブの直径分布が広くなり, 太い直径のチューブが支配的になる傾向が見られる.



Fig. 3.8 反応時間を変化させた時の単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル .(520 cm<sup>-1</sup>の Si 基板のピークにより規格化を行った)

次に, Fig. 3.8 において反応時間を1分,50分として合成したサンプルを SEM により観察した.観察結果を Fig. 3.9 に示す.反応時間が1分のサンプルは単層カーボンナノチューブが基板上に張り付いており,合成量も少ない.反応時間が50分のサンプルは,ナノチューブの周囲にアモルファスなどの副生成物が堆積している様子が見られ,D-bandのピークの強さとも一致する.







(b)

Fig. 3.9 反応時間を変化させて合成した単層カーボンナノチューブの SEM 像. (a)1 分 (b)50 分.

#### 3.1.4 ダイヤモンドの熱酸化による単層カーボンナノチューブの直径制御

単層カーボンナノチューブの構造制御には,触媒のサイズを厳密にコントロールすることが重要である.本節では,TGAのヒーターによる加熱を通して,単層カーボンナノチュ ーブの合成反応において核となるナノサイズのダイヤモンド粒子の大きさを制御し,単層 カーボンナノチューブの直径をどれほど制御できるかを評価した.サンプルとしてダイヤ モンドを分散させた溶液を等量滴下した基板を用いた.TGAのヒーターの最大温度を550, 600,700,800,900,1000及び1100 ℃に設定し,それぞれ最大温度で150分間加熱する という加熱温度プログラムを設定し実験を行った.CVDにおける反応温度は800 ℃,反応 時間は5分とした.ラマン分光測定においては488 nm,514 nm,633 nmの3つの異なる励 起レーザー光を使用することにより,より正確なナノチューブの直径分布を測定した.

ナノチューブ合成後のサンプルのラマンスペクトルを Fig. 3.10 に示す .Fig. 3.10 には,本 実験で用いたシリコン基板のラマンスペクトルも示してある.サンプルのラマンスペクト ルのピークのうち,シリコン基板のラマンスペクトルには存在しないピークが,単層カー ボンナノチューブの RBM である.

どのレーザーを用いたラマンスペクトルにおいても,TGA におけるヒーターの最大温度 を上げることによって,ナノチューブの直径が細くなる方向ヘシフトしていくことがわか る.これは,ダイヤモンドの粒子を空気中で加熱してやることによって,ダイヤモンドの 粒径が小さくなったからと考えられる.最大温度が 550 °C,600 °C,700 °C,800 °Cのサン プルには RBM のピークの位置に大きな変化は見られない.3 つの励起レーザー光を用いた ラマンスペクトルから合成された単層カーボンナノチューブの直径を判断すれば,1-1.55 nm である.合成されるナノチューブの直径とダイヤモンドの粒径が等しいと仮定すると, ナノダイヤモンド粒子の初期の大きさは 3.9±0.3 nm であるから,0.6 nm という粒径の幅を 保ちながらダイヤモンドの粒子が小さくなっていると考えられる.ラマン散乱光は共鳴効 果が支配的であり,共鳴で現れる RBM のピークが限られていることに注意する必要がある.

最大温度を 900°C にするとそれまで 1.2 nm あたりにあったピークが直径の細い方へとシ フトしていく .488 nm レーザーによるラマンスペクトルでは ,205 cm<sup>-1</sup>のピークしか見られ ないが ,514 nm レーザーと 633nm レーザーによるラマンスペクトルからは ,205 cm<sup>-1</sup>のピ ークのほかに 260 cm<sup>-1</sup>付近にピークが見られる .205 cm<sup>-1</sup>-260 cm<sup>-1</sup>の範囲は ,単層カーボン ナノチューブの直径としては 0.95-1.2 nm の範囲にあたる .ダイヤモンドの粒径の幅が狭く なっているのかはわからないが ,合成される単層カーボンナノチューブの直径分布が狭く なっていることがわかる .また最高到達温度を 1000°C 以上に設定したサンプルは ,細い直 径のナノチューブのピークが見られるが G-band のピーク強度が非常に小さくなっており , 単層カーボンナノチューブの合成量が少なくなっていると予想される .この理由としては , より高温で酸化することで基板上に残るダイヤモンド粒子の数が減るためと考えられる .







(c)

Fig. 3.10 ダイヤモンド粒子を用いて合成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトルの TGA 加熱条件依存性 . (a)488nm (b)514nm (c) 633nm

#### 3.2 合成された単層カーボンナノチューブのカイラリティ

単層カーボンナノチューブの電子構造の計算により,カイラリティ(n,m)において n-m=3k (ただし,k は整数)を満たすときにナノチューブは金属的性質を示し,それ以外では半導 体的性質を示すことが知られている.本節では,合成された単層カーボンナノチューブの 性質を評価した.Fig. 3.11~Fig. 3.13 に 488 nm,514 nm,633 nmのレーザー光によるラマン スペクトルとKataura plotとの比較を示す.その結果をTable 3.1 に示す.ここで用いるKataura plotは,Fig. 2.9 にあるものであるが,このKataura plotは実験的に求められて作成されたも のであり,液体中に界面活性剤などを用いて孤立分散させた単層カーボンナノチューブの RBM のデータであるため,本研究で合成されたバンドル構造とは違うという点,界面活性 剤の効果などに注意する必要がある.Kataura plotにおける,プロットされた点の1つ1つ が単層カーボンナノチューブの1つのカイラリティに対応している.各々のKataura plotに 励起レーザー光のエネルギー線を引いた.ラマン分光法による測定において,破線で囲ま れた領域のカイラリティをもつ単層カーボンナノチューブが観測されると考えられる.し たがって,RBM のピークとKataura plotを対応させることで,具体的なカイラリティを求め ることができる.カイラリティについては(n,m)という形で表記することにする.

まず Fig. 3.11 において 488 nm レーザーを用いて測定した RBM ピークについて考察する. Kataura plot より,488 nm レーザーを用いると 200 cm<sup>-1</sup> 付近の直径が太い領域のナノチュー ブが観測されやすいことがわかる.TGA における加熱最大温度を 550 °C としたサンプルは 160 cm<sup>-1</sup> のピークが支配的であるが,これに対応するカイラリティは不明である.加熱最大 温度を 600 °C 以上にすると 160 cm<sup>-1</sup> のピークがなくなることから,550 °C での加熱は他の 条件よりもダイヤモンドの粒子が大きな状態で存在していると考えられる.600 °C から 800 °C のサンプルでは,180 cm<sup>-1</sup>,195 cm<sup>-1</sup>,205 cm<sup>-1</sup>の3つのピークが確認できる.カイラ リティとしては,180 cm<sup>-1</sup> のピークは不明,195 cm<sup>-1</sup> のピークは(11,7)に,205 cm<sup>-1</sup> のピーク は(12,5)にそれぞれ対応していると思われる.さらに温度を上げた900 °C のサンプルでは, 180 cm<sup>-1</sup> のピークがなくなり 205 cm<sup>-1</sup> のピーク 1 つだけになる.このピークは(12,5),(14,1) のどちらかであると考えられる.1000 °C,1100 °C のサンプルでは,ともに 220 cm<sup>-1</sup> にピー クが現れている.このピークに対応するプロットが存在しないため,カイラリティは不明 である.対応するカイラリティのないピークは,RBM でないという可能性も考えられるた め安易に直径について議論するのは危険である.

次に Fig. 3.12 において 514 nm レーザーを用いて測定した RBM ピークについて考察する. 514 nm レーザーからは, 250 cm<sup>-1</sup>-300 cm<sup>-1</sup>の領域の RBM が観測されやすく,またこれらは 金属的性質を示すものである.550°C-800°C までのサンプルには,190 cm<sup>-1</sup>のピークのみが 見られる.このピークが示すカイラリティは(15,2)である.Kataura plot によれば,次に細い ナノチューブのピークは,(7,7)のカイラリティをもつナノチューブから 250 cm<sup>-1</sup>付近に現れ ると予想される 加熱温度をさらに上げた900°Cのサンプルでは 270 cm<sup>-1</sup>にピークが現れ, (7,7)より直径の細い(8,5)または(10,1)のカイラリティをもつナノチューブが合成されていた. 実験結果より,基板上に散布されたダイヤモンド粒子の粒径は0.95-1.2 nmの範囲のものが 最低でも存在しているはずなので,基板上には(7,7)のカイラリティをもったナノチューブも 存在していると思われる.

最後に Fig. 3.13 において 633 nm レーザーを用いて測定した RBM ピークについて考察す る.633 nm レーザーからは,200 cm<sup>-1</sup>-300 cm<sup>-1</sup>の広領域で RBM が観測される.550-800 °C までのサンプルには,(9,9)と(10,7)のカイラリティをもった単層カーボンナノチューブによ る2 つのピークが 200 cm<sup>-1</sup>付近に確認できる.さらに温度を上げた 900 °C のサンプルでは, これら 200 cm<sup>-1</sup>付近のピークに加えて 260 cm<sup>-1</sup>付近に新たなピークが観測された.この新た なピークに対応するカイラリティは,(11,1),(10,3),(7,6)のうちのどれかに対応していると思 われる.温度をさらに上げた 1000 °C,1100 °C のサンプルでは,200 cm<sup>-1</sup>付近に常に存在し ていたピークが非常に弱い,または見られないという状態なので粒径 1.2 nm のダイヤモン ドは基板上にほとんど存在していないことになる.それと同時に,今まで見られなかった 290 cm<sup>-1</sup>付近のピークが観測された.このピークは(7,5)のカイラリティの単層カーボンナノ チューブに対応している.

本実験の結果のように 1 nm 前後の直径をもつ太いナノチューブが主に合成されている場合,同じ直径のチューブに対応するカイラリティが複数存在し,単一の構造のみを取り出 すことは難しい.

カイラリティ制御のためには,合成するナノチューブの直径を細くする,かつその直径 分布を狭くするという 2 つの条件が必要になってくると思われる.ダイヤモンドを用いた 本実験は,合成反応の核となるダイヤモンドの粒径を熱酸化によってある程度制御できる という結果を示した.ダイヤモンド粒子の加熱方法によっては,更なる制御の可能性があ る.

	488nm			514nm			633nm	
cm <sup>-1</sup>	(n,m)		cm <sup>-1</sup>	(n,m)		cm <sup>-1</sup>	(n,m)	
160	(-,-)		180	(-,-)		190	(9,9)	metal
180	(-,-)		190	(15,2)	semi-	200	(10,7)	metal
195	(11,7)	semi-	270	(8,5),(10,1)	metal	260	(11,1),(10,3),(7,6)	semi-
205	(12,5)	semi-				290	(7,5)	semi-
220	(-,-)							
240	(7,7)	metal						

Table 3.1 RBM とカイラリティの関係.



Fig. 3.11 488 nm レーザーで測定したラマンスペクトルと Kataura plot との比較.



Fig. 3.12 514 nm レーザーで測定したラマンスペクトルと Kataura plot との比較.



Fig. 3.13 633 nm レーザーで測定したラマンスペクトルと Kataura plot との比較.

#### 3.3 ダイヤモンド粒子の酸化について

TGA のヒーターを用いた加熱において,粉末状のダイヤモンドを加熱したときと,エタ ノールにダイヤモンドを分散させた溶液を滴下した基板を加熱したときとではダイヤモン ド粒子の振舞いが明らかに違う.Fig. 3.14 に粉末状のダイヤモンドを,TGA を用いて酸化 させた結果を示す.ヒーターの温度が 450 °C 程度になったところで質量減少が始まり, 500 °C で 7 時間ほど加熱すると質量は4%ほどになる.ダイヤモンド粒子が球体であると考 えれば,初期の粒径が約4 nm であることからこの時点で1.35 nm になっていることになる. さらに温度を上げていくと,質量の減少はさらに進み0%になる.ヒーターの温度を 600 °C 以上に上げるとダイヤモンドの酸化速度が上がり粒子が完全に熱分解されてしまうため, 基板上のダイヤモンド粒子の酸化も 500-600 °C の間で行えばよいと予想した.



Fig. 3.14 粉末ダイヤモンドの TGA による酸化

しかし Fig. 3.10 からわかるように,ダイヤモンドを基板上で加熱すると,到達最高温度 を 1100 °C にしても単層カーボンナノチューブが合成されていることからダイヤモンドの 粒が基板上に残っていると考えられる.ダイヤモンドの sp<sup>3</sup>構造の安定性より,ダイヤモン ドの粒が凝集して大きくなることは考えにくい.ここで考えられるのは,ダイヤモンドが シリコン基板と反応してしまっているということである.最高到達温度を 900 °C 以上に上 げていくことで 550-800 °C では観測されなかった細い単層カーボンナノチューブに対応す るピークが現れることから,少しずつダイヤモンドの酸化は進んでいると考えられる.Fe などの遷移金属微粒子がシリコン基板との反応によって,シリサイドを形成するという報 告がされている[30].基板上のダイヤモンド粒子とシリコン基板の反応として考えられるの は,ダイヤモンド粒子が基板の SiO<sub>2</sub>層に潜り込むというものである.その結果,ダイヤモ ンドの表面付近に存在する SiO<sub>2</sub>が保護被膜となりダイヤモンドの酸化を遅らせると考えら れる. 第四章 結論

#### 4.1 結論

本研究において以下のことが結論として挙げられる.

- ナノチューブ合成において,基板上に散布するダイヤモンド粒子数は合成量に 影響を与えるが,直径分布には影響しない.
- ダイヤモンドからの単層カーボンナノチューブ合成において、合成温度は800 °C が適しているといえる.反応温度750°Cでは合成量が極端に落ちる.また850 °C では合成量は多いが、質が非常に悪くなる.
- CVD における反応温度を下げることにより,ダイヤモンドから合成される単層 カーボンナノチューブの直径は細くなる傾向がある.
- CVD における反応時間を長くすることにより,ダイヤモンドから合成される単 層カーボンナノチューブの直径分布が広がる.
- 熱酸化時の到達最高温度を上げることにより、合成されるナノチューブの直径は細くなる.熱酸化により合成の核となるダイヤモンド粒子の粒径が小さくなるためと考えられる.
- ダイヤモンド粉末のみを熱した場合 600 °C で完全に酸化分解されるが、シリコン基板上に散布して熱した場合では 800 °C でもダイヤモンド粒子が残る、ダイヤモンド粒子と基板との反応の可能性がある。

#### 4.2 今後の課題

本研究では,ナノダイヤモンド粒子を熱で酸化させることでその粒径を小さくすること に成功した.その結果,合成される単層カーボンナノチューブの直径を細くすることがで きた.しかし,合成されたナノチューブの直径は1 nm 付近の太いものが支配的であった. そのため,同じ直径に対応するカイラリティが複数存在してしまう,という問題点がある. 構造制御のためにはまだ直径が太く,また直径分布も広いため制御としては不十分である. 直径の細いナノチューブを合成するために,ダイヤモンドの粒径をより小さくすることが 今後の課題である.そのために,合成反応の核となるダイヤモンドの粒径を効率よく小さ くする必要がある.また,CVD における条件を変化させた実験も必要になってくる.

シリコン基板とダイヤモンドの間で反応が起こっている可能性があるので,ダイヤモンド粒子の塗布法を再考する必要がある.

#### 謝辞

丸山・塩見研究室に所属が決まってから卒論を書き終えるまでの1年間,本当に多くの 人にお世話になり感謝しています.丸山先生,塩見先生には,毎週の研究会で実験に関し て度々適切なご指導をしていただき,大変感謝しています.

渡辺さんには,実験器具の不具合や薬品の取り扱いなどに関する指導をしていただきました.ありがとうございます.

千足さんには,実験から卒論の書き方まで色々とご指導していただき,質問をしたとき もいつも丁寧に説明してくださいました.本当にありがとうございました.

井上さんから実験装置に関する指導をいただいたことで,実験をスムーズに進めること ができました.Zun さんには,研究に関するアドバイスを多くいただきました.また研究室 では席が隣ということもあって,話す機会も多かったですね.これまでの人生でほとんど 英会話をしてこなかった自分にとって,とても新鮮で貴重な体験となりました.

実験班として, Xiang さん, 石川さん, 相川さん, 岡部さんには実験について色々教えて いただきました.先輩方の熱心な研究スタイルは非常に刺激になりました.車さん, 松尾 さんには, PC やソフトウェアの扱いでお世話になりました.佐藤さん, 西村さんの計算班 の先輩方や, Eric さん, Zhao さん, Hou さん, Chen さんの先輩方とは研究に関してはあま り接する機会がありませんでしたが, 先輩方と送った研究室での生活はとても楽しかった です.

そして同じ B4 として1年間ともに頑張ってきた北畠君, 堀君, 飛田君, 小林君, 来年からも頑張りましょう.

また,研究室を陰ながら支えてくださった秘書の寺尾さんにもお世話になりました.あ りがとうございました.

研究室の皆さんのおかげで,楽しい1年を過ごすことができました.本当にありがとう ございました.

#### 付録 バッキーフェロセンを用いた合成

バッキーフェロセンとは,フラーレン(バッキーボール)とフェロセンの2つの分子を 結合させた分子のことである.試料となるバッキーフェロセンは,東京大学の中村研究室 より頂いたものを用いた.フラーレンを用いることによって,カーボンナノチューブの直 径を制御するという目的で実験を行った.

バッキーフェロセンの粉末 10 mg に対し,溶媒であるトルエン5gを使用した.トルエン 溶媒に量り取ったバッキーフェロセンの粉末を入れ,ソニケータで10分間超音波拡散を行 った.基板を500 で10分間加熱して表面の不純物を除去し,ディップコート法により Moを担持した基板と何も担持しなかった基板を用意して,それぞれの基板にバッキーフェ ロセン溶液を数滴垂らした.その後,電気炉において80 で10分間加熱した.触媒作用 のない Moを用いることでバッキーフェロセンの基板上への固定を目指した.

CVD 条件は,反応温度 800 ,反応圧力 1.2 kPa,反応時間 5 分として実験を行った.SEM による観察結果を Fig. 1 に, ラマン分光による観察結果を Fig. 2 に示す.

SEM を用いた観察では ,Mo の有無に関係なく双方にカーボンナノチューブと思われるバンドル状の物質が確認された .

ラマン分光による観察では, Mo を用いることによって G-band のピーク強度が強くなる ことがわかった.部分的ではあるが,基板上のバッキーフェロセンの凝集を防ぐことがで きたと考えられる.しかし, RBM においては 1.2 nm 付近の直径の太いナノチューブが多い ことが確認される.フラーレンを核としてナノチューブを合成する場合,フラーレン(C<sub>60</sub>) の直径が 0.6 nm であるので,合成されるナノチューブも直径が 0.6 nm 付近の細いものが支 配的になると予想していたが,実験結果は予想と異なるものであった.原因としては,バ ッキーフェロセンに含まれる Fe が触媒として機能することにより,ナノチューブが合成さ れたことが考えられる.また,CVD 中の反応温度が 800 と非常に高温であり,バッキー フェロセンが熱により分解されてしまうという問題もある.



Fig. 1 バッキーフェロセンを用いて合成した単層カーボンナノチューブの SEM 像. (a) Mo あり (b) Mo なし



Fig. 2 バッキーフェロセンを用いて合成した単層カーボンナノチューブのラマンスペクトル. (a) Mo あり (b) Mo なし

バッキーフェロセンの熱分解の問題を解決するために,より低温での合成を試みた.基板は,Moを担持本研究室で合成実績のある高真空 CVD 装置を用いて実験を行った[31]. CVD条件は,反応温度500 ,反応圧力10Pa,反応時間10分とした.ラマン分光法による観察結果をFig.3に示す.単層カーボンナノチューブを特徴づけるピークが全く観測できなかったことから,合成に失敗したと考えられる.



Fig. 3 高真空 CVD 法により合成したサンプルのラマンスペクトル.

#### <u>参考文献</u>

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O7Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature, vol. 318, pp. 162-163, 1985.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubles of graphitic carbon", Nature, vol. 354, pp. 56-58, 1991.
- [3] S. Iijima, and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, vol. 363, pp. 603-605, 1993.
- [4] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, A. Thess and R. E. Smalley, "Single-Electron Transport in Ropes of Carbon Nanotubes", Science, vol. 275, pp. 1922-1925, 1997.
- [5] J. A. Misewich, R.Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze and J. Tersoff, "Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET", Science, vol. 300, pp. 783-786, 2003.
- [6] Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi, "Cathode Ray Tube Lightning Elements with Carbon Nanotube Field Emitters", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, pp.346-348, 1998.
- [7] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita and Y. Nakayama, "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid", Appl. Phys. Lett., vol.74, pp.4061-4063, 1999.
- [8] 斎藤 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).
- [9] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard ,R. Leek and J. E. Fischerk, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature, vol. 388, pp. 756-758, 1997.
- [10] 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 and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science, vol. 273, pp. 483-487, 1996.
- [11] 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, vol. 260 pp. 471, 1996.
- [12] 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, vol. 296, pp. 195,1998.
- [13] 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, vol. 289, pp. 602, 1998.

- [14] 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, vol. 105 pp. 11424, 2001.
- [15] 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, vol. 345, pp. 11, 2001.
- [16] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith and R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", Chemical Physics Letters, vol. 313, pp. 91-97, 1999.
- [17] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol", Chemical Physics Letters, vol. 374, pp.53-58, 2003.
- [18] C. L. Cheung, A. Kurtz, H. Park and C. M. Lieber, "Diameter-Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes", Journal of Physical Chemistry. B, vol. 106, pp.2429-2433, 2002.
- [19] A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, G. Chen and P. C. Eklund, "CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under "Soft" Conditions", Nano Letters, vol. 2, pp. 525-530, 2002.
- [20] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on sillicon and quartz substrates", Chemical Physics Letters, vol. 377, pp.49-54, 2003.
- [21] D. Takagi, Y. Kobayashi and Y. Homma, "Carbon Nanotube Growth from Diamond", Journal of the American Chemical Society, vol. 131, pp. 6922-6923, 2009.
- [22] 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, vol. 225, pp. 230-239, 2004.
- [23] 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.
- [24] 濱口 宏夫,平川 暁子,"ラマン分光",学会出版センター,1988.
- [25] 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 and M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science, vol. 275, pp. 187-191, 1997.
- [26] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey and M. S. Strano, "Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution", Applied Physics A, vol. 78, pp. 1147-1155, 2004.
- [27] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich and C. Thomsen, "Chilarity Distribution

and Transition Energies of Carbon Nanotubes", Physical Review Letters, vol. 93, pp. 177401-177404, 2004.

- [28] A. Jorio, C. Fantini and M. A. Pimenta, "Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single wall carbon nanotubes", Physical Review B, vol. 71, pp. 075401-075411, 2005.
- [29] 大川 潤, "単層カーボンナノチューブ垂直配向膜の合成制御", 東京大学卒業論 文, 2007.
- [30] 本間 芳和,小林 慶裕,前田 文彦,"シリコン系基板上でのカーボンナノチュ ーブの化学気相成長における触媒の効果",表面科学,vol. 25, pp. 339-344, 2004.
- [31] 井ノ上 泰輝, "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", 東 京大学卒業論文, 2009.

# <u>卒業論文</u>

<u>カイラリティ制御に向けた単層カーボンナノチューブの合成制御</u>

# <u>1-51 ページ 完</u>

## <u>平成 22 年 2 月 5 日提出</u>

# 指導教員 丸山茂夫教授

### 80242 平松 典大