

卒業論文

カーボンナノチューブ複合材の作製と評価

1-58 ページ 完

平成 22 年 2 月 5 日提出

指導教員 塩見淳一郎講師

080202 堀 琢磨

第一章 序論	4
1.1 研究の背景	5
1.1.1 カーボンナノチューブの歴史	5
1.1.2 SWNT の構造	6
1.1.3 SWNT の合成方法	8
1.1.4 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜	9
1.1.5 VASWNT の撥水性	10
1.1.6 CNT の複合材	11
1.2 研究の目的	11
第二章 実験装置と方法	12
2.1 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の生成	13
2.1.1 ディップコート法	13
2.1.2 真空蒸着法	14
2.1.3 アルコール触媒 CVD	15
2.2 ポリマーの作製	16
2.3 接触角の測定	17
2.4 複合材の作製	18
2.5 走査型電子顕微鏡による複合材の観察	20
2.5.1 原理	20
2.5.2 測定方法	20
2.6 ラマン分光による複合材の観察	21
2.6.1 原理	21
2.6.2 SWNT のラマン分光特性	22
2.6.3 測定方法	24
第三章 結果と考察	25
本章の構成について	26
3.1 VASWNT の濡れ性	26
3.2 走査型電子顕微鏡	29
3.2.1 断面の露出方法の比較	29
3.2.2 複合材断面の観察	31
3.2.3 複合材下部の観察	34
3.3 ラマン分光	37
3.3.1 PVA のラマン分光特性	37
3.3.2 ラマン分光による複合材断面の測定	38
3.4 真空蒸着法により合成された VASWNT	42
3.4.1 濡れ性	43
3.4.2 複合材の SEM 像	45
3.5 考察	48
3.5.1 ディップコート法により触媒を担持して合成した VASWNT の場合	48
3.5.2 真空蒸着法により触媒を担持して合成した VASWNT の場合	50

第四章 結論	51
4.1 結論	52
4.2 今後の課題	53
謝辞	54
参考文献	55
以上	58

第一章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 カーボンナノチューブの歴史

炭素の単体には sp^3 結合のダイヤモンドや sp^2 結合のグラファイトといった同素体がある。1985 年に Smalley らにより、炭素の同素体の一つであるフラーレン(fullerene)が発見された[1]。最初に発見されたフラーレンは C_{60} (Fig. 1-1)で、12 個の五員環と 20 個の六員環をもち、サッカーボールのような形状をしていた。

1991 年に、フラーレンを合成する過程で、Iijima らがカーボンナノチューブ(CNT)を発見した[2]。カーボンナノチューブは、グラフェン(graphene, Fig. 1-2)と呼ばれる、炭素原子だけでできた平面状のハニカム構造の物質が円筒形に丸まった形状のものである。その中で、グラフェンシート一枚から構成されるものを単層ナノチューブ(single walled carbon nanotube, SWNT, Fig. 1-3)といい、複数枚からなるものを多層ナノチューブ(multi walled carbon nanotube, MWNT, Fig. 1-4)という。最初に発見されたものは MWNT で、SWNT は 2 年後に発見された[3]。

CNT はその一次元の微細構造から、軸方向の機械的強度[4]、熱伝導率が高く[5]、カイラリティ(螺旋度)という、グラフェンシートを巻いた構造に由来するパラメータによって、導体にも半導体にもなりうる。こうした性質を利用し、非常に小さいトランジスタ[6]や、走査型プローブ顕微鏡の探針[7]など、トップダウン方式では実現できない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可能と考えられている。

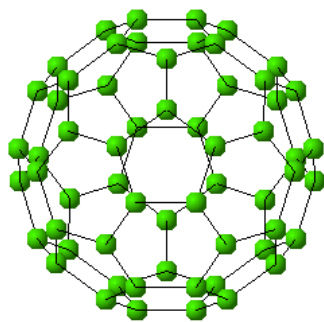


Fig. 1-1 フラーレン C_{60} .

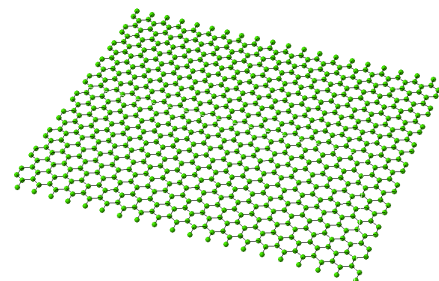


Fig. 1-2 グラフェン.

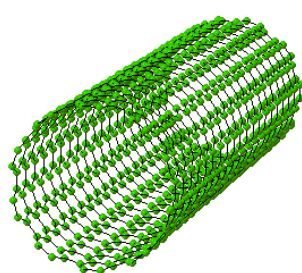


Fig. 1-3 単層カーボンナノチューブ.

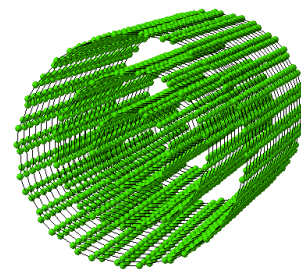


Fig. 1-4 多層カーボンナノチューブ.

1.1.2 SWNT の構造

SWNT は長いもので数 mm までのものが合成可能で、直径は約 1 nm から 5 nm 程度である。直径は、グラフェンの巻き方によって決定される。巻き方のパラメータとして、カイラルベクトル(chiral vector)を使用すると簡便である。

2次元六角格子(Fig. 1-5)の基本並進ベクトル $\mathbf{a}$ は、炭素原子間の距離 a_{C-C} を用いて、

$$\mathbf{a}_1 = \left(\frac{3}{2}a_{C-C}, \frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C}\right), \quad \mathbf{a}_2 = \left(\frac{3}{2}a_{C-C}, -\frac{\sqrt{3}}{2}a_{C-C}\right) \quad (1.1)$$

と表せる。

カイラルベクトル $\mathbf{C}$ は式(1.1)および整数 n, m を用いて、

$$\mathbf{C} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \equiv (n, m) \quad (1.2)$$

と表す。

このときチューブ直径 d_t 、カイラル角 θ は炭素原子間の距離 a_{C-C} を用いると、

$$d_t = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}\sqrt{n^2 + nm + m^2}}{\pi} \quad (1.3)$$

$$\theta = \tan^{-1}\left(-\frac{\sqrt{3}m}{2n+m}\right) \quad \left(|\theta| \leq \frac{\pi}{6}\right) \quad (1.4)$$

と表せる。

Fig. 1-5 に示すカイラルベクトルは、

$$\mathbf{C} = 10\mathbf{a}_1 + 5\mathbf{a}_2 \quad (1.5)$$

であり、点 A と点 B を一致させるように巻くと SWNT となるが、これを(10,5)の SWNT と呼ぶ。

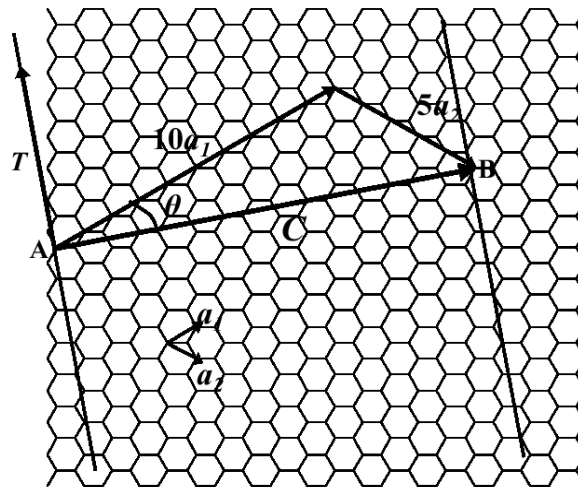


Fig. 1-5 カイラルベクトル ($\mathbf{C}=(10,5)$).

$m = 0$ ($\theta = 0$), または $n = m$ ($\theta = \pi/6$) の時には, それぞれジグザグ(zigzag)型, アームチェア(armchair)型と呼ぶ. その他の $n \neq m$ かつ $m \neq 0$ のものをカイラル(chiral)型と呼ぶ. 螺旋構造をするのはカイラル型のみで, その他は螺旋形状を取らない(Fig. 1-6).

また, SWNTの軸方向の繰り返し周期をあらわす格子ベクトルを並進ベクトル $\mathbf{T}$ という. これは, カイラル指数(n, m)を用いて以下のように表される.

$$\mathbf{T} = \frac{\{(2m+n)\mathbf{a}_1 - (2n+m)\mathbf{a}_2\}}{d} \quad (1.6)$$

ここでベクトル $\mathbf{T}$ の長さは, カイラルベクトルの長さ(すなわちチューブの内周長さ) l を用いて, 以下のように表される.

$$|\mathbf{T}| = \frac{\sqrt{3}l}{d} \quad (1.7)$$

$$l = |\mathbf{C}| = \sqrt{3}a_{C-C} \cdot \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.8)$$

ここで, d は $(2n+m)$ と $(2m+n)$ の最大公約数である.

Fig. 1-4 において, チューブのカイラルベクトル $\mathbf{C}$ と軸方向の基本並進ベクトル $\mathbf{T}$ を2辺としてもつ長方形がチューブの単位胞(unit cell)となる. チューブの単位胞内に含まれる六角形の数 N は以下のように表される.

$$N = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{d_R} \quad (1.9)$$

このとき, チューブの単位胞内に含まれる炭素原子の数は $2N$ となる.

チューブ軸方向の周期性の違いはSWNTの物性にも影響を及ぼす. 例えば, SWNTの電気伝導性について, $n-m$ が3で割り切れる場合においてSWNTは金属的特性を示すのに対して, $n-m$ が3で割り切れない場合においてSWNTは半導体的特性を示す[8].

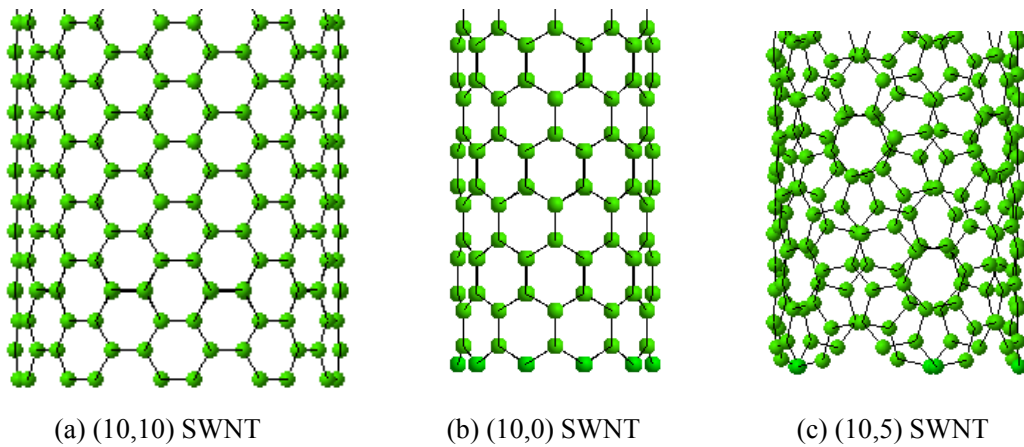


Fig. 1-6 各カイラルベクトルの SWNT.

1.1.3 SWNT の合成方法

SWNT の合成方法は、主にアーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相法の 3 つである。

アーク放電法[9]とは、二つのグラファイト電極間にアーク放電を行い、グラファイトを蒸発させることで合成する方法である。合成量は比較的多いが、純度は低く、また大量生産化が困難である。

レーザー蒸発法[10]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蒸発させることにより SWNT を合成する。特徴は SWNT の直径分布が狭いこと、ファンデルワールス力により束状に集まりバンドルを形成することなどである。生成物中の SWNT が 60%程度という高収率であるが、合成量は少なく大量生産には適していない。

そして化学気相蒸着法は CVD(chemical vapor deposition)法とも呼ばれ、炭化水素の熱分解により SWNT を合成する方法である。CVD 法では SWNT の合成は難しいと思われてきたが、1998 年に SWNT の合成[11]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。さらに、アルコールを原料とする ACCVD(alcohol catalyst CVD)法[12]により 600 °C～800 °C の比較的低温で純度の高い SWNT を合成することが可能となった。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 SWNT の直径分布が広いという特徴も持つ。

1.1.4 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜

ACCVD 法により合成された SWNT は基板上に触媒を高密度に担持することによって垂直配向膜を形成し、垂直配向単層カーボンナノチューブ(vertically aligned single walled carbon nanotube, VASWNT)と呼ばれる[13]. Fig. 1-7 に Si 基板上に成長した VASWNT の SEM 像を示す. SWNT の直径は数 nm 程度であるので、本来 SEM では観察が不可能である. しかし、ACCVD により合成された SWNT は 6~10 本の束を形成し、SEM で観察されるものはこの束である. また、束と束の間の距離はおおよそ 50 nm である[14]. SEM では SWNT は高い密度で合成されているように確認できるが、TGA(熱分析装置)による測定では、密度は 4 %程度という結果が報告されている[15].

VASWNT はその高い配向性から、熱伝導をはじめとする性質を利用して様々な応用が期待される.

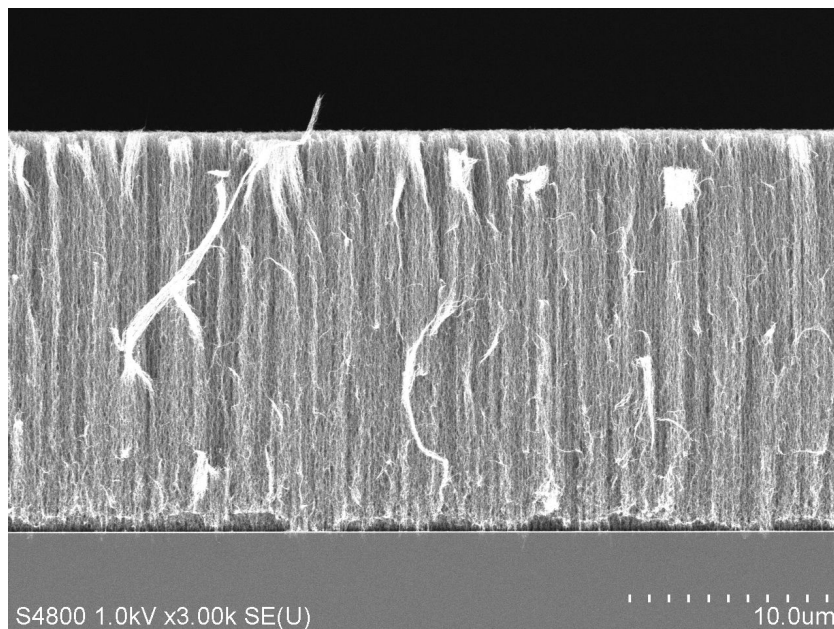


Fig. 1-7 VASWNT の SEM 像.

1.1.5 VASWNT の撥水性

固体の表面には光や熱などに関して様々な性質があり，その中の一つとして液体に対する濡れ性がある．濡れ性は固体状の液滴の接触角を測定することで評価される．接触角とは，固体表面上に滴下された液滴の角度のことである．また，その液滴の大きさが，2 mm 以下のとき重力の影響を無視した正確な値が測定できるといわれている[16]．固体と液体の接触角 θ は固体-気体間，液体-気体間，固体-液体間の表面エネルギーにより決定され，各々の表面エネルギーを γ_{SG} ， γ_{LG} ， γ_{SL} とすると，

$$\gamma_{SG} = \gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL} \quad (1.10)$$

という式が成り立つ．これをヤングの式という．一般に， θ が 90° 以下の時に親水性， 90° 以上の時に撥水性と呼ばれる．

また，表面が二つの物質で構成されている場合，以下の Cassie の式が適用される．

$$\cos \theta = f \cos \theta_\alpha + (1-f) \cos \theta_\beta \quad (1.11)$$

なお， θ は接触角， f は全体に占める物質 α の表面積の割合， θ_α 物質 α のみの場合の接触角， θ_β は物質 β のみの場合の接触角である．なお，仮に物質 β が気体である場合， $\theta_\beta = 180^\circ$ となる．したがって，接触角は非常に大きくなり，高い撥水性が実現される．

VASWNT は，側面から見た場合その高い配向性を確認できるが，その上部は非常に乱雑な形状となっている．これは CVD 法による成長の初期においては，触媒となる金属原子からランダムな方向へと SWNT は伸びていくからである．VASWNT は強い撥水性を示す[17]．それはグラファイト面自体の撥水性に加え，このような複雑形状の場合に，Cassie の式が適用されるからであると考えられる．ただし，液体が物質内部に入り込まない程度の f を持つことが前提となる．仮に VASWNT が非常にまばらとなったとき，水は VASWNT を通り抜けて，親水性の強いシリコン基板に到達するので，その場合は撥水性をまったく示さない．Fig. 1-8 に VASWNT を上から観察した SEM 像を示す．

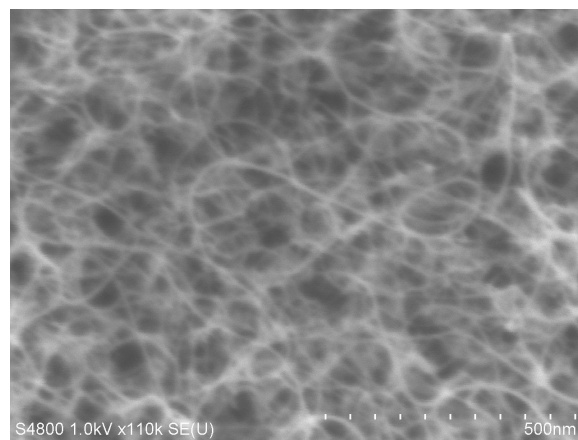


Fig. 1-8 上部から観察した VASWNT の SEM 像.

1.1.6 CNT の複合材

現在, CNT の機械的, 電気的特性の利用のために, ポリマーとの複合材が作製されている. 具体的には, その機械的特性を利用して, ポリマー内に CNT を拡散させるだけで純粋なポリマーに比べ機械的強度を増大させることができるという結果がでている[18]. また, センサとしても, ひずみセンサとしての応用[19]や, 味覚センサの性能向上[20]への使用が検討されている. その他にも, SWNT をポリマーに分散させた後に電場をかけることで配列制御をする[21], あるいは航空機に使用する接着剤に MWNT を混合させることで本来絶縁体である接着剤に電気伝導性を持たせる[22]といった研究が報告されている.

このように, CNT の優れた物性により機能化されたポリマー複合材には, 様々な分野での応用が考えられている. すでに SWNT, MWNT 問わず複合材の製作はされており, SEM による観察や機械的特性等が計測されているが, ミクロな理解は不十分である. 特に, CNT とポリマーとの混合の様子の定量的な考察はなされていない. また, VAMWNT を利用した複合材は作製されているが, VASWNT を利用したものは作製されていない. SWNT の熱伝導や電気伝導といった輸送物性に関する機能化を念頭に置いた場合, 理想的な擬一次元構造を有する SWNT を利用した複合材が望まれる. よって, 配向性の制御が重要となるが, 電場をかけるなどの複雑な工程を必要としない, 簡便な作製方法が望まれる. また, その場合, 配向性や複合材中の SWNT, ポリマーの混合比などの評価方法が必要となるが, 未だその方法は確立されていないのが現状である.

1.2 研究の目的

本研究では, 未だに作られていない配向性を維持した VASWNT とポリマーの複合材を作製する. 本研究室のアルコール CVD 法による SWNT は結晶性が非常に高く質が良い. また, SWNT 本来の高い熱伝導性と電気伝導性から, 優れた特性の複合材が期待される. そのためには, VASWNT 本来の配向性を維持した複合材が必要となる. 従って, シンプルな方法での VASWNT の配向性を維持した複合材の作製を目指す. また, 従来は SEM のみで行われていない複合材の評価を光学的手法によっても検討し, VASWNT に対するポリマーの充填率を調べ, 同時に, ポリマーの濡れ性や粘性による影響から, 複合材作製のメカニズムを考察する.

第二章 実験装置と方法

2.1 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の生成

2.1.1 ディップコート法

CVD 法は触媒を用いた SWNT の合成方法であり，基板に触媒を担持することが必要である．本研究では，触媒として，Co-Mo の二元触媒を使用する．SWNT が成長するのは主に Co からであるが，Mo があることで，Co が基板上に高密度かつ凝集しすぎない適切な担持となる[23]．

触媒の担持方法の一つとして，ディップコート法を使用する[24]．ディップコート法とは，基板を触媒金属の溶液中に沈めることで触媒を基板表面に均一に塗布し，焼結して触媒金属の酸化膜を形成する方法である．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であり，熱凝集が起こりづらい．その他にも，装置が簡易で，触媒が担持された基板は安定していて保存が可能といった特徴を有する．

ディップコート法の手順は以下の通りである．

- 1) 酢酸モリブデン(II)0.9 g と酢酸コバルト(II)四水和物 0.17 g を量る．
- 2) エタノール 40 g を二つのビーカーに量りとり，1)をそれぞれのビーカーに加え 90 分間超音波処理により攪拌する．
- 3) Si 基板を大気中で 5 分間，500 °C で加熱し，有機物などの表面吸着物を除去する．
- 4) 3)の基板を冷まし，2)で調製した酢酸モリブデン(II)溶液に 3 分程度浸し，4 cm/min の一定速度で引き上げる．
- 5) 引き上げた基板を大気中で 5 分間，400 °C で加熱し，触媒金属を焼結酸化させる．
- 6) 5)の基板を冷まし，2)で調製した酢酸コバルト(II)四水和物溶液に 3 分程度浸し，4 cm/min の一定速度で引き上げる．
- 7) 引き上げた基板を大気中で 5 分間，400 °C で加熱し，触媒金属を焼結酸化させる．

実験に用いた製品名を Table 2-1 に示す．

Table 2-1

製品名	形式	製造元
酢酸モリブデン(II)ダイ	$\text{Mo}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	和光純薬工業
酢酸コバルト(II)四水和物	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot$	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
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 真空蒸着法

基板に対する触媒の付着方法として、ディップコート法の他に、真空蒸着装置を用いたものがある。真空蒸着とは、蒸着試料を載せたタングステンボードに電流を流すことで抵抗熱を発生させることで真空排気した空間に金属が浮遊し、目的物に蒸着するものである。近年、Co-Mo 二元触媒ではなく、 Al_2O_3 (アルミナ)と Co を基板に蒸着することで、数 100 μm の長さを持った VASWNT の合成がなされている[25]。熱分解した炭素源が触媒金属に直接あたるだけではなく、アルミナを伝わって行って触媒金属に到達することで通常より VASWNT の成長が強く促されると考えられている。本研究室では従来、Co-Mo 二元触媒を用いることが一般的であったが、本研究では、比較のために、この方法を用いて合成した VASWNT を用意する。

真空蒸着法の手順は以下の通りである。

- 1) 基板を空气中で、500 $^{\circ}\text{C}$ で 5 分間加熱する。
- 2) 蒸着装置に基板を設置し、アルミニウム線をタングステンボード上に置く。
- 3) 真空を引き、通電加熱により蒸着源の温度を上昇させ、蒸着量が 0.02 nm/s で安定したらシャッターを開き、アルミニウムを 20 nm 蒸着する。
- 4) 基板を取り出し、空气中で 500 $^{\circ}\text{C}$ で 10 分間加熱することでアルミニウムを酸化させ、アルミナにする。
- 5) 同様にコバルトを 0.1 nm 蒸着する。

実験に用いた製品名を Table 2-2 に示す。

Table 2-2

部品名および試料名	形式	製造元
小型真空蒸発装置	VPC-260F	ULVAC
抵抗加熱蒸発電源	PSE-150M	ULVAC
水晶発振式製膜コントローラ	CRTM-6000	ULVAC
電離真空計	GI-TL3	ULVAC
ピラニ真空計	GP-1G	ULVAC
空冷式油拡散ポンプ	DPF-200	ULVAC
油回転真空ポンプ	G-100D	ULVAC
タングステンスタンダードボード	SV-210W	ニラコ
アルミニウム線	AL-011467	ニラコ
コバルト線	CO-101384	ニラコ

2.1.3 アルコール触媒 CVD

アルコール触媒 CVD(ACCVD)では、高温でエタノールを流すことで SWNT が合成される。ディップコート法と同様、CVD 法の圧力や温度の条件は、過去の研究から得られた VASWNT を製作するにあたって最適なものを使用する。

ACCVD の手順は以下の通りである。

- 1) 石英管内に触媒を担持させた基板を封入する。
- 2) 真空排気した後、石英管内に吸着した酸素等の不純物を取り除くため、Ar ガスを 50 sccm で 5 分間流す。
- 3) Ar/H₂ ガスの流量を 300 sccm にセットする。メインバルブを閉じ、ニードルバルブの開放量を調節することで、管内圧力を 40 kPa 程度で安定させ、還元雰囲気をつくり、昇温を開始する。30 分かけて 800 °C にする。
- 4) 昇温後、石英管の温度勾配の解消および温度の安定化のため、10 分間保持させる。
- 5) Ar-H₂ ガスの供給を停止させ、大小両方のバルブを開放し真空排気する。
- 6) エタノールを 450 sccm で 5 分間流し、CVD 合成を行う。
- 7) 反応終了後、エタノールの供給を止め、ヒータの加熱を停止し、Ar ガスを 50 sccm 流しながら冷却させる。
- 8) 室温付近まで冷却後、Ar ガスを大気圧で封入して大気開放を行い、基板を取り出す。

装置に用いた部品を Table 2-3 に示す。

Table 2-3

部品名および薬品名	形式	製造元
石英ガラス管	φ30(外径)×1000 mm	東芝セラミック
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理化製作所
電気炉用熱伝対	TYPE K Class 2	アサヒ理化製作所
デジタルプログラム調整計	KP1000	チノー
サイリスタレギュレータ	JB-2020	チノー
マスフローコントローラ (Ar/H ₂ ,Ar兼用)	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラ (エタノール用)	SEC-8440LS	HORIBA STEC
制御ユニット	PAC-D2	HORIBA STEC
オイルフリー真空ポンプ	DVS-321(CE仕様)	ULVAC
フォアライントップ (粉塵トラップ)	OFI-200V	ULVAC
キャパシタンスマノメータ	CCMT-100A	ULVAC
小型圧力ゲージ	PG-200-102AP-S	ULVAC
エタノール (99.5 %)	99.5 %, 有機合成用	和光純薬工業
Ar/H ₂ (3 % H ₂)	H ₂ , 3 %(balanceAr)	高千穂化学工業

2.2 ポリマーの作製

SWNT との複合材となるポリマーとして、本研究ではポリビニルアルコール (Poly-VinylAlchoal, PVA)を使用する。PVA とは、のりの材料にも使われており、その水溶液を乾燥させることで水分が失われ、凝固するものである。主な用途は、のりの他に、フィルム原料、繊維加工剤、塩化ビニルの重合安定剤などがあり、工業的に広く使用されている。合成樹脂の中では、水に可溶であるという珍しい性質を持つが、-OH 基に由来するものである。PVA を本研究で複合材材料として選ぶ理由として、その応用性の広さや、ポリマーの中でも非常に安全で扱いやすいということが挙げられる。使用する PVA は製品状態で粉末状の固体なので、水に一度溶かさなければならない。

以下の手順により PVA 水溶液を作製する。

- 1) 定量の蒸留水をビンに入れ、冷凍庫に 10 分間入れる。これは、常温の水に PVA を入れると、粉体が軟化して互いにはりつくことで大きな塊になってしまい、溶解が困難になるからである。
- 2) 電子天秤により定量の PVA を量り取る。
- 3) 冷却された蒸留水を冷凍庫から取り出し、PVA を投入する。
- 4) 200 °C に加熱されたホットプレートの上に直ちにビンをセットし、15 分間かき混ぜ続ける。なお、PVA は 80 °C 程度で PVA 内部の水酸基由来の水素結合が崩れ、水によく溶けるようになる。
- 5) 溶解後、発生した泡を除去するため、ソニケータで数日の間攪拌する。

なお、文中の定量とは、目的の濃度の PVA 水溶液を合成するための量である。今回の実験では、5 %、10 %、20 % の PVA 水溶液を合成した。PVA 水溶液は乾燥するにつれて濃度が濃くなっていき、ほとんどの水分がなくなったとき、固体化する。濃度を複数用意したこととの目的は、低濃度の時点での VASWNT に及ぼす影響を考察するためである。

使用した製品名を Table 2-4 に示す。電子天秤とバスソニケータは 2.1.1 で使用したものと同様のものである。

Table 2-4

製品名	形式	製造元
ポリビニルアルコール(重合度1500)	$(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{OH}))_n$	和光純薬工業
蒸留水	H ₂ O	和光純薬工業
ねじ口瓶標準セット	SV-50A	日電理化硝子
デジタルホットプレートスターラー	BPC-420D	TAITEC

2.3 接触角の測定

方法として、2.2 で作製した 0 % (水), 5 %, 10 %, 20 % の PVA 水溶液をそれぞれ 0.5 μl 程量りとり、ピペットを使って VASWNT 上に滴下する。カメラを用いてその静的な接触角及び時間経過による動的挙動を記録することで、SWNT と PVA のインタラクションの理解を深める。Fig. 2-1 に接触角の測定の模式図を示す。

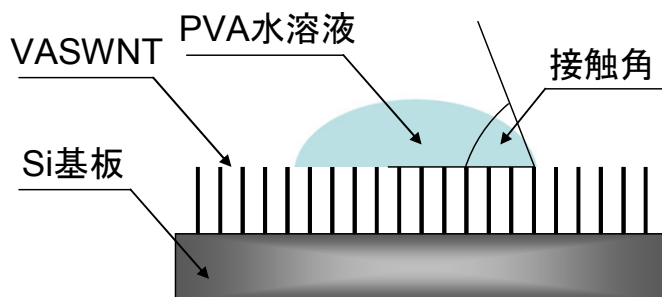


Fig. 2-1 接触角測定.

実際に撮影した画像についての説明を述べる。Fig. 2-2 は VASWNT 膜が上部に成長した Si 基板断面である。なお、基板の厚みは 500 μm であり、VASWNT 膜の厚さは 20 μm 程度である。したがって、VASWNT はこの図からは確認が難しい。このような VASWNT の成長した Si 基板の上部に液滴を投下する。

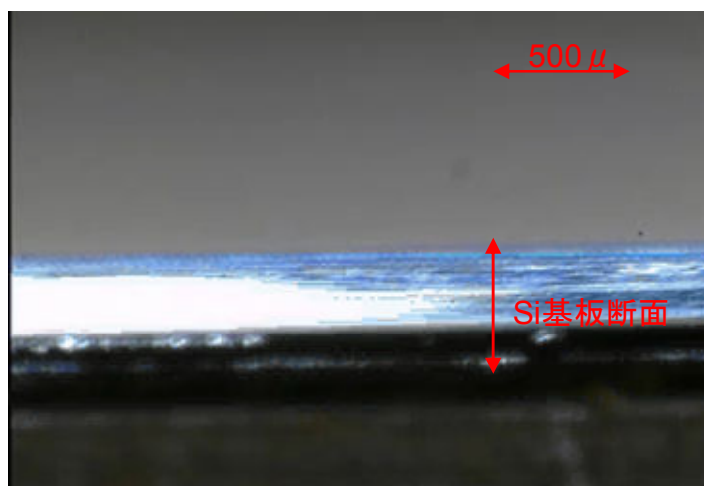


Fig. 2-2 VASWNT が上部に成長した SI 基板断面.

Table 2-5 に使用した機材を示す。

Table 2-5

製品名	形式	製造元
高精細クイックマイクロスコープ	VH-5000	KEYENCE
DVDライター	VRD-MC5	SONY
Pipetman	P2	GILSON

2.4 複合材の作製

容器に2.1で基板上に合成したVASWNTを入れ,2.2で作製したPVA水溶液をVASWNT上に満たす.そして大気中,室温で乾燥させることで複合材が得られる. Fig. 2-3は複合作製過程の模式図である.

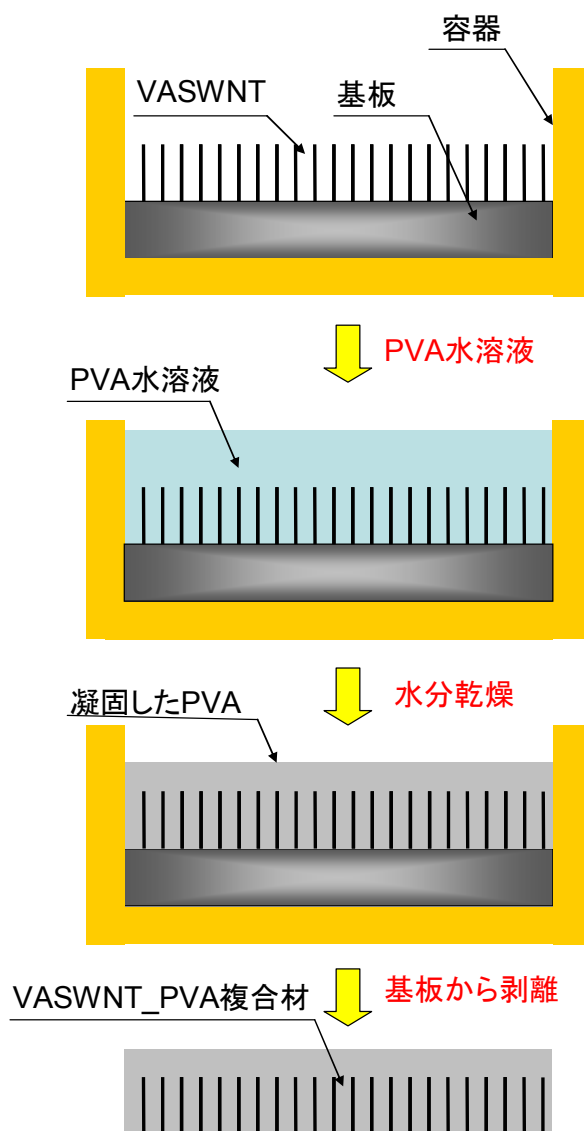


Fig. 2-3 複合材作製の流れ.

また,重力による影響をみるために,ディップコーターを使用して,基板のVASWNTを下にし,PVA水溶液に浸して直ちに引き上げるという手法を用いる. Fig. 2-4に模式図を示す.

以上の実験を,それぞれ5%,10%,20%のPVA水溶液で行う.すなわち,6通りの複合材を作製することになる.これらの実験を,同一の基板から成長したVASWNTで行う.

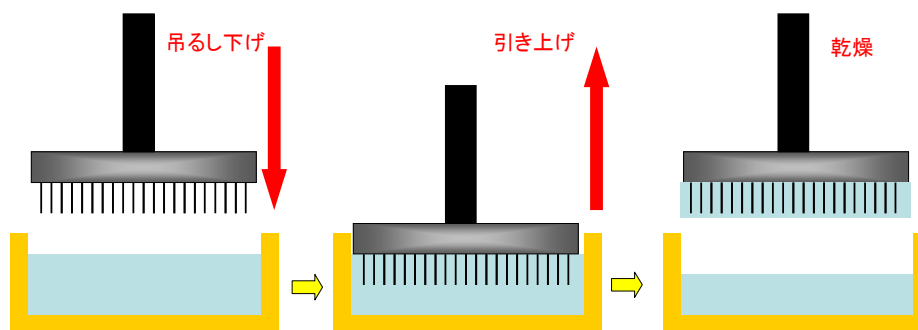


Fig. 2-4 逆さにして作製する方法の概略図.

実際に作製された複合材は、Fig. 2-5 のようになる．ポリマーは無色透明で、VASWNT は黒色であるので、このように半透明の黒色となる．

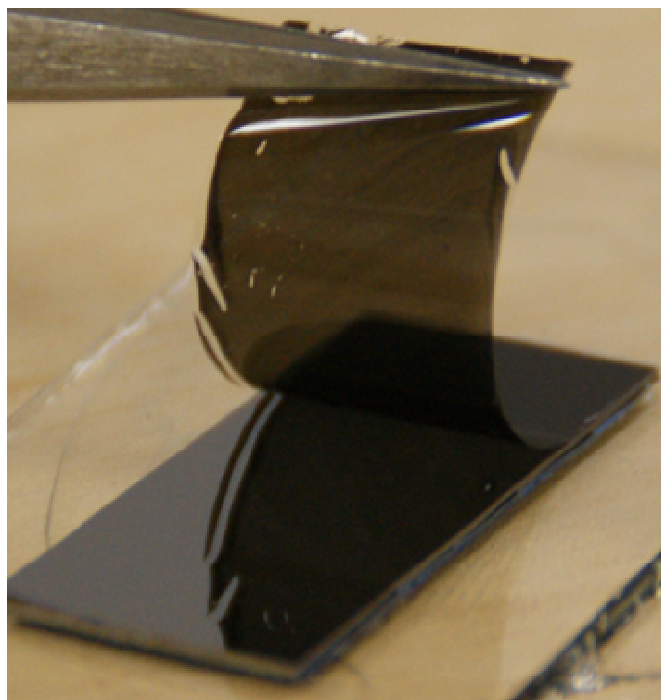


Fig. 2-5 基板から剥がされる複合材．

また、複合材内部の観察を行うので、作製した複合材の断面を露出することが不可欠である．その手段としていくつかの方法を試みた．具体的には、

- 1) ハサミを使い切断
- 2) ピンセットを用い開裂
- 3) 液体窒素で複合材を凍らせてピンセットで破断

の3種類を行い、SEMで観察する．それにより、最適な露出方法を判明させ、それを用いて他の実験を行う．また、いずれの複合材も、中央部分の断面をとって観察する．

2.5 走査型電子顕微鏡による複合材の観察

2.5.1 原理

物体に電子を照射すると、電子のエネルギーのほとんどは熱として失われるが、一部は物体の構成原子を励起したり電離したり、また散乱されて飛び出す。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から10 nm 以内で発生した二次電子(通常 50 eV 以下程度)を検知する。特に電界放出形走査型電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)は、高分解能の構造の観察が可能である[26]。

二次電子の特徴は、

- ・低電圧、低電流でも発生効率が高い
- ・焦点深度が深い(立体的な構造の観察が可能)
- ・分解能が高い

といったことが挙げられる。

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、表面形状及び構成原子の原子番号の違いによって決まる。一般に平たい表面より、傾斜を持ち尖った凸部分の方が、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。

2.5.2 測定方法

SEM によって、複合材の材料となる VASWNT の厚みを測定するほか、複合材の内部を観察する。Si 基板上に合成された VASWNT または断面を露出した複合材を断面用試料台にカーボンテープを用いて複合材を貼り付ける。観察は、ポリマーはチャージアップしやすいので、加速電圧を 1 keV 以下で、倍率は数 1000 倍から 10 万倍程度で行った。

Table 2-6 に使用した機材を示す。

Table 2-6

部品名	形式	製造元
電界放出形走査型電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ
SEM断面用試料台	φ15x10,M4,AL	日新EM
導電性カーボン両面テープ	5mm×20m	日新EM

2.6 ラマン分光による複合材の観察

2.6.1 原理

物質に光を当てると、散乱、吸収、透過など、物質および光の状態によりさまざまな挙動を示す。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散乱光及びアンチストークス散乱光である。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[27]。

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

$$S = K(\nu_0 - \nu_{ab})^4 |\alpha|^2 I \quad (2.1)$$

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、

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \quad (2.2)$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{\nu_{eij}^2 - \nu_0^2} \quad (2.3)$$

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_{eij} : 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.

実際のラマン分光の装置は、共鳴ラマン効果を利用した測定を行う。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、ラマン散乱強度が通常のラマン強度の約 10^6 倍程度と、非常に強くなる現象である。

2.6.2 SWNT のラマン分光特性

SWNT のラマンスペクトルの特徴は大きく分けて三つある[28]。一つ目は 1593 cm^{-1} のピークで G-band と呼ばれている。G-band は炭素の六員環の面内の振動に由来する。二つ目は 1350 cm^{-1} 付近の D-band と呼ばれる緩やかなピークで、グラフェンシート内の格子欠陥由来の振動モードである。結晶性の低いアモルファスカーボンなどにおいて強い強度で観測される。G-band と D-band の強度から単層カーボンナノチューブの絶対量を見積もることはできないが、その強度比(G/D 比)により、単層カーボンナノチューブの質を検討することができる。三つ目は $150\text{ cm}^{-1}\sim 300\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れる RBM(Radical Breathing Mode) と呼ばれるピークで直径方向に全対称的に伸縮する振動に由来する振動モードである。RBM は共鳴ラマン散乱による単層カーボンナノチューブに特有のピークであり、その波数はカイラリティに依存せず、チューブ径に反比例する。すなわち、ラマンシフト $w[\text{cm}^{-1}]$ と直径 $d[\text{nm}]$ の関係式

$$w[\text{cm}^{-1}] = 248/d[\text{nm}] \quad (2.4)$$

を用いることにより[29]、単層カーボンナノチューブの直径を見積もることができる。

一般に、これら3つのラマンスペクトルを使用して、合成されたカーボンナノチューブの評価が行われている。本研究ではカーボンナノチューブのみならず、PVA のラマンスペクトルも測定する。従って、通常の測定では 1800 cm^{-1} までしか行わないが、 1800 cm^{-1} 以上の領域も測定する。ただし、一度に広い範囲の測定は不可能で、 $80\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ の領域と、 $1550\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の領域とに分けて測定しなければならない。これにより、上に上げた SWNT のラマンスペクトルの3つの特徴以外にも、 2700 cm^{-1} 付近に 2D-band と呼ばれるピークが測定される。これは、D-band のピークの倍のラマンシフトにあるものである。

Fig. 2-6, Fig. 2-7, Fig. 2-8 に SWNT の代表的なラマンスペクトルを示す。

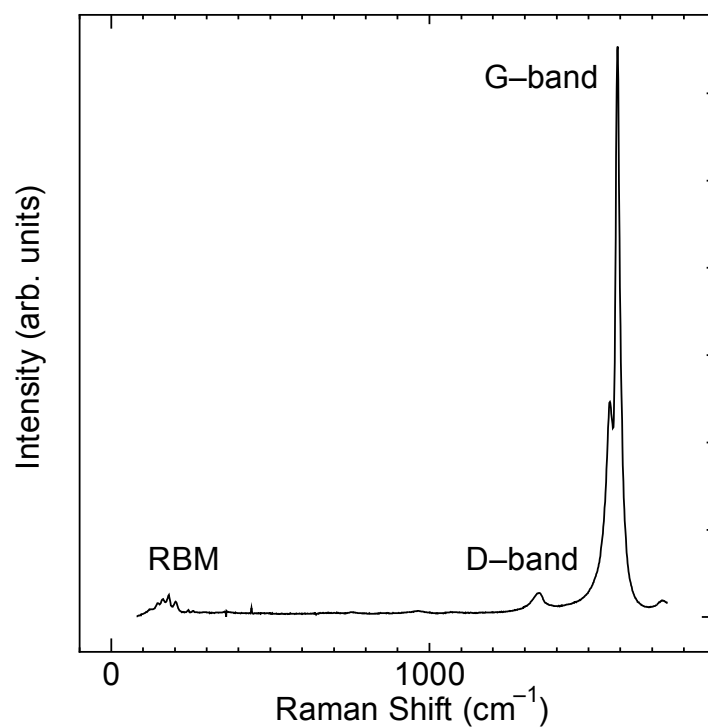


Fig. 2-6 VASWNT のラマンスペクトル.

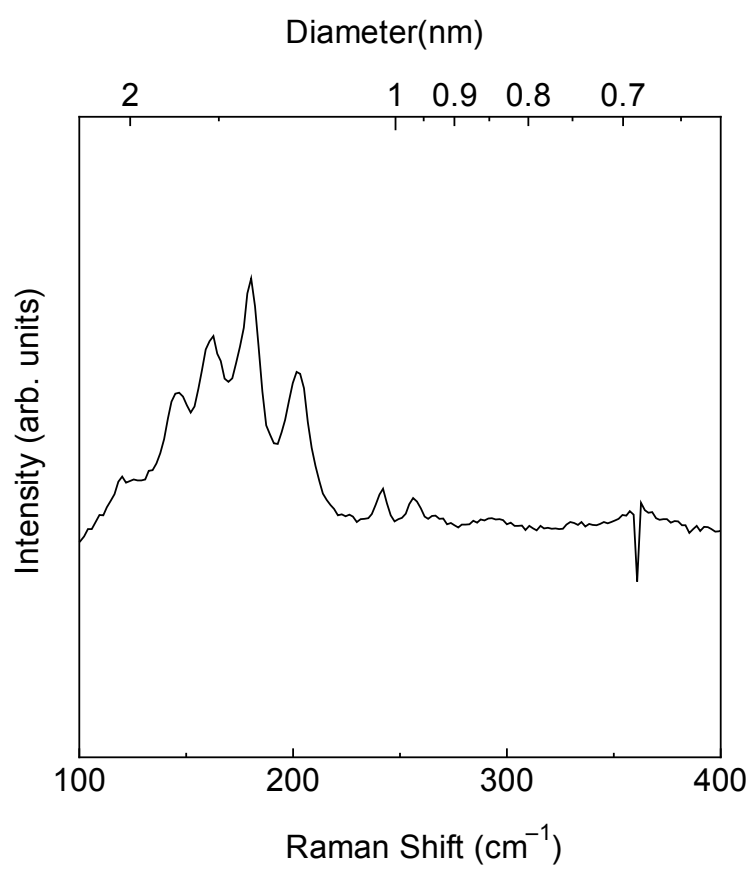


Fig. 2-7 VASWNT の RBM.

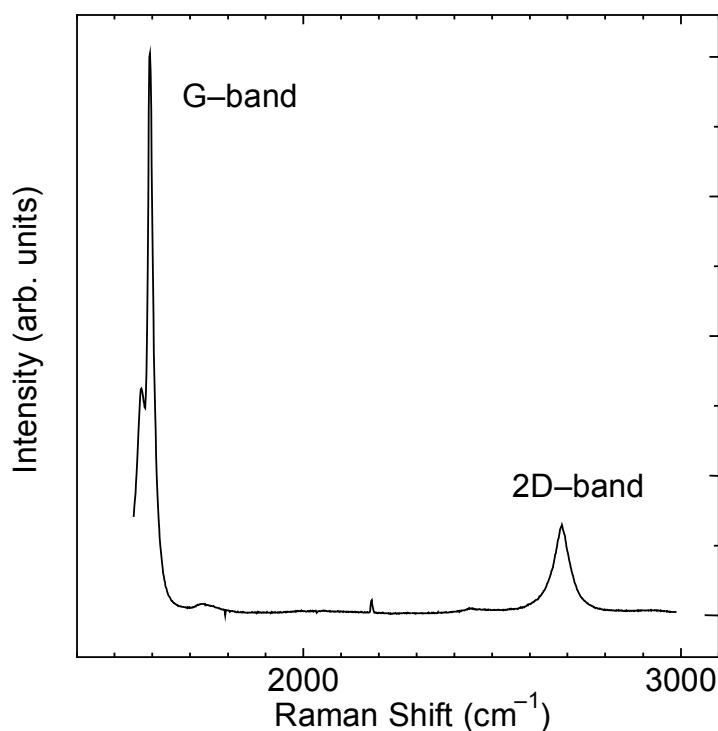


Fig. 2-8 VASWNT のラマンスペクトル.

2.6.3 測定方法

波長が 488 nm である Ar レーザーを、ミラーを用いて顕微鏡の対物レンズを通過させ、サンプルステージ上のサンプルに入射する。サンプル上で生じた後方散乱光は光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる。励起レーザーはバンドパスフィルターでレーザーの自然放出線を、散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去される。また、ダイクロイックミラーによりレイリー光を十分反射し、ラマン散乱光を十分よく透過させ、ラマン分光測定効率を上げている。

Table 2-7 に使用した機材を示す。

Table 2-7

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	Moswll 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	25×25×0.5(mm)	フジトク
正立顕微鏡用XY自動ステージ	BIOS-105S	シグマ光機

第三章 結果と考察

本章の構成について

本章では実験の結果とその考察をする。

3.1, 3.2, 3.3 はディップコート法により合成した VASWNT を用い, 3.4 では真空蒸着により合成した VASWNT を用いた。3.5 でそれら全ての結果を踏まえた考察をする。

なお, ディップコート法により合成した VASWNT の SEM 像は Fig. 1-7 であり, その厚みは $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。また, そのラマンスペクトルは Fig. 2-6, Fig. 2-7, Fig. 2-8 の通りである。なお, VASWNT の質の評価パラメータの一つである G/D 比は 24 であった。一般に G/D 比が 20 以上であると, 結晶性の高い良質な SWNT であるといわれている。

3.1 VASWNT の濡れ性

VASWNT 上に水と PVA 水溶液の液滴を滴下し, その濡れ性を観察した。

1. VASWNT と水

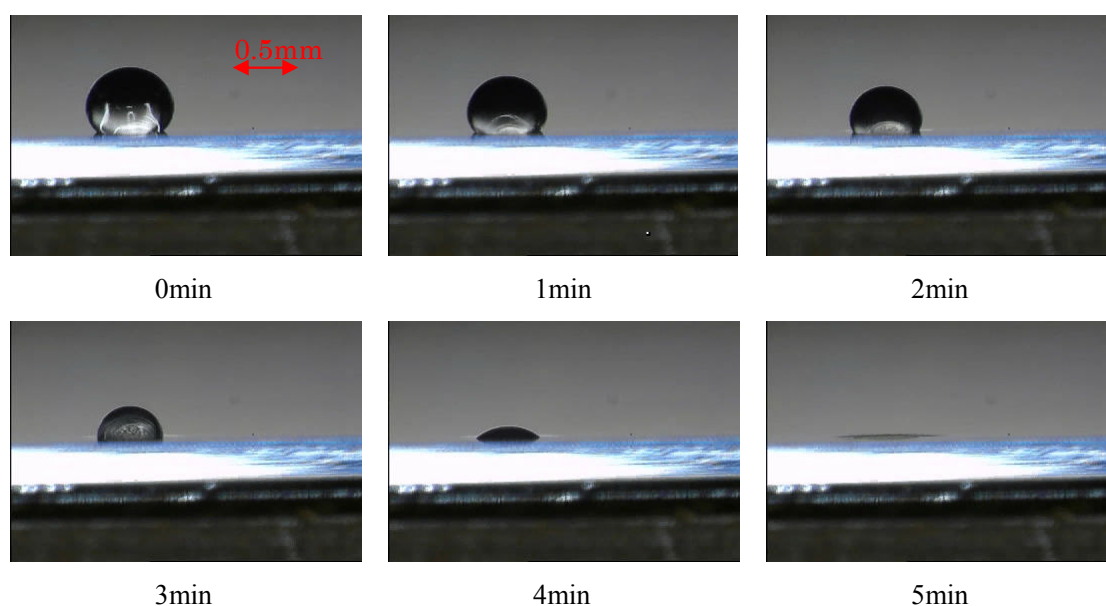


Fig. 3-1 VASWNT 上の水.

Fig. 3-1 のように, 徐々に水滴は小さくなっていく。この理由には, 乾燥と内部への浸透が考えられるが, VASWNT と水との接触面積にほとんど変化が見られないので, 乾燥が主な要因と考察できる。

2. VASWNT と 5 %PVA 水溶液

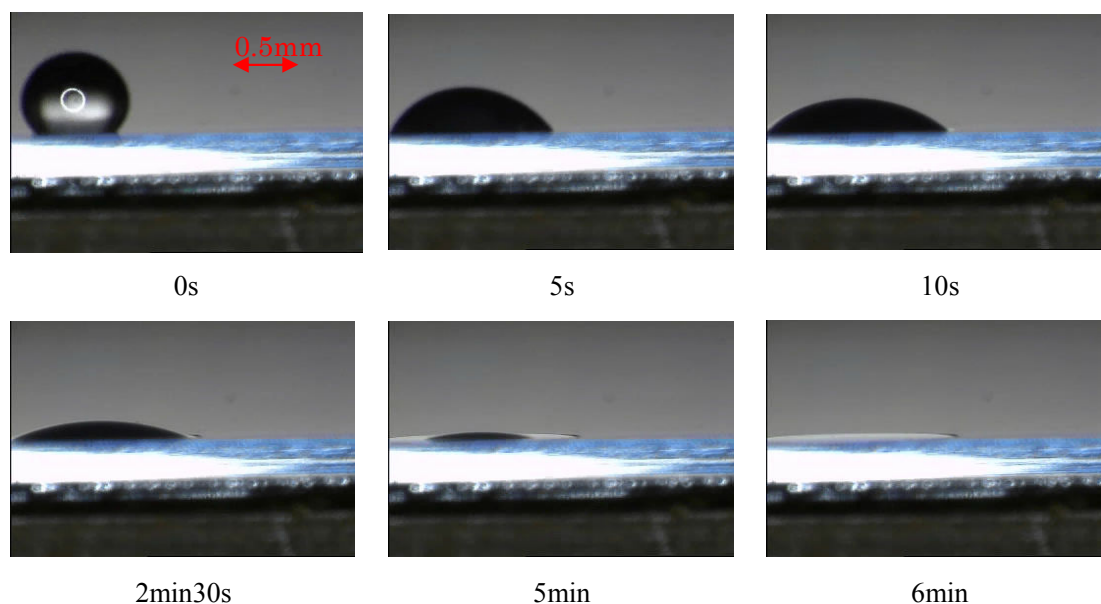


Fig. 3-2 VASWNT 上の 5 %PVA 水溶液.

Fig. 3-2 のように 0 秒の時点では接触角は 90° を超え、撥水的な性質を示したが、わずか数秒で接触角は小さくなった. VASWNT と液滴の接触面積は最初の数秒間で倍以上になることがわかる. 10 秒後には接触角は一定の値へと収束し、その後、乾燥していく.

3. VASWNT と 10 %PVA 水溶液

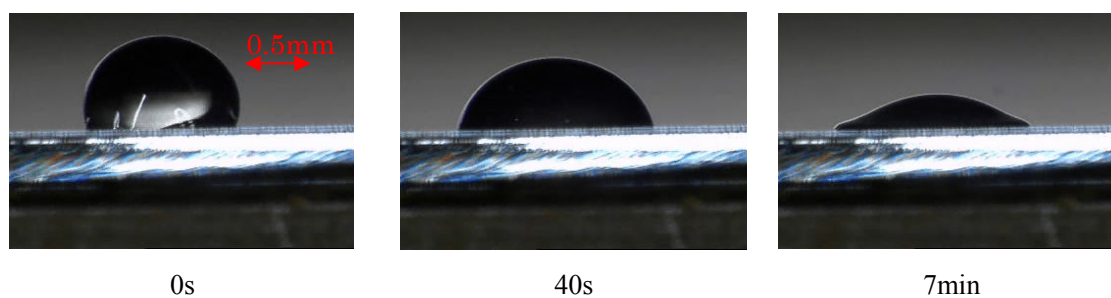


Fig. 3-3 VASWNT 上の 10 %PVA 水溶液.

10 %の濃度の PVA は粘性が高く、ピペットでの定量の量り取りは困難であった. 結果として、5 %の場合と比べて大きな液滴となった.

Fig. 3-3 のように、5 %のときと同様、接触角は時間変化とともに減少していったが、同時に乾燥が進んでいった. 接触角の収束点は 40 秒の時点と見られたが、粘性の影響が強く、正確な値は不明である.

4. VASWNT と 20 %PVA 水溶液

20 %の PVA 水溶液はさらに粘性が高く，VASWNT 上に液滴として滴下することはできなかった．

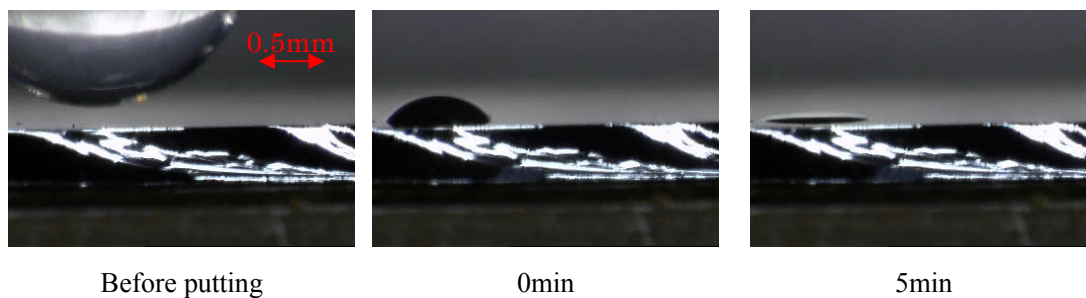


Fig. 3-4 VASWNT 上の 20 %PVA 水溶液．

Fig. 3-4 のように，粘性が非常に強いせいで，接触角の測定に適切な大きさの液滴を作ることが難しかった．したがって，接触角の評価は困難である．

このように，濃度が 10 %以上のときは粘性が高く，接触角の収束時間が乾燥の速度よりも遅くなり，接触角の測定は困難である．よって，信頼できる接触角の値は水と 5 %PVA 水溶液であり，それぞれ 145°，40°であった．

3.2 走査型電子顕微鏡

3.2.1 断面の露出方法の比較

作製した複合材断面の観察方法を比較する。2.4 に挙げた断面露出の手段として 1)ハサミを使い切断, 2)ピンセットを用い開裂, 3)液体窒素で複合材を凍らせてピンセットで破断, の 3 つがある。いずれの手段が SEM およびラマン分光での観察をするにおいて最も良いかを, それぞれの SEM 像から検討する。なお, いずれも左の SEM 像が複合材の断面の全体像, 右が複合材内の SWNT の部分の拡大画像である。

1. ハサミを使い切断して露出した断面

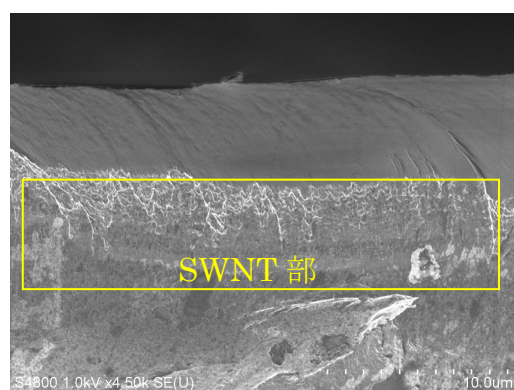


Fig. 3-5 ハサミによる断面の SEM 像.

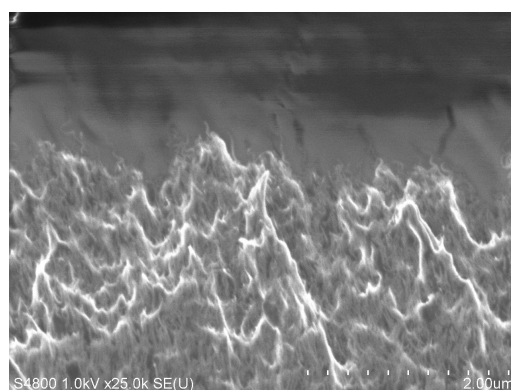


Fig. 3-6 拡大した SWNT 部の SEM 像.

Fig. 3-5 と Fig. 3-6 はハサミを使用して断面を露出した場合の SEM 像である。

ハサミの場合, せん断力によって断面を露出する。したがって, 複合材上部と下部の面が断面に入り込んでしまい, 断面の形状も保存されない。非常に簡易的な方法ではあるが, 後の光学的測定にも不向きである。なお, カッターの場合でも同様の結果となった。

2. ピンセットを用い開裂して露出した断面

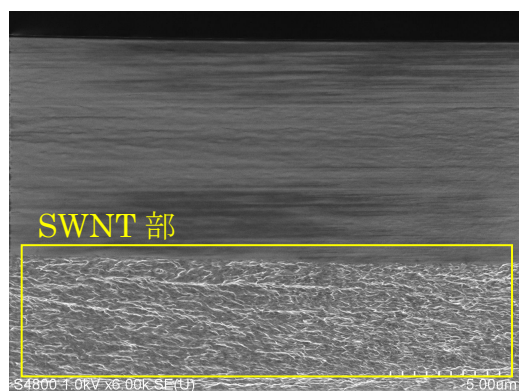


Fig. 3-7 ピンセットによる断面の SEM 像.

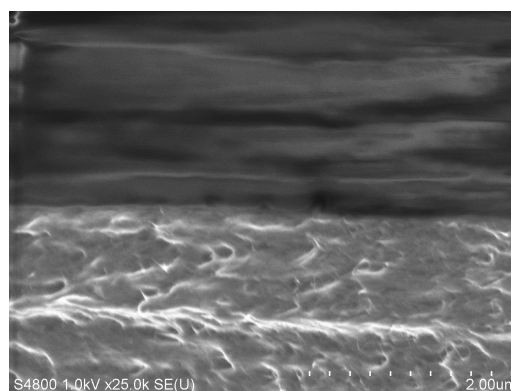


Fig. 3-8 拡大した SWNT 部の SEM 像.

Fig. 3-7 と Fig. 3-8 は断面を開裂して露出した場合の SEM 像である。

ハサミの場合に比べて，SWNT と PVA の境界線がはっきりとわかる．しかし，全体的に左右の方向に模様が現れ，SWNT らしきものが観察されない．表面に凹凸形状があるようにも見られ，レーザーを当てた場合の散乱も予想される．したがって，最善の手段ではない．

3. 液体窒素で複合材を凍らせ破断して露出した断面

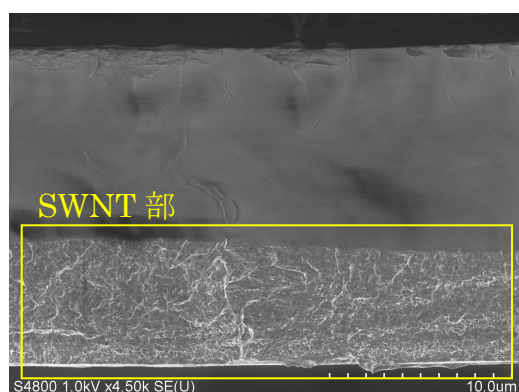


Fig. 3-9 液体窒素による断面の SEM 像.

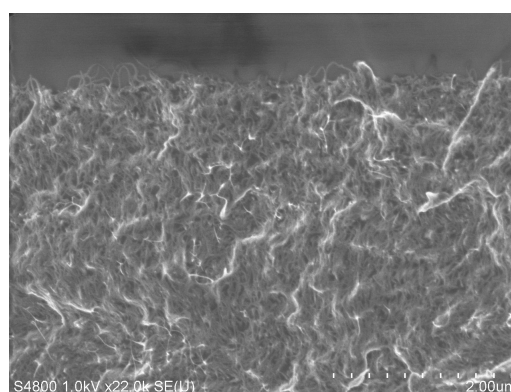


Fig. 3-10 拡大した SWNT 部の SEM 像.

Fig. 3-9 と Fig. 3-10 は複合材を液体窒素中に漬け，凍らせた後に破断して断面を露出した場合の SEM 像である．

SWNT が観察でき，また，2.ピンセットを用いて開裂した場合に観察した断面と同じ位置に SWNT と PVA の境界が確認でき，液体窒素による温度の低下に起因する収縮などの構造の変化が起きていないことがわかる．

以上の考察から，本研究では，断面の露出方法として3の液体窒素を用いた方法を採用する．以降の計測はすべてこの方法により断面を露出したものである．

3.2.2 複合材断面の観察

作製した SWNT-PVA 複合材の SEM による断面画像を示す。

本研究では PVA の濃度と VASWNT への浸透方法を変えて複合材を作成した。Fig. 3-11 に示すのは、VASWNT 膜に上から 5 %PVA 水溶液を満たした場合の複合材である。なお、使用した VASWNT の元の長さは 20 μm 程度である。

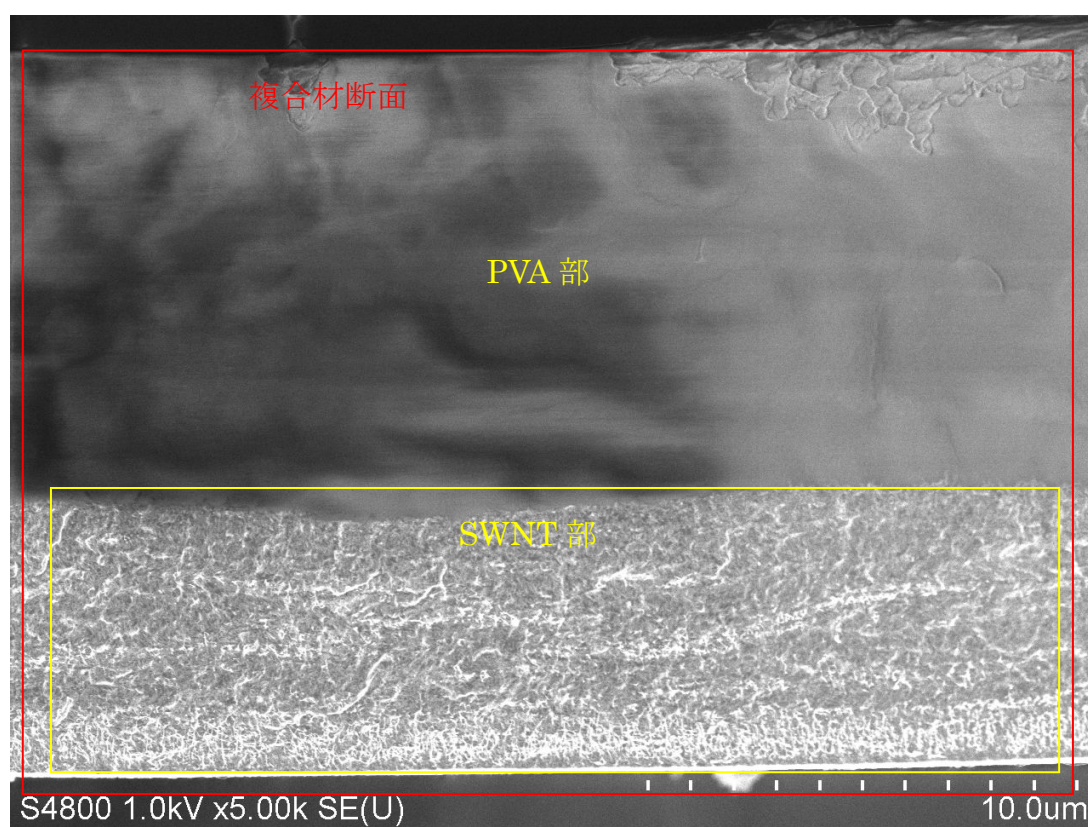


Fig. 3-11 5 %PVA 水溶液の複合材の断面の SEM 像。

Fig. 3-11 について解説する。

画面中央部の左右を横断している物体が、SWNT-PVA 複合材である。厚みは 15 μm ほどであり、その下部が白くなっていることがわかる。これが複合材内の SWNT 部分である。元の VASWNT の長さが 20 μm 程度で、複合材内部では 6 μm 程度であるので、SWNT は PVA により収縮させられていると見られる。ただし、複合材内の SWNT 部は完全に均一ではなく、1 μm 程度の差がある。複合材内でも最も重要な部分であり、この部分がどのようなになっているかを観察する。

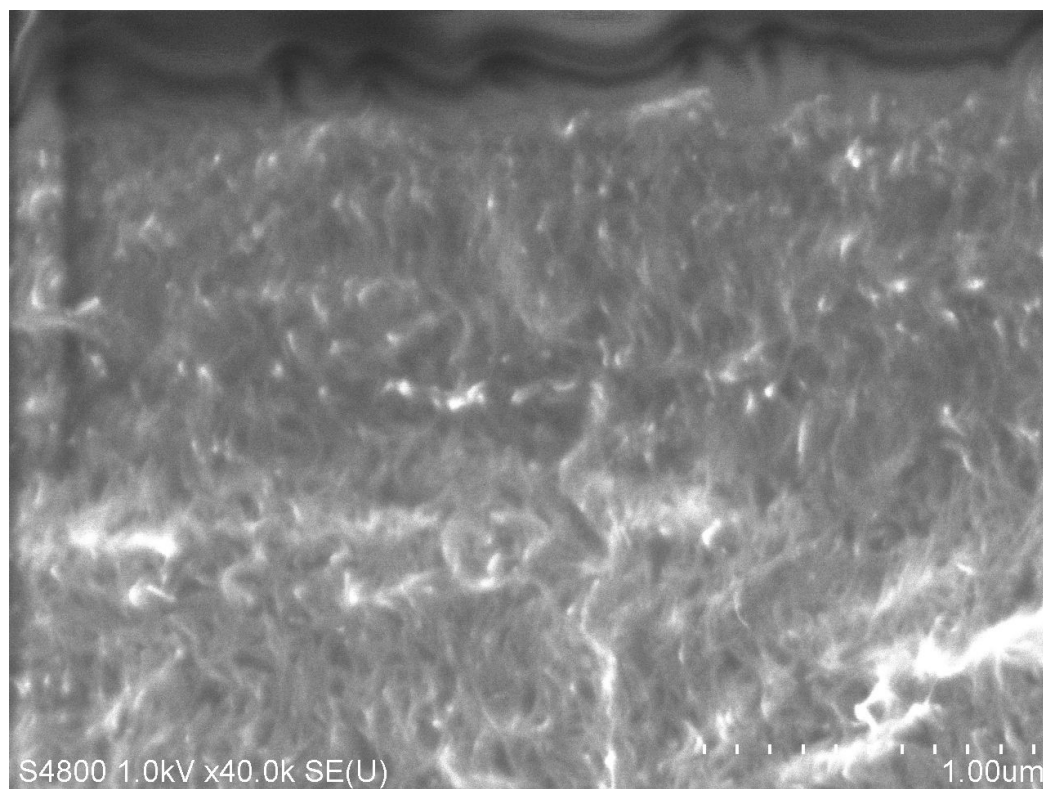


Fig. 3-12 5%PVA 水溶液の複合材断面の SWNT 部の拡大画像.

Fig. 3-13 について解説する.

複合材断面の中の, SWNT 部分を拡大した画像である. 元の VASWNT の長さが 20 μm 程度であり, 複合材内部では 6 μm 程度であるので, SWNT は PVA により収縮させられていると見られる. しかし, Fig. 3-13 から, ある程度配向性をとどめており, なぎ倒されているわけではない. また, SWNT 部に, SWNT のみでは観察されない白い物体が見られる. これは PVA 水溶液が VASWNT 膜へ侵入し, 固体化したものであると考えられる.

以下の Table 3-1 は, PVA 濃度と VASWNT への浸透方法に対する SWNT 部の厚みをまとめたものである.

Table 3-1

	1)VASWNT 膜に上から PVA を配置	2)VASWNT 膜を逆さにして PVA を配置
5 %	6.1 μm	4.4 μm
10 %	5.3 μm	5.1 μm
20 %	6.0 μm	6.5 μm

このように、いずれの場合でも複合材内部の SWNT が元の厚みの $20\text{ }\mu\text{m}$ に比べて小さくなっていることから SWNT は収縮していると考えられる。Table 3-1 から、作製条件の違う複合材内の SWNT 部の厚みの差は $2\text{ }\mu\text{m}$ 程度で、濃度や浸透方法に対する傾向もない。また、VASWNT は同一基板上でも場所により $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度厚みに差があり、複合材内部でも SWNT 部の厚みに $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度差があることから、さらに $2\text{ }\mu\text{m}$ の差は誤差として扱われるべきである。したがって、PVA 水溶液の濃度や方法によらず、SWNT は同様に収縮していると考えられる。

しかし、SEM では観察不可能なほど SWNT の上部が PVA に覆われており、実際には VASWNT 膜は元の厚さを維持しているという可能性も考えられる。SEM による観察のみでは、SWNT 部が収縮しているか PVA により覆われているのか判断はできない。

比較のために、VASWNT と PVA の複合材を作る手法と同様に、VASWNT 上に水を満たし、乾燥させた後の SEM 画像を Fig. 3-13 に示す。

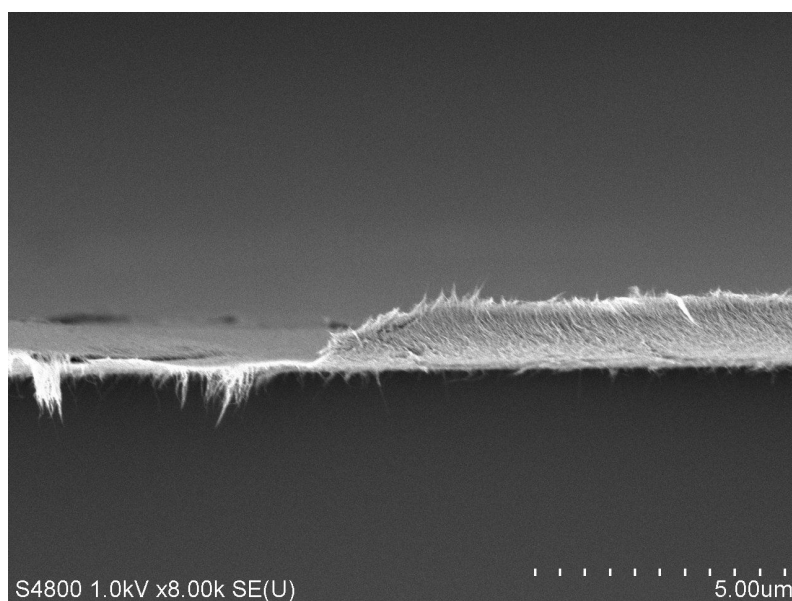


Fig.3-13 VASWNT 上に水を満たし、乾燥させた後の SEM 像

このように、元の状態からかなり変形している様子がわかる。

3.2.3 複合材下部の観察

PVA が VASWNT の内部に浸透しているか否かの補助的な情報を得るために，複合材の下部(SWNT 側)，VASWNT のみの下部，PVA のみの SEM 像を比較した．

以下の Fig. 3-14 は，複合材下部(SWNT 側)の SEM 像である．

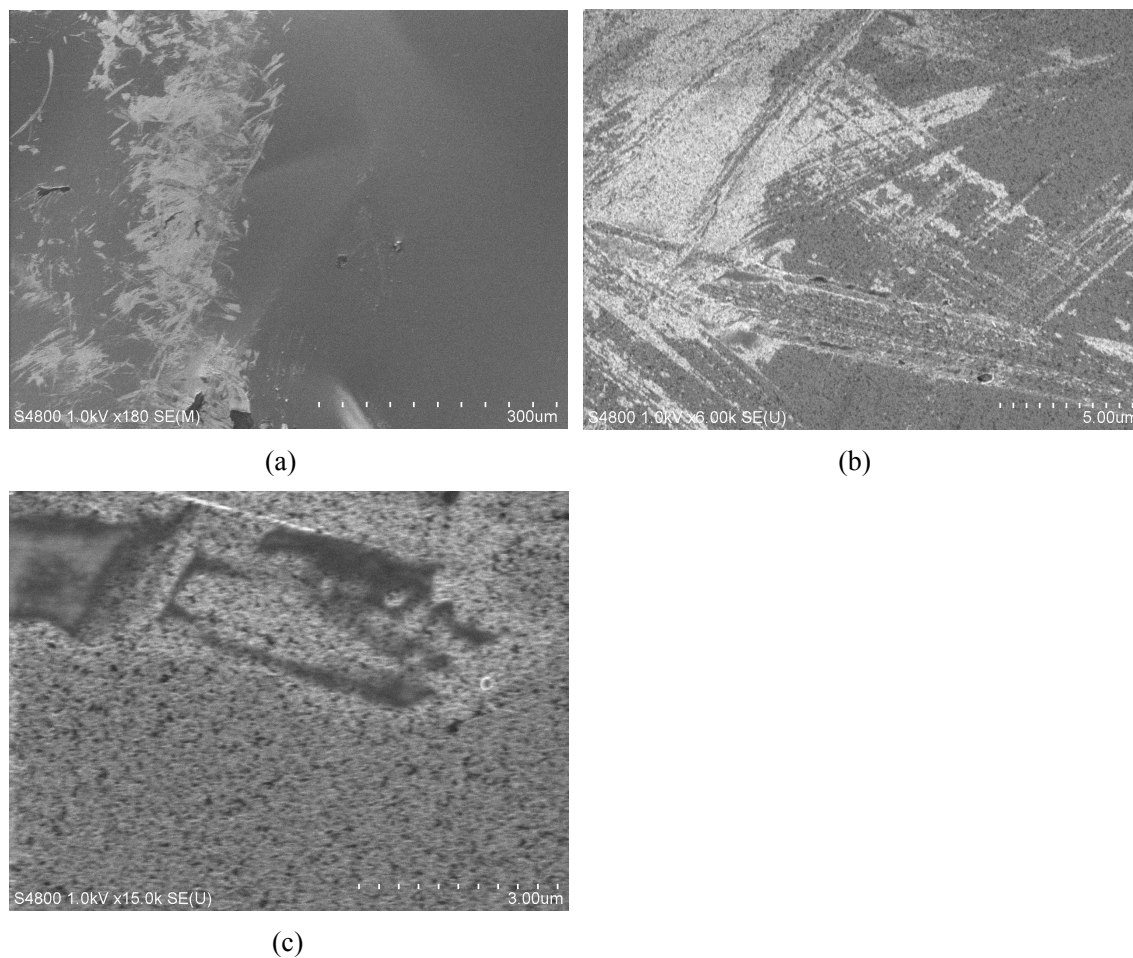


Fig. 3-14 複合材下部の SEM 像．

複合材をいずれの PVA 濃度，作成法をした場合でも，複合材下部からの SEM 像は Fig. 3-14 のようになる．

(a)および(b)のように，黒い部分と白い部分の二つに区別できることが特徴である．表面のほとんどの部分が黒いが，一部にこのような白い模様が観察できる．倍率を上げて観察したものが(c)である．(c)の SEM 像内の上側が(a)，(b)での白い部分，下側が黒い部分である．高い倍率であっても，その違いは不明であった．

Si 基板上に生成された VASWNT は水に垂直に投入すると、Si 基板からその配向性を維持したまま剥がすことができる[17]。以下の Fig. 3-15 は、Si 基板から剥がした VASWNT の下部の SEM 像である。

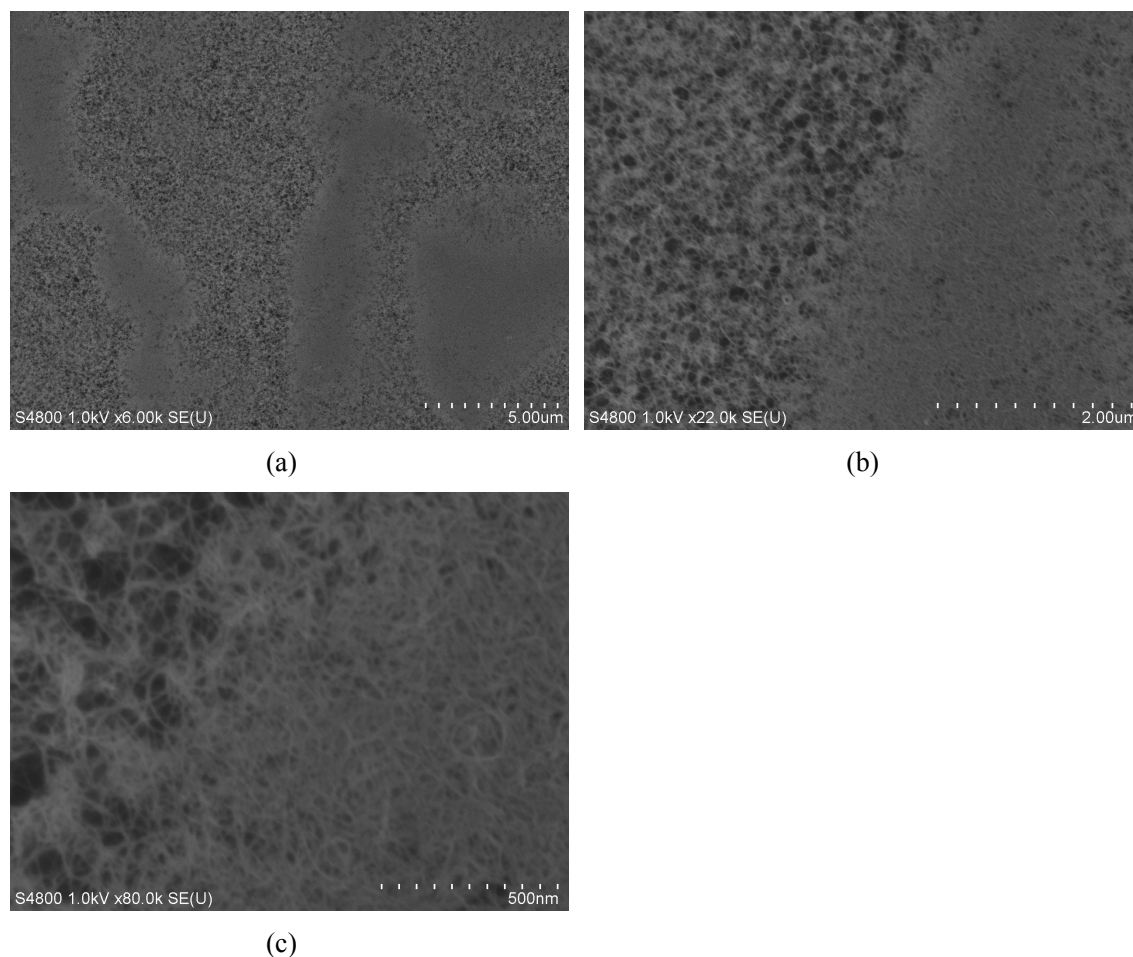
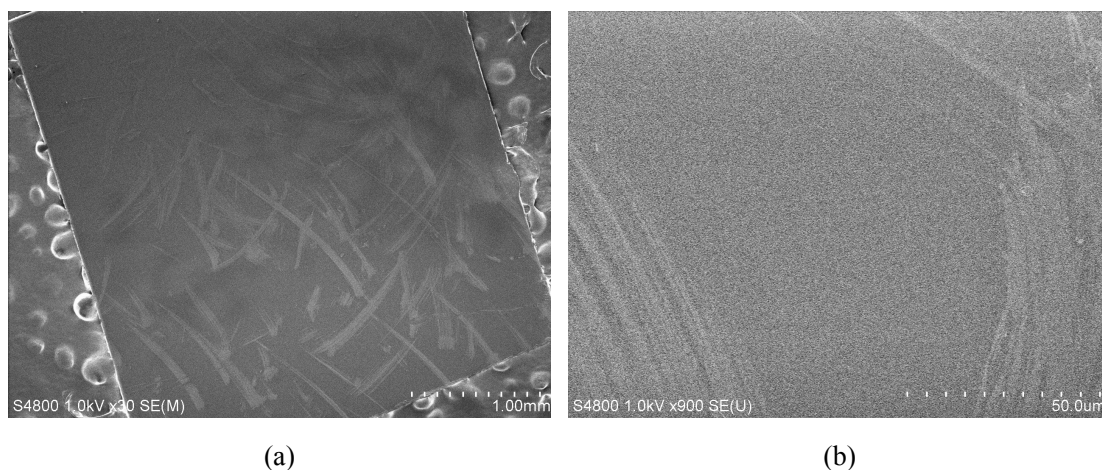


Fig. 3-15 VASWNT の SEM 像。

(a)のように、VASWNT を下部から観察したものは、Fig. 1-8 の上部から観察したものと非常に似ている。しかし、上部からは観察されなかった模様が見えることがわかる。この模様の比率は 1:1 ほどであり、Fig. 3-14 の複合材の下部の白と黒のパターンの原因ではない。

また、(b)、(c)は、模様の境界部分の拡大像で、それぞれの像内の左側と右側で、SWNT の密度に差があることが確認でき、すなわち密度差が模様の構成要因である。水が乾燥していく過程でこのような密度の差が出たと考えられる。

さらに、PVA のみの SEM 像を観察した。VASWNT のない Si 基板上に PVA 水溶液を満たし、乾燥させて剥がした。Fig. 3-16 は PVA の SEM 像である。



(a)

(b)

Fig. 3-16 PVA の SEM 像.

PVA は絶縁体であるので、電子を伝達せず吸収してしまい、正確な画像は得にくい。したがって、ある程度以上の倍率にすることは不可能である。しかし、(a)のように、PVA のみでも複合材に現れたパターンが確認できる。剥がしたときにできた傷か、あるいはポリマーの不均一性から生まれるものであると見られる。

以上から、Fig 3-14 の複合材下部に現れる白と黒の模様は、VASWNT によるものでなく、ポリマー由来のものであることがわかる。したがって、ポリマーは VASWNT の中を通りぬけ、下部に到達していると考えられる。

3.3 ラマン分光

3.3.1 PVA のラマン分光特性

Fig. 3-17 は PVA のラマンスペクトルである. (a)は $80\sim 1750\text{ cm}^{-1}$, (b)は $2000\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ の領域のラマンスペクトルである.

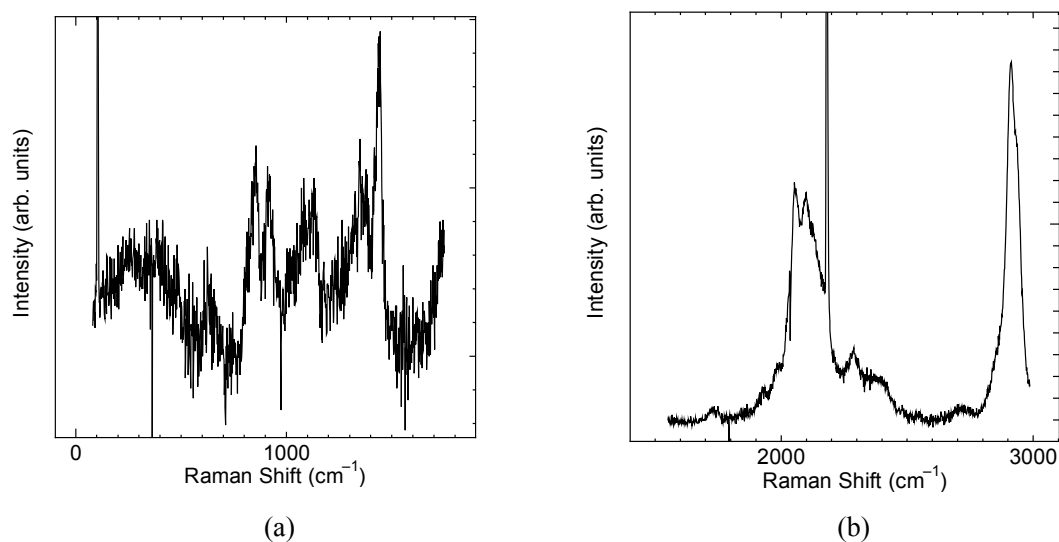


Fig. 3-17 PVA のラマンスペクトル.

このように, PVA のピークは複数あるが, そのうちもっとも評価しやすいピークは 2900 cm^{-1} 付近のピークである. その理由は, 他のピークは G-band 付近にあり, したがって G-band の裾野に隠れるからである. また, 2900 cm^{-1} のピークは他のピークに比べて大きい. なお, $2000\sim 2200\text{ cm}^{-1}$ のピークは室内の蛍光灯によって発生するものである.

よって, 複合材のラマン分光特性を測定するとき, $80\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 領域ではなく, $1550\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ の領域の測定を行う.

3.3.2 ラマン分光による複合材断面の測定

ラマンスペクトルの測定では、光学顕微鏡を利用してレーザーを測定する対象に当てる。光学顕微鏡は倍率を変化させることができ、最高倍率である 100 倍の場合、レーザーのスポット径は最小となり、その大きさは約 $1\text{ }\mu\text{m}$ である。複合材は最低でも $20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の厚みを持つが、それに対してレーザーのスポットが十分小さいことから、複合材断面の局所的なラマンスペクトルの測定が可能である。

Fig. 3-18 は複合材断面にレーザーを照射した時の様子である。なお、この複合材は、5 % の PVA 水溶液を使用したものである。画面中央部を縦に横断しているものが複合材断面であり、左側が SWNT 部分である。青い光がレーザーのスポットである。このように、複合材の断面のうち、局所的な測定が可能であることがわかる。



Fig. 3-18 顕微鏡で観察した複合材断面.

Fig. 3-19 は複合材の断面の SEM 像である。複合材内部の情報は SEM 像である程度は得られる。しかし、PVA で埋め尽くされた部分の中に、SWNT が存在する可能性もある。SEM では判断できないので、ラマン分光法により確認する。

なお、この SEM 像からは、複合材の全体の厚みは $16\text{ }\mu\text{m}$ 、そのうちの SWNT 部分は $6\text{ }\mu\text{m}$ であることがわかる。

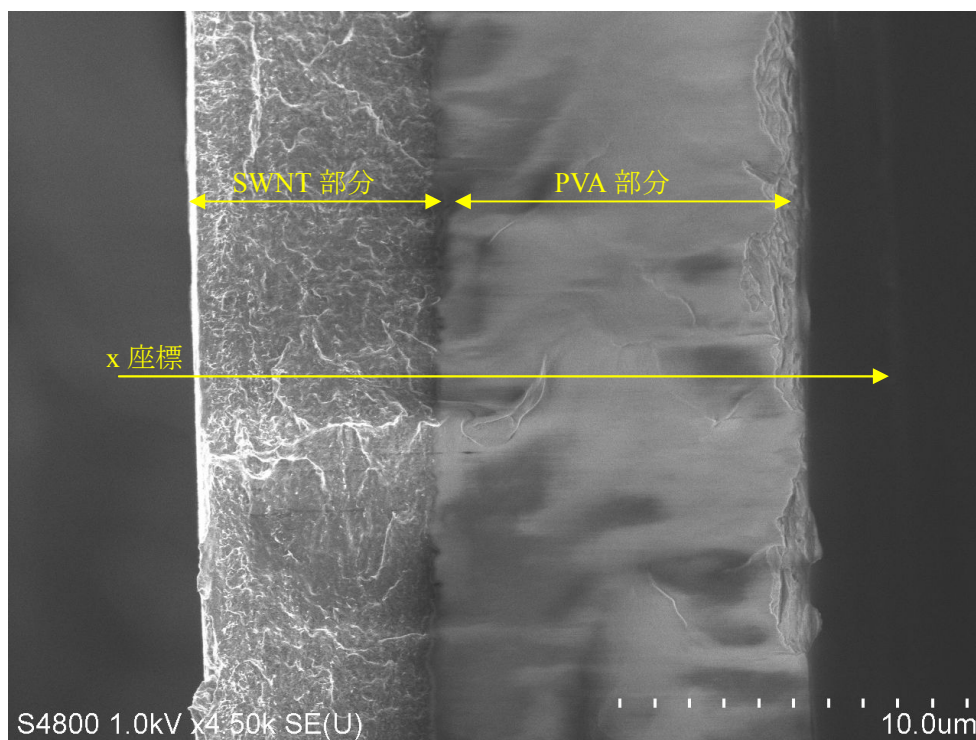


Fig. 3-19 SEM で観察した複合材断面

複合材の厚み方向に対して、 $1\text{ }\mu\text{m}$ ずつレーザースポットの位置を変化させて測定する。なお、この厚み方向を、 x 座標と名付ける。Fig. 3-20 の(a), (b), (c)は厚み方向へとレーザーのスポットを移動させた時のキャプチャー画像である。(a)と(c)はレーザーが当たっていないが、見かけの試料の厚さである $16\text{ }\mu\text{m}$ よりも測定範囲を広く設定した。実際にレーザースポットが複合材にあたっている場合は、(b)のようになる。なお、この測定は、 $x=0\text{ }\mu\text{m}$ から $x=23\text{ }\mu\text{m}$ までを $1\text{ }\mu\text{m}$ 刻みで 24 点の計測を行った。

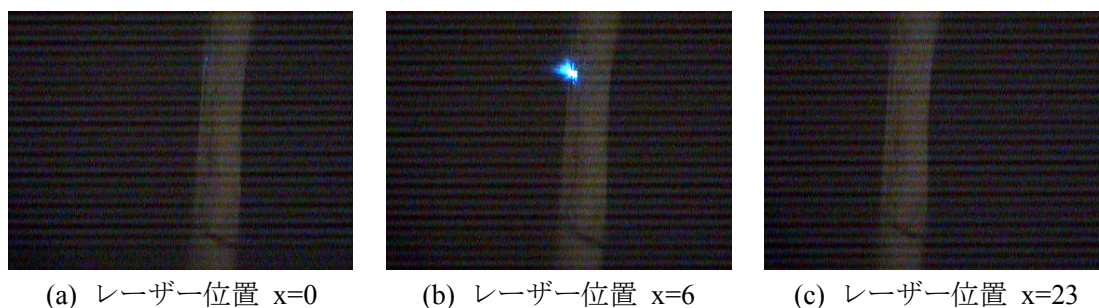


Fig. 3-20 複合材断面とレーザー。

以下に測定の結果を示す。

Fig. 3-21 の横軸は x 座標，縦軸は G-band の強度で，Fig. 3-22 の横軸は x 座標，縦軸は 2900 cm^{-1} 付近の PVA ピークの強度である。

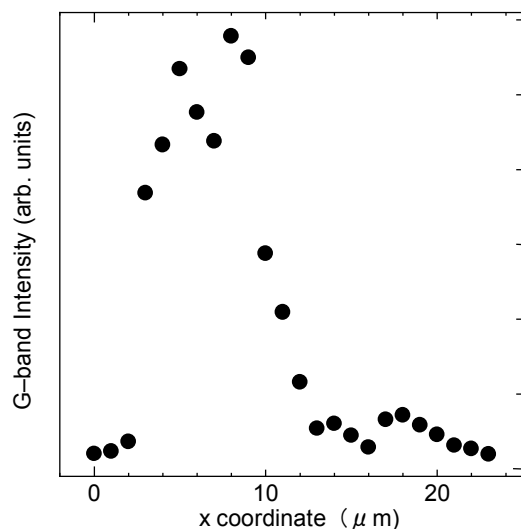


Fig. 3-21 G-band の強度.

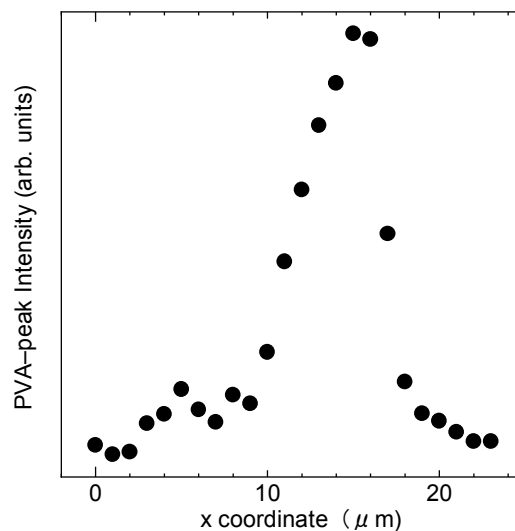


Fig. 3-22 PVA のピーク強度.

G-band の強い部分と PVA のピークが強い部分の代表的なラマンスペクトルを Fig. 3-23 に示す。

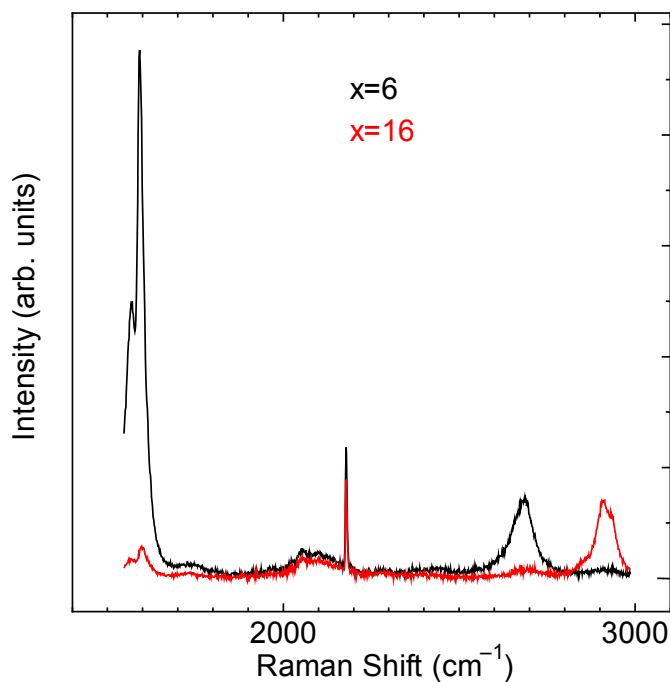


Fig. 3-23 特徴的な二つのラマンスペクトル.

黒は $x=6$ ，赤は $x=16$ の地点でのラマンスペクトルである。なお，ともに現れる 2200 cm^{-1} 付近のスペクトルは，室内の蛍光灯のスペクトルである。

このように、4~10 μm のところで G-band が強く、11~17 μm のところで PVA のピークが強いということがわかる。残りの 0~3 μm , 18~24 μm の部分は、複合材にスポットが完全にはあたっていない。G-band が強い部分の範囲が 6 μm であり、これは SEM 像で観察した SWNT 部の厚さと一致する。

ただし、PVA 部(11~17 μm)において G-band が若干現れる。この地点は、SEM によると SWNT は一切存在しない。考えられることは、1)SEM では観察できなかった SWNT が PVA 中にある、2)SWNT 部にレーザーがあたってしまう、の二通りである。そこで、複合材内部の SWNT がどの程度離れた位置にまでラマン分光により検出されるかを検証する。複合材から離れた位置 $x=-10$ で測定したラマンスペクトルと、既に測定した複合材付近の位置 $x=0$ のラマンスペクトルを Fig. 3-24 と Fig. 3-25 に示す。

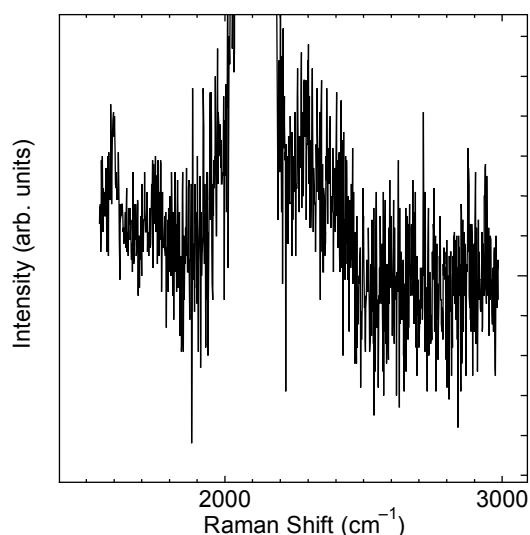


Fig. 3-24 $x = -10$ での測定.

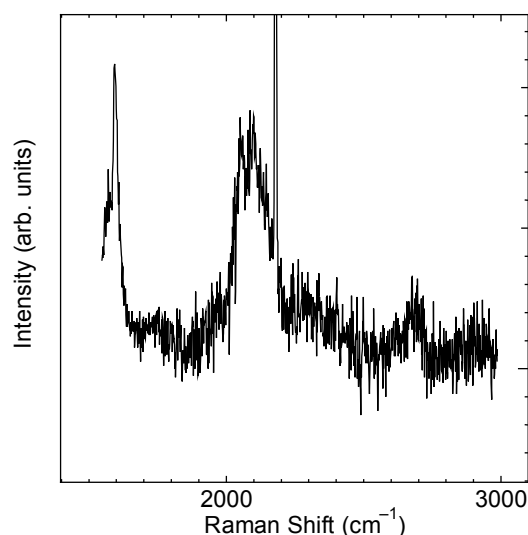


Fig. 3-25 $x = 0$ での測定.

$x=-10$ と $x=0$ のいずれも 1600 cm^{-1} 付近に、ノイズに比べてシグナルが弱い、G-band が現れている。すなわち、SWNT の G-band はレーザースポットが複合材から遠い位置にあっても、多少検出されてしまうということである。レーザーの一部が拡散して、離れた位置にある SWNT 部の G-band を検出しているからと考えられる。

PVA は透明であるので、複合材断面の PVA 部に焦点を合わせても、いくらか透き通る。したがって、同様に、PVA 部(11~17 μm)で G-band が現れるのは、PVA 部に SWNT があるわけではなく、SWNT 部(4~10 μm)に由来する G-band を検出しているからである。

以上が VASWNT 上に 5 %PVA 水溶液を満たして作製した複合材のラマンスペクトルである。他の全ての作製条件の複合材においても、同様のデータが得られた。すなわち、SEM 像で確認できる SWNT 部では G-band のシグナルが強く、PVA のピークが見られなかった。一方、PVA 部では、G-band のシグナルは微弱であるが検出され、PVA のシグナルが強いという結果となった。

3.4 真空蒸着法により合成された VASWNT

Fig. 3-26は真空蒸着によりアルミナとCoを担持して合成したVASWNT膜のSEM像で、その厚さは34 μm である。

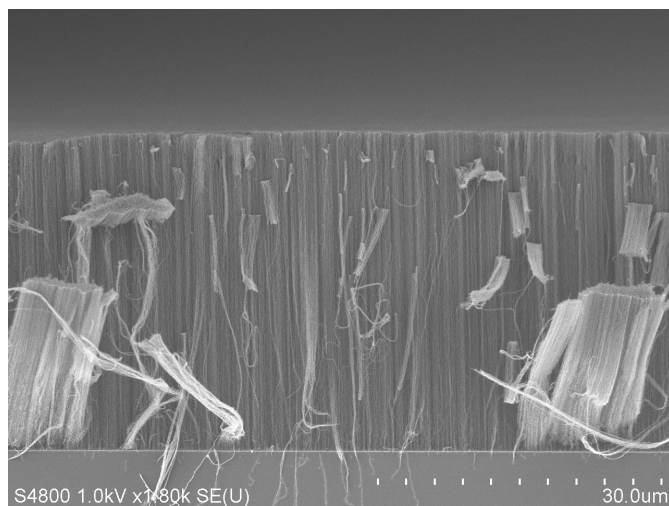


Fig. 3-26 真空蒸着による VASWNT.

また、そのラマンスペクトルは以下 Fig. 3-25 の通りである。

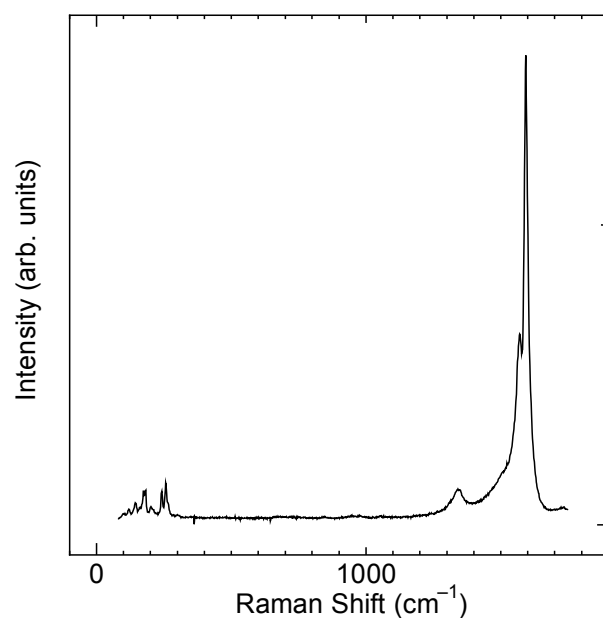


Fig. 3-27 真空蒸着による VASWNT のラマンスペクトル.

ディップコート法を使用してCoとMoを触媒としたVASWNTと比較してSEMからは違いは確認できない。

Fig. 3-27 のラマンスペクトルからG/D比を求めると13であった。

3.4.1 濡れ性

この SWNT の特徴は，ディップコート法により Co と Mo の触媒を塗布して合成されたものが撥水性を示すことに対し，親水性を示すことである．

以下の Fig. 3-28 はその濡れ性を測定した結果である．

1. VASWNT と水

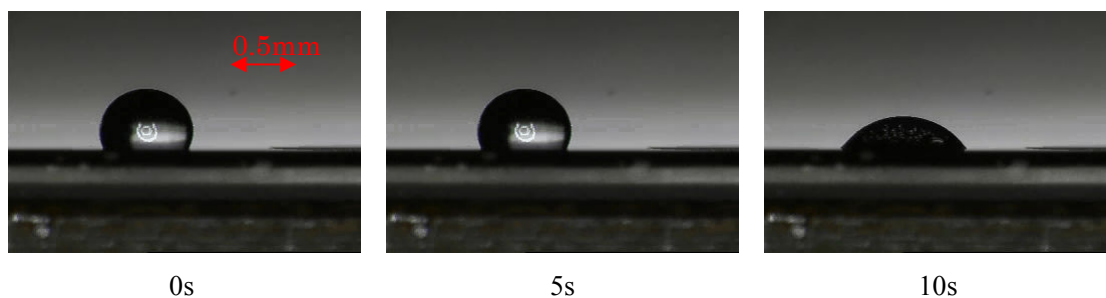


Fig. 3-28 VASWNT 上の水．

このように，強い撥水性を示す Fig. 3-1 と比べて，明らかにその接触角は小さい．この液滴は 10 秒後にその接触角がほとんど収束し，90 秒後に消失する．また，5 秒を過ぎたあたりから，内部に泡のようなものが発生した．これは，VASWNT 内の SWNT 間に入っていた空気が追い出された結果と考えられる．

以下の Fig. 3-27 に示す．



Fig. 3-29 7s において確認される気泡．

2. VASWNT と 5 %PVA 水溶液

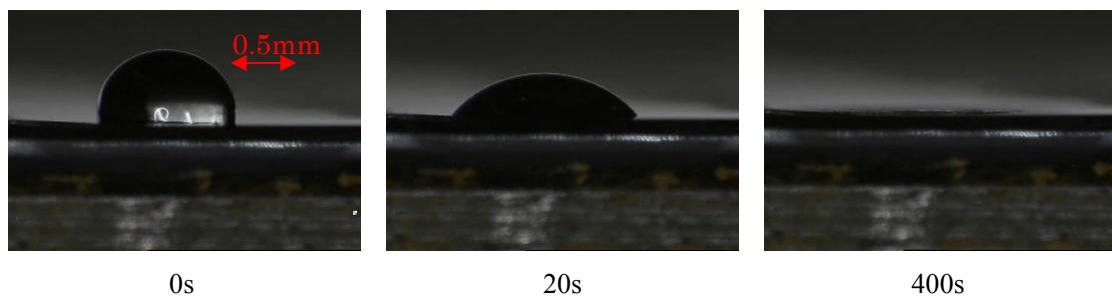


Fig. 3-30 VASWNT 上の 5 %PVA 水溶液.

20 秒で接触角は収束し, 400 秒で乾燥が完了する. Fig. 3-2 と比べて, 大きな違いはなかった.

3. VASWNT と 10 %PVA 水溶液

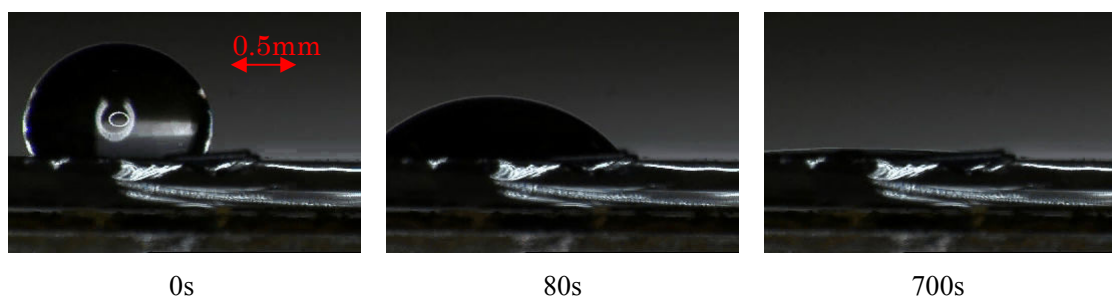


Fig. 3-31 VASWNT 上の 10 %PVA 水溶液.

Fig. 3-3 と同様, 乾燥と濡れが同進行し, その接触角は不明瞭である.

4. VASWNT と 20 %PVA 水溶液

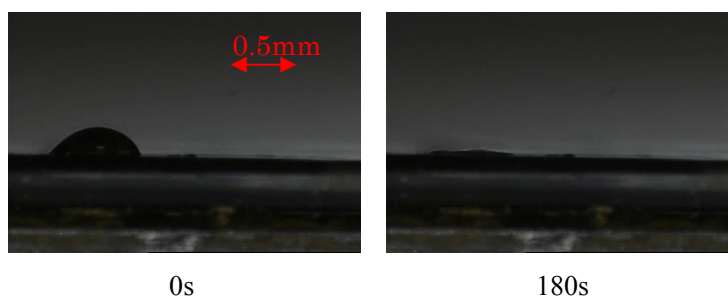


Fig. 3-32 VASWNT 上の 20 %PVA 水溶液.

Fig. 3-4 と同じく, 粘性が強く 0 秒の時点から接触表面積は変わらず, 乾燥していく.

接触角は, 水と 5 %の濃度の場合にしか測定できない. 接触角は共に 45° であった.

3.4.2 複合材の SEM 像

濃度を変化させて複合材を作り，その SEM 像をとった．ディップコート法により触媒を担持させたものと同様，5，10，20 % と PVA 濃度を変化させた．

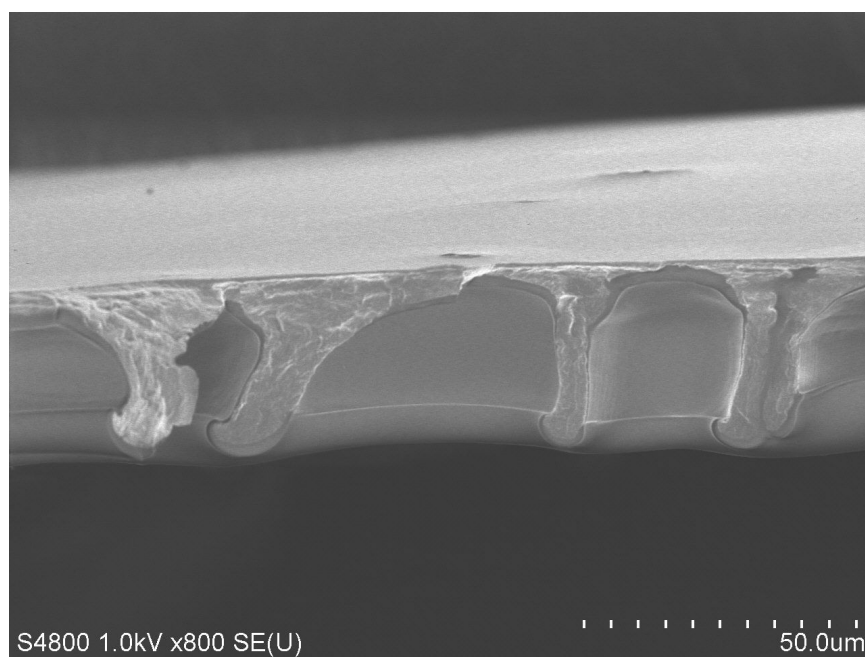


Fig. 3-33 5 %PVA による複合材.

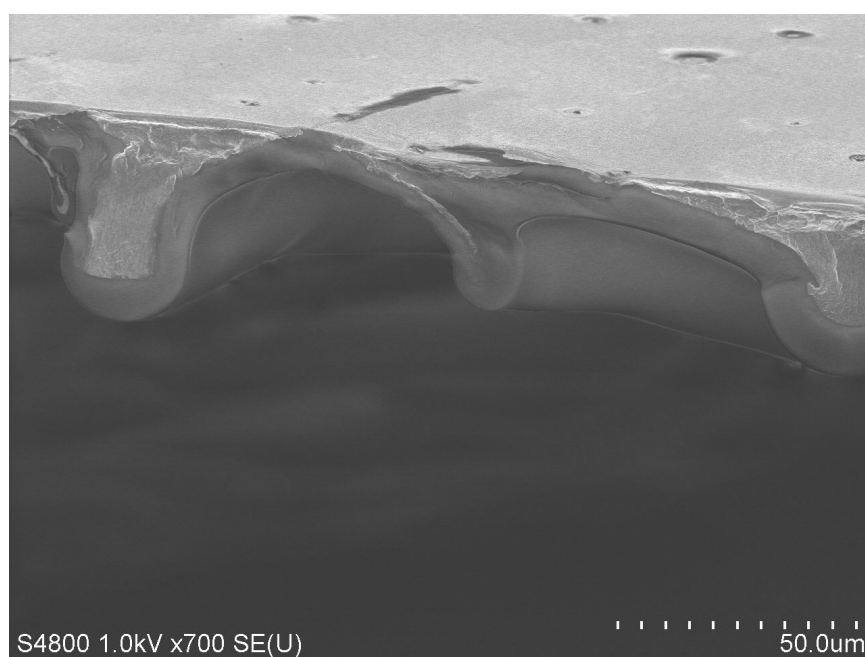


Fig. 3-34 10 %PVA による複合材.

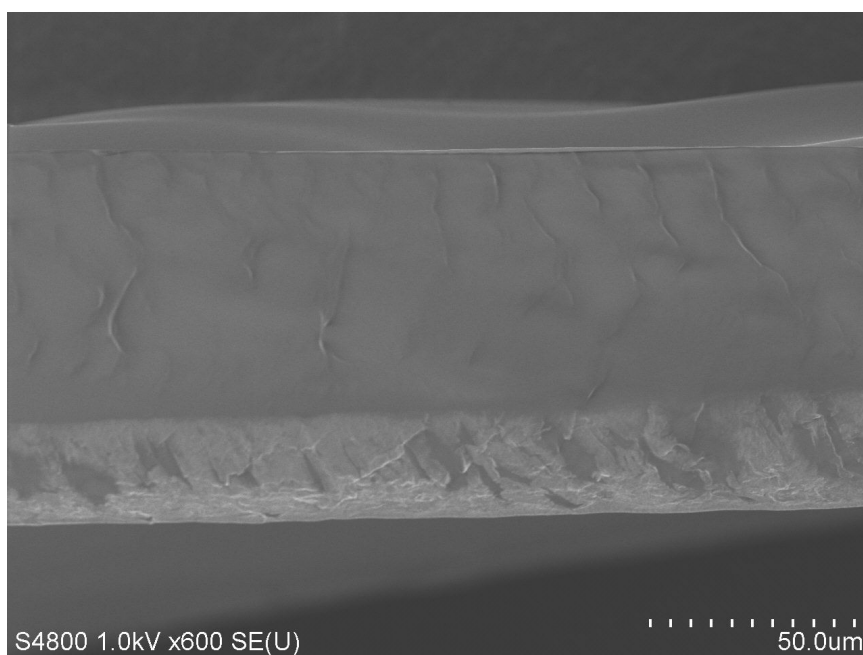


Fig. 3-35 20 %PVA による複合材.

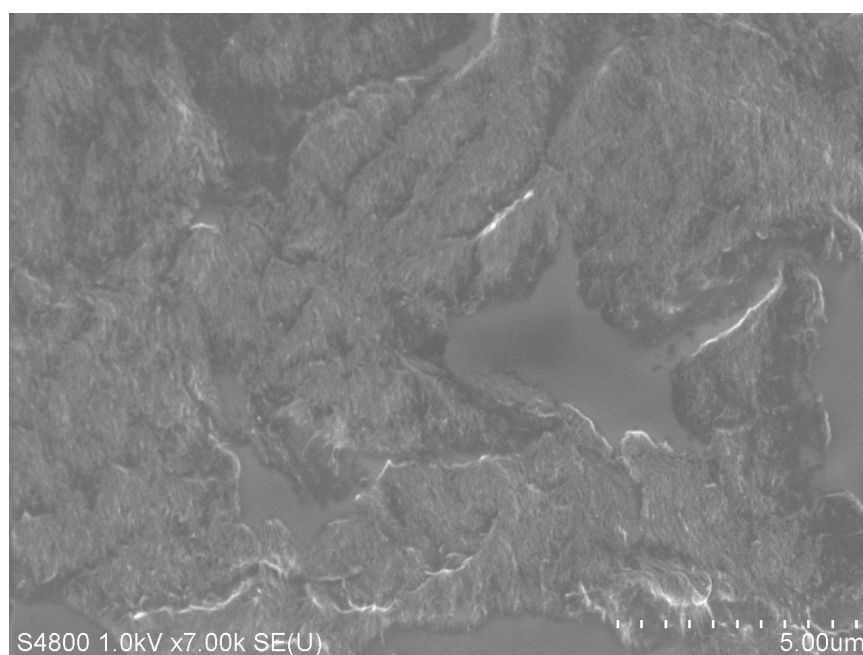


Fig. 3-36 20 %PVA による複合材，拡大図.

Fig. 3-33, Fig. 3-34 のように，5 %と 10 %は Co と Mo を触媒とした VASWNT には見られなかった凹凸形状を持った．一方，Fig. 3-35 のように，20 %は SWNT 部が $26\text{ }\mu\text{m}$ と，元の $34\text{ }\mu\text{m}$ に対して 7 割以上の長さを保った．すなわち，元の配向性がかなり維持されているといえる．また，Fig. 3-36 で確認できるように，その SWNT 部分は不均一的であった．

この原因を考察するために、0%，すなわち水を満たした場合の VASWNT を観察した。

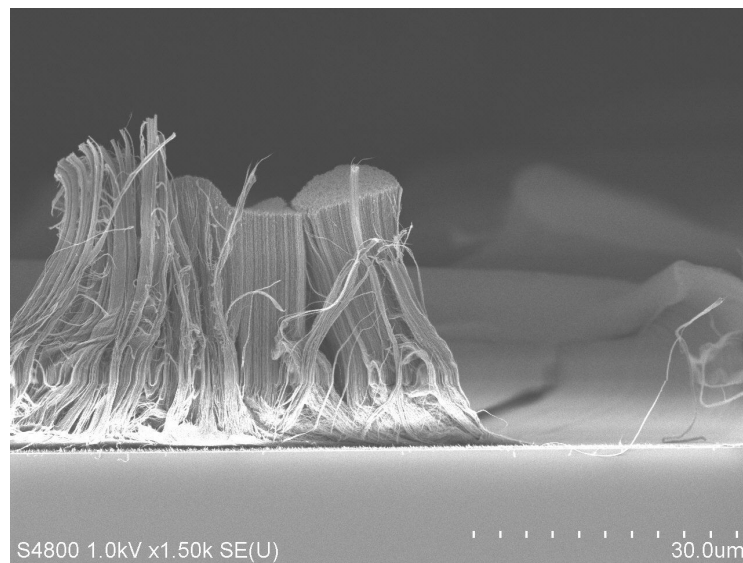


Fig. 3-37 水を配置し乾燥した VASWNT の SEM 像.

Fig. 3-37 にあるように、VASWNT が一部分に固まって存在している。このような現象は、真空蒸着によりアルミナと Co を担持して合成した VASWNT で起こることが報告されている[30]。水の表面張力により VASWNT が横方向に凝集されることによって説明される。

また、複合材下部の SEM 像は、以下の Fig. 3-38 のようになった。

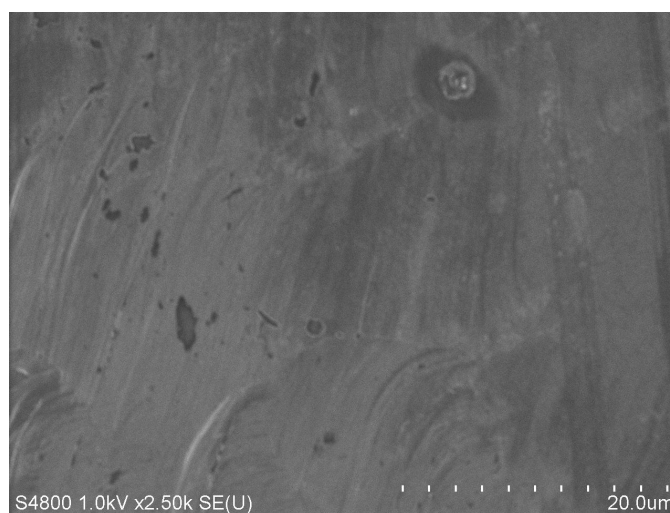


Fig. 3-38 複合材下部の SEM 像.

撥水性を示す VASWNT で製作した複合材の下部 Fig. 3-14 と類似していた。VASWNT らしい構造は確認されず、PVA が下部まで到達していると思われる。

3.5 考察

3.5.1 ディップコート法により触媒を担持して合成した VASWNT の場合

・複合材内部の SWNT の変形について

3.2.2 の SEM 像によると、元の VASWNT の厚みは 20 μm であった。一方、複合材内部の SWNT 部分の厚みは 4~6 μm 程度となった。SWNT が PVA によって隠されて SEM では見えなくなっているという可能性もあったが、ラマン分光により、SWNT が存在する場所は SEM で観察される範囲のみであるということがわかる。したがって、なんらかの原因で SWNT は変形されたと考えられる。基板を逆さにして複合材を作製しても同様の結果が得られたことから、重力の影響は無視することができる。

また、水によって VASWNT が変形した場合、その構造は完全に崩される。一方、SEM 像では複合材内部の SWNT はある程度の配向性、および厚みが維持されている。この理由として、ポリマーの粘性により、水の場合の変形に比べて変形の度合いが軽減されていると考えることができる。しかし、その場合、複合材作製材料の PVA 水溶液の濃度が大きくなるにつれ、粘性が高くなることから、複合材内部の SWNT 部の厚みは元の 20 μm に近づかなければならない。実際はあらゆる条件で同一の厚みの SWNT 部が形成されている。よって、PVA 水溶液の水が SWNT の収縮に強い影響を及ぼしていない可能性が高い。

よって、SWNT の収縮に関しては、本研究では決定的な結論を導くことはできない。

・ VASWNT への PVA 水溶液の浸透について

複合材内において SWNT と PVA が混合しているのか、あるいは浸透しておらず境界において接しているだけであるのかを考察する。この考察は、SWNT の変形と併せて考えると、難解な話になる。また、実験結果から、全ての作製条件下での複合材内の SWNT の変形は同一であることから、浸透についての議論では変形による影響を考えない。

まず、SEM 像とラマンスペクトルから得られるデータから考察する。3.2.2 の複合材断面の SEM 像は、SWNT 部分が通常の VASWNT と明らかに違うように見える。従って SWNT と PVA はある程度浸透していると見られる。また、3.2.3 の複合材下部の SEM 像では、PVA 由来の物体が存在しており、PVA は VASWNT を通り抜けて下部まで浸透していつていると判断できる。一方、ラマン分光での観察では、SWNT 部に PVA の明確なシグナルは検出されなかった。ただし、PVA のラマンスペクトルが複合材内の SWNT 部では確認できないという結果は、SWNT と PVA が混合しているとしても、極めて自然なものである。なぜならば、PVA 水溶液が VASWNT に完全に浸透しても、本研究で作製した複合材の中でも最も濃度が高いものでも 20 % であり、乾燥して固体化するときにはその体積は 1/5 程度に落ちる。加えて、SWNT 部では、ラマンスペクトル測定時に入射する 488 nm のレーザー光をよく吸収する一方、PVA は肉眼に対して透明であり、したがって可視光である 488 nm のレーザー光はさほど吸収しない。このような考察から、複合材内部の SWNT 部から PVA のピークが検出されなかった事実は直ちに SWNT 部に PVA が混合していないという判断には至らない。よって、VASWNT への PVA 水溶液の浸透の有無についての判断材料は、ラマンスペクトルの結果ではなく、複合材断面と下部の SEM 像のみとなる。したがって、PVA 水溶液は VASWNT 膜へと浸透していき、複合材内の SWNT 部で PVA が混合しているという結論となった。

また、濡れ性と粘性の観点から、VASWNT への PVA 水溶液の浸透を考察する。3.1 にあるように、ディップコート法により触媒を担持して合成した VASWNT は、撥水性を示す。一方、PVA を混合することで接触角は小さくなり、親水性を示すようになる。PVA は強い親水性から界面活性剤としても利用されており、この界面活性効果により気液の表面張力が減少し濡れるようになったからといえる。また、PVA 水溶液の粘性は濃度の増大にともなって強くなる。これらをまとめると、PVA 濃度が大きいほど濡れ性が強くなり、粘性も増大するということになる。この濡れ性と粘性は、VASWNT への浸透の重要なパラメーターと考えられる。一般に、液体は固体内部へ、濡れ性が強いほど浸透し、粘性が強いほど浸透しない。よって、濡れ性の強さと粘性の弱さのバランスが適当な、SWNT に最も浸透しやすい PVA 水溶液の濃度が存在するはずである。しかし、実験結果をみると、濃度がどのような状態であっても、PVA は VASWNT の下部まで到達した。これは、VASWNT に対して PVA 水溶液が非常に浸透しやすく、粘性の影響を無視できるので、広い範囲の PVA 濃度において同一の結果がでたということである。

以上をまとめると、PVA 水溶液は SWNT に対して濡れ性が非常に強く、粘性による浸透の障害が弱いので、どのような濃度でも VASWNT の下部にまで PVA が到達したという結論となった。

3.5.2 真空蒸着法により触媒を担持して合成した VASWNT の場合

真空蒸着装置により触媒を担持して合成した VASWNT は、ディップコート法を使用した VASWNT が撥水性を示すことに対し、親水性を示す。親水性である理由として、SWNT の構造に欠陥が生じており、そこに OH 基が付着しているからと考えられている。実際に G/D 比を比較すると、ディップコート法により触媒を担持して合成した VASWNT は 24 であったのに対し、真空蒸着装置により触媒を担持して合成した VASWNT は 13 と構造の欠陥が多いことが確認できた。ただし、二つの VASWNT の水に対する濡れ性は大いに違うが、PVA に対する濡れ性には違いはなかった。

SEM 像から確認できるようにこの VASWNT は PVA の濃度による影響を強く受けた。10 %、5 % の場合、水のみを満たしたものと同様、VASWNT が凝集され、波状の構造が形成されている。一方、20 % の場合、元の VASWNT の長さは 34 μm で、複合材内部の SWNT 部分の長さは 25 μm であることから、その構造、配向性はかなり維持されていると考えられる。しかし、SWNT 部分には PVA と見られる物質が散見され、ディップコート法を使用して合成された VASWNT に比べ均一性に欠けている。このような濃度によって複合材の構造に差ができる理由として、水による VASWNT の凝集効果が、PVA 水溶液の濃度を高くすることで高くなった粘性により阻害され、その結果として 20 % で作られた複合材は比較的元の構造を維持しているのだと考えられる。

第四章 結論

4.1 結論

本研究では、濡れ性が弱い垂直配向単層カーボンナノチューブ膜と、強い垂直配向単層カーボンナノチューブ膜を使い、ポリビニルアルコールとの複合材を作製した。

濡れ性が弱い垂直配向単層カーボンナノチューブ膜とポリビニルアルコールとの複合材に関しては、

- 広い範囲の濃度のポリビニルアルコール水溶液で、垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の配向性がある程度維持された複合材を作製することができた。
- また、複合材内部ではカーボンナノチューブとポリビニルアルコールが混合していることが確認された。
- ラマン分光により、複合材内部の単層カーボンナノチューブを測定することができた。また、その結果は SEM 像と一致した。
- 単層カーボンナノチューブ部に混合しているポリビニルアルコールは、ラマン分光では検出できないほどの少量であることを見出した。しかし、少量であるので、単層カーボンナノチューブとポリビニルアルコールの混合比はわからなかった。
- 複合材の作製プロセスにポリビニルアルコール水溶液の垂直配向単層カーボンナノチューブ膜に対する濡れ性が強い影響を与えているという結論に至った。

濡れ性が強い垂直配向単層カーボンナノチューブ膜とポリビニルアルコールとの複合材に関しては、

- ポリビニルアルコール水溶液の濃度が低い場合、凹凸形状のある複合材が作製された。
- ポリビニルアルコール水溶液の濃度が高い場合、元の垂直配向膜の厚みがよく維持された複合材が作製された。
- ポリビニルアルコール水溶液の粘性が複合材の作製プロセスに強い影響を与えているという結論に至った。

4.2 今後の課題

- 垂直配向単層カーボンナノチューブ膜の垂直配向性をより強く保つ条件を解明する。
- 複合材内の単層カーボンナノチューブの収縮の原因は依然不明瞭である。水由来の変形である可能性もあり、その真偽の確認のために、乾燥ではなく熱硬化により固体化をするエポキシで複合材の作製と評価をする。
- 本研究では、複合材内で垂直配向性がどの程度維持されているかの判断は、SEM 像からの情報以外にない。ラマン分光の偏光依存性を利用して、より定量的な評価手法の確立を目指す。
- 本研究では、単層カーボンナノチューブ/ポリビニルアルコールの混合比の定量的な評価をできなかった。ポリビニルアルコールの定量的な評価を光学的手法で行うならば、ポリビニルアルコールの吸光度が高い波長のレーザーを使用する必要がある。
- ポリビニルアルコールの融点は 200 °C と、ポリマーの中では比較的融点が高い。既に金の薄膜をポリビニルアルコール表面に真空蒸着することに成功した。したがって、複合材にも電極をとりつけることができ、3 ω 法[31]を用いた熱伝導特性の測定が可能である。

謝辞

丸山塩見研究室に配属されてから、一年が経とうとしています。

丸山先生と塩見先生は、ご多忙の中、熱心なご指導をして下さいました。渡辺さんには研究室のことや特に実験室のことに関してとてもお世話になりました。千足さんと Erik さんには実験装置の使用方法を始めとする様々なことを教えていただきました。ありがとうございます。

博士の方々は休日に必ず研究室におり、その研究に対する熱心さには圧倒されました。研究会での発表内容は私には難しく理解ができませんでしたが、それを修士での課題としたいと思います。

また、修士の方々には研究室に配属されてから度々面倒を見てもらい、研究室内の行事の企画なども含めて、本当にお世話になりました。卒業論文を深夜まで見ていただいた井ノ上さんには一生頭が上がりません。

同じ四年生の北畠君，飛田君，平松君。同じ研究室の仲間として一年間過ごしたことはとても楽しい思い出です。

卒論を書き終えることが出来るのも、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。今後ともよろしくお願いします。

参考文献

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, "C₆₀: Buckminsterfullerene", *Nature*, 318, (1985) 162-163.
- [2] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, 354, (1991) 56-58.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, 363, (1993) 603-605.
- [4] 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) 878-881.
- [5] J. Hone, M. C. Liaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes, J.E. Fischer, "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials", *Applied physics A*, 74, (2002) 339-343.
- [6] J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsuang, S. Heinze, J. Tersoff, "Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET", *Science*, 300, (2003) 783-786.
- [7] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid", *Applied Physics Letters*, 74, (1999) 4061-4063.
- [8] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S Dresselhaus, "Electronic structure of chiral grapheme tubules", *Applied Physics Letters*, 60, (1992) 2204-2206.
- [9] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, .Deniard, R. Leek, J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, 388, (1997) 756-758.
- [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, R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, 273, (1996) 483-487.
- [11] 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", *Chemical Physics Letters*, 260, (1996) 471-475.
- [12] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-Temperature Synthesis of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes from Alcohol", *Chemical Physics Letters*, 360, (2002), 229-234.
- [13] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama, "Growth of vertically aligned single-walled carbon nanotube films on quartz substrates and their optical anisotropy", *Chemical Physics Letters*, 385, (2004), 298-303.
- [14] E. Einarsson, H. Shiozawa, C. Kramberger, M. H. Rummeli, A. Gruneis, T. Pichler, S. Maruyama, "Revealing the Small-Bundle Internal Structure of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotube Films", *Journal of Physical Chemistry*, 111, (2007) 17861-17864.
- [15] R. Xiang, Z. Yang, Q. Zhang, G. Luo, W. Qian, F. Wei, M. Kadowaki, E. Einarsson, S. Maruyama, "Growth Deceleration of Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays: Catalyst

- Deactivation or Feedstock Diffusion Controlled?”, *Journal of Physical Chemistry*, 112,(2008) 4892-4896.
- [16] 中島章“固体表面の濡れ制御” 内田老鶴圃, (2007).
- [17] Y. Murakami, S. Maruyama, ”Detachment of vertically aligned single-walled carbon nanotube films from substrates and their re-attachment to arbitrary surfaces”, *Chemical Physics Letters*, 422, (2006) 575-580.
- [18] W Chen, Xiaoming Tao, Pu Xue, Xiaoyin Cheng, ”Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)-carbon nanotube composite films”, *Applied Surface Science*, 252, (2005) 1404-1409.
- [19] N. Hu, Y. Karube, C. Yan, Z. Masuda, H. Fukunaga, “Tunneling effect in a polymer/carbon nanotube nanocomposite strain sensor”, *Acta Materialia*, 56, (2008) 2929-2936.
- [20] T. Hirata, K. Takagi, M. Akiya, “Development of a Taste Sensor Based on a Carbon Nanotube-Polymer Composite Material”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, (2007) 314-316.
- [21] C. Park, J. Wilkinson, S. Banda, Z. Ounaies, K. E. Wise, G. Sauti, P. T. Lillehei, J. S. Harrison, “Aligned Single-Wall Carbon Nanotube Polymer Composites Using an Electric Field”, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44, (2006) 1751-1762.
- [22] H. Cebeci, R. G. Villoria, A. J. Hart, B. L. Wardle, “Multifunctional properties of high volume fraction aligned carbon nanotube polymer composites with controlled morphology”, *Composites Science and Technology*, 69, (2009) 2649-2656.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, “Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support”, *Japanese Journal of Applied Physics*, 46, (2007) 399-401.
- [26] 日本電子顕微鏡学会関東支部編”走査型電子顕微鏡の基礎と応用”, 共立出版株式会社,(1983).
- [27] 濱口宏夫, 平川暁子”ラマン分光法”, 学会出版センター, (1988).
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] D. N. Futaba, K. Hata, T. Yamada, T. Hiraoka, Y. Hayamizu, Y. Kakudate, O. Tanaike, H.

Hatori, M. Yumura, S. Iijima, "Shape-engineerable and highly densely packed single-walled carbon nanotubes and their application as super-capacitor electrodes", *Nature Materials*, 5, (2006) 987-994.

- [31] D. G. Cahill, "Thermal conductivity measurement from 30 to 750 K: the 3ω method", *Review of Science Instruments*, 61, (1990) 802-808.

以上

1-58 ページ 完

卒業論文

平成 22 年 2 月 5 日 提出

080202 堀 琢磨