### 修士論文

# 水平配向単層CNTのCVD合成制御 1-72ページ 完

### 平成22 年 2月 12日提出

指導教員 丸山茂夫教授

086193 岡部 寛人

目次	1
第一章 序論	3
1.1 単層カーボンナノチューブ(SWNT)	4
1.2 SWNTの構造	5
1.3 SWNTの電子状態	8
1.4 SWNTの合成方法	11
1.4.1 アーク放電法	11
1.4.2 レーザーオーブン法	11
1.4.3 触媒担持化学気相蒸着 (CCVD: Catalyst-supported CVD)法	12
1.4.4 アルコールCVD法	13
1.5 ナノチューブの応用の展望	14
1.6 水平配向ナノチューブの合成と研究目的	14
第二章 実験方法	15
2.1 触媒金属の担持方法	16
2.1.1 ディップコート法	17
2.1.2 μCP(マイクロコンタクトプリンティング)法	18
2.1.2 Zeolite を用いる方法	19
2.2 アルコールCVD実験法	20
第三章 分析方法	22
3.1 ラマン分光法	23
3.1.1 ラマン分光法の原理	23
3.1.2 共鳴ラマン散乱	24
3.1.3 マイクロラマン分光装置	25
3.1.4 分解能	26
3.1.5 ラマンスペクトルの偏光依存性	26
3.1.6 SWNTのラマンスペクトル	27
3.1.7 Katauraプロット	29
3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	30
3.2.1 原理	30
3.2.2 SWNTのSEMによる観察	31
3.3 原子間力顕微鏡(AFM) による観察	32
3.3.1 原理	33
3.3.2 SWNTのAFM測定	33

第四	章 触	煤担持法の選	択	34
4.1	触媒担	持法の選択		35
4.2	ディッ	プコート法		36
4.3	μCP法			37
4.4	Zeolite	を用いる方法	Ŕ	38
4.5	結論			39
第五	章水	晶基板による	カット依存配向性	40
5.1	目的			41
5.2	水晶と	水晶基板		42
5.3	水晶基	板上でのカー	-ボンナノチューブ配向の従来の考え方	43
5.4	ST, AT	及びR-cut水	晶基板の配向メカニズム	44
	5.4	.1 ST, AT及	びR-cut基板を用いたSWNT合成	44
		5.4.1.1	実験と結果	44
		5.4.1.2	SWNT水平配向成長の考察	48
	5.4	.2 R面基板	を用いたSWNT合成	50
		5.4.2.1	実験と結果	50
		5.4.2.2	考察	53
	5.4	.3 ST, R-cu	基板に対するエッチングの効果	54
		5.4.3.1	ST-cut基板を用いた実験と結果	54
		5.4.3.2	R-cut基板を用いた実験と結果	55
		5.4.3.3	5.4.3節の考察	57
	5.4	.4 5.4節の考	察	58
5.5	X,Y及	びZ-cut水晶	<b>基板の配向メカニズム</b>	58
	5.5	.1 X, Y及び	Z-cut基板を用いたSWNT合成	59
		5.5.1.1	実験と結果	59
		5.5.1.2	X,Y及びZ-cut基板での配向性の考察	62
	5.5	.2 X, Y-cut	基板に対するエッチングとアニーリングの効果	63
		5.5.2.1	X-cut基板エッチング、アニーリングの実験と結果	63
		5.5.2.2	Y-cut基板エッチング,アニーリングの実験と結果	64
		5.5.2.3	5.5.2節の考察	66
	5.5	.3 5.5節の糸	f論	66
第六	:章 ま	とめ		67
謝辞	£			69
参考	文献			70

第一章 序論

### 1.1 単層カーボンナノチューブ(SWNT)

炭素の同素体として sp<sup>2</sup> 混成軌道で結合している二次元平面構造のグラファイト(黒鉛) や, sp<sup>3</sup> 混成軌道で結合している 3 次元立体構造のダイヤモンドはよく知られている. その 2 つの他に 1983 年、第 3 の同素体として smalley らによってフラーレン C60 が発見された[1]. それ以降盛んにカーボンクラスターの研究が行われるようになり, C70, C82 といった高次の フラーレンや, フラーレン内部に金属原子を取り込んだ金属原子内包フラーレンといった ものが発見されていった.

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

多層カーボンナノチューブはカーボンファイバーと比べて格段に細いチューブ状の物質 で、グラフェンが円筒状に閉じた層が積層した入れ子状の構造をしており、先端部はフラ ーレンと同様に五員環を有することで閉じていた.

1993 年にはグラフェンの一層だけ円筒状に丸めた構造をした単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotube, SWNT)が発見された[3]. SWNT の直径はおよそ 1nm, 軸 方向の長さは数 μm~数十 μm 程度であり,通常ファンデルワールス力によりバンドルと呼 ばれる束の状態で存在している. Fig. 1.1 に各種カーボンナノチューブの模式図を示す.



Fig. 1.1 CG images of carbon nanotubes

SWNT の物性は MWNT のそれとは異なる. MWNT の物性はバルクのグラファイトの特性に近いのに対し, SWNT はその幾何構造に基づいた特異な物理的特性を持つ. 軸方向の高い熱伝導率, sp<sup>2</sup>結合由来の高い機械的強度, グラフェンの巻き方(カイラリティ)の違いによって電気伝導性が金属性を持つものおよび半導体性を持つものの存在, 化学的に安定していることなどである.

SWNT はその特異の物性という点で高い注目がされている.しかし通常の合成法では様々 な直径,巻き方の分布を持つ SWNT が混在して合成されてしまうため,今後 SWNT を用い た応用,ナノデバイスの実現には高度な構造制御が必要である.構造を制御した合成のた めには,SWNT の生成メカニズムを理解し,合成法の確立がなされなければならない

### 1.2 SWNT の構造

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



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

点 A と点 B を重ねるようにグラフェンを巻くとすると、ベクトル AB をこの SWNT のカイ ラルベクトル C<sub>h</sub> と呼び 2 次元六角格子の基本並進ベクトル

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

と表現できる.

ただし炭素間原子距離を $a_{c-c}$ とした時, $a=|a_1|=|a_2|=\sqrt{3}a_{c-c}=\sqrt{3}\times 1.42$  Å と定義する.

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

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

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

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

$$\left|\boldsymbol{T}\right| = \frac{\sqrt{3}}{d_R} \left|\boldsymbol{C}_h\right| \tag{1.5}$$

但し、 $d_R$ はnとmの最大公約数dを用いて

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

と,表現される.また,カイラルベクトル  $C_h$ と格子ベクトル Tで囲まれる SWNT の1次元 基本セル内に含まれる炭素原子数2Nは

$$2N = 2\frac{|\boldsymbol{C}_{h} \times \boldsymbol{T}|}{|\boldsymbol{a}_{1} \times \boldsymbol{a}_{2}|}$$
(1.7)

となる.

カイラリティが (n, 0) (θ=0°) の時ジグザグ型 (zigzag), (n, n) (θ=30°) の時, アームチ ェアー型 (armchair), その他の場合をカイラル型 (chiral) チューブと呼ぶ. Fig.1.3 に 3 つ のカイラリティの異なる SWNT の構造を示す.









Fig. 1.3 Three chirality types of SWNTs.(a) zigzag (10, 0), (b) armchair (8, 8) and chiral (10, 5)

### 1.3 SWNT の電子状態

SWNT の電子状態は光学素子などへの応用を考えたときに重要であるが,SWNT の共鳴 ラマン分光,吸収分光,蛍光分光などの分光測定のスペクトルを正しく解釈する上でも重 要なものとなってくる.SWNT は炭素原子の六員環ネットを基本としているため,その電 子状態もグラフェンの電子状態の性質を反映するが,円筒状に完全に閉じた構造をしてい るため,グラフェンの電子状態に円周方向の周期境界条件を課すことで得られる.

グラフェンの2次元エネルギー分散関係は、次の永年方程式から求められる.

$$\det[H - ES] = 0 \tag{1.8}$$

但し,

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

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

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

$$f(k) = e^{ik_x a/\sqrt{3}} + 2e^{-ik_x a/2\sqrt{3}} \cos\frac{k_y a}{2}$$
(1.11)

であり,  $a = |a_1| = |a_2| = \sqrt{3}a_{c-c}$ である. これを解くと, グラファイトの $\pi$ バンド及び $\pi^*$ バ

ンドのエネルギー分散関係  $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ は

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

と求まる. 但し, *w*(**k**)は

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

である.ここで複号 (±) は+ $i\pi^*$ バンド、 $-i\pi$ バンドに対応する.

また,SWNT の電子状態においては,円筒形をしていることから円周方向に周期境界条件が生じ,グラフェンのブリルアンゾーンの限られた波数ベクトルの波だけが存在を許されるようになる.どのような波数ベクトルが許されるのかはSWNTのカイラリティごとに異なり,個々のカイラル指数 (n,m)のSWNTの電子状態を決定する.Fig.1.4 に,グラフェンのブリルアンゾーン (六角格子)と,SWNT のブリルアンゾーン (灰色の直線)を重ねて示す.



Fig. 1.4 Part of expanded Brillouin zone of graphite

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

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

で、定義される逆格子ベクトルである. SWNT 上の電子の波のとりうる波数ベクトルは、 ベクトル **K**<sub>1</sub>と **K**<sub>2</sub>によって、

$$k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1, \quad 但し, \quad \left( -\frac{\pi}{T} < k < \frac{\pi}{T} \quad \text{かつ} \, \mu = 1, \dots N \right)$$
(1.15)

で指定される灰色の直線で表されている N 本の直線上の波数ベクトルだけである. ここで *T*は(1.4)に示した SWNT の基本並進ベクトルであり, *N*はユニットセル中の六角形の数であ る. **K**<sub>1</sub>と **K**<sub>2</sub>は

 $\mathbf{K}_{1} = \{(2n+m)\mathbf{b}_{1} + (2m+n)\mathbf{b}_{2}\}/Nd_{R} \text{ 及び } \mathbf{K}_{2} = (m\mathbf{b}_{1} - n\mathbf{b}_{2})/N \quad (1.16)$ であり、これらの値は、カイラル指数(n, m)で一意に定まる. SWNT のエネルギー分散関係  $E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k})$ は、(1.14)の波数ベクトルをグラフェンの分散関係  $E_{graphite}^{\pm}(\mathbf{k})$ の **k** ベクトルに代入 して、

$$E_{\mu}^{\pm}(\mathbf{k}) = E_{graphite}^{\pm}\left(k\frac{\mathbf{K}_{2}}{|\mathbf{K}_{2}|} + \mu\mathbf{K}_{1}\right)$$
(1.17)

となる.

(1.16)の結果得られる,SWNTの電子状態密度(Density of State, DOS)にはヴァン-ホーブ特 異点と呼ばれる状態密度が非常に高い点が現れる。例として Fig.1.5 にカイラリティがそれ ぞれ(5,5), (9,0), (8,0)の SWNT の電子状態密度を示す。また、ベクトル $k \frac{\mathbf{K}_2}{|\mathbf{K}_2|} + \mu \mathbf{K}_1$ が、K 点を通る場合(カイラリティ(n, m)において(n-m)が 3 の倍数の場合)フェルミ準位でのエネル ギーギャップが無くなり金属的電気伝導性を示し,K点を通らない場合((n-m)が3の倍数で ない場合)は半導体的電気伝導性を示す.Fig.1.5において,カイラリティ(5,5)及び(9,0)の電 子状態はフェルミ準位で有限な電子状態密度を持つ金属になっており,(8,0)の電子状態は フェルミ準位でバンドギャップを持つ半導体になっているのが分かる.



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

### 1.4 SWNT の合成方法

SWNTの様々な合成方法の中から代表的なものを挙げる.

### 1.4.1 アーク放電法

アーク放電 (arc discharge)法はフラーレンの生成法としても知られている [4]. 電極として 炭素棒を用いて, 2本の炭素棒間でアーク放電を発生させる. この時炭素棒に微量の金属 (Fe, Co, Ni, Rh, Pd, Pt, Y, La, など)を含ませ, Ar や He ガス雰囲気中でアーク放電 を行うと 3000~4000°C に加熱された炭素及び触媒金属が蒸発する. その後チャンバー内で 冷却されていく過程でチャンバー内や陰極の炭素電極に SWNT を含む煤が生じる. アーク 放電法による合成は生成量が比較的多いわりにアモルファスカーボンなどの副生成物を多 く含み SWNT の純度は低い. アーク放電法を用いた SWNT の合成法の実験装置の概略を Fig.1.6 に示す.



Fig. 1.6 Experimental apparatus of arc-discharge technique

### 1.4.2 レーザーオーブン法

1996年, Smalley らはレーザー蒸発によりグラファイトを昇華させ, SWNT を効率よく 合成する方法を考案した [5]. 触媒金属(Co, Ni など)を微量含んだ炭素棒を電気炉で 1200°C 程度に加熱し, アルゴンガスを流しながらレーザーを照射させると炭素棒近傍は 6000°C 程度にまで加熱され, 炭素及び金属が蒸発する. 炭素は金属の触媒作用をうけ SWNT へ成長する. 成長した SWNT は Ar ガスの流れにより成長空間から運び出され, 後方のロッド表面に煤とともに付着する.

生成条件を電気オーブン温度, Ar ガス流速, 触媒種類などを制御して生成することが 可能であるので, アーク放電法に比べて SWNT の生成メカニズムを探る上で非常に有用 である.また特徴として SWNT の直径分布が狭いこと,ファンデルワールス力により数 100 本程度が束状に集まりバンドルを形成していることなどが挙げられる.レーザーオー ブン法では,生成物中の SWNT の収率を 60%近くまで高効率合成することが可能である



Fig. 1.7 Experimental apparatus of laser-oven technique.

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

一般的には鉄やコバルトなどの触媒金属微粒子を加熱した反応炉中(典型的には 900 – 1000°C)でメタンなどの炭化水素,一酸化炭素,アルコール等の原料ガスとArなどのキャリアガスの混合ガスを流すことで触媒と原料ガスを反応させてカーボンナノチューブを生成する.原料ガスを分解するためには加熱,加圧や,プラズマを利用するものなど様々なタイプのものがある.

CVD 法は炭素源と触媒金属をどう反応させるかによって大きく二つに分けられる.

一つ目は触媒を基板などに固定し炭素源と反応させる方法(触媒担時 CVD 法)である. 一般には担体(Si, Zeolite, MgO, アルミナなど)上に触媒金属を微粒子状態で担持すると いう方法が用いられている. 触媒担時 CVD 法は触媒金属クラスターの大きさと位置制御に より, 直径や生成位置を制御できるといったメリットがあり, SWNT を用いたデバイスを 設計する上で欠かすことはできない. また, 触媒金属クラスターの大きさを更に大きくし ていくことにより, 二層カーボンナノチューブなどの合成が可能となる.

二つ目は炭素源を気相中に浮遊させた触媒と反応させる方法(気相触媒 CVD 法)である. 気相触媒 CVD 法は炭素源と触媒金属を連続的に長時間投入することができるため,SWNT の大量合成方法として優れているが,生成物への触媒金属及びアモルファスカーボンの混 入が避けられなく純度が低いものが多い.しかし,炭素源と触媒金属との反応効率を上げ ていくことで,高純度大量合成の可能性が非常に高い方法と言える.

気相触媒 CVD 法の一つに HiPco 法[6]と呼ばれる方法がある.この合成方法は一酸化炭素 を高温高圧中で鉄触媒に作用させることで,SWNT を生成させるという方法で,現在,大

量合成され広く販売されている.この方法を用いて SWNT を合成するとアモルファスカー ボンはほとんど生成されないが,触媒金属である鉄微粒子が生成物中に多く含まれてしま うという欠点があり,デバイスへの応用には向いていない.

### 1.4.4 アルコール CVD 法

1.4.4 で述べた触媒 CVD 法で炭素源としてアルコールを用いると,比較的低温(600-900℃ 程度)で,高純度・高品質の SWNT を合成できる[7]. アルコールを用いることにより低温で 高純度の SWNT が合成可能となっているのは,炭素源が有酸素分子であるため,触媒反応 で放出される酸素原子がナノチューブ生成の妨げとなるアモルファスカーボン等のダング リングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられている. このように 比較的低温での高純度・高品質 SWNT の合成が可能となれば,プリント済み基板上に直接 生成させることも可能となり高機能半導体デバイス応用も俄かに現実味を帯びてくる. Fig.1.8 に アルコール CVD 法の一例として本研究室における装置の概略図を示す.



Fig.1.8 Experimental apparatus of ACCVD technique.

### 1.5 ナノチューブの応用の展望

ナノチューブはその特異な性質から様々な応用が考えられている.たとえばその電気的な 性質を,直径や単層か多層かを変えることで,新しい分子レベルでのエレクトロニクス・ デバイスとなる可能性がある.またやリチウム電池への応用などがある.その機械的な性 質を利用することにより,現在の炭素繊維より驚異的な強さを持たせることで,航空機や 宇宙船の新たな複合材料となりえる可能性をもつ.

このようにナノチューブの工業的な利用価値はかなり広範囲に及ぶといわれている.その ため、物性や合成方法など様々な研究がなされてきた.大量合成方法の確立やデバイスへ の応用など工業化に向けた研究も多数行われている.しかし、工業化へ向けての課題も多 く、直径やカイラリティ、配向の制御といった合成技術が求められている.

### 1.6 水平配向ナノチューブの合成と研究目的

先に述べたようにその電子特性,高い熱伝導率などカーボンナノチューブは新しい分子 レベルでのエレクトロニクス・デバイスとなる可能性を持つ.単一半導体カーボンナノチ ューブで作られたエレクトロニクス・デバイスは Si 由来で作られたものより高い性能を示 したことも報告されている[8].しかし配向性や合成位置の制御,なによりもカイラリティ 制御の問題により,未だ工業的レベルでの応用には至ってはいない.

カーボンナノチューブのエレクトロニクス・デバイス実現には配向制御が必要不可欠で ある.これまでカーボンナノチューブを水平配向させる方法としていくつかの方法が試さ れてきた.CVD 実験中での低速ガス層流を用いる方法[9-12]や電場を合成中にかける方法 [13-17],また単結晶サファイア[18-23]や水晶[24-26]を用いた方法が報告されている.とく に水晶基板として,ST-cut 基板を用いることによる高密度配向合成の実現は,実用的な応 用の可能性からも注目されており,高いパフォーマンスをもった電子デバイスの可能性を 持っている.その配向メカニズムについて,表面の結晶格子構造との相互作用と報告され ている[25]が,具体的にどの結晶構造,また原子配列がナノチューブを配向させているかは 未だ議論がある.水晶基板上での水平配向合成研究において先行している Rogers らのグル ープ報告[27]では水晶基板表面のエネルギーの解析を行っているが,その中で考えられてい る水晶表面モデルは水晶結晶の原子配列を単純に基板切断角で切り出した簡略モデルであ り,現実の表面の原子構造とは考えにくい.そのため未だ基板表面のどのような構造がナ ノチューブに配向性を与えているかは明らかになっておらず,メカニズムの解明には水晶 基板の微細な表面構造を理解する必要がある.この論文では水晶基板上での配向メカニズ ムを明らかにすることで,配向制御の指針を得ることを目的とする.

# 第二章

### 実験方法

### 2.1. 触媒金属の担持方法

触媒金属の基板上への担持方法にはスパッタリング法,蒸着法,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[28,29], µCP(マイクロ コンタクト プリンティング)法[30,31]また zeolite を用いる方法[32-34]を試みた.スパッタリ ングや蒸着といったドライプロセスでは触媒が熱凝集しやすく,ナノ粒子の状態 を保つことが困難である.そのためそれらの方法では基板表面を汚染する可能性 がある.ディップコート法はそれらの方法に比べ装置が簡易で取り扱いが容易で あり,触媒が基板表面化学結合し堅固なナノ粒子を形成できる.µCP 法について は触媒を簡易的に基板上にパターニングできる.また zeolite を用いる方法ではナ ノチューブは zeolite 微粒子上でのみ合成されるため,基板と金属ナノ粒子との相 互作用と切り分けて,各基板と合成されたカーボンナノチューブとの相互作用で のみ配向性を考慮でき,パラメータを基板だけに絞って比較することができる利 点がある.

### 2.1.1 ディップコート法

ディップコート法手順を以下に,実験に用いた器具,薬品等を Table 2.1 に示す.

- ビーカーにエタノールをいれ、酢酸コバルト(II)四水和物の粉末を、金属量がエタノール重量に対して 1.0×10<sup>-2</sup>-1.0×10<sup>-6</sup>wt%程度の濃度になるようにそれぞれ加える.
- 2) 90分間超音波分散にかけ溶かす.
- 3) 基板を、ディップコーターのクリップで固定し、コバルト溶液に浸す.
- 4) 5分間溶液に浸したら、4 cm/minの一定速度で基板を引き上げる.
- 5) 引き上げた基板を空気中において 5 分間 400°C で加熱し, 酢酸を分解,触媒 金属を酸化させて安定化する.





Table 2.1 Components of experimental tools.

部品名及び薬品名	形式	販売元
酢酸コバルト(Ⅱ)ダイマー	$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	和光純薬
エタノール(99.5%)	$Mo(C_2H_3O_2)_2$	和光純薬
50mlビーカー	99.5%有機合成用	SIBATA
電子天秤	GR-202	エー・アンド・ディ
バスソニケーター	3510J-DTH	大和科学
セラミック電気管状炉	ARF-30KC	アサヒ理化製作所
温度コントローラー	AMF-C	アサヒ理化製作所

■脚注

- ・エタノール溶液 40gに対して酢酸コバルト 16.9mgを溶かすことで 0.01wt%
   の溶液を作成できる.
- ・本研究では基板を引き上げる装置として、ペンレコーダーを改良した物を用いている。

2.1.2 µCP (マイクロ コンタクト プリンティング)法

μCP 法は 1993 年米国ハーバード大学の Whiteside らによって提唱された技術で ある. これまでに μCP 法によって Fe 原子をシリコン基板上にスタンピングする ことでカーボンナノチューブを局所的に合成したこと報告されている[31]. この 方法を参考に Co 触媒を基板にスタンピングすることでパターニングを試みた. Fig.2.2 にプロセルフローを, Table 2.2 に用いた薬品名を記す.



Fig.2.2 Process flow of µCP

Table 2.2 Components of experimental tool.

部品名及び薬品名	形式	販売元
PDMS	Dow Corning Toray シルポット 184 W/C	Toray

- 1) まずフォトレジストで Si 基板上に塗布したレジストをパターニングする.
- 2) 次にドライエッチングにより Si 基板をエッチングする.
- 3) その後アセトン洗浄によりレジストを除去する.
- 4) この Si パターンの表面に液状の PDMS を滴下し,硬化させ Si 基板から剥離 することで PDMS モールドを作成する.
- 5) 溶媒として純水を使用し, 2.1.1 で使用した触媒溶液と同程度の濃度で作った Co 溶液を PDMS モールドに塗布する.
- 6) PDMS モールドを基板に押し付け, 触媒を基板上にパターン化する.
- 7) 基板を空気中において 5 分間 400°C で加熱し, 酢酸を分解,触媒金属を酸化さ せて安定化する.
- 注: フォトレジスト, ドライエッチング, PDMS モールドの製作については産業 総合研究所, 先進製造プロセス研究部門の協力のもと製作した.

### 2.1.3 Zeolite を用いる方法

Zeolite 散布手順を以下に示す.

- 1) USY ゼオライト(HSZ-390HUA)を 80°C の恒温室で 24 時間乾燥させる.
- 酢酸鉄(CH3COO)<sub>2</sub>Fe 及び酢酸コバルト4水和物(CH3COO)<sub>2</sub>Co-4H<sub>2</sub>O を、ゼ オライトに対して各金属 2.5 wt%になる量を、USY ゼオライトとともにエタ ノール(ゼオライト1g に対して 40 ml)中で 10 分間超音波分散させる.
- 3) 80°Cの恒温室内で1時間乾燥させる.
- 4) 10分間超音波分散器で分散させる.
- 5) 24 時間 80°C の恒温室で乾燥させる.
- 6) 乾燥しゼオライト粉末を乳鉢ですり潰し、実験までは乾燥器内で保管する.
- 7) 乾燥させた粉末 0.01 mg にエタノール 40 ml を加え, 10 分間超音波分散させる.
- 8) 7)の溶液を基板に滴下し, 乾燥させる.

2.2 アルコール CVD 実験法

本研究で用いた CVD 装置の概略を Fig.2.3 に示す. チャンバーとして外径 28mm, 内径 26mm,長さ 1mの石英管を用い,その中央部を二連のセラミックヒータで加 熱する.ヒータの温度制御には、デジタルプログラム調整器を用い、あらかじめ 目標温度および到達時間を設定しておく.石英管はスクロールポンプと接続され、 上流側にはマスフローコントローラを介して,Ar-H<sub>2</sub>(3% H<sub>2</sub>)混合ガスボンベ,Arガ ス及びエタノールタンクが接続されている.管内圧力は上流側に取り付けたキャ パシタンスマノメータで測定し、真空排気や大気開放における圧力の調節は、下 流側のドレインチューブに付けられた大小二つのバルブで行う.また、より精密 な流量抵抗の調節のために、大バルブの手前にはバタフライバルブが装着されて いる.以下に CVD 実験の手順を示す.

- 石英管内に触媒を担持させた基板を封入する.
   注:実験の際ガス流速による SWNTs の配向の影響を無くすため、石英ボート中に基板を置いたものを石英管内に入れる.
- 真空排気した後、チャンバー開放時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 10 分間流す.またこの過程でバタフライバルブを目的の流量抵抗値になるよう調整しておく.
- メインバルブ(大バルブ)を閉じ、Ar-H2ガスの流量を 300 sccm にセットする. ついでニードルバルブ(小バルブ)の開放量を調節し、管内圧力を 40kPa 程度で安定させ、還元雰囲気をつくり、昇温を開始する.
- 800°Cまで昇温後、二連セラミックヒータ中央部(非加熱部)の温度を安定 させるため、10分間保持させる.
- Ar-H<sub>2</sub>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(10Pa 程度).
- 6) エタノールを 450 sccm, 1.0 kPa において 10 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-H2 ガス を 50 sccm 流しながら冷却させる.
- 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.

以上が一連の実験の流れである.またその日初めの合成実験をする前に,ガスラ インの吸着物の除去や,エタノールタンク内のデガスを目的として,基板を挿入 せずに上述のプロセスを行う過程(Pre-CVD)を設けた.チャンバー内における不純 物や,リークによって入りこんだほんの少量の空気などがナノチューブの合成に 影響を与えてしまうからである. Table 2.2 に使用した器具を示す.



Fig. 2.3 CVD apparatus.

	11	
部品名, 薬品名	形式	製造元
石英ガラス管	φ30(外径) ×1000mm	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	TRPE 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ー	JB-2020	チノー
マスフローコントローラー(Ar/H <sub>2</sub> ,Ar用)	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラー(Ethanol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
フェアライントップ(粉塵トラップ)	OF!-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
$Ar/H_2(3\%H_2)$	Ar/H <sub>2</sub> 混合ガス(3%H <sub>2</sub> )	高千穂化学工業
Ar	Arガス	高千穂化学工業

## 第三章

### 分析方法

### 3.1 ラマン分光法

### 3.1.1 ラマン分光法の原理

固体物質に光が入射した時の応答は、入射光により固体内で生じた各種素励起の誘導で 説明され、素励起の結果発生する散乱光を計測することによって、その固体の物性を知る ことができる. ラマン散乱光は分子の種類や形状に特有なものであり、試料内での目的の 分子の存在を知ることができる、またラマン散乱光の周波数の成分から形状の情報が得ら れる場合があり、分子形状特定には有効である[35-37].

ラマン散乱とは振動運動している分子と光が相互作用して生じる現象である.入射光を 物質に照射すると,入射光のエネルギーによって分子はエネルギーを得る.分子は始状態 から高エネルギー状態(仮想準位)へ励起され,すぐにエネルギーを光として放出し低エ ネルギー準位(終準位)に戻る.多くの場合,この始状態と終状態は同じ準位で,その時 に放出する光をレイリー光と呼ぶ.一方,終状態が始状態よりエネルギー準位が高いもし くは低い場合がある.この際に散乱される光がストークスラマン光及びアンチストークス ラマン光である.

次にこの現象を古典的に解釈すると以下のようになる. ラマン効果は入射光によって分子の誘起分極が起こることに基づいている. 電場 *E* によって分子に誘起される双極子モーメントは,

$$\mu = \alpha E \tag{3.1}$$

と表せる.等方的な分子では,分極率 はスカラー量であるが,振動している分子では分極率は一定量ではなく分子内振動に起因し,以下のように変動する.

$$\alpha = \alpha_0 + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t \tag{3.2}$$

また、入射する電磁波は時間に関しての変化を伴っているので

$$\mu = \alpha E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \quad (3.3)$$

と表される. よって双極子モーメントは

$$\mu = \left[\alpha_{\theta} + (\Delta \alpha) \cos 2\pi v_k t\right] E^{\circ} \cos 2\pi v_0 t \tag{3.4}$$

$$= \alpha_{\theta} E^{\circ} \cos 2\pi v_{0} t + \frac{1}{2} (\Delta \alpha) E^{\circ} [\cos 2\pi (v_{0} + v_{k}) t + \cos 2\pi (v_{0} - v_{k}) t]$$
(3.5)

と表現される.

この式は、µ が振動数 ½ で変動する成分と振動数 ½ ½ ℃変動する成分があることを示し ている. 周期的に変動するモーメントを持つ電気双極子は、自らと等しい振動数の電磁波 を放出する(電気双極子放射). つまり物質に入射光(周波数 ½)が照射された時、入射光 と同じ周波数 ½ の散乱光(レイリー散乱)と周波数の異なる散乱光(ラマン散乱)が放出 される.この式において、第二項は反ストークス散乱(½+½)、第三項はストークス散乱(½-½) に対応し、ラマン散乱の成分を表している. ただし、この式ではストークス散乱光とアン チストークス散乱光の強度が同じになるが、実際はストークス散乱光の方が強い強度を持つ. 散乱光の強度は、入射光とエネルギーのやり取りをする始状態にいる分子数に比例する. あるエネルギー準位に分子が存在する確率は、ボルツマン分布に従うと考えると、より低いエネルギー準位にいる分子のほうが多い. よって、分子がエネルギーの低い状態から高い状態に遷移するストークス散乱の方が、分子がエネルギーの高い状態から低い状態に遷移するアンチストークス散乱より起きる確率が高く、その為散乱強度も強くなる. ラマン測定ではストークス散乱光を測定し、励起光との振動数差をラマンシフト(cm<sup>-1</sup>)と呼び、x軸にラマンシフトを、y軸に信号強度を取ったものをラマンスペクトルと言う.

### 3.1.2 共鳴ラマン散乱

ラマン散乱の散乱強度Sは励起光源の強度I,およびその振動数uを用いて

$$S = K (v_0 - v_{ab})^4 |\alpha|^2 I$$
(3.6)

- *K* :比例定数
- vo : 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, Vab 及び aは,

$$\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h} \tag{3.7}$$

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$
(3.8)

- *E*<sub>0</sub> : 励起光入射前の分子のエネルギー準位
- *E*<sub>1</sub>:入射後のエネルギー準位
- *h* : プランク定数
- *e* : 電子の電荷
- *m* : 電子の質量
- *f<sub>ii</sub>* : エネルギー準位 E<sub>i</sub> と E<sub>j</sub> 間の電子遷移の振動子強度
- *Veij* : エネルギー準位 E<sub>i</sub> と E<sub>i</sub> 間の電子遷移の振動数

で与えられる.共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合αの分 母が 0 に近づきα の値は非常に大きな値となることで、ラマン散乱強度が非常に強くなる 現象である(通常のラマン強度の約 10<sup>6</sup> 倍).よって共鳴ラマン効果において、用いるレー ザー波長に依存しスペクトルが変化することに注意する必要がある.

**Dichroic Beamsplitter** 

Holographic Supernotch Plus

光ファイバ・



Fig. 3.1 Micro-Raman spectroscope.

Table 3.1 Components of Raman experimental apparatus.			
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	D448/3	Chroma Technology	

DCLP

25 × 25 × 0.5(mm)

ST200D-FV

Chroma Technology

フジトク

菱雷絲

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 3.1 に示す. また,装置の構成は Table 3.1 に示す. Ar レーザー及び He-Ne レーザー光をカプラーで光ファイバーに導き, 顕微鏡の対物レンズ を通過させサンプルステージ上のサンプルに入射する.サンプル上で生じた後方散乱光は 光ファイバーで分光器の入射スリットまで導かれる.励起レーザーはバンドパスフィルタ ーでレーザーの自然放出線を, 散乱光はノッチフィルターでレイリー光を除去される. ま た、ダイクロイックミラーによりレイリー光を十分反射し、ラマン散乱光を十分よく透過 させ、ラマン分光測定の効率を上げている.マイクロラマン分光装置では励起レーザー光 はレンズで集光されているため、そのスポットサイズは1µm 程度と大変小さく、また、顕 微鏡または CCD カメラ像で観察しながら位置合わせもできるため、非常に小さなサンプル でもラマン分光測定が可能となる.

### 3.1.4 分解能

分解能を厳密に定義することは難しいが、ここでは無限に鋭いスペクトルの入射光に対して得られるスペクトルの半値幅を目安とする. 機械的スリット幅 $S_m$  mm と光学的スリット幅 $S_m$  cm<sup>-1</sup>は分光器の線分散 $d_{\tilde{\tau}}$  cm<sup>-1</sup> mm<sup>-1</sup>で

$$S_{p} = d_{\tilde{v}}S_{m} \tag{3.9}$$

と表現できる.

更に線分散は、スペクトル中心波数 $\tilde{\nu}$  cm<sup>-1</sup>と分光器の波長線分散 $d_{\lambda}$  nm mm<sup>-1</sup>で、

$$d_{\widetilde{\nu}} = \widetilde{\nu}^2 d_\lambda \times 10^{-7} \tag{3.10}$$

と、表される. ツェルニー・ターナー型回折格子分光器の場合、波長線分散は、分光器の カメラ鏡焦点距離  $f \mod m$  mm、回折格子の刻線数  $N \mod^{-1}$ 、回折光次数 m で、

$$d_{\lambda} \sim \frac{10^6}{fNm} \tag{3.11}$$

と近似的に求まる.これらから計算される光学的スリット幅 $S_n$  cm<sup>-1</sup>を分解能の目安とする.

### 3.1.5 ラマンスペクトルの偏光依存性

ラマン散乱強度における偏光特性はラマンテンソルによって記述される. ラマンテンソルを R, 励起光と散乱光の偏光ベクトルを  $e_i$ ,  $e_s$ とした場合, 計算されるラマン強度は

$$I \propto \left| e_i \Re e_s \right|^2 \tag{3.12}$$

で示される.

サファイアにおけるラマン活性な振動モード(Alg, Elg)のラマンテンソルは[38],

$$\mathfrak{R}_{A_{1g}} = \begin{vmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{vmatrix}, \mathfrak{R}_{E_{g(x)}} = \begin{vmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{vmatrix}, \mathfrak{R}_{E_{g(y)}} = \begin{vmatrix} 0 & -c & -d \\ -c & 0 & 0 \\ -d & 0 & 0 \end{vmatrix}$$
(3.13)

のように表現され、入射光の偏光角Φ、サンプルの回転角Ψ、散乱光の偏光角Θとした 測定系において、レーザー光に垂直に置いたサファイアの a 面のΨを回転させた場合の偏光 依存性を、理論値をグラフにしたものと実際にサンプルをマイクロラマン測定装置で測定 したものを Fig. 3.2 に示す.



Fig. 3.2 (a)Schematic images of angles of incident light polaraization and c-axis and scattering light polarization.

(b)Polarization dependent Raman spectra of a-plane sapphire.

測定スペクトルが,理論上のスペクトルの特性とほぼ同様であることから,用いた測定 系においてラマン散乱の偏光特性が測定できるといえる.

SWNT についてもその偏光に依存するスペクトルの報告がされており[39], 配向 SWNT の軸方向と平行に偏光と入射すると, 垂直に入射するよりも高い強度が観察されることが 知られている.

### 3.1.6 SWNT のラマンスペクトル

(a)

アルコール触媒 CVD(ACCVD)法によって合成した SWNT の典型的なラマンスペクトルを Fig. 3.3 に示す. SWNT のラマンスペクトルの特徴は大きく分けて三つある.一つ目は 1593 cm<sup>-1</sup> と円筒構造をしていることに起因するその低波数側に観測される複数のピークによっ て構成される振動モードで、炭素の六員環の面内の振動に由来する.二つ目は 1350 cm<sup>-1</sup>付 近の D-band と呼ばれる緩やかなピークで、グラフェン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 SWNT 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、SWNT の質を検討することができる.ただし、1593 cm<sup>-1</sup>のピークは半導体性 SWNT の 振動モードであり、金属性 SWNT が選択的に共鳴すると、金属の連続的な電子状態とフォ ノンの不連続な状態が結合して次式で表らされるようないわゆる Fano 型のスペクトルに変 化するので GD 比で質を検討するときには注意を要する.

$$I(w) = \frac{[1 + (\omega - \omega_{BWF})/q\Gamma]^2}{1 + [(\omega - \omega_{BWF})/\Gamma]^2}$$
(3.14)

三つ目は 150 cm<sup>-1</sup>~300 cm<sup>-1</sup>の領域に現れる RBM (Radial 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 SWNT に特有のピークであり、その波数はカイラリティに依存せず、チューブ 径に反比例する. すなわち、ラマンシフトw cm<sup>-1</sup>と直径 d nm の関係式

$$w(\text{cm}^{-1}) = 248/d(\text{nm})$$
 (3.15)

を用いることにより[40], SWNTの直径を見積もることができる.



Fig. 3.3 Raman spectra of SWNTs.

### 3.1.7 Kataura プロット

RBM のピークは共鳴ラマン散乱によるものなので、現れるピークが励起光波長によって 変化する. Kataura ら[41]は各カイラリティのチューブごとにどの励起光エネルギーで共鳴 ラマン散乱を起こすかを理論計算により求め、縦軸に励起光エネルギー、横軸にラマンシ フトをとりプロットした. これは Kataura プロットと呼ばれており、一つのプロットが一つ のカイラリティに対応している. Kataura プロットを Fig. 3.4 に示す. 赤丸は金属性 SWNT, 黒丸は半導体性 SWNT を表している. Kataura プロットにより、RBM のピークがどのカイ ラリティ依存のものなのかある程度見積もることができる. 参考として本実験で用いた 488nm のレーザー光のエネルギーを青線で示した.



Fig. 3.4 kataura plot.

### 3.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

### 3.2.1 原理

電子線を試料に照射すると、その電子のエネルギーの大半は熱として失われてしまうが、 一部は試料構成原子を励起こしたり電離したり、また散乱されて試料から飛び出す. 走査 型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope)では、これらの発生信号のうち主にサンプル表 面付近(~10 nm)で発生した二次電子(通常 50 eV 以下程度)を用いる[42]. 二次電子の特徴と しては、

- ・低加速電圧、低照射電流でも発生効率が高い. (サンプルへのダメージを抑えられる)
- ・焦点深度が深い. (立体的な構造の観察が可能)
- ・空間分解能が高い. (高倍率を得ることが出来る)

Fig. 3.5 に SEM の原理を示す. 試料表面及び試料内部のごく浅い所で発生した二次電子の みが真空中に飛び出し,検出器によって発生された電界によって集められ,像を作り出す. SEM の像のコントラスト,つまり二次電子の発生量は,入射電子の入射角,表面形状(凹凸) 及び構成原子の平均原子番号の違いによって決まる.一般に平たい表面より,傾斜を持ち 尖った凸部分の方が発生量が大きく,また原子番号の大きい原子の方が二次電子を発生し やすい.

加速電圧を上げていくと二次電子発生量は単調に増加していく.しかし,入射電子の進入深度が深くなり,表面で検出される二次電子量が減り極大値を持つことがあり,更にサンプルへのダメージも大きくなる.また,サンプルへのダメージを減らす方法としては, チャージアップしやすいサンプルに対しては真空度を悪くしてチャージアップを防いだり, 熱伝達率が低く昇温によってダメージを受けるサンプルに対しては照射電流量を下げたり する必要がある.





SEM 観察は物質の表面散乱した電子を検出しているため3次元構造が観察できる.また 作成した導電性のある試料であれば処理を施さなくても直接試料を観察できるので,作成 直後の状態を維持したまま物質構造が観察できるところが特徴である.

#### Table 3.2 SEM apparatus.

部品名	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	

### 3.2.2 SWNT の SEM 像について

サンプルをカーボンテープにより SEM 用試験台に固定した.加速電圧は 1.0 kV, 倍率は

数百倍から数十万倍程度の範囲で観察,撮影を行った. Si 基板上に Fe/Co 触媒を担持した zeolite を散布し,アルコール触媒 CVD 法(エタノール, 800 ℃)で合成した SWNT の SEM 像 を Fig. 3.6 に示す. zeolite から SWNT が合成され,シリコン表面に横たわっていることが観 察できる.



Fig. 3.6 (a, b) SEM images of SWNTs on Si substrate.

### 3.3 原子間力顕微鏡(AFM) による観察

Fig. 3.7 に AFM の概略を, Table 3.4 にその構成を示す.

部品名	形式	製造元
走査型プローブ顕微鏡	SPI3800N	SII
環境制御装置	STP-25IS	SII



Table 3.4 Components of AFM apparatus.

Fig. 3.7 AFM apparatus

### 3.3.1 原理

原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM) とは走査型プローブ顕微鏡(scanning probe microscope, SPM)の一種である. SPM はプローブをサンプル表面に接近させたまま平面上を 走査することで,サンプル表面の情報(主に表面の形状)を得る[43,44].

AFM には接触型 AFM (contact AFM), 接触型タッピング AFM(tapping AFM)および非接 触型タッピング AFM (no-contact tapping AFM) の3種類がある. いずれもプローブをサン プル表面から一定距離を保ちながら走査させ, サンプル表面の形状をナノメートルオーダ ーで測定するというものである.

接触型 AFM では、プローブをサンプル表面に押し付けサンプル表面原子の反発力による プローブの撓み量を一定にすることで、プローブとサンプルの距離を一定に保つ.一方、 タッピング AFM は電気信号で振動させたプローブをサンプルに近づけ、サンプル表面に近 づいた時の原子間力によるプローブの振幅減少量を一定にすることで、プローブとサンプ ルの距離を一定に保つ.プローブの撓み量及び振動振幅はレーザー光を利用した光テコを 用いて計測する.

表面物性が一定な場合は、プローブとサンプルとの距離が一定に保たれ、サンプル表面 の凹凸情報が得られることになるが、表面物性が一定でない場合プローブ先端との親和性 の違いが測定に影響を与える.また,あえてプローブをサンプルに押し付け引き摺るよう に走査させることで表面の動摩擦力の強弱を測定するというように,AFM は様々な応用も 可能である.接触型 AFM ではプローブはサンプル表面の吸着物質(水など)による吸着や 直接サンプルとの接触を受けながら走査していくためサンプルへのダメージがあり,柔ら かいサンプルには向いていない.一方,タッピング AFM ではサンプルへのダメージを抑え ることができる.プローブの共振周波数より低周波数において振動させた場合,プローブ はわずかながらサンプル表面に触れているのでこれを接触型タッピング AFM と呼ぶ.一方, 共振周波数より高周波数で振動させた場合,プローブは殆どサンプルに触れないためこれ を非接触型タッピング AFM と呼ぶ.これらタッピング AFM は接触型 AFM よりは若干分 解能が落ちるが,サンプルへのダメージを小さくすることができる.AFM は高い分解能を 持つ測定であるにも関わらず,その測定可能環境は非常に幅広く大気中はもちろん,気体・ 液体および真空中でも測定が可能である.

AFM の高さ方向の分解能はそのプローブの先端形状で決定するので,先端曲率が小さけ れば小さいほど分解能が高くなる.実際はプローブ先端の一部の微小凸部のみが測定に関 与し,先端曲率以上の分解能が得られ 1 nm 程度の分解能がある.

### 3.3.2 SWNT の AFM 測定

Fig. 3.7 のサンプル台に資料を乗せ、プローブをセットして測定する. 但し、サンプル表面の帯電や過度の湿気など、測定環境により測定が困難になる場合がある.

AFM の垂直方向の分解能は約0.1 nm と非常に高いが, AFM プローブの先端局率は100 nm 程度であり平面方向の分解能は数 nm である. SWNT のようなナノスケールの大きさのサン プル測定の場合, AFM プローブ先端形状の影響が大きく現れる. ディップコート法により シリコン基板に Co/Mo 金属触媒を担持し CVD 合成することにより, 平坦なシリコン基板上 に合成した SWNT を AFM で測定した結果を Fig. 3.8 に示す.



Fig.3.8 (A) AFM image of SWNTs on the silicon substrate. (B) Cross-section diagram along the blue line in (A).

Fig. 3.8(A) の AFM 像では, シリコン表面に SWNT が散在している様子が分かる. AFM において SWNT の直径はその高さとして測定され, Fig. 3.9(B) で示す断面プロファイルで は直径が約 1.2 nm であることが分かる. しかし, SWNT の幅に関しては, プローブ先端の局 率に依存し, 更に強い押し付け力で AFM プローブを走査させてしまうと SWNT が移動する こともあり正確に測定することは難しい. これらの結果, SWNT の幅は数 10 nm 程度と明 らかに大きな値となることに注意しなければならない.

SWNT サンプルの形状観察は AFM の他に SEM, TEM などを用いることが多い. しかし, SEM, TEM では電子線照射による SWNT への影響があり,例えば SWNT を用いた電界効 果トランジスタなど SWNT 電子デバイスを SEM 観察すると,その性能を示さなくなるとい うことがある[37]. これに対し, AFM では AFM プローブのサンプルへの押し付けを最小限 に抑えることで,非接触な形状測定が可能である. 大気中だけでなく,真空中やガス雰囲 気中での測定が可能な AFM 測定は SWNT の電子デバイスとしての応用が高まる中ますま す重要になってくると言える.

### 第四章

触媒担持方法の選択
#### 4.1 触媒担持法の選択

カーボンナノチューブの合成では触媒粒子の拡散,凝集などの触媒状態が与える影響が 大きい.ここでは今後実験を行う際の有効的方法を模索した.基板としてST-cut基板(日本 電波工業)を使用し,触媒担持法として3種類の実験を試みた.場合によっては大気中900°Cで アニーリングしている.これは水晶基板を事前にアニーリングすることでSWNT が水平配向合 成することが知られているためである[25].

## 4.2 ディップコート法による実験

ここではアニーリング時間を 0,4 及び 8h とし,ディップコート法により触媒を担持し CVD 実験した結果を Fig.4.1 に示す.



Fig. 4.1 SEM images of SWNTs on ST-cut crystal quartz substrates, Annealing time (a)0h, (b)4h, (c)8h.

アニーリング時間が0時間のときはまったく配向していないのに対し,4,8時間と長くなるにつれてナノチューブの配向性が増していることが確認できる.

しかしディップコート法を用いた場合,用いた溶液濃度が 0.25×10<sup>-5</sup> wt%ととても小さい ので,表面に均一に触媒を担持するには難しい. CVD 実験をして SEM によって観察すると, カーボンナノチューブの密度にムラがあることが観察された.またカーボンナノチューブ 合成に使用されなかった Coパーティクルが基板上に残り,配向合成を邪魔してしまう可能 性が考えられる.

# 4.3 µCP 法による実験

900°C で 13 時間アニーリングした ST-cut 基板上に μCP によって Co 触媒を担持し, CVD 実験を行った結果を Fig. 4.2 に示す.



Fig. 4.2 (a) Image of PDMS mold, (b) SEM image of SWNT

SEM 像から Co 触媒粒子が PDMS モールドによって ST-cut 基板上に線状に担持され, 担持 された Co のパターンに沿って SWNT が合成されていることが分かる. しかしナノチュー ブの配向性が悪いことも確認される. これはスタンピングの際 Co 粒子のほかに, 不純物や PDMS 自体が少なからず基板に乗ってしまい, ナノチューブの配向合成に影響を与えてしま っていると思われる. µCP 法は親水性の基板に対し, 触媒金属が溶解している水溶液をつ けた PDMS モールドをスタンピングするというものである. したがってシリコン基板を O<sub>2</sub> プラズマ処理によって基板表面を親水性にしている. 今回水晶基板を用いるにあたり, カ ーボンナノチューブの配向性の評価比較が重要となってくるので, 基板処理を行わなかっ た. そのため水溶液を過剰に PDMS モールドに浸けたことで, 不純物までも基板上に乗せ てしまったと考えられる.

# 4.4 Zeolite を用いる方法

900°C で 13 時間アニーリングした ST-cut 基板上に Fe/Co 触媒が担持された zeolite を散布し, CVD 合成を行った結果を Fig. 4.3 に示す. また zeolite が密集し ている箇所のラマンスペクトルを Fig. 4.4 に示す.



Fig. 4.3 SEM images of SWNT synthesized from zeolite.



Fig. 4.4 Raman Spectra of SWNTs on zeolite.

Fig. 4.3 から分かるように, zeolite 上でナノチューブが合成され, 基板に接触す ることで配向しながら合成されていることが観察される. またラマンスペクトル から zeolite 上から合成されているナノチューブが SWNT であること分かる. Zeolite がないところには SWNT の配向性に影響する Co 粒子や不純物などがほと んど存在せず, SWNT の配向性について基板特性を観察できることがわかる.

# 4.5 結論

ディップコート法や µCP 法では実験毎に触媒密度にばらつきがでてしまい,実 験結果の分析が困難である.また基板表面にナノチューブの成長に関わる触媒以 外の粒子が残ってしまい,配向成長を邪魔してしまう.µCP 法については,パタ ーニングされた触媒の集合線上から触媒がない方へカーボンナノチューブが配向 した場合,密度の高い配向合成がされることが知られているため[45],今後これ らの問題点が解決されれば有効な実験手法となりうる.

一方 zeolite を用いた実験では純度の高い SWNT が zeolite 上で合成されるので, 実験毎に合成される SWNT の質は同程度と考えられ, zeolite の塊以外不純物は基 板に付着することも少ないので, SWNT の配向性が観察しやすい. また触媒を基 板に担持することが簡単であることも利点である. 以上より今回 SWNT の配向実 験を進めるにあたり, zeolite を用いる方法を今後用いることにした.

# 第五章

# 水晶基板の SWNT 配向メカニズム

### 5.1 目的

ST-cut 水晶基板はもともと SAW デバイス(Surface acoustic device, 弾性表面波素子)などに 用いられていたものであるが, 1.6 節で説明したように近年 ST, Y-cut 基板を用いた SWNT の水平配向合成が報告されている. Fig. 5.1 に第4章で用いた ST-cut 基板(日本電波工業)の 表面を観察した AFM 像を示す. この基板は研磨加工のみによって表面を処理されている. AFM 像から表面高低差は約 2 nm と小さいながら表面に加工痕が残っていることが観察さ れる. 第4章の結果から分かるように, このように面が粗い基板であってもアニーリング を行うことでカーボンナノチューブは配向成長をする. 配向メカニズムを考えるとき基板 の微細な表面構造を理解する必要があり, 加工痕の無いきれいな表面をもった基板を用い て実験しなければならない. それによって基板表面の構造を明確にし, 配向メカニズムを 明らかにすることが本研究の目的である.



Fig. 5.1 AFM image of ST-cut crystal substrate.

#### 5.2 水晶と水晶基板

水晶とは分子式 SiO<sub>2</sub>で表される結晶であり、規則正しく周期的な原子配列から成り立っ ている.一方周期的配列をもたない SiO<sub>2</sub>からなる物質を石英ガラスという.原子が周期的 に配列していることにより、結晶は規則正しい面によって取り囲まれた形状をとる.これ らの面を自然面(結晶面)といい、各結晶面はそれぞれ原子配列に平行である.Fig. 5.2 に水 晶結晶構造と、自然面を示した水晶の模式図を示す.Fig. 5.2 から水晶には R, r 及び m 面 といった原子配列に由来する自然面を持つことが分かる.これは水晶が成長する際、その 成長速度が軸や面方向によって大きく異なることに由来している.またエッチングされや すい軸、面方向というものがある[46].用いるエッチング剤によっても大きく異なり、今回 用いたエッチング剤についてはどの軸、面方向がエッチングされやすいかは明確ではない.



Fig. 5.2 (a-c) Atomic images of quartz, (d) Schematic images of alpha-crystal quartz.

水晶の結晶構造は温度に依存することが知られている.常温で水晶は $\alpha$ -水晶型の形態を とり,温度を上げていくと 573°C で $\beta$ -水晶型に転移する.また $\beta$ -水晶型の状態から温度を 下げていくと 573°C で $\alpha$ -水晶型に戻る.また水晶には 867°C 以上の温度で Si-O-Si の角度 が 180°で最大値をとる $\beta$ -トリジマイト型をとることが知られている.しかし実際に温度を 上げていった場合 $\beta$ -水晶型から $\beta$ -トリジマイトへ転移するには融解する必要があり,その ため 900°C 付近で $\beta$ -トリジマイトに変化するためには高圧下であったり融剤が必要であっ たりする.したがって大気圧中で温度を上げていった場合 $\beta$ -水晶型の準安定領域に入り, ほとんど変化は起きない.結晶格子において Si-O-Si の角度が $\alpha$ -水晶型は 146.5°,  $\beta$ -水晶 型では 155.5°であり, $\alpha$ -水晶型⇔ $\beta$ -水晶型の転移では原子配列の大きな変化は伴わない. そのため速やかに転移が起こり,結晶構造は大きく変化しない. CVD 実験温度は 800°C で あるので,配向成長中の基板表面は $\beta$ -水晶型であるが, $\alpha$ -水晶型として近似できる.以上 より今回用いた水晶基板構造の結晶構造は, $\alpha$ -水晶型として考えることとする.

1.6 節で説明したように,ST-cut 水晶基板により合成した高密度水平配向 SWNT は,実用 的な応用の可能性からも注目されており,高いパフォーマンスをもった電子デバイスにな る可能性を持っている.そのため SWNT の配向を制御するためには水晶基板上での配向メ カニズムの解明が必要である.

Figure 5.3 に人工水晶の模式図を示す.人工水晶は Fig. 5.2 で示した天然水晶とは異なり, R, r 及び m 面の他に X や Z-cut と平行に大きな面が見受けられるが, これは用いた種子結晶が XY 平面に大きく Z 方向に厚みのないものを用いたため, R, r 面といった自然面が現れていない部分が存在するからである.



Fig. 5.3 Image of artificial crystal quartz.

水晶基板といっても, Fig. 5.3 に示すようにその切り出し角(カット角)によりさまざまな 種類のものが存在する. Fig. 5.3 から分かるように, R-cut 基板は(011) 結晶面(R 面)に平行に, また ST, AT-cut 基板は(011)結晶面(r 面)にほぼ平行であるが若干異なる角度にカットされて いる.

# 5.3 水晶基板上でのカーボンナノチューブ配向の従来の考え方

サファイア,水晶基板を用いたカーボンナノチューブの配向メカニズムは,基板表面の 格子構造との相互作用が原因と考えられている.メカニズムを考える際,基板のどのよう な結晶格子構造がカーボンナノチューブを配向させているのかということが問題となって くる.



Fig. 5.4 Schematic illustration of surface with steps.

サファイア基板の表面では容易にステップ構造が観察されている[47]. Fig. 5.4 にその模 式図を示す.結晶構造を基板のカット方向で切断した面(以下カット面とする)に対して平行 な原子結晶面(以下カット原子面とする)が現れ、ステップと呼ばれる原子 1~数層分の段差に よって連なっている.カーボンナノチューブはカット原子面の結晶格子構造との相互作用 で配向成長するが、ステップの段差が大きくなってくるとステップの高さをカーボンナノ チューブが乗り越えられなくなり、ステップに沿うように成長する.高温でアニーリング を過度に行うと、結晶クラスターが移動することでステップが大きくなってしまい、カー ボンナノチューブがカット原子面の格子構造の作用による配向よりもステップに沿った配 向に変化することが確認されている[48].以上のことからサファイア基板の配向性を考える際,考える基板表面の結晶構造は,カット原子面の結晶構造をモデルとして考えられている.

水晶の場合もサファイアと同様で,基板表面の結晶モデルはカット原子面の結晶格子構 造を基に考えられている[25].例えば水晶の結晶面である(011)結晶面に4°傾いて切削されて いる ST-cut 基板のステップ構造は,水晶のr面に平行な(011)結晶面ではなく,ST-cut 基板の カット原子面で考えるステップ構造である.また水平配向に必須と考えられている高温で のアニーリングもステップ構造に則って説明され,アニーリングによってアモルファス結 晶部位がクラスターとして移動し,きれいなカット原子面を生成すると議論されている.

#### 5.4 ST, AT 及び R-cut 水晶基板の配向メカニズム

SWNT の水平配向合成で注目されている ST-cut 基板は,水晶の自然面にほぼ平行して切削 されている.この節では水晶の(01)結晶面(R面)に平行にカットされた R-cut 基板,また(011) 結晶面(r面)にほぼ平行にカットされている ST, AT-cut 基板について調べた.

#### 5.4.1 ST, AT 及び R-cut 基板を用いた SWNT 合成

#### 5.4.1.1 実験と結果

ST, AT 及び R-cut 基板(京セラキンセキ)を用いて SWNT 合成実験を行った. それぞれの基板は同行程のもと製作されており,切削後ポリッシュ加工を行い,精密洗浄として水晶の溶解度が非常に低いトモリムーブに常温で 5 分間浸すことで微量エッチングがされ,その後 RBS5%希釈液,純水で洗浄されている.

それぞれの基板についてアニーリング処理を行っていないものと、大気中 900°C でアニ ーリング処理を13時間行ったものに、Fe/Co触媒を担持した zeolite を散布しアルコール CVD 合成を行った.合成された SWNT を観察した SEM 像を Fig. 5.5 に、CVD 実験前のそれぞれ の基板表面を観察した AFM 像を Fig. 5.6 に示す.散布された zeolite の密度が多少配向性に 影響してしまうが、はっきりと基板ごとの配向特性が確認された.

Figure 5.5 の SEM 像より, ST, AT, R-cut 基板についてアニーリングをすると, SWNT の配 向性は大きく変化し X 方向にきれいに配向することが分かる.またアニーリングしない場 合,R-cut 基板を用いると ST, AT-cut にくらべ配向性がよいことが観察された.また Fig. 5.6 の AFM 像より各基板について特徴的な形状を持つことが見てわかる.高低差約 10-20nm の なだらかな窪み形状があり,ST, AT-cut 基板はアニーリングすることにより形状の境界線が はっきりとしてくる. どの基板にもステップ構造は確認できなかった.

サファイアではアニーリングすることにより結晶のクラスターが大きく動き,ステップ 構造が変化する様子が観察されるが[47],水晶基基板では AFM で観察できる範囲ではアニ ーリングによるステップの変化は観察されなかった.



Fig. 5.5 SEM images of SWNTs grown on (a, b) ST, (c, d) AT, (e, f) R-cut crystal quartz substrates. Annealing time; (a, c, e) 0h, (b, d, f) 13h.



Fig. 5.6 (a-f)AFM images of (a, b)ST, (c, d)AT, (e, f)R-cut Crystal Quartz substrates. Annealing time; (a, c, e)0h, (b, d, f)13h. (g-i)Section diagrams of each blue line.

13 時間 900°C でアニーリングした ST-cut 基板上で配向合成した SWNT の, 偏光レーザー によるラマンスペクトルを測定した. Fig. 5.7(a)の模式図に示すように, 入射光の偏光角 $\Phi$ と検出する散乱光の偏光角 $\Theta$ をそれぞれ 90°とし, SWNT の配向方向の角度 $\Psi$ を-110°から 90°まで 10°ずつ回転させ, ラマンスペクトルを測定した. ラマンスペクトルのグラフと, G-band の強度と基板の回転角 $\Psi$ をr,  $\theta$ 系でプロットしたグラフを Fig. 5.7(b, c)に示す.



Fig. 5.7 (a) Schematic image of rotating substrate.

(b, c)Polarization dependent Raman spectra of SWNTs on ST-cut crystal quartz substrate.

入射光の偏光角度が SWNT とほぼ平行になる図の A で示す 90,-90°付近の G-band 方が, 垂直になる図の C で示す 0°付近のときよりスペクトル強度が大きいことが測定され, SWNT の偏光依存性が確認された. しかし SWNT が基板上にまばらに存在すること,用いている レーザー光のスポット範囲が狭く強度も十分強いものではないために基板を回転させると 正確に同じ範囲の SWNT のスペクトルを観察できないことから,測定には大きな誤差があ る. そのため SWNT のラマンスペクトルの偏光依存性によって実験結果の配向性を定量的 に評価することはできなかった.

#### 5.4.1.2 SWNT 水平配向成長の考察

用いた水晶基板にはステップ構造が確認されず,高低差約 10-20nm の窪みがあった.ま たアニーリング前後において AFM 像からは表面構造に大きな変化は観察されないにも関わ らず,SWNT の SEM 像ではその配向性がはっきりと変化し,きれいに水平配向成長してい る.Fig. 5.8 に ST-cut 基板上に合成された SWNT を AFM で観察した像を示す.図(a,c)は形 状図であり,図(b)は(a)の位相像である.窪みの高低差に対して SWNT の直径が小さいため 形状図では SWNT は観察しにくいが,水晶と SWNT の物性の違いが位相図に現れ SWNT を観察することができる.SWNT が ST-cut 基板の窪みの形状に関係なく,窪みを横断しな がら直線状に成長していることが観察された.この像から分かるように,AFM によって観 察された表面の模様より小さいスケールの表面構造が SWNT を配向させていると考えられ る.以上のことから考えて,水晶基板上での微細表面モデルを考えるにはカット原子面の ステップ構造ではなく,別の構造を考える必要があると分かる.



Fig. 5.8 (a,c)AFM images of SWNTs on ST-cut quartz, (b)Phase image of (a),(d)3D image of (c), (e)Section diagram of green line in (c).

基板加工の段階で行われた精密洗浄のための微量エッチングの効果を考える. Fig. 5.1 で示 したポリッシュ加工だけで加工された ST-cut 基板表面の AFM 像と, Fig. 5.6(a)のポリッシ ュ加工後微量エッチングで精密洗浄した基板の表面の AFM 像を比較すると, エッチング処 理されたものには加工痕は観察されず, その代わりに特徴的な窪み形状が観察される. こ のことより Fig. 5.6 の各水晶基板の表面は, 切削加工後にアモルファス層がエッチングの作 用によって除かれ, カット面によって異なった形状が現れたものと考えられる. 5.1 節で記 述したように水晶結晶構造にはエッチングされやすい軸, 面方向というものがある. Fig. 5.9 に天然水晶をモデルとしそれを各基板表面に垂直な方向から観察した模式図を示す.



Fig. 5.9 Schematic element images of (a)R, (b)ST (c)AT-cut surfaces.

図から各カット面をエッチングすることにより,複数の結晶面の組み合わせがそれぞれ 基板表面に現れうることが分かる.各結晶面のエッチングレートやカット面と結晶面が成 す角度に依存して,表面に現れる結晶面が異なると考えられる. R-cut 基板は R<sub>1</sub>面[(01)結 晶面]に対して平行に切削されているので,切削後アモルファス結晶構造をエッチングする ことで表面には R<sub>1</sub> 面の結晶構造が現れる部分が多いと思われる. 同様に ST-cut 基板では r<sub>2</sub> 面[(011)結晶面]とカット面がなす角度が 4°と他の結晶面に比べ小さいことから, ST-cut 基板 (AT-cut 基板も同様に)では r<sub>2</sub> 面の結晶構造が表面に現れやすいと考えられる. このことより R, ST,及び AT-cut 基板での配向成長が以下のように説明できる.

アニーリングを行わなかった基板を用いた CVD 合成実験で, R-cut 基板が高い配向性を 持つことから, SWNT を配向させているのは(011)結晶面の作用であり, Fig. 5.9(a)で示す R<sub>1</sub> 面上の赤矢印方向であると考えられる.水晶結晶構造は3回螺旋軸対称なので、R<sub>2</sub>面[(111) 結晶面], R<sub>3</sub>面[(101)結晶面]も同様に Fig. 5.9 に示す矢印の方向に配向成分を持つ. また R 面とr面の結晶構造はほとんど同じものなので,r面もR面と同じ配向成分を持つと考えら れ, Fig. 5.9 にその配向方向を示す. ST, AT-cut 基板の表面に(011)結晶面(r2面)の結晶構造が 多く現れていることで X 方向に配向成分を持ち,その様子が実験で観察されたと分かる. ST, AT-cut 基板は R-cut 基板と同様に X 方向の配向性を持つが、アニーリングを行わないと 直線性は R-cut 基板に比べると低い. ST-cut 基板で r2 とカット面がなす角度は, R-cut 基板 で R<sub>1</sub> 面とカット面がなす角度に比べ 4°大きいことにより, 微量エッチング後に表面に現れ た R, r 面の割合が, ST-cut 基板の r2 面のほうが R-cut 基板のより小さいため配向作用が小さ く、アニーリングを行わなかった際の SWNT の配向性の差で観察されたと考えられる.ま たエッチング後に残ってしまったアモルファス層がアニーリングによって R, r 結晶面に変 化あるいは除去され, R-cut 基板では(011)結晶面(R<sub>1</sub>面), ST, AT-cut 基板では(011)結晶面(r<sub>2</sub> 面)の結晶構造が優勢となり R-cut 基板も ST, AT-cut 基板も同様に高い配向を示したこと, またその構造はAFM で観察した形状よりも微細な結晶構造の組み合わせであることが考え られる.以下ではアニーリングによって基板表面のアモルファス層の変化により、基板表 面が結晶面優勢になることを再結晶化と呼ぶこととする.

#### 5.4.2 R 面基板を用いた SWNT 合成

5.4.1 節で結晶面の R 面の結晶構造に SWNT を配向させる作用がある可能性が示された. 5.4.1 節で使用した R-cut 基板の表面は加工によって得られたものなので,その表面は水晶が 育成したときにできる自然面の R 面とは完全に同じものではなく,表面に加工ひずみによ るアモルファス層が残っている.ここでは人工水晶の育成後現れる自然面の R 面をそのま ま切り出した R 面基板を用いることで, R 面の結晶構造と SWNT の配向の関係を探った.

#### 5.4.2.1 実験と結果

R 面基板(京セラキンセキ)に, Fe/Co 触媒を担持した zeolite を散布しアルコール CVD 合成を行った. 基板は人工水晶の育成後現れる R 面を切り出したものであり,純水洗浄のみされている. R 面基板は水晶が成長した際の塊に現れる R 面を切り出したものなので,基板ごとに表面の育成状態が異なる. 2 つの異なる R 面基板(No.1, 2 とする)を, No. 1 を Fig. 5.10(a-c), No. 2 を 5.11 にその表面を AFM で観察した像を示す. また (01) 結晶面(R 面)の 2

層分の原子構造をX軸方向から観察した模式図をFig. 5.10(d)に示す.

No.1の AFM 像からステップ構造が観察され,高低差約 0.4 nm と面粗さがとても小さい ことが確認された.またそれが R 面の結晶面 1 層分であることが分かる.また No.2 の表面 は ST-cut 基板で観察されたような表面に窪み形状が観察されるが,ST-cut 基板で観察され た形状より数倍面積が大きく ST-cut 基板の形状よりなだらかである.またその窪み斜面に はステップ形状が観察され,斜面が急になるほどステップの間隔が細かくなっていること が分かる.



Fig. 5.10 (a, b)AFM images of No. 1 natural R crystal surface substrate, (c)Section diagram of blue line, (d)Crystal structure of 2 atomic layers of (01) plane.



Fig. 5.11 (a-d)AFM images of No. 2 natural R crystal surface substrate, (e-g)Section diagrams of blue lines, (e);(b), (f);(c), (g);(d).

AFM 像から R 面基板 No. 1 の表面は原子ステップで構成され,表面にアモルファス層がないことから, R 面基板の R 面基板の表面全体が R 面の結晶面で成り立っていると結論できる.この R 面基板 No. 1 を用いて実験した結果の SEM 像を Fig. 5.12 に示す. SWNT が X 方向に高い配向性を持っていることが観察された.



Fig. 5.12 SEM image of SWET on No. 1 natural R crystal surface substrate.

#### 5.4.2.2 考察

実験に用いた No. 1R 面基板の面は原子ステップで構成される.表面にアモルファス層が なく,この表面結晶構造上で SWNT が配向成長していることから,5.4.1 節で考察したよう に R 面の結晶面に SWNT を配向させる作用があると言える. No.2の表面に観察された窪み 形状のなだらかな斜面にステップ構造が観察され,斜面の角度が急になるほどステップの 間隔が細くなっていくことが観察された.これより 5.4.1 節で観察したような R-cut 基板の 窪み形状に見られる急な斜面は, Fig. 5.11 で観察されたようなステップの間隔をより細くし たものと考えられる.また ST, AT-cut 基板についても同様に考えた場合,配向性に r 面が作 用してくることから,観察された窪み形状の斜面はカット原子面のステップ構造ではなく, r 面の結晶面の細かいステップ構造があると言える.以上のことから ST, AT, R-cut の窪み形 状の斜面のアモルファス層が,アニーリング効果によって再結晶化し,細かい R,r 面の結 晶面の原子ステップへ変化していると言える.

# 5.4.3 ST, R-cut 基板に対するエッチングの効果

5.4.1 節と 5.4.2 節からエッチングとアニーリングによって R-cut 基板では(01) 結晶面が, ST-cut 面では(011)結晶面が表面に優勢になり,表面に現れたそれらの結晶面の作用によっ て SWNT は配向成長することを示した.この節ではエッチングを進めることで表面に結晶 面がより多く現れきて SWNT の配向性が高くなると考え,ST, R-cut 基板へのエッチング効 果を調べた.

#### 5.4.3.1 ST-cut 基板を用いた実験と結果

エッチング剤として水晶の溶解度が高いフッ酸(46%溶液)と純水を 1:1 で混合した溶液 (18℃)に 60, 120 s 浸すことでエッチング(京セラキンセキ)された ST-cut 基板, また 120 s エ ッチングされた基板を 900℃ で 13 時間アニーリングした基板を用いて CVD 実験をした. それぞれの基板の AFM 像を, エッチングが行われていない基板と比較して Fig. 5.13 に示す.





Fig. 5.13(a-d)AFM images of ST-cut quartz substrates, Etching time; (a)0s (b)60s, (c, d)120 s. (d)13h annealed after etching 120 s. (e)Section diagram of blue line in (c).

エッチング時間を長くしていくと, ST-cut 基板の特徴的形状だった窪みが消えて表面の高 低差も小さくなる.アモルファス層が除去されて,(011)結晶面が多く現れてきたと考えら れる.しかし断面図から R 面基板のような原子ステップではないと分かる.またアニーリ ングによって表面が鋭角な形状に変化している様子が観察された.基板表面のアモルファ ス層が再結晶化によって(011)結晶面を主とした表面を形成している可能性が高い.Fig. 5.13 の基板を用いて CVD 実験した SEM 像を Fig. 5.14 に示す.



Fig. 5.14 SEM images of SWNTs on ST-cut quartz substrates. Etching time; (a)0 s, (b)60 s, (c, d)120 s. Annealing time (a-c)0 h, (d)13 h.

アニーリングによる効果には及ばない微小な変化ではあるが,エッチング時間が長くなる ほど, SWNT 配向性が高くなってきていると観察できる.アニーリングによる方がより小 さいスケールかつ高密度での結晶面の形成が進んでいる可能性がある.

#### 5.4.3.2 R-cut 基板を用いた実験と結果

ST-cut 基板と同様に水晶の溶解度が高いフッ酸(46%溶液)と純水を 1:1 で混合した溶液 (18℃)に浸すことで 60, 105, 120 s エッチング(京セラキンセキ)された R-cut 基板を用いて CVD 実験をした. それぞれの基板の AFM 像を, エッチングが行われていない基板, 900℃ で 13 時間アニーリングのみ行った基板と比較して Fig. 5.15 に示す.





Fig. 5.15 AFM images of R-cut crystal quartz substrates, Etching time; (a,e)0 s, (b)60s, (c)105 s, (d)120 s, (e)13 h annealed.

R-cut基板についてエッチング行うと図に示す窪み形状の長辺aが,エッチングが0,60,105, 120 s行われた場合それぞれ約0.5,0.2,0.2,0.3 µmに変化している. エッチングが行われたこ とで短くなったことが観察された. また短辺bについては0,60,105 s行われた場合約0.07 µm であるが,120 s行った場合では約0.1 µmと長くなっている. また105 sでは窪み形状が所々な くなり,表面の高低差が小さい部分が現れてくることから全体の表面粗さが一番低いこと が分かる. 以上のことからエッチングによって表面に残ったアモルファス層が105 sまで次 第に除去されていき最も面粗さが低くなったと考えられる. しかし120 sまでエッチングを 行うと表面が余計に削られ,105 sのときより粗くなったと考えられる. しかし(a-d)のAFM 像はST-cut基板のエッチングのように大きな表面形状の変化は観察されない. これはR-cut 基板が(01)結晶面に平行に切削された基板であるので,微量エッチング程度で(01)結晶面 が多く現れ,それ以上エッチングの精度では面のアモルファス結晶のみを除去し(01)結晶 面のステップ構造のみを表面に出現させることが不可能だからと考えられる.AFM像から 表面構造に大きな変化がなかったことよりSWNTの配向性に変化は起きないと予想される. 予想されたようにFig. 5.16に示すそれぞれの基板を用いた実験結果のSEM像では,アニーリ ング効果のような配向性の向上はなかった.



Fig. 5.16 SEM images of SWNTs on R-cut crystal quartz substrates. Etching time; (a)0 s, (b)60s, (c)105 s, (d, e)120 s. (e)13 h annealed.

# 5.4.3.2 5.4.3節の考察

エッチングにより表面のアモルファス層が除去された様子が観察された.特にST-cut基板 では表面構造が大きく変化して,面粗さが小さくなっている. (011)結晶面が現れてきてい ると考えられ、それによりSWNTの配向性が少し改善していることが観察された.またR-cut 基板でもエッチングにより表面形状が若干変化し、面粗さが小さくなるエッチングレート がある.しかしエッチングによる表面の平滑化には限界があり、エッチング時間が105 sの ときに最も面粗さが小さいが、120 sでは表面がエッチングによって若干粗くなっているこ とが観察された. R-cut基板の配向作用にはエッチングによる影響はなく、配向性の変化は 観察されなかった.ST, R-cut基板どちらもエッチングによって表面形状の変化は観察された が、アニーリング効果のような高い配向性は観察されなかった.

#### 5.4.4 5.4 節の結論

水晶の結晶面の R 面, r 面に SWNT を配向させる作用があることが分かった. R, ST-cut 基板のように水晶の R 面, r 面に対し平行に切削した基板表面をエッチングすることで R, r 面の結晶構造が表面に多く現れて SWNT の配向性がよくなることが分かった. またアニー リングにより SWNT の配向性が大きく改善するのは,表面に残ったアモルファス層が R, r 面の細かいステップ構造へと再結晶化していると考えられる. エッチングによる効果には 限界があり,今回の条件ではアニーリングによる効果には及ばないことも分かった.

#### 5.5 X, Y 及び Z-cut 水晶基板の配向メカニズム

5.4節から水晶の R, r 面には SWNT を特定の方向に配向させる作用があることが分かった. ここでは切削角度が水晶の自然面から大きく傾いている X, Y, Z-cut を用いて, それらの配向 性や表面構造に与える R, r 面の影響について調べた.

5.4 節のように天然水晶をモデルとして,各基板をカット基板表面に対し垂直な方向から 観察した模式図を Fig. 5.17 に示す.

予想される配向性を考える際,結晶面には成長速度の差がありm面はR,r面に比べ成長 速度が非常に小さいため,アニーリングによる再結晶化の際m面の割合は小さくなると考 えられる.したがってm面よりもR,r面が表面に現れてくると考える.まずX-cut基板で はFig. 5.18(a)に示すようにr,R面すべてカット面に対して同じ角度をもっている.R,r面も Y方向に配向成分を持っているので,X-cut基板ではY方向に配向性を持つと予想される. Y-cut基板について考える.Y-cut基板はm2面がカット面と平行なのでアニーリングをしな い場合m2面の作用が効いてくると考えられる.しかしアニーリングをすることによって, R,r面が現れてきてX方向に配向性を持つと予想される.Z-cut基板について考える.R,r 面すべてカット面に対し同じ角度を持っていることから,配向作用が打ち消し合って配向 性を持たないと予想される.



Fig. 5.17 Schematic element images of X, Y, Z-cut crystal quartz surfaces.

# 5.5.1 X, Y 及び Z-cut 基板を用いた SWNT 合成

#### 5.5.1.1 実験と結果

X, Y 及び Z-cut 基板(京セラキンセキ)を用いて SWNT 合成実験を行った. それぞれの基 板は同行程のもと製作されており,切削後ポリッシュ加工を行い,精密洗浄として水晶の 溶解度が非常に低いトモリムーブに常温で 5 分間浸すことで微量エッチングされ,その後 RBS5%希釈液,純水で洗浄されている.

それぞれの基板についてアニーリング処理を行っていないものと、大気中 900℃ でアニー リング処理を 13 時間行ったものに、Fe/Co 触媒を担持した zeolite を散布しアルコール CVD 合成を行った. 合成された SWNT を観察した SEM 像を Fig. 5.18、CVD 実験前のそれぞれ の基板表面を観察した AFM 像を Fig. 5.19 に示す.

SEM 像から、X-cut 基板では Z 方向に配向性をもつこと、またアニーリング行うと若干悪 化していることが観察される. Y-cut 基板についてアニーリングする前はまったく配向性を もたないが、アニーリングすると X 方向から少し角度が傾いた配向性をもつことか観察さ れる. Z-cut 基板は全く配向性をもたないことが分かる.

AFM 像から, X, Y-cut 基板では表面の高低差は約 1,0.5 nm と小さいが所々約 5 nm の深い 窪みが観察される. また Y-cut 基板のみ表面にステップ構造が見える. Z-cut 基板も表面高 低差は 1-2 nm と小さいが, 高さ約 3 nm の突起形状が観察された.



Fig. 5.18 SEM images of SWNTs grown on (a, b) X, (c, d) Y, (e, f) Z-cut crystal quartz substrates. Annealing time; (a, c, e) 0h, (b, d, f) 13h.



Fig. 5.19 (a-f)AFM images of crystal quartz substrates, (a, b)X, (c, d)Y, (e, f)Z. Annealing time; (a, c, e) 0h, (b, d, f) 13h. (g-i)Section diagrams of each blue line.

#### 5.5.1.2 X, Y, Z-cut 基板での配向性の考察

X-cut 基板について考える. Fig. 5.18 の SEM 像から分かるように, X-cut 基板上での合成 では, Y-cut 基板や 5.4 節の ST, R-cut 基板に比べアニーリングしても SWNT の配向性に向上 は見られない.むしろ配向性が若干悪くなっていると観察される.しかもアニーリングし ない場合は ST, AT-cut 基板と比べて配向性は高いにも関わらず, アニーリング 13 時間では ST, AT-cut 基板に比べ配向性が劣っている. また Fig. 5.17 で示した結晶面での配向性の考え. 方ではカーボンナノチューブは Y 方向に配向性を持つのに対して, 実際は Z 方向に配向性 をもつ.これらから考えるに、X-cut 基板だけ他の基板とは異なり、X-cut 基板のカット面 の結晶構造に SWNT を Z 方向に配向させる作用があり,アニーリングすることで R,r 面が 表面に影響しようとすることでカット面の配向性が悪くなっている可能性が考えられる. Y-cutについて考える. Y-cutはアニーリングしないと全く配向性を示さなかった. 5.5.1節で 説明したように、R面やr面はカット面に対して大きい角度で傾きを持っていて、切削され た後洗浄用微量エッチングされただけでは、カーボンナノチューブを配向させるほどには R,r面は表面に出現していなかったと考えられる.また表面にステップ構造が見えていたこ とから,加工後のY-cut基板の表面はm面[(010)結晶面]のステップ構造であると考えることが できる.しかしアニーリングすることでm面の結晶構造で構成されていた表面にr2, R5といっ た面の影響が現れることでX方向に配向性をもつようになったと考えられる. Fig. 5.20に (010)結晶面(m面)の2層分の原子構造をX軸方向から観察した模式図を示す. Fig. 5.19(h)から Y-cut基板に見られるステップ構造の高低差約0.4 nmであるので、Y-cut基板に見られるステ ップ構造はm面の結晶面1層分であると分かる.しかしFig. 5.20からm面1層分のステップに R,r面がそれぞれ原子3個の高さで存在することが分かる. したがって表面にステップ構造 のm面が現れていても、アニーリングをすることでステップの面構造にR,r面の影響が現れ てくると考えられる.

Z-cut について考える. Z-cut 基板はアニーリングしても全く配向性を示さなかったことから,予想されたように表面の現れてくる面の配向作用がそれぞれ打ち消しあって,配向性が見られなかったと分かる.



Fig. 5.20 Crystal structure of 2 atomic layers of (010)plane.

#### 5.5.2 X, Y-cut 基板に対するエッチングとアニーリングの効果

5.5.1節から、X-cut基板のカット面にSWNTをZ方向に配向させる作用がある可能性が示唆 された.ここではX-cut基板,またY-cut基板も含めエッチングとアニーリングが表面構造と 配向性に及ぼす影響について調べた.

#### 5.5.2.1 X-cut基板に対するエッチング、アニーリングの実験と結果

エッチング剤として水晶の溶解度が高いフッ酸(46%溶液)と純水を1:1で混合した溶液 (18°C)に300 s浸すことでエッチング(京セラキンセキ)が行われたX-cut基板,またそれを80, 200時間,900°Cでアニーリングした基板を用いてCVD実験をした.実験した結果のSEM像を Fig. 5.21に示す.またエッチングが行われていない基板と300 sエッチングされた基板の表面 をAFMによって観察した像をFig. 5.22に示す.

AFM像から表面に変化は観察されないが、SEM像から300sエッチングされたものは、配向性が向上していることが分かる.しかし80,200時間アニーリングするとST, AT, R, Y-cut 基板はアニーリングによって配向性が向上するのに対して、X-cut基板だけアニーリング時間が長くなるほど配向性が悪くなることが分かる.



Fig. 5.21 SEM images of SWNTs on X-cut crystal quartz substrates, (a)pristine, (b-d)300 s etched, (c)80 h (d)200 h annealed after etcing 300 s.



Fig. 5.22AFM images of X-cut crystal quartz substrates, (a)pristine, (b)300 s etched (c)300 s etched and 80h annealed.

# 5.5.2.2 Y-cut基板に対するエッチング、アニーリングの実験と結果

エッチング剤として水晶の溶解度が高いフッ酸(46%溶液)と純水を1:1で混合した溶液 (18°C)に300 s浸すことでエッチング(京セラキンセキ)が行われたY-cut基板,またそれを 900°Cで13,80時間アニーリングした基板を用いてCVD実験をした.Fig. 5.23にAFMで表面を 観察した像を示す.これらの基板を用いてCVD実験をした結果のSEM像をFig. 5.24に示す.

AFM像からは表面に変化は観察されず、どの基板にもステップ構造が観察される. エッ チングによっては配向性の変化は観察されないが、アニーリング時間を長くするほどSWNT の配向性が向上している.また13時間アニーリングしたものでは配向方向がX方向に対して 平均約10°傾きを持っていたのに対し、80時間アニーリングしたものでは平均約5°とX方向 に平行になってきている.



Fig. 5.23 AFM images of Y-cut crystal quartz substrates, all substrates are etched for 300 s, Annealing time; (a)0 h, (b)13 h (c)80 h.



Fig. 5.24 AFM images of Y-cut crystal quartz substrates, all substrates are etched for 300 s, Annealing time; (a)0 h, (b)13 h (c)80 h.

#### 5.5.2.3 5.5.2節の考察

X-cut 基板においてエッチングを進めることでSWNTが大きく配向するようになったのは, 結晶面とは別に X-cut 基板のカット面の結晶構造というものがエッチングされにくい構造 (仮に準安定面と呼ぶこととする)でありまた Z 方向に配向作用をもっているため, エッチン グを進めることにより準安定面が表面に現れてくることで, SWNT の配向性が向上したと 考えられる.しかしアニーリングを行うことにより, 準安定面が結晶面である R, r 面へ転 移しようとするため, 表面構造が準安定面と垂直な配向性をもつ R, r 面と混合することで, Z 方向への配向性が悪くなったと考えられる.

ステップ構造は安定な結晶面が表面に出現していると考えられている. Y-cut基板におい てステップ構造が観察され,エッチングを行っても変化がないことから,(010)結晶面(m面) が表面に現れていて,m面はエッチングされにくいこと,m面には配向作用がないことが考 えられる.しかし5.5.1.2節で説明したように表面にm面の原子ステップが現れていても,ア ニーリングをすることでステップ構造にR,r面の影響が現れてくると考えられる.

#### 5.5.3 5.5節の結論

X, Y, Z-cut基板はR, ST-cut基板とは異なり,水晶のR, r面には平行に切削されていないことから,それぞれの結晶面が持つ特徴的な配向性が観察された.

X-cut基板ではX面に平行な準安定面がエッチングされにくい結晶面でありZ方向に配向 性を持つこと、それによりエッチングを行うときれいにZ方向の配向性を持つことが分かっ た.しかし準安定面の結晶構造がアニーリングによって水晶本来の安定な結晶面であるR,r 面へ変化しようとして、準安定面のZ方向の配向性が悪化してしまうと考えられる.

Y-cut基板ではステップ構造が観察されることから表面は(010)結晶面(m面)の結晶構造で あると考えられる.長時間のエッチングを行っても表面は安定で,m面の原子ステップの結 晶構造が保たれていると分かった.しかしアニーリングによってR,r面の影響が現れてきて X方向へ配向性を持つことが分かった.

Z-cut基板では水晶が3回螺旋軸対称のため, R, r面が各3つ軸対称に表面に現れることで, 配向作用が打ち消しあって, Z-cut基板には配向性がないことが分かった.

# 第六章 まとめ

#### まとめ

水晶基板の微細構造と配向メカニズムについて調べた.

実験方法を考えるのに、触媒担持法として、ディップコート法、μCP法、zeoliteを用いる 方法の3種を試みた.その中でzeoliteを用いる方法が、SWNTがzeolite上の触媒から実験毎で同 様に合成されるので、基板上での触媒の拡散や凝集などを考慮する必要がなく、また触媒 を担持したzeolite以外の不純物が少ないことから基板の配向特性をよく観察できることが 分かり、以後の実験で用いた.

水晶基板の配向性について、安定な結晶面であるR、r面にSWNTを特定の方向に配向させ る作用があることが分かった.またm面には配向作用がないことも分かった.エッチングは 自然面、準安定面などある特定の面ごとにエッチングレートが異なり、今回の条件では表 面にアモルファス層のない完全なR、r面を作ることはできなかった.しかしアニーリングに よって、表面に残ったアモルファス層がR、r面の原子ステップ構造に再結晶化し、その原子 ステップによってSWNTの高い配向性が観察されると考えられる.またX-cut基板のカット 面の結晶構造にZ方向に配向作用があることが分かり、フッ酸を用いたエッチングにより X-cut基板のカット面の結晶構造は表面に現れやすいことが分かった.

Table 6.1に水晶基板の配向結果の5段階評価と配向方向をまとめる.

今後水晶基板の表面構造についてより深い研究を進めることで,面の配向特性を明らか にし,エッチングやアニーリングによって表面に配向特性を持つ複数の面をパターン化す ることができるようになれば,SWNTの配向制御を自在に行えると考えられる.またそれに より電子デバイス技術の発展が期待される.

	pristine	13h annealing	etching	Long time annealing
Natural R	5			
R-cut	4(X)	5(X)	4(X)	5(X)
ST-cut	2(X)	5(X)	3(X)	5(X)
AT-cut	2(X)	5(X)		5(X)
X-cut	3(Z)	2(Z)	4(Z)	1
Y-cut	0	2(X)	0	4(X)
Z-cut	0	0		

Table 6.1 Estimation of SWNT alignment.

Aligned 5  $\Leftrightarrow$  0 random (Direction)

#### 謝辞

早いもので私がこの丸山研に初めて来てからもう3年が経とうとしています.大学生活の 半分を過ごしたここをもうすぐ去ることを考えると感慨深くなります.

丸山先生には3年間大変お世話になり、深く感謝いたします.修士に入って新しい自分な りの研究を進めていきたいと悩んでいるときにアドバイス、ご指導を度々いただいたこと は大変勉強になりました.先生の研究に対する熱い思いはこれからの私の見本でもありま す.

塩見さんには研究室の若頭として大変ご指導いただきました.渡辺さんには4年のときの 実験装置製作のときなど,技術的アドバイスをたくさんいただきました.また産業総合研 究所の前田先生方には,シリコンウエハのパターニングで大変お世話になりました.

また千足さんには私たち学生に対しとても身近に接していただき、また研究に対する相 談にいつものっていただき深く感謝しております.この1年間千足さんがいなければ水晶配 向についての研究もここまでできなかったと思っています.

エリックさん,飲み会などラフな場で日本についての深い知識などおもしろく話してく ださったことは楽しい思い出です.

シャンロンは結婚おめでとうございます.いつの間にか結婚していたのでびっくりです. 相川さんもお子さんが生まれましたね.振り返ると今年度はめでたいことがたくさんあっ たように思います.いつまでも幸せな家庭を願っています.

佐藤さん,西村さん,シミュレーションの方々とはあまり話をできませんでしたが,こ れからも研究がんばってください.

ジャオペイ,ホウボオ,チェンたちの中国の留学生の研究に対する熱心な心はすごい. 桂さんいつも大変そうでしたが,相談すれば後輩のことをよく考えてくれたことはとて もありがたかったです.

スン,いつも二人でスイミングにいったり,たまに出かけたりと1年半有意義な時間を過 ごせました.君のいつもポジティブで,まわりを気遣う姿勢はすばらしいと思います.い つまでも笑顔でいてください.いつかタイに行きます.

井之上君,私はいい後輩に恵まれたと思っています.井之上君のように物事にひたむき に取り組む姿勢は私も見習わなければと思います.松尾君と以外にいいコンビですね.二 人とも来年は大変とは思いますが,リーダーとして後輩を引っ張っていってください.

車くんは本当にサッカーが好きですね. 来年もフットサル大会など丸山研をもっとアク ティブにしてください.

北畠君,平松君,飛田君,堀君たち4年生や東邦大の小林君は来年からは修士として研究 に励んでください.2年間なんてあっという間ですよ.

最後に,3年間私を支えてくださった方々にもう一度深く感謝を述べたいと思います. 本当にありがとうございました.

## 参照文献

- 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, *Nature*, 352(1991)56.
- [3] S. Iijima, T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, 363(1993)603-605.
- [4] C. Journet *et al.*, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* 388(1997)756-758.
- [5] A. Thess *et al.*, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, 273(1996)483-487.
- P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K.A. Smith, R. E. Smalley, "Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide", *Chemical Physics Letters*, 313(1999)91-97.
- [7] 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.
- [8] Sander J. Tans, Alwin R. M. Verschueren and Cees Dekker," Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature*, 393(1998)49-52.
- [9] Z. Jin, H. Chu, J. Wang, J. Hong, W. Tan, Y. Li, *Nano Lett.*, 7(2007)2073.
- [10] L. X. Zheng, M. J. O'Connell, S, K. Doorn, X. Z. Liao, Y. H. Zhao, E. A. Akhadov,
  M. A. Hoffbauer, B. J. Roop, Q. X. Jia, R. C. Dye, D. E. Peterson, S. M. Huang, J. Liu,
  Y. T. Zhu, *Nat. Mater.*, 3(2004)673–676.
- [11] S. Huang, X. Cai, C. Du, J. Liu, J. Phys. Chem. B 107(2003)13251.
- [12] S. Huang, M. Woodson, R. Smalley, J. Liu, *Nano Lett.* 4(2004)1025.
- [13] R. Krupke, F. Hennrich, H.V. Lohneysen, M. M. Kappes, Science, 301(2003)344–347.
- Y. G. Zhang, J. Cao, Q. Wang, W. Kim, Y. M. Li,;N. Morris, E. Yenilmez, J. Kong,
  H. Dai, J. Appl. Phys. Lett. 79(2001)3155.
- [15] K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama, Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) L917.
- [16] X.Q. Chen, T. Saito, H. Yamada, K. Matsushige, Appl. Phys. Lett., 78(2001)3714.
- [17] A. Ural, Y. Li, H. Dai, Appl. Phys. Lett. 81(2002)3464.
- [18] Han, S.; Liu, X.; Zhou, C. J. Am. Chem. Soc., 127(2005)5294-5295.
- [19] A. Ismach, L. Segev, E. Wachtel, E. Joselevich, Angew. Chem., Int. Ed., 43(2004)6140.
- [20] Han, S.; Liu, X.; Zhou, C. J. Am. Chem. Soc., 127(2005)5294.
- [21] Yu,Q.; Qin, G.; Li, H.; Xia, Z.; Nian, Y.; Pei, S. S. J. Phys. Chem. B, 110(2006) 22676.
- [22] Ago, H.; Nakamura, K.; Ikeda, K.; Uehara, N.; Ishigami, N.; Tsuji, M.

Chem. Phys. Lett., 408(2005)433.

- [23] Ago, H.; Uehara, N.; Ikeda, K.; Ohdo, R.; Nakamura, K.; Tsuji, M. Chem. Phys. Lett., 421(2006) 399.
- [24] Kocabas, C.; Hur, S. H.; Gaur, A.; Meitl, M. A.; Shim, M.; Rogers, J. A., Small 11(2005)1110.
- [25] Kocabas, C.; Kang, S. J.; Ozel, T.; Shim, M.; Rogers, J. A., J. Phys. Chem. C, 111(2007) 17879.
- [26] Yuan, D.; Ding, L.; Chu, H.; Feng, Y.; McNicholas, T. P.; Liu, J. Nano. Lett., 8(2008) 2576.
- [27] J. Xiao, S. Dunham, P. Liu, Y. Zhang, C. Kocabas, L. Moh, Y. Huang, K. Hwang, C. Lu, W. Huang and J. A. Rogers, "Alignment Controlled Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Quartz Substrates", *Nano Lett.* 9(2009)4311-4319.
- [28] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on silicon and quartz substrates", *Chemical Physics Letters*, 377(2003)49-54.
- [29] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi and S. Maruyama, Direct Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and Quartz Based Systems, *Japanese Jornal of Applied Physics* 43(2004)1221-1226.
- [30] 前田 龍太郎, 後藤 博史, 廣島 洋, 粟津 浩一, 銘刈 春隆, 高橋 正春, "ナノインプリントのはなし", 日刊工業新聞社, 2005
- [31] Kind H, Bonard J. M., Emmenegger C., Nilsson L. O., Hernadi K., Maillard-Schaller E., Schlapbach L., Forro L., "Patterened Films of Nanotubes Using Microcontact Printing of Catalysts", Adv. Mater. 15(1999)1285-1287.
- [32] Mukhopadhyay, K., Koshio A, Sugai T, Tanaka N, Shinohara H, Konya Z,
  "Bulk production of quasi-aligned carbon nanotube bundles by the catalytic chemical vapour deposition\_CCVD/method" *Chem. Phys. Lett.*, 303(1999)117-124.
- [33] Mukhopadhyay, K., ほか3名, Jpn. J. Appl. Phys., 37(1998)L1257-L1259.
- [34] S. Maruyama, Y. Miyauchi, S. Chiashi, M. Kohno, "Low-Temperature Generation of High-Purity Single-Walled Carbon Nanotubes by Alcohol CCVD Technique", *Chem. Phys. Lett.*, 360(2002) 229.
- [35] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター 1988.
- [36] 大成 誠之助, "固体スペクトロスコピー", 裳華房 1994.
- [37] 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.
- [38] M. C. Munisso, W. Zhu and G. Pezzotti, "Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina." *Phys. Status Solidi*, 246(2009)1893.
- [39] Z. Zhang, E. Einarsson, Y. Murakami, Y. Miyauchi and S. Maruyama, "Anomaly in the radial breathing mode of resonant Raman scattering from vertically aligned single-walled carbon nanotube." *Phys. Rev. B*, (2010), submitted.
- [40] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, "Trigonal warping effect of carbon nanotubes", *Physical Review B*, 61(2000)2981-2990.
- [41] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y Ohtsuka, Y. Achiba,
  "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Synthetic Metals* (1999)
  2555-2558.
- [42] 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.
- [43] 西川 治, 走査型プローブ顕微鏡 STM からSPM へ, 丸善株式会社 1998.
- [44] 森田 清三, 走査型プローブ顕微鏡 基礎と未来予想, 丸善株式会社 2000.
- [45] C. Kocabas, M. Shim, J. A. Rogers, "Spatially Selective Guided Growth of High-Coverage Arrays and Random Networks of Single-Walled Carbon Nanotubes and Their Integration into Electronic Devices", J. Am. Chem. Soc, 128 (2006) 4540-4541.
- [46] H. Hayashi, T. Ueda, "Simulation of anisotropic etching of alpha-quartz for 3D computer-aided-design system", Sensors and materials, 17(2005)167.
- [47] T.T.T. Nguyen, D. Bonamy, L. Phanm Van, L. Barbier, J. Cousty "Coarsening of two-dimensional Al2O3 islands on vicinal (1, -1, 0, 2)sapphire surfaces during annealing in air", *Surface Science*, 602 (2008) 3232-3228.
- [48] H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K. Ikeda, M. Tsuji "Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire", *Applied Physics Letters*, 90(2007)123.

## 修士論文

## 水平配向単層CNTのCVD合成制御 1-72ページ 完

## 平成22 年 2月12日提出

指導教員 丸山茂夫教授

## 086193 岡部 寛人