# <u>卒業論文</u>

# 水晶表面における水平配向単層 CNT の合成制御

# 平成23年2月4日提出

# 指導教員 丸山茂夫教授

# 90207 長谷川 大祐

第一章	序論	4
1.1	単層カーボンナノチューブ(単層 CNT, SWNT)	5
1.1.	1 SWNT の歴史	5
1.1.	2 SWNT の構造	6
1.2	SWNT の合成方法	9
1.2.	1 アーク放電法	9
1.2.2	2 レーザーオーブン法	10
1.2.	3 触媒化学気相堆積(CCVD)法	10
1.2.4	4 アルコール CCVD(ACCVD)法	11
1.3	SWNT 合成メカニズム	
1.4	水平配向単層カーボンナノチューブ(HA-SWNT)	13
1.4.2	1 水平配向 SWNT の合成方法	13
1.4.2	2 水平配向 SWNT 合成メカニズム	14
1.4.	3 ST-cut 水晶基板と水平配向 SWNT	14
1.4.4	4 R-cut 水晶基板と水平配向 SWNT	15
1.5	研究の目的	16
第二章	実験方法	17
2.1	水平配向 SWNT のパターニング合成	
2.1.	1 エッチング洗浄とアニーリング	
2.1.2	2 フォトリソグラフィ	
2.1.	3 真空抵抗蒸着法	19
2.1.4	4 リフトオフ	20
2.1.	5 ACCVD 法	20
2.2	走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	24
2.2.	1 SEM の原理	24
2.2.2	2 SEM の分解能	24
2.2.	3 SEM 像のコントラスト	25
2.2.4	4 SEM を用いた水平配向 SWNT の観察	26
2.3	ラマン分光法による分析	
2.3.2	1 ラマン散乱	
2.3.2	2 ラマンスペクトル	
2.3.4	4 マイクロラマン分光装置	29
2.3.	5 SWNT のラマンスペクトル	
2.3.	6 Kataura プロット	31
2.4	原子間力顕微鏡(AFM)による分析	

2.4.	1 AFM の原理	
2.4.2	2 AFM を用いた SWNT の測定	
第三章	実験結果と考察	35
3.1	リフトオフ方法の選択	
3.1.	1 アセトンに1時間浸ける方法	
3.1.2	<ol> <li>アセトンで1分間超音波分散させる方法</li> </ol>	
3.1.	3 両者の比較と考察	
3.2	水平配向 SWNT 合成の触媒種類	
3.3	水平配向 SWNT 合成のフローガス流量・EtOH ガス分圧依存性	
3.3.	<b>1</b> 水平配向 SWNT 合成の EtOH ガス流量・圧力依存性	
3.3.2	<b>2</b> バブリング法を用いた水平配向 SWNT 合成	
3.4	水平配向 SWNT 合成の反応時間・基板配置場所依存性	
3.5	水平配向 SWNT 合成の触媒蒸着膜厚依存性	
3.6	水平配向 SWNT 合成のエッチング効果	44
3.7	ラマン分光法を用いた水平配向 SWNT の分析	46
第四章	結論	47
4.1	結論	
4.2	今後の課題	
謝辞		49
参考文南	£	

# 第一章 序論

### 1.1 単層カーボンナノチューブ(単層 CNT, SWNT)

#### 1.1.1 SWNT の歴史

炭素の同素体としてグラファイト(黒鉛)やダイヤモンドなどが知られていたが,1985 年に Kroto, Curl, Smalley らにより,炭素原子 60 個がサッカーボール型に結合した分子 C<sub>60</sub> が発見された[1]. この分子は,同様の構造をもつジオデシックドームの設計者である建築 家バックミンスター・フラーにちなみ,フラーレンと名付けられた.この発見後,カーボ ンクラスターの研究が行われ,C<sub>70</sub>,C<sub>82</sub>のような分子量の大きなフラーレンや,フラーレン 内部に金属原子を入れ込んだ金属内包フラーレン[2,3]などが発見され.

その後,1991年にIijimaはアーク放電法[4,5]によりフラーレンを合成する研究の過程で, 陰極の炭素堆積物の中に多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube, MWNT) を発見した[6]. MWNT 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, グラファイトの1層(グラフェン)が円筒状に閉じたものが複数層重なった構造をしている. 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る.

1993 年には, Iijima と Ichihashi のグループと Bethune らのグループが独立に, 円筒状に閉 じた層が一層だけの構造の単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube, SWNT)を発見した[7,8]. さらに, 1996 年には Smalley らによって SWNT を高純度で大量 に合成することが可能となった[9]. SWNT の直径は数 nm 程度で, 軸方向の長さは数 nm~ 数 cm という高アスペクト比の構造をしており, 通常は強い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.

SWNT は、そのサイズと構造に由来する特有の物性を持っている.例えば、グラフェンシートの巻き方(カイラリティ)によって電気的性質が変化する[10]ことや、機械的強度[11]や熱伝導率が高い[12]ことなどが挙げられる.これら特有の物性を利用して、電子素子、平面型ディスプレイなどのための電界放出電子源、光学素子、走査型プローブ顕微鏡(scanning probe microscope, SPM)の探針、熱伝導素子、高強度材料、導電性複合材料などとして利用するための研究開発が行われている.

2004 年に Geim と Novoselov により,フラーレン,ナノチューブに続く第3の新しいカー ボン素材として,グラフェンが発見された[13].彼らは,グラファイトにテープを押し付け て炭素の薄片をはぎ取る作業を繰り返すことでグラフェンを単離した。グラフェンは最も 薄い素材であり,ナノチューブと同様に,高い機械的強度,熱伝導率,電気伝導率を有し, タッチスクリーンの透明な伝導層[14]や,フレキシブルディスプレイへの応用が研究されて いる.



Fig. 1.13 つの新しいナノカーボン. (a)フラーレン, (b)SWNT および(c)グラフェン.

#### 1.1.2 SWNT の構造

SWNT の構造は、リボン状のナノグラフェン(グラフェンナノリボン)を円筒状に巻いた形状となっている. グラフェンシートの炭素六員環構造を Fig. 1.2 に示す.

二次元六方格子の基本並進ベクトル  $a_1$ ,  $a_2$  を図のようにとる. このとき, ナノチューブの炭素原子間距離  $a_{c-c}$  (= 1.44 Å), 六方格子の格子長 a (=  $a_{c-c} \times \sqrt{3}$  = 2.49 Å) を用いると,  $a_1$ ,  $a_2$ は以下のように表される.

$$\boldsymbol{a}_1 = (a, 0)$$
$$\boldsymbol{a}_2 = \left(\frac{1}{2}a, -\frac{\sqrt{3}}{2}a\right)$$

 $C_h$ はグラフェンシートを巻いたとき SWNT の円周をなすベクトルで、カイラルベクトル (chiral vector) と呼ばれる. *T* は SWNT の軸方向の基本並進ベクトルで、格子ベクトル (translational vector) と呼ばれる. カイラルベクトル  $C_h$ と格子ベクトル *T* によって張られ る平行四辺形が SWNT の単位格子であり、Fig. 1.2 に水色の影で示す. カイラルベクトル  $C_h$ ,格子ベクトル *T* は  $a_1$ ,  $a_2$ を用いて以下のように表される.

$$\boldsymbol{C}_h = n\boldsymbol{a}_1 + m\boldsymbol{a}_2$$
$$\boldsymbol{T} = t_1\boldsymbol{a}_1 + t_2\boldsymbol{a}_2$$

但し, t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>は互いに素な整数とする.ここで, 2つの整数の組(n, m)をカイラル指数という.



Fig. 1.2 SWNT の展開図.

円周方向と軸方向は垂直なので、 $C_h T = 0$ より、

$$t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$$
$$t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$$

但し、 $d_R$ は2m+nと2n+mの最大公約数である.

SWNT の周長は $|C_h|$ なので、直径  $d_t$ は以下のように表される.

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

 $C_h \ge a_1$ のなす角 $\theta \ge c$ ,二次元六方格子の対称性を考慮し、 $0^\circ \le \theta \le 30^\circ \ge 1$ て定義すると、以下のように表せる.

$$\theta = \cos^{-1} \left( \frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+m^2+nm}} \right)$$

SWNT の単位格子内に含まれる、グラフェンの単位格子の数を N とすると、以下のように表される.

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

このとき,SWNTの単位格子に含まれる炭素原子数は2Nとなる.

m=0, つまりカイラル指数が(*n*, 0),  $\theta=0^{\circ}$ のとき, ジグザグ (zig-zag)型ナノチューブと 呼ぶ. また, m=n, つまりカイラル指数が(*n*, *n*),  $\theta=30^{\circ}$ のとき, アームチェア型 (armchair) 型ナノチューブと呼ぶ. そのどちらにも当てはまらないものをカイラル (chiral) 型ナノチューブと呼ぶ.

カイラリティの違いにより SWNT は異なる物性を示す. 例えば, 電気伝導性について, mod(n-m, 3) = 0の SWNT は金属性(エネルギーギャップが 0の半導体性),  $mod(n-m, 3) \neq 0$ の SWNT は半導体性を示す[10].

### 1.2 SWNT の合成方法

### 1.2.1 アーク放電法

フラーレンの最初の大量生成法として,1990年に Krätschmer と Huffman らによって抵抗 加熱法が発見された[15]. その直後に Smalley らが改良し,フラーレンの収率をあげたもの がアーク放電法である[4, 5]. 1991年に Iijima が初めて MWNT を発見した[6]際も,1993年 に Iijima らと Bethune らが SWNT を発見した[7, 8]際もアーク放電法によるものであった.

アーク放電法の実験装置を Fig. 1.3 に示す. アーク放電法では, Ar や He ガス雰囲気中で, 電極として 2 本のグラファイト棒を用いて,その間でアーク放電させる.すると,フラー レンが煤と一緒に回収できる.

Iijima はフラーレン回収後に、陰極に堆積した煤に注目し、その煤の中に MWNT が含ま れることを発見した.また、Bethune らは Co 内包フラーレンを合成するためにグラファイ ト棒に Co を混合し、アーク放電法を行った.この結果、Co 内包フラーレンは合成されず、 かわりに SWNT が生成され、金属微粒子が SWNT 合成の触媒として作用することが分かっ た.現在、SWNT を合成するためには、原子数比で数%の金属を混合したグラファイト棒を 用いてアーク放電法を行う.混合する金属触媒には、鉄族金属(Fe, Co, Ni など)や白金 族(Pd, Rh, Pt など)や III 族の金属(La,Y など)が用いられる.

アーク放電法では,副生成物としてフラーレンやアモルファスカーボンなどが多く含ま れるため SWNT の純度は低い.また,原理上スケールアップすることが難しい.



Fig. 1.3 アーク放電法の実験装置.



Fig. 1.4 レーザーオーブン法の実験装置.

# 1.2.2 レーザーオーブン法

1991 年に Smalley らは、アーク放電法に代わるフラーレンの合成方法としてレーザー オーブン法を開発し[5]、同年にはこの方法により金属内包フラーレンの合成に成功した [2,3]. さらに Smalley らは、1995 年に SWNT をレーザーオーブン法によって合成するこ とに成功し[16]、1996 年にレーザーオーブン法により、初めて高純度 SWNT の大量合成 が可能であることを示した[17].

レーザーオーブン法の実験装置を Fig. 1.4 に示す. レーザーオーブン法では, 微量の金 属(Co, Ni など)を含んだグラファイト棒を電気炉で高温加熱(1200 °C 程度)し, Ar ガスを流しながらパルスレーザーを照射させる.後方のロッド表面に煤が生成し,その 中にフラーレンや SWNT が含まれる.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.実験パラメータとして,オ ーブン温度, Ar ガス流速,触媒金属の種類などがあり,アーク放電法と比較して SWNT の生成メカニズムの解明に有用であると考えられている.また,金属触媒の種類によっ て SWNT の直径分布をある程度まで制御できる[18, 19].生成する SWNT はファンデルワ 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.SWNT の収率を 容易に 50 %以上にできるが,生産コストが高く,またレーザーを用いる手法であるため スケールアップすることが難しい.

#### 1.2.3 触媒化学気相堆積(CCVD)法

1976 年に Oberlin, Endo, Koyama は気相成長炭素繊維 (vapor-grown carbon fiber, VGCF) を合成する方法として, 触媒気相化学蒸着 (catalytic chemical vapor deposition, CCVD) 法を開発した[20].

MWNT が発見されてすぐに, CCVD 法での MWNT 合成は実現されていた. 当初は CCVD 法での SWNT の合成は難しいと考えられていたが, 1996 年に Smalley らにより,

炭素源として CO を用いた CCVD 法により, SWNT が合成可能であることが示された[21]. その後,メタン,エチレン,アセチレン,ベンゼンなどの炭化水素を炭素源とする CCVD 法が研究された[22-29].

CCVD 法では,触媒の担持体(アルミナ,シリカ,MgO,ゼオライトなど)に金属触 媒微粒子(Fe,Co,Niなど)を担持させ,高温の反応炉内で,炭素源となるガスを流すこ とで,触媒と炭素源を反応させて SWNT を合成する.SWNT の純度が高く,生産コスト が低く,装置のスケールアップが容易なため大量合成も可能である.これらの利点から, CCVD 法による SWNT 合成は積極的に研究されている.CCVD 法では,炭素源,金属触 媒の種類と粒径,反応温度,ガス流速など,多数の実験パラメータが存在する.このこ とは生成する CNT の種類や直径分布,カイラリティなどの制御の可能性を示唆している が,その反面,実験パラメータの最適化が困難であることや,装置の状態による影響が 大きい可能性がある.

### 1.2.4 アルコール CCVD (ACCVD) 法

2002年にMaruyamaらは、CCVD法の炭素源としてアルコールを用いるアルコールCVD (alchol CCVD, ACCVD)法により SWNT を合成することに成功した[30, 31]. ACCVD 法では、簡単な実験装置で SWNT が低温で合成することができる. また、アモルファス カーボンや MWNT、ナノパーティクルなどの副生成物がほとんど存在せず、精製過程な しでも高純度の SWNT を得ることができる. Fig. 1.5 に ACCVD 法の実験装置を示す.



Fig. 1.5 ACCVD 法の実験装置.

### 1.3 SWNT 合成メカニズム

SWNT 合成に関しては、金属触媒が非常に重要な役割を果たしている. SWNT 合成に対 する金属の触媒能を決定する要因は大きく分けて、グラファイト化作用、炭素溶解度、結 晶構造的配向安定性があると考えられている[32]. グラファイト化作用は、金属触媒に溶融 した炭素が析出する際に、グラファイト構造をとるかの傾向で、高いことが望ましい. 次 に炭素溶解度は、低すぎると炭素を取り込む量が少なく、十分に SWNT を成長させること ができない. 逆に高すぎると、炭素を析出する温度が低くなり、触媒活性が低くなる. し たがって、炭素溶解度は適度であることが望ましい. 最後に結晶構造的配向安定性は、グ ラファイト構造を析出して、その成長配向方向が一定であるほど定常的に SWNT を合成し やすいので、安定であることが望ましい.

CVD 法における SWNT 合成モデルとしては, 1996 年に Smalley らによって提案されたヤ ムルカモデルがある[33]. ヤムルカとはユダヤ教徒が被る縁なしの小さな帽子のことである. ヤムルカモデルでは,金属微粒子の表面での触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面 を覆うようにグラファイト構造体(ヤムルカ)を形成する.金属微粒子が大きければヤム ルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが,ヤムルカが小さくなりその湾曲歪エネル ギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散(表面あるいはバルクを通)してナノチュ ーブとして成長するというものである.したがって,金属微粒子が SWNT の直径程度であ れば SWNT が成長する.

その後、様々な金属触媒による SWNT の CVD 合成条件の検討が進むとともに、1~2 nm の金属触媒を意図的に散布しておくことで高純度の SWNT が生成できることが明らかとな った.これにより、少なくとも SWNT の定常成長段階では、その直径程度の金属微粒子か ら表面拡散、あるいは析出した炭素が SWNT の成長に寄与していると考えられる.これは、 2003 年の Maruyama らの分子動力学(molecular dynamics, MD) シミュレーションによって も支持されている[34].

CCVD 法を用いた SWNT 合成制御における問題は、炭素源、触媒金属、担持体の3物質の物理的相互作用と化学的反応を考慮して制御しなければならないことである。特に触媒 金属微粒子のサイズは、CCVD 条件下での触媒金属と担持体との相互作用で決定されると 考えられるため、担持体の適切な選択が SWNT 合成制御において重要である。

#### 1.4 水平配向単層カーボンナノチューブ(HA-SWNT)

SWNT はナノスケールの直径で、ホールや電子の移動度、電流密度、機械的強度、熱伝 導率が高く、化学的安定性、特有の光学的特性など優れた特性を有するため、ナノテクノ ロジーにおけるデバイス材料として様々な方面での応用が考えられている. その一例とし てトランジスタへの応用が挙げられる. 1 本の半導体 SWNT で作られた電界効果トランジ スタ (field-effect transistor, FET) の性能は、現在シリコンベースで作られている相補型金 属酸化膜半導体 (complementary metal oxide semiconductor, CMOS) の性能を凌ぐという結 果が出ている[35, 36]. Dai らの報告によれば、1 本の半導体 SWNT の FET の性能は理論限 界近くにまで達していると言われている[37, 38].

しかし,実用的なデバイスに SWNT を応用するために,位置と方向が制御され,かつ, 高密度集積を可能にする技術が現在求められている.

SWNT の位置と方向の制御を実現させるためには大きく分けて 2 つのアプローチが考えられる. 1 つ目は合成した SWNT を溶媒に分散させて基板上に配置する方法, もう 1 つは 基板に直接 SWNT を合成する方法である.

SWNT を分散させ配置する方法では、位置と方向の制御のために、SWNT と基板の相互 作用か、電場のような外部場を利用する.この方法では、溶媒中に分散している SWNT を 用いるので、ある程度の短さ(<1 µm)に限られ、また化学的作用を受けることが避けられ ず、SWNT の優れた電子移動度などの特性を活かすことができない.さらに、分散させた SWNT を配置する際に、正確な位置制御や配置密度を制御することは困難である.

基板に直接 SWNT を合成する方法では、SWNT と基板との相互作用を利用する. この方 法では、化学的作用を受けていない合成されたままの SWNT を用いることができる. また、 触媒位置を制御することで SWNT の合成位置制御も可能である. そこで、後者の方法がよ り将来性を有すると考えられている. 基板に直接 SWNT を合成する方法うちの 1 つに、 SWNT を基板上で水平に方向性を持たせて合成させる方法がある. この方法により合成さ れた SWNT のことを、水平配向 SWNT という.

#### 1.4.1 水平配向 SWNT の合成方法

これまで行われてきた水平配向 SWNT の合成方法は,主に3つに分類することができる. 1 つ目は,ガスフローの方向に SWNT を合成する方法,2 つ目は合成中に電場をかけて,電 場方向に SWNT を合成する方法,3 つ目は基板の表面原子構造と SWNT の相互作用を利用 する方法である.この中でも3 つ目の方法は,高密度配向合成が可能で,MNWT やバンド ルした SWNT が少ないことから,将来性があると考えられている.この方法では,基板と して単結晶サファイアや水晶などを用いた方法が報告されている.その中でも Rogers らに よって行われた水晶の ST-cut 基板を用いた方法は高密度配向合成に成功し[39],電子デバイ スへの応用の可能性を示している.



Fig.1.6 ステップ・テラス構造の模式図.

#### 1.4.2 水平配向 SWNT 合成メカニズム

サファイア基板や水晶基板を用いた SWNT 配向合成メカニズムは,基板の表面原子構造 との相互作用に起因すると考えられている.メカニズムを考える際,基板のどのような表 面原子構造が SWNT を配向させているのかということが問題となる.

サファイア基板の表面ではステップ構造が観察されている[40]. Fig. 1.6 にその模式図を 示す. 基板を切断した際の表面結晶モデルは,カット方向に対して平行に近い原子結晶面 (以下,テラスと呼ぶ)に、ステップと呼ばれる原子1~数層分の段差が連なっている構造 として考えられる.サファイア基板上では、SWNT は主にテラスの表面原子構造との相互 作用で配向成長すると報告されている[41]. ステップの段差が大きくなってくると SWNT 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.実際には、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り、SWNT がテ ラスの原子構造との相互作用による方向よりも、ステップに沿った方向に配向成長するこ とが確認されている.

水晶もサファイアと同様で,基板表面の結晶モデルはステップ・テラス構造を基に考えられている[42].水晶の結晶面は Fig. 1.7 に示されているように,(2-10)結晶面(X面),(0 1)結晶面(Z面),(0-11)結晶面(R面),(011)結晶面(r面),(010)結晶面(m面)などが知られている.

### 1.4.3 ST-cut 水晶基板と水平配向 SWNT

水晶の振動周波数特性は高い Q 値と温度に対する安定性を有し、振動数を制御するデバ



Fig. 1.7 水晶の人工切削面と結晶面.

イスに広く応用されている.その1つに表面弾性波素子(surface acoustic wave device, SAW デバイス)がある.SAW デバイスは、特定の電磁波を選択、増幅する用途でテレビ、ビデ オ、携帯電話で使われている.SAW デバイスは振動数が温度に対して安定であることが重 要であり,そのために開発されたST-cut (stable temperature cut)水晶が最もよく使われてい る.

2005 年に Rogers らにより, ST-cut 基板上で SWNT が高密度に水平配向成長することが分かった[39]. それ以来, ST-cut 基板上での水平配向 SWNT の高密度合成が盛んに研究され, 様々な SWNT 配向成長メカニズムが考えられている.

Rogers らは, ST-cut 基板が Y-cut 基板よりも X 軸方向に選択的に配向成長しやすいという 実験結果を得た.さらに,この実験結果が SWNT と,(010)面(Y 面)および(02327)面(ST 面)の表面原子構造とのポテンシャルエネルギーを比較することにより説明されるとした [44].しかし,ST 面はミラー指数が(02327)であることからも分かるように複雑であり,さ らに実際の表面原子構造がどう構成されているかは定かではなく,配向成長メカニズムを 議論するには適していない.

#### 1.4.4 R-cut 水晶基板と水平配向 SWNT

水平配向 SWNT の水晶表面上での合成が,水晶の表面原子構造と SWNT との相互作用に 拠るとすれば,水晶基板の表面原子構造の理解が重要である.

ST 面のミラー指数は(0 23 27)であり, ST-cut 基板はr面に4°傾いた方向に切削されている. Okabe らは, ST-cut 基板の表面は(0 23 27)で与えられる表面原子構造ではなく, r面とステッ プ構造で構成されると考えた.

また, r 面とほぼ同様の表面原子構造を有する結晶面に R 面がある.水晶の結晶成長を考 えると, R 面は r 面よりも遅く,自然面が得やすいという特徴がある.したがって, R 面に 平行に切削された水晶基板 (R-cut 水晶基板)は r 面のそれよりも結晶成長による自然面と の比較実験が容易であるといえる.

Okabe らは, R 面の結晶成長基板と, R-cut 基板を用いて水平配向 SWNT を合成し, その 配向性を ST-cut 基板と比較し, R 面上で水平配向 SWNT が X 軸方向に配向成長しやすいと 報告した.また,配向性をよくすると考えられている高温でのアニーリング効果は, アモ ルファス結晶部位がクラスターとして移動し,基板の表面にステップ・テラス構造がより 現れることに起因すると議論した[45].

一方, CCVD 法で基板を担持体として用いる場合, 触媒金属微粒子のサイズは金属触媒 と担持体との相互作用から決定される.したがって, 基板表面の原子構造が比較的単純で ある R-cut 基板は ST-cut 基板よりも, CVD 時の触媒金属微粒子サイズの議論も容易である.

このように、水晶基板上での水平配向 SWNT の配向成長メカニズムを検討するには、R-cut 基板が有用であると考えられる.しかし、R-cut 基板上での水平配向 SWNT の高密度配向合 成は行われておらず、配向性向上と高密度化に向けた検討は行われていない.

### 1.5 研究の目的

電子デバイス応用に向けて,SWNT 集積化技術が重要になってきている.集積化への効 果的な手段として,水平配向SWNTの基板への直接合成による集積が注目されている.現 在,ST-cut水晶基板上での水平配向SWNTの高密度合成が実現している.水平配向SWNT の配向成長メカニズムを議論し,配向性や合成密度を制御,改善するためには,水晶の表 面原子構造の理解と,水晶基板とSWNTの相互作用の理解が重要である.しかし,ST-cut 基板はST面のミラー指数が(02327)であることより,表面原子構造を理解することが難し い.したがって本研究では,水晶基板上でのSWNTの配向成長メカニズムを明らかにする ために,水晶の結晶面に平行な方向にカットされた R-cut 基板を用いて,水平配向SWNT の合成制御を試みる.

まず,水平配向 SWNT の合成位置制御を実現するために,フォトリソグラフィを用いて 触媒をパターニングした R-cut 基板上で,ACCVD 法により SWNT を合成する.次に,ACCVD 法の実験パラメータとして,触媒金属の種類と量,ガス流量,炭素源ガスの分圧,反応時 間等を変化させ,高密度かつ長い水平配向 SWNT の合成条件を探る.さらに,それらの実 験結果から,水晶基板上での水平配向 SWNT の配向成長メカニズムを探り,配向性向上と 高密度化に向けた検討を行う.

# 第二章 実験方法

#### 2.1 水平配向SWNTのパターニング合成

水平配向 SWNT をパターニング合成する際の実験手順のアウトラインは以下のとおりである.

- I. 基板をエッチング洗浄する.
- II. 基板を空気中で900℃, 12時間アニーリングする.
- III. 基板にレジスト塗布し、フォトリソグラフィでパターンを作成する.
- IV. 基板に一面に金属触媒を真空蒸着する.
- V. レジストをアセトンでリフトオフする.
- VI. 基板を空気中で 550 ℃, 10 分加熱する.
- VII. ACCVD 法により基板に SWNT を合成する.

#### 2.1.1 エッチング洗浄とアニーリング

本研究では水平配向 SWNT の合成のために R-cut 基板(京セラキンセキ)を用いた.基 板は切削後,研磨加工を行い,エッチング洗浄として水晶溶解度が非常に低いトモリムー ブに常温で5分間浸し,その後 RBS5%希釈液,純水で洗浄されている.本研究でのエッチ ング洗浄とは,トモリムーブ(京セラキンセキ)により基板表面を洗浄することを指す. エッチング洗浄を施すと,研磨加工後に基板表面に残る加工痕やアモルファス層が除去さ れ,その代わりに特徴的な窪み形状ができる.

また,SWNTを基板の結晶構造に従って配向成長させる際は一般的に,基板の事前処理 として空気中でのアニーリングが行われる.典型的なアニーリング温度はサファイア基板 で1100℃,水晶基板で900℃である.本研究では,900℃,12時間でアニーリングを行っ ている.基板をアニーリングすると再結晶化により,水平配向SWNTの配向性が良くなる と考えられている.

#### 2.1.2 フォトリソグラフィ

本研究では、触媒位置を制御することにより水平配向 SWNT の合成位置を制御する.フ オトリソグラフィにより、触媒を担持させたくない部分にレジストをパターンし、レジス トの上から基板に金属を蒸着させ、その後レジストを除去することによって触媒位置を制 御するという方法をとる.

フォトリソグラフィの実験手順は以下の通りである.

- (1) 基板をホットプレート上で110℃,120秒加熱する.
- (2) 基板にプライマーを回転数 3000 rpm, 30 秒でスピンコートする.
- (3) 基板にポジ型フォトレジストを回転数 3000 rpm, 30 秒でスピンコートする.
- (4) 基板をホットプレート上で110℃,90秒加熱する.
- (5) マスクアライナを用いて、3秒間露光する.

製品名	形式	製造元
テフロンコーティングプレート	ATF-300	アサヒ理化製作所
スピンコーター	SC-308	押鐘
ポジ型フォトレジスト	7790G-27cP	JSR
プライマー	OAP	東京応化工業
マスクアライナー	PEM-800	ユニオン光学
アルカリ現像液	ZTMA100	日本ゼオン
コンパクトエッチャー	FA-1	サムコ (SAMCO)

Table 2.1 フォトリソグラフィの装置.

- (6) 基板をアルカリ現像液に浸けて、120秒間現像する.
- (7) 基板をホットプレート上で120℃,120秒加熱する.

実験に用いた製品名を Table 2.1 に示す.

#### 2.1.3 真空抵抗蒸着法

基板への触媒の担持方法として,真空抵抗蒸着法を用いた.真空抵抗蒸着とは一般的に 金属を試料に成膜する際に使われる方法である.

真空抵抗蒸着法では,高い融点を持つタングステン性のボートに蒸着したい金属のワイ ヤを載せ,ボートに電流を流し,発生する抵抗熱で溶融した金属がベルジャー内に蒸発し, 残存する気体分子と衝突しなかった金属が試料表面に付着する.蒸発した金属と気体分子 との衝突確率を下げるためにベルジャー内は高真空に保つ.

真空抵抗蒸着法の手順は以下の通りである.

- (1) ロータリーポンプで油拡散ポンプ内を粗引き(13 Pa以下)する.
- (2) 蒸着装置に試料基板を設置する.
- (3) 蒸着装置にタングステンボートを設置し、金属片を載せる.
- (4) ベルジャー内をロータリーポンプで粗引き(13 Pa以下)する.
- (5) ベルジャー内を油拡散ポンプで真空引き(2.0×10<sup>-3</sup> Pa 以下)する.
- (6) ボートに電流を流すことで、抵抗発熱させ、金属片を溶かす.
- (7) 金属浮遊量が 0.02 nm/s 程度で安定するように電流量を調整する.
- (8) 安定したら、シャッターを開き、目的の蒸着膜厚を蒸着する.
- (9) チャンバー内を大気圧に戻し、基板を取り出す.

実験に用いた製品名を Table 2.2 に示す.

部品名および試料名	形式	製造元
小型真空蒸着装置	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-100	ULVAC
タングステンスタンダードボート	SV-107W	ニラコ
コバルト線(0.50 mm × 500 mm)	CO-101384	ニラコ
鉄線(1.45 mm×10 mm)	Fe-221527	ニラコ

Table. 2.2 真空抵抗蒸着装置.

#### 2.1.4 リフトオフ

レジストを除去する作業のことをリフトオフという.本研究では、フォトリソグラフィ によりパターンされたレジストの上に金属触媒を真空抵抗蒸着法により蒸着する.リフト オフによりレジストを除去すると、レジストがパターンされていない部分にのみ金属触媒 が残る.

リフトオフの手順は以下の通りである.

- (1) 基板を 55 ℃ のアセトンに浸け,1分間超音波分散させる.
- (2) イソプロピルアルコール (isopropyl alcohol, IPA) ですすぐ.
- (3) 蒸留水ですすぐ.
- (4) 55 ℃ のアセトンに浸け、10 秒程度超音波分散させる.
- (5) IPA ですすぐ.
- (6) 蒸留水ですすぐ.
- (7) 80 ℃ で 5 分以上,水分を飛ばす.

#### 2.1.5 ACCVD 法

本研究で用いた ACCVD 装置の概略を Fig. 2.1 に示す. 石英管 (外形 28 mm, 内径 26 mm, 長さ 1 m) をチャンバーとして用いる. 石英管の中央部にセラミック製の電気炉を 2 つ並べ て配置している. それぞれの電気炉は独立にデジタルプログラムで温度制御されている. デジタルプログラムで調整可能なパラメータは,各制御ステップの設定温度と到達時間で ある. 石英管の上流側の端部は,Ar/H<sub>2</sub> (3% H<sub>2</sub>)ガス,Ar ガス,EtOH ガスの流路と接続さ れている. それぞれの流路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 ガスボンベ,EtOH タンクが接続されている.また,石英管の下流側の端部はス クロールポンプと接続されている.管内圧力は,低圧側は上流側に取り付けられたキャパ シタンスマノメータ,高圧側は下流側に取り付けられた静圧計で測定する.スクロールポ ンプへと繋がる配管には、メインバルブとニードルバルブが設置されている.それぞれ排



Fig. 2.1 ACCVD 法の装置概要.

Table. 2.3 ACCVD 装置の構成	
------------------------	--

	파/ 그는	生心生一
部品名および楽品名	形式	裂道元
石英ガラス管	外形 30 mm × 1000 mm	東芝セラミック
セラミクス電気管状炉	ARF-30KC-W	アサヒ理科製作所
電気炉用熱伝対	TYPE K Class 2	アサヒ理科製作所
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 <sub>2</sub> , Ar兼用)	SEC-E40	HORIBA STEC
マスフローコントローラ(EtOH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 <sub>2</sub> (3 % H <sub>2</sub> )	$H_2$ , 3 % (balance Ar)	高千穂化学工業

気流量の調整機構が付いており、CVD 時圧力等の管内圧力調整を実現している. ACCVD 法の装置概要を Fig. 2.1 に、用いた製品名を Table 2.3 に示す.

- 以下に,ACCVD 法による実験の手順を示す.
- (1) 石英管に触媒を担持させた基板を入れる.
- (2) 真空排気 (30 Pa 以下) した後, 不純物を取り除くために Ar ガスを 300 sccm, 5 分流 す.
- (3) Ar/H<sub>2</sub>ガスを 450 sccm 流し、管内圧力が CVD 時圧力の値となるようメインバルブの 排気流量を調整する.
- (4) Ar/H<sub>2</sub>ガスを 300 sccm 流し, 管内圧力が 40 kPa となるようにニードルバルブの排気 流量を調整する.
- (5) 電気炉の温度制御プログラムにより、30 分かけて設定温度まで昇温し、設定温度で

10 分間保持する. この間に, EtOH タンクを湯浴(60 ℃) で温めておく.

- (6) 設定温度を維持したまま,真空排気して EtOH ガスを設定流量,設定時間だけ流すことにより, SWNT を合成する.
- (7) 反応終了後, EtOH ガスの供給を止め, 電気炉の加熱を停止し電気炉と石英管を5分 程度冷却した後, Ar ガスを大気圧まで充填し, 基板を取り出す.

但し, sccm とは standard cubic centimeter per minutes の略であり,標準状態(0 ℃, 1 atm) での1分間当たりの流量(cc)である.

CVD 法において,炭素源ガスの分解度と炭素源の量を独立に制御するために,反応性の 低いキャリアガスと炭素源ガスを混ぜて,SWNT 合成時に流す方法がある.炭素源が液体 の場合は,キャリアガスを炭素源液体の中に通すことにより,キャリアガス中に炭素源ガ スを含ませる方法を用いる.この方法をバブリングと呼ぶ.バブリングを用いた ACCVD 法の手順を示す.

以下に、バブリングを用いた ACCVD 法の手順を示す.

- (1) ACCVD 手順の(1)~(4)を行う.
- (2) ACCVD 手順の(5)で, EtOH タンクの湯浴を室温にする.
- (3) 設定温度を維持したまま,真空排気して Ar/H<sub>2</sub>ガスを設定流量だけ EtOH タンクを通して,設定時間流すことにより,SWNT を合成する.
- (4) ACCVD 手順の(7)を行う.

ACCVD 法の実験パラメータとしては、以下のように多くのものが挙げられる.

- (1) 触媒金属の種類(Fe, Co など)
- (2) 触媒金属の蒸着膜厚
- (3) 金属酸化温度



Fig. 2.2 バブリングを用いた ACCVD 装置の概観.

- (4) 炭素源(EtOH, MtOH など)
- (5) フローガスの流速
- (6) CVD 時温度
- (7) CVD 時間
- (8) CVD 時の基板の位置
- (9) 炭素源の分圧

本研究では、(1) Fe と Co、(2) 0.1~1.0 nm、(3) 550 °C、(4) EtOH、(5) 50~500 sccm、(6) 800 °C、(7) 10~240 分間、(8) 電気炉の上流側の端から 10~30 cm、(9) 60~1300 Pa として実験を行った.

#### 2.2 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

光学顕微鏡の限界を超える、マイクロ、ナノオーダーの分解能を持つ顕微鏡として、走 査型電子顕微鏡(scanning electron microscope, SEM)がある. SEM は操作の簡便性、速い 走査速度、1 nm オーダーの分解能などの特長により、光学顕微鏡の限界を超える構造の観 測手段としてよく使われている.本研究では、数 nm~数 mm のスケールの観測手段として SEM を用いる. SEM の装置概観を Fig. 2.3、構成を Table. 2.4 に示す.

#### 2.2.1 SEM の原理

電子線を試料に照射すると、入射電子のエネルギーが熱エネルギー、試料中の電子の電 離エネルギー、電子の励起エネルギーに変化する.また入射電子は、試料内に吸収された り、試料内で散乱され、試料から飛び出したりする.試料に入射する電子のことを1次電 子、試料中の原子の電離によって放出される電子を2次電子、励起によって放出される電 磁波を特性 X線、入射電子が散乱されて試料から飛び出したものを反射電子という.SEM では、これらの発生信号のうち主に2次電子を用いる.2次電子が試料表面から飛び出せる 範囲は数 nm 程度なので、2次電子の持つ情報から試料の比較的表面近傍の情報が得られる. 加速電圧を大きくすると、2次電子の侵入深度は単調に深くなる.

#### 2.2.2 SEM の分解能

SEM の分解能は電子のプローブ径 d に大きく依存する. プローブ径 d は以下の式によう



Fig. 2.3 SEM の装置.

Table. 2.4 SEM の構成.

部品名	形式	製造元
電解放出型走查電子顕微鏡	S-4800	日立ハイテクノロジーズ
導電性カーボン両面テープ	$5 \text{ mm} \times 20 \text{ m}$	日新EM

に表される.

$$d = \sqrt{\left(Md_s\right)^2 + \left(\frac{1}{2}C_s\alpha^3\right)^2 + \left(C_c\alpha\frac{\Delta V}{V}\right)^2 + \left(0.61\frac{\lambda}{\alpha}\right)^2} \text{ [nm]}$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{1.5}{V}} \text{ [nm]}$$

- *d*<sub>s</sub>:電子源サイズ[nm]
- M: レンズ系全体の倍率
- C<sub>c</sub>: 球面収差係数
- α:試料面でのプローブビームの開き角
- Cs: 色収差係数
- *ΔV*:電子プローブのエネルギー幅[V]
  - *V*:加速エネルギー(電圧)[V]
  - λ:電子プローブの波長[nm]

式の第1項は電子源の種類とレンズ系全体の倍率で決まる.

式の第2項は球面収差であり、球面収差係数 $C_c$ は対物レンズのポールピース形状や動作距離(working distance, WD)で決まる. WD が小さいほど $C_c$ は小さくなる.

式の第3項は色収差であり、電子源のエネルギー幅が小さく、加速電圧 V が高いほど小 さくなる.また、WD が小さいほど球面収差係数 C,は小さくなる.

式の第4項はビーム径を表し、これは電子ビームの回折現象による. ビーム開き角 *a* が 小さい場合や、低加速電圧の場合、プローブ径に対して第4項の影響が大きくなる.

したがって、一般的に分解能を良くする観察条件は、加速電圧 *V*を大きく、WDを小さ くしたときであるといえる.また、ビーム開き角αは対物レンズの絞り孔径に依存するが、 αが大きい場合は収差、αが小さい場合は回折による分解能の低下が起こる.したがって、 αには分解能を最適にする値が存在するといえる.

また、エミッション電流  $I_e$ を大きくすると、信号量が増え、S/N 比が良くなるが、エネルギー幅が大きくなるため、色収差が大きくなり、低加速電圧での分解能の低下が問題となる.

#### 2.2.3 SEM 像のコントラスト

SEM では電子と物質の相互作用により発生する 2 次電子を検出して物質の形状,組成に 関する情報をモノトーンの SEM 像として出力する. SEM 像のコントラストを支配するもの として,主に以下のような要因が考えられる.

- (1) 物質, 化学組成, 原子番号
- (2) 形状

- (3) 結晶方位, 歪
- (4) 導電性

また, 選択可能な SEM の実験パラメータとしては, 以下のようなものが考えられる.

- (1) 加速電圧
- (2) 検出信号
- (3) WD
- (4) 走查周波数, 画像積算回数
- (5) 対物レンズの絞り孔径
- (6) 試料傾斜角
- (7) 検出信号の演算, 画像処理
- (8) 観察試料表面の前処理

SEM 像のコントラストは多様な要素から影響を受ける.例として,エッジコントラスト や帯電コントラストが挙げられる.

エッジコントラストは、2次電子がエッジに近いほど、試料外へ放出される確率が高くなることによって起こり、エッジでのコントラストが強調される.

帯電コントラストは、試料の導電性が低い場合に試料の帯電により生じる現象である.1 次電子が試料に入射されると、一部が反射電子、2次電子となって放出される.また、それ 以外の大部分が試料を通じてアースに逃げる.しかし、導電性の低い試料の場合、試料中 に電子が多く留まり、試料が帯電する.帯電した試料に1次電子が入射すると、1次電子と 帯電している電子との相互作用により、発生する2次電子に影響が出て、SEMに異常なコ ントラストが現れる.これが帯電コントラストである.

また,試料表面形状と検出器の位置関係による影響もある.2次電子検出器にはバイアス 電圧がかけられているため,検出器とは反対の方向を向いている面の2次電子も検出する ことができる.しかし一般的には,試料で検出器の方向を向いている面が明るく,検出器 と反対の方向を向いている面が暗くなる.

#### 2.2.4 SEM を用いた水平配向 SWNT の観察

SWNTの直径はnmオーダーであり,SEMの分解能限界のオーダーと同程度である.したがって,SWNTの1本1本の観察は困難であると考えられる.しかし実際には,低加速 電圧で観察した際,SiO2やサファイアのような基板上にSWNTが存在すると,SWNTを明 瞭にするようなコントラストが観察できる.Fig.2.4にSiO2基板上のSWNTの低加速電圧 SEM像を示す.Fig.2.4の黄色の矢印で示される細い線が基板と直接接触していないSWNT の2次電子像である.その他に,太い線が数多く観察できる.これらも1本1本SWNTに 対応している.しかし,これらの像は明らかにSWNTの2次電子像よりも太い.



Fig. 2.4 (a)SiO<sub>2</sub> 基板上の SWNT の低加速電圧 SEM 像[44]. (b)SiO<sub>2</sub> 膜基板上の 加速電圧の違いによる SWNT の SEM 像コントラストの説明図. PE, SE はそ れぞれ 1 次電子, 2 次電子, *I<sub>nt</sub>*, *I<sub>sub</sub> はそれぞれ*, SWNT, 基板への EBIC.

この太い SEM 像は SWNT の周囲の電子線誘起電流 (electron beam induced current, EBIC) により生じたものである. EBIC とは、SiO2 のような絶縁体に電子線を入射したときに、電 子一ホール対の生成により、電子線が入射した部分に導電性が生じ、その現象により流れ る電流のことである. Fig. 2.5 に EBIC の模式図と 2 次電子放出量の相対変化を示す. EBIC が SWNT に流れた場合、SWNT から SiO2 に電子が供給される. SiO2 は絶縁体なので、2 次 電子を放出するとすぐに表面近傍の電子が欠乏し、2 次電子の放出量が下がる. しかし、SiO2 は本来 2 次電子の放出率が高いので、EBIC により SWNT から SiO2 に電子が供給されると SiO2 から 2 次電子が放出される. このため SWNT の周囲の SiO2 が自い 2 次電子像として観 察される. SEM による SWNT の観察では、Fig. 2.5 に示されるように、低加速電圧のときに 2 次電子の相対放出強度が大きくなる[44]. したがって、SEM による SWNT の観察は低加 速電圧が適している.

### 2.3 ラマン分光法による分析

物質に単一の波数の光を入射すると、反射、屈折、吸収などの他に、散乱が起こる.散 乱された光の波数は一般に入射光と同一の波数を有する.しかし、散乱光にはそれ以外の 波数を有するものが存在する.その中で、入射光と物質の格子振動準位、分子の回転準位、 電子のエネルギー準位などのエネルギー差に対応した散乱光をラマン散乱光と呼び、この 現象をラマン散乱と呼ぶ.したがって、入射光とラマン散乱光の波数の差と、ラマン散乱 光の強度を見ることで、物質に関する情報が得られ、光を入射した物質の同定ができる.

#### 2.3.1 ラマン散乱

ラマン散乱が起こる理由は、フォトンとフォノンのエネルギー保存則を考えることによ り理解できる.光が物質に入射し、フォトンの持つエネルギーがフォノンに移ると、フォ ノンが高エネルギーの準位(仮想準位)に励起される.その後、フォノンはすぐにフォト ンとしてエネルギーを放出し、安定なエネルギー準位(終準位)に移る.一般に、この終 準位はフォノンの元のエネルギー準位(始準位)であり、放出されるフォトンは入射光と 同じ波数を有する.この散乱光をレイリー散乱光と呼ぶ.ここで、フォノンの終準位が始 準位と異なる場合、放出されるフォトンの有する波数は入射光とは異なる.この波数が入 射光の波数よりも小さい場合をストークス散乱光、大きい場合をアンチストークス散乱光 という.したがって、散乱光全体ではレイリー、ストークス、アンチストークス散乱光が 含まれることになる.

したがって,散乱光の波数成分には,入射光と同じ波数のものと,入射光とは異なる波数のものが含まれる.入射光と同じ波数を有する散乱光をレイリー散乱光,入射光と異なる波数を有する散乱光をラマン散乱光と呼ぶ.入射光よりも波数の小さいラマン散乱光を ストークス散乱光,大きいラマン散乱光をアンチストークス散乱光と呼ぶ.

#### 2.3.2 ラマンスペクトル

散乱光の波数分布の強度は、入射光のフォトンとエネルギーのやり取りをする始準位に いるフォノン数に比例する.あるエネルギー準位のフォノンの存在確率は、ボルツマン分 布に従い、低いエネルギー準位ほどフォノンの数が多い.よって、エネルギーの低準位か ら高準位にフォノンが遷移するストークス散乱の方が、その逆のアンチストークス散乱よ り起きる確率が高く、散乱強度も強くなる.したがって、一般にラマン測定ではストーク ス散乱光を測定している.

フォノンの放出エネルギーに対応した,様々な波数成分のフォトンが散乱光には含まれる.散乱光に含まれる波数成分の,入射光波数からのシフト量をラマンシフト(cm<sup>-1</sup>)という.横軸にラマンシフト,縦軸に散乱光のそれぞれの波数成分の強度をプロットしたものをラマンスペクトルという.ラマン分光では,ラマンシフトとその強度から物質中の格子構造に関する情報を得るので,物質の同定の際ラマンスペクトルが有用である.

#### 2.3.3 共鳴ラマン散乱

フォノン始準位aから終準位b遷移するときのエネルギー差に対応したラマン散乱の散乱 強度 *I*<sub>ab</sub>は励起光源の強度 *I*,およびその振動数 b を用いて

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

K :比例定数

い: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 およびαは,

$$v_{ab} = \frac{E_b - E_a}{h}$$
$$\alpha = \frac{e^2}{m} \sum \frac{f_{ij}}{v_{eij}^2 - v_0^2}$$

E<sub>a</sub>:励起光入射前の分子のエネルギー準位

E<sub>b</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

 $f_{ii}$ :エネルギー準位  $E_i$ と  $E_i$ 間の電子遷移の振動子強度

 $V_{eij}$ :エネルギー準位  $E_i \ge E_j$ 間の電子遷移の振動数

で与えられる.

共鳴ラマン効果とは、入射光の振動数が電子遷移の振動数に近い場合 aの分母が 0 に近づき、 aの値が通常のラマン強度の約 10<sup>6</sup> 倍程度となることで、 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.

#### 2.3.4 マイクロラマン分光装置

マイクロラマン分光装置の概要を Fig. 2.6 に示す.また,装置の構成を Table 2.5 に示す. Ar レーザー及び He-Ne レーザー光を光学系により顕微鏡の対物レンズに導く.対物レンズ により収束したレーザーを試料に入射する. 試料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. バンドパスフィルターで入射レーザー光に含まれる 自然放出線を除去する.また,散乱光に含まれるレイリー散乱光をノッチフィルターで除 去する.また,ダイクロイックミラーによりレイリー散乱光を反射し,ラマン散乱光をよ 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入射レー ザー光はレンズで集光されているが,そのスポットサイズは 1 µm 程度である. 試料の測定 位置は,顕微鏡または CCD カメラ像で決定される.



Fig. 2.6 マイクロラマン分光装置. (a)は全体図, (b)は光学系の詳細.

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
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology
正立顕微鏡用XY自動ステージ	BIOS-105S	シグマ光機

Table. 2.5 マイクロラマン装置の構成.

#### 2.3.5 SWNT のラマンスペクトル

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. 2.7 に示す. SWNT のラマンスペクトルの特徴は大きく分けて3つある.

1つ目は、1590 cm<sup>-1</sup>付近の G-band と呼ばれるスペクトルバンドである. G-band はグラフ アイトの炭素六員環構造の面内振動モードに由来する. SWNT の G-band は G<sup>+</sup>peak とそれ よりも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. これは SWNT の円筒構造 により、この振動モードに境界条件が課せられることに起因する.

2つ目は、1350 cm<sup>-1</sup>付近の D-band と呼ばれる比較的幅の広いスペクトルバンドである. D-band は炭素六員環構造の欠陥構造の振動モードに由来する.結晶性の低いアモルファス カーボンなどにおいて観測される. G-band や D-band の強度から SWNT の絶対量や欠陥量 を算出することはできないが、それらの強度比(G/D 比)より SWNT の結晶性を見積もる ことはできる.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、金属の連続的なエレクトロン状態と不連続なフォノン状態 が結合し、次式で表されるような Fano 型のスペクトルに変化する.これにより、G-band の 強度が小さくなるので、G/D 比で結晶性を見積もるときには注意を要する.



Fig. 2.7 SWNT の典型的なラマンスペクトル.

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

- I:BWF(Breit-Winger-Fano)ピークのラマンスペクトル強度
- ω : 散乱光のラマンシフト
- *ω<sub>BWF</sub>*: BWF(Breit-Winger-Fano)ピークの最大強度を示す波数
  - q :形状因子
  - Γ:ブロードニング因子

3 つ目は 150~300 cm<sup>-1</sup>の領域に現れる RBM (radial breathing mode) と呼ばれるスペクト ル群である. RBM は SWNT が直径方向に全対称的に伸縮する振動モードに由来する. 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. Saito らによって、ラマンシフト  $\omega$  cm<sup>-1</sup> と直径 d nm に関する 以下の関係式が提案され[46]、この関係式より SWNT の直径を見積もることができる.

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

# 2.3.6 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[47]は各カイラリティの SWNT 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. これを Kataura プロットと呼ぶ. いくつかのグループにより Kataura プロットの各点を決定するデータが出されている[48-50]. Kataura プロットを Fig. 2.8 に示



す. 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 プロットにより, RBM のピークがどのカイラリティ由来かが分かる.

### 2.4 原子間力顕微鏡(AFM)による分析

SEM の分解能限界付近の構造を解析する場合,原子間力顕微鏡 (atomic force microscope, AFM)を用いる. AFM は基板表面の原子ステップや SWNT を直接観察できる分解能を持つ 顕微鏡である. AFM は測定できる試料の多様性,原理的に純粋な表面構造が観察可能,1 nm 以下の分解能などの特長により,高分解能を必要とする観測でよく使われている.本研究 では,1 nm スケールの観測手段として AFM を用いる. AFM の装置概観を Fig. 2.9 に,構成 を Table. 2.6 に示す.

#### 2.4.1 AFM の原理

AFM では、プローブと試料表面との距離を一定に保つように、試料台の高さ方向を変化 させながらプローブを走査する. 試料台の高さ方向の変化をピエゾ素子で電圧値に変換す ることで試料表面の高低差を得ることができる. 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る. 表面物性が 一定な場合は、プローブと試料との距離が一定に保たれ、試料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.

AFM には接触型 AFM, 接触型タッピング AFM および非接触型タッピングの3 種類がある.

接触型 AFM では、プローブを試料表面に押し付け試料表面原子の反発力によるプローブ のひずみ量を一定にすることで、プローブと試料の距離を一定に保つ.プローブは試料表



Fig. 2.9 AFM の装置概観.

Table. 2.6 AFM の装置構成.

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

面の水などの吸着物質や試料との接触を受けながら走査していくため試料へのダメージが あり,柔らかい試料には向いていない.

一方,タッピング AFM は電気信号で振動させたプローブを試料に近づけ,試料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,プローブと試料の距離を一定に保つ.プローブのひず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.タッピング AFM では試料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試料表面に触れているので,接触型タッピング AFM という.一方,共振周波数より高周波数で振動させた場合,プローブは殆ど試料に触れないため,非接触型タッピング AFM という.

接触型 AFM で SWNT を測定すると、走査プローブの先端から SWNT が走査方向に力を 受け、AFM 像が走査方向にゆがみを生じることがある.また、非接触型タッピング AFM は測定の調整が非常に難しい.したがって、本研究では接触型タッピング AFM を用いる.

#### 2.4.2 AFM を用いた SWNT の測定

AFM の高さ方向の分解能は 0.1 nm 程度と高いが, AFM プローブの先端曲率は 100 nm 程度であり走査方向の分解能は 10 nm オーダーである. SWNT のような 1 nm スケールの大きさの試料測定の場合, 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. 2.10 に示す. Fig. 2.10(b)のように, AFM での測定では SWNT の幅は数 10 nm 程度と実際より大きな値となる. プローブ先端の曲率に依存し, 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 が移動してしまうからである. AFM において SWNT の直径は, 高さ方向から見積もられる. Fig. 2.10(b)で示す断面プロファイルから, 直径が約 1.2 nm であることが分かる.



Fig. 2.10 (a)シリコン基板上の SWNT の AFM 像. (b) 左図の青線上の断面プロファイル.

# 第三章 実験結果と考察

### 3.1 リフトオフ方法の選択

リフトオフの方法として、2通りの方法を試した.

### 3.1.1 アセトンに1時間浸ける方法

実験手順は以下の通りである.

- (1) アセトンを基板表面に流すことで、レジストを溶解する.
- (2) アセトンに1時間浸ける.
- (3) アセトンで表面を洗う.
- (4) イソプロパノールで表面を洗う.
- (5) 基板を乾燥させる.

# 3.1.2 アセトンで1分間超音波分散させる方法

実験手順は以下の通りである.

- (1) 55 ℃ のアセトンで1分間超音波分散する.
- (2) イソプロパノールで表面を洗う.
- (3) 純水で表面を洗う.
- (4) 55 ℃ のアセトンで約 10 秒間超音波分散する.
- (5) イソプロパノールで表面を洗う.
- (6) 純水で表面を洗う.
- (7) 基板を乾燥させる.

#### 3.1.3 両者の比較と考察

アセトンに1時間つける方法と、1分間超音波分散させる方法を用いて、ACCVD 法によって SWNT を合成した SEM 像を Fig. 3.1 に示す. ACCVD 法の合成条件は、CVD 温度を 800 ℃、合成時間を 10 分、合成圧力を 1.3 kPa、EtOH ガス流量を 450 sccm、基板配置場所 を電気炉の上流側の端から 30 cm の位置(以下、Position A とする)、触媒として蒸着膜厚 1.0 nm の Co で行った.

Fig. 3.1(a)より, 触媒ライン以外からも SWNT が合成され, 触媒ライン以外にも触媒が存在することがわかる. Fig. 3.1(b)より, 触媒ラインのみから SWNT が合成している. したがって, 超音波分散させる方法のほうが触媒位置を制御できていることがわかる.



Fig. 3.1 異なるリフトオフ方法により,水平配向合成した SWNT の SEM 像. (a)が アセトンに1時間浸ける方法, (b)がアセトンで1分間超音波分散させる方法.

#### 3.2 水平配向 SWNT 合成の触媒種類

グラファイト化作用の高い金属触媒としては,主に Fe と Co が上げられる.水平配向 SWNT 合成に適した金属触媒を検討するために, Fe, Co をそれぞれ,膜厚を 0.2 nm として フォトリソグラフィによりレジストをパターニングした基板に蒸着し,リフトオフ後, ACCVD 法により SWNT を合成した.基板としてエッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時間アニーリングしたものを用いた. ACCVD 法の合成条件は,CVD 温度が 800 °C,反 応時間が 10 分間,合成圧力が 310 Pa, EtOH ガス流量が 450 sccm,基板配置場所が Position A である.

Fig. 3.2 に実験結果を示す. 触媒として Co を用いた基板より, Fe を用いた基板上のほう が水平配向 SWNT を高密度に合成できていることがわかる.

これは Co と Fe の金属触媒能の違いによると考えられる. Co は炭素溶解度が適度でグラファイト構造を効率よく析出できるが,結晶構造的配向安定性が低く,成長配向方向が安定でなく,定常的な SWNT 成長への影響が無視できないと考えられている. Fe は炭素溶解度が大きいので,触媒となる Fe 粒子が炭素原子を析出する温度が低く,高いグラファイト化作用を活かすことができないが,結晶構造的配向安定性は高いと考えられている[32].

特に水平配向 SWNT においては成長配向の安定性が重要と考えられる. これらを踏まえると Fig. 3.2 は,水平配向 SWNT の合成には,金属触媒の炭素溶解度よりも結晶構造的配向安定性が重要であるということを示していると言える.



Fig. 3.2 (a) Co 触媒および(b) Fe 触媒を用いて, 水平配向合成した SWNT の SEM 像.

#### 3.3 水平配向 SWNT 合成のフローガス流量・EtOH ガス分圧依存性

# 3.3.1 水平配向 SWNT 合成の EtOH ガス流量・圧力依存性

水平配向 SWNT 合成に適した ACCVD 条件を検討するために, EtOH ガス流量と EtOH ガ ス圧力を(a)50 sccm, 71 Pa, (b)450 sccm, 310 Pa, (c)450 sccm, 1.3 kPa, と変化させて ACCVD 法により SWNT を合成した. 基板として, エッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時 間アニーリングし, Fe を 0.2 nm パターン蒸着したものを用いた. ACCVD 法の合成条件は, CVD 温度が 800 ℃,反応時間が 10 分間,基板配置場所が Position A である.

Fig. 3.3 に実験結果を示す. Fig. 3.3(b)および(c)から, EtOH ガス流量・分圧が 450 sccm, 1.3 kPa という条件下より, 450 sccm, 310 Pa という条件で SWNT 合成を行った基板上のほうが, 水平配向している SWNT の合成量が多い. これより, EtOH ガス圧力は少ない条件が 水平配向 SWNT 合成に適していると考えられる. Fig. 3.3(a)および(b)から, EtOH ガス流量・ 分圧が 50 sccm, 71 Pa という条件下より, 450 sccm, 310 Pa という条件下で SWNT 合成を 行った基板のほうが, 水平配向している SWNT の合成量が多い.

これらの実験結果より、炭素源である EtOH ガスの供給量を少なくすることと、EtOH 流 量を増加させ、EtOH 流速を上昇させることによって EtOH ガスの分解を抑えることにより、 水平配向 SWNT の合成量が多くなったと考えられる. これらの条件は、金属触媒への炭素 供給量を減少させるので、そのことが水平配向 SWNT の合成量を多くする方向に作用する という仮説が立てられる.



Fig. 3.3 EtOH ガス流量・圧力を変化させて、水平配向合成した SWNT の SEM 像.
 流量、圧力はそれぞれ、(a)50 sccm、71 Pa、(b)450 sccm、310 Pa、(c)450 sccm、1.3 kPa、(d)572 sccm、60 Pa.



Fig. 3.4 (a)通常の ACCVD 法および(b)バブリング法を用いた ACCVD 法により,水平配向 合成した SWNT の SEM 像.

### 3.3.2 バブリング法を用いた水平配向 SWNT 合成

EtOH ガスの供給量を少なくし,かつ,EtOH ガスの流速を上昇させるために,バブリン グ法を用いた ACCVD 法により SWNT を合成した.基板として,エッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時間アニーリングし,Fe を 0.2 nm パターン蒸着したものを用いた. ACCVD 法の合成条件は,CVD 温度が 800 °C,反応時間が 10 分間,基板配置場所が Position A である.また,バブリング法により,フローガス流量が 572 sccm, EtOH の分圧が 60 Pa であった.

Fig. 3.4 に実験結果を示す.通常の ACCVD 法より,バブリング法を用いた ACCVD 法での合成のほうが,水平配向している SWNT の合成量が増えたと考えられる.バブリング法では,EtOH タンク中に Ar/H<sub>2</sub>を通すことによって,ACCVD を行うので,EtOH の供給量は抑えられ,かつ,Ar/H<sub>2</sub>によりフローガス全体の流速が上昇し,EtOH ガスの分解を抑えることができる.この結果は,金属触媒への炭素供給量の減少が,水平配向 SWNT の合成量を多くする方向に作用するという仮説を支持している.

#### 3.4 水平配向 SWNT 合成の反応時間・基板配置場所依存性

水平配向 SWNT 合成に適した ACCVD 条件を検討するために,反応時間と CVD 時の基板 の配置場所を変化させてバブリング法を用いた ACCVD 法により SWNT を合成した.基板 として,エッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時間アニーリングし, Fe を 0.2 nm パ ターン蒸着したものを用いた. ACCVD 法の合成条件は, CVD 温度が 800 °C, フローガス 流量が 572 sccm, EtOH ガス分圧が 60 Pa, 基板配置場所が Position A である.

Fig. 3.5 に実験結果を示す.反応時間が 10 分間と 20 分間の基板を比較すると,触媒ライン上の SWNT の合成量も,水平配向 SWNT の合成量も後者のほうが多いことが分かる.反応時間が 20 分間と 60 分間の基板を比較すると,ともに触媒ライン上の SWNT の合成量は多いが,水平配向 SWNT の長さは大部分が 50 µm 以下で,密度も 2~3 本 / 10 µm 程度と顕著な違いは見られなかった.したがって,20 分間で水平配向 SWNT の合成が飽和してしま



Fig. 3.5 反応時間を(a)10 分間, (b)20 分間および(c)60 分間として,水平配向合成した SWNT の SEM 像.

い,20分間以上の反応時間としてもSWNT,水平配向SWNTの合成量が増加しないと考えられる.

次に Fig. 3.6 に示すように, EtOH ガスの分解をより抑制された条件を実現するために, Position A の 10 cm 上流側 (Position B) にも基板を置き,バブリング法を用いた ACCVD 法 により SWNT を合成した. 基板として,エッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時間 アニーリングし, Fe を 0.2 nm パターン蒸着したものを用いた. ACCVD 法の合成条件は, CVD 温度が 800 °C,フローガス流量が 572 sccm, EtOH ガス分圧が 60 Pa である.

実験結果を Fig. 3.7(a)~(e)に示す. (a, c, e)が Position A, (b, d)が Position B で合成した基板 である. また反応時間は, (a, b)が 20 分間, (c, d)が 60 分間, (e)が 240 分間である.

反応時間が20分間でのPosition A と Position B の基板を比較する. 触媒ライン上を見ると, Position A では SWNT の合成量が多いが, Position B では少ないことが分かる. しかし, 水 平配向している SWNT を見ると, Position A では本数は多いが,長さは50 µm 以下である. Position B では本数は少ないが,長さは触媒ライン幅の100 µm に達しているものが多い.

この結果より、Position A では金属触媒に十分な炭素供給がなされ、触媒ライン付近で SWNT が同時に成長し始め、SWNT 同士の分子間力によりバンドル構造を形成し、水平配 向 SWNT となる SWNT の割合が少ないと言える.また、Position B では ACCVD 時の気相 中で熱分解される EtOH ガスの量が減少し、金属触媒に対する炭素供給量が減少したことに より、SWNT を合成できる金属触媒の割合が低下したと言える.その結果、個々の SWNT が独立に成長し、基板に沿って成長するため水平配向 SWNT の合成量が向上したと言える.



Fig. 3.7 CVD 時の基板配置場所と反応時間を変化させて、水平配向合成した SWNTの SEM 像. (a, c, e)は Position B, (b, d)は Position A である. 反応時間はそれぞれ, (a, b)20 分間, (c, d)60 分間, (e)240 分間.

反応時間が 60 分間での Position A と Position B の基板を比較する. Position A では水平配 向 SWNT の長さは 50 µm 以下のものの割合が高く,密度も 2~3 本 / 10 µm である. Position B では水平配向 SWNT の長さはほぼ 100 µm に達していて,密度も 20 本 / 10 µm と高い.

この結果から、Position A では炭素供給量が多く、比較的短時間で大部分の金属触媒が SWNT 合成を終えたと考えられる. Position B では炭素供給量が少なく、SWNT を合成でき る金属触媒の割合が低いが、合成時間を長くすることにより、多くの金属触媒から水平配 向 SWNT を合成させることに成功したと言える.

基板配置場所を Position B として,反応時間を 60 分間,240 分間とした基板を比較する. これらの基板はともに,合成される水平配向 SWNTの長さは触媒ライン幅の100  $\mu$ m に達し, 密度も 20 本 /10  $\mu$ m 程度で顕著な違いはない.また,触媒ライン上の SWNT の合成量にも 違いは見られなかった.したがって, Position B でも 60 分間で SWNT の合成量自体が飽和 したと考えられる.

これは ACCVD 法による垂直配向 SWNT の合成量を多くする条件とは相容れない. 垂直 配向 SWNT の合成では, ACCVD での EtOH ガス分圧を高くすることに, また EtOH ガス流 量を少なくすることによって, SWNT の合成が促進され, 垂直配向 SWNT の膜厚が大きく なる[51, 52].

#### 3.5 水平配向 SWNT 合成の触媒蒸着膜厚依存性

水平配向 SWNT 合成に適した Fe の触媒量を検討するために, Fe の蒸着膜厚を 0.1 nm, 0.2 nm, 0.3 nm, 0.5 nm, 1.0 nm とした基板を用いて, バブリング法を用いた ACCVD 法により SWNT を合成した. 基板として, エッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時間ア ニーリングしたものを用いた. ACCVD 法の合成条件は, CVD 温度を 800 ℃, 反応時間を 60 分間, フローガス流量を 572 sccm, EtOH ガス分圧を 60 Pa, 基板配置場所を Position B として行った.

実験結果を Fig. 3.8 に示す. 400 倍で観察した SEM 像から,各基板とも全体的に水平配向 SWNT が合成できていることが分かった.4500 倍で触媒ライン付近を観察した SEM 像から, 水平配向 SWNT の合成密度を考えると,蒸着膜厚が 0.1 nm, 0.2 nm, 0.5 nm および 1.0 nm 基板では,10 本 / 10 μm 程度であったが,蒸着膜厚が 0.3 nm の基板では合成密度が 5 本 / 10 μm 程度と低かった.

SWNT の合成に有効な, 粒径が 1~2 nm 程度の金属触媒微粒子金属触媒の量に, 合成密度は依存すると考えられる. これによると, 蒸着膜厚が 0.2 nm 以下では Fe 量が少なく, 1 ~2 nm 程度の粒径分布になり, 蒸着膜厚が 0.3 nm では 1~2 nm よりも大きな粒径分布になるが, 蒸着膜厚が 0.5 nm, 1.0 nm ではさらに大きな粒径分布になると考えられる. しかし, 今回の結果はその傾向からでは説明することができない.



Fig. 3.8 Fe 触媒の蒸着膜厚を(a, b)0.1 nm, (c, d)0.2 nm, (e, f)0.3 nm, (g, h)0.5 nm および(i, j)1.0 nm として,水平配向合成した SWNT の SEM 像. 観察倍率は(a, c, e, g, i)が 400 倍, (b, d, f, h, j)が 4500 倍.

### 3.6 水平配向 SWNT 合成のエッチング効果

水平配向 SWNT 合成に対するエッチング効果を調べるために, 基板としてエッチング洗 浄した R-cut 基板と, エッチング洗浄していない R-cut 基板を用いた. 基板は 12 時間アニー リングし, 触媒として Fe を 0.2 nm パターン蒸着したものを用いた. バブリング法を用いた ACCVD 法で SWNT を合成した. ACCVD 法の合成条件は, CVD 温度を 800 ℃, 反応時間 を 60 分間, フローガス流量を 572 sccm, EtOH ガス分圧を 60 Pa, 基板配置場所を Position B で行った.

実験結果を Fig. 3.9 に示す. 触媒ラインの SWNT の合成量より, エッチング洗浄の効果の 差は少ないと考えられる. また, (b)は(a)と比べると水平配向 SWNT の配向性が非常に悪い ことが分かる. 配向性の悪い水平配向 SWNT が合成されると,その後に合成成長する水平 配向 SWNT がその水平配向 SWNT とバンドル構造を形成し,同じ方向に進路を曲げてしま う. それにより,エッチング洗浄済の R-cut 基板と比較して,エッチング洗浄を施していな い R-cut 基板上では水平配向 SWNT の密度が格段に低くなっている.

エッチング洗浄を施すと、研磨加工後に基板表面に残る加工痕やアモルファス層が除去 されるが、その代わりに特徴的な窪み形状ができる.したがって、水平配向 SWNT の配向 性は加工痕やアモルファス層によって悪くなるが、エッチング洗浄による窪み形状からは 配向性は大きな影響を受けないと考えられる.

Fig. 3.10(a)および(b)に, エッチング洗浄済の R-cut 基板およびエッチング洗浄無の R-cut 基板の AFM 像を載せる.2 つの形状像を比較すると, エッチング洗浄無の R-cut 基板では, 形状像において SWNT が観察が容易である.エッチング洗浄済の R-cut 基板には, 特徴的 な窪み形状により, SWNT の像が観察しづらい.エッチング洗浄をすると水平配向 SWNT の配向性は増すが, AFM で直径を解析することは困難であるといえる.

Fig. 3.10(c)はエッチング洗浄無の R-cut 基板の(b)中の青線上の断面プロファイルである.



Fig. 3.9 (a)エッチング洗浄済の R-cut 基板および(b)エッチング洗浄無の R-cut 基板を 用いて,水平配向合成した SWNT の SEM 像.



Fig. 3.10 (a)エッチング洗浄済の R-cut 基板および(b)エッチング洗浄無の R-cut 基板を用いて、水平配向合成した SWNT の AFM 像の形状像.
 (c)は(b)中の青線上の断面プロファイル.

#### 3.7 ラマン分光法を用いた水平配向 SWNT の分析

基板としてエッチング洗浄を施した R-cut 水晶基板を 12 時間アニーリングし, Fe を 0.2 nm としてパターン蒸着したものを用いて, ACCVD 法により SWNT を合成した. ACCVD 法の 合成条件は, CVD 温度が 800 °C, 反応時間が 10 分間, 合成圧力が 310 Pa, EtOH ガス流量 が 450 sccm, 基板配置場所が Position A である. この基板をラマン分光法を用いて測定した. 測定点は, 触媒ライン上と, 触媒ラインから 5 μm, 10 μm および 15 μm の位置である.

実験結果を Fig. 3.11 に示す. G-band のピークは触媒ライン上で 1592.6 cm<sup>-1</sup>, 5 μm の位置 で 1592.6 cm<sup>-1</sup>, 10 μm の位置で 1598.6 cm<sup>-1</sup>, 15 μm の位置で 1600.1 cm<sup>-1</sup> であり, 触媒ライン から離れるほど高波数側にシフトしている. 特徴的であるのが触媒位置から 5 μm の位置で, G-band がブロードであり, 1593 cm<sup>-1</sup>付近と 1600 cm<sup>-1</sup>付近の 2 つのピークが含まれているよ うな形をしている.

2009 年に,水平配向 SWNT は水晶基板との相互作用により,G-band が高周波数にシフト すると報告されている[53,54]. したがって実験結果は,水平配向していない SWNT に対す る水平配向 SWNT の割合が,触媒ライン上では小さく,5 µm の位置では同程度,10 µm, 15 µm の位置では大きいことを示しているといえる.



Fig. 3.11 G-band のピークにより規格化した,水平配向 SWNT のラマンスペクトル. 測定に用いた基板の(a)光学顕微鏡を通した CCD 像,(b)1500 倍の SEM 像および(c)ラマンスペクトル.(a)中の各点は,(c)中の同色のラマンスペクトルの測定点.(c)中の数字はそれぞれの G-band のピークの波数.

第四章 結論

# 4.1 結論

本研究において以下の結論を得た.

- 水平配向 SWNT の合成には、金属触媒として結晶構造的配向安定性の高い Fe が適している.
- CVD 条件で EtOH ガス分圧を下げフローガス流速を増加させることにより、 SWNT の合成量は少なくなるが、水平配向 SWNT の割合が高くなる. 基板をより上流側に配 置することからも、同様の傾向が得られる. これらは、EtOH ガスの分解が抑制され、 熱分解され炭素供給源として有効な EtOH 量が減少する条件である.
- EtOH ガスの分解が抑制され、熱分解される EtOH 量が減少すると、金属触媒への炭素 供給頻度が減り、SWNT を合成する金属触媒の割合が低下する.しかし、個々の SWNT が独立して成長するため、触媒ライン付近で他の SWNT とバンドル構造を形成せず、 SWNT が基板に沿って水平配向成長する.
- 金属触媒への炭素供給量を抑制することにより、SWNTの合成に適した金属触媒からもSWNTの成長が抑制され、SWNT合成が飽和するまでの時間が長くなる.
- 金属触媒への炭素供給量を抑制した条件下で、CVDの反応時間を長くすることにより、 水平配向SWNTの高密度合成が実現できる.これは、SWNTが互いにバンドル構造を 形成しないことと、SWNT合成が飽和するまでの時間が長くなることに起因する.

#### 4.2 今後の課題

本研究では、金属触媒への炭素供給量を抑制することにより、SWNT が互いにバンドル 構造を形成せず、SWNT 合成が飽和するまでの時間を長くすることができ、水平配向 SWNT を高密度に合成できるというメカニズムを仮説として立て、実際に R-cut 基板上での水平配 向 SWNT の高密度合成に成功し、その密度は ST-cut 基板上での合成に迫るものであった.

しかし、今回触媒担持法として用いた、真空蒸着法では触媒の粒径が 3~4 nm で、SWNT の合成に適し た 1~2 nm にすることができなかった.これは、CVD 温度での触媒粒子の凝 集に起因すると考えられる.したがって、1~2 nm の触媒粒径にするための効果的な担持方 法として、金属微粒子の分散担持や、フラーレンなどの粒径が確定している粒子からの水 平配向 SWNT 合成などが考えられる.

また,ST-cut 基板上では水平配向 SWNT をラマン分光による解析が行われているが,本 研究で合成した水平配向 SWNT をラマン分光により解析することは困難であった.この原 因が,測定方法が適していないこと,合成された水平配向 SWNT が入射レーザー光にたい して共鳴していないこと,R-cut 基板と SWNT との強い相互作用によりラマンスペクトルが 変化していることのいずれであるか,本研究では判断することができなかった.したがっ て,空間マッピングを可能にするなどの改良をラマン分光装置に施すことにより,原因を 解明する必要がある.

### <u>謝辞</u>

丸山・(塩見@MIT)研究室での生活がはじまり、もう1年が過ぎました.丸山先生には 研究でご指導いただき、大変感謝しています.また、東京フォーラムでの講演会、研究室 旅行の帰りと先生の運転のお供を2回もさせていただきありがとうございました. Smalley を助手席に乗せて道に迷った時の話など、非常に楽しく聞かさせていただきました. 塩見 先生、よくスカイプでお見かけしました.私は機械分子第二の授業で先生の板書ミスを何 度か指摘していた生徒ですよ.覚えていらっしゃいますか?千足さん,研究の指針から, 中間試問のプレゼンテーションや卒論に至るまで、あらゆる面でお世話になりました.実 際,私が実験するよりも,千足さんが5分の1の時間で実験したほうが,素晴らしい研究 になると思います. 今年 1 年間は異常な忙しさに見えましたが, 来年度は千足さんと実験 できる機会が増えると期待してます.あと,面黒い話をたくさん盗み聞きさせていただき ありがとうございました.エリックさん,勝手に D 論の謝辞を見ていろいろ邪推したり, そのおかげで深イイ話を聞かせていただいたり、ありがとうございました.フットサルで の,あの身体能力の高さには感嘆しました.私の HP は,エリックさんのみ閲覧禁止になっ ているのでご注意ください.渡辺さん,今年はスパッタと 96 コアの導入があり,実験もシ ミュレーションも渡辺さんに支えられているんだなと痛感しました。休日にショートで警 報を鳴らしたときは... 本当に申し訳ありませんでした. 寺尾さん, 卒論提出の最後の最 後までお世話になりました.ありがとうございました.車さんの昔の写真が韓流スターを 期待させたという話は,本当に同感です. 桂さんは研究室のあらゆることをご存知で,1年 間生活し、桂さんが自分の実験だけでなく、実験装置の管理、さらにはネットワーク、ソ フトウエアに至るまで、信じられないぐらい大きな範囲で丸山研を支えてらっしゃること に気づきました. 今度, ヨーロッパでミックスドミに止まったときは... がんばってくだ さい. 相川さん,相川さんのフォトリソグラフィの技術がなければ,今回の研究は成り立 ちませんでした. 相川さんが Zun さんに教えてくださったリフトオフ法は、これからも丸 山研を支えてくれると思います.「FET 性能 SWNT」で検索上位になる相川さんの HP はす ごいですが、そこに最高にクールな相川さんの写真があることがさらにすごいです.あの HP は永久保存でお願いします.志賀さん,研究室の守護神としてのお役目ご苦労様です. 研究に対する姿勢には感服いたします. 桂さんとの恋愛談話をよくされていましたが... あれは最高に面白いです. MIT から無事ご帰還されたので、party 後の恋愛談話楽しみにし てます.井ノ上さん,本当にありがとうございました.丸山研に入り最も幸運だったこと は、井ノ上さんと共同研究できたことだと思います. 自分が 1 年間研究できたこと、自分 の卒論が提出できたこと、そして来年からも丸山研にお世話になること... これらは全て 井ノ上さんのお陰です. バファリンの半分はやさしさでできていますが、この卒論の半分 以上が井ノ上さんでできていて、さらに、丸山研のやさしさは、その割合以上に井ノ上さ んでできている,というのが個人的解釈です(笑)研究室 party の準備では,いつも井ノ上さ んより早くいろいろなことに気づくことを目標としていたこともありました.しかし残念

ながら、本質的に自分が良ければいい私には、井ノ上さんレベルに達することは不可能だ と悟りました. この 1 年間, 研究を中心に本当に多くのご指導をいただきありがとうござ いました.来年からもお世話になると思いますのでよろしくお願いします.車さん、日本 人ですよね?研究・韓国・サッカー・学会の夜の話に至るまで様々な面白い話ありがとう ございました. 丸山研 No.1 のものまねはこれからもお手本とさせていただきます. 松尾さ ん、野口さんをうならせる程の棋力の急上昇をみて、松尾さんの将棋への熱意を感じさせ られました.よく褒めて下さり、その褒め上手なところと内なる熱意で某 Y 電機でもがん ばって下さい.ご活躍お祈りしております.あさひさん,JR の制覇率には本当に驚かされ ました.JR 全制覇是非達成してください.研究室旅行での写真力は丸山研で右に出るもの はいないなと思いました.中村さん,いつも「B4の研究はわからない」と言いながら,す ごく面倒を見てくれ,重要なご指摘をたくさんしていただきありがとうございます.中村 さんの鋭い指摘により、自分が分かっていない部分が明らかになることがよくありました. 野口さん,将棋強すぎ,サッカー知りすぎ,英語できすぎ,Kいじめすぎと,なんでもでき すぎですね.これからも一緒に K をいじめましょう.今度 twitter のアカウント教えてくだ さい. 飛田さん, 堀さんが執拗なまでのちょっかいをかけていますが, それでもあれだけ 仲いい 2 人はすばらしい友情だと思います、と書くと怒られますね. 自分の新品のデスク トップ PC が不条理に崩壊したとき、冷静な判断と適切な操作により原因を解明してくださ りありがとうございました.あのとき初めて PC の内部を見た自分には本当に頼もしかった です. 平松さん, 来年も K のお世話よろしくお願いします. 本当に忙しいときでも幹事職 などを笑いながらいつも難なくこなしてしまうことに感心させられっぱなしです. プレゼ ンのときの落ち着きはさすがとしか言いようがありません. 堀さん, 院試では自分のこと のように熱心に指導していただき、そのお陰で丸山研全員が見事合格できました. B4 は堀 さんに足を向けては寝られません.この論文でも、書き始めや画像、スタイル、アドバイ ス、校閲など様々な面でお世話になっています.ありがとうございました.実験、計算を 問わず、丸山研の研究全てを把握する稀有な存在だと思います。研究室に留まらず、機械 系に張り巡らされた人脈により,機械系の情報を知り尽くすその姿はまさに, mww (mech wide web)や Shadow Associate Professor (影の准教授)の異名をとるにふさわしいと思います. ホグる(Hoogle で検索する)と機械系の色んなことがヒットしますが, データはどこで収集し ているのですか?私には本当に分かりません.その情報になんども助けられ,安心させら れました.山中さん、フットサルのキャプテンとして丸山研のアクティビティを引っ張り、 さらに朝早くから実験をされ,丸山研の苦手分野を共に埋めている姿をよく目にします. 個人的にはこの 2 点は非常に大切だと思うので,修士での研究生活の参考にさせていただ きたいと思います。小林さん、千足さんとのやり取りにはハラハラドキドキしました。甘 いものの食べすぎには注意して下さい.バダル,丸山研でできた初めての友達であり,初 めての外国人の友達でした. バダルの日本語上達の速さに触れ, その言語能力の高さには 驚かされるばかりでした.さらに,バダルの色んなことに積極的に取り組む姿勢,オープ ンマインドなところは本当に感心させられたよ. 君に出会えてホントに良かった!!くれぐれ も自転車事故には気をつけろよ. 研究面でもコラボレーションできそうな気配もしてきた ので,協力していい研究をしよう.大河原,なんでも知りすぎじゃない?あらゆる話題で 人の数段上を行く知識量,ちょっと分けてください.来年も大河原を邪魔しに隣の研究室 訪問をするので,温かく迎えてね. 佃,卒業おめでとうと言って良いんだよね?たぶん大 丈夫だよね(汗)テニスの話し相手がいてくれて楽しかったよ.座り方のせいでよく佃の引 き出しの邪魔してすまんかった. St. Lukeの彼女によろしく言っといてな. K,果たして来 年のB4からなんて呼ばれるんだろ?果たしていつになったらウガンダに行くんだろ?こん な話は置いておいて...君と知り合ったのは2年後期のスターリングエンジンの班.そし て,このままM2まで一緒であることはほぼ決定的.この計算でいくと大学生活は半分以上 君と一緒になってしまう.なんていう腐れ縁だろう!!なんて<del>不幸</del>せなことだろう!!これから も協力して丸山研を盛り上げていきましょう.

私が大学で学問を続けるにあたり,多大なご支援を下さった,竹中育英会,東京大学に 感謝いたします.また,田舎の一少年が東京に憧れ,東大を目指すに至ったのは本当に偶 然の賜物だと思いますが,その過程で影響を与えて下さった家族や周囲の人たちに感謝い たします.最後に,大学に入学してから,それ以前の自分では想像できないほど人を頼っ たり傷つけたりし,その中でも私のことを考えてくれ助けてくれ,私を今の私へと導いて くれた恩人や友人や彼女に感謝いたします.

#### 参考文献

- H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", *Nature* 318, 162 (1985).
- [2] Y. Chai, T. Guo, C. M. Jin, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J. M. Alford and R. E. Smalley, "Fullerenes with Metals Inside", *J. Phys. Chem.* 95, 7564 (1991).
- [3] H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi and Y. Ando, "Mass Spectroscopic and ESR Characterization of Soluble Yttrium-Containing Metailofulierenes YC<sub>82</sub> and Y<sub>2</sub>C<sub>82</sub>", *J. Phys. Chem.* 96, 3571 (1992).
- [4] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl and R. E. Smalley, "Efficient Production of C<sub>60</sub> (Buckminsterfullerene), C<sub>60</sub>H<sub>36</sub>, and the Solvated Buckide Ion", *J. Phys. Chem.* 94, 8634 (1990).
- [5] R. E. Haufler, Y. Chai, L. P. F. Chibante, J. J. Conceicao, C. M. Jin, L. Wang, S. Maruyama and R. E. Smalley, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.* 206, 627 (1991).
- [6] S. Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature* 354, 56 (1991).
- [7] S. Iijima and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature* 363, 603 (1993).
- [8] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. Devries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature* 363, 605 (1993).
- [9] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science* 273, 483 (1996).
- [10] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus and M. S Dresselhaus, "Electronic structure of chiral graphene tubules", *Appl. Phys. Lett.* 60, 18 (1992).
- [11] J. Kong, H. T. Soh, A. M. Cassell, C. F. Quate and H. J. Dai, "Synthesis of individual single-walled carbon nanotubes on patterned silicon wafers", *Nature* **395**, 878 (1998).
- [12] J. Hone, M. C. Liaguno, M. J. Biercuk, A. T. Johnson, B. Batlogg, Z. Benes and J.E. Fischer, "Thermal properties of carbon nanotubes and nanotube-based materials", *Applied physics A* 74, 339 (2002).
- [13] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", *Science* **306**, 666 (2004).

- [14] K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi and B. H. Hong, *Nature* 457, 706 (2009).
- [15] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, "Solid C60: a new form of carbon", *Nature* 347, 354 (1990).
- [16] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. Colbert and R. E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization", *Chem. Phys. Lett.* 243, 49 (1995).
- [17] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. L. de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J. E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature* 388, 756 (1997).
- [18] H. Kataura, A. Kimura, Y. Ohtsuka, S. Suzuki, Y. Maniwa, T. Hanyu and Y. Achiba, J. Appl. Phys. 37, L616 (1998).
- [19] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter and P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett.* 80, 3779 (1998).
- [20] A. Oberlin, M. Endo and T. Koyama, "Filamentous growth of carbon through benzene decomposition", J. Cryst. Growth. 32, 335 (1976).
- [21] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", *Chem. Phys. Lett.* 260, 471 (1996).
- [22] H. M. Cheng, F. Li, X. Sun, S. D. M. Brown, M. A. Pimenta, A. Marucci, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* 289, 602 (1998).
- [23] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang and H. Dai, J. Phys. Chem. B 105, 11424 (2001).
- [24] J. F. Colomer, J.-M. Benoit, C. Stephan, S. Lefrant, G. Van Tendeloo and J. B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* 345, 11 (2001).
- [25] S. Tang, Z. Zhong, Z. Xiong, L. Sun, L. Liu, J. Lin, Z. X. Shen and K. L. Tan, *Chem. Phys. Lett.* **350**, 19 (2001).
- [26] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91 (1999).
- [27] M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith and R. E. Smalley, J. Vac. Sci. Technol. A 19, 1800 (2001).
- [28] W. E. Alvarez, B. Kitiyanan, A. Borgna and D. E. Resasco, Carbon 39, 547 (2001).
- [29] B. Zheng, Y. Li and J. Liu, Appl. Phys. A 74, 345 (2002).
- [30] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno, "Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol", *Chem. Phys. Lett.* 360, 229 (2002).
- [31] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Characterization of

single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol", *Chem. Phys. Lett.* **374**, 53 (2003).

- [32] M. Yudasaka, Y. Kasuya, F. Kokai, K. Takahashi, M. Takizawa, S. Bandow and S. Iijima, "Causes of different catalytic activities of metals in formation of single-wall carbon nanotubes", *Appl. Phys. A* 74, 377 (2002).
- [33] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* 260, 471 (1996).
- [34] Y. Shibuta and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett. 382, 381 (2003).
- [35] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren and C. Dekker," Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube", *Nature* 393,49 (1998).
- [36] H. J. Dai, A. Javey, E. Pop, D. Mann, W. Kim and Y. R. Lu, *Nano* 1, 1 (2006).
- [37] A. Javey, J. Guo, D. B. Farmer, Q. Wang, E. Yenilmez, R. G. Gordon, M. Lundstrom and H. J. Dai, *Nano Lett.* 4, 1319 (2004).
- [38] Y. R. Lu, S. Bangsaruntip, X. R. Wang, L. Zhang, Y. Nishi and H. J. Dai, J. Am. Chem. Soc. 128, 3518 (2006).
- [39] C. Kocabas, S. H. Hur, A. Gaur, M. A. Meitl, M. Shim and J. A. Rogers, *small* 1, 1110 (2005).
- [40] T. T. T. Nguyen, D. Bonamy, L. Phanm Van, L. Barbier and J. Cousty, "Coarsening of two-dimensional Al2O3 islands on vicinal (1, -1, 0, 2) sapphire surfaces during annealing in air", *Surface Science* 602, 3232 (2008).
- [41] H. Ago, K. Imamoto, N. Ishigami, R. Ohdo, K. Ikeda and M. Tsuji, "Competition and cooperation between lattice-oriented growth and step-templated growth of aligned carbon nanotubes on sapphire", *Applied Physics Letters* **90**, 123 (2007).
- [42] C. Kocabas, S. J. Kang, T. Ozel, M. Shim and J. A. Rogers, "Improved synthesis of aligned arrays of single-walled carbon nanotubes and their implementation in thin film type transistors", *J. Phys. Chem. C* 111, 17879 (2007).
- [43] J. Xiao, S. Dunham, P. Liu, Y. Zhang, C. Kocabas, L. Moh, Y. Huang, K. C. Hwang, C. Lu, W. Huang and John A. Rogers, *Nano Lett.* 9, 4311 (2009).
- [44] Y. Homma, S. Suzuki, Y. Kobayashi, M. Nagase and D. Takagi, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1750 (2004).
- [45] 岡部 寛人 "水平配向単層 CNT の CVD 合成制御", 東京大学修士論文 (2010).
- [46] R. Saito, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "Trigonal warping effect of carbon nanotubes", *Physical Review B* 61, 2981 (2000).
- [47] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y Ohtsuka and Y. Achiba, "Optical Properties of Single-Wall Carbon Nanotubes", *Synthetic Metals* 103, 2555 (1999).

- [48] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey and M. S. Strano, "Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution", *Applied Physics A* 78, 1147 (2004).
- [49] A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, R. B. Capaz, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, J. Jiang, N. Kobayashi, A. Gruneis and R. Saito, "Resonance Raman spectroscopy (n, m)-dependent effects in small-diameter single-wall carbon nanotubes", *Physical Review B* 71, 075401 (2005).
- [50] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, C. Thomsen and "Chirality distribution and transition energy of carbon nanotubes," *Physical Review Letters* 93, 177401 (2004).
- [51] E. Einarsson, Y. Murakami, M. Kadowaki, and S. Maruyama, "Growth dynamics of vertically aligned single-walled carbon nanotubes from *in situ* measurements", *Carbon* 46, 923 (2008).
- [52] R. Xiang, E. Einarsson, J. Okawa, T. Thurakitseree, Y. Murakami, J. Shiomi, Y. Ohno and S. Maruyama, "Parametric study of ACCVD for controlled synthesis of vertically aligned single-walled carbon nanotubes", *J. Nanosci. Nanotech.* **10**, 3901 (2010).
- [53] T. Ozel, D. Abdula, E. Hwang and M. Shim, "Nonuniform Compressive Strain in Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes Grown on Single Crystal Quartz", *ASC Nano* 3, 2217 (2009).
- [54] L. Ding, W. Zhou, T. P. McNicholas, J. Wang, H. Chu, Y. Li and Jie Liu, "Direct Observation of the Strong Interaction Between Carbon Nanotubes and Quartz Substrate", *Nano Res.* 2, 903 (2009).

# <u>卒業論文</u>

# 水晶表面における水平配向単層 CNT の合成制御

# <u>1-56ページ 完</u>

# 平成23年2月4日提出

# 指導教員 九山茂夫教授

# 90207 長谷川 大祐