卒業論文

<u>単層CNTのカイラリティ制御CVD合成の試み</u>

<u>1-55ページ 完</u>

平成23年2月4日提出

指導教員 丸山茂夫教授

90204 中村 謙太

第一章 序論	4
1.1CNT概要	5
1.2 単層CNTの立体構造	7
1.3CNTの合成方法	9
1.4 研究の背景	11
1.5 研究の目的	12
第二章 実験の方法	13
2.1 触媒の選択	14
・2.1.1 金属微粒子	14
・2.1.2 フラーレンおよびその誘導体	14
2.2 触媒の担持	15
・2.2.1 直接滴下法	15
 • 2.2.2 ディップコート法 	15
・2.2.3 真空蒸着法	17
2.3 触媒の凝集,剥離の防止	17
 • 2.3.1 アルミニウム膜の利用	18
・2.3.2 触媒の結晶化	18
2.4 アルコールCCVD法による単層CNTの合成	19
・2.4.1 概要	19
・2.4.2 実験装置	19
・2.4.3 実験手順	19
2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察	21
・2.5.1 原理	21
・2.5.2 測定手順	22
・2.5.3 単層CNTと多層CNTのSEM像	22
2.6 ラマン分光法による生成物の観察	24
・2.6.1 原理	24
・2.6.2 実験装置	24
・2.6.3 測定手順	25
・2.6.4 単層CNTのラマンスペクトル	26
•2.6.5 C ₆₀ のラマンスペクトル	
・2.6.6 Si/SiO2 基板のラマンスペクトル	29
第三章 実験結果と考察	
3.1 ディップコート法によるCo/Moを触媒としたCVD合成	31
3.2 バッキーフェロセン, バッキーコバルトセンを触媒としたCVD合成	32

3.3 C ₆₀	」を用いたCVD合成	33
3.3.1	Ⅰ 基板に直接滴下したC ₆₀ を用いたCVD合成	33
3.3.1	↓ 基板上に直接蒸着されたC₀0を触媒としたCVD合成	35
3.3.2	2 加熱基板上に直接蒸着されたC ₆₀ を触媒としたCVD合成	37
3.4 7	アルミニウム薄膜を利用したCVD合成	40
3.4.1	Ⅰ 酸化温度の確認	40
3.4.2	2 アルミニウム蒸着基板を用いたCVD合成	43
3.4.3	3 直接滴下されたC60上に蒸着されたアルミニウム薄膜を用いたCVD合成	45
3.4.4	↓ アルミニウム薄膜上へ蒸着されたC₀0を用いたCVD合成	46
3.4.5	5 アルミニウム, C ₆₀ , アルミニウムの三層構造を用いたCVD合成	47
第四章	結論	49
4.1	結論	50
4.2	今後の課題	50
謝辞		51
参考文献	t	52

第一章 序論

1.1 CNT 概要

炭素は硫黄,リンなどと並び,多くの同素体を持つ代表的な非金属元素であるが,その 同素体の中で古くから知られているものは,sp²結合による二次元構造を持つグラファイト (黒鉛)と,sp³結合による三次元構造を持つダイヤモンドのみである.

このような中, 1985 年, Smally, Kroto らによりサッカーボール状の構造を持ったフラー レン(C₆₀)が発見され[1], その後も 2004 年の Geim らによるグラフェンの単離の成功[2]など, ここ 30 年ほどで新たな炭素の同素体の発見が相次いでいる. Fig. 1.1 に C₆₀の構造を, Fig. 1.2 にグラフェンの構造を示す.

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube, CNT)もそのような同素体の1つであり,1991年 Iijima によってアーク放電によるフラーレン合成実験の最中,陰極側炭素電極に付着した煤 中から多層カーボンナノチューブ(Multi walled nanotube, MWNT,多層 CNT)が発見された[3]. 1993 年には Iijima らと Bethune らによってそれぞれ独立に単層カーボンナノチューブ(Single walled nanotube, SWNT,単層 CNT)のみの選択合成法が発見された[4]. さらに 1996 年に Smally によってレーザー蒸発法による純度の高い単層 CNT の量産技術が開発され[5],これ をきっかけに急速に研究が進むことなった.

CNT は炭素原子が六角形格子状に結合したグラフェンシートを,筒状に巻いた形状をしている.この筒が1層のみのCNTを単層CNT,多層構造のものを多層CNTと呼ぶ.1本の単層CNTの直径はおおよそ0.4 nm~数 nmと非常に小さいが,一方で長さは最大数100 µmにもおよび,高いアスペクト比を持つ細長い物質である.Fig.1.3 に多層CNT,Fig.1.4 に単層CNTの構造を示す.

CNT はその高い機械的強度, グラフェンシートの巻き方により金属, 半導体と変わる電気的性質, 軸方向の高い熱伝導性など, 多様な特性から様々な用途への応用が期待されており, 盛んに研究が行われている.

具体的な応用例としては,機械的強度の高さを生かした繊維強化プラスチックなどの構造材料,その細さを生かした走査型プローブ顕微鏡の探針[6]や電解放出ディスプレイの電解放出源[7],表面積の大きさを生かしたガス吸着剤や燃料電池の電極触媒担持,半導体的性質を生かした電界効果トランジスタ[8]などが挙げられる.

しかしこれらの大部分は,量産性や収量の低さに起因する価格の高さや,金属性または 半導体性の CNT のみを選択した生産が困難であることなどがボトルネックとなり,実用化 には至っておらず,今後の研究が待たれる状態である.



Fig. 1.1 フラーレン C₆₀

Fig.1.2 グラフェン



Fig. 1.3 多層 CNT



Fig. 1.4 単層 CNT

1.2 単層 CNT の立体構造

単層 CNT は、炭素が六角形状に結合したグラフェンシートを円筒状に丸めた構造となっている. Fig. 1.5 に、単層 CNT をグラフェンシート状に展開した際の展開図を示す.



Fig. 1.5 単層 CNT の展開図

OA は単層 CNT の中心軸に対して垂直なベクトルである. このベクトルをカイラルベクトル *C*_hと呼び,これによって単層 CNT の構造を一意に決定できる. *C*_hを六方格子の基本格子ベクトル *a*₁,*a*₂を用いて,

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

(*n*,*m* は整数, $0 \le m \le n$)と表す. Fig. 1.5 の単層 CNT の場合, $C_h = (4,2)$ である. B は O から C_h に垂直な方向に引いた直線が最初に格子点と交わる点であり, OB 軸方向の並進ベクトル *T* と呼び,

$$T = t_1 a_1 + t_2 a_2 \equiv (t_1, t_2)$$

と表される. ここで, t_1, t_2 は互いに素の整数で,

 $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}, t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$ (*d*_Rは 2*m*+*n* と 2*n*+*m*の最大公約数)

と与えられる.また, a_1 と C_h のなす角をカイラル角 θ と呼ぶ.

O と A,B と B'を丸めるようにつなぐと、単層 CNT が出来る. CNT の 1 周の長さ *L*=|*C*_h|は、

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

である.ここで $a=|a_1|=|a_2|$ は、六方格子の格子長(2.49 Å)であり、チューブの炭素原子間距離 (1.44 Å)の $\sqrt{3}$ 倍である.この長さは CNT の直径 d_t の π 倍にあたるので、

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

となる.

カイラルベクトル *C*_hの取り方によって、単層 CNT の直径および、CNT 上の六角形の方向が変わってくる.これらによって決まる CNT の構造をカイラリティ(螺旋度)と呼ぶ.

カイラリティが変わると、チューブの切り口の形状が変わる. これにより、単層 CNT は アームチェア型、ジグザグ型、カイラル型の 3 つに分類される. アームチェア型は n=m、 ジグザグ型は m=0 であり、それ以外をカイラル型と呼ぶ. アームチェア型、ジグザグ型、 カイラル型の単層 CNT の構造の一例を Fig. 1.6 に示す.

展開図 Fig. 1.5 の赤線上のカイラリティを持つ CNT はアームチェア型, 黄色線上のカイ ラリティを持つ CNT はジグザグ型, それ以外のものはカイラル型となる.

カイラリティは単層 CNT の電気的特性と関係を持っており, (n,m)において n-m が 3 の 倍数のとき(Fig. 1.5 の赤丸上のカイラリティを持つとき)単層 CNT は金属的特性を示し,そ れ以外(Fig. 1.5 の緑丸上のカイラリティを持つとき)では半導体的特性を示す[9].



Fig. 1.6 単層 CNT の分類

1.3 CNT の合成方法

CNT の代表的な合成方法には,アーク放電法[10],レーザー蒸発法, CVD 法の 3 つが挙 げられる.

・ アーク放電法

アーク放電法とは、13 kPa 前後のヘリウムなどの希ガス中で、高電圧を印加した状態で グラファイトの電極棒を接触させたのちに離し、アーク放電を起こす事によってグラファ イトを昇華させるというものである.これによって昇華した炭素の半分は、真空チャンバ ー内の壁にススとなって付着する.元々アーク放電法は、このスス中に含まれるフラーレ ンを回収するための方法として開発されたものである.一方、残りの半分の炭素は、陰極 先端に凝縮して固い炭素質の堆積物を形成する.この堆積物の中心部に、多層 CNT が存在 する事を、1991 年に lijima が発見した[3].これが CNT の発見である.このアーク放電法に 金属触媒を用いることによって、単層 CNT の合成も可能である.この際用いられる金属触 媒には Co,Fe,Ni などが挙げられ、この触媒金属の種類は後述のレーザー蒸着法、CVD 法で もほぼ同様である.アーク放電法で得られる CNT は後述の CVD 法で得られるものより高 品質であるが、効率は低く、また装置のスケールアップが困難であるため、大量生産に向 かない.

・ レーザー蒸発法

レーザー蒸発法とは、電気炉中で 1200°C に加熱したアルゴンガスの流れの中で、金属触 媒を混合したグラファイトにレーザー光を照射することで昇華させるというものである. 昇華した炭素は電気炉の出口付近に置かれた冷却トラップにススとして付着する. このス ス中に単層 CNT が含まれている. レーザー蒸発法も元々フラーレンの合成法として用いら れていたものであるが、金属触媒を混合することによって CNT が生成する事がのちに発見 された. この方法により生成する CNT は単層のみであり、2 層や多層 CNT は生成しない. レーザー蒸発法は効率、結晶性に優れるが、アーク放電以上に装置のスケールアップが困 難であるため、量産には向かない. CNT の生成機構の探求など、実験用途での利用に適し ている.

・ CVD 法

化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition 法, CVD 法)とは、電気炉などの熱源中に触媒 金属を入れ、そこに炭化水素ガスを送り込んで熱分解させ、化学反応を起こして目的物質 を合成するという方法である.前述の2つの方法と比べ CVD 法は装置のスケールアップが 容易であり、工業用途での大量生産法の有力候補として期待されている.当初は多層 CNT の合成に用いられ、この方法による単層 CNT の合成は難しいと考えられていたが、1998 年 に単層 CNT の合成も可能であることが発見され,その後一酸化炭素の不均化反応を利用した HiPco 法[11]が開発された.この HiPco 法は高純度の単層 CNT の合成が可能であるが,原料の一酸化炭素,鉄カルボニルの毒性や,生成した CNT に多量の金属触媒が混入する事が問題となっていた.一方,触媒の担持に二酸化ケイ素などのサポート基板を用い,アルコールを炭素源に用いたアルコール CCVD 法[12](Alcohol Catalyst Chemical Vapor Deposition法,ACCVD法)では,人体に極端に有害や物質を用いておらず,さらに比較的低温な領域(600~900°C)で生成が可能であり,高結晶性,高品質の単層 CNT を合成できる.アルコールを炭素源として用いることで高結晶性の単層 CNT の生成できる理由としては,アルコールが有酸素分子であり,CNT の生成を阻害するアモルファスカーボンなどのダングリングボンドを有する炭素原子を効率的に除去するためだと考えられている.低温領域での合成が可能であることによって,熱に弱い基板での利用を可能にし,半導体デバイスなどでの応用が期待されている.

1.4 研究の背景

前述のように、単層 CNT はカイラリティによって金属的、半導体的という異なる電気 的特性を示す.しかし、この2つの電気的特性を選択して合成する技術は現在確立されて おらず、エレクトロニクス用途での応用の大きな障壁となっている.一方、生成した CNT のうち、大電流を流すことによって金属 CNT のみを焼き切り、半導体 CNT のみを残す技 術[13]が存在するが、この方法では残った半導体 CNT にも大電流による破壊、欠損が起 こるなどのデメリットが生じてしまう.他にもクロマトグラフィーを用いて2つの特性の CNT を分離する方法[14]もあるが、この際に用いられる分散剤が CNT と混合してしまう という問題がある.

これらの問題を解決するために、合成の段階で単層 CNT カイラリティ制御技術が求め られている.

近年の研究により,触媒微粒子の大きさと CNT の直径がほぼ一致する事が実験により 示されている[15]. 直径とカイラリティの間には対応があるため, CNT 生成時の触媒微粒 子の大きさを制御する事が,カイラリティの制御に繋がると言える.これを踏まえると, 原料から飛び出した高温の原子やクラスターが低温固体に冷却するわずかな時間の間に 炭素と触媒金属の状態が微妙なバランスを取って SWNT が生成するアーク放電法やレー ザー蒸発法と比べて,触媒微粒子の大きさを担持体で制御する CVD 法の方がカイラリテ ィ制御に適していると考えられる.

CVD 法による単層 CNT の生成機構については諸説あるが,最も有名なのは Smally らが 提案したヤムルカモデル[16]である.これは,炭素原子が触媒作用によって金属微粒子の 表面を覆うようにグラファイト構造体(ヤムルカ)を作り,ヤムルカが小さくなるとその湾 曲歪みのエネルギーが大きくなってヤムルカの縁に炭素が拡散して CNT として成長する というものである.もし金属微粒子が大きければヤムルカの下に別の小さなヤムルカが形 成されて多層 CNT となるが,最初の金属微粒子が小さければ単層 CNT となる.

分子動力学法によるシミュレーション[17]においても、ヤムルカモデルのように触媒金 属微粒子を覆うフラーレン状のキャップ構造が形成され、そこから単層 CNT が成長する 事を示唆する結果が出ている.

CVD 法において触媒微粒子の大きさを制御するには,触媒の種類および担持体の選択 が重要であると言われている[9].現在のCVD 法における触媒の主流はコバルトを始めと した金属微粒子であるが,CVD 合成時に金属微粒子のサイズを厳密にコントロールする 技術は確立されていない.

近年の研究により、フラーレンを触媒として単層 CNT が生成するという報告がなされている[18].フラーレンのように大きさが一定の一つの分子を触媒とする事により、カイラリティの揃った単層 CNT の合成が出来る可能性がある.

1.5 研究の目的

カイラリティを制御した合成を行うためには触媒微粒子の大きさの制御が必要であり, そのためには触媒の種類および担持体の選択が重要である.しかし現状においてはどのよ うな要素が触媒微粒子の大きさの決定に関わっているかが完全には解明されておらず,試 行錯誤が続いている状況である.

本研究においてはフラーレンおよびその誘導体を触媒に用いた CVD 法により,触媒微 粒子の大きさを一定に揃え,カイラリティを制御した単層 CNT の合成を行う事を目的と する.

第二章 実験の方法

2.1 触媒の選択

CVD法においては触媒微粒子の大きさが生成する単層CNTの直径の決定に大きく関わっている.よって本実験においては微粒子の大きさに主眼をおいて触媒を選択する.

·2.1.1 金属微粒子

Co,Fe,Ni などの金属微粒子は、CVD 法における触媒として最も一般的であり、前述のように金属微粒子の大きさが生成する CNT の大きさに影響を与えると言われている.本実験では一般的な Co/Mo 触媒を用いる事とする. Co/Mo 触媒を用いて CVD 合成した単層 CNT は、CVD 温度が低いほど短直径になると言われている[31]. これをふまえて直径を制御した単層 CNT の合成を目指す

・2.1.2 フラーレンおよびその誘導体

フラーレンは炭素の同素体の1つであり、6員環、および5員環が連なって球状に閉じた 形状をした構造をしたものの総称である.フラーレンには C₆₀、C₇₀ など様々な種類が存在 するが、低分子量のものについては一つの種類に分離する技術が確立されている.工業的 製法において最も生成量が多い基本的なフラーレンは C₆₀であり、直径約 0.7 nm のサッカ ーボール状の構造をしている.C₆₀を半球状に割ると直径約 0.7 nm(カイラルベクトルが(5,5)) の単層 CNT の終端のキャップ構造そのものとなるため、このカイラリティの単層 CNT を 選択的に合成出来る可能性がある.また、C₆₀自体がキャップ構造になるのではなく、金属 微粒子を触媒にした場合のヤムルカモデルのように、C₆₀の周りを取り囲むように炭素原子 が集まってキャップとなり、単層 CNT が成長する可能性もある.この場合 0.7 nm よりも太 い直径の CNT が生成する事となるが、成長の核となる C₆₀の大きさが一定であるため、カ イラリティを制御した合成が可能であると考えられる.

本実験においては、C₆₀およびその誘導体であるバッキーフェロセン、バッキーコバルト センを用いる. バッキーフェロセンとは、Fig. 2.1 のように C₆₀のメチル置換体およびシク ロペンタジエニルアニオンが鉄に配位した構造をした物質である[19]. 鉄をコバルトに置き 換えたものがバッキーコバルトセンである. この物質を触媒として利用する意図は、疎水 性の C60 単体では親水性の SiO₂ 基板に対する吸着力が弱いため、鉄原子を介することによ って吸着力を強める事を狙ったものである.



Fig. 2.1 バッキーフェロセンの構造[19]

2.2 触媒の担持

·2.2.1 直接滴下法

最も単純な触媒塗布方法として、C₆₀等の触媒をトルエン等の有機溶媒に溶解させ、この 溶液をホールピペットで基板上に滴下するという方法が挙げられる.この方法は実験が短 時間で済むという利点があるが、欠点として均一な塗布が出来ない事、溶媒分子や溶媒中 に混入した不純物が基板上に残ってしまう事などが挙げられる.

・2.2.2 ディップコート法

当実験においては、Co/Mo 触媒を基板上に塗布する際、質のよい単層 CNT を合成するた めの触媒塗布法として確立されているディップコート法[20]を用いる.このディップコート 法の手順は、まず溶媒であるエタノールに対し重量パーセント濃度が 0.01 wt%となるよう に、酢酸モリブデンと酢酸コバルトを電子天秤で量り取る.次に 2 つのビーカーにエタノ ールを入れ、それぞれに計り取った酸化モリブデン、酢酸コバルトを加え、バスソニケー タにより 90 分間超音波処理によって攪拌を行う.その後基板を 500 ℃ で 10 分間加熱し、 表面の不純物を除去した後、ディップコータのクリップで固定し酢酸モリブデンの溶液に 3 分間浸す.ディップコータはペンレコーダを改造したもので、糸巻取り機構の糸の先にク リップが付いた形状となっている.3 分経過後、液面に乱れが起こらないよう注意し、4 cm/min の速度で基板を引き上げる.引き上げた基板を 400 ℃ で 5 分間加熱し、基板に付着 した溶液中の酢酸を分解し、金属を酸化させる.同様の操作を酢酸コバルトの溶液に対し ても行う.用いた器具および薬品を Table 2.1 に示す.

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

Table 2.1 ディップコート法による触媒塗布に用いた器具および薬品

・2.2.3 真空蒸着法

前述の直接塗布法は実験が極めて簡単であるが,溶媒分子が基板上に残留する,均一に 塗布できないなどの欠点がある.これらの欠点を改善する方法として,真空蒸着法が挙げ られる.真空蒸着法とは,真空にした容器の中で蒸着材料を加熱し気化させて,離れた場 所にある基板の表面に付着させ,薄膜を形成するという方法である.容器内が真空である ために,気化した蒸着材料は他の分子とほぼ衝突する事なく直線的に移動し,均一な薄膜 の作成が可能であると言われている.今回の実験で用いる真空蒸着器を Fig. 2.2 に示し,真 空蒸着法の手順を以下に示す.

まず蒸着装置のベルジャー下部の電極にタングステン製のボートを取り付け,その上に 蒸着材料を載せる.同時にベルジャー上部の金属板に基板を耐熱テープで貼り付ける.基 板を加熱したい場合は,金属板上部にヒーターを取り付ける.その後ベルジャーにフタを 被せて密閉したのち,ロータリーポンプ,油拡散ポンプで2.0×10⁻³ Pa 程度までベルジャー 内部を真空引きする.真空引きが完了したのち,タングステンボート両端の電極間に流す 電流をツマミで少しずつ上げていき,膜厚計の値が上昇を始め,成膜速度が目標値まで達 したらシャッターを開けて蒸着を開始する.その後は膜厚計で成膜速度を見ながら電流を 調整し,膜厚が目標に達した時点でシャッターを閉めて蒸着を終了する.



Fig. 2.2 蒸着装置

2.3 触媒の凝集,剥離の防止

C₆₀を触媒に用いた場合, C₆₀は 300 ℃ 程度の低温で昇華が始まるため, CVD 中の 600 ℃ 以上の高温下では昇華して基板から消失してしまう. また,親水性である Si/SiO₂ 基板の表

層の SiO₂と、疎水性である C₆₀との吸着力は低く、CVD において高温化でアルゴンやエタ ノールなどのガスを流すと、熱運動によって C₆₀が剥離あるいは凝集してしまう恐れがある. これらの要因による C₆₀の凝集、剥離を防ぐために、以下のような方法を用いた.

• 2.3.1 アルミニウム膜の利用

C₆₀はアルミニウム膜表面に対する吸着力が強く,高温下でアルミニウムに溶融するという報告があり[21], CVD時の昇華を防ぐ効果があると考えられる.さらに,触媒に対する炭素供給を促進し,CNTが生成しやすくなるという報告もあり[22],様々な効果が期待される.

Fig. 2.3 に、本実験におけるアルミニウム膜利用の手順を示す. Fig. 2.3 の左下図のよう に C₆₀の下層にあらかじめアルミニウムを蒸着しておくという方法と、Fig. 2.3 の右下図の ように C₆₀蒸着後に上層にもアルミニウムを蒸着するという方法を用いる. アルミニウムは 高熱での凝集を防ぐために 500°C, 30 分の条件で予め酸化しておく.



Fig. 2.3 アルミニウム薄膜の蒸着手順

・2.3.2 触媒の結晶化

 C_{60} を蒸着する際に,基板の温度を 100~150 °C 以上まで加熱すると, C_{60} 結晶の成長が促進される[23]. これによって基板上の C_{60} 結晶の粒径を大きくする事により,CVD 時の高温における昇華に掛かる時間を長くし, C_{60} が完全に昇華する事を防ぐ.

2.4 アルコール CCVD 法による単層 CNT の合成

・2.4.1 概要

CVD 法の中でも, アルコール CCVD 法(以下単に CVD 法と書く)は, エタノールを炭素源 とするものを指す. 第一章で述べたように, この方法は低温で高結晶性, 高収量の単層 CNT 合成が可能である.

・2.4.2 実験装置

本研究に用いた CVD 装置の概略図を Fig. 2.4 に示す. 真空ポンプにはロータリーポンプ を用い, 原料ガスであるエタノールの加熱には, ホットバスを用いる. ホットバスは上流 側, 下流側の二箇所に分かれており, 上流側の温度を高く設定してガスの温度を上げ, 下 流側の温度を低く設定して基板温度を下げる事が可能である. この装置において変更出来 る実験パラメータは, キャリアガスの種類(Ar, Ar/H₂), キャリアガスの流量, キャリアガ スの圧力, 原料ガス(エタノール)の流量, 原料ガスの圧力, 反応温度, 反応時間である.



Fig. 2.4 CVD 装置概略図

・2.4.3 実験手順

本実験の手順を以下に示す. Co/Mo 触媒を用いる場合とフラーレン系触媒を用いる場合 で手順が若干異なるが,これは Co/Mo 触媒が炭素源と適切に反応するために還元される必 要があり,その還元のために Ar/H₂ ガスを流すからである.

1) 基板を石英管中にセットする. 基本的には, 基板を固定するような機構は用いず, 基板を石英管中に直接置くような形となる.

2) 石英管内を真空ポンプで真空引きする.この際,小バルブ→メインバルブの順に開けて,段階的に排気を行う.

3) Ar ガスを流量 300 sccm で5分間流し,石英管内に付着した酸素等の不純物を取り除く.

4) 電気炉によって石英管内温度をコントロールしながら徐々に上げて行き、目標温度に

達したら管内温度の安定化のため一定時間保持する. 同時に, Co/Mo 触媒を用いた場合は Ar/H₂ガスを流量 300 sccm で流し,メインバルブを閉めたのちニードルバルブで圧力 40 kPa に調整し保持する. フラーレン系触媒を用いた場合は Ar ガスを同様の条件で流す.

5) Ar/H₂ガス,または Ar ガスの供給を止め,メインバルブを全開にして石英管内を真空排気する.

6) 温度を保持したままエタノールを流量 450 sccm で5分流し, CVD 合成を行う.この際, 圧力が1.3 kPa となるように,3)の段階でバタフライバルブを調整しておく.エタノールの 流量,圧力,および供給する時間は実験パラメータとして変更可能である.

7) エタノールの供給を止めると同時に、電熱器による加熱を止める.

8) 電熱器のフタを開け,扇風機の風を石英管の外側に当てると同時に,Arを少量(一般的には 100 sccm)流して,10 分ほど石英管内部を冷却する.

9) 石英管内を Ar ガスで大気圧まで加圧し、試料を取り出す.

2.5 走査型電子顕微鏡(SEM)による観察

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)とは電子顕微鏡の一種であり、光学 顕微鏡では観測が難しい小さな試料の形状観察に用いる.

・2.5.1 原理

物体に電子線を照射すると、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、 一部はその物体を構成する原子を励起、電離するなどし、電子が飛び出す事がある.これ を2次電子と呼び、SEMにおいてはこの2次電子のうち、主にサンプル表面付近(~10 nm) で発生したものを回収、解析し、像として可視化させる.2次電子を利用した観察の特徴と して、低加速電圧、低照射電流でも2次電子の発生効率が高いため、電子線によるサンプ ルへのダメージを抑えられる事、焦点深度が深く立体的な構造の観察が可能である事、空 間分解能が高く高倍率を得られる事などが挙げられる.Fig.2.5 に SEM の概要図を示す.

試料の表面付近で発生した 2 次電子は真空中に飛び出し,それが検出器により発生され た電界によって集められ,像を作る.2 次電子の発生量は,電子の入射角,表面の形状(凹 凸),および試料の構成原子の平均原子番号によって決定されるため,以上の要素が像の形 態決定に関わる事となる.一般に平たい面よりも傾斜を持った凹凸面の方が 2 次電子の発 生量が多く,また原子番号の大きい原子の方が 2 次電子を発生しやすい.

加速電圧を上げていくと2次電子の発生量は増加していくが、2次電子の進入深度が深く なり、表面で検出される2次電子量が減少し、また試料へのダメージが大きくなるという 欠点もある[24].



Fig. 2.5 SEM 概略図

・2.5.2 測定手順

試料室に基板を固定するために、1インチの試料台を用いる.準備としてこの試料台の上 面に測定したい基板を両面カーボンテープで貼り付ける.次に試料交換室を大気圧まで加 圧し、試料台を取り付ける.試料交換室のフタを閉めたのち、試料室のフタを開け、試料 棒を用いて試料台を試料室内部へと導入、固定し、試料室内部を真空引きする.これで測 定が可能となる.使用した装置、器具を Table 2.2 に示す

観察を行う際の加速電圧は主に1kV で行うが,高解像度を得たい場合は加速電圧を上げ, 試料の損傷を防ぎたい場合は加速電圧を下げる. 倍率は 30 倍から 10 万倍程度まで観測可 能である. 一例として Si/SiO₂ 基板上 CNT 膜の SEM 観察像を Fig. 2.6 に示す.

Table 2.2 SEM による観察に用いた装置および器具

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



Fig. 2.6 Si/SiO₂ 基板上に生成した単層 CNT 膜の SEM 像

・2.5.3 単層 CNT と多層 CNT の SEM 像

単層 CNT の一般的な SEM 観察像を Fig. 2.7 に,多層 CNT の一般的な SEM 観察像を Fig. 2.8 に示す.

一般的に単層 CNT の SEM 像は細い,形状が滑らか,色が薄いという特徴を持ち,多層 CNT の SEM 像は太い,形状が複雑,色が濃いという特徴を持つ.



Fig. 2.7 単層 CNT の SEM 像



Fig. 2.8 多層 CNT の SEM 像

2.6 ラマン分光法による生成物の観察

ラマン分光法とはラマン散乱を利用した分光法であり,対象物の分子構造および状態を 知るために用いる.

・2.6.1 原理

単一の振動数 v_iをもつレーザー光を物質に照射し、散乱されてくる光を分光器を通して観 測すると、入射光の振動数 v_i以外にも、v_t v_i、v_t v_iといった異なる振動数を含むスペクト ルが得られる.このうち、入射光と同じ振動数 v_iを与える光散乱をレイリー散乱、v_t v_k(v_k>0) を与える光散乱をラマン散乱と呼ぶ.

このラマン散乱のうち, W-Vkの振動数を持つ成分をストークス散乱, W+Vkの成分をアン チストークス散乱と呼んで区別し,入射光とラマン散乱光の振動数差±Vkをラマンシフトと 呼ぶ.このラマンシフトは物質に固有であり,物質の様々な運動状態に対応するエネルギ 一準位に関連付けられる.ラマン散乱が起こる前の状態における物質のエネルギーを *E*a, ラマン散乱後の状態における物質のエネルギーを *E*b とおくと,準位 *Ea* から *Eb* に変化する 際のエネルギーの変化は,エネルギー保存よりレーザー光のエネルギーの変化に等しいの で,レーザー光のエネルギーの式

E=hv

より、レーザー光のエネルギー変化が hvg と表されるので、E_a<E_bのとき

 $E_{\rm b}$ - $E_{\rm a}$ = $h v_{\rm R}$

という関係式が成り立つ.この場合レーザー光のエネルギーが hv_k だけ失われた事になるので、散乱光の振動数は v₁-v_k となり、ストークス散乱に相当する.反対に、E_b>E_aのとき、

$E_{\rm b}$ - $E_{\rm a}$ = $h v_{\rm R}$

という関係式が成り立ち、これはアンチストークス散乱に相当する[25].

・2.6.2 実験装置

本研究で用いたラマン分光装置の略図を Fig. 2.9 に,部品の一覧を Table 2.3 に示す. まず Ar レーザー発生装置で発生させたレーザー光を鏡で反射させて顕微鏡へと導き,対物 レンズを通過させてステージ上のサンプルへと入射させる.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.励起レーザーの自然放出線はバ ンドパスフィルタによって除去され,散乱光のうちレイリー光はノッチフィルタで除去さ れる.また,励起レーザー光を反射するミラーには,少しでもラマン分光測定の効率を上 げるために,レイリー光を反射し、ラマン散乱光をよく透過するダイクロイックミラーを 用いている.

レーザーは波長 488 nm の Ar レーザーを用いた.



Fig. 2.9 ラマン分光装置概略図

部品名	形式	製造元
システム生物顕微鏡	BX51	OLYMPUS
中間鏡筒	U-AN360P	OLYMPUS
COLOR CCD CAMERA	MS-330SCC	Moswell Co
落射明・暗視野投光管	BX-RLA2	OLYMPUS
バンドパスフィルター	D448/3	Chroma Technology
Dichroic Beamsplitter	DCLP	Chroma Technology
Holographic Supernotch Plus Filter	HSPF-488.0-1.0	Kaiser Optical Systems
Arレーザー	5490ASL-00	PATLEX
分光器	500is 2-0419	Chromex
CCD検出器	DV-401FI	Andor

Table 2.3 ラマン分光による観察に用いる装置および器具

·2.6.3 測定手順

顕微鏡,レーザー,ステージ,制御用 PC の立ち上げを行ったのち,ラマンスペクトルの 良く知られている物質を用いて値の較正を行い,最後にレーザー光を当てて観測を行う. 今回の実験では波数 100 cm⁻¹~1900 cm⁻¹ の範囲で測定を行ったため,この範囲に固有のピー クを複数持つ硫黄,ナフタレンを較正に用いた.

・2.6.4 単層 CNT のラマンスペクトル

単層 CNT の典型的なラマンスペクトルを Fig. 2.10 に示す.

単層 CNT に特異的なピークは、大きく分けて 3 つ存在する[9].

第1に, 波数 1590 cm⁻¹付近に存在する G-band(graphite band)と呼ばれるピークで, 単層 CNT 以外にも多層 CNT, グラファイトアモルファスカーボンなどに表れる. このピークは 炭素の六員環構造に由来する. 一方で、単層 CNT のみに現れる特徴として、この G-band が2つに分かれ、1560 cm⁻¹付近にも小さなピークが出現するという事が挙げられる.この 分裂した2つのピークをそれぞれ G⁺, Gと呼ぶ.

第2に, 波数 1350 cm⁻¹ 付近に現れる D-band(defect band)と呼ばれるピークが挙げられる. このピークは炭素の格子の欠陥構造に由来し、G-band と D-band の強度比である G/D 比が、 CNT の結晶性の定性的評価に用いられる.

第3に, 波数200 cm⁻¹付近に現れる radial breathing mode(RBM)と呼ばれるピーク群で, 単 層 CNT が直径方向に伸縮する振動に対応している.この振動数は直径の逆数に比例するた め、どの波数のピークが大きいかを観測する事により、どの直径の CNT が多く存在するか を見積もることができる.これまでに、いくつかの RBM 振動数と直径の変換式が提案され ているが、本研究ではラマンシフト α (cm⁻¹)と直径 d(nm)に対して、

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

という関係式[26]を採用する.

RBM のピークは共鳴ラマンの散乱現象であるので、励起光の波長によって現れるピーク は変化する.励起光のエネルギーとその時現れる RBM の波数との関係を表すものとして Kataura plot がある.Kataura plot[27-29]を Fig. 2.11 に示す.横軸に RBM のピークの波数,縦 軸に励起光のエネルギーをとったもので、一つのプロットが一つのカイラリティに対応し ている. 図中の青線は 488 nm の波長の励起レーザーに, 緑線は 514 nm の波長の励起レー ザーにそれぞれ対応している. Kataura plot を用いることで, どのような単層カーボンナノ チューブが励起されて共鳴ラマン散乱を起こしているのかを知ることができる.また、同 じサンプルに対して励起光として波長の異なるレーザーを用いれば、異なるカイラリティ の単層カーボンナノチューブが励起されるので、より正確な分布を見積もることができる.

以上の3つのピークを全て観測するため、今回の実験においては波数100 cm⁻¹~1900 cm⁻¹ の範囲で観測を行った.



Fig. 2.10 単層 CNT のラマンスペクトル



Fig. 2.11 Kataura plot.

・2.6.5 C₆₀のラマンスペクトル

C₆₀の典型的なラマンスペクトルを Fig. 2.12 に示す.

最も特徴的なピークとして、1460 cm⁻¹付近の鋭いピークと、それよりやや低波数側の 1425 cm⁻¹付近のピークが挙げられる.

C₆₀はラマン分光時のレーザー照射によりポリマー化してしまうため[30],モノマーの状態の C₆₀と比べて多少ピークがずれてしまうが,C₆₀の存在を確認するという意味では,特に大きな問題は起こらないと思われる.C₆₀のポリマーのラマンスペクトルを Fig. 2.12 に示す.



Fig. 2.13 C60 の様々なポリマーのラマンスペクトル[30]
一番上がモノマーの C60,以下 Photo Polymer, O型ポリマー, O型ポリマーと T型ポリマーの混合,R型ポリマーの混合と続く.

・2.6.6 Si/SiO2 基板のラマンスペクトル

今回主に用いた触媒担持用基板である Si/SiO₂基板には固有のピークがいくつかあり、基板上にある本来観測したい物質に固有なピークとの混同に注意が必要である. Si/SiO₂基板を観測した際の典型的なラマンスペクトルを Fig. 2.14 に示す.

Si/SiO₂ 基板に特有のピークとして, 520 cm⁻¹付近の鋭いピークと, 950 cm⁻¹~1000 cm⁻¹付 近に存在する広いピークが挙げられる.



Fig. 2.14 Si/SiO2 基板のラマンスペクトル

第三章 実験結果と考察

3.1 ディップコート法による Co/Mo を触媒とした CVD 合成

ディップコート法により Co/Mo 触媒を塗布した Si/SiO₂ 基板を用いて, 圧力 1.3kPa, エタ ノール流量 450sccm, 時間は 5 分で CVD 合成を行った. CVD 温度は 700°C, 800°C, 900°C とパラメータを変えた, Fig. 3.1-3.3 に SEM 像を, Fig. 3.4 にラマンスペクトルの比較を示す.

ラマンスペクトルの RBM より,低温合成された単層 CNT の方が高温合成の場合と比べ て高波数側へピークが移動している事がわかる.これは短直径の CNT の割合が多くなる事 を表している.短直径であるほどカイラリティの選択肢が減るので,カイラリティを制御 した合成を目指すには低温での合成が向いていると考える事が出来る.過去の研究におい ても合成時の反応温度を下げることにより,CNT の直径が小さくなるという報告があり[31], 本実験における結果と一致している.

一方で、どの合成温度においても 1 つのピークが卓越するという事はなく、複数の大き なピークが混在している事から、1 つの直径の単層 CNT のみを選択的に合成出来てはおら ず、大まかな直径のみが制御されていると言える.このような直径の変化は Co/Mo 触媒微 粒子の大きさが温度によって変化する事に起因すると考えられるが、各分子の熱エネルギ 一分布に幅があるために触媒微粒子の大きさが一つに揃う事はなく、結果として直径分布 にも幅が出来てしまうと考えられる.さらなる厳密なカイラリティ制御を目指すためには、 触媒微粒子の大きさを一つに揃えるための工夫が必要であるといえる.金属微粒子は数十 個の原子が集まったクラスターとなって触媒となるが、クラスターの大きさの完全な制御 は非常に困難であるので、以降は大きさの決まった分子単位で触媒となる可能性のある C₆₀ およびその誘導体を用いる事とする.



Fig. 3.1 Co/Mo 触媒をディップコート法で塗布 し温度 700°C で CVD した Si/SiO₂ 基板を側面 から見た SEM 像.



Fig. 3.2 Co/Mo 触媒をディップコート法で塗 布し温度 800℃で CVD した Si/SiO₂ 基板を側 面から見た SEM 像.





Raman Shift (cm⁻¹) Fig. 3.4 CVD 温度によるラマンスペクトルに おける RBM の変化.

200

Diameter(nm)

0.9 0.8

700°C

800°C

900°C

300

3.2 バッキーフェロセン, バッキーコバルトセンを触媒とした CVD 合成

Intensity (arb. units)

100

バッキーコバルトセン, バッキーフェロセンを用いて CVD 合成を行った. 触媒担持には Si/SiO₂ 基板を用い, 触媒塗布には C₆₀ を少量溶かしたトルエンをホールピペットで基板上に 滴下する直接滴下法を用いた. なお, バッキーコバルトセンのみ触媒担持の補助としてゼ オライトを用いている. CVD 温度は 700°C および 800°C, 圧力 1.3kPa, エタノール流量 450scem, 時間は5分で行った. Fig. 3.5 はバッキーフェロセンを用いた場合の SEM 像, Fig. 3.7 はバッキーコバルトセンを用いた場合の SEM 像, Fig. 3.8 に両者および比較用の Co 触 媒を用いた場合のラマンスペクトルを示す. SEM 像を見ると, バッキーフェロセン, バッ キーコバルトセンともに単層 CNT と思われる線状の物体が確認出来る. 一方, ラマンスペ クトルを見ると, バッキーコバルトセンのピークの位置が Co 触媒を用いた場合と完全に一 致している. これより, バッキーコバルトセンの熱分解によって発生したコバルトが触媒 となって単層 CNT が生成していると考えられ, C₆₀構造の触媒として作用したとしてもコ バルトによる触媒作用との区別が困難である. 以上の結果から, バッキーコバルトセンは フラーレン状物質の触媒作用の解明には不適であると推測される. バッキーフェロセンも 同様に熱分解で生じる鉄に単層 CNT 合成における触媒作用があるため, 不適である.



Fig. 3.5 バッキーフェロセンを触媒にして温度 800℃で CVD 後の Si/SiO2 基板上の様子.



Fig. 3.6 バッキーコバルトセンを触媒にして温度 800℃で CVD 後の基板上の様子. 粒状物質は担持体のゼオライト.



Fig. 3.7 バッキーフェロセン, バッキーコ バルトセン, Co 触媒を用いて 700℃で CVD 合成した場合のラマンスペクトルの RBM 部分抜粋.

3.3 C₆₀を用いた CVD 合成

3.3.1 基板に直接滴下した C₆₀を用いた CVD 合成

最も基本的なフラーレンである C_{60} を触媒に用いて, CVD 合成を行った. 触媒担持には Si/SiO₂ 基板を用い, 触媒塗布には C_{60} を少量溶かしたトルエンをホールピペットで基板上に 滴下する直接滴下法を用いた. CVD 温度は 800°C, 圧力 1.3kPa, エタノール流量 450sccm, 時間は 5 分で行った. CVD 合成前の基板の SEM 像を Fig. 3.8 に, CVD 合成後の基板の SEM 像を Fig. 3.9 に, 488nm レーザーによって測定した CVD 合成前および合成後のラマンスペ クトルを Fig. 3.10 に示す. Fig. 3.8 の SEM 像より, CVD 前の基板上には C_{60} と思われる結 晶が確認でき, ラマンスペクトル上でも C_{60} の特徴である 1460cm⁻¹,1425cm⁻¹ 付近のピークが はっきりと確認できる. 一方で, CVD 合成後の基板では Fig. 3.9 の SEM 像のように結晶内 部に空隙の多いいわばスカスカの状態となっており, 単層 CNT と思われる像も観察出来な かった. また, Fig. 3.10(a)の CVD 合成前のラマンスペクトルに存在する C_{60} 特有のピーク が, Fig. 3.10(b)の CVD 後のラマンスペクトルでは消滅している. 6 員環構造を示す G-band および欠陥を示す D-band の存在が見て取れるので, CVD 時の高熱および何らかの化学作用 によって C_{60} が分解され, 不完全なグラファイト状物質が生成したと考えられる.



Fig. 3.8 C₆₀ トルエン溶液滴下後の Si/SiO₂ 基板上の C₆₀ 結晶.



Fig. 3.9 C₆₀ トルエン溶液を滴下した Si/SiO₂ 基板の CVD 後の SEM 像.







(a)CVD 前, (b)CVD 後

3.3.2 基板上に直接蒸着された C₆₀を触媒とした CVD 合成

真空蒸着法によって C₆₀を Si/SiO₂ 基板上へ膜厚 5nm, 15nm, 40nm で蒸着し,温度 800°C, 圧力 1.3kPa,エタノール流量 450sccm,時間 5 分の条件で CVD 合成を行った. CVD 前の基 板の SEM 観察像を Fig. 3.11 に, CVD 後の基板の SEM 観察像を Fig. 3.12 に示す.また, CVD 前後でのラマンスペクトルの比較図を Fig. 3.13 に示す

Fig. 3.11 と Fig. 3.12 を比較すると、いずれの蒸着膜厚においても、SEM 観察においては 基板表面の大部分において CVD 前と CVD 後で大きな違いは観測されなかった. 膜厚に関 わらず、CVD 後の基板の端部には Fig. 3.14 右図のように、粒径 100nm ほどの球状の粒が凝 集し、大きさ数µm~数十µm 程度の塊となった物体が散見出来た. この物体表面には多層 CNT と思われる細長い物体が多数確認出来、この塊が CNT の生成に何らかの寄与をしてい ると考えられる. 基板上に C60 以外の物質を蒸着しておらず、また CVD 前の基板端部には このような塊は存在しないため、この塊は C₆₀ あるいは C₆₀ が CVD 時の熱あるいはエタノ ールによって化学変化して生じた物質であると思われる.

ラマンスペクトルを見ると、CVD 前は Fig. 3.13(1)のように C₆₀ 特有のピークが観察され るのに対して、CVD 後は Fig. 3.13(2)のように C₆₀ のピークは消えている.一方、CVD 後の 基板端部に存在する黒い点のラマンスペクトルを取ると、Fig. 3.13(3)のようなスペクトルが 観察される.このスペクトルからは G-band および D-band が観測されるため、多層 CNT あ るいは 3.3.1 において C₆₀ 結晶の CVD 後に観測されたような不完全なグラファイト状物質の どちらかであると考えられる.この黒い点が SEM で観察された粒状の塊であると推測する と、塊が C₆₀ が CVD 時の高熱およびエタノールで化学変化したものであり、その周囲を覆 うように多層 CNT が生成するという推測と矛盾しない結果となる.

基板の中央部にはこのような塊は観察されず,端部にのみ存在する理由としては,熱運動によって凝集した C₆₀が,表面張力のような何らかの作用によって基板端部に移動した事が考えられる.

同様の条件で何度か実験を行ったものの,膜厚による基板上の状態の有意差は,前述の粒状の塊と生成した多層 CNT の量以外は特に見当たらなかった.





Fig. 3.11 膜厚を変えて C₆₀薄膜を蒸着した Si/SiO₂ 基板の SEM 像. (a)5nm,(b)15nm,(c)40nm



(a)膜厚 5nm, (b)15nm, (c)40nm 左画像は基板上面,右画像は基板端部に存在する多層 CNT.



Fig. 3.13 膜厚 40nm の C₆₀ 薄膜を蒸着した Si/SiO₂ 基板の, CVD 前後でのラマンスペクトルの比較

3.3.3 加熱基板上に直接蒸着された C₆₀を触媒とした CVD 合成

真空蒸着法によって、 C_{60} を150°C、200°C、250°Cに加熱されたSi/SiO₂基板上へ膜厚 15 nm で蒸着した.これら蒸着後の試料,および比較用に常温において C_{60} を膜厚15 nm で 蒸着したSi/SiO₂基板のSEM像をFig. 3.14 に、ラマンスペクトルをFig. 3.15 に示す.基板 温度150°C、200°Cにおいては、基板上に粒径100 nm ほどの粒子が散見される.いずれの 場合も、常温において C_{60} を蒸着した場合と比べて粒径が大きく、輪郭もはっきりしている. ラマンスペクトルにおいて C_{60} の特徴である1460 cm⁻¹、1425 cm⁻¹付近のピークが確認出来 ることから、この粒子は C_{60} であると考えられる.一方基板温度250°Cにおいては粒径30 nm ほどの粒子が密に観察される.基板を加熱する主目的は粒径を大きくする事によって CVD の高温による昇華を遅らせる事なので、基板温度150°C および200°C が最適であると考え られる.

次に,これらの試料を用いて,温度 800 ℃, 圧力 1.3 kPa,温度 800 ℃,圧力 1.3 kPa,エ タノール流量 450 sccm,時間 5 分の条件で CVD 合成を行った.Fig. 3.16 に CVD 後の基板 の SEM 像を示す.C₆₀蒸着時の基板温度に関わらず,3.3.2 の場合と同様に基板端部に粒径 100 nm ほどの球状の粒が凝集し,大きさ数 μm~数 10 μm 程度の塊となった物体が散見でき, この物体表面には多層 CNT と思われる細長い物体が多数存在している.3.3.2 の場合と比べ て蒸着直後の C₆₀ の粒径が大きいにも関わらず,CVD 後の基板端部の塊の様子に特に差異 が見られない事から、CVD 時の高熱で C₆₀の粒子が熱運動で一旦バラバラとなったのちに 凝集し、新たに粒径 100nm ほどの粒が生成すると推測される.



Fig. 3.14 異なる基板温度において C₆₀を蒸着した Si/SiO₂ 基板表面の SEM 像
 (a)常温,(b)150℃,(c)200℃,(d)250℃



Fig. 3.15 異なる基板温度において C₆₀を蒸着した Si/SiO₂ 基板表面のラマンスペクトル



Fig.3.16 基板温度を変えて C₆₀ 薄膜を蒸着した Si/SiO₂ 基板の CVD 後の基板上の様子.
 (a)蒸着時の基板温度 150℃, (b)200℃, (c)250℃
 左画像は基板上面,右画像は基板端部に存在する多層 CNT

3.4 アルミニウム薄膜を利用した CVD 合成

アルミニウム薄膜は、C60薄膜との併用によって炭素供給の促進、C60の昇華の防止など の効果が期待される.

3.4.1 酸化温度の確認

アルミニウムの融点は 660℃であり、CVD 時の高温に耐えるためにはさらに融点の高い 酸化アルミニウムへと酸化する必要がある.アルミニウムは空気中においては常温でも酸 化されやすい物質であるが、表面の酸化膜の存在によって内部が酸化されにくくなる不動 態という性質を持っている. 表面の酸化膜の膜厚は常温では数 nm 以下であり[32], この実 験で頻繁に用いた 20 nm というアルミニウムの膜厚では内部まで十分に酸化されていない と考えられる.酸化膜の膜厚は空気中で温度を上げると増加するので、アルミニウムを膜 厚 20 nm で蒸着した Si/SiO₂基板を空気中で加熱した. Fig. 3.17 は加熱前, 300 ℃ で 10 分 加熱,400 ℃ で 10 分加熱後,500 ℃ で 10 分および 40 分加熱,600 ℃ で 40 分加熱した後 の光学顕微鏡像, Fig. 3.18 は 600 ℃ で 40 分加熱した基板の SEM 像である.

加熱温度 500 ℃ 以下ではアルミニウムの光沢面が観察出来るが,加熱温度 600℃では光 沢は失われ,青色と褐色の斑模様が観測される.



(d)



Fig. 3.17 アルミニウムを蒸着した Si/SiO2 基板を空気中で加熱した後の光学顕微鏡像 (a)加熱前, (b)加熱温度 300℃, (c)400℃, (d)500℃, (e)600℃



Fig. 3.18 アルミニウムを蒸着した Si/SiO₂基板を空気 中で 600℃で加熱した後の SEM 像

次に,これらの基板を Ar 中 600℃で 40 分加熱する. Ar は不活性ガスであるため,この過 程においてアルミニウム酸化は起こらないと予測される.加熱後の基板の様子の光学顕微 鏡像を Fig. 3.19 に,空気中での加熱温度 400℃および 500℃においては SEM 観察像を Fig. 3.20 に示す.

空気中での加熱温度が 400℃以下の Fig. 3.19(a)-(c)においては, Ar 中での 600℃の加熱後 にアルミニウムの光沢面は失われ, 灰色の面と銀色の点で構成された表面が観察される. 灰色の面は SEM 像で酸化アルミニウムと思われる多孔質表面[33]が観察される. アルミニ ウムの融点は 660℃であるが, 20nm の薄膜というミクロなスケールにおいてはそれより低 い 600℃で凝集が起こったと推測すると, 銀色の部分は凝集したアルミニウムであると予測 される.

空気中温度 500℃で加熱したのち, Ar 中で 600℃で加熱した Fig. 3.19(d)においては, に空 気中 600℃で加熱した Fig. 3.20(e)と同じような表面状態が観察される. 比べて色が変わって いるのは, 酸化膜が厚くなっているからであると考えられる. ここから, 空気中で加熱し た際にアルミニウムの一部が酸化され, Ar 中での加熱において未酸化のアルミニウムが凝 集し, 酸化された部分のみが表面に残ると推測される. Fig. 3.20 の SEM 像で観察されるア ルミニウムの凝集体と思われる球状の塊が,空気中 600℃で加熱した場合の SEM 像 Fig. 3.18 においても観察されるため. この凝集は空気中でも起こると考えられる.

以上の結果から,20nm 程度のアルミニウム薄膜は 500 ℃以上で急激に酸化が進み, 600 ℃以上で凝集が起こると推測されるので,酸化を行う際には 500℃で出来るだけ長く加 熱するのが適していると考えられる.



Fig. 3.19 アルミニウムを蒸着した Si/SiO₂基板を空気中で加熱したのち, Ar 中で 600℃で 40 分加熱した後の光学顕微鏡像

(a)空気中での加熱なし、(b)空気中での加熱温度 300℃, (c)400℃, (d)500℃





(c)



Fig. 3.20 アルミニウムを蒸着した Si/SiO₂ 基板を空気中で加熱したのち, Ar 中で 600℃で 40 分加熱した後の SEM 像
(a),(b)空気中での加熱温度 400℃, (c)500℃

3.4.2 アルミニウムのみを蒸着した基板を用いた CVD 合成

 C_{60} を触媒とした CNT 合成においてアルミニウムを補助として用いる場合,アルミニウムのみでは CNT 合成の触媒とならない事を確認しなければならない.そこで,アルミニウムのみを膜厚 20nm で基板に蒸着し,空気中 500℃ で 30 分加熱酸化したのち,温度は上流 側 850℃,下流側 650℃,圧力 1.3kPa,エタノール流量 450sccm,時間 5 分の条件で CVD 合成を行った. Fig. 3.21 は CVD 後の試料の SEM 像である.

Fig. 3.21(a)のように表面上は多孔質の物体に覆われており、これは酸化アルミニウムであ ると考えられる. 基板端部には Fig. 3.21(c),(d)のような塊が散見されたが、C₆₀ を蒸着して CVD した場合に見られる直径 100 nm ほどの粒の塊は観測されず、CNT と思われる細長い 物体も観察されなかった. 以上より、アルミニウム薄膜と C₆₀薄膜を積層した基盤における CVD 合成において、アルミニウムが単体で触媒となっている可能性は低いと推測出来る. 一方で、C₆₀薄膜のみで CVD をしても多層 CNT は生成したが、現在のところ単層 CNT は 生成していない. そのため、C₆₀ にアルミニウムが混合する事によって単層 CNT の生成要 因となっている可能性もあると言える.



(c)

(d)



Fig. 3.21 アルミニウムを膜厚 20nm で蒸着した Si/SiO2 基 板の CVD 後の SEM 像

3.4.3 直接滴下された C₆₀上に蒸着されたアルミニウム薄膜を用いた CVD 合成 3.3.1 と同様に C₆₀のトルエン溶液を基板上に直接滴下したのちに, アルミニウムを 2nm 蒸着した基板を用い,温度 800°C,圧力 1.3kPa,エタノール流量 450sccm,時間 5 分の条件 で CVD 合成を行った.CVD 合成後の基板の SEM 像を Fig. 3.22 に,488nm レーザーによっ て測定した CVD 合成後のラマンスペクトルを Fig. 3.23 に示す.Fig.のように,CVD 合成 前の C₆₀結晶の様子は C₆₀のみの場合と大きな違いは見られないが,CVD 合成後には結晶か ら線状の物体が伸びており,Fig. 3.23 のラマンスペクトルにおいて 2 つに分裂した G バン ドが確認出来るので,この線状の物体は単層 CNT であると考えられる.一方,生成した単 層 CNT の量が少なかったために RBM は観測されず,直径およびカイラリティの推測は出 来なかった.

同様の条件で実験を三度行ったものの,単層 CNT の存在が確認できたのは一回のみであり,再現性に問題がある.今後さらに実験を重ねて再現性の確認が必要である.



Fig. 3.22 C₆₀トルエン溶液を滴下し,アルミ ニウム薄膜を 2nm 蒸着した Si/SiO₂ 基板の SEM 像.



Fig. 3.23 C₆₀トルエン溶液を滴下し,アル ミニウム薄膜を 2nm 蒸着した Si/SiO₂ 基板 の CVD 後のラマンスペクトル.

3.4.4 アルミニウム薄膜上へ蒸着された C₆₀を用いた CVD 合成

蒸着法によって Si/SiO₂ 基板上へアルミニウム薄膜を膜厚 5nm,20nm および 50nm で蒸着 したのち,空気中で 500°C に加熱し 30 分間酸化を行う. その後 C₆₀ を膜厚 15nm で蒸着し, 温度 800°C, 圧力 1.3kPa, エタノール流量 450sccm,時間 5 分の条件で CVD 合成を行った. CVD 合成後の SEM 観察像を Fig. 3.24 に示す. アルミニウム膜厚に関わらず, 3.3.2 と同様 基板端部に生じた塊を覆うように多層 CNT が生成した



Fig.3.24 アルミニウム薄膜を膜厚を変えて蒸着したのち、C60 を膜厚 15nm で蒸着した
 Si/SiO₂ 基板の CVD 後の SEM 像.
 (a)アルミニウムの膜厚 5nm, (b)15nm, (c)50nm

左画像は基板上面,右画像は基板端部に存在する多層 CNT

3.4.5 アルミニウム, C₆₀, アルミニウムの三層構造を用いた CVD 合成

蒸着法によって Si/SiO2 基板上へアルミニウム薄膜を膜厚 20nm およびで蒸着したのち, 空気中で 500°C に加熱し 30 分間アルミニウム薄膜の酸化を行う.その後 C₆₀を膜厚 10nm で蒸着し,その上にアルミニウムを膜厚 1nm で蒸着した.全体としては膜厚 20nm のアル ミニウム薄膜,膜厚 10nm の C₆₀薄膜,膜厚 1nm のアルミニウム薄膜の三層構造となってい る.

この基板に対し,温度 800°C,圧力 1.3kPa,エタノール流量 450sccm,時間 5 分の条件 で CVD 合成を行った. CVD 後の基板上の SEM 像を Fig. 3.25-3.27 に示す. 基板端部に Fig. 3.26 のような単層 CNT と思われる細く淡色の線状の物体に覆われた塊が観測された.一方 で, Fig. 3.27 のように多層 CNT に覆われた塊も基板端部に観測された. 全体的には多層 CNT に覆われた塊が多く, 単層 CNT に覆われた塊はごく少数である. 3.3.2, 3.3.3 および 3.4.4 の基板端部において観測された多層 CNT に覆われた塊と同様に、塊は径 100nm ほどの粒の 集合によって構成されているが,多層 CNT に覆われた塊はこの粒の形状がほぼ球状であっ たのに対し, 単層 CNT に覆われた塊はピラミッド状の角ばった形状をしている. この単層 CNT のラマンスペクトルを Fig. 3.28 示す. 2 つに分かれた G-band の形状から単層 CNT の 存在が確認でき, RBM 部分のピークも見ることができる. この RBM から見積ると, 波数 200cm⁻¹ほどのピークが卓越しており,この単層 CNT の直径は約 1.3nm のものが多数を占め ていると考えられる.もし C₆₀によって単層 CNT が生成したとすると,直径 0.7nm の C₆₀ 自身がキャップになったというよりも、C60の周りを囲むように集まった炭素原子がキャッ プとなり, 単層 CNT が生成するモデルの方が適切だと推測される. いずれにせよ単層 CNT のラマンスペクトルが観測出来たのはこの1度のみであるので、さらに観測を重ねて再現 性を見る必要がある.

同様の条件で4度実験を行ったものの, SEM において Fig. 3.26 のような単層 CNT が観測 されたものは2回のみであり、その数も多層 CNT と比べると非常に少ない. 単層 CNT に 覆われた粒はいずれも角ばったピラミッド状の形状をしており、その特異な形状から何ら かの結晶であると予測される.フラーレンおよびアルミニウムを用いない CVD ではこのよ うな粒は観測されない事から、この粒は C₆₀ あるいはアルミニウム、もしくはその両方が、 高温下において結晶化したものである可能性が高い.また、この粒の生成に CVD 時に流入 するエタノールが関わっている可能性もある.このピラミッド状の粒の割合を増やす事が、 生成した CNT における単層 CNT の割合を増やす事に繋がると考えられる.



Fig. 3.25 アルミニウム 20nm, C₆₀10nm, アルミニウム 1nm の三層構造の蒸着を 行った Si/SiO₂ 基板の CVD 後の SEM 像



48

Fig. 3.26 基板端部に観測された単層 CNT に覆われた粒状の塊の SEM 像



 Fig. 3.27 基板端部に観測された多層

 CNT に覆われた粒状の塊の SEM 像



第四章 結論

4.1 結論

本研究において以下のことが結論として挙げられる.

- C₆₀を触媒とした CVD 法により, CNT の合成が可能である.
- 直接滴下した C₆₀を触媒とした CVD 合成によって単層 CNT が生成したが、生成 量が少ないため、ラマン分光においてカイラリティの確認に必要な RBM が観測 されなかった、再現性にも問題がある。
- 蒸着した C₆₀を触媒とした CVD 合成において生成した CNT の大部分が、多層 CNT であった.その生成場所は基板端部に集中しており、径 100nm ほどの粒の 集合体を覆うように生成している.
- C₆₀の下層あるいは上層にアルミニウム薄膜を蒸着した場合のみ、単層 CNT が 生成した.本実験においてアルミニウム単体が触媒となって CNT が生成してい る可能性は低いが、単層 CNT の生成において C₆₀以外にもアルミニウムが何ら かの寄与をしている可能性はある.
- 単層 CNT も基板端部に点在する径 100nm ほどの粒の集合体を覆うように生成しているが、その粒は多層 CNT が生成した粒がほぼ球形だったのに対して、角ばったピラミッド状の形状をしている。単層 CNT の CNT 全体に占める割合は小さく、ラマン分光によってカイラリティを確認するのは困難であり、RBM の測定が出来たのは一度だけであった。

4.2 今後の課題

 C_{60} を触媒としたアルコール CVD 法によって CNT が生成する事は確認出来たが、その大部分が多層 CNT であり、単層 CNT の割合はごく少数である.

カイラリティ制御の対象となるのは単層 CNT のみであり,多層 CNT はその対象とならない.カイラリティ制御を行う上で多層 CNT はいわば不純物とも言え,極力排除すべき存在である.

またカイラリティ制御を行うためには、ラマン分光による解析が不可欠であるが、多層 CNT が圧倒的多数を占める中で、最大でも 10µm ほどしかない塊上に存在する単層 CNT の みを狙ってラマンスペクトルの測定を行うのは困難である.

よって多層 CNT の割合を減らし、単層 CNT の割合を増やす事が重要であると考えられる. そのためには、温度や圧力、エタノールの流量などの CVD 条件を変化させる. アニーリング等の下処理を工夫するなどの方法が考えられる.

謝辞

まず第一に、丸山先生には何から何までお世話になりました.

千足さんには自分の至らない質問にも丁寧に答えて頂き,時には厳しく,時には優しく指 導して頂きました.千足さんがいなければ間違いなくこの卒論は完成しなかったと思いま す.

平松さんには,実験の方法から実験室の使い方,論文の検索方法など,何から何まで手取 り足取り教えて頂き,感謝しても仕切れません.

堀さんには,研究室のムードメーカーとして場を盛り上げて頂き,時には真面目な質問に 答えて頂いたりと,本当にユーティリティプレイヤーでした.試問前のスライド製作や, 大学院入試の勉強の際には,最もお世話になったのはこの方だったと思います.

井ノ上さんには、昼夜を問わず質問に答えていただき、その豊富な知識に何度も助けられ ました.

中村さん, 飛田さんは, いつも研究室にいて質問に答えて頂ける本当に頼りになる先輩だ ったと思います.

山中さん,北畠さんには,実験班の先輩として様々な質問に答えていただき,大変参考に なりました.フットサル楽しかったです.

野口さんには、その豊富な知識に驚かされました.

小林さんは面白い方だったと思います.

松尾さんは、いつも落ち着いた雰囲気を持っていて、頼りになる存在でした.

Badar とは一緒に自転車で京都に行けて楽しかったです.

Cha さんには苦しいときに励まして頂いてとても感謝しています.

長谷川, 大河原, 佃の B4 の三人とは互いに切磋琢磨し, また良き話相手でもありました, 一年間楽しかったです. そしてこれからもよろしく.

参考文献

[1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl and R. E. Smalley, "C60: Buckminsterfullerene", Nature, vol. 318, pp. 162-163, 1985.

[2] 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, Vol. 306, pp. 666-669, 2004.

[3] S. Iijima, "Helical microtubles of graphitic carbon", Nature, vol. 354, pp. 56-58, 1991.

[4] S. Iijima, and T. Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", Nature, vol. 363, pp. 603-605, 1993.

[5] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y.H. Lee, S. G. Kim A.G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer and R. E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", Science, vol. 273, pp. 483-487, 1996.

[6] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita and Y. Nakayama, "Carbon-nanotube tips for scanning probe microscopy: Preparation by a controlled process and observation of deoxyribonucleic acid", Appl. Phys. Lett., vol.74, pp. 4061-4063, 1999.

[7] Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi, "Cathode Ray Tube Lightning Elements with Carbon Nanotube Field Emitters", Jpn. J. Appl. Phys., vol. 37, pp. 346-348, 1998.

[8] J. A. Misewich, R.Martel, P. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze and J. Tersoff, "Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET", Science, vol. 300, pp. 783-786, 2003. [9]斎藤 理一郎, 篠原 久典, "カーボンナノチューブの基礎と応用," 培風館, 2004.

[10] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamyde la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard ,R. Leek and J. E. Fischerk, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", Nature, vol. 388, pp. 756-758, 1997.

[11] H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", Chemical Physics Letters, vol. 260 pp. 471, 1996.

[12] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Characterization of single-walled carbon nanotubes catalytically synthesized from alcohol", Chemical Physics Letters, vol. 374, pp. 53-58, 2003.

[13] S Jin, D Whang, MC McAlpine, RS Friedman, Y Wu, and Charles M, "Scalable Interconnection and Integration of Nanowire Devices without Registration", Nano Letters, 4 (5), pp. 915–919, 2004.

[14] T. Tanaka, Y. Urabe, D. Nishide, and H. Kataura, "Continuous Separation of Metallic and Semiconducting Carbon Nanotubes Using Agarose Gel", Applied Physics Express, vol. 1, pp. 125002, 2009.

[15] E.F. Kukovitskya, S. G. L'vova, N. A. Sainova, V. A. Shustova, and L. A. Chernozatonskii,

"Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth", Chemical Physics Letters, Vol. 355, pp. 497–503, 2002.

[16] H. Dai, Andrew G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert and R. E. Smalley, "Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide", Chemical Physics Letters, vol. 260, pp. 471, 1996.

[17] Y. Shibuta and S. Maruyama, "Molecular dynamics simulation of formation process of single-walled carbon nanotubes by CCVD method", Chemical Physics Letters, vol. 382, pp. 381-386, 2003.

[18] Xuechun Yu, Jin Zhang, WonMook Choi, Jae-Young Choi, Jong Min Kim, Liangbing Gan, and Zhongfan Liu" Cap Formation Engineering: From Opened C₆₀ to Single-Walled Carbon Nanotubes" Nano Letters, vol. 10, pp. 3343–3349, 2010.

[19] M. Toganoh, Y. Matsuo, E Nakamura J. "Synthesis of Ferrocene/Hydrofullerene Hybrid and Functionalized Bucky Ferrocenes", Journal of the American Chemical Society, vol. 125, pp. 13974-13975, 2003.

[20] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama, "Direct synthesis of high-quality single-walled carbon nanotubes on sillicon and quartz substrates", Chemical Physics Letters, vol. 377, pp. 49-54, 2003.

[21] A. V. Hamza, J. Dykes, W. D. Mosley, L. Dinh, M. Balooch, "Reaction and passivation of aluminum with C60", Surface Science, vol. 318, pp. 368-378, 1994.

[22] K. Hasegawa, S. Noda, H. Sugime, K. Kakehi, S. Maruyama, Y. Yamaguchi, "Growth window and possible mechanism of millimeter-thick single-walled carbon nanotube forests", J. Nanosci. Nanotechnol., vol. 8, pp. 6123-6128, 2008.

[23] X. Wentao; J. G. Hou, "Sb mediated C60 film growth on mica, Si, and glass substrates", Journal of Applied Physics, vol. 86, pp 4660 – 4667, 1999.

[24] 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.

[25] 濱口 宏夫, 平川 暁子, "ラマン分光", 学会出版センター, 1988

[26] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus, "Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes", Science, vol. 275, pp. 187-191, 1997.

[27]S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey and M. S. Strano, "Resonant Raman excitation profiles of individually dispersed single walled carbon nanotubes in solution", Applied Physics A, vol. 78, pp. 1147-1155, 2004.

[28]H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich and C. Thomsen, "Chilarity Distribution and Transition Energies of Carbon Nanotubes", Physical Review Letters, vol. 93, pp. 177401-177404,

2004.

[29]A. Jorio, C. Fantini and M. A. Pimenta, "Resonance Raman spectroscopy (n,m)-dependent effects in small-diameter single wall carbon nanotubes", Physical Review B, vol. 71, pp. 075401-075411, 2005.

[30]A. M. Rao, P. C. Eklund, J. L. Hodeau, L. Marques, M.N. Regueiro, "Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C60s", Physical Review, vol. 55, pp.4766-4773, 1997.

[31]A. R. Harutyunyan, B. K. Pradhan, U. J. Kim, G. Chen and P. C. Eklund, "CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under "Soft" Conditions", Nano Letters, vol. 2, pp. 525-530, 2002.

[32]B. R. Strohmeie "An ESCA method for determining the oxide thickness on aluminum alloys", Surface and Interface Analysis, VOL. 15, 51-5, 1990.

[33]M. S. Sander, L. S. Tan. "Nanoparticle Arrays on Surfaces Fabricated Using Anodic Alumina Films as Templates", Advanced Functional Materials, vol. 13, pp 393-397, 2003.

卒業論文

単層CNTのカイラリティ制御CVD合成の試み

<u>1-55 ページ 完</u>

平成23年2月4日提出

指導教員 丸山茂夫教授

90204 中村 謙太