	むらかみ　としや
氏　　名	**村　上　俊　也**
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博甲第 495 号
学位授与の日付	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　材料科学専攻
学位論文題目	**カーボンナノチューブの成長制御と物性に関する研究**
	（主査）
審査委員	教授　播磨　弘
	教授　遠藤久満
	教授　林　康明

論文内容の要旨

カーボンナノチューブは炭素 6 員環からなるグラフェンシートを直径 1nm、長さ数μm 程度の円筒に丸めた形状を持ち、その直径や物理的性質はグラフェンシートの巻き方、すなわちカイラリティーによって決まる。カーボンナノチューブには 1 層の円筒から成る単層カーボンナノチューブ（single-walled carbon nanotube; SWNT）や、2 層の同軸円筒から成る二層カーボンナノチューブ（double-walled carbon nanotube; DWNT）、それ以上の多層カーボンナノチューブが存在する。これらは優れた機械的強度を有すると共に 1 次元性に由来する興味ある電気的、光学的特性を有することから、高強度複合材料や走査型プローブ顕微鏡の探針、電界放出型の電子放出源、ナノメートルサイズの電子デバイスなどの様々な分野への応用が期待されている。しかし、これらのカーボンナノチューブ固有の性質には未解明の部分が多い上に、カイラリティーや層数を制御した作製法も確立しておらず、実用化へ向けて解決しなければならない課題は多い。

本研究では自作した化学気相堆積（chemical vapor deposition; CVD）装置を用いて試料作製を行い、カイラリティーやチューブの層数を制御したカーボンナノチューブの作製法の確立を目指して遂行された。その際、多くの成長パラメータの中で特に触媒金属種とその担持体（成長基板）の選択に焦点を当て、SWNT の成長にとって活性な触媒種と成長基板の対応や、試料成長途上での触媒形態の変化を明らかにした。次に DWNT の選択成長を試み、その成長条件を見出した。さらに、作製した SWNT と DWNT について、ラマン散乱分光法やフォトルミネッセンス、透過型電子顕微鏡（transmission electron microscope; TEM）、X 線回折などを用いて物理的性質を比較しながら物性について詳細に調べた。以下に、SWNT（第三章）と DWNT（第四章）についての研究成果を説明する。

I.　第三章では SWNT 成長における触媒の働きとチューブ間相互作用について論じている。

触媒に Co または Fe、成長基板に SiO_2 を用い、エタノールを炭素源とする CVD 法により成長温度 800°C にて試料を作製した。CVD 過程における触媒種の変化を X 線回折により調べた結果、Co は触媒として活性なβ-Co が安定的に存在するのに対し、Fe は SiO_2 と反応して触媒不活性な Fe_2SiO_4（鉄シリケイト）を形成しやすいことが明らかになった。このように、SWNT 成長においては、成長基板と触媒の組み合わせが重要であることがわかった。さらに Co 粒子の形態が SWNT の成長に及ぼす影響を解析した。SWNT の成長基板として SiO_2 薄膜を用いることで SWNT と触媒粒子の同時 TEM 観察を可能とする手法を考案し、この手法を用いて Co 粒子の直径と SWNT 直

径の相関を調べた結果、用いた実験条件下では触媒粒子の直径が 6 nm 程度以下の場合のみ触媒活性を示すことを見出した。また、SWNT の成長に活性な触媒粒子の形成には炭素源であるエタノールとの反応が重要であり、ナノチューブ成長下で形成されることを見出した。さらに、Fe と Co の混合触媒についても調べた。Fe が Co より SiO_2 と反応しやすいことから、 CVD 成長の昇温過程で SiO_2 表面に鉄層が形成され、この層が Co 粒子の凝集を抑制するため SWNT の成長が促進することを明らかにした。

SWNT は一般には束（バンドル）となって成長するため、成長したままの試料を観察してもチューブ間の相互作用を受けている可能性がある。SWNT のバンドル効果を調べるために、界面活性剤により孤立分散させた SWNT の光学的性質をラマン散乱及びフォトルミネッセンスで解析した。その結果、SWNT のバンドル効果によるバンドギャップエネルギーの変化は過去に報告された値より 1 桁ほど小さく、10-20 meV 程度であることを明らかにした。

II. 第四章では DWNT の選択成長と層間相互作用について論じている。

これまで DWNT は SWNT に比べて高純度試料の作製が困難であり、物性研究面で SWNT よりかなり遅れていた。本研究ではエタノールまたはヘキサンを炭素源に用いた CVD 法と熱酸化処理による不純物除去の組み合わせによって、高純度な DWNT を得る手法を開発した。前節の触媒種に関する研究の知見から、触媒種と担持体の反応が重要であると考え、種々の触媒種と担持体の組み合せを調べ、担持体として MgO、触媒として Fe、Co、Mo の 3 種の金属の混合物を用いた場合に最も高純度な DWNT が成長することを見出した。得られた高純度 DWNT のラマンスペクトルは層間の相互作用により SWNT とは異なった特徴を有することを見出した。チューブの直径方向の原子振動に対応するラジアルブリージングモード（radial breathing mode; RBM）について、層間相互作用を考慮したモデルを用いて解析した結果、内筒または外筒起因のピークを同定できた。また、チューブの接線方向の原子振動に対応する G バンドは SWNT の場合とは異なり明瞭な励起波長依存性があることを見出した。これは内筒と外筒において異なった共鳴ラマン効果を示すためであると推論できた。さらに、孤立分散した DWNT 試料の RBM 観察から、1 種類の内筒に対して異なった直径をもつ外筒が組み合わされて DWNT を構成していることを見出した。

以上をまとめると、本研究ではカーボンナノチューブの成長に必要不可欠な触媒金属の働きへの理解を深めるとともに、DWNT の選択成長法を確立させた。さらに、SWNT 間の相互作用や DWNT 内の層間相互作用について多くの新事実を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

申請者は、今後、ナノメートルスケールの電子デバイスなど様々な分野で応用が期待できるカーボンナノチューブに注目し、その作製法や物理的性質に関して多くの新事実を明らかにしている。

成長制御に直結する成長メカニズムを考察するとともに、これまで難しかった二層カーボンナノチューブの選択的な作製法を確立させた。さらに、物性にも注目しラマン散乱分光法、フォトルミネッセンス、電子顕微鏡、X 線回折などの手法をもとにカーボンナノチューブの興味ある特性について詳細な解析を行っている。

論文において、申請者は自作した化学気相堆積装置にてカーボンナノチューブを作製し、単層と二層のカーボンナノチューブの作製条件を明らかにしている。さらに実験的及び理論的な

解析からカーボンナノチューブのチューブ同士または層間の相互作用が光学的特性へ与える影響を詳細に議論している。これらの結果は学術的に非常に興味深く、今後の発展が期待されるカーボンナノチューブをベースとしたデバイスの設計や作製において非常に重要な知見である。

本論文は、以下に示すように、審査を経て掲載され、申請者が筆頭筆者である 4 篇の論文と投稿中の 1 篇の論文、さらに、共著論文 1 編をもとに構成されている。

[1] **T. Murakami**, Y. Hasebe, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, and H. Harima, "Effective catalyst on SiO_2 in ethanol CVD for growth of single-walled carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, in press.

[2] **T. Murakami**, Y. Hasebe, K. Higashi, K. Kisoda, K. Nishio, T. Isshiki, and H. Harima, "Simultaneous Observation of Single-Walled Carbon Nanotube and Catalyst Particles on SiO_2 Substrate by Transmission Electron Microscopy", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol.**47**, pp.730-734, 2007.

[3] **T. Murakami**, K. Mitikami, S. Ishigaki, K. Matsumoto, K. Nishio, T. Isshiki, H. Harima, and K. Kisoda, "Catalytic mechanism of a Fe–Co bimetallic system for efficient growth of single-walled carbon nanotubes on Si/SiO_2 substrates", *J. Appl. Phys.*, vol.**100**, pp.094303 (4 pages), 2006.

[4] **T. Murakami**, K. Kisoda, T. Tokuda, K. Matsumoto, H. Harima, K. Mitikami, and T. Isshiki, "Raman and photoluminescence from dispersed single walled carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, vol.**16**, pp.1192-1194, 2007.

[5] **T. Murakami**, K. Matsumoto, K. Kisoda, R. Naito, K. Nishio, T. Isshiki, and H. Harima, "Studies on the growth of pure double-walled carbon nanotube and its phonon spectra", submitted to *J. Appl. Phys*.

[6] K. Matsumoto, **T. Murakami**, T. Isshiki, K. Kisoda, and H. Harima, "Synthesis and Raman Study of double-walled carbon nanotubes", *Diamond and Related Materials*, vol.**16**, pp.1188-1191, 2007.

以上、本論文では、カーボンナノチューブの種々のデバイス応用に向けて極めて重要な成長制御法の確立を行うとともに物理的特性の詳細な評価をしており、学術的価値が高いことを各審査委員が認めた。