

アルコール CVD 法による金属化合物内包ならびに  
“ティール型” カーボンナノチューブの成長

平成 24 年度  
三重大学大学院  
工学研究科 博士前期課程  
分子素材工学専攻  
レーザー光化学研究室  
古山 祐介

## 目次

第1章 序論	1
1.1 カーボンナノチューブ	1
1.2 アルコール化学気相成長法 (アルコール CVD 法)	2
1.2.1 金属触媒を用いる従来のアルコール CVD 法	2
1.2.2 当研究室の金属フリーアルコール CVD 法	2
1.3 内包カーボンナノチューブ	3
1.3.1 金属内包 CNT	3
1.3.2 有機分子内包 CNT	4
1.4 金属内包 CNT の応用	6
1.5 金属内包 CNT の作製法	8
1.5.1 二段階処理による金属内包 CNT の形成	8
1.5.2 一段階処理による金属内包 CNT の形成	9
1.6 X 線光電子分光法 (XPS)	11
1.6.1 XPS の原理	11
1.6.2 Cu 2p ピーク	13
1.7 本研究の概要と目的	16
第2章 実験	17
2.1 スプレー法による触媒基板作製	17
2.2 金属の還元による銀の析出	19
2.3 アルコール CVD 法	20
2.4 生成物の評価	21
第3章 結果	22
3.1 スプレー法における生成物の変化	22
3.1.1 塩化銅水溶液噴霧量による生成物の変化	22
3.1.2 成長温度による生成物の変化	26
3.2 触媒として銅粉末を用いた際の生成物の変化	29
3.2.1 成長温度ごとの生成物の構造の変化	29
3.2.2 エタノールと二硫化炭素の導入量による生成物の変化	31
3.3 XPS による銅ワイヤーの組成分析	35
3.4 “ティー型” CNT	41
3.4.1 “ティー型” CNT の構造	41

3.4.2	XPS による“ティー型”CNT の組成分析	44
3.5	銅・銀内包 CNT	48
3.6	XPS 測定に金属内包 CNT の組成分析	50
3.7	様々な金属での金属内包 CNT 作製の試み	56
3.7.1	テトラクロロ金 (III) 酸四水和物	56
3.7.2	銅板	57
3.7.3	ニッケル板	58
3.7.4	チタン板	59
3.7.5	鉄板	60
3.7.6	銀板	60
第 4 章	考察	62
4.1	生成メカニズム	62
4.1.1	スプレー法における銅内包 CNT	62
4.1.2	銅・銀内包 CNT	64
4.1.3	“ティー型”CNT	67
4.2	“ティー型”CNT のアトリットルピペットへの応用の検討	73
第 5 章	総括	75
	参考文献	76
	謝辞	78

# 第 1 章 序論

## 1.1 カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ（以下 CNT）は、1991 年に Iijima らによって発見された炭素のみで構成される直径数 nm の筒状炭素同素体である[1]。CNT には単層カーボンナノチューブ（SWNT）と多層カーボンナノチューブ（MWNT）が存在し、炭素原子のみで構成される六員環ネットワーク構造（グラフェンシート）を円筒状に丸めたものが SWNT であり、チューブを構成するグラフェン層が数十層重なった構造をとるものが MWNT である。CNT は電氣的（幾何学構造に依存して、金属、半導体、絶縁体と多様な電子物性を示す）、力学的（ケージ物質であるので、弾力性、復元性に富んでいるため高弾性率を有する）、機械的（グラファイトのネットワークを基本構造としているので、チューブの軸方向に関する強度が著しく大きい）等の様々な優れた特性を持つことから、今日まで数多くの研究が進んでおり、複合材料・電子材料等の材料分野やエネルギー分野、バイオテクノロジーなど幅広い分野への応用が期待されている[2]。

CNT の主な形成方法として、化学気相成長（CVD）法、アーク放電法、レーザー蒸発法が挙げられる。CVD 法は、酸化亜鉛（ZnO）、シリコンナノワイヤーなどの無機一次元物質を合成する方法として用いられている。供給する化学種や、目的とする生成物によって様々な方法が存在する。例えば、熱 CVD 法[3]、プラズマ CVD 法[4]、光 CVD 法[5]、アトムレイヤー法[6]、有機金属気相成長法（MOCVD）[7] 等が挙げられる。中でも熱 CVD 法は、装置の構成の点で最も簡便で扱いやすいため、広く用いられている方法である。熱 CVD 法による CNT の生成では、金属触媒の存在下で炭素源となるアセチレンやメタン、ベンゼンなどの炭化水素を気体状態で導入させ、熱分解をした後に CNT として堆積させる。生成過程において、金属触媒や炭素源の種類、反応温度などのパラメーターを変化させることにより、様々な形態を持った CNT を形成させることができる。アーク放電法は、不活性ガス雰囲気中で 2 本のグラファイトロッドを電極として直流電流を印加し、アーク放電を起こすことでグラファイトを蒸発させ、CNT を形成させる方法である。放電後の陰極堆積物中に MWNT が生成する。レーザー蒸発法は、金属触媒を含んだグラファイトターゲットにレーザー光を照射し、CNT を形成させる方法である[8]。レーザーアブレーションによって、ターゲットから飛び出した炭素種に金属触媒が作用することで CNT が形成される。

## 1.2 アルコール化学気相成長法（アルコール CVD 法）

### 1.2.1 金属触媒を用いる従来のアルコール CVD

CVD 法は CNT の生成法として一般的によく用いられているが、炭素源として用いられるアセチレンやメタン、一酸化炭素などの気体は、爆発・中毒の危険性が高く取り扱いの難しい物質である。その他、液体の炭素源としてベンゼンやトルエンが用いられているが、これらの使用は人体や生態系に悪影響を与えるという問題がある。そこで、Maruyama らは毒性が低く、取り扱いが容易なアルコールを炭素源として用いるアルコール CVD 法を提案している[9]。Maruyama らは鉄 (Fe) とコバルト (Co) の微粒子をゼオライトに担持させたものを触媒とし、これをエタノールの蒸気雰囲気下、600-900 °C で加熱することにより SWNT の形成に成功している。また、エタノールは爆発や毒性などの危険性はなく、取り扱いの容易な原料であり、安価であるため、CNT の製造コストを低減できるメリットがある。

また、Murakami らは、エタノールを炭素源としたアルコール CVD によりシリコン基板から垂直配向した SWNT を作製した[10]。コバルトとモリブデンの混合溶液をシリコン基板にディップコーティングし、500°C でアニーリングした後に 800°C で 1 時間アルコール CVD を行うことで、長さ 1.5  $\mu\text{m}$  の均一な垂直配向 SWNT を得た。

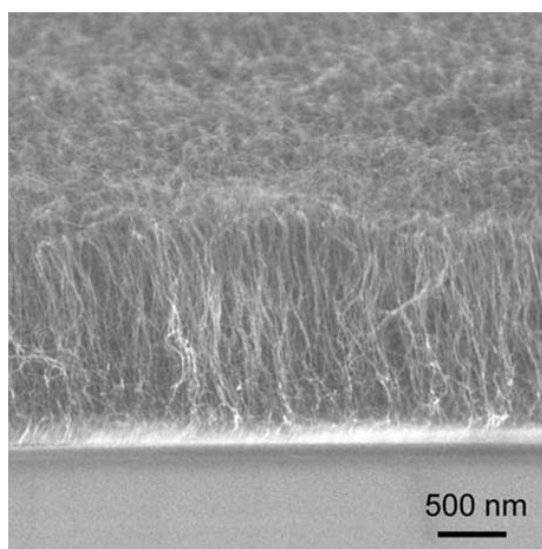


図 1.1 シリコン基板から垂直配向した SWNT[10]

### 1.2.2 当研究室の金属フリーアルコール CVD 法

一方で、当研究室では金属触媒を用いずに CNT を作製できる方法を見出している[11]。マスフローコントローラによりそれぞれ流量を制御したエタノールと二硫化炭素

の蒸気を、混合した後に電気炉によって加熱された石英管内部に導入することで、金属触媒を用いることなく、高収率で CNT を作製できることを報告している。

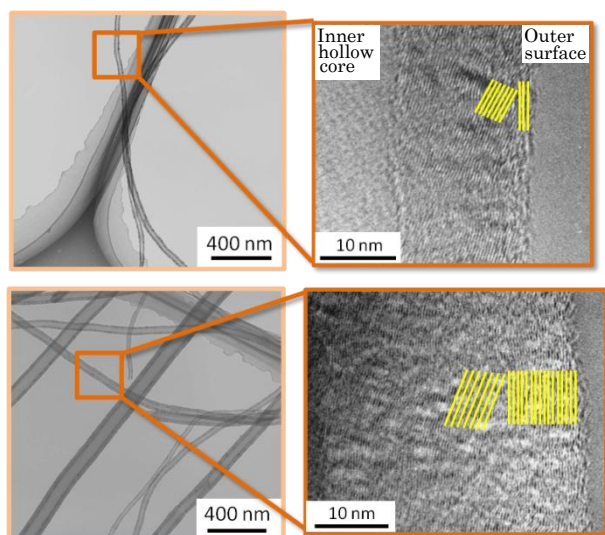


図 1.2 金属触媒を用いずに作製した CNT[11]

CNT の成長に金属触媒は必要としていないため、炭素との溶解性が低いなどの理由から CNT 成長の触媒として用いられていない金属（銀、銅など）を含めた、様々な金属を CNT の成長と同時に内包できる可能性がある。本論文では、特に断りがないかぎりこの「金属フリーアルコール CVD 法」のことを単にアルコール CVD 法と表記する。

### 1.3 内包カーボンナノチューブ

CNT の内部は空洞となっており、一次元のナノ空間として物質を内包できる事が知られている。この中空構造を活かし、CNT 内部に様々な物質を内包させることで CNT の更なる機能化を目指す研究が行われている。

#### 1.3.1 金属内包 CNT

金属内包 CNT は、CNT の内部空洞に金属ナノワイヤーを内包した、金属ナノワイヤーと CNT の複合材料である。Gao らは  $\text{LaNi}_2$  合金を用いて熱 CVD を行うことにより、ニッケル内包 CNT を作製した[12]。Gao らが作製したニッケル内包 CNT を図 1.3 に示す。

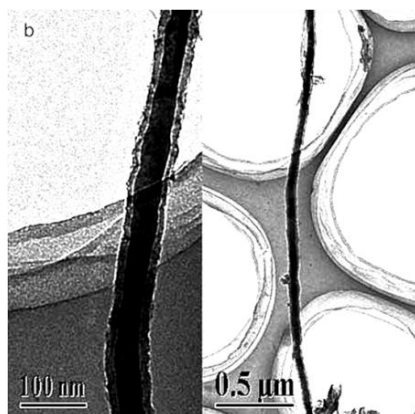


図 1.3 CVD 法により作製したニッケル内包 CNT[12]

Gao らは  $\text{LaNi}_2$  合金粉末から、 $\text{H}_2$  ガス雰囲気下でニッケルナノ粒子を作製し、 $550^\circ\text{C}$  で 90 分間、 $\text{CH}_4/\text{Ar}$  混合ガスを導入した CVD を行うことで、ニッケル内包 CNT を作製した。

金属ナノワイヤーと CNT の複合化は、金属ナノワイヤーの応用にとって大きな意味を持っている。金属ナノワイヤーは、ナノスケールクラスの非常に微細な構造体でありながら、高い電気伝導性や熱伝導性を有しており、微細配線材料やガスセンサーとしての効用研究が行われている[13]。しかし、大気中に存在する酸素や水分によって酸化・加水分解されることで特性が低下してしまうため、通常での使用には耐久性が不十分であることが問題となっている。この問題を解決するために、金属ナノワイヤーと CNT の複合化が研究されている。金属ナノワイヤーを CNT 内に形成し、ナノカーボン物質で金属ナノワイヤーを覆うことで、金属ナノワイヤーの特性の劣化を防ぐことができる。CNT と金属ナノワイヤーの複合化により、CNT と金属ナノワイヤーのそれぞれの特性を生かせることから、微細配線材料や磁気記録媒体材料[14]、電界放出電子源[15]などへの応用が期待されている。

### 1.3.2 有機分子内包 CNT

CNT の内部空間に内包できる物質は金属だけでなく、フラーレンや有機金属を内包した CNT の研究も行われている。Smith らはパルスレーザー蒸発法によりフラーレンを内包した SWNT が生成することを発見した[16]。このフラーレン内包 SWNT は、サヤエンドウのような構造をしていることから“ピーポッド”と呼ばれている。また、Suenaga らはフラーレンの中にガドリニウム原子を内包したピーポット（図 1.4）を報告しており[17]、電子エネルギー損失分光法（EELS）によりフラーレン中のガドリニウム原子を検出できる事を明らかにしている。

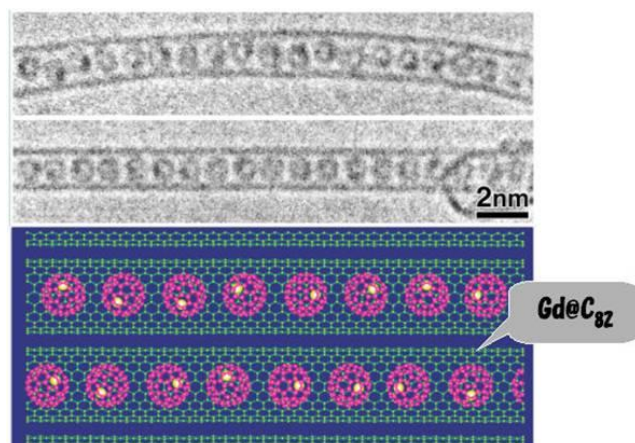


図 1.4 ガドリニウム原子内包フラーレンを内包した SWNT（ピーポッド） [17]

ピーポッドは加熱により内包されたフラーレンが結合し、二層カーボンナノチューブ（DWNT）を形成するなど、特徴的な構造変化や内包されたフラーレンの種類によって異なる電子物性を発現することなどから、電子デバイスへの応用に向けた研究が行われている。

また、液晶や有機 EL ディスプレイ等に用いられる特殊な機能を持たせた有機分子の開発が進んでいるが、これらの有機分子は外部からの刺激によって劣化しやすい。この劣化を防ぎ、有機分子の応用の幅を広げる方法として CNT に有機分子を内包させる研究が行われている。有機分子を CNT に内包させることにより、CNT のグラファイト層が外部からの刺激などを防ぐ役割を果たすと期待されている。Yanagi らは、 $\beta$ -カロテンを SWNT に内包させることで光劣化を抑制することができると報告している [18]。

以上のように、CNT と無機・有機材料の複合化により、充填物質の保護や、新たな機能の発現が期待できる。



## 1.4 金属内包 CNT の応用

CNT と金属ナノワイヤーの複合化は、内包した金属ナノワイヤーの保護や、CNT と金属ナノワイヤーのそれぞれの特性を生かせることから、太陽電池やリチウムイオン電池などへの応用が研究されている。

Zhang らは、金属ワイヤーの周りを CNT フィルムで巻いたファイバー型色素増感太陽電池 (DSSC) を報告した[19]。DSSC の表面形態と模式図を図 1.5 に示す。アノードとなるチタンワイヤー (0.25 mm) の表面に、電気化学的陽極酸化により酸化チタンナノチューブを配列させ、さらにその周りを CNT フィルムで巻き、チタンワイヤーをアノードに、CNT フィルムをカソードにそれぞれ繋げて 1 本の DSSC ワイヤーを作製した。

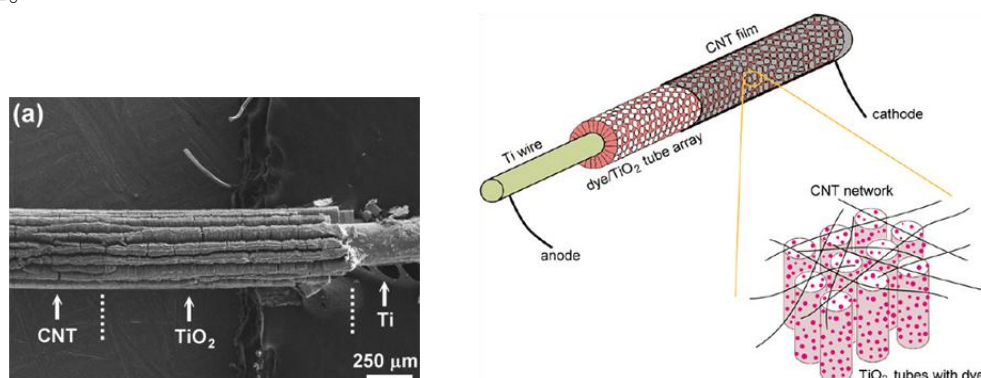


図 1.5 Ti/CNT 複合材料を用いた色素増感太陽電池 [19]

コアとなるチタンワイヤー電極を CNT フィルムが覆った DSSC ファイバーは、CNT が電極を保護する、電極に任意方向から光が照射する、色素分子の拡散距離が最小となるなどの利点がある。Zhang らは  $90^\circ$  に曲げて電極の安定性が劣化しない DSSC ワイヤーを作製している。

Man-Fai らは、密度関数理論 (DFT) と分子動力学 (MD) を用いてスズナノワイヤー内包 CNT の評価を行った[20]。

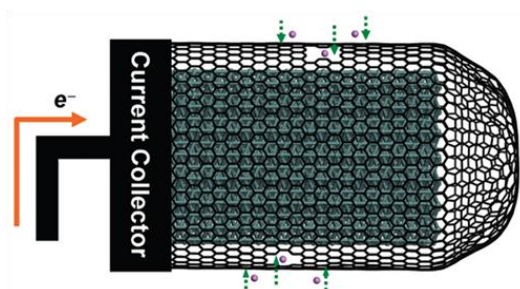


図 1.6 スズ内包 CNT を用いたリチウムイオン電池への応用 [20]

グラファイトに変わるリチウムイオン二次電池のアノード材料として、金属ナノワイヤー内包 CNT が研究されており、結晶性スズナノワイヤー内包 CNT が生成できる事がこれまでに報告されている[21,22]。Man-Fai らは、スズナノワイヤー内包 CNT のリチウムイオン二次電池への応用に向けて、DFT と MD を用いて CNT 内のスズナノワイヤーの評価を行った。Man-Fai らは、スズナノワイヤーが CNT 内で熱力学的に安定であること、CNT の欠陥のサイズが小さいと、スズナノワイヤー内包 CNT とリチウムとのエネルギー障壁が増加し、リチウムの拡散を妨害することを報告している。

Dong らは、銅内包 CNT を用いてナノスケールにおけるスポット溶接への応用を報告した[23]。先端部分に単結晶の銅を内包した銅内包 CNT に、1.5-2.5 V のバイアス電圧を印加することで、ナノチューブ内の銅の溶融や流量を制御することができることを示した。CNT に内包した銅の溶融や流量の制御により、TEM 内でのナノロボット操作によるナノスケールにおけるスポット溶接が可能であることを報告している。

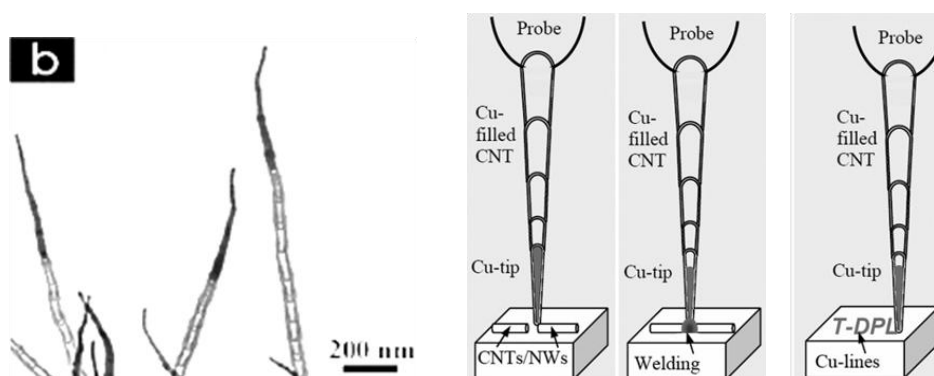


図 1.7 銅内包 CNT を用いた溶接・リソグラフィーへの応用[23]

硝酸銅などを 700 °C で熱 CVD を行い、その後硝酸 (1 M) で 2 時間処理をすることで、先端に銅ナノニードルを内包した直径 40-80 nm の銅内包 CNT を得た。生成した銅内包 CNT は、 $2.5847 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup> 以上の電流密度で電流を流すと、銅が溶融・流出し、流量は毎秒あたり数十アトグラムで制御できる。Dong らは、銅内包 CNT をプローブに取り付け、バイアス電圧を印加することにより、CNT 同士をロウ付けすることに成功している。

## 1.5 金属内包 CNT の作製法

金属内包 CNT を作製する方法として、大きく 2 種類に分類することができる。ひとつは、あらかじめ作製した中空の CNT の先端を、熱や薬品による処理で開き、金属を毛細管現象により内部に吸いこませるといった二段階の処理による金属内包 CNT の作製法である。もうひとつは、原料となる炭素と金属を同時に反応させることで、一段階の処理により作製する方法である。

### 1.5.1 二段階処理による金属内包 CNT の形成

二段階の処理による金属内包 CNT に関する研究として、金属を CNT の表面に蒸着し、空気中で加熱することで金属内包 CNT を作製する方法（乾式法）がある。Ajayan らはアーク放電により作製した CNT の先端を空気中で 800 °C の熱処理により開放し、その後、アルゴンガス雰囲気下で酸化鉛 ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ) と共に 600 °C の熱処理を行うことで酸化鉛内包 CNT を作製した[24]。

乾式法以外の方法として、金属塩を溶かした酸の中で CNT を処理する方法（湿式法）がある。Tsang らは、硝酸ニッケル ( $\text{NiNO}_3$ ) を含む硝酸に CNT を加え、140 °C で 2 時間処理を行うことで酸化ニッケル ( $\text{NiO}$ ) 内包 CNT を作製した[25]。硝酸で CNT を処理することで CNT の先端が開口し、酸化した金属が CNT 内に流れ込むことで金属内包 CNT が生成する。Tsang らは酸化ニッケル以外にも、酸化コバルト、酸化鉄、酸化ウラニル ( $\text{UO}_{2-x}$ ) 内包 CNT を報告している。

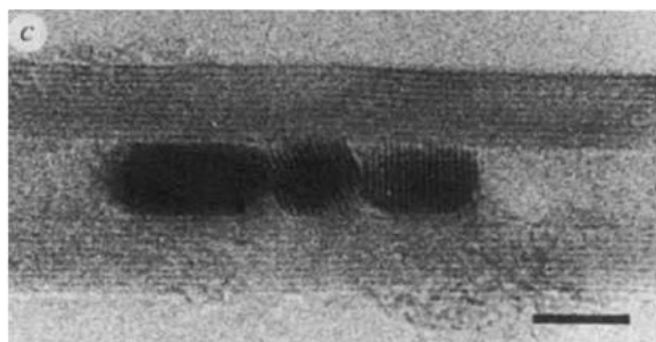


図 1.8 湿式法で作製した酸化ウラニル内包 CNT[25]

### 1.5.2 一段階処理による金属内包 CNT の形成

金属と炭素を同時に反応させ、一段階の処理によって金属内包 CNT を作製する研究は近年数多く報告されている[26-28]。これらの金属内包 CNT の作製方法は、あらかじめ CNT を作製し、CNT の先端を開口させて金属を内包させるといった複数段階にわたる処理を必要とせず、一段階の処理により金属内包 CNT を作製できるため、生成コストを抑えられるなどの利点がある。

当研究室では、水素アーク放電法により銅内包 CNT を高収率で作製することに成功している[29]。陽極に銅粉末を詰めたグラファイトロッドを用いて水素雰囲気下でアーク放電を行うことにより、銅内包 CNT を高い収率で得た。水素アーク放電法により作製した銅内包 CNT は、直径 10-50 nm と均一に揃っており、CNT 内の銅の充填率はおよそ 9 割と、多くの CNT に銅が内包していた。

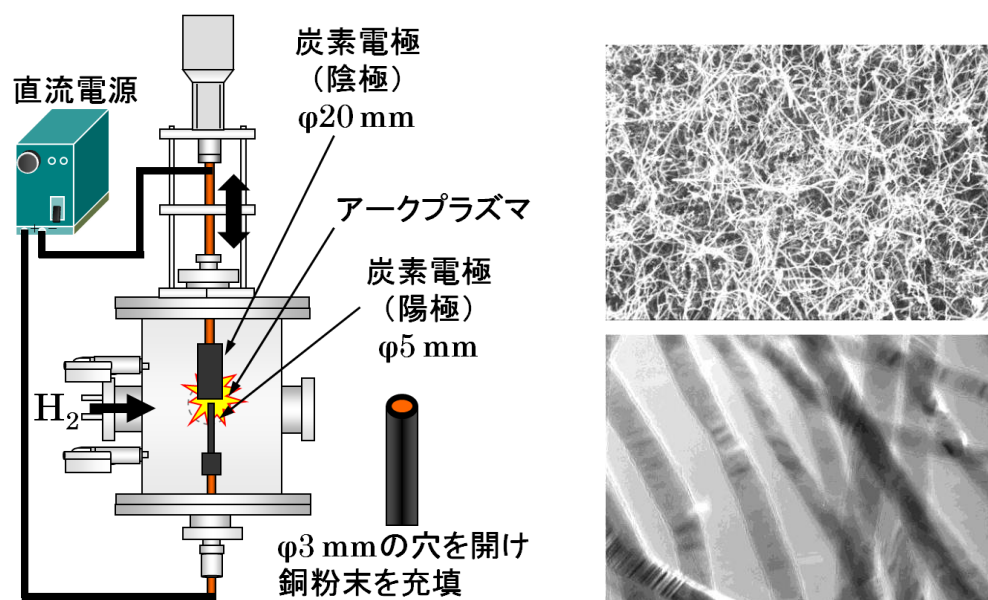


図 1.9 アーク放電装置図と水素アーク放電法を使用して一段階処理により作製した銅内包 CNT[29]

また当研究室の山崎は、アルコール CVD 法を用いて基板から垂直に成長した硫化ニッケル内包 CNT を作製した[30]。硫化ニッケル内包 CNT が基板から垂直配向している様子を図 1.10 に示し、硫化ニッケル内包 CNT の内部構造を図 1.11 に示す。

シリコン基板上に塩化ニッケル水溶液 (0.4 M) を吹き付けて触媒基板を作製し、炭素源としてエタノール (EtOH) と二硫化炭素 (CS<sub>2</sub>) を導入した 1000 °C のアルコール CVD を行うことで、触媒基板に対して垂直配向性をもっており、直径や長さが揃っている硫化ニッケル内包 CNT が生成した。

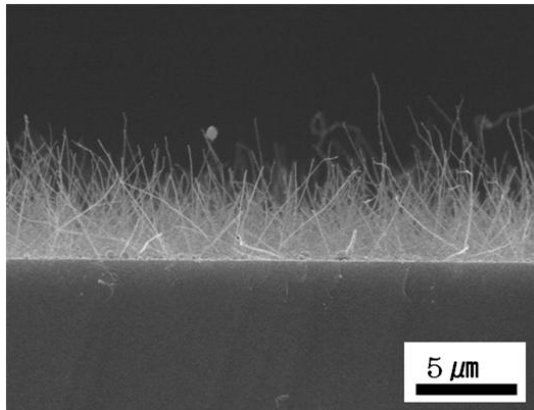


図 1.10 硫化ニッケル内包 CNT が基板から垂直に成長している様子[30]

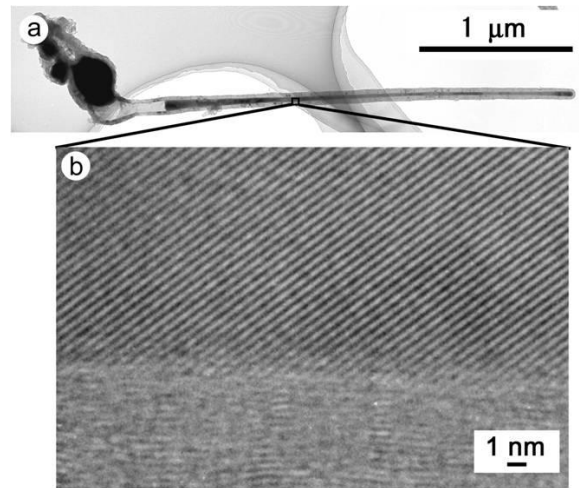


図 1.11 硫化ニッケル内包 CNT の (a) 内部構造と (b) 内包物・グラファイト層の高分解能 TEM 像[30]

以上のように、金属内包 CNT に関して様々な研究が行われている。CNT をあらかじめ作製しておき、CNT の端を開口して金属を内包させる二段階処理による金属内包 CNT の作製方法では、内包させる金属と内包させたい CNT の種類 (SWNT 及び MWNT) を選択することができるが、前処理における CNT の開口率が金属内包 CNT の収率に影響を及ぼすことや、前処理により CNT の欠陥が増えてしまうことが考えられる。さらに、CNT と液体の金属の濡れ性は悪く、毛細管現象による内包は進み難いため[31]、金属の CNT 内への充填率が低い。

また、一段階の処理により金属内包 CNT を作製することができるが、アーク放電などの大掛かりな装置が必要であり、更なる研究が行われている。

アルコール CVD により、金属内包 CNT を作製できることが山崎により報告されている。安価で取り扱いの容易なエタノールを用いて金属内包 CNT を効率よく作製できることは、今後の金属内包 CNT の研究に繋がる。

## 1.6 X線光電子分光法 (XPS)

半導体、セラミックス、高分子、金属などの材料の特性や機能の発現において、その材料表面、界面の果たす役割は高まっており、固体表面（界面）分析や研究などが進められている。固体表面分析の手法の一つにX線光電子分光法 (XPS) がある。XPSは、超高真空中で試料にX線を照射し、放出される光電子を検出する分析手法である。

本研究では、銅ワイヤー、“ティール型” CNT、及び銅-銀内包 CNT の組成分析のためにXPSを用いたので、その原理と特に本研究で注目すべき銅のXPSスペクトルの特徴について触れておく。

### 1.6.1 XPSの原理

物質にX線や電子などが入射されると入射のエネルギーに依存して、原子内の各軌道の電子と相互作用して光電子やオージェ電子が放出される。この相互作用の副次的効果として二次電子もまた放出される。

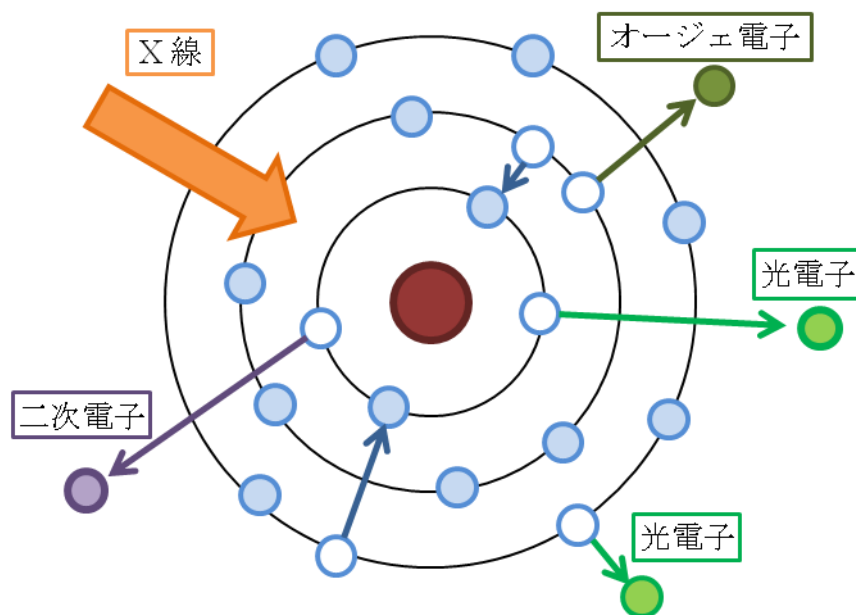


図 1.12 X線照射の際の電子の挙動

X線を入射して表面から放出される光電子を測定し、元素の種類や化学状態を解析する手法をXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) または ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) と呼ぶ。X線源としてはマグネシウムやアルミニウムの  $K\alpha$  特性X線が使用され、それぞれ 1253.6 eV、1486.6 eV のエネルギーをもつ。

固体表面に X 線を照射すると、光電効果により光電子が放出される。この光電子の運動エネルギー ( $E_k$ ) は、入射 X 線のエネルギー ( $h\nu$ ) と、電子の固体内での結合エネルギー ( $E_b$ ) の差となる。光電子の運動エネルギーを測定することにより、結合エネルギーが求められ、XPS による元素分析が可能となる。

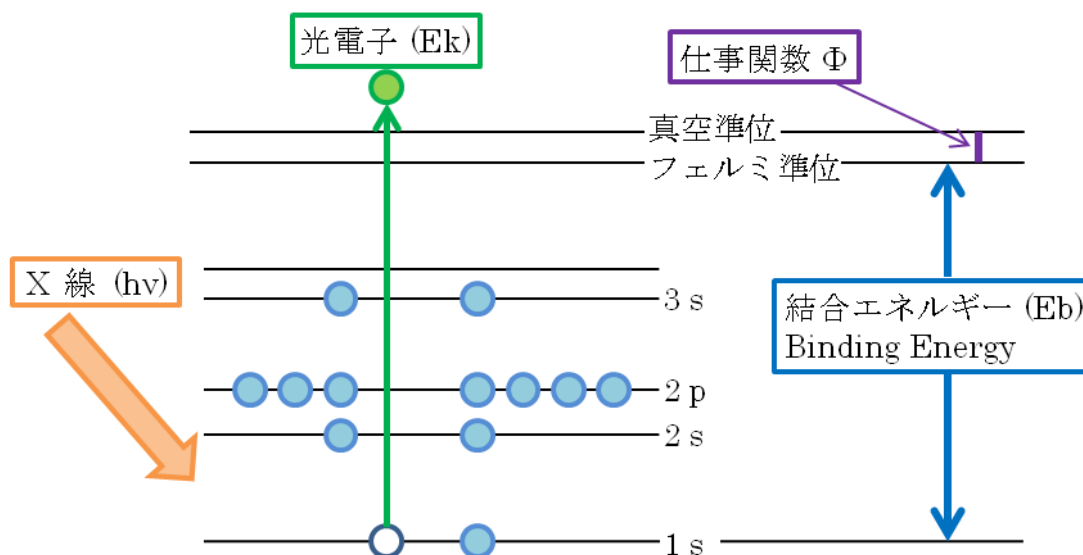


図 1.13 結合エネルギーと運動エネルギーの関係

結合エネルギーと運動エネルギーの関係から以下の式が成り立つ。

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi$$

ここで、 $E_k$  は光電子の運動エネルギー、 $h\nu$  は入射 X 線のエネルギー、 $\Phi$  はエネルギー分光器の仕事関数である。XPS では、波長を固定した X 線を照射し、放出される電子のエネルギーを分析して、仕事関数 ( $\Phi$ ) を求めることができる。この  $\Phi$  の分布を求めることによって内部電子状態がわかる。

XPS スペクトルから得られる情報として、ピーク位置、ピーク強度、化学シフトがあり、ピーク位置からは元素の同定 (定量分析)、ピーク強度からは元素間の相対的な存在量 (定量分析)、化学シフトからは化学状態分析 (酸化状態、官能基) ができる。

結合エネルギーの値は各元素固有のものである。この値は各元素に対して実測されているので結合エネルギーをこれらの値と照合すれば元素同定が可能である。

光電子スペクトルのピーク位置からは元素の同定が可能であるが、測定対象物の化学状態(酸化状態、官能基)によりピーク位置がわずかにシフトすることが知られている。このシフトにより、測定対象物の化学状態を分析することができる。

XPS では最表面数ナノメートルを分析するが、イオンエッチング法を用いるとさらに深い層の分析が可能になる。深さ方向へ定量分析すれば、深さ方向への元素や化学状態の分布を求めることができる。

### 1.6.2 Cu 2p ピーク

本研究では、生成物中の銅の電子状態を調べた。そこで一例として、ジルコニウム上に銅、1 価の酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )、2 価の酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) をそれぞれ堆積させた試料の XPS 測定の結果[32]を示しておく。

まず Cu 2p ピーク位置付近における銅 (Cu) の XPS スペクトルを図 1.14 に示す。

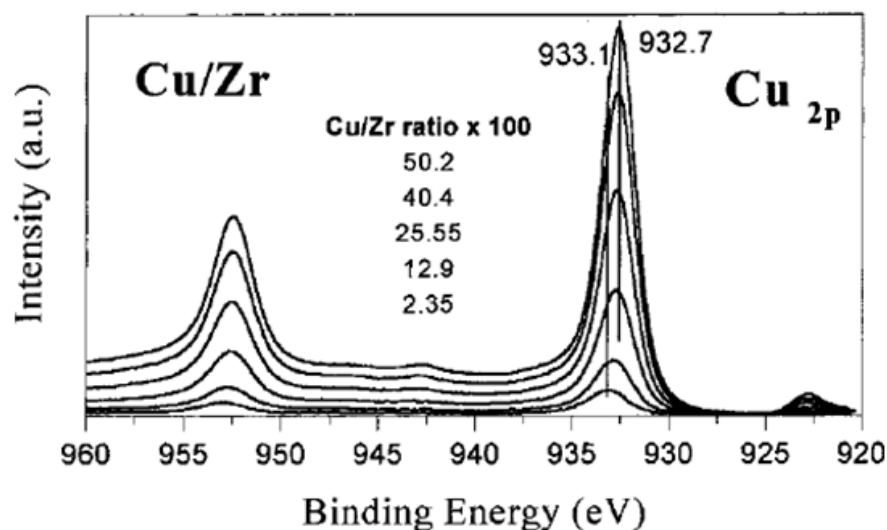


図 1.14 銅 (Cu) の XPS スペクトル[32]

銅を堆積させるにつれ、Cu 2p ピークは、932.7 eV と 952.4 eV 付近に現れる。



Cu 2p ピーク位置付近における酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) の XPS スペクトルを図 1.15 に示す。

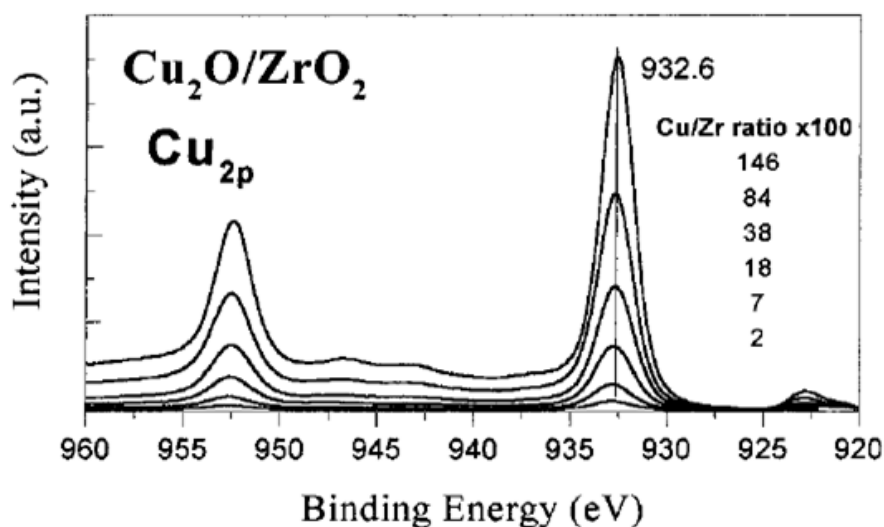


図 1.15 1 価の酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) の XPS スペクトル[32]

1 価の酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) を堆積させた試料の XPS スペクトルは、932.6 eV と 952.4 eV 付近に 1 価の酸化銅のピークが現れる。

Cu 2p ピーク位置付近における 2 価の酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) の XPS スペクトルを図 1.16 に示す。

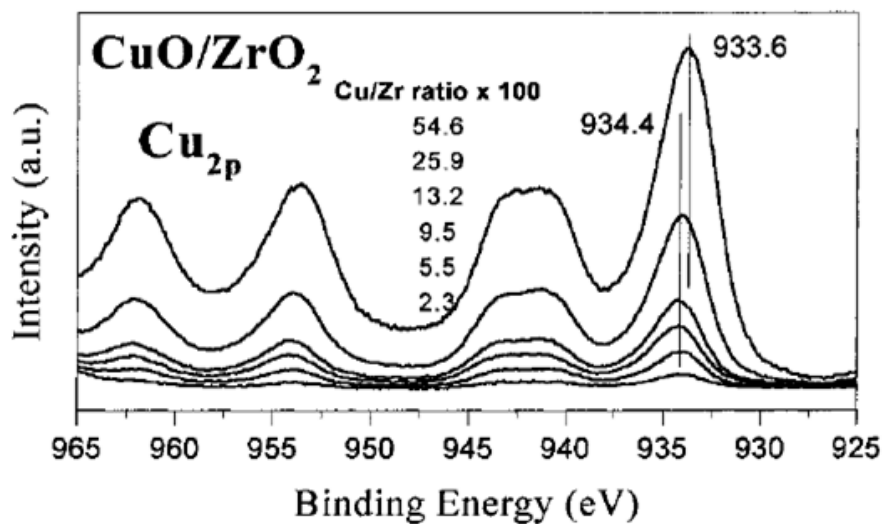


図 1.16 2 価の酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) の XPS スペクトル[32]

2 価の酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) を堆積させるにつれ、2 価の酸化銅のピークが 933.6 eV と 953 eV 付近に現れる。また、2 価の銅のサテライトピークとして 941 eV と 962 eV 付近にもピークが現れる。

以上に示すように、2 価の銅 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) は 1 価の銅 ( $\text{Cu}^+$ ) と比べて、Cu 2p ピーク位置付近の XPS スペクトルにおいて、Cu  $2p_{3/2}$  のピークに高エネルギー側へのシフトが見られ、941 eV、962 eV 付近に 2 価の銅特有のサテライトピークが現れる。本研究においては、この 2 価の銅と 1 価の銅の XPS スペクトルの違いから、生成した銅の状態を判断した。

## 1.7 本研究の概要と目的

金属ナノワイヤーを内包した CNT は、金属ナノワイヤーの特性と CNT の特性をそれぞれ生かせることから、高機能材料への応用が期待されている。しかし、高充填率での生成が難しく、製造にかかるコストが高くなるといった問題から金属内包 CNT の応用は進んでいない。本研究では、取り扱いが容易なアルコールを原料として用いたアルコール CVD 法を利用し、高い金属充填率の銅・銀内包 CNT を作製した。またその過程において、先端に向かってチューブの直径が徐々に細くなったテーパー構造を持つ、特異な構造の“ティー型”の CNT を形成できることを明らかにした。安価であり導電率が優れているなどの理由から材料として広く使われている銅を内包した CNT が、ワンステップの CVD により作製できることは、低いコストで高い性能をもつ内包 CNT への応用に期待が持てる。また、“ティー型” CNT の細くなったチューブの先端は開口していることから、極微量を吸い上げるナノサイズのピペットへの応用が期待できる。

本論文において、塩化銅触媒基板を触媒として作製した銅内包 CNT、表面に銀を析出させた銅を触媒として作製した銅・銀内包 CNT、銅粉末を触媒として作製した“ティー型” CNT について述べる。銅・銀内包 CNT と“ティー型” CNT においては、XPS 測定を行い、内包されている金属の組成分析を行った。その結果、銅・銀内包 CNT は 1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) を内包しており、銀も CNT 内にわずかに内包していることが分かった。“ティー型” CNT においては、端に内包している銅粒子は 1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) であることが分かった。

CVD を行う前の触媒の状態と、XPS による内包物の組成分析から今回の CVD 法における銅内包 CNT、銅・銀内包 CNT、“ティー型” CNT の成長メカニズムの考察を行い、“ティー型” CNT においてはナノサイズのピペットへの応用に向けた考察を行った。

## 第2章 実験

### 2.1 スプレー法による触媒基板作製

Sawada らによって報告されているスプレーCVD 法[33]を参考に、5 mm×10 mm に切り取った Si 基板上に金属を含む水溶液を噴霧し、触媒基板を作製した。

金属源には、導電性が良く材料として広く使われている銅と、導電性が非常に良い金を用い、塩化銅（Ⅱ）二水和物（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）とテトラクロロ金（Ⅲ）酸四水和物（ $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）を溶媒とした水溶液を作製した。

#### 塩化銅水溶液

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を、濃度が 0.4 mol/l となるように蒸留水に溶解した。

#### 塩化金酸水溶液

$\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  を、濃度が 0.04 mol/l となるように蒸留水に溶解した。

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  には潮解性があるので、金属触媒の重量変化を防ぐためにグローブボックス内で塩化銅水溶液と塩化金酸水溶液の調製を行った。

調製した塩化銅水溶液と塩化金酸水溶液を、400 °C に加熱した Si 基板にスプレー装置を用いて噴霧し、触媒基板を作製した（図 2.1）。

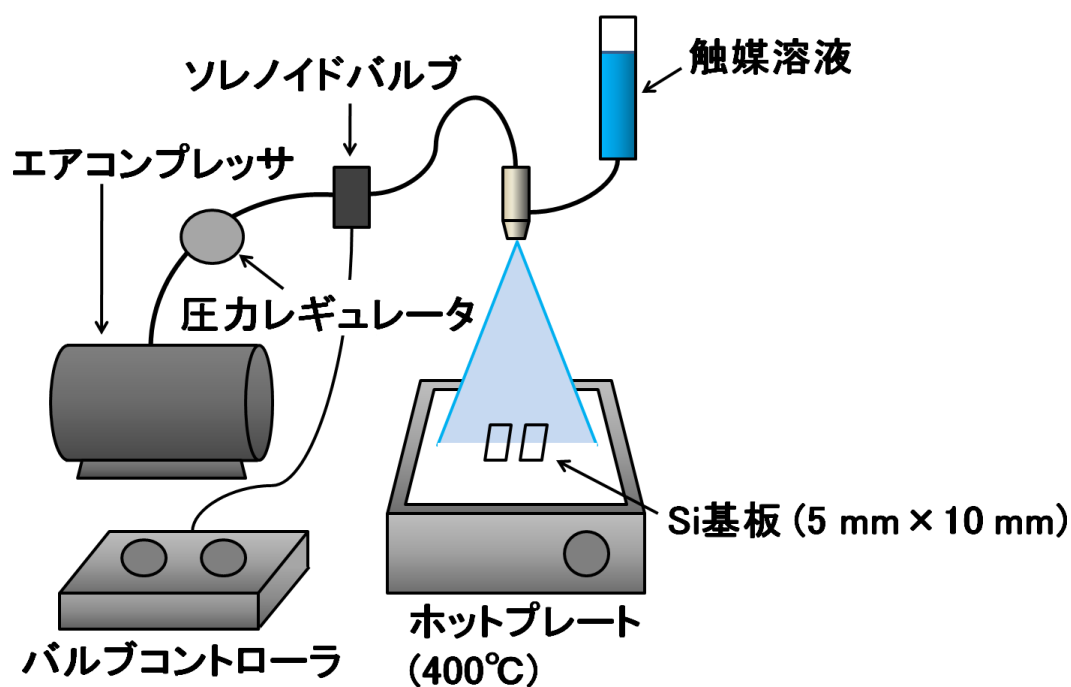


図 2.1 触媒基板作製装置図

噴霧の条件は次の値に設定した。

基板加熱温度：400 °C, エア圧力：0.2 MPa, 噴霧間隔：1/4 Hz, 噴霧時間：0.2 秒, スプレーノズルと基板との距離：15 cm とした。

噴霧中は 400 °C に加熱されているため、Si 基板は酸化され表面に SiO<sub>2</sub> 層が形成される。また、噴霧した塩化銅水溶液も基板上に到達した時点で酸化され、基板上には酸化銅が堆積する。

塩化銅水溶液の噴霧量は 5 – 25 ml の範囲で 5 ml 刻みで変化させ、5 種類の触媒基板を作製した。

塩化金酸水溶液の噴霧量は 25 ml として触媒基板を作製した。

## 2.2 金属の還元による銀の析出

銅の表面に銀を析出させることにより、銅-銀触媒を作製した。  
銀を析出させる銅には銅粉末（直径 100  $\mu\text{m}$ ）を用い、銀イオンの水溶液は硝酸銀水溶液を使用した。

### 硝酸銀水溶液

硝酸銀（ $\text{AgNO}_3$ ）を、濃度が 0.4 mol/l となるように蒸留水に溶解した。  
 $\text{AgNO}_3$ には潮解性があるので、 $\text{AgNO}_3$ の重量変化を防ぐためにグローブボックス内で硝酸銀水溶液の調製を行った。

調製した硝酸銀水溶液に銅粉末を加え、静置することで銀イオンの還元反応により銀を銅粉末の表面に析出させた（図 2.2）。

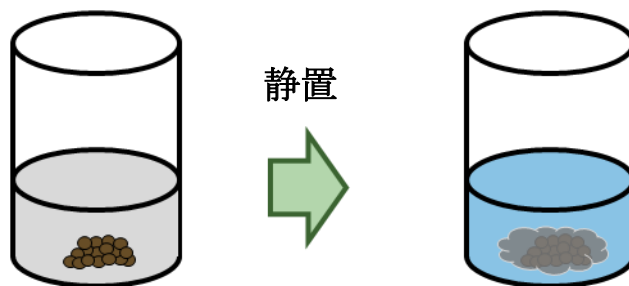
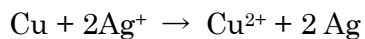
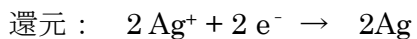
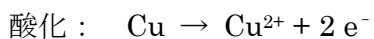


図 2.2 銀イオンの還元による銀の析出

銅粉末は酸と反応して電子を失い、陽イオンとなる。陽イオンとなることで銅は酸に溶けて溶液の状態となる。一方で、溶液中の銀イオンが電子を受け取ることで、銀が析出する。銀が析出する際の反応式を以下に示す。



上記の方法で得られた銀が析出した銅粉末を、銅-銀内包 CNT を作製する触媒として用いた。

## 2.3 アルコール CVD 法

図 2.3 に実験で使用した CVD 装置の概略を示す。この装置は、炭素源としてエタノールと二硫化炭素を使用しており、マスフローコントローラにより炭素源それぞれの流量の制御が可能となっている。

エタノールの蒸気圧は室温（22 °C）において 0.065 Pa と非常に低いため、エタノールを 60 °C の恒温槽に浸して加熱し、エタノールの蒸気圧を 0.46 Pa まで高めることで、エタノールの流量の制御を可能とした。さらに、配管内でのエタノールの凝集を防ぐために、シリコンコードヒーターを用いて配管を 60 °C に加熱した。二硫化炭素の蒸気圧は、室温（22 °C）において 39.7 KPa と非常に高いため室温での制御が可能である。

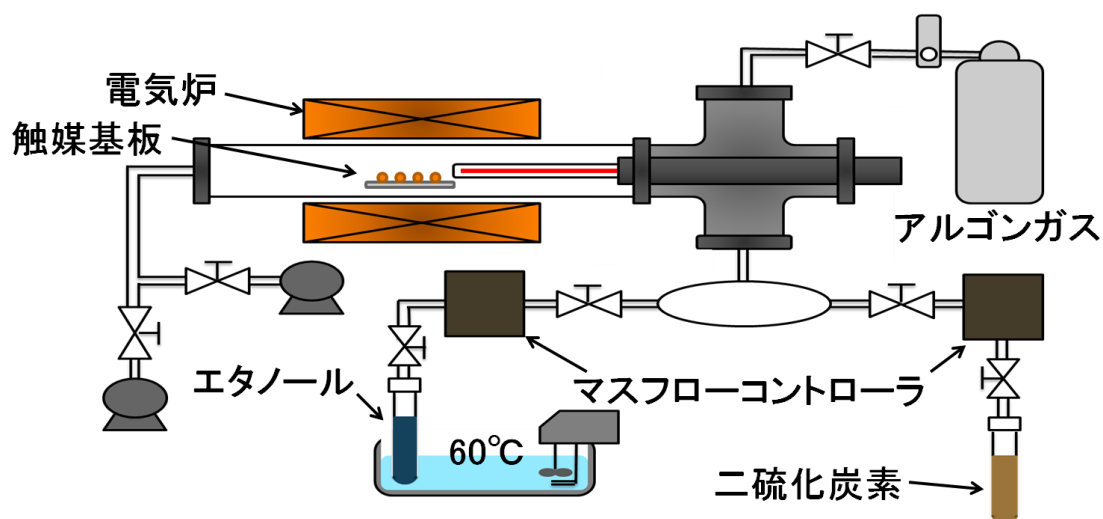


図 2.3 アルコール CVD 装置図

まず触媒基板を電気炉の中央に設置し、ロータリーポンプを用いて系内を 0.01 torr 程度まで真空排気した後にアルゴン（Ar）ガスを導入し、系内を Ar ガスで満たした。Ar ガスを流しながら電気炉を目的とする成長温度まで昇温し、その後ロータリーポンプを用いて真空排気した。エタノールと二硫化炭素を混合したものを炭素源として系内に導入し、反応を行った。反応終了後、炭素源の導入を停止した後に系内を Ar で満たし、室温まで冷却した。その後、触媒基板を回収し、触媒基板上の生成物を調査した。

## 2.4 生成物の評価

以下の分析装置を用いて得られた生成物の評価を行った。

### 走査型電子顕微鏡 (SEM)

サンプルの表面形態は、SEM (S-4800 日立製作所) を用いて観察した。なお、SEM ステージにカーボンテープで試料を固定して観察を行った。

### 透過型電子顕微鏡 (TEM)

サンプルの内部構造は、TEM (H-7000 日立製作所) を用いて観察した。なお、サンプルはエタノールに分散させた後、マイクログリッド上に滴下し、乾燥させたものを観察するサンプルとした。観察時の電子線の加速電圧は 100 kV とした。

### X 線光電子分光 (XPS)

サンプルの組成は、XPS (ESCA-3400 島津製作所) を用いて分析した。X 線源には Al を使用し、エミッション電流 20 mA、加速電圧 10 kV に固定し、測定を行った。Ar イオンエッチングの条件は、エミッション電流 20 mA、加速電圧 2.0 kV に設定し、エッチング回数は 1 回、エッチング時間は 60 秒とした。



## 第3章 結果

### 3.1 スプレー法における生成物の変化

Si 基板にスプレー装置を使用して触媒となる塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) を吹き付けることで作製した、触媒基板における生成物の変化を調べた。塩化銅水溶液の噴霧量 (5-25 ml)、成長温度 (800-1100 °C) をパラメーターとし、それらを変化させたサンプルを作製した。得られた生成物を SEM 及び TEM を用いて観察し、金属内包 CNT 形成の最適条件を検討した。以下に結果を示す。

#### 3.1.1 塩化銅水溶液噴霧量による生成物の変化

図 3.1 にスプレー法を用いて作製したサンプルの SEM 像を示す。

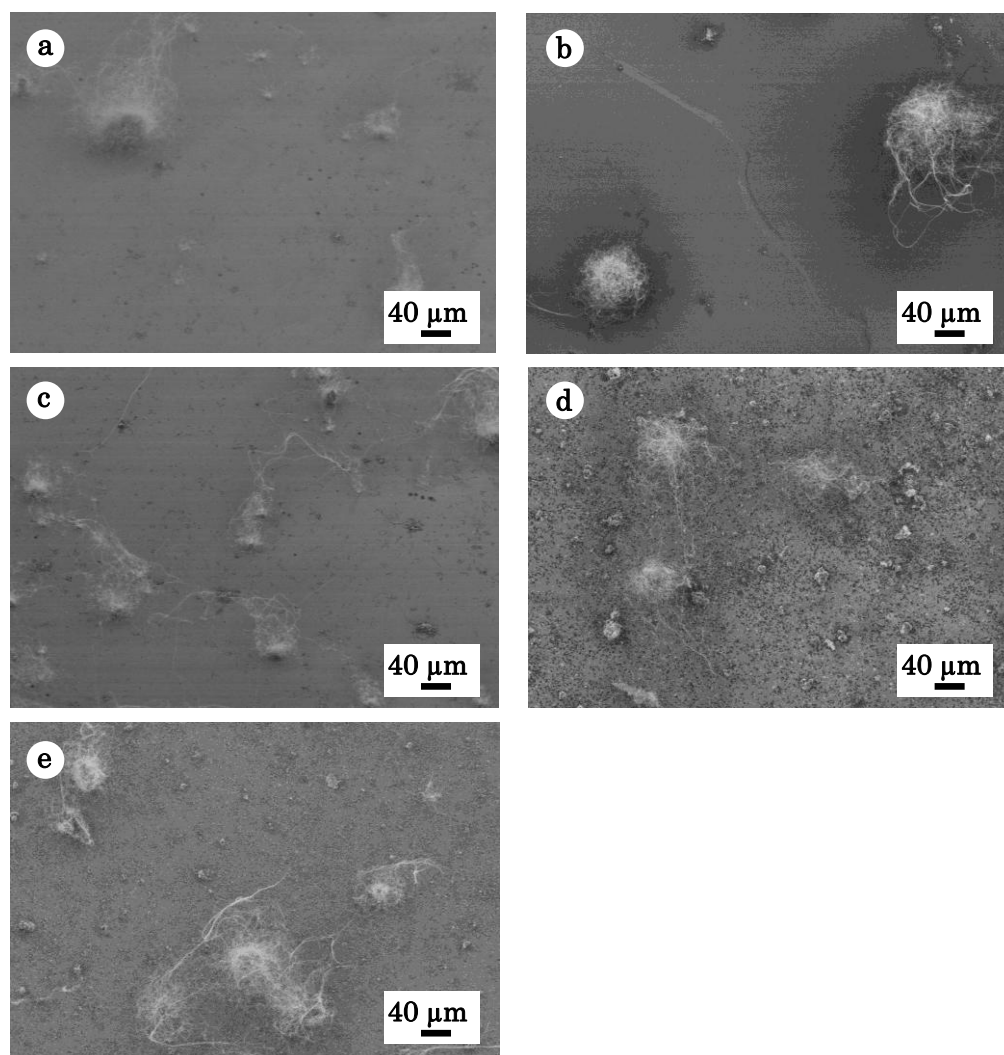


図 3.1 塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) をそれぞれ (a) 5 ml (b) 10 ml (c) 15 ml (d) 20 ml (e) 25 ml 噴霧して 1000 °C の CVD を行った後の生成物の表面形態

SEM による観察から、各触媒噴霧量における生成物の形態に大きな違いは見られなかった。触媒基板上には CNT が約  $30\text{ }\mu\text{m}$  の塊となって生成していた。触媒基板作製時、スプレー装置により基板に塩化銅分子が噴霧され、基板を  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  に加熱することで基板上には  $100\text{--}200\text{ nm}$  の銅粒子が形成する（図 3.2）。触媒基板上の銅粒子は、CVD 中に  $800\text{--}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  の熱が加わることで、周囲にある銅粒子同士で凝集して大きな粒子となり、大きくなった粒子に炭素が供給されることで CNT が成長していると考えられる。また、触媒噴霧量が  $20\text{ ml}$  以上の基板においては CVD 後、触媒基板の表面に約  $500\text{ nm}$  の粒子状の物質が見られた。

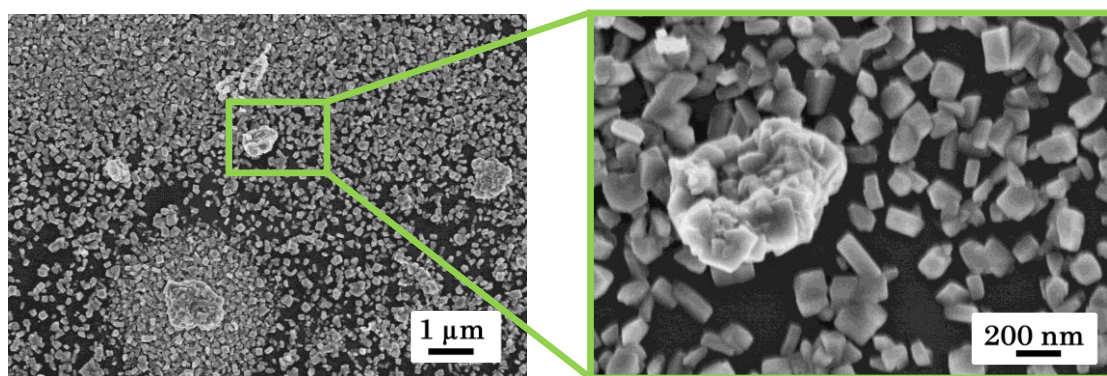


図 3.2 塩化銅水溶液噴霧量  $25\text{ ml}$  における触媒基板の CVD 前の表面形態

次に、図 3.3 に各触媒噴霧量におけるサンプルの TEM 像を示す。

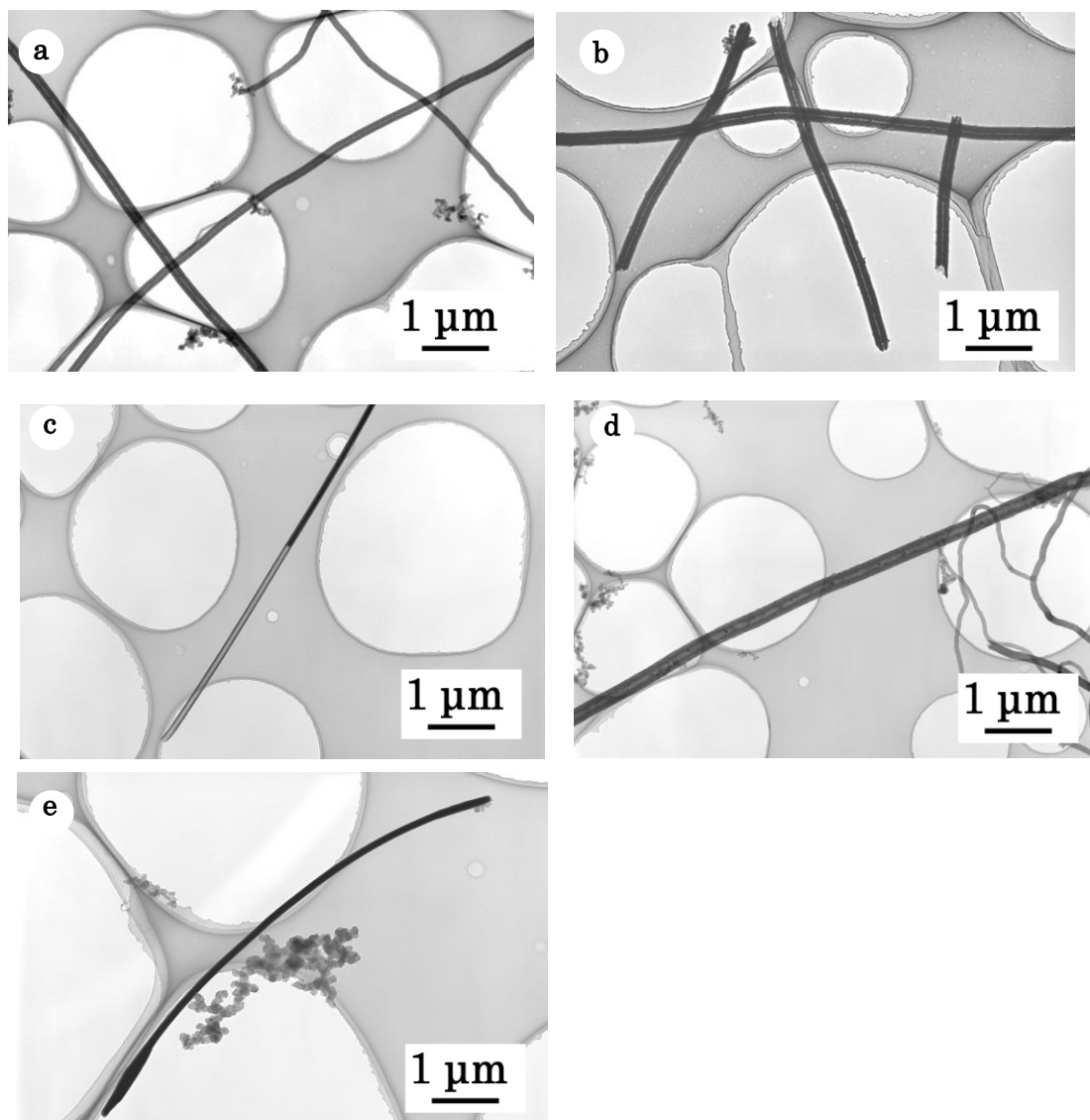


図 3.3 塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) をそれぞれ (a) 5 ml (b) 10 ml (c) 15 ml (d) 20 ml (e) 25 ml 噴霧して 1000 °C の CVD を行った後の生成物の内部構造

触媒となる塩化銅水溶液の噴霧量が 10 ml 以下のサンプルでは、金属を内包しているチューブは見られず、中空な CNT (図 3.4) やバンブーライクの CNT (図 3.5) が生成していた。

触媒噴霧量が 15 ml 以上のサンプルにおいて、銅が充填しているチューブが生成していた。また、銅が充填したチューブ以外にも、図 3.3 (c) に示す直径約 40 nm の銅粒子を内包したチューブも共に見られた。しかし、銅内包 CNT は中空やバンブーライクのチューブと比べて収量が少なく、全体のチューブの中で 1 割程度と低収率であった。

触媒噴霧量が増えるにつれて金属内包 CNT の収率は 2 割程度まで増加した。

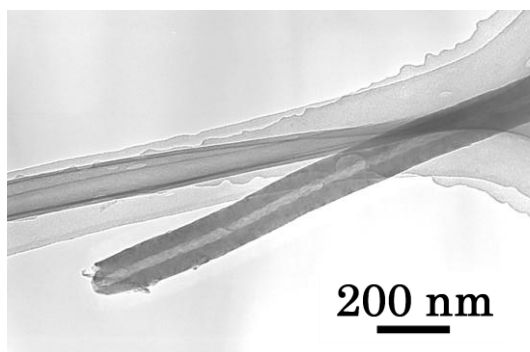


図 3.4 中空な CNT

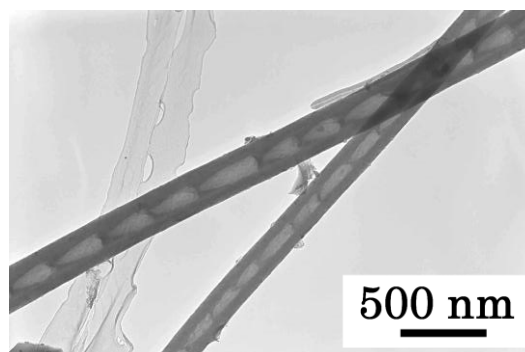


図 3.5 バンブーライクの CNT

銅は炭素との溶解度が低く、銅粒子にはほとんど炭素が供給されないことが知られている[34]。SEM 及び TEM による観察結果から、小さな粒子のままでは CNT を形成する事ができず、銅粒子が凝集して大きな粒子となることで CNT の形成に十分な量の炭素が供給され、CNT が成長すると考えられる。

また、触媒として 0.4 mol/l の塩化銅水溶液を用い、1000 °Cにおいて CVD を行う時、銅内包 CNT が成長するには 15 ml 以上塩化銅水溶液が必要であった。触媒基板作製時の塩化銅水溶液噴霧範囲は直径 75 mm の同心円状であり、塩化銅水溶液が噴霧範囲において均一に噴霧されていると仮定し、塩化銅水溶液噴霧面積と基板面積から触媒基板上に存在する銅の量を見積もった結果、金属内包 CNT が成長するためには  $8.18 \times 10^{17}$  個/mm<sup>2</sup> の金属原子が必要であるとわかった。

触媒噴霧量が少ない時には中空やバンブーライクの CNT のみが生成し、触媒噴霧量を増やすことで金属が内包したチューブも生成することが判明した。

### 3.1.2 成長温度による生成物の変化

成長温度を 1000 °C に固定し、塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) の噴霧量を 5-25 ml まで変化させて作製したサンプルにおいて、銅内包 CNT が触媒噴霧量 15 ml 以上の条件で生成することが分かった。しかし、生成した銅内包 CNT は 1-2 割という低収率であるといった課題も生じた。そこで成長温度を 800-1100 °C まで変化させることにより、銅内包 CNT の収率の向上を試みた。

図 3.6 に触媒噴霧量 25 ml の触媒基板を用い、成長温度を 800-1000 °C の範囲で変化させて作製したサンプルの SEM 像を示す。

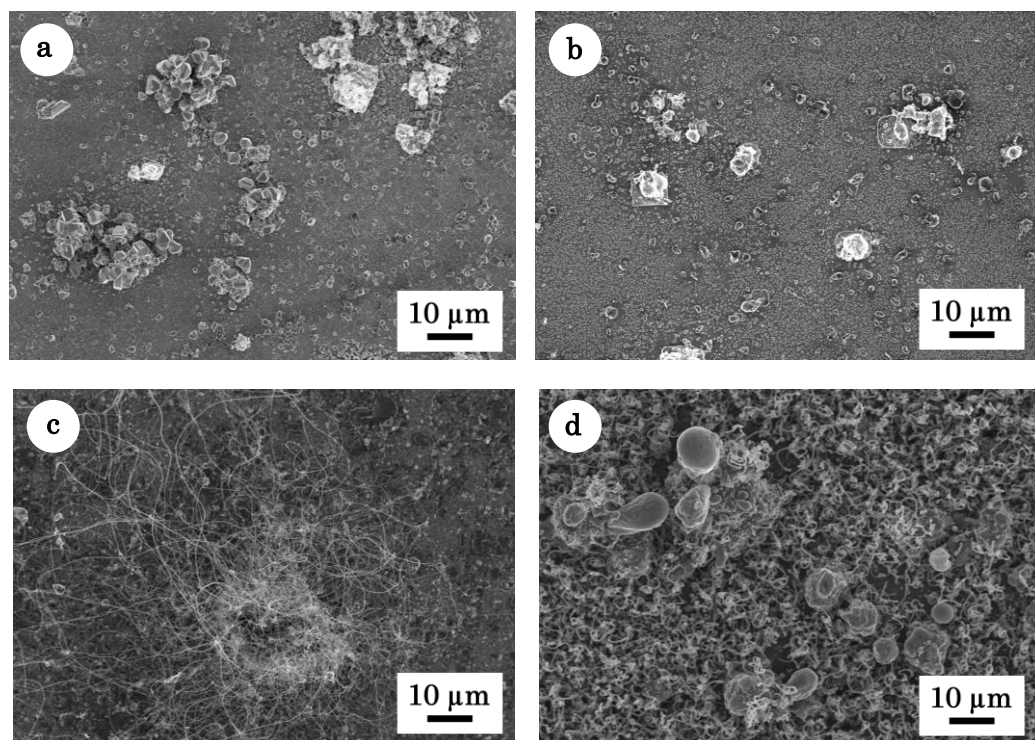


図 3.6 塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) を 25 ml 噴霧してそれぞれ (a) 800 °C (b) 900 °C (c) 1000 °C (d) 1100 °C の CVD を行った後の生成物の表面形態

SEM による観察から、CVD 前に 100-200 nm であった触媒基板上的銅粒子が、CVD 後、成長温度 800 °C のサンプルにおいては約 2 μm、成長温度 900 °C のサンプルにおいては約 4 μm に凝集している様子が見られた。成長温度 1000 °C のサンプルにおいては、CNT が約 30 μm の塊となって成長している様子が見られた。成長温度 1100 °C のサンプルにおいては、直径約 500 nm と太く縮れたチューブが触媒基板上を覆っていた。

次に、図 3.7 に塩化銅水溶液噴霧量 25 ml の触媒基板を用いて、成長温度を 800-1100 °C まで変化させたサンプルの TEM 像を示す。

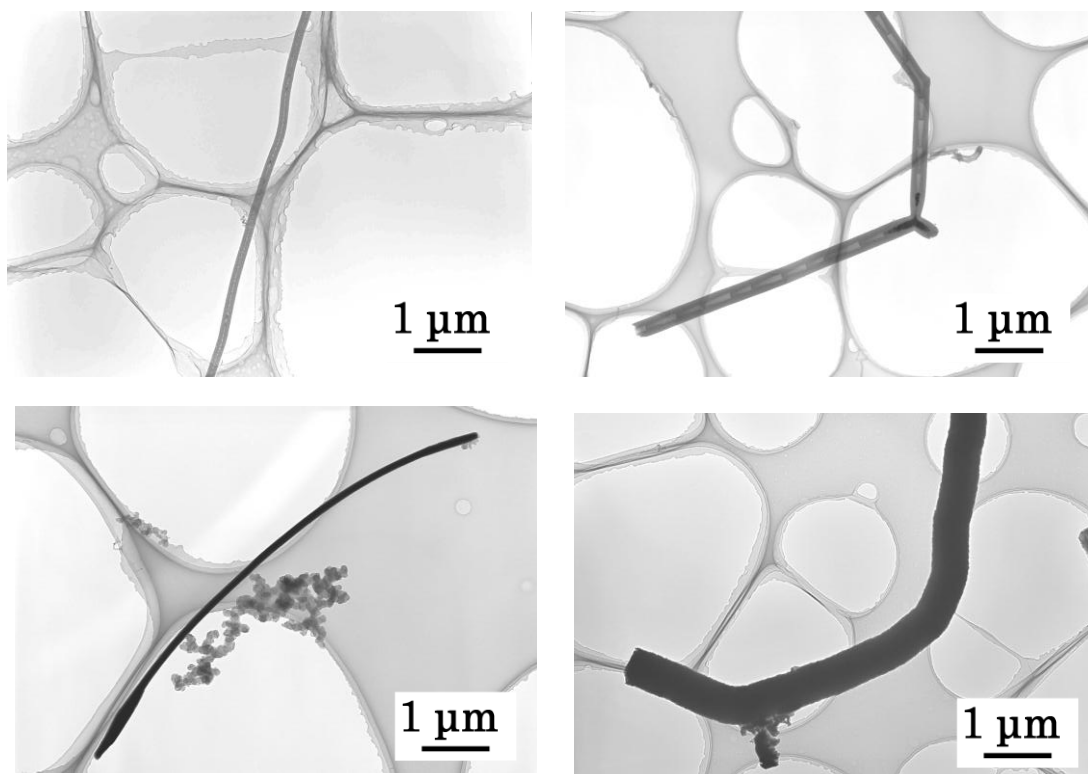


図 3.7 塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) を 25 ml 噴霧してそれぞれ (a) 800 °C (b) 900 °C (c) 1000 °C (d) 1100 °C の CVD を行った後の生成物の内部構造

塩化銅水溶液噴霧量 25 ml の触媒基板を用いた、成長温度 800 °C における主生成物は直径約 50 nm の中空の CNT であり、銅粒子を内包している CNT も 1 割程度生成していた。

成長温度 900 °C においては、中空やバンブーライクの CNT がおよそ 9 割の割合で生成しており、金属粒子を内包している CNT が 1 割程度生成していた。

成長温度 1000 °C においては、銅を充填している CNT が生成していた。しかし、銅内包 CNT はチューブ全体の中で 2 割程度であった。

成長温度 1100 °C においては、直径約 500 nm と太い縮れたチューブと、直径約 100 nm の CNT が生成していた。直径約 500 nm の太い縮れたチューブは、チューブ全体の中で 9 割以上生成しており、図 3.6 に示す内側と外側の層が見られた。

成長温度 1100 °C の条件において、高温により炭素源であるエタノールと二硫化炭素分子が分解され、反応場に非常に多くの炭素原子が供給されていると考えられる。炭素原子が非常に多く供給されることで、成長した CNT の周りをアモルファス炭素が覆い、図 3.8 に示す 2 層のカーボン層を持つ太いチューブが生成したと考えられる。

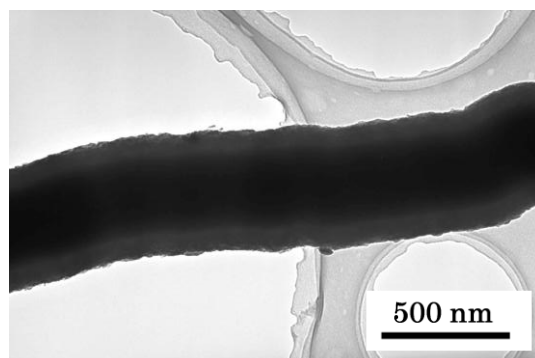


図 3.8 塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) を 25 ml 噴霧して成長温度 1100 °C で CVD を行った後の生成物の高倍率 TEM 像

成長温度が 900 °C から 800 °C と低くなるにつれて CNT の収量は減少した。これは、炭素源となるエタノールと二硫化炭素の分解する量が減り、反応場への炭素原子の供給量が減少した事と、低温のため触媒基板上の銅粒子の凝集が進まず、大きな粒子が形成出来なかった事が要因として考えられる。

成長温度が 1000 °C の実験条件において、銅内包 CNT は最も多く生成していた。しかし、銅内包 CNT の割合はおよそ 2 割と低かった。

成長温度が 1100 °C の実験条件においては、直径約 500 nm と太い縮れたチューブが多数生成していた。これは、高温により炭素源であるエタノールと二硫化炭素の分解が進み、反応場に炭素原子が供給されすぎているためと考えられる。

以上の結果から塩化銅水溶液噴霧量 25 ml の触媒基板において、銅内包 CNT は成長温度 1000 °C の条件で最も効率よく成長することが分かった。

## 3.2 触媒として銅粉末を用いた際の生成物の変化

塩化銅水溶液 (0.4 mol/l) を噴霧して作製した基板を触媒として用いて CVD を行ったところ、塩化銅水溶液噴霧量 25 ml、成長温度 1000 °C の条件において最も銅内包 CNT が得られた。しかし、得られた CNT のうち銅内包 CNT は 2 割程度であり、中空の CNT やバンブーライク CNT がおよそ 8 割を占めていた。塩化銅水溶液を噴霧した触媒基板においては銅内包 CNT の収率の向上が望めないため、触媒を触媒基板から銅粉末 (直径 $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ) に変え、銅が豊富に存在する条件下で CVD を行い、生成物の構造の変化を調べた。

### 3.2.1 成長温度ごとの生成物の構造の変化

触媒として直径 $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$  の銅粉末を用い、成長温度を 900-1100 °C まで変化させて CVD を行い、サンプルを作製した。図 3.9 に各成長温度において得られたサンプルの TEM 像を示す。

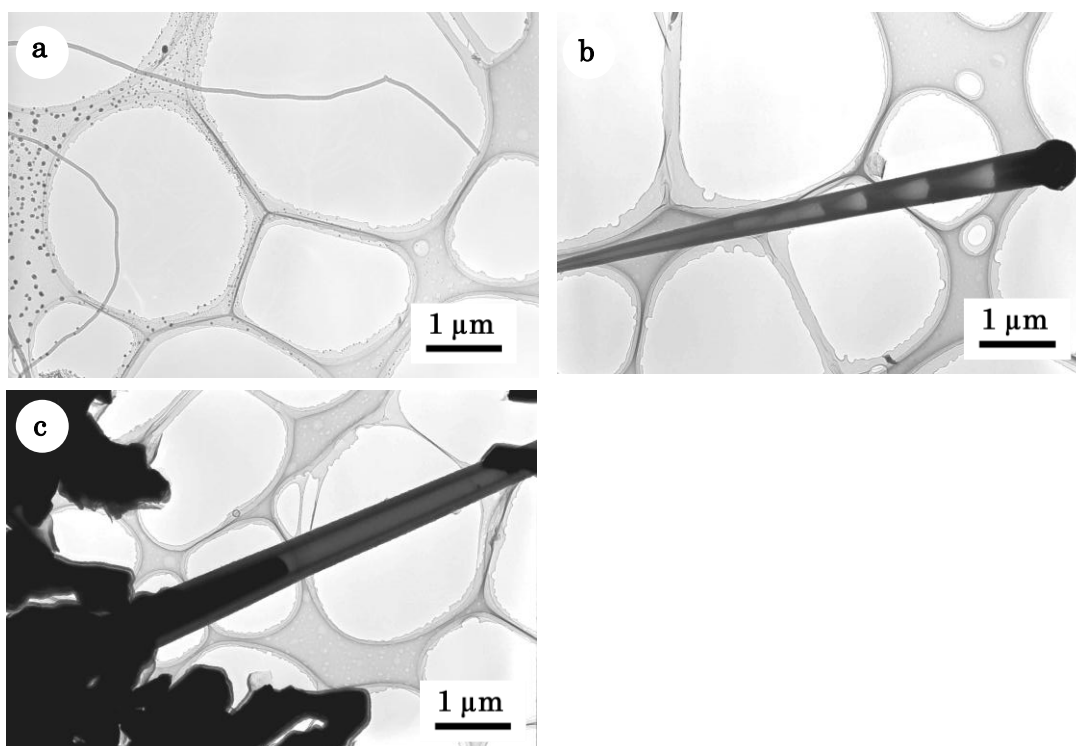


図 3.9 銅粉末 ( $\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ ) を触媒としてそれぞれ (a) 900 °C (b) 1000 °C (c) 1100 °C の CVD を行った後の生成物の構造



成長温度 900 °Cにおいては、CNT は成長しづらく、中空の CNT のみが少量得られた。

成長温度 1000 °Cにおいては、端に直径 500-800 nm の銅粒子を持ち、先端に向けてチューブの直径が徐々に細くなっているテーパ構造を持つ、特異な構造のチューブが生成していた。

成長温度 1100 °Cにおいては、塩化銅水溶液を噴霧して作製した触媒基板を 1100 °C の CVD を行うことで得られたサンプルと似た、内側と外側の 2 層のカーボン層を持つ直径~800 nm の太いチューブが生成していた。

CVD 後、触媒として用いた銅粉末は砕けていた (図 3.10)。一方で、二硫化炭素を流さずエタノールのみを炭素源として CVD を行った後の銅粉末は、球状を保っていた (図 3.11)。これは、銅の表面が炭素源として使っている二硫化炭素由来の硫黄と反応して硫化銅となったために脆くなり、銅が硫化した表面から砕けてしまったと考えられる。

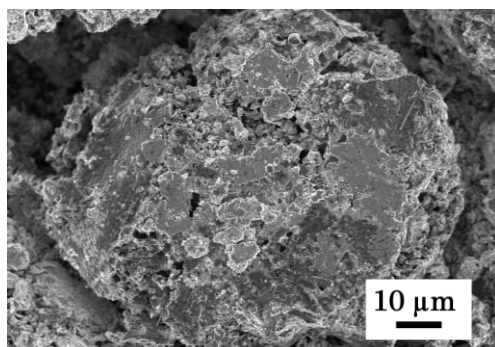


図 3.10 エタノール 90 sccm と二硫化炭素 10 sccm を導入して成長温度 1000 °C の CVD を行った後の銅粉末の表面形態

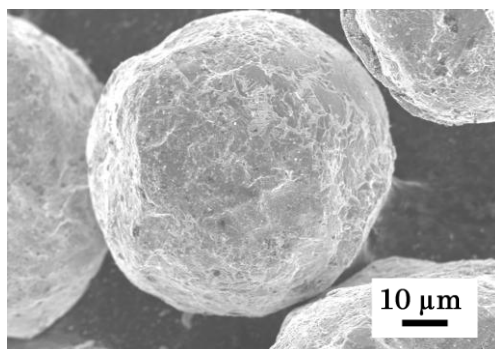


図 3.11 エタノール 90 sccm を導入して成長温度 1000 °C の CVD を行った後の銅粉末の表面形態

### 3.2.2 エタノールと二硫化炭素の導入量による生成物の変化

銅粉末 ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ) を触媒として用いた  $1000\ ^\circ\text{C}$  における CVD により、反応終了後、銅粉末は粉々に砕け、端に直径  $500\text{--}800\ \text{nm}$  の銅粒子を持ち、先端に向けてチューブの直径が徐々に細くなっているテーパ構造を持つ特異な構造のチューブが生成することがわかった。

そこで次に銅粉末 ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ) を触媒とし、成長温度が  $1000\ ^\circ\text{C}$ 、炭素源は二硫化炭素を  $10\ \text{sccm}$  に固定し、エタノールの導入量を  $0\text{--}90\ \text{sccm}$  まで変化させて CVD を行い、生成物の構造の変化を調査した。図 3.12 にそれぞれのエタノール導入量において得られたサンプルの TEM 像を示す。

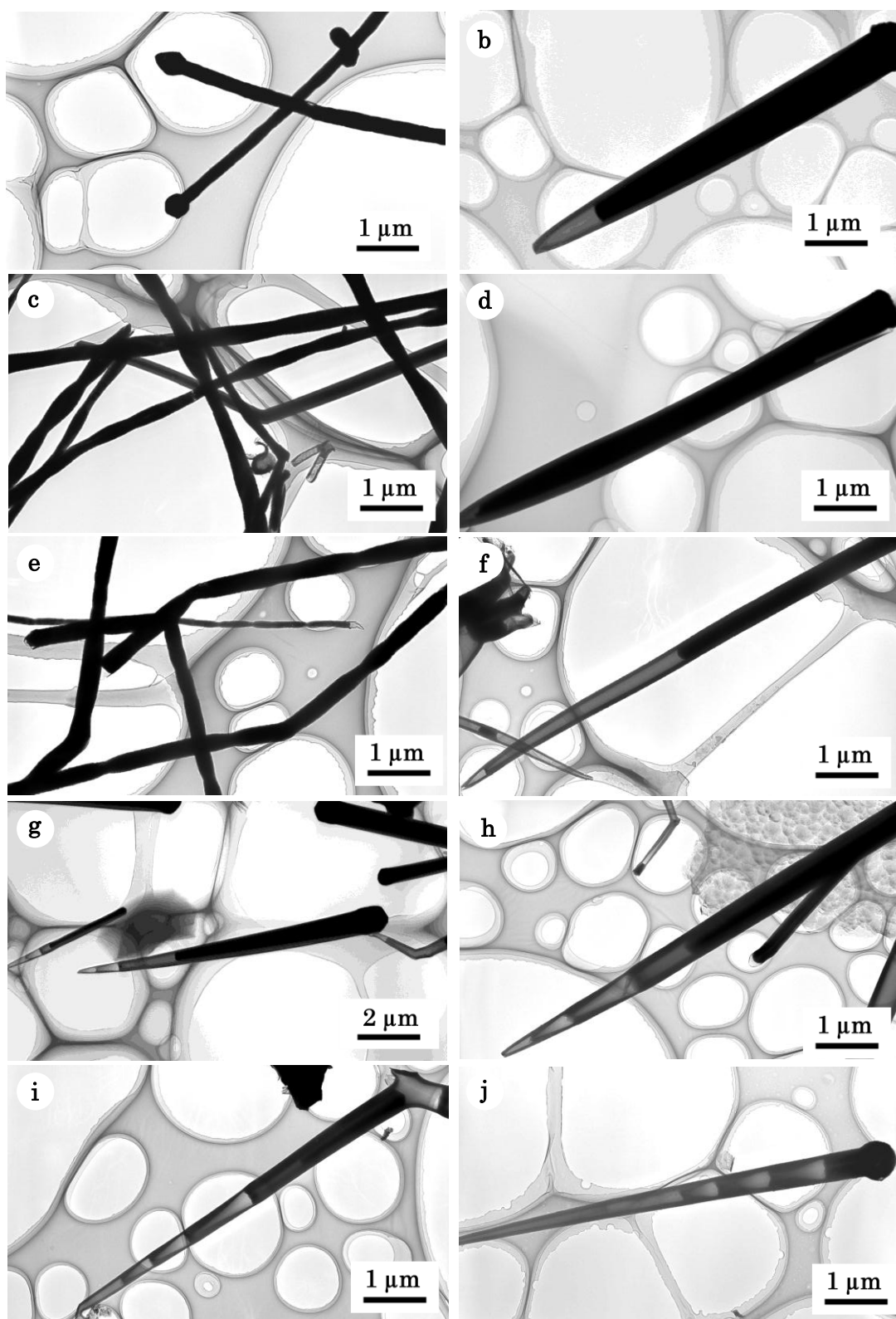


図 3.12 銅粉末 ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) を触媒として  $1000^\circ\text{C}$ 、二硫化炭素導入量  $10 \text{ sccm}$ 、エタノール導入量をそれぞれ (a)  $0 \text{ sccm}$  (b)  $10 \text{ sccm}$  (c)  $20 \text{ sccm}$  (d)  $30 \text{ sccm}$  (e)  $40 \text{ sccm}$  (f)  $50 \text{ sccm}$  (g)  $60 \text{ sccm}$  (h)  $70 \text{ sccm}$  (i)  $80 \text{ sccm}$  (j)  $90 \text{ sccm}$  に変化させて CVD を行った後の生成物の構造

エタノールを導入しないで二硫化炭素のみを導入した時、直径約 200 nm の細い銅ワイヤーが生成していた。また、銅ワイヤーの表面には炭素が析出しており、銅ワイヤー全体を約 20 nm の薄いカーボン層が覆っていた。銅ワイヤーの表面の様子を図 3.13 に示す。

二硫化炭素導入量 10 sccm、エタノール導入量 10-50 sccm の時、直径 200-350 nm のくびれを持った銅ワイヤーと銅を内包した先端に向かって徐々にチューブの直径が細くなっているテーパー構造のチューブが生成していた。

二硫化炭素導入量 10 sccm、エタノール導入量 60 sccm 以上の時、チューブの直径が先端に向かって徐々に細くなっているテーパー構造のチューブが生成していた。また、エタノールの導入量が増えるにつれてチューブ先端の節の部分が増えていた。

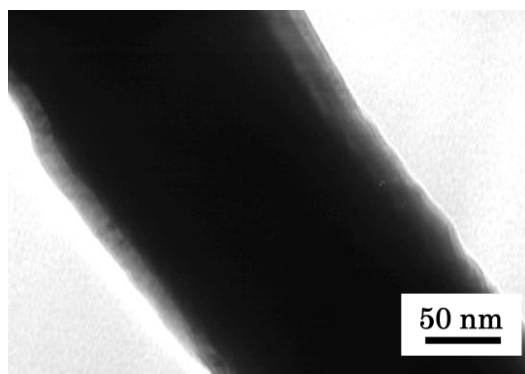


図 3.13 銅粉末を触媒として用いて二硫化炭素導入量 10 sccm、成長温度 1000 °C の条件で作製した銅ワイヤーの高倍率 TEM 像

エタノール導入量 50 sccm 以上のときに見られたチューブの節の長さを図 3.14 に示す通りに定義した。

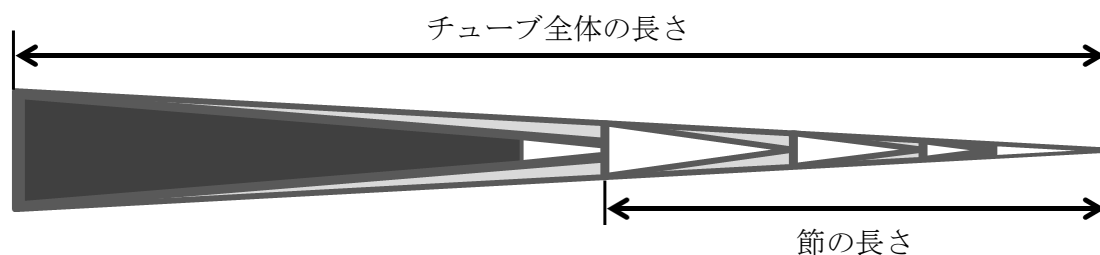


図 3.14 節を持つチューブの模式図

エタノール導入量が 50 sccm 以上の生成物に節の部分が見られ、エタノールの導入量が増えるにつれて、節の部分の長さは増加していた。チューブ全体の長さにおける節の長さの割合は、50 sccm で 1 割以下、60 sccm でおよそ 1 割、70 sccm でおよそ 3 割、80 sccm でおよそ 5 割、90 sccm でおよそ 8 割であった。

横軸をエタノール導入量、縦軸を全長に対する節の長さの割合としてプロットすると、図 3.15 となる。

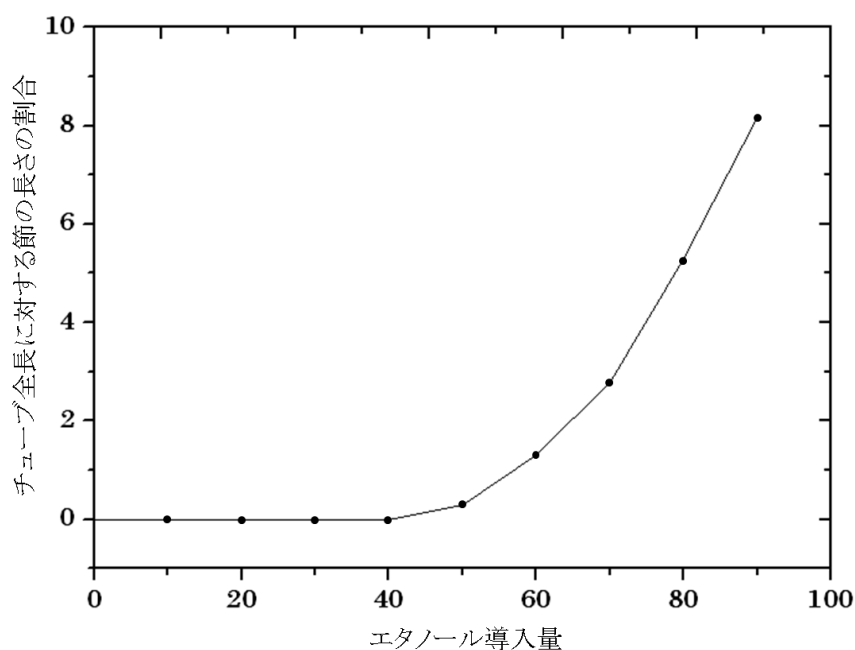


図 3.15 各エタノール導入量におけるチューブの節の割合

図 3.15 から、チューブの TEM による観察と同様に、エタノールの導入量とチューブ全長に対する節の長さの割合が系統的に増加している事が分かる。

エタノールの導入量が増えるにつれて生成物の構造は、銅ワイヤーからテーパー構造を持つチューブへと変化し、節の部分の長さは増加した。これは、エタノールの導入量が増えるにつれて原料となる炭素原子が反応場に多く供給されるため、銅粒子に炭素原子が多く溶解し、節が見られるチューブの成長が促進されたと考えられる。

### 3.3 XPS による銅ワイヤーの組成分析

銅粉末を触媒として用いた 1000 °C、二硫化炭素導入量 10 sccm での CVD により、表面に約 20 nm の薄いカーボン層をもつ直径約 200 nm の銅ワイヤーが生成することがわかった。そこで、生成した銅ワイヤーの状態を詳しく解析するために、XPS による銅ワイヤーの組成分析を行った。

また、XPS 測定終了後に 60 秒のアルゴンイオンエッチングを行い、再度 XPS 測定を行うことで生成物の表面上の組成とグラファイト層の内部の組成を比較した。

なお、XPS スペクトルのピーク分離をする際、得られたスペクトルの二階微分を行うことでピーク位置を特定した。銅粉末を触媒として用いた 1000 °C、二硫化炭素導入量 10 sccm での CVD により得られた、表面に約 20 nm の薄いカーボン層をもつ銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近におけるスペクトル（図 3.16）を用いて、以下に二階微分の手順を示す。

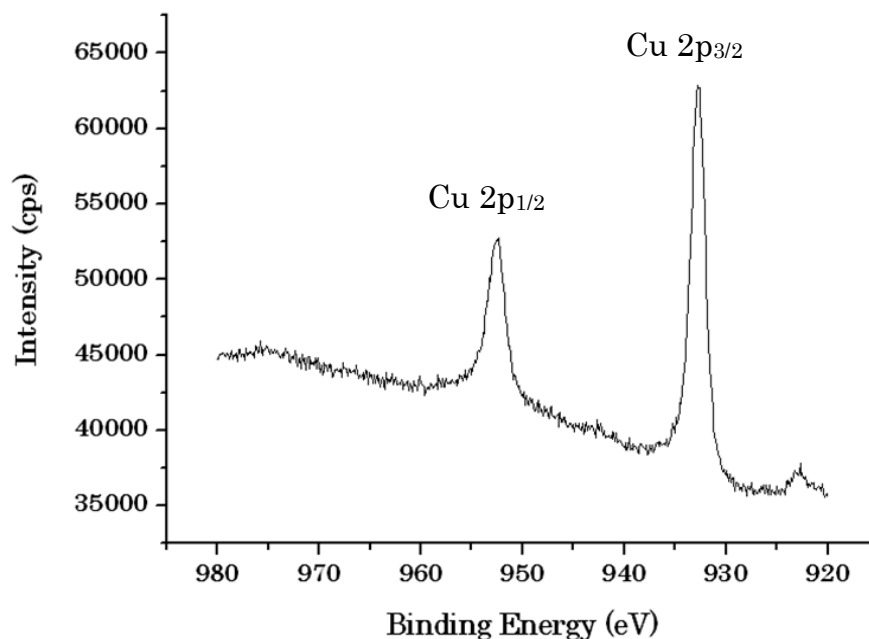


図 3.16 銅粉末を触媒とした二硫化炭素導入量 10 sccm、成長温度 1000 °C の CVD で作製した銅ワイヤーにおける Cu 2p ピーク付近の XPS スペクトル

得られた銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近のスペクトルを一階微分することで図 3.17 のスペクトルを得る。銅ワイヤーの XPS スペクトル（図 3.16）の Cu 2p のピーク位置において、スペクトルの傾きは 0 であると考えられるので、図 3.17 において 0 の値を示す位置が得られた銅ワイヤーにおける Cu 2p のピーク位置であると考えられる。

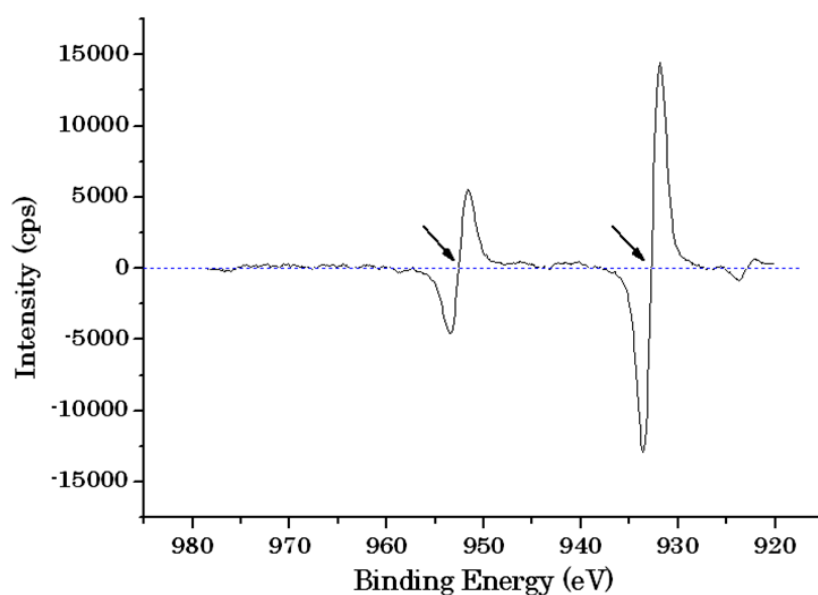


図 3.17 銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近のスペクトルを一階微分して得られたスペクトル

銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近のスペクトルを一階微分して得られたスペクトルに、さらにもう一度微分を行うと、図 3.18 に示す銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近のスペクトルを二階微分したスペクトルが得られる。銅ワイヤーの XPS スペクトルのピーク位置、つまり一階微分して得られたスペクトルの 0 の値では、二階微分したスペクトルの傾きが極小となっているので、図 3.18 において極小値を示す位置 (932.7 eV, 934.5 eV, 952.6 eV, 954.7 eV) が銅ワイヤーにおける Cu 2p ピークの位置となる。本方法は、特にショルダーに隠れていて判別が困難なピーク (この場合 934.5 eV、932.7 eV) の検出に有効である。

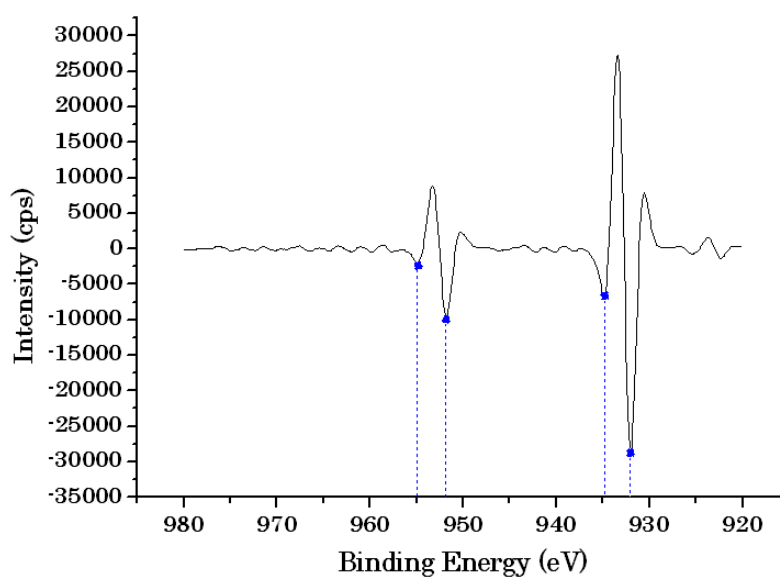


図 3.18 銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近のスペクトルを二階微分して得られたスペクトル

以上の手順から銅ワイヤーにおける Cu 2p のピーク位置を見積もり、ピーク分離したスペクトルを図 3.19 に示す。

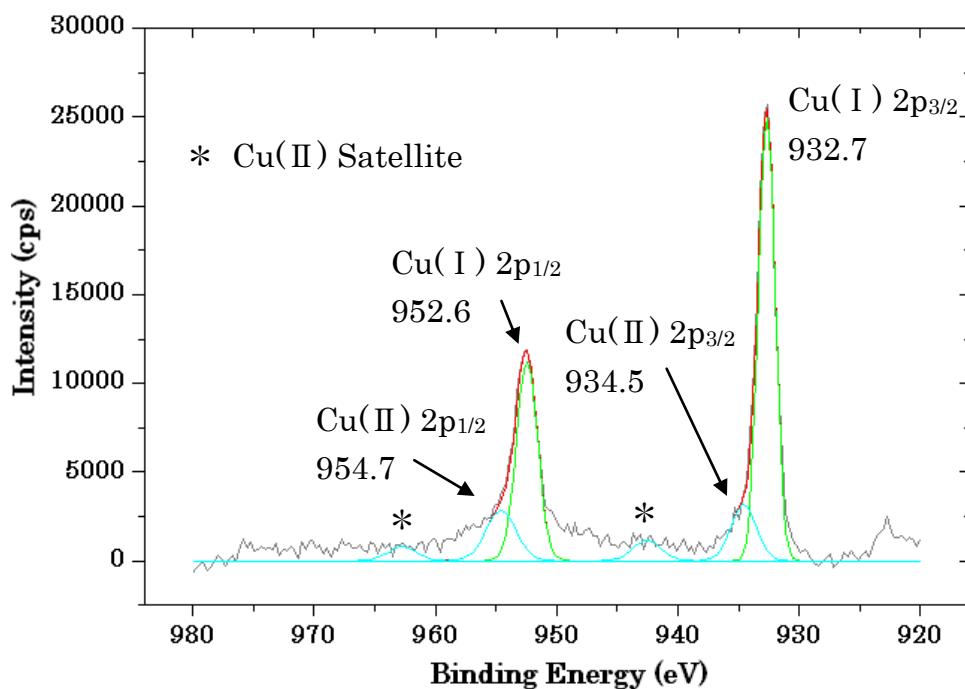


図 3.19 ピーク分離を行った銅ワイヤーにおける Cu 2p ピーク付近の XPS スペクトル

銅粉末を触媒とした 1000 °C、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD により得られた銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、932.7 eV と 952.6 eV 付近に 1 価の銅に由来する強いピークが確認された。また、934.5 eV と 954.7 eV 付近に 2 価の銅に由来する弱いピークが確認でき、942.6 eV 付近には 2 価の銅のサテライトピークも確認した。

得られた Cu 2p ピーク付近のスペクトルからは 1 価の銅の強いピークが見られ、銅ワイヤーの結合状態は 1 価の銅であることが分かった。



銅ワイヤーの C 1s ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.20 に示す。

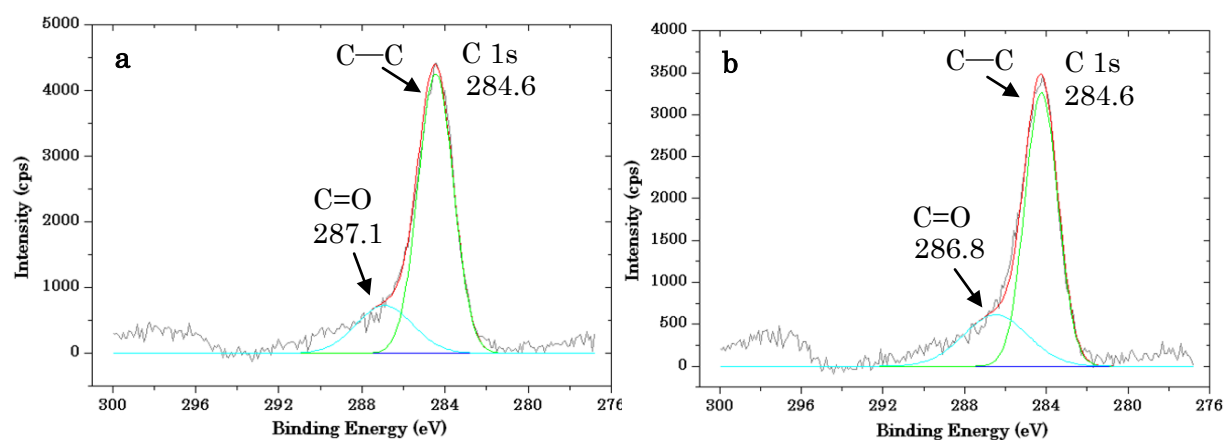


図 3.20 銅粉末を触媒とした 1000 °C、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた銅ワイヤーの C 1s ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた銅ワイヤーの C 1s ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、284.6 eV 付近に炭素のグラファイト結合に由来するピークが確認された。また、287 eV 付近にカルボニル (C=O) やエーテル (C-O-C') に由来するピークが確認された。これは、生成物のグラファイト表面や欠陥に結合した酸素によるものであると考えられる。

銅ワイヤーの C 1s ピーク付近の XPS スペクトルから、TEM による観察と同様に、銅ワイヤーの表面にはカーボン層が析出している事がわかった。

銅ワイヤーの O 1s ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.21 に示す。

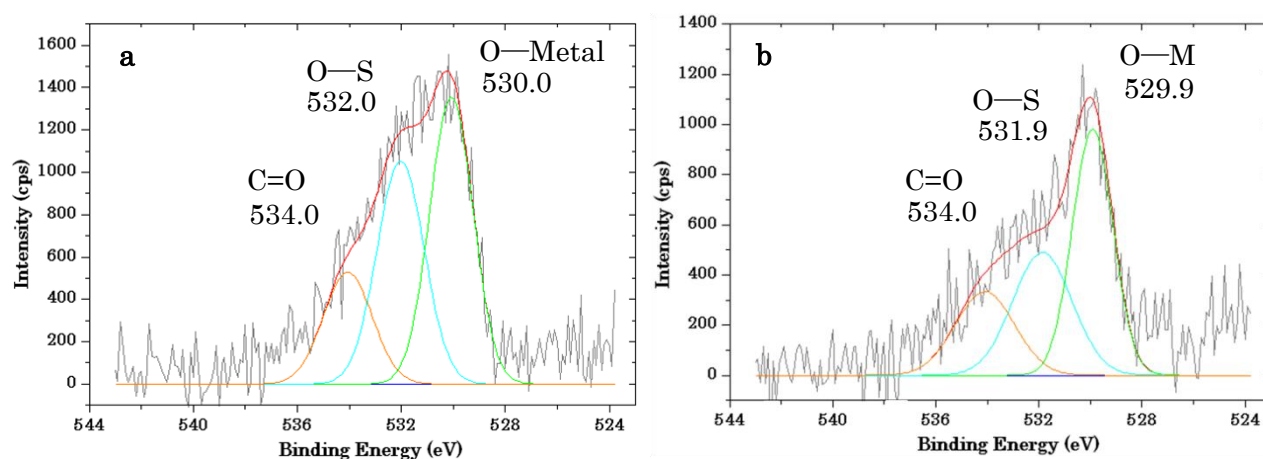


図 3.21 銅粉末を触媒とした 1000 °C、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた銅ワイヤーの O 1s ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた銅ワイヤーの O 1s ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、530 eV 付近に金属酸化物に由来するピーク、532 eV 付近に硫黄との結合に由来するピーク、534 eV 付近にカルボニル基に由来するピークが確認された。

60 秒のアルゴンイオンエッチングを行うと、532 eV 付近の硫黄との結合に由来するピークと 534 eV 付近のカルボニル基に由来するピークが減少した。これは、エッチングにより銅ワイヤー表面のカーボン層が除去されたため、カーボン層に含まれていた硫黄やカルボニル基が除去されたためであると考えられる。

銅ワイヤーの S 2p ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.22 に示す。

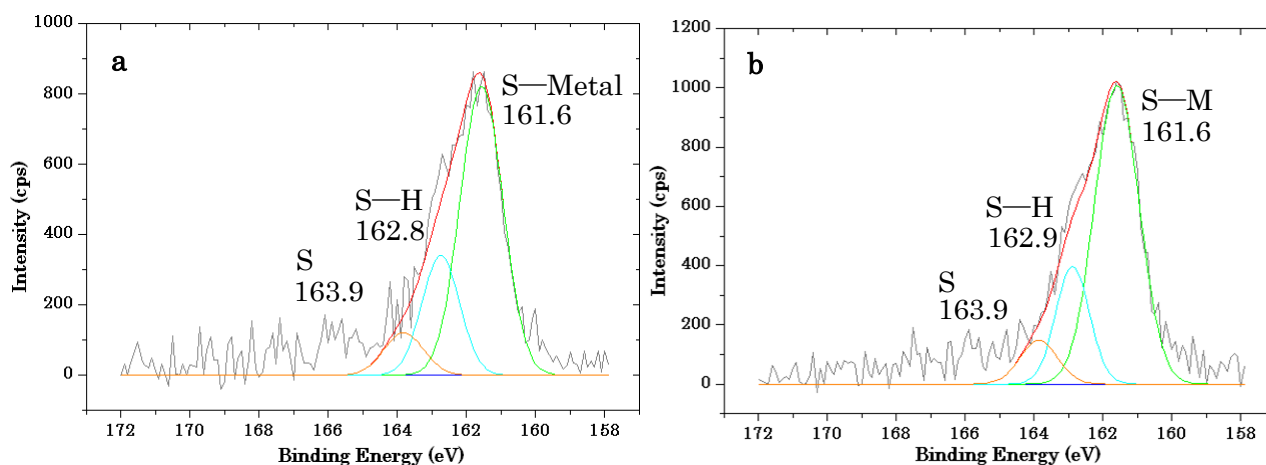
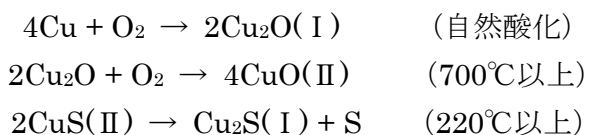


図 3.22 銅粉末を触媒とした 1000 °C、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた銅ワイヤーの S 2p ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた銅ワイヤーの S 2p ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、161.6 eV 付近に金属硫化物に由来するピークが確認された。162.8 eV 付近に現れるチオール基由来のピークや、163.9 eV 付近に現れる硫黄単体のピークは弱く、硫黄はカーボン層に存在しているものではないと言える。したがって、XPS 測定で検出された S は銅ワイヤーの Cu と結合していると考えられる。

銅ワイヤーの Cu 2p ピーク付近の XPS の測定により、銅ワイヤーは 1 価の銅であることが分かった。O 1s と S 2p ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、それぞれ金属酸化物と金属硫化物のピークが見られたことから、銅の状態として 1 価の酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) と 1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) の 2 つの可能性が考えられる。

銅の酸化において、銅を強熱した際は 2 価の酸化銅 (CuO) が生じる。銅の硫化物においては、1 価の硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) は安定であるが、2 価の硫化銅 (CuS) は熱を加えると分解して 1 価の硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) となる。銅ワイヤーを作製する際に 1000 °C で CVD を行っているため、銅ワイヤーの状態が酸化銅だった場合、強熱されているので 2 価の酸化銅ワイヤー (CuO) が生成するはずである。しかし、実際に生成した銅ワイヤーは 1 価の銅であるため、生成したワイヤーは硫化銅ワイヤー (Cu<sub>2</sub>S) であると考えられる。



一方 Cu 2p ピーク付近のスペクトルで見られた 2 価の銅の弱いピークは酸化銅 (CuO) であり、触媒として用いた銅粉末 (~100 μm) の破片から検出されたと考えられる。

### 3.4 “ティー型” CNT

#### 3.4.1 “ティー型” CNT の構造

銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm における CVD により、端に 500-800 nm の銅粒子をもち、先端に向かって徐々に細くなっているテーパ構造を持つ特異な構造のチューブが得られた。生成したチューブの形状がゴルフボールを載せたティーに似ていることから、“ティー型” CNT と名付けた。

“ティー型” CNT の細部の構造を図 3.23 に示す。

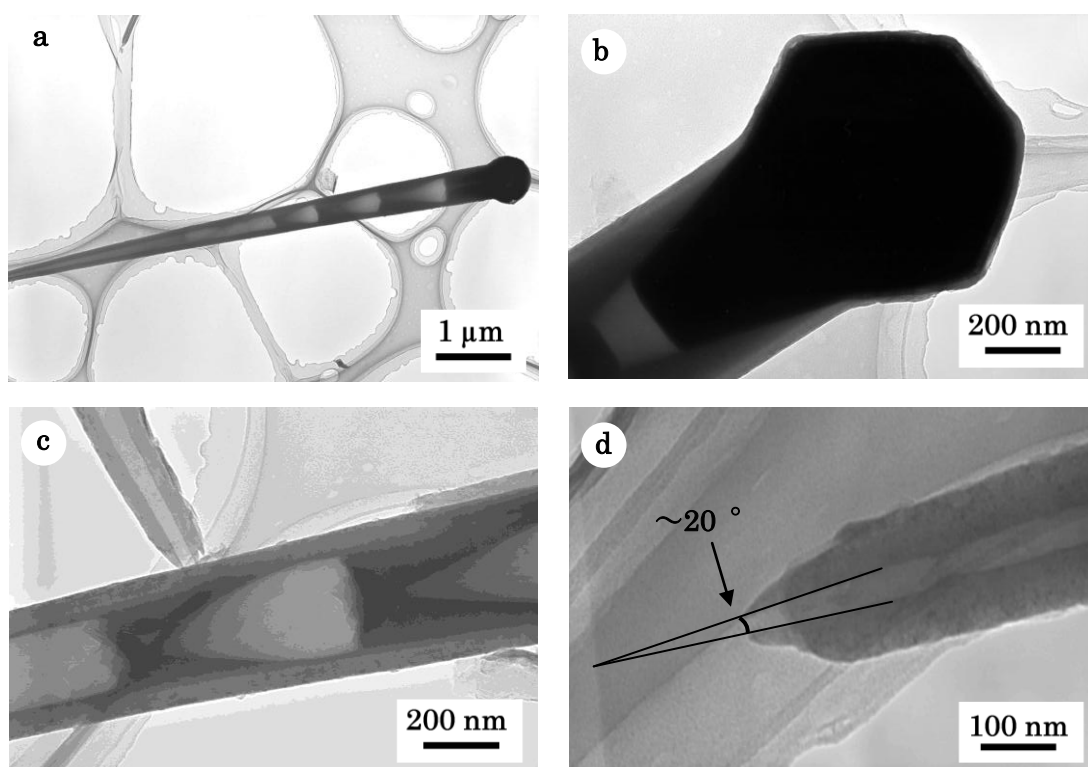


図 3.23 銅粉末を触媒として 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD により得られた“ティー型” CNT の (a) 全体 (b) 端の銅粒子 (c) 内部空洞 (d) チューブ先端部分 の構造

“ティー型” CNT の HR-TEM 像を図 3.24 に示す。

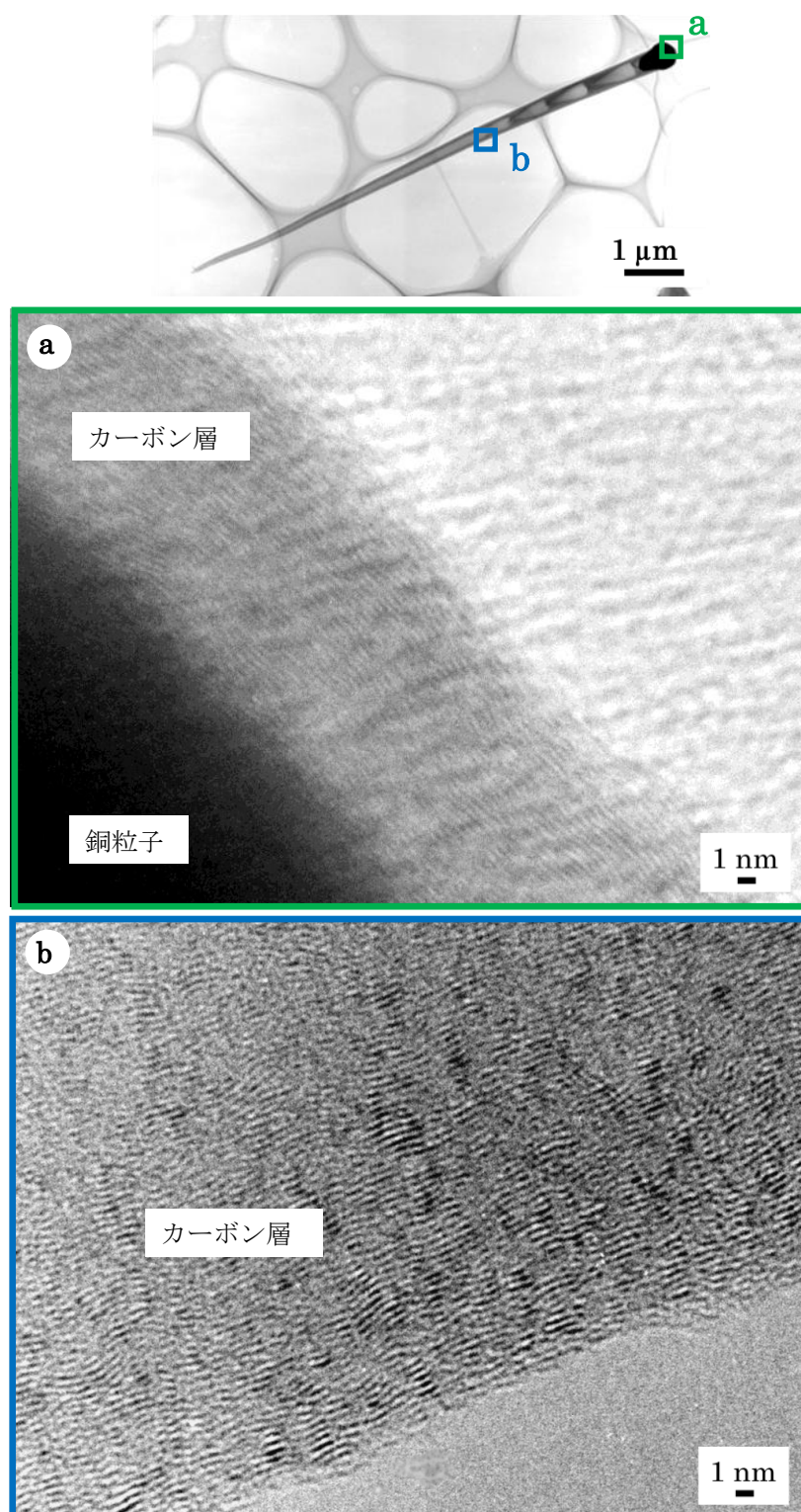


図 3.24 銅粉末 ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ) を触媒として  $1000\ ^\circ\text{C}$ 、エタノール導入量  $90\ \text{sccm}$ 、二硫化炭素  $10\ \text{sccm}$  の CVD により得られた “ティー型” CNT の (a) 先端の銅粒子 (b) CNT 壁面の HR-TEM 像

端の銅粒子はカーボン層で覆われており、直径 500-800 nm の多面体形状をしていた。また、高分解 TEM 像から銅粒子のチューブ側にはグラファイト層をもつカーボン層が析出し、チューブの先端となる銅粒子の上部にはアモルファスのカーボン層が析出することが分かった。このことから、反応場に供給された炭素原子は銅粒子の上部から銅粒子に融解し、銅粒子のチューブ側にグラファイト層を形成しながら析出していると考えられる。また炭素源の導入終了後、冷却中にアモルファスなカーボン層が銅粒子の上部に析出することで、銅粒子がカーボン層で覆われると考えられる。

チューブの内部には節があり、節によってチューブの内部空洞は周期的な円錐構造をしている。円錐構造の体積はチューブの直径が細くなるにつれて小さくなった。そして、チューブの内径が 160-180 nm となると先端まで節は見られなくなった。

チューブの先端は開口しており、チューブの内径は約 15 nm であった。また、チューブの先端は約 20 ° と揃っていた。

### 3.4.2 XPS による“ティー型”CNTの組成分析

銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm における CVD により、端に 500-800 nm の銅粒子をもち、先端に向かって徐々に細くなっているテーパー構造をもつ“ティー型”CNT が生成することが分かった。そこで、生成した“ティー型”CNT の状態を詳しく解析するために、XPS による“ティー型”CNT の組成分析を行った。

また、XPS 測定終了後、60 秒のアルゴンイオンエッチングを行い、再度 XPS 測定を行うことで生成物の表面上の組成とグラファイト層の内部の組成を比較した。

“ティー型”CNT の C 1s ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.25 に示す。

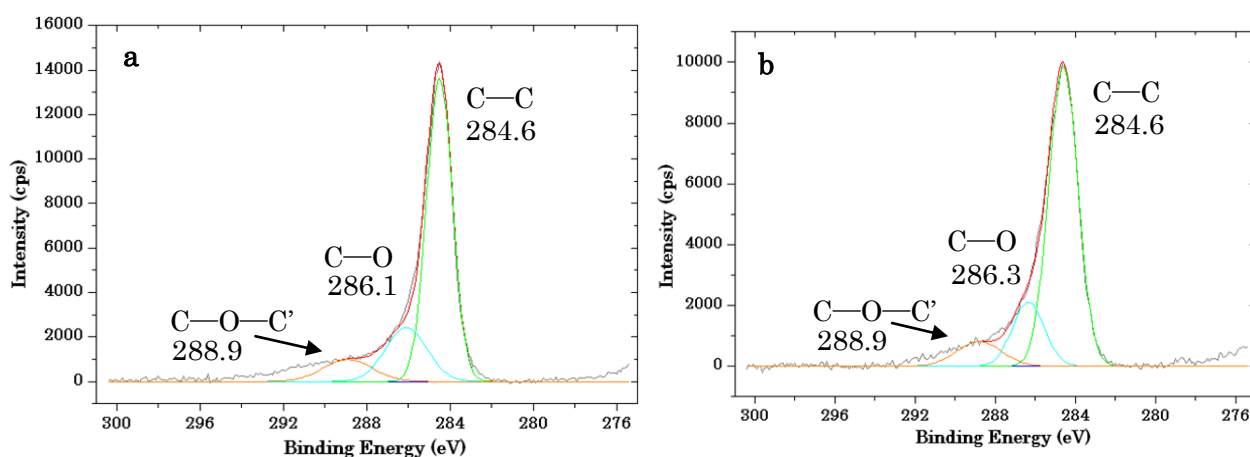


図 3.25 銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた“ティー型”CNT の C 1s ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた“ティー型”CNT の C 1s ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、284.6 eV 付近に炭素のグラファイト結合に由来する強いピークが確認された。また、286 eV 付近に酸素との結合に由来するピーク (C-O)、289 eV 付近にエーテル (C-O-C') に由来するピークが確認された。これは、生成物のグラファイト表面や欠陥に結合した酸素によるものであると考えられる。

“ティー型”CNT の O 1s ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.26 に示す。



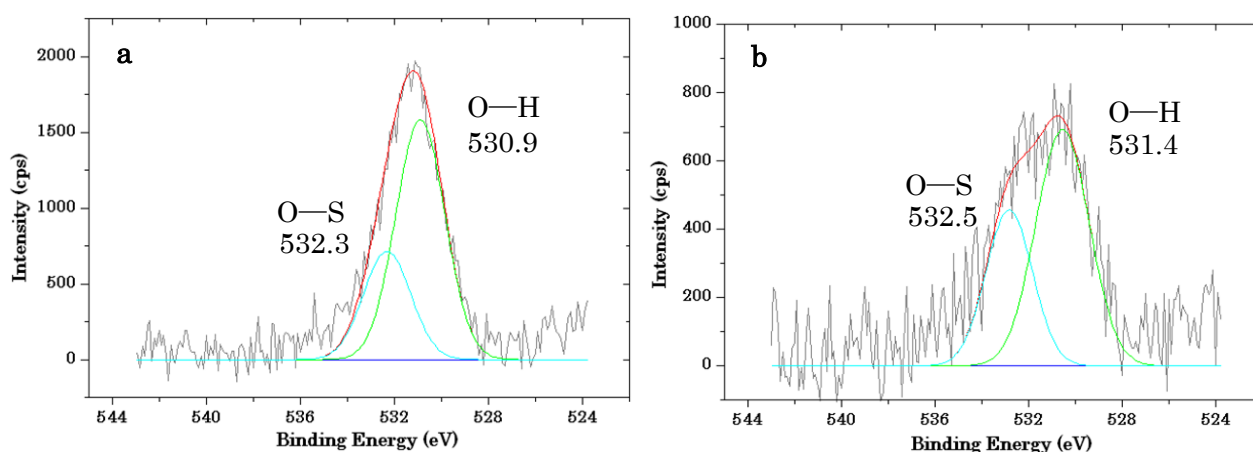


図 3.26 銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた“ティー型”CNT の O 1s ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた“ティー型”CNT の O 1s ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、531 eV 付近にヒドロキシル基 (-OH) に由来するピークが確認され、60 秒のアルゴンイオンエッチングを行うことでヒドロキシル基に由来するピークは減少した。

これは、“ティー型”CNT のチューブ部分のカーボン層に含まれているヒドロキシル基から多くの信号を検出しているため、エッチングを行うことで表面のカーボン層が削られ、カーボンと共にヒドロキシル基が除去されたので、エッチング後に 531 eV 付近のピークの強度が減少したと考えられる。炭素源としてエタノールを使用しているため、CVD 中に反応場に酸素が供給され“ティー型”CNT の表面にヒドロキシル基の形成が促進されたと考えられる。

“ティー型”CNT の S 2p ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.27 に示す。

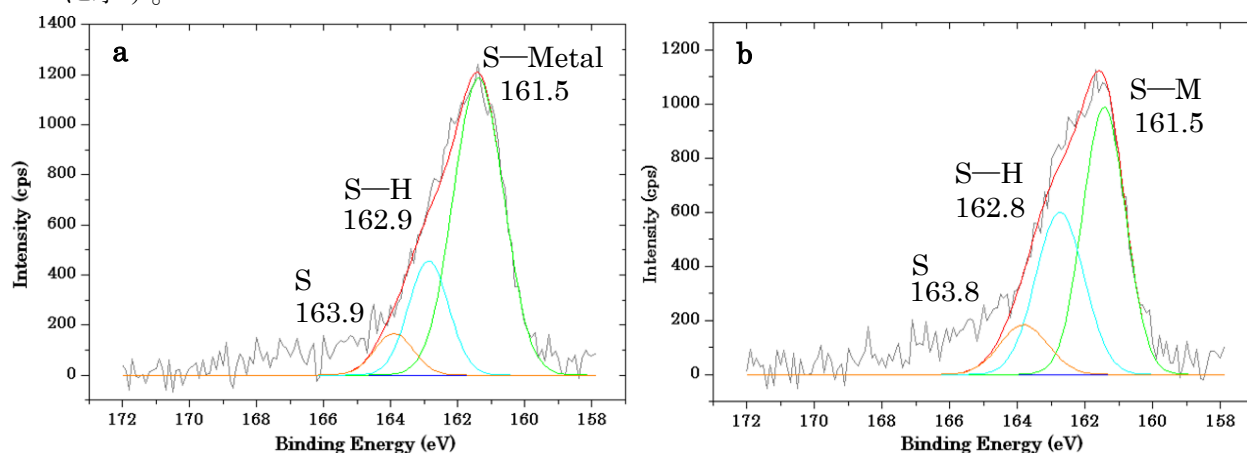


図 3.27 銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた“ティー型”CNT の S 2p ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル



得られた“ティー型”CNTのS 2p ピーク付近のXPS スペクトルにおいて、161.5 eV 付近に金属硫化物に由来するピークが確認された。163 eV 付近に現れるチオール基 (-SH) 由来のピークや、164 eV 付近に現れる硫黄単体のピークは弱く、“ティー型”CNT に含まれる硫黄 (S) は、チューブ先端の銅 (Cu) と結合している事が考えられる。

“ティー型”CNT の Cu 2p ピーク付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.28 に示す。

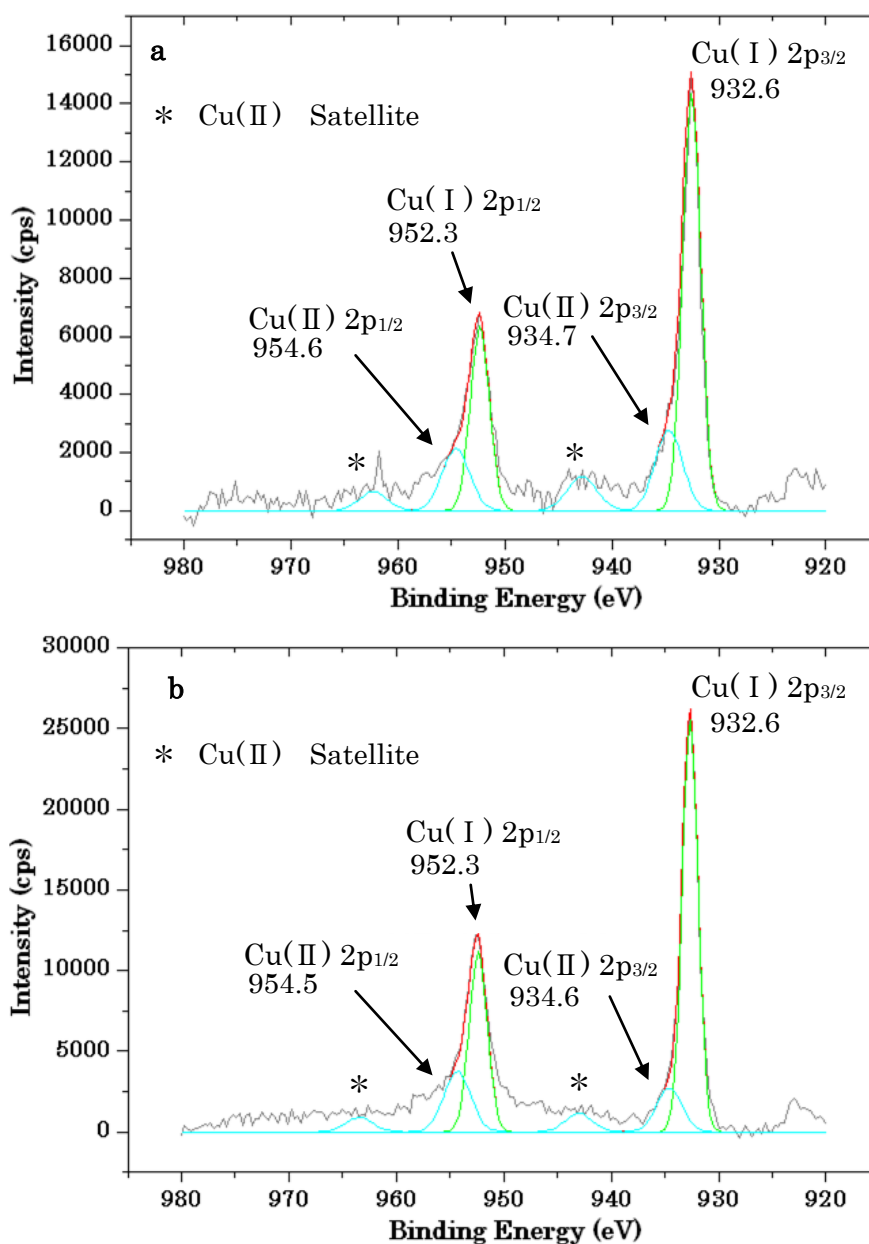


図 3.28 銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD で得られた“ティー型”CNT の Cu 2p ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた“ティー型”CNTのCu 2p ピーク付近のXPS スペクトルにおいて、932.6 eV 付近と 952.3 eV 付近に 1 価の銅に由来する強いピークが確認された。また、934.7 eV と 954.6 eV 付近に 2 価の銅に由来するピークが確認でき、942.8 eV 付近には 2 価の銅のサテライトピークも確認した。

60 秒のアルゴンイオンエッチングを行うことで、932.6 eV 付近と 952.3 eV 付近の 1 価の銅に由来するピークの強度は大きく増加した。エッチングにより、銅粒子を覆っているカーボン層が除去されたために、先端の銅粒子からの信号を強く検出したと考えられる。

“ティー型”CNTのCu 2p ピーク付近のXPS スペクトルからは、1 価の銅の強いピークが見られ、“ティー型”CNTの端の銅粒子は 1 価の銅である事がわかった。

この場合も、先に述べた銅ワイヤーにおける議論で説明することができる。

1 価の銅の状態として、酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) と硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) が考えられる。銅の酸化において、銅を強熱した際は 2 価の酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) が生じる。銅の硫化においては、1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) は安定であるが、2 価の硫化銅 ( $\text{CuS}$ ) は熱を加えると分解して 1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) となる。“ティー型”CNT を作製する際に 1000 °C で CVD を行っているため、“ティー型”CNT の銅粒子の状態が酸化銅の場合、CVD 中に強熱されているので 2 価の銅粒子が生じるはずである。しかし、実際に生じた銅粒子は 1 価の銅であるため、生成した“ティー型”CNT の銅粒子は硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) であると考えられる。

“ティー型”CNTのCu 2p ピーク付近のXPS スペクトルで見られた 2 価の銅の弱いピークは酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) であり、触媒として用いた銅粉末 ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) の破片から検出されたと考えられる。

### 3.5 銅-銀内包 CNT

金属内包 CNT の応用として、近接場光プローブへの応用が期待されている[35]。一般的にプローブ材料として使用されている二酸化ケイ素と比べて、金属内包 CNT は強度が高く低コストであり、表面プラズモンにより検出感度が向上するといった利点があるため、理想的なプローブとして図 3.29 に示す金内包 CNT が考えられている。

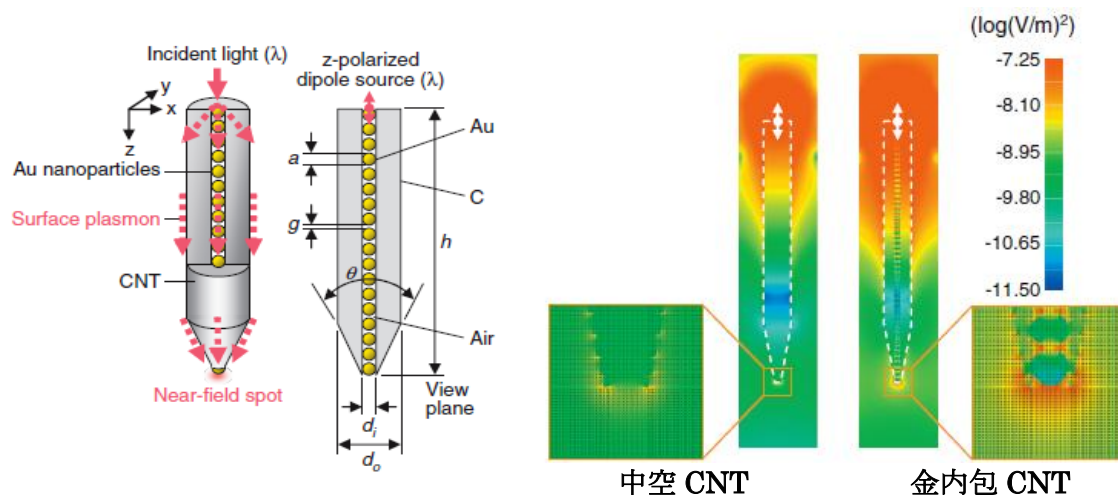


図 3.29 理想的な近接場光プローブ[35]

CNT の近接場光プローブへの利用には、先端が細くなった金属粒子内包 CNT の利用が理想とされている[35]。

本研究において、銅粉末（ $\sim 100 \mu\text{m}$ ）を触媒とした  $1000^\circ\text{C}$  の CVD により、先端が細くなった“ティー型”CNT が生成することが分かっている。そこで、銀イオンの還元反応により銀を表面に析出させた銅粉末（ $\sim 100 \mu\text{m}$ ）を触媒として用いて、先端部分に銀が内包した“ティー型”CNT の作製を試みた。

銀が表面に析出した銅粉末を触媒として用い、成長温度を  $1000^\circ\text{C}$ 、炭素源としてエタノール  $90 \text{ sccm}$ 、二硫化炭素  $10 \text{ sccm}$ 、成長時間は 5 分の条件で CVD を行った。得られたサンプルの TEM 像を図 3.30 に示す。

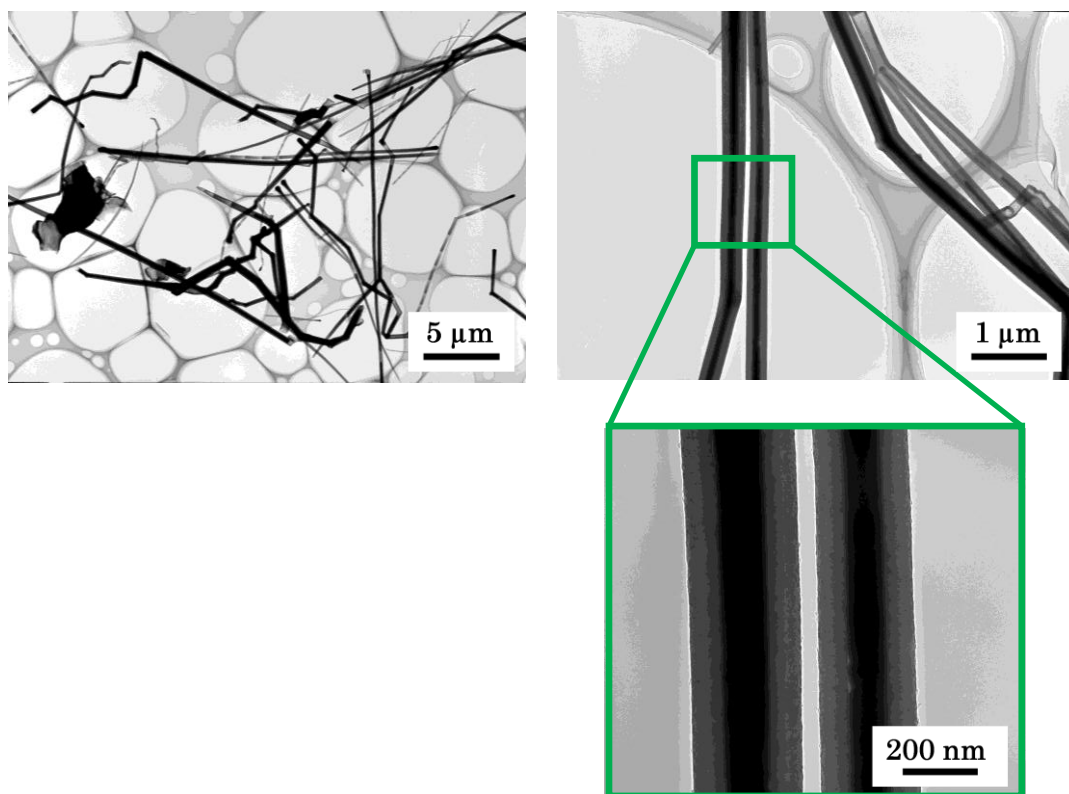


図 3.30 硝酸銀水溶液 (0.4 M) に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD における生成物の内部構造と拡大像

表面に銀が析出した銅粉末を触媒とする CVD を行うことで、金属を内包した CNT が生成した。金属内包 CNT の直径は約 200 nm であり、表面は約 70 nm の厚いカーボン層で覆われていた。中空やバンブーライクの CNT も生成していたが、金属内包 CNT が全体のチューブの中でおよそ 8 割を占めていた。

銀を析出させていない銅粉末を触媒として CVD を行った時、先端が徐々に細くなっている“ティー型”CNT が得られたが、表面に銀を析出させた銅粉末を触媒として CVD を行うことで、生成物は金属内包 CNT へと変化した。

銅粉末の表面に銀を析出させる際に、銅はイオン化傾向の違いから硝酸銀水溶液中で  $\text{Cu}^{2+}$  イオンに変わる。銅粉末の表面がイオン化して、銅粉末の表面に銀が析出したことで銅粉末表面付近の銅の状態が変わったため、CVD 後の生成物の構造が“ティー型”CNT から金属内包 CNT へと変化したと考えられる。

### 3.6 XPS 測定による金属内包 CNT の組成分析

表面に銀が析出した銅粉末を触媒とした成長温度 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD を行うことで、直径約 200 nm の金属内包 CNT が得られた。銅粉末を触媒として使用しているにも関わらず、“ティー型” CNT の生成量は 1 割にも満たなく、銀を析出させていない銅粉末を触媒として用いた CVD においては生成していなかった金属内包 CNT がおよそ 8 割の割合で生成していた。

金属内包 CNT の作製時に、CNT に内包することが考えられる金属は銅と銀の 2 種類存在し、TEM からは金属の状態の判断ができないため、XPS 測定により金属内包 CNT の組成分析を行った。なお、XPS 用の基板にはニッケル基板を使用した。

金属内包 CNT の C 1s ピーク位置付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.31 に示す。

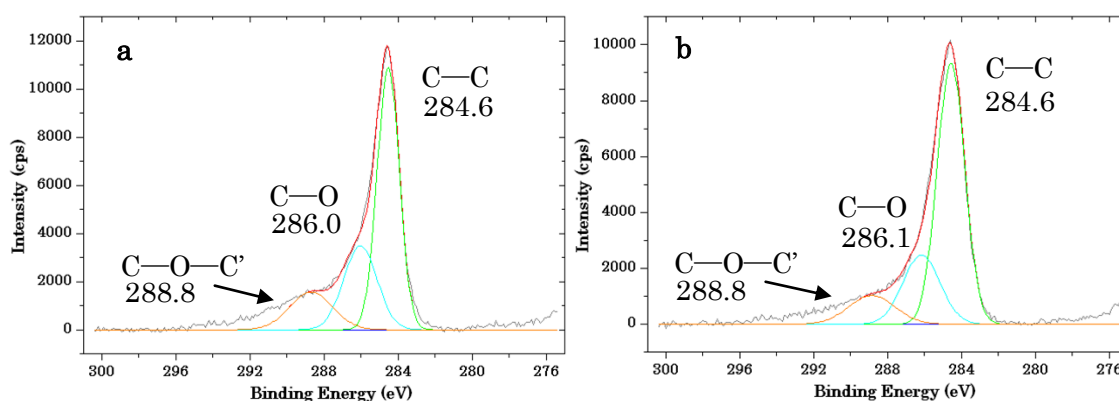


図 3.31 硝酸銀水溶液 (0.4 M) に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した金属内包 CNT の C 1s ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた金属内包 CNT の C 1s ピーク付近の XPS スペクトルから、284.6 eV 付近に炭素のグラファイト結合に由来する強いピークが確認された。また、286 eV 付近と 289 eV 付近にグラファイト表面や欠陥に結合した酸素に起因すると考えられる酸素との結合 (C-O) やエーテル (C-O-C') に由来するピークが確認された。

表面に銀を析出させた銅粉末を触媒とした CVD により作製した金属内包 CNT は、表面を約 70 nm の厚いカーボン層が覆っているため、284.6 eV 付近に強いピークが見られたと考えられる。

金属内包 CNT の O 1s ピーク位置付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.32 に示す。

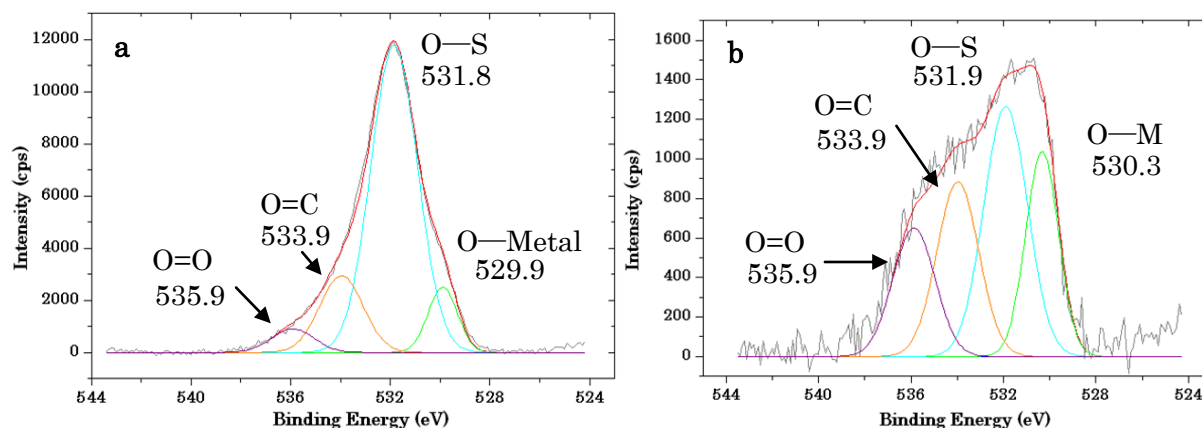


図 3.32 硝酸銀水溶液 (0.4 M) に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した金属内包 CNT の O 1s ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた金属内包 CNT の O 1s ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、as-grown の XPS スペクトルから 531.8 eV 付近に硫黄との結合 (O-S) に由来する強いピークが確認された。60 秒のアルゴンイオンエッチングを行うことで 531.8 eV 付近の硫黄との結合に由来するピークは大きく減少し、530 eV 付近に金属酸化物に由来するピークが現れた。

エッチングにより表面のカーボン層が削られたため、カーボン層に含まれていた酸素と硫黄が共に除去され、531.8 eV 付近の硫黄との結合に由来するピークが大きく減少したと考えられる。また、エッチング前には硫黄との結合に由来する大きなピークに隠れていた 530 eV 付近の金属酸化物に由来するピークが、硫黄との結合に由来するピークが大きく減少したために現れたと考えられる。

金属内包 CNT の S 2p ピーク位置付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.33 に示す。

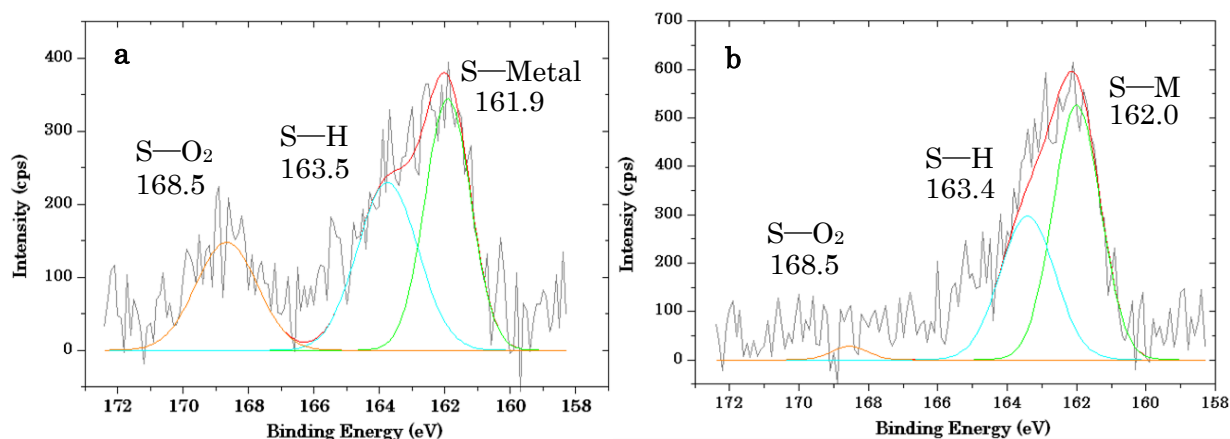


図 3.33 硝酸銀水溶液 (0.4 M) に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した金属内包 CNT の S 2p ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた金属内包 CNT の S 2p ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、as-grown の XPS スペクトルからは 162 eV 付近に金属硫化物に由来するピーク、163.4 eV 付近にチオール基 (S-H) に由来するピーク、168 eV 付近に酸素との結合 (S-O<sub>2</sub>) に由来するピークが確認された。サンプルを 60 秒のアルゴンイオンエッチングすることで、162 eV 付近の金属硫化物に由来するピークは強くなり、168 eV 付近の酸素との結合に由来するピークは消滅した。

エッチングにより表面の厚いカーボン層が削られたため、内包している金属硫化物に由来する 162 eV 付近のピークは強くなり、カーボン中にわずかに存在していた酸素との結合に由来する 168 eV 付近のピークはカーボン層が削られたことにより消滅したと考えられる。

金属内包 CNT の Cu 2p ピーク位置付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.34 に示す。

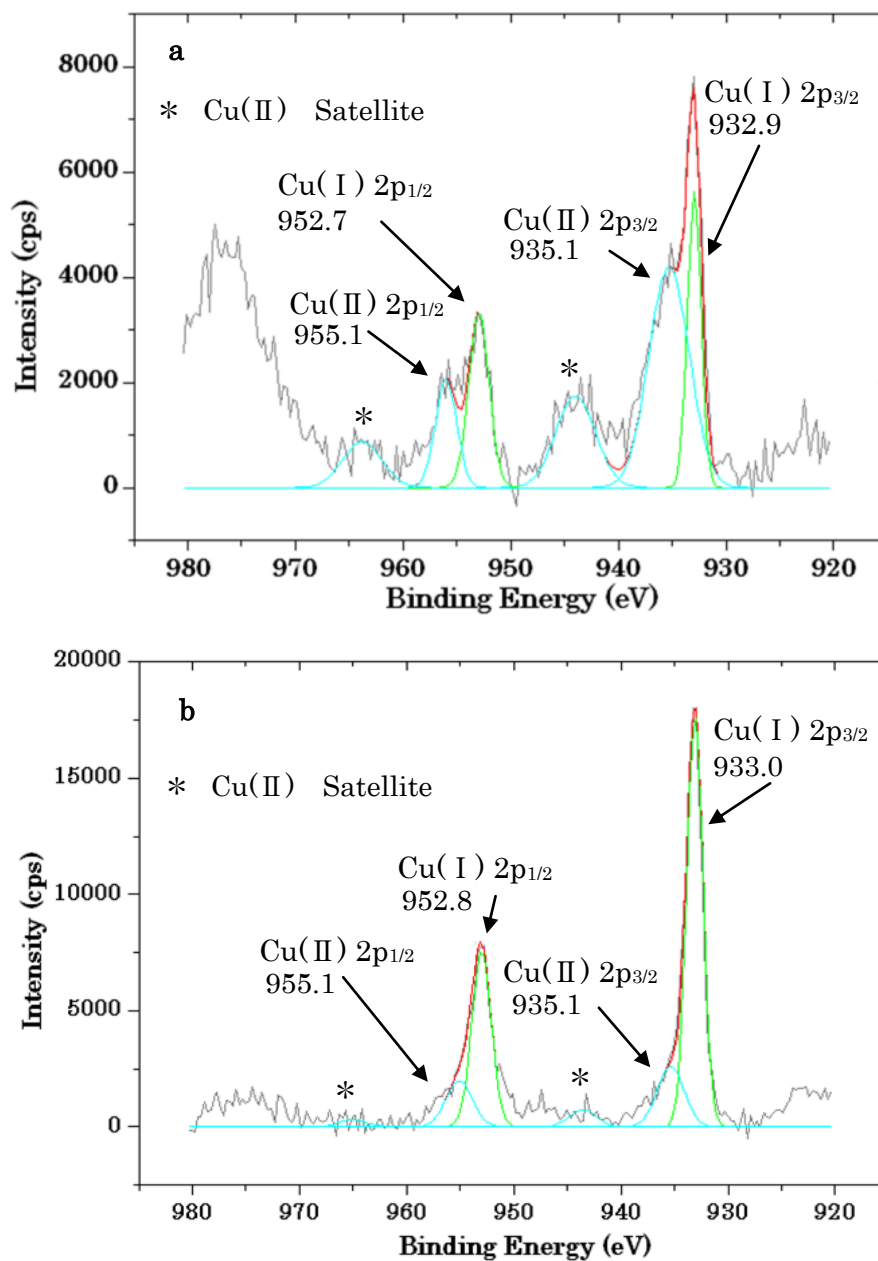


図 3.34 硝酸銀水溶液 (0.4 M) に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した金属内包 CNT の Cu 2p ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル



得られた金属内包 CNT の Cu 2p ピーク付近の XPS スペクトルから、as-grown の XPS スペクトルにおいて 932.9 eV 付近と 952.7 eV 付近に 1 価の銅に由来するピークが確認された。また、935.1 eV 付近と 955.1 eV 付近に 2 価の銅に由来するピークも確認でき、943.5 eV 付近と 963.8 eV 付近に 2 価の銅のサテライトピークも確認した。60 秒のアルゴンイオンエッチングを行うことで、932.9 eV 付近と 952.7 eV 付近の 1 価の銅に由来するピークは強いピークとなって現れ、935.1 eV 付近と 943.5 eV 付近、955.1 eV、963.8 eV 付近の 2 価の銅に由来するピークは減少した。

as-grown のサンプルにおいて、932.9 eV 付近と 952.7 eV 付近の 1 価の銅に由来するピークは、銅ワイヤーや“ティー型”CNT と比べて非常に弱いピークであった。これは、as-grown のサンプルにおいては生成した金属内包 CNT の表面を約 70 nm の厚いカーボン層が覆っているため、内包している金属からの信号を十分に検出できなかったことが要因として考えられる。エッチングにより表面のカーボン層を削ったことで、内包している金属からの信号を十分に検出できたために、エッチング後のサンプルの XPS スペクトルにおいて 1 価の銅の強いピークが確認されたと考えられる。

935.1 eV 付近と 943.5 eV 付近、955.1 eV、963.8 eV 付近の 2 価の銅のピークは、エッチングを行うことにより減少した。これは、2 価の銅の信号を、内包している金属からではなく、触媒として用いた銅粉末の破片から検出しているため、エッチングにより銅粉末の破片が取り除かれたために 2 価の銅のピークが減少したと考えられる。

エッチングを行うことでピーク強度が増大したことから、金属内包 CNT の内包している金属には銅が含まれており、銅の状態は 1 価の銅である事が分かった。S 2p ピーク付近と O 1s ピーク付近の XPS スペクトルにおいてそれぞれ金属硫化物と金属酸化物に由来するピークが見られた事から、内包している 1 価の銅の組成として硫化銅(Cu<sub>2</sub>S)と酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) が考えられる。

先に述べた銅ワイヤーや“ティー型”CNT と同様に、銅の酸化と硫化の温度から銅の結合状態を判断し、1 価の硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) が内包していることがわかった。

金属内包 CNT の Ag 3d ピーク位置付近における XPS スペクトルの測定結果を図 3.35 に示す。

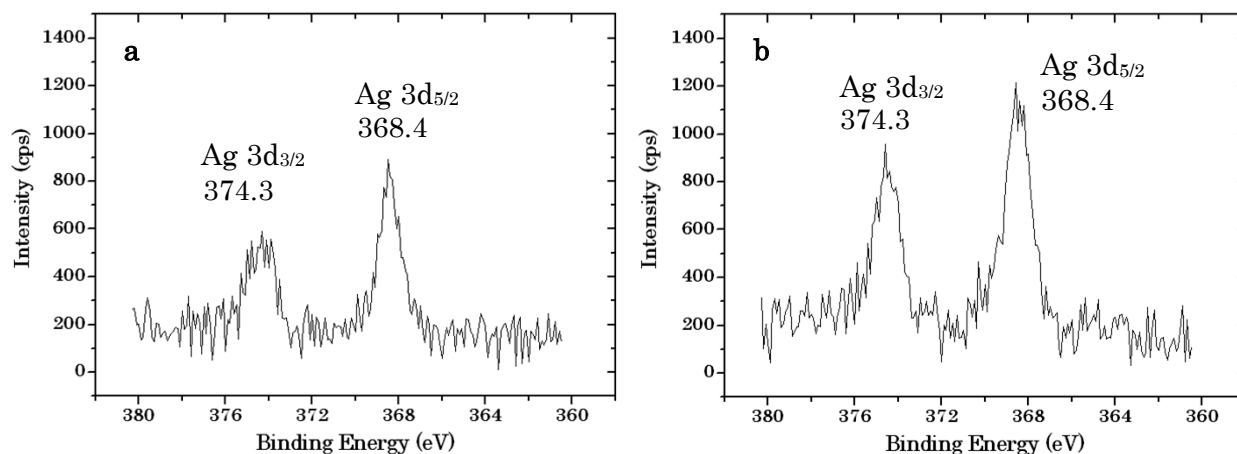


図 3.35 硝酸銀水溶液 (0.4 M) に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した金属内包 CNT の Ag 3d ピーク付近の (a) as-grown (b) エッチング後の XPS スペクトル

得られた金属内包 CNT の Ag 3d ピーク付近の XPS スペクトルから、368.4 eV 付近と 374.3 eV 付近に銀のピークを確認した。60 秒の Ar イオンエッチングにより表面のカーボン層を削ることで銀のピークはわずかに増加した。銀は、エッチングにより削られていないため、銀は CNT に内包している事が考えられる。

XPS スペクトルの測定結果から、金属内包 CNT は、銅と銀を内包している事がわかった。銅と銀は合金を形成しづらいため、銅の中に一部、銀が局在化して CNT に内包している事が考えられる。

### 3.7 様々な金属での金属内包 CNT 作製の試み

0.4 M の硝酸銀水溶液に浸して銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により、銅と銀を内包した CNT が生成することがわかった。そこで次に、様々な金属を触媒として用いて CVD を行うことで、金属内包 CNT を作製することができるか調べた。

#### 3.7.1 テトラクロロ金 (III) 酸四水和物

スプレー装置を使用して塩化金酸水溶液を吹き付けた触媒基板を用いて、金内包 CNT の形成を試みた。

テトラクロロ金 (III) 酸四水和物 ( $\text{HAuCl}_4$ ) を水に溶かして 0.04 M に調製した塩化金酸水溶液を、スプレー装置を使用してシリコン基板に 25 ml 吹き付けることで触媒基板を作製した。作製した触媒基板を成長温度 900-1100 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 30 分の条件で CVD を行い、それぞれの温度における生成物を調べた。

図 3.36 にそれぞれの成長温度において得られたサンプルの TEM 像を示す。

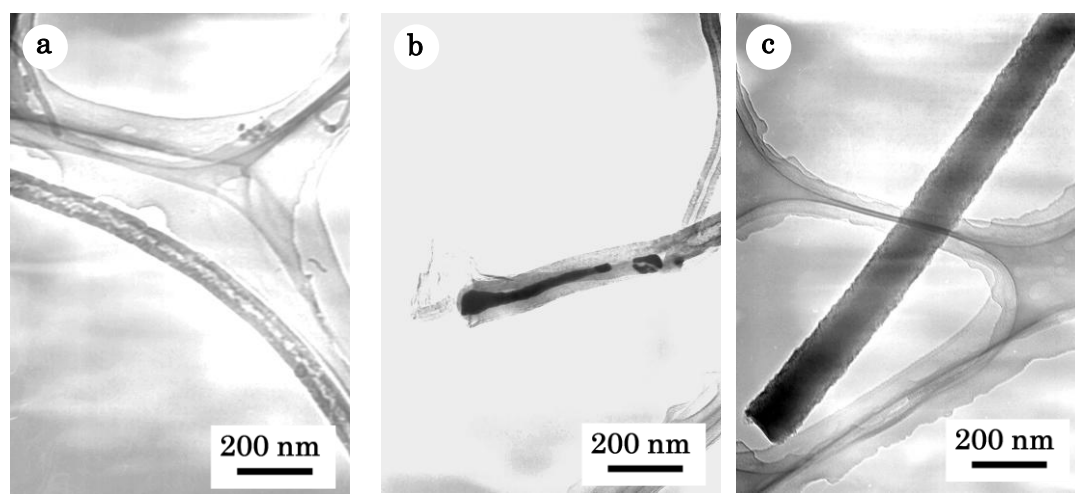


図 3.36 テトラクロロ金 (III) 酸四水和物 (0.04 M) を Si 基板に 25 ml 吹き付けてそれぞれ (a) 900 °C (b) 1000 °C (c) 1100 °C の CVD 後の生成物の内部構造

成長温度 900 °C の条件においては、金属内包 CNT は生成しておらず、中空の CNT のみが見え、わずかに生成していた。成長温度 1000 °C と 1100 °C の条件においては金内包 CNT が見られたが、チューブ全体の中で 1 割にも満たなく、主に中空の CNT が生成していた。

### 3.7.2 銅板

銅粉末 ( $\sim 100\ \mu\text{m}$ ) を触媒として用いた成長温度  $1000\ ^\circ\text{C}$  の CVD を行った時、チューブの先端が先に向かって徐々に遅くなった“ティー型” CNT が生成していた。そこで触媒を銅粉末から銅板に変え、“ティー型” CNT の形成の様子を調べた。

触媒基板として  $1\ \text{cm} \times 1\ \text{cm}$  の銅板を用いて、成長温度  $1000\ ^\circ\text{C}$ 、エタノール導入量  $90\ \text{sccm}$ 、二硫化炭素導入量  $10\ \text{sccm}$ 、成長時間 5 分の条件で CVD を行い、SEM により CVD 後の銅板の表面を調べた。図 3.37 に銅板表面の SEM 像を示す。

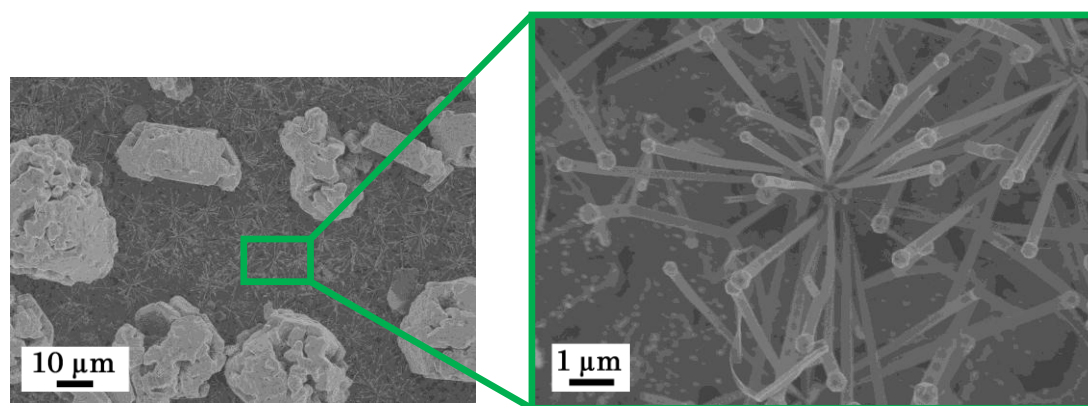


図 3.37 銅板を触媒とした  $1000\ ^\circ\text{C}$  の CVD 後の生成物の表面形態

触媒基板として用いた銅板の表面には、“ティー型” CNT が塊となって生成していた。また、“ティー型” CNT が、銅板上の 1 点から銅粒子側を上にして放射状に成長している様子が確認された。

次に、触媒基板として銅板を用いた  $1000\ ^\circ\text{C}$  の CVD における生成物の TEM 像を図 3.38 に示す。

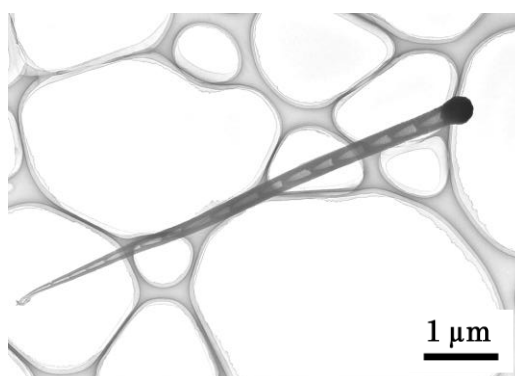


図 3.38 銅板を触媒とした  $1000\ ^\circ\text{C}$  の CVD 後の生成物の内部構造

触媒基板として銅板を用いた 1000 °C の CVD を行った時、銅粉末を触媒として用いた時と同様に、端に 300-500 nm の銅粒子を持ち、先端に向かってチューブの直径が徐々に細くなったテーパ構造を持つ“ティー型” CNT が生成していた。

### 3.7.3 ニッケル板

触媒基板としてニッケル板（1 cm×1 cm）を用いて、成長温度 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 5 分の条件で CVD を行い作製したサンプルのニッケル板表面の SEM 像を図 3.39 に示し、生成物の TEM 像を図 3.40 に示す。

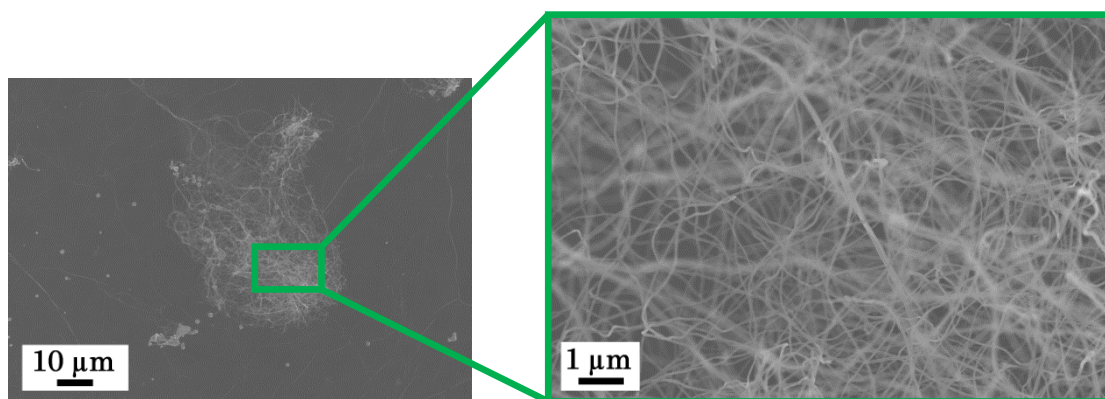


図 3.39 ニッケル板を触媒とした 1000 °C の CVD 後の生成物の表面形態

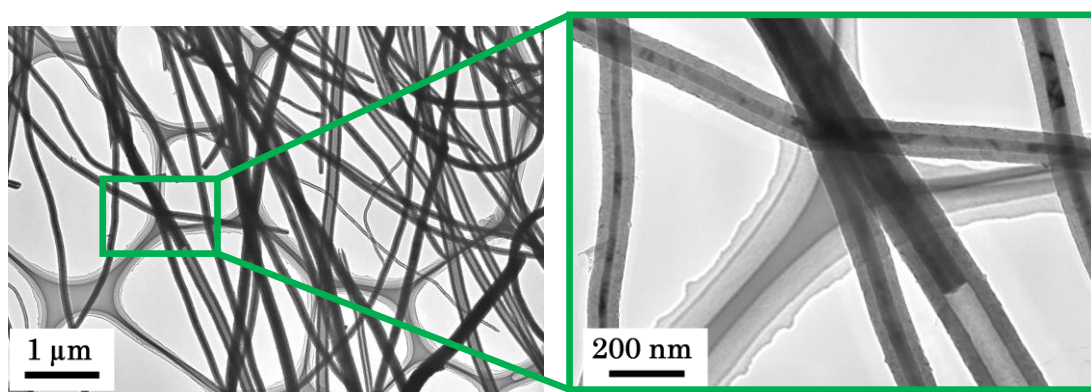


図 3.40 ニッケル板を触媒とした 1000 °C の CVD 後の生成物の内部構造

ニッケル板を触媒基板とした 1000 °C の CVD により作製したサンプルにおいて、ニッケル板上に 20-30 μm の塊となって CNT が生成していた。生成した CNT は直径 100-200 nm であり、約 30 nm のカーボン層に覆われていた。生成した CNT の中で、およそ 5 割の CNT がニッケルを内包していた。

### 3.7.4 チタン板

触媒基板としてチタン板（1 cm×1 cm）を用いて、成長温度 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 5 分の条件で CVD を行い、作製したサンプルのチタン板表面の SEM 像を図 3.41 に示し、生成物の TEM 像を図 3.42 に示す。

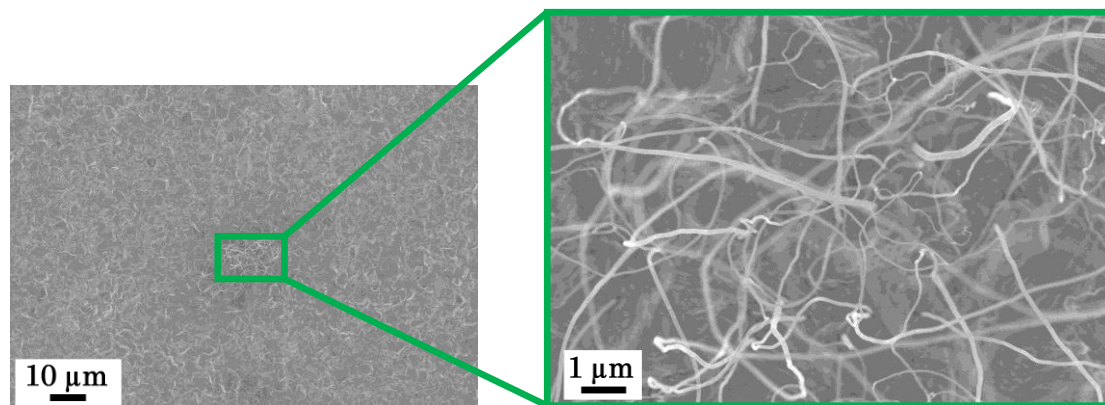


図 3.41 チタン板を触媒とした 1000 °C の CVD 後の生成物の表面形態

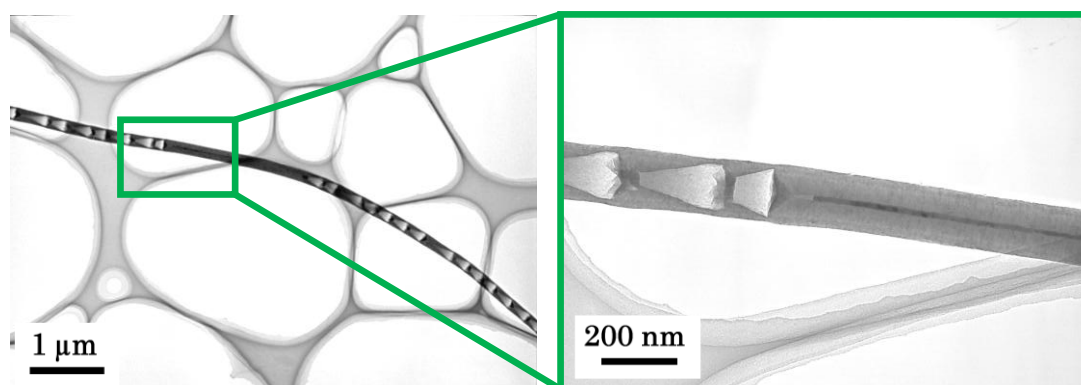


図 3.42 チタン板を触媒とした 1000 °C の CVD 後の生成物の内部構造

チタン板を触媒とした 1000 °C の CVD により作製したサンプルのチタン板表面には、ほとんど CNT は生成していなかった。生成した CNT は直径 140-170 nm であり、CNT の内部はバンブーライクの部分とチタンを内包している部分が混在していた。チタンを内包している部分は、約 60 nm の非常に厚いカーボン層に覆われていた。



### 3.7.5 鉄板

触媒基板として鉄板（1 cm×1 cm）を用いて、成長温度 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 5 分の条件で CVD を行い、作製したサンプルの鉄板表面の SEM 像を図 3.43 に示す。

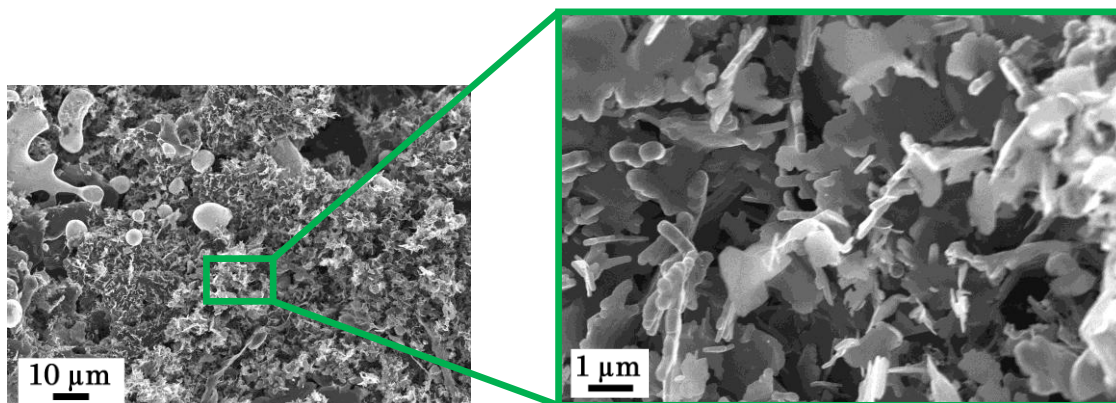


図 3.43 鉄板を触媒とした 1000 °C の CVD 後の生成物の表面形態

鉄板を触媒基板として 1000 °C の CVD を行った時、鉄板の表面には様々な大きさのプレート状の生成物が大量に生成していたが、CNT は一切見られなかった。

### 3.7.6 銀板

触媒基板として銀板（0.5 cm×1 cm）を用いて、成長温度 1000°C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 5 分の条件で CVD を行い、作製した試料の銀板表面の SEM 像を図 3.44 に示す。

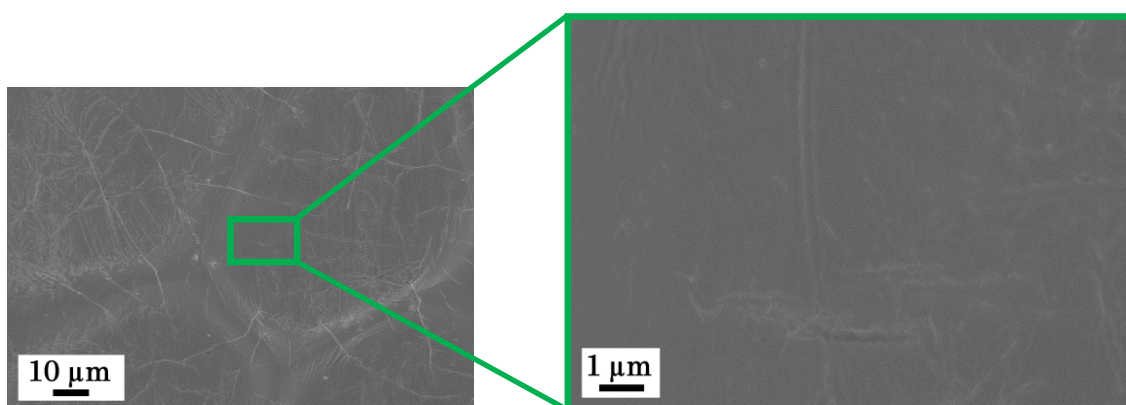


図 3.44 銀板を触媒とした 1000 °C の CVD 後の生成物の表面形態

銀板を触媒基板として 1000 °C の CVD を行った時、銀板上に生成物は存在しておらず、銀板表面は平らであった。

塩化金酸水溶液 (0.04 M) をスプレー装置によりシリコン基板に 25 ml 吹き付けて作製した触媒基板、また金属の板であるニッケル板、チタン板を触媒として 1000 °C において CVD を行った時、生成物からは金属を内包している CNT が見られた。

しかし、塩化金酸触媒基板、チタン板を触媒とした場合にはほとんど CNT が得られず、また金属が十分に充填していなかった。ニッケル板を触媒とした場合には、CNT の収量は増加したが、金属を内包している CNT は 5 割程度であり、金属の充填が不十分な CNT も生成していた。

1000 °C においてアルコール CVD を行うことで様々な金属板から金属内包 CNT が得られた。このことは、成長温度や炭素源導入量などを調整することで、様々な金属内包 CNT を高収率で得られる可能性を秘めている。



## 第4章 考察

### 4.1 生成メカニズム

スプレー装置により塩化銅水溶液を 25 ml 噴霧した触媒基板と、表面に銀を析出させた銅粉末を触媒として CVD を行ったときに金属内包 CNT が生成し、銅粉末 ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) を触媒として CVD を行ったとき、“ティー型” CNT が生成することが分かった。そこで、金属内包 CNT と “ティー型” CNT がそれぞれどのように成長しているかを考察した。

#### 4.1.1 スプレー法における銅内包 CNT

0.4 M の塩化銅水溶液をシリコン基板に 25 ml 噴霧して作製した触媒基板を、成長温度  $1000^\circ\text{C}$ 、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 30 分の条件で CVD を行った時、図 4.1 に示すように CNT が塊となって生成していた。

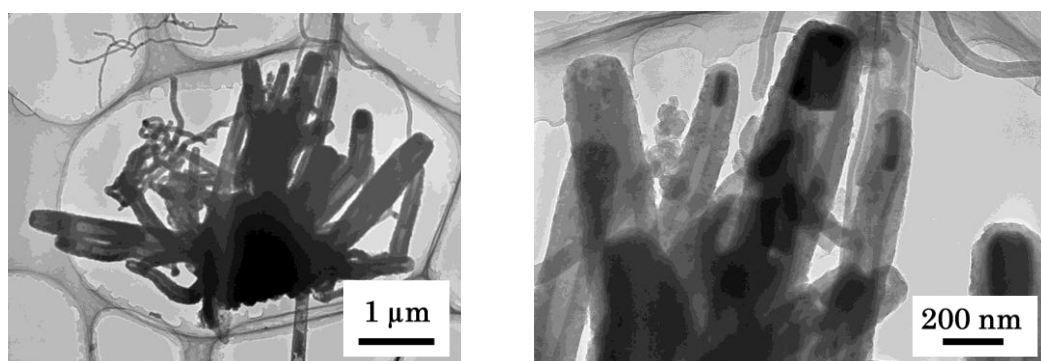


図 4.1 塩化銅水溶液 (0.4 M) を 25 ml 噴霧して作製した触媒基板を用いて  $1000^\circ\text{C}$  の CVD を行い作製した CNT の成長の様子

銅は炭素との溶解度が低く、銅粒子にはほとんど炭素が供給されない[32]。そのため、小さな粒子では CNT が成長するための炭素が集まらず、約  $1 \mu\text{m}$  に凝集して大きくなった銅粒子から CNT が成長していると考えられる。

スプレー装置を使用して、400 °Cに加熱したシリコン基板に 0.4 M の塩化銅水溶液を 25 ml 噴霧して作製した触媒基板の銅粒子の様子を図 4.2 に示す。

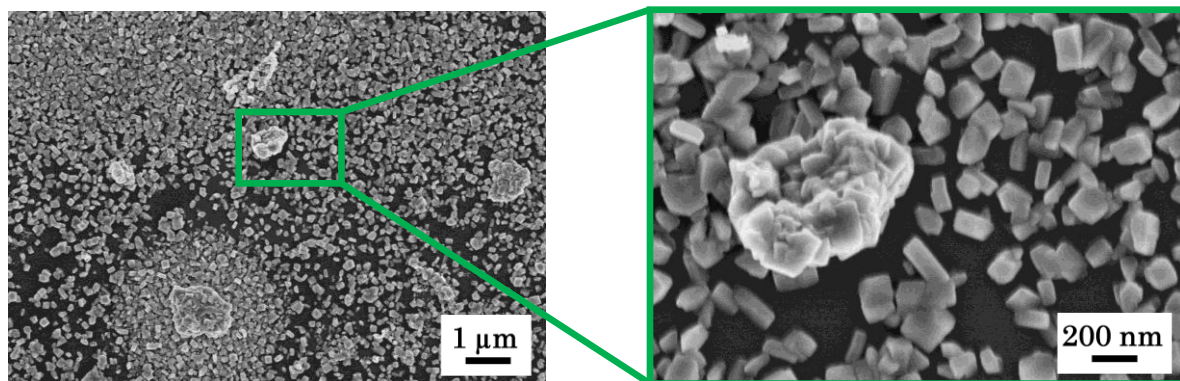


図 4.2 塩化銅水溶液を 25 ml 噴霧した触媒基板の表面形態

触媒基板作製時、スプレー装置によって基板上に銅分子が噴霧され、基板を 400 °C に加熱することで基板上には 100-200 nm の銅粒子が形成する。CVD 中に 1000 °C の熱が加わることで周囲の銅粒子同士が凝集しておよそ 1 μm の大きな粒子になると考えられる。そして、大きくなった銅粒子に炭素が供給され、CNT の成長に十分な量の炭素が銅粒子に供給されたときに、CNT は成長し始めると考えられる。塩化銅触媒基板を用いた CVD における、CNT 成長の模式図を図 4.3 に示す。

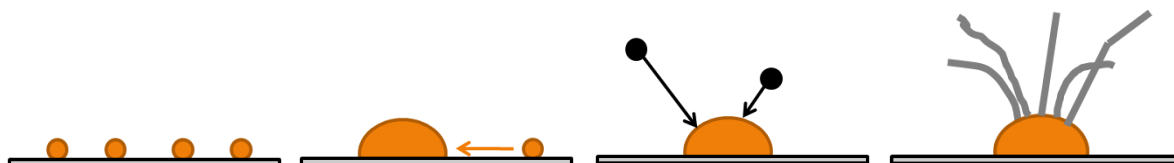


図 4.3 CNT 成長の模式図

スプレー装置を使用して塩化銅水溶液をシリコン基板に噴霧して作製した塩化銅触媒基板において、塩化銅水溶液の噴霧量が少ない時、CNT は成長しづらく、銅を内包した CNT は見られなかった。塩化銅水溶液の噴霧量が少ない場合 (<15 ml) においては、CNT 成長のために必要な大きな銅粒子の形成が進まないため CNT はあまり成長しなかったと考えられる。

一方で塩化銅水溶液の噴霧量が多い時 ( $\geq 15$  ml)、CNT 成長のために必要な大きさの銅粒子の形成が進み、CNT が成長する。また、CNT 成長時に豊富な銅があるときに銅を内包した CNT も中空の CNT と共に生成すると考えられる。

#### 4.1.2 銅-銀内包 CNT

銀の還元により表面に銀を析出させた銅粉末を触媒とした 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm、成長時間 5 分の CVD により、直径約 200 nm であり、表面を約 70 nm の厚いカーボン層が覆っている銅-銀内包 CNT が生成した。

触媒となる銅粉末に銀を析出させることにより CVD 後の生成物は、そのままの銅粉末から生成する“ティー型”CNT から、銅-銀内包 CNT へと構造が大きく変化していた。

表面に銀を析出させた銅粉末の、CVD を行う前の表面形態を図 4.4 に示す。

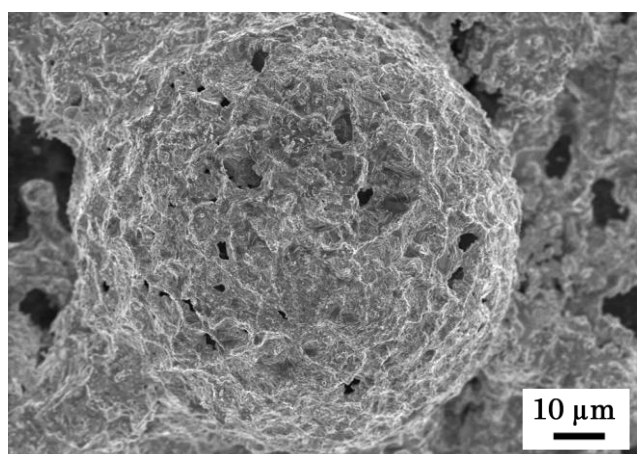


図 4.4 表面に銀を析出させた銅粉末の表面形態

銅粉末を 0.4 M の硝酸銀水溶液に浸すことで、CVD を行う前の銅粉末の表面や周囲に銀が析出していることが分かる。銅粉末の表面に銀が析出している事を証明するために、硝酸銀水溶液に浸した銅粉末の XPS スペクトルを測定した。図 4.5 に銀を析出させた銅粉末の Ag 3d ピーク付近の XPS スペクトルを示す。

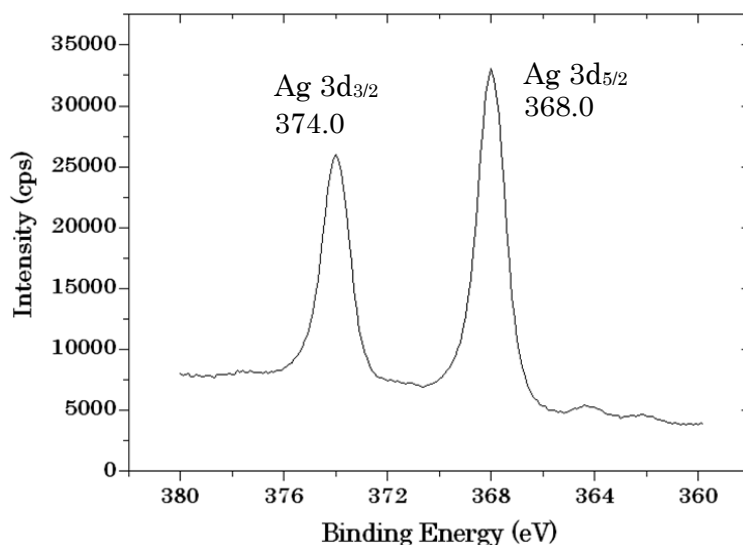


図 4.5 表面に銀を析出させた銅粉末における Ag 3d ピーク付近の XPS スペクトル

表面に銀を析出させた銅粉末の Ag 3d ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、368.0 eV 付近と 374.0 eV 付近に銀に由来する強いピークが確認され、銅粉末の表面には銀が析出している事が分かった。

銀を析出させた銅粉末の Cu 2p ピーク付近の XPS スペクトルを図 4.6 に示す。

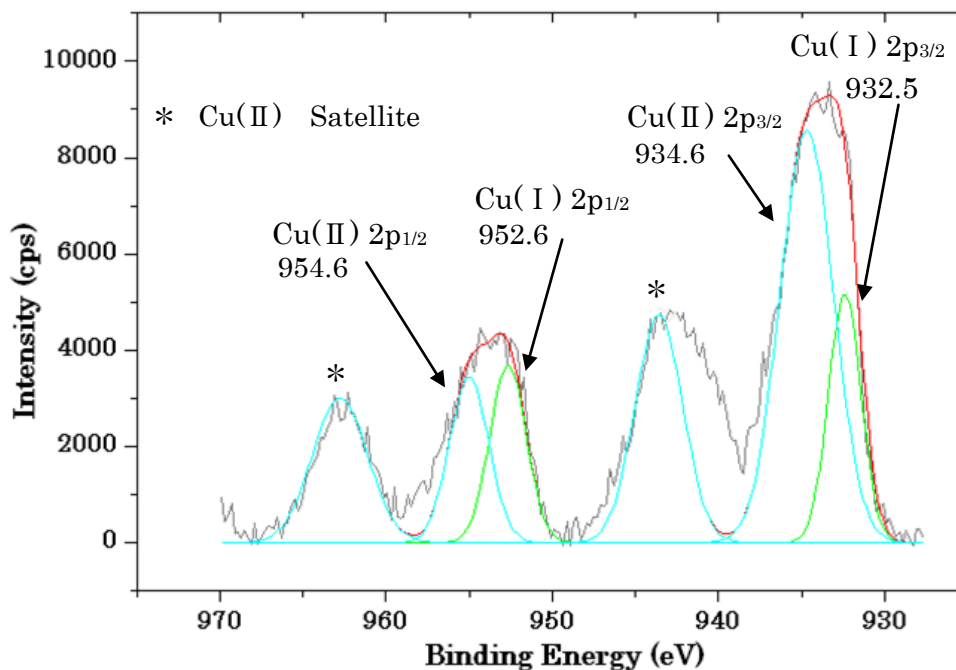


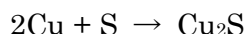
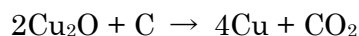
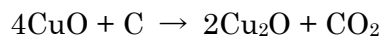
図 4.6 表面に銀を析出させた銅粉末の Cu 2p ピーク付近における XPS スペクトル

表面に銀を析出させた銅粉末の Cu 2p ピーク付近の XPS スペクトルにおいて、932.5 eV 付近と 952.6 eV 付近に 1 価の酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) のピークが確認でき、934.6 eV 付近と 954.6 eV 付近に 2 価の酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) のピークが確認された。943.5 eV 付近と 962.5 eV には 2 価の酸化銅のサテライトピークも確認でき、触媒として用いる銀を析出させた銅粉末は自然酸化している事が分かった。

表面に銀が析出した銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した銅・銀内包 CNT は、XPS 測定の結果から 1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) が内包している事が分かっている。CVD を行う前の、触媒となる銅粉末の状態は酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) であるが、CVD を行うことで銅の状態は硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) となる。

CVD を行うことによる銅の状態の変化を以下のように考察した。

酸化銅 (CuO) から硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) への銅の状態の変化は、炭素源として用いた二硫化炭素が関与していると考えられる。CVD を行う前に酸化していた銅粉末は CVD 中、表面に堆積したアモルファスカーボンにより還元されて銅(0)となる。還元された銅(0)と二硫化炭素中に含まれる硫黄が反応して硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) となる。



銅と硫黄の反応により、2 価の硫化銅 (CuS) も生成していることが考えられるが、CVD 中は 1000 °C に加熱しているため、2 価の硫化銅 (CuS) が生成したとしても分解され、1 価の硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) となっている。

エタノールと二硫化炭素により硫化した銅が種となって CNT が成長し、硫化銅 (Cu<sub>2</sub>S) が毛細管現象により、成長した CNT に吸い上げられることで銅内包 CNT が生成していると考えられる。

表面に銀を析出させた銅粉末において、CVD を行う前の銅粉末の XPS スペクトルと、CVD により作製した銅・銀内包 CNT の XPS スペクトルの Cu 2p ピークと Ag 3d ピークの強度を比較した。

CVD を行う前の銀を析出させた銅粉末における Cu 2p と Ag 3d の強度比

$$\text{Cu 2p} : \text{Ag 3d} = 1 : 2.59$$

CVD を行い生成した銅・銀内包 CNT における Cu 2p と Ag 3d の強度比

$$\text{Cu 2p} : \text{Ag 3d} = 1 : 0.07$$

CVD を行う前に、Cu 2p ピークと比べて強く見られていた Ag 3d ピークが、CVD を行い、銅・銀内包 CNT を作製することで生成物の Cu 2p ピークと比べて生成物の Ag 3d ピークが非常に弱く見られた。

銀の強度は CVD を行うことで大きく減少した。CVD 中に減圧条件下で 1000 °C の熱を加えることにより、銅粉末の表面に析出した銀は蒸発している事が考えられる。蒸発せずに残っていた銀が硫化銅と共に CNT 内部に毛細管現象により吸い上げられることで、銅・銀内包 CNT が生成したと考えられる。

### 4.1.3 “ティー型” CNT

約 100  $\mu\text{m}$  の銅粉末を触媒とした 1000  $^{\circ}\text{C}$ 、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD において、端に 500-800 nm の銅粒子をもち、先端に向かってチューブの直径が徐々に細くなっているテーパ構造を持つ、特異な構造の“ティー型” CNT が生成した。“ティー型” CNT が、銅粉末 ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) の表面から独立して垂直に成長している様子を図 4.7 に示す。

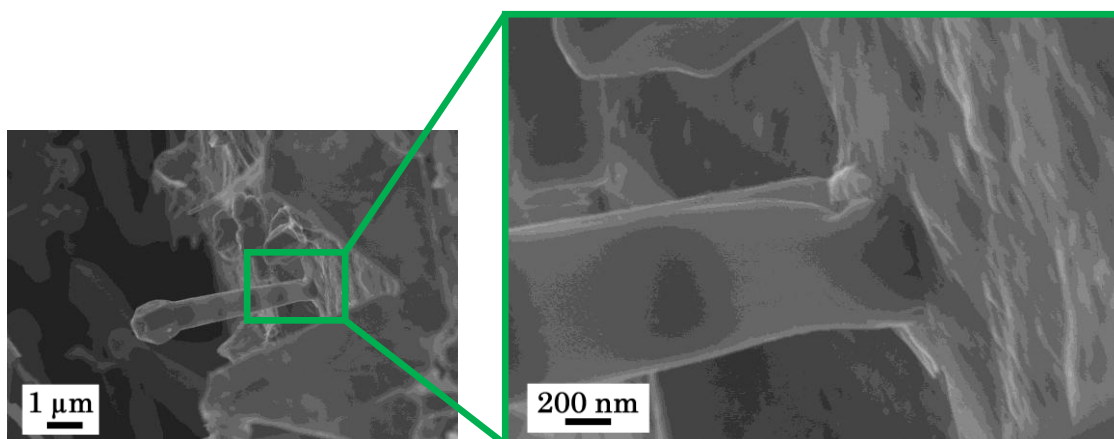


図 4.7 “ティー型” CNT が銅粉末の表面から垂直に成長している様子

垂直配向したカーボンナノ物質として、垂直配向した単層カーボンナノチューブ (SWNT) [36] が知られている。垂直配向 SWNT の場合、高密度で SWNT が成長しているため、SWNT 同士で支えあうことで垂直に配向して成長している。しかし、“ティー型” CNT の場合、支えとなるチューブは存在せず、単独で垂直に配向している。“ティー型” CNT は、チューブ部分が周期的円錐空洞を持った約 40 nm の多層カーボンナノチューブ (MWNT) でできているため、“ティー型” CNT の MWNT 構造により個々の“ティー型” CNT を支え、独立して垂直に成長していると考えられる。

図 4.8 に“ティー型” CNT が銅粉末 ( $\sim 100 \mu\text{m}$ ) の表面から独立して成長する様子を模式図として示す。

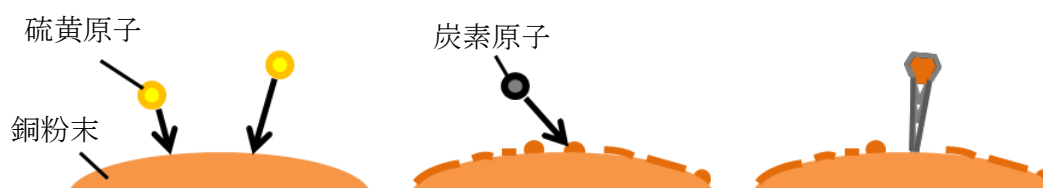


図 4.8 “ティー型” CNT の形成モデル

炭素源として二硫化炭素を使用しているため、銅粉末の表面が硫黄と反応し、硫化銅となる。硫化銅は脆く（表 4.1）、1000 °Cにおいて CVD を行っているため、硫化銅となった銅粉末の表面は砕け、小さな銅粒子となる。“ティー型” CNT の成長に適度な大きさの銅粒子（500-800 nm）に炭素が供給されることで“ティー型” CNT の成長が開始される。

	銅 (Cu)	硫化銅 (I) ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )	硫化銅 (II) ( $\text{CuS}$ )
密度	8.95 g/cm <sup>3</sup>	5.78 g/cm <sup>3</sup>	4.64 g/cm <sup>3</sup>
モース硬度	3	2.5–3	1.5–2

表 4.1 銅と硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ) の機械特性

“ティー型” CNT の成長において硫黄は不可欠である。触媒として用いた銅粉末の CVD を行う前の状態を図 4.9 に示し、“ティー型” CNT が成長した条件である 1000 °C、エタノール導入量 90 sccm、二硫化炭素導入量 10 sccm の CVD を行った後の触媒として用いた銅粉末の状態を図 4.10 に示す。また、“ティー型” CNT が成長した条件と同様に成長温度を 1000 °Cとし、炭素源として二硫化炭素を流さずにエタノールのみを導入したときの触媒として用いた銅粉末の状態を図 4.11 に示す。

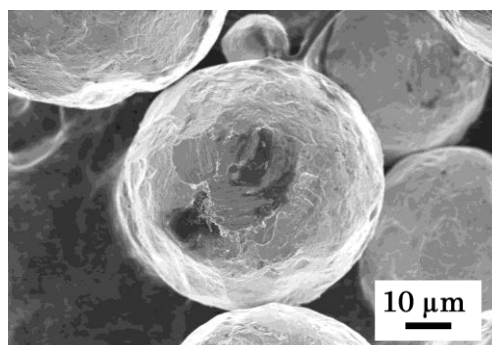


図 4.9 触媒として用いた銅粉末の CVD を行う前の表面形態

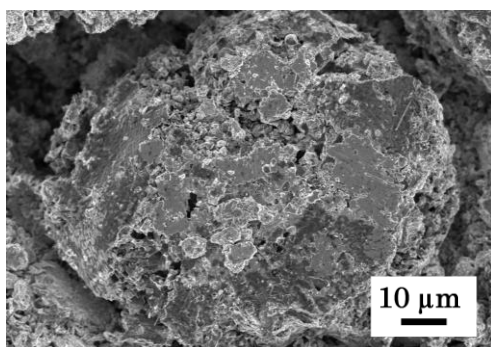


図 4.10 成長温度 1000 °Cにおいてエタノール 90 sccm と二硫化炭素 10 sccm を導入して CVD を行った後の銅粉末の表面形態

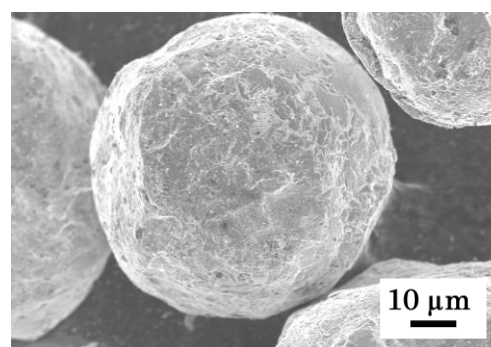


図 4.11 成長温度 1000 °Cにおいてエタノール 90 sccm のみを導入して CVD を行った後の銅粉末の表面形態



二硫化炭素を導入した場合、図 4.10 に示すように触媒として用いた銅粉末は CVD を行うことで二硫化炭素と反応して表面が硫化銅になったために砕け、細かく砕けた硫化銅の破片が CNT の成長の種となり“ティー型”CNT が生成していた。一方、二硫化炭素を導入せず、エタノールのみを炭素源として導入した場合は、図 4.11 に示すように CVD を行った後も銅粒子は球形を保っていた。しかし二硫化炭素を導入しない場合では“ティー型”CNT は成長しておらず、生成物は一切得られなかった。

以上の事から、“ティー型”CNT の成長には二硫化炭素が必要であり、二硫化炭素を導入することで銅粉末の表面が砕け“ティー型”CNT の成長の種となっていることが考えられる。

“ティー型”CNT の内部空洞は周期的円錐構造をしていることも特徴の一つである。同様の内部構造を持ったカーボンナノファイバーを、当研究室の丹後が鉄を触媒として用いたアルコール CVD により作製している[37]。鉄粒子を触媒として作製した周期円錐空洞を持ったカーボンナノファイバーを図 4.12 に示す。丹後は図 4.13 に示す周期的円錐空洞の成長メカニズムを提唱した。

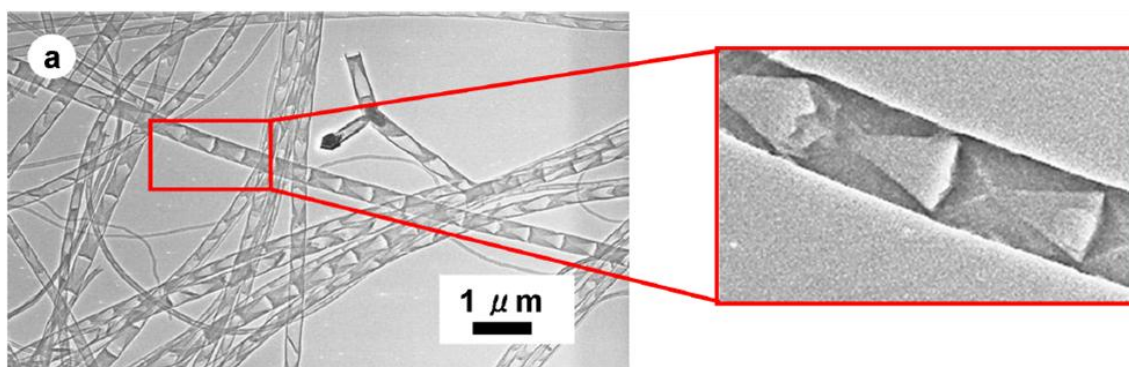


図 4.12 鉄粒子を触媒として作製した周期円錐空洞を持ったカーボンナノファイバー[37]

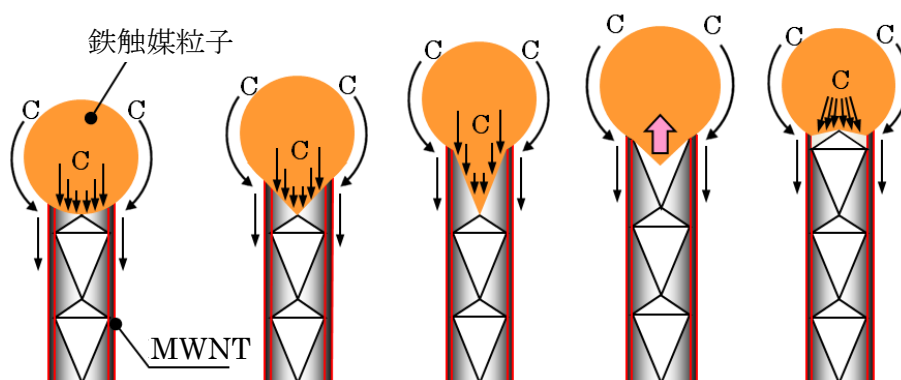


図 4.13 周期的円錐空洞の形成モデル[37]



丹後の提唱した周期的円錐空洞の形成メカニズムは、まず炭素が鉄触媒粒子に溶解する。溶解した炭素は、鉄触媒粒子表面を拡散するものと、鉄触媒粒子内部へと拡散するものがあり、前者はカーボンナノファイバー（CNF）の最外周部へ析出し、後者は CNF 内部へ析出する。表面を拡散した炭素は MWNT を形成し、MWNT の成長は鉄触媒粒子を推進させる駆動力となる。

鉄触媒粒子内部を拡散した炭素は、鉄触媒粒子の底面部からグラファイトとして析出する。外部からの炭素の供給は鉄触媒粒子と気相の界面に限られるため、鉄触媒粒子の CNF 外周付近と接触している部分はグラファイトの析出速度が速く、ファイバー軸と接触している部分は相対的に析出速度が遅くなる。グラファイトの析出速度差により鉄触媒粒子は浅い円錐形状へと変形する。

MWNT の成長とグラファイトの析出が続くと、鉄触媒粒子が深い円錐形へと変形する。この過程で、円錐形をした鉄触媒粒子から炭素が析出するため、円錐空洞が形成される。

鉄触媒粒子の表面張力により、円錐形に変形した部分を復元し、球形に戻ろうとする力が働く。復元力が鉄触媒粒子と CNF の付着力を上回ると界面の剥離がおきる。

円錐状の凸部の復元は高速に起こるため、その慣性により鉄触媒粒子は球形で留まらず、鉄触媒粒子の底面に円錐状の凹面を形成する。凹面部からはグラファイトが析出し、鉄触媒粒子は球形へと戻る。

以上のサイクルを繰り返すことで周期的円錐空洞は形成される。

銅粉末を触媒とした 1000 °C の CVD により作製した“ティー型”CNT においても、内部円錐空洞は同様のメカニズムで形成している事が考えられる。しかし、“ティー型”CNT は丹後が報告したファイバーとは異なり、CNT の成長が進むにつれて直径が太くなっている。丹後の報告したファイバーは単一チューブ内での内部円錐空洞のサイズ、形状は均一であった。一方で、“ティー型”CNT の内部円錐空洞は成長が進むにつれて、直径と高さが増加し、円錐の凸部の角度はわずかに減少していた。

“ティー型”CNT の成長が進むにつれて、内部円錐空洞の凸部の角度が減少した事について考察を行う。

銅は炭素との溶解度が低いため、“ティー型”CNT における成長の触媒となる銅粒子には炭素があまり供給されない。“ティー型”CNT の成長中、銅粒子からグラファイトが析出する一方で銅粒子に供給される炭素原子は微量のため、“ティー型”CNT の成長が進むにつれて銅粒子の炭素含有量は減少していると考えられる。銅粒子の炭素含有量が減少するため、“ティー型”CNT の中央付近からのグラファイト析出速度は遅くなり、炭素が供給される外周部分との速度差が大きくなると推測される。このため、“ティー

型” CNT の内部円錐空洞の凸部の角度が減少したと考えられる。

“ティー型” CNT の成長が進むにつれて、内部円錐空洞の直径と高さが増加したことについて考察を行う。

“ティー型” CNT の XPS 測定の結果から、“ティー型” CNT 成長の触媒となる銅粒子は硫化銅である事が分かっている。炭素源として用いた二硫化炭素により銅粒子は硫化し、銅粒子は炭素と硫黄を豊富に含有した状態で“ティー型” CNT の成長が始まる。また、S 2p ピーク付近の XPS スペクトルから、硫黄は CNT 内にチオール基 (-SH) として含まれている事が分かる。つまり、CNT の欠陥部分に硫黄を含みながら“ティー型”は成長している。CNT の欠陥部分に硫黄を含んで“ティー型” CNT は成長するため、“ティー型” CNT の成長が進むにつれて触媒となる銅粒子中の硫黄の含有量は減少していると考えられる。銅粒子中の硫黄の含有量が減少すると銅粒子の粘度は増加するため、“ティー型” CNT の成長開始時と比べて、“ティー型” CNT の成長が進むにつれて触媒となる銅粒子の粘度が徐々に増加していることが考えられる。銅粒子の粘度が増加することで、銅粒子は小さな直径では円錐形を形成しづらくなるため、内部円錐空洞の直径が“ティー型” CNT の成長に伴って増加していると考えられる。

内部円錐空洞の高さにおいては、内部円錐空洞の直径が“ティー型” CNT の成長に伴い増加することで円錐形に変形した部分の復元力が弱まったため、内部円錐空洞の高さが“ティー型” CNT の成長に伴い増加したと考えられる。

“ティー型” CNT の成長の様子を模式図として図 4.13 に示す。

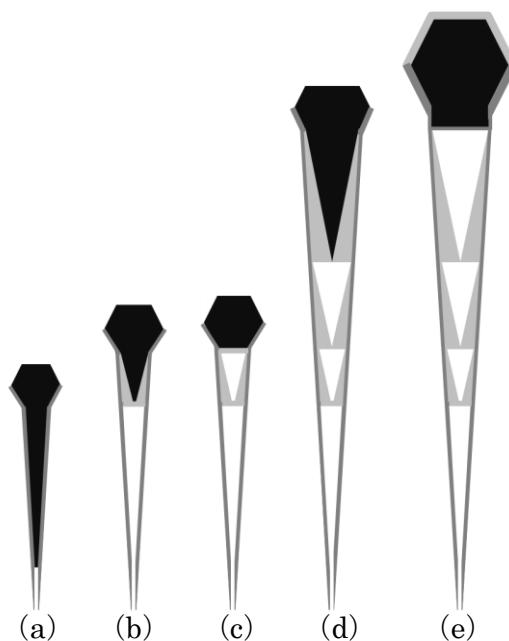


図 4.13 “ティー型” CNT の成長モデル

- (a) グラファイト層を形成しながら“ティー型” CNT の成長が始まる。この時、銅粒子は炭素と硫黄を豊富に含んでいる。
- (b) グラファイト層の欠陥部分にチオール基 (-SH) を含みながら節の部分の形成が始まる。
- (c) 銅は高い表面張力を持つため、球形に戻ろうとする復元力が強い。そのため小さな円錐が形成される。
- (d) 欠陥部分に硫黄を含みながら CNT は成長するため、“ティー型” CNT の成長が進むにつれて銅粒子中の硫黄濃度が減少し、銅の粘度が増加する。粘度が増加することで、サイズの大きな内部円錐空洞が形成される。
- (e) 銅は炭素との溶解度が低いため、反応終了後、冷却中に銅粒子に残っていた炭素が銅粒子の上部に粒子を覆うように析出する。

以上のプロセスを経て“ティー型” CNT は成長していると考えられる。

## 4.2 “ティー型” CNT のアトリットルピペットへの応用の検討

生物学において、単一細胞内部の局所的な特性や細胞の個体差などの単一細胞レベルの研究が注目されている。ピペットなどのプローブ型デバイスは、マイクロ・ナノマニピュレーション技術により局所において任意に制御ができるため、ピペットを用いて単一細胞内へ試薬を導入し、細胞を解析することができる。マイクロピペットは、卵細胞質内精子注入法（ICSI）を用いたラットの胚操作[38]などに広く用いられている。

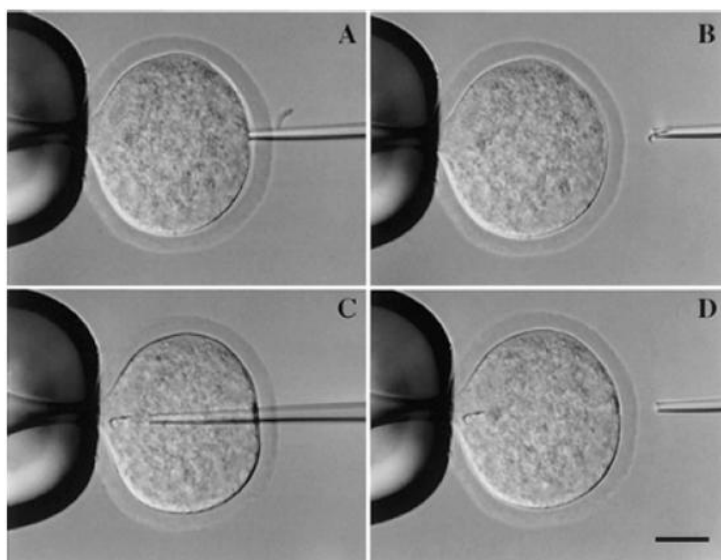


図 4.14 マイクロサイズのピペット（内径 2-4  $\mu\text{m}$ ）を用いたラットの胚操作[38]

また、マイクロピペットの先端に 1 本の有機ナノチューブ（内径 50 nm、外径 400 nm、長さ 約 10  $\mu\text{m}$ ）を取り付け、紫外線硬化樹脂で有機ナノチューブ（ONT）とマイクロピペットの隙間を埋めて作製した ONT ナノピペットを、名古屋大学と東北大学と産業技術総合研究所は合同で開発した。毛細管現象により蛍光溶液を吸い上げ、直流電圧を印加することにより ONT ナノピペットから蛍光溶液を噴出させることに成功している。

本研究において、銅粉末（ $\sim 100 \mu\text{m}$ ）を触媒とした成長温度 1000  $^{\circ}\text{C}$ 、エタノール導入力 90 sccm、二硫化炭素導入力 10 sccm、成長時間 5 分の CVD により、端に 500-800 nm の多角形の銅粒子をもち、内部構造が周期的な円錐空洞であり、先端に向かってチューブの直径が徐々に細くなっているテーパ構造をもつ特異な構造の“ティー型” CNT が生成した。“ティー型” CNT は、チューブ側の先端部分の内部円錐空洞が広く、チューブ先端が約 15 nm 開口していることから、極微量を吸い上げるナノサイズのピペットへの応用が期待できる。

“ティー型” CNT のチューブ側の先端部分の内部円錐空洞を、凸部の先端を切り取った円錐とし、切り取る前の円錐の体積を  $V_{all}$ 、切り取った先端部分の体積を  $V_{cone}$  であると仮定して、切り取る前の円錐の体積から切り取った先端部分の体積を引くことで  $(V_{all} - V_{cone})$  “ティー型” CNT のチューブ側の先端部分の内部円錐空洞の体積 ( $V_{tip}$ ) を計算した。“ティー型” CNT のチューブ側の先端部分の内部円錐空洞の模式図を図 4.15 に示す。

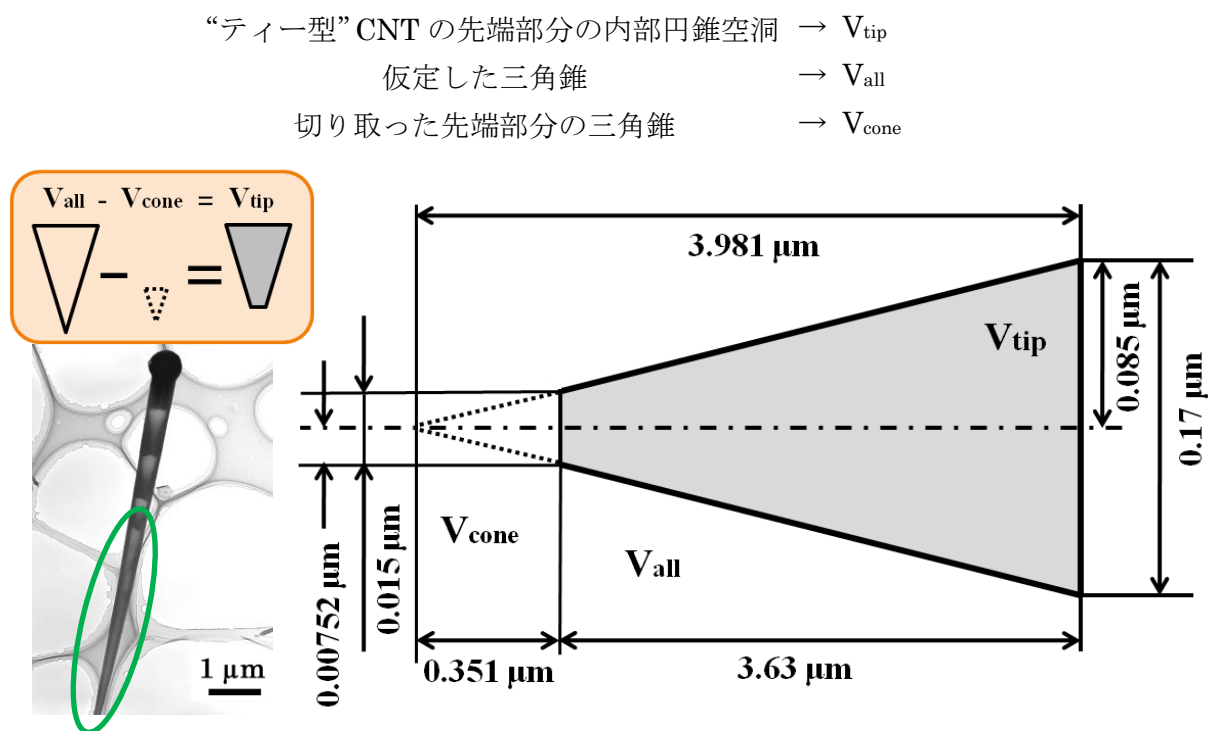


図 4.15 “ティー型” CNT 先端部分の内部円錐空洞の大きさ

仮定した三角錐 ( $V_{all}$ ) と切り取った先端の三角錐 ( $V_{cone}$ ) をそれぞれ計算し、“ティー型” CNT の先端部分の内部円錐空洞の体積を求めた。

$$V_{all} = 1/3 \pi \times (0.085 \mu\text{m})^2 \times (3.981 \mu\text{m}) = 0.03015 \mu\text{m}^3$$

$$V_{cone} = 1/3 \pi \times (0.00752 \mu\text{m})^2 \times (0.351 \mu\text{m}) = 2.06651 \times 10^{-5} \mu\text{m}^3$$

$$V_{tip} = V_{all} - V_{cone} = 0.03008 \mu\text{m}^3$$

以上の結果から、“ティー型” CNT の先端部分の内部円錐空洞の体積は約  $0.03 \mu\text{m}^3$  (30 aL) であることがわかった。“ティー型” CNT のチューブ側の先端は開口しており、アトリットルを量るピペットとして利用できるのではないかと期待している。

## 第5章 総括

本研究では、安価であり導電率が優れている等の理由から材料として広く使われている銅を触媒として、アルコール CVD 法による銅内包 CNT の形成を試みた。実験により、塩化銅触媒基板を用いた銅内包 CNT の作製においては、銅内包 CNT をほとんど生成できないことがわかった。表面に銀を析出させた銅粉末を触媒とした場合、高い金属充填率の金属内包 CNT が生成した。生成した金属内包 CNT の XPS 測定を行い、内包している金属の組成を分析すると、CVD を行う前に酸化銅 ( $\text{CuO}$ ) であった銅粉末が、原料ガスに含まれている硫黄により硫化し、1 価の硫化銅 ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) となって表面に析出した銀と共に内包している事がわかった。また、バルクの銅粉末を触媒としたアルコール CVD により、端に多面体形状の銅粒子を持ち、先が細くなった円錐空洞構造のチューブ (“ティー型” CNT) が形成されることを明らかにした。

実験結果から、銅内包 CNT の形成メカニズムを考察した。銅は、炭素との溶解度が低く、小さな銅粒子では CNT が成長するための炭素が集まらないため、豊富に銅が存在する条件（銅粉末触媒及び、塩化銅水溶液噴霧量 $\geq 15$  ml）において銅内包 CNT が生成したと考えられる。“ティー型” CNT の形成においては、触媒となる銅粒子内の炭素濃度、硫黄濃度がチューブの成長が進むにつれて減少するため、先が細くなった内部円錐空洞のチューブが生成したと考えられる。また、“ティー型” CNT において先端の内部円錐空洞の体積を計算すると、およそ  $0.03 \mu\text{m}^3$  (30 aL) であることがわかった。“ティー型” CNT のチューブの先端は開口していることから、“ティー型” CNT はアトリットルを量るピペットとして利用できるのではないかと期待できる。

## 参考文献

- [1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991)
- [2] 齊藤 弥八、坂東 俊治 共著 カーボンナノチューブの基礎 コロナ社
- [3] M. Yudasaka *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **67**, 2477 (1995)
- [4] T. Iwasaki *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 19556 (2005)
- [5] T. Ono *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1852 (1997)
- [6] T. Takeuchi *et al.*, *Thin Solid Films*, **442**, 98 (2003)
- [7] K. Michkova *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, **315**, 83 (2006)
- [8] T. Guo *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 49 (1995)
- [9] S. Maruyama *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **360**, 229 (2002)
- [10] Y. Murakami *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **48**, 205 (2002)
- [11] 市古 晴久, 平成 22 年度修士論文, 当研究室 (2011)
- [12] X. P. Gao *et al.*, *Carbon*, **42**, 49 (2004)
- [13] I. C. Chen *et al.*, *Sensors*, **10**, 3057 (2010)
- [14] J. Bao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 4592 (2002)
- [15] C. Yang *et al.*, *Chin. Phys. Lett.*, **22**, 911 (2005)
- [16] B. W. Smith *et al.*, *Nature*, **415**, 599 (2002)
- [17] K. Suenaga *et al.*, *Science*, **290**, 2280 (2000)
- [18] K. Yanagi *et al.*, *Advanced Materials*, **18**, 437 (2006)
- [19] S. Zhang *et al.*, *Nano Lett.*, **11**, 3384 (2011)
- [20] Man-Fai Ng *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8544 (2010)
- [21] L. R. Sun *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 9130 (2007)
- [22] Jankovie *et al.*, *Nano Lett.*, **6**, 1131 (2006)
- [23] Lixin Dong *et al.*, *Nano Lett.*, **11**, 3384 (2011)
- [24] P. M. Ajayan *et al.*, *Nature*, **361**, 333 (1993)
- [25] S. C. Tsang *et al.*, *Nature*, **372**, 159 (1994)
- [26] J. Cheng *et al.*, *Carbon*, **41**, 1965 (2003)
- [27] X. Y. Tao *et al.*, *Diamond Relat. Mater.*, **15**, 1271 (2006)
- [28] Z. Zhao *et al.*, *Carbon*, **44**, 1845 (2006)
- [29] 水野 直樹, 平成 19 年度修士論文, 当研究室 (2008)
- [30] 山崎 貴之, 平成 22 年度修士論文, 当研究室 (2011)
- [31] E. Dujardin *et al.*, *Adv. Mater.*, **10**, 1472 (1998)
- [32] J. P. Espinos *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6921 (2002)
- [33] Y. Sawada *et al.*, *Thin Solid Films*, **409**, 46 (2002)

- [34] A. E. W. Jarfors, *J. Mater. Sci.*, **34**, 4533 (1999)
- [35] T. Nakata *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **109**, 013110 (2011)
- [36] K. Hata *et al.*, *Science*, **306**, 1362 (2004)
- [37] 丹後 佑太, 平成 20 年度修士論文, 当研究室 (2009)
- [38] S. Hochi *et al.*, *J Reprod Dev*, **48**, 205 (2002)



## 謝辞

本研究を行うにあたり終始多大なるご指導、ご助言を下さいました小海文夫教授、小塩明助教に深く感謝の意を表します。小海文夫教授には、研究者として考えることの大切さを日々教示していただきました。小塩明助教には、研究を進める上で多大なるご支援をいただきました。研究に行き詰ったときには懇切丁寧に相談に乗っていただき、数多くのアドバイスをいただきました。先生からいただける豊富な知識とアイディアにはいつも助けられており、先生のアドバイスがあつてこそ、ここまで研究を進めることができました。心より感謝いたします。

学位論文作成にあたり、査読にご協力いただきました工学部電気電子工学科の佐藤英樹准教授に深く感謝いたします。また電子顕微鏡の使用においてお世話になりました医学部医学研究科の小川寛さん、XPS の操作に関してご指導をいただいた工学研究科技術部の田村雅史さん、当研究室の技術職員である平山かほるさんに深く感謝いたします。

修士2年生の井上君、上田君、宗林さん、バック君とは、同期として踏み込んだ議論を日々繰り返すことで、自らの考察力を高められたように思います。また、修士1年生の浅野君、木村君、白瀬君、富谷君、野口君、宮林君、学部4年生の舘君、出口君、大鹿君、月東君、後藤君、櫻井君、新矢君、秦野君、藤田さんは、同じ研究室のメンバーとして日々の研究生生活を楽しませてくれました。みなさんのこれからの研究生生活が実りあるものになることを願っています。

末筆ながら、レーザー光化学研究室とその関係者皆様への感謝と益々のご発展を祈り、謝辞とさせていただきます。

平成 25 年 2 月 吉日

古山 祐介