OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Environmental transmission electron microscopy study of the growth process of carbon nanotubes
Author(s)	吉田, 秀人
Citation	大阪大学, 2007, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/47693
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

氏　　名　吉田（よしだ）　秀人（ひでと）

博士の専攻分野の名称　博　士（理　学）

学位記番号　第　２０８４６　号

学位授与年月日　平成 19 年 3 月 23 日

学位授与の要件　学位規則第４条第１項該当

理学研究科物理学専攻

学位論文名　Environmental transmission electron microscopy study of the growth process of carbon nanotubes
（環境制御型透過電子顕微鏡によるカーボンナノチューブ成長過程の研究）

論文審査委員　（主査）
教　授　竹田　精治

（副査）
教　授　大貫　惇睦　　教　授　田島　節子　　教　授　野末　泰夫
助教授　河野日出夫

論文内容の要旨

私たちは環境制御型透過電子顕微鏡（環境電顕）を用いて、カーボンナノチューブ（CNT）の成長過程を研究した。環境電顕は内部にガスを導入できる特殊な電顕であり、多段のアパチャーと排気ポンプからなる差動排気機構が組み込まれている。この機構により、電子銃付近を高真空に保ったまま、試料周辺の圧力を数 10 mbar にまで高めることができる。私たちは CNT の成長を環境電顕によりその場観察することで、CNT の成長ダイナミクスを研究した。

環境電顕を用いた研究の前に、新たに自作した化学気相蒸着（CVD）装置を用いて CNT を生成し、通常の電顕で観察した。エタノールを原料ガス、コバルトを触媒とする CVD 法により、シリコンナノワイヤー上に CNT を生成させることに成功した。シリコンナノワイヤー表面の酸化膜がコバルトのシリコン中への拡散を妨げており、CNT の生成に必要であること、及び CNT の直径が触媒直径よりも小さいことを詳細な電顕観察により明らかにした。

次に私たちはガス分子が電顕像に与える影響をシミュレートする方法を考案し、エタノールガス中にある単層 CNT に適用した。その結果、実際の成長環境にある単層 CNT を環境電顕で観察可能であることが明らかになった。このシミュレーション結果は、環境電顕が CNT の成長をその場観察するための最も有効な装置であることを示している。

私たちは CNT が成長する過程を環境電顕でその場観察することに成功した。球形のコバルト触媒微粒子が楕円形に伸びていき、ある瞬間基板から離れ、その際に多層 CNT が触媒と基板の間に生成した。その形状の劇的な変化は、触媒微粒子が多層 CNT の成長中溶けていたことを示している。また、この多層 CNT がカーボンオニオンに変形する様子を観察した。電子線照射による炭素原子の弾き出しと再構成により変形したと考えられる。また、基板上のコバルト微粒子から CNT が不連続成長する様子をその場観察した。CNT と基板との接触部分の Stick-Slip 運動が、CNT が不連続に成長する原因であると考えている。さらに、CNT が成長中に回転している様子のその場観察に成功した。約 20 秒で一回転しており、このような激しい回転運動が CNT の架橋成長の原因であると結論づけた。

CNT の生成原料ガスである、エタノール、メタン、アセチレンの電子エネルギー損失分光（EELS）スペクトルを測定した。ガス種に依存した電子エネルギー損失吸収端微細構造（ELNES）を得た。ELNES を第一原理分子軌道法により再現することにも成功した。また、エタノールの C-K ELNES が温度に依存して変化することを発見した。この結果はエタノールガスの熱分解を EELS により捉えたと考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、環境制御型透過電子顕微鏡（ETEM）を新規に開発して、カーボンナノチューブ（CNT）の成長過程を観察した結果を報告している。ETEM は、気体中の試料を観察できる特殊な透過電子顕微鏡（TEM）であるが、本研究で開発された ETEM は、電界放射型電子銃を高真空に保ったまま試料周辺の圧力を数 10 mbar に到達させることができる。著者は、従来知られていなかった成長中の CNT の運動を ETEM 観察から初めて見いだし解析した。さらに、予備実験も併せて、この新しい実験手法（ETEM 法）を確立し、その応用のための基盤を構築した。

著者は、ガス分子が ETEM 像に与える効果をシミュレートする方法を考案し、エタノールガス中にある単層 CNT に適用した。その結果、実際の成長環境にある単層 CNT を ETEM で観察可能であることを明らかにした。このシミュレーション結果は、ETEM が CNT の成長をその場（*in-situ*）観察するための最も有効な科学計測機器であることを示していた。

ETEM による実験に先立ち、著者が自作した化学気相蒸着（CVD）装置を用いて CNT を生成し、通常の TEM によって予備観察を行った。エタノールを原料ガス、コバルトを触媒とする CVD 法により、シリコンナノワイヤー上に CNT を生成させることに成功した。シリコンナノワイヤー表面の酸化膜が、コバルトのシリコン中への拡散を妨げるために、CNT の生成に必要であること、および CNT の直径が触媒直径よりも小さいことを詳細な観察から明らかにした。

著者は、CNT が成長する過程を ETEM で *in-situ* 観察することに成功した。球形のコバルト触媒微粒子が楕円形に伸びていき、ある瞬間に基板から離れ、その際に多層 CNT が触媒と基板の間に生成した。その形状の劇的な変化は、触媒微粒子が多層 CNT の成長中に溶融状態にあったことを示している。また、この多層 CNT がカーボンオニオンに変形する様子も観察した。電子線照射による炭素原子の弾き出しと格子再構成により変形したと考えられる。また、基板上のコバルト微粒子から CNT が不連続成長する様子も *in-situ* 観察した。CNT と基板との接触部分の Stick-Slip 運動が、CNT が不連続に成長する原因であると結論した。さらに、CNT が成長中に回転している様子の *in-situ* 観察にも成功した。CNT は約 20 秒間で一回転しており、このような激しい回転運動が、CNT の架橋成長する原因であると結論づけた。

CNT の生成原料ガスである、エタノール、メタン、アセチレンの電子エネルギー損失分光（EELS）スペクトルを ETEM 内で測定した。電子エネルギー損失吸収端微細構造（ELNES）は、ガス種に依存しており、得られた ELNES は第一原理分子軌道法により再現できた。さらに、C-K ELNES が温度に依存して変化することを見いだした。この結果は、エタノールガスの熱分解が EELS によってとらえられることを意味しており、今後の ETEM 観察において有用な測定手段であることを示している。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。