

修士学位論文

題名

単層カーボンナノチューブの
大面積配向膜の作製技術開発と
その熱輸送特性

指導教員 柳 和宏 教授

2022年 1月 7日 提出

東京都立大学大学院

理学研究科 物理学 専攻

学修番号 20844409

氏名 片桐 温寛

学位論文要旨（修士（理学））

論文著者名 片桐 温寛

論文題名：単層カーボンナノチューブの大面積配向膜の作製技術開発と その熱輸送特性

ナノスケールの物質はそれ単体で、構造に由来した新たな性質を発現する。しかし、ナノ物質が更に合目的に配列することにより、単体では見られない特殊な機能を発現することは広く知られている。単層カーボンナノチューブ（SWCNT）は、カイラル構造に依存して金属的、半導体的になる等のユニークな特性を持ち、単体で高い電気伝導率や熱伝導率が示す物質である。しかし、SWCNTが薄膜状になった系では、SWCNTがランダムネットワーク構造(図 1-1)を構築しており、単体での高い電気伝導特性や熱伝導性を薄膜で見出すことは困難である。この問題を解決するアプローチとして、SWCNTが一方向に整然と配列した配向薄膜の作製が挙げられる。配列が制御された大面積薄膜を作製する技術は、基礎・応用の観点から重要な課題であり、幾つかの手法が提案されている。

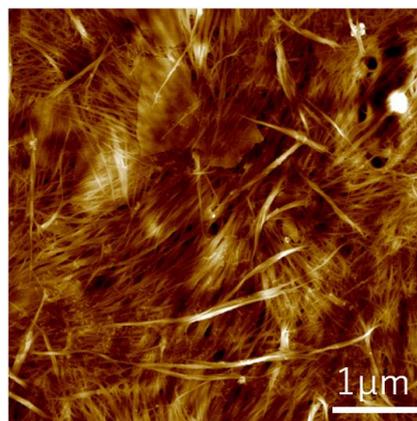


図 1-1 ランダムネットワーク構造の SWCNT 薄膜の AFM

その一例として、化学気相成長法や Langmuir-Schaefer 法、減圧濾過法[1]が挙げられる。これらの手法の内、減圧濾過法は最も簡便な手法であり、カイラリティを制御された SWCNT にも応用可能である利点がある。しかし、マクロな配向が起こる起源が不明であり、実験環境によって配向膜の再現が困難な点が課題としてあった。そこで、本研究では減圧濾過法を用いて配向性が高く再現性が得られる SWCNT 配向膜の作製技術の開発を行った。

SWCNT が減圧濾過法によって配向する起源について、フィルター製造時についた溝の存在と配列方向に相関がある可能性が議論されていた。この相関を調べるために、フィルターに人工的に溝をつけ(図 2)、SWCNT 薄膜を作製した(図 3)。配向性の変化は原子間力顕微鏡法や偏光顕微鏡ラマン分光法で評価した。この手法によって人工的な溝の方向に SWCNT が配列し、溝との相関を明らかにした。また、この手法によって配列方向の制御も可能となった[2]。しかし、薄膜の部分部分において配向性が低い箇所も存在し、やはり再現性に乏しかった。そのため更なる技術開発が必要であった。

配向性が低くなる原因として濾過時に存在するメニスカスによって、SWCNT に引力が働き、表面が乱れることが報告されていた[3]。そこで、まずファンネルを疎水加工してメニスカスを除去する方法で調査した。この場合、配向性が向上する箇所に規則性が生じ、メニスカスが配向

に影響していることが確認された。次にフィルターの上にシリコンラバーを乗せ、メニスカスも含む、濾過時における流れを制御する方法で調査した。この場合、図 4 のように配列した SWCNT が場所に依存せず、更に高い再現性で観察された。

このように、溝に沿って SWCNT が配列することを明らかにしたが、溝から厚み方向に離れた箇所では SWCNT がランダムに配列している様子が AFM 像で観察された。そこでプラズマの照射や剥離によって、ランダム配列の表層にある SWCNT を除去した薄膜の作製を目指し、無配向な SWCNT の一部が除去された様子が観察された。

最後に、配向した SWCNT の物性として熱輸送特性を調べた。SWCNT 薄膜の熱伝導率は測定方向によって 5 倍～10 倍程の差が生じている [4-5]。これはチューブ-チューブ間の界面構造が熱伝導率の変化に大きく寄与していると考えられている。そこで SWCNT 配向膜を平行に堆積した場合と垂直に堆積した場合の熱輸送特性を、時間領域サーモフレクタンス法 [6] を用いてそれぞれ測定した。チューブ-チューブ間の接合が平行な場合、垂直な場合と比較して界面熱抵抗の値が低くなる結果が示唆され、接合角が熱輸送に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。

本研究では SWCNT 配向膜の配列制御技術を開発し、配列方向の制御と配向性の向上に成功した。その後、SWCNT 配向膜の熱輸送特性を調べ、界面熱抵抗の値が変化する結果が示唆され、熱輸送機構がチューブ間の接合によって変化する可能性が示唆された。

- [1] X. He *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **11**, 633 (2016)
- [2] N. Komatsu *et al.*, *Nano Lett.*, **20**, 2332 (2020)
- [3] J. S. Walker *et al.*, *Nano Lett.*, **19**, 7256 (2019)
- [4] D. Wu *et al.*, *Energy Res.*, **40**, 2332 (2020)
- [5] T. S. Gspann *et al.*, *Carbon*, **114**, 160 (2017)
- [6] C. A. Paddock *et al.*, *J. Appl. Phys.* **60**, 285 (1986)

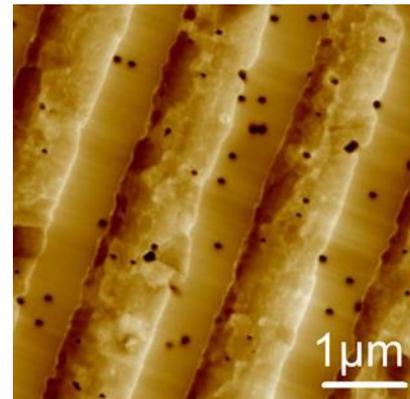


図 1-2 人工的に溝をつけたフィルター

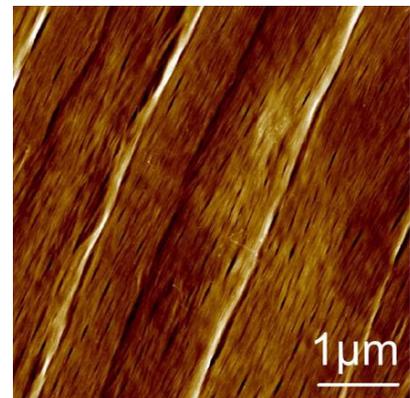


図 1-3 溝をつけたフィルターを用いて作製した SWCNT 配向膜

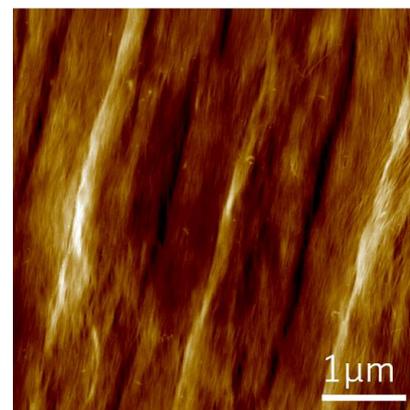


図 1-4 シリコンラバーを用いて作製した SWCNT 配向膜

目次

1. 序論.....	7
1-1 研究背景	7
1-2 単層カーボンナノチューブ.....	7
1-3 単層カーボンナノチューブの配列制御の意義.....	8
1-4 配向膜作製法.....	8
1-5 研究目的.....	9
2. SWCNT 配向膜作製.....	10
2-1 減圧濾過法	10
2-1-1 原理.....	10
2-1-2 課題.....	10
2-2 人工溝作製	11
2-2-1 原理.....	11
2-2-2 実験方法	11
2-2-3 結果.....	12
2-3 人工溝を用いた配向膜作製.....	13
2-3-1 実験方法	13
2-3-2 結果.....	13
2-3-3 課題.....	15
2-4 メニスカス除去	16
2-4-1 メニスカスについて	16
2-4-2 原理.....	17
2-4-3 メニスカス除去度の評価.....	18
2-4-4 結果.....	19
2-5 スペーサを用いた SWCNT 配向膜作製.....	20
2-5-1 原理.....	20
2-5-2 結果.....	21
2-6 金属型・半導体型の SWCNT 配向膜作製.....	23
2-6-1 概要.....	23
2-6-2 結果（パラメータ固定）	23
2-6-3 結果（パラメータ調整）	24
2-7 本章まとめ	26
3. SWCNT 配向膜のランダムネットワーク構造の除去.....	27
3-1 本章の概要	27
3-2 プラズマ処理による除去.....	28

3-2-1	原理.....	28
3-2-2	結果.....	28
3-2-3	ゲルシートを用いたプラズマ処理.....	30
3-2-4	結果.....	30
3-3	SWCNT のランダム層の剥離による除去.....	32
3-3-1	原理.....	32
3-3-2	結果.....	33
3-3-3	考察.....	33
3-4	プラズマ処理と剥離を施した SWCNT 配向膜.....	34
3-4-1	原理.....	34
3-4-2	結果.....	34
3-5	金蒸着を用いた SWCNT ランダム層の剥離.....	34
3-5-1	原理.....	34
3-5-2	実験手順.....	35
3-5-3	結果.....	35
3-6	熱剥離シートによる剥離.....	38
3-6-1	原理.....	38
3-6-2	結果.....	38
4.	SWCNT の熱輸送特性.....	40
4-1	概要.....	40
4-2	熱輸送測定.....	40
4-3	TDTR 測定.....	41
4-3-1	原理.....	41
4-3-1	測定方法.....	42
4-3-2	結果.....	45
4-3-3	今後の課題.....	46
5.	本研究のまとめ.....	46
5-1	結論.....	46
5-2	今後の課題.....	47
6.	詳細な実験方法.....	48
6-1	SWCNT 配向膜作製.....	48
6-2	人工溝の作製方法.....	50
6-3	表裏が反転した状態での転写.....	51
6-4	メニスカス除去.....	53
6-5	原子間力顕微鏡法.....	54
6-5-1	原理.....	54
6-5-2	測定手順.....	55

6-5-3	レーザーアライメント.....	56
6-5-4	解析手順.....	57
6-6	偏光顕微ラマン分光法.....	57
6-6-1	原理.....	57
6-6-2	測定手順.....	58
6-7	熱剥離シートによる剥離 実験手順.....	59
7.	付録.....	61
7-1	プラズマクリーナー.....	61
7-2	TDTR 使用したデータ.....	62
7-3	SWCNT 配向膜の電気輸送特性.....	63
7-3-1	原理.....	63
7-3-2	測定手順.....	63
7-3-3	結果.....	64
8.	研究業績.....	65
9.	参考文献.....	66
10.	謝辞.....	69

1. 序論

1-1 研究背景

ナノスケールの物質は物質単体で、ナノ構造に由来した新たな物性を発現する。しかし、ナノ物質が更に合目的に配列することにより、単体では見られない更なる特殊な機能を発現することは広く知られている。例えば液晶は電場を印可することで電場と等方に液晶分子が配向し、光の透過率が極端に変化する¹。これは分子が無秩序に配列していたときには起こり得なかった現象である。また別の例として光合成の反応初期過程における光エネルギー変換は、ナノスケールの構造を有する光合成色素タンパク複合体が、特殊な集合体形成をすることにより、光エネルギー変換という全く新たな機能を発現している。更に別の例として有機薄膜太陽電池はポリマーの任意方向に配列させると、電荷の輸送効率が向上する²。このように、ナノ物質を配列制御することにより、輸送特性に新たな機能が発現する現象は多い。本研究では、ナノ物質の一つである単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を対象として、配列制御をおこなう技術を開発し、単体では見られない新たな物性発現を期待して研究を進めた。

1-2 単層カーボンナノチューブ

単層カーボンナノチューブ(SWCNT)は、炭素を円筒状に丸めた形状をした直径 1nm 程の一次元物質である。単体で高い電気伝導率や熱伝導率が発揮され注目される一方、カイラリティ (丸めた時の構造) によって金属的、半導体的になる等のユニークな特性を持つ。1993 年の発見^{3,4}を契機として、合成法が発達し、大量合成法が確立された⁵。しかし、ナノスケール物質特有の、構造に依存して様々な電子構造を形成する特徴を備えており、高温での合成は必然的に熱揺らぎを伴い、単一のカイラリティ合成は極めて困難であった。その後、金属型や半導体型の分離方法が開発

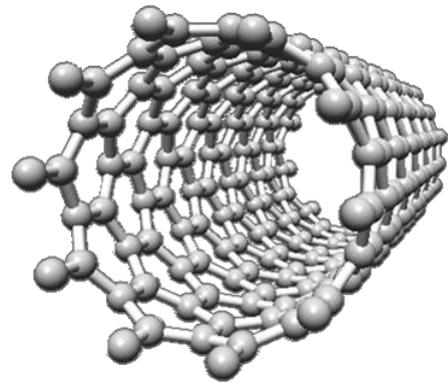


図 1-1 SWCNT

されると、それぞれの SWCNT ではホッピング伝導の寄与に相違がある⁶等、新たな物性が発見されてきた。また SWCNT において最も単純な構造は単一カイラリティの SWCNT である。2011 年には 13 種類の単一カイラリティの制御がゲルクロマトグラフィーを用いた分離⁷によって実現した。このためカイラリティによってバンド構造が異なるため光吸収帯が異なると視覚的に確認された。2017 年に単一カイラリティの純度が 99%以上の分離が開発され⁸、光物性を中心に新たな物性の発見が期待されている。

1993 年の発見から現在に至るまで新たな物性が発見されてきた。これらには大量合成法の確立、カイラリティの制御といった技術開発があった。しかし配列制御の技術開発には課題が残っ

ている（1-4にて記述する．）．本研究では配列制御の技術開発によって新たな物性の発見を期待して研究を進めた．

1-3 単層カーボンナノチューブの配列制御の意義

SWCNT 薄膜は単体と比較して電気伝導率は約 100 分の 1，熱伝導率は約 10000 分の 1 程度⁹⁻¹⁰となり大きく下がる．すなわち単体では存在しなかったチューブ-チューブ間のキャリアやフォノン等の輸送機構が単体と異なると示唆される．しかし SWCNT 薄膜は自発的にランダムネットワーク構造を構築し輸送機構の調査が難しくなってしまう．この問題を解決する方法として SWCNT 薄膜における SWCNT 配列制御を行い，チューブ間の接合をマクロに一様にする方法がある．しかし SWCNT の配向制御技術は容易ではなく SWCNT 発見から約 9 年間，配列制御は開発されなかった．最初に開発された方法は 2002 年に 2~5 本の束となって配列する合成法¹¹であるが，配向性に課題があったため，その後も様々な方法が開発された．

近年，SWCNT 配列制御技術は発展し，ランダム構造では見られなかった特性が見られるようになった．例えば，配列制御させた SWCNT の円筒軸方向の電気伝導率が直径方向と比較して数倍増加した報告がされている¹²．また，ナノチューブコンピュータにおいてはナノチューブの配列制御によって高い性能を引き出すことが報告されている¹³．このように基礎・応用の観点からナノチューブの配列制御は重要な課題である．しかし，例えば，2020 年には配向度の向上により on/off 比が増大したと報告¹⁴⁻¹⁵があるなど，現在も配向度向上の技術開発が図られており，今もなお，配列制御技術の開発は重要な課題となっている．

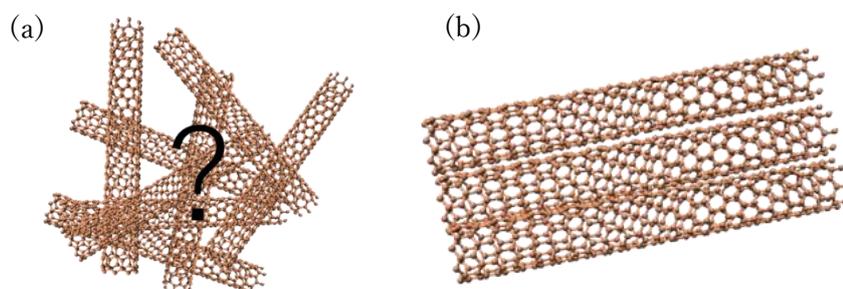


図 1-2(a)ランダムネットワーク構造の SWCNT (b)配列制御された構造の SWCNT

1-4 配向膜作製法

SWCNT を配向させる主な手法として化学気相成長（chemical vapor deposition, CVD）法¹⁶,LB 膜法（Langmuir-Blodgett 膜法）¹⁷,減圧濾過法¹⁸が挙げられる．しかし，いずれの配列制御方法にも長所と短所が存在する（表 1-1）．CVD 法はナノチューブ合成時の条件によって基

板に対して垂直もしくは基板の結晶軸方向に成長させ、配列させる手法である。この手法は合成時に様々なカイラリティのナノチューブが合成され、単一カイラリティを配向させること困難であることが課題に挙げられる。LB 膜法では SWCNT を非水溶媒と水の界面に閉じ込め配列させ、基板ごと掬い上げて配向膜を作製する方法である。この手法は SWCNT を分散させつつ非水溶媒に浮かせる必要があり、条件出しが困難であると考えられた。また、同様の手法において近年 SWCNT をポリマーでラッピングし、シリコンウエハーに接着させ慎重に引き上げることで、配向度が非常に高くなる報告もある¹⁴⁻¹⁵。しかし、ナノチューブを基板に接着させている物質がポリマーであることから、ポリマー自身の除去が難しくなってしまうことが課題に挙げられる。減圧濾過法は 2016 年にライス大学にて報告された、SWCNT 分散液を低速濾過することで配列させる手法である。この手法は濾過のみを用いるため他の手法と比較して手軽に作製でき、カイラリティの制限もないため単一カイラリティ SWCNT の配向へ応用が期待出来る。これらからモルフォロジー依存の調査に適しており SWCNT 薄膜の物性を調査する目的に適していると考えられる。しかし配向の起源が不明であるため配向の制御性が低く、特に環境が異なる場所では配向度が低くなり、再現が困難であった。本研究では減圧濾過法を用いて配向度・再現性の高い SWCNT 配向膜の作製を目指した。

表 1-1 配向膜作製法のまとめ

配向膜作製法	長所	短所
CVD 法	<ul style="list-style-type: none"> ・大量合成が可能である ・不純物が入りにくい 	<ul style="list-style-type: none"> ・カイラリティ制御が困難 ・長さが短くなる
LB 膜法	<ul style="list-style-type: none"> ・配向性が高い ・半導体型の制御が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・条件出しが困難 ・ポリマーの除去が困難
減圧濾過法	<ul style="list-style-type: none"> ・手軽である ・カイラリティ制御が可能 	<ul style="list-style-type: none"> ・配向の起源が不明 ・環境によって再現が困難

1-5 研究目的

SWCNT 配列制御は、SWCNT の応用・基礎物性の両方で重要な課題となっている。しかしながら、既存の方法では未だ良い配向度の試料を得る再現性に課題があり、また配向度も完全配向に向けて更に向上させる必要があった。そこで本研究は、SWCNT の配列制御技術を更に向上させることを目標に行った。そのため以下のステップで研究を進めることとした。

- 1, 減圧濾過法において SWCNT 配向膜の作製技術の開発を行い、配向度・再現性を高める。
- 2, SWCNT 配向膜を用いてチューブ-チューブ間の輸送特性を調べる。

2. SWCNT 配向膜作製

本章では減圧濾過法を用いた大面積配向膜の作製技術の開発を行い，その作製技術・試料を評価した。

2-1 減圧濾過法

2-1-1 原理

減圧濾過法は SWCNT 間のファンデルワールス力によって自発的配向を促していると考えられており，配向性を高めるためには SWCNT を分散させる必要がある。同じ量の SWCNT において，ファンデルワールス力による SWCNT 間の相互作用は SWCNT が孤立分散している場合が最も大きい。しかし，合成後における SWCNT のほとんどはバンドルを形成している。そこで本手法では SWCNT に界面活性剤の一種である DOC（デオキシコール酸ナトリウム）溶液を投入し，SWCNT を孤立分散させる。ただし DOC は過剰に存在するとミセルが形成され，SWCNT 間の相互作用が小さくなり，配向が阻害されることが考えられる。そこで臨界ミセル濃度以下に調整しミセルを除去する。この調整した溶液をメンブレンフィルターに低速濾過し，SWCNT に自発的配向を促しつつ堆積させることで SWCNT 配向膜が作製される。（詳細な実験方法は 6-1 節にて記述）



図 2-1 減圧濾過の様子

2-1-2 課題

減圧濾過法によって作製された SWCNT 配向膜は，試料によって配向度にばらつきが生じていた。例えば図 2-2 は作製した SWCNT を裏側の転写（図 2-6）をして，原子間力顕微鏡法（Atomic Force Microscopy, AFM）によって評価したものであるが，濾過速度が極端に速い場合はランダムな様子（図 2-2a），適当な濾過速度では配向している様子（図 2-2b）が見られた。その他にも配向度を向上させるための様々なパラメータは存在していたが，SWCNT の配列方向を決定づけるものは不明であった。すなわち，配向の起源は不明であった。しかし再現良く配向度を向上させるためには配向の起源を解明することが必要と考えられる。そこで配向の起源の解明による配向度・再現性の向上を目指した。

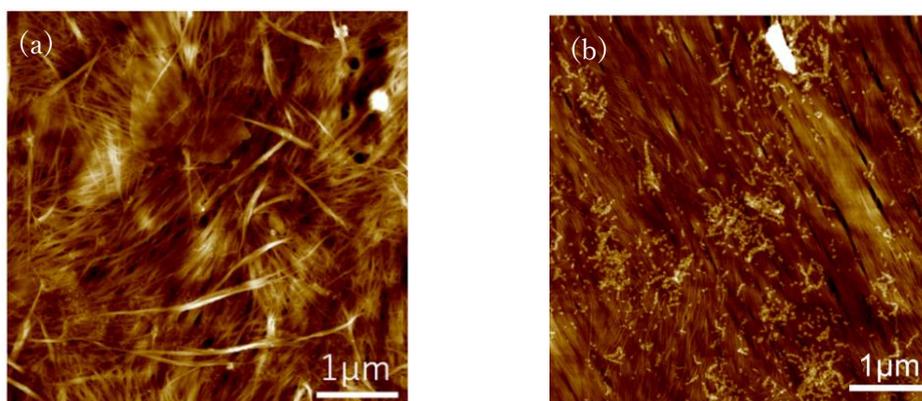


図 2-2 (a)ランダムな薄膜 (b)配向した薄膜

2-2 人工溝作製

2-2-1 原理

白色顕微鏡で観察するとフィルター上に溝が観察される(図 2-3)。これはフィルター製造時についた溝と考えられ、この溝の存在と配向に相関がある可能性についての議論がされていた¹⁹。配向の起源の手がかりを得るためにはこの関係性を調べる必要があった。すなわちフィルターに存在する溝の数を人工的に増やし、SWCNT と溝の相関を増やすことで溝が SWCNT にどのような影響を及ぼすかの調査が配向の起源を探る手掛かりになると考えられる。ただし SWCNT の直径が約 1nm であることを考慮すると溝の間隔を極力狭める必要があると考えられる。そこで間隔の狭い、分光測定に用いられるグレーティング(刻線回折格子, 25mm×25mm, THORLABS Ltd.)の凹凸をフィルターに転写することで人工的な溝(人工溝)が作製できるかを調べた。

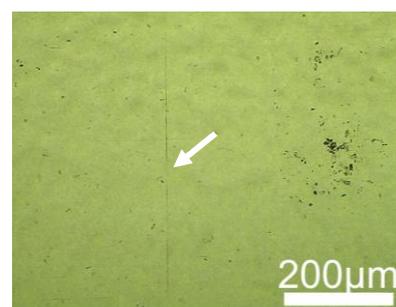


図 2-3 フィルター上の溝

2-2-2 実験方法

メンブレンフィルター(Nuclepore Track-Etch Membrane, Whatman, MERCK Ltd.)はポリカーボネイトで構成されており、150°C程度でガラス転移する。また、ガラス転移したフィルターに一定以上の力を加えると変形する。そこで図 2-4 のようにセッティングし、メンブレンフィルターがガラス転移するよう加熱した。その後、フィルターが変形するようスライドガラスの上から均等に圧力をかけた(図 2-4)。これによりフィルターにグレーティングの凹凸の形状の人工溝が形成されたと期待できる。

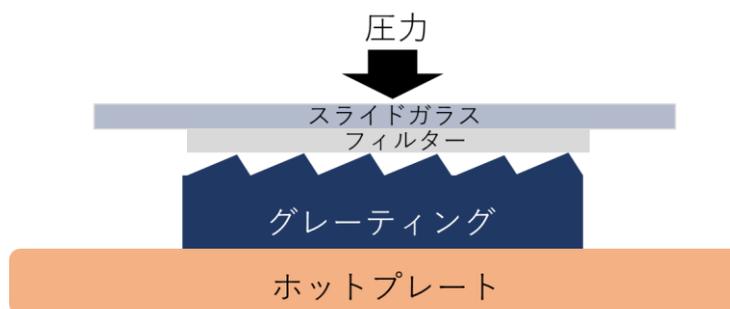


図 2-4 人工溝作製の模式図

2-2-3 結果

グレーティングによって人工溝を付与したフィルター表面の形状を AFM によって評価した(図 2-5). この時グレーティングの凹凸の間隔によって人工溝の形状に変化が生じるかを調べた. 間隔は 300mm^{-1} , 600mm^{-1} , 1200mm^{-1} , 1800mm^{-1} を使用した. 作製された人工溝の間隔はそれぞれ約 $3.33\mu\text{m}$, 約 $1.67\mu\text{m}$, 約 833nm , 約 556nm 周期の凹凸が確認でき, グレーティングの凹凸の間隔と一致した. これはグレーティングの溝がフィルターに転写されたことを示している.

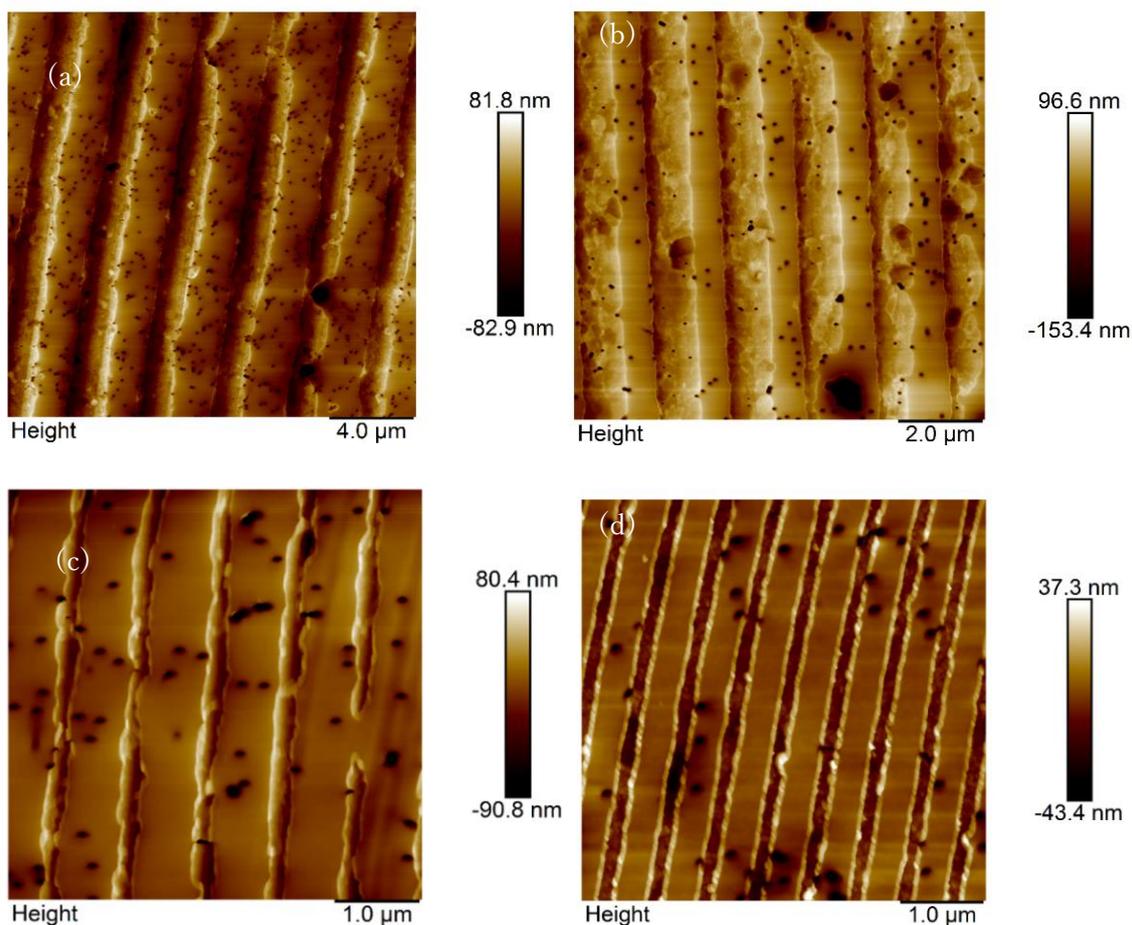


図 2-5 人工溝を付与したフィルターの比較

(a) 300mm^{-1} (b) 600mm^{-1} (c) 1200mm^{-1} (d) 1800mm^{-1}

2-3 人工溝を用いた配向膜作製

2-3-1 実験方法

グレーティングの凹凸の間隔を 300nm^{-1} , 600nm^{-1} , 1800nm^{-1} と変化させて作製した人工溝付きフィルターに SWCNT 分散液を低速濾過して配向膜を作製した。作製した SWCNT 配向膜はフィルターに接触している付近の SWCNT が人工溝の影響を受けやすいと考えられる。そこで SWCNT 試料を反転させクロロホルムやアセトンを用いた還流でポリカーボネイトを洗浄・除去し、Si/SiO₂ 基板に転写した試料(図 2-6, 以降裏側の転写と定義する。)を AFM と偏光顕微ラマン分光法によって評価した。

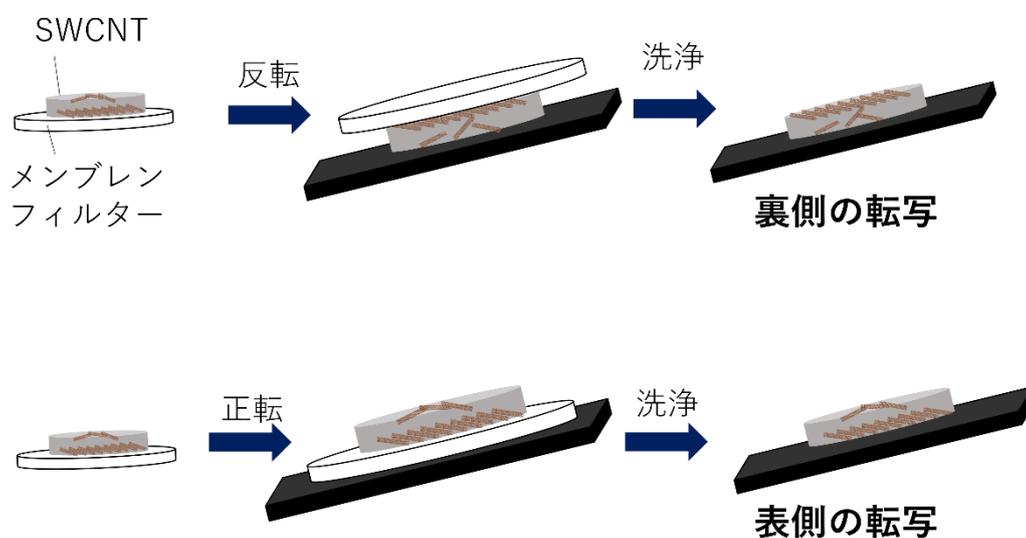


図 2-6 裏側の転写と表側の転写の概略図

2-3-2 結果

図 2-7, 図 2-8, 図 2-9 は人工溝付きフィルターと人工溝付きフィルターを用いて作製した SWCNT 配向膜の AFM 像の比較である。すべての人工溝の間隔で人工溝と SWCNT 配向膜で等しい方向に配向している様子が見られた。また、SWCNT 配向膜の凹凸とフィルターの凹凸の間隔が等しいことから人工溝の影響を受けていると断定できる。

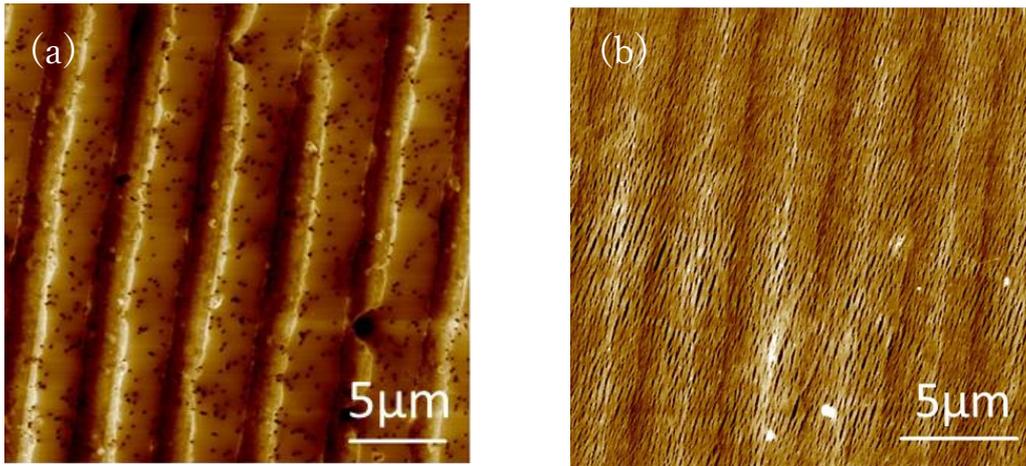


図 2-7(a) 300mm^{-1} の人工溝付フィルター(b) 300mm^{-1} の人工溝付フィルターを用いて作製した SWCNT 配向膜

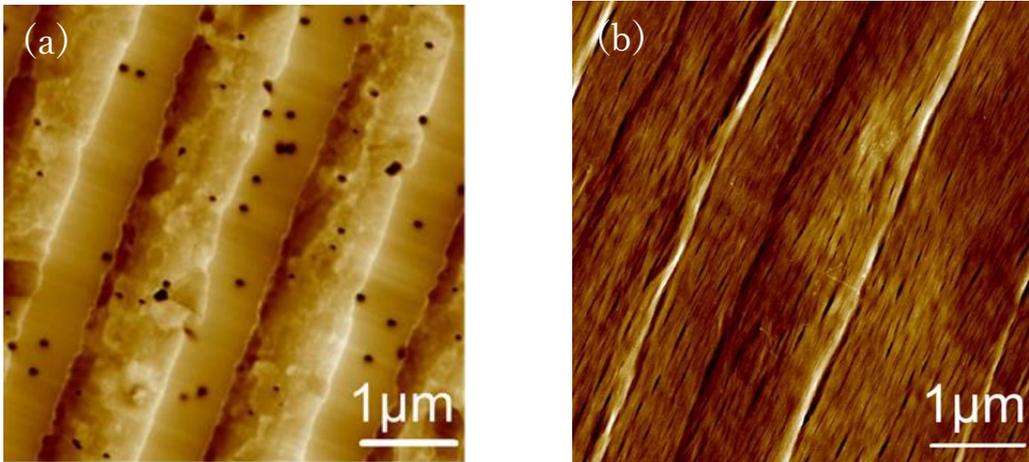


図 2-8(a) 600mm^{-1} の人工溝付フィルター(b) 600mm^{-1} の人工溝付フィルターを用いて作製した SWCNT 配向膜

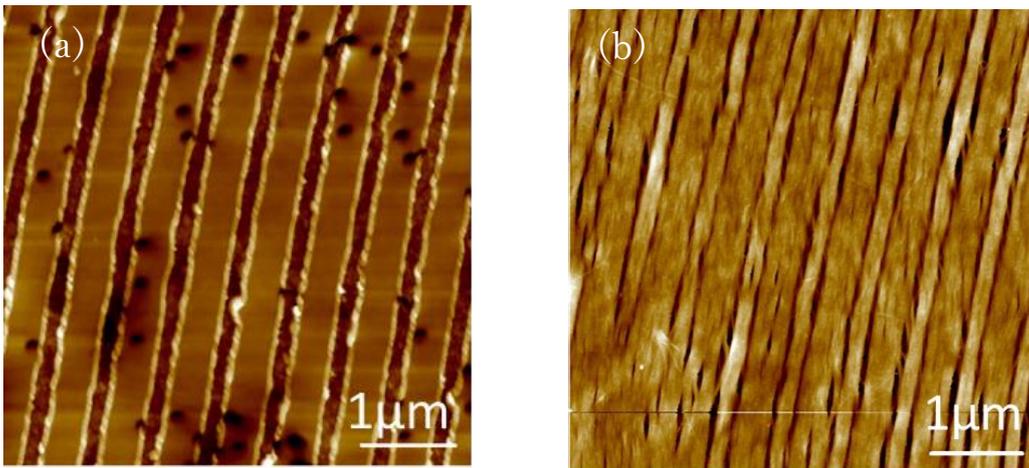


図 2-9(a) 1800mm^{-1} 人工溝付フィルター(b) 1800mm^{-1} の人工溝付フィルターを用いて作製した SWCNT 配向膜

表 2-1 偏光顕微ラマン分光法による評価 (600mm^{-1})

position	配向度 ($I_{\text{max}}/I_{\text{min}}$)	溝に対する角度
site1	2.69	40°
site2	1.38	5°
site3	13.08	-10°
site4	13.76	5°
site5	7.27	20°

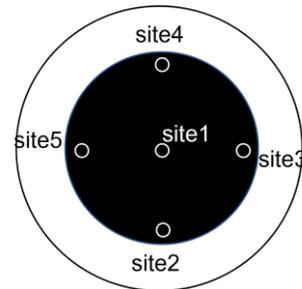


図 2-10 SWCNT 薄膜測定箇所定義

2-3-3 課題

600mm^{-1} 人工溝付フィルターを用いて作製した SWCNT 配向膜 (図 2-8) を, 偏光顕微ラマン分光法を用いて評価すると, 配向度が約 13 と非常に高い値を出した箇所もあるが, 全体的には値が不規則であった (表 2-1). これは SWCNT 配向膜の表層まで人工溝の影響が及ばないことでランダム構造になってしまったことが原因と考えられる. これを明らかにするためには表層を直接 AFM で観察することが重要と考えられる. そこで 600mm^{-1} 人工溝付フィルターを用いて作製した別の SWCNT 配向膜を用意し, 表側の転写 (図 2-6) をした後, AFM によって評価した. 得られた AFM 像では上下に人工溝の跡が残っている様子が観察されるが, SWCNT が溝方向と垂直に並んでいる様子が観察された (図 2-11). したがって, 表側には溝に沿って配向する傾向が見られず, ランダムになっていると結論付けた.

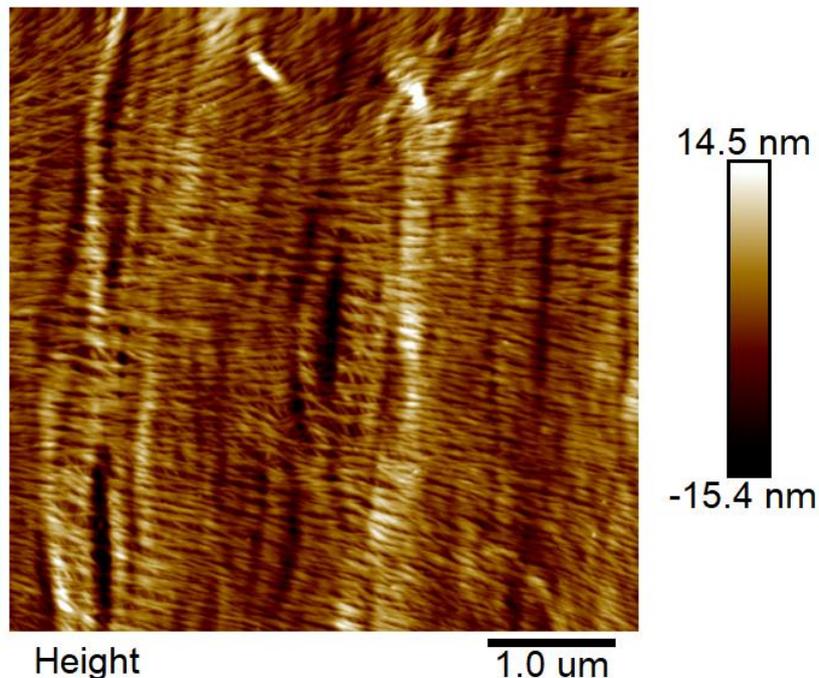


図 2-11 表側の転写をした AFM 像 (600mm^{-1})

2-4 メニスカス除去

2-4-1 メニスカスについて

均一に配向制御をするためには表側のランダムな層を制御する必要がある。表面がランダムな層を構築してしまう原因の一つとしてメニスカスの存在が考えられる。メニスカスとは液面が湾曲した状態を指し、液と接触している壁面から働く力とその他の力の大きさに差が生じることで（図 2-12）、液と接触している壁面が親水性の場合、壁面から液へ働く引力は強く、反対に壁面が疎水性の場合、液へ働く引力は弱い。液体-固体間の分子間力は小さいため壁面が親水性の場合には特に中心が窪み、湾曲の様子が顕著となる。

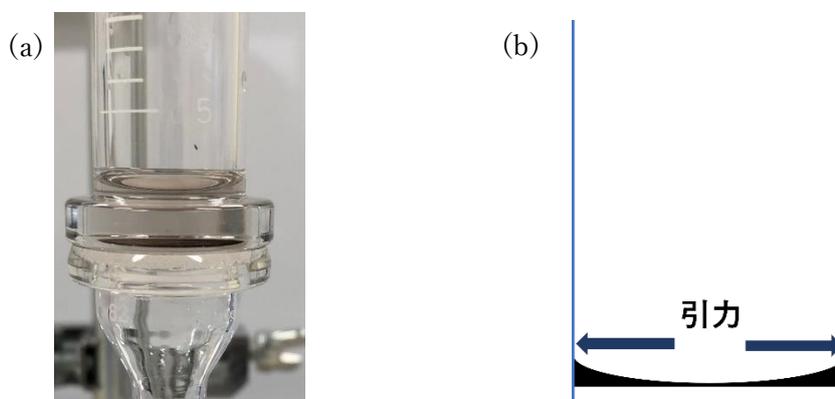


図 2-12

- (a) メニスカスが存在している SWCNT 分散液の濾過の様子
- (b) メニスカスによって働く引力の模式図

2-4-2 原理

SWCNT 分散液を濾過する際に使用するファンネルはガラス製のため親水性である。そのため、SWCNT に引力がガラス壁面方向へ働く。またメニスカスは液面にて発生するため、特に濾過終了間際に引力が働く。つまり濾過終了間際に堆積する SWCNT 薄膜の表層では放射状に配列すると考えられる。この時、薄膜の表層の SWCNT が場所によっては溝と異なる方向に配列するため、配向度が下がると考えられる。そこでメニスカスの影響を減らすためにファンネルの疎水加工を施した (図 2-13)。

近年、 $C_2H_6Cl_2Si$ を用いたファンネルの疎水加工で SWCNT 試料の表側の配向の乱れを制御したことが報告された²⁰。本研究では異なる溶媒を用いて外側へ生じる引力の大きさを制御することで、更に配向度が良くなると考えた。特に $C_2H_6Cl_2Si$ から分子量が高い溶媒に増加させることで親水性であるガラス壁面と液面との距離が開き、液面からガラスに働く引力がより小さくなると期待出来る。そこで分子量の大きさが異なる溶媒 ($C_6H_{19}NSi$, $C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$, $C_{18}H_{37}Cl_3Si$) を用いて、それぞれ疎水加工を施した。(詳細な実験方法は 6-4 参照)

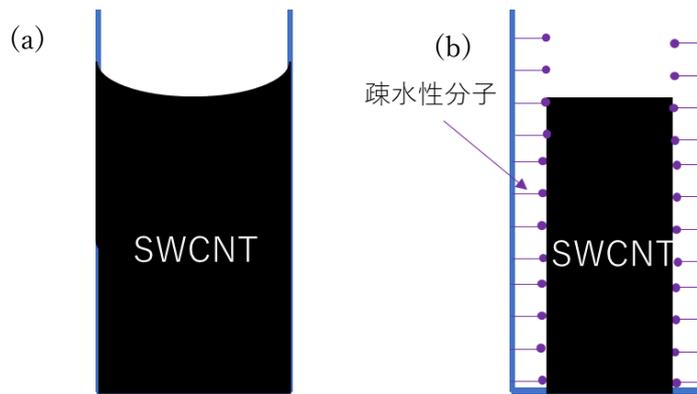


図 2-13 疎水加工の模式図(a)疎水加工なし(b)疎水加工あり

2-4-3 メニスカス除去度の評価

評価には SWCNT 分散液の濾過時と同じ濃度の DOC 溶液 0.1wt% を用いた。引力が働く対象は液体の分子であるため SWCNT 分散液の濾過時と類似した結果が得られると期待できる。疎水加工を施したファンネルに DOC 溶液 0.1wt% を投入し、濾過したときのメニスカスの状態を目視にて比較した (図 2-14)。

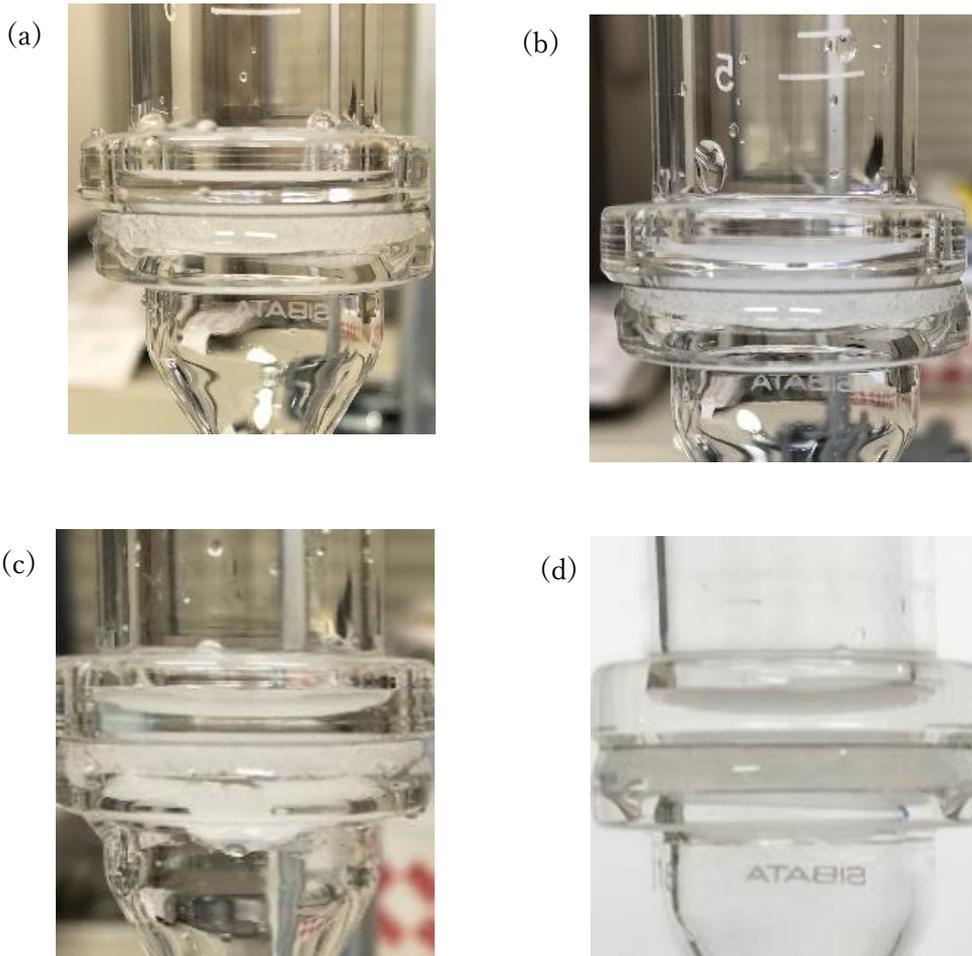


図 2-14 疎水加工したファンネルのメニスカスの比較

(a) $C_2H_6Cl_2Si$ (b) $C_6H_{19}NSi$ (c) $C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$ (d) $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ でそれぞれ加工した

比較すると、 $C_2H_6Cl_2Si$ を用いて疎水加工したファンネルが、最もメニスカスの除去が除去されたと断定できる。また、その他の溶媒を比較するとメニスカスの除去度合いに差は見られなかった。すなわち分子量による影響は少ないと考えられる。これらは $C_6H_{19}NSi$ 、 $C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$ 、 $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ は液相でファンネルと反応させたが、 $C_2H_6Cl_2Si$ は気相で反応させた点で異なる。すなわち、ファンネルと反応させる際に溶媒を液相と気相のどちらで反応させるかが重要と考えら

れる。これは一般的に気体のエネルギーが液体より高く、ガラスと化学反応しやすいため、より疎水加工された部分が大きかったと考えられる。

2-4-4 結果

$C_2H_6Cl_2Si$ で疎水加工したファンネルを用いて SWCNT 配向膜を作製し、裏側の転写をした後、偏光顕微ラマン分光法と AFM によって評価した。ここで3つの SWCNT 試料の配向度の平均した結果を示す(表 2-2)。site3,site5 にて人工溝とほぼ同じ方向で配向度が高くなり、site2,site4 では配向度が低くなった。これは、人工溝付近は溝に沿った方向に配向するが、SWCNT 配向膜の表層で配向が乱れた影響が表れたと考えられる。つまり、site3,site5 では人工溝の方向とメニスカスが存在する場合の引力の方向が等しいが、site2,site4 では反対に人工溝の方向とメニスカスが存在する場合の引力の方向が垂直のため配向度が低くなったと考えられる。これは疎水加工していないファンネルを使う場合と比較してメニスカスが除去され、SWCNT 分散液の流れが整備されたために生じた現象と考えられる。この現象は AFM 像においても確認でき、site3 では SWCNT が一方向に配向しているのに対し、site2 では人工溝の方向に配向した SWCNT の裏に人工溝と別方向に配向している層があることが確認できた(図 2-15)。

表 2-2 偏光顕微ラマン分光法による評価

position	配向度 (I_{max}/I_{min})	溝に対する角度
site1	2.54	40°
site2	1.41	55°
site3	4.27	-10°
site5	5.63	-5°

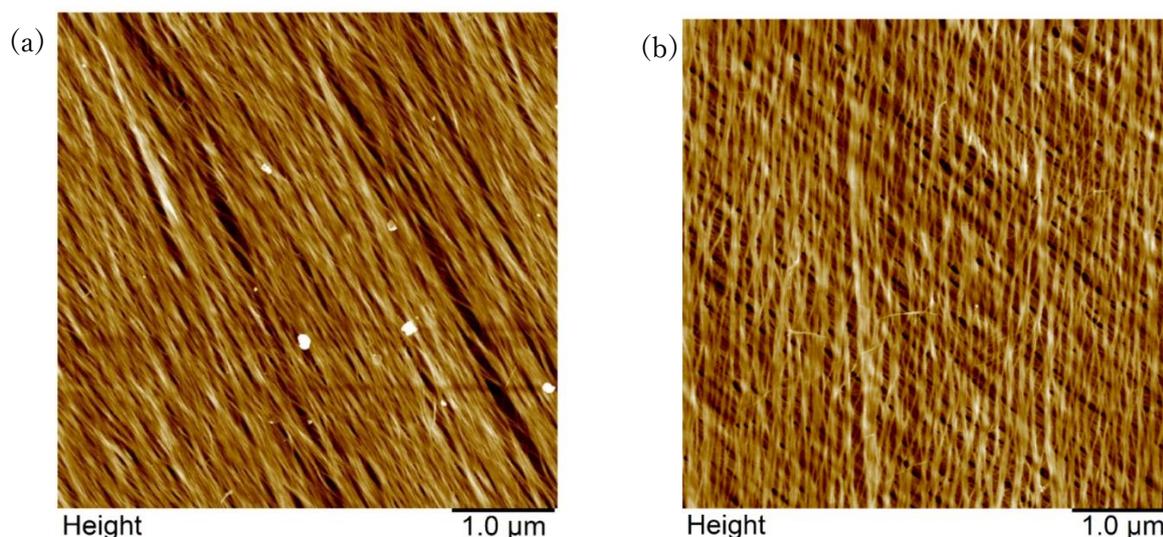


図 2-15 (a) site3 裏側の様子(配向度 高) (b)site2 裏側の様子(配向度 低)

2-5 スペーサを用いた SWCNT 配向膜作製

2-5-1 原理

前節においてメニスカスが配向に影響している結果が得られた。これはメニスカスの方向の制御が可能であれば配向の制御も可能となることを示唆している。すなわち、人工溝によって配向する方向と SWCNT に働く引力が同じ方向である site3,site5 にてメニスカスの影響を高め、反対に site2,site4 でメニスカスの影響を弱めることで配向性が向上すると考えられる。そこでフィルターとファンネルの間にスペーサを挟むことでメニスカスによる影響の制限を試みた。長方形にくり抜いたスペーサの存在によりメニスカスの影響を濾過終了間際に受ける場所が site3,site5 となる(図 2-16)。site3,site5 の方向に強く引力が働き長方形の長辺方向に配向する。これは人工溝と同じ方向であるため配向度が向上すると推測できる。

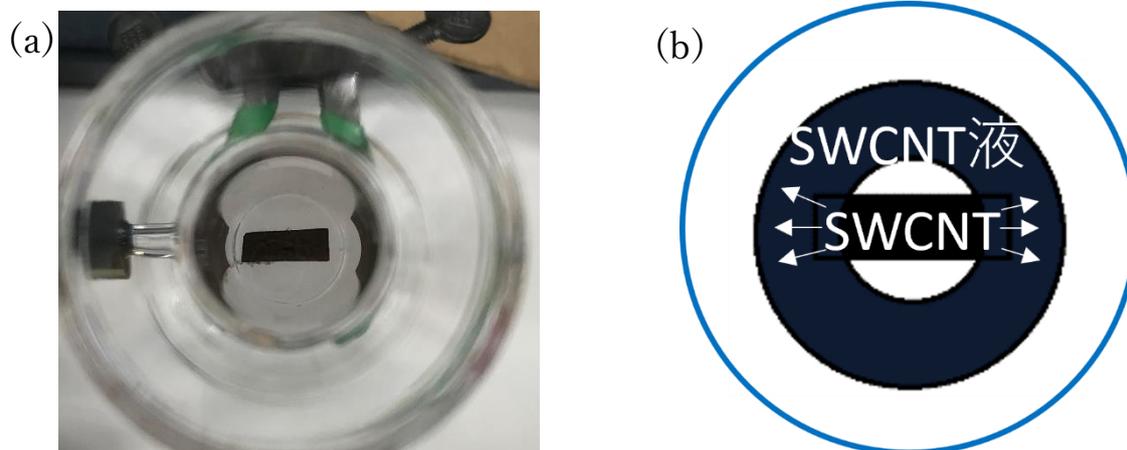


図 2-16 (a)濾過終了時の様子 (b)濾過終了時にかかる力の模式図

2-5-2 結果

スペーサの種類によって、メニスカスによる液流に差が生じると考えられる。そこで、スペーサの種類を変えて減圧濾過を行い、SWCNT 薄膜を作製し、評価した。(詳細な実験パラメータは6-1節にて記述。)

●フッ素樹脂

まず、ファンネルを疎水加工した場合にメニスカスの影響が強くなったことから、同じ疎水性の材質であるフッ素樹脂のスペーサを挟み薄膜を作製した(図 2-17)。作製した試料を裏側の転写をした後、偏光顕微ラマン分光法によって評価した(表 2-3)。得られた試料の表面が粗く、配向度は全体的に低くなってしまった。これはフッ素樹脂が疎水性であることでフィルターとの密着性が低く、液流の制御が不完全であることが原因と考えられる。



図 2-17 (a)フッ素樹脂を用いて作製した SWCNT 配向膜 (b)フッ素樹脂

表 2-3 偏光顕微ラマン分光法による裏側の評価

position	配向度	溝に対する角 度
site1	2.39	20°
site3	3.65	5°
site4	1.27	70°
site5	1.57	5°

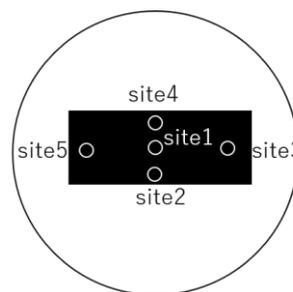


図 2-18 SWCNT 薄膜測定箇所
の定義

●シリコンラバー

シリコンラバー (AS ONE, 0.5×300×300, 6-611-01) はフィルターとの密着性が高いと知られている。そこでスペーサをフッ素樹脂からシリコンラバーに変更し、同様に薄膜作製をおこなった。(図 2-18) シリコンラバーのスペーサを挟み薄膜作製を行い裏側の転写をした後、偏光顕微ラマン分光法と AFM によって評価した。配向度は全ての箇所でも 3.5 以上となり(表 2-4)、溝に

対する角度がほぼ一致した。また、AFM 像で見られる配向性も高い (図 2-19)。これらの結果はほぼ均一に配向したことを示唆しており、従来の方で課題だった一部で配向しない問題を解決したことになる。これはシリコンラバーの密着性が高かったことから SWCNT 分散液の流れが制限され、メニスカスによる影響が site3,site5 で大きくなったためと考えられる。これはメニスカスの制御が配向性向上に大きな役割を担っていると考えられる。

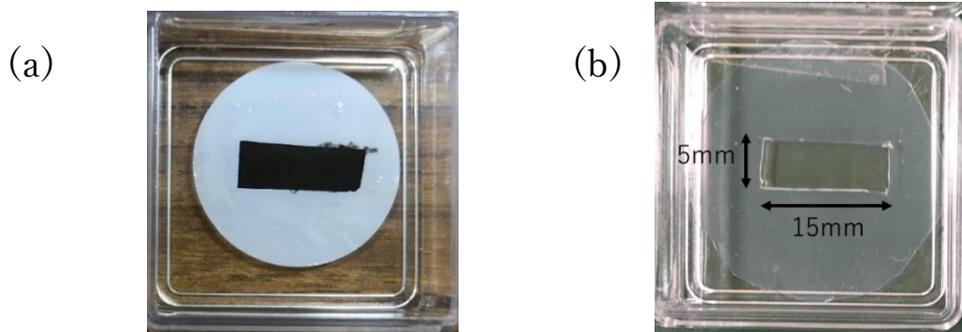


図 2-19 (a)シリコンラバーを用いて作製した SWCNT 配向膜 (b)シリコンラバー

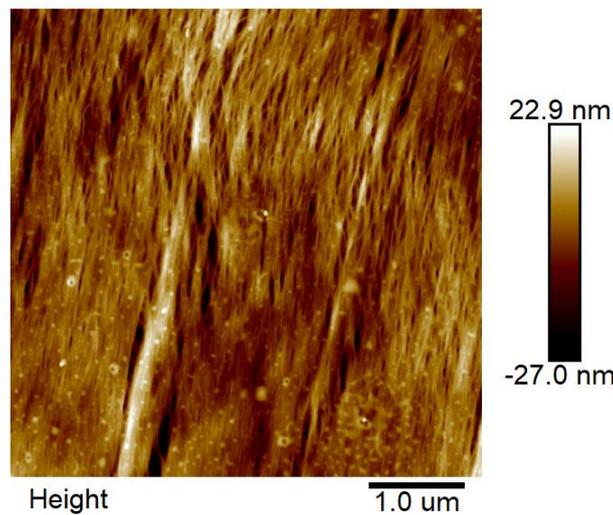


図 2-20 シリコンラバーを用いて作製した SWCNT 配向膜の AFM 像

表 2-4 シリコンラバーを用いて作製した SWCNT 配向膜の配向度

position	配向度	溝に対する角度
site1	3.94	10°
site2	3.76	10°
site3	3.85	10°
site4	3.60	10°
site5	3.50	-5°

2-6 金属型・半導体型の SWCNT 配向膜作製

2-6-1 概要

前述の手法により、半導体型・金属型混合 SWCNT のフィルター裏側の配列制御を達成した。しかし、SWCNT は金属型、半導体型が存在し、性質がそれぞれ異なることが知られている⁶。すなわち SWCNT のそれぞれの物性を知るためには、それぞれ分離し、配列制御することが必要不可欠である。そこで、金属型、半導体型の SWCNT 配向膜についての作製技術の開発をおこなった。

2-6-2 結果（パラメータ固定）

半導体型と金属型は密度勾配超遠心法を用いて分離した。金属型、半導体型に分離した SWCNT について半導体型・金属型混合 SWCNT と同様の手法を用いて配向膜を作製した。その後、裏側の転写をした後、偏光顕微ラマン分光法と AFM によって評価した。得られた結果について、SWCNT の配向度はいずれも低くないが（表 2-5、表 2-6）、AFM 像では SWCNT が波打ったような形状が見られた（図 2-21、図 2-22）。SWCNT が波打ったような形状では配列方向を制御できたとはいえず、キャリアやフォノン等の輸送機構が少し複雑になるため、物性評価をする際に支障をきたす可能性がある。この問題を解決するために、減圧濾過法にて発生するパラメータの試行錯誤を行う必要があった。

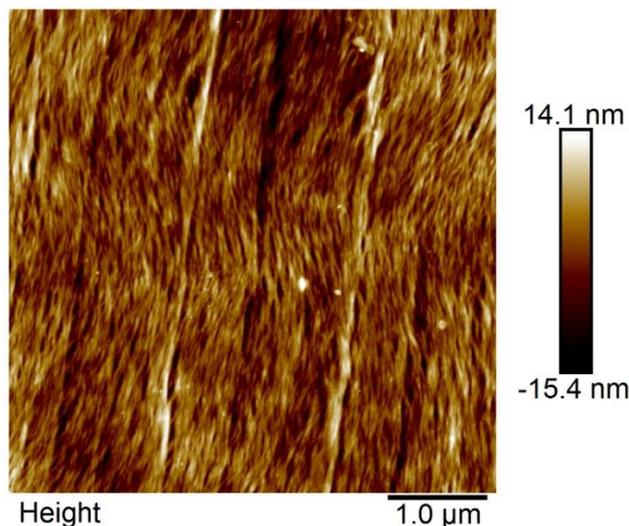


図 2-21 混合 SWCNT と同様の手法で作製した金属型 SWCNT 配向膜の AFM 像

表 2-5 混合 SWCNT と同様の手法で作製した金属型 SWCNT 配向膜の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	2.23	-5°
site3	3.54	-5°

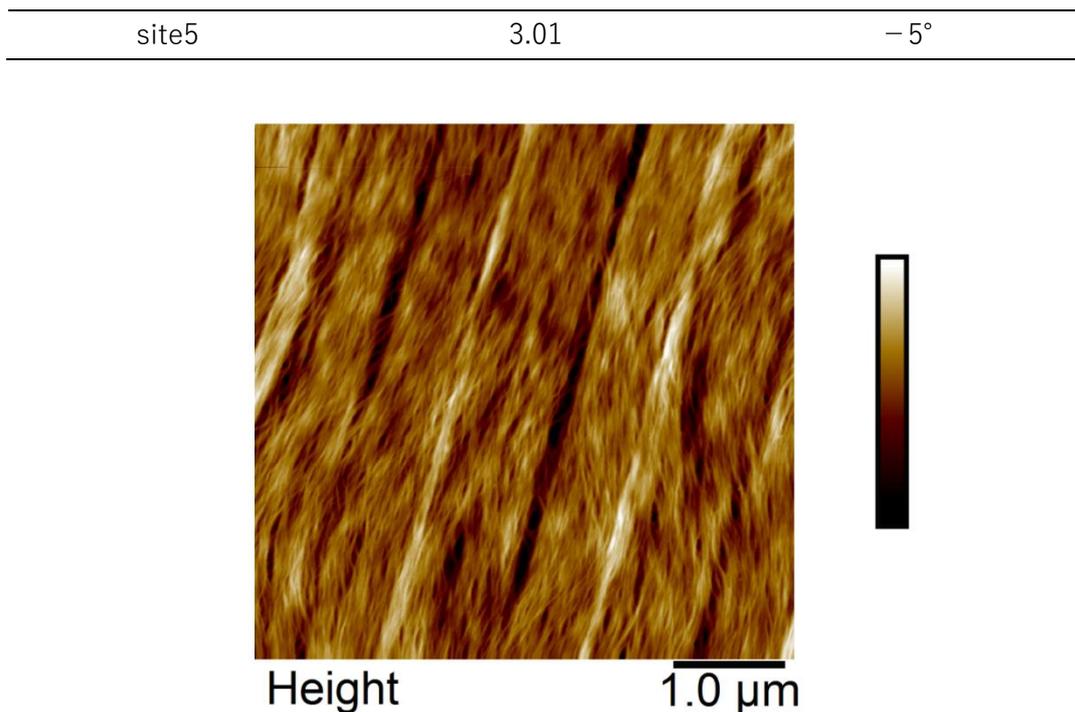


図 2-22 混合型と同様の手法で作製した半導体型 SWCNT 配向膜の AFM 像

表 2-6 混合 SWCNT と同様の手法で作製した半導体型 SWCNT 配向膜の配向度

position	配向度 (I_{max}/I_{min})	溝に対する角度
site1	3.51	-5°
site3	3.17	-5°

2-6-3 結果 (パラメータ調整)

パラメータには濾過速度・SWCNT 分散液の濃度・シリコンラバーの穴の形・グレーティングの溝の間隔がありそれぞれのパラメータを組み合わせた最適解を模索した。溝の間隔は、半導体型は 600mm^{-1} 、金属型は 1200mm^{-1} が最も配向度が高かった。これは半導体型の性質は半導体型・金属型混合 SWCNT と似ているが、金属型は SWCNT 同士の引力が半導体型と比較して低いことに起因すると考えられる。また濾過速度を速く、SWCNT 分散液の濃度を濃く、シリコンラバーの穴を細長くすることで配向度が向上し (表 2-7, 表 2-8), AFM 像においても SWCNT がほとんど波打つことなく配向する様子が見られた (図 2-23, 図 2-24)。これらはいずれも濾過時に SWCNT が接触する回数が増える操作であることから、クーロン反発もしくはファンデルワールス力の効果を高めることが配向度を上げることに起因すると考えられる。(詳細なパラメータは 6-1 参照)

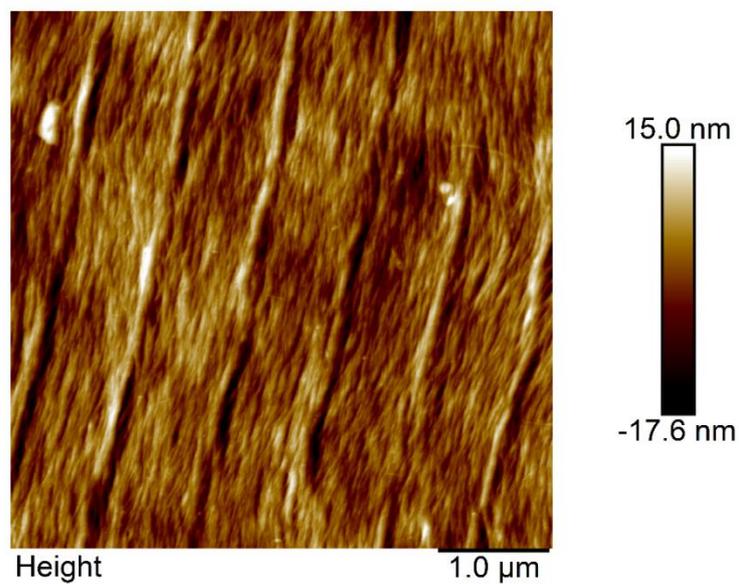


図 2-23 パラメータを調整した金属型 SWCNT 配向膜の AFM 像

表 2-7 パラメータを調整した金属型 SWCNT 配向膜の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	3.14	-5°
site3	1.64	-5°

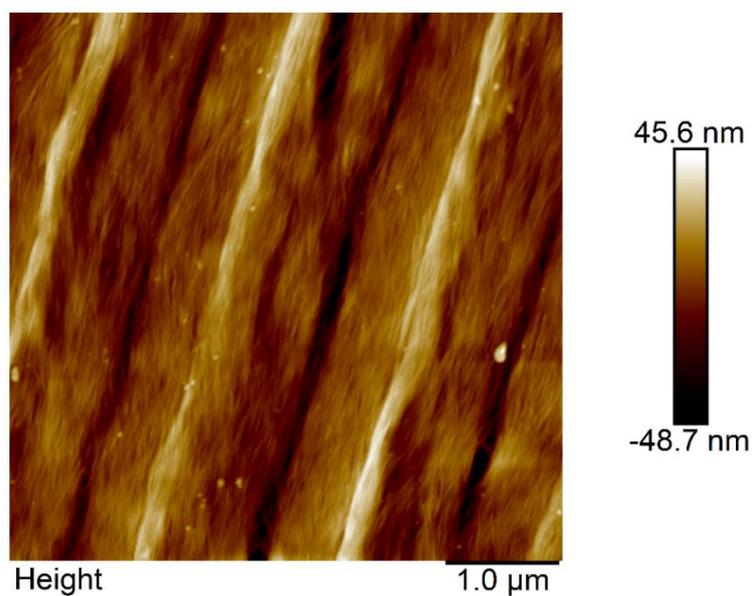


図 2-24 パラメータを調整した半導体型 SWCNT 配向膜の AFM 像

表 2-8 パラメータを調整した半導体型 SWCNT 配向膜の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	5.57	-5°
site3	6.54	10°

2-7 本章まとめ

本章では SWCNT の種類によって配向性の高い配向膜を作製するためのパラメータを定めた。以降の章では下記の方法で作製した配向膜について実験を行う（表 2-9）。

表 2-9 各試料の主なパラメータのまとめ

SWCNT の種類	グレーティングの溝	シリコンラバーの穴のサイズ
半導体型・金属型混合 SWCNT	600mm ⁻¹	15mm×5mm
半導体型 SWCNT	600mm ⁻¹	19mm×3mm
金属型 SWCNT	1200mm ⁻¹	17mm×3mm

3. SWCNT 配向膜のランダムネットワーク構造の除去

3-1 本章の概要

SWCNT 配向膜において裏側を均一に配向させる条件は得られた。しかし，ランダムネットワーク構造が残っている場合，ランダムな層においてチューブ-チューブ間の接合が不均一であり，キャリアやフォノン等の輸送機構などの物性を調査する際に不都合が生じる。したがって，ランダムネットワーク構造が残っている表側の理解と除去が重要となっている。そこでシリコンラバーを使用し作製した半導体型・金属型混合 SWCNT 配向膜を，表側の転写をした後，AFM と偏光顕微ラマン分光法によって評価した。AFM 像によると，人工溝が上下の方向にほぼ均等の位置に見られるが，SWCNT は無秩序に並んでいる様子が見られた (図 3-1)。また，配向度も裏側と比較して低い値を示した。これは SWCNT 薄膜の裏側の配向度は高くなったが表側は未だにランダムネットワーク構造になっていることを示している。そこでランダムな層を取り除く手法の開発をおこなった。

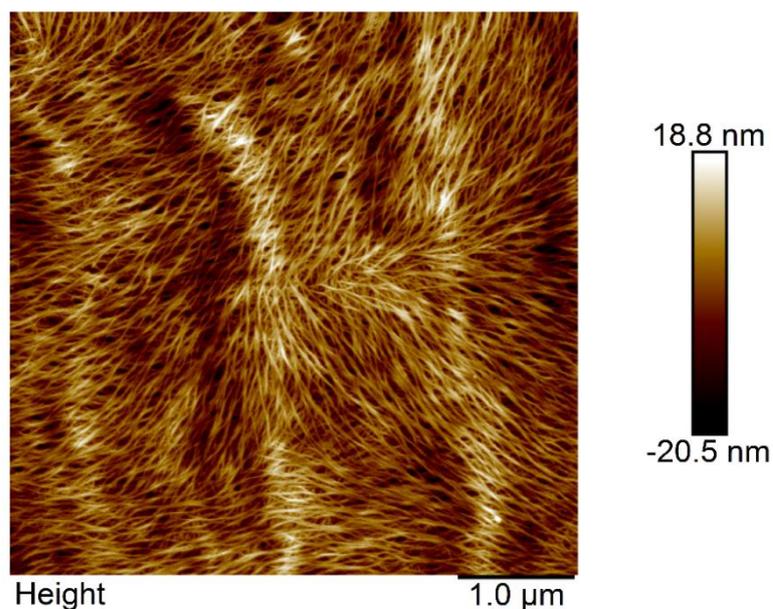


図 3-1 表側の転写をした SWCNT 配向膜の AFM 像

表 3-1 表側の転写をした SWCNT 配向膜の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	2.89	-5°
site3	2.27	-5°

3-2 プラズマ処理による除去

3-2-1 原理

プラズマクリーナー (Tergeo plasma cleaner, Tergeo Inc.) は試料にプラズマを照射することで有機物との化学反応を起こし、有機物を除去する装置である。(図 3-2) すなわち、プラズマを SWCNT 試料の表面に照射することでランダムな層が除去されることが考えられる。本節ではプラズマクリーナーを SWCNT 試料に照射した影響を調査する (以下プラズマ処理と定義)。



図 3-2 (a)プラズマ処理模式図 (b)プラズマクリーナー外観

3-2-2 結果

SWCNT 配向膜をスライドガラスに張り付けてプラズマ処理をおこなった後、裏側の転写を行い、偏光顕微鏡分光法と AFM によって評価した。(詳細な実験方法は 7-2 参照) 配向度はいずれも 4 以上に増加し (表 3-2), AFM においても人工溝の方向に配向している様子が見られた (図 3-3)。しかし、試料によっては AFM 像にてプラズマ処理以前では見られなかった白い斑点が現れてしまうこと例があった (図 3-4)。これはフィルターの一部が削られ宙に舞ったこ

とで SWCNT の表面に残留してしまったものと考えられる。また他の要因として、プラズマがフィルターを透過し配向度の高い裏面まで削られてしまった可能性も考えられた。

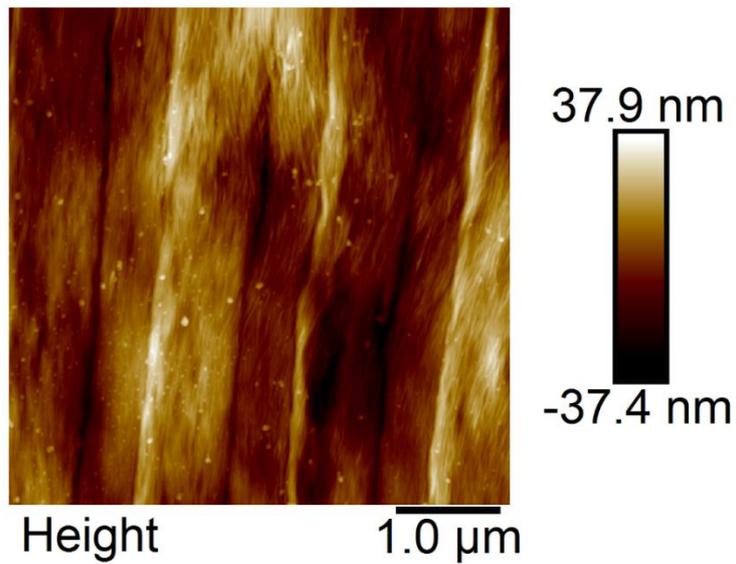


図 3-3 プラズマ処理した SWCNT 配向膜の裏側の AFM 像

表 3-2 プラズマ処理した SWCNT 配向膜の裏側の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	4.32	-5°
site3	7.78	-5°

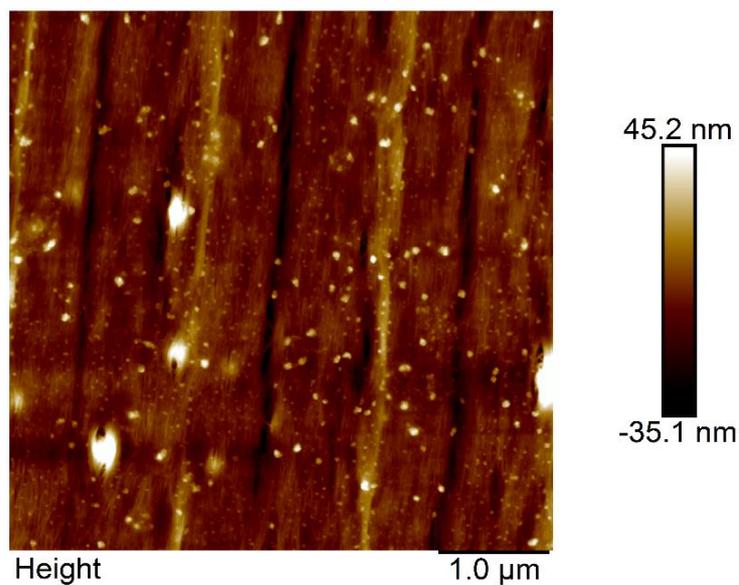


図 3-4 プラズマ処理した SWCNT 配向膜の裏側の AFM 像 (別試料)

3-2-3 ゲルシートを用いたプラズマ処理

フィルターの付着を防ぐためにはフィルターの固定を強くする必要がありと考えられる。またこの時、プラズマ処理の際にフィルターやスライドガラス等の固体では透過してしまうと考えられる。これらを両立する物質として固体と液体の中間の物質形態であるゲルが考えられる。ゲルは透過性が低いため裏面が保護されと考えられる。また、フィルターを固定できるため SWCNT 表面の残留を防ぐことが期待できる。そこでゲルシート (PF-30-X8-17, Gel-Pak Inc.) をフィルター裏に貼り付け、プラズマ処理した。(図 3-5)



図 3-5 ゲルシートで保護した SWCNT 試料 (図は金属型)

3-2-4 結果

●SWCNT 裏側の評価

まず図 3-4 と同じ試料の他の場所を裏側の転写をした場合を評価する。プラズマ処理前後で比較すると配向度に大きな変化は見られなかったが(表 3-3) SWCNT の表面の残留物は見られなくなった(図 3-6)。

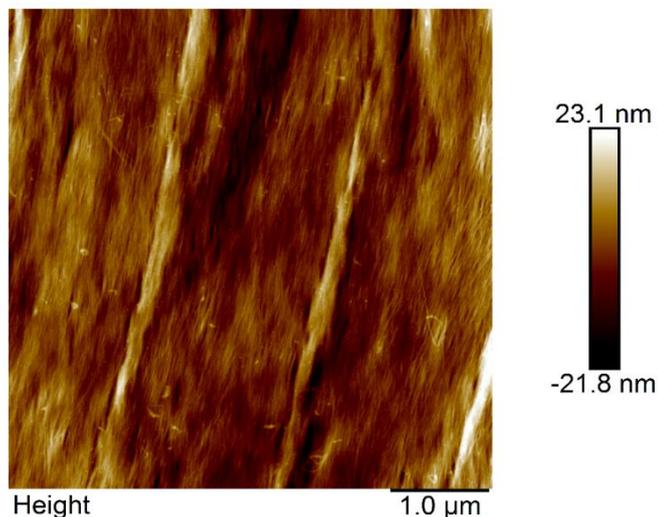


図 3-6 ゲルシートで保護しプラズマ処理した SWCNT 配向膜の裏側の AFM 像

表 3-3 ゲルシートで保護しプラズマ処理した SWCNT 配向膜の裏側の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	7.52	-5°
site3	5.68	-5°

●SWCNT 表側の評価

次に表側の転写をした場合を比較する。配向度に大きな変化は見られなかったが（表 3-4），AFM 像では一部が人工溝の方向に配列している様子が見られた（図 3-7）。しかし，別の試料を評価すると少し奇妙な結果が得られた。図 3-8 は別の試料を同じ条件でプラズマ処理を行い，表側を AFM によって評価したものである。人工溝の影響による凹凸は観測できるが，SWCNT の配向方向は不明である。しかし，同試料を偏光顕微ラマン分光法で評価すると，配向度が約 5 と高くなった。これらから，プラズマ処理を施すことで SWCNT の除去はできたが，除去できる部分に偏りがあると推測できる。

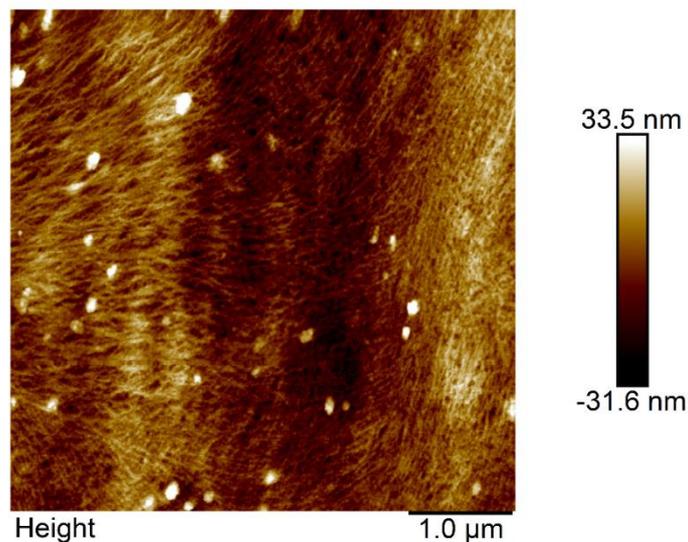


図 3-7 ゲルシートで保護しプラズマ処理した SWCNT 配向膜の表側の AFM 像

表 3-4 ゲルシートで保護しプラズマ処理した SWCNT 配向膜の表側の配向度

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	2.58	-20°
site3	2.21	-5°

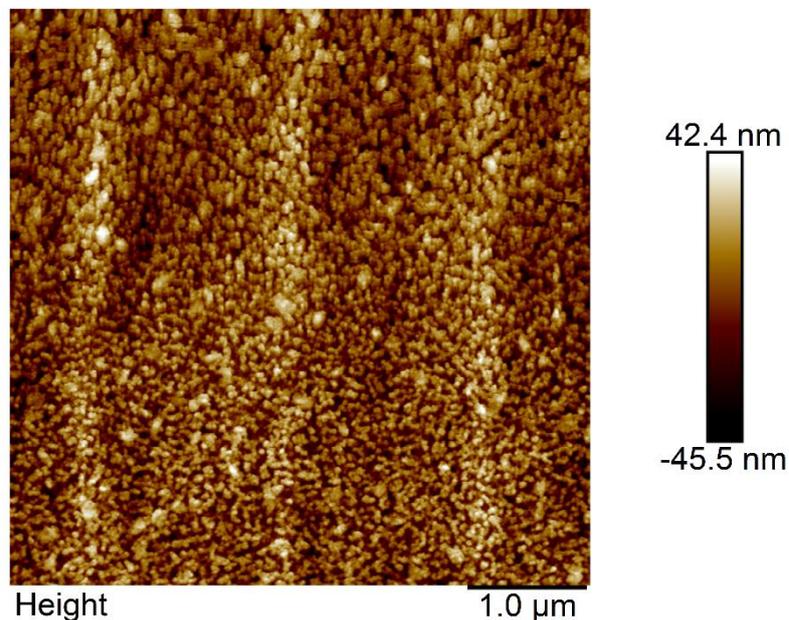


図 3-8 ゲルシートで保護しプラズマ処理した SWCNT 配向膜の表側の AFM 像 (別試料)

表 3-5 ゲルシートで保護しプラズマ処理した SWCNT 配向膜の表側の配向度 (別試料)

position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する角度
site1	5.63	-5°

3-3 SWCNT のランダム層の剥離による除去

3-3-1 原理

グラフェンはグラファイトを剥離し 1 層にしたものである。しかし、SWCNT はグラファイトのような層状の物質ではなく、特にランダムな SWCNT 膜では SWCNT 同士が絡まり合い剥離は難しいと考えられる。本研究で作製した SWCNT 配向膜は裏側の配向度の高い層、表側のランダム構造で配向度の低い層に分かれていると仮定できる。すなわち 2 層で分かれているため剥離が期待できる。そこで、剥離による表側のランダム構造となっている層のみを除去を試みた。しかし、グラフェンを剥離できた熱剥離シート (リバアルファ, Nitto Inc.) では SWCNT の剥離が出来なかったため、粘着力の異なるテープで剥離し、比較した。

3-3-2 結果

●SWCNT を剥離できなかったテープ

ゲルシートや市販の iPad 用の液晶保護シート、熱剥離シートはそれぞれテープで SWCNT の剥離を目視及び白色顕微鏡で確認することは出来なかった。これらは単にテープの粘着力が弱かったためと考えられる。そのため粘着力の高いスコッチテープ、カプトンテープを用いた。しかし SWCNT の剥離は見られなかった。ただし、注意しなければフィルターを变形させてしまうため、粘着力は高いことは確認された。粘着力の強さが剥離の有無に相関がなかったことから、SWCNT 試料とテープの種類に相性があると考えられる。

●SWCNT を剥離できたテープ

表面保護テープ (SPV-224R, Nitto Inc.) を用いて剥離すると SWCNT の剥離が目視で確認することが出来た。しかし、確認できた 1 回目で剥離される箇所は外側のみで均一ではなかった (図 3-9a)。この理由を SWCNT 配向膜の膜厚が均一でなく膜の厚い部分のみが剥がれたと仮定し、均一になるまで複数回剥離した (図 3-9 b~c)。しかし、均一にはならず、5 回目の剥離では SWCNT の大部分が剥がれてしまった。

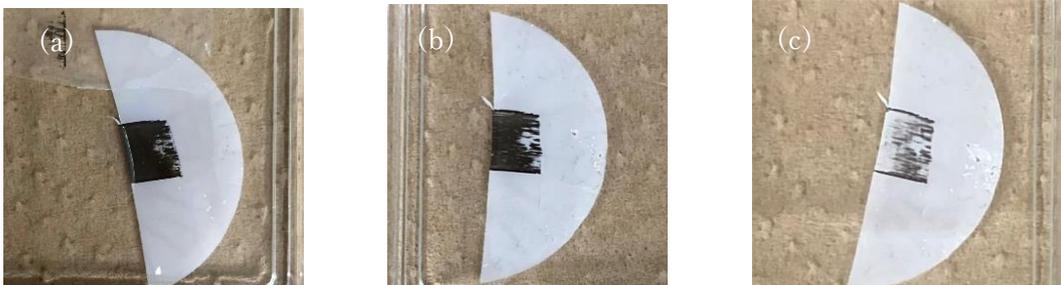


図 3-9 表面保護テープによる剥離の様子 (a)一回剥離後 (b)四回剥離後 (c)五回剥離後

3-3-3 考察

ランダムな層を剥離するためには全体に綺麗な層とランダムな層の間の結合より大きな力で剥離する必要がある。しかしランダムな層であるためにテープに接着する SWCNT の面積にばらつきが生じると考えられる。したがって SWCNT-テープ間の接着力に場所依存が生じてしまい、均一に剥がれなかったと考えられる。

3-4 プラズマ処理と剥離を施した SWCNT 配向膜

3-4-1 原理

表面保護テープの剥離で一気に剥がれてしまう理由として表側の SWCNT が絡まり合っているからと推測できる。プラズマ処理では SWCNT が削れることから SWCNT 同士の絡まり合いが少なくなると考えられる。そこでプラズマ処理をおこなった後に剥離を行うことで均一に剥離できると考えた。

3-4-2 結果

プラズマ処理した後、表面保護テープで一回剥離し、表側の転写をした試料を AFM で評価した。下図は同じ試料であるが、場所によって配向性が変わり、溝の方向と等方に配列している箇所も見られた (図 3-10)。しかし、ランダム層の完全な除去はされていない結果となった。

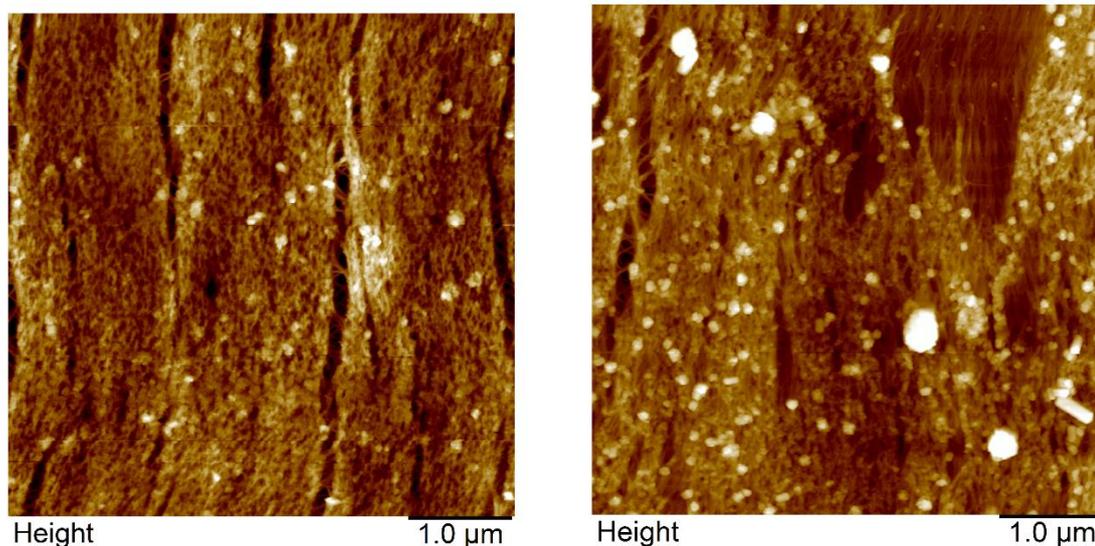


図 3-10 プラズマ処理と剥離を施した SWCNT 配向膜

3-5 金蒸着を用いた SWCNT ランダム層の剥離

3-5-1 原理

ランダム層では場所依存性が生じてしまうことから、SWCNT と強固に接着する物質を SWCNT 表面に付け、SWCNT を巻き込んで剥離することを試みた。この時、接着させる物質の表面が滑らかであれば剥離時の場所依存の減少が期待できる。金は蒸着することでデバイス化でき SWCNT-Au 間の結合は強固であると考えられる。そこで SWCNT 表面に金を蒸着し、SWCNT を巻き込んで金の剥離をおこなった。剥離前と剥離後を同じ場所で比較できる表側の転写をした

SWCNT に金蒸着した場合と、後から転写できるメリットがあるフィルター上の SWCNT に金蒸着した場合を比較した。

3-5-2 実験手順

まず金を剥離する必要があるため粘着力の弱い熱剥離テープなどを用いた場合、剥離の期待が持てない。そこで表面保護テープと粘着力の強いカプトンテープ、スコッチテープの三種類を用いて剥離した。また剥離された試料について表側の転写がされた状態で AFM と偏光顕微鏡ラマン分光法を用いて評価した。

3-5-3 結果

●表側の転写の後に金蒸着した試料について

まず表面保護テープを用いて剥離した場合、基板に接着している金は剥離できたが、試料に接着している金は剥離が困難だった (図 3-11)。そこでテープをカプトンテープに変更し同様の方法で剥離した。剥離前後を比較すると表面の色などが変わっており、均一に剥離された様子が見られた (図 3-12)。これは金との接着力に差があったためと考えられる。カプトンテープによって剥離した SWCNT 試料について、その剥離前後を AFM によって比較した (図 3-13)。剥離前後で SWCNT の配列が変わっており、剥離された様子が確認された。



図 3-11 表面保護テープによる剥離 (転写後)

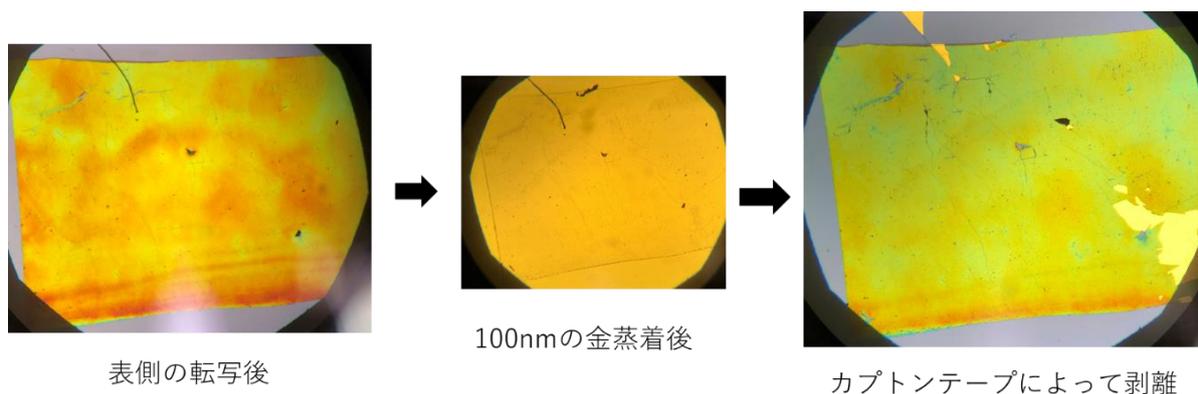


図 3-12 カプトンテープによる剥離 (転写後)

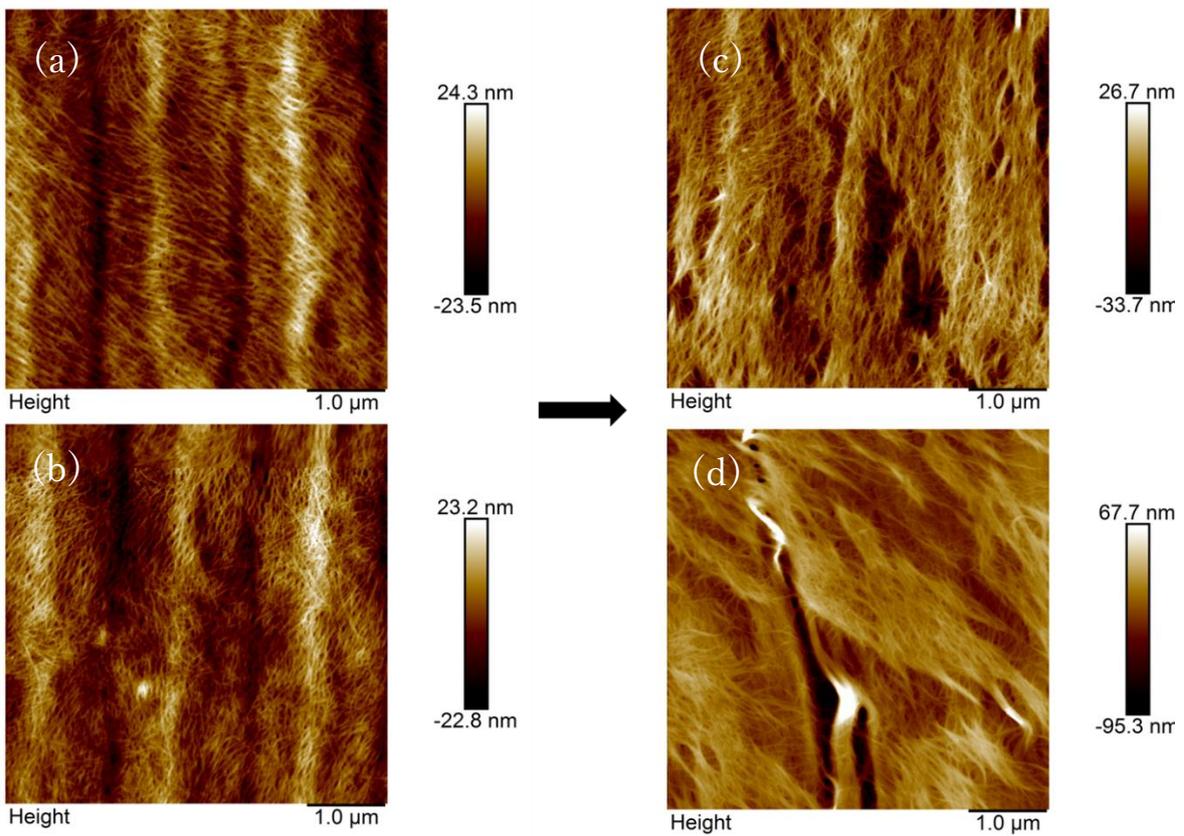


図 3-13 (a)(b)表側の転写後 (c)(d)剥離後 の AFM 像 (転写後の剥離)

●表側の転写の前に金蒸着した試料について

フィルター上の SWCNT に金蒸着した場合、スコッチテープを用いることで一部を均一に剥離できた (図 3-14) . この手法を用いて剥離した SWCNT 試料を用意し、表側の転写をした後、偏光顕微ラマン分光法と AFM によって評価した. 剥離前の AFM 像は同じ試料の他の金蒸着しない部分を表側の転写し、測定した. すると剥離前のランダム層は剥離後には見られなくなったが、溝と等方に配列した様子は見られなかった. しかし、配向度は剥離後に増加した. これはランダムな層の一部が除去され裏側のラマンスペクトルの影響をより強く受けたためと考えられる.



図 3-14 スコッチテープによる剥離 (転写前)

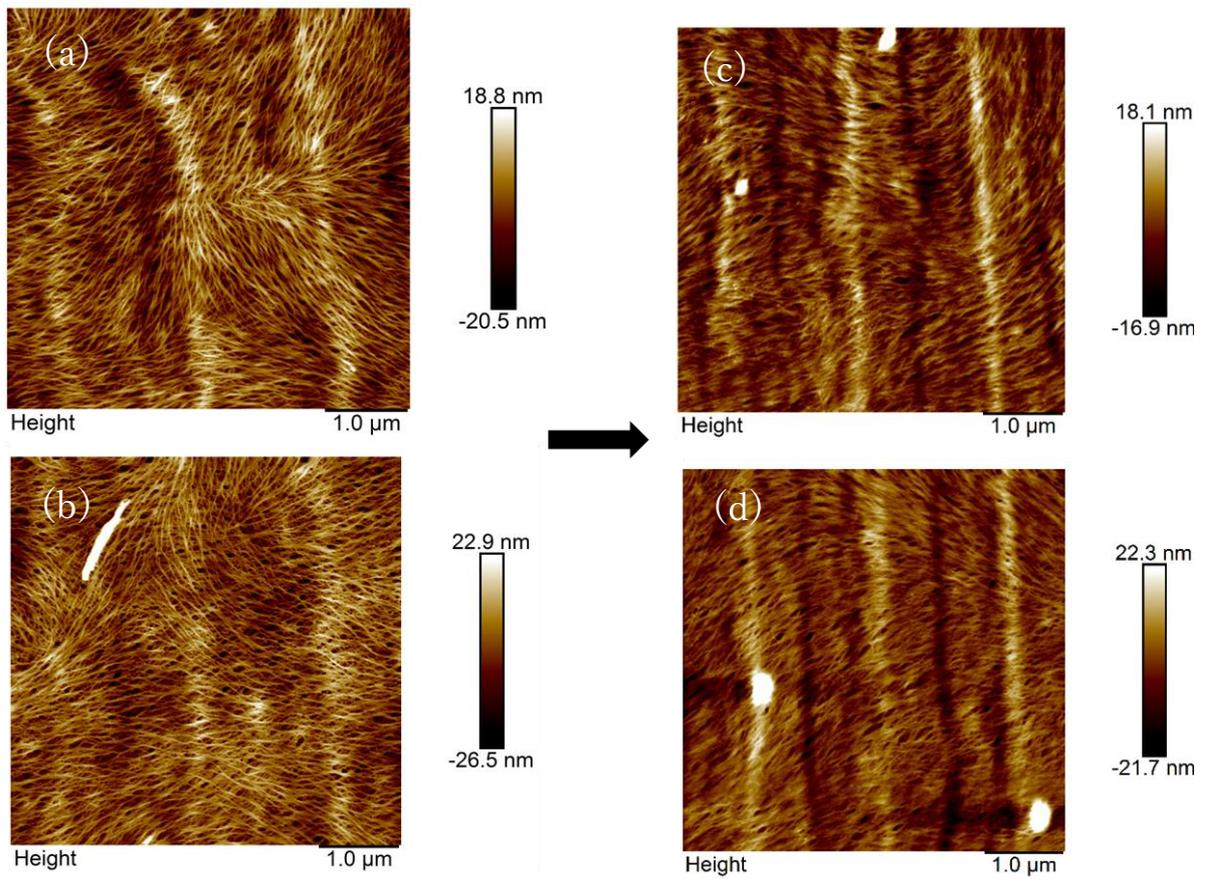


図 3-15 (a)(b)表側の転写後 (c)(d)剥離後 の AFM 像 (転写前の剥離)

表 3-6 (a)表側の転写後 (b)剥離後 の配向度 (転写前の剥離)

(a)			(b)		
position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する 角度	position	配向度 (I_{\max}/I_{\min})	溝に対する 角度
site1	2.89	-5°	site1	3.88	-5°
site3	2.27	-5°	site3	5.08	-5°

3-6 熱剥離シートによる剥離

3-6-1 原理

表側のランダムな層のみを剥離する手法はランダムな層の完全な除去が為されなかった。これは剥がせる膜厚に限りがあるためと考えられる。そのことから、逆に、裏側を剥離し、転写することで配向性の高い裏側のみを取り出すこと発想で実験を進めることとした。手法としては熱剥離シートによる剥離が挙げられる。熱剥離シートは加熱すると気泡が膨らむため、熱剥離シートに付着した試料を押し出し、基板に転写する性質を持っている。この性質を利用し熱剥離シートで SWCNT を裏側から剥離し、転写した (図 3-16, 詳細な実験方法は 6-7 参照)。

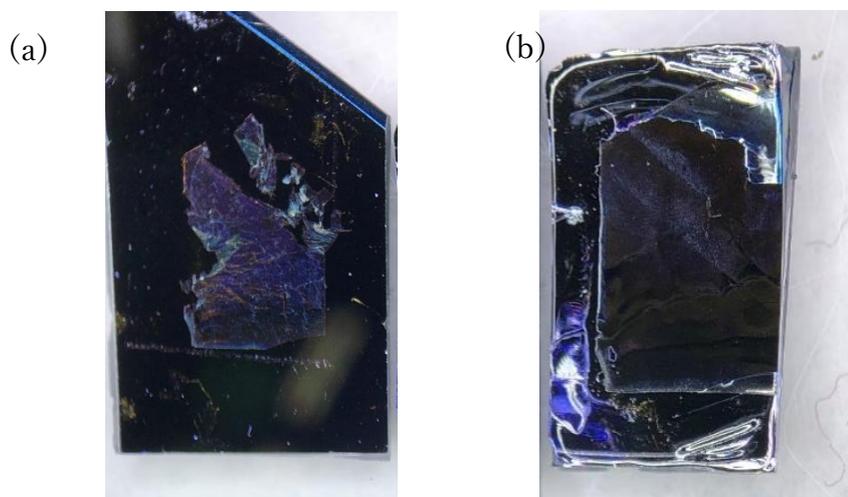


図 3-16 (a)熱剥離シートによる剥離が完了した SWCNT 試料
(b)剥離元の SWCNT 試料

3-6-2 結果

①剥離前, ②剥離後ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 除去前, ③剥離後 PMMA 除去後 を AFM と偏光顕微ラマン分光法によって比較した。しかし予想と異なり熱剥離前より熱剥離後の方が、配向度が下がってしまった (表 3-7, 表 3-8, 表 3-9)。また、膜厚が小さくなっているため剥離による転写が為されていることはほぼ確実である (図 3-17, 図 3-18)。配向度が下がる原因を考察すると、熱剥離テープで転写する際に配向性の高かった裏側の表面の配向が乱れてしまうことが考えられる。そこで剥離前後の表面を比較するために図 3-17 と図 3-18 の AFM 像を観察すると剥離前と比較して剥離後 が窪んでいる箇所が見られる。つまり配向性の高い層の一部が熱剥離テープで転写する際に削れてしまったため配向度が下がったと考えられる。

表 3-7 ①剥離前

position	配向度 (I_{max}/I_{min})	溝に対する 角度
site1	3.99	-5°
site3	5.89	10°

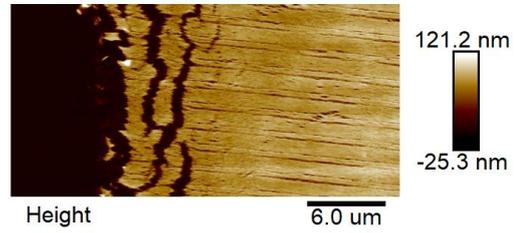


表 3-8 ②剥離後 PMMA 除去前

position	配向度 (I_{max}/I_{min})	溝に対する 角度
site1	3.34	-5°
site3	4.14	-5°

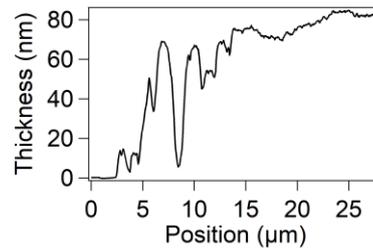


図 3-17 ①剥離前の膜厚測定(~80nm)

表 3-9 ③剥離後 PMMA 除去後

position	配向度 (I_{max}/I_{min})	溝に対する 角度
site1	2.44	10°
site3	4.33	25°

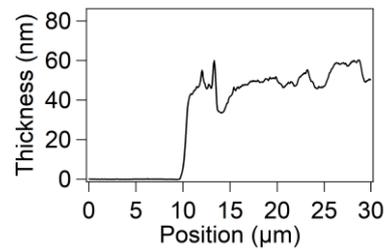


図 3-18 ③剥離後 PMMA 除去後の膜厚測定(~50nm)

4. SWCNT の熱輸送特性

4-1 概要

1-3 節にて記述したが、SWCNT を配向制御することで物性変化が期待できるものがある。熱輸送特性もそのうちの一つでありナノチューブの配列制御によって熱伝導機構が変化することが示唆されている。例えば SWCNT 薄膜の熱伝導率は測定方向によって 5 倍～10 倍程の差が生じている²¹⁻²²。これはチューブ-チューブ間の接合が熱伝導率の変化に大きく寄与していると考えられる。すなわちチューブ-チューブ間の接合の角度を変えて積層させた熱伝導率の測定が SWCNT 薄膜の熱伝導機構を理解するために重要である。しかし、チューブ-チューブ間の熱伝導率は SWCNT のシミュレーション²³や MWCNT²⁴⁻²⁵では調査されているが、SWCNT を実験的に調査した例は報告されていない。本章では SWCNT 配向膜を平行に堆積した場合と垂直に堆積した場合の熱伝導率をそれぞれ測定した。

4-2 熱輸送測定

薄膜の熱伝導率の測定はバルクナノスケールであるため熱の放出時間が短いため一般的な測定法は使用できない。例えば、定常法やレーザーフラッシュ法は試料に厚さが要求されるため薄膜測定には不適である。薄膜測定を想定している 3ω 法は、試料表面に絶縁膜を形成しなければならないため、デバイス構造に制限を受けてしまう問題があった。

近年、薄膜の熱物性を測定する方法として時間領域サーモフレクタンズ法 (Time Domain Thermoreflectance, TDTR 法) が注目されている。TDTR 法は Paddock らによってピコ秒レーザーを用いた TDTR 測定が初めて行われた²⁶ ポンプ・プローブ法とサーモフレクタンズを組み合わせた測定方法である。この手法は短い熱の放出時間で測定可能であり、薄膜の熱物性評価にも利用されている²⁷。本研究では TDTR 法を用いて測定した。

4-3 TDTR 測定

4-3-1 原理

TDTR法とはポンプ・プローブ法・サーモリフレクタンスを組み合わせた測定法である。本節ではそれぞれについて記述する。

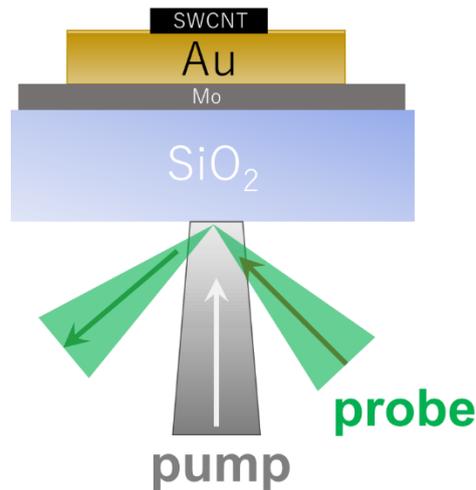


図 4-1 レーザー照射の概略図

●ポンプ・プローブ法

ポンプ・プローブ法とはポンプ光とプローブ光の二つのパルス対を用いて測定する時間分解分光法の一つである。この手法は高い時間分解能を持つため、ピコ秒オーダー程度の変化の早い現象の測定に有効とされている。ポンプ光は測定する試料に照射すると、物質によっては様々な現象を引き起こす。その後ポンプ光を照射させた後のタイミングでプローブ光を試料に照射することでプローブ光の反射光が変化する。そしてポンプ光によって引き起こされた現象をプローブ光の反射光あるいは透過光を検出することで起きた現象を観測する。この現象をプローブ光の照射するタイミングを変えて測定することでポンプ光によって引き起こされた現象を連続的に観測できる。プローブ光の照射するタイミングの変更はファイバーレーザーを用いてパルスレーザーを電氣的に制御する手法が長時間の測定に適していることが分かっている。そこで本研究ではパルスレーザーを電氣的に制御する手法を用いた。

●サーモリフレクタンス

サーモリフレクタンスとは物質の反射率が温度によって変化する現象である。物質の温度が変化すると物質内の原子間の距離が変化する。その結果、電子のエネルギー準位が変化し、光を入

射すると、温度変化の前後で光の吸収に差が生じる。これは物質固有の屈折率が温度によって変化することを意味している。また式はフレネルの公式を式変形することで

$$\frac{\Delta R}{R_0} = K\Delta T \quad \left(K = \frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right)$$

と表すことができ、式からも屈折率が温度によって変化したことが分かる (R_0 : 温度変化前の金属の反射率, ΔR : 反射率変化, K : サーモフレクタンス係数, ΔT : 温度変化)。特に K 入射する光の波長に依存する。本研究室で使用している Au は 500nm 近辺に極大値を持つため Au に合わせた信号を得る為には、プローブ波長を 500nm 近傍のものを用いる必要がある。本研究では波長が 520nm のプローブ光を使用した。

4-3-1 測定方法

● デバイスの準備

まず SWCNT 配向膜にプラズマを 5 分間照射しランダム層をある程度除去した。その後、SWCNT 配向膜を適当なサイズに切り出し、金蒸着された石英基板へ裏側の転写をする。その後、膜厚測定や TDTR 測定が可能な位置に垂直に重ね裏側の転写をする。平行に積層したデバイスも同様に作製する。配向評価は金の反射が強く偏光顕微ラマン分光法での評価が難しいため、AFM 測定のみで評価した (図 4-2, 図 4-3)。裏側に限っては垂直、平行に積層した様子が見られた。

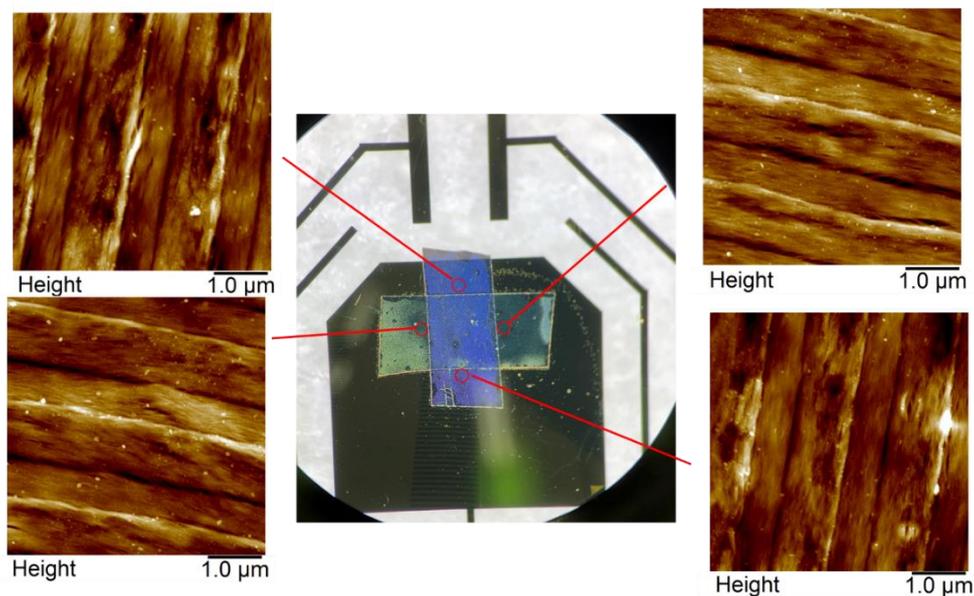


図 4-2 垂直に積層させたデバイス

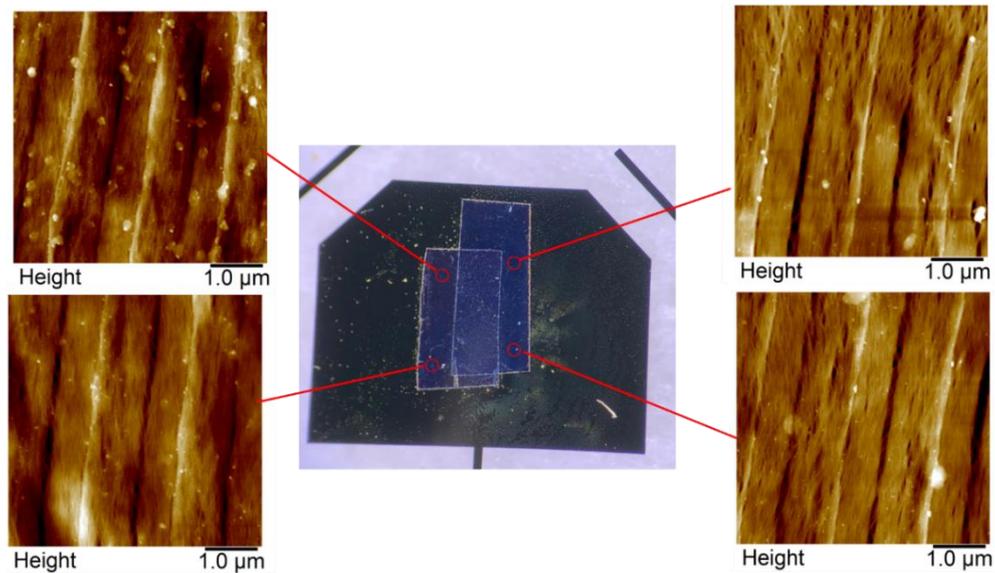


図 4-3 平行に積層させたデバイス

●膜厚測定

TDTR 測定の解析で試料の膜厚は必要なパラメータの一つである. そこで各 SWCNT 配向膜の膜厚をそれぞれ 2 点ずつ AFM 測定した.

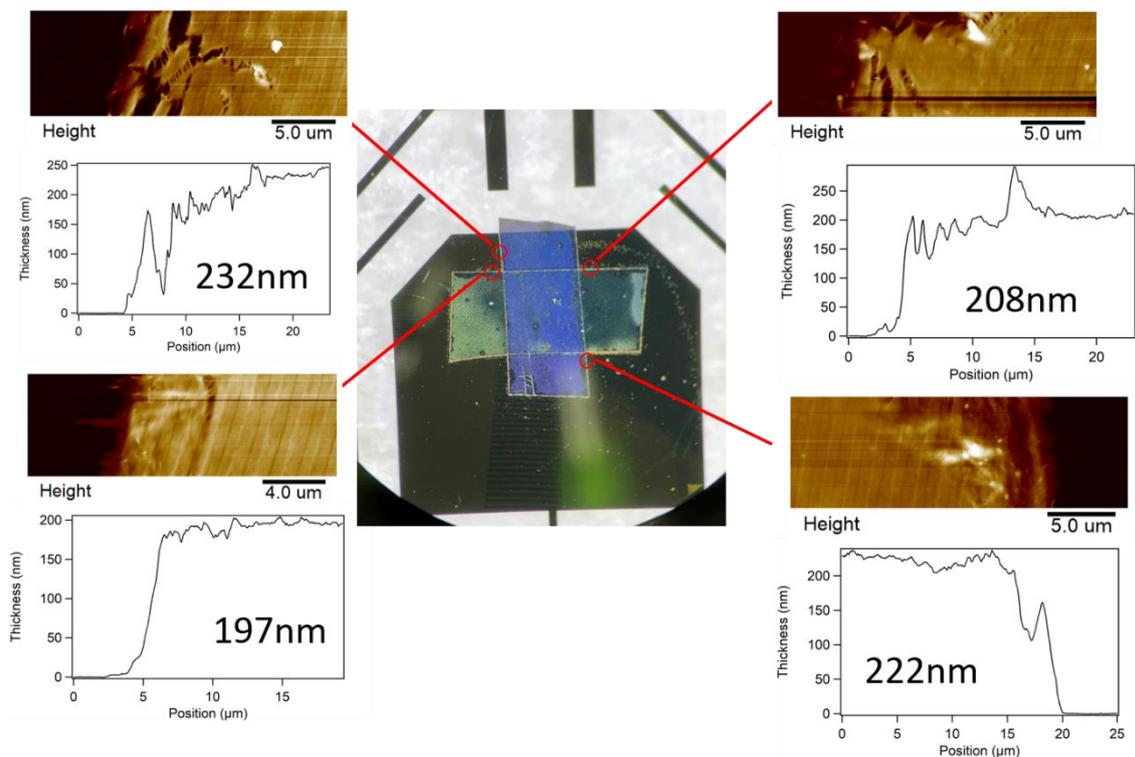


図 4-4 垂直に積層させたデバイスの AFM による膜厚測定.

1 層目~227nm 2 層目~203nm.

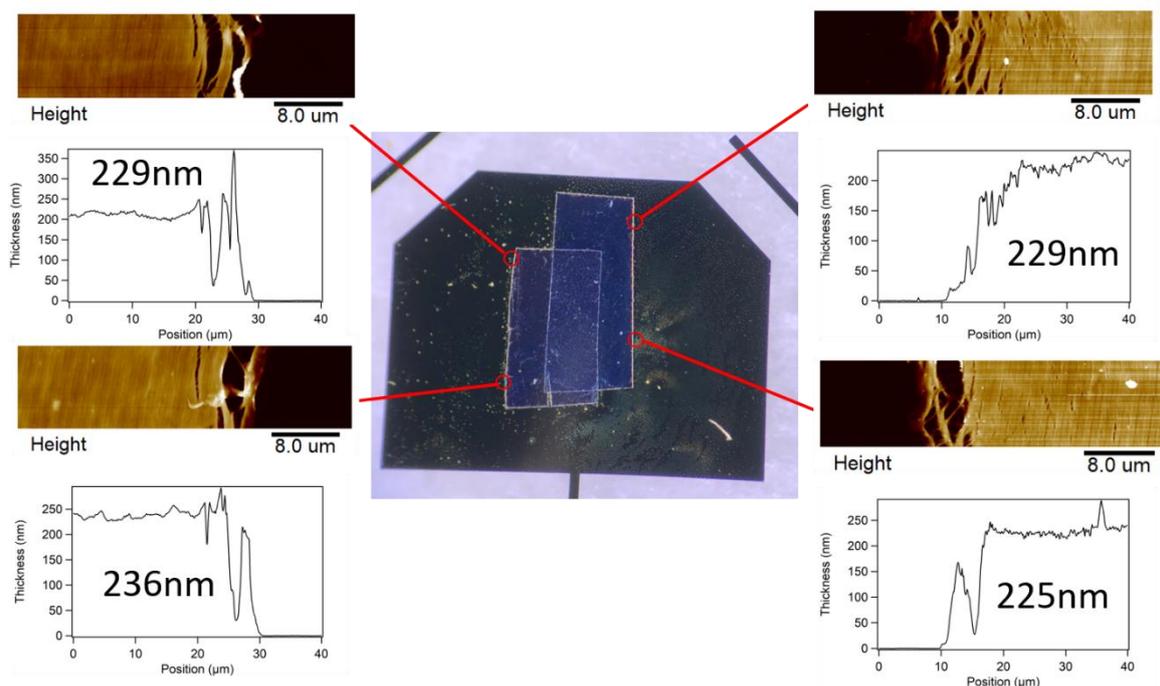


図 4-5 平行に積層させたデバイスの AFM による膜厚測定.

1 層目~227nm 2 層目~233nm.

●TDTR 測定

TDTR 測定において測定データに物理モデルを用いた fitting を行うことは必要不可欠である。本研究では物理モデルは参考文献²⁸に基づいて一次元の熱伝導で考えた計算結果²⁹を使用し fitting した。

パラメータは膜厚、体積比熱、熱拡散率、界面熱抵抗、熱浸透率と複数ある。このうち膜厚は AFM 測定で決定した。TDTR を用いて法 Mo/Au の 2 層を測定し Au の体積比熱と熱拡散率を fitting する。その後 Mo/Au/SWCNT の 3 層で同様に測定し SWCNT 1 層の物性値を決定する。最後に Mo/Au/SWCNT1/SWCNT2 の 4 層も同様に測定する。この時、SWCNT 間の界面熱抵抗以外のパラメータは固定されているため界面熱抵抗を決定できる。

4-3-2 結果

TDTR 測定は 1 点につき 5 回積算した。図 4-6 は Au (Mo/Au), 1layer SWCNT (Mo/Au/SWCNT), 2layer SWCNT (Mo/Au/SWCNT/SWCNT)の TDTR の測定結果である。位相差を読み取ると SWCNT が Au より高いため SWCNT 薄膜は Au より熱伝導率が低いことが分かる。これは既知のデータとも一致する。(詳細なパラメータは 7-2 節参照)

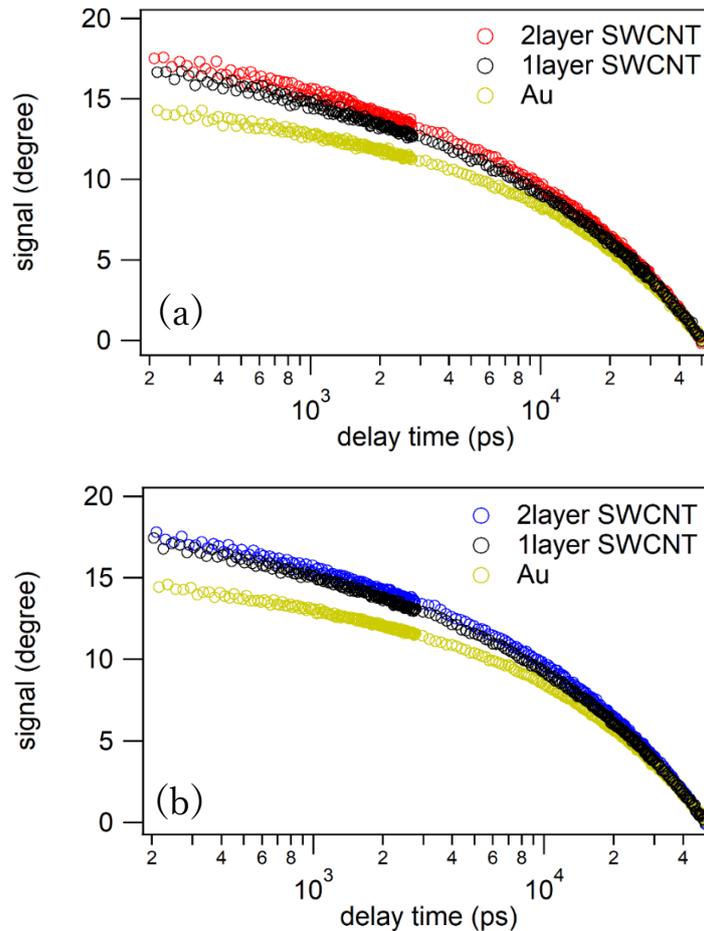


図 4-6 (a)垂直(b)平行に積層させたデバイスの TDTR 測定結果

またそれぞれのデバイスについて比較すると、位相差の違いは生じなかった。しかし fitting すると、SWCNT 配向膜を垂直に積層させた場合、平行に積層させた場合より界面熱抵抗が 2 倍となった (表 4-1,それぞれのデータは付録 7-2 参照)。これはチューブ-チューブ間の接合によって熱伝導率に差が生じたことを示している。すなわち SWCNT 薄膜において熱輸送機構に異方性が生じる可能性を示唆している。

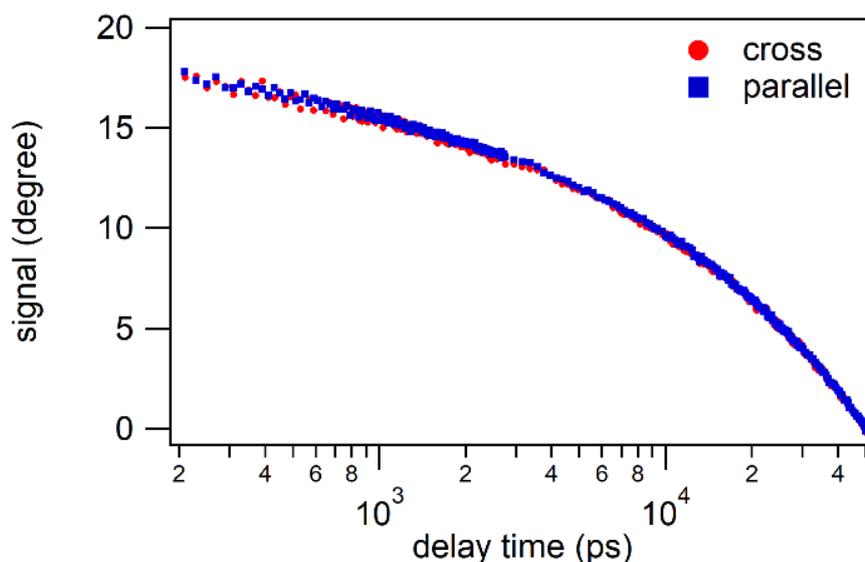


図 4-7 垂直と平行に積層したデバイスの TDTR 測定結果の比較 (2layer SWCNT)

表 4-1 fitting により決定した界面熱抵抗

積層の角度	界面熱抵抗(m ² K/W)
平行	$(10.5 \pm 0.5) \times 10^{-7}$
垂直	$(5.5 \pm 0.5) \times 10^{-7}$

4-3-3 今後の課題

まず、接合角を変えた際の位相差が見られなかったのは、垂直のデバイスが平行デバイスと比較して膜厚小さかったことから、位相差が偶然一致したためとである。つまり、より理解しやすくするためには膜厚を揃える必要がある。また、別の課題として MWCNT での先行研究²¹⁻²²以上の差は見られなかったことが挙げられる。これは SWCNT 配向膜にランダム層が多少残っていたためと考えられる。そのため、今後正確に測定するためにはランダム層を完全に除去した配向膜の作製技術が必要となる。

5. 本研究のまとめ

5-1 結論

様々なマクロな輸送特性を向上・制御させる上で、薄膜における配列制御は重要な課題である。最も手軽な SWCNT 配向膜の作製方法である減圧濾過法は配向の起源や異なる環境での配

向性の低下といった再現性，また配向度の向上といった課題があった．本研究では配向の起源や配向性の向上をめざし，減圧濾過法による SWCNT 配向膜作製の技術開発をおこなった．

●配向の起源と配向度の向上

SWCNT 裏側についてグレーディングを用いたフィルターへの人工溝の形成やシリコンラバーをフィルターとファンネルの間に挟むことで，配向性の向上が確認された．また疎水加工したファンネルを用いた際も配向性の变化が確認できた．これらはいずれも SWCNT 分散液の液流に干渉する手法であり，液流の制御と配向性の向上に相関があると推測できる．

●表側の配向度の向上

表側の配向性は上記の方法を用いても悪いままであった．配向性の向上を目指して，①表側のランダムな層をプラズマ処理によって削る方法，②表側を剥離して除去する方法，③反対に裏側のみを熱剥離シートによって転写する方法を試みた．①プラズマ処理では配向膜の場所によって配向度の変化に差があり，場所依存性の強い結果が得られた．②表側を剥離する方法では配向度が上がり，ランダム層を除去したことで一部配向している層の確認ができた．③熱剥離シートによるでは予想と反し，配向度が減少してしまった．①②③いずれも，ランダムな層の完全な除去は為されていないため更なる改善が必要である．

●熱輸送特性の評価

プラズマ処理によって場所によってはランダム層が削れ，配向した層が見られたため，チューブ間の輸送特性を調べられる可能性があった．そこでプラズマ処理を施した SWCNT 配向膜を，TDTR 法を用いてチューブ-チューブ間の熱輸送特性を調べた．配向膜を垂直に積層した場合より平行に積層した場合の界面熱抵抗が低く，接合角によって熱輸送特性が変化する可能性が示唆された．この時使用した SWCNT 配向膜はランダム層が残留している可能性が高く，ランダム層を完全除去することで熱輸送特性の変化度合いが変わると考えられる．

5-2 今後の課題

本研究ではチューブ間の熱輸送特性を調査したが，キャリア輸送特性は明らかにできていない．熱輸送機構はフォノン輸送とキャリア伝導の両方に相関がある可能性がある．そのためキャリア輸送特性も将来的に調査する必要がある．また今回使用した SWCNT は半導体型・金属型混合 SWCNT であり，金属型や半導体型の SWCNT の配向膜では異なる結果が表れる可能性がある．これらはいずれも SWCNT 配向膜に存在するランダム層が障害となっている．ランダム層の完全除去が SWCNT の輸送特性の調査に必要な不可欠な急務である．

6. 詳細な実験方法

6-1 SWCNT 配向膜作製

SWCNT 配向膜作製にはいくつかのステップの存在している。また減圧濾過法では濾過速度等のパラメータの調整が配向性向上のために必要であった。しかし本手法は濾過に直径 25mm, 孔径 0.2 μ m の孔が無数に存在するフィルターを用いることが一般的であるが, SWCNT は直径約 1.4nm, 長さ約 200nm とナノスケールであるため, 濾過速度が速くなってしまい, 制御が困難といった問題があった。そこでフィルターの孔径をより小さい 0.1 μ m に変更し SWCNT 分散液の濾過速度を制御した。本節では減圧濾過法の実験手順やパラメータについて記述する。

●SWCNT 分散液の作製

- ① DOC を純水と混合し, DOC 水溶液 4wt% を作製し, 20 分間バスソニケーション (UT-106H, Sharp) を行い溶解させる。
- ② 凝集しないよう SWCNT (Meijo Arc SO, 名城ナノカーボン), DOC 水溶液 4wt%, 純水の順にバイアル瓶に投入, 混合し, DOC0.5wt% となる名城ナノカーボン 0.04wt% の溶液を用意する。
- ③ 20 分間バスソニケーションを行い, SWCNT を分散させる。
- ④ チップソニケーション (Digital Sonifier® 250D advanced, BRANSON) を行い, SWCNT を更に分散させる。
- ⑤ 遠心チューブに SWCNT 分散液を入れ, 超遠心分離機 (Himac CP100WX, Hitachi Koki) に投入し, 遠心分離を行う。
- ⑥ 遠心後, チューブ下に溜まったゴミが混合しないよう慎重に上澄みのみ (チューブ下から 2cm) を取り出す。このような手順で孤立分散させた SWCNT を母液とした。
- ⑦ 紫外可視近赤外分光光度計 (UV-3600, 島津製作所) を用いて母液の吸光度 (Optical density, OD) を測定する。

●減圧濾過

- ① DOC が凝集しないよう, 新たに DOC0.01wt% の溶液を作製する。
- ② ファンネル等を設置した後, フィルターの位置を地面と平行に設置する。
- ③ 減圧度 5~6 (inches of water) に制御しファンネルの下 (正式名称?) を純水の水压で流す。
- ④ 常圧に戻しファンネルの下を純水で湿らせた後, 1.0 μ m のフィルターを乗せその上に人工溝を付けた 0.1 μ m のフィルターを乗せる。(シリコンラバーを用いる時は 0.1 μ m のフィルターの上にシリコンラバーを乗せる。)

- ⑤ フィルターの上にズレがないように気を付けてファンネルを乗せ、ゴミが入らないように蓋をする。
- ⑥ DOC と SWCNT の濃度を調整した SWCNT 分散液を作製する。
- ⑦ SWCNT 分散液 1ml ずつファンネルに投入する。(前半の 3ml はガラス壁面に 1 滴ずつ垂らし後半の 2ml は液面に近い場所に 1 滴ずつ垂らす。)
- ⑧ 任意の時間で濾過を行う。(表 6-1 にパラメータを記述する。)
- ⑨ 濾過が終わった後、20 分間濾過終了時以上の減圧度で乾燥させる。

※シリコンラバーを用いた場合、濾過範囲が狭まったため従来と同じ圧力で減圧を行うと、濾過が非常に遅くなってしまった。そこで単位面積当たりの SWCNT 分散液の流量がかなり変わってしまうが、圧力を強めることで濾過の速度を調整した。

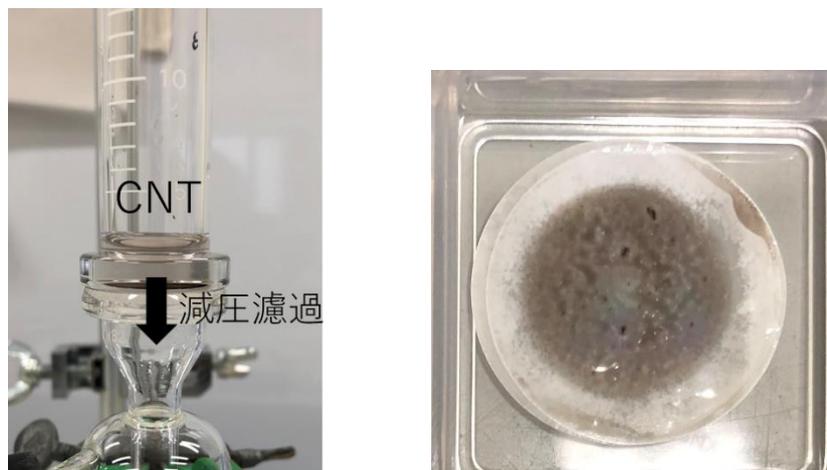


図 6-1 (a)減圧濾過の様子 (b)完成した SWCNT 薄膜

●実験時のパラメータ

濾過速度等のパラメータは毎回最適解を模索していたためは流動的である。まず配向度が高かった時のパラメータのみを記述する。

表 6-1 配向度が高くなったパラメータまとめ

	ODV	DOC 濃度	SWCNT 分散液投入量	濾過速度 (1 滴あたり)	合計濾過時間
人工溝付きフイ ルター使用時	2.0	0.1%	3.0ml	中盤：3min 終盤：2min	3~4h
メニスカス除去 時	0.5	0.01%	5.0ml	中盤：2min 終盤：25sec	3~4h
シリコンラバー 使用時	0.4~0.8	0.01%	5.0ml	中盤：2min 終盤：25sec	3~4h
金属型パラメー タを調整後	0.8	0.01%	5.0ml	中盤：1.4min 終盤：25sec	2.5~3h
半導体型パラメ ータを調整後	0.8	0.01%	5.0ml	中盤：1.4min 終盤：25sec	2.5h~3h

※配向度が低くなる失敗例

- ・濾過速度は過剰に早いとランダム膜が生成されるが、過剰に遅い場合も配向度が低くなりやすい。
- ・ODV の濃度が薄いと配向度が低くなる例が多い(特に金属型, 半導体型ナノチューブでは顕著)
- ・濾過序盤における急激な濾過速度の上昇は配向度が低くなりやすく、また膜厚が薄くなりやすい。

6-2 人工溝の作製方法

ポリカーボネイトは 150°C でガラス状態となり一定の力を加えると変形する。しかし、ホットプレートとフィルターが離れていることを考慮すると温度を高め設定する必要がある。そこで様々な温度や時間での加熱を試みた。この時、過剰な加熱はフィルターの孔径が小さくなり濾過速度が過剰に遅くなってしまったことが分かった(図 6-3)。しかし加熱が不十分では人工溝が十分に形成されない。

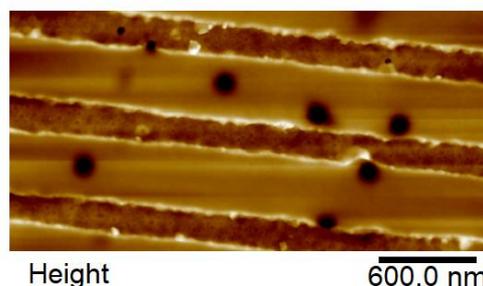


図 6-2 175°C で加熱したフィルター。孔が縮小した様子が観察された。

様々な温度で試した結果、ホットプレートを 170°C に設定し 9 分加熱すると濾過速度や人工溝の付与が最適であると結論付けた。この現象を利用しフィルターに人工溝を形成させた。以下に手順を示す。

- ① グレーティングの溝に溜まっている恐れのあるゴミを取り除くためエアダスターを吹き付ける。
 - ② グレーティングの上にフィルターを置きに重りとしてスライドガラスを乗せる。
 - ③ 170°C に加熱し 3 分半放置し、その後 5 分半、中心→外側→中心→…の順にフィルターにグレーティングの溝が均等に転写されるようにスライドガラス上から圧力をかける。
- ※この時フィルターが透明になる箇所があり、ポリカーボネイトがガラス転移した証拠となる。
- ④ その後ホットプレートから取り出し、スライドガラス上からエアダスターを吹き付け急冷する。

※この時透明になっていた箇所が元の白色になるため固体へ変化したことが分かる。

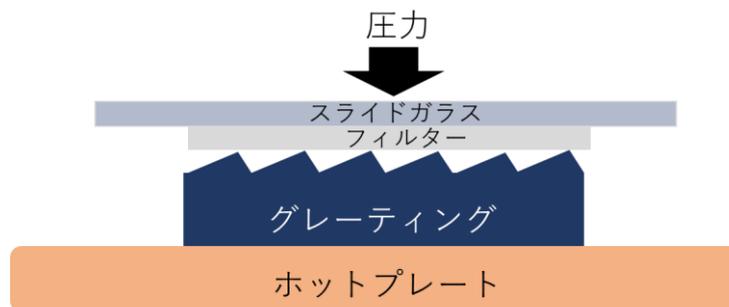


図 6-3 人工溝作製の模式図

6-3 表裏が反転した状態での転写

●概要

そこで、従来は裏側のみの実際にデバイス化する際には転写をする場合がほとんどである。しかし薄膜の状態での配向評価は実際にデバイス化した際の条件と異なってしまふ。配向評価には AFM や偏光顕微ラマン分光法が有効であるが、特にラマン測定の場合、バックグラウンドにフィルターの反射したスペクトルがノイズとなり不適切なデータになってしまう可能性がある。そこで裏側の転写をした後配向評価する手法が用いられていた。しかし、AFM や偏光顕微ラマン分光法は、片面のみの評価であるため、全面が配向していることを示すためには、両面をそれぞれ評価する必要がある。そこで、従来とはフィルターの向きを反対にする表側で転写する方法を探った。

●実験方法

裏側の転写ではイソプロピルアルコール (IPA) を 1,2 滴垂らすことで SWCNT やフィルターと Si/SiO₂ 基盤を接着させ、クロロホルムやアセトンでフィルターを溶かし、流すことで除去していた。しかし、表側の転写の場合、フィルターが SWCNT の下にあるため、基盤との接着が弱い場合にフィルターが溶ける際に SWCNT が一緒に流れてしまう。IPA を使用した場合、SWCNT 試料は確実に流れてしまい、基盤との接着よりフィルターが溶けて流れる力の方が大きいと考えられる。そのため他の溶媒での転写を試みた。

クロロホルム溶液はフィルターを溶かすため基板との接着力が大きいと考えられる。そこでクロロホルム溶液を垂らし、フィルターを部分的に溶かすことで SiO₂ 基盤と接着させた。この手法を用いると表転写が可能であった。ただし、クロロホルムはフィルターへの作用が非常に大きいため、フィルターに直接浸してしまうとフィルターが丸まってしまう場合がある。そのため基盤へクロロホルムを滴下することでフィルター的作用を小さくする必要がある。また、裏面で転写する場合より SWCNT 試料の位置が動くリスクがあるため慎重に転写する必要がある。

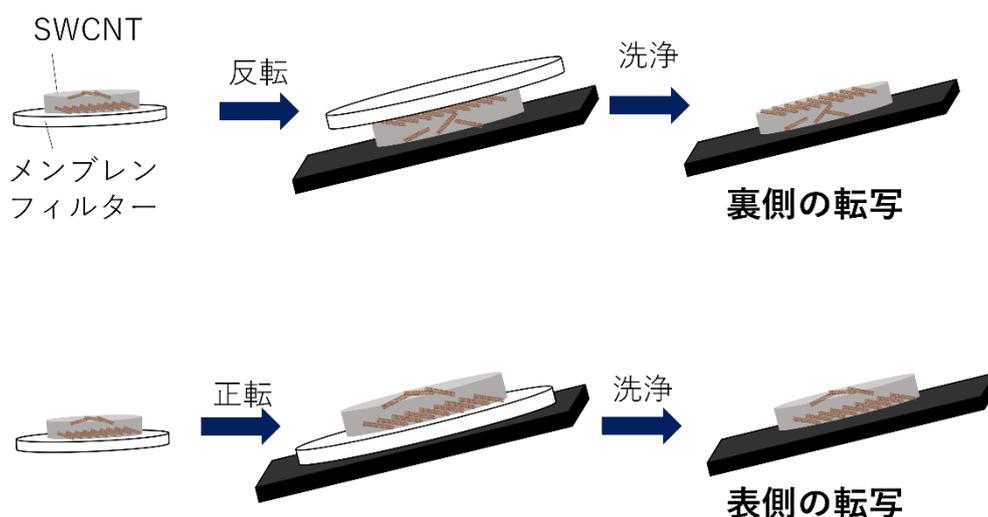


図 6-4 裏側の転写と表側の転写の概略図

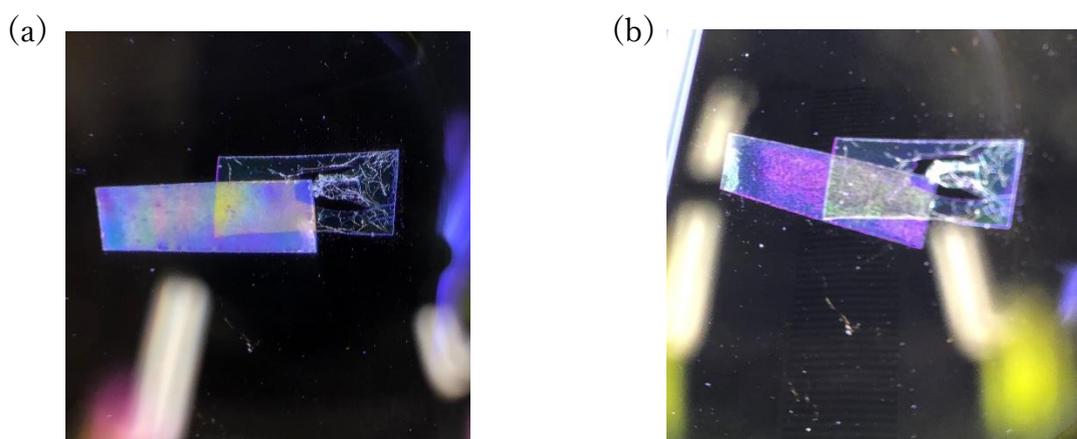


図 6-5 (a)表転写前 (b)表転写後の SWCNT の様子. 左の SWCNT 試料がずれてしまった.

6-4 メニスカス除去

ファンネルを疎水加工するためには疎水性の結合をガラス表面に形成させる必要がある。 $C_2H_6Cl_2Si$, $C_6H_{19}NSi$, $C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$, $C_{18}H_{37}Cl_3Si$ は疎水性の結合を形成し分子量も異なるため比較に適している. そこでそれぞれの溶媒をガラス壁面と反応させ比較した. ただしヘプタンの沸点は約 $98^{\circ}C$ のため $C_2H_6Cl_2Si$ 以外の溶媒は目的の溶媒が沸騰する前にヘプタンが沸騰してしまう. そこでヘプタンより沸点の高い溶媒は液相で反応させた. 手順を以下に示す.

①危険性の高い物質を扱うため, はじめにグローブを二重にし, 防護メガネ, 白衣, マスクを着用しリスクを減らす.

① ファンネルをあらかじめアセトンやエタノールを用いて 1 分間のバスソニケーションをそれぞれ 2 回ずつ行い洗浄する.

② 純水: フッ化水素アンモニウム = 10: 1 の割合の水溶液を調整する.

③ ファンネルを②にて調整した溶液に投入しガラス壁面を腐食させ, 溶媒と反応するガラスの表面積を増やす.

④ 溶液を捨て, ファンネルを純水やメタノールで洗う.

⑤ 大気中の水蒸気との反応を防ぐため, 各溶媒と脱水作用のあるヘプタンと混合する. その後, ファンネルと共にベルジャーの中へ投入する. この時

[1]ヘプタンより沸点が低い溶媒の場合($C_2H_6Cl_2Si$)

ファンネルの大部分を気体が接触する位置に調整する.

[2]ヘプタンより沸点が高い溶媒の場合($C_6H_{19}NSi$, $C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$, $C_{18}H_{37}Cl_3Si$)

ファンネルの疎水加工する部分を各溶媒と接触する位置に調整する.

⑥ 真空引きを行い, 激しく蒸発したタイミングで密封する.

⑦ 一日放置し, 長時間反応させることでガラス表面が疎水性コーティングされる.

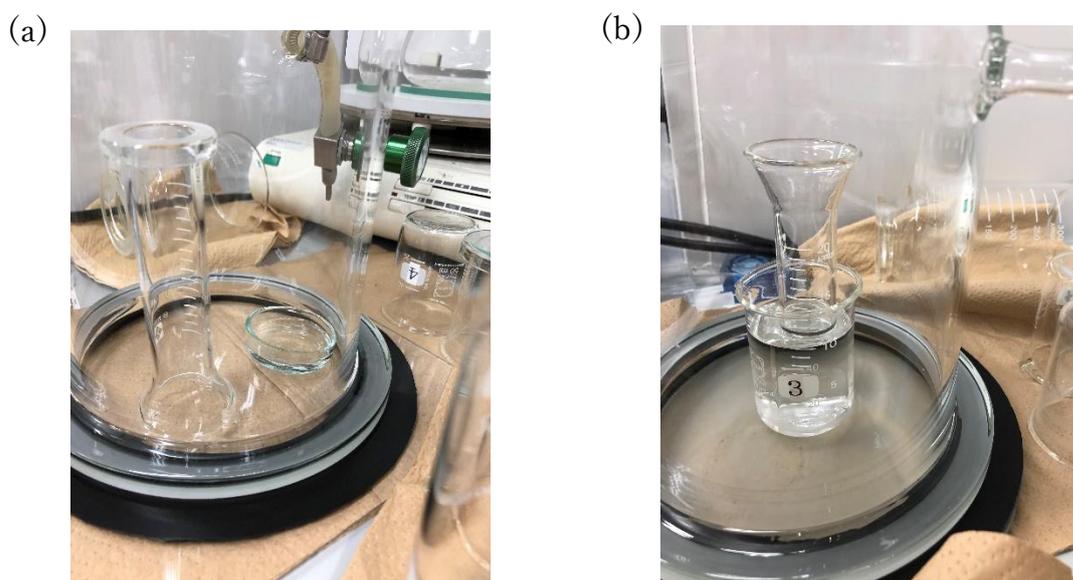


図 6-6 (a) $C_2H_6Cl_2Si$ を反応させた様子[1] (b) $C_{16}H_{19}F_{17}O_3Si$ を反応させた様子[2]

6-5 原子間力顕微鏡法

6-5-1 原理

原子間力顕微鏡法 (Atomic Force Microscopy, AFM) とは走査プローブ型顕微鏡法 (Scanning Probe Microscopy, SPM) の一種であり, カンチレバーを試料に走査し測定する手法である. この手法は試料表面を走査するため測定時間がかかる欠点がある反面, ナノスケールの表面情報を詳しく得られる大きな利点がある.

AFMはカンチレバーの先端裏面にレーザーを照射し, 反射したレーザーをフォトダイオードにて検出しフィードバックを得る手法である. 測定モードはコンタクトモード, ノンコンタクトモード, ACモードの三種類に大きく分けられる. コンタクトモードはカンチレバーを試料に押し当て, 探針-試料間に働く斥力が一定になるように走査する手法であり, 粘弾性や接触電流測定等に使用される. ノンコンタクトモードは探針-試料間に働く原子間引力が一定になるように走査する手法であり, 表面電位測定等に使用される. ACモードはカンチレバーを共振周波数で振動させて試料に探針を近づけ, 試料表面をタッピングするようになる. この時, カンチレバーの振幅は減少するが, ピエゾ素子によって加振し, 振幅が一定となるように試

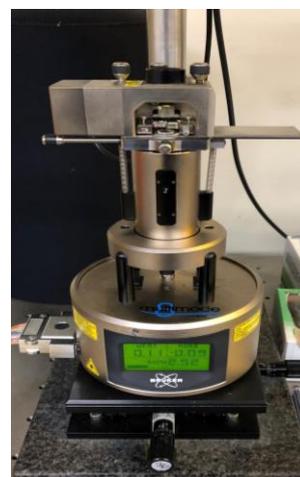


図 6-7 原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope, AFM)

料表面を走査する。凹凸像の観察や位相像等の測定等に使用される。

本研究では凹凸像の観察を目的としてAFM (Multimode8, Bruker) に搭載されているPeak Force TappingモードをベースにしたScan Asystを使用した。この測定モードはACモードのタッピングと類似しているが、探針にかかる力を直接制御する。すなわち探針を試料に押し込む深さや探針と試料の接触面積を小さくできるため、探針と試料にかかるダメージを軽減できる利点がある。

6-5-2 測定手順

本節では測定までの手順を記述する。

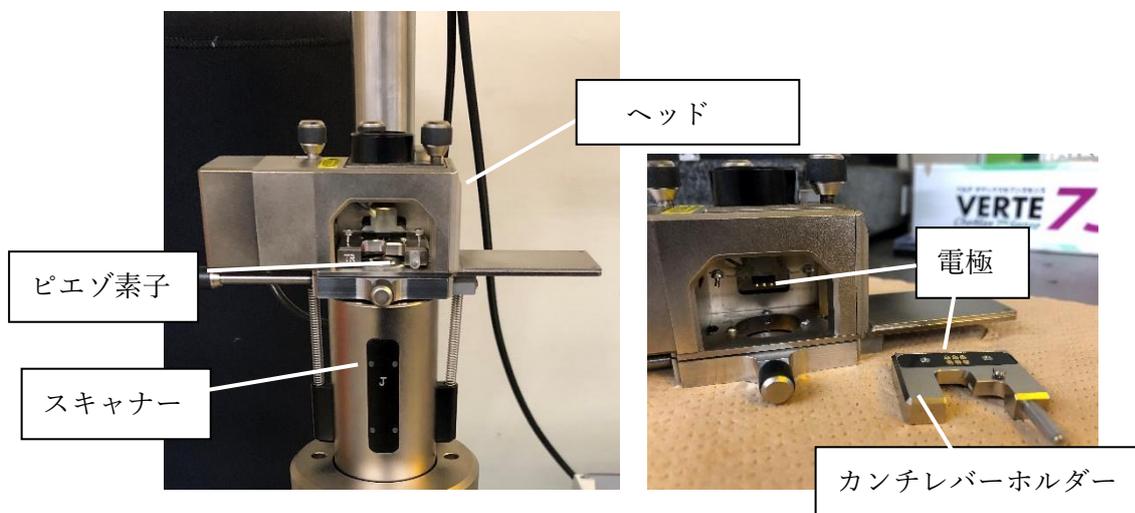


図 6-8 各機器の名称

- ① 電源タップを ON. PC を立ち上げ、ソフトウェア「NanoScope 9.1」を起動。六つのモードのうち scan asyst を選ぶ。
- ② スキャナーの下に付いているネジを外し六角形の凹凸がかみ合うように設置しコードを挿す。
- ③ 台座の上に試料を乗せ、スキャナーに付属しているピエゾ素子の上に設置する。
- ④ カンチレバーホルダーにカンチレバーを入れて6つに分かれた金の電極がかみ合うように設置し、裏のねじで固定。
- ⑤ ヘッドのコードを挿す
- ⑥ 検出器に入る光量が最大となるようレーザーアライメント（詳細な調整方法は 6-5-3 を参照）を行なう。
- ⑦ 顕微鏡の焦点を試料に合わせ、測定したい箇所に十字を合わせる。
- ⑧ カンチレバーにピントを合わせる。先端に十字を合わせる。
- ⑨ 再び試料にピントを合わせ試料に当たらないようにカンチレバーを近づける。

- ⑩ Check Parameter でパラメータを変更する.
- ⑪ Engage をクリックする. この時 SUM の値が変化していないことを確認する.
- ⑫ 測定したい箇所を X offset と Y offset で微調整
- ⑬ Select capture directory で保存先を指定
- ⑭ capture (カメラマーク) を押した後, flame up か flame down を押して測定開始.
- ⑮ 測定が終了したら withdraw でカンチレバーを上げる.

6-5-3 レーザーアライメント

●原理

AFM はカンチレバーの先端裏面にレーザーを照射し, 反射したレーザーをフォトダイオードにて検出しフィードバックを得る手法である. (図 6-8) したがって正確なフィードバックを得るためにはレーザーをカンチレバーの適切な箇所に照射するようにレーザーアライメントをする必要がある. 本節では SCAN ASYST IN AIR を使用する際のレーザーアライメントの手順を記述する.

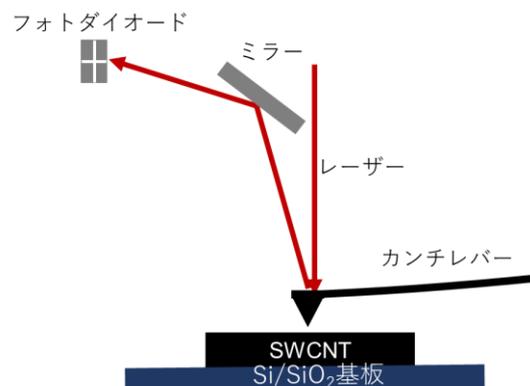


図 6-9 レーザー光路の模式図

●手順

- ①カンチレバーの X 軸を動かし, レーザーがカンチレバーの左側を出た直後の場所に照射するように調整する.
 - ②カンチレバーの Y 軸を動かし, レーザーがカンチレバーの先端によって 2 回隠れる位置を探し, 三角形の穴の中心照射される位置に調整する.
 - ③カンチレバーの X 軸を動かし, 先端にレーザーが照射するように調整する.
- ※カンチレバーの先端で無くともレーザーの反射場所によっては光量が大きくなるため, カンチレバーの先端にレーザーが当たっていることを確認する.

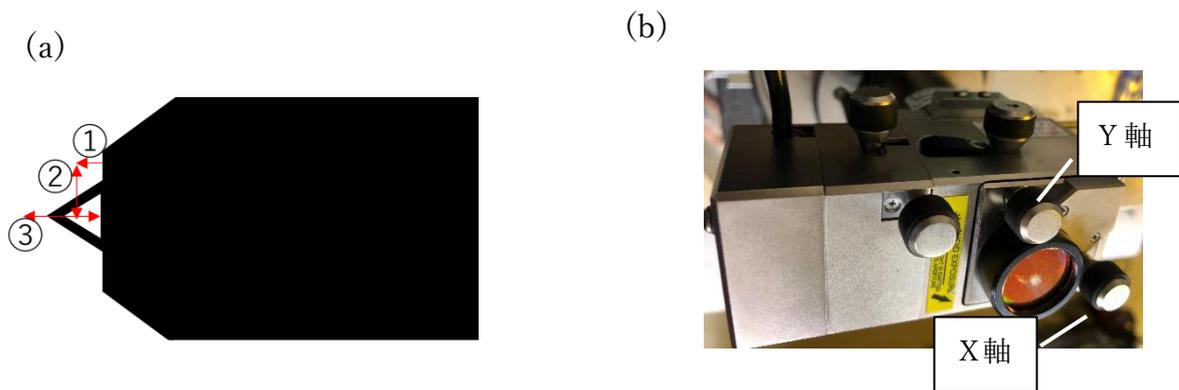


図 6-10 (a) レーザーアライメント模式図 (b)レーザーアライメントを行うヘッド

6-5-4 解析手順

●配向性の測定

AFM 像のサイズは過剰に小さい場合、解像度が悪くなってしまう。反対にサイズが過剰に大きい場合、ナノチューブが小さいことから配向性の確認が難しく配向性を確認するために最適なサイズを探し $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ が適していると結論付けた。解析には plain fit を用いた。

●膜厚測定

膜厚測定は、基板などの平らな面を基準とした高さで測定する。そのため広いサイズを測定する必要がある。本研究では $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 付近のサイズで測定した。解析には plain fit や flatten を用いた。いずれも任意の箇所を平坦にする解析方法である。

表 6-2 パラメータまとめ

	scan size	scan rate
配向性の測定	$\sim 5\mu\text{m}$	$\sim 0.5\text{Hz}$
膜厚測定	$\sim 30\mu\text{m}$	$\sim 0.2\text{Hz}$

6-6 偏光顕微ラマン分光法

6-6-1 原理

ラマン散乱とは物質に光を入射するとエネルギーの異なる散乱光が検出される現象である。ラマンスペクトルにおいて横軸はラマンシフト (cm^{-1}) で表され、入射光と反射光のエネルギーの

差を表す。入射光のエネルギーが物質にと共鳴効果を起こすとラマン散乱が 1000 倍程度増大されたスペクトルが観測される³⁰。この現象をラマン共鳴効果と呼ぶ。

ナノカーบอนは共通の sp^2 混成軌道で構成されており、 1600cm^{-1} 周辺でラマン共鳴効果が発生し G バンドと呼ばれるスペクトルが表れる。SWCNT は円筒状の構造を持つため G+ と G- の二つのスペクトルに分裂する。G+ は円筒軸方向の振動に対応し G- は赤道方向の振動に対応する。円筒軸方向の振動は赤道方向の振動と比較して大きいためラマン共鳴効果が大きくなる。すなわち入射した直線偏方向が SWCNT の円筒軸方向であった場合、赤道方向と一致した場合と比較して、G バンドのスペクトル強度が増大する。この現象を利用し、入射した直線偏方向の角度を変更しつつスペクトルを観測し、スペクトル強度の増大した割合によって配向性の高さ（配向度）が得られる。配向度は

$$\frac{I_{max}}{I_{min}} \quad (I_{max} \cdot I_{min} \text{ いずれもノイズを除いたラマンス}$$

ペクトルの最大値, I_{max} : ラマンスペクトルの最大値が最大となった角度での値 I_{min} : ラマンスペクトルの最大値が最小となった角度での値) で定義する。

6-6-2 測定手順

①分光器(イメージングスペクトロメータ iHR320, 堀場製作所), 波長板自動回転ステージ(APT コントローラ, THORLABS) と波長 488nm のレーザーを立ち上げる。その後レーザーが安定するまで 30 分程度待つ。

②ソフトウェア「LSS iHR」を立ち上げ。Front entrance を 100 に設定する。

③試料をステージに設置し 1 秒間隔でスペクトル測定しつつ G バンドが最大となるようにピントを合わせる。(必要であれば白色顕微鏡を用いて測定位置を調整する。)

④ソフトウェア「APT User」にて $\lambda/2$ 波長板を回転させ 0° に設定し 30 秒, 積算 2 回で スペクトル測定する。1 回の回転角を 7.5° に設定し, 90° まで測定を行う。

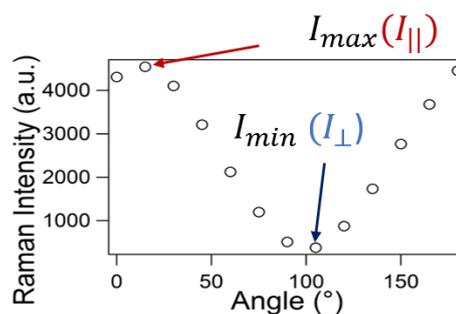


図 6-11 ラマンピークの変化

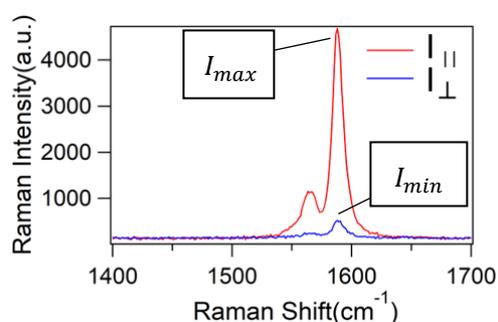


図 6-12 ラマンスペクトル一例

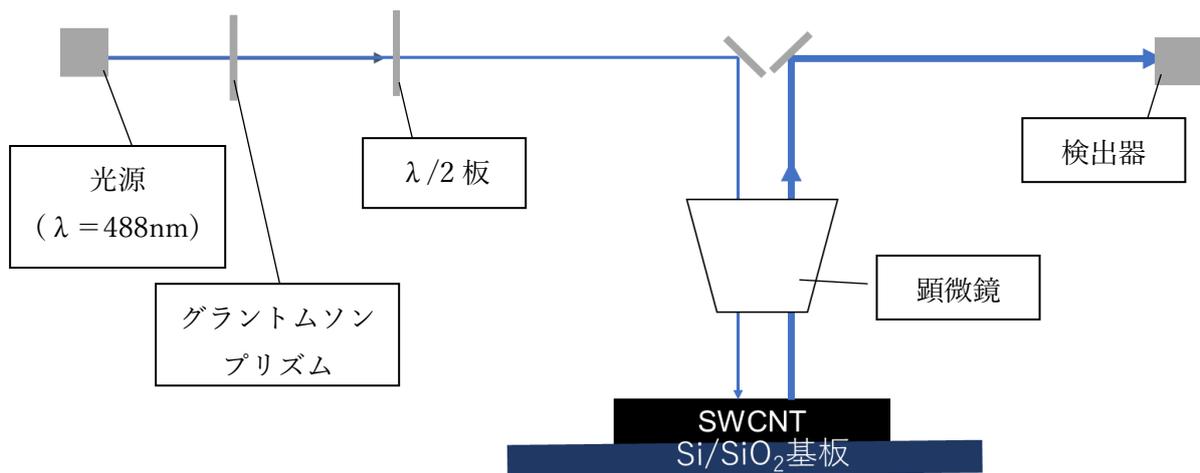


図 6-13 光路の概略図

6-7 熱剥離シートによる剥離 実験手順

- ①クロロホルムに溶かした PMMA をスピコータで基板の上に広げ SWCNT を PMMA でコーティングする。
- ②コーティングした SWCNT を熱剥離シートで剥離する。
- ③熱剥離テープを洗浄した基板に貼り付け，基板ごと熱剥離シートを 120°C で加熱し，テープに含まれている気泡を膨らませることで SWCNT をテープから剥がす。
- ④表側の転写と同じような手法で SWCNT にクロロホルムを垂らし基板に接着させ還流し，転写する。

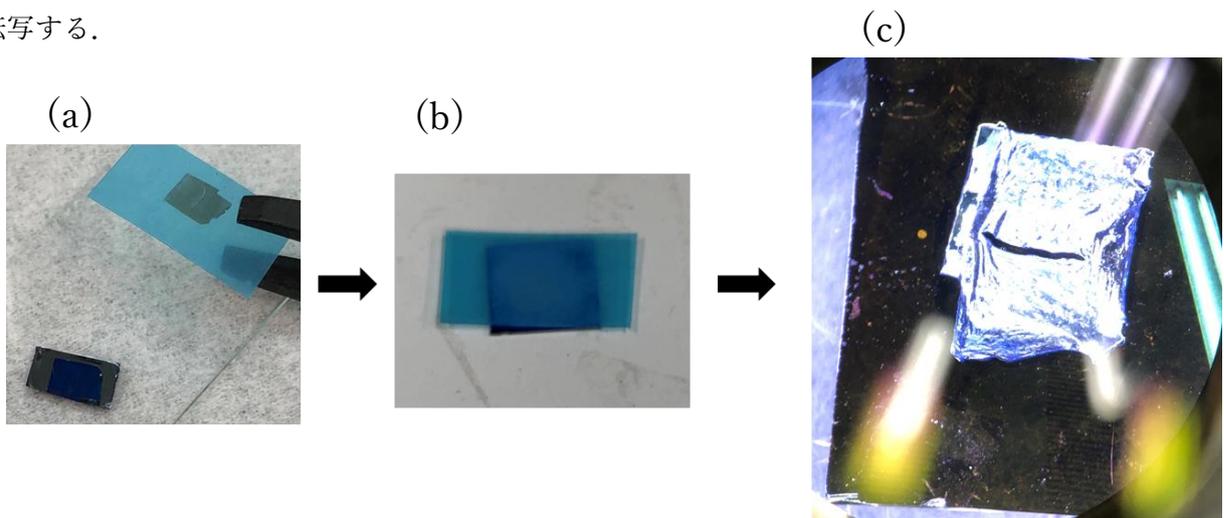


図 6-14 熱剥離シートによる剥離 概略図

(a)剥離 (b)加熱による基板への転写 (c)PMMA 付き SWCNT 試料

●パラメータについて

・スピスコートの速度が遅い場合、PMMA が均一に拡散せず、剥離が困難になってしまう。これは剥離の際に均一に力が作用しないことが理由と考えられる。

・また PMMA の濃度が 1% と薄い場合、加熱によって SWCNT が熱剥離シートから剥がれず失敗してしまう。これは PMMA の広がり薄いことでテープの粘着面と SWCNT が一部接着してしまい、SWCNT を押し出す力より SWCNT-テープ間の接着が強いことが理由と考えられる。

これらの経験から、SWCNT-テープ間の接着面を減らすために PMMA の層を厚く、均一にすることを目指し PMMA の濃度を濃くした。PMMA の濃度が 5% の場合 SWCNT が熱剥離テープから基板へ転写された。(図 6-14) これは PMMA の層が厚くなったためにテープの粘着面と SWCNT の接着が減ったためと考えられる。

●課題

PMMA が 5% の場合、厚いことで基板との接着力が強い場合サンプルによっては熱剥離テープによる剥離ができない場合がある。(5%での PMMA コーティングしたサンプルを 4 つ用意し、剥離できたのは内 2 つ)

裏側の転写のように IPA をたらし還流すると SWCNT 試料が流れ、形が崩れてしまう。(図 6-15)

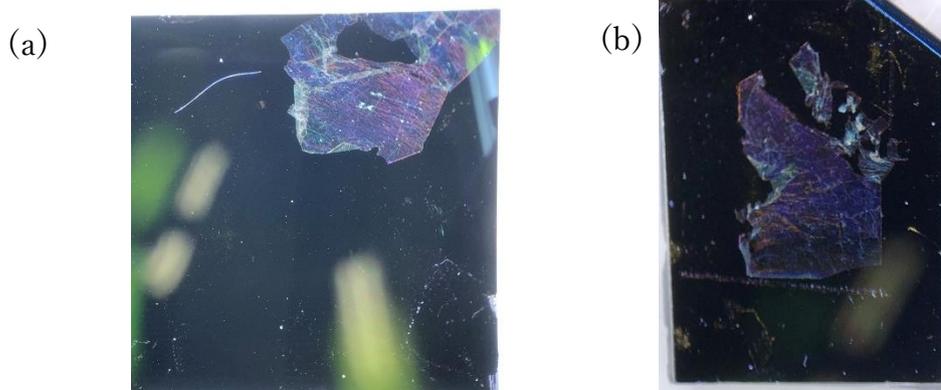


図 6-15 (a)転写に失敗した試料(IPA 使用) (b)転写に成功した試料(クロロホルム使用)

7. 付録

7-1 プラズマクリーナー

プラズマクリーナーは# 1のレシピでは5W~49Wの範囲で出力が調整できることが確認できている。

- ①VENTでチャンバー内を大気圧にし、試料をチャンバー内に投入する。
- ②PUMP DOWNでチャンバー内を真空引きし、プラズマの強度や時間を調整し試料に照射する。
- ③チャンバー内を大気圧に戻し、試料をチャンバー内から取り出す。
- ④チャンバー内を真空引きし、FINISH JOBでシャットダウン。

○ゲルシートで保護しない場合

フィルターの両面から削られるため、最大出力では5分ほどの照射が限度と考えられる。(15分の照射でフィルター自体が消失する。)

※試料によって変化するが、5分で約20nm、10分で約70nmと削られ方は一定でないので注意。

○ゲルシートで保護する場合

主にフィルターの片面が削られるため最大出力で10分ほどの照射可能であることが確認できている。

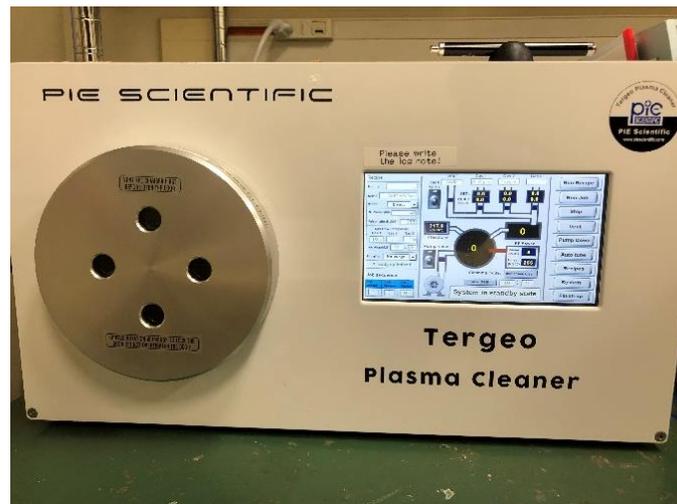


図 7-1 プラズマクリーナー外観

7-2 TDTR 使用したデータ

本節では各 TDTR 測定で得られた測定値の fitting 結果を記述する。この時 Mo は文献に従って膜厚 6nm, 体積比熱 $2.53 \times 10^6 \text{ Jm}^{-3}\text{K}^{-1}$, 熱拡散率 $3.28 \times 10^{-5} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ とした。また金と SWCNT 間の抵抗を $5.0 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{KW}^{-1}$ とした。

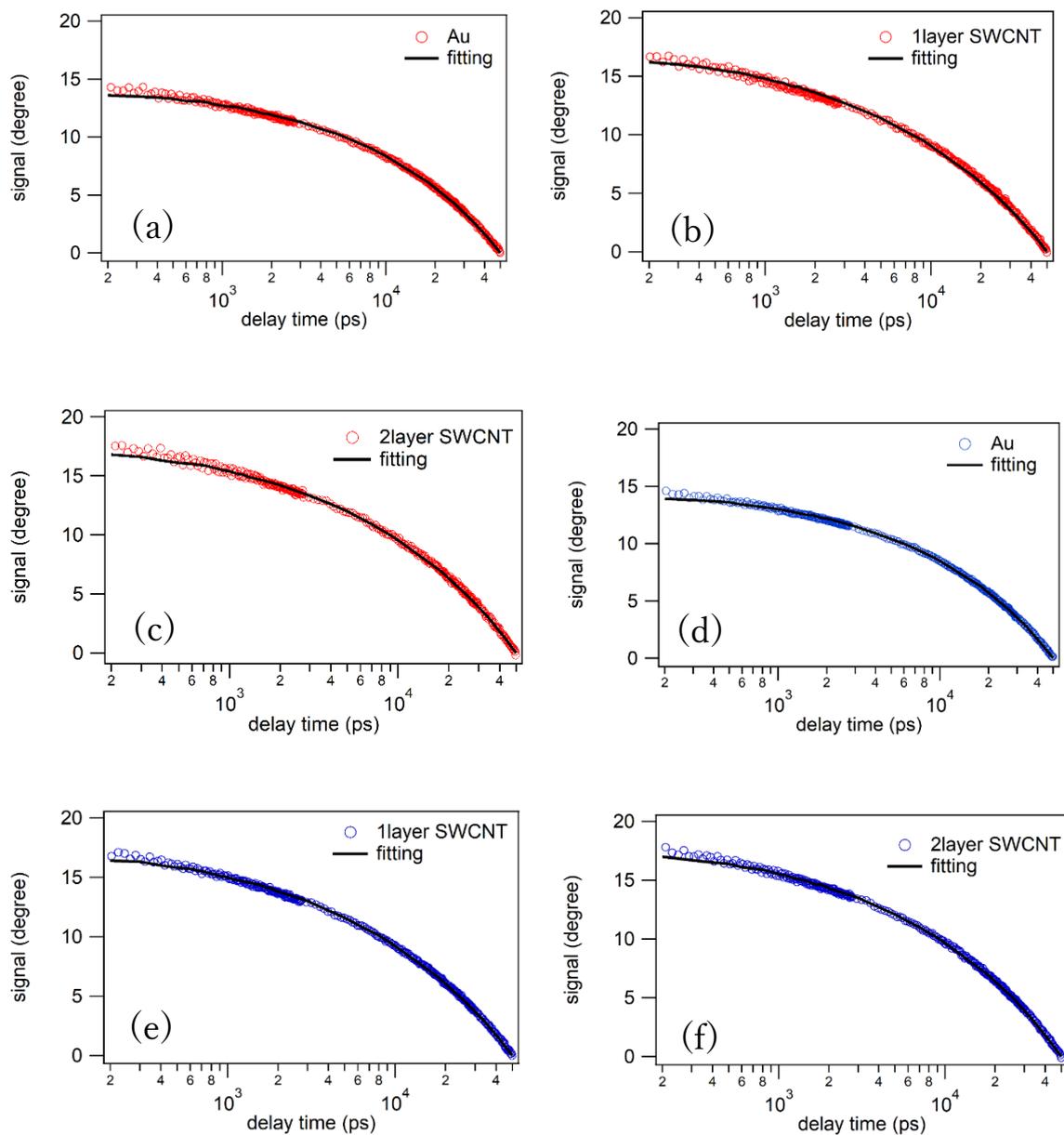


図 7-2 TDTR 測定の fitting

(a)(b)(c)垂直に積層させたデバイス (d)(e)(f)平行に積層させたデバイス

(a)垂直

	膜厚 (nm)	体積比熱(Jm ⁻³ K ⁻¹)	熱拡散率(m ² s ⁻¹)
Au	100	2.39 × 10 ⁶	4.0 × 10 ⁻⁴
1層目 SWCNT	203	1.4 × 10 ⁶	1.0 × 10 ⁻⁷
2層目 SWCNT	227	1.25 × 10 ⁶	1.1 × 10 ⁻⁷

(b)平行

	膜厚 (nm)	体積比熱(Jm ⁻³ K ⁻¹)	熱拡散率(m ² s ⁻¹)
Au	100	2.3 × 10 ⁶	4.0 × 10 ⁻⁴
1層目 SWCNT	203	1.2 × 10 ⁶	1.2 × 10 ⁻⁷
2層目 SWCNT	227	1.4 × 10 ⁶	1.4 × 10 ⁻⁷

表 7-1 (a)(b)それぞれの fitting パラメータ

7-3 SWCNT 配向膜の電気輸送特性

7-3-1 原理

本研究では SWCNT を配列制御技術の開発によって、熱輸送特性がチューブ-チューブ間の接合によって差が生じている結果が得られた。しかし、熱輸送特性はフォノン伝導とキャリア伝導に依存している。したがって、熱輸送機構を知るためには、キャリア伝導のチューブ間接合の異方性を調査する必要がある。本節では測定可能か判断するためのプレ測定について記述する。

7-3-2 測定手順

- ①金蒸着された基板に SWCNT を転写し、その上に金を挟むように蒸着する。
- ②銅線を銀ペースト(DOTITE D-500, 藤倉化成株式会社) 金電極に接着させる。
- ③チャンバー内へ投入し、真空引きする。
- ④電圧を印加し、測定する。

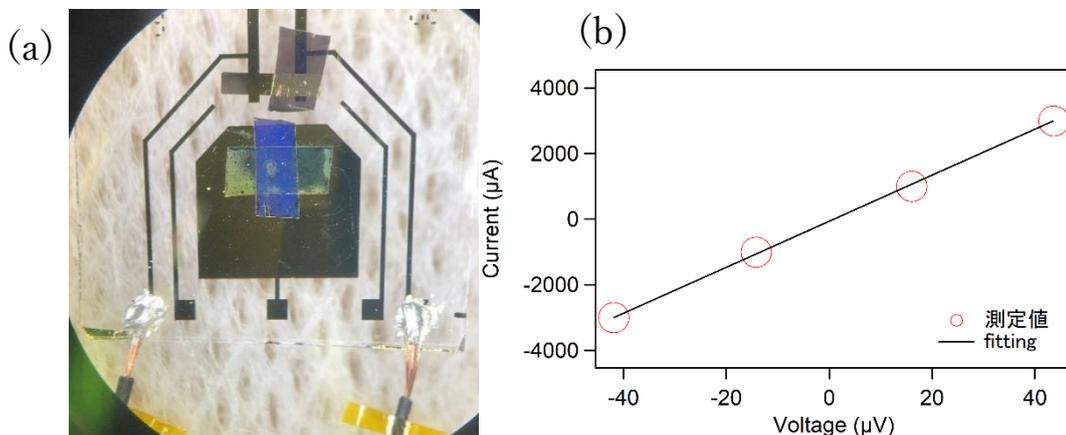


図 7-3 (a)作製したデバイス (b)測定値と直線近似の fitting

ここで電気伝導率 σ は

$$\sigma = \frac{I}{R} \times \frac{t}{w_1 w_2}$$

と表される。(R: 抵抗値, t: 膜厚, $w_1 w_2$: 電流が SWCNT を通る面積)

図 7-3(b) より $R = \frac{I}{V} = 0.0143(\Omega)$

図 7-3(a) より長さを測り, $w_1 = 2.5 \times 10^{-5}(m)$ $w_2 = 4.5 \times 10^{-5}(m)$

膜厚測定は AFM を用いて 247nm となった (図 7-4).

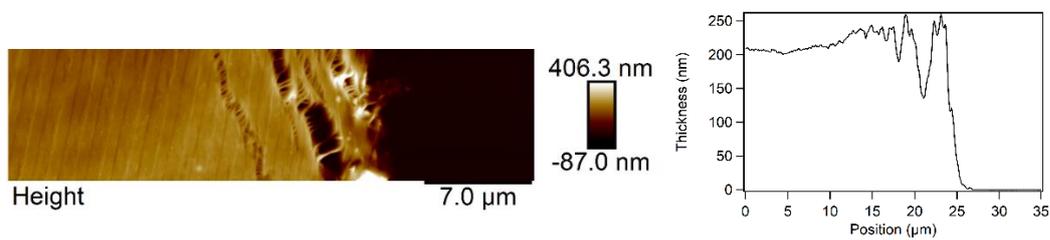


図 7-4 AFM による膜厚測定

7-3-3 結果

上記の式を計算すると, $\sigma = 3.08 \times 10^{-5} \text{Sm}^{-1}$ となった. これは薄膜における SWCNT の電気伝導率の値に近い値のため, この手法での測定が可能であることを示している.

8. 研究業績

● 学術論文

1. Groove-Assisted Global Spontaneous Alignment of Carbon Nanotubes in Vacuum Filtration
Natsumi Komatsu, Motonori Nakamura, Saunab Ghosh, Daeun Kim, Haoze Chen,
Atsuhiko Katagiri, Yohei Yomogida, Weilu Gao, Kazuhiro Yanagi, and Junichiro Kono
Nano Letters 20, 2332-2338 (2020)

● 国際学会

1. Fabrication of large-area aligned films of single-wall carbon nanotubes using artificially grooved membrane filters
Atsuhiko Katagiri, Natsumi Komatsu, Junko Eda, Hitomi Okubo, Kanako Horiuchi, Kan Ueji, Yohei Yomogida, Weilu Gao, Junichiro Kono, and Kazuhiro Yanagi
The 57th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, Nagoya, Poster (2019/09)
2. Thermal boundary resistance of aligned films of single-walled carbon nanotube using time-domain thermoreflectance method
Atsuhiko Katagiri, Kan Ueji, Yuya Matsuoka, Junko Eda, Hitomi Okubo, Yohei Yomogida, Junichiro Kono, Takashi Yagi and Kazuhiro Yanagi
The 60th Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, Online, Poster (2021/03)

9. 参考文献

1. Heilmeier, G. H.; Zannoni, L. A.; Barton, L. A., DYNAMIC SCATTERING IN NEMATIC LIQUID CRYSTALS. *Applied Physics Letters* **1968**, *13* (1), 46-47.
2. Osaka, I.; Saito, M.; Koganezawa, T.; Takimiya, K., Thiophene–Thiazolothiazole Copolymers: Significant Impact of Side Chain Composition on Backbone Orientation and Solar Cell Performances. *Advanced Materials* **2014**, *26* (2), 331-338.
3. Iijima, S.; Ichihashi, T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **1993**, *363* (6430), 603-605.
4. Bethune, D. S.; Kiang, C. H.; de Vries, M. S.; Gorman, G.; Savoy, R.; Vazquez, J.; Beyers, R., Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **1993**, *363* (6430), 605-607.
5. Thess, A.; Lee, R.; Nikolaev, P.; Dai, H.; Petit, P.; Robert, J.; Xu, C.; Lee Young, H.; Kim Seong, G.; Rinzler Andrew, G.; Colbert Daniel, T.; Scuseria Gustavo, E.; Tománek, D.; Fischer John, E.; Smalley Richard, E., Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, *273* (5274), 483-487.
6. Yanagi, K.; Udoguchi, H.; Sagitani, S.; Oshima, Y.; Takenobu, T.; Kataura, H.; Ishida, T.; Matsuda, K.; Maniwa, Y., Transport Mechanisms in Metallic and Semiconducting Single-Wall Carbon Nanotube Networks. *ACS Nano* **2010**, *4* (7), 4027-4032.
7. Liu, H.; Nishide, D.; Tanaka, T.; Kataura, H., Large-scale single-chirality separation of single-wall carbon nanotubes by simple gel chromatography. *Nature Communications* **2011**, *2* (1), 309.
8. Ichinose, Y.; Eda, J.; Yomogida, Y.; Liu, Z.; Yanagi, K., Extraction of High-Purity Single-Chirality Single-Walled Carbon Nanotubes through Precise pH Control Using Carbon Dioxide Bubbling. *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (24), 13391-13395.
9. Pop, E.; Mann, D.; Wang, Q.; Goodson, K.; Dai, H., Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature. *Nano Letters* **2006**, *6* (1), 96-100.
10. Ueji, K.; Matsuoka, Y.; Matsuo, H.; Yomogida, Y.; Nomoto, K.; Miyamura, K.; Yagi, T.; Yanagi, K., Thermophysical properties of a single-wall carbon nanotube thin film on Au electrodes evaluated by a time-domain thermoreflectance method. *Japanese Journal of Applied Physics* **2019**, *58* (12), 128006.
11. Lan, A.; Iqbal, Z.; Aitouchen, A.; Libera, M.; Grebel, H., Growth of single-wall carbon nanotubes within an ordered array of nanosize silica spheres. *Applied Physics Letters* **2002**, *81* (3), 433-435.
12. Fukuhara, K.; Ichinose, Y.; Nishidome, H.; Yomogida, Y.; Katsutani, F.; Komatsu, N.; Gao, W.; Kono, J.; Yanagi, K., Isotropic Seebeck coefficient of aligned single-wall carbon nanotube films. *Applied Physics Letters* **2018**, *113* (24), 243105.

13. Shulaker, M. M.; Hills, G.; Patil, N.; Wei, H.; Chen, H.-Y.; Wong, H. S. P.; Mitra, S., Carbon nanotube computer. *Nature* **2013**, *501* (7468), 526-530.
14. Liu, L.; Han, J.; Xu, L.; Zhou, J.; Zhao, C.; Ding, S.; Shi, H.; Xiao, M.; Ding, L.; Ma, Z.; Jin, C.; Zhang, Z.; Peng, L.-M., Aligned, high-density semiconducting carbon nanotube arrays for high-performance electronics. *Science* **2020**, *368* (6493), 850-856.
15. Jinkins Katherine, R.; Foradori Sean, M.; Saraswat, V.; Jacobberger Robert, M.; Dwyer Jonathan, H.; Gopalan, P.; Berson, A.; Arnold Michael, S., Aligned 2D carbon nanotube liquid crystals for wafer-scale electronics. *Science Advances* *7* (37), eabh0640.
16. Seidel, R.; Liebau, M.; Duesberg, G. S.; Kreupl, F.; Unger, E.; Graham, A. P.; Hoenlein, W.; Pompe, W., In-Situ Contacted Single-Walled Carbon Nanotubes and Contact Improvement by Electroless Deposition. *Nano Letters* **2003**, *3* (7), 965-968.
17. Cao, Q.; Han, S.-j.; Tulevski, G. S.; Zhu, Y.; Lu, D. D.; Haensch, W., Arrays of single-walled carbon nanotubes with full surface coverage for high-performance electronics. *Nature Nanotechnology* **2013**, *8* (3), 180-186.
18. He, X.; Gao, W.; Xie, L.; Li, B.; Zhang, Q.; Lei, S.; Robinson, J. M.; Haroz, E. H.; Doorn, S. K.; Wang, W.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Adams, W. W.; Hauge, R. H.; Kono, J., Wafer-scale monodomain films of spontaneously aligned single-walled carbon nanotubes. *Nat Nanotechnol* **2016**, *11* (7), 633-8.
19. Komatsu, N.; Nakamura, M.; Ghosh, S.; Kim, D.; Chen, H.; Katagiri, A.; Yomogida, Y.; Gao, W.; Yanagi, K.; Kono, J., Groove-Assisted Global Spontaneous Alignment of Carbon Nanotubes in Vacuum Filtration. *Nano Lett* **2020**, *20* (4), 2332-2338.
20. Walker, J. S.; Fagan, J. A.; Biacchi, A. J.; Kuehl, V. A.; Searles, T. A.; Hight Walker, A. R.; Rice, W. D., Global Alignment of Solution-Based Single-Wall Carbon Nanotube Films via Machine-Vision Controlled Filtration. *Nano Lett* **2019**, *19* (10), 7256-7264.
21. Wu, D.; Huang, C., High cross-plane thermoelectric performance of carbon nanotube sponge films. *International Journal of Energy Research* **2020**, *44* (3), 2332-2336.
22. Gspann, T. S.; Juckes, S. M.; Niven, J. F.; Johnson, M. B.; Elliott, J. A.; White, M. A.; Windle, A. H., High thermal conductivities of carbon nanotube films and micro-fibres and their dependence on morphology. *Carbon* **2017**, *114*, 160-168.
23. Chen, W.; Yang, J.; Wei, Z.; Liu, C.; Bi, K.; Chen, Y., Axial tensile strain effects on the contact thermal conductance between cross contacted single-walled carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics* **2017**, *121* (5), 054310.
24. Yang, J.; Waltermire, S.; Chen, Y.; Zinn, A. A.; Xu, T. T.; Li, D., Contact thermal resistance between individual multiwall carbon nanotubes. *Applied Physics Letters* **2010**, *96* (2), 023109.
25. Yu, W.; Zhao, X.; Jiang, P.; Liu, C.; Yang, R., Tunable anisotropic thermal transport in super-aligned carbon nanotube films. *Materials Today Physics* **2021**, *20*, 100447.

26. Paddock, C. A.; Eesley, G. L., Transient thermoreflectance from thin metal films. *Journal of Applied Physics* **1986**, *60* (1), 285-290.
27. Clemens, B. M.; Eesley, G. L.; Paddock, C. A., Time-resolved thermal transport in compositionally modulated metal films. *Phys Rev B Condens Matter* **1988**, *37* (3), 1085-1096.
28. Baba, T., Analysis of One-dimensional Heat Diffusion after Light Pulse Heating by the Response Function Method. *Japanese Journal of Applied Physics* **2009**, *48* (5), 05eb04.
29. 松岡勇也, 電気化学のための時間領域 サーモリフレクタンス測定法の開発と応用, 修士論文.
30. 齋藤理一郎, フラーレン・ナノチューブ・グラフェンの科学. 共立出版 2015.

10. 謝辞

本修士論文の研究及び執筆にあたり、多くの方々からご指導、ご鞭撻を賜りました。心よりお礼を申し上げます。

柳和宏教授には実験の記録やまとめ方など研究における基本的な姿勢から研究の面白さや研究の上での責任など様々なことをご指導いただきました。特に実験結果がうまくいかなかった時も様々な手段を用いて実験を進める根性を学べたことは自身の成長に繋がったと思います。今後、社会で生きていく上でもとても貴重な経験になったと思います。ありがとうございました。

蓬田陽平助教には研究のみならず、プレゼンの方法など様々なことをご指導いただきました。特に考え方や伝え方が全て論理的で非常に勉強になりました。そのため本質を考えることが大切と気づかされました。また、質問にもその都度丁寧に応じて下さり、様々な知見を得られました。ありがとうございました。

上治寛特任助教には特に実験の相談にのっていただくことが多く、大変お世話になりました。また特に TDTR 測定など分からないことについて非常に詳しく説明していただき勉強になりました。豊富な知識量でフォローしてくださったことで研究をすすめることが出来たと思っております。ありがとうございました。

大久保さん、枝さんには実験をする上でお世話になりました。実験を進める上でのちょっとした工夫や実験を丁寧に進める姿勢は大変参考になりました。多くの相談させていただいたため実験をスムーズに進めることができたと思います。

一ノ瀬さんには主に研究に対する姿勢や就職活動のことを教わりました。どちらもまさに理想的な振る舞いを実行されており、何度もお手本として参考にさせていただきました。また、自身が忙しい中でも何度も気にかけて下さり励みになりました。ありがとうございました。

西留さんには研究生活のことやスライド作成のこと、実験関係のことなど様々なことを教わりました。お忙しい中でも丁寧に教えて頂き、数えきれないほど助けていただきました。研究生活で悩んでいても相談に乗っていただき非常に嬉しかったです。ありがとうございました。

ラハマンさんには私の拙い英語の会話に付き合ってください感謝しています。異なる文化について話していただき嬉しかったです。ありがとうございました。

吉田さん、堀内さん、松岡さんは日頃から研究生活や就職活動を気にかけて下さりました。明るく人柄も良い先輩方で、研究生活を楽しく過ごせました。また、そんな先輩方に何度も励まされたからこそ思うようにいかない時も挫けずに研究生活を送れました。ありがとうございました。

研究室の同期にはまずこの研究室に入ってくれたことに感謝しています。武藤も田中も他愛のない話で盛り上がることも多く、楽しい研究生活を送ることが出来ました。また、研究生活などにてやるべきことを共有でき、心強いと感じていました。ありがとうございました。

研究室の後輩たちには刺激をもらいました。特に研究に対する姿勢が真面目で私も負けてられないと何度も思われました。ありがとうございました。真面目な後輩たちが今後どんな実験をしていくか楽しみに思っています。

最後になりますが、私自身、至らない点が多々あり、思い通りにいかないことも多くありました。そんな中でも様々な方々に支えて頂きました。研究生生活が有意義な時間になったのは皆様の支えがあったからこそだと思っております。これから社会人になりますが、研究室で学んだことを忘れず、生かしていきたいと思えます。