

機関番号：14501

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2008～2009

課題番号：20686013

研究課題名（和文） カーボンナノチューブ薄膜の表面修飾による超低摩擦の実現

研究課題名（英文） Low friction force of carbon nanotube films by surface modifications

研究代表者

木之下 博 (KINOSHITA HIROSHI)

神戸大学・工学研究科・助教

研究者番号：50362760

研究成果の概要（和文）：

本研究で、カーボンナノチューブ薄膜に超熱フッ素原子ビームを照射することにより超撥水性を、超熱酸素原子ビーム照射により超親水性をその繊維構造を全く損なうことなく付与することに成功した。このような超撥水・超親水カーボンナノチューブ薄膜を対向させてその間に水を導入し水潤滑を行えば、アメンボが水を滑るような、高多湿環境におけるナノ・マイクロ荷重領域での超低摩擦を実現できる可能性が示された。

研究成果の概要（英文）：

In this study, superhydrophilic carbon nanotube film is achieved by hyperthermal fluorine atom beam exposure and superhydrophobic one does by hyperthermal oxygen atom beam exposure. This implies the possibility of low friction in high humidity on nano/microtribology achieved by water lubrication between the superhydrophilic and superhydrophobic carbon nanotube films like water strider.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,000,000	2,400,000	10,400,000
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
年度			
総計	10,400,000	3,120,000	13,520,000

研究分野：トライボロジー

科研費の分科・細目：設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：カーボンナノチューブ、超低摩擦、表面修飾、原子ビーム、超撥水、超親水

## 1. 研究開始当初の背景

申請者はナノ・マイクロ機械表面への応用を考えて、カーボンナノチューブ薄膜表面のトライボロジーについて長年、実験・研究を行っている。そして、非常に特異なトライボロジー特性を見出した。それはマイクロニュートンレベルの荷重領域では、通常の高摩擦薄膜と同様なスティックスリップなどないなめらかな摩擦が測定され、アモンソンクローンの法則を満たし、ナノチューブ、摩擦

相手材ともに塑性変形は見られず、サブ $\mu\text{N}$ レベルの凝着は全く測定されないが摩擦係数は驚くべきことに1を超える高い値であった。

摩擦のメカニズムは様々提唱されているが、真実接触面積が小さいほど摩擦係数も小さくなると考えられている。カーボンナノチューブの曲げのヤング率は1Taを超えるが、非常に靱性が高く、その先端は球形で曲率半径は数十 nm 以下のナノレベルであり、さら

にその表面構造も固体潤滑剤として用いられているグラファイトと同等である。それゆえ当初、カーボンナノチューブ薄膜の摩擦では剣山の上を滑るようにカーボンナノチューブは曲がらず先端のみで摩擦相手材(チップ)を支えるので、グラファイト表面( $\mu\text{N}$ の荷重領域で摩擦係数が約 0.01)よりも真実接触面積が非常に小さくなり、さらに摩擦係数が小さいものと予想した。しかしながら、実験の結果は上記のようにこの予想を覆すものであった。

高摩擦の原因は以下のように推測している。摩擦の際、チップとカーボンナノチューブ薄膜表面は接触し、両表面に荷重がかかりつつ、なおかつ横方向に滑らなければならない。しかしながらマイクロにみるとチップ表面は凹凸があり、カーボンナノチューブ先端はチップ表面上を容易に滑らずこの凹凸にスティックする。このためスティックしている各々のカーボンナノチューブが弾性的に曲げを受け、その反力がチップに力が加わるため高摩擦となる。

## 2. 研究の目的

上記のようにカーボンナノチューブ薄膜は高摩擦であるが、カーボンナノチューブ先端とチップがスティックしなければ、元来、接触面積が大変小さいと考えられるので超低摩擦を実現することは不可能ではないと考えられる。

そこで本研究ではカーボンナノチューブの側面はそのまま(剛性を保つため)で先端のみをフッ化などの化学修飾を行い、スティックを回避し超低摩擦化の実現を試みるものである。さらにマイクロマスク修飾によって超低摩擦領域と超高摩擦領域を同一表面に共存させ、摩擦領域の制限や任意の摩擦係数を表面に付与するなど、今まで実現不可能であった固体潤滑薄膜表面の創製を目的とする。

## 3. 研究の方法

本研究ではナノ・マイクロニュートン荷重領域での摩擦実験を行うため、原子間力顕微鏡と同様な光テコとカンチレバーを利用したトライボメーターを用いた。カーボンナノチューブの化学修飾にはレーザープラズマ型超熱原子ビーム発生装置を用いた。しかしながらこのビーム源は頻繁なメンテナンスやビームのエネルギーが安定しないなどの問題があった。そのため本研究で改良を行ったのでその詳細について“4. 研究成果”で詳しく述べている。

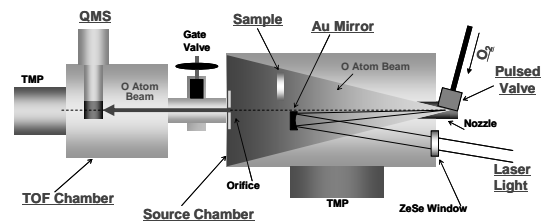


図1 超熱原子ビーム装置の概略図

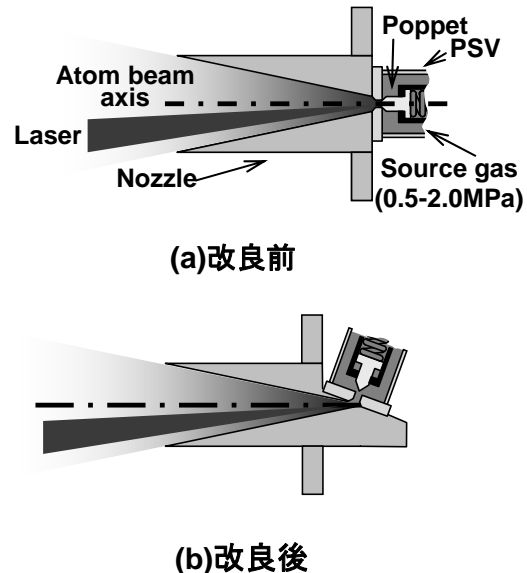


図2 超熱原子ビーム装置ノズル部の詳細

## 4. 研究成果

### ①超熱原子ビーム装置の改良

超熱原子ビーム装置の概略図を図1に示す。このビーム装置は主に真空チャンバー内とパルス $\text{CO}_2$ レーザー、パルス超音速バルブ(Pulsed Valve)、ビーム診断装置で構成されている。以下に動作原理・プロセスを述べる。超熱原子ビームを発生させるために、まずPVによりノズル内にパルスの反応種となる原料ガス(酸素原子の場合は $\text{O}_2$ )を導入する。それに同期してレーザーを発光させる。レーザー光は金凹面鏡により導入した原料ガスに集光され、高密度のレーザープラズマが形成される。レーザー光の発光の停止と共に、プラズマは断熱膨張し、熱エネルギーが並進エネルギーに変換されプラズマ内の粒子は高い並進エネルギーを有することとなる。

レーザープラズマ型超熱酸素原子ビーム装置はメンテナンスに非常に手間がかかり、信頼性のあるものではなかった。そこで本研究で装置の改良を行った。図2(a)は改良前の材料ガス導入軸、レーザー照射軸、原子ビーム照射軸の構成を示している。この構成ではレーザー照射軸上にガス導入を行うバルブのバルブがあり、高エネルギーのレーザー照射、あるいは高温のプラズマによってそのバルブの開閉部(Poppet; 真空漏

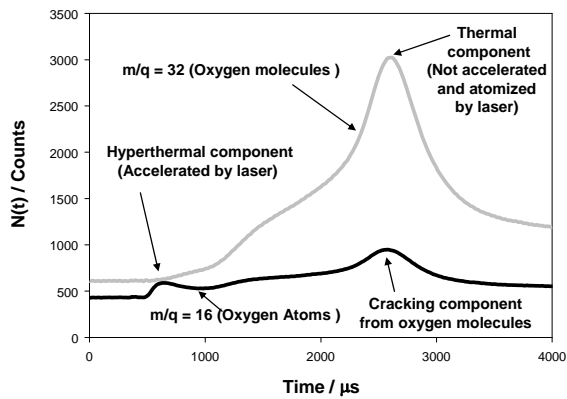


図3 酸素分子・原子の飛行時間分布

れを防ぐシール部分)が曝露されて劣化し、おおよそ数万パルスで真空漏れを生じる問題があった。そこで図2(b)のように材料ガス導入軸とレーザー照射軸の角度を大きくする改良を行った。これによってバルブ開閉部に直接レーザー光やプラズマが曝露されず、世界最高峰のメンテナンスフリーでの原子ビーム照射繰り返し回数100万パルス以上を実現し、大変大きな信頼性向上を達成し、産業利用応用にも道を開いたと言える。

また、ビームを診断するために、質量分析器がビーム軸上に配置されており(図1参照)、ビームの元素成分と、また飛行時間より各々の元素の並進運動エネルギーをモニターすることができる。図3は酸素分子を原料ガスとして酸素原子ビームを照射したときの飛行時間分布を示している。検出される成分としては材料ガスの酸素分子とレーザーで乖離された酸素原子であるが、レーザープラズマの熱エネルギーで加速された最も早い成分には酸素原子のみが含まれていた。

このビーム装置の特徴を以下に述べる。数eVの並進運動エネルギー有した中性の酸素原子ビームを照射できる。それゆえ、高い並進運動エネルギーの中性原子が表面へ衝突することによって、そのエネルギーが表面に付与されることにより、基板が低温でも反応が促進される。またスパッタリングなどの損傷やチャージアップを回避できる。また多種の原子ビーム(OやF、N、H、Ar、Neなど)が照射可能であり、酸化のみならず窒化やエッチングにも適応できる。さらにプラズマはレーザーが集光される極微の一点から生成されるために、中性ビームはその一点から放射状に広がり、エッチング基板をその点から適度な距離に設置することによって、高指向性と大面積照射性を合わせもつことが可能となる。このように本ビーム装置は、ソフトな反応、大面積照射、高指向性を兼ね備え、カーボンナノチューブなどの繊細な構造のカーボンナノ物質の化学修飾に最適である。

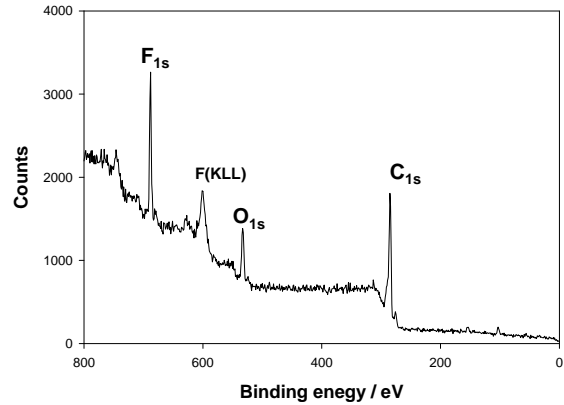


図4 フッ素原子ビームを照射したカーボンナノチューブ薄膜のXPS広域スペクトル

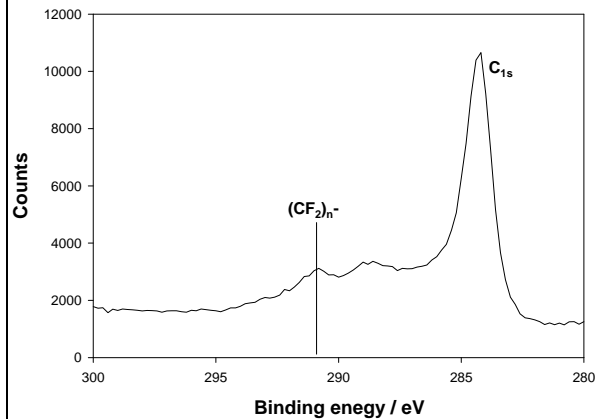


図5 フッ素原子ビームを照射したカーボンナノチューブ薄膜のXPS C<sub>1s</sub>スペクトル

## ②表面修飾カーボンナノチューブ薄膜のマイクロトライブロロジー

レーザープラズマ型超熱原子ビーム装置を用いてカーボンナノチューブ表面をフッ化して摩擦係数の測定を行った。図4にフッ素原子ビームを照射したカーボンナノチューブ薄膜のX線光電子分光(XPS)広域スペクトルを示している。図4に示すようにCのピークの外にFとOが観察される。さらにXPS C<sub>1s</sub>スペクトルを図5に示す。(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-の化学結合を反映する結合エネルギー291eV付近にピークが存在していることから、超熱フッ素原子ビームによって表面がフッ化されていることが確認できる。

表面がフッ化されたカーボンナノチューブ薄膜とフッ化前の薄膜とで摩擦係数を比較した。その結果を図6に示す。試料としては成長方向がランダムなスパゲッティタイプのカーボンナノチューブ薄膜(SPCNT)と基板に対して垂直に配向したカーボンナノチューブ薄膜(VACNT)の2つを用いた。白丸は一回一回の異なった場所での測定で黒丸は平均を示す。若干の減少は見られたが、明らかな摩擦係数の減少は見られなかった。

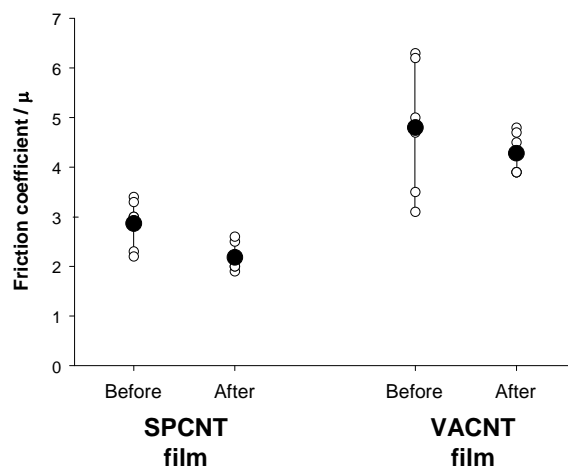


図 6 フッ素ビーム照射前後でのカーボンナノチューブ薄膜の摩擦係数

このことよりフッ化して摩擦を抑える効果は限定的であったと言える。しかしながら摩擦係数のバラつきは減少している。カーボンナノチューブ薄膜の高摩擦の原因としてカーボンナノチューブが摩擦チップにスティックすることが上げられるが、さらにカーボンナノチューブ薄膜表面で何らかの原因で成長が早く他よりも長いカーボンナノチューブが存在するが、このカーボンナノチューブは幾何学的にスティックし易く、このようなカーボンナノチューブが多いほど摩擦力が高くなると考えられる。SPCNTの方が摩擦係数が小さいのも、他より飛び出ているカーボンナノチューブがVACNTより少ないためだと思われる。さらにフッ素を照射したカーボンナノチューブ薄膜の表面は、そのような他より長いカーボンナノチューブが選択的にエッチングされて全体の長さがより平均化される傾向にある。そのため、照射前と比べて測定場所の違いによる摩擦係数のバラつきが減少し、摩擦係数そのものも減少したものと考えられる。このように化学修飾のみではスティックを完全に消滅させることは出来なかった。

### ③フッ化・酸化によるカーボンナノチューブ薄膜の超撥水・超親水の実現

カーボンナノチューブ薄膜の構造はナノレベルの繊維状であるので、その表面はミクロに見ると非常に粗れている。これを利用してカーボンナノチューブ薄膜表面の化学的性質を各種方法で修飾し超撥水・超親水性を実現する研究が行われている。これら修飾方法として行なわれているのは高温ガス反応や反応性プラズマなどによるドライ法、他物質とのコーティング・コンポジット法などがある。しかしながら、カーボンナノチューブ薄膜の特徴であり他の優れた応用の源であ

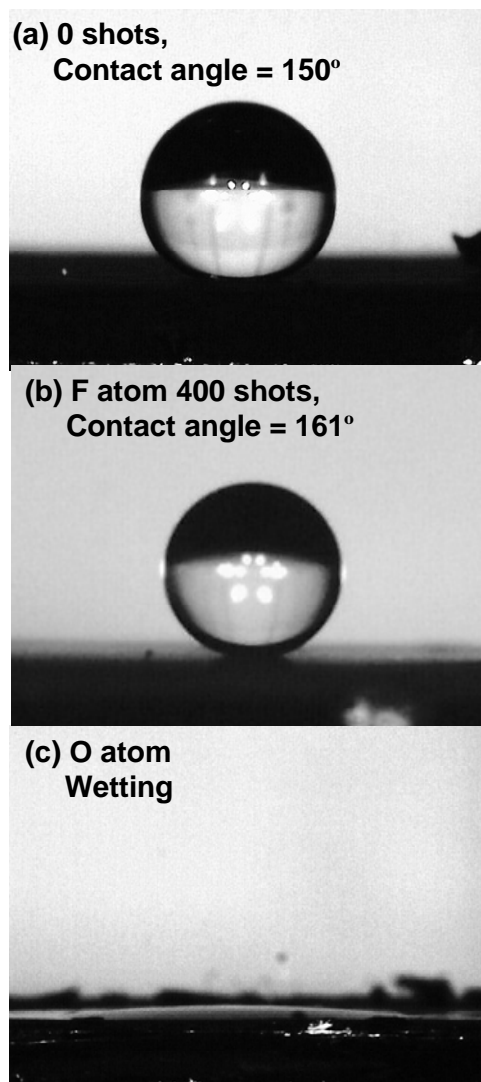


図 7 カーボンナノチューブの接触角

る微細繊維構造を維持したまま修飾を行うことは、ドライ法では修飾反応が強くカーボンナノチューブが破壊され、コーティング・コンポジット法ではカーボンナノチューブ薄膜表面が被覆されるので、非常に困難である。一方、レーザープラズマ型超熱原子ビーム装置は、ナノメートルサイズの構造を有する極微なカーボンナノ材料を構造を破壊することなく化学修飾できるアドバンテージがある。そこで本研究ではレーザープラズマ型超熱原子ビーム発生装置を用いて、超熱フッ素原子や酸素原子ビームをカーボンナノチューブ薄膜に照射することによって、フッ化や酸化の修飾を行いカーボンナノチューブ薄膜の濡れ性制御を行った。

本実験では材料ガスとしてSF<sub>6</sub>を用いて超熱フッ素原子ビームを、酸素分子を用いて超熱酸素原子ビームの発生を行った。図7にカーボンナノチューブ薄膜の接触角を測定するために水を滴下したときの写真を示す。図7(a)に示すように未照射のカーボンナノチ

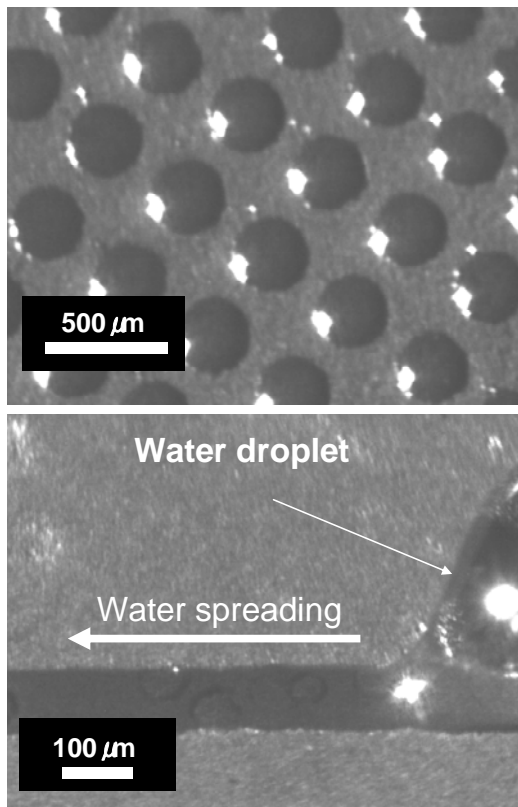


図 8 ステンシルマスクを用いてマイクロレベルでカーボンナノチューブ薄膜上に超親水パターンを作製し、マイクロドットやマイクロ水路を作製したときの光学顕微鏡写真

チューブ薄膜の接触角を測定すると、水を滴下直後は  $150^\circ$  であったが、10 分経過後には接触角は  $90^\circ$  付近まで減少した。このことから未照射カーボンナノチューブ薄膜の濡れ性は非平衡状態であり、滴下直後に見られた超撥水は Pinning effect によるものと思われる。カーボンナノチューブ薄膜に 400shots の超熱フッ素原子ビームの照射を行ったところ、表面はフッ化されていたが走査電子顕微鏡 (SEM) 観察では殆ど変化は見られなかった。図 7 (b) に示すように接触角を測定したところ  $161^\circ$  になっており時間が経っても殆ど変化がなく安定的な超撥水を実現している。また図 7 (c) に示すように超熱酸素原子を照射したカーボンナノチューブ薄膜の場合は、酸化され拡張濡れが生じるほど濡れ性が高くなっており、超親水性も実現された。

このように本研究でカーボンナノチューブ薄膜の繊維形状を殆ど損なうことなく超撥水・超親水を達成することができた。また図 8 に示すようにステンシルマスクを用いてマイクロレベルでカーボンナノチューブ薄膜上に濡れ領域を作製し、マイクロドットやマイクロ水路を作製することができた。

この超撥水・超親水カーボンナノチューブ薄膜を用いることで、アメンボが水面を高速

移動できる原理である表面張力を利用した、微小機械の接触可動部のための全く新しい低摩擦潤滑機構の開発ができる可能性がある。この潤滑機構では超撥水・超親水カーボンナノチューブ薄膜を対向させ、その間に水を導入することで、超親水カーボンナノチューブ薄膜によって強固に水を保持し、低摩擦は超撥水カーボンナノチューブ薄膜の表面張力で水をはじくことで実現する。これによって現状では水分子吸着による凝着力によって困難な、微小機械の接触部分の可動を大気中や生体内で行なうことができる可能性がある。またマイクロパターン修飾により、超親水領域を限定することによって超低摩擦領域と超高摩擦領域を同一表面に共存させ、摩擦領域の制限や任意の摩擦係数を表面に付与するなど、今まで実現不可能であった固体潤滑薄膜表面の創製の可能性が現実となった。

##### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

① Hiroshi Kinoshita, Akio Ogasahara, Yoshiyuki Fukudaa and Nobuo Ohmae, "Superhydrophobic/superhydrophilic micropatterning on a carbon nanotube film using a laser plasma-type hyperthermal atom beam facility", Carbon, 査読有, vol. 48, 2010, pp. 4403-4408.

② H. Kinoshita, S. Yamamoto, H. Yatani, N. Ohmae, "A modification of the laser detonation-type hyperthermal oxygen atom beam source for a long-term operation", Review of Scientific Instruments, 査読有, vol. 79, 2008, 073109.

[学会発表] (計 6 件)

① 発表者: 木之下博, 小笠原章夫, 福田嘉之, 大前伸夫  
発表標題: レーザープラズマ型超熱原子ビーム装置によるカーボンナノチューブ薄膜上への超撥水・超親水マイクロパターンの作製  
学会等名: 第 71 回応用物理学学術講演会  
発表年月日: 2010 年 9 月  
発表場所: 長崎

② 発表者: 木之下博, 小笠原章夫, 福田嘉之, 大前伸夫  
発表標題: 超熱フッ素および酸素原子ビーム照射によるカーボンナノチューブ薄膜の濡れ性制御  
学会等名: ナノ学会第 8/回大会  
発表年月日: 2010 年 5 月  
発表場所: 愛知

③発表者：H. Kinoshita, N. Matsumoto, N. Ohmae

発表標題：Microtribological properties of carbon nanotube films fluorinated by the high anisotropy and low energy fluorine atoms beam

学会等名：World Tribology Congress 2009

発表年月日：2009年9月

発表場所：Kyoto

④発表者：木之下博、松本直浩、大前伸夫

発表標題：超熱原子ビームで表面を修飾されたカーボンナノチューブ薄膜のマイクロトライボロジー

学会等名：トライボロジー会議 2009 春

発表年月日：2009年5月

発表場所：東京

⑤発表者：H. Kinoshita, T. Wada, N. Matsumoto, N. Ohmae

発表標題：Frictional properties of carbon nanotube films on silicon oxide and anodically oxidized aluminum films

学会等名：2nd International Conference on New Diamond and Nano Carbons

発表年月日：2008年5月

発表場所：Taipei

⑥発表者：木之下博、阿部信洋、和田剛典、大前伸夫

発表標題：カーボンナノチューブ薄膜のマイクロトライボロジーにおける超高摩擦特性

学会等名：ナノ学会第6回大会

発表年月日：2008年5月

発表場所：福岡

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木之下 博 (KINOSHITA HIROSHI)

研究者番号：50362760