

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760646

研究課題名(和文) イオン照射を用いた微細組織制御によるヘテロ構造 SiC ナノチューブの創製とその機能

研究課題名(英文) Synthesis of SiC nanotubes with hetero-structure by controlling their microstructures using ions irradiation technique

研究代表者

田口 富嗣 (TAGUCHI, Tomitsugu)

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：50354832

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000 円、(間接経費) 990,000 円

研究成果の概要(和文)：多結晶 SiC ナノチューブをイオン照射することにより、単結晶、微結晶及びアモルファス SiC ナノチューブの合成に成功した。イオン種を変化させて系統的に照射することにより、照射イオンの原子量が増加するとともに、多結晶 SiC ナノチューブを完全にアモルファス化するために必要な照射量は、減少することを明らかにした。また、多結晶 SiC ナノチューブの前面に、マスクを設置してイオン照射を行うことで、一本のナノチューブ内に、多結晶と微結晶、及び、多結晶とアモルファス相が、それぞれ混在している二種類のヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成にも成功した。

研究成果の概要(英文)：Single-crystalline, nano-crystalline and amorphous SiC nanotubes were successfully synthesized by ions irradiation of polycrystalline SiC nanotubes. The critical irradiation damage of completely amorphization of polycrystalline SiC nanotubes decreased with increasing the atomic weight of irradiation ion. A polycrystalline/amorphous hetero-structure SiC nanotube, in which polycrystalline SiC and amorphous SiC coexisted in the same nanotube, was also synthesized by ions irradiation with masks in front of polycrystalline SiC nanotube.

研究分野：ナノ無機材料

科研費の分科・細目：材料工学 無機材料・組織制御

キーワード：炭化ケイ素ナノチューブ イオン照射 微細組織観察 透過型電子顕微鏡 電子エネルギー損失分光法

## 1. 研究開始当初の背景

SiC は、Si に比べ、絶縁破壊電界が約 10 倍、電子の飽和ドリフト速度が約 2 倍、かつ熱伝導率が約 3 倍という優れた物性値を示す重要な半導体材料である。また、高温強度特性に優れているため、高温構造材料としても重要な材料である。一方、一次元ナノ材料、特にナノチューブは、その特異な形状やサイズ効果により薄膜やバルク材料に比べて、異なる諸特性を示す可能性があるため、様々なセラミックナノチューブの創製が多くの研究者により行われている。これまでに研究代表者は、カーボンナノチューブと Si 粉末を真空熱処理することで、ヘテロ構造 C-SiC 同軸複合ナノチューブの創製に成功している。これら C-SiC ナノチューブを大気中で熱処理を行うことで、多結晶 SiC ナノチューブの創製に成功した。SiC 材料の微細組織としては、多結晶の他に、単結晶、微結晶及びアモルファスと全 4 種類存在する。多結晶 SiC ナノチューブの電気特性、機械強度、さらには熱伝導率等の特性は、SiC ナノチューブ内に粒界が存在するため、単結晶 SiC に比べて低くなることが予想される。さらに、アモルファス SiC は、低摩擦係数を有するため磨耗材料への応用が、また、アモルファス及び微結晶 SiC は、太陽電池材料や発光材料としての応用が期待されている。そのため、多結晶 SiC ナノチューブのみならず、単結晶、微結晶及びアモルファス SiC ナノチューブの創製が望まれている。また、多結晶や単結晶 SiC に比べ、微結晶及びアモルファス SiC のバンドギャップは異なっている。そのため、これら微細組織の異なる SiC が、一本の SiC ナノチューブ内に混在するナノヘテロ構造 SiC ナノチューブ (多結晶・アモルファス SiC ナノチューブ等) の創製が、SiC ナノチューブのナノ電気・光学デバイスへの応用のために強く期待されている。

## 2. 研究の目的

これまでに、高温イオン照射では原子の拡散による再配列により粒成長が、低温イオン照射では原子の拡散が生じ難いためアモルファス化が、それぞれ生じるため、図 1 に示すように、多結晶 SiC ナノチューブから、単結晶 SiC ナノチューブやアモルファス SiC ナノチューブの合成に成功し、特許を出願している。しかしながら、単結晶化及びアモルファス化の最適化や微細組織変化の基礎過程は明らかにされていない。そこで、多結晶 SiC ナノチューブに対して、イオン種、照射量、加速エネルギーや照射温度を変化させてイオン照射することにより、多結晶 SiC ナノチューブの微細組織変化に及ぼすイオン照射の影響を系統的に検討する。これらの結果から、多結晶 SiC ナノチューブが粒成長し易い条件や、アモルファス化する条件を見出し、多結晶 SiC ナノチューブから単結晶、微結晶及びアモルファス SiC ナノチューブを創製す

る手法を確立する。

さらに、マイクログリッド等を用いて照射領域を選別することにより、一本の SiC ナノチューブ内に、微細組織の異なる SiC が混在するナノヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成を試みる。

異なった物質を複合化することで、諸特性が向上することが知られている。そこで、結晶性の異なるヘテロ構造 SiC だけではなく、異物質が複合化したヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成も試みる。

## 3. 研究の方法

### (1) 単結晶、微結晶及びアモルファス SiC ナノチューブの合成方法

カーボンナノチューブと Si 粉末を 1200°C、100 時間、真空中の条件で熱処理を行い C-SiC 同軸複合ナノチューブを合成した。その後、700°C、2 時間、大気中の条件で熱処理を行うことで、多結晶 SiC ナノチューブを合成した。これら SiC ナノチューブをエタノール中に分散させ、アルミナ基板、もしくは、Ni 製の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察用グリッドに塗布した。SiC ナノチューブを塗布したアルミナ基板、及び、Ni 製 TEM グリッドを、100°C から 900°C の照射温度で、様々なイオン種を用いて、さらに、照射量を変化させ、イオン照射を行った。イオン照射は、原子力機構 高崎研究所 TIARA 照射施設にて行った。使用したイオン種は、Si、Ni、Zr 及び Au とした。照射エネルギーは、3.0MeV とした。

### (2) 結晶性ヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成方法

SiC ナノチューブを保持した TEM 観察用グリッドの上に、さらに Ni 製 TEM 観察用グリッドを置くことで、照射される領域とされない領域を分けるマスクとした。これらを、340keV Si<sup>+</sup>イオンを用いて、照射温度 100°C 以下、照射量  $2.5 \times 10^{20}$  ions/m<sup>2</sup> として、イオン照射を行った。

### (3) 異物質ヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成方法

C-SiC ナノチューブ及び SiC ナノチューブを、低真空中 (10Pa 程度)、1300°C、5 時間の条件で熱処理を行うことで、SiC の一部もしくは全部を SiO<sub>2</sub> へ変換したヘテロ構造ナノチューブの合成を試みた。

同様に、SiC ナノチューブを、BN 粉末とともに 1600°C、Ar 雰囲気中、5 時間の条件で熱処理を行うことで、BN 層と複合化した SiC ナノチューブの合成を試みた。

## 4. 研究成果

### (1) 単結晶、微結晶及びアモルファス SiC ナノチューブの合成結果

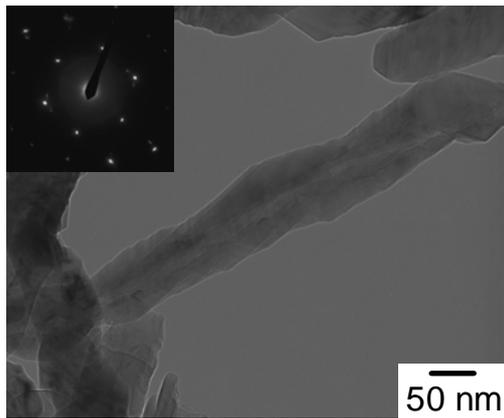


図 1 単結晶 SiC ナノチューブの TEM 写真

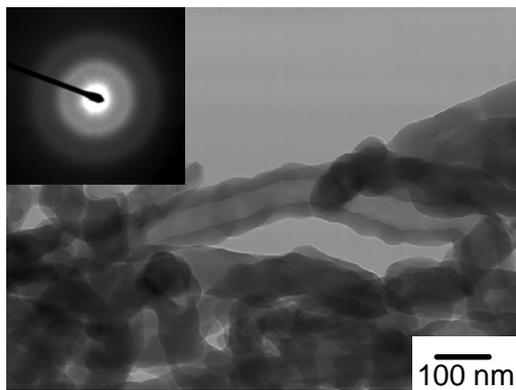


図 2 アモルファス SiC ナノチューブの TEM 写真

これまでに創製に成功している多結晶 SiC ナノチューブを、照射温度、イオン種、照射量をそれぞれ変化させながら、系統的にイオン照射を行った。その結果、900°Cにおけるイオン照射では、原子のはじき出され、高温における原子の拡散、再配列による SiC 粒子の粒成長が促進したため、単結晶 SiC ナノチューブが合成できることを見出した。図 1 に、典型的な高温イオン照射により合成された単結晶 SiC ナノチューブの TEM 写真を示す。また、200°C以下におけるイオン照射では、はじき出された原子が拡散及び再配列することができないため、アモルファス SiC ナノチューブが合成可能であることを明らかにした。図 2 に、典型的なアモルファス SiC ナノチューブの TEM 写真を示す。このように、多結晶 SiC ナノチューブに対して、照射温度を変化させてイオン照射することにより、単結晶もしくは、アモルファス SiC ナノチューブの合成が可能であることを明らかにした。さらに、照射温度 100°Cにおいて、照射量を最適化させることにより、多結晶 SiC ナノチューブから、数 nm から十数 nm 程度の大きさの SiC 微結晶が残存した微結晶 SiC ナノチューブの合成も可能であることを見出した。このように、低温イオン照射では、多結晶 SiC ナノチューブから、微結晶 SiC ナノチューブへ、さらに照射量を増加させることで、アモルファス SiC ナノチューブへと変化すること

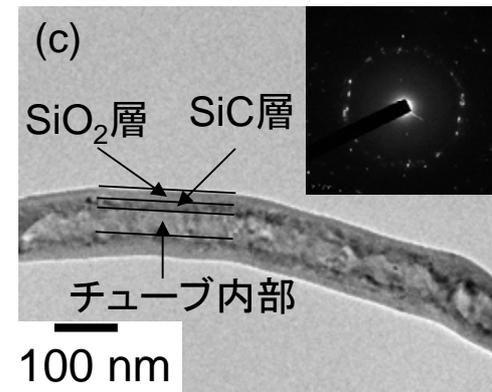
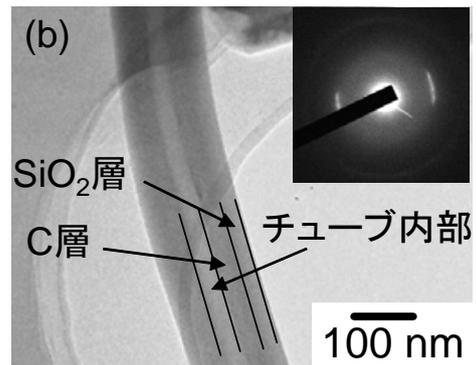
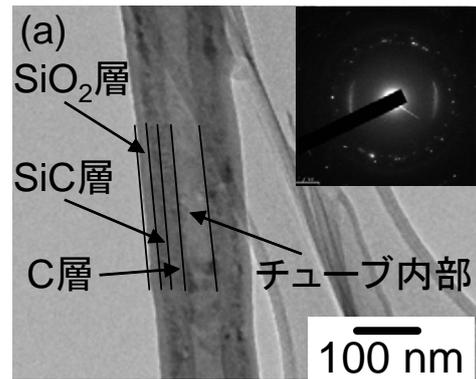


図 3 (a)C-SiC-SiO<sub>2</sub> 三層同軸複合ナノチューブ、(b)C-SiO<sub>2</sub> 二層同軸複合ナノチューブ及び(c)SiC-SiO<sub>2</sub> 二層同軸複合ナノチューブの TEM 写真

を明らかにした。

多結晶 SiC ナノチューブのアモルファス化に及ぼす照射イオン種の影響を検討するために、200°C以下の低温照射において、イオン種を、Ni、Zr、Au と変化させ、多結晶 SiC ナノチューブに照射した。その結果、原子番号が小さいイオンで照射した場合に比べて、原子番号が大きいイオンで照射した場合の方が、小さな照射量で、多結晶 SiC ナノチューブから微結晶 SiC ナノチューブ及びアモルファス SiC ナノチューブに変化することを見出した。

(2) 結晶性ヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成結果

多結晶 SiC ナノチューブの前面にマイクログリッドを設置して、200°C以下の低温でイオン照射を行った。その後、TEM 観察を行った結果、一本の SiC ナノチューブ内で、多結晶領域とアモルファス領域が混在した多結晶-アモルファスヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成に成功した。TEM 観察結果から、イオン照射により、SiC ナノチューブの内径及び外径が共に減少していることが明らかになった。

同様にして、微結晶とアモルファス相が一本のナノチューブ内に混在している微結晶-アモルファスヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成にも成功した。

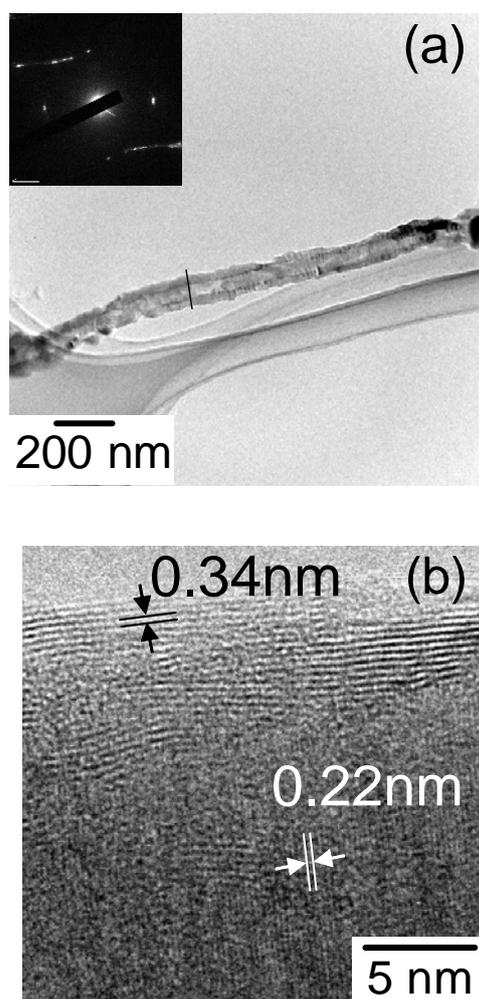


図 4 SiC-BN 二層同軸複合ナノチューブの(a)低倍及び(b)高倍の TEM 写真

(3)異物質ヘテロ構造 SiC ナノチューブの合成結果

C-SiC ナノチューブ及び SiC ナノチューブを、1300°C、10Pa、5 時間の条件で熱処理した試料の TEM 観察結果を図 3 に示す。この結果から、以下に示す 3 種類の異物質ヘテロ構造 SiC 系ナノチューブの合成に成功した。一つは、C-SiC ナノチューブの SiC 層の一部

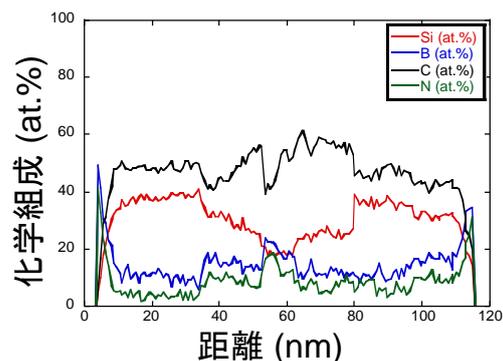


図 5 電子エネルギー損失分光法を用いた複合ナノチューブの化学組成評価結果

が、酸化により SiO<sub>2</sub> 層に変化した C-SiC-SiO<sub>2</sub> 三層同軸複合ナノチューブ (図 3(a)) である。二つ目は、C-SiC ナノチューブの SiC 層のすべてが SiO<sub>2</sub> 層へ変化した C-SiO<sub>2</sub> 二層同軸複合ナノチューブで、三つ目は、SiC ナノチューブの SiC 層の一部が SiO<sub>2</sub> 層に変化した SiC-SiO<sub>2</sub> 二層同軸複合ナノチューブである。TEM 観察の結果、最表面に合成された SiO<sub>2</sub> 層は、アモルファスであり、き裂は観察されなかった。

図 4 には、SiC ナノチューブを BN 粉末とともに 1600°C、Ar 雰囲気中、5 時間の条件で熱処理を行った試料の TEM 観察結果を示す。この結果から、上記の熱処理により合成されたナノチューブの表面には、格子間隔が 0.34nm の層状の物質がコーティングされていることがわかった。このナノチューブ断面における電子エネルギー損失分光法を用いた化学組成比の評価結果を図 5 に示す。この結果から、最表面には B と N がどちらも約 50%存在することがわかった。以上の結果から、本熱処理により、SiC-BN 二層同軸複合ナノチューブの合成にも成功した。

#### 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 8 件)

- ① T. Taguchi, T. Miyazaki, S. Iikubo, K. Yamaguchi, Deposition of hydroxyapatite on SiC nanotubes in simulated body fluid, Mater. Sci. Eng. C 34, 29-34 (2014), 査読あり
- ② Md. Rabiul Awwal, S. Suzuki, T. Taguchi, H. Shiwaku, Y. Okamoto, T. Yaita, Radioactive cesium removal from nuclear wastewater by novel inorganic and conjugate adsorbent, Chem. Eng. J. 242, 127-135 (2014), 査読あり
- ③ T. Taguchi, A. K. M. Fazle Kibria, S. Shamoto, Morphology change of multi-walled carbon nanotubes with

SiC coating by electron irradiation, J. Phys.: conference series 417, 12037 (2013), 査読あり

- ④ Y. Yamazaki, M. Yoshimoto, O. Takeda, M. Kinsho, T. Taguchi, S. Yamamoto, T. Kurihara, I. Sugai, Analysis of hybrid type boron-doped carbon stripper foils in J-PARC RCS, J. Phys.: conference series 417, 12071 (2013), 査読あり
- ⑤ T. Taguchi, S. Shamoto, Synthesis of multilayered composite nanotube heterostructure; SiC-SiO<sub>2</sub>, C-SiO<sub>2</sub>, and C-SiC-SiO<sub>2</sub> nanotubes, J. Mater. Sci. 47, 4363-4369 (2012), 査読あり
- ⑥ K. Shimojo, T. Niide, T. Taguchi, H. Naganawa, N. Kamiya, M. Goto, Facile, rapid and efficient biofabrication of gold nanoparticles decorated with functional proteins, Analyst 137, 2300-2303 (2012), 査読あり
- ⑦ T. Taguchi, N. Igawa, S. Shamoto, Synthesis of SiC nanowires and nanotubes sheathed with BN, IOP conference series; Mater. Sci. Eng. 18, 62020 (2011), 査読あり
- ⑧ T. Taguchi, Y. Hasegawa, S. Shamoto, Effect of carbon nanofiber dispersion on the properties of PIP-SiC/SiC composites, J. Nucl. Mater. 417, 348-352 (2011), 査読あり

〔学会発表〕(計 7件)

- ① 山川敦、天本一平、横澤拓磨、小林秀和、田口富嗣、長谷川良雄、菱沼行男、高レベル放射性廃液中の白金族物質に対するナノシートの執着特性；(2)ナノシート製造条件と執着効果との関係、日本原子力学会 2014年春の大会、H26.3.26-28、東京都市大学
- ② 田口富嗣、三輪周平、井川直樹、美留町厚、山口憲司、逢坂正彦、核燃料模擬材料セリア固溶体の電子密度分布における添加物効果、日本セラミックス協会 第26回秋季シンポジウム、H25.9.4-6、信州大学
- ③ 天本一平、横澤拓磨、小林秀和、田口富嗣、長谷川良雄、菱沼行男、山川敦、高レベル放射性廃液中の白金族物質に対するナノシートの執着特性；(1)ナノシートの試作と選定、日本原子力学会 2013年秋の大会、H25.9.3-5、八戸工業大学
- ④ 小沢和巳、小柳孝彰、田口富嗣、野澤貴史、谷川博康、近藤創介、檜木達也、ナノインフィルとレーシオン遷移共晶法で作製されたモノリシック SiC のイオン照射後微細組織に及ぼす核変換水素の影響、日本原子力学会 2013年春の年会、H25.3.26-28、近畿大学
- ⑤ K. Ozawa, T. Koyanagi, T. Taguchi, T. Nozawa, H. Tanigawa, S. Kondo, T.

Hinoki, Microstructure investigation on SiC by nano-infiltration transient eutectic process after triple ion beam bombardment, NuMat 2012: the Nuclear Materials conference, H24.10.22-25, Osaka International House Foundation

- ⑥ 下条晃司郎、二井出哲平、田口富嗣、長縄弘親、神谷典穂、後藤雅宏、金結合性キメラタンパク質を用いたイムノ金ナノ粒子のワンポット合成、日本分析化学会第61年会、H24.9.19-21、金沢大学
- ⑦ Y. Yamazaki, M. Yoshimoto, O. Takeda, M. Kinsho, T. Taguchi, S. Yamamoto, T. Kurihara, I. Sugai, Microscopic observation for damage of hybrid type boron-doped carbon stripper foil by ion beam, INTDS 2012: Targets for Accelerator-Based Research, H24.8.19-24, Mainz (Germany)

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1件)

名称：生体活性炭化ケイ素ナノチューブ及びその作製方法

発明者：田口富嗣、社本真一、宮崎敏樹、飯久保智

権利者：独立行政法人 日本原子力研究開発機構、国立大学法人 九州工業大学

種類：特許権

番号：特開 2013-022215

出願年月日：平成 23 年 7 月 21 日

国内外の別：国内

○取得状況(計 2件)

名称：アモルファス炭化ケイ素ナノチューブの製造方法

発明者：田口富嗣、樹神克明、社本真一

権利者：独立行政法人 日本原子力研究開発機構

種類：特許権

番号：特許第 5322054 号

取得年月日：平成 25 年 7 月 26 日

国内外の別：国内

名称：TiC 及び TiO<sub>2</sub> 超微粒子担持カーボンナノチューブ及び TiC ナノチューブとその製造方法

発明者：田口富嗣、社本真一、井川直樹

権利者：独立行政法人 日本原子力研究開発機構

種類：特許権

番号：特許第 4798347 号

取得年月日：平成 23 年 8 月 12 日

国内外の別：国内

[その他]

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口 富嗣 (TAGUCHI Tomitsugu)

独立行政法人 日本原子力研究開発機構・

原子力科学研究部門・量子ビーム応用研究

センター・研究主幹

研究者番号：50354832

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし