

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 8 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630033

研究課題名(和文)カーボンオニオン超格子膜の創成

研究課題名(英文)Production of high density carbon onion film

研究代表者

加藤 孝久(Kato, Takahisa)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60152716

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、銀薄膜の成膜、カーボンイオン注入、熱処理のプロセスを最適化して、カーボンオニオン超格子の生成を行うことを目的として研究を行った。期間中にイオン注入における各パラメータの影響を検証するとともに、そのメカニズムを明らかにした。粒子ははじめ直径20nm程度まで成長するものの、それ以上は成長しないことが分かった。すなわち粒径のそろったカーボンオニオンを生成することが可能となり、さらに、熱処理温度を最適化することで配列したカーボンオニオンのみからなる膜を生成できることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Purpose of this project is to produce high density carbon onion films by optimizing the formation process of silver film, injecting process of carbon ions and thermal process. In particular, effects of parameters of injection process are investigated and injection mechanism of carbon ions are clarified. It was found that the carbon onion particles grow to 20 nm in diameter, but do not grow any more, namely homogeneous size of carbon onion particles are produced in large numbers, and that the density of particles can be changed by controlling the thermal process and temperature. It was also found the final thermal process can evaporate the silver atoms and the film made of only carbon onion particles can be produced.

研究分野：トライボロジー

キーワード：トライボロジー カーボンオニオン イオン化注入法 超格子膜 粒径制御

1. 研究開始当初の背景

グローバル化する世界において、先進国のみならず新興国や途上国におけるエネルギー消費量が急速に増大し、かつ大気汚染や土壌汚染といった環境問題が顕在化している。我が国においても東日本大震災における原子力発電事故の発生以来、環境・エネルギー戦略の見直しが迫られている。例えば輸送機器においては摩擦・摩耗によるエネルギー損失は全エネルギーの 33 % を占めており [1]、そのうち半分が車両の動力での損失である [2]。エネルギー損失の低減およびエネルギーの効率的な消費を達成するためには、摩擦によるエネルギー損失を少なくすること、および接触部における摩耗量の低減が必要である。近年、機械・半導体・エネルギー・バイオ等の各分野においてマイクロ・ナノスケールの技術の加速化が進んでいる。特にナノスケールにおいては、超格子・人工格子など原子レベルで材料を設計することにより、従来にない物性を実現している。表面機能材料の分野においてもクラスター材料を用いた表面被膜の研究が行われており、電気二重層キャパシタなどへ応用されることが想定される。

カーボンクラスター材料であるカーボンオニオン(図 1)は、フラレンライクが多層構造を持つ球状粒子(20nm~100nm)であり、高弾性率・低摩擦性や、高比表面積を有する。しかしカーボンオニオン粒子は 0 次元の粒子であるため、優れた特性にも関わらず現状として応用が進んでいない。そこで本研究においてはカーボンオニオン粒子を均質的に設計することで、高次元の超格子構造を創成し、表面物性の高機能化を図ることを着想した。

2. 研究の目的

フラレン系多層構造粒子であるカーボンオニオン粒子は、優れた機械的・電気的特性を持ち、また特異的な光学的特性を持つことから星間化合物の候補とされるなど、各分野において注目されている。一方でカーボンオニオン粒子を単体で応用した例はほとんど存在せず、カーボンオニオンの優れた特性の応用が進んでいない。本研



図 1 オニオンカーボン粒子

究においては貴金属中にカーボンオニオン粒子を注入する方法によってカーボンオニオン粒子の粒径および密度を制御することにより、金ナノ粒子薄膜等に代表される、カーボンオニオン粒子による超格子構造を創成する。そしてカーボンオニオン粒子単体を凌駕する表面物性の発現と応用を目指す。

究においては貴金属中にカーボンオニオン粒子を注入する方法によってカーボンオニオン粒子の粒径および密度を制御することにより、金ナノ粒子薄膜等に代表される、カーボンオニオン粒子による超格子構造を創成する。そしてカーボンオニオン粒子単体を凌駕する表面物性の発現と応用を目指す。

3. 研究の方法

イオン注入プロセスによってカーボンオニオン粒子薄膜を合成するために、ECR スパッタリングによる貴金属薄膜の成膜と薄膜構造の制御。PBII 装置を用いたカーボンオニオン注入プロセス。注入後の貴金属薄膜除去およびカーボンオニオン粒子超格子被膜合成プロセス。カーボンオニオン粒子薄膜の構造観察および物性評価を行う。本計画はカーボンオニオン粒子超格子薄膜の合成と物性評価に焦点を絞り、単年度での完成を目指す。

具体的な研究の方法を以下に示す。

(1) ECR スパッタリングによる貴金属薄膜の成膜と薄膜構造の制御

本研究では Si 基板表面に貴金属薄膜を形成し、薄膜中結晶粒界および粒界内部におけるカーボンオニオン粒子の合成を試みた。先行実験により、貴金属中に 10~30nm 程度のカーボンオニオン粒子が成長していることを確認している。本研究では、十分な量のカーボンイオンを貴金属薄膜中に注入し、その後貴金属薄膜を除去して粒子を超格子状に合成することを計画している。超格子にするためには、カーボンイオンを貴金属薄膜内部に十分な量を注入しつつ、カーボンオニオン粒子の成長サイトとなる貴金属結晶粒界のサイズを制御し、粒子が均一のサイズとなるよう調整することが鍵となる。

(2) PBII 装置を用いたカーボンイオン注入プロセス

プロセスで成膜した貴金属薄膜基板に対して、当研究室現有のプラズマイオン注入装置(Plasma-Based Ion Implantation: PBII)を用いてカーボンイオン注入を行った。基板に直接正負電圧のパルスを印加することにより、電子・イオン注入を行うことが可能である。出発原料はメタンを用いた。効率的なイオン注入を行うため、チャンバー内圧力は極力低めに設定し、イオン注入時にイオン同士の衝突によるエネルギー散逸が発生しないようにした。イオンエネルギーが低くなるとスパッタリング現象が生じやすく、成膜した貴金属薄膜を消失するおそれがあるため、パラメータの選定は慎重に行う。また、カーボンイオンの拡散・核生成・結晶成長を促すために、注入時の温度設定を厳格に行った。

(3) 注入後の貴金属薄膜除去およびカーボンオニオン粒子超格子被膜合成プロセス

プロセス

においてイオン注入された貴金属薄膜基板に対して、真空加熱炉を用いて高温アニールを行った。このプロセスによって以下の効果が期待される。まず粒界内の成長サイトに存在するカーボン粒子の結晶化を促進させることができる。また、高温アニールにより貴金属薄膜を緩やかに蒸発させることで、カーボンオニオン粒子を基板に残存させて薄膜化させることが可能である。①～③に記述した一連のプロセス概略を図3に示す。図4はプロセスを通して作製されたカーボン粒子膜の試作段階の画像であり、今後はより高密度・独立性の高い超格子構造粒子膜の合成を行った。

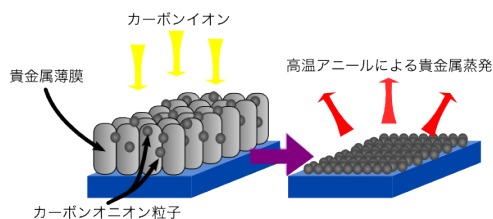


図2 研究プロセス

4. 研究成果

(1) イオン注入法による CNP 合成

銀などの貴金属のマトリクス中に注入されたカーボンイオンは貴金属には固溶せず自ら照射欠陥をマトリクス中に生成しながら、粒界や転位、表面などエネルギー利得の多いサイトへと拡散される。欠陥においてはエネルギー的な利得が大きく、核成長を始める臨界核半径が小さい。生成された核は、注入されたカーボンイオンが連続的に供給されエネルギー的に安定する大きさまで球形に成長する。そのため、従来のイオン注入法に代えて、バイポーラ PBII 法を用いれば等粒径で集積化した CNP を得られるものと期待できることを示した。

バイポーラ PBII 装置を含めた CNP 薄膜の合成プロセスを提案し、実際にそのプロセスを用いて合成を行い、CNP および CNP 薄膜が合成されたことを確認した。また各プロセスにおける CNP の構造変化を考察した。

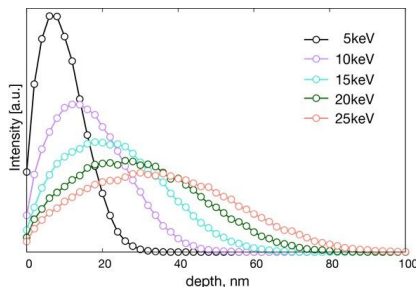


図3 注入エネルギーに対するイオンの注入深さ

(2) バイポーラ PBII 装置を用いた CNP 薄膜合成プロセス

バイポーラ PBII 装置を含めた CNP 薄膜の合成プロセスを提案し、実際にそのプロセスを用いて合成を行い、CNP および CNP 薄膜が合成されたことを確認した。また各プロセスにおける CNP の構造変化を考察した。(1)で提案した合成パラメータをもとに PBII 装置を用いて銀薄膜にカーボンイオン注入を行った結果、銀薄膜中にカーボンイオンが確実に注入されていること、そして銀薄膜にカーボンイオンを注入した段階で CNP が合成されていることを明らかにした。銀薄膜中で合成された CNP は通常の DLC 膜よりも sp^2 結合が多いアモルファス構造であるとラマン分光分析から明らかになった。

その後加熱処理のプロセスを実施し、CNP が凝集した薄膜が得られることを明らかにした(図4)。個々の CNP の粒径は観察の結果から 20 nm 程度であると確認された。一方4時間カーボンイオンを注入して得られた CNP 薄膜は二層構造を形成しており、下部は CNP の粒子がクラスタ化した構造を形成しているが、上部は粒子状ではなく連続的な膜状構造が形成されていた。そのため純粋な CNP 薄膜を得るためには、注入量の制御などを調整し、最適な条件を探索する必要がある。

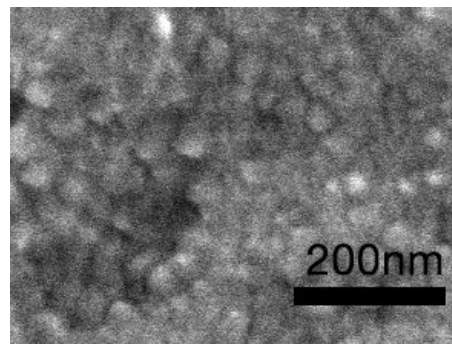


図4 形成された CNP 薄膜の SEM 像

続いてラマンスペクトル解析を行った(図5)。 1360 cm^{-1} および 1590 cm^{-1} 付近に二つのピークが存在することが確認できる。これらはそれぞれアモルファスカーボンにおける D ピークおよび G ピークに相当し、またピークがはっきり分離している。CNP 薄膜の G ピーク位置はイオン注入直後の銀薄膜から得られたスペクトルと比較してさらに高波数側にシフトしており、また $I(D)/I(G)$ も 1.09 と高い値を示している。一方で $\text{FWHM}(G)$ は変化していない。

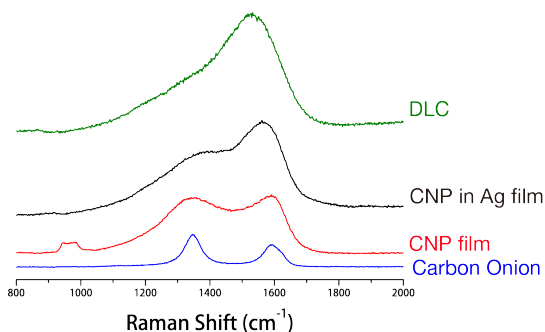


図5 CNP 薄膜,イオン注入直後の銀薄膜 から得られたラマンスペクトル

(3) CNP 薄膜形成に及ぼす合成プロセスの影響

カーボンイオン注入量を制御し,カーボンイオンの注入量の変化が CNP の成長および CNP 薄膜の形成に及ぼす影響を検討した.まず注入時間が2時間を超過すると CNP の粒径は約 20 nm 程度で高止まりすることを明らかにした(図6).また注入時間の経過につれて,銀薄膜のスパッタリングが発生するが,銀マトリクス中で成長した CNP が表面へ露出すると銀のスパッタ率が低下し,アモルファス構造を表面に形成することを明らかにした.さらに CNP サイズの成長はイオン注入プロセスにおいて主として生じ,加熱処理は CNP の結合状態の変化を主として促すことを明らかにした.また CNP 薄膜の形成については,3時間注入した場合において,亀裂が発生せず基板全体を覆うため最適な注入時間であると判断した.

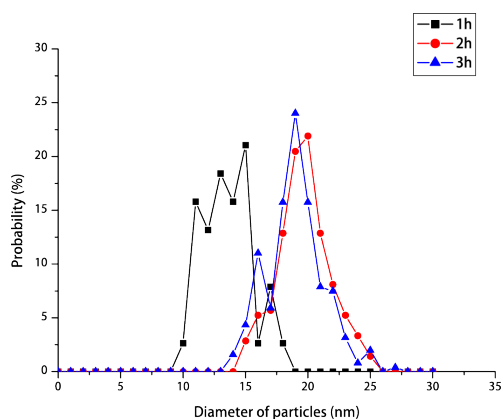


図6 イオン注入銀薄膜上における CNP 粒径分布

結晶性の異なる銀薄膜に対してカーボンイオン注入を行い,銀薄膜の構造が CNP の成長および CNP 薄膜の形成に及ぼす影響について検討した.350 °Cの基板温度で成膜した銀薄膜は島状構造をしており,室温で成膜した銀薄膜と比べて結晶粒径が大

きいことを確認した.カーボンイオン注入後の観察結果より,350 °Cのサンプルにおいては CNP の粒径が 13 nm と小さいこと,またアモルファスカーボンの膜状構造が CNP を埋めるように形成されていることを明らかにした.結晶粒の粗大化により粒界エネルギーが低くなるため,CNP の成長が 13 nm 程度で停止し,CNP の成長に寄与しなかったカーボンイオンは銀表面を拡散したのち,アモルファス構造を粒子間に形成したものと考えられる(図7).

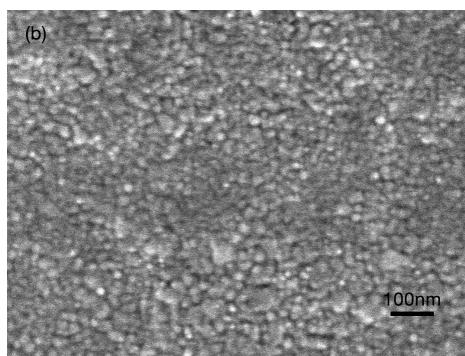


図7 加熱処理後の CNP 薄膜

以上より,本研究ではバイポーラ PBII 法を用いて集積化 CNP 薄膜をシリコン基板上に形成できることが可能であることを示し,またその合成プロセスにおいて CNP 薄膜の形成におよぼす影響について明らかにした.その後集積化 CNP 薄膜のトライボロジー特性について評価を行った.その結果大気中の試験では摩擦摩耗ともに低減させる効果があることを明らかとした.また水素雰囲気下においては 0.01 という低摩擦を示し,また CNP が相手材の接触面にそのまま移着し CNP 自体の構造を変化させて DLC 構造の保護膜を形成することを明らかにした.

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)

[学会発表](計7件)

- 1) Shu Sawai, Yuya Nakahara, Naohiro Matsumoto, Junho Choi, Takahisa Kato, Synthesis of nano carbon onion thin film by plasma-based ion implantation method and its tribological properties, 5th World Tribology Conference 2013年9月10日 Turin, Italy
- 2) Shu Sawai, Yuya Nakahara, Naohiro Matsumoto, Junho Choi, Takahisa Kato Synthesis and Characterization of

- High-Density Nano Carbon Particle Film by Plasma-Based Ion Implantation Method, 15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, 2013.10.14, Cagliari, Italy
- 3) 澤井周, 中原優也, 崔俊豪, 加藤孝久, プラズマイオン注入法によるナノカーボン粒子膜の形成とトライボロジー特性評価, トライボロジー会議 2013 春東京, 2013.5.22, 国立オリンピック記念青少年総合センター, 東京
 - 4) 澤井周, 中原優也, 崔俊豪, 加藤孝久, バイポーラ PBI 法で合成したカーボンナノ粒子の構造の検証, トライボロジー会議 2013 秋福岡, 2013.10.24, アクロス福岡, 福岡.
 - 5) 中原優也, 澤井周, 崔俊豪, 加藤孝久, カーボンナノ粒子・DLC 複合膜の機械的特性評価, トライボロジー会議 2013 秋福岡 2013.10.24, アクロス福岡, 福岡.
 - 6) 澤井周, 中原優也, 崔俊豪, 加藤孝久, プラズマ利用イオン注入法を用いたカーボンナノ粒子膜の合成およびその摩擦・摩耗特性, 第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 2013.11.6, 仙台国際センター, 宮城.
 - 7) 中原優也, 澤井周, 崔俊豪, 加藤孝久, 銀薄膜構造の変化によるカーボンオニオン膜合成への影響, 第 5 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2013.11.6, 仙台国際センター, 宮城.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

加藤孝久 (KATO, Takahisa)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号 : 60152716