

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26630019

研究課題名(和文)カーボナノ粒子付着ニッケルメッキワイヤーの開発

研究課題名(英文)Development of Ni wire with carbon nanoparticles on the surface

研究代表者

崔 ジュン豪(Choi, Junho)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30392632

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は超高強度カーボンオニオンを金属ワイヤー(Ni)に合成することで、Si、SiCなどのインゴットをウェーハとして切り出す際に不可欠な金属ワイヤーの性能を画期的に向上させることを目的とする。プラズマ利用イオン注入法によりNiワイヤーの表面にカーボンイオンを注入し、走査型電子顕微鏡を用いてNiワイヤーの表面を観察した結果、表面には直径50nmほどのカーボナノ粒子が合成されたことが確認できた。また、ラマン分光分析から、Niワイヤーの表面に存在するナノ粒子は、カーボンオニオン粒子の構造を示しており、ダイヤモンドライクカーボン膜に比べるとグラファイト結晶化の進んだ構造を形成していることがわかった。

研究成果の概要(英文)：The aim of study is to improve the performance of metal wire which is indispensable to cut ingots such as Si, SiC as a wafer, by composing high-strength carbon onion particles to a metal (Ni) wire surface. As a result of implantation of carbon ions into the surface of Ni wire by use of plasma based ion implantation and deposition technique, carbon nanoparticles approximately 50nm in diameter on the surface of Ni wire were observed by a scanning electron microscopy. In addition, from the analysis of Raman spectroscopy, the nanoparticles which are synthesized on the surface of Ni wire have the structure of the carbon onion particle. Based on this study, it is expected to develop a new-type metal wire with high performance and durability. Also, it is expected to reduce the loss of ingot materials when cutting.

研究分野：切削・研削加工

キーワード：カーボナノ粒子 ニッケルワイヤー プラズマ利用イオン注入法

1. 研究開始当初の背景

ナノカーボン材料の中では球状構造体としてはC₆₀ (図1の左図)に代表されるフラーレンがあり、その他に孤立五員環則を満たすC₇₀, C₇₄, C₇₆, C₇₈などの高次フラーレンが単離されている。一方このような単層フラーレンが積層した構造をとる多層フラーレン (以下、カーボンオニオン) が1992年にUgarte (Nature 359 (1992) 707)により報告された (図1の右図)。C₆₀分子の体積弾性率は理論計算からダイヤモンド(441 GPa)よりも高い843GPaと見積もられ、さらにそのフラーレンが積層されてできるカーボンオニオンはより高い強度を有することで機械材料としての応用が期待される。しかし、フラーレンやカーボンオニオンは優れた機械的特性を有するものの産業界ではほとんど応用されていない。そこで、極めて高い強度を有するカーボンオニオン材料を耐摩耗材として応用することを目指して研究に着手した。

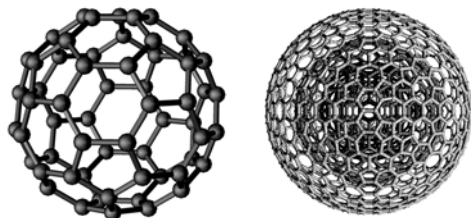


図1 C60 (左図) とカーボンオニオン (右図) の分子構造

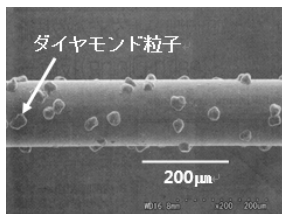


図2 ダイヤモンド電着ワイヤー (EcoMEP[®])

2. 研究の目的

太陽電池や発光ダイオードの製造工程において太陽電池や発光ダイオードのもとになるシリコンやサファイヤのインゴットを薄く切るのに電着ダイヤモンドワイヤーが用いられている。ダイヤモンドをNiメッキにより電着したワイヤーを使用することで従来の切断加工に比べダイヤモンドなどの砥粒を含むスラリが発生しない環境を考慮した新しい技術である。本研究では、ダイヤモンドよりもはるかに強度が優れるカーボンオニオンを金属ワイヤーの表面に生成することで、インゴットをウェーハとして切り出す際に不可欠な金属ワイヤーの性能を画期的に向上させることが可能なカーボンオニオンを付着させた高耐久性金属ワイヤーの開発を行う。従来の電着ダイヤモンドワイヤーにおけるダイヤモンドの粒子径が数十マイクロメートルに対しカーボンオニオンの粒径は数十ナノメートルであり、インゴットの切断の際に材料の損失が画期的に低減

できる。

3. 研究の方法

(1)カーボンイオン注入によるカーボンオニオンの生成パラメータの検討: カーボンオニオン粒子は、タマネギ状にグラファイトが積層化した構造をもつナノクラスタ粒子であり、ナノ・マイクロスケールにおいて優れた機械的特性を持ち、新たな機械材料として注目されている。機械材料への本格的応用には、カーボンオニオン粒子膜の均質な膜の合成が課題となっている。従来、カーボンイオン注入法によるカーボンオニオン粒子の合成法は、貴金属結晶中で溶解せず分離されたカーボンイオンが結晶化しカーボンオニオン粒子を合成する手法であり、それにより均質のカーボンオニオン粒子を多量かつ一様に形成することが可能であると考えられている。本研究ではプラズマ利用イオン注入法 (Plasma Based Ion Implantation) を利用して、大規模かつ均質なカーボンオニオン粒子膜の合成を行なう。そこで、まず金属平板上 (銀薄膜) にカーボンイオンを注入してカーボンオニオンを生成する際の生成パラメータ (イオン注入の時間、金属薄膜の結晶の度合い、イオン注入時の注入エネルギーなど) の検討を行う。合成したカーボンオニオンの特性 (結晶質の度合い、粒子のサイズなど) は電子顕微鏡、ラマン分光分析を用いて解析を行う。金属薄膜基板におけるカーボンイオン注入によるカーボンオニオン粒子の合成メカニズムを図3に示す。

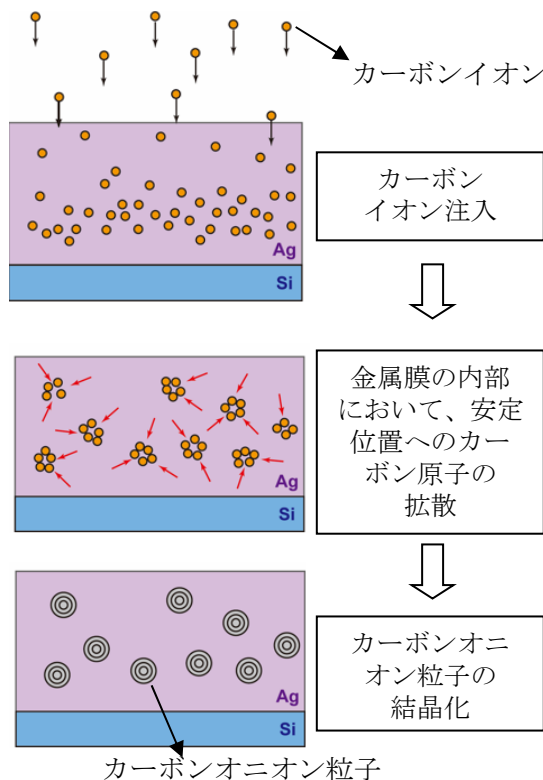


図3 金属薄膜基板におけるカーボンイオン注入によるカーボンオニオン粒子の合成メカニズム

(2) Ni ワイヤ表面へのカーボンアニオンの合成：(1)のカーボンイオン注入によるカーボンアニオンの生成パラメータの検討から得られたカーボンアニオン粒子の生成条件を用いて Ni ワイヤの表面にカーボンアニオン粒子を合成する。Ni はナノカーボン材料であるグラフェンを合成するための触媒作用を有する材料であり、カーボンアニオンの合成にも用いることが可能である。詳しい合成プロセスは次のとおりにする：まず、① Ni ワイヤへのカーボンイオンの三次元注入（注入エネルギーは最大 20keV、注入時の真空度は 10^{-2} Pa オーダ）し、カーボンイオンを合成する。② カーボンイオンを生成プロセスは、注入されたカーボンイオンが安定サイト（結晶粒界、欠陥）に拡散・凝集し、局所的にカーボン原子の密度が上昇することでカーボンが安定した構造をとるために起きると報告されている。本研究ではバイポーラプラズマ利用イオン注入法を用いてイオン注入を行うために正のパルス高電圧および負のパルス高電圧を Ni ワイヤに印加する。そこで、イヤーの表面はイオンと電子の衝突がおこり温度は上昇し、その表面温度の上昇がカーボンイオンの安定サイトへの拡散を促進する。また、正の高電圧を制御することで電子の衝突が制御でき、Ni 表面の温度を $\sim 900^{\circ}\text{C}$ まで制御できるのでカーボンイオンの拡散プロセスを制御することが可能である。③ 合成したカーボンアニオンの特性（結晶質の度合い、粒子のサイズなど）は電子顕微鏡、ラマン分光分析を用いて解析を行う。

4. 研究成果

(1) 金属平板上へのカーボンアニオン生成：金属基板（銀薄膜）に対してカーボンイオンを 4 時間注入したサンプルの表面構造を電子顕微鏡で観察した結果を図 4 に示す。金属薄膜の表面および粒界上に直径数十ナノメートルのカーボンの粒子が存在することが確認できた。また、銀薄膜の構造がカーボンアニオン粒子の構造に及ぼす影響について検証を行った。銀薄膜の構造は成膜中の温度条件を変化させることで制御した結果以下の結果、金属基板を加熱することにより銀薄膜の結晶粒は大きくなり、粒界密度が低下するためイオン注入に伴って生じる欠陥の密度も低下する。カーボンアニオン粒子は銀薄膜中の欠陥に形成されることから、欠陥密度が大きいほどカーボンアニオン粒子の形成に寄与するカーボンイオンが増え、カーボンアニオン粒子の粒径が増大することがわかった。カーボンアニオン粒子の直径の分布に対する金属基板の加熱の影響を図 5 に示す。加熱温度が高くなるにつれ、結晶粒のサイズが大きくなり、生成されるカーボンアニオン粒子の直径が大きくなることわかった。金属ワイヤーのばあい、バルク金属の結晶粒のサイズは数十マイクロメートルと大きくなること予測され生成されるカーボンオ

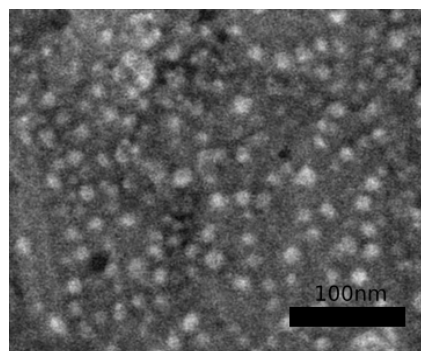


図 4 プラズマイオン注入法による金属平板上にカーボンアニオン粒子を合成した後の電子顕微鏡の画像

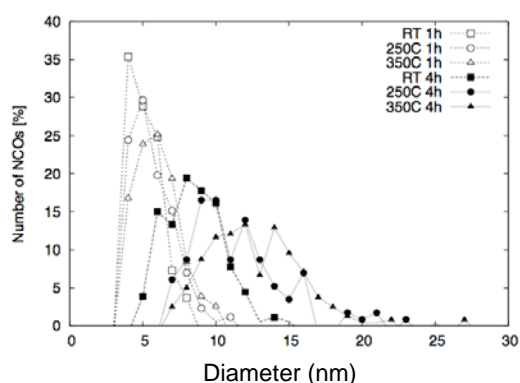


図 5 金属基板の成膜温度とカーボンイオンの注入時間によるカーボンアニオン粒子の直径の分布

ニオン粒子のサイズは図 5 に示す粒径より大きくなること予測される。

注入時間については、注入時間を長くするに従いカーボンアニオン粒子は直径 20 ナノメートル程度まで成長するが、2 時間以降は、粒子径はそれ以上には成長しないことが確認された。

(2) Ni ワイヤ表面へのカーボンアニオンの合成：(1)の金属平板上へのカーボンアニオン生成の実験結果から得られたカーボンアニオン粒子の最適合成条件をもとに Ni ワイヤ表面にカーボンイオンの注入を行い、カーボンアニオン粒子の合成を行った。その合成条件を表 1 に示す。カーボンイオン同士の衝突を防ぐためにカーボンアニオン粒子の合成時の圧力は普通のカーボン膜の成膜時の圧力 (0.4Pa) に比べて低く 0.1Pa に設定した。また、2 時間以上の注入時間は、粒子径はそれ以上には成長しないことから

表 1 カーボンアニオンの合成パラメータ

カーボンイオンの注入条件	
原料ガス	メタン
注入時の圧力	0.1 Pa
負のパルス高電圧	-20 kV
パルスの周波数	1 kHz
注入時間	2 時間
Ni ワイヤの直径	0.7mm, 0.15mm

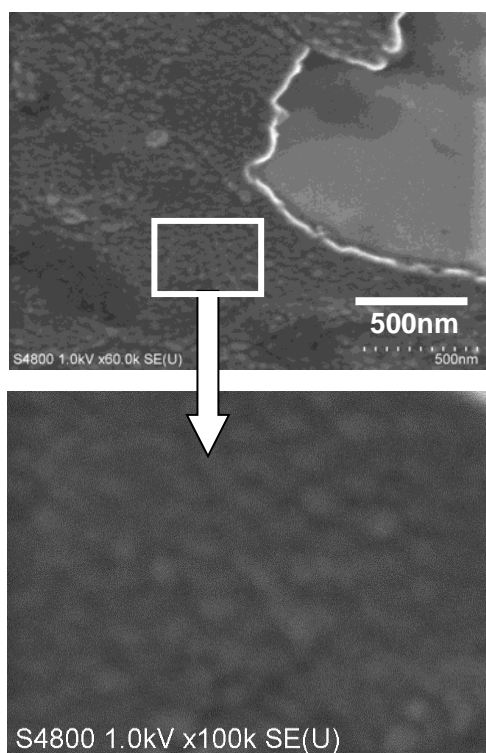


図6 カーボンオニオン粒子の生成後のNiワイヤー表面の電子顕微鏡画像（下図は上図の拡大図）

カーボンイオンの注入時間は2時間とした。カーボンオニオン粒子の合成後のNiワイヤー表面の電子顕微鏡画像を図6に示す。図6の下図は上図の拡大図である。Niワイヤーにカーボンイオンを注入することでカーボンオニオン粒子が合成されたことが確認できる。また、カーボンオニオン粒子は粒径が50nm程度で、金属平板上へのカーボンオニオン合成から予測したように粒径が大きくなっていることが確認された。

カーボンオニオン粒子の形成されたサンプル表面に対しラマン分光分析を行った。使用した光源は波長532nmのレーザーである。得られたラマンスペクトルを図7（上図）に示す。比較のため、図7（下図）にNiワイヤー上に成膜したダイヤモンドライクカーボン膜から得られたラマンスペクトルを示す。1360 cm^{-1} および1590 cm^{-1} 付近に二つのピークが存在が確認できる。これらはそれぞれアモルファスカーボン構造におけるDピークおよびGピークに相当し、カーボンオニオン粒子もアモルファスな構造を有していることがわかる。ダイヤモンドライクカーボン膜ではDピークとGピークがなだらかに連続しているのに対し、カーボンオニオン粒子のラマンスペクトルでは2つのピークがはっきり分離している。また、ピークの位置を比較すると、カーボンオニオン粒子では2つのピークがともにダイヤモンドライクカーボン膜より高周波側にシフトしていた。さらに、カーボンオニオン粒子のGピーク半値幅はダイヤモンドライクカーボン薄膜に比べて低下してい

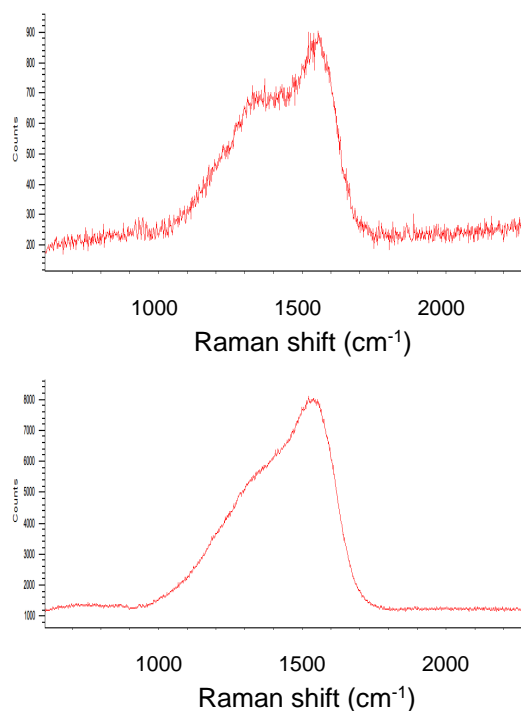


図7 ラマンスペクトル（上図：カーボンオニオン粒子、下図：ダイヤモンドライクカーボン膜）

た。これらのラマンスペクトルの特徴から、Niワイヤーの表面に存在するナノ粒子は、カーボンオニオン粒子の構造を示しており、ダイヤモンドライクカーボン膜に比べるとグラファイト結晶化の進んだアモルファス構造を形成していることがわかる。

プラズマ利用イオン注入法より、ダイヤモンドよりもはるかに強度が優れるカーボンオニオン粒子をNiワイヤーの表面に合成することに成功した。本研究を基に、今後、ダイヤモンド電着ワイヤーに代わる高耐久性、長寿命を持ち、さらに切断時に材料の損失を低減できる新たなワイヤーの開発が期待できる。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕（計2件）

- ① 柳本史教, 澤井周, 崔俊豪, 加藤孝久, カーボンナノ粒子添加による銀薄膜のトライボロジー特性, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議春東京, 2014.5.21, 東京, pp.D16(2pp).
- ② 崔俊豪, DLC膜の構造と摩擦特性について, 日本トライボロジー学会トライボロジー会議春姫路, 2015.5.28, 姫路市, pp.D18(2pp).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

崔 ジュン豪 (CHOI, Junho)
 東京大学・工学系研究科・准教授
 研究者番号：30392632