

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 1 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究(基金)

研究期間：2011～2011

課題番号：23656116

研究課題名（和文）マイクロメートル巨大フラーレン粒子の合成

研究課題名（英文）Synthesis of μm -scale giant fullerene particle

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

研究成果の概要（和文）：

フラーレン系ナノ構造体である C_{60} やカーボンオニオンは優れた機械的・電気的特性を有することが期待されるものの、そのサイズ制御が困難であるため現状その応用がほとんど進んでいない。本研究では貴金属へのカーボンイオン注入法を用い、カーボンオニオンの粒子径の制御とその増大を試み、スパッタ Ag 貴金属薄膜内への CH_4 プラズマイオン注入により、Ag 結晶粒界におけるカーボンオニオンの形成が確認され、イオン注入後の真空アニール処理によって、その粒径は $17.4 \pm 1.7\text{nm}$ に増大することが確認された。本研究により明らかとなったカーボンオニオンの粒子成長プロセスを応用することで、今後のマイクロメートルスケール巨大フラーレン粒子の合成が大いに期待される。

研究成果の概要（英文）：

Nano-structured fullerene materials such as C_{60} or carbon onion have been expected to have unique mechanical and electrical properties. However the practical applications of these nano-structured materials were not realized because of the size control limitations of the particle. In this research, it has been investigated to control and increase the particle size of these fullerene based materials using ion implantation technique. It was found that the vacuum annealing treatment of the Ag after the C ion implantation leads to increase the particle size of carbon onion formed in the Ag. This finding would be the key phenomena to synthesize large size fullerene nanoparticle for future applications.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2011 年度	3,100,000	930,000	4,030,000
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・設計工学・機械機能要素・トライボロジー

キーワード：プラズマイオン注入・フラーレン・カーボンオニオン・結晶成長・粒子合成

1. 研究開始当初の背景

NEMS、MEMS、ナノバイオ等、今世紀に飛躍が期待される研究分野では、カーボンナ

ノチューブ(CNT)に代表されるナノ構造材料の適用が期待されている。CNT は高いアスペクト比を有し mm 長さのものも合成され、そ

の機械特性などの基礎的特性が明らかとなりつつある。一方、球状構造体としては C_{60} 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 C_{70} , C_{74} , C_{76} , C_{78} などの高次フラーレンが単離されている。さらには、このような単層フラーレンが径方向に積層した構造をとる多層フラーレン（カーボンオニオン:CO）が D. Ugarte, Nature (London) 359, 707 (1992)により報告されている。

CO はグラファイトベースの優れた摺動特性が期待されるとともに、極めて高い真球度を有し、さらに多層構造に由来する高い圧縮強度を有するなど優れた機械特性を有することが予想される。現状の報告では、10nm以下の粒径を有するCOが比較的多量に合成されており、これらの粒径を増大させる技術を確認することで、将来の微小な機械要素としての応用が考えられる。一方、COの粒子径は、フラーレン状の球殻の積層数に依存するため、合成時の温度や供給するカーボン密度等の条件の策定によって、さらに積層化できる可能性があり、本研究の μm スケールのフラーレン合成を着想した。

2. 研究の目的

COの一般的な合成手法として、ダイヤモンドナノ粒子を原料とした高温アニール法、アーク放電法などがあるが、本研究では金属中カーボンイオン注入法を用い、金属結晶粒や注入温度を制御することで粒子径のスケールアップが可能である点に着目し、これまでにないマイクロメートルスケールの巨大フラーレンを合成することを本研究の目的とした。本技術の確立により、1~1000 nmの広範囲にわたるフラーレンの粒子径制御が可能となり、機械材料や・電子材料としての応用が進むことが期待できる。

3. 研究の方法

貴金属へのカーボンイオン注入による μm

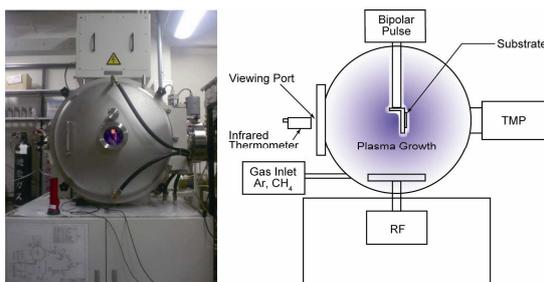


図1 プラズマイオン注入装置(PBII)

サイズのCO合成のために、①ECRスパッタリングによる多結晶性貴金属薄膜の成膜、②CO形成サイト制御のためのPBII希ガスイオン注入を用いた貴金属薄膜内への原子欠陥導入、③PBIIを用いたカーボンイオン注入、④注入後の高温アニール処理によるCO結晶化、⑤TEMによる形成粒子観察を行った。図1に本研究で用いたイオン注入装置を示す。チャンパー中央に設置された基板にパルス状高電圧を印加することで、基板周囲の炭化水素ガスをプラズマ化するとともに、基板表面へのイオン注入が可能である。

4. 研究成果

スパッタ Ag 貴金属薄膜内への CH_4 プラズマイオン注入により、Ag 結晶粒界におけるCOの形成が確認された。このことは、注入されたカーボンがAg内を拡散する中で、より安定なサイトにカーボンイオンが集積しナノ粒子状に析出したものと考えられる。図2にイオン注入後のAg薄膜のTEM像を示す。多結晶Ag薄膜内におけるナノ粒子形成が確認されるとともに、Ag薄膜内において粒子

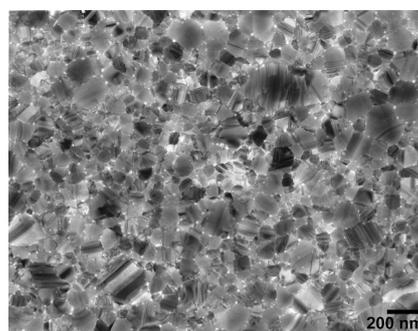


図2 銀薄膜中での C_{60} ナノ粒子の形成

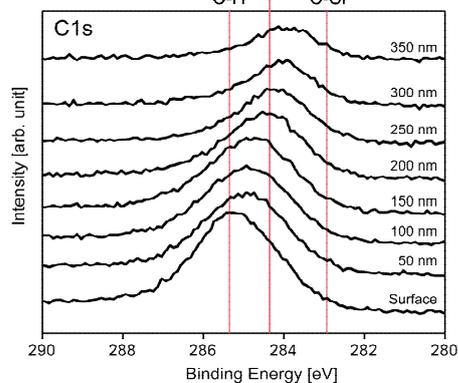


図3 XPSによるカーボンのイオン注入深さと化学状態分析

が一様に分布することが明らかとなった。このような Ag 中でのカーボンの析出は、注入による水素の解離とカーボンの固溶状態と深い関わりがあり、図 3 に示すとおり、炭化水素イオンの注入深さが増大することで C-C 結合が形成され、過飽和なカーボンが析出したものと考えられる。

イオン注入により Ag 内部で形成した CO ナノ粒子の直径は $7.5 \pm 1.5 \text{ nm}$ であり、鋭い粒径分布を示すことが明らかとなった。注入されたカーボンの拡散は、イオンの並進エネルギーを失う過程で結晶粒内に限定されたと推測され、粒径分布が狭い Ag 結晶粒の粒界において析出したことが CO の粒径分布を狭めた要因であるといえる。図 4 の粒径分布に示すとおり、イオン注入後の真空アニール処理によって、その粒径は $17.4 \pm 1.7 \text{ nm}$ に増大することが確認され、Ag 結晶粒内に含まれるカーボンがアニールによる熱拡散によって、粒子表面に析出しグラファイト化することでカーボンオニオン粒子が成長したものと考えられる。

このような粒界での CO の成長は、イオン注入過程において知られている原子のはじき出し効果と密接な関係があると考えられる。T. Cabioch らの実験で用いられた 200 keV の注入エネルギー下においては、結晶粒内での CO 形成が確認されており、原子の多重衝突によるのはじき出し(衝突カスケード)によって結晶粒内部にボイドが形成し、そこで CO の成長が進展したものと考えられる。一方、本研究で用いた 20 keV においては、原子のはじき出し数(dpa)は 200 keV と比べ著しく低下

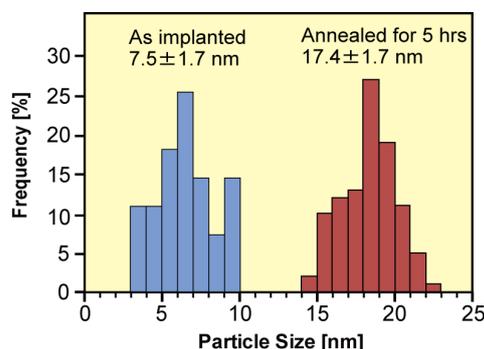


図 4 イオン注入後のアニール処理による粒径変化

し結晶粒内でのボイド形成が緩和された結

果、CO 形成サイトが粒界に限定されたものと考えられる。

このような熱拡散による CO の粒子成長はこれまでに報告がなく、粒子の成長場を制御することで巨大フラーレン形成の可能性を示した。さらに装置改良も含んだ注入エネルギーの増大によって、貴金属内でのカーボンの拡散距離が大幅に増加することが考えられるとともに、基板元素の策定によって、今後のマイクロメートルスケール巨大フラーレン粒子の合成が大いに期待される。

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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- ① N. Matsumoto, J. Choi and T. Kato, Carbon Onion film and its tribological applications. GRISIII, Nagoya, Japan, 2012 年 2 月 1 日
- ② N. Matsumoto, J. Choi and T. Kato, Fabrication of Large-area Nanoparticle Assembled Film of Carbon Onions Synthesized by Plasma-based Ion Implantation. ITC2011, Hiroshima, Japan, 2011 年 11 月 3 日
- ③ N. Matsumoto, J. Choi, T. Kato, "Carbon onion growth induced by low-energy CH_4 plasma ion implantation into silver thin film" Diamond2011, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 2011 年 9 月 5 日
- ④ 松本 直浩、崔 竣豪、加藤 孝久、プラズマイオン注入を用いたカーボンオニオンの合成、トライボロジー会議 2011 春、東京、2011 年 5 月 23 日。

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.sstl.t.u-tokyo.ac.jp/>

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

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし