

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420047

研究課題名(和文) グラフェン閉殻構造ナノ粒子の超精密ポリシング機能に関する基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental Study on Ultraprecision Polishing Action of Nanoparticles with Closed Shell Structure of Graphene

研究代表者

平田 敦 (HIRATA, Atsushi)

東京工業大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50242277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：グラフェン閉殻構造ナノ粒子であるカーボンオニオンの超精密ポリシング作用を検証することを目的に、単結晶SiCおよび石英ガラスを工作物としたポリシング実験を行った。その結果、スクラッチフリーの最大高さ1nm以下の平滑面が生成されることが確認され、カーボンオニオン粒子が超精密ポリシング作用を有するとともに、単結晶SiCに匹敵する機械的強度を有することが示唆された。また、ダイヤモンド製圧子を取り付けたプローブ顕微鏡複合型ナノインデンテーション装置により、独立ナノ粒子の圧縮破壊試験の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to confirm the ultraprecision polishing action of carbon onion, which is one of nanoparticles with closed shell structure of graphene. Polishing experiments are carried out using workpieces of single crystal SiC and quartz glass. The experiments result in the formation of scratch free surface with roughness smaller than 1 nm in terms of the maximum roughness height. This reveals the ultraprecision polishing action of carbon onion particles and their higher mechanical strength than single crystal SiC. In addition, the possibility of compression fracture test of a single nanoparticle using an atomic force microscope equipped with a nanoindentation unit and a diamond indenter.

研究分野：機械工学

キーワード：ポリシング カーボンオニオン グラフェン ナノ粒子

### 1. 研究開始当初の背景

多数のグラフェンシートが平面層状構造をなすグラファイトでは、シート内のカーボン原子同士は強固な結合で結びつけられているが、グラフェンシート層間は弱い結合によるファンデルワールス力によって結合しているため、この弱い層間結合に支配されてせん断強さが小さくなる。そのため、巨視的にはグラファイト粒子は機械的強度が低く、砥粒としての機能は極めて低い。

一方、カーボンナノ粒子のうちカーボンオニオン(図1参照)およびフラーレンの最外層は同じくグラフェンシートから成るが、グラフェンが球殻状に閉じた閉殻構造をしている。そのためカーボンオニオンやフラーレンの粒子としての機械的強度は結合に支配され、ダイヤモンドと同程度に高いと推測される。また、これらカーボンナノ粒子間に働く力は弱いファンデルワールス力が支配的になり、ナノ粒子を砥粒として用いる際に問題となる凝集力が小さく、高い分散性が期待される。さらに球状ナノ粒子による擦過作用は極めてマイルドであることが推測され、ダメージフリーを目指したナノスケール砥粒として適用できる可能性が極めて高い。

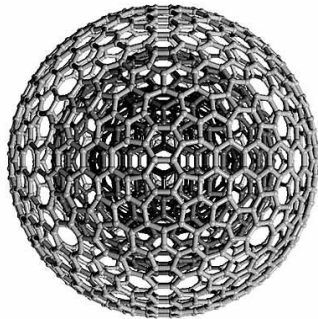


図1 カーボンオニオンの構造モデル

### 2. 研究の目的

多層のグラフェンが閉殻構造をなすナノカーボン粒子であるカーボンオニオンについて、その分子形態を制御して生成する技術を確認するとともに、ナノスケールの砥粒としての超精密ポリシング機能を高度化することを目的とする。被ポリシング材料の多様化や高生産性への要求に対応しながら、原子レベルの平坦性を有するとともにダメージフリーの加工面を実現するナノ粒子援用マイルドポリシング技術開発の基礎となる成果を得る。

カーボン材料では  $sp_3$  結合性のダイヤモンドのみが砥粒として利用されているが、 $sp_2$  結合性のグラフェン閉殻構造ナノ粒子の砥粒としての適用性を検討することに特色があり、新規砥粒材料の開拓およびポリシング加工技術の高度化に寄与する。また、本研究により、グラフェン閉殻構造ナノ粒子の超精密ポリシング機能が創出され、極めて平滑か

つ構造完全性に優れる表面が形成できれば、  
・酸・アルカリの化学的作用に頼らない環境負荷の低い高度ポリシング技術  
・希少性の高い元素や有害な化学物質生成に関与する元素を用いないグリーンポリシングプロセス  
・表面構造完全性が求められる次世代半導体材料に対応したマイルドポリシング技術の実現に寄与する。

### 3. 研究の方法

平成 25 年度には、グラフェン閉殻構造ナノ粒子の超精密ポリシング作用を検証することを目的に次の実験、観察等を行った。グラフェン閉殻構造ナノ粒子としてカーボンオニオンを選択し、カーボンブラックを不活性雰囲気下で加熱してカーボンオニオンを生成した。そして、カーボンオニオンのほか、結晶構造の異なるカーボンナノ粒子であるナノダイヤモンド、カーボンブラックおよびグラファイトをそれぞれ純水中に超音波加振により分散させた4種類のスラリーを作製した。単結晶 SiC と合成石英ガラスを対象材料とし、スエードパッドにスラリーを滴下して自公転平行平板型超精密研磨盤によりポリシング実験を行い、工作物表面の除去性能を評価した。

平成 26、27 年度には、グラフェン閉殻構造ナノ粒子の機械的特性を評価するため、コニカル圧子を取り付けたプローブ顕微鏡複合型ナノインデンテーション装置により、圧縮破壊試験を行った。そして、粒子の配置状態や材質による圧縮時の挙動を評価した。粒子を配置する基板と圧子には高い剛性と硬度をもつダイヤモンドを選択した。さらに、グラフェン閉殻構造ナノ粒子の純水中での分散性やスラリーの濃度がポリシング作用に与える影響について調べた。

### 4. 研究成果

平成 25 年度の成果として、単結晶 SiC に対してダイヤモンドは到達表面あらさ、表面除去速度ともに優れたポリシング性能を示したが、凝集体による微小なスクラッチが生成され、このスクラッチ痕はカーボンオニオンによって除去できることが確認された。この結果により、カーボンオニオン粒子が超精密ポリシング作用を有するとともに、単結晶 SiC に匹敵する機械的強度を有することが示唆された。一方、カーボンブラックは工作物表面に強固に付着し、洗浄による除去が困難であった。

合成石英ガラスに対しても、微小領域ではどのスラリーでも同程度の平滑面を生成したが、ナノダイヤモンドでは他の砥粒では確認されないスクラッチが多数発生した。一方、カーボンブラックやカーボンオニオンではスクラッチの発生が抑えられたが、表面除去速度の小さいことが課題となった。

平成 26 年度以降のスラリー中でのカーボ

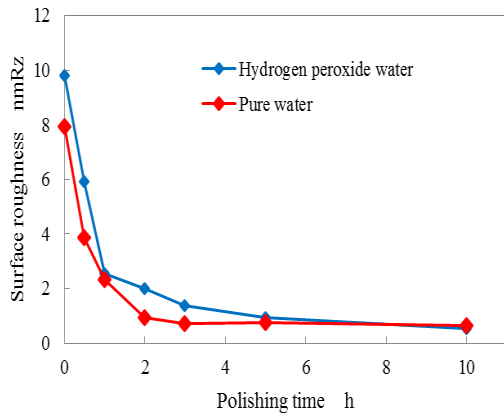


図2 分散性の異なるカーボンオニオンスラリーにおける石英ガラス表面あらさと研磨時間との関係

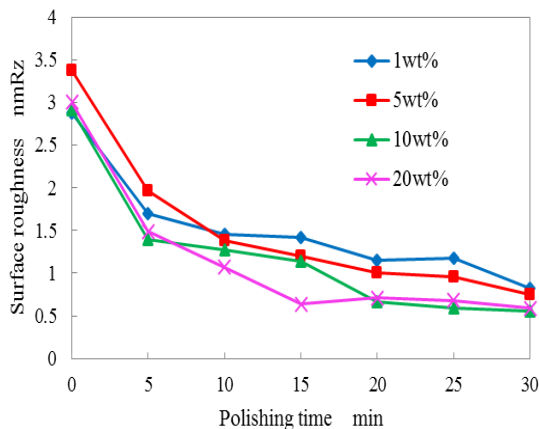


図3 濃度の異なるカーボンオニオンスラリーにおける石英ガラス表面あらさと研磨時間との関係

ンオニオンの分散性に関連して、石英ガラスの最大高さ Rz と研磨時間との関係をまとめたグラフを図2に示す。分散媒に過酸化水素水を用いたスラリーは純水を用いたものに比べ研磨速度の減少が見られるが、その変化は小さい。また、最終到達面粗さには分散媒の違いによる変化はほとんど見られず、約0.6nmRzである。

分散媒の違いによって研磨速度に若干の違いが見られた原因として、砥粒としてはたらくカーボンオニオン凝集体の粒径の違いが考えられる。過酸化水素水を用いた場合、カーボンオニオンの分散性が向上し、凝集体が純水中より小さくなる。その結果、過酸化水素水を用いたスラリーに対して、純水を用いたスラリーの研磨速度が速くなったと考えられる。

また、分散媒の違いによって最終到達面粗さが変わらなかった原因としてカーボンオニオンの凝集力の小ささが考えられる。カーボンオニオンはその構造からファンデルワールス力などの弱い力で凝集していると推測される。そのため表面修飾による化学的作

用だけでなく、研磨時の摩擦や圧力による物理的作用によっても凝集体の解砕が可能であると考えられる。本実験で分散媒によって凝集体の粒径が変わっても最終到達面粗さに変化が生じなかったのは、研磨の過程で生ずる摩擦や圧力により凝集体が解砕され、最終的に砥粒としてはたらく粒子の大きさが変わらないため、もしくは凝集径とは関係なく研磨作用が生じるためであると考えられる。

次にスラリー濃度の影響について最大高さ Rz をまとめたグラフを図3に示す。スラリー濃度の増加に伴い、研磨速度も増加していることがわかる。また、濃度20wt%では約15分で最終到達面粗さ約0.7nmRzに達し、原子レベルの凹凸を達成する超平滑層が形成されていることがわかる。スラリーの濃度が上昇しても最終到達面粗さが変化しないのは、分散媒によって最終到達面粗さが変わらなかったこと同様に、カーボンオニオン同士が凝集している力が弱く研磨の際に加わる力によって凝集体が解砕して擦過するため、もしくは擦過作用が凝集径によらないためと考えられる。

以上より、カーボンオニオンスラリーは分散性によらず石英ガラスに対して超平滑面を形成できることを明らかにした。また、スラリーの濃度の上昇により研磨速度が増加し、最終到達表面粗さ約0.7nmRzの超平滑面が形成されることを明らかにした。さらに、SiC に対しても研磨性能を発揮することがわかった。

一方、圧縮破壊試験は平面基板に分散させた粒子を圧子により一定荷重速度で圧縮することによって行った。基板上に配置した1次粒子径約120nmのカーボンオニオンのSEM、AFMによる観察結果をそれぞれ図4、5に示す。カーボンオニオンの独立粒子が存在することが確認できるが、数 $\mu\text{m}$ の凝集体も多数存在していることが確認できる。カーボンオニオンでも粒子径が数十nmオーダーになると、凝集力が増し、基板に独立分散させることが困難になる。そこで、コニカル圧子を用いて凝集体を解砕する手法を試みた。

図6は粒径約120nmのカーボンオニオン

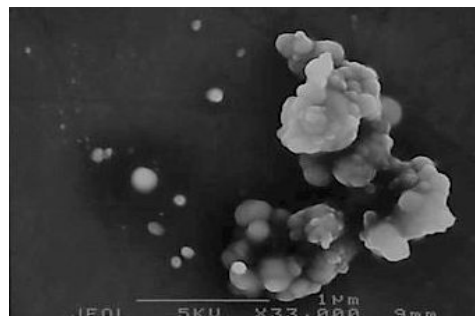


図4 配置したカーボンオニオンの電子顕微鏡観察写真

の凝集体を圧縮試験した結果である。圧縮初期は荷重がほとんど増加しないが、変位が約 50nm から独立粒子の圧縮破壊の挙動が確認できる。これは圧縮初期に凝集体の解砕が行われ、その後生じた独立粒子が圧縮されたものと考えられる。

平均粒径約 20nm のカーボンオニオンについては凝集体の解砕を行いながら独立粒子の圧縮破壊試験を試みた。その結果、図 7 に示すような独立粒子の荷重 - 変位曲線を得ることができた。この荷重と圧子の変位との関係から、カーボンオニオンナノ粒子は粒径が小さいほど圧縮変形率が高く、圧縮強度に優れる可能性があることが明らかになった。

これらの結果と、グラファイト粒子では単結晶 SiC の表面除去はなされなかったことから、カーボンオニオンの超精密ポリシングメカニズムとして、表面除去は物理的作用であり、グラフェンシートが球殻状に閉じた構造となることでカーボンオニオンは粒子としての強度を増し、その擦過作用によりポリシング機能を発揮することが示唆された。

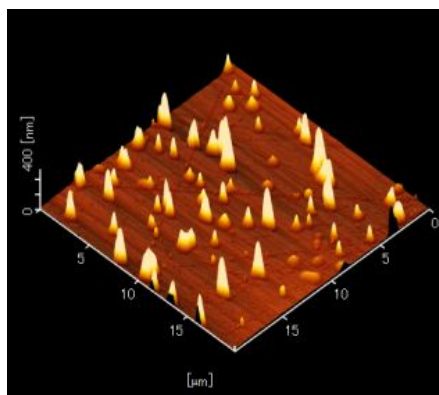


図 5 配置したカーボンオニオンの原子間力顕微鏡観察写真

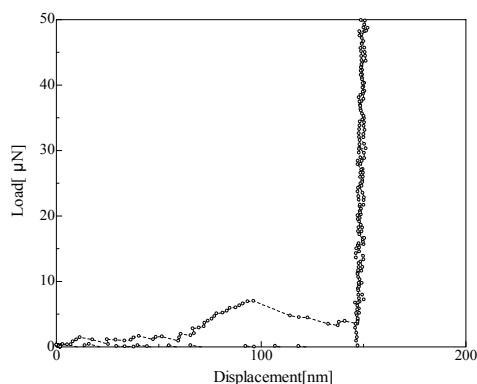


図 6 一次粒子径約 120nm のカーボンオニオンの圧縮試験結果

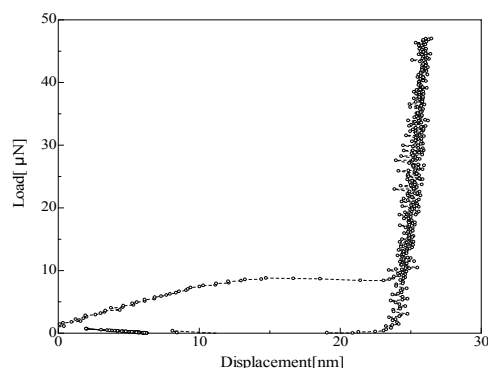


図 7 一次粒子径約 20nm のカーボンオニオンの圧縮試験結果

## 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 6 件)

Atsushi Hirata, Comparison of Abrasive Performance of Carbon Onions Prepared from Carbon Black and Nanodiamond, New Diamond and Nano Carbons 2013, 平成 25 年 5 月 19 ~ 23 日, シンガポール

樋野悠人, 青野祐子, 平田敦: ナノカーボン粒子の圧縮試験に向けたナノインデンテーション装置の導入, 2015 年度精密工学会春季大会学術講演会, 平成 27 年 3 月 17 日, 東洋大学

齋藤雄介, 青野祐子, 平田敦: カーボンオニオンによる石英ガラスへの超平滑面形成, 第 29 回ダイヤモンドシンポジウム, (2015), 平成 27 年 11 月 17 日, 東京理科大学葛飾キャンパス

室伏梨穂, 樋野悠人, 青野祐子, 平田敦: ナノインデンテーション装置のカーボンオニオン粒子圧縮試験への適用, 第 29 回ダイヤモンドシンポジウム, (2015), 平成 27 年 11 月 18 日, 東京理科大学葛飾キャンパス

室伏梨穂, 青野祐子, 平田敦: Berkovich 圧子を用いたシリカナノ粒子の圧縮試験, 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会, 平成 28 年 3 月 16 日, 東京理科大学野田キャンパス

Atsushi Hirata, Yuto Hino and Yuko Aono, Compression Test of Carbon Onion Nanoparticles, International Conference on New Diamond and Nano Carbons 2015, 平成 27 年 5 月 24 ~ 28 日, 静岡グランシップ

## 6. 研究組織 (1) 研究代表者

平田 敦 (HIRATA, Atsushi)  
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号 : 50242277

(2)研究分担者  
なし ( )

研究者番号 :

(3)連携研究者  
なし ( )

研究者番号 :