

多環式芳香族化合物蒸着膜へのイオンビーム照射による ミクロおよびナノ構造を有する炭素材料の作製

学位論文内容の要旨

比表面積の大きな導電性炭素材料は燃料電池や電気二重層キャパシタの電極材料として近年注目されている。炭素材料は一般的に炭素前駆体 (有機化合物) の熱分解によって得られる。しかしながら、この手法ではナノスケールで任意の構造を形成し難く、また高温処理が必要なため、基板の上に直接炭素材料をパターンニングすることは困難である。さらに、ポリマーを原料とした場合、延伸処理や高圧、触媒なしで高い導電性を持つ炭素材料を得ることが困難であるといった問題もある。

Kaplan らは、室温、真空中で多環式芳香族化合物にイオンビームを照射すると、その導電性が著しく向上することを報告している。この方法によって任意の基板上に任意のミクロ構造やナノ構造を有する導電性炭素材料を構築できれば、機能材料としての炭素の応用分野を広め、その実用性を高めることになる。また、イオンビーム照射法は、1) 基板への熱のダメージを無くせる、2) 照射部分だけを炭化できるから、マスクを用いることにより容易に 2 次元パターンが形成できる、3) 加速電圧を変えることによってイオンビームの到達深さを調節できるから、基板にダメージを与えることなく、炭素前駆体のみを炭化できる、などの利点がある。しかしながら、有機化合物へのイオンビーム照射で生じる炭素材料の形状制御に関する研究例は無い。

そこで本研究では、種々の多環式芳香族化合物の蒸着膜へのイオンビーム照射によって生じる導電性炭素材料のミクロ及びナノ形状を電子顕微鏡観察し、その形状制御因子を明らかにすることによって、イオンビーム照射によるカーボンマイクロ及びナノ構造体構築の可能性や、その構築手法を明らかにすることを試みた。

第 1 章は序論であって、ナノカーボン材料の研究動向、ナノカーボン合成におけるイオンビーム技術の有用性、及び本研究の目的と本論文の構成を述べた。

第 2 章ではデカサイクレンを急速蒸着すると、基板上に長さ $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 、直径 $40\ \text{nm}\sim 70\ \text{nm}$ の円筒状非晶質ナノファイバーが生じ、これに加速電圧 $200\ \text{kV}$ の窒素イオンビームを照射すると非晶質カーボンナノファイバーに変換することを明らかにした。また、導電率の照射線量依存性及び元素分析結果より、この炭化がイオンビーム照射による水素原子のスパッタリングによるものではなく、イオンビーム照射で生じるデカサイクレンの電子的励起状態からの分子内及び分子間環化脱水素反応によるものであることを明らかにした。さらに、デカサイクレン蒸着膜にマスクを通してイオンビームを照射することにより、任意の 2 次元形状を有するカーボンナノファイバーが作製可能であることを明らかにした。

第 3 章では第 2 章で述べたカーボンナノファイバーの前駆体であるデカサイクレンナノファイバー

の形成機構を解明した。蒸着条件を変えて生成したデカサイクレンナノワイヤーの形状を詳細に調べることによって、ナノワイヤーが基板上に凝縮して生じたデカサイクレンの過冷却液滴表面にその成長面を有し、その液滴表面から気相中に向かって液滴を消費しながら層状に成長することを明らかにした。また、ナノワイヤーの直径が成長過程で一定に保たれるのは、成長層がナノワイヤー底面を完全に覆うまで、ナノワイヤーの底面と液との間の吸引的相互作用によって成長層が液面下に保持され、成長層が底面を完全に覆うとナノワイヤー側面と液との間で反発的相互作用が働き、一層分液面上に浮上するためであることを明らかにした。さらに、ナノワイヤーの成長初期段階においては、ナノワイヤーの直径が小さく、固化潜熱の発生量が少ないから、層の成長が極めて速く、ナノワイヤー底面の大きさを超えて層が成長するため直径が増大し、ナノワイヤー先端部の形状が半球状となることも明らかにした。蒸着によるナノワイヤーやウィスカーの急速な成長を説明するメカニズムとしては、ナノワイヤーあるいはウィスカー先端部に存在する不純物を含んだ液滴への蒸気の凝縮と、それに伴う融点降下を駆動力とする VLS(気相-液相-固相) 成長機構が知られている。本章で提起した成長機構は界面張力の異方性を構造制御因子とした、VLS 成長機構とは全く異なる機構である。

第4章では様々な多環式芳香族化合物の蒸着膜へのイオンビーム照射によって生じるカーボンマイクロパターン及びカーボンナノ構造体の観察から、構造制御因子を明らかにすることを試みた。多環式芳香族化合物の蒸着膜は、以下の3タイプに分類された。1) 蒸気が基板上で直接結晶化することによって生じる比較的平坦な蒸着膜、2) 蒸気が基板上で凝縮してできた液滴が次第に固化して生じる、比較的大きな結晶粒からなる凹凸の激しい表面を持つ蒸着膜、3) 蒸気が基板上で非晶質固体となるため、蒸着直後は平滑な表面を与えるが、時間の経過と共に結晶粒が成長し、表面が次第に粗くなる蒸着膜。これら蒸着膜にイオンビームを照射すると、水素及びヘテロ原子の脱離に伴う分子間及び分子内縮合反応が生じ、炭化が進行した。また、ヘテロ原子の脱離によって蒸着膜は著しく体積収縮したが、水素原子の脱離による体積収縮は比較的少なかった。このため、ヘテロ原子を含まない平坦な蒸着膜にマスクを通してイオンビーム照射すると、マスクパターンと同じ形状のカーボンマイクロパターンが得られた。一方、ヘテロ原子を含有し、凹凸の激しい蒸着面を与える1-アミノアントラキノン、アセナフテンキノン、2,4,6-トリス(2-ピリジル)-1,3,5-トリアジンの蒸着膜は、イオンビーム照射によって急激に体積が減少し、表面積の大きな3次元カーボンナノネットワークが得られた。得られたカーボンナノネットワークは活性炭並みの高い電気容量を持っていただけでなく、ヘテロ原子を含有していても電気化学的に安定であった。

第5章は総括である。本研究では、種々の多環式芳香族化合物から平坦な蒸着膜、円筒状ナノワイヤーを持つ蒸着膜、ヘテロ原子を含有し、凹凸の激しい蒸着膜を作製し、これらにイオンビームを照射することによって様々なマイクロ構造及びナノ構造を有する導電性炭素材料を作製することに成功した。また、その構造形成支配因子を明らかにした。本手法は熱処理などを必要としないことから、任意の基板上にカーボンマイクロ及びナノ構造体を構築できる有用な手法であるといえる。

以上、本研究の成果は、炭素材料の新たな活用法に道を開くものであって、炭素材料やイオンビームの利用法に関する研究に大きく貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 市 川 恒 樹

副 査 教 授 金 野 英 隆

副 査 教 授 幅 崎 浩 樹

副 査 助 教 授 小 泉 均

学 位 論 文 題 名

多環式芳香族化合物蒸着膜へのイオンビーム照射による ミクロおよびナノ構造を有する炭素材料の作製

比表面積の大きな導電性炭素材料は燃料電池や電気二重層キャパシタの電極材料として近年注目されている。炭素材料は一般的に炭素前駆体(有機化合物)の熱分解によって得られる。しかしながら、この手法ではナノスケールで任意の構造を形成し難く、また高温処理が必要なため、基板の上に直接炭素材料をパターニングすることは困難である。さらに、ポリマーを原料とした場合、延伸処理や高圧、触媒なしで高い導電性を持つ炭素材料を得ることが困難であるといった問題もある。

Kaplan らは、室温、真空中で多環式芳香族化合物にイオンビームを照射すると、その導電性が著しく向上することを報告している。この方法によって任意の基板上に任意のミクロ構造やナノ構造を有する導電性炭素材料を構築できれば、機能材料としての炭素の応用分野を広め、その実用性を高めることになる。また、イオンビーム照射法は、1) 基板への熱のダメージを無くせる、2) 照射部分だけを炭化できるから、マスクを用いることにより容易に2次元パターンが形成できる、3) 加速電圧を変えることによってイオンビームの到達深さを調節できるから、基板にダメージを与えることなく、炭素前駆体のみを炭化できる、などの利点がある。しかしながら、有機化合物へのイオンビーム照射で生じる炭素材料の形状制御に関する研究例は無い。

そこで本研究では、種々の多環式芳香族化合物の蒸着膜へのイオンビーム照射によって生じる導電性炭素材料のミクロ及びナノ形状を電子顕微鏡観察し、その形状制御因子を明らかにすることによって、イオンビーム照射によるカーボンマイクロ及びナノ構造体構築の可能性や、その構築手法を明らかにすることを試みた。

第1章は序論であって、ナノカーボン材料の研究動向、ナノカーボン合成におけるイオンビーム技術の有用性、及び本研究の目的と本論文の構成を述べた。

第2章ではデカサイクレンを急速蒸着すると、基板上に長さ $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ 、直径 $40\ \text{nm}\sim 70\ \text{nm}$ の円筒状非晶質ナノファイバーが生じ、これに加速電圧 $200\ \text{kV}$ の窒素イオンビームを照射すると非晶質カーボンナノファイバーに変換することを明らかにした。また、導電率の照射線量依存性及び元素分析結果より、この炭化がイオンビーム照射による水素原子のスパッタリングによるものではなく、イオンビーム照射で生じるデカサイクレンの電子的励起状態からの分子内及び分子間環化脱水素反応によるものであることを明らかにした。さらに、デカサイクレン蒸着膜にマスクを通してイオンビームを照射することにより、任意の2次元形状を有するカーボンナノファイバーが作製可能であることを明らかにした。

第3章では第2章で述べたカーボンナノファイバーの前駆体であるデカサイクレンナノワイヤーの形成機構を解明した。蒸着条件を変えて生成したデカサイクレンナノワイヤーの形状を詳細に調べることによって、ナノワイヤーが基板上に凝縮して生じたデカサイクレンの過冷却液滴表面にその成長面を有し、その液滴表面から気相中に向かって液滴を消費しながら層状に成長することを明らかにした。また、ナノワイヤーの直径が成長過程で一定に保たれるのは、成長層がナノワイヤー底面を完全に覆うまで、ナノワイヤーの底面と液との間の吸引的相互作用によって成長層が液面下に保持され、成長層が底面を完全に覆うとナノワイヤー側面と液との間で反発的相互作用が働き、一層分液面上に浮上するためであることを明らかにした。さらに、ナノワイヤーの成長初期段階においては、ナノワイヤーの直径が小さく、固化潜熱の発生量が少ないから、層の成長が極めて速く、ナノワイヤー底面の大きさを超えて層が成長するため直径が増大し、ナノワイヤー先端部の形状が半球状となることも明らかにした。蒸着によるナノワイヤーやウィスカーの急速な成長を説明するメカニズムとしては、ナノワイヤーあるいはウィスカー先端部に存在する不純物を含んだ液滴への蒸気の凝縮と、それに伴う融点降下を駆動力とする VLS(気相-液相-固相) 成長機構が知られている。本章で提起した成長機構は界面張力の異方性を構造制御因子とした、VLS 成長機構とは全く異なる機構である。

第4章では様々な多環式芳香族化合物の蒸着膜へのイオンビーム照射によって生じるカーボンマイクロパターン及びカーボンナノ構造体の観察から、構造制御因子を明らかにすることを試みた。多環式芳香族化合物の蒸着膜は、以下の3タイプに分類された。1) 蒸気が基板上で直接結晶化することによって生じる比較的平坦な蒸着膜、2) 蒸気が基板上で凝縮してできた液滴が次第に固化して生じる、比較的大きな結晶粒からなる凹凸の激しい表面を持つ蒸着膜、3) 蒸気が基板上で非晶質固体となるため、蒸着直後は平滑な表面を与えるが、時間の経過と共に結晶粒が成長し、表面が次第に粗くなる蒸着膜。これら蒸着膜にイオンビームを照射すると、水素及びヘテロ原子の脱離に伴う分子間及び分子内縮合反応が生じ、炭化が進行した。また、ヘテロ原子の脱離によって蒸着膜は著しく体積収縮したが、水素原子の脱離による体積収縮は比較的少なかった。このため、ヘテロ原子を含まない平坦な蒸着膜にマスクを通してイオンビーム照射すると、マスクパターンと同じ形状のカーボンマイクロパターンが得られた。一方、ヘテロ原子を含有し、凹凸の激しい蒸着面を与える1-アミノアントラキノン、アセナフテンキノン、2,4,6-トリス(2-ピリジル)-1,3,5-トリアジンの蒸着膜は、イオンビーム照射によって急激に体積が減少し、表面積の大きな3次元カーボンナノネットワークが得られた。得られたカーボンナノネットワークは活性炭並みの高い電気容量を持っていただけでなく、ヘテロ原子を含有していても電気化学的に安定であった。

第5章は総括である。本研究では、種々の多環式芳香族化合物から平坦な蒸着膜、円筒状ナノワイヤーを持つ蒸着膜、ヘテロ原子を含有し、凹凸の激しい蒸着膜を作製し、これらにイオンビームを照射することによって様々なマイクロ構造及びナノ構造を有する導電性炭素材料を作製することに成功した。また、その構造形成支配因子を明らかにした。本手法は熱処理などを必要としないことから、任意の基板上にカーボンマイクロ及びナノ構造体を構築できる有用な手法であるといえる。

これを要するに、著者は多環式芳香族化合物蒸着膜にイオンビームを照射することによって、マイクロ構造、ナノ構造を有する導電性炭素材料を作成することに成功した。本研究の成果は、炭素材料の新たな活用法に道を開くものであって、炭素材料やイオンビームの利用法に関する研究に大きく貢献するものである。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認められる。