

ダイヤモンド粒子上での硼素ナノ構造の創造

白華*1, 戴円*1, 笹岡秀紀*2, 西村一仁*1, 2, 江南*1

Architecting boron nanostructure on the diamond particle surface

Hua BAI, Dan DAI, Hideki SASAOKA, Kazuhito NISHIMURA, Nan JIANG

ダイヤモンド粒子の高機能化を目的として、表面にナノ構造を効率的に形成する方法についての研究を行った。ダイヤモンドとホウ素の混合物に銅を添加することで、単純な加熱処理によってダイヤモンド粒子表面の前面にわたって硼素ナノ構造を形成することが可能となった。硼素ナノ構造は、その加熱温度によって異なる形状を示し、1060°Cの加熱では、硼素ワイヤ状構造(BNW:Boron nanowire)が、また1120°Cでは柱状構造がダイヤモンド粒子表面を完全に被覆するように形成された。硼素ナノ構造に対して電子顕微鏡観察、元素分析を行った結果、それは結晶性材料であり、六方晶の構造を持つことが確認された。

Key words : diamond powders; surface functionalization, boron nanowires, heat treatment, TEM

1. 緒言

高機能材料は、それを複合材の材料として用いた時に材料間の界面の特性が、機械的、電気的、熱的な物性値に大きな影響を与えるため、他の材料との界面の性質が重要な問題となる。特にダイヤモンド粒子を強化材とする金属基複合材料の場合では、材料間の界面は材料全体の物理的、化学的な物性値を決定する要因になりえる。例えばヒートスプレッドとしての利用されている銅-ダイヤモンド複合材は、材料間の界面の熱抵抗が全体の特性を大きく左右し、組成から計算される熱伝導率より大きく劣化する場合がある。

複合材中のダイヤモンド粒子と母材との密着性を向上させる方法として、(1)ダイヤモンドと母材との接触面積を増大させる方法、また(2)界面を機械的な接触状態から化学的な結合状態に変化させる方法がある。(1)の具体的な方法としてはダイヤモンド表面を無電解メッキし、侵食によってその表面にわずかな窪みをもつけ、個々のダイヤモンド粒子と金属間の機械的な密着性を増大させる方法が提案されている¹⁾。また(2)では、化学・物理的気相合成法やスパッタリング法によってダイヤモンド粒子の表面に炭化物膜を形成することで、ファンデルワールス力によって接触しているダイヤモンドと金属母材との界面を、化学的に結合させる方法が提案されている²⁾³⁾。

筆者らはダイヤモンド表面に予め硼素のナノ構造体よりなる膜を形成し、これによってダイヤモンドと金属母材との界面特性を改善する方法を提案する。硼素はダイヤモンドとの親和性が高く、炭素より原子半径が小さいことから比較的容易

にダイヤモンド中に拡散するだけでなく、銅に対する固溶度も高いことから金属母材に対する濡れ性の向上も期待できる。また、硼素単体でダイヤモンドに近い硬度を持ち、高融点、軽量、腐食に対する高い耐久性というダイヤモンドに似通った特異な性質を持っている⁴⁾⁵⁾。このため硼素ナノ構造体でダイヤモンド粒子の表面を覆うことは、金属母材との接触面積を増大させるだけでなく、ダイヤモンドの特性をスポイルすることなく金属に対する濡れ性を大きくすることが期待でき、ダイヤモンド表面の機能化を図るうえで有効な方法であると考えられる。

硼素ナノ構造体の研究は、ここ数年の間に非常に多くの実験的研究が行われ、特に1次元的な構造をもつ硼素ナノワイヤ(BNW:Boron Nanowire)について、今までに大きな成果が得られている⁷⁻¹²⁾。例えば、非晶質のBNWは物理的気相合成法¹³⁾、RFマグネトロンスパッタ¹⁴⁻¹⁷⁾、硼素ターゲットのレーザーアブレーション¹⁸⁾によって形成する方法が報告されている。

本報告では、上述のような高価な装置を用いずとも、ダイヤモンド粒子の全表面に結晶性のBNWを合成できる単純で効果的な方法を提案する。非晶質硼素とダイヤモンドを原材料とすることで容易にBNWが得られる本手法は、筆者らの知る限り、これまでの報告に見られない全く新しい手法である。

2. 実験方法

ダイヤモンド粒子表面上の硼素ナノ構造の成長はダイヤモンド粒子(MBD8タイプ、粒径:200 μm)、15wt%無酸素銅粉末(純度:99.99%、粒径:5-10 μm)、5wt%非晶質硼素粉末(純度:99.1%、粒径1-3 μm)を有機溶媒と共に混合し、それを加熱処理することで行った。材料物質をグラファイト製のるつぼに入れて真空誘導加熱炉に導入し、一度 10^{-3}Pa まで真空引きした後、試料が酸化する可能性をなくすために炉内に水素ガスを導入した。加熱条件は1020°C、1060°C、1120°Cの各々の温度で80分間とし、加熱終了後は自然冷却させた。処理後の

*1 Key Laboratory of Marine New Materials and Application Technology, Ningbo Institute of Materials Technologies and Engineering, Chinese Academy of Sciences: 519 Zhuangshi Road, Zhenhai, Ningbo 315201, China

*2 高知FEL株式会社:〒780-0805 高知市東雲町3-1 Kochi FEL Co., Ltd.

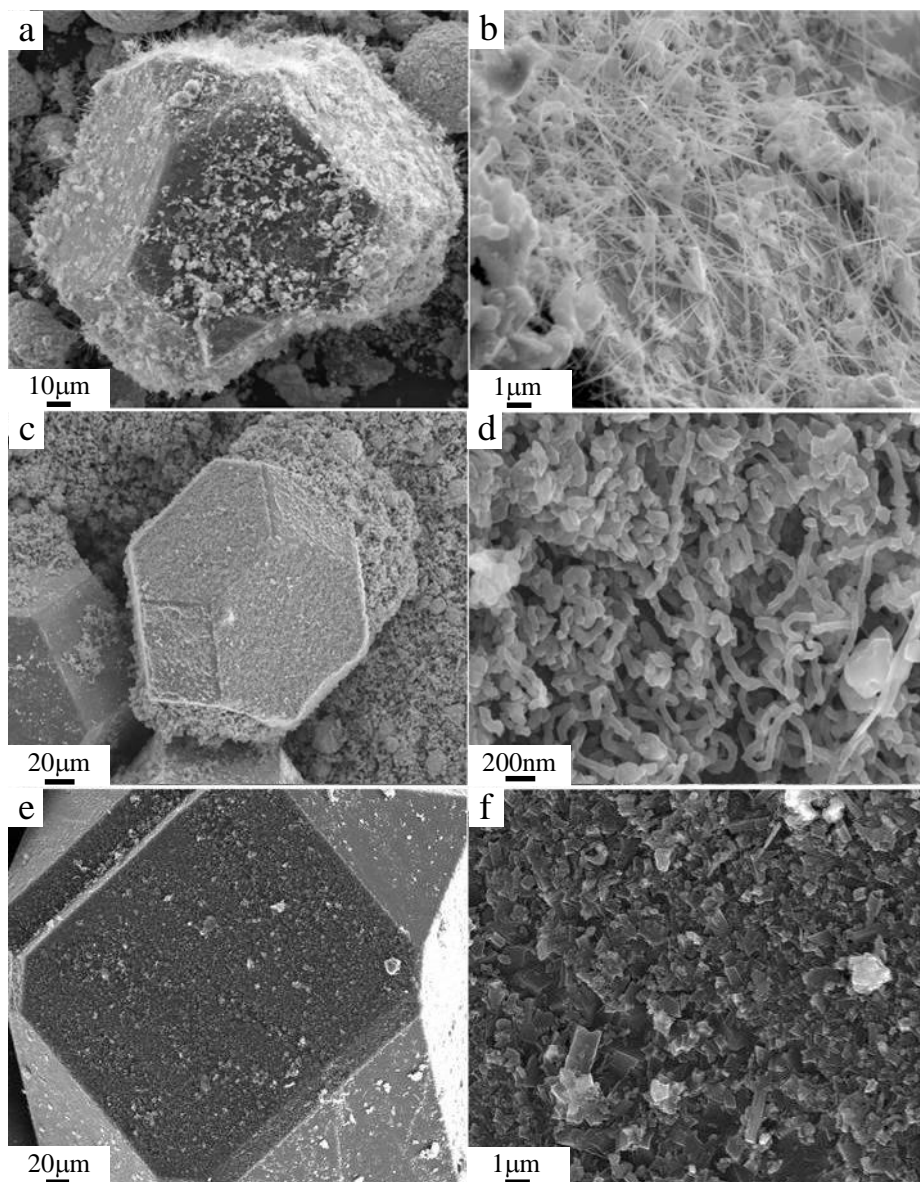


図1 銅、硼素とともに各温度で加熱処理を行ったダイヤモンド粒子(直径約200 μm)のSE画像. a, b: 1020 $^{\circ}\text{C}$; c, d: 1060 $^{\circ}\text{C}$; e, f: 1120 $^{\circ}\text{C}$

試料中の余剰の硼素粉末はふるいで取り除き、続いて酸洗いによって余剰の銅をエッチングした。その後、ダイヤモンド粉末をアルコール中で超音波洗浄した後、大気中で乾燥させ、酸化を防ぐためデシケータ内で保存した。

試料の解析は走査型電子顕微鏡(SEM)、透過型電子顕微鏡(TEM)ならびにエネルギー分散型X線分析(EDX)装置により行った。TEM観察および電子線回折用の硼素ナノ構造のみの試料は以下の手順で作製した。まず、各温度で加熱処理を行ったダイヤモンド粉末をエタノール中に分散させ、さらに超音波洗を加えることでダイヤモンド粒子間の衝突を発生させてダイヤモンド粒子表面から硼素ナノ構造体を脱離させ、遊離したナノ構造体のスラリーを作製した。次にこのスラリーを銅グリッドに固定された多孔性のカーボン膜上に滴下し、これを乾燥させることで試料を作製した。TEM観察、電子線回

折はGATAN製イメージフィルタを備える透過型電子顕微鏡(JEOL, JEM-2100)を使用して行った。

3. 実験結果と考察

図1に各温度によって加熱処理されたダイヤモンドの表面のSE像を示す。図1から明らかなように各処理を施されたダイヤモンド表面の形態には明確な差異がみられた。図1a, bは1020 $^{\circ}\text{C}$ 加熱を施されたダイヤモンドの典型的なSEM像であり、ダイヤモンド表面に細長いワイヤ状の物質(以降、ナノワイヤと呼称)が密集して成長していることが分かる。ナノワイヤの大きさは、長さが数 μm 、直径が30-200nmであり、そのほとんどがダイヤモンド粒子表面に対して垂直に成長していた。湾曲した部分をもつナノワイヤはほとんど見られなかった。また、ダイヤモンド粒子表面全体に対して約80%の領域でナノ

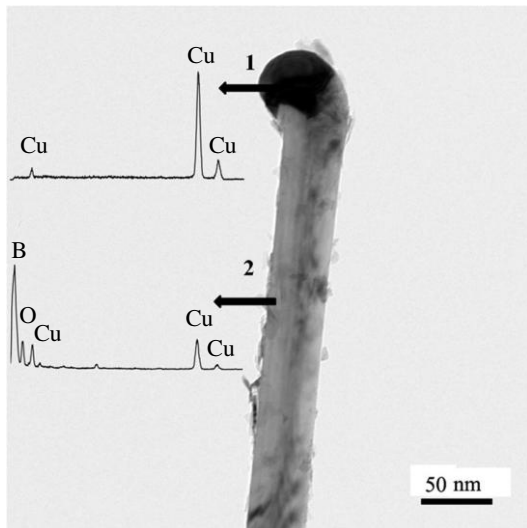


図2 ナノワイヤ構造体先端部の低倍率 TEM 像と各部の EDX スペクトル

ワイヤが成長していることを確認できた。

一方、1060°Cで加熱した試料(図 1c, d)については、よりサイズの大きなナノワイヤがダイヤモンド粒子表面上で密集してもつれ合っており、ほとんど全てのナノワイヤが湾曲していた。その大きさは、長さが数 μm 、直径が 20-70 nm であり(図 1d)、ダイヤモンド粒子の全表面上で成長していた(図 1c)。1020°C加熱の場合と違いが生じた原因としては、1060°Cで液相となった銅が、硼素原子のダイヤモンド表面まで拡散を大きく助長し、ダイヤモンド表面上のナノワイヤ成長の均一性を向上させたためと考えられる。

1100°Cで加熱処理を行ったダイヤモンド粒子の表面形態(図 1e, f)については、1 辺が 100-500nm の長さをもつ多数の柱状物質に覆われていた。

図 2 に、1020°Cで加熱された試料より抽出した、先端部に小さな粒子が付着した状態にあるナノワイヤの低倍率 TEM 像を示す。ナノワイヤの直径は約 40nm である。EDX 装置により図 2 中に示されるナノワイヤの端部にある小さな粒子を解析し

た結果、チップ先端から銅の特性 X 線が検出され(図 2 スペクトル 1)、この組成の 95%以上が銅であることが分かった。

また、矢印 2 で示される部分のナノワイヤの中央部分についても同じように元素分析を行った。こちらはナノワイヤの先端部の EDX スペクトルとは対称的に、強い硼素の特性線が検出されたことから、このナノワイヤのほとんどは硼素で構成されていることが明らかとなった。また、硼素と銅のピークに加えて、酸素に対応する弱いピークも見られたが、これは測定の折にナノワイヤが大気に晒されたことで、表面が酸化されたためと考えられる。以上の TEM 観察、EDX 測定の結果から、合成されたナノワイヤは、銅粒子を先端に頂く、硼素ナノワイヤ(BNW)であることは明らかとなった。

さらに、ナノワイヤの構造と形態を解析するために、ナノワイヤの外部と内部を電子線回折と高分解能 TEM によって観察を行った。図 3 はナノワイヤ中央部の低倍率 TEM 像であり、外側の領域を数字の 1 で、内側の領域を数字の 2 で示している。また、その内側 1 と外側 2 および図 2 の 1 で示されるナノワイヤ先端部の領域限定した電子線回折パターンを、各々図 4 の a, b, c に示す。電子線回折の解析からナノワイヤの内部領域は結晶性であり、その結晶構造は $a=0.4908\text{nm}$ 、 $c=0.1256\text{nm}$ の六方晶の構造をもつ硼素の同素体(X-ray diffraction card 12-0377)の構造と一致した。また、その結晶構造からみたナノワイヤの成長方向は $[\bar{4}41]$ であった。

一方、ナノワイヤの外側の電子線回折パターンを基に計算された格子定数($a=1.014\text{nm}$ 、 $c=1.417\text{nm}$)は、ほぼ正方晶の硼素の構造(X-ray diffraction card 31-0206)と一致した。以上の結果が示すようにナノワイヤは同じ硼素の結晶ではあるが内側と外側でその結晶構造が異なることが明らかとなった。

図 4b に示されるナノワイヤの外側の高分解 TEM 像より、このナノワイヤの構造についてより詳細な情報が得られる。ナノワイヤの内側の TEM 像に見られる平行なフリンジ間の距離は 0.39nm であり、正方晶硼素構造の(113)面間隔に対応している。また、ナノワイヤの外側についても単結晶であることを示す規則的な原子の配列がみられるが、縞状にわずかな原子位置の乱れがある積層欠陥も存在することが分かる。この単

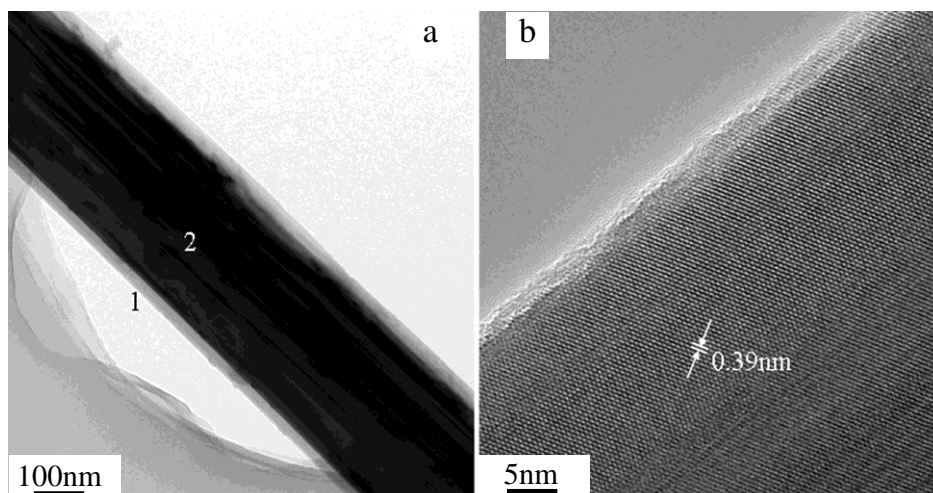


図3 ナノワイヤ中央部の低倍率 TEM 像とその外側部分の高分解能 TEM 像

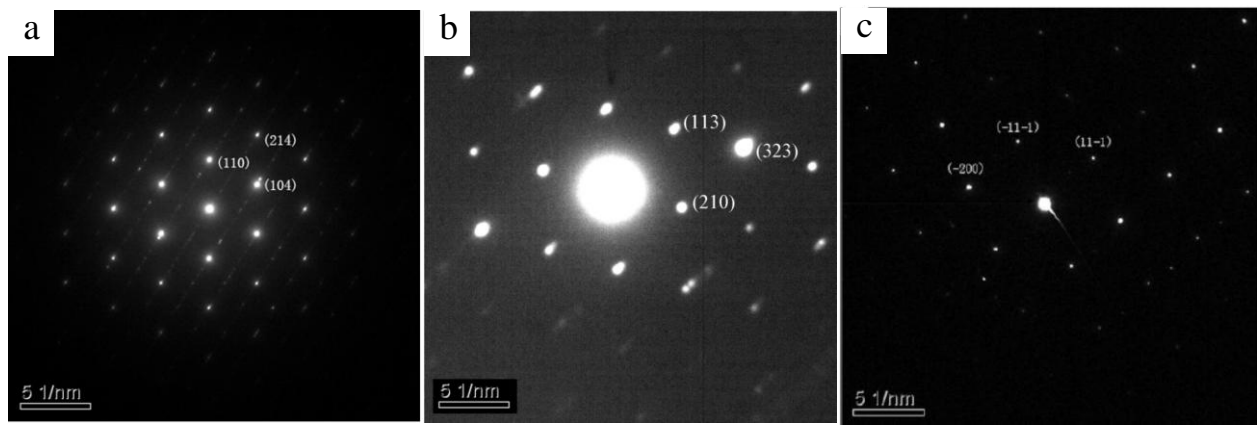


図4 ナノワイヤ各部における電子線回折パターン。 a: ナノワイヤ内部領域; b: 外側領域; c: 先端部

結晶の不完全性は、図4bの領域限定された電子線回折パターンにも表れており、いくつかの回折点が二つに分かれていること、かつ複数のストリークが見られることから微細双晶が存在すると判断できる。

図4cはナノワイヤ先端部で測定された代表的な電子線回折パターンであり、この回折パターンが存在することからナノワイヤの先端部もまた、結晶性をもつことが分かる。この回折パターンより得られた格子定数は $a=0.3615\text{nm}$ であり、銅の面心立方構造(X-ray diffraction card 04-0836)と一致した。また、ナノワイヤの成長方向は、この銅の結晶構造からみて [011] 方向であった。

本報告で提案した加熱処理によるダイヤモンド表面の金属化法の特徴として以下の3つの理由が挙げられる。1)ダイヤモンド粒子表面に硼素ナノ構造が成長するため、それが接触面積の増大と金属母材との間の濡れ性の強化の両方を図ることができる。2)液相の銅の流動性によりダイヤモンド表面への硼素の拡散を助長することで、ダイヤモンド粒子の全表面を硼素ナノ構造で均一に覆うことが可能となる。3)過去の報告例にあるようなダイヤモンド粒子表面に金属膜を形成する技術(PVD法, CVD法, スパッタリング法など)に比べ、シンプルな真空加熱炉によって低価格で界面の特性を改善できる。

4. 結言

本報告ではダイヤモンド粒子表面の形態が加熱処理中の温度に依存すること示した。ダイヤモンド粉末を、銅粉、非晶質硼素粉末を混合させ、 1060°C で加熱処理を行うことで、硼素ナノワイヤ(BNW)がダイヤモンド粒子の全表面を覆うように形成することができた。一方、 1120°C で加熱処理を行った場合には、ダイヤモンド粉末表面にナノメートルサイズの柱状あるいはシート状物質が成長した。ダイヤモンド表面に硼素ナノ構造を成長させるプロセスにおける銅の役割は、高温で液相となった銅の流動性が硼素原子をダイヤモンド表面まで輸送することであり、この効果によりダイヤモンド粒子表面における硼素ナノ構造の均一性を改善することができる。加えて、良く知られているように硼素はダイヤモンドにとってp-typeドープ剤であり、BNWの下のダイヤモンド表面はおそらく半導体化しているであろう。金属のBNWと半導体化したダイヤモンドとの

コンビネーションはナノサイズのセンサー、電子放出素子、超硬ナノマシンなどを作製するための新しい技術となることが期待できるため、今後我々の研究グループではこれらの開発に取り組んでいく予定である。

5. 参考文献

- 1) H. Bai, N. G. Ma, J. Lang: Thermo-physical properties of boron carbide reinforced copper composites fabricated by electroless deposition process, *Mater. Des.*, 46 (2013) 740.
- 2) Y. H. Wang: Preparation, structure, properties and application of titanium coating on diamond abrasive, Dissertation for the doctoral degree in engineering (2002) Yanshan University, China.
- 3) S. B. Ren, X. Y. Shen, C. Y. Guo, N. Liu, J. B. Zhang: Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond-Cu composites prepared by powder metallurgy, *Compos. Sci. Technol.*, 71 (2011) 1550.
- 4) J. L. Li, T. He, G. W. Yang: Ferromagnetism and semiconducting of boron nanowires, *Nanoscale Res. Lett.*, 7 (2012) 678.
- 5) J. Kunstmann, A. Quandt: Broad boron sheets and boron nanotubes: an ab initio study of structural, electronic, and mechanical properties, *Phys. Rev. B*, 74 (2006) 035413.
- 6) K. C. Lau, R. Pati, R. Pandey, A. C. Pineda: First-principles study of the stability and electronic properties of sheets and nanotubes of elemental boron, *Chem. Phys. Lett.*, 418 (2006) 549.
- 7) F. Liu, J. F. Tian, L. H. Bao: Fabrication of vertically aligned single-crystalline boron nanowire arrays and investigation of their field-emission behavior, *Adv. Mater.*, 20 (2008) 2609.
- 8) S. H. Yun, J. Z. Wu, A. Dibos, X. D. Zou, U. O. Karlsson: Growth of inclined boron nanowire bundle arrays in oxide-assisted vapor-liquid-solid process, *Appl. Phys. Lett.*, 87 (2005) 113109.
- 9) S. H. Yun, J. Z. Wu, A. Dibos, X. D. Zou, U. O. Karlsson: Self-assembled boron nanowire Y-junctions, *Nano. Lett.*, 6 (2006) 385.
- 10) Z. Z. Li, J. Baca, J. Wu: In situ switch of boron nanowire growth mode from vapor-liquid-solid to oxide-assisted growth, *Appl. Phys. Lett.*, 92 (2008) 113104.
- 11) L. L. Sun, T. Matsuoka, Y. Tamari, J. F. Tian, Y. Tian, C. D. Zhang: Pressure-induced superconducting state in crystalline boron nanowires, *Phys. Rev. B*, 79 (2009) 140505.
- 12) L. Guo, R. N. Singh, H. J. Kleebe: Nucleation and growth of boron nanowires on ZrB_2 particles, *Chem. Vapor Depos.*, 12 (2006) 448.
- 13) Y. Y. Wu, B. Messer, P. D. Yang: Superconducting MgB_2 nanowires, *Adv. Mater.*, 13, 19 (2001) 1487.
- 14) L. M. Cao, Z. Zhang, L. Sun, C. X. Gao, M. He, Y. Q. Wang: Well-aligned boron nanowire arrays, *Adv. Mater.*, 13, 22 (2001) 1701.
- 15) Y. Q. Wang, L. M. Cao, X. F. Duan: Amorphous feather-like boron nanowires, *Chem. Phys. Lett.*, 367 (2003) 495.
- 16) L. M. Cao, C. Hahn, C. Scheu, Y. Q. Wang, Z. Zhang, C. X. Gao: Template-catalyst-free growth of highly ordered boron nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 22 (2002) 4226.
- 17) L. M. Cao, K. Hahn, Y. Q. Wang, C. Scheu, Z. Zhang, C. X. Gao: Featherlike boron nanowires arranged in large-scale arrays with multiple nanojunctions, *Adv. Mater.*, 14, 18 (2002) 1294.
- 18) X. M. Meng, J. Q. Hu, Y. Jiang, C. S. Lee: Boron nanowires synthesized by laser ablation at high temperature, *Chem. Phys. Lett.*, 370 (2003) 825.