

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4701369号
(P4701369)

(45) 発行日 平成23年6月15日(2011.6.15)

(24) 登録日 平成23年3月18日(2011.3.18)

(51) Int.Cl. F I
DO1F 9/10 (2006.01) DO1F 9/10 A
CO1B 21/068 (2006.01) CO1B 21/068 Q
CO1B 31/36 (2006.01) CO1B 31/36 G O1 J

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2005-269602 (P2005-269602)	(73) 特許権者	505374783
(22) 出願日	平成17年9月16日(2005.9.16)		独立行政法人 日本原子力研究開発機構
(65) 公開番号	特開2007-76978 (P2007-76978A)		茨城県那珂郡東海村村松4番地49
(43) 公開日	平成19年3月29日(2007.3.29)	(74) 代理人	100140109
審査請求日	平成20年9月8日(2008.9.8)		弁理士 小野 新次郎
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100112634
			弁理士 松山 美奈子
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックナノワイヤー及びイオンビーム照射によるその製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子を用いて形成した薄膜にイオンビーム照射すると形成される円筒架橋部を溶媒抽出することにより得られるケイ素系高分子ナノワイヤーを、電離放射線で再架橋させた後に焼成することにより、セラミックナノワイヤーの形状保持及び収率を向上させる直径数ナノから数十ナノのセラミックナノワイヤーの合成方法。

【請求項2】

前記焼成は不活性ガス中で行われる、請求項1に記載の合成方法。

【請求項3】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子が、ポリカルボシランである請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子が、2種類以上のケイ素系高分子を混合して得られる高分子ブレンドである請求項1～3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子が、ポリカルボシランとポリビニルシランを混合して得られる高分子ブレンドである請求項4記載の方法。

【請求項6】

高分子ブレンドの混合比を変えることによりセラミックナノワイヤーの太さを制御する

請求項 4 記載の方法。

【請求項 7】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子の分子量を変えることによりセラミックナノワイヤーの太さを制御する請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 8】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子にイオンビームを照射したときに付与されるエネルギー量を変えることによりセラミックナノワイヤーの太さを制御する請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子を用いて形成した薄膜の厚さを変えることによりセラミックナノワイヤーの長さを制御する請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の方法。

10

【請求項 10】

請求項 1 の方法で作製した円筒架橋部の焼成をアンモニア中で行うことにより合成される窒化ケイ素セラミックからなるセラミックナノワイヤー。

【請求項 11】

請求項 1 乃至請求項 10 のいずれかの方法におけるイオンビーム照射によりケイ素系高分子から合成される炭化ケイ素セラミックからなるセラミックナノワイヤー。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は直径数ナノ~数十ナノのセラミックナノワイヤー及びその製造法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

炭化ケイ素繊維は、1500 で加熱しても引張強さや弾性率の変化が小さい。また、耐酸化性も炭素繊維よりも格段に優れ、金属との反応性も極めて低いため、金属系複合材料の強化材料をはじめとして、耐熱・耐蝕材料として注目されている。この繊維は、化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) や、ケイ素系高分子の熱分解法 (前駆体法) により、合成される。

30

【0003】

CVD法は、炭素やタングステンの芯線に、SiCの原料ガスを高温で反応させ、堆積する方法である。この手法で得られた炭化ケイ素繊維は、高純度で力学特性等は優れているが、繊維径が100 μm程度と太く、複合材料強化用に用いるには、加工が困難であった。

【0004】

一方、前駆体法は、1975年、矢島らによって開発された方法であり、ケイ素系高分子のポリカルボシラン (Polycarbosilane, PCS) を出発物質として、熔融紡糸、不融化、焼成の工程を経て工業的に製造されている。この中で、不融化工程は、熔融紡糸した高分子繊維中の分子同士を架橋させ、その後の焼成工程において、繊維形状を保持したままセラミックに転換させるための重要な工程である。工業的には、ケイ素系高分子を酸化雰囲気下で加熱し酸素を介して架橋する熱酸化法や、不活性ガス雰囲気中で電子線照射により直接架橋する電子線法が実用化されており、ニカロン(R)やハイニカロン(R)等の炭化ケイ素繊維が既に市販されている。

40

【0005】

前駆体法により得られる繊維は、直径10~15 μmの長繊維であるが、近年盛んに開発が行われているマイクロマシン等に用いる微小形状セラミックスや、SiCの耐熱・耐食性を活かしたナノデバイス材料等の強化繊維として応用するには、さらに細いセラミック繊維が必要となる。これら極細繊維の合成法として、収束したイオンビームにより微細な切削加工を行う収束イオンビーム(FIB)法やフォトリソグラフィーによる整形加工法

50

などがあるが、直径がナノオーダーの繊維（ナノワイヤー）を形成することは不可能である。また、ケイ素系高分子の微粉末を熱分解性の高分子中に分散して延伸しセラミックスに焼成する合成法や、カーボンナノチューブをセラミックスに転換する合成法もあるが、長さや太さを任意に制御することは困難である。

【0006】

一方、イオンビームによりケイ素系高分子からナノワイヤーを合成する手法が本発明者らの研究によって見いだされている。この原理を図1に示す。ケイ素系高分子であるポリシランを用いて形成した薄膜にイオンビームが照射されると、その個々のイオンが薄膜を貫通した飛跡に沿って、エネルギーがケイ素系高分子（ポリシラン等）に付与され、飛跡近傍の分子鎖が一旦切断された後再結合（架橋）する。この結合点（架橋点）は、イオンビームの飛跡に沿って分布し、その密度は飛跡の中心から半径方向に離れるほど減少する。このため、ケイ素系高分子薄膜中には、図1に示すように、イオンビームの飛跡に沿って円筒状の架橋部が形成される。これをケイ素系高分子が可溶性溶媒中で洗浄すると円筒架橋部以外は溶媒により溶解除去されるため、ナノワイヤー化した円筒架橋部のみを得ることが可能である。本発明者らは、この性質を利用して、セラミックナノワイヤーの新製造法の検討を進めてきた。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明はセラミック前駆体のケイ素系高分子を薄膜化しイオンビームにより円筒架橋部を形成し、これを焼成することによって、数量、太さ、長さの制御された直径数ナノ～数十ナノのセラミックナノワイヤーを均一に、簡便に作製する方法を提供することにある。

20

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、炭化ケイ素セラミックの前駆体高分子であるケイ素系高分子が、イオンビームによりその飛跡に沿って、直径数ナノから数十ナノの円筒状に架橋され溶媒に不融化する事を利用して、これをそのまま焼成すれば直径がナノオーダーのセラミック繊維（ナノワイヤー）へと転換できることに着目して本発明を完成させた。

【0009】

本発明は、セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子の薄膜にイオンビーム照射することにより形成される円筒架橋部を溶媒で抽出した後、不活性ガス中で焼成することからなる直径数ナノから数十ナノのセラミックナノワイヤーの合成方法である。

30

【0010】

又、本発明は、セラミック前駆体として使用可能なケイ素系高分子を用いて形成した薄膜にイオンビーム照射すると形成される円筒架橋部を溶媒抽出することにより得られるケイ素系高分子ナノワイヤーを、電離放射線で再架橋させた後に焼成することにより、セラミックナノワイヤーの形状保持及び収率を向上させる直径数ナノから数十ナノのセラミックナノワイヤーの合成方法である。

【0011】

ポリカルボシラン(PCS)やPCSとポリビニルシラン(PVS)の高分子ブレンド等のケイ素系高分子は、不活性ガス中で1000 以上に焼成することでセラミックスに転換可能で、融点は200～250 、テトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、キシレン等の有機溶媒に可溶性高分子である。

40

【0012】

これらのケイ素系高分子に電離放射線が照射された場合、その分子の一部が切断され、網目状に再結合することで架橋される。その結果、架橋部分は元の高分子の融点を超える温度に加熱しても融解せず、先述の有機溶媒にも不溶となる。

【0013】

ケイ素系高分子薄膜にイオンビームを照射した場合、図1にも示したように入射した単

50

一のイオンにより、その飛跡に沿って高密度にエネルギーが付与され、円筒状に架橋部分が形成される。この円筒架橋部の半径は、イオンの飛跡に沿ってエネルギーを付与される範囲、架橋により固定される分子の大きさ、同じエネルギー付与に対する架橋の生成のしやすさに依存する。従って、円筒架橋部の半径は、イオン飛跡に沿って高分子に付与されるエネルギー量 (LET)、高分子の分子量、高分子の放射線に対する反応性により制御可能である。また、イオンビームはほぼ直線状に膜を貫通するため、円筒架橋部の長さは、膜厚と同一になる。従って、未架橋部を先述の有機溶媒により洗浄除去することで形成される円筒架橋部の長さはケイ素系高分子の膜厚により、単位面積あたりの生成数はイオン照射量により制御可能である。

【0014】

ポリカルボシラン等のケイ素系高分子を形状保持したまま融点以上の温度に焼成してセラミックスへ転換するためには、融点を超えても融解しないようにする処理（不融化）が必要である。また、セラミックスへの転換過程においては、不十分な架橋部分が分解離脱することによりセラミック化収率が低下する。架橋したケイ素系高分子からセラミックスへの効率的な転換を図るためには、円筒架橋部の外周まで十分に架橋される必要がある。イオンビームにより形成された円筒架橋部は、イオンの入射した中心部近傍では上記の条件が満たされるが、円筒架橋部の外周では、架橋度が小さくなりセラミック化収率の低下を生じて変形の原因となる。この原因を除去するためには、溶媒により未架橋部を除去した後に残った円筒架橋部に対して、電離放射線を照射することで、円筒架橋部全体にわたって均一に十分な架橋を施し、焼成時における形状保持及びセラミック化収率を改善する処理を施すことが望ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

図2に、本発明の製造工程の一例を示す。

ケイ素系高分子を、耐熱性を有する平滑基板上に、スピンコート、ディッピングなどの手法で、薄膜化する。これまで解説してきた手法により作製したナノワイヤーの一端を平滑基板上に固定するには、イオンビームが薄膜を貫通し、基板まで到達する必要があるため、薄膜の厚さをケイ素系高分子中のイオンビームの飛程よりも短く制御する。イオンビーム照射により、イオン個々の飛跡に沿ってケイ素系高分子薄膜中に円筒架橋部を形成した後、イオンビームが貫通しなかった未架橋部を溶媒により溶かして除去する。溶媒としては、ケイ素系高分子が可溶性なテトラヒドロフラン、トルエン、ベンゼン、シクロヘキサン、ノルマルヘキサン、キシレン等が使用可能である。

【0016】

次に、こうして得られた円筒架橋部をセラミック化することも可能であるが、ナノワイヤーの形状保持性の改善やセラミック化収率向上のため、円筒架橋部に電子線を照射し円筒架橋部の再架橋を行う。この照射は、電離作用のある放射線であれば良く、ガンマ線で行うことも可能である。最後に、アルゴン等の不活性ガス雰囲気中で1000以上まで焼成することでケイ素系高分子を炭化ケイ素セラミックスであるナノワイヤーに転換する。この際、アンモニア雰囲気中で焼成することで窒化ケイ素であるナノワイヤーを製造することも可能である。

【実施例】

【0017】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に示す。

有機ケイ素系高分子であるポリカルボシラン(PCS)及び、PCSにポリビニルシラン(PVS)を20%ブレンドした高分子ブレンドをトルエン溶媒に溶かし5wt%溶液とした。平滑基板としてシリコンウェハを用い、スピンコート法により、厚さ100~1000nmに薄膜化した。薄膜を塗布した基板を真空照射チェンバーに設置し、サイクロトロンからのイオンビームを均一にスキャンしながら照射して円筒架橋部を形成した。この照射により形成される円筒架橋部の直径を表1に示す。イオンの種類及び高分子の種類により円筒架橋部の直径が変化しており、制御可能であることが分かる。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 8 】

[表 1] (2 種のイオンビームを 2 種のケイ素系高分子に照射した際に形成される円筒架橋部の直径の表)

表 1

イオンの種類	LET	円筒架橋部の直径 (nm)	
		PCS	PCS/PVS (80/20 wt%)
500 MeV $^{197}\text{Au}^{31+}$	11500	29.6	24.2
450 MeV $^{129}\text{Xe}^{23+}$	8500	22.4	19.0

10

【 0 0 1 9 】

次に未架橋部を、ベンゼンで溶媒除去し、十分乾燥した後、乾燥空气中で2MeVの電子線を2.4MGy照射して円筒架橋部を再架橋した。アルゴンガス中1000 で焼成することにより、円筒架橋部をSiCセラミックスへと転換した。得られたセラミックナノワイヤーの走査型プローブ顕微鏡写真を図 3 に示す。

20

【 0 0 2 0 】

図 3 は、本発明により得られたセラミックナノワイヤーの走査型プローブ顕微鏡写真であり、前記厚さ1000nmのポリカルボシラン薄膜に500MeVのエネルギーで金イオンを 10^9 個/cm²となるよう照射して円筒架橋部を形成し、溶媒洗浄後に電子線で再架橋の後、アルゴン中、1000 まで焼成してSiCセラミックスへ転換して得られたものである。

[発明の効果]

【 0 0 2 1 】

本発明の方法により、太さ、長さを任意に制御して炭化ケイ素及び窒化ケイ素からなるセラミックナノワイヤーが作製可能となる。

30

【産業上の利用可能性】

【 0 0 2 2 】

本発明の炭化ケイ素繊維は、数量、太さ、長さの制御された直径数ナノ～数十ナノのセラミックナノワイヤーを均一に作製でき、1500 で加熱しても引張強さや弾性率の変化が小さく、また、耐酸化性も炭素繊維よりも格段に優れ、金属との反応性も極めて低いため、金属系複合材料の強化材料をはじめとして、耐熱・耐蝕材料として使用される。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 3 】

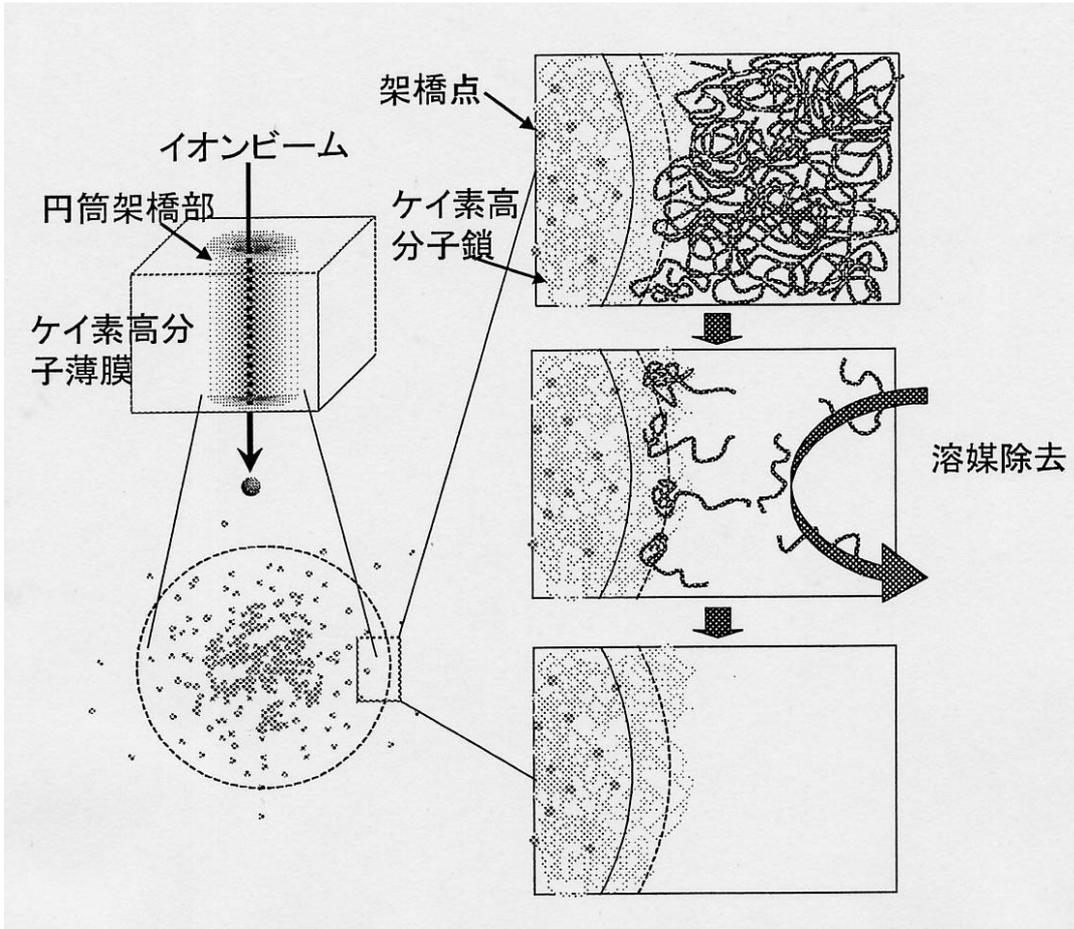
【図 1】イオンビームによるケイ素系高分子の架橋機構を示す図である。

【図 2】本発明のセラミックナノワイヤーの製造工程の一例を示す模式図である。

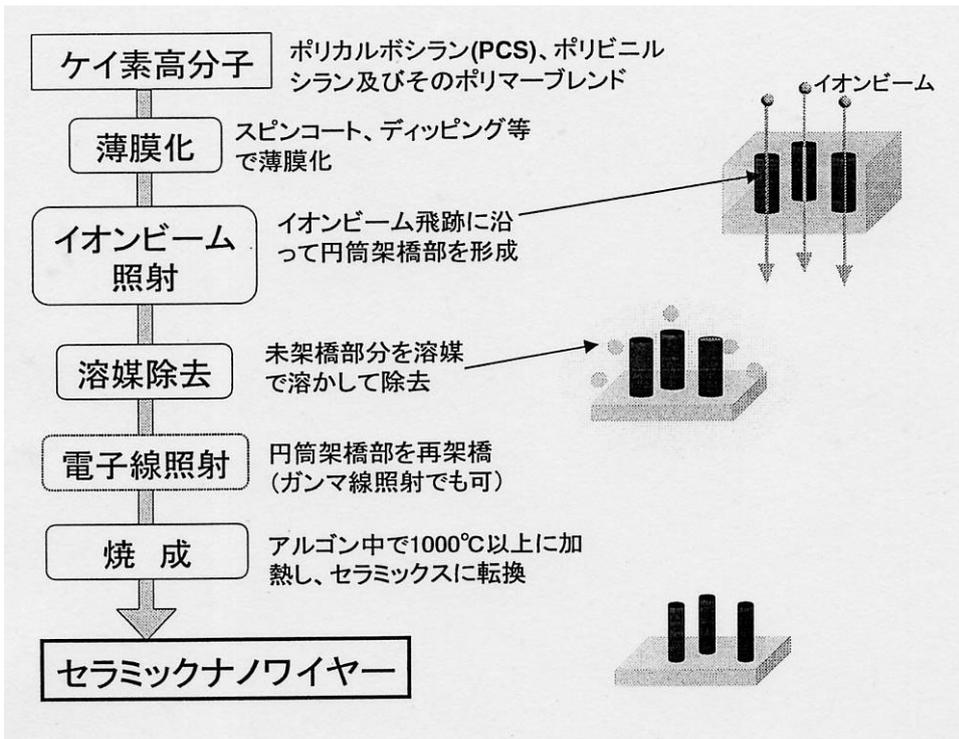
40

【図 3】本発明のセラミックナノワイヤーの走査型プローブ顕微鏡写真である。

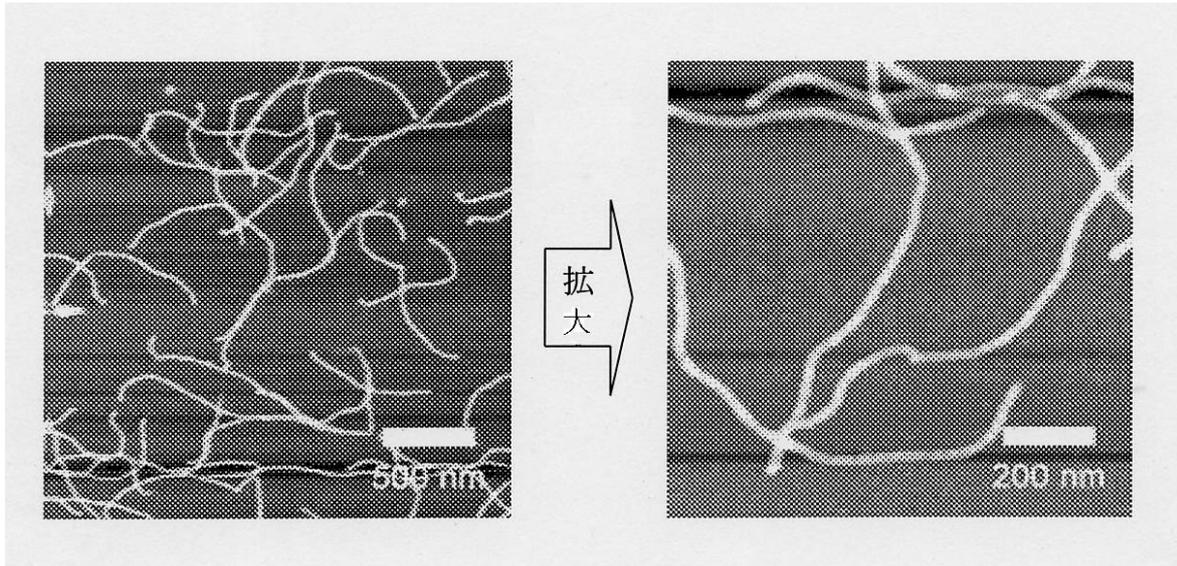
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

- (74)代理人 100092015
弁理士 桜井 周矩
- (74)代理人 100093713
弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063
弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727
弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813
弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548
弁理士 平山 晃二
- (72)発明者 杉本 雅樹
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 吉川 正人
群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所 高崎研究所内
- (72)発明者 関 修平
大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
- (72)発明者 佃 諭志
大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内
- (72)発明者 田川 精一
大阪府吹田市山田丘1番1号 国立大学法人大阪大学内

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特開2003-082532(JP,A)
特開2002-097074(JP,A)
特許第2574179(JP,B2)
杉本雅樹、外4名、イオンビームを利用したナノ材料加工と応用、原子力eye、2003年、
Vol.49, No.5, p.10-13

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B	21/068		
C01B	31/26		
C01B	31/30	-	31/36
D01F	9/08	-	9/32