

# 吉村パイ電子物質プロジェクトの研究成果

## 目次

|   |    |
|---|----|
| 1. 非ベンゼノイド構造を有する炭素材料                    | 2  |
| 2. 伸長/直接通電法による高分子の低温グラファイト化             | 4  |
| 3. 炭素薄膜/n-Si ヘテロ接合に基づく高効率太陽電池           | 6  |
| 4. 各種炭素材料のリチウムイオン二次電池用負極材料への応用          | 8  |
| 5. 炭素材料の細菌に対する生育促進効果                    | 10 |
| 6. 化学蒸気堆積(CVD)法によるグラファイト薄膜の低温合成         | 11 |
| 7. 化学蒸気堆積(CVD)法によるカーボンナノチューブの低温合成       | 14 |
| 8. パルスレーザ沈殿法(PLD)による物質合成                | 16 |
| 9. グラファイト・カーボンナノチューブを宿主とする層間化合物(GIC)の合成 | 18 |
| 10. グラファイト上の金微粒子の生成と結晶化                 | 20 |
| 11. 炭化中間体/シリカゲルナノコンポジットからの蛍光現象の発見       | 22 |
| 12. 溶液重合による高分子エピタキシャル超薄膜の形成             | 23 |
| 13. 共重合体エピタキシーによる高分子薄膜の形成               | 25 |

## 1. 非ベンゼノイド構造を有する炭素材料

5 員環さらにはヘテロ元素を含有する各種有機化合物の重合体を合成し、それらの炭素化・グラファイト化機構、生成する炭素の性質について検討した。

### 研究成果の概要

- 1) 5 員環を含有する有機物の重合体(図 1)から面間隔の広い炭素を調製。(図 2)
- 2) 含窒素化合物ポリマーの炭素化における窒素の脱離挙動は同じ形態の窒素であっても前駆体ポリマーの骨格構造によって異なることを確認。(図 3)

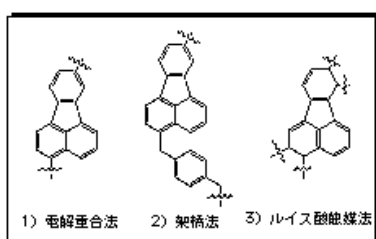


図1 フルオランセン重合体の予想される単位構造モデル

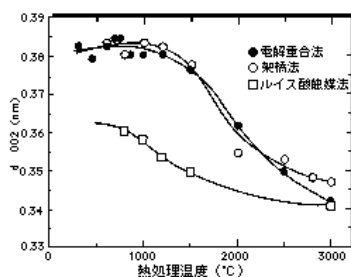


図2 フルオランセン重合体の熱処理に伴う面間隔の変化

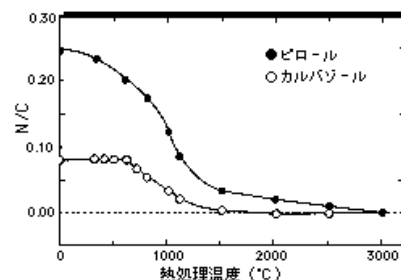


図3 N/C 原子数比の熱処理に伴う変化

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 新高容量リチウムイオン二次電池負極材料
- 2) 分子ふるい炭素

### 特許出願

- 1) 非ベンゼノイド炭素系材料の製造法

特 願：平 5-238576(平成 5 年 9 月 24 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：非ベンゼン系縮合多環芳香族化合物を少なくとも 2 個の反応性アルキル基を有する芳香族化合物と反応させ、次いで生成される高分子化合物を熱処理することによる、二次電池電極材料、触媒等のホスト材料として有用な、面間隔の大きな非ベンゼノイド炭素系材料の製造方法。

- 2) 非ベンゼノイド炭素系材料の製造法

特 願：平 5-238575(平成 5 年 9 月 24 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、日本カーリット(株)

請求の概要：非ベンゼン系縮合多環芳香族化合物を電解重合し、次いで熱処理することによる、二次電池電極材料、触媒等のホスト材料として有用な、面間隔の大きな非ベンゼノイド炭素系材料の製造方法。

3) 非ベンゼノイド炭素系材料の製造法

特 願：平 5-238574(平成 5 年 9 月 24 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、日本カーリット(株)

請求の概要：非ベンゼン系縮合多環芳香族ハロゲン化物の熱処理による、二次電池電極材料、触媒等のホスト材料として有用な、面間隔の大きな非ベンゼノイド炭素系材料の製造方法。

4) 窒素原子含有炭素材料の製造方法

特 願：平 6-302515(平成 6 年 12 月 6 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、日本カーリット(株)

請求の概要：含窒素有機化合物をモノマー成分として電気化学的に重合し、得られた重合物を炭素前駆体として加熱処理することによる窒素原子含有炭素材料の製造方法。

5) ポリマーコンポジットフィルムの製造法

特 願：平 7-42157(平成 7 年 3 月 1 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、日本カーリット(株)

請求の概要：エレクトロクロミック材料、コンデンサ等の誘電体膜、または液晶表示材料の偏光膜等に有用な、ポリアミック酸および電解酸化重合生モノマーの重合体からなるフィルムの製造方法。

**報告書他**

- 1) K.Hashizume, M.Tsutsui, T.Kaneko, S.Otani and S.Yoshimura: Electrochemical Properties of Carbons Obtained from Precursors of Electrochemically Polymerized Polymers, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.393, p.333-338(1995)
- 2) H.A.Yu, T.Kaneko, S.Yoshimura and S.Otani: A Turbostratic Structure Carbon with High Specific Surface Area from 1,4-Benzenedimethanol Carbon, Vol.34, p.676-678(1996)

〔研究者名〕 橋詰 賢一、于 洪、筒井 美穂、金子 友彦

## 2. 伸長/直接通電法による高分子フィルムの低温グラファイト化

グラファイト化に及ぼす加熱課程での引っ張り応力の影響、さらに直接通電加熱による熱処理を行い、炭素化黒鉛化のモニタリングを行った。

### 研究成果の概要

- 1) 900°C間でのポリマーフィルムの熱処理の間に引っ張り応力を調整することにより、引き続き熱処理で生成する炭素の黒鉛化性を制御できることを見出した。
- 2) 予備炭素化(900°C)したポリマーフィルムに直接通電することにより(図1)、炭素化黒鉛化過程での電圧・電流・試料温度・形状変化を *in-situ* で測定することができた。(図2、3) またこの手法により 1800°Cでグラファイトが生成することを確認した。

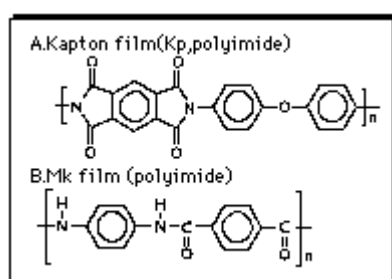


図1 試料フィルムと直接通電装置(TMAに接続)

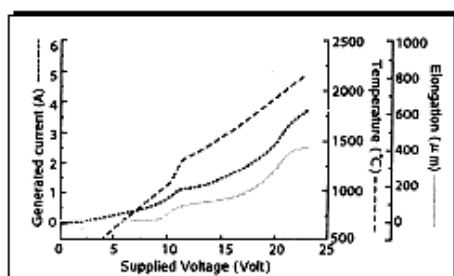


図2 MKフィルムの印加電圧に伴う電流、表面温度、形状の変化

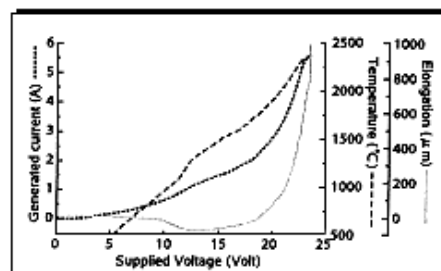


図3 Kpフィルムの印加電圧に伴う電流、表面温度、形状の変化

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 低温グラファイト化
- 2) グラファイト化制御技術

### 特許出願

なし

## 報告書他

- 1) Y.Suhng, K.Hashizume, T.Kaneko, S.Otani and S.Yoshimura: The Study of the Graphitization Behavior for Polyimide and Polyamide Films, Synth.Met., Vol.71, p.1751(1995)
- 2) Y.Suhng, K.Hashizume, T.Kaneko, S.Otani and S.Yoshimura: The Study of the Structural Transformation for Carbonized Polymer Films, Synth.Met., in press
- 3) Y.Suhng, K.Hashizume, T.Kaneko, S.Otani, S.Yoshimura, Y.Hishiyama, Y.Kaburagi and A.Yoshida: The Influence of Constraints on Novax Films During Carbonization Process toward Their Graphitizability Carbon, submitted

〔研究者名〕 宋 以仁、橋詰 賢一、金子 友彦

### 3. 炭素薄膜/n-Si ヘテロ接合に基づく高効率太陽電池

炭素薄膜を用いたデバイス及びそれに基づく高効率太陽電池を実現。

#### 研究成果の概要

- 1) 熱 CVD 法により、光透過性を有する p 型炭素薄膜の調製に成功した。
- 2) p 型炭素薄膜と n 型 Si との積層化により、理想的なダイオード特性(理想因子 1.1)を示すヘテロ接合の作製に成功した。
- 3) 炭素薄膜/n-Si ヘテロ接合に基づく太陽電池が広い波長範囲でスペクトル応答特性を有することを確認した。

(図 1、図 2、図 3)

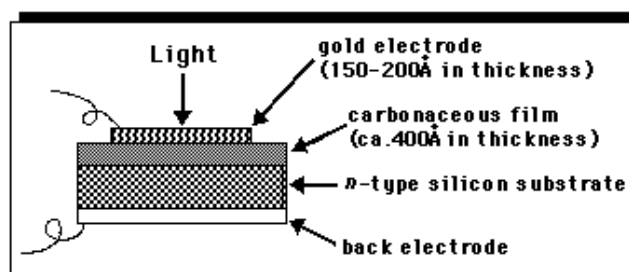


図 1 炭素薄膜/n-Si 太陽電池の構造

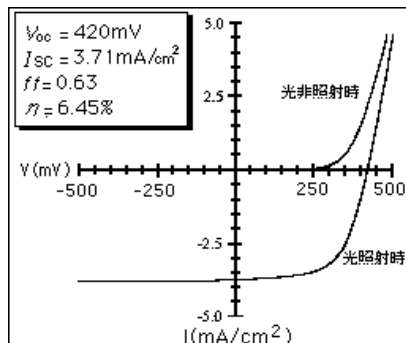


図 2 炭素薄膜/n-Si 太陽電池の I-V 特性

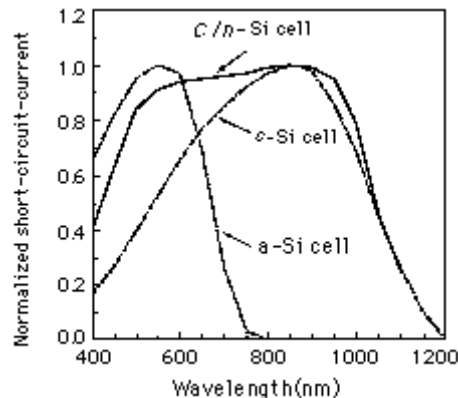


図 3 炭素薄膜/n-Si 太陽電池の分光特性

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 光スイッチ
- 2) 高効率太陽電池

#### 特許出願

- 1) 半導体素子と太陽電池

特 願：平 7-291544(平成 7 年 11 月 9 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：n 型または p 型半導体基板に、炭素質薄膜が化学気相堆積されているヘテロ接合型或いはショットキー型半導体素子。

#### 報告書他

- 1) H.A.Yu, T.Kaneko, S.Yoshimura and S.Otani: A Turbostratic Structure Carbon with High Specific Surface Area from 1,4-Benzenedimethanol, Carbon, Vol.34, p.676-678(1996)
- 2) H.A.Yu, T.Kaneko, S.Yoshimura and S.Otani: Photovoltaic Cell of Carbonaceous Film/n-Type Silicon, Appl.Phys.Lett., Vol.68, p.547-549(1996)
- 3) H.A.Yu, T.Kaneko, S.Yoshimura, Y.Suhng, Y.Sasaki and S.Otani: The Junction Characteristics of Carbonaceous Film/n-Type Silicon (C/n-Si)Layer Photovoltaic Cell, Appl.Phys.Lett., Vol.69, p.3042-3044(1996)
- 4) H.A.Yu, T.Kaneko, S.Yoshimura, Y.Suhng, S.Otani and Y.Sasaki: The Spectro-Photovoltaic Characterisitcs of a Carbonaceous Film/n-Type Silicon (C/n-Si) Photovoltaic Cell, Appl.Phys.Lett., in press

〔研究者名〕 于 洪、宋 以仁、金子友彦

#### 4. 各種炭素材料のリチウムイオン二次電池用負極材料への応用

新規炭素材料の構造と電気化学特性の関係を検討。

高容量リチウムイオン二次電池用負極材料としての可能性を示した。

##### 研究成果の概要

- 1) 乱層構造の高度に発達した新規炭素材料として 1,4-ベンゼンジメタノール焼成炭素 (PXG 炭素) を合成した。
- 2) 600°C、700°C の温度で焼成した PXG 炭素は、初回放電容量が黒鉛の理論容量 (372mAh/g) を遥かに上回る値 (600mAh/g) を示した。
- 3) ポリアミドフィルム焼成炭素は、焼成温度 1300°C から 1800°C にかけてのみ放電曲線が二段になり、炭素構造の組み替えが電気化学的挙動に反映することを発見した。

(図 1、図 2、図 3)

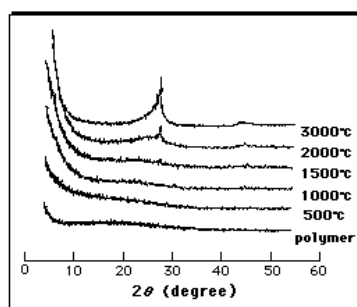


図 1 1,4-ベンゼンジメタノール焼成炭素の各処理温度での X 線回折パターン (CuK $\alpha$ )

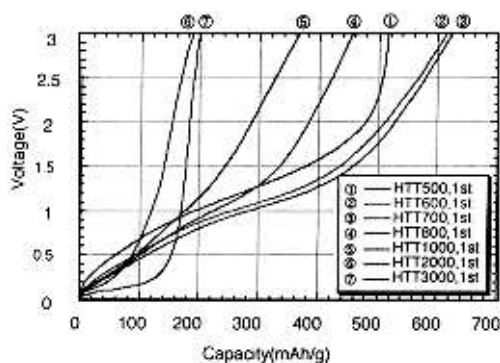


図 2 1,4-ベンゼンジメタノール焼成炭素の処理温度と放電曲線の関係

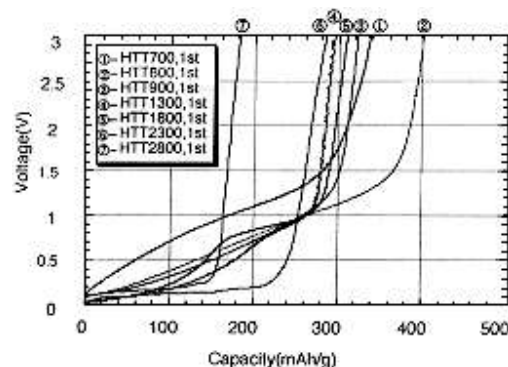


図 3 ポリアミドフィルム焼成炭素の各処理温度と放電曲線の関係

##### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高容量リチウムイオン二次電池用負極材料

##### 特許出願

- 1) 電池電極材

特 願：平 8-212905(平成 8 年 8 月 12 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：芳香族多価アルコール類の硫酸存在下での重合物または共重合物が焼成されてなる炭素質材からなる電池電極材。

- 2) 電池電極材

特 願：平 8-212904(平成 8 年 8 月 12 日)



出 願 人：科学技術振興事業団、松下電器産業(株)

請求の概要：芳香族ポリアミド樹脂が焼成されてなる炭素質材からなる電池電極材。

**報告書他**

なし

〔研究者名〕上町 裕史、于 洪桜、宋 以仁、金子 友彦

## 5. 炭素素材の細菌に対する生育促進効果

炭素素材による細菌の生育促進効果の発見とその機構の解明

### 研究成果の概要

- 1) パイ電子を持つ炭素素材は細菌に作用して通常では増殖できないストレス下(高塩濃度、高温)の増殖を可能にする。ダイヤモンドにはこの効果はない。
- 2) この作用は直接炭素素材と細菌の接触を必要とせず、ポリエチレンの薄膜を越えたり、数センチ離れた場所(図1)からも効果がある。
- 3) 音響デバイスより生じた音波の *B.carboniphilus* に対する増殖促進効果。(図2)
- 4) 炭素素材は外界からの電磁波等を受け、生育促進音波に転換していると考えられる。(図3)

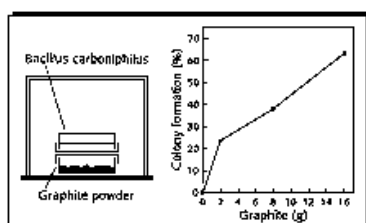


図1 *B.carboniphilus* に対するグラファイトの増殖促進効果

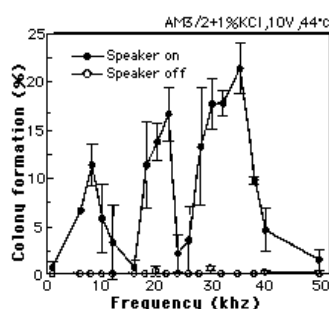


図2 音響デバイスより生じた音波の *B.carboniphilus* に対する増殖促進効果

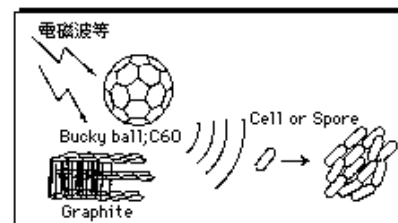


図3 炭素材料の細菌に対する生育促進作用

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 土壌、活性汚泥等の微生物の活性化
- 2) 医用、育種、物質生物生産等における有効な細胞生育制御物質の開発

### 特許出願

- 1) 細胞培養法と細胞培養装置

特 願：平 8-372(平成 8 年 1 月 5 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、松橋 通生

請求の概要：各種細胞の増殖と機能発現を効率良く制御することのできる新しい細胞培養方法と、そのための培養装置。

### 報告書他

- 1) M.Matsushashi, A.N.Pankurshina, K.Endoh, H.Watanabe, H.Oshima, M.Tobi, S.Endo, Y.Mano, M.Hyodo, T.Kaneko, S.Otani and S.Yoshimura: *Bacillus Carboniphilus* Cells Respond to Growth-Promoting Physical Signals from Cells of Homologous and Heterologous Bacteria, *J.Gen.Appl.Microbiol.*, Vol.42, p.315-323(1996)

〔研究者名〕松橋 通生、竹内 希志、A.N. パンクルシナ

## 6. 化学蒸気堆積(CVD)法によるグラファイト薄膜の低温合成

600°Cという低温で高配向性グラファイト薄膜の作成に成功。

原料と触媒の選択が重要。

### 研究成果の概要

- 1) 真空中での熱分解反応による CVD 法を用いた。
- 2) 原料としてはオルトメチルジアリルケトン類が適しており、触媒金属としてはニッケル、コバルト、白金、パラジウムが適していることを見出した。
- 3) 特にニッケルを用いた場合、600°Cという低温まで配向性のよいグラファイトが生成することを見出した。(図 1、2)
- 4) ピロールを原料として、窒素原子含有グラファイトの生成に成功した。(図 3)

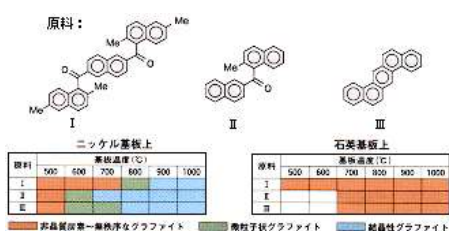


図1 低温でのグラファイト/炭素の生成条件

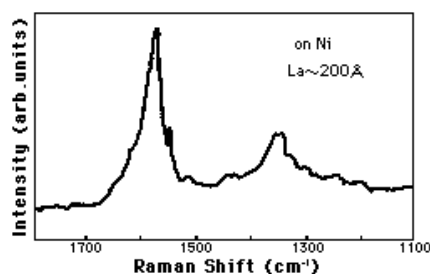


図2 600°Cで堆積させたグラファイトのラマンスペクトル(グラファイト結晶であることを示す大きなピークが見られる。)

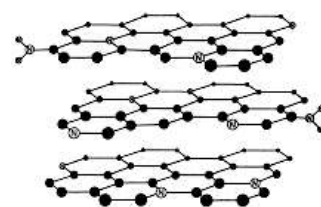


図3 窒素置換グラファイトの構造モデル

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 電子デバイスなどの薄膜素子、導電性素子

### 特許出願

- 1) グラファイト薄膜の形成方法

特 願：平 5-64946(平成 5 年 3 月 24 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、三菱化学(株)、松下電器産業(株)

請求の概要：芳香族ケトン類を原料として、Co、Ni、Pd、Pt等の基板上に化学気相成長法により 600°C程度の低温での成長が可能な単結晶グラファイト薄膜の形成方法。

- 2) 窒素含有炭素膜の製造方法

特 願：平 5-238573(平成 5 年 9 月 24 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、三菱化学(株)、松下電器産業(株)

請求の概要：含窒素環状有機化合物を化学気相蒸着(CVD)することにより、機能材料として注目される窒素含有グラファイト状炭素膜の製造方法。

3) ポリペリナフタレン薄膜の作成方法

特 願：平 6-56242(平成 6 年 3 月 25 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、松下電器産業(株)

請求の概要：ペリレン、ペリレンテトラカルボン酸またはこれらの誘導体を原料とし、化学気相堆積法を用いて基体表面上に生成することを特徴とするポリペリナフタレン薄膜の製造方法。

4) グラファイト層の形成方法、該方法によって形成されたグラファイト層を有する X 線光学素子及び X 線光学素子の製造方法

特 願：平 7-58732(平成 7 年 3 月 17 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、三菱化学(株)、松下電器産業(株)

請求の概要：ガラス質ないし結晶質の基体表面に形成されている金属薄膜の上に化学気相堆積法によりグラファイト層を形成することを特徴とするグラファイト層の形成方法。

## 報告書他

- 1) M.Yudasaka, H.Kamo, Y.Ohki and S.Yoshimura: Disorders at Interfaces: Thin Film Junctions of Ni Phthalocyanine and Perylenetetra-carboxylic Dianhydride Fabricated by Vacuum Deposition, Thin Solid Films, Vol.239, p.71-73(1994)
- 2) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, H.Kamo, Y.Ohki, S.Yoshimura and E.Ota: Graphite Thin Film Formation by Chemical Vapor Deposition, Appl.Phys.Lett., Vol.64, No.7, p.842-844(1994)
- 3) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, Y.Ohki, S.Yoshimura and E.Ota: Graphite Thin-Film Formation by Chemical Vapor Deposition of o-Methyl-diaryl-keton, Appl.Phys.Lett., Vol.65, No.1, p.46-48(1994)
- 4) H.Kamo, M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, Y.Ohki and S.Yoshimura: Formation of Polyperi-naphthalene Thin Film by Chemical Vapor Deposition, Synth.Met., Vol.68, p.61-63(1994)
- 5) T.Matsui, M.Yudasaka, R.Kikuchi, Y.Ohki and S.Yoshimura: Two Kinds of Nitrogen Atoms in Nitrogen-Substituted, Highly Crystalline Graphite Prepared by Chemical Vapor Deposition, Appl.Phys.Lett., Vol.65, p.2145-2147(1994)
- 6) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, K.Tasaka, Y.Ohki, E.Ota and S.Yoshimura: Effect of Ni on Graphite Thin-Film Formation from Organic Material by Chemical Vapor Deposition, J.Vac.Sci.Technol.A, Vol.13, No.4, Jul/Aug, p.2142-2145(1995)
- 7) T.Matsui, M.Yudasaka, R.Kikuchi, Y.Ohki and S.Yoshimura: Structure of Nitrogen-Substituted Graphite Prepared by Chemical Vapor Deposition, Mater.Sci. and Eng., B29, p.220-222(1995)

- 8) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, Y.Ohki, E.Ota and S.Yoshimura: Graphite Formation on Ni Films by Chemical Vapor Deposition, *Thin Solid Films*, Vol.280, p.117-123(1996)
- 9) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, Y.Ohki, E.Ota and S.Yoshimura: Laterale Growth of Highly Oriented Graphite by Chemical Vapor Deposition upon Pt Film Formed on Sapphire, *Phys.Stat.Sol.(a)*, Vol.156, p.107-112(1996)
- 10) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, Y.Ohki, E.Ota and S.Yoshimura: Graphite Film Formation by Chemical Vapor Deposition on Ni Coated Sapphire, *Carbon*, Vol.34, No.6, p.763-767(1996)
- 11) 菊池 理恵、湯田坂 雅子、松井 丈雄、大木 芳正、太田 悦郎、吉村 進「CVD 法によるグラファイト薄膜の低温作製」*炭素*,No.171,p.13-17(1996)

〔研究者名〕 湯田坂 雅子、松井 丈雄、菊池 理恵、大木 芳正

## 7. 化学蒸気堆積(CVD)法によるカーボンナノチューブの低温合成

600°Cという低温でカーボンナノチューブの生成に成功した。

### 研究成果の概要

- 1) 真空中での熱分解反応による CVD 法を用いた。
- 2) 触媒となる金属(ニッケル、コバルト、鉄)の微粒子が核となってカーボンナノチューブが生成することを見い出した。
- 3) 触媒となる金属を含むフタロシアニンを原料とするカーボンナノチューブ生成にも成功した。
- 4) CVD 法におけるカーボンナノチューブの生成メカニズムを解明した。

(図 1、図 2)

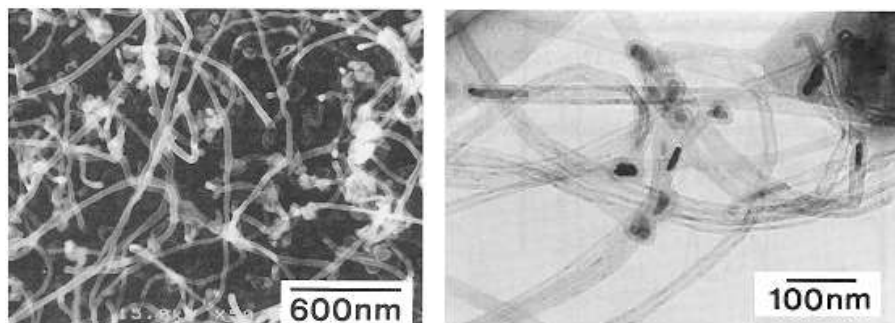


図 1 CVD 法によりニッケル微粒子を用いて生成したカーボンナノチューブの SEM(上)及びTEM(下)写真

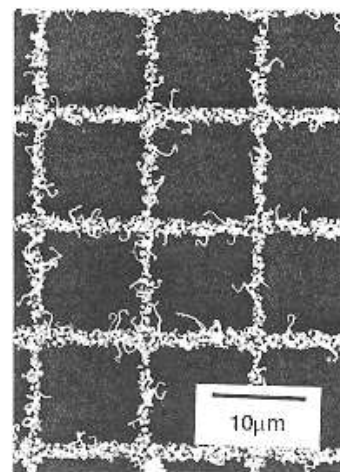


図 2 カーボンナノチューブの選択成長(コバルト・フタロシアニンを原料とした CVD 法で、局所的にカーボンナノチューブをコバルト蒸着膜上に生成させたもの。)

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高容量リチウム 2 次電池用負極材料
- 2) 冷陰極用材料

### 特許出願

- 1) グラファイトファイバーの作成方法

特 願：平 7-210161(平成 7 年 7 月 10 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、松下電器産業(株)

請求の概要：Ni の薄膜を蒸着した基板を用いることによる、700°Cでの CVD でグラファイトチューブの生成方法。

- 2) 炭素質ファイバーの作成方法

特 願：平 8-28087(平成 8 年 2 月 15 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、松下電器産業(株)

請求の概要：触媒となる金属を構成要素として含む金属有機化合物を原料として化学気相成長法によりグラファイトファイバーを作成するに当たり、基板の選択的に必要な場所にファイバー状の炭素を析出させる方法。

#### 報告書他

- 1) M.Yudasaka, R.Kikuchi, T.Matsui, Y.Ohki, E.Ota and S.Yoshimura: Specific Conditions for Ni Catalyzed Carbon Nanotube Growth by Chemical Vapor Deposition, Appl.Phys.Lett., Vol.167, No.17, p.2477-2449(1995)
- 2) M.Yudasaka, R.Kikuchi, Y.Ohki, S.Yoshimura: Nitrogen-Containing Carbon Nanotube Growth from Ni Phthalocyanine by Chemical Vapor Deposition, Carbon, in press

〔研究者名〕 湯田坂 雅子、菊池 理恵、大木 芳正

## 8. パルスレーザー沈殿(PLD)法による物質合成

パルスレーザー光照射により原料を分解放出し、基板上に反応蒸着させ、1次元グラファイトおよびダイヤモンド状炭素の薄膜生成に成功した。

### 研究成果の概要

- 1) Nd:YAG レーザ光の基本波及び高調波を用い、1次元グラファイトであるポリペリナフタレンの薄膜化に初めて成功。
- 2) 波長と強度を選ぶことにより、従来より遥かに低いエネルギーでダイヤモンド状炭素の薄膜生成に成功。

(図1、図2、図3)

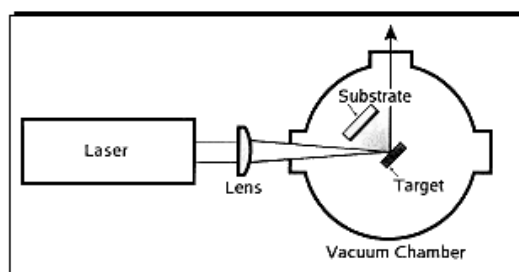


図1 PLD法で用いた装置  
(レーザー光をレンズで絞ってターゲットに当て、蒸発させ基板に堆積させる。)

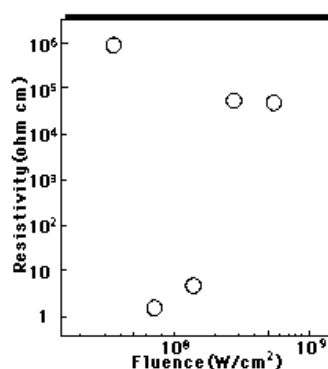


図2 生成したダイヤモンド状炭素の抵抗値のレーザー光強度依存性

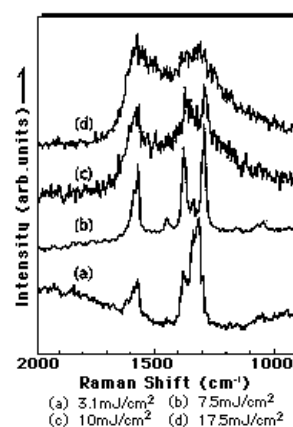


図3 生成したポリペリナフタレンのラマンスペクトル

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 薄膜電子材料の創製
- 2) ダイヤモンド状炭素による表面コーティング
- 3) PLD法による新規物質の合成、有機材料系への応用

### 特許出願

- 1) ダイヤモンド状炭素薄膜及び異種原子置換ダイヤモンド状炭素薄膜の製造方法

特 願：平7-320077(平成7年12月8日)

出 願 人：科学技術振興事業団、三菱化学(株)、松下電器産業(株)

請求の概要：レーザーアブレーション法において、ターゲットに高分子材料を使用することを特徴とするダイヤモンド状炭素薄膜及び異種原子置換ダイヤモンド状炭素薄膜の成膜方法。



2) 高品質ダイヤモンド状炭素薄膜の製造方法

特 願：平 8-237500(平成 8 年 9 月 9 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、三菱化学(株)、松下電器産業(株)

請求の概要：レーザーアブレーション法によって、基板上にダイヤモンド状炭素薄膜を蒸着して成膜するに際し、レーザーエネルギー密度を成膜下限界領域に保つことを特徴とする高品質ダイヤモンド状炭素薄膜の製造方法。

**報告書他**

- 1) M.Yudasaka, Y.Tasaka, M.Tanaka, H.Kamo, Y.Ohki, S.Usami and S.Yoshimura: Polyperinaphthalene Film Formation by Pulsed Laser Deposition with a Target of Perylenetetracarboxylic Dianhydride, Appl.Phys.Lett., Vol.64, No.24, p.3237-3239(1994)
- 2) T.Matsui, M.Yudasaka, K.Imai, Y.Ohki and S.Yoshimura: Preparation of Diamond-Like Carbon Film by Pulsed Laser Deposition, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Vol.416, p.229-233(1996)

〔研究者名〕 湯田坂雅子、松井丈雄、大木芳正

## 9. グラファイト・カーボンナノチューブを宿主とする層間化合物(GIC)の合成

新規なグラファイト層間化合物の合成に成功すると共に、その物理的性質の解明を行った。

### 研究成果の概要

- 1) 金属塩化物 GIC やアルカリ金属酸化物 GIC を合成し、その構造や物性を解明した。
- 2) カーボンナノチューブを宿主とした GIC を初めて合成し、ナノチューブが巻紙型構造であることを発見した。

(図 1、図 2、図 3)

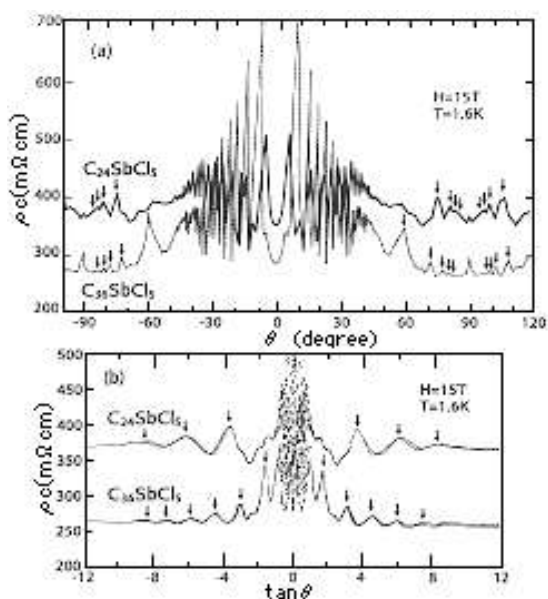


図 1 5 塩化アンチモン GIC で観測した角度依存磁気抵抗振動  
(レーザー光をレンズで絞ってターゲットに当て、蒸発させ基板に堆積させる。)

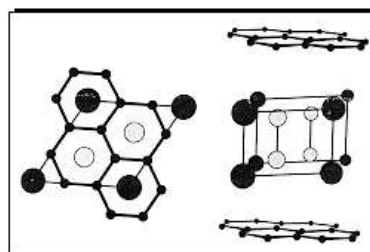


図 2 アルカリ金属酸化物 GIC(C4KO2)の結晶構造

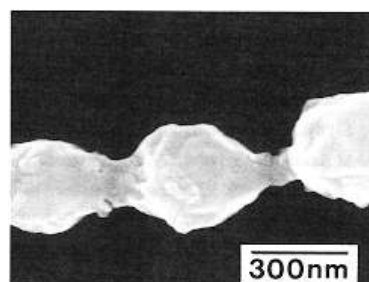


図 3 カーボンナノチューブ GIC の SEM 写真  
(チューブの中にアルカリ金属が入ったため、膨れている。)

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 新規物質の合成、新機能物質の設計
- 2) 量子干渉素子

### 特許出願

なし

### 報告書他

- 1) V.Z.Mordkovich: Model for Constitution of Graphite Intercalation Compounds, Synth.Met., Vol.63, p.1-6(1995)

- 2) Y.Iye, M.Baxendale and V.Z.Mordkovich: Resonant Angular Oscillation of Magnetoresistance in Synthetic Layered Metal: Stage 2 SbCl<sub>5</sub>-Intercalated Graphite, *J.Phys.Soc.Jpn.*, Vol.63, No.5, p.1643-1646(1994)
- 3) V.Z.Mordkovich, Y.Ohki, S.Yoshimura, S.Hino, T.Yamashita and T.Enoki: Potassium-Oxygen Graphite Intercalation Compounds, *Synth.Met.*, Vol.68, p.79-83(1994)
- 4) V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, Y.Ohki and S.Yoshimura: Synthesis of New Cesium-Oxygen Graphite Intercalation Compounds, *J.Alloys Comp.*, Vol.226, p.L1-L2(1995)
- 5) V.Z.Mordkovich, Y.Ohki, S.Yoshimura, S.Hino, T.Yamashita and T.Enoki: New Graphite Intercalation Compounds C<sub>4</sub>KO<sub>2</sub> and C<sub>8</sub>KO<sub>2</sub>, *Synth.Met.*, Vol.71, p.1767-1768(1995)
- 6) V.Z.Mordkovich Synthesis and XPS investigation of Superdense Lithium Graphite intercalation Compound LiC<sub>2</sub>, *Synth.Met.*, Vol.80, p.243-247(1996)
- 7) V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, Y.Ohki, S.Yoshimura, T.Yamashita and T.Enoki: New Graphite Intercalation Compounds with Heavy Alkali Metal Superoxides, *J.Phys.Chem.Solids*, Vol.57, p.821-825(1996)
- 8) M.Baxendale, Y.Iye and V.Z.Mordkovich: Angular Dependent Magnetoresistance Oscillations in SbCl<sub>5</sub>-Intercalated Graphite, *J.Phys.Chem.Solids*, Vol.57, p.761-763(1996)
- 9) V.Z.Mordkovich, M.Baxendale, S.Yoshimura and R.P.H.Chang: Intercalated into Carbon Nanotubes, *Carbon*, Vol.34, p.1301-1303(1996)
- 10) M.Baxendale, V.Z.Mordkovich and S.Yoshimura: Multiple Series Angular Dependent Magnetoresistance Oscillations in SbCl<sub>5</sub>-Intercalated Graphite, *J.Phys.Soc.Jpn.*, submitted
- 11) M.Baxendale, V.Z.Mordkovich, R.P.H.Chang and S.Yoshimura: Magneto-Oscillatory Behavior of Carbon Nanotube Bundles, *Synth.Met.*, in press
- 12) M.Baxendale, V.Z.Mordkovich, S.Yoshimura and R.P.H.Chang: Magnetotransport in Bundles of Scroll-Type Carbon Nanotubes, *Phys.Rev.B*, Submitted

〔研究者名〕 V.Z.モルトゴヴィチ、M.バクセンディール、大木芳正

## 10. グラファイト上の金微粒子の生成と結晶化

ヨウ素蒸気雰囲気中でグラファイト上に金を蒸着し、結晶性の金超微粒子の均一分散体を得た。

### 研究成果の概要

- 1) 金の真空蒸着の際にヨウ素を供給することにより、基板にナノメートルサイズの微粒子が生成。
- 2) 生成した微粒子は単結晶であり、空間的分布は対称性を持つことが明らかになった。  
(図1、図2、図3、図4)

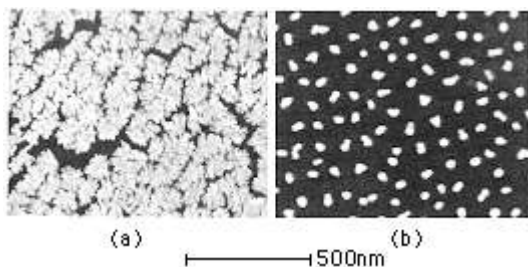


図1 グラファイト上の金蒸着膜

- (a)通常の蒸着膜(デンドライト状の膜が生成)  
(b)ヨウ素供給した場合の蒸着膜  
(直径数10nmの微粒子が生成している。)

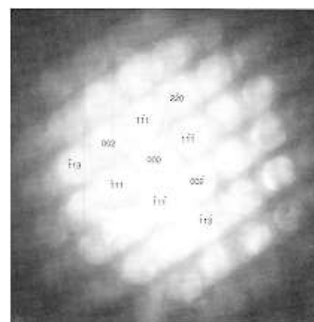


図2 グラファイト上の微粒子の電子線回折パターン  
(fcc構造の金単結晶のパターンと一致する。)

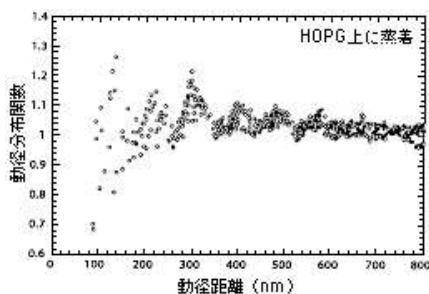


図3 グラファイト上に生成した微粒子の動径分布関数  
(周期的なピークが認められ、微粒子が対称性を持つ分布をしていることを示している。)

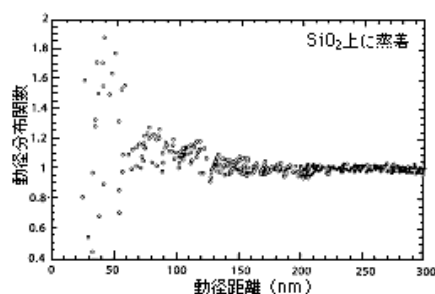


図4 SiO<sub>2</sub>上に生成した微粒子の動径分布関数  
(近距離を除いてピークは認められず、長距離的な構造を持たないことを示している。)

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) ナノストラクチャー形成を基にした機能性の付加

### 特許出願

- 1) 金、銀、又は銅の金属超微粒子の製造方法  
特願：平8-89942(平成8年3月21日)  
出願人：科学技術振興事業団、東ソー(株)

請求の概要：基板表面上に蒸着法によって金、銀又は銅の金属微粒子を製造するに当たり、  
ヨウ素を存在させることを特徴とする金、銀又は銅の金属微粒子の製造方法。

**報告書他**

なし

〔研究者名〕 本多 克也、山田 修輔、佐野 正人

## 11. 炭化中間体/シリカゲルナノコンポジットからの蛍光現象の発見

シリカゲル中にグラファイト前駆体である炭化中間体がナノメートルオーダーで分散した複合体を作成した。このナノコンポジットに蛍光現象を見出し、その性質について解明した。

### 研究成果の概要

- 1) 炭化中間体/シリカゲルナノコンポジットに、波長 390nm 近傍と 490nm 近傍の 2 つの波長領域に強度極大が存在する蛍光スペクトルを見出した。
- 2) 加熱処理温度を変えることによって 2 つの領域の発光の相対強度を変化させた。(図 1)
- 3) 蛍光の寿命が数 10 ナノ秒であることを見出し、さらに 2 つの領域からの蛍光では加熱処理温度に対する変化が異なることを見出した。(図 2)

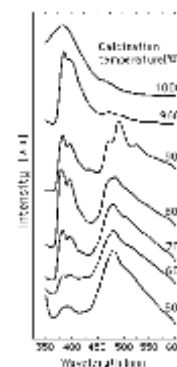


図 1 蛍光スペクトルの加熱処理温度による変化 (励起光波長 337nm)

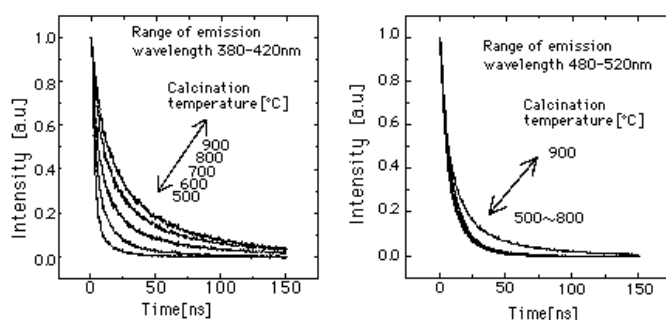


図 2 蛍光強度時間減衰曲線 (アセナフチレン添加試料)

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 新しい蛍光材料を用いた、高速紫外線センサーや大面積発光体
- 2) 熱処理温度や励起光波長の変化による発光波長の違いを利用した、多色表示素子

### 特許出願

- 1) 蛍光体およびその製造方法

特 願：平 7-48225(平成 7 年 3 月 8 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、東ソー (株)

請求の概要：主成分が珪素元素と酸素元素からなり、発光させる励起光の波長が 320 から 360nm である新規な蛍光体及びその製造法。

### 報告書他

- 1) N.Yamada, M.Sano and S.Yoshimura: Photoluminescence Characteristics of Calcined Silica Gels Containing Carbonized Intermediates, Chem.Lett., p.21-22(1996)

〔研究者名〕 山田 修輔、佐野正人

## 12. 溶液重合による高分子エピタキシャル超薄膜の形成

モノマーの溶液重合により、高分子エピタキシャル超薄膜を形成する一般的な方法を確立した。

### 研究成果の概要

- 1) グラファイトを浸したモノマー溶液を重合することにより、生成高分子のエピタキシャル超薄膜を得る手法において、アニオン性、及び、カチオン性開環重合、ラジカル重合、重縮合、重付加が適用できることを見いだした。
- 2) 上記の手法を用いて、平面ジグザグ構造を持つ高分子鎖だけでなく、ヘリックス構造を持つポリペプチドも高度に配向した超薄膜として得ることに成功した。
- 3) 上記の手法によると、固体高分子の融点より 200 度以上も高温で、その高分子のエピタキシャル超薄膜を形成できた。

(図 1、図 2)

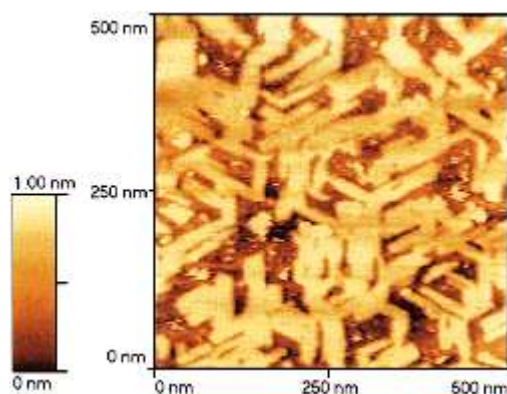


図 1 溶液重合エピタキシー法

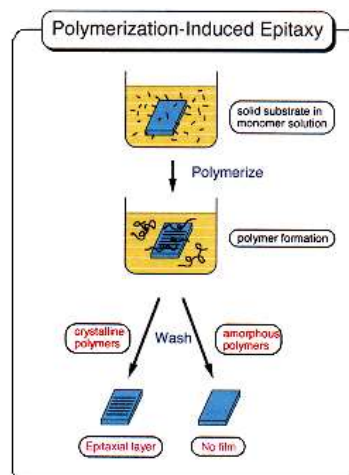


図 2 グラファイト上に形成されたポリテトラヒドロフランのエピタキシャル超薄膜の AFM 像

### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 高配向性高分子超薄膜、非線形材料

### 特許出願

- 1) ポリペプチドのエピタキシャル膜

特 願：平 5-238572(平成 5 年 9 月 24 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：単結晶露出固体表面にアミノ酸誘導体が溶液重合されてなるポリペプチドをエピタキシャル成長させることによる、膜厚、分子配向性等が制御されたポリペプチド機能性薄膜およびその製造方法。

2) 高分子化合物のエピタキシャル成長による高分子化合物の超薄膜の製造方法

特 願：平 6-77847(平成 6 年 3 月 25 日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：結晶基板上の逐次溶液重合による高分子化合物のエピタキシャル成長による  
高分子化合物の超薄膜の製造方法。

3) ポリシロキサン超薄膜及びその製造方法

特 願：平 6-77848(平成 6 年 3 月 25 日)

出 願 人：科学技術振興事業団、東ソー(株)

請求の概要：ポリシロキサン構造中の繰り返し単位が結晶基板の結晶方位と特定の  
関係を持っていることを特徴とするポリシロキサン超薄膜及びその製造方法。

### 報告書他

- 1) M.Sandberg, M.Sano and S.Yoshimura: Polymerization-Induced-Epitaxy. Highly Ordered Poly( $\alpha$ -amino acids) on Graphite as Studied by STM, Peptide Chem. 1993, p.453-456(1994)
- 2) M.Sano, M.O.Sandberg, and S.Yoshimura: Polymerization-Induced-Epitaxy of Polypeptides on Graphite Studied by Scanning Tunneling Microscopy, Langmuir, Vol.10, No.10, p.3815-3819(1994)
- 3) M.Sano, D.Y.Sasaki, S.Yoshimura and T.Kunitake: Polymerization-Induced Epitaxy of Polypeptides on Graphite as Probed by Scanning Tunneling Microscopy, Faraday Discuss., Vol.98, p.307-317(1994)
- 4) M.Sano, M.Sandberg, N.Yamada and S.Yoshimura: Scanning Tunneling Microscopic Studies of Epitaxial Films of Polyurethane, Polyester, and Polysiloxane Formed during step Polymerization, Macromolecules, Vol.28, No.6, p.1925-1937(1995)
- 5) M.Sandberg, M.Sano and S.Yoshimura: Polymerization-Induce Epitaxy. Highly-Ordered Ultrathin Films of Poly(Phenyloxazoline) on Graphite, Chem.Lett., p.1148(1995)
- 6) M.Sano, M.Wada, A.Miyamoto and S.Yoshimura: Possibility of Fractal Growth in Polymerization-Induced Epitaxy, Jpn.J.Appl.Phys., Vol.35, p.L1308-L1310(1996)
- 7) M.Sano, M.Wada, A.Miyamoto, M.Suzuki, M.O.Sandberg and S.Yoshimura: Surface-Bound Structures of Poly(3,3,-bis(chloromethyl)oxacyclobutane) on Graphite Formed by Polymerization-Induced Epitaxy, Langmuir, Vol.13, p.65-70(1996)

〔研究者名〕 佐野 正人、M.サンドベリ、山田 修輔、和田 百代、宮本 朝子



### 13. 共重合体エピタキシーによる高分子薄膜の形成

結晶性、及び、非晶性ブロックをその順序で共重合することにより、エピタキシーで固定された不溶性のアモルファス薄膜を固体基盤上に形成する方法。

#### 研究成果の概要

- 1) 固体基盤をモノマー溶液に浸し、まず、結晶性高分子を合成し、続いて、次のモノマー溶液中で、非晶性高分子を共重合させると、最初の結晶性ブロックのエピタキシーで固定され、非晶性ブロックが不溶性を示す、高分子薄膜が得られた。
- 2) 非晶性ブロックは、通常の高分子反応により、置換反応が可能であることを確認した。(図1、図2)



図1 有機薄膜の形成原理

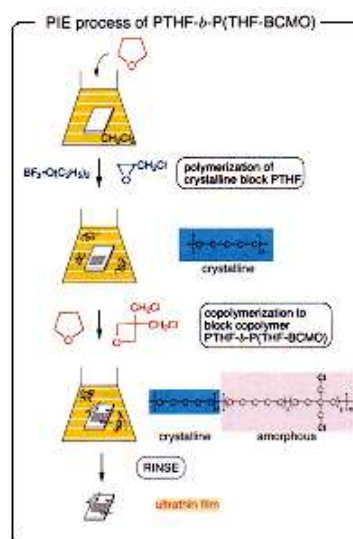


図2 ブロック共重合体のエピタキシーによる不溶性アモルファス薄膜の形成例

#### 成果展開可能なシーズ、用途等

- 1) 固体表面の化学修飾・保護・超分子薄膜の構築

#### 特許出願

- 1) 共重合体エピタキシーによる有機薄膜の製造方法

特 願：平7-230696(平成7年8月17日)

出 願 人：科学技術振興事業団

請求の概要：結晶性ブロックを溶液重合エピタキシー法によって結晶性固体表面にエピタキシャル成長させることにより表面に繋がれた高分子共重合体からなる薄膜の製造法。

## 報告書他

- 1) M.Sano, M.Wada, A.Miyamoto and S.Yoshimura: Using Epitaxy to Form Insoluble, Ultrathin Film of Block Copolymers, Langmuir, Vol.12, No.14, p.3367-3370(1996)
- 2) M.Sano, M.Wada, A.Miyamoto and S.Yoshimura: Substitution Reactions on a Block Copolymer Film Tethered to a Solid Surface by Epitaxy, Thin Solid Films, Vol.284-285, p.249-251(1996)

〔研究者名〕 佐野正人、M.サンドベリ、和田百代、宮本朝子