

令和 2 年 7 月 13 日現在

機関番号：53601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K21573

研究課題名(和文)アモルファス合金ナノ構造体のイオン液体への分散化と表面制御

研究課題名(英文)Dispersion and surface control of metallic glass nanostructures in ionic liquid

研究代表者

柳沼 晋(YAGINUMA, Shin)

長野工業高等専門学校・一般科・准教授

研究者番号：80516518

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、低蒸気圧液体への物理蒸着をアモルファス合金に適用するため、カスタムデザインの超高真空対応スパッタ装置を立ち上げた。これにより、イオンコーターの仕様起因したターゲットの制限などの問題が解決され、多元系のアモルファス合金に対してナノ粒子およびワイヤーを合成・分散化するためのスパッタ条件の最適化を進められるようになった。二次的な結果として、表面吸着分子系の誘導自己組織化現象において電界誘起拡散・凝集モデルを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で取り組んできたアモルファス合金のナノスケール構造体は、ナノ化学分野においてはアモルファス合金という新素材への挑戦となり、アモルファス材料工学分野においてはビルドアップ法によるナノ化という新機軸の提起となる。

表面吸着分子系において得られた誘導自己組織化現象に関する基礎的知見は、アモルファス合金ナノ構造体を分散安定化させた流体試料を外場によって制御し、階層構造・配向構造を形成する技術の構築に繋がると考える。

研究成果の概要(英文)：In this study, a custom-designed ultra-high vacuum sputter system was set up to adapt metallic glasses to physical vapor deposition onto low vapor pressure liquids. As a result, challenges such as target limitations due to the specifications of the ion coater were solved, and optimization of sputtering conditions on fabricating and dispersing nanoparticles/wires of multi-component amorphous alloys can be enabled. As a secondary result, we have demonstrated the electric field induced diffusion/aggregation model for guided self-assembly phenomena in surface adsorbed molecular systems.

研究分野：表面物理/ナノサイエンス

キーワード：アモルファス合金 イオン液体 物理蒸着 ナノ構造 誘導自己組織化

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

(1) アモルファス合金のナノ構造体は、非晶質由来の優れた機械的特性（高強度・高靱性、耐腐食性や耐摩耗性）に加え、ナノスケールのサイズ効果による物理化学特性の発現が期待される機能材料である。近年、イェール大学の J. Schroers らの研究グループにより、ナノインプリント技術を利用してナノ構造のパターンを転写形成する研究が進められ、比表面積の劇的な増大による触媒活性やガラス状態を特徴付ける構造・物性のサイズ効果をはじめ、アモルファス合金ナノ構造体ならではの発見が相次いで報告され、その材料工学・ナノサイエンス分野における重要性が急速に認識されつつある[1]。特に、10 nm 以下、特にクラスターと同程度にまでダウンサイズしたアモルファス合金ナノ構造体の原子配列構造やその結晶化は興味深い。さらに、ナノ構造体の場合、アモルファス特有の物性値にサイズ依存性があり、粘性の増加(100 nm 以下)、非晶質から結晶化する温度の増加(25 nm 以下)が報告されている[1]。

(2) 研究代表者は、東北大学においてガスアトマイズ法を用いた一括大量生産方法の開発に携わり[2]、アモルファス合金の粒子およびワイヤーを作製し、生成物の直径分布が対数正規分布に従うことを見出した。この対数正規分布は微細化の過程を反映しており、生成物のサイズの評価基準とすることで、生成条件の最適化に成功した[3]。現在、こうして実現した量産可能なアモルファス合金粒子およびワイヤーの機能性を探索する段階で、以下の三つの難題に直面している。

- 微細度、直径分布（粒子：0.5-20 μm、ワイヤー：50-2000 nm）
- 粒子とワイヤーの分級、各々のサイズによる分級
- 溶媒への分散安定化

(3) ナノインプリントもガスアトマイズも、過冷却液体の粘性を利用する点は共通で、トップダウン法の一つである。一方、微細度やサイズ分布の改善には、ビルドアップ法が有利である。ビルドアップ法の中には鳥本らに代表される日本発の先駆的な研究があり、イオン液体のような低蒸気圧液体に金属を物理蒸着（スパッタや真空蒸着）すると、数 nm のナノ粒子を合成できることが明らかにされた [4]。これは、安定化剤による表面修飾なしで、ナノ粒子を分散したまま保持できる画期的な調製法である。そこで、アモルファス合金のイオン液体への物理蒸着技術を構築することにより、ナノ化と分散安定化の問題を一挙に解決できると考え、本研究を着想した。

【参考文献】

- [1] S. Sohn *et al.*, Nat. Commun. 6:8157 (2015), and references therein.
- [2] K. S. Nakayama *et al.*, Nano Lett. **12**, 2404 (2012).
- [3] S. Yaginuma *et al.*, Sci. Rep. **5**, 10711; doi: 10.1038/srep10711 (2015).
- [4] T. Torimoto *et al.*, Appl. Phys. Lett. **89**, 243117 (2006).

2. 研究の目的

本研究は、アモルファス合金の非晶質由来の特性をベースに、イオン液体への物理蒸着を利用することにより、ナノスケール構造体を合成・分散する技術を開発し、それらの表面酸化や結晶化を制御することを目的とする。具体的には、以下の三つの目標の達成を目指す（図 1）。

- アモルファス合金ナノ粒子（直径 10 nm 以下）の合成・分散化
- アモルファス合金ナノワイヤー（直径 10 nm 以下）の合成・分散化、形成機構の解明
- ナノ粒子およびワイヤーの表面酸化状態、結晶化状態の原子レベルでの観測・制御

3. 研究の方法

(1) 試料作製

真空蒸着やスパッタリングを用いて、低蒸気圧液体へアモルファス合金のナノ粒子およびワイヤーを合成・分散化した試料を作製する。先の科研費研究課題「アモルファス合金ナノワイヤーを用いた 3 次元触媒開発」においてコンパクトスパッタ装置を導入済みであったため、スパッタリングを優先し、前倒して実施した。低蒸気圧液体として、イオン液体の BMI-BF₄、さらに安価なポリエチレングリコールへのスパッタ蒸着を行い、各種実験パラメータの最適化を進める。表 1 に、ナノ化・分散化の候補となるアモルファス合金の組成と特徴を示す。このうち、実際に用いたアモルファス合金ターゲットは、ガスアトマイズ法によるワイヤー化に成功した Pd_{42.5}Cu₃₀Ni_{17.5}P₂₀、磁化されやすい軟磁性の特性をもつコバルト鉄系の Co₃₆Fe₃₆B₁₉Si₅Nb₄、アモルファス合金薄膜をスパッタ法で作製した報告例が多く低コストで 2 元系

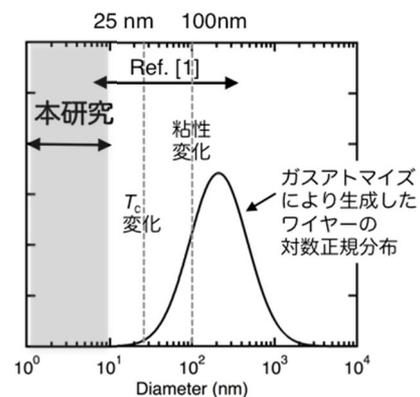


図 1 アモルファス合金のサイズ効果と研究対象となる直径のスケール比較。

の $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ である。

表 1 アモルファス合金の組成と特徴。

組成	特徴 (ナノ化・分散化の理由)
Pd-Cu-Ni-P	高いガラス形成能 + 触媒活性
Zr-Cu-Ni-Al	高いガラス形成能 + 表面酸化
Co-Fe-B-Si-Nb	高透磁率 (軟磁性)
Cu-Zn-Al	低コスト

(2) 分析評価

作製した試料は、学内の共通機器である走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS)、X 線回折 (XRD) を用いて構造解析および組成分析を行い、形状やサイズ、結晶性を評価する。さらに、共用設備の利用や共同研究の実施を通して、透過電子顕微鏡 (TEM) や走査トンネル顕微鏡 (STM) を用いることで、ナノ構造体のサイズ分布、原子配列構造・元素分布を原子レベルで観測し、設計指針を得る。

4. 研究成果

(1) 当初はイオンコーターを用いていたが、ターゲットなどの仕様制限がネックとなり、低蒸気圧液体への物理蒸着によるナノ粒子・ワイヤー分散流体の作製というテーマに特化させた超高真空対応スパッタ装置の立ち上げに踏み切った。既存の真空チャンパーに修理・改造を施し、購入備品であるスパッタ源ユニット、RF 電源およびマッチングボックスを取り付け、その場で試料作製ができるようにした。現在も、当初からのイオンコーターを用いた金属スパッタリングの結果をフィードバックしながら、スパッタ過程におけるパラメータを系統的に変化させ、最適な実験条件を求めているところである。本装置は今後とも、試料温度や試料とターゲットの距離を可変にする基板ステージ (冷却・上下・回転機構付き) ユニートを増設し、ロードロックを拡張するなど、改良を続けていく予定である。

(2) ナノスケールの分散性ワイヤーの将来展望には、アレイ化によって配向制御することで、生体材料への応用が見込まれる。そのための橋渡しという位置付けで、表面吸着分子系の誘導自己組織化現象における電界誘起拡散・凝集モデルを実証したので、二次的な結果として報告する。ピスマス (Bi) 薄膜表面に真空蒸着した銅フタロシアニン (CuPc) 分子の系において、試料に正 (負) バイアスを印加すると吸着分子に引力 (斥力) がはたらき、STM 探針から生じる局所電界によって CuPc 分子の凝集および拡散を制御できる (図 2)。以下に、STM 観測の結果から分かった知見を列挙する。

Bi(001)表面に吸着した CuPc 分子間の水素結合によるアイランドの形成と消失は、STM 探針-試料間に印加したパルス電圧によって可逆的に制御できる。

Bi(001)表面上の CuPc は正に帯電しており、これまでに報告例のある Ag(111)上や Au(111)上の CuPc とは逆の極性をもつ。

一旦形成されたアイランドが消失する過程で、アイランド端から分子が脱離する。その機構は探針の正電位と CuPc の正電荷とのクーロン反発力で説明できる。

Bi(001)表面上の CuPc 分子は、異なるテラス間を横切って移動することも凝集することもできない。

CuPc 分子は、ステップによってナノスケールの狭いテラスに閉じ込められると、単一層の分子配列構造を形成する。

テラス内の CuPc 分子はほぼ一定数のまま凝集しており、このアイランドの位置は STM 探針を用いて操作できる。

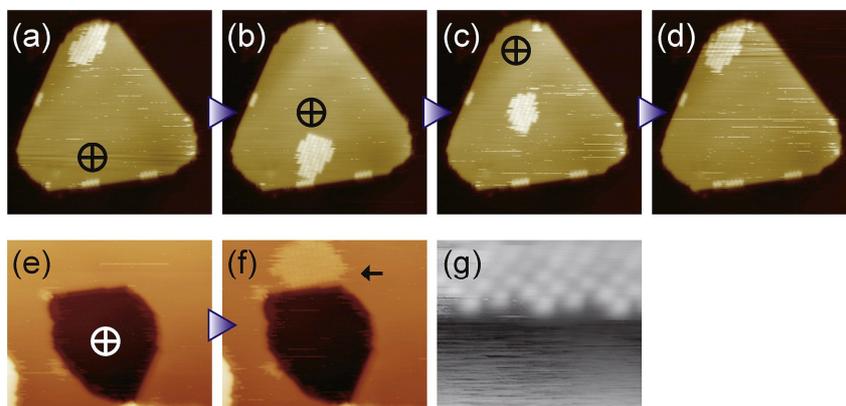


図 2 (a)-(d) Bi(001)薄膜表面上の小さなテラス内に形成された CuPc アイランドの STM 像 (70 nm × 70 nm)、(e), (f) Bi(001)薄膜表面上のステップ近傍の CuPc アイランドの STM 像 (50 nm × 60 nm)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shin Yaginuma, Katsumi Nagaoka, and Tomonobu Nakayama	4. 巻 1181
2. 論文標題 Mechanism of field-induced manipulation of Cu-phthalocyanines on a Bi surface using scanning tunneling microscope	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Mol. Struct.	6. 最初と最後の頁 563-567
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.molstruc.2018.12.094	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Katsumi Nagaoka, Shin Yaginuma, and Tomonobu Nakayama	4. 巻 57
2. 論文標題 Controlling molecular condensation/diffusion of copper phthalocyanine by local electric field induced with scanning tunneling microscope tip	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Jpn. J. Appl. Phys.	6. 最初と最後の頁 20301
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.7567/JJAP.57.020301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shin Yaginuma, Katsumi Nagaoka, and Tomonobu Nakayama
2. 発表標題 Controlling molecular condensation/diffusion of copper phthalocyanine by local electric field induced with scanning tunneling microscope tip
3. 学会等名 XXXIV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Mathematics nails diameter distribution
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/en/aimresearch/highlight/2016/20161128_000923.html
 ナノワイヤー：直径分布を数理解析で
http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/jp/aimresearch/highlight/2016/20161226_000923.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	長岡 克己 (NAGAOKA Katsumi)		