

平成 22 年 6 月 10 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19760499  
 研究課題名（和文） ナノ・マイクロ領域における動的応力診断ツールを目指した応力発光微粒子の研究  
 研究課題名（英文） Study on mechanoluminescent nanoparticle for dynamic stress diagnosis at nano and micro region  
 研究代表者  
 寺崎 正（TERASAKI NAO）  
 独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・研究員  
 研究者番号：00399510

研究成果の概要（和文）：ナノ・マイクロ領域における応力分布診断、これらの領域にも持ちこめるユビキタス光源の観点から、1粒1粒の応力発光粒子に関する発光特性を知ることが必要不可欠である。更に、結晶軸、サイズ、形等、応力発光粒子の個体差と発光特性をナノの視点から評価することで、高効率応力発光体の研究を推進する強力な知見が期待できる。原子間力顕微鏡（AFM）と光測定系から構成される装置を自作し、【単一応力発光ナノ粒子の応力発光特性】を検討した。結果、応力発光体ナノ粒子からの発光検出、更には単一ナノ粒子であっても、発光と印加応力に比例関係が成り立つことを世界で初めて明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We successfully measured mechanoluminescence from a single mechanoluminescent (ML) nanoparticle. In order to measure the weak light emission from single ML nanoparticles induced by the application of a microforce, we developed an apparatus based on atomic force microscopy equipped with a photomultiplier. Interestingly, the emission intensity from the single ML nanoparticle was approximately proportional to the load applied by the atomic force microscope cantilever. These results indicate that individual ML nanoparticles show promise for use as nanoscale stress sensors and ubiquitous light sources in nanoscopic dark-field such as bio-tissues.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,600,000	0	2,600,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	300,000	3,900,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：インテリジェント材料、ナノ材料、走査プローブ顕微鏡、応力発光体

## 1. 研究開始当初の背景

21世紀のテクノロジーは、持続的に発展する社会を無視した形では存在し得ない。これ

を支え得る要素は高効率、省エネ、低環境負荷な物質・産業であり、今後この様な分野への産業の重心移動はより活発、かつ熾烈なも

のようになっていくであろう。その産業の重心移動を突き動かす科学技術とは、微視的(ナノスコピック)な空間での出来事をナノスコピックな視点から理解し得る革新的な計測・診断技術、これら結果を物質世界に還元し、高機能化に適した物質の再構築を図る技術であり、ナノテクノロジーの強力なアウトカムであることは万人の認める所である。得られる要素技術は、化学、生物、物理など分野横断的な新学術領域の創生を生み出しうる他、サイズの観点から潜在的に生体への導入と非破壊診断技術(健康の安全・安心)といった人間の最大の関心事項を強く期待させる。従って、産業的観点、学術的な観点、安全・安心の観点等いずれの観点からも、これまでにない【ナノの視点からモノを見る目】を開発することは、極めて有意義と認識されるようになってきている。

そのなかで、産業技術総合研究所九州センターにある当研究室には、上記のナノスコピック診断技術となり得るオンリーワンの光機能性材料【応力発光体】がある。これは圧縮、引っ張り、摩擦、破壊、振動などの力学的エネルギーにより繰り返し発光する日本発・世界初の新素材であり、これまでに以下のことが明らかになっていた。

- (1)発光強度と、加えた力学的エネルギーには比例関係が成り立つ。
- (2)『力光』変換に、別の補助的なエネルギーは必要ない。
- (3)変換効率を初期の数万倍に向上させ、弱い力でも発光が見えるようになった(弾性発光領域で実用化可能な程発光する世界最初の材料)。
- (4)微粒子化(10nm~数十 $\mu\text{m}$ )、塗膜化に成功した。

従って、このナノサイズの応力発光体を、ナノの視点を持ったプローブとして使用することで、ナノ・マイクロ領域における動的応力診断ツールが出来るはず、という期待が当然の背景としてあった。

## 2. 研究の目的

マイクロ・ナノ領域におけるダイナミックな応力分布を診断する分析システムの開発を行うに当たって、更には、これらの領域に

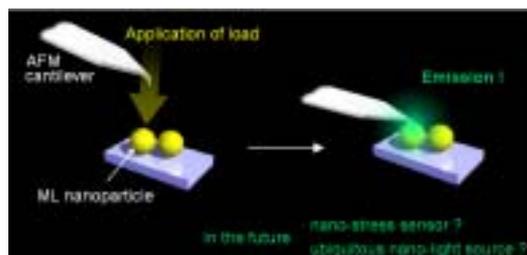


図1 本研究の目的

対して持ちこめるユビキタス光源の観点からみても、ナノ領域でのプローブとして使用する1粒1粒の応力発光粒子に関する発光特性を知ることが必要不可欠である。これこそ本研究の最大の目的であった。

そこで本研究では、我々の独創的シーズであるスマートマテリアル：応力発光体(マイクロ粒子、ナノ粒子)の1粒に着目し、その発光特性を明らかにすることを、研究の目的とした(図1)。

## 3. 研究の方法

### (1)評価システムの確立

上述の通り、応力発光体は当研究室独自の材料である。新規物質の開発と、それを生かす新規計測法の開発は、表裏一体である。今回、単一粒子からの応力発光を検出する為に、フォトンカウンティングユニットを取り付けたAFMシステムの自作を行った。ナノ粒子の正確な位置に応力印加を行うカンチレバーについても、バネ定数や材質(Si、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、ダイヤモンド、カーボンナノチューブなど)、チップ形状(通常型、先端磨耗型等)について検討を行い、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ でつくられたバネ定数42 N/mの探針を使用することにした。

### (2)使用した応力発光体

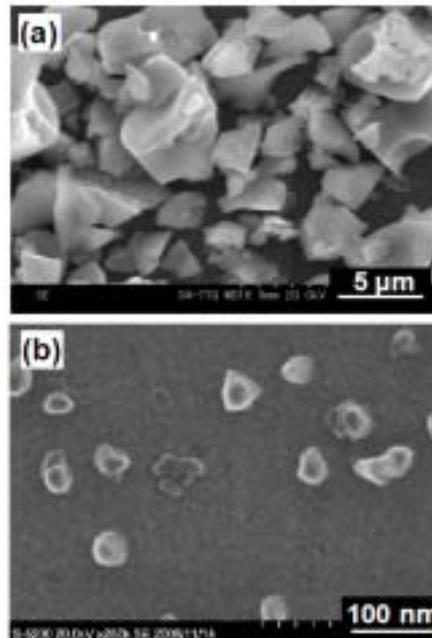


図2 使用した応力発光体 SAO:E のSEM像。(a)マイクロ粒子(粒径:約1-5 $\mu\text{m}$ )、(b)ナノ粒子(粒径:30-40 nm)。

実験に使用した応力発光体は、現時点でも発光効率の高いSAO:E( $-\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ; europium-doped strontium aluminate)を用いた。SAO:E粒子のうち、マイクロ粒子に関しては固相合成法、ナノ粒子に関しては噴霧

熱分解法で作製したものをを用いた(図2)。SAO:Eはナノ粒子、マイクロ粒子ともに、Eu<sup>2+</sup>に由来するブロードな発光ピークを520nm付近に持ち、応力発光(ML)、PL共に緑色の発光を示すことを確認している。

更に、他の組成の粒子に関しても、同傾向の応力発光が得られるか?検討した。

### (3) 単一応力発光粒子の応力発光評価

以下に、自作した評価装置の概要を記す(図3)。

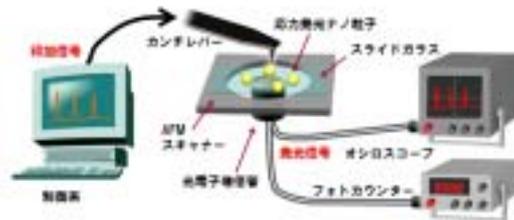


図3 本研究に使用した装置の概要

試料のSAO:E粒子は、スライドガラス基板の上に塗布、固定化して測定に使用した。実験の流れとしては、タッピングモードによるAFM像の観察、得られた像をもとに、AFMカンチレバーをSAO:E粒子の上に移動、フォースカーブ測定を利用してSAO:E粒子に対して応力(数 $\mu\text{N}$ ~数十 $\mu\text{N}$ )を印加、粒子形状の変化について再度AFM像の観察、を各粒子に対して行った。粒子から得られる発光は、スライドガラスの真下に設置した光電子増倍管を使って検出を行い、オシロスコープ、並びにフォトカウンタを用いて記録した。

## 4. 研究成果

### (1) 応力発光粒子SAO:Eの破壊特性評価

実験を開始した当初は、応力発光体に対してどの程度の応力印加が可能か不明であった。そこで最初に、AFMカンチレバーによる応力発光体の破壊特性評価を行った。

カンチレバーで応力発光マイクロ粒子に繰り返し荷重(数 $\mu\text{N}$ ~数十 $\mu\text{N}$ )を印加すると、マイクロ粒子の多くは破壊されることが明らかになった(図4(a)、(b))。粒子サイ

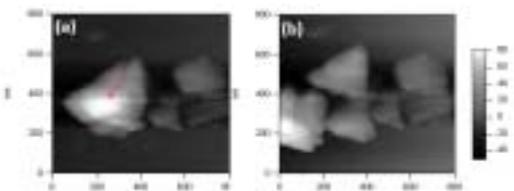


図4 応力発光マイクロ粒子のAFM像。矢印の位置に対する応力印加の前(a)と後(b)。

ズと破壊に必要な力の関係性を評価したが、マイクロ粒子に関しては全く相関が無いことが明らかになった。

一方で、カンチレバーによる破壊を繰り返した後、粒子がある大きさ(約数十nm)以下になると、たとえ数十 $\mu\text{N}$ の力を印加しても粒子の破壊は観測されなくなった。更に、応力発光ナノ粒子に関しても同様の結果を得た。これ以上に大きな外力に対する破壊特性は、カンチレバー側の破壊により、計測出来なかったが、少なくとも、ナノ・マイクロ領域に潜む数十 $\mu\text{N}$ 程度の外力に関して、適応可能であることが、初めて明らかになった。

### (2) 応力発光マイクロ粒子SAO:Eの破壊発光と弾性変形発光の評価

前項で、マイクロ粒子を破壊した際、同時に光計測実験を行ったところ、単一粒子からの発光が観測された(図5(a))。本発光信号は弾性変形発光より発光強度が著しく高い破壊発光を捕らえたものではあるが、今回開発した単一粒子応力発光評価装置を用いて計測した最初の例である。その後、SAO:Eマイクロ粒子の弾性変形発光と破壊発光の強度を比較すると、弾性変形発光は破壊発光の1/10倍程度に留まることが明らかになった(図5(b))。このことは、弾性変形の歪みエネルギーが、破壊のエネルギーよりも小さいという一般的な知見と一致している。

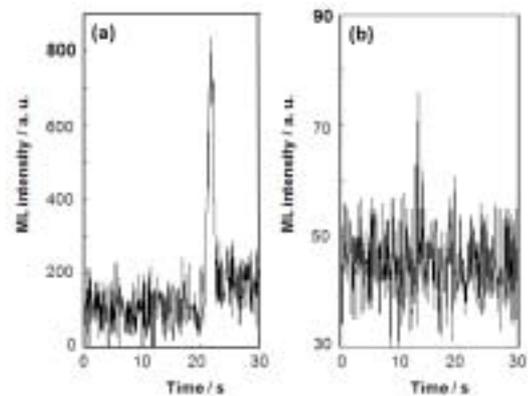


図5 応力発光マイクロ粒子SAO:Eの破壊発光(a)と弾性変形発光(b)。

### (3) 応力発光ナノ粒子SAO:Eの応力発光計測

SAO:Eナノ粒子を塗布、固定化したスライドガラスのAFM像を図6(a)に示す。応力印加目標のSAO:Eナノ粒子Aに関する断面ラインプロファイル(X-Y、図6(b))を測定すると、AFMのZ軸方向の情報から、約40nmのナノ粒子であることが分かった。AFM測定より得られたSAO:Eナノ粒子の粒径は、電子顕微鏡測定(SEM像:図6(a)挿絵、TEM測定)から算出した粒径と一致している。

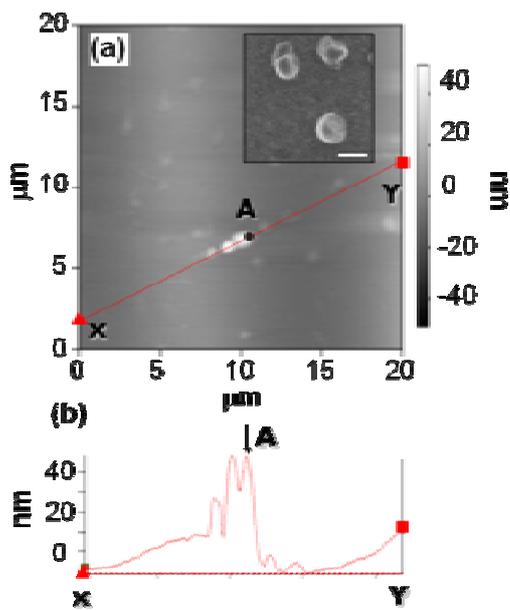


図6 (a)SAO:E 応力発光ナノ粒子を固定化したガラス基板の AFM 像、(b)X ( ) から Y ( ) 点までの断面ラインプロファイル。

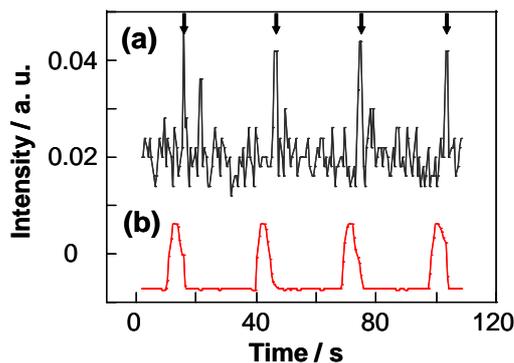


図7 単一応力発光ナノ粒子に対する荷重信号 (a) と対応する発光信号 (a)。

SAO:E ナノ粒子 A に対する加重印加信号と得られた発光信号を図7に示す。この加重印加信号は、制御系の命令信号でなく、荷重印加に伴う AFM カンチレバーの反り返りを実測したものである。従って、カンチレバーが荷重を印加する様子をダイレクトに捕らえている。発光信号は、カンチレバーを用いて荷重を印加する間、スライドガラス直下の光電増倍管 (PM) で常に光検出を行い、オシロスコープで印加信号と同期させたものである。この図より、全ての荷重印加 ( $5 \mu\text{N}$ ) に対応して、明確な発光信号を得ることに成功した。本結果は、単一ナノ粒子からの応力発光を捉えた世界で初めての例である。

(4) 応力発光ナノ粒子 SAOE の発光特性評価  
 応力発光ナノ粒子 SAOE の発光特性評価と

して、荷重印加の周波数依存性、並びに印加荷重依存性について検討を行った。

周波数依存性に関しては、カンチレバーによる荷重印加の周波数を  $0.03\text{--}0.59\text{Hz}$  と変化させても、印加信号に対応した発光信号が得られることを見出した (図は論文投稿中の為、非表記)。更に高い周波数に関しては、AFM のカンチレバーで直接押すという関係上、SN 比が著しく低下した為、これ以上は確認していないが、高分子中にブレンドした膜での実験では、更に高周波の荷重印加にも、応力発光が追従することは確かめている。

応力発光の印加荷重依存性の評価に関しては、一定時間 (20 秒) 外力 ( $0\text{--}10 \mu\text{N}$ ) を印加 ( $0.59\text{Hz}$ ) し、その間のフォトンカウンティングを行なうこと、更に複数回の平均値を取ることで、発光強度の定量化を行った。まず、同一粒子、もしくは同じサイズのナノ粒子に、同条件で応力印加を行なうと、同程度の発光が得られることを確認し、評価プロトコルの妥当性、信頼性を確認した。本評価プロトコルに従って、印加応力を  $0\text{--}10 \mu\text{N}$  まで変化させて発光を定量評価することで、例えば 1 粒からの応力発光であっても、発光強度が荷重に比例して増大することを、世界で初めて明らかにした (図は論文投稿中の為、非表記)。更に、図6の様に集合化された場合の発光強度は、1 粒が単独で存在する分散系の場合と同程度の発光であることを確認した。このことは、二次元的にナノ粒子を組織化することで、ナノ・マイクロ領域の応力分布の計測が可能になることを意味している。

(5) 緑色応力発光マイクロ粒子  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}, \text{Dy}$  (CMSED) からの発光

SAOE とは化学組成が異なる緑色応力発光マイクロ粒子を用いて、単一粒子の発光特性評価を行った。高発光輝度の SAOE 程鮮明ではないものの、印加信号に対応した発光信号を得ること、更にその応力発光は荷重に依存するという同様の傾向を得ることに成功した。このことは、SAOE に限らず、本開発の評価システムが、単一粒子の応力発光特性評価と DB 作製に有用であることを示唆している。

(6) まとめ・今後の展望

本研究では、原子間力顕微鏡 (AFM) と光測定系から構成される評価装置を自作し、【単一応力発光ナノ粒子の応力発光特性】を検討した。結果、応力発光体ナノ粒子からの発光検出に成功し、更には単一ナノ粒子であっても、発光と印加応力に比例関係が成り立つことを世界で初めて明らかにした。

以上より、一粒の応力発光ナノ粒子が、各々の周辺環境の応力を検知し発光すること、すなわちナノ・マイクロ領域における応力分布センサーになる可能性を、世界で初め

て見出すことに成功しており、本研究の目的を達成した。また、本結果のインパクトの大きさは、2007年、ナノ学会「若手講演優秀賞」の受賞や複数の招待講演依頼からも伺える。

今後の展開を考える上でも、本研究において明らかになった【1粒の応力発光体が独立的に光る】、と言うのは極めて大きな意味を持つ。更に高輝度な応力発光ナノ粒子を作製することで、応力診断用のプローブというだけでなく、光の導入が困難な生体内などナノ・マイクロ領域に対して、光を届けることができる【ユビキタスナノ光源】への展開が可能になると考えており、このような方向への展開中である。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

(1) 寺崎 正、山田 浩志、徐 超男、超音波照射による応力発光、ソノケミストリー学会誌、査読無、4巻、21頁(2010)

(2) Zhang Hongwu, 寺崎 正、山田 浩志、徐超男、Development of Mechanoluminescent Micro-Particles CAMGSI207:Eu,Dy and Their Application in sensors, Thin Solid Films、査読有、518巻、610-613頁(2009)

(3) 今井祐介、寺崎正ら(他4人、3番目)、応力発光材料を利用した応力分布のイメージング、JAXA Special Publication、査読無、電子版(2009)

(4) 寺崎 正、徐 超男、原子間力顕微鏡を用いた単一応力発光マイクロ・ナノ粒子の発光評価、ナノ学会 会報誌、査読有、6巻、3-7頁(2007)

[学会発表](計14件)

(1) 寺崎 正、山田 浩志、徐 超男、ユビキタス光源としての応力発光体 超音波による応力発光、日本化学会第90春季年会講演、2010.3、大阪

(2) 寺崎 正、山田 浩志、徐 超男、オンデマンド・ミニマル製造プロセスに関する研究交流会(招待講演)、2010.3、鳥栖

(3) 寺崎 正、山田 浩志、徐 超男、ユビキタス光源としての応力発光ナノ粒子と最近の応用技術、実計測診断協議会 平成21年度秋季講演・交流会(招待講演)、2009.11、福岡

(4) 寺崎 正、山田 浩志、徐 超男、超音波照射による応力発光、第18回ソノケミストリー討論会、2009.10、長岡

(5) 今井祐介、寺崎正ら(他4人)、応力発光性ハイブリッド材料の可能性、日本学術振興会産学協力研究委員会第174委員会研究会(招待講演)、2009.3、京都

(6) Zhang Hongwu, 寺崎 正、山田 浩志、徐超男、Development of Mechanoluminescent Micro-Particles CAMGSI207:EU,DY and Their Application in sensors, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics (ICNME2008)、2008.12、Kobe

(7) 寺崎正ら(他4人)、ユビキタス光源としての応力発光ナノ粒子と最近の応用技術(招待講演)、2008.12、名古屋

(8) 寺崎正ら(他4人)、ユビキタス光源としての応力発光体、2008年光化学討論、2008.9、大阪

(9) 寺崎正ら(他4人)、応力発光体と光触媒による複合材料 ユビキタス光源としての応力発光体、ナノ学会第6回大会、2008.5、福岡

(10) 徐 超男、寺崎 正ら(他4人)、Synthesis of mechanoluminescence nanoparticles and their characterization, 7TH PACIFIC RIM CONFERENCE ON CERAMIC AND GLASS TECHNOLOGY(PacRim7)、2007.11、Shanghai, China

(11) 寺崎 正ら(他8人)、原子間力顕微鏡を用いた単一応力発光ナノ粒子の発光評価、2007年光化学討論会、2007.9、松本

(12) 寺崎 正ら(他4人)、応力発光性無機ナノ粒子の研究開発、九州ファインセラミックス産学官技術交流会、2007.8、熊本

(13) 寺崎 正、AFMを用いた単一応力発光ナノ粒子の発光評価、静岡大学未踏技術開発部門研究会(招待講演)、2007.7、浜松

(14) 寺崎 正ら(他8人)、AFMを用いた単一応力発光ナノ粒子の発光評価、ナノ学会、2007.5、つくば

[その他]

[受賞]主要1件、関連2件

(1) 寺崎 正、2007年、第五回ナノ学会第5回大会「若手優秀発表賞」  
<http://www.soc.nii.ac.jp/snano/5thsnano/syosai/young.html>

(2) 寺崎 正、2008年、国際会議 ICNME2008、「Outstanding Poster Presentation Award」

(3) 寺崎 正、2009年、ソノケミストリー学会、「ソノケミストリー奨励賞」

[ホームページ]

単一応力発光ナノ粒子からの発光評価成功について、以下のURLで紹介。  
<http://staff.aist.go.jp/cn-xu/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺崎 正 (TERASAKI NAO)

独立行政法人産業技術総合研究所・生産計測技術研究センター・研究員

研究者番号：00399510