

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 6月 7日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656089

研究課題名（和文） マルチスケールセルフアセンブリによるナノ複合構造の創製と力学特性評価

研究課題名（英文） Fabrication and Mechanical Properties of Nanocomposites by Multiscale Self-Assembly

研究代表者

平方 寛之 (HIRAKATA HIROYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40362454

研究成果の概要（和文）：本研究では、規則的に配列したナノコラムを原子レベルから組み立てる動的斜め蒸着法と、液架橋力を利用してナノ粒子を集積させる粒子自己集積化法に着目し、これら2つの階層の自己組織化現象を融合したマルチスケールセルフアセンブリを提案した。本手法により、酸化シリコン（ SiO_2 ）ナノコラム配列に SiO_2 ナノ粒子を集積させたナノ複合構造を創製した。フラット圧子を用いた負荷試験により、粒子集積によりナノコラム配列の広い表面積を失うことなく高強度・高剛性化が実現できることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）： This study proposed a multiscale self-assembly that combines the growth of ordered nanocolumns by glancing angle deposition and the assembly of colloidal nanoparticles by utilizing capillary force. SiO_2 column-particle nanocomposites were fabricated by the multiscale self-assembly. Loading experiments with a flat punch indenter revealed that the nanocomposites have excellent mechanical properties as well as large surface areas.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：マイクロ材料力学、ナノ構造、セルフアセンブリ

1. 研究開始当初の背景

基板表面の法線方向から大きく傾いた角度から物理蒸着を行い、かつ基板を面内回転させる動的斜め蒸着法によって、傾斜コラム、らせん、ジグザグなどの特徴的な構造を持つナノメートルオーダーの要素を自己組織的に成長・配列させることができる。これによって作製したナノ構造配列は、平坦な材料に比べて表面積の割合が極めて大きく、様々な物理的・化学的特性が向上する。これらの特性を利用して、高効率な光触媒、太陽電池、偏光素子、ガスセンサーなどへの実用化を目指した研究が国内外で行われている。

研究代表者は、本手法によって作製するこ

とができるナノ構造の形態の自由度の高さに着目し、方向性を持った細長い構造に起因する力学特性の異方性や、離散的な構造に起因する周囲材の応力集中または応力拡大の緩和などの特徴的な力学特性を明らかにしてきた。しかし、ナノ構造配列は、高機能を得る代償として、外力が作用した場合の強度が本質的に低いことが明らかとなり、このことが様々な応用へのネックとなっている。しかし、それを克服するための有効な手段は報告されていない。

一方、微小粒子間の液架橋力（キャピラリー力）を駆動力とする自己集積化法によって、粒子を規則的に配列させ最密な集合構造を

形成できることが知られている。研究代表者は、離散的に配列したナノ構造要素間にナノ粒子を集積し、それを介した適度な力学的相互作用によってナノ構造要素を連結することができれば、ナノ構造配列の持つ高い諸物性を損なうことなく、高強度化が実現できることに思い至った。

2. 研究の目的

本研究では、2つの階層におけるセルフアセンブリによるナノ複合構造作製手法の開発、およびその強度・力学特性を解明することを目的とする。すなわち、(1) 動的斜め蒸着法によるナノ構造配列作製技術の深化（第一のセルフアセンブリ）、(2) ナノ構造配列へのナノ粒子集積化技術の確立（第二のセルフアセンブリ）、および(3) ナノ複合構造の強度・力学特性の評価とその発現機構の解明、を行う。

3. 研究の方法

(1) マルチスケールセルフアセンブリ

図1に、本研究で提案するマルチスケールセルフアセンブリによるナノ複合構造作製概念を示す。細長い傾斜ナノコラム要素がナノ粒子を介して連結された複合構造を作製する。第1のセルフアセンブリとして、斜め蒸着法を用いて、基板上に傾斜ナノ構造配列を作製する(図1(a))。第2のセルフアセンブリとして、ナノ粒子コロイド溶液を用いて、粒子を傾斜ナノコラム配列間に集積させる(図1(b))。これによって作製されるナノ複合構造(図1(c))では、細長いナノ構造要素がナノ粒子を介して連結されているため、外力を受けたナノ構造要素の変形はナノ粒子によって抑制され、要素にはたらく曲げ応力が緩和される。すなわち外力を受けているコラムから、ナノ粒子を介して隣接する要素へ力が分散される。一方、従来の複合材料のように要素間や粒子間に母材(マトリックス)を充填するとナノ構造配列特有の表面積の広さは失われる。本ナノ複合構造はコラムと粒子で構成されるため、表面積はナノ構造配列と比較して、むしろ増加する。すなわち、高い強度と物理的・化学的機能を兼ね備えたナノ複合構造が実現できる。

本研究では、ナノコラム及びナノ粒子ともに、酸化シリコン(SiO_2)を用いた。第1セルフアセンブリでは、電子ビーム蒸着を用いた斜め蒸着法を用い、 SiO_2 傾斜ナノ構造配列を作製した。第2のセルフアセンブリでは、平均粒子径110 nmの球状 SiO_2 コロイド溶液(分散媒: イソプロパノール(IPA、表面張力: 20.8 N/mm, 25°C)、または水(表面張力: 72.7 N/mm, 25°C))を用い、粒子を傾斜ナノコラム配列間に集積させた。

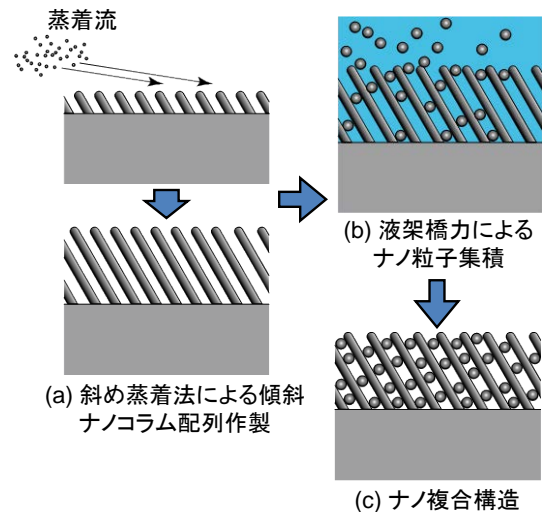


図1 マルチスケールセルフアセンブリによるナノ複合構造の創製

(2) 動的斜め蒸着法によるナノ構造配列の作製

第1のセルフアセンブリとして、動的斜め蒸着法を用いてシリコン(Si) (100)基板上に SiO_2 ナノコラム配列を作製した。コラムの間隔を粒子径程度(110 nm)、直径をコラムが表面張力により破壊しない太さに制御するため、あらかじめ Si 基板上に成長の起点となる凸部を集束イオンビーム(FIB)加工によって作製した。作製した成長起点に対して、電子ビーム蒸着を用いた蒸着角(基板法線からの傾斜角)85°の斜め蒸着法によって SiO_2 傾斜ナノコラム配列を作製した。

(3) ナノ構造配列に対するナノ粒子集積化

第2のセルフアセンブリとして、第1段階のセルフアセンブリにより作製した傾斜ナノコラム配列へ平均粒子径110 nmの SiO_2 粒子を集積させた。粒子径の減少に伴い、重力(慣性力)の影響は相対的に小さくなり、ナノ粒子の運動は液架橋力等の力が支配する。本研究では、粒子とコラムの間にはたらく液架橋力を利用して、粒子をコラム配列へと集積させる方法を提案した。液架橋力を引力として利用するために、傾斜ナノコラム配列、およびナノ粒子の素材(SiO_2)に対して親和性を示す分散媒(IPA、水)を使用した。本手法では、傾斜ナノコラム配列を作製した基板をナノ粒子コロイド溶液に浸漬し、大気中に引き上げることで粒子を集積する。図2に、コラム配列への粒子集積の原理を模式的に示す。基板を引き上げる過程で、分散媒の蒸発により気液界面の高さがコラム高さ程度まで低下する。液架橋力により気液界面上の粒子とコラム要素の間には引力がは

たらく。この引力と液面の低下により、粒子はコラム要素間へと押し込まれていく。ここで、液架橋力の大きさは表面張力に比例するため、使用する分散媒によって粒子のコラム間への集積の駆動力は異なると考えられる。分散媒が完全に蒸発すると、ナノ粒子が傾斜ナノコラム要素間に配列したナノ複合構造が形成される(図 1(c))。

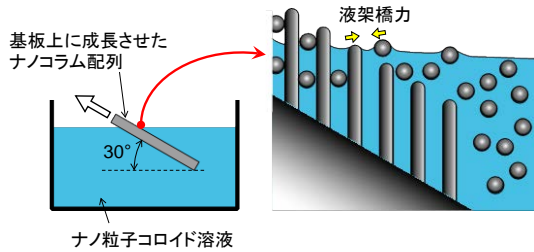


図 2 液架橋力によるナノ粒子集積化

(4) ナノ複合構造の強度・力学特性評価

ナノ複合構造の強度・力学特性を解明するために、負荷実験を行った。試験方法の概要を図 3 に示す。ナノ複合構造に対して基板法線方向より、直径 1.3 μm のダイヤモンドフラットパンチ圧子を用いて負荷を与えた。負荷試験は荷重制御で行い、負荷速度一定 ($dF/dt = 5 \mu\text{N/s}$) とした。最大荷重 F_{max} (4 μN , 10 μN , および 30 μN) まで増加させた後、最大荷重で 5 s 保持した。その後、一定速度 ($dF/dt = -5 \mu\text{N/s}$) で最大荷重の 10% の荷重まで除荷した。実験対象のナノ複合構造は、水分散媒の粒子濃度 0.03vol% のコロイド溶液を用いて作製したものとした。ナノ複合構造の力学特性に及ぼす粒子集積の影響について検討するために、粒子を集積させていない傾斜ナノコラム配列に対しても同様の試験を行った。

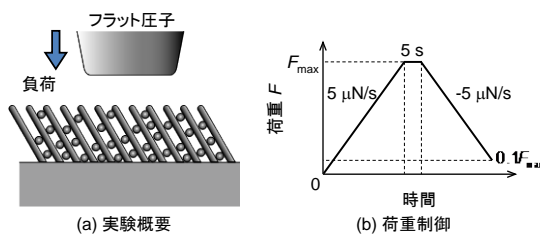


図 3 フラット圧子を用いた負荷実験方法

4. 研究成果

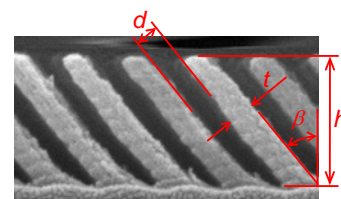
(1) ナノ複合構造の作製

図 4 に、作製した傾斜ナノコラム配列の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察像を示す。すべてのコラムが核を起点として成長しており、コラム間隔および太さを制御できていることが分かる。コラム間隔 d は約 110 nm、直径

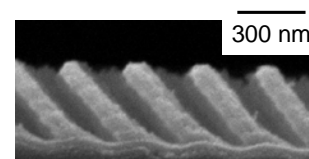
t は約 110 nm、幅 w は約 170 nm、基板法線方向からの傾斜角 β は約 40° である。高さは 600 nm (IPA 分散媒用、図 4(a)) と 330 nm (水分散媒用、図 4(b)) の 2 種類を用意した。第 2 セルフアセンブリとして用いる液架橋力による粒子集積過程では、液架橋力によってコラム同士に引力がはたらくため、コラムの倒壊が生じる恐れがある。このことを防止するため、表面張力の小さい IPA (表面張力: 20.8 N/mm, 25 $^\circ\text{C}$) を用いる場合はコラム長さを長く、表面張力の大きい水 (表面張力: 72.7 N/mm, 25 $^\circ\text{C}$) を用いる場合はコラム長さを短く設定した。コラム間隔は、粒子径程度 (110 nm) であり、意図したとおりの形状の傾斜ナノコラム配列を作製することに成功した。

図 5 に、分散媒として IPA を用いて集積させたナノ複合構造の SEM 像を示す。粒子濃度が低い (0.005vol%) の場合は、集積している粒子が少なく、ナノ複合構造で想定されるコラム間での力の伝達を行うには不十分であると考えられる (図 5(a))。粒子濃度が濃い (0.2vol%) の場合、コラムが多く粒子によって埋もれてしまっている (図 5(c))。一方、0.03vol% の場合 (図 5(b))、コラム間に粒子が適量存在しており、意図していたナノ複合構造が作製できたと考えられる。以上より、0.03vol% の濃度のコロイド溶液を用いることによって、 SiO_2 ナノ複合構造の作製が実現できた。

図 6 に、分散媒として水を用いて作製したナノ複合構造の SEM 像を示す。ナノ粒子がコラムの根元の方に集積していることが分かる。一方、IPA を用いたもの (図 5(b)) では、ナノ粒子がコラム上部の方に存在していた。表面張力の大きな水分散媒を使用することにより、液架橋力が増大するため、ナノ粒子がコラムやコラム底に強い力で引きつけられる。このため、よりコラム底に近いところに集積する。このことは、分散媒によって、粒子の位置の制御が可能であることを示している。



(a) 長コラム



(b) 短コラム

図 4 傾斜ナノコラム配列の側面 SEM 像

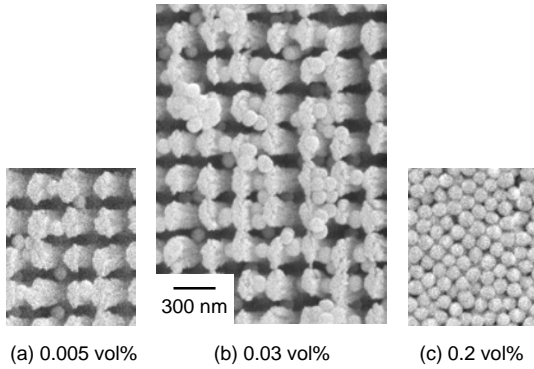


図5 ナノ複合構造の上面 SEM 像 (IPA 分散媒)

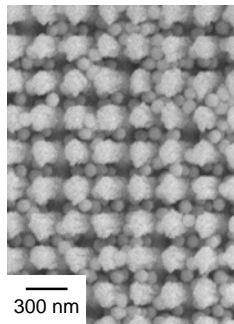


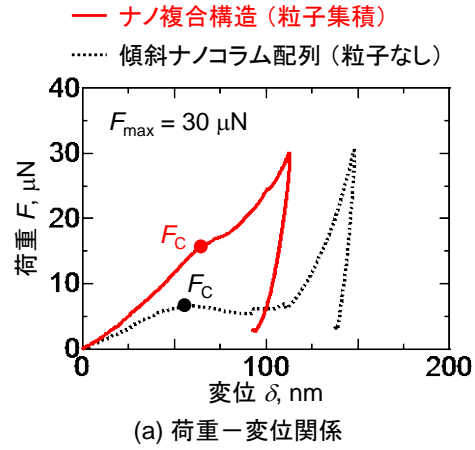
図6 ナノ複合構造の上面 SEM 像 (水分散媒)

以上のように、本手法（マルチスケールセルフアセンブリ）によって、傾斜ナノコラム間にナノ粒子を集積させたナノ複合構造が実現できた。さらに、コロイド溶液濃度を調節することで集積する粒子量を制御できること、分散媒を変えることによって粒子の集積する位置を制御できることを明らかにした。

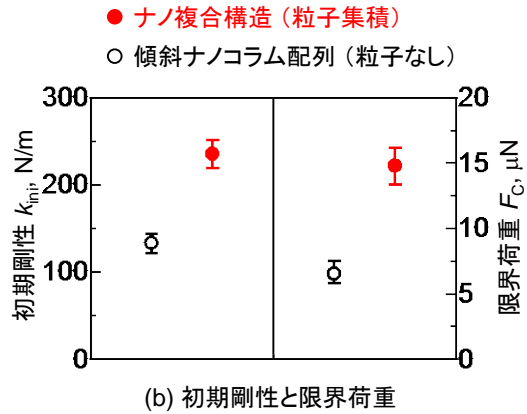
(2) ナノ複合構造の強度・力学特性

図7(a)に最大荷重 $F_{\max} = 30 \mu\text{N}$ で実施した試験における荷重-変位関係を示す。負荷の初期段階では、粒子の有無によらず荷重の増加に伴い、変位はほぼ線形に増加する。その後、粒子なしの傾斜ナノコラム配列では、荷重 F が約 $6.5 \mu\text{N}$ に達したときに、変位が急増した。一方、粒子を集積させたナノ複合構造では、大きな荷重の急増は見られないが、荷重 F が約 $15 \mu\text{N}$ 達したときに、変曲が見られ傾きが低下した。その後、傾きが増加させながら、変位が増加した。最大荷重 $F_{\max} = 30 \mu\text{N}$ からの除荷過程における弾性回復量は、傾斜ナノコラム配列で約 10 nm 、ナノ複合構造で約 20 nm であり、それぞれ最大変位の 7% 、 18% と小さく、負荷によってコラムが大きな変形または破壊している。初期の荷重-変位関係の傾きを初期剛性 k_{ini} 、荷重変位関係の変曲点および変位急増点を限界荷重 F_c と定義し、その値を図7(b)に示す。粒子を堆積させることで、初期剛性 k_{ini} が約 1.8 倍、限界

荷重 F_c が約 2.3 倍向上していることが分かる。粒子集積の有無によりナノコラム配列の機械的特性に明確に相異が見られ、このことは意図したとおり粒子により機械的特性の向上が可能であることを示している。



(a) 荷重-変位関係



(b) 初期剛性と限界荷重

図7 ナノ複合構造の強度・力学特性

限界荷重 F_c で何が生じたのかを明らかにするため、低荷重 ($F_{\max} = 4 \mu\text{N}$ and $10 \mu\text{N}$) で除荷をする試験を実施した。図8は、荷重-変位関係を示す。傾斜ナノコラム配列に対する試験では、 $F_{\max} = 4 \mu\text{N}$ の試験では、変位の急増が見られず、ヒステリシスは見られるものの除荷により 50% 以上の弾性回復が見られる。 $F_{\max} = 10 \mu\text{N}$ の試験では、 F が約 $6.5 \mu\text{N}$ において図7(a)と同様の変位急増が見られ、除荷しても変位は 14% 程度しか回復しない。一方、ナノ複合構造の試験では、 $F_{\max} = 10 \mu\text{N}$ においても変位の急増は見られず、除荷により 50% 近い弾性回復が見られる。すなわち、限界荷重 F_c における変位の急増によって、ナノコラムに大きな損傷が生じており、限界荷重 F_c はその損傷に対する強度と考えることができる。したがって、ナノ粒子の集積により、強度を大きく向上できることが示された。図9は、試験後のナノ構造のSEM像を示す。

変位の急増が見られなかった傾斜ナノコラム配列に対する $F_{\max} = 4 \mu\text{N}$ の試験 (図 9(a)) では、大きな変形の痕跡は認められない。 $F_{\max} = 10 \mu\text{N}$ の試験では、粒子を集積させていない傾斜ナノコラム配列では、コラムが大きく倒壊している (図 9(b))。一方、粒子を集積させたナノ複合構造では、コラムに変形の痕跡は見られない (図 9(c))。 $F_{\max} = 30 \mu\text{N}$ の試験では、粒子を集積していない傾斜ナノコラム配列は大きく変形し、コラム同士が接触している (図 9(d))。粒子を集積させたナノ複合構造では、コラム同士の接触は起きておらず、コラムの変形が小さく抑制されている (図 9(e))。コラム間に集積させた粒子が効果的に作用し、コラムの変形・破壊を防止していることがわかる。

- ナノ複合構造 (粒子集積, $F_{\max} = 10 \mu\text{N}$)
- 傾斜ナノコラム配列 (粒子なし, $F_{\max} = 10 \mu\text{N}$)
- 傾斜ナノコラム配列 (粒子なし, $F_{\max} = 4 \mu\text{N}$)

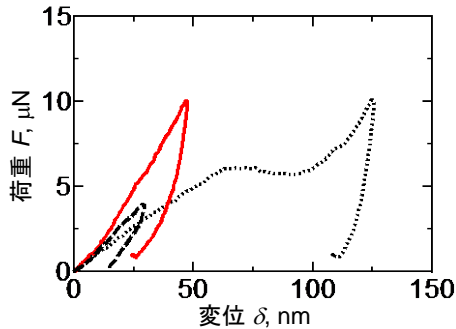


図 8 低荷重試験における荷重-変位関係

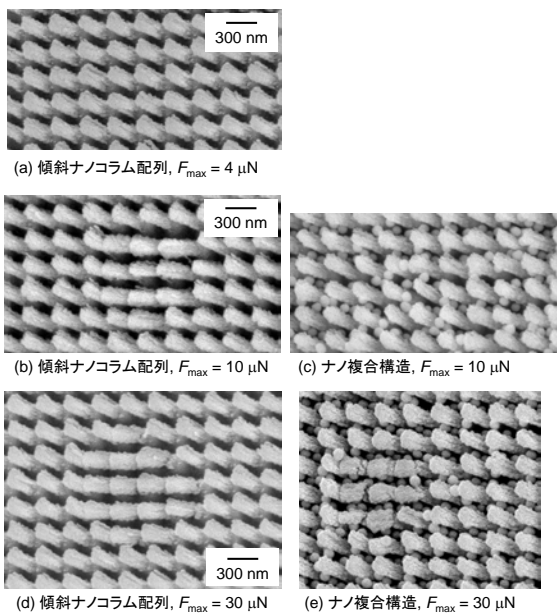


図 9 試験後の SEM 観察像

傾斜ナノコラムは基板に一端を固定された片持ち梁と見なすことができるため、小さな外力であっても大きな曲げ変形が生じ、コラム根元近傍に高い応力が生じる。このため、粒子が集積していない傾斜ナノコラム配列のコラム根元には、大きな曲げ応力がはたつき、それに伴い大きくコラムが塑性変形あるいは破壊する。一方、ナノ複合構造では、コラムが粒子に支持される。その結果、負荷された荷重が多くのコラムに伝達するため、個々のコラムの変形は抑制される。結果としてコラム根元における応力が減少し、変形・破壊が抑制される。すなわち、傾斜ナノコラム配列へのナノ粒子集積により、広い表面積を有する、高強度な複合構造を実現することができる。

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 1 件)

① Hiroyuki HIRAKATA, Yoshifumi AJIOKA, Akio YONEZU, and Kohji MINOSHIMA, Fabrication and Mechanical Properties of Column-Particle Nanocomposites by Multiscale Shape-Assisted Self-Assembly, Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 45 (2012), 25302, 査読有。

[学会発表] (計 1 件)

① 平方寛之、味岡佳史、米津明生、箕島弘二、マルチスケールセルフアセンブリによる高強度ナノ複合構造の作製、第 55 回日本学術会議材料工学連合講演会、京都教育文化センター、2011.10.20、講演論文集、pp. 231-232

[その他]

ホームページ等

<http://www-micro.mech.eng.osaka-u.ac.jp/home.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平方 寛之 (HIRAKATA HIROYUKI)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40362454