

平成21年6月26日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760478  
 研究課題名（和文）ナノ耐熱ポリマー層で接合したフレキシブルなセラミックス積層材料  
 研究課題名（英文） Flexible laminar ceramics composites bonded with nano-layer of heat resistant polymer  
 研究代表者  
 垣澤 英樹（KAKISAWA HIDEKI）  
 独立行政法人物質・材料研究機構 コーティング・複合材料センター 主任研究員  
 研究者番号：30354137

## 研究成果の概要：

高周波マグネトロンスパッタと真空蒸着重合装置を連結させた2槽連結型成膜装置中で $Al_2O_3$ 、ポリアミド酸を交互に成膜することを繰り返し、その後加熱イミド化を行うことにより $Al_2O_3$ /ポリイミドナノ積層材料を得ることに成功した。成膜時間を変化させることにより、膜厚を制御する方法を確立した。得られた材料は表面の局所的な圧縮負荷に対して損傷許容性を持つことを確認した。さらに、波形の表面を持つ基板に成膜を施すことにより、波形のナノ積層材料を得ることに成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,600,000	0	1,600,000
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	480,000	3,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・複合材料

キーワード：ナノ複合材料、バイオミメティクス、貝殻真珠層、ナノ高靱化機構

## 1. 研究開始当初の背景

デバイスの小型化やナノテクノロジーの進展に伴い、ナノテク用基板材料や保護材料として数～数百ミクロンの薄さで且つ優れた力学特性を持つ複合材料が必要になると考えられる。また、パーツのサイズがミクロンオーダーになっているマイクロマシン分野でも、そのサイズで信頼性を維持できる軽

量な材料があれば構造用部材として大変有用である。このようなディメンジョンでは、複合構造のオーダーがサブミクロン以下のナノ複合材料が求められる。ナノ複合構造特有の力学特性を発現し、かつ機能性も付与できる複合材料を実現できれば、ナノテクノロジーを支える技術として多くの応用が期待できる。

応募者は、セラミックスの最大の弱点である脆さを克服するため、繊維や粒子を複合化したセラミックス基複合材料（CMC）の研究を行ってきた。CMCは、材料内部に「小さな」破壊を多数累積させることにより、見かけ上大きな伸び（大きな破壊抵抗）を示す材料である。小さな破壊を累積するためには、弱い界面を導入した複雑な組織を作ることが必要である。一方で、強度や弾性率を上げるためには、欠陥を徹底的に排除し均一な組織を作らなければならない。累積する破壊のディメンジョンが数〜数十ミクロンである現状では、

- ・ 強度と靱性を両立することは非常に困難である
- ・ 部材のディメンジョンが数〜十ミクロンオーダーの場合、ミクロンオーダーの破壊の累積では信頼性を確保できない

ことを指摘してきた。

また、応募者は、ここ数年では、アワビの貝殻真珠層の高靱化機構の解明やそれを応用した材料作りに取り組んでいる。アワビの貝殻真珠層は、厚さ数百ナノメートルの炭酸カルシウム層と数十ナノメートルの有機層が交互に積層された有機/無機ナノ複合材料で、炭酸カルシウムとしては非常に高いレベルで強度と靱性の両立を実現している（引張強度 100-200MPa、ヤング率 60-73GPa、破壊エネルギー数百 J/m<sup>2</sup>）。アワビの真珠層の高靱化機構はいくつものメカニズムが多段階で働く複雑なもので、重要な知見がここ 10 年ほどで次々に明らかになっている。大きく 2 つに分けると、

- ・ ミクロンオーダー以下の微細な構造を非常に均一かつ緻密に形成し、マイクロラッキング、亀裂偏向、プリアウトなどの「小さな破壊の累積」を人工材料より 2 桁小さいオーダーで発現させる、

- ・ 特殊な変形挙動を示す有機層を持ち、有機層自身が変形しエネルギー吸収を行ったり、亀裂近傍の応力の再分布を行わせたりする

ことである。特に、体積率にしてわずか数%に過ぎない有機層が大きな役割を果たすことが注目されている。こうしたアワビの高靱化機構をアルミナなど実用性の高いエンジニアリングセラミックスに適用すれば、セラミックスの強度やその他の特長（弾性率、絶縁性、熱膨張係数、etc.）を犠牲にせずに高靱化を実現でき、しかも、薄い部材でも信頼性を確保できる可能性があるのではないかと思いついた。さらに、構造を平面ではなく、三次元の波状の積層にすれば、界面で剥離が生じて亀裂が進みにくく、また、外部からの荷重に対して大きなフレキシビリティも付与できるのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

力学的、熱的、化学的に優れた特性を持ち最も汎用性の高いアルミナを無機層に、耐熱性、延性、絶縁性が高く応力緩和膜や表面保護用としてエレクトロニクス分野で広く使用されているポリイミドを有機層に用い、以下の研究を行う。

- (1) 数百 nm の厚さのアルミナ層と数十 nm のポリイミド層を交互に積層したアルミナ/ポリイミド多層積層材料のプロセスを検討する。
- (2) (1) で確立したプロセスを応用し、波状の積層構造を持った材料を作製する。
- (3) 作製した材料の破壊抵抗および強度の測定、微細な亀裂進展挙動のその場観察を行い、最適な積層構造（層厚、波形の形状など）を検討する。

## 3. 研究の方法

- (1) サブミクロンオーダーの Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> およびポ

リイミド膜を作製する方法として、スパッタ法および真空蒸着重合をそれぞれ検討した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜は、高周波マグネトロンスパッタ装置を用い、真空度 5×10<sup>-4</sup> Pa 以下で Ar ガスを導入し、0.1 Pa、室温で成膜を行った。成膜時間を 1-3 h で変化させた。ポリイミド膜は、以下のように作製した。まず真空度 3.0×10<sup>-3</sup> Pa 以下で無水ピロメリト酸(PMDA)とビスエーテル(BDA)をそれぞれ 443、423 K で昇華させ、重合させながら 288 K 以下に水冷したガラス基板上に蒸着し、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を成膜した。ついで大気中で昇温速度 3 K/min で 573 K まで加熱後、1 h 保持し、加熱イミド化を行い、ポリイミド膜を得た。蒸着時間を 1-4 h の間で変化させた。原子間力顕微鏡を用いて Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ポリイミドの膜厚を調べた。

- (2) (1)の結果をもとに、高周波マグネトロンスパッタと真空蒸着重合装置の2槽連続結型成膜装置中で Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ポリアミド酸を交互に成膜することを繰り返した。その後加熱イミド化を行い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ポリイミドナノ積層材料を作製した。成膜時間および層の数は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は 60 min で 20 層、ポリアミド酸は 4-30 min の間で変化させ 19 層とし、ポリイミド層の厚さが異なる 3 種類の積層材料を作製した。

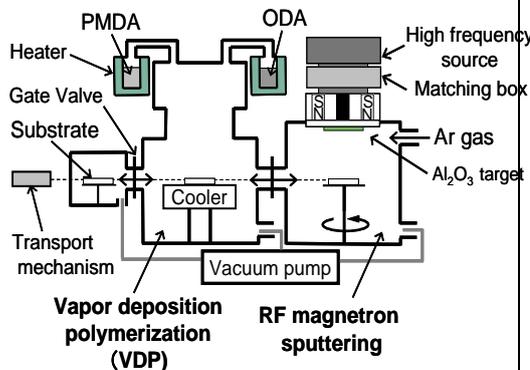


Fig. 1 ナノ積層材料作製装置の概略図

- (3) (2)で作製した積層材料についてマイクロインデンテーション試験を行った。圧子は、バーコビッチ圧子および球状圧子(先端曲率半径=20 μm)を用いた。得られた荷重-深さ曲線の除荷部分からヤング率および硬さを計算した。また、圧子の押し込みで生じた変形・破壊を観察するため、表面を走査型電子顕微鏡(SEM)および光学顕微鏡で観察した。さらに、集束イオンビーム装置を用いて、圧痕下部分を切断し、断面をSEMにて観察した。

- (4) 波形の積層体を作製するため、波長 3 μm、高さ 170nm の波形の表面を有する Al 蒸着エポキシ基板に積層材料を作製した。成膜時間は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は 40 min、ポリアミド酸は 10 min とした。

#### 4. 研究成果

- (1) Fig. 2はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びポリイミドの成膜時間と厚さの関係である。この結果より、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ポリイミドの成膜速度は、それぞれ150、280 nm/hであった。膜厚を成膜時間によって制御できることが明らかになった。加熱後の材料のFT-IR解析によりポリイミドの生成が確認された。また、X線分析により、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は、アモルファス状態であることが明らかになった。これらの結果から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ポリイミドナノ積層材料を作製するための条件を決定することができた。また、成膜時間を変化させることにより、膜厚を制御できることが確認できた。

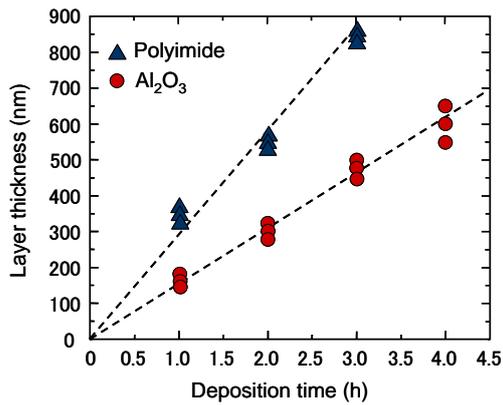


Fig. 1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びポリイミドの成膜時間と厚さの関係。

- (2) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ポリアミド酸を交互に成膜した後加熱イミド化することによって得たAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ポリイミドナノ積層材料の断面組織をFig. 3に示す。灰色、黒色の層が、それぞれAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層（厚さ150 nm）、ポリイミド層（厚さ40–150 nm）であり、各層が交互に平行に積層していることが確認できた。また、成膜時間を変えることによって厚さを制御した積層材料を作製することができることを明らかにした。組織写真をもとに、3種類の積層材料中のポリイミド層の体積率を計算したところ、8、18および32 vol.%であった。

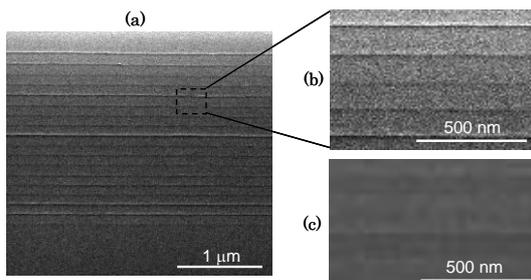


Fig. 3 作製した積層材料の断面組織 SEM 写真：(a) ポリイミド層 4 min 成膜の積層材料断面組織、(b) (a)の拡大写真、(c) ポリイミド層 30 min 積層材料断面組織

- (3) Fig. 4 に球状圧子のインデンテーション試験の圧痕を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単層では環状クラックの存在が観察されたが、積層材料では

圧痕表面やその周りにクラックは見られなかった。また、ポリイミドの体積率が高い積層材料では、圧痕周囲に表面の隆起が確認できた。球状圧子の圧痕下の断面観察から、ポリイミド層を複合化させた積層材料では、脆性材料に特徴的である円錐状き裂の発生が妨げられていること、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とポリイミドの界面での剥離、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層のせん断方向への変形が生じていることが明らかとなった。このことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ポリイミド積層材料中で、高靱性セラミックスが示すような損傷領域が形成されているため、一般的な脆性材料に見られるクラックの発生が抑制されたと考えられた。Fig. 5 にバーコビッチ圧子を用いたインデンテーション試験での圧痕下断面組織写真の一例を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とポリイミドの界面での剥離に続いてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の変形が起きていることが明らかとなった。圧痕周囲の隆起は、材料内部の界面剥離によるものと考えられる。以上から、有機層の変形や無機層の変形、有機無機層間の界面での剥離などの機構により、局所的な圧縮に対し見かけ上大きな変形を許容することが明らかになった。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ポリイミド積層材料は、セラミックスの耐損傷表面材料として有効であると考えられる。

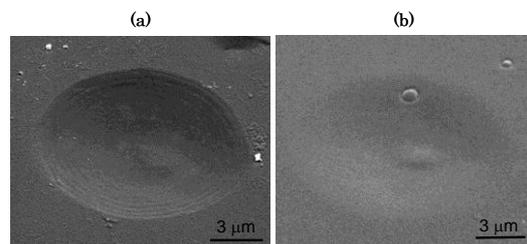


Fig. 4 球状圧子押し込み試験後の圧痕表面の様子 (a) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>単層膜 (b) ポリイミド層 4 min 成膜の積層材料

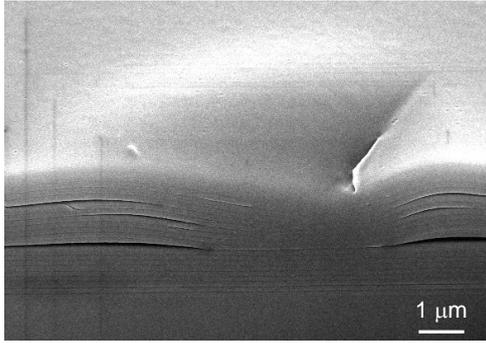


Fig. 5 バーコビッチ圧子押し込み試験後の圧痕下断面組織

(4) 図6に波形基板の上に作製した積層材料の断面を示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層、ポリイミド層ともに基板の波形に沿って積層がなされており、波長約3 μm、高さ150nmの周期的な波状構造をもった積層材料を作製することに成功した。

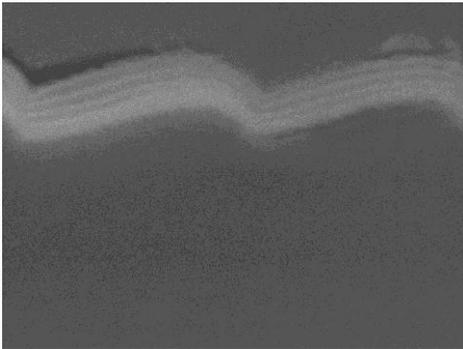


図6 波形の基板の上に作製した積層材料の断面

#### 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)

[学会発表] (計3件)

- ① H. Kakisawa, N.T.B. Diem, Y. Kagawa  
“Fabrication of Organic/inorganic Nano- multilayer Composite by a Room Temperature Processing,” The 3rd International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (2009).
- ② 大脇悠介、垣澤英樹、長沼環、住友太郎、

香川 豊、「Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ポリイミドナノ積層複合材料の変形破壊挙動」、日本金属学会2007年秋季大会(2007).

- ③ 大脇悠介、垣澤英樹、長沼環、香川 豊、「ポリイミド/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のナノ積層複合材料の亀裂進展挙動の観察」、日本金属学会2007年春季大会(2007).

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

垣澤 英樹 (KAKISAWA HIDEKI)  
独立行政法人物質・材料研究機構・  
コーティング・複合材料センター  
・主任研究員  
研究者番号：30354137

##### (2) 研究分担者 なし

##### (3) 連携研究者 なし

