

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651171

研究課題名(和文)バイメタル型ナノアクチュエータの創成

研究課題名(英文)Fabrication of bimetallic nano actuators using nanotubes

研究代表者

平原 佳織 (Hirahara, Kaori)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：40422795

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：ナノチューブに白金層を貼り合わせた世界最小のバイメタル型ナノアクチュエータの作製に取り組んだ。作製した白金/ナノチューブ複合体はそのままでは熱駆動アクチュエータとして動作せず、その原因がナノチューブの有する高い剛性と、わずか200 nmで白金層が収縮するというナノ領域独特の現象であることを突き止めた。結果として、片持ち梁状ナノチューブ1本1本の曲げ剛性をイオン研磨処理によって低く制御することにより、100℃の温度変化で、先端を数十～数百nmの範囲で可逆的に変位させることに成功した。また、バイメタル型アクチュエータとして動作する最小のナノチューブ直径は20nm程度であることが示された。

研究成果の概要(英文)：We have studied bimetal-type components consisting of a single nanotube with a platinum layer to realize heat-driven actuators at nanometer scale. The component was fabricated by electron beam deposition of Pt onto a boron nitride nanotube (BNNT) or a carbon nanotube (CNT). Thermal behavior during heating was examined by transmission electron microscopy equipped with a heating holder. As the result, Pt showed uniform thermal expansion at 673 K, however the bimetallic deformation of pristine Pt-nanotube components was hampered by the high rigidity of nanotubes and the plastic deformation of Pt layer due to the grain growth above 473 K. To solve this problem, individual nanotubes were treated by argon ion etching to control their rigidity. Accordingly, ion-treated Pt-nanotube components showed bimetallic deformation reversibly by the temperature swings between 293 and 373 K. In addition, it was confirmed that the smallest diameter to be operated as the bimetallic nanoactuator was 20 nm.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノアクチュエータ バイメタル ナノチューブ その場TEM観察 ナノ力学特性制御

1. 研究開始当初の背景

(1) NEMS 構築のための、アクチュエータの

ダウンサイズ化の試み: MEMS 分野では、マイクロメートル領域で動作する様々な形状のアクチュエータが既に開発されている。さらに微小な、ナノメートルスケールの領域（以下、ナノ領域）においてアクチュエータのような機械要素を作製するためには、単に高精度な加工により小さく作ればよい訳ではなく、作製工程設計や部品の形状・強度保持をはじめとする、クリアしなければならない様々な課題が生じる。また、ナノ領域独特の問題を解決しなければならない。本研究課題は、本研究は、ナノ領域で動作する新奇アクチュエータの創成を目的とし、バイメタル機構に着目した。バイメタルは、一般に熱膨張率の異なる二つの金属を貼り合わせた構造を有し、加熱すると熱膨張差から湾曲を生じる。この仕組みは、アクチュエータやスイッチ、温度センサなど、一般に広く使われている。構造自体がシンプルで、かつ、熱応答というシンプルな入出力により動作するという利点から、ナノ・マイクロメートル領域で動作するアクチュエータとして微細化するのにも有利といえる。マイクロメートル領域では、既に流路制御バルブや人工繊毛アクチュエータなどが開発されている。

(2) ナノチューブを活用したナノアクチュエータの創成:

ナノメートルサイズの微細加工には様々な手法があるが、本研究では、ナノチューブ1本の形状をそのまま活用した、ボトムアップ式のバイメタル作製法を提案する。ナノチューブはそれ自体がナノメートルサイズの直径を有する繊維状物質であり、ナノチューブ表面の半分の領域に金属層を一様に形成すれば、片持ち梁状バイメタル構造が作製できるはずである。ナノチューブは、金属に比べて一桁小さい熱膨張率を有することから、金属と組み合わせた複合材料を作製すれば、一般的なバイメタルと同程度の変形が期待できる。熱応答の観点からは、200~6000W/mK と優れた熱伝導性を活かし、高速入力に対して高い応答性が期待できる。さらに、ナノチューブは優れた力学的特性を有し、しなやかで、比較的大きな曲げに対しても弾性的な変形挙動を示す。以上のことから、ナノチューブは、単に形状だけでなく、バイメタルナノアクチュエータ素材として高いポテンシャルを有すると考えられる。

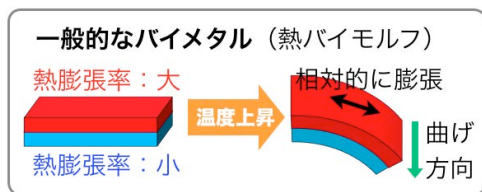


図1. バイメタル模式図.

2. 研究の目的

本研究課題では、ナノチューブの形状・力学特性・熱伝導特性を活かして、NEMSへ搭載可能な、かつ簡単なプロセスで作製可能な、片持ち梁状バイメタルアクチュエータの実現を目的とした。

従来 Si ベースで構築されてきた MEMS 技術において数 nm レベルの機械部品作製となると、加工精度ばかりでなく、作製した部品の機械強度を保証することも容易ではないが、本研究では直径数 nm のナノチューブの構造特性をそのまま利用するという発想を元に、従来法では想定できなかった極小サイズの機械部品作製を目指し、最終的に世界最小レベルのアクチュエータ実現を狙う。

作製した系をナノ領域で正しく動作させるための要素技術開発を通じて、機械要素極小化のための学術的知見を得る。2年間の研究期間内に、

- ①アクチュエータとして動作しうる形状に成形するための、ナノチューブ1本レベルの加工方法論の確立
 - ②透過電子顕微鏡内加熱実験によるナノ力学場の直視観察
 - ③アクチュエータ性能向上の指針となるパラメータの探索
- を柱とし、その場電子顕微鏡観察を主体とした研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) バイメタル構造の設計・作製: まず、図3のように、カーボンもしくは窒化ホウ素ナノチューブ(CNTもしくはBNNT)表面に、一方からスパッタリング蒸着もしくは電子ビーム蒸着することにより、片面のみに金属薄膜層を形成することを試みた。電子ビーム蒸着は、阪大複合機能ナノファウンダリによる装置利用支援を受けた。

ナノチューブ試料として、カーボンナノチューブ(CNT)および窒化ホウ素ナノチューブを用いた。当初の計画段階では、バイメタルとして動作可能な温度領域が未知であったことから、初年度は、高温での動作に強い、直径20nm程度の多層からなる窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を選択した。BNNTの熱膨張率は $0.77 \times 10^{-6} / \text{K}$ (軸方向) と、一般的な金属に比べて1/10以下の小さな値である。また、CNTと同様の弾性率(0.5~1 TPa)を有し、優れた熱伝導特性(約200 W/mK)を有する。H24年度にBNNTを用いて行った実験結果からは、後述のように、アクチュエータとして動作しうる温度領域が100℃以下とCNTを用いても酸化の問題の生じない領域となるのが分かり、これを受けて、H25年度には、

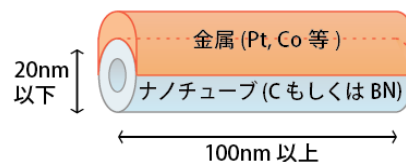


図2. ナノチューブ表面への金属薄膜形成.

より構造の多彩な CNT を用いたバイメタル作製にも取り組んだ。

ナノチューブ試料は、まずエタノール分散液を作製し、スプレードライ法により蒸着基板上へ薄く均一に担持した。蒸着基板にはエッジを研磨した Si 薄片もしくは TEM 観察用マイクログリッドを使用した。

一方、金属材料として、まず Co, Ni, Pt, Au などを用いた予備実験を行った結果、濡れ性や界面強度などの理由により、最終的に Pt を選択することとした。白金の融点は 2542K、線熱膨張率は 500K において $9.9 \times 10^{-6}/K$ である。BNNT と Pt の線熱膨張率の差による体積変化を見積もると、直径 50nm、長さ 1 μ m の BNNT に厚さ 20nm の白金を蒸着した片持ち梁を作製すると、梁のたわみによる先端変位は 473K の温度上昇に対し 10nm 以上になると予想される。

蒸着条件は、膜厚を 20nm に設定し、蒸着開始前真空度 1.5×10^{-4} Pa、蒸着レート 0.02 nm/s、蒸着時間 6 min であった。基板温度は室温～580°C で変化させ、最も一様に金属薄膜層が形成される条件を選択した。

(2) 加熱下における変形挙動の評価: 実際に作製した試料の加熱時の動作は、透過電子顕微鏡(TEM)観察により評価した。試料加熱ホルダを用いて TEM 内で室温～400°C まで温度を変化させながら、作製した Pt/ナノチューブ複合試料の 1 本 1 本の外形変化を調べ、得られた結果を元に、試料作製方法のさらなる改良を行った。また、Pt 層および BNNT 層中の結晶面間隔を測定することにより、線熱膨張率の小さい BNNT の(002)層間距離を基準として Pt (111)面間隔の相対変化を調べた。これによって、Pt-BNNT 間の相対的な熱膨張差を見積もり、マクロ領域において既知の熱膨張率との比較も行った。

本研究では、本研究室所有の加速電圧 90kV の TEM 装置(JEM-2500SE, JEOL)の他、阪大複合機能ナノファウンダリによる装置利用支援も受けた。

(3) アクチュエータ性能向上に資する構造制御の検討

①ナノチューブの剛性制御: 3-(1)で作製した系は、後述のように、そのままでは通常のバイメタルのように変形せず、ナノチューブの本来有する高い剛性が変形を妨げることが示唆されたため、系全体の機械強度制御が課題となった。そこで、イオン研磨処理により、より小さい応力で柔軟に変形するような構造制御を試みた。実際には、精密イオン研磨装置 (PIPS691, Gatan) を用いた Ar イオン照射を行った。加速電圧 1~3keV、照射時間を 1~4.5 分間に設定した。まず、Pt 蒸着していないナノチューブを研磨し、TEM 観察により、照射条件と形状変化の相関について調べた。ある程度直線形状を保ちつつ、かつ剛性が低減できる研磨条件を決定し、実際に

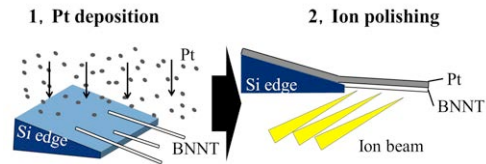


図 3. Pt 蒸着したナノチューブへのイオン研磨処理の模式図。

Pt/BNNT に対して、Pt 蒸着面の反対側から研磨処理を行い、加熱下での挙動を評価した。

さらに、研磨したナノチューブ 1 本レベルの剛性評価を共振計測により行った。TEM 内でマニピュレータを用いて、1 本 1 本のナノチューブに、対向電極として走査プローブ顕微鏡用探針を近づけ、数百 nm 離れた位置に配置し、CNT-探針間に静電場を印加する。このとき、電圧を正弦波として印加し、周波数をスイープさせると、特定の周波数において CNT が共振する。この共振を動画で記録したデータから共振周波数を計測することにより、それぞれのナノチューブの剛性を見積もった。H25 年度は加工条件の最適化を目指し、イオン研磨による CNT の構造変化と剛性変化の相関をより詳細に調べた。

②バイメタルアクチュエータの最小限界: 本研究で作製するバイメタル構造は、ナノチューブの形状がそのままテンプレートとして反映されるため、小さく作るには細いナノチューブを選択すれば良い。孤立した CNT の安定な最小径は 1nm 以下だが、バイメタルとして機能する構造をどこまで小さく製作できるかを明らかにすることは興味深い問題である。H25 年度には、直径 2nm 程度の単層 CNT を用いて、3-(1)と同様の条件で Pt 蒸着を行った。作製した試料中の、CNT 直径と金属層の構造・変形温度との相関などを明らかにし、本研究で作製するバイメタル型アクチュエータの最小限界を調べた。

4. 研究成果

(1) バイメタル構造作製条件の確立: Pt を電子ビーム蒸着した直径 20nm の BNNT を、蒸着方向に対して垂直方向から撮影した TEM 像を図 4 に示す。蒸着膜厚設定を 20nm とした結果、BNNT 表面の蒸着方向を向いている部分に、厚さ約 10nm の一様な Pt 多結晶膜が形

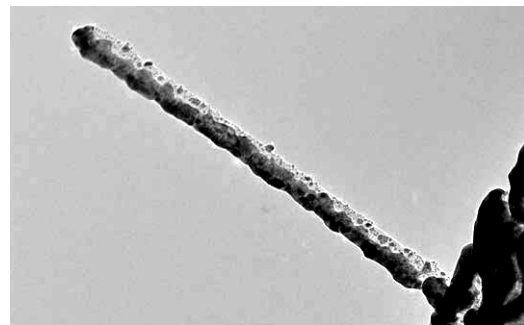


図 4. 作製した Pt/BNNT の TEM 像。

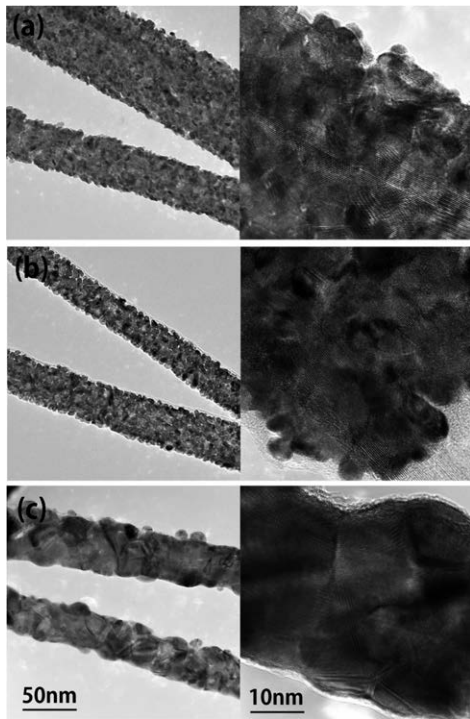


図5. 基板温度(a)室温 (b)470°C (c) 580°CでPt蒸着したBNNTのTEM像. それぞれ右は形成したPt層の拡大像を示す.

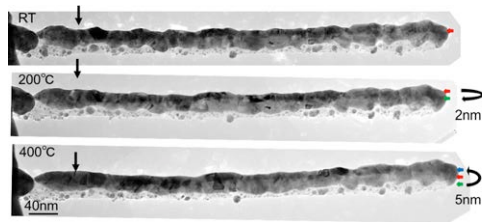


図6. 室温(RT), 200°C および 400°C で観察したPt/BNNT.

成された. 走査電子顕微鏡(SEM)観察からは, 蒸着面の裏側にも若干のPtの回り込みも確認されたが, 影響がない程度の微量であった.

基板温度を室温, 470°C, 580°Cに設定してPt蒸着したBNNTのTEM像を, それぞれ図5(a)-(c)に示す. いずれもPt多結晶膜が形成されたが, 室温では粒径が5nm程度とやや細かく, 結晶粒間にも多数の空隙が生じていた. 470°Cでは結晶粒径が増大し粒間が埋まり, 580°Cでは結晶粒径がBNNT直径と同程度になり, より平坦な層が形成された. 粒径の大きい方が融点降下などの不安定要素となる影響を低減できると考え, 本研究では, 基本的には基板温度580°Cで蒸着することとした.

(2). 変形挙動のその場TEM観察

作製したバイメタル型Pt/BNNTを, 試料加熱ホルダを用いてTEM内で加熱しながら構造変化を調べた. 結晶面間隔を測定した結果, Pt(111)面間隔は, 400°Cにおいて約1%広がっていることが確認できた. すなわち, 結晶構造像からは室温~400°CにおいてPt膜の一般的な熱膨張が確認でき, 見積もられた熱膨張率

はバルクPtの約3.5倍を示した.

しかしながら, 外形変化を観察すると, バイメタル的な挙動は示さないことが明らかとなった. 室温~200°Cにおいては熱膨張差により説明できる湾曲が観察されたものの(図6上~中の像), Pt結晶粒の成長が観察され, 400°Cへ昇温すると, Pt膜全体が収縮する方向に塑性的な湾曲変形を生じた. Pt膜表面の凸凹をなくすように粒成長が生じており, それに引張られるようにPt-BNNT全体が逆方向へ湾曲したといえる.

この一連の過程で明らかになった結果から, 今回作製した系ではPtの構造変化を防ぐために動作温度はより低くすべきであると言える. ただし, そのような低温領域で動作させるためには, ナノチューブの有する高い剛性が本来のバイメタル的な可逆変形の妨げとなっていることも示唆された. 実際に, あらかじめ座屈していたBNNTでは, より低い温度領域で変形量も増大することが確かめられた. イオン研磨によるナノチューブの剛性制御結果については次節以降に示す.

また, この結果は, 後述の加熱による一連の変形実験において, BN/Pt界面の滑りや剥離が生じず, 十分な界面強度を示すことの実証になっている. 比較のため, 平板状BNを用いて同様な条件でPtを蒸着した試料を加熱すると, 形成されたPt層はBNNTを用いた場合とほぼ同じ構造であったにもかかわらず, わずか100°Cの温度変化でPt-BN界面が滑り, Pt層のみが変形した. このことから, 今回作製した系では, ナノチューブの円筒状構造による界面相互作用の変調が界面の強化に寄与していることが示唆された.

(3) イオン研磨によるナノチューブ構造制御:

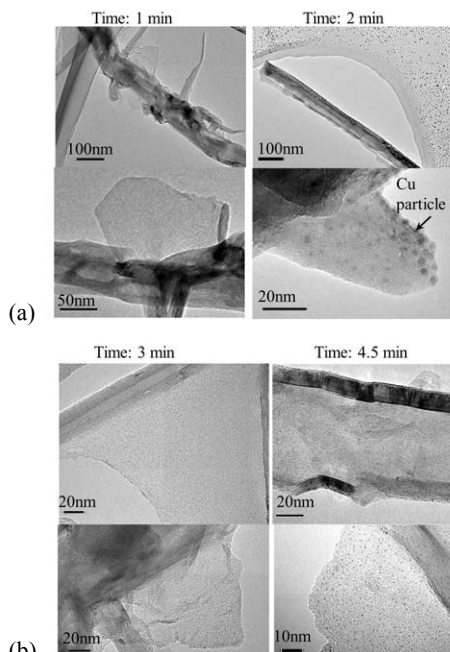


図7. (a)3kV (b)1kVでArイオン照射したBNNTのTEM像.

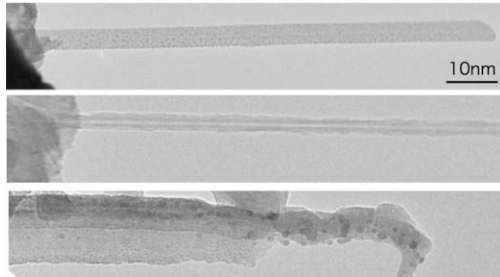


図 8. 加速電圧 1kV で(上)1 分間 (中)5 分間 (下)10 分間イオン照射した CNT.

BNNT について、様々な条件でイオン研磨処理を行った試料のうち、加速電圧 3kV と 1kV で処理した試料の TEM 像を図 7 に示す。3kV の場合、多くは直線状形状を留めないほど大きく損傷していた。1kV では比較的穏やかに制御性よく研磨でき、BNNT の直線形状を保ちながら、数層単位で一様な研磨が分単位の処理時間で可能なことが確かめられた。一連の結果から照射時間と研磨量の関係を検討した結果、Pt/BNNT の研磨条件を、1kV、4.5 分間とした。さらに、同様な処理を直径 20nm 前後の多層 CNT に対しても行った結果、ほぼ同様の傾向が得られることが確かめられた。図 8 に、加速電圧 1kV で処理した CNT の TEM 像を示す。CNT の場合は、1kV、5 分間の条件で、直線状態を保ちつつ一様に研磨された CNT が多く得られた。

(4) イオン研磨した Pt/ナノチューブバイメタル型構造体の熱挙動観察: Si 片の端に片持ち梁状に担持した Pt/BNNT の BNNT 部分を上述の研磨条件でイオン研磨した後、TEM 内で加熱しながら観察した結果を図 9 に示す。この図では、Pt/BNNT は Pt 膜の蒸着方向と同じ方向から観察しており、室温であらかじめ撮影した TEM 像と、同一箇所を 100°C に加熱したときの TEM 像が重ねて示されている。

室温から 100°C への温度上昇において、片持ち梁の先端部分の位置が像上で変化したことがわかる。同時に、先端部分の焦点外し量も大きく変化したことから、この Pt/BNNT が像の深さ方向へも変形したことがわかった。フォーカスを変化させながら像観察することによって焦点外し量を計測し、像上で計測された変位および TEM 内での試料担持方向と合わせてこのナノチューブの先端部の変形方向を見積もると、Pt の熱膨張が生じる方向、すなわち通常のバイメタルと同様な変形挙動を示すことが実証された。さらに、その変形量は約 90nm であった。イオン研磨していない場合にはわずか 100°C の温度変化ではほとんど変形しなかったのに比べ、劇的に変化量が增大したことが確かめられた。

さらに、100°C から室温へ温度を戻すと、加熱前とほぼ同じ形状へと戻る、すなわち可逆的な変形であることも確かめられた。この

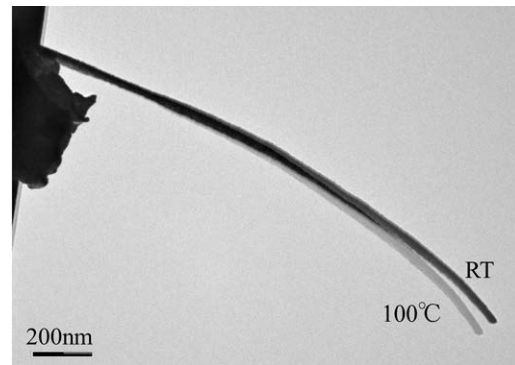


図 9. イオン研磨処理した Pt/BNNT の、室温および 100°C において撮影した TEM 像の重ね合わせ。

ような可逆性は、同一試料を複数回加熱と冷却を繰り返しても再現された。また、今回調べたイオン研磨処理後の Pt/BNNT のほとんどにおいて再現された。

今回の結果は、イオン研磨処理によって Pt/BNNT の曲げ強度が低減し、変形に要する温度を 100°C まで低くできたことによると考えられる。すなわち、100°C では Pt 膜の粒成長がほぼ生じず、Pt 熱膨張による Pt/BNNT の変形へ影響しないことが示唆される。さらに、可動温度領域の確認のため、イオン研磨処理した Pt/BNNT を 200°C まで加熱した。その結果、像から変位量と焦点外し量を計測して変形量を見積もると、室温から 100°C では図 9 の場合と同様に Pt の膨張する方向に変形して先端が約 300nm 移動したのに対し、100°C から 200°C では、逆向きに先端が移動して加熱前の先端位置から 110nm のところまで戻った。その後室温に戻すと、加熱前の形状とは異なる形状を示した。すなわち、加熱によって塑性変形が生じていた。この結果は、イオン研磨未処理の Pt/BNNT について 200°C 以上で観察された傾向と一致した。BNNT の研磨状態とは無関係に、200°C 以上では Pt 粒成長が生じるためと考えられる。

(5) イオン研磨したナノチューブの剛性評価: 3-(2)に説明した方法により、加速電圧 1kV、4.5 分間のイオン研磨前後の BNNT の曲げ剛性を計測した結果、イオン研磨によって 20~80%低減したことが分かった。剛性制御が、バイメタル的な変形挙動を観察できた要因となっていることが裏付けられた。

さらに、CNT についても同様に、研磨処理による曲げ剛性の変化を調べた。その結果、未処理の CNT では $10^{-16} \text{N} \cdot \text{m}^2$ 台を中心に分布していたのに対し、研磨後では、未処理 CNT とほとんど変化しない場合と、 $10^{-17} \sim 10^{-18} \text{N} \cdot \text{m}^2$ 台と一桁程度低減した場合の、大まかに二通りに分類できる傾向があった。この違いは、形状変化の違いに由来することが TEM 観察により明らかになった (図 10)。すなわち、イオン研磨によって、外層から剥離するように研磨されるとチューブ形状を保ったま

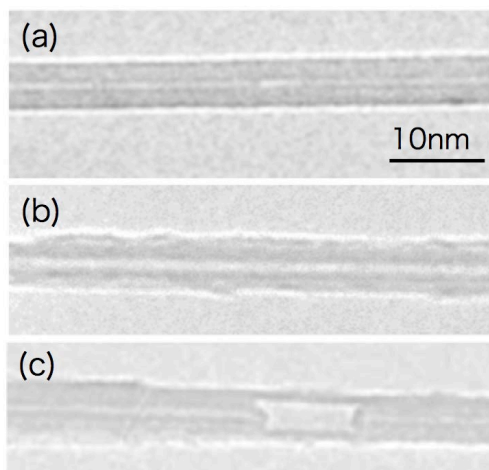


図 10. (a)イオン研磨未処理の CNT. (b)イオン研磨処理後、曲げ剛性が約一桁低減した CNT. (c)イオン研磨処理後も、ほぼ曲げ剛性が変化しなかった CNT.

ま剛性にあまり影響を与えない。一方で、研磨されると同時にナノチューブ全体へイオン照射損傷が生じて局所的にアモルファス化が生じた状態になると、剛性が低減することが示唆され、剛性制御を精度良く行うためのナノチューブ 1 本レベルの加工に関する指針を得た。同一試料上でこの 2 通りの形状が見られる理由は明らかではないが、それぞれの CNT の基板に対する接触の仕方などに起因してエネルギー散逸確率が異なっていたか、イオン照射により CNT を構成するグラフェン壁が損傷を受ける過程において、内外層間の結合再構築が起こる確率と、同一層内に欠陥が増大していくスピードのバランスが影響しているものと推察される。

(6) CNT を用いた極小バイメタル型構造: 直径 1~3nm 程度の単層及び二層からなる CNT を用いてバイメタル構造の極小化を狙った結果、直径約 9nm のバンドル状 CNT には連続した Pt 膜が形成できた。これが世界最小のバイメタル構造であると言える。しかしながら、この Pt 膜は 1~3nm の結晶粒からなり、約 100°C の温度上昇によって空隙を埋めるように収縮しながら塑性変形し、バイメタルとしての機能は果たさなかった。総じて、本研究で作製する系においては、Pt 粒径が 5nm 以上で比較的安定な薄膜を形成できる、直径約 20nm のナノチューブを用いたバイメタル構造がアクチュエータとして機能しうる極小限界であることが示された。

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 0 件)

[学会発表] (計 4 件)

- ① 木下拓真, 平原佳織, 西山裕, カーボンナノチューブを用いたバイメタル型ナノアクチュエータの作製, 日本機械学会関西学生会 平成 25 年度卒業研究発表講演会 2014.3.17. 大阪府立大学, 堺市.
- ② 平原佳織, カーボン材料のナノ機械科学へのアプローチ, 日本顕微鏡学会平成 25 年度関西支部特別講演会 (招待講演), 2013.9.7. 兵庫県立大学, 姫路市.
- ③ 元井啓順, 平原佳織, 中山喜萬, 白金/窒化ホウ素バイメタル型ナノ構造体の熱挙動観察, 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 2013.5.20-2013.5.22. ホテル阪急エキスポパーク, 吹田市.
- ④ 元井啓順, 平原佳織, 中山喜萬, 白金/窒化ホウ素バイメタル型ナノ構造体の作製と変形挙動観察, 第 4 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム, 2012.10.22-24, 北九州国際会議場, 北九州市.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平原 佳織 (HIRAHARA, Kaori)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 40422795

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし