J111021

カーボンナノチューブの押込みにおけるヒステリシス発生メカニズムの解明*

若山 幹晴^{*1}, 月山 陽介^{*2}, 野老山 貴行^{*3}
上坂 裕之^{*3}, 梅原 徳次^{*3}

Clarification of hysteresis mechanism in the indentation of the high-densed carbon nanotube film

Masaharu WAKAYAMA^{*1}, Yosuke TSUKIYAMA, Takayuki TOKOROYAMA, Hiroyuki KOUSAKA
and Noritsugu UMEHARA^{*1} Nagoyai Univ. Dept. of Mechanical Science and Engineering
Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya, Aichi 464-8603 Japan

The Carbon Nanotubes was reported which material showed hysteresis curve when it had been Nano-indentation test. To clarify the mechanism of this hysteresis, we prepared two different curvature radius diamond tips, and conducted Nano-indentation tests to CNT films. The AFM Nano-indentation realized penetration of diamond tip into CNT film, which means generation of friction force between diamond tip aspect and CNT tubes aspect. On the other hand, in the case of using sphere diamond tip, and cyclic Nano-indentation tests conducted same position, the load-displacement curve became similar to indentation test result of carbonaceous coating, it means that cyclic indentation for CNT made it like continues material. However, after several cyclic Nano-indentation tests to same position, the CNT specimen still showed hysteresis curve. These results indicated that hysteresis of CNT by Nano-indentation was related to friction between CNT tubes each other.

Key Words : Carbon Nanotube, Hysteresis, Nano-indentation, Diamond, AFM

1. 緒 言

炭素系物質は様々な結晶構造を持つことが可能で、 sp^3 結晶構造を持つダイヤモンドや、 sp^2 結晶構造を持つグラファイトなどがある。カーボンナノチューブ (CNT) は、1991 年に飯島らにより発見された物質で⁽¹⁾、グラフェンシートが円筒状に丸まった構造を持ち、非常に大きなアスペクト比を持つ材料である。また、CNT にはシートが 1 枚の単層と、数枚のシートが同心円状に丸まった複層のものがある。配向性 CNT の大量合成法には CVD (Chemical Vapor Deposition) 法や^(2,4)、カーバイドの表面分解法などがあり^(5,6)、製造方法や処理時間により直径や長さもさまざまである。CNT は優れた機械的特性を持ち、特に引張り強度、ヤング率、柔軟性及び熱伝導率などが非常に高いと報告されている⁽⁷⁾。桶らにより報告された高配向性 CNT 膜は、SiC (Silicon Carbide) を 1700-1900℃ の高温で分解して生成する方法で、基板と CNT が共有結合しているため界面強度が強い特徴を持っている⁽⁸⁾。このような高可塑性を有することから、しゅう動材料として用いた場合、CNT が相手材料の表面粗さに沿って変形し、非常に大きな真実接触面積でのすべりを実現できると予想されるため、新たなしゅう動材料として期待されている。これまでに異なる長さの CNT 膜に対して微小押込み硬さ試験を行うと負荷-除荷曲線が異なる経路で変形する挙動が確認され、完全除荷時に完全弾性回復を示すヒステリシス特性を持つことが報告されている⁽⁹⁾。CNT のしゅう動特性機構を明らかにするためには、接触面にかかる垂直荷重と真実接触面積の関係を明らかにする必要があるが、これまでに明らかにされた例は無い。このヒステリシス特性は、微小押込みする際の圧子が CNT を単軸圧縮する場合と、CNT が倒れこんだ結果単軸圧縮とならず、圧子が CNT をかき分けて侵入

^{*1} 非会員, 名古屋大学大学院工学研究科 (〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町)^{*2} 正員, 新潟大学大学院自然科学研究科^{*3} 正員, 名古屋大学大学院工学研究科

E-mail: wakayama@ume.mech.nagoya-u.ac.jp

する二つの場合に分かれるものと想定される。そこで本研究では、210 nm の長さを持つ基板に垂直に配向した高密度 CNT に、異なる形状の圧子による押し込み深さ試験を行い、ヒステリシス発生のメカニズムについて、CNT をかき分けて侵入する際の摩擦の影響について実験的に明らかにした。

2. 実験装置、試験片及び実験方法

2・1 CNT 試験片作製方法

長さ 210 nm の高密度 CNT 膜は SiC 基板の表面分解法により作製した。市販の SiC (on-axis 6H-SiC) 単結晶基板の表面を、酸素雰囲気中でアニーリングし、その後フッ酸を用いた酸化膜除去を繰り返し行って洗浄した。この SiC 表面は Si (シリコン) が表面に出ている面と C (カーボン) が表面に出ている面の二面があり、C 面を表面にした状態にて 10^{-2} から 10^{-4} Pa の真空中にて 1350-1500°C 程度で加熱した。C 面からは Si 原子が脱離し、その結果残留した炭素原子同士が結合して CNT が生成される。加熱時間を調節することにより所望の長さを得た。また得られた CNT の直径は約 5 nm である。

2・2 異なる形状のダイヤモンド圧子を用いた CNT かき分け押し込み深さ試験方法

CNT をかき分けて圧子先端が侵入する形態の押し込み深さ試験を行うため、AFM を用い先端曲率半径 20 nm 以下の単結晶ダイヤモンド探針を先端に取り付けて使用した。バネ定数 42 N/m のカンチレバーによる押し込み深さ測定を行った。 piezo 素子によるステージの上下駆動により、ダイヤモンド圧子が CNT に接触する際の垂直荷重は決定される。微小押し込み深さ試験は、ステージ移動速度の変化により荷重印加時間を変化させ行った。次に、CNT をかき分けずに押し込み深さ試験を行うため、先端曲率半径 10 μ m のダイヤモンド球状圧子による押し込み深さ試験を行った。装置にはエリオニクス社製ナノインデンテーションテスタ (ENT-1100) を用いた。

また繰り返し同一点における押し込み深さ試験を行った。垂直荷重 10000 μ N、荷重印加後約 20 ms 保持後に除荷する試験を行った。

3. 実験結果及び考察

3・1 異なる圧子形状による CNT かき分けの有無が押し込み深さ試験に及ぼす影響

円錐角 70° のダイヤモンドカンチレバーを有する、AFM による押し込み深さ試験結果を図 1 に示す。負荷曲線と除荷曲線は異なる経路を通って完全除荷後に変位がほぼ 0 となるヒステリシス特性を示すことが明らかとなった。負荷時から圧子の押し込み変位が約 5 nm の範囲では負荷曲線の傾きが大きく、変位が約 5 nm を超える点で負荷曲線の傾きが小さくなった。ダイヤモンド圧子の負荷時の CNT 変形機構に変化があるものと考えられる。

図 2 に曲率半径 10 μ m の球状圧子を用いたナノインデンターでの押し込み深さ試験結果を示す。異なる押し込み深さとなるように、4 水準の押し込み荷重にて試験を行った結果、いずれの試験においても負荷初期の負荷曲線の傾きの違いは無く、変位が約 100 nm 以上となったあたりから、負荷曲線の傾きが徐々に大きくなった。球状圧子において 10000 μ N の垂直荷重を与えた場合、完全除荷時に CNT は完全弾性回復しないことが明らかとなった。

異なる先端曲率半径のダイヤモンド圧子により得られた種々の除荷曲線の傾きを、最大押し込み時の圧子の投影面積 (円) の半径で除し⁽¹⁰⁾、ヤング率を算出した (図 3)。先端曲率半径が 20 nm 以下の場合、押し込み深さが増加するとヤング率が減少していることが明らかとなった。一般的に等方性で均質な材料の場合、ヤング率は材料に対する圧子の押し込み深さが変わっても一定であるが、CNT の場合押し込み深さが増加するとヤング率が急激に減少する現象が発生する。この原因は、負荷時の荷重に伴い単軸圧縮形態から、CNT が圧子によりかき分けられて単軸圧縮形態ではなくなるために起こるものと推測される (図 4)。この単軸圧縮から圧子のかき分ける形態への変化が起こる要因として CNT 同士の側面で働く静摩擦力が考えられる。押し込み深さが一定値を超えたところで CNT は座屈するが、1 本の CNT を単軸圧縮する場合よりも高い荷重まで座屈は起こらないものと考えられる。

3・2 異なる圧子形状による CNT かき分けの有無が同一点の繰り返し押し込み深さ試験に及ぼす影響

先端曲率半径約 20 nm 以下のダイヤモンド圧子を用いた、CNT をかき分けながら侵入する押し込み試験の結果 (図 1) から、完全除荷時の CNT はヒステリシスを示しながら完全弾性回復せずに、数 nm 程度塑性変形したような

Fig. 1 Nano-indentation test by AFM results of cone angle 70° with different loads.

Fig. 2 Nano-indentation test by diamond sphere against CNT

Fig. 3 The relationship between displacement and Young's modulus of CNT measured by different radius diamond tip

Fig. 4 Schematic images of diamond tip contact to CNT (a) loading, (b) unloading by AFM, and (c) tip radius 10 μm loading

挙動を示している。この結果は、CNT 同士の 1 本 1 本が側面摩擦により固着したような状況となって発生していることが予想される。そこで、同一場所を繰り返し押し込み試験することにより、初期の押し込みの挙動の変化について明らかにした。図 5 (a) に繰り返し押し込み深さ試験を同一点にて行った結果を示す。1 回目の押し込み試験では約 25 nm 付近において、負荷-除荷曲線に変曲点が現れていた。この結果は、負荷時の CNT 変形機構に変化が生じたことを意味している。この変形機構の変化は CNT の単軸圧縮による変形機構から大変形へと変化したものと推測されている⁽¹¹⁾。1 回目の押し込みにより変形した点に 2-5 回目の押し込み試験を行ったところ、負荷曲線はほぼ同一線上となり、1 回目の押し込み試験で示された変曲点は現れなかった。同様の押し込み試験を、図 5 (a) よりも深く押し込んだ結果を図 5 (b) に示す。負荷曲線の傾きは約 50 nm において変曲することが明らかとなり、2-5 回目の試験では負荷曲線がほぼ同一線上となることが明らかとなった。以上のことから 1 度目の押し込み試験の完全除荷時に、押し込み試験を行った部分がかき分けられた状態で CNT 同士が保持されたため、2 度目の押し込み時にダイヤモンド圧子と CNT の間で単軸圧縮が発生しなかったことが推測される。また、非完全弾性回復量が約 30 nm あり、同一点を繰り返し押した場合でも、その非完全弾性回復量に変化はないことから、一度押し込み試験を受けた場所を、繰り返し押し込み試験を行っても、深さ方向へ深く押し込まれていないと考えられる。

次に図 6 (a) に球状圧子ナノインデントを用いた繰り返し押し込み深さ試験の結果を示す。球状圧子での押し込み深さ約 25 nm まで押し込み試験を同一点に行った結果、完全弾性回復している様子が確認された。一方、図 6 (b) に示すように、1 回目の押し込み深さ試験を約 140 nm まで行った場合、完全な弾性回復は起こらず、約 50 nm の非弾性回復部分の存在が確認された。2 回目以降の押し込み試験では、同一点に 5000 μN の同一荷重で繰り返し試験を行うと、最大押し込み深さは徐々に減少し（図中の押し込み深さが深い方から浅い方へ順番に試験を行った）、最終的に最大押し込み深さ約 70 nm、非完全弾性回復量約 30 nm となっていた。この負荷-除荷曲線は、一般的な塑性変形を伴う金属への押し込み深さ試験で得られる曲線と似ていることから、CNT が 1 回目の押し込み試験で大変形し、繰り返し押し込まれることで CNT 1 本 1 本が密着して連続体へと変化した可能性が示されている。

Fig. 5 (a) Nano-indentation tests by AFM to same position and (b) deeper indentation test rather than (a)

Fig. 6 (a) Nano-indentation tests by diamond sphere to displacement around 25 nm, and (b) the displacement larger than (a)

4. 結 言

垂直配向型高密度 CNT のナノインデンテーション試験時に発生するヒステリシス特性を解明するため、異なる形状のダイヤモンド圧子を用いたナノインデンテーションを行った。得られた主な結論を示す。

(1) 2 種類の異なる先端角を有するダイヤモンド圧子を用いた押し込み深さ試験を行った。その結果、先端角の小さなダイヤモンド圧子を用いた場合、押し込み深さが増加するとヤング率が減少している状態にあることが明らかとなった。このような変化は CNT の変形形態が単軸圧縮から変化するために発生する可能性が示された。

(2) AFM を用いた同一点の繰り返し押し込み試験結果から、1 回目押し込み時には CNT の単軸圧縮が発生しており、2 回目の押し込みからは、負荷初期に見られた単軸圧縮が起らない様子が確認された。また、2 回目以降の試験では負荷-除荷曲線がほぼ同じ曲線となることが確認された。

(3) 球状圧子を用いたナノインデンターによる同一点の繰り返し押し込み試験結果から、約 25 nm までの押し込みでは単軸圧縮と思われる変形機構は確認されなかった。一方、約 140 nm まで押し込み試験を行った場合、単軸圧縮の発生と思われる変形挙動が観察され、最終的に炭素系薄膜のような連続体の試験と同じような負荷-除荷曲線が得られ、CNT1 本ずつの変形もヒステリシス発生原因の一つであることが確認された。

文 献

- (1) Iijima, S., *Nature*, Vol. 354, (1991), pp. 56-58.
- (2) Endo, M., Takeuchi, K., Igarashi, S., Kobori, K., Shiraishi, M. and Kroto, H. W., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 54, (1993), pp. 1841-1848.
- (3) Terrones, M., Grobert, N., Olivares, J., Zhang, J. P., Terrones, H., Kordatos, K., Hsu, W. K., Hare, J. P., Townsend, P. D., Prassides, K., Cheetham, A. K., Kroto, H. W. and Walton, D. R. M., *Nature*, Vol. 388, (1997), pp. 52-55.
- (4) Miyauchi, Y. H., Chiashi, S. H., Murakami, Y., Hayashida, Y. and Maruyama, S., *Chemical Physics Letters*, Vol. 387, (2004), pp. 198-203.
- (5) Kusunoki, M., Rokkaku, M. and Suzuki, T., *Applied Physics Letters*, Vol. 71, (1997), pp. 2620-2622.
- (6) Maruyama, T., Bang, H. J., Kawamura, Y., Fujita, N., Tanioku, K., Shiraiwa, T., Hozumi, Y., Naritsuka, S. and Kusunoki, M., *Chemical Physics Letters*, Vol. 423, (2006), pp. 317-320.
- (7) Kong, J., Soh, H. T., Cassell, A. M., Quate, C. F. and Dai, H. J., *Nature*, Vol. 395, (1998), pp. 878-881.
- (8) Kusunoki, M., Rokkaku, M. and Suzuki, T., *Applied Physics Letters*, Vol. 71, (1997), pp. 2620-2622.
- (9) 楠美智子, 三宅晃司, 宇佐美初彦 “高密度カーボンナノチューブ膜の機械的特性”, *応用物理* 76(10), 1169-1172, 2007-10-10.
- (10) Oliver, W.C., and Pharr, G.M., *Journal of Materials Research*, Vol. 7, No. 6, (1992), pp. 1564-1583.
- (11) 木村徳博, “SiC 表面分解法による高配向 CNT 膜の弾性挙動に及ぼす CNT 長さと押し込み深さの影響”, *日本機械学会年次大会講演論文集*, (2008), pp. 27-28.