

学 位 論 文 題 名

Designing of Nanostructured Functional Surfaces by
a Combined Process of Oblique Angle Deposition and
Anodizing

(斜め堆積/アノード酸化複合プロセスによる機能性ナノ構造表面の設計)

学位論文内容の要旨

近年、ナノテクノロジーの進化に伴い、表面にナノ構造を付与することが可能となり、エネルギー材料や環境材料、そのほか様々なデバイスへの応用に向け、ナノ構造制御による材料表面の特性向上や新規物質の創製に期待が寄せられている。

環境材料への応用として注目を集めているものに、水を著しくはじく超撥水表面の作製があげられる。超撥水表面は水に濡れないことから、産業や日常生活において、汚れの付着防止や金属等においては防食も期待できる。しかし、そのような表面の多くは、水をはじくものの、水よりも表面張力の小さな油に対しては濡れてしまい、付着する油污れにより表面の状態が変化し、超撥水性能も失われるという問題を有しており、これまでのところ、実用化には至っていない。そのため、真に“濡れない、汚れない”表面の実現には、超撥水性だけでなく、超撥油性も有する表面の作製が不可欠であるが、超撥油性の実現には油の表面張力の小ささから、表面自由エネルギーの小さな物質で高度に形態を制御した表面構造を作り出す必要がある。

そこで本研究では、新規機能性ナノ構造表面の構築を目的として、カラム状多孔質金属膜の形成法として知られている斜め堆積法と、バリエー型や多孔質型の金属酸化膜を形成できるアノード酸化を融合させることで、スケールの異なる凹凸を有する階層構造表面を構築し、さらにその表面をフッ素化したアルキルリン酸塩で表面修飾することにより、水だけでなく油もはじく超撥水・超撥油表面の作製を目指した。また、斜め堆積/アノード酸化の組み合わせにより工業的に重要な電子部品である電解キャパシタの新規電極材料作製法としての可能性について検討を行った。

本論文は、第1章から第7章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第1章では、表面ナノ構造の構築による機能性材料表面への展開について概論を述べ、ナノ構造の形成法として斜め堆積法とアノード酸化について概説した。さらに、電解キャパシタ用新規電極作製法および超撥水・超撥油表面を実現するうえでのナノ・マイクロ表面形態制御の重要性を述べ、本研究で達成しようとする表面の設計指針およびその目的を記した。

第2章では、スパッタ法によってアルミニウムピラー膜を形成することを目的とした。アルミニウムは低融点金属であるため、基板上での堆積原子の高い表面拡散から、マグネトロンスパッタ法により斜め堆積を行っても容易に膜の多孔質化は起こらなかった。400 nm 程度のセル状の凹凸を有する基板上へ高いアルゴン圧のもとで成膜を行うと、より斜めから入射するアルミニウム原子が増し、基板凹凸によるシャドー効果によって、独立したピラー構造を有する多孔質膜が形成できることが明らかとなった。生成するピラー間の隙間は大きくないが、わずかな時間、化学エッチングを行えば、ピラー間のポアサイズを拡大できることを明らかにした。この化学エッチングによって、ピラー表面に誘電体となるバリエー型アノード酸化皮膜を形成してもカラム間の隙間が埋まらず、大きな表面積を維持でき、高電圧用キャパシタとして応用の可能性があることを示した。

第3章では、アルミニウムに合金元素としてニオブを添加することで、斜め堆積法によるピラー膜の形成を試みた。シャドー効果の増大を期待してセル状の凹凸のある基板上へ成膜を行ったところ、合金化により基板の凹凸構造に対応して、アモルファス構造のピラー膜が成長した。さらに、ニオブの添加量の増加により基板上でのアルミニウム堆積原子の表面拡散が抑制された。また、堆積

角度を増加させると、入射原子へのシャドー効果が高められることで、カラム間の空隙サイズが増大した。さらに、アルミニウム電解キャパシタへの応用のため、形成したピラー膜をアノード酸化することで誘電体膜を形成したところ、平滑なアルミニウム表面に形成するアノード酸化皮膜に比べ、その電気容量は 10 倍以上に増加することが明らかとなった。

第 4 章では、超撥水・超撥油表面の作製のため、階層構造の構築とその表面の濡れ性評価を目的とした。まず、第 3 章において得られた知見をもとに、400 nm 程度の凹凸のある基板上へアルミニウム-ニオブ合金ピラー膜を形成し、リン酸塩を含む高温グリセリン溶液中でアノード酸化したところ、サブマイクロピラー表面上に 10 nm 程度の隙間を有するナノピラーが形成した。その結果、斜め堆積によるサブマイクロピラーとアノード酸化によるナノピラーにより、ナノ/サブマイクロの階層構造を構築できた。その表面は表面積の著しい増加から 10° 以下の接触角を示す超親水性であったが、フルオロアルキルリン酸塩で表面化学修飾したところ、表面自由エネルギーの減少から水滴に対して 150° 以上の接触角を有する超撥水性となった。階層構造化していない表面も 150° 以上の接触角となったが、二重スケールの凹凸を有する階層構造表面はより高い超撥水性を示した。さらに、斜め堆積により形成したサブマイクロピラー間の隙間が大きいほど、より高い撥水性を示すことが明らかとなった。

第 5 章では、サブマイクロピラーの間隔をさらに増大させるため、900 nm 程度の凹凸を有する表面を基板として用い、第 4 章と同様に階層構造表面を構築した。より大きなセル凹凸の基板上に成膜することで、サブマイクロピラー間隔は増大し、およそ 500 nm 以上の空隙が形成した。400 nm 程度のセル凹凸を有する基板上に成膜を行い、階層構造化しても表面張力の小さな菜種油やヘキサデカンに対しては超撥油性とはならなかった。一方、900 nm 程度のセル凹凸のある基板上へ成膜した試料ではいずれも 150° 以上の接触角を示し、前進接触角と後退接触角の差である接触角ヒステリシスも小さく、超撥油性であることが明らかとなった。また、階層構造化していない表面は大きなサブマイクロポアを有していても、超撥油性とはならなかった。このことから、表面は本来、親油性であるにもかかわらず、適切な二重ピラー構造を構築することで超撥油表面を実現できることを示した。また、超撥油性となる階層構造表面におけるナノピラーの役割をピン止め効果から考察し、さらにサブマイクロピラー間の間隔の重要性について議論した。

第 6 章では、どのようなナノ凹凸がより油滴のピン止めに効果的に寄与するかを明らかにするため、異なるサイズのナノポアを有するアルミニウムサブマイクロピラー膜を作製し、ナノスケールの凹凸が超撥油性に及ぼす影響について検討した。900 nm 程度のセル凹凸を有する基板上へアルミニウムのみを斜め堆積し、作製したサブマイクロピラー膜をアノード酸化およびポアワイドニングを行うことで、異なるナノポアサイズ、ナノポア壁厚さおよびナノポアの面積割合を有する表面を作製した。その結果、液滴と固体表面の付着力に由来する接触角ヒステリシスと、ピラー上におけるナノポアの面積割合に良い相関関係が見られた。このとき、前進接触角はナノポアの面積割合によらずおよそ 160° であったが、後退接触角は面積割合の上昇とともに、増加することが明らかとなった。これは、ポアの面積割合が大きい場合、ポアによるピン止めが優勢となり、一方、ポアの面積割合が小さい場合は、その壁を伝って油滴が中へ浸透してしまい、接触角の低下を招いたと考察した。

第 7 章では、本論文の内容を総括した。

学位論文審査の要旨

主査	教授	幅崎	浩樹
副査	教授	安住	和久
副査	教授	長谷川	靖哉
副査	准教授	伏見	公志

学位論文題名

Designing of Nanostructured Functional Surfaces by a Combined Process of Oblique Angle Deposition and Anodizing

(斜め堆積/アノード酸化複合プロセスによる機能性ナノ構造表面の設計)

近年、ナノテクノロジーの進化に伴い、表面にナノ構造を付与することが可能となり、エネルギー材料や環境材料、そのほか様々なデバイスへの応用に向け、ナノ構造制御による材料表面の特性向上や新規物質の創製に期待が寄せられている。

環境材料への応用として注目を集めているものに、水を著しくはじく超撥水表面の作製があげられる。超撥水表面は水に濡れないことから、産業や日常生活において、汚れの付着防止や金属等においては防食も期待できる。しかし、そのような表面の多くは、水をはじくものの、水よりも表面張力の小さな油に対しては濡れてしまい、付着する油汚れにより表面の状態が変化し、超撥水性能も失われるという問題を有しており、これまでのところ、実用化には至っていない。そのため、真に“濡れない、汚れない”表面の実現には、超撥水性だけでなく、超撥油性も有する表面の作製が不可欠であるが、超撥油性の実現には油の表面張力の小ささから、表面自由エネルギーの小さな物質で高度に形態を制御した表面構造を作りだす必要がある。

そこで本研究では、新規機能性ナノ構造表面の構築を目的として、カラム状多孔質金属膜の形成法として知られている斜め堆積法と、バリアー型や多孔質型の金属酸化膜を形成できるアノード酸化を融合させることで、スケールの異なる凹凸を有する階層構造表面を構築し、さらにその表面をフッ素化したアルキルリン酸塩で表面修飾することにより、水だけでなく油もはじく超撥水・超撥油表面の作製を目指した。また、斜め堆積/アノード酸化の組み合わせにより工業的に重要な電子部品である電解キャパシタの新規電極材料作製法としての可能性について検討を行った。

本論文は、第1章から第7章までで構成されており、以下にその概要を記す。

第1章では、表面ナノ構造の構築による機能性材料表面への展開について概論を述べ、ナノ構造の形成法として斜め堆積法とアノード酸化について概説した。さらに、電解キャパシタ用新規電極作製法および超撥水・超撥油表面を実現するうえでのナノ・マイクロ表面形態制御の重要性を述べ、本研究で達成しようとする表面の設計指針およびその目的を記した。

第2章では、スパッタ法によってアルミニウムピラー膜を形成することを目的とした。アルミニウムは低融点金属であるため、基板上での堆積原子の高い表面拡散から、マグネトロンスパッタ法により斜め堆積を行っても容易に膜の多孔質化は起こらなかった。400 nm程度のセル状の凹凸を有する基板上へ高いアルゴン圧のもとで成膜を行うと、より斜めから入射するアルミニウム原子が増し、基板凹凸によるシャドー効果によって、独立したピラー構造を有する多孔質膜が形成できることが明らかとなった。生成するピラー間の隙間は大きくないが、わずかな時間、化学エッチングを行えば、ピラー間のポアサイズを拡大できることを明らかにした。この化学エッチングによって、ピラー表面に誘電体となるバリアー型アノード酸化皮膜を形成してもカラム間の隙間が埋まらず、大きな表面積を維持でき、高電圧用キャパシタとして応用の可能性があることを示した。

第3章では、アルミニウムに合金元素としてニオブを添加することで、斜め堆積法によるピラー膜の形成を

試みた。シャドー効果の増大を期待してセル状の凹凸のある基板上へ成膜を行ったところ、合金化により基板の凹凸構造に対応して、アモルファス構造のピラー膜が成長した。さらに、ニオブの添加量の増加により基板上でのアルミニウム堆積原子の表面拡散が抑制された。また、堆積角度を増加させると、入射原子へのシャドー効果が高められることで、カラム間の空隙サイズが増大した。さらに、アルミニウム電解キャパシタへの応用のため、形成したピラー膜をアノード酸化することで誘電体膜を形成したところ、平滑なアルミニウム表面に形成するアノード酸化皮膜に比べ、その電気容量は 10 倍以上に増加することが明らかとなった。

第 4 章では、超撥水・超撥油表面の作製のため、階層構造の構築とその表面の濡れ性評価を目的とした。まず、第 3 章において得られた知見をもとに、400 nm 程度の凹凸のある基板上へアルミニウム-ニオブ合金ピラー膜を形成し、リン酸塩を含む高温グリセリン溶液中でアノード酸化したところ、サブマイクロピラー表面上に 10 nm 程度の隙間を有するナノピラーが形成した。その結果、斜め堆積によるサブマイクロピラーとアノード酸化によるナノピラーにより、ナノ/サブマイクロの階層構造を構築できた。その表面は表面積の著しい増加から 10° 以下の接触角を示す超親水性であったが、フルオロアルキルリン酸塩で表面化学修飾したところ、表面自由エネルギーの減少から水滴に対して 150° 以上の接触角を有する超撥水性となった。階層構造化していない表面も 150° 以上の接触角となったが、二重スケールの凹凸を有する階層構造表面はより高い超撥水性を示した。さらに、斜め堆積により形成したサブマイクロピラー間の隙間が大きいほど、より高い撥水性を示すことが明らかとなった。

第 5 章では、サブマイクロピラーの間隔をさらに増大させるため、900 nm 程度の凹凸を有する表面を基板として用い、第 4 章と同様に階層構造表面を構築した。より大きなセル凹凸の基板上に成膜することで、サブマイクロピラー間隔は増大し、およそ 500 nm 以上の空隙が形成した。400 nm 程度のセル凹凸を有する基板上に成膜を行い、階層構造化しても表面張力の小さな菜種油やヘキサデカンに対しては超撥油性とはならなかった。一方、900 nm 程度のセル凹凸のある基板上へ成膜した試料ではいずれも 150° 以上の接触角を示し、前進接触角と後退接触角の差である接触角ヒステリシスも小さく、超撥油性であることが明らかとなった。また、階層構造化していない表面は大きなサブマイクロポアを有していても、超撥油性とはならなかった。このことから、表面は本来、親油性であるにもかかわらず、適切な二重ピラー構造を構築することで超撥油表面を実現できることを示した。また、超撥油性となる階層構造表面におけるナノピラーの役割をピン止め効果から考察し、さらにサブマイクロピラー間隔の重要性について議論した。

第 6 章では、どのようなナノ凹凸がより油滴のピン止めに効果的に寄与するかを明らかにするため、異なるサイズのナノポアを有するアルミニウムサブマイクロピラー膜を作製し、ナノスケールの凹凸が超撥油性に及ぼす影響について検討した。900 nm 程度のセル凹凸を有する基板上へアルミニウムのみを斜め堆積し、作製したサブマイクロピラー膜をアノード酸化およびポアワイドニングを行うことで、異なるナノポアサイズ、ナノポア壁厚さおよびナノポアの面積割合を有する表面を作製した。その結果、液滴と固体表面の付着力に由来する接触角ヒステリシスと、ピラー上におけるナノポアの面積割合に良い相関関係が見られた。このとき、前進接触角はナノポアの面積割合によらずおよそ 160° であったが、後退接触角は面積割合の上昇とともに、増加することが明らかとなった。これは、ポアの面積割合が大きい場合、ポアによるピン止めが優勢となり、一方、ポアの面積割合が小さい場合は、その壁を伝って油滴が中へ浸透してしまい、接触角の低下を招いたと考察した。

第 7 章では、本論文の内容を総括した。

これを要するに、著者はマグネトロンスパッタ法とアノード酸化法というドライプロセスとウェットプロセスを組み合わせることによりナノ形態を制御した表面を構築する手法を確立し、超撥水・超撥油表面の実現とその実現のための表面形態の設計指針を示すとともに、新規な電解キャパシタ用電極の作製法も提案し、物質化学の分野の進展に貢献するところ大である。

よって、著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。