

平成 30 年 5 月 18 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14146

研究課題名（和文）ナノ厚さ液体膜を用いた自己修復可能な機能性摺動面の創成

研究課題名（英文）Proposal of a self-repairable functional sliding surface using a nanometer-thick liquid film

研究代表者

福澤 健二（Fukuzawa, Kenji）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60324448

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：液体膜で固体面を被覆することで、自己修復可能でかつ、凝着・摩擦特性を制御可能な、新しい機能性表面実現をねらいとして、液体膜全体に印加する静水圧により、ナノ厚さ液体膜に働く分子間相互作用による圧力を調整することで、液体膜の膜厚を制御する方法を提案した。そして、マイクロ構造を用いた検証系を試作し、原理的な可能性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：With the aim of creating a new functional solid surface capable of self-repairing and controlling adhesion and friction characteristics by coating a solid surface with a liquid film, We proposed a method to control the film thickness of a nanometer-thick liquid film by adjusting pressure due to the intermolecular interaction by hydrostatic pressure that applied to the entire liquid film. We constructed a verification system using a microstructure and demonstrated our proposed method.

研究分野：マイクロ・ナノ計測

キーワード：自己修復膜 液体膜 マイクロマシン ナノトライボロジー 分子間力

1. 研究開始当初の背景

一般に機械装置では、機械要素が狭いすきまを介して相対運動して性能を発揮している。例えば、自動車エンジンにおけるピストンとシリンダ、あるいは軸受けに多用されるボールベアリングのボールとそれを支える保持器などである。このような固体面同士をしゅう動させると、しゅう動面の微小突起など一部が凝着・破断することによりエネルギーが散逸し、摩擦損失が発生する。そのため、固体面の表面性状を制御し、凝着特性を制御することは、しゅう動面の摩擦低減にとって必須である。これ以外にも、太陽電池パネルなどでは、受光面の濡れ性を制御することで、表面の汚染を回避し効率よく太陽光を半導体素子に導くことで、光電変換性能をより長い期間維持できる。しかしながら、一般に表面性状は環境からの汚染などで性能が劣化してしまい、機能性表面の長期間の維持は必ずしも容易ではなかった。

近年、自己クリーニング作用を目的として、固体膜に替わり液体膜を用いる自己修復可能なコーティング方法が提案された(Nature, vol. 477, p.443 (2011))。液体膜で固体面を被覆することで、汚染物質を吸着しにくい性質をもった機能性表面とする。図1に示すように、液体膜は固体膜に比べ変形しやすいので、いったん剥がれた場合などでも濡れ広がることにより固体面を被覆し直すことができる。そのため、液体膜は自己修復膜として機能できる可能性がある。そして、液体膜で被覆した固体面をしゅう動面として用いることで、自己修復可能で、かつ凝着特性・摩擦特性を制御可能な機能性しゅう動面や汚れにくい表面などの機能性表面を創成できる可能性がある。

しゅう動面用に液体で自己修復膜を形成する場合、厚さが厚いと、表面張力により固体面間で液架橋(メニスカスブリッジ)を形成し、逆に大きな凝着力を発生してしまう。冷えた液体を入れたコップに、その下に置かれたコースターが、コップとコースター間に凝縮した水の膜の液架橋力によりコップに張り付くことがあるが、これと同様の現象がマイクロなレベルで発生する。そのため、液体膜の膜厚はできるだけ薄い方が望ましい。しかし、これまでの自己修復膜をねらった液体膜の制御法では、固体・液体界面の濡れ性を調整し、固体面を液体膜が濡らすか否かにより液体膜形成を制御するという定性的な制御にとどまっていた。そのため、液体膜の精密な膜厚制御は困難であった。液体膜の精密膜厚制御が実現できれば、自己修復膜としての液体膜の高精度化が期待できる。

このように、自己修復可能な機能性表面の高精度化のためには、液体膜の厚さの定量的制御が有用であるが、液体膜の膜厚制御は必ずしも確立していなかった。とくに、厚さナノメートル程度の極薄膜の膜厚制御は容易でなかった。

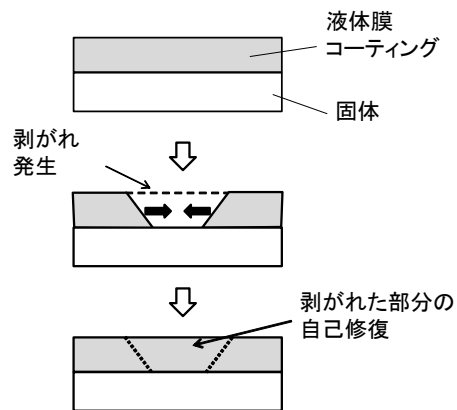


図1.液体膜による機能性コーティング液体膜による自己修復.液体膜は、表面汚染の防止など機能性膜としてはたらく。

2. 研究の目的

液体膜を構成する分子のサイズはナノメートルオーダーであるので、本研究で膜厚制御の対象とするナノメートル厚さの液体膜は、厚さの意味において究極の膜厚制御と言える。膜厚制御法としては、従来の固体・液体間および液体・液体間の界面の濡れ性を制御するというマクロ厚さの液体膜の物理学に立脚するのではなく、対象とする液体膜の厚さがナノメートルであり、厚さが分子の大きさ程度の極薄膜は、被覆された固体面と分子間相互作用により挙動が支配されるというマイクロ厚さの液体膜の特有の挙動に着目した。分子間相互作用は、液体膜面と固体表面との間に働くため、液体膜面と固体表面との距離、すなわち膜厚に大きく依存する。そのため、この固体・液体間の分子間相互作用を利用できれば、ナノメートルオーダーの精密な膜厚制御が可能となると考えた。

ナノメートルオーダーの厚さにはたらく固体・液体間の分子間相互作用は、液体膜面と固体表面にはたらく斥力となるため、液体膜面に働く圧力としてとらえることができる。そして、この圧力は液体膜の膜厚に依存する。そこで、この分子間相互作用による圧力を静水圧など液体全体に働くマクロな圧力により調整することで、ナノメートルオーダーの厚さの液体膜を制御することを着想した。さらに、この原理に基づく自己修復をより迅速なものとするのをねらって、マイクロ構造を導入することとした。本研究では、このマイクロ構造を用いて、提案する自己修復膜の形成方法が原理的に可能であることを確認することを目的とした。

3. 研究の方法

まず、本研究で提案する、外部からの印加圧力による分子間相互作用の調整を用いた膜厚制御法について説明し、その後、提案する膜厚制御方法の原理確認実験に用いたマ

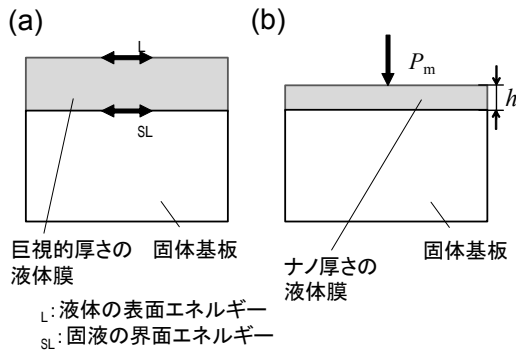


図 2. 液体膜の制御法. (a)巨視的な膜厚の液体膜 (従来法). 液体膜形成の可否は, $(\gamma_L + \gamma_{SL})$ と γ_S (固体の表面エネルギー) との大小関係で決まる. (b) ナノ厚さ液体膜 (本研究). 液体膜と固体面の分子間相互作用が顕著となり, 液体膜の挙動は, 分子間相互作用によるミクロな圧力 P_m に支配される.

イクロ構造, および膜厚測定法について述べる.

膜厚制御法

これまでの自己修復可能な機能性表面用の液体膜では, 図 2 に示すように, 固体・液体間および液体・液体間の界面の濡れ性を調整して液体膜形成の可否を制御していた. そのため, マクロな膜厚の液体膜が対象であり, それらの界面特性にのみ着目していた. 図 2(a) に示すように, 液体膜が形成された場合の, 系の液体膜の持つ表面エネルギー $\gamma = (\gamma_L + \gamma_{SL})$ が, 固体面のみの場合 (固体・気体界面) の表面エネルギー γ_S より小さくなる場合に, 液体が固体表面を覆い, 液体膜が形成される. そして, γ_S, γ_L , および γ_{SL} は, 選んだ固体と液体の種類で決まってしまう. さらに固体面における液体膜形成の可否のみを制御しているので, 膜厚の定量的な制御は原理的に困難であった.

これに対して, 図 2(b) のようにナノ厚さの液体膜では, 液体膜の表面と固体面の分子間相互作用に起因するエネルギーの項 $U(h)$ が加わり, 系の表面エネルギー γ は式(1)となる.

$$\gamma = \gamma_L + \gamma_{SL} + U(h) \quad (J/m^2). \quad (1)$$

γ は膜厚 h に依存し, 式(1)を h で微分することにより, ナノメートル厚さの液体膜には, 式(2)で表される分子間相互作用によるミクロな圧力 P_m が発生することがわかる. すなわち, P_m は

$$P_m(h) = -\frac{\partial \gamma}{\partial h} = -\frac{\partial U(h)}{\partial h} \quad (N/m^2). \quad (2)$$

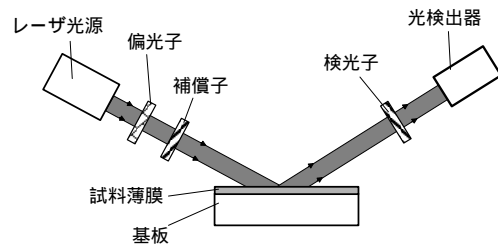


図 3. ナノメートル厚さの膜厚計測に用いたエリプソメータの概略図. 試料面からの反射光の偏光状態を, 偏光子, 補償子, および検光子で解析して膜厚を得る.

式(2)は, ナノメートル厚さ液体膜の挙動が, 分子間相互作用による圧力 P_m で支配されることを示している. 一方, マクロな厚さの液体膜の挙動を支配していた, 液体の表面エネルギー γ_L , および固体・液体界面エネルギー γ_{SL} は影響を与えない. このように, ミクロな厚さの液体膜の挙動を支配する物理学とマクロな厚さの液体膜の挙動を支配する物理学は大きく異なる.

式(2)から分子間相互作用は液体面に働く圧力として取り扱うことができ, 分子間相互作用によるミクロな圧力 P_m は, 膜厚 h の関数である. そこで, 外部から圧力 P_a を印加して液体膜に働く圧力を調整すれば, 膜厚 h を制御できると考えた.

このように, 本研究では, これまでのマクロな厚さの液体膜の制御と異なり, ナノメートル厚さ液体膜特有の物理特性に着目し, 膜厚を定量制御可能な自己修復型の機能性表面の構築を試みることにした.

マイクロ構造の作製

固体面に形成された液体膜に, 外部から圧力を印加するため, マイクロメートルスケールの構造を導入した. ナノメートル厚さの液体膜の修復の速さは, 液体膜の濡れ広がりによって決まり, この速さは濡れ広がるべき面積が大きければ大きいほど遅くなるため, ミクロな構造が必須となる.

作製法としては, MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などマイクロメートルスケールの微小機械の作製に実績のあるマイクロマシン技術を用いた. 本研究では, 加工精度に優れたドライエッチング法を主に用いた. その中でもシリコン基板を垂直に深掘り可能な Deep - RIE (Reactive Ion Etching) 法を用いた. Deep - RIE 法では, 基板面に対してほぼ垂直にエッチングできるため, 基板の厚さ程度の高さを有する垂直なマイクロ壁面構造を形成できる. そして, 基板としては, 上下のシリコン層の間に酸化シリコン層が埋め込まれている SOI (Silicon On Insulator) ウェハを用いた. SOI ウェハの酸化シリコン

層は、Deep - RIE 法においては、エッチングされず、エッチ・ストップ層となる。そのため、上面と下面の両面からエッチングすることで、上下面で異なる構造の形成を可能とする。このような作製法を用いて、膜厚制御の検証に必要なマイクロ構造を試作した。

膜厚の測定法

本研究で制御対象とする液体膜の厚さは、ナノメートルオーダーであるため、膜厚の計測は、分解能 1 ナノメートル以下で行う必要があった。そこで、図 3 に示したエリプソメトリーによる膜厚測定を用いた。エリプソメトリー（装置の名称はエリプソメータ）は、電場の振動方向に偏りを持つレーザ光を用いた光学的膜厚計測法であり、液体膜の厚さを非接触で測定できる。試料膜面からの反射光は膜厚に対応して偏光状態が変化する。この現象を利用して、反射光の偏光状態を偏光子補償子、および検光子の偏光素子を用いて解析することで、固体薄膜あるいは液体薄膜の厚さを、0.1 ナノメートルオーダーという極めて高い精度で計測できる。

本研究では、エリプソメータの試料台に改造を施し、マイクロ構造をエリプソメータに設置した。外部からの印加圧力としては、静水圧を用いた。そして、外部から印加する圧力を変化させながら、固体表面に形成された液体膜の膜厚をエリプソメータで計測し、本研究で提案する膜厚制御法について、原理的な可能性を検証するものとした。

4. 研究成果

図 4 に上で構築した膜厚制御系を用いて得た、固体面上の液体膜の厚さと印加圧力の関係を示す。実線は、式(1)および(2)を用いて述べた理論を基にした近似曲線である。図 4 に示した結果は、構想通りに、ナノメートル厚さの液体膜が外部からの印加した圧力により制御できることを示している。また、理論に基づいた近似曲線が、実験で得られた傾向とおおむね一致したことから、本膜厚制御が、ねらいどおり分子間相互作用による液体膜の挙動制御に基づいていると言える。これらから、本研究で目的とした分子間相互作用を用いたナノメートル厚さの膜厚制御の原理的な可能性を実証できたと考えている。

また、膜厚設定を変更した場合の追従特性も調べた。膜厚の目標値を、膜厚約 41 nm から 4 nm だけ大きくしたときの液体膜の膜厚変化を測定した場合、分単位で膜厚が変化することが分かった。マイクロ構造を使うことによりこの程度の時間に収めることができた。

以上、本研究では、分子間相互作用というマイクロ厚さの液体膜の物理特性に着目した新しい膜厚制御法を提案し、さらにマイクロマシン技術を用いて作製したマイクロ構造と組み合わせることで、ナノメートル厚さの液体膜の膜厚制御が原理的に可能であるこ

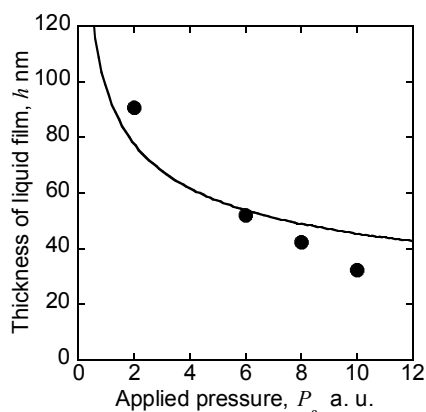


図 4. 提案する膜厚制御法を用いて得た、ナノメートル厚さの液体膜の制御結果。実線は理論を基にした近似曲線。

とを明らかにすることができた。本制御法は、自己修復可能な機能性表面実現のための基盤的な技術となることが期待できる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔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〕

ホームページ等

<http://ayame.fukuzawa.nuem.nagoya-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

福澤 健二 (FUKUZAWA Kenji)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：60324448

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし

(4) 研究協力者

該当なし