

目 次

FMS(Functional Microstructured Surfaces Research Center)

微細加工による新機能表面・構造の創成と応用・・・センター長 鈴木健司 1

- I. 新機能表面・構造創成のための基礎技術の体系化・・・3
 - 1.1 マイクロ・ナノ規則性構造材料の創成・・・小野幸子, 阿相英孝, 相川慎也 5
 - 1.2 微細構造を有する高分子系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発・西谷要介, 小林元康 9
 - 1.3 MEMS 技術を利用した機能表面の創成と応用・・・鈴木健司 13
 - 1.4 パルスビーム加工による材料表面の機能創成と応用・・・武沢英樹 15

- II. 新機能表面・構造の生体医工学分野への応用・・・17
 - 2.1 表面技術の生体医工学応用・・・橋本成広, 安田利貴 19
 - 2.2 ナノバイオメカニクスと組織修復への応用・・・藤江裕道 21
 - 2.3 バイオシステムに対するナノ・マイクロ規則構造表面の機能解明・・・小野幸子, 阿相英孝 23

- III. 新機能表面・構造の流体・エネルギー分野への応用・・・25
 - 3.1 スポーツ用機能性生地の開発・・・伊藤慎一郎 27
 - 3.2 流体機能の創成とマイクロ推進体への応用・・・佐藤光太郎 29
 - 3.3 表面微細加工技術を利用した相変化伝熱機能の創成と応用
～微細加工による相変化伝熱の向上化と制御～・・・大竹浩靖 31

- IV. 新機能表面・構造のマイクロメカトロニクス分野への応用・・・33
 - 4.1 生物の表面機能の解明とロボットへの応用・・・鈴木健司 35
 - 4.2 濡れ・付着機能の創成とマイクロマニピュレーションへの応用・・・見崎大悟 37

微細加工による新機能表面・構造の創成と応用

Creation and Application of Novel Functional Surfaces and Structures Based on Microfabrication Technology

FMSセンター長：鈴木 健司

1. 研究プロジェクトの背景・目的

本学では、機械系、化学系の教員を中心に、2003-2007年度にハイテクリサーチセンター整備事業として「マイクロ先進スマート機械・マイクロバイオシステム実現へ向けてのテクノロジー開発(SMBC)」が採択され、引き続き2008-2012年度には、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業として「スマート機械システム創成技術に基づいた生体医工学研究拠点の形成(BERC)」が採択・実施されてきた。本プロジェクトは、2つの先行プロジェクトで得られた知見と、整備されたマイクロ加工設備、バイオ関連設備を活用した新規のプロジェクトとして、2013年度に文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業に採択されたものであり、微細加工によって得られる表面の構造と機能に関する基礎技術の体系化と応用技術の確立を目指すものである。プロジェクト名は「微細加工による新機能表面・構造の創成と応用」であり、プロジェクトを推進する研究組織が「機能表面研究センター」(FMS: Functional Microstructured Surfaces Research Center)である。

近年のマイクロ・ナノ技術の進展とともに、表面の微細構造によって様々な機能が発現することが明らかになってきた。また、微細加工技術の進展により、表面改質やテクスチャリング等の技術が発達し、流体、材料、光学、医療など種々の分野で表面機能の活用が不可欠なものとなりつつある。さらに、ヤモリの指やハスの葉など、身近な生物の表面にもナノメートルオーダーの微細な構造が形成されており、これらが付着や撥水など生体にとって重要な役割を担っていることが明らかになってきた。最近では、粘着剤を用いない「ヤモリテープ」や反射防止用の「モスアイフィルム」など、生体の表面機能から学んだ工業製品も開発されるようになった。

しかし、各分野で独自の観点から研究が進められてきたために、表面の構造と機能に関する体系的な理解は手付かずの状態にあり、分野横断的な知識の整理、体系化が求められている。そこで本研究プロジェクトでは、①微細構造によって発現する表面機能とその加工技術に関する基礎的な学問・技術体系の構築、②表面機能の種々の分野への応用技術の確立の2点を目的とする。

図1に本プロジェクトのテーマ構成を示す。テーマ1の基礎研究では、SMBCで得られた知見、マイクロ加工・評価装置を有効に活用し、ミリメートルからナノメートルに及ぶ表面微細構造の加工技術、および微細構造により発現する表面機能の設計、制御、評価技術に関する研究を展開し、知識の整理・体系化を行う。応用研究では、SMBC、BERCで蓄積のある生体医工学分野(テーマ2)、流体・エネルギー分野(テーマ3)、マイクロメカトロニクス分野(テーマ4)における表面機能の応用技術の確立を目標とする。各種企業や医療系研究機関との共同研究も積極的に推進し、製品開発や臨床応用につながる研究を展開する。また、テーマ1の基礎研究で得られた技術や機能表面をテーマ2~4の応用研究に提供することにより、テーマ間の有機的な連携を図り、表面技術に関する総合的な研究・教育拠点の形成を目指す。

2. テーマ構成

図1に本プロジェクトのテーマ構成を示す。テーマ1の基礎研究では、SMBCで得られた知見、マイクロ加工・評価装置を有効に活用し、ミリメートルからナノメートルに及ぶ表面微細構造の加工技術、および微細構造により発現する表面機能の設計、制御、評価技術に関する研究を展開し、知識の整理・体系化を行う。応用研究では、SMBC、BERCで蓄積のある生体医工学分野(テーマ2)、流体・エネルギー分野(テーマ3)、マイクロメカトロニクス分野(テーマ4)における表面機能の応用技術の確立を目標とする。各種企業や医療系研究機関との共同研究も積極的に推進し、製品開発や臨床応用につながる研究を展開する。また、テーマ1の基礎研究で得られた技術や機能表面をテーマ2~4の応用研究に提供することにより、テーマ間の有機的な連携を図り、表面技術に関する総合的な研究・教育拠点の形成を目指す。

「微細加工による新機能表面・構造の創成と応用」

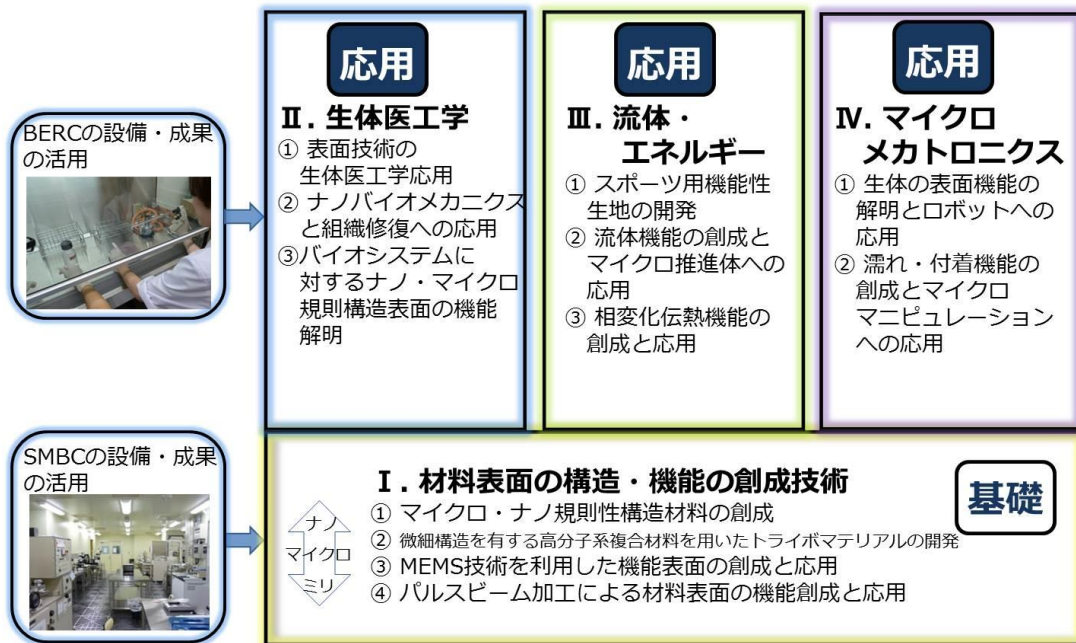


図1 FMSプロジェクトのテーマ構成

3. 研究体制

機能表面研究センター（FMS）の研究組織は、機械系教員および化学系教員を中心に、学内研究者12名、学外研究者2名で構成されている。各テーマの研究を推進するほか、共同で使用するクリーンルームや細胞培養室等の管理・運営、装置の使用環境の整備、学生に対するオペレーショントレーニングなどを行い、研究を効率的に実施できるよう支援している。活動場所は、先行プロジェクトに引き続き、八王子キャンパス16号館（MBSC棟）1～3階のクリーンルームおよび実験室を利用している。

本プロジェクトの研究設備は、学部・大学院での「マイクロ加工演習」などの教育や、卒論、修論の研究に幅広く活用されている。技術支援者2名に技術的なサポートを依頼しており、機器の保守や教育・研究支援、安全教育などの体制を整えている。また、平成28年度はRA2名を採用し、若手研究者の育成を行った。

4. 過去3年間の活動

- ① 初年度からの3年間で研究設備として以下の10件の設備を導入し、先行プロジェクトの設備と合わせて研究環境の整備を行った。

表1 FMSで導入した研究設備

H25年度	形状測定レーザーマイクロスコープ
	レーザードップラー流速計
	流体力計測装置
	熱線流速計
	3D加工装置
H26年度	電子ビーム蒸着装置
	粘弾性測定装置
H27年度	インキュベータ蛍光顕微鏡
	超高速型赤外線放射温度計
	X線回折装置

- ② 研究会を年に3～4回程度開催し、各テーマからの話題提供と情報交換を行うことにより、テーマ間の有機的な連携を図ってきた。また国内外の講師を招いた講演会を4回開催した。毎年3月には成果報告会を開催し、学外の評価委員2名、学内の評価委員2名の評価を受け、改善を行ってきた。
- ③ 研究成果は、国内外の学会等で積極的に発表を行った。また、イノベーションジャパン、ナノテク展などへの出展も行なった。FMSの研究に関連する学生の受賞も3年間で19件あった。業績一覧を表2に示す。
- ④ 安全講習会を毎年4月に開催し、クリーンルーム等の利用者に安全教育を実施した。安全講習会の実施状況を表3に示す。また、FMSホームページ、装置予約システム、マニュアル等の整備、薬品管理など、施設の共同利用の体制を整えた。

5. 平成28年度の活動

- ① 初年度から3年間の成果をまとめた「研究進捗状況報告書」を5月に文部科学省に提出した。これに対する文部科学省からの留意事項、実地審査等の連絡はなく、残り2年間の活動を継続することになった。
- ② FMS運営委員会1回と、メール審議による打ち合わせを数回行い、研究センターの運営、予算、機器の購入、報告会の開催などについて議論した。
- ③ FMSの施設を使用する学生全員に対し、安全講習会を4月に3回開催し、機器の使用ルールと安全に関する講習を行った。学内外の23研究室から256名の受講があった（表3参照）。また、前年度に引き続き、職員3名、

RA2名が装置の保守・管理、共同利用のサポートを行い、多数の学生がFMSの装置を利用して研究を推進した。主要な装置の今年度1年間の使用時間を表4、クリーンルームの利用者数を表5に示す。

- ④ 500万円未満の備品として、シート抵抗測定器、ワンショット3D形状計測器を購入し、使用講習会を実施した。
- ⑤ 本学のフェムト秒レーザー加工装置に不具合が生じたため、神奈川県神産業技術センターとの共同研究および同装置の使用契約を締結した。
- ⑥ 研究成果の査読付論文への投稿、国内外の学会等への発表を活発に行なった。イノベーションジャパンへの出展も1件行った。また、学生の受賞は17件あった。業績一覧を表2に示す。
- ⑦ 海外の著名な研究者を招いて下記の講演会を開催した。
International Seminar on Material Science
 日時・場所：2017年3月3日、工学院大学新宿校舎
 主催：工学院大学先進工学部応用化学科
 協賛：工学院大学・機能表面研究センター(FMS)
 講師：Prof. Patrik Schmuki（独・エアランゲン大学）他

表2 業績一覧

	H28年度	H25～H27年度
査読付論文	31	87
査読付国際会議	19	40
学会発表	133	419
特許出願	2	3
図書	9	7
受賞	3	4
学生の受賞	17	29
展示会への出展	1	3
報道・インタビュー等	4	19

表3 安全講習会受講状況（括弧内は学外内数）

年度	H28	H27	H26	H25
受講者数	256(13)	223(16)	223(30)	189(37)
研究室数	23(3)	20(3)	21(5)	19(5)

表4 H28年度装置利用状況（◎：FMSで導入）

装置名	使用時間
◎形状測定レーザーマイクロスコープ	894 h
◎接触式表面形状測定装置（Dektak XT-E）	375 h
◎電子ビーム蒸着装置（JBS-Z0501EVC）	344 h
◎X線回折装置（SmartLab.）	122 h
EDX WETSEM（JSM6380LA）	2837 h
レーザー直接描画装置（DDB-201）	1109 h
スパッタ装置（3元）（L-332S-FH）	829 h
RIE（RIE-10NR）	588 h
フェムト秒レーザー（IFRIT）	340 h
3Dリアルサーフェスビュー顕微鏡	295 h
ラマン顕微鏡（XploRA）	277 h
Si深掘りエッチング装置（MUC-21）	125 h

表5 1階クリーンルーム利用者延べ人数

年度	H28	H27	H26	H25
述べ人数	1951	2345	2334	1665

I. 新機能表面・構造創成のための基礎技術の体系化

1.1 マイクロ・ナノ規則性構造材料の創成 Fabrication of micro- and nano-ordered structures

小野 幸子, 阿相 英孝, 相川 慎也
Sachiko ONO, Hidetaka ASOH, and Shinya AIKAWA

Keywords : Micro- and nano-structures, Anodizing, Porous alumina membrane, 1D and 2D materials, GaAs, Oxide semiconductors, Electronic devices, Surface modifications

1. 緒言

テーマ 1.1 では、金属や半導体表面を、主としてウェットプロセスによりマイクロ・ナノメートルで制御した規則的な構造体を作製し、他テーマ担当者 (1.1, 2.3 など) への材料提供、表面加工・特性制御に関する技術・情報の共有を図ってきた。2016 年度は、前年度に続いて、GaAs のナノワイヤの特性に関する検討 (4 項) を進めた。GaAs の結晶面に依存した異方性エッチングによる特異な表面構造から得られる特性の評価については、現在光電関連の企業との実用化研究に進んでいる。また、本年度からナノメートルオーダーの孔が規則配列したポーラスアルミナの構造制御に関する検討 (2, 3 項)、および基板表面修飾による 2 次元薄膜デバイスの高度化に関する検討 (4 項) に着手した。

2. アノード酸化ポーラスアルミナのバリア層の均一性に及ぼすセル形態の影響

2.1 研究の背景と目的

アルミニウムを自己規則化条件でアノード酸化することにより、六方最密充填で配列したセル構造を持つポーラスアルミナ皮膜を作製することができる。ポーラス構造の均一性と高い構造制御性が注目され、ナノデバイス作製の鋳型としても世界的に広く利用されているが、ポーラスアルミナのバリア層を介して孔内に金属を電析した場合、析出する金属は全ての孔に均一に析出せず、不均一な析出高さなどが実用上の課題となっている¹⁾。本研究では、個々のセルの持つバリア層の厚さの不均一性を検証するため、バリア層を皮膜裏面側から化学溶解させた際のスルーホール過程を観察し、セル配列とバリア層の構造の関係について検討した。

2.2 実験方法

電解研磨により表面を平滑化した Al 板 (純度 99.99%) を 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸 (20 °C) 中、25 V、40 V、または 0.3 mol dm^{-3} 硫酸 (20 °C) 中、25 V で定電圧アノード酸化した。マスキングテープで皮膜表面の孔をふさぎ、試料を飽和塩化第二水銀水溶液に浸漬することで素地から皮膜のみを剥離した。その皮膜を 5 wt% リン酸 (30 °C) 中に浸漬し、バリア層の溶解過程を走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。

2.3 結果および考察

図 1a, b, c に 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸中 40 V、電解時間 15 分で作製した皮膜 (厚さ 3 μm)、図 1a', b', c' に 6 時間で作製した皮膜 (厚さ 50 μm) のバリア層の底面側の SEM 像を示す。厚さ 3 μm の皮膜は、セル配列の規則性が低く、1 つのセルの周りに 6 つのセルが配列した規則化セルの割合が全体の 60 %であった (図 1a)。リン酸でバリア層の底部を溶解したところ、40 分の段階で規則化セルよりもセ

ル径が小さいセルのバリア層が先に溶解し、スルーホールが観察された (図 1b 黒矢印)。溶解時間 42 分の段階では、ほぼ全てのセルでスルーホールが観察されたが、その孔形状はセル形状の影響を強く受けて相似形であった。厚さ 50 μm の皮膜ではセルの規則化が進行し、規則化セルが 87 %を占め、ドメイン構造を形成した (図 1a')。40 分の段階において、ドメイン境界部に存在する小さなセルが優先的にスルーホール化している様子が、厚さ 3 μm の皮膜よりも数は少ないが明瞭に観察された (図 1b' 黒矢印)。セルが規則的に配列しているドメイン内ではバリア層の厚さのばらつきが小さいことがわかる。ドメイン境界などに存在する小さなセルは、周囲のセルよりもバリア層が薄いと考えられ、優先的にスルーホール化するが、さらに小さいセル (図 1 白矢印) はスルーホールし難かった。また、バリア層の底を AFM を用いて定量評価した結果、小さなセルは周囲の大きなセル (自己規則化セル) よりも低い位置にあることが示された。

2.4 セル形態とバリア層厚さ (不均一性) との関係のまとめ

これらの結果から、バリア層の厚さはセル径に大きく依存し、自己規則化していない小さなセルの場合は、他のより大きなセルよりも薄いことが明らかになった。このことから、ポーラスアルミナに金属析出させて電解着色を行う場合や、金属ナノロッド・ナノワイヤー作製の鋳型とする場合にはセルの不均一性がバリア層厚さの不均一性を招き、金属析出の欠陥に繋がるということが明確になった。均一な構造を得るためには十分自己規則化したセル構造を作製することが重要である。

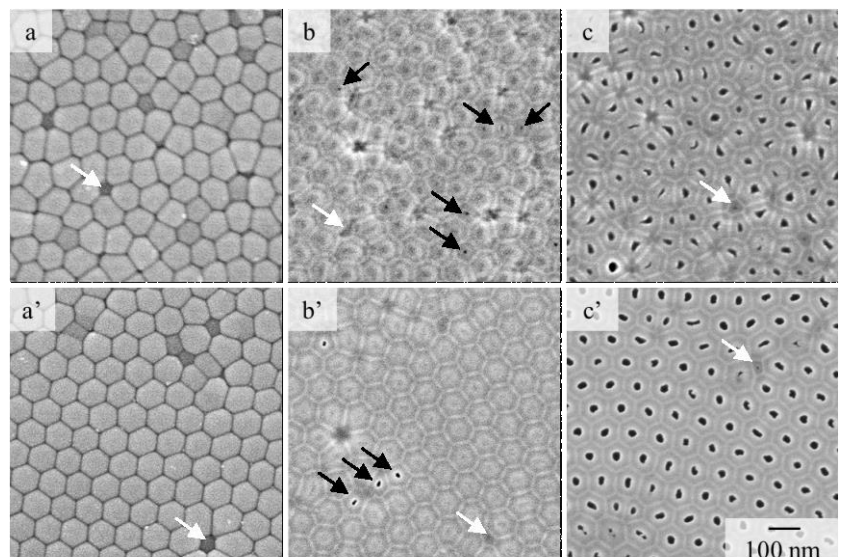


図 1 化学溶解させたポーラスアルミナのバリア層の SEM 像
アノード酸化条件 : 0.3 mol dm^{-3} シュウ酸 40 V (a-c) 15 分, (a'-c') 6 時間
溶解条件 : 5 % リン酸 (30 °C) (a, a') 0 分, (b, b') 40 分, (c, c') 42 分

3. リン酸中で生成したアノード酸化ポーラスアルミナのセル形態に及ぼす電解因子の影響

3.1 研究の背景と目的

アルミニウム (Al) を酸性またはアルカリ性電解液でアノード酸化すると直管状の孔を持つポーラスアルミナ皮膜が生成する。前項で述べたとおり、著者らはアノード酸化ポーラスアルミナのバリア層を皮膜裏面から化学溶解した際のスルーホール過程から、配列の規則性とセル径、バリア層の厚さの関係について検討し、定電圧条件で作製した皮膜でもバリア層厚さは均一ではなく、その厚さはセル径に依存するバリア層の電場強度に強く影響を受けることを報告した²⁾。本研究では、高電圧が印加できるリン酸電解液を用い、皮膜のセル形態及びアニオン混入挙動に関して電場強度の観点から電解因子の影響を明らかにすることを目的とした。

3.2 実験方法

電解研磨した Al 板 (純度 99.99%) を 0.2 mol dm^{-3} リン酸 (0°C) 中、 100 V および 185 V で定電圧アノード酸化した。空孔率とバリア層の厚さは 0.5 mol dm^{-3} ホウ酸- 0.05 mol dm^{-3} ホウ酸ナトリウム混合水溶液 (20°C) 中、 5 A m^{-2} で再アノード酸化 (Pore-filling) することで評価した³⁾。また、アノード酸化した試料の皮膜表面をマスキングテープでふさいだ後、塩化第二水銀水溶液を用いて、皮膜を素地から剥離し、 $5 \text{ wt}\%$ リン酸 (30°C) 中で皮膜裏面からバリア層を溶解した。バリア層の溶解過程とセル形態は走査型電子顕微鏡 (SEM)、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて評価した。

3.3 結果および考察

0.2 mol dm^{-3} リン酸 (0°C) 中、 100 V および 185 V で定電圧アノード酸化した際の定常電流密度はそれぞれ 3 A m^{-2} 、 35 A m^{-2} であり、 185 V での電解では 100 V での電解より 13 倍電流密度が高い。図 2 にそれぞれの試料を再アノード酸化した際の電圧-時間 (V-t) 曲線を示す。Pore-filling 法より求めた電圧のジャンプ値 (V_j) と空孔率 (α) は 100 V の皮膜では、 $V_j=98 \text{ V}$ 、 $\alpha=22.6\%$ となり、 185 V の皮膜では $V_j=169 \text{ V}$ 、 $\alpha=14.4\%$ であった。一般にリン酸皮膜は空孔率が大きいと言われるが、 185 V で作製した皮膜はセルに対する孔の面積比がより小さく、これは高電流、すなわち高電場での電解のためと推定される。図 3a に 100 V 、図 3b に 185 V で作製した皮膜のバリア層を溶解した際の SEM 像を示す。シュウ酸 40 V で作製した皮膜²⁾と同様に小さいセル、規則化セル、大きいセルの順にスルーホールされ、 100 V で作製した皮膜では溶解時間 90 分、 185 V の皮膜では 160 分の時点で小さいセルにスルーホールが観察された。アニオン非混入層 (内層) はアニオン混入層 (外層) より溶解速度が遅いため、コントラストの違いとして内層 (図 3 黒矢印) と外層 (図 3 白矢印) を区別できる。外層、内層の面積比ならびにセル径、孔径から、セル壁へのアニオン混入深さは、 100 V

で作製した皮膜では約 65%、 185 V で作製した皮膜では約 80% であり、セル形態とアニオン混入挙動が生成電圧だけではなく、電場強度に強く影響を受けると考えられる。

4. 湿式プロセスによる機能電子デバイスの開発

4.1 背景

半導体プラントレベルにおける大規模省エネルギー化と環境負荷低減の観点から、湿式プロセスを用いた電子デバイス開発が希求されている。湿式プロセスは、従来法に比べて作製プロセスの大幅な低温下が可能であることと材料調整の自由度の高さから、膨大なエネルギーを要する熱処理工程の簡略化が実現できるとともに、プラスチックのような熱変形を伴う基板上への低温デバイス設計も容易となる。任意形状に曲げたり、局面に貼り付けたりすることができる機械的柔軟性を有し、かつ超軽量で透明な新機能を付加した次世代半導体デバイスの実現が期待できる。

湿式プロセスによるデバイス作製では、各種の低次元材料分散溶液をスピコートやスプレーコートなどで塗布形成した薄膜を用いる (バルク材料は湿式プロセスには適さず、バルク固有の特性が活用されるべきである)。しかしながら、この手法によって作製されるデバイスは、材料固有の特性がデバイス性能に顕著に反映され、プロセスサビリティとデバイス特性の両立に課題を持つ。代表的なペントセンなどの有機半導体材料は、分散溶液の調整が容易であるため塗布作製プロセスに有意性がある一方で、室温プロセスでは結晶構造の乱れが大きくなるため、パイ電子軌道の重なりが不十分となり伝導が制限される。このため、湿式プロセスでは、本質的に高い特性を有する半導体材料を用いて低次元構造を形成する必要があるとともに、湿式プロセスのメリットを損なわずに素子性能を向上させる新しい室温プロセスの開発が不可欠である。

4.2 目的

本研究テーマでは、湿式プロセスにより形成した材料および基板表面を活用して、高性能な機能電子デバイスを開発する。アノードエッチングで形成した GaAs ナノワイヤの薄膜デバイス応用と基板表面の機能化による 2 次元薄膜デバイスの高度化に取り組む。デバイスの高性能化に向けた材料の基礎物性評価とともに、作製するデバイスのアプリケーションとしての活用例として他テーマとの有機的な連携を目指す。また、デバイス開発の過程で得られるプロセス技術や評価手法を他のテーマと共有し、表面機能における基礎学術および加工技術の体系化に関わっていく。具体的には、デバイス作製におけるパターニング技術を活用して MEMS 加工と化学修飾とを組み合わせたデバイスプロセスを確立し、機能表面が誘発するデバイス特性への効果を明らかにする。特に、薄膜トランジスタ (TFT) 素子におけるキャリアトランスポ

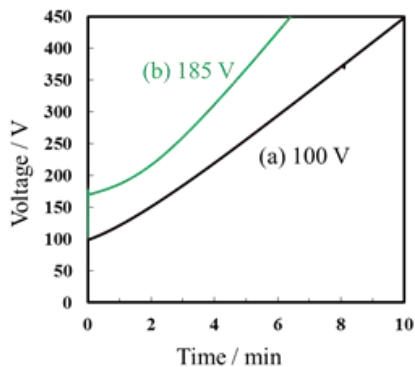


図 2 再アノード酸化時の V-t 曲線。再アノード酸化条件： 0.5 mol dm^{-3} ホウ酸- 0.05 mol dm^{-3} ホウ酸ナトリウム、 20°C 、 5 A m^{-2} (a) 100 V で作製、(b) 185 V で作製した皮膜

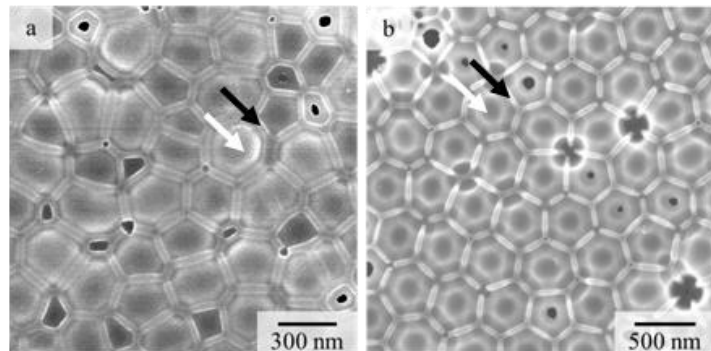


図 3 リン酸中で生成したアノード酸化皮膜のバリア層を底部から溶解処理した時の SEM 像 (a) 100 V 、化学溶解時間 90 分、(b) 185 V 、化学溶解時間 160 分

ートに着目し、低次元の無機・有機エレクトロニクスにおける学術領域への新展開を目指す。

4.3 計画

本テーマを担当する相川は、2年目からのスタートのため、研究は4年間で実施する。1年目は、デバイス作製のための条件探索・検討、および半導体材料の基礎評価を行うとともに、デバイス特性評価装置の立ち上げを行った。2年目は、初年度の問題をクリアにするため、アノードエッチングによるGaAs ナノワイヤ作製条件の検討とともに、詳細な物性評価に基づく後処理の有用性を確認した。また、連携研究者の協力を得て、湿式プロセスによる酸化物2次元薄膜の研究をスタートさせた。3年目は、TFT 特性向上のためにGaAs ナノワイヤの後処理工程の時間依存性を調査し、2桁以上のTFT 性能アップを達成した。一方、同時並行で進めている酸化物2次元薄膜の機能電子デバイス応用において、GaAs ナノワイヤ TFT 用の表面修飾基板を使用したところ、偶然にも非常に興味深い結果が得られた。この結果は、薄膜エレクトロニクスの分野に大きなインパクトをもたらす可能性があることから、当初の計画を大幅に再構成して、4年目は他テーマと連携して基板表面修飾と周期パターニング技術の提供を受けながら、薄膜エレクトロニクスにおいて、これまで限界だった室温プロセスでの素子性能向上を表面機能化の観点から取り組み、機能発現の要因を突き止めることに注力していく。

4.4 アノードエッチングで形成した GaAs ナノワイヤの薄膜デバイス応用

平成28年度は、素子特性向上の可能性を探るため、前年度に考案した逆電解処理法のGaAs ナノワイヤに対する処理時間依存性を調べた。前年度は、アノードエッチングによって形成された絶縁的挙動のGaAs ナノワイヤに対し形成後に逆電解処理を行うことで、トラップ準位が低減され半導体挙動を示すことを報告した。逆電解処理時間10秒でその有効性が確かめられたが、TFT の電界効果移動度は $0.01 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 未満と低く、GaAs バルクが有する高特性を活かしきれていない問題があった。本年度の成果として、逆電解時間600秒のGaAs ナノワイヤを用いて作製したTFTにおいて、移動度 $2.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ が得られた。

n型GaAs(111)B基板をリン酸(1.7 mol/L)と塩酸(0.17 mol/L)の混合液中で、電流密度 $100 \text{ mA}/\text{cm}^2$ にて30分間アノードエッチングを行いGaAs ナノワイヤを形成した。直後に、印加電圧の極性を逆にして逆電解処理を行った。得られたGaAs ナノワイヤを純水で洗浄した後、Raman分光による評価を行った。続いてTFTを作製するため、熱酸化膜付きSi基板(SiO_2 : 200 nm)上に超音波分散したGaAs ナノワイヤ分散液を滴下しネットワーク薄膜を形成した後、電極としてAuを真空蒸着した。

Fig. 4に逆電解処理時間に対するLOピーク位置の関係を示す。一般に、LOフォノンにはキャリア密度に依存し、キャリア密度の増加とともに電子フォノン相互作用のため格子振動数に変動してピーク位置が高波数側にシフトする。Ramanスペクトルでは、逆電解処理時間の増加にもなってLOピーク位置の高波数側へのシフトが観測された。120秒程度まではブルーシフトする傾向が見られるのに対し、120秒以降は飽和している。これは、逆電解処理により回復できるキャリア密度に限界があることを示唆する。同図に示したバルクGaAsのLOフォノンピーク位置に比べて大きな解離があり、逆電解処理によるトラップ準位の低減だけでは回復できないキャリア密度の大幅な低下が生じている。これは、ナノワイヤの形成過程で生じる電荷空乏領域に起因すると考えられる。この結果に基づき、確実に特性向上が見込める600秒逆電解処理のナノワイヤを用いてTFTを作製した。Fig. 5に作製したTFTの典型的な伝達特性を示す。ドレイン電流

はチャンネル幅で規格化している。逆電解時間600秒のTFTでは、未処理の絶縁的なものと比較して大幅に改善できた。また、処理時間10秒のTFTと比較して最大ドレイン電流の向上とともに、 $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ も改善したことが分かった。一方で、高密度のナノワイヤネットワーク膜ではスクリーニング効果により、ドレイン電流のゲート電界変調が働かない。低密度ネットワーク膜での特性改善の大きな理由は、逆電解処理によるトラップ準位の低減に起因する。TFT特性の結果から、トラップ準位を低減して電気特性を向上させるには、ある一定の水素イオン暴露時間が必要と考えられる。しかしながら、逆電解処理600秒のTFTで見積もられた移動度($2.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$)は、バルク基板のそれと比較して大幅に劣る。このことは、Fig. 4に示した結果と矛盾しない。すなわち、ナノワイヤを形成したことによる特性劣化は、電極でのコンタクト抵抗やナノワイヤ間のジャンクション抵抗よりも、プロセスに起因するGaAs ナノワイヤ自体の空乏化が原因と考えられる。今回得られた結果から、ナノワイヤの細径化により電界効果が高まりTFT特性の向上が期待できるため、ナノワイヤの直径とTFT特性との相関を今後調べていく予定である。

4.5 基板表面の機能化による2次元薄膜デバイスの高度化

極薄アモルファス酸化膜、遷移金属カルコゲナイドやグラフェンなどの原子膜に代表される2次元の広がりを持つ機能薄膜材料は、構造の特異性に基づいた物性や機能表面を発現できることから学術および産業の両面で世界的に注目されている。これらの材料が持つ機能性を解明し活用することは、本研究プロジェクトの発展に大いに貢献しうると考えており、相互連携によるシナジー効果が期待できる。ここでは、

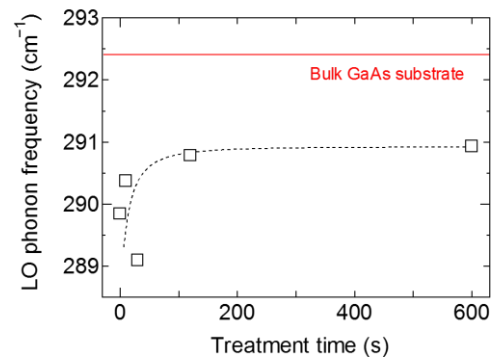


Fig. 4 Relationship between the reverse electrolysis treatment time and LO phonon frequency. The red line is the LO phonon frequency of the starting bulk GaAs substrate.

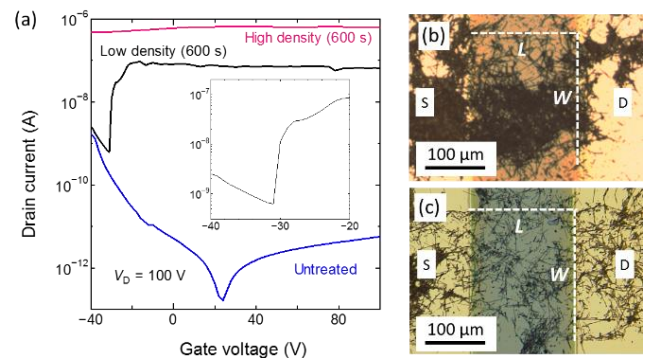


Fig. 5 (a) Typical I_D - V_G characteristics of GaAs NW TFTs with 600-s treated NWs with high and low density networks. TFTs were measured at room temperature in the dark under ambient atmosphere. The inset shows the I_D - V_G characteristics of the TFT with 600-s treated NWs with low density network. (b, c) Optical microscope images of the TFT channel region corresponding to TFTs with the high and low density networks. The length (L) and width (W) of the patterned NW network film were 200 and 240 μm , respectively.

アモルファス酸化物 TFT の電界効果移動度を室温プロセスで向上させる基板表面修飾について報告する。

近年のエレクトロニクス機器に対する設計要求の高まりから、TFT 素子の電界効果移動度向上が希求されている。従来の研究としては、高温熱処理で結晶化させることで性能向上を狙う試みがあるが、この方法は酸化物半導体材料の室温成膜可能な利点を損なう問題がある。これまでの研究では、酸素結合解離エネルギーが高く、かつ 6 価のイオンになるタングステンに着目し、酸化インジウムに酸化タングステンをドーピングした独自開発 In-W-O を用いて、低温プロセスで (150 °C)、優れた TFT 特性が得られることを見出してきた^{4,5)}。一方で、タングステンのドーピング量が多くなると、イオン結合に起因するイオン散乱効果が顕著になり移動度が低下するため、材料組成の設計だけでは低温プロセスでの性能向上に限界があることを明らかにしてきた⁶⁾。

そのような状況の中、GaAs ナノワイヤの薄膜デバイス応用として並行して進めている湿式プロセスによるデバイス開発のために準備してあった Si 基板を、誤って酸化物 TFT に使用したところ、優れた特性が得られることを偶然見出した。この基板は、表面が自己組織化単分子膜 (SAM) で修飾されており、移動度は 1.5 cm²/Vs (SAM なし) から 17.2 cm²/Vs (SAM あり) へと 10 倍以上も向上した (Fig. 6)。特性向上の要因としては SAM によるドーピング効果が考えられるが、メカニズムの詳細は分かっていない。

これまでの SAM 修飾による TFT 特性向上に関しては、有機半導体を用いた研究が知られている⁷⁾。しかしながら、当該研究は SAM の分子配列を活用して有機半導体分子の配向性を揃えることに着目した結晶学的アプローチであり、SAM による半導体層へのドーピングに基づく本研究とは異なる。

SAM の形成が簡便な湿式プロセスであるため、従来の大電力が必要なイオン注入などによるドーピングと比較して、大幅なプロセスエネルギーの削減に貢献できる。そのうえ、現行の素子作製技術との適合性も高い。また、熱処理が不要な低温プロセスであるため、加熱・冷却にともなう熱エネルギーの消費抑制が可能である。これらは、次世代のデバイスプロセスにおける素子作製コストの低減、および機能性付加のための汎用プラスチック基板の使用に非常に有用であり、これまで困難であった室温プロセスでの TFT 素子特性向上に大きなインパクトをもたらす。

今後の予定としては、基板の表面修飾が与える影響に関して、電気特性の観点からそのメカニズムを解明し、酸化物半導体と SAM の室温プロセス可能な特長を活用してさらなる高度化に向けた室温プロセスでの特性チューナブルな酸化物 TFT を確立していく。また、SAM の種類による検討を行うとともに、テーマ内外連携としてポリマーブラシの活用や 2 次元規則周期パターニングによる電荷輸送特性制御など、新しい展開を模索していく。

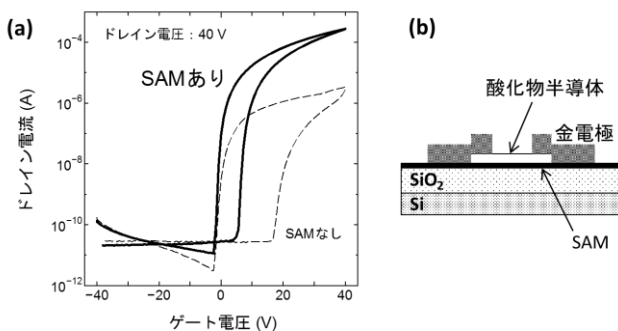


Fig. 6 (a) Typical I_D - V_{GS} characteristics of oxide TFTs with and without SAM modification. (b) Schematic cross-sectional diagram of a bottom-gate TFT structure.

<参考文献>

- 1) 小野, 中川, 阿相, 表面技術協会 第 131 回講演大会要旨集 p.261(2015).
- 2) 高尾彩花, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子; 電気化学会第 82 回大会, PS23(2016).
- 3) 小野幸子, 増子昇; 軽金属, 43, 447(1993).
- 4) S. Aikawa, et al., *Appl. Phys. Lett.* **102**, 102101 (2013).
- 5) T. Kizu, S. Aikawa, et al., *Appl. Phys. Lett.* **104**, 152103 (2014).
- 6) N. Mitoma, S. Aikawa, et al., *Appl. Phys. Lett.* **106**, 042106 (2015).
- 7) M. Halik, et al., *Nature* **431**, 963 (2004).

平成 28 年度業績リスト

査読付き論文

1. S. Ono and N. Masuko, Effect of Electric Field Strength on Cell Morphology and Anion Incorporation of Anodic Porous Alumina, *ECS Transactions*, **75**, (27), 23-31 (2017).
2. Anawati, H. Asoh and S. Ono, Effects of alloying element Ca on the corrosion behavior and bioactivity of anodic films formed on AM60 Mg alloys, *Materials*, **10**, (1), 11 (2017).
3. S. Aikawa, K. Yamada, H. Hashimoto, H. Asoh and S. Ono, Hydrogen exposure effects on anodically etched GaAs nanowires in liquid electrolyte, *16th International Conference on Nanotechnology - IEEE NANO 2016* (Conference Paper), Article number 7751375, 70-73 (2016).
4. S. Aikawa, K. Tanuma, T. Kobayashi, T. Yamaguchi, T. Onuma, T. Honda, Mist-CVD-Grown Crystalline In₂O₃ Thin-Film Transistors with Low Off-State Current, *Technical Digest of the 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy* (Conference Paper), Article number ThP-T04-9 (2016).
5. T. Kizu, S. Aikawa, T. Nabatame, A. Fujiwara, K. Ito, M. Takahashi, K. Tsukagoshi, Homogeneous double-layer amorphous Si-doped indium oxide thin-film transistors for control of turn-on voltage, *J. Appl. Phys.* **120**, 045702 (2016).
6. H. Asoh, M. Ishino and H. Hashimoto, Indirect oxidation of aluminum under an AC electric field, *RSC Advances*, **6**, 90318-90321 (2016).
7. H. Asoh, M. Nakatani and S. Ono, Fabrication of thick nanoporous oxide films on stainless steel via DC anodization and subsequent biofunctionalization, *Surface and Coatings Technology*, **307**, 441-451 (2016).
8. Anawati, H. Asoh and S. Ono, Role of Ca in Modifying Corrosion Resistance and Bioactivity of Plasma Anodized AM60 Magnesium Alloys, *Corrosion Science and Technology*, **15**, (3) 126-130 (2016).
9. S. Aikawa, K. Yamada, H. Asoh and S. Ono, Gate modulation of anodically etched gallium arsenide nanowire random network, *Japanese Journal of Applied Physics*, **55**, (6S1), 06GJ06 (2016).
10. Anawati, H. Asoh and S. Ono, Effect of alloying elements Al and Ca on corrosion resistance of plasma anodized Mg alloys, *AIP Conference Proceedings* (Conference Paper), Article number 020002 (2016).

学会発表

国際会議講演 17 件 (内招待講演 8 件)
国内会議講演 32 件 (内招待講演 10 件)

産業財産権

国内特許出願 2 件

1.2. 微細構造を有する高分子系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発 Development of Tribomaterials using Polymer Matrix Composites with Microstructure

西谷 要介, 小林 元康
Yosuke NISHITANI, Motoyasu KOBAYASHI

Keywords: Tribomaterials, Polymer, Composites, Microstructure, Polymer Brushes, Soft Interface, Biomimetics, Water Lubrication

1. 緒言

高分子および高分子系複合材料の摩擦・摩耗特性を制御することを目指し、微細構造を有する高分子系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発を次に示す2つのテーマを中心に検討している。第一のテーマとしては、低摩擦・耐摩耗性などの表面機能であるトライボロジー特性に優れ、かつ他物性とも高度にバランスのとれた高分子系トライボマテリアルの開発を目的とし、ナノ・マイクロスケールの微細構造を有する高分子系複合材料の設計技術を構築し、それらを用いた高性能な高分子系トライボマテリアルを開発する。具体的には(1)材料設計による手法、(2)成形加工による手法、および(3)表面構造付与による手法の3つの事項を中心に検討する。一方、第二のテーマとしては、親水性高分子電解質をブラシ状にグラフトした薄膜を微細リンクル表面に付与し、水中において低摩擦性を示す表面の設計を試みる。このような材料バルクの有機無機複合化を主題とする第一のテーマと、最表面での高分子複合化を目的とした第二のテーマを同時に検討する。これにより高分子材料の表面機能に関する技術を構築でき、ナノメートルオーダーの微細構造を有する高分子系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発に大きく寄与すると期待され、4年目の今年度も引き続き2つのテーマを並行して検討した結果を以下に報告する。

2. 高分子系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発

2.1 材料設計による手法

材料設計による手法としては、複合化およびポリマーブレンド化技術を中心に、それにフィラー表面処理技術を組み合わせることで、高性能な高分子複合材料系トライボマテリアルの開発を行っている。今年度も、昨年度までに引き続き、ポリアミド6 (PA6) およびポリプロピレン (PP) のポリマーブレンド (PA6/PP) にナノサイズの粒径を有するコロイド炭酸カルシウム (CaCO_3 , 粒径 $d = \phi 40, 80$ および 150nm) を充填した3成分系複合材料 (PA6/PP/ CaCO_3) のトライボロジー的性質を中心に検討している。昨年度までに粒径の小さな40および80nmの CaCO_3 に脂肪酸処理 (FA) を検討し、トライボロジー的性質を改善できることを明らかにしているが、本年度は昨年度とは異なる表面処理 (直鎖状アルキルベンゼンスルホン酸 (LAS) やマレイン酸 (MA) 処理など) が各種物性に及ぼす影響を中心に検討した。その結果、図表は省略するが、粒径の違いにより摩擦係数 μ や比摩耗量 V_s などに及ぼす表面処理効果が異なることを明らかにした。これは各種表面処理を施すことにより樹脂/ CaCO_3 間の濡れ性や界面状態が変化するため、複合材料中の CaCO_3 の分散状態や樹脂との接着性が変化し、その結果、トライボロジー特性などに強い影響を与えたためと考えられる。

2.2 成形加工による手法

成形加工による手法としては、昨年度までに二軸押出機を用いた熔融混練における材料投入手順が及ぼす影響や、使用する二軸押出機のスクリュ形状変更 (スクリュパターンの最

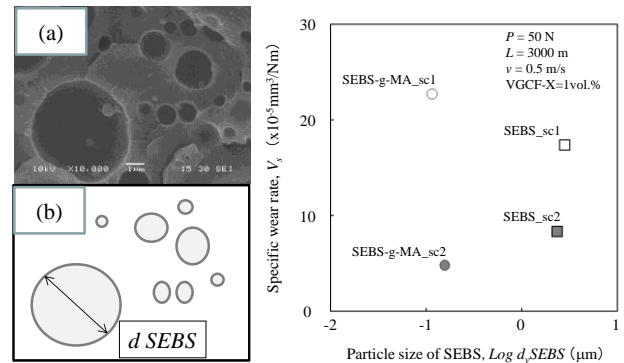


Fig.1 SEM photographs of VGCF-X/PA6/SEBS systems and its schematic diagram.

Fig.2 Specific wear rate vs. size of dispersed SEBS particles of ternary nano-composites.

適化)による混練力の違いが及ぼす影響を検討してきた。今年度は、昨年度に引き続き、スクリュ形状の違いが多成分系複合材料のトライボロジー的性質に及ぼす影響について、昨年度とは異なる材料を用いて検討した。具体的には、PA6をVGCF-Xで強化したVGCF-X/PA6複合材料に、異なる2種類のブレンド材として、スチレン-エチレン/ブチレン-スチレンコポリマー (SEBS) とマレイン酸変性させたSEBS (SEBS-g-MA) を使用した。Fig.1(a)に3成分系複合材料のSEM写真の一例を、Fig.1(b)にその模式図を示す。ただし、SEBS分散相の形状を明確にするために、トルエンによりエッチングしたものである。本検討で用いたPA6とSEBS (もしくはSEBS-g-MA)の配合比は80/20 (wt.%)であり、PA6を分散媒 (海) にSEBSを分散相 (島) となる海島構造を示す。このSEBS分散相の粒径 d_{SEBS} を横軸に、リングオンプレート型すべり摩耗試験 ($P=50\text{N}$, $v=0.5\text{m/s}$, および $L=3,000\text{m}$)によって求めた比摩耗量 V_s をFig.2に示す。SEBS添加系およびSEBS-g-MA添加系ともに、スクリュ形状の違いによる d_{SEBS} には違いはなく、 d_{SEBS} はブレンド材の種類によって異なること、また、従来形状 (sc1) に比べてスクリュパターン変更後形状 (sc2: 専用のCAEソフトを用いて、二軸押出機内の材料充満量、トルクや対流時間を最適化した形状) を用いることで V_s は大きく改善されることがわかる。特にブレンド材をSEBSからSEBS-g-MAに変更した場合、従来形状sc1では d_{SEBS} が小さくなると V_s は高くなるのに対し、逆にsc2では d_{SEBS} が小さくなくても V_s は低い値を示すように、ブレンド材の種類によって異なる挙動を示す。一般に、海島構造を有するポリマーブレンド材の摩耗特性において分散相の粒径には最適値が存在し、 $1\mu\text{m}$ 以下になると急激に摩耗特性が低下することが知られている¹⁾。しかしながら、本検討においては、一般的な傾向とは異なる傾向を示すことから、分散相形状以外の影響が大きく現れていることが示唆される。Fig.3に3成分系複合材料 (VGCF-X/PA6/SEBS-g-MA)の破断面SEM写真 ($\times 20,000$)

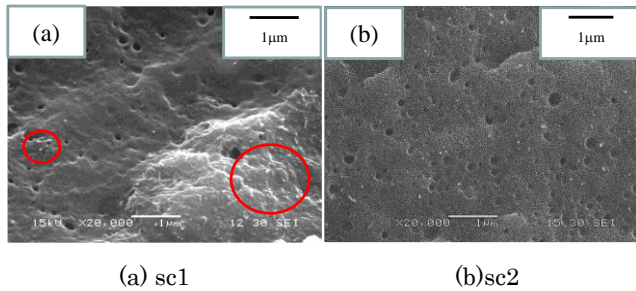


Fig.3 SEM photographs of fracture surface for various ternary nanocomposites (VGCF-X/PA6/SEBS-g-MA). を示す. Fig.3(a)は従来スクリュ形状 (sc1), Fig.3(b)はスクリュパターン変更後形状 (sc2) である. ただし, Fig.1と同様に, SEBS分散相はトルエンによりエッチングしたものである. sc1 (Fig.3(a)) ではPA6マトリックス樹脂相(海)中に分散しているVGCF-Xの一部に凝集体(Fig.3中の○囲み部)が観察されるのに対し, sc2 (Fig.3(b)) ではVGCF-Xの凝集体は観察されずにPA6中に良分散していることがわかる. つまりスクリュ形状の変更によりSEBS分散相には大きな影響を与えずにVGCF-Xの分散状態を変化させることが可能であり, その分散性により比摩耗量などの摩耗特性を大きく改善できることがわかる. 今後, 更に他の多成分系複合材料の各種物性に及ぼすスクリュ形状の影響などを検討していく.

2.3 表面構造付与による手法

昨年度までにポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を例にとり, その表面にマイクロパターンを形成するためのフェムト秒レーザー加工条件およびその表面特性などを検討してきた. 今年度は, その続報として, 異なる材料, 具体的には植物由来ポリアミド 11 (PA11) に対するフェムト秒レーザー加工およびその表面特性について実験的に検討した. Fig.4(a)はPTFEおよびFig.4(b)はPA11表面にマイクロ溝加工を施した加工例を示す. ただし, 加工条件としては昨年度までにPTFEで最も微細形状を加工した条件を用いたものである. 同条件で加工してもPTFE(幅: 10.1μm, 深さ: 6.8μm)とPA11(幅: 12.0μm, 深さ: 9.9μm)では加工されるマイクロ溝の形状(幅と深さ)が異なることがわかる. これは分子構造に起因するレーザー吸収性などの材料物性が異なるためと考えられる. 今後, 各種高分子材料に対する加工性を検討して, その加工特性や摩擦特性を明らかにしていく.

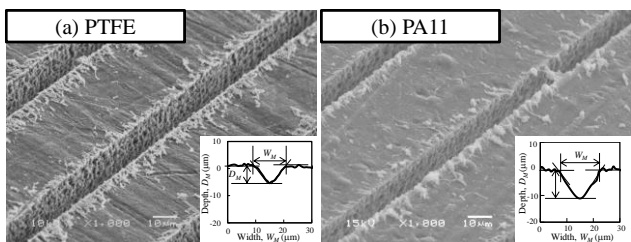


Fig. 4 SEM photographs of surface microchannel on the polymeric materials by Fs laser: (a) PTFE and (b) PA11.

一方, 金属 (SUS304) 側に微細構造を付与した系に対する高分子材料の摩擦特性についても, PTFE以外の各種高分子材料に対する検討も並行して検討している. Fig.5にPA11の周期的な微細構造を付与したSUS304および未加工SUS304に対する往復動式ピンオンプレート型すべり摩耗試験結果 ($P=5N$, $L=20m$, 油潤滑下) の代表例として, Fig.5(a)に摩擦係数 μ およびFig.5(b)にピン(樹脂)摩耗量 V とすべり速度 v の関係を示す. μ は v の増加に伴い低下し, 微細加工系よりも未加工系に対して広い速度範囲でわずかに μ の低下が認められる. それに対して, 摩耗量 V は未加工系に対しては v による変化は少ないものの微細加工系では低速度において大きな V を示し, かつ全ての速度域におい

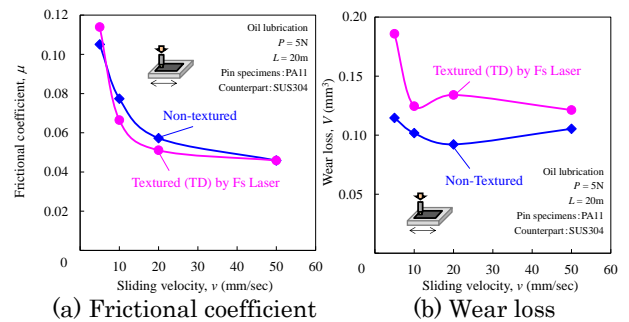


Fig. 5 Effect of sliding velocity on the tribological properties of PA11 against SUS304 with textured by Fs laser and non-textured.

て未処理系よりも高い値を示す. これは, 図表は省略するが, 速度の違いにより相手材へのPA11の移着性が変化するためであることをSEM観察より確認している.

次に, フェムト秒レーザー加工以外の高分子材料に対する微細構造付与方法として, ナノインプリントによる微細構造を検討し, その摩擦特性について実験的に検討した結果を報告する. 材料は転写性能に優れたシクロオレフィンポリマー (COP) フィルム(厚み 188μm)を用い, 熱ナノインプリント法 (NIL) を用いて, マイクロ溝加工(幅: 200nm, 深さ: 200nm, ピッチ間隔: 400nm)したものを評価用試料とした. Fig.6(a)にその微細加工を付与したCOPの表面SEM像を示す. Fig.7にこのナノインプリントによって微細加工を付与したCOPの往復動式ボールオンプレート型すべり摩耗試験結果 ($P=0.5N$, $v=20mm/sec$, $L=80mm$ (片道 4mm×10往復), 油潤滑下, 相手材: SUJ2球 ($\phi 2.5mm$))を示す. 表面未加工COPの μ ではしゅう動初期に0.05まで立ち上がった後, すぐに定常状態を示すのに対し, ナノインプリント加工COPでは初期に0.2まで急激に上昇した後, 緩やかに低下し, $L=約 32mm$ (4往復後)程度で $\mu=0.09$ 程度の定常状態に移行する. なお, 最も高い μ を示すのは, 最初の $L=4mm$ (0.5往復後)であり, 往復後から μ は低下するものである. Fig.6(b)および(c)にナノインプリントCOPのすべり摩耗試験後の摩擦面をSEM観察した結果を示す. ただし, Fig.6(b)は $L=8mm$ (1往復後, Fig.7中のA), およびFig.6(c)は $L=80mm$ (10往復後, Fig.7中のB)のSEM像である. Fig.6(b)の1往復後においてすでに凸部がつぶれて凹部が狭まっており, またFig.6(c)に示す10往復後にお

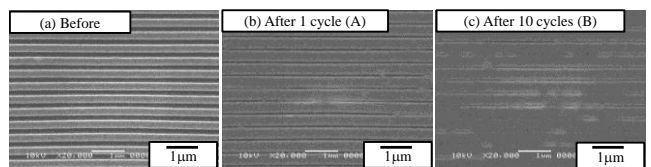


Fig.6 SEM photographs of surface microchannel of COP fabricated by nanoimprint: (a) before, (b) after sliding wear test (1 cycle), and (c) after sliding test (10 cycles).

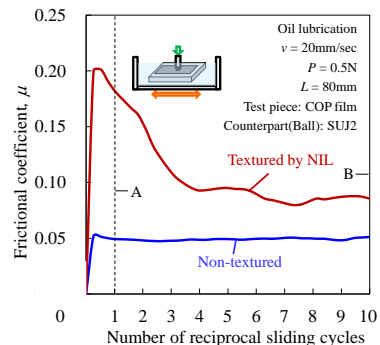


Fig.7 μL curves of surface microchannel of COP fabricated by nanoimprint against SUJ2 ball.

いは凹部がほぼ消滅している。つまり、ナノインプリントによる微細構造付与により材料表面の変形状態が変化するため、摩擦特性に差異が現れたものと考えられる。今後、ナノインプリントにより微細加工を付与した高分子材料の摩擦特性についても各種条件で評価を実施して行く予定である。

3. 高分子ブラシ薄膜による表面複合化

3.1 微細リクル構造表面とその親水化

ヘビの体表や魚のウロコなど自然界に散見されるマイクロサイズの表面テクスチャが摩擦低減効果や流体潤滑に大きく寄与することが報告されている²⁾。魚の鱗は数 μm ~数百 μm の階層的な微細凹凸構造を有しており、体表からレクチンという糖タンパクや免疫グロブリンなど種々の生体防御因子を含む高分子電解質を分泌することで体表を保護している。これらが水和することで高粘弾性の粘性液体となり、安定な潤滑膜を形成し低摩擦性を示すことが期待される。本研究では比較的安価に微細テクスチャを構築する手法として座屈によるリクル（しわ）形成に着目した³⁾。一般に、比較的柔軟なエラストマーの表面に剛性の高い材料を薄膜状に密着させ、横方向に荷重を加えると硬い薄膜部は容易にオイラー座屈を起こし、周期的なうねりが発生する。これがしわであり、その間隔 λ は次式のような関係がある。

$$\lambda \propto h \left(\frac{E_h}{E_s} \right)^{1/3}$$

ここで h は硬質材料の厚み、 E_f および E_s はそれぞれ硬質材料と軟質材料のヤング率を示す。硬さの異なる2つの材料のヤング率は一定であるため、硬質材料の膜厚を変えることで任意の間隔のしわを作成することができる。本研究では柔軟なポリジメチルシロキサン(PDMS)材料表面に全芳香族ポリイミド(PI)薄膜を調製し、しわの形成を試みた。

Fig. 8 に示すように 15wt% ポリアミック酸 DMAc 溶液を Si 基板にスピコートし、250 °C で2時間加熱することで閉環反応を経て厚さ 100 ~ 1000 nm の PI 薄膜を調製した。ブロック状の PDMS エラストマー(50 × 20 × 5 mm³)は熱硬化反応により合成し、治具で7%伸長させた状態にした。ここに接着剤を塗布した PI 薄膜を貼り付け荷重を加えたまま12時間静置した。これを沸騰水中に浸漬することで Si 基板を剥離し、伸長を解消すると PDMS が収縮するとともに表面に幅数十 μm のストライプ状のしわが形成された。

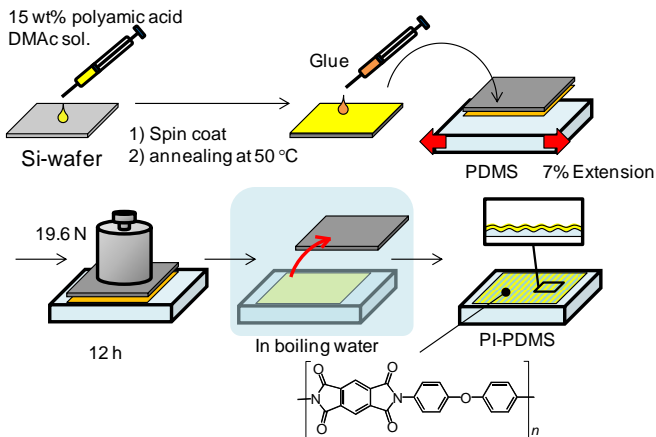


Fig. 8 Preparation procedure of wrinkle-patterned polyimide film attached to buckled polydimethylsiloxane (PDMS) test piece

得られたしわ構造をレーザー顕微鏡により観察し、しわの周期および高さを測定した。その一例を Fig. 9a,b に示す。Fig. 9c は PI 薄膜の厚さ h と得られたしわの周期 λ を示している。両者は比較的良い直線関係にあり、PI のヤング率を $E_f = 3.4$

MPa、PDMS のヤング率を $E_s = 0.29$ MPa として求められる理論値に対応した λ を示した。

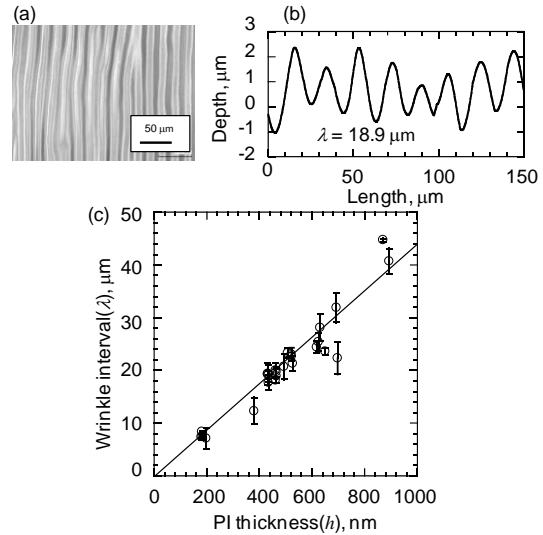


Fig. 9 (a) Laser microscopy image of the surface morphology and (b) depth profile of wrinkle-patterned PI film ($h = 465.4$ nm, $\lambda = 18.9$ μm) on buckled PDMS, and (c) relationship between wrinkle interval λ and thickness h of PI film

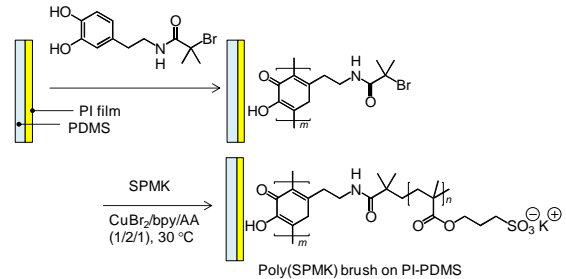


Fig. 10 Immobilization of catechol-functionalized alkyl bromide on PI film, and successive surface-initiated AGET ATRP of SPMK in the presence of CuBr₂, 2,2'-bipyridyl, and ascorbic acid in aqueous methanol solution at 30 °C for 2 h

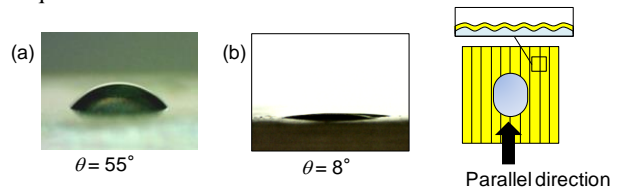


Fig. 11 Static water contact angle on the surface of wrinkle-patterned (a) PI film and (b) poly(SPMK)-grafted PI film; parallel direction view along with the wrinkle pattern.

ここにカテコール基を有する臭化アルキル化合物を固定化し、銅触媒とともに3-sulfopropyl methacrylate (SPMK)の表面開始原子移動ラジカル重合を行うことで、しわの表面に poly(SPMK)ブラシを調製した(Fig. 10)。ブラシの膜厚は約 20 nm である。この表面に水滴を静置すると対水接触角は 8°を示し(Fig. 11)、超親水性のリクル構造を有する表面が得られたことを確認した。また、接触角はしわの方向に沿って異方向性を示した。未グラフトの PI 表面における接触角はしわと平行方向で 55°、垂直方向で 40°であり、グラフト後の表面はそれぞれ 8°と 3°であった。

3.2 親水性リクル構造表面のトライボロジー

直径 10 mm のガラス球を摩擦圧子とし、垂直荷重 0.49 N、25 °C 条件下で水中における動摩擦係数(μ)を直線摺動型摩擦試験器(新東科学製 Tribostation Type32)により測定した。なお、ガラス球は表面未処理のものと、表面に poly(SPMK)ブ

ラシを付与したものの2種類を用意した。Fig. 12aは未処理のガラス球とPI-PDMSとの水中における動摩擦係数の速度依存性である。平滑なPI表面では速度の増加とともに動摩擦係数が減少した。水中で膨潤したポリマーブラシが潤滑膜層の役割を果たし、摩擦速度の上昇とともに境界潤滑から混合潤滑状態へと移行したためと考えられる。しかし、しわ(周期 $\lambda = 18.9 \mu\text{m}$, 深さ $= 2.3 \mu\text{m}$)と平行方向に摺動するWrinkle (P)および垂直方向に摺動するWrinkle (V)は、いずれも比較的高い動摩擦係数を示し、平滑面の場合に観測されたような顕著摩擦の低減や速度依存性は確認されなかった。ガラス球が摺動する際にしわの凸部が物理的な障壁となり動摩擦係数は高い値を示したと考えられる。また、しわと平行方向に摺動する際にはしわの凹部にガラス球とPIとの隙間が生じ、摺動面に挟まれた水が容易に逃げてしまうため動圧流体潤滑の発生は期待できない。そのため、しわの凸部とガラス球が常に直接接触するために動摩擦係数は低下しなかったと考えられる。ただし、Wrinkle(V)は摩擦速度 $v = 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ において動摩擦係数が $\mu = 0.30$ まで低下する現象が認められた。

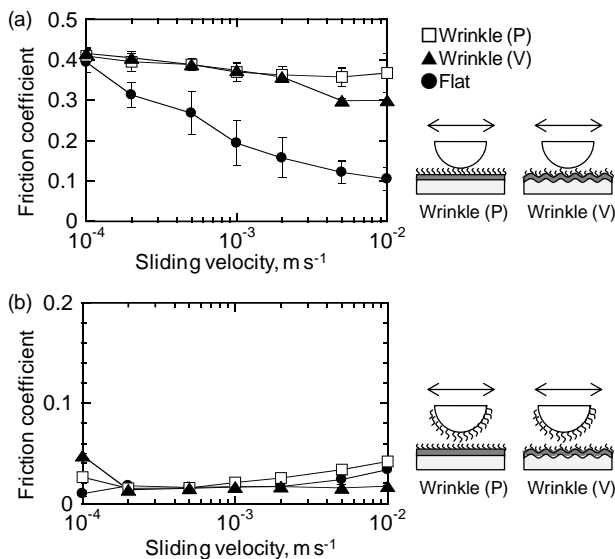


Fig. 12 Sliding velocity dependence of the friction coefficient of poly(SPMK)-grafted flat PI film (●) and poly(SPMK)-grafted wrinkle-patterned ($\lambda = 18.9 \mu\text{m}$, depth = $2.3 \mu\text{m}$) PI film (direction parallel □, and vertical ▲) in water by sliding (a) non-modified glass ball ($\phi = 10 \text{ mm}$) and (b) poly(SPMK) brush immobilized glass ball over a distance of 15 mm under a load of 0.49 N at 25 °C

次に、ガラス球表面にも poly(SPMK)ブラシを固定化し、両方の摺動面に親水性ブラシが存在する系で摩擦実験を行った。Fig. 12b に示したように、表面のしわの存在に関わらず、いずれも動摩擦係数は $\mu = 0.05$ と極めて低い動摩擦係数を示した。これはガラス球およびPI-PDMSの両摺動面に超親水性の poly(SPMK)ブラシが存在したことで、水を保持した潤滑膜の膜厚が増大したこと、さらにポリアニオン同士の静電反発相互作用により摺動面同士の直接接触が抑制されたために極めて低い動摩擦係数を示したと考えられる⁴。また、摩擦速度が $v = 10^{-2} \text{ m s}^{-1}$ 以上の条件下においても、しわと垂直方向の動摩擦係数は $\mu = 0.015$ と低い値を維持しており、親水性ブラシによる水の保持効果に加え、しわの凸部では動圧の増加に伴う安定な潤滑膜の形成により低摩擦性を維持したと考えられる。

今後、しわの周期や深さの異なる表面微細構造に対しても同様の実験を行い、リンクル構造と水中摩擦特性との関係や耐摩耗性について検討を行う予定である。

4. 結言

本研究では、微細構造を有する高分子系複合材料を用いたトライボマテリアルの開発を検討した結果、第一のテーマとしては、材料設計による手法、成形加工による手法、および表面構造付与による手法により高分子材料の摩擦特性をはじめとしたトライボロジー特性を制御できることを実験的に明らかにした。

一方、第二のテーマでは、超親水性を示す高分子電解質ブラシを 20 μm 程度の周期構造を有する微細リンクル構造表面に調製する手法を確立したことで、表面テクスチャによる優れたトライボ特性に化学的特性を付与した新たな機能性・潤滑表面が創製できる可能性が示された。

最終年度においては、上記の第一および第二のテーマで得られた知見を組み合わせ、より良い高分子系トライボマテリアルの開発を検討していく予定である。

<参考文献>

- (1) 内藤, 西谷, 関口, 石井, 北野, 成形加工, 22, 2010, pp.35-47
- (2) R. A. Berthe, G. Westhoff, H. Bleckmann, S. N. Gorb, J. Comp. Physiol. A, 195, 2009, 311-318
- (3) K. Suzuki, Y. Hirai, T. Ohzono, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 2014, 10121-10131.
- (4) M. Kobayashi, H. Tanaka, M. Minn, J. Sugimura, A. Takahara, ACS Appl. Mater. Interfaces, 6, 2014, 20365-20371.

査読付き論文

- (1) 西谷要介, 荷見愛, 向田準, 梶山哲人, 山中寿行, 北野武, 麻繊維強化植物由来ポリアミド 1010 バイオマス複合材料のトライボロジー的性質, 材料技術, 35, 2017, pp.9-17
- (2) Kobayashi M., Kaido M., Suzuki A., and Takahara A., Tribological Properties of Cross-linked Oleophilic Polymer Brushes on Diamond-Like Carbon Films, Polymer, 89, 2016, 128-134.
- (3) Kobayashi M., Higaki Y., Kimura T., Boschet F., Takahara A., and Ameduri B., Direct Surface Modification of Poly(VDF-co-TrFE) Films by Surface-initiated ATRP without Pretreatment, RSC Advances, 6, 2016, 86373-86384.

ほか

学会発表

- (1) Nishitani Y., Mukaida J., Yamanaka T., Kajiyama T., and Kitano T., Influence of Initial Fiber Length on the Mechanical and Tribological Properties of Hemp Fiber Reinforced Plants-Derived Polyamide 1010 Biomass Composites., The Proceedings of the 32nd International Conference of the Polymer Processing Society (PPS-32), 2016, Lyon (France).
- (2) Kobayashi M., Adhesive Interaction of Polyzwitterion Brushes Containing Inverse Phosphorylcholine Group, 2016 Material Research Society 2016 Fall Meeting, 2016, Boston (USA)
- (3) Kobayashi M., Yamazaki A., and Imamura Y., Force Curve Measurement of Polyzwitterion Brushes Containing Inverse Phosphorylcholine Group in Water, The 11th SPSJ International Polymer Conference, 2016, Fukuoka (Japan)

ほか

1.3. MEMS 技術を利用した機能表面の創成と応用 Creation and Application of Functional Surfaces Using MEMS Technology

鈴木 健司
Kenji SUZUKI

Keywords: MEMS, Functional Surface, Microstructure, Electrowetting

1. 緒言

本テーマは、過去 10 年間の SMBC および BERC のプロジェクトで蓄積された MEMS を中心とするマイクロ加工技術を活用し、材料表面に微細加工を施すことにより、種々の機能を有する表面を創成することを目的とする。また、得られた表面に対して、濡れ性、付着性、流体抵抗、トライボロジー特性などの評価を行い、微細構造と各種機能の関係を明らかにし、表面機能を付与するための設計手法を構築する。さらに微細構造によるパッシブな機能にとどまらず、電界などのエネルギーの印加や、MEMS センサとの組み合わせによる表面機能のアクティブ制御を試み、新規のデバイスの開発と応用分野の開拓を行う。また、MEMS 技術を利用した表面微細構造の製作技術、各種機能表面の設計手法を構築することにより、他のテーマに対し開発した表面や技術の提供を行い、テーマ間の連携を図る。

2016 度は、昨年度に引き続き、電圧の印加により材料表面の局所的な濡れ性を制御し、微小な液滴の輸送やハンドリングを行う EWOD (Electro Wetting on Dielectric)⁽¹⁾⁽²⁾ 技術に着目した。従来の EWOD の研究においては、デバイス内で液滴の生成、輸送、混合、分離などを行い、化学分析等に適用する研究が多数行われてきたが、デバイス外に液滴を排出する研究はほとんど行われていない。そこで本研究では、EWOD デバイスを生化学分析等で用いられるマイクロプレートへの分注作業に応用することを目標とし、一定量の微小液滴を生成し所定の位置に輸送、排出するためのデバイスの開発、EWOD を利用した排出方法の確立、排出精度の向上を目的として研究を行った。

2. 液滴輸送の原理

EWOD を利用した液滴輸送の原理を図 1 に示す。基板上に制御用の電極層、絶縁層、撥水層を順に形成する。撥水層の上に液滴を置き、液滴の一部と重なる位置にある電極に電圧を印加すると、液滴と電極との間に電位差が生じ、電極との重なりが大きくなる方向に静電力が働いて液滴が移動する。この現象は、基板表面の濡れ性が電圧印加によって局所的に増加したと解釈することもできる。液滴がグラウンドに接続されていない場合には液滴の電位は浮動となり、液滴が正負の電極の中央に移動したときに両電極からの静電力が釣り合って静止する。基板上に適切なピッチで電極列を配置し、液滴と印加電極との重なりをつねに保つようにして電圧

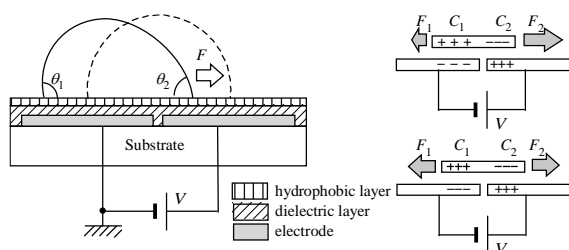


Fig.1 Principle of EWOD

の印加位置を順次移動させると、液滴は印加電極に追従して連続的に移動する。

3. デバイスの製作

本研究では基板として石英ガラス、およびフレキシブルなポリイミドの 2 種類を用いてデバイスの製作を行った。石英ガラス基板に対しては、電極層として 300nm のクロム膜を電子ビーム蒸着で形成し、電極および配線部をフォトリソグラフィとウェットエッチングにより形成した。その後、絶縁層として 1 μ m の Parylene C を蒸着し、撥水層に 0.1 μ m の Teflon AF を塗布した。ポリイミド基板に対しては、電極層としてあらかじめ形成されている厚さ 0.3 μ m の銅を用い、絶縁層に ParyleneC、撥水層に FS1010 (フロロテクノロジー社製) を用いた。撥水層の純水に対する接触角は Teflon AF, FS1010 とともに 119° であった。

4. 実験装置の構成

実験装置の構成を図 2 に示す。ファンクションジェネレータで一定周波数のパルスが発生して制御部に送り、制御部内の 8 出力の PIC により電圧の出力パターンを生成し、パルス入力周期に従って電圧の印加先を一つずつ移動させた。PIC の出力を 100V に増幅し、デバイスに印加した。液滴の輸送速度はファンクションジェネレータの周波数によって変更でき、電圧印加先は PIC のプログラムに様々な輸送パターンに変更可能である。

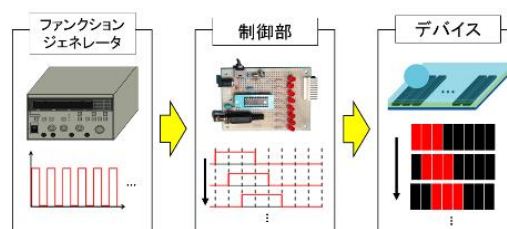


Fig.2 Experimental setup

5. 液滴輸送実験

液滴排出のための基礎実験として、石英ガラス基板による通常のデバイスと天地逆さのデバイスを用いて液滴輸送実験を行った。周波数 5Hz で電圧 100V を印加したときの輸送可能な液滴量と、液滴を 3 μ L として、電圧 100V で周波数を上げていったときの輸送可能周波数を調べた。結果を表 1 に示す。

結果より、水平面と天地逆さの面での輸送可能液滴量にはほとんど差が見られなかったが、輸送可能な最大の周波数は、逆さ面の方が大幅に低く、輸送速度が小さいことがわかる。その原因として、天地逆さの輸送時には液滴が上下振動を繰り返しながら輸送されるため、印加周波数が高くなると液滴の上下振動が追従できなくなることが考えられる。

Table 1 Results of droplet transportation

	Transportable amount of droplet [μL]	Maximum frequency [Hz]
Horizontal surface	1.5~20.0	100
Inverted surface	1.5~15.0	15

6. 液滴排出実験

EWOD デバイスから液滴を排出する際には、一定量の液滴を再現性よく基板から分離させる技術の開発が重要な課題となる。本研究では液滴の排出方法として、以下の3つの方法を提案する。

方法1は、フレキシブルなポリイミド基板上に EWOD デバイスを形成し、基板を折り曲げることにより水平面から天地逆さの末端まで微小な液滴を連続して移動させ、末端で液滴を合体させ重量を大きくして落下させる方法である(図3参照)。液体には純水を用い、印加電圧を 100V、周波数を 1 Hz とし、 $4\mu\text{L}$ ずつ輸送を行った。この実験を 5 回繰り返した結果、初回は $20\mu\text{L}$ で落下し、徐々に落下する液滴量が増加し、5 回目は $28\mu\text{L}$ で落下した。液滴量が増加した原因は、表面の撥水性が徐々に低下したためと考えられる。

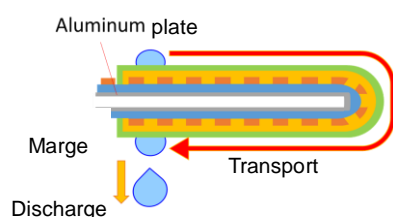


Fig. 3 Droplet discharge device 1

方法2は、フレキシブル基板を用いて液滴を水平輸送した後に角度を 90° 曲げて、鉛直面から液滴を排出する方法である(図4参照)。純水を用いて実験を行った結果、水滴量が $2\mu\text{L}$ の場合には重力よりも付着力の方が強く排出することができなかったが、 $4\mu\text{L}$ ~ $10\mu\text{L}$ の水滴では排出が可能であった。

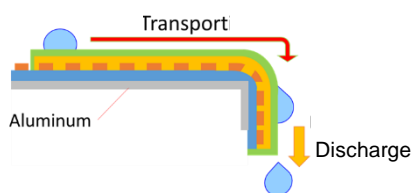


Fig.4 Droplet discharge device 2

方法3は石英基板上に製作したデバイスを傾斜させ、斜面に沿って液滴を EWOD により加速して排出する方法である(図5参照)。純水を用いて水滴量 $5\sim 30\mu\text{L}$ 、印加電圧を 100 V、周波数を 100 Hz (輸送速度 65 mm/s) とし、印加無しの場合の転落角と、印加有りの場合の転落角の間の角度で実験を行った、水滴が印加電圧に追従して移動し、かつデバイスの縁に残らずに排出可能な最小の角度を、排出角度とした。実験結果を表2に示す。

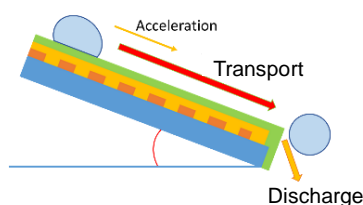


Fig.5 Droplet discharge device 3

Table 2 Experimental results

Amount of droplet	Sliding angle (0V)	Sliding angle (100V)	Discharge angle
$5\mu\text{L}$	60.7°	90°	90°
$10\mu\text{L}$	32.7°	90°	60°
$15\mu\text{L}$	28.3°	82.3°	45°
$20\mu\text{L}$	24.3°	42.7°	40°
$25\mu\text{L}$	20.3°	21.3°	×

実験結果より、 $5\mu\text{L}$ の水滴では 90° の鉛直面のみで排出可能だったが、 $10\mu\text{L}$ から $20\mu\text{L}$ の水滴では速度を与えることにより 40° ~ 60° の斜面から排出させることができた。 $25\mu\text{L}$ の水滴では 100 V の電圧を加えても重力で斜面を落下する状態となり、EWOD により制御した状態で排出することができなかった。

以上の3種類の方法の中では、鉛直面が最も微量 ($4\mu\text{L}$) の液滴を排出することが可能で、逆さ面では付着力が強く液滴を排出しにくいことがわかった。逆さの面から微小な液滴を排出させるためには、表面に微細構造を形成することにより撥水性を高め、付着性を低減させる必要がある。また、鉛直面においても、末端部の形状や表面の濡れ性、電圧印加パターンや周波数などの影響を詳細に調べ、液滴排出の信頼性、再現性を高めていく必要がある。

7. 結言

EWOD による液滴輸送、排出の実験を行い、以下の知見が得られた。

- 逆さの面で液滴輸送を行うと、液滴に上下振動が発生し、輸送可能周波数が低下する。
 - 液滴の排出方法として、逆さ面、鉛直面、斜面の3種類の排出方法を提案した。鉛直面を利用する方法が最も小さな水滴 ($4\mu\text{L}$) の排出が可能であり、逆さ面では付着力が大きく排出しにくいことがわかった。
- 今後は表面の微細構造を利用して撥水性を高めることにより、より制御性の高い排出方法を開発し、液滴の生成・輸送技術と合わせて、分注装置などへの応用を検討する予定である。

<参考文献>

- (1) Chang-Jin Kim, et al., Journal of Microelectromechanical Systems, 12, 1 (2003) pp.70-80.
- (2) R. B. Fair, Microfluidics and Nanofluidics, 3 (2007) pp. 245-281.

学会発表

- (1) Shiraishi, A., Suzuki, K., Takanobu, H. and Miura, H., "Development of Transporting and Discharging EWOD Devices," International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, 2016, Tokyo, SaP-21.
- (2) 許夢璇, 鈴木健司, 高信英明, 三浦博文, "EWOD を利用した液滴輸送・生成デバイスの開発," 日本機械学会情報・知能・精密機器部門講演会 (IIP2017), 2017, PH2.
- (3) 大塚翔, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, "微細加工による撥水性表面の創成," 日本機械学会情報・知能・精密機器部門講演会 (IIP2017), 2017, PH3.
- (4) 三隅秀樹, 鈴木健司, 高信英明, 三浦宏文, "EWOD を利用したマイクロマニピュレーションの研究," 日本機械学会情報・知能・精密機器部門講演会 (IIP2017), 2017, PH1.

1.4 パルスビーム加工による材料表面の機能創成と応用

Functional Creation and Application of Material Surface by Pulse Beam Machining

武沢 英樹
Hideki TAKWZAWA

Keywords : EDM, Micro-bubble, Surface roughness, Surface modification

1. 緒言

これまで、放電加工を用いた加工において、加工後の表面性状並びに表面機能の変化に注目して研究を続けてきた。液中放電加工は、油や脱イオン水などの絶縁液中で数〜数十 μm の極短間隔で微小な放電が繰り返し発生して進行する加工法である。絶縁性の加工液は、極間の絶縁回復、放電点の冷却、気化爆発による溶融部の飛散、飛散した溶融部の工作物表面への再付着防止など様々な作用を担っている。材料の溶融量は、極間に投入される放電エネルギーでほぼ決定され、溶融量のうちの程度が飛散するかにより加工速度や表面粗さが変化すると考えられる。この溶融量の飛散状況により、形成される放電痕が影響を受け、その連なりで形成させる加工面の表面性状が変化する。また、硬脆材料である着磁後の永久磁石に対して、穴加工などの形状加工を行うと、磁石形状の変化に加え放電加工で生じる磁石内部の温度上昇により磁石表面の磁束密度分布が変化し、多極磁石のようなパターンニング加工が可能となることも見出ししてきた。

また、液中放電加工では通常の除去加工だけではなく工具電極を工夫することにより電極材料を移行堆積させる付加工も可能であることがこれまでの研究によりわかっている¹⁾。極間での詳細の状況把握はまだできていないが、高温高圧になる極間に、反応性の材料があることで移行堆積が進んでいると考えられている。ところで、最近 $50\mu\text{m}$ 以下の微細気泡を含有させた微細気泡（マイクロバブル）水による洗浄や殺菌効果が注目され始めている。さらに、研削加工の加工液に微細気泡を含有させることでその研削特性が変化するなどの報告もある²⁾。上記バブルの生成には大気を用いられているが、導入気体を窒素やアルゴンなどボンベから供給することも可能である。この場合、放電加工の加工液に微細気泡を含有させると、極間にガス成分を含んだ微細気泡が存在し、放電加工の高温高圧状態により化学反応が進行するのではないかと考えた。つまり、窒素ガスによる微細気泡を放電加工液に混入すれば、工作物表面に窒化物を生成できるのではないかと予測した。さらに、微細気泡を含有させた加工液中で放電加工を行えば、加工液の気化爆発力が変化することも考えられる。特に、放電により生成する気泡に微細気泡が併合すれば気化爆発力が減少するのではないかと考えた。

本研究では、これまで行ってきた加工液を純水とした時の

バブル含有の有無による違いに対して、加工液を油としたときの違いを比較した。その結果、放電加工後の粗さパラメータにおいてバブル混入の影響が確認できたので報告する。

2. 純水加工液における微細気泡混入の効果

初めに、比較のためにこれまで行ってきた純水を加工液として微細気泡含有の有無を調べた結果を示す³⁾。加工は形彫放電加工機（ソディック製：AM3L）を使用して行った。微細気泡は、超微細気泡発生装置（アスプ製：MA5S）を用いた。含有気体は大気である。微細気泡を含有させた加工においては、電極中心（直径 1mm ）からバブル混入加工液を噴射して、極間に直接バブル混入加工液を導入した。電極には直径 10mm の銅電極を、被加工物にはS45Cを使用した。放電条件は、電流値 20A 、パルス幅 $200\mu\text{s}$ 、D.F.50%の中荒加工条件であり、加工時間を 15 分と設定して3回の実験を行った。バブル混入無しでは、加工液噴出は行っていない。

加工速度と加工面粗さ（Ra）の比較を図1に示す。加工速度（棒グラフ）は、電極極性によらずバブル混入のほうが若干大きな値を示す。一方、加工面粗さは、電極極性（+）では大差がないが、電極極性（-）において、バブル混入のほうが小さい傾向を示した。加工速度が向上しているにもかかわらず面粗さが良くなった理由を確かめるために放電頻度と単発放電痕の観察を行った。両極性とも放電頻度はバブル混入のほうが 1.6 倍程度上昇していた。ただし、単発放電痕の観察からは放電痕除去量の明確な違いは確認できなかった。ここで、微細気泡自体はマイナス極に帯電していることが知られており、上記電極極性（-）の加工において極性（+）側の工作物表面に微細気泡が何らかの影響を及ぼした可能性もあるが詳細は不明である。

3. 油加工液における微細気泡混入の効果

3.1 中荒加工条件による比較

前節と同様の加工条件で、加工液を放電加工油とした実験を行った。加工速度および表面粗さRaの比較を図2に示す。加工液を放電加工油とすると、加工速度、面粗さともバブル混入の有無で大きな差異は見受けられなかった。放電頻度も大差が無かったことから、中荒加工条件では油加工液に微細気泡を混入しても効果がほとんど無いことがわかる。

3.2 仕上げ加工条件による比較

油加工液の場合、中荒加工条件ではバブル混入の効果が無

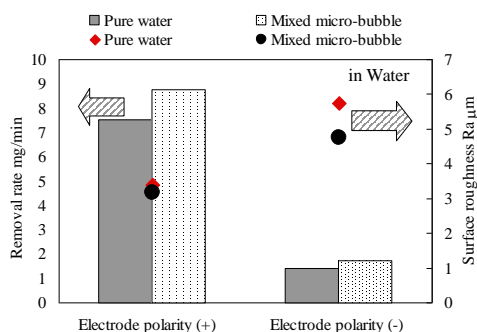


Fig.1 Comparison of removal rate and surface roughness

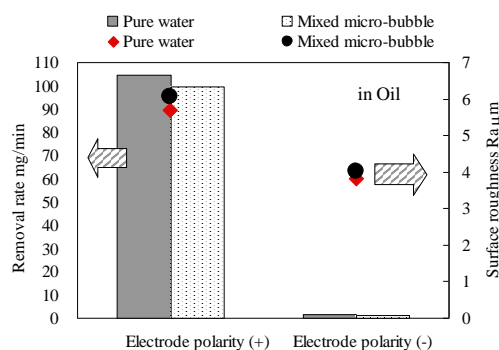


Fig.2 Comparison of removal rate and surface roughness

いことがわかったことから、仕上げ条件での加工を行って見た。電流値 5A, パルス幅 32 μ s, D.F.50%の条件であり、これまで同様にバブル混入の場合は直径 10mm の銅電極中央部から加工液を噴出した。バブル混入無しの場合は噴出は行っていない。また、油加工液では電極極性 (-) の場合、加工速度が極端に減少したため、この仕上げ条件では電極極性 (+) のみの加工を 2 回行い比較した。工作物を S45C として直径 10mm の電極が全面当たりする程度の深さ 0.2mm の加工指定で加工を行った。ここでは混合気体を大気に加え、窒素ガスも追加して実験を行った。これは、この後工作物をチタン板とした実験において放電加工面に窒化物の生成を期待したものであり、鉄鋼材料でも用いたものである。加工後の表面粗さを 1 サンプルにつき 5 ライン計測し、2 サンプル合計 10 ラインの最大最小を除いた 8 ラインの平均を粗さデータ (JIS' 01) とした。多くのパラメータで比較をしたが、図 3 に示す算術平均粗さ Ra の比較と同様、3 種の加工液において大きな違いは観察できなかった。

ただし、表面粗さのパラメータの中で測定面の歪度を表す Rsk (スキューネス) の値に、バブル混入有無の差が現れた。Rsk は、粗さ曲線の高さ方向の偏りを表す指標であり、0 であれば上下の凹凸は均等に分布していることを示す。Rsk が正の値を示すと、粗さ曲線の凸部に対して凹部の割合が多く、負のときは凹部に対して凸部の割合が多いことを示す。Rsk は、表面の摩耗状態の推察や光沢度と相関があることが知られている。図 4 に、3 条件における Rsk の値の比較を示す。通常加工油の場合は、マイナス 0.2 程度を示すが、バブル混入加工液では、大気の場合でマイナス 0.05、窒素の場合で若干プラスの値を示した。0.2 程度の違いではあるが、その他の粗さパラメータでは 3 者の値はほぼ同等であることを考えると Rsk の値のみがバブル混入有無で違いが見られる。通常加工油について、この後数回同様の加工を繰り返したが、いずれのデータにおいてもマイナス 0.2 より大きな値を示した。これより、電極極性 (+)、仕上げ条件によるバブル混入放電加工では、加工面の上下の凹凸はほぼ均等に分布していることがわかる。

次に、工作物をチタン板に変更し同様の仕上げ条件によるバブル混入の効果を確かめた。チタン板を用いた理由の一つに窒素ガスを微細気泡として極間に導入することで、放電加工面に窒化物の被膜が形成されないかと考えたためである。

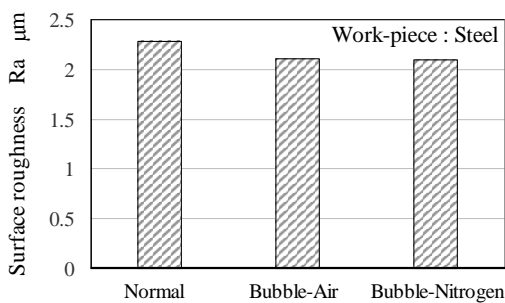


Fig.3 Change in surface roughness Ra

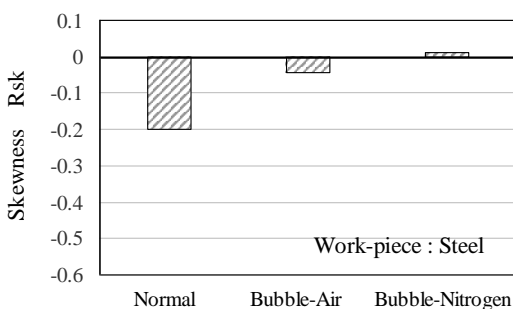


Fig.4 Change in skewness Rsk

図 5 に表面粗さ Ra の 3 者の比較を、図 6 に Rsk の比較結果を示す。Ra はバブル混入加工液で若干減少する傾向にあるが大きな差ではない。一方、Rsk は通常加工でマイナス 0.2 程度、大気や窒素バブルを含有するとマイナス 0.4~0.5 程度を示した。バブル混入の有無で差異が認められたが、この傾向は鉄鋼材料に対する結果と傾向は逆である。なぜ、Rsk のみ変化が生じるのか、またチタンと鉄鋼材料で Rsk の変化の傾向が異なる理由などの詳細はさらに実験を進める必要がある。

4. まとめ

油加工液を用いて仕上げ条件において、微細気泡混入の効果を調べた結果、以下の内容がわかった。

- 1) 鉄鋼材料の場合、微細気泡混入の有無による加工面の表面粗さの違いは、Ra に代表される多くのパラメータで変化がなかったが、加工面の歪度を示す Rsk (スキューネス) において差異が見られた。
- 2) チタン板の場合も同様に Ra などのパラメータでは大きな差はないが、Rsk のみバブル混入の有無で違いが生じた。ただし、鉄鋼材料とその傾向は逆であった。

<参考文献>

- (1) N. Mohri et al, Metal Surface Modification by Electrical Discharge Machining with Composite Electrode, Annals of CIRP Vol.42, No.1, pp.219-222(1993)
- (2) 桐野宙治ほか, 銅の超平滑化技術に関する研究, 砥粒加工学会誌, Vol.56, No.5 (2012)325
- (3) Hideki Takezawa et al, Characteristics of Electrical Discharge Machining in a Working fluid mixed with Micro-bubbles, Key Engineering Materials, Vol.625, pp.554-558(2014)

査読付き論文

- (1) Hideki Takezawaa, Naoki Hirakawaa and Naotake Mohrib Surface Magnetic Flux Density Patterning in EDM of Permanent Magnets, Procedia CIRP, Volume 42, 2016, pp.668-672.

学会発表

- (1) 武沢, 平川, 磁性材料の放電・電解加工による磁気特性変化の比較, 2016年度日本機械学会年次大会, 2016, 九州大学 (博多)

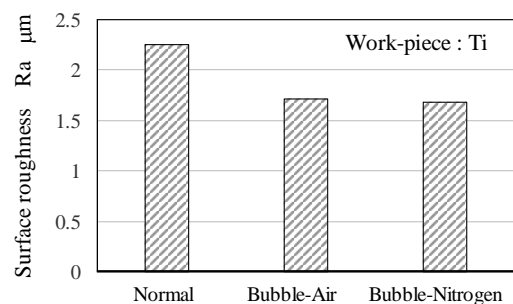


Fig.5 Change in surface roughness Ra

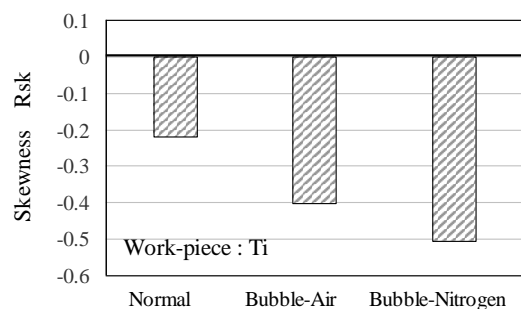


Fig.6 Change in skewness Rsk

II. 新機能表面・構造の生体医工学分野への応用

2.1. 表面技術の生体医工学応用 Application of Surface Technology to Biomedical Engineering

橋本 成広, 安田 利貴
Shigehiro HASHIMOTO, and Toshitaka YASUDA

Keywords: Micromachining, Biomedical engineering, Cell, Flow

1. 緒言

本研究では、細胞の挙動・組織の形成を観察するための *in vitro* 実験システムを構築する。生体医工学研究センターBERC の成果として得られた細胞培養流路⁽¹⁾を発展させて、マイクロ流路内での細胞の挙動を解析する実験システムを構築する。毛細血管や、臓器、血管分岐などの血液流路を模した流路システムにおいて細胞の挙動を解析するシステム、細胞の配向・増殖・分化・組織化などへの力学刺激の影響を解析するシステムなどの開発を進める。細胞は足場に付着して増殖する性質を有するため、表面の性状（親水性・疎水性など）の制御技術の開発の成果を、細胞の付着制御の技術へ応用するなど、他のテーマと連携して、本テーマの研究の推進を加速する。培養細胞の配向・増殖・分化・組織化を制御するための力学的刺激の方法がわかれば、再生医療における細胞の組織化の加速技術などに寄与することが見込まれる。マイクロ加工技術によって、細胞培養用のプレートの表面にマイクロメートルオーダーの凹凸パターンを設計し、また、表面加工技術を確立する。

2. 材料と方法

2.1 マイクロ加工足場

細胞を培養するために以下の足場を設計・用意した。光造形法によって、縞模様(Fig.1)・市松模様のマイクロ凹凸を施した足場(Fig.2)を作成した。微小突起を伴った透明フィルム状足場を作成した。電気刺激・計測のための表面電極を足場上に作成した(Fig.3)。また、チタン製マイクロコイルばねを足場に適用した(Fig.4)。

2.2 力学刺激試験

せん断流れ場における細胞等の移動を観察するために、平行平板間流路および回転円盤を適用したクエット流れ試験機を作成した(Fig.5)。光造形法によって、流路中に $0.0004\text{ mm} \sim 0.020\text{ mm}$ 隙間 $1\text{ }\mu\text{m}$ のスリットを設けた(Fig.6&7)。培養液中に分散された細胞等をシリンジポンプによって一定の流量で吸引した。流路における一様な速度分布を仮定し、壁面せん断速度を算出した。流路を流れる細胞等の挙動を光学顕微鏡で観察した。遠心分離機を利用して過重力環境を用意した(Fig.8)。超音波振動子を培養皿底面外側に貼り付けて 1 MHz の持続的な振動を加えた(Fig.8)。

2.3 実験に供した細胞等

実験では、マウス筋芽細胞 (C2C12)、マウス癌細胞 (Hepa1-6)、マウス骨細胞 (MC3T3-E1)、マウス脂肪前駆細胞 (3T3-L1)、マウス線維芽細胞 (L929)、HUVEC (ヒト臍帯静脈内皮細胞)、マウス神経芽細胞 (Neuro-2a) およびブタ赤血球を用いた。これらの細胞を 310 K 、 $\text{CO}_2\text{ 5\%}$ の環境下で培養した。

3. 結果および考察

マイクロ尾根 (Fig.3)・マイクロコイルばね (Fig.6)・表面電極付近において、細胞の配向・増殖・分化が観察された。せん断流れ・過重力 (Fig.6)・超音波振動刺激下で細胞の増殖・分化が観察された。マイクロスリットを通過する細胞・赤血球の捕捉・変形が観察された。これらの表面および周辺

力学場の影響は、細胞の種類や状態に依存すると考えられる。

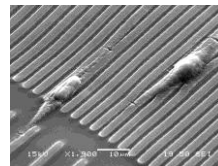


Fig. 1: SEM image of L929 cultured on ridges for 24 hours: Interval $I = 0.001\text{ mm}$.

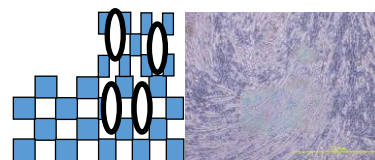


Fig. 2: Orientation of cell on checkered pattern (left). C2C12 cultured on micro pattern for 20 days. Dimension from left to right is 2 mm (right).

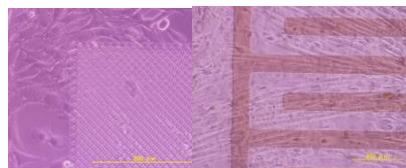


Fig. 3: C2C12 on micro-pillar array, day 5 (left). Dimension from left to right is 0.4 mm . C2C12 on the tenth day of culture. Dimension from left to right is 1 mm (right).

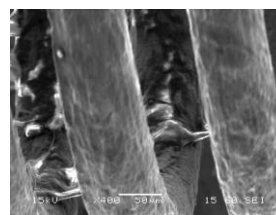


Fig. 4: SEM image of cells on coil spring.

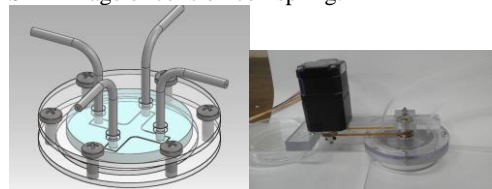


Fig. 5: Design of cross type of flow channel (left). Disk rotated by motor (right).

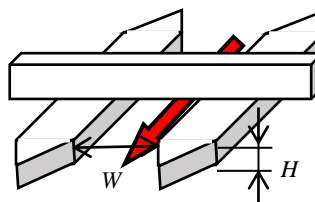


Fig. 6: Slit between ridges.

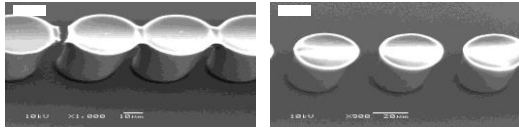


Fig. 7: Scanning electron microscope image of slit between micro pillars.



Fig. 8: Centrifuge (left) and vibration (right) in incubator.

4. 結言

- (1) 間隔の異なる縞状のマイクロ尾根 (Fig.3) を伴う足場を作成した。マイクロパターン上での各種細胞の挙動を観察したところ、マウス筋芽細胞が尾根の長手方向に伸びる傾向が見られた。
- (2) マイクロ加工技術によって、市松模様の凹凸を有する足場を作成し、凹凸の形状に応じて、筋芽細胞の配向を制御できることを見出した。
- (3) 培養中の細胞の変形を観察するための微小突起マーカーを伴った透明フィルム状足場を作成できた。
- (4) マイクロ加工技術によって、非対称の表面電極を作成し、表面電極付近において、細胞の移動を制御できることを見出した。
- (5) 電気刺激中の細胞の挙動を観察できるような楕円パターン薄膜電極を伴う足場を作成し、培養細胞の配向に伴う組織インピーダンスの変化を検出できた (Fig.3)。
- (6) チタン表面電極付近の細胞の挙動を観察し、チタン製マイクロコイルばね上での筋芽細胞の培養への応用を試みた。
- (7) 細胞の培養中に流れ方向を変化させることができる十字型流路を作成し、流れ刺激方向の変化に応じて、筋芽細胞が向きを変化させることを見出した。
- (8) 回転円盤を適用したクエット流れ下での細胞培養システムを設計製作し、骨細胞が流れ方向に向くのにに対して筋芽細胞は流れに斜めの方向に向くことを見出した (Fig.2)。
- (9) マイクロ尾根の組み合わせによって、0.0004 mm または 0.010 mm のマイクロスリットを作成し、マウス癌細胞やブタ赤血球が変形しながら通過する様子を顕微鏡下で観察できた。
- (10) 新たに作成した「マイクロ円柱間スリット」を用いて、大きさと変形性に従って細胞の振り分けが可能であることがわかった (Fig.5)。
- (11) 遠心力を利用した力学場において、細胞が配向し、変形することを見出した (Fig.6)。
- (12) 1 MHz の機械的振動によって細胞の増殖を促進することができ、その適度な強度は細胞の種類ごとに異なることを見出した。

<参考文献>

- (1) Hashimoto, S., Sato, F., Hino, H., Fujie, H., Iwata, H. and Sakatani, Y., *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, 11(5) (2013) pp. 20-27.

査読付き論文

- (1) Haruka Hino, Shigehiro Hashimoto, Yusuke Takahashi, Masashi Ochiai, Effect of Shear Stress in Flow on Cultured Cell: Using Rotating Disk at Microscope, *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, Vol. 14(4), 2016, pp. 6-12.

- (2) Haruka Hino, Shigehiro Hashimoto, Yusuke Takahashi, Hiroaki Nakajima, Effect of Ultrasonic Vibration on Proliferation and Differentiation of Cells, *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, Vol. 14(6), 2016, pp. 1-7.
- (3) Yusuke Takahashi, Shigehiro Hashimoto, Haruka Hino, Tatsuki Azuma, Design of Slit between Micro Cylindrical Pillars for Cell Sorting, *Journal of Systemics, Cybernetics and Informatics*, Vol. 14(6), 2016, pp. 8-14.

国際会議プロシーディングス (査読付き)

- (1) Shigehiro Hashimoto, Haruka Hino, Yusuke Takahashi, Akira Hiraoka, Design of Comb-shaped Surface Electrode to Measure Signal from Tissue Cultured with Electric Stimulation, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 99-104.
- (2) Haruka Hino, Hiromi Sugimoto, Yusuke Takahashi, Shigehiro Hashimoto, Shoki Miura, Behavior of Cells in Excess Gravitational Field: Using Centrifuge, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 123-128.
- (3) Hiromi Sugimoto, Haruka Hino, Yusuke Takahashi, Shigehiro Hashimoto, Effect of Surface Morphology of Scaffold with Lines of Micro Ridges on Deformation of Cells, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 135-140.
- (4) Haruka Hino, Shigehiro Hashimoto, Yusuke Takahashi, Shusuke Nakano, Design of Cross Type of Flow Channel to Control Orientation of Cell, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 117-122.
- (5) Atsushi Mizoi, Yusuke Takahashi, Haruka Hino, Shigehiro Hashimoto, Toshitaka Yasuda, Deformation of Cell Passing through Micro Slit between Micro Ridges, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 129-134.
- (6) Kenta Sugimoto, Yusuke Takahashi, Haruka Hino, Shigehiro Hashimoto, Effect of Aspect Ratio of Checkered (Ichimatsu) Convexo-concave Micro-pattern on Orientation of Cultured Cells, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 141-146.
- (7) Yusuke Takahashi, Kenta Sugimoto, Haruka Hino, Tomoaki Katano, Shigehiro Hashimoto, Design of Scaffold with Array of Micro Projections to Trace Intra- and Inter-cellular Behavior, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 159-164.
- (8) Yusuke Takahashi, Atsushi Mizoi, Shigehiro Hashimoto, Haruka Hino, Kenta Noda, Cell Behavior around Surface-Electrode with Electric Pulses, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 147-152.
- (9) Yusuke Takahashi, Shigehiro Hashimoto, Haruka Hino, Tomokazu Takeda, Electric Stimulation for Acceleration of Cultivation of Myoblast on Micro Titanium Coil Spring, *Proc. 20th World Multi-Conference on Systemics Cybernetics and Informatics*, Vol. 2, 2016, pp. 153-158.

学会発表

- (1) Yusuke Takahashi, Shigehiro Hashimoto, Haruka Hino, Tomokazu Takeda, Kenta Noda, Electric Stimulation for Myoblast Culture on Micro Coil Spring, 43rd ESAO Congress, 2016, Warsaw (Poland).

他 11 件。

2.2 ナノバイオメカニクスと組織修復への応用 Application of nano-biomechanics to tissue repair

藤江 裕道 (工学院大学総合研究所・首都大学東京システムデザイン学部)
Hiromichi FUJIE (Kogakuin University, Tokyo Metropolitan University)

Keywords: Stem cell-based self-assembled tissue (scSAT), Carbon nano-tube (CNT), Genetic analysis

1. 緒言

本研究ではこれまでに、膝滑膜から採取した間葉系幹細胞 (Mesenchymal stem cells : MSCs) に細胞外基質を自己生成させて得られる滑膜由来自己生成組織 (Stem cell-based self-assembled tissue : scSAT)¹⁾に関する検討を行ってきた。昨年度と一昨年度は、フェムト秒レーザーにより加工したナノレベルの周期構造と粗さを有する培養基板上で scSAT 生成を行い、scSAT の弾性率と強度が有意に増大すること²⁾、および生成した scSAT による軟骨修復実験を行い、組織学的に優れた修復軟骨が得られること³⁾を明らかにした。

本年度は scSAT を生成させる培養基盤として、カーボンナノチューブ (Carbon nanotubes: CNTs) に着目した。これまでに、CNTs 上で MSCs を培養することにより骨関連の細胞外基質や遺伝子の発現が亢進することが報告されている⁴⁾。本研究では、垂直配向させた CNTs の端面上で MSCs を培養させ、遺伝子発現解析により細胞接着と基質生成について調べた。

2. 実験方法

2.1 CNTs の作製

卓上型カーボンナノチューブ合成装置 (Chemical vapor deposition system, (株)マイクロフェーズ) を用いて基板に堆積した Fe を加熱することによって微粒子化させ、気化したエタノールを Fe 微粒子内に溶け込ませ、析出させることによって CNTs を合成した。この際、二次触媒である Al の堆積量を変化させることによって高さの異なる数種類の垂直配向 CNTs を合成した。その後、CNTs を PDMS に転写させ、高さ約 20, 30, 60 μm の CNTs 培養基板を作製した。

2.2 MSCs の培養

作製した CNTs に対し、MSCs を初期細胞密度 5,000^{1.1} cells/cm² で播種した。なお、高さが 20, 30, 60 μm の CNTs 上で培養した群をそれぞれ Low, Middle, High 群とし、比較対照として組織培養皿上で培養した群を control 群とした。培養 7, 14 日目の細胞を用いて SEM による組織観察を行った。

2.3 遺伝子発現解析

培養 0, 7, 14 日目に RNA を抽出し、PrimeScript[®] RT reagent Kit (タカラバイオ) を用いて逆転写反応を行い、cDNA を作製した。作製した cDNA に対して、SYBR[®] Premix Ex

Taq[™] (タカラバイオ) および Light cycler[®] 480 (ROCHE) を用いて RT-PCR 解析を行い、幹細胞関連遺伝子 (CD105), I 型および III 型コラーゲン, フィブロネクチンの遺伝子発現について調べた。それぞれの発現について、内部標準遺伝子 (GAPDH) に対する相対発現量を算出し、各遺伝子発現量の 0 日目に対する培養 7 日目, 14 日目の比を求めた。

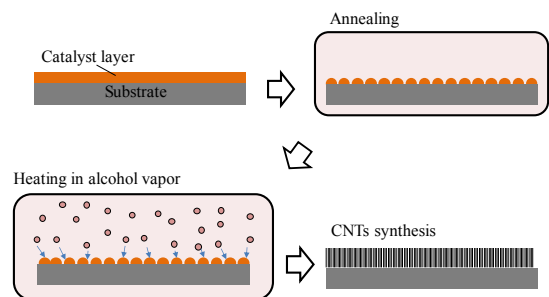


Fig.1 CNTs 培養面の作成

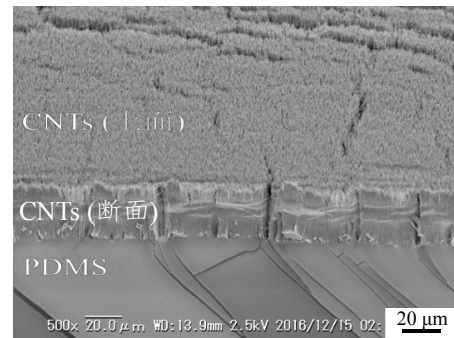


Fig.2 PDMS 転写後の CNTs の SEM 画像
(45° 方向から撮影)

3. 結果

3.1 組織観察結果

SEM による形態観察の結果、組織培養皿上で培養した MSCs の仮足は培養皿に等方的に広がっていた。一方、CNTs 上で培養した場合は垂直配向 CNTs の tube 先端に MSCs の仮足が接着している様子が確認された (Fig.3,4)。

3.2 遺伝子発現測定結果

遺伝子発現解析の結果、I 型コラーゲンの発現量は、培養 7 日目には High 群, 14 日目には Low 群において control 群と比較して有意に上昇した。また、フィブロネクチンの

発現量は、7日目には Middle 群、14日目には Low, Middle 群において control 群と比較して有意に上昇した。各群間において幹細胞関連遺伝子の発現に差はなかった。

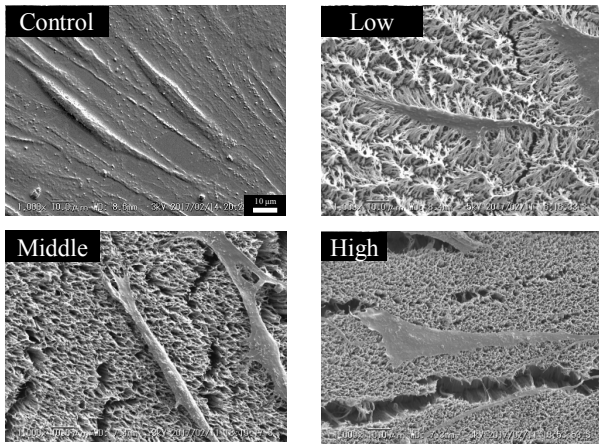


Fig.3 培養 14 日目の SEM 観察画像

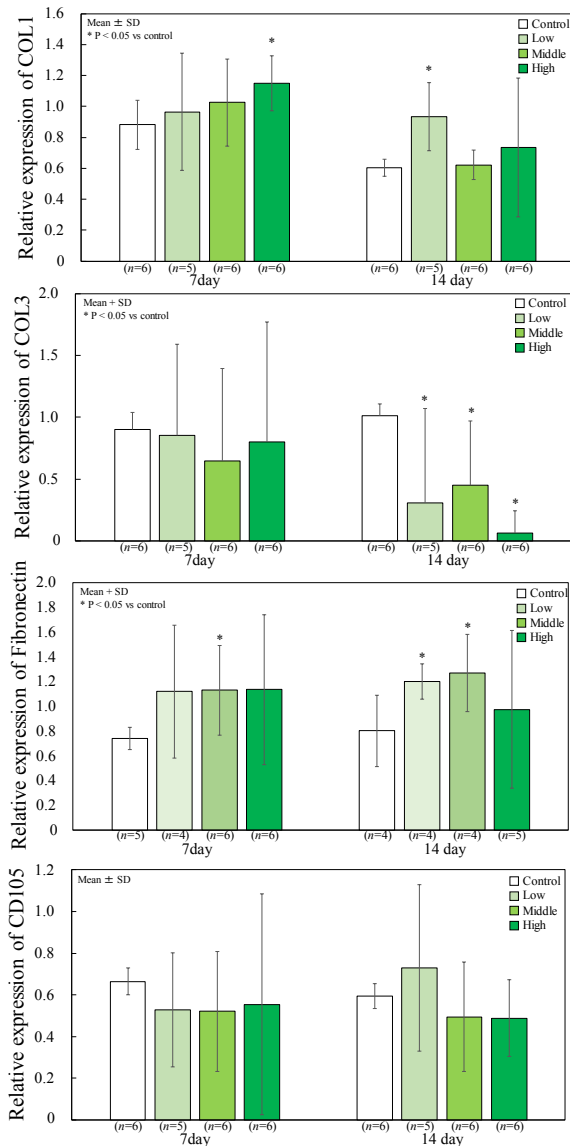


Fig.4 遺伝子発現測定結果

4. 考察・まとめ

先行研究において、CNTs 上での培養により、細胞仮足の伸展が促進すること⁵⁾や、MSCs において骨関連の細胞外基質や遺伝子発現が亢進することが報告されている⁴⁾。これらは CNTs の微細構造が寄与していると考えられている。本研究では垂直配向 CNTs の端面上に MSCs を培養させ、MSCs の接着性や基質生成について組織学的観察と遺伝子解析で調べた。SEM 観察では、MSCs が CNT の tube 先端に仮足を伸展させて接着することが分かった。また、遺伝子解析の結果、MSCs の分化マーカー (CD105) の発現量は変化がなかったが、I 型コラーゲンとフィブロネクチンは発現が亢進することが分かった。CNTs 端面のナノレベルの凹凸構造が MSCs の接着動態や基質生成に影響を及ぼしていることが示唆された。

参考文献

- 1) Ando W. et al.: Biomaterials 28, 5462-5470, 2007.
- 2) 藤江: 平成 26 年度 FMS 研究成果報告書, 2015.
- 3) 藤江: 平成 27 年度 FMS 研究成果報告書, 2016.
- 4) Baiyao Xu, et al., 2015. Materials Science and Engineering C 51, 182-188.
- 5) Xiaoming Li, et al., 2012. Biomaterials 33, 4818-4827.

査読付き論文

- 1) Shimomra K, Nansai R, Fujie H, et al, Comparison of 2 different formulations of artificial bone for a hybrid implant with a tissue-engineered construct derived from sunovial mesenchymal stem cells: A study using a rabbit osteochondral defect model, American Journal of Sports Medicine, 2016 Oct; Published Online.
- 2) 柳田 航, 藤江 裕道, 大家 溪, 他, 動的ひずみ環境下培養による幹細胞自己生成組織の高強度化, 臨床バイオメカニクス, 2016; 37: pp. 23-28.
- 3) 森下 聡, 中村 憲正, 藤江 裕道, 他, 無血清培地で培養した間葉系幹細胞由来組織再生材料による軟骨修復 - 癒合強度の評価 -, 臨床バイオメカニクス, 2016; 37: pp. 29-33.
- 4) Fujie H, Oya K, Nakamura N, et al, Stem-cell-based tissue engineered constructs (TEC) combined with collagen sheets for cartil repair, Proceedings of the International Society of Cartilage Repair, 2016 September 24-27; Sorrento-Naples: 18.20.

学会発表

- 1) 藤江裕道, 構造-機能関係からみた軟骨修復の問題点, 日本整形外科基礎学術集会, 2016 October 13,14, 福岡(招待講演).
- 2) 山崎雅史, 大家 溪, 藤江裕道, 他, 静的圧縮荷重下で作製した間葉系幹細胞自己生成組織 (scSAT) の力学特性, 日本機械学会 関東支部第 22 期総会・講演会, 2016 March 10, 11; 東京.
- 3) 山崎雅史 大家 溪, 藤江裕道, 他, 滑膜細胞由来組織再生材料/コラーゲンシート複合体による軟骨修復: 組織学的評価, 第 43 回日本臨床バイオメカニクス学会, 2016 October 8, 9; 札幌.
- 4) 吉田慎之佑, 鎗光清道, 藤江裕道, 他, 滑膜細胞由来組織再生材料/コラーゲンシート複合体による軟骨修復: 力学的評価, 第 43 回日本臨床バイオメカニクス学会, 2016 October 8, 9; 札幌.
- 5) 柳田 航, 大家 溪, 藤江裕道, 他, 動的ひずみ付与による幹細胞自己生成組織の高強度化, 第 28 回日本機械学会バイオエンジニアリング講演会, 2016 January 9, 10; 東京.

2.3 バイオシステムに対するナノ・マイクロ規則構造表面の機能解明 Functional role of Nano-/Micro-Ordered Structures on Micro-biosystem

阿相 英孝, 小野 幸子
Hidetaka ASOH, Sachiko ONO

Keywords : Nano-/Micro-ordered structures, Biomaterials, Hydroxyapatite, Biocompatibility

1. 本プロジェクトにおけるテーマ2.3の役割

ナノメートル、マイクロメートルスケールでの基板表面の構造制御技術に関して、特に湿式プロセスに基づく構造制御技術に焦点を絞り、テーマ1との連携を図りながら、要求される機能を発現する構造制御法の開発とその評価に関して検討を行ってきた。材料は、半導体、軽金属材料などの固体基板を中心に扱い、他のテーマとの連携を通じて、技術・情報の共有を図ってきた。

本研究テーマ2.3においては、湿式プロセスによる各種基板の表面処理・加工に関する幅広い知識・技術を活用し、生体物質や細胞との界面になり得るバイオナノインターフェースを高度に設計・制御することで、新たな足場材料、生体材料、革新的加工技術を必要としている再生医療、組織工学の分野へ有益な技術・情報を提供できるものと考えている。

2. 研究実施状況

2015年度までは、主に半導体(Si)および軽金属(Mg)基板を加工対象として、水溶液中でのアノード酸化処理で基板表面にナノメートルオーダーのポーラス構造を形成した。電解パラメータ(電流、電圧、時間など)の調整により、Si表面に微細構造(孔径、ポーラス層厚さ、組成など)の異なる領域をライン状に付与し、Si表面の濡れ性と種々のバイオマテリアル(骨芽細胞など)との相互作用(接着性、伸展性)も調査した。Mgに関しては、生分解性材料としての適用を目指し、耐食性及び生体親和性を評価した。昨年度は、セラミックス系生体材料であるリン酸カルシウムをSi基板上で位置選択的に析出させる研究を通じて、下地基板の表面形態の機能解明に取り組んだ。その結果、微細な孔を表面に持つ基板上では、平滑な表面を持つ基板に比べ、反応に寄与する有用成分を孔内に効率よく保持することができ、リン酸カルシウムの析出量が著しく増加することがわかった。また、アンカー効果を発現し、リン酸カルシウム層と基板との密着性が向上することも確認した。本年度は、生体用金属材料としてステンレスを対象に、生体機能性・生体適合性に対する表面処理の効果を明らかにすることを研究目的とした。

3. アノード酸化によるステンレスへの生体適合性付与

3.1 研究の目的

金属材料は優れた強度と靱性から多くの医療用デバイスに使用され、体内埋入型デバイスの70%を占めると言われている¹⁾。セラミックスや高分子で代替しようという試みは今なお続けられているが、力学的信頼性の観点で金属に代わる材料は開発されず、バイオマテリアルとしての金属材料の重要性が再認識されている。しかしながら、金属自体には生体機能性がないことから、使用部位に応じて高組織適合性(骨形成能)や軟組織適合性(接着性)などを表面処理や表面改質によって付与する必要がある。

本研究では高耐食性金属材料として広く工業利用されているステンレス鋼を対象として、アノード酸化でステンレス基板上にナノポーラス構造を持つ酸化膜を形成し、ハイドロキシアパタイト(HAp)の析出形態、析出量に対するポーラ

ス酸化膜の微細構造の効果を明らかにすることを目的とした。ここでは、生体用セラミックスであるHApを硬組織のモデル材料として、ステンレス表面をセラミックス化することに関しても検討を行った。

3.2 実験方法

試料には耐熱鋼として最も広く普及しているSUS304(18Cr-8Ni)を使用した。アセトン脱脂後、 2 mol dm^{-3} 過酸化水素を含む $3\text{--}7 \text{ mol dm}^{-3}$ 硫酸混合電解液中で電流密度を100から 1000 Am^{-2} の範囲で調整しアノード酸化を行った。電解液は攪拌し、処理中は浴温を 60°C に維持した。

生体適合性の評価は、HApの形成能で評価した。水酸化カルシウムとリン酸水素アンモニウムの溶液に試料を交互に浸漬しHApを予備析出させた後、疑似体液に試料を1週間浸漬した。試料表面の微細構造や組成は、走査型電子顕微鏡(SEM)やエネルギー分散型X線分析装置(EDX)を用いて評価した。

3.3 結果および考察

図1に硫酸-過酸化水素混合電解液中で異なる時間アノード酸化を施したSUS304の表面ならびに皮膜断面のSEM像を示す。アノード酸化後の試料は黄色を呈し、15分のアノード酸化で厚さ400nmの酸化膜が基板表面に形成された(図1b)。120分後、膜厚は約 $1.3 \mu\text{m}$ 、240分後では厚さ $3.2 \mu\text{m}$ まで酸化膜が成長した。

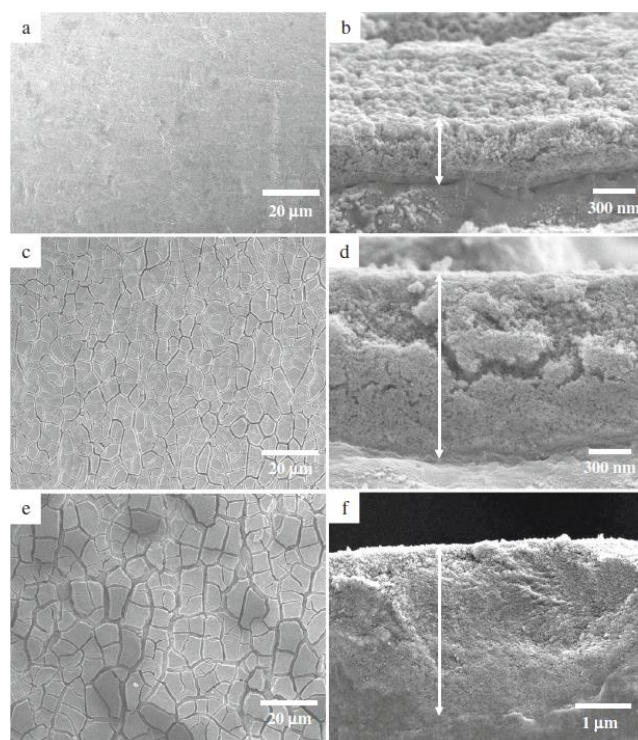


図1 5 M 硫酸-2 M 過酸化水素混合電解液中で200 Am²でアノード酸化したSUS304の表面と破断面のSEM像 (a,b) 15分, (c,d) 120分, (e,f) 240分

過酸化水素を含まない硫酸のみの電解液では SUS 表面の粒界エッチングが進行しミクロンオーダーの厚さを持つ酸化皮膜は形成されなかったが、過酸化水素の添加により酸化反応が促進され高い化学耐性を持つ酸化皮膜が形成された。

図 2 に透過型電子顕微鏡を用いた観察結果を示す。試料の作製条件は図 1e と同条件であるが、ここでは比較的膜厚の薄い部分からサンプリングして分析した。高倍率における観察結果から皮膜は FeCr_2O_4 を含む Cr リッチな粒状酸化物から構成されており、粒状物質の間隙部が数十 nm の微細孔として膜内に多数存在することがわかった。空孔率は、皮膜底部から表面にかけて減少しており、酸化物の連続的な堆積と皮膜表面における膜の緻密化が、図 1 の SEM 像に観察されるようなクラック発生に関与していると考えられた。

図 3 に HAp の形成能で生体適合性を評価した結果を示す。交互浸漬を 5 サイクル施した試料においても針状の HAp の析出が観察されるが (図 3a,b), 20 サイクル処理した試料の方が、広範囲に HAp 層が形成されていることがわかった (図 3c,d)。その後、疑似体液に 1 週間浸漬した試料では、交互浸漬で析出した HAp を核としてさらに厚く HAp 層が成長した (図 e,f)。硫酸のみでアノード酸化した SUS 試料では、HAp 層の形成が観察されなかったことから、微細な孔を持つ酸化皮膜の表面積、孔容量が HAp 形成を促進する要因であると考えられた。アノード酸化による SUS 基板上へのポーラス酸化膜形成は、生体適合性の改善だけでなく塗装下地としての活用など、新たな機能表面を提供すると言える。

<参考文献>

1. 塙隆夫, 米山隆之, 金属バイオマテリアル (コロナ社, 2007)

4. 生体用マグネシウム合金の表面改質

2014 年度まで PD としてプロジェクト研究に携わったアナワチ博士との研究成果をまとめ 2016 年度も下記に示す学術論文として研究成果を公表した。生体内溶解性金属材料として注目されているマグネシウム合金に対して、プラズマ電解酸化で基材表面に酸化膜を形成し腐食速度の制御を試みると共に耐食性や HAp の形成能に対する合金元素 (Ca) の効果を系統的に評価した。

1. Anawati, Asoh H., and Ono S., Effects of alloying element Ca on the corrosion behavior and bioactivity of anodic films formed on AM60 Mg alloys, *Materials*, **10** (1), 2017, pp.11-27
2. Anawati, Asoh H. and Ono S., Role of Ca in Modifying Corrosion Resistance and Bioactivity of Plasma Anodized AM60 Magnesium Alloys, *Corrosion Science and Technology*, **15** (3), 2016, pp.126-130
3. Anawati, Asoh H., and Ono S., Effect of alloying elements Al and Ca on corrosion resistance of plasma anodized Mg alloys, *AIP Conference Proceedings* (Conference Paper), Article number 020002, 2016

5. 今後の研究計画

今後も金属および半導体表面に形成したナノ・マイクロ規則構造と生体材料 (バイオセラミックスや細胞など) との相互作用を中心に系統的な評価を実施する。他テーマ担当者との連携を通じて、技術・情報の共有を強化したい。

6. 平成 28 年度業績リスト

査読付き論文

1. Asoh H., Nakatani M., and Ono S., Fabrication of thick nanoporous oxide films on stainless steel via DC anodization and subsequent biofunctionalization, *Surface and Coatings Technology*, **307**, 2016, pp.441-451 他 5 報

学会発表

- 国際会議講演 12 件 (内招待講演 6 件)
国内会議講演 26 件 (内招待講演 9 件)

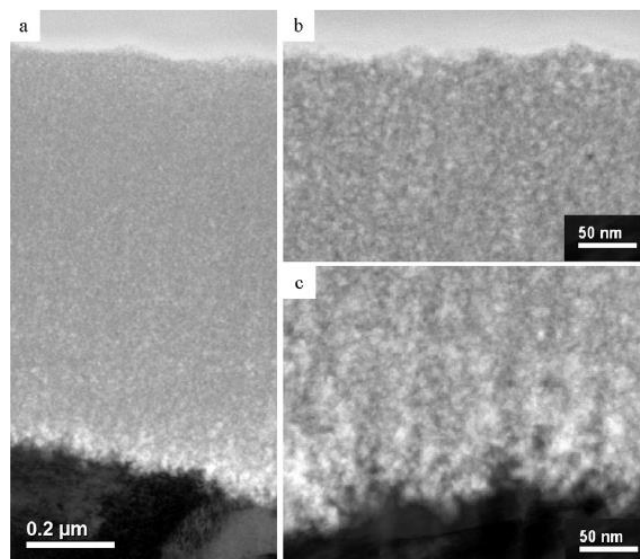


図 2 SUS304 上に形成された酸化膜の透過型電子顕微鏡像 (明視野像) (a)全体像, (b)最表層拡大, (c)皮膜/素地界面

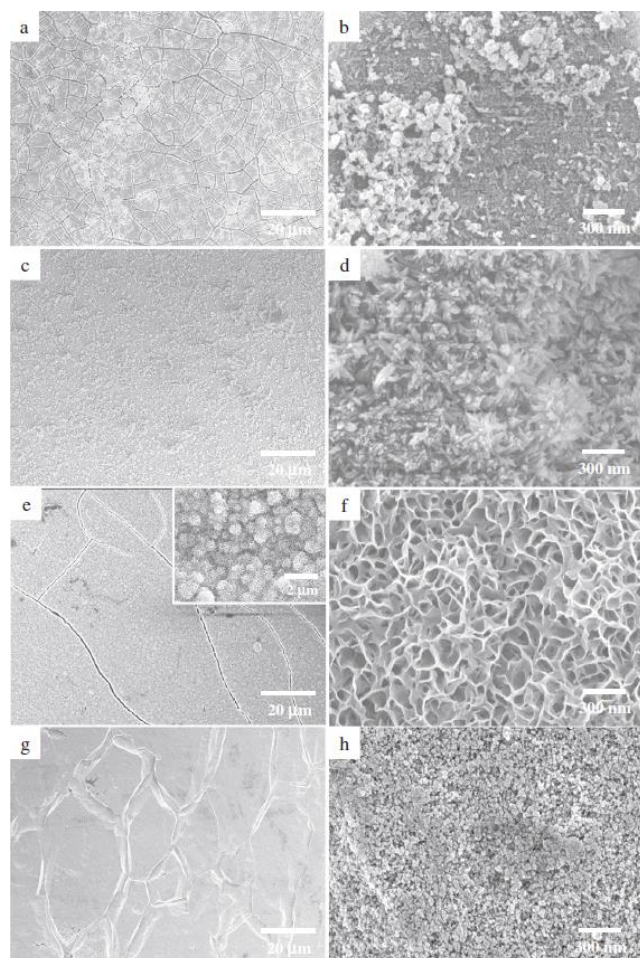


図 3 アパタイト化処理を施した試料の表面 SEM 像 (a,b) 交互浸漬 5 サイクル, (c,d) 交互浸漬 20 サイクル, (e-h) 交互浸漬 20 サイクル後、疑似体液に 1 週間浸漬
アノード酸化条件: (a-f) 5 M 硫酸-2 M 過酸化水素混合電解液中 200 Am⁻², 120 分, (g,h) 5 M 硫酸中 200 Am⁻², 15 分

Ⅲ. 新機能表面・構造の流体・エネルギー分野への応用

3.1 スポーツ用機能性生地の開発 Development of the functional fabrics for sports

伊藤 慎一郎, 水野 明哲
Shinichiro ITO and Akisato MIZUNO

Dept. of Mechanical Engineering, Kogakuin University

Key Words : Fabrics, Drag reduction, Sports wear, Exhaust heat performance

1. 諸言

水泳やスピードスケート, マラソン等のスポーツはタイムを競うスポーツであるため, 使用されるスポーツウェアの流体抵抗の軽減が必然的に求められてきた. また, 競技中の体温上昇による発汗や不快感は競技者のパフォーマンスに影響を及ぼすと考えられる.

過年度においては布地の素材, 表面加工の粗度の違い, 縫製の違い等による流体力抵抗の変化を観察・考察し, あるスポーツにおいての速度域で最良な布地を模索し, さらにウェアの縫い目の位置による抵抗軽減, ダボつきの違いでどのように流体力抵抗が変化するかを観察・考察してきた.

本年度においては, 人間の胴体, 腕, 足に見立てた円筒を用いて流体特性が既知の 14 種類の布地の流体力計測及び排熱性能計測を行う事で, 排熱性能の高い布地をそれぞれ提案することを目的とする.

2. 実験方法

本研究では, 図 1 に示す円筒モデルと風洞実験装置, 日本アビオニクス株式会社の赤外線サーモグラフィカメラ (R500EX) サーモグラフィを用いた排熱性能計測を行う. 円筒モデルは, $\phi 114$ mm の塩ビ製円筒にシリコンラバーヒーターを巻きつけ, その上から布地を貼りつけたものである. 先行研究による C_D 値既知の 14 種類の布地を対象に排熱性能計測を行った. 空調によって室温が 22°C に管理された状態で, 風洞試験を行った. 直流化安定化電源を用いて電圧を 20.4V にすることで, ヒーターの平均表面温度を運動時の体温 40°C とし, カバーを円筒に被せて通電をカット, $3, 6, 9, 12, 15\text{m/s}$ の風速条件下での温度変化を確認した. 前記指示風速に達した後に通電し, 風速ごとに異なる通風時間ののちにサーモグラフィによって表面温度を撮影した. 通風時間に関しては, 布地を装着していないヒーターが 35°C (人体の平熱) まで下がる時間を計測時間としたため, Table 1 に示すように風速ごとに計測時間が変わっている.

Table 1. Wind velocity and blow time

Wind velocity [m/s]	3.0	6.0	9.0	12.0	15.0
Blow time [s]	90	75	60	45	30

3. 実験結果および考察

図 2a, b はレイノルズ数 (風速) の変化に伴う抗力係数 C_D を示し, 図 3a-e は風速別の布地ごとの初期温度と計測終了時の温度差を示す. すなわち図 3 は排熱性能の高さを表している. 抗力係数 C_D に関しては #7 以外はこの範囲のレイノルズ数範囲においてドラッグクライシス現象が発生していることが分かる. この現象は円筒周りの流れ場が乱流剥離し, 後流幅が減少したことによるものである. 3m/s ($Re=0.2 \times 10^5$) に

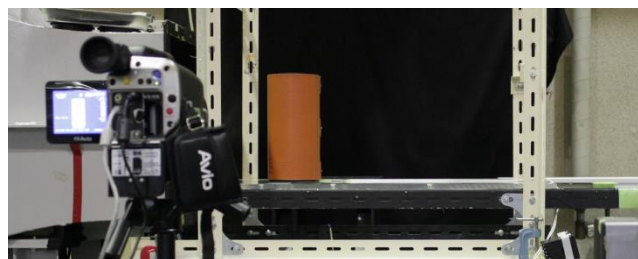


Fig.1 Experimental setup

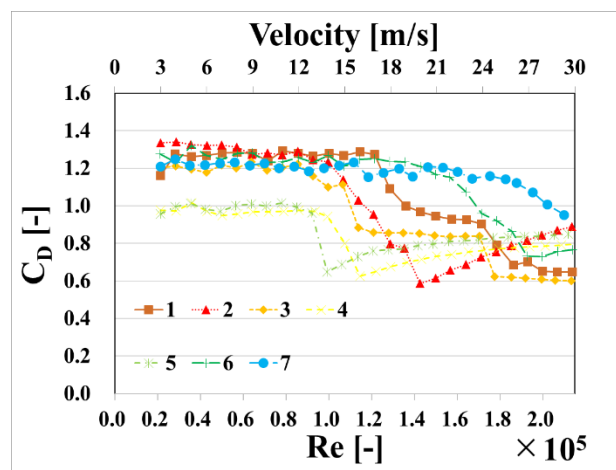


Fig.2a Coefficient of drag, fabric #1 to #7

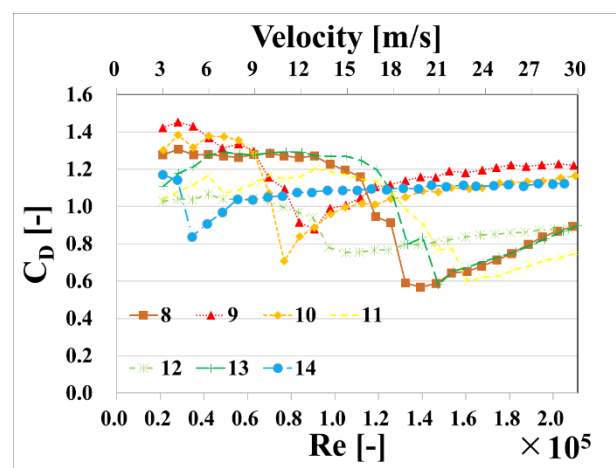


Fig.2b Coefficient of drag, fabric #8 to #14

においては、図 2a より#4, #5 の $C_D=1$ 程度で他の布地($C_D>1.2$)と比較すると低いが、排熱性能という面では#3 が群を抜いて優れている。このレイノルズ数領域ではドラッグクライシスも生じておらず、表面は層流のため、熱伝達性の高い薄く表面加工がフラットな布地が排熱性能が良いことを示している。6m/s($Re=0.4\times 10^5$), 9m/s($Re=0.6\times 10^5$)においては、図 2a,b より#4, #5, #11, #12 が $C_D=1$ 程度、#8 が $C_D=0.9$ 程度でドラッグクライシスを生じ回復後であるが、排熱性能は、図 3b, c より#1, #3, #6, #7 等の生地が薄く、表面加工がフラットまたは微細な加工になっている布地が優れていた。層流域においては、熱伝達率の高い生地が薄く、表面加工がフラットが優れている。12m/s($Re=0.8\times 10^5$), 15m/s($Re=1.0\times 10^5$)においては、図 2a,b より#9, #10 がドラッグクライシスを生じ回復後で $C_D=0.9$ 程度、#4, #5 はドラッグクライシス途中で $C_D=0.7$ 程度、#3, #12 はドラッグクライシス途中で $C_D=0.8$ 程度であることがわかる。排熱性能においては流場の状態を考えると乱流遷移し、熱伝達効率が增加するドラッグクライシス後の#9, #10 が高く、一部表面が乱流遷移途中の#3, #4, #5, #12 の排熱性能がその次ぐらいたの予想であったが、図 3d, e より#1, #3, #6 が優れていることが分かった。これら布地は、布厚が薄く熱伝達率が高く、フラットになっているという特徴があった。予想の外れた#4, #5 に関しては布地厚が、排熱性能の良かったものよりも厚く、素材自体の熱伝達率が低いと考えられる。今回は縫い目による剥離による乱流遷移における排熱性能の違いを確認できなかったが、薄い素材で乱流促進を行うと排熱性能の高いウェアが可能であると考えられる。また通気性の数値化と通気性高い素材での風洞実験が必要と考えられる。

4. 結言

流体特性が既知の 14 種類の布地の排熱性能計測を行った。その結果、下記の結果が得られた。

- (1) スポーツウェアの排熱性能を高める上で重要なのは、生地が薄くフラットに表面加工することが必要である。
- (2) 空力的な要素と排熱的な要素を混在させるには、薄い生地を用いて、縫い目を用いて狙った速度域でのドラッグクライシスを誘発し、乱流遷移させて排熱性能を高めることが重要である。

学会発表

- (1) 古賀 洋将, 伊藤 慎一郎, 平塚 将起, スポーツウェアの空力特性—スポーツウェア用布地の流体抵抗と後流の相関—, 第 44 回可視化情報シンポジウム, 東京, 2016.7, C104 (D204).
- (2) 古賀 洋将, 伊藤 慎一郎, 平塚 将起, スポーツウェア布地の空力特性, 日本機械学会シンポジウム: スポーツ工学・ヒューマンダイナミクス 2016, 山形, 2016.11., C-16.

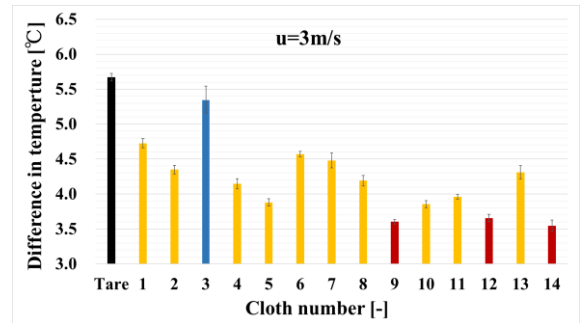


Fig.3a Exhaust heat performance at 3m/s

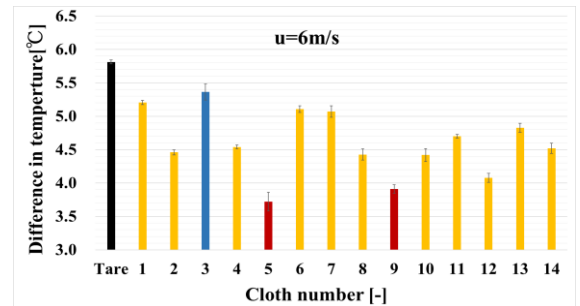


Fig.3b Exhaust heat performance at 6m/s

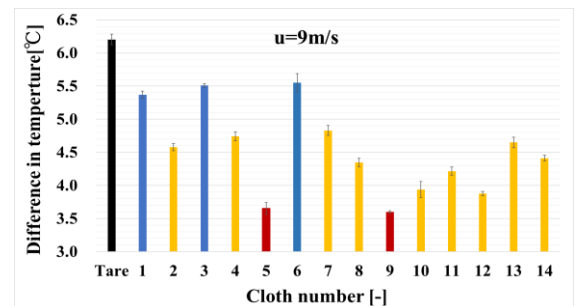


Fig.3c Exhaust heat performance at 9m/s

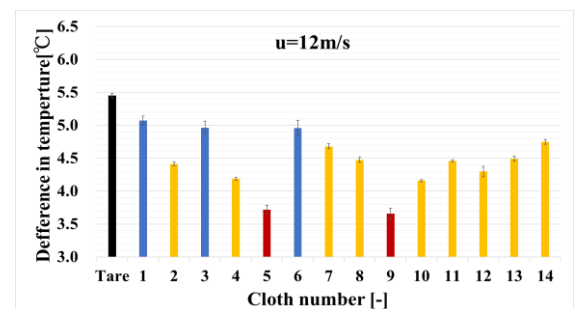


Fig.3d Exhaust heat performance at 12m/s

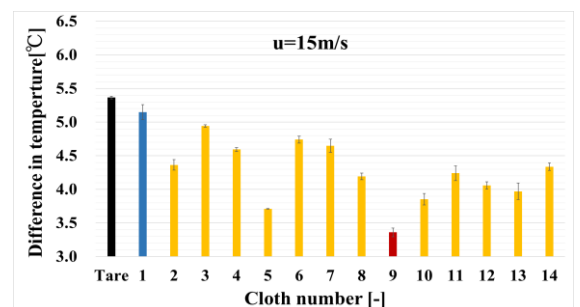


Fig.3e Exhaust heat performance at 15m/s

3.2 流体機能の創成とマイクロ推進体への応用

Production of Fluid Function and Their Applications to Thrusters

佐藤 光太郎

Kotaro SATO

Keywords : Synthetic Jet, Continuous Jet, Asymmetric Slot, Jet Structure, Posture Control

1. 緒言

シンセティックジェットは小型化・軽量化に適していることから将来的にはターボ機械での失速制御、マイクロ飛翔体等の推進器や自走式カプセル内視鏡、マイクロポンプなど様々な流体機械への応用が期待されている。シンセティックジェットの基本的特性についてはこれまでも多数の報告があり⁽¹⁾⁽²⁾、平均噴流の発生条件や噴流構造などに関しては一定の成果が得られている。しかし、シンセティックジェットの進行方向に関する知見はシンセティックジェット推進器の姿勢制御やサーキュレーターなどにおける流動制御と密接に関係することから重要な課題であるにもかかわらず、これまで十分な議論はなされていない。さらに、シンセティックジェットの流れ場の非対称性に着目した研究も多くなく⁽³⁾、不明な点が多く残されている。また、流れ場に及ぼすスロットの非対称性の影響について報告した例は極めて少ない⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

本研究では実験および数値計算により矩形流路内に置かれくちばし形状の非対称スロット付角柱（推進体モデル）で生成される二次元シンセティックジェットの流動特性について調べる。さらにくちばし形状スロットでは避けられない突起長さ短縮のための基礎的研究として、スロット表面にトリッピングワイヤを施した状況下での噴流構造・渦構造の評価を試みる。

2. 主な記号

b_0	: スロット幅, m
B	: 角柱幅, m
c	: くちばし長さ, m
C	: スロット幅に基づく無次元くちばし長さ(= c/b_0)
f	: 周波数, Hz
h	: 偏心距離, m
H	: 二壁面間距離(流路幅), m
l_0	: ストローク長さ, m
L_0	: 無次元ストローク長さ(= l_0/b_0)
Re	: レイノルズ数(= $U_0 b_0 / \nu$)
U	: 流速, m/s
U_{sa}	: 速度振動最大振幅, m/s
U_{c0}	: スロット出口における連続噴流の時間平均流速, m/s
U_{s0}	: スロット出口におけるシンセティックジェットの噴出平均流速, m/s
u	: x 方向流速, m/s
ε	: 偏心率 {= $2h/(H-B)$ }
下付添字	
c	: 連続噴流

s : シンセティックジェット

3. 実験装置及び数値計算

本実験では矩形流路内にシンセティックジェット用スロット付角柱が配されている。実験方法および計算方法の詳細については文献(5)を参照されたい。作動流体は空気、流速計測には熱線流速計(KANOMAX IHW100)およびトラバーサ(中央精機 ALS-230-C2P)を使用し、流れの可視化にはスモークワイヤ法を適用した。スロットの非対称幾何形状としてくちばし形状を採用し、ここではスロット片側に三角柱を接着させることでくちばし形状非対称スロットを製作した。なお、本実験で用いたスロットのアスペクト比は $s/b_0 = 20$ である。スロットくちばし部の表面形状については1辺が 0.5mm の角柱（トリッピングワイヤ）を様々な位置に設置することにより調整した。なお、矩形波形表面を有するくちばし部の場合にも幅・深さともに 0.5mm で実験を行った。

数値解析には非構造格子系熱流体解析システム SCRYU/Tetra for windows [(株)ソフトウェアクレイドル]を用いた。ここでは二次元非圧縮粘性流れを仮定して、乱流モデルには $k-\varepsilon$ モデルを適用して流れ場の解析を行った。境界条件として、スロットには流速規定条件 ($u_0 = U_{sa} \sin \omega t$)、入口・出口境界には表面圧力一定条件 ($P = 0$ Pa)、角柱表面、スロットくちばし部並びに側壁にはすべり無し条件を課した。計算メッシュ数はおよそ 210,000 メッシュである。

4. 結果及び考察

流路中の推進体モデルでは $b_0 = 5$ mm, $C = 5$, $H = 300$ mm, $U_0 = 7.5$ m/s ($Re = 2480$)、角柱スパン $s = 100$ mm, $h = -50 \times 10^{-3}$ m ($\varepsilon = -0.5$) の条件で得られた結果について議論する。図 1 に偏心率 $\varepsilon = -0.5$ のスモークワイヤ法により得られたスロット付き角柱周りの流れ場の可視化観察例、図 2 に同条件の数値計算で得られた時間平均ベクトル図を示す。両図とも(a)は連続噴流、(b)と(c)はそれぞれ $L_0 = 100$, 30 のシンセティックジェットの観察例である。両図(a), (b)の連続噴流と無次元ストロークが大きい条件のシンセティックジェット ($L_0 = 100$) の流れ場では、噴流の進行方向はコアンダ効果によってスロットに近い側の面側(下壁)に引き寄せられるものの出口側(本図右方向)に向いており、矩形流路内の流量は正(本図右向き流れ)となっている。すなわち、スロットでの正味の流量がゼロであるにも関わらずジェットポンプ同様の流路内流れが形成されている。このことから角柱には本図左向きの推力が発生しているものと考えられる。一方、図 1, 2 の(c)無次元ストロークが小さい条件 ($L_0 = 30$) で噴流中心は曲率の小さい曲線を描きながら、流路入口側に進行する。また、矩形流路内流量も負(本図左向き流れ)の値を示していることが伺える。

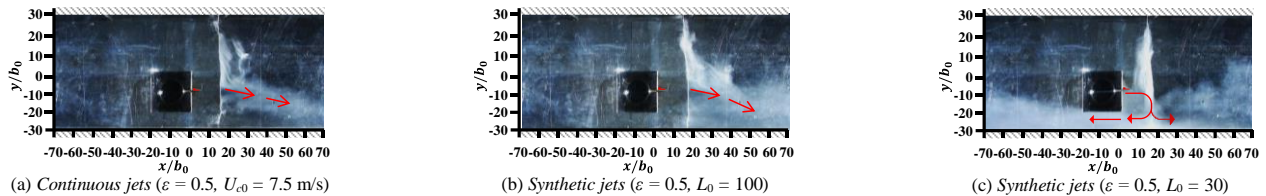


Fig. 1 Results of experimental flow visualization by smoke wire method. ($H = 300 \times 10^{-3}$ m, $H/B = 3$, $h = -50 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon = -0.5$, $U_0 = 7.5$ m/s, $b_0 = 5 \times 10^{-3}$ m, $Re = 2480$)

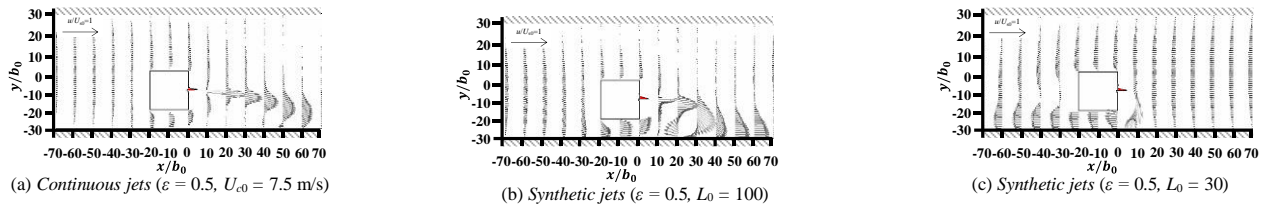


Fig. 2 Calculated time-averaged velocity fields of synthetic jets. ($H = 300 \times 10^{-3}$ m, $H/B = 3$, $h = -50 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon = -0.5$, $U_0 = 7.5$ m/s, $b_0 = 5 \times 10^{-3}$ m, $Re = 2480$)

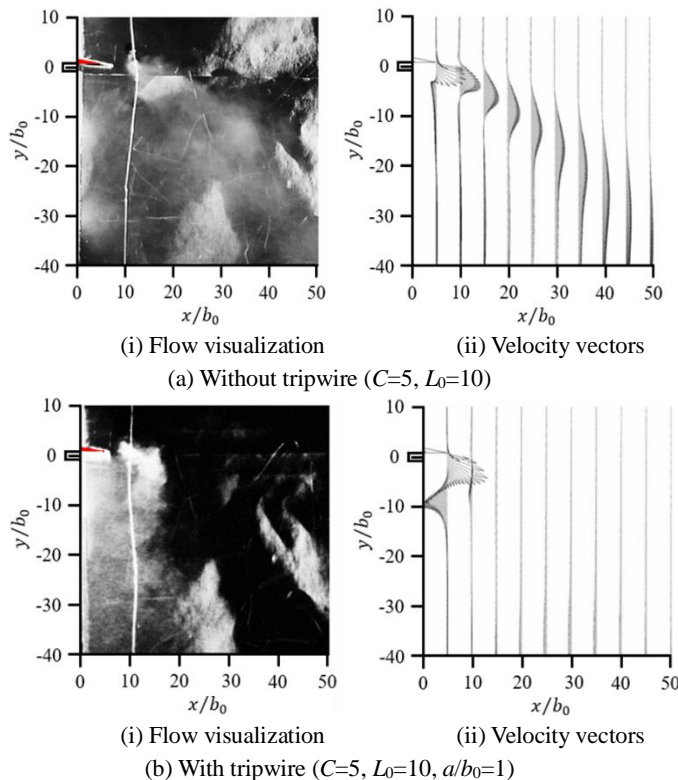


Fig. 3 Influence of a tripwire on the behavior of the jet

すなわち本条件では、角柱には反時計回りのモーメントが生じ、推力についても逆噴射同様の負の力（本図右向きの力）が発生していることが推察される。スロット形状が非対称な場合には、生成される2つ渦のx方向位置が異なるため単純な並進運動とはならず、さらに吸引過程ではスロットに近い渦がより大きく引き戻されることから、スロット近傍に時計方向の渦領域を形成することとなり、シンセティックジェットが上流側へ発達することになると考えられる。したがって、スロットの非対称性に起因する入口側へ向かう噴流形成は、連続噴流では発生することのないシンセティックジェット特有の現象であることが推察される。このことは、シンセティックジェットを推力器に適用する場合、周波数調整により推力・姿勢制御が可能であることを示している。

図3にくちばし形状スロット表面に設置されたトリッピン

グワイヤの影響を示す。(a)はトリッピングワイヤが無い場合、(b)はくちばし先端にトリッピングワイヤが設置されている場合のジェットの挙動である。本条件ではトリッピングワイヤを設置した場合に明らかに噴流中心が描く曲線の曲率が大きくなっている。本結果は噴流の挙動、延いては推進体の流れ特性をスロットの表面処理により調整できることを現している。

5. 結言

本研究では矩形流路内に置かれた角柱のスロット部から発せられる二次元シンセティックジェットの流動特性ならびにくちばし表面に設置されたトリッピングワイヤの影響について実験ならびに数値計算によって解明を試みた。

<参考文献>

- (1) Holman, R. et al., AIAA Journal, Vol. 43, No.10 (2005), pp.2110-2116
- (2) M. Amitay et.al AIAA Journal, Vol. 39, No.3 (2001), pp.361-370
- (3) Nishibe, K. et al., Journal of Fluid Science and Technology, Vol. 6, No. 4 (2011), pp. 425-436
- (4) Yusuke W. et al., Springer Proceedings in Physics, vol 185. Springer (2016), pp 101-107
- (5) Nobuhiro K. et al., Proceedings of the ASME 2016 Fluids Engineering Division Summer Meeting (2016), Washington D.C., USA

査読付論文

- (1) 姜東赫, 西部光一, 佐藤光太郎, 横田和彦, 渦法によるシンセティックジェットの流動特性に関する研究, 日本機械学会論文集, 第 82 巻, 第 839 号, pp.1-12, [DOI: 10.1299/transjsme.16-00163] 2016.7
- (2) Watabe Y., Sato K., Nishibe K., Yokota K. (2016) The Influence of an Asymmetric Slot on the Flow Characteristics of Synthetic Jets. Springer Proceedings in Physics, vol 185. Springer, pp 101-107 [DOI: 10.1007/978-3-319-30602-5_13] 他 2 件

国際学会発表

- (1) Ryota Kobayashi, Koichi Nishibe, Yusuke Watabe, Kotaro Sato, Kazuhiko Yokota, VECTOR CONTROL OF SYNTHETIC JETS USING AN ASYMMETRIC SLOT, ASME, FEDSM2016, July 10-14, 2016, Washington D.C., USA 他 5 件

国内学会発表 8 件

3.3. 表面微細加工技術を利用した相変化伝熱機能の創成と応用 ～微細加工による相変化伝熱の向上化と制御～ —滴状凝縮熱伝達に及ぼす MEMS 加工面（各種金属面）の影響の定量化—

Creation and Application of Phase-Change Heat Transfer by using MEMS technology ～Enhancement and Control of Phase-Change Heat Transfer by MEMS Technology～ —Effect of Several Metal Sputtered Surface on Drop-wise Condensation Heat Transfer Quantitatively—

大竹 浩靖 (工・機械工学科)
 Hiroyasu Ohtake

Keywords: Condensation, Drop-wise Condensation, Film-wise Condensation, MEMS, RIE

1. 緒言

熱流体工学，とりわけ，相変化を伴う熱流動と表面性状とのかかわりは深い。沸騰は，加熱面上に存在する傷等に予め捕獲された気相が，気液界面での熱的平衡条件が崩れ，蒸気泡へと成長する。また，凝縮においても，冷却面の濡れ性により膜状凝縮または滴状凝縮になり，滴状凝縮の熱移動能力は膜状凝縮に比ベ十数倍も高い⁽¹⁾。つまり，表面性状により，相変化伝熱の熱移動能力の向上化や熱制御が可能となる。本研究は，MEMS 技術を利用し，伝熱面表面に，マイクロおよびナノメートルオーダーの加工を施し，傷の寸法や，表面の濡れ性を制御することで相変化を伴う熱流動の向上化と制御を図ることを目的とする。

凝縮伝熱については，滴状凝縮により高い熱伝達率を得ることを目的とし，過去，凝縮面へ凝縮促進剤(プロモータ)の塗布や金メッキを施すなど，冷却面の表面性状を変化させる手法が数多くとられてきた⁽²⁾。しかしながら実用上，滴状凝縮は 10,000 時間程度継続することが必要とされるものの，一般的にどの手法も長時間滴状凝縮を持続させることに成功していない，それ故，工業上，主として膜状凝縮が利用される。

一方，近年の MEMS(Micro Electro Mechanical System)技術の発達により，表面構造の物理的性状を変化させることが可能となった⁽³⁾。すなわち，MEMS 技術が，滴状凝縮実用化の一手法と成り得る。本研究ではその二つの例として，スパッタリング加工を用いた金属表面薄膜および MEMS 技術(RIE)を利用した微細加工面が凝縮熱伝達に及ぼす影響を検討した。前年度同様，金属薄膜凝縮面の濡れ性が凝縮形態に及ぼす影響を調べるために，凝縮面の表面性状を MEMS 計測機器による計測を通して，金属薄膜凝縮面の濡れ性を評価し，さらに，今年度は MEMS 技術(RIE)を利用した微細加工面の濡れ性も評価した。

2. 実験装置および手順

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。実験装置は，凝縮容器，水蒸気供給系統，真空排気系統から構成されている。凝縮容器は完全密封構造である。冷却部である銅ブロックは二つに分かれており市販の高熱伝導タイプの接着剤で接着されている。凝縮面を含む先端部はφ15mm，長さ 20mm である。銅は凝縮容器側面より挿入され，冷却には端面に取り付けたペルチェ素子を用いた。このペルチェ素子放熱部の冷却には冷却水を用いる。蒸気はボイラーから供給しており，供給水には市販の純水(イオン交換水)を用いた。

凝縮テスト部は純度 99.96%の銅製である。銅ブロックには 4 本(先端部は 2 本)の K 型シーズ熱電対が挿入されており，測定値と校正実験で得た回帰直線から表面温度および凝縮面

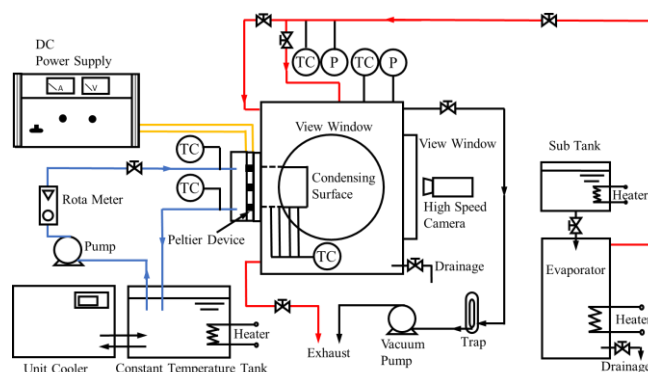


Fig. 1 Experimental apparatus

での熱流束を一次元のフーリエの式を利用して求める。またテスト部はテフロン材で断熱されている。実験手順は，凝縮容器から不凝縮性ガスを真空ポンプで十分除去した後，試験流体である飽和水蒸気を流入圧力一定のもと凝縮容器に流入させる。この時，流入した蒸気が凝縮面上方に噴出し，凝縮面周囲の不凝縮ガスを吹き飛ばすように流入口を設置した。以上の準備が整った後，銅ブロックの冷却を開始する。実験中，蒸気は継続的に供給し，凝縮容器内圧力が 0.1MPa に保たれるよう，余剰蒸気は排気弁を通して排気する。容器内圧力と温度はブルドン管圧力計および K 型熱電対にて計測を行う。実験は 24 時間程度継続し，凝縮面の様子は凝縮容器側面にある観察窓から 1 時間ごとに高速度カメラにて撮影を行う。実験条件である凝縮面の表面性状は，シリコンウェハ上の各種金属スパッタリング加工面およびシリコンウェハ上の RIE を利用した溝付微細加工面である。各スパッタリングされた金属薄膜凝縮面および溝付微細加工凝縮面の接触角は接触角計により実験前後に測定した。また，表面粗さ・表面吸着力を，それぞれレーザー顕微鏡・AFM(Atomic Force Microscope)を用いて計測を行った。

3. 実験結果および考察

Fig.2 に金属薄膜凝縮面の凝縮の様子を示す。Fig.2 より，Cr, Ti 薄膜凝縮面は膜状凝縮を示し，Ag, Pb 薄膜凝縮面は滴状凝縮を示すことが確認できる。次に，凝縮形態と凝縮面の濡れ性の関係を検討するため，AFM によるシリコンウェハ上にスパッタ加工した各金属薄膜(Cr, Ti, Ag, Pb)の濡れ性の物理化学的な評価，すなわち表面吸着力の計測を行った。また，同じサンプルの静的平衡接触角の計測も行った。Fig.3 に，金属薄膜表面における吸着力と静的平衡接触角の計測結果を

示す。まず、表面吸着力に注目すると膜状凝縮を示した Cr, Ti 薄膜面は 97.0, 56.6 nN と高い値を示し、滴状凝縮を示した Ag, Pb 薄膜面は 30.3, 17.2 nN と低い値を示した。また、静的平衡接触角に注目すると、膜状凝縮を示した Cr, Ti 薄膜面は 27.7, 28.1° と小さい値を示し、滴状凝縮を示した Ag, Pb 薄膜面は 62.0, 76.4° と高い値を示した。これは接触角が小さいと膜状凝縮を導き、接触角が高いと滴状凝縮を導くという一般的知見と一致する。一方、吸着力と静的平衡接触角の関係をみると、Cr, Pb 薄膜面では吸着力が大きく、静的平衡接触角が小さいという傾向を示す。Ag, Pb 薄膜面では吸着力が小さく静的平衡接触角が大きいという傾向があることを示す。つまり、吸着力と静的平衡接触角の間には負の相関関係があることが確認できる。以上の結果より、吸着力が金属薄膜表面の接触角に影響を与え、凝縮形態を決定しているものと考えられる。これはマクロ計測値である接触角をマイクロ計測値である吸着力と相関づけることが可能であることを示したものである。なお、古典的な Young の式 ($\sigma_{gs} = \sigma_g \cos\theta + \sigma_s$) に基づき、AFM による σ_{gs} および σ_s の計測値 (なお、 σ_s はほぼゼロ)、表面張力 σ_g の物性値と凝縮液滴直径の実測値より算出した表面張力 θ は、表面張力計による実測値とほぼ近い値となった。

Fig.4 に微細加工凝縮面の凝縮の様子を示す。Fig.4 より、2 つの凝縮面はどちらも膜状凝縮を示したことがわかる。特に、微細構造条件が L (ピラー長さ) : l (ピラー間隔) : h (ピラー高さ) = 15 : 15 : 5 μm の凝縮面は、接触角の計測値が 71.6° と平滑面ならば滴状凝縮を示すと考えられる面だったが、膜状凝縮を示した。これは本研究で使用した微細構造の条件では、微細構造内に凝縮液滴が侵入し、内部で液膜を形成してしまったことから膜状凝縮を示したと考えられる。そこでどのような微細構造ならば滴状凝縮を示すのかを考察した。先行研究⁹⁾では、ピラー長さおよびピラー間隔の寸法が小さく、ピラー高さが大きい表面はより高い接触角を示すことが報告されている。この先行研究は空気環境下のため、水蒸気雰囲気下の凝縮の現象を考慮に入れると、ピラーの間に生成された凝縮液滴の排出促進より、ピラー高さは大き過ぎない方がよいとも考えられる。なお、本研究の先行研究では、ピラー高さが 20 μm では膜状凝縮を示していた。よって、ピラー長さおよび間隔は数マイクロ程度、ピラー高さは 10 μm 以下の微細構造表面ならば、滴状凝縮を示すことが可能ではないかと考え、今後検討を進める。

4. 結論

- (1) 接触角が高い金属表面は滴状凝縮、低い表面は膜状凝縮を示す。
- (2) AFM 計測を通し、表面吸着力が高い金属表面は膜状凝縮、低い表面は滴状凝縮を示すことを明らかにし、マクロ計測値である接触角をマイクロ計測値である表面吸着力と相関づけることが可能であることを示した。
- (3) 本マイクロ微細加工面では、膜状凝縮を示した。

参考文献

- (1) 棚沢一郎, 凝縮研究の最近の進展-滴状凝縮を中心として, 機論, Vol. 78, No. 678, pp.439-445, (1975).
- (2) 日本機械学会, 伝熱工学資料 改訂版第5版, (2009).
- (3) 諸貫信行, 表面微細構造による濡れ性の制御, 日本伝熱学会, Vol.46, No.194, pp.46-51, (2007).

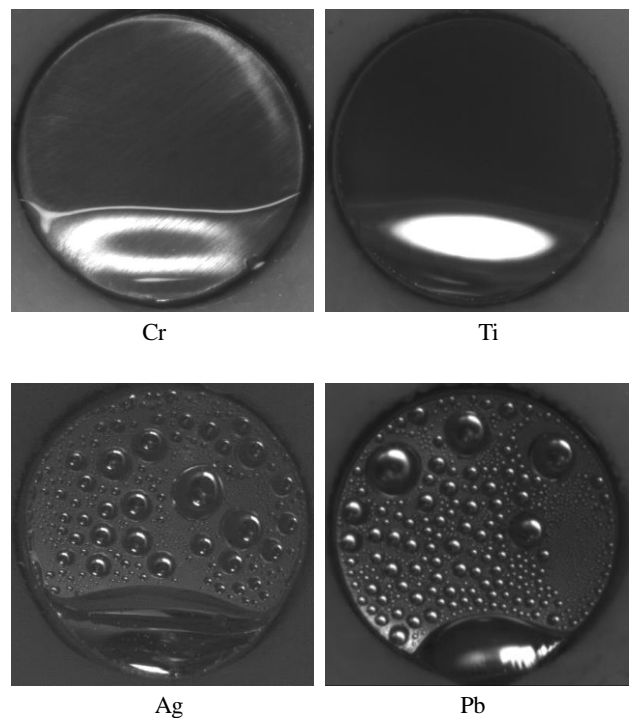


Fig. 2 各種金属薄膜面の凝縮の様子

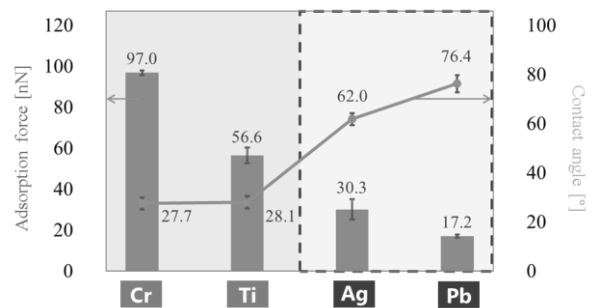
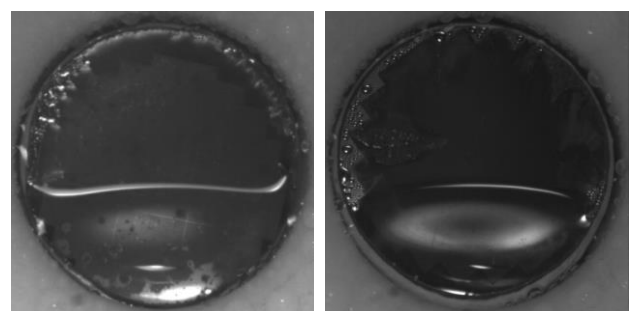


Fig. 3 金属薄膜面の接触角と吸着力の関係



$L:l:h = 15:15:5 \mu\text{m}$ $L:l:h = 20:10:5 \mu\text{m}$,

Fig. 4 微細加工面の凝縮の様子

査読付国際学会

H. Takeuchi, H. Ohtake, M. Ueno, H. Washida and K. Hasegawa, Boiling Heat Transfer Characteristics and Film Boiling Collapse Temperature through The Two-Dimensional Temperature Field Measurement (Examination of Condition in High Liquid Subcooling Condition), The 24th Int'l Conf. on Nuclear Engineering, ICONE24-60644, (2016-6), pp.1-10.

【Student Best Poster Competition 受賞】

学会発表

御子柴・大竹・長谷川, 凝縮熱伝達へ及ぼす金属表面の濡れ性の実験的検討, 日本機械学会動力・エネルギー技術シンポジウム (2016-6) 【他 5 編】

IV. 新機能表面・構造のマイクロメカトロニクス分野への応用

4.1. 生物の表面機能の解明とロボットへの応用 Functions of Biological Surfaces and Their Applications to Robots

鈴木 健司
Kenji SUZUKI

Keywords: Bio-inspired robot, Functional surfaces, Microstructure, Water repellency

1. 諸言

生物の表面は毛や突起などの複雑な微細構造で覆われており、その構造によって様々な機能を発現していることが知られている。本テーマでは、MEMS等のマイクロ加工技術を利用し、微小な生物、とくに昆虫の表面を模擬した微細構造を加工し、生物の機能を再現することにより、表面の構造と機能の関係を明らかにする。具体的には昆虫の脚の付着性や撥水性、飛翔昆虫の羽の微細構造による気流の制御などに着目し、これらの構造MEMS技術などを用いて再現し、種々の機能を発現させる。また、製作した微細構造をロボットの表面に用いて小型ロボットを組み立て、羽ばたき飛翔、水面移動、壁面歩行など昆虫と同様な運動機能を有する自律移動ロボットを開発する。これらのロボットの開発を通して、生物の表面機能の原理の解明を行うとともに、新たな表面設計の指針を抽出し、他の研究テーマに提供する。また開発した機能表面の産業への応用や、マイクロロボットの情報収集、医療、ヘルスケア等への応用を目指す。

平成28年度は、アメンボを規範とした水面移動ロボットに関して、支持脚の撥水性と、水面上での支持力、抗力の関係を実験と理論により明らかにし、その結果に基づいてロボットの脚の設計指針を抽出し、水面移動ロボットの最適設計を行う。

2. 水面における脚の支持力

図1は、水面上でのアメンボおよびロボットの脚を円柱としてモデル化したものであり、円形断面に働く力を示している⁽¹⁾。単位長さの脚に働く支持力 F は、浮力成分 F_B と表面張力成分 F_S の和になる。浮力成分 F_B は、固体と液体の界面に働く圧力 p の鉛直成分を積分したものであり、脚の上部の空間 (S_1 部分) から排除された水の重量に等しい。また、表面張力成分 F_S は固体・液体・気体の境界である3重線に沿って、水面の接線方向に働く表面張力 γ の鉛直成分であり、これが水面のくぼみ (S_2 部分) によって排除された水の重量に等しいことが数学的に導かれる。

$$F_B = \rho g S_1 \quad (1)$$

$$F_S = 2 \gamma \sin \theta_0 = 2 \rho g S_2 \quad (2)$$

$$F = F_B + F_S = \rho g (S_1 + 2S_2) \quad (3)$$

脚の直径が 1mm 程度以下となれば表面張力成分が支配的になる。また、脚の表面の水の接触角が 90° 以上であれば、脚を水面に押し付けていくと水面の傾斜角 θ_0 を 90° まで増加させることが可能であり、表面張力成分 F_S の最大値は単位長さ当たり $2\gamma = 146 \text{ mN/m}$ となる。

また、水の圧力 p は深さに比例し、かつ水面の曲率に比例することから、水面は「曲率が深さに比例する曲線」となり、水面曲線の式 $z = f(x)$ は、式(4)を満たす。

$$p = -\rho g z = -\frac{\gamma f''(x)}{\{1 + f'(x)^2\}^{3/2}} \quad (4)$$

2本の円柱状の脚を平行に配置して水面に押し付けた場

合、2本の距離が大きければ水面曲線は図2(a)のようになり、支持力は1本のときのほぼ2倍になるが、距離が近い場合には水面曲線は図2(b)のようになり、支持力は低下する。図3に式(4)を数值的に解いて得られる水面曲線を示す。

図4は、周の長さが 130mm 一定で幅 w の異なる長円形の撥水脚を水面に押し付けたときの支持力の測定値(プロット)と計算値(実線)を示している。

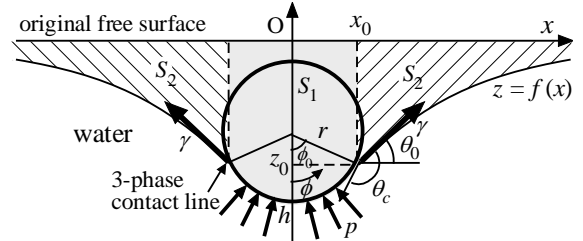


Fig.1 Model of the supporting leg on the surface of water.



Fig.2 Surface tension forces acting on two parallel legs

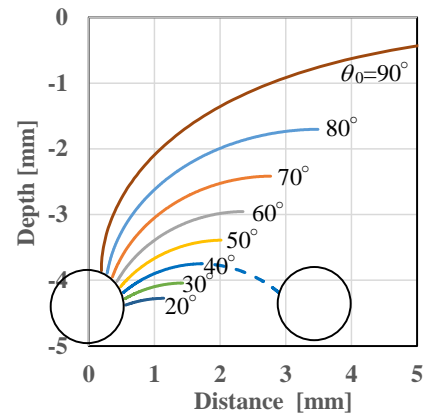


Fig.3 Water surface profile

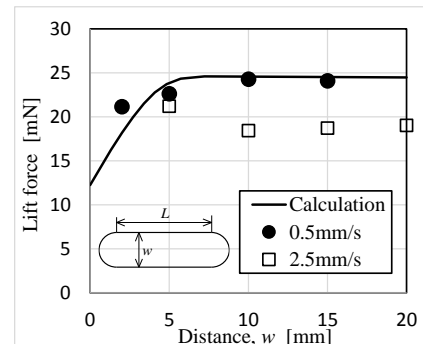


Fig.4 Lift force as a function of distance

水面に押し付ける速さが 0.5mm/s の静的押し付けでは、支持力は計算値とほぼ一致しており、幅 w が 5mm 以下になると支持力が低下している。一方押し付け速さが 2.5mm/s のときには、幅 5mm の脚の方が幅の広い脚にくらべて支持力が増加している。これは図 2 (a), (b) の水面形状を比較すると、2 本の脚の間隔が狭い方が水面のくぼみの幅が広いいため水面が破れにくくなると考えられる。本実験結果より、アメンボロボットの支持脚は、幅 5mm の長円形とすると、支持力が高く動的にも沈みにくい脚が得られることがわかる。

また、水面上の脚を水から離す際の引き離し力は、脚の撥水性（接触角）が高いほど小さくなり、引き離しやすくなるのが昨年度までの実験、理論により確認されている。

3. 水面における脚の抗力

撥水性の脚の水面上での抗力を調べるため、直径 0.5mm の黄銅線にフェムト秒レーザーで螺旋状の溝加工を行ったもの (Single)、さらにその上から逆回転の螺旋状の溝加工を行ったもの (Cross)、加工を行っていないものの 3 種類に撥水剤 FS-1010 (フロテクノロジー社製) を塗布した脚を用意した。溝の深さは Single で 15 μ m、Cross の交差部で 18 μ m、溝の間隔は 25mm である。長さ 40mm の 3 種類の脚を平行板ばねの先端に固定し、水面に押し付けた状態でリニアガイドにより水平に一定速度で移動させ、発生する抗力を板ばねの変位から測定した。水面への押し付け深さ 2mm のときの測定結果を図 5 に示す。速度の増加とともに抗力が増加し、水没すると抗力が急激に低下することがわかる。また、表面の溝構造による撥水性の違いは抗力にはほとんど影響しないが、移動した際の沈みやすさに影響し、撥水性が高いほど速度を上げて沈みにくくなることがわかった。

次に脚の形状と抗力の関係を調べるため、直径 0.5mm の黄銅線に撥水剤 HIREC1450 (NTT アドバンステクノロジー製) をスプレー塗布し、図 6 に示す 4 種類の形状に曲げたものを製作した。表面の接触角は約 145° である。黄銅線の全長を 100mm に統一し、円形以外の脚の幅を 15mm に統一して、水面上での抗力を測定した。水面への押し付け深さ 1mm のときの測定結果を図 7 に示す。測定の結果、円形の脚の抗力は高く、その他の形状の脚の抗力はほぼ等しくなった。このことから脚の抗力は形状の影響をほとんど受けず、脚の幅が広いものほど抗力が大きいことがわかる。また、図 6 の形状の中では長円形のもの水面での振動等が発生せず、最も安定に駆動することができた。

4. 水面移動ロボットの設計・製作

支持力と抗力の測定結果より、水面移動ロボットの脚に関して以下の設計指針が得られた。

- 支持脚は水面での高い支持力、動的な沈みにくさ、低い抗力が求められる。このため、幅 5mm の長円形で撥水性の高い脚を、進行方向に平行に用いることが有効である。
- 駆動脚は水面をかくことで発生する抗力の反作用として推進力を得ている。したがって高い抗力、動的な沈みにくさ、低い引き離し力が求められる。このため、進行方向に対して垂直に幅が広く、高い撥水性を持つ脚を、水没しない範囲で深く速く駆動することが有効である。

以上の設計指針に基づいて、水面移動ロボットの設計・製作を行った。ロボットの写真を図 8 に示す。脚は 6 本で前・後脚を支持脚、中脚を駆動脚とした。支持脚は、長さ 100mm、幅 5mm の長円形の撥水脚を 4 つ用い、静的支持力は約 77mN とした。駆動脚は、長さ 40mm の直線状の脚の先端を上方に曲げたものを進行方向に垂直に配置し、DC モーターとチェビシエフリンク機構を用いて駆動した。大きさは、85 \times 120 \times 27mm、質量は 5.5g である。2.5V の電圧を印加することにより水面上を 28.73mm/s の速さで移動させることができた。

5. 結言

アメンボを規範とした水面移動ロボットに関して、水面における脚の支持力と抗力の測定を行い、ロボットの脚の設計指針を導き、ロボットの製作を行った。今後は、ロボットの機構および構造のさらなる最適化を目指す予定である

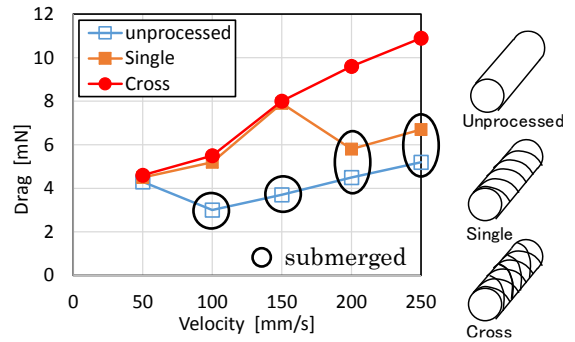


Fig. 5 Drag force as a function of velocity

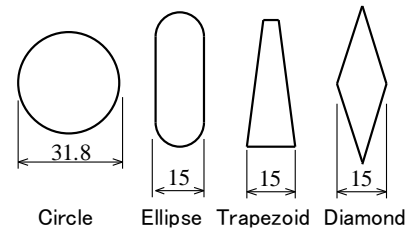


Fig. 6 Supporting legs with various shapes

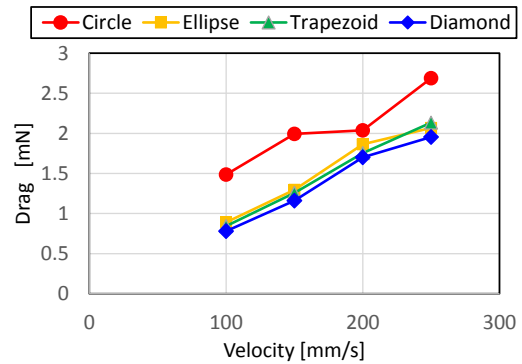


Fig. 7 Effect of shape of the leg on the drag

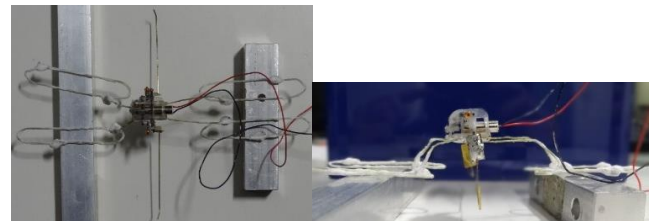


Fig. 8 Water Strider Robot

<参考文献>

(1) Yun Seong Song and Metin Sitti, IEEE Transactions on Robotics, 23 (3), 2007, pp.578-589

学会発表

(1) Ichinose, R. W., Suzuki, K., Takanobu, H. and Miura, H., "Development of Water Surface Mobile Robot Inspired by Water Striders," International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, 東京, 2016, SuP-20.
 (2) 鈴木健司, 一瀬リシャール和喜, 高信英明, 三浦宏文, 表面張力を利用した水面移動ロボットの開発, 日本機械学会 2016 年度年次大会, 福岡, 2016, J1610206. 他 4 件.

制御可能な凝着面の設計およびロボットへの利用の有効性について検証をおこなっている。リアルタイムに機能面を制御をおこなうためには、磁力や電力および力の作用による制御方式が選択肢としてあげられているが、Davidらの研究によるマイクロロボットや、本研究の目的や、装置の小型化を考慮すると、アクチュエータをもちいて発生した力によるリアルタイムな凝着力の制御が望ましいと考えられる。そのため、マイクロアクチュエータと付着面の組み合わせによるアクティブな付着機能の制御について考えていく。Fig.3は、マイクロロボットの設計における付着面と外力との関係による検討である。力は、通常の押しつけ力と剪断力の利用を検討していく。

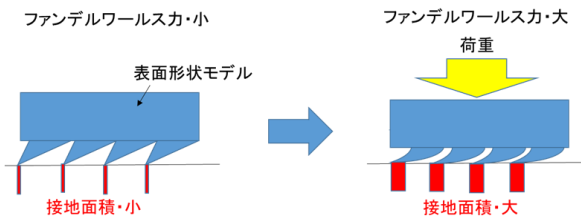


Fig.3 リアルタイム制御可能な凝着面のモデル

これらの制御可能な凝着面の製作には、2.5次元の形状特徴をもったテクスチャーを、シリコンプロセスなどの手法をもちいて製作することが一般的であった⁽²⁾。本研究は、リアルタイム性をもつ制御可能な凝着面の製作を目指すために、2.5次元ではなく、3次元の造形メカニズムが必要になるために、Fig.4に示すような3Dプリンタをもちいた形状造形方法もしくは、2.5次元+追加の処理プロセスを利用して、外部アクチュエータを利用して制御可能な凝着面の製作をおこなった。理論的には、Fig.3(a)のような構造の印刷が3Dプリンタで可能ならばであるが、現状では通常の造形方法では印刷が困難であったために、Fig.3(b)のように印刷の方向を傾けることで所望の面構造を作成している。

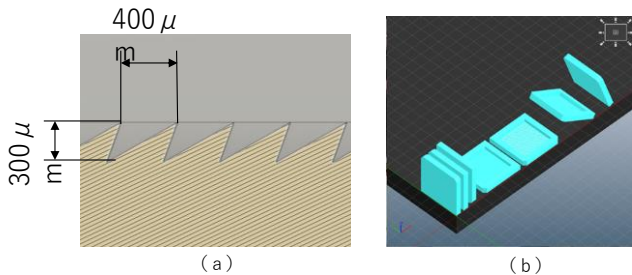


Fig.4 3Dプリンタをもちいた凝着面の造形

4. デザイン思考に基づくマイクロマニピュレーションのシステムの開発

担当する研究課題は、プロジェクトプロジェクト全体を通じて開発したシステムがどの分野に対して適用可能であるのか、医療分野、機械分野など複数の分野課題に対して立体的な組み立て作業の実験をおこない、提案手法の有効性を確認することである。

従来のこのような技術応用に関する研究は、医工連携や産学連携といった取り組みにより、研究者のもつ技術的な成果を医学界/産業界のニーズにあわせて製品の設計開発をおこなうTech Push型の設計開発手法がおこなわれる事が一般的であった。ニーズが明確に決まっている場合には、有効な手段となるが、革新的な医療器具の開発においては、この開発手法は課題が多い。

本研究では、スタンフォード大学の教育・研究で利用され

てきた、革新的な設計開発をおこなうための、Human Centered Designの考え方を基にした、Need Pull型のデザイン思考をマニピュレーションの設計に適用をおこなっている。特に、医療器具の開発に関しては、Stanford Bio Design Program⁽³⁾と呼ばれる教育カリキュラムとして提供されており、ニーズの発見・スクリーニングからスタートして、技術とマーケットのポテンシャルを考慮して設計開発する手法をマニピュレータの開発に適用する。

BIODESIGN The Process of Innovating Medical Technologies

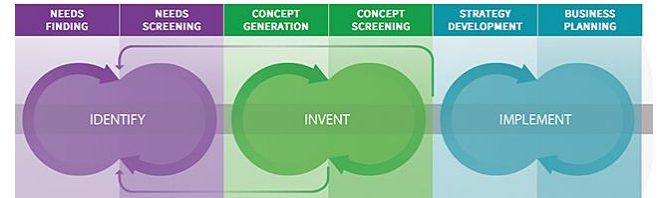


Fig.5 ニーズに基づく医療器具の設計プロセス⁽³⁾

5. 機能面のマニピュレータへの応用

濡れ・付着機能面のマニピュレータ応用するための各機能の評価実験として、各生成面の凝着力の基本特性とマニピュレータを用いた評価実験をおこなった⁽⁴⁾。

マニピュレータの性能を決める要因としては、作業面の凝着力に加えて、撥水性や毛細管現象による作業時に用いる余剰な液滴を吸収することにより最適量の液滴を調整しやすくなった。また、マニピュレータとして利用する適切な課題や、作業者の主観的な評価はさまざまであり、最終的な評価はマニピュレータの利用ニーズによるものであると考えられる。

6. 結言

濡れ・付着機能面をもちいたマニピュレータに必要な基本機能の提案および評価方法についてこれまでの研究で示すことができた。しかしながら、マニピュレータとして、それらの機能のどのような組み合わせが有用であるのかは、マニピュレータを利用する課題に影響することもあわせてわかり、最終年度では、ユーザのニーズも考慮した設計プロセスで最終的に選択した課題に関して適切であるマニピュレータを設計・開発していく。

<参考文献>

- (1) David L. Christensen, Microrobots working in a macro world. Thesis (Ph.D.)-Stanford University, (2016)
- (2) 諸貫, 微細構造から考える表面機能, 森北出版,(2011)
- (3) Paul G. Yock,et.al, Biodesign: The Process of Innovating Medical Technologies 2nd Edition, Cambridge University Press,(2015)

<学会発表>

- (4) Daigo Misaki, Kyuhei Tomie and Mitsuhiro Sumomosawa, Micromanipulation System using Surface Properties, Proc. of the 7th International Conference on Positioning Technology (ICPT2016),P12 ,Seoul,Korea,(2016)

<海外講演>

- (5) Daigo Misaki, Lab Meeting Talk, “Micro robot researches in Japan” ,Biomimetics and Dexterous Manipulation Lab,Center for Design Research, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford ,USA,(2015)
- (6) Daigo Misaki, Lab Meeting Talk, “ My design research at CDR”,DesignX Lab,Center for Design Research, Department of Mechanical Engineering, Stanford University, Stanford,USA,(2015)