多角バレルスパッタリング法を用いた新しい表面修飾技術

阿部 孝之^a, 井上 光浩^a

^a 富山大学 水素同位体科学研究センター(〒930-855 富山県富山市五福 3190)

Novel Surface Modification Process by the Polygonal Barrel-Sputtering Method

Takayuki ABE^a and Mitsuhiro INOUE^a

^aHydrogen Isotope Research Center, University of Toyama(3190, Gofuku, Toyama-shi, Toyama 930-8555)

Keywords : Polygonal Barrel-Sputtering Method, Dry Process, Surface Modification, Zero-, One-, Three-Dimensional Materials, Functional Materials

1. はじめに

めっき技術による表面修飾は、装飾、耐腐食性・耐摩耗性向上、さらには新機能・特性付与などを目的とした幅広い分野で用いられている。しかし、一般に「めっき」工程では酸、アルカリや、有害金属(例えば6価クロム、カドミウム、や鉛)、シアン化合物などの劇毒物、さらにはトリクロロエチレンに代表される発がん性物質を大量に使用している。これら有害物質を含む排水は、環境負荷の低減や公害防止の観点から安全に処理する必要がある¹⁾。我が国では、水質汚濁防止法の改正(平成元年)により、めっき事業者は日常的にその排水を管理、処理することが義務付けられている。また、平成15年に施行された土壤汚染対策法や種々の都道府県条例により、設備の更新・撤去時、事業の停止時において、土壤汚染調査や土壌改良が求められている。その他にも、大気汚染防止法、悪臭防止法などの法令・条例などがあり、もはや国内においては、めっき事業の拡大や新規参入が非常に困難な状況になっている。

世界的に見ても、環境問題の先進国である欧州では、電気・電子機器の廃棄物指令(WEEE)や電気・電子機器部品に含まれる特定有害物質使用制限指令(RoHS)により、鉛や6価クロムなどの使用が制限されている。また、2007年にREACH規則が施行され、有害物質の使用制限が強化されている。一方、成長著しい中国では、従来めっき産業が環境汚染源の一つとなっていた。そのため、最近欧州の環境規制に準じた中国版RoHSが施行され、今後もさらなる規制強化が予想される。すでに中国の一部地域では日本より厳しい排水基準を設けているところもある。すなわち、海外においてもめっき事業には厳しい目が向けられており、経済性や生産性よりも環境への配慮を重視せざるを得ない状況になりつつある。

このような中、めっき事業においても有害物質を使用しない代替技術が数多く研究されている²⁾。しかし、これらの技術はコストなどの問題から未だ普及していない。これに対し、有害物質を使用せず、排水処理も不要なドライプロセスによる表面修飾法は、ウエットプロセスの代表的なめっき法の代替技術と

して非常に魅力的である。スパッタリング法³⁾は代表的なドライプロセスの一つであり、以前から平板材料(コンパクトディスクなど)の表面修飾などに使用されてきた。しかし、スパッタリング法は本質的に高い指向性を有するため、疑似2次元的な平板材料の修飾技術としては優れているが、3次元形態を持つ材料(例えば、ボルト・ナット)や微粒子(0次元形態)、ナノチューブ(1次元形態)材料の表面修飾法としては不向きであった。

最近著者らは、スパッタリング技術を基にした新たな材料表面修飾法として「多角バレルスパッタリング法」を開発した(図1)^{4)~17)}。この方法では、被修飾材料を導入した多角バレルを回転、あるいは振り子動作させながらスパッタリングすることで(図1参照)、材料は攪拌され、多くの複雑な形状を有する材料の均一な表面修飾が可能となる。ここでは、多角バレルスパッタリング法による表面修飾の一例と本法の応用例(機能性材料)を幾つか紹介する。

図1 多角バレルスパッタリング装置の概略図

2. 微粒子(0次元)材料の表面修飾

2.1 高分子(ポリメタクリル酸メチル(PMMA))微粒子の表面修飾^{5),6)}

まず、多角バレルスパッタリング法による微粒子材料(0次元材料)の表面修飾について述べる。図2にはPtを修飾したPMMA微粒子(粒径: 50 μm)を示している⁵⁾。光学顕微鏡写真(図2(I))より、修飾前のPMMA微粒子は白色であるが、Ptスパッタリング後は金属色を呈している。また、個々の微粒子表面には隣接する微粒子からの反射光が映り込むほど、光沢のある鏡面になっていることが見て取れる。これら微粒子のSEM像(図2(II))から、スパッタリング前後で微粒子表面の形態には大きな違いは認められない。しかしEPMA測定(図2(III))では、スパッタリングした試料にのみSEM像と同じ形状でPt元素が一様に検出された。これらの結果は、多角バレルスパッタリング法により、PMMA微粒子表面はPt薄膜(TEM観察より、膜厚約50 nm)で均一にコーティングされていることを示している。図2(IV)は他の金属を修飾したPMMA微粒子(粒径: 15 μm)の写真を示した。それぞれの試料は、修飾した金属に由来する色合いを呈している。また電子顕微鏡観察より、どの試料もPt修飾試料と同様、種々の金属薄膜で均一にコーティングされていることがわかった⁶⁾。

図2 PMMA微粒子(粒径50 μm)のPt修飾前後の(I)光学顕微鏡写真、(II)SEM像、(III)EPMAマッピングと(IV)各種金属で表面修飾したPMMA微粒子(粒径15 μm)の外観写真

2.2 イオン性結晶表面のPt修飾

多角バレルスパッタリング法はドライプロセスであることから、めっき法では難しい水溶性物質(例えばイオン性結晶)表面への修飾も可能である。図3(A)にPt修飾NaCl粒子の光学顕微鏡写真を示す。比較のため、修飾前の試料写真も併せて示した。修飾前試料は半透明であるのに対し、修飾後試料は金属色に変化しており、粒子表面がPt薄膜でコーティングされていることがわかる。なお、修飾試料の表面に凹凸が認められるが、これは元のNaCl粒子表面に存在する凹凸が、金属膜の被覆により陰影が強調されたためである。実際に、Ptコーティングを施した試料を水に入れても沈殿したままであり、修飾したPt皮膜が極めて緻密な膜であることが示唆された。

2.3 酸化物修飾^{7)~11)}

本法は金属以外の修飾物質も使用可能である。例えば、酸素存在下で反応性スパッタリングにより金属酸化物を修飾できる⁷⁾。図3(B)にSnO₂を修飾したアルミフレークの写真を示した。試料の色は調製時のRF出力増加(0, 195, 350, 490 W)に従って、アルミフレーク自体の金属色から黄(膜厚: 80 $\pm$ 15 nm)→赤(130 $\pm$ 20 nm)→青(180 $\pm$ 20 nm)と変化した。これは、SnO₂膜厚の増加にともなう干渉色の変化に起因している。また、それぞれの試料で単一の干渉色が認められたことは、個々のアルミフレーク表面に修飾されたSnO₂皮膜の厚さがほぼ均一なことを示している。紙面の関係上割愛するが、他の酸化物(TiO₂, WO₃)^{8),9)}、炭化物(WC)¹⁰⁾、窒化物(TiN)¹¹⁾による微粒子表面修飾も可能なことを報告している。

3. カーボンナノチューブ・ナノファイバー(1次元)材料の表面修飾¹²⁾

カーボンナノチューブ(CNT)やカーボンナノファイバー(CNF)は、ナノメートルオーダーの繊維径を持つ一次元の炭素材料であり、特異な電気伝導性や機械的強度を有することから、幅広い分野で注目されている。例えば、金属ナノ粒子

(A) Pt-modified rock salts

(B) SnO₂-modified Al flakes

図3 (A) Ptスパッタリング前後の岩塩表面の光学顕微鏡写真
(B) SnO₂修飾アルミフレーク外観写真

を担持した CNT や CNF は燃料電池用電極触媒やバイオセンサーなどへの応用が検討されている。しかし、通常のウエットプロセスを用いた CNT や CNF 表面への金属ナノ粒子担持には、1) CNT および CNF 表面の前処理が必要、2) 金属ナノ粒子のチューブ内析出が避けられない、などの問題が指摘されている。そこで、多角バレルスパッタリング法を用いて、未処理の CNT および CNF 表面への金属ナノ粒子修飾を試みた。図 4 (A) には繊維径 150 nm (繊維長: 10 ~ 20 μm) の CNF に Pt を担持した試料の TEM 像を示した。黒い点として見える Pt ナノ粒子が全ての CNF 表面に担持されている。図 (A) 中黒枠内を拡大したのが図 4 (B) である。比較のために、担持前の CNF 表面も図 4 (C) に示した。修飾前の CNF 表面は比較的平坦であるのに対し、修飾後の試料表面には粒径 2 ~ 4 nm の Pt ナノ粒子 (平均粒径: 2.2 nm) が極めて均一に担持されていることがわかる。同様な結果は CNT (繊維径: 10 nm, 繊維長: 5 ~ 15 μm) でも得られている。次に、TEM の試料台を種々の角度に傾けながら順次測定した像を示す (図 4 (D), (E))。これは通常の TEM 像 (透過像) では、担持 Pt ナノ粒子が CNF 外表面と空洞内のどちらに存在するのかを判別できないためである。図 4 (D) には含浸法で調製した試料の結果を示した。黄枠で示した Pt ナノ粒子 (粒径: 8 nm) は試料台の角度変化に追従して徐々に図中下側に移動したが、赤枠中のナノ粒子は全く移動していない。つまり、赤枠内の粒子は空洞内に存在していることを示す。Pt 粒子の粒径と個数から、含浸試料では全担持 Pt 量の 37% が空洞内に担持されていた。一方、多角バレルスパッタリング法で作製した試料 (図 4 (E)) では、黄枠で示したナノ粒子のように全粒子の移動が認められた。すなわち、担持した Pt ナノ粒子は全て CNF 外表面に均一に担持されていることを示している。

4. ボルト・ナット・ネジ (3 次元) 材料の表面修飾¹²⁾

ここまでは微細な対象物である微粒子や CNT や CNF 材料の表面修飾について述べてきた。次に通常のめっき対象物である mm ~ m オーダーの 3 次元材料の表面修飾について示す。図 5 (A) には Au スパッタリング前後での真鍮製ボルト・ナット、ポリカーボネート製ネジ、さらに SUS-303 製微小ネジの外観写真を示す。いずれの材質においても、形状・大

図 5 (A) Au で表面修飾した各種ボルト・ナット・ネジ (I, II : 真鍮製, III : ポリカーボネート製, IV : SUS 製) の外観写真と真鍮製ナットの断面観察結果
(B) : 断面写真,
(C), (D) : 観測点 I における SEM 像と EPMA マッピング像
(E) : SEM 像 (C) の拡大図
(F), (G) : 観測点 II, III における SEM 像

図 4 (A) Pt スパッタリング後の CNF TEM 像, (B) 黒枠内の拡大図, (C) スパッタリング前の CNF 表面, (D) 含浸試料の TEM 像, (E) スパッタリング試料の TEM 像

きさに関わらず、スパッタリング後の試料は一様に金色を呈し、グラフ用紙の映り込みも認められる(赤矢印部分)程、表面は平滑であった。このうち、真鍮製ナットの断面(図5(B))の(I)部をSEM観察すると、固定用樹脂と真鍮界面に白い帯のように見える層が観測される(図5(C))。EPMA マッピング像(図5(D))から、この部分は修飾したAu皮膜($2.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$)であることがわかる。なお、図5(E)に示した修飾界面の拡大図より、Auはナット表面上に緻密な膜として形成されており、Au皮膜の剥離や亀裂などの欠陥は認められなかった。一方、図5(F)、(G)は、ナットの外表面(測定箇所: 図5(B-II))とネジ凹部(図5(B-III))のSEM像を示す。これらの部分においても、図5(C)と同等の膜厚を有するAu皮膜が観測された(厚み: 外部 $2.9 \pm 0.1 \mu\text{m}$, 谷部: $2.8 \pm 0.8 \mu\text{m}$)。多角バレルスパッタリング法は指向性の高いスパッタリング技術を用いているが、ボルト・ナット・ネジのような複雑な形状を有する3次元材料表面でも均一コーティングが可能であり、「めっき」の代替となるドライプロセスとして有望であると言える。

5. 多角バレルスパッタリング法の機能性材料への応用

ここまで材料表面の物質修飾について記してきたが、ここからは機能性材料(例として「触媒」)の調製とその特性について述べる。一般に、「触媒」は特異な機能(活性化エネルギーの低減や選択性の向上など)を発現する各種工業・産業における影の立役者である。従来、不均一触媒は種々のウェットプロセス(広義の「めっき」)を用いて調製されていたため、ブラックボックス的な要素が多く含まれていた。すなわち、溶媒、錯体、添加物などが存在する環境下、これらの物質やイオンが最終生成物に与える影響はほとんど考慮されていない。また、さまざまな前処理や後処理なる工程(表面処理、加熱還元、酸化処理など)も必要である。これでは「デザインされた触媒表面」を構築し、目的とする化学反応を制御することは至難の業である。一方、多角バレルスパッタリング法は種々の調製要素を制御しやすいドライプロセスであり、上記問題を排除した触媒調製が可能である。以下では近年、世界中で問題視されている地球温暖化現象の主要因とされる二酸化炭素(CO_2)の削減に寄与する高性能触媒について述べる。

5. 1 燃料電池用電極触媒の調製^{14)~16)}

燃料電池は、水素の酸化反応と酸素の還元反応から発電を行い、原理的には CO_2 を排出しない発電システムである。このうち、作動温度が低温(100°C 以下)である固体高分子型燃料電池(PEFC)は自動車や家庭用電源として実験的な使用が始まっている。しかし、本格的な実用化を目指すためには、さらなる耐久性向上やコスト削減が不可欠である。幾つもの要素技術の革新的なブレークスルーが必要であるが、電極材料として用いられているPtやPt合金の使用量削減や電極自体の高性能化もその一つである。著者らは多角バレルスパッタリング法を用いてカーボン担体上にPt-Ru合金を担持したアノード触媒(Pt-Ru/C, 合金組成: Pt:Ru = 50:50 at.%)を調製し、その特性を検討した^{14),15)}。その結果、図6(A)に示すように、本法で調製した試料のPt-Ru合金ナノ粒子は、市

販試料より明らかに微細で粒径も均一であった。さらに、調製試料に担持された個々のナノ粒子の合金組成は52.9:47.1 at.%(± 5.3)であり、市販試料の組成(51.0:49.0~89.4:10.6 at.%)に比べ、極めて均一であった。これらの特性により、調製試料をアノードに用いた場合、発電性能を低下させることなく金属使用量を普及時の目標レベル(現状の約1/10)にまで削減できることを示した¹⁴⁾。また、調製した試料のCO耐性や水素酸化特性も市販試料に比べ優れていることを明らかにした。なお、本法により調製したPt担持カーボン(Pt/C)電極触媒¹⁵⁾や直接メタノール燃料電池用電極触媒¹⁶⁾の電気化学特性についても報告している。

5. 2 CO_2 メタン化触媒の調製¹⁷⁾

不均一触媒を用いた CO_2 水素化によるメタン生成反応($\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$)は CO_2 削減に対し有効であるだけでなく、生成したメタンを燃料として再利用できる利点を有する。しかし、この触媒反応は通常 400°C 程度の熱を必要とし(新たな CO_2 発生誘引)、今まで「意味のない反応」と考えられてきた。しかし最近、多角バレルスパッタリング法を用いて TiO_2 微粒子上にRuナノ金属を担持した触媒(Ru/ TiO_2 (B))では室温から CO_2 の水素化反応が進行し、約 150°C で転化率、選択率共に100%の触媒活性を示すことを見出した(図6(B)参照)。これは含浸法で調製した従来のRu担持触媒(Ru/ TiO_2 (W))に比べ、 200°C 以上低温で反応が進行することを示している。両者の触媒物性を比較したとこ

図6 (A) PEFC アノード Pt-Ru/C 触媒試料の TEM 像(黒点が Pt-Ru 合金ナノ粒子)
(B) Ru/ TiO_2 試料を用いた CO_2 メタン化反応におけるメタン収率の温度依存性
多角バレルスパッタリング法調製試料: Ru/ TiO_2 (B)
ウェット法調製試料: Ru/ TiO_2 (W)
挿入図: Ru/ TiO_2 (B) と Ru/ TiO_2 (W) の TEM 像

ろ、Ru/TiO₂ (B) では担持された Ru 粒子の粒径が約 2 ～ 3 nm であり、かつ粒径分布も単分散系に近いことがわかった。一方、焼成・還元処理が必要な Ru/TiO₂ (W) の Ru 粒径分布は 5 ～ 20 nm であり、Ru/TiO₂ (B) と明らかに異なっていた。さらに Ru 粒子径と TON 数(表面積を考慮した反応速度)、および反応開始温度の詳細な検討から、Ru 粒子径が 6 nm 以下になると TON 数が急激に増加し、それにともない反応開始温度も低下することが明らかとなった。つまり、Ru/TiO₂ (B) 触媒の高い活性は担持金属の高表面積化に依存しているのではなく、担持金属粒子のナノ化による特異な物性変化に起因していることが示唆された。この結果から、Ru/TiO₂ (B) を用いた CO₂ メタン化反応は CO₂ 削減に貢献できる「極めて有望な反応」であると言える。

6. おわりに

材料の表面改質や修飾は、あらゆる産業において欠かせない技術である。しかし、めっき技術による材料の表面修飾は、近年の環境問題への関心の高まりから厳しい制約に縛られ、難しい状況にある。それにも関わらず、科学技術の進歩や経済成長にともない、新しい表面修飾材料の需要や要求が高まってきている。つまり、めっき代替技術の開発は待ったなしの状況であると言えよう。今回紹介した多角バレルスパッタリング法は環境に優しいプロセスであり、性能的にもめっき法の代替技術と十分成りえることを示した。また、本法による表面修飾は新しい機能性ナノ材料の開発に対して大きな可能性を秘めており、さまざまな分野への新たな展開が期待できる。最後に、本法が各産業や科学技術の今後の発展の一助となれば幸いである。

(Received September 26, 2011)

文 献

- 1) 稲本順一; 表面技術, **57**, 889 (2006).
- 2) 例えば, 星野重夫; 表面技術, **56**, 302 (2005). 藤原 裕; 表面技術, **57**, 479 (2006). 森 邦夫, 阿部四郎; 表面技術, **59**, 299 (2008).
- 3) 金原 繁; スパッタリング現象 基礎と薄膜・コーティング技術への応用 (東京大学出版, 1984).
- 4) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe; *J. Alloys Compd.*, **377**, 194 (2004).
- 5) T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda; *J. Alloys Compd.*, **402**, 227 (2005).
- 6) A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara, T. Abe; *J. Alloys Compd.*, **441**, 162 (2007).
- 7) T. Abe, S. Higashide, M. Inoue, S. Akamaru; *Plasma. Chem. Plasma. Process.*, **27**, 799 (2007).
- 8) S. Akamaru, S. Higashide, M. Hara, T. Abe; *Thin Solid Films*, **513**, 103 (2006).
- 9) T. Abe, H. Hamatani, S. Higashide, M. Hara, S. Akamaru; *J. Alloys Compd.*, **441**, 157 (2007).
- 10) S. Akamaru, H. Yamamoto, T. Abe; *Vacuum*, **83**, 633 (2009).
- 11) S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi, T. Abe; *Materials Transactions*, **49**, 1638 (2008).
- 12) H. Yamamoto, K. Hirakawa, T. Abe; *Mater. Lett.*, **62**, 2118 (2008).
- 13) A. Taguchi, T. Kitami, S. Akamaru, T. Abe; *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 9512 (2007).
- 14) M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone, T. Abe; *J. Phys. Chem. C*, **112**, 1479 (2008).
- 15) M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi, T. Abe; *Vacuum*, **83**, 658 (2009).
- 16) K. Hirakawa, M. Inoue, T. Abe; *Electrochim. Acta*, **55**, 5874 (2010).
- 17) T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe, A. Taguchi; *Energy Environ. Sci.*, **2**, 315 (2009).