

氏名(本籍)	なが うら とも た 永 浦 友 太 (埼玉県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 4930 号		
学位授与年月日	平成 21 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当		
審査研究科	数理工学物質科学研究科		
学位論文題目	高精度陽極酸化によるナノ構造創製に関する研究		
主査	筑波大学教授	工学博士	井 上 悟
副査	筑波大学教授	理学博士	小 島 誠 治
副査	筑波大学教授	理学博士	佐々木 高 義
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	中 山 知 信

## 論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、「高精度陽極酸化によるナノ構造創製に関する研究」と題し、以下のように緒言及び6章、結言から構成されている。

緒言では本研究を行うにあたっての問題の所在、概要、目的について述べた。

第1章「序論」では材料の自己組織化を応用した様々なナノメータスケールの多孔質材料について取り上げた。これらの材料における近年の研究動向やそれらの問題点について言及した。本研究で取り上げた陽極酸化から生じる細孔ナノ構造と近年の研究動向について述べ、この方法によって新たな三次元的なナノ構造を持った多孔質材料の作製

第2章「実験」では実験方法、装置について述べた。特に、電気化学的パラメータを精度良くコントロールできる実験誤差の少ない高精度陽極酸化装置を紹介した。

第3章「アルミニウムの陽極酸化による三次元ナノ構造アルミナ膜作製」ではアルミニウム基板を用いて三次元構造を有する陽極酸化細孔アルミナ膜の作製及び構造制御を行った。具体的には以下の三点について検討した

- ・ 定電流陽極酸化によって孔分岐構造を伴う細孔アルミナ膜を作製した。陽極酸化電流密度、定電流陽極酸化の停止電圧、陽極酸化時間、化学エッチング時間によって円柱構造の孔径、孔分岐構造厚さ、バリアー層膜厚が制御できることを示した。また、この試料にカソード電圧を印加することによって、アルミニウム基板から細孔アルミナ膜を再現性よく剥離できた。
- ・ 陽極酸化と化学エッチングを繰り返し行うことにより、60-650 nm の間でセルサイズの異なるマルチステップ及びコーン構造細孔アルミナ膜を作製した。また、コーン構造については陽極酸化時間によってアスペクト比が制御できることを示した。さらに、長距離陽極酸化による細孔構造の自己組織化による規則配列を組み合わせることにより、100 nm 周期でハニカム状に規則配列した二段及びコーン構造細孔アルミナ膜を作製した。また、この規則配列した細孔アルミナ膜について、0.8-15 のアスペクト比を持ったコーン構造を作製し、今後のための知見を得た。

硫酸中において交流電圧陽極酸化を施すことにより、層状構造を持った陽極酸化細孔アルミナ膜を作製し

た。このアルミナ膜について真珠構造のバイオミメティクスを検討した。

第4章「陽極酸化アルミナ膜中への電解析出によるチタニアナノチューブ作製」では第3章で作製した貫通型細孔アルミナ膜を用いてチタニアナノチューブの作製を行った。アルミニウム基板上に作製した貫通型細孔アルミナ膜に対して白金スパッタ蒸着を施し、チタニアを電解析出することにより、細孔アルミナ孔中にチタニアを電解析出した。チタニアはスパッタ蒸着した白金から優先的に析出・成長した。析出粒は細孔アルミナ膜の孔サイズに比べて十分に小さかった。また、アスペクト比の大きい細孔組織では白金が孔底に十分に析出せず、均一なチタニア析出が得られなかった。電解析出したチタニアは熱処理を施すことによりアナターセ構造を示した。また、電解析出によるチタニア析出物は熱処理によって収縮し、ナノチューブ構造となった。この熱処理後の試料に対してアルミナ膜を選択溶解することにより、アルミニウム基板上に自立したチタニアナノチューブを作製した。とりわけアスペクト比の低い試料ではほぼ均一に白金析出してチューブとなった。

第5章「金属ナノコーンアレイの作製」では第3章で作製したコーン構造細孔アルミナ膜を用いて金属ナノコーンを作製した。100 nmで、ハニカム状に規則配列したコーン構造細孔アルミナ膜に対してニッケル及び金の無電解めっきを行い、孔中にそれぞれの金属を充填し、ニッケル及び金のナノコーンアレイを得た。また、この析出した金属層をアルミナ膜から分離することによって表面にナノコーン構造を持ったニッケル及び金フィルムを得た。それぞれの金属ナノコーンはアルミナ膜と同様、100 nm周期でハニカム状に規則配列していた。ニッケルナノコーンフィルムについてはアスペクト比1.5のものを作製した。このことより、ニッケルナノコーンフィルムのアスペクト比を制御できることを示した。また、金ナノコーンフィルムについてはアスペクト比2.5のものを作製した。このフィルムについてはセンシング材料として応用できることを示唆した。

第6章「結論」では第1章から第5章までを総括し、材料の自己組織化による三次元ナノ多孔体作製において高精度陽極酸化が有効であることを結論付けている。また、数式的かつ定量的に三次元ナノ構造を制御できることを示した。また、作製した細孔アルミナ膜が様々なナノ構造作製のテンプレートとして有用であることを示した。

結言では本研究で作製した材料の将来的な展望について言及した。また、今後の陽極酸化や三次元ナノ多孔体作製の課題について述べた。

## 審査の結果の要旨

本研究ではアルミニウムの陽極酸化に着目し、高精度に構造制御された三次元構造を有する多孔質アルミナ膜を作製している。具体的には円柱孔の径とバリアー層膜厚を独立に制御する方法やマルチステップ及びコーン構造を有する細孔アルミナ膜の作製方法について示し、これらの構造を数式的かつ定量的に制御する方法を確立している。また、層状構造をもつ細孔アルミナ膜を作製し、真珠構造の模倣について検討している。これらは同構造を有する機能性材料合成のテンプレートとして有効であることも示されている。例として、チタニアナノチューブの合成と金属ナノコーンフィルムの作製の二つを検討している。貫通孔を有する細孔アルミナ膜をチタニア電解析出のテンプレートとして用いることにより、湿式の方法で大面積にアルミニウム基板上に自立したチタニアナノチューブを作製している。同様に、コーン型孔を有する細孔アルミナ膜に無電解めっきを施すことにより、金及びニッケルナノコーンフィルムを作製している。特に金のナノコーンフィルムについてはセンシング能の高い電極材料として応用できることが示唆されている。これらの成果は高精度に構造制御された新規ナノ材料作製への橋渡しとして大変有用であり、これらへの指針、手がかりを与えたという点で評価できる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。