

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月10日現在

機関番号：35406

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2009～2011

課題番号：21560729

研究課題名(和文)

スパッタエッチングによる微細表面突起物の形成と光・熱の吸収・放出特性の解明

研究課題名(英文) Formation of Fine Surface Protrusions by Sputter Etching and Absorption and Emission Characteristics of Light and Heat

研究代表者

中佐 啓治郎(NAKASA KEIJIRO)

広島国際学院大学工学部・教授

研究者番号：80034370

研究成果の概要(和文):スパッタエッチングにより金属材料の表面に微細な突起物を形成させ、光・熱の吸収・放出特性を調べた。その結果、工具鋼に形成される微細な突起物は可視光線を99%以上、銅合金に形成される突起物は近赤外線を90%程度吸収すること、鋭い突起物は真空中の電圧印加により先端から電子放出を起こすことを明らかにした。また、突起物をもつ薄鋼板をプレス加工する場合、保護用プラスチックシートを用いれば突起物が損傷しないことを示した。

研究成果の概要(英文):

Argon ion Sputter-etching was applied to commercially supplied metals to form fine protrusions. The protrusions formed on the tool steels absorb more than 99% of visible light. The protrusions formed on the copper alloys absorb about 90% of near-infrared rays. The protrusions formed on a copper alloy reveals relatively good field emission characteristics. Press forming is applicable to a thin steel sheet with protrusions without damage by covering the protrusions with plastic sheets.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、構造・機能材料

キーワード：センサー材料・光機能材料、プラズマ処理、ナノ材料、円錐状突起物

1. 研究開始当初の背景

物体表面のマイクロ・ナノ形態は、光・電磁波吸収、熱・電子放出、センサーなどの電気・電子・熱機能特性、触媒などの化学反応特性、機械摺動部の摩擦・摩耗特性に直接関係するものであり、近年、新しい機能性の開発を目指して表面形状創製の研究が盛んに行われている。申請者は、あらかじめ焼入れ(固溶化熱処理)して炭化物および炭化物形成元素

を素地中に溶解させたステンレス鋼、低合金鋼、工具鋼などの鉄鋼材料、さらにはチタン合金などの非鉄金属材料の表面をアルゴンイオンでスパッタエッチングすると、一定の条件のもとで、表面に円錐状、リング状、柱状など様々な形状の微細な突起物(半径:数10nm～数 μ m)が形成される現象を見出した。

突起物をもつ表面の特徴は、表面積が大きいこと、先端が尖っていることであり、申請

者は、突起物の実用化を念頭に置きながら、学問的な立場から突起物の形成機構および強度について研究を進めてきた。その結果、すでに以下のことが分かっている。炭素含有量の低いオーステナイト系ステンレス鋼（SUS304）では、微細な円錐状突起物が結晶粒界に形成され、エッチング時間の経過とともに、その数と密度が増加する。さらにエッチングを続けると、円錐状突起物はリング状になる。炭素含有量の多い工具鋼では、円錐状あるいは柱状のサブミクロン寸法の微細な突起物が高密度で析出する。突起物のアスペクト比（円錐の高さと半径の比）は3以上である。突起物の形状、分布、密度は、金属学的な因子（化学成分、結晶粒径、方位など）を変化させることにより制御することができる。突起物の形成と成長には、スパッタエッチング時の空孔の導入、温度勾配、電気ポテンシャル勾配、基材と析出物のスパッタ率の差、析出物の成長速度（炭素および炭化物形成元素の拡散速度）などが関係している。突起物は素地と強固に結合しており、引張り試験、曲げ試験、スクラッチ試験を行っても、素地から脱落することはない。

したがって、つぎの研究段階は、突起物のもつさまざまな機能性とその発現機構を明らかにするとともに、スパッタエッチングによる突起物形成法が、他の方法に比べて実用的にどの程度の有利性をもつかを検討することである。

2. 研究の目的

本研究では、突起物のもつ多くの機能性のうち、光・熱の吸収・放出、電子放出機能（簡単のため、光・熱機能と略称する）に的を絞り、光・熱機能を発揮するための突起物の形態・寸法・分布を制御するとともに、光・熱機能の発現機構を明らかにすることを試みた。また、曲面や大面積をもつ実構造物に突起物をもつ薄板を貼ることができれば、機能性の発揮が容易になる。そこで、突起物を形成した薄板のプレス成形を試みた。

3. 研究の方法

実験に用いた材料は、合金工具鋼（SKD5、SKD61、SKH51）、オーステナイト系ステンレス鋼（SUS304、SUS316）、銅合金（タフピッチ銅、りん青銅、白銅）、インコネル718などの薄板およびSUS304細線である。これらを高周波スパッタ装置内に置き、アルゴンガスの圧力を0.67Paとし、50~250Wの電力で所定の時間スパッタエッチングした。薄板試料の可視光線反射（吸収）率は紫外・可視・近赤外分散型分光光度計（絶対反射率の測定が可能）および簡易型分光色差計により測定した。また、赤外線吸収（放出）特性は、積分球を用いたフーリエ変換赤外分光装置に

より測定した。電子放出特性は、真空容器内に突起物試料（陰極）と銅平板（陽極）を置き（間隔：0.1mm）、真空度を 1×10^{-5} Paとして、両極板間の印加電圧（10kV以下）と電流の関係を測定することにより解析した。

4. 研究成果

(1) 微細突起物の可視光線反射特性

各種の工具鋼をスパッタエッチングすると、寸法が $1 \mu\text{m}$ 以下の微細な円錐状あるいは柱状の突起物が形成される。図1(a)および(b)に、それぞれSKH51鋼およびSKD61鋼で観察された柱状および円錐状突起物の例を示す。

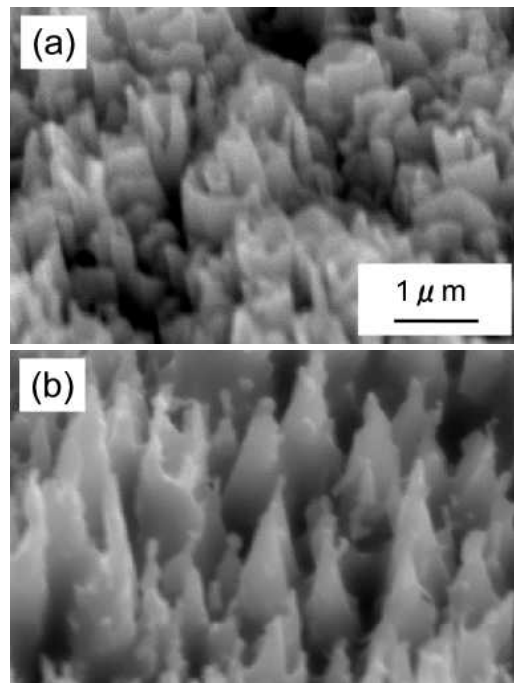


図1 スパッタエッチングにより形成された微細突起物の走査型電子顕微鏡像（45°傾けて観察）。SKH51鋼(a)（250W-3.6ks）およびSKD61鋼(b)（250W-5.4ks）

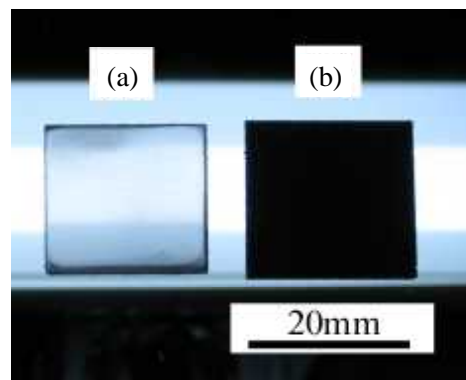


図2 表面を研磨したままのSKH51鋼(a)およびスパッタエッチングしたSKH51鋼（250W-3.6ks）(b)の光反射

図2は、表面をエメリーペーパーで研磨したままのSKH51鋼(a)および250Wで3.6ksスパッタエッチングしたSKH51鋼(b)を鏡の上において、ほぼ真上から蛍光灯で光を当てたときの写真である。スパッタエッチングしたSKH51鋼は黒色であり、光を反射していない。

つぎに、SKH51について、可視光線の波長と絶対反射率の関係調べた結果を図3に示す。この図によると、入射角が60°以下であれば、反射率の波長依存性がほとんど無く、可視光線を99.6%程度吸収することがわかる。この値は、カーボンナノチューブで報告されている値に匹敵しており、実用的には十分な値であると思われる。

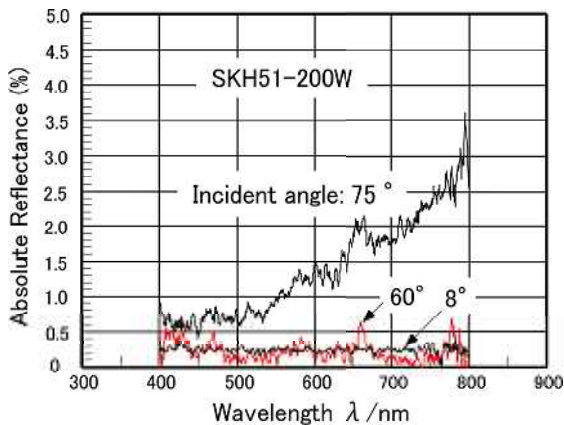


図3 200Wで10.8ksスパッタエッチングしたSKH51鋼の波長と絶対反射率の関係

図4は、各種の工具鋼について、スパッタエッチング時間と反射率の関係調べた結果である。ただし、簡易型分光色差計を用いた測定であるので、絶対反射率よりも大きな値になっている。この図によると、いずれの工具鋼でも、スパッタ電力とスパッタ時間がある値以上にすれば、反射率が小さくなることが分かる。

なお、微細突起物が可視光線を効率よく吸収する理由は、突起物の直径または幅が可視光線の波長にほぼ等しいか小さく、突起物の高さも高いため、突起物に照射された可視光線が回折により曲げられて突起物の根元に閉じ込められるという、「モスアイ効果」が起こるためである。また、突起物の寸法がランダムに分布しているため、特定の波長範囲の可視光線のみを優先的に吸収するというものもない。

このように、市販の工具鋼をアルゴンイオンでスパッタエッチングする方法は、他の方法に比べて安価であり、高性能で耐久性の大きい光吸収材を製造できる可能性がある。

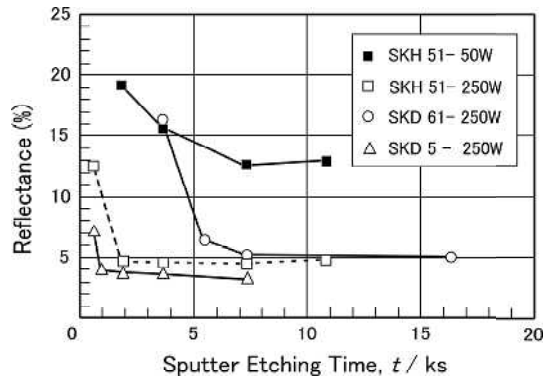


図4 各種工具鋼のスパッタエッチング時間と反射率の関係

(2) 微細突起物の赤外線吸収・放出特性

SKH2、SUS304、SUS316、インコネル718、りん青銅、タフピッチ銅をスパッタエッチングし、微細突起物を形成させた。その例として、図5(a)および(b)に、それぞれSUS316鋼およびりん青銅表面に形成された柱状および針状突起物を示す。

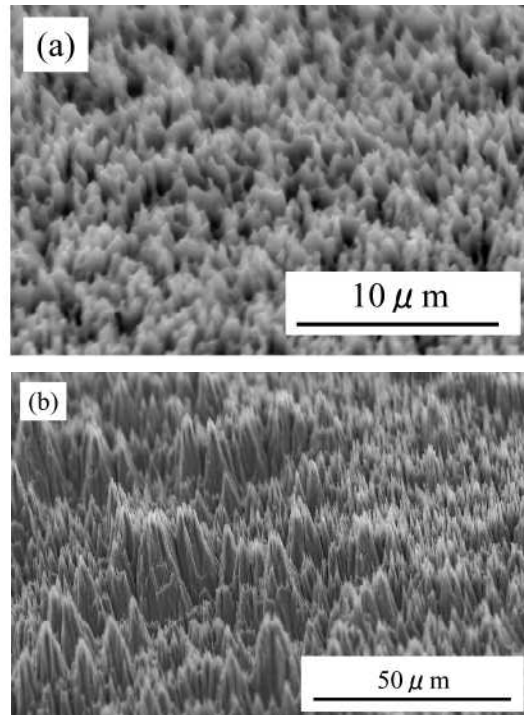


図5 スパッタエッチングにより形成された微細突起物。SUS316鋼(a)(250W-1.8ks)、りん青銅(b)(150W-7.2ks)

これらの突起物について、積分球を用いた赤外分光装置により、赤外線の波長と赤外線放射(吸収)率の関係調べた。その例として、SUS304鋼およびりん青銅の結果を図6に示す。いずれも、波長が3μm以下の近赤外線領域では、約90%の放射(吸収)率を示す。それ以上の波長では、放射(吸収)率が急速

に低下し、遠赤外線領域では20%程度になることが分かる。突起物の寸法が1 μm 以下と微細であるにもかかわらず、近赤外線領域でもなお大きな吸収率を示す理由は、微細な突起物が粗大な突起物(10 μm 程度)あるいは結晶粒程度の大きさの凹凸の上に形成されるという、多重構造となっているためと思われる。遠赤外線領域の光も吸収するような突起物を形成することは不可能ではないと思われるが、この領域の吸収率を高めるには、別の方法が利用できると思われる。

ステンレス鋼やインコネルなどのニッケル基合金は耐熱性が大きく、また銅合金は熱伝導性が大きい。したがって、優れた可視光線吸収率を保持したままで遠赤外線の吸収率を改善できれば、太陽光(熱)を利用する熱交換器などにも利用できると思われる。

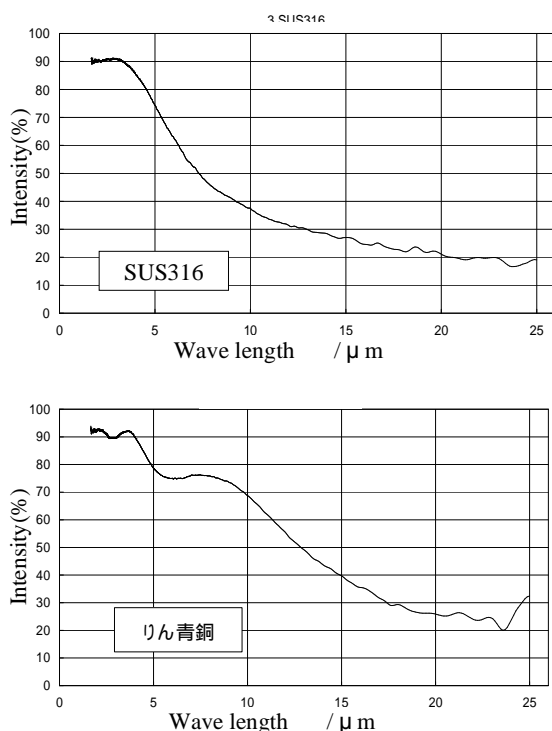


図6 SUS316鋼およびりん青銅の赤外線放出(吸収)特性

(3) 微細突起物の電子放出特性

突起物の先端が鋭いりん青銅について、電子放出特性を調べた。図7は、電子放出特性が、Fowler-Nordheimの式

$$\ln\left(\frac{1}{V^2}\right) = -\frac{b}{V} + \ln a$$

にしたがうかどうかを調べたもので(ここで、Vは電圧、aおよびbは定数である)、この図から、実験結果はこの式によく適合することが分かる。今後、カーボンナノチューブや

DLC薄膜など、すでに報告されている電界放出材料の性能と比較する必要があるが、金属材料とくに銅合金は導電性が大きいので、突起物の耐久性が保証できれば、安価な電界放射型ディスプレイ、センサーなどへの適用が可能になると思われる。

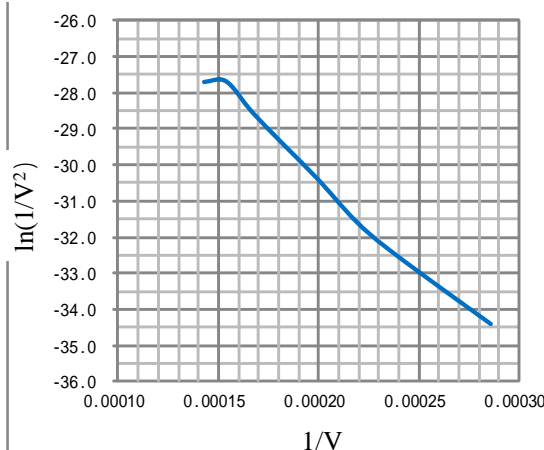


図7 りん青銅突起物の電子放出特性

(4) 薄板・細線への微細突起物の形成

優れた光・熱機能をもつ微細突起物を実際の構造物や部品として利用する場合、大型の構造物表面(大型パネル、熱交換用パイプなど)を直接スパッタエッチングすることは難しい。その場合には、あらかじめ突起物をもつ薄板を製造しておき、パイプなどの曲面形状に適合するようにプレス加工したのちに貼りつけることが考えられる。また、細線はコイル状にしてセンサーなどに使用できる。

そこでまず、SUS304薄板(厚さ:1mm、0.2mm、0.1mm、0.02mm)、SKD61鋼(厚さ:2mm、0.2mm)のスパッタエッチングを行った。その結果、厚さが薄い試料ほどスパッタエッチングによる温度上昇が早いために短時間で突起物が形成されるが、円錐状の突起物はできにくく、柱状の突起物ができやすいことが分かった。その一例として、厚さ0.1mmのSUS304薄板のスパッタエッチングにより形成された突起物を図8に示す。平面像(A)では、突起物がリング状に連結しているように見えるが、45°傾斜像(a)では、それぞれのリングが独立した突起物で構成されていることが分かる。また、SUS304細線(直径0.1mm)でも微細突起物が形成される。なお、薄板・細線素材が圧延・引抜きで加工硬化しているため、スパッタエッチング時に高温になるので、スパッタエッチング後の徐冷により焼なましが起こり、その後の加工が容易になる。

つぎに、上記の突起物を形成させたSUS304薄板のプレス曲げ加工を行ない、突起物の損傷の程度を調べた。

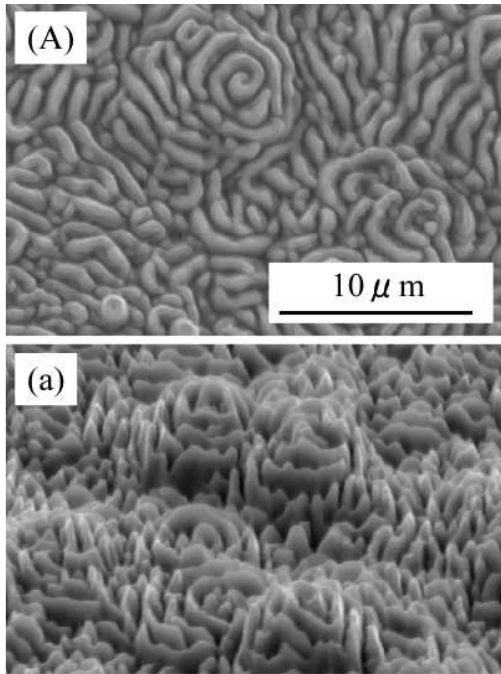


図8 SUS304鋼(厚さ0.1mm)(250W-5.4ks)に形成された突起物。平面像(A)および45°傾斜像(a)

図9は実験に用いたV型パンチとダイスをもつプレス装置で、ダイスのV溝中央部には突起物を保護するためにゴム板を置き、その上にポリエチレンシート(厚さ0.1mm)を8枚敷いた。

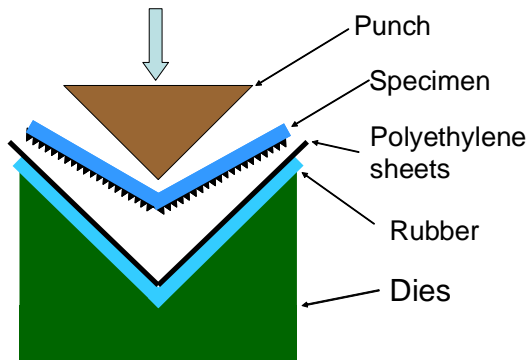


図9 薄板のV曲げプレス装置

図10は、プレス加工により、曲率半径が0.2mmに曲げられた板の先端の観察像で、(b)は横からの観察像、(B)は真上からの観察像である。このように、V字型に曲げられプレスされた板の先端の突起物には大きな圧縮応力が加わるにもかかわらず、突起物は損傷を受けていない(ポリエチレンシートの一部は破れている)。このように、突起物を保護

する軟質シートを敷けば、突起物の損傷なしにプレス加工ができる可能性がある。また、プレス作業を容易にするため、突起物形成面にあらかじめウレタン系の保護塗料を厚く塗って乾燥し、プレス加工後はく離しても、同様の効果が得られることが分かった。

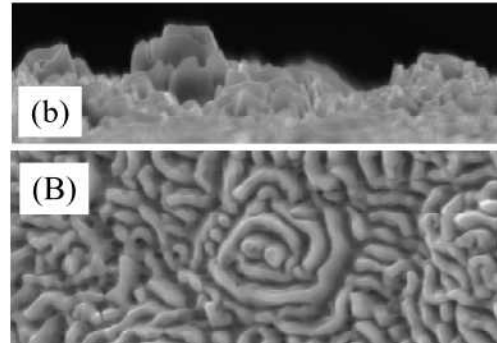


図10 プレス加工後の突起物。水平観察像(b)および平面像(B)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

中佐 啓治郎、加藤 昌彦、久保 隆、山本 旭宏、工具鋼のスパッタエッチングによって形成した微細突起物の光反射特性、日本金属学会誌、査読あり、75巻、2011、502-508.

https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jinstmet/75/9/_contents/-char/ja/

〔学会発表〕(計1件)

中佐 啓治郎、王 栄光、スパッタエッチングによる薄鋼板・鋼線表面への微細突起物形成、日本鉄鋼協会 第161回春季講演大会、2011年3月25日、東京都、東京都市大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中佐 啓治郎 (NAKASA KEIJIRO)

広島国際学院大学工学部・教授

研究者番号：80034370

(2) 研究分担者

久保 隆 (KUBO TAKASHI)

広島国際学院大学工学部・講師

研究者番号：60309622