

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25630106

研究課題名(和文) 大気圧プラズマ照射による金属表面の発色加工技術の創成

研究課題名(英文) Development of Coloring Technology on Metallic Surface using Atmospheric Pressure Plasma

研究代表者

佐々木 徹 (Toru, Sasaki)

長岡技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90514018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：近年、工業製品の高品位化やアメニティー性の向上を目的に、金属表面への発色加工技術が求められている。本研究では、大面積かつ自在な発色加工が期待できる誘電体バリア放電を用いた大気圧プラズマを用いて発色加工技術の構築を行った。その結果、大気圧プラズマ照射によって銅板表面に酸化被膜を生成・成長させ薄膜を形成することで、金属表面に発色効果が得られることが明らかとなった。また、酸化被膜の生成・成長は大気圧プラズマ中で生成される酸化剤のうち原子状酸素及びOHラジカルの増加に伴って増大する事が明らかとなった。本研究結果により、金属に対して大気圧プラズマを照射することで新しい酸化発色手法が実現できた。

研究成果の概要(英文)：We demonstrate a method of metal surface coloring via oxidation by irradiating atmospheric pressure plasma. The atmospheric pressure plasma is generated via dielectric barrier discharge, which consists of an inverter power supply and electrodes covered with dielectric. A copper plate is used as a sample for surface coloration with the proposed technique. After plasma irradiation, the sample is observed, and the chemical composition ratios across its surface and depth are analyzed using X-ray photoelectron spectroscopy and glow discharge spectroscopy, respectively. We find that the surface color slightly changed from that of natural copper to that of gold after plasma irradiation. The oxygen ratio over the depth of the copper plate increases as a function of the duration of the irradiation. The chemical composition ratios of CuO, Cu₂O, and Cu(OH)₂ are confirmed from the XPS analysis with a Gauss-Lorentz fitting function.

研究分野：大気圧プラズマ

キーワード：大気圧プラズマ 発色加工 誘電体バリア放電 酸化物

1. 研究開始当初の背景

近年、工業製品の高位化やアメニティー性の向上を目的に、金属表面(ステンレス鋼やチタンの表面)に酸化皮膜を生成させることで光学干渉が起こり、その膜厚に応じてさまざまな干渉色が得られることから、製品外装板金として利用されつつある。酸化皮膜を生成させる方法には、陽極酸化法、化学酸化法、加熱酸化法、レーザーマーキング法がある。しかし、このいずれの方法も発色現象を自在にコントロールするには至っておらず、複雑な色彩の組み合わせを1つの製品に施すことは困難な状況であるため、代替できる発色加工法が求められている。

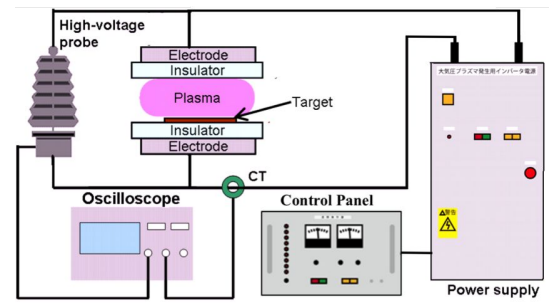
誘電体バリア放電により発生した大気圧プラズマを用いることで、レーザー照射による発色加工法と同様の原理で発色加工が可能であると考え検討を行った。

2. 研究の目的

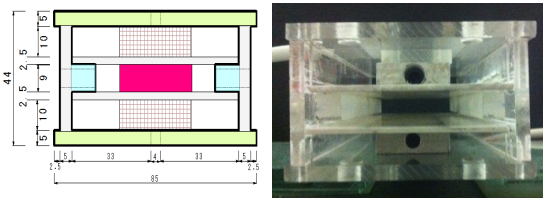
発色加工技術構築に向けたメカニズムを検討するため、面積処理に対して有効であり、酸化促進効果を有する誘電体バリア放電による大気圧プラズマを利用した新しい酸化発色加工法について提案し、材料基板への発色効果の評価とその化合物の評価をした。

3. 研究の方法

本研究で発色加工処理に使用した誘電体バリア放電による大気圧プラズマ照射型発色加工装置の概念図を図1に示す。本装置は誘電体バリア放電方式を採用している。インバータ電源により18kVpp, 2Appの電流が供給され、図1(b)のプラズマリアクタに接続されている。プラズマリアクタの構造は、下から電極 誘電体 放電空間 誘電体 電極の順で配置されており、上下電極表面を誘電体で覆っている。図1(b)の空間が放電空間となっている。本研究では、ヘリウムガスをプラズマ生成空間に添加し、大気圧下でも容易



(a)実験装置全体図



(b)プラズマリアクタの概形図

図1 実験装置の概念図

にプラズマ生成できるようにしている。その状態で交流高電圧を印加することで大気圧プラズマを発生させる。金属試料は生成したプラズマ空間の中央に配置されるように、下側の誘電体上に設置する。プラズマパラメータについては発光分析を用いて観測を行った。

金属試料の深さ方向の分析にはグロー放電発光分析装置(GDS)を利用し、化合物の分析にはX線光電子分光法(XPS)を用いて行った。

4. 研究成果

図2は、実体顕微鏡により観察した大気圧プラズマ照射後の銅板表面色の変化を示している。図2より、銅板表面色がプラズマ照射することで変化していることがわかる。また、発現している色は照射時間によって変化しており、2分照射することで橙色、4分照

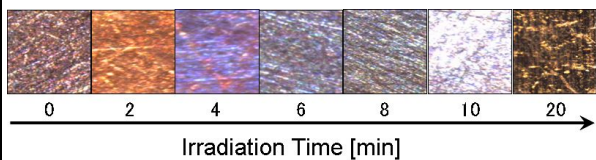


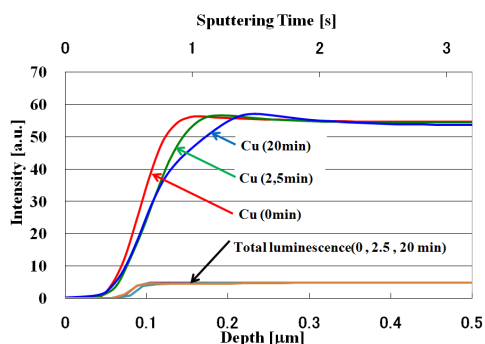
図2 大気圧プラズマ照射時間に対する銅表面色の変化

射することで紫色, 6分照射することで青色, 8~10分照射では銀色に変化し, 20分照射することにより金色に変化することが明らかとなった.

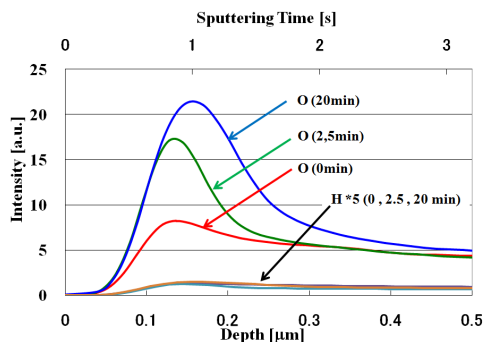
一般的に銅の化合物として Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が挙げられる. しかし, これらの化合物本来の色は, Cu_2O は赤褐色, CuO は黒色, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は青色である. 本研究で確認された色はこれらとは異なる色であることから, プラズマ照射により銅板表面上の組成・状態が変化する事で得られる干渉色であることが明らかとなった.

GDS による分析では, 銅の化合物である $\text{Cu}(\text{OH})_2$, Cu_2O , CuO に含まれる水素, 酸素, 銅を測定元素として選定・評価した. また, そのスパッタリングが同じ条件下で行われていることを確認するため, グロー放電プラズマからの合計発光量を測定した.

図3はプラズマ照射前, 2.5分照射, 20分照射後の銅板サンプルの GDS 分析結果であ



(a)GDS による分析結果(銅および総発光量)



(b)GDS による分析結果(酸素および水素)

図3 GDS による発光量の深さ方向依存性を. 図3(a) に示す合計発光量について比較すると, 照射前と照射後 2.5 分, 20 共にほとん

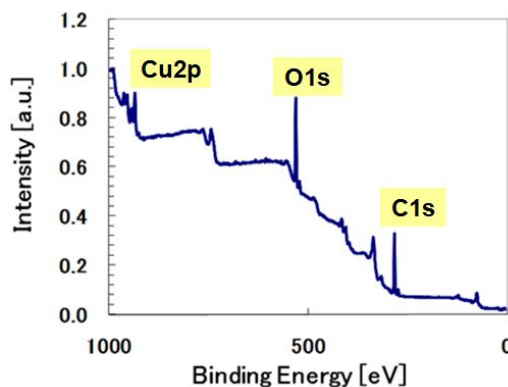


図4 XPS による銅表面物質の結合エネルギー

ど差異がないことが分かる. 次に, 銅原子について比較してみると, 照射時間が延びるにつれ, 発光の立ち上がりが緩やかになっていることが分かる. 一方, 図3(b)に示す酸素及び水素の含有量の深さ方向の依存性の結果から, 酸素や銅に比べ水素の含有量は少量であることが確認できる. 酸素について注目すると, 酸素含有量は照射時間が延びるにしたがって, 発光が増加していることが明らかとなった. また酸素の浸透領域について比較すると, 照射時間の増加に伴い, より深いところまで酸素が含まれている. 一方, 水素含有量については深さ方向にほとんど変化がないことが確認された. この結果より, 酸素原子の含有量の増加および浸透領域が増加し, 大気圧プラズマ照射によって銅板試料が酸化していることが明らかとなった. さらに大気圧プラズマの照射時間によって生成されている酸化被膜の膜厚が厚くなることが確認された. この結果より, 銅板表面色の変化は, 酸化促進効果を有した大気圧プラズマ照射によって銅板表面に酸化被膜を形成し, 光の干渉効果によって引き起こされたものであると考えられる.

図4にはプラズマ照射時間 20 分の銅板について XPS 分析(0-1000 eV)した結果を示している. この XPS 分析結果から代表的な元素を取り上げてみると銅の主要ピークである Cu 2p 軌道, 酸素の主要ピークである O 1s 軌道, 炭素の主要ピークの炭素 C 1s 軌道の存在

が確認された。この XPS 分析の結果により、試料表面に存在している元素が同定できた。また、図 4 の XPS スペクトルのうち、Cu 2p 軌道について詳細に着目すると、Cu 2p_{1/2} と Cu 2p_{3/2} の間に Shake up と呼ばれるサテライトピークの存在を確認することができた。このことから、銅板表面がプラズマ照射によって酸化状態にある事が明らかとなった。

Cu 2p_{3/2} 軌道スペクトルに対して XPS スペクトルの波形分離を行った結果を図 5 に示す。それぞれの結合状態でのピーク位置は文献値を参考にした。それぞれの波形分離スペクトルを用いて面積強度を算出し、表面結合状態について比較を行った。その結果、Cu₂O の割合が 22%、CuO の割合が 66%、Cu(OH)₂ の割合が 12% であることが明らかとなった。

この結果から、GDS では確認できなかった極表面において、大気圧プラズマ照射を行うことにより酸化していることが明らかとなった。また表面上においては、表面に存在する膜の構成として、一つの結合状態で存在するのではなく複数の結合状態が混合して膜を形成している事が明らかとなった。またその割合としては、酸化銅()の割合が最も高いことが明らかとなった。

この結果を踏まえて、銅板表面上をエッチ

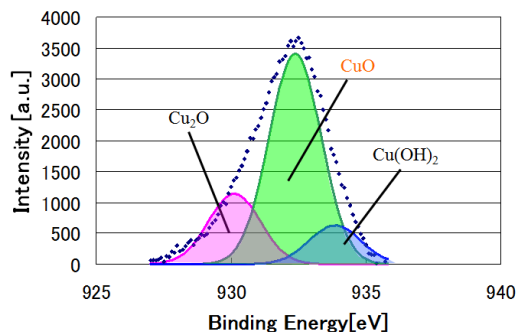
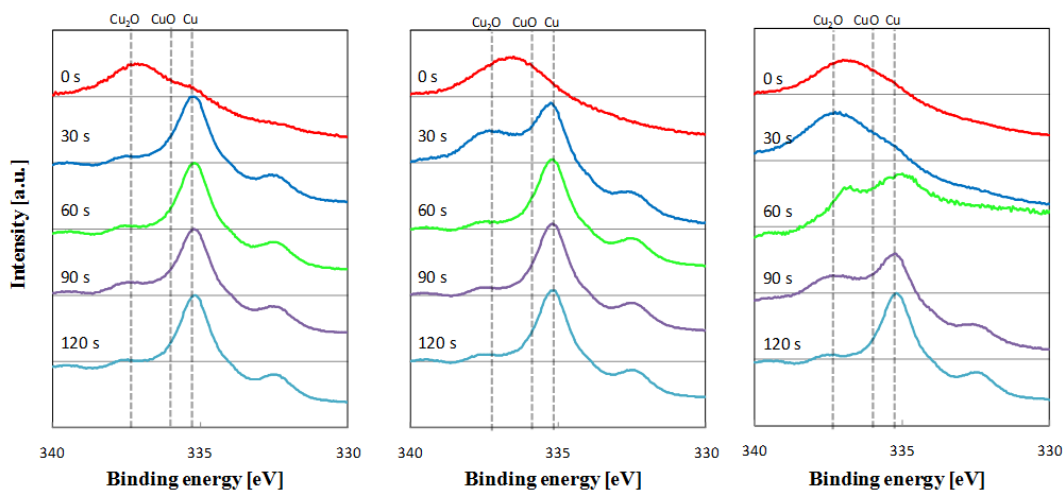


図 5 Cu 2p 軌道の波形分離スペクトル

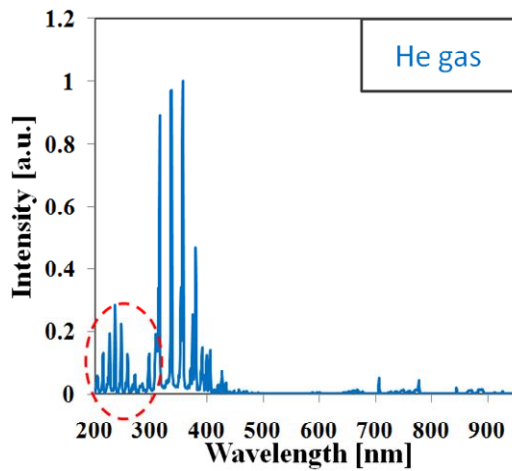
ングし、各層の結合状態についてオージェ電子に対する分析をおこなった。図 6 は銅のオージェ電子(CuLMM)について深さ方向に分析した結果を示す。なお、図中の時間はエッチング時間に対応しており、この時間は、銅板試料の深さ方向の情報に対応している。この結果より、照射未処理試料の場合は Cu₂O の状態で結合している事が明らかとなった。一方、照射後試料に対する結合状態について見てみると、表面では CuO と Cu₂O の間にスペクトルピークが存在している。

次に照射 2.5min の試料についてであるが、エッチング時間が 30s の際には Cu のスペクトルと Cu₂O 両方のスペクトルが存在している。しかし、エッチング時間が 60s 以降になると Cu₂O のスペクトルが消失することがわかる。これは、GDS による酸素の分析結果と同様に、照射 2.5 min では膜厚が 40-60nm 程度に対応している。また、照射後の銅試料の

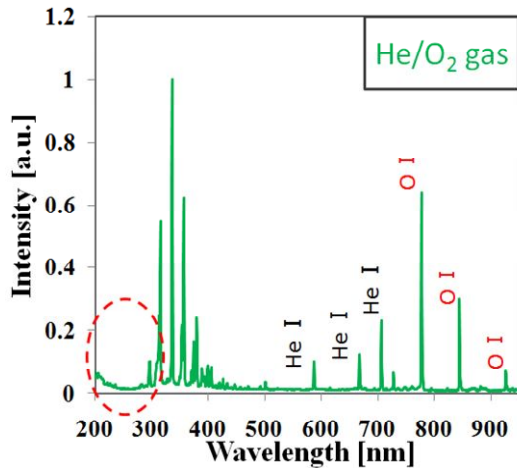


(a) 照射前 (b) 2.5分照射 (c) 20分照射

図 6 プラズマ照射時間に対する銅のオージェ電子スペクトル



(a)ヘリウムガス(5l/min)



(b)ヘリウムガス(5l/min)+酸素(1l/min)

図 7 投入ガス種による大気圧プラズマの発光スペクトルの変化

内部では CuO と Cu₂O が混在していることがわかる。

次に、照射 20min の試料のスペクトルを見てみると、エッチング時間 60s のスペクトルから徐々に結合状態が銅単体の結合状態に向かっていくことが分かる。エッチング時間 90s の場合には、まだ酸化している部分があることが確認できる。エッチング時間 120s 後の結果から、銅そのもののスペクトルのみになっていることから、膜厚が 80-120nm となっていることが分かる。これも GDS の結果と対応していることが分かる。

最後に、大気圧プラズマによって銅板の酸化効果を促すため、ヘリウムとヘリウム酸素混合ガスを使用して比較を行った。図 7 に各ガスを用いた場合の発光スペクトルを示す。この結果より、ガス種による発光スペクトル

の差異として、300nm 以下の短波長側のスペクトルがヘリウム酸素混合ガスを使用した場合に消失していることが確認された。このことから、ヘリウム酸素混合ガスを用いた場合は 320nm 以下の光で光解離するオゾンが多く生成されていることが分かった。また、それぞれの発光スペクトルについて紫外領域及び近赤外領域について分光した結果、両方の領域について酸化剤の発光を確認できたが、ヘリウム酸素混合ガスの場合には 10 分の 1 程度まで発光強度が減少している事が明らかとなった。

これらの結果から、大気圧プラズマ照射によって銅板表面に酸化被膜を生成・成長させ薄膜を形成することで、金属表面に発色効果が得られることが明らかとなった。また、酸化被膜の生成・成長は大気圧プラズマ中で生成される酸化剤のうち原子状酸素及び OH ラジカルの増加に伴って増大する事が明らかとなった。本研究結果により、金属に対して大気圧プラズマを照射することで新しい酸化発色手法が実現できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 5 件)

[1] 野崎光, 佐々木徹, 菊池崇志, 阿蘇司, 原田信弘, “大気圧プラズマ照射による金属表面の発色作用”, 電気学会, プラズマ・パルスパワー・放電合同研究会, PST-13-71, PPT-13-56, ED-13-61 (2013.5)

[2] 野崎光, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 原田信弘, “誘電体バリア放電を用いて生成したプラズマによる金属発色加工”, 平成 25 年度電気学会基礎・材料・共通部門大会, 12-P-5 (2013.9)

[3] 野崎光, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 原田信弘, 中村隆, “大気圧プラズマを用いた金属発色加工における電極形状の検討”,

平成25年度 応用物理学会 北陸・信越支部
学術講演会, 23a-B-7(2013.11)

野崎光, 高橋一匡, 佐々木徹, 菊池崇志, 原
田信弘, 中村隆, “大気圧プラズマ照射によ
る金属の発色作用と投入電力依存性” プラ
ズマ・核融合学会, 第30回年会, 04aE10P
(2013.12)

[4] Hikaru Nozaki, Kazumasa Takahashi, Toru
Sasaki, Takashi Kikuchi, Tsukasa Aso, Nob.
Harada and Takashi Nakamura, “Study on
Coloring Effect for Metal Surface using
Atmospheric Pressure Plasma”, 5th
International Conference on Plasma Medicine,
19-P08-05 (2014.5)

[5] Hikaru Nozaki, Kazumasa Takahashi, Toru
Sasaki, Takashi Kikuchi, Tsukasa Aso, Nob.
Harada, Makihiro Yoshimura and Takashi
Nakamura, “Coloring Effect on the Metal Surface
by using Helium/Oxygen Atmospheric Pressure
Plasma”, Plasma Conference 2014, 18-PB080
(2014.11)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐々木 徹 (SASAKI, Toru)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 90514018

(2) 研究分担者

菊池 崇志 (KIKUCHI, Takashi)

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号: 30375521

原田 信弘 (HARADA, Nobuhiro)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号: 80134849

中村 隆 (NAKAMURA, Takashi)

国立高専機構・釧路工業高等専門学校・教
授

研究者番号: 40198213