

スパッタエッチングでできる表面の微細構造（テクスチャ）を紹介します

Keywords: Surface texture, Micro protrusion, Micro hole, Function, Micro art, Biomimetics

(2022 年大幅修正)

広島大学名誉教授, 広島国際学院大学

ハイテク・リサーチ・センター学術研究員

中佐啓治郎 (Keijiro Nakasa)

1. はじめに

スパッタとは、材料の表面にアルゴンガスなどのイオン（プラズマ）を衝突させると、表面原子が玉突き式に外にはじき出される現象です（図1参照）。スパッタ装置の陰極上に置いたターゲットの表面はエッチングされ（スパッタエッチング）、飛び出した粒子は陽極の基板に堆積して薄膜ができます（スパッタコーティング）。薄膜をつくる技術は、部品表面に耐摩耗性や装飾性を与えるのに利用されています。一方、スパッタ（プラズマ）エッチング技術は、集積回路の作製手段として急速な発展を遂げました。実際の工程は複雑ですが、たとえば、シリコン単結晶基板の上に薄膜をコーティングし、その上にフォトリソエッチングによりマスクを作製します。これを陰極上に置き、プラズマエッチングにより薄膜に必要な回路を描いています。

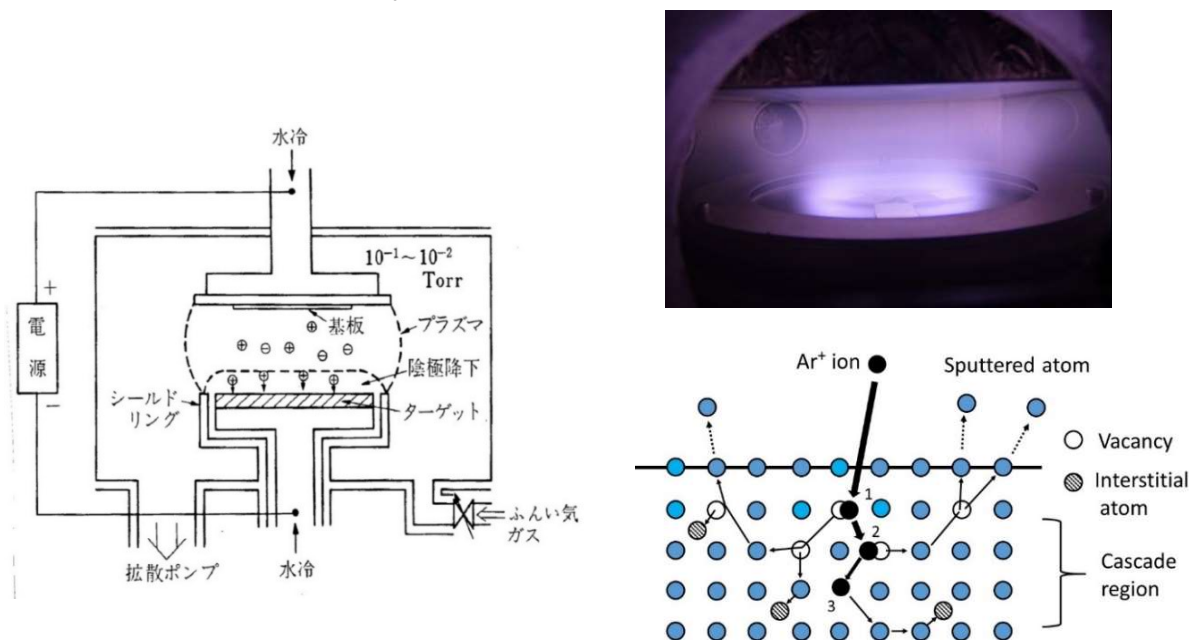


図1 放電プラズマとスパッタ装置・スパッタ現象の模式図：ターゲット（陰極）の上に置いた試料の表面に、加速されたアルゴンイオンが衝突すると、表面近傍の原子が玉突き式に外にはじき出され（スパッタ現象）、表面が次第に削り取られる。表面近傍には、空孔（vacancy）、格子間原子（interstitial atom）、転位（dislocation）などの欠陥が残る。

それでは、ターゲット材料を通常の機械材料とし、マスクを用いないで、その表面を直接スパッタするとどうなるでしょうか。実用金属材料には、素地に多くの炭化物、析出物、介在物などが分散していて、それぞれのスパッタ率には差があります。さらに、スパッタの過程であらたな組織変化が起こるため、表面にさまざまなパターン（テクスチャ）ができます。これらのパターン形成は一種の「**自己組織化**」現象で、広い面積にわたり同じようなパターンを効率よくつくることができます。マスクを用いる方法に比べると、精密性・設計性には劣りますが、安価な上に、逆に、マスクを用いても、とうていできないような複雑な構造をもつパターンが得られます。我々は、これを利用して、さまざまな機能をもつ表面をつくり出す研究をしています。以下に、研究とも趣味ともつかない、あまり堅苦しくない話題を、インターネット上の記事も引用しながら紹介します。何分にも対象とする分野が広く、私の理解能力を超えていることが多々ありますので、説明が間違っている可能性があることをあらかじめお断りしておきます。

近年，“バイオミメティクス (Biomimetics)” や “Bioinspiration” という言葉をよく聞くようになりました。“mimetic” は、「模倣の」という意味ですから、この研究分野は生物の真似をして、あるいは生物の形態や機能をヒントにして、それと同等かそれ以上の有益なものを人工的に作り出す、という研究分野です。ヤモリの足の構造を利用した壁に吸い付く材料の開発、高速で泳ぐマグロの皮膚のように水との摩擦抵抗が少なくフジツボが付かない船舶用塗料の開発、などがこの範疇に入ります。これは、鳥のように空を飛びたいという願望から飛行機を作った、馬のように早く走りたいから自動車を作った、という、古くからある機械の原点に通じる考え方です。バイオミメティクスは、生物の細胞・組織そのものを再現・再生・改良するという遺伝子工学的な考えと異なり、生物のもつ機能を、生物とは別の素材を用いてナノテクノロジーにより再現・発展させようという点に特徴があります。我々は、金属のスパッタエッチングにより微細突起物をつくっていますが、強度や耐熱性といった機械的特性では勝てても、生物が長い時間をかけて獲得した、さまざまな能力（センシング能力、再生能力、軽快さ、など）は再現できません。我々は、生物のもつ機能を参考にしながら、あるいはそれにはこだわらず、スパッタエッチング技術をもとに、人間に必要なあらたな機能を作り出すことができたら、と思っています。

一方、研究のかたわら、走査型電子顕微鏡の観察像を眺めていると、それらの中には、風雨が大地を侵食してつくった自然界の風景とよく似ているものがあることに気が付きます。自然がつくり出す「**巨大スケールの芸術**」と同じように、スパッタエッチングがつくる「**ミクロ・ナノレベルの芸術**」と言えるものです。それらを芸術と見るか、単なる奇妙なもの、あるいは気持ちの悪いものと見るかは、人によって違うと思いますが、マクロの世界では見たことのない風景も現れていて、私はそれらが現れるのを楽しみにしています。

ここでは、我々がこれまでに観察した、さまざまなパターンを紹介します。未発表の写真が含まれますので、材料やスパッタエッチング条件の詳細を示していないものもあります。我々が用いているエッチングガスは、現在のところアルゴンガスのみですが、他のガスを混合すれば、また違ったパターンが現れると思います。

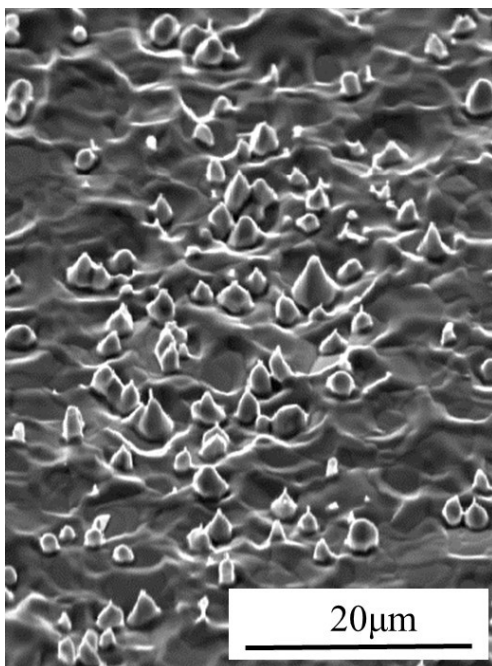
2. 自然界の突起物とスパッタエッチングにより形成した微細突起物の類似性

プラズマはイオンの嵐と言えます。プラズマ（スパッタ）エッチングでは、陰極近傍で加速された陽イオンが材料の表面に衝突して侵食します。一方、自然界では、イオンに相当する、雨、風、あるいは砂や雨を含んだ風が、殆ど垂直に、あるいは横殴りに地球の表面に衝突して侵食します。地球の地質・地層やもとの形は様々ですから、長年の侵食により、地表に様々な形の突起物が現れます。したがって、侵食の機構や侵食される材料が異なっても、また、侵食のスケールが異なっても、両者の形状が似かよっているのはあたりまえと言えます。

(1) モニュメント・バレー型

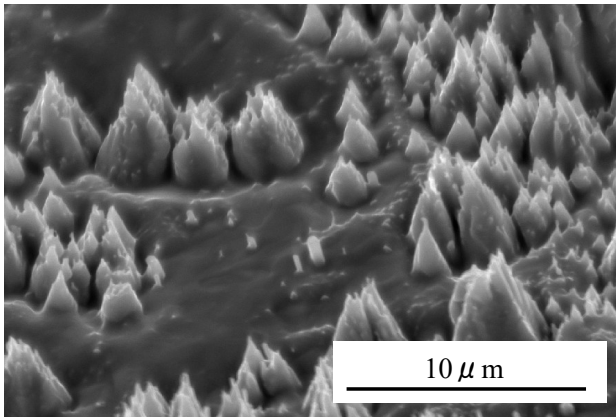


グランドキャニオン・モニュメントバレー：地層が侵食されて突起ができています
(写真は Wikipedia より)

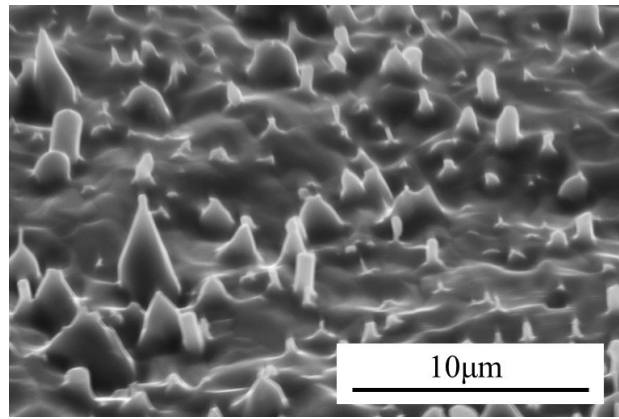


突起物の先端に細い柱（ピラー）または針がついています。素地から突き出たままのものもありますが、いずれは、その周辺がエッチングされて円錐状突起物になると思われます。45° の方向から観察しているので、突起物の実際の高さは、紙面上で測った高さの 1.4 倍です。

論文：中佐啓治郎，顔 旭「SUS304 ステンレス鋼のスパッタエッチングによって形成した円錐状およびリング状突起物層の変形挙動」，日本金属学会誌，第 72 卷，第 8 号（2008）pp.610-616.

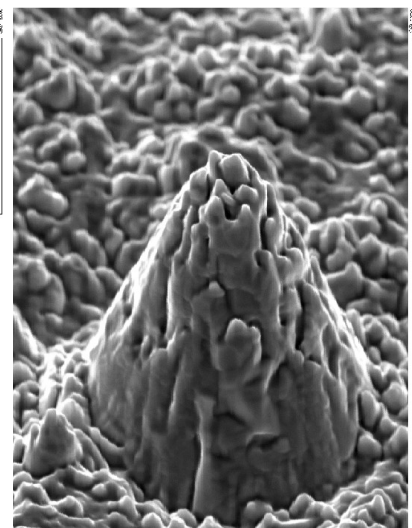
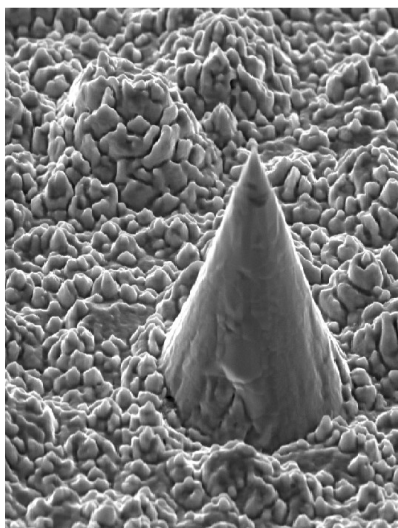
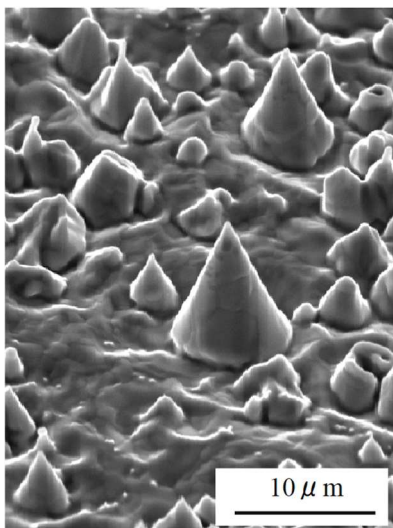
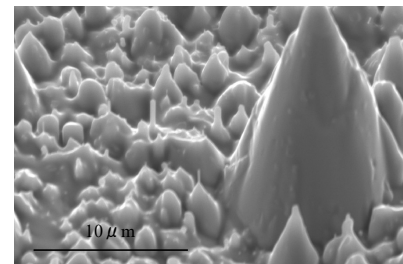
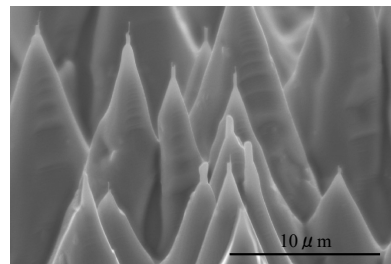
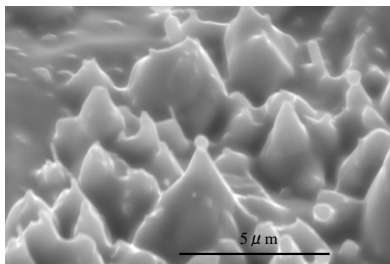


SKD61 鋼

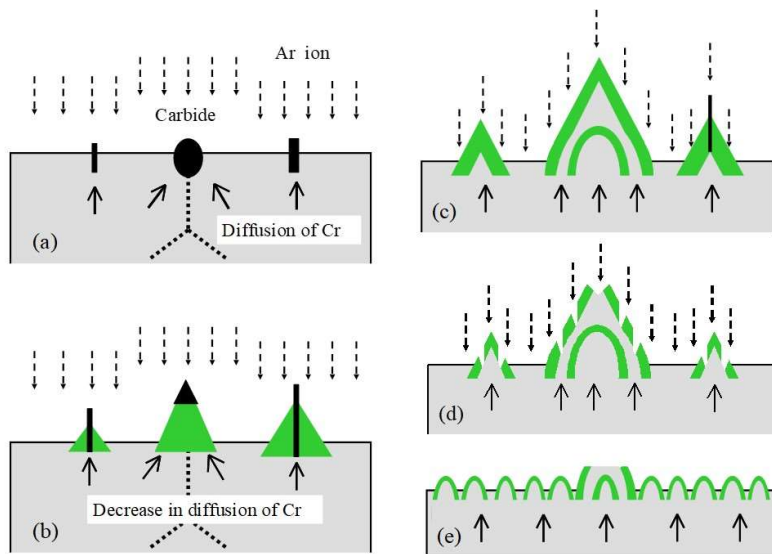


SUS304 鋼

論文：中佐啓治郎，王 栄光，山本旭宏，李木経孝，「スパッタエッチングによる薄鋼板および鋼線表面への微細突起物形成」，「鉄と鋼」，Vol.98（2012）pp.658-666.



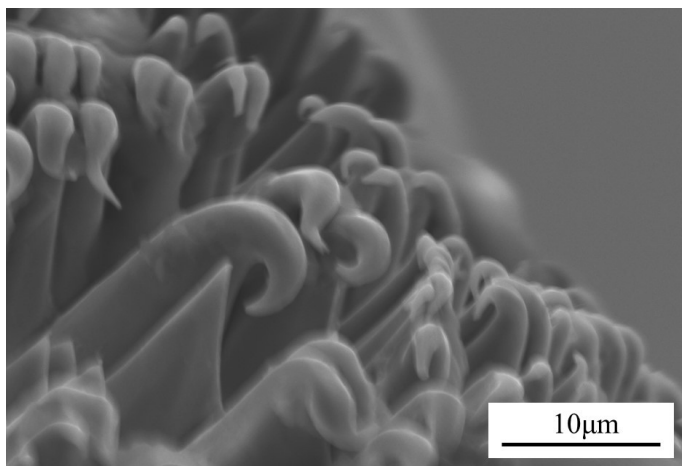
ピラーがなくなると，円錐表面が不均一にエッチングされ朽ち果てた塔のような形になります。



円錐状突起物の形成・成長・崩壊過程

ピラー周辺が均一にスパッタエッチングされるのではなく、ピラーの下部に集まった炭化物形成元素がスパッタを防ぎ、ピラーの周辺が円錐状にエッチングされるため、と考えています。つまり、ピラー状炭化物が、円錐状突起物の形成・成長に重要な役割をはたしていると考え、これを「**ピラー効果**」と名づけました。ただし、円錐状突起物が大きく成長すると、ピラーに向けての炭化物形成元素の供給が不足してピラーが消失し、円錐状突起物の崩壊が始まります。

私は、ステンレス鋼や工具鋼のスパッタエッチングにより円錐状突起物が形成される理由は、(1) 合金表面へのArイオンの衝突で生じた高い温度・空孔密度、大きな温度・空孔密度勾配のもとで、炭化物形成元素のC, Cr, Mo, V, Wなどが表面に拡散してくる(イオン照射促進拡散)、(2) 表面に炭化物が析出し、それが温度・空孔密度勾配のもとで、深さ方向にピラー状に成長する、(3)ピ



論文: 中佐啓治郎, 山本旭宏, 王 栄光, 李木経孝, 「マルテンサイト系ステンレス鋼のスパッタエッチングによる微細突起物の形成」, 鉄と鋼, vol. 100, No. 5(2014), pp.647-655.

先端が曲がっているのは、Arイオンの衝突により突起物先端の温度が上昇して軟化し、不均一な表面張力によってクリープ変形が起こったためと考えられます。

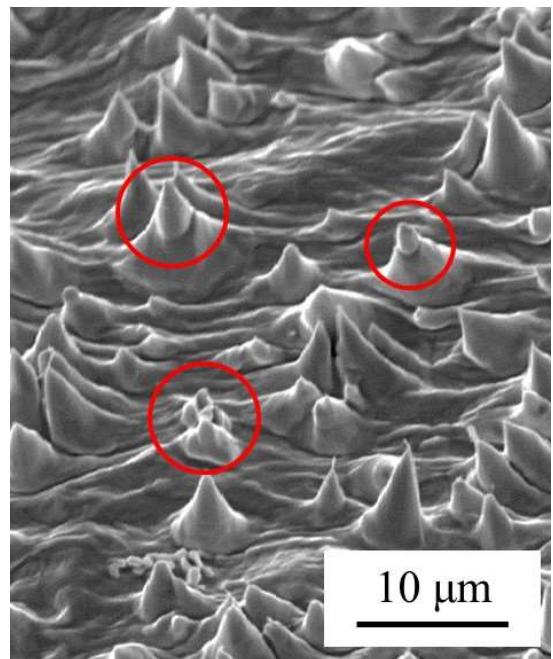
(2) カップドokia型



カップドokiaの風景 (Photo by Hiroko. T.)

マッシュルーム状の突起物は、硬い岩盤層が「マスク」の役割を果たし、その下のやわらかい地層が侵食されてできたものと思われます。上の帽子に相当する「マスク」が侵食されてなくなるか落下すると、右のような円錐形の突起物になるとされます。

スパッタエッチングにより突起物が形成される機構として、「**seed (種) モデル**」があります。合金中に元からあった介在物（酸化物など）、残留炭化物、析出物などが種（マスク）の役割を果たし、その下に突起物ができます。しかし、マスク自体がスパッタされると、突起物もスパッタされてなくなってしまいます。



小石がマスクとなり、大雨によってその下の土が流されて突起が形成されています（1918年に広島地方を襲った豪雨の痕跡のひとつ）。

(3) 桂林型



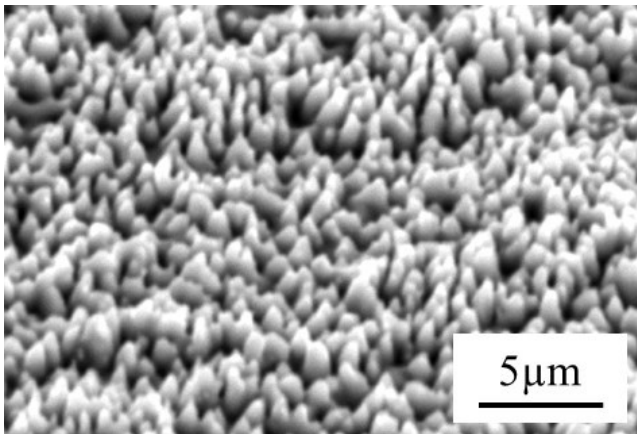
桂 林 (1994 年撮影)



ペルー・アンデス 石ノ森
(火山で堆積した溶結凝灰岩の割れ目から侵食)

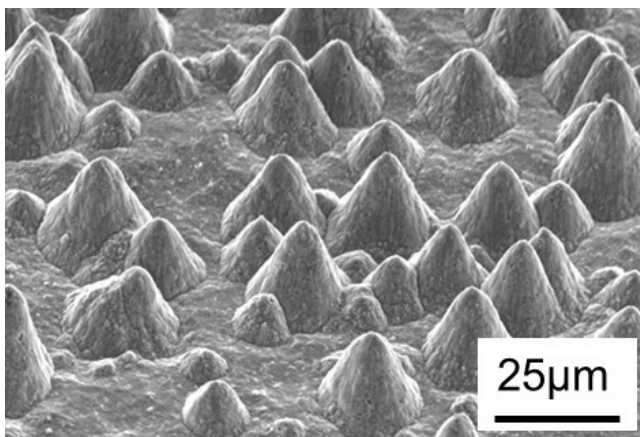
<https://horietakevuki.com/blog-entry-2014.html>

モニュメント・バレーの柱やカッパドキアの帽子に相当するものではありません。桂林の
一帯はかつて海底にあり、そのときに形成された石灰岩層の弱いところが優先的に侵食さ
れて独特の景観ができたものと思われま。



チタン合金

あるチタン合金のスパッタエッチングにより、粒状の突起物が出ています。先端は丸く、「ピラー」や「種」はありません。このような突起物は、イオン照射によって成分の異なる微細領域ができ、スパッタされやすい部分が優先的にエッチングされるためにできると考えています。



これは、SUS420J2 鋼のスパッタエッチングでできたピラーのある円錐状突起物を、さらにプラズマ窒化したときにできた突起物です。窒素イオンのエッチング作用により先端が丸くなり、頂角も大きくなっています。こちらの方が、桂林の景観に近いかもしれません。

(4) 針山型



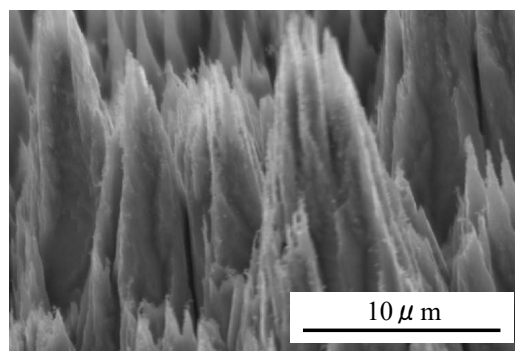
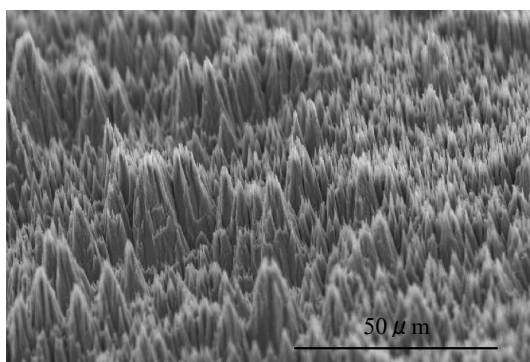
<https://www.nhk.or.jp/wildlife/archive/p188/images/1.jpg>

ツインギ (マダガスカル) の針山



ヒンパーナガム (タイ) の岩山

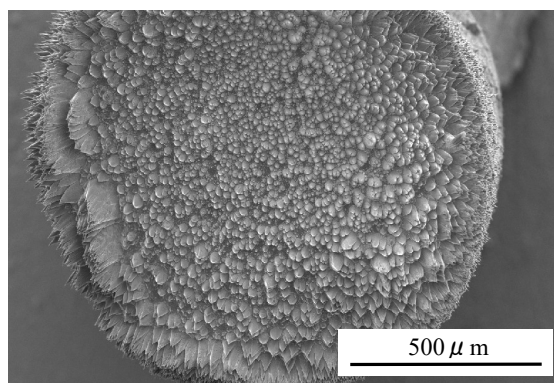
Photo by Hiroshi K.



銅合金をスパッタエッチングすると、針が集まったような鋭い突起ができます。ただし、元は銅合金ですので、突起物はあまり硬くありません。

論文：中佐啓治郎，久保 隆，山本旭宏，李木経孝，「鋼および銅合金のスパッタエッチングにより形成した微細突起物の可視光線および赤外線吸収特性」日本金属学会誌，Vol.78，No. 9(2014)，pp.350-358.

久保 隆，中佐啓治郎，山本旭宏「黄銅，クロム銅および白銅のスパッタエッチングにより形成した微細突起物の可視光線および赤外線吸収特性」銅と銅合金，Vol.54，No. 1(2015)，pp. 350-358.



全面に突起物が形成されている柱 (ステンレス鋼)

(5) 風紋型



ナミビア砂漠の砂紋 (Wikipedia)



鳥取砂丘 https://travelzaurus.com/tottori_pref/

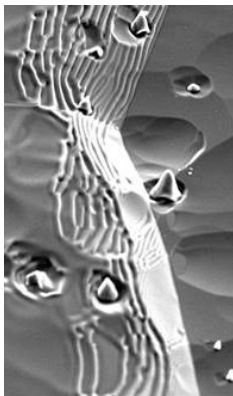
風の強さ, 風向 (吹きつける角度), 砂粒の大きさなどでその高さ, 幅, 周期などが異なります。風紋の形成については, 以下の本にも紹介されています。砂漠, 砂丘だけでなく, 雪原でも風紋ができます。

西森 拓, 風紋と砂丘, 松下 貢 編, キリンの斑論争と寺田寅彦, 岩波書店, 2014, pp.80-96.

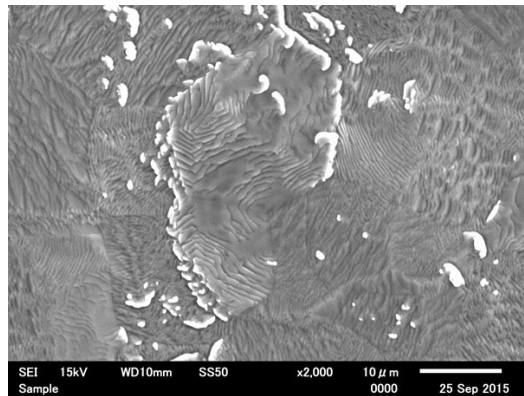


雪原の風紋 Photo by Prof. A. Fredrickson

金属のスパッタエッチングによってできる風紋状のパターン



純鉄



工業用純チタン

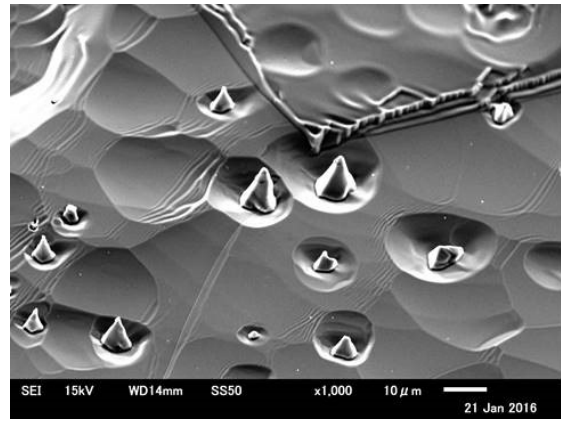
このようなパターンの形成には, イオンの衝突方向と結晶面方位が関係していると思われます。ガラスのプラズマエッチングにより, 風紋状のパターンができることが下記の論文で紹介されています(ガラスはアモルファスで, ランダムに並んだ原子が砂とみなせる?)。

U. Valbusa, C. Boragno and F. B. Mongeot, Nanostructuring surface by ion sputtering, J. Phys. : Condens. Matter 14(2002) 8153-8175.

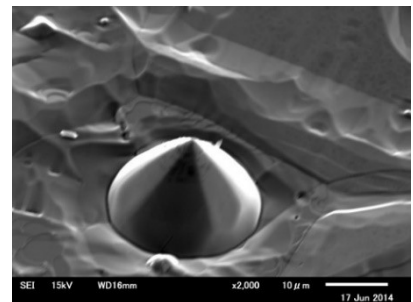
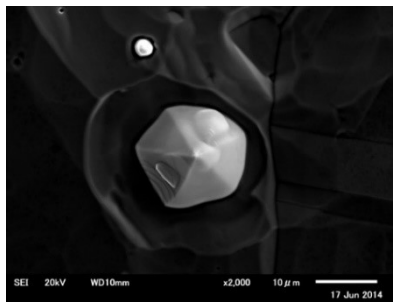
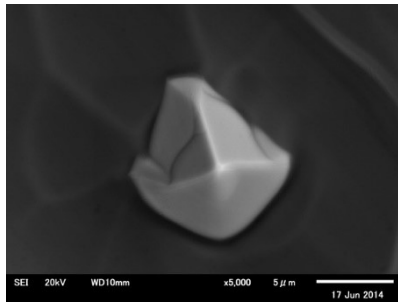
(6) ピラミッド型



Wikipedia より

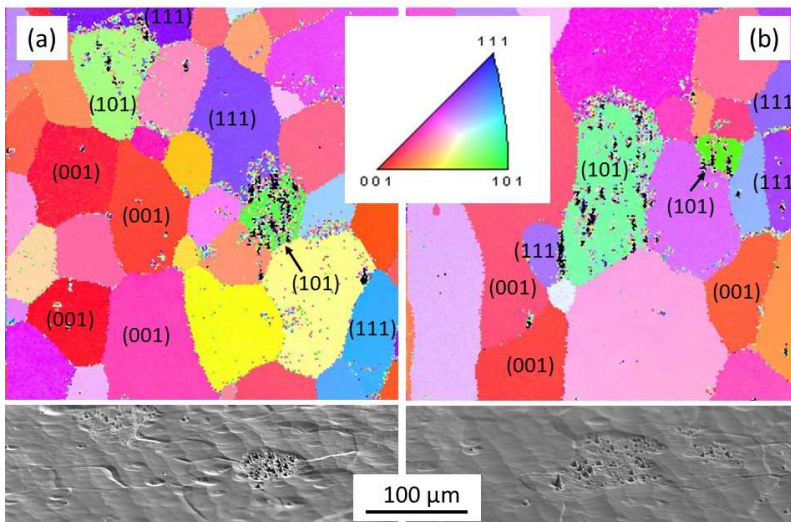


純 鉄：体心立方格子



無酸素銅 (OFC)：面心立方格子

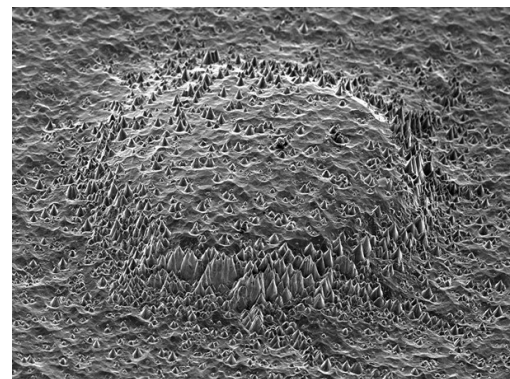
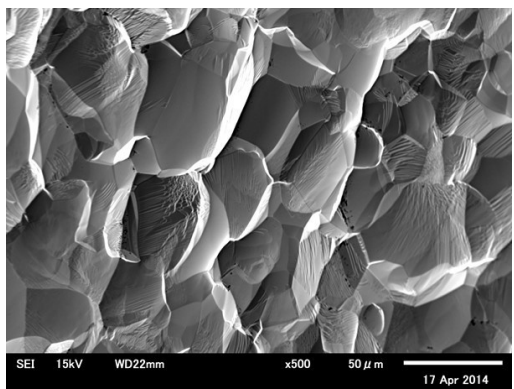
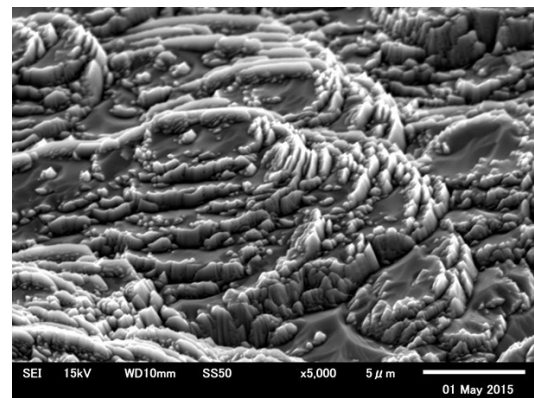
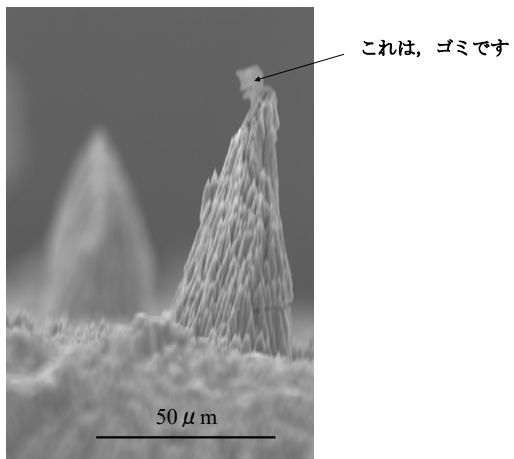
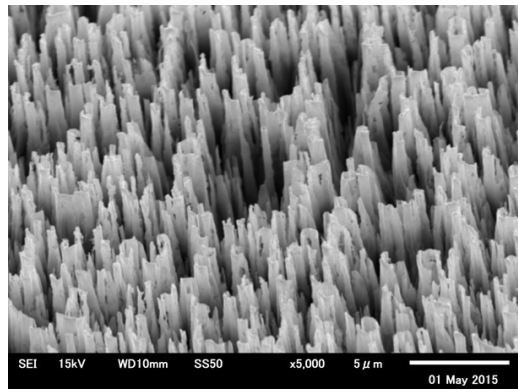
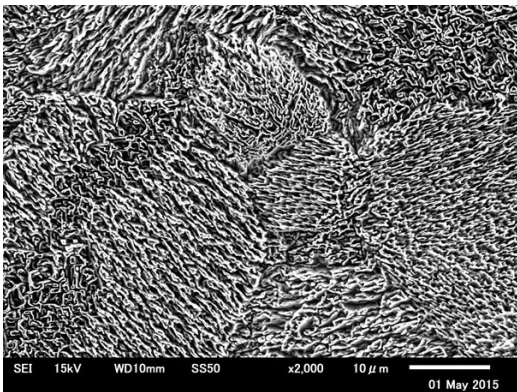
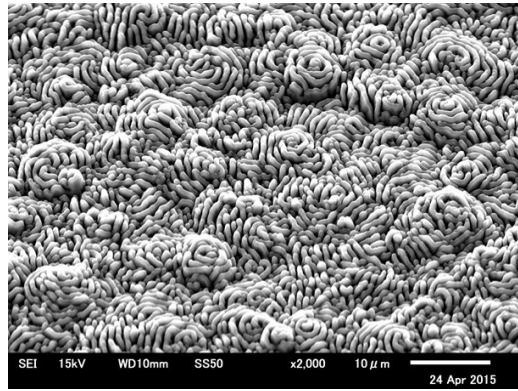
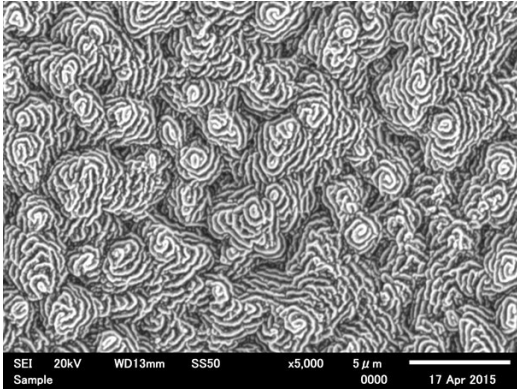
純金属では、特定の結晶面がスパッタエッチングされてピラミッド状の突起物ができることがあります。側面がどのような結晶面で構成されているかは、EBSD法（電子線後方散乱回折法）で調べることができますが、未確認です。下の図は、SUS410 鋼について、EBSD法により円錐状突起物がどのような結晶面に形成されるかを調べた例で、突起物群は体心立方格子の(101)面にできています。



論文：中佐啓治郎, 王 栄光, 山本旭宏, 張 清廉, 李木経孝, SUS410 ステンレス鋼のスパッタエッチングにおける突起物形成の結晶面方位依存性, 鉄と鋼, Vol.103, No.2 (2017) 101-110.

(7) その他

これに似た風景は、自然界にはないと思います。



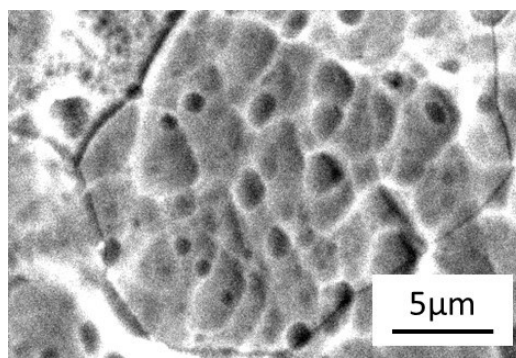
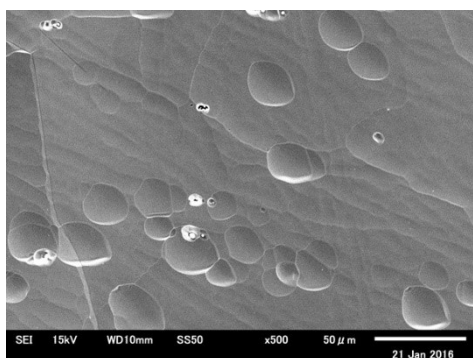
3. スパッタエッチングで形成される微細孔



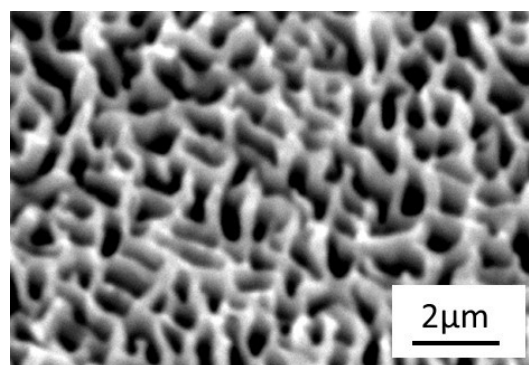
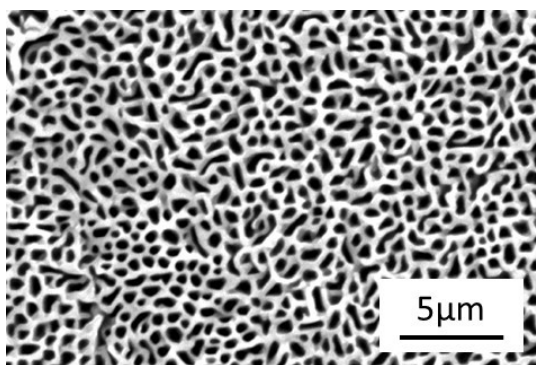
月面のクレータ (Wikipedia)
隕石の衝突でできた？



九寨溝・黄龍 <https://4travel.jp/travelogue/10367794>



純鉄 (左) とチタン (右) のスパッタエッチングでできた浅いピット



チタンのスパッタエッチングで形成された微細孔

論文：中佐啓治郎，山本旭宏，久保 隆，李木経孝，「Ti-15V-3Cr-3Al-3Sn 合金および工業用純チタンのスパッタエッチングによる微細孔の形成」，日本金属学会誌，Vol. 84， No. 5 (2020) pp.167-175. DOI: <http://dx.doi.org/10.2320/jinstmet.J2019041>

「その2」につづく

修正履歴

2012/ 4/ 22, 2013/2/28, 2013/12/3, 2014/4/28