

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)

その2

4. 動物・昆虫・植物で観察される突起物（バイオミメティクス）

動物・昆虫・植物は非常に多様で複雑な形をしています。絶景や奇岩は、風雨によって台地や岩が侵食されるという受身の形でできた形態であるのに対し、動物・昆虫・植物のもつ形態は、弱肉強食の世界で、それぞれが生存をかけて、能動的あるいは淘汰的に発達させ獲得したものです。突起物に限っても、鋭い爪、牙、角（つの）をもつ動物、細い針をもつ蜂や蚊、硬くて鋭い爪をもつ昆虫、「とげ」をもつバラ、動物にくっつくヌスビトハギ、など、それぞれ独特の機能をもっています。

我々がスパッタエッチングにより微細突起物をつくったのは 20 年以上も前で、それも偶然の産物でした（古くから報告されていた事実の再発見に近い）。当時、突起物を機械部品の摩擦・グリップ力増加、触媒の担体などに利用することは考えましたが、生物のもつ機能と類似性があることには気が付きませんでした。他の研究者から教えていただいて初めてそのような角度からの見方があることを知りました。つまり、我々は、最初から特定の目的や用途を実現するために「バイオミメティクス」研究行っただけではなく、それまでの研究を後から「バイオミメティクス」の研究に結びつけた、というのがこれまでの経過です。ご多分にもれず、子供の頃に、植物・昆虫採集に熱中したことがあったので、これからは、生物を別の角度から観察したいと思います。以下に、我々の 後付け「バイオミメティクス」研究の一部を紹介します。

(a) ロータス効果（超撥水性）

ハス (Lotus) は泥の中で育つので、葉や蕾が撥水性をもつように進化したというのは、本当のように思えます。普通の環境で育つサトイモの葉でも大きな水滴は転がります。バラの花びらはむしろ水滴を保持するので（逆さまにしても水滴が落ちない）、この特性は花弁効果 (Petal effect) と呼ばれているようです。植物の葉は、親水性と撥水性をどのような基準で選んでいるのでしょうか、それとも別の機能との関係で偶然起こっただけなのでしょうか。



「さといも」の葉の上の水滴



「さといも」の葉の突起物



蜘蛛の巣の水滴（雨上がり）

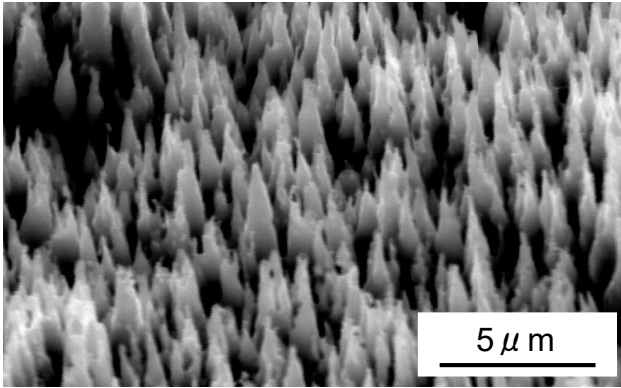


蜘蛛の巣の水滴（霧吹きでつけました）

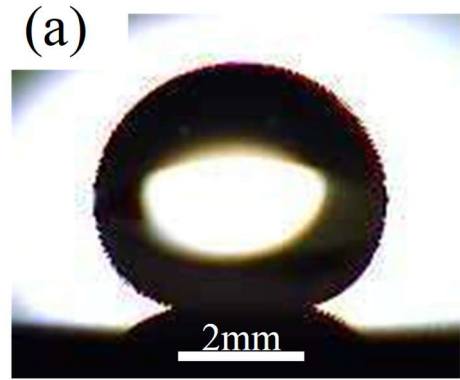


アメンボ

(アメンボが水に浮く理由については、インターネットの記事を参照してください)



工具鋼のスパッタエッチングでできた突起



水滴の接触角は 150 度以上

我々は、鋼のスパッタエッチングにより微細な突起を作り、その上に撥水物質を蒸着して超撥水性表面を作りました。素材は鋼ですから、植物に比べて強度が大きいことはもちろんです。これを金型にして、高分子膜上に反転突起物をつくることもできます。

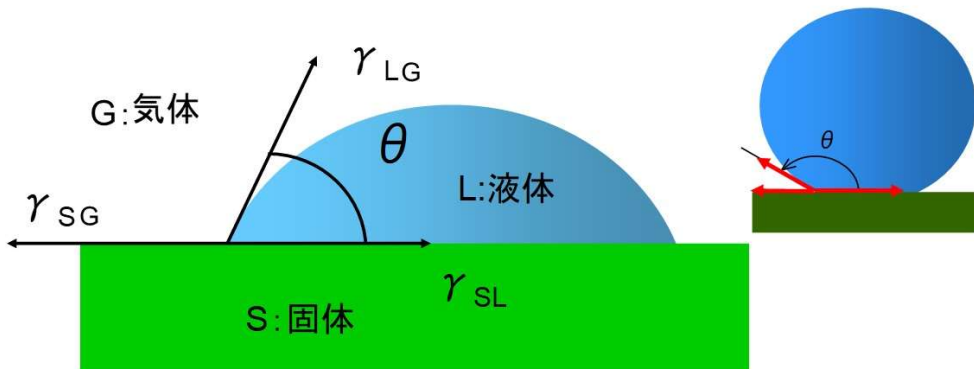
以下に、表面の凹凸と接触角 θ の関係を説明する式を 3 つ紹介します。

Young の式

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}}$$

γ_{SG} : 固体と気体の界面張力, γ_{LG} : 水の表面張力

γ_{SL} : 水と固体の界面張力 濡れる: $\theta < 90^\circ$, はじく: $\theta > 90^\circ$



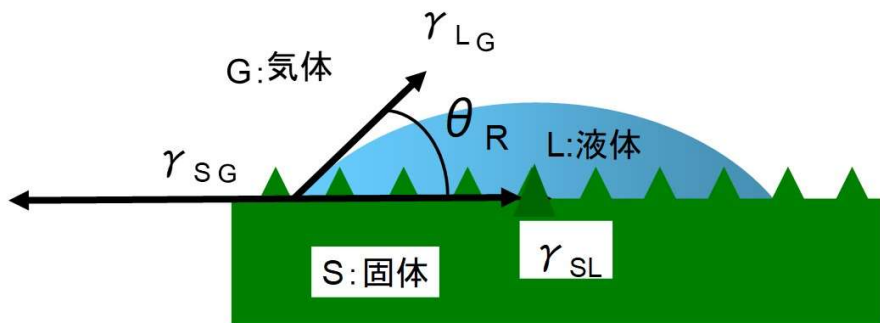
Wenzel の式： 表面に凹凸がある場合（水滴は凹凸を満たしている）

$$R\gamma_{SG} = R\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_R \quad \cos \theta_R = \frac{R(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LG}} = R \cos \theta$$

R: 固体表面の増加率 $R > 1$

R=1.5とすると、凹凸がない表面の接触角 $\theta=60^\circ \rightarrow \theta_R=41^\circ$ に減少
 $\theta=120^\circ \rightarrow \theta_R=139^\circ$ に増加

表面が粗いと、濡れる表面はますます濡れる。水をはじく表面はますますはじく。



Cassie と Baxter の式

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$$

θ' : 突起物と水滴の接触角

f_1 : 突起物と水滴の接触割合

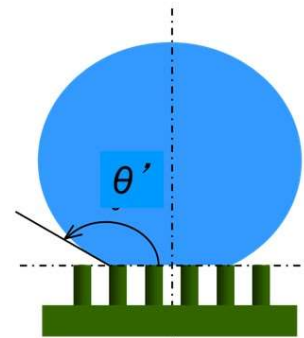
f_2 : 空気と水滴の接触割合

$$f_1 + f_2 = 1$$

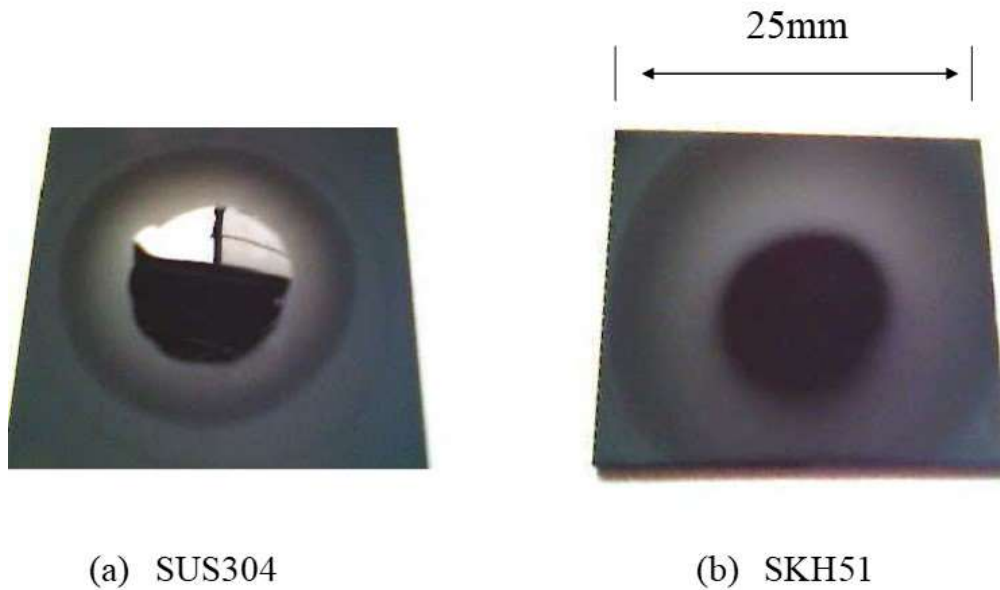
θ_1 : 突起物(平滑面)と水滴との接触角

θ_2 : 空気と水滴との接触角 $= 180^\circ$ であるので $(\cos \theta_2 = -1)$

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 - (1 - f_1)$$



ポリエチレンをコーティングした突起物(先端が平滑と仮定して、このモデルを適用する):実験により $\theta'=171^\circ$, $\theta_1=92^\circ$ となったので $\rightarrow f_1=1.3\%$ ($f_2=98.7\%$: 殆ど空気が水滴を支えていたことになる)



スパッタエッチング直後の試料に現れる超親水性

スパッタエッチングで形成した多種多様な微細突起物と蒸着（塗布）物質を組み合わせれば、超撥水性から、Petal 効果、超親水性まで、濡れ性をさまざまに制御できると思います。世の中には、特別の目的で開発された超撥水・超親水表面が多く利用されていて、生活に役立っています。一方、金属材料の表面に形成した超撥水性表面を、何にどのように利用するか、の目途はまだ立っていません。後付け「バイオミメティクス」技術としては、土の中の蟬の幼虫のように、じっと出番を待つしかありません。

論文：Keijiro Nakasa, Rongguang Wang, Akihiro Yamamoto, “Superhydrophobicity produced by vapor deposition of hydrophobic layer onto fine protrusions formed by sputter-etching of steels”, Surface and Coating Technology, Vol. 210, (2012) pp.113-121.

論文：Rongguang Wang, Keijiro Nakasa, Takashi Kubo, Akihiro Yamamoto Junya Kaneko “Enhancement of visible light absorbance and hydrophobicity by sputter-coating of PTFE onto fine protrusions formed by sputter-etching of steels”, Materials Transactions, Vol. 56, (2015) pp. 91-98.

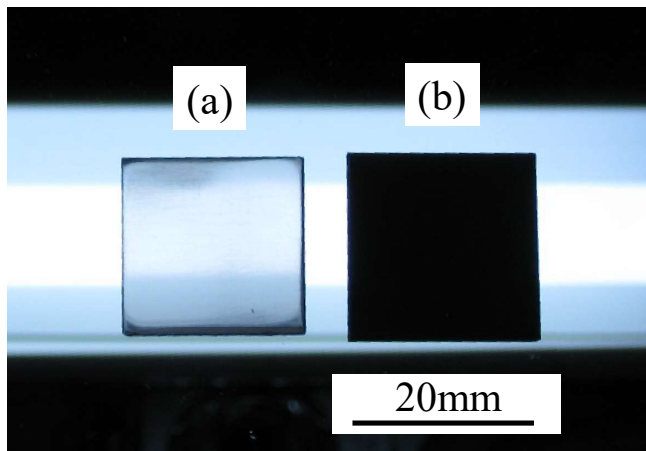
(b) モスアイ構造（可視光線吸収）

モスアイ構造とは、可視光線をよく吸収する微細な突起のことを言います。蛾（moth）の目玉（eye）には、このような微細な突起が無数についていて、それらが僅かな光でも吸収するため、蛾が夜でも飛べることから名づけられました。

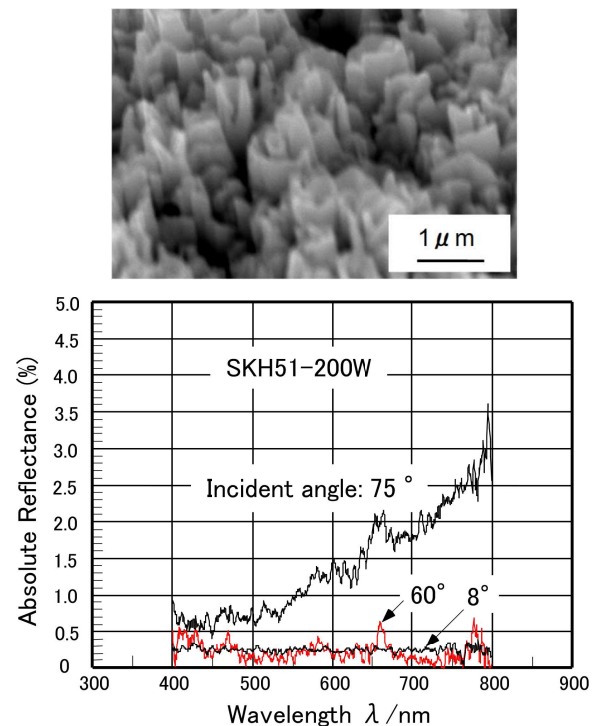


<http://blogs.yahoo.co.jp/kozoshoku>

可視光線の波長は 200~800nm ですから、突起物の寸法もそのオーダーである必要があります。工具鋼のスパッタエッチングで作製した微細突起物の寸法範囲はこの条件を満たし、可視光線を 99.6%吸収します。試料の上から光を当てても反射せず、黒いままです。光を当てる角度を 60 度まで変えても、吸収率（反射率）は変わりません。



鏡の上に、表面を研磨した試料(a)と、スパッタエッチングにより微細な突起を形成した試料(b)を置き、上から蛍光灯の光をあてて撮影：研磨試料は下の鏡と同様に光を反射しているが、突起物試料は光を殆ど吸収した真っ黒な表面としてカメラに写っている。



論文：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，第 75 卷，第 9 号，(2011) pp.502-508.

(c) 赤外線吸収

(d) グリップ・搬送機能



ノコギリクワガタ, カマキリ (いずれも Wikipedia より)



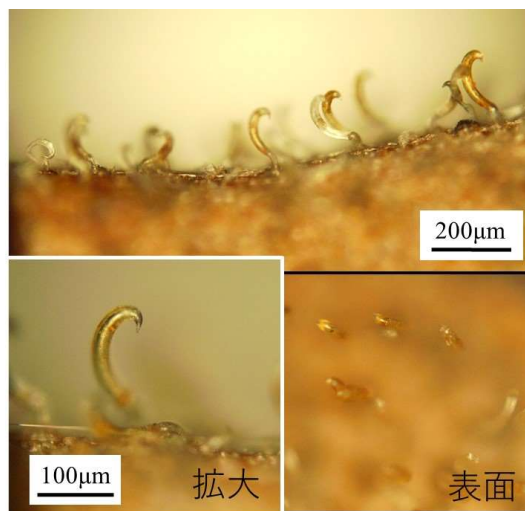
ヒナタイノコズチ(Wikipedia)



アレチヌスビトハギ (Wikipedia)

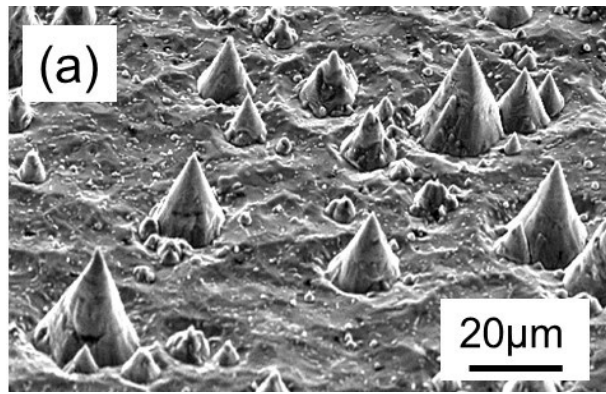


アレチヌスビトハギ

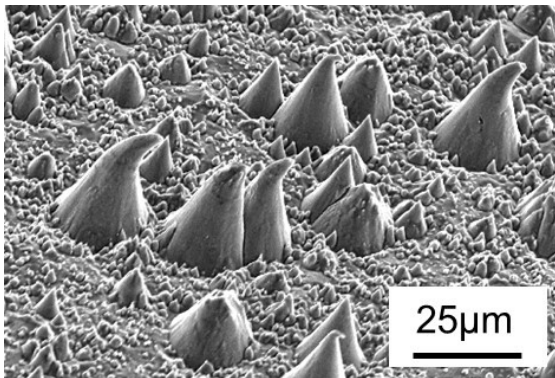


光学顕微鏡写真

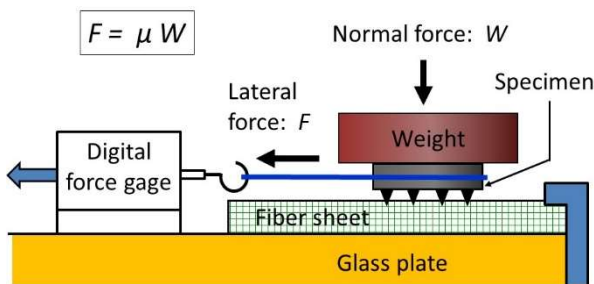
釣り針のようなフックが側面と表面に多数並んでいて、衣服にくっつくとなかなか取れません。面ファスナーのヒントになったのかもしれませんが



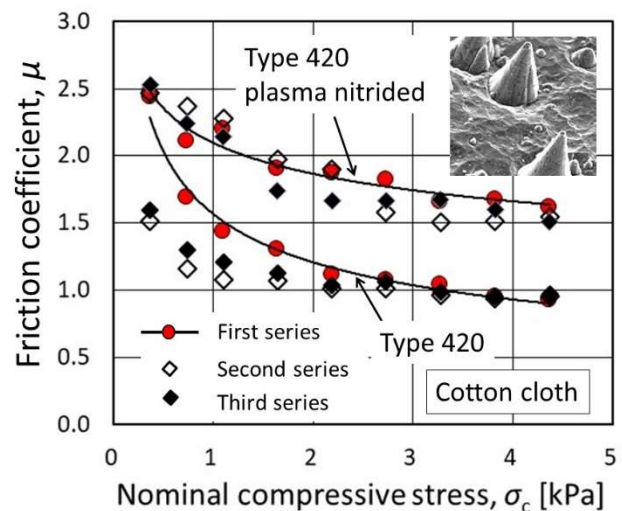
先端の鋭い突起物をもつ試験片 (SUS420J2 ステンレス鋼) は、木綿布の上に置いて 75° 傾けてもずり落ちません。試験片厚さ (重心位置) を無視した摩擦係数は、 $\mu = \tan 75^\circ = 3.7$ です。



先端の曲がった突起物 (左図) を用いると、摩擦係数はもっと大きくなります。しかし、この方法では、試験片に厚さがあるので試験片がひっくり返ってしまい、本当の摩擦係数は測れません。薄い試験片なら、垂直に傾けても滑り落ちないかもしれません。

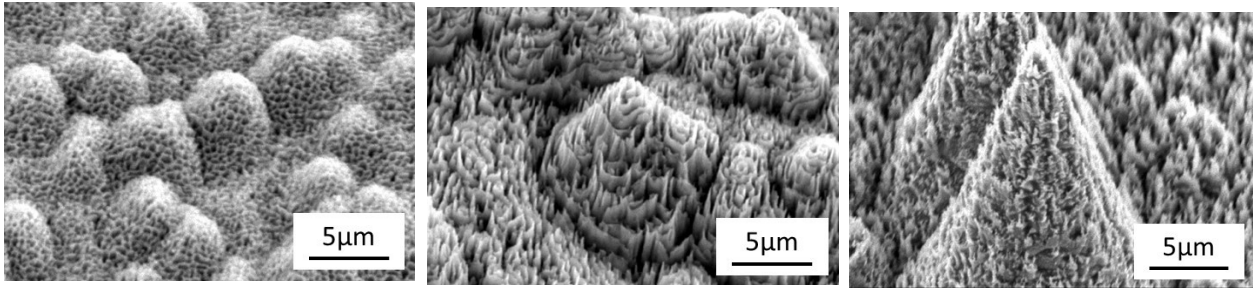


突起物が木綿布の繊維の間に入るため、非常に大きなグリップ力・摩擦搬送能力が得られます。



論文 : Masayoshi Nakamura¹, Keijiro Nakasa, Yudai Kitamika, Sande Gao, Tsunetaka Sumomogi, Formation of Fine Protrusions by Sputter Etching of Stainless Steels and Evaluation of Gripping Ability of Fiber Sheets, International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 22 (2021) pp. 689–696.

DOI: <https://doi.org/10.1007/s12541-021-00495-0>



突起物の表面にさらに微細な突起物あるいは孔を形成しました（マルチスケール突起物）。このような突起物を用いると、さまざまな種類の布を傷めることなく、グリップ・搬送できると思います。

論文 : Keijiro Nakasa, Akihiro Yamamoto, Takashi Kubo, Rongguang Wang and Tsunetaka Sumomogi, Formation of Multiscale Protrusions on Commercially Pure Titanium and Stainless Steel by Two-Stage Sputter Etching Using Different Cathode Disks, Materials Transactions, Vol. 59, No. 7 (2018) pp.1198-1205.

DOI: <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.M2018025>

(e) 防御・攻撃機能, ひっかき・穴あけ機能

動物や植物の針や棘は、身を守るためにあります。



ナミハリネズミ (Wikipedia)



ハリセンボン (Wikipedia)



ワニの鋭い歯、四肢の爪、背中の突起は、すべて獲物の捕獲と敵への防御に有効です。「ワニロクリップ」の名前の由来です。



ノイバラ



タラの木

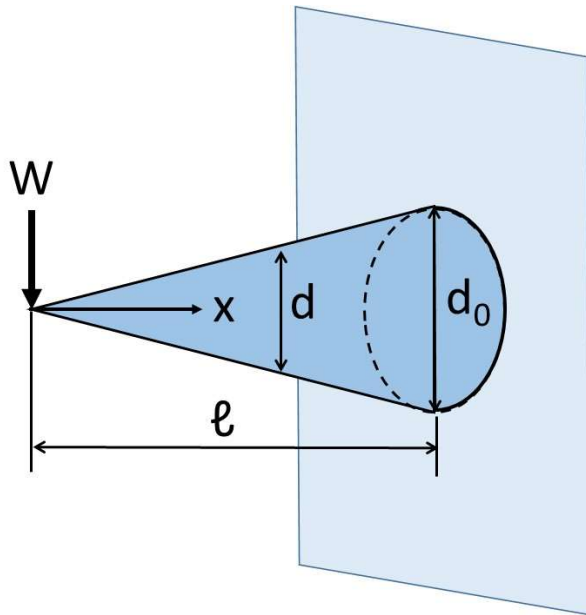
植物の棘の方向は、下向きと上向きがあるようです。とげの太さ・長さは、相手を近づけない最適の形状を探したらこうなったということでしょうか。



「トックリキワタ」あるいは「セイバ」の木

Photo by Hiroshi K.

熱帯に生える木で、大木になると幹のトゲがなくなるそうです。写真はタイ在住の友人が送ってくれました。この木の幹の太さは直径 45cm くらいだそうです。



材料力学の計算式によると、長さ l_0 の片持ち梁の先端に集中力 W が加わる場合に、先端から x の距離にある表面の曲げ応力（引張り応力） σ は、次式で与えられます。

$$\sigma = \frac{M}{Z}$$

ここで、 M は曲げモーメント、 Z は断面係数です。

図のように、断面が円形で、直径 d が $d=d_0x/l_0$ の関係にしたがって変化する円錐状の梁では、 σ は以下ようになります。

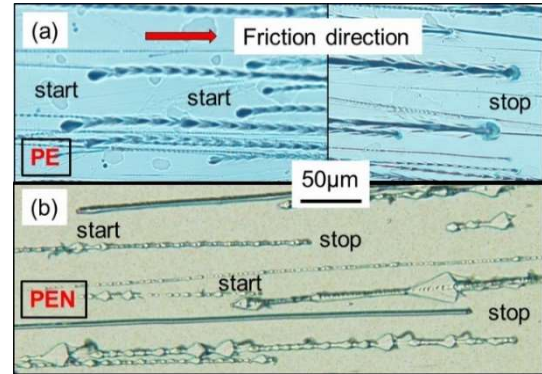
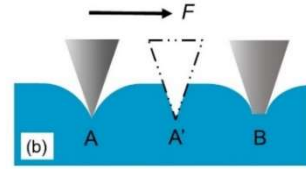
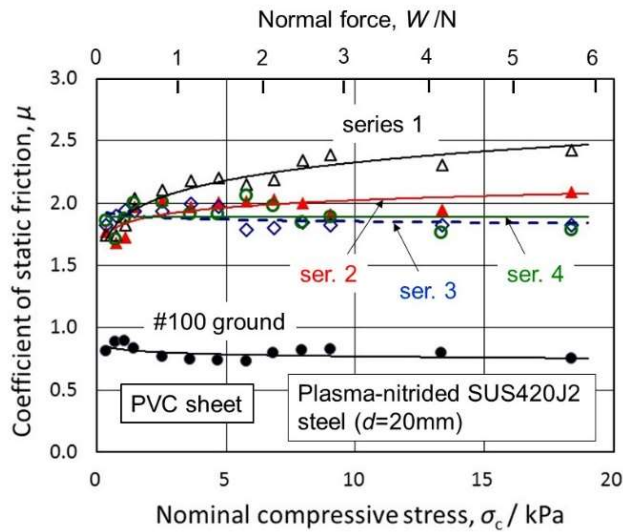
$$\sigma = \frac{Wx}{\frac{\pi d^3}{32}} = \frac{32Wl^3}{\pi d_0^3 x^2}$$

つまり、 x が増加すると曲げ応力 σ は減るので、根元に近づくほど円錐状の梁は壊れにくくなります。植物の実際のトゲの形は、相手を傷つけるために、先端ほど細く鋭くなっています。また、トゲの根本は緩やかに太くなっていて茎から脱落しにくい（応力集中を防ぐ）ようになっています。力学的には、先端部で折れやすく根元に近いところは折れにくくなっていますが、先端部が折れやすいという弱点は、先端の材質（組織）を強く硬くするという「傾斜機能」でカバーしているようです。かりに大きな力が加わっても、茎全体が撓むのでトゲが折れたり脱落したりすることは少ないと思います。

一方、ハリネズミの針は細く折れやすくなっていて、これが天敵に突き刺さると抜けにくく、天敵に学習効果を与えているようです。ハリセンボンの針も同じ効果をもっているかもしれません。

それでは、我々がつくった円錐状突起物はどうかかというと、軟らかい布などに引っ掛けて自分自身が運ばれる（ヌスビトハギのように）、あるいは軟らかい紙や布を数枚引っかけて搬送する、というだけなら突起物の先端が曲がることはありません。しかし、何かの拍子に先端に大きな力が加わると、曲がってしまいます。曲がらないようにプラズマ窒化という方法で突起物の表面だけを硬くしようとしても、たいていは先端が折れてしまいます（折れても先端だけなので、搬送能力はかなり残っていますが）。次ページにありますように、相手が軟らかい高分子材料の場合にも、突起物に無理な力を加えると、表面にキズがつくと同時に突起物の先端が曲がったり折れたりします。これを少しでも防ぐことが次の研究ステップです。

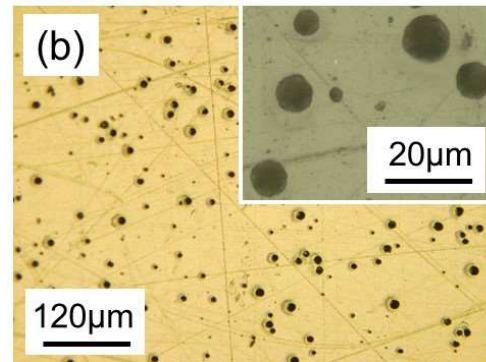
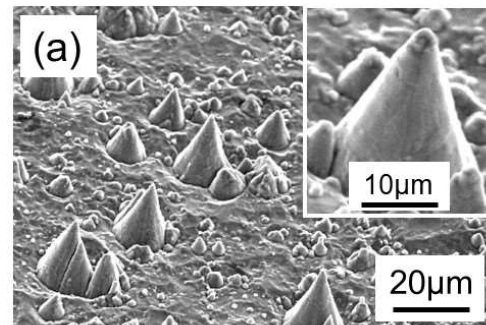
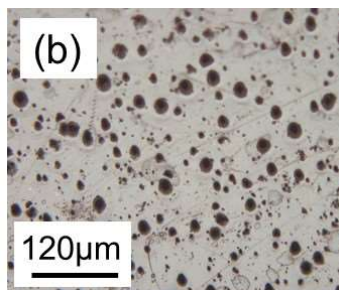
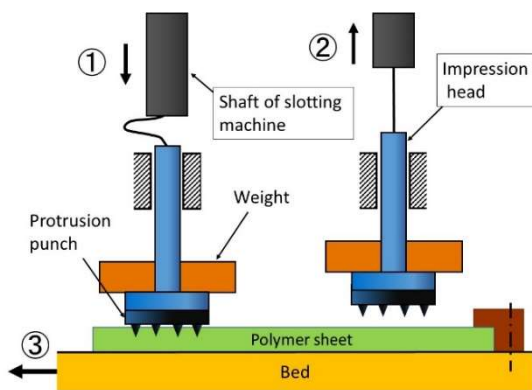
なお、微細突起物の微細生物に対する防御機能としては、セミなどの昆虫の羽の微細突起がバクテリアを寄せ付けないことをヒントに、人工的な微細突起物で細菌の付着を防止しようとする研究も行われています（E. P. Ivanova ら、2013～）。



ひっかき傷？

論文：中佐啓治郎，山本旭宏，李木経孝，ステンレス鋼のスパッタエッチングにより形成した微細突起物のグリップおよび摩擦搬送特性，日本機械学会論文集，Vol. 84，No. 862 (2018) DOI: <http://dx.doi.org/10.1299/transjsme.17-00360> 23.

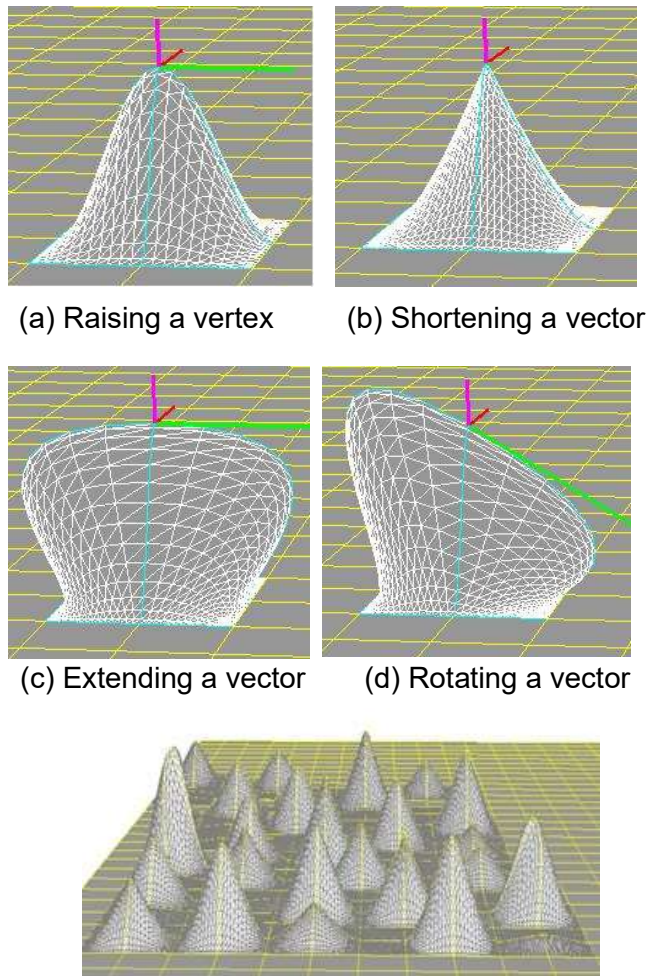
円錐状突起物の押し付けによる軟質高分子材料への微細孔形成



論文：Keijiro Nakasa，Sande Gao，Akihiro Yamamoto，Takashi Kubo，Tsunetaka Sumomogi，Plasma nitriding of cone-shaped protrusions formed by sputter etching of AISI 420 stainless steel and their application to impression punch to form micro-holes on polymer sheets，Surface and Coatings Technology，Vol. 358，(2019) pp. 891-899.

(f) 突起物のグリップ・シミュレーション

生物は、熾烈な生存競争と過酷な環境変化に対応しながら、長い時間をかけて独自の機能を発達させてきました。突起物のグリップ性能を向上させるためには、相手材の形、硬さ・軟らかさ、表面の滑りやすさなどに応じて最適な形状と材料を選ぶ必要があります。相手にキズがついてもよい場合もあれば、いけない場合もあるでしょう。多くの実験を行うのは大変ですから、この目的に対してはコンピュータ・シミュレーションが最も有効で効率的な手段です。現在、共同研究者が中心となって、スパッタエッチングでつくった微細突起物・微細孔のグリップ特性評価と FEM 解析・シミュレーションを試みています。



論文 : Sande GAO, Kejiro NAKASA and Kiyoko KAWASHIMA, Creating 3D models from the SEM images of fine protrusions formed by sputter-etching of stainless steel, THE ASIAN FORUM ON GRAPHIC SCIENCE ©2021 AFGS, Paper #43, 6-7 December, 2021, Hong Kong

「その3」につづく

修正履歴 2012/ 4/ 22, 2013/2/28, 2013/12/3, 2014/4/28