

平成 24 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	機械物理工学専攻
研究者 (ふりがな)	赤坂 大樹 (あかさか ひろき)
タイトル	高反応性液中の保護膜表面での 反応検出技術が拓く耐性の飛躍的の向上
助 成 名	他機関から採用となった准教授 (講師) への研究推進のための助成
採択金額	1,200,000 円

研究の背景

硝酸等の高反応性溶液で使用される部材の表面に腐食などの防止の為に形成される保護膜は表面で接触する液体と反応し、変質して機能を喪失する。これら液体中での保護膜の表面状態を評価することは膜の信頼性・劣化特性を理解する上で重要である。これまでの保護膜の液中での損傷の評価は一定の時間、これら液中に試験片を放置してその前後の差から評価され、初期の反応即時検出や液体との反応速度は明らかでない。更に、評価に長い時間を要するため、液中での保護膜の損傷に関する報告も少なく、これら保護膜の選択は経験に基づく場合が多い。高い反応溶液中で使用される場合は反応の進行が早く、長期的耐久性を要す部品や交換が容易でない所に用いる保護膜の表面反応の初期過程を精確に捉える必要がある。

これら保護膜の耐久性や表面状態を保護膜の裏面から検出できる表面プラズモン共鳴(SPR)を利用した検出法を用いて評価することで膜表面の損傷の過程を評価し、その膜の構造と腐食速度の関係から最適な保護膜の構造を特定することが本研究の最終目的である。この目的のため、SPR の発生条件を解析して保護膜の光学誘電率の変化を検出から高反応溶液中での膜の状態を精密に評価するシステムの構築を本助成により実施し、作製したシステム系において検出が可能かどうかを検討した。

結果と考察

保護膜の劣化特性測定装置用 SPR 測定器は特注使用であったため、本助成の大半は本器の製作に充てた。これまでの前所属で用いた装置に比べ、レーザー波長を 2 波長(赤・青)とれるように配置し、高精度の自動回転ステージ及びレーザー照射位置を固定するための X 軸制御系を導入することで分解能を 0.01°から 0.0050°に向上させた図に示すシステムを組み上げた。SPR 現象を発現するための保護膜の直下に形成する金属膜を作製するためのスパッタ装置のマッチング制御系が不足したため本研究では真空コンデンサを購入し、金属膜をスパッタリングにより作製できる環境を整え、この上に保護膜としてアモルファス炭素系保護膜を形成し、この上に高反応性溶液として自作のセルを用いて硝酸溶液を導入し、その腐食状況を SPR の発生する条件の解析から評価した。

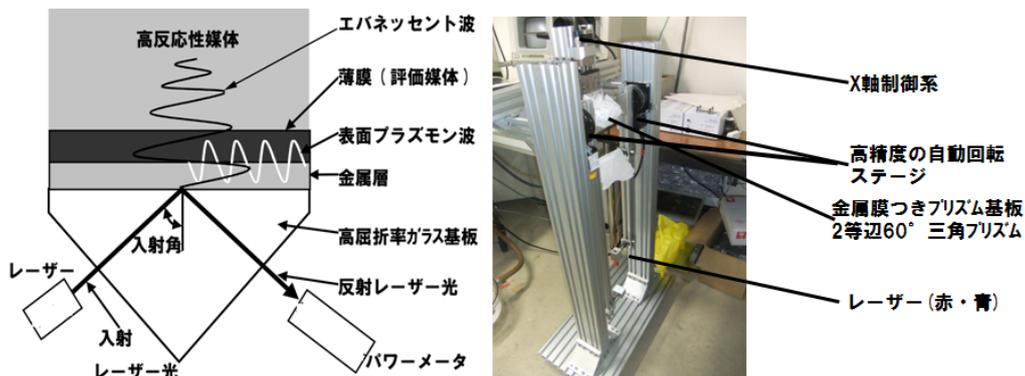


図 劣化特性測定装置用 SPR 測定器の概略図(左)と実際に作製した測定器(右)

アモルファス炭素系保護膜上のセル内へ硝酸溶液を導入し、その後の各時間における金属膜の裏面で反射してくる光の強度の最も減衰するレーザー光の金属膜への入射角度(SPR 角)を計測した。反射光強度の減衰が全てのプロファイルで観測され、SPR 角が時間と共に変化したことから金属膜上のアモルファス炭素系保護膜の厚さが硝酸との反応により腐食され現象する事による誘電率変化を捉える事が出来た。

SPR 角が時間の経過と共に低角度側へシフトする速度は硝酸濃度に依存した。0.5 M の硝酸導入時では反応液体の導入時に 63.49 deg であった SPR 角は、30 分後に 63.19 deg へ減少し、60 分後に 62.71 deg へと減少した。このことからアモルファス炭素系保護膜がエッチングされている事が示された。45 分迄はほぼ直線的に変化した。光反射強度の入射角に対するプロファイルもフレネルの関係式をベースとした均一な膜厚モデルからレーザー光の入射角度に対する光強度の関係は良好にフィッティングができた。一方、60 分後以降の SPR 角の経時変化は非線形変化を示し、プロファイルも保護膜の均一な積層モデルによってフィッティングすることができなかつた。一定時間後は保護膜の厚さが不均一に減少したと考えられる。

そこで反射強度プロファイルの内、フィッティングできたプロファイルのシミュレーションより保護膜の腐食量を求めた。硝酸による腐食量が約 2 nm 以下では保護膜の厚さをフレネルの関係式をベースとしたフィッティングから求めることができた。この結果を基にアモルファス炭素系保護膜の厚さの減少量と時間から各濃度の硝酸によるアモルファス炭素系保護膜の腐食速度を求めた。その結果、保護膜上へ導入した反応溶液内の硝酸濃度 0.5 M で 0.6 nm/h であり、濃度上昇と共にエッチングレートも上昇して 2.0 M では、約 3 nm/h へ上昇した。以上から SPR 現象の検出によって液体中での保護膜表面での反応の進行による腐食速度を検出できることが示された。

結論と今後の課題

SPR 現象を利用してアモルファス炭素系保護膜の硝酸溶液による腐食速度を評価し、その腐食速度・腐食の進行状況を SPR の発生する条件の解析から評価し、保護膜表面での腐食反応の進行による膜の厚さの減少を“nm/h”という極めて高精度に評価できることが示された。

一方で腐食の速度が局所的に速い場所がある場合に膜の厚さの分布が不均一化し、これを検出する事が難しい事も示された。これを解決し、更なる情報を得るためにはレーザーもしくは試料を 2 次元スキャンすることで腐食速度のマッピングを得、局所的な進行速度の違いを評価する事が必要である事が示された。

使用内訳書

費 目	内 訳	金 額
備品 1	自動回転ステージ	441,000
備品 2	X 軸制御系 CAVE 高分解能 外	166,950
備品 3	真空コンデンサ	315,000
消耗品	正三角プリズム・制御ケーブル・接触液・ホルダ等	137,350
旅 費	日本機械学会 M&P(大阪工業大学 大宮キャンパス)	60,700
その他	IUMRS-ICEM 2012・M&P 参加費	79,000
合 計		1,200,000

記入上の注意：

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。