

平成 21 年 6 月 16 日現在

研究種目：基盤研究 (C)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19560103
 研究課題名 (和文) 鋼のスputタエッチングにより形成した円錐状表面突起物の機械的特性評価
 研究課題名 (英文) EVALUATION OF MECHANICAL CHARACTERISTICS OF CONICAL PROTRUSIONS FORMED ON SURFACE OF STEELS BY SPUTTER-ETCHING
 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：鋼のスputタエッチングにより形成される微細な円錐状突起物は、多くの電子・機械・化学的機能性をもっている。本研究では、それらの用途開発に重要となる突起物の機械的性質を明らかにするため、腐食試験、引張り試験、スクラッチ試験、圧縮試験などを行なった。その結果、突起物を有する表面は十分な耐食性をもっていること、突起物は素地と強固に密着して脱落しにくく、じん性・強度に優れていることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
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：機械工学・機械材料・材料力学

キーワード：構造・機能材料、プラズマ加工、ナノ材料、円錐形突起物、機械的性質

1. 研究開始当初の背景

表面の微小な突起物は、光吸収体、センサー、コールドエミッター、触媒またはその担体など、光・電子機能、化学機能を発揮する用途への期待から、大きな関心もたれている。このため、近年、半導体工業で用いられている突起物形成法 (フォトエッチングによるマスク作製とスputタエッチング) を主体として、表面のマイクロ・ナノ形態を制御する方法が開発されている。また、機械的用途としては、高分子膜の表面に穴をあけ反射防止や印刷特性を改善するための金型・転写ロール、突起物のアンカー効果を利用したはく離しにくい厚膜の形成などがある。しかし、と

くに後者の目的に対しては、大面積が必要であるので、従来のマスクを用いる高価な製造法は適用しにくい。

一方、申請者は、あらかじめ焼入れ (固溶化熱処理) して炭化物形成元素を素地中に溶解させた鉄鋼材料の表面をスputタエッチングすると、特別の条件のもとで表面に炭化物が析出すると同時に、析出炭化物がスputタによって削られ、表面に円錐状の微細な突起物 (半径：数 10nm～数 μ m) が形成される現象を見出した。この方法は、従来の方法に比べ、製造コストが各段に安価である利点がある。

ところで、これらの突起物をどのような

野に利用するとしても、突起物層の耐食性や機械的性質は基本的に重要であるが、従来、円錐状突起物の機械的性質を評価した研究や、突起物を下地処理としこれに皮膜をコーティングして用いるときの突起物のアンカー効果を調べた研究は見当たらない。

2. 研究の目的

突起物を利用するするいずれの用途においても、基本的な特性として、突起物層の耐食性や機械的性質が重要である。そこで本研究では、突起物を有する表面の耐食性、突起物あるいは素地に力が加わるときの突起物の脱落強度、引っかき強度、圧縮強度、突起物を有する表面に薄膜をスパッタコーティングしたときのはく離強度を明らかにすることを試みた。

3. 研究の方法

実験に用いた鋼はオーステナイト系、フェライト系、マルテンサイト系ステンレス鋼の代表である SUS304、SUS430、SUS410 および合金工具鋼 SKD5、SKH51 である。これらの板またはワイヤ試験片を高周波スパッタ装置内におき、250~350W の電力で、所定の時間アルゴンガスにより表面をスパッタエッチングした。突起物表面の化学組成はエネルギー分散型 X 線分光分析装置 (EDS) により分析した。突起物を有する表面の耐食性は、ポテンシオスタットを用いて測定した分極曲線から評価した。また、突起物の強度は、引張り試験、ナノスクラッチ試験、押し込み試験により評価し、走査型電子顕微鏡 (SEM) により突起物の変形の様子を観察した。また、突起物を有するワイヤ試験片表面に、スパッタにより Ag-1%Ti 薄膜 (厚さ $40\mu\text{m}$) をコーティングしたのち、曲げ試験を行って、はく離が起こるときの曲率半径またはひずみを測定し、突起物のはく離抑制効果を評価した。

4. 研究成果

(1) 円錐状突起物の形成過程：ステンレス鋼表面をスパッタエッチングすると、初期には粒界に微細な突起物 (炭化物) が形成される。スパッタエッチング時間の増加とともに粒内にも円錐状突起物が形成され、これらが成長して直径が数 μm の突起物に成長する。スパッタエッチングをさらに継続すると、円錐状突起物の形が崩れ、リング状突起物に変化する。オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 を 350W で 1.8ks スパッタエッチングすることにより形成された円錐状突起物の例を図1に示す。エネルギー分散型 X 線分光分析の結果によると、素地の成分 (18%Cr、8%Ni) に比べ、突起物表面では Cr が約 35% と増加し、Ni 量は約 2.2% に減少している。突起物内部の成分は素地

とほぼ同じであり、成長した突起物は、もはや炭化物ではない。

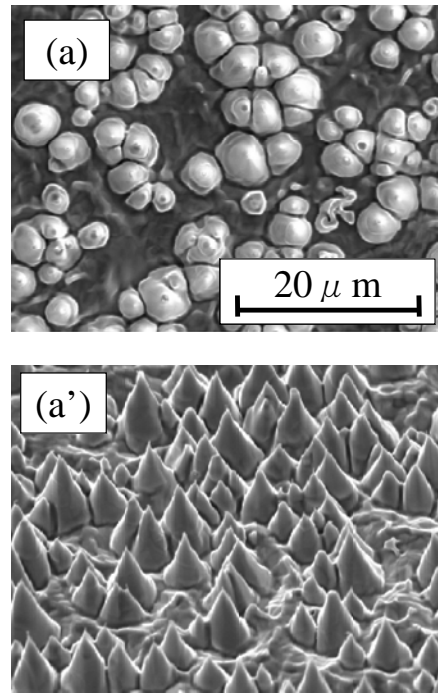


図1 SUS304ステンレス鋼のスパッタエッチングによって形成した円錐状突起物。(a)真上から観察、(a')試料を45°傾けて観察

(2) 突起物の耐食性：図2は、スパッタエッチング時間0.3~10.8ksで表面に円錐状突起物を形成した SUS304 鋼試験片の 3% NaCl 水溶液中における分極曲線である。いずれの試料でも、ある電位から急速に電流密度が増加するが、この電位は孔食の発生に対応する。

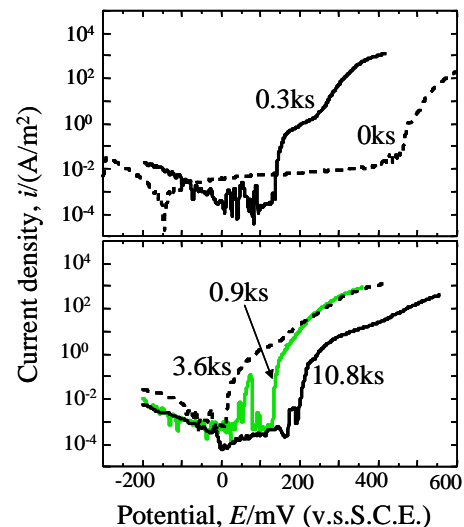


図2 3%NaCl水溶液中の分極曲線

突起物を有する試料は、スパッタエッチングしない試料（図中の0ksで示す）に比べて孔食電位が低く、孔食が起こりやすい。この理由は、突起物表面にはCrが偏析しているため耐食性はあるが、素地にCr欠乏領域があるため、この領域が優先的に腐食するためと思われる。しかしながら、自然腐食状態での腐食電流密度はスパッタエッチングしない試料よりも低く、突起物をもつ表面を、腐食性のあまり強くない雰囲気、触媒やその担体として用いる場合には、耐食性は十分であると考えられる。

(3) 突起物をもつ基材の引張りによる突起物の変形挙動： 図3に、円錐状突起物を形成したSUS304試験片の引張り破断部近傍のSEMによる観察結果を示す。破断ひずみ53%においても、円錐状突起物は素地と強く結合して脱落しない。これは、突起物が初期には炭化物を核として形成され、内部にも成長しているためである。

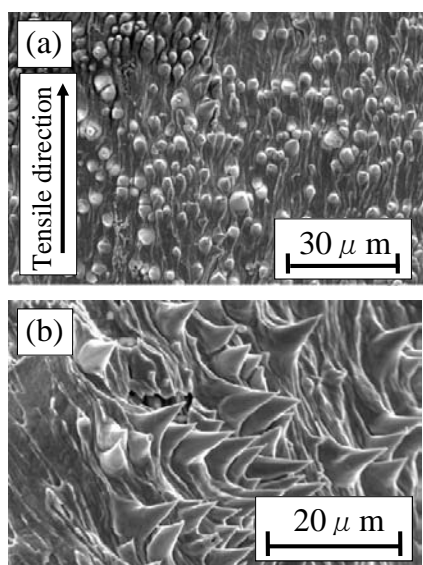


図3 引張り試験による円錐状突起物周辺の変形の様子。(a)破断部から0.5mm離れた位置、(b)破断位置

つぎに、図4は、突起物を有する試験片に引張り応力を加えたときの引張り軸方向の応力分布を、有限要素法により計算した例である。(a)によると、突起物周辺の素地表面に大きな引張り応力が発生している。一方、(b)のように、突起物の根元にも大きな引張り応力が作用するが、突起物の根元から少し上の位置では、引張り応力はほとんど作用していない。このため、上記のSEMによる観察結果のように、基材は大きく変

形するが突起物の変形は少なかったものと思われる。

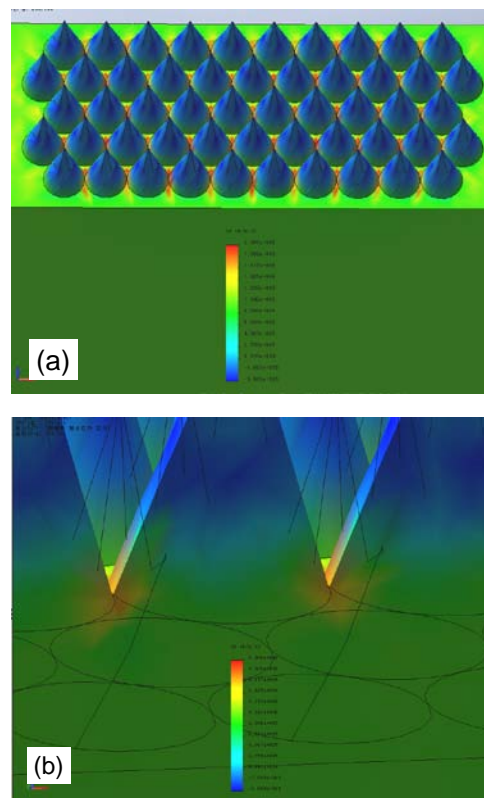


図4 突起物を有する試験片に引張りを加えたときの、軸方向応力分布

(4) 突起物の引っかかり強度：SUS304鋼に形成された突起物について、ナノスクラッチ試験を行い、突起物自体の変形挙動を調べた。図5は、その結果の例である。円錐状突起物は、ダイヤモンド引っかかり端子から横方向の力を受けても折れたり脱落したりせず、大きく塑性変形して引き倒される。前述のように、SUS304鋼の場合、成長した突起物の表面は高Cr鉄合金となっており、突起物には韌性がある。

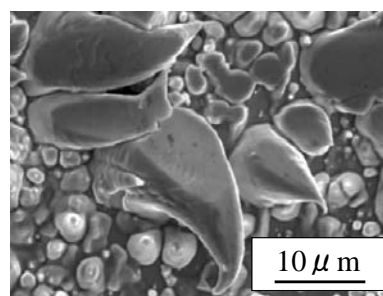


図5 ナノスクラッチ試験による突起物の変形

(5) 突起物の圧縮強度：突起物を有するSUS304平板試験片にA5052アルミニウム合金丸棒を押し付けた。加えた力をアルミニウム丸棒の断面積で割った平均の面圧は63MPaであるが、個々の突起物先端には、これよりもはるかに大きな圧縮応力が作用することになる。実験結果の例を図6に示す。これによると、(a)のように突起物先端が平らに変形しているが、(b)のように相手材のアルミニウム丸棒表面にも深い穴ができています。このように、突起物の強度は大きいので、やわらかい高分子材料に細かい穴をつけることは可能であると思われる。突起物の耐摩耗性が不足する場合には、突起物形成後、ただちに反応性ガスを導入してプラズマ窒化・浸炭を行うか、硬質セラミックスのスパッタコーティングを行うことも考えられる。

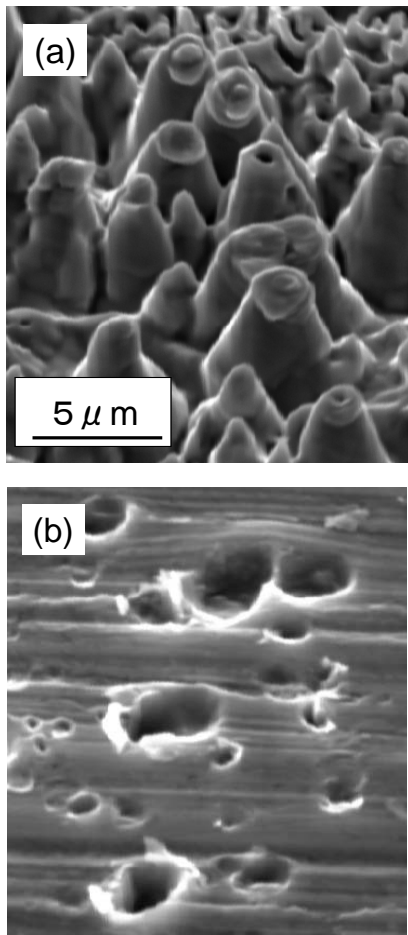


図6 突起物へのアルミニウム合金棒の押し付け

(6) 突起物のアンカー効果：突起物を有するSUS304鋼ワイヤに厚さ40 μmのAg-1%Ti薄膜をスパッタコーティングし、曲げ試験を行った結果を図7に示す。ワイヤ

基材をスパッタエッチングしていない場合(a)に比べ、基材のスパッタエッチングにより突起物を形成した場合(b)には、はく離時の曲げ曲率半径(ひずみ)が大幅に上昇する。薄膜表面を観察すると、変形とともに薄膜の表面に波状の深いすべり線ができるが(c)、これは突起物の影響を受けて、皮膜が不均一に変形したことを意味している。さらに曲げを加えると表面に微細な割れが発生するが、基材にき裂が入るくらい変形させても、薄膜とワイヤ基材との界面でははく離が起こらない。つまり、皮膜と突起物の密着力は良好であると同時に、皮膜が突起物と一体になって素地から分離しようとしても、突起物が素地から引き抜かれることはない。このことは、引張り試験の結果からも分かるように、突起物が素地と強く密着していて脱落強度が大きいことと対応している。

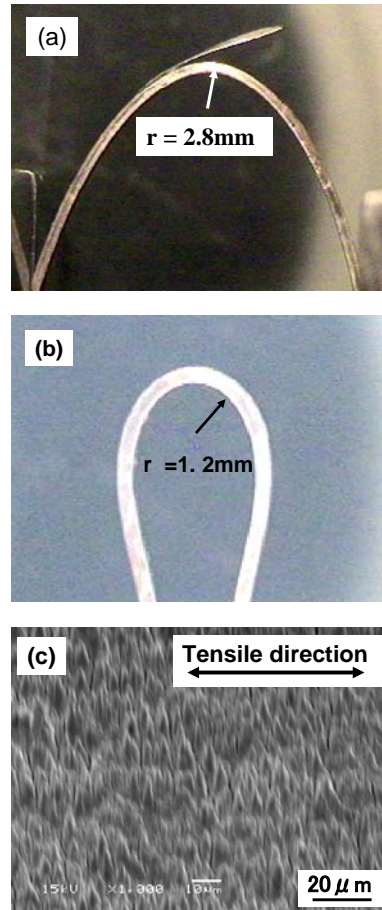


図7 Ag-1%Ti薄膜をスパッタコーティングしたSUS304ワイヤの曲げ試験。(a)突起物なし、(b)基材に突起物あり、(c)突起物基材の曲げによるAg-1%Ti薄膜の変形

突起物をもつ基材に薄膜をコーティングしたワイヤに曲げを加えたときの変形を有限要素法によりシミュレーションした。突起物の先端には応力集中が起こるので、これが薄膜の変形を波状に不均一にするものと思われるが、皮膜と突起物が密着している間は大きな応力集中は起きないので、突起物の効果は、かりに皮膜にき裂が発生したとしても、き裂の応力を分散し、界面の大規模なはく離を抑制する効果をもつと思われる。

なお、このコーティングワイヤを3%NaCl水溶液中に浸漬して腐食試験を行ない、突起物のあるワイヤは、突起物のないワイヤに比べて、はく離寿命が増加することを明らかにした。

また、合金工具鋼SKD5をスパッタエッチングして微細な円錐状突起物を形成し、SiC薄膜をスパッタコーティングした試料についても、突起物のアンカー効果により、薄膜がはく離しにくいことを確かめている。このように、突起物のアンカー効果を利用すると、厚い膜でもはく離が起こりにくい。このことを、耐摩耗コーティング部材に利用すれば、摩耗しるを大きくできるので、摩耗寿命を長くできる利点がある。

以上のように、本研究の結果、鋼のスパッタエッチングにより形成される円錐状突起物は、耐食性、機械的性質ともに優れていることが分かった。今後、さらに突起物の耐久性を明らかにする必要があるが、本研究の結果は、多様な機能性をもつ突起物表面を各種の用途に利用する際に、強度上大きな保証を与えるものと考えられる。

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 2 件)

- ① 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 巻、pp.610-616、(2008)、査読あり
- ② 王 栄光、中佐啓治郎、顔 旭、SUS304 鋼ステンレス鋼のスパッタエッチングによる円錐状突起物の生成および表面の腐食挙動、日本金属学会誌、第 72 巻、pp.117-124、(2008)、査読あり

[学会発表] (計 2 件)

- ① 中佐啓治郎、歯並び矯正用ワイヤにスパッタコーティングしたAgTi白色

薄膜のはく離強度、日本機械学会M & M2008材料力学カンファレンス、2008年9月16日、滋賀県草津市、立命館大学理工学部

- ② 加藤昌彦、微細円錐状突起物を形成させた基板に成膜したSiC薄膜のはく離強度評価、日本材料学会 第57期学術講演会 2008年5月14日、鹿児島県鹿児島市、鹿児島大学工学部

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
80034370

(2) 研究分担者 (2007年度)

加藤 昌彦 (KATO MASAHIKO)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
70274115
王 栄光 (WANG RONGGUANG)
広島工業大学・工学部・准教授
30363021

(3) 連携研究者 (2008年度)

加藤 昌彦 (KATO MASAHIKO)
広島大学・大学院工学研究科・准教授
70274115
王 栄光 (WANG RONGGUANG)
広島工業大学・工学部・准教授
30363021