

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：35406

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560117

研究課題名(和文)スパッタエッチングにより作製した多機能微細突起物の表面硬化と強度評価

研究課題名(英文)Surface hardening and strength evaluation of multi-functional fine protrusions formed by sputter-etching

研究代表者

中佐 啓治郎(Keijiro, Nakasa)

広島国際学院大学・工学部・研究員

研究者番号：80034370

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：各種の鋼の表面をアルゴンイオンでスパッタエッチングすると、微細な突起物が形成される。突起物のもつ光学的・熱的・化学的機能を長期間にわたり保証し、突起物の機械的機能を摩擦搬送ロールおよび光反射防止膜製造用・塗膜はく離防止用の穴あけ転造ロール表面として利用するため、本研究では、突起物の強度の向上を試みた。その結果、突起物の焼入れまたはプラズマ窒化により突起物の押しつけおよびスクラッチ強度が約2倍に増加すること、プラズマ窒化した突起物は高分子板への静的および繰り返し押しつけによっても先端が変形しにくいこと、突起物にSiC薄膜をスパッタコーティングすると、高分子膜の離型性が向上することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In order to increase the strength of multi-functional fine protrusions formed by sputter-etching of steels, surface modifications were carried out. Quenching or plasma-nitriding of the protrusions increased indentation and scratch resistances of protrusions to almost twice larger values than those of the as-sputter-etched protrusions. The indentation of nitrided protrusions to plastic plates produced many holes without deformation of tips of protrusions whereas the tips of as-sputter-etched protrusions were deformed under both static and repeated indentation. These results mean that the surface with plasma-nitrided protrusions is applicable to a roll to transport soft materials with large gripping force or to a roll to transcript many holes on the plastic plates to decrease light reflection and to increase adhesion of paint. Sputter coating of SiC film on the protrusion substrate facilitated the delamination of a plastic film molded in the protrusions.

研究分野：機械材料工学

キーワード：スパッタエッチング 微細突起物 表面硬化 強度評価

1. 研究開始当初の背景

現在、表面にさまざまな機能性を持たせるために、微細な突起物を利用する方法が盛んに研究されており、一部実用化されている。微細突起物によって得られる機能性の主なものは、光・赤外線吸収特性、電子・オゾン放出特性、センサー特性、超親水(油)・超撥水(油)性、触媒特性などである。

微細突起物を形成させる代表的な方法は、電子素子製造技術(マスクを用いたフォトリソグラフィとプラズマエッチング技術)、カーボンナノチューブで代表される CVD(化学蒸着)技術の利用、陽極酸化皮膜に形成される規則的な孔を型として利用する方法、イオンビームを用いたパターン形成などがある。一方、我々は、市販の鉄鋼材料・非鉄金属材料に、アルゴンガスを用いてスパッタエッチングし、ナノメータからミクロンメータ寸法の微細な突起物を形成する研究を行っている。この技術は、他の方法に比べると、突起物寸法の制御性・均一性に劣るが、製造コストが格段に安価であること、大面積表面の製造が容易であること、突起物の機械的特性が優れていることなど、大きな利点がある。

ところで、さまざまな機能をもつ突起物にとって、強度と耐久性は基本的に重要な特性であるが、とくに、微細突起物を、摩擦搬送用ロール、塗膜はく離防止用・光反射防止用の型・転造ロール(高分子膜表面に穴を付与する)、皮膜破碎ロールなど、機械的用途に利用する場合には、突起物の強度と耐久性の向上が不可欠である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、スパッタエッチングにより形成される微細突起物の表面処理を行い、その効果を評価することである。具体的には、下記の項目について研究を行う。

(1) 突起物を強化するため、焼入れおよびプラズマ窒化を行い、押し込み試験、スクラッチ試験により、突起物の強度を評価する。

(2) 突起物表面を、摩擦搬送ロール、光反射防止または塗装膜はく離防止のための穴あけロールとして用いた場合の強度・耐久性を評価するため、高分子板への突起物押し込み試験を行う。

(3) 突起物表面を、光反射防止膜製造用の型として用いるため、摩擦係数が小さく親水性のある SiC 薄膜を突起物にスパッタコーティングし、高分子膜の離型性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 高周波マグネトロンスパッタ装置を用い、スパッタ電力を 250W とし、アルゴンイオンによりマルテンサイト系ステンレス鋼 SUS410 (13%Cr-0.05%C)、SUS420J2 (12%Cr-0.35%C) および SUS440C (16%Cr-1.0%C) を 250W で 0.6-22ks スパッタエッチングして突起物形成挙動を調べた。つぎに、スパッタエッチングにより突起物が高密度で形成す

る SUS420J2 および SUS440C 鋼をアルゴンガス置換雰囲気中で 1273K に加熱後水焼入れし、突起物の強度をマイクロビッカース圧子押し込み試験により評価した。また、スパッタエッチングした SUS420J2 およびオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316 鋼について、突起物のプラズマ窒化を行った。窒化条件は、窒素ガス圧力 0.53-130Pa (一部、圧力 0.67Pa のアルゴンガスを混合)、窒化電力 50-200W、窒化時間 1.8-14ks である。プラズマ窒化の効果は、圧子押し込み試験およびナノスクラッチ試験で評価した。

(2) SUS420J2 鋼で形成された突起物を、ポリカーボネート(PC)、塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)板に、静的および繰返し押しつけ、突起物の変形挙動に及ぼすプラズマ窒化の効果調べた。

(3) 高速度鋼 SKH51 の微細突起物に SiC 薄膜をスパッタコーティングし、ウレタン樹脂を塗布・乾燥させ、突起物形状の転写性・離型性をピール試験により調べた。

4. 研究成果

(1) C 量の少ない SUS410 鋼では、突起物の形成に長時間を要し、14ks でも一部の結晶粒にしか突起物が形成されない。C 量が比較的多い SUS420J2 および SUS440C では、11ks 以下の短時間で試料全面に円錐状突起物ができる。SUS420J2 鋼を 11ks スパッタエッチングして形成される円錐状突起物の例を図 1 に示す。これらの突起物の先端は鋭く、突起物側面も比較的平滑である。また、底面直径は 20 μ m 以上であり、摩擦搬送ロール、穴明け用転造ロールの表面形状に適していると思われる。SUS420J2 鋼よりも炭素量の多い SUS440C 鋼では、SUS420J2 鋼よりも短いスパッタエッチング時間で同様の突起物ができるが、突起物表面が粗くなる。なお、エネルギー分散 X 線(EDX)分析によると、これらの突起物表面の Cr 濃度は素地(突起物のない部分)よりも多い。

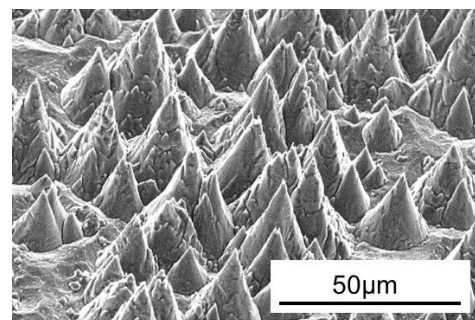


図 1 SUS420J2 鋼のスパッタエッチングにより形成された円錐状突起物

つぎに、これらの突起物試料を焼入れし、押し込み力 $F=0.5N$ として圧子押し込み試験を行ったところ、突起物の強度が大幅に上昇することが分かった。このように、焼入れによって突起物の強度を上昇させることができる

が、表面の酸化を防ぐためには、特別の雰囲気が必要である。

つぎに、SUS420J2 鋼で形成される突起物に、プラズマ窒化を行った。これにより得られた突起物の例を図 2 に示す。この図の試験片記号の数値は、それぞれ、プラズマ窒化時の、窒素またはアルゴンガス圧力 (Pa)、電力 (W) および時間 (ks) である。この図によると、 N_2 1.2Pa-200W-7.2ks 試験片 (a) の突起物は、スパッタエッチングしたままの突起物 (図 1) に比べ、先端が丸くなっている。一方、 N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks 試験片 (b) の突起物形状は、スパッタエッチングしたままの突起物と同じである。X 線解析および組織観察によると、 N_2 1.2Pa-200W-7.2ks 試験片では、突起物全体が窒化物層になっているが、 N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks 試験片の突起物表面には窒化物がほとんど形成されおらず、窒素の固溶が強化に寄与している。このように、窒素ガスに適量のアルゴンガスを混合すると、アルゴンイオンのスパッタが表面の窒素の侵入を促進するとともに (短時間で処理が終わる)、窒素イオンのスパッタによる突起物先端の鈍化を防止していることが分かる。

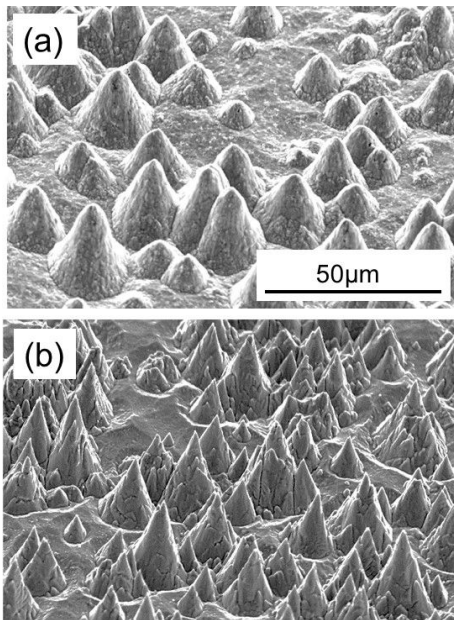


図 2 N_2 1.2Pa-200W-7.2ks 試験片 (a) および N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks 試験片 (b) の突起物形状

つぎに、プラズマ窒化した突起物表面にマイクロピッカーズ圧子を $F=2.9N$ の力で押し込み、複数の突起物が変形する領域 a^2 を求め、円錐形突起物の圧子押し込みに対する変形抵抗 (押し込み抵抗) $\sigma_1 = F/a^2$ を求めた。その結果をまとめて図 3 に示す。スパッタエッチングのままの突起物に比べて、グループ 1 の窒化条件では、窒化時間を 14ks と長くしても圧子押し込み抵抗は上昇しない。グループ 2

の条件では、窒化電力 50W では押し込み抵抗の上昇量が少なく、窒化電力を 100W 以上になると突起物全体が窒化物となって脆くなり、突起物に割れが入る。これに対し、グループ 3 の窒化条件、たとえば窒素ガスにアルゴンガスを混合して窒化した N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks 試験片は、スパッタエッチングしたままの突起物に比べ 1.8ks という短時間で押し込み抵抗が約 2 倍に増加し、突起物先端の鋭さも保持される。なお、図 3 の最後の欄に示すように、この試験片の突起物の押し込み抵抗は、焼入れにより得られる押し込み抵抗とほぼ同程度である。

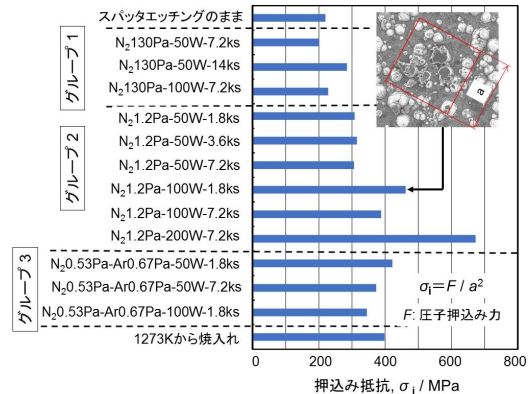


図 3 突起物の圧子押し込み抵抗に及ぼすプラズマ窒化の影響

つぎに、突起物のナノスクラッチ試験の結果を図 4 に示す。垂直力の増加速度が一定 ($0.17mN/s$) になるように制御されているので、スクラッチ圧子が突起物を引き倒したあとは、垂直力の減少を回復するためにスクラッチ深さが深くなる。このため、垂直力あるいはスクラッチ距離の増加とともに、スクラッチ深さおよびスクラッチ力が大きく変動しながら増加する。

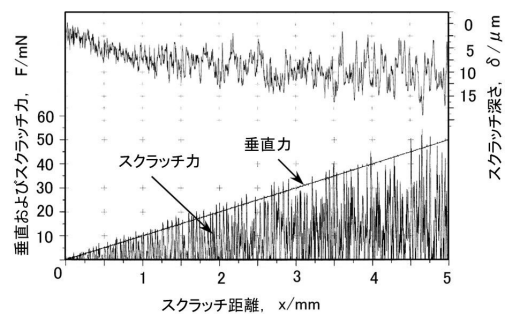


図 4 スパッタエッチングしたままの SUS420J2 突起物のナノスクラッチ曲線

図 5 は、スパッタエッチングのままの試験片、 N_2 1.2Pa-200W-7.2ks 試験片および N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks 試験片突起物の、同じスクラッチ深さ $5\mu m$ におけるスクラッチ力を比較した結果で、 N_2 0.53Pa-

Ar0.67Pa-50W-1.8ks 試験片のスクラッチ力は、スパッタエッチングのままの突起物のスクラッチ力の約2倍であり、圧子押し込み抵抗の測定結果にほぼ対応している。なお、厚い窒化物が形成される N_2 1.2Pa-200W-7.2ks 試験片突起物のスクラッチ強度は大きい、スクラッチによって突起物は脆性的に折れてしまい、靱性がない。

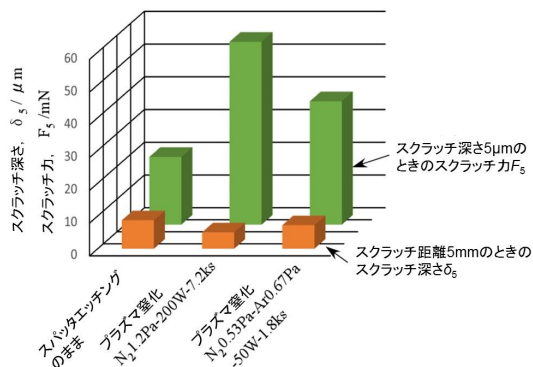


図5 突起物のスクラッチ強度の比較

図6は、スパッタエッチングによりSUS420J2鋼よりも微細な突起物が形成されるSUS316鋼について、押し込み力 $F = 9.8\text{mN}$ で圧子押し込み試験を行った結果の例である。スパッタエッチングのままの試験片(a)の圧痕面積に比べ、 N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks試験片(b)の圧痕面積は小さく、プラズマ窒化により押し込み抵抗が2倍以上に増加している。

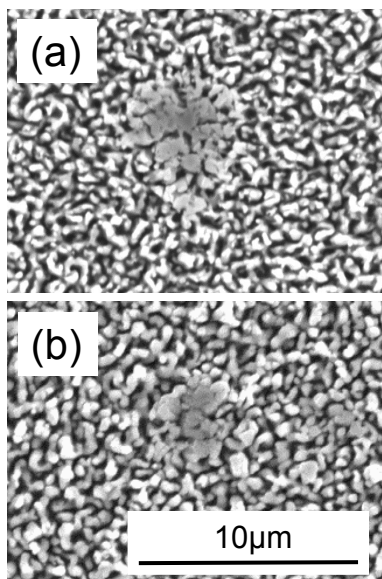


図6 スパッタエッチングのままのSUS316試験片(a)および N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks試験片(b)の圧痕

(2) 突起物表面を高分子板に押しつけて多数の穴を付与し、突起物の変形の様子を調べるとともに、反射防止用および塗装膜はく離

防止用高分子板を作製することを試みた。プラズマ窒化したSUS420J2鋼の円錐状突起物を、平均面圧 13MPa (押しつけ力を試料面積で除した値で、突起物を含まない部分の面積を含む)まで、4段階の面圧でPE板に押しつけたときの突起物先端形状を図7に示す。スパッタエッチングのままの試験片(a)の突起物は、押し込みにより先端が曲がっているが、プラズマ窒化により強化した N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks試験片(b)の突起物先端は真っ直ぐなままである。このように、プラズマ窒化した突起物の先端は大きな圧力に耐えることができる。

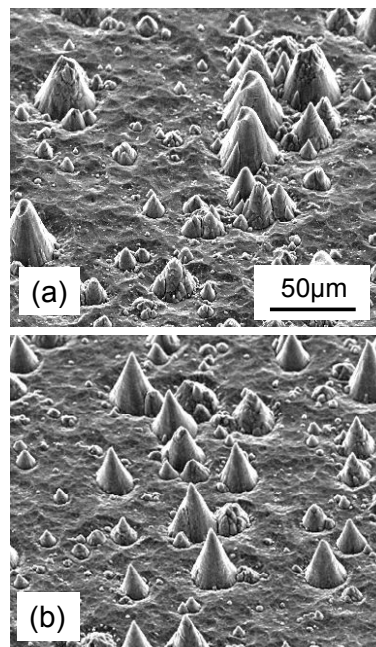


図7 スパッタエッチングのままの試験片(a)および N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks試験片(b)を、平均面圧 13MPa で、ポリエチレン板に押しつけたときの突起物先端の変形

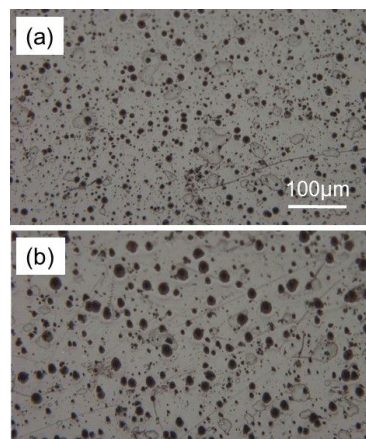


図8 N_2 0.53Pa-Ar0.67Pa-50W-1.8ks試験片の突起物をポリエチレン板に平均面圧 8.1MPa (a)および 13MPa (b)で押しつけたときに形成される穴

このときの PE 板に形成された穴の形状と分布を図 8 に示す。突起物の高さおよび寸法が同じではないので、形成される穴の大きさおよび深さもランダムである。また、PVC および PC 板に押しつけた場合も、スパッタエッチングのままの突起物は、先端が変形した。一方、プラズマ窒化した突起物は、PVC 板に対しては先端が変形しなかったが、比較的硬い PC 板に対しては、先端が変形した。なお、高分子では変形の回復が大きいので、突起物を押し込んだときの穴の大きさに比べ、除荷後の穴の大きさは小さくなる。

つぎに、PE 板に対し、平均面圧 78kPa として 1000 回の繰返し押しつけ試験を行った。スパッタエッチングしたままの突起物は先端がわずかに変形したが、プラズマ窒化した突起物は変形が起こらなかった。一方、PVC 板に対しては、スパッタエッチングしたままの突起物では、先端が大きく変形したが、プラズマ窒化した突起物では変形が起こらなかった。プラズマ窒化した突起物は、平均面圧を 312kPa としても、先端の変形は起こらなかった。

また、外径 57mm、厚さ 5mm の SUS420J2 のリングを作製し、突起物を形成したリングを重ね合わせて幅 50mm の転造ロールに組み立てた。これにより、高分子板に効率よく穴を付与することができた。なお、穴の密度は圧延回数により、穴の深さは上下ロールの間隔により調整できる。

以上のように、プラズマ窒化は、焼入れにより硬化できない鋼でも処理ができるという一般的な特徴に加えて、突起物のスパッタエッチング後、同じ装置を用いて短時間で処理ができるというプロセス上の利点があり、突起物の強化に有効な方法であると言える。

(3) 離型性に優れた反射防止膜製造用の型を作製するため、スパッタエッチングした SKH51 突起物 (寸法が $1\mu\text{m}$ 以下) の上に SiC 薄膜をスパッタコーティングした。この突起物の型にウレタン樹脂 (厚さ $100\mu\text{m}$) を塗布して硬化させ、ピール試験により離型性を調べた。その結果を図 9 に示す。

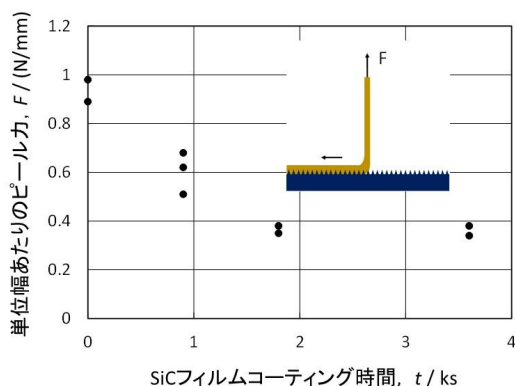


図 9 SiC フィルムコーティング時間とピール力の関係

この図から、突起物に SiC 薄膜をコーティングすると、ピール力が大幅に低下し、離型性が向上することが分かる。この原因としては、SiC のコーティングにより、突起物表面が平滑になったこと、突起物間隔が減少して樹脂の埋まり込み深さが減少したこと (ただし、突起は転写されている) などが考えられる。離型性には複雑な現象が関与しているが、高分子材料とコーティング材料の最適な組み合わせ、加熱温度の影響などを検討しながら、離型性の支配因子について、今後も引き続き研究する予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

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、査読有、100 巻、2014、pp. 647-655

<http://dx.doi.org/10.2355/tetsutohagane.100.647>

Keijiro Nakasa, Akihiro Yamamoto, Rongguang Wang, Tsunetaka Sumomogi, Effect of plasma nitriding on the strength of fine protrusions formed by sputter etching of AISI type 420 stainless steel, Surface and Coatings Technology, 査読有, Vol. 272, 2015, pp. 298-308.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.048>

〔学会発表〕(計 1 件)

中佐啓治郎、山本旭宏、王 栄光、李木経孝、ステンレス鋼のスパッタエッチングによって形成された微細突起物の強度に及ぼすプラズマ窒化の影響、日本金属学会・日本鉄鋼協会中国四国支部講演大会、2014 年 8 月 21 日-8 月 22 日、徳島市南常三島町、徳島大学

〔その他〕

ホームページ等

<http://www006.upp.so-net.ne.jp/nakasa/>

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・研究員
 研究者番号：80034370

(2) 連携研究者

王 栄光 (WANG, Rongguang)
 広島工業大学・工学部・教授
 研究者番号：30363021