



T. Suzuki

カーボンナノチューブ複合化による高温軟化現象を利用した微細金型の形状創成

鈴木 庸久*

1. まえがき

ナノインプリント技術は、微細な凹凸パターンのあるモールド(型)を、樹脂などの被成形体に押し当てパターンを転写することでナノスケールの構造体を成形する加工技術であり、近年、半導体、ストレージメディア、光学フィルム、光学素子、バイオデバイスなどさまざまな分野の次世代製品の開発に応用されてきている。樹脂シートをガラス転移温度以上(200°C程度)まで加熱することで軟化させ、微細な凸凹を付与した型を押し付けることでナノスケールのプレス転写を行う熱ナノインプリントにおいては、型の損耗が激しいことから、マスター型から転写型を複製する簡便な技術が要求されている。現在、シリコンなどのマスター型から電鍍法などにより、ニッケル製の転写型を製造しているが、処理時間が長いことやめっき浴の管理や剥離が難しいなど課題も多く、高価な技術となっている¹⁾³⁾。さらに、量産性を考慮したロール型インプリントでは、型となるロール上に微細パターンを形成しなければならない。電鍍転写後にロールに貼りつけてロール型を作製する場合はつなぎ目が問題となり、ロール形状に直接微細パターンを形成するには設備的な制約がある。

そこで、本研究では、ナノインプリント用転写型の作製において、マスター型から、電鍍ではなく、ナノインプリント(塑性加工)により簡便に転写型を形成する手法を提案し、その可能性を検討した。特に、前記手法を実現させるために、樹脂シートへの転写温度では硬度を有し、転写型の塑性加工温度(400°C以上)において高温軟化現象を発現するカーボンナノチューブ(CNT)を複合した微細結晶ニッケル基金型材料(めっき被膜)を開発した。CNT複合ニッケルめっき(Ni-CNT)被膜は、CNTの複合化により、硬さ、耐磨耗性や摩擦特性などが改善することが知られている⁴⁾⁷⁾。しかし、CNTの複合化による高温硬さ、熱処理による結晶構造の変化などの特性についての報告はない。本報告では、Ni-CNT被膜のナノインプリントに

よる高温軟化特性および塑性加工による転写性を示すとともに、その高温軟化メカニズムを明らかにするために、CNT複合化による高温時の硬さ、結晶構造の変化⁸⁻⁹⁾を合わせて報告する。

2. 実験方法

2.1 超音波援用複合めっき法

Ni-CNT被膜の成膜は、平均直径9.5nm、平均長さ1.5μmの多層CNT(Nanocyl製NC7000)を添加したスルファミン酸ニッケル浴(Ni(NH₂SO₃)₂·4H₂O: 500 g/L, NiCl₂·6H₂O: 4 g/L, H₃BO₃: 33 g/L)を用いた電気めっきにより行った。表1にめっき条件を示す。電流密度5A/dm²、浴温度45°Cの条件として、ホーン式の超音波攪拌(27kHz, 200W)を用いて被膜を形成した¹⁰⁾。ホーン端面で生じる超音波振動により、基板近傍のめっき液は強力に攪拌され、凝集しやすいCNTの液中での分散性を向上させ、CNTが均一に分散した緻密な複合めっき被膜を得ることができる。

2.2 めっき被膜の評価

CNT添加量0, 1.6 g/Lの条件でニッケルめっき被膜を成膜し、高温ビッカース硬度計(ニコン製QM-2)を用いて、室温~600°Cの温度範囲で高温ビッカース硬度試験(測定荷重: 0.98N)を行った。また、高温ホルダーを有する透過型電子顕微鏡(in situ TEM, 日立ハイテクノロジーズ製H-9500)により、集束イオンビーム(FBI, 日立ハイテクノロジーズ製NB5000)により切り出した断面試料を高温に加熱しながら結晶構造の変化を動的に観察、分析した。

Table 1 The electroplating bath composition and the operating conditions

Bath	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ · 4H ₂ O: 500 g/L, NiCl ₂ ·6H ₂ O: 4 g/L, H ₃ BO ₃ : 33 g/L, CNTs: 0 – 10 g/L
Agitation	Horn sonication ¹⁰⁾
Bath temperature	45 °C
Current density	-5 A/dm ²
Process time	60 min
Substrate	High Speed Steel (SKH51)

* 山形県工業技術センター化学材料表面技術部 主任専門研究員

熱処理 (500°C, 3時間) による結晶構造の変化, 結晶サイズおよび結晶配向性は, X線回折 (XRD, リガク製 RINT-2500) および電子線後方散乱回折法 (EBSD) により評価した. また, 熱重量測定・示差熱分析 (TG-DTA, リガク製 TG8120) により, 再結晶温度およびエネルギー量を測定した.

2.3 ナノインプリントによる転写性の評価

図1に, マスター型から熱ナノインプリントにより, 転写型を形成する手順を示す. マスター型は, シリコン製で, 5 μ m のスクエアドットパターンとした. 熱ナノインプリント装置 ((SCIVAX 製 X-300)) を用いて, 真空雰囲気中で 500°C に加熱した状態で, マスター型をめっき被膜表面に 3 MPa で押し込み, 塑性変形によって, めっき被膜にマスター型の形状を転写した. 保持時間は 60 秒とした.

3. 実験結果および考察

3.1 高温硬さと高温 TEM 観察

図2に, 通常ニッケルめっき (Ni) 被膜と CNT 複合ニッケルめっき (Ni-CNT) 被膜の高温ビッカース硬さの測定結果を示す. Ni-CNT 被膜は, 室温において Ni 被膜の2倍以上の硬度 (約 600HV) を有する. 室温での硬さ向上は, CNT の複合化による複合則で示される強化およびニッケル母相の結晶微細化 (図3(a)) によるものである⁸⁾. Ni 被膜は, 温度上昇に従い, 徐々に硬さが低下した. 一方, Ni-CNT 被膜は, 300°C 以上において, 急激な硬さの低下が見られ, 400°C 以上においては, Ni 被膜に比べて極端に硬さが低く, 50HV 以下となった. なお, 600°C まで加熱した後, 室温から再度, 高温硬さ試験を行った場合, このような高温軟化現象は見られなかった.

図3(a), (b), (c)に, 室温, 600°C, 800°Cにおける Ni-CNT 被膜の断面 TEM 写真と電子線回折像を示す. 図3(a)より, 室温においてニッケル母相の結晶が数十 nm 以下であり, 電子線回折像がリング状であることから非常に微細な多結晶体であることがわかる. このような結晶粒の微細化は, 被膜に取り込まれた CNT 表面の欠陥部がニッケル結晶の核生成サイトとなることに起因する. 核生成サイトが増加することにより, 結晶粒の成長よりも核生成により多くのエネルギーが使われるためである⁹⁾.

図3(b)より, 600°Cでは, 一部で再結晶, 結晶粒成長が起こり始めている. ただし, これ以下の温度では結晶に変化は見られなかった, 図3(c)より, 800°Cでは, 全体的に結晶粒成長が完了し, これ以上加熱しても大きな変化はなかった. 結晶粒成長後, CNT は粒界に偏

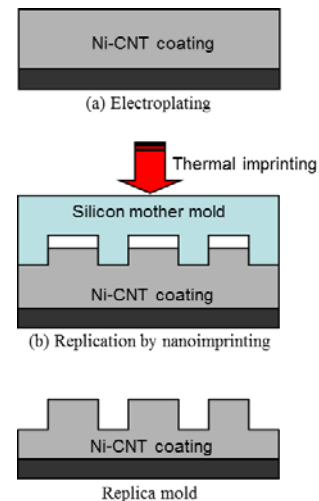


Fig. 1 Replication procedure of Ni-based CNT composite mold by nanoimprinting. (a) A Ni-based CNT composite coating is prepared. (b) High-temperature softening allows the coating to faithfully reproduce the master mold. (c) Upon cooling, the coating retains the master mold impression.

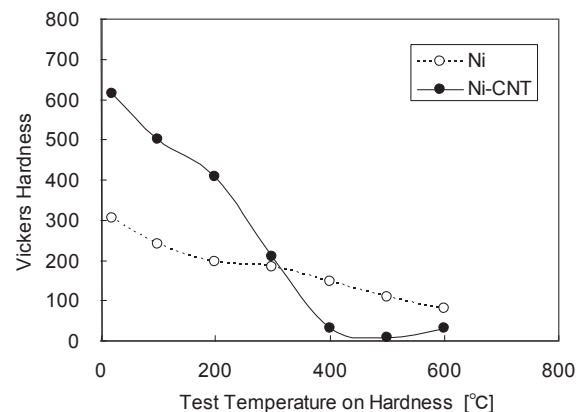
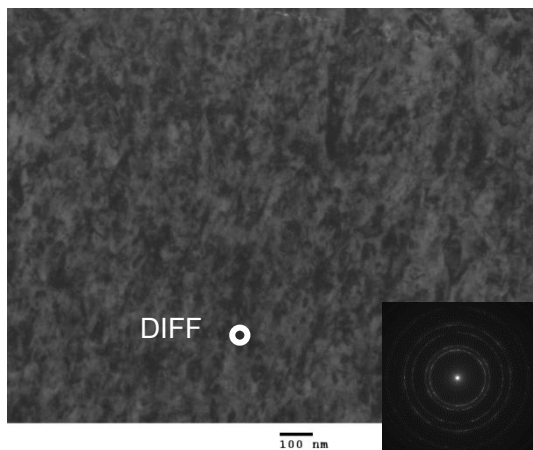


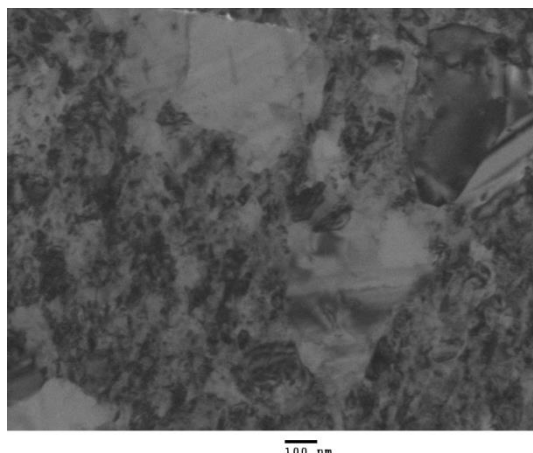
Fig. 2 High-temperature hardness of Ni-based CNT composite coatings and normal nickel coatings⁸⁾.

析していることが確認された. 図3(c)の電子線回折像より, 分析点において, ほぼ単結晶であることがわかる.

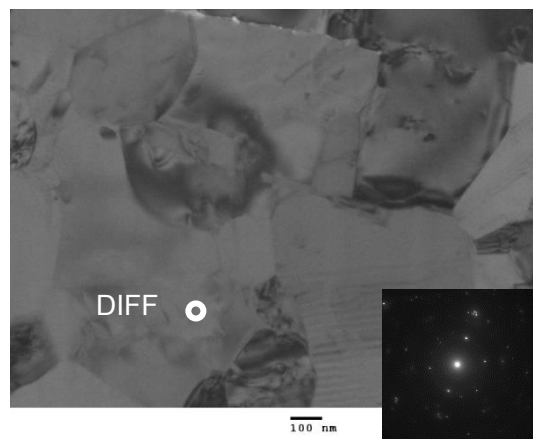
高温 TEM 観察結果より, Ni-CNT 被膜の再結晶, 結晶粒成長が起こる温度は 600°C 付近であることがわかった. 高温硬さ試験で, 急激な高温軟化現象が起こった 300–400°C と温度域が異なる. この原因は, 温度域において, 高温軟化現象のメカニズムが異なるためであると考えられる. 粒界すべりを伴う高温軟化現象 (コア・マントル型) の場合, 結晶粒成長が起こらない温度でも, 粒界すべりが活性化する温度に達すると圧力を加えることにより, 大変形が起こることが知られている.



(a) at room temperature



(b) at 600°C



(c) at 800°C

Fig. 3 In situ TEM images and diffraction of Ni-based CNT composite coatings at high temperature⁸⁾

3.2 熱処理による硬さおよび結晶構造の変化

図4にNi被膜とCNT添加量の異なるNi-CNT被膜の熱処理温度による室温でのビッカース硬さの変化を示す。熱処理温度400–600°Cでは、CNTの有無、量にかかわらず、約150HVでほぼ同じ硬さとなった。また、熱処理温度300°Cでは、Ni被膜よりもNi-CNT

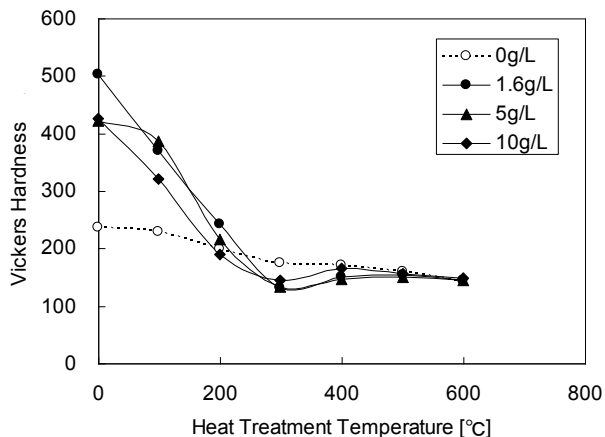


Fig. 4 Vickers hardness versus heat-treatment temperature of Ni-based CNT composite coatings⁹⁾.

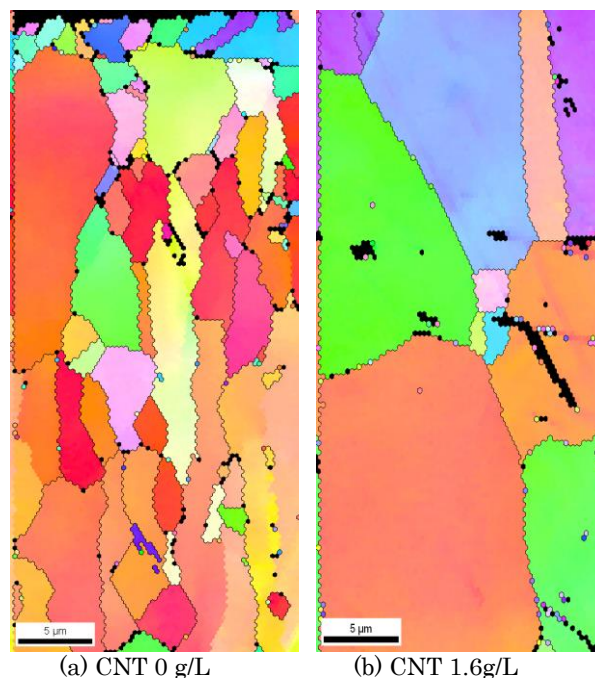


Fig. 5 Inverse pole figures (IPFs) of cross-sectional Ni-based coatings with/without CNTs after heat treatment (temperature: 500°C, time: 3 h) analyzed by electron backscatter diffraction (EBSD)⁹⁾.

被膜の硬さが低くなることがわかった。

図5(a), (b)に、それぞれ500°Cでの熱処理後のNi被膜およびNi-CNT被膜断面のEBSD分析結果を示す。Ni被膜およびNi-CNT被膜ともに、熱処理後は結晶粒成長が見られるが、Ni-CNT被膜において、より大きな結晶粒が確認できる。高温TEM観察では、500°C付近において著しい結晶粒成長は見られなかった。これは、観察のため、厚さ100nm程度に薄片化していることで、結晶粒成長の方向が制限され、EBSDで観察した試料に比べて、著しい結晶粒成長が発生する温

度が高くなったことが考えられる。

図6(a), (b)に, それぞれ Ni 被膜および Ni-CNT 被膜の 500°Cでの熱処理前後の結晶配向性を示す. 結晶配向性は, XRD のピーク比から, Wilson の式を用いて求めた¹¹⁾. すべての配向指数が 1 に近づくほど標準的なランダム多結晶体であることを示す. 図6より, Ni 被膜は(200)に配向した柱状結晶のめっき被膜であり, Ni-CNT 被膜はランダムな結晶を有するめっき被膜であることがわかる. さらに, 500°Cでの熱処理後もその傾向は変わらない. つまり, 粒成長は, 配向性を維持したまま進行したといえる.

以上より, 配向性がなく, ランダムで微細な結晶体である Ni-CNT 被膜は, 配向性が強く柱状結晶である Ni 被膜に比べて, 熱処理によって等法的に結晶粒成長が進行しやすい. その結果, 熱処理によって, より大きな結晶粒を形成したものと考えられる.

3.3 高温軟化現象のメカニズム

図7(a), (b)に, Ni 被膜と Ni-CNT 被膜の TG-DTA 測定結果を示す. Ni 被膜と Ni-CNT 被膜は, それぞれ 359.9°C, 377.0°Cにおいて発熱ピークが見られ, Ni-CNT 被膜の発熱ピークは Ni 被膜に比べて大きい. これは再結晶, 粒成長に起因する反応と考えられ, Ni 被膜に比べて, Ni-CNT 被膜は再結晶, 結晶粒成長を促すエネルギーを多く持っているといえる. 図7(c)に, 熱処理後の Ni-CNT 被膜の TG-DTA 測定結果を示す. 熱処理後の Ni-CNT 被膜には, 熱処理前の Ni-CNT 被膜に見られた 300–400°C付近での発熱ピークは見られない.

再結晶, 結晶粒成長の駆動力は, 転位密度と相関があることが知られている. Ni-CNT 被膜の場合, ナノ材料で表面積の大きな CNT とニッケル母相の界面には多数のミスフィット転位が存在する. Ni-CNT 被膜が持っているこれらの多数の転位の存在とランダムで微細な結晶構造によって, 等方的で大きな結晶粒成長が生み出されていると考えられる. この仮定は, 熱処理後の Ni-CNT 被膜の TG-DTA 測定結果に発熱ピークが見られず, さらに熱処理後の Ni-CNT 被膜が高温軟化現象を示さないことが裏付ける. 熱処理によって, 転位も消滅し, 結晶粒は内部ひずみ(内部応力)を持たない安定した被膜になったため高温軟化現象を示さなかったと考えられる.

以上の結果より, 本報告では, Ni-CNT 被膜が等方的で大きな結晶粒成長駆動力を有していることから, Ni-CNT 被膜に見られる高温軟化現象は, 粒成長を伴う超塑性変形挙動に近いメカニズムにより発現してい

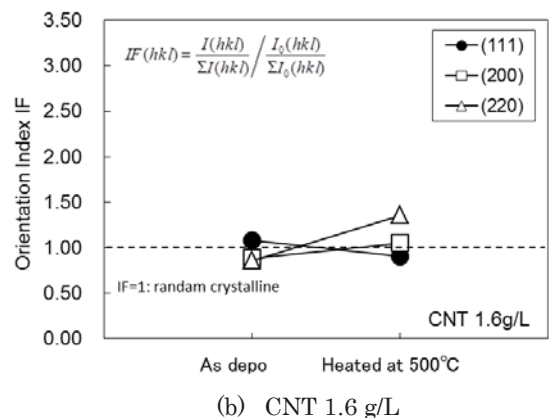
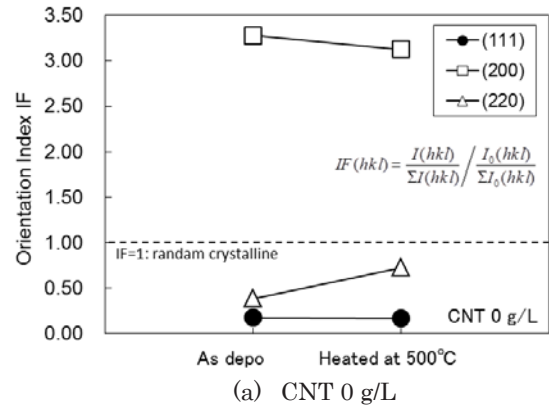


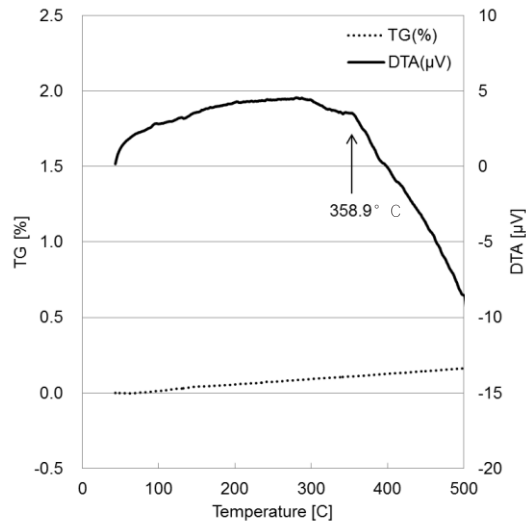
Fig. 6 Orientation index (IF) of Ni-based coatings before and after heat treatment (temperature: 500 °C, time: 3 h) analyzed by X-ray diffraction (XRD)⁹⁾. IF was calculated by the Wilson formula¹¹⁾.

るものと結論づける.

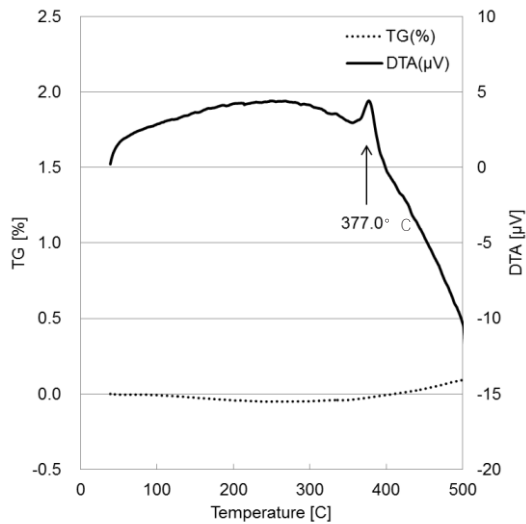
ただし, 高温 TEM 観察時の粒成長温度と高温軟化現象の温度に差があること, 300°Cの熱処理において Ni-CNT 被膜が, Ni 被膜以下の硬さになることなど, 明らかになっていない部分がある. このため, 特にこの 300–400°C付近の領域においては, 粒界すべりを伴うコア・マントル型など, 別の超塑性変形挙動の可能性を完全に否定するものではない.

3.4 ナノインプリントによる微細形状の転写

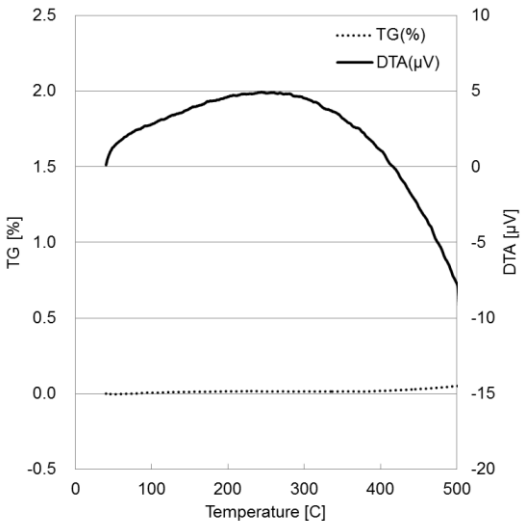
図8(a), (b)に, シリコン製マスター型と熱ナノインプリントにより, 5 μm スクエアドットパターン¹²⁾の微細形状を転写した Ni-CNT 被膜表面の SEM 写真を示す. 一部, 形状が崩れているところはあるものの, 熱ナノインプリントにより, 数 μm 程度の微細形状の転写が可能であることが示された. 一方, 通常のニッケルめっき被膜に対して, 熱ナノインプリントで形状を転写することはできなかった. 超塑性を用いた微細形状の転写については, 3 元系以上の合金材料を用いた例が報告されているが, いずれも厳密な合金組成を求めら



(a) Normal Ni as deposited

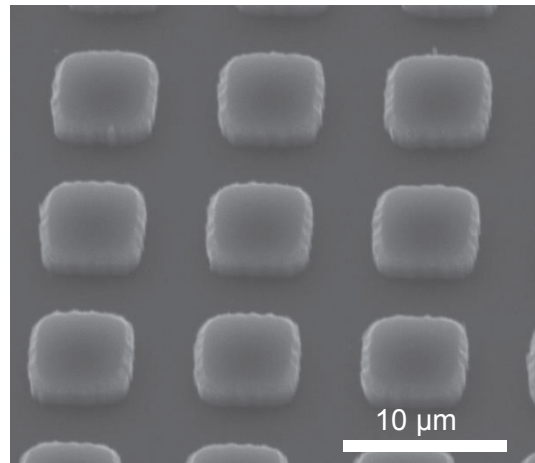


(b) Ni-CNT, as deposited, showing a recrystallization event at 377°C

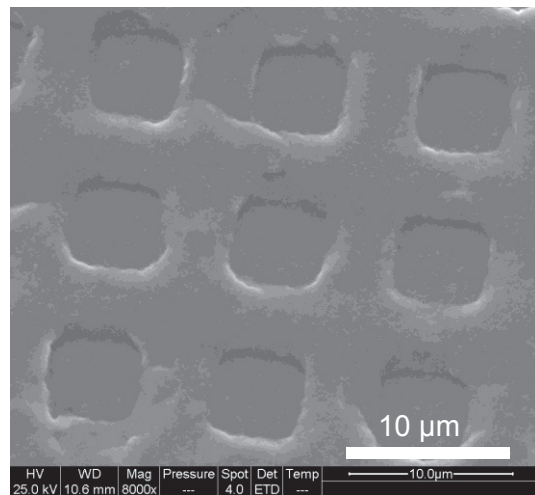


(c) Ni-CNT after heat treatment. No further recrystallization is evident.

Fig. 7 Thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) of Ni-based coatings with/without CNTs before/after heat treatment at 500 °C⁹⁾.



(a) Silicon master mold



(b) replica nickel mold

Fig. 8 SEM images of a mother mold and a replica nickel mold containing CNTs formed by thermal nanoimprint⁹⁾

れるため材料合成が難しいという課題がある。一方、本研究によって開発された Ni-CNT 被膜は、純ニッケルの母相に CNT を分散させた極めて単純な材料であり、ナノインプリント転写型を始め、金属の微細形状部品等への応用が大いに期待できる。

4. まとめ

本報告では、複合めっき法によって、カーボンナノチューブ (CNT) を複合した微細結晶ニッケル基金型材料 (Ni-CNT 被膜) を開発し、その高温軟化特性を用いて、ナノインプリント (塑性加工) により、ナノインプリント用の転写型を形成する手法を検討し、以下の結果を得た。

(1) 超音波援用複合めっき法によって形成した Ni-CNT 被膜は数十 nm 以下のランダム配向のニッケル結晶体であり、等方的で大きな結晶粒成長駆動力を有している。

(2) Ni-CNT 被膜の高温軟化現象は、400℃以上で発現し、50HV 以下となる。

(3) 高温軟化現象を用いて、Ni-CNT 被膜表面への熱ナノインプリントによる 5 μm のスクエアドットパターン¹⁾の微細形状転写が可能であることを示した。

謝 辞

本研究は、公益財団法人天田財団からの一般研開発助成により実施した研究に基づいていることを付記するとともに、同財団に感謝いたします。

参考文献

- 1) Hansen, H. N., Hocken, R. J. and Tosello, G., "Replication of micro and nano surface geometries", *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, Vol. 60 (2011) pp. 695-714.
- 2) Heyderman, L. J., Schiff, H., David, C., Ketterer, B., Auf der Maur, M. and Gobrecht, J., "Nanofabrication using hot embossing lithography and electroforming", *Microelectronic Engineering*, Vol. 57-58 (2001) pp. 375-380.
- 3) Zhou, Y., Luo, G., Asbahi, M., Eriksson, T., Keil, M., Ring, J., Carlberg, P., Jiawook, R. and Heidari, B., "A method for metallic stamp replication using nanoimprinting and electroforming techniques", *Microelectronic Engineering*, Vol. 91 (2012) pp. 112-120.
- 4) Wang, L. Y., Tu, J. P., Chen, W. X., Wang, Y. C., Liu, X.K., Olk, C., Cheng, D. H. and Zhang, X.B., "Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings", *Wear*, Vol. 254 (2003) pp. 1289-1293.
- 5) Chen, X. H., Cheng, F.Q., Li, S. L., Zhou, L. P. and Li., D. Y., "Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes", *Surface and Coatings Technology*, Vol. 155 (2002) pp. 274-278.
- 6) Suzuki, T., Kato, M., Saito, H. and Iizuka, H., "Friction and wear properties of nickel matrix reinforced by carbon nanotubes for electroformed diamond blades", *Proceedings of the 3rd International Conference on Nanomanufacturing*, 2012
- 7) Suzuki, T. and Konno, T., "Improvement in tool life of electroplated diamond tools by Ni-based carbon nanotube composite coatings", *Precision Engineering*, Vol. 38, (2014) pp. 659-665.
- 8) Suzuki, T., Kato, M., Matsuda, T. and Kobayashi, S., "High Temperature Hardness of Electrodeposited Nickel-based Carbon Nanotube Composite Coatings", *ECS transactions*, Vol. 50, (2013) pp. 165-169.
- 9) Suzuki, T., Kato, M., Matsuda, T., Kobayashi, S., "High-temperature softening of nickel-based carbon nanotube composite coatings for the fabrication of nickel-based nanoimprint molds by thermal imprinting", *Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing*, Vol.8, No.4, (2014), Paper No.14-0111
- 10) Suzuki, T. and Kato, M., "Effects of Sonication on Electrodeposited Nickel-based Carbon Nanotube Composites Coatings", *ECS transactions*, Vol. 50, (2013) pp. 55-62.
- 11) Wilson, K. S. and Rogers, J. A., *Technical Proceedings of American Electroplaters Society*, Vol. 51 (1964) pp. 92-95.