カーボンナノチューブ複合化によるニッケル金型材の結晶微細化と

高温軟化現象を利用した微細金型の形状創成

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 鈴木庸久
(平成 24 年度一般研究開発助成 AF-2012024)

キーワード:カーボンナノチューブ (CNT),複合めっき,ナノインプリント転写型

1. 研究の目的と背景

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℃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 マスター型から電鋳法などにより,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. 電鋳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、電鋳ではなく、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℃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, 耐摩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.そこで,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,結晶構造の変化を合 わせて報告する⁸⁻⁹⁾.

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 1.5 µm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℃の条件で、図1に示すホーン式の超音波攪拌

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	$-5 \mathrm{A/dm^2}$
Process time	60 min
Substrate	High Speed Steel (SKH51)



Fig. 1 Schematic illustration of the ultrasonic-assisted electroplating setup using a horn sonication method¹⁰⁾.

(27kHz, 200W)を用いて被膜を形成した ¹⁰. 超音波ホー ン端面からの超音波振動により, 基板表面は強力に撹拌さ 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℃の温度範囲で高温ビッカース硬さ試験 (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)により,集束イオ ンビーム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.

熱処理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)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2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、 5µm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、真空雰囲気で 500℃に加熱した状態で、マスター型をめっき被膜表面に 3 MPaの圧力で押しみ、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.圧力の保持時間は60秒 とした.



Replica mold

Fig. 2 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.

3. 実験結果

3.1 高温硬さと高温 TEM 観察

図3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 以上の硬さ (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的な強化およびニッケル母相 の結晶微細化 (図 4(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ていく.一方,Ni・ CNT 被膜は,300℃以上において,急激な硬さの低下が見 られ,400℃以上においては,Ni 被膜に比べて極端に硬さ が低く,50HV 以下となる.なお,600℃まで加熱した後,



Fig. 3 High-temperature hardness of Ni-based CNT composite coatings and normal nickel coatings⁸⁾.



(a) at room temperature



(b) at 600°C



(c) at 800°C

Fig. 4 In situ TEM images and diffraction of Ni-based CNT composite coatings at high temperature $^{8)}\,$

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い.

図4(a), (b), (c)に, 室温, 600℃, 800℃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4(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



Fig. 5 Vickers hardness versus heat-treatment temperature of Ni-based CNT composite coatings⁹.

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,核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4(b)より,600℃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4(c)より、800℃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 は粒界に偏析していること が確認されている.図4(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℃以上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℃と温度域が異なる.この温度差は,静的な状態と圧 力がかかった状態の違いによるものと考えられる.

3.2 熱処理による硬さおよび結晶構造の変化

図5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℃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℃では、Ni被膜よりもNi-CNT被膜の硬さが低く なることがわかった.

図 6 (a), (b)に, それぞれ 500℃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



(b) CNT 1.6g/L

Fig. 6 Inverse pole figures (IPFs) of cross-sectional Ni-based coatings **CNTs** with/without after heat treatment (temperature: 500°C, time: 3 h) analyzed by electron backscatter diffraction (EBSD)⁹⁾.



Fig. 7 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⁾.

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.

図 7 (a), (b)に, それぞれ Ni 被膜および Ni-CNT 被膜 の 500℃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7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℃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 8 (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℃, 377.0℃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8(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℃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



Fig. 8 Thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) of Ni-based coatings with/without CNTs before/after heat treatment at 500 °C^{9} .

(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℃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℃ 付近の領域においては、コア・マントル型などの超塑性変 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 9 (a), (b)に, シリコン製マスター型と熱ナノインプリ



(a) Silicon master mold



(b) replica nickel mold

Fig. 9 SEM images of a mother mold and a replica nickel mold containing CNTs formed by thermal nanoimprint⁹⁾

ントにより、5 µm スクエアドットパターンの微細形状を 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.結論

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提案し,可能性を示した.

超音波援用複合めっき法に形成した Ni-CNT 被膜は数 + 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. 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.この高温軟化現象は,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るものと考えられる.こ の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5μmのスクエアドットパターンの微細 形状転写が可能であることを示した.

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の一般研究開発 助成(AF-2012024)により行われたものである. 記して 感謝する.

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., Schift, 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 3nd 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.