

平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「鉄をベースとした新素材での微細精密ガラス金型加工方法
及び高温ガラスプレスに適した材料への改質に関する研究」

研究開発成果等報告書

平成22年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 財団法人 大阪科学技術センター

— 目 次 —

第1章 研究開発の概要	1
1.1 研究開発の背景・研究目的および目標	1
1.1.1 研究の目的	1
1.1.2 研究の概要	1
1.1.3 目標	1
1.2 研究体制	2
1.2.1 研究組織	2
1.2.2 管理体制	3
1.2.3 再委託先	3
1.2.4 管理員及び研究員	4
1.2.5 研究開発推進委員会 委員・オブザーバー	5
1.3 成果概要	6
1.3.1 ナノメタル型の表面処理に係わる課題	6
1.3.2 可視光用 DOE 金型、赤外用 DOE 金型を想定した切削技術確立	7
1.3.3 ナノメタル工具鋼型のモールド成形に関する技術開発	7
1.4 当該プロジェクトの連絡窓口	8
第2章 ナノメタル型の表面処理に係る課題	9
2.1 ナノメタル向け高密度プラズマ窒化装置の開発	9
2.1.1 はじめに	9
2.1.2 窒化装置の概要	10
2.1.3 高密度プラズマ窒化装置の挙動	12
2.1.4 おわりに	13
2.2 高密度プラズマ窒化による高硬度、耐熱性向上	14
2.2.1 はじめに	14
2.2.2 400℃におけるプラズマ窒化	14
2.2.3 400℃窒化ナノメタルの硬度	15
2.2.4 ナノメタル窒化材の硬度・窒化深さ確認	17
2.2.5 窒化状態の評価試験測定結果	17
2.2.6 おわりに	22
2.3 CrN コーティングを併用した最適型	23
2.3.1 はじめに	23
2.3.2 反応性スパッタリング	23
2.3.3 Cr-CrN 傾斜構造インターレイヤー技術の確立	27

2.3.4	窒化を併用したナノメタル工具鋼への CrN コーティングの評価	28
2.3.5	おわりに	30
2.4	DLC 被膜との複合処理技術の開発	31
2.4.1	はじめに	31
2.4.2	下層金属層改質による離型性向上の試み	31
2.4.3	下層金属層の金属種変更による基材密着性向上	36
2.4.4	おわりに	44
第 3 章	可視光用 DOE 金型、赤外用 DOE 金型を想定した切削技術確立	45
3.1	楯円振動切削による微細刃先加工課題の検討	45
3.1.1	はじめに	45
3.1.2	実施内容	45
3.1.3	バインダレス cBN 工具による加工性検討	46
3.2	DOE 金型加工技術開発	49
3.2.1	はじめに	49
3.2.2	バインダレス cBN 工具による DOE 形状の加工	49
3.2.3	おわりに	51
第 4 章	ナノメタル工具鋼のモールド成形に関する技術の開発	52
4.1	成形環境での複合被膜効果を確認する成形実験	52
4.1.1	はじめに	52
4.1.2	複合コーティング	52
4.1.3	複合コーティング効果	53
4.1.4	成形環境での複合被膜効果を確認する成形実験の実施	55
4.1.5	おわりに	58
4.2	高温モールド成形環境での最適条件の抽出	59
4.2.1	はじめに	59
4.2.2	膨張係数差が及ぼす影響	59
4.2.3	冷却課程での超鋼材との比較	60
4.2.4	おわりに	63
4.3	可視光用 DOE ガラスのモールド成形性評価	63
4.3.1	はじめに	63
4.3.2	テスト内容	63
4.3.3	おわりに	66
第 5 章	全体総括	67

第1章 研究開発の概要

1.1 研究開発の背景・研究目的および目標

1.1.1 研究の目的

従来不可能であった複雑形状高機能精密レンズのモールドプレス成形を実現し、最終製品（自動車・家電等）の高機能化、低コスト化を図る。

年々高騰するレアメタル(W, Co)主体の材料需給の形態から脱却し、精密レンズ製造コストの安定化を図る。

1.1.2 研究の概要

鉄ベースの材料であり、良好な切削加工性を保持しながら高硬度・鏡面実現性をも併せ持つ、ナノメタル工具鋼をガラスモールドプレス金型材料として実用化する。

実用化試験のステップについては下記のとおり。

- 【1】高密度プラズマ窒化による更なる高温硬度の改善、表面コーティング処理プロセスの確立によるガラス離型性の向上を行い、ナノメタル工具鋼の金型材料としての特性を向上させる。
- 【2】改質したナノメタル工具鋼を対象として、DOE（Diffractive Optical Element：回折光学素子）を始めとする複雑な構造を有する金型を切削により精度良く加工する技術を確立する。
- 【3】上記技術により作製した金型を用いて、実際に製品となるレンズをプレスし、成形最適条件の割り出し、成形品の評価を行い、金型が実用に耐えるものであることを証明する。

上記 DOE 金型、並びにサンプルレンズの完成を本研究の目標到達の基準とし、作製したサンプルは委託期間終了後、ユーザー企業への直接アピールや展示会出展に利用し、事業化計画へと繋げる。

1.1.3 目標

【表面処理にかかわる課題】

- ①400℃以下での窒化を実現すること。
- ②毎時 2.5μ m以上の処理能力を持つこと。
- ③表面硬度 1500Hv を実現すること。
- ④700℃のガラス成形を行っても金型の変形がないこと。
- ⑤600℃加熱後のスクラッチ試験での耐荷重 8 5 N以上。
- ⑥ガラス融着試験において、融着なきこと。

【可視光用 DOE 金型、赤外用 DOE 金型を想定した切削技術確立】

- ⑦微細形状創生を想定した最適加工条件・工具形状を見出すこと。

⑧段差 5～7 μm オーダーの赤外用または、段差 1 μm 程度の可視光用 DOE の形状を、形状創生すること。

⑨金型底部に生成するロストエリアを最小化する加工条件を決定すること。

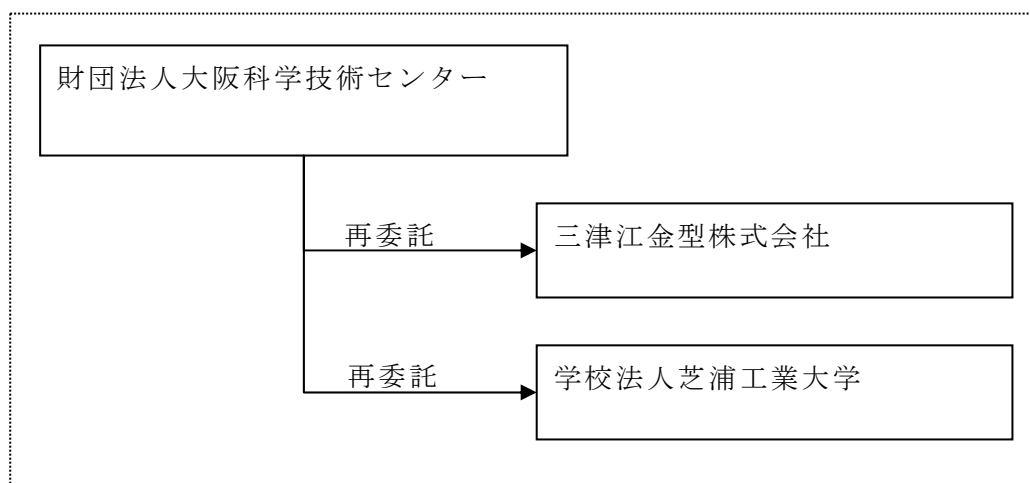
【ナノメタル工具鋼のモールド成形に関する技術の開発】

⑨レンズ成形回数 500 回以上経過しても金型へのガラス融着・コート剥離が生じないこと。また、その成形条件を導き出すこと。

⑩金型形状を正確に転写する成形条件の決定と可視光用 DOE サンプルレンズの作成。

1.2 研究体制

1.2.1 研究組織



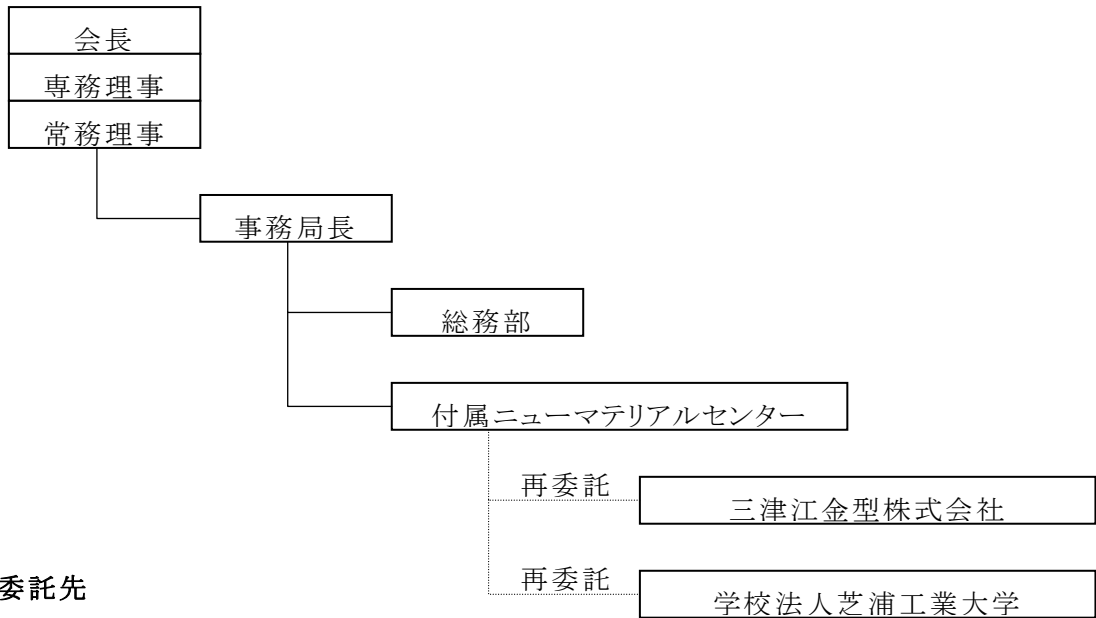
総括研究代表者 (PL)
(所属)
三津江金型株式会社
(役職)
代表取締役社長
(氏名)
三津江 友幸 (みつえ ともゆき)

副総括研究代表者 (SL)
(所属)
学校法人芝浦工業大学
(役職)
デザイン工学部・教授
(氏名)
相澤 龍彦 (あいざわ たつひこ)

1.2.2 管理体制

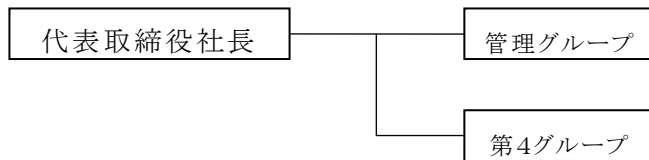
1.2.2.1 事業管理者

[財団法人大阪科学技術センター]

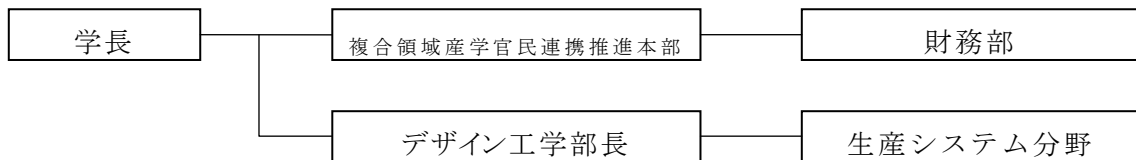


1.2.3 再委託先

三津江金型株式会社



学校法人芝浦工業大学



1.2.4 管理員及び研究員

1.2.4.1 【事業管理者】 財団法人大阪科学技術センター

管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
金子輝雄	附属ニューマテリアルセンター総括マネージャー	【4】
井出正裕	附属ニューマテリアルセンター調査役	【4】

研究員 (なし)

1.2.4.2 【再委託先】※研究員のみ

三津江金型株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
◎三津江 友幸	代表取締役社長	【1】 【2】 【3】
石川 格将	研究員(第4グループ)	【1】-②③④
梅本 和弘	研究員(第4グループ)	【2】-①②
横山 尚夫	研究員(第4グループ)	【3】-①②③

学校法人芝浦工業大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
○相澤 龍彦	デザイン工学部生産システム分野 教授	【1】-①②③ 【3】-①②
杉田 良雄	協同研究員	【1】-①②

1.2.4.3 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理者)

財団法人大阪科学技術センター

(経理担当者) 総務部 参事

木村 和代

(業務管理者) 附属ニューマテリアルセンター総括マネージャー

金子 輝雄

(再委託先)

三津江金型株式会社

(経理担当者) 管理グループ グループマネージャー

坂本 桂

(業務管理者) 代表取締役社長

三津江 友幸

学校法人芝浦工業大学

(経理担当者) 財務部

細田 薫

(業務管理者) デザイン工学部長

岡村 史紀

1.2.5 研究開発推進委員会 委員・オブザーバー

	氏名	所属・役職
委員長	三津江 友幸	三津江金型(株) 代表取締役社長
副委員長	相澤 龍彦	芝浦工業大学 教授
委員	石川 格将	三津江金型(株) 研究員
委員	梅本 和弘	三津江金型(株) 研究員
委員	横山 尚夫	三津江金型(株) 研究員
委員	杉田 良雄	芝浦工業大学、協同研究員
アドバイザー	三原 孝夫	(財) 関西情報・産業活性化センター クラスターマネージャー
アドバイザー	中津 英司	日立金属(株) 冶金研究所
アドバイザー	大瀬 憲寛	(株)ソニーコアテクノロジー 開発本部
アドバイザー	佐藤 史雄	日本電気硝子(株) 開発部
オブザーバー	中村 隆	近畿経済産業局 製造産業課 課長補佐
事務局	金子 輝雄	大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンター 総括マネージャー
事務局	井出 正裕	大阪科学技術センター附属ニューマテリアルセンター 調査役

1.3 成果概要

1.3.1 ナノメタル型の表面処理に係わる課題

1.3.1.1 ナノメタル向け高密度プラズマ窒化装置の開発

下記の特長を有する高密度プラズマ窒化装置を設計・製作した。

- (1) 真空容器が高周波回路上で中立であり、双極子電極による電極を含む領域にプラズマを点火できる。
- (2) 負荷に応じて自己マッチングするため、マッチングボックスが不要となることに加え、入力を常に一定に保持するとともに、出力を測定しながらプラズマ窒化を実行できる。
- (3) 上記プラズマ加熱と独立にヒーターでサンプルを直接加熱できる。

1.3.1.2 高密度プラズマ窒化装置による高硬度、耐熱性向上

ガラスモールド成形用金型にナノメタルを適用する場合、加熱による寸法形状変化やプラズマ窒化処理による表面性状変化を最小限に抑える必要があり、400℃での低温窒化を試みた。その結果、寸法形状変化や表面性状変化は無く、高Crの改良材では8時間の窒化で900Hvの硬度上昇が見られ、十分な窒化が可能であることを確認した。

1.3.1.3 CrN コーティングを併用した最適型

典型的な耐熱コーティングであるCrNを併用した最適型を検討するため、反応性スパッタリングとインターレイヤーのナノ傾斜構造化を用いて、ナノメタル並びにSUS基板上へのCrN系コーティング技術を開発した。成膜直後は十分な耐久性を有することを確認したが、加熱処理後は耐久性が下がり、加熱による熱膨張等の影響が考えられた。

1.3.1.4 DCL 皮膜との複合処理技術の開発

金型離型用表面処理として多用されているDLCコーティングの耐久性改善のため、下層金属系中間層改質によるナノメタル工具鋼表面とガラスとの反応抑制作用の向上、並びに下層を形成する金属種の選定によるナノメタル基板への被膜密着性の向上を試みた。その結果、中間層の膜質の緻密化や膜厚の最適化により膜密着性が改善されることを確認した。金属種の選定に関しては、WとCrが比較的良好であるとの結果を得た。

総じて、本サブテーマにかかわる技術目標の達成状況は以下である。

技術目標	達成状況
①400℃以下での窒化を実現すること。	達成できた
②毎時2.5μm以上の処理能力を持つこと。	600℃では、毎時35μmを達成。400℃でも毎時4.5μmを達成した。
③表面硬度1500Hvを実現すること。	400℃8時間の処理で、1500Hvを達成した。
④700℃のガラス成形を行っても金型の変形がないこと。	670℃成形前後での形状変化はなかった。

⑤ 600 °C加熱後のスクラッチ試験での耐荷重 85N 以上。	CrN で、加熱後 46.7N、DLC で、53.7N と、目標値には及ばなかったが、実用上問題のない値を計測。インターレイヤーの改善で、当初目標の実現を図っていく。
⑥ ガラス融着試験において、融着なきこと。	ガラスとの融着はなく、目標を達成した。

1.3.2 可視光用 DOE 金型、赤外用 DOE 金型を想定した切削技術確立

1.3.2.1 楕円振動切削による微細刃先加工課題の検討

楕円振動切削で微細形状加工を行う場合、わずかな刃先の振れで刃先の欠損などの問題を生じるため、最適な加工条件と工具形状を検討した。その結果、楕円振動切削では実用的な高効率切削が不可能であるが、バインダレス cBN 工具を用いて、先端 0.5mmR とすることで、実用的な高速切削が可能であることを確認した。

1.3.2.2 DOE 金型加工技術開発

ナノメタル工具鋼に微細 DOE 形状を切削する技術の確立を目標に、バインダレス cBN 工具を用いて、DOE 金型の試作を行った。その結果、目標とする段差 1 μ m 程度の可視光用 DOE 金型の加工を実現した。

総じて、本サブテーマにかかわる技術目標の達成状況は以下である。

技術目標	達成状況
⑦ 微細形状創生を想定した最適加工条件・工具形状を見出すこと。	楕円振動切削、バインダレス cBN 双方での条件を見出した。
⑧ 段差 5 から 7 μ m オーダーの赤外用または、段差 1 μ m 程度の可視光用 DOE の形状を、形状創生すること。	可視光用 1 μ m 段差形状を有する金型の加工を実現した。
⑧ 金型底部に生成するロストエリアを最小化する加工条件を決定すること。	測定能力程度（数 μ m）のロストエリア加工を実現した。

1.3.3 ナノメタル工具鋼型のモールド成形に関する技術開発

1.3.3.1 成形環境での複合皮膜硬化を確認する成形実験の実施

鉄系材料を金型基材に用いる場合、硬度不足のため CrN や DLC などの硬質コーティングを施しても、その効果が得られない。これに対して、プラズマ窒化を行うことで基材の硬度を大幅に増強できるため、過酷な試験条件でも十分な耐久性を示すことを確認した。

1.3.3.2 高温モールド成形環境での最適条件の抽出

超硬金属と物性値の異なるナノメタルに最適な成形条件（成形レンズ内の残留応力が小さく、且つ高効率な成形条件）を見出すため、シミュレーションによる検討と成形実験に

よる検証を行った。その結果、ナノメタルを金型に用いる場合は、超硬材料に比べて長目（30秒以上）に冷却プレートに滞留させる必要があることが判明した。

1.3.3.3 可視光用 DOE ガラスのモールド成形性評価

試作したナノメタル改良材金型（DOE 形状）を用いて、実際にレンズ成形を行った。その結果、ナノメタル工具鋼に適切な表面処理技術、切削加工技術、プレス成型技術を総合的に適用することにより、DOE サンプルレンズのモールドプレス成形が実現され、微細精密形状をかなり正確に転写できることが確認された。

総じて、本サブテーマにかかわる技術目標の達成状況は以下である。

技術目標値	達成状況
⑨ レンズ成形回数 500 回以上経過しても金型へのガラス融着・コート剥離が生じないこと。また、その成形条件を導き出すこと。	シミュレーションにより、光学性能を保証する条件を検討した。寿命試験による検証は、途中である。（フォローアップ研究の中で、引き続き継続して取り組んでいく）
⑩ 金型形状を正確に転写する成形条件の決定と可視光用 DOE サンプルレンズの作成。	金型形状を正確に転写したレンズサンプルを作成した。

1.4 当該プロジェクトの連絡窓口

〒550-0004 大阪市西区靱本町1丁目8番4号

（財）大阪科学技術センター 附属ニューマテリアルセンター

TEL: 06-6443-5326、FAX: 06-6443-3767

金子輝雄 (t.kaneko@ostec.or.jp)

井出正裕 (m.ide@ostec.or.jp)

第2章 ナノメタル型の表面処理に係る課題

2.1 ナノメタル向け高密度プラズマ窒化装置の開発

2.1.1 はじめに

表面処理市場では、DC プラズマ窒化が広く利用されている。それは大別すると、3つの種類に分けられる。第1は、イオン化した窒素・窒素分子などを利用し、DC バイアスによりスパッター的に窒素を鉄鋼材料に導入する方法であり、俗にイオン窒化と総称される。第2は、プラズマ加熱とは独立にサンプルを加熱し、NH などのラディカル種を用いてプラズマ窒化を行う方法であり、俗にラディカル窒化と称される。第3は、DC バイアスをパルス的に負荷するパルス活性化プラズマ窒化法などであり、新規プラズマ窒化と称される。

第1、第2の手法が開発され、広く利用されている背景には、 N_2 イオン・スパッターによる表面清浄化、NHラディカルなどによる窒化促進が共通の技術となっていることが上げられる。しかし本プロジェクトで目標とする低温かつ高速なプラズマ窒化を実現するには、単に DC プラズマの制御あるいはプロセス温度制御ではきわめて不十分であり、プラズマ自体の姿勢制御を考えねばならない。

一方、SUS 材などに代表される鉄鋼材料、特に Cr を含む耐熱鉄鋼材料の窒化は、窒化プロセスの差異により大きくその挙動を変える。例えばガス窒化プロセスでは、窒素ガスあるいはアンモニアガスの乖離により、高い温度と比較的長い潜伏時間（窒化物核生成のための時間）が必要となり、また生成される窒化物には CrN などの Cr 系の窒化物以外に Fe_4N などの鉄系窒化物も生成するため、高硬度も得られにくい半面、急峻な硬度の変化もないなど、独特の特性を有している。プラズマ窒化の場合には、生成される窒化物の主体は CrN であり、その生成体積率に関連して達成される硬度も高くなる。

プラズマ窒化で達成される硬度上昇分は、マトリックス内に生成される窒化物、すなわち CrN の大きさと体積分率に大きく依存する。すなわち、マトリックス中に微細 CrN が凝集せずに密度高く分散すると、硬度上昇は大になり、また体積率が窒化層厚さ方向に緩やかに分散すれば、硬度の急峻な変化も小さくなる。

以上より、芝浦工大のプラズマ窒化に関する知見をベースに、高密度プラズマ窒化装置を設計、開発し、Fe-Cr 系のナノ鉄試料ならびに SUS316 試料を用いたプラズマ実験を行う。

2.1.2 窒化装置の概要

設計開発している装置の概要を、代表的な仕様とともに図 2.1 に示す。真空容器は、Φ500、奥行き 500 あまり、約 100L 容量であり、ガラスモールド成形金型であれば、1 回の処理で 100 個程度を同時に処理することは可能な設計となっている。

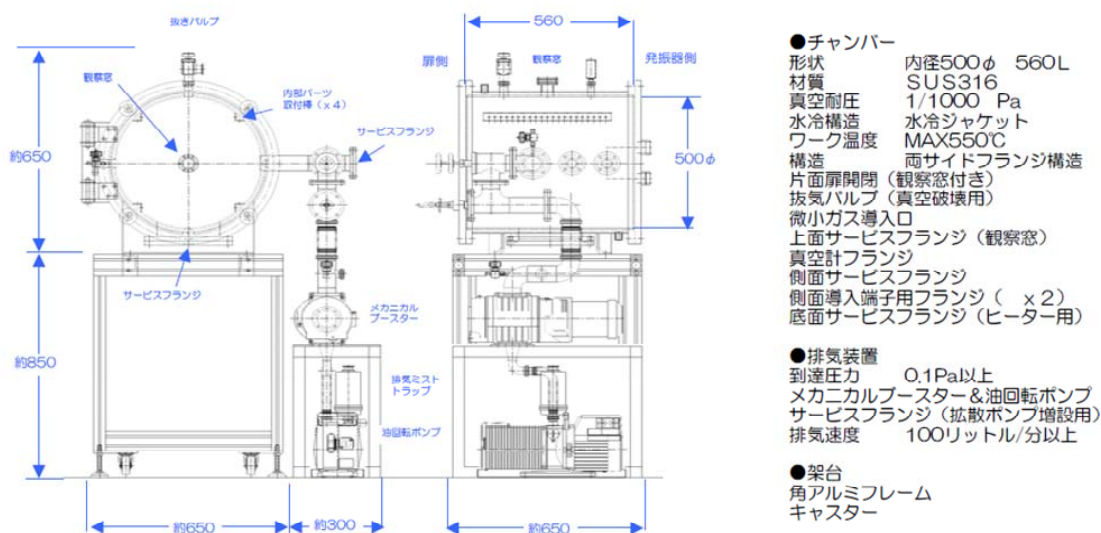


図 2.1 設計開発している高密度プラズマ窒化装置

現時点の到達真空度は最大 0.1 Pa であり、通常の窒化が数 10–数 100 Pa であることを考えると、ベース圧力としては十分余裕がある。最大の特徴の 1 つは、真空容器が高周波回路上で中立であり、双極子電極による電極を含む領域にプラズマを点火できることにある。これは、プラズマ姿勢制御を電極位置で一義的に行えることを意味しており、通常のプラズマ窒化装置において、カソードにプラズマシースがトラップされている状況とは大きく異なる点である。第 2 は、負荷に応じて自己マッチングするため、マッチングボックスが不要となることに加え、入力を常に一定に保持するとともに、出力も測定しながら、プラズマ窒化を実行できる点にある。第 3 は、上記プラズマ加熱と独立にヒーターでサンプルを直接加熱できる点であり、プラズマ窒化の基礎要件も満たしている。図 2.2 は、特に電極まわりについて説明している。最大の特徴は、電極位置を手動ではあるが、移動できる点であり、サンプルの大きさ、サンプル配置に応じてプラズマ姿勢制御ができることに加え、DC バイアスとの RF 電圧との重畳効果で、効率的なプラズマ窒化処理を実行できる点にある。本図では、明確に記されていないが、プラズマへの印加電圧と発生電流を独立に測定しているため、プラズマ出力を目安に最適な条件を探索できる点も他の装置ではない特色になっている。

図 2.3 に開発した装置の概要写真を示す。すべて SUS304 製であり、電極・ヒーターまわりなどを含め冷却している。

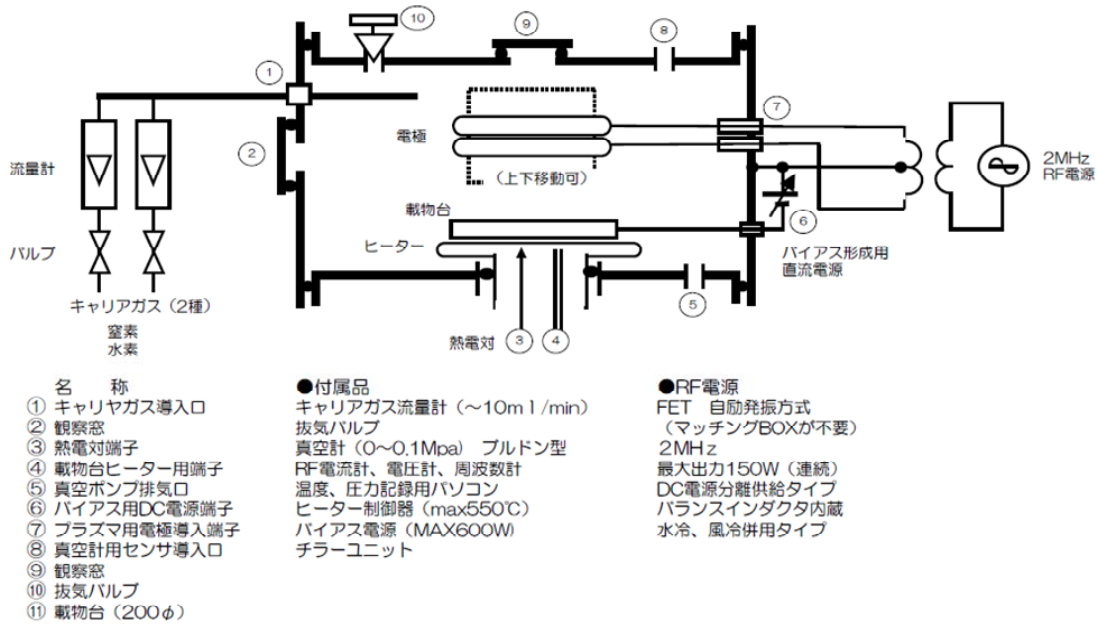


図 2.2 設計開発した高密度プラズマ窒化装置の電極周辺



図 2.3 設計開発した高密度プラズマ装置の外観

2.1.3 高密度プラズマ窒化装置の挙動

本装置の特徴の1つは、プラズマの高密度化、すなわち、比較的高圧力での窒化の実現にある。すでに述べているように、本装置では、ベース圧力（標準として 0.1 Pa）から 500Pa を超える圧力範囲でプラズマを点火できるため、適切な圧力を選択することで、プラズマ密度を高められる。実際に実験でその点を確証するには、所定の圧力で気流中のキャリアガスを用い、プラズマ点火後のプラズマシースからの発光挙動が1つの指標になる。

通常のプラズマ発生装置では、窒素気流中でのプラズマ点火は、0.1–3Pa 程度の範囲であり、窒素プラズマの発光も、赤みがかったピンク色を呈している。これは、プラズマ窒化反応に寄与するプラズマシースからの発光強度分布が、長波長側にシフトしていることを意味する。具体的には、550nm 以上の長波長成分がプラズマ強度のほとんど占めていることによる。実際、このことは、図 2.4 に示すプラズマ発光分析の標準状態（米国 NIST が公表している各種元素核種のプラズマ発光分布）とも対応している。これより、高密度化をはからない窒素プラズマの特性は長波長側にあることがわかる。

Strong Lines of Nitrogen (N)

Intensity		Wavelength (Å)	Spectrum	Ref.
Vacuum				
200	P	644.635	N II	E83
600	P	644.837	N II	E83
1000	P	645.179	N II	E83
80		692.70	N I	M75a
200	P	775.967	N II	E83
50	P	915.613	N II	E83
50	P	915.963	N II	E83
60	P,d	916.019	N II	E83
200	P,d	916.708	N II	E83
25	P	1083.994	N II	E83
60	P,d	1084.580	N II	E83
15	P	1085.550	N II	E83
100	P	1085.710	N II	E83
90		1134.165	N I	M75a
90		1134.415	N I	M75a
1000	P	1199.550	N I	M75a
700	P	1200.223	N I	M75a
300	P	1200.710	N I	M75a
250	P	1243.179	N I	M75a
90		1411.94	N I	M75a
250	P	1492.625	N I	M75a
120		1492.820	N I	M75a
150		1494.675	N I	M75a
200	P	1742.729	N I	M75a
150		1745.252	N I	M75a

図 2.4 NIST による窒素プラズマの標準発光強度分布データ

次に、本装置により発光させた 200Pa での代表的な窒素プラズマの発光状態を図 2.5 に示す。白青色が発光分布の主であることは、明らかである。実際、発光スペクトルを見ると、4500nm 以下に鋭い特性ピークが観察され、発光スペクトルが短波長側にシフトしていることがわかる。

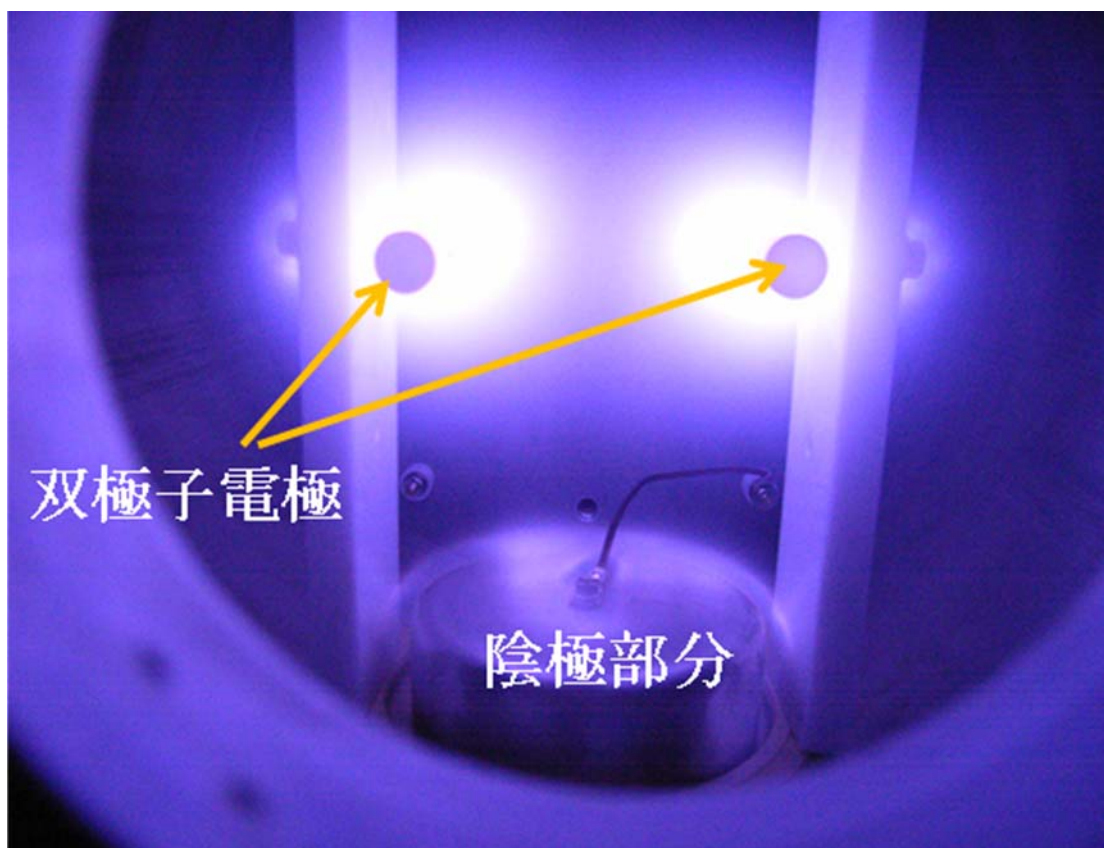


図 2.5 フランジ窓からの拡大写真（電極まわりにプラズマシース発光を中心に発光スペクトル測定を行った）

2.1.4 おわりに

より興味深い点は、この発光挙動は圧力依存性が大きく、RF 出力ならびにバイアス電圧に依存した形で、短波長側でのスペクトル強度が圧力に依存する制御機構になることがわかりかけてきた。具体的には、最適化した実験ではないが、短波長の強度が圧力を 100 Pa → 200 Pa に上げることで、同一波長でのスペクトル強度が 1 桁以上増大することを観測している。これは、プラズマ窒化プロセスにおける単位プロセス（表面清浄化のプレスパッタリング、核生成のための窒化プロセス、窒化層成長のための窒化プロセスなど）に応じて、プラズマのエネルギー強度を変化させた高密度プラズマ制御性を示唆している。

2.2 高密度プラズマ窒化による高硬度、耐熱性向上

2.2.1 はじめに

ガラスモールド成形用金型の型材としてナノメタルを利用する場合、加熱による寸法形状変化、プラズマ窒化処理による表面性状変化を最小限に抑えることが求められる。そのためにはまず、プラズマ処理温度を低温化させ、熱変形を最小にする必要がある。この低温プラズマ窒化が実現すれば、効率的な窒化を省エネルギーで実行できることになり、地球環境保全にも有益となる。また生成する CrN 相の微細保持も促進することになるため、窒化による硬度デザインもより広範囲になるメリットもある。

ここでは、特に 400℃ (673 K) でのプラズマ窒化の可能性を検証する。なお、ナノメタルとほぼ同成分の Fe-Cr 合金溶製材のイオン窒化あるいはラディカル窒化では、長時間の窒化処理でも、400℃では全く窒化されないことがわかっている。

2.2.2 400 °Cにおけるプラズマ窒化

ナノメタル試料として、従来材、改良材①、②を用いて、400 °Cでのプラズマ窒化実験を行った。実験条件を表 2.1 に示す。

表 2.1 400 °Cにおけるプラズマ窒化実験

プロセス条件	プロセス値
保持温度	400℃一定
表面清浄化（プレスパッター）	1 時間窒素プレスパッター (全圧：80Pa)
窒化条件	全圧：160 Pa モル比（水素：窒素=1：3）
窒化時間	2, 4, 8 時間

処理した結果をまとめて図 2.6 に示す。試験片が小さいため、加熱前後あるいはプラズマ窒化前後の寸法変化を正確に評価することは難しかったが、目視による観察ならびに光学顕微鏡による観察では、表面性状の大きな変化は認められなかった。

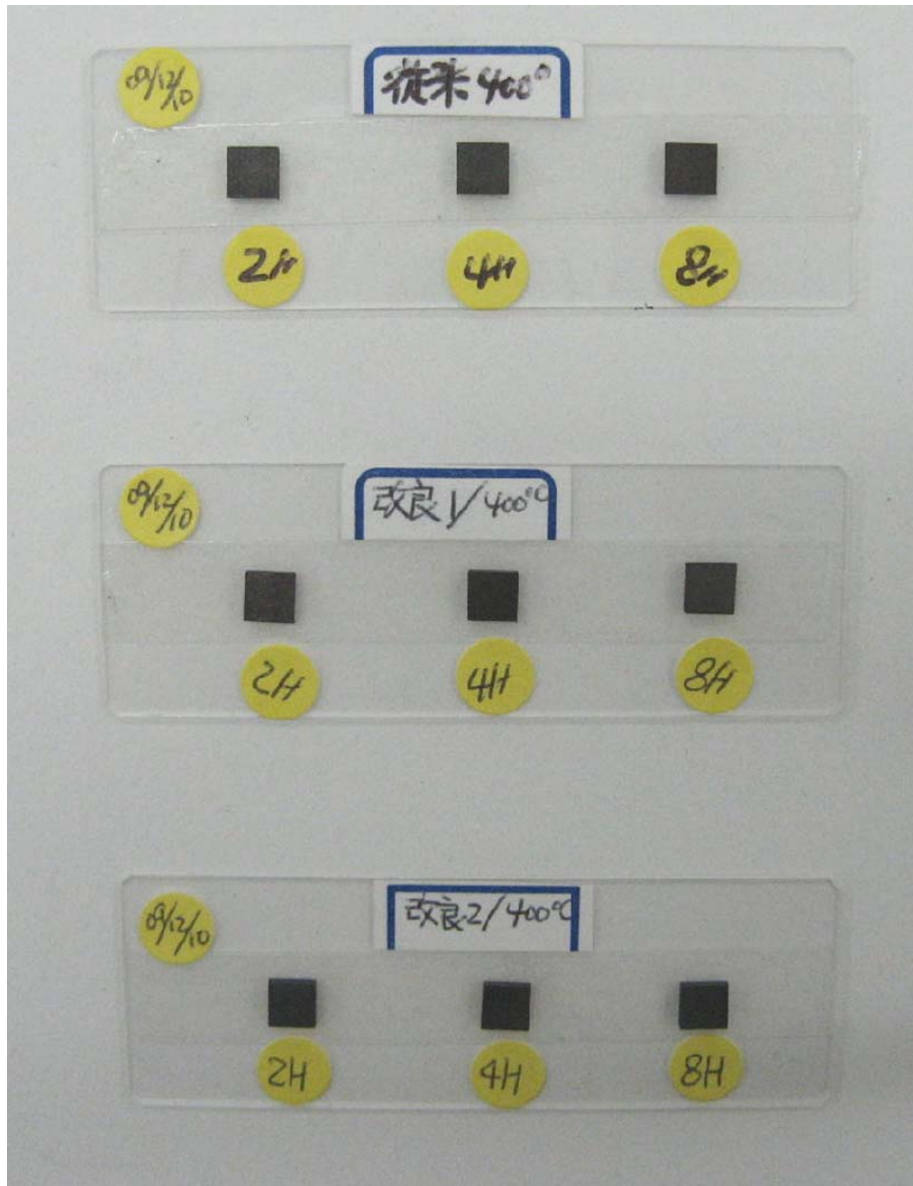


図 2.6 400 °C 保持のプラズマ窒化で処理したナノメタルサンプル

2.2.3 400 °C 窒化ナノメタルの硬度

次に、この試料を用いて表面硬度測定を行った。マイクロビッガース試験装置（負荷：50 g）を用い、3 か所独立に測定し、その平均値を測定値とした。

結果をまとめて図 2.7 に示す。従来材ならびに改良材①では、Cr 濃度が小さいため、生成する CrN 体積率が小さく、8 時間のプラズマ窒化後における最大硬度は、1100Hv、基材からの硬度上昇は 500 HV 程度である。一方、改良材②に関しては、8 時間窒化後の最大硬度が約 1500 Hv、硬度上昇は 900 Hv に達することがわかる。

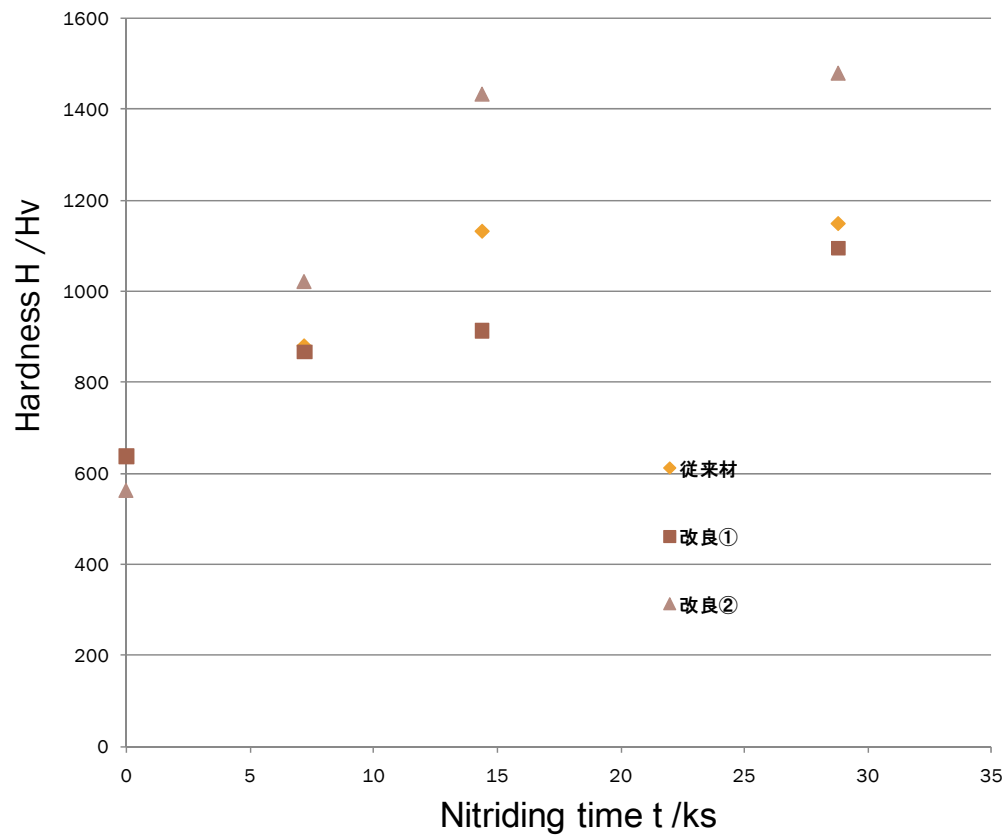


図 2.7 400 °Cでのプラズマ窒化による表面硬度上昇

2.2.4 ナノメタル窒化材の硬度・窒化深さ確認

新型プラズマ窒化装置を用いてナノメタル材の窒化処理テストを行い、実際に窒化処理が可能かどうか、そして目的とする基材の高硬度化を実現できるかどうかを評価する。まず十分な窒化機能が見込める 600℃の処理にてプレ試験を行い、その後ターゲットとする 400℃にて処理実験を行う。窒化処理したサンプルの評価は、腐食処理による窒化深さの確認と表面硬度測定にて行った。

また、ナノメタル材の種類表記については下記の通りである。

従来材 : 従来からある鉄系ナノメタル工具鋼

改良材 1 : 上記の Cr 添加量を増加させ、耐熱性を向上したもの

改良材 2 : 改良材 1 よりさらに Cr 添加量を増加したもの

表 2.2 窒化硬さ・深さ評価用サンプル窒化処理条件

プロセス条件	プロセス値
保持温度	600℃(プレ試験), 400℃
表面清浄化 (プレスパッター)	1 時間窒素プレスパッター (全圧 : 80Pa)
窒化条件	全圧 : 160 Pa モル比 (水素 : 窒素 = 1 : 3) モル比
窒化時間	2 時間(プレ試験) 8 時間
サンプル形状	□10×t 2.0(mm)試験片(プレ試験) φ12×t 3.0(mm)試験片

2.2.5 窒化状態の評価試験測定結果

① 窒化プレ試験サンプルー表面硬度測定

サンプル ナノメタル改良材 1

ナノメタル改良材 2

ナノメタル改良材 1 プラズマ窒化済(窒化条件は上記)

ナノメタル改良材 2 プラズマ窒化済(窒化条件は上記)

サンプル形状 □10×t 2mm 試験片

窒化処理温度 600℃

測定方法 マイクロビッカース硬さ試験 試験加重 300gf

三点測定し、平均値を採用

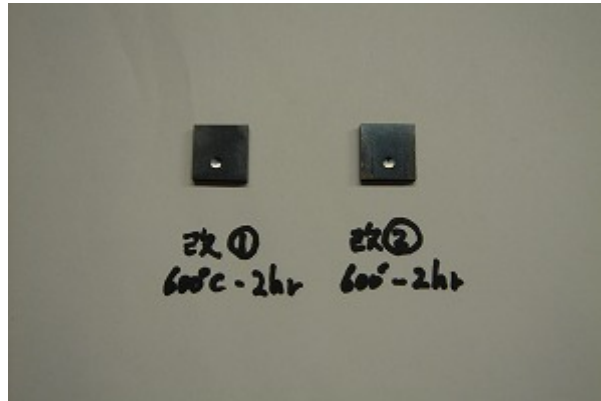


図 2.8 窒化プレ試験用試験片(硬さ用・窒化後)

表 2.3 試験結果

改良材 1	6 3 8 Hv
改良材 2	5 6 2 Hv
改良材 1 (窒化)	7 0 9 Hv
改良材 2 (窒化)	7 1 4 Hv

改良材 1、2 共に窒化処理により 700Hv 強の硬さを確認し、プラズマ窒化によるナノメタル材の高硬度化が可能であることが示された。硬度上昇の大きさについては、押し込み加重を 300g 重に取ったため、窒化深さ次第では未窒化層部分まで打ち込みしていて実際より小さな値がでている可能性があり、窒化深さの確認が必要となる。

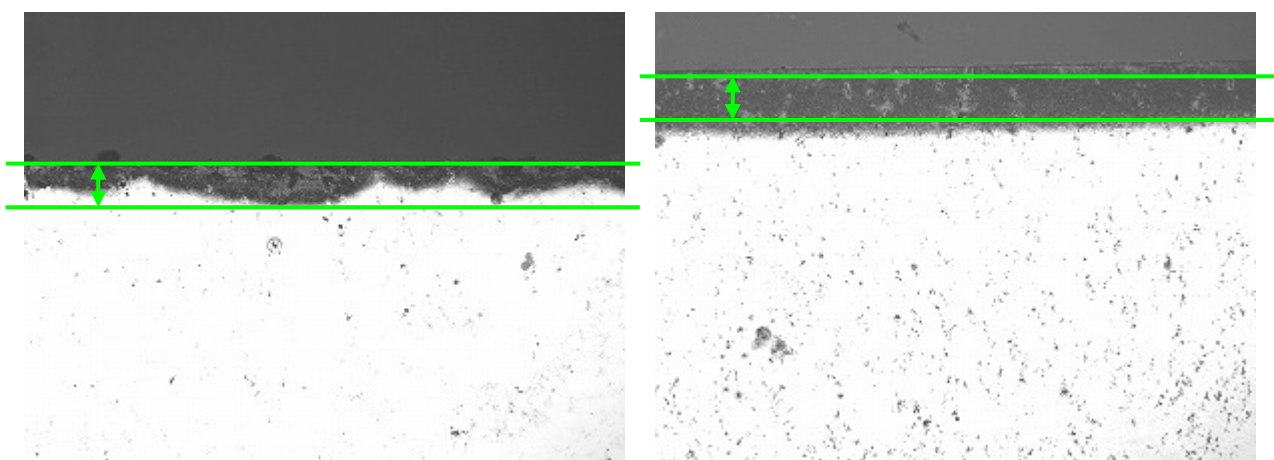
②窒化プレ試験サンプルー窒化深さ測定

サンプル ナノメタル改良材 1 プラズマ窒化済(窒化条件は上記)
 ナノメタル改良材 2 プラズマ窒化済(窒化条件は上記)

測定方法 試験サンプルを樹脂埋め込みの後、側面研磨
 研磨面をナイタールに 10sec ほど浸し、腐食した部分を
 金属顕微鏡にて観察(50 倍)



図 2.9 窒化プレ試験用試験片(硬さ用・窒化後)



改良材 1 (窒化深さ 15~40 μm)

改良材 2 (窒化深さ 70 μm)

図 2.10 試験結果

腐食試験によりナノメタル改良材の窒化深さが確認され、改良材 2 においては 1 時間あたり 35 μm の速さで窒化が行われていることがわかった。改良材 1 においては腐食される部分にかなりのムラが生じている為、前項の硬さ試験においては測定値が不安定になっている可能性が示唆される。ムラが生じる原因は現在のところ不明である。

事前試験において改良材 2 の方が 800°C までの耐酸化性が良好だったこと、今回の窒化試験においてムラが生じた改良材 1 に比べ窒化が安定して行われていたことを受け、以降の試験についてはナノメタル改良材 2 をメインのターゲットとして実用化をすすめることとした。

③窒化温度 400℃処理サンプル評価－表面硬度測定

サンプル

材料種類 ナノメタル改良材 2

処理温度 400℃－8 時間

測定方法 マイクロビッカース硬度試験

押し込み加重 50gf (圧痕対角 約 10 μm)

十点測定し、平均

加熱処理 (670℃－1998sec) の後、再測定



図 2.11 試験サンプル写真

※D カット部分は窒化深さ確認に使用

表 2.4 試験結果(硬度単位：Hv)

窒化後加熱前	9 5 8 Hv
窒化・加熱後	7 1 0 Hv

窒化直後の硬度試験では 950Hv 程度の数値が得られ、数値自体はプレ試験と比較して 250Hv ほど大きくなった。これはプレ試験では打ち込み加重が大きすぎて未窒化部分の硬度の影響を拾ってしまったことが原因ではないかと考えられる。

670℃程度の加熱処理を行うと、硬度の数値は大きく低下し、おおよそ 700Hv 程度にまで落ちる。しかし窒化無しのサンプル(570Hv 程度)と比較すれば、まだ高硬度化の影響は残っており、プラズマ窒化処理により金型材としての適性を向上させることができることが確認された。

④窒化温度 400℃処理サンプル評価－窒化深さ測定

サンプル

材料種類 ナノメタル改良材 2

処理条件 400℃－8 時間

測定方法 サンプルチップを D カット、側面研磨の後、
ナイトールに 10sec 程度浸し、腐食部分を金属顕微鏡にて観察 (50 倍)

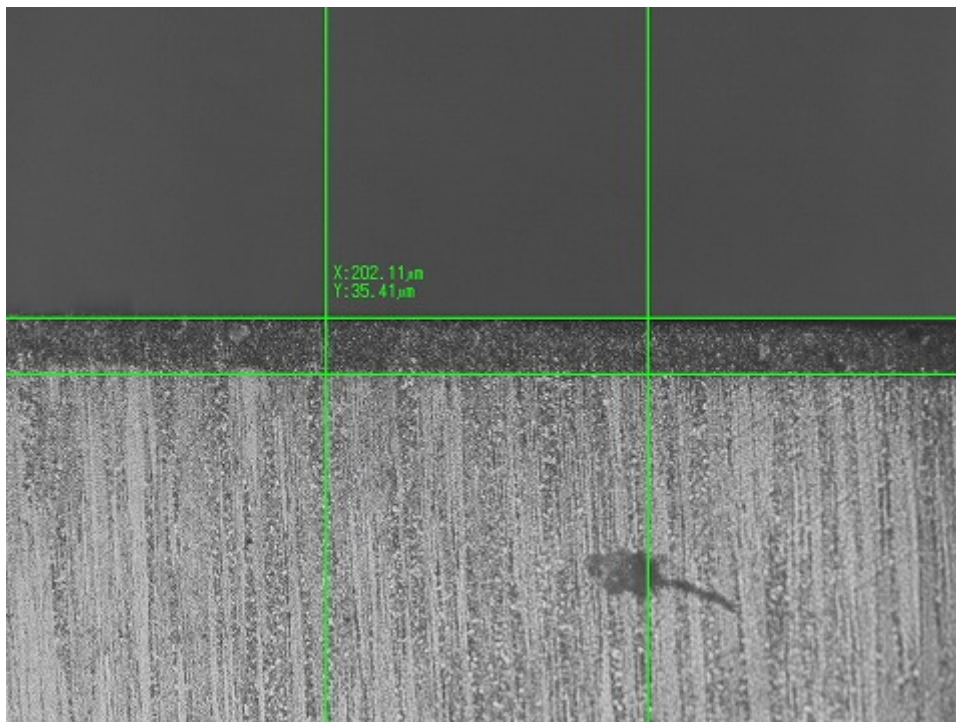


図 2.12 試験結果

改良材 2 400℃窒化処理サンプル (窒化深さ 35 μ m)

腐食により窒化深さを確認した。想定では 8 時間処理で 100 ミクロンオーダーの窒化が可能ではないかと思っていたが、おおよそ 35 ミクロン程度に留まり、窒化処理速度は約 4.5 μ m/h とかなり窒化しにくいことが見て取れる。

2.2.6 おわりに

ここでは、これまでのプラズマ窒化に関する知見から、この 400℃でのプラズマ窒化による強化メカニズムについて考えておこう。Fe-Ti 系合金ならびに Fe-Cr 系合金溶製材のプラズマ窒化では、硬度上昇は析出物の体積率の平方根に比例する。これは、マトリックスに埋め込まれた不整合な析出物による析出効果に起因することによる。この場合、以下の式が成立する。

$$\begin{aligned} \bullet H &= k \times f^{1/2} \\ k &= 4500 \text{ Hv} \quad (f^{1/2} < 0.2 \text{ あるいは } f < 4\%) \\ k &= 500 \text{ Hv} \quad (f^{1/2} > 0.2 \text{ あるいは } f > 4\%) \end{aligned} \quad 1)$$

ここで、 $\bullet H$ は基材からの硬度上昇、 f は析出物の体積率である。

式 1) が本プラズマ窒化でも成立するとし、かつ窒化物の体積率は、窒化層厚さと同様に、その平方根が窒化時間に比例すると仮定すると、硬度上昇分は、第 1 近似的には窒化時間に比例する。実際、従来材では、この仮定が成立し、硬度上昇は窒化物の体積率の増加に起因していることがわかる。一方、改良材では、窒化時間を 4 時間以上にすると、直線からはずれ硬度上昇は小さくなる。その原因として、改良材 2 における $\bullet H = 900 \text{ Hv}$ は $f = 4\%$ で達成される値であり、ちょうど直線の傾きが変化する限界点に相当することが考えられる。しかし、硬度上昇の時間に対する傾きすなわち体積率の平方根に対する傾きが、従来材、改良材 1 と改良材 2 では異なることからわかるように、析出物の差異も影響しているとも考えられ、ナノメタルの析出強化メカニズムに関しては、さらに詳細な検討を必要とする。

2.3 CrN コーティングを併用した最適型

2.3.1 はじめに

CrN は、耐熱コーティングの典型であり、また無給油状態での高面圧環境でも高耐久性を示すコーティングであるため、ピストンリングの保護コーティングとしてすでに実用化されている。多くの工業応用では、イオン・プレーティングなどの PVD 成膜装置が利用され、CrN ターゲットを用いた成膜がほとんどである。ここでは、TiN 成膜でも用いられている、反応性スパッタリング法を採用し、Cr ターゲットによる窒素プラズマを用いた成膜を行い、CrN コーテッド金型を作製した。金型基材と CrN 主層との間には、Cr-CrN 傾斜構造からなるインターレイヤーを設計し、剥離強度の向上をはかった。

2.3.2 反応性スパッタリング

ここでは、バイアス電圧と窒素量をパラメータにして、反応性スパッタリングにより生成される窒化物について、XPS とナノ・インデンテーションにより評価した。

まず、バイアス 100V、高窒素量（35 ml/min）で反応スパッターして、Si 基材上に形成した膜の断面像を図 2.13 に示す。

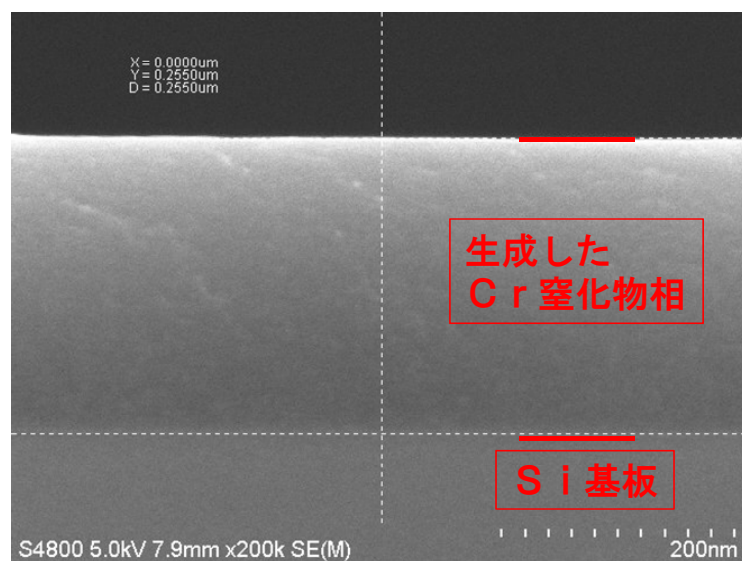


図 2.13 バイアス 100 V、高窒素量での反応性スパッタリングによる成膜例

上図より生成された Cr 窒化物相は均一で、明確な配向性を持たない相であつことがわかる。成膜速度も 500 nm/Hour であり、比較的高速に成膜できることがわかる。次に、XPS を用いた、膜厚方向の Cr、N の元素分布を調査した。結果を図 2.14 に示す。

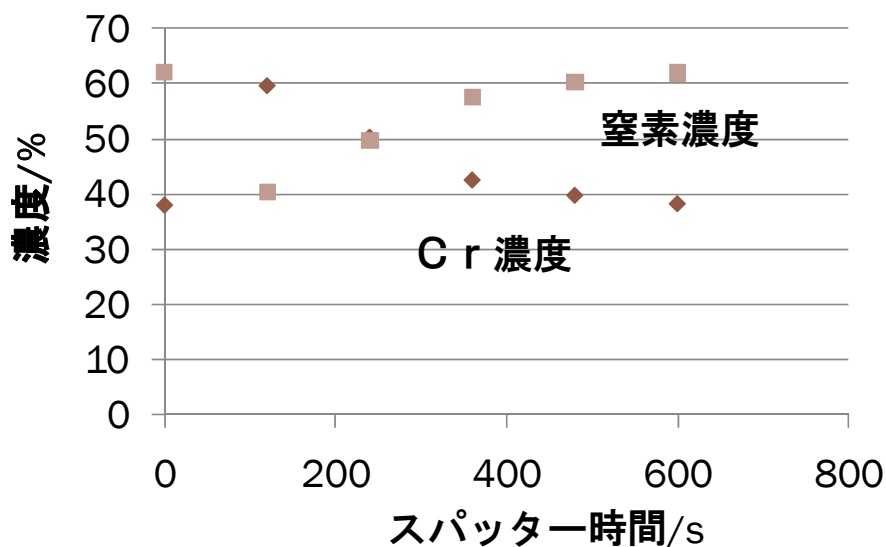


図 2.14 高窒素量にて反応性スパッタリングにより形成した窒化相内の元素分布

XPS の通常の分解能とコンタミなどの影響を考慮すると、膜厚方向の元素分布はほぼ一定で、モル比から CrN 相が形成されていると考えられる。次のこの膜の力学特性を求めて見よう。

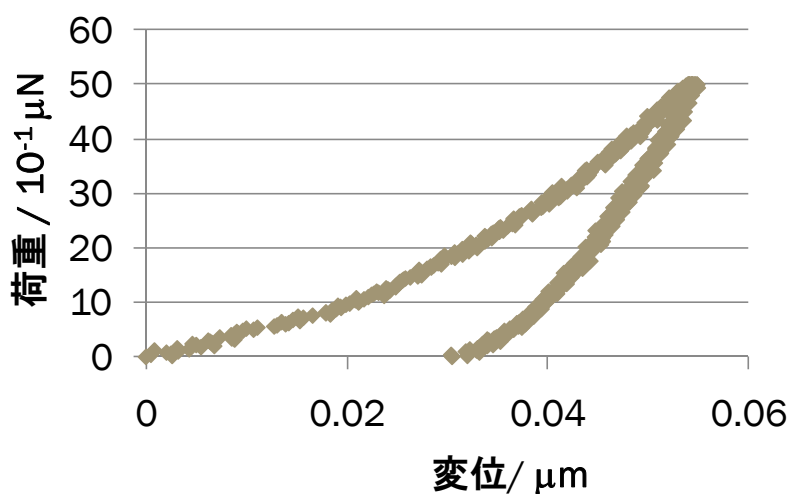


図 2.15 高窒素量にて反応性スパッタリングにより形成した窒化相の力学応答

ナノインデンテーションによる負荷除荷応答を図 2.15 に示す。同図より、ヤング率は 160 GPa、硬さは 12 GPa 程度であり、バイアスが低いと結晶配向性も低く、低剛性・低硬度である。

次に、バイアス電圧をそのままにして、窒素量を 35 ml/min から 20 ml/min に減少させた。このときの膜断面組織を図 2.16 に示す。

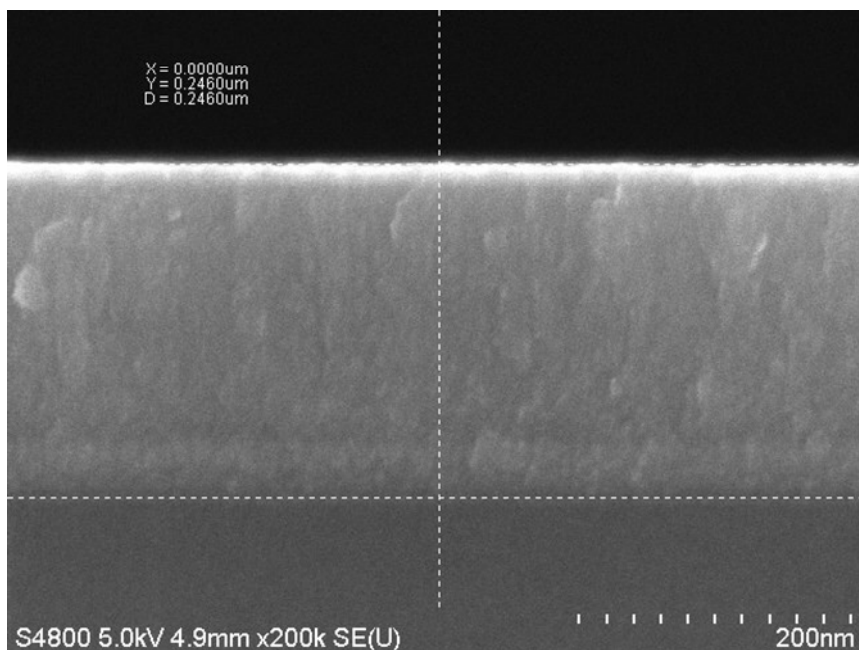


図 2.16 低窒素量条件にて反応性スパッタリングで形成した窒化物相

図 2.13 と比較すると、結晶性の配向性が観察され、より強固な成膜ができたように思われる。これは、反応による生成物そのものが異なっている可能性がある。実際、図 2.17 に示すように、XPS 分析では、生成膜は Cr_2N 相である。

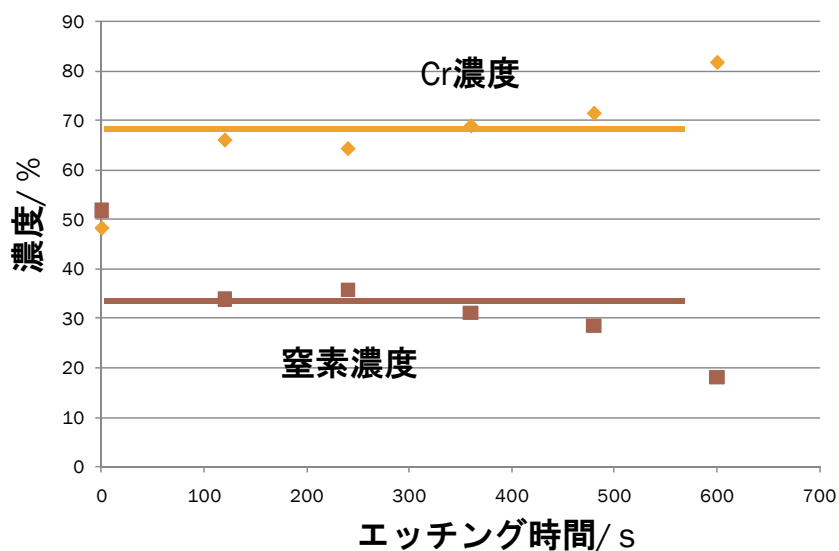


図 2.17 XPS による窒化物断面の元素分布

この膜の生成速度は、図 2.13 の場合とほぼ同様で、500 nm/hour であり、同一成長速度でも、低窒素量条件では、 Cr_2N 相が明確な結晶相として生成されることがわかった。この膜の力学特性を図 2.18 に示す。ヤング率は 280 GPa、硬さ 41 GPa となることがわかる。

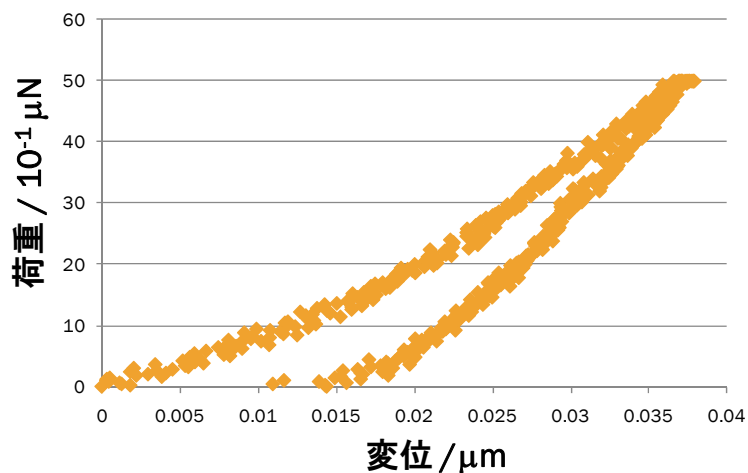


図 2.18 結晶性 Cr_2N 相の力学応答

窒素量を 35 ml/min 一定にして、バイアス電圧を 100 V から 200 V へ昇圧した場合の生成窒化物相の断面組織を図 2.19 に示す。

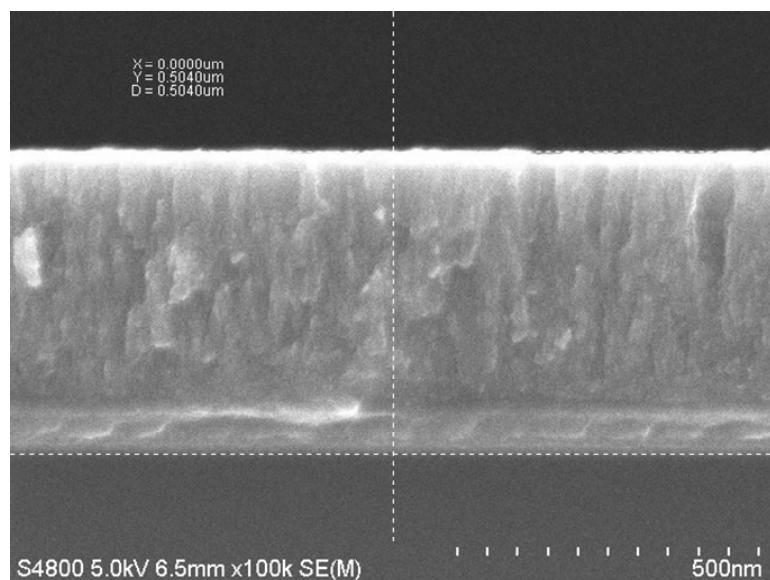


図 2.19 バイアス電圧を 200 V まで昇圧した場合の生成窒化物相の断面組織

明瞭な配向性結晶組織が観察され、強固な CrN コーティングとなっていることがわかる。力学特性もヤング率が 310 GPa、硬さも 30 GPa と 100 V のバイアス昇圧によって、大きく力学特性が改善した。このことは、後述するように、窒化層上に CrN コーティングする場合のプロセス条件設計に有用となる。

2.3.3 Cr-CrN 傾斜構造インターレイヤー技術の確立

一般に DLC (ダイヤモンド・ライク・カーボン) のような硬質コーティングを、金型・工具に施す場合には、基材との密着性向上のため、金属相のバッファ層を導入する。しかし、セラミックコーティングの場合には、アモルファス相よりも上述のように結晶相の方が高い力学特性を示すため、金属相のみのバッファ層では、CrN との界面での不整合が大きくなりすぎ、剥離の原因となる。

ここでは、図 2.19 に示すように、基材と CrN 主層との間に、基材と界面を接する金属層 (ここでは金属 Cr) から主層 (CrN 結晶相) 前まで、段階的に窒素・アルゴン比率を制御し、Cr/CrN 比率を変化させた。この傾斜構造を有するインターレイヤーは、アモルファスになっている。なお、傾斜構造内の各層比率はパルス制御により可変であり、主層の特性に応じて最適化できる。さらにバイアス制御により、ナノ結晶化させた傾斜化も可能である。

2.3.4 窒化を併用したナノメタル工具鋼への CrN コーティングの評価

前項までで(芝浦工大にて)最適化した CrN コーティングについて、ナノメタル型に離型膜として摘要することが可能かどうかを評価する。

ナノメタル型にはサブテーマ 2-1、2-2 にて開発したプラズマ窒化処理を施し、硬度改質を行う予定の為、窒化した材料表面に上の成膜した CrN コーティングの性質の評価が必要となる。

窒化したナノメタル改良材試験片に CrN コーティングを施してサンプル作成し、スクラッチ剥離耐荷重を測定して膜密着性を評価した。また、サブテーマ 3-1 においては金型に CrN コートした後、ガラスプレスを行う予定の為、CrN コート単体にてガラス離型の効果が十分に見込まれるかどうかをガラス融着試験にて評価した。

- ・スクラッチ剥離耐加重試験・ガラス離型性試験

サンプル

材料種類 ナノメタル改良材 2 + プラズマ窒化 + CrN コート(膜厚 1 μ m)
 ※プラズマ窒化処理 400 $^{\circ}$ C 8 時間処理 (芝浦工大)
 ※CrN コーティング バイアス電圧 100V 窒素量 35ml/min (芝浦工大)

形状 ϕ 10 \times t 5.0 (mm)

試験内容

スクラッチ試験 : 測定後、サンプルを加熱処理(670 $^{\circ}$ C, 1998sec, 窒素雰囲気)し、再測定

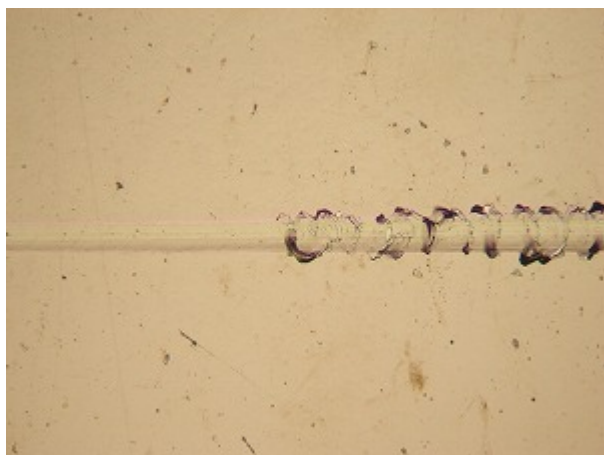
ガラス離型性試験 : k-BK7 ガラスを窒素雰囲気にて 650 $^{\circ}$ C, 1kN で 120sec 押し付け

表 2.5 スクラッチ試験結果

	完全剥離時加重	部分剥離時加重
窒化 + CrN	68.5N	※17.3N
窒化 + CrN (加熱後)	46.7N	29.6N

※剥離というより、コート割れのような状態

(1) 窒化 + CrN(部分剥離部)



(2) 窒化 + CrN (68.5N)



(3) 窒化 + CrN (加熱後) (46.7N)



図 2.20 スクラッチ剥離状況写真

成膜直後の状態では、70N 近くまで耐久し、平衡して行っていた DLC のコート (50N 前後) より耐久性が高い。ただ、膜割れのような現象も観測され、金型製品面へコートした場合、面直方向のプレス圧力に対する耐久性に関しては不安が残る部分もある。

加熱処理後は 50N 以下まで耐加重の値が落ち込み、比較的加熱による熱膨張等の影響を受けて劣化しやすい可能性が示唆される。

プラズマ窒化処理 + CrN コートサンプル

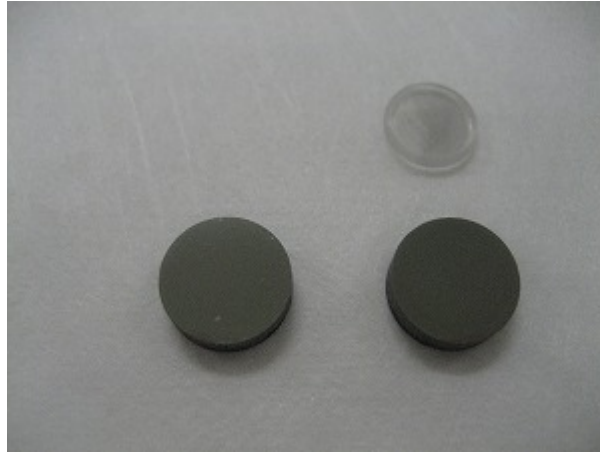


図 2.21 ガラス離型性試験結果

離型 OK (右がテストしたサンプル)

サブテーマ 3-1 で行うプレス条件と同条件でガラスを押し付けし、ガラスが問題なく離型することを確認した。このため、サブテーマ 3-1 での CrN コート耐久性確認用の金型には、プラズマ窒化処理と CrN コートのみを施して耐久性試験を実施する。

2.3.5 おわりに

ここでは、反応性スパッタリングとインタレイヤーのナノ傾斜構造化を用いて、ナノ鉄ならびに SUS 基材上への CrN 系コーティング技術を開発した。今後さらに XPS などの詳細解析を進めるとともに、CrN ターゲットを用いた実験も行い、窒化層への CrN 系コーティングによる硬度傾斜構造の作製技術の高度化をはかりたい。

2.4 DLC 被膜との複合処理技術の開発

2.4.1 はじめに

精密ガラスレンズモールドプレス金型はその用途の性質上、製品面に極めて高度な機能を要求される。表面の極めて高度な鏡面性、熔融状態のガラスの滑りの保持、成形したレンズのスムーズな離型、そして繰り返しの高温、高圧の負荷に耐える耐久性などである。DLC(Diamond Like Carbon)コーティングは表面粗さ Ra にて数 nm を達成することが可能で、多くのレンズ向けガラス種の成分と無反応であることから高い滑り・離型性を達成でき、さらに高硬度でありながら酸素プラズマを使用することにより、金型基材をほとんど傷めること無しに劣化した膜の除去、再生を実現することができ、金型離型用表面処理として非常に適性が高い被膜としてしばしば利用されている。

三津江金型株式会社では事前研究として従来ナノメタル工具鋼に金属系中間層を併用した DLC コーティングを適用し、金型作製、成形実験に成功した。しかしその耐久性についてはテストベースで W 中間層併用で 100 ショット程度、Cr 中間層併用で 50 ショット程度と実際に事業化を見据えた連続耐久試験に供するには不安が残る。また、本研究では基材耐熱性向上を目的としてナノメタル鋼の材料組成に改良を加え、さらにプラズマ窒化処理を行った上で離型膜をコーティングする計画であり、その場合でも従来ナノメタル材と同様の性能を確保可能であるかも確認の必要がある。

このような状況から、従来ナノメタル材に適用していた金属中間層-DLC 複合コートベースとしてその改良を行い、より良好な耐久性・成形性を実現することを試みる。

本研究では、DLC 複合処理開発におけるテーマを

- ・ 下層金属系中間層改質によるナノメタル工具鋼表面とガラスとの反応抑制作用の向上
- ・ 下層を形成する金属種の選定によるナノメタル基材への被膜密着性向上

の二つに分けて設定し、複合処理の高度化を計った。

2.4.2 下層金属層改質による離型性向上の試み

ナノメタル工具鋼を金型として利用する際、金型表面とガラスとの反応によるガラス融着が問題となる。これはナノメタル工具鋼の主成分となる鉄が鉄系酸化物となってガラスと反応することが原因であり、ガラス離型性の良い DLC を表面にコートしたとしても鉄原子は成形時の温度上昇にともない DLC 内を拡散し、ガラス表面に到達して融着現象を生じる。本研究の事前研究にて、タングステンないしクロムを 50nm~200nm 程度ナノメタル表面にコーティングした上でさらに DLC をコーティングしてやることでタングステン使用時に 80~100 ショット、クロム使用時は 40~60 ショット程度はレンズ離型を確保

することを可能であることが分かっている。今回の研究では成膜条件を変更して金属層の膜構造をより均質で調密にすることで、ナノメタル工具鋼との密着性は保持したままで鉄原子の拡散を遮蔽する機能を向上させることを目指す。

表 2.6 成膜条件

コーティング装置 UBMS202M (神戸製鋼所製)

サンプル名	バイアス電圧	スパッタ投入電力	ガス流量(Ar)	温度
W(Cr)単層コート1	40V	0.8kW	50ccm	200℃
W 単層コート2	80V	0.8kW	50ccm	200℃
W 単層コート3	120V	0.8kW	50ccm	200℃
W 単層コート4	40V	0.4kW	50ccm	200℃
W 単層コート5	40V	1.2kW	50ccm	200℃
W 単層コート6	40V	0.8kW	100ccm	200℃
W 単層コート7	40V	0.8kW	200ccm	200℃
W 単層コート8	40V	0.8kW	50ccm	MAX(325℃)
W 単層コート9	40V	0.8kW(パルス)	50ccm	200℃

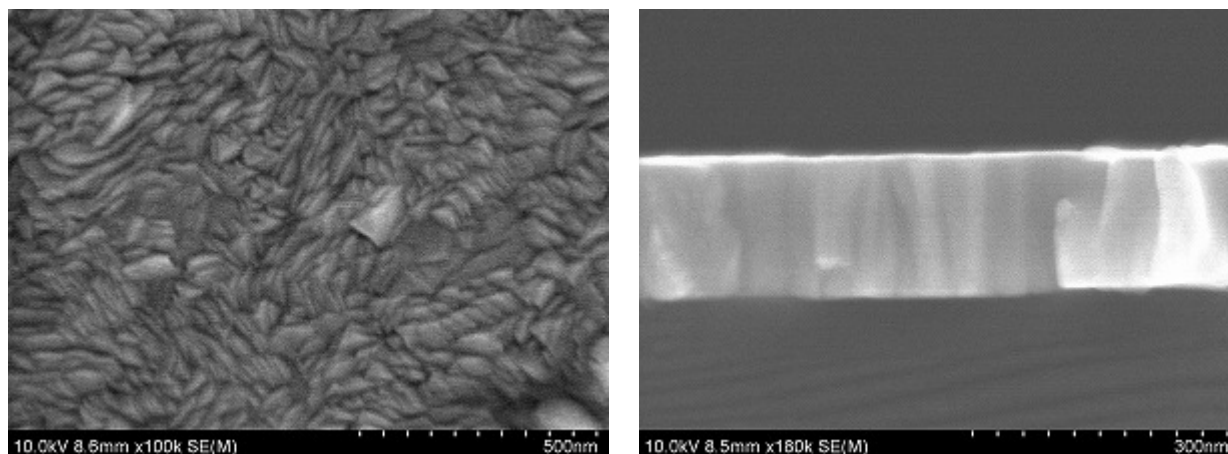
※ コート 9 はスパッタを DC スパッタからパルススパッタへ変更

※ 温度条件はヒーター設定温度にて変更の為、成膜ログデータにより数値確認

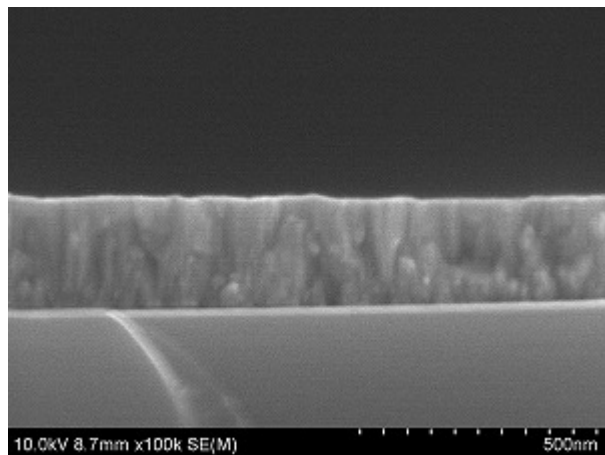
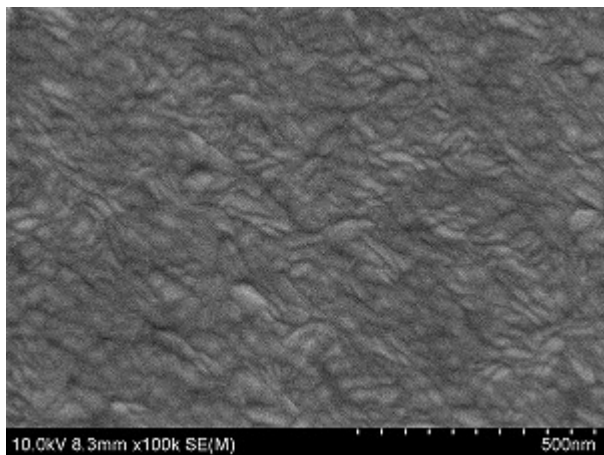
サンプル形状 □15mm×t 1mm 程度のシリコンウエハ上にコーティング

試験内容 サンプルを金槌等で基材ごと割った後、コート表面と断面をそれぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察、写真撮影

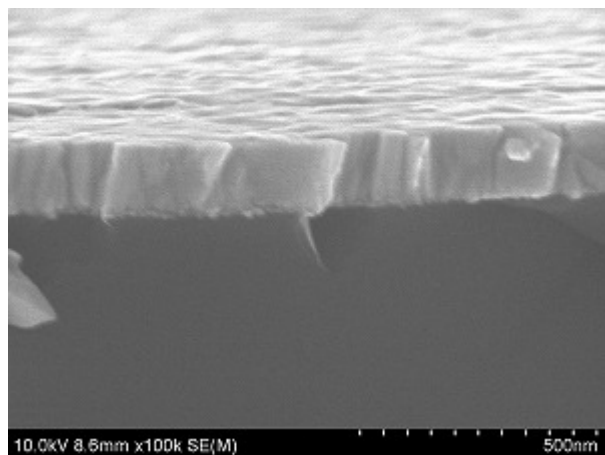
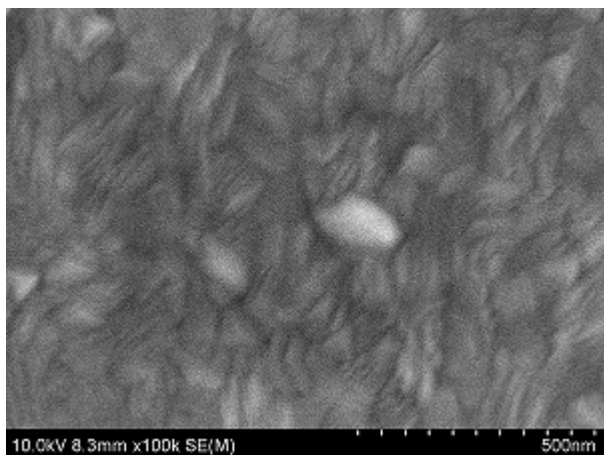
図 2.22 SEM 画像写真 (測定倍率 10 万倍)



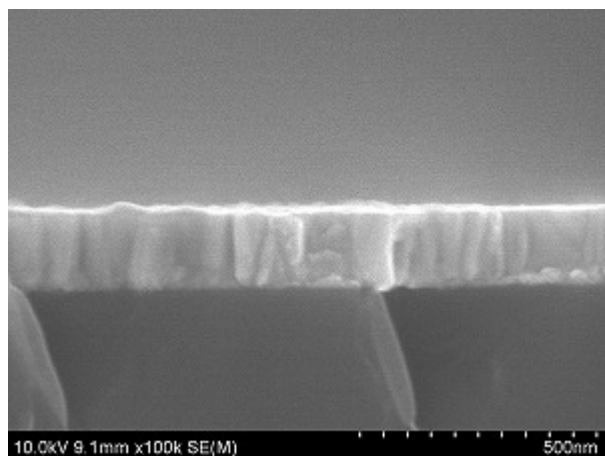
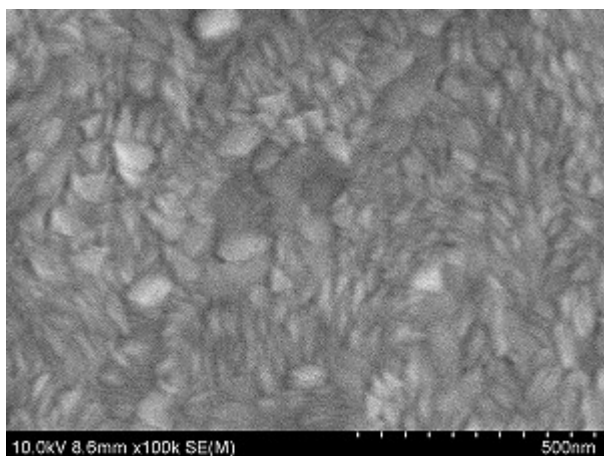
(1) W 単層コート 1 (左：表面写真 右：断面写真(18 万倍))



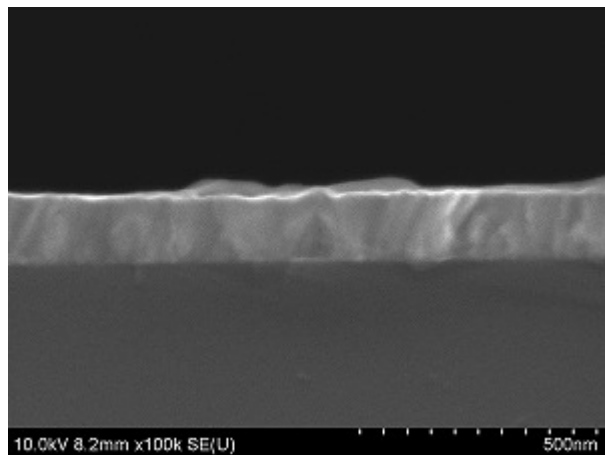
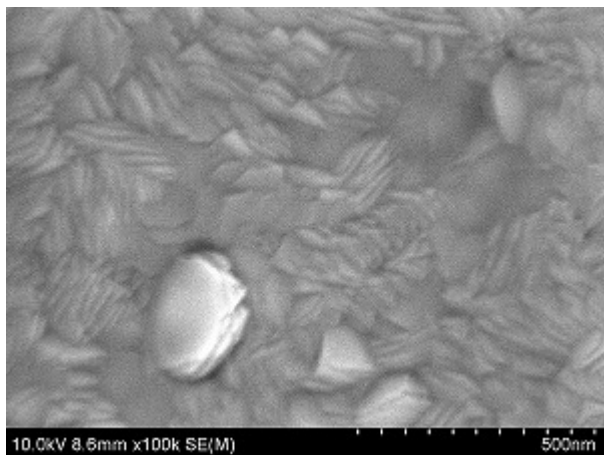
(2) W 単層コート 2 (左：表面写真 右：断面写真)



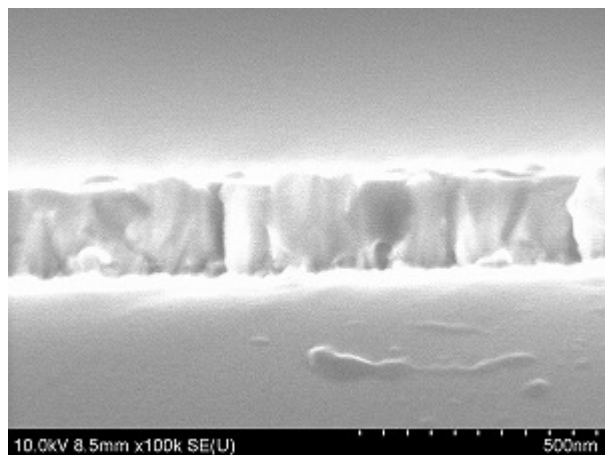
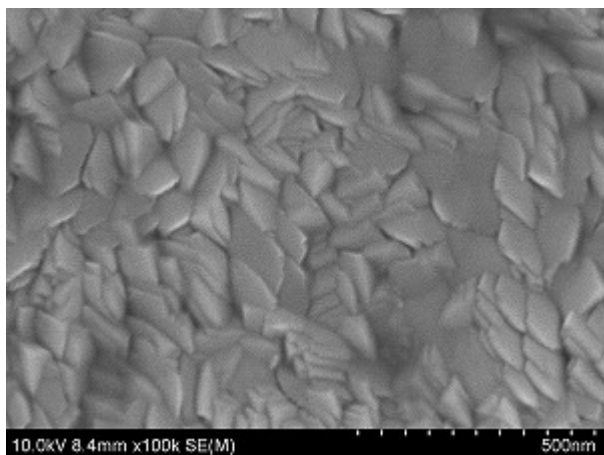
(3) W 単層コート 3 (左：表面写真 右：断面写真)



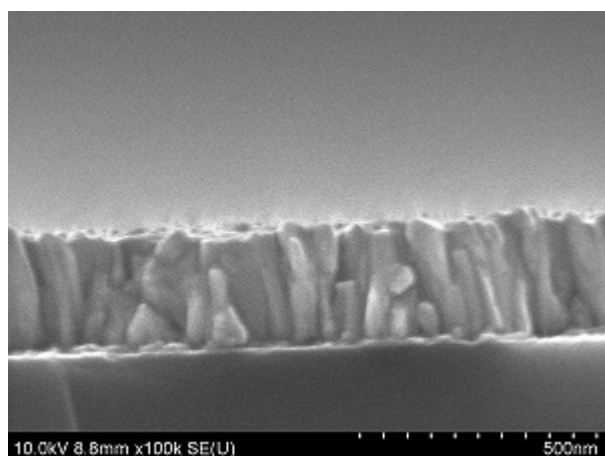
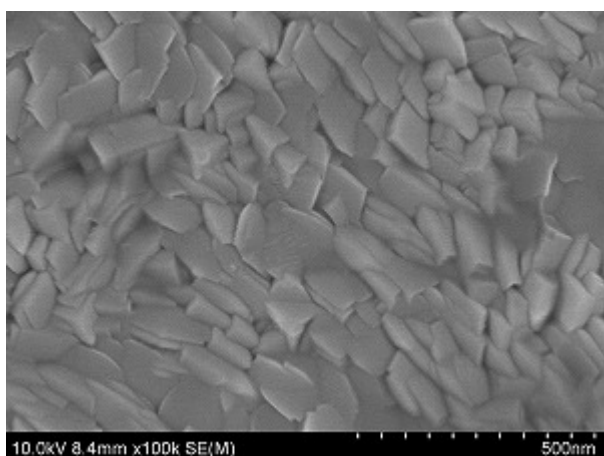
(4) W 単層コート 4 (左：表面写真 右：断面写真)



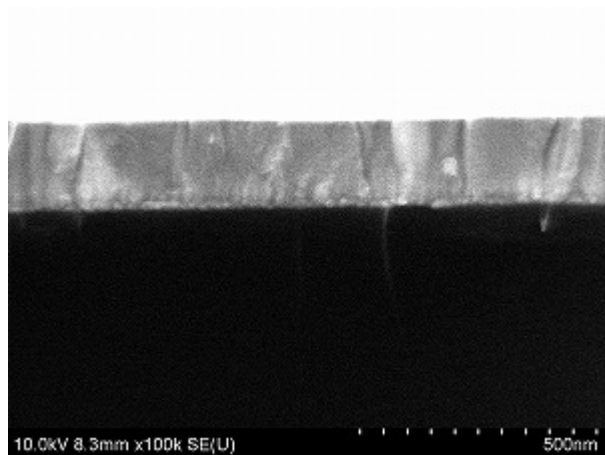
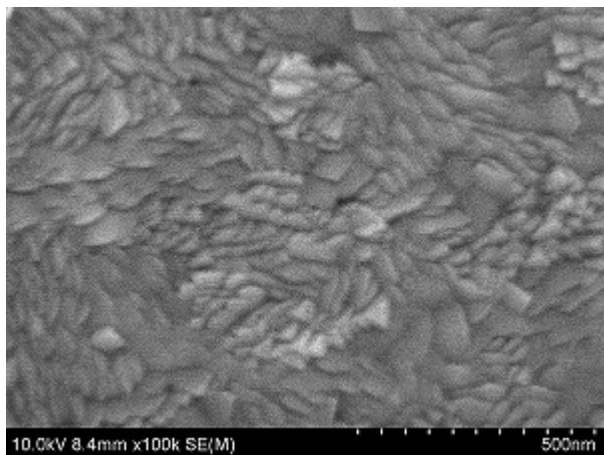
(5) W 単層コート 5 (左：表面写真 右：断面写真)



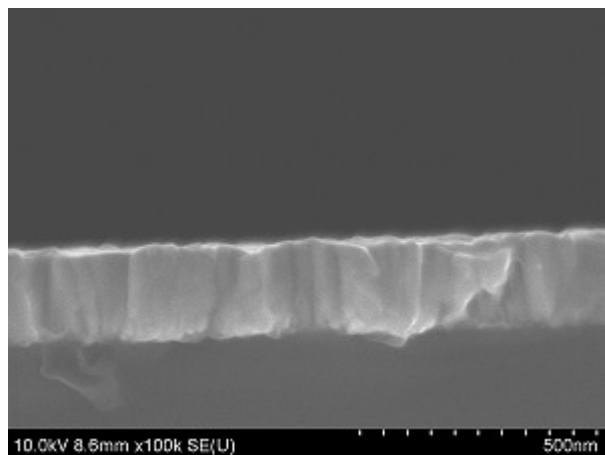
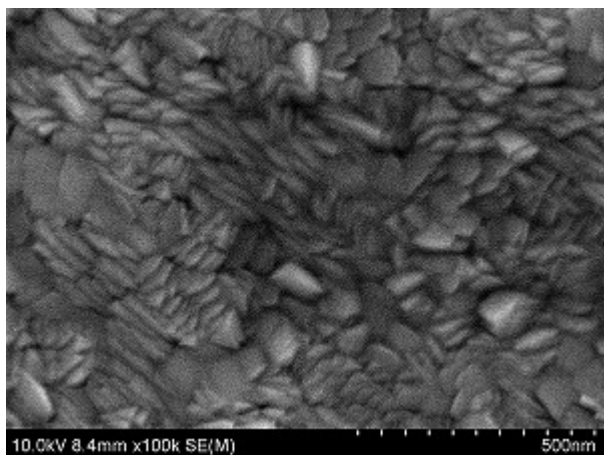
(6) W 単層コート 6 (左：表面写真 右：断面写真)



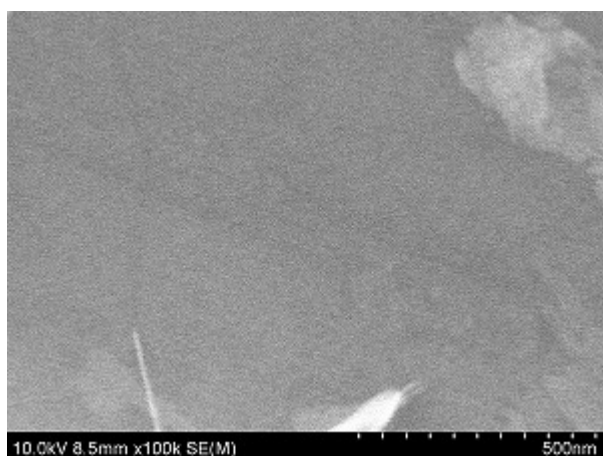
(7) W 単層コート 7 (左：表面写真 右：断面写真)



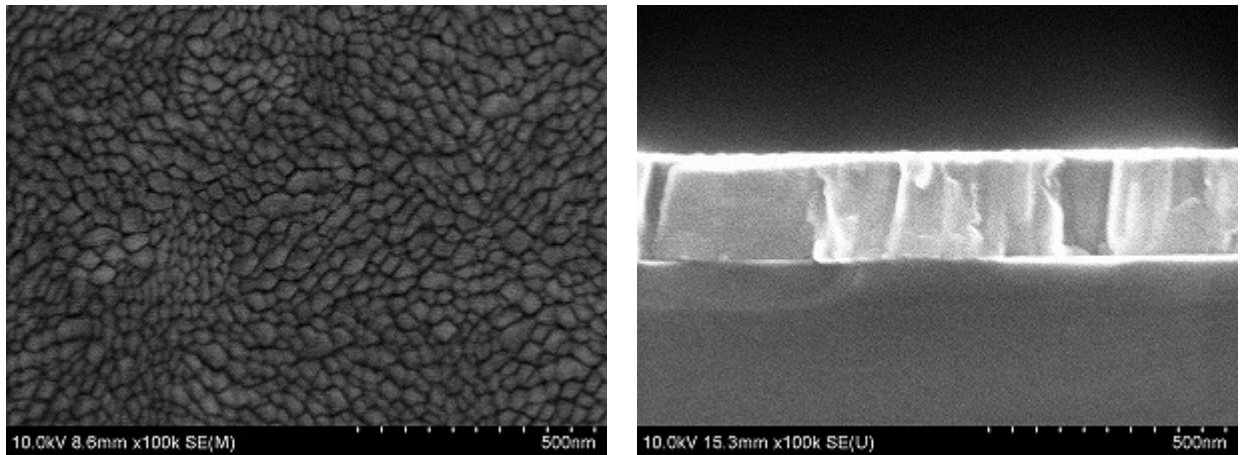
(8) W 単層コート 8 (左：表面写真 右：断面写真)



(9) W 単層コート 9 (左：表面写真 右：断面写真)



(10) 参考：シリコンウエハ表面写真(10万倍)



(11) 参考：Cr 単層コート 1（左：表面写真 右：断面写真）

高倍率の SEM 写真はピントを調整することが難しく、さらに破断面の写真となると撮影の精度を一定にするのはかなりの熟練を要するため、単純にコートの写真同士を比較して定量的な評価をすることは難しい。しかし、傾向としての膜構造の変化は明らかに見て取れる。今まで基準としてきた成膜条件(W 単層コート 1)と比較しコート時のガス圧を下げる方向(同コート 6, 7)にて柱状化が進み、コート時の温度を上げる方向(同コート 8)にてそれが緩和される方向に向かっている。一般的な DC スパッタと UBMS ではプラズマの立て方等若干違う部分もあるが、金属単層コート時には反応ガスの導入も無い為高温、低ガス圧での成膜によって膜構造は緻密化される方向に向かうと想定できる。

スパッタ投入電力については小さくするほどグレインサイズは小さくなり、少しずつ膜材を飛ばして徐々に成膜するほうが緻密になることが推定される。

バイアス電圧の増加に際しては、80V への増加(同コート 2)では表面写真のグレインサイズは小さくなる傾向を見せたが、さらに増加させて 120V に増加(同コート 3)させると再び大きくなる傾向が見られた為、最適な条件を決定する為にはさらに条件を細かく区切ってテストすることが必要になる。

これらの結果を踏まえて下層 W 単層コートの成膜条件を修正し、その上に DLC をコートしたサンプルをナノメタル改良材 2 テストチップに施し、密着性と離型性の評価を試みた。

2.4.3 下層金属層の金属種変更による基材密着性向上

事前研究においては下層密着層を形成する金属種としては W, Cr のみを採用して試験を行ってきた。これは元来、三津江金型で処理されてきた DLC コートが超硬(主成分 W,C)で作製された金型によるものであったことから、ナノメタル工具鋼(従来組成)の金型実用

化研究を始める際に、実績のあった W 中間層の DLC でテストを始めた経緯によるものである。その後、結晶格子の空隙が小さく、鉄原子の拡散の防止効果が大きいと見込まれた Cr を中間層金属種の第一次改善策としてテストしたが、DLC 密着層として採用されている金属種については他にも候補があり、それらを用いることによりナノメタル改良材への密着性向上が図られる可能性があることから、数種の材質を選定してサンプルを作製し、基材密着性・ガラス離型性について評価を行った。

試験を行った材質について(選定理由)

- ・ W

事前試験から用いている膜材。今回、比較の基準とすることを目的とし、試験を行った。膜厚さの影響を確認するため、50nm の厚さに成膜したものと 200nm の厚さにしたものの二種類のサンプルを作成し、試験を行った。

- ・ Cr

事前試験で一度検討を済ませている膜材。結晶になった際の結晶格子の格子定数が W より小さい元素であることから、Fe 原子の拡散防止の観点では W より優秀ではないかとの見込みより採用した。

- ・ Ti

耐熱・耐摩擦用コート材として TiC, TiN, TiAlN 等の形でしばしば用いられる膜材。結晶性で面粗さが悪化するリスクがあるが、耐熱性の高さが見込まれることから試験に採用した。

- ・ Si

Si は少量の DLC への添加で、DLC の耐熱性を向上させることが可能であることが分かっている。Si 含有率が多量になるとガラスとの融着が起こるリスクが大きくなるが、将来耐熱性 DLC コートとして Si ドープした DLC を上層に張る際の密着層の候補として、ナノメタル工具鋼への適用性の評価材に加えた。

- ・ Ta

主に貴金属系の金型離型膜等で密着層として用いられる膜材。非常に平滑なコート面が得られ、ナノメタル基材により良く密着してプレス耐久性を向上させることを見込んで採用した。

サンプル ナノメタル改良材 2 + W 単層 50nm + 上層 DLC
 ナノメタル改良材 2 + W 単層 200nm + 上層 DLC
 ナノメタル改良材 2 (窒化済) + W 単層 200nm + 上層 DLC
 ナノメタル改良材 2 + Cr 単層 200nm + 上層 DLC
 ナノメタル改良材 2 + Ti 単層 200nm + 上層 DLC
 ナノメタル改良材 2 + Si 単層 200nm + 上層 DLC
 ナノメタル改良材 2 + Ta 単層 200nm + 上層 DLC
 ※プラズマ窒化処理 400℃ 8 時間処理 (芝浦工大)
 基材形状 φ12×t5 (mm) 平板 1 面のみ Ra5nm 程度まで研磨処理

表 2.7 成膜条件

コーティング装置 UBMS202M (神戸製鋼所製)

金属密着層成膜条件

バイアス電圧	スパッタ投入電力	ガス流量(Ar)	コーティング時温度
80V	0.6kW	40ccm	325℃(装置限界値)

上層 DLC 成膜条件

バイアス電圧	スパッタ投入電力	ガス流量(Ar/CH ₄)	コーティング時温度
80V	1.8kW	95ccm / 5ccm	180℃

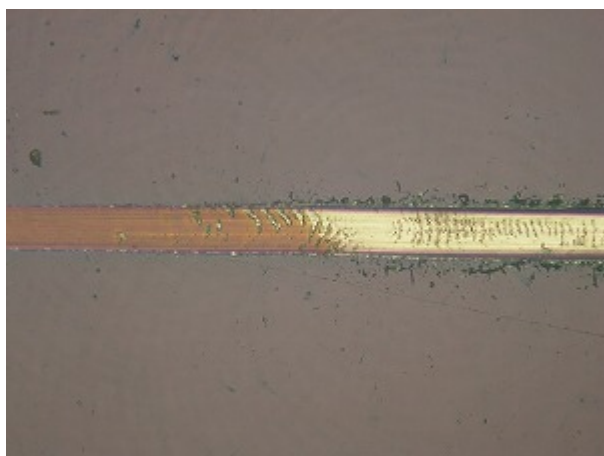
※ 温度条件はヒーター設定温度にて変更の為、成膜ログデータにより数値確認

試験内容 基材密着性：加熱(670℃ 1998sec)前後でスクラッチ耐加重試験測定
 ガラス離型性：k-BK7 ガラスを窒素雰囲気にて 650℃, 1kN で 120sec
 押し付け

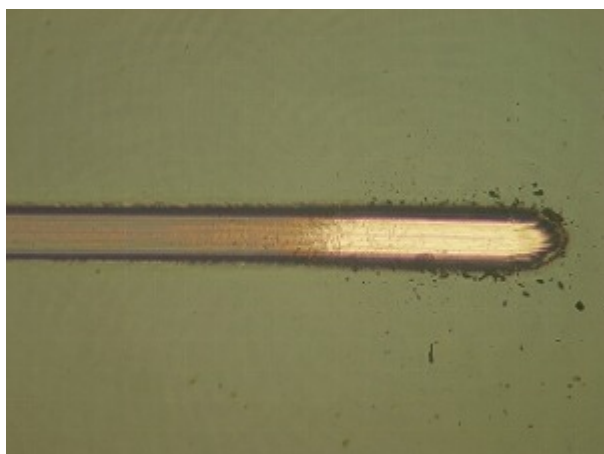
表 2.8 スクラッチ試験結果

	剥離時加重(加熱前)	剥離時加重(加熱後)
W 単層 50nm + DLC	37.1N	21.0N
W 単層 200nm + DLC	56.9N	53.7N
W 単層 200nm + DLC(基材窒化品)	48.5N	43.9N
Cr 単層 200nm + DLC	60.1N	49.2N
Ti 単層 200nm + DLC	38.7N	41.1N
Si 単層 200nm + DLC	43.9N	46.9N
Ta 単層 200nm + DLC	42.9N	44.3N

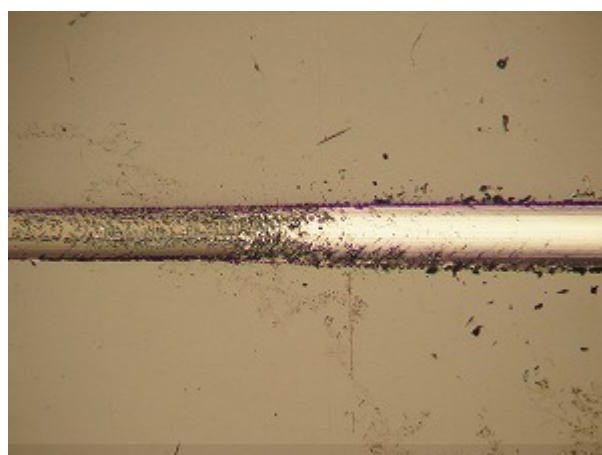
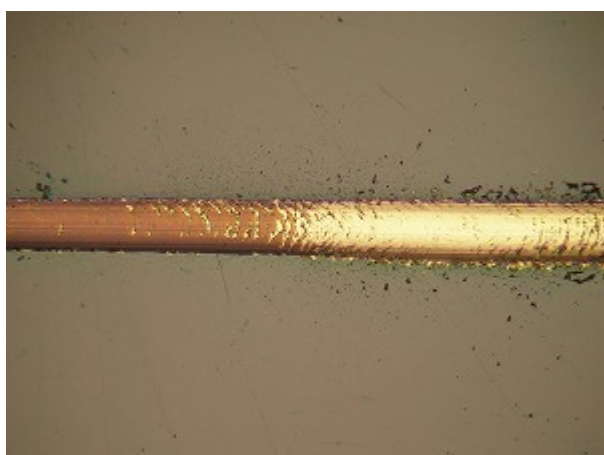
図 2.23 スクラッチ試験剥離部写真



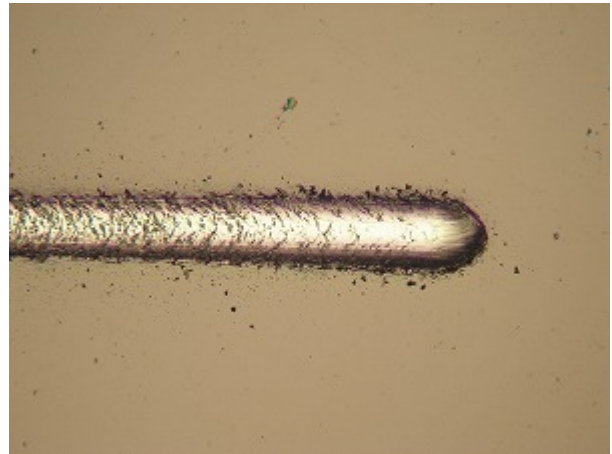
(1) ナノメタル改良材 2 + W 単層 50nm + 上層 DLC (左：加熱前 右：加熱後)



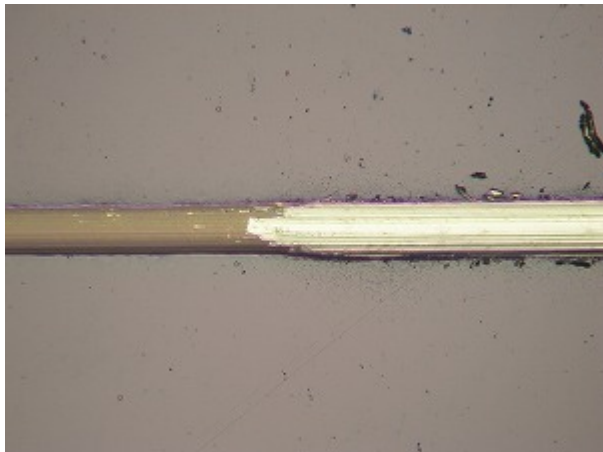
(2) ナノメタル改良材 2 + W 単層 200nm + 上層 DLC (左：加熱前 右：加熱後)



(3) 改良材 2 (窒化済) + W 単層 200nm + 上層 DLC (左 : 加熱前 右 : 加熱後)



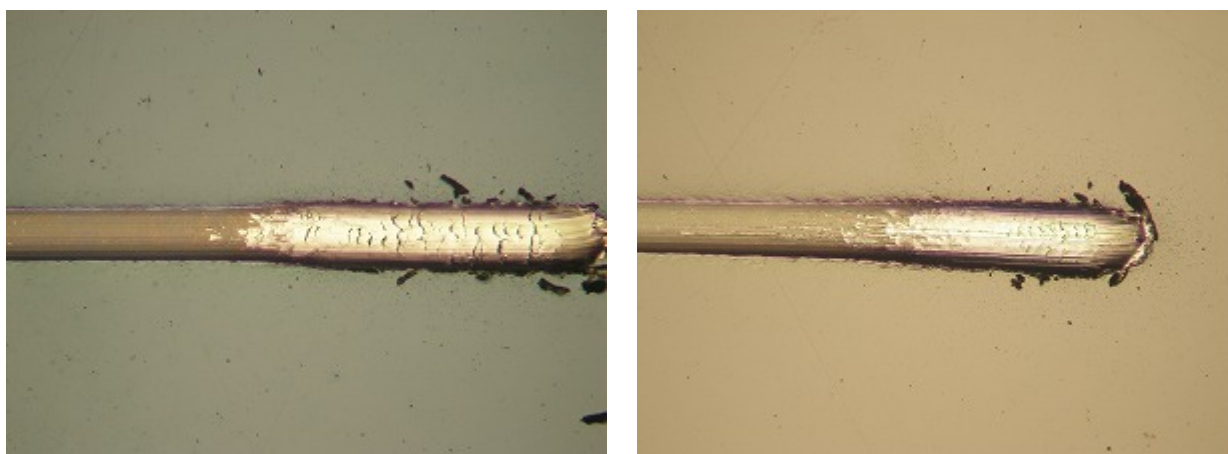
(4) ナノメタル改良材 2 + Cr 単層 200nm + 上層 DLC (左 : 加熱前 右 : 加熱後)



(5) ナノメタル改良材 2 + Ti 単層 200nm + 上層 DLC (左 : 加熱前 右 : 加熱後)



(6) ナノメタル改良材 2 + Si 単層 200nm + 上層 DLC (左 : 加熱前 右 : 加熱後)



(7) ナノメタル改良材 2 + Ta 単層 200nm + 上層 DLC (左：加熱前 右：加熱後)

W 単層コートにおいて、膜厚さ 50nm と 200nm ではスクラッチ耐加重に大きな差を生じ、特に加熱後では 21.0N と 53.7N と 30N を超える大きな耐久性差が生じた。膜厚さ 200nm サンプルでは加熱に伴う密着性低下が 3N 程度に収まっていることから、ナノメタル工具鋼に採用する密着層はある程度の膜厚があった方が耐久性の観点から良いと思われる。Cr においては W を超える 60N 程度の耐加重値を示し、成膜条件調整の効果が感じられたが、加熱処理によって 10N という大きな数値低下が見られることから実際のプレス時の加熱→冷却の繰り返し負荷への耐久性では不安が残る。

その他のサンプルについては全て 40~45N 程度の範囲に収まり、加熱に伴う数値変化も小さい。但し表面性状については Si では加熱に伴って表面がブツブツしてくる傾向が見られ、Ti では成膜直後から表面が粗いことによりスクラッチ試験用の圧子がひっかかってしばしば部分剥離がおこる傾向が見られた。逆に Ta では表面が滑らかになったため、全試験を通してイレギュラーな引っかかりは一度も生じなかった。

最終的に金型としてナノメタル工具鋼を実用化するには基材を窒化処理の後、離型膜をコートすることを前提としている。今回、窒化済みのチップが足りなかったため、W コートのみではあるが、窒化済みチップで同じ試験を行ったところ約 10N 程度剥離耐加重値が低下することが明らかとなった。

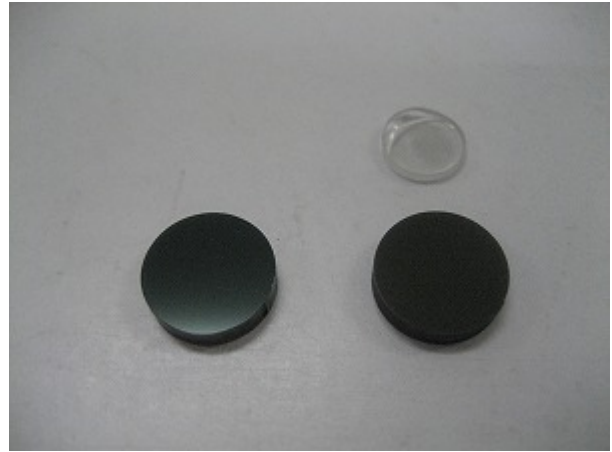
図 2.24 ガラス離型性試験結果

(1) W 単層 50nm + 上層 DLC



離型◎ (右がテストサンプル)

(2) W 単層 200nm + 上層 DLC



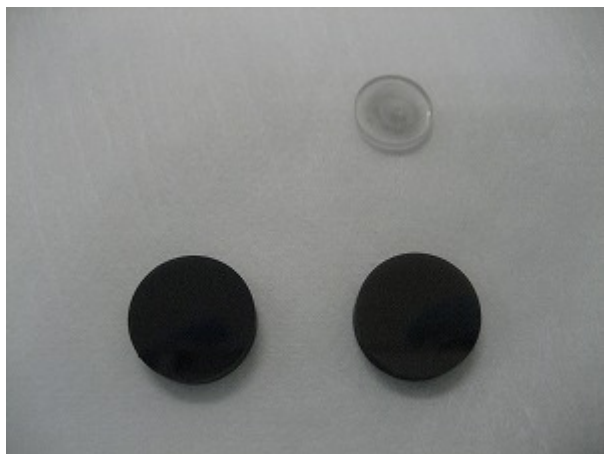
離型◎ (右がテストサンプル)

(3)改良材 2 (窒化済) + W 単層 200nm + 上層 DLC



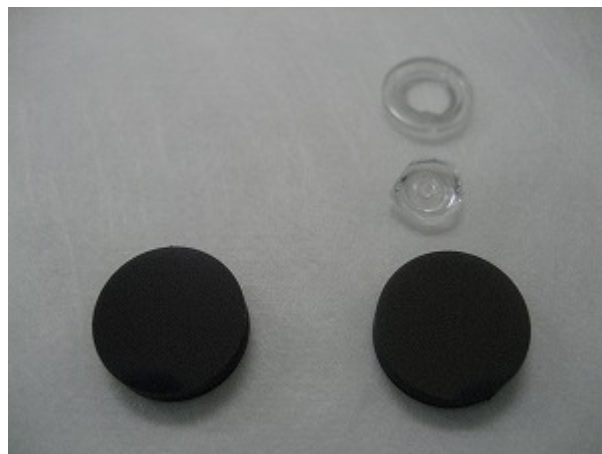
離型◎ (左：試験前 右：試験後)

(4) Cr 単層 200nm + 上層 DLC



離型◎ (右がテストサンプル)

(5) Ti 単層 200nm + 上層 DLC



離型○ (右がテストサンプル)

(6) Si 単層 200nm + 上層 DLC



離型○ (右がテストサンプル)

(7) Ta 単層 200nm + 上層 DLC



離型◎ (右がテストサンプル)

全サンプル一応離型したが、Ti と Si を中間層に利用したサンプルについてはガラスに割れが生じていることが確認された。完全に融着しているわけではないことから、冷却時に僅かな融着や引っかかりが生じてガラスに強い応力がかかり、割れが生じたのではないかとと思われる。

2.4.4 おわりに

基材密着性・離型性ともに従来使用してきた W, Cr が比較的良好な結果を見せた。また、Ta については密着性においては上記 2 種にやや劣る面はあるものの、表面状態が良く、ガラスの離型も問題ない為、ナノメタル金型用離型膜として十分に適用可能であり、さらに条件調整をすすめて高性能化できる余地もある為、有望な膜材であることが示された。

ナノメタル工具鋼改良材金型向けの DLC 離型膜の膜質改善を目的として、中間層の膜質の緻密化、膜厚さの調整を行うことにより、W 密着層を使用した DLC 複合コートについて膜密着性をスクラッチ耐加重試験値にて 55N 程度にまで向上させることができた。

他膜材の密着層の検証においては、今回の試験範囲で W 中間層より明らかに優越した膜材を見出すことは出来なかったが、Cr と Ta については部分的に W 中間層に勝る特質を示し、特に Ta についてはこれまでほとんど検討を行っていなかったこともあり、今後さらなる調整を行うことにより DLC 複合コートの耐久性を向上させられる可能性が示された。

第3章 可視光用 DOE 金型、赤外用 DOE 金型を想定した切削技術確立

3.1 楕円振動切削による微細刃先加工課題の検討

3.1.1 はじめに

従来、ガラスレンズ用金型材料では、タングステンカーバイドや炭化ケイ素など、高硬度脆性材料が使用されてきた。こうした材料は、ダイヤモンド砥石による研削加工でしか、形状創生できなかつた。そして、そのことが、ガラスレンズ用金型のコストを押し上げる大きな要因であった。

今回提案する新材料、および、新工法では、こうした加工性の悪さを改善しようという意図を持っている。すなわち、加工可能な硬度状態で切削加工を行い、その後に形状を変えることなく、低温プラズマとコーティングの複合処理で硬度上昇させる工法を取る。

しかし、鉄系材料の場合は、高精度ダイヤモンド工具がその拡散摩耗のために使用できないという大きな問題がある。そのために、研磨レスでの超精密切削は大きな技術的課題であった。また、通常の形状加工で多用されている cBN（立法晶窒化ホウ素）工具は、焼結体であるがゆえに、光学鏡面の実現が難しく、これもまた大きな課題となっている。

そこで、ここでは、単結晶ダイヤモンド工具の鉄系材料への拡大を展望できる超音波楕円振動切削工法と、焼結による工具刃先面の悪さを克服すべく改良されているバインダレス cBN 工具による切削工法をナノメタルに適用し、その鏡面切削実現性を検証するとともに、経済的な加工条件を探求することとした。

3.1.2 楕円振動切削の加工性検討

まず、単結晶ダイヤモンド工具の適用を測る意図から、楕円振動切削による加工可能性を検証することとした。ここでは、以下の楕円振動切削装置を用いて、溝形状切削試験を行った。

ナノメタル工具鋼（改良材）を被削材に、多賀電器製楕円振動切削装置（EL50Σ）に、アライドマテリアル製単結晶ダイヤモンドインサート工具（先端 0.5 mm、WA60° 結晶方位は通常）を装着し、西部電機製 SNC20 を用い、表 3.1 に示す条件にて、切削試験を実施した。

表 3.1 振動切削条件表

	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4
切削速度 (m/min)	1	1	1	2
切込み量 (μm)	3	5	7	3
振動周波数 (kHz)	39.7	39.7	39.7	39.7
振幅 (切削方向)	4	4	4	4
振幅 (切込み方向)	4	4	4	4
速度比	29.93	29.93	29.93	14.97

ちなみに、楕円振動切削の場合、切削可能条件を規定するために、速度比という概念が用いられる。これは、切りくずの真実厚みに関係した量となることから、脆性材料の場合のグリフィス条件などの根拠とも考えられ、合理性がある。ちなみに、速度比は、超音波振動による刃先の切削速度（振動振幅 $A \mu\text{m}$ …円振動、振動周波数 $W\text{Hz}$ としたとき、 $\pi * A * W * 60 * 10^{(-6)}[\text{m}/\text{min}]$ ）と、テーブル送りによる見かけの速度の比のことであり、上記切削条件では、 $4 * \pi * 39.7 * 60 * 10^{(-3)} / 1 = 29.93$ と、 $4 * \pi * 39.7 * 60 * 10^{(-3)} / 2 = 14.97$ になる。

社本，他2名：楕円振動切削加工法（第2報）—振動条件の影響に関する検討，精密工学会誌，Vol.65, No.3 (1999) 411.によれば、鋼材の場合、円振動がよいとされており、また、速度比もこうした先行研究のなかで、限界値に近いものを選択した。

なお、結果は、三鷹光機製 NH3SP を用い、JISB0610 方式にて面粗度を評価した。また、外観は、キーエンス製デジタルマイクロスコープ VHX1000 を用いて観察・評価した。

結果は、走査方向面粗度（算術平均）で、 $1 \text{ m}/\text{min}$ のものは、算術平均粗さ 2nm で鏡面を実現できたが、 $2\text{m}/\text{min}$ のものは、刃先欠損が起り、面粗度不良の結果になった。（表 3.2 に示す）

表 3.2 面粗度の結果

	条件 1	条件 2	条件 3	条件 4
Ra	$0.002 \mu\text{m}$	$0.002 \mu\text{m}$	$0.002 \mu\text{m}$	刃先の損耗が著しく、切削できなかった。
Rz	$0.012 \mu\text{m}$	$0.013 \mu\text{m}$	$0.012 \mu\text{m}$	
Ry	$0.012 \mu\text{m}$	$0.013 \mu\text{m}$	$0.012 \mu\text{m}$	

以上から、この材料を楕円振動切削にて延性モード切削するためには、速度比 30 以下程度が好ましく、それは、ほぼ焼き入れ鋼条件と同等であることが分かった。また、この条件を今回の対象である $\phi 7$ 程度であれば、 45rpm 程度の回転数となり、剣先バイトでの形状創生を考えると、 $9\mu/\text{min}$ 程度の送り量となってしまう、旋削加工では、非現実的である。

3.1.3 バインダレス cBN 工具による加工性検討

楕円振動切削工法では、速度比を 30 以下に制限すれば、延性モード切削が可能であることが分かった。しかしながら、旋削加工への適用を考えた場合、いたずらに時間をかけることとなり、微細形状創生上の優位さはありつつも、経済性（加工コストの低減）に難があった。

そこで、バインダレス cBN 工具を用いて鏡面実現性のテストを行った。一般に cBN 工具は、図 3.1 のように焼結体ゆえに粗く、凹凸の大きな形状を有しており、これではせいぜい面粗度 Rz 数 μ が精一杯である。ところが、今回選定したマイクロダイヤモンド社製

のバインダレス cBN バイトでは、図 3.2 に示すようにバインダを極力排したことから、きわめて清浄な表面形状であり、今回はさらにこのすくい面を、粒径 $1\mu\text{m}$ のダイヤモンドペー
ーストを用いて鏡面研磨し、切削面粗度の向上を目指した。

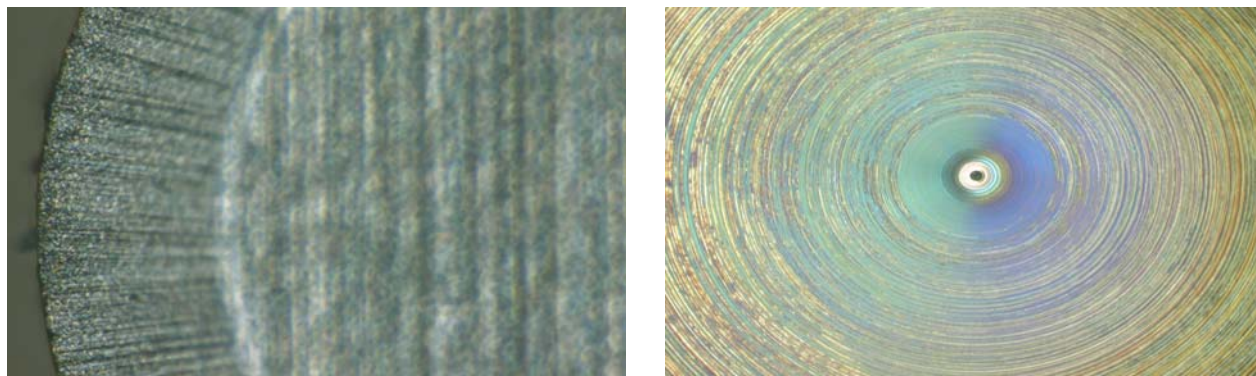


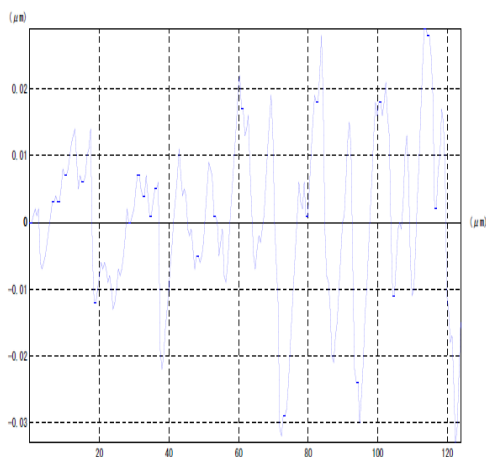
図 3.1 左は汎用 cBN 工具の刃先。右は切削面。



図 3.2 左はバインダレス cBN 右は切削面

先述のバインダレス cBN に鏡面ラップを施した工具を、西部電機製 S N C 20 に装着して、平面上の旋削実験を行った。バイトの形状は、先端 0.5mmR とし、回転速度 2000rpm 、送り量 $15\mu\text{m}/\text{rev}$ として実施した。被削材は、ナノメタル改良材であり、楕円振動切削と同様の状態（円柱形状）で加工した。

結果は、図 3.3 に示す。走査方向の算術平均粗さは、 9.7nm であり、垂直方向では、 12nm であった。本手法によれば、で円振動切削に対して、40 倍以上の速度での加工が可能であり、旋削では、有効である。

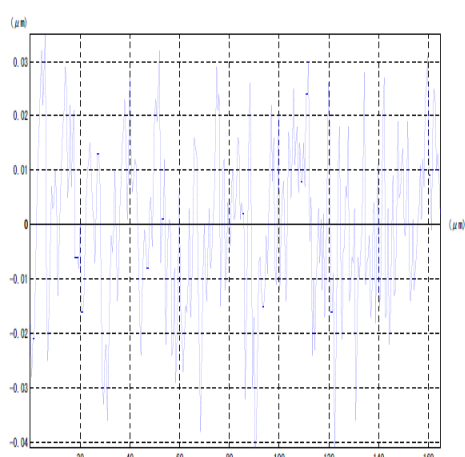


ファイル名 : C:\NH-3\temp\#1401.tmp
 処理対象ファイル名 : C:\nh-3\data\[[個人フォルダ]]\fukuda\knanometa\Y走査方向面粗さ.nh2
 データ名 :
 測定開始点X : -4627.1 μm 測定開始点Y : -58799.3 μm
 測定終了点X : -4503.21 μm 測定終了点Y : -58799.3 μm
 測定範囲X : 123.882 μm
 測定ピッチX : 0.5 μm
 A/Fゲイン : 16 A/Fセンサー : Select
 対物レンズの倍率 : 100倍 レーザー・オフセット : 5
 測定方法 : 詳細 測定日時 : 2010/03/08 18:19

Z軸表示オフセット : 0 μm Z軸倍率 : 1213.44
 データ数 : 249
 最大値 : 0.029 μm 最小値 : -0.033 μm
 平均値 : 0.00297189 μm RMS : 0.0125295 μm

カットオフ値 (λc) : 0.080 mm	切断レベル (λc) : 50.000 %
基準長さ (l) : 0.080 mm	評価長さ (ln) : 0.080 mm
最大山高さ (Rp) : 0.0280 μm	最大谷深さ (Rv) : 0.0320 μm
最大高さ (Rz) : 0.0600 μm	平均高さ (Rc) : 0.0326 μm
最大断面高さ (Rt) : 0.0600 μm	算術平均高さ (Ra) : 0.0097 μm
二乗平均平方根高さ (Rq) : 0.0124 μm	スキューネス (Rsk) : -0.531
クルトシス (Rku) : 2.948	平均長さ (RSm) : 10.0067 μm
負荷長さ率 (Rmr (c)) : 52.97 %	

(JIS B 0601:2001 準拠)



ファイル名 : C:\NH-3\temp\#14E3.tmp
 処理対象ファイル名 : C:\nh-3\data\[[個人フォルダ]]\fukuda\knanometa\Y垂直方向面粗さ.nh2
 データ名 :
 測定開始点X : -4869.43 μm 測定開始点Y : -58764.6 μm
 測定終了点X : -4704.68 μm 測定終了点Y : -58764.6 μm
 測定範囲X : 164.741 μm
 測定ピッチX : 0.5 μm
 A/Fゲイン : 16 A/Fセンサー : Select
 対物レンズの倍率 : 100倍 レーザー・オフセット : 5
 測定方法 : 詳細 測定日時 : 2010/03/08 18:23

Z軸表示オフセット : 0 μm Z軸倍率 : 1316.41
 データ数 : 331
 最大値 : 0.035 μm 最小値 : -0.041 μm
 平均値 : -0.1571e-005 μm RMS : 0.0151595 μm

カットオフ値 (λc) : 0.080 mm	切断レベル (λc) : 50.000 %
基準長さ (l) : 0.080 mm	評価長さ (ln) : 0.160 mm
最大山高さ (Rp) : 0.0330 μm	最大谷深さ (Rv) : 0.0395 μm
最大高さ (Rz) : 0.0725 μm	平均高さ (Rc) : 0.0416 μm
最大断面高さ (Rt) : 0.0760 μm	算術平均高さ (Ra) : 0.0121 μm
二乗平均平方根高さ (Rq) : 0.0151 μm	スキューネス (Rsk) : -0.136
クルトシス (Rku) : 2.739	平均長さ (RSm) : 5.1549 μm
負荷長さ率 (Rmr (c)) : 44.01 %	

(JIS B 0601:2001 準拠)

図 3.3 バインダレス cBN での切削面粗度計測データ

3.1.4 おわりに

DOE 形状の加工を想定して、鋭利な刃先を有し、かつ、研磨レスで光学鏡面を得る可能性のある二工法を検討した。

楕円振動切削工法では、満足のいく面粗度を実現できたが、加工速度（切削速度）が、振動寄与によるその 30 分の 1 以下という制約のために、旋削加工には不向きであることが分かった。一方、バインダレス cBN を研磨することにより刃先面性状の良い状態にすることで旋削加工に使用する方法では、2000RPM という現実的な回転数（切削速度で 44 m/min）で、延性モード切削が実現でき、その面粗度も、10 nm を切る数値となった。これは、新しく提案する材料と、金型製造方法を実用化する展望を開いたことになる。しかしながら、面粗度に関しては、楕円振動切削に比べ劣っており、改善の余地は大きい。今回詳細な検討を行えなかったクーラントなどを含めた総合的な加工条件の検討と、工具面研磨方法の改善で、面粗度のさらなる向上を実現しなければならない。

3.2 DOE 金型加工技術開発

3.2.1 はじめに

ここでは、先述の切削基礎実験結果を踏まえ、今まで、ガラスの成形品では実現できなかった、DOE 形状金型の加工を行う。ただ、すでに検討したとおり、楕円振動切削工法では、加工時間の点で問題が多いため、バインダレス cBN+工具研磨による工法で、対象の形状を加工することを目指す。

DOE は通常、赤外用レンズなどで実用化されており、そこでは、使用中心波長 10μm が想定されるため、また、使用されるカルコゲナイドガラスの屈折率との関係から、段差の大きさは 6 μm 以上となることが多い。しかし、長波長を使用することから、面粗度や、工具刃先（あるいは成形の転写性の悪さ）により生じるロスエリアのサイズは、比較的ラフである。

そこで、本研究では、より難易度の高い可視光用の DOE 形状を想定して、形状の創成を行うこととした。この場合、段差の大きさは、使用波長 0.4~0.8 μm で、屈折率 1.5 程度のガラスを想定することから、1μm 程度となる。

3.2.2 バインダレス cBN 工具による DOE 形状の加工

対象形状（レンズ）を図 3.1 に示す。ここでは、使用ガラスに住田光学性の K-BK07 を

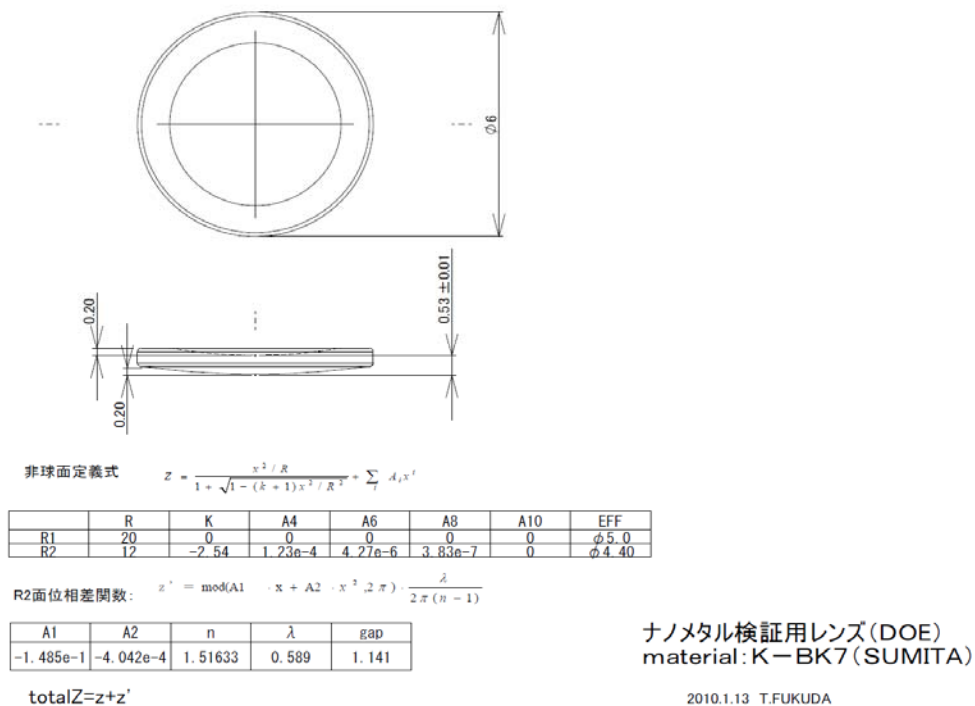


図 3.4 DOE レンズの設計図

用いることから、段差は $1.14\mu\text{m}$ となる。また、こうした段差形状を位相差関数として多項式で与え、ベースに軸対称非球面を設定した。

使用工具は、マイクロダイヤモンド製バインダレス cBN 工具（ピン角 $WA 60^\circ$ 、逃げ面 10° ）であり、使用装置は、西部電機製 SNC20 を用いた。今回も、基礎実験同様、工具すくい面を、 $1\mu\text{m}$ サイズのダイヤモンドペーストにて研磨して使用した。

加工条件は回転数 2000 rpm(外周時切削速度 44 m/min)、切込み量 $1\mu\text{m}$ 、送り速度 $0.5\mu\text{m/rev}$ とし、切削クーラントとして水溶性のものを使用した。ここでは、先述の実験の結果を踏まえ、設定した。

被削材はナノメタル改良材であり、ブランクサイズは、 $\phi 10$ 長さ 10 程度の円柱状である。これを、まず、外形切削を行い、胴径 $\phi 7$ と、ツバ部 $\phi 9.5$ を創生し、ツバ部をチャッキングし、電気マイクロメーターにて、胴径部の振れを最小化して、固定した。



図 3.5 加工面の状態（デジタルマイクロスコープ像）基準

加工結果のデジタルマイクロスコープ像を図 3.5 に示す。ここでは、課題であった $1\mu\text{m}$ の段差が創生できていることが分かる。さらに、三鷹光機製 NH3SP（対物レンズ 100 倍を使用）にて、断面形状を測定したものが、図 3.6 である。レーザープローブの直径が $1\mu\text{m}$

程度であり、また、装置の特性上、急峻な斜面形状の補足が困難であるので、3ないし5 μm の測定ロストが生じるが、プロファイルは、形状損失がその測定ロスト程度であることを示している。

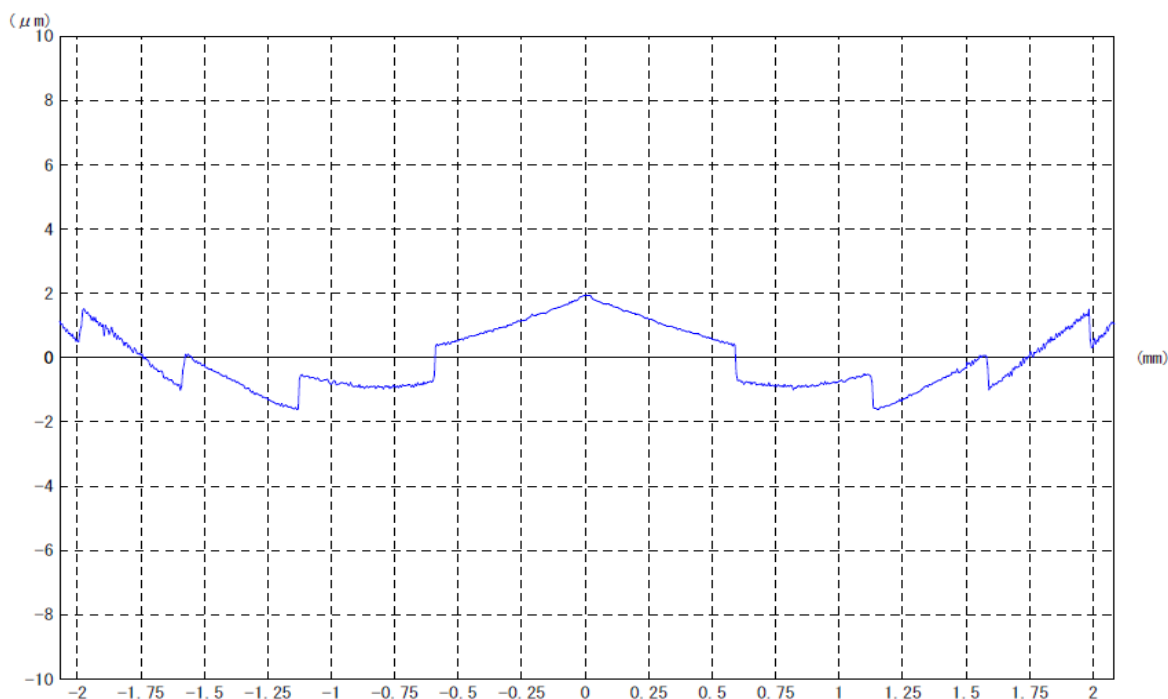


図 3.6 金型の断面形状（基準非球面からの誤差を表現）

3.2.3 おわりに

このように、バインダレス cBN 工具を用いた切削により、目標として掲げていた 1 μm 程度の段差を有する可視光用 DOE 形状金型の加工を実現した。これは、新素材、新しい金型製造方法が、単に低コストだけではなく、今まで実現できなかった形状をプレス成形できる可能性を持っていることを示している。

課題としては、次の二点が考えられる。第一は、工具の寿命の見極めである。今回のように、 $\phi 7$ 程度の小さいものであれば問題にならないが、比較的大面積切削を行う場合に、途中で刃先が損耗・欠損すれば、致命的である。フォローアップ研究の中で、寿命の見極めを十分に行う必要がある。第二は、面粗度のさらなる向上が望まれることである。特に今回、クーラントに揮発の影響の大きい水溶性を使用していたため、材料や工具関係の伸縮の影響などがある。（それがまた、形状にも影響を与えた可能性がある）そこで、油性のミストを使用するなど、改良を行う必要がある。こうして、クーラント方式の最適化を中心に、切削条件の最適化を進め、限界面粗度を見極める必要がある。

第4章 ナノメタル工具鋼のモールド成形に関する技術の開発

4.1 成形環境での複合被膜効果を確認する成形実験

4.1.1 はじめに

基材の強度が低い場合、その上に強靱で高強度のコーティングを成膜しても、膜を介して基材が受けるせん断応力により、容易に剥離する。それゆえ、高面圧での耐久性、比較的高温での高剛性・高強度が求められるナノメタル工具鋼を用いたモールド成形型では、基材の高強度・高温強度を活用した表面硬度設計が必要となる。

ここでは、SUS316材をナノメタル工具鋼のモデル材料として選択し、表4.1に示すように、2ケースにおいて、改良型DCプラズマで窒化することによる効果を調査した。

表 4.1 プラズマ窒化による複合コーティング効果の調査実験

プロセス名	プラズマ窒化	インタレイヤー
プラズマ窒化+ナノ積層 DLC (表 3)	表 2 の条件での窒化	Cr-CrN 傾斜構造
ナノ積層 DLC (表 3)	なし	同上
プラズマ窒化+CrNコーティング(表 4)	表 2 の条件での窒化	同上
CrNコーティング (表 4)	なし	同上

4.1.2 複合コーティング

ここでは、プラズマ窒化との複合コーティングする実験条件・レシピについて述べる。まず改良型 DC プラズマ窒化条件について、表 4.2 に示す。実際の金型を想定し、表面性状を損なわない条件で、かつ窒化層厚みが 30 μ m 以上を想定して、標準レシピを選択した。この窒化した SUS316 基材上にナノ積層 DLC をコーティングする標準レシピを表 4.3 に示す。

表 4.2 SUS316 基材に対するプラズマ窒化標準レシピ

プロセス工程	プロセス条件
前処理	エタノール洗浄を基本
プレスパターン	なし
プラズマ窒化	
温度	外部加熱ヒーターで 500 $^{\circ}$ C 一定
ガス比	NH ₃ + 10% 添加
全圧	540 Pa
時間	プログラム制御で 8 時間

表 4.3 SUS316 基材に対するナノ積層 DLC コーティング条件

プロセス	時間 (分)	ガス	バイアス (V)	温度 (C)	圧力 (Pa)
プレスパッター +加熱	30	Ar	500	250	2.6
インターレイヤ ー成膜	23	Ar, N ₂	100	250	0.9
ナノ積層 DLC コ ーティング	100	Ar, CH ₄	0-200	250	0.4

なお、コーティング時には、バイアスをパルス制御し、低密度 DLC と高密度 DLC 層とのナノ積層化をはかっている。

最後に表 4.4 に SUS316 基材上への CrN コーティング条件を示す。

表 4.4 SUS316 基材に対する CrN 反応性スパッタリング条件

プロセス	時間 (分)	ガス	バイアス (V)	温度 (C)	圧力 (Pa)
プレスパッター +加熱	30	Ar	500	250	2.6
インターレイヤ ー成膜	23	Ar, N ₂	100	250	0.9
CrN コーティン グ	100	Ar, CH ₄	400	250	0.6

4.1.3 複合コーティング効果

最初に SUS316 基材への複合コーティング効果を検証した。表 1 に示すように、プラズマ窒化処理を行った SUS316 基材と行わない SUS316 基材を用意し、同一のレシピで、同一のバッチでナノ積層 DLC コーティングを行い、ボール・オン・ディスク用のサンプルを準備した。膜厚は 1 μ m 一定とした。ボール・オン・ディスク試験は、相手材に硬質ボール（径：約 6 mm）を使用し、負荷は 10N、速度は 150 mm/s 一定とした。測定は回転半径を、5mm、9mm と変化させて、2 回行った。

プラズマ窒化を行わない SUS316 基材の場合には、試験開始後、2 秒で装置の限界値を超えたため、それ以上の実験は不可能となった。プラズマ窒化を施した基材についての 3600 後の試験片の表面状態を図 4.1 に示す。

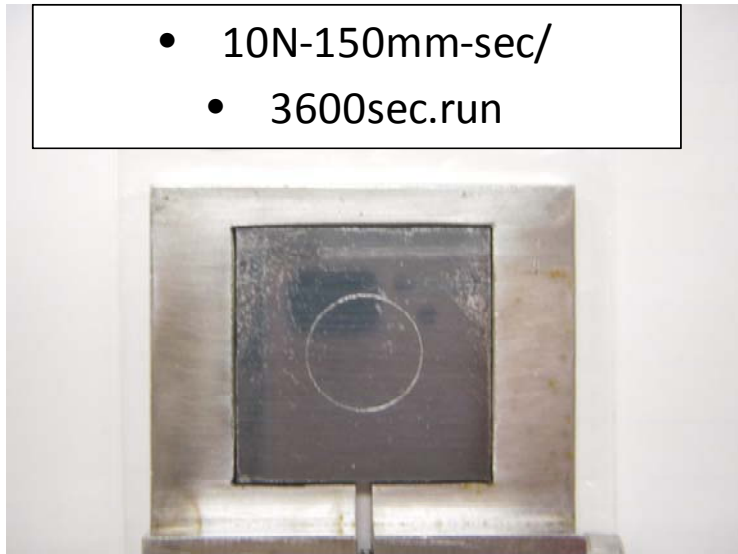


図 4.1 ボール・オン・ディスク試験 1 時間後のサンプル表面状態

次に、2 回の計測で得た摩擦係数の時刻歴を図 4.2 に示す。超硬基材上へのコーティング状態で得られる摩擦係数（0.1–0.15）が再現されており、プラズマ窒化による高硬度化により、実用に耐えられる DLC コーティングも有効になることがわかる。

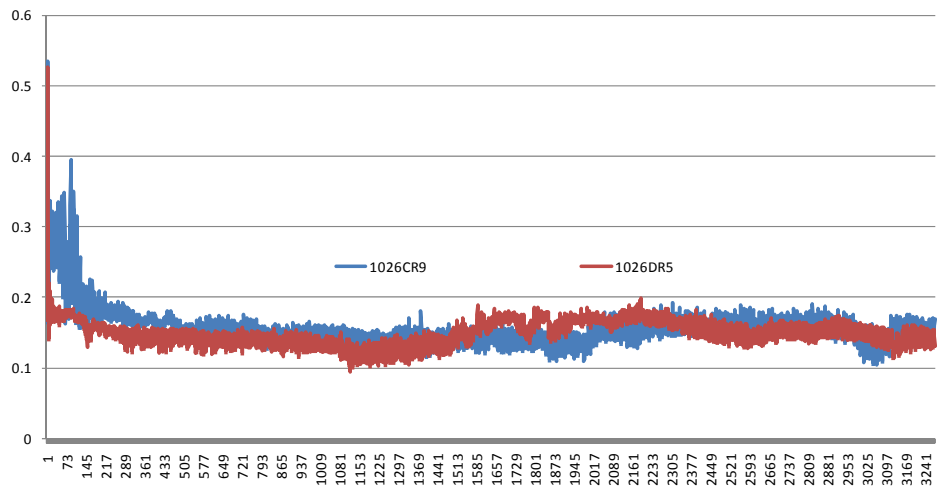


図 4.2 プラズマ窒化処理した SUS316 基材にナノ積層 DLC コーティングしたサンプルの摩擦係数の時刻歴

4.1.4 成形環境での複合被膜効果を確認する成形実験の実施

サブテーマ 1、2 にて整備した表面処理技術、金型加工技術を総合し、実際にナノメタル改良材にて作成した金型を使用して成形実験を行う。本サブテーマでは、サブテーマ 2-2 にて作成した金型(球面のもの)に同 1-1,1-2 にて開発したプラズマ窒化処理を施し、離型膜として同 1-3, 1-4 にてそれぞれ改質した CrN, DLC 被膜を施してガラスレンズプレス用金型サンプルとする。この金型サンプルを用いて連続式精密成形装置で繰り返しレンズプレス作業を行い、実際のプレスに際して金型割れなどの問題がないか確認するとともに、離型膜のプレス耐久回数についても確認を行う。

テスト内容

金型サンプル	ナノメタル改良材 2 球面金型 2 セット 4 型 (サブテーマ 2-2 にて作成の物)
表面処理	プラズマ窒化処理 400 °C – 8 時間(芝浦工大)
離型膜	CrN コーティング(芝浦工大)および DLC コーティング(三津江金型)
硝材	K-BK 7 3φ ボール硝材
成形条件	成形温度 650 °C にてプレス圧力 0.1Pa – 120 秒間プレス (窒素雰囲気・段階的に予備加熱)



図 4.3 耐久性テスト時写真

成形テスト金型 左：DOE 用金型(サブテーマ 3-3)
中：CrN 耐久性テスト用金型 右：DLC 耐久性テスト用金型



図 4.4 成形テスト時の金型セット

左：スリーブにセットした下コア(CrN,DLC 耐久性テスト型) 右：ストッパ

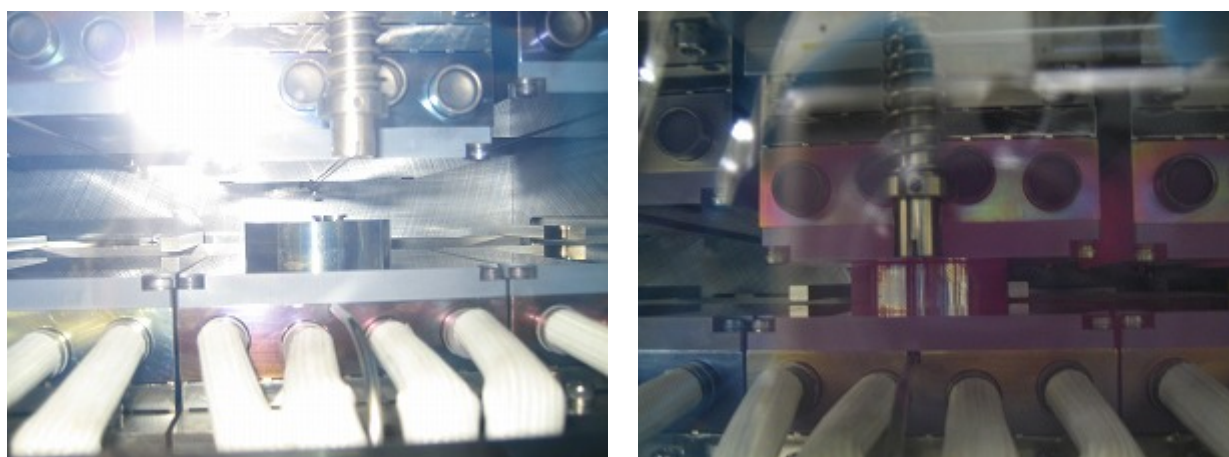


図 4.5 成形時の様子

左：予備加熱時(上面プレート接地前) 右：プレス時の状態

金型プレス時に際してはスリーブを超硬材、ストッパを SUS420J2 にて作成して行った。スリーブについては膨張係数差(超硬：6 前後 ナノメタル 14.5 前後($\times 10^{-6}/K$))からスリーブの内面を磨いて金型胴径より $43\mu m$ 程度大きくした。このため成形時にはプレス前に金型が傾かないようスペーサーを入れて装置内に投入している。

プレスにともなう金型やスリーブの破損は起こらなかったが、試験開始当初のプレス成形条件調整時に窒素流量を少なくとりすぎ、残留酸素によって DLC 型が酸化したのかうっすらと白化した。このため、DLC 型の現状の耐久回数にはやや疑問を残すこととなってしまった。

離型膜耐久性試験結果(経過)

・ CrN

膜剥がれ自体は現在生じていないが、ナノメタルの鉄の拡散を十分に遮蔽できていないらしく、9ショット目より徐々にガラスが金型に張り付く現象が起り始めた。十分に冷却することにより、自然に離型もしくは容易にピンセットでガラスを剥がせる為プレスを継続することは可能だが、微細構造をもった形状などではガラスの割れを生じる可能性が高いと思われる。現在、80ショット程度プレスしており、試験継続中である。

・ DLC

成形装置の条件調整時に装置内に酸素を僅かに残留させたままテストプレスした為、当初からガラスにスス状の汚れが付く傾向が見られ、73ショット目に大きく膜が剥がれてガラスに付着したのを基点に上層のDLCがプレスごとに次々剥離し、タングステンの密着層が表面に露出した状態になっている。密着層の鉄の遮蔽効果は継続しているらしく、ガラスと金型が融着する現象はまだ起こっていないが、現在80ショットにてプレスを中止している。この結果については、酸素残留状態でのプレスによるDLC劣化の影響がかなり大きいと推測される為、サブテーマ3-3でのDOEレンズ成形時の離型膜耐久性と合せて判断をしたい。

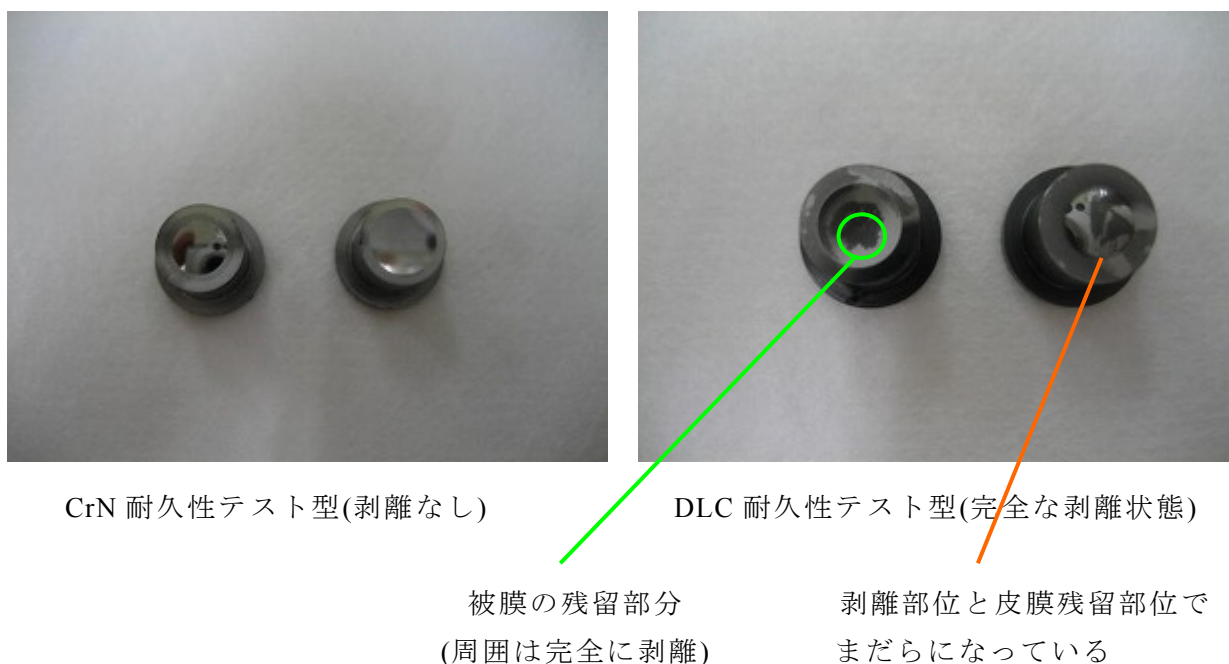


図 4.6 現状の金型状況写真

4.1.5 おわりに

鉄鋼材料を金型基材に用いる場合には、その硬度が著しく不足するために、そのままでは、その上に DLC あるいは CrN などの硬質コーティングを施しても、そのコーティング効果は得られない。実際、上述の SUS316 基材の場合には、ボール・オン・ディスク試験中に基材に作用する強いせん断応力ゆえに、硬質ボールと基材とが数秒で凝着を起こしてしまった。これに対して、プラズマ窒化を施すことで、SUS316 基材の硬度・スクラッチ強度を 3 倍程度に増強できるため、比較的過酷なボール・オン・ディスク試験でも十分な耐久性を発揮することができた。

このように、プラズマ窒化を用いることにより、基材本体から最表面のコーティングまでの硬度傾斜構造を得ることができると、熱膨張率などの基材がもつ力学特性・物理特性・化学特性を活用しながら、光学素子成形用のモールド金型として利用できる可能性がみえてきた。

4.2 高温モールド成形環境での最適条件の抽出

4.2.1 はじめに

現在、ガラスの精密プレス成形では、超硬材料などが主に使用されており、成形に関する条件（ノウハウ）も、その材料に応じたものになっている。

今回提案する新素材は、熱伝導率や線膨張係数など、成形に関係する主要な物性値が超硬材料とは著しく異なる。そこで、新素材に合わせた条件の抽出が必要になる。

ここでは、熱伝導・変形の連成解析の手法を用い、超硬材料との違いや、新素材を使用する際の留意点を検討することとする。

4.2.2 膨張係数差が及ぼす影響

通常、モールド成形に使用されている代表的な金型材料である、タングステンカーバイド（超硬材）と、本研究で用いるナノメタル工具鋼の特徴的物性を比較した。ここでは、冷却時の光学特性に影響を与えると思われる熱伝導率、および、レンズの残留応力に影響を与えると思われる線膨張係数を比較した。比較検討結果を表 4.5 に示す。

表 4.5 超硬材料とナノメタルの主な物性の比較

	熱伝導率(W/m・K)	線膨張係数 (RT 付近)
超硬 (Co15%程度)	82.24	63E-7
ナノメタル工具鋼	18	124E-7

まず、成形条件設定とは無関係に、純粹に材料定数のみから推定されることとして、メニスカスレンズや両面凹形状レンズなど、急峻な凸形状を有する金型にこれら材料を使用する場合、明らかに、ガラスと同等かそれ以上の線膨張係数を有する材料が有利である。それは、図 4.7 が示すように、膨張係数が逆の（ガラス>>金型材料）の場合、メニスカスの凹面に、成形条件とは関係なく強い残留応力が残るからであり、これはレンズの性能劣化につながるばかりか、成形時、レンズのリリースの悪さなどに影響し、破損などの不良につながる恐れがある。

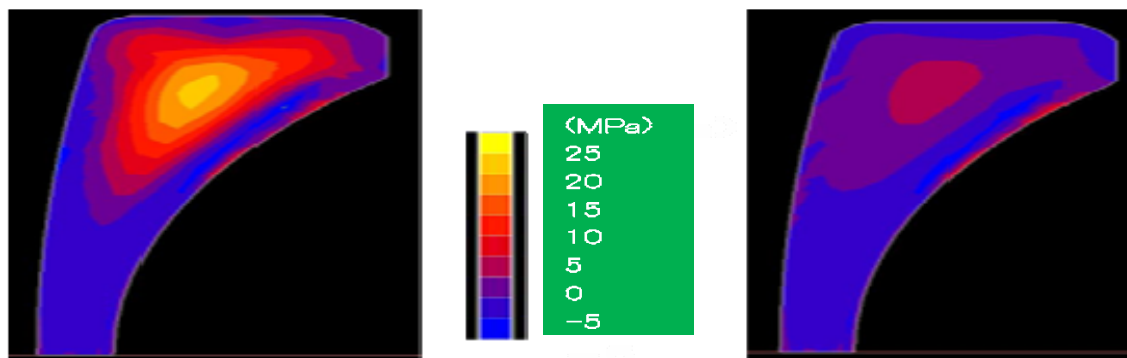


図 4.7 （左は急冷後の残留最大主応力、右は徐冷後のもの）

ちなみに、このシミュレーションは、以下の条件にて行った。ガラス材料は住田光学ガラス製 K-BK7。金型は超硬材料（コバルト 15%程度）。670 °Cで大変形させた後、8deg/secでそのまま室温まで急冷させたもの（図の左）と、670 °Cから 552 °C（ガラス転移点）まで、2 deg/secにて徐冷後、室温まで、8 deg/secで冷却させたもの（右図）の二種類を計算。シミュレーションは、汎用非線型コード MARC で行い、結果を最大種応力に表示した。この点から、従来の超硬材料よりもナノメタル工具鋼の優位性があることがわかる。

4.2.3 冷却過程での超硬材との比較

次に、成形条件により大きく左右される冷却条件設定について検討した。対象とするガラス材料を住田光学ガラス製 K-BK7とした際の、プレート方式（各々の温度を変えたプレートを数枚並べ、その上に金型を順々に送っていくという、接触熱伝達の方法で、昇温、冷却を行う方式）での通常の成形方法は以下となる。すなわち、数段のプロセスを経て 670 °Cで保持、加圧成形したのち、ガラス転移点（K-BK7の場合、572 °C）に設定されたプレートに移行させ、数分間保持（冷却）、その後、比較的低い温度に保持されたプレートに移行させて急冷し、最終的に 100 °C以下で取り出し作業を行う。この場合、ガラスの性能に影響するのはガラス転移点に保持されたプレート上での滞留時間ということになる。

そこで、非線型汎用解析ソフト DEFORM をもちい、プレートに移行させた際に、金型の温度場がどう変化するかをシミュレーションした。いずれも、金型の中心上部（ガラスと常に接している点）を P1、金型の底面端部を P2とした。計算では、コバルト 15%程度含有させた超硬材と、ナノメタル工具鋼を材料データとして準備、プレートの設定温度はいずれも 572 °Cで、プレートは剛体で金型による温度低下効果などは無視し、一定温度が保持され続けるとした。また、金型とプレートの間の熱伝達係数は、 $3E5[w/m^2K]$ とした。

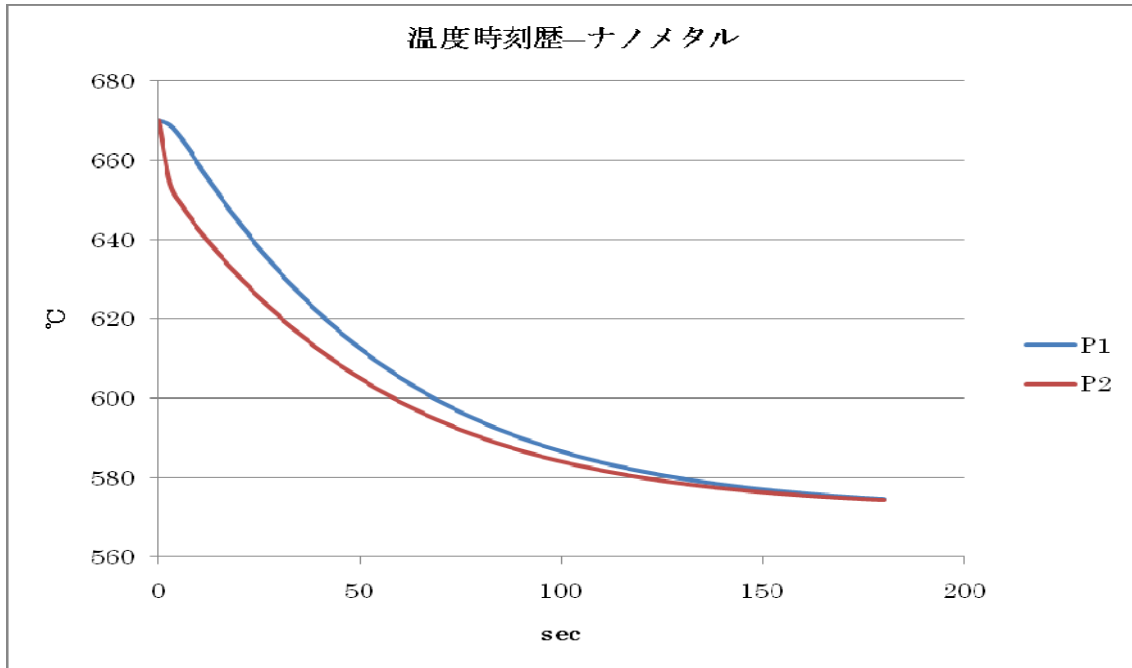


図 4.8 ナノメタル材の冷却の様子 (P1 が金型上部、P2 が金型下部を示す)

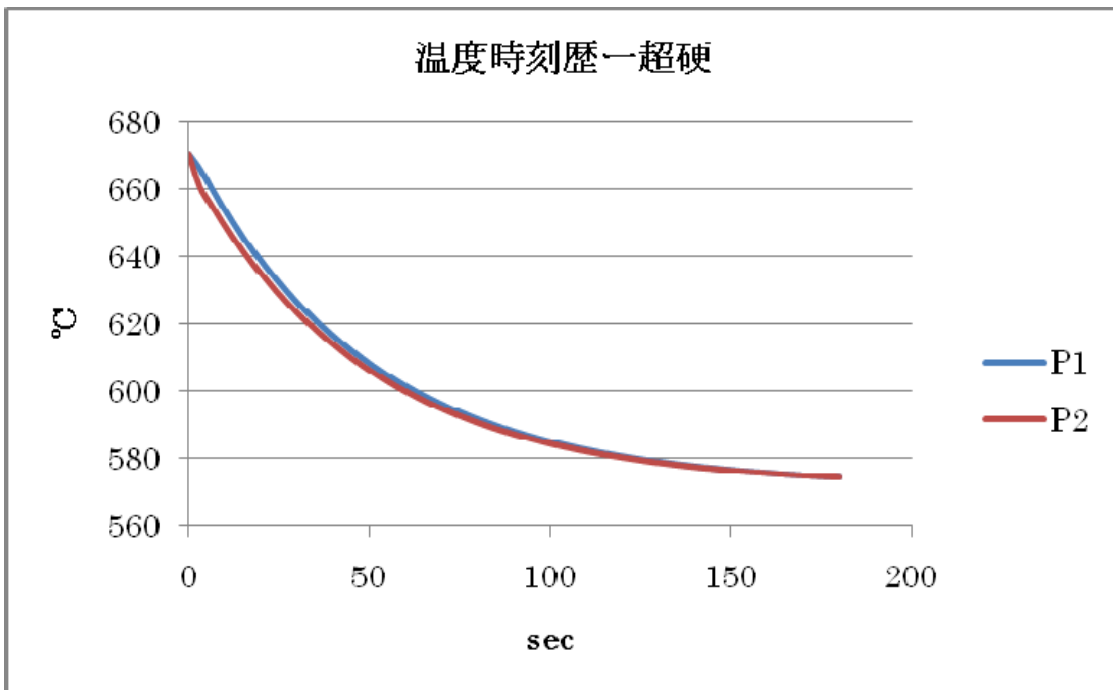


図 4.9 超硬材を持ちた場合の冷却の様子 (P1 が金型上部、P2 が金型下部)

結果を図 4.8 および図 4.9 に示す。(図 4.8 はナノメタル材、図 4.9 は超硬材の場合である) ここでわかるのは、熱伝導率の違いが、金型内温度場の大きな違いになって表れていることである。実際、今回作成する金型サイズを想定した場合、超硬材の場合は、180 秒経過後、金型の上下温度差は 0.15 °C であるが、ナノメタルの場合は、0.51 °C で比較的大きい値を示している。冷却過程での金型上部(ガラス接触部)の冷却速度が遅いことは、ガラス転移点付近で、ガラスの構造緩和時間が急速に大きくなることから、所望の屈折率に安定することには好影響である。しかしながら、この段階(計算では 180 秒後)で急冷プロセスに入れば、ガラスがガラス転移点より比較的に高い温度にある状態から急冷が開始されることになり、想定より高い仮想温度で固化されることになり、これは、屈折率の低下をもたらすことになる。

このことは、ガラスの構造緩和と熱伝導を連成させて計算した先行研究の知見より明らかである。ここで、先行研究結果を参照する。図 4.10 に示すのは、ガラス転移点に達する前に冷却が始まる場合、その速度によって、ガラス内部の仮想温度がどう変化するかを示したものである。仮想温度が高いことはすなわち屈折率が低いことを意味しており、レンズの性能上は、分布が少なく、均一であることが望ましい。

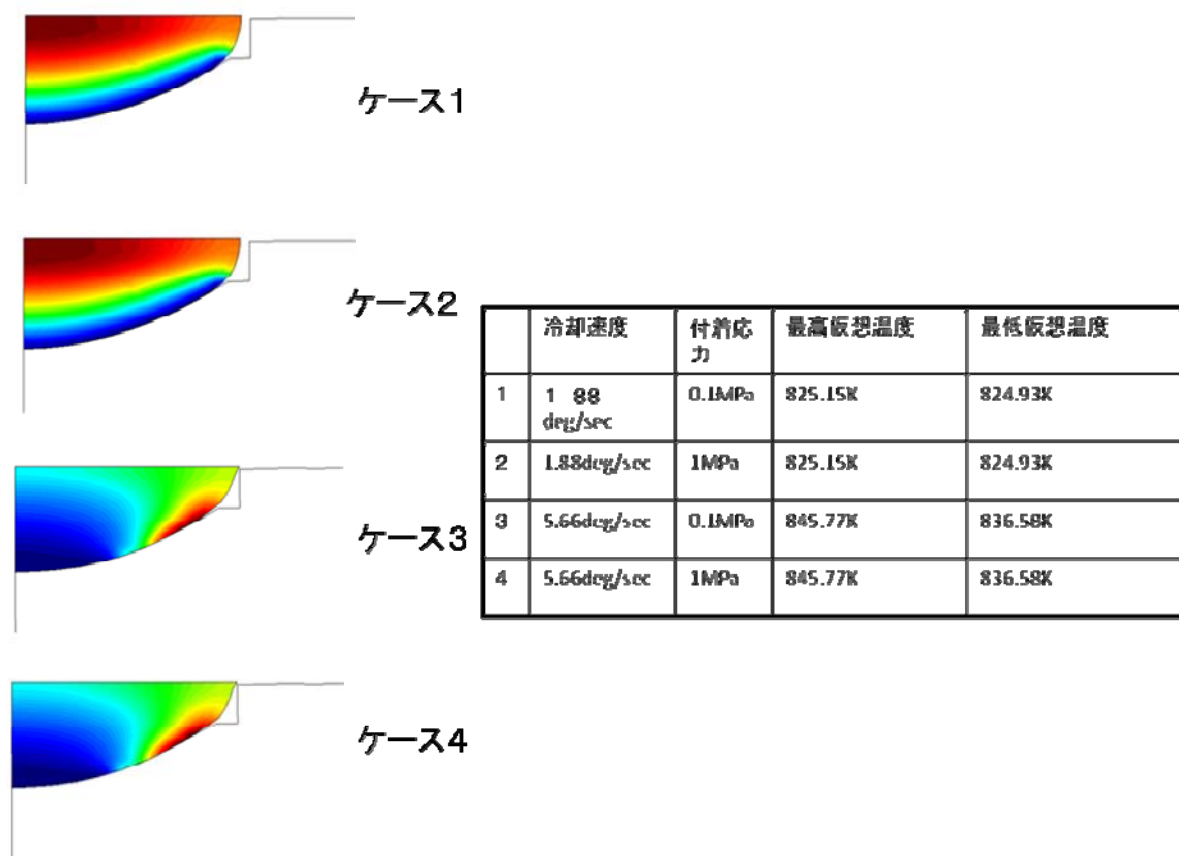


図 4.10 冷却の速度によるレンズ内仮想温度分布の様子

4.2.4 おわりに

ナノメタル工具鋼は、メニスカスレンズや両凹レンズなど、凹形状をもつレンズの成形に有利である。それは、冷却条件だけでは軽減できない、凹面部の残留応力を低減できるからである。

また、冷却過程では、従来の超硬材料を用いる場合に比べて、金型内部に大きな温度場が形成される可能性がある。また、急冷の開始時点で、レンズ内部が比較的高い温度の状態である可能性がある。これらは、レンズの屈折率分布の大きさなど、光学性能の劣化につながる可能性がある。

それゆえ、新素材使用時は、ガラス転移温度付近での金型滞留時間を比較的長め（今回の金型寸法の場合は 30 秒程度）に取ることで、こうした問題を解消していく必要がある。

4.3 可視光用 DOE ガラスのモールド成形性評価

4.3.1 はじめに

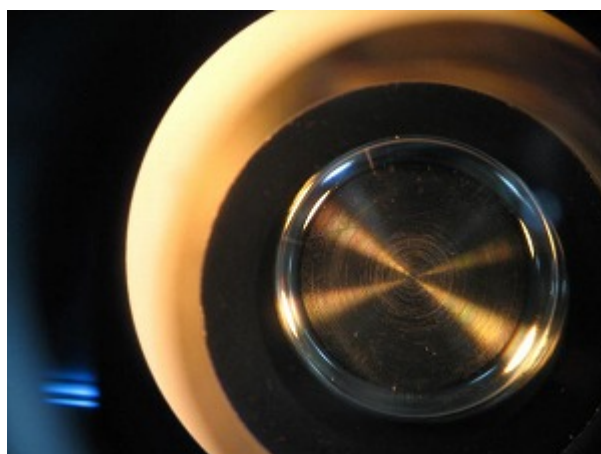
サブテーマ 2-2 にて作成したナノメタル改良材金型(DOE 形状のもの)を用いて実際にレンズ成型を行い、出来たレンズの形状評価を行いつつ、成型条件を調整してより形状精度の良い DOE サンプルレンズの作成を試みる。

4.3.2 テスト内容

金型サンプル	ナノメタル改良材 2 DOE 金型 1 セット 2 型(サブテーマ 2-2 にて作成の物)
表面処理	プラズマ窒化処理 400℃ - 8 時間(芝浦工大)
離型膜	DLC コーティング(三津江金型)
硝材	K-BK7 3φ ボール硝材
成型装置	SYS 社製 連続式精密成型機
成型条件	成型温度 650℃にてプレス圧力 0.1Pa - 120 秒間プレス (窒素雰囲気・段階的に予備加熱)



(1) DOE レンズ成型時



(2) DOE レンズサンプル
(実体顕微鏡写真：10倍)

図 4.11 DOE サンプルレンズ成型テスト時写真

まず耐久性試験と同様の条件でレンズ成型を試みたところ、レンズを完全に押し切るところまでは行かなかったが、ある程度形になったものを取り出すことができた。今回テストに使用したナノメタル金型は面粗度の点で出来が不十分で、DOE 以外の部分でも切削加工目が残っているが、成型サンプルの実体顕微鏡写真では、この加工目の部分がレンズに転写して同心円状に光って見えている様子が見て取れる。

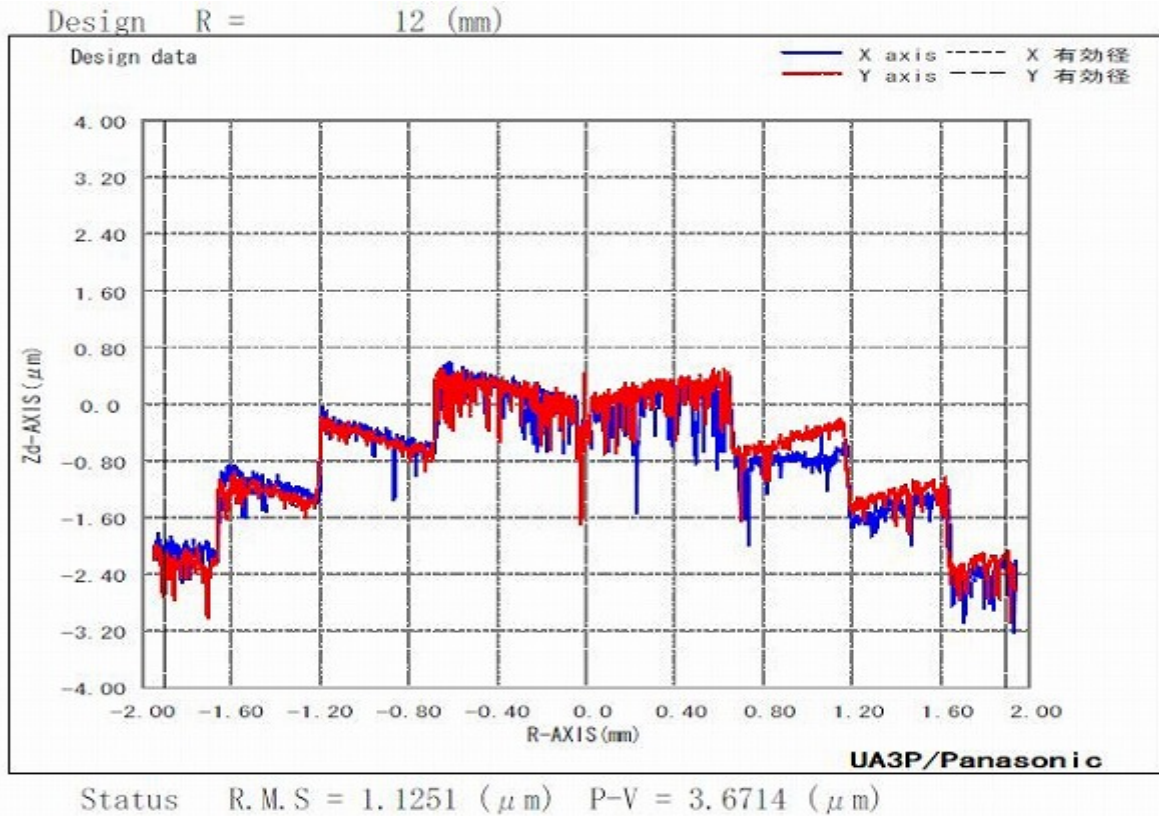


図 4.12 ナノメタル金型 DOE 形状部分の形状測定データ(Panasonic 社製 UA3P4 型データ)
※SR12.0(mm)からの形状誤差データ

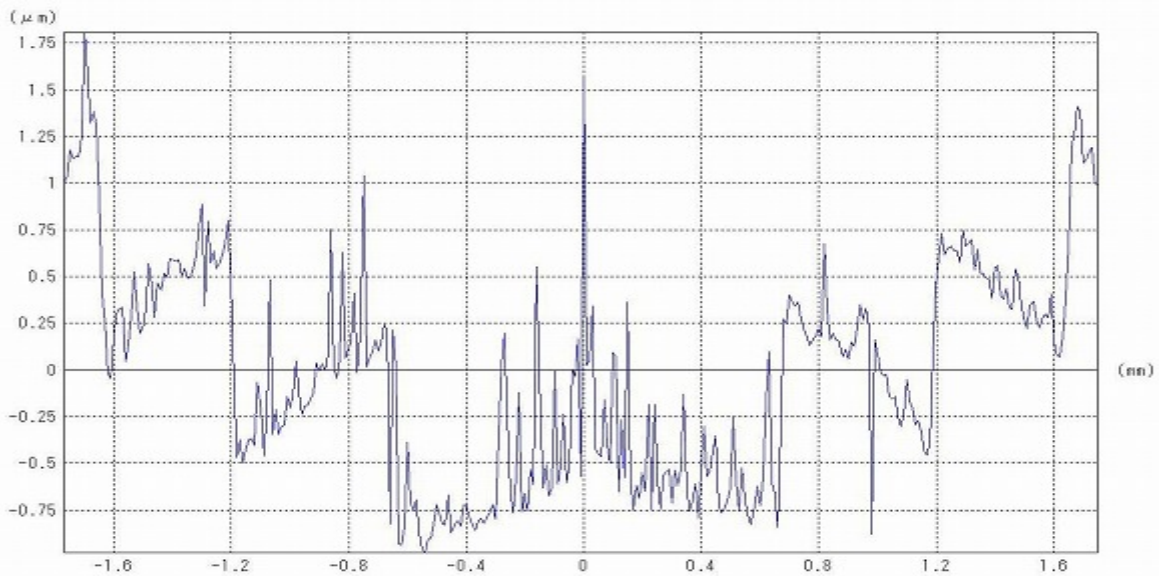


図 4.13 成型サンプルレンズの DOE 形状部分測定データ(三鷹光機製 NH-3SP データ)
※SR12.0(mm)からの形状誤差データ

一回目のサンプルレンズは完全に押し切っていないためツバ部分が無く、治具で保持するような固定ができなかったため、レーザー測定式の形状測定装置(NH-3SP)で形状測定を行った。データは基準Rである SR12.0mm からの誤差で表示してあるが、金型自身の形状誤差である P-V 約 3 μm とほぼ同じ値を示しており、かなり正確に形状転写していることが見て取れる。これ以上の形状精度の議論はナノメートルオーダーの議論になり、基準Rからの誤差ではなく、設計した DOE 形状からの形状誤差データが必須になるため、現在、形状誤差解析用のシートを作成中である。それ以外の傾向としてはかなり表面あれがひどいことが挙げられる。これは、金型測定時の形状データにも同じ傾向があるため、成型時に生じた荒れではなくむしろ金型加工時に残った加工目そのまま綺麗に転写しているものであり、加工技術の向上によって金型表面状態が清浄化すれば自然に消えるものと思われる。

4.3.3 おわりに

ナノメタル工具鋼に対する表面処理技術、切削加工技術、プレス成型技術の統合によって、DOE サンプルレンズのモールドプレス成型を実現し、精密微細形状をかなり正確にレンズに転写できることが示された。今後さらに各技術要素を最適化することにより、実際に製品として提供できる精度のレンズ・金型の作成を行いたい。

第5章 全体総括

良好な切削加工性と高硬度・鏡面実現性を併せ持つナノメタル工具鋼をガラスモールドプレス金型材料として実用化することを目標に、以下のステップで検討を行った。

- 【1】高密度プラズマ窒化によるナノメタル工具鋼の金型材料としての特性向上。
- 【2】改質したナノメタル工具鋼の高精度切加工技術の開発。
- 【3】試作金型を用いた実レンズのプレス試験による確認。

研究開発で得られた主要な成果は以下の通りである。

- (1) 表面処理によるナノメタル工具鋼の特性向上に関しては、まず制御性の優れた高密度プラズマ窒化装置を開発した。この装置を用いて低温窒化の検討を行った結果、目標通りの低温（400℃）で窒化できることを確認した。また、耐熱性改善のためのCrNコーティングや金型離型性改善のためのDLCコーティングの適正条件についても明らかにした。
- (2) ナノメタル工具鋼の切削加工技術に関しては、楕円振動切削では実用的な加工条件が得られなかったため、バインダレスcBN工具を用いて検討を行った。工具の先端形状や切削条件の適正化を検討した結果、目標とする段差1μm程度の微細DOE金型の加工を実現した。
- (3) ナノメタル工具鋼の高温モールド成形技術に関しては、適正条件を求めるためシミュレーションによる検討と実験による検証を行った。その結果、モールドプレス成形によるDOEサンプルレンズの施策を行い、微細精密形状を正確に転写できることを確認した。

さらに、こうした技術を融合させた、今回提案する素材と金型製作方法により、以下の可能性が明らかになった。すなわち、高硬度脆性材料ゆえの加工コストを押し下げる、金型の圧倒的低コスト化と、いままで、高硬度材料ゆえに実現できなかった、微細複雑形状を有するガラス光学素子のプレス成形である。

今後、作製したサンプルを、ユーザー企業への直接アピールや展示会出展に利用し、事業化計画へと繋げる予定である。