平成25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「太陽光発電・次世代照明向け高密度ガラス用長寿命金型の開発」

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者　近畿経済産業局
委託先　一般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
1.2　研究体制 2
1.2.1　研究組織 2
1.2.2　管理体制 2
1.2.3　再委託先 3
1.2.4　管理員及び研究員 3
1.2.5　研究開発推進委員会　委員･オブザーバー 5
1.3　当該研究開発の連絡窓口 5

第 2 章　研究開発内容 6
2.1　大面積･鏡面成形のための鉄系材料の改質技術 6
2.1.1　低温プラズマ窒化装置の開発とプラズマ診断手法の確立 6
2.1.2　ステンレス鋼のプラズマ窒化 8
2.1.3　プラズマ窒化と PVD コーティングの複合処理 10
2.2　ウェット･ドライを組み合わせた電鋳モールドの高温強化技術 11
2.2.1　耐熱電鋳の開発 11
2.2.2　電鋳モールドへのコーティング技術 17
2.3　大面積の鏡面･微細形状転写技術開発 19
2.3.1　CNC プレス装置の開発 19
2.3.2　ガラス成形シミュレーション技術の開発 21
2.3.3　大面積鏡面、微細パターン形状サンプルの成形 25

第 3 章　総括 29

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

再生可能エネルギーによる高効率発電、省エネルギーを実現する次世代照明などに不可欠な、鏡面･複雑形状をもつガラス製品の量産技術開発は喫緊の課題である。ところが、従来技術では金型の高温強度が不足しており、量産化技術は未確立である。そこで、ウェット･ドライの複合技術による金型材料の改質で、鏡面･微細構造を損なうことなく、量産に耐えうる金型強度を実現する技術を開発し課題の解決を図る。

1.1.2 研究の概要

再生可能エネルギーによる高効率発電、省エネルギーを実現する次世代照明などに不可欠な、鏡面･複雑形状をもつガラス製品の生産の際には、高温での成形が必要となるので、金型の寿命が短く、これら製品コスト押し上げの要因になっている。

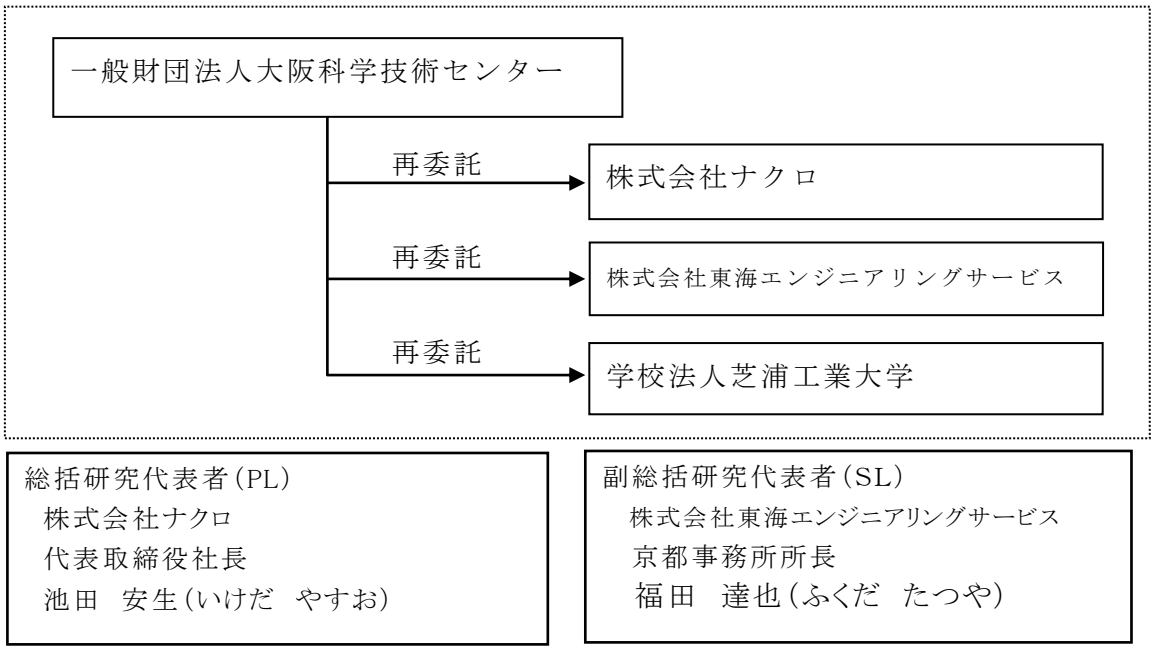
そこで、めっき技術、ドライコーティング技術、プラズマ窒化技術を融合させ、微細形状を有する高温で高強度な金型を作製することで課題解決を図る。ここでの要点は、創生された微細精密パターン、あるいは鏡面性状を損なうことなく改質することであり、そのために電鋳技術、ドライコーティング技術、低温プラズマ窒化技術を用いる。

通常、スルファミン酸ニッケルを主体とした電鋳では、いくら鉄などを添加してもガラス成形温度での強度は維持できない。そこで、高温耐性のあるタングステン系めっき技術と､低応力のニッケル層の積層を最適に組み合わせることで新しい電鋳技術を作る｡また、ドライコーティングは、ガラスとの離型性の良い良質な皮膜形成ができるものの、下地金属との相性によっては、容易に剥離する。そこで、プレスパッタリングによる表面の適度な凹凸の付与と、傾斜層の導入による密着性向上を図る。窒化は、オーステナイト系ステンレス鋼なども強化でき、高温強度を向上させ、また、ドライコーティングの密着を上げるためにも有効な技術である。ところが、マイクロパターンを崩すことなく、あるいは鏡面性状を損なうことなく処理するためには､極低温での処理が必要であり､そのためには、従来にない高密度で、制御性の良いプラズマ技術が必要となる。それを RFDC 独立制御、基板独自加熱機構を有する新しい装置を用いて実現する。

このように､各要素技術の改善･開発を行い､最終的にはこれら技術を複合化させることで、より高い機能を発揮させ、目標を達成する。具体的には、マイクロあるいはそれ以下のパターン形成には、高温耐性めっきとニッケル電鋳の積層モールドに PVD（Physical Vapor Deposition：物理蒸着）皮膜を施した改質を行い、またそれ以上のパターンサイズの形状に対しては､低温高密度プラズマ窒化と PVD 皮膜の複合化で高温耐性を強化した金型を作製する。

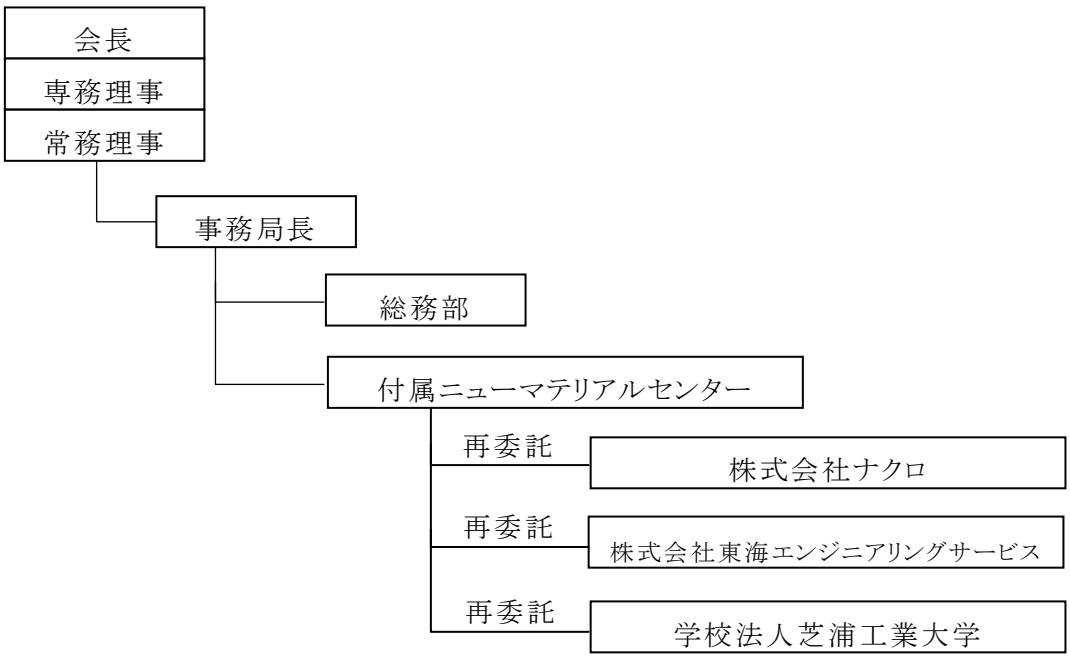
1.2 研究体制

1.2.1 研究組織



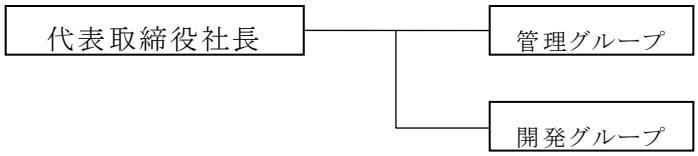
1.2.2 管理体制

［一般財団法人大阪科学技術センター］

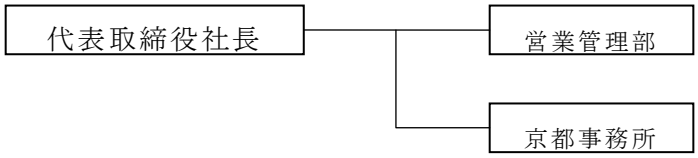


1.2.3 再委託先

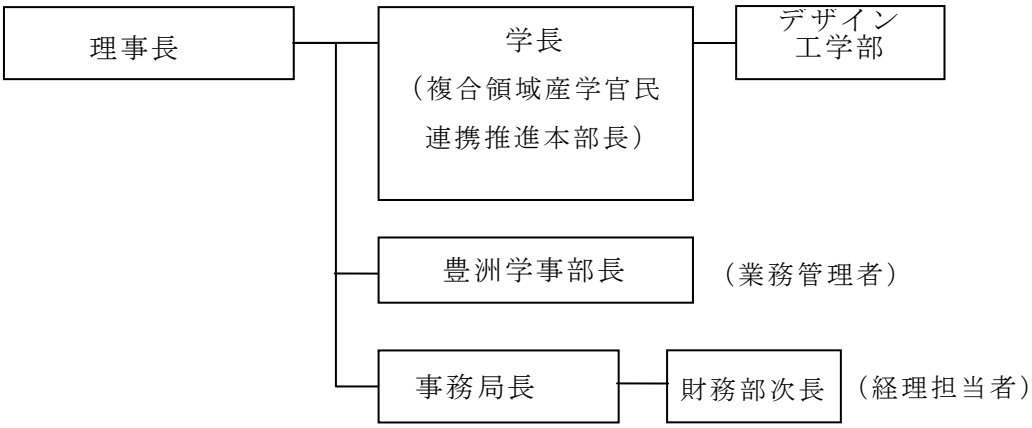
株式会社ナクロ



株式会社東海エンジニアリングサービス



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】一般財団法人大阪科学技術センター

氏　名	所属・役職
金子　輝雄	付属ニューマテリアルセンター総括マネージャー
牛川　和彦	付属ニューマテリアルセンター副部長
井出　正裕	付属ニューマテリアルセンター調査役

【再委託先】※研究員のみ

株式会社ナクロ

氏　名	所属・役職
池田　安生	代表取締役社長
岩田　晋弥	開発リーダー
村上　裕也	開発員
中川　恒之	開発員

株式会社東海エンジニアリングサービス

氏　名	所属・役職
福田　達也	京都事務所所長
蓮見　俊吾	京都事務所営業技術課長

学校法人芝浦工業大学

氏　名	所属・役職
相澤　龍彦	デザイン工学部生産システム分野教授
末永　亮	研究員
QuangHung Nguyen	研究員

1.2.4.2 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

（事業管理者）

一般財団法人大阪科学技術センター

（経理担当者）　総務部　調査役　　木村　和代

（業務管理者）　付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）

株式会社ナクロ

（経理担当者）　総務リーダー　　牧野美和子

（業務管理者）　代表取締役社長　　池田　安生

株式会社東海エンジニアリングサービス

（経理担当者）　営業管理部長　　坂井　千恵

（業務管理者）　京都事務所所長　　福田　達也

学校法人芝浦工業大学

（経理担当者）　財務部次長　　神谷　優子

（業務管理者）　豊洲学事部長　　丁　龍鎮

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	池田　安生	(株)ナクロ代表取締役社長
副委員長	福田　達也	(株)東海ｴﾝｼﾞﾆｱﾘﾝｸﾞｻｰﾋﾞｽ京都事務所所長
委員	相澤　龍彦	学校法人芝浦工業大学教授
委員	末永　亮	学校法人芝浦工業大学研究員
委員	岩田　晋弥	(株)ナクロ開発リーダー
委員	蓮見　俊吾	(株)東海ｴﾝｼﾞﾆｱﾘﾝｸﾞｻｰﾋﾞｽ京都事務所営業技術課長
オブザーバー	福永　洋	近畿経済産業局ものづくり産業支援室調査官
オブザーバー	阿部　健	中小企業基盤整備機構近畿本部ﾁｰﾌｱﾄﾞﾊﾞｲｻﾞｰ
事務局	金子　輝雄	大阪科学技術ｾﾝﾀｰ付属ﾆｭｰﾏﾃﾘｱﾙｾﾝﾀｰ総括ﾏﾈｰｼﾞｬｰ
事務局	牛川　和彦	大阪科学技術ｾﾝﾀｰ付属ﾆｭｰﾏﾃﾘｱﾙｾﾝﾀｰ副部長
事務局	井出　正裕	大阪科学技術ｾﾝﾀｰ付属ﾆｭｰﾏﾃﾘｱﾙｾﾝﾀｰ調査役

1.3 当該研究開発の連絡窓口

〒550-0004 大阪市西区靭本町１丁目８番４号
一般財団法人大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンター
TEL: 06-6443-5326、FAX: 06-6443-5310
牛川和彦（ushikawa@ostec.or.jp）

第２章　研究開発内容

2.1 大面積･鏡面成形のための鉄系材料の改質技術

2.1.1 低温プラズマ窒化装置の開発とプラズマ診断手法の確立

本装置のコンセプトデザインは、【1】発生するプラズマは電気的に中立であり、RF プラズマと DC プラズマとが独立に発生、制御できること、【2】機械的な整合動作（マッチングボックス）がなく、プラズマへの RF エネルギー注入は自励発振により周波数で自動調整されること、【3】この自動調整は電気的応答なので、1 ms 以下と高速で、しかも精密であるため、診断したプラズマ状態で即最適窒化を実現できること、さらに、10 Pa から 1 kPa までの広範囲の圧力条件でプラズマ窒化が可能となり、従来のプラズマ窒化プロセスにはない特徴を有している。試験片温度も独立に制御できるなど、実用化を進める上でも優位な長所を有している。RF は最大 250 W、DC は 600 V･1A まで負荷することができ、試験片は最高 600 ℃まで加熱可能である。図 2.1.1 に開発したプラズマ窒化装置を示す。

図 2.1.1　開発したプラズマ窒化装置

次に、その場プラズマ診断に関する技術開発状況を述べる。図 2.1.2 に示すプラズマ診断装置を窒化装置に直結させる。真空チャンバー上面から波長分散性のないシリカ窓を介して発光スペクトルを測定、解析している。そのため、平均的なプラズマ状態を常時観測していることになる。

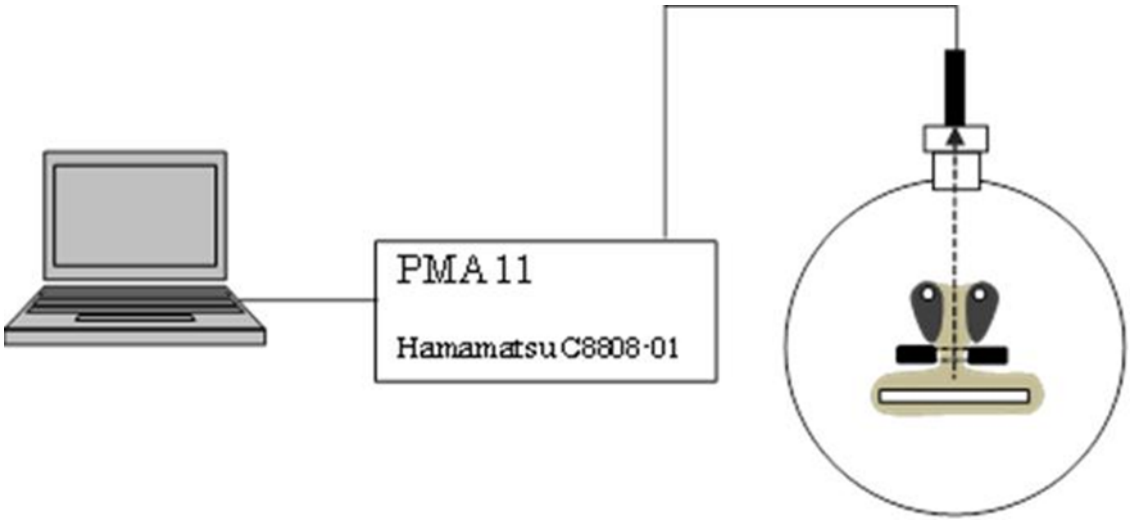


図 2.1.2　当該プラズマ窒化装置に接続し、オンラインでその場プラズマ診断するための分光測定システム。真空チャンバー上面から波長分散性のないシリカ窓を介して発光スペクトルを測定、解析している。そのため、平均的なプラズマ状態を常時観測していることになる。

窒素ガスおよび窒素＋水素混合ガスを用いた場合の発光スペクトルの相違を図 2.1.3 に示す。窒素ガスのみの場合には、窒素分子の励起スペクトルが多く観察され、相対的に活性化窒素原子および窒素イオンの強度は低い。一方、窒素－水素混合ガスの場合、主たるピークは、N2+と活性化窒素･窒素イオンとなり、窒素分子寄与はきわめて低下することがわかる。この現象は、プラズマ内の核種制御においてはきわめて重要なポイントとなる。

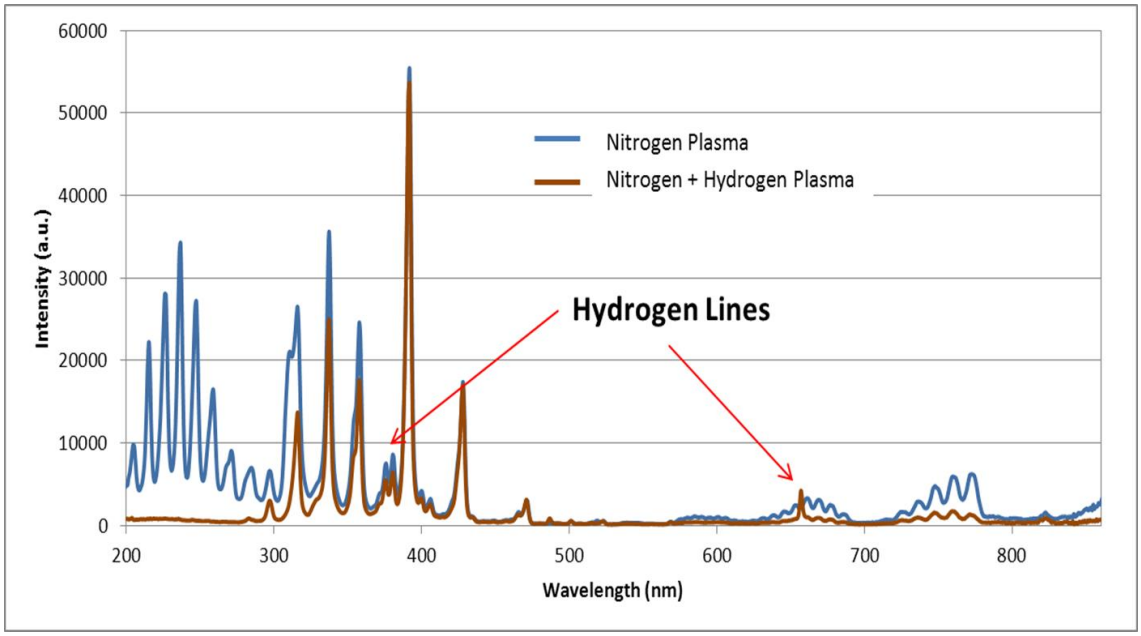


図 2.1.3 窒素プラズマと窒素－水素混合プラズマの発光スペクトルの比較

次に、高分解能の分光装置を用い、325 nm－345 nm に波長領域を限定した場合の測定結果を図 2.1.4 に示す。図 2.1.3 においても、比較的高いピーク強度を示していた核種である N2+と比較しても、大きなピークとして波長 335.95 nm に NH ラディカルを検出した。

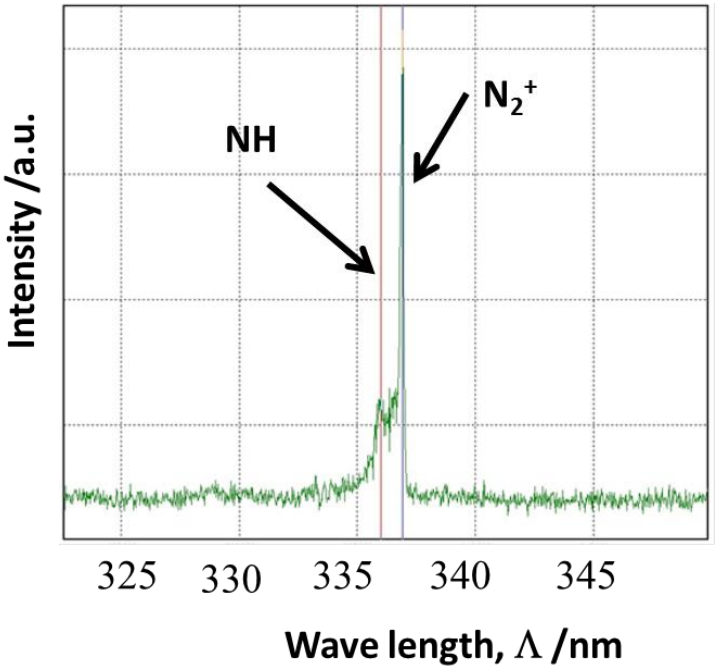


図 2.1.4 低波長領域で観察された N2+と NH ラディカルのピーク強度比較

この NH ラディカルは、効果的な窒化を実現する上で重要な核種であり、活性化窒素原子ならびに窒素イオンとともに、プラズマ窒化における外部窒化プロセス条件を決定する。これまでの研究で、窒素－水素分圧比が大きく影響していることを見出しており、従来のアンモニア（NH3）に擬した分圧比では、利用できる NH ラディカル量は比較的小さいと予想している。この点を明らかにするには、より定量的なプラズマ診断が必要であり、シミュレーションによる評価も含め今後の課題である。

2.1.2 ステンレス鋼のプラズマ窒化

高密度プラズマ窒化プロセスの最適化では、これまで検討してきた、窒素･水素混合ガスにおけるガス比の影響、プラズマ圧力の影響に加えて、プロセス温度･プロセス時間がある。プロセス時間に関して、必要に応じて長時間処理を行うことで、高硬度窒化層を深化させることができる。

特にプロセス温度に関しては、ステンレス鋼の鋼種に依存して、ステンレス鋼の構成元素である Fe と Cr とが析出反応し、形成した Fe_xN（ガンマ相）と CrN 相による析出硬化が支配する領域が高温側に存在することを確認した。一方、析出反応が開始する臨界温度が

存在し、その温度以外では析出反応が進行せず、窒素は固溶原子としてステンレス鋼中に存在することを見出した。

SUS 316L をその代表する型材用オーステナイト系ステンレス鋼では、上記の臨界温度が低く、ほぼ 425 ℃から 450 ℃程度であり、この範囲で窒化時間に依存して、実質的な臨界温度が決定されることがわかった。析出反応が支配的な領域では、高硬度が比較的短時間で達成されるが、480 ℃の保持温度では表面粗さも拡大することがわかる（図 2.1.5）。

一方、臨界温度以下では窒素は固溶するため、ステンレス鋼中のクロム量の減少はなく、ステンレス鋼固有の耐腐食性、耐候性は担保されるとともに表面は高硬度化し、表面の粗さも大きくならない。

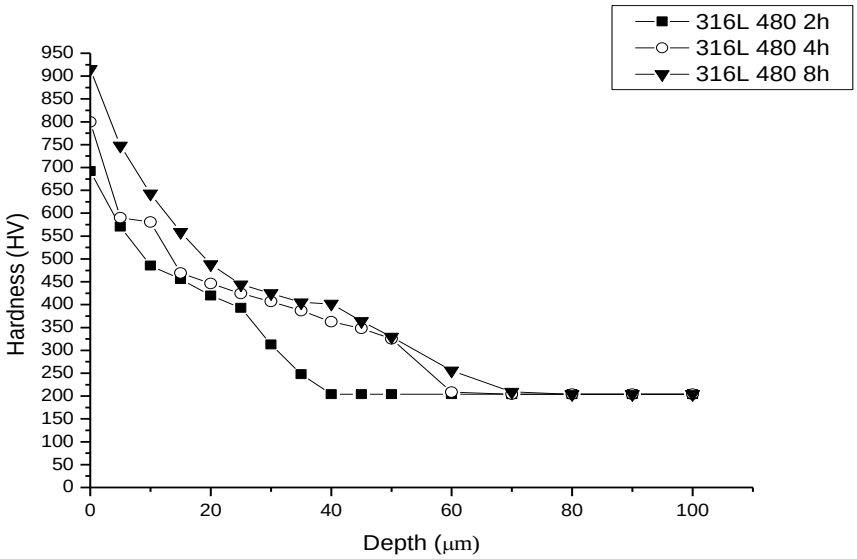


図 2.1.5　480 ℃での SUS 316 L のプラズマ窒化挙動

SUS 420 材をその代表とする型材用マルテンサイト系ステンレス鋼では、オーステイナイト系と比較しても上記の臨界温度が低く、保持温度 450 ℃でも短時間であればほとんど析出相が観察されず、425 ℃では、XRD 上で析出相の検出はきわめて表層の一部に限定される。

したがって、窒素固溶による強化機構が支配的となるため、導入する窒素量が大きいほど高硬度化する。実際、熱処理材と被熱処理材とを比較すると、前者は窒化前の硬度が、後者の 200 Hv に対して倍となる 400 Hv になるが、窒化による硬度上昇が限定的となる。

ステンレス各種に対する開発装置による窒化特性として上記知見を得た。特に、低温での固溶主体の窒化に関しては、硬度と鏡面性を両立させる必要のある金型に対する適応可能性を示した。

2.1.3 プラズマ窒化と PVD コーティングの複合処理

まず、密着性と大いに関係するプレスパッタリング条件について調べた。プレスパッタリング時間と面粗度の関係は図 2.1.6 となった。このように窒化処理したものでは、未処理のものに比べ、初期面粗度が 4.2 nm から、7.3 nm に悪化しているものの、プレスパッタリングを行った際の面粗度変化は小さく、特に、5 分程度の処理では全く変化がなかった。これは表面硬度が上昇し、また、表層部分に均質な層形成がなされているので、スパッタリングされにくくなっているためと考えられる。

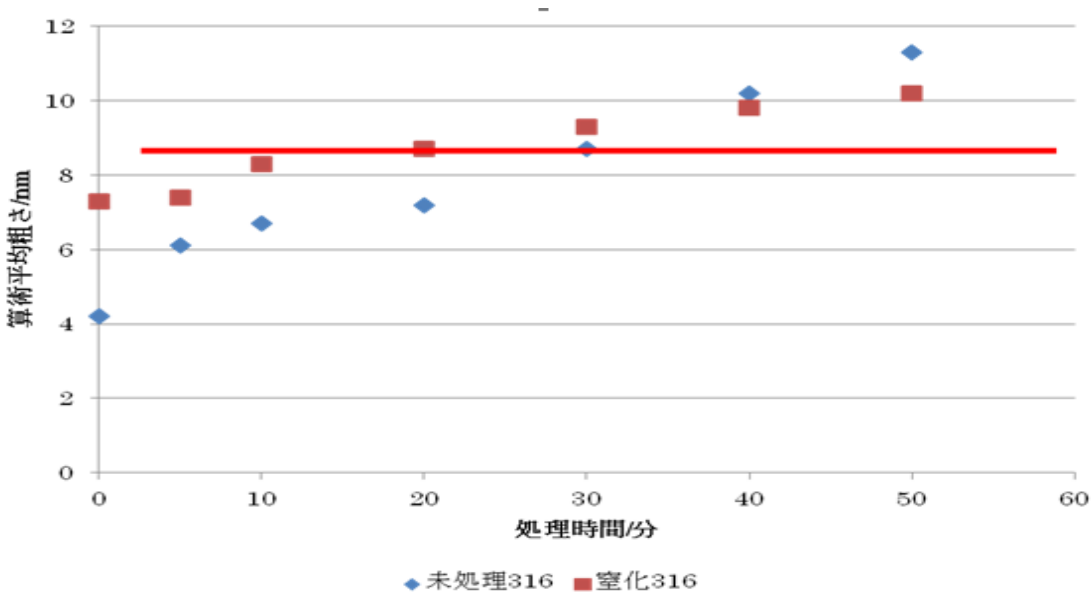


図 2.1.6　面粗度とプレスパッタリング条件の関係

次に、プレスパッタリング時間と密着性の関係を、スクラッチテストで調べた。その結果を図 2.1.7 に示す。

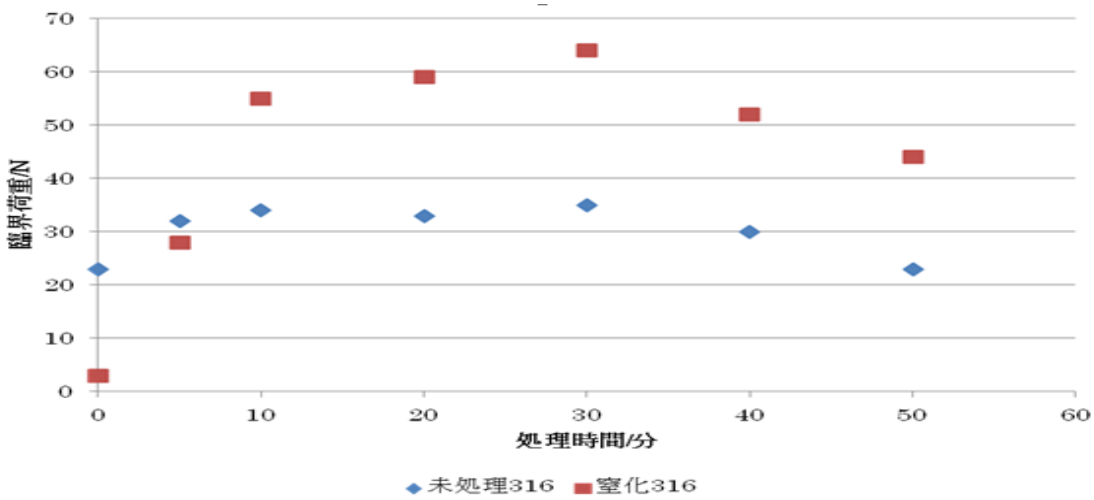


図 2.1.7　プレスパッタリング時間とスクラッチ臨界荷重の関係

さらに、こうして得たプレスパッタリングの最適条件を基に、上層に製膜するコーティングを検討した。高温での耐性を考え、TiAlN をメインとしたナノ積層被膜を選択した。根拠として単層のものと、ナノ積層化したものの温度サイクル下での密着性の比較をスクラッチ試験で行った。その結果を表 2.1.1 に示す。

表 2.1.1　単層被膜と積層被膜のスクラッチ試験結果

	室温でのスクラッチ荷重（N）	加熱後の荷重（N）
単層 TiAlN のみ	32	30
窒化＋単層 TiAlN	53	33
積層のみ	40	37
窒化＋積層	55	41

上記結果から、窒化したうえで積層コーティングを施したものが、温度サイクル下での密着が最も良いことがわかった。

2.2 ウェット･ドライを組み合わせた電鋳モールドの高温強化技術

2.2.1 耐熱電鋳の開発

電鋳金型の最上層部分に、高温硬度に優れた Ni-W-P（ニッケルータングステンーリン）合金めっき皮膜母型の微細パターンを崩すことなく形成する技術を開発する。さらにその下層に、応力を緩和させた Ni 層を形成する技術を開発し、高温強度を有した積層電鋳金型を作成することを目的とした。

まず、内部応力が約 34kg/mm^2（引張応力）である現状の Ni-W-P 合金めっき皮膜の応力を、Ni-Co 合金同等の 10～12kg/mm^2 にする目標に対し取り組んだ。

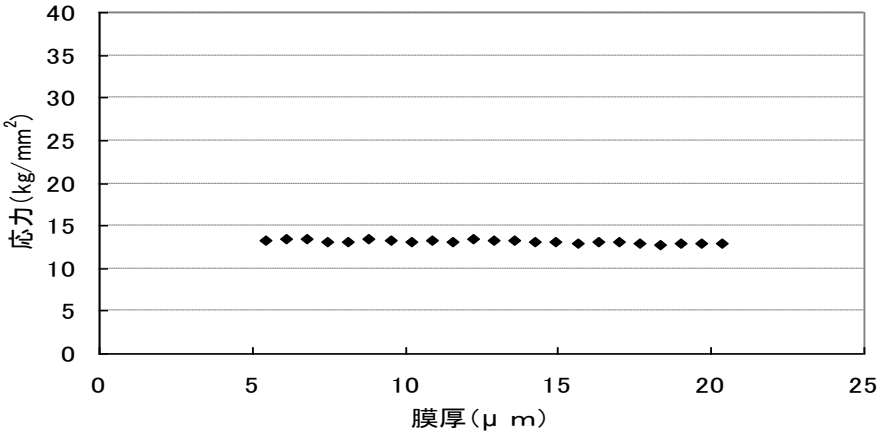


図 2.2.1　直流－添加剤使用時の膜厚と応力の関係

図 2.2.1 に示すように、添加剤の効果により応力を大幅に低減させることができた。ここで、応力測定には図 2.2.2 に示すスパイラル式応力測定器を用いた。

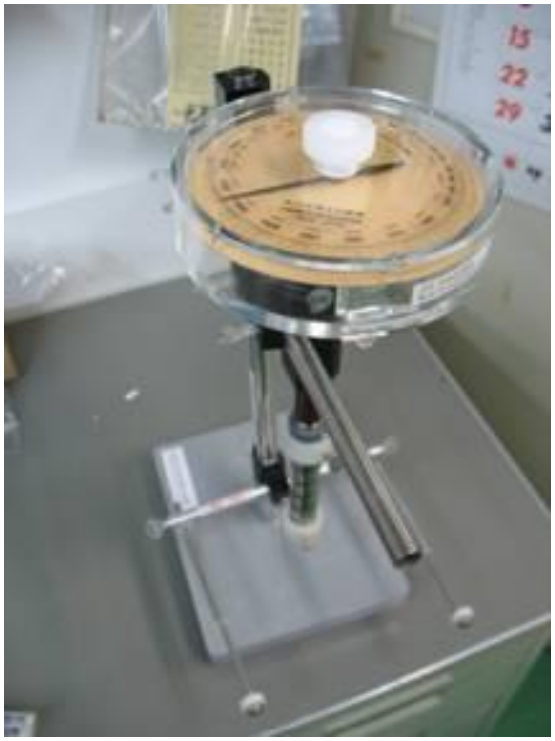


図 2.2.2　スパイラル式応力測定器

次に電解方法による応力の違いを調べるためパルス電流を用いた。図 2.2.1 と同様、めっき液には直流試験で用いたものと同様の添加剤を用いた。結果を図 2.2.3 に示す。

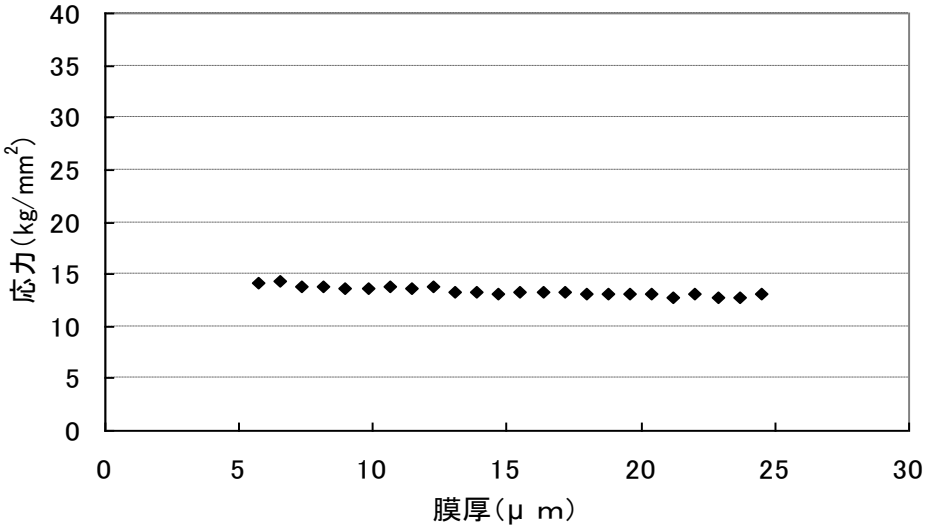


図 2.2.3　Ni-W-P めっきの膜厚と応力の関係（パルス電流使用）

めっき液に添加剤を用いることで、応力を約 13 kg/mm^2 まで減少させることができた。添加剤の検討により大きく応力を減少させることができた。添加剤無の条件ではパルス電解により応力減少化の効果が見られたが、添加剤を使用する条件ではパルス電解の効果が今回の応力測定の結果からは見られなかった。

こうして得た Ni-W-P 合金めっきに対し、各種分析を行った。EDX による組成分析結果を表 2.2.1 に示す。

表 2.2.1　各種条件で作成した Ni-W-P めっきの組成分析結果

めっき条件	添加剤	無	無	有	有
	電解方法	直流	パルス	直流	パルス
組成 (wt%)	Ni	58.5	57.8	63.3	64.8
	W	41.0	41.6	36.3	34.7
	P	0.5	0.6	0.4	0.5

パルス電流＋添加剤の条件の被膜を鉄材料上に 100 μm 製膜し、各温度における硬度を測定した。その結果を図 2.2.4 に示す。ただし、この時の荷重は 10 kgf であり、膜厚の関係から下地の影響を大きく受けたため、実際よりも低い値となったと思われる。

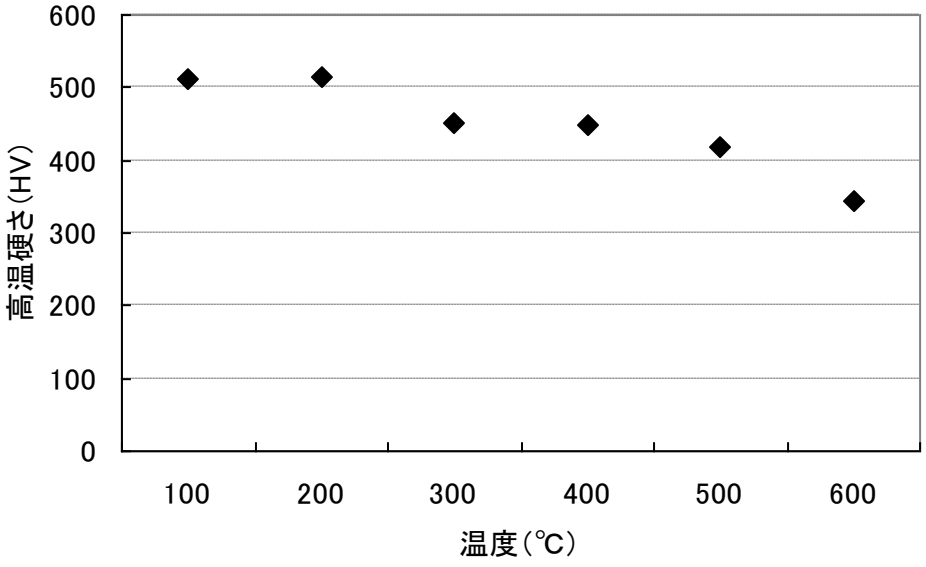


図 2.2.4　10 kgf 荷重での各温度でのビッカース硬度

次に、こうして得られる耐熱合金被膜を用いた微細形状型の作成を試みる。シリコンウェハに対し、5 マイクロメートルピッチで、四角錘を異方性エッチングの技術で作成した。その形状面に対し、導電性を付与するために、クロム、ニッケル、銅の三層をスパッタリングした。この面に対して、上記開発した Ni-P-W 合金めっきを形成し、シリ

コンウェハからの剥離を行った。

図 2.2.5 には剥離したシリコンウエハマスターの SEM 像を、図 2.2.6 には Ni-W-P 合金電鋳のパターンを示す。

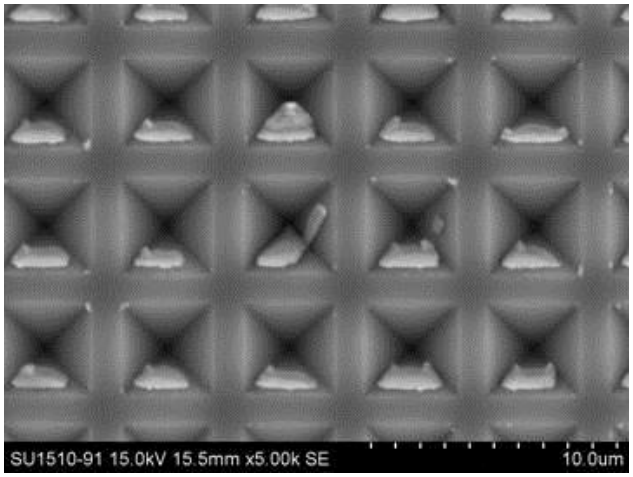


図 2.2.5　剥離後のシリコン（5000 倍 SEM 像）

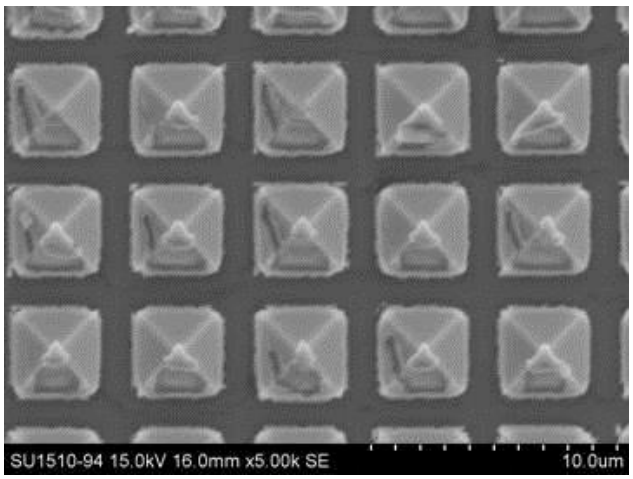


図 2.2.6　Ni-W-P 電鋳（5000 倍 SEM 像）

シリコンウエハマスター、Ni-W-P 合金電鋳の各処理後の寸法を計測した。その結果を表 2.2.2 に示す。このように大きな寸法変化なくマスター形状を転写できた。ただし、剥離前後のシリコンウエハにおける四角錘部分の幅が異なっている。これは、導電性を付与したスパッタの膜厚分の差であると考えられる。

事実、スパッタ部分のついた Ni-W-P 合金電鋳における四角錘幅寸法と、スパッタ膜のみを除去した Ni-W-P 合金電鋳のそれとを比較すれば、0.6945μm 小さな値となっている。これは、シリコンウエハマスターの剥離前後の差（0.9525μm）と近い値である。このことから、スパッタ被膜分を考慮した寸法設計をすれば正確な反転形状が創成できることを示している。

表 2.2.2　各寸法計測結果

位置		測定値(μm)
ピッチ	①スパッタ有ウエハー	5.0006
	②離型後のウエハー	5.0006
	③離型直後のスパッタ付 Ni-W-P 電鋳	4.9411
	④スパッタ除去後 Ni-W-P 電鋳	5.0005
幅	①スパッタ有ウエハー	2.9964
	②離型後のウエハー	3.9489
	③離型直後のスパッタ付 Ni-W-P 電鋳	3.8695
	④スパッタ除去後 Ni-W-P 電鋳	3.1750

次に量産化に向けた諸検討の結果を示す。

まず、連続稼働可能なめっき装置を作成した。これは、アノードとして金属ニッケル、金属タングステンに加え、イオン交換膜付の不溶性電極が設置されている。電流効率を考慮してこの三種類のアノードを使用することにより、めっき液中のニッケル濃度及びタングステン濃度を一定に保つことが可能である。

Ni-W-P めっき装置の写真を図 2.2.7 に示す。

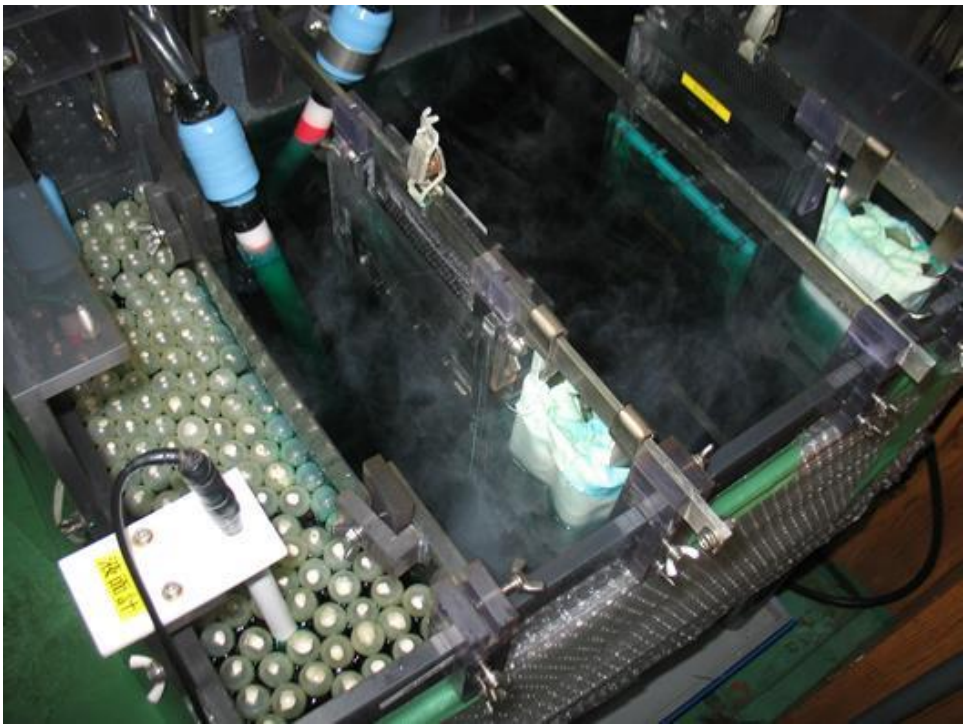


図 2.2.7　Ni-W-P 合金めっき装置写真

添加剤の定量管理方法に関しては、紫外可視分光光度計を用いた。280 nm 付近の吸光度が、添加剤の濃度と比例していることがわかった。そこで、添加剤濃度と吸光度の関係を図 2.2.8 に示す。

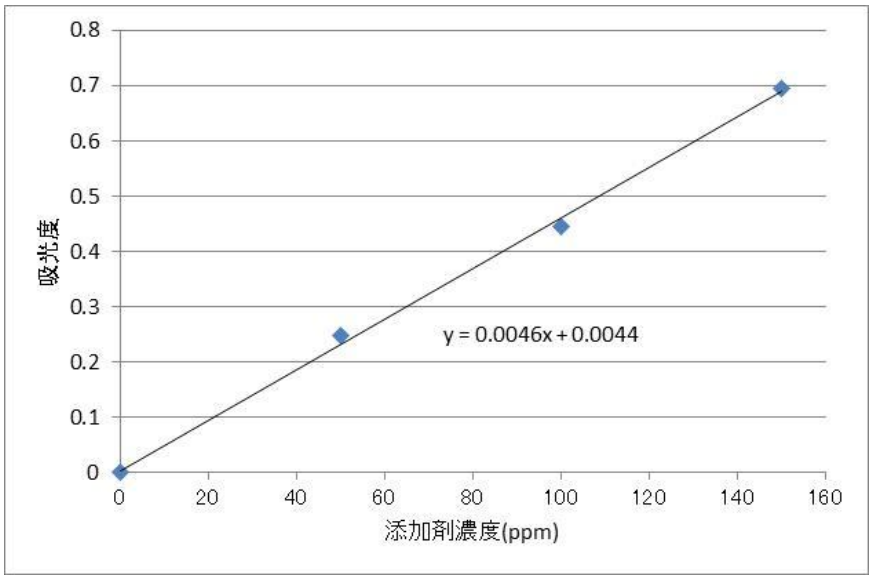


図 2.2.8　280nm 付近の吸光度と、添加剤濃度の検量線

応力の管理に関しては、液の pH を一定値に管理すれば、その応力は一定の範囲で制御できるということを見出した。

最後に、これら開発した技術を統合しプレス成形試験に用いる金型を作成した。四角錘パターンをシリコンウェハ上に形成し、スパッタで導電性を付与したのち、Ni-P-W 合金めっきを 30μm、スルファミン酸ニッケルを 2000μm 形成した。

写真を図 2.2.9 に示す。最終的に、開発した CNC プレス装置を用い、この金型での成形試験を実施した。

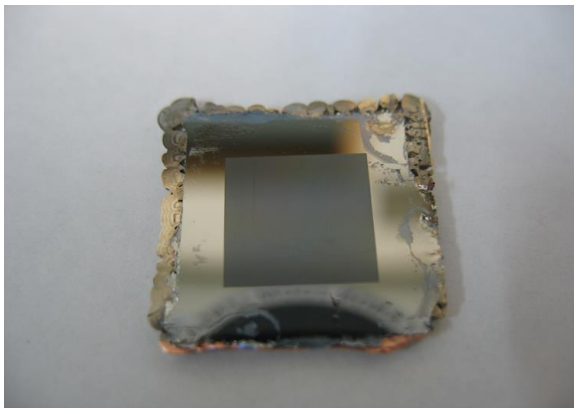


図　2.2.9　作成した微細四角錘パターンを持つ積層電鋳

2.2.2 電鋳モールドへのコーティング技術

微細傾向への付回り性を改善するために、図 2.2.10 に示す治具を作成し、全方向に比較的均質に成膜できるようにした。アンバランスとマグネトロンスパッタリング法を用い、DLC を約 0.25μm 成膜した SEM 像を、図 2.2.11 に示す。

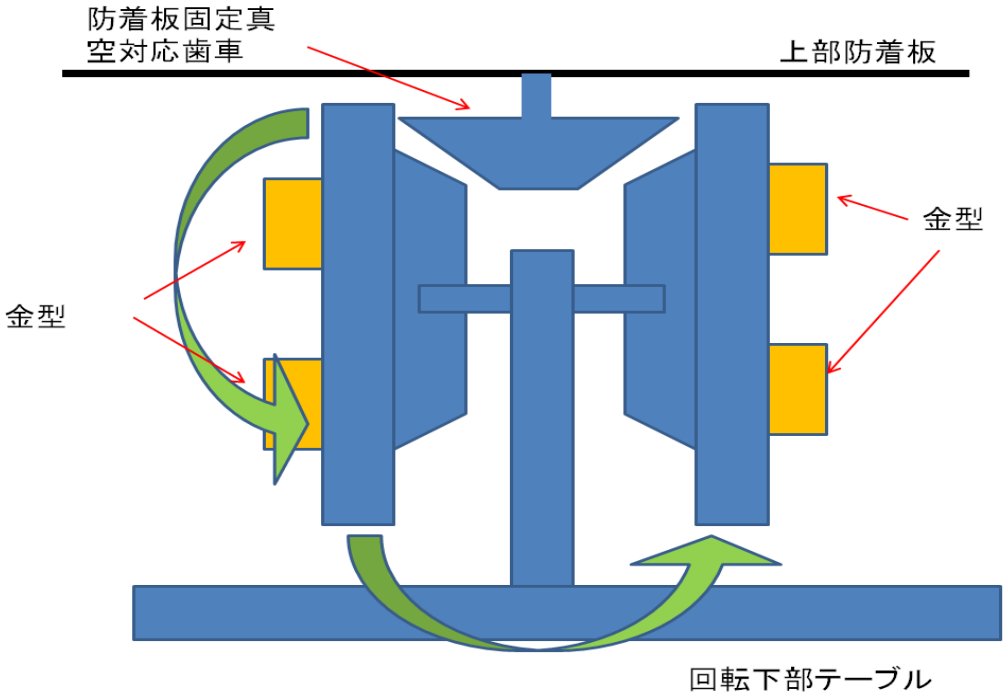


図 2.2.10　成膜用治具イメージ

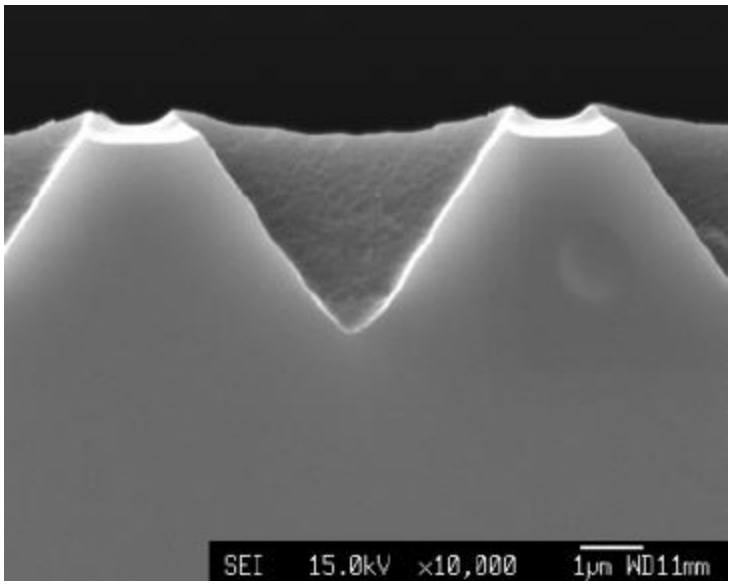


図 2.2.11　DLC 製膜した四角錘パターン（10000 倍 SEM）

画像上の判別が難しいので、四角錘の頂点部平面、斜面付近それぞれに、顕微レーザーラマンの励起光を 100 倍の対物レンズで絞って照射、そのラマン分光を取った。結果を図 2.2.12 に示すが、膜質にほとんど際はなく、ほぼ均質な成膜ができていることを示す。

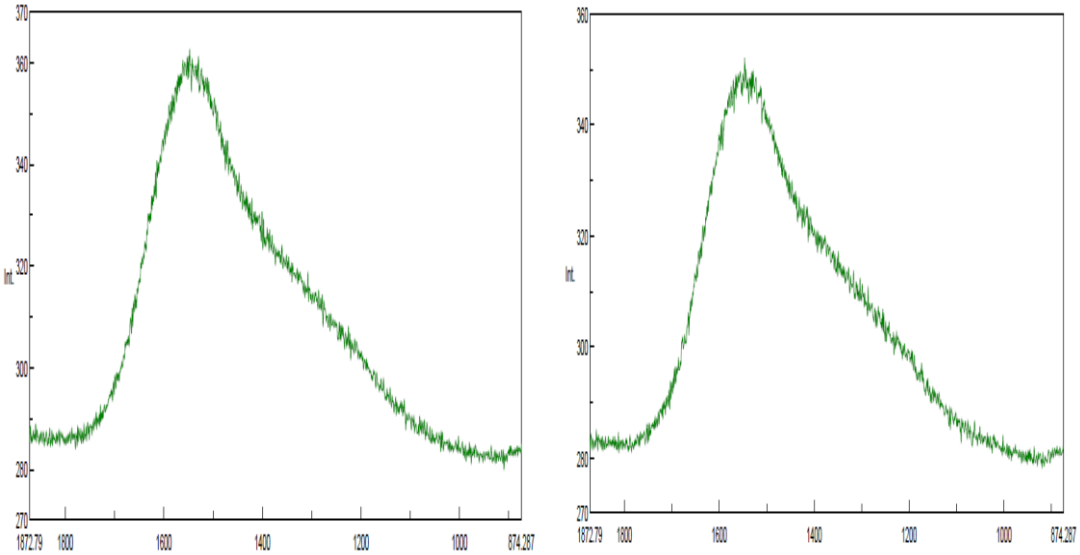


図 2.2.12　左がウエハ平面部のラマンスペクトルで、右が斜面分のスペクトル

次に、密着性をスクラッチ臨界荷重試験で調べた。一般に、ニッケル電鋳は硬度が低く、容易に塑性変形するために密着性は極めて悪い。

そこで、少しでもいい条件を探すために上層を DLC で固定し、下層および傾斜層を変えてスクラッチ試験を行った。結果を表 2.2.3 に示す。

表 2.2.3　成膜条件を変えてのスクラッチ試験結果

	下地	トータル膜厚（nm）	臨界荷重（N）
A	W100→W/C100→	250	19
B	W/C200→	250	23
C	W50→W/C50→	150	29
D	W/C100→	150	29

以上から、条件 D を基本条件とすることにした。

2.3 大面積の鏡面･微細形状転写技術開発

2.3.1 CNC プレス装置の開発

本研究では、精密な転写性能を有するプレスシステムが必須となる。そこで、連続バッチ方式で、大面積転写モールドプレス成形を行える装置を開発した。

この装置のスペックは、表 2.3.1 に示す。

表 2.3.1　テーブルトップ型 CNC 制御マイクロパターン成形装置の機能概要

I 技術項目	Capacity
最大荷重	200 kN
最大負荷速度	10 mm/s
開口高さ	187 mm
最大ストローク	55 mm
送り精度	2 μm
その他の技術項目	/モニターパネル制御 /ロードセル /プロセスコンピュータ

実際に開発した装置の写真を、図 2.3.1 に示す。

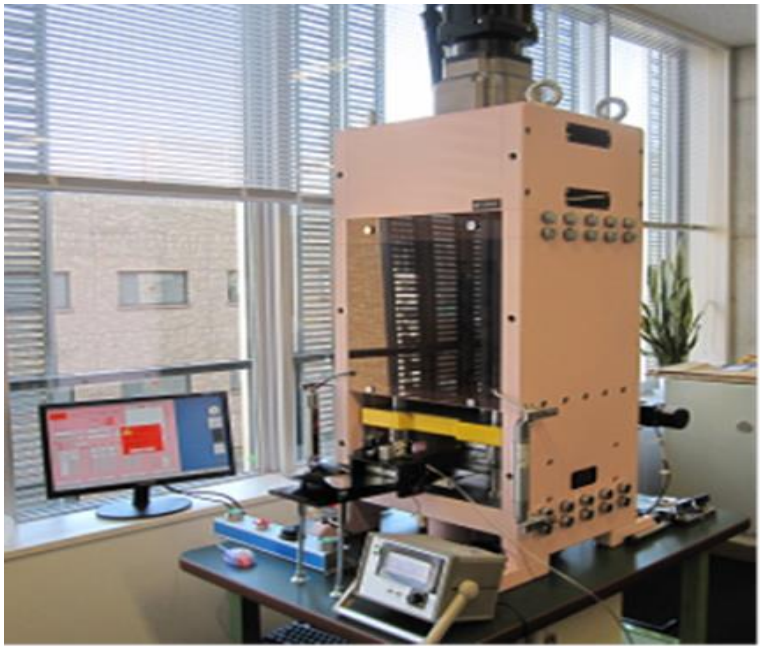


図 2.3.1　テーブルトップ型 CNC 制御マイクロパターン成形装置

また、本装置の機能確認のため転写試験を行った。型駒材質は SKD 11 材とし、480℃、2 時間、水素－窒素比を 2：5 として、パターン形成後に窒化処理した。さらに高温耐久性を考慮して DLC コーティングを施している。被加工材は、PMMA 材（ポリメタクリル酸メチル樹脂、ガラス転移点：110－115 ℃）である。成形条件として、保持温度 115℃、8 kN 保持で、保持時間 60 s とした。

成形型駒を図 2.3.2 に、成形した PMMA サンプルを図 2.3.3 に示す。両者の形状パターンがほぼ一致することから、本成形装置の妥当性が示されたと考えている。

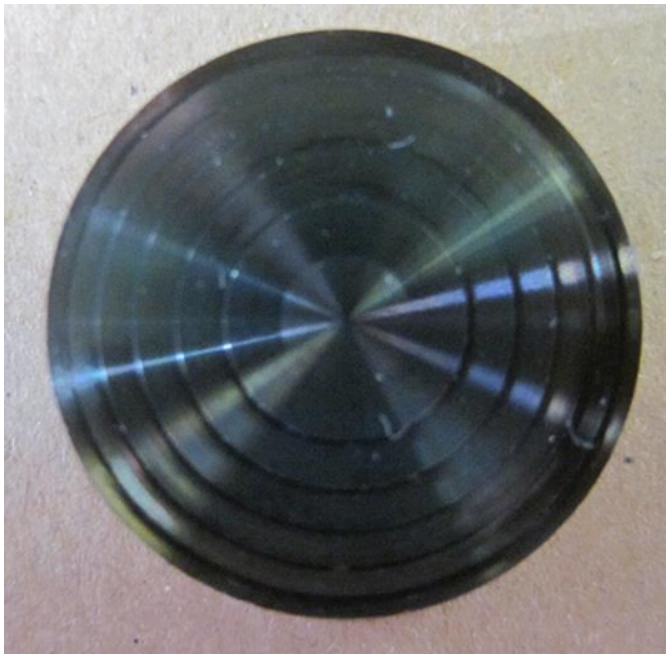


図 2.3.2　プラズマ窒化後に DLC コーティングした型駒

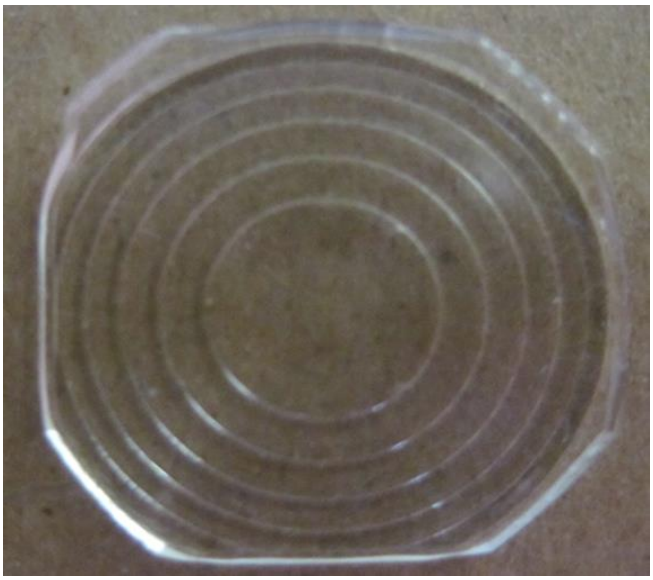


図 2.3.3　成形した PMMA

2.3.2 ガラス成形シミュレーション技術の開発

サンプル形状を想定し、以下の要件を満たすシミュレーション技術開発を目指した。まず、三次元形状に対応でき、熱伝導－変形の連成ができ、金型との微妙な接触･離型を計算でき、なおかつガラス構造緩和を表現できるものを想定した。

その前提となるガラス物性取得に関しては、特にデータブックが存在せず、試験方法が確立されていない構造緩和に関し、レーザーラマン分光法による方法を開発した。ソーダライムシリケートでは、基本骨格の角度に対応した 1100 cm-1 付近のピーク位置変化が、また、重クラウンボロシリケートでは、ホウ素の配意数変化に対応する 1000～1100 cm-1 付近のピーク位置が仮想温度と対応することを把握したので、温度変化後の位置変化を取ることで緩和特性を知ることができる。

一例として、ソーダライムシリケートの時間－ピーク位置関係を規格化したものを図 2.3.4 に示す。

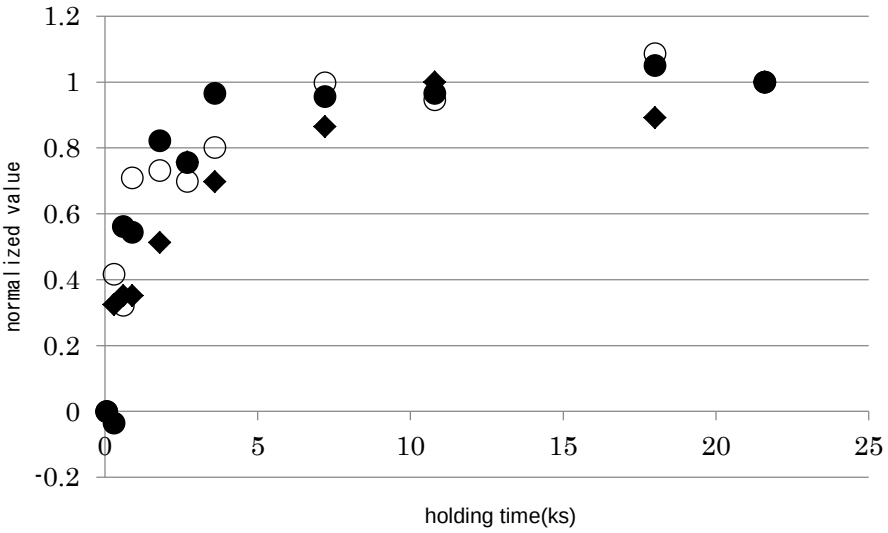


図 2.3.4　ソーダライムガラスの各物性値緩和の様子。各値は、初期値を 0、到達値を 1 として規格化した値である。なお、ガラスの初期温度は 828 K であり、そこで平衡に達したサンプルを急激に 768 K の電気炉に移し、そこでの保持時間との関係を見た。
●は密度変化、○は Raman ピーク変化、◆は、屈折率変化を示す。

シミュレーションコードは、先述の要件を満たすべく作成を進めた。まずは典型的なリング圧縮試験で、熱伝導と変形の連成の状態を検証するとともに、境界での接触とすべりの導入の結果を検証した。図 2.3.5 に、懸賞に使用したモデルの状態をします。ソリッドの 4 分の 1 モデルを用いた。また、被加工物の各種物性値は、表 2.3.2 に示した。

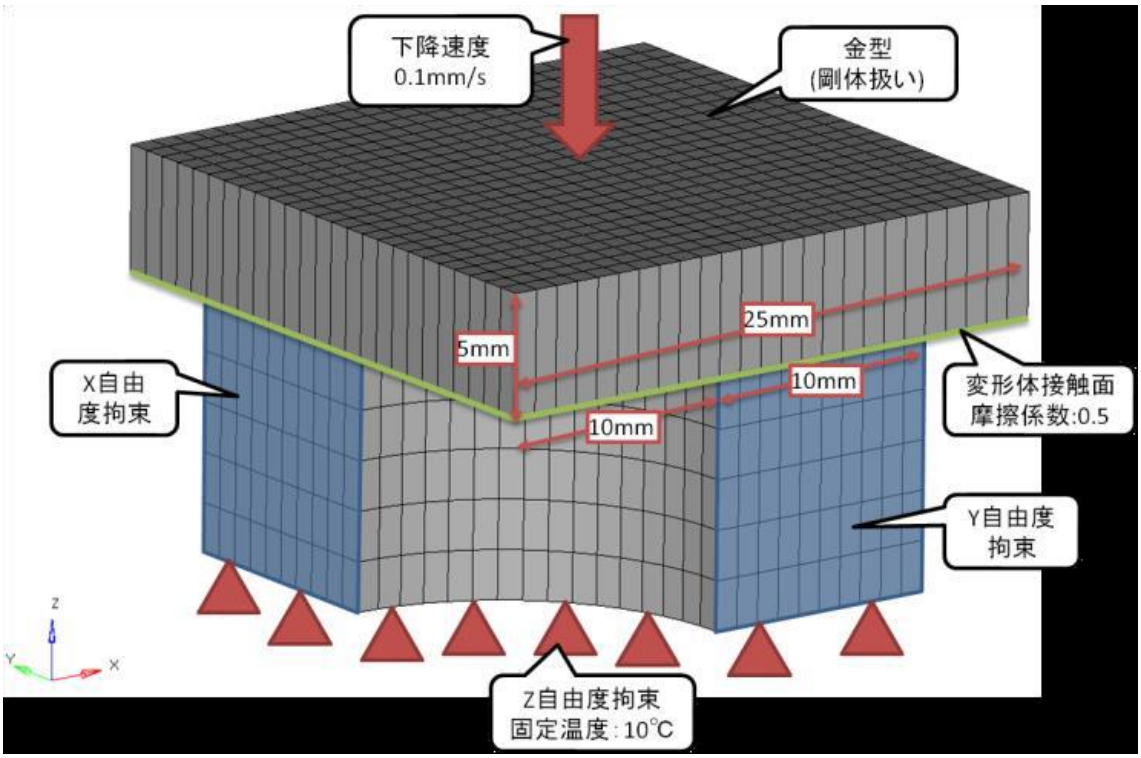


図 2.3.5　　リング圧縮試験シミュレーションのイメージ

表 2.3.2　リング圧縮試験に用いた被加工物の各種物性値

ヤング率[N/mm²]	2.10×10^5
ポアソン比	0.3
降伏応力[N/mm²]	2.47×10^2
熱伝導率[J/(mm s ℃)]	0.06746
密度[g / mm³]	0.00792
比熱[J/(mm g ℃)]	0.461
接触熱伝達係数 [J / (s mm² ℃)]	0.005
初期温度[℃]	0

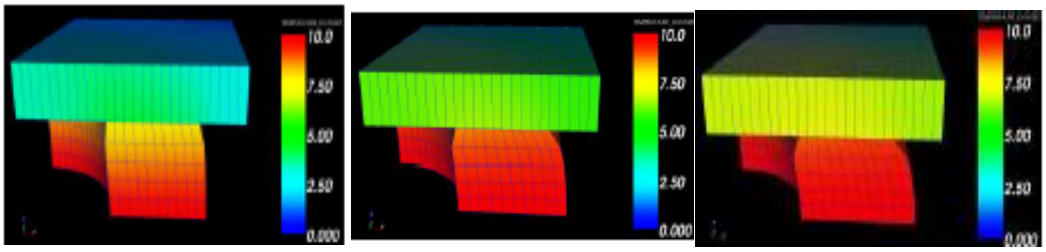


図 2.3.6　リング圧縮の様子　左から金型変位 1 mm、2 mm、2.6 mm

図 2.3.6 にリング圧縮の様子を示す。図から、変形と熱伝導が連成できること、摩擦係数に相応の滑りが発生していることがわかる。

次に、同様のモデルを用い、クリープ（時間依存変形）導入による効果を見た。クリープは簡単な Norton 則を用い、表 2.3.3 に示す各係数を用いた。

表 2.3.3　クリープモデルの各係数

クリープ A	1.00000D−11
クリープ n	5.93000D+00
DEMAX	2.00E−05

クリープなしの場合の計算結果を図 2.3.7 に示す。

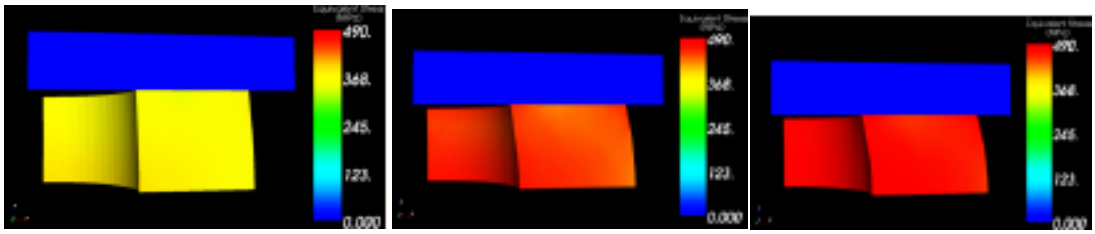


図 2.3.7　クリープなしの場合の応力分布。左から Z 変位 1 mm、2 mm、2.4 mm

クリープ導入時の応力変化を同様に調べたものが、図 2.3.8 である。

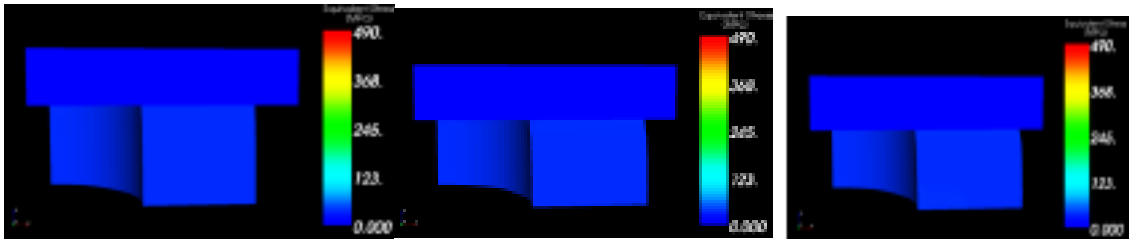


図 2.3.8　クリープを導入した時の応力分布。Z 変位は図 2.3.7 と同じ。

クリープモデルを導入することで、応力の緩和が実現できていることがわかる。実際に近いガラスモデルの採用が可能となった。

最後に、ガラス構造緩和機能に関する検証を行った。ガラスは特定の温度で平衡に達する特定の構造を持つ。構造に対応する温度を仮想温度というが、ここではその仮想温度を算出する計算を行った。

図 2.3.9 に、計算に用いたモデルを示す。ここでは図にあるような球体を、上下同形状の凹面を持つ金型で押しつぶす。

一定温度での圧縮ののち、冷却を行い、各節点の温度、仮想温度時刻歴を調査した。ここで、仮想温度と実温度の差が駆動力となるので、温度が一定温度（ガラス転移温度付近）に近づくと、構造緩和の緩和時間が大きくなり、ついには仮想温度が温度に追随できなくなり一定値で終了する状態が見て取れる。

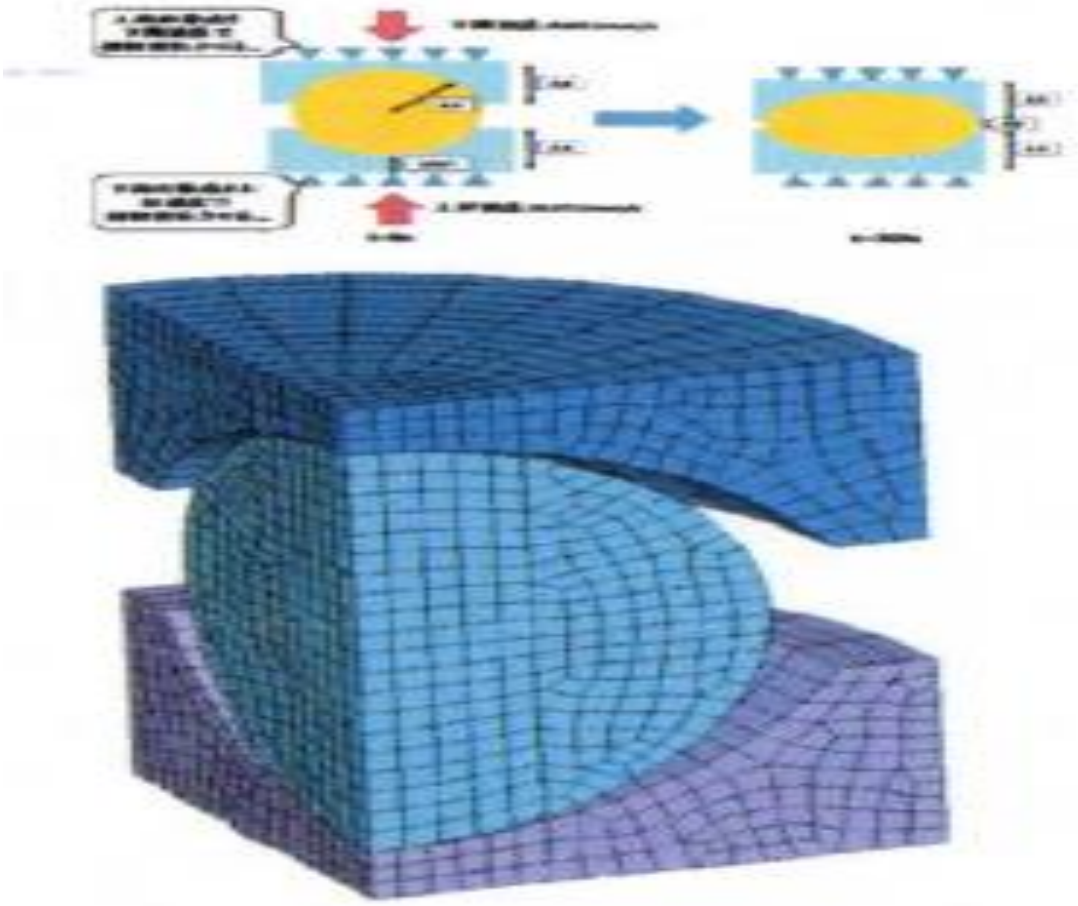
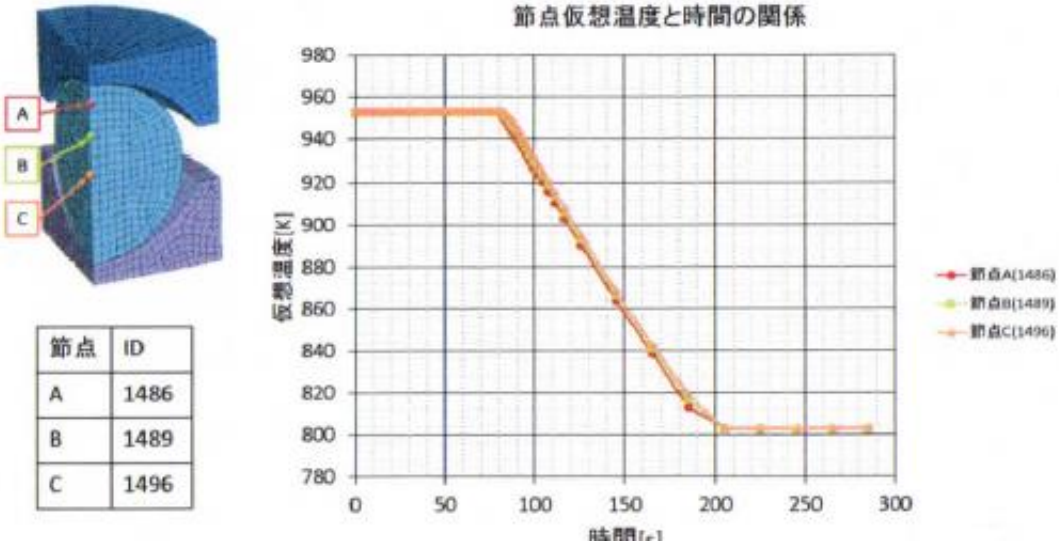


図 2.3.9　仮想温度算出のためのモデル

仮想温度時刻歴結果は、図 2.3.10 に示す。



節点	ID
A	1486
B	1489
C	1496

図 2.3.10　温度時刻歴

このように、ガラス特有の緩和を表すことができた。
これで、三次元解析ができ、クリープなどガラス特有の材料モデルが機能し、熱ー変形に加え構造緩和の連成もできるシミュレーションコードとなった。
曲面を持つ大面積、または複雑形状の成形に関するシミュレーションも可能となった。

2.3.3 大面積鏡面、微細パターン形状サンプルの成形

大面積の鏡面サンプルとして、図 2.3.11 に示す金型を作成した。ここでは、STAVAX を焼き入れ処理し、製品面（写真の凹部平面）を算術平均粗さ 10 nm 以下に鏡面研磨。低温でのプラズマ窒化処理ののち、TiAlN の積層被膜を、プラズマブースタースパッタ法（PBS 法）にて成膜した。

図 2.3.11　窒化とドライコートの複合処理を施した金型

成形テストに用いたのは、株式会社武内製作所製の精密リヒートプレス装置である。
本実験に用いた成形装置を図 2.3.12 に示す。

図 2.3.12　成形試験に用いた装置（武内製作所製）

実験に用いたガラスは、ソーダライムシリケートガラス（日本板ガラス製）と、Gorrila 2（コーニング製）である。各ガラスの特徴を表 2.3.4 に示す。

表 2.3.4　成形試験に用いたガラスの各物性値

	Gorilla®2	Soda-lime
密度（g/cm3）	2.42	2.5
ヤング率（GPa）	71.5	73
剛性率（GPa）	29.6	30
ポアッソン比	0.21	0.21
熱膨張係数（×10-7/℃）	81.4	85
ガラス転移点（℃）	-	550
軟化点（℃）	895	733

ソーダライムシリケートガラスでは、金型保持温度を 600 ℃とし、ガラスは軟化点程度に加熱したものを用いた。

成形したガラス及び金型表面の粗さは、JIS にのっとり、UA3P300 で計測した。初期、および 100 ショット経過後の金型、ガラスの算術平均粗さを表 2.3.5 に示す。

表　2.3.5　成形試験での面粗度変化

	初期（nm）	100 ショット後（nm）
金型	9	11
ガラス	6	9

このように 100 ショット程度では、金型表面に著しい変化は生じておらず、成形したガラスも目標値をクリアしている。ガラスのほうが金型より低い値が出ているのは、この成型方法の特徴上、ガラスが金型に接触した途端、粘度が急激に低下するため、表層付近のみ短時間に固化されるために、微小な傷などが入り込みにくい、非等温プロセスの本質によるものであると考えられる。

100 ショット経過後の金型表面写真を図 2.3.13 に示す。金型周辺はやや荒れたように見えるものの、中心の平面部近傍は表面に顕著な変化はないことがわかる。

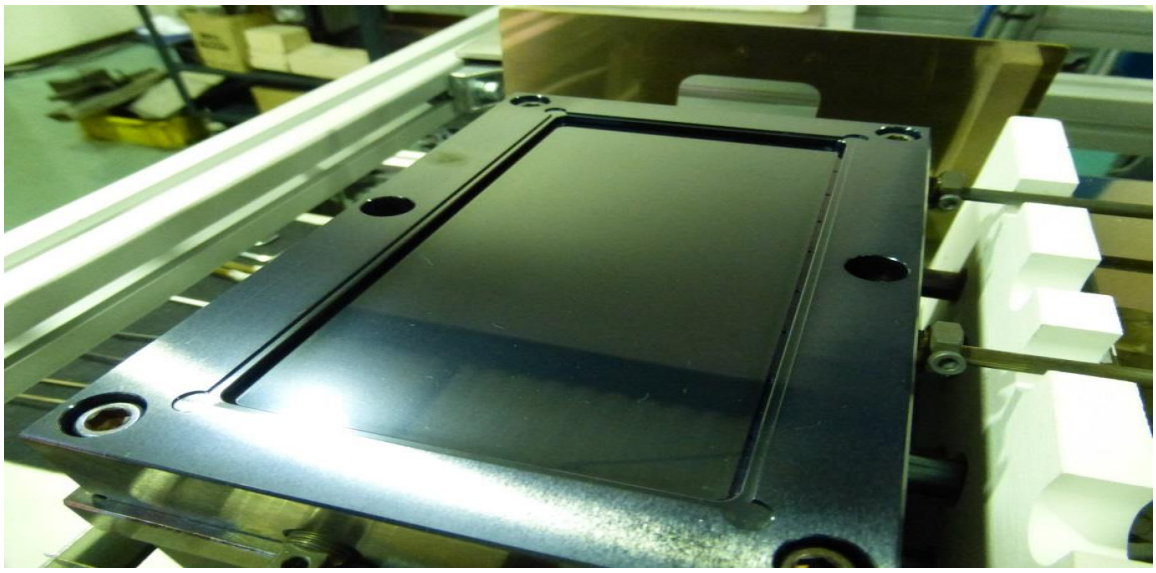


図 2.3.13　100 ショット成形後の金型表面の様子

次に耐熱電鋳で作成した微細ピラミッドアレイパターン金型を用いた転写成形実験を行った。図 2.3.14 には実験で用いた金型の SEM イメージを示す。

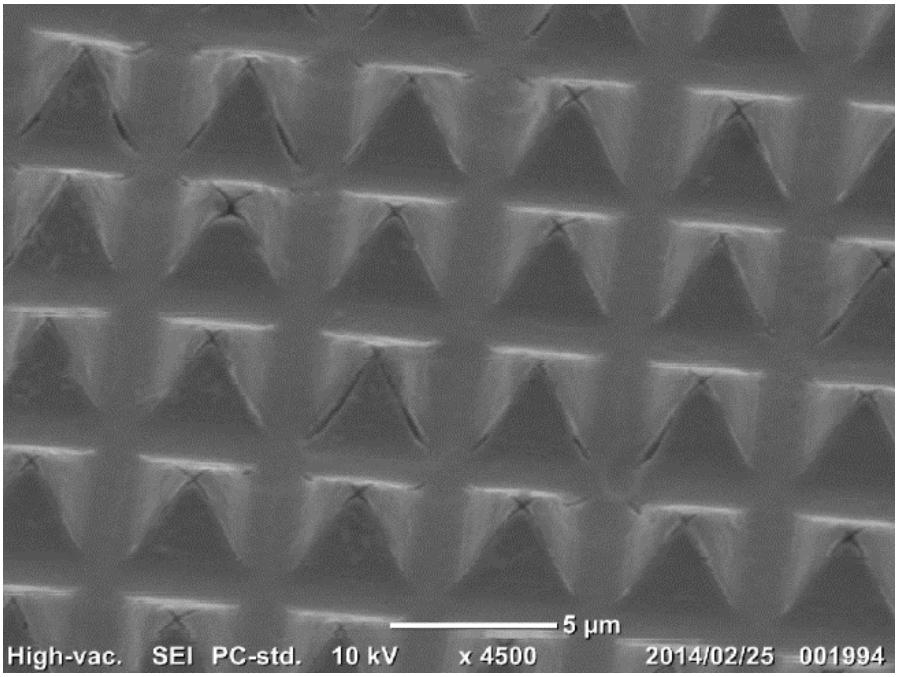


図 2.3.14　実験で用いた Ni-W-P 電鋳モールドの SEM イメージ

成形荷重保持時間を 90 s 一定とした、実験による成形条件の探索により、成形温度は 120－130 ℃近傍、負荷荷重は、0.8－1.0 kN 近傍が最適領域であると想定した。なお、荷重を低下させると、当然のことながら転写マイクロキャビティーの深さは減少し、一方、温度

を上げすぎると、PMMA 材の流動抵抗が低下しすぎ形状凍結が困難になる。また離型性の向上をはかるには、可能な限り負荷荷重を低下させることも重要となる。

その中で、130 ℃、1 kN での成形結果を図 2.3.15 に示す。部分的に形状が乱れる箇所もあるが、負荷時間の制御、特に前述したようにモーションコントロールを行うことで、離型性の向上をはかりつつ、形成するマイクロキャビティー形状も高精度化する方向が見出せると考えている。

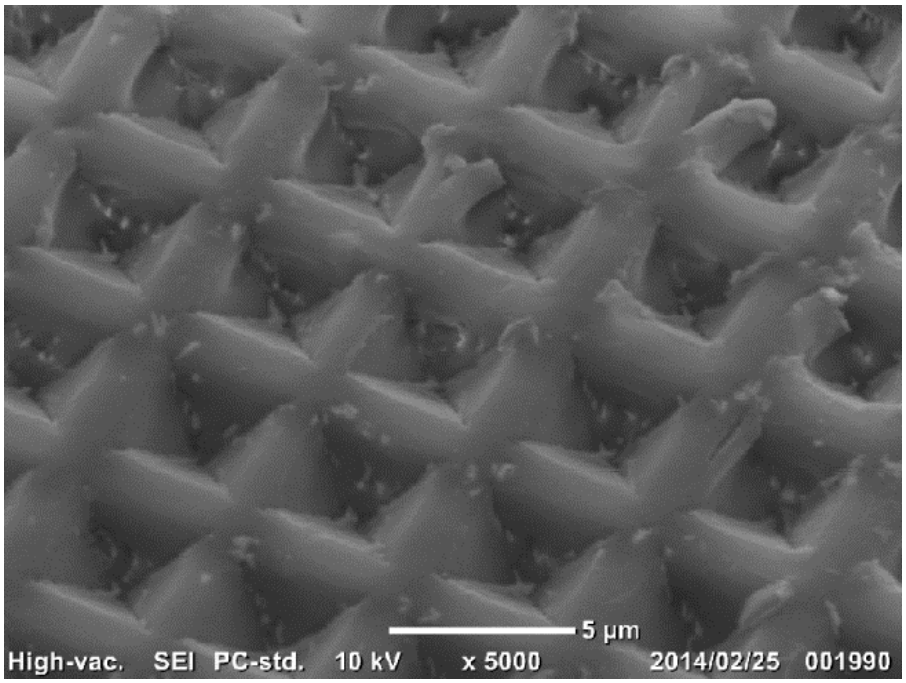


図 2.3.15　PMMA に転写したパターンの SEM イメージ

第３章　総括

再生可能エネルギーによる高効率発電、省エネルギーを実現する次世代照明などに不可欠な、鏡面･複雑形状をもつガラス製品の生産向上をめざして、めっき技術、ドライコーティング技術、プラズマ窒化技術を融合させ、微細形状を有する高温で高強度な金型を開発する。この研究開発の要点は、創生された微細精密パターン、あるいは、鏡面性状を損なうことなく改質することであり、そのために電鋳技術、ドライコーティング技術、低温プラズマ窒化技術を用いる。この研究を推進するために主に三つの革新的技術を開発の柱として研究を進めた。

1)　大面積･鏡面成形のための鉄系材料の改質技術
2)　ウェット･ドライを組み合わせた電鋳モールドの高温強化技術
3)　大面積の鏡面･微細形状転写技術開発

得られた成果は以下のようである。

400 ℃台で十分な窒化が実現できる高プラズマ密度の装置を開発するとともに、低温でのマルテンサイト系、オーステナイト系ステンレスの窒化特性を把握した。低温でのプラズマ窒化にドライコーティングを行うことで、膜の密着性が向上することを見出し、その条件を確立した。

耐熱性があり、かつ、低応力である合金電鋳技術を開発した。この技術を用い、シリコンウェハ上のマイクロメートルサイズの微細パターンを正確に転写できることを確認した。

1μm 精度の位置制御をする CNC プレス装置を開発した。粘弾性や構造緩和など、ガラス特有の物性を反映したシミュレーション技術を開発した。

これらの技術を統合し、曲面カバーガラスの成形試験、微細ピラミッドパターンの成形試験を行い成果を得た。

本研究開発で得た知見と技術は、製造の難しかった薄板曲面ガラス製品（曲面カバーガラスやヘッドアップディスプレイ）の生産をするにあたり有効な金型技術であり、また、今まで耐熱性の限界からガラスへの適用は不可であるとされてきた微細パターンの電鋳工法が採用できる可能性を示した。

実際に、本研究のアドバイザーの数社が、この技術を用いた試作成形テストを実施しており、ガラス産業に貢献できる技術であると確信するものである。