

論文

バレルスパッタリング法による複雑な形状をもつ製品体への表面コーティング

北見知士¹⁾, 田口 明²⁾, 赤丸悟士²⁾, 阿部孝之²⁾

¹⁾日本ピラー工業株式会社

669-1333 兵庫県三田市下内神字打場 541-1

²⁾富山大学水素同位体科学研究センター

930-8555 富山市五福 3190

Surface Gold-Coating to Bolts and Nuts by Barrel-Sputtering System

Tomohito Kitami¹⁾, Akira Taguchi²⁾, Satoshi Akamaru²⁾, Takayuki Abe²⁾

¹⁾ Nippon PillarPacking Co., Ltd. 541-1 Utsuba, Shimo Uchigami, Sanda, Hyogo 669-1333

²⁾ Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University, Gofuku3190, Toyama 930-8555

(Received September 2, 2005; Accepted November 28, 2005)

Abstract

Surface coating of bolts and nuts, both of which possess complicated structures, has been successfully carried out by using a barrel-sputtering system. The formed Au film showed good adhesion in a scotch tape test and under the condition of ultrasonic treatment. No pin-hole was observed in examination by SEM which revealed that the surface of the Au film was very smooth, and that the surface configuration of a Au-coated bolt was very similar to that of a bare one. The SEM measurement of the cross-sectional area of a Au-coated nut showed homogeneous coating with a uniform film thickness on not only the external surface but also the screw thread which is in hindered surface. These results indicate that the barrel-sputtering system can be utilized as an alternative to electro- and electroless plating for homogeneous surface coating.

1 緒言

材料の表面修飾は、耐熱、耐環境、生体親和など、材料表面に新しい機能を与える。メッキは被修飾材料に耐腐食性、硬化性などを付与する古くから知られた表面修飾法であるが、近年、電子機器の軽量化、微小・微細化に伴い重要な要素技術として再び注目を集めている^{1,2)}。しかし湿式法であるメッキは、浴を

構成する成分や条件の制御が難しく、非常に煩雑なプロセスである。また、有害物質を含んだ廃液が大量に排出されることから環境負荷が大きく、環境負荷の小さい新しい表面修飾手法の開発が望まれている。

富山大学水素同位体科学研究センターで開発した多角バレルスパッタリング装置は、数 μm 程度の粉体表面に均一な表面修飾が可能である^{3,4)}。この結果は、これまで二次元基板の表面上にのみ可能であったスパッタリング成膜が、粉体などの三次元表面に適用できる「三次元スパッタリング」であることを意味している。また、本手法はスパッタリングの長所、すなわち、(1)金属、合金、金属酸化物、窒化物など幅広い材料を無機、有機材料を問わず様々な材料の表面に修飾可能、(2)不純物の混入が少ない、などの特長を有し、さらに、(3)分解生成物や副生成物などが極めて少なく、廃液処理などの環境負荷が少ない、(4)湿式法に対しプロセスの簡略化が可能、など実用化に向けての利点を持つ。

金(Au)は化学的安定性に優れ、良好な電気的特性および機械的特性を有する金属であることから、電子部品における接合部の表面処理材料に用いられている。また、その特有の光沢から、装飾用として古くからメッキ技術が発達してきた。本稿では、Auを修飾材料に、複雑な三次元構造を有する製品体として鉄製ボルト、およびナットを用い、バレルスパッタリングによる「三次元スパッタリング」による表面修飾を検討する。

2 実験

スパッタリングによるAuの堆積速度の測定、および製品体への表面修飾は当センターで開発したバレルスパッタリング装置を用いた^{3,4)}。初めに、ガラス板(22×22 mm²)を被修飾材料に用い、Au堆積速度の測定を行なった。ガラス板はバレル底の中央に、Auターゲットに対して平行に静置した。チャンバー内を 9.0×10^{-4} Pa以下まで真空排気した後、高純度Arガス(99.995%)を2.0 Pa導入しRF出力100 Wで所定時間スパッタリングを行なった。スパッタリング終了後、チャンバー内にN₂ガスを導入し、大気圧に到達後、試料を回収した。

製品体へのAuコーティングとして、市販されているボルト、およびナットへのAuコーティングを試みた。アセトンで脱脂した鉄製M4ボルト5個、およびナット10個(金剛鋸螺)を六角バレルに装填し、上記ガラス板と同様に真空排気した後、RF出力100 Wで所定時間スパッタリングを行なった。また、スパッタリング開始と同時に、バレルに回転角; $\pm 75^\circ$ 、回転速度; 1.7 rpmの揺動運動を加えた。

ガラス板に成膜したAuコーティング膜は、X線回折装置(CuK α ; PW1825/00, Philips)で評価した。コーティングしたAu膜の評価は、SEM(JSM-5600LV, JEOL)およびEDS(JED-2140, JEOL)による表面観察

と断面観察により行った。表面観察はカーボンテープに試料を圧着して測定した。断面観察用の試料は Auコーティング後のナットを熱間埋込樹脂(スペシファスト, 丸本ストルアス)に浸漬し, 熱間埋込装置(ラボプレス-3, 丸本ストルアス)で 27 kN, 180 °C にて 5 分間硬化処理を行い, 冷却することにより作製した。樹脂の硬化後, ナット断面をダイヤモンドカッターで切断し, エメリー紙および 3 μm のアルミナ粉末で鏡面状に研磨を行い SEM 観察に用いた。断面観察では樹脂に固定した試料への導電性を確保するために, 約 10 nm の Au 蒸着を行なった。また, 観察は反射電子像で行った⁵⁾。コーティング膜の密着性はスコッチテープテスト⁶⁾および超音波処理⁷⁾によって評価した。Auコーティングしたボルト, およびナット表面に貼ったスコッチテープ(ニチバン)を約 10 cm/sec の速さで剥がし, 製品体表面のコーティング膜の剥離, および Au 膜のテープへの接着を観察した。試験は同じ部位で 10 回繰り返した。また, Auコーティングした製品体を水中で 10 分間超音波処理を行い, Au 膜の剥離を観察した。

3 結果と考察

3.1 ガラス板状への Au 成膜

Au をスパッタリング蒸着したガラス板は金色の光沢を呈した。成膜したガラス板の XRD 測定では, 38.20° および 81.75° (2θ) に立方晶の (111), (222) に帰属されるピークが観察された。Au 以外の回折ピークは認められず, 純度の高い Au が堆積していることを確認した。

Fig.1 には, スパッタリング時間と成膜した Au の膜厚の変化を示す。ここで, Au の膜厚は, Au の密度 (19.32 g/cm³) を基に, ガラス板の重量変化から算出した。スパッタリング時間; 0.16, 10, 20 分において生成した Au 膜厚はそれぞれ 11, 622, 1139 nm と見積もられ, バレル静止状態の Au 堆積速度は 56.8 nm/min であることが明らかとなった。

3.2 複雑な形状を持つ製品体への Au コーティング

Fig.2 には Au コーティング前後のボルト, ナットの概観写真を示した。Fig.2 から製品体のネジ溝内部まで鮮やかな光沢が確認され, 全表面にわたり均一に Au コーティングが施されていることが分かる。また, 湿式法によるメッキでは, ネジ溝への偏肉による噛み合わせ不良が知られているが,

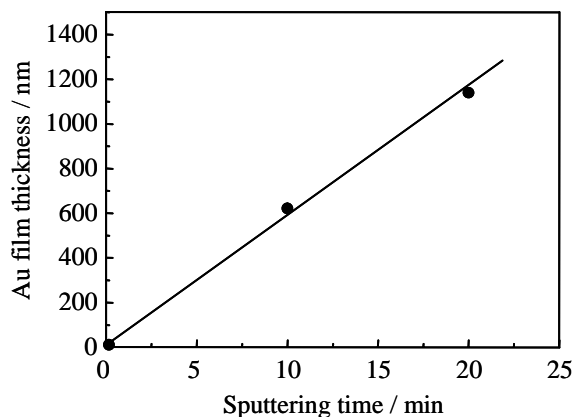


Fig. 1. The Au film thickness formed on glass plate depends on the deposition time.

バレルスパッタリング法による表面修飾ではボルト、ナット両者のかみ合わせは良好であった (Fig.2 右)。目視による観察では、スパッタリング時間 30 分においても同様な金属光沢が観察された。

Au コーティングしたボルトおよびナット表面に、スコッチテープテストを 10 回繰り返したが、コーティング膜の剥離は認められなかった。また、調製した試料に水中で 10 分間の超音波処理を行ったが、試料表面からコーティング膜の剥離は認められなかった。これらの結果から、作製した Au コーティング膜の密着性は高いものと考えられる。



Fig. 2. Showing the bolts and nuts before (left) and after (center) Au coating with a good fitting (right). Sputtering conditions; 100W, 1 h.

Fig.3 (a), (b) に SEM による Au コーティング前後の表面観察像を示した。Au コーティング後の試料表面は平坦ではなく、傷が認められる。同様な傷は、コーティング前の試料表面でも観察された。Fig.3 (b) と同じ観察領域における EDS の元素マッピング画像では均一な Au の分布が認められ (Fig.3 (c))、未修飾領域は認められなかった。また、Fe の EDS 測定において、被修飾材料である Fe が露出している領域が無いことを確認した。これらの知見から、試料表面は Au で均一にコーティングされていることが支持され、スパッタリング堆積によって、試料表面の形状を反映した修飾が行われたと推察される^{3,4)}。また、コーティング膜表面にピンホールや剥離などは認められなかった (Fig.3 (b))。

コーティングした Au の膜厚測定と断面観察を行った。Fig.4 には用いた製品体の切断面の外観写真、および、それぞれ Fig.4 (a) に示した切断面の反射電子像の SEM 写真を示す。反射電子像を用いることによって Fig.4 (a) に示したように、高輝度の Au 像と、低輝度の Fe、および試料の固定に用いた樹脂が明

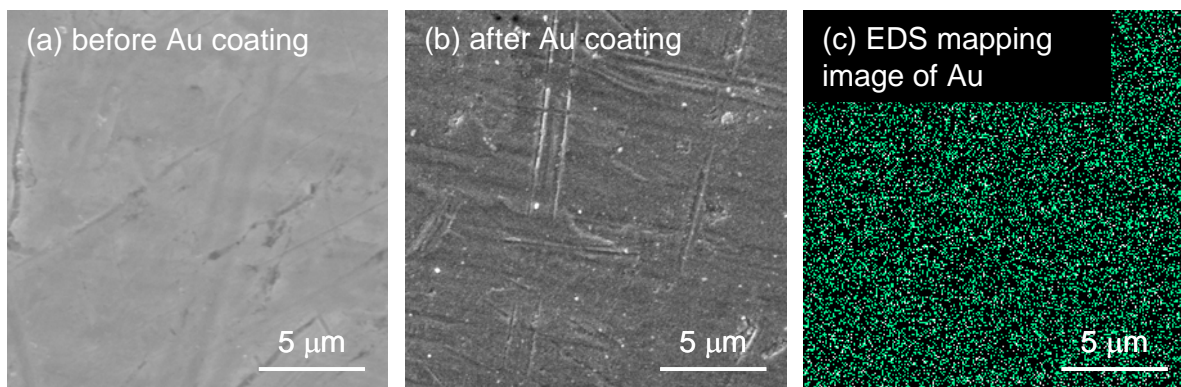


Fig. 3. Surface configurations of (a) before and (b) after Au coating on iron bolt. (c) EDS mapping image of Au coated surface with the same region of (b). Sputtering conditions; 100 W, 0.5 h.

瞭に判別される。また、EDS 測定により、それぞれが Au, Fe, C 相であることを確認した。

観察試料の外周をみると、きわめて均一な Au 膜が生成していることが分かる (Fig.4(b))。膜厚はおよそ 2.9 μm と見積もられ、製品体の上下、左右に依存せず、ほぼ同じ厚さであった。また、膜には剥離や破損による欠陥などは認められなかった。さらに興味深いことに、Au コーティング膜はナットのネジ溝内部にも生成することが明らかとなった (Fig.4(c))。ネジ溝内部の Au コーティング膜厚はおよそ 2.5 μm と見積もられ、外周に生成した Au コーティング膜とほぼ同じであった。なお、ネジ溝内部の断面写真では、Au 膜とナットに剥離が認められる。外周部にはこのような剥離は認められないこと (Fig.4(b))、ネジ溝内部では樹脂と Au コーティング膜の間には剥離が生じていないこと (Fig.4(c))、および、ネジの谷部という微小空間で生じた現象であることから、熱硬化樹脂に極めて強く密着した Au 膜が、熱硬化性樹脂の収縮時に母体であるナットから剥離したものと推察される。

4 まとめ

本報ではバレルスパッタリング法によるボルトおよびナット表面への Au コーティングを検討した。被修飾材料が複雑な三次元形状を持つにもかかわらず、多角バレルを用いることで全表面に均一な膜厚で Au をコーティングすることが出来た。成膜はナットのネジ溝内部に施すことも可能であり、その膜厚は外周部とほぼ同じであった。また、超音波処理あるいはスコッチテープテストによる Au コーティング膜の剥離は見られなかった。

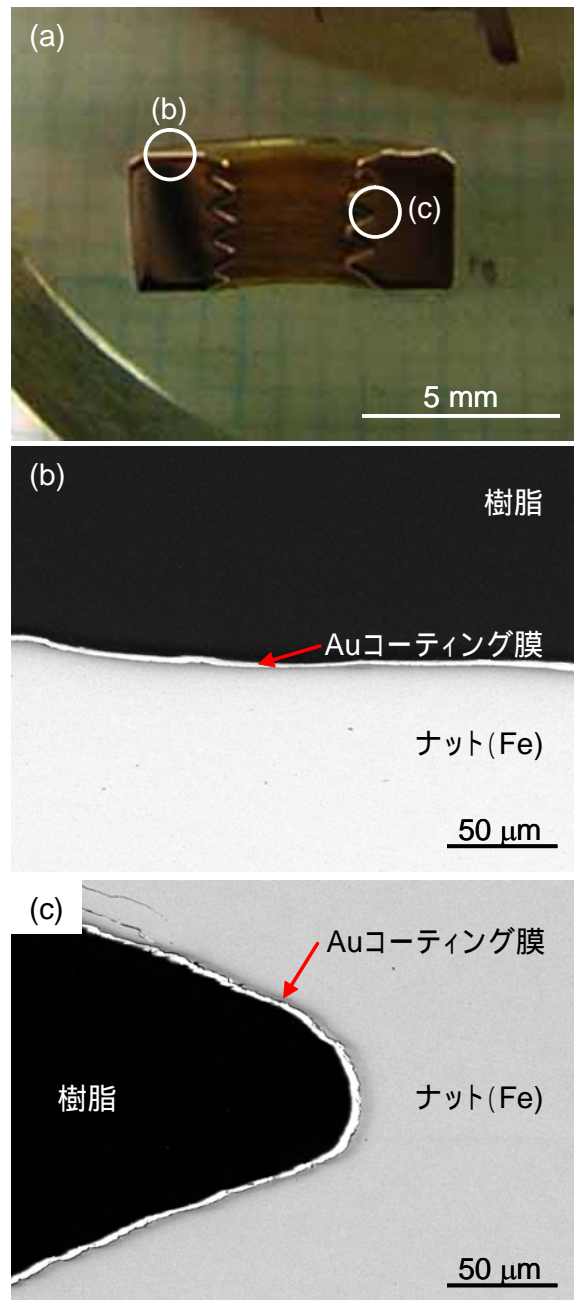


Fig. 4. (a) Showing the cross-section of Au coated nut. (b, c) SEM image of Au coated nut highlighted in (a). Sputtering conditions; 100W, 4h.

スパッタリングは金属のみならず，種々の合金，金属酸化物，窒化物の表面修飾が可能であることから，耐腐食性，表面硬化処理など様々な機能を材料表面に付与することが可能である．また，被修飾材料も無機，有機を問わないことから，広い汎用性を持つことが示唆される．

参考文献

- [1] 安井 学，平林 康男，藤田 博之，表面技術，55(2004)226．
- [2] 松澤 繁光，表面技術，55(2004)630．
- [3] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, J. Alloys Comp. 377 (2004) 194.
- [4] T. Abe, S. Akamaru, K. Watanabe, Y. Honda, J. Alloys Comp. in press.
- [5] G. Carta, M. Casarin, N. El Habra, M. Natali, G. Rossetto, C. Sada, E. Tondello, P. Zanella, Electrochim. Acta, 50 (2005) 4592.
- [6] R. A. Srinivas, A. Rosen, A. Heller, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3021.
- [7] A. Hjörnhede, A. Nylund, Surf. Coat. Technol., 184 (2004) 208.