平成 27 年度 卒業論文

スティック・スリップ現象を用いた マイクロ格子構造の形成と機能性評価

指導教員 内藤 圭史 屋代 如月

岐阜大学 工学部 機械システム工学科

山田 泰成

目	次	

第一章 緒論	1
1.1 はじめに	1
1.2 微細加工とマイクロ格子構造	2
第二 <u>辛</u> 中 融	1
	4
	4
2.2 マイクロ格ナ構造の形成($_$ ====スティック・スリッノ加上)	6
2.2.1 スティック・スリッフ(SS)加上	6
2.2.2	8
2.2.3 SS 加工条件	10
2.3 マイクロ格子構造フィルムの表面形状評価	11
2.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察	11
2.3.2 走査型プローブ顕微鏡(SPM)による表面観察	12
2.4 マイクロ格子構造フィルムの物性評価	13
2.4.1 光透過率の評価	13
2.4.2 ぬれ性の評価	15
2.4.2.1 静的接触角測定	15
2.4.2.2. 水の転落角の測定	17
第三章 結果及び考察	18
3.1 マイクロ格子構造フィルムの表面形態	19
3.1.1 表面の格子構造	19
3.1.2 格子構造の形状評価	20
3.2 マイクロ格子構造フィルムの光線透過率	26
3.3 マイクロ格子構造の濡れ性評価	34
331 接触角評価	34
3.3.2 転落角	39
第四章 結論	42
参考文献	43

謝辞

第五章 付録	45
5.1 引張試験	45
5.1.1 ポリエチレンテレフタラート(PET)フィルム	45
5.1.2 加工刃(炭素鋼 TE-2)	47
5.2 摩擦係数測定(静止摩擦係数及び動摩擦係数)	49
	51
5.3 密度測定(アルキメデス法)	52

第一章 緒論

1.1 はじめに

近年,技術の発展に伴い,マイクローナノメートルレベルの構造(微細構造) の重要性が増している.我々の身の回りでも,ディスプレイパネルやデジタルカ メラ,ビデオカメラなどの光学部品を中心に微細構造が活用されている.例えば, ディスプレイパネルの場合は,その表面にモスアイ構造(ナノドットアレイ)と 呼ばれる微細構造が形成されており,それが反射防止の機能を発揮することで, 従来よりも鮮明な映像を見ることが可能となっている.このように,微細構造は 材料に従来以上の機能性や新機能を付与することができるため,光学部品以外 にも記録媒体やバイオ関連材料など,多岐にわたり活用されている.

この微細構造を形成する方法(微細加工法)としては、レーザー加工や機械加 工,蒸着、フォトリソグラフィーなどが主流となっている.また、近年ではナノ インプリント¹⁾の利用も盛んになっている.しかし、多くの場合、微細加工に は高い精密さが求められる上、複雑な加工工程を要するため、多額の費用が掛か ってしまう.機械加工による微細構造形成の場合も例外ではなく、この場合はさ らに、サイズ面での難しさがある上、摩擦のためにプロセス制御の面でも難しさ がある.特に、スティック・スリップ(SS)現象と呼ばれる摩擦現象が起こると、 接触部で振動が起こるため、プロセスの制御がより難しくなる.そのため本来、 SS 現象はその抑制こそが課題とされている.

これに対し、我々は SS 現象によって起こる振動の周期がマイクローナノメートルレベルにもなり得ることに着目し、SS 現象を積極的に活用することにより 簡易かつ安価に微細構造を形成する新規機械加工法(SS 加工法)を開発した. これは、試料を剃刀に強く押し当てながら移動させ、接触部で SS 現象を起こす ことにより、フィルム表面に微細周期構造を形成する加工法である.現在、本研 究室では、この SS 加工法の基礎的研究が進められているが、応用研究は進んで いない.そこで、本研究ではその第一段階として、SS 加工を高分子フィルムに 対して二軸で施し、フィルム表面にマイクロメートルレベルの格子構造を形成 することに挑戦する.サイズは異なるが、このマイクロ格子構造がモスアイ構造 等の微細構造と同様に材料に特異な機能性を持たせることが出来れば、安価か つ簡易な手法による新たな応用の創出に繋がると考え、本研究に着手した.

1.2 微細加工とマイクロ格子構造

一般的に微細構造はマイクロ~ナノスケールの構造体のことを表している. 前述のように、微細構造を形成する主要な方法として、レーザー加工や機械加工、 蒸着, エッチングなどが挙げられ, 近年では新しくナノインプリント技術が生ま れた.エッチング加工は圧力印加を利用するため、微細加工には不向きであり、 サイズも 1µm 程度が限界である.ただ、プロセスはシンプルで、大面積の加工 も容易な部類に入る加工法である²⁾.機械加工は単品製造による短期間の納期 で、低価格なプロセスが可能な一方で量産工程には向いていない. 道具のサイズ にも依存し、工具の摩耗などの課題も残っている. レーザー加工は型が不要なこ ともあり、多品種少量生産に向いている.複雑で微細な構造を多くの素材に活用 できる一方で、 透過性の高いガラスの精密加工は困難であり、 導入コストが高額 になる場合があるなどマイナスな面もある. ナノインプリント加工は 20 年ほど 前に生み出されたもので、モールド(型)と基盤で樹脂を挟み込むことで、微細構 造を樹脂に転写させるものである. 簡易なプロセスかつ数百 nm サイズの加工も 可能であることから注目が集まっている.しかし金型製作にかかる費用と時間 がかかることに加え、成形材料に制約あることで汎用性についてはないとも言 える.このように、それぞれの加工法の特徴にあった製造方法を用いて、多くの 微細構造は形成されている.

また,近年では前述のように,材料に従来以上の機能性や新機能を付与するためにモスアイ構造の様な微細構造を形成することが注目されている.モスアイ構造はナノサイズの突起が二次元に規則正しく配列した格子のような構造となっており,ディスプレイパネルに反射防止機能を付与している.このように,微細構造形成による応用は,光学部品をはじめ,記録媒体やバイオ関連材料など,多岐にわたっている.本研究ではサイズは異なるが,SS加工により材料表面にマイクロ格子構造を形成し,これがモスアイ構造等の微細構造と同様に材料に特異な機能性を持たせることが出来るかを調べる.

2

1.3 スティック・スリップ(SS)現象について

SS 現象は,摩擦現象の一種で,摩擦振動やすべり摩擦,固着滑りとも呼ばれる.1.1節でも述べたように,SS 現象は摩擦部分で発生するすべりと付着の繰り返し現象である.材料が二面間ですべり運動をする際,静摩擦係数と動摩擦係数に差があり,その運動系が弾性自由度を有する場合において発生することが知られている³⁾. Fig.1 に一般的な SS 現象における摩擦力の時間変化を示す.

このSS現象は我々の身の回りでも頻繁に発生している.代表的なものは、車 のブレーキペダルを踏んだ際に起こる車体振動(ブレーキジャダー)や、黒板を チョークで引っかいたときに起こる振動である(その結果、黒板には破線が描か れる).これらが、忌むべきものであるように、一般的にSSが注目されている 理由は、それが使用環境に悪影響を及ぼすためである.いくつかの例を述べると、 工作機械では加工精度の低下や加工刃の損耗、作業用機械では位置決め時の揺 れによる作業性の悪さやそれによる人身事故の危険性の上昇などがある.その ため、SSはその抑制こそが課題とされ、メカニズムの解析及び、各々の条件下 における抑制法の研究がさかんに行われている.この中でも、鳴き音とSSの関 係などは既に理論的に証明がなされており、その防止策についても研究が進ん でいる⁴⁾.また、これらの研究を基に、実際の現場では、潤滑方法、潤滑油種、 案内面形状、給油みぞ形状などを変えるなどして、SSを抑制している.

以上のように、SS は本来抑制されるべき現象として注目されているが、我々 は SS による振動の周期がマイクローナノメートルレベルになることに着目し、 SS 現象を積極的に活用することにより簡易かつ安価に微細構造を形成する新規 機械加工法(SS 加工法)を開発している.本研究では、この SS 加工を高分子フ ィルムに対して二軸で施し、フィルム表面にマイクロ格子構造を形成すること に挑戦する.



Time **Fig.1** Typical regular stick-slip. (Time dependency of friction force)

第二章 実験

2.1 試料

本研究では試料として加工刃よりも硬度および弾性率が低く柔軟であり,加 工中に大きな伸びを生じない高分子フィルムを選択しえた.その中でも今回は, スマートフォンやタブレット端末のタッチパネル部材,液晶ディスプレイ部材 等を中心に我々の身の回りで広く利用されているポリエチレンテレフタラート (PET)フィルムを選択した.PET は芳香環を有するとともに分子鎖が直線になり やすいことから,分子鎖が流動性を持つ温度では芳香環や分子鎖の配向が起こ りやすく,結晶部分を作りやすい高分子材料である.Table 1 に本研究で使用し た PET フィルムの物性を示す.

本実験では、フタムラ化学株式会社製で膜厚 37µm の二軸延伸処理を施した PET フィルム(FE2000,表面処理なし)を使用した.

Density	Young's modulus	Breaking stress	Breaking strain
(g/cm^3)	(GPa)	(MPa)	(%)
1.38	3.98, 4.21	172, 203	229, 209

Table 1 Properties of PET film (FE2000).

2.1.2 加工刃

•

硬さおよび強度が十分にあり、鋭角な先端部分(実測先端角度 15.5 deg)を持つことに注目し、PET フィルムとの間に SS を生じさせる加工刃に市販の剃刀(フェザー製, FAS-10)を用いた.

今回使用した剃刀の材料は TE-2 である. Table 2 に同等の金属である SKS81M の一般的な特性を示し⁵, Table 3 には化学成分割合を示す⁶.

Table 4 に、本実験で用いた加工刃の原材料である炭素鋼 TE-2 のヤング率の実 測値を示す. なお、TE-2 の引張試験方法に関しては付録(第5章)に記した.

Density	Tangila strongth	Young's
	Tensne strengtn	modulus
(kg/dm ³)	(MPa)	(GPA)
374	278	331

Table 2 Property of SKS81M⁵).

Table 3	Chemical	component of SKS81M ⁶)
Table 5	Chemical	component of SKS81M ²	· •

Ingredient						
			(%)			
С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni
1.10~1.30	≦0.35	≤ 0.5	≤ 0.030	≦0.030	0.20~0.50	≦0.25

Table 4 Mechanical properties of TE-2.

Young's modulus	Tensile stress
E	σ
(GPa)	(N/mm^2)
202.2	325.28

2.2 マイクロ格子構造の形成(二軸スティック・スリップ加工)

2.2.1 スティック・スリップ(SS)加工

スティック・スリップによる微細構造の形成には Fig.2 に示すような加工装置 (SS 加工機)を使用した.この装置はフィルム巻取用ウィンチと、ローラー、 加工刃を設置するホルダからなる.ウィンチには回転速度を決定する制御装置 が取り付けられており、この調整により加工(フィルム巻取)速度 V を変更す ることが出来る.また、ホルダの上下方向位置も任意に変更できるようになって おり、この調整により加工角度 θ を変更することが出来る.このホルダは数種 類用意されており、用いるホルダの種類によって加工刃先端の自由端長さ L を 変更することが出来る.さらに、フィルムの一端をウィンチに固定し、反対側の 端におもりを吊り下げることにより、フィルムに張りを与え、フィルムに加わる 加工荷重 T を変更することが出来る.

上記の加工条件(加工速度 V,加工角度 θ,自由端長さ L,加工荷重 T)を設定した後,装置を起動させてフィルムを巻き取ることで、フィルムと刃の接触部でスティック・スリップが発生し、フィルム表面に微細周期構造が形成される. SS 加工では各加工条件を調整することによって、形成される微細周期構造を制御することが可能である.

なお, SS 加工の手順は以下の通りである.

- ①フィルムを短冊状に切り出す(本研究では,幅 3.5cm,長さ約 20cm とした).
 このとき,短冊状フィルムの長辺方向が MD(Machine direction)方向,短辺方向が TD(Transverse direction)方向となるように切り出す.
- ②加工刃(剃刀)の先端部分をアセトンを染み込ませた布で丁寧に拭いた後,加 工刃をホルダに取り付ける.この時,加工刃の自由端長さLは選択するホル ダによって決まる.
- ③ホルダを SS 加工機本体に設置する.
- ④試料フィルムの一端の両表面それぞれに 1cm×3.5cm の厚紙を両面テープで貼り付け、フィルムを補強する.
- ⑤厚紙を貼り付けた側と反対側のフィルムの端をガムテープでウィンチに固定 する. 続いて, 試料の厚紙部分をつかみ具でつかむことによりおもりを吊り 下げ, 試料に張力をかける.
- ⑥加工刃の幅方向に対してフィルムの送り方向が垂直となるように, Fig.2 のようにフィルムを設置する. このとき,加工中に常にフィルムと加工刃が接触するように慎重に設置する.

⑥加工速度 V,加工角度 θ を設定し,SS 加工機を起動してフィルムを 10cm 程 度巻き取る.その結果,フィルムと刃が接する部分において,スティック・ス リップが起こり,フィルム表面に微細周期構造が形成される.



Fig.2 Schematic diagram of stick-slip processing device.

2.2.2 二軸目構造

本研究では、フィルム表面にマイクロ格子構造を形成するために、SS 加工を 二軸で施す. 二軸目構造の形成手順を以下に示す. なお Fig.3 は交差角 45°の場 合の二軸目構造の形成方法である. なお、下記手順の①~③は Fig.3 中の①~③ に対応している.

- ①フィルムに SS 加工を施す(一軸 SS 加工). 続いて一軸 SS 加工フィルムの中 で微細周期構造が形成されている部分を切り取る. このとき二軸目構造形成 時に一軸目構造との交差角が,任意の角度になるように切り取る.
- ②手順①によって切り取られたフィルムは平行四辺形状であるため、長方形状 に再成形する.なお、長方形状の一軸 SS 加工フィルムの幅や長さは、交差角 により異なる.
- ③手順②によって出来上がった長方形状の一軸SS加工フィルムは長さが短いた め,両端に長さ延長用PETフィルム二枚を接続する.まず,二本の延長用PET フィルムそれぞれの一端に両面テープをはりつけ,その上に一軸SS加工フィ ルムを貼り付ける.このとき,微細周期構造が存在しない方の面を両面テー プと貼り合せる.続いて,フィルムが加工中に分離してしまわないように, 両面テープで張り合わせた部分をガムテープで補強する.
- ④一軸目構造が形成されている方の面を刃で押し当て、2.2.1 と同様の方法でス ティック・スリップを起こすことにより、一軸目構造と二軸目構造による格 子構造がフィルム表面に出来上がる.



Fig.3 Schematic diagram of second SS processing for making micro-grid structure film (2-axis SS processed film).

2.2.3 SS 加工条件

本実験は、荷重 T および加工角度 θ、加工速度 V、加工刃の自由端長さ L を固 定して実施した.本実験におけるスティック・スリップの加工条件を Table 5 に 示す.二軸目加工時の加工条件は、一軸目加工時の加工条件と同じである.また、 二軸目加工の際には、一軸目加工時に使用した加工刃ではなく、新品の加工刃を 用いた.

Load	D rocossing speed	Processing angle	Crossing angle	Free-edge length
Loau	Flocessing speed	Frocessing angle	Crossing angle	of blade
Т	V	heta	arphi	L
(kg)	(mm/min)	(deg)	(deg)	(mm)
0.4	10	139.2	0, 25, 45, 70, 85	1

 Table 5 Processing condition of SS processing.

2.3 マイクロ格子構造フィルムの表面形状評価

2.3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察

スティック・スリップ加工後の PET フィルムに形成された表面構造を, 走査 型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した.

SEM(日立ハイテクノロジース製 S-4300)は,電子線を電子レンズによって細く絞りながら,試料表面上を走査させて,表面から発生する二次電子や反射電子を検出して試料表面の顕微鏡を得る.そして,二次電子や反射電子と同時に放出される特性 X 線を利用して元素分析を行うことも可能である.

本実験では, 試料を約 5mm×5mm 程度に切り取ってカーボン両面テープで試 料台に接着させる. 試料台に接着したフィルムに対して, オスミニウムコーター (メイワフォーシス NE-01044)でオスミウムをコーティングする. その後, 試料 台を SEM 内に設置することで試料を 20×20µm²の範囲で観察した. 本研究では, コンデンサレンズを ON にし, コースを 4 に設定した. また, 多くの場合, 加速 電圧 5 kV, エミッション電流 10 µA, ワーキングディスタンス (W.D.) 約 15 mm で観察を行った.



Fig.4 Appearance of SEM-4300

2.3.2 走査型プローブ顕微鏡(SPM)による表面観察

スティック・スリップ加工後の PET フィルムに形成された表面構造などを, 走査型プローブ微鏡(SPM)を用いて測定した.

SPM(日立ハイテクノロジース製 AFM5400L)は微小な針(探針:プローブ)で 試料をなぞって、その形状や性質を観察することが可能な顕微鏡である. 探針を 試料に近づけ、試料と探針間の力学的・電磁気的相互作用を検出しながら操作す ることで、ナノスケールで試料表面の情報を得る. また、原子・分子レベルの観 察も可能であり、大気中や液体中などの様々な環境で使用できるという特徴か ら、物理学や材料化学、生物学など幅広い分野で使用される. Fig.5 には装置の 模式図を示す.

本実験では、まず試料台に 5mm×5mm 程度に切り取った試料を、カーボン両 面テープで接着させる. SPM を用いて試料を 100×100~20×20µm²の範囲で観察 する. 測定方法は DFM モードを採用し、カンチレバーは SI- DF40(日立ハイテ クノロジース製)を使用した.



Fig.5 Schematic diagram of SPM

2.4 マイクロ格子構造フィルムの物性評価

2.4.1 光透過率の評価

SS 加工によって PET フィルム表面に形成したマイクロ格子構造が,フィルムの光学特性にどのような影響を与えるかを調べるためにフィルムの光透過率を,紫外可視分光光度計(日立ハイテクノロジース製 U-4000)を用いて測定した.光透過率は特定の波長の入射光が試料を通過する割合のことである.

紫外可視分光光度計は光源から測定に用いる波長の光を回析格子によって単 色光に分光し,固定した試料に入射させる.試料を通過した光の強度を検出器で 検出することで,光透過率を測定する.Fig.6に測定の模式図を示す.

本実験では二軸 SS 加工フィルムに加え、未加工及び一軸 SS 加工フィルムに ついても測定した.3cm×3cm 程度のサイズに切り取った PET フィルムを冶具 (枠内 1cm×1cm)で固定し、フィルムに光を当てる.試料の表面に対して垂直 に入射する光を入射角 0deg とし、最大±40deg まで 10deg ずつ入射角を変化させ て測定を行った.二軸 SS 加工フィルムについては Fig.6 に示すように、「一軸目 構造が地面に対して垂直な場合」と、「一軸目構造と二軸目構造の交差角の二等 分線が地面に対して垂直な場合」のそれぞれに関し調べた.なお、Fig.7 は、入 射角 0deg のときに光源側からフィルムを観察した場合を表している.



Fig.6 Schematic diagram of spectrophotometer



Fig.7 Setting of micro-grid structure film for the light transmittance measurement. (φ is the crossing angle.)

2.4.2 ぬれ性の評価

2.4.2.1 静的接触角測定

SS 加工によって表面に形成された微細構造が、ぬれ性に及ぼす影響を調べる ために、水の接触角について調査した. 接触角(Fig.8 中*θ_{wc}*)とは、静止液体の自 由表面が、固体壁に接する場所で、液面と固体面とのなす角のことである. 通常、 角度が 0°に近いほど撥水性が低くぬれが良いといい、180°に近いほど撥水性が 高くぬれが悪いという.

本実験では前項の光透過率の測定時と同様に、二軸 SS 加工フィルム及び一軸 SS 加工フィルム、未加工の PET フィルムについて検討した.測定にはぬれ性評 価装置(LSE-B100W、ニック製)用い、解析には画像解析ソフトウェア(i2win、ニ ック製)を用いた.イオナイザーを用いて各 PET フィルムを除電した後、表面に 超純水の水滴を注射器により 1 滴(約 1.5µl)滴下し、フィルムと水滴が接触して から 100msec 後の接触角の値を、撮影した画像から測定した. Fig.9 にぬれ性評 価装置の構成図を示す



Hydrophilicity

Hydrophobicity

Fig.8 Relation between wettability and static contact angle of water droplet. (Side view)



Fig.9 Schematic diagram of static contact angle measurement of water

SS 加工によって表面に形成された微細構造が、ぬれ性に及ぼす影響を調べる ために、水の転落角について調査した.転落角とは、Fig.10 のように液滴を載せ た固体試料を傾けていき、液滴が滑り始めるときの試料と地面との角度(Fig.10 中 θ_{ws})のことである.液体の固体に対する滑りやすさや付着力などについて知る ことができる.

本実験では、Fig.11 に示すように「一軸目構造が水の転落方向に対して平行な 場合(pattern 1)」と「交差角の二等分線が水の転落方向に対して平行な場合(pattern 2)」の両方において水の転落角を調査した.なお、Fig.11 はフィルムを上面から 観察した場合の模式図である.測定には水の接触角測定(2.4.2.1 節)と同様の装 置を用いた.まず、イオナイザーを用いて PET フィルムを除電する.次に装置 に固定した各フィルムの表面に、超純水の水滴を注射器により1滴(約 25µl)滴下 する.その後、フィルムを固定した台を 0deg から 90deg まで、回転速度 3deg/s で傾けていくことにより、PET フィルム上の液滴が転落し始める.本研究では、 画像上で水滴が 100pixel 移動した瞬間の傾斜角を記録し、その値を転落角とし た.



Fig.10 Measurement for sliding angle of water droplet. (Side view)



Fig.11 Setting of micro-grid structure film for the sliding angle measurement. (ϕ is the crossing angle.)

第三章 結果及び考察

3.1 マイクロ格子構造フィルムの表面形態

3.1.1 表面の格子構造

Fig.12 に、交差角 45°の二軸 SS 加工フィルム表面の SPM 像を示す. 図より、平行四辺形の格子状構造の作成に成功していることが分かる(図中、黒い 直線部が、周期構造の谷部であり、斜め方向の構造跡が一軸目、縦方向の構造 跡が二軸目である). ここで、まずマイクロ格子構造の形成が確認できたの で、次項ではその形状を評価する.



Fig.12 Surface structure of micro-grid structure film. (a) SPM image, (b) Pattern diagram. Processing conditon: T = 0.4kg, $\theta = 139.2$ deg, V = 10 mm/min, $\varphi = 45$ deg.

3.1.2 格子構造の形状評価

Fig.13 に、二軸 SS 加工フィルムの表面形状像と断面プロファイルを交差角別 に示す.また、各フィルムの SS 周期を Table 6 および Fig.14 に示す.格子構造 は一辺の長さが約 5~7µm の平行四辺形状であり、どのフィルムにおいても一 軸目構造に比べ、二軸目構造の周期が 1µm~0.3µm 程度大きくなっている.

二軸目構造の周期が一軸目構造に比べて大きくなった理由は,SS加工時のフィルム表面構造にあると考えられる.Fig6に示すように,未加工のPETフィルム表面には 2nm 程度の粗さしかない.一方,Table 7 及び Fig.15 に示すように一軸 SS 加工フィルム表面には約 9~34nm 凹凸がある.これは Fig.13 から分かるように,突起状のナノ凹凸構造である.つまり,一軸目構造を形成する際には,その表面は均一でほぼ平坦であるが,二軸目構造を形成する際には,その表面は 粗さを有している.刃とフィルムと接触力が同一であれば,平滑部よりも凹凸部の方が接触圧が高くなるため刃は刺さりやすいと考えられる.そのため,一軸目加工時と二軸目加工時の加工条件が同一である本研究では,二軸目加工時の方が一軸目加工時よりも、フィルムに刃が深くまで刺さりこんでしまうと考える. 深堀によれば,深さといくつかのパラメータからアブレーション(摩耗を伴うSS 現象)周期を予測することが可能である⁶.以下はその理論式である.

$$L_{\rm SS} = \frac{h_{\rm ss}}{h} \frac{\mu_{\rm s} W}{k}$$

(Lss: SS 周期 hss: SS 深さ h: 試料厚さ μs: 静摩擦係数 k: 剛性 W: 垂直荷重)

これより,深さだけに着目した場合,深さが深くなるに従い周期も長くなること が分かる.よって,二軸目構造の長周期化は,加工刃のフィルムに対する刺さり こみ深さが深くなったことが要因だと考える.

なお, Table 7 および Fig.15 に示した表面粗さは, 断面プロファイルから粗さ 曲線要素平均高さを算出することで計測した. 一軸目構造に比べて, 二軸目構造 の深さがどの交差角においても大きくなっているが, 周期と深さの間に規則的 な関係性は見られなかった.













Fig.13 AFM image of micro-grid structure film. (a)Surface image,(b)Schematic diagram of surface,(c)Cross sectional profile at blue line of (a). (i) φ =0deg, (i) φ =25deg, (ii) φ =45deg, (iv) φ =70deg, (v) φ =85deg. Processing condition : *T*=0.4kg, θ =139.62deg,*V*=10mm/min.

Crossing angle		SS period (1st-axis)			SS period (2nd-axis)		
φ	L	SD	CV	L	SD	CV	
(deg)	(µm)	(µm)		(µm)	(µm)		
0(1-axis)	4.53	0.60	0.13	-	-	-	
25	7.25	0.90	0.12	7.29	2.99	0.41	
45	6.33	0.85	0.13	6.76	0.71	0.11	
75	4.53	0.41	0.09	4.81	0.79	0.16	
85	4.28	1.56	0.37	5.75	0.84	0.15	

Table 6 SS period of micro-grid structure film. Processing condition. : T=0.4kg $\theta=139.2$ deg V=10mm/min

L,SD and CV are average, standard deviation and coefficient of variation, respectively



(ii)2nd axis

Fig.14 Crossing angle dependency of SS period. Processing condition : T=0.4kg $\theta=139.2$ deg V=10mm/min

Crossing Angle	SS period (1st-axis)					
φ	h	SD	CV	h	SD	CV
(deg)	(nm)	(nm)		(nm)	(nm)	
0(1-axis)	8.98	2.24	0.25			
25	12.46	2.68	0.21	14.64	4.74	0.32
45	34.40	8.11	0.24	36.77	18.21	0.50
70	31.53	12.56	0.40	44.07	14.49	0.33
85	8.40	1.55	0.18	14.36	3.41	0.24

Table 7 SS period of micro-grid structure film. Processing condition. : T=0.4kg $\theta=139.2$ deg V=10mm/min

h, SD and CV are average, standard deviation and coefficient of variation, respectively



(ii)2nd axis

Fig.15 Crossing angle dependency of SS period. Processing condition : T=0.4kg $\theta=139.2$ deg V=10mm/min

3.2 マイクロ格子構造フィルムの光線透過率

二軸 SS 加工フィルム,一軸 SS 加工フィルム,未加工 PET フィルムの光透過 率を測定した. Fig.16 は,未加工の PET フィルムと SS 加工フィルムの透過率の 入射角依存性を交差角別に示したものである.未加工フィルムに比べ,一軸 SS 加工フィルム,二軸 SS 加工フィルムの光透過率は低くなった.これは,フィル ム表面の微細構造部分により光が屈折して,拡散や全反射が起こるためと考え られる.一般に,眼鏡や保護フィルムなどでは,光透過率の向上および反射率の 低下を目的に,表面に微細構造を形成することがある.しかし,これらの場合, 形成される微細構造は光の波長以下のナノメートルサイズの構造である.一方, 本実験で形成した周期構造はマイクロメートルレベルだったため,残念ながら, 同様の効果は得られず, SS 加工フィルムの光透過率は減少した.

加えて、Fig.16からは、どのフィルムも入射角が大きくなるにつれて光透過率 が低下していることが分かる. これはフレネルの式により説明できる. SS 加工 フィルムの場合には、これに加えて入射角度による見かけ上の SS 周期の変化が 一因として考えられる. Table8 に入射角度変化による見かけ上の SS 周期の変化 を交差角ごとに示す. 入射角度が 40°まで変化すると、0°のときと比較して SS 周期は見かけ上 1.5µm 程度短くなることが分かる. 見かけ上 SS 周期が短くなっ た表面に光が入射することで、光透過率が低下したと考えられる.

なお、いずれの波長においても *φ*=70deg の時は、□(一軸目構造が地面に対し て垂直な場合)で透過率は大幅に下がり、◇(一軸目構造と二軸目構造の交差角 の二等分線が地面に対して垂直な場合)では透過率が 1-axis の値よりも高く、未 加工の PET に近い値を示した.現状この原因は定かではないが、一つの興味深 い現象を見出せたと考えている.

ところで、Fig.17 は透過率の波長依存性を調べたものである. これより、どの フィルムも光透過率は 65~90%の間で、波長が短くなるに従って光透過率が低 下することが分かる. また、波長 700nm および 500nm 付近において透過率の上 昇が見られ、この現象は入射角度が大きくなるに従い顕著に表れている. これは 測定方法によるものであり、偏光子の利用により除去可能である. しかし、自然 光は本来偏光されていないため、本研究では自然に近い条件で測定を行うため に、偏光子を用いずに測定を行った.

ちなみに、上記現象の原因としては、以下の二点が挙げられる。一つ目は、試料の反射率の偏光特性によるものである。固体試料の反射率は、入射角が大きくなると上昇することが知られているが、S 偏光と P 偏光でその変化は異なり、P 波ではある角度で一度反射率が 0 にまで減少する。この差異が透過率に影響を与えている。二つ目は、試料に入射される光が部分偏光になっていることによる

ものである.分光光度計内部の回折格子やミラーなどには偏光特性があり,その 影響で試料に入射される際に光は部分偏光されている.これが透過率に影響を 与えている.この現象の改善策としては,前述のように,試料の前に偏光子をお くことで,部分偏光を直線偏光とする方法がある.

Table 8 Apparent SS period of micro-grid structure film. Processing condition: T=0.4kg $\theta=139.2$ deg V=10mm/min

Incident angle			Apparent SS period (1st	axis)	
α	$\varphi = 0 \text{deg}$	$\varphi = 10 \deg$	$\varphi = 20 \text{deg}$	$\varphi = 30 \text{deg}$	$\varphi = 40 \text{deg}$
(deg)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)
0	4.53	7.25	6.33	4.53	4.28
10	4.46	7.14	6.23	4.46	4.21
20	4.26	6.82	5.95	4.26	4.02
30	3.92	6.28	5.48	3.92	3.70
40	3.47	5.56	4.85	3.47	3.28
Incident angle			Apparent SS period(2nd	axis)	
α	$\varphi = 0 \deg$	$\varphi = 10 \text{deg}$	$\varphi = 20 \text{deg}$	$\varphi = 30 \text{deg}$	$\varphi = 40 \deg$
(deg)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)	(µm)
0	4.53	7.29	6.76	4.81	5.75
10	4.46	7.18	6.66	4.46	4.21
20	4.26	6.85	6.35	4.26	4.02
30	3.92	6.31	5.85	3.92	3.70
40	3.47	5.58	5.18	3.47	3.28

 φ =0deg means 1-axis SS processed film.







(d) λ =500 nm



Fig.16 Light incident angle dependency of light transmittance of the SS processed PET films. $\alpha = -40 \sim 40 \text{deg.}(a) \lambda = 800 \text{nm}$ (b) $\lambda = 700 \text{nm}$ (c) $\lambda = 600 \text{nm}$ (d) $\lambda = 500 \text{nm}$ (e) $\lambda = 400 \text{nm}$ \Box : 1st-axis is perpendicular to the ground. \diamondsuit : Bisector of crossing angle perpendicular to the ground. Processing condition : $T=0.4 \text{kg} \ \theta = 139.2 \text{deg} \ V = 10 \text{mm/min}$.

(c) φ =25 deg

(d) φ =45 deg

(e) *φ*=70 deg

(f) φ =85 deg

Fig.17 Wavelength dependency of light transmittance of the SS processed PET films. Incident angle $\alpha = -40 \sim 40$ deg.(a)PET film (b)1-axis SS processed film (c) φ =25deg (d) φ =45deg (e) φ =70deg (f) φ =85deg \Box : 1st-axis is perpendicular to the ground. \diamondsuit : Bisector of crossing angle perpendicular to the ground. Processing condition : *T*=0.4kg θ =139.2deg *V*=10mm/min.

3.3 マイクロ格子構造の濡れ性評価

3.3.1 接触角評価

Fig.18 及び Fig.19 に、マイクロ格子構造フィルムと未加工 PET フィルムの水 の接触角を示す. Fig.17 は観察方向と一軸目構造が垂直な場合であり、Fig.19 は観察方向と二軸目構造が垂直な場合である. どちらの場合も、未加工 PET フ ィルムの接触角が 73.9deg であったのに対し、マイクロ格子構造フィルムの接 触角は 82~88deg であった. 未加工時に比べ、すべてのフィルムで接触角が約 10deg 大きくなった. このことより、微細構造の形成により疎水性が高まった と言える.

通常,表面が粗くなるほど表面積は大きくなり,親水材料(接触角 90°以下)の場合はより親水に,疎水材料(接触角 90°以上)の場合はより疎水になることが多い. これは Wenzel 状態と呼ばれ,以下の Wenzel の式によって表される.

$cos \theta_w = r cos \theta$ (3. 1) (θ_w : 粗面の接触角 θ : 平面での接触角 r: 平面と粗面の面積比(> 1))

しかし、本実験ではマイクロ格子構造の形成により、未加工 PET フィルムに比 べ表面が粗くなっているにも関わらず、水の接触角が大きくなっている. これ は Wenzel 式とは矛盾する. そこで考えられるのは、表面が Wenzel 状態ではな く Cassie-Baxter 状態になっている可能性である. Cassie-Baxter 状態とは、毛管 現象によって液体が溝の底まで到達できず、水滴の下に空隙が生じ、液体と部 材が点接触になる状態のことであり、以下の Cassie-Baxter の式によって表され る.

$\cos\theta^* = \varphi(\cos\theta + 1) - 1$ (3.2) (θ^* : 点接触面積の接触角 φ : 平面と点接触の面積比(<1))

これより,見かけの接触面積と点接触面積との比から $\varphi < 1$ であるので, 親水 材料の場合は粗面での接触角が大きくなることが導き出せる.これは本実験の 結果と一致する.つまり,SSによって形成された微細構造の凹部には,水が入 りこむことが出来なかったため,マイクロ格子構造フィルムは未加工フィルム に比べて高い接触角を持ったと考えられる.

また、これ以外にもピン止め効果の影響も考えられる. ピン止め効果とは、 表面の凹凸が液面の進行を阻止する障壁となることにより、接触角が高くなる 効果のことである.本研究で作製されたマイクロ格子構造フィルム表面の凹凸 は Fig.20 に示すように数十 nm レベルであり決して高いとは言えないが,これ が若干,ピン止め効果を引き起こした可能性もあると考える.

次項では、マイクロ格子構造フィルムの水の転落角を評価すると同時に、その結果と本項の結果より上記の考察を検証する.

Fig.18 Crossing angle dependency of water contact angle of micro-grid structure films and PET film. \Box :1st axis is horizontality to viewpoint. \diamondsuit :1st axis is perpendicular to viewpoint

Fig.19 Crossing angle dependency of water contact angle of micro-grid structure films and PET film. \Box :2nd axis is horizontality to viewpoint. \diamondsuit :2nd axis is perpendicular to viewpoint

Fig.20 AFM cross sectional profile of micro-grid structure film.

3.3.2 転落角

Fig.21 にマイクロ格子構造フィルムの水の転落角の測定結果を示した.□は 「一軸目構造が転落方向に対して平行な場合」あり、◇は「一軸目構造と二軸目 構造の交差角の二等分線が転落方向に対して平行な場合」である.PET フィルム の転落角が 56.6deg であったのに対して、一軸 SS 加工フィルムやマイクロ格子 構造フィルムの転落角は約 55~75deg であった.ただし、一軸目構造が転落方向 に対して平行な場合の水の転落角は、未加工 PET フィルムとほぼ同等で約 55~62deg であったのに対し、交差角の二等分線が転落方向に対して平行な場合 の水の接触角は、未加工 PET フィルムよりも高く約 60~75deg であった.

前項において,SS 加工により表面に微細周期構造を形成されたフィルムは疎 水化することが明らかとなり、それは Cassie-Baxter 状態に由来するものである と考察した.また、多くの場合、疎水化すれば転落角は小さくなるはずであるが、 本実験では転落角は高くなっている.これより,SS加工により表面に形成され た微細周期構造は Cassie-Baxter 状態ではなくペタル効果⁸⁾を引き起こしている 可能性が高いと考える.ペタル効果とは、材料表面のナノ突起とマイクロ突起 (マルチスケール構造)により, 撥水性と表面吸着性を実現する効果のことであ り、水滴は Fig.22 に示すように、表面のナノ突起間の空隙の影響により表面か ら弾かれる(高接触角)が、マイクロ突起間の凹部に吸着されることにより傾け ても表面から転落しない(高転落角)ようになる. Fig.23 に φ=70deg のマイクロ 格子構造フィルムの断面プロファイルを示す. SS 構造表面のナノ突起の深さは 数 nm, マイクロ突起は数十 nm と決して高くはないが, 今回の結果は, この様 なナノレベルの粗さでもペタル効果やピン止め効果が起こりうる可能性を示し ている.しかし,前述のように粗さが小さ過ぎることを考えると,加工中の摩擦 やせん断によって表面の化学構造が変化して、それがぬれ性に影響を及ぼして いる可能性も考えられる.

また,Fig21より「一軸目構造が転落方向に対して平行な場合」より,「一軸 目構造と二軸目構造の交差角の二等分線が転落方向に対して平行な場合」の方 が転落角が高いことが分かる.その理由としてピン止め効果が挙げられる.格 子構造の壁面が液滴の障害となっていることで,転落角が大きくなったと考え る.一軸目構造が転落方向に対して平行な場合は,一軸目構造が液滴の道筋と なっているのに対して,二軸目構造が液滴の障壁となり,結果的に転落角の変 化が小さかったと考えられる.一方,交差角の二等分線が転落方向に対して平 行な場合は,同様の考えから,一軸目・二軸目個構造が共に液滴の進行の壁と なって存在することにより,転落角が大きくなったと推測する.

Fig.21 Crossing angle dependency of sliding angle of PET film \Box :1st axis is horizontality to sliding direction of water. \diamondsuit :Crossing angle is perpendicular to sliding direction of water.

Fig.22 Schematic diagram of surface state of petal. Quote source is Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force⁸⁾

Fig.23 AFM image of 1-axis PET film about cross sectional profile

第四章 結論

本研究では, SS 現象を利用して PET フィルム表面にマイクロ格子構造を形成 し,作製されたフィルムの機能性の評価を行った.その結果,以下のことが明ら かになった.

- ① SS 加工をフィルム表面に二軸で施すことにより,平行四辺形状のマイクロ格子構造を作製できることが明らかとなった.また,一軸目加工時と同条件で二軸目加工を行った場合は、その表面の粗さにより、二軸目構造の周期は一軸目構造の周期よりも長くなることが分かった.
- ② 光透過率を「一軸目構造が地面対して垂直な場合」と「交差角が地面に対して垂直な場合」の2パターンで測定した結果、マイクロ格子構造フィルムの光透過率は未加工フィルムよりも低下することが明らかとなった.マイクロ格子構造はモスアイ構造のような光透過率上昇効果を発揮できなかったが、交差角 70deg の時にマイクロ格子構造の向きによって光透過率が変化する興味深い現象を見出した.
- ③ 水の接触角および転落角は、マイクロ格子構造フィルム表面に方が未加工フィルムよりも高くなることが明らかとなった.これは、微細構造がペタル効果やピン止め効果を引き起こしたためである.
- ④ 水の転落角は「一軸目構造が転落方向に対して平行な場合」より「一軸目構造と二軸目構造の交差角の二等分線が転落方向に対して平行な場合」の方が高くなることが明らかとなった.これはピン止め効果によるもので、後者の場合は一軸目および二軸目個構造が共に液滴の進行を妨げたためである.

以上, SS 加工によりフィルム表面にマイクロ格子構造を形成できることが明 らかとなった.また,その光学特性およびぬれ性を明らかにすることが出来た. 簡易で安価な SS 加工により作製されるマイクロ格子構造フィルムに対し,今後 の展開が期待できる結果となった. 参考文献

- (1) 栗原健二, 電子情報通信学会誌 94(6) pp489-493(2011)
- (2) 佐藤一雄, 精密工学学会誌 61(10) pp1373-1376(1995)
- (3) 中野健・田所千治・前川覚, 日本ゴム協会誌 85(10) pp313-318(2012)
- (4) 大徳修・横井雅之・中井幹雄, 機械力学・計測制御講演論文集 98(8) pp17-20(1998)
- (5) 株式会社特殊金属エクセル http://www.tokkin.co.jp/materials/special_steel/special_steel
- (6) TOOL&DIE STEELS http://www.tool-die-steels.com/grades/Special-Alloy/45/845/SKS81M.html
- (7) 深堀美英, 日本ゴム協会誌 68(3) pp156-165(1995)
- (8) Lin Feng Yanan Zhang Jimming Xi Ying Zhu Nu Wang Fan Xia Lei Jiang, Langmair 24(8) pp4114-4119(2008)

謝辞

本研究を行うにあたり,終始懇切なるご指導を受け賜りました内藤圭史 助 教,屋代如月 教授に心より感謝を申し上げます.また,実験遂行にあたり御 協力頂きました,植松美彦 教授,武野明義 准教授,高橋紳矢 助教ならびに 各研究室の皆様に心より感謝いたします.そして,本研究にあたり試料を御提 供頂きました,フタムラ化学株式会社様に厚く御礼申し上げます.最後に,実 験遂行や論文作成にご協力いただいた学友の皆様に感謝いたします.

なお、本研究の一部は越山科学技術研究助成金を受けて実施しました.

第五章 付録

5.1 引張試験

5.1.1 ポリエチレンテレフタラート(PET)フィルム

本実験で使用した PET フィルム (フタムラ化学製, FE2000)の MD 方向(Machine direction:流れ方向)と TD 方向(Transverse direction:流れに垂直方向)のそれぞれの 力学特性を引張試験により調べた.試験には小型卓上試験機(島津製作所製, EZ Test EZ-L)を用い、ロードセルは最大容量 1kN のものを使用した.試験にあたっては、まず PET フィルムを幅 10mm、長さ 80mm の短冊状に切り出す.次に 切り出した試料両端の表裏面それぞれに、10mm 角の厚紙を両面テープで貼りつ ける.続いてこの厚紙部分を試験機のつかみ具でつかみ、試料を試験機に取り付 ける.そして 10mm/min のストロークで PET フィルムが破断するまで引張り、得られた荷重一変位(応力ーひずみ)線図より、ヤング率 E と破断応力 σ_b 、破断 ひずみ ε_b を求めた. Table 9 および Table 10 に MD 方向および TD 方向の結果を それぞれ示し、Fig.24 に応力ーひずみ線図を示す.

Young's modulus	Breaking stress	Breaking strain
E	σ_b	ε_{b}
[GPa]	[MPa]	[%]
3.98	172	229

Table.9 Mechanical properties of MD of the PET film (FE2000)

Table.10 Mechanical properties of TD of the PET film (FE2000)

Young's modulus	Breaking stress	Breaking strain
Ε	$\sigma_{ m b}$	Еb
[GPa]	[MPa]	[%]
4.21	203	209

Fig.24 Stress-Strain curve of PET film (FE2000).

5.1.2 加工刃(炭素鋼 TE-2)

本実験で使用した剃刀(フェザー製, FAS-10)の材料である, TE-2 のヤング率 を引張試験によって求めた.厚さ約 0.60mm と 0.63mm の試料を用意し,それら を幅 10mm,長さ 100mm の短冊状に切り出す.今回の試験には油圧サーボ式強 度試験機 SERVOPULSER(島津製作所製 MODEL EHF-LV020K1-020)を用いた. まず粗い紙やすりで,短冊状に切った試料表面を軽く削る.その後,削り終えた 試料の中心部にひずみゲージを取り付ける.次に,アセトンを染み込ませた布で 試料の両端を脱脂する.その後,試料の両端を試験機のチャックで固定する.固 定した試料を一定の速度で引張ることにより,試料が破断するまでのひずみと 試験力を測定し,その結果から加工刃のヤング率を求める.Table 11 には本実験 で導出したヤング率を示し,Fig.25 には応力-ひずみ曲線を示す.

Sample No.	Young's modulus(GPa)
1	210.8
2	204.8
3	194.7
4	200.6
5	207.8
6	199.7
7	197.8
8	201.6
Average	202.2
SD	5.0
CV	0.02

Table 11 Young's modulus of TE-2

SD and CV are standard deviation and coefficient of variation, respectively

Fig.25 Stress-strain curve of TE-2

5.2 摩擦係数測定(静止摩擦係数及び動摩擦係数)

JIS 規格の JIS K 7125 に基づき,PET フィルム(FE2000)と炭素鋼 TE-2 の間 の摩擦係数を測定した.まず自作した摩擦係数測定治具を小型卓上試験機(島津 製作所製,EZ Test EZ-L)に連結させる.その様子を Fig.26 に示す.次に治具の台 部分全体を PET フィルムで覆い,四辺をガムテープで固定する.そして,その PET フィルム上に TE-2 板を設置し,その上に OMIL 分銅 200g(A&D 製, AD1601-200)を設置する.なお,TE-2 板は,台面上の PET フィルムとの接触面積が 40mm² となるように,80mm×50mm の長方形のサイズに切り出したものを使用した.そ して,伸びにくく柔軟で丈夫なワイヤー(ニッサチェイン製,Y-501)で試料と 試験機のつかみ部分と繋ぎ合わせた.試料とワイヤーを取りつける際には別治 具を用いており,ワイヤー治具と試料は両面テープで接着される.Fig.27 にその 様子を示す.そして,小型卓上試験機を起動し,試験機のつかみ部分を引き上げ ていくことにより,PET フィルム表面で TE-2 板が滑り始める.そのとき得られ る摩擦力-変位線図より,動摩擦係数及び静摩擦係数を算出した.Fig.28 には摩 擦力-変位線図を示し,測定した摩擦力と算出した摩擦係数をそれぞれ Table 12 と Table 13 に示す.

Fig.26 A jig for the measurement of coefficient of friction.

Top view

Side view

Fig.27 Schematic diagram of installation of sample for measurement of coefficient of friction.

Fig.28 Force-Stroke curve at measurement of coefficient of friction.

	t=0.60r	t=0.63mm				
	Friction force	SD	CV	Friction force	SD	CV
	(N)	(N)		(N)	(N)	
F _{max}	0.43	0.03	0.06	0.51	0.05	0.09
F _{ave}	0.32	0.02	0.07	0.36	0.05	0.14

Table 12 Friction force between TE-2 plate and PET film (FE2000).

 F_{max} , F_{ave} , SD and CV are maximum friction force, average of kinetic friction force, standard deviation and coefficient of variation, respectively.

Table 13 Coefficient of friction between TE-2 pl	plate and PET film (FE2000).
--	------------------------------

t=0.60mm			t=0.63mm		
	Coefficient of friction	SD CV	Coefficient of friction	SD	CV
μ_s	0.20	0.01 0.06	0.23	0.02	0.09
$\boldsymbol{\mu}_k$	0.15	0.01 0.07	0.17	0.02	0.14

 μ_s , μ_k , SD and CV are coefficient of static friction, coefficient of kinetic friction, standard deviation and coefficient of variation, respectively.

一般的に PET の密度は約 1.4g/cm³ であるが, 試料によって多少の差があるため, ここではアルキメデス法により本研究で用いた PET フィルムの密度を実測した. 厚さ 37µm の試料を3×3cm²のサイズに切り取り, 測定を行う. 試験には密度測定キット(メトラー・トレド製, AT 天秤用 21048S)と電子天秤(メトラー・トレード製, AT261 DeltaRange)を用いた.

アルキメデス法から PET フィルムの密度測定を行う.アルキメデス法は液体 中の固体が,同体積の重力と同じだけ浮力を受けることが出来ることを用いた 測定である.本実験では置換液に超純水を用いた.まず大気中の試料の質量を測 定した後に,水中での質量 M を測定する.この二つの質量から以下のようにし て密度 ρ を算出する.

$$\rho = \frac{m}{m - M} (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L$$
(5.1)
(M:水中の質量 ρ_0 :水の密度 ρ_L :大気の密度)

Table.14 に測定した結果を示す. 結果より試料の密度は 1.37 (g/cm³)であった.

Table14.	Density	of PET	film	(FE2000)	by the	Archimedes'	method.
				(-)		

Density	SD	CV
ho		
(g/cm^3)	(g/cm^3)	
1.37	0.08	0.06

SD and CV are standard deviation and coefficient of variation, respectively