平成 20 年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「パルス放電プラズマCVD方式
DLC コーティングによる
金型のハイサイクル・高耐久化の研究」

研究開発成果等報告書

平成 21 年 3 月

委託者　経済産業省　中部経済産業局

委託先　財団法人三重県産業支援センター

目　次

第１章　研究開発の概要 ……4
1－1　研究開発の背景・研究目的及び目標
1－2　研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）
1－3　成果概要
1－4　当該研究開発の連絡窓口

第２章　電源系の開発・製造 ……9
2－1　研究目的および目標
2－2　実施内容
2－3　研究成果

第３章　真空チャンバーと真空排気系の設計・製作 ……10
3－1　研究目的及び目標
3－2　作製方法
3－3　作製結果

第４章　ガス導入系の設計と製作 ……11
4－1　研究目的及び目標
4－2　作製方法…
4－3　作製結果

第５章　深穴形状を有する金型への対応 ……12
5－1　研究目的及び目標
5－2　実験方法
5－3　研究成果

第６章　成膜条件の最適化 ……15
6－1　部材の表面粗さと摩擦磨耗特性
6－2　部材の材質と摩擦磨耗特性

第７章　リモートプラズマによる成膜 ……17
7－1　研究目的及び目標
7－2　実験方法
7－3　研究成果

第 8 章　リモートプラズマと陰極グローによる成膜 ……19
8－1　研究目的及び目標
8－2　摩擦磨耗特性
8－3　部材の表面粗さと摩擦磨耗特性
8－4　成膜時の温度と密着性

第 9 章　基材表面の窒化処理と膜中への Si の導入 ……22
9－1　基材表面の窒化処理とモノメチルシランによる Si の導入
9－2　中間層の生成による密着性の改善

第 10 章　金型へのコーティングと実用化のテスト ……24
10－1　側面板用金型のコーティングと射出成型テスト
10－2　スプルーブシュへのコーティングによるサイクル時間の短縮
10－3　ナイロンコロ金型へのコーティングと射出成型テスト

第 11 章　全体総括 ……26
11－1　技術的達成項目

第1章　研究開発の概要

1－1　研究開発の背景･研究目的及び目標

自動車製造業では、多数のプラスチック射出成形用金型がハイサイクルで使用されている。プラスチック成形部品は、自動車を構成する部品の約 1/10 程度を占め、1 車種あたり、数千個の金型が使われており、さらなるハイサイクル化や金型のコストを低減することは、川下産業である自動車製造業の競争力向上に大きく寄与する。また、ガラス繊維や無機フィラーを有するプラスチックを成形する金型は摩耗が大きく、金型の表面処理による低摩耗化は大きな課題であった。

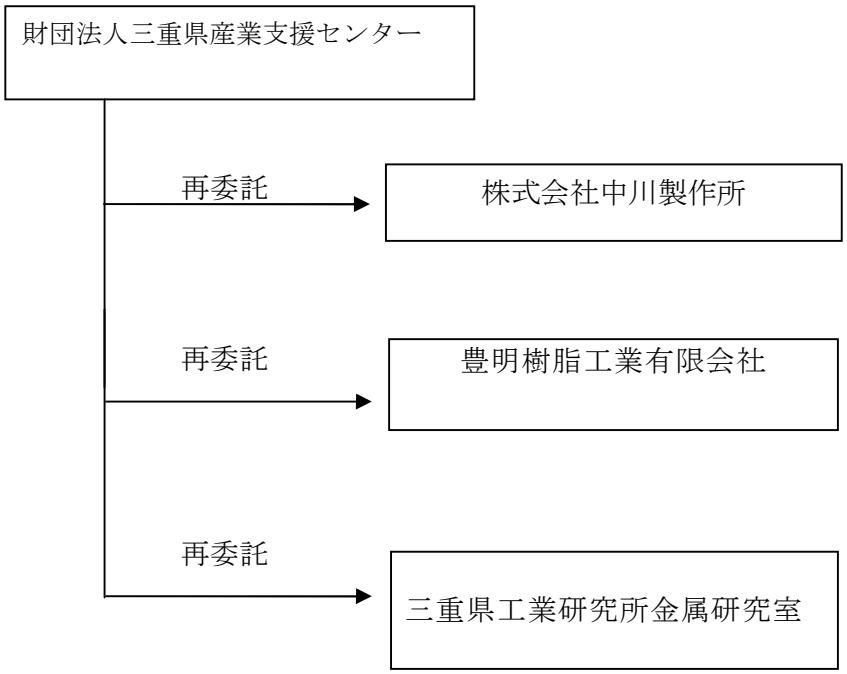
これらのことを可能にする手段として、金型表面へ窒化チタン(TiN)、炭化チタン(TiC)、窒化クロム(CrN)などの高硬度の膜をコーティングする技術はすでに取り入れられて実用化されている。これらのコーティングに対して、DLC（Diamond Like Carbon）膜のコーティングは、高硬度で低磨耗であるとともに、低摩擦であり離型性がよいという特徴を有している。このため、自動車産業を始めとする多くのものづくり産業に係わる金型･工具･機械部品分野での適用が注目され実用化が始まっている。

既存の DLC コーティング方法は、マイクロ波や高周波のプラズマ CVD 法、 イオン化蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法、などであり、装置が高価（一億円程度）で成膜コストが高く、成膜速度、密着性、膜質制御、操作性、などにも問題があり、ものづくり中小企業が使いこなせる技術になっていないのが現状である。本研究開発は、金型表面に高離型性と高耐久性を付与する密着性のよい DLC 膜のコーティングを低価格で実現できるようにするとともに、現場サイドで使いこなせるよう操作性のよい装置の研究開発を行なう。

1－2　研究体制（研究組織･管理体制、研究者氏名、協力者）

【研究組織及び管理体制】

(1)研究組織(全体)

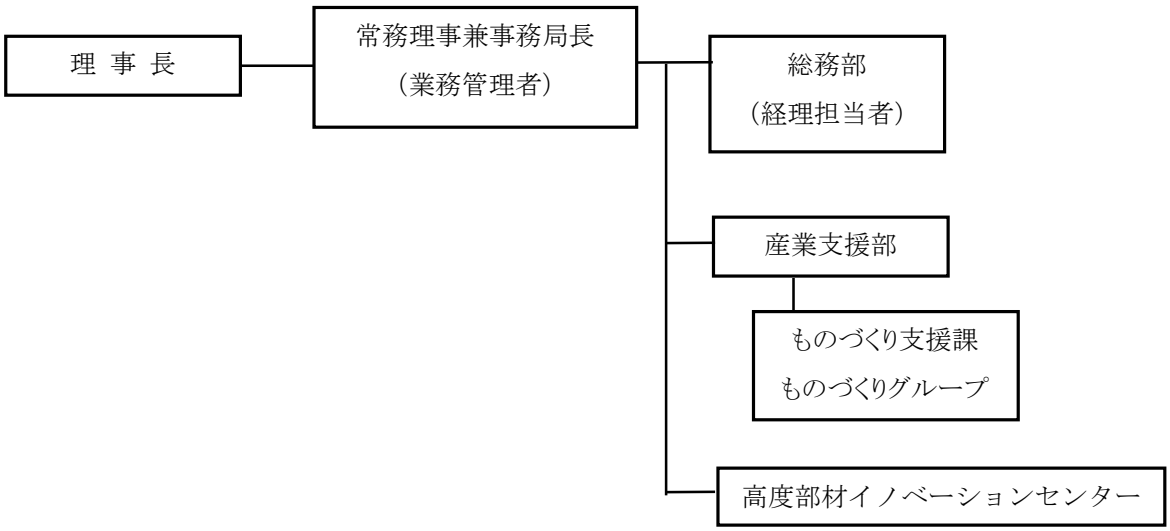


総括研究代表者（ＰＬ） 株式会社中川製作所 代表取締役社長　中川　雅弘	副総括研究代表者（ＳＬ） 株式会社中川製作所 開発部　技術部長　津田 行司

(2) 管理体制

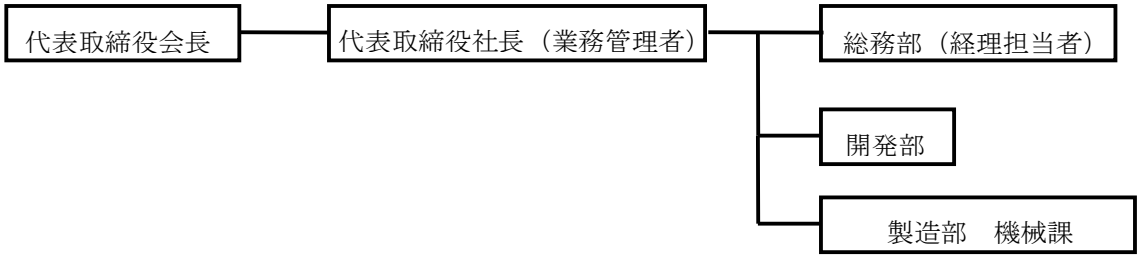
①事業管理者

［財団法人三重県産業支援センター］

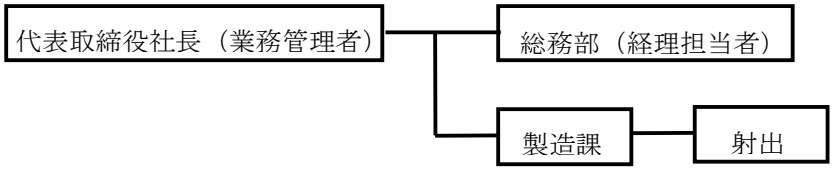


②再委託先

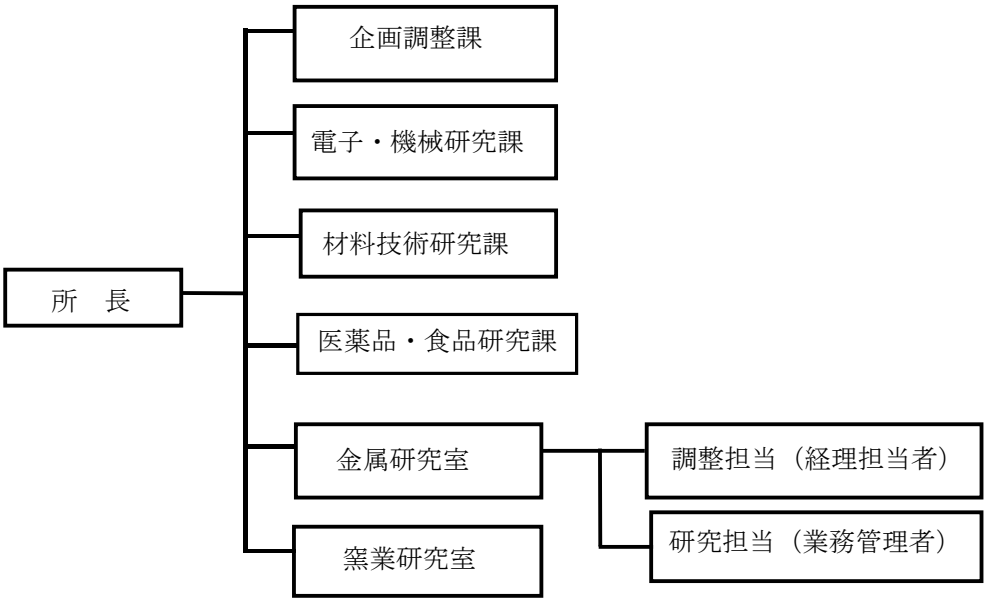
［株式会社中川製作所］



［豊明樹脂工業有限会社］



［三重県工業研究所］



(3) 研究員及びプロジェクト管理員

①事業管理者（プロジェクト管理員）

［財団法人三重県産業支援センター］

氏　名	所属・役職
片山　良夫	常務理事兼事務局長
大森　将生	総務部企画財務課
井上　哲志	産業支援部ものづくり支援課長
湯浅　幸久	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループリーダー
樋尾　勝也	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
濱條　勉	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ
廣田　尚史	産業支援部ものづくり支援課ものづくりグループ

②再委託先（研究員）

［株式会社中川製作所］

氏　名	所属・役職
中川　雅弘	代表取締役社長
津田　行司	技術担当部長
薗田　雅紀	開発部　開発課
広瀬　岳士	開発部　開発課
小山　千尋	開発部　開発課

長谷川　洋佑	製造部　機械課
野田　三喜男	技術顧問

［豊明樹脂工業有限会社］

氏　名	所属･役職
豊田　和典	代表取締役
篠木　信弘	製造課　射出担当
東山　和嗣	製造課・品質管理担当

［三重県工業研究所　金属研究室］

氏　名	所属・役職
藤川　貴朗	研究担当　主幹研究員
柴田　周治	研究担当　主幹研究員
村川　悟	研究担当　主幹研究員
藤原　基芳	研究担当　主任研究員
丸林　良嗣	研究担当　研究員

(4) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

①事業管理者

［財団法人三重県産業支援センター］

（経理担当者）　総務部企画財務課　主幹　大森　将生

（業務管理者）　常務理事兼事務局長　片山　良夫

②再委託先

［株式会社中川製作所］

（経理担当者）　総務部　主任　赤塚　美千代

（業務管理者）　代表取締役社長　中川　雅弘

［豊明樹脂工業有限会社］

（経理担当者）　総務部　経理課　豊田　和代

（業務管理者）　代表取締役　豊田　和典

［三重県工業研究所金属研究室］

（経理担当者）　調整担当　主幹　宇佐美　長之

（業務管理者）　研究担当　主幹研究員　藤川　貴朗

【協力者】

研究開発推進委員会委員

氏名	所属・役職	備考
中川　雅弘	(株)中川製作所・代表取締役社長	PL
津田　行司	(株)中川製作所 開発部・技術部長	SL
岡山　勝也	(株)中川製作所 開発部 開発課・課長	
薗田　雅紀	(株)中川製作所 開発部 開発課	
野田　三喜男	(株)中川製作所・技術顧問（愛知教育大学名誉教授）	
豊田　和典	豊明樹脂工業(有)・代表取締役	
柴田　周治	三重県工業研究所　金属研究室・主幹研究員	
藤川　貴朗	三重県工業研究所　金属研究室・主幹研究員	
山口　哲己	株式会社デンソー　点火製造部　第1生産技術室	アドバイザー
鈴木　泰之	(国)三重大学　大学院　工学研究科・教授	アドバイザー
井上　哲志	(財)三重県産業支援センター　産業支援部ものづくり支援課・課長	
湯浅　幸久	(財)三重県産業支援センター　産業支援部ものづくり支援課・主幹(GL)	
樋尾　勝也	(財)三重県産業支援センター　産業支援部ものづくり支援課・主幹	

(注)PL:総括研究代表者(プロジェクトリーダー)

SL:副総括研究代表者(サブリーダー)

1－3　成果概要

1－3－1 成膜装置

パルス放電プラズマ CVD 方式により DLC 膜をコーティングするための新規装置の設計と製作を行ない、成膜の実験を重ねながら、次のような成膜装置の改良を行なった。

1)　電磁弁とシーケンス制御を用い、チャンバー内ガス圧力を自動的に一定に保てるようにして、操作性を改良した。

2)　試料台を回転できるようにして、成膜ムラが低減できるようにした。

3)　試料加熱装置と温度調節器により、成膜時の試料温度を制御できるようにし、密着性と摩擦磨耗特性を改善した。

4)　リモートプラズマ方式で成膜できるようにし、成膜ムラの解消、絶縁性材料への成膜、などができるようにした。

5)　チタンアルコキシドの塗布と、チタンのスパッタにより、密着性をよくするための中間層の生成ができるようにした。

6)　導入ガスとして、水素、メタン、メタンと水素の混合ガス（メタン濃度：1、3、10、15、30 %)、アルゴン、窒素、モノメチルシランとこれらの混合ガスが使用できるようにし、ガス種と濃度による膜質の制御と各種の部材との密着性をよくすることができるようにした。

1－3－2 成膜方法

成膜に関しては、次の条件下での違いを調べ、種々の金型の形状、表面、使用材料、成膜温度、などに対応できるようにした。

1) 複雑な形状の金型にも対応できるようにするため、種々の深穴形状を有する試料へのコーティングについて調べ、適切な成膜条件にすることにより、つきまわり性よく成膜でき、深穴の中にも簡単に成膜できるようにした。
2) 金型に使用されている材料とその表面粗さによる、膜厚、密着性、膜質、などの違いを調べ、実際に使用されている金型へのコーティングの要望に対応できるようにした。
3) 膜質および中間層の生成に、成膜時温度が大きく影響することを明らかにし、制御できるようにした。
4) 摩擦摩耗試験装置、走査型電子顕微鏡、ラマン分光器、膜厚測定装置（カロメータ)、膜の硬度測定装置（ナノインデンター)、などにより膜の評価ができるようにし、目的とする膜質になるような成膜方法が開発できるようにした。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

研究実施者

研究実施者 （機関名）	代表者 役職氏名	連絡先
株式会社 中川製作所	代表取締役社長 中川 雅弘	〒514-2395 三重県津市安濃町荒木５８０－１ TEL 059-268-2325 FAX 059-268-0907
豊明樹脂工業 有限会社	代表取締役 豊田 和典	〒514-0101 三重県津市白塚町１７９５－２ TEL 059-232-2865 FAX 059-232-1831
三重県工業研究所 金属研究室	主任研究員 藤川 貴朗	〒511-0937 三重県桑名市志知２０８ TEL 0594-31-0300 FAX 0594-31-8943

アドバイザー

機関名又は氏名	所在地又は住所	連絡先
株式会社デンソー 大安製作所 担当部員　山口哲巳	〒511-0296 三重県 いなべ市大安町大字門前 1530	TEL 0594-87-1791
中部大学 工学部電子情報工学科 客員教授 野田三喜男 (愛知教育大学名誉教授)	〒487-0027 愛知県春日井市松本町 1200	TEL 0565-48-8366
国立大学法人 三重大学工学研究科 教授　鈴木泰之	〒514-0102 三重県津市栗真町屋町 1577	TEL 059-231-9363

第 2 章 電源系の開発・製造

2－1 研究目的および目標

JST（科学技術振興機構）および三重 TLO の補助によって製作し、紡績針への DLC 膜のコーティングの研究開発に使用しているパルス電源の使用経験をもとにして、本研究の目的が遂行できるようなパルス電源の設計と製作を行なう。また、製品化を配慮して、操作性を改良するとともに、安全性についても改良する。

2－2 実施内容

三相交流の入力を APR(AC Power Regulator ： 交流電力調整器)により適当な電圧に変換した後、ダイオードで整流し、電解コンデンサーにより平滑化するようにして、大容量の直流出力が、広い範囲で簡単に変えられるようにした。この大容量可変直流出力を、IPM（Intelligent Power Module）により断続することによりパルス化し、高圧トランスにより昇圧することにより、放電に必要な高電圧を発生するようにした。

このとき、 IPM、フライホイールダイオードおよびスナバー回路の部分の発熱に対応するため、出力を大きくしながら、冷却装置の改良、発熱などにより損傷する部品（IPM、ダイオード、抵抗、電磁開閉器、など）の取替えをおこない、より大きな出力が安定して得られるようにした。

2－3 研究成果

前項の改良により、パルス電源の容量が、3 相 200 V で、80 A 程度まで増加させることが

できるようになり、サイズの大きい金型（250mm 程度）にも対応できるようになった。

図 2－3 に、以上のようにして、製作したパルス電源の外観を示す。全体をまとめることができ、操作性を改善することができた。発信器のつまみで簡単にパルスの繰り返し周波数やデューティ比を変えることができ、放電電圧・電流もつまみで簡単に変えることができるようになった。

改良後のパルス出力は、次のようになり、現在この電源で依頼されたサンプルの試作などをおこなっている。

図 2－3 パルス電源の外観

ピーク電圧：　4 kV

ピーク電流：　7 A

パルス繰り返し周波数：　100-7000Hz 程度　連続可変

パルスのデューティ比：　2-50 %程度　連続可変

第 3 章　真空チャンバーと真空排気系の設計･製作

3－1　研究目的及び目標

プラスチック射出成形金型を想定し、安価で操作性のよい真空チャンバーの作製方法と放電電極の形状・機能について検討し、真空排気系を含めた全体の構成を設計し製作する。

3－2　作製方法

12 本のステンレス角棒を溶接したフレームにステンレス板をボルトにて張り合わせる構造の真空チャンバーの設計と製作に取り組んだ。この新しい方式は、次の利点がある。

① 全周を溶接して作製する従来の方法に比べて、製作コストを大幅に低減できる。

② 側板が取り外しできるため、保守や追加工が簡単に行える。

③ 必要に応じて、覗き窓や必要な各種測定機器を取り付けられる。

一方、真空引き時の強度計算の結果から、ステンレス平板の厚みが 10 mm でも充分な強度を得られることを確認し、ボルト穴のネジ深さやパッキンの溝深さなどを配慮し、厚さ 18mm のステンレス板で側板を作製した。

チャンバーの形状については、奥行きの深いワークを想定し、プラズマの回り込みを考慮した電極を配置可能なものとした。また、各構成部品は JIS の真空部品の規格に準じたものとし、不具合発生時の部品取替えの際に保守の簡便化や市販品の取付けが可能となるようにした。上面と正面は、端片にヒンジを取り付けて開閉できるようにし、金型や電極に関する作業がやり易い様にした。側板は、取り外しが簡単にでき、真空計、真空排気口、ガス導入口、窓などの取り付け加工が簡単にできるようにした。

上部に、図 3－1 に示すように、放電に必要な高電圧を導入する電極を設置し、放電時にプラズマにより加熱されるため、水冷できるようにした。また、金型の形状に応じて高さが調節できるようにし、操作性をよくした。

試料台は、図のように、下部に設置し、プラズマによる金型の温度上昇を抑える必要がある場合のために、水冷できるようにした。また、金型上の成膜が一様になるように、回転できるようにした。モータは AC インバータにより制御されており、回転速度を無段階に調整できるようにした。

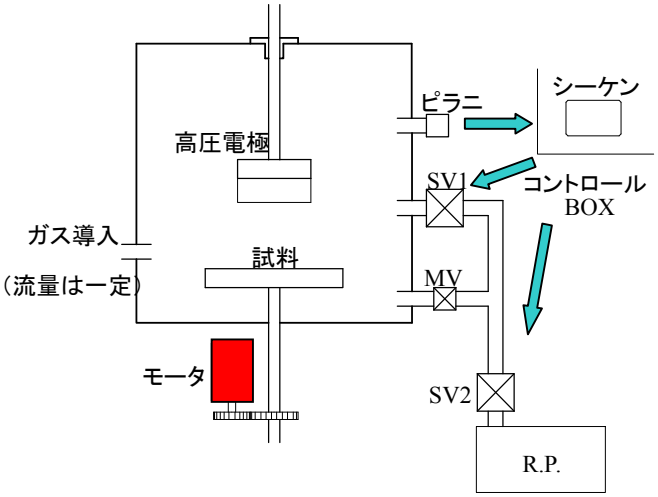


図 3-1　試料台回転機構と成膜時ガス圧力の制御

一方、制御に関しては、ピラニゲージからの出力信号をもとにシーケンサを介して、電磁弁を適宜自動的に開閉し、あらかじめ設定したガス圧力（３段階に調整可能）を保持するようなプログラムを作成し、成膜時の無人化運転を可能にした。

3－3　作製結果

図 3－2 に、完成した真空チャンバーと真空排気系の外観を示す。コンパクトにまとめることができ、ボタンで操作できるようにもなり、操作性を改善することができた。

その後、動作テストを行ない、いくつかの手直しをして、約 1 Pa 程度の真空まで排気できるようになった。この結果、1,000 Pa 程度で成膜したとして、残留ガス（空気）の割合は、0.1％であり、今後の試験研究に十分使用できるようになった。

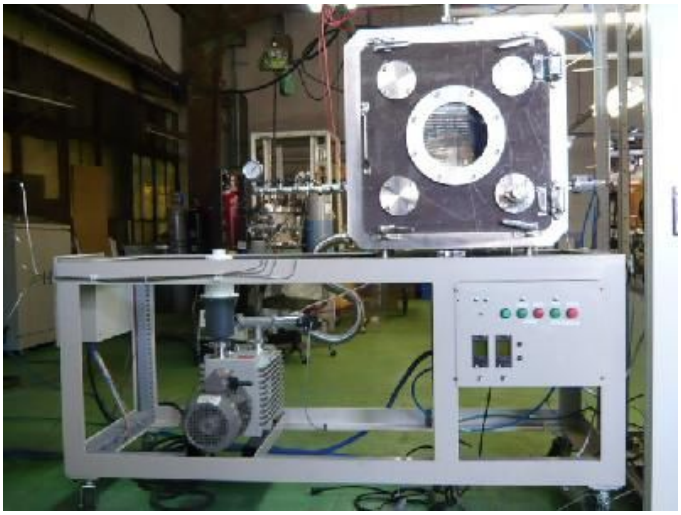


図 3-2　製作した真空チャンバーと真空排気系の外観

第 4 章　ガス導入系の設計と製作

4－1　研究目的及び目標

成膜前の金型の表面処理、中間層の形成、DLC の成膜、などを行なうための水素、酸素窒素、メタン、アセチレン、原料ガスを水素で希釈した混合ガス、などを適切に操作性よく真空チャンバー内に導入できるように、ガス導入系を設計し製作する。

4－1 作製方法

マスフローコントローラ（MFC）により、コーティングする金型に適したガスを、適切な流量で供給できるようにした。このための安全性と操作性を考慮した、ボンベ庫とガス供給ユニットを、設計・製作した。必要なガス（水素、酸素、メタン、アセチレン、メタン-水素混合ガスなど）のボンベを収納し、これらのガスを操作性よく切り替えて供給できるようにしたボンベ庫を設計し製作した。

4－2 作製成果

図 4-１に、このボンベ庫の外観を示す。各種のボンベと圧力調整器および使用するボンベを切り替えるスイッチが設置してある。図 4－2 に、これらのガスを 4 系統同時に、その流量や圧力を制御するために設計・製作した、ガス圧力・流量調整ユニットの外観を示す。マスフローコントローラや開閉バルブなどをコンパクトにまとめ、操作性をよくした。

図 4-1 ガス供給用ボンベ庫

図 4-2 ガス圧力･流量制御ユニット

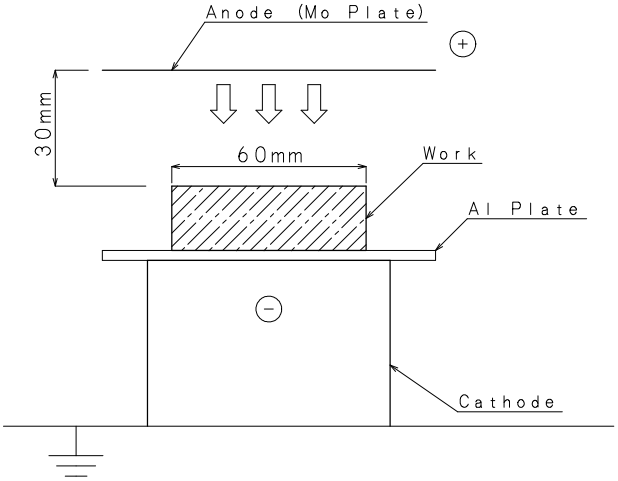
第 5 章 深穴形状を有する金型への対応

5－1 研究目的及び目標

実際の金型にコーティングするときには、複雑な形状の金型へもコーティングできるようにしておく必要がある。ここでは、問題になると考えられる深い穴への成膜ができるようにすることを目標にして実験を行なった。

5－2 実験方法

表面が 60×40mm、厚さ 20mmの SKD-11 のブロックに直径 15、10、7、4mmの径の異なる 4 つの穴を開け、図 5－1 に示す方法で成膜を試みた。アルミ板上に上記の穴を開けた試料(Work)を置き、モリブデン板を陽極として、下記の条件でパルス放電を行なった。



コーティング条件

メタン濃度：最初 3 %で 1 時間成膜し，
その後，7%とし，30 分成膜した。
ガス圧力：1.7×10^3〔Pa〕，
周波数：1.5〔kHz〕，
DR = 22 %，　Ip = 2.2 A，
入力電流：24 A

図 5－1　成膜方法の概略

5－3　研究成果

図 5－2 に、図 5－1 の構成で放電させたときのプラズマとグローの状態を示す。グローが試料全体を包み込んでおり、深穴内部へのグローの回り込みも確認された。

成膜後の外観を図 5－3 に、切断した試料の断面を図 5－4 に示す。試料（ブロック）の下に置いたアルミ板上に、ブロックの穴に対応した円形に膜が堆積されており、穴の中にもグローが回り込み成膜されていることがわかる。

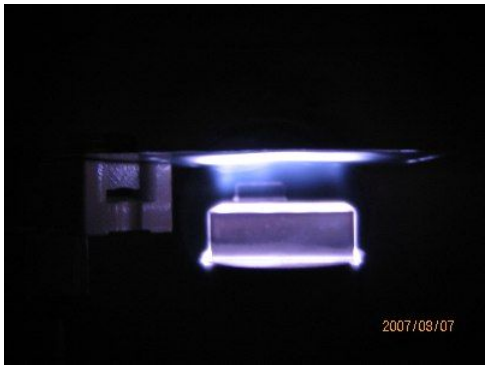


図 5－2　放電時のグローの状態

図 5－3　成膜後の試料の外観

図 5－4　図 5－3 の試料の切断面

図 5－5 に、図 5－3 に示した試料（ブロック）の表面の光学顕微鏡写真を示す。ほぼ一様に成膜されていることが分かる。図 5－6 に、ブロック表面の穴付近の光学顕微鏡写真を示す。一様に成膜されているが、エッジ部分がわずかに薄くなっており、今後改善していきたい。図 5－7 に、穴内部（図 5－4 の穴部の表面）の光学顕微鏡写真を示す。この場合も一様に成膜されており、深穴にもこの方法でコーティングできることを示している。

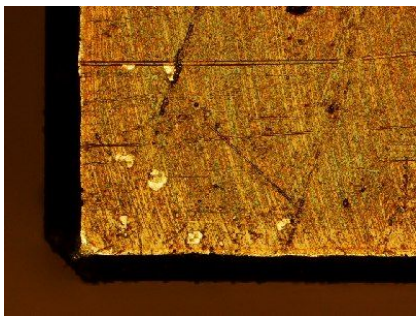


図 5－5 試料表面の拡大写真

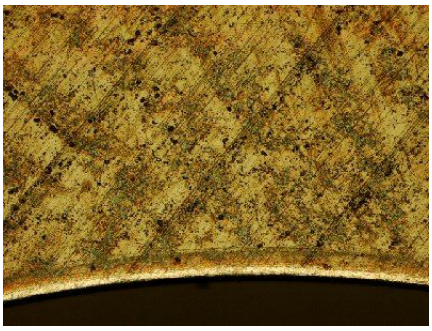


図 5－6 試料穴付近の表面拡大写真

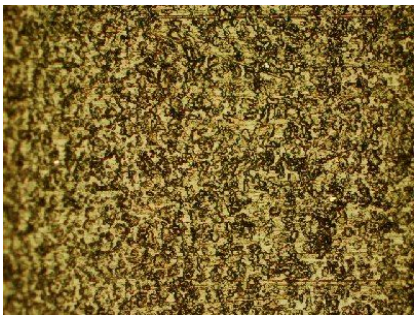


図 5－7 試料穴内部の表面拡大写真

図 5－8 に、ブロックの下に置いたアルミ板上に堆積した膜の光学顕微鏡写真を示す。周辺部分と中心部とでは少し膜厚が異なるように見えるが、ほぼ一様に成膜されており、深い穴の底にも充分コーティングできることを示している。

図 5－8 アルミ板上に堆積した膜の拡大写真

このように、深い穴の内部にも一様にコーティングできることが明らかとなり、複雑な形状の金型へのコーティングも本方法により可能になった。

第 6 章　成膜条件の最適化

6－1　表面粗さによる密着性の変化

6－1－1　実験方法

試料の表面状態（表面粗さ）の違いが成膜状況にどのような影響を及ぼすかを調べるため、次の２つの粗さを変えた試料を作製し、成膜後に摩擦磨耗試験を行なった。

①試料 A　表面粗さ Ra = 0.03〔μm〕

②試料 B　表面粗さ Ra = 0.14〔μm〕

検証のために用いた試料の材質は SUS304、その他諸条件は以下である。

＊ メタン濃度 Cm = 3 %、ガス圧力：1.5×10^3 Pa、周波数：800 Hz、DR = 20 %、入力電流(1 次側) I = 50A、ピーク電流(2 次側) Ip = 5.0 A、試料温度 Ts = 60℃

6－1－2 実験結果

1) 成膜後の試料の表面について図 6－１および 6－2 に示す。試料 B（Ra = 0.14 〔μm〕）は一様に成膜されているのに対し、試料 A（Ra = 0.03 〔μm〕）は試料端面から 5 mm内は厚く、中心部に向かうほど薄くなっていることがわかる。これは試料 B の表面粗さが大きいために、薄膜の成長過程において核成長が一様になり、成長が試料全面において同様のスピードで進行したために均一な膜質が得られたと思われる。

なお、このように、ある程度試料の表面が荒れているほうが均一な膜質が得られることが、この結果から分かるが、さらに実験を続行した結果、成膜時の条件（とくにガス圧力）により、大きく異なる結果になることが現在は分かっており、部材の表面状態に対応できるようになっている。

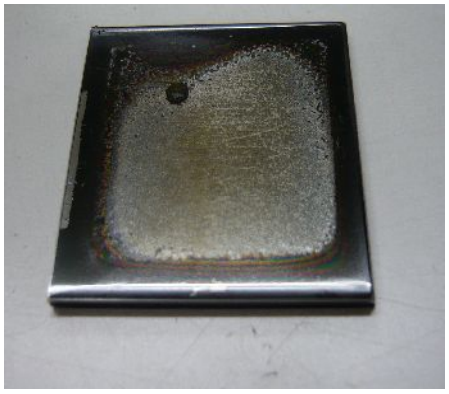


図 6－1　試料 A 成膜後

図 6－2　試料 B 成膜後

図 6－3 に試料 A の摩擦磨耗試験機による試験結果を示す。光学的には薄く見える中心部だが、600 sec 程度まで摩擦力の増大は見られず、DLC コーティングの効果があることが分かる。

図 6－４に試料 B の摩擦磨耗試験機による試験結果を示す。表面が粗いため振幅は大きいが、1,500 sec まで摩擦力の上昇は見られず、DLC コーティングの効果があることが分かる。

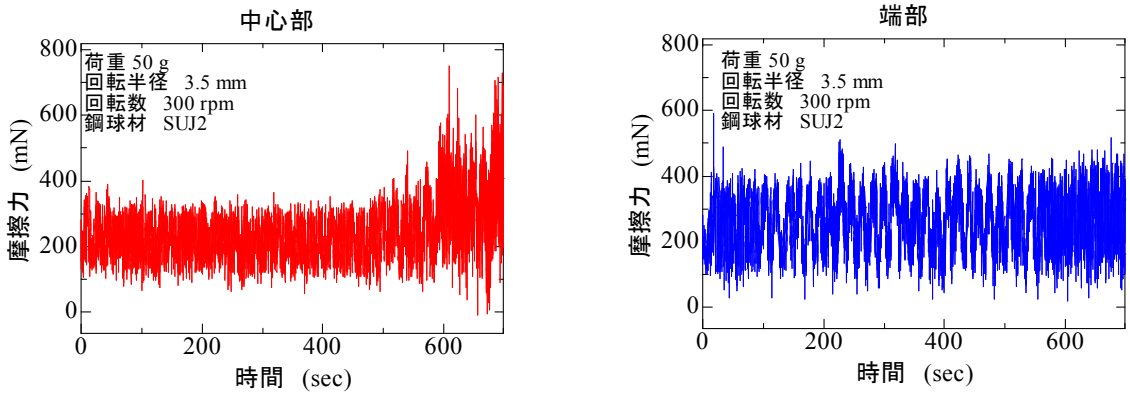


図 6－3　試料 A の摩擦磨耗試験結果

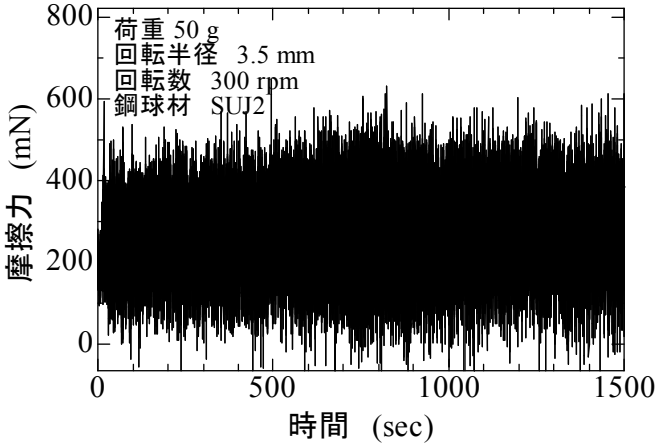


図 6－4　試料 B の摩擦磨耗試験結果

6－2 材質による変化

プラスチック射出成形業者の間で用いられている成形金型の材料や形状は多岐にわたる。実際に使用する頻度の高いと思われる材質・金型の大きさ・硬度について委員会などで協議した結果、NAK55（硬度 40HRC 程度）と SKD-11（硬度 60HRC 程度）の 150×150 以内の金型にターゲットを絞って成膜条件の探索を進めることになり、次の実験を行なった。

6－2－1 実験方法

金型（145×122×30 mm）の表面に SKD-11、NAK55、（試験的に SUS304 も併置）の試験片を置いて成膜し、材料の違いが膜質に及ぼす影響を調べた。諸条件は以下である。

＊メタン濃度：最初 3 %で 1.5 時間成膜し、その後 7%とし 0.5 時間成膜した。

ガス圧力：1.5×10^{3} Pa、周波数：1.5 kHz、DR = 20 %、入力電流(1 次側) I = 50A、ピーク電流(2 次側) Ip = 5.0 A

6－5－2 実験結果

成膜後の試料の摩擦磨耗試験の結果を図6－5及び6－6に示す。同条件下ではNAK55が200 sec近傍で剥離したのに対し、SKD-11は1,000 secが経過しても摩擦力が上昇せず、膜が剥離していないことがわかる。

なお、このような材質の相違による変化は、表面粗さによる変化とともに、成膜条件によって複雑な変化をすることがその後の実験により見られた。現在は、データの蓄積により、種々の場合に対応できるようになっている。

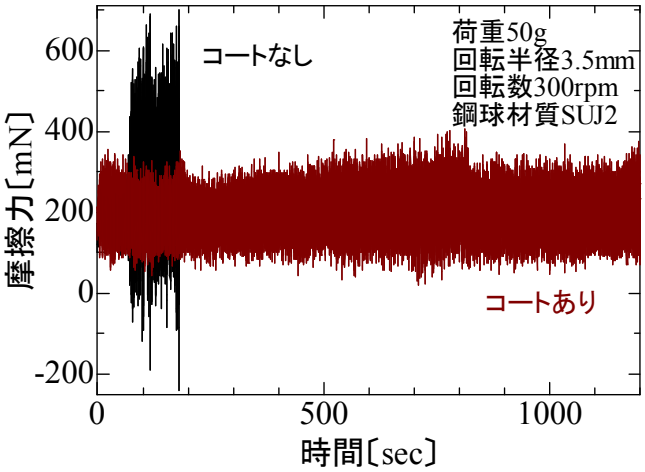


図6－5 SKD-11 摩擦磨耗試験結果

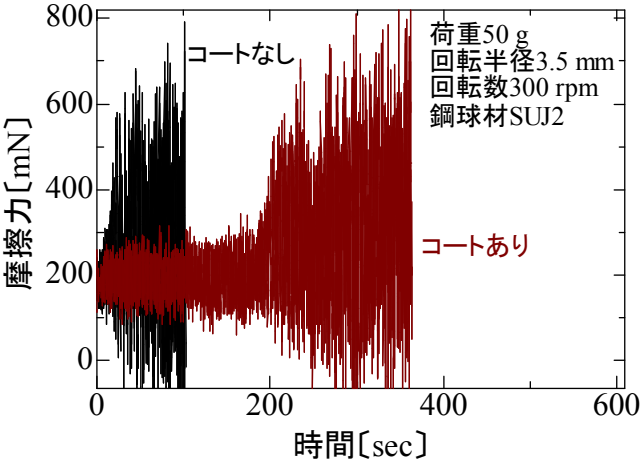


図6－6 NAK55 摩擦磨耗試験結果

第7章 リモートプラズマによる成膜

7－1 研究目的及び目標

試料をプラズマから離れた場所に設置する、リモートプラズマ方式での成膜により、絶縁材料への成膜や低温での成膜ができるようにする。

7－2 実験方法

図7－1および7－2に示すように、直径70㎜ほどの穴を開けたモリブデン薄板で形成した電極と高圧電極のタングステン線の間で放電させプラズマを発生させ、チタンのスパッタおよびアルコキシドにより中間層を生成する方法により成膜し、これまでの方法と比較・検討する。

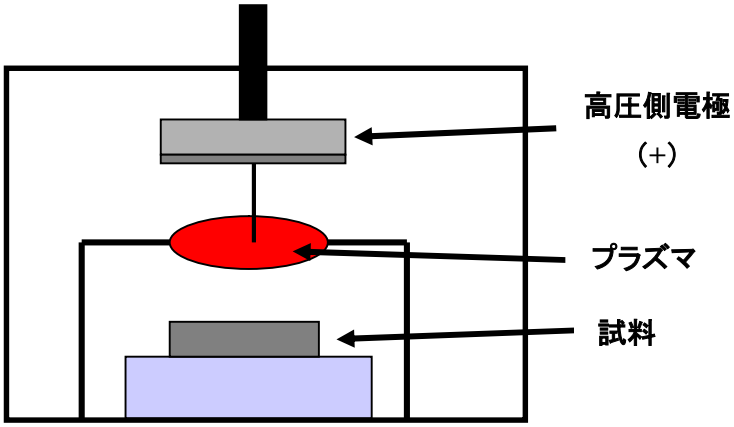


図 7－1 リモートプラズマ方式の概略

図 7－2 リモートプラズマ放電の様子

7－3 研究成果

次に示す成膜および放電条件により成膜した。試料は、プラズマを発生させる電極から30mm ほど離して配置した。

コーティング条件

試料::SKD-11(HRC60 程度) Ra = 0.03 um 以下(鏡面)

1.Ti スパッタによる中間層の生成

ガス圧力 Pg = 1.5×10^2Pa, 成膜時間 t = 30min, パルスの周波数 f = 800 Hz,

デューティ比 DR = 20 %, ピーク電流 Ip = 3.0-4.0 A

2.DLC の成膜

メタン濃度 Cm = 3 %, Pg = 3.8×10^3 Pa, t = 180min, f = 800 Hz, DR = 20 %, Vp = 4, 000 V,

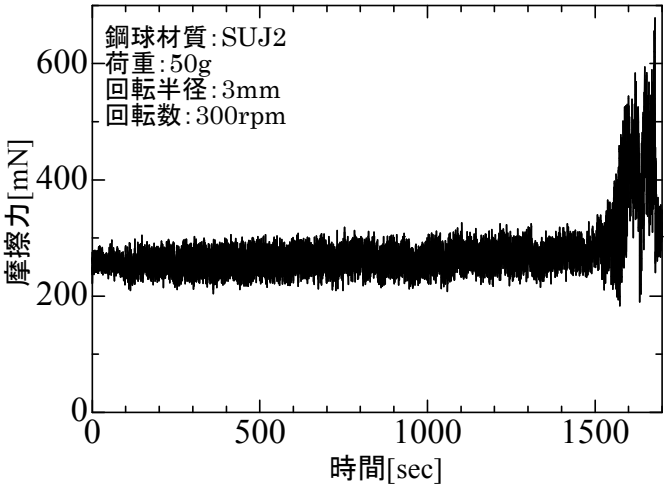


図 7－3 摩擦摩耗試験結果

摩擦摩耗試験結果を図 7－3 に示す。試験開始後 1,500sec ほどまで摩擦力が上昇せず、良

好な DLC が成膜できることが分かった。また、これまで部分的に成膜されなかった端面やエッジ部分にも一様に成膜することができ、目的を達成することができた。しかし、従来の方法に比べ成膜速度が遅い、成膜面積を広くできない、という欠点があり、改良する必要がある。

第 8 章　リモートプラズマと陰極グローによる成膜

8－1　研究目的及び目標

前章において、直径 70mm ほどの穴を開けたモリブデン薄板で形成した電極とタングステン線との間で放電させるようにし、コーティングする部材はプラズマの下方に置くようにした、リモートプラズマ方式での成膜について述べた。この方法により、成膜した試料は、エッジ部分も成膜されており、エッジ部分と中心部との成膜ムラも見られず、一様に成膜することができるようになった。しかし、陰極グローを利用しているこれまで行なってきた方式（2 極放電）に比べて、つきまわりがよくない、成膜速度が遅い、大面積の成膜が困難、という欠点があった。

一方、成膜中のガス圧力（Pg）を高くすると、グローが W 線と Mo 板間にのみ発生し、Pg を低くすると、図 8－1 に示すように、陰極グローが部材表面にも生じるようになり、これまでの二極放電に近い状態になることが見出された。

これらのことから、Pg を変えることにより、図 8－1 に示すように、リモートプラズマと二極放電の中間の状態を実現できることが明らかとなった。従って、この方法により、つきまわり性が劣る、大面積の成膜が困難、という前章でのリモートプラズマ方式の欠点を解消することを目的として実験を行なう。また、さらに、陰極グローによる部材の加熱の制御、部材表面の突起部分やエッジに生じやすい異常放電や陰極輝点の防止などができるようにし、膜の品質を向上させることを目標とする。

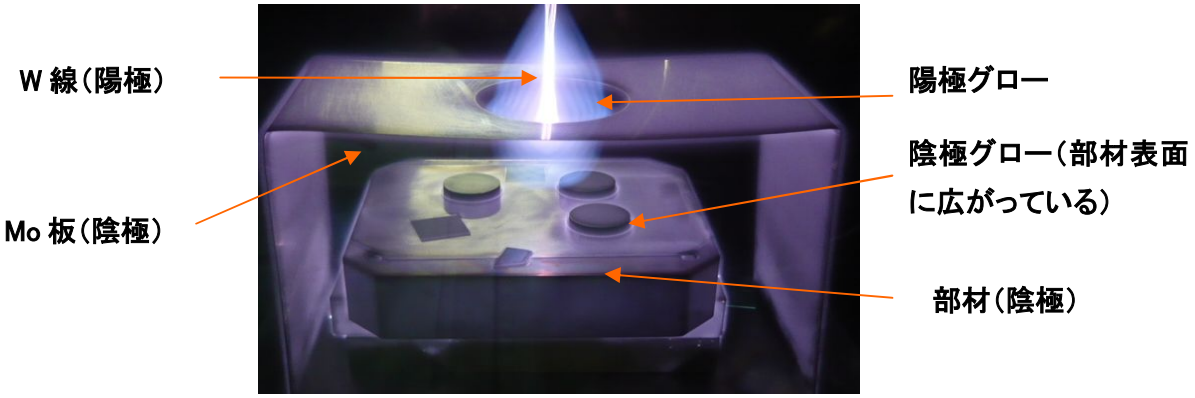


図 8－1　ガス圧力（Pg）が低い場合の放電の状態．陰極グローが部材表面にも広がっている．

8－2　摩擦磨耗特性

リモートプラズマ(RP: Remote Plasma)と陰極グロー（CG: Cathode Glow）を併用した本方法によりNAK55上にDLC膜をコーティングした試料の摩擦磨耗試験の結果を図8－2に示す。

DLCをコーティングしない試料の場合、短時間で摩擦力が400 mNになり、荷重が約500 mNであるので、摩擦係数が0.8程度になる。DLCをコーティングすると、摩擦力が100 mN程度になり、摩擦係数が0.2程度に減少している。

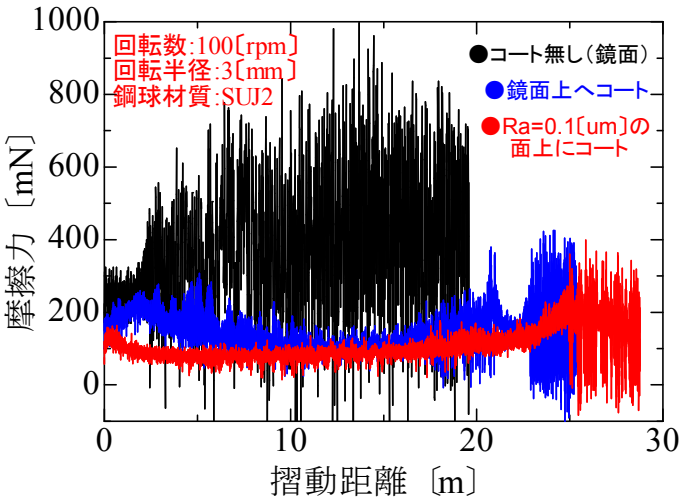


図8－2　NAK55上に成膜した場合の摩擦磨耗試験結果

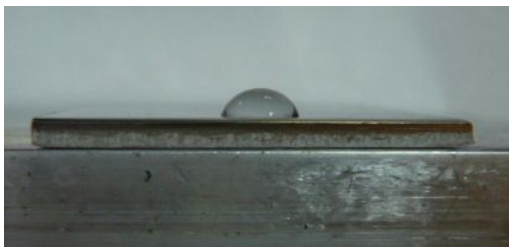
8－3　水素プラズマによる試料の表面処理

前項のリモートプラズマ方式の場合でも、水素プラズマ処理により、表面を清浄化できることを、次のようにして確認した。

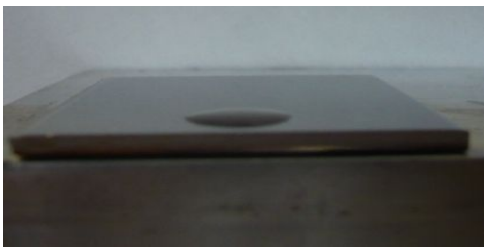
8－3－1　水素プラズマ処理による親水性の変化

図8－3に、トリクレンで洗浄した後、前項の図8－2に示したリモートプラズマ方式でSUS304板を前処理したときの親水性の変化を示す。

処理する前に比べて、水滴の接触角が小さくなり、濡れがよくなっている。なお、このプラズマ処理により親水性がよくなる現象は、通常の二極放電やアルゴンでスパッタした場合にもみられている。



(a)表面処理をする前



(b)トリクレン洗浄と水素プラズマ処理

図8－3　SUS304板上にスポイトで垂らした水滴の濡れ(接触角)の変化

8－4　成膜時の温度と密着性

8－4－1　赤外線ランプヒーターの導入

あらかじめ試料の温度を上昇させてから成膜を始められるように、ランプヒーターを、ス

ライダックを介して単相 200V で稼働するようにした。これにより、側面板金型(145×122×30 mm) ほどの大きさであれば、20 分強で 300℃付近まで上昇させられるようになった。なお、温調器の導入により、単に加熱だけではなく設定した温度を一定に保つことができるようにした。

8－4－2 密着性と成膜温度

約 40°C の低温で成膜すると、時間の経過とともに膜が周辺から剥がれ、剥がれた後の部材の表面は金属光沢になっており、部材との密着性が悪いことが分かった。そこで、ヒーターにより部材を加熱し、成膜時の部材の温度を高くして成膜した結果、部材から膜が剥がれる現象は無くなった。

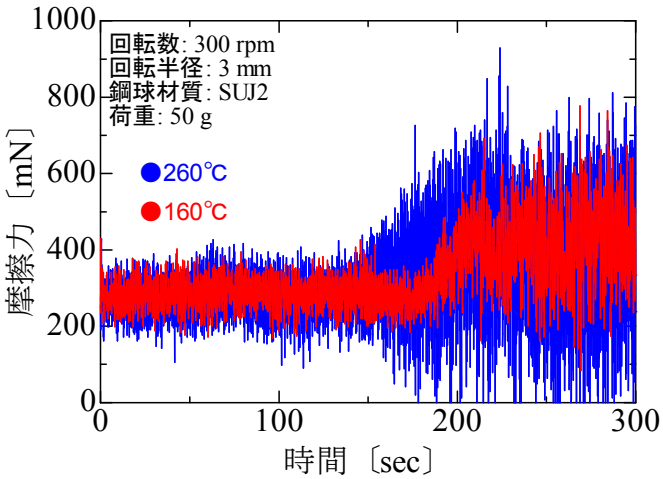


図 8－4　成膜時の温度を 160 および 260°C にしたときの摩擦磨耗特性

図 8－4 に、NAK55 の板上に、160 および 260°C で成膜したときの摩擦磨耗特性を示す。他の成膜条件は、f = 1 kHz、 DR = 20 %、 Cm = 3 %、 Pg = 1.5 kPa、 Ip = 5 A、 Vp = 3.7 kV であり、チタンアルコキシドの塗布により中間層を形成した。この程度に昇温して堆積した膜は、時間が経過しても剥がれることなく、良好な密着性を維持していた。磨耗に関しては、温度を 260°C にすると、160°C の場合の約 180 秒に比べて、磨耗時間が約 150 秒となり短くなり、悪くなっている。さらに温度を上げて、350－400°C にすると、膜が粉になりふきとれるほど膜質が悪くなった。これらの高温にすると膜が弱くなる現象は、膜中の水素が高温になると抜けていく現象によるものと考えられる。

以上のことから、チタンアルコキシド塗布後の成膜初期の段階で、中間層が形成され部材との密着性をよくするためには、部材が適当な温度になっていることが必要である。この温度は、40°C では不充分であり、160°C にすればよいことが分かる。

一方、成膜時の温度は、 60°C 以下にすると耐摩耗性がよくなることを示している。また、40°C の低温でも、膜の耐摩耗性はかなりよいことを示している。従って、成膜時は部材を冷却し、低温で成膜できるようにする必要がある。

以上のことを、図 8－1 で示した、陰極グローが形成できるようにしたリモートプラズマで

行なうためには、次のようにすれば可能である。最初の中間層が形成される段階では、陰極グローが充分部材表面に形成されるようにして部材の温度を上昇させる。次いで、膜が成長する段階では、部材表面の陰極グローを弱くするか、形成されないようなPgとして水冷することにより、部材の温度が低温になるようにする。

第9章　基材表面の窒化処理と膜中へのSiの混入

9－1　基材表面の窒化処理とMMSによるSiの導入

9－1－1　研究目的および目標

2008年12月にモノメチルシラン供給装置を導入した。この章では、この装置によりSiを膜中に混入させるとともに、窒素ガスによる窒化処理も併用して、 DLCのコーティングを試みた結果を示す。

9－1－2　実験方法

原料ガスには、水素希釈のメタンガスを用い、モノメチルシラン、窒素、などのガスも併用して、密着性がよくて、高硬度・低摩擦のDLCコーティングができる成膜条件を見出していく。

9－1－3　研究成果

Siの添加効果

NAK55の試料表面を窒化処理し、エッチングをおこなった後、Siを添加したDLC膜をコーティングした場合は、成膜後大気中に取り出して1時間程度経過すると、膜が表面から剥離する現象がみられた。同様にSKD-11、Ti、SUS304に関しても、かなり遅い速度ではあるが徐々に剥離が進行した。図9－1に、成膜後、DLC膜が剥離したSKD-11の表面の写真を示す。

図9－1　SKD－11上に成膜した場合の外観

DLCの成膜速度は、Ｓｉを添加すると速くなり、8μm/h程度となった。また、これまでメタン濃度を高くし低硬度になる条件でもＳｉの添加により高硬度の膜になる傾向がみられた。

摩擦摩耗特性は、SKD-11上にコーティングした場合、SUJ2（硬度60-65[HRC]）のボールを荷

重50g、回転数100 rpm、半径3.0 mmで8,000秒(摺動距離＝251 m)摺動させたが、摩擦係数μは0.2-0.3であり、変化がみられなかった。Ti上にコーティングした場合も、同じボールを荷重100 g、回転数100 rpm、半径3.0 mmで20,000秒(=627m)摺動させたが、その間摩擦係数μ=0.2-0.23であり、変化は見られなかった。

図9－2にSKD-11上にコーティングした膜の摩擦磨耗試験後の摩耗痕を示す。円軌道の筋が付いているが、大きく摩耗した様子は見られない。

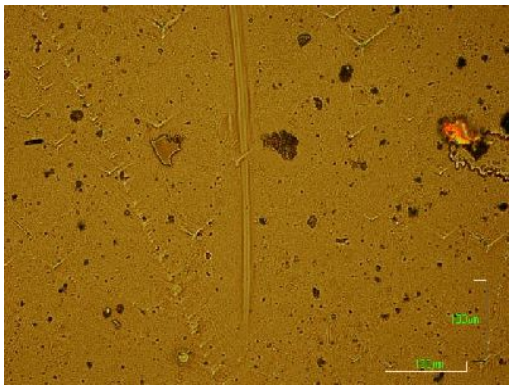


図 9－2 SKD-11 上にコーティングした DLC 膜の摩擦磨耗試験後の痕跡

このように、Siを添加すると、高硬度になり摩擦摩耗特性も著しく良くなるが、密着性が悪くなる、という欠陥が明らかとなった。

9－2 成膜過程の改善による密着性の改善

9－2－1 研究目的および目標

前項で述べたように、Siを添加すると非常に大きな耐摩耗性をもつ膜が高い成膜レートで成膜できることがわかったが、この方法では、十分な密着性が得られないことがわかった。

そこで、プラズマ窒化方法を改善するとともに、モノメチルシランや窒素ガスなどの他元素のガスの供給を連続的に制御することによる密着性の改善に取り組むことを目的として実験をおこなった。

9－2－2 実験方法

パルス放電固有の特徴を生かした成膜方法により密着性の改善を図る。試料表面のパルス放電固有の高電界による窒化処理、プラズマ中のカーボン源とSiや窒素との結合、試料表面でのパルス放電固有のイオン打ち込み現象、成膜初期過程におけるパルス放電固有の励起による炭素とSiや窒素との結合、などを配慮し、種々の方法で成膜する。

9－2－3 研究成果

種々の方法で成膜した結果、目的とした密着性を著しく改善することができ、スクラッチ試験で約40 N程度になった。

摩耗は、45分間の成膜で2μmの膜厚になった試料で、摩擦摩耗試験を行なった結果、SUJ2（硬度60-65[HRC]）のボールを荷重1,000g、回転数100rpm、半径4.0mm、で36,000sec(=1,507m)

摺動させても摩擦係数μ=0.2未満を維持した。試験終了後の試料の摩耗痕の深さは、約0.3μmであった。

この膜の硬度は、エリオニクス社　超微小押し込み硬さ試験機 ENT-1100a を用いて測定した結果、15 GPa 程度であった。 石英ガラスの硬度が、9 GPa 程度であるので、この程度の硬度があれば、ガラス繊維入りのプラスチックの成型金型のコーティングとして、十分な耐摩耗性を有すると考えられる。

このように、樹脂成型金型へのコーティングとして、十分な特性を有する、高硬度、低摩擦、高密着性の DLC 膜のコーティングが、放電をパルス化し、いくつかの元素を添加することによりできるようになった。

第 10 章　金型への DLC コーティングと実用化のテスト

10－1　側面板金型のコーティングと射出成型テスト

図 10－1 に示すような「側面板」（中川製作所で製造している、ユニコームに取り付けられる樹脂製品:ナイロン 6 材）の金型に、次の条件で DLC コーティングを行ない、射出成型のテストを行なった。図 10－2 にこのコーティングを行なった金型表面を示す。

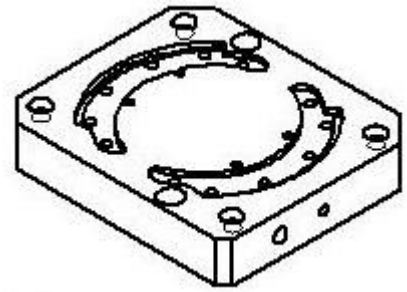


図 10－1　側面板金型

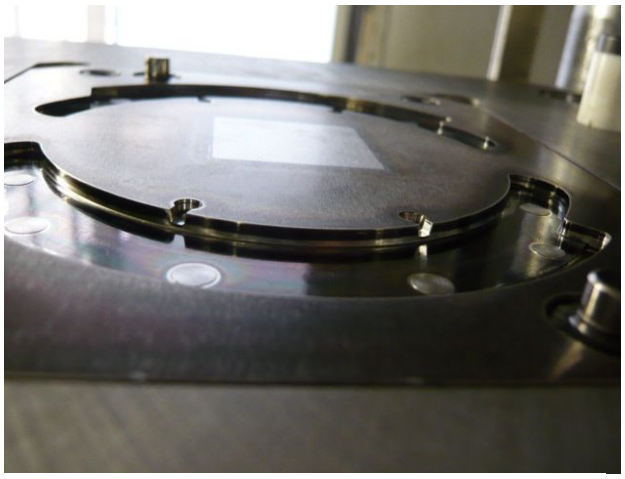


図 10－2　DLC コーティングをした金型

表 10－1 射出成型条件

樹脂材料　ナイロン 6　UBE ナイロン 1013NW8（融点　約 230℃）
射出圧力　70kgf/cm2
型締め力　70Tf
成型回数 300 ショット

射出成型は、表 10－1 に示す条件で行なった。実際に射出サイクルを観察すると、コーティング前に比べて、高い離型性を有していることがわかった。事前に金型の表面に離型剤（シリコーンスプレー）を塗布しなくても、成型→型開き→イジェクトピン押し出し時に容易に

製品が型離れする。

図 10－3 に 300 ショット後の金型の表面の写真を示す。特に角底部に若干の剥離が観察されるが、この状態でも離型性の良さは保たれていた。

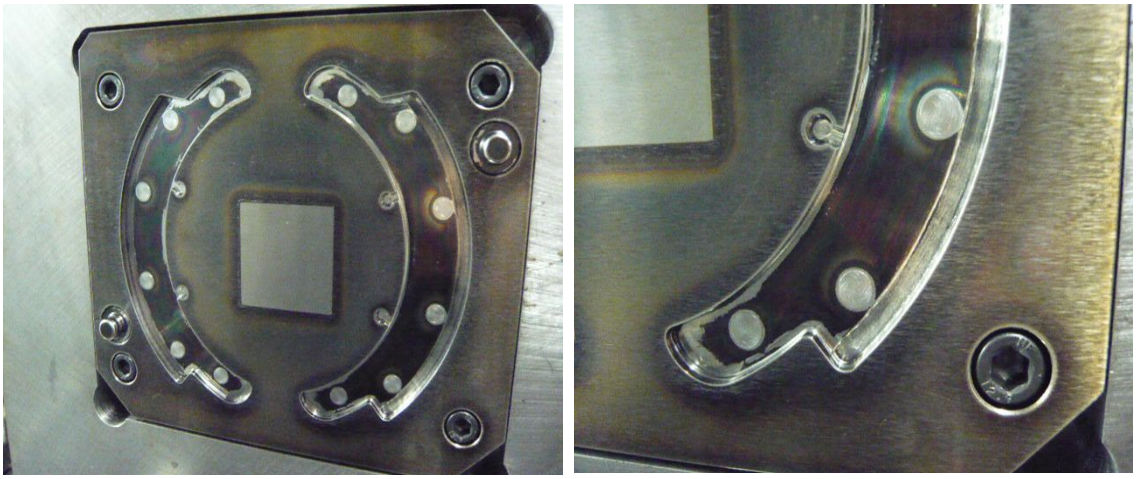


図 10－3 射出成型 300 ショット後の金型の様子

10－2 スプルーブシュへのコーティングによるサイクル時間の短縮

通常、溶融した樹脂材料は、金型内流路に射出された時に、流路表面との温度差により粘性が上昇するため流れにくくなるため、射出圧力値や充填後の圧力保持時間の調整を行なうことにより、金型の隅々まで行きわたらせている。DLC 膜の摩擦係数が小さく滑りがよいことを生かす応用として、ここでは加熱筒から溶融樹脂が最初に流れ込む部分である「スプルーブシュ」へのコーティングを行ない、使用テストをした。

その結果、原料の充填時間、充填後圧力を加えている時間などが、滑りがよくなったことにより短縮することができ、φ70×t3（製品重量 10.8ｇ）のナイロン 6 樹脂製品の成型サイクル時間を 2 割程度短縮することができた。

10－3 ナイロンコロ金型へのコーティングと射出成型テスト

「ナイロンコロ」という中川製作所で製造しているタフティングマシンの構成部品の金型への DLC コーティングを行ない、射出成型テストを行なった。射出成型は表 10-2 に示すように、ガラス繊維 30%混のナイロン樹脂にて高負荷射出成型テストを試みた。表 10-2 に示す樹脂溶融条件では、材料中のガラス繊維成分は軟化せず、硬度を維持したまま高圧力で金型表面を流動するため､金型を摩耗させる作用は従来のナイロン材に比べて約 10 倍といわれている。

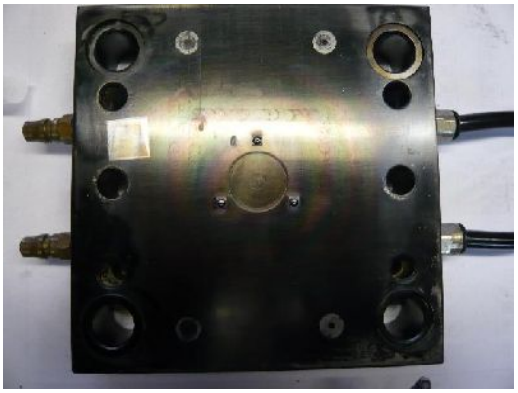
成型テスト後の金型の表面の状態を図 10－4 に示す。成膜された DLC がガラス繊維混樹脂により摩耗している様子は見られない。第 9 章で述べたように、生成された DLC 膜の硬度がガラス繊維の硬度よりも十分に上回っているために、耐摩耗性が発揮されたと言える。

加えて 1 サイクル毎に 50tf の型締め力を受ける際に上型と下型が直接接触する部分においても、DLC 膜の剥離は観察されない。金型の端部において一部剥離が確認されたが、これは

成膜時の試料温度分布のばらつきにより、電流密度にムラが生じたために密着性が低下したためと考えられる。十分に試料を加熱し、恒温状態に保った状態で成膜を開始すれば、この問題は解消できると考えられる。

表 10－2 射出成型条件

樹脂材料	①ナイロン 12 UBE 3024B
	②ナイロン 12 UBE 3024GC6(ガラス繊維 30%混)
シリンダー温度	250℃
射出圧力	7.5MPa (1 次圧)
型締め力	50 tf
成型回数	①500 ショット ②1,000 ショット 計 1,500 ショット



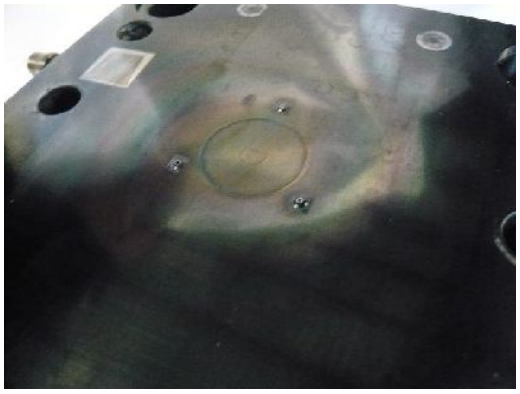


図 10－4 ガラス繊維 30%混ナイロン材料により成型した後の金型の様子

第 11 章 全体総括

金型への DLC コーティングに関し、成膜条件（使用ガスの種類・状態と成膜時圧力、パルスの繰り返し周波数、デューティ比)、金型の材質、表面粗さ、温度、中間層の形成、などに対応できるデータを得ることができた。そして、最終的に、高硬度で耐久性があり、摩擦係数の小さい DLC 膜を、高速で成膜できるようになった。

装置に関しても、改良を重ね、適当な制御系を導入することにより、安定で使いやすいようになってきている。

実用化に向けてのテストでは、離型性がよく、離型剤なしでの成型が可能であることを実証した。また、滑りがよく、摩擦係数が小さいことを生かした、スプルーブシュなどへのコーティングにより成型時間を短縮できることも明らかとなった。

従って、当初予定していた、安価で、密着性がよく、耐摩耗性に優れた DLC 膜のコーティングができ、使用方法が簡単な装置の開発もできたと考えられる。今後、実用化へ向けての要望に対応したテストを行ないながら、事業化を図っていく予定でいる。

11－1 技術的な達成事項

1) 金型用パルス放電 DLC 装置開発

1－1) 電源系の開発：予定通り、安価な方法で、パルス放電プラズマ CVD により DLC のコーティングができる電源を作製でき、操作性や安定性も改善することができた。

1－2) 機械系の開発：当初の数値目標とした 50 Pa 以上の低真空で成膜することができた。

全体として、安価でできるチャンバーの構造方式および、電源系の構成を開発できたので、従来市販品にくらべて成膜装置の導入コストを低く抑えることができると思われる。

2) 成膜制御条件の最適化

2－1) 成膜の制御：数値目標とした Hv1000 以上の硬度は、Hv1500 相当値になり、十分達成できた。

摩擦係数に関しては、乾燥空気中で 0.15～0.20 程度になった。成膜温度については、当初の目標であった 400℃以下を十分達成できている。

2－2) 密着性の制御：スクラッチ試験での密着性を測定したところ、SKD-11 に成膜した場合で、40 N 程度であった。プラスチック成型金型では、この程度で充分であるといわれている。ちなみに、1500 ショット程度の実験しかできなかったが、膜の摩耗や剥がれは全く見られなかった。

2－3) 膜質の制御：定性目標として、低摩耗性優先或いは高硬度優先など望む膜を形成する膜質制御条件の獲得、となっているが、種々の成膜条件による膜質の変化についてこれまで調べてきており、十分対応が可能である。

3) 実用評価と運用

3－1) 製造現場での金型試験：1500 ショット程度の試験しかできなかったが、この程度では、膜の剥がれや摩耗は見られず、耐久性はかなり良いと考えられる。当初、数値目標としてクロムメッキ比の 3 倍以上の耐久性としていた。 試験をしていないため明確ではないが、SUJ2 のボールを使用した摩擦摩耗試験で DLC 膜の摩耗が非常に少ないことから、達成できていると思われる。成型ハイサイクル性と定性目標である成型サイクル向上・型汚れの減少等により生産性向上については、成型現場でのテストで、離型剤なしでも型離れが非常によい、スプルーブッシュのコーティングにより充填時の滑りがよくなる、などから成型時間が短縮可能になっており、達成できている。

3－2) 操作性の良い技術を開発し、品質管理評価手法の開発や製造現場レベルでの品質管理基準を作製する：操作性の改善は進めてきており、かなりよくなってきている。現場レベルの品質管理や定性指標である金型ユーザーマニュアルに関しては、今後ユーザーの要望を配慮しながら対応していく予定にしている。