

平成23年～25年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「FRP樹脂成形金型用DLC膜とその大型化技術の開発」

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 公益財団法人わかやま産業振興財団



# 目 次

## 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
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

## 第2章 本論

- 2-1 FRP樹脂金型用DLC膜の開発(平成23年度)
  - 2-1-1 DLC膜の設計と一定以上の硬度の実現
  - 2-1-2 フッ素、シリコンドーピングしたDLC膜の物性測定、DLC膜と樹脂界面の解析
- 2-2 タイルパターンテスト金型によるプレス成形(平成24年度)
  - 2-2-1 浴槽金型を対象としたコーティング条件の設定
  - 2-2-2 小型のFRP金型によるプレステスト
  - 2-2-3 圧力や温度などの成形条件の検討
- 2-3 ミニチュアバスタブ金型によるプレス成形(平成25年度)
  - 2-3-1 大面積深金型を想定した金型設計とDLCコーティング
  - 2-3-2 ミニチュア浴槽金型によるプレステスト

## 第3章 全体総括

## 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

#### (1) 研究開発の背景

(株)保田鉄工所は昭和9年の創業で、機械製造を経て昭和37年に直圧金型製造に着手。現在では全国シェアのFRP金型メーカーとして業界有数の金型企業であり、特にTOTO、LIXIL、パナソニックなど、住宅設備関連の大手企業を得意先としており、FRP成形用の大型金型の設計製造を得意としている。

金型業界は、自動車・電機ほかユーザー企業の海外展開を背景に需要低迷に見舞われており、新たな打開策が求められている。当社においても住宅設備関連分野を中心に展開してきたが、民間住宅建築の落ち込み等から、新たな分野での需要開拓が重要な経営課題となっている。

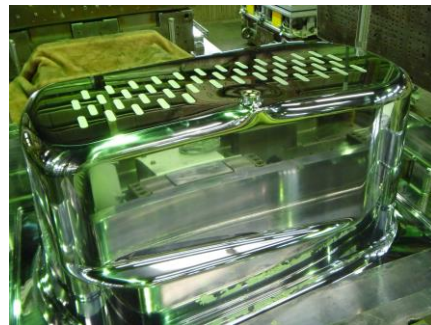
金型業界に対するユーザー業界のニーズは、海外、特に中国との競争に打ち勝つための、低コスト、短納期化である。さらに近年では環境配慮も強く要望されている。当社が手掛ける住宅設備用大型金型の分野では、従来、表面処理に使用される硬質クロムめっき処理において、めっき業界の縮小傾向や廃液処理の問題等からコストアップ、納期遅延の問題が顕著となっている。

こうした環境変化のなかでユーザー各社が抱える課題を解決する有効な手段として、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）コーティング技術に注目した。

本研究開発では、金型表面処理技術として普及している硬質クロムめっき処理に替わる新技術として、DLC技術による大型金型の製造技術を確立し、事業化を目指す。新技術は世界レベルで革新的なものであり、国内の金型業界、さらにはユーザー業界の基盤維持を可能とし、地域経済に貢献できるものとする。



(株)保田鉄工所本社社屋



バスタブ金型

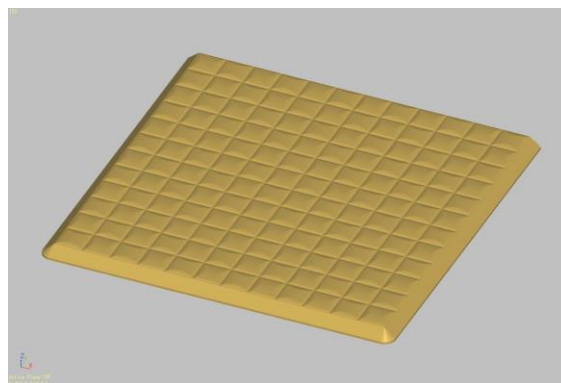
## (2) 研究目的及び目標

現在、住宅設備メーカーで一般的に使われているFRP樹脂製バスタブはプレス成型によって製造されている。その金型に対して現在、クロムめっき処理を施しているが、処理施設の減少やめっき廃液等の環境への影響を配慮して、これに代わる表面処理技術の開発が求められている。そこで、表面硬度が高く、表面の摩耗にも強いとされるダイヤモンドライクカーボン(DLC)処理技術を用いて、これらの要件を満たす金型を開発する。

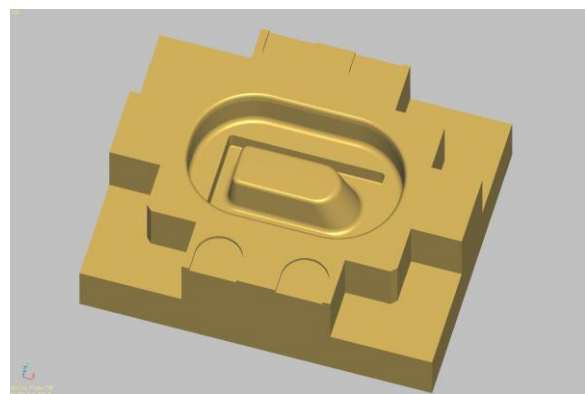
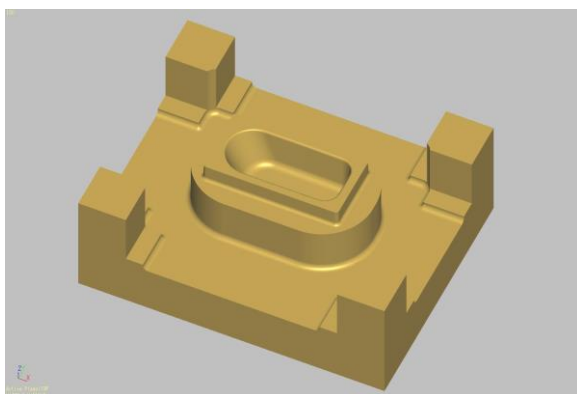
そのためには、まず離型性に優れるシリコンなどをドーピングしたDLC膜を開発する必要があるが、金型表面の摩耗を抑え、かつ今までより金型寿命を伸ばすために今までのクロムめっき処理より硬いダイナミック微小硬度2000以上、かつ膜厚5  $\mu\text{m}$ のDLC膜の開発を行う。

次に実際にタイルパターンテスト金型を使って、FRP樹脂のプレス成型を行う。この工程においてDLC膜と金型との密着性について開発を行い、その結果10000ショットの成形を目指す。

上記2つのDLC膜自体の開発とDLC膜と基板との密着性を確認したうえで、実際にミニチュアのバスタブ金型を使い、30000ショットの成形を目指す。



タイルパターンイメージ

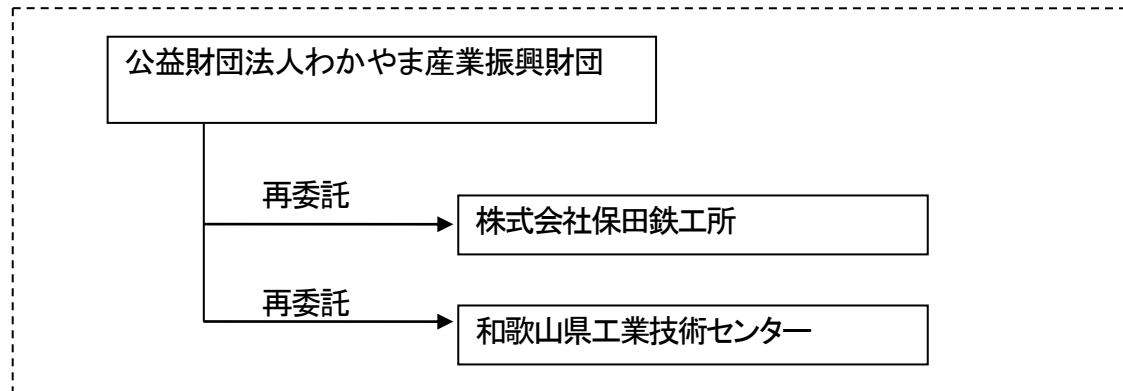


本事業でコーティング目標とするミニチュアサイズのバスタブ金型イメージ

## 1-2 研究体制

### (1) 研究組織及び管理体制

#### 1) 研究組織(全体)



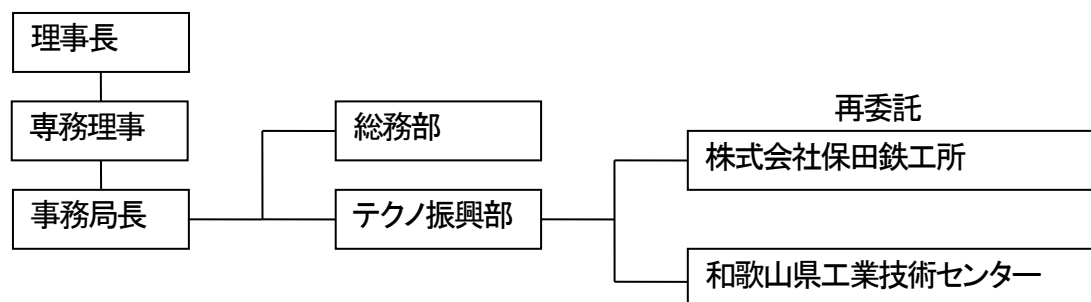
総括研究代表者(PL)  
株式会社保田鉄工所  
NC技術担当  
保田 将亨

副総括研究代表者(SL)  
和歌山県工業技術センター  
機械金属産業部  
重本 明彦

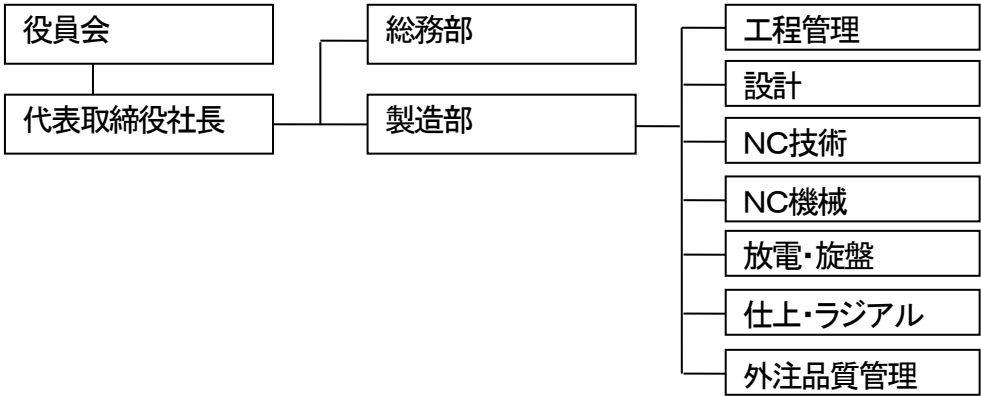
#### 2) 管理体制

##### ① 事業管理機関

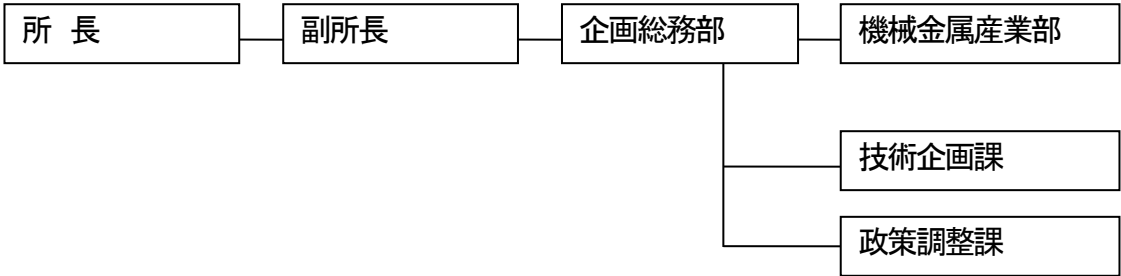
[公益財団法人わかやま産業振興財団]



②(再委託先)  
株式会社保田鉄工所



和歌山県工業技術センター



(2)管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人わかやま産業振興財団

① 管理員

| 氏 名    | 所属・役職               |
|--------|---------------------|
| 西野 健二  | テクノ振興部 部長           |
| 大平 美穂  | テクノ振興部 テクノ振興班 班長    |
| 西前 浩平  | テクノ振興部 テクノ振興班 主査    |
| 吉村 ルリ子 | テクノ振興部 テクノ振興班 主事    |
| 杉本 五月  | テクノ振興部 テクノ振興班 事務補助員 |
| 南宅 芳彦  | 総務部 副部長             |

【再委託先】

株式会社保田鉄工所

| 氏 名                    | 所属・役職                           |
|------------------------|---------------------------------|
| 保田 将亨<br>田辺 芳和<br>小藪 健 | NC技術担当<br>製造部 部長<br>外注品質管理 リーダー |

和歌山県工業技術センター

| 氏 名                     | 所属・役職                                              |
|-------------------------|----------------------------------------------------|
| 重本 明彦<br>時枝 健太郎<br>森 智博 | 機械金属産業部 副主査研究員<br>企画総務部 技術企画課 主査研究員<br>機械金属産業部 研究員 |

(3)経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

公益財団法人わかやま産業振興財団

(経理担当者) テクノ振興部 テクノ振興班 班長

大平 美穂

(業務管理者) テクノ振興部 部長

西野 健二

(再委託先)

株式会社保田鉄工所

(経理担当者) 総務部経理担当

保田 厚子

(業務管理者) NC技術担当

保田 将亨

和歌山県工業技術センター

(経理担当者) 企画総務部 政策調整課 副主査

谷川 智雪

(業務管理者) 副所長

前田 育克

(4)協力者

| 氏 名  | 所属                        | 内容                                                  |
|------|---------------------------|-----------------------------------------------------|
| 堀野裕治 | 独立行政法人産業技術総合研究所<br>関西センター | 本提案で採用した PBIID コーティング法の開発者である立場からコーティング技術に関する指導を頂く。 |
| 大野和彦 | TOTOバスクリエイト株式会社           | 川下ユーザーの立場から、プレス成形品の品質に対する評価とコーティング金型の実用化に関する助言を頂く。  |



### 1-3 成果概要

本研究開発では、FRP大型金型における従来の表面処理技術である硬質クロムめっきの代替として、DLCコーティングを用いたFRP大型金型技術の開発を行う。DLCコーティング金型技術では従来の硬質クロムめっきに比べ、金型の高品質化、低コスト化、短納期化を実現し、環境汚染物質の低減にもつながることが期待される。

(平成23年度)

#### ① FRP樹脂金型用DLC膜の開発

##### ①-1 樹脂金型用DLC膜の開発

#### a. DLC膜の設計と一定以上の硬度の実現(株式会社保田鉄工所)

平成23年度の成果としては研究目標である、ビッカース硬度2000以上、膜厚5  $\mu\text{m}$ 以上という数値については成膜パラメータの設定を変化させてやることで、達成することが出来た。また、離型性の評価については、直径 50mm の S55C の基材にコーティングしたものをを用いて進行中である。

今後の課題としては、達成した硬度と膜厚を維持したまま、DLC膜にフッ素やシリコンをドーピングし、樹脂との離型性を良くすることが出来るかどうかという点で、それについての成膜パラメータの導出をすすめていく。

#### b. DLC膜の物性測定とDLC膜と樹脂界面の解析(和歌山県工業技術センター)

和歌山県工業技術センターにおいては、コーティング装置の導入・成膜指導に加えて、得られた DLC 膜の物性評価を行った。特に、硬さ試験においては、深さ方向をスキャンするダイナミック微小硬度計を用いることによって、なるべく母材の影響を含まない形で硬さを測定することができた。また、光電子分光測定によって、コーティング表面において炭素成分しか存在しないことと、その炭素1s成分を比較することにより、各コーティングにおいて安定した成膜が行われていることが確認できた。加えて、来年度以降行うフッ素やシリコンをドーピングした際の予備実験も行った。

(平成24年度)

①浴槽金型を対象としたコーティング条件の設定(株式会社保田鉄工所、和歌山県工業技術センター)

【目標数値】膜厚5ミクロンでFRPにマッチングする中間層の設定を目指す。

→昨年度の成果である膜厚5ミクロンのDLC膜をベースに、FRP樹脂とのマッチングを考慮した中間層のパラメータ設定を行った。それにより数種類のコーティング条件の導出に成功した。

②-1 小型のFRP金型によるプレステスト(株式会社保田鉄工所、和歌山県工業技術センター)

【目標数値】300mm×300mmのタイル金型に対して、FRP樹脂成形1万個プレスを目指す。

→①で導出した条件を使用し、300mm×300mmのタイル金型に9個の異なるコーティング条件を用いたピースを組み込み成形を行った。

②-2 圧力や温度などの成形条件の検討(株式会社保田鉄工所、和歌山県工業技術センター)

【目標数値】成形温度、成形圧力について DLC 膜用に最適化設定する。

→ユーザーでの使用条件を想定し、成形温度130℃/145℃(上下)、成形圧力100kgf/cm<sup>2</sup>で良好に成形可能であった。

③ 大面積深金型を想定した金型設計とDLCコーティング(株式会社保田鉄工所、和歌山県工業技術センター)

【目標数値】切削加工のカスプハイト0.005mmでの加工を実現、仕上げ鏡面磨き作業については作業時間の10%短縮を目指す。

→CAM 切削条件の見直し検討によりカスプハイト0.005mmを実現。鏡面磨き作業についても10%短縮を実現した。

(平成25年度)

①-1 大面積深金型を想定した金型設計とDLCコーティング

(株式会社保田鉄工所、和歌山県工業技術センター)

【目標数値】

・平成24年度に導出したコーティング条件を使ってバスタブ金型に剥離なく成膜する。

→タイル金型で成功したコーティングパラメータをもとに、深金型に対応した改良を行うことで、剥離のないDLCコーティングに成功した。

①-2 ミニチュア浴槽金型によるプレステスト

(株式会社保田鉄工所、和歌山県工業技術センター)

【目標数値】

・ミニチュアバス金型による試作3万個を目標にする。

→FRP樹脂金型の成形に成功し、DLC膜についても剥離のない事を確認した。一方で、離型性に課題が見つかったことで、3万個の試作に耐え得る金型コーティングに至る事が出来なかった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

公益財団法人わかやま産業振興財団

テクノ振興部 テクノ振興部長 西野健二

電話 073-432-5122

FAX 073-432-3314

E-mail nishino@yarukiouendan.jp

## 第2章 本論

### 2-1FRP樹脂金型用DLC膜の開発(平成23年度)

#### 2-1-1 DLC膜の設計と一定以上の硬度の実現

従来の方式では、プラズマの方向性が決まっているために、平面成膜が主流で、基材についても回転させる必要があった。金型のコーティングを想定した場合、三次元曲面に成膜が可能であるということが必要になってくるため、従来の方式ではなく、PBIIID方式が金型向きであるということが分かった。

また、基材を回転させるということは、バスタブクラスの金型を想定した場合、困難であると言えることから、この点においても従来の方式は不向きである。

以上の結果から、PBIIID法を本研究の成膜方式として選択した。

PBIIID方式で行ったコーティング実験について、今回コーティングのステップをステップ1からステップ5までとし、ステップ1からステップ4までについては全てパラメータ条件を同じとし、ステップ5の成膜ステップのみでパラメータを変化させることで比較分析を行った。ステップ5のパラメータの設定と得られた膜の硬さ、膜の厚みを表にまとめた(表1)。

| ステップ5のパターン  |      | No.1 | No.2 | No.3 | No.4 | No.5 |
|-------------|------|------|------|------|------|------|
| 時間          | min  | 60   | 180  | 240  | 360  | 420  |
| 繰り返し周波数     | pps  | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 | 4000 |
| RF幅         | μs   | 30   | 30   | 30   | 30   | 30   |
| パルス遅れ       | μs   | 130  | 130  | 130  | 130  | 130  |
| パルス幅        | μs   | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    |
| 圧力設定値       | Pa   | 0.7  | 0.7  | 0.7  | 0.7  | 0.7  |
| RF入射電力      | W    | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  |
| 高圧パルス電圧     | kV   | 10   | 10   | 10   | 10   | 10   |
| C2H2(アセチレン) | sccm | 70   | 70   | 70   | 70   | 70   |
| 膜厚          | μm   | 1.47 | 2.72 | 3.38 | 5.01 | 7.78 |
| 硬度          | Hv   | 693  | 883  | 1494 | 1799 | 2105 |

(表1)ステップ5のパラメータ設定と膜厚、硬度)

この結果、成膜ステップ5のパターンNo. 4(膜厚のみ)とNo. 5において、目標値である、膜厚5μm以上、ビッカース硬度2000Hv以上を達成することが出来た。

## 2-1-2 フッ素、シリコンドーピングしたDLC膜の物性測定、DLC膜と樹脂界面の解析

分析には以下の5試料を準備した。

試料 1: 下処理を除いたコーティング時間が 60 分のもの(パルスバイアス 10kV)

試料 2: 上記と同様に 180 分のもの

試料 3: 上記と同様に 240 分のもの

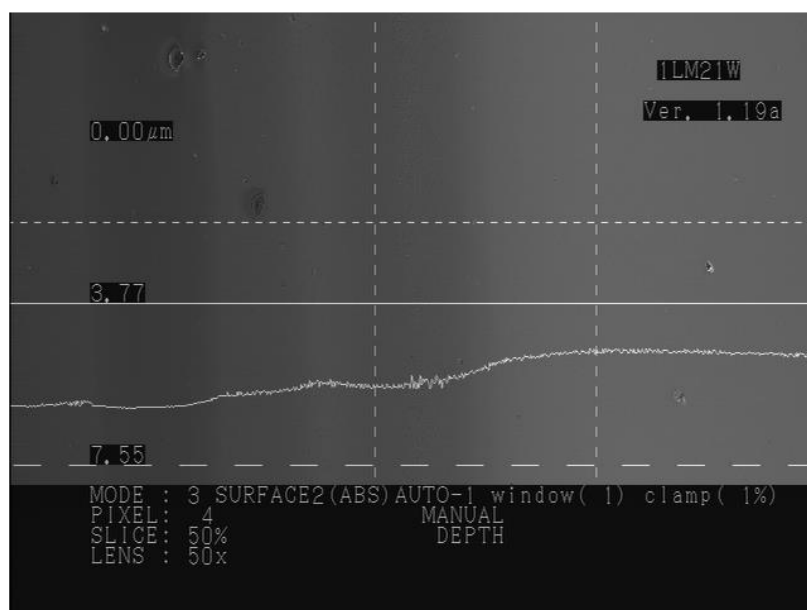
試料 4: 上記と同様に 360 分のもの

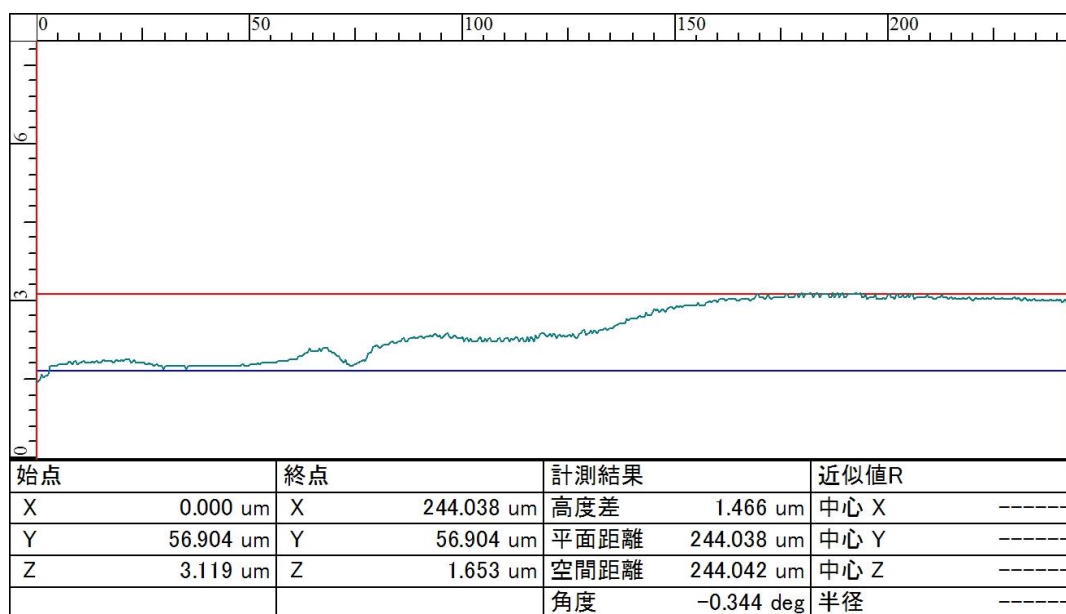
試料 5: 上記と同様に 420 分のもの

### レーザー顕微鏡による表面観察と膜厚測定

レーザー顕微鏡を用いて、表面観察と膜厚測定を行った。膜厚測定としてはコーティング時に一部をマスクしておき、コーティング後にマスクを剥がす。その後、基材と膜の高さの差を測ることによって膜厚を推定した。

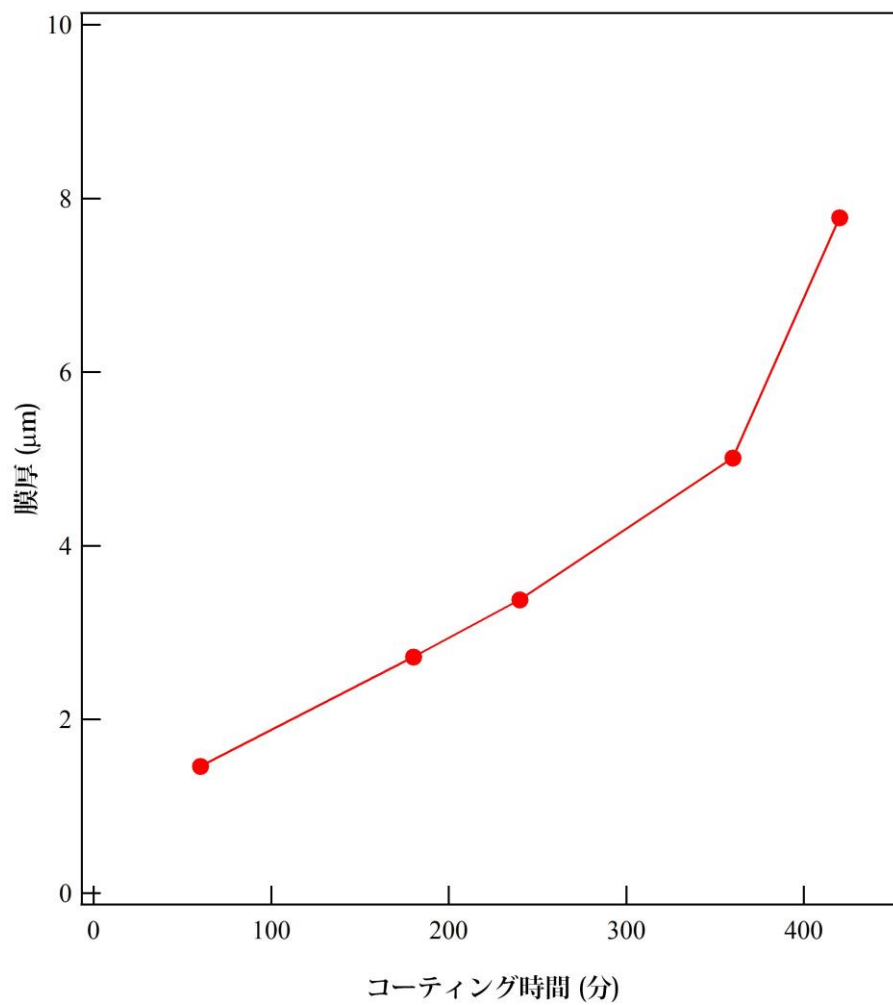
(例) 試料 1 (膜厚 1.47  $\mu\text{m}$ )





コーティング時間と膜厚の関係は

| 試料番号 | コーティング時間(分) | 膜厚( $\mu\text{m}$ ) |
|------|-------------|---------------------|
| 1    | 60          | 1.47                |
| 2    | 180         | 2.72                |
| 3    | 240         | 3.38                |
| 4    | 360         | 5.01                |
| 5    | 420         | 7.78                |



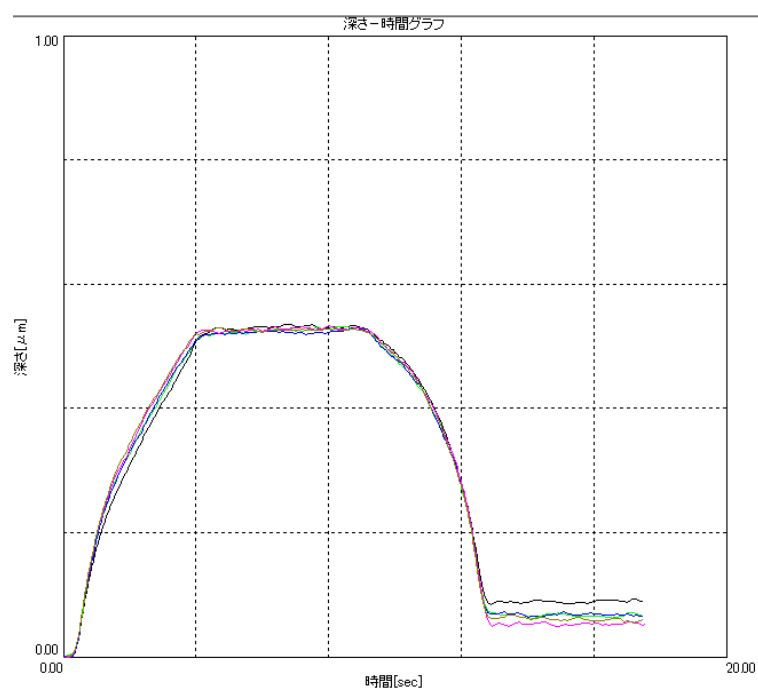
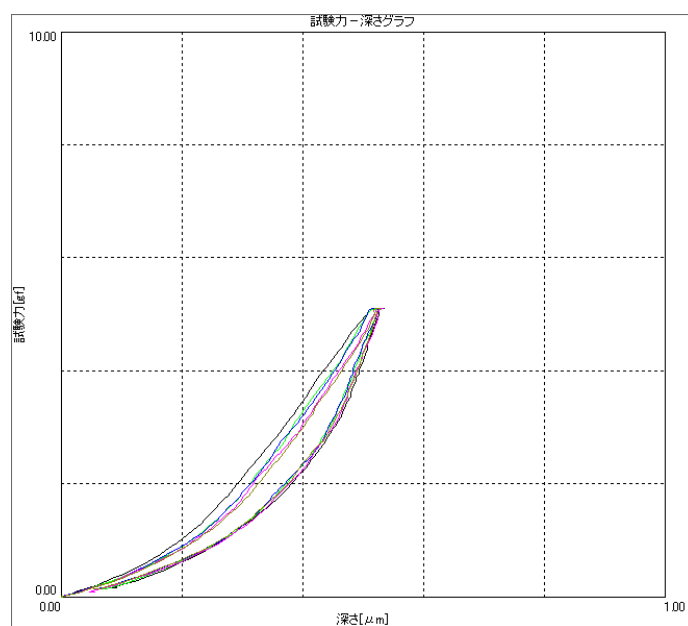
これをグラフ化すると上のようになるが、概してコーティング時間に比例して、膜厚が増えており、成膜レートが一定で安定していることが分かる。

## ダイナミック微小硬度測定結果

試験力 5.0gf、負荷速度 1.35gf/sec、保持時間 5 秒での実験結果を以下に示す。

(例) 試料 1 (硬度 693)

| SEQ | 試験力1<br>[gf] | 深さ1<br>[μm] | 深さ2<br>[μm] | 深さ3<br>[μm] | 深さ4<br>[μm] | DHV-1   | DHV-2     | 弾性率<br>[Pa] |
|-----|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------|-----------|-------------|
| 1   | 5.1044       | 0.532       | 0.089       | 0.365       | 0.167       | 683.398 | 24322.281 | 1.51E+011   |
| 2   | 5.0783       | 0.526       | 0.066       | 0.335       | 0.191       | 694.186 | 44222.426 | 1.36E+011   |
| 3   | 5.0986       | 0.526       | 0.066       | 0.331       | 0.195       | 696.956 | 44398.910 | 1.35E+011   |
| 4   | 5.0986       | 0.529       | 0.052       | 0.344       | 0.185       | 690.531 | 71677.172 | 1.38E+011   |
| 5   | 5.1044       | 0.526       | 0.060       | 0.356       | 0.170       | 697.747 | 53983.438 | 1.49E+011   |
| 平均  | 5.0969       | 0.528       | 0.067       | 0.346       | 0.181       | 692.563 | 47720.845 | 1.42E+011   |

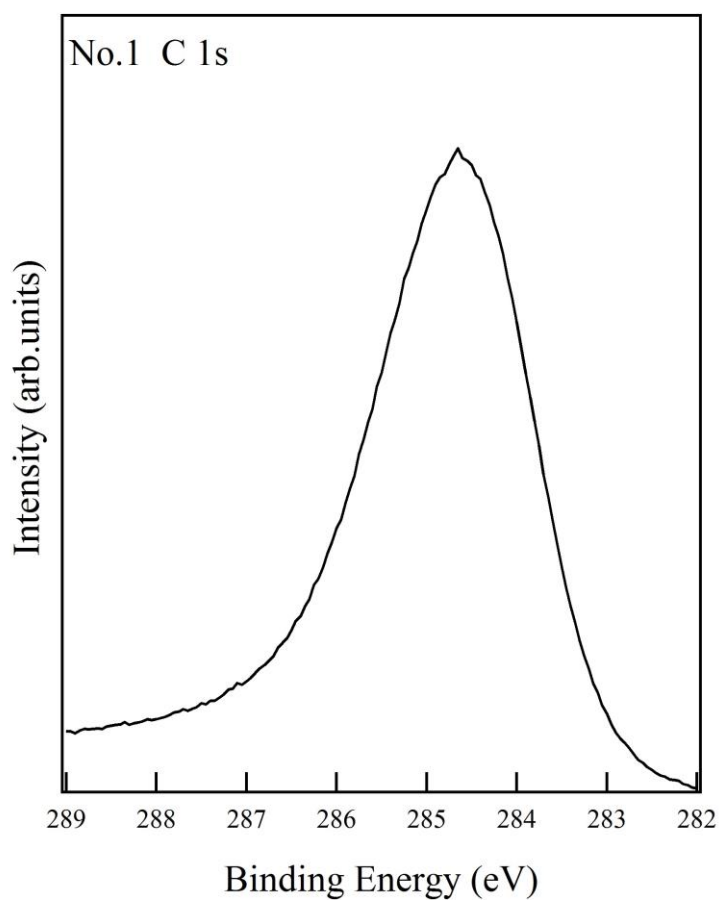
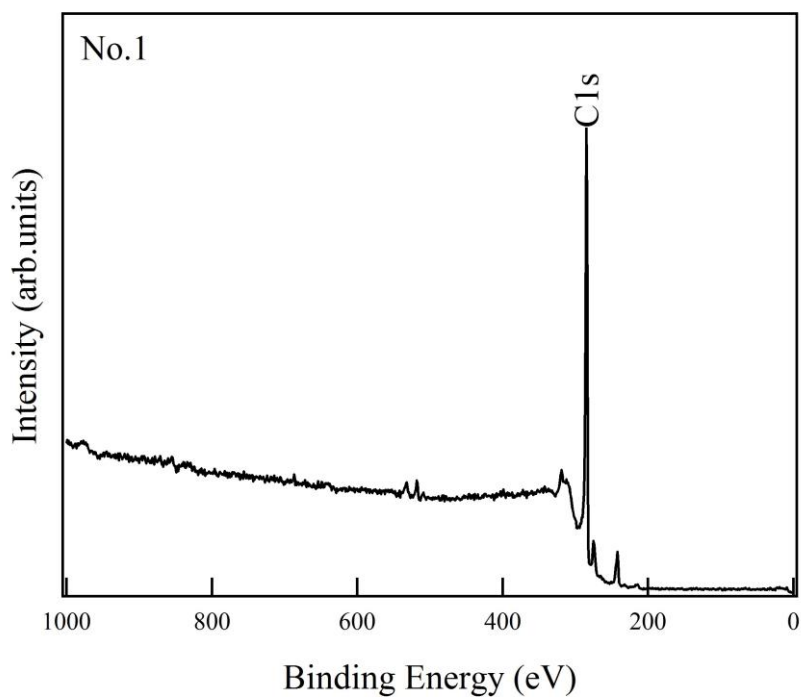




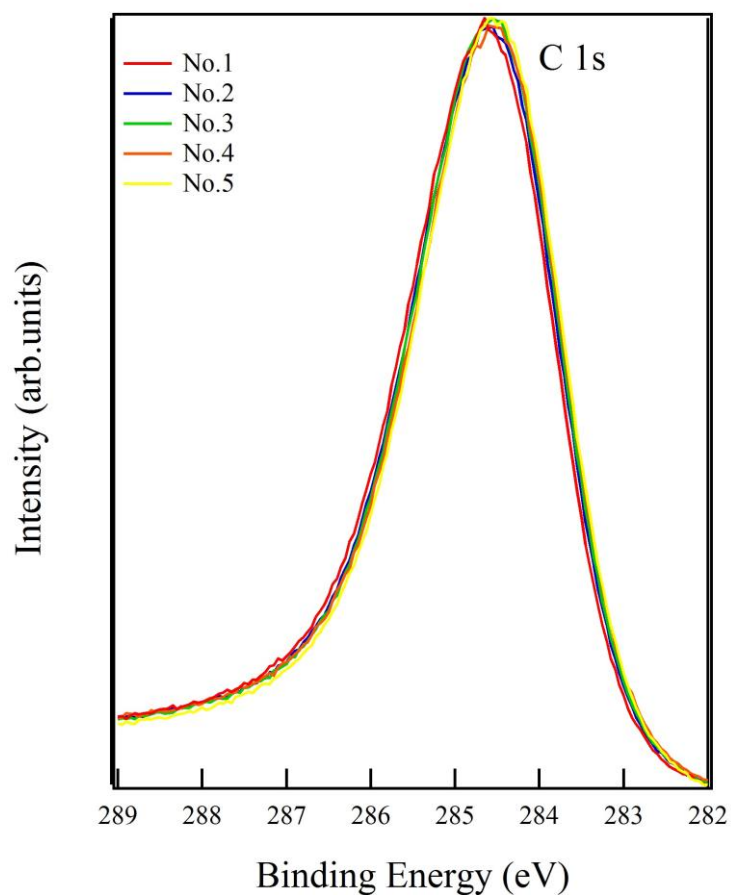
### 光電子分光による表面分析

試料 5 つに対する光電子スペクトルを測定し、全体のスペクトルと炭素 1s ピークを測定した。光源としては Al K $\alpha$  線を用い、全体のスペクトルについては 5 回測定したものを足し合わせ、炭素 1s スペクトルについては 30 回測定したものを足し合わせた。

(例) 試料 1

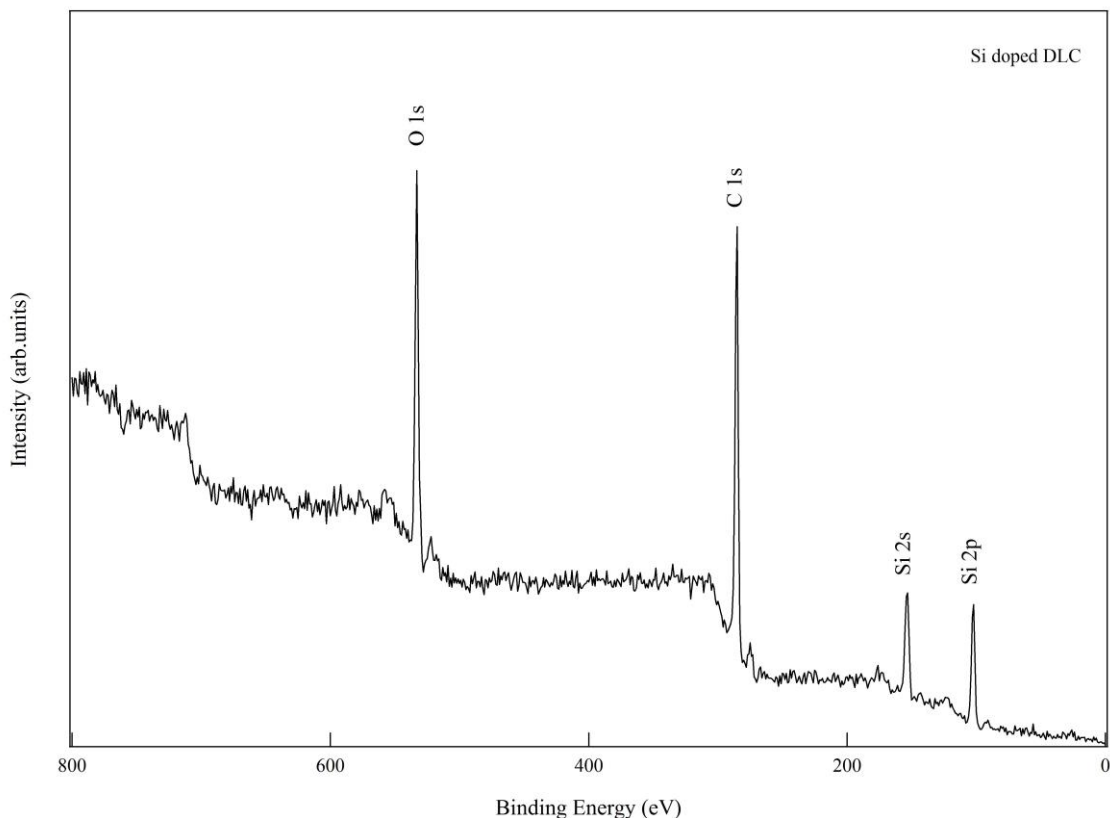


DLC膜において結合エネルギー285eV 付近の炭素 1s(C 1s)成分は、黒鉛成分とダイヤモンド成分から成ることが知られており、その形状を比較することによって、表面上の化学的成分の違いを評価することができる。

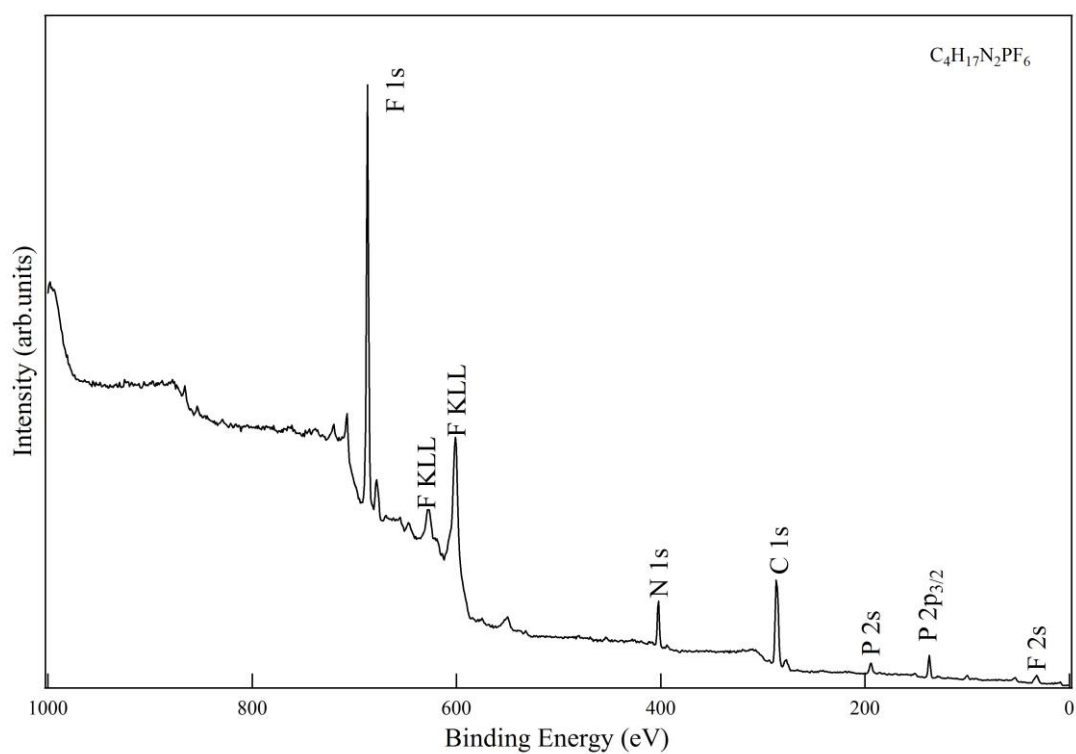


そこで、試料 No.1 から No.5 までを重ね合わせてみたところ、それぞれの形状が重なり合ったことから、表面上の炭素に関する化学成分は等しく、安定して成膜できていることが分かった。

また、シリコンやフッ素ドーピングの結果をみるためにシリコン試料とフッ素試料を用意した。



シリコンドープした DLC 表面分析



フッ素を含む試料の光電子スペクトル

一般的にフッ素(F)のような軽元素の検出は難しいとされるが、今回の測定により、光電子分光により検出されることが分かった。来年度以降のシリコンやフッ素をドーピングしたDLC膜の成分分析への活用が期待できる。

これらの分析をまとめると以下のような表が得られ

|                     | 試料1  | 試料2  | 試料3  | 試料4  | 試料5  |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| 硬さ(H <sub>b</sub> ) | 693  | 883  | 1494 | 1799 | 2105 |
| 深さ(μm)              | 0.53 | 0.47 | 0.36 | 0.34 | 0.30 |
| 膜厚(μm)              | 1.47 | 2.72 | 3.38 | 5.01 | 7.78 |

膜の硬度は膜厚があがるにつれて大きくなっており、進入深さも 0.53 から 0.30 μm まで減少している。膜の高度測定時の進入深さは母材の影響を避けるため厚みの 1/10 程度以下が望ましく、試料3から5にかけてこれを満たしている。逆にいえば、試料1, 2については測定硬度の中に母材の影響が強く含まれていると考えられる。

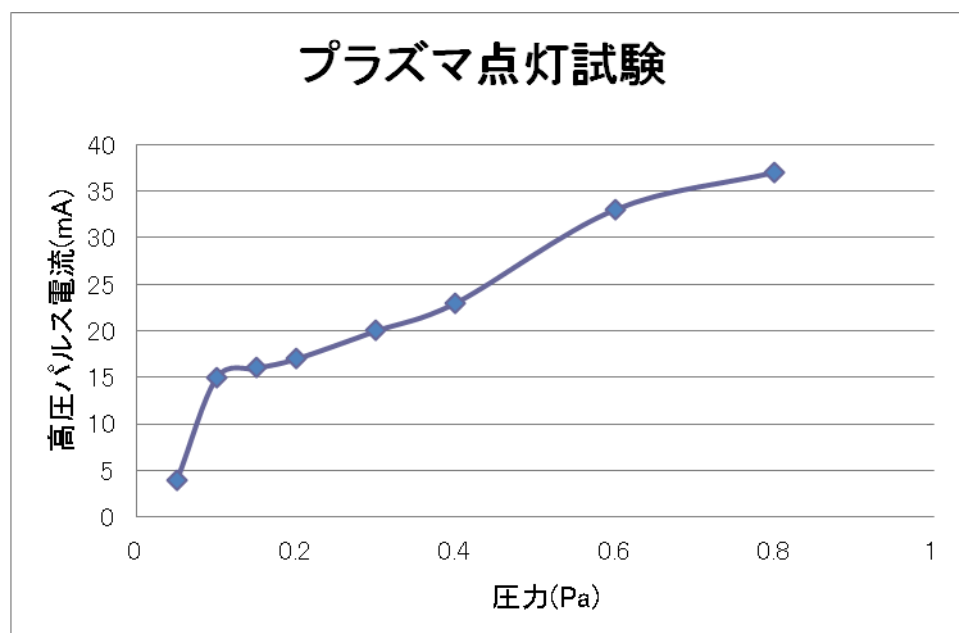
また、膜厚より成膜レートがほぼ一定であることも分かった。更に光電子分光スペクトルについては結合エネルギー0 から 1000eV まで測定したワイドスキャンスペクトルより表面上には炭素成分のみであることが分かった。

## 2-2 タイルパターンテスト金型によるプレス成形(平成24年度)

### 2-2-1 浴槽金型を対象としたコーティング条件の設定

シリコンドーピングについてはヘキサメチルジシロキサンを気化させて導入し、フッ素ドーピングについては常温でガス状態の  $\text{CF}_4$  を導入した。これらのガスに加えてDLCの主成分を成す炭化水素についても複数の条件を用いて、鋼材 S55C から成るタイル金型と表面分析用のシリコン基板に成膜した。

まず、 $\text{CF}_4$  でプラズマが点灯するか、即ち、分解してイオンの形になるかどうかを検討した。電圧一定条件のもとで、ガス圧 0.8Pa から減少させて、プラズマが点灯した際のピーク電流を測定した。



### プラズマ点灯試験結果

ガス圧を減少させるにつれて、ピーク電流も減少している。これはガス圧が少ないほど、電流の元となるイオンの数が少ないので当然であるが、0.1Pa 以下で電流値が大きく落ち、0.3 Pa 以下ではプラズマが点灯しなかった。つまり、 $\text{CF}_4$  によってフッ素をドーピングする場合 0.3Pa 以上のガス圧で運用しなければならない。実際の実験では、プラズマを安定的に供給するためにガス圧を 1~1.2 Pa に固定して実験を行った。

DLC成膜工程は以下の 7 ステップに分けられるが、最後のステップ6とステップ7について複数の成膜条件を用いて、試料を9枚作成した。

| ステップ No.                                             |      | 1  | 2  | 3  | 4  | 5   | 6     | 7     |
|------------------------------------------------------|------|----|----|----|----|-----|-------|-------|
| 時間                                                   | min  | 60 | 40 | 40 | 30 | 360 | 条件による | 条件による |
| 高圧パルス電圧                                              | kV   | 10 | 20 | 15 | 15 | 10  | 5     | 5     |
| Ar(アルゴン)                                             | sccm | 30 | 0  | 0  | 0  | 0   | 0     | 0     |
| H <sub>2</sub> (水素)                                  | sccm | 60 | 0  | 28 | 0  | 0   | 0     | 0     |
| N <sub>2</sub> (窒素)                                  | sccm | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0     | 0     |
| CH <sub>4</sub> (メタン)                                | sccm | 0  | 50 | 0  | 40 | 10  | 条件による | 条件による |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (アセチレン)                | sccm | 0  | 0  | 0  | 20 | 70  | 条件による | 条件による |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (トルエン) | sccm | 0  | 0  | 0  | 0  | 20  | 条件による | 条件による |
| HMDSO                                                | sccm | 0  | 0  | 7  | 0  | 0   | 0     | 0     |
| CF <sub>4</sub> (4 フッ化メタン)                           | sccm | 0  | 0  | 0  | 0  | 0   | 0     | 条件による |

表1. ステップ1～5の成膜条件

ステップ1～5までを表1に示す。最後は以下の表2のように異なる条件で、フッ素ドーピングを行った。

| 試料番号 | 成膜条件                                             |
|------|--------------------------------------------------|
| 1    | ステップ 7 を 60 分、ステップ 6 をトルエン                       |
| 2    | ステップ 7 を 120 分、ステップ 6 をトルエン                      |
| 3    | ステップ 7 を 120 分、ステップ 6 をメタン                       |
| 4    | ステップ 7 を 60 分、ステップ 6 をメタン                        |
| 5    | ステップ 6、7 無し (CF <sub>4</sub> 無し)                 |
| 6    | ステップ 7 を 60 分                                    |
| 7    | ステップ 7 を 120 分                                   |
| 8    | ステップ 7 を 120 分、ステップ 6 をメタン                       |
| 9    | ステップ 7 (メタン+CF <sub>4</sub> ) を 60 分、ステップ 6 をメタン |

表2. フッ素ドーピングの条件

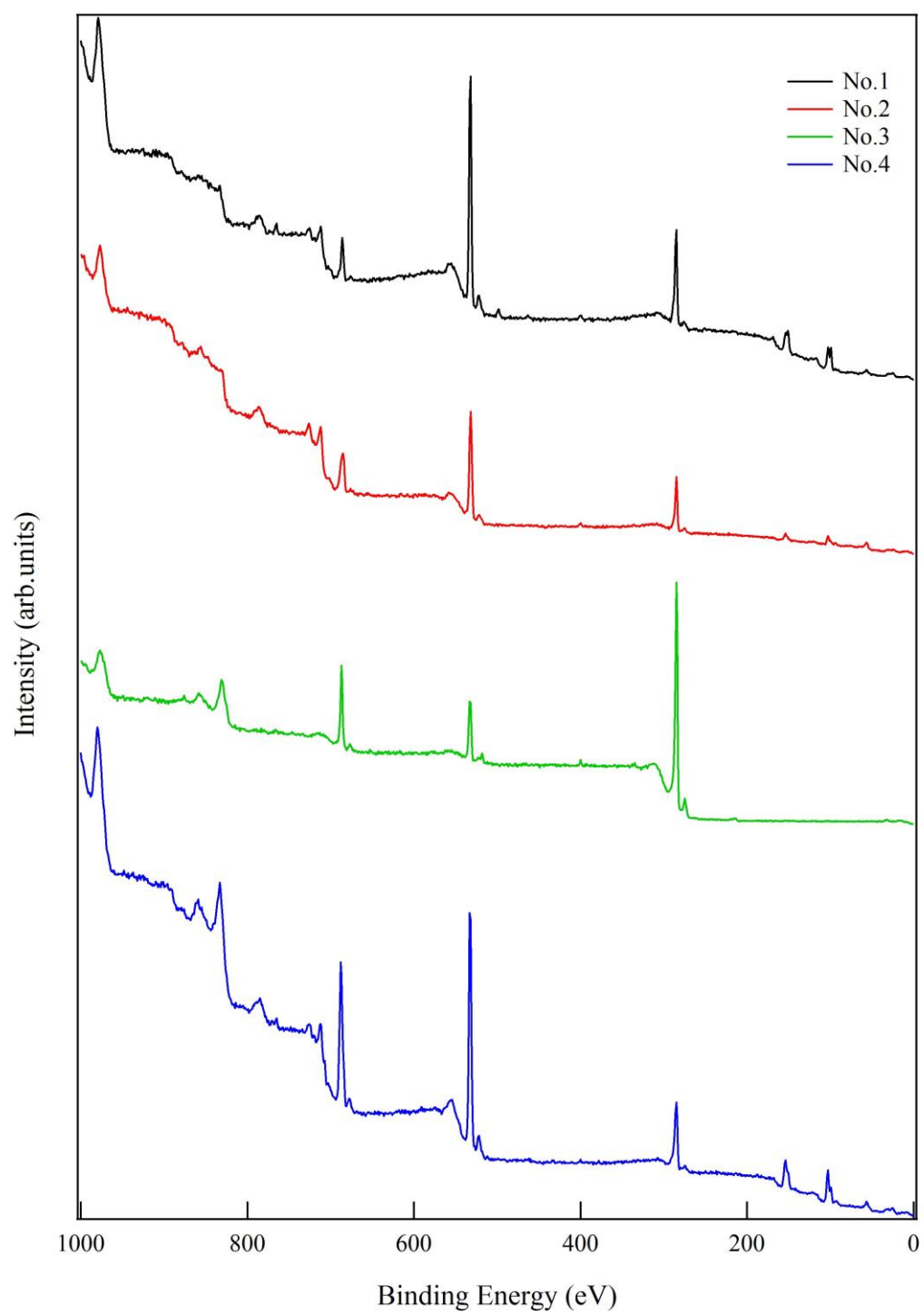
このようにして、得られた試料1～9に対して、表面上のフッ素付着量を光電子分光測定を用いて測定した。

#### 光電子分光の測定条件

光源: Al K $\alpha$ 線

真空度:  $5 \times 10^{-6}$  Pa

分解能: 1 eV



例: 試料番号 1 から 4 までの光電子分光スペクトル

このように試料1から9にかけて、光電子分光スペクトルを測定することが出来た。これら各スペクトルにおけるピーク強度の面積は表面上の原子数を反映しているので、そこから各サンプルにおける各元素の分布を求めることが出来る。尚、縦軸の任意強度であるため、各試料番号間における強度比較はできない。

このように得られた光電子分光スペクトルにおける炭素 1sピークとフッ素 1s ピークの面積比から、炭素に対する相対的なフッ素の割合を算出した。

それを以下の表3に示す。

| 試料番号 | 炭素に対する<br>フッ素比 |
|------|----------------|
| 0    | 0              |
| 1    | 11.3           |
| 2    | 17             |
| 3    | 8.9            |
| 4    | 53.1           |
| 5    | 23.5           |
| 6    | 3.3            |
| 7    | 6.9            |
| 8    | 6.9            |
| 9    | 61.9           |

表3:炭素に対するフッ素比

その結果、フッ素源となる  $\text{CF}_4$  を 1 時間ぐらい成膜したものが表面上のフッ素比が多かった。

また、離型性を評価するために、シリコン基板上のDLC膜における水の接触角を測定した。その結果を表4と、フッ素量と接触角の関係を図 1、接触角の写真を図 2 に示す。

| 試料番号   | 接触角  |
|--------|------|
| 標準 DLC | 71.5 |
| 1      | 85.5 |
| 2      | 88.9 |
| 3      | —    |
| 4      | 88.5 |
| 5      | 86.2 |
| 6      | 77.9 |
| 7      | 78.6 |
| 8      | 84.4 |
| 9      | 86.5 |

表4:フッ素DLCの接触角



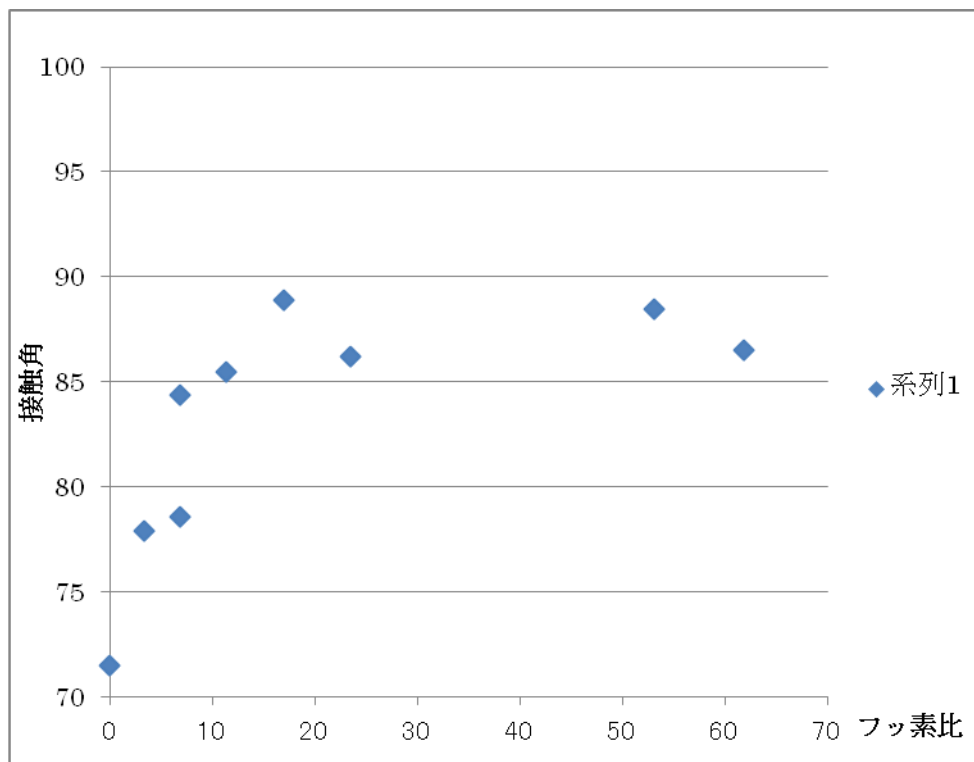


図1: フッ素量と接触角の関係

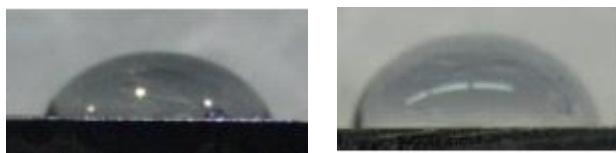


図2: フッ素を含まないDLC(接触角: 71.5°)とフッ素ドープしたDLC(接触角: 88.5°)

このようにフッ素をドープすると接触角が 7.15° から 90° 近くまで上昇することが分かった。  
 そこで、次にこれらの条件でタイル金型にDLCコーティングを行い、実際にタイルを樹脂成形  
 してみることにした。

## 2-2-2 小型のFRP金型によるプレステスト

2-2-1 で開発したFRP樹脂用DLC膜を実証実験するために、浴室床タイルパターン金型を製作しDLCコーティング処理を行う。このタイル金型に対して、1万個の FRP 樹脂成形プレスを目指し、最初の1個と最後の1個の比較により、目標値である3万ショットを保証する。

具体的には、入れ替え式ピースに浴室床タイルパターンの3次元形状を加工し(図21)、平成23年度同様に金型に取り付けて成形を行った。ピース入れ替え部分についてはより多くの膜種を実証実験するために昨年度の5か所から9か所に増設した(図22)。



(図21)タイルパターン加工をしたピース



(図22)入れ替え部分を増設した金型

ピースは9個製作し、①で導出した複数のパラメータにより成膜を行った(図23)。

そのうちの1個は比較対象のため、フッ素ドーピングを行わなわないパラメータのものを使用した。それを金型ピースに組み込み(図24)、プレスにて加圧成形を行った。



(図23)コーティングしたピース

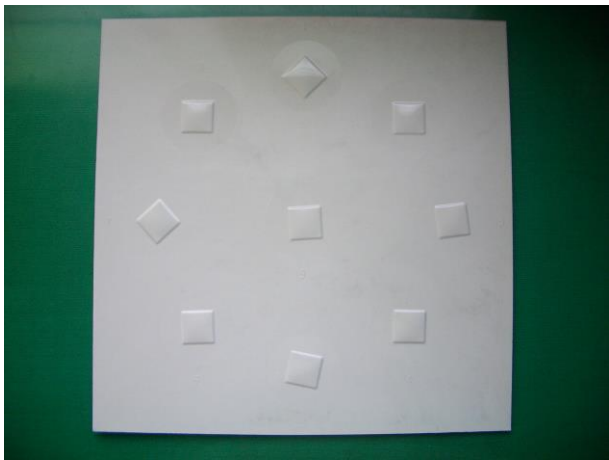


(図24)ピース組み込み後の金型

後述の②-2で設定したプレス成形条件の下で繰り返し成形を行い(図25)、良好に成形可能であった。離型性については成形品(図26)を検証し、9種それぞれにおいて良品(図27)と細かな割れや欠けなどのあるも不良品(図28)とに分類、各パラメータと離型性についての関係について評価を行った。



(図25)プレス成形の様子



(図26)タイルパターンのプレス成形品

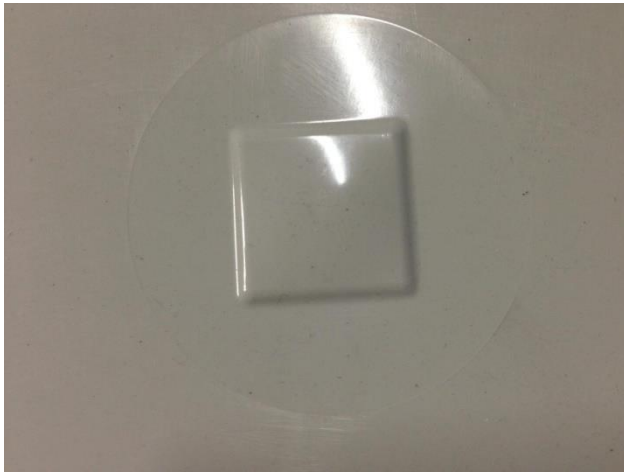


図27:良品



図28:不良品



図29:成形品の山

平成23年度までの研究の結果、膜厚 5  $\mu\text{m}$ 以上、ビッカース硬度2000Hv以上を達成したDLC膜でも数回の成形で膜が剥離してしまったが、中間層にシリコンやフッ素をドーピングすることで、基材との密着性、樹脂との離型性を高めることに成功し、プレステストにおいて良好に成形可能となった。

| ピース番号 | 不良数 |
|-------|-----|
| 1     | 10  |
| 2     | 28  |
| 3     | 14  |
| 4     | 30  |
| 5     | 12  |
| 6     | 18  |
| 7     | 5   |
| 8     | 15  |
| 9     | 6   |

(約3000枚成形時における不良数)

### 2-2-3 圧力や温度などの成形条件の検討

2-2-1 で導出したコーティング条件で作成したタイルパターン金型を成形するために、温度については温度調節器(図30)とタイマー(図31)を設置し、温度管理が正確に管理可能となるように改良した。成形圧力や成形時間については成形原料に依存するところが大きいため、金型エンドユーザーの使用条件をもとに算出した。



図30: 温度調節器



図31:タイマー

DLC膜は熱に弱いいため、ある程度低温の条件(100℃～110℃)でプレス成形を行ったところ、樹脂が金型に凝着してしまい(図3、図4)、うまく成形出来ない結果となった。また、成形温度を低く設定することは成形サイクルを伸ばすこととなるため、時間の面からも不可と考える。この場合もDLC膜と基材の密着性には問題は無かった。逆に高温の条件(160℃～170℃)ではDLC膜及び金型に影響を及ぼす可能性があるため、その中間の条件で最適な温度を決定した。



図32:成形不良





図33:樹脂が凝着

最終的には130℃／145℃(上下)という温度設定で良好に成形可能であった。成形圧力については100kgf/cm<sup>2</sup>、成形時間については1mmあたり 60 秒を目安に成形を行った。

プレス成形条件については、今回 FRP 樹脂に関しては、成形温度130℃／145℃(上下)、成形圧力については100kgf/cm<sup>2</sup>を最適条件と決定することが出来た。この条件で成形を行った場合、樹脂の凝着等の問題なく良好に離型できた(図34)。



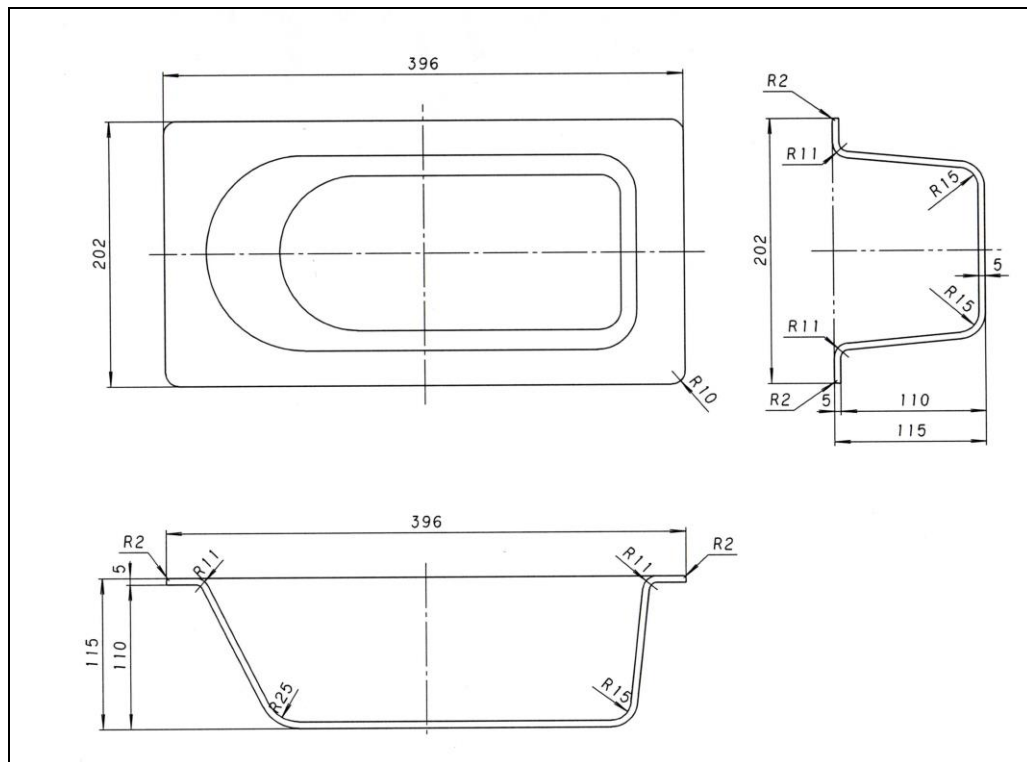
図34:良好に離型できた金型



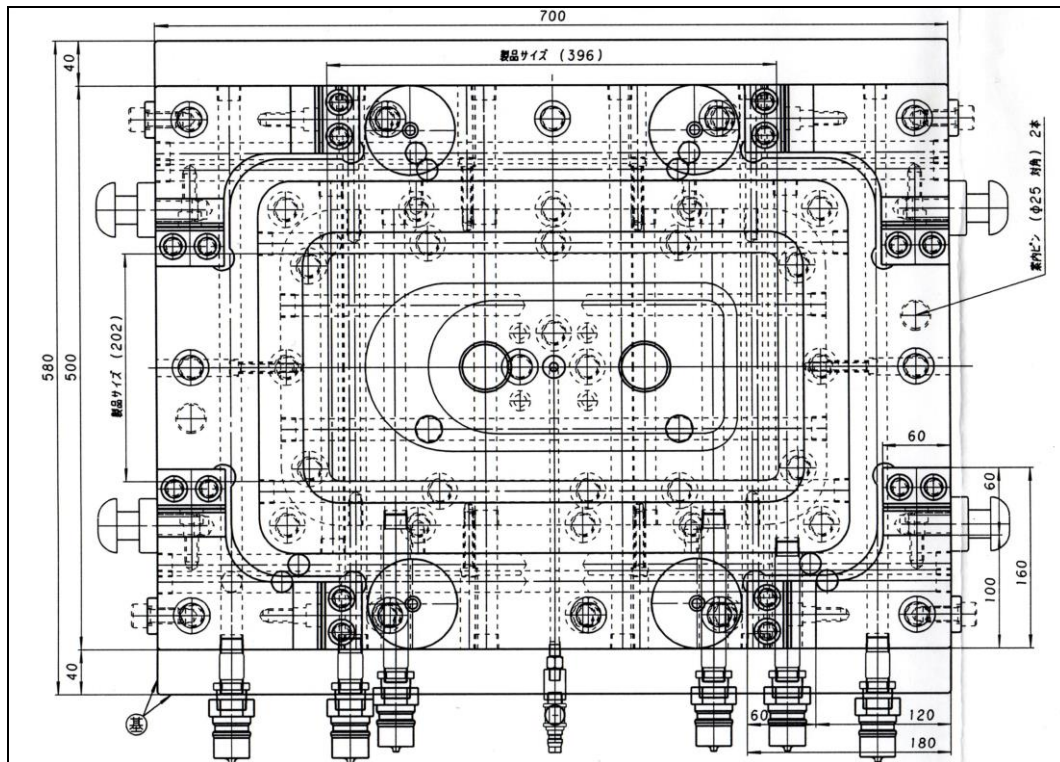
## 2-3 ミニチュアバスタブ金型によるプレス成形(平成25年度)

### 2-3-1 大面積深金型を想定した金型設計とDLCコーティング

実際のバスタブ金型と同じアスペクト比となるような金型を設計、1600mmサイズの一般的な浴槽サイズに対し、約1/4程度のミニチュアバスタブ金型を作成。



ミニチュアバス製品図



ミニチュアバス金型構想図

当初は製品サイズをDLCチャンバーのサイズを考慮し、200mm×100mm程度で設計していたが、金型構造を検討し、製品部のみを入子式構造にすることでより大きいサイズのミニチュアバスタブにすることが出来た。

金型の切削加工条件等は平成24年度にテストを行ったCAM切削条件を使用し、薄膜のDLCコーティングに対応した。0.02 mm以上のクロムめっき膜厚と異なり、0.005 mm以下の薄膜のDLCコーティングにおいては、加工・研磨の仕上がり状態がそのまま製品に転写されるため、切削加工の段階で高精細な面粗度になるように設定を行った。



表面側入子、鏡面研磨後

研磨後、製品部入子部分を表面側、裏面側ともにDLCコーティングを行った。



表面側入子、DLCコーティング後

課題であった、タイル金型と比較し、凹凸の深いバスタブ金型に均一にコーティングが出来るかどうかという点については、目視の状態では剥離や膜の薄いところは確認できず、問題なくコーティング可能であった。

### 2-3-2 ミニチュア浴槽金型によるプレステスト

DLCコーティングをした金型を組立し、実際にプレス成形を行った。プレス成形条件は平成24年度に行ったタイル金型の成形条件を使用し、500トンプレスにて試作。



500トンプレス





ミニチュアバスプレス成形

過去の実験では深さのある金型ではDLCと樹脂の凝着により成形出来ず、DLCコーティングも剥離してしまっていたが、今回のプレス成形では初めて深金型の成形に成功することが出来た。DLC膜についても剥離は見られず、凹凸のある深い金型にも密着性の良いコーティングが出来ていることがわかった。



プレスしたミニチュアバス成形品

しかし、50ショット程度成形を繰り返す事で、離型性に変化が出てきた。これは従来のめっき処理の金型には見られない傾向で、最終的には離型困難な状態となってしまった。



樹脂が取り残る(白斑部分)

写真のように、樹脂が金型にこびりつくように付着し、徐々に離型出来ない状態になっていく。





成形品が離型出来ない状態

最終的にはこのように、成形品が金型から離型不能な状態となり、工具等を使用し強制的に剥離させざるを得なくなった。



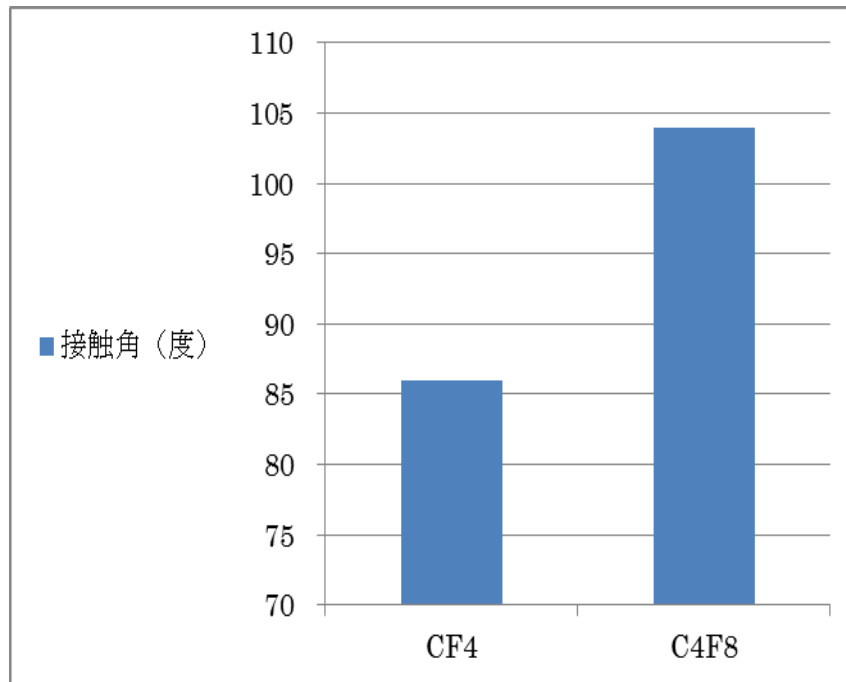
この結果、DLC膜の密着性についてはクリア出来たが、成形対象の樹脂とDLC膜の離型性について課題が残る結果となった。

そこで、今までのフッ素ドーピングに使用していたCF<sub>4</sub> ガスよりもさらに離型性の向上が期待出来るフッ素ガス導入を検討した。

フッ素系ガスには以下のようなものがある。

|   | 試料                                                            | 名称             |
|---|---------------------------------------------------------------|----------------|
| ① | C <sub>6</sub> FH <sub>5</sub>                                | フルオロベンゼン       |
| ② | C <sub>6</sub> F <sub>2</sub> H <sub>4</sub>                  | ジフルオロベンゼン      |
| ③ | C <sub>6</sub> F <sub>3</sub> H <sub>3</sub>                  | トリフルオロベンゼン     |
| ④ | C <sub>6</sub> F <sub>4</sub> H <sub>2</sub>                  | テトラフルオロベンゼン    |
| ⑤ | C <sub>6</sub> F <sub>5</sub> H                               | ペンタフルオロベンゼン    |
| ⑥ | C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>                                 | ヘキサフルオロベンゼン    |
| ⑦ | (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | ビス(トリフルオロ)ベンゼン |
| ⑧ | CF <sub>3</sub> C <sub>6</sub> F <sub>5</sub>                 | オクタフルオロトルエン    |
| ⑨ | C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>                                 | パーフルオロシクロブタン   |

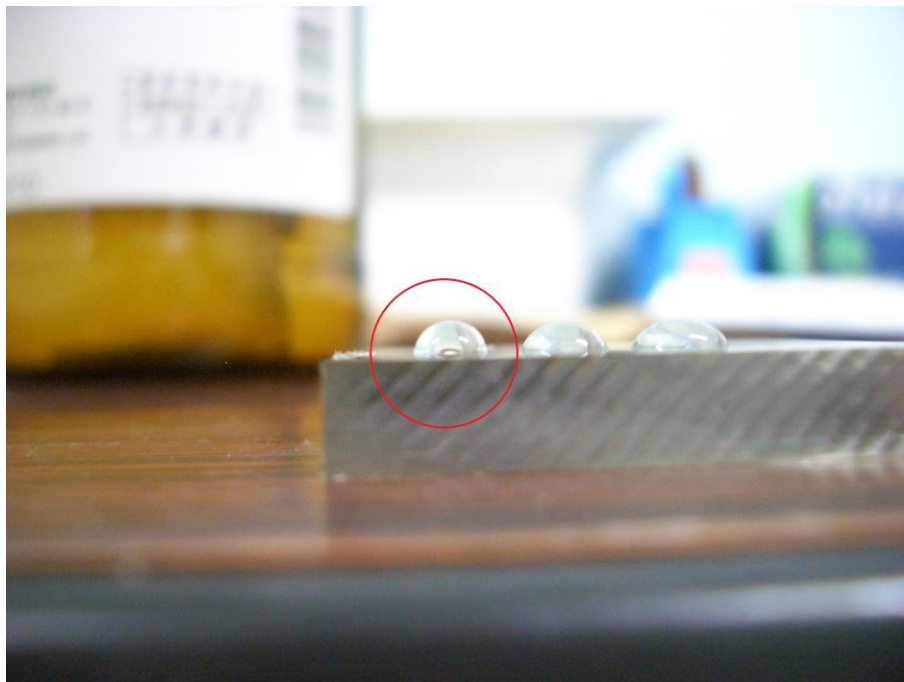
この中から、フッ素含有量、成膜コスト、ガス導入の可否等から判断してC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を選択することにした。平成24年度のCF<sub>4</sub>と同様に、単体でテストピースに成膜し、水の接触角度を測定することによって撥水性機能の確認を行った。



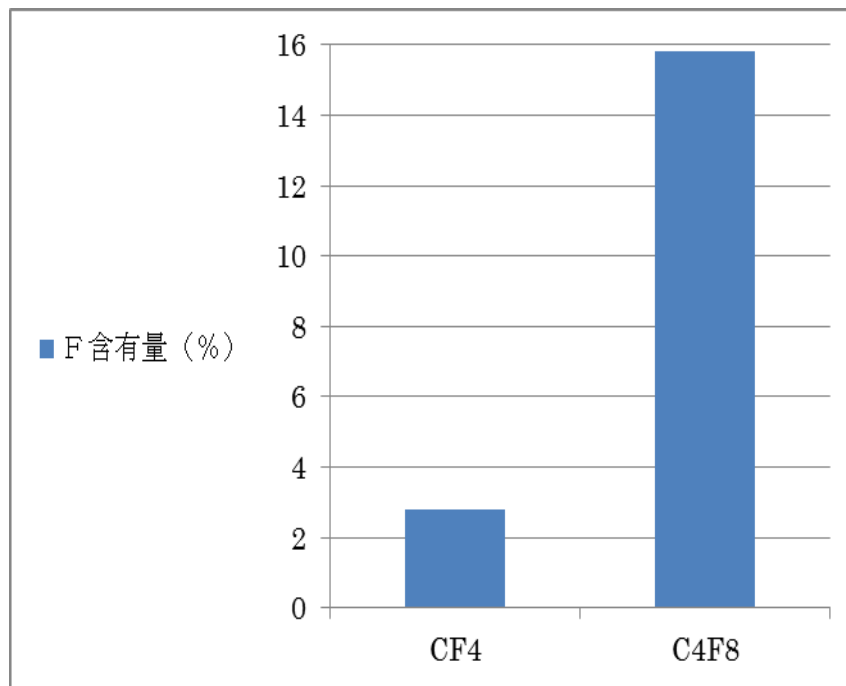
接触角グラフ(テストピース実験の平均値)

撥水性機能の目安となる接触角度については、CF4 と比較して 20 度近く向上していることがわかる。(接触角グラフ)

以下は実際にテストピースにC4F8をコーティングし、コーティングしていない部分(マスキング)との比較をした写真である。



C4F8をテスト成膜した部分のみ水の接触角度が大きい

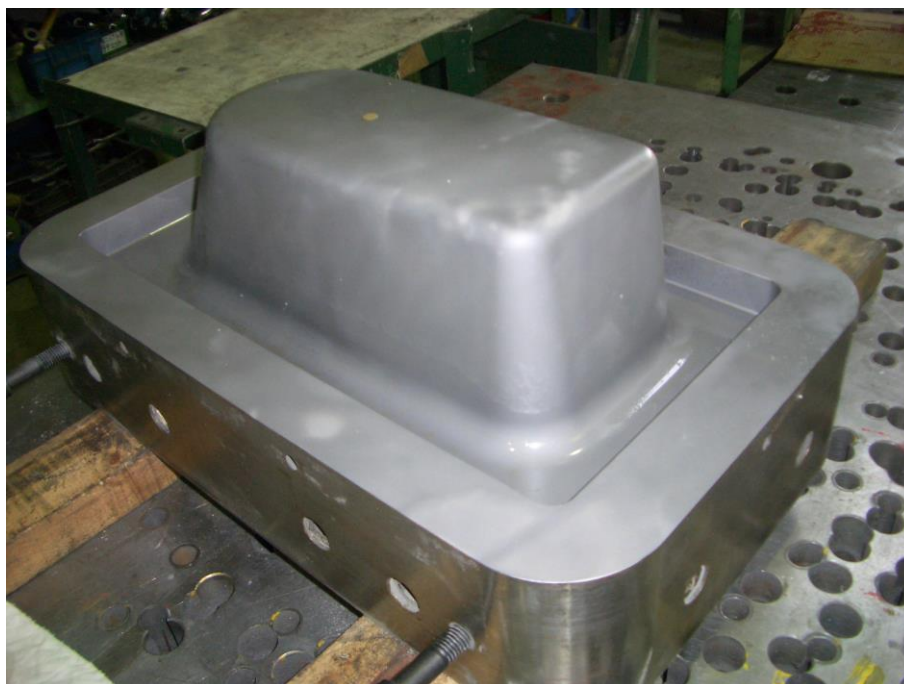


F含有量グラフ

また、Fの含有量についてもCF4と比較して割合が高くなっていることがデータによりわかる。  
(F含有量グラフ)

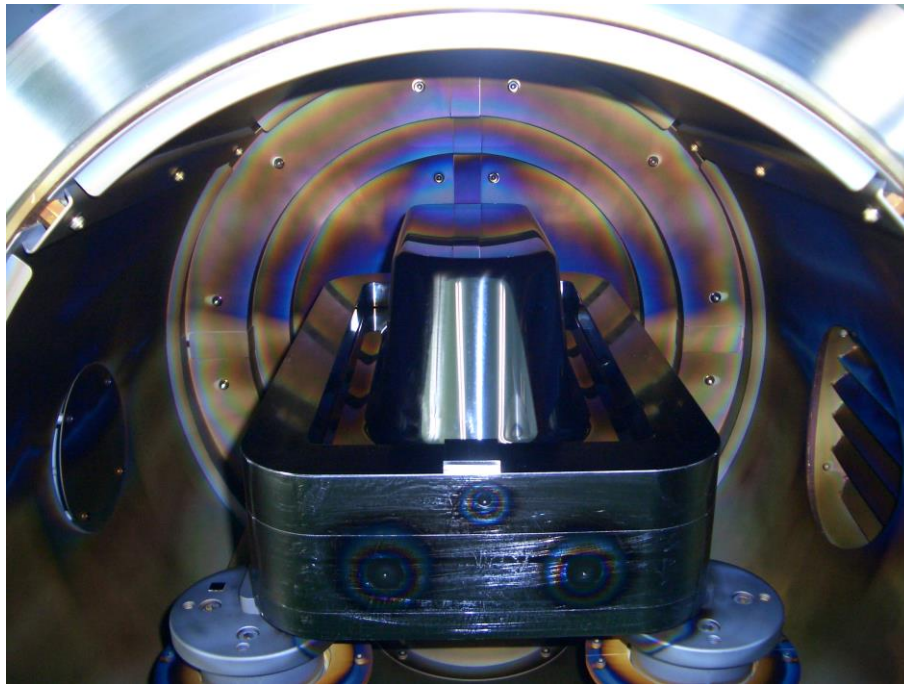
これらのデータから、C4F8ガスをドーピングしたDLC膜を成膜することで、金型の樹脂に対する離型性を向上させられるのではないかと考えられる。

実際にテスト金型へ成膜をするために、CF4ドーピングDLCはサンドブラストにて剥離し、再度鏡面研磨を行った。



DLC膜をサンドブラストにて剥離した金型

次に、再研磨を行った金型に対し、C4F8ガスをドーピングしたDLCコーティングを行った。



C4F8を導入したDLCコーティッド金型

再度、プレス成形を行い、離型性の確認を行った。



DLCコーティングを改良し、再度試作

再コーティング後、再び試作を行ったが、結果的にはCF4ドーピングの金型と同様に、離型性に改善は見られなかった。やはり、DLC膜の金型への密着性については問題がなく、問題は樹脂とDLCの離型性ということであった。

金型に対しては凸型に成形品が凝着し、離型できない状態となるが、凹型に対しての離型性についても良いとは言えず、めっきと比較した場合、成形品の表面状態などが悪い。平成24年度のタイル金型に関してはそのような問題が特に見られなかったことから、製品形状による離型性の違いが大きいものと思われる。タイル形状と比較して深さのある浴槽が離型性をさらに悪くしていると考えられる。しかし、従来の工法であるクロムめっきではこのような深金型の離型性の問題をクリアしていることから、DLCコーティングについても、今後この課題をクリアしていきたいと考える。

小型のFRP金型によるプレステストにおける研究開発の成果としては、従来成形不可であった、FRP樹脂成形の深金型での成形に成功し、DLCコーティングにおいても剥離の無い密着性の良いコーティングを成功させた事である。

一方で、課題として、FRP樹脂とDLCコーティングの離型性の問題があげられる。離型性の改善を行うことで、DLC膜の耐久性についてもプレステストで確認することが出来る。そのために、事業終了後もさらにDLCコーティングのパラメータについて研究を深めていく必要があると考える。

### 第3章 全体総括

研究の初年度はまず、離型性に優れるシリコンなどをドーピングしたDLC膜を開発、金型表の摩耗を抑え、かつ今までより金型寿命を伸ばすために今までのクロムめっき処理より硬いダイナミック微小硬度2000以上、かつ膜厚5  $\mu\text{m}$ のDLC膜の開発に成功した。

2年目は、フッ素ドーピングDLC膜のパラメータを導出、実際にそれをコーティングしたタイルパターンテスト金型を使って、FRP樹脂のプレス成形を行った。

最終年度である今年度は、実際に設計した樹脂成型用のフッ素ドーピングDLCコーティングをミニチュアバスタブに施し、実際にFRPによるプレス実験を行った。このプレスの際に問題となる金型とフッ素ドーピングDLCコーティング間の密着性とフッ素ドーピングDLCコーティング間の離型性を水との接触角によって評価し、DLC成膜条件の設定にフィードバックさせた。その結果、今まで全くプレスできなかったFRP樹脂の成型が、50回程度まで成形できるようになった。今後、補完研究を通じて、DLC成膜条件の最適化や成形条件の精査を行い、所定の目的を達成できるようにする。その後速やかにDLCコーティングを用いたFRP大型金型技術を事業化を目指す。