

環境調和型機能性表面プロジェクト 研究概要集

平成23年2月23日

財団法人 神奈川科学技術アカデミー

目 次

総括	・ ・ ・ 1
業績	・ ・ ・ 9
研究体制及び組織	・ ・ ・ 23
研究報告	
高周波パルス大気圧プラズマ CVD 法による非晶質炭素膜の大面积・高速成膜技術の開発	・ ・ ・ 27
マイクロ波大気圧プラズマ CVD 法による複雑形状基材への高速成膜技術の開発	・ ・ ・ 33
高耐久性・超低フリクション摺動のための、軽合金等基材への DLC 成膜技術の開発	・ ・ ・ 41
光触媒および UV を前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の研究開発	・ ・ ・ 47
環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発	・ ・ ・ 49
電気化学検出法による微量めっき添加剤の濃度分析	・ ・ ・ 53

環境調和型機能性表面プロジェクト

事業総括 馬飼野 信一

(神奈川県産業技術センター 所長)

1. 緒言

「環境調和型機能性表面プロジェクト」は、財団法人神奈川科学技術アカデミー（KAST）に創設された新プログラムである「神奈川産学公結集共同研究事業（産学公プロジェクト）」の最初の事業として、平成18年4月1日から5年間のプロジェクトとして開始された。同年4月から平成21年3月までの3年間は、文部科学省「都市エリア産学官連携促進事業」（神奈川県東部臨海エリア）に採択され、国と神奈川県のマッチング事業として推進し、都市エリア事業終了後の事後評価（平成21年）において一定の評価を得ることが出来た。本報告書では、本プロジェクトの終了にあたり、これまでに得られた研究成果、事業成果を明らかにするとともに、今後の展開方針・構想を明らかにしたい。

2. 基本構想

欧州RoHS指令、ELV指令の施行を契機として、「環境に調和したものづくり」の波が世界に広がっている。「環境調和」が、素材加工から部品製造、組み立て加工といったサプライ・チェーンの全般における製造業の積極的な経営資源、競争力の源泉と認識されるようになって久しい。このような趨勢＝マクロニーズに応えるため、本プロジェクトは神奈川県、KAST、県内大学によって共同で企画された。

本プロジェクトの基本構想には二つの柱がある。

第1の柱は、製造業、とりわけ表面処理業界に対して、「環境調和」を中核的競争力とする新技術を現場で比較的短期間で活用することが可能な形で提供することである。

第2の柱は、プロジェクトで得られた技術シーズを、産業界に着実に移転してゆくための仕組みを研究開発と並行して整備・構築することである。

3. 全体計画と遂行方針

3. 1 研究テーマの設定

次の3つの研究テーマを設定した。設定のねらいを併せて述べる。

テーマ1：大気圧プラズマCVD法等によりダイヤモンドライクカーボン(DLC)を被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発

(テーマ設定のねらい)

DLC膜は元素構成から環境調和性が高い材料であるのみならず、硬度、耐摩耗性、高潤滑性といった優れた機能が着目され、近年実用化が大きく進んでいる。現状では成膜に高価な真空装置が必要であるが、これが大気圧下で可能となれば応用は格段に広がることが期待される。また、アルミ合金やプラスチックなど成膜が難しいとされてきた基材への応用拡大、市場相関性の高い評価技術の開発も重要な課題である。

テーマ2：光触媒およびUVを前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

(テーマ設定のねらい)

自動車の軽量化や電子部品の高細線化などのニーズが高まる中、樹脂めっき（無電解めっき）の用途は今後いっそう拡大してゆくものと思われる。樹脂表面におけるめっき層の密着性向上のために現在、主に使われているのはクロム酸などの環境負荷物質による前処理である。これを酸化チタンによる光触媒反応やUV照射を含めた光化学的処理に置き換えることによって、工程の環境負荷と、廃液処理コストを大幅に削減する効果が期待される。

テーマ3：環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発

(テーマ設定のねらい)

めっき工場に搬入される基材表面に残された異物を除去するめっき前処理工程やめっき後の後処理工程は、製品の仕上がりや歩留まりに直結する。これらを環境負荷の低い技術によって効率的に行

うことはめっき現場が日々直面する課題である。また基材表面の汚れの評価や、めっき浴の管理は、現在では熟練者の経験と勘に頼るところが大きい。これを簡易な測定法で置き換えてゆけば、次世代への技術継承に役立てることができる。

3. 2 成果移転のための仕組み形成

－「公共試作開発ラボ機能」の構築と「エコ・サーフェス研究会」

(1) 「公共試作開発ラボ機能」の構築

「2. 基本構想」で述べたように、成果移転の仕組み作りは本プロジェクトの当初目的の一つである。次の要件を満たす「公共試作開発ラボ機能」を構築し、プロジェクト終了後も「公」の責任として運用してゆくための基盤整備に取り組んだ。

- ① (半) 量産試作が可能な製造技術と設備。
- ② 簡便で市場相関性の高い評価技術。
- ③ ①、②をカスタマイズし、あるいは改良・改善する持続的な研究開発体制。
- ④ マネジメント、コーディネート体制。

研究進捗評価や方針検討にあたっては、この「公共試作開発ラボ機能」の構築に資するという観点を絶えず考慮に入れた。

(2) 「エコ・サーフェス研究会」の組織化と運営

研究活動と産業界のインターフェースとして、プロジェクト開始当初から「環境調和型表面研究会（略称：エコ・サーフェス研究会）」を3つの研究テーマごとに立ち上げ、研究成果を紹介することによって、応用志向の共同研究の機会を探った。また、各分科会には、順次作業部会（WG）を設置し、共同研究の実施主体として運用した。

3. 3 計画遂行の方針

3つの研究テーマは、「環境調和」という動機付けにおいて共通点はあるものの、それぞれ自立性の高いものであり、相互の直接的連関は必ずしも強くない。このような特徴を踏まえて、求心性・一体性を確保するために、「事業運営会議」を半期に1回程度開催し、「環境調和」、「公共試作開発ラボ機能」の構築という観点から研究進捗を評価して研究計画に反映させた。これは、研究者が多分野の専門家からの新しい知恵や発想に触れる機会ともなった。

4. 事業・研究体制

4. 1 事業体制

プロジェクトの一体的運営と産学公連携の促進を目的に次の体制をとった。

事業総括	馬来義弘（神奈川県産業技術センター 所長）（H18.4～H21.3）
	馬飼野信一（神奈川県産業技術センター 所長）（H21.4～H23.3）
研究顧問	本間英夫（関東学院大学工学部 教授）
中核機関	財団法人神奈川科学技術アカデミー（KAST）
	KAST科学技術コーディネーター 田巻一彦（H18.4～H22.3）

4. 2 研究体制

テーマ1：大気圧プラズマCVD法等によりダイヤモンドライクカーボンを被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発

研究リーダー：鈴木哲也（慶応義塾大学理工学部 教授）

共同研究参加機関：慶応義塾大学、神奈川県産業技術センター、KAST

エコ・サーフェス研究会・分科会参加登録者 107社（164名）平成23年1月末現在

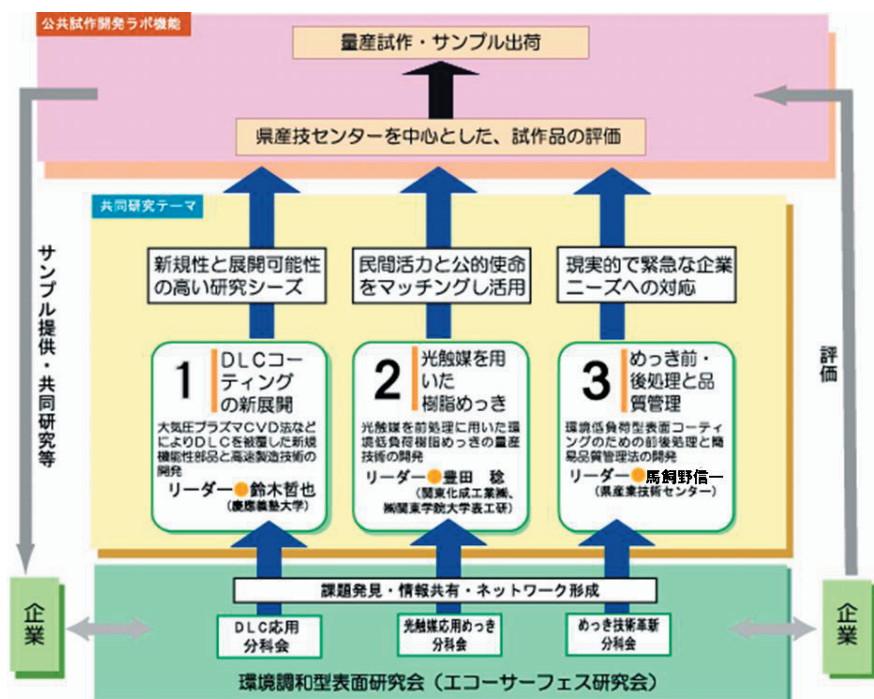
テーマ2：光触媒およびUVを前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

研究リーダー：豊田 稔（関東学院大学表面工学研究所 所長）

共同研究参加機関：関東学院大学表面工学研究所、関東化成工業株式会社

エコ・サーフェス研究会・分科会参加登録者 77社（99名）平成23年1月末現在

テーマ3：環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発
 研究リーダー：馬飼野信一（神奈川県産業技術センター 所長）
 共同研究参加機関：神奈川県メッキ工業組合、横浜市工業技術支援センター、
 山梨県工業技術センター
 エコ・サーフェス研究会・分科会参加登録者 56 社（71 名）平成 23 年 1 月末現在



5. 研究及び事業成果

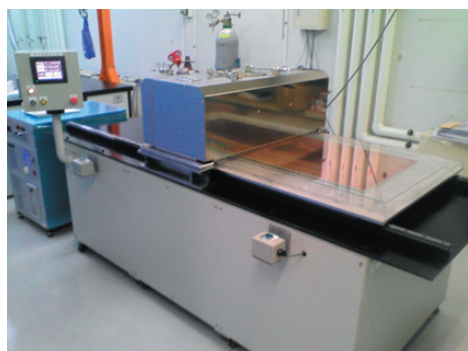
5. 1 研究成果

ここでは主たる成果を述べる。詳細は各グループの報告を参照されたい。

テーマ1：大気圧プラズマCVD法等によりダイヤモンドライクカーボンを被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発

（1）大面積・高速成膜装置の開発

大気圧プラズマCVD法による大面積・高速成膜装置として、平板搬送式及びロール to ロール式の2種の成膜装置を開発、試作した。「公共試作開発ラボ機能」の中核的装置としての活用を目指して諸条件の最適化を進めると共に、サンプルワークを行った。



平板搬送式成膜装置



ロール to ロール式成膜装置

(2) マイクロ波大気圧プラズマCVD法による複雑形状基材への高速成膜技術

高周波プラズマ法は基本的に平板基材にしか対応できない。そこで、三次元形状基材へも対応可能なリモート式マイクロ波プラズマ装置を設計、試作し、圧力条件を中心に諸条件の最適化を進めた。さらに、ペットボトル内面へのDLC被覆について、新たに大気圧着火システムを開発し、ダイレクト式マイクロ波プラズマによる高速成膜の検討を行った。



大気圧マイクロ波ダイレクトプラズマ装置

(3) 軟質基材へのDLCコーティング技術

タングステン微粒子によるショットピーニングを前処理に用いて、DLCをコーティングしたアルミニウムエンジン摺動部品の実用化を目指した。NEDOのプロジェクトも活用しながら、アルミピストン、ブロック材料仕様を決定するための技術開発を行うと共に、アルミブロック内周面へのDLCコーティング品の試作、およびエンジン実機でのエンジン性能向上評価試験を行った。

また、本技術開発のために創出したDLC膜の密着・耐摩耗性の評価法を「連続加重増加すべり試験法」として数件の依頼試験を受託した。



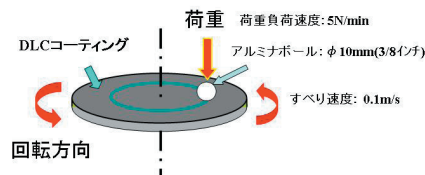
適用事例

アルミニウム合金製ピストン
タングステン微粒子ピーニング処理
⇒DLCコーティング

DLC膜の密着・耐摩耗性 評価方法の開発 依頼試験実施中

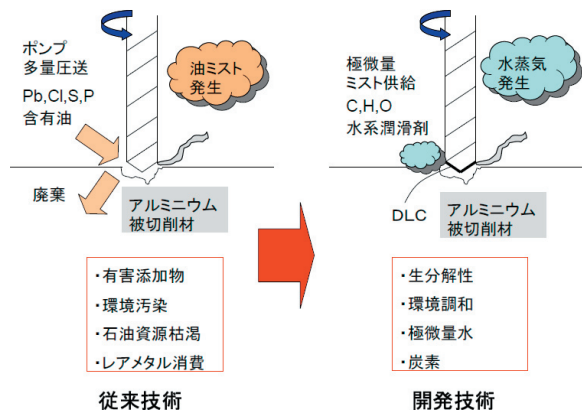
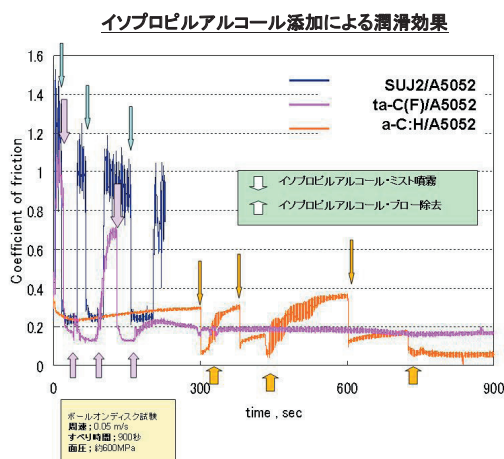


回転・荷重連続増加法



(4) DLC材料と環境調和型潤滑剤による低摩擦化技術

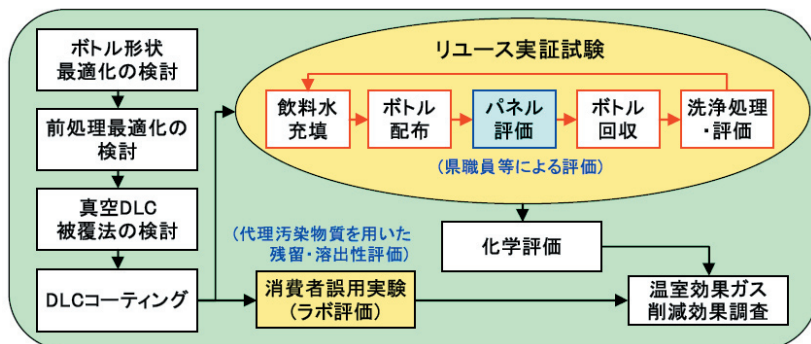
イソプロピルアルコールミスト潤滑下での、アルミディスクと水素フリーDLCである ta-C コーティングをしたボールの組み合わせで得られた低フリクション化の評価結果を基に、環境調和型のアルミ加工技術の可能性を見出した。この加工技術は、従来の工業用潤滑油を環境に優しいアルコール系水溶液の少量ミスト供給に変更することで、省資源かつ作業環境改善および循環ポンプの小型化による省エネルギー化、さらには、切削工具に ta-C コーティングを用いることにより低摩擦を実現し工具寿命の向上と省エネルギーにもつながる。



環境調和型アルミ加工技術コンセプト

(5) 経済産業省事業（慶應義塾大学からの再委託）の研究（平成21年度）

本テーマの成果と研究蓄積を活用し、ペットボトルのリユース適性実証試験を行った。ペットボトルに対しリユースボトルとして最適と考えられるDLC膜をボトル内面に成膜した。得られたDLC被膜ペットボトルを用いたリユース適性について、パネル試験及びラボシミュレーション試験により実証した。



DLC被覆済

未処理

テーマ2：光触媒およびUVを前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術の開発

クロム酸エッチングに替えて、＜酸化チタン光触媒＋UV照射＞あるいは＜UV単独照射＞によって、樹脂表面の平滑性を損なうことなく、きわめて密着性の高い樹脂めっきが可能であることを実証した。とりわけ後者（UV単独照射）の有効性を示す知見、実績の蓄積が進んだ。エレクトロニクス分野における高周波・高速化対応として、電気特性の優れた素材に導体損失の小さい平滑回路が望まれている。本技術の成果により、シクロオレフィンポリマーやポリイミド、液晶ポリマーなどにおいてめっき技術の適用拡大の可能性が示され、産業界から大きな関心を持たれた。また、半量産試作ラインに対応するためのロール to ロール式のUV照射装置、ロール to ロール式前処理ライン及びロール to ロール式めっきラインの導入によって、フィルム上への連続めっきが可能となり、「公共試作開発ラボ機能」のインフラが整い、40社以上に試作品を提供した。今後、量産技術の確立を目指す。

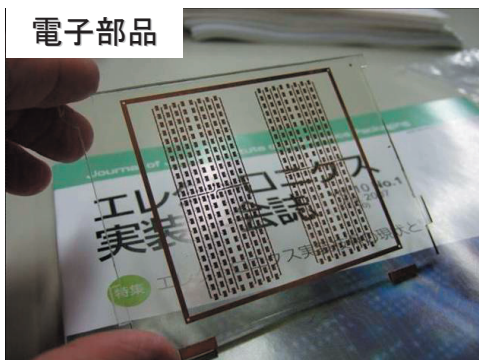


関東学院大学表面工学研究所内に整備されたロール to ロールめっきライン



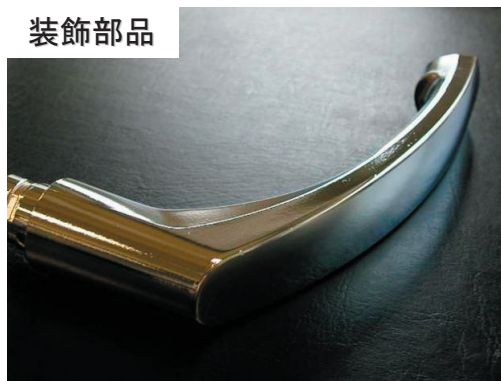
関東学院大学表面工学研究所内に整備された量産試作ライン（手前がUV照射装置）

電子部品



シクロオレフィンポリマー

装飾部品



ポリアミド

テーマ3：環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発

(1) めっき前処理／後処理に有効なインヒビターの選定

基材の洗浄（前処理）、めっき不良品の剥離、治具洗浄及び3価クロム化成処理などの後処理において、基材の溶出・損傷抑制や後処理液の超寿命化に効果のある一群のインヒビターを選定した。これらのインヒビターを「公共試作開発ラボ機能」において活用するため、企業への紹介に努めた。併せて予備的な実験データの蓄積を行った。

(2) 電気化学検出法による微量めっき添加剤の濃度分析

ダイヤモンド電極をセンサーとしたHPLC法により、ビアフィリング硫酸銅めっき中の微量添加剤（PEG4000、SPS）を定量性よく分離検出できる条件を見出した。また、光沢ニッケルワット浴添加剤や、各種界面活性剤などについても、同様の方法で高感度な検出が可能であることを確認した。

5. 2 エコ・サーフェス研究会の活動実績

各分科会の参加者登録者数と、活動実績を下記の表にまとめた。いずれの分科会においても、WGが形成され、次の活動を共同で取り組んでいる。（平成23年1月末現在）

表 分科会の開催概要（WG会合を含む）

分科会	のべ参加人数	開催場所と開催回数
DLC応用分科会	229名	かながわサイエンスパーク（KSP）4回 神奈川県産業技術センター 4回
光触媒応用めっき分科会	70名	中小企業センター 1回 関東学院大学・関内センター 2回
めっき技術革新分科会	196名	中小企業センター 5回 神奈川県産業技術センター 2回

<WGにおける共同研究>

DLC応用分科会（テーマ1関係）

二つのWGを形成し、共同研究に取り組んだ。

第1WG：DLC成膜装置の見学と研究成果の発表を行い、参加企業の要望をヒアリングした。

第2WG：会員のコーティング・メーカーの協力で、鋼、アルミ合金、硬質プラスチック基材へのコーティング試料を入手、DLCの膜特性およびプロジェクトが開発した手法で評価を行い、性能マッピングを行った。

光触媒応用めっき分科会（テーマ2関係）

「光化学前処理WG」を形成し、UV単独照射による前処理の効果確認を行った。

・想定された技術導入ステップ

第1段階：プロジェクト指定基材によるサンプル提供と評価。（原則無償）

第2段階：会員企業指定基材によるサンプル提供と評価。（有償）

第3段階：試作ラインによる半量産試作と評価。（有償）

めっき技術革新分科会（テーマ3関係）

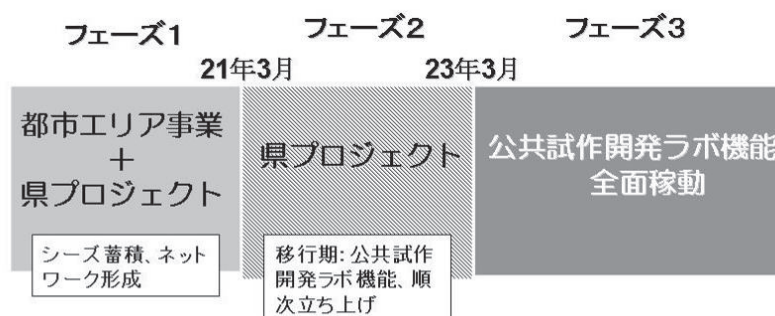
開発した新規インヒビターの性能確認と実用化検討を行った。

これら分科会及びWGの活動は、本プロジェクトの終了により活動を終了し、今後、「公共試作開発ラボ機能」の個別案件として対応する予定である。

6 公共試作開発ラボ機能の構築

「公共試作開発ラボ機能」の基本スケジュールは下図のとおりである。

平成 18 年度から平成 20 年度まで行った＜フェーズ 1:都市エリア+県プロジェクト＞の成果を受けて、公共試作開発ラボ機能の順次立ち上げを目的に、引き続き県単独のプロジェクトとして平成 21 年度から平成 22 年度まで＜フェーズ 2＞を展開した。＜フェーズ 2＞においては、これらシーズを製品（物）として具現化してゆくために必要な要素技術開発に企業と共同で取り組みながら、持続可能な「公共試作開発ラボ機能」の構築を進め、条件が整ったテーマから、プロジェクト終了後の＜フェーズ 3＞を待たずに順次立ち上げることとした。



各テーマにおける「公共試作開発ラボ機能」構築の状況は概略以下のとおりである。

※テーマ 1（DLC）においては、大面積成膜装置とロール装置及びガスバリア性評価装置を、神奈川県産業技術センターに設置し、同センターにおける体制を整備した。

※テーマ 2（光触媒応用めっき）については、（半）量産試作ラインを整備し、希望する企業との共同研究の体制を整えた。特に平成 20 年度に、（半）量産試作に対応するためのロール to ロール式 UV 照射装置およびめっきラインを導入し、「公共的試作ラボ機能」の拡充を行った。

※テーマ 3（めっき前、後処理）については、「新規インヒビターの実用化」をテーマとして想定しつつ、神奈川県産業技術センター及び横浜市工業技術支援センターの協力のもと、既存の静止めっきラインを活用した「公共試作開発ラボ機能」を横浜市工業技術支援センターに構築した。

7 課題と今後の展望

基本構想に記したように、本プロジェクトは、「環境調和」を中核的競争力とした新しい表面技術を創造するとともに、プロジェクトで得られた技術シーズを産業界に着実に移転していくための仕組みとして「公共試作開発ラボ機能」を構築することを目的として進めてきた。すなわち、技術シーズの創出はプロジェクトが終了する平成 22 年度で完了し、以後は「公共試作開発ラボ機能」を活用して技術シーズを産業界に移転していくという予定であった。しかし、プロジェクト期間中に研究開発が完了したものもあれば、プロジェクト終了後も研究開発を続行する必要があるものが出てきたというのが現状である。

プロジェクト期間中に研究開発がほぼ完了し、産業界への技術移転に着手したものとしては、テーマ 1 の中の「タングステン微粒子によるショットピーニングを前処理に用いて、DLC をコーティングしたアルミニウムエンジン摺動部品の実用化」と「DLC 膜の密着・耐摩耗性評価法」、及びテーマ 2 の「UV を前処理に用いた環境低負荷樹脂めっきの量産技術」が上げられ、「公共試作開発ラボ機能」を活用した今後の普及拡大が期待される。

また、技術シーズとしてはほぼ完成し、今後の技術移転が期待されるものとして、テーマ 1 の中の「ペットボトルのリユースを目的としたボトル内面の DLC 成膜」と「DLC 材料と環境調和型潤滑剤による低摩擦化技術」、及びテーマ 3 の中の「めっき液添加剤のダイヤモンド電極による定量」がある。

そして、プロジェクト終了後も研究開発を続行する必要があるものとして、テーマ 1 の中の「大気圧プラズマ CVD 法による大面積・高速成膜の開発」と「マイクロ波大気圧プラズマ CVD 法による複雑形状基材への高速成膜技術の開発」があるが、いずれも複数の大手企業から研究開発への参加希望が寄せられており、国等から予算を獲得して研究開発を完成させ、産業界へ技術移転したいと考えている。

なお、テーマ 3 の「環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理と簡易品質管理法の開発」に

関連した「公共試作開発ラボ機能」については、プロジェクト終了後も神奈川県産業技術センターと横浜市工業技術支援センターが連携して運営していく予定である。

神奈川県では、平成 16 年秋に策定した「インベスト神奈川（神奈川県産業集積促進方策）」を活用して研究所を新設・増設した世界トップレベルの企業により平成 17 年に「神奈川 R & D 推進協議会」を発足させ、県内中小企業の活性化を目的とした「神奈川 R & D ネットワーク構想」を推進してきた。これまで、この構想により数多くの技術連携が生まれてきたが、技術連携のネットワークを更に拡大するために平成 22 年 4 月、新たな取組を開始した。

新たな取組では、「神奈川 R & D 推進協議会」の新しいメンバーとして、インベスト神奈川を活用しない大企業や大学、更には K A S T も加わり、低炭素社会の構築や新規成長産業の育成を目指した研究会を立ち上げるとともに、オープンラボによる技術連携の促進を目指している。

プロジェクト終了後に予定している「公共試作開発ラボ機能」の全面稼働では、この「神奈川 R & D ネットワーク構想」の新たな取組との相乗効果により、できるだけ大きな成果が上がるよう努力していきたい。

業 績

【原著論文】

1. 寺西晃、杉本将治
最新「光触媒」－新たな応用展開と技術開発－〔事例・トピックス〕光触媒を用いた高密着性の樹脂めっき前処理技術、工業技術、vol. 55、12 号、p85-87、平成 18 年 7 月
2. 杉本将治、田代雄彦、別所毅、小岩一郎、本間英夫
UV および TiO₂ を用いた ABS 樹脂の改質効果
表面技術、vol. 57、No. 2、p162-166、平成 18 年 8 月 1 日
3. 別所毅、田代雄彦、杉本将治、本間英夫
光触媒として TiO₂ を用いた ABS 樹脂めっきのクロムフリーエッチング代替処理
エレクトロニクス実装学会誌、vol. 9、No. 6、p472-478、平成 18 年 9 月
4. 渡辺充広、松井貴一、杉本将治、本間英夫
シクロオレフィンポリマーへの平滑回形成
エレクトロニクス実装学会誌、vol. 10、p229-233、平成 19 年 5 月
5. 児玉英之、鈴木哲也
ダイヤモンドライクカーボン膜の実用化-現用と展望
表面技術、vol. 58、p567-571 平成 19 年 10 月 1 日
6. 渡辺充広、飯森陽介、松井貴一、石井卓也、杉本将治、本間英夫
UV を用いた液晶ポリマーの表面改質
エレクトロニクス実装学会誌、vol. 11、No. 2、p152-156、平成 20 年 3 月
7. 加納眞
アルミニウム合金基材への DLC コーティング膜の密着・耐摩耗性向上技術
セラミックス、vol. 43、No. 8、p674 平成 20 年 8 月号
8. 渡辺充広、杉本将治、本間英夫
平滑な樹脂基板上へのメタライゼーション
表面技術、vol. 58、No. 12、p774-778、平成 20 年 8 月 1 日
9. 加納眞
アルミニウム合金基材への DLC コーティング膜の密着・耐摩耗性向上技術
工業材料、vol. 56、No. 9 平成 20 年 9 月号
10. 井上浩徳、馬場邦人、渡辺充広、本間英夫
光触媒および UV を前処理に用いた導電微粒子の作製
エレクトロニクス実装学会誌 vol. 12、No. 3、2009. 5
11. 長谷川光泉（東邦大）、北村範子（東邦大）、寺田一志（東邦大）、上條亜紀（横浜市大）、児玉英之（神奈川科学技術アカデミー）、石川治（東大）、今野謙次郎（東大）、斉藤延人（東大）、田中実（東大）、高橋孝喜（東大）、吉本幸洋（慶応大）、堀田篤（慶応大）、鈴木哲也（慶応大）
生体材料の最新開発動向 ダイヤモンドライクカーボン膜を被覆した医療デバイスの開発
工業材料、vol. 57、No. 6、p42-47、平成 21 年 6 月号

12. 杉本将治
UV 照射をエッチング代替処理として適用した新しい樹脂めっき方法 (UV プロセス)
表面技術協会、vol. 61、No. 2、p197、2010
13. 杉本将治
UV プロセスによる各種樹脂材料へのめっき
材料の化学と工学 47(2)1、p13-16(2010. 4)
14. 西谷伴子、川口明廣、本間英夫
ダイヤモンド電極を利用する銅めっき浴用添加剤の電気化学的分析
表面技術協会、vol. 61、No. 8、p597-601、2010 年 8 月 1 日
15. 渡辺充広、杉本将治、本間英夫
各種基材への平滑回路形成のためのめっきプロセス
エレクトロニクス実装学会誌、vol. 13、No. 5、page383、2010 年 8 月
16. 白倉昌、畔柳智栄子、鈴木哲也
炭素被膜処理で可能になる そのまま再利用が可能なペットボトル
Material Stage 10 月号、vol. 10-7、No. 115、page(s) 16-18、2010 年 10 月 10 日
17. 西谷伴子、本間英夫
高速液体クロマトグラフィー法を利用したピアフィリング硫酸銅めっき用添加剤の濃度分析
表面技術協会、vol. 62、No. 4、2011 年 4 月掲載予定
18. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫、鈴木哲也
連続荷重増加すべり試験を用いた DLC 膜の損傷形態に関する研究
神奈川県産業技術センター研究報告、No. 16/2010
19. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞
低環境負荷潤滑剤を用いた DLC 膜の低摩擦特性に関する研究
神奈川県産業技術センター研究報告、No. 16/2010
20. H. Kodama, S. Iizumi, M. Nakaya, A. Shirakura, A. Hotta, and T. Suzuki
Properties of Amorphous Carbon Films Synthesized by Atmospheric Pressure Glow Plasma CVD Method
Journal of Photopolymer Science and Technology (p673-678)
21. K. Yoshida, T. Horiuchi, M. Kanou, M. Kumagai
Effect of Organic Acid on Friction and Wear Properties of DLC Coating
Tribology Online (vol. 3、No. 3、p200-204)
22. T. Horiuchi, K. Yoshida, M. Kano, M. Kumagai, T. Suzuki
Evaluation of DLC Coating Damage in Delamination and Wear Tests
WEAR
23. Kotoku Inoue, Kiichi Matsui, Mitsuhiro Watanabe, Ichiro Koiwa, Hideo Honma
Surface Modification of Polyimide Using UV Light and Formation of Circuit Patterns
表面技術協会、vol. 59、p47-50
24. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
Effect of tribochemical reacted film on friction and wear properties of DLC
Plasma processes and Polymers
2009. 6、S96-S101

25. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫
Evaluation of adhesion and wear resistance of DLC film coated by various deposition methods
Plasma Processes and Polymers
2009. 6、410-416
26. K.U. Inoue, K. Matsui, M. Watanabe and H. Honma
Effect of UV irradiation on electroless Cu-Ni-P plating on cycloolefin polymer
Transactions of the Institute of Metal Finishing
vol.87、No.1、2009
27. Takeharu Sugiyama, Yosuke Iimori, Kunihito Baba, M. Watanabe and H. Honma
Surface Metallization on High Temperature Liquid-Crystal-Polymer Film by UV-Irradiation Process
vol.156、No.9、2009

【総説】

1. 西谷伴子
Diamond Electrochemistry 書評
NEW DIAMONS 第94号、Vol.25、No.3、p65(2009)
2. 白倉昌、鈴木哲也
DLC のガスバリア特性
NEW DIAMOND 26 (1)、p40、2010
3. DLC 特集 自動車部品への展—エンジン部品関係—
NEW DIAMOND 1月号
4. 白倉昌
ペットボトルのリユースに向けた実証試験
グローバルネット第235号、vol.235、page6-7、2010年6月15日
5. 鈴木哲也
ダイヤモンドライクカーボン薄膜の現状とペットボトルのリユースへの応用
グローバルネット第235号、vol.235、page4-5、2010年6月15日

【口頭発表】

国内

1. 植田恭輔、児玉英之、飯泉智、中谷正樹、白倉晶、堀田篤、鈴木哲也
大気圧グロープラズマ技術を用いた高ガスバリア非晶質炭素膜の作製
表面技術協会 第114回講演大会、平成18年10月14日
2. 杉本将治
光触媒によるABS樹脂改質処理メカニズム
表面技術協会、平成18年10月14日
3. 児玉英之、飯泉智、中谷正樹、白倉晶、堀田篤、鈴木哲也
大気圧グロープラズマ技術による高ガスバリア炭素膜の作製
平成18年度神奈川県産学公交流研究発表会、平成18年10月20日
4. 菊地有香、佐々木幸夫、川口明廣、西谷伴子、高見和清
表面処理用添加剤のダイヤモンド電極による管理
平成18年度神奈川県産学公交流研究発表会、平成18年10月20日

5. 西谷伴子、川口明廣、菊地有香
表面処理用インヒビターの管理－酸性化成処理液用インヒビター濃度の測定とその濃度変化－
平成 18 年度神奈川県産学公交流研究発表会、平成 18 年 10 月 20 日
6. 高見和清、西谷伴子、菊地有香、桜田郁雄、川口明廣
表面処理薬剤のダイヤモンド電極による検出
平成 18 年度神奈川県産学公交流研究発表会、平成 18 年 10 月 20 日
7. 川口明廣、高見和清、祖父江和治、高橋亮、国松昌幸、伊藤健、熊谷正夫、水沼高志、田中聡美、西谷伴子、菊地有香、佐々木幸夫
環境低負荷型表面コーティングのための表面処理－前処理関連技術－
平成 18 年度神奈川県産学公交流研究発表会、平成 18 年 10 月 20 日
8. 児玉英之
大気圧プラズマによる非晶質炭素膜の作製
日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会 第 78 回研究会、平成 18 年 10 月 30 日
9. 児玉英之、熊谷正夫、加納眞、鈴木哲也
大面積処理を目指した連続処理型大気圧プラズマ CVD 装置の開発
第 20 回ダイヤモンドシンポジウム、平成 18 年 11 月 21 日～22 日
10. 杉本将治
UV および光触媒を用いた ABS 樹脂の改質処理
マテリアルライフ学会、平成 19 年 1 月 26 日
11. 西谷伴子、川口明廣、高見和清、菊地有香、桜田郁雄
表面処理用添加剤のダイヤモンド電極による分析
表面技術協会 第 115 回講演大会、平成 19 年 3 月 9 日
12. 川口明廣、高見和清、祖父江和治、高橋亮、国松昌幸、伊藤健、西谷伴子、菊地有香、佐々木幸夫、栗原敏郎
金属表面の汚れと導電率
表面技術協会 第 115 回講演大会、平成 19 年 3 月 9 日
13. 滝川浩史、彦坂博紀、田上英人、益城孝行、長谷川祐史、滝真、神谷雅男、熊谷正夫
Y 字状フィルタードアーク蒸着装置の開発
プラズマ応用科学会第 14 回年会、平成 19 年 3 月 16 日～17 日
14. 滝川浩史、彦坂博紀、田上英人、益城孝行、長谷川祐史、滝真、神谷雅男、熊谷正夫
Y 字状フィルタードアーク蒸着装置で成膜した TiAlN の膜質評価
第 54 回応用物理学関係連合講演会、平成 19 年 3 月 29 日
15. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
潤滑下 DLC 膜の摩擦特性（第 1 報）
トライボロジー会議 2007 春 東京、平成 19 年 5 月 28 日
16. 児玉英之、熊谷正夫、加納眞、堀田篤、鈴木哲也
大気圧プラズマによる高分子基板への非晶質炭素膜の合成
24th Conference of Photopolymer Science and Technology Conference Program、平成 19 年 6 月 28 日
17. 神谷雅男、田上英人、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫
T 字状フィルタードアーク蒸着装置で作製した DLC 膜の膜質

2007 年冬季 第 68 回応用物理学会学術講演会、平成 19 年 9 月 5 日

18. 高野久美子、末光創、児玉英之、鈴木哲也
大気圧プラズマによる非晶質炭素膜の大面積コーティング
表面技術協会 第 116 回講演大会、平成 19 年 9 月 18 日
19. 飯森陽介、松井貴一、杉本将治、石田卓也、渡辺充広、本間英夫
UV による改質処理を用いた液晶ポリマー上への無電解銅めっき
表面技術協会 第 116 回講演大会、平成 19 年 9 月 19 日
20. 西谷伴子、川口明廣、高見和清、桜田郁雄
ダイヤモンド電極を利用したノニオン系界面活性剤の評価
表面技術協会 第 116 回講演大会、平成 19 年 9 月 19 日
21. 川口明廣、西谷伴子、栗原敏郎
めっき工場における治具等の酸洗浄
表面技術協会 第 116 回講演大会、平成 19 年 9 月 19 日
22. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
有機酸の DLC 摩擦摩耗特性に及ぼす影響－潤滑下 DLC 膜の摩擦摩耗特性（第 2 報）
トライボロジー会議 2007 秋 佐賀、平成 19 年 9 月 27 日
23. 鈴木哲也
大気圧プラズマ CVD 法等によりダイヤモンドライクカーボン（DLC）を被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発
平成 19 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 19 年 10 月 25 日
24. 児玉英之、高野久美子、末光創、加納眞、熊谷正夫、鈴木哲也
大気圧プラズマによる大面積への非晶質炭素膜合成
平成 19 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 19 年 10 月 25 日
25. 西谷伴子、川口明廣
めっき前後処理の素材溶解に関する一考察
平成 19 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 19 年 10 月 25 日
26. 神谷信行、安達孝之、和光利弥、川口明廣、西谷伴子
電気化学技術を活用した汚れ検知テスター
平成 19 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 19 年 10 月 25 日
27. 熊谷正夫
DLC の構造解析の課題
第 83 回日本学術振興会プラズマ材料科学第 153 委員会、平成 19 年 11 月 19 日
28. 加納眞
摺動部分への DLC コーティング適用技術
METEC '08 第 37 回表面処理材料総合展、平成 20 年 2 月 13 日
29. 杉本将治、田代雄彦、別所毅、小岩一郎、本間英夫
UV および TiO_2 を用いた ABS 樹脂の改質効果
表面技術協会 第 117 回講演大会、平成 20 年 3 月 12 日
30. 飯森陽介、井上浩徳、田代雄彦、渡辺充広、本間英夫
UV 改質処理によるエポキシ系樹脂上へのメタルライジング

表面技術協会 第117回講演大会、平成20年3月14日

31. 清田浩之、井上浩徳、田代雄彦、渡辺充広、本間英夫
UV照射を前処理として用いたエポキシ系樹脂へのメタライゼーション
第22回エレクトロニクス実装学会講演大会、平成20年3月18日
32. 田上英人、神谷雅男、益城孝行、桶真一郎、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫、石川剛史
アルゴンアークプラズマビームの発生と薄膜形成前処理への応用
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会、平成20年3月27日
33. 益城孝行、田上英人、桶真一郎、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、神谷雅男、熊谷正夫、石川剛史
T字状フィルタードアーク蒸着装置を用いた ta-C : N 膜の合成
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会、平成20年3月29日
34. 神谷雅男、田上英人、益城孝行、桶真一郎、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫、石川剛史
フィルタードアークプラズマを用いた Si 含有 DLC 膜の PVD/CVD ハイブリッド成膜
2008年春季第55回応用物理学関係連合講演会、平成20年3月29日
35. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
乳酸 DLC 摩擦摩耗特性に及ぼす影響
トライボロジー会議 2008 春 東京、平成20年5月14日
36. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫、鈴木哲也
密着・磨耗性評価試験による DLC 膜の損傷評価
トライボロジー会議 2008 春 東京、平成20年5月14日
37. 鈴木哲也
ダイヤモンドライクカーボン (DLC) と自動車産業—大気圧プラズマ法によるダイヤモンドライクカーボン薄膜の高速合成及び大面積化—
日仏自動車環境産業セミナー、平成20年5月19日
38. 児玉英之
大気圧プラズマによる酸素系薄膜の大面積堆積
プラズマ材料化学第153委員会第87回研究会、平成20年7月1日
39. 加納眞
潤滑下における DLC の低摩擦特性
表面技術協会 第118回講演大会、平成20年9月1日～3日
40. 飯森陽介、井上浩徳、杉本将治、渡辺充広、本間英夫
UV改質処理を用いたシクロオレフィンポリマーフィルム上へのメタライゼーション
表面技術協会 第118回講演大会、平成20年9月1日～3日
41. 西谷伴子、川口明廣、本間英夫
ボロンドープダイヤモンドを利用しためっき添加剤の分析
表面技術協会 第118回講演大会、平成20年9月1日
42. 川口明廣、西谷伴子、神谷信行
金属表面汚染の電気化学的計測
表面技術協会 第118回講演大会、平成20年9月2日

43. 田上英人、神谷雅男、桶真一郎、須田善行、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫、加納眞、石川剛史
T字状フィルタードアーク蒸着装置を用いて作製した DLC 膜の TEM 観察
2008 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会、平成 20 年 9 月 2 日
44. 神谷雅男、田上英人、桶真一郎、須田善行、滝川浩史、瀧真、長谷川祐史、熊谷正夫、加納眞、石川剛史、安井治之
T字状フィルタードアーク蒸着装置で作製した DLC 膜の過熱テスト
2008 年秋季 第 69 回応用物理学会学術講演会、平成 20 年 9 月 2 日
45. 豊田稔、渡辺充広、寺西晃、田代雄彦、杉本将治、本間英夫
自動車部品におけるプラスチックめっき技術と動向
SURTECH 2008、平成 20 年 9 月 10 日
46. 加納眞
DLC とアルミニウムとの摩擦におよぼすアルコール潤滑の影響
トライボロジー会議 2008 秋 名古屋、平成 20 年 9 月 16 日～19 日
47. 杉本将治、本間英夫
UV 照射を用いた樹脂表面改質におけるめっき密着メカニズム
ナノプレーティング研究会 第 27 回例会、平成 20 年 9 月 30 日
48. 本間英夫
プラスチック上へのめっきの現状と将来
ナノプレーティング研究会 第 27 回例会、平成 20 年 9 月 30 日
49. 児玉英之
大気圧プラズマ技術を用いた非晶質炭素膜の高速合成
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
50. 鈴木哲也
大気圧プラズマ CVD 法により DLC 膜を被覆した新規機能性部品と高速製造技術の開発
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
51. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫、三橋雅彦、金子智
軟質基材への DLC 膜密着性向上に関する研究
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
52. 加納眞、熊谷正夫、堀内崇弘、吉田健太郎
DLC コーティング適用技術の進展
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
53. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
潤滑下 DLC 膜の摩擦磨耗特性
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
54. 杉本将治、本間英夫
表面工学研究所の活動状況
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
55. 川口明廣、西谷伴子
めっき前・後処理と品質管理の現状と課題
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日

56. 加藤裕康、川口明廣、西谷伴子
不純金属抑制剤「フェロマスク・K」のモニタリングの結果
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
57. 西谷伴子、川口明廣
めっき添加剤分析におけるボロンドープダイヤモンドの有用性
平成 20 年度神奈川県ものづくり技術交流会、平成 20 年 10 月 16 日
58. 高野久美子、児玉英之、鈴木哲也
リモート式大気圧プラズマ CVD 法による非晶質炭素膜の合成
第 22 回ダイヤモンドシンポジウム、平成 20 年 10 月 21 日
59. 児玉英之、高野久美子、鈴木哲也
誘電体バリア放電法による非晶質炭素膜の大面积合成
第 22 回ダイヤモンドシンポジウム、平成 20 年 10 月 21 日
60. 杉本将治
UV および TiO₂ を用いた ABS 樹脂の改質効果
表面処理材の機能特性評価部会 11 月例会、平成 20 年 11 月 7 日
61. 加納眞、熊谷正夫、堀内崇弘、吉田健太郎
DLC コーティング適用技術の新展開
日本トライボロジー学会春期大会、2009 年 5 月
62. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
低環境負荷物質潤滑下における DLC の摩擦摩耗特性に及ぼす表面状態の影響
日本トライボロジー学会春期大会、2009 年 5 月
63. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫
剥離・摩耗試験法を用いた DLC 膜の損傷評価
日本トライボロジー学会春期大会、2009 年 5 月
64. 加納眞
DLC コーティング適用技術と課題
表面改質・硬化部会/材料機能ドライヴ部会合同例会
2009 年 6 月 17 日
65. 加納眞
DLC コーティング適用技術と進展
日刊工業新聞社セミナー
2009 年 7 月 10 日、8 月 28 日
66. 加納眞、熊谷正夫、堀内崇弘、吉田健太郎
Advanced technology of applying DLC coating
World Tribology Congress、2009 年 9 月、Kyoto
67. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫
Evaluation of adhesion and wear resistance of DLC films
World Tribology Congress、2009 年 9 月、Kyoto
68. 吉田健太郎、堀内崇弘、熊谷正夫
Friction and wear properties of DLC coatings under boundary lubrication

69. 加納眞
アルミニウム合金基板への DLC コーティング技術
第 8 回微粒子衝突表面改質研究会技術講演会
2009 年 9 月 18 日
70. 西谷伴子、川口明廣、中丸弥一郎、本間英夫
光沢ニッケルワット欲添加剤の電気化学的分析
表面技術協会 第 120 回講演大会、幕張メッセ国際会議場、2009 年 9 月 18 日
71. 西村宜幸、馬場邦人、渡辺充広、本間英夫
UV 改質処理を用いたシクロオレフィンポリマー上へのメタライゼーション
表面技術協会 第 120 回講演大会、2009 年 9 月 18 日
72. 田中慎也、金森元気、田代雄彦、渡辺充広、本間英夫
各基板材料への高密着シード層めっきの形成
表面技術協会 第 120 回講演大会、2009 年 9 月 18 日
73. 加藤友人、加藤育洋、渡辺充広、本間英夫
Cu 混合触媒溶液を用いた絶縁樹脂上へのメタライジング
表面技術協会 第 120 回講演大会、2009 年 9 月 18 日
74. 渡邊敏行（神奈川科学技術アカデミー）、児玉英之（神奈川科学技術アカデミー）
大気圧プラズマを用いた非晶質炭素膜合成
神奈川県ものづくり技術交流会 DLC コーティング技術フォーラム、平成 21 年 10 月 22 日
75. 加納眞、熊谷正夫、堀内崇弘、吉田健太郎
DLC コーティング適用技術の発展
神奈川県ものづくり技術交流会、2009 年 10 月 22 日
76. 堀内崇弘、吉田健太郎、加納眞、熊谷正夫
DLC 膜の密着・耐摩耗性の評価手法に関する研究
神奈川県ものづくり技術交流会、2009 年 10 月 22 日
77. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、熊谷正夫
潤滑下 DLC 膜の摩擦特性に及ぼす表面状態の影響
神奈川県ものづくり技術交流会、2009 年 10 月 22 日
78. 三橋雅彦、加納眞、堀内崇弘、吉田健太郎、熊谷正夫
樹脂機材上にコーティングした DLC 薄膜の製作と評価（その 2）
神奈川県ものづくり技術交流会、2009 年 10 月 22 日
79. 西谷伴子
電気化学検出法による微量めっき添加剤の分析
㈱表面工学研究所講演会、関内メディアセンター、2009 年 10 月 23 日
80. 加納眞
DLC コーティング適用技術の進展
第 33 回材料技術研究会協会新技術公開セミナー
2009 年 10 月 30 日

81. 加納眞
DLC コーティングの適用技術
第 38 回応用物理学会薄膜・表面物理基礎講座
2009 年 11 月 6 日
82. 白倉晃
ダイヤモンドのような硬い炭素膜を利用した環境にやさしい製品開発—繰り返し使えるペットボトルを目指して—
かながわ科学技術フェア、2009 年 11 月 19 日
83. 馬場邦人
環境に優しいプラめっきの前処理方法の提案
第 39 回表面処理材料総合展 (METEC' 10)、2010 年 2 月 9 日
84. 加納眞
DLC 事例・環境対応
日本熱処理技術協会第 4 回熱処理技術セミナー
2010 年 2 月 19 日
85. 加納眞
DLC 応用の現状
埼玉県次世代ものづくり技術交流会
2010 年 3 月 9 日
86. 金森元気、田中慎也、渡辺充広、本間英夫
ガラスエキスポ樹脂上を用いた高密着シード層の形成
第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、2010 年 3 月 10 日
87. 西村宜幸、新城沙耶加、馬場邦人、渡辺充広、本間英夫
UV 改質処理を用いたシクロオレフィンポリマーフィルム上へのメタライジング
第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、2010 年 3 月 11 日
88. 金田龍馬、田代雄彦、杉本将治、渡辺充広、本間英夫
大気 UV 処理を用いた平滑なエポキシ樹脂へのめっき
第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、2010 年 3 月 11 日
89. 加藤友人、馬場邦人、渡辺充広、本間英夫
無電解めっきにおける Cu を用いた触媒法の検討
第 24 回エレクトロニクス実装学会講演大会、2010 年 3 月 11 日
90. 加納眞
表面処理 1 主に DLC
自動車技術会中部支部第 2 回技術交流会
2010 年 3 月 12 日
91. 井上浩徳、馬場邦人、杉山武晴、渡辺充広、本間英夫
Pu 混合触媒に代わる無電解めっき用 Cu 混合触媒の検討
表面技術協会 第 121 回講演大会、2010 年 3 月 15 日
92. 馬場邦人、田代雄彦、渡辺充広、本間英夫
環境調和型外装品めっきの可能性
表面技術協会 第 121 回講演大会、2010 年 3 月 15 日

93. 田中慎也、金森元気、渡辺充広、本間英夫
絶縁樹脂上への高密着皮膜の形成
表面技術協会 第121回講演大会、2010年3月15日
94. 渡辺剛志、井上洋介、西谷伴子、栄長泰明
ホウ素ドーパダイヤモンド電極を用いたOHラジカルの電気化学的発生と分析応用
電気化学大会第77回大会、富士大学、2010年3月29日
95. 遠藤康博、湯川秀憲、濱野浩司、渡辺充広、本間英夫
プラスチック導波管の表面改質によるめっき密着力および高周波特性の向上
第21回年次大会講演会（東京）、プラスチック成形加工学会、2010年6月2日
96. 棚橋直樹、多田充、田中公章、渡辺充広、本間英夫
電子機器向け銅めっきシクロオレフィンポリマー基盤の開発
第21回年次大会講演会（東京）、プラスチック成形加工学会、2010年6月2日
97. 杉本将治
電気化学的手法による表面・界面の制御—機能膜の創製
科学・技術フェスタ in 京都、2010年6月5日
98. 白倉昌、吉本幸洋、永島壮、立元洋平、鈴木哲也
DLC被覆ペットボトルのリユース適性に関する研究
日本包装学会第19回年次大会、2010年7月8日
99. 堀内崇弘
構造の異なるダイヤモンドライクカーボン膜の損傷挙動に関する研究
博士学位請求論文公聴会、慶應義塾大学矢上キャンパス、2010年8月6日
100. 吉田健太郎、堀内崇弘、加納眞、益子正文
低環境負荷物質潤滑下におけるDLCの低摩擦特性に及ぼす表面状態の影響
日本トライボロジー学会秋季大会2010福井県（福井大学）、2010年9月15日
101. 川口明廣
神奈川県公設試の表面技術の取組みと公共試作開発ラボについて
神奈川表面技術研究会、2010年9月17日
102. 熊谷正夫
DLC膜の評価・分析法
ダイヤモンドライクカーボン膜を「作る・使う・評価する」講演会
神奈川科学技術アカデミー（KSP）、2010年9月20日
103. 加納眞
DLC膜の潤滑特性と応用可能性
ダイヤモンドライクカーボン膜を「作る・使う・評価する」講演会
神奈川科学技術アカデミー（KSP）、2010年9月20日
104. 鈴木哲也
大気圧プラズマによる大面積への非晶質炭素膜合成
神奈川県ものづくり技術交流会、2010年10月14日
105. 渡邊敏行
大気圧プラズマCVD法による非晶質炭素膜の合成

神奈川県ものづくり技術交流会、2010 年 10 月 14 日

106. 加納眞

DLC コーティング適用技術の進展

神奈川県ものづくり技術交流会、2010 年 10 月 14 日

107. 堀内崇弘

膜種の異なる DLC 膜の損傷形態に関する評価

神奈川県ものづくり技術交流会、2010 年 10 月 14 日

108. 吉田健太郎

低環境負荷物質潤滑下における DLC の低摩擦特性に及ぼす表面状態の影響

神奈川県ものづくり技術交流会、2010 年 10 月 14 日

109. 白倉昌

ダイヤモンドのような硬い炭素膜を利用した環境にやさしい製品開発～繰り返し使えるペットボトルを目指して～

神奈川科学技術フェア 2009、横浜新都心プラザ、2010 年 10 月 19 日

110. 白倉昌、吉本幸洋、鈴木哲也

リユースに適した DLC 被覆ペットボトルの開発

第 24 回ダイヤモンドシンポジウム、東京工業大学 大岡山キャンパス西 9 号館、2010 年 11 月 17 日

111. 西谷伴子、本間英夫

HPLC 法によるピアフィリング硫酸銅めっき添加剤の濃度分析

表面技術協会 第 123 回講演大会、2011 年 3 月 17 日

112. 田中慎也、鈴木慎二、馬場邦人、杉本将治、渡辺充広、本間英夫

UV プロセスによる平滑樹脂上への高密着銅皮膜の形成

表面技術協会 第 123 回講演大会、2011 年 3 月 18 日

113. 新城沙耶加、馬場邦人、田代雄彦、渡辺充広、本間英夫

異方性無電解めっきによる樹脂上への直接配線形成法

表面技術協会 第 123 回講演大会、2011 年 3 月 18 日

114. 馬場邦人、田代雄彦、渡辺充広、本間英夫

変性ポリフェニレンエーテル材への無電解めっき

表面技術協会 第 123 回講演大会、2011 年 3 月 18 日

国外

1. Hideyuki Kodama

Properties of Amorphous Carbon Films Synthesized by Atmospheric Pressure Glow Plasma CVD Method
23th Conference of Photopolymer Science and Technology Conference、Jun. 29, 2006

2. Makoto Kano, Yoshiteru Yasuda, Takumaru Sagawa, Takafumi Ueno, Jiping Ye, Jean-Michel Martin

SUPERLUBRICITY GENERATED BY MATERIAL COMBINATION OF ta-C/ta-C COATING LUBRICATED WITH GLYCERIN
The Third Asia International Conference on Tribology、Oct. 17, 2006

3. Hideyuki Kodama, Satoshi Iizumi, Masaki Nakaya, Akira Shirakura, Atsushi Hotta, Tetsuya Suzuki

Gas Barrier Properties of Amorphous Carbon Films Synthesized by Atmospheric Pressure Glow Plasma CVD Method
Materials Research Society 2006 Fall Meeting、Nov. 28, 2006

4. Kiichi Matsui, Kumiko Ishikawa, Kotoku Inoue, Mitsuhiro Watanabe, Ichiro Koiwa, Hideo Honma
Surface Modification of Polyimide Films Using UV Irradiation for Fine Pattern Fabrication
International Conference on Electronics Packaging 2007、Apr. 19, 2007
5. H. Kodama, S. Suemitsu, M. Nakaya, A. Hotta, T. Suzuki
Sythesis of functional Amorphous Carbon Films Under Atmospheric Pressure for Food Packeage
The International Conference On Metallurgical Coatings And Thin Films、Apr. 25, 2007
6. H. Kodama, M. Watanabe, A. Hotta, T. Suzuki
Synthesis of amorphous carbon films on metal substrates under atmospheric pressure
New Diamond and Nano Carbons 2007、May. 30, 2007
7. Masao Kamiya, Hideto Tanoue, Hirofumi Takigawa, Makoto Taki, Yushi Hasegawa, Masao Kumagai
Preparation of various DLC films by T-FAD and their heat-resistivity
The 9th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes、Jun. 6, 2007
8. Kiichi Matsui, Kotoku Inoue, YoungGwan Ko, Mitsuhiro Watanabe, Hideo Honma
Surface Modification of Polyimide Using UV for the Metallization
212th Meeting of The Electrochemical Society、Oct. 7, 2007
9. H. Kodama, K. Takano, S. Suzuki, A. Hotta, T. Suzuki
Synthesis of Amorphous Carbon Film on Polymer Substrates Under Atmospheric Pressure
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2008、Apr. 29, 2008
10. M. Kamiya, H. Tanoue, T. Mashiki, H. Takikawa, Y. Hasegawa, M. Taki, M. Kumagai
Preparation of Si-Incorporated DLC Thin Film in T-Shape Filtered Arc Deposition System
International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films 2008、May. 1, 2008
11. Makoto Kano
Applied Technology of DLC Coating
トライボロジー会議 2008 春国際フォーラム、May. 15, 2008
12. H. Kodama, T. Sakata, M. Watanabe, K. Takano, T. Horiuchi, T. Suzuki
Mechanical properties of amorphous carbon films synthesized under atmospheric pressure
New Diamond and Nano Carbons 2008、May. 27, 2008
13. Yousuke Iimori, Kotoku Inoue, Atsushi Kosuge, Masaharu Sugimoto, Takuya Ishida, Mitsuhiro Watanabe, and Hideo Honma
Formation of fine circuit patterns on Liquid Crystalline Polymer Film
Interfinish 2008、Jun. 16, 2008
14. Hideo Honma
Surface Modification of Insulating Resin by UV light for Preparation of Fine Circuit Patterns
Interfinish 2008、Jun. 17, 2008
15. Tatsuyuki Joya, Atsushi Kosuge, Masaharu Sugimoto, Mitsuhiro Watanabe, Hideo Honma
Electroless Copper Plating on Cycloolefin Polymer Using UV Irradiation as Pretreatment
Interfinish 2008、Jun. 17, 2008
16. H. Kodama, K. Takano, S. Suemitsu, A. Hotta, T. Suzuki
High speed synthesis of amorphous carbon films on polymer substrates
DIAMOND 2008、Sep. 10, 2008

17. T.Horiuchi, K.Yoshida, M.Kano, M.Kumagai, T.Suzuki
Evaluation of adhesion and wear resistance of DLC film coated by various deposition methods
PSE2008、Sep.15-19,2008
18. K.Yoshida, T.Horiuti, M.Kano, M.Kumagai
Effect of the tribochemical reacted film on friction and wear properties of DLC coating
PSE2008、Sep.15-19,2008
19. Tomoko Nishitani, Akihiro Kawaguchi, Hideo Honma
Analysis of Acid Copper Plating Additives for Via Filling Using Boron Doped Diamond
The Electrochemical Society PRIME 2008 214th Meeting、Oct.10,2008
20. Masao Kamiya, Hideto Tanoue, Shinichiro Oke, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takigawa, Maktoto Taki, Yoshi Hasegawa, Masao Kumagai, Makoto Kano, Satoru Kaneko, Takahiro Horiuchi, Kentaro Yoshida, Yu Motoizumi, Takeshi Ishikawa, Haruyuki Yasui
Preparation of DLC:Si:H Thin Films by T-shape Filtered Arc Deposition
The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia、Oct.28,2008
21. Masao Kamiya, Hideto Tanoue, Shinichiro Oke, Yoshiyuki Suda, Hirofumi Takigawa, Maktoto Taki, Yoshi Hasegawa, Masao Kumagai, Makoto Kano, Satoru Kaneko, Takahiro Horiuchi, Kentaro Yoshida, Yu Motoizumi, Takeshi Ishikawa, Haruyuki Yasui
Argon Plasma beam Converted from Filtered Cathode Carbon Arc Plasma and Substrate Etching
The 4th Vacuum and Surface Sciences Conference of Asia and Australia、Oct.29,2008
22. K.BABA, Y.NISHIMURA, M.WATANABE and H.HONMA
Formation of Fine Circuit Patterns on Cyclo Olefin Polymer Film
ICEP 2010 北海道、p317-320、May.13,2010

【特許】

国内出願 7 件

【共同研究等】

1. 平成 18 年度 6 件（共同研究 3 件、委託研究 2 件、協力協定 1 件）
2. 平成 19 年度 10 件（共同研究 6 件、委託研究 3 件、協力協定 1 件）
3. 平成 20 年度 11 件（共同研究 7 件、委託研究 3 件、協力協定 1 件）
4. 平成 21 年度 6 件（共同研究 2 件、委託研究 2 件、協力協定 2 件）
5. 平成 22 年度 7 件（共同研究 4 件、委託研究 1 件、協力協定 2 件）

研究体制及び組織

研究施設

かながわサイエンスパーク 東棟	[テーマ1]
慶應義塾大学理工学部	[テーマ1]
神奈川県産業技術センター	[テーマ1、3]
株式会社関東学院大学表面工学研究所	[テーマ2]
関東化成工業株式会社	[テーマ2]
横浜市工業技術支援センター	[テーマ3]

研究体制

〔氏名〕	〔職種〕 ※在籍当時	〔在籍期間〕
馬飼野 信一	事業総括 神奈川県産業技術センター 所長	2009.4.1 ～ 2011.3.31
馬来 義弘	事業総括 神奈川県産業技術センター 所長	2006.4.1 ～ 2009.3.31
鈴木 哲也	プロジェクトリーダー 慶應義塾大学 理工学部 教授	2006.4.1 ～ 2011.3.31
本間 英夫	研究顧問 関東学院大学 工学部 教授	2006.4.1 ～ 2011.3.31
田巻 一彦	科学技術コーディネーター	2006.4.1 ～ 2010.3.31

〔テーマ1〕

鈴木 哲也	研究リーダー（兼任） 慶應義塾大学 大学院 理工学研究科 教授	2006.4.1 ～ 2011.3.31
白倉 昌	常勤研究員	2009.4.1 ～ 2011.3.31
	派遣研究員	2008.4.1 ～ 2009.3.31
	共同研究員	2006.4.1 ～ 2008.3.31
児玉 英之	常勤研究員	2006.4.1 ～ 2009.8.31
高野 久美子	常勤準研究員	2007.4.1 ～ 2009.3.31
堀田 篤	共同研究員 慶應義塾大学 理工学部 准教授	2006.4.1 ～ 2011.3.31

吉本 幸洋	共同研究員 慶應義塾大学	2009.4.1 ~ 2011.3.31
永島 壮	共同研究員 慶應義塾大学	2009.4.1 ~ 2011.3.31
渡辺 元雄	共同研究員 慶應義塾大学	2007.4.1 ~ 2009.3.31
坂田 隆行	共同研究員 慶應義塾大学	2007.4.1 ~ 2009.3.31
飯泉 聡	共同研究員 慶應義塾大学	2006.4.1 ~ 2007.3.31
植田 恭介	共同研究員 慶應義塾大学	2006.4.1 ~ 2007.3.31
熊谷 正夫	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ~ 2011.3.31
加納 眞	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ~ 2011.3.31
渡邊 敏行	共同研究員 神奈川県産業技術センター	20010.4.1 ~ 2011.3.31
	常勤研究員	2009.10.1 ~ 2010.3.31
堀内 崇弘	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ~ 2011.3.31
吉田 健太郎	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ~ 2011.3.31
本泉 佑	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2010.4.1 ~ 2011.3.31
三橋 雅彦	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ~ 2011.3.31
金子 智	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2010.4.1 ~ 2011.3.31
伊藤 健	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ~ 2010.3.31
畔柳 智栄子	研究補助員	2009.12.14 ~ 2011.3.31
海老原 朋子	研究補助員	2009.12.14 ~ 2010.2.28
関 英子	研究補助員	2009.12.14 ~ 2010.2.28
末光 創	研究補助員	2006.7.1 ~ 2009.3.31
立元 洋平	研究協力員 慶應義塾大学	2009.8.1 ~ 2011.3.31
登坂 万結	研究協力員 慶應義塾大学	2009.8.1 ~ 2011.3.31

加山 孝太郎	研究協力員 慶應義塾大学	2010.4.1 ～ 2011.3.31
唐澤 俊嗣	研究協力員 慶應義塾大学	2010.4.1 ～ 2011.3.31

【テーマ2】

豊田 稔	研究リーダー 株式会社関東学院大学表面工学研究所 関東化成工業株式会社	2006.4.1 ～ 2011.3.31
渡辺 充広	共同研究員 株式会社関東学院大学表面工学研究所 関東化成工業株式会社	2008.4.1 ～ 2011.3.31
寺西 晃	共同研究員 関東化成工業株式会社	2006.4.1 ～ 2011.3.31
後藤 正勝	共同研究員 関東化成工業株式会社	2006.4.1 ～ 2010.3.31
杉本 将治	共同研究員 株式会社関東学院大学表面工学研究所	2007.4.1 ～ 2011.3.31
小岩 一郎	共同研究員 関東学院大学 工学部 教授	2006.4.1 ～ 2007.3.31

【テーマ3】

馬飼野 信一	研究リーダー（兼任） 神奈川県産業技術センター 所長	2010.4.1 ～ 2011.3.31
川口 明廣	非常勤研究員 研究リーダー 神奈川県産業技術センター	2010.4.1 ～ 2011.3.31 2006.4.1 ～ 2010.3.31
西谷 伴子	常勤研究員	2006.5.1 ～ 2011.3.31
栗原 敏郎	共同研究代表者 神奈川県メッキ工業組合 理事長	2006.4.1 ～ 2009.3.31
加藤 千尋	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2010.4.1 ～ 2011.3.31
高見 和清	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ～ 2010.3.31
祖父江 和治	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ～ 2010.3.31

田中 聡美	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ～ 2011.3.31
高橋 亮	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ～ 2010.3.31
国松 昌幸	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ～ 2010.3.31
水沼 高志	共同研究員 神奈川県産業技術センター	2006.4.1 ～ 2010.3.31
菊池 有香	研究協力員 東京工芸大学	2006.4.1 ～ 2007.3.31

高周波パルス大気圧プラズマCVD法による 非晶質炭素膜の大面積・高速成膜技術の開発

研究リーダー 鈴木 哲也

渡邊 敏行※

(※神奈川県産業技術センター)

1. はじめに

Diamond-like carbon (DLC) は、耐摩耗性・ガスバリア性に優れた材料として、また環境負荷の少ない材料として、自動車・食品など多くの産業分野で応用が期待されている。その一方で、DLC は一般的にプラズマ CVD 法や PVD 法によって合成されるため、真空プロセスを用いる限り、コスト、処理速度および処理面積の点から実用化が困難な製品も少なくない。そこで本研究では誘電体バリア放電 (Dielectric barrier discharge ;DBD) を原理とする大気圧プラズマ CVD 法の実用化に取り組み、半量産レベルでの大面積に高速成膜が可能なロール・トゥ・ロール式および平板搬送式の装置の開発をおこなった。本報ではこれらの装置の特徴、これらの装置での実験結果および公共開発試作ラボ機能の展開状況について報告する。

2. 開発装置の特徴

2. 1 大気圧プラズマの発生方法

本研究で開発した装置は (以下、開発装置と記す)、誘電体バリア放電 (DBD) を原理とする積水化学工業社プラズマヘッド G 2 型を電極として使用した (図 1)。

この電極の特徴として、真空チャンバーに相当する部分がない代わりに放電部への外気進入を低減するため、窒素ガスを常時カーテン状に噴出させる機能がある。またプロ

セスガスは 2 つの電極の中央から導入し、大面積化に対応している。実際に大気圧プラズマを発生させる場合、電極間に数 kV、周波数 30kHz 以下のパルス電圧を印加する。

電圧および周波数は使用するガスおよび基材の種類、電極間隔などによって、異常アークが発生しないように、適切な条件を選ぶ。例えば電極間 1 mm の場合、He は 3kV 以上、窒素は 15 kV 以上の電圧が必要である。図 2 に幅 450 mm の一様な大気圧プラズマの放電の様子に示す。

なお反応ガスは電極外周部の吸引口を通じて、市販の送風機により排気され、適切な処理の後、大気放出している。

2. 2 ロール・トゥ・ロール式装置

本研究では、まずプラスチックフィルム基材のガスバリア性向上を目的として、ロール・トゥ・ロール式の大気圧プラズマ CVD 装置を作製した。実際の装置外観を図 3 に示す。ロール・トゥ・ロール機構の上に図 1 の電極ユニットが設置され、その下に下部電極が設置されている。幅 500 mm のプラスチックフィルムが、搬送速度は 1~10 m/min でこれらの電極間を通過しながら連続的に成膜できる。またフィルムの送り方向を任意のタイミングで反転できるので、厚膜化・積層化も可能である。

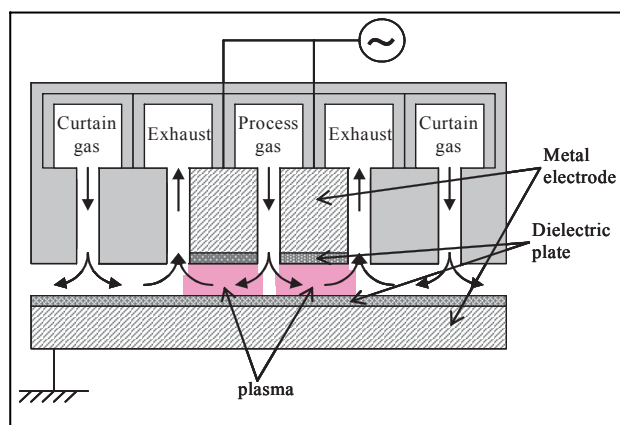


図1. 電極の概略図

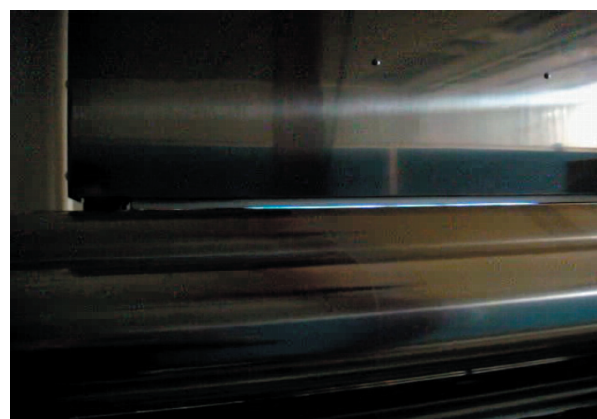


図2. N₂ガスの一様放電の様子 (幅 450mm)



図3. ロール・トゥ・ロール式装置

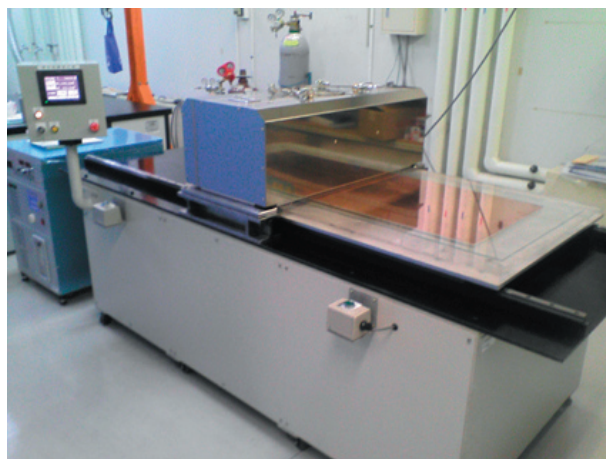


図4. 平板搬送式装置

2. 3 平板搬送式装置

本研究ではロール・トゥ・ロール式の装置に加え、図4の平板搬送式装置も開発した。ロール・トゥ・ロール式装置は上下の電極が固定され、基材のみが搬送されるが、平板搬送式装置では、下部電極が基材と一緒に搬送される構造である。このような構造では基材寸法が制限される反面、ロール化が困難なガラスなどの硬質材料へ成膜することが可能になり、これが本装置の最大の特徴である。有効な処理面積は幅 450×長さ 500 mm² で、搬送速度は 0.1～10 m/min である。基材を複数回往復することによって、厚膜化や積層化等の試作も可能である。本装置の電極は、ロール・トゥ・ロール式装置と同じ構造であるが、固定されている電極と搬送される基材・下部電極の間隔を±0.1mm になるように調整している。これにより安定したプラズマを発生・維持することが可能になり、各種材料を基材として、用途拡大のための基礎試験を行うことができるようになった。

3. 実験方法および結果

試料作製にあたり、原料ガスにはアセチレン(C_2H_2 、純度 99.5%)、キャリアガスには窒素(N_2 、純度 99.999%)を使用し、原料ガスをプロセスガスの10%から75%になるようにキャリアガスで希釈した。基材は厚さ 0.02mm ないし 0.1mm のポリエチレンテレフタレート (Polyethylene terephthalate; 以下 PET) のシート材を使用し、図1の下側電極上に設置した。平板搬送型の大気圧プラズマ CVD 装置では電極間距離を 1mm とし、電圧 18 kV、周波数 30 kHz のパルス電圧を印加した。

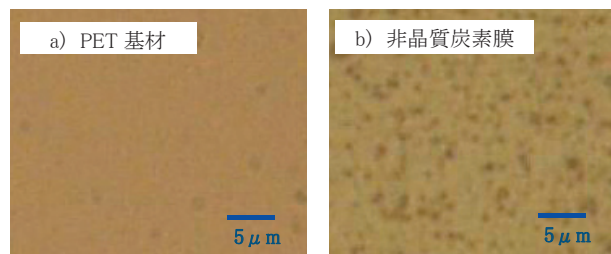


図5. 基材および皮膜の表面形態(光学顕微鏡)

3. 1 非晶質炭素膜の表面形態

図5に PET 基材表面と、前述の条件で PET 基材上に被覆した非晶質皮膜表面の光学顕微鏡写真を示す。皮膜表面には 0.5 μm 前後の微小物が観察される。これは気相中で粗大化した粒子が基材上に堆積したものと考えられる。

3. 2 皮膜硬度

非晶質炭素膜に限らず、大気圧下で合成した皮膜は、低圧で合成した被膜と比べて、非常に軟質な場合が多いと言われている。実際に、本研究で当初合成した非晶質炭素膜の膜硬度は、硬質樹脂程度であり、従来方法で合成した DLC の 1/100 以下の値である。

そこで基材をより硬質な WC-Co 系超硬合金とし、小型実験装置を使用して、基材加熱による膜硬度を向上させる実験をおこなった。膜硬度はナノインデントーを使用した。成膜中の基材温度を室温から 250℃まで変化させた場合の膜硬度を図6に示す。基材温度が室温の場合、膜硬度は 0.2 GPa であるが、基材温度の上昇とともに膜硬度は向上し、200℃では 1.8 GPa となり、250℃では殆ど変化しない。非晶質炭素膜の堆積速度が 250℃で急激に低下することから、最適な基材温度は 200℃と考えられる

ガラスを代替する材料として、機械的な保護膜用途への展開を視野に入れて、膜硬度 3GPa をマイルストーンとしている。基材加熱により膜硬度の向上させる方法は、PET の場合、結晶化温度 80℃ が実質的な上限になる等、課題がある。しかし大気圧プラズマ CVD 法による非晶質炭素膜においても、膜硬度向上は重要な課題であり、今後も基材加熱以外の手段を模索していく予定である。

3. 3 皮膜の酸素に対するガスバリア性

PET 基材に 15 sec 堆積した非晶質炭素膜の酸素に対するガスバリア性を図 7 に示す。未処理で厚さ 100 μm の PET 基材の酸素透過率は 26.7 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ である。その上に大気圧プラズマ CVD 法で非晶質炭素膜を堆積した試料は 5 $\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ まで酸素透過を抑制し、酸素透過抑制率が 5 倍程度である。非晶質炭素膜の自体のガスバリア性は、同じ基材材料であれば、基材厚さの影響は小さい。つまり一般的に PET フィルムとして用いられる 50 μm 以下の基材の場合でも、同等のガスバリア性が期待できると考えられる。

3. 4 大面積基材への成膜

ロール・トゥ・ロール式および平板搬送式装置のどちらにおいても膜厚誤差が $\pm 10\%$ 以内の均一な膜を合成することに成功している。実際に成膜した非晶質炭素膜の外観を図 8 に示す。

大気圧で合成した膜の特徴として、膜厚が 1 μm でも透明性があることである。比較のため低圧条件で成膜した DLC 膜の外観を図 8 b) に示す。従来方法の DLC はその透明性の低さから応用が見送られていた製品も少なくない。大気圧下で合成した膜は、透明性が比較的高いことから、これらの製品への適用を再検討する価値があるのではないかと考えられる。

3. 5 非晶質炭素膜の高速成膜

本研究の大気圧プラズマ CVD 法のもう一つの特徴は、低圧で合成する場合に比べて堆積速度が非常に大きいことである。実際に本研究における堆積速度は最大 11 $\mu\text{m}/\text{min}$ であり、低圧合成の場合の数十～数百倍である。堆積速度は C_2H_2 の混合率により変化し、図 9 に示すように C_2H_2 混合率が増加すると堆積速度が大きくなる傾向にある。

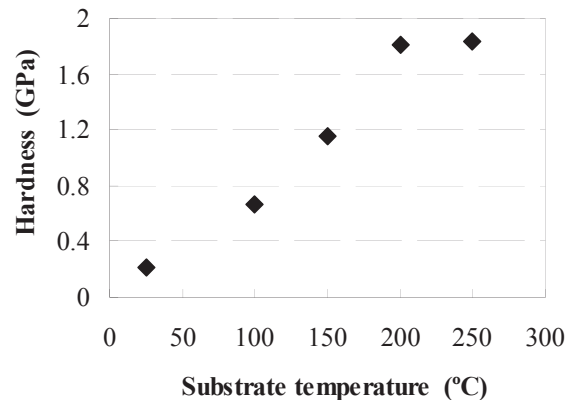


図6. 基板温度に対する膜硬度の変化

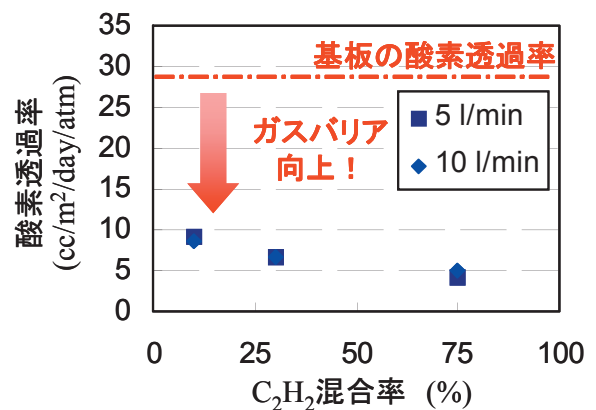


図7. C_2H_2 混合率を変化させたときの酸素透過率

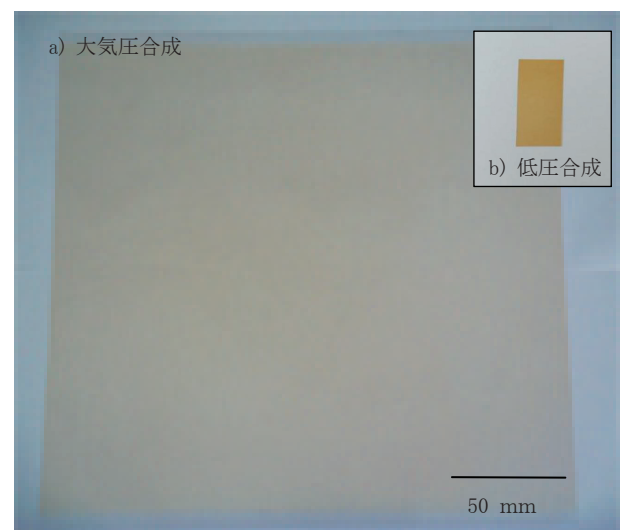


図8. PET 基材上の非晶質炭素膜の外観

3. 6 皮膜の基材追従性

本研究の大気圧プラズマ CVD 法による非晶質炭素膜は、前述のとおり、現状で硬質樹脂程度の硬度を示している。そこで樹脂材料上の皮膜の特性評価するため、鉛筆硬度法を検討することにした。鉛筆硬度法は鉛筆による引っ掻き痕を評価する方法であり、ナノインデント等への押し込み硬度とは異なる特性を評価できる。実際に本研究の大気圧プラズマ CVD 法で PET 基材上に成膜した非晶質炭素膜の鉛筆硬度は 2 H から 3 H 相当である。3 H および 6 H 条件での引っ掻き痕は、図 10 に示すようにマクロには塑性変形が優勢であり、凝集破壊はわずかである。ミクロには膜厚方向に微細なクラックが発生している。これらのことから本研究の大気圧プラズマ CVD 法で作成した非晶質炭素膜は、基材追従性に優れていることがわかる。これは使用中に基材が大きく変形する用途、例えば長期保存食品や医薬品の包装用途に適用できる可能性があることを示している。

3. 7 立体物への応用研究

前節までに述べたロール・トゥ・ロール式や平板搬送式は、電極間距離を 1~3 mm までしか確保できないために、立体物への応用に制限がある。そこで、放電発生部と基材を分離したリモート式を検討した。

リモート式は、放電発生部にあるプラズマ状態のガスをジェット状に噴出させ、基材付近に導入した原料ガスと反応させて成膜する方式である。図 11 に開発した小型試作装置を示す。このリモート式小型試作装置では、放電部分を最大 20 mm まで伸展することができる。これはロール・トゥ・ロール式や平板搬送式の数倍の長さである。図 12 に実際の放電プラズマの様子を示す。

この結果からリモート式は、大気圧技術のアプリケーションをさらに拡大できる可能性があることがわかった。現状の装置は 2 次元的な成膜までの設計であるが、電極をペン型等にするにより、複雑な立体形状の基材にも応用が期待できる。

4. 公共開発試作ロボ機能の推進

本テーマの最大の特徴は、実験室レベルでの研究にとどまらず、実用化モデルとなる試作機を開発し、公共開発試作ロボ機能を構築する点にある。平成 21 年 4 月から 6 月にかけて、ロール・トゥ・ロール式装置と平板搬送式装置

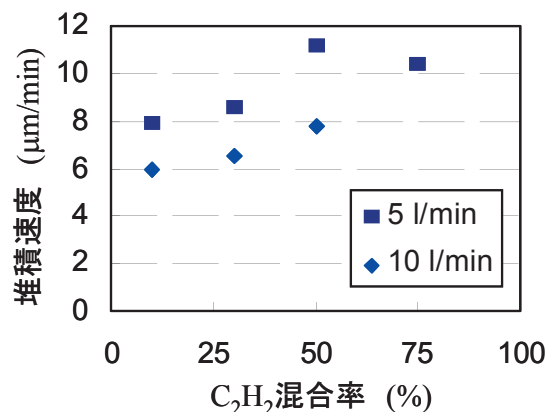


図9. C₂H₂ 混合率を変化させたときの堆積速度

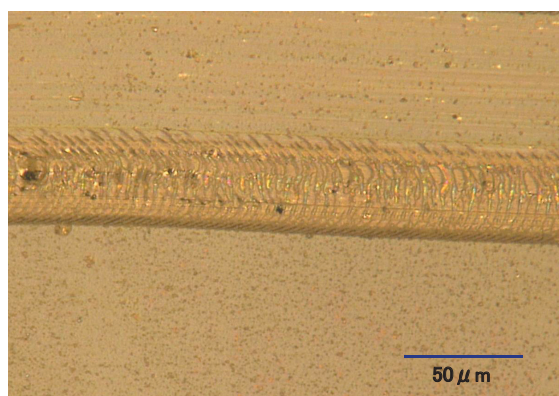


図10. DLC 膜の6H引っ掻き痕の様子

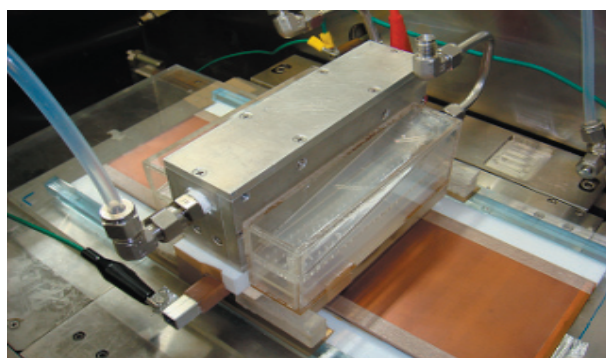


図11. リモート式小型試作装置

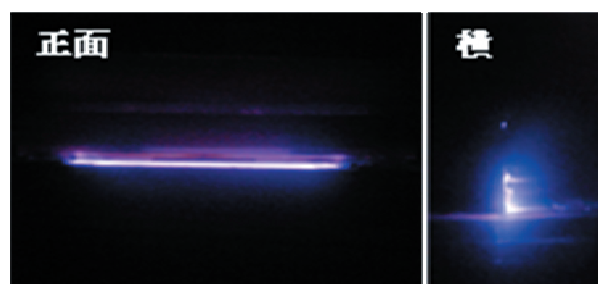


図12. リモート式装置の放電の様子

を神奈川県産業技術センターの公共開発試作ラボに移設し、順次、各設備の立ち上げしながら、安全性の向上および再現性の改良を進めている。

今後これらの装置を企業の方々に広く使用していただきながら、さらに大気圧プラズマ技術の実用化を進めていく予定である。

5. おわりに

本テーマを通して、大気圧下で非晶質炭素膜を高速合成するための基礎技術を確立することができた。また大面積に成膜できる装置を開発したことは大きな成果である。

一方、実用化を進めるにあたり、今後の課題としては、膜硬度の向上のほか、密着性を向上させる前処理技術の開発、放電を均質化するための電極間隔の高精度維持などがある。小型実験装置を用いた新規技術開発も含めて、大気圧プラズマ技術の産業化への可能性を広げていきたい。

マイクロ波大気圧プラズマCVD法による

複雑形状基材への高速成膜技術の開発

研究リーダー 鈴木 哲也

白倉 昌

1. はじめに

サブテーマ1のDBD法を使った技術は比較的容易に大面積化が可能であるが、電極間のギャップが狭いため、基材形状に制約がある¹⁾。一方、マイクロ波を用いた場合はある程度の空間で放電が可能であるため大面積は困難であるが、複雑形状に対してつきまわりよくコーティングが可能である。そこで、本サブテーマではマイクロ波大気圧プラズマCVD法によってDLCを合成する技術開発を行っている。

2. 装置制御、改良および膜合成

2.1 放電の安定化

本研究で用いるマイクロ波プラズマCVD装置はiPlas社製のチャンバーにオリジナルの基材搬送機構を組み合わせた装置になっている。プラズマは直径約200 mm程度の球状になるため、大気圧下での安定・維持は容易ではない。プラズマを維持するための装置制御を確立すること、放電条件によるプラズマの挙動を把握することが重要である。そこで、放電ガス種・流量・マイクロ波出力などのパラメータに応じてチューニング作業を行い、大気圧下であっても安定してプラズマを維持できるようにした。実際に放電しているN₂プラズマの様子を図1に示す。

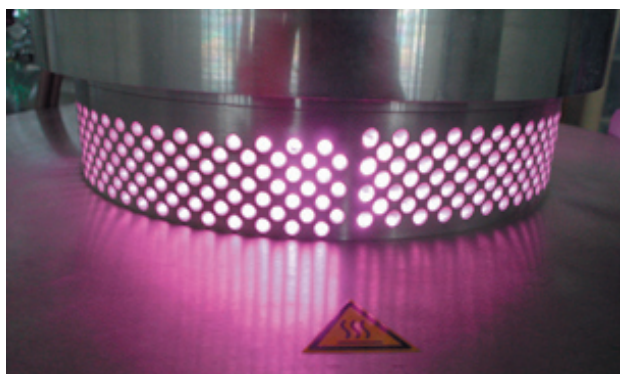


図1. マイクロ波によるN₂プラズマ

2.2 マイクロ波リモートプラズマ装置の試作と改良

制御が可能となったマイクロ波大気圧プラズマ装置において3次元形状基材にも対応可能なリモート処理機構の試作と改良最適化を行った¹⁾。すなわちプラズマチャンバー内で基材にプラズマ処理するダイレクトプラズマでは、チャンパー壁面への膜付着、基材の高温化の課題があるため、図2に示すように、プラズマチャンバーから成膜チャンパーに向けてリモートプラズマを噴出させることとし、さらに、これまで高分子基材上にDLCを成膜するために1/100気圧に下げる必要があった点をより大気圧に近い1/10気圧以上で成膜できるようにする改良を行った。具体的には、マイクロ波励起のプラズマチャンバーで窒素またはアルゴンをプラズマ化し、圧力差を設けて成膜用チャンパーにリモートプラズマとして噴出させる途中においてゲートバルブを設けて開閉し、高温のプラズマが基材に当たる時間を制御する機構を設けた。また炭素源の原料ガス(C₂H₂)のリモートプラズマに混合して活性化させる機構の改良を行った。

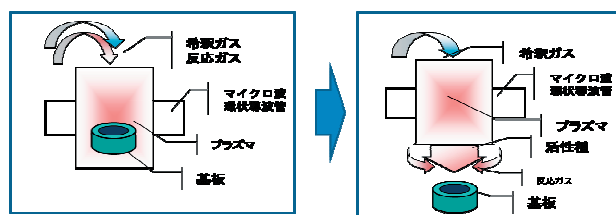


図2. ダイレクトプラズマとリモートプラズマの模式図

2.3 マイクロ波リモートプラズマ方式の概要

本報告で用いたマイクロ波プラズマCVD装置の概略図を図3に示す。この装置は直径140 mm、高さ143 mmの石英ガラス管に周波数2.45 GHzのマイクロ波を照射することでプロセスガスを励起させプラズマを起こすものである。生成したプラズマを石英ガラス管とチャンパー上部の差圧によって噴出させ、その噴出口に向けて原料ガスを流入、励起させた。新たに改良したリモートプラズマ装置

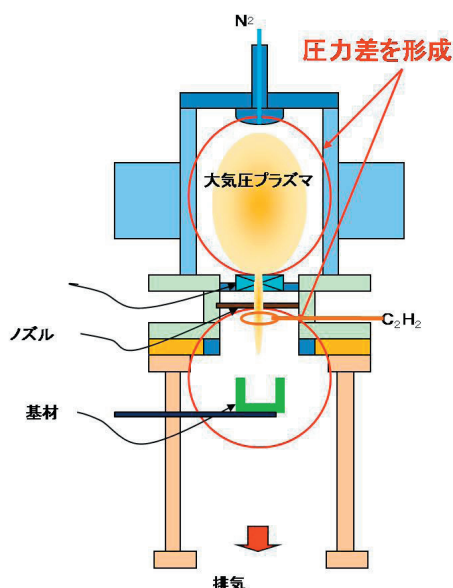


図 3．大気圧マイクロ波リモートプラズマ装置の模式図

の写真を図 4 に示す。先行研究で安定して成膜可能だった条件を参考に、標準の成膜条件を表 1 のように定めた。

出力波とは、マイクロ波電源の運転モードを決定するもので、続波とパルス波の 2 種類がある。連続波運転ではマイクロ波が石英ガラス管へ連続的に供給されるため、プラズマの生成、維持が容易である。一方パルス波運転では、ファンクションジェネレータによるパルス変調で出力の on/off が切り換わるため、マイクロ波の供給が不連続となり、プラズマの維持が困難である。そこで、標準の条件では使用する出力を連続波とし、その出力を 2.0 kW とした。

プロセスガスはプラズマ寿命の長い窒素やアルゴンを用いた。先行研究ではプロセスガスにアルゴンを用いた場合プラズマが安定せず、密着性のない黒色のパーティクルが基板に堆積し、膜の合成はできなかった。そのため、標準条件のプロセスガスには窒素を用い、その流量を 10 l/min とした。また原料ガスは、膜中への水素の取込みを低減させるために水素含有量が少なく反応性の高い C_2H_2 を用い、その流量は 0.10 l/min とした。

なお、立体形状への成膜を試みる前に、平面基板で条件を最適化する必要があると考え、熱による変形の恐れのない $10 \times 10 \text{ mm}^2$ 、0.38 mm 厚の Si ウエハを用いた。



図 4．新たに改良したリモートプラズマ装置

表 1 リモートプラズマでの成膜条件

マイクロ波出力(kW)	2.0
出力波	連続波
原料ガス	C_2H_2
原料ガス流量(l/min)	0.1
キャリアガス	N_2
キャリアガス流量(l/min)	10
基板	Si
成膜時間(min)	20
マイクロ波周波数(GHz)	2.45
圧力(kPa)	10

2. 4 マイクロ波ダイレクトプラズマ装置の試作と改良

次に中空容器 (PET ボトル) をプラズマチャンバー内に設置し、ボトル内に窒素またはアルゴン、その他のプラズマガスを導入し、同時に原料ガスとしてアセチレンを混合して、1/100 から 1 気圧の条件でボトル内にプラズマを発生させて、ボトル内面に DLC を成膜させるダイレクトプラズマ方式を検討した。

2. 5 マイクロ波ダイレクトプラズマ方式の概要

本論文で用いたマイクロ波プラズマ CVD 装置の概略図を図 5 に、また装置の写真を図 6 に示す。本装置は、直径 140 mm、高さ 143 mm の石英ガラス管に周波数 2.45 GHz のマイクロ波を照射することでプロセスガス及び原料ガ

スを励起、プラズマを発生させ、中空容器（P E T ボトル）内面に DLC を成膜させることができる。表 2 に定める項目をもとに中空容器（P E T ボトル）内面への大気圧 DLC 成膜条件を検討した。

表 2 中空容器内面への DLC 被覆条件

原料ガス	C_2H_2
プロセスガス	N_2 、Ar、He、 O_2 、 H_2 、 CO_2
マイクロ波出力	0.3～3kW
重畳波	周波数、波形
圧力条件	1/100～1atm

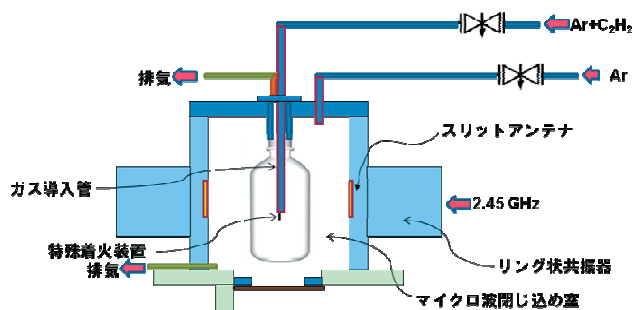


図 5. 大気圧マイクロ波ダイレクトプラズマ装置の模式図



図 6. 大気圧マイクロ波ダイレクトプラズマ装置

3. 実験と結果

3.1 キャリアガスに N_2 を用いたリモートプラズマによる DLC 成膜実験—基板のノズルからの距離と DLC 膜の表面粗さの関係

図 3 に示したリモートプラズマ装置により表 3 に示す各種圧力条件と基材のノズルからの位置、 N_2 流量、 C_2H_2 流量を変化させ、基材上に合成された DLC 膜の厚み、成膜

速度を調べた。なお成膜速度、膜の構造を調べるため基材はプラスチックにかえて高温に耐えるシリコン基板とした。実験結果を表 3 に示す。表 3 から明らかなように、成膜の圧力条件が 1/4 atm 以下であれば、マイクロ波リモートプラズマによって DLC 膜が Si 基板上に合成できることがわかった。

表 3 リモートプラズマによる Si 基板への成膜結果

	1	2	3	4	5	6	7
上部(放電部)圧力(MPa)	0.022	0.022	0.022	0.022	0.022	0.020	0.028
下部(成膜部)圧力(MPa)	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.022
N_2 流量(L/min)	30	30	30	30	30	30	40
C_2H_2 流量(L/min)	2	2	2	2	2	4	2
C_2H_2 噴出位置 (ノズルからの距離, mm)	45	45	45	45	45	45	45
基板噴出位置 (ノズルからの距離, mm)	160	160	160	100	100	100	100
成膜時間(sec)	180	300	480	180	300	180	180
膜厚(nm)	69	73	-	75	135	79	84
成膜速度(nm/sec)	0.38	0.24	-	0.42	0.45	0.44	0.46

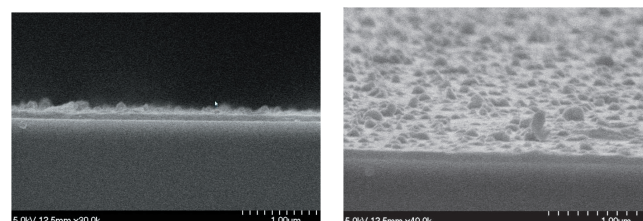


図 7. Si 基板上へのリモートプラズマによって成膜した DLC 膜の SEM 写真 (DLC 厚 : 100nm)

図 7 に、 N_2 30 l/m、 C_2H_2 5 l/m、600sec、140torr で合成した DLC 膜の SEM 写真を示す。この結果、表面は粒子状であるが、均一な DLC 膜が成膜されていた。また図 8 に基板とノズルの間隔と成膜された DLC 膜の表面粗さの関係を 180 秒と 300 秒の各成膜時間について、原子間力顕微鏡で表面粗さと A F M 写真を合わせて示す。図 8 より、成膜時間が短いほど表面は平滑であり、また基板とノズルの間隔が大きくなると表面が粗くなる傾向が認められた。

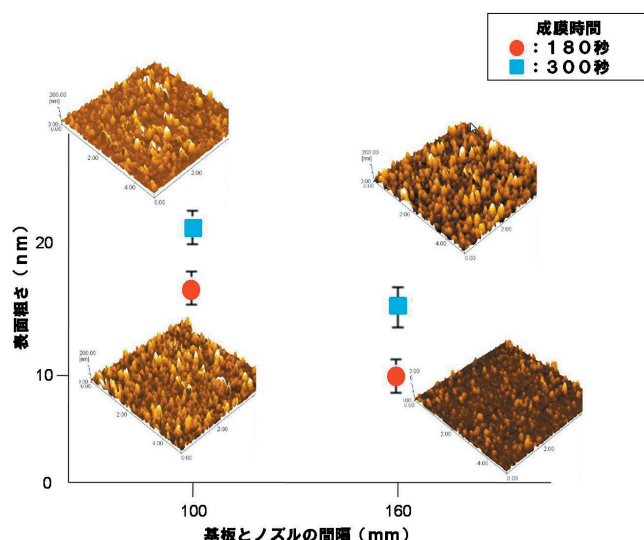


図 8. DLC 膜の表面粗さと基板位置の関係

3. 2 リモートプラズマでのプロセスガスの影響

プロセスガスに窒素を用いたとき、180 秒の成膜時間では、基板温度は 250℃以上に上昇した。一方、プロセスガスにアルゴンを用いたとき基板到達温度は 80℃から 90℃であった。

プロセスガス種が膜の組成に及ぼす影響を考察するため、XRS を用いて膜表面の炭素・窒素・酸素の含有量比率を測定した。結果を図 9 に示す。これらの元素における窒素の含有量比率はプロセスガスに窒素を用いたとき 40 at.%であったのに対し、アルゴンのとき 3.1 at.%であった。プロセスガスに窒素を用いるとマイクロ波によって励起された窒素が気相中や基板および膜表面で他の励起種と結合し、膜として合成されるためだと考えられる。なお、プロセスガスにアルゴンを用いたにもかかわらず、膜中に窒素が混入した理由は、酸素の混入と同様に、減圧後の残留空気に含まれる窒素が膜中に混入したためだと考えられる。

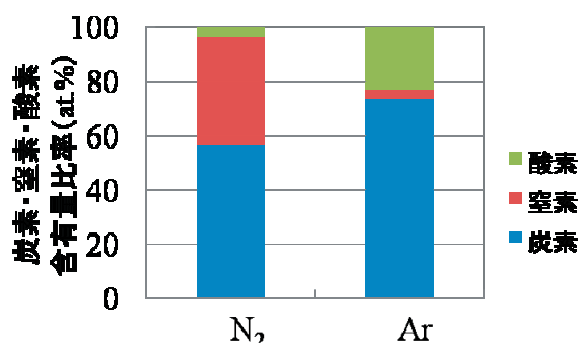


図 9. プロセスガスの種類と膜組成の関係

プロセスガス種が膜の形態に及ぼす影響を考察するために、AFM を用いて表面粗さを測定した。プロセスガス

と表面粗さ Ra の関係を図 10 に示す。表面粗さ Ra は窒素のときが 8.2 nm、アルゴンのときが 2.4 nm であり、アルゴンプラズマで合成した膜のほうが窒素プラズマで合成した膜よりも平滑性は高く、表面観察との相関関係が得られた。アルゴンガスの時、表面にパーティクルがほとんど確認されず、平滑性が向上した。

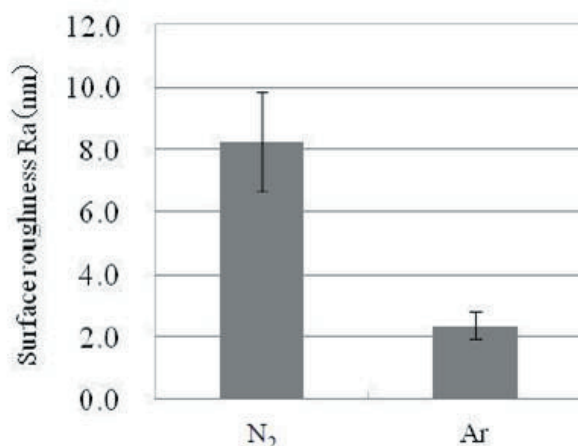


図 10. プロセスガスと成膜速度の関係

膜の成長過程を検討するために、SEM を用いて膜断面を観察した。断面 SEM 像を図 11 に示す。どちらの膜も基板付近では膜が粒子状に合成されており、その後柱状に合成されたことが確認できた。このことにより、プロセスガスにアルゴンを用いた場合でもパーティクルは生成されたことがわかり、パーティクルの発生は抑制されていないことがわかった。しかし、アルゴンガスでは粒子の径が小さくなっていることから、粒子の成長は抑制されていると考えられる。これは、ペニング効果により原料ガスの解離した割合が増加したためだと考えられる。また、膜の成長機構はプロセスガスの種類によらないことが分かった。

図 11 の断面 SEM 像より膜厚を測定し、成膜速度を算出した。プロセスガス種と成膜速度の関係を図 12 に示す。膜速度は窒素ガスで合成した膜が 28 nm/min、アルゴンガスで合成した膜が 13 nm/min であった。これは、膜合成と同時にエッチングが行われたため、成膜速度が低下したと考えられる。また窒素ガスでは、40 at.% の窒素が混入していることから、窒素も原料ガスとして機能しているため、成膜速度が高くなったと考えられる。

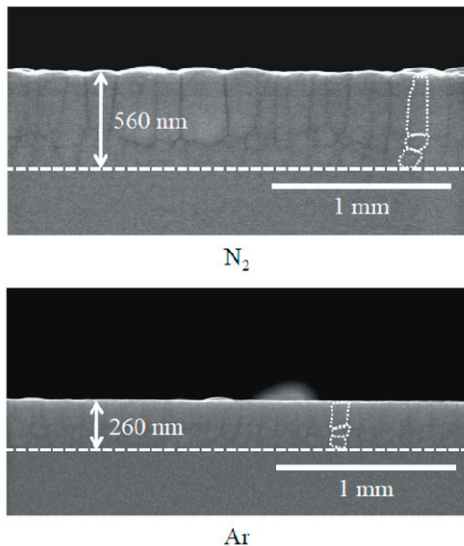


図 1 1. DLC 膜の断面 SEM 写真

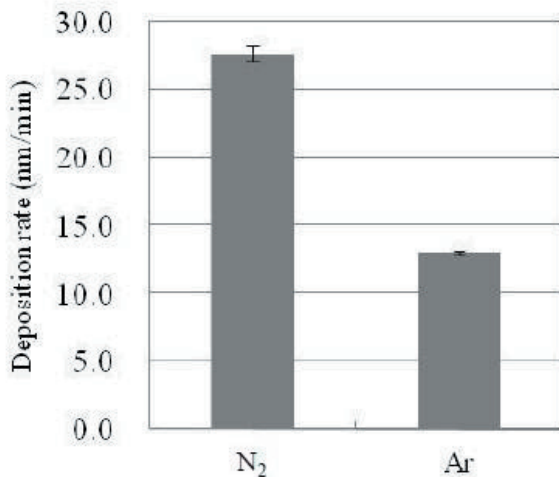


図 1 2. プロセスガスと成膜速度の関係

3. 3 プラスチック基板への成膜

プロセスガスをアルゴンとし、PET、PP、PE への DLC 合成を試みた。合成後の基板の写真を図 1 3 に示す。いずれの基板にも膜が合成されたが、PE 基板のみ変形が確認された。出力波として連続波、プロセスガスとしてアルゴンガスをを用いた場合の基板到達温度は 80℃から 90℃であるにもかかわらず、PE は変形してしまった。これは、PE の融点は 110℃から 140℃であるが、密度によってはさらに低い温度になることもあり、今回用いた基板の密度が低かったためだと考えられる。そのため、基板到達温度が PE の融点にかなり近くなり、基板に変形が生じたと考えられる。また、基板表面の色は中心部が濃く周辺部にかけて薄くなっており、中心部の膜厚が厚く周辺部にかけて薄くなっていると考えられる。これは、石英管内で生成したアルゴンプラズマが直径 5 mm の穴から噴出されるため、中心部と周辺部でプラズマの密度に差が生じ、均一に膜を合成することができなかったと考えられる。

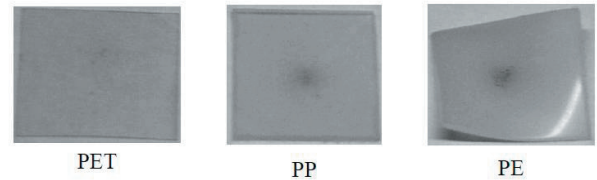


図 1 3. プラスチック基板への DLC 合成実験結果

3. 4 中空容器（ペットボトル）への成膜結果

リモートプラズマによる 3 次元形状への成膜に加えて、中空容器としてペットボトルを対象とした大気圧プラズマによってボトル内面に DLC 膜を合成するための装置改造を行った。成膜チャンバーより 10%程度高い圧力でプラズマチャンバー内に窒素プラズマをマイクロ波によって励起し、ゲートバルブを開き、ノズル（開口径 10mm）より、窒素プラズマをテフロン管によりペットボトル内面に導入させた。同時に C₂H₂ をボトル内に導入し、窒素プラズマで C₂H₂ を活性化させてペットボトル内面に DLC 薄膜を合成させる実験を行った。このとき成膜チャンバーの圧力は、1/10 から 1 気圧の設定し、ペットボトル内面への成膜条件を探索した。

図 1 4 に、ペットボトル内にリモートプラズマを導入した状態を示す。上部プラズマチャンバーより圧力差によってテフロン管をとって窒素プラズマが導入され、ボトル内が青色にプラズマ発光している。このときに C₂H₂ をボトル内に導入するとプラズマ発光は可視光より赤外領域に移り暗くなる。ボトル内の圧力条件、C₂H₂ の流量を変化させて DLC の合成条件を探索した。その結果、現状では不均一であるがボトル内面に DLC 膜が合成された。しかしボトル内が高温（100℃以上）となり、ボトルに変形が生じるためバリア性向上に必要な膜厚（数 nm）を得ることができなかった。

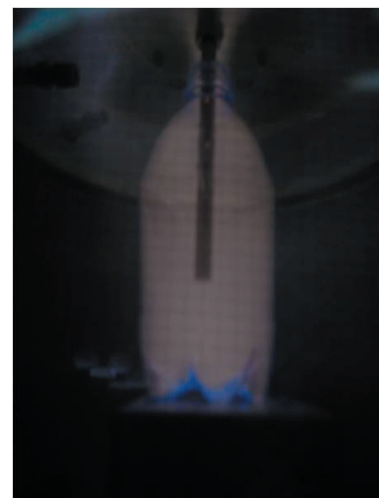


図 1 4. ボトル内のリモートプラズマ状態

3. 5 大気圧ダイレクトプラズマ装置による中空容器内面への成膜結果

図5に示したダイレクトプラズマ装置により中空容器（PETボトル）内へのDLC成膜実験を1/100気圧、1/10気圧、1気圧で行った。プロセスガスはアルゴンを用いた。1/100気圧下での実験結果を以下に示す。成膜後のPETボトルの写真を図15に示す。また、DLC被覆ペットボトルと未処理ペットボトルの炭素、酸素含有量比率を図16に示す。図16より、DLC被覆ペットボトルの炭素と酸素の含有量比率は未処理ペットボトルの値とは異なっていること、未処理ペットボトルとDLC被覆ペットボトルそれぞれの酸素と炭素の結合エネルギーのピークは固有であることが分かった。図17に成膜のSEM写真を示す。粒状及び煤状の2つの形態が観察された。また、レーザー顕微鏡によるDLC被覆ペットボトルの断面プロファイルを図18に示す。これにより、DLC被覆ペットボトルの被膜から炭素粒子を除去したあとの被膜厚みは数nmと推定される。



図15．成膜実験後ペットボトル(左)と未処理ペットボトル(右)

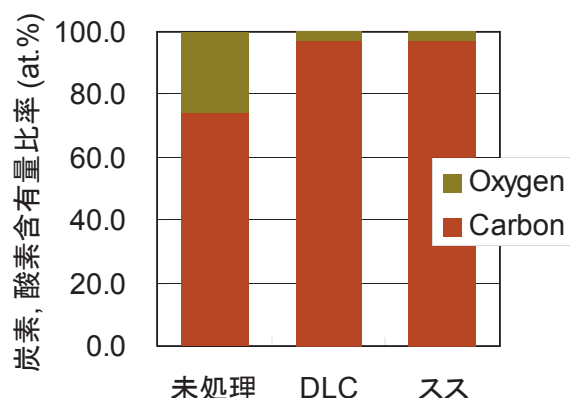


図16．炭素及び酸素含有量比率

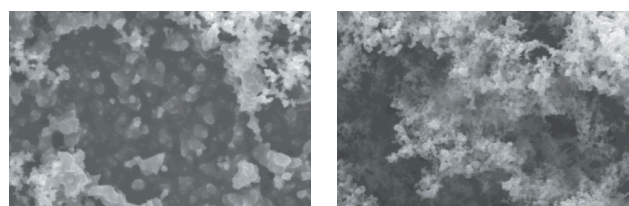


図17．DLC膜のSEM写真（左：DLC膜、右：スス）

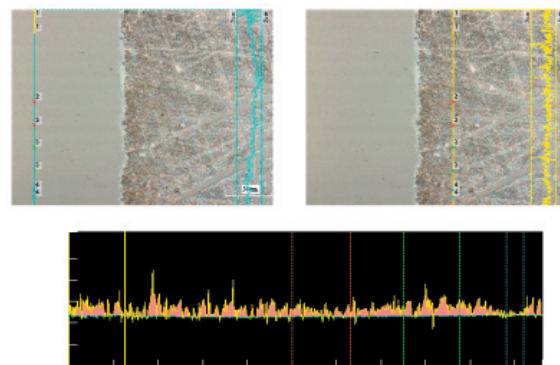


図18．レーザー顕微鏡による断面プロファイル

4. 考察及び今後の展望

4. 1 リモートプラズマ方式について

シリコン基板上では1/10気圧を超えて大気圧条件下でもリモートプラズマでDLC膜を安定して成膜できるようになった。またPETシート、PETボトル内面に対しては1/20気圧程度であれば熱変形なしにDLCを成膜できる条件が得られた。またアルゴンを窒素に混合するとリモートプラズマの温度を80～100℃程度の下げられることがわかり、高分子基材へのDLC成膜に適していることがわかった。しかし、リモートプラズマのゲートバルブ開閉方式制御では、プラズマチャンバーの圧力制御、プラズマ噴出速度の安定性に問題があり、かつ原料ガスの活性化が十分得られないため、成膜速度が遅くなりバリア性向上に必要な膜厚を得ることができなかった。

そこで、プラズマ制御について見直し、装置の再設計を行った。その結果、これまで常時プラズマを維持しながらリモート処理していた機構をやめて、大気圧状態でプラズマを点滅させるスパーク式点火装置を利用して基材の近くで短時間の非平衡プラズマを励起することにより原料ガスの活性を高めて成膜速度を上げることで解決できると考えられる。したがって、立体物外面へのDLC被覆では、ボトルと異なり、プラズマチャンバー内でのダイレクトプラズマ方式ではチャンバーが汚染するため、大気圧着火リモート方式プラズマCVDによって、短時間で高分子基材にDLCを成膜する方法が最適と考えられる。

4. 2 ダイレクトプラズマ方式について

これまで常時プラズマを維持しながらリモート処理していた機構をやめて、大気圧状態でプラズマを点滅させるスパーク式点火のノウハウを確立し、ペットボトルの内部にダイレクトプラズマ方式で DLC 膜を成膜することに成功した。大気圧近傍から大気圧条件では、原料ガスのアセチレンとプロセスガス（窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素）の組み合わせによって、DLC の成膜状態が大きく影響され、またマイクロ波を低周波で変調することによって、プラズマ状態の炭化水素分子の粒子化を制御できることがわかった。ペットボトル内面への成膜では、ボトル中央部に DLC 被覆が集中する等の、不均一な成膜となっており、ガスバリア性の改善効果は、ボトル全体の評価としては小さい状況であるが、マイクロ波照射範囲の拡大、均一化、ガス混合条件の最適化を行うことによって、低圧プラズマ CVD 法による DLC 被覆ペットボトルと同程度のガスバリア性の改善効果が得られる可能性が示唆された。

【参考文献】

- 1) H. Kodama, S. Iizumi, M. Nakaya, A. Shirakura A. Hotta and T. Suzuki
J. Photopolymer Sci. and Technol., 19, 673 (2006)

高耐久性・超低フリクション摺動のための、軽合金等基材等 へのDLC成膜技術の開発

加納 眞、熊谷 正夫、堀内 崇弘、吉田 健太郎、本泉 佑、三橋 雅彦、
金子 智、加藤 千尋
(神奈川県産業技術センター)

1. はじめに

自動車等の燃費改善に貢献できる材料技術の一つとして、DLC (Diamond-Like Carbon ; ダイヤモンド状炭素) の適用が急増し始めている。しかし、これらの適用のほとんどが鉄系合金基材上へのコーティングに限られている。

2. 本研究テーマの狙い

本テーマの狙いは、DLC をアルミニウム合金、スーパーエンプラ樹脂等の軟質基材にコーティングし、環境にやさしい潤滑剤との組合せで低フリクション化を図ることにより、地球環境改善に貢献して行くことである。プロジェクト最終年度の本年度の目標は、今までに得られたいくつかの基盤技術について実用化に向けた指針を得ることにある。

3. 実験結果

このテーマは、課題1:軟質基材へのDLCコーティング技術と課題2:DLCと環境調和型潤滑剤の組合せによる大幅なフリクション低減技術の2つからなっている。

3. 1 軟質基材へのDLCコーティング技術

3. 1. 1 アルミニウム基材へのDLCコーティング技術

今年度の〔課題1〕における主な技術課題としては、本プロジェクトで得られた基盤技術を活用して、アルミニウムエンジン摺動部品への実用化に結びつけることにある。具体的には、タングステン微粒子ピーニング処理したアルミニウム合金基材にDLCをコーティングしたピストンに加え、新たにアルミ鋳造合金製シリンダーブロックへの高い密着・耐摩耗性を有するDLCコーティング技術(NEDO大

学発事業創出実用化プロジェクト 2009-)を適用し、エンジンの省燃費化技術として実用化の目処をつけることにある。今までの成果概要および評価状況を以下に示す。

DLCをアルミニウム基材にコーティングする技術を開発するにあたり、DLC膜が摺動に十分耐えられるかどうかを定量的に評価することが重要となる。しかしながら、世の中で汎用されているスクラッチ試験法は、鋭いダイヤモンド圧子で荷重を上げながらDLC膜を一方向に削り、膜の破壊荷重を測定する方法であり、実際に使われる摺動で生ずる繰り返しのすべり接触による摩耗、剥離現象を上手く評価できていない現状にある。そこで、本プロジェクトを通じてDLC膜の密着・耐摩耗性を評価できる連続荷重増加摩耗試験法(図1)を開発した。スクラッチ法による静的な硬質膜の密着性評価に比べて、摺動部材に適用されるDLC膜の密着・耐摩耗性の優劣の評価において良好な相関性が得られる1)-3)。昨年度より、この試験法を用いた種々のDLC膜の密着・耐摩耗性評価を、弊所の依頼試験として数件実施済みである。

次に、上記試験法で高い密着・耐摩耗性を示すアルミニウム合金上へのDLCコーティング技術の概要を紹介する。DLCの主体元素である炭素はアルミとの反応性が小さいために、高い密着力を有するDLCコーティングが困難であった。さらには、アルミ合金の基材硬さは、DLC膜に比べて著しく低いために、負荷時に基材が変形しDLC膜が脆性的に割れる危険性が考えられた。そこで、アルミ基材表面層に

炭素と結合しやすい金属粒子分散層を形成させると同時に 10 ミクロン程度硬化させる表面改質処理を行った。具体的には図 2 に示すように、アルミ合金基材上へのタングステン微粒子を用いたショットピーニング処理によりタングステン微粒子分散層を形成させる。次に、ピーニングにより荒れた凸部を軽く研磨する処理を行った後、DLC(プラズマ CVD 法)をコーティングする方法である。ショットしたままの荒れた表面に直接コーティングした場合には図 3 左に示すように不均一な DLC 膜が形成されるのに対して、鋭利な凸部を研磨で除去した表面には図 3 右に示すように均一な厚さを有する DLC 膜が形成される。

この DLC コーティング技術を用いて典型的な 2 種類のアルミニウム合金、A2017 と A5052 基材上に形成した DLC 膜を、図 1 で示した試験法により評価し、摩擦係数が急上昇する荷重を限界荷重として求めた。その結果、図 4 に示すように、従来の平滑面にコーティングした DLC 膜に比べ、どちらも 40 % 以上限界荷重が増加しており、大幅な密着・耐摩耗性の向上効果が認められた。さらには、A5052 基材で 70 % の限界荷重向上が認められた試験後の試験片の断面組織を観察した結果、図 5 に示すように、アルミナボール摺動によりタングステン粒子(白色)の表面に付着した DLC 膜がそのまま座屈変形していること、その変形部の上に塑性流動したアルミ層が覆いかぶさっていること、その層中にタングステン微粒子(白色)と DLC 粒子(黒色)が分散している様子が認められた。この結果は、DLC 膜がタングステン微粒子に強固に付いていること、摺動時に DLC 膜が摩滅、剥離しても、細かく破碎した DLC とタングステン微粒子が摺動面直下に分散存在することにより、アルミ同士の凝着を抑制し、急激な焼き付き防止効果が期待される。

続いて、この技術を用いて、モータサイクル・ガソリンエンジン用のアルミニウム合金ピストンへの DLC コーティング試作を実施した。アルミ基材には、汎用されている高シリコン含有の A4032 合金では無く、シリコンを含有し

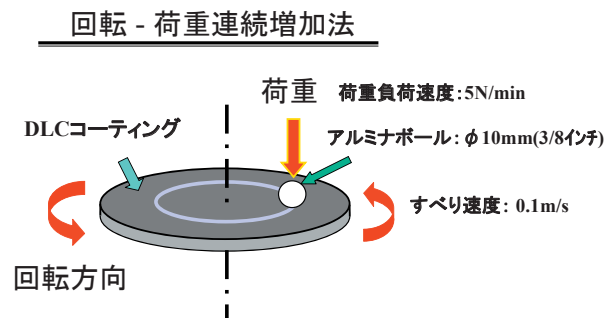


図 1. 連続荷重増加摩耗試験法

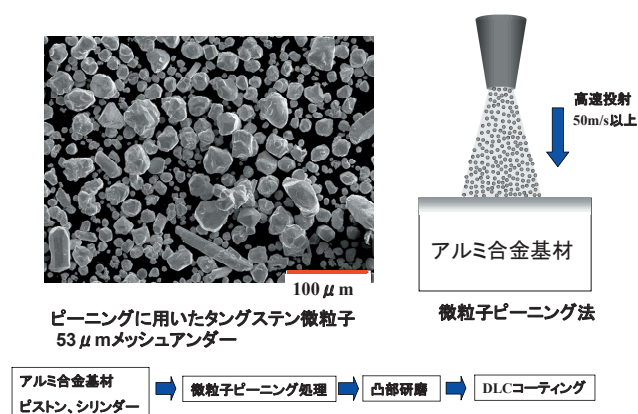


図 2. 微粒子ピーニングによる表面改質

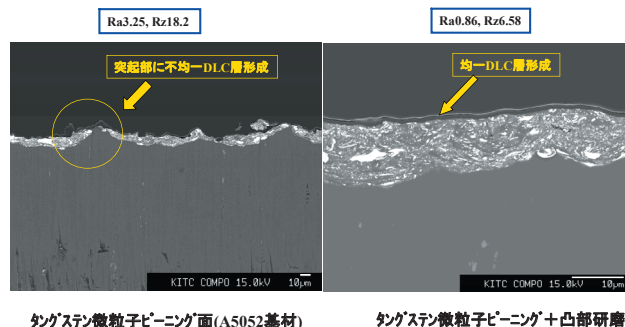


図 3. DLC 膜の形成状況(断面：反射電子組成像)

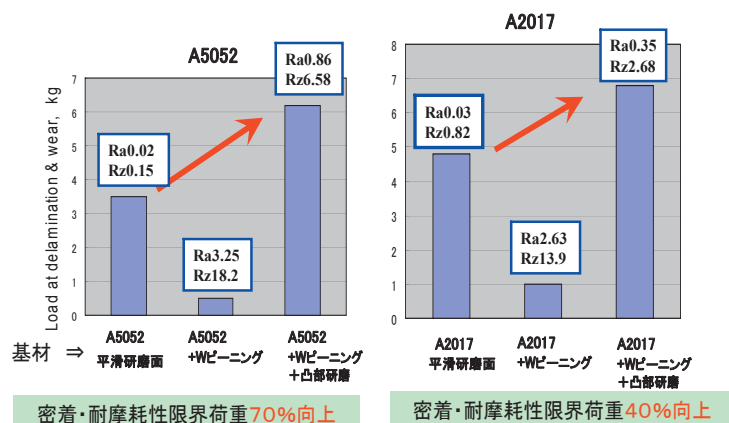


図 4. 開発試験法による密着・耐摩耗性評価

ない A2618 合金を用いた。

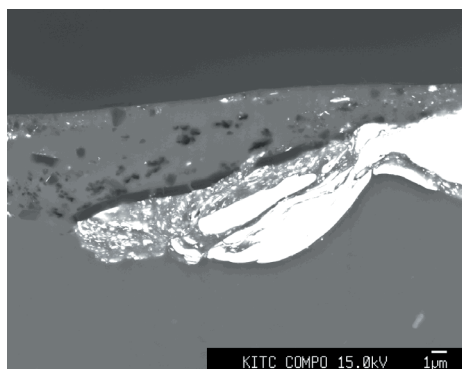


図 5. DLC 膜摩耗粉の分散状況(断面：反射電子組成像)



エンジン性能評価：約10分間、回転数1000～13000rpm以下



DLCコーティングによる耐摩耗性向上

図 6. エンジン試験後の摩耗状況

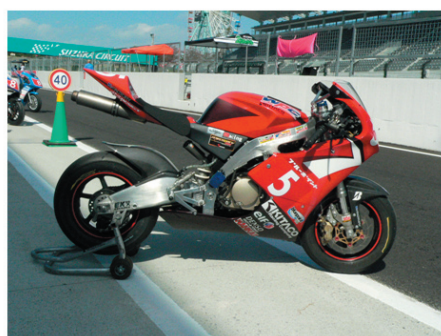


図 7. 耐久レース用モータサイクル

またコーティングは、プラズマ CVD 法により厚さ約 1 ミクロンの DLC (a-C:H) 膜を形成した。

この試作ピストンを、実際のモータサイクル(柊キタコ社チューニング)エンジンに組み込み、エンジン試験を実施した。エンジンの主な仕様は、排気量：125cc、4 サイクル、空冷、ガソリン 1 気筒である。試験は、このエンジンを搭載したモータサイクルをダイナモ上に載せ、低回転から最高回転数 13000rpm まで約 10 分間運転した。その結

果、図 6 に示すように、未コートピストンに比べて耐スカuffリング摩耗の改善効果が見出された。さらには、この DLC コーティングピストンを実際の耐久レース、鈴鹿 4 時間耐久(図 7) および北九州 4 時間耐久に使用したが、DLC コーティングの摩耗による焼き付き等の耐久上の問題は全く生じない実績が得られている。

これらの結果は、タングステン微粒子ピーニングと DLC コーティングを複合化した新たな表面改質技術の優れた摩擦特性、耐摩耗性を示すだけではなく、同時に上記単体連続荷重増加摩耗試験法による材料仕様選定の有用性を示している 4) 5)。

3. 1. 2 樹脂基材への DLC コーティング技術

樹脂基板への DLC コーティング技術概要についても簡単に紹介する。図 8 に、DLC コーティングに用いたアークプラズマガンを組み込んだ装置外観を示す。この装置を用いて、黒鉛を原料とする水素フリーの DLC を樹脂基板上に形成することを試みた 6)。図 9 に、ポリカーボネート基材とアクリル基材に DLC コーティングした試験片と SUJ2 鋼間の大気中での摩擦係数を示す。試験方法としては、図 10 に示すように、SUJ2 鋼ピンを往復運動する DLC コーティングディスクに、2N の荷重をかけて押し付けることにより摺動させた。その結果、電圧 200V の成膜条件でコーティングした DLC は、両方の樹脂基材とともに、試験時間 10 分間にわたり 0.1 程度の低い摩擦係数を維持することができた。電圧 200V の成膜条件で、同一チャンバーに入れたシリコン基板にコーティングされた DLC 膜のナノインデント硬さは 40GPa を示した。従って、上記樹脂にコーティングされた DLC 膜は、非常に硬い ta-C からなるものと考えられる。

この結果は、実用的な樹脂材料に DLC をコーティングして摺動特性を大幅に改善できるポテンシャルが非常に高いことを示している。今後は、具体的な樹脂部品への最適な DLC コーティング条件を見出し、実用化を進めて行く。



図 8. DLC コーティング装置外観

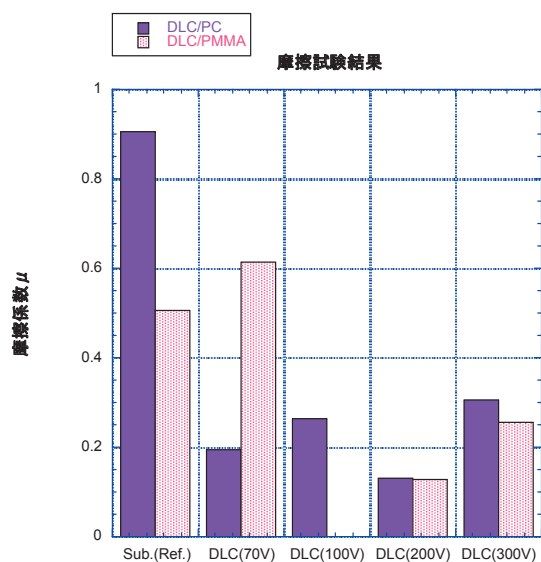


図 9. DLC コート樹脂の摩擦特性

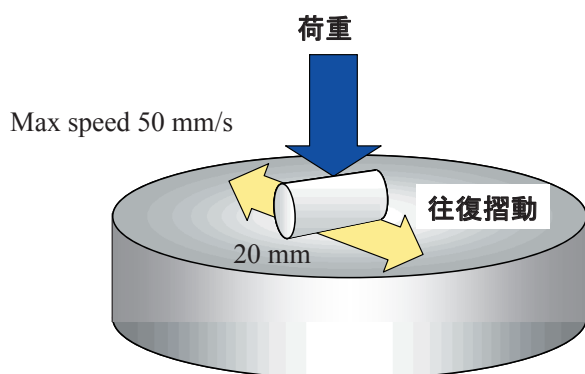


図 10. 往復摺動試験方法

3. 2 環境調和型低フリクション化技術

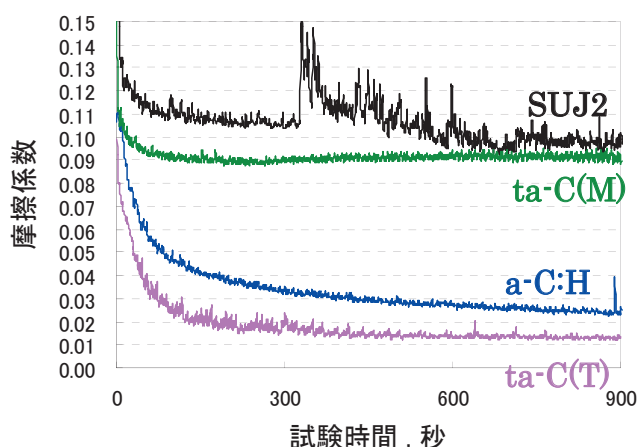
工業用潤滑油に比べて環境負荷の小さい種々の液体と数種類の DLC との摩擦特性を調査してきた。その結果、植物油のオリーブオイル、ひまし油およびポリプロピレングリコール等のアルコール潤滑下で水素フリーDLC(ta-C)と軸受け鋼(SUJ2)との組み合わせにおいて、大幅な摩擦低減が図れることを見出してきた 7)-10)。特に、オリーブオイルの主成分である-COOH 極性基を有するオレイン酸潤滑下での T 字型フィルタードアーク法で成膜した DLC(ta-C(T))と SUJ2 とのすべり摩擦において、摩擦係数は、図 1 1 に示すように SUJ2 材料同士の摩擦係数の 0.1 に比べて 0.01 程度まで著しく低減することが見出されている。図 1 1 の摩擦試験条件は、図 1 0 の往復摺動方法で、荷重 2 N、すべり時間 15 分で、オレイン酸を摺動前にディスク表面に 0.01ml 滴下することにより潤滑した。

この摩擦低減現象が DLC コーティングの種類に依存するかどうかを見極めるために、DLC 同士の組み合わせでの摩擦特性評価を実施した。試験条件は、図 1 1 よりも高い荷重 5 N と長いすべり時間 30 分の設定とした。その結果、図 1 2 に示すように、ta-C(T) 同士の摩擦係数は、SUJ2 同士、水素含有 DLC 同士および ta-C(一般的アークイオンプレーティング成膜法)の摩擦係数に比べて、最も低い値を示すことが分かった。また、ta-C 同士の組み合わせでは、摩擦係数が 0.09 から 0.05 に連続的に減少しており、更なる摩擦低減が期待された。

そこで、ta-C 同士と ta-C(T) 同士の組み合わせでより長時間のすべり試験を再度行った。その結果、ta-C 同士の摩擦係数は、2 時間後に一部摩滅、剥離を生じたものの 0.03 まで摩擦係数は低減した。

この結果から、ドロップレットが多く表面に存在し粗い表面を有する ta-C においても、オレイン酸潤滑下で顕著な摩擦低減効果を示すことが明らかになった。従って、水素フリーDLC である ta-C(T)のオレイン酸潤滑下の超低摩擦化現象は、潤滑剤と DLC とのトライボケミカル反応により形成する低せん断力のトライボフィルムが生成してい

ること可能性が示唆される。



オレイン酸潤滑下DLC同士の摩擦特性

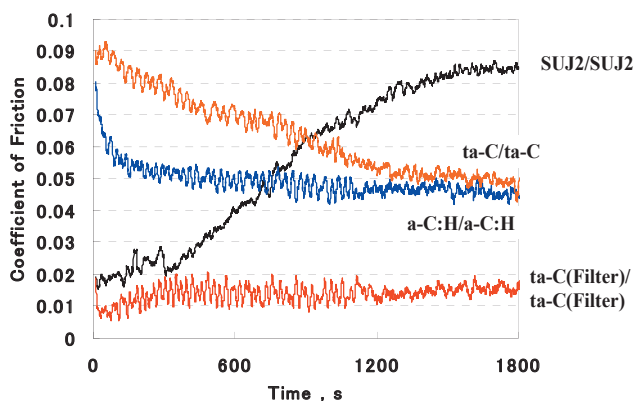


図 1 2 . 同一 DLC 同士の摩擦特性

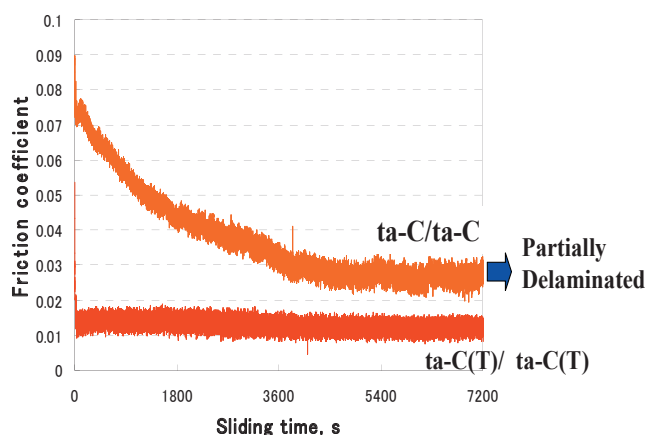


図 1 3 . DLC 同士の長時間摩擦特性

と思われるものの、環境にやさしい潤滑剤と DLC を組み合わせた摩擦低減技術は、種々の摺動部位における摩擦損失を顕著に低減できるだけでなく、用いる材料は炭素、水素、酸素といった元素からなるために資源問題を心配する必要も一切無い。従って、今回開発した技術が今後の省エネルギー環境調和技術として大きなポテンシャルを有することが分かる。今後は、機械産業だけではなく食品、医療等の幅広い産業分野へ本技術の適用を進めて行く。

4. おわりに

「環境調和型 DLC コーティング技術」として『DLC 膜の密着・耐摩耗性試験法の開発』、『軟質基材への DLC コーティング技術』および『環境調和型低フリクション化技術』という成果、それらに付随する種々の成果物および指針が得られており、本プロジェクト最終課題目標を十分達成できたものと判断する。

以上の結果から、図 1 4 に示す本プロジェクトの究極目標である環境調和型 DLC コーティング技術の実現に大幅に近づくことができたものと判断する。今後は、各々の課題に対して実用化に向けた技術開発を進めてゆく。

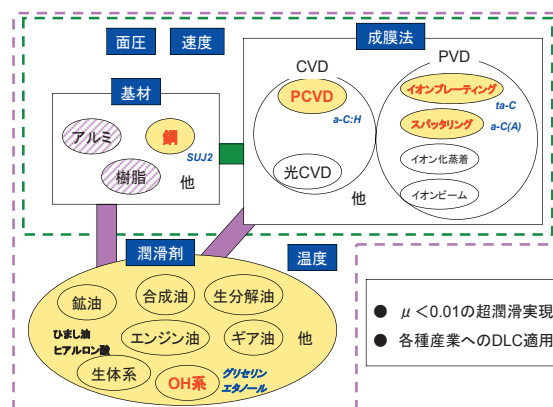


図 1 4 . 環境調和型 DLC コーティング技術

参考文献：

- 1) 堀内崇弘 他, 2007.9 トライボロジー会議佐賀講演予稿集, p421
- 2) T.Horiuchi 他, Plasma Surface Engineering, 2008.9

この超低摩擦化のメカニズム解明にはまだ時間がかか

- 3) 堀内崇弘 他, 平成 21 年度神奈川県ものづくり技術
交流会資料, p131
- 4) 加納眞 他, 平成 21 年度神奈川県ものづくり技術交
流会資料, p130
- 5) 加納眞, ニューダイヤモンド, 26 巻, 1 号, 2010, p59
- 6) 三橋雅彦 他, 平成 21 年度神奈川県ものづくり技術
交流会資料, p131
- 7) 吉田健太郎 他, 2007.9 トライボロジー会議佐賀講
演予稿集, p407
- 8) 吉田健太郎 他, 2007.5 トライボロジー会議東京講
演予稿集, p179
- 9) K.Yoshida 他, Plasma Surface Engineering, 2008.9
- 10) 吉田健太郎 他, 平成 21 年度神奈川県ものづくり
技術交流会資料, p132

光触媒およびUVを前処理に用いた 環境低負荷樹脂めっきの量産技術の研究開発

研究リーダー 豊田 稔^{※1※2}

研究顧問 本間 英夫^{※1※3}

渡辺 充広^{※1※2}、寺西 晃^{※2}、杉本 将治^{※1}

(※1 株式会社関東学院大学表面工学研究所、※2 関東化成工業株式会社、※3 関東学院大学)

1. はじめに

ABS樹脂に代表されるような樹脂材料上へのめっき（以下、樹脂めっき）は、めっきの密着性を確保する目的で樹脂表面を粗化するエッチング処理が必要不可欠となっている。粗化された樹脂面にめっきを施すことで、物理的な引っかかりが生じ、樹脂とめっき皮膜との良好な密着力が得られている（アンカー効果）。樹脂エッチング処理にはクロム酸などが使用されているが、クロム酸に含まれる6価クロムは環境負荷が極めて高く、生産工程内での使用規制こそ無いがPRTR法に該当している。また、欧州ELV指令およびREACH規制などの対象物質でもあるため、有害物質を使用しない代替処理法の確立が望まれている。そこで、環境低負荷樹脂めっき法の開発として、本プロジェクトは当初、二酸化チタン（以下、 TiO_2 ）および紫外線（以下、UV）を用い、光触媒効果を利用して樹脂表面に極性基および改質層を形成することにより、樹脂上へのめっき密着力を確保させる環境に優しい樹脂めっき技術（以下、光触媒法）の開発を進めてきた。プロジェクトを進める中で、UV装置やめっきプロセスの最適化により TiO_2 を使用せず、素材に大気中で直接UVを照射することで樹脂の表面改質および良好な密着力のめっきを施すことに成功した（以下、UVプロセス）。UVプロセスの特徴の一つとして、素材を粗化すること無く、平滑面上へ良好な密着力のめっきが施せるため、エレクトロニクス分野で求められている低導体損失な平滑回路形成にも展開でき、高速・高周波対応に適した理想的な回路を得ることも可能となった。

1. 1 処理工程

装飾めっきに代表されるABS樹脂めっきでは、樹脂表面にマイクロオーダーの凹凸を形成させるため、クロム酸エッチングにより樹脂成分中のブタジエンゴムを優先的に溶解させている。本プロセスにおいては、UVの効果を用いて樹脂表面を改質するため、従来のエッチング工程がUV照射に置き換わる（図1）。その後、触媒付与や無電解めっき工程は従来法と同様の工程だが、本プロセスに合った薬液の選定や処理条件などが必要となる。一方、無電解銅めっきにおいては通常、還元剤として有害なホルマリンが用いられるが、本プロセスでは次亜リン酸を用いており、この点においても環境調和型のプロセスと言える。

従来工程と開発工程の比較

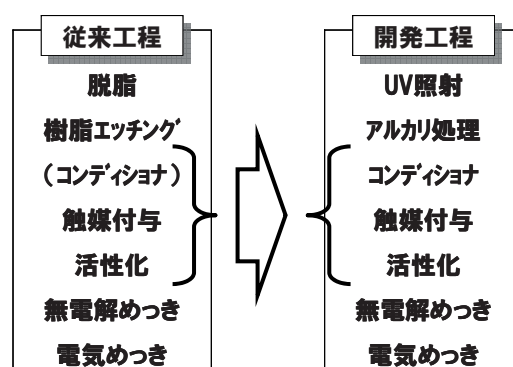
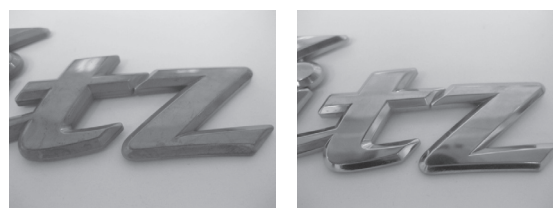


図1. めっき処理工程の概要

2. 実験と結果

2. 1 ABS樹脂へのめっき

本プロセスは従来に比べ、平滑面上へめっきを施しているため、無電解めっき後でも光沢感が得られる。このため、従来法に比較し、使用金属資源の低減や工程短縮化などが期待される（図2）。



従来法

本プロセス

図2. 無電解ニッケルめっき後の外観比較

2. 2 電子回路

ここではシクロオレフィンポリマー¹⁾（以下、COP）および液晶ポリマー（以下、LCP）を例に挙げて説明する。

図1の開発工程で処理し、密着強度を測定した。UV照射時間と密着強度の関係について図3に示す。

図から、COP、LCPともにUV照射時間につれて密着強度が上昇し、照射時間3分でそれぞれ約1.3kN/m、約0.8kN/mの密着強度を得た。さらに照射をすると双方ともに密着強度は低下する傾向にあった。

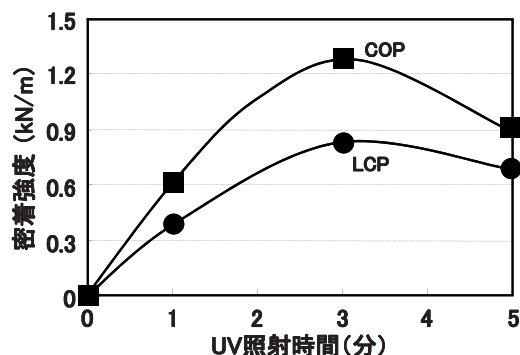


図3. UV 照射時間と密着強度の関係

2. 3 改質メカニズム

2. 3. 1 表面分析 (FTIR-ATR)

ここでは COP を例に挙げて説明する。未処理および UV 照射 3 分処理の基板を FTIR-ATR にて測定した。その結果、UV 照射を行うことで $-OH$ 基および $-C=O$ 基に起因する吸収の増加および $C-H$ 結合に起因する吸収の減少が確認された。

以上のことから、COP においては UV が分子構造中の $C-H$ に作用し、結合が切断され、新たに $-OH$ 基が形成したと考えられる。

2. 3. 2 断面観察 (HAADF-STEM)

COP および LCP それぞれにおける無電解銅めっき後の高角度円環暗視野走査型透過電子顕微鏡（日立製作所製 HF-2200、以下 HAADF-STEM）および EDX による Cu のマッピング像を図 4 および図 5 に示す。図から、従来のようにマイクロオーダーの凹凸など無く、めっきが析出していることが分かる。また、図中の点線間に示すように、樹脂の極表面に銅が浸透していることが確認でき、その深さは COP で約 50nm、LCP で約 120nm である。

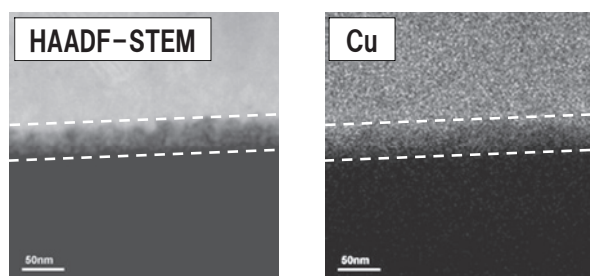


図4. HAADF-STEM 像および EDX マッピング (COP)

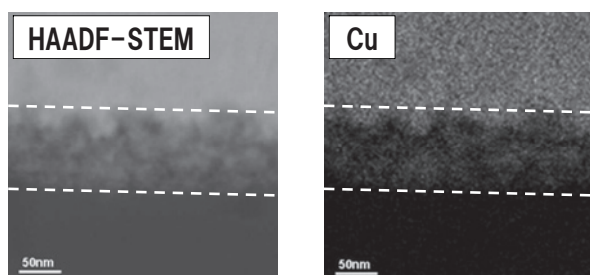


図5. HAADF-STEM 像および EDX マッピング (LCP)

2. 4 公共試作開発ラボ構想

自動車のラジエタージェリル程度の樹脂成形品がめっき処理可能な大型の UV 照射装置（図 6）および脱脂～化学ニッケルめっきの前処理工程および銅およびニッケルのストライクめっきと装飾用硫酸銅めっきラインの設置が完了している（平成 18～19 年度）。また、ロール to ロール UV 照射装置（図 7）およびロール to ロール式無電解めっきライン（図 8）の設置が完了している（平成 20 年度）。



図6. ABS 樹脂用紫外線表面処理装置 KOL4-1200V（江東電気製）



図7. 紫外線表面処理装置ロール to ロール式 KOL2-1200V/R（江東電気製）

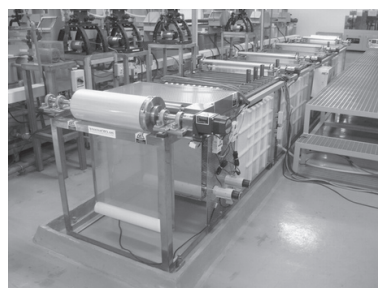


図8. ロール to ロールめっき装置（山本鍍金試験器製）

3. 考察及び今後の展望

前処理として UV 照射を用いた UV プロセスの基礎検討は完了し、導入設備を使用した大型の成型品や $500 \times 500 \text{mm}$ 程度のフィルムなどへの本プロセスの適用、またそれらの環境試験等の品質評価においても良好な結果を得ている。現在、量産技術としての確立を目指して検討を進めている。

【参考文献】

1. 渡辺充広, 松井貴一, 杉本将治, 本間英夫, エレクトロニクス実装, 10(3), p.229-233 (2007).

環境低負荷型表面コーティングのための前・後処理 と簡易品質管理法の開発

研究リーダー 馬飼野 信一
川口 明廣

1. はじめに

平成18年度から5年間取組んできた環境調和型表面処理技術の中で、主に環境低負荷型表面コーティングのためのめっき前処理に着目し、インヒビターを用いることで得られた成果を利用し、横浜市工業技術支援センターのめっき技能検定設備を使用して公共試作開発ラボ（以下、試作ラボ）を試行するまでの経緯について紹介する。

1. 1 インヒビターの選定

一般的に、表面に厚く形成された鉄の酸化物 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 等の除去は、固着した酸化物を除去するため、濃厚酸溶液、長時間浸漬、高温など素材を腐食損傷しやすい条件で行われている。

めっき工場30社のアンケート調査によれば、焼入れ材など前処理の酸洗に1時間以上要している企業が、1/3程度あり、素材が酸の中で腐食損傷して加工精度を悪化させないよう工夫するなど熟練技術を要していることがわかった。

酸洗中における素材の腐食損傷を低減させるために酸にインヒビターが添加されるが、インヒビターには有害なものが多い。そこで、本研究では、インヒビターを複数併用することで、素材金属の溶解速度を低下できる無害な添加剤の組み合わせ方法について検討した。

1. 2 インヒビター添加時の課題

めっき工場の試験結果では、酸洗液に添加したインヒビターのもたらす亜鉛めっき膨れ不良（図1）が報告されている。これは、インヒビター添加時の拡散現象が原因の一つのなっていると示唆される。そこで、インヒビターの選定にあたっては、拡散状態についても詳細な検討を行う必要がある。



図1. 亜鉛めっき膨れ不良

1. 3 試作ラボ実施のための取組

中小企業から実際に持ち込まれためっきの変色、密着不良などの問題を解決するために、横浜市のめっき技能検定設備を使用した試作ラボがどのように活用できるか検討した。

2. 実験と結果

2. 1 インヒビターの選定

はじめに、酸洗液として塩酸中にインヒビターとしてアミノ酸を添加したものと無添加のものについて、直径0.6mmの鉄線を1%塩酸で洗浄した後水洗し、700℃で加熱して酸化膜をつけたものと加熱しないものについて、酸洗液2mlに対して、表面積 2cm^2 浸し、室温で攪拌機により攪拌しながら鉄溶解量を求めた。

鉄溶解量を求めるため、一定時間が経過したとき、溶液0.025mlを採取し、10%塩酸ヒドロキシルアンモニウム0.07ml、pH4.3緩衝溶液0.07ml、1%塩酸o-フェナントロリン0.07mlを加え、水で2.5mlとした後、510nmの吸光度を測定し、濃度を求めた。

2. 2 酸化膜と腐食抑制

鉄線を酸に浸漬すると、鉄の溶解と共に水素ガスが発生する。その発生量は、無添加の液よりインヒビターを添加した液のほうが明らかに減少する。反応の様子を図2に示す。

酸化膜の除去実験には鉄線を予め1%塩酸で洗浄後水洗し、鉄素地のままの状態のもの（以下、「酸化物無」とする）と、約700℃のバーナー酸化炎で15秒加熱することで表面に酸化物を形成したもの（以下、「酸化物有」とする）の2種類を用意し、17wt%塩酸に、インヒビター無添加、0.1vol%、10vol%添加したものを調べた。図3に示すように、酸化物無の場合、インヒビターの添加量が多いほど鉄溶解量が少ない。酸化物有では図4に示すように開始15秒後までは、インヒビターの添加量に関係なくほぼ同じ速度で酸化物が溶解するが、その後、インヒビター添加量が増すと鉄素材溶解量が低減することが確かめられた。

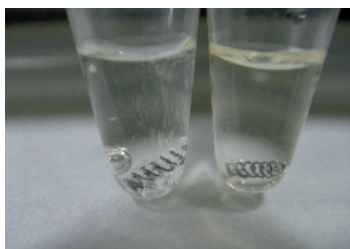


図 2．インヒビターの効果

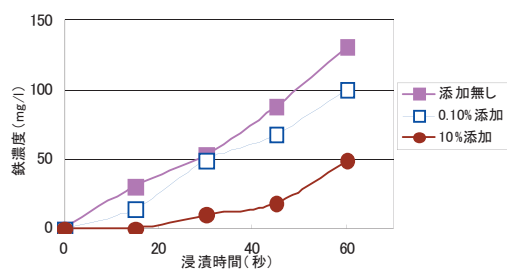


図 3．塩酸溶液での鉄溶解（酸化膜無）

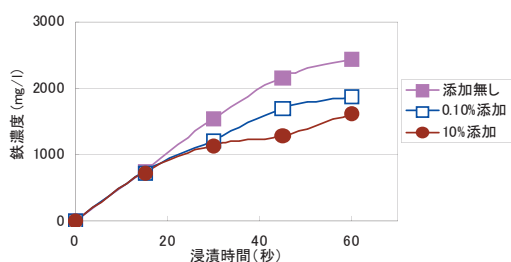


図 4．塩酸溶液での鉄溶解（酸化膜有）

3. 試作ラボ実施のための取組

3. 1 K 社の場合

K 社で発生したトラブルは、シリコンウエハ冷却用ニッケル板が白く変色したもので、変色原因を知りたいという相談対応から始まった。最終的には変色を修復したいというものであった。

東南アジアにあるシリコンウエハ加工工場に船便で輸出したもので、納品先の工場に梱包を解いたところ、ニッケル板表面が白く変色していたことから返送されてきたものである。その原因を解析するため、分析会社に TOF-SIMS 試験を依頼し、無機物から有機物まで成分分析を行ったところ、ニッケル酸化物と微量の洗浄剤成分と思われる界面活性剤が確認された。また、梱包で接触したポリエチレン製緩衝シートに使われていたと思われるポリエチレングリコールが極めて僅かに検出された以外に特殊な成分は見つからず、その原因が推論できないことから、それを防止するための方法が分からないということであった。

出荷時の製品は密封梱包しておらず、梱包に使ったポリエチレン製緩衝シートと接触した変色形態が白く分布しており、シートと接触していなかった箇所は正常で、

その境界が明瞭であること、船便で輸出し、密封していないことを考えると、税関での燻蒸処理や東南アジアでの湿気と温度上昇が主要因と考えられ、ポリエチレン緩衝シートに接触した表面が酸素供給不足となり、シートに接触しなかったところに酸素が十分供給された、いわゆる酸素濃淡電池が形成され、腐食したことが原因で、白色ニッケル酸化物が生じたと考えられる。また、界面活性剤やポリエチレングリコールの吸湿性が水分を保持した副要因になったと考えられる。

製造出荷工程を確認したところ、出荷前の最終工程ではニッケル板洗浄が行われていた。この作業ではニッケル板表面の中でもっとも深い凹みに洗浄液が残存しやすくなると考えられる。もっとも深い凹みは提供された不良品の変色箇所下部や素材を平坦に機械的研削加工した微細な凹み箇所ではなく、むしろ、シリコンを浮かせるため Ni 板に穴あけ加工して取り付けした樹脂と Ni 板の穴とで形成されたすき間部である。

そこで、顕微鏡下ですき間が深いかどうか、腐食が起こっているか確認することを薦めた。最終洗浄時に使用した洗剤（マジックリン®）は用途によって中性から強アルカリ性までいろいろあることから pH を測定するように指示した。強アルカリ性の場合、液の粘性が高く、それを取り除くための洗浄を何度も繰り返す必要がある。また、着色洗浄液を使ってもっとも深い凹み部の洗浄が可能か調べておくとよいことから、着色液としてメチレンブルーまたは pH 指示薬をあらかじめ洗浄液に添加して用いると、洗浄液の有無が鮮明で、Ni 表面での残存性が高いかどうか判別しやすくなることを紹介した。

最終洗浄方法として、メチレンブルーを溶かした洗浄液を表面形状の中でもっとも深い凹み(すき間部)に滴下して浸透させ、水とアルコール混合溶液で拭き取り洗浄を繰り返して、着色液が残らなくなるまで拭き取り洗浄を行う方法を紹介した。

また、あらかじめ、もっとも深い凹みに水（わずかにアルコールを混合したものを用いた方が浸透しやすい）を滴下して、凹み部の洗浄液進入を低減させておいてから、上記の青色洗浄液の拭き取り洗浄実験を行うことで、洗浄回数が低減できることを紹介した。

上記の拭き取り洗浄確認として、ESCA などでも C、N などの残存を確認する方法についても紹介した。

最終的にはこの実験に基づいた拭き取り洗浄作業が妥当であることを確かめた上で、試作ラボを利用して拭き取り洗浄作業を行うよう提案した。

ところで、ニッケル酸化物はアルコール中に徐々に溶解する。それに比べ、ニッケル酸化物の酸による溶解速度は高い。手短に利用できる酸としてトイレ洗浄用の洗剤（サンポール®）があり、酸化物だけ溶解するためのインヒビターが少し含まれてはいるが、金属素材は僅かに溶解する。試作ラボで使用する洗浄剤に含まれるインヒビターは素材を溶かさない効果が高いことを紹介した。

その結果、K 社は社内でアルコールを利用した一連の洗浄作業を行って酸化物除去ができたことから、試作ラ

ボを利用するには至らなかった。

3. 2. F 社の場合

試作ラボの利用を図るため、これまでに取組んできた酸洗技術を展開する試みを行った。

横浜市工業技術支援センターに顕微鏡観察などを通じて変色やめっきはく離などのトラブル解析を依頼したことのある F 社ではプリント配線板の導通検査用微小コイルばねを製造している。当時のトラブル原因は、微小ばねをめっきする前処理として酸洗浄しようとする、水素発生により、ばねが液面に浮き上がってしまうことで、洗浄が十分に行われず、変色や密着不良が起こることで問題となっていた。

F 社には、微細な制御用ばね酸洗浄に及ぼす効果的薬剤を利用した水素ガス発生を抑制する薬剤の表面吸着現象とめっき密着性の関係について、市販製品を交えて紹介した。

他社製品では気泡発生の激しいものが多いが、この研究成果で開発した薬剤ではほとんど気泡発生が起こらないため、微小ばねの浮上は起こらない。このことから、酸洗浄の添加剤として、開発した薬剤を使って試作ラボで最適条件を見出す実験を行うことを薦めた。

しかし、他社製品は販売実績があり、薬剤使用後の製品品質保証があるのに比べて、開発した薬剤は薬剤供給体制に不安がある。また、F 社で従来行ってきた ISO9000 シリーズの標準化工程を変えるには密着性試験、耐食性試験など多くの事前実験を行うことが必要で、そのための予算がないことが、試作ラボの利用を断念する理由となった。

3. 3 P 社の場合

一般に、ばね材は焼入れ加工したときにできる表面の酸化膜を除去した後、めっき加工が行われている。通常、酸化膜の除去は塩酸や硫酸などの鉱酸が利用されている。酸化膜を除去するため、ばね材を酸溶液に浸漬すると水素が発生する。

その水素を吸蔵したばね材を締め付けておくと亀裂が次第に進行して脆化し、遅れ破壊が起こることから、水素を追い出すためのベーキング工程として、めっき後 200℃で 4 時間の処理が行われている。

もし、水素発生抑制剤を用いて水素発生が低減でき、遅れ破壊が起こらなければ、ベーキング工程は不要となる。また、水素脆性を想定し、安全係数を掛けた板ばねの厚さを減少することができれば、材料の低減、プレス加工時の金型消耗率を抑えることができる。

このことから、ばね加工会社 P 社とばね材の表面処理会社 E 社では、水素発生抑制剤を用いた処理への関心が高い。そこで、ベーキングが必須工程となっている自動車産業などに提案できる結果を得るため、酸洗浄とめっき工程の水素吸蔵に関する試料作製に向けて取組んだ。

P 社では熱処理後のばね材を亜鉛めっきする前処理工程で、水素脆性破壊の起こらない薬剤効果を確認する実

験を行った。通常の酸洗浄したものと、開発した薬剤を添加した酸洗浄液について添加量を変えて洗浄したものを、昇温機構を設けた水素ガス分析計を用い温度を上げながら、ばね材に含まれる水素量を測定した。その結果、酸に添加した水素発生抑制剤量と水素吸蔵量との間に相関性があり、水素発生抑制剤の添加量が増すと水素吸蔵量は低下することがわかった。

上記の結果をめっき加工で確認するため、E 社のめっき設備を利用して酸溶液の水素発生抑制剤添加量を変えて酸洗浄を行った後、亜鉛めっき加工を行った。加工後のばね材を締め付け試験したところ、酸洗浄液の添加濃度が 0.1%以下では遅れ破壊が起こるが、それ以上の濃度では破壊が起こらないことが確認できた。また、めっき密着性、耐食性は良好であった。今後の課題として、他のめっき工場の作業手順でも良好であるか確かめた上で、エネルギー削減製造工程として自動車会社に提言し、補助金申請のできる体制を検討している。

3. 4 N 社の場合

3. 2 で示したように、開発した薬剤を企業に提供するには薬剤供給体制に不安がある。安定供給を図るためには販売実績のある薬剤会社に OEM 提供するなどの展開方法を検討する必要がある。しかし、めっき薬剤会社では既存の酸洗浄薬剤が販売されており、この薬剤とは市場が競合することから OEM 提供することの了解が得られなかった。

そこで、今回行ったのは洗浄分野に進出しようとしている N 社に対して、新商品を開発し、市場展開を図るため、国の補助金申請を行うように働きかけた。

補助金申請内容は、昨今の長引く景気低迷下で自動車や電気部品の倉庫での保管期間が増す中で、部品に付着した油の重合・酸化劣化に伴って腐食が起こり、それをめっき加工する際、脱脂した後、酸洗浄しても、再度油と酸化物が現れ、脱脂と酸洗浄を何度も繰り返さなければならないことに対応できる薬剤開発として、一液で脱脂・酸洗浄できる酸性脱脂剤の開発とその販路開拓をテーマとするものである。

補助金申請が採択された結果、N 社ではインヒビターの利用技術の考え方を参考にして、添加量が少量ですむ安価な工業用インヒビターを用い、浸透性の高い薬剤を加えることで、一液で脱脂・酸洗浄できる酸洗添加剤を独自開発し、その際に試作ラボの利用を 7 日間行った。また、酸洗添加剤の市場性を確認するため、9 月 21-24 日開催の上海ワイヤー・ショーに出展したところ、めっき加工関連会社から多くの反響が得られ、盛況を博したことが報告された。

4. まとめ

めっき前処理にインヒビターを用いる方法は、腐食抑制による素材溶解を低減でき、酸に長時間浸して酸化物を除去する目的で利用できるばかりでなく、水素ガス発生を抑制し、脆性破壊防止の目的で利用できるが、酸に

インヒビターを添加する際には、均一に溶解分散するよう注意することが不良発生防止に大切である。

中小企業から実際に持ち込まれたトラブルへの対応から、上記の成果を試作ラボで活用するには様々な課題があることが明らかとなった。

電気化学検出法による微量めっき添加剤の濃度分析

研究リーダー 馬飼野 信一
西谷 伴子

1. はじめに

めっき法には様々な試薬が添加剤として利用される。これらの添加剤は、品物の光沢性や被膜安定性などを制御するための重要な役割を持っている。本研究グループでは、今までに様々なめっき添加剤の電気化学的分析を行ってきた。例えば、界面活性剤各種や、光沢ニッケルワット浴に使用されるサッカリンナトリウム及び 1,4-ブチンジオール1)~4)の光沢剤成分などをその代表例として報告している。

その中で、特に重点的に研究を進めてきたテーマが、硫酸銅めっき技術に使用される微量添加剤の濃度分析である。主にピアフィリング、スルーホールフィリング技術に利用される微量添加剤を中心に、定量的で高感度な分析法の開発に取り組んできた。微量添加剤としては、めっき析出の抑制剤として効果を発揮する Polyethylene glycol (平均分子量 4000 : PEG4000) と、ピア底部に選択的に吸着し、めっき析出の促進剤として効果を発揮する Bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide (SPS) の 2 成分について、HPLC 法を利用した電気化学的分析によって、分離検出が可能であることを確認した。

ピアフィリング法・スルーホールフィリング法は、そのめっき法と浴組成などについても、現在開発段階であり、その開発はますます盛んになっている。今まで、これらの手法に使用される微量添加剤濃度の分析は、主に Cyclic Voltammetric Stripping 法 (CVS 法) を用いることによって行われてきた。しかし、CVS 法では 2 成分までしか分析ができず、さらに添加剤濃度が数 ppm で使用される場合には、高感度分析が難しい。

これら添加剤の濃度分析例として、Martin らは、ダイヤモンド電極をアノードとし、Cyclic Voltammetry 法 (CV 法) を用いて PEG4000 と SPS の検出を試みており、硫酸銅/硫酸溶液中で、それぞれ +2.1 V (vs. SHE) 付近に酸化ピークが確認できることを報告している⁶⁾。しかし、めっき浴中からそれぞれの添加剤成分を分離・定量するまでには至っていない。本研究では、めっき液を直接装置に注入し、カラム分離法によって 2 成分の分離検出を行っているが、現在までに、このような HPLC 法を利用して、混在する成分を分離・濃度定量している報告はなく、本研究が唯一である。

2. 電極としてのダイヤモンド

本研究では、検出器として GL サイエンス社製の ED-703 PULSE を設置し、作用極としてダイヤモンド電極を使用した。ダイヤモンド電極は広い電位窓を持ち、バックグラウンド電流が非常に小さいことから、多数の化合物の電気化

学的検出を高感度で行えるという特徴を持っている⁵⁾。こういった特徴から、電気化学分野及び材料工学の分野で幅広く研究されており、高機能材料として期待されている。更に、物理化学的に非常に安定性が高いことなどから、メンテナンスが簡単に行えるといった特徴も持っている。電極に高電位を付加した場合に、酸素発生が起こるが、その酸素発生7)の元となる活性酸素種が、電極表面の汚れ成分を除去してくれる。そのため、電極を装置に取り付けたまま、高電位を付加すれば、電極洗浄が可能となり、電極研磨などの手間のかかる作業が不要となる。こういったメンテナンスが容易な点は、工業的価値が非常に高く、更に高感度な分析が可能であることから、品質管理面においても期待が高い。

また、本プロジェクトでは、こういったダイヤモンド電極の特徴に着目し、高電位を付加した場合に発生する活性酸素種を利用して、難分解性物質の分解・濃度定量技術についての研究を進めてきた。ダイヤモンド電極に +2.1 V vs. (Ag/AgCl) 程度の電位をかけると、酸素発生8)の原因となる活性酸素種が発生する。この活性酸素種は強い酸化力を持つため、ダイヤモンド電極の応用としては廃水処理分野などへ実用化されようとしている。本プロジェクトでは、この活性酸素種を利用した新しい原理のダイヤモンド電極センサーについても研究を進めている。例えば、めっき添加剤としても使用されるグルコースはダイヤモンド電極表面上では直接酸化することができない。そのため、ダイヤモンド電極に銅イオンを注入した金属複合ダイヤモンドを利用し検出を行う⁷⁾。我々研究グループでは、通常のダイヤモンド電極を利用し、+2.1 V (vs. Ag/AgCl) の設定電位の下、グルコースの検出ピークの確認している。また、図 2 のように、0~10 mM のグルコース濃度と検出ピークの間に 0.99 以上の相関係数を得た。このことより、高い設定電位において、活性酸素種による間接的な酸化を定量的にモニターできることが確認できた。

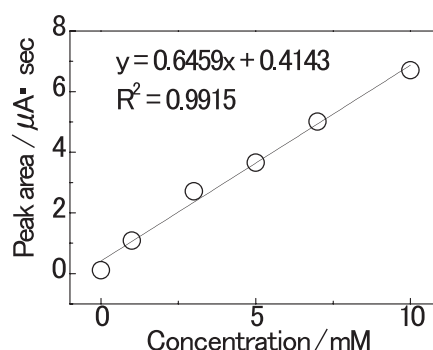


図 1. 高電位によるグルコースの検出

3. ビアフィリング添加剤の分析

ビアフィリング添加剤の分析は、HPLC 法を利用して行った。ビアフィリングめっきの浴組成を表 1 に示す。

表 1. ビアフィリングめっき浴組成

	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	200 g/L
	H_2SO_4	50 g/L
	Cl^-	50 mg/L
Additives	PEG4000	1000 ppm
	SPS	10 ppm

本組成で模擬めっき液を調製し、その中に含まれる PEG4000 と SPS の検出を試みた。 $+1.7 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の設定電位の下、マルチモードカラムを利用し、めっき浴サンプルを直接装置に注入し、測定を行った。その結果、図 2 のように 5 分過ぎと 6 分過ぎに PEG4000 のピーク、9 分に SPS のピークを確認した。6 分過ぎの PEG4000 のピークはめっき液中で PEG4000 が低分子量化したことによって出現したピークと考えられる。このことより、PEG4000 は 5 分過ぎのピークを本ピークとした。次に、PEG4000 と SPS をそれぞれの使用濃度範囲において、定量性があるか確認をした。すると、両者ともに濃度とピーク強度との間に 0.99 以上の相関係数を得ることができた。また、特に分析が難しいと言われている SPS については、0.1 ppm までピークの確認ができ、0～1 ppm の間で濃度相関性を確認したところ、ここでも濃度とピーク強度との間に 0.99 以上の相関係数を得ることができた。

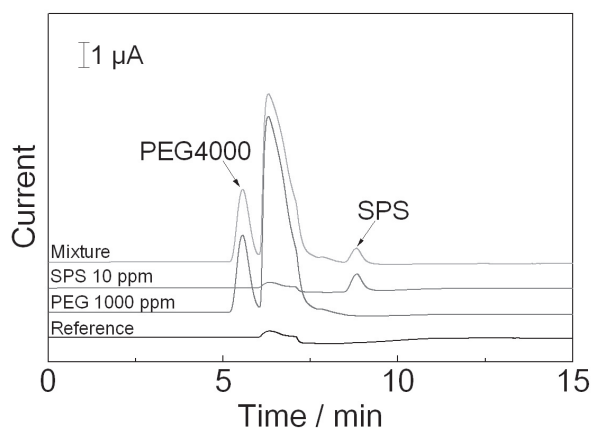


図 2. ビアフィリング添加剤の分離クロマト

4. おわりに

5 年間の本プロジェクトでは、めっき添加剤の濃度分析を中心に様々な研究を試みてきた。ダイヤモンド電極の特徴を生かした高感度分析はもちろん、高電位印加時の分析応用技術、また、最終年度には単結晶ダイヤモンドを利用した新しい機能性電極の作製も試みた。その結果、それぞれの研究テーマにおいて、工業的価値の高い結果を得るこ

とができた。めっき技術は、常に盛んな研究が行われており、例えばビアフィリングめっき技術においても、その浴組成や電解条件などについて、まだまだ多くの研究が現在進行形で進んでいる。これらのめっき技術を支えていくためには、それに伴う確実な品質管理法の提案が必要不可欠であり、本プロジェクトにおいて、その 1 つの提案ができたと考える。

【参考文献】

- [1] 西谷 他 “表面技術協会 第 115 回講演大会” p. 249 (2007)
- [2] 西谷 他 “表面技術協会 第 116 回講演大会” p. 177 (2007)
- [3] 西谷 他 “表面技術協会 第 118 回講演大会” p. 84 (2008)
- [4] 西谷 他 “表面技術協会 第 119 回講演大会” p. 191 (2008)
- [5] 栄長泰明, NEW DIAMOND, Vol. 24 No. 2 (2008) 3. Akira Fujisima, et al.; “Diamond Electrochemistry” p. 261-282 (ELSEVIER and BKC, 2005)
- [6] H. B. Marin, J. J. D’ Urso, P. W. Morrison, U. Landau and J. C. Angus, in Diamond Materials VI (J. C. Angus, et al, Eds.) ; Electrochem. Soc. Proc., 99-32 p. 491 (1999)
- [7] T. Watanabe, T. A. Ivandini, Y. Makide, A. Fujishima and Y. Einaga: Anal. Chem, 78 p. 7857 (2006)

