技術レター

表面高機能化技術に関する調査研究

山田　昭博*，永井　直人**，桂沢　豊**，内藤　隆之**，
林　成実**，坂井　朋之***，紫竹　耕司***，小林　泰則****

Study on advanced surface treatment

YAMADA Akihiro*, NAGAI Naoto**, KATSURAZAWA Yutaka**, NAITOU Takayuki**,
HAYASHI Narumi**, SAKAI Tomoyuki***, SHICHIKU Koji***, KOBAYASHI Yasunori****

1.　緒　　言

近年，地球温暖化対策や環境負荷低減が企業におけるものづくりに求められている。併せて製品の差別化・高付加価値化に伴い，表面への機能性付与が求められている。例えば機械部品において，摺動面の低摩擦化は負荷の低減につながりエネルギー消費量が削減できる。このような機能を付与するためには，既存の処理技術に新たな物質を加える，処理条件を変更する，新しい処理技術を利用する等が必要となる。

本調査研究では，表面処理技術として液相でのコーティングとしてめっきを，気相でのコーティングとしてダイヤモンドライクカーボン（DLC）を中心として技術動向を調査し，県内企業における新事業創出の可能性について検討した。

2.　調査研究の内容

2.1　概要

表面処理手法としては，主に液相，気相，その他に大きく分けられる。新潟県においては液相処理，特にめっき処理が金属表面処理として多く行われている。そこで，めっき技術の高度化の可能性を調査した。また近年注目されている気相でのコーティングとして DLC を中心に調査した。

*　研究開発センター
**　下越技術支援センター
***　企画管理室
****　中越技術支援センター

2.2　めっき関連の技術動向

本調査研究では，めっきの中でも湿式での処理を対象とした。近年のめっきには微細化，精密化，高機能化が求められている。例えば半導体やエレクトロニクス関連では，はんだ付け性，電気抵抗，磁気特性，耐摩耗性など多くの機能を持たせるために利用されている。自動車などでは耐食性向上に加え，プラスチック上へめっきを行うことにより金属感を与えて高級感を出す，耐衝撃性，耐候性などの機械的特性を向上させて軽量化を図ることなどに利用されており，近年の注目も高い。微細加工の分野では，ディスク成形やマイクロからナノサイズの微細金型などにニッケルの精密電鋳が多く利用されている。

プラスチック上へのめっきでは，密着性を向上させるためにプラスチック表面に微細な凹凸を付ける必要があり，前処理として 6 価クロムであるクロム酸を用いたエッチングが必要となる。後述するが，環境規制への対応が必要となっており，有害物質として規制のある 6 価クロムを使わない処理方法が求められる。前処理法として，硝酸系や過マンガン酸を用いたエッチング処理や，TiO_2+UV を用いたオゾン処理など[1)]に加え，日立マクセルでは超臨界 CO_2 を用いた技術開発を行っている。超臨界を用いためっ

き技術としては，超臨界の浸透力を利用してプラスチック表面にパラジウム触媒を浸透させ，これを核にしためっき処理を行っている。[2]また樹脂成型時のノズル先端部に触媒を充填した後射出成形することで，成型品の表面にパラジウム触媒が分散し，その触媒を元にめっきができる技術開発も行われている。

めっき被膜中への複合めっきに関しても硬さや潤滑性などを向上させるために，アルミナや酸化ケイ素,テフロン粒子を加える技術開発や,ホウ素などを添加するめっき処理も進められている。

めっき業界を取り巻く環境としては，各種環境規制への対応が要求されている。規制の始まった WEEE & RoHS，ELV，そして REACH 規則が交付され,規制への対応が必要とされている。これらの規制では，6 価クロム，鉛，カドミウム含有量の低減が要求されており，代替技術開発が進められている。また REACH 規則では構成物質の届け出が必要とされる。廃液処理技術としては各社ともしっかりとした取り組みを進めているが，亜鉛の処理規制が厳しくなるなどめっき処理業者に対する金銭的負荷は高まることが予想される。

2.3　気相コーティング関連の技術動向

気相コーティングとしては PVD および CVD による成膜を調査し，中でも近年高い伸びを示しているダイヤモンドライクカーボン（DLC）を中心として調査を行った。

ドライコーティング自体は年率 10%の伸びを示しており，中でも DLC は同 20%の伸びである。2006 年の 63 億円から 2010 年には 80 億円規模の市場になるとも予測されている。[3]

2006 年度に（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の補助金を受けて国内メーカーや大学，公設試等より提供されている DLC に関して様々な特性から評価し, DLC の特性をグループ化する事業が長岡技術科学大学物質・材料系の斉藤教授がトップとなり進められた。[4] DLC の特性を示す既存の三相図を図 1 [5]に示す。DLC は炭素の結合様式（sp^2 もしくは sp^3 結合）と水素の含有量によりグループに分けられ，100% sp^3 構造となればダイヤモンドとなり，100% sp^2 構造となればグラファイト構造を取る。DLC においては密度が高くなったり水素濃度が低くなると硬度を増し, sp^2 の存在比が多くなると摩擦係数および摩耗量が減少する，という相関が見られている。DLC の成膜方法によっても大まかに分けられ，PVD では水素の少ない高密度型が多く, CVD では低密度のものが多い傾向が認められた。[4]

DLC コーティングとしてはハードディスクメディアやヘッド，工具，湯水混合栓や赤外線バーコードリーダーの窓材，そして暖かい飲料用ペットボトル内面へガスバリヤ膜として利用されている。炭素質であることから，生体適合性があり，インプラント材料としても開発が進められている。またゴムのような柔らかい素材へのコーティング技術も開発され，素材の変形にも追従できるようにしわを入れた被膜やマイクロクラックを入れた被膜，そしてコーティング時にメッシュによるマスクを用いることで DLC を島状に存在させるセグメント DLC 技術も開発されている。[6]これらは炭素膜自体が高硬度であり，素材の変形に追従できないことを避ける，または被膜の割れ，剥離を避けるためである。

DLC を成膜するメーカーとしては国内に 30

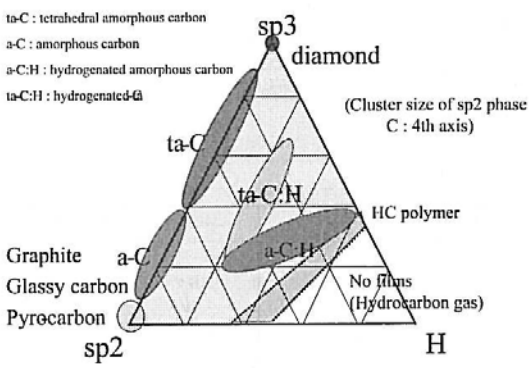

図 1　DLC の三相図 [5]

社程度あり，主として受託成膜加工を行い，一部では成膜した製品を製造している。膜の特性などに関しては各社各様である。用途によっては被膜の密着性が問題となるが，中間層としてSiやCrなどの層を入れる，DLC自身に金属をドーピングするなどにより改良を加えている。さらにDLCの複層化技術[7,8]も進んできている。

2.4 その他表面処理技術動向

塗装およびナノインプリント技術を中心として調査を行った。

塗装としては環境への配慮から，これまで用いられている溶剤である有機溶媒から環境に優しい水系溶媒への移行が進んで来た。加えて静電塗装やコールドスプレー技術も利用されてきた。静電塗装とは高圧の直流電気を利用し，被塗物をプラス，霧化した塗料粒子をマイナスに帯電させて噴霧するものである。コールドスプレーは，材料粉末を高温・高速の流れにして被塗物の表面に吹き付けて堆積・コーティングを行なう熔射法の一つであり，温度が材料の融点・軟化点以下の低い温度であることと，流れの速度が音速から超音速と高いという特徴を有している。そのため材料粉末は固体の状態のまま溶けることなく皮膜になり，酸化や熱による変質が少ない。

塗装に関しては，耐食性，耐候性などの評価手法が実際の製品を反映していないことが問題となっており，複合サイクル試験などによる評価を検討する必要がある。

ナノインプリントは半導体製造工程などを利用してナノレベルの型を作り，転写することで製品を作る技術である。導光板や拡散板，半導体加工，意匠性表面などへの応用を目指して検討が進められている。現状の加工技術としては数10 nmレベルである。

その他興味深い表面処理としては，ラングミューア・ブロジェット膜（LB膜）を応用した形で，カチオン材料およびアニオン材料を含む溶液中へ交互に浸漬するのみで静電相互作用により分子吸着を生じる交互積層膜を形成する交互吸着法があり，鮮度保持用シートや吸着剤，メガネ用の反射防止膜などへのコーティングが簡単にできるものである。連続装置として(株)三菱マテリアルテクノが開発している[9]

3. 新事業創出の可能性

長岡技術科学大学の松原准教授は複合めっきとして粒径数nmのナノダイヤモンドをめっき被膜中に分散させたナノダイヤモンド複合めっき技術を有している[10,11]。ダイヤモンド粒子をめっき被膜中に混入させることで，高硬度および低摩擦・高摺動性の被膜を得ることが可能となる。これまでは数%程度しか混入させることのできなかったナノダイヤモンド粒子混入率を，最大14%まで高めることが可能となった。数10 nmサイズのダイヤモンド粒子を分散させためっき被膜開発は他社でも進められているが，サイズの小さいダイヤモンド粒子とすることで摺動相手への攻撃性を減らす効果も期待できる。一方，自動車におけるCO_2ガス発生削減への要望から，摺動面への低摩擦化，高摺動性が要求されている。当技術を用いた製品開発により，環境にも優しい製品開発が可能となると期待される。

4. 結　　言

(1) めっき関連の技術動向を調査した結果，プラスチック上へのめっき技術，複合めっき技術，無電解めっき技術，Niなどの電鋳技術，および鉄めっき技術が注目されている。

(2) めっき処理としては各種環境規制への対応が必要であるが，新たな機能を有するめっき被膜開発など需要は高い。

(3) ダイヤモンドライクカーボン（DLC）市場は高い伸びを示し，用途も広がっているが，密着性を高める，割れなどを防ぐ技術開発が必要である。

参考文献

1) 表面技術協会　秋期セミナーテキスト.
2) 日立マクセルHP http://www.maxell.co.jp/jpn/news/2007/news070926.html.
3) 富士キメラ総研　2007年版高機能コーティングの現状と将来展望.
4) H18年度　NEDO成果報告書　DLC の特性とその測定･評価技術の標準化に関する調査.
5) A. C. Ferrari and J. Robertson. Physical Review B, 61, 2000, p. 14095.
6) Y. Aoki and N. Ohtake: Tribology International 37, 2004, p. 941.
7) 粟津 薫，安井治之，池永訓昭，川畠丈志，長谷川祐史, 作道訓之, ニューダイヤモンド, 76，2005，p. 28.
8) W. J. Yang, T. Sekino, J.-W. Yoon, K. B. Shim, K. Niihara and K. H. Auh: Key Eng. Mater., 317-318, 2006, p. 385.
9) 特開2001-062286.
10) 松原浩, “無電解ニッケルめっき膜中へのナノダイヤモンド粒子の共析”，表面技術，第57巻，第7号，2006，p. 484..
11) 工業調査会，図解最先端表面処理技術のすべて　“ナノ粒子を利用した分散めっき” p. 182.