



低摩擦係数の複合硬質皮膜の形成法 及び複合硬質皮膜



山口県産業技術センター
企業支援部 井手幸夫



1. 硬質皮膜コーティングの背景

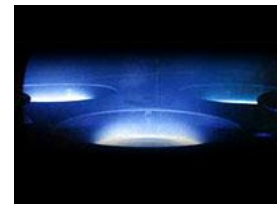
- 硬質皮膜の種類
- 硬質皮膜の市場規模の実績と予測

2. Al-Cr-N膜の開発

- Al-Cr-N膜の開発背景と目的
- Al-Cr-N膜の特性と応用分野

3. 複合硬質皮膜の開発

- DLC膜コーティングの市場動向
- DLC膜の特性と応用分野
- 複合DLC皮膜の開発背景と目的
- 複合DLC皮膜の特性



1. プラズマを利用した硬質皮膜コーティングの背景

- 工業材料に必要な機能
耐摩耗性、耐酸化性、耐食性 etc. → 表面の機能

- 従来の技術
高周波熱処理、浸炭、窒化、メッキ etc.
→ 性能・特性の飛躍的な向上は限界

- セラミックは金属より硬く、耐熱性、耐摩耗性に優れる
欠点：もろく衝撃に弱い

- 長所を生かすための複合化技術
金属材料＋セラミック
数ミクロンのセラミックで表面機能だけを付加
(膜が非常に薄ければ剥離しにくい)



真空技術＋プラズマ技術 : PVD法, CVD法

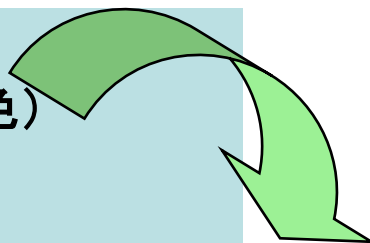
環境に優しい技術

硬質皮膜の種類

TiN膜の工業的な成功(20数年前)

高硬度、耐摩耗性、耐食性、装飾性(金色)

欠点: **500°Cが使用限界、摩擦係数大**



TiN



色	ゴールド
硬度	HV2,300
膜厚	2~3 μm
耐熱温度	500°C
摩擦係数	0.4
処理温度	450~500°C
用途	耐摩耗性向上

応用例；
鉄鋼系材料用切削工具
冷間成形工具
打ち抜き工具
プラスチック金型
機械部品

- TiAlN膜の開発(1982年発表)
TiNの欠点である耐高温酸化特性を改善
欠点: **800°Cが使用限界、摩擦係数大**

TiAlN



色	ダークバイオレット
硬度	HV2,000
膜厚	2~3 μm
耐熱温度	800°C
摩擦係数	0.5
処理温度	300°C
用途	耐酸化性、耐腐食性向上

応用例；
SUS加工用切削工具
SUSプレス金型
プラスチック成形金型
Al合金ダイキャスト金型
ガラスレンズ成形金型



DLC

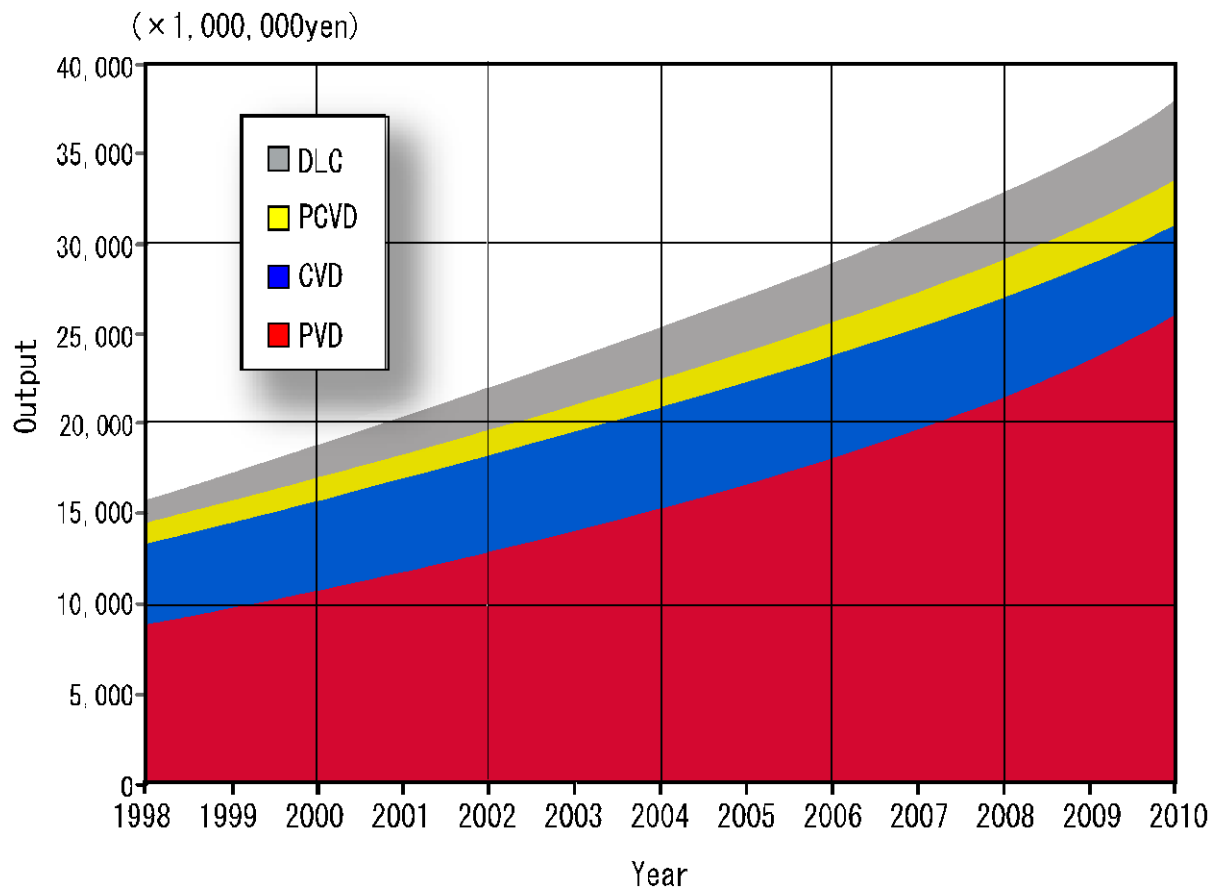
色	ブラック
硬度	HV3,000~HV5,000
膜厚	1~1.5 μm
耐熱温度	450°C
摩擦係数	0.1
処理温度	200°C以下
用途	溶着、付着防止 離型性・摺動性向上

応用例；
軟質金属用加工工具
軟質金属用成形金型
焼結体・セラミック用成形金型
ガラスレンズ成形金型
摺動部品 (オイルレス化)

- DLC膜の開発(1970年代初め Aisenbergら)
摩擦係数が小さい
欠点: **450°Cが使用限界、低密着強度。**



硬質皮膜の受託加工市場規模の実績と予測



硬質皮膜の2010年度受託加工予測 約380億円

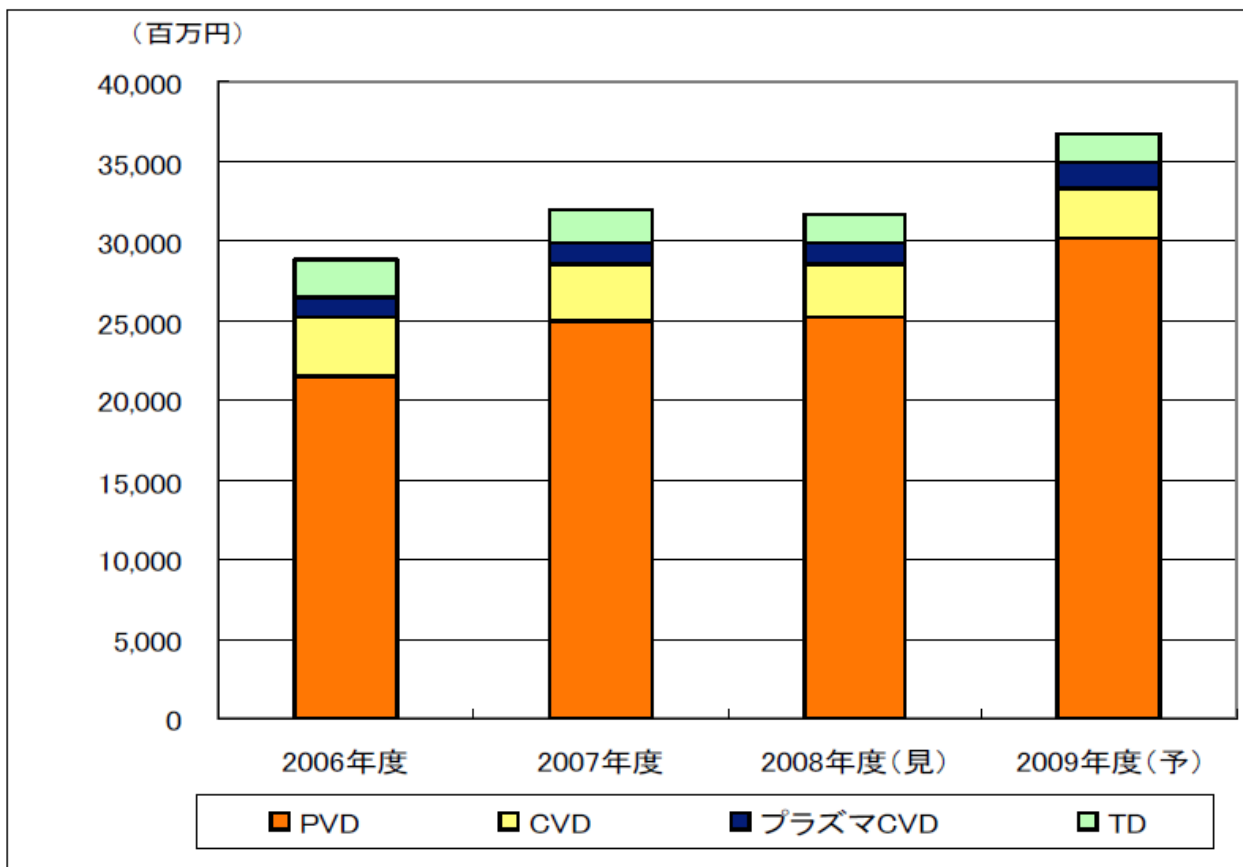


付加価値の高い産業分野で、今後の成長が期待できる。



硬質皮膜の受託加工市場の現状と展望 (1)

図・PVD・CVD・TD 受託加工市場の市場規模推移 (2006～2010年度)

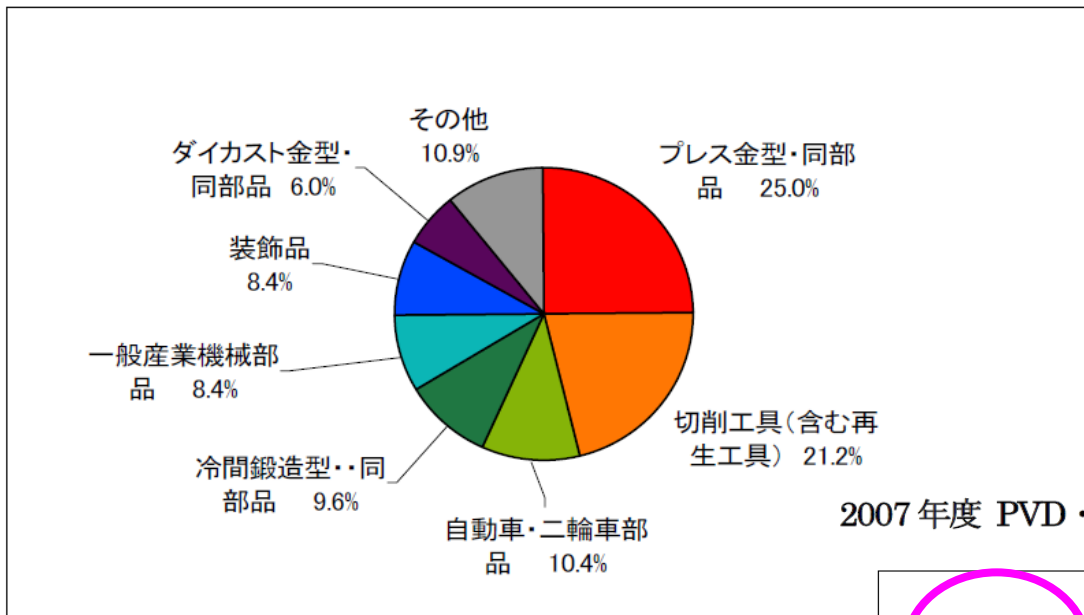


参考資料： 2009年版 PVD・CVD・TD・DLC受託加工市場の現状と展望
(有)デジタルリサーチ

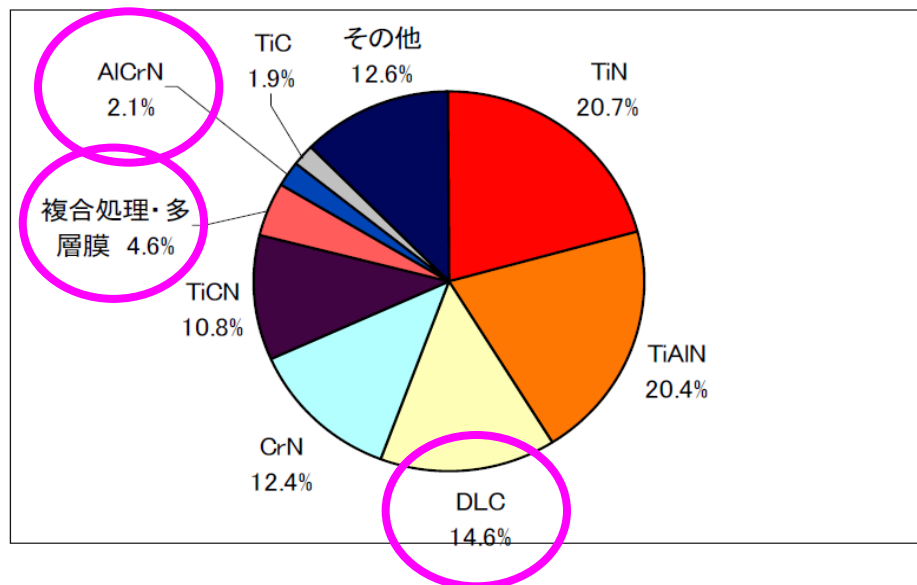


硬質皮膜の受託加工市場の現状と展望 (2)

2007年度 PVD・CVD・DLC・TD の受託加工市場の需要分野別構成



2007年度 PVD・CVD・DLC・TD の受託加工市場の被膜材料別構成



新しい硬質皮膜開発のためのアイデア

- アルミニウムとクロムは高温で密着性の良い酸化皮膜を形成する。
- AlN、CrNは優れた耐高温酸化特性を持つ。
- CrNは優れた摺動特性を持つ。
- AlCrターゲットの交換だけで従来設備が使用可能。

複合化による高機能化

AlN膜

耐熱性800°C
不導体

CrN膜

耐熱性800°C
摩擦係数小、密着性良好

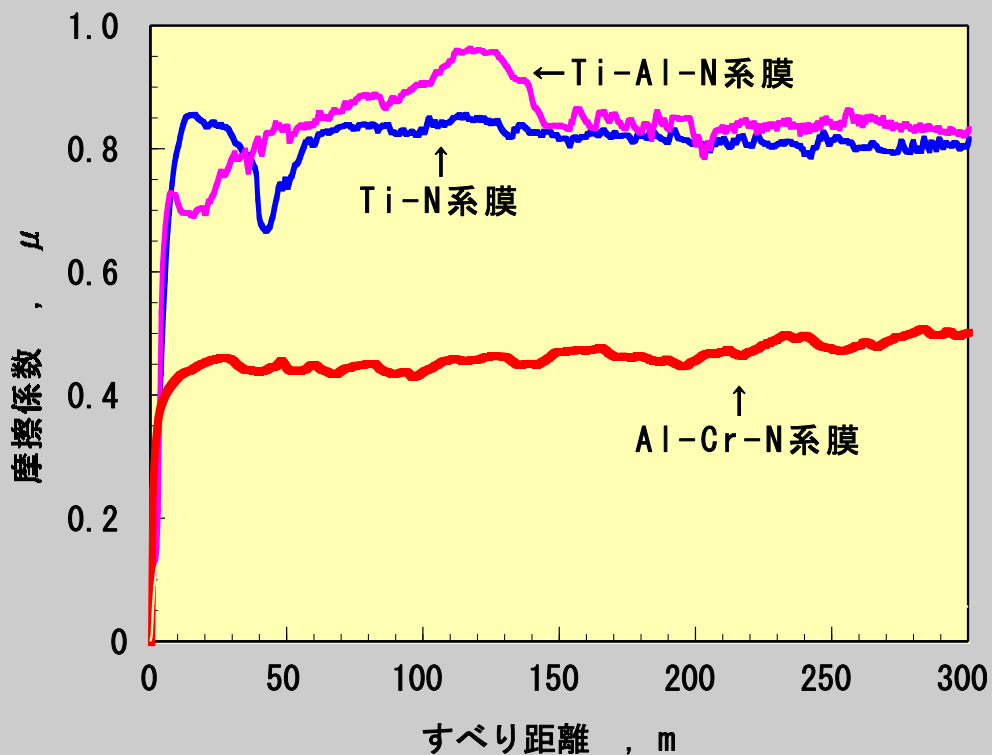
Al-Cr-N膜
(特許第3039381号)

耐熱性1000°C以上
摩擦係数0.4以下
高硬度HK2500以上

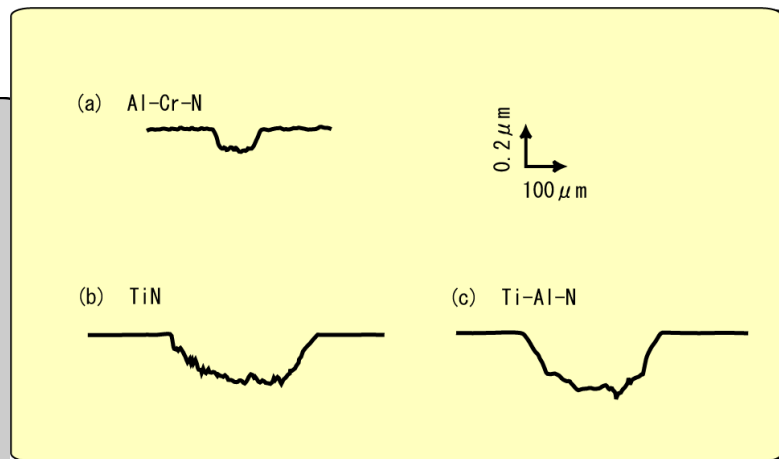


各種皮膜の摩擦・摩耗特性の比較

基板SKH51、 アルミナボール



摩擦・摩耗試験後の表面あらかの比較



摩擦係数は、Ti系膜が約0.8であるのに対し、Al-Cr-N系膜は約0.45である。

摩耗量もAl-Cr-N系膜が非常に小さいことがわかる。

高荷重ボールオンディスク摩擦摩耗試験(プレス金型の性能比較)

試験条件 ディスク S45C生材 ボールにコーティング

荷重 10kgf 速度 30mm/sec 回転半径 10mm 試験距離 5m 環境 無潤滑大気中

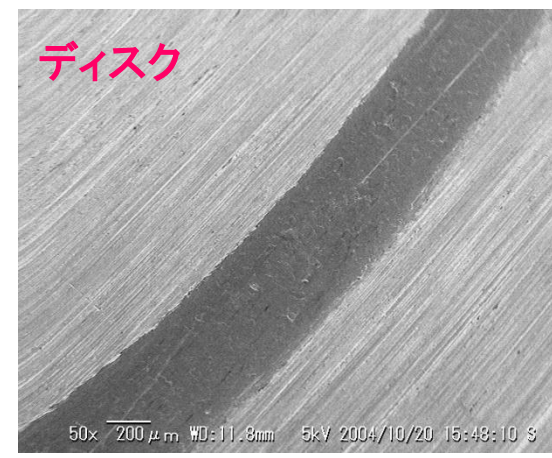
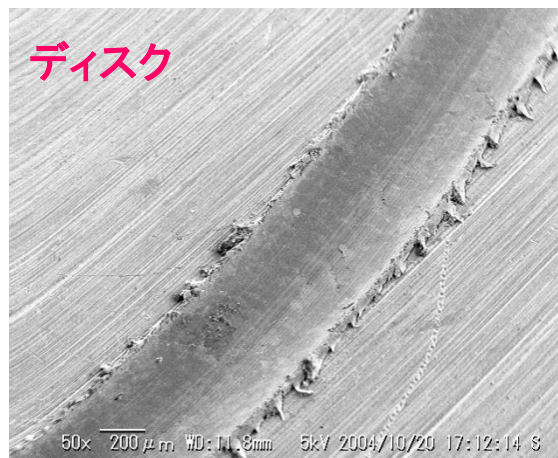
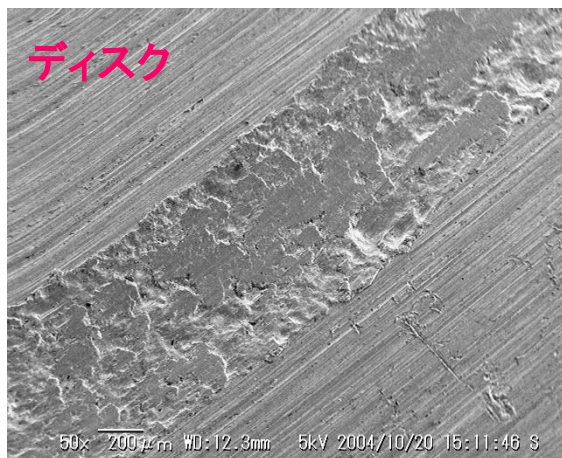
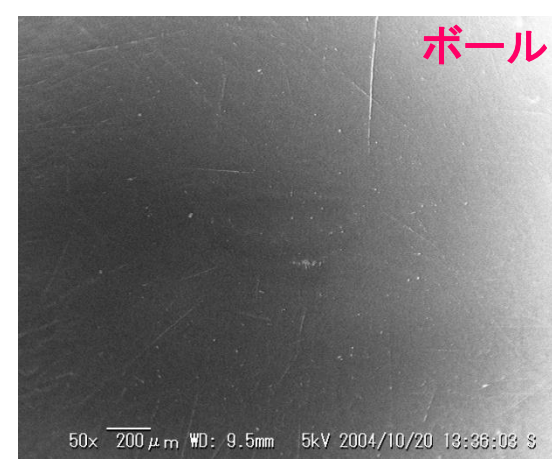
無処理



CVD-TiC



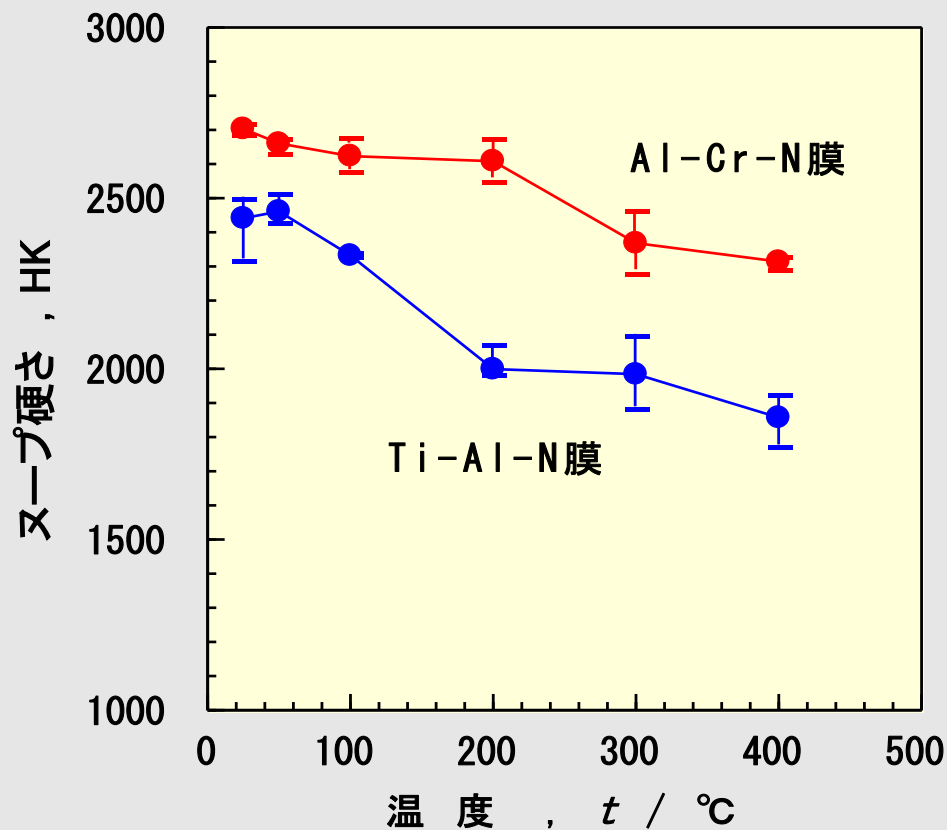
PVD-Al-Cr-N





Al-Cr-N膜の高温特性

Al-Cr-N膜の高温かたさ特性



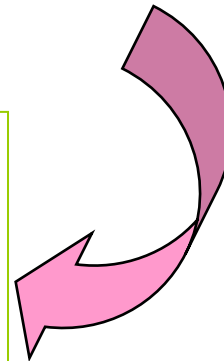
Al-Cr-N膜の事業化例

Al-Cr-N膜の主な特徴

- ①1000°C以上の耐熱、耐酸化により高温域での膜寿命向上。
- ②HV3000以上の膜硬度により、耐摩耗性が大幅に向上。
- ③耐高温酸化、高硬度が求められる分野へ適用可能。

製品例

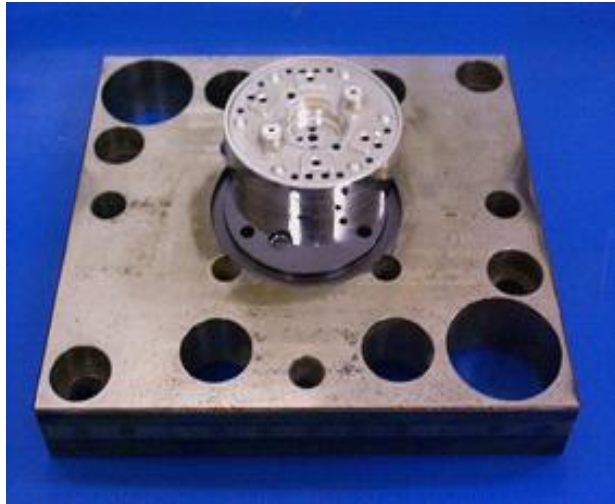
- ・ ダイキャスト金型
- ・ リードフレーム加工用超硬金型
- ・ 半導体後工程用機械部品
- ・ ステンレス等加工金型
- ・ 各種工具



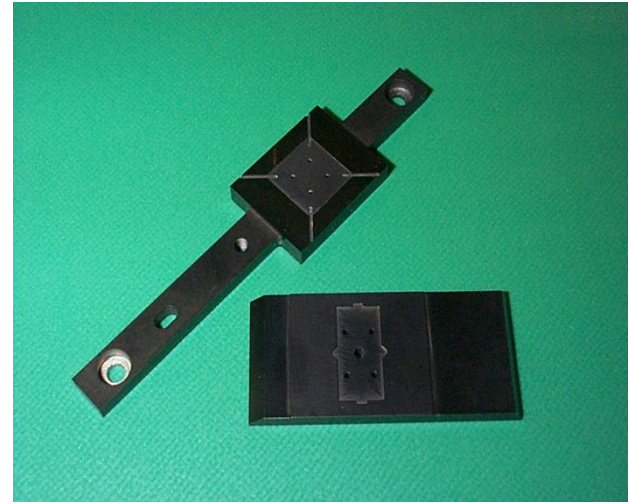
スパッタリング法による成膜

2企業(県内1、県外1)が特許実施契約し、事業化に成功している。

Al-Cr-N系皮膜の実用化例



アルミ合金用金型



ヒータープレート



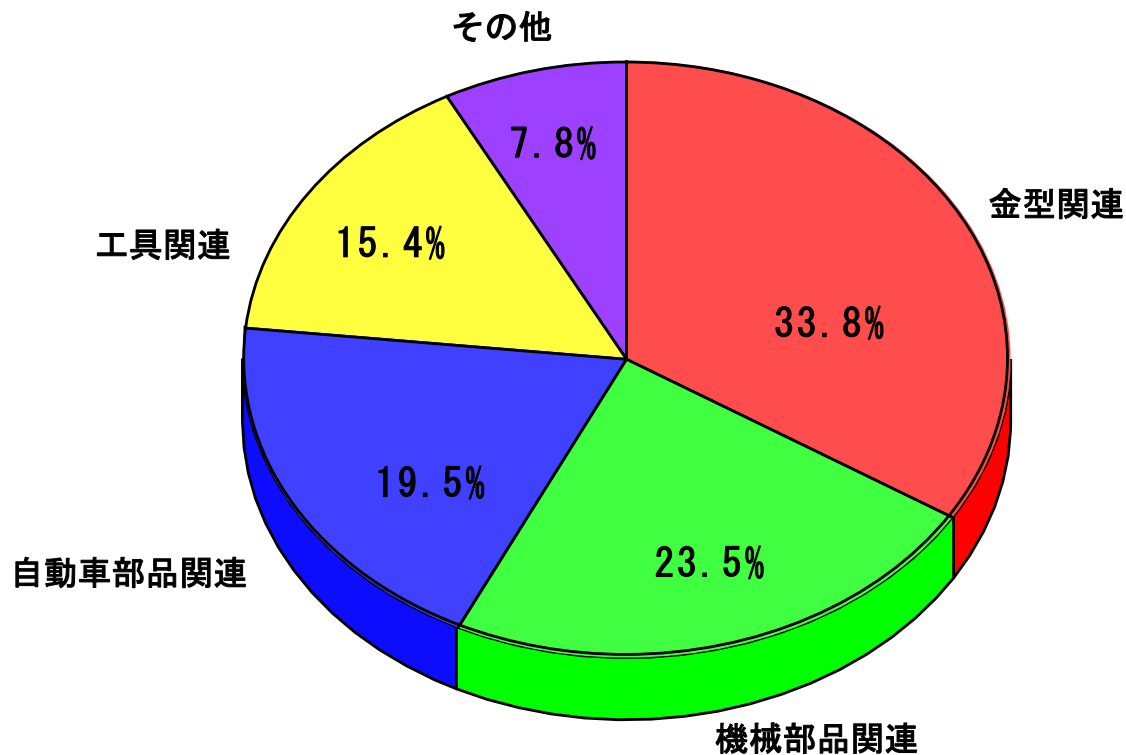
ECカッター



ペットボトル用金型



DLC膜コーティングの市場動向



加工形態

- ①受託加工専門メーカー
- ②熱処理加工メーカーの一部門
- ③成膜装置メーカーの一部門

2005年度におけるDLCコーティングの需要分野別比率
(矢野経済研究所)

ダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜の主な特徴



高い硬度

硬度3000~5000
優れた耐摩耗性

非常に滑らかな表面

低い相手攻撃性

低い摩擦係数

摩擦係数 0.1~0.2
優れた摩擦特性

化学的に不活性

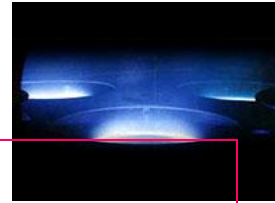
優れた耐腐食性

摩耗粉が僅少

優れた発塵、汚染防止性

光学特性

長波長域で透明



DLC膜が適用されている分野、適用が期待される分野

金型関連分野 耐摩耗性、摺動特性、平滑性、離型性

(例) アルミニウム合金金型、プラスチック成型金型、ガラスレンズ用金型
半導体成型用金型

機械部品関連 耐摩耗性、摺動特性

(例) 湯水混合栓、搬送用装置ガイドレール、半導体製造装置治具

自動車部品関連 耐摩耗性、摺動特性

(例) 二輪車用部品、エンジン用部品、燃料噴射用ポンプ部品、ピストンリング
シム、ロッカーアーム、カムシャフト、リフター等

工具関連分野 耐摩耗性。摺動性

(例) アルミニウム切削用工具、軟質金属塑性加工用工具、アルミニウム加工用
穴あけドリル

その他

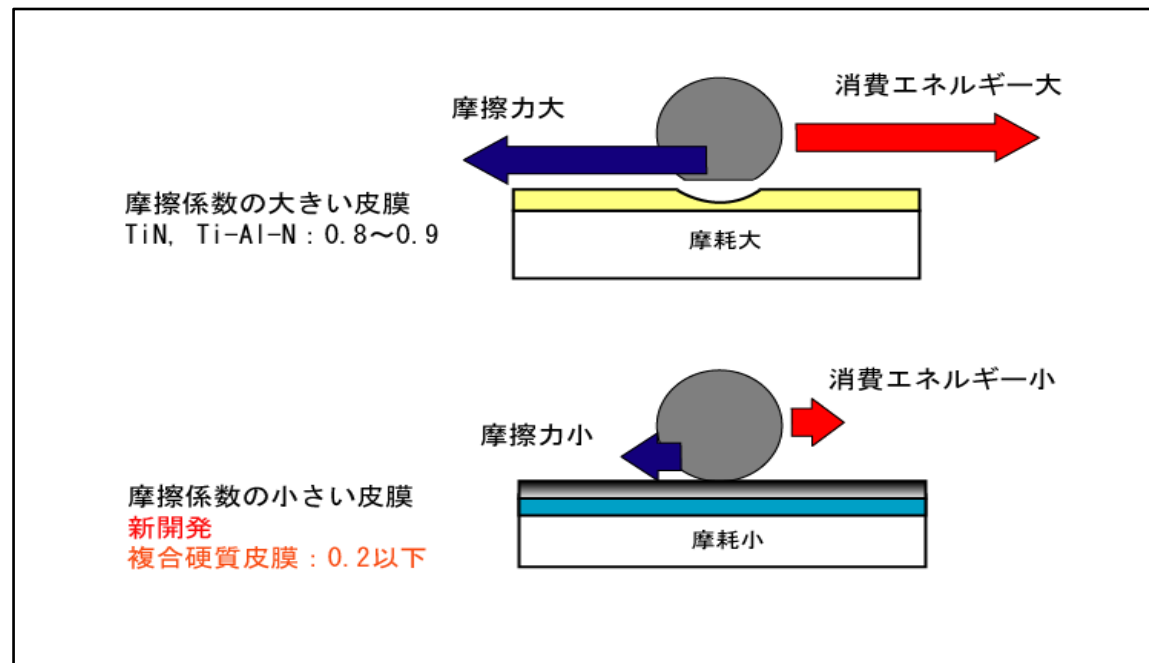
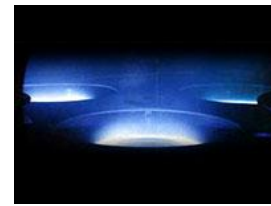
(例) スピーカー振動板、眼鏡レンズ保護膜、各種記録メディア保護膜、かみそり
カテーテル／ステント、人工関節、スポーツ用品、燃料電池用金属セパレー
ター、食品用容器

複合DLC皮膜の開発背景と目的

機械部品の摺動部や工具・金型等の表面部は、摩擦が小さく摩耗が少ないほど長寿命で省資源、省エネルギーが図れる。

スパッタリング法で作製されるTiN、Ti-Al-Nの摩擦係数は約0.8~0.9と大きく、摺動する相手材も著しく摩耗させるという欠点がある。

そこで、スパッタリング法を用いて耐摩擦および耐摩耗特性に優れた複合DLC膜を形成する方法を開発する。摩擦係数を0.2以下にすることで、飛躍的に省エネルギー、省資源を図ることができる。





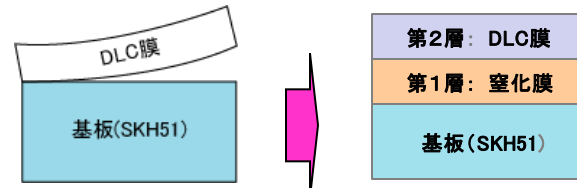
DLC

色	ブラック
硬度	HV3,000~HV5,000
膜厚	1~1.5 μm
耐熱温度	450℃
摩擦係数	0.1
処理温度	200℃以下
用途	溶着、付着防止 離型性・摺動性向上

応用例；
 軟質金属用加工工具
 軟質金属用成形金型
 焼結体・セラミック用成形金型
 ガラスレンズ成形金型
 摺動部品（オイルレス化）

解決するためのアイデア

第1層 密着強度の大きい窒化膜
 第2層：低摩擦のDLC膜



従来の膜

複合DLC膜

新技術

- ◆省エネルギー
- ◆省資源
- ◆省力化

DLC膜
 高硬度で摩擦係数小さい

問題点

密着強度弱いため
 信頼性が不足

プラズマ利用技術
 低摩擦係数の複合硬質
 皮膜の形成法
 (特許第3918895)

高機能複合DLC皮膜

密着強度大
 低摩擦係数

技術移転

- 工具 金型
- 電子機器
- 機械部品
- エンジン部品
- etc.

複合DLC皮膜製造のための二つの方法

① CVD法+スパッタリング法

CVD装置

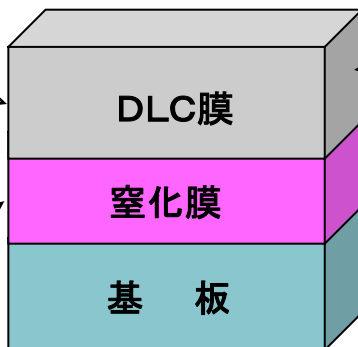
CVD法
(高周波)

スパッタリング装置

PVD法
(スパッタリング)
金属ターゲット

欠点: スパッタリング装置とCVD装置を用いる必要がある。

複合DLC皮膜



密着度良
摩擦係数小

応用例:
治工具、摺動部品
金型、自動車部品

② スパッタリング法

スパッタリング装置

PVD法
(スパッタリング)
炭素ターゲット

PVD法
(スパッタリング)
金属ターゲット

欠点: ターゲットを交換するか2ターゲットにする必要がある。

スパッタリング装置を用いた複合DLC膜作製のプロセス



新開発技術の特徴

- ・ 従来の設備の活用可能
- ・ 製造工程数が少ない
- ・ 低摩擦係数、高密着強度

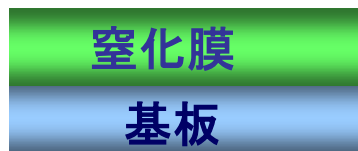
摩擦特性と密着強度の向上

摩擦係数0.8~0.9以下

摩擦係数0.2以下



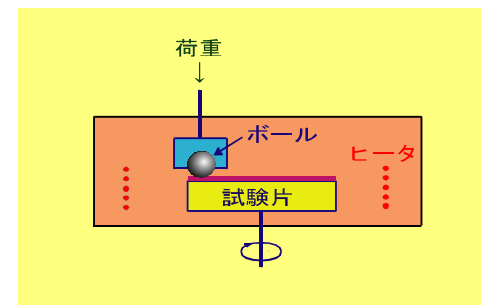
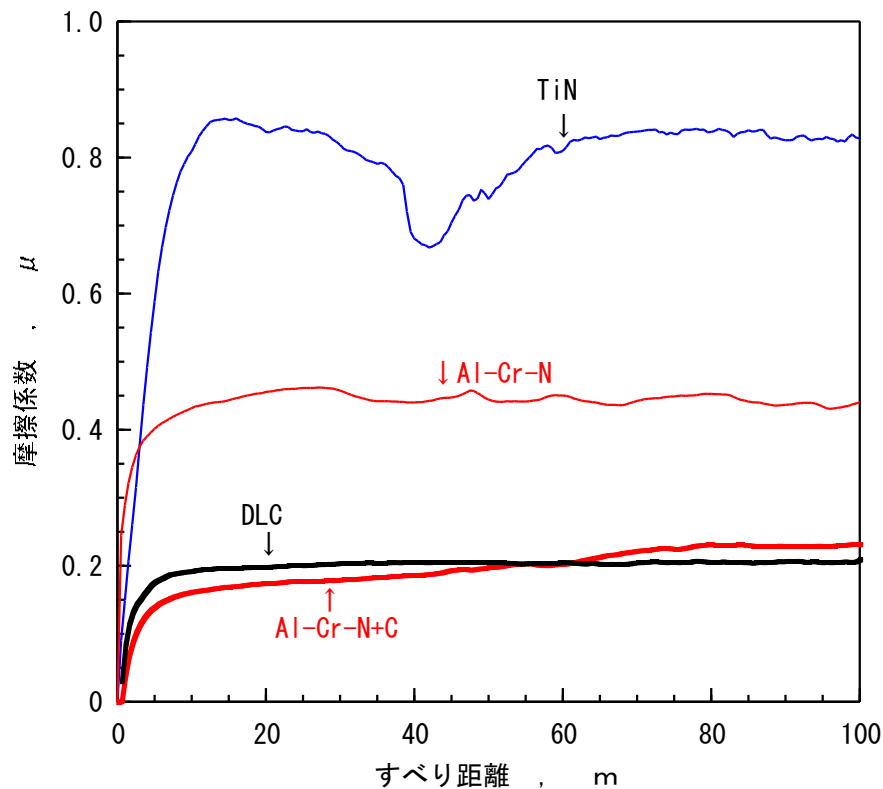
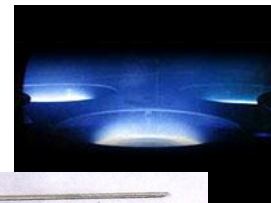
窒素ガスにて窒化膜



炭化水素系ガスにてDLC膜

窒化膜の候補
TiN、CrN、AlCrN等

硬質皮膜および複合DLC膜 (Al-Cr-N+C) の摩擦特性



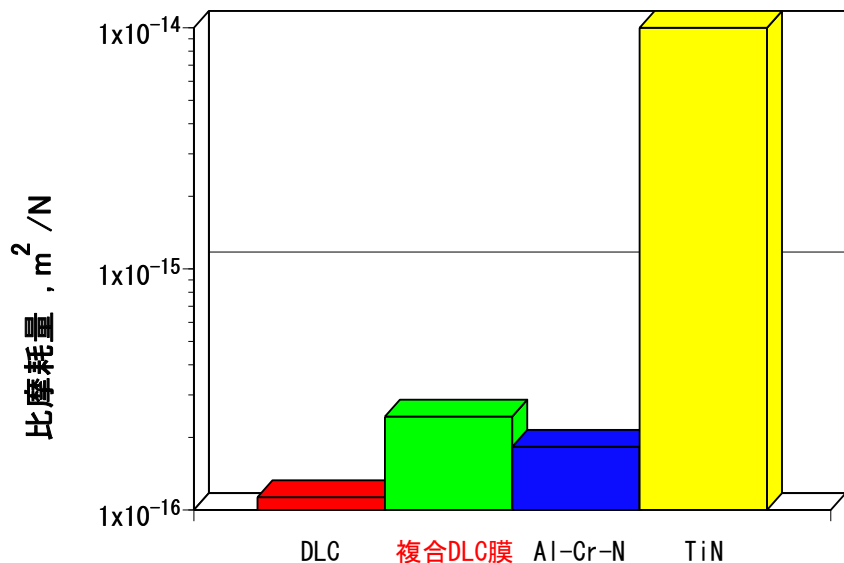
複合DLC膜 (Al-Cr-N+C) の摩擦係数は、DLC膜とほぼ同じ約0.2で、窒化膜よりもかなり小さい。

測定条件
 ボール: φ 6mmSUJ2
 荷重 : 5N

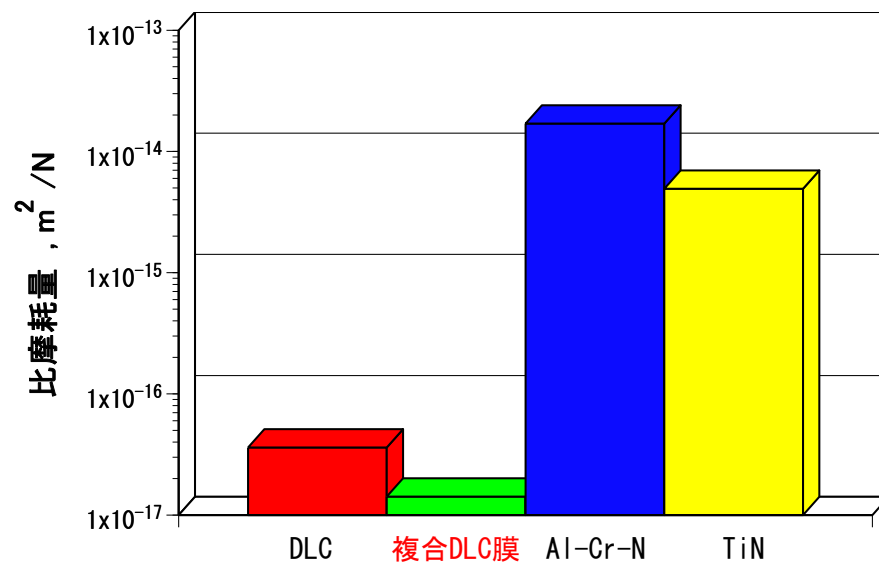
各種硬質皮膜と比摩耗量



摩擦・摩耗試験後の皮膜およびボールの比摩耗量を比較



(a)皮膜の比摩耗量



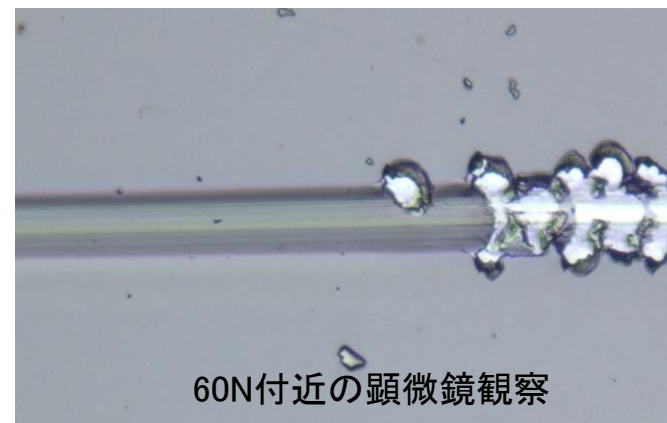
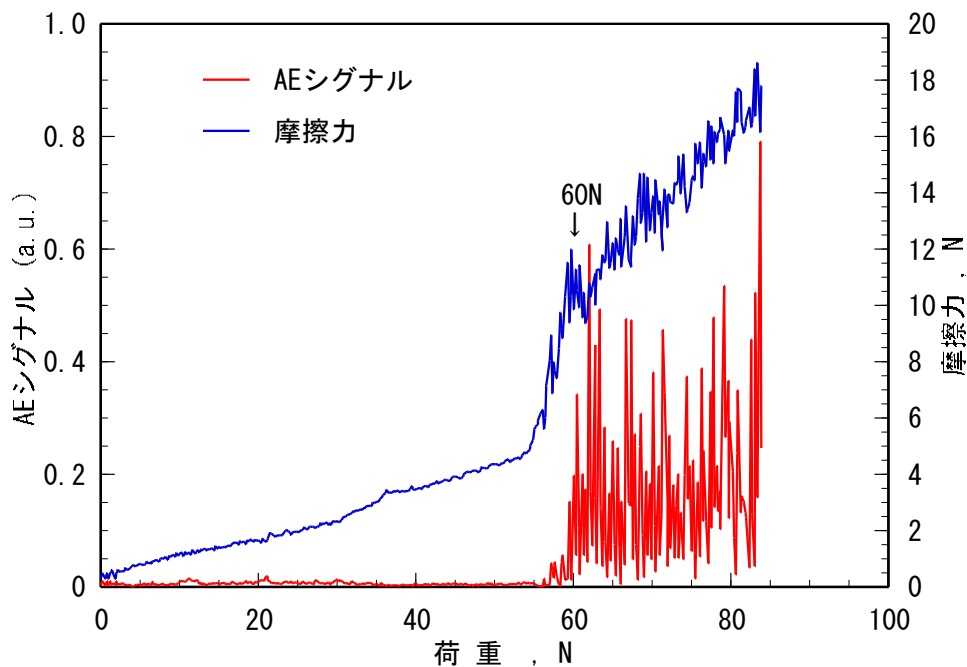
(b)ボールの比摩耗量

複合DLC膜の比摩耗量はTiN膜よりも小さいが、DLC膜よりも大きい。ボールの比摩耗量は、DLC膜の方が大きい。このことより、複合DLC膜の方が相手材に対する攻撃性は少ないことがわかる。

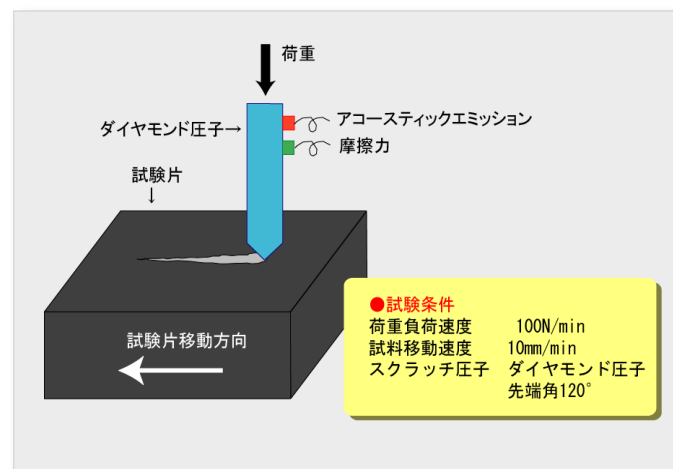
複合DLC膜の密着強度試験



A-Cr-N膜を中間層とした複合DLC膜の臨界荷重を測定した。
 (基板:超硬TH-10)



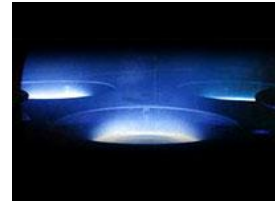
臨界荷重(L_c)は60Nを示した。





特許情報

- 名称:「耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法」
特許番号:第3039381号 登録日:2000年3月3日
特許権者:地方独立行政法人 山口県産業技術センター
発明者:井手幸夫、稲田和典、中村 崇* (*は職員以外)
内容:高温酸化特性と摩擦・摩耗特性に優れたAl-Cr-N膜を開発。
許諾実績:国内3社
- 名称:「低摩擦係数の複合硬質皮膜の形成法及び複合硬質皮膜」
特許番号:第3918895号 登録日:2007年2月23日
特許権者:地方独立行政法人 山口県産業技術センター
発明者:井手幸夫
内容:窒化膜とDLC膜よりなる複合DLC膜を簡単に高機能化できるスパッタリング法による方法を開発。
許諾実績:国内1社



硬質薄膜に関する山口産業技術センター所有関連特許

1. [特開2009-185336](#)
【発明の名称】非晶質炭素膜及びその成膜方法
2. [特開2008-38217](#)
【発明の名称】プラズマ処理装置及び基材の表面処理方法
3. [特開2006-274390](#)
【発明の名称】 $\text{SiN}_x\text{O}_y\text{C}_z$ 膜及び薄膜の成膜方法
4. [特開2003-268571](#)
【発明の名称】複合硬質皮膜、その製造方法及び成膜装置
5. [特開2000-144378](#)
【発明の名称】低摩擦係数の複合硬質皮膜の形成
6. [特開平10-25566](#)
【発明の名称】イオンプレーティングによる耐高温酸化特性に優れた複合硬質皮膜の形成法
7. [特開平8-269697](#)
【発明の名称】イオンプレーティングによる複合薄膜の形成方法及び複合薄膜形成用イオンプレーティング装置



ライセンス条件

- ライセンス制約条件: 山口県産業技術センター規定による
- 技術導入時の技術指導: 相談による
- ノウハウ提供: 相談による
- 許諾の種類: 実施権許諾のみ
- 許諾実績: 国内3社

お問い合わせ (地独)山口県産業技術センター 担当: 浅川正司
〒755-0195 山口県宇部市あすとぴあ4丁目1番1号
TEL: 0836-53-5051, FAX: 0836-53-5070
e-mail: asakawa-masashi@iti-yamaguchi.or.jp