

## 高耐久性金型のための高度コーティング技術の開発

## — プラスチック金型へのコーティング技術 —

高度コーティングプロジェクトスタッフ 高木 誠\* 田中翔悟\*\* 真野 毅\*\*

## Development of Advanced Coating Techniques for Molding

— Fine Micro Plate Forming Development of Coating Techniques for Plastic Elastmer Forming Mold —

Makoto Takagi, Shogo Tanaka and Tsuyoshi Mano

It is well known that anti-stick coating composed of Poly-Tetra-Fluoro-Ethylene (PTFE *cf.* TEFLON), but PTFE is weak for scratching and heating. So, we developed the advanced coating thin films consisted of fluoro-arkyle-silane mono-molecule-layer, combined on metal nitride (*cf.* TiN, TiAlN, CrN, *etc.*) layer as thickness about 5 micrometers. The new coatings used for plastic elastmer forming mold is maintained over three times than that of PTFE.

## 1. はじめに

プラスチック加工品は日常品として幅広く我々の生活で利用され、かつ生産量・生産額においても産業に大きな位置を占めている<sup>1)</sup>。その加工に用いられる金型に対しては、近年、使用環境の過酷化、樹脂の多様化、製品形状の薄肉化などにより離型性や耐久性が求められるようになってきている。そうした企業側のニーズを受け、当プロジェクトでは、プラスチック金型の離型性向上を目的としたコーティング技術の開発を進めてきた。

一般的な離型性処理としてはフッ素樹脂加工がよく知られている。しかし、フッ素樹脂加工はフライパンなどの例でも判るように、使用に伴いフッ素樹脂の剥がれなどの離型性能の劣化が進む。研究では、まずフッ素樹脂加工品（以下、現行品と略す）の構造とその劣化プロセスについて調べた<sup>2)</sup>。

図1に電子顕微鏡（SEM）で観察した現行品の断面を示す。下地金属に起伏が大きく付けられ、起伏を埋める形でフッ素樹脂が覆っている。起伏は現行品表面を摩耗や衝撃から守ると同時にフッ素樹脂の密着性を上げる働きをしていると考えられる。

現行品の耐久テストを行って分析した結果、図2のように、表面のフッ素樹脂が変形し金属部がむき出しになる事が確認できた。

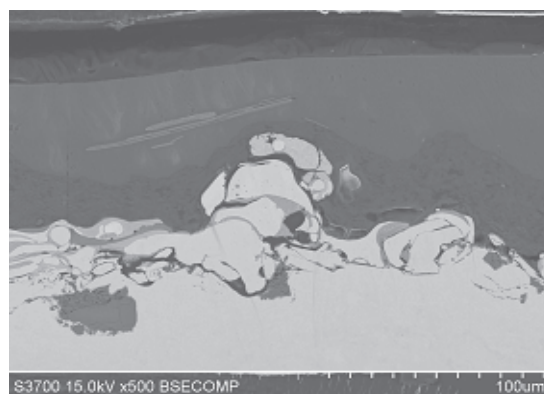


図1 現行品断面SEM画像  
(下層の白色部が金属、上中層がフッ素樹脂)



図2 現行品表面SEM画像  
(白色部が金属、グレー部がフッ素樹脂)

フッ素樹脂が熱、圧力や衝撃で変形、剥離して金属が剥き出しになると、その部分が離型性低下のきっかけになると考えられる。従って離型性の高い表面

\*）現 機械電子科 \*\*）現 静岡県工業技術研究所

は、フッ素樹脂の変形抑制が必要である。ただし、フッ素樹脂の改良は、大手化学メーカーをはじめとする多くの企業が進めており、同じ視点では差別化が図られない。そこで、本研究では新たな発想による、フッ素樹脂を使わず表面起伏を要しない、別種の離型性処理を開発する事とした。

## 2. 実験方法

離型性処理には物質間の親和性の低い低表面エネルギー材料を用いる必要がある。物質中で最も低い表面エネルギーを持つ分子構造は三フッ化炭素(CF<sub>3</sub>)構造で、基本的にフッ化炭素化合物が離型性に優れるため、最も離型性に優れる材質はポリテトラフルオロエチレン(PTFE)となる<sup>3)</sup>。ゆえに、PTFE等のフッ素樹脂が離型性処理材料として利用されているが、フッ素樹脂を使わない離型性処理を目指すのであれば、CF<sub>3</sub>またはCF<sub>2</sub>構造を含む別種の材料の選択が必要である。その中で選択したのがフルオロアルキル系シランカップリング剤(以下、フッ素処理剤と略す)である。

シランカップリング剤は、シラン系結合基と修飾部からなる分子構造を持っている。シラン系結合基は物質表面の水酸基と反応・脱水結合し、修飾部はその性質によって結合部分の表面性質を変化させる。シランカップリング剤は主として有機材料と無機材料の親和性・接着性を高める処理などに利用され、修飾部がフルオロアルキル鎖の処理剤は表面に高い撥水性・撥油性を与える<sup>4)</sup>。

しかし、フッ素処理剤によって離型性処理された表面は摩耗に弱い。撥水・撥油層の厚さは最大でフルオロアルキル鎖の長さと同じ数ナノメートル程度撥油性は失われる。一般的用途であれば大きな問題とはならないため、フッ素処理剤による離型性処理はスマートフォンの表示画面などへ利用されているが、過酷な使用環境である金型等への応用となれば、十分な耐摩耗性を持たせる必要がある。この問題の解決方法として離型性処理下地に金属窒化物系薄膜を利用する事とした。

(図3)に現行品と開発品の構造模式図を挙げた。窒化チタン(TiN)、窒化チタンアルミ(AlTiN)

## 【報告】

等の金属窒化物系薄膜は高硬度、高耐摩耗性、高耐熱性で、切削工具や金型などへの応用が盛んである<sup>5)</sup>。金属やガラスなどと比較して耐摩耗性に優れた金属窒化物系薄膜上に離型性処理を行う事が可能なら、表面摩擦でも容易に離型性能が失われないと考えた。

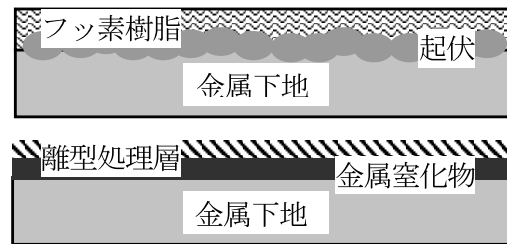


図3 現行品(図上)と開発品(図下)の模式図

金属窒化物には組成により硬度や密着性といった性質の違いがある。また、フッ素処理剤も修飾部や結合基の違いにより何種類ものバリエーションが存在する。どの組み合わせが目的に適しているのかがポイントとなった。

離型性の評価には接触角を求める事が一般的であるが、接触角は表面の微細形状の影響を強く受ける<sup>6)</sup>。同じ素材を使った場合でも、表面形状によって接触角は大きな違いを生じる。このような、微小な表面形状制御によって撥水・撥油性能が上がる現象は、「蓮の葉効果(Lotus effect)」と呼ばれ、各所で精力的な研究が進められている<sup>7)</sup>。しかし、金型用途で樹脂等に対する離型性を考えた場合、溶融した樹脂の表面張力は水に比べて小さい上に、圧力によって微細形状に「押し込まれる」状態にある。この場合、接触面積を低下させて接触角を大きくする微細形状は、樹脂との接触面積を増大させるため

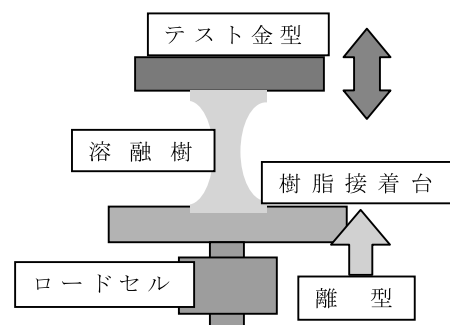


図4 テスト金型と樹脂間の離型力測定の様式図

## 【報告】

に、離型性能は下がる事になる。つまり、接触角は樹脂金型における離型性を示す指標としては不適当である。そのため、新たに離型性を示す指標が必要となった。そこで、金型における離型性評価の直接的な指標として、対向した金型間に樹脂を加熱して挟み圧力を掛け、その後、樹脂を引き剥がす力を測定することで離型性の指標とする手法を考案し、図4のようなテスト装置を作成した。

## 3. 結果及び考察

離型性テスト機において、各種の金属窒化物系薄膜とフッ素処理剤を組み合わせたテスト金型を利用し、熔融樹脂片をプレスして引き剥がし力（離型力）をロードセルによって測定した。経時変化を確認するため、プレスは回数を重ねて行い、樹脂と金型の間で糸引きが生じた場合は不良とした。テスト回数を横軸に取り、離型力を縦軸にとったのが（図5）のグラフである。

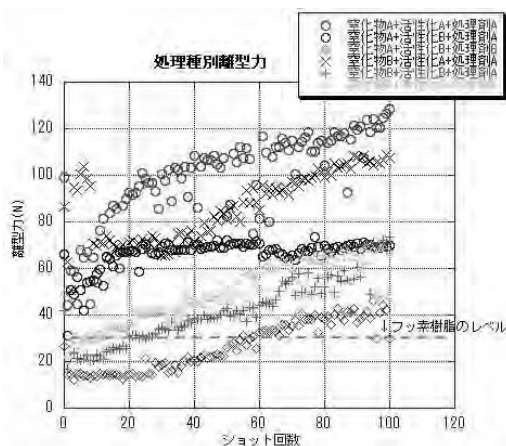


図5 処理種別離型力測定結果

実験では基準としてフッ素樹脂加工サンプルについて示してあるが、実際にはフッ素樹脂加工サンプルは数回で損傷したためおおよその目安としている。結果として、金属窒化物とフッ素処理剤の違いにより離型性能や離型性能変化に差があることが判った。初期はフッ素樹脂に匹敵した離型性能があっても、漸次離型力が上昇する。これは、離型処理の効果が徐々に落ちていると思われる。しかし、表面硬度からは数回のプレスで容易に摩耗したとは考えにくい。また、離型性が低下している場合でも、糸引きや付着等は生じていないため、摩耗とは別のメカニズム

が離型性低下をもたらしていると考えた。

その点を調べるため、離型性が低下したサンプル表面の離型性薄膜の状態を分析した。離型性薄膜は極めて薄いため、最表面の元素検出が可能な二次イオン質量分光法（SIMS）を分析に用いた。SIMSは、真空チャンバー中で大質量イオン（例：Gaイオン）ビームを照射し、サンプル表面に衝突させて再放出された表面を構成する元素組成を分析する手法である。特に分子の破片（フラグメント）を高感度に検出することで、表面がどのような分子構成かの知見を得ることが出来る。テストプレスによって離型性が低下したサンプル表面の元素分析を行い、マッピングした結果が図6である。

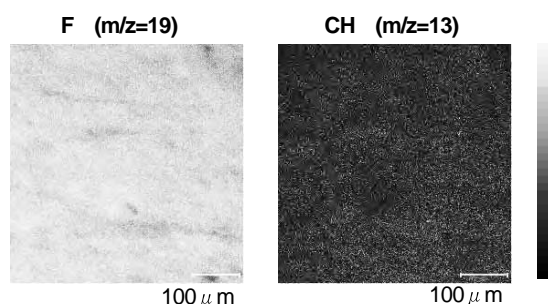


図6 金型表面のフッ素(F)と炭化水素(CH)の被覆分布 Fが高濃度で検出されている

サンプル表面には炭素、フッ素の化合物が検出され、下地の金属窒化物も少量検出されている。表面がフッ化炭素化合物によって全面被覆されていることから、離型性能低下が薄膜の摩耗ではない事が明らかである。

離型性劣化原因として考えられるのは、以下のようなメカニズムである。フッ素処理剤による離型性薄膜は表面全体を被覆しているが、結合基は下地表面の原子全てと結合しているわけではない。下地表面全てと結合している膜は自己組織化単分子（SAM）膜と呼ばれるが、そのような状態は一般的な部材表面などには実現出来ない<sup>8)</sup>。したがって、薄膜は微小な領域で結合部分と未結合部分のモザイク状になっていることが予想される。この結合部分が多いほど離型性能は高くなるが、結合部分が多いものと少ないものの差は、接触角測定では液体の表面張力が大きく、未結合部分の影響を受けないために見出すことが出来ない。しかし、この差はテスト

プレスの初期離型性能にも反映していると思われる。そして、この未結合領域に少しずつ樹脂残渣のようなものが付着し、次の残渣や樹脂の付着の取っ掛かりとなっていると思われる。このようなメカニズムからは、離型性低下はある程度進行すると、飽和する事が予想されるが、実際のテストでも離型性低下は一定値付近で飽和する事が明らかになっている。この結果から、結合部位を増やし、被覆密度を上げるような下地と処理剤、処理方法の組み合わせを選択する事とした。その結果、初期はフッ素樹脂の離型性に匹敵し、その後の離型性低下も緩やかで飽和する金属窒化物膜とフッ素処理剤の組み合わせを見出すことが出来た。

#### 4. まとめ

テストで最も優れた離型性能を示した組み合わせからなる離型性コーティング膜を実際の現場で適応したところ、従来、フッ素樹脂加工で対応していた場合と比較して、寿命が3倍以上となる事が確認出来た。

また、このコーティング膜は離型性能と耐摩耗性が優れる以外に、

- コーティング膜が極めて薄いために、被コーティング材の寸法精度に影響を与えない
- 密着性を上げるための起伏加工が不必要なため、鏡面への処理にも対応できる
- 膜が薄く処理剤使用量も少ないため、コーティング部分損傷においても異物混入の可能性が小さいといった、フッ素樹脂に無い利点があるため、型以

#### 【報告】

外への応用も進めている。現在では、様々な分野への応用展開を進めているところである。

#### 謝辞

本研究を進めるにあたり、二次イオン質量分光装置の使用等で御協力頂きました旭化成株式会社基盤技術研究所スタッフの方々に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 経済産業省大臣官房調査統計グループ編：平成21年工業統計，経済産業省（2012）.
- 2) 高木 誠 他：高耐久性金型のための高度コーティング技術の開発，静岡県工業技術研究所研究報告，第3号，94-95（2010）.
- 3) E.F.Hare et al. : Properties of films of absorbed fluorinated acids, J.Phys. Chem., 58, 236-239 (1954).
- 4) 特開平11-158648：表面処理方法（1999）.
- 5) O.Knotek et al. : On structure and properties of sputtered Ti and Al based hard compound films, J.Vac.Sci.Technol., Vol.A4, 2695-2700 (1986).
- 6) 河合 晃：コーティング技術の理論と現象，コンバーテック，6月号，41（2010）.
- 7) W.Barthlott et al. : Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, Planta, 202, 1-8 (1997).
- 8) 穂積 篤：金属表面のはっ水/超はっ水処理の最新動向，機能材料，Vol.30, No.12, 41（2010）.