

MATERIALS and PROCESSING



Materials and Processing
Division Newsletter November 2022

NO.64



日本機械学会
機械材料・材料加工部門ニュースレター

巻頭言

ポリマー材料の接合・接着技術



東京工業大学
科学技術創成研究院 未来産業技術研究所
佐藤 千明

ポリマー材料は、その進歩に伴い、近年ますます重要な存在となっている。登場から100年以上の時間が経っているが、その進歩が止まることはない。技術開発の観点では、第一世代の、「とにかく高分子材料が作れば良い」段階から、より強く耐熱性の高い材料が探査された第二世代を経て、新たな機能性が求められた第三世代が過ぎ、現在ではサステナブルな社会への対応が求められている。ポリマー材料は、安価かつ軽量で、なおかつ成形しやすいという特徴を持ち、また熱可塑性樹脂では溶着が可能であると言うもう一つの利点を有している。しかし、接合が難しいポリマーも存在し、このため接合技術は常に大きな課題であり続けている。

従来から、ポリマー材料の接合には、接着剤の使用、溶着、および溶剤接合などが用いられてきた。それぞれに失得があり、また接合できる樹脂の種類も限られている。中でも最大の課題は、接合しにくいポリマーが存在することである。特に、耐熱性の高い高性能ポリマーでその傾向が顕著となっている。またこの傾向は、電子機器やバッテリーなど、最近重要な分野で特に問題となっている。したがって、その接合性を改善する新たな手法が求められている。

このほか、近年特に注目されているのが、ポリマーを含む異種材料の接合である。例えば、炭酸ガス排出量の低減の観点で自動車車体を軽量化するケースを考えてみよう。車体自体の観点で重要なのはなんといっても軽量化である。このため、より強度が高く、かつ軽量の素材の適用が検討されている。しかし、コストの観点であまり普及していないのも実際

のところである。よく知られている例として、炭素繊維強化プラスチック（CFRP）があり、高価格のため、実際に自動車車体に使用されている例は極めて少ない。したがって、車体全部を高価な軽量材料で構成するのではなく異なる特徴を持つ異種材料を適材適所に配置し、強度の確保や軽量化、並びにコストの最適化を図る手法が注目されており、これはマルチマテリアル構造と呼ばれている。この構造を実現するためには、異種材料の接合が必要であり、従来の主要な接合手段である溶接が使いにくいいため、新たな接合技術に注目が集まっている。これに含まれるのが、接着、摩擦攪拌接合、並びに直接接合などである。

本特集では、ポリマー材料の最新の接合技術について、第一線の研究者の皆様にご解説をいただく。ここでは、接着剤を用いる接合のみならず、むしろ最近注目されている「接着剤を用いない接合技術」についても言及して頂く。まず、大阪大学の中田一博先生に樹脂同士、並びに樹脂と金属材料の摩擦熱による熱圧着接合技術について最近の動向をご紹介頂く。言うまでもなく、摩擦攪拌接合は金属同士の接合法として近年注目を集めており、これを樹脂材料に適用した場合の特徴や得失は極めて興味深いポイントである。

次に日立製作所の岩崎富生殿にマテリアルズインフォマティクスを応用した樹脂材料の密着強度予測技術に関してご解説頂く。樹脂同士、並びに樹脂と金属の接合界面の分析は、そのスケールが非常に小さいため困難を伴う。このため、近年では分子シミュレーションによる解析が進んでいる。人工知能との組み合わせにより、今後大きな進展ができる注目すべき分野である。

産業技術総合研究所の中村孝子殿には、化学修飾によるポリマーと金属の直接接合に関してご解説を頂く。このような接着剤レスの接合手法は電子デバイス等の湿式処理を嫌うプロセスで特に重要となっている。

また、樹脂の表面に官能基を導入し、接合が困難なポリマー材料、例えばフッ素樹脂などの接着性を改善する例を、大阪大学の久大保雄司先生にご解説頂く。フッ素樹脂は、最も接着しにくい樹脂として知られている。また、極めて広範に用いられる樹脂であるため、その接合性の改善は極めて重要である。

最後に、エポキシ樹脂と金属の接着接合体の強度に及ぼす環境の影響について、千葉大学の山崎泰広先生にご解説頂く。接着接合は、基本的に異材接合となり、その端部に応力特異点が発生するなど、力学的な扱いが比較的難しい。また、接着剤を始めとする高分子材料には、水分や温度による劣化の問題がついて回る。したがって、その耐久性評価に新たなアイデアの導入が求められる。この分野の最新の動向をご解

説いただく。

このように、本特集号の解説記事は、実用上極めて重要なポリマー材料の接合技術に対して、最新の動向を皆さんにお

伝えられる極めて有意義な内容となっている。今回の企画が、読者の皆様のお役に立てば幸甚である。

■特集：ポリマー材料の接合・接着技術

□ 特集1 ポリマー・CFRP と金属との摩擦熱による熱圧着接合技術 □

大阪大学
中田 一博

1. はじめに

自動車車体の軽量化の観点から、多様な特性を有する構造部材を適材適所で組み合わせて使用するマルチマテリアルのものづくりが求められている。その過程で、必然的に異なる材質を有する部材を接合することが必要とされる。例えば、軽量材料であるアルミニウム (Al) 合金と強度部材である鉄鋼材料の接合や、あるいはポリマーや炭素繊維強化樹脂複合材料 (CFRP) と金属材料である Al 合金および鉄鋼材料との接合が求められている。本稿では、ポリマー材料と金属材料との接合について、摩擦熱を利用した熱圧着接合技術に注目して紹介する。

2. 摩擦重ね接合技術

ポリマー・CFRP と金属との薄板の重ね接合技術には、表1に示すように間接接合と直接接合がある。このうち間接接手法には、接着剤を介して接合する接着法と、リベットなどの副資材を介して接合する機械的締結法がある。いずれも熱可塑性および熱硬化性の両タイプの樹脂に適用が可能である。一方、接着剤やリベットなどを用いない直接接手法には、熱圧着法 (あるいは溶着法) とインサート接合法がある。熱圧着法は、ポリマー (以下、樹脂と記す) を接合界面で局所的に溶融して金属と接合する方法であり、原理的には、その適用は熱可塑性樹脂に限定される。加熱方法には、電気抵抗、高周波、超音波、摩擦、レーザービームなどの熱源があり、これらの熱源を用いて金属板を加熱して、その熱伝導で重ね合わせた樹脂板の接合界面に接触した部分を局所的に溶融し、その場で凝固させることにより両者を接合する。なおレーザー加熱では、樹脂板が透明な場合には樹脂板側からレーザーを照射して接合界面の金属板を加熱し、接触している

樹脂を局所的に溶融することも可能である。インサート接合法は、いわゆる射出成型装置を利用する方法であり、金型内にあらかじめ接合すべき金属材料を設置し、溶融樹脂を圧入することにより両者を接合する方法である。熱可塑性および熱硬化性の両タイプの樹脂が使用可能である。金型内での接合のために部材のサイズや形状に大きな制約があるが、小物部材の大量生産には適しており、実用的に多用されている。

本稿では、熱圧着法に注目し、多様な加熱源の中から摩擦加熱を利用する方法について紹介する。図1は、摩擦重ね接合法の概要図である。ツールと呼ばれる工具鋼製の丸棒状の端面を高速回転させながら金属板に押し付けて、その摩擦熱で加熱する方法である。ツールを移動することにより連続した重ね接合部が得られる。また、ツールを移動せずにそのままの位置で金属板に短時間押し付けて、引き上げることにより、点接合も可能となる。すでに Al 合金などの金属材料の固相接合法として実用化されている摩擦攪拌接合法 (Friction Stir Welding FSW)、あるいは、点接合の場合には摩擦攪拌点接合法 (Friction Stir Spot Welding FSSW) の設備をそのまま転用することが可能である。回転ツールの役割は加圧と摩擦発熱である。金属板同士の FSW では、回転ツールの先端にプローブと呼ばれる突起があり、これを接合界面に挿入し、その攪拌作用によって、接合界面における金属を固相状態で塑性流動により混合して接合する。他方、樹脂と金属との異材接合ではこのような両者の攪拌混合作用は不要なので (あるいは、不可能なので)、回転ツールには先端のプローブと呼ばれる突起は不要であり、あるいはあってもごく短い。なお、加熱源の種類に依らず熱圧着法の接合原理は基本的には同様と考えられる。

表1 ポリマー・CFRP と金属との異材接合技術の特徴

| 接合法 | 接手法 | 特徴 |
|------|----------|--|
| 間接接合 | 接着法 | <ul style="list-style-type: none"> 熱可塑性及び熱硬化性樹脂に適用可 消耗品(接着剤)必要 接着剤固化時間の確保 溶媒溶液の安全性 |
| | 機械的締結法 | <ul style="list-style-type: none"> 熱可塑性及び熱硬化性樹脂に適用可 消耗品(リベット等)必要 気密性に劣る |
| 直接接合 | 熱圧着法 | <ul style="list-style-type: none"> 熱可塑性樹脂に適用可 熱硬化性樹脂は困難 消耗品不要 |
| | インサート成形法 | <ul style="list-style-type: none"> 小物部品の大量生産可能 熱可塑性及び熱硬化性樹脂に適用可 金型が必要 |

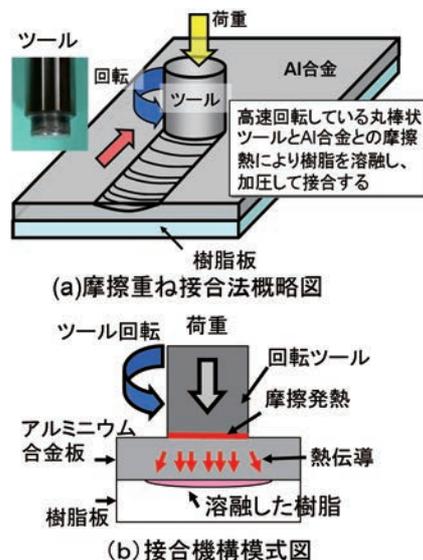


図1 摩擦重ね接合法の原理図

3. 接合機構

樹脂板と金属板との接合は、熱圧着法では基本的には一般的な接着の原理と同様と考えられる。図2は、接着性に優れたエチレンアクリル酸コポリマー (EAA) 樹脂板と Al 合金 A 2017 板との摩擦重ね接合法により得られた異材接合継手における接合界面の透過電子顕微鏡 (TEM) 微細構造組織を示す。接合界面では、EAA 樹脂は Al 合金表面の厚さが数 nm のごく薄い酸化被膜 Al_2O_3 を介して Al 合金と接合していた。接合機構として、分子間力的一种であり、かつ極性官能基である COOH 基と酸化被膜との間で分極による静電引力が働く水素結合力が作用していると推察される。一方、熱可塑性樹脂であっても極性官能基がない無極性樹脂であるポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) では、接合界面の樹脂が溶融しても Al 合金とは接合されなかった。これらの樹脂では極性官能基が無いために、分極による水素結合力は作用しない。このために、弱い分子間力であるファンデルワールス力のみでは、両者の接合に十分な結合力は得られなかったと考えられる。

しかし、PE であっても、例えば図3に示すように大気中コロナ放電処理により、その表面に極性官能基である COOH 基や OH 基を修飾した後に、直ちに接合を試みると、Al 合金との接合が可能となり、継手引張せん断試験では接合界面ではなく、PE 樹脂板の母材部分で破断を呈する強固な接合継手が得られた。ナイロン PA 6 は極性官能基 CONH 基を有しており、コロナ放電処理を施すことなく、良好な接合継手が得られていることから、金属との熱圧着接合においては樹脂の極性官能基の有効性が分かる。

また、接合条件には、加熱条件と加圧条件がある。加熱温度が高すぎると樹脂の強度劣化や、熱分解ガスあるいは吸収水分によるポロシティの発生による接合強度低下を招く。一方、加熱温度不足あるいは加熱時間不足の条件下では、樹脂の溶融不十分や接合界面での溶融樹脂の濡れ広がり不足による接合強度低下があり、このために適切な加熱条件がある。加圧条件にも、加圧により金属と樹脂との十分な接触を保つ

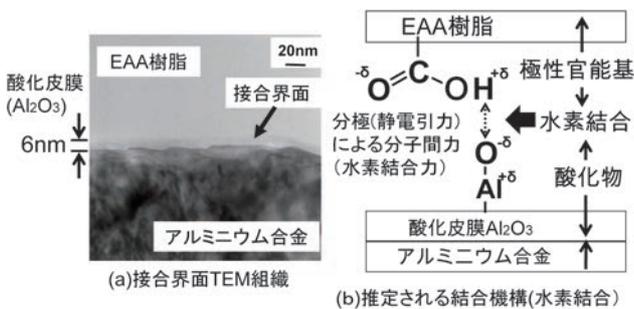


図2 EAA 樹脂と Al 合金との接合界面の TEM 微細組織と推定される接合機構

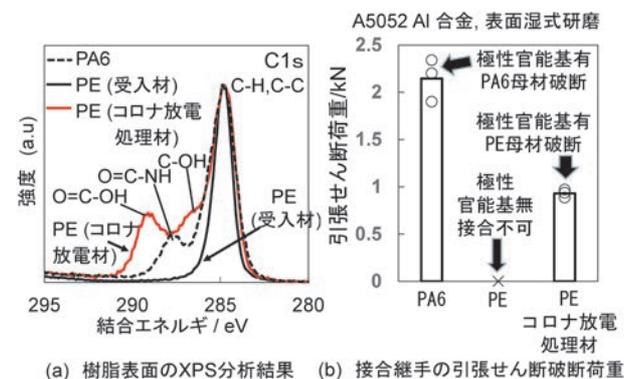


図3 大気中コロナ放電処理による PE 樹脂表面への極性官能基の修飾 (XPS 分析結果) と Al 合金との異材接合継手の引張せん断破断強度に及ぼすその効果

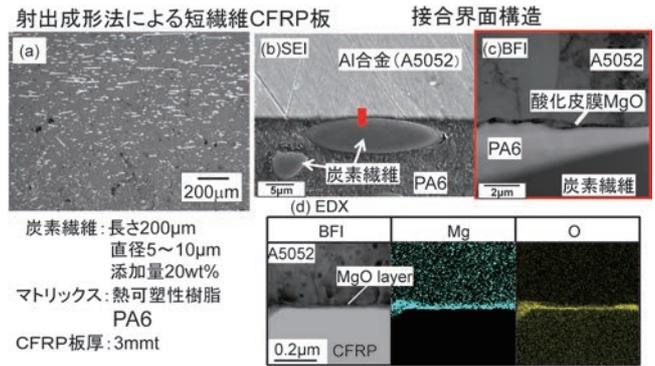


図4 PA 6 樹脂をマトリックスとする熱可塑性短繊維 CFRP と Al 合金との異材接合継手の接合界面組織

こと、これにより、樹脂が溶融して濡れ広がり、かつ凝固して強度を保有するまでの間は適切に固定することなどの条件がある。

図4は、ナイロン (PA) 6 をマトリックス樹脂とする熱可塑性短繊維 CFRP と Al 合金 A 5052 との摩擦重ね接合部の断面組織である。樹脂単体の場合と同様に CFRP と Al 合金との接合は可能であり、Al 合金表面に形成された酸化被膜 MgO とマトリックス樹脂である PA 6 との間で直接的な接合が確認された。なお、この場合の MgO は合金元素である Mg が Al よりも優先的に酸化されて形成したものである。また炭素繊維は、接合には係わらず、むしろ阻害する作用を示し、炭素繊維の含有量の増加とともに継手強度は低下する。このため連続繊維 CFRP では接合界面でのマトリックス樹脂量が不足するために Al 合金との接合は不可能であった。この対策として極性官能基を有する熱可塑性樹脂シートをあらかじめ接合界面に中間材として挟むことにより、連続繊維 CFRP と金属材料との直接接合が可能となる。

4. 接合強度の強化方法

構造部材としての用途を考慮すると、分子間力よりも、より強力な接合強度が求められる。そのための方法として、例えば金属板表面のシランカップリング処理による化学的結合力や、あるいは、金属板表面の粗面化処理によるアンカー効果を利用する機械的締結力を活用する方法がある。

シランカップリング処理を用いる方法は、まず処理液を金属板表面に塗布・乾燥後に一定温度に加熱して、ごく薄いシラン反応層をその表面に形成した後に樹脂板との接合を行う方法である。このシラン反応層が金属と樹脂との間でそれぞれ共有結合を形成して、強固な接合継手が得られる。図5に示すように Al 合金 A 5052 板にシランカップリング処理

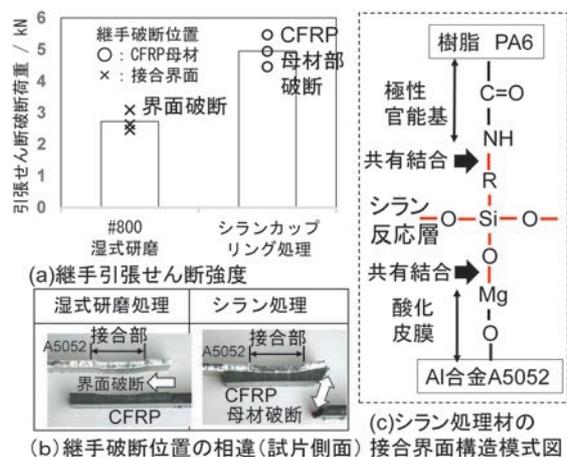


図5 PA 6 マトリックス短繊維 CFRP と Al 合金との異材接合継手の引張せん断破断強度に及ぼすシランカップリング処理の効果と接合界面構造の模式図

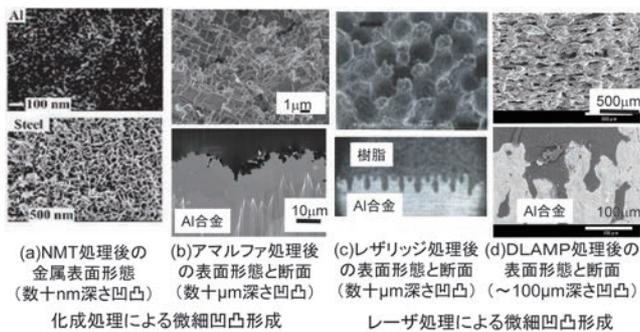


図6 アンカー効果に有効な金属表面処理法とその処理面の表面および断面形態

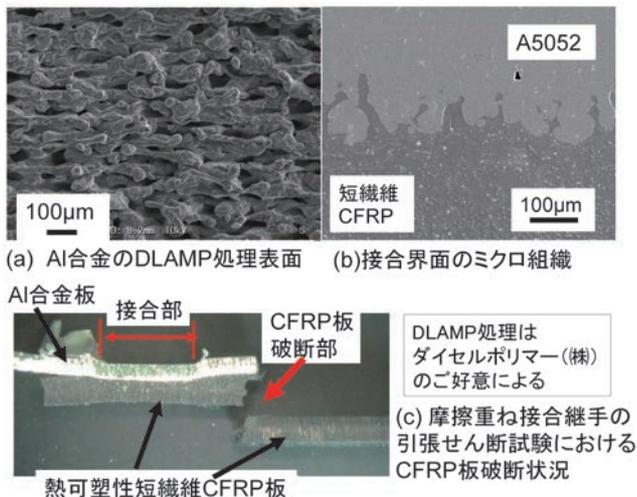


図7 PA6マトリックス短繊維CFRPとAl合金との異材接合継手の引張せん断破断強度に及ぼすAl合金表面のレーザー処理(DLAMP法)によるアンカー効果

を施した後に、摩擦重ね接合法により、PA6樹脂マトリックスの短繊維CFRP板を接合した継手は、引張せん断試験により接合界面ではなく、短繊維CFRP板の母板部での破断を呈する強固な継手が得られている。

次に、アンカー効果を利用する方法には、例えば金属板表面にあらかじめ図6に示すようなエッチングによる数nmから数十μm深さの微細凹凸や、レーザービーム照射による溶融金属の除去加工による深さが数十μmから100μm程度の溝パターン形成を利用する方法がある。図7は、レー

ザ照射によりAl合金表面に溝加工(DLAMP処理)後に、PA6樹脂マトリックスの短繊維CFRP板との摩擦重ね接合を行った継手の引張せん断試験結果である。単なる表面研磨処理では接合界面破断であったものが、DLAMP処理では短繊維CFRP板の母板部での破断を呈する強固な接合継手が得られている。接合部の断面組織では、Al合金板に形成された深く複雑な形状の溝の先端部にまで溶融した樹脂が侵入しており、アンカー効果により機械的に強固に締結されていることが分かる。

このような接合強度の強化方法は、熱圧着法であればその加熱方法に依らず適用可能である。

5. おわりに

ここで取り上げた熱圧着法は、その加熱手法によりそれぞれの特性を生かした用途があり、今後は非接触式の加熱熱源であるレーザービームを用いる方法も注目される。またAl合金以外の金属材料として、ステンレス鋼を含む鉄鋼材料や、非鉄金属材料であるマグネシウム合金、チタン合金、銅との接合も確認されている。

参考文献

- (1) 岡田俊哉, 内田壮平, 中田一博, “摩擦重ね接合によるアルミニウム合金と樹脂材料の直接接合特性に及ぼすアルマイト皮膜処理の影響”, 軽金属溶接, 53(8), 298-306(2015).
- (2) 永塚公彬, 斧田俊樹, 岡田俊哉, 中田一博, “摩擦重ね接合によるMg添加量の異なる種々のアルミニウム合金/樹脂の直接異材接合”, 溶接学会論文集, 32(8), 235-241(2014).
- (3) K. Nagatsuka, D. Kitagawa, H. Yamaoka, K. Nakata, “Friction Lap Joining of Thermoplastic Materials to Carbon Steel”, ISIJ International, 56(7), 1226-1231(2016).
- (4) 三輪剛士, 北川大貴, 永塚公彬, 山岡弘人, 伊藤和博, 中田一博, “摩擦重ね接合によるステンレス鋼と炭素繊維強化熱可塑性樹脂との異材接合”, 溶接学会論文集, 35(1), 29-35(2017).
- (5) K. Nagatsuka, S. Yoshida, A. Tsuchiya, K. Nakata, “Direct joining of carbon-fiber-reinforced plastic to an aluminum alloy using friction lap joining”, Composites: Part B, 73, 82-88(2015).
- (6) 永塚公彬, 田中宏宜, 肖伯律, 土谷敦岐, 中田一博, “摩擦重ね接合によるアルミニウム合金と炭素繊維強化樹脂の異材接合特性に及ぼすシランカップリング処理の影響”, 溶接学会論文集, 33(4), 317-325(2015).

□ 特集2 樹脂との密着強度に優れた金属材料の マテリアルズ・インフォマティクス(MI)による最適設計 □

(株)日立製作所 研究開発グループ
岩崎 富生

1. 各分野における界面密着強度の課題

エレクトロニクス分野の製品は、半導体や磁気ディスク等に代表されるように、高性能・高機能化のために、微細化に加えて材料の多様化が進んでおり、多種の材料が積層された構造となっている。また、モビリティの分野においては、環境保護の観点から、省エネ・カーボンニュートラルに寄与する軽量材料として樹脂、炭素、軽量金属(アルミ、チタン)等が注目されており、自動車・航空機等は、これらの様々な材料が複合化・接合されてきている。そこで、異種材料界

面の密着強度を高める設計が重要となる。本稿では、樹脂との密着強度に優れた金属材料を、分子シミュレーションベースのマテリアルズ・インフォマティクス(MI)を活用して高効率に設計する技術について述べる。ここでは特に、少数のデータで効率的に密着強度の高い材料構成を設計できるように、L9直交表¹⁾と応答曲面法²⁾を組合せたMI技術の活用事例について紹介する。

2. 密着性に優れた材料を設計するためのモデル

ここでは、図1のようなベンゼン環の幅（第二近接炭素原子間距離）と繰り返し周期から独自に定義した格子定数によって、樹脂との密着強度に優れた金属材料を設計する事例を紹介する。単一の金属材料を用いるだけでは検討範囲が狭くなるため、図2に示すように3種類の金属(Metal 1, 2, 3)を積層して検討範囲を広げた。マテリアルズ・インフォマティクス最適設計では、材料を固有名詞的に扱うのではなく、特徴パラメータで表し、さらにデータ分析によって目的物性を特徴パラメータの関数として表現することで、最大値問題に焼き直して最適設計する。今回は、金属材料の特徴パラメータとして、樹脂との密着強度に影響を与える可能性のある、格子定数（結晶構造の幾何学的因子）、電気陰性度（電気的因子）、表面エネルギー（エネルギー的因子）を選定して最適化した。

はじめに、これらの特徴パラメータの定義について説明する。格子定数 a と b の定義は図3で示される。図3は、金属積層材料の最上層の原子配列を上から見た図である。これは、自由エネルギーが最も低い最密結晶面の原子配列であり、短辺方向の格子定数 a と長辺方向の格子定数 b からなる長方形の中央に原子が1個配置された構造を繰り返し単位とする面心長方形格子として表される。次の特徴パラメータとして、電気陰性度 E について説明する。これは、原子が電子を引き寄せる相対的な強さを表す指標であり、文献³⁾等に掲載されている。最後のパラメータとして、表面エネルギー S の定義について説明する。これは、表面を作り出すのに必要なエネルギーを意味し、これが大きいほど表面が活性で、表面

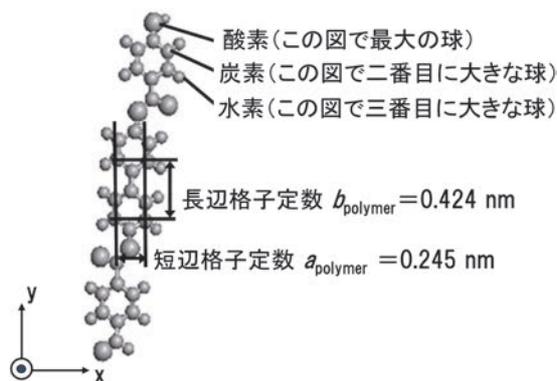


図1 例とする樹脂の基本構造と格子定数の定義
(通常は定義されていない樹脂に対して独自に定義)

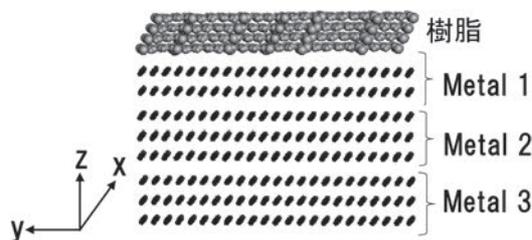


図2 樹脂と金属 (Metal 1/Metal 2/Metal 3) の界面

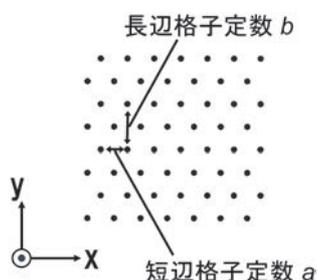


図3 金属の最上層の原子配列と格子定数の定義

に別の原子を引き付け易い。以下では、密着強度を向上させる支配的な特徴パラメータを直交表解析で抽出し、関数化・最適化する。

3. 密着性に優れた材料の設計方法

密着強度は、分子シミュレーションにより図2の樹脂と金属の界面の接合状態を剥離状態にさせるのに必要なエネルギー（剥離エネルギー）を計算することによって評価した²⁾。また、前述の4つのパラメータ (a, b, E, S) のうちで剥離エネルギーを高める効果が高い支配因子を選定するために、直交表に基づいて感度解析をおこなった。直交表の理論に従うと、パラメータが4つの場合、表1 (L9直交表) の9行の条件に対応する実験あるいはシミュレーションデータを取得することで支配因子の選定が可能である¹⁾。表1の各パラメータの水準は、通常取り得る値の最小レベルを第1水準、中間レベルを第2水準、最大レベルを第3水準として設定した。ここで、積層薄膜を対象に過去に実施した分子シミュレーションのデータベースと照らし合わせた結果、L9直交表(表1)の9ケースを実施するためには、表1の左の列に示したような Metal 1/Metal 2/Metal 3 の積層材料を用いればよいことがわかった。感度解析の方法は、通常の直交表解析¹⁾に従うので詳細は省略するが、概略は以下の通りである。第 i 番目のパラメータの第 j 水準に対する感度 W_{ij} は、次の式(1)で計算される。

$$W_{ij} = 10 \log [(P_{ij} - Q_{ij})/n] \quad (1)$$

ここで、 n は第 i 番目のパラメータの第 j 水準に対応するデータ（剥離エネルギーの計算値）の数である。また、 P_{ij} と Q_{ij} は次の式(2)、(3)で定義される。

$$P_{ij} = (D_{ij1} + D_{ij2} + \dots + D_{ijn})^2 / n \quad (2)$$

$$Q_{ij} = (D_{ij1}^2 + D_{ij2}^2 + \dots + D_{ijn}^2 - P_{ij}) / (n - 1) \quad (3)$$

式(2)、(3)において、 D_{ijk} は第 i 番目のパラメータの第 j 水準に対応する k 番目のデータ（剥離エネルギー計算値）を意味する。以上の式を用い、直交表解析に従って、感度 W_{ij} を高くするパラメータが剥離エネルギー（密着強度）を高くする上で重要な支配因子であると判断すればよい。

次の段階としては、密着強度を「支配因子の関数」として表し、関数の最大値を求める問題に帰着する。ここでは、クリギング法²⁾と呼ばれる応答曲面法を活用して密着強度を関数で表した例を紹介する。詳細は省略するが、クリギング法とは、線形近似や二次曲線近似とは異なって、全てのデータ点を通るように内挿して関数を作る方法である²⁾。

表1 L9直交表に対応する積層金属

| Metal 1/ Metal 2/ Metal 3 | 第1パラ メータ: a | 第2パラ メータ: b | 第3パラ メータ: E | 第4パラ メータ: S | 剥離エネ ルギー D (J/m ²) |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--|
| Mn/Co/Ru | 第1水準 | 第1水準 | 第1水準 | 第1水準 | 0.201 |
| Zn/Cu/Rh | 第1水準 | 第2水準 | 第2水準 | 第2水準 | 0.210 |
| Pt/Ni/Co | 第1水準 | 第3水準 | 第3水準 | 第3水準 | 0.171 |
| V/Mo/W | 第2水準 | 第1水準 | 第2水準 | 第3水準 | 0.193 |
| Sn/Ti/Al | 第2水準 | 第2水準 | 第3水準 | 第1水準 | 0.194 |
| Ti/Au/Al | 第2水準 | 第3水準 | 第1水準 | 第2水準 | 0.130 |
| Mo/W/Ta | 第3水準 | 第1水準 | 第3水準 | 第2水準 | 0.138 |
| Nb/Au/Ag | 第3水準 | 第2水準 | 第1水準 | 第3水準 | 0.157 |
| In/Ti/Al | 第3水準 | 第3水準 | 第2水準 | 第1水準 | 0.0913 |

4. MI 最適設計の結果・考察

はじめに、表1の9ケースの積層材料に対して剥離エネルギーを計算した結果を表1の最右列に示す。そしてこの

データを用いて、式(1)の感度 W_{ij} を計算した結果を図4に示す。この図から、密着強度の支配因子は、高い感度を示す格子定数 a, b といえる。このデータに基づいて、応答曲面法により密着強度を a, b の関数として表した結果を図5に示す。この図から、格子定数が樹脂と同じ $a=0.245\text{ nm}$, $b=0.424\text{ nm}$ の場合に密着強度が最大となることがわかる。そして、この格子定数を持つ金属材料は、分子計算のデータベースと照らし合わせることで、Cu/Mn/Coであることがわかった。この材料の剥離エネルギーは 0.286 J/m^2 で、Cu 単独の場合 (0.216 J/m^2) に比べ 30% 以上向上した。また、樹脂との接合状態 (図6) を見ると、連続しためだま焼き構造のように、樹脂と金属の原子が規則的に並ぶ整合性の良い構造となっており、樹脂と金属の原子間に働く相互作用を強め合う構造であることも把握することができた。一方で、表1において剥離エネルギーが 0.171 J/m^2 と低い Pt/Ni/Co との接合状態 (図7) を見ると、連続しためだま焼き構造は見られず、整合性が良くないことがわかった。このような結果を基に、シミュレーションベースの MI 技術の有効性確認のために、スクラッチ試験を実施した。図8にスクラッチ試験の概要を示すが、この試験では、ダイヤモンド圧子に押し付け荷重を加えながらジグザグに引っ掻いていき、剥離が起こると電気信号でとらえることができる。そこで、剥離が生じた際の臨界荷重によって密着強度を評価する。この結果を図9に示す。この図からわかる通り、横軸の計算 (シミュレーション) 結果は、縦軸の実験結果と線形関係に

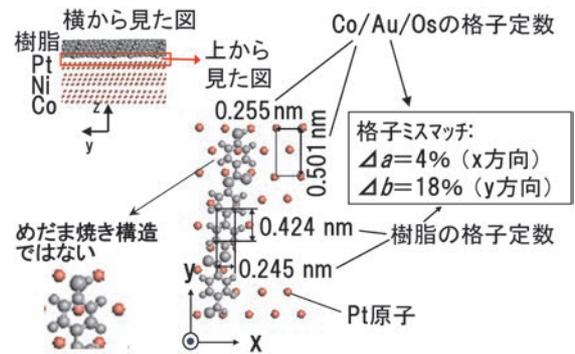


図7 樹脂と Cu/Au/Os の界面における整合構造

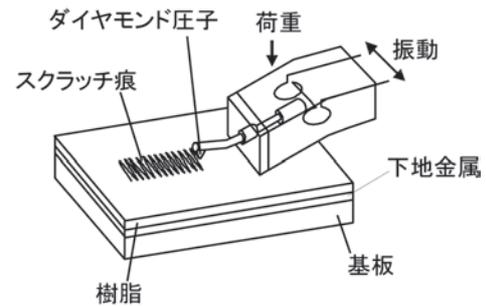


図8 スクラッチ試験の概要図

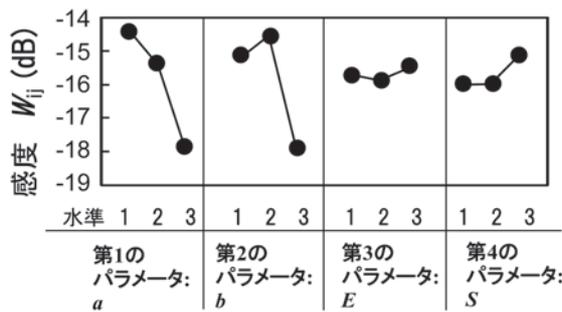


図4 感度解析の結果を示す要因効果図

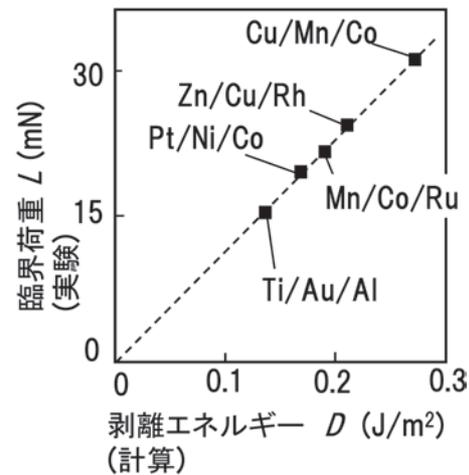


図9 計算と実験の比較

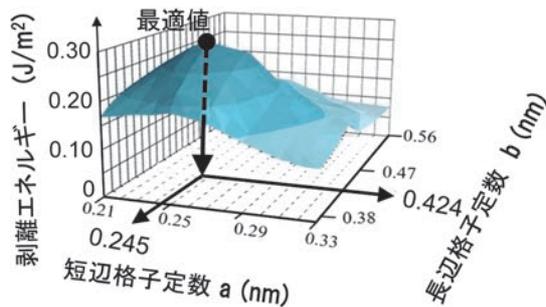


図5 応答曲面法により関数化された密着強度

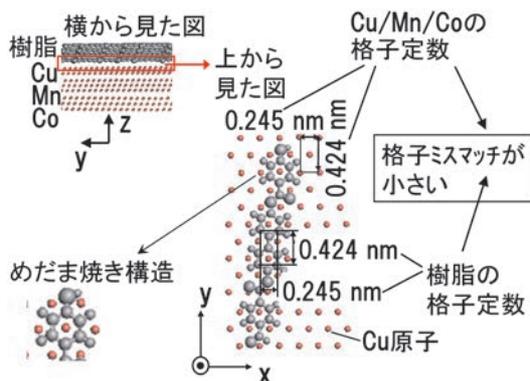


図6 樹脂と Cu/Mn/Co の界面における整合構造

あり、シミュレーションによって実験結果を予測できることが確認できた。

5. まとめ

以上の通り、樹脂との密着性に優れた金属材料を、分子シミュレーションベースの MI によって、効率的に設計することがわかった。これと全く同じ手法により、樹脂との密着性に優れたセラミックスや、セラミックスとの密着性に優れた金属も設計できている^{4),5)}。さらには、生体材料である DNA, RNA やペプチドとの密着性に優れたセラミックスも設計することがわかった^{6),7)}。今後は、カーボンニュートラルに貢献する様々な材料の設計に適用していきたい。

文献

- 1) G. Taguchi, "System of Experimental Design", Vol. 1 and 2, Don Clausing ed, UNIPUB/Krous International Publications, New York (1987), 1.
- 2) N. Nonaka and T. Iwasaki, Transactions of the Japan Society for Computational Engineering and Science (JSCES), Paper No. 20120009, (2012).
- 3) L. Pauling, Journal of the American Chemical Society,

Vol. 54, No. 9, 3570, (1932).

- 4) T. Iwasaki, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 67 No. 4 pp. 479–486, (2018)
 5) T. Iwasaki, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 67, No. 8, pp. 803–810, (2018)

- 6) T. Iwasaki, Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 69, No. 2, pp. 149–156 (2020)
 7) T. Iwasaki, Journal of the Society of Materials Science, Japan, 70, No. 4, pp. 336–343 (2021)

□ 特集3 表面化学修飾ナノコーティング技術による FPC用異種材料接合技術の開発 □

産業技術総合研究所
中村 挙子

1. はじめに

現在より100倍速いブロードバンドサービス、身の回りのあらゆる機器の多数同時接続、遠隔地でも遅延の低い接続を可能とする第5世代移動通信システム(5G)は、日本国内において2020年に大手移動体通信事業者が商用サービスを開始し、5G用端末もすでに各社から販売されている。高品質なサービス提供のためには現在利用されている既存の電子デバイス用部材、例えばフレキシブルプリント配線板(FPC)用材料としてこれまで利用されてきたポリイミド等のベースフィルムに替えて、5Gで利用するギガヘルツ帯高周波信号に対応した伝送損失を抑制する低誘電率材料(液晶ポリマー[LCP]・フッ素樹脂など)の利用が必要となっている。¹⁾

一方、材料に高機能特性を付与する表面改質技術が近年注目されている。バルクとしての基材特性を維持しつつ、表面層のみ既存の特性を改良することにより、材料の高機能化のみならず、表面改質層をマルチマテリアル化に有効な異種材料との接点として利用することが着目されている。²⁾

プラスチックや樹脂などのポリマー材料は軽量で粒状・シート状・繊維状などさまざまな形態の材料が提供されていることから、汎用的に利用されている材料であることは周知の通りである。ポリマー材料は比較的改質しやすいものの、種類によっては耐熱性、耐光性、耐薬品性に劣るなどの性質から、適用可能な既存の表面改質技術が限定されることが課題となっている。

筆者は紫外光を利用した温和で簡便な表面化学修飾ナノコーティング技術によるポリマーおよびカーボン材料などの各種官能基化技術の開発を行っている(図1)。³⁾本稿では当該技術の中で金属材料との接着・接合に有効な酸素および窒素官能基化技術による表面・界面機能制御について紹介し、さらに本技術を利用した高強度異種材料接合技術への応用展開についても紹介する。

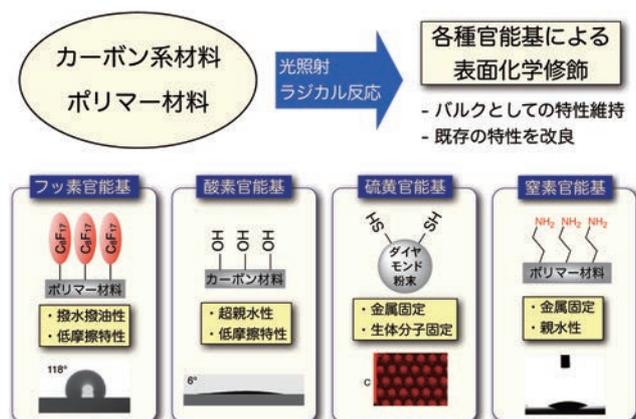


図1 各種ポリマー・カーボン材料への表面化学修飾技術開発

2. 酸素官能基化技術

酸素系官能基を有する材料は親水性等の機能を発現することから機能性材料として有用である。従来の酸素官能基導入技術には酸素プラズマ処理⁴⁾、オゾン処理⁵⁾、コロナ放電処理などがあるが、大型装置の利用、ポリマー膜へのダメージ、表面改質特性の経時的変化などの課題があった。ここでは、カーボン材料であるダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を基材とした光表面化学修飾技術について紹介する。過酸化水素水存在下においてDLC膜表面に紫外光反応処理を行うことにより、簡便に酸素終端DLC膜が作製できることを見出している(図2)⁶⁾。本技術は簡便な装置で効率よく酸素官能基を導入でき、使用する酸化剤も少なく、表面改質特性の持続時間が長いことが特徴である。

表面特性評価として光反応処理前後におけるDLC膜の水に対する接触角測定を行ったところ、未処理DLC膜は83°を示したのに対し、酸素終端DLC膜は高親水性(6°)を示した。また、処理後の試料のXPS測定においてはO1sピークが増大し、C1s領域ではC-O(286.0 eV)およびC=O(288.3 eV)などのピークが観測され、DLC膜が酸素終端されたことが確認され、高い親水性が酸素系官能基に由来することが示唆された(図3)。

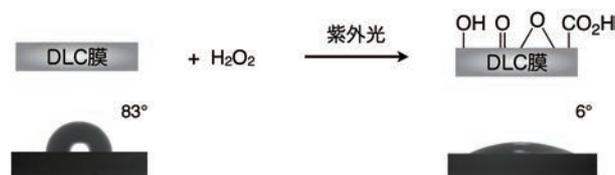


図2 DLC膜の酸素官能基化反応および(a)未処理(b)処理後におけるDLC膜の水に対する接触角

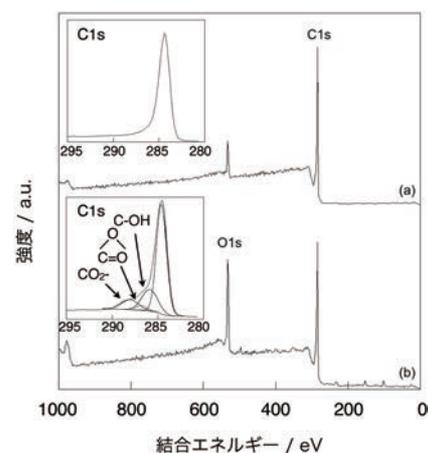


図3 酸素官能基化反応(a)未処理(b)処理後におけるDLC膜のXPSスペクトル

3. 窒素官能基化技術

窒素官能基を有する材料は材料科学のみならず生体材料としても有用であるが、特にアミノ基などの官能基を有する材料は、金・銀・銅などの金属と選択的に反応し、自己組織化反応を起こすことがよく知られている。

本手法の窒素官能基化技術としては、官能基化薬剤に汎用的な有機溶剤であるアセトニトリルを利用する。⁷⁾各種ポリマー基材（ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニルなど）にアセトニトリルを塗布し、室温下で光照射を行った。反応処理前後のXPS測定において光反応処理後の試料は非窒素含有ポリマー材料においては新規にN1sピークが観測され、含窒素ポリマー材料についてはN1sピーク強度が増加した（図4）。また、処理後の試料は水に対する接触角が23–43°を示し、親水性が付与されたことから、酸素官能基化とともに本技術も親水性付与技術としても有効であることが明らかとなった。

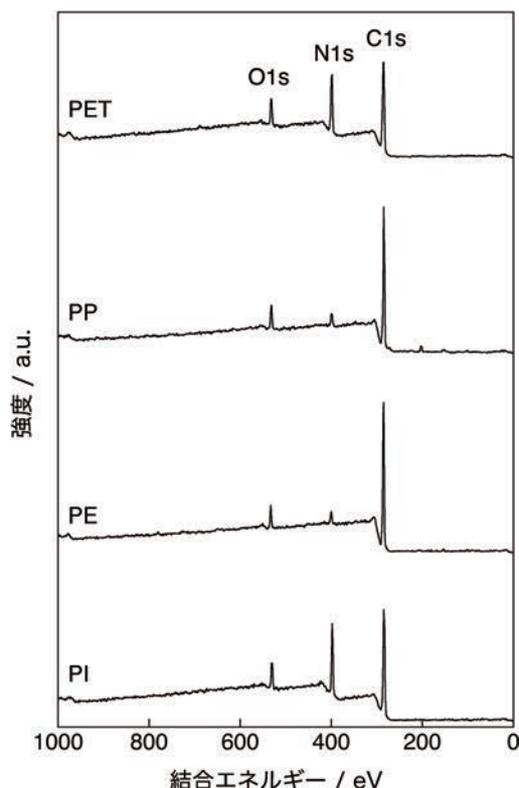


図4 窒素官能基化処理ポリマー材料のXPSスペクトル

4. 高強度異種材料接合技術への応用展開

近年、特に高周波特性に優れた第5世代通信（5G）用基板の開発において、信頼性の高い基板を開発するためには、ポリマー膜と銅配線の接合力を高める必要があり、これまでにさまざまな接合技術が提案されている。例えば、FPCに使用する基材として、ポリマー膜の片面または両面に銅箔を接着・接合したFCCL（Flexible Copper Clad Laminate）があるが、高周波でも伝送損失の少ない平滑性が高い銅箔とポリマー膜とを高強度で接合できる方法が求められている。

FCCLでは、接着・接合強度向上のため、粗面化した銅箔表面の凹凸に接着剤が加熱したポリマー表面を密着させる方法（アンカー効果）が使われている。しかし、接着剤を使用する場合、接合部材が透明性に欠けることや、経時的変化により接着剤が劣化するなど耐久性に課題がある。また、高周波信号は配線の表面層を流れるため、銅箔表面の凹凸により伝送距離が長くなり伝送損失が大きくなる。このため、FPCの重要な特性である低い伝送損失を達成するには、平滑性が高い銅箔表面とポリマー膜とを高強度で接合できる方法が求められ、銅箔表面の粗化をせずに表面処理剤を使う方法も開

発されている。しかしながら、既存の表面処理剤でLCPなどポリエステル系ポリマー膜と銅箔とを接合しても、接合強度のばらつきが大きいなど、十分な接合強度が得られない課題があった。

前項までに紹介した通り、表面化学修飾ナノコーティング技術は基材の劣化を回避しつつ、各種官能基を導入することにより機能性表面を構築できる。そこで、酸素官能基を導入したポリマー材料表面の異種材料接合への適用について検討した。

本技術は銅張積層板を構成するLCP膜の表面に、紫外光反応を用いて表面化学修飾技術により共有結合で強固に固定された水酸基などの酸素官能基を効率的に導入し、ヒートプレスにより銅箔と接合するものである（図5）。LCP膜表面に多数存在する酸素官能基と銅が化学反応により強固に結合するため、銅箔の表面粗面化が不要でありながら、接着剤フリーで高強度の接合が実現した。図6に従来法との接合強度の比較と、今回の接合様式を示す。多数の酸素官能基が銅箔とダイレクトに結合しているため、接合の強さを示す剥離強度の開発目標値（JPCA規格：0.7N/mm以上）をクリアしている⁸⁾。

今回開発した接合技術は、接着剤を利用した従来処理よりも接合強度が高く、また銅箔表面に凹凸がないため、信号が銅配線の表面層を流れる高周波でも伝送距離の伸長がないことから、伝送損失が少ない優れた特性の5G用プリント配線板への応用が期待される⁹⁾。また、「その先」を見据えたポスト5G情報通信システムの開発は我が国の競争力の核となり得る技術と期待され、その中で光反応プロセスを利用した次世代通信用部材開発も重要な課題として開発が進捗しているところである。¹⁰⁾

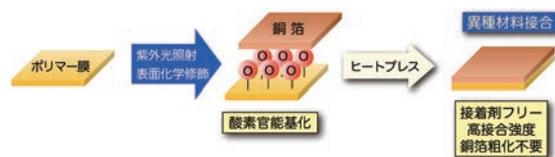


図5 表面化学修飾技術によるポリマー膜と銅箔の異種材料接合技術

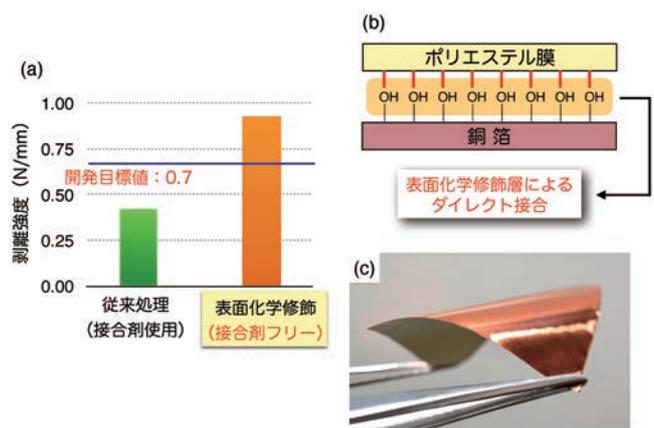


図6 (a) 接着剤使用による従来処理との剥離強度比較 (b) 接合様式の模式図 (c) 作製した接合部材

5. おわりに

本稿では、表面化学修飾ナノコーティング技術がポリマーおよびカーボン材料の表面改質に非常に有効であることを一部紹介した。本官能基化処理は、表面層のみで官能基化が進行することから、基材の特性を保持しつつ、表面撥水撥油性および低摩擦性の発現、金属材料との親和性を利用した異種材料接合への適用が可能である。本技術については多様な基材への適用が可能であり、各種特性を利用したさまざまな応用開発を進めているところである（図7）。

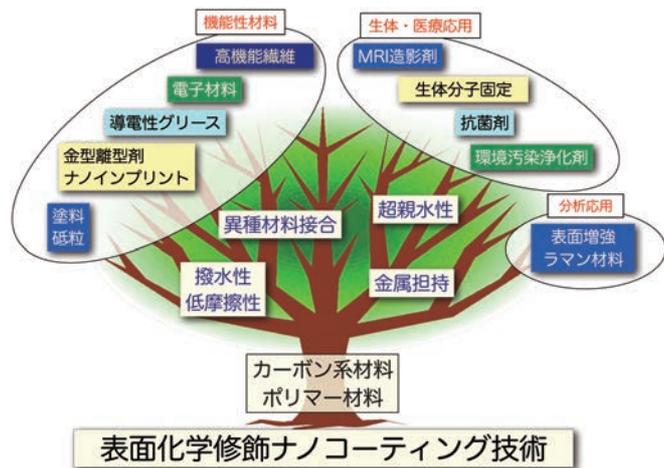


図7 表面化学修飾ナノコーティング技術のアプリケーション

謝辞

本研究の一部は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP 20017) を受けて行われた。

文献

- 1) 2019 エレクトロニクス実装ニューマテリアル便覧, 富士キメラ総研, 2019.
- 2) 日経ものづくり編: “異種材料接合,” 日経 BP 社, 2014.
- 3) 中村挙子, “機能性コーティング材料,” シーエムシー出版, p.195-209, 2021.
- 4) K.Okamoto, T. Nakatani, S. Yamashita, S. Takabayashi, T. Takahagi, Surf. Coat. Technol. Vol. 202, pp. 5750-5752, 2008.
- 5) T. Teraji, Y. Garino, Y. Koide, T. Ito, J. Appl. Phys. Vol. 105, 126109, 2009.
- 6) T. Nakamura, T. Ohana, Diamond Relat. Mater., Vol. 33, pp. 16-19, 2013.
- 7) 中村挙子, 土屋哲男, 特開 2019-210349.
- 8) 中村挙子, 土屋哲男, エレクトロニクス実装学会誌, 22, 490 (2019)
- 9) https://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr_2019/pr_20190312_2/pr_20190312_2.html
- 10) <https://www.meti.go.jp/press/2020/08/20200807002/20200807002-1.pdf>

□ 特集4 フッ素樹脂の接着技術 □

大阪大学
大久保 雄司

1. はじめに

フライパンのテフロン加工でお馴染みの「フッ素樹脂」は、主にフッ素原子と炭素原子から構成される熱可塑性樹脂である。-CF₂-CF₂-のみから構成されるフッ素樹脂がポリテトラフルオロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) であり、1938年に発見されており、撥水撥油性・耐薬品性・滑り性・耐熱性・耐候性・電気絶縁性・誘電特性など多岐にわたって優れた性質を有しており、フライパンの焦げ付き防止層・化学薬品用の容器・免震滑り材料・電線の絶縁被覆・プリンターの紙送り部材等の用途で幅広く利用されている。一方で、PTFEは他の樹脂と比較すると非常に高価であり、機械的特性が乏しい、という欠点を有している。そこで、PTFEを他の材料と混合する、または、PTFEを他の材料と接着して、PTFEの使用割合を低減し、かつ機械的強度を向上する必要がある。ただし、PTFEは表面エネルギーがこの世の中で最も低く、さらにその表層には脆弱層¹⁾という低分子量の脆い層を有するため、異種材料との混合および接着が非常に困難である。そこで、PTFEの表面を改質し、異種材料との混合・接着を可能とする技術が必須となる。本誌では、PTFEを利用する上で必須となる接着技術 (主に表面処理) について紹介および解説する。

2. 接着技術の歴史および動向

PTFEの接着技術として最も古くから利用されている方法が、Na薬剤²⁾を使用する接着前処理である。強酸性や強アルカリ性の薬品に対しても非常に高い耐性を示すPTFEは、他の樹脂に有効なウエットプロセス (薬剤処理) を適用できないが、唯一Naの強力な還元作用によって-CF₂-CF₂-鎖からF原子を引き抜くことで接着性を向上できる。このNa薬剤処理は、1957年に米国で特許出願され、翌年1958年に最初の学術論文が出版されており、60年以上経過した現

在も使用されている。Naを含む薬剤に数秒から数十秒浸漬するだけでPTFEの接着性を劇的に向上できるが、この薬剤は作業者にも環境にも有害であり、また、洗浄工程も含めて大量の廃液が排出されるというデメリットがある。そこで、ウエットプロセスに置き換わるドライプロセスの研究開発が精力的におこなわれてきた。表1に主なプロセスと接着性および論文の有無を示す。接着性は、接着剤を使用する「間接接着」と接着剤を使用しない「直接接着」に大別される。間接接着においては、硬化前の接着剤が流動性を有し、たとえ被着体に脆弱層があっても接着剤と脆弱層と一緒に硬化するので、接着剤が濡れ広がること、つまりPTFEの濡れ性向上が接着性を向上する際の重要ポイントとなる (図1(a)参照)。一方、直接接着においては、被着体に脆弱層があると、たとえ界面が接着していても脆弱層内部で破壊が起こり、非常に低い接着強度となる (図1(b)参照)。よって、濡れ性向上だけでなく、脆弱層の除去・修復も接着性を向上する際の重要ポイントとなる。言わずもがなであるが、このような理由により、直接接着は間接接着よりも接着の難易度が高くなる。

ドライプロセスとして、イオン照射³⁾・紫外線 (Ultra Vio-

表1 フッ素樹脂に対する様々な表面改質方法と接着性向上効果の一覧表

| プロセスの種類 | 表面改質方法 | 間接接着 | 直接接着 |
|----------|-----------|----------------------|------------------------|
| ウエットプロセス | Na薬剤処理 | 有(◎) ²⁾ | 有(◎) |
| ドライプロセス | イオン照射 | 有(○) ³⁾ | 無(-) |
| ドライプロセス | 紫外線(UV)照射 | 有(◎) ⁴⁾ | 有(-) ⁵⁾ |
| ドライプロセス | 電子線(EB)照射 | 無(-) | 有(x) ⁶⁾ |
| ドライプロセス | 放射光(SR)照射 | 無(-) | 有(-) ⁷⁾ |
| ドライプロセス | プラズマ処理 | 有(◎) ^{8,9)} | 有(◎) ^{10,11)} |
| ドライプロセス | レーザー照射 | 無(-) | 有(◎) ¹²⁾ |

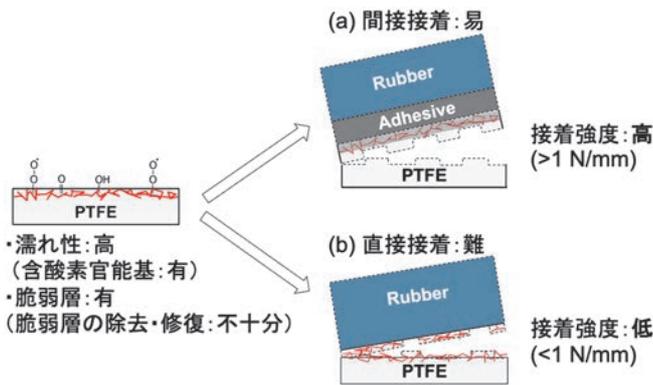


図1 PTFE と異種材料の間接接着と直接接着の難易度の違い⁹⁾
Y. Ohkubo et al, *J. Adhes.* **96**, 776(2020)より一部引用・改編

let: UV) 照射^{4,5)}・電子線 (Electron Beam: EB) 照射⁶⁾・放射光 (Synchrotron Radiation: SR) 照射⁷⁾・プラズマ処理⁸⁻¹¹⁾・レーザー照射¹²⁾などがある。レーザー照射によって PTFE とステンレス鋼を直接接着させた最新の報告 (特許) があるが、この技術では PTFE を表面改質しておらず、金属表面をレーザー照射によって粗面化し、その凹凸の中に PTFE が溶融して入り込むこと (アンカー効果) によって非常に高い接着強度が得られているので、大変興味深い技術ではあるが、本誌では紹介にとどめる。表 1 から読み取れることを要約すると、フッ素樹脂の表面改質により間接接着と直接接着の両方の接着性向上に効果があるのは、Na 薬剤処理とプラズマ処理の 2 種類のみである。つまり、ドライプロセスで Na 薬剤処理の代替処理となり得るのは現状ではプラズマ処理のみとなる。

3. フッ素樹脂の接着性を向上するプラズマ処理条件

プラズマ処理には、ガス種・圧力・試料表面温度・処理時間などの様々なパラメーターがあり、樹脂毎に最適な条件が存在する。筆者らの研究グループでは、プラズマ処理条件を鋭意検討した結果、プラズマ処理中の空気濃度を 0.01% 以下にし、かつ PTFE の表面温度を 200℃ 以上に加熱することで、PTFE の接着性が劇的に向上することを見出した¹³⁾。図 2 にプラズマ処理中の空気濃度と表面温度をパラメーターとした場合の PTFE とブチルゴム (IIR) の接着強度の関係および概念図を示す。空気濃度が低くても試料の表面温度が低ければ接着性は低く、試料の表面温度が高くて空気濃度が高い場合も接着性は低くなる。つまり、空気濃度と表面温度の片方を制御するだけでは不十分であり、両方を適切に制御した場合のみ高い接着性が得られる。空気は約 20% の O₂ を含むが、O₂ はプラズマ中では原子状酸素に成り、この原子状酸素はエッチング能力が非常に高いことが知られている。つまり、空気濃度が低い場合は、適度にエッチングが進行し、C-C 架橋構造や含酸素官能基を有したプラズマ

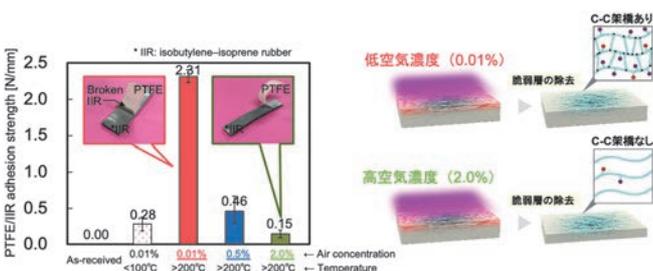


図2 プラズマ処理中の空気濃度と表面温度が PTFE の接着性に及ぼす影響¹³⁾
Y. Ohkubo et al, *RSC Adv.* **9**, 2290(2019)より一部引用・改編

改質層を残すことができる。一方、空気濃度が高い場合は、脆弱層の除去は高速化されるものの、プラズマ改質層も含めてエッチングしてしまうため、C-C 架橋構造や含酸素官能基が残らずに接着性が低下する。よって、大気開放下でのプラズマ処理によって PTFE の接着性を向上する場合は、空気の巻き込みを防止してプラズマ中に流入する酸素の濃度を低減する工夫が必要となる。

4. 今後の接着技術の動向

PTFE は比誘電率と誘電正接の両方が低く、高周波用プリント配線板の基板材料として利用することで、伝送損失 (電流が流れた際のロス) を低減することが可能である。第 5 世代 (5 G) 用のプリント配線板では、変性ポリイミド (Modified Polyimide: MPI) や液晶ポリマー (Liquid Crystal Polymer: LCP) が基板材料として主に使用されているが、第 6 世代 (6 G) 以降のプリント配線板では伝送損失が大きくなり過ぎてこれらの樹脂が使用できなくなるため、PTFE への置き換えが進むと言われている。PTFE と金属配線 (Cu や Ag など) との接着性を向上するためには、上述した PTFE の表面処理を適用する必要があるが、高周波用プリント配線板においては単に接着性を向上するだけではなく、界面粗さを小さくしながら高い接着性を得ることが必要となる。図 3 に界面粗さと伝送損失の関係を示す。周波数の増加にともなって伝送損失が増加することが知られている。よって、この図において、傾きが緩やかであるほど優れたプリント配線板となる。界面粗さが小さいほど伝送経路が短くなって伝送損失が小さくなるため、今後は PTFE の表面粗さをなるべく小さく保つ、または、表面処理前よりも表面粗さを小さくしながら接着性を向上する技術が求められる。これはアンカー効果をなるべく利用せずに接着性を向上することを意味しており、さらに難易度は高まる。また、比誘電率と誘電正接の高い中間層 (接着剤層やグラフト層) による間接接着では、金属配線と PTFE が直接接触しなくなるため、伝送損失の増加が起こる (図 3(a) または図 3(c))。よって、今後は、金属配線と PTFE の界面粗さをなるべく小さくしつつ直接接着する新たな技術が期待される (図 3(d))¹⁴⁾。

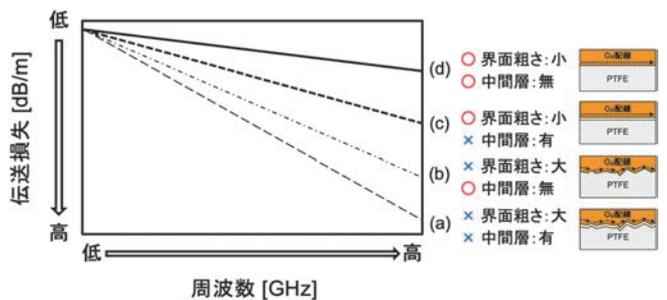


図3 界面粗さと中間層の有無と伝送損失の関係¹⁴⁾
大久保雄司, *成形加工*, **34**, 410(2022)より一部引用・改編

参考文献

- 1) Y. Seto et al, *Polym. J.*, **54**, 79(2022).
- 2) E. R. Nelson et al, *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 329(1958).
- 3) R. Takata et al, *Electr. Comm. Jpn.*, **99**, 93(2016).
- 4) B. Hopp et al, *Appl. Surf. Sci.*, **186**, 80(2002).
- 5) 大石知司, *表面技術*, **72**, 325(2021).
- 6) Y. Nishi et al, *Mater. Trans.*, **53**, 1657(2012).
- 7) Y. Utsumi et al, *Microsyst. Technol.*, **16**, 1495(2010).
- 8) M. Okubo et al, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **46**, 1715(2010).
- 9) Y. Ohkubo et al, *J. Adhes.*, **96**, 776(2020).
- 10) M. Okubo et al, *Plasma Chem. Plasma Process.*, **36**, 1431(2016).
- 11) Y. Ohkubo et al: *Sci. Rep.*, **8**, 18058(2018).

12) 和鹿公則, 川瀬達巳, 特許第 7060904 号(2022).

13) Y. Ohkubo et al, RSC Adv, 9, 2290(2019).

14) 大久保雄司, 成形加工, 34, 410(2022).

□ 特集 5 エポキシ樹脂/金属接着体の接着強度の環境劣化 □

千葉大学
山崎 泰広

1. はじめに

高性能高分子材料の一つであるエポキシ樹脂は架橋構造を有していることから優れた強度, 耐久性を有し, 輸送機器や建築構造物の構造用接着剤のほか, 防腐塗料, 電気基板の絶縁体などとしても用いられている。エポキシ接着剤を用いた接着体の信頼性を確保して使用するためには, 接着強度を定量的に評価することが求められる。接着体の接着強度評価法として, 引張密着強さ試験 (JIS H 8402) や 180 度はく離接着強さ試験 (JIS K 6854-2), T 型はく離接着強さ試験 (JIS K 6854-3), 引張せん断接着強さ試験 (JIS K 6850) などが規格化されている。中でも最も一般的に用いられる接着強度評価方法は引張せん断接着強さ試験であり, 汎用の引張試験機が使用できるため簡便に評価できる点, 構造用途で一般的であり, 実機での界面はく離を引き起こすことが多いせん断力と同じ負荷モードで評価できる点であるという利点を有する。一方で, 接着層の厚さや試験片寸法によって接着強度が影響を受けるため, ある特定寸法における接着強度の比較にしか適用できない点, 接着層端部の接着剤のはみだしによって生じるフレットの有無やその形状にも試験結果が影響を受ける欠点を有する。

エポキシ接着剤を用いた接着体は水中や高温高湿度環境などでも用いられるが, その場合, 環境負荷による接着強度特性の劣化が懸念される。そのため, 室温環境に加え高温高湿度曝露を施した環境試験も実施されている。接着強度に及ぼす環境負荷の影響を検討する際においても, 一般的には引張せん断接着強さ試験が用いられる。その場合, 前述の問題点に加え, 環境負荷を受けて生じる特性劣化は接着層端部から優先的に進行することが予想され, 特性劣化が生じた局所的部位にフォーカスした接着強度の評価が求められる。

以上の背景に鑑み, 我々のグループでは, 被着体表面に微小柱状に樹脂接着剤を形成し, この柱状樹脂/被着体界面に対しせん断負荷を与えて接着強度を評価する試験法を提案した。そして, 提案手法により接着強度に及ぼす被着体や環境劣化の影響を検討し, 接着メカニズムおよび環境劣化メカニズムについて検討している。ここでは, 提案手法の概要と得られた成果の一部を紹介する。

2. 微小柱せん断試験

接着界面の密着強さを評価するため, Fig.1 に示すように, 円柱形状のエポキシ接着剤を形成させ, せん断試験装置によってエポキシ接着剤/被着体界面にせん断負荷を与え, 剥離させる接着試験法を開発した。開発手法では, 従来の試験方法と比べて接着面積が微小でかつ接着部面積に対する界面端長さの割合が大きいため, 接着部端部および界面への環境の影響を鋭敏に検討できる利点を有する。

試験片の準備方法を簡単に説明する。まず, 所定の表面状態となるよう準備した被着体の表面に所定の間隔で $\Phi 0.5$ mm の穴を形成させた厚さ 0.5 mm のマスキングシートを付着させた。そののち, エポキシ接着剤をマスキングテープの穴の中で硬化させて, 十分硬化した後, 評価結果に影響を及ぼさないように細心の注意を払ってマスキングテープを剥

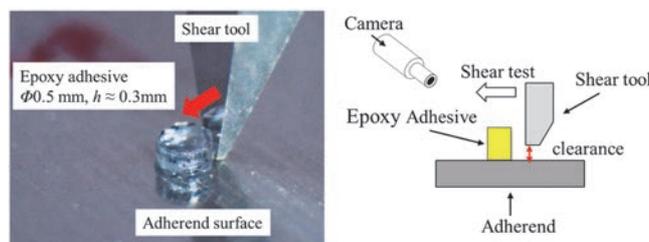


Fig. 1 Shear test to evaluate the adhesion strength using small columnar specimen.

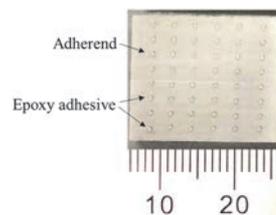


Fig. 2 Specimen of small epoxy adhesive columns on metal adherend.

がした。以上の方法により, Fig.2 に示すように, 被着体表面上に $\Phi 0.5$ mm で高さ約 0.3~0.5 mm の円柱状のエポキシ接着剤を形成させて試験片とした。

せん断試験は被着体表面とシヤーツールの間の隙間 (clearance) を $10 \mu\text{m}$ として, 円柱接着剤にシヤーツールにせん断負荷を与え, 試験中のせん断負荷荷重と変位を計測しながら, 接着剤が被着体から剥がれるまで負荷を与えた。試験中のせん断負荷荷重-変位曲線の代表例を Fig.3 に示す。剥離形態に応じて荷重-変位曲線の形状は変化したものの, すべての条件で荷重が最大値を計測したときに剥離が開始した。本研究では, Fig.3 のせん断荷重-変位曲線から, 荷重最大値を接着面積で除した接着強さ, および, 荷重-変位曲線の面積 (負荷仕事) を接着面積で除した接着エネルギーを密着強さ, を接着強度の指標とした。

一般的に Fig.1 のようにせん断負荷により密着強さを評価する際, 接着界面と負荷ツール先端の距離 (以下, clearance と呼ぶ) が長くなると評価結果に及ぼす曲げモーメントの影響が無視できなくなる。一方で, clearance が小さくなりすぎると, ツールと剥離面との間に摩擦が生じて評価結果に影響する。したがって, clearance は適切に選択する必要がある。本研究では, 接着強さと接着エネルギーの評価結果に及ぼす clearance の影響を検討し, clearance の適正值 ($10 \mu\text{m}$) を決定した。なお, 適切な clearance は供試材の曲げ剛性や剥離面の表面粗さによって変化するため, これらが大きく変化する場合は, 都度, clearance を適正化する必要がある。

3. 接着強度に及ぼす環境負荷の影響

Fig.3 のせん断負荷荷重-変位曲線の代表例に示したよう

に、最大負荷荷重まで単調増加した後急速に荷重が低下した試験体と、最大負荷荷重まで単調増加した後徐々に荷重が低下した試験体が観察された。以下、前者の破壊形態を Type A 破壊、後者を Type B 破壊と呼ぶ。in-situ 観察写真の例を Fig.4 に示す。Fig.3 で急速に荷重が低下して Type A 破壊を呈した試験体では、Fig.4(a) に示すように、ツール接触側の接着界面端部で剥離が発生した直後に急速に全面が剥離した。一方、Fig.3 で荷重が徐々に低下して Type B 破壊を呈した試験体では、Fig.4(b) に示すように、ツール接触側の接着界面端部で剥離が発生したのち、剥離が徐々に進行し、剥離の進行に合わせてエポキシ円柱が傾斜していく様子が観察された。後述するように、同一の被着体においても剥離挙動は環境負荷の影響を受けて変化し、また、その相違は密着強度に及ぼす環境負荷の影響とも関連していた。

被着体が SUS 304 と A 5052 に対する微小柱せん断試験で得られた接着強さと接着エネルギーの評価結果を Fig.5 および Fig.6 にそれぞれ示す。なお、接着強さと接着エネルギーはそれぞれの As-bonded の結果で基準化してある。また、図中の結果の色は剥離形態を示しており、青い結果が Type A 破壊、赤い結果が Type B 破壊で剥離した結果を示している。Fig.5 および Fig.6 に示す結果から、まず、接着強さと接着エネルギーのいずれの指標に基づいても、接着強度に及ぼす環境負荷の影響は同一の傾向となっている。また、同一のエポキシ接着剤でも被着体が SUS 304 と A 5052 では以下のように、接着強度に及ぼす環境負荷の影響が同様の傾向を示す場合と示さない場合がある。

まず、乾燥環境 (80°C 50% RH と 140°C dry) では、被

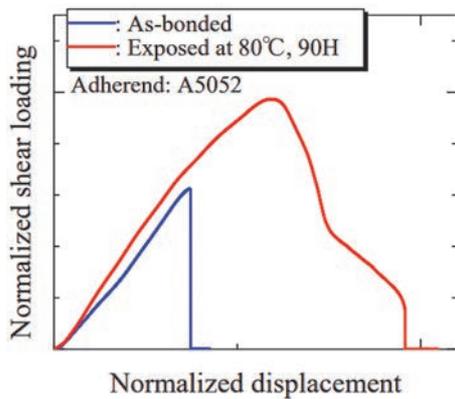
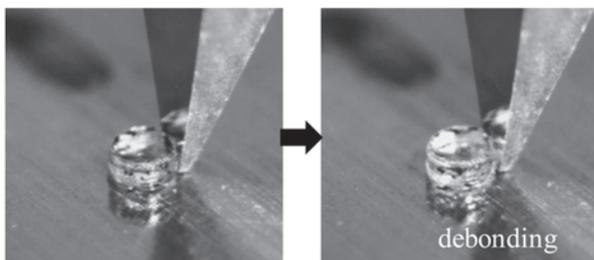
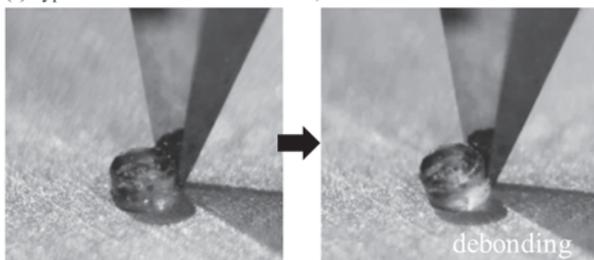


Fig. 3 Typical shear loading—displace curves during shear test



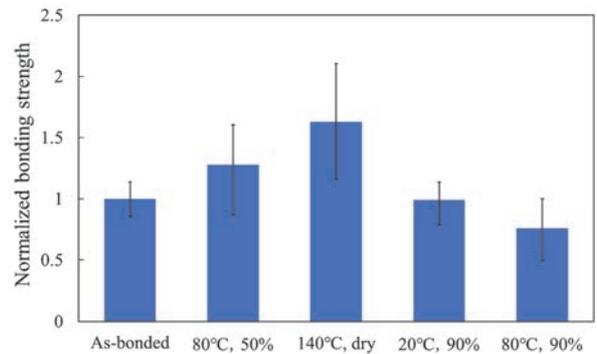
(a) Type A fracture: Adherend = A5052, As-bonded.



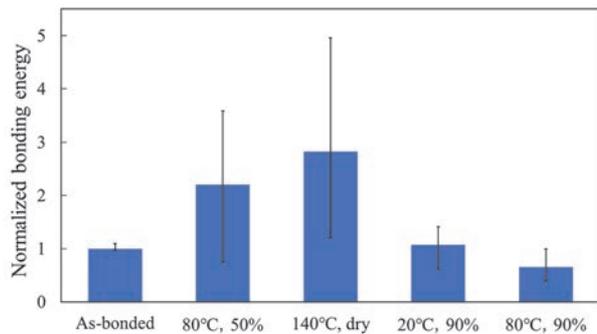
(b) Type B fracture: Adherend = A5052, Exposed at 80°C, 90%RH.

Fig. 4 Typical results of in-situ observation during shear tests.

着体に関わらず曝露温度の上昇に伴い密着強度が上昇している。これは、エポキシ樹脂の強度向上に関連しているものと思われる。一般的に、エポキシ樹脂のような熱硬化性樹脂では、硬化後に高温にさらされるとエポキシ樹脂内の未反応部分の反応が進み架橋密度が増加するポストキュアが生じることが知られている。乾燥環境下の環境負荷中においても、エポキシ接着剤でポストキュアが生じてエポキシ樹脂の凝集力

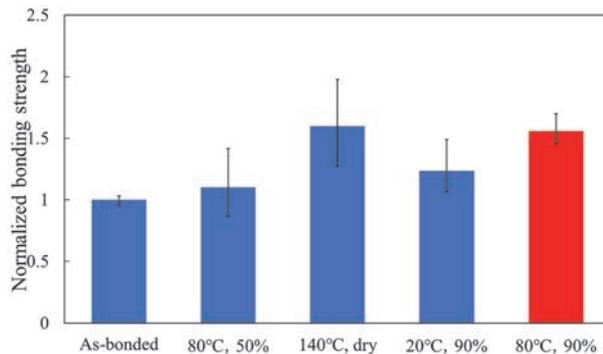


(a) Bonding strength

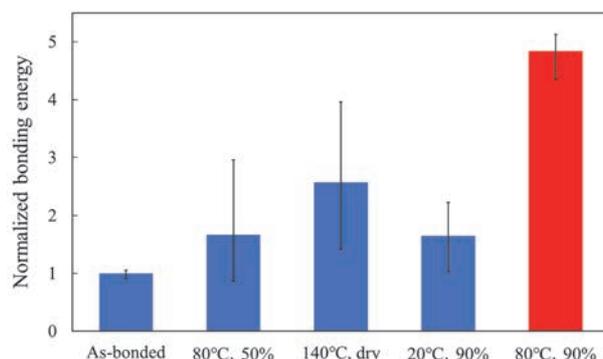


(b) Bonding energy per unit area

Fig. 5 Shear strength test results of SUS 304 adherend.



(a) Bonding strength



(b) Bonding energy per unit area

Fig. 6 Shear strength test results of A 5052 adherend.

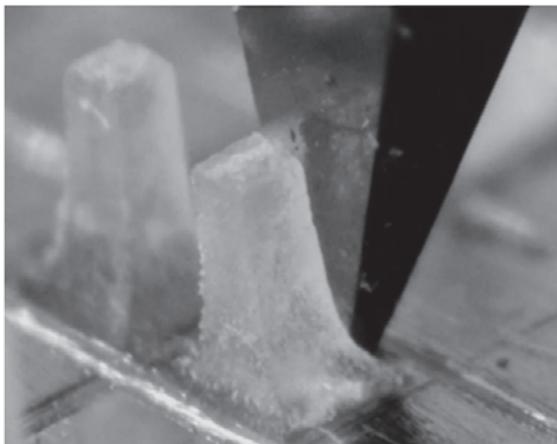


Fig.7 Shear strength test using a square column prepared by cutting method.

が向上し、それによって密着性が向上したものと考えられる。

一方、高湿度環境下での環境負荷の影響は、被着体によって全く異なっている。SUS 304 被着体では、Fig.5 に示すように、高湿度環境下で曝露されることにより接着強度は低下し、温度が高い条件でより大きく低下している。対して、Fig.6 に示すように、A 5052 被着体では逆に高湿度環境下で接着強度が上昇しており、特に、80℃ で 90% RH の高温

高湿度条件では接着強度が大きく向上するとともに剥離形態が Type B 破壊へと変化している。X 線光電子分光法 (XPS) による表面分析結果を行ったところ、せん断試験後の高温環境下で曝露された A 5052 被着体表面では AIO (OH) が存在し、また、20℃ 90% RH に比べ 80℃ 90% RH でより多くの AIO (OH) が存在していた。したがって、Fig.7 の高温高湿度下におけるエポキシ樹脂/A 5052 界面の接着強度の向上は AIO (OH) が関与しているものと考えられる。

以上の成果に加え、陽極酸化処理した A 5052 被着体やガラスエポキシ被着体などに対しても微小柱せん断試験を適用し、いくつか興味深い結果を得ている。ここで紹介した SUS 304 被着体および A 5052 被着体に対する検討結果の詳細も含めて、近々、得られた成果を論文として公表する予定である。

4. おわりに

エポキシ樹脂/金属界面の接着強度に及ぼす環境負荷の影響について、微小柱せん断試験により検討した結果の概要をご紹介した。今後は、数値解析を用いて負荷中の界面近傍の応力状態についても検討する予定である。また、ここでご紹介した微小柱せん断試験に用いた試験片はマスキング法で準備したが、現在、切り出し法により Fig.7 に示すような微小角柱試験片を作製し、それにより接着強度評価することも試みている。また、接着剤の他、塗装皮膜の密着性評価への適用も試みている。今後、これらの検討を継続していく予定である。

機械材料・材料加工部門「部門賞・一般表彰」公募のお知らせ

第3技術委員会 (表彰担当)
委員長 荻原 慎二 (東京理科大学)

機械材料・材料加工部門では、第100期部門賞および部門一般表彰候補を下記の要領で公募します。自薦他薦を問わず奮ってご応募下さい。

*公募締切：2022年11月28日(月)厳守

*推薦方法：部門賞の推薦には、部門ホームページ (<https://jsmempdcom/award/award-notification>) より申請用紙をダウンロードし、ご記入後下記へお送り下さい。

また、一般表彰の推薦には、件名を「部門一般表彰推薦」としたメールに、(1)賞の種別(優秀講演論文、奨励講演論文、新技術開発)、(2)ICM&P 2022での講演番号と登壇者、(3)講演表題を記入して、下記にお送り下さい。

*被推薦者資格：各賞とも日本機械学会会員であることが受賞資格となります。

*推薦書提出先：日本機械学会機械材料・材料加工部門(担当者 近藤)

下記宛に電子メール(PDF)にてご提出ください。

E-mail: mp_award@jsmeor.jp

推薦された候補者は第3技術委員会で審査され、部門運営委員会で受賞者を決定します。結果は今年度中に本人に連絡し、次期(2023年度)のニュースレターに掲載するとともに、受賞者を2023年度年次大会開催時に表彰する予定です。なお、本件に関するご質問・お問合せ等は、第3技術委員会委員長(荻原 慎二、E-mail: ogihara@rstusac.jp)までお願いします。

各賞の概要

- (1) 功績賞：機械材料・材料加工分野に関する学術、教育、出版、内外の交流など諸般の活動において、本部門の発展と進歩に積極的な貢献または顕著な業績のあった者に授与する。
- (2) 業績賞：機械材料・材料加工分野に関する研究または技術開発において、本部門関連の講演会、学術論文誌での

発表、受賞等をはじめとした顕著な業績のあった者に授与する。

- (3) 国際賞：機械材料・材料加工分野における学術、教育、出版などに関する国際的な活動を通し、本部門の発展と進歩に積極的な貢献または顕著な業績のあった者に授与する。
- (4) 部門一般表彰(優秀講演論文部門)：2022年度に開催された機械材料・材料加工技術講演会において発表された機械材料・材料加工分野の講演論文中、学術・技術の進歩発展に寄与したと認められる論文の著者を対象とする。
- (5) 部門一般表彰(奨励講演論文部門)：2022年度に開催された機械材料・材料加工技術講演会において発表された機械材料・材料加工分野の講演論文中、将来当分野の学術・技術の進歩発展に寄与すると期待される若手講演登壇者(2023年4月1日現在において32歳以下の者)を

対象とする。

- (6) 部門一般表彰（新技術開発部門）：機械材料・材料加工分野において本部門企画、担当、主催または共催の集会、

出版物等において発表された新技術、新製品の開発者中、工業技術の進歩発展に特に貢献した者を対象とする。

2022 年度年次大会開催報告

第 100 期第 1 技術委員会（年次大会担当）
委員長 増田 健一（富山大学）

去る 2022 年 9 月 11 日(日)～14 日(水)の 4 日間の日程で 2022 年度年次大会が富山大学五福キャンパスを会場に開催されました。表 1 には過去 5 年間の発表件数と有料参加登録者数を示します。3 年ぶりの対面開催となった今回は 860 件の発表（内ポスター 256 件）、があり、1,654 名の方（有料参加登録者）にご参加いただきました。年々減少傾向にある中、昨年と比べると同数のご参加をいただきました。

2022 年度大会では、以下に示すように機械材料・材料加工部門の関係する単独オーガナイズドセッションと部門横断的・部門融合的なオーガナイズドセッションに加え、基調講演、先端技術フォーラムを開催させて頂きました。また、種々の委員会をハイブリッドで開催、コロナ濃厚接触者には遠隔でご講演頂くなど「With コロナに向けた学会運営」の 1 つ事例になったと考えております。大きなトラブルもなく盛況に終えることができましたこと、ご参加いただきました皆様に感謝を申し上げます。今後もオンサイトとオンラインの上手な使い方が求められていくと思われまので、今回得られた知見などを次期委員長の東京都立大学・清水徹英先生に引き継ぎをさせて頂きたいと考えております。

末筆になりますが、ご参加いただきました委員の皆様へに重

表 1 過去 5 年間の年次大会の発表件数と有料参加登録者

| 開催年度（開催校） | 発表件数【件】 | 有料参加登録者【人】 |
|-------------|----------------|------------|
| 2018（関西大） | 1180 | 2001 |
| 2019（秋田大） | 1080(内ポスター442) | 1804 |
| 2020（名古屋大）※ | 988 | 1835 |
| 2021（千葉大）※ | 878 | 1654 |
| 2022（富山大） | 860(内ポスター256) | 1654 |

※オンライン開催

ねてお礼申し上げます。

オーガナイズドセッション

[S 041] 伝統産業工学

[S 042] 薄膜・厚膜コーティングとその諸特性

[J 041] 超音波計測・解析法の新展開

[J 042] セラミックスおよびセラミックス系複合材料

[J 043] 異種材料の界面強度評価と接合技術

[J 026] バイオマテリアルおよび細胞/組織のプロセス・力学・強度

[J 121] 1 DCAE・MBD のためのモデリング

[J 131] 加工技術の最前線

[J 023] バイオマテリアルおよび細胞/組織のプロセス・力学・強度

[J 163] マイクロナノ理工学：nm から mm までの表面制御とその応用

[J 181] 交通・物流機械の自動運転

[J 223] マイクロ・ナノ機械デバイスとその信頼性

S：部門単独セッション J：部門横断セッション

先端技術フォーラム

「金属 AM における Design for Additive Manufacturing (DfAM) を理解するために」(講演 7 件)

「M&P 最前線」(講演 6 件)

基調講演

「インクリメンタルフォーミングによる板材の金型フリー三次元成形」



会場となった富山大学五福キャンパス

2023 年度年次大会のご案内と企画のご提案のお願い

第 1 技術委員会 (年次大会担当)

清水 徹英 (東京都立大学)

増田 健一 (富山大学)



東京都立大学 南大沢キャンパス

2023 年 9 月 3 日(日)～6 日(水)までの 4 日間 [ただし、3 日(日)は市民開放行事を予定] にわたり東京都立大学南大沢キャンパス (東京都八王子市南大沢 1 丁目 1 番地) を会場として、日本機械学会 2023 年度年次大会が開催される予定です。2023 年度年次大会では「機械工学の英知を結集しゼロエミッション社会を拓く」をキャッチフレーズとして、「安全安心」、「クリーン&デジタル」、「共生社会」の 3 テーマを掲げ、講演および各種企画を実施する予定です。富山大学で開催された 2022 年度大会は、新型コロナウイルス感染症の拡大による本大会のオンライン開催が続く中、3 年ぶりの対面開催が実現されました。2023 年度大会もこれに続き、従来の対面形式での講演会と懇親会および部門同好会の開催に向け、準備を進めているところです。

これまで本部門では単独で、あるいは、他部門と協力しながら多数の企画を提案・実施してきました。最近の年次大会で本部門が参画した主なオーガナイズドセッションを下記に示します。下記に示す通り幅広いテーマのセッションが多数開催されており、貴重な情報交換の場となりました。

- 次世代 3D プリンティング
- 薄膜・厚膜コーティングとその諸特性
- 伝統産業工学
- 異種材料の界面強度評価と接合技術
- 超音波計測・解析法の新展開

- セラミックスおよびセラミックス系複合材料
- 工業材料の変形特性・強度およびそのモデル化
- 加工技術の最前線
- バイオマテリアルおよび細胞/組織のプロセス・力学・強度
- マイクロナノ理工学：nm から mm までの表面制御とその応用
- 価値の共創と共存に 1 DCAE・MBD が果たす役割
- 1 DCAE・MBD のためのモデリング
- 交通・物流機械の自動運転
- マイクロ・ナノ機械デバイスとその信頼性
- エネルギー材料・機器の信頼性
- 実験力学、数値解析を連成させる高品位皮膜創生技術
- 知的材料・構造システム
- 自己治癒材料・システム (順不同)

現在、2023 年度年次大会のオーガナイズドセッションのご提案を募集しており、皆様からの多数のご提案をお待ちしております。また、オーガナイズドセッションの他にも、①基調講演、②先端技術フォーラム、③ワークショップ、④市民フォーラム他、市民向け・子供向け行事 (9 月 3 日(日)開催)等の各種企画を募集しております。(お申込み、お問い合わせについては文末をご参照いただきますよう、お願いいたします。

末筆になりますが、2023 年度年次大会の会場となる東京都立大学南大沢キャンパスは、都心からのアクセスも良好な京王相模原線南大沢駅から徒歩 5 分程度に立地をした自然豊かなキャンパスです。多摩地域は、「東京のオアシス」とも呼ばれ、山岳や溪谷の変化に富んだ豊かな景観が魅力的です。またその清流を活かした多くの蔵元があり、伝統と革新を融合させた「東京酒造」の魅力を国内外に発信しています。是非、この機会に東京都立大学南大沢キャンパスに足をお運び頂ければ幸いです。実行委員はじめ東京都立大学スタッフ一同、多数の方のご参加をお待ちしております。

各種企画のお申込み・お問い合わせ先：

第 1 技術委員会

2023 年度担当

東京都立大学 清水徹英：simizu-tetuhide@tmuacjp

編集後記

サステナブル社会への変革が求められる現代において、機械材料・材料加工分野ではポリマー材料やその接合・接着技術開発への高い注目と期待が寄せられています。本号では、この分野でご活躍される研究者の皆様に、多様な接手法、対象、開発アプローチについて解説をいただきました。本特集号が皆様の研究開発の一助になれば幸いです。

本特集号の企画にあたり、ご多忙の中、ご執筆をいただきました著者の皆様に心より感謝申し上げます。また、本誌に関しまして、ご意見・ご要望等がございましたら、青野(aono.yaa@mtitechac.jp)までご連絡ください。

(広報委員会 青野祐子)

発行

発行日 2022 年 11 月 18 日

〒 162-0814 東京都新宿区新小川町 4 番 1 号 KDX 飯田橋スクエア 2 階
 一般社団法人 日本機械学会 機械材料・材料加工部門
 第 100 期部門長 宮下 幸雄
 広報委員会委員長 青野 祐子
 Tel.03-4335-7616 Fax.03-4335-7619