

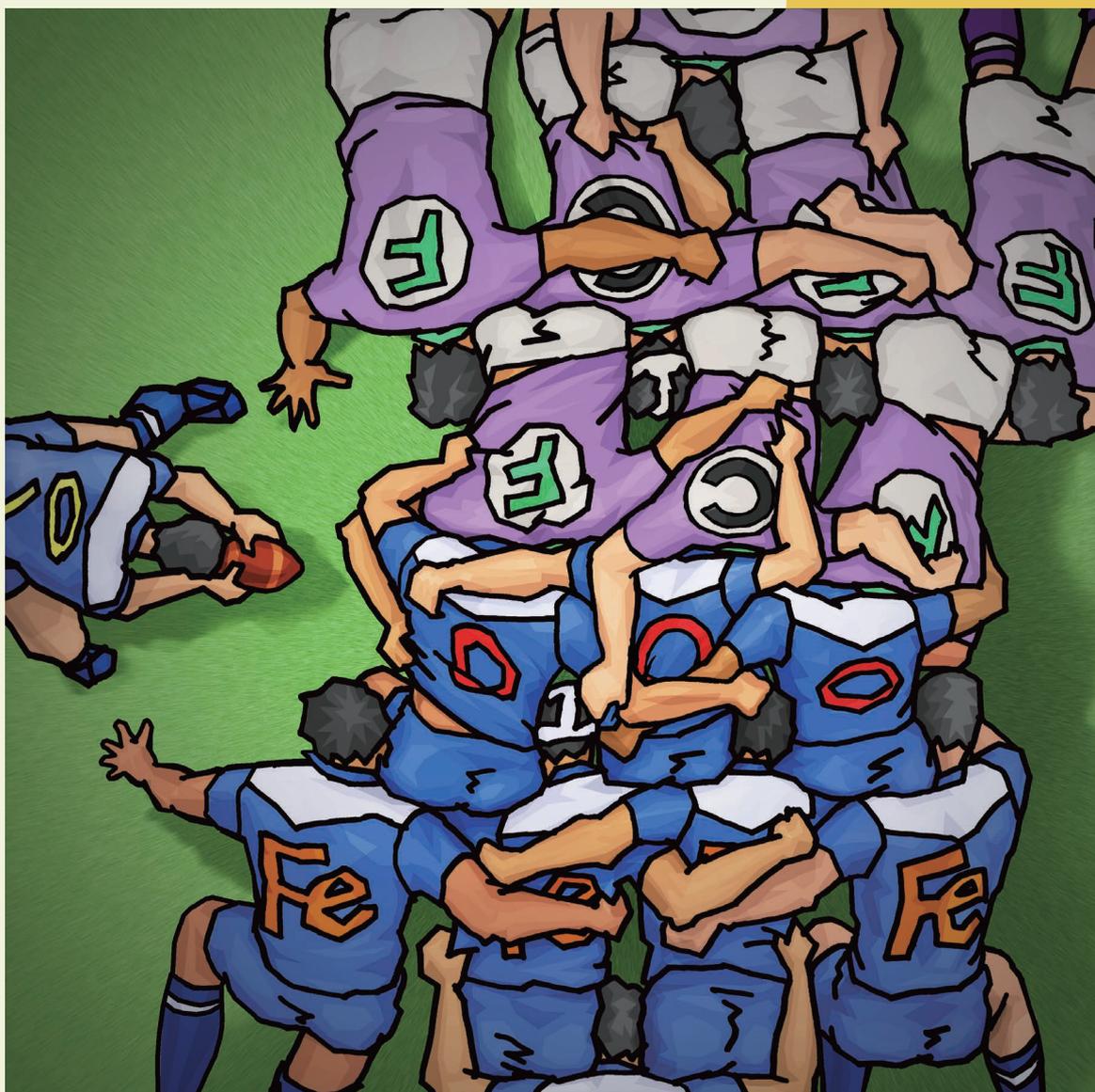
SPring-8 NEWS

102

2020.12

研究成果トピックス

.....
高機能フッ素樹脂コーティングの密着性向上メカニズムに迫る
SPring-8を使った解析で製品の信頼を後押しする



SPring-8 NEWS アドレス

<http://www.spring8.or.jp/ja/sp8news>

登録施設利用促進機関

公益財団法人 高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


高機能フッ素樹脂コーティングの密着性向上メカニズムに迫る SPring-8を使った解析で製品の信頼を後押しする

メカニズムを解明しないと 新技術の信用は得られない

プラスチックとも呼ばれる合成樹脂は、石油を原料に人工的に作られた高分子化合物です。炭素原子が多く連結した構造になっていますが、炭素以外の原子を付加することで様々な特性を持たせることができるため、産業のあらゆる面で活用されています。中でも、フライパンのテフロン加工や炊飯器の釜の内側などにも使われている「フッ素樹脂」は、私たちにも身近なものです。

フッ素樹脂は熱や摩擦に強く、薬品に触れても変化しにくいなど様々な便利な性質をもち、コーティング剤として使うと、金属の酸化や変質を防いだり、新たな機能を付加したりすることができます。ただし、フライパンをしばらく使っているとテフロン加工がはがれてしまうことからわかるように、フッ素樹脂コーティングは、「金属との接着性の弱さが長年の課題だった」と住友電気工業株式会社 研究開発本部 解析技術研究センター 大阪研究部の久保優吾さんは説明します。

「弱いといっても調理器具などの用途には十分使えます。ただ、精密さを求められる医療器具や、激しい摩擦や高熱環境で使われる自動車の部品などには、今のフッ素樹脂の性能では不十分でした。そこで、当社は特殊環境下で高エネルギーの電子線を照射することで得られた、フッ素樹脂と金属がより強固に密着したフッ素樹脂コーティングFEX®を開発しました」

FEX®の金属と樹脂の密着強度は、従来品より最大で23倍に向上したことが実験によって示されました。ところが実用化を進めるためには、この実験結果だけでは不十分だと久保さんたちは考えました。

「なぜ性能が向上したのかというメカニズムまで突き止めないと、高い信頼性は得られません。特に医療機器や自動車のような人命に関わる製品の部品として安心して使ってもらうためには、その仕組みも解明する必要がありますが」

SPring-8で 界面の結合状態を観察する

久保さんたちはまず、新技術のFEX®を透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) で観察しました。学校の理科室にある一般的な顕微鏡は「光学」顕微鏡です。光学顕微鏡では光を試料に当

てて観察をしますが、TEMは光の代わりに電子線を試料に当てる顕微鏡で、光学顕微鏡よりもっと小さい試料の形状や原子の状態に加えて、条件によっては化学結合の様子も知ることができます。

「金属と樹脂のような性質の違う相の境界のことを『界面』と呼びますが、TEMの観察結果から、金属原子の一部がフッ素樹脂の方に食い込んで、界面の凹凸が増えていることがわかりました。凹凸が増えれば樹脂と金属の接触面積が増えますので、この現象が密着性を高めている理由の1つと考えられました」

さらに化学結合の状態を観察するために、久保さんたちは試行錯誤を重ねました。しかし、TEMでわかるのはここまででした。結合の状態を観察するためには、高いエネルギーの電子線を細く絞り込んで狭い範囲にあてる必要があり、そうするとフッ素樹脂がダメージを受けて状態が変わってしまうのです。

次に、久保さんたちはX線に着目しました。X線を使った分析では、試料に与えられるダメージをかなり少なくできます。特に「X線光電子分光法」という手法が、今回の試料の結合状態を観察するのに有効だと考えました。ただし、この方法にも問題がありました。光電子分光法は、物質に光やX線を当てると、物質中の電子が外に飛び出す「光電効果」を利用した分析方法ですが、この方法で観察できる深度にも限界があり、深い場所にあるものは調べるのが困難なのです。

久保さんたちが調べたいのは、金属とフッ素樹脂の間の面ですから表面には露出していません。金属か樹脂のどちらかを薄く作れば、表面の状態に近づき、何とか解析できるかもしれません。では、どのくらい薄くすればいいかということ、通常のX線装置で検出できる深さはたった数nm程度。FEX®を模擬した試料をここまで薄く作ることは技術的に不可能です。

そこで、久保さんたちはSPring-8を使って解析しようと考えました。SPring-8なら、高エネルギー放射光の利点を生かして20 nmの深さまで検出することができます。数nmの試料は不可能でも、20 nmなら工夫すれば作ることができるかもしれません。

半導体製造プロセスを応用して 試料作製の壁を突破

そうと決まれば、次の挑戦は薄い試料を作ることです。もともと50 μmの厚みがあるFEX®のフッ素樹脂

コーティングを、SPring-8で分析できる20 nmの薄さにするのは大変な仕事です。1 nmは0.001 μm 。つまり、2500分の1の薄さにする必要があります。

最初に試したのが金属部分を削って薄くする方法です。しかし、この方法では均一な状態の薄膜を作ることができず、ところどころ下地の樹脂が露出したまだらな構造になって、失敗に終わりました。

次に行ったのが、図1で示しているような方法です。まず、ヒ化ガリウム (GaAs) という物質で作った基板の上に、二酸化ケイ素 (SiO_2) の薄い膜を形成します。この土台の上に、金属の薄い膜を形成します。このとき用いた技術が「真空蒸着法」です。これは金属を高温下で蒸発させて気体の状態にし、真空中で基板に堆積させて膜を作る方法で、1 nm刻みで膜の厚さが制御できます。これにより、むらのない20 nmの金属の膜を作りました。次に20 nmの金属の表面をフッ素樹脂でコーティングし、特殊環境下で電子線を照射します。最後に土台部分であるGaAs基板と SiO_2 薄膜をはがすことでFEX[®]を模擬した試料を作成することができました。

このプロセスのポイントは2つです。1つ目は、 SiO_2 とGaAs基板がはがれやすいことです。そのため、GaAs基板、 SiO_2 薄膜、金属薄膜、フッ素樹脂という4つの層が重なっている状態で、上下を反転させてGaAs基板を SiO_2 からはがすことができました。2つ目のポイントは、 SiO_2 がフッ素樹脂や金属に比べて比較的加工しやすいことです。そのため、 SiO_2 だけを特殊な処理で除去することができました。これら2つのプロセスによって土台が取り除かれ、金属面が20 nmの薄さの試料ができあがりました。これならSPring-8で解析可能です。しかも、金属と樹脂の接着部分は空気に触れない状態で作られているため、より製品の実態に近い模擬試料です。

このような画期的なアイデアが生まれた理由を、久保さんは次のように語ります。

「これらの技術は半導体製造プロセスを応用したものでした。もし当社が樹脂だけを単独で取り扱っているメーカーだったとしたら、このようなアイデアのミキシングは起こらなかったかもしれません。住友電工には多岐にわたる分野の研究所がありますが、それぞれの横のつながりが強く、人の行き来が結構あります。別の部署の専門知識を持った人が異動してくることもよくあります。今回の試料作製もチームの中に半導体を扱った人がいたことが成功の要因のひとつだったと思います」

原子同士の新たな結合が 界面密着性を向上させていた

ようやくSPring-8で解析可能な薄さになったFEX[®]の模擬試料を用いて、久保さんたちは硬X線光電子分光 (HAXPES) という手法でSPring-8の分析を行いました。硬X線とは、高いエネルギーのX線のことです。使ったビームラインはBL16XUとBL46XUです。

図2に鉄とフッ素樹脂の界面を調べた結果を示します。HAXPESでは、光電子の検出角を制御することで観察する深さを調整できますが、界面情報を持つ30度と80度のところで、炭素 (C) と酸素 (O) と鉄 (Fe) の結合が生じていることを示すピークが観察されました。この角度が小さいほど界面情報が多くなりますが、80度の結果に比べて30度の方がこのピークの相対強度が大きくなっていることがわかります。

炭素はフッ素樹脂に多く含まれている元素です。また酸素は鉄の表面に生じる酸化膜の成分です。この結果から、金属と樹脂の間で原子同士の結合が生じ、そのことで密着性が増している可能性が強く示されました。

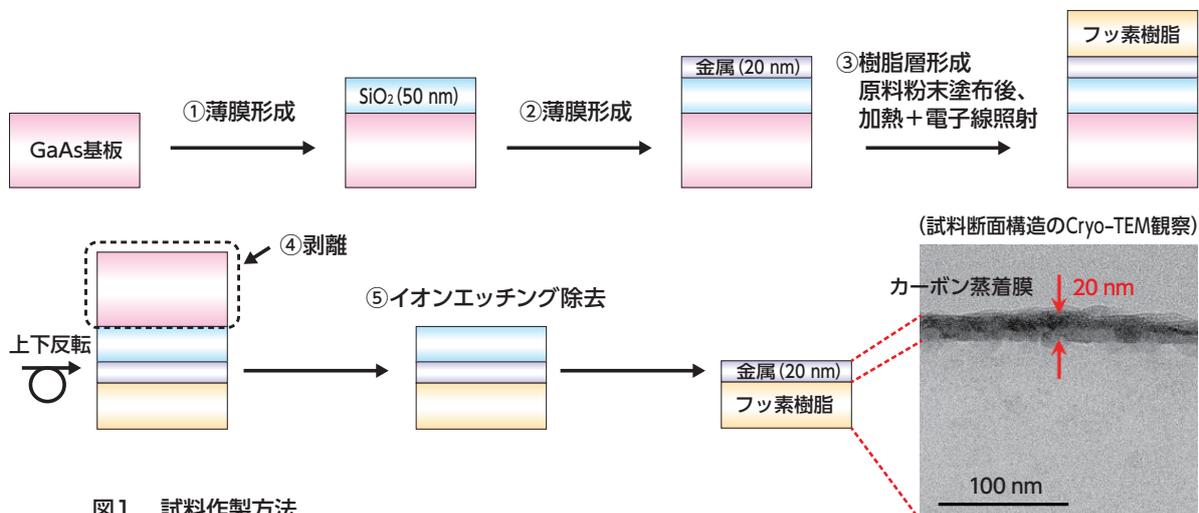


図1 試料作製方法

このメカニズムについて、久保さんは次のように説明します。

「ほかの実験の結果から、FEX®ではフッ素樹脂中のフッ素が鉄側に拡散し、逆に鉄の原子がフッ素樹脂側に拡散する現象が起きていることがわかっています。フッ素や鉄が抜けたことによって、それらと結合していた炭素と酸素の結合の手が余り、炭素と酸素の結合が生じたのではないかと考えています」

今回の記事では取り上げていませんが、FEX®は耐摩耗性についても従来品より1000倍向上しています。

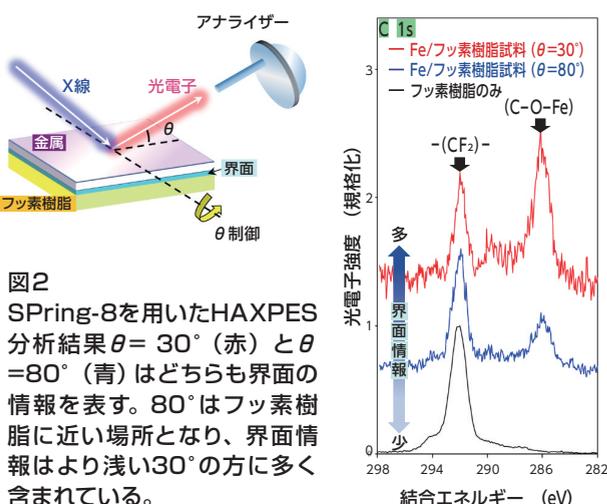


図2
SPring-8を用いたHAXPES分析結果 $\theta = 30^\circ$ (赤)と $\theta = 80^\circ$ (青)はどちらも界面の情報を表す。80°はフッ素樹脂に近い場所となり、界面情報はより浅い30°の方に多く含まれている。

このメカニズムについても、フッ素樹脂内で炭素同士の結合が生じていることが理由だと考えられ、他の研究結果とも矛盾しません。

性能向上のメカニズムを明確にしたことで、製品の信頼性はさらに高まりました。今後は、「医療機器や自動車などの分野でFEX®の利用拡大に貢献していきたい」と久保さんは話します。さらに、今回開発した分析方法を使って様々な金属や樹脂の界面を調べれば、より高性能な材料の開発につながることでしょう。

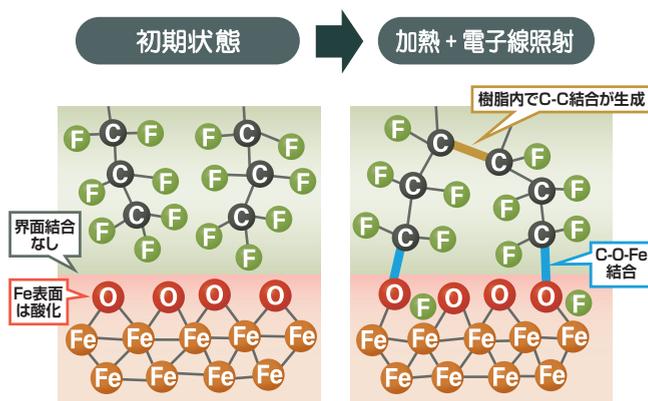


図3
電子線照射により新たな結合が生まれフッ素樹脂と鉄の界面の密着性が向上した

Column コラム

「モノづくりを支援する解析技術研究の面白さ」

久保さんの所属する解析技術研究センターは、住友電工グループのモノづくりを支える重要な部署です。今の仕事の醍醐味を尋ねてみると、こんな答えが返ってきました。

「分析部門では、直接製品を作ることは行いませんが、確かな分析技術で製品の性能を保証したり向上させたりすることで、様々な製品を世に送り出すことができます。扱う製品や課題も多いため、いろいろな部署の人たちとやりとりができて勉強になります。大学でも共同研究などを行って複数の人たちでプロジェクトを進めることもありますが、メーカーでの研究は、製造や市場のことまで考える分、より多様な観点が必要で、そこに面白さを感じています」

もともと数学と世界史が好きだった久保さんは、環境問題に興味をもち、環境化学が学べる応用化学科に入学しました。「あまり脈絡がなくすみません」と笑う久保さんですが、世界で使われている材料の性能を追求する今の仕事は、久保さんのこれまでの興味がすべて生かされているのかもしれない。



住友電工大阪製作所の前で、久保さん

文：チーム・パスカル 寒竹 泉美

利用者のみなさまへ

サンビームとBL16XUの紹介

産業用専用ビームライン建設利用共同体（サンビーム共同体⁽¹⁾）は、産業界にもSPring-8放射光を活用した高度な材料評価手法を取り入れたいと考えた12社・1グループ*が集まって結成された任意団体で、1996年の発足から20年以上に亘り2本の専用ビームライン（BL16XU、BL16B2）を運用し利用しています。

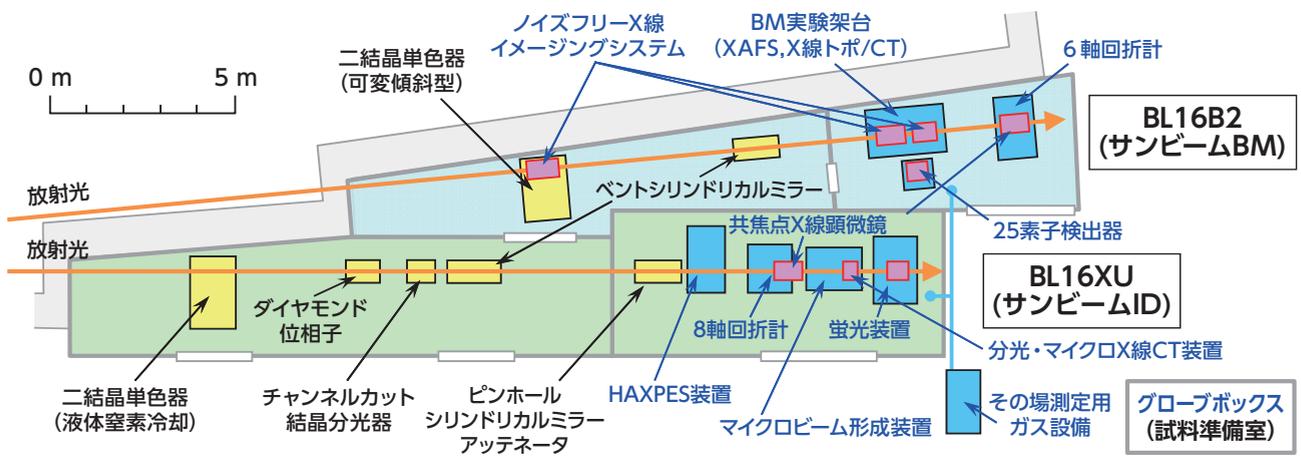
サンビーム共同体が保有するBL16XUはアンジュレータ挿入光源のビームラインで、実験装置として硬X線光電子分光（HAXPES）装置、X線回折装置、マイクロビーム形成装置、蛍光X線分析装置が常設されており、半導体、電池および各種の素材など様々な材料分析に利用されています。また、各種ガスの供給排気設備があり、様々な雰囲気下でのその場測定も可能になっています。

2014年度に導入したHAXPESは、産業利用に対する利便性を高めるため、25 μm角に集光された励起X線により斜入射配置あるいは全反射配置での測定が可能であり、大型試料ホルダーと自動測定機能による効率化、アツテナータを適用した検出器の飽和抑制による高精度化、電子銃/イオン銃併用による高性能帯電中和システム、搬送ベッセルによる真空・不活性ガス雰囲気下での試料導入など、各社のニーズを踏まえた特長を有しています。導入以降、「研究成果・トピックス」で紹介された素材以外にも、電池電極や酸化物材料等の分析評価に活用されています。

サンビーム共同体では、今後もSPring-8を最大限活用し、各社が抱える様々な開発課題を解決することにより社会実装を図り、「ゆとりある豊かな社会の実現」に向け、貢献して参ります。

※川崎重工業（株）、（株）神戸製鋼所、住友電気工業（株）、ソニー（株）、電力グループ [関西電力（株）、（一財）電力中央研究所]、（株）東芝、（株）豊田中央研究所、日亜化学工業（株）、日産自動車（株）、パナソニック（株）、（株）日立製作所、（株）富士通研究所、三菱電機（株） 五十音順

(1) 産業用専用ビームライン建設利用共同体 : <https://sunbeam.spring8.or.jp/>



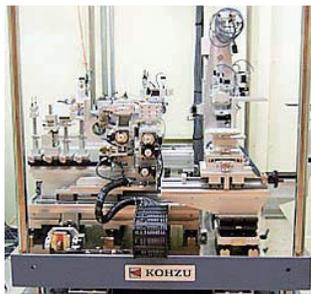
HAXPES装置



8軸回折計



マイクロビーム形成装置



25素子検出器

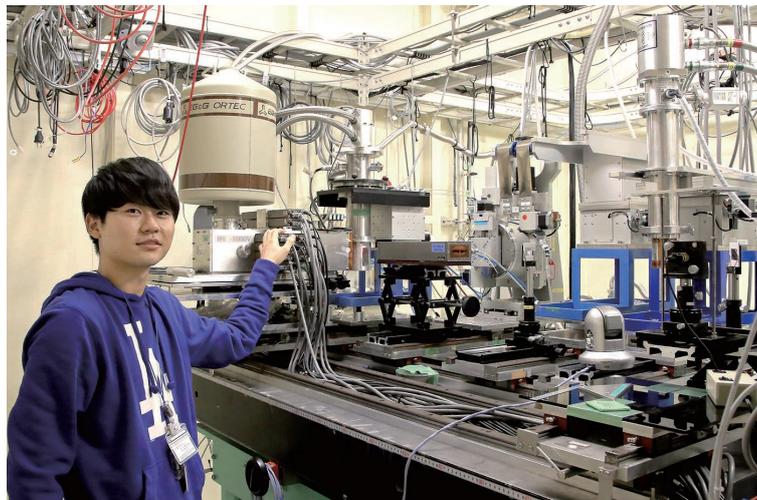


図 サンビーム専用ビームライン機器配置概略図

SPring-8の利用事例や相談窓口 <http://www.spring8.or.jp/ja/science>

第18回：東京大学大学院 理学系研究科 地球惑星科学専攻 ながさわ まこと 長澤 真さん

今回は東京大学大学院 理学系研究科 地球惑星科学専攻 修士課程2年生の長澤さんです。



BL01B1の実験装置と共に、長澤さん

Q. 研究テーマは「レアアースの資源形成機構とその有効利用に関する研究」とのことですが、そもそも“レアアース”はどのようなものですか？

A. “レアアース”は、レアメタルのうちのひとつで、グリーンテクノロジー（自動車排ガスの浄化触媒など）やハイテクノロジー（モーターに使われているネオジウム磁石など）の発展に関わる重要な元素です。そのことから“産業のビタミン”とも呼ばれています。

Q. SPring-8でどのような分析・研究をしているのですか？

A. レアアース鉱床などから得られた、採取試料のX線吸収微細構造（XAFS）分析を行っています。XAFS分析は微量でも構成元素の情報が得られる分析です。それらを用いて試料の形成における濃集メカニズムなどについて、原子・分子レベルからの解明を試みています。レアアースの鉱床のひとつに、“レアアースイオン吸着型鉱床”があります。そこでは容易にレアアースが抽出でき、さらにその過程で放射性元素などを溶出しないため、経済的・環境的に注目されています。しかし、日本にはまだ経済的に成り立つこの鉱床が見つかりません。私の研究結果から、日本における新たな鉱床の発見や、鉱石からの効率的なレアアースの抽出方法の検討に寄与できると考えています。

Q. 中学～高校の頃の夢は何でしたか？また、なぜ今の研究室を選んだのですか。

A. 中学の頃は、“モノづくり”に興味があったのですが、高校生になると“地球環境問題”に興味を持ちました。そこから大学に入り「地球（宇宙）・環境・資源」というマクロスケールな現象を、“原子・分子”というミクロスケールから解明する」ことを突き詰める研究室の姿にあこがれ、今に至ります。

Q. 最後にSPring-8の印象をお願いします。

A. 正直、夜中の実験はつらいです。でも食堂のご飯がおいしく、研究交流施設も居心地が良いので、その環境は東京に持って帰りたいくらいです。

現在も実家の江の島の近くから東京の大学まで“ほぼ毎日”1時間30分かけて通学しているという長澤さん。SPring-8では、環境が良いので研究に没頭し集中できているのかもしれません。そのような中で、「世界レベルの広大な問題を原子レベルから解明する」ということを長澤さんの努力やSPring-8がつかないのかもしれませんね。

Column コラム

—新型コロナウイルス感染症流行下のワークショップなどの開催について—

コロナ禍の中、SPring-8に関するワークショップや研修会なども2020年2月頃から延期・中止になりました。また、SPring-8/SACLAは6月から一部ユーザー利用が再開されましたが、多くの人が集まるワークショップや研修会などは、“これまでどおりの再開”はできませんでした。

このような状況の中、“密”を避けた開催を模索し続け、7月16日に現地およびリモート参加者の“ハイブリッド形式”での研修会を初めて開催しました。その後も、講演者と参加者の一部がリモート参加となった“SPring-8産業利用報告会（9月3日・4日）”や、講演者の一部と全ての参加者がリモート参加となった“SPring-8シンポジウム2020（9月18日）”など、“ウィズコロナ”を見据えたワークショップや研修会の開催を行っています。

今後もリモートツールを活用したワークショップ・セミナーや研修会などを企画しています。SPring-8のHPでは、開催予定を随時公開していますので、興味があれば参加してみるのもいかがでしょうか。特にセミナーには初心者向きのものもありますので、どなたにでも聴講していただき、SPring-8を用いた研究の一端を知っていただくことができます。



リモートでのワークショップのひとつ
（10月22日：マルチスケール3D画像取得解析セミナー）

- 編集 SPring-8 NEWS 編集委員会
- 発行 公益財団法人 高輝度光科学研究センター
Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号
TEL (0791)58-2785 FAX (0791)58-2786
E-mail: jasri-event@spring8.or.jp http://www.spring8.or.jp/