

| Title | 接着剤なしでフッ素樹脂と異種材料を接合する技術 |
|--------------|--------------------------------------------|
| Author(s) | 大久保, 雄司; 山村, 和也 |
| Citation | ケミカルエンジニヤリング. 2016, 61(12), p. 898- 904 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/84946 |
| rights | |
| Note | |

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

接着剤なしでフッ素樹脂と異種材料を接合する技術

大久保 雄 司*1。山 村 和 也*2

Yuji Ohkubo • Kazuya Yamamura

■ 大阪大学大学院工学研究科附属超精密科学研究センター *1 助教 (工学博士) *2 准教授 (工学博士) ■

1. はじめに

接着剤は、2つの材料をくっつけることができる非常に便利な材料である.「のり」や「木工用ボンド(酢酸ビニル系接着剤)」は非常に身近な接着剤であり、「瞬間接着剤(シアノアクリル系接着剤)」はモノが壊れた際に大活躍してくれる. 普段の生活では、上述した3種の接着剤があれば、2つの材料をくっつける上で困ることはあまりないだろう. しかし、工業的に接着剤を使用する場合は、対象材料・使用環境・作業性により、500種以上もある接着剤から最適な接着剤を選択する必要がある.

対象材料を考えたときに、接着剤の天敵として真っ先に挙がるのが、フライパンのテフロン加工で有名なフッ素樹脂である。フッ素樹脂は基本的にフッ素原子と炭素原子から構成されており、 CF_2 鎖や CF_3 基は地球上に存在する材料の中で最も表面エネルギーが低い(表1参照) $^{1 \sim 3}$). よって、フッ素樹脂は、水や油はもちろん接着剤すらも弾いてしまうため、接着剤が凹部に入りまずアンカー効果が生じにくく、さらに接着剤とフッ素樹脂の間に働く分子間力も非常に小さくなるため、接着剤を使用してもフッ素樹脂と異種材料を接着することはできない。そこで、フッ素樹脂の表面を改質し、接着剤を濡れ易くする処理

表1 表面組成(官能基)と臨界表面エネルギー1~3)

| Surface composition | γ _c [mN/m] | |
|-----------------------------------------------------------------------|-----------------------|------|
| -CF ₃ | | |
| -CF ₂ CF ₂ - | (PTFE) | 18.5 |
| -CH ₃ | | 24 |
| -CH ₂ CH ₂ - | (PE) | 31 |
| -CH2CHCI- | (PVC) | 39 |
| -CH ₂ CH ₂ -COO-C ₆ H ₄ - | 43 | |

が必要となる.

樹脂の表面改質方法として、強酸・強塩基等の薬剤を使用する湿式法と UV 処理やプラズマ処理等の乾式法に大別される. ほとんどの樹脂に対しては、どちらの処理も非常に有効であるが、従来の乾式法ではフッ素樹脂の改質が不十分であることが知られている. よって、金属ナトリウムを含む危険な薬剤を使用する湿式法により、フッ素原子を無理やり引き抜いてフッ素樹脂の表面が改質されている^{4,5)}. この薬剤は悪臭を有し、廃液処理問題も生じるため、湿式法から乾式法への代替が期待されているが、接着性・コスト・量産性の観点から仕方なく湿式法がそのまま採用され続けている.

環境負荷の高い薬剤と接着剤の合わせ技を 使ってまでもフッ素樹脂を使用するのには理 由がある。それは、フッ素樹脂が難燃性・高 滑り性・耐薬品性・防汚性・高撥水撥油性な

ど非常に優れた特性を兼ね備えているからで ある6~8)、近年は、特に医療・生物・食品分 野においてフッ素樹脂の特性を活かした利用 が期待されているが,これらの分野において は、接着剤の存在がネックになる、例えば、 医療分野への応用例の1つとして、プレフィ ルドシリンジ(薬液充填済みの注射器)がある (図1参照). 医療現場において,薬液の誤投 与を低減するため、あらかじめ薬剤を充填さ せたプレフィルドシリンジの利用が進められ ている。ポリプロピレン製のシリンジバレル とブチルゴム製のガスケットとの滑りが悪い という問題を解消するため、接着剤を使用し てブチルゴムにフッ素樹脂をラミネートする ことが検討されているが、長期保管中に接着 剤が薬液に混入することが懸念されている.

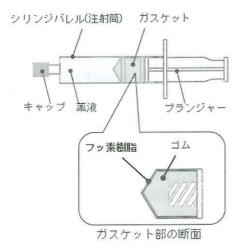


図1 プレフィルドシリンジとフッ素樹脂ラミネートの概念図

製品の使用中に接着剤の成分が注射液や食品等の中に混入すると大きな問題になることは誰の目にも明らかである.よって,接着剤レスでフッ素樹脂と異種材料を接合することが強く求められる.

金属ナトリウムを含む薬剤により表面改質 した上で、強力な接着剤を使用してようやく 接着が可能になるフッ素樹脂に対して、接着 剤を使用せずに異種材料をくっつけようとす るのだから、本テーマの難易度が非常に高い ことは容易におわかり頂けるであろう.

われわれの研究グループでは、プラズマ処理中にフッ素樹脂の表面を加熱することで、 従来は難しいといわれていた乾式法であって もフッ素樹脂と異種材料との接着剤フリー接 合を実現した.本誌では、プラズマ処理装置 の構成とプラズマ処理中の加熱がフッ素樹脂 表面に及ぼす影響について解説する.

2. フッ素樹脂と異種材料の接着剤 レス接合

2. 1 プラズマ処理装置

われわれのプロセスにおけるフッ素樹脂と 異種材料の接着剤レス接合は、①熱アシスト プラズマ処理と②熱圧縮接合、という2ス テップで実現する.ここでは、まずプラズマ 処理装置の構成について説明する.図2にプ ラズマ処理装置の概念図を示す⁹.アルミニ ウム合金製の試料台と棒状の電極との間に高 周波電力を印加することにより、容量結合プ

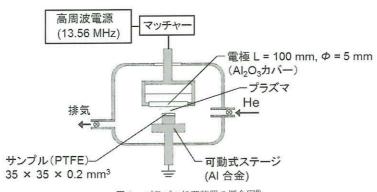


図2 プラズマ処理装置の概念図9

ラズマを発生させ、電極間に試料を設置する ことで試料表面が処理される. 棒状電極部分 は、銅管をアルミナ管で覆った構成になって おり、誘電体バリア放電(Dielectric Barrier Discharge: DBD) を利用することで、大気圧 下でも安定な放電状態を保つことができる. 電極間距離は、1~20 mm 程度に設定するこ とが多く、電極と試料表面との距離によって 処理能力が変わってしまうため, 試料は電極 間距離よりも薄くて均一な厚みのシートや基 板に限定される. なお、プラズマを試料存在 下ではないところで発生させ、そのプラズマ ガスを吹き付けるプラズマジェット方式であ れば、複雑な形状の立体物や20mm以上の 厚い試料に対しても処理が可能であるが、本 誌では割愛する. 試料台は可動式になってお り、試料が棒状電極下を通過する際に試料表 面がプラズマ処理される. プラズマ処理時間 は、ステージの往復回数により調節している.

ガス種によって表面改質の効果が異なるこ とが知られているが、詳細については他誌に 譲る10). 本誌においては希ガスであるヘリウ ムを使用した場合について, フッ素原子と炭 素原子のみから構成されるポリテトラフルオ ロエチレン (Polytetrafluoroethylene: PTFE) と プラズマとの反応を例に挙げて,表面改質プ ロセスを説明する(図3参照)、プラズマ中に 発生した高エネルギーの電子・イオン・中性 粒子が PTFE 表面に衝突すると、側鎖の C-F 結合や主鎖の C-C 結合が切断され、カーボ ンラジカル(カーボンのダングリングボンド) が生成する(図3b参照). 生成したカーボン ラジカル同士が再結合して C-C 架橋反応が 進行したり,装置内の残留酸素および残留水 分または大気暴露後に空気中の酸素や水分と 反応したりして過酸化物ラジカル(C-O-O') や C-O, C=O, C(=O)-OH 等が生成する(図 3c参照). 生成したラジカルの種類は、電 子スピン共鳴法 (Electron Spin Resonance: ESR) により確認することができる 11 . プラ ズマ処理時の圧力によって, 主鎖切断型の過 図3 プラズマ処理による表面改質プロセスの概念図

酸化物ラジカルと側鎖切断型の過酸化物ラジ カルの生成割合が異なる. 側鎖切断型の過酸 化物ラジカルの割合が多い場合, 樹脂はダ メージを受けておらず、密着性が高くなる12). 本誌でも,側鎖切断型の過酸化物ラジカルの 割合が多くなるようにするため、大気圧にな るまで He ガスを導入してからプラズマ処理 をおこなっている. 大気圧下では平均自由行 程が短くなり、電子やイオンの衝突エネル ギーが小さくなるためである。 官能基の生成 状態については、X線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) で確認して いる. XPS スペクトルについては、参考文 献に掲載されている13). また、静的水滴接触 角測定により濡れ性が良好になっていること も簡易的に確認している.

2. 2 熱アシストプラズマ処理¹⁴⁾

われわれの研究グループでは, プラズマ処

理中の表面温度をプラズマ生成のための投入 電力およびヒーターの外部加熱により調節し ている. 熱アシストプラズマ処理中, 試料台 を水冷することで試料の裏面を冷却し, 試料 表面側のみを加熱している. 試料の表面温度 は、放射温度計によりモニタリングしている. 通常のプラズマ処理では、 試料の表面温度を 100℃以下で処理することが一般的であるが, 本誌においては「試料の表面温度が 100℃以 下となる投入電力 25 W でプラズマ処理した Sample 1」を比較例として、「表面温度が 200℃以上となる投入電力 65 W でプラズマ 処理した Sample 2」そして「投入電力は 25 Wでヒーターによる外部加熱で表面温度が 200℃以上になるよう調整しながらプラズマ 処理した Sample 3」の3つのサンプルの密着 性について報告する. なお, われわれの研究 グループでは、Sample 2 と Sample 3 の処理 条件を熱アシストプラズマ処理14)と呼んでい る.

2. 3 熱圧縮接合と密着性評価

図4に金型と熱圧縮器の写真を示す. 凹型の金型に未加硫のブチルゴムを入れ, その上にプラズマ処理した PTFE シートを設置し, もう1つのフラットな金型で挟み込む. その金型をあらかじめ 180℃に加温した熱圧縮器にセットし, ゴムを加硫しながら 10 MPa で PTFE シートとゴムを 10 min 加熱圧着した.

JIS K 6854 を参考にして, PTFE/ゴム接合 体の密着性を T 字剥離試験により評価した.

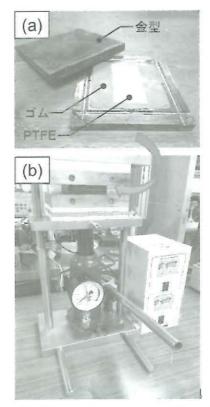
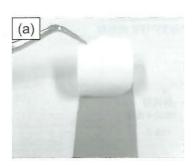
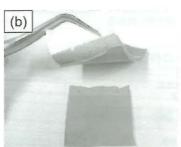


図4 金型と熱圧縮器の写真 (a) 金型中の試料設置の様子, (b) 熱圧縮器

図 5 に剥離試験結果を示す. 試料温度が 100[°]C以下のプラズマ処理においては、PTFE シートが簡単に剥離し、密着強度は 0.12 N/mm であった(図 5 a 参照). 一方、熱アシストプラズマ処理した PTFE シートにおいては、ゴムの材料破壊が起こり、密着強度は 2.0 N/mm 以上を示した(図 5 b および図 5 c 参照). 加熱の方法にかかわらず、プラズマ





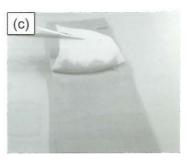


図5 剥離試験の結果 (a) Sample 1 (25 W), (b) Sample 2 (65 W), (c) Sample 3 (25 W +ヒーター)

処理中の試料表面温度が 200℃以上の場合, 密着強度が飛躍的に増加した. プラズマ処理 中の加熱が PTFE の密着性を大幅に改善する ことが明らかになった.

2. 4 表面分析と界面分析

熱アシストプラズマ処理により密着性が大幅に向上した要因を調査するため、プラズマ処理後のPTFEシートの表面を調査した。まず、表面形状を走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)で観察した。図6にプラズマ処理前後のPTFE表面のSEM像を示す「3)。未処理のPTFE表面には、多数の切削痕とくぼみが見られる。これらは、PTFEの製法により生じたものである。図7にPTFEの製法により生じたものである。図7にPTFEは非溶融性フッ素樹脂であり、融点以上に加熱しても完全に溶融しない。よって、

溶融成形法を適用できない. そこで、まず PTFE の粉末を焼き固めて円柱型の PTFE 成 形体を作製し、それを切削加工によってシー ト状に加工している. その結果, PTFE の表 面には切削痕やくぼみが見られ, 低分子量の 脆弱層も導入される. プラズマ処理すると切 削痕が見えにくくなるが、くぼみはまだ残っ ている(図6b).一方,熱アシストプラズマ 処理すると、切削痕だけでなく、くぼみも見 えにくくなる(図6c). ここでは示していな いが、ヒーターで外部加熱した場合も、図6 c と同様に切削痕とくぼみが消失する. つま り、プラズマ処理中の加熱は、脆弱層の修復 に寄与することがわかる. 次に、表面硬さを ナノインデンターで測定した. 未処理, Sample 1, Sample 2 の表面硬さは、それぞれ 121, 143, 208 N/mm²となり, 熱アシストプ ラズマ処理した方が、確実に表面が硬くなる.



図 6 プラズマ処理前後の PTFE 表面の SEM 像. (a) 未処理, (b) Sample 1 (25 W), (c) Sample 2 (65 W) 13)

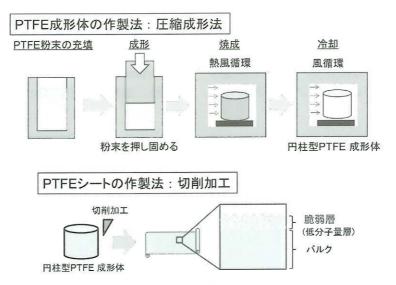


図7 PTFE シートの作製方法の概念図

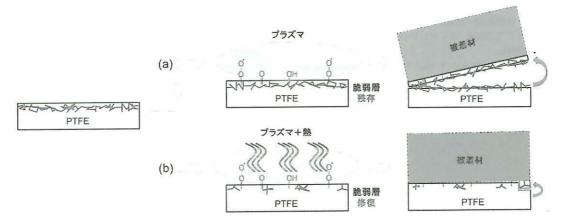


図8 密着強度向上のメカニズム. (a) 通常の低温プラズマ処理, (b) 熱アシストプラズマ処理

この結果は、脆弱層の修復を裏付ける結果といえる.

これらの結果から図8のようなモデルが考えられる。100[°]C以下の低温プラズマ処理においては、単に表面改質のみがおこなわれるため、脆弱層が残っており、密着性が低くなる。実際に、剥離試験後のゴム側の表面をXPS分析すると、 CF_2 が検出され、PTFEの表層剥離が起こることを確認している。一方、熱アシストプラズマ処理した場合、脆弱層が修復されており、下地がしっかりした上に過酸化物ラジカルや官能基が存在する。よって、PTFEの表層剥離を抑止し、密着強度が大幅に向上したと考えられる。

3. おわりに

プラズマ処理中に加熱することで、脆弱層を有する PTFE の密着性が飛躍的に向上することを紹介した。本技術は、脆弱層を有さないフッ素樹脂に対しても有効であり、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)・パーフルオロエチレンプロペン共重合体(FEP)・エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)等の溶融性フッ素樹脂とブチルゴムの複合体でも、ブチルゴムが材料破壊するレベルの密着性を得ている。また、今回はブチルゴムとの密着性を例に挙げて紹介したが、熱アシス

トプラズマ処理したフッ素樹脂は、銀インク膜や銅ペースト膜などの異株材料とも高い密着性を示すことがわかっている¹⁵⁾. 熱アシストプラズマ処理後にアミノ基やチオール基を有するグラフト剤やシランカップリング剤をグラフト化することで、被着材に応じて密着性をさらに向上することも可能である.

当初は30 mm 幅のサイズで熱アシストプラズマ処理しており処理面積が非常に狭かったが、現在は100 mm 幅の処理が可能となっており、A4 サイズ幅のプラズマ処理装置開発も進めている。棒状電極を使用しているため、電極数を増やすことで処理速度を数倍に高められることも工業化する上で非常に大きな利点である。Roll to Roll で均一に大量処理できるようになったとき、薬剤による湿式法からプラズマによる乾式法への代替がまた一歩実現に近づくであろう。

参考文献

- E. F. Hare, E. G. Shafrin, W. A. Zisman, J. Phys. Chem., 58, 236 (1954).
- 2) 高野聖史, 橋本 豊, DIC Technical Review, 7, 13 (2001).
- 3) 山辺正顕 監, トコトンやさしいフッ素の本, 日刊工業新聞 社 (2012).
- J. T. Marchesi, H. D. Keith, A. Garton, J. Adhesion, 39, 185 (1992).
- M. Okubo, M. Tahara, Y. Aburatani, T. Kuroki, T. Hibino, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, 49, 1715 (2010).
- 大見忠弘編、フッ素化学が拓くプロセスイノベーション (1995).

- 7) (独) 日本学術振興会 フッ素化学第155委員会 編, フッ素化 学入門-初版第2刷-(2005).
- 8) ダイキン工業㈱編, ダイキンフッ素樹脂ハンドブック一改 訂版-(2009).
- K. Ooka, Y. Yamamoto, Y. Hara, N. Zettsu, Y. Yamamura, Key Eng. Mater., 523-524, 262 (2012).
- 10) 貞本 満著,高分子のプラズマ表面処理-実践のための方法とテクニックー、情報機構(2010).
- 11) Y. Momose, Y. Tamura, M. Ogino, S. Okazaki, M. Hirayama, J.

Vacuum Sci. Tech. A, 10, 229 (1992).

- 12) 大久保雄司, 山村和也, 機能材料, 36, 13 (2016).
- 13) 大久保雄司,石原健人,佐藤 悠,遠藤勝義,山村和也,表面技術,70,551 (2016).
- 14) 山村和也,大久保雄司,石原健人,柴原正文,長谷朝博,本田幸司,特開2016-56363.
- 15) 大久保雄司, 山村和也, エレクトロニクス実装学会誌, 19, 127 (2016).

■好評発売中■-

改訂化学装置材料耐食表

幡野 佐一著 B5 判 本文 345 頁 定価 7,200 円 + 消費税

本書の耐食表は、温度と処理物質の濃度に関して A 級および B 級の2段階にわけて材料記号を挙げ、特に重要な材料については腐食速度の変化を図示しました。また、必要に応じてその他の支配条件をできるだけ付記して予備選択の資料に供してあるのも特徴です。

- I概 説…はじめに/構造材料の内部組織と特性との関係/構造材料の機械的性質/腐食の開始/腐食環境/新しい化学装置材料/構造材料の選び方
- ■材料の物理的および機械的性質表…化学装置用主要材料の代表番号表/1. 鉄および銅/2. 高ケイ素鋳鉄/3. 高ニッケル鋳鉄/4. 高クロム鋳鉄/5. マルテンサイト系ステンレス鋼/6. フェライト系ステンレス鋼/7. オーステナイト系ステンレス鋼/8. Fe-Cr-Ni 合金(特殊オーステナイト鋼)/9. Fe-Cr-Al 合金/11. 高マンガン鋳鋼/16. 銅および銅合金/17. Cu-Ni 合金/21. アルミニウムおよびアルミニウム合金/22. マグネシウムおよびマグネシウム合金/26. ニッケル/27. Ni-Cr-Fe 合金/28. Ni-Cu 合金/30. Ni-Mo-Fe-Cr 合金/31. Ni-Cr-Cu-Mo 合金/32. Ni-Si 合金/33. コバルト合金/36. 鉛および鉛合金/37. すず/38. 亜鉛/41. 貴金属、白金属およびバナジウム族金属/45. タングステン/46. チタンおよびチタン合金/47. ジルコニウムおよびジルコニウム合金/48. モリブデン/49. クロム/51. ケイ酸塩類製品/52. コンクリート/53. 硫黄セメント/56. 炭素および黒鉛製品/57. アスベスト/61. 合成樹脂/62. アスファルト/66. 天然ゴムおよび合成ゴム類/許容応力図/鋼管の概略使用範囲/低温用鉄鋼材料/高温用金属材料
- Ⅲ耐食表…耐食表の記号の読み方/塩酸および塩化水素/ハロゲン/ハロゲン化炭化水素/無機塩化物/フッ素/硫酸/硫化水素、亜硫酸、硫黄、その他/亜硫酸塩および硫酸塩/硝酸/硫硝混酸/リン酸/その他のリン酸および化合物/その他の無機酸および無機化合物/水酸化ナトリウム/アンモニア/アルカリ性化合物および物質/炭酸塩および硝酸塩/酸化剤/水に対する金属材料の耐食性/酢酸および無水酢酸/クエン酸/その他の有機酸/炭化水素/アルコール類およびフェノール/アミン類、ピリジン類/アルデヒドおよびケトン/炭水化物および食品/高温および低温/超低温冷媒と適材、ハロゲンガス/海水
- IV単位反応装置の型式と構造材料の工業的実例…アルキル化/ハロゲン化/脱ハロゲン化/エステル化/アミド化/還元によるアミド化/ニトロ化/スルフォン化/酸化/水素添加/加水分解/綜合および脱水縮合/重化/発酵/その他の反応
- 付録(Ⅰ)…金属材料の特性等40頁 付録(Ⅱ)…高分子材料の選定と適用目安等119頁

. 発行/化学工業社 http://www.kako-sha.co.jp