



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	ケミカルエンジニアリング. 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)^{1~3)}。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合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)と臨界面エネルギー^{1~3)}

Surface composition	γ_c [mN/m]
$-\text{CF}_3$	6
$-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ (PTFE)	18.5
$-\text{CH}_3$	24
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (PE)	31
$-\text{CH}_2\text{CHCl}-$ (PVC)	39
$-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-$ (PET)	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、どちらの処理也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。

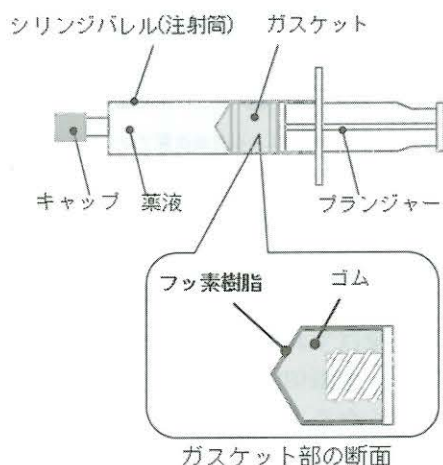


図1 プレフィルドシリンジとフッ素樹脂ラミネートの概念図

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

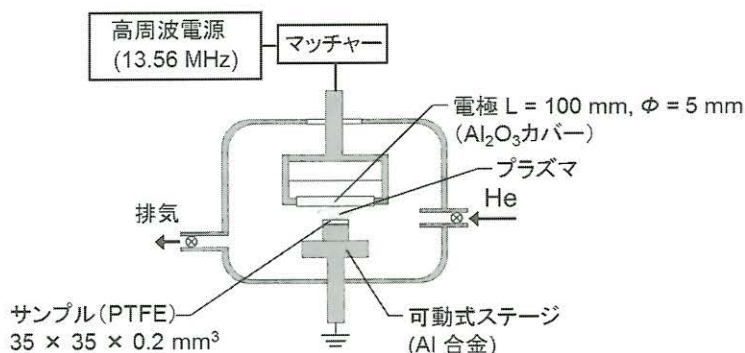


図2 プラズマ処理装置の概念図⁹⁾

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 20 mm 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 3 b 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 $\cdot$)や C=O, C(=O)-OH 等が生成する(図 3 c 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

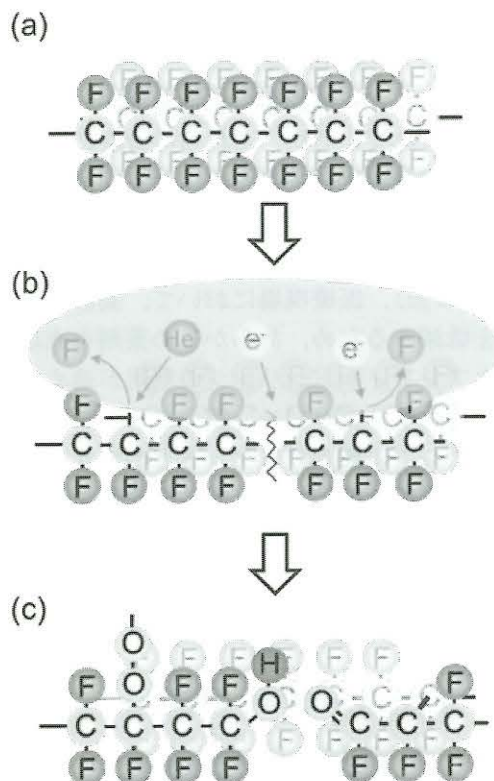


図 3 プラズマ処理による表面改質プロセスの概念図

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。

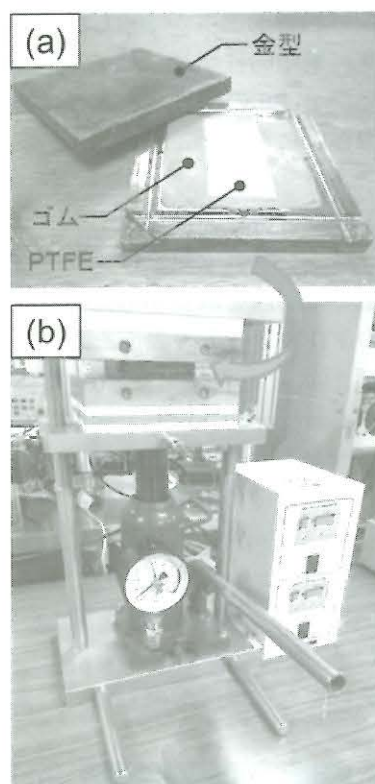


図4 金型と熱圧縮器の写真 (a) 金型中の試料設置の様子, (b) 熱圧縮器

図5に剥離試験結果を示す。試料温度が100℃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5a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5bおよび図5c参照)。加熱の方法にかかわらず、プラズマ

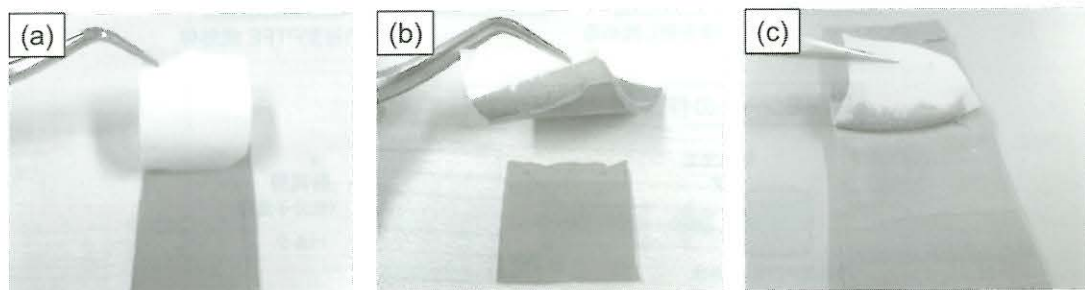


図5 剥離試験の結果 (a) Sample 1 (25 W), (b) Sample 2 (65 W), (c) Sample 3 (25 W + ヒーター)

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¹³⁾。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 シートの製法 (概念図) を示す。PTFE は非溶解性フッ素樹脂であり、融点以上に加熱しても完全に溶解しない。よって、

熔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 6 b)。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 6 c)。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トで測定した。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⁾

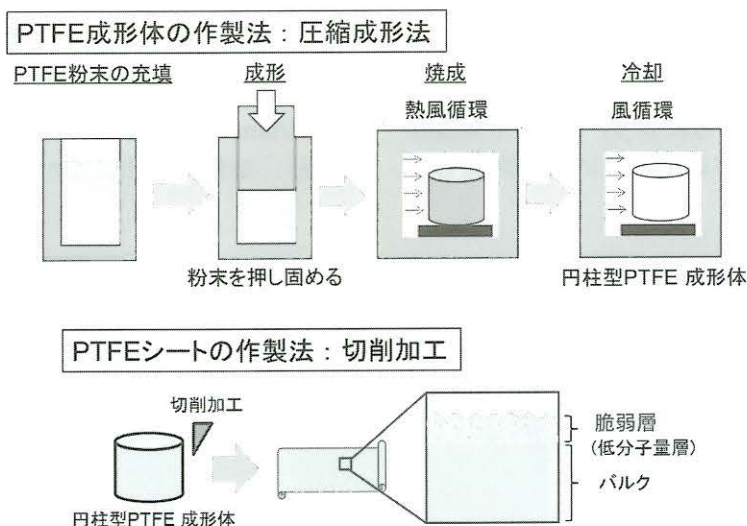


図 7 PTFE シートの作製方法の概念図

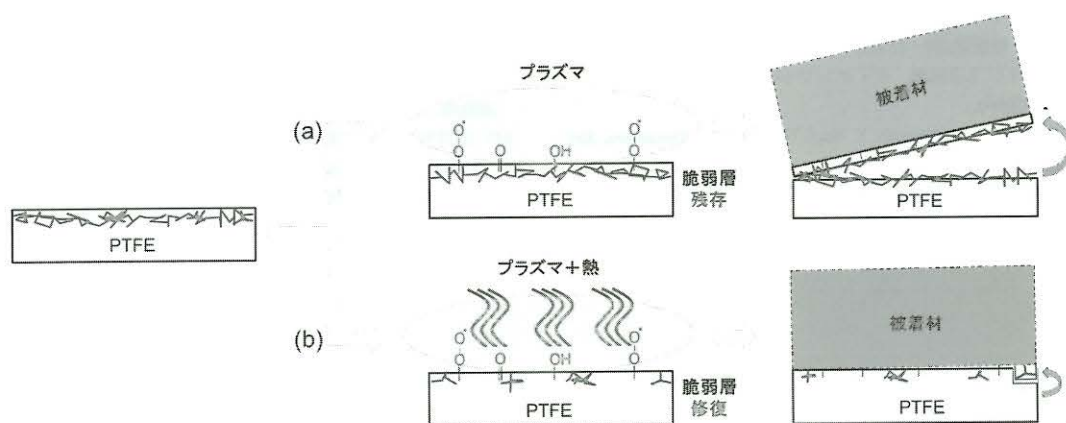


図8 密着強度向上のメカニズム。(a) 通常の低温プラズマ処理, (b) 熱アシストプラズマ処理

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℃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)等の熔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

- 1) 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).
- 4) J. T. Marchesi, H. D. Keith, A. Garton, *J. Adhesion*, **39**, 185 (1992).
- 5) M. Okubo, M. Tahara, Y. Aburatani, T. Kuroki, T. Hibino, *IEEE Trans. Ind. Appl.*, **49**, 1715 (2010).
- 6) 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(株)編, ダイキンフッ素樹脂ハンドブック—改訂版—(2009).
- 9) 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—, 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

II 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／スルホン化／酸化／水素添加／加水分解／総合および脱水縮合／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>