

S17007

基材レスシリコーン粘着剤のステンレス基板に対する接着特性

Adhesion characteristics of a silicone pressure-sensitive adhesive on a stainless steel substrate江本顕雄^a, 吉川達也^a, 福田隆史^b, 青木駿堯^c, 光原圭^c, 滝沢優^cAkira Emoto^a, Tatsuya Yoshikawa^a, Takashi Fukuda^b, Toshitaka Aoki^c, Kei Mitsuhara^c, Masaru Takizawa^c^a同志社大理工, ^b産総研電子光, ^c立命館大理工^aGraduate School of Science and Engineering, Doshisha University, ^bElectronics and Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial and Engineering Technology (AIST), ^cGraduate School of Science and Engineering, Ritsumeikan University

e-mail: aemoto@mail.doshisha.ac.jp

シリコーン粘着剤のステンレス基板に対する接着特性の熱処理温度依存性を調査した結果、100°C以下の低温領域において、接着力が低下する温度があることが分かった。この接着力低下を生じる温度領域では、ステンレスから水素が脱離する現象が報告されている。そこで、反跳粒子検出法により、実際にステンレスサンプル表面近傍の水素量の熱処理温度依存性を測定したところ、100°C以下の低温領域において、検出される水素量が最小値を示す温度があることが明らかになった。

Adhesion characteristics of a silicone adhesive to a stainless substrate were investigated under thermal treatment. Among these, it is found that there is a condition of the thermal treatment less than 100°C to degrading the adhesive force. On the other hand, some studies regarding the hydrogen desorption from stainless steel at a temperature region less than 100°C have been reported similarly. The amount of hydrogen of the stainless steel surface was then measured by means of elastic recoil detection analysis (ERDA). As a result, it is found that the hydrogen of the stainless steel surface showed a minimum amount at a thermal treatment condition similarly to that of the adhesive force.

Keywords: silicone adhesive, stainless steel, adhesion force, hydrogen desorption, ERDA.**背景と研究目的**

シロキサン結合を主骨格に持つポリジメチルシロキサンなどのシリコーンゴムは、その化学的・物理的特性に基づいて、きわめて多様な用途に利用されている。密着性や絶縁性に基づいて、シール材として用いられる一方で、バイオ分子との親和性から、マイクロ流路やヘルスケア製品などにも用いられている。これらの応用には、シリコーンの粘着性を利用している場合も多く、粘着剤としても有効な材料である。一例として、基材レスシリコーン粘着材がある。シリコーン樹脂自体の粘着性を利用したいわゆる両面テープであり、基材となるフィルムや布を使用しないため、溶媒を使わずに製造可能なことから、高い信頼性や安全性が求められる用途への利用が期待できる。そこで、我々は市販の基材レスシリコーン粘着材の各種被着体への接着特性を調べることにした。この中で、ステンレスなどの金属基板に対する接着特性の熱処理温度依存性を調査したところ、60°C前後の比較的低い温度領域の一部で、接着力が低下する結果を得た。これは、金属基板に対する特有の現象であり、シリコンやガラスなどのケイ素系基板に対しては、同様の温度域で明確な接着力低下は生じなかった。この結果から、60°C前後の温度条件で、ステンレス基板側に接着力を低下させる要因が生じていることが推測された。

一方で、ステンレスなどの金属材料は水素脆性という問題があることが知られている。これは、金属の格子欠陥に水素がトラップ(水素吸蔵)され、金属組織の破壊が生じるものであり、水素貯蔵タンクや配管などの破壊につながるという危険性が生じている。これらの水素トラップやそれによ

る破壊は通常の使用環境、すなわち屋外あるいは屋内の気温や湿度環境下で生じるため、問題を深刻化させている。これらのことは、100℃以下の比較的低温の環境下で、ステンレスと水素との相互作用が生じていることを明示しており、前述の接着力の低下と関係している可能性がある。そこで、実際に使用したステンレスの表面に存在する水素の熱処理温度依存性を調査することとした。

実験

基材レスシロン粘着材の接着特性の調査で使用したステンレス(SUS430、フェライト系ステンレス)基板を真空チャンバーに導入し、通電加熱ヒータと近接させて真空化で加熱した後、Ne⁺イオンビームを照射し、反跳粒子を検出して、基板表面のH⁺の量を推定した。具体的な実験条件を以下に示す。

- ① 測定資料 ステンレス板 および チタン板
- ② 測定条件 入射イオン：Ne⁺イオン 入射エネルギー：143.46 keV
入射角：60° 出射角：75° (反跳角：45°)
- ③ 加熱温度 40, 50, 75, 100, 150, 200, 400℃
- ④ 加熱時間 20分, 2時間

以上の条件に基づいて測定を行い、検出器での収量と粒子数の関係式より、ステンレス表面から反跳したH⁺の数を求める。

結果、および、考察

Figure 1 に ERDA 測定に基づく、ステンレス基板表面での水素量(H⁺)の熱処理温度依存性を示す。一連のデータは2回に分けた測定に基づくもので、それぞれの測定時における熱処理前の水素放出量で規格化している。

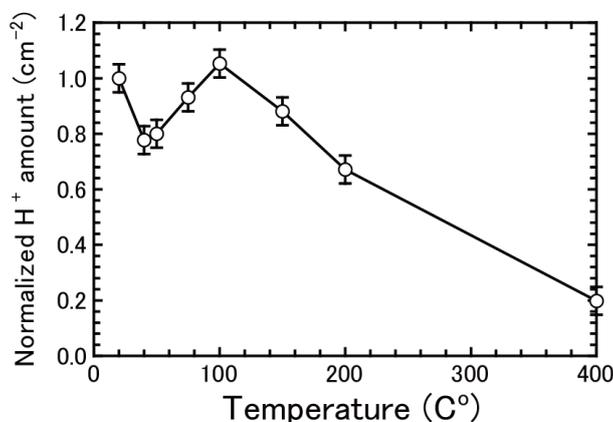


Fig. 1. Amount of detected H⁺ from the stainless steel normalized by initial desorption amount.

この結果より、ステンレス基板表面の水素量は、熱処理条件が50℃程度の場合に低下していることが示された。これは、起源の異なる水素放出が50℃以下の領域と100℃近辺の領域で、それぞれ生じていることを示している。そこで、水素脆性関連の先行研究を調べたところ、昇温脱離法を用いて、

- ・我々が使用した SUS430 と同様のフェライト系ステンレス^[1]
- ・フェライト系ではないが同じ BCC 結晶構造をもつマルテンサイト系のステンレス^[2]
- ・結晶相は不明であるがステンレスの主成分である純鉄^[3]

における放出水素量の熱処理温度依存性が調査されていることが分かった。これらの先行研究における水素放出量の熱処理温度依存性は、我々が反跳粒子検出法によって観測したステンレス表面の水素量の熱処理温度依存性と非常によく一致しており、表面近傍での水素量の熱処理温度依存性は、基板から脱離する水素量の熱処理温度依存性と高い相関性があることが示唆された。これらの結果を要約すると、室温付近からステンレス基板の温度を上昇させると、表面近傍あるいは脱離する水

素は、わずかに減少した後に 50°C 付近から増加傾向に転じ、その後 100°C 付近から再び減少傾向に代わることが示されている。特に、参考文献 3 の報告では、50°C 以下で生じている水素放出が、転位と結晶粒界の 2 種類の欠陥から放出されたもので、100°C 近辺で生じた水素放出がより深いポテンシャルをもつ空孔クラスターから放出されたものであることが示されている。従って、Fig. 1 に示した ERDA による水素分析もこの 2 つの分類による欠陥に起因する水素であると考えられる。

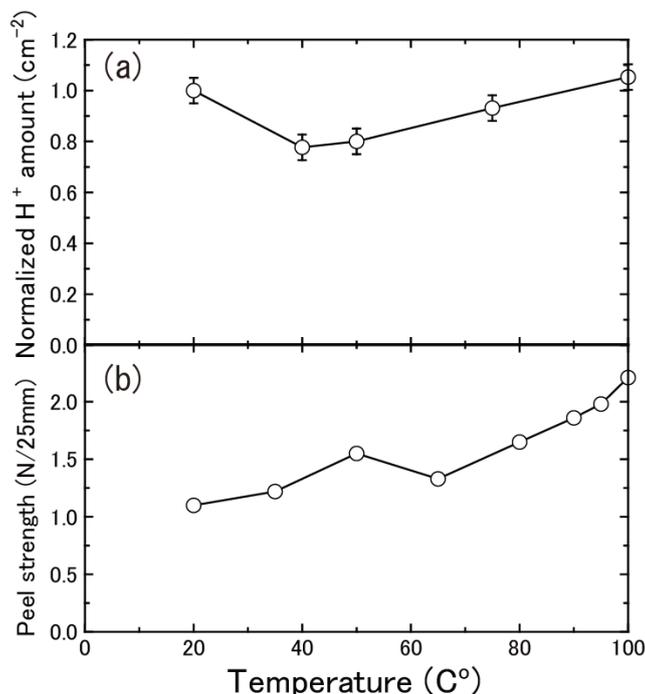
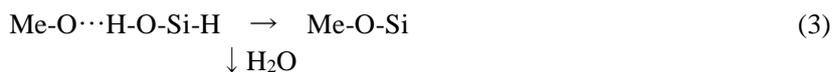


Fig. 2 (a) Amount of detected H^+ and (b) peel strength of the silicone adhesive tape to the stainless steel

Figure 2 は室温から 100°C までの熱処理条件下での、ステンレス基板表面の水素量の変化と、シリコーン粘着材とステンレス基板との剥離強度(接着強度)の変化を比較したものである。両者共に、100°C 以下の温度領域で、変化の傾きが負となる領域が 40~65°C の温度領域に生じている。さらに、ERDA による水素検出は Ne^+ イオン入射による反跳粒子であることから、実質的な自然放出はやや高温側にシフトしていると考えられる。

以上より考察すると、ステンレスを熱処理した場合に、表面近傍に水素量が少なくなる温度が存在し、同様の温度域で剥離強度(接着強度)も低下することが確認された。両者の関連を明確にするには、シリコーンとステンレスの接着部において、水素が両者の化学的な結合に関与し、結果として接着強度が変化して知ることを示す必要がある。現在のところ下記の化学反応が予想される



通常、金属表面は酸化しているため、熱処理に伴ってステンレスの内部の欠陥から脱離した水素が結合し、(1)式に示すように金属表面に水酸基を生じる。この水酸基同士が(2)式のように水素結合を生じ、最終的に(3)式のように脱水して、 $Me-O-Si$ が生じることで、シリコーンと金属基板の接着が生じていると推測される。従って、40~65°C の温度領域において、ステンレス基板から放出される水素量が減ると、形成される $Me-O-Si$ 構造が少なくなり、接着強度が低下してしまうと考えられる。今後は、これらの予想を検証し、メカニズムを明確にするための調査を行う。

まとめ

ERDA によってステンレス基板表面に存在する水素量の熱処理温度依存性を明らかにした。結果として、40～65℃の温度領域において表面水素量が低下していることが明らかとなった。この温度領域は、シリコンとステンレス基板の接着強度が低下する温度領域とほぼ一致しており、水素量と接着強度の関係が示唆された。しかしながら、より詳細に解明するためには、接着力を生じる化学結合と水素の関係を詳細に調査する必要があり、今後これらの点について研究を進める予定である。

参考文献

- [1] E. J. Song, D.-W. Suh, and H. K. D. H. Bhadeshia, *Computational Materials Science*, **79** (2013) 36.
- [2] M. Nagumo, M. Nakamura, and K. Takai, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **32A** (2001) 339.
- [3] K. Takai, Sanyo Technical Report, 22 (2015) 14 (in Japanese).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は第 65 回応用物理学会春季学術講演会(2018.3.17-20, 早稲田大学)にて成果公開予定である。