

異種材料複合体の界面解析とその複合体の 熱伝導特性に関する研究

2021年9月

岩手大学大学院工学研究科
フロンティア物質機能工学専攻

DENG XUELIANG

鄧 学良

目次

1. 序論	1
1.1 熱環境の背景.....	1
1.1.1 近代経済の推移と熱環境.....	1
1.1.2 熱環境問題の世界および地域の課題.....	2
1.1.3 熱環境問題の改善対策と熱環境問題の意識強化.....	2
1.2 産業界の熱環境課題.....	3
1.2.1 産業界の熱環境の変遷.....	3
1.2.2 熱問題に関わる工業界.....	4
1.3 工業界放熱の問題.....	4
1.3.1 熱の本質.....	4
1.3.2 放熱の現状.....	5
1.3.3 熱伝導の理論と現実と技術革新.....	7
1.3.4 熱伝導と表面，界面の関係.....	9
1.4 固体の表面，接合体の界面.....	9
1.4.1 固体の表面とバルク.....	10
1.4.2 表面の性質.....	10
1.4.3 防食耐久性と界面の関係.....	11
1.4.4 熱伝導するための界面.....	12
1.4.5 分子接着技術の原理.....	12
1.4.6 接触のみの界面，接着剤接合界面，分子接着接合の熱伝導性比較.....	14
1.5 熱分析，熱伝導測定方法およびその分析.....	16
1.5.1 熱の伝わり方.....	16

1.5.2 熱伝導性の影響因子	17
1.5.3 熱伝導性の分析方法	19
1.6 本研究の目的.....	20
1.7 本論文の構成.....	22
1.8 引用文献.....	23
2. PP樹脂とHNBRゴムの接合および接合複合体の耐久性.....	25
2.1 緒言.....	25
2.2 実験.....	25
2.2.1 材料および試薬	25
2.2.2 配合と架橋	26
2.2.3 PP/HNBR 接着物の耐熱, 耐水試験.....	27
2.2.4 測定と分析	28
2.2.4.1 走査型 X 線光電子分光分析 (XPS) 測定	28
2.2.4.2 FT-IR 測定	28
2.2.4.3 AFM-nanoIR 測定	28
2.2.4.4 局所熱分析測定.....	28
2.2.4.5 接触角測定.....	29
2.2.4.6 はく離強度の測定.....	29
2.2.4.7 SEM 観察	29
2.2.4.8 TEM 観察	29
2.3 結果と考察.....	30
2.3.1 PP の表面特性に及ぼすプラズマ処理, APS 処理の影響	30
2.3.1.1 XPS により各処理後の PP 表面化学特性.....	30

2.3.1.2 ATR-FTIR により各処理後の PP 表面化学特性.....	32
2.3.1.3 AFM-nanoIR により各処理後の PP 表面化学特性.....	34
2.3.1.4 AFM-nanoTA (nanoTA) により各処理後の PP 表面熱特性.....	35
2.3.1.5 PP 表面接触角におよぼすプラズマ処理時間の影響.....	37
2.3.2 PP/HNBR 接着物の接着特性.....	38
2.3.2.1 各表面処理した PP と HNBR の接着強度.....	38
2.3.2.2 PP/HNBR の接着界面特性.....	39
2.3.3 PP/HNBR 接着体の耐久性.....	41
2.3.3.1 PP/HNBR の接着体の耐熱性.....	41
2.3.3.2 PP/HNBR の接着体の耐水性.....	44
2.4 結言.....	47
2.5 引用文献.....	48
3. シリコンゴムと AI 複合体の物性に及ぼすゴム厚さの影響.....	49
3.1 緒言.....	49
3.2 実験.....	51
3.2.1 材料および試薬.....	51
3.2.2 配合と架橋.....	52
3.2.3 表面改質および接着.....	52
3.2.4 測定と分析.....	53
3.2.4.1 表面の化学的特性.....	53
3.2.4.2 シリコンゴム厚さの測定方法.....	53
3.2.4.3 引っ張り試験およびはく離強度の測定.....	53
3.2.4.4 動的粘弾性測定 (DMA) 測定.....	54

3.3 結果と考察.....	54
3.3.1 XPS により各表面処理後の Al およびシリコンゴムの表面化学特性.....	54
3.3.2 シリコンゴムの引張特性およびシリコンゴム/Al 接着物の接着強度	58
3.3.3 シリコンゴム/Al の接着体の膨潤特性.....	62
3.3.4 シリコンゴム/Al の接着体の動的粘弾性.....	65
3.3.5 シリコンゴム/Al の接着体界面のメカニズム	71
3.4 結言.....	73
3.5 引用文献.....	75
4. シリコンゴムと Al 複合体の熱伝導特性	79
4.1 緒言.....	79
4.2 実験.....	83
4.2.1 材料および試薬	83
4.2.2 配合と架橋	83
4.2.3 表面改質および接着	84
4.2.4 測定と分析	84
4.2.4.1 シリコンゴム厚さの測定方法.....	84
4.2.4.2 nanoTA の熱膨張変位の測定	84
4.2.4.3 熱伝導性の測定.....	86
4.3 結果と考察.....	91
4.3.1 nano-TA によりシリコンゴムが Al の上に置いた時の表面熱特性	91
4.3.2 シリコンゴムを用いてゴムの表面熱膨張変位に及ぼすゴム厚さと接着の影響 ..	93
4.3.2.1 SH831 ゴムを用いてゴムの表面熱膨張変位に及ぼすゴム厚さと接着の影響	93
4.3.2.2 各種のシリコンゴムを用いてゴムの表面熱膨張変位に及ぼすゴム厚さと接	

着の影響.....	95
4.3.3 シリコンゴムの表面熱膨張変位に及ぼす架橋剤の添加量の影響	96
4.3.4 熱伝導率とシリコンゴム厚さおよび接触方式の関係	98
4.3.5 熱伝導率とシリコンゴム架橋剤の添加量および接触方式の関係	99
4.4 結言.....	101
4.5 引用文献.....	102
5. 総括.....	103

1. 序論

1.1 熱環境の背景

1.1.1 近代経済の推移と熱環境

宇宙船地球号にほころびが生じ始めている。環境をどう維持するのか，化石資源に代わるエネルギーを何に求めるのか，といった人類の生存基盤に直接関わる問題に対する解を求められている¹⁾。つまり，地球にいる人間社会の定義は「自然と共生し，知的活動と生産活動をもって組織的な生活を営み，世代をつなぎ公共の精神や文化を育む集団」と言われ，知的活動と生産活動は人類特有のものであり，人類がこのような活動を続けながら，今現在の高度な社会を創り上げてきた²⁾。

一方，人間活動に伴い人類の存続に関わる地球環境の問題が発生している²⁾。その問題の一つ，人間活動の拡大と多様化，緑地の減少などにより，人工排熱や二酸化炭素などの排出が増加し，日常生活においても気温の上昇が感じられるようになった。これは，ここ100年で，地球全体の年平均気温が約0.6℃，日本の大都市で2～3℃上昇していることから明らかである³⁾。このような気温の上昇は，都市におけるヒートアイランド現象，地球規模での地球温暖化といった環境問題として指摘されている⁴⁾。

人間社会を定義すれば，「自然と共生し，知的活動と生産活動をもって組織的な生活を営み，世代をつなぎ公共の精神や文化を育む集団」と言えよう。知的活動と生産活動は，ホモサピエンスやホモファールと呼ばれる人類特有のものであり，このような活動が今日の高度な社会を創り上げてきた。地球環境を守りながら快適な生活環境を持続するために，さらなる改良・開発が求められている²⁾。

1.1.2 熱環境問題の世界および地域の課題

スヴァンテ・アレニウスが 1896 年に科学者として初めて大気中の CO₂ の量の変化が温室効果によって地表の温度に影響することを指摘 (Arrhenius, 1896), 「環境問題」が 1970 年代に科学的知見が注目され, 1990 年に「2100 年には地球の平均気温が約 3°C 上昇。現在レベル維持のためには人間の活動による CO₂ の排出を 60 % 以上削減しなければならない」という政府の報告が出された。1990 年代に入ってから, 一般市民に意識され始めたと言われた⁵⁾。人間社会は現状維持または持続可能な発展をするため, 環境問題に直面し, 解決しなければならない。地球環境問題の背景は広範囲に及び CO₂ による地球温暖化は特に問題である。すなわち, 気象, 生態, 産業, 技術から政治, 経済, 倫理といったものまで様々な要因が関係している²⁾。特に, 人間活動に伴う熱, つまり, 人工排熱の産業排熱, 空調排熱, 交通排熱などの増加が都市温暖化になる大きい原因と思われる。環境問題の持つ大きな特徴としては世界全体の問題であり各国の合意の基に対策を講じなければ効果が出ないと考えられる。

1.1.3 熱環境問題の改善対策と熱環境問題の意識強化

熱環境問題を解明または解決するためには, 気候学, 気象学, 建築・土木工学, 医学, 化学など多くの分社における国際的な研究が不可欠である。CO₂ の排出量の削減と低炭素社会実現の推進は各国の課題である。「大気間の熱」⁶⁾「建築」「都市計画」⁷⁻⁸⁾から「買い物」「料理」「片づけ」までの家庭生活面の改善対策と研究などがみられる⁹⁾。改善対策は局所的な対策による対策地域の熱環境改善は非常に困難であり, 各自治体から世界各国の協力が必要である¹⁰⁾。自治体は国に上乗せして規制をかけ, 企業もモラルもあったが, それよりも操

業できないため、対応はできるだけ科学技術力と人のコンセンサスの力に可能な限り依存する必要がある。

熱環境問題解決に向けた意識・行動が日常の環境意識・行動結びつくのは熱環境問題の改善対策が重要なポイントである¹¹⁾。例えば、現在、我々の生活の中でエアコンや冷蔵冷凍機器は必要不可欠になっている¹²⁾。地球温暖化防止のオゾン層保護対策としての新規冷媒の開発は続いている。自動車の燃料消費は身近なことである。また省エネの家づくり、キャッシュレス、ペーパーレスなども熱問題と関係ある。先進国である日本は国民の環境意識を生活に浸透させてきたが、環境問題は個人個人でこれから先のことを考えなくてはいけない。これが実は生やさしくない、自分で自分の問題解決を行い、新しいモデルをどうやって新しい社会を作っていくかということは重要である。例えば、暮らしに関係する太陽光パネルの設置、蓄電池や電動車、断熱性能の材料使用する家づくりなどは熱環境問題の解決とも関係ある。それはまた科学技術力と人のコンセンサスの力に依存することになる¹³⁾。

1.2 産業界の熱環境課題

1.2.1 産業界の熱環境の変遷

環境問題は、ほぼ経済の高度成長の過程において生じていた¹⁴⁾。経済成長が生産量の指数関数的増大を意味し、そのために多くの自然資源の投入が必要である。人間活動、特に石炭などの化石燃料や森林破壊によって、二酸化炭素をはじめとする温室効果ガスが地球生態系の持っている吸収・同化能力を超えて排出され、大気中二酸化炭素濃度が上昇することにより、地球規模での温暖化が進み、気候変動やそれに伴う界面上昇を引き起こす問題がある¹⁵⁾。自然資源、生産を用いることに伴う環境問題は、経済成長を続ける上での一つの制約とな

る。つまり、経済活動の背景にある自然環境の有限性である。生産、あるいは生産要素の使用が環境を悪化させていくと、頻繁する自然災害を引き起こし、経済成長自体が困難になってくる¹⁶⁾。

従って、日本政府が2050年までの脱炭素社会の実現を宣言した。その方針は「環境対策は経済の制約ではなく、産業構造の大転換と力強い成長を生み出す」と訴えた。その目標達成には技術面が多くの課題がある。

1.2.2 熱問題に関わる工業界

具体的に工業界における工業炉は日本のエネルギー消費量の18%が消費されるが、有効率は35%ほどの問題がある。残りの65%は燃焼排ガスとともに大気中に放出されていた。耐火剤と断熱材で覆われた空間で物を加熱したり溶解したりする装置をもっと熱利用効率性能が向上した高性能工業炉の開発が必須となっている。また、自動車業界では、1990年以降、地球環境やエネルギーの問題が大きく取り上げられ、自動車各社から環境に優しい電気自動車、ハイブリッド車、燃料電池車が本格的に量産されるようになってきている¹⁷⁾。

さらに、自動車産業にも関係する半導体や電気回路の中に熱抵抗があるため、それに応じて自動車内部において熱を発生することがあり、その中で特にプリント基板経路で発生する熱が9割もある。すなわち、産業界は熱の無駄使いをしており、熱伝導を制御することが重要である。

1.3 工業界放熱の問題

1.3.1 熱の本質

17世紀はじめの頃は、粒子論的自然観を背景にして、ニュートン力学的な自然観がまさに花開こうとしていたときであった。粒子論者のボイル(1627-91)、

フック（1635–1703），それにデカルト（1596–1650）もまた，物体を構成している微粒子の振動こそ熱にほかならないと考えていた。「手をこすると暖かくなるのは，手をつくっている微粒子が運動するからだ」というデカルトの主張は，この時代思潮の代表といえよう。しかし，当時は思弁的色彩が強く，実験的根拠にも欠けていた。17世紀から18世紀にかけて，ヨーロッパでは産業が活発となり，工業はめざましい勢いで発展していた。その中，炭坑では“火で水をくみ上げる”ニューコメンの蒸気機関が大活躍していた。こうした熱を利用する工業や技術の発展とあいまって，熱に関する科学的研究も本格化してくる。その時，熱を物質とみる考えが生まれてきた¹⁸⁾。

1.3.2 放熱の現状

今から半世紀近く前，表面実装部品が登場し，発熱部品の放熱経路が大きく変化した。Fig. 1-1 示すように，従来から使用されてきたリード付き抵抗器などは比較的サイズが大きく，プリント配線基板へ挿入実装する部分では発生した熱の8割が部品表面から周囲空間に放熱されている。これに対して，数mm角以下のサイズの微小部品における表面実装部品の代表と言える表面実装用固定抵抗器（以降，チップ抵抗器と略す）では発生した熱の9割以上は基板へ伝導し，その後周囲空間や筐体に放熱される。大気放熱型部品から基板への放熱に移行しているが，現在主流の熱設計の基盤（部品の国際規格，熱設計手法，測定手法など幅広分野にわたるため，熱設計インフラと呼ぶ）は大気放熱型部品が全盛だった頃から変化しておらず，基板放熱型部品には適合しない場合が多い¹⁹⁾。例えば，チップ抵抗器のような基板放熱型部品においても，許容印加電力が周囲温度のみで制限されているなど，伝熱工学的に不合理な部品仕様が未だに使用されている。また，熱設計は筐体内空気の温度制御が主体であるとい

う思い込みから、機構設計者の仕事という認識がいまだに根強いが、基板放熱型部品を使った熱設計は基板のパターンを放熱経路として利用するため、電気設計者とも関係する。電子機器熱設計の最終確認である電子部品の温度測定では、多くの電気電子製造者において、精度が高く取扱が容易な熱電対が標準的に使用されているが、サイズの小さな基板放熱型部品にとってはピンフィンとして作用して温度測定誤差を拡大してしまう。大気放熱型部品に適した既存の解決しつつ整備していくべき基板放熱型部品に適した熱設計手法を基板放熱型熱設計が必要である。

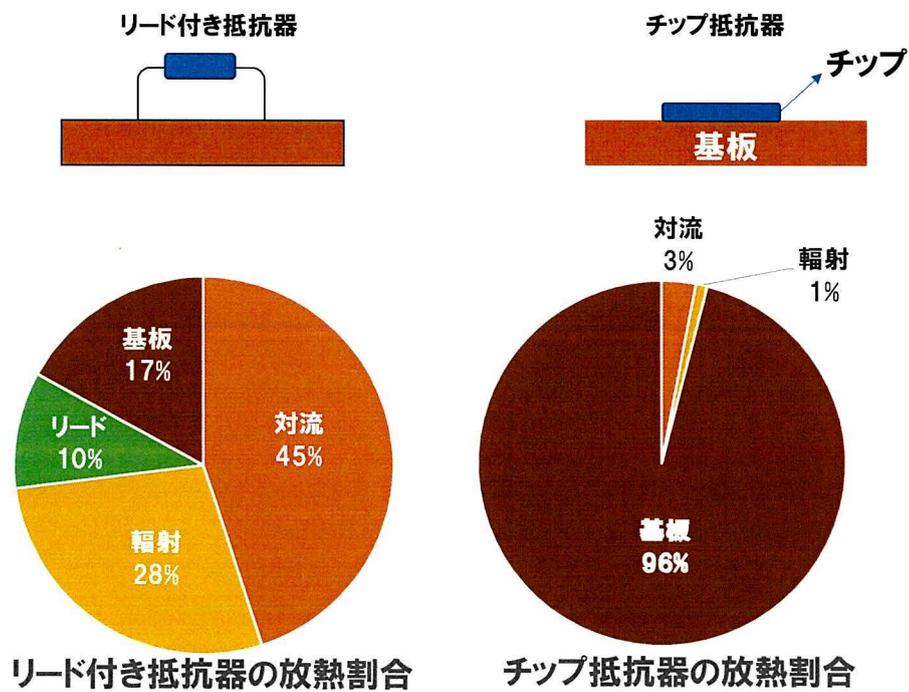


Fig. 1-1 大気放熱型部品と基板放熱型部品

1.3.3 熱伝導の理論と現実と技術革新

電気回路に電気を供給すること、つまり、電子に移動するエネルギーを与え、そして、電子が移動して電流が流れる。電流が熱、またはエネルギーの移動に変化すると考えることもできる。ただし、電子の流れる方向と熱の流れる方向は一緒のため、電流の流れと熱の流れは方向が逆になる。電子は移動中にほかの電子や原子に追突し、その際にエネルギー授受が行われる (Fig. 1-2)。従って、電気の流れ道は温度が上がるのが普通である。電子の移動が速いと、エネルギーを得た電子・原子の運動が激しくなり、限界を超えると電流の流れ道が焼け切れることになる²⁰⁾。

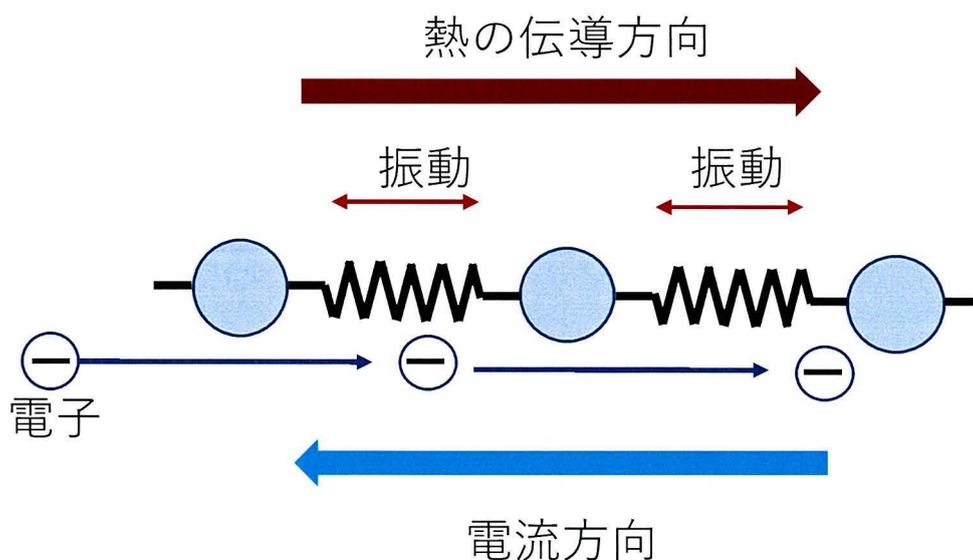


Fig. 1-2 電子の移動と熱の伝導方向

次世代の beyond 5G, AI, IoT 端末などのデバイスから産業機器まで熱問題が影響を及ぼす領域は幅広い。その産業機器の半導体やパワー半導体など高密度

発熱体からの大量の熱が発生する。半導体の仕組みは順方向に電流を流すと p 型半導体にプラス，n 型半導体にマイナス電圧を加えることになり，ホールと電子が pn 接合部方向に動く。ホールと電子が結合し，消滅するため電流がダイオードに流れることになる。しかし，エネルギーを加えて電子とホールを動かしているのに，最後は消滅してなくなってしまうと，加えたエネルギーはどこへ行ったのかという疑問が起こる。エネルギーはなくなったのではなく，電子とホールが結合したときに熱に変わっている。従って電子とホールが結合する場所である p 型 n 型半導体の接合面（=ジャンクション）が熱くなる²⁰⁾。

そして，普段スマートフォンやパソコンを長時間使っていると，機器が熱くなり，パフォーマンスが低下することになる。機器の発熱はパフォーマンスの低下だけでなく，機器寿命の低下や安全性の低下にも繋がる。EV のバッテリーは適切な運転温度より 10 °C 高くなるだけで性能や寿命が 50 % 低下するケースもあると言われる。特に産業機器などでは発熱が大規模な障害や事故の原因になる。その対策として，大体電子機器を設計する際に冷却設備を搭載することで機器の温度が上がりすぎないように工夫している。しかしながら，冷却設備は大きなエネルギーが必要になるだけではなく，デザインの自由度の低下の課題がある。

現在，熱設計にあまり苦労しないで品質・信頼性を向上する方法は，必要以上に製品を高密度化しないことである。熱設計は万能ではなく。「この技術を使ったらどんな熱もなくすことができる」といった技術は存在しない。それは「熱はエネルギーの移動形態」なので，熱にまつわる問題は，熱をなくすのではなく，どう移動させるかという問題である。

1.3.4 熱伝導と表面，界面の関係

電子機器の放熱性を高くするためには，発熱部から外気までの熱抵抗を小さくすることが重要である。電子機器内部の熱抵抗を小さくするためには，主に熱伝導の熱抵抗を小さくすると良い。その方法の一つは熱伝導性の高い材料を開発することである。また，もう一つは熱伝達率を高める方法としては接触熱抵抗を減少することである。接触熱抵抗は，固体と固体を物理的に接触させることで発生する接触面において生じる熱抵抗である。この接触熱抵抗は固体材料表面の微細な凹凸によって，固体同士の物理的な接触面は，微細な凸部分による多数の点接触で構成されている。そのため，接触面には多くの空洞部が存在し，空洞部の存在が熱の輸送を妨げる。その結果として，接触面に大きな熱抵抗が発生する²¹⁾。そして熱伝導に及ぼす固体の表面，界面の状態，性質の影響が大きいと言われている。

1.4 固体の表面，接合体の界面

界面とは物質の相と相の分界面である。2つの相の接合部は，物質の移動，エネルギーの交換，情報の変換が行われる場所である。物質はエネルギーのキャリアであり，物質間の移行・移動によりエネルギーの変換・伝達が行われる。

現在，ナノテクノロジーやバイオテクノロジーにおける取り扱いもそうであり，材料の機能は外界と接合する界面での現象に支配されている。したがって，界面を基盤とした“ものづくり”が戦略として必要で不可欠となっている²²⁾。「界面」というキーワードは化学，物理，材料，機械，電気電子，熱エネルギーなどの多研究分野の横断的な研究ユニットを形成することで，界面現象に関わる基盤研究が必要であり，次世代のものづくりに繋がる。この際，従来の化学，

機械工学，電気電子といった専攻や分野縦割りのな枠組みをあらたな座標軸からの視点で見直すことで新学術領域を創出することが期待できる。

1.4.1 固体の表面とバルク

固体表面は理想表面，規定表面，実表面に大別される。表面科学の実験上で基準になるのは規定表面であるが，実用的な表面機能の設計には，実表面の特徴が重要である。理想表面では，理想的な三次元原子の並びを切断して得た完全に規則的で平滑な二次元表面を示し，表面科学的な考察を行うときには用いられるが，実際に待機中に存在する表面はほぼないと考えて良い。原子やイオンが三次元的に規則正しく配列した構造と配列が乱れた状態があり，バルクと異なる組成構造，ならびに物性を有する「縁」の部分を表面と呼ばれる。この表面はそもそも厚さを持たない境界面であるが，固体の物性への表面の寄与を考えると，厚さのある界部分として取り扱うことが必要になる。表面の範囲はどのような物性や現象を対象とするかにより異なる。吸着などでは数原子層であるが，金属の自然酸化膜などでは数 nm 程度である。表面の構造や物性に関する実験的研究において出発点となる表面である。空気中の物質の表面は，比表面と呼ばれ，種々の不純物が不規則に吸着している，緩和，再構成，各種表面欠陥などが存在する²³⁾。

1.4.2 表面の性質

表面では原子の並びが切れている結果で，ダングリングボンド (dangling bond 切れた結合手) がある (Fig. 1-3)。表面の原子はバルク内部に存在する原子に比べて近接する原子やイオンからの引力や斥力の受け方が同様ではなく，表面原子の自由エネルギーは高い状態にある。その結果，固体表面はバ

ルクと異なる様々な構造や組成，性質を有するようになる。特に高分子，情報材料，ポリマーの表面および界面の問題が非常に重視されるようになってきた²⁴⁾。したがって，材料の表面機能を積極的に活用しようという観点に立つと，表面性質および表面構造上を明確し，表面構造が材料性質にどの影響があるかを解明する必要がある。

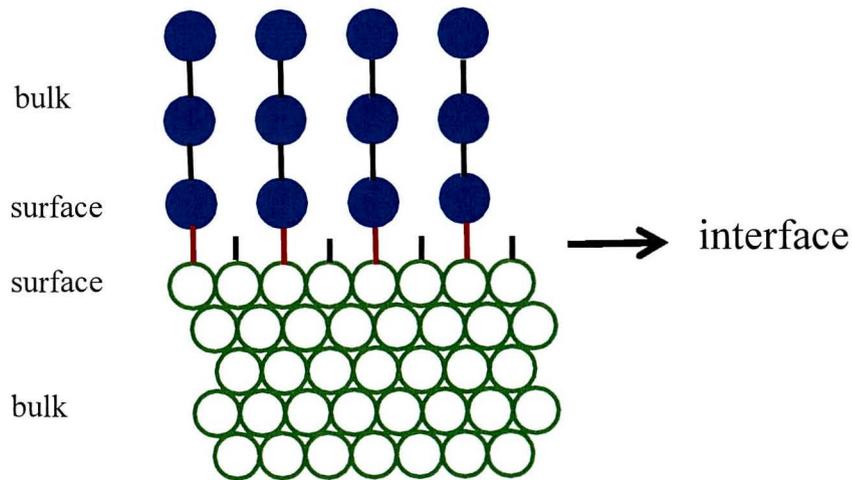


Fig. 1-3 異種材料の界面のダングリングイメージ図

1.4.3 防食耐久性と界面の関係

材料の表面・界面の制御により材料の機能を大きく向上させる例は枚挙に暇がないほどである。熱伝導以外，また一つの大きな分野，材料の表面防食，耐食性にも材料の表面界面と最も関係がある。例えば，金属塗装もまた表面・界面制御技術として捉えることができる。塗装の本来の目的は，高エネルギー表面をもつ金属をエネルギーと低下させて，耐食性を向上させることである。しかしながら，塗膜が基板へ強固に密着し，しかもその密着性が長い時間，悪い環境で維持させることが重要である。また，古くから塗膜の密着性と防食性の

間には相関があることが知られている。この密着性は基板表面，または基板と塗膜の界面化学物理性質と最も関係がある²⁵⁾。密着性を塗装，耐腐食性におけるきわめて重要な要素技術であり，界面制御技術として詳しく調べられることが重要である。

1.4.4 熱伝導するための界面

材料の表面防食，耐久性にも材料の表面界面と最も関係がある。熱伝導するための界面は電子・電気機器ではどんなものであっても熱問題が発生する。例えば，身近なパソコンや携帯電話は小型で高性能であり，熱の問題は多く存在する。大量な熱を効率的に輸送するため，微細な積層構造で熱の流れを阻害する界面熱抵抗を低減するための学理と技術が求められている。

1.4.5 分子接着技術の原理

防食，熱伝導のため，界面が重要であり，基板と防食層，熱伝導の固体の界面の接着技術が重要になってくる。接着技術はものづくり分野の加工・組み立て工程で使用されている。機械的な接合技術，溶接接合技術及び接着剤接合技術に分類される技術が主な接着技術でものづくりのツールとして重要な位置付けにある。しかしながら，同時に従来技術では解決できないものづくり分野や部品および性能・コストの点で不満を脱し切れないでいる。特に接着剤による接合においては合理的な接合的な接合理論の構築が未達成である。

分子接合は一分子（理想状態）で被着体と接着体間を接合する技術で，同種間材料および異種間材料を連結する分子接合剤を用いる。分子接合剤は一分子中に複数個の官能基を有し，これらが共存下でお互いに反応しない条件が可能な化合物群である。さらに，これらの化合物群は本質的に浸せき・噴霧吸着後，露

光・加熱など簡単な方法で多種の異種表面材料の機能を同一化することが可能である特性も併せ持っている。接合技術において、最も重要な因子は被着体と接着剤間の接触である。接触せずして材料間の接合は成立しない。分子接合技術においては反応性、接触圧、および温度の協同効果を利用し (Fig. 1-4)²⁶⁾、被着体被着体と接着剤間での官能基が化学過程で界面共有結合が生成する。共有性結合が応力と熱を伝達するが、非共有性結合は物質や分子間の摩擦を通して応力や熱を伝達するため、摩擦過程で熱エネルギーとして消費される²⁶⁾。

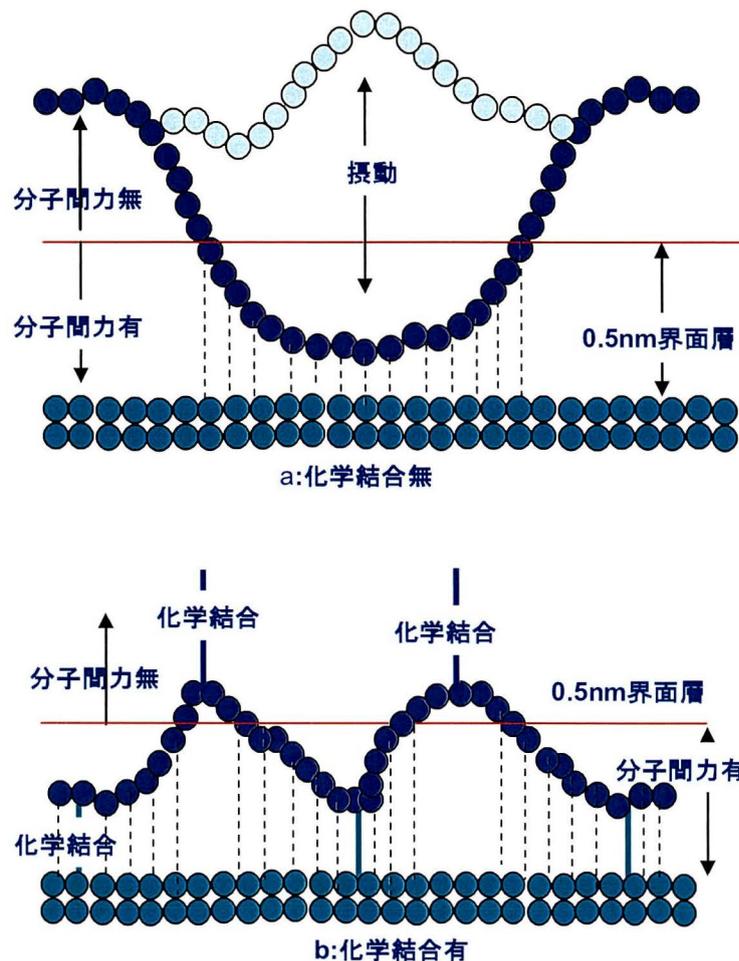


Fig. 1-4 共有結合ありとない場合の界面における分子間力の相互作用モデル²⁶⁾

1.4.6 接触のみの界面, 接着剤接合界面, 分子接着接合の熱伝導性比較

固体面と面との間の接触において実際に接触している部分が真実の接触面であり, その面積は非常に小さく, 接触の面積は面と面との間の圧力, 接着固体面両側の表面粗さや硬度に影響される。Table 1-1 示すように接触のみの界面は面圧が小さい時は実際に接触している面積は 0.1% 以下であり, 面圧を 100 倍あげたとしても, 真実接触面積は 1% にも満たさない²⁹⁾。接触していないと, 熱が界面隙間の空気層に打つかって, 空気の熱抵抗が高いため, スムーズに伝わらなくなる。

Table 1-1 負荷荷重と真実接触面積/見かけ接触面積の比率の関係²⁹⁾

荷重 (W)	真実接触面積/見かけ接触面積 (%)
300	0.77
100	0.14
20	0.01
3	0.00059

接着剤接着と分子接合技術の比較は Table 1-2 に示している。固体同士の界面が接着剤を用いて接着した場合も固体材料間の接触は第一因子である。熱や圧力の伝導は接触することにより, 伝わっていく。Fig. 1-5 は材料 A とエラストマー材料 B の圧力接触, 接着剤接触, 分子接合接触の界面モデル図を示している²⁸⁾。圧力接触の場合, 材料 B が変形することにより, 材料 A の表面と接触する。Table 1-1 に示すような大きな圧力をかけてもわずかな表面真実接触面積になり, 空洞は存在する。接着剤を用いて接着の場合, 接着剤が被着体によく濡

れてから、材料 A・接着剤・エラストマー剤が変形しなくても接触できる。それでも材質の表面エネルギーが異なるため、完全に濡れることは難しいため、空洞はまだ残っていることが多い。また、接着剤を導入することによって、接着剤の強度、熱伝導の場合接着剤の熱特性を考慮する必要がある。一方、分子接合接着の場合、材料表面に反応する官能基を持つ分子層を付与し、お互い表面が化学結合によって反応することにより接触する。最初は反応するまでの材料 A と材料 B は圧力を利用し、接触させ、化学反応が起こり、さらに共有結合の協同作用があるため、Fig. 1-5 示すような反応点の周辺でも接触することとなる。分子接合法は応力、熱などの伝送損失は最低限度になる方法である。

Table 1-2 接着剤接合技術と分子接合技術の比較

項目	接着剤接合技術	分子接合技術
原理の原理	濡れ（接触の原理）	圧力→距離（接触の原理）
統一接合理論	無い：科学技術非合理性	有る：科学技術合理性
材料依存性	材料種類に依存	非材料依存性→同一機能化・反応
界面結合	非共有結合のみ	共有性結合＋非共有性結合
接合条件	狭い	広い
環境信頼性	原理上無い	共有性結合であるから
軽薄短小速	不可能（流動体）	可能（非流動体）
線膨張係数	材料種類に依存	界面結合が共有性結合；母材に依存
耐熱性	接着剤に依存	母材に依存
耐溶剤性	接着剤に依存	母材に依存
寸法安定性	バリ発生	バリ不発生可能
生産性	低い	高い
加工コスト	高い	低い

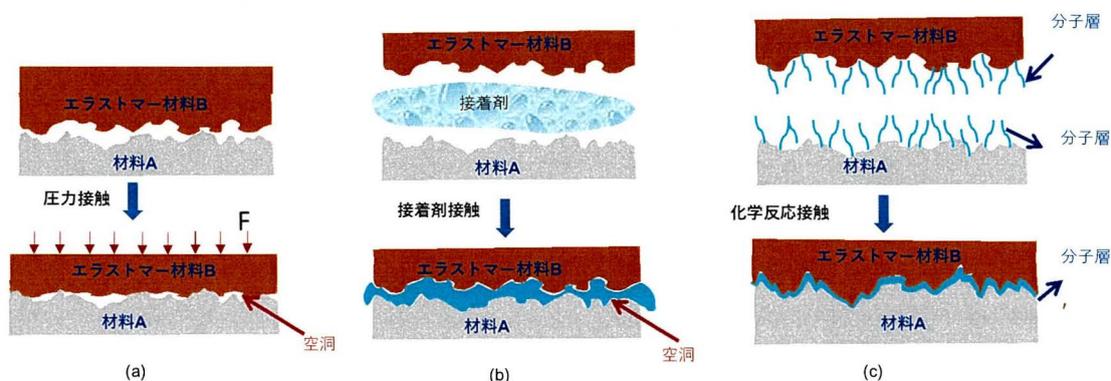


Fig. 1-5 圧力接触，接着剤接触，分子接合接触の界面のモデル図

1.5 熱分析，熱伝導測定方法およびその分析

1.5.1 熱の伝わり方

分子の振動により熱が伝わる。熱の移動，すなわち熱の流れは，電気のオームの法則と同じ形で表すことができる。温度差のあるものの熱を移動させるためには，熱抵抗を小さくすれば良い。しかしながら，熱抵抗を小さくするのが困難である。温度差があれば，熱が勝手に移動するが，目的地に到着しない。熱を速く移動させるためには，熱の性質をよく理解し，熱の移動道を作って，熱の動きを予測できるようにするのは重要である (Fig. 1-6)。

電気の場合：電流＝電位差 / 電気抵抗

熱の場合：熱流量＝温度差 / 熱抵抗

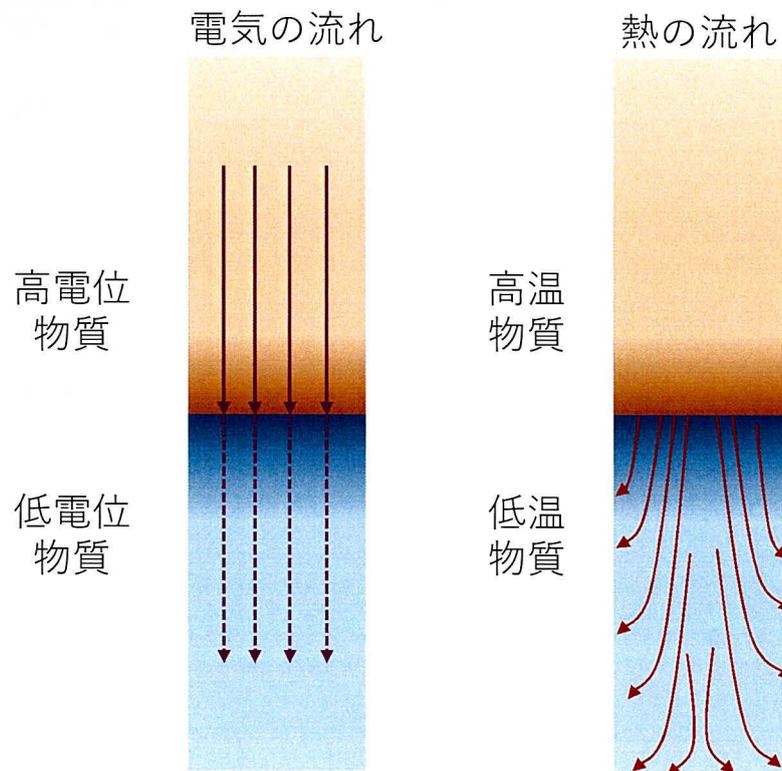


Fig. 1-6 電気と熱の流れモデル図

1.5.2 熱伝導性の影響因子

材料における熱伝導率は、熱流に対して正常な領域と熱流経路に沿った温度勾配に比例する。1次元の安定した状態の熱流の場合、熱流量は以下のようなフーリエの方程式で求める。

$$Q = kA\Delta T/d$$

$$R = A\Delta T/Q$$

k =熱伝導率 (W/m-K)

Q =熱流量(W)

R =熱抵抗

A =接触面積

d =熱流距離

ΔT = 温度差

熱伝導率 (k) ($W / (m \cdot K)$) は、材料の熱伝導能力で、均質性物固有の特性である。この特性は、材料の大きさや形状、方向には関係しない。

熱抵抗は特定の厚さの材料が熱流にどう抵抗するかを基準になる。熱伝導率と熱抵抗は、熱が材料の中に熱伝導を説明するものである。表面が完全に平面だったりすることは現実にはないため、表面と材料の接触面で熱流に対する抵抗が発生する。Fig. 1-7 に示すように、微細な表面の非均質性、表面の凹凸、歪みがある。実際に接触するのは高点であり、溝の場所は空洞であり、気体になっている状態である。場合により、圧力をかけて、溝の空洞を少なくすることがある。気相は熱流に抵抗するため、熱の伝導においては接点を通る熱の量が増える。このような抵抗は「表面接触抵抗」と呼ばれ、固体の表面接触において常に起こる。接触抵抗に影響するのは、主に表面の滑らかさ、粗さ、クラップ圧力、材料の厚さ、および圧縮率である。

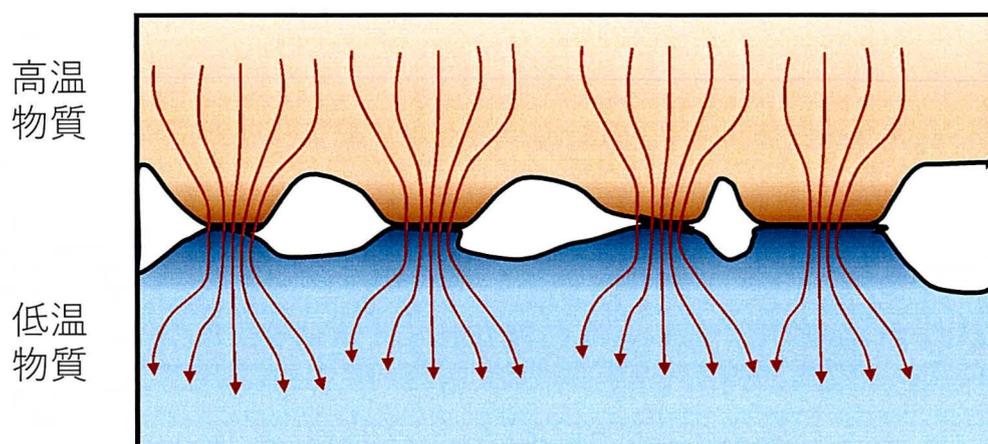


Fig. 1-7 二つの接触面と界面全体の熱流

1.5.3 熱伝導性の分析方法

実際の伝熱には、伝導、放射、対流の3形態が複合されて行われている。伝熱評価において主として評価される熱伝導率は、物質内の粒子の接触による同一物質内の伝熱形態で決まった物理量である。伝熱評価においては熱伝導と試料の厚さから求める熱抵抗が用いられることが多い³⁰⁾。熱抵抗は、各部材および各部材の間の界面熱抵抗として評価することが必要である。

現在、熱伝導性の測定方法は Fig. 1-8 示すように大きく2種類に分けると、定常的評価（時間が経過しても試料各部の温度が、ある一定な状態）、非定常的評価（時間の経過とともに試料各部の温度が変化する状態）である。非定常法の測定法は主なパルス加熱法、周期加熱法、熱線法の3種類である。その中に最も多く使用しているのはパルス加熱法のレーザーフラッシュ法である。これらの方法は測定が早い特徴があるが、実際の放熱装置の応用場面と大違いで、測定正しさが疑問である。また、定常法の測定法は主に保護熱板法と同心円筒絶対法になる。これらの測定方法は非定常法により放熱装置の実際応用場面と近いが、測定安定するまで時間がかかる、測定周期が長い欠点がある。実際に使用される形に近づけて正確的熱測定方法が求めている。

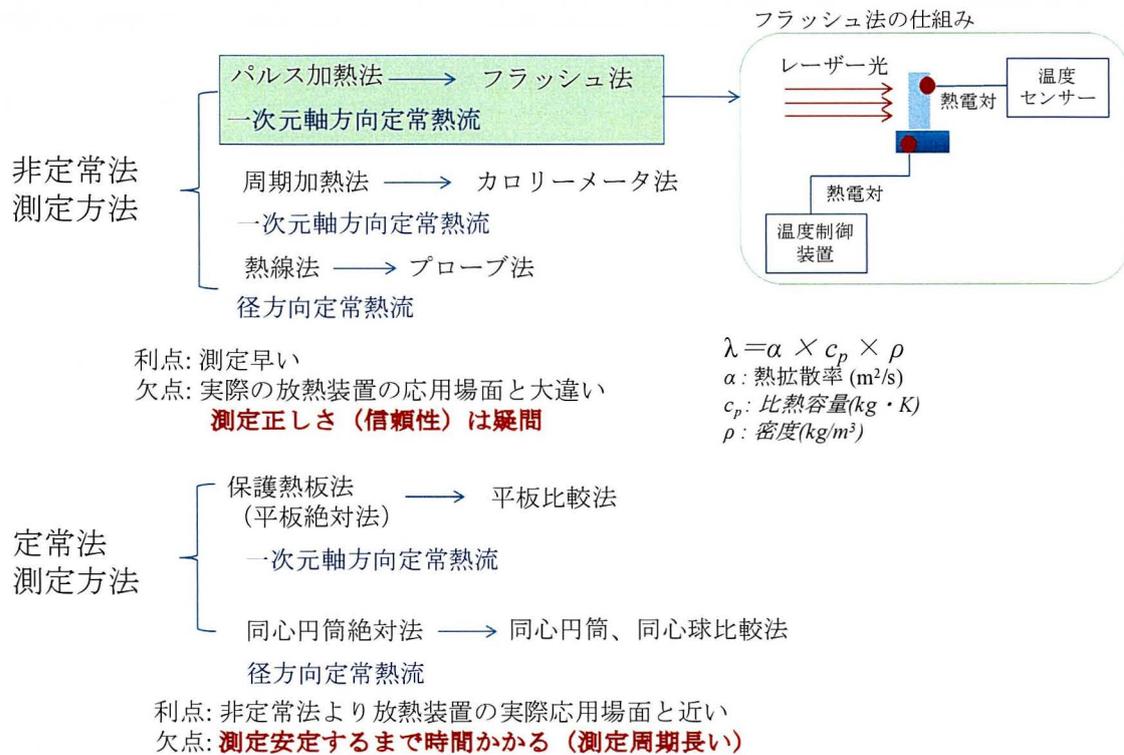


Fig. 1-8 熱伝導率測定方法の種類およびそれぞれの方法の利点と欠点

1.6 本研究の目的

地球温暖化防止や省エネのためには、製造者や消費者の理解を得て、各方面からその効果的な対策として、一致団結して先進していく道や解決策を追求していく必要がある。

本研究では、産業界におけるこの問題への対応として、材料の表面界面の研究、複合材料の耐久性、耐食性に影響を与える重要な因子の研究、複合材料の熱的特性の研究などに注力し、軽量の複合材料、耐久性や耐食性に優れた複合材料、熱伝導性に優れた複合材料を実現し、省エネルギーや地球温暖化防止の推進に貢献する技術を探究することである。

このようなことを背景に、本研究では、安価で、最も軽く、生産量多く一般的な熱可塑性プラスチックポリプロピレン（PP）と水素化ニトリルゴム（HNBR）を選択し、それを化学結合により接合し、耐久性の評価からその界面化学性質および接合メカニズムを解明することによって、異種材料の接着の耐水、耐熱性向上が期待される。さらに、異種材料の耐水性は界面に水が侵入し、界面の結合を破壊すると考えられ、界面の水や、溶媒の侵入についての界面解析をする必要がある。すなわち、接合界面の分子の運動状態が複合材料の特性である耐水性、耐久性に大きく影響する。そのため、異種材料複合化として軽量の金属材料アルミニウムと放熱材料によく使われているシリコンゴムを使用し、その界面の化学的特性、物理的特性を検討する。これは界面分子運動物理特性が防食への応用が期待される。さらに、アルミニウムとシリコンゴムの界面接触の方式が熱伝導特性への影響を検討する。これは新型熱特性評価装置と正確な熱測定方法への応用に期待される。

以上により、本研究では

- （1）化学結合により異種材料ポリプロピレン（PP）と水素化ニトリルゴム（HNBR）の接合耐久性について界面メカニズムの検討
- （2）異種材料金属アルミニウム（Al）とシリコンゴムの化学結合により、界面分子運動の検討
- （3）アルミニウムとシリコンゴムの接合界面の熱特性に及ぼす接合状態の影響の検討

すなわち、異種材料複合体の界面特性とその複合体の機械的・化学的特性を明らかにすることによって、耐久性、耐腐食性、熱伝導性の複合材料および正確な熱測定方法の開発を目的としている。

1.7 本論文の構成

本論文では、シランカップリング剤を用いて、材料表面に化学官能基を付与し、樹脂・ゴムの複合体を作製した。その複合体の接着強度、界面耐水、耐熱性を調べた。接着初期、耐水、耐熱後の界面分析を行った。耐熱及び耐水試験により、原子間力顕微鏡 (AFM) と赤外分光法 (IR) を組み合わせた新しい分光手法である AFM-nanoIR を用いて界面の反応を解析した。耐水試験により、接着界面に水が入っていくことにより、界面の加水分解が起こり、接着強度が減少した。そこで、接合の片側の分子運動がほぼ無い金属アルミニウム (Al) を使用し、化学結合によりゴムとの接着を行った。その複合体の接着強度、界面の耐久性、膨潤性、界面付近の高分子分子運動を調査した。さらに、金属・ゴムの接触または化学結合によりの接着の接触方式が熱特性への影響を調べた。論文は次のように構成されている。

第一章は、序論。

第二章は、ポリプロピレン (PP) 樹脂と水素化ニトリルブタジエン (HNBR) ゴムの接合方法と検討およびその接合複合体の耐久性の評価を行なった。PP/HNBR 接着物を作製し、界面における水、溶液の侵入問題が発見した。その接着界面の化学組成の分析には AFM-nanoIR が有効であることが分かった。

第三章は、シリコンゴムと Al 複合体の界面の膨潤性および動的粘弾性に及ぼすシリコンゴム厚さの影響について明らかにした。界面化学結合は、界面付近のある厚さのポリマーに対して結合効果を発揮し、シリコンゴムの厚さが 0.1 mm 以下の場合、トルエン溶媒は結合界面に侵入しにくいことがわかった。結合界面に侵入しない臨界厚さが存在すると考えられる。これはすべての金属/ポリマー複合体の金属コーティングや防食層に影響を与えるため、重要な意味を持つことがわかった。

第四章は、シリコンゴムと AI 複合体の熱伝導特性におよぼす架橋剤の量と厚さの影響について明らかにした。さらに化学結合を用いて接合した放熱材料のシリコンゴムとヒートシンク (AI) 材料の接触熱抵抗の減少に有効であることを明らかにした。熱伝導に関する環境負荷を改善することに期待される。

第五章は、結論を述べ、本研究の総括を行った。

1.8 引用文献

- 1) 小宮山宏: 原理の理解と地球温暖化問題. p6-9
- 2) 林勇二郎: (1) 地球環境問題と持続. *産学官連携ジャーナル*, **16**, 24-27 (2020)
- 3) 三上岳彦: 都市ヒートアイランド研究の最新動向—東京の事例を中心に—. *E-journal GEO*, **1**, 79-88 (2006)
- 4) 飯塚悟: *日本風工学会誌*, **40**, 375-379 (2015)
- 5) 榊元慶子: *生活衛生*, **50**, 317-322 (2006)
- 6) 加藤正宏, 山中俊夫, 小林知広, 渡部朱生: *空気調和・衛生工学会論文集*, **285**, 17-27 (2020)
- 7) 井上莞志, 田中健太, 田中貴宏, 松尾薫, 横山真: *都市計画論文集*, **55**, 931-938 (2020)
- 8) 長島健, 南知加子, 森山正和: *摂南大学 融合科学研究所論文集*, **2**, 18-25 (2016)
- 9) 三神彩子: *日本調理科学会誌*, **45**, 323-331 (2012)
- 10) 鳴海大典, 大谷文人, 近藤明, 下田吉之, 水野稔: *日本建築学会計画系論文集*, **67**, 97-104 (2002)
- 11) 張思宇: *関西学院大学先端社会研究所紀要*, **18**, 101-103 (2021)
- 12) 山田康夫: *化学と教育*, **67**, 314-317 (2019)

- 13) 小宮山宏: *工学教育*, **55**, 56-63 (2007)
- 14) 放生會治男: *電気製鋼*, **68**, 227-235 (2000)
- 15) 加藤郁夫: *横浜国際社会科学研究所*, **12**, 71-87 (2007)
- 16) 堀井 亮, 生藤昌子: *DSSR Discussion Papers*, **22**, 1-14 (2000)
- 17) 水谷良治: *電気学会誌*, **138**, 288-291 (2018)
- 18) 森 一夫, 児島昌雄: *科学の歩みところどころ*, 第3回熱とは何か. (2000)
- 19) 平沢浩一, 福江高志, 内田昌宏, 有賀善紀, 梶田欣: *エレクトロニクス実装学会誌*, **24**, 193-202 (2021)
- 20) 藤田哲也: *熱設計の本質(2)*, 2012年10月14日株式会社ジーサスがアイティメディア記事
- 21) 畠山友行, 兵藤文紀: *電子機器における接触熱抵抗予測と接触面での熱縮流の影響*. **59**, 1-6 (2020)
- 22) 岩澤康裕, 中村潤児, 福井賢一: *ベーシック表面化学*, Kagaku-Dojin Publishing Co, (2010)
- 23) 中島章: *色材協会誌*, **85**, 389-394 (2012)
- 24) 松本恒隆: *高分子*, **33**, 637-647 (1984)
- 25) Yamabe, H.: *Journal of The Surface Finishing Society of Japan*, **45**, 250-253 (1994)
- 26) 桑 静, 岩手大学 博士論文. (2012)
- 27) 森 邦夫, *分子接合技術の概要*, *エレクトロニクス実装学会誌*, 19(2), 91-102 (2016)
- 28) Sang, J.; Aisawa, S.; Kudo, T.; Hirahara, H.; Mori, K.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 6792-6800 (2016)
- 29) 森 邦夫: *工業材料*, **68** (1) 62-64 (2020)
- 30) 北山直方, *図解伝熱工学の学び方*, オーム社, 86-88 (2007)

2. PP樹脂とHNBRゴムの接合および接合複合体の耐久性

2.1 緒言

近年、二酸化炭素の増加による地球温暖化が進行している。世界全体で年間約326億トンもの二酸化炭素を排出しており、日本の占める割合は3.7%である¹⁾。2019年日本の二酸化炭素の総排出量12億4700万トンのうち、自動車が占める割合は16.5%で2億トンである²⁾。よって、自動車のエネルギー消費を抑えるために燃費効率の向上が重要な課題となっている。主な自動車の燃費向上技術のひとつに自動車軽量化技術がある。自動車の重量が100 kg減少すると燃費は約1 km/L減少し、二酸化炭素排出量は約10 g/km減少する³⁾。現在自動車部品に使用されている金属/ゴム複合材料を樹脂/ゴム複合材料に変えることで重量が体積比で1/8の軽量化が可能となる。

耐油性、耐摩耗性に優れる水素化ニトリルゴム(HNBR)と軽量で安価なPPの複合材料は自動車の燃料輸送用パイプに利用できる。しかし、PPは極性官能基がほとんど無く、接着剤のぬれ性が悪いという問題点がある。

本章ではドライプロセスで環境負荷の小さい低圧プラズマ処理による表面改質によってPP表面を活性化させ、PPとHNBRの接着特性におよぼすシランカップリング剤の影響を検討し、それらの耐熱性および耐水性を評価した。

2.2 実験

2.2.1 材料および試薬

ポリプロピレン (株式会社プラポート製)

ポリプロピレン樹脂 (PP) 60 mm × 30 mm × t 1 mm

水素化ニトリルゴム (HNBR) : acrylonitrile: 36.2%, Zetpol 2020L, Zeon Co., Japan

エタノール (EtOH) 95 wt% (和光純薬工業株式会社製)

シランカップリング剤 (和光純薬工業株式会社製)

3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APTES)

PP, APTES の構造式を Fig. 2-1 に示す。

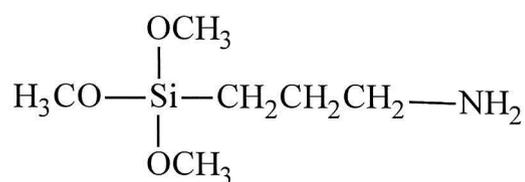


Fig. 2-1 APTES の構造式

2.2.2 配合と架橋

NBR 化合物は, Banbury ミキサーを使用して, HNBR (100 phr) を添加剤 (カーボンブラック (75 phr), 2-メルカプトベンズイミダゾレート亜鉛 (1 phr), 4,4'-ビス (α, α-ジメチルベンジル) ジフェニルアミン (1 phr), ステアリン酸 (1 phr), 安定剤としての ZnO (5 phr), アジピン酸ジイソノニル (5 phr), スミカノール 620 (3 phr), スミカナル 507 (3 phr), トリメチロールプロパン トリメタクリレート (1.5 phr), およびビス (tert-ブチルジオキシイソプロピル) ベンゼン (7.5 phr), ベースコンパウンドに, ニーダーとオープン 2 インチローラミルを使用して硬化剤を添加した。

初めに低圧プラズマ処理は低圧プラズマ装置に O₂ ガスを 80 Pa になるように導入し, 0, 1, 3, 5, 10 分間行った。つぎに, 低圧プラズマ処理を行った PP を EtOH で 1 vol% に調整した APTES 溶液に 5 分間浸せきした。その後,

140°C, 10 分間乾燥し, 表面処理 PP とした。各種サンプルにおける PP の処理方法を Table 2-1 に示す。実験方法を Scheme 2-1 に示す。

表面処理した PP と未架橋 HNBR 配合物 (6 g) を重ね合わせ, 金型にセットし, 170°C, 8 MPa で 20 分間ホットプレスし, PP/HNBR 接着物を作製した。作製した PP/HNBR 接着物を室温で 24 時間静置し, 60 mm × 10 mm にカットし, はく離強度の測定を行った。

2.2.3 PP/HNBR 接着物の耐熱, 耐水試験

PP/HNBR 接着物を 1 日, 7 日, 14 日, 28 日間 80°C のオーブンに入れ, 耐熱試験を行い, また, 80°C の温水に入れ耐水試験を行い, はく離強度を測定した。

Table 2-1 各種サンプルにおける PP の表面処理方法

PP の表面処理方法	低圧プラズマ処理時間	APTES 処理時間
未処理	-	-
PL1	1 min	-
PL3	3 min	-
PL5	5 min	-
PL10	10 min	-
APTES	-	5 min
PL1 + APTES	1 min	5 min
PL3 + APTES	3 min	5 min
PL5 + APTES	5 min	5 min
PL10 + APTES	10 min	5 min

2.2.4 測定と分析

2.2.4.1 走査型 X 線光電子分光分析(XPS)測定

走査型 X 線光電子分光分析装置 (ULVAC-PHI 社製 PHI5000VersaProbe) を用いて測定を行った。測定に用いた X 線源は $AlK\alpha$ 線, 加速電圧は 4 kV, 検出角は 45 deg で測定した。

2.2.4.2 FT-IR 測定

フーリエ変換型赤外分光装置 (Thermo Nicolet 社製 NEXUS 670FTIR) を用いて FT-IR 測定を行った。ATR 法により測定し, アタッチメントは Dura Scope (株式会社エス・ティ・ジャパン) を使用した。

2.2.4.3 AFM-nanoIR 測定

ナノ赤外分光分析法 (AFM-nanoIR) は AFM-IR nanoIR スペクトロスコーピー (ANASYS INSTRUMENTS 社製 nanoIR2) を用いて微小領域の FT-IR 測定を行った。AFM-IR は AFM と FT-IR を組み合わせた測定装置で, 測定する試料に赤外光を照射し, 赤外光の吸収にともなう試料の熱膨張を AFM のカンチレバーが検出して IR スペクトルを得ることができる。測定はタッピングモードで行い, 測定範囲は $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$, 分解能 $8\ \text{cm}^{-1}$ で測定した⁴⁾。

2.2.4.4 局所熱分析測定

VESTA (Anasys Instruments 社製) を用いて AFM-Tg による局所熱分析測定を行った。サーマルプローブは EX-AN2-300 (Anasys Instruments 社製) を用い, カンチレバ定数が $0.1\sim 0.5\ \text{N/m}$, 先端半径が 30 nm 未満, 上限温度が $400\ ^\circ\text{C}$ であった。測定は, 加熱速度 $10\ ^\circ\text{C}/\text{sec}$ で, 各サンプルの 5 点で行いました。温

度の校正には、既知の融点がそれぞれ 55 °C, 116 °C, 235 °Cの3種類の半結晶ポリマー、ポリカプロラクトン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタラートを用いた。

2.2.4.5 接触角測定

接触角測定は、接触角測定機 (ERMA INC 社 G-1-1000) を用いた。液体試料として蒸留水を用い、室温、大気圧下で測定を行った。

2.2.4.6 はく離強度の測定

はく離強度の測定は、はく離試験機 (IMADA 社 IMADA FORCE MEASUREMENT model mX2) により PP/HNBR 接着物の PP から HNBR を角度 90°ではく離し、はく離強度を測定した。N数を2とし、その平均値をはく離強度とした。はく離速度は 50 mm/min に設定した。

2.2.4.7 SEM 観察

複合体の断面の観察を走査型電子顕微鏡で行った。測定には、走査型電子顕微鏡 (SEM, VE-8800, KEYENCE 株式会社製) を用いて行った。測定条件は、加速電圧は 2 kV, オスミウムコーティング膜厚は 3 nm とした。

2.2.4.8 TEM 観察

TEM 観察は透過型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製 JEM-2100) を用いて行った。接着物の厚さは約 200 nm で、加速電圧は 200 kV で観察した。EDX 測定はエネルギー分散型 X 線分析 (JEM-2100 日本電子株式会社製) を用いて行った。接着物の厚さは約 200 nm で、加速電圧は 200 kV で観察した。

2.3 結果と考察

2.3.1 PPの表面特性に及ぼすプラズマ処理, APS処理の影響

2.3.1.1 XPSにより各処理後のPP表面化学特性

PP表面の化学組成を検討するためにXPS測定を行った。Fig. 2-2に各種表面処理PPのC1s波形分離スペクトル, O1sスペクトル, N1sスペクトル, Si2pスペクトルを示す。Table 2-2にXPSによる各種表面処理PPの元素濃度比を示す。未処理PP表面の酸素原子濃度は7.5%であったのに対して、プラズマ処理PP表面の酸素原子濃度は32.8%であった。このことから、低圧プラズマ処理によってPP表面に酸化官能基が導入できたことが明らかとなった。さらに、APTESを処理すると、酸素濃度が23.8%であるが、APTES由来のNおよびSiが2.7%および10.6%である。C1s波形分離スペクトルFig. 2-2から、プラズマ処理PPでは285 eVのC-Cに由来するピークに加えて286 eVのC-O, 289 eVにC=Oに由来するピークが現れた。この結果から低圧プラズマ処理によってPP表面にOH基などの親水基が導入することが明らかとなった。また、APTES処理PPはN1sスペクトルからN-Hに由来するピークが観察されたこと、Si2pスペクトルからSi-O-Siに由来するピークが観察されたことから、PP表面はAPTES処理によってAPTESが吸着してSi-O-Si結合を形成していると考えられる。

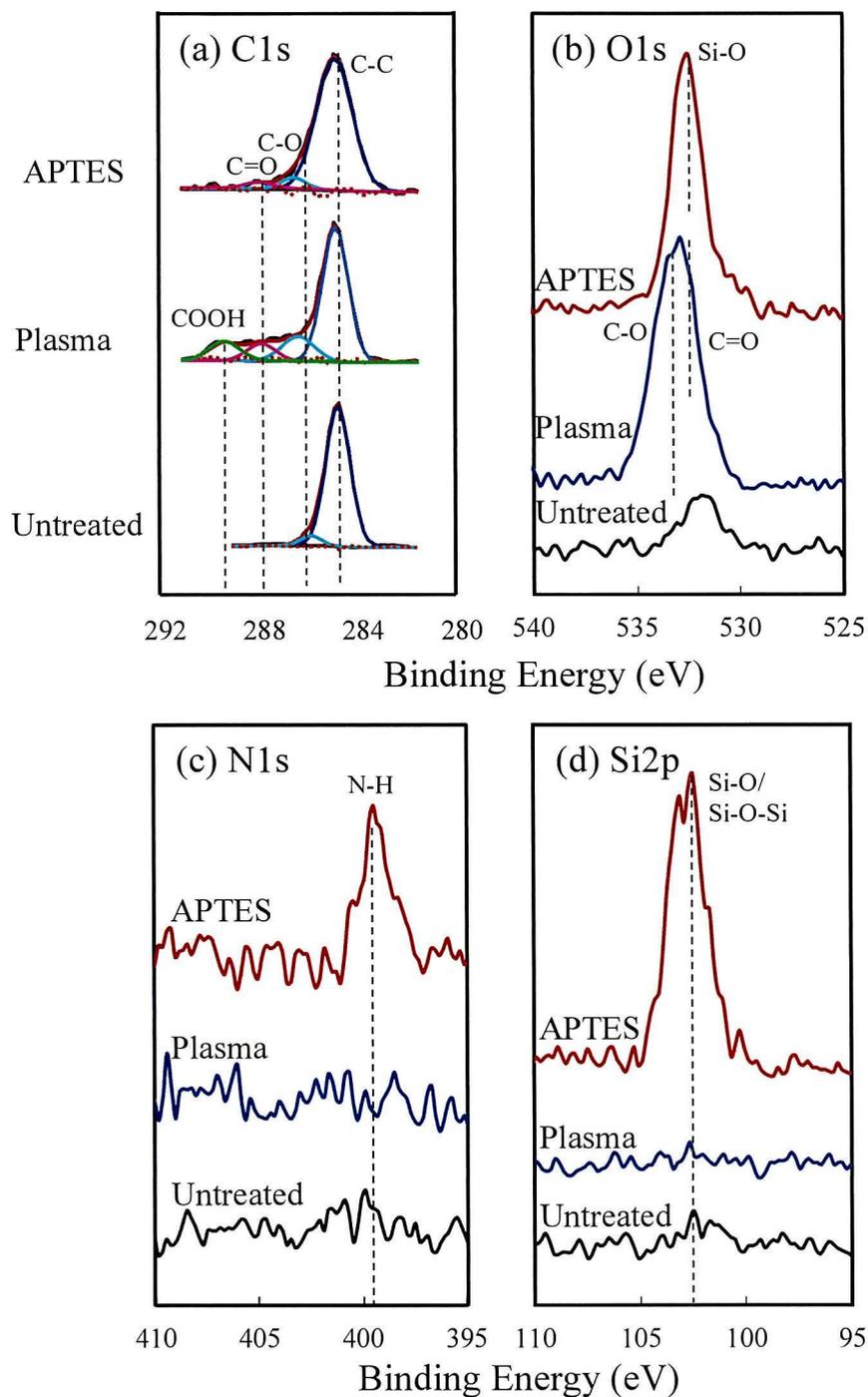


Fig. 2-2 各種表面処理PPの (a)C1s 波形分離スペクトル (b) O1s スペクトル (c)N1s スペクトル, (d)Si2p スペクトル

Table 2-2 XPSによる各種表面処理PPの元素濃度比

処理条件	元素濃度比(at.%)			
	C	O	N	Si
Untreated	90.0	7.5	0.0	2.5
Corona	66.1	32.8	0.0	1.1
APTES	62.2	23.0	2.7	10.6

2.3.1.2 ATR-FTIRにより各処理後のPP表面化学特性

PP表面の化学組成におよぼす各種表面処理の影響を検討するためにATR-FTIR測定を行った。Fig. 2-3に各種表面処理PPのATR-FTIRスペクトルを示している。プラズマ処理PPはC=O伸縮振動に由来するピークが観察されたことから、コロナ放電処理によるPPの親水基形成イメージ図はScheme 2-1に示す²⁾。コロナ放電処理によるPPの親水基形成²⁾の反応によってPP表面に酸化官能基が生成したと考えられる。また、APTES処理PPはSi-O-Si伸縮振動に由来するピークが観察されたことから、PP表面にAPTESが吸着してSi-O-Si結合によるネットワークを形成していると考えられる。

2.3.1.3 AFM-nanoIR により各処理後のPP表面化学特性

AFM-nanoIR によって PP 表面の化学組成におよぼす各種表面処理の影響を検討した。Fig. 2-4 に各種表面処理 PP の AFM 高さ像ならびに AFM-nanoIR スペクトルを示している。AFM 高さ像のマーカーの色が各スペクトルに対応している。

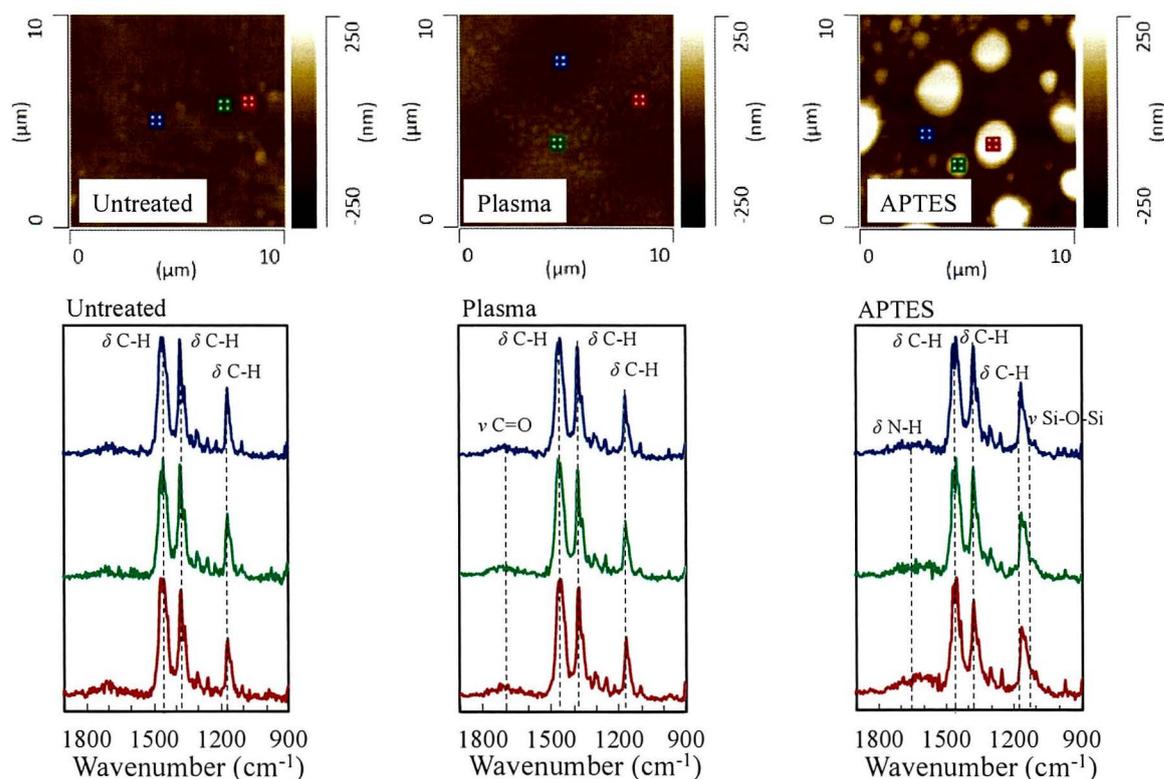


Fig. 2-4 各種表面処理 PP の AFM 高さ像ならびに AFM-nanoIR スペクトル

APTES 処理 PP は Si-O-Si 伸縮振動に由来するピークが観察されたが、ATR-FTIR と比較してピーク強度が低下した。これは、PP 表面に形成された APTES の膜厚が薄く、PP のバックグラウンドが強くと現れたため Si-O-Si 伸縮振動に由

来するピーク強度が低下したと考えられる。すべてのPPでC-H変角振動に由来する 1160 cm^{-1} のピークが観察された。また、APS処理PPにおいてAPTESの凝集体が観察された。この凝集体のAFM-IRスペクトルには、APTESのSi-O-Si伸縮振動に由来する 1140 cm^{-1} のピークが観察された。AFM-IRでは、ATR法で観察されたSi-O-Si伸縮振動に由来する 1140 cm^{-1} のピークと一致している。

2.3.1.4 AFM-nanoTA(nanoTA)により各処理後のPP表面熱特性

PP表面の熱特性におよぼす低圧プラズマ処理ならびにAPTES処理の影響を検討するために、nanoTAによる局所熱分析測定を行った。未処理PP、低圧プラズマ処理PP、低圧プラズマ処理後APTES処理PPの局所熱分析をFig. 2-5に示す。また、5回の測定の平均値をまとめたものをFig. 2-6に示す。縦軸は針の膨張変位、横軸は温度を示している。未処理PPの転移温度は 125.7°C で、プラズマ処理PPの転移温度は 121.4°C であった。この結果から低圧プラズマ処理でPP表面熱転移温度がわずかに低下した。これは低圧プラズマを処理することによって、表面のPP高分子が低分子化したため、熱転移温度が低下したと考えられる。低圧プラズマ処理後APTES処理PPの転移温度は 150.6°C であった。この結果からAPTES処理によってPP表面の熱安定性が向上したことが言える。すなわち、APTES処理によってPP表面にAPTESの皮膜が形成されたためと考えられる。

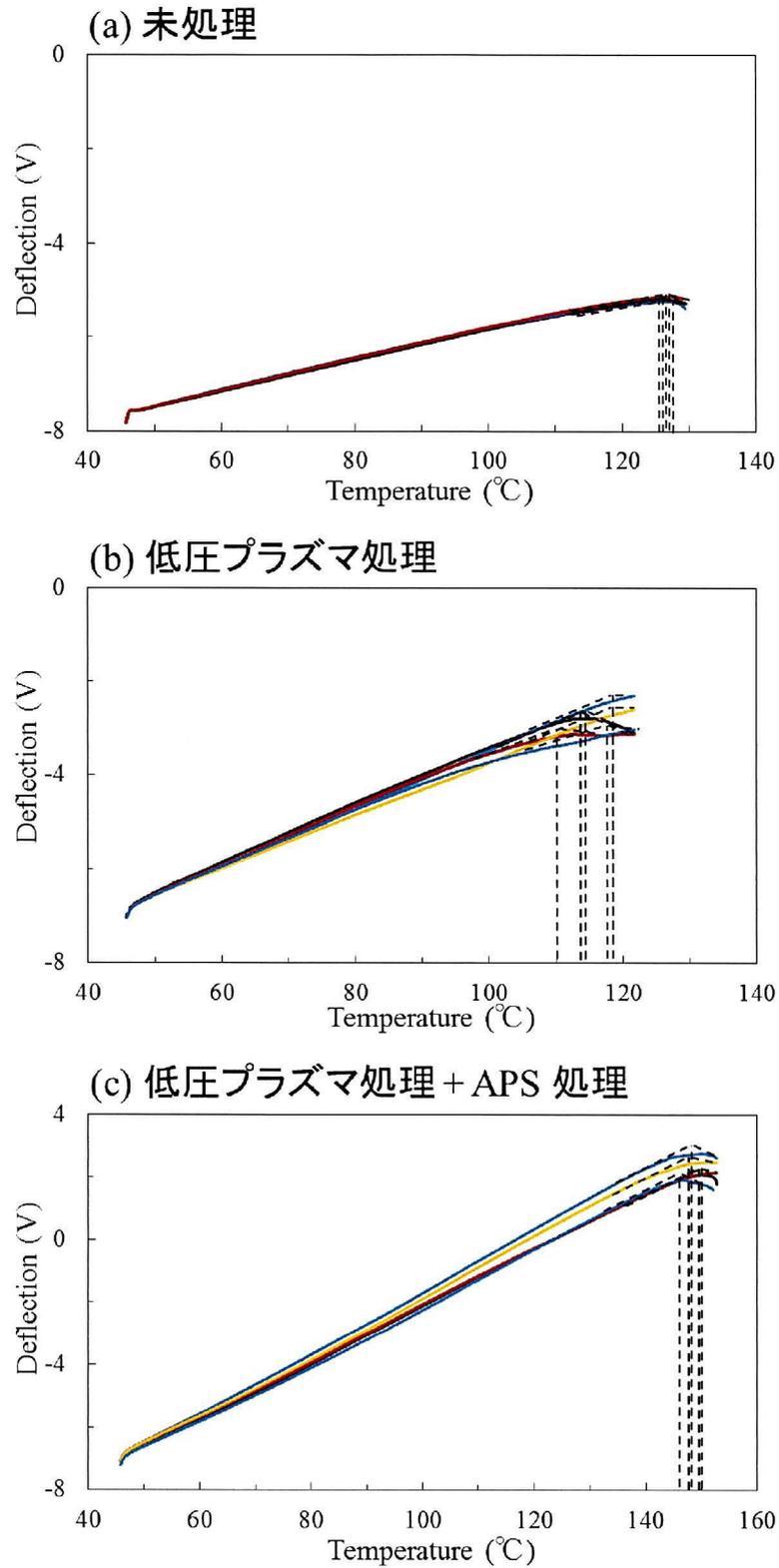


Fig. 2-5 PP表面の nano-TA による表面局所熱転移温度 (a) 未処理, (b) 低圧プラズマ処理ならびに (c) 低圧プラズマ処理+ APTES 処理

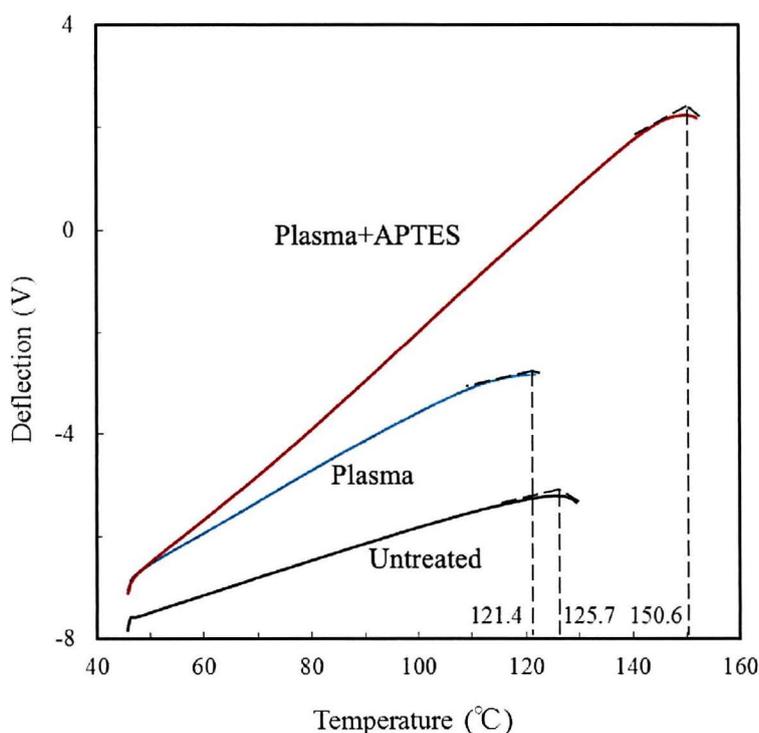


Fig. 2-6 nano-TA による各表面の局所平均熱転移温度 (a)未処理, (b) 低圧プラズマ処理ならびに (c) 低圧プラズマ処理+APTES 処理 PP

2.3.1.5 PP 表面接触角におよぼすプラズマ処理時間の影響

PP 表面のぬれ性を向上させるために低圧プラズマ処理を行い、PP の蒸留水に対する接触角におよぼすプラズマ処理時間の影響を検討した。プラズマ処理ならびに APTES 処理 PP の水に対する接触角におよぼす低圧プラズマ処理時間の影響を Fig. 2-7 に示す。低圧プラズマ処理時間が 0, 1, 3, 5, 10 分間のときの接触角はそれぞれ 80° , 67° , 63° , 50° , 50° であった。この結果からプラズマ処理時間の増加にしたがって PP 表面の接触角が減少し、ぬれ性が向上する。5 分以上のプラズマ処理時間で最小の接触角度 50° となることが明らかとなった。これはプラズマ処理とともに OH 基などの親水基が増大するためだと考えられる。また、各時間の低圧プラズマ処理後に APTES 処理を行ったときの接触

角はそれぞれ 85°, 79°, 83°, 85°, 83°であった。この結果から APTES 処理によって PP 表面の接触角が増大し, PP 表面の親水性が低下することが明らかとなった。これは PP 表面に APTES の皮膜が形成され, 有機官能基である $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ によってぬれ性が低下したと考えられる。

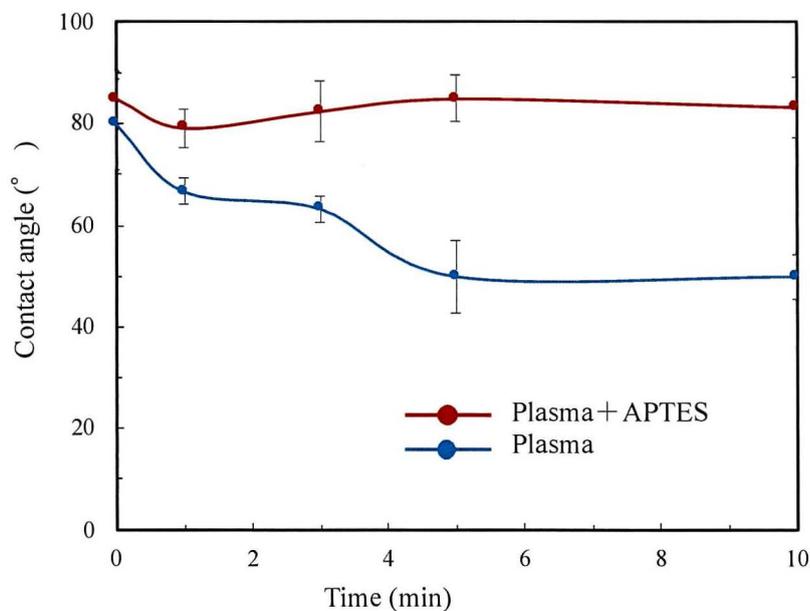


Fig. 2-7 低圧プラズマ処理 PP ならびに APTES 処理 PP の水に対する接触角におよぼすプラズマ処理時間の影響

2.3.2 PP/HNBR 接着物の接着特性

2.3.2.1 各表面処理した PP と HNBR の接着強度

Fig. 2-8 に PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす各種表面処理の影響を示している。接着物のはく離強度はコロナ放電処理によって増大し, APTES 処理によって凝集破壊を示すほど増大した。これは, このように APTES のアミノ基

とHNBRゴムのブタジエン基と反応したため、はく離強度が増大したと考えられる。

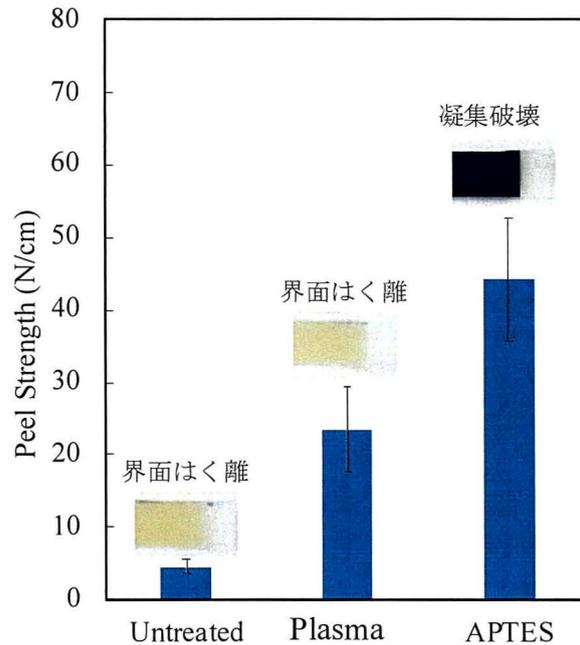


Fig. 2-8 PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす各種表面処理の影響

2.3.2.2 PP/HNBR の接着界面特性

Fig. 2-9(a) に APTES 処理 PP/HNBR 接着物の接着界面の SEM 像を示している。界面は隙間がなく、PP と HNBR が一体化していることを確認した。さらに、作製し PP/HNBR 接着物の接着界面の観察ならびに元素分析を行うために TEM 観察ならびに EDX 測定を行った。Fig. 2-9(b)に PP/HNBR 接着物の接着界面層の形態ならびに O, Si の EDX マップを示す。左側が HNBR, 右側が PP を示している。EDX マップより、赤い破線で囲まれている O ならびに Si の凝集

部分が観察された。これは、APTESがSi-O-Si結合を形成して凝集したためだと考えられる。この結果から、PP/HNBR接着物の接着界面層の厚さは約500nmであることが明らかとなった。

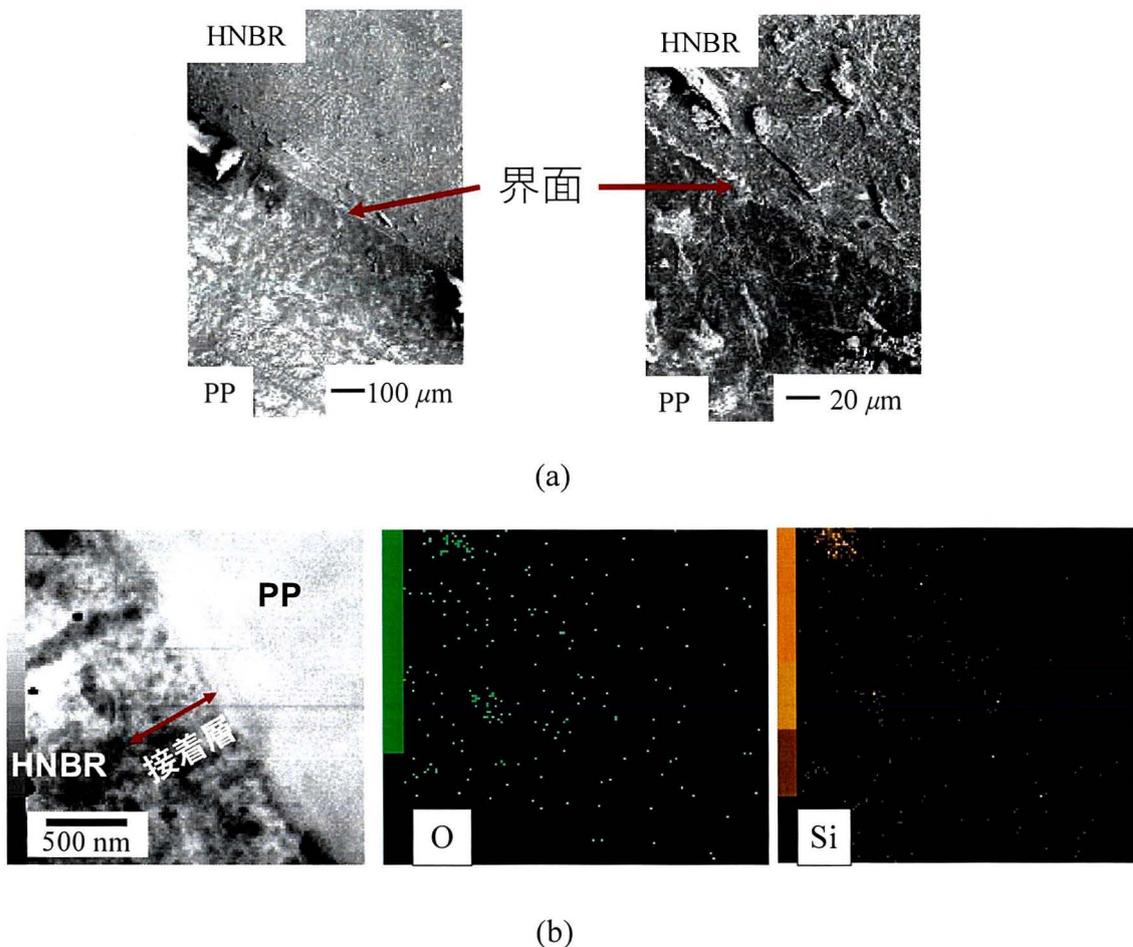


Fig. 2-9 (a) APTES 処理 PP/HNBR 接着物の接着界面の SEM 像, (b) PP / HNBR 接着物の接着界面における TEM 像および O, Si の EDX マップ

Fig. 2-10 は APTES 処理 PP/HNBR 接着物の接着界面の (a) AFM 像, (b) 1140 cm^{-1} の IR 吸収イメージ, (c) AFM-nanoIR スペクトルを示している。Si-O-Si 伸

縮振動に由来する 1140 cm^{-1} の IR 吸収イメージより，PP/HNBR 接着物の接着界面には Si-O-Si 結合が形成していることが明らかとなった。

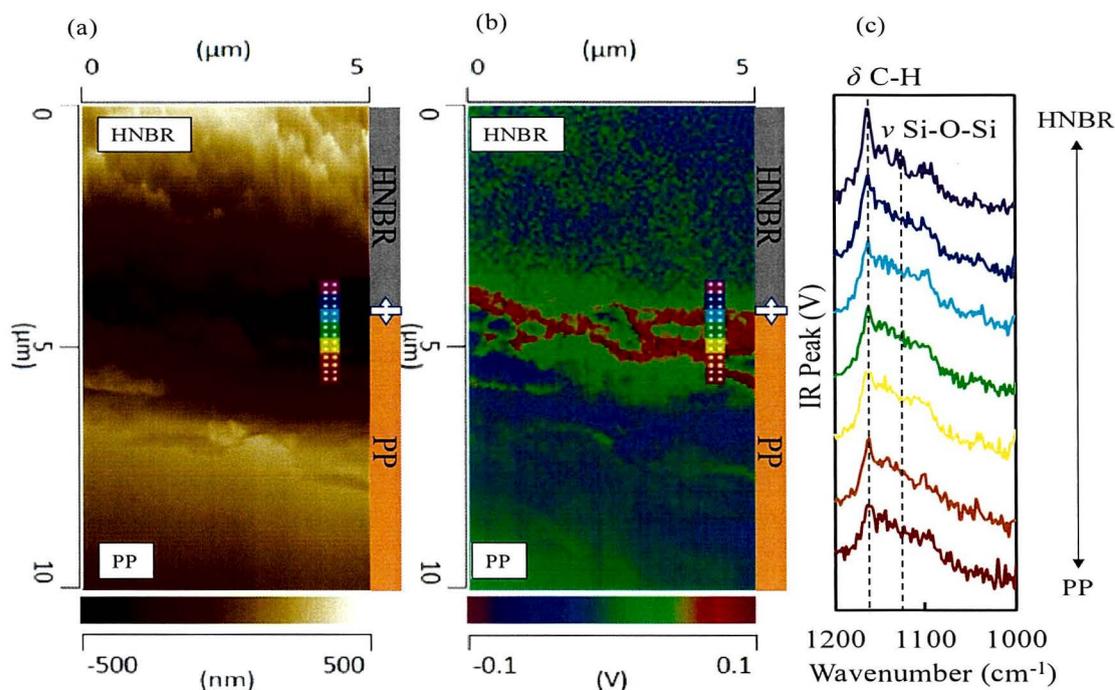


Fig. 2-10 APTES 処理 PP/HNBR 接着物の接着界面の (a) AFM 像，(b) 1140 cm^{-1} の IR 吸収イメージ，(c)AFM-nanoIR スペクトル

2.3.3 PP/HNBR 接着体の耐久性

2.3.3.1 PP/HNBR の接着体の耐熱性

PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす耐熱試験の影響を検討した。

Fig. 2-11 に APTES 処理 PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ での耐熱試験の影響を示す。はく離強度は耐熱 1 日で増大し，28 日まで凝集破壊を示した。

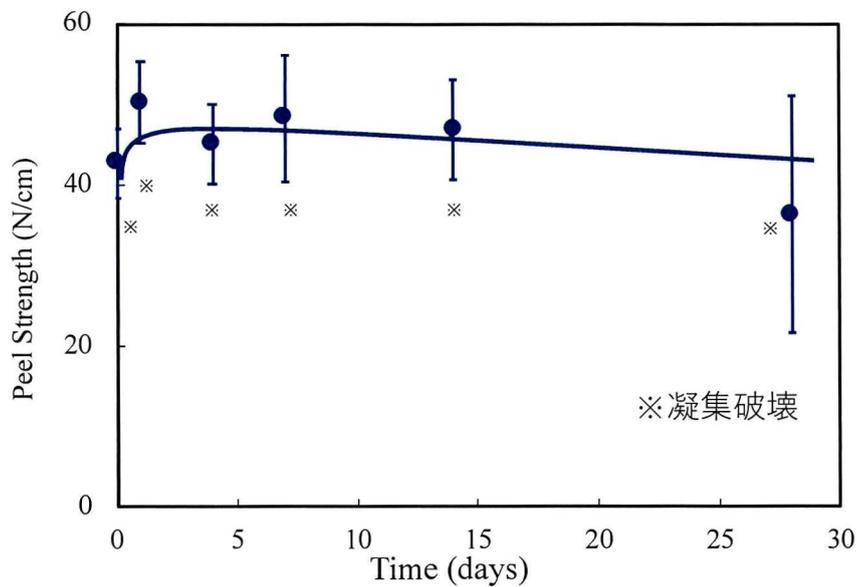


Fig. 2-11 PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼ耐熱試験時間の影響

Fig. 2-12 に耐熱試験後の PP/HNBR 接着界面付近での 1140 cm^{-1} の IR 吸収イメージを示す。初期，耐熱 7 日で上から Si-O-Si に由来する 1140 cm^{-1} の吸収イメージ，OH に由来する 3400 cm^{-1} の吸収イメージ，NH に由来する 1550 cm^{-1} の吸収イメージを示す。

初期において Si-O-Si 結合に由来する吸収が観察され，OH に由来する吸収は APTES の Si-OH に由来する吸収と考えられる。

耐熱 7 日において，Si-O-Si 結合に由来する強い吸収が観察され，OH に由来する吸収が観察されなかったことから Si-OH の縮合が進行したと考えられる。

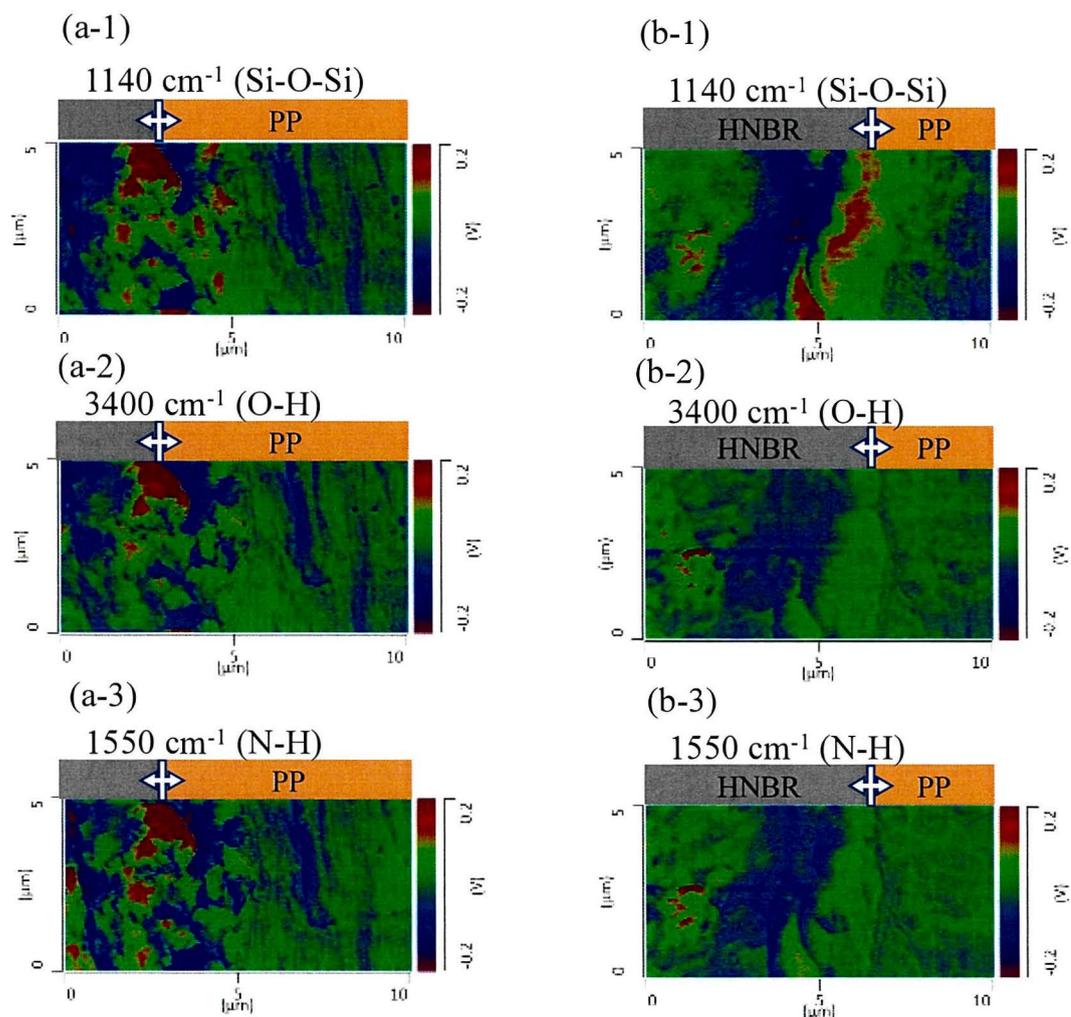
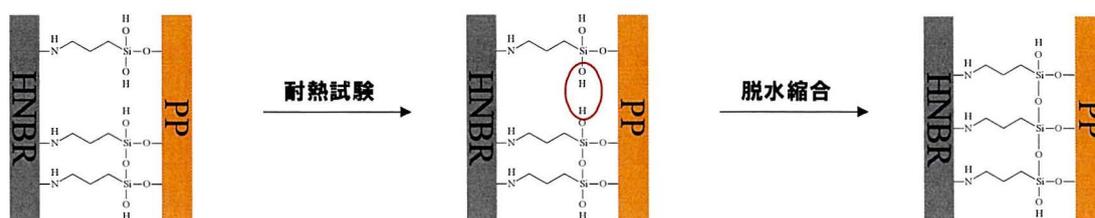


Fig. 2-12 (a)初期のPP/HNBR 接着界面(b)耐熱7日のPP/HNBR 接着界面耐熱試験後のPP/HNBR 接着界面付近のIR吸収イメージ(a-1)(b-1) 1140 cm⁻¹: Si-O-Si, (a-2)(b-2) 3400cm⁻¹: OH, (a-3)(b-3)1550 cm⁻¹: NH

以上の結果から、Scheme 2-2 に示すように耐熱試験によって接着界面の APTES の Si-OH が縮合して Si-O-Si 結合を形成したためはく離強度が増大したと考えられた。



Scheme 2-2 PP/HNBR 接着界面における APTES の脱水縮合イメージ図

2.3.3.2 PP/HNBR の接着体の耐水性

PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす耐水試験の影響を検討した。Fig. 2-13 に APTES 処理 PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす 80°C 耐水試験の影響を示す。はく離強度は耐水 1 日で減少し、7 日で界面はく離を示した。

初期，耐水 7 日についてさらに AFM-nanoIR を用いて分析した。

Fig. 2-14 に耐水試験後の PP/HNBR 接着界面付近の IR 吸収イメージを示している。初期，耐水 7 日で上から Si-O-Si に由来する 1140 cm^{-1} の吸収イメージ，OH に由来する 3400 cm^{-1} の吸収イメージ，NH に由来する 1550 cm^{-1} の吸収イメージを示している。初期において Si-O-Si 結合に由来する吸収が観察され，OH に由来する吸収は APTES の Si-OH に由来する吸収と考えられる。

耐水 7 日において，Si-O-Si 結合に由来する吸収は観察されず。OH に由来する吸収が HNBR 側に観察されたことから，HNBR 側から水が侵入したと考えられる。

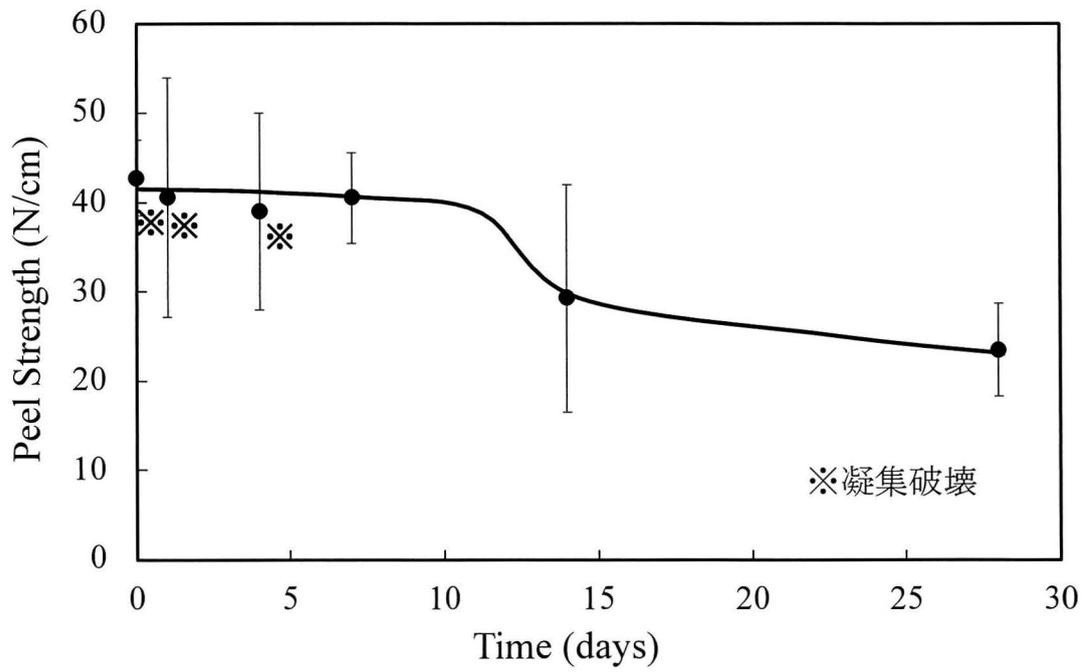


Fig. 2-13 PP/HNBR 接着物のはく離強度におよぼす耐温水試験の影響

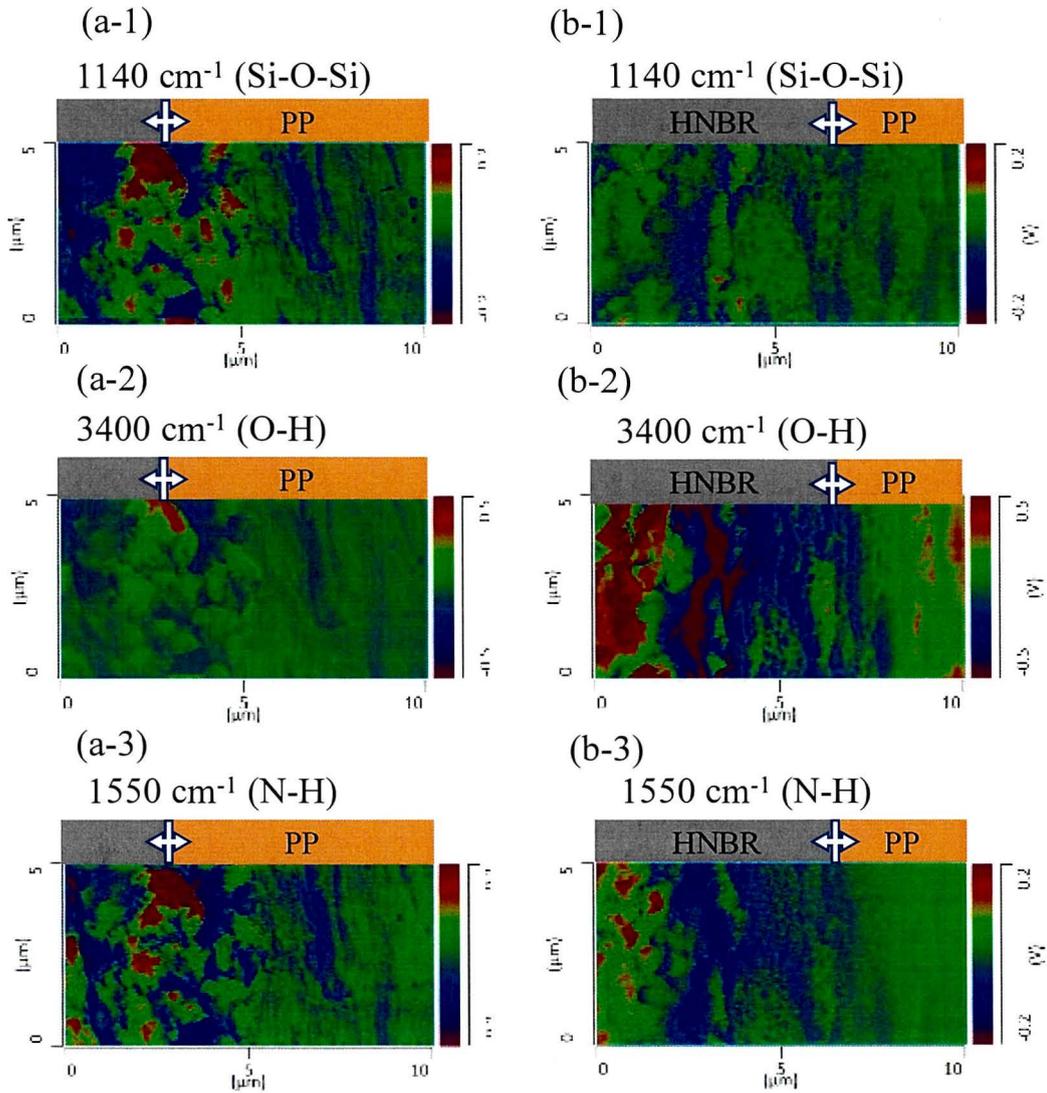
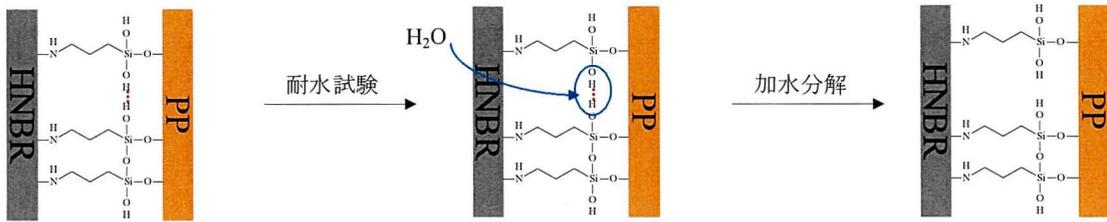


Fig. 2-14 (a)初期のPP/HNBR 接着界面, (b)耐水7日のPP/HNBR 接着界面耐水試験後のPP/HNBR 接着界面付近のIR吸収イメージ(a-1)(b-1)1140 cm^{-1} : Si-O-Si, (a-2)(b-2)3400 cm^{-1} : OH, (a-3)(b-3)1550 cm^{-1} : NH

以上の結果から、Scheme 2-3 に示すように耐水試験によって接着界面のAPTESのSi-OH同士の静電吸着や水素結合の部分がHNBRから侵入した水によって加水分解したためはく離強度が減少したと考えられる。



Scheme 2-3 PP/HNBR 接着界面における APTES の加水分解イメージ図

2.4 結言

PP と HNBR の複合体を作製し、複合体の接着特性におよぼす表面処理ならびに耐熱・耐水試験の影響を検討し、PP/HNBR 接着界面の化学組成を分析した。

XPS, ATR-FTIR の化学分析により、コロナ放電処理によって PP 表面に酸化官能基が生成すること、APTES 処理によって PP 表面に APTES が吸着し、Si-O-Si 結合が形成することが明らかとなった。

PP 表面にコロナ放電処理した後 APTES 処理を行うことで、PP/HNBR 接着物のはく離強度は凝集破壊まで至った。

耐熱試験より、脱水縮合によって Si-O-Si 結合が増加したため PP/HNBR 接着物のはく離強度は増大した。

耐水試験より、Si-OH 同士の静電吸着や水素結合の部分が HNBR から侵入した水によって加水分解したためはく離強度が減少したと考えられる。

PP/HNBR 接着物を作製し、界面の水、溶液の侵入問題が発見された。その接着界面の化学組成の分析には AFM-nanoIR が有効であることが分かった。

2.5 引用文献

- 1) EDMC エネルギー・経済統計要覧〈2015〉, 省エネルギーセンター
- 2) 2019年度(令和元年度)の温室効果ガス排出量(速報値)について, 環境省・国立環境研究所, 2020年12月8日
- 3) 国土交通省, 自動車燃費一覧, 5(2015)
<http://www.mlit.go.jp/common/001084231.pdf>
- 4) 神 知広, 岩手大学理工学部 修士論文 (2018)

3. シリコンゴムとAI複合体の物性に及ぼすゴム厚さの影響

3.1 緒言

金属と架橋ポリマー間の界面は、アセンブリ、コーティング、プラスチックメタライゼーション、マイクロエレクトロニクス、マイクロシステムテクノロジー、ナノテクノロジーなどの多くの分野で重要な役割を果たしている¹⁻³⁾。ポリマー/金属高接着強度の達成、特に多くの過酷な環境における応用場面の高強度の達成は継続的な課題である。つまり、鋼、亜鉛被覆鋼、アルミニウム、マグネシウムなどの金属に適用されるすべての有機コーティングは、過酷な成形操作や腐食環境への長時間の暴露に耐えるために、強力な界面接着強度が必要である^{4,5)}。たとえば、金属の最も基本的な防食性能基準は、水、空気、塩水、および有機溶剤での通常の動作を保証するための要件を満たすことである^{6,7)}。しかし、多くの有機コーティングは、ポリマーの膨潤や、湿気が多い環境や溶剤環境での腐食によるガスの膨れなどの問題により、金属基板への接着性を失う^{8,9)}。有機コーティングの防食効果を確認するために金属表面が耐える必要な基本条件、水または溶媒分子が界面に浸透したときに有機層の分子運動メカニズムを解明する必要がある。この必要な基本条件とメカニズムは金属と有機層の結合力、耐久性、防食特性への影響はすべて研究を通じて改名しなければならない。

分子鎖の運動は、異種材料の結合（たとえば、金属とポリマー間の結合）によって形成された複合材料の界面強度、耐久性、および耐食性を決定する上で重要である^{10,11)}。金属と有機材料の相互作用に関する多くの研究がある¹²⁻¹⁴⁾。金属と有機材料の界面特性¹⁵⁻¹⁸⁾、金属と有機材料の直接接合、および複合材料の応用である¹⁹⁻²²⁾。金属と有機分子の接合は、分子レベルでの接着の熱力学的概念に基づいており、界面結合の現象と関連づけて研究されている⁴⁾。接着の

理想的な状態は、さまざまな材料の一体化であること、これは、複合材料のさまざまな特性を確保するための鍵である。最近、接着界面特性を評価するために、超音波や電磁気試験、サーモグラフィーなどの非破壊法を使用した研究が報告されている^{23,24)}。しかしながら、接着後の結合界面の分子運動の非破壊分析を実行することは困難である²⁵⁾。接着後の界面分子運動は、接着の応用や複合材料の分野で非常に重要である。ただし、ほとんどの実験手法では、界面結合分子鎖の移動度に関する情報は提供されていない。

現在、複合材料および金属-有機材料界面の多くの分子スケールのコンピュータシミュレーションがあり、複合界面への洞察を提供してある²⁶⁾。Sebeck et氏は、分子動力学シミュレーションを用いて、金属基板との界面付近ポリマー構造を研究した。彼らは、基板との界面近くのポリマー材料の秩序な構造が接着強度に影響を与える可能性があることを発見した²⁷⁾。Ren.²⁸⁾氏は、分子動力学シミュレーションを使用して界面結合と接着メカニズムを研究し、ポリ乳酸とセルロース表面の間の接着が官能基の極性と表面粗さに影響されることを見出した。

Possart氏ら²⁹⁾は、薄膜の接着特性が一般的な厚い接着剤の特性と同等ではないことを示している。Song氏ら³⁰⁾電気化学的インピーダンス試験を使用して、欠陥周辺のコーティング形成と欠陥のないコーティングされた金属の腐食のメカニズムを解明した。Baldan氏ら³¹⁾は、シリコンカップリング剤を使用して金属とシリコンゴムを結合するメカニズムを説明し、シリコンゴムの結合強度は架橋度の程度に関係していることを説明した。上記の研究は、表面改質後の金属表面への有機材料の付着を実証し、付着メカニズムと影響因子について論じていた。しかしながら、金属/ポリマー界面結合メカニズムの物理学はよく

理解されていない。さらに、結合界面での分子鎖の運動は、実験的に直接評価されていない。

本章では、アルミニウム (Al) 金属の表面を処理し、表面の化学官能基が得られた。Al表面とシリコンゴム (PDMS) の間の反応により、AlとPDMSの間に化学結合を形成した。Al/PDMS化学結合の形成後の界面の分子運動と、シリコンマトリックスポリマーに対する界面の影響を調べるために、さまざまな厚さのゴム層をAlに接着した。Al/PDMS接合部の膨潤実験、架橋度の分析、および動的粘弾性の分析を行い、AlとPDMSの間の界面の分子運動を調査した。この研究では、すべての有機材料と金属材料の間の化学結合の参考として使用できると考える。さらに、界面の分子運動を通じて金属/ポリマーの結合特性を説明した。それは、金属防食および金属表面コーティングの分野、ならびに金属有機複合材料のより広い用途における参照としての潜在的な価値を持っている。

3.2 実験

3.2.1 材料および試薬

この研究では、Al (Nilaco, 99.9%, 22×22×1 mm) およびPDMS (SH841, DOW化学会社, ヒドロキシ末端ジメチルシロキサン処理シリカ 28.009%) を使用した。いおう化学研究所から供給されたトリアジンベースのシランカップリング剤, 6-トリエトキシシリルプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジ (2-アミノエチル) アミン (TES) を使用して, AlとPDMSの表面において化学結合を形成した。

3.2.2 配合と架橋

PDMS コンパウンドシートは、過酸化物 (2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン (DPDH) 50 wt%, シリカ 50 wt%) を PDMS マスターバッチに添加する 2 インチロールミリングによって調製した。ブレンド後、未架橋の PDMS コンパウンドシートを 160 °C および 10 kN/cm² でさまざまな厚さ (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mm) に成形して、架橋時間はレオメーターにより Tc90 の時間を使用し、架橋した PDMS シートを作成した。

PDMS の架橋密度は、PDMS および Al/TES/PDMS の膨潤特性を調べるために実行された膨潤試験から計算した。膨潤試験を実施し、トルエンに 72 時間浸せきした。PDMS および Al/TES/PDMS 接合サンプルは、トルエンへの浸漬前 (W1) および浸漬後 (W2) に天びんを使用して計量した。サンプルをオープンで乾燥させた後、デシケーターで冷却した。膨潤指数は、次の式を使用した質量の変化に基づいて計算した。

$$\text{Swelling index} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100$$

3.2.3 表面改質および接着

Al と PDMS のサンプルは、それぞれアセトンとアルコールで脱脂した。架橋した PDMS 表面は、大気圧コロナ放電装置 (ASA-4, 新光電気工業株式会社) を用いて表面改質した。コロナ放電は 12 kV で実行した。処理したシリコンゴム表面と洗浄した Al プレートに TES (0.1 wt%) 水溶液に 25°C で 10 分間浸漬した後、蒸留水でリンスし、空気乾燥前に表面に吸着または反応しなかった余分な分子を除去した。得られた PDMS および Al プレートは、120 °C のホットプレスで 1.0 MPa の圧力で 5 分間接着させた。

3.2.4 測定と分析

3.2.4.1 表面の化学的特性

XPS 測定, X 線光電子分光分析装置 (ULVAC-PHI 社製 Quanter ESCA system) を用いて XPS 測定を行った。測定に用いた X 線源は AlK α 線, 加速電圧は 4 kV, 検出角は 45 deg で測定した。

3.2.4.2 シリコンゴム厚さの測定方法

ミットヨ製ミクロンマイクロメーター使用 精度 0.001 μm , 22 \times 22 mm サンプルを Fig. 3-1 示すように測定し, 5ヶ所の平均値を使用した。

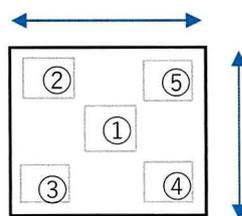


Fig. 3-1 シリコンゴム厚さの測定場所

3.2.4.3 引っ張り試験およびはく離強度の測定

ダンベル型の PDMS シート (JIS K6251, 厚さ : 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1 mm) を使用し, 500 mm/min で引張試験を行った。厚さの異なる PDMS シートと接着した Al/TES/PDMS サンプルの引張試験及びピール試験は, 50 N ロードセルを備えた引張試験機 (AGS-X, 島津製作所) を使用して実施した。すべてのテストは, 室温で実行した。Al/TES/PDMS の接着強度は, 50 mm/min の速度で 90°ピール試験によって測定された。通常, ピール試験結果は, ピール強度を評価するために力対伸びとして表され, N/cm の単位がピール強度に使用されている。

るが、この実験では、PDMSとAlは化学結合であるため、すべてのサンプルのピール強度がシリコンゴムの破壊強度になっている。したがって、厚さの異なる元のシリコンゴムの強度を比較するために、ひずみと応力の関係は、ピール試験からの接着強度と対応するシリコンゴムの引張面積を変換し、シリコンゴムとAlの接合強度に N/mm^2 の単位を使用している。

3.2.4.4 動的粘弾性測定(DMA)測定

DMA測定は動的粘弾性測定装置(株式会社パーキンエルマー ジャパン製 DMA 8000)を用いて行った。測定周波数は1 Hz, 昇温温度は $4^\circ\text{C}/\text{min}$, 変形モードはシングルカンチレバーとマテリアルポケットを用いて行った。サンプルサイズは $5\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ 。測定温度範囲 $-150 \sim 400^\circ\text{C}$, 貯蔵弾性率(E'), 損失弾性率(E''), 損失正接($\tan\delta$)により評価した。

3.3 結果と考察

3.3.1 XPSにより各表面処理後のAlおよびシリコンゴムの表面化学特性

表面処理されたAlおよびPDMS表面の定量的元素組成および官能基分析は、XPSを用いて、活性化表面および共有結合で反応した官能基のある表面を分析した。異なる表面処理後のAlおよびPDMS表面の原子濃度をTable 3-1に示している。PDMSの構造にはSi-OとSi-CH₃が含まれているため、PDMSの表面は化学成分の非極性基で構成されている。未処理PDMS表面のSi, O, Cの原子比は約1:1:2であり、PDMSの化学組成と一致していた。コロナ表面処理後、O原子は増加し、C原子は減少した。これは、コロナ処理の際に印加された高電圧によってOが活性化され、PDMSと反応したためである。その結果、PDMSのSi-C結合がSi-O結合に置き換わったのである。PDMSの表面をTESで処理

すると、TES由来のNが検出された。TESに含まれるCが原因で、C原子の濃度は、未処理およびコロナ処理したPDMS表面よりも増大した。未処理表面のAl濃度は20.9%であった。Oのほとんどはアルミニウム表面の酸化物として存在していた。脱脂後にはCも存在していたが、TES処理後にはC濃度が上昇し、Nも出現したが、Al濃度は減少した。これはTESがAl表面の酸化物と反応してSi-Oを形成したためである。

表面化合物の化学構造を明らかにするため、異なる試料について元素別XPSピーク分離を行った。その結果をTable 3-1, Fig. 3-2, Fig. 3-3に示す。未処理および表面処理を施したPDMSのO1sスペクトルは、2つのピークを示した。Si-O-Siが 532.5 ± 0.2 eVに、Si-OHが 533.3 ± 0.2 eVに観測された。また、Si2pスペクトルには3つのピークが見られた。Si2pスペクトルには、 $\text{Si}^{2+}(\text{Si-O})$ が102.5 eV、 $\text{Si}^{3+}(\text{Si-OH})$ が $103.2 \text{ eV} \pm 0.2 \text{ eV}$ 、 $\text{Si}^{4+}(\text{Si-(OH)}_2)$ が $104.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ の3つのピークが観測された³²⁻³⁴⁾。AlのXPS高分解能O1sスペクトルでは、2つのピークが観測された。 $532.1 \pm 0.2 \text{ eV}$ にOH/Si-O、533.3 eVにH₂Oの2つのピークが観測された。また、Al2pスペクトルには2つのピークが観測された。Al2pスペクトルには、 $73.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ にAl-O（ギブサイト）、 $75.5 \pm 0.2 \text{ eV}$ にAl-O（ベイヤライト）の2つのピークが観測された³⁵⁾。

Table 3-1 Summary of elemental compositions and the functional groups on silicone rubber and Al surfaces

Sample	Silicone rubber				Al				
	Concentration / at. %				Concentration / at. %				
	C	N	O	Si	C	N	O	Al	Si
pristine	48.7	0	27.0	24.3	9.7	0	59.2	20.9	10.1
corona	41.1	0	34.4	24.5	-	-	-	-	-
ATES	56.7	5.9	20.9	16.5	41.1	24.6	20.4	7.1	6.8

Sample	O1s			Si2p		O1s		Al2p	
	Si-O-Si	Si-OH	Si ²⁺ (Si-O)	Si ³⁺ (Si-OH)	Si ⁴⁺ (Si-(OH) ₂)	OH/Si-O	H ₂ O	Al-O Gibbsite	Al-O bayerite
	position	532.5	533.3	102.5	103.2	104.0	532.1	533.3	73.5
pristine	100	-	100	-	-	81.6	18.4	22.3	77.7
corona	86.4	13.6	73.7	20.0	6.4	-	-	-	-
ATES	88.9	11.1	73.7	24.1	2.1	100	0	34.7	65.3

未処理 PDMS の表面にある O1s と Si2p の XPS の結果は、すべての O と Si が Si-O-Si の形で存在していたことを示している。コロナ処理後、O の 13.6% は Si-OH として存在していた。Si2p の結果から、コロナ処理中に Si は Si-CH₃ の代わりに Si-OH の形で存在し、Si に接続された CH₃ ペアの 20% がそれぞれ 1 つの OH 基で置き換えられたことがわかった。あるいは、6.4% の CH₃ 対がそれぞれ 2 つの OH 基で置換されていた。TES 処理後、Si-OH と Si-(OH)₂ の濃度が減少したのは、TES の Si-OH 基や NH₂ 基が PDMS 表面に吸着または反応したためである。TES が PDMS と反応すると、Si-O-Si が形成された。

Si-O-Si の量は、コロナ処理後よりも多かった。アルカリ脱脂後の Al 表面は、Al 酸化物と少量の水から構成されていた。Al2p は主に Al-O で構成されており、ベイヤライトとギブサイトという 2 つの化合物の形で存在していた。TES 処理後、ベイヤライトは TES との反応を受けやすくなったと考えられる。その結果、TES 処理後にベイヤライトの量が減少し、ブサイトの相対量が増加したと考え

られる。PDMS も Al も TES 処理をすると，表面に OH 基や NH₂ 基が現れた。
加熱による脱水縮合で化学結合が形成された。

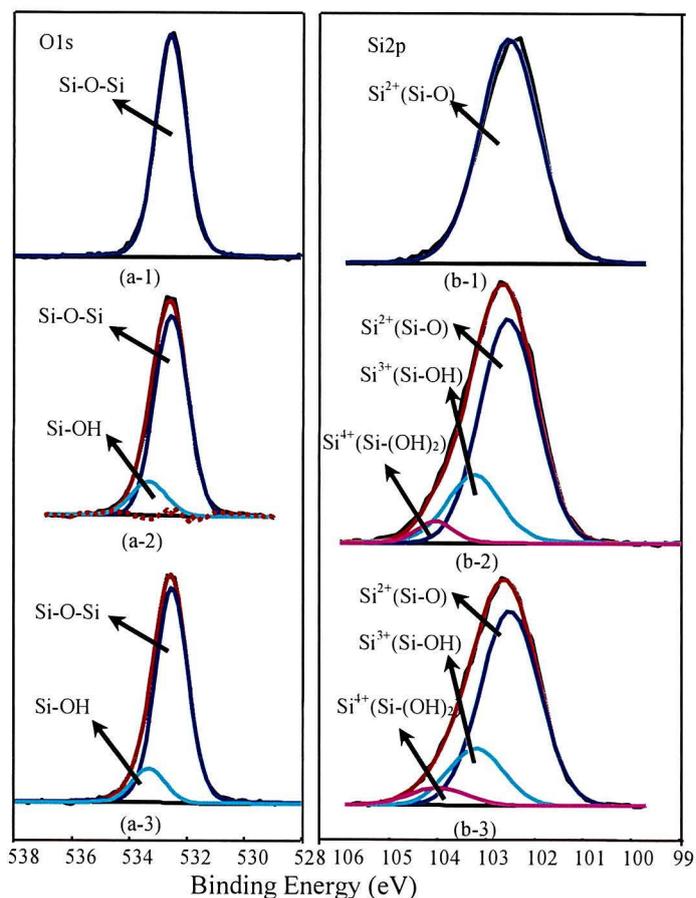


Fig. 3-2 XPS により各種表面処理シリコンゴム表面 O1s と Si2p の波形分離

(a-1) シリコンゴム未処理 O1s

(a-2) シリコンゴムコロナ放電処理後表面 O1s

(a-3) シリコンゴムコロナ放電処理後 TES 処理表面 O1s

(b-1) Al 未処理 Si2p, (b-2) Al 放電処理後表面 O1s, (b-3) Al 放電処理後 TES 処理表面 Si2p

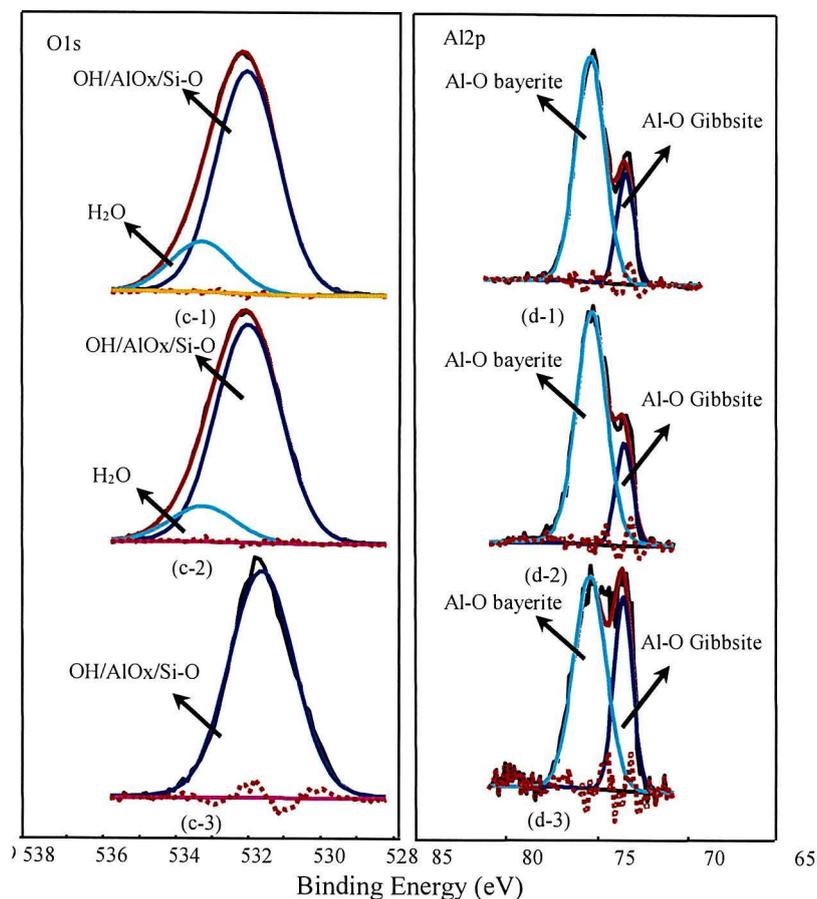


Fig. 3-3 XPS により各種表面処理 Al 表面

(c-1) Al 未処理 O1s, (c-2) Al コロナ放電処理後表面 O1s,
 (c-3) Al コロナ放電処理後 TES 処理表面 O1s, (d-1) Al 未処理 Si2p,
 (d-2) Al 放電処理後表面 O1s, (d-3) Al 放電処理後 TES 処理表面 Si2p

3.3.2 シリコンゴムの引張特性およびシリコンゴム/Al 接着物の接着強度

Al と PDMS の表面の化学分析結果から、Al と PDMS の界面は化学結合を示していると考えられ、したがって、界面は Al と PDMS の層と一体化していると考えられた。そこで、物性面では、厚さの異なる Al/PDMS 試料の引張強度を評価し、同じ厚さの PDMS シートの引張強度と比較した。

Fig. 3-4 に、厚さの異なる PDMS の破断点での伸びと引張強さを示す。その結果、厚さが 0.6 mm 以下の場合、伸び率が厚さの増大とともに増大する。PDMS が 0.6 mm 以上の厚さになると、伸び率が変化しなくなることがわかった。しかし、Fig. 3-5 に示す厚さと応力の関係から、厚さが変わっても応力は変化しないことがわかる。Fig. 3-6 は、PDMS の厚さとピール強度の関係を示している。PDMS が厚いほどピール強度が高くなる、すなわち、PDMS が厚いほど破壊に必要な力が大きくなることがわかる。Al と PDMS を一体化した後のピール強度を Fig. 3-6 と Fig. 3-7 に示す。Fig. 3-6 は、ピール試験での応力-歪み曲線の形状が、引張強度-伸び曲線の形状と異なることを示している。PDMS の厚さが 0.6 mm 以下の場合、最初の応力はひずみの増加とともに徐々に大きくなり、その後安定した状態に傾いた。歪みが 10 % 以上になると、歪みの増加に伴って応力が再び増加し始めた。PDMS の厚さが 0.6 mm 以下の場合、厚さが増すにつれて応力は増加し、ひずみは減少した。PDMS の厚さが 0.6 mm になると、応力は大きく増加したが、0.6 mm 以上になると、応力の増加速度は遅くなった。また、0.6 mm 以上の厚さの PDMS では、ひずみが大きくなった。これは、ピール試験において、Al と PDMS の結合界面が PDMS 分子に結合作用を及ぼしていることを示唆している。さらに、応力とひずみは、PDMS の厚さにも関係している。PDMS の厚さが 0.4 mm 以下の場合、PDMS と Al の界面が PDMS のひずみに強く影響するため、0.1 mm の PDMS サンプルのピール試験の破断時の応力は 0.4 mm の PDMS サンプルよりも低く、ひずみは 0.4 mm のサンプルよりも高くなった。しかし、厚さが 0.6 mm 以上になってからは、ピール試験の応力-ひずみ曲線から、PDMS の厚さが増加とともに応力とひずみが大きくなっていることがわかる。Fig. 3-7 は、PDMS の厚さとシリコンゴムの引張強度および Al/PDMS 接合体のピール強度との関係を示している。ピール強度は PDMS の

厚さが厚いほど破断点での引張強度が高くなるため、PDMSの厚さが増すにつれて増加した。厚さが0.1 mm以下の場合、ピール強度はPDMSの引張強度よりも高いが、厚さが0.1 mm以上の場合、ピール強度は同じ厚さの純粋なPDMSの破断引張強度よりも低い。注目すべきは、界面の化学結合がPDMS層に結合効果をもたらし、PDMSの引張強度に対してピール強度が低下したことである。しかし、薄いPDMS (≤ 0.1 mm) の場合、ピール強度に対する界面の結合力の影響は、PDMS層の引張強度の影響よりも強かった。これらの結果から、AIとPDMSの界面結合は、界面近傍だけでなく、PDMS全体の強度にも影響を与えていることがわかった。

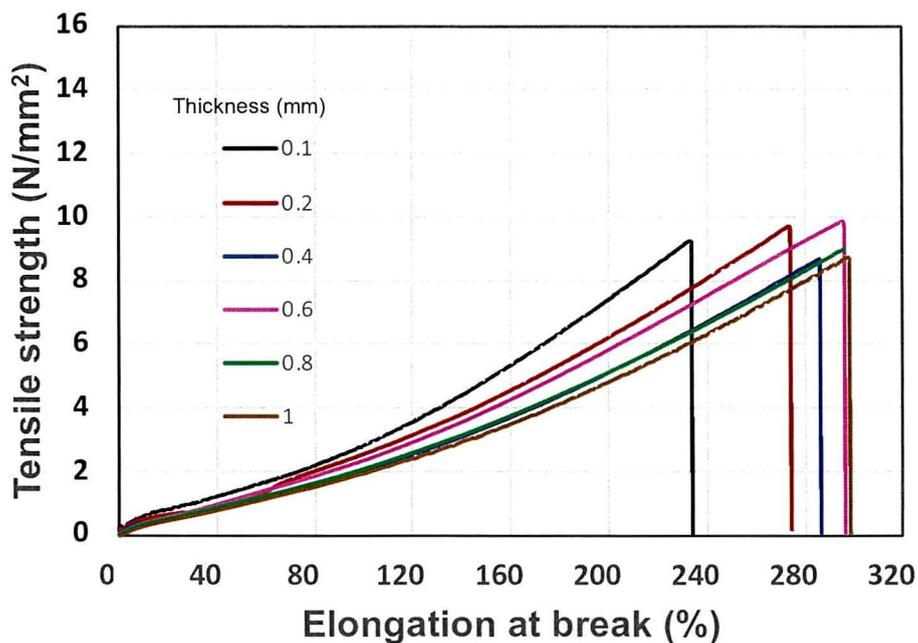


Fig. 3-4 引っ張り試験によるシリコンゴムの引張伸びと強度に及ぼすシリコンゴム厚さの影響

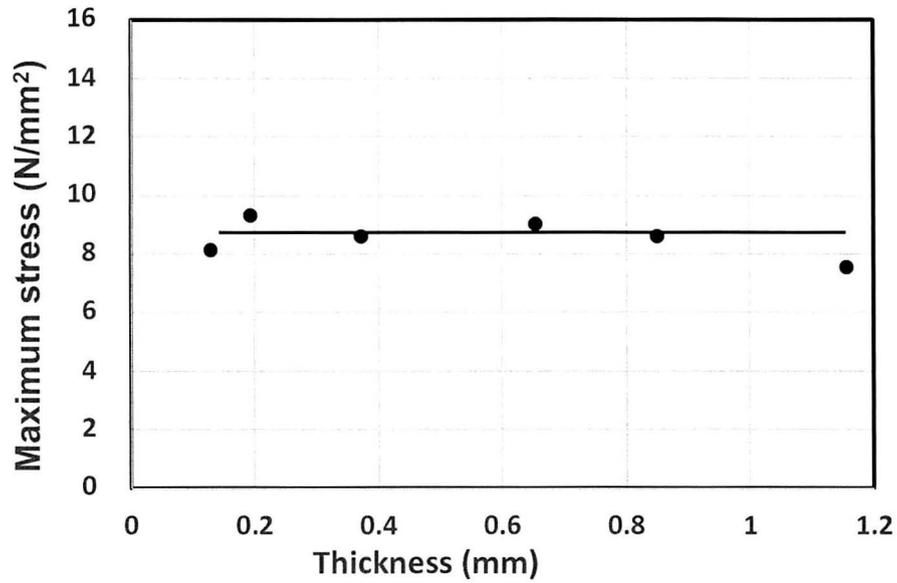


Fig. 3-5 引張り試験によりシリコンゴムの最大応力におよぼす厚さの影響

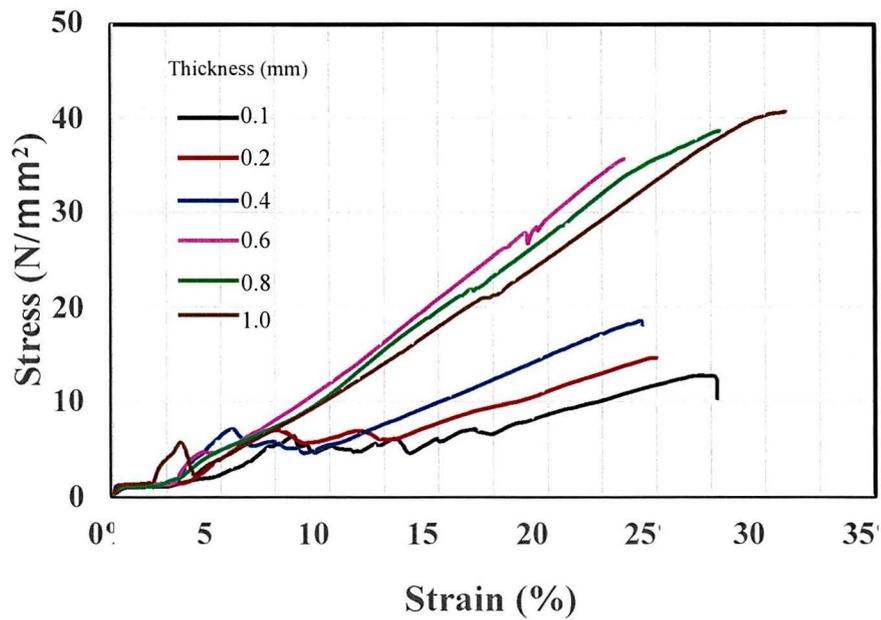


Fig. 3-6 ピール試験により異なる厚さのシリコンゴム/AIのひずみと応力の影響

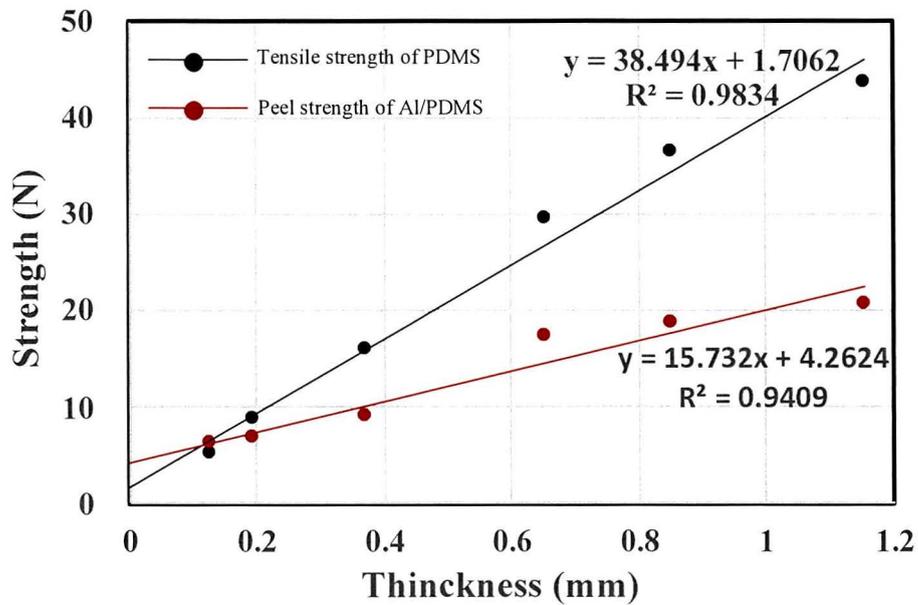


Fig. 3-7 シリコンゴムの引っ張り強度およびピール試験によるシリコンゴム/AIのピール強度におよぼすシリコンゴムの厚さの影響

3.3.3 シリコンゴム/AIの接着体の膨潤特性

厚さの異なるPDMS層に対するAIとPDMSの接着界面の影響を調べるため、PDMSおよびAI/PDMSサンプルの膨潤試験を行った。Fig. 3-8は厚さの異なるPDMSの膨潤率を示している。膨潤率は、PDMSゴムの厚さに影響されなかった。また、膨潤試験の結果から計算したPDMSの架橋密度も厚さに影響されなかった (Fig. 3-9)。膨潤試験中のシリコンゴムポリマーの分子運動により、溶媒が架橋点間の空間に入り込んだと考えられる。

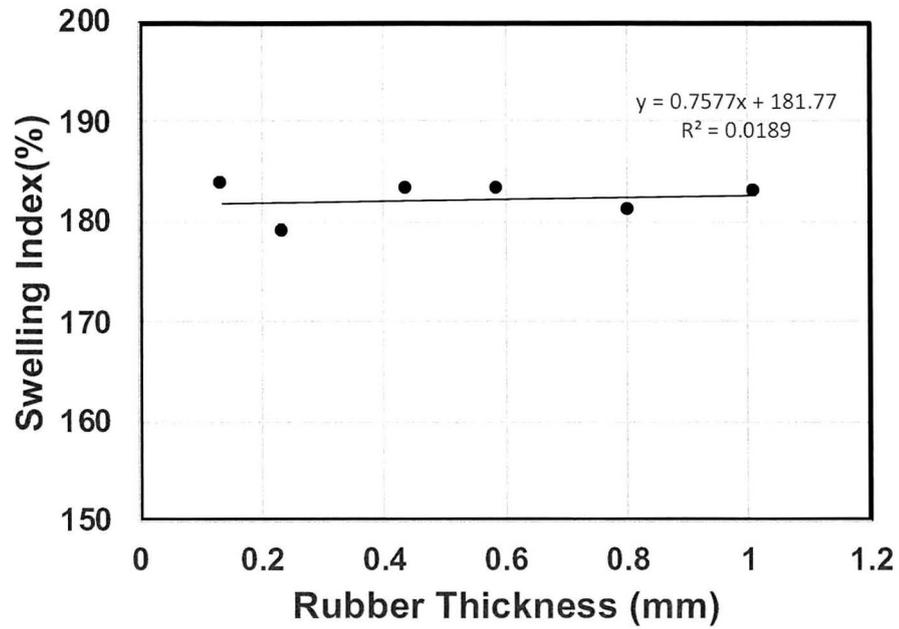


Fig. 3-8 各厚さのシリコンゴムの膨潤度に及ぼすゴム厚さの影響

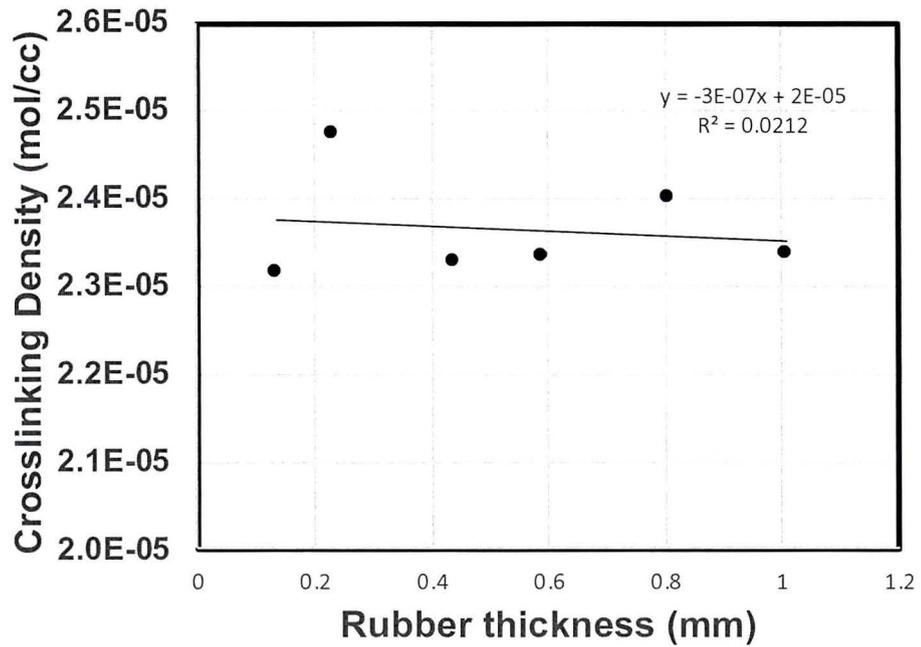


Fig. 3-9 各厚さのシリコンゴムの架橋度に及ぼすゴム厚さの影響

膨潤率と AI/PDMS の厚さの関係を Fig. 3-10 に示す。シリコンゴムのみの材料とは異なり，片面 AI/PDMS 接着サンプルと両面 AI/PDMS 接着サンプルの膨潤率は，シリコンゴムの厚さの増加とともに増大した。さらに，同じ厚さであれば，シリコンゴムに両面接着した AI/PDMS/AI のサンプルは，片面接着のサンプルよりも膨潤率が低いことがわかった。界面でのシリコンゴム分子の化学結合により，界面付近の硬化点と AI との結合点では，分子の運動様式と硬化領域が新たに形成され，界面への溶媒の侵入を防ぐことができたと考えられる。また，両面接着の場合，接着界面が2つあるため，片面接着に比べて PDMS の接着度が大きくなり，膨潤率が小さくなった。膨潤試験の結果から，界面での化学結合が PDMS ゴム分子の動きを拘束する効果があることがわかった。

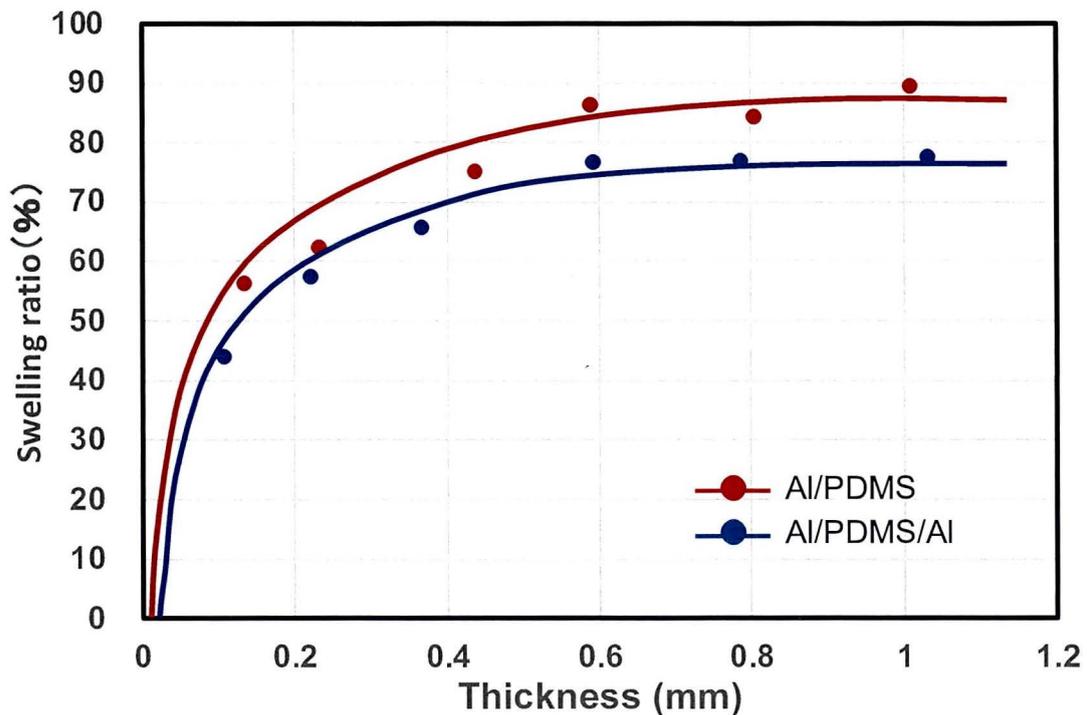


Fig. 3-10 各厚さのシリコンゴムと AI 接合体膨潤度に及ぼすゴム厚さの影響

3.3.4 シリコンゴム/Alの接着体の動的粘弾性

DMAは、ポリマーや複合材料の形態や粘弾性特性を研究し、特徴づけるために不可欠かつ効果的な手法である。後者は、一次緩和や、架橋密度、動的粘弾性、粘度などの貴重なパラメータと関連している。PDMS、片面Al/PDMS結合、両面Al/PDMS結合の弾性率と $\tan\delta$ をFig. 3-11からFig. 3-19に示す。貯蔵弾性率(E')、損失弾性率(E'')、 $\tan\delta$ などの動的パラメータは温度依存性があり、シリコンゴムと接着界面の情報を得ることができる。 E' は、試料に外力を加えたときに発生する内部エネルギーで、一般的にはヤング率と関連しており、材料の「硬さ」と関連づけられることが多い。 E'' は材料の粘性反応であり、多くの場合、内部摩擦と関連しており、分子運動、遷移、緩和過程、形態の変化に敏感である。タンデルタは、 E''/E' の比として定義され、機械的な減衰係数とみなされます³⁶⁾。

厚さの異なるPDMS材料の各 E' 曲線は、約 -40°C に転移領域があり、温度の上昇とともに減少する傾向を示した(Fig. 3-11, Fig. 3-12, Fig. 3-13)。PDMSのガラス転移は -40°C であるため、 -40°C 以下の領域は固体弾性領域、 -40°C 以上の領域は鎖状の分子同士が絡み合ってゴム状になるゴム弾性領域を表していると考えられる。しかし、片面Al/PDMS結合サンプルの曲線では、この遷移はほとんど見られなかった。両面Al/PDMS貼り合わせサンプルでは、この遷移はほとんど見られなかった。さらに、Al/PDMS試料の E' 曲線は平坦であり、シリコンゴムの弾性が温度によって変化しないことを示していた。さらに、曲線の平坦なゴム弾性領域は、PDMSとAlの化学結合によってシリコンゴムの流れが遮断された状態を表していると考えられる。Alと結合したPDMSは、結合していないPDMSに比べて、より広い温度範囲で同じ特性を維持していることがわかる。また、接着したPDMSのゴム弾性領域での貯蔵弾性率が未加工の

シリコンゴムに比べて低いことから、接着した PDMS がかなり緩衝されていることがわかる。

Fig. 3-14, Fig. 3-15, Fig. 3-16 に厚さの異なる PDMS ゴムを貼り合わせたときの E'' 曲線を示す。片面および両面接着後、厚さの異なるシリコンゴムの損失弾性率は低下した。これは、界面で化学的に結合した分子の分子運動が減少し、分子間の摩擦が減少したためである。 E'' 曲線のガラス転移温度は、片面接着では観察されたが、両面接着のサンプルでは見られなかった。

$\tan\delta$ 値は、非弾性ひずみ成分が多い材料であることを示している。ダンピングファクターは、分子運動、粘弾性、および相境界や界面などのダンピングに寄与する特定の欠陥に関係している。 $\tan\delta$ 値が低いほど弾性が高いことを示す。Al との界面結合が増加すると、減衰係数が増加する。これは、界面がシリコンゴム分子に結合することで、シリコンゴム内部の分子鎖の移動性が低下するためである。したがって、蓄電量に対するエネルギー損失が少ないほど、系の $\tan\delta$ (E''/E') の値は高くなる³⁶⁾。Fig. 3-17, Fig. 3-18, Fig. 3-19 はシリコンゴム厚さと Al の結合度が異なるシリコンゴム材料の $\tan\delta$ 曲線である。

ガラス転移温度 T_g は、ガラス状からゴム状に変化するときの $\tan\delta$ のピーク値に対応している³⁷⁾。 T_g は順に上昇していった。 T_g は、PDMS, Al/PDMS, Al/PDMS/Al の順に大きくなり、分子運動に必要なエネルギーも大きくなっていることがわかる。界面の化学結合の度合いが PDMS の T_g を増加させた。より高温の領域（ゴムの状態）では、PDMS と結合した Al 試料は、複合材料内のゴムの $\tan\delta$ 値を低下させ、ゴムの減衰係数を低下させた。PDMS の化学結合は、接着後の界面の応力伝達を増加させ、結果として $\tan\delta$ を減少させた。結合した Al/PDMS 界面では、未結合のゴムに比べて、応力緩和に対応する分子運動が高まっていると考えられる。このような協同運動性の増加は、接着界面の分子に

Al が結合したことによるものであり，Al と結合したシリコンゴム分子が分子運動を拘束していることを示している。界面結合が増加することにより，界面での分子鎖の運動性が低下するため， $\tan\delta$ が低下すると考えられる。

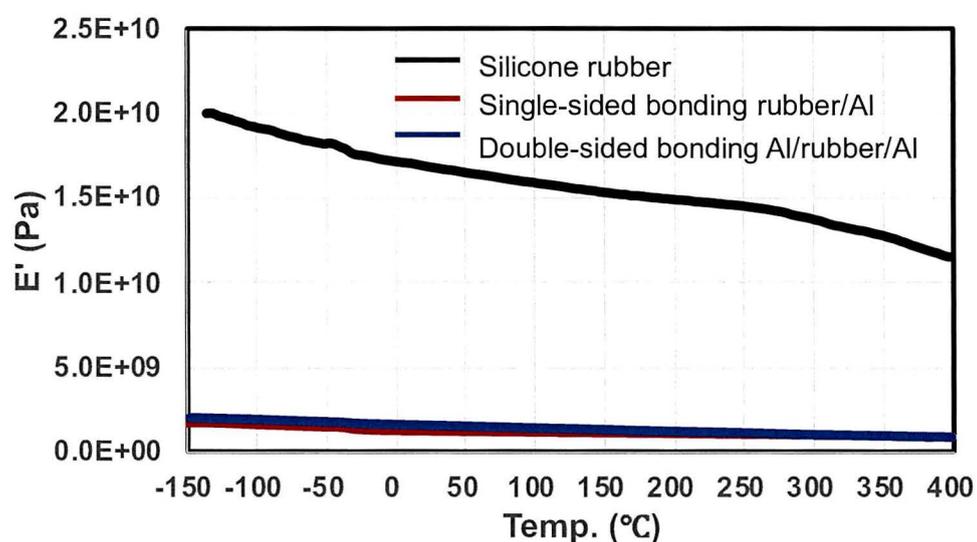


Fig. 3-11 厚さ 0.1 mm のシリコンゴムの E'

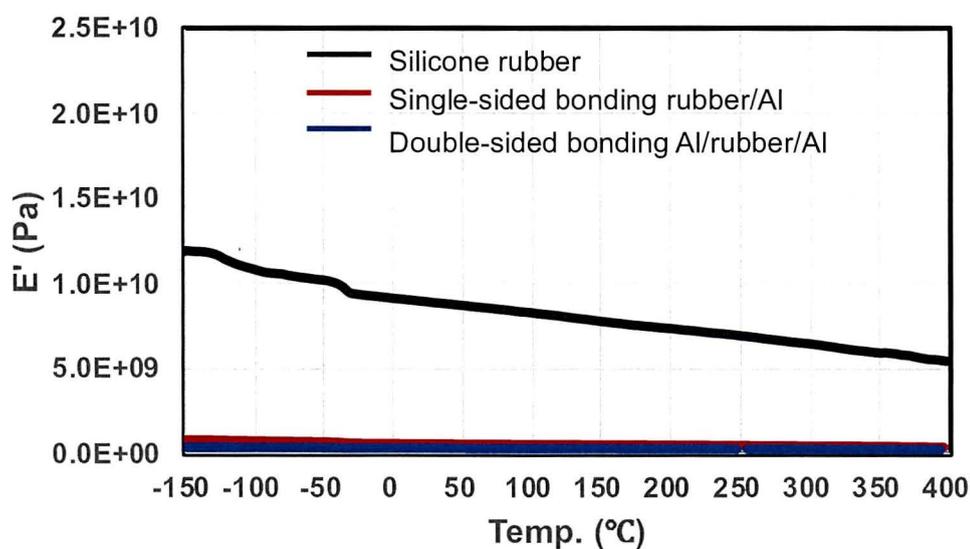


Fig. 3-12 厚さ 0.4 mm のシリコンゴムの E'

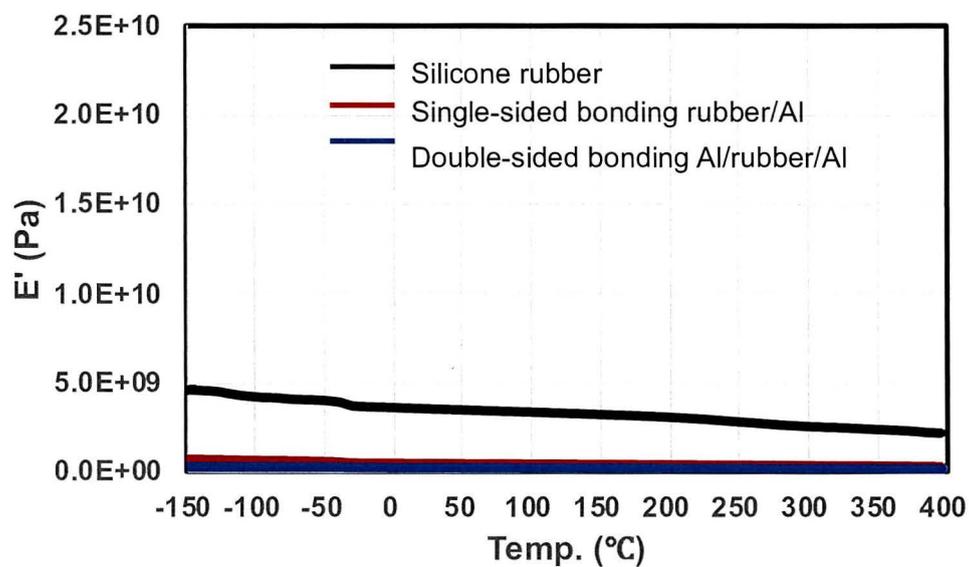


Fig. 3-13 厚さ 0.8 mm のシリコンゴムの E'

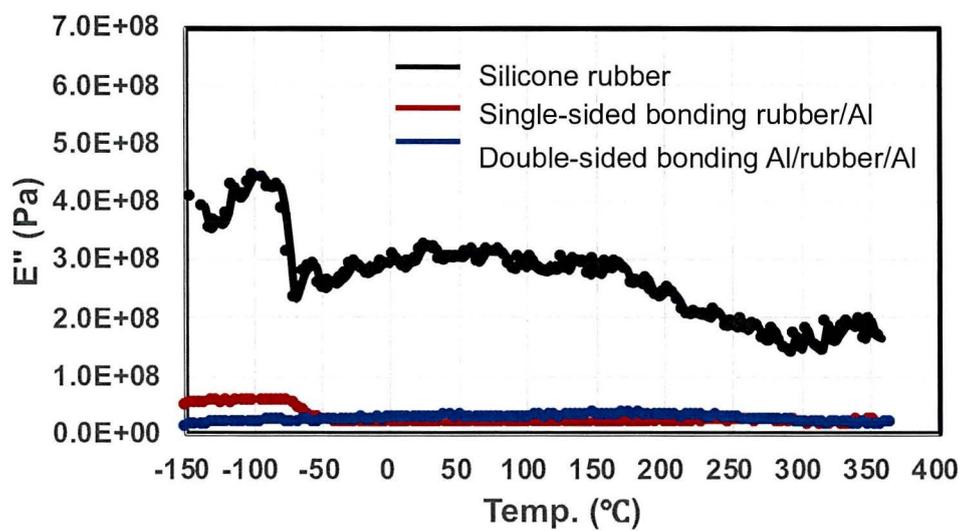


Fig. 3-14 厚さ 0.1 mm のシリコンゴムの E''

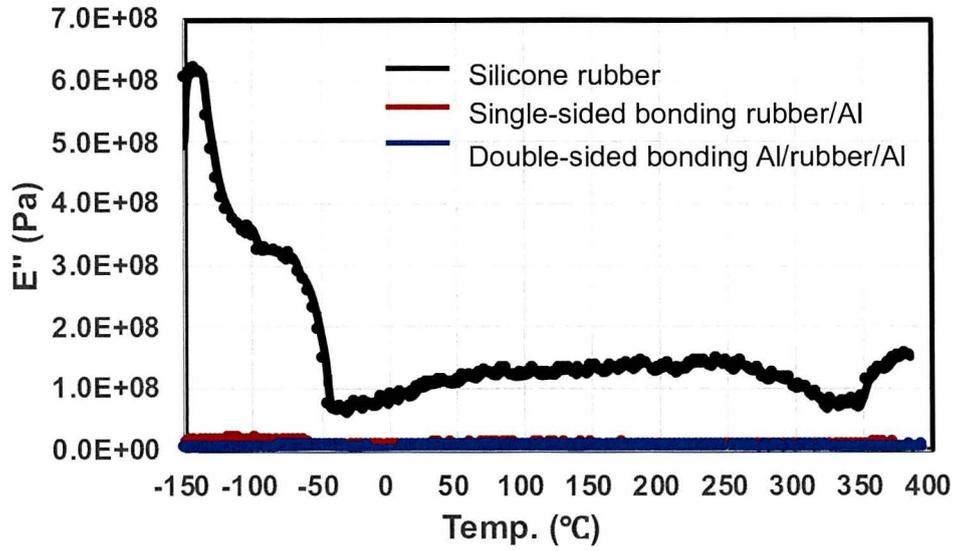


Fig. 3-15 厚さ 0.4 mm のシリコンゴムの E''

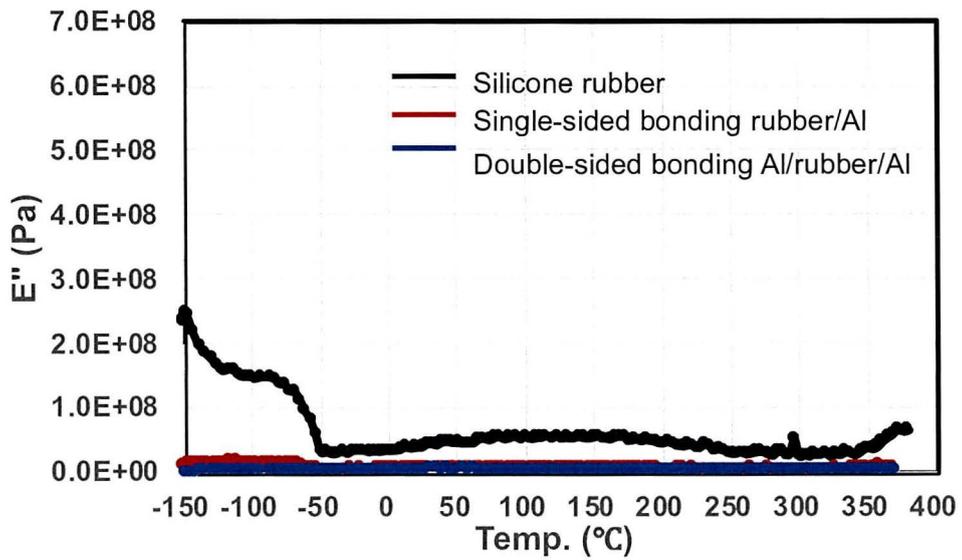


Fig. 3-16 厚さ 0.8 mm のシリコンゴムの E''

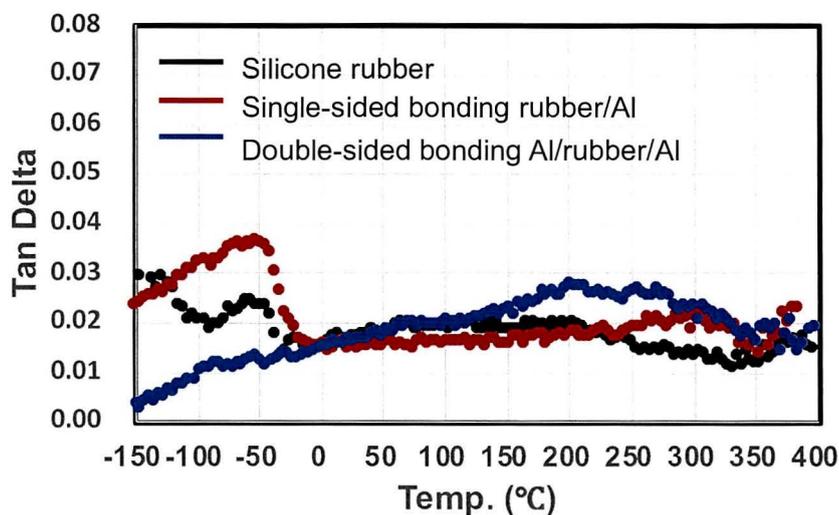


Fig. 3-17 厚さ 0.1 mm のシリコンゴムのみの $\tan \delta$

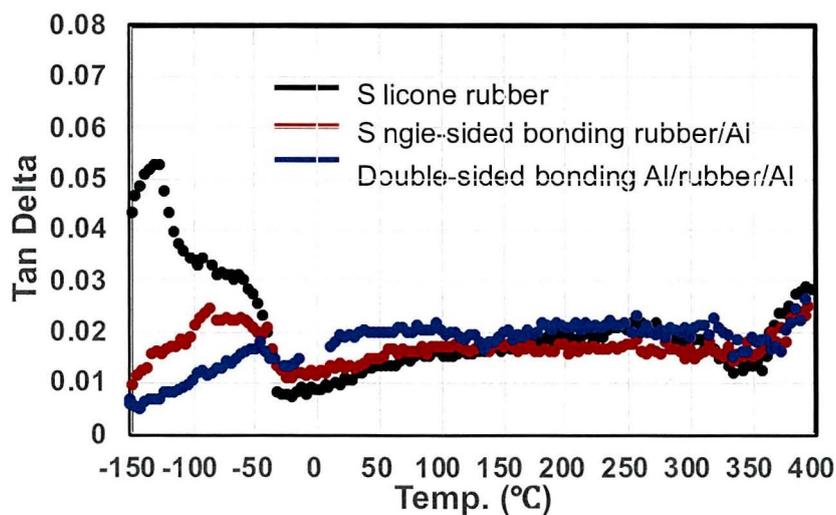
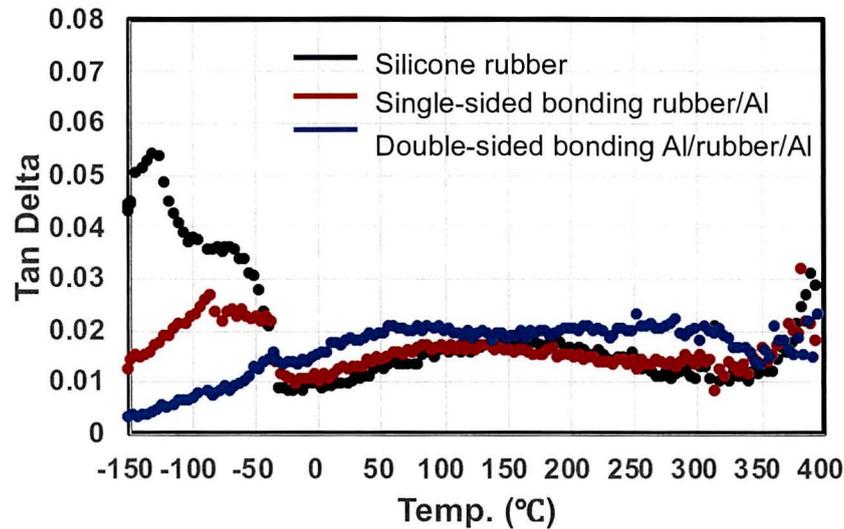


Fig. 3-18 厚さ 0.4 mm のシリコンゴムのみの $\tan \delta$

Fig. 3-19 厚さ 0.8 mm のシリコンゴムのみの $\tan\delta$

3.3.5 シリコンゴム/Al の接着体界面のメカニズム

具体的な接合の反応は TES の構造はトリアジン環を有する骨格でシランカップリング部位とアミノ基部位の官能基が持っている。シランカップリング部位が脱水縮合するとシロキサンが生成することがある。接合の時、まず、アルミニウムまたはシリコンゴムの表面をコロナ放電により活性化して、表面に OH 基などの酸化反応基が生成する。この OH 基と TES のシランカップリング部位と吸着または反応する。また、TES のもう一つの官能基アミノ基がプラスで (OH 基) 水酸基のマイナスで、両方吸着することも考えられる。アルミニウムとシリコンゴムが TES 処理後表面にシランカップリング官能基またはアミノ基が露出する。接合するとき、アルミニウムとシリコンゴムをはりあわせて、加熱加圧することによって、お互い表面接触し、熱で脱水縮合が起こったり、アミノ基とシランカップリング部位の OH の部分と水素結合ができたりして、シリコンゴムとアルミニウムと化学反応で接合ができる。

シリコンゴムは、低温では樹脂状の粘弾性体、高温ではゴム状の弾性体になる。前者はガラス領域の弾性率と粘度を持つマックスウェル素子であり、後者はバランスのとれた弾性率を持つバネ素子である。その結果、シリコンゴムは Fig. 3-20 のような単純な三元モデルで表すことができる。シリコンゴムと Al の化学結合は、エラストマーと考えられ、シリコンゴムには Al と反応しない分子の端があるが、結合層は分子レベルの厚さであるため、界面結合がシリコンゴムの特性に及ぼす影響の議論を単純化するために端は無視した。したがって、Al と結合したシリコンゴムのモデルも Fig. 3-20 (a) のように表すことができる。

エラストマーが伸びていないときは、分子は自由に動いている。架橋の間の分子鎖は自由に動く。しかし、エラストマーの伸引により、分子鎖は動きにくくなる。この動きにくさがエントロピーを減少させ、一方で、より自由に動きたいという欲求は、解放されたときの弾性回復で表現される。Fig. 3-20 (b, c) は、PDMS 素材と Al/PDMS 接合サンプルの膨潤・引張試験時の分子運動のモデル図である。PDMS 材料の膨潤時には、シリコンゴムの架橋点の間に有機溶媒が入り込み、シリコンゴムの体積が増加した。折りたたまれて曲がった分子鎖は、溶媒分子によって引き伸ばされ膨張した。引張試験ではシリコンゴム分子の折れ曲がった部分が力の加わった方向に沿って引き伸ばされた。Al/PDMS 試料中でシリコンゴム分子が化学結合している場合、有機溶媒分子は結合界面に近いシリコンゴム分子の間や架橋間の空間に侵入できない。その結果、界面付近のシリコンゴムの膨潤は起こらなかった。これは、表面結合しているシリコンゴム分子と Al 分子、さらに、表面結合と架橋によってできた空間の分子が動かず、溶媒が浸透しないためである。引張試験では、PDMS の分子は引張力の方に引き伸ばされた。しかし、結合界面には化学結合が存在するため、伸びる

のは結合界面から離れた位置にあるシリコンゴム分子に限られた。これにより、接着界面の分子の伸びが制限される。この動きの制限と、接合界面の厚さ、および接合面の化学結合の濃度との関係を明らかにする必要がある。本研究で用いた最も薄いシリコンゴムサンプルは 0.1 mm であった。今後の研究では、膨潤が生じない接着面の厚さの限界を明らかにすることができる。

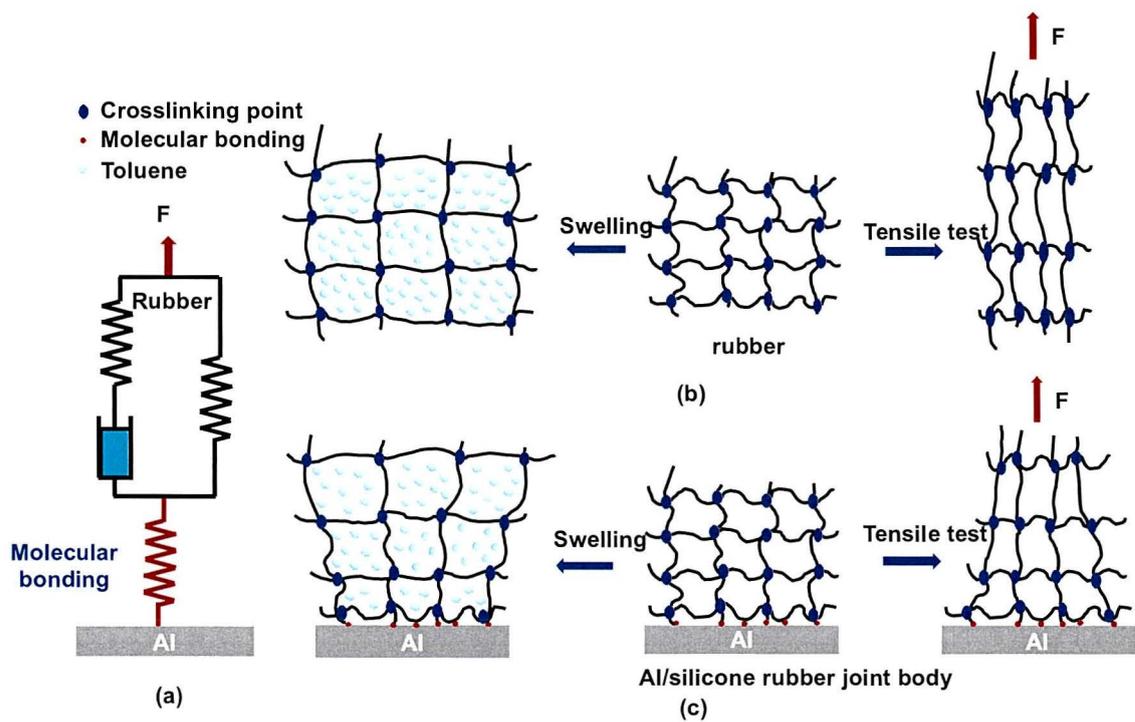


Fig. 3-20 アルミニウムとシリコンゴムの接合界面膨潤および引張のメカニズムモデル図 (a) Al/シリコンゴムの粘弾性の力学モデル図 (b) シリコンゴム材料のモデル図 (c) Al/シリコンゴム接合体の膨潤試験と引張試験のモデル図

3.4 結言

本章では、機械的特性、膨潤率、架橋密度、DMA 測定を行い、シリコンゴムの厚さが異なる試料の Al/PDMS 化学結合界面における分子運動を調べた。Al と

化学結合した後の機械的性質は、シリコンゴムの厚さが 0.1 mm 以下の場合、PDMS のみの場合よりも高い PDMS ピール強度を示した。ピール強度は、シリコンゴムの厚さが 0.6 mm までは増加し、その後は減少した。このことから、Al と PDMS の界面結合は、界面近傍だけでなく、シリコンゴム全体の強度にも影響を与えていることがわかった。膨潤試験の結果、同じシリコンゴム厚さでは、Al/PDMS/Al 両面接着試料の膨潤率は、Al/PDMS 片面接着試料の膨潤率よりも小さかった。これは、界面化学結合がシリコンゴム分子の運動性を低下させていることを示している。DMA の結果から、接着した Al/PDMS 界面では、未接着のシリコンゴムに比べて、応力緩和に相当する分子運動が高まっていることが示唆された。協同的な運動性を示す分子は、界面で Al に結合していたことから、結合したシリコンゴム分子が分子の運動性を抑制していると考えられる。以上のことから、界面化学結合は、界面付近のある厚さのポリマーに対して結合効果を発揮する。シリコンゴムの厚さが 0.1 mm 以下の場合、トルエン溶媒は結合界面に侵入できない。この臨界厚さは、すべての金属/ポリマー複合体の金属コーティングや防食層に影響を与えるため、重要な意味を持つと考えられる。

3.5 引用文献

- 1) Chu, L.; Groupe, W. J.; van Drongelen, M.; Guha, Y.; de Vries, E. G.; Akkerman, R.; de Rooij, M. B.: *Adv. Eng. Mater.*, **23**, 2000518. (2021)
- 2) Kanzow, J.; Horn, P. S.; Kirschmann, M.; Zaporojtchenko, V.; Dolgner, K.; Faupel, F.; Possart, W.: *Appl. Surf. Sci.*, **239**, 227-236. (2005)
- 3) Hsieh, Y. H.; Huang, Y. J.; Shih, J. Y.; Leu, J.; Chen, K. N.: *IEEE T. Comp. Pack. Man.*, **8**, 195-201. (2018)
- 4) Grundmeier, G.; Stratmann, M.: *Annu. Rev. Mater. Res.*, **35**, 571. (2005)
- 5) Wang, N.; Zhang, Y.; Chen, J.; Zhang, J.; Fang, Q.: *Prog. Org. Coat.*, **109**, 126-134. (2017)
- 6) Lin, C. F.; Kozen, A. C.; Noked, M.; Liu, C.; Rubloff, G. W.: *Adv. Mater. Interfaces*, **3**, 1600426. (2016)
- 7) Huang, H.; Sheng, X.; Tian, Y.; Zhang, L.; Chen, Y.; Zhang, X.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 15424-15446. (2020)
- 8) Kim, S.; Le, T. H.; Park, C. S.; Park, G.; Kim, K. H.; Kim, S.; Yoon, H.: *Sci. Rep-UK*, **7**, 1. (2017)
- 9) Leidheiser Jr, H.: Mechanisms of de-adhesion of organic coatings from metal surfaces. *Polymeric Materials for Corrosion Control*, Chapter 12, 124-135. (1986)
- 10) Gu, Z.; Wan, X.; Lou, Z.; Zhang, F.; Shi, L.; Li, S.; Wang, S.: Skin adhesives with controlled adhesion by polymer chain mobility. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **11**, 1496. (2018)

- 11) Tong, X.; Du, L.; Xu, Q.: *J. Mater. Chem. A*, **6**, 3091. (2018)
- 12) Xiong, S.; Yin, S.; Wang, Y.; Kong, Z.; Lan, J.; Zhang, R.; Wang, X.: *Mat. Sci. Eng. B*, **221**, 41. (2017)
- 13) Pletincx, S.; Fockaert, L. L. I.; Mol, J. M.; Hauffman, T.; Terryn, H.: *npj Materials Degradation*, **3**, 1-12. (2019)
- 14) Takashima, Y.; Shojima, Y.; Sekine, T.; Osaki, M.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.: *Chem. Lett.*, **47**, 1255. (2018)
- 15) Soroceanu, M.; Barzic, A. I.; Stoica, I.; Sacarescu, L.; Ioanid, E. G.; Harabagiu, V.: *Int. J. Adhes. Adhes.*, **74**, 131. (2017)
- 16) Alsheghri, A. A.; Alageel, O.; Mezour, M. A.; Sun, B.; Yue, S.; Tamimi, F.; Song, J.: *Acta Biomater.*, **80**, 425-434. (2018)
- 17) Han, M.; Ryu, B. D.; Ko, K. B.; Jo, C. H.; Lim, C. H.; Cuong, T. V.; Hong, C. H.: *J. Cryst. Growth*, **507**, 316. (2019)
- 18) Morsch, S.; Lyon, S.; Gibbon, S.: *Surf. Interface Anal.* **52**, 1139. (2020)
- 19) Sekine, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.: *Chem. Lett.*, **45**, 1250. (2016)
- 20) Aparicio, M.; Mosa, J.; Rodriguez, G.; Guzman, J.; Picard, Q.; Klein, L. C.; Jitianu, A.: *ACS Appl. Mater. Inter.*, **11**, 3493. (2018)
- 21) Leidheiser Jr, H.: *Polymeric Materials for Corrosion Control*, **Chapter 12**, 124-135. (1986)

- 22) Handschuh-Wang S.; Wang T.; Zhu L.; Xu Y.; Huang L.; Gan T.; Tang T.; Zhou X.: *ACS Appl. Mater. Inter.*, **12**, 40891. (2020)
- 23) Siryabe, E.; Rénier, M.; Meziane, A.; Galy, J.; Castaings, M.: *Ultrasonics*, **79**, 34. (2017)
- 24) Yilmaz, B.; Ba, A.; Jasiuniene, E.; Bui, H. K.; Berthiau, G.: Comparison of different non-destructive testing techniques for bonding quality evaluation. *IEEE 5th International Workshop on Metrology for AeroSpace (MetroAeroSpace)*, 92-97. (2019)
- 25) Sinha, M.; Modi, M. H.: *Appl. Surf. Sci.*, **419**, 311. (2017)
- 26) Xia, W.; Qin, X.; Zhang, Y.; Sinko, R.; Keten, S.: *Macromolecules*, **51**, 10304-10311. (2018)
- 27) Sebeck, K.; Shao, C.; Kieffer, J.: *ACS Appl. Mater. Inter.*, **8**, 16885. (2016)
- 28) Ren, Z.; Guo, R.; Bi, H.; Jia, X.; Xu, M.; Cai, L.: Interfacial adhesion of polylactic acid on cellulose surface: a molecular dynamics study. *ACS Appl. Mater. Inter.*, **12**, 3236. (2019)
- 29) Possart, W.; Krüger, J. K.; Wehlack, C.; Müller, U.; Petersen, C.; Bactavatchalou, R.; Meiser, A.: *C.R. Chim.*, **9**, 60. (2006)
- 30) Song, D.; Wan, H.; Tu, X.; Li, W.: *Prog. Org. Coat.*, **142**, 105558. (2020)
- 31) Baldan, A.: *Int. J. Adhes. Adhes.*, **38**, 95. (2012)
- 32) Thøgersen, A.; Selj, J. H.; Marstein, E. S.: *J. Electrochem. Soc.*, **159**, D276. (2012)

- 33) Bao, W.; Liang, X.; Liu, Y.; Gao, Y.; Wang, J.: *IEEE T. Dielect. El. In.*, **24**, 2911. (2017)
- 34) Wu, J.; Dong, J.; Wang, Y.; Gond, B. K.: *Polym. Degrad. Stabil.*, **135**, 43. (2017)
- 35) Kloprogge, J. T.; Duong, L. V.; Wood, B. J.; Frost, R. L.: *J. Colloid Interf. Sci.*, **296**, 572. (2006)
- 36) Saba, N.; Jawaid, M.; Alothman, O. Y.; Paridah, M. T.: *Constr. Build. Mater.*, **106**, 149. (2016)
- 37) Li, Q.; Huang, X.; Liu, H.; Shang, S.; Song, Z.; Song, J.: *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 10002. (2017)

4. シリコンゴムとAI複合体の熱伝導特性

4.1 緒言

近年、急速に普及しているデジタル家電製品のように、高速大容量の情報を取り扱う電子機器からの発熱は増大の一途をたどっている。高速大容量の情報を取り扱う電子機器からの発熱は増大することともに、小型・軽量・薄型化の進展で、部品の放熱をいかに効率良く行うかが製品の良し悪しを決めることとなり、まさに熱対策の重要性が増している¹⁾。基板材料や封止材のような部品周辺材料の高熱伝導化を図って熱放散性を高め、放熱構造の工夫によって部品の昇温を抑制する取組みも行われている²⁾。したがって、熱の上昇による性能低下や、信頼性（寿命）悪化を避ける為にも放熱に対する十分な配慮が必要であり、発熱・放熱を評価する技術の開発が急務である³⁾。

Fig. 4-1 は電子機器熱源の部分の写真を示している。現在電子機器の放熱装置はほとんどの構造は Fig. 4-2 示すように熱源があり、その上に放熱材料が接触している。さらに、放熱するヒートシンクがセットされている。この構造の中には、ヒートシンクと放熱材料の界面の熱抵抗、および放熱材料と熱源の界面の熱抵抗の問題点がある。これら2つの界面には空気層が存在し、接触熱抵抗が生じ、接触熱抵抗によって熱伝導性が大きく変化する。熱接触抵抗が小さいほど、熱伝導率が高くなる。

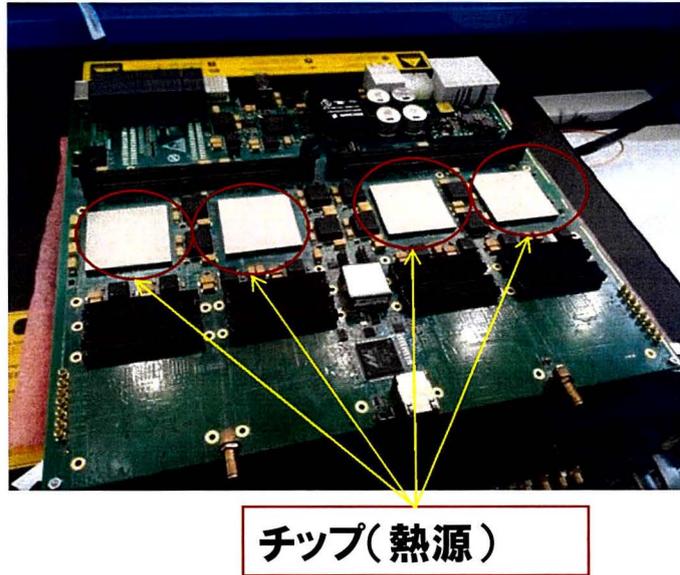


Fig. 4-1 電子機器熱源（チップ）の部分写真

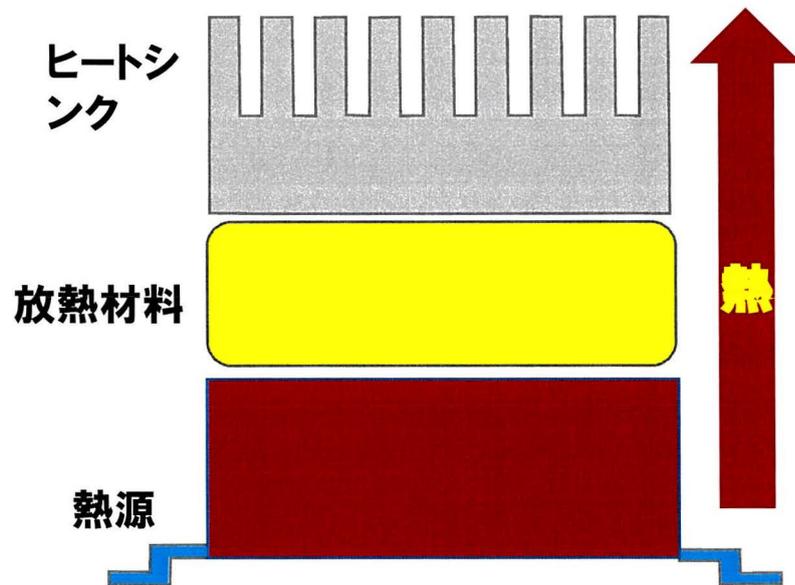


Fig. 4-2 電子機器の放熱装置の構造モデル図

現在の放熱装置の構造の界面については、ほぼ2種類の方式、Fig. 4-3 示すように無接着方式および接着剤方式である。無接着方式は放熱材料とヒートシンク

クと熱源の間の二つの界面の空気層があるため、接触熱抵抗を減少するため、ヒートシンクに圧力をかける必要がある。しかし、高圧力によってチップが損傷することがある。一方、圧力が小さすぎると、接触が悪くなるため、チップが過昇温になる。放熱材料はヒートシンクとの接触の不確実性のため、熱シミュレーション設計でエラーが発生し、設計に大きな問題が生じる場がある。

また、接着剤の界面方式は放熱材料をヒートシンクおよび熱源と良好に接触させるために、接着剤を使用する。しかし、接着剤の熱伝導率が低いため、放熱材料を効果的に発揮できない問題が発生する。

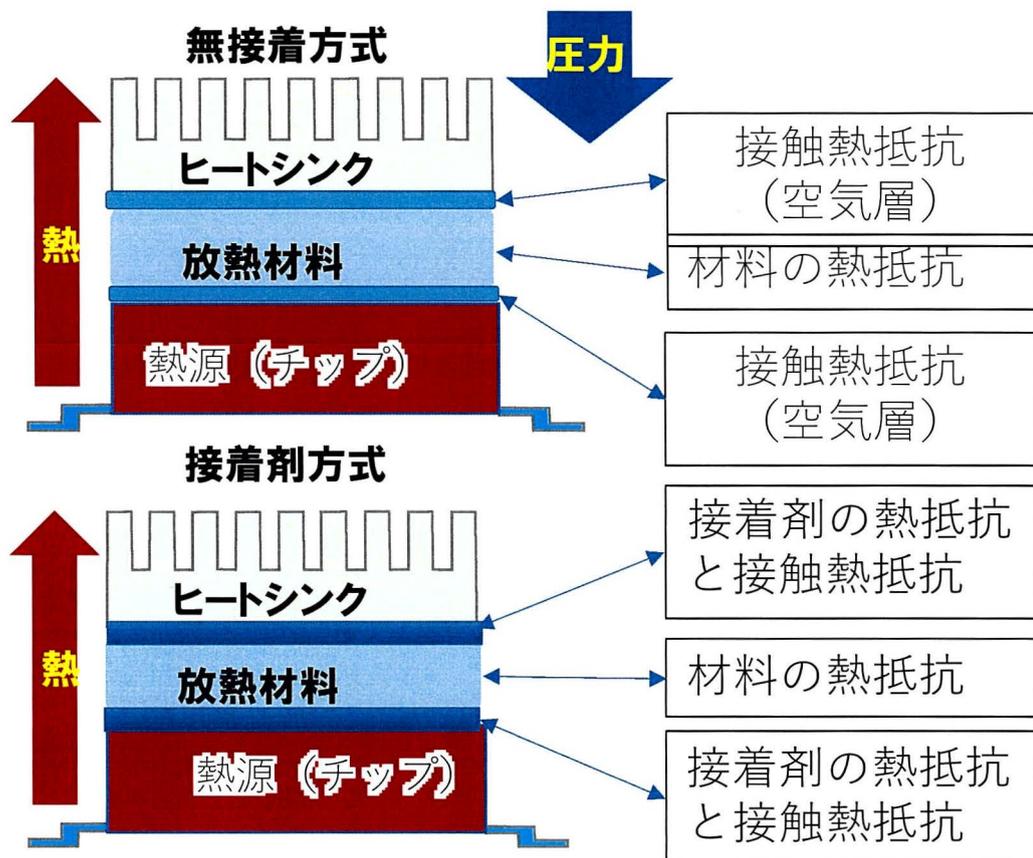


Fig. 4-3 現在放熱装置の界面構造のモデル図

その解決の方法は界面から解決の考えである。本章では、放熱材料をヒートシンクおよび熱源と化学的に結合する方法を検討する。それは Fig. 4-4 示すように放熱材料とヒートシンクおよび熱源の間を化学結合の方式で接着の界面方式である。化学結合の接着方式で、放熱材料とヒートシンクおよび熱源との界面での熱接触抵抗を明らかにするために、AI とシリコンゴムシートを化学的に結合させた接着体を作成し、熱伝導率におよぼすシリコンゴムシート厚さの影響について検討した。

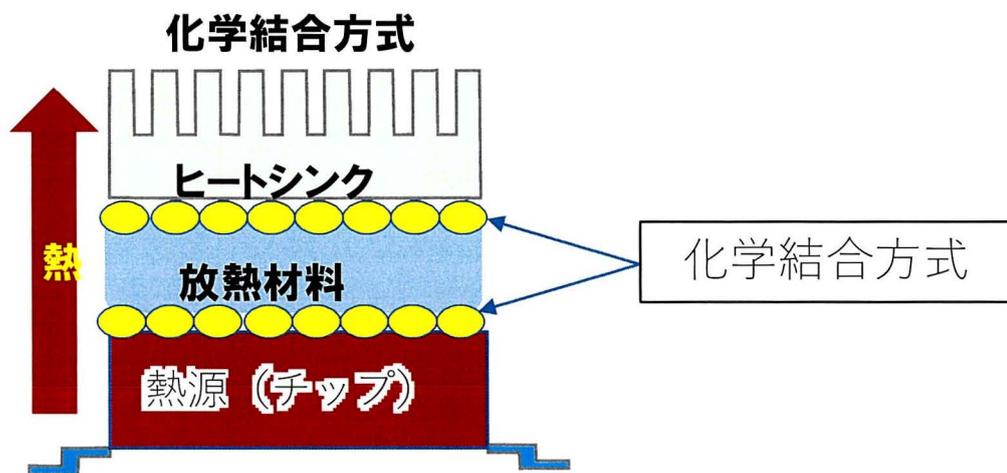


Fig. 4-4 化学結合方式の放熱装置の構造モデル図

また、1.5.3 に述べたように熱伝導性の測定方法は Fig. 1-8 に示すように大きく 2 種類に分けると定常的評価と非定常的評価である。非定常法は実際の放熱装置の応用場面と大きな違い発生する問題があり、正確さに疑問である。現在の定常法の測定法は実際応用場面と近いが、測定安定するまで時間がかかる、測定周期が長い欠点がある。これは、界面の接触熱抵抗と熱抵抗一緒

にしていることが多く、接触抵抗の影響で測定時間が長くなり、測定の安定性が悪くなり、測定の信頼性に影響することもある。熱特性評価装置と正確な熱測定方法の開発が必要である。本章の熱伝導性測定では、定常法より放熱装置の実際応用場面と近い手法で、界面接触促進剤を使用し、界面接触熱抵抗と材料の熱抵抗両方測定できる方法で検討した。

4.2 実験

4.2.1 材料および試薬

この実験では、Al (Nilaco, 99.9%, 22×22×1 mm) および PDMS (SH831, SH841, SH851, SH861, DOW 化学会社, ヒドロキシ末端ジメチルシロキサン処理シリカ 23.7%, 28.0%, 30.4%, 29.4%) を使用した。SH831, SH841, SH851, SH861 シリコンゴムは順番に硬度が高くなる。いおう化学研究所から供給されたトリアジンベースのシランカップリング剤, 6-トリエトキシシリルプロピルアミノ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジ (2-アミノエチル) アミン (TES) を使用して, Al と PDMS の表面が化学結合を形成した。

4.2.2 配合と架橋

PDMS コンパウンドシートは、過酸化合物 (2,5-ジメチル-2,5-ジ (tert-ブチルペルオキシ) ヘキサン (DPDH) 50 wt%, シリカ 50 wt%: 0.2 phr, 0.4 phr, 0.6 phr) を PDMS マスターバッチに添加する 2 ロールミリングによって調製した。ブレンド後、未架橋の PDMS コンパウンドシートを 170 °C および 10 kN/cm² でさまざまな厚さ (0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mm) に成形して、架橋時間はレオメーターにより Tc90 の時間を使用し、架橋した PDMS サンプルを作成した。

4.2.3 表面改質および接着

Al と PDMS のサンプルは、それぞれアセトンとアルコールで脱脂した。架橋した PDMS 表面は、大気圧コロナ放電装置 (ASA-4, 新光電気工業株式会社) を用いて表面改質した。コロナ放電は 12kV で実行した。処理したシリコンゴム表面と洗浄した Al プレートに TES (0.1 wt%) 水溶液に 25 °C で 10 分間浸漬した後、蒸留水でリンスし、空気乾燥前に表面に吸着または反応しなかった余分な TES 分子を除去した。得られた PDMS および Al プレートは、120°C のホットプレスで 1.0 MPa の圧力で 5 分間接着させた。

4.2.4 測定と分析

4.2.4.1 シリコンゴム厚さの測定方法

ミットヨ製ミクロンマイクロメーター使用 精度 0.001 μm , 22×22 mm サンプルを Fig. 4-5 示すように測定し、5ヶ所の平均値を使用した。

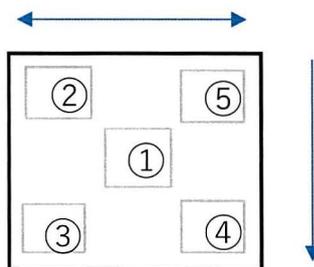


Fig. 4-5 シリコンゴム厚さの測定場所

4.2.4.2 nanoTA の熱膨張変位の測定

局所熱分析装置 nanoTA (Model Nano-TA2, Anasys Instruments Corporation Co. Ltd.) を用いてシリコンゴム表面の熱膨張変位を測定した。その測定法は Fig.

4-6 示すようにしている。カンチレバー定数が 0.1~0.5 N/m, 先端半径が 30 nm 未満, 上限温度が 400 °Cであった。測定は, 加熱速度 10 °C/sec で, 各サンプルの 5 点で行った。温度の校正には, 既知の融点がそれぞれ 55 °C, 116 °C, 235 °C の 3 種類の半結晶ポリマー, ポリカプロラクトン, ポリエチレン, ポリエチレンテレフタレートを用いた。

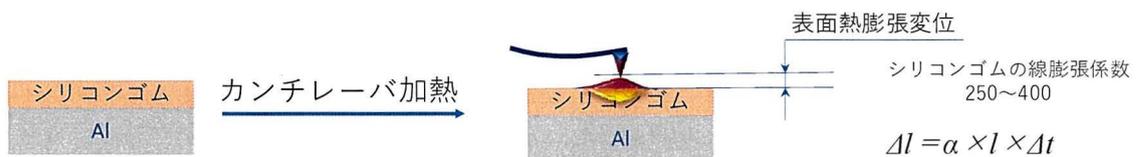


Fig. 4-6 nanoTA によりシリコンゴム表面の熱膨張変位の測定方法

nanoTA を用いて測定した材料の表面熱膨張変位は電圧で反映される。測定した表面の熱膨張変位と電圧の関係は Fig. 4-7 に示している。

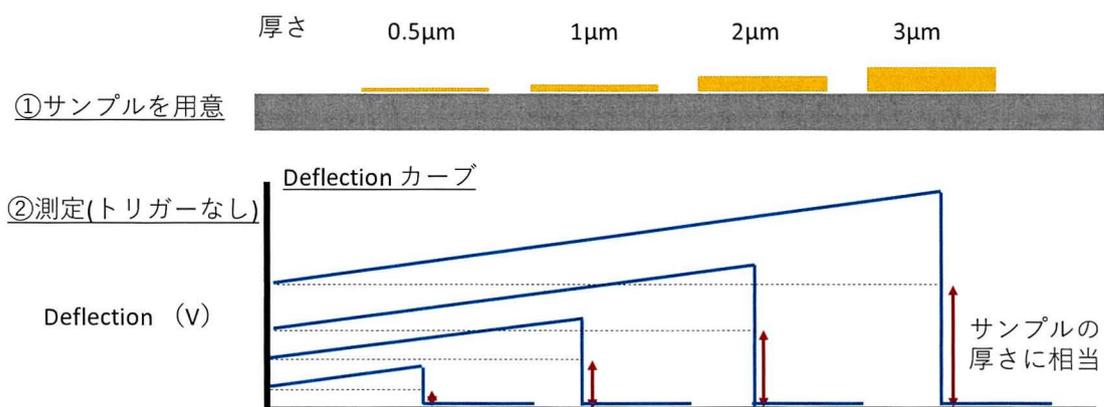


Fig. 4-7 nanoTA の熱膨張変位のイメージ図

nano-TA を用いて、シリコンゴムが Al の表面に置くのみの場合、また接着した場合のシリコンゴムの表面熱膨張変異を調べた。その界面接着方式のモデル図を Fig. 4-8 を示している。界面の接着の方式により、シリコンゴムの熱膨張への影響を調べた。

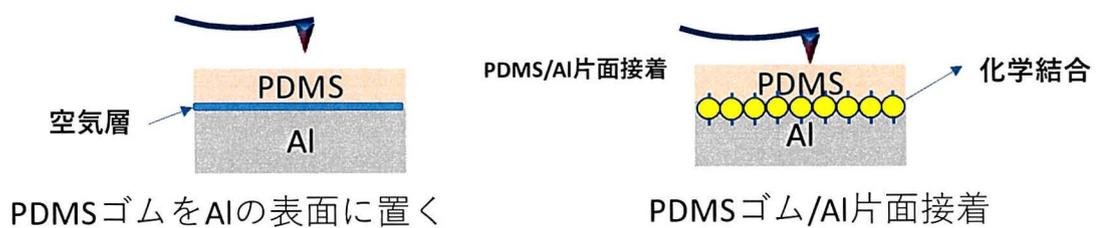


Fig. 4-8 nanoTA を測定するときのシリコンゴムと Al の界面接着方式

4.2.4.3 熱伝導性の測定

熱伝導性の測定装置（Thermal Conductivity Measurement Instrument No.2 いおう化学研究所製）を Fig. 4-9 に示している。その測定部分のモデル図は Fig. 4-10 に示している。



操作・解析用PC

本体

安定化電源

Fig. 4-9 熱伝導性の測定装置

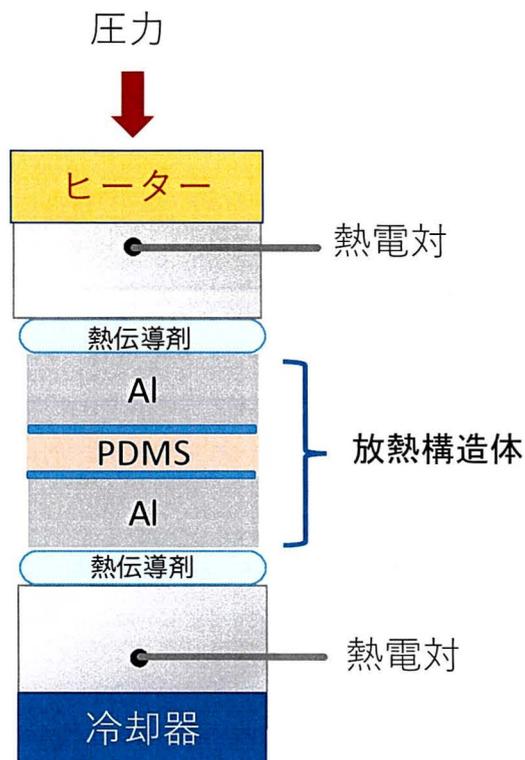


Fig. 4-10 熱伝導性の測定装置

界面接触促進剤を使用して接触熱抵抗を低下する方法を使用した。その構造は Fig. 4-11 に示している。旧測定法はサンプルを熱源と放熱の材料の真ん中に挟み、圧力をかけることにより、サンプルが測定の熱源板と放熱材料板と接触し、上下板のセンサーが温度を検出し、温度差、面積、厚さなどから換算し、熱伝導率を測定している。サンプルと熱源板および放熱材料板との間は空気である。接触熱抵抗は圧力により変化する。新測定法はサンプル測定するとき、サンプルと熱源板と放熱材料の両接触面に界面接触促進剤を塗布し、測定サンプルと熱源板および放熱材料の間の接触熱抵抗の影響を減らす。

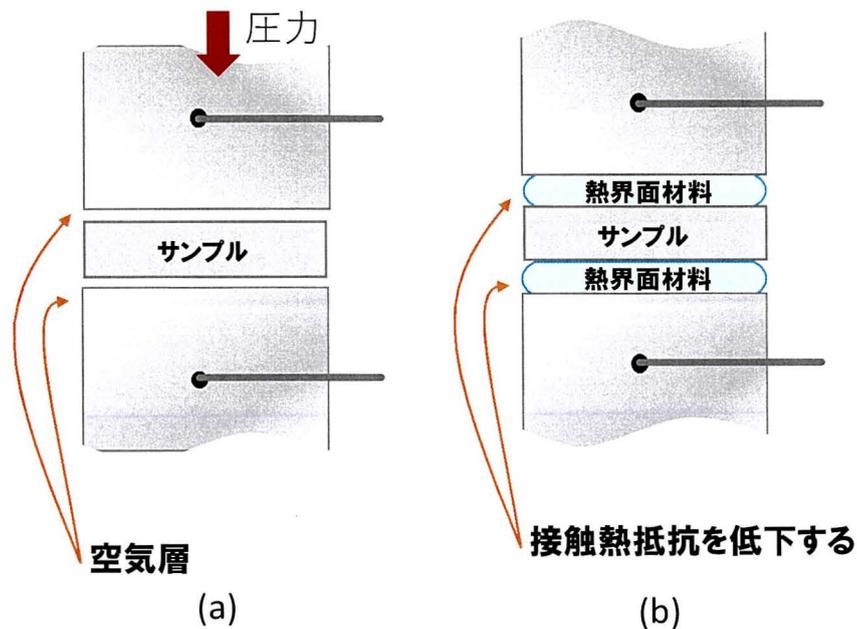


Fig. 4-11 (a) 旧型と (b) 新型測定法を用いて界面の構造のモデル図

その接触熱抵抗および材料自身の熱抵抗を測定し、さらに、圧力、材料の厚さなどの影響を検討した。3点プロットの方式で異なる厚さのサンプルの熱

抵抗は厚さと直線関係である。旧型の測定方法を使用した場合 (Fig. 4-12) , 3点プロット方式で繋がった曲線の正確さを示している R^2 は 0.9978 であるが, 新型の測定法を使用して測定したデータ (Fig. 4-13) を同じく3点プロットで曲線を作成し, その正確さは 0.9995 になった。

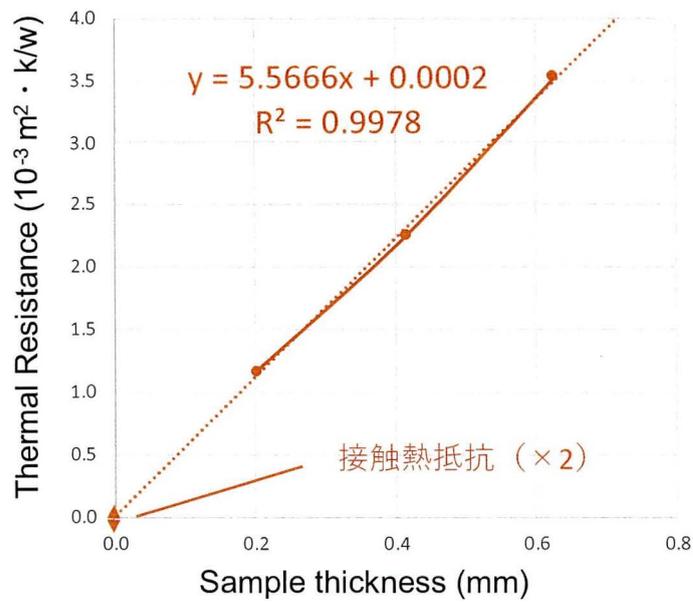


Fig. 4-12 旧型測定法による熱抵抗の測定正しさ

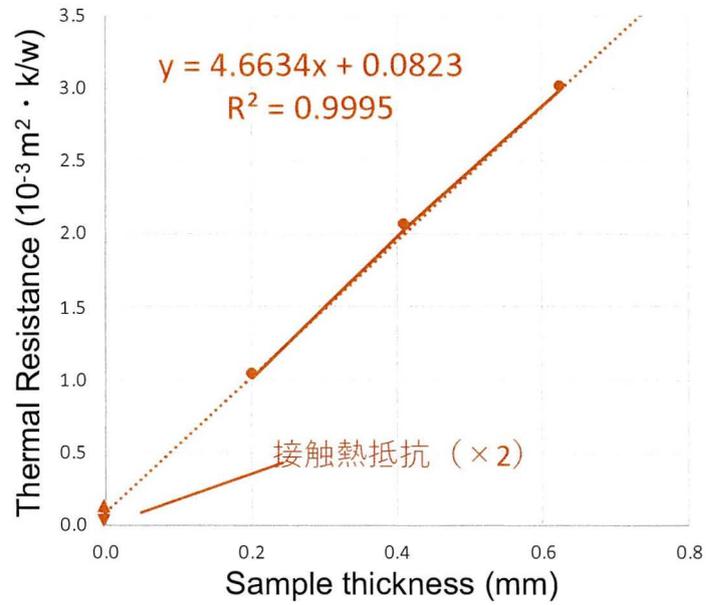


Fig. 4-13 新型測定法による熱抵抗の測定正しさ

熱伝導測定装置を用いて、シリコンゴムがAlの表面に置くのみの場合、また片面接着、両面接着した場合のシリコンゴムの表面熱膨張変異を調べた。その界面接着方式のモデル図を Fig. 4-14 を示している。界面の接着の方式により、シリコンゴムの熱膨張への影響を調べた。

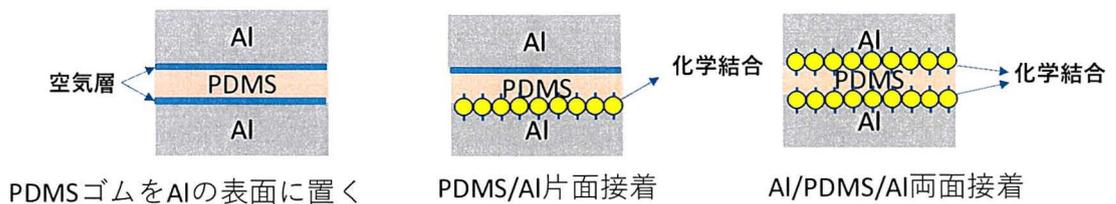


Fig. 4-14 熱伝導性を測定するときのシリコンゴムとAlの界面接着方式

4.3 結果と考察

4.3.1 nano-TA によりシリコンゴムが Al の上に置いた時の表面熱特性

Fig. 4-15 は nano-TA によりシリコンゴムが Al 表面に置いただけの時の熱特性を示している。シリコンゴムの厚さは 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mm である。厚さが 0.2 mm の時、シリコンゴム表面は 170 °C まで膨張し続けた。厚さの増大とともに、シリコンゴム表面の膨張のスピードが増大している。これは厚さの増大とともにカンチレバーの熱が Al の表面まで伝わりにくくなるためと考えられる。厚さが 1 mm の場合、90 °C 程度で測定の上限に到達した。

Fig. 4-16 はシリコンゴムが Al と化学結合で接合した時の nano-TA の結果を示している。シリコンゴムの厚さは同じく 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mm である。シリコンゴムが Al の表面に置くだけの時よりシリコンゴム表面の膨張が 300 °C まで増大した。また、全部の厚さのシリコンゴムの表面熱膨張のスピードがシリコンゴムが Al 表面に置いただけの場合より減少した。1 mm 厚さのシリコンゴムと Al 化学接合の場合、160 °C 以上まで膨張した。これは、化学結合により、界面の熱損失が大幅に減少し、カンチレバーからの熱がシリコンゴムを通して、Al に到達し、熱がすぐ逃げていたと考えられる。

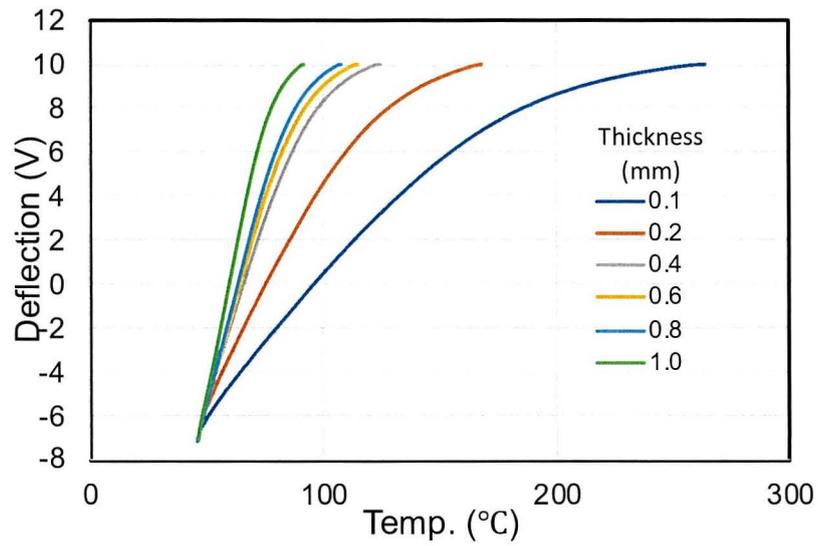


Fig. 4-15 nano-TA によりシリコンゴムが Al の上に置いた時の表面熱特性

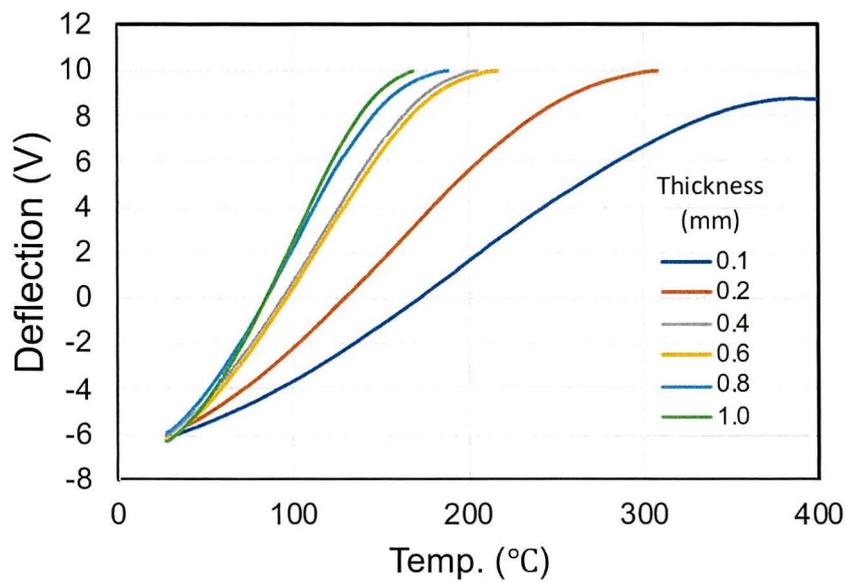


Fig. 4-16 nano-TA によりシリコンゴムと Al 片面界面化学結合時の表面熱特性

4.3.2 シリコンゴムを用いてゴムの表面熱膨張変位に及ぼすゴム厚さと接着の影響

4.3.2.1 SH831 ゴムを用いてゴムの表面熱膨張変位に及ぼすゴム厚さと接着の影響

SH831 シリコンゴムはSH841 シリコンゴムより硬度が低い。Fig. 4-17は nano-TA により SH831 シリコンゴムが Al 表面に置いただけの時の熱特性を示している。同じくシリコンゴムの厚さは 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mm である。厚さが 0.1 mm の時、シリコンゴム表面は 400°Cまで膨張し続けた。厚さの増大とともに、SH841 と同じくシリコンゴム表面の膨張のスピードが増大している。厚さが 0.6 mm から 1 mm の場合、表面の膨張のスピードがほぼ変化しないことが分かった。また、SH841 シリコンゴムより高い温度まで膨張することが分かった。これは SH831 シリコンゴムの二重結合とシリカの添加剤が SH841 より少ない、ゴムが柔らかいため、分子が熱により表面膨張しやすいと考えられる。

Fig. 4-18 は SH831 シリコンゴムが Al と化学結合で接合した時の nano-TA の結果を示している。シリコンゴムの厚さは同じく 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1 mm である。シリコンゴムが Al の表面に置くだけの時より 0.1 と 0.2 mm のシリコンゴム表面の膨張が僅かに増大したが、0.4 mm, 0.6 mm, 0.8 mm 厚さのシリコンゴムと Al 接着した場合の表面熱膨張のスピードはシリコンゴムが Al 表面に置いただけの場合とほぼ変化がなかった。これは、柔らかいシリコンゴムの場合、ゴム分子の動きが激しいため、表面に熱をかけた時、シリコンゴム表面の動きが界面に伝わりにくいと考えられる。シリコンゴムの厚さの薄い 0.1 mm と 0.2 mm 厚さの場合、接着したとき熱が界面に到達し、界面から Al に伝わっていくことと考えられる。厚さが 0.4 mm 以上になると、熱が界面に到達できず、シリコンゴムが Al に置くだけの場合と接着の場合の熱膨張がほぼシリコンゴムのみの影響になると考えられる。

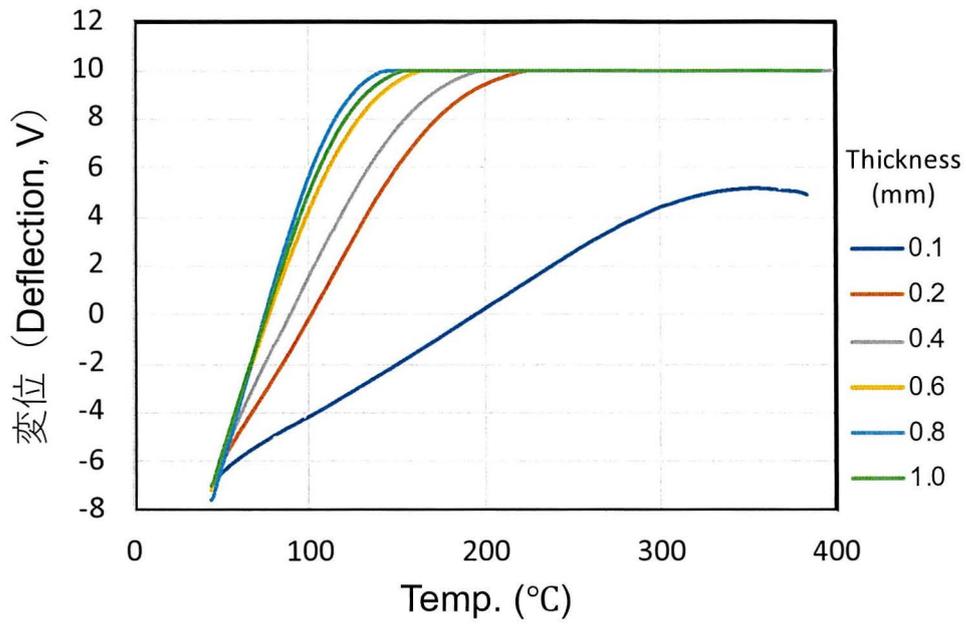


Fig. 4-17 nano-TA により SH831 (RC4 0.2 phr) のシリコンゴムが Al の上に置いた時の表面熱特性

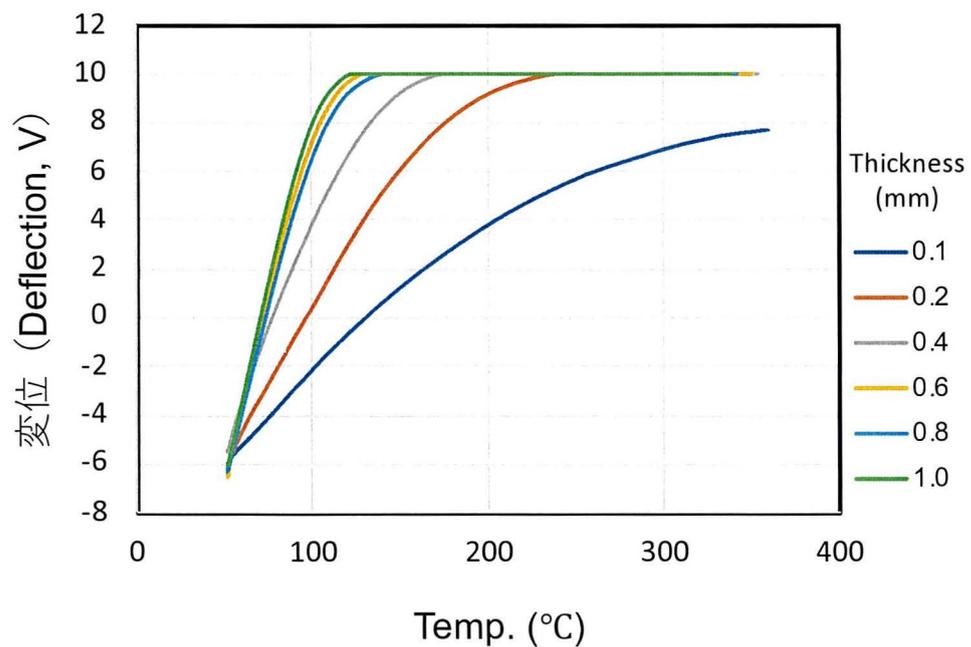


Fig. 4-18 nano-TA により SH831 (RC4 0.2 phr) のシリコンゴムと Al 片面界面化学結合時の表面熱特性

4.3.2.2 各種のシリコンゴムを用いてゴムの表面熱膨張変位に及ぼすゴム厚さと接着の影響

Fig. 4-19 は nano-TA によりシリコンゴムと Al 片面接着の時の熱特性を示している。シリコンゴムが薄い時界面の影響が見やすいため、各シリコンゴムの厚さは 0.1 mm を使い、過酸化合物 RC4 の量は 0.2 phr である。

放熱材料の設計の場合、アルミナや窒化アルミなどの放熱剤をシリコンゴムに入れるときにゴムが硬すぎると、熱伝導性が悪くなり、フィラーが多面入り、かつ放熱ゴムの複合体が柔らかいのが良いと考えられる。

Fig. 4-20 はレオメーターSH831, SH841, SH851, SH861 のトルク結果を示している (RC4 0.2 phr)。架橋度を示しているトルク値が硬度の増加とともに増大した。

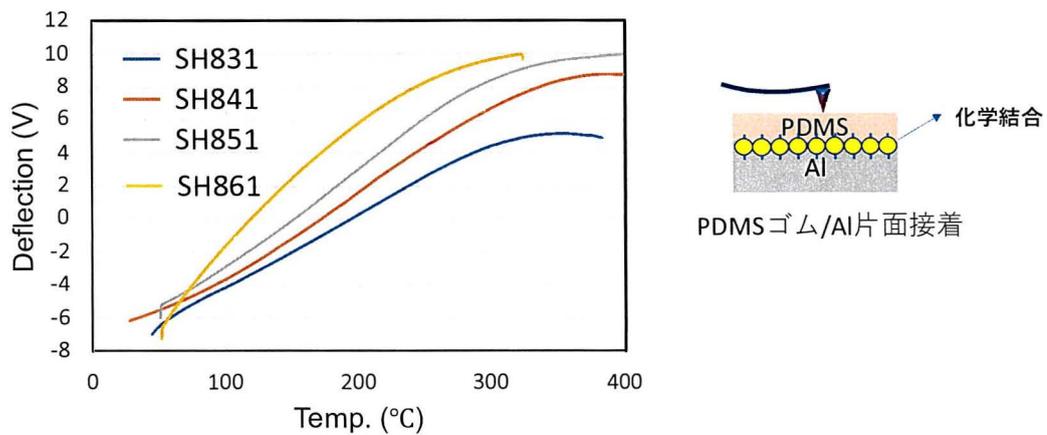


Fig. 4-19 各シリコンゴム (RC4 0.2phr, 厚さ 0.1mm) の nano-TA によりシリコンゴムと Al 片面界面化学結合時の表面熱特性

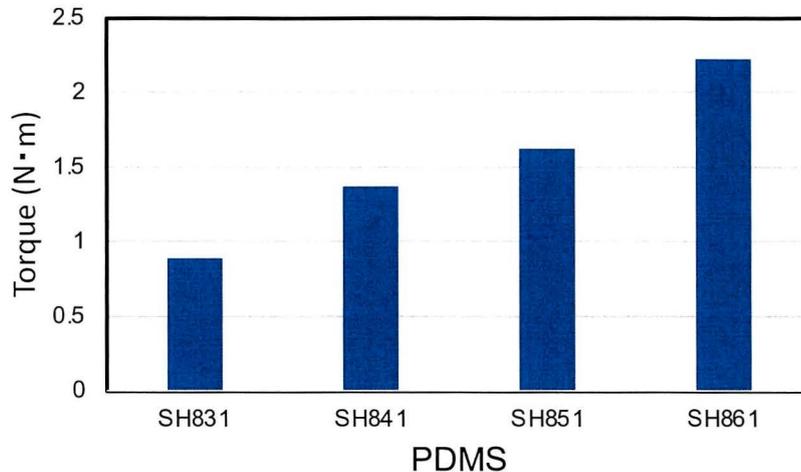


Fig. 4-20 レオメーターにより SH831, SH841, SH851, SH861 のトルク値 (RC4 0.2phr)

4.3.3 シリコンゴムの表面熱膨張変位に及ぼす架橋剤の添加量の影響

Fig. 4-21, Fig. 4-22 は SH841 を用いて, シリコンゴムが Al の表面に置き接触するだけの場合, シリコンゴムと Al 化学結合によって接合した場合, シリコンゴムの表面熱膨張変位に及ぼす RC4 の量の影響を示している。

シリコンゴムが Al の表面に置くだけの場合, 同じ温度での熱膨張は過酸化合物の添加量の増大とともに減少した。これは架橋度の高いシリコンゴムの熱伝導が良いためである。シリコンゴムと Al が接着の場合は, 温度と変位の関係曲線の形が異なることが示している。片面接着している場合, 置くのみの場合より, カンチレーバの加熱とともに緩やかな熱膨張が増大している。さらに, 同じ温度での熱膨張は過酸化合物の添加量の増大とともに増大した。これは SH841 の場合過酸化合物が 0.2 phr を使用した場合, 界面までの熱伝導性が 0.4 phr, 0.6 phr を使用した場合より高いことが分かった。

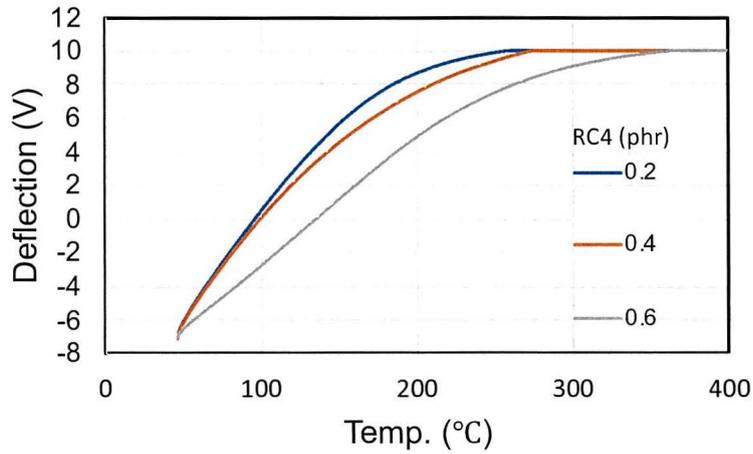


Fig. 4-21 SH841 を用いて、シリコンゴムが Al の表面に置くだけの場合、シリコンゴムの表面熱膨張変位に及ぼす RC4 の量の影響

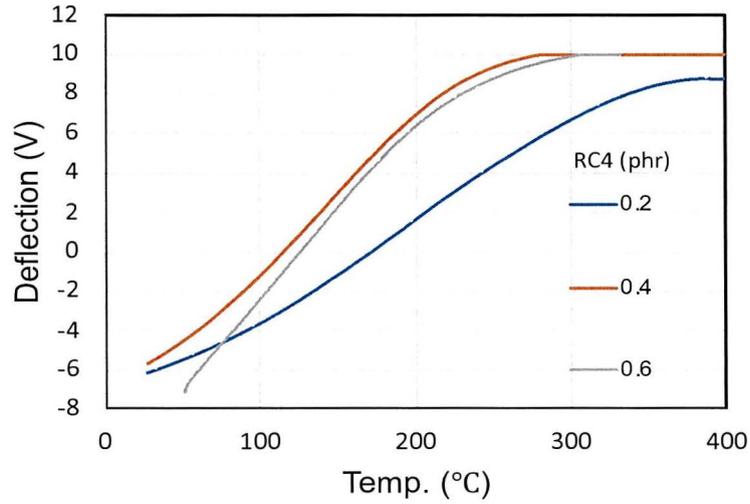


Fig. 4-22 SH841 を用いて、Q on Al とシリコンゴム化学結合により結合した表面熱膨張変位に及ぼす RC4 の量の影響

4.3.4 熱伝導率とシリコンゴム厚さおよび接触方式の関係

Nano-TA は表面の局所の熱特性ですが、次は Al とシリコンゴムの全体の熱伝導率の測定を行った。シリコンゴムが Al の表面に置くだけ、シリコンゴムと Al 片面接着、シリコンゴムと Al の両面化学接着の3種類の場合 (Fig. 4-23) , 熱伝導率の結果を Fig. 4-24 に示している。シリコンゴムが Al 表面に置くだけの時、熱伝導率が最も低く、片面接着の場合、熱伝導率が増大した。両面接着の場合、更に熱伝導率が増大した。

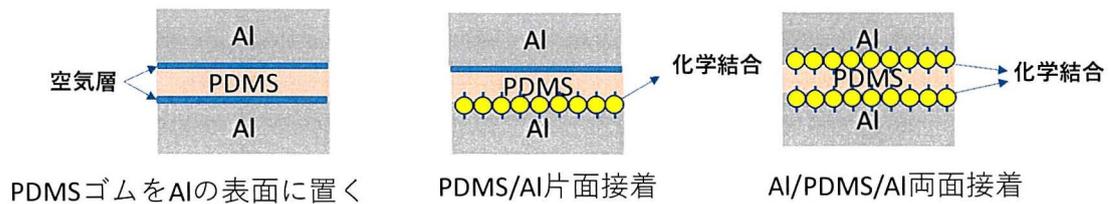


Fig. 4-23 シリコンゴムが Al の表面に置くだけ、シリコンゴムと Al 片面接着、シリコンゴムと Al の両面化学接着の3種類

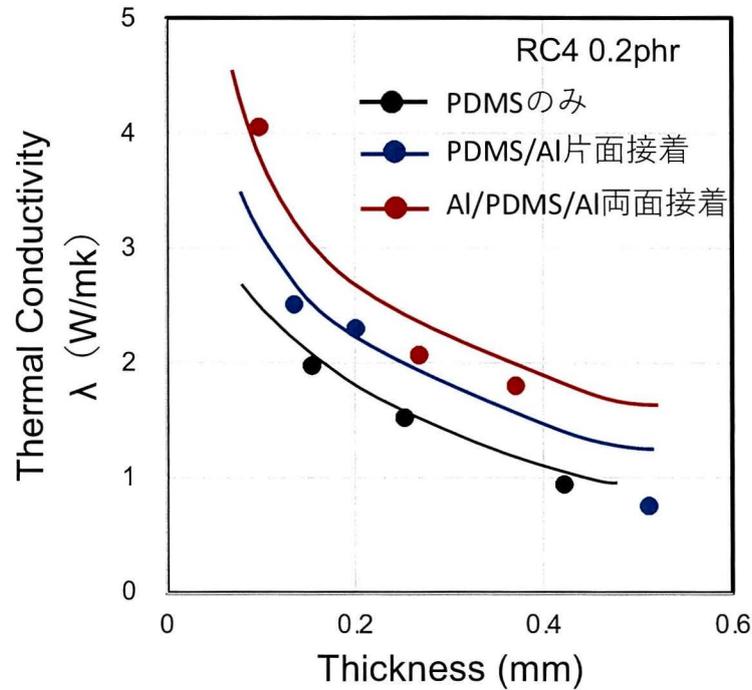


Fig. 4-24 各種アルミニウム板とシリコンゴムシート接着体の熱伝導率におよぼすシリコンゴムシート厚さの影響 (RC4 0.2 phr)

4.3.5 熱伝導率とシリコンゴム架橋剤の添加量および接触方式の関係

架橋剤の添加量が架橋シリコンゴムの架橋速度、架橋度および網目の数に影響することが知られている。架橋剤の量が増大することともに、架橋度が増大し、シリコンゴムの高分子網目鎖が多くなり、シリコンゴムは硬くなる。架橋剤 RC4 の添加量を 0.4 phr したときのシリコンゴムが Al の表面に置き接触するだけの場合の、シリコンゴムと Al 片面接着、シリコンゴムと Al の両面化学接着の 3 種類の熱伝導率の結果を Fig. 4-25 に示している。RC4 0.2 phr の熱伝導率と比較し、架橋剤 RC4 の量が 0.2 phr から 0.4 phr に増大しても、シリコンゴムのみ、片面接着、両面接着の各厚さのシリコンゴムを用いて、熱伝導率がほぼ変化なかった。これはシリコンゴムが架橋剤の量が架橋の速度が増大している最大トルク値が

同じである (Fig. 4-26)。これはシリコンゴムの網目鎖量がほぼ同じ, シリコンゴムは完全に架橋された状態である。架橋剤の量はシリコンゴムの熱伝導性に影響しないことがわかった。

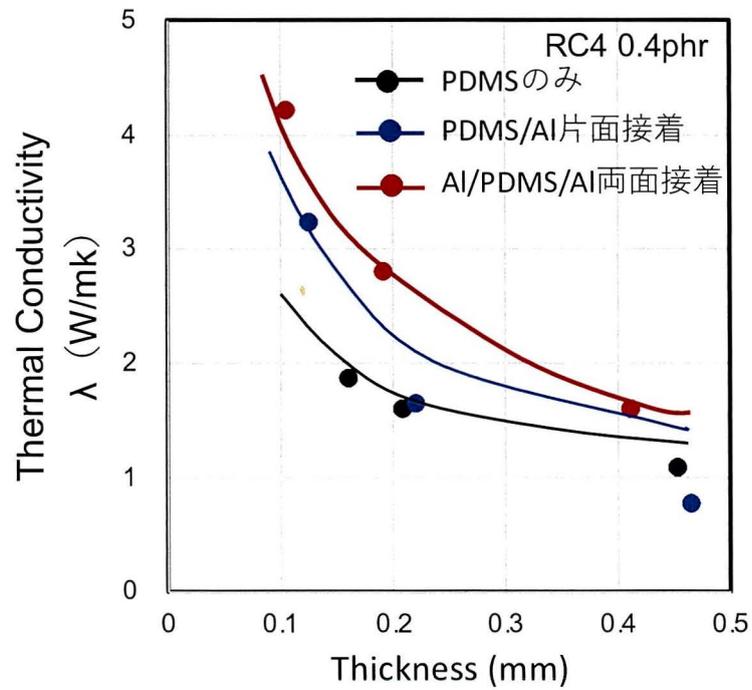


Fig. 4-25 各種アルミニウム板とシリコンゴムシート接着体の熱伝導率におよぼすシリコンゴムシート厚さの影響 (RC4 0.4phr)

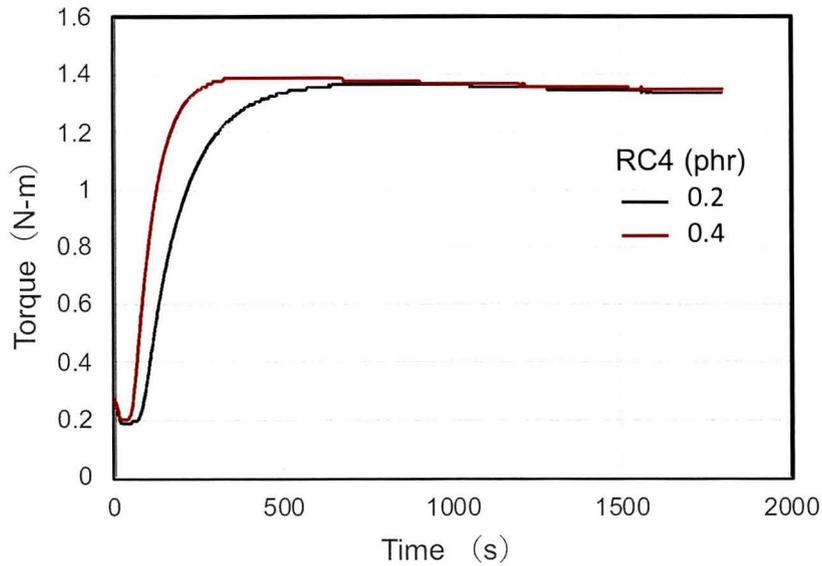


Fig. 4-26 レオメーターにより SH841 のトルク値と時間の関係曲線

4.4 結言

本章では、TES の化学結合により、Al とシリコンゴム界面のシリコンゴムの分子と Al 一体になり、TES は界面のシリコンゴムと Al を接合して、熱伝導率を大幅に増大したことが分かった。

SH841 のシリコンゴムを用いて、ゴムの厚さの増大とともに、シリコンゴム表面の膨張のスピードが増大している。これは厚さの増大とともにカンチレバーの熱が Al の表面まで伝わりにくくなるためと考えられる。シリコンゴムが Al と化学結合で接合した時、全部の厚さのシリコンゴムの表面熱膨張のスピードがシリコンゴムと Al 表面に置いただけの場合より減少した。これは、化学結合により、界面の熱損失が大幅に減少し、カンチレバーからの熱がシリコンゴムを通して、Al に到達し、熱がすぐ逃げていたと考えられる。

Nano-TA を用いて、各硬さのシリコンゴムの表面熱膨張の結果により、SH831 シリコンゴムを用いて、ゴムが Al の表面に置くのみの場合および接着の場合、

厚さが 0.4mm 以上になると、大きな変化が見られなかった。熱が界面に到達できず、シリコンゴムが Al に置くだけの場合と接着の場合の熱膨張がほぼシリコンゴムのみの影響になると考えられる。

また、4種類のシリコンゴム SH831, SH841, SH851, SH861 を使用し、Nano-TA を用いて、各硬さのシリコンゴムの表面熱膨張を調べた結果は SH861 までのシリコンゴムは硬さの増大とともに、表面熱膨張のスピードが増大した。これはシリコンゴムが硬くなると、分子の振動の幅が小さくなり、界面に到達しやすくなり、高さ方向の熱膨張が大きくなったと考えられる。

化学結合により、放熱材料およびヒートシンクの Al の界面の熱抵抗の減少に効果があることを明らかにした。

以上のことにより、電子機器、パワー半導体の分野での応用に期待される。

4.5 引用文献

- 1) 那波隆之: 東芝レビュー, **66**, 2, (2011)
- 2) 戸田光昭, 大関政広, 関保明, 牧野直之, 高林純平: エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集 第 30 回エレクトロニクス実装学術講演大会 (pp. 464-466). 一般社団法人エレクトロニクス実装学会 (2016)
- 3) 戸田光昭, 大関政広, 志々目和男: エレクトロニクス実装学会誌, **19**, 305-309 (2016)

5. 総括

本論文では、耐熱熱伝導に新しい視点からの異種材料界面の化学結合を導入し、接着して、複合材料とした。その複合体の接着性、膨潤性、熱伝導性に及ぼす界面状態の影響の解明を目的とした。

第1章では、現在の熱伝導についての界面技術に関する特徴および問題点および界面特性の解明の重要性を述べ、複合材料の界面の化学特性および機械的な特性の研究が必要であることを述べた。

第2章では、PPとHNBRの複合体を作製し、複合体の接着特性におよぼす表面処理ならびに耐熱・耐水試験の影響を検討し、PP/HNBR接着界面の化学組成を分析した。XPSより、コロナ放電処理によってPP表面に酸化官能基が生成することが明らかとなった。ATR-FTIRより、APTES処理によってPP表面にAPTESが吸着して、Si-O-Si結合が形成することが明らかとなった。PP表面にコロナ放電処理およびAPTES処理を行うことで、PP/HNBR接着物のはく離強度は増大し、凝集破壊を示した。耐熱試験より、脱水縮合によってSi-O-Si結合が増大したためPP/HNBR接着物のはく離強度は増大した。耐水試験より、加水分解によってSi-OH結合が増大したためPP/HNBR接着物のはく離強度は減少した。PP/HNBR接着物を作製し、界面の水、溶液の侵入問題が発見した。その接着界面の化学組成の分析にはAFM-nanoIRが有効であることが分かった。

第3章では、機械的特性、膨潤率、硬化密度、DMA測定を行い、シリコンゴムの厚さが異なる試料のAl/PDMS化学結合界面における分子運動を調べた。Alと化学結合した後の機械的性質は、シリコンゴムの厚さが0.1 mm以下の場合、純粋なPDMSよりも高いPDMSピール強度を示した。ピール強度は、シリコンゴムの厚さが0.6 mmまでは増加し、その後は減少した。このことから、AlとPDMSの界面結合は、界面近傍だけでなく、シリコンゴム全体の強度にも影

響を与えていることがわかった。膨潤試験の結果、同じシリコンゴム厚さでは、Al/PDMS/Al 両面接着試料の膨潤率は、Al/PDMS 片面接着試料の膨潤率よりも小さかった。これは、界面化学結合がシリコンゴム分子の運動性を低下させていることを示している。DMA の結果から、接着した Al/PDMS 界面では、未接着のシリコンゴムに比べて、応力緩和に相当する分子運動の協力度が高まっていることが示唆された。協力的な運動性を示す分子は、界面で Al に結合していたことから、結合したシリコンゴム分子が分子の運動性を抑制していると考えられる。以上のことから、界面化学結合は、界面付近のある厚さのポリマーに対して結合効果を発揮する。シリコンゴムの厚さが 0.1 mm 以下の場合、トルエン溶媒は結合界面に侵入できない。この臨界厚さは、すべての金属/ポリマー複合体の金属コーティングや防食層に影響を与えるため、重要な意味を持つ。

第4章では、TES の化学結合により、Al とシリコンゴム界面のシリコンゴムの分子と Al 一体になり、TES は界面のシリコンゴムと Al を接合して、熱伝導率を大幅に増大したことが分かった。

SH841 のシリコンゴムを用いて、ゴムの厚さの増大とともに、シリコンゴム表面の膨張のスピードが増大している。これは厚さの増大とともにカンチレバーの熱が Al の表面まで伝わりにくくなるためと考えられる。シリコンゴムが Al と化学結合で接合した時、全部の厚さのシリコンゴムの表面熱膨張のスピードがシリコンゴムと Al 表面に置いただけの場合より減少した。これは、化学結合により、界面の熱損失が大幅に減少し、カンチレバーからの熱がシリコンゴムを通して、Al に到達し、熱がすぐ逃げていたと考えられる。

Nano-TA を用いて、各硬さのシリコンゴムの表面熱膨張の結果により、SH831 シリコンゴムを用いて、ゴムが Al の表面に置くのみの場合および接着の場合、厚さが 0.4 mm 以上になると、大きな変化が見られなかった。熱が界面に到達で

きず，シリコンゴムが Al に置くだけの場合と接着の場合の熱膨張がほぼシリコンゴムのみの影響になると考えられる。

また，5 種類のシリコンゴム SH831, SH841, SH851, SH861 を使用し，Nano-TA を用いて，各硬さのシリコンゴムの表面熱膨張を調べた結果はシリコンゴム SH861 までのシリコンゴムは硬さの増大とともに，表面熱膨張のスピードが増大した。これはシリコンゴムが硬くなると，分子の振動の幅が小さくなり，界面に到達しやすくなり，高さ方向の熱膨張が大きくなったと考えられる。

化学結合により，放熱材料およびヒートシンクの Al の界面の熱抵抗の減少に効果があることを明らかにした。電子機器，パワー半導体の分野での応用に期待される。

本論文に関する著者の発表論文

題目: Interfacial Molecular Motion and Chemical Characteristics of Polymer Jointed to Metal by Chemical Bonding

著者名: Xueliang Deng, Jing Sang, Sumio Aisawa, Kastuhito Mori , Hidetoshi Hirahara

学術雑誌名:

Journal of the Japan Society of Colour Material

第 96 卷, 第 6 号, ページ 149-157

発行年月: 2021 年 6 月

本論文に関する学会発表

1. 平原 英俊, SANG Jing, 會澤 純雄, 上沢 悠介, DENG Xueliang: 射出成形による樹脂と金属の直接接合に関する研究, プラスチック成形加工学会 年次大会 2019.6
2. QUAN Thi Huong, SANG Jing, 會澤 純雄, 上沢 悠介, DENG Xueliang: 樹脂接着界面の AFM-局所熱分析に関する研究, プラスチック成形加工学会 年次大会 2019.6
3. 桑 静, 會澤 純雄, DENG XUELIANG, 平原 英俊: 表面改質によるシリコンゴムの金属化に関する研究, 日本ゴム協会第 30 回エラストマー討論会, D4, 大田区産業プラザ PiO, 2019.12.09-10.
4. 鄧 学良, 桑 静, 會澤 純雄, 森 克仁, 平原 英俊: アルミニウムとシリコンゴム複合体の接合界面でのシリコンゴム物性の影響に関する研究, 日本化学会第 101 春季年会, online, 2021.03.19-03.22
5. 鄧 学良, 桑 静, 會澤 純雄, 森 克仁, 平原 英俊: 異種材料積層化複合体エラストマーの熱伝導性に関する研究, 日本ゴム協会, 2021 年次大会, C-17, 名古屋プライムセントラルタワー/online, 2021.05.20-05.21

謝 辞

本研究は岩手大学工学部平原英俊教授のご懇篤なる指導賜り遂行されたものであり、先生に対して謹んで感謝の意を表します。また、丁寧かつ熱心なご指導ならびにご教授していただいた岩手大学名誉教授森邦夫先生に心から御礼申し上げます。本論文をまとめ、博士後期課程論文審査において、ご指導と貴重なご意見を賜りました岩手大学工学部大石好行教授、會澤純雄准教授、村岡宏樹准教授に厚く感謝申し上げます。

研究に際し、助言をいただいた、森克仁氏に心より感謝いたします。また、様々な研究補助をしていただいた、繁田大我氏、吉田美鈴氏、細越秋実氏およびその他の皆様に公私ともに大変お世話になりまして、御礼申し上げます。また、研究室の皆さんに感謝いたします。

日本に来てから、日本語を指導いただいた上田公民館のジョイ日本語教室の先生方に心より感謝いたします。

最後に、三年博士の求学に心からのサポートをしてくれた妻、心を癒してくれた娘に感謝します。遠く中国の地から暖かく見守ってくれた両親、激励をくださった親友達に心から感謝いたします。

これからの人生も期待しています。この三年間で得られた経験は人生の貴重な財産と思っています。多くのご支援、ご助言いただきました皆様の今後益々の発展とご健康を祈り申し上げます。