

平成23～25年度 戦略的基盤技術高度化支援事業

「高速粒子衝突を利用した有機固相離型・離反膜の実用化開発」

研究開発成果等報告書

平成26年3月

委託者 東北経済産業局

委託先 地方独立行政法人 岩手県工業技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要

1-1	研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2	研究体制	3
1-3	成果概要	4
1-4	当該研究開発の連絡窓口	7

第2章 本論

2-1	実製品への有機固相膜の形成と再処理技術の開発	8
2-2	熱処理技術の開発	10
2-3	高機能性有機粒子作製技術の開発	11
2-4	高機能性有機粒子および有機固相膜の分析・評価	13

第3章 全体総括

3-1	研究開発の成果	14
3-2	研究開発後の課題	17
3-3	今後の事業化展開	19

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 背景

自動車メーカーやその部品メーカーでは、たとえば発泡プラスチック成形用金型への成形品の貼り付きや塗装工程で使用される治工具への塗料の堆積物の剥離による不良品の発生や生産性の低下が問題となっている。その対策として離型剤を大量に塗布する、あるいは塗膜を機械的に削り取る等、人手による作業を行っている。これらのことから川下企業は、金型や治工具表面にプラスチックや塗膜等を付着させない皮膜を強く求めている。現在、プラスチック成形用金型等の生産性向上を図るためにフッ素樹脂コーティングが使用されているが、基材へ接着させるためにプライマー処理接着層の形成が必要であり、加工プロセスが複雑多岐となる。また、炉内で熱処理するため製品サイズに制限がある。さらに、従来のフッ素樹脂コーティングは $30\mu\text{m}$ ～数 mm と厚膜のため再生処理も困難であるという課題がある。これらの課題を解決するために本事業では、反応性機能化合物を加飾したフッ素樹脂粒子（高機能性有機粒子）を、高速衝突（コールドスプレー（以後「CS」と略す））させる技術により、大型実製品へ数 μm で耐久性がある有機固相膜（CS 膜）を形成する技術の開発を行った。

CS 技術は、溶射技術の一つであるがフッ素樹脂原料粒子（有機粒子）がノズルを介して亜音速あるいは超音速流に投入され、粒子を溶かさずに製品表面へ堆積させて膜形成する技術であり、CS 膜形成後に熱処理する簡便な膜形成プロセスである。フッ素樹脂（有機）粒子を基材への接着させるために、従来のプライマー層は有機粒子の衝突により除去されることから、有機粒子表面に反応機能性化合物を加飾した高機能性有機粒子を用いるのが特徴である。本技術の高度化および実用化には、この粒子を用いた実製品への膜形成技術と、高機能化した有機粒子の開発、および皮膜のみを加熱する熱処理技術が求められる。また、この粒子と皮膜の検査方法が確立していない。したがって、有機粒子の分析や皮膜の分析・評価の相関データを構築し、得られたデータから皮膜検査とその寿命予測に寄与する技術の構築とその処理工程の管理項目を明らかにする必要がある。

(2) 研究目的および目標

本事業では、以下の4つの課題の解決により、その成果を実用化に繋げることを目指している。

一つ目の課題は、実製品形状への膜形成技術の構築が必要である。これまでキャリアガスとしてのヘリウム（He）を用いたが、高価であることが事業化の課題の一つであった。そこで He ではなく、圧縮空気ですプレーする技術の確立を目指すこととし、圧縮空気にて He と同等以上の膜形成条件を確立することを目指した。また、事業化には、数 μm の皮膜の除去洗浄と再処理技術の確立する必要がある。この CS 膜再生処理技術構築では、洗浄方法としてブラスト洗浄と大

気圧プラズマ処理を利用することとし、再処理した離型膜の耐久性がエポキシ樹脂を用いた簡易成形試験により、200 回以上離型することを目標とした。さらには複雑形状を有する実製品への膜形成技術の構築が必要であり、本事業終了までに高機能性有機粒子を用いて複雑形状を有する実製品に対して、平面や立ち上がり面あるいは底面などの膜厚のばらつきが平均値 $\pm 50\%$ 以内とする膜形成技術の確立を目指すこととした。

二つ目は、熱処理技術の構築が必要である。皮膜の耐久性を維持するための熱処理については、これまで電気炉で試験し、処理条件を明らかとしたが、大きな製品へ適用させるためには、処理時間や炉のサイズなどの課題がある。この課題に対して高出力赤外線を利用した熱処理技術（特開 2009-078191）が有効と思われるが、その応用化の確認と他の技術についても調査を行う必要がある。本技術開発では、実製品に適用するための処理方法とそのシステム構築について検討を行い、50cm $\times$ 50cm 範囲内に均一に熱処理する技術を確立し、簡易成形試験により当該範囲内が 200 回以上離型する技術の開発を目指した。

三つ目は、高機能性有機粒子の機能向上技術の構築である。膜厚の均一化を促進するために原料の材質とサイズの適正化を図るとともに、耐久性を向上するために新たな反応性機能化合物の選定とその加飾条件について検討する必要がある。事業終了までに、膜厚のばらつきが平均値 $\pm 50\%$ 以内であり、簡易成形試験で 200 回以上の離型が可能な皮膜を形成する新たな高機能性有機粒子の加工技術を確立することを目指した。

四つ目として、高機能性有機粒子と有機固相膜の検査方法とその寿命予測に関連するデータの構築が必要である。皮膜の耐久性と相関がある機能性有機粒子の性状等の寿命予測に有効な管理項目及び管理値を明確にする分析・評価データを構築することを目指した。高機能性有機粒子を SEM 観察あるいは、XPS 等の分析、および形成した CS 膜試験片の膜厚のばらつきを赤外線分光分析（FTIR）やラマン分光分析、あるいは断面の SEM 観察等の基礎データの収集と簡易成形試験により、有機粒子と得られた皮膜の耐久性との関係をまとめて、高機能性有機粒子や皮膜の管理項目及び管理値を明確化することを目指した。

（3）開発目標に対する結果

以上の 4 つの課題をサブテーマとして開発目標とその結果を以下にまとめた。

① 実製品への有機固相膜の形成と再処理技術の開発

- 1) キャリアガスを圧縮空気として従来のヘリウム（He）の場合に比べて同等以上の膜付着量とするスプレー条件の最適化について検討し、事業開始 2 年目で目標の 2 倍以上の付着量を達成することができた。
- 2) 膜厚のばらつきが平均値 $\pm 50\%$ 以内とする膜形成技術の確立を目指し、平面と立ち上がり面に対して、目標を達成することが出来た。
- 3) 膜除去・再生処理技術に取り組み、その技術を達成するとともに、得られた皮膜の耐久性をエポキシ樹脂での簡易成形試験で確認し、200

回以上の離型するという事業目標を達成することが出来た。

② 熱処理技術の開発

- 1) 50×50mm板に形成した有機固相膜に各種波長の高出力赤外線ランプ等で照射する実験を行い、中赤外が有効であること、および熱風処理が有効な手段であることを明らかとした。
- 2) 熱風ノズルをロボットに取り付けて走査条件の最適化を行い、50×50cm 範囲での熱処理実験を行い、簡易成形試験により当該範囲内の皮膜の簡易成形試験での耐久性が 200 回以上となる技術を確立した。

③ 高機能性有機粒子作製技術の開発

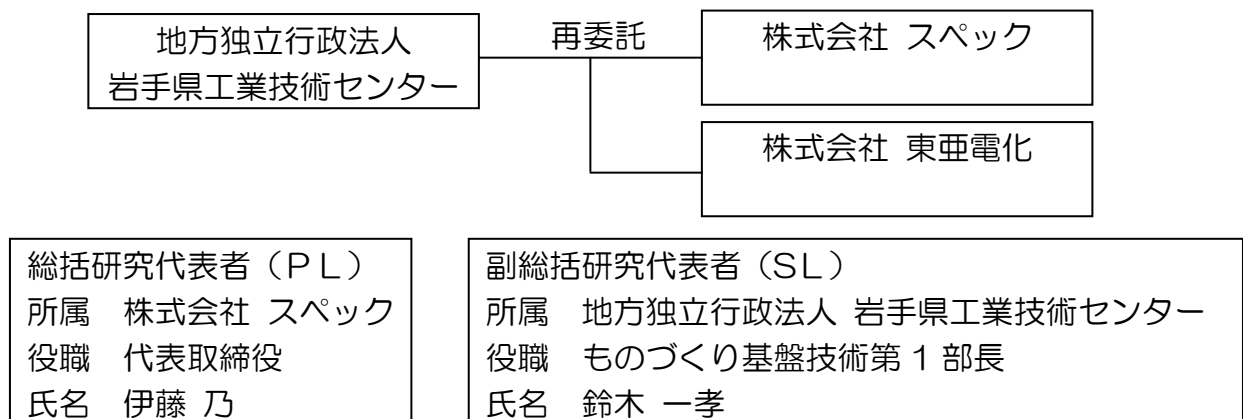
- 1) 膜厚の均一化を促進するために原料の材質とサイズの適正化を行い、分子量が小さいほど、粒径サイズが小さいほど膜付着量が増大すること、および粒径サイズが小さいほど、膜厚が均一になりやすいことを明らかとし、膜厚ばらつきの目標を達成することが出来た。
- 2) 最適な反応性機能化合物を選定し、その加飾条件（活性化条件、処理液濃度や処理時間）について最適化し、得られた膜の耐久性を簡易成形試験して、目標の 200 回以上離型することが出来た。

④ 高機能性有機粒子および有機固相膜の分析・評価

- 1) 皮膜の耐久性と相関がある有機粒子の性状に関する基礎データを構築し、耐久性寿命予測と関係する管理項目を見出すことが出来た。
- 2) 耐久性と関係する膜厚とその計測方法の確立、および膜形成前と膜形成後の接触角計測とその管理値を示すことが出来た。

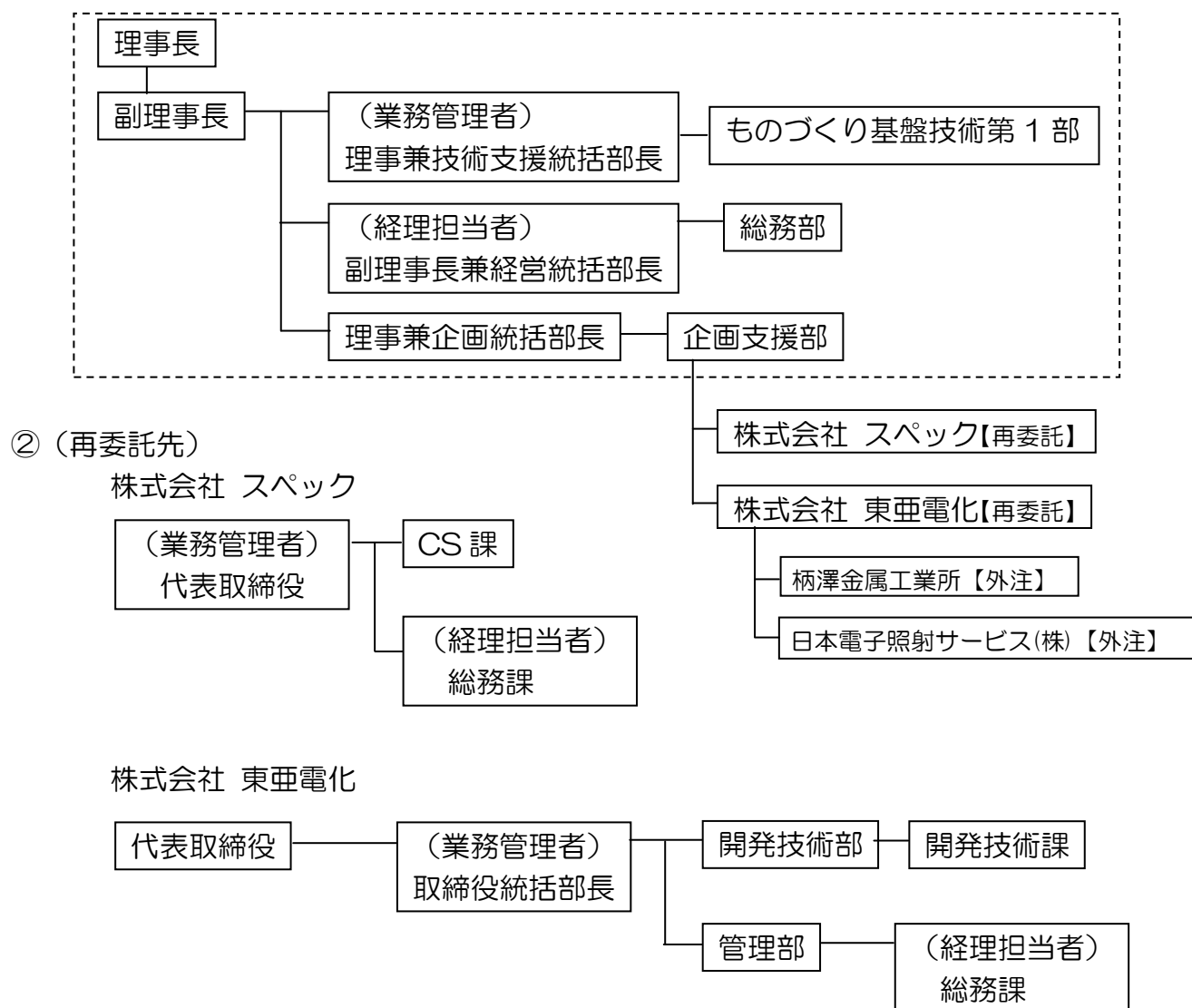
1-2 研究体制

1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

- ① 事業管理者〔地方独立行政法人 岩手県工業技術センター〕



1-3 成果概要

(1) 実製品への有機固相膜の形成と再処理技術の開発

圧縮空気をキャリアガスとした膜付着量は、ヘリウム(He)に場合に比べて四分の1程度であり、非常に少ないという課題があった。低コストなキャリアガスでの膜付着量を向上させるために、新たにコンプレッサーを導入し、圧縮空気圧力を高圧化の検討、あるいは大気圧プラズマ洗浄による基材の洗浄技術について検討した。その結果、膜付着量はHeの場合の80%にまで向上することが出来た。特に大気圧プラズマ洗浄の利用による膜付着量の向上効果は大きく、特許出願に結びつけることが出来た。しかしながらヘリウムと同等の膜付着量にするためには、スプレー条件のみでは限界があり、有機粒子の検討が必要であった。

開発した高機能性有機粒子(L粒子)の利用により事業開始後2年目までには膜付着量はHeの2倍までに向上することができた。高機能性有機粒子の分子量には最適値があり低分子量体ほど、膜付着量が向上することがわかった。また、

粒子サイズにも最適値があり、微細粒子ほど付着量が向上することがわかった。但し微細すぎると粒子供給に問題が生じ、膜形成ができないあるいは膜厚のばらつきが発生するなどの問題を引き起こすことも明らかとした。

また、本事業で新たに選定した最適粒径サイズで耐熱用途用の高機能性有機粒子（L 粒子）のスプレー条件（粉末供給量やキャリアガス温度）の最適化を行い、得られた皮膜の耐久性は事業目標を達成することを確認した。この高機能性有機粒子での膜付着が向上したことから、スプレー条件（ノズルの移動速度とピッチ条件）について再検討し、He を用いた場合に比べて処理時間を約 1/3 に短縮しても耐久性は目標以上とすることを確認することができた。

形状品への膜形成では、高機能性有機粒子ではスプレーを低角度にするほど付着量が向上することがわかった。このことは、立ち上がり形状面に対しても付着量が得られやすいことを示唆し、実際の試験片でもその効果を確認することが出来た。また低角度スプレーでの膜厚は、均一性がよいこともわかった。キャリアガスの貫通する形状であれば膜付着は平面と同等の付着量が得られることも併せて明らかとすることが出来た。本知見から、実金型に膜形成し、金型の隙間形状の離型性とその成形転写不良が減少する効果があることも実証することが出来た。

また、膜除去・再処理については、弾性研磨粉を吹き付けて膜除去するブラスト処理と大気圧プラズマ処理の 2 工程後に膜再処理すると、耐久性が初期の皮膜と同等になることを確認することが出来た。この技術を実金型にも適用し適用可能であることも確認した。実金型での適用化に取り組んだ際に、市場ニーズから鏡面仕上げ面に対しての再処理の要望もあったが、開発したブラスト法では鏡面を維持することが困難であるという課題があった。この課題に対する膜除去方法についても検討し、新たな洗浄・膜除去法を開発することにも成功した。

(2) 熱処理技術の開発

雰囲気熱処理炉では、大型の実製品への吸熱により温度上昇を含めた熱処理時間が長いという事業化の課題がある。この課題解決のために、数 μm 程度の膜表面のみ加熱して工程の効率化を目指した熱処理方法を開発する必要がある。本事業では高出力の赤外線等を利用した加熱処理技術、および熱風での加熱処理技術の開発に取り組んだ。ハロゲンランプで得られる中赤外線と熱風による加熱方法での最適化を行い、50cm×50cm の平板に形成した有機固相離型膜について、熱風での加熱処理条件の最適化を行うことが出来た。この大型平板試験片に形成した皮膜（A 膜、B 膜および C 膜）に、透明エポキシ樹脂を乗せ、その後に熱硬化させ、その離型荷重を計測しながら離反性を試験する簡易成形試験を行い、事業開始から 2 年で目標の 200 回以上離型する技術確立に成功したことを確認した。特に C 膜の性能が優れていることから C 膜での利用展開を進めることとした。

事業最終年度には、新たに開発した耐熱・耐薬品用途向けの離型・離反機能の市場ニーズに対応する新規微粒子（L 粒子）に関する熱風での熱処理条件の検討、および実金型に対応する熱処理条件に関する検討を行った。熱風処理は、温度のばらつきが大きかったが、C 粒子で形成した皮膜は熱風温度とその処理時間の条

件も幅が大きく、熱風での処理で課題が見つからなかったが、L 粒子で形成した皮膜は処理温度条件が狭く、50×50mmの基材の範囲内でも皮膜の耐久性にばらつきが見られた。ばらつきをなくするために余熱しながらノズルの走査移動速度を小さくすることが良いことが分かった。

(3) 高機能性有機粒子作製技術の開発

膜厚の均一性を向上するために原料の材質とサイズの適正化を図るとともに、耐久性を向上するために新たな反応性機能化合物の選定とその加飾条件について検討し、高機能性有機粒子作製技術の確立を目指した。

実用化の課題である膜付着量向上させるためには塑性変形しやすい材質、すなわち低分子量体が有効であるが、この低分子量体は粉碎すると繊維状となり、CS 装置での粒子を供給が出来ない、あるいは供給が安定しないという問題があった。この問題を解決するために予め電子線照射して粉碎する粉碎方法を見出した。この方法で得られた有機粒子は、粉末供給が安定し、付着量もこれまでの粉末に比べて2倍以上の付着量となることがわかった。

膜厚の均一性を改善するには、微細粒子を用いることが有効であった。粒径サイズとしては、10 μ m 以下では現状の供給器では粒子が凝集し供給が安定しないことから20 μ m 程度の微細粒子が有効であった。篩分けして均一な粒子を用いることが膜厚の均一化には有効であり、平均粒径サイズを20 μ mの微粒子を用いると膜厚ばらつきが開発目標の平均値 $\pm$ 50%以下になることを明らかにした。

膜耐久性機能を向上するためには、粒子表面への反応性機能化合物の選定とその処理条件が有効であり、その反応性機能化合物の選定と、処理濃度および加飾のための活性化処理条件について実験を行い、最適値を見出すことに成功した。

(4) 高機能性有機粒子および有機固相膜の分析・評価

有機固相膜の皮膜寿命や膜機能を管理するための工程管理方法、および高機能性有機粒子の工程管理に有効な評価技術を構築する。また、現場での有機粒子の管理およびCS膜管理に有効な分析・評価方法を明らかにし、特性を満足するための仕様値を決定する必要がある。

高機能性有機粒子の分析については、SEM 観察、FT-IR 分析、ラマン分光分析、蛍光X線分析、XPS 分析により要素データの構築を行った。粒子形状やサイズの確認にはSEM 観察を用い、有機粒子表面への反応性機能分子の加飾の有無は蛍光X線分析およびXPS 分析で判定できることがわかった。また、得られた機能性有機粒子の粒径を揃えると蛍光X線分析での加飾量の比較ができることを明らかにした。なお、蛍光X線分析を効率的に行うためには、予め機能性有機粒子をタブレット状に成形し、分析サンプルとする方法が有効であることを見出した。

有機固相膜の分析について、皮膜性能の管理項目としての膜厚については、これまで、高感度反射法での赤外線分光分析（FTIR-RAS）での吸光度を膜付着量として用いた。FTIR-RAS の吸光度を膜厚換算して数値表示するために、SEM での断

面観察での膜厚との相関を調査した。その結果、ピーク高さと膜厚の関係から、膜厚は高感度反射法での吸光度の約 4 倍で示されることを明らかとした。しかしながらこの手法では、吸光度が 1 未満に適用され、吸光度が 1 を超えると相関が無いことから、他の手法についても検討することとした。その結果、赤外線分光分析での顕微反射法でのピーク高さおよび蛍光 X 線分析でのフッ素起因のピーク強度が断面で観察された膜厚と相関が見られ、膜厚換算で数値表示できることがわかった。また膜付着量の向上により塗膜の膜厚計測で用いる電磁式あるいは渦電流式膜厚計でも、開発した CS 膜の膜厚を計測できることがわかった。また、膜厚の均一性評価には顕微反射法の赤外線分光分析（FTIR-Micro）の吸光度のピーク高さでの評価やレーザー顕微鏡や触針式粗さ計、あるいは原子間力顕微鏡を用いて評価した。それぞれの手法での評価結果は、膜形成条件との相関があり、それぞれの手法での評価、管理値を求めることが出来た。

また、皮膜性能として耐久性との相関がある管理項目についても調査した。簡易成形試験結果とその試験片の初期データとの関係をまとめたところ、接触角での管理が最も有効であることがわかった。膜形成前の基材表面の接触角および皮膜形成後の皮膜表面の接触角の管理が有効であり、その管理値を明らかとすることが出来た。さらに CS 膜の耐久性の管理には、赤外線吸収スペクトルでの特定吸収のピーク高さの比にも耐久性との相関が見られ、そのピーク比を管理値として利用できることがわかった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

地方独立行政法人 岩手県工業技術センター

所属	役職	氏名
企画支援部	主任主査	荒濱 清一

〒020-0857 岩手県盛岡市北飯岡 2-4-25

TEL：019-635-1115 FAX：019-635-0311

E-mail：s-arahama@pref.iwate.jp

第2章 本 論

2-1 実製品への有機固相膜の形成と再処理技術の開発

①膜形成条件の最適化

コールドスプレー（以下 CS）技術で形成される有機固相膜（以下 CS 膜）は、基材洗浄と CS および熱処理工程で皮膜形成される。この中で CS 工程の処理費が最も高く全体の 8 割を占める。中でもキャリアガスとして用いるヘリウム（He）のランニングコストが高く、CS 工程の 6 割にも達する。従って He を別の安価なキャリアガスに代えることは、今後の実用化における処理の低コ



図 1 大気圧プラズマ洗浄処理の様子

スト化の観点から、解決すべき重要な課題である。本サブテーマでは、キャリアガスを圧縮空気として、He と同等级以上の膜厚および膜厚均一性が得られる諸条件について検討した。

圧縮空気の高圧化、さらには図 1 に示す基材の大気圧プラズマ処理が予想以上に有効性であり、図 2 に示す通り未処理に比べて目標の 8 割まで達成することを確認できた。この成果については従来技術が無いことから特許出願に結びつけることができた。

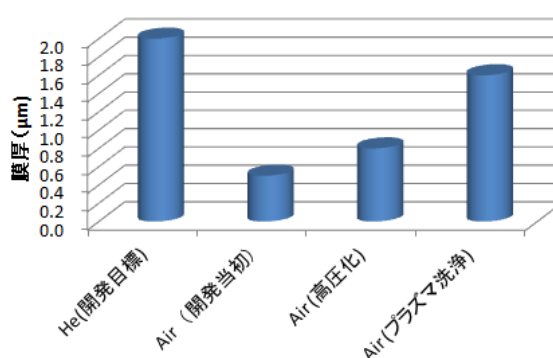


図 2 開発プロセスと膜厚の関係

それでも事業目標を達成する膜厚ではないことから、これまでの A 粒子から新たに開発した B 粒子、C 粒子を利用して、膜付着量向上について検討することとした。粒子を供給可能とする供給器から図 3 に示すノズルへ導入するアタッチメントを開発できたことから、さらに L 粒子（平均粒径 $20\mu\text{m}$ ）におけるスプレー条件（粉末供給量、キャリアガス温度）についても検討し最適化を行うことが出来た。結果を図 4 に示す。



図 3 開発したノズルアタッチメント

粒子径が細くなるに伴って厚い CS 膜が得られることがわかった。C 粒子や L 粒子を用いると膜厚が開発当初の He ガスに比べて 2 倍向上した。この結果からスプレー時間が短縮できると考えられた。ノズルの移動速度とピッチ条件の最適化にも取り組み、事業当初に対して、He と同

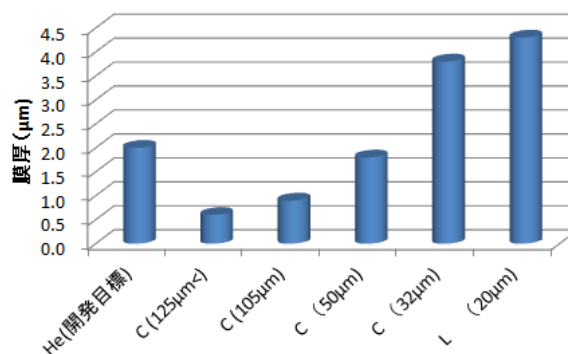
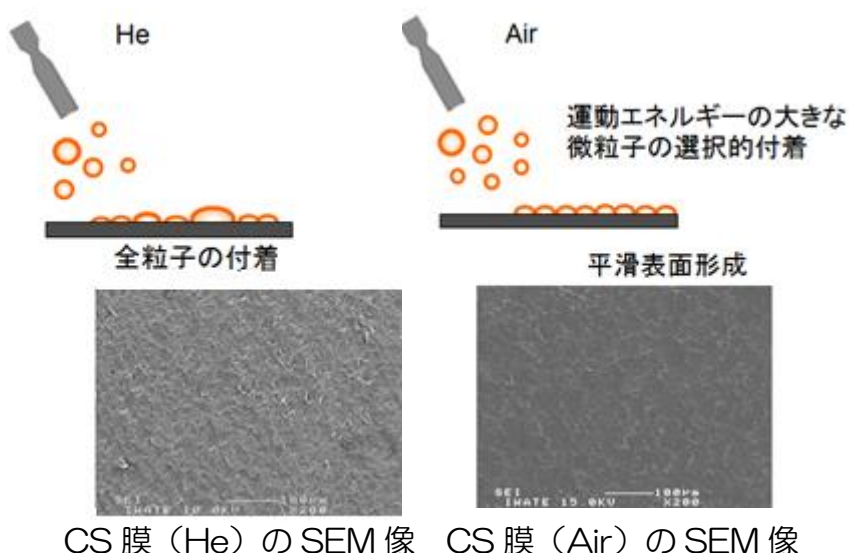


図 4 粒子径と膜厚の関係

等以上の品質で、処理時間を約 1/3 に短縮できることを明らかとした。

また、圧縮空気をキャリアガスとして、離型性の高機能化のために膜厚の均一化技術に取り組む必要がある。50×50cm の大型基板でも膜厚のばらつきを平均値±50%以内となる目標を掲げて実験を行った。その結果、粒



CS 膜 (He) の SEM 像 CS 膜 (Air) の SEM 像

図 5 CS 膜表面の SEM 像と考察

径サイズを 20 μm 程度の微細化すること、およびスプレー角度を低角度にすることによって目標達成する平滑性が得られることを明らかとした。図 5 には SEM 像と膜厚ばらつきが小さくなった考察を示す。圧縮空気 (Air) で形成した CS 膜の粗さが小さいことが SEM で観察できる。He では全粒子が付着するのに比べて圧縮空気

②形状品への均一膜形成技術開発

有機粒子の形状品への膜付着については、これまで全く知見も情報もなく、まずは、その基礎実験として、スプレー角度における膜付着性を調査した。スプレー角度を低角度にすると付着しやすいことが確認できた。図 6 には、角度を変えてスプレーした衝突粒子の SEM 像を示す。

低角度では、衝突後に固体表面で粒子が塑性変形して大きく引き伸ばされるように付着していることがわかった。この結果は、形状品での立ち上がり形状面への膜形成がしやすいことを示唆する。実際に立ち上がり面への膜形成を実験するための試験片を準備して、形状品への膜形成のしやすさを検証することができている。また、貫通穴と貫通していない袋小路状の穴形状内面への膜形成について調査したところ、貫通穴には穴径が 5 mm 程度の小さな穴でも深さ 20mm 程度の内面全面に膜形成が可能であることを確認した。また、また、袋小路状の穴内面も底面まで膜形成が可能であるが、 $\phi 5\text{mm}$ 程度のサイズの小さな形状では、10mm 程度の浅い部分までは膜形成が可能であることがわかった。

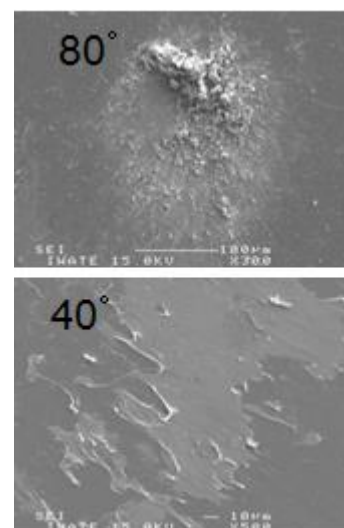


図 6 スプレー角度による衝突粒子の SEM 像

この形状物に対しては、粒子の材質や粒径サイズが関与し、平面で確認された結果と同様に、塑性変形しやすい材質ほど、および微細粒子ほど膜形成し易くなることも併せて確認することが出来た。

また、スプレー角度によって皮膜の耐久性が影響されるか簡易成形試験を行ったところ、皮膜の耐久性は、スプレー角度には依存しないことも併せて確認することができた。

③洗浄・再処理技術開発

事業化には、膜除去再生処理技術が必要と考えられ、膜除去・洗浄技術および再処理による皮膜品質の確認を行った。膜除去方法として、大気圧プラズマ洗浄でのキャリアガスの種類について検討し、窒素に水素を混合しその混合率が高くなるに伴い膜除去されやすくなることがわかった。しかしながら完全には除去されないことから、別の手法として弾性材に研磨材が混合された粒子を噴射する（シリウス処理）方法について検討した。その結果シリウス処理で完全に膜除去できること、また研磨材を選定することによって表面形状を損傷しにくいことも分かった。さらに、再処理した皮膜の耐久性を確保するには、シリウス洗浄後に大気圧プラズマ洗浄をする必要があることがわかった。開発したプロセスの写真を図 7 に示す。また、得られた皮膜での簡易成形試験結果を図 8 に示す。再生処理膜は、離型荷重が検出されないままの状態が 200 回以上続き、離型機能が維持されることが確認できた。

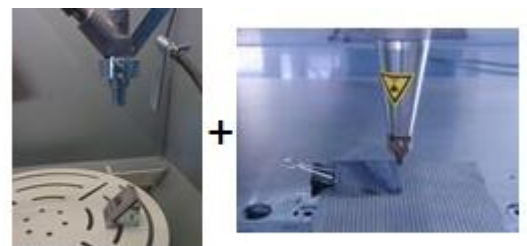


図 7 開発した再処理プロセス

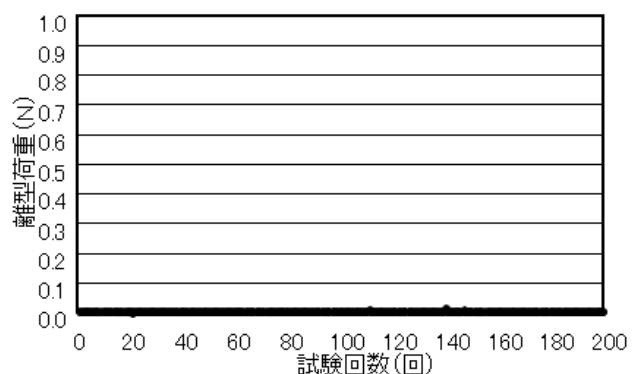


図 8 開発膜除去再処理プロセスでの簡易成形試験結果

この再処理方法を実評価したところ、表面粗さが小さな鏡面仕上げ面に対しては、対応できないという課題があった。そこで別の膜除去方法について検討することとし、新たにケミカル洗浄が有効であるを確認できた。

2-2 熱処理技術の開発

① 処理条件の最適化

皮膜の耐久性を維持するための熱処理については、これまで電気炉もしくはホットプレートで試験し、平板の場合 230～260℃で 30 分間処理する条件が有効であり、その条件を適用してきた。しかしながら、実製品として大きな製

品へ適用化すると製品への吸熱により、例えば 30×10×5cm の鋼材の熱処理ではトータルの処理時間が 6 時間以上となるなどの処理時間が長くなること、また実製品では処理する炉のサイズを大きくする必要がある。さらには鋼材などでは表面の熱酸化により製品の変色が発生するなどの課題がある。この課題の解決には、高出力赤外線等を利用した熱処理技術のシーズ（特開 2009-078191）が知られている。基板への吸熱より CS 膜への吸熱を優先し CS 膜のみの加熱が期待されるこの方法は、課題解決する有効な手段の一つとして有効と考えられる。

本サブテーマでは、最適な熱処理手段の選定とその処理条件の最適化を目的とした新たな熱処理方法の確立を目指した。熱処理手段としては赤外線が有効と考えられ、皮膜加熱に有効な波長、および熱風処理の有効性について検討し、その処理条件の最適化について検討した。

初年度には、最適な熱処理手段の選定を目的とし、赤外線および熱風処理の有効性について明らかにした。この結果から選定した赤外線や熱風が、大きな製品への利用が可能なことを確認することを目的に、処理条件の最適化のための基礎実験を行った。確実に温度条件が設定できるホットプレートにて、これまでの処理時間よりも短時間で処理が可能なのか、熱処理温度を高温化して短時間処理条件での熱処理試験片を準備して CS 膜の耐久性評価により条件の最適化を行なった。赤外線では複雑形状での均一加熱が困難と考えられることから、熱風処理に絞って試験を行い、加熱処理条件の最適化を行うことが出来た。得られた条件で得られた皮膜は、熱処理による膜厚減少などの膜劣化も見られず、スガ式摩擦摩耗試験、また従来から評価に用いる簡易成形試験においても、十分な耐久性を発現することを確認した。

② 熱処理システムの開発

得られた条件をもとに、500mm×500mm の大型試験片へ処理することとし、大型ブースにて、熱処理実験を行った。実験の様子の写真を図 9 に示す。

ロボットに熱風ノズル取り付け、ノズルと基材の距離、ノズルの移動速度について実験を繰り返して行った。熱処理した試験片を切断し簡易成形試験に供し耐久性を調べたところ、耐久性の事業目標である 200 回以上離反する条件を見出すことに成功した。

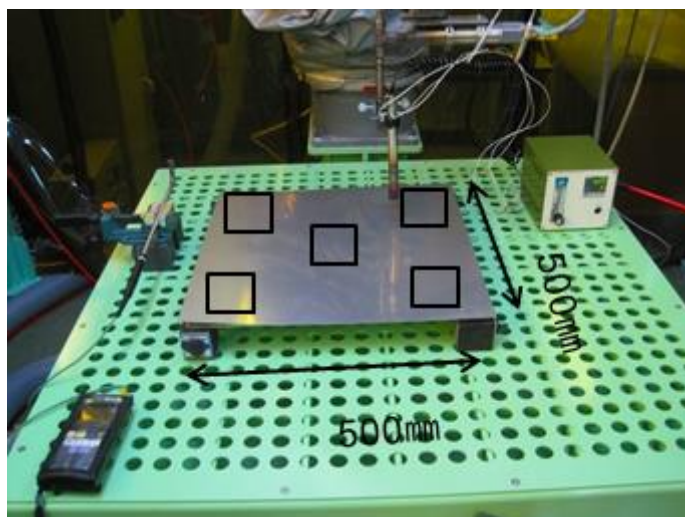


図 9 熱風処理での実験の様子

2-3 高機能性有機粒子作製技術の開発

①有機粒子の作製

膜厚の均一化を促進するために原料の材質とサイズの適正化を図ることが必要であり、膜厚のばらつきが平均値±50%以内を実現する有機粒子の作製方法を検討した。まず、各種フッ素樹脂を準備し、粉碎試験により、有機粒子の最適な粉碎方法を決定するとともに、粉碎した有機粒子を、分粒機にて篩い分けし、各種粒径サイズの有機粒子を準備することが出来た。この有機粒子を用いて、実験を繰り返し実用化の課題である膜付着量の向上と膜厚の均一化には、塑性変形しやすい材質の選定が有効であることがわかった。この塑性変形しやすい材料は分子量が小さい材料である。しかし、この分子量が小さな材料は、粉碎すると繊維状となり、CS 装置での粒子を供給が出来ない、あるいは供給が安定しない問題があった。この問題解決には、塑性変形しやすい材料に対して CS 装置での供給に適切な形状となるような粉碎方法を検討し、スパイラルミルで粉碎することが可能になった。その後、微細粒子を量産するためにスパイラルミルでの粉碎について検討し、スパイラルミルで 2 回粉碎すると微粒子の収率が向上することが分かった。

さらに、樹脂メーカーの協力により粉碎の必要のない有機粒子の入手が可能となった。この有機粒子についても粒径のバラツキを確認するとともに、CS 装置での供給安定性について検討しながら、膜厚の均一化を促進するための材質とサイズの適正化を図ることができた。

② 機粒子表面への反応性機能化合物の加飾技術の開発

膜厚の均一化を促進するために原料の材質とサイズの適正化を図れたことから、次に、耐久性向上を狙いとして有機粒子表面に反応性機能化合物を加飾するための最適な化合物の選定とその加飾条件について検討し、高機能性有機粒子作製技術を確立することを目的とした。

膜耐久性機能を向上させるためには、これまでの実験から、各種有機粒子表面に反応性機能化合物を増やすための最適な官能基を有するトリアジンチオール化合物（以後加飾材）が耐久性向上に有効であることが確認された。初年度は 3 種類の加飾材（ α 、 β 、および γ ）を選定し、振とう機で溶液濃度等の処理条件の検討を行った。その結果、濃度が高く、処理日数の長い方で加飾量が多くなる傾向があることを確認した。事業開始 2 年目は 1 回の加飾処理に投入する有機粒子量を増やすとともに、加飾条件と分析結果の相関の再現性の確認を行った。最終年度は有機粒子表面に加飾する活性化や加飾液の濃度等に関する条件検討を行った。また、高機能性有機粒子に関しても同様に加飾する活性化条件に関して実験を行った。その結果、耐久性を評価する簡易成形試験で事業目標の 200 回を達成する CS 膜を提供することができた。

③ 高機能性有機粒子の評価

簡易 CS 装置とそのスプレーノズルをコールドスプレー用ロボットに設置して、高機能性有機粒子による CS 膜を形成し、SEM による CS 膜の表面状態の確認、

簡易成形試験機による耐久性評価を行なった。また、高機能性有機粒子の供給性についての確認も行ない、生産機に適用前の評価として利用できることを確認した。

有機粒子の少量生産試験を行い、処理ばらつき等、量産処理に向けての課題を抽出することもできた。

2-4 高機能性有機粒子および有機固相膜の分析・評価

① 高機能性有機粒子の分析・評価

高機能性有機粒子の分析について、A 粒子や C 粒子ではその表面への加飾処理に反応性機能分子として用いたトリアジンチオール化合物のチオール基が粒子表面と接着し、チオール基以外の官能基が、熱処理後の粒子表面間の接着に関与し皮膜の耐久性向上に寄与していたと推測された。また、L 粒子では、粒子表面との結合にはトリアジンチオール化合物の中のチオール基以外の官能基が関与し、熱処理後の粒子表面間の結合にはチオール基が関与していたと推測された。

このように、皮膜の耐久性には粒子表面の接着機能分子の結合状態が関与していると考えられ、その結合状態での管理が有効であると考えられた。

② 有機固相膜の分析・評価

金属基材に形成した有機固相膜の膜厚検査方法や機能評価方法は、今後の生産での品質管理項目と検査・管理方法によって重要である。

有機固相膜の分析について、皮膜性能の管理項目として膜厚があり、膜付着量として、高感度反射法赤外線分光分析 (FTIR-RAS)、また膜厚のばらつき (膜厚均一性) を顕微反射法赤外線分光分析 (FTIR-Micro) によりその評価を行ない、CS 皮膜の形成条件の最適化について検討した。また、これら赤外線分光分析での膜付着量は、相対的な評価であり、実際の膜厚はわからない。一般的な触針式膜厚計やばね式での厚さ測定機では、押し当てられた時の機械的な損傷や皮膜の圧縮により低い計測値と考えられる。またレーザー顕微鏡では膜の低屈折率の影響により計測ができないことが懸念される。そこで、まずは直接観察での膜厚計測として断面の電子顕微鏡 (SEM) を行い、膜厚計測を試みた。ばらつきについても、赤外線分光分析データ以外の方法として表面粗さを AFM、レーザー顕微鏡、あるいは触針式粗さ測定器によりデータを収集した。

その結果、ピーク高さと膜厚の関係を把握することができ、膜厚 (y) は高感度反射法での吸光度 (x) との関係で $y=4.0x$ の近似式で示されることを明らかとした。しかしながらこの手法では、吸光度が 1 未満に適用され、吸光度が 1 を超えると使えないと考えられ、他の手法についても検討することとした。その結果、赤外線分析での顕微反射法でのピーク高さおよび蛍光 X 線分析でのフッ素のピーク強度が断面で観察された膜厚と相関が見られ、膜厚換算での数値表示できることがわかった。また膜付着量の向上により塗膜の膜厚計測で用いる電磁式あるいは渦電流式膜厚計でも、開発した皮膜の膜厚を計測できることがわかった。

膜厚のばらつきの評価として、顕微反射法の赤外線分光分析の吸光度のピーク高さのマッピング分析を行ったが、現場での評価方法と利用するには難しいと考えられる。そこで、表面粗さを AFM、レーザ顕微鏡、あるいは触針式粗さ測定器により評価を行った。触針式粗さ測定機では、押し当てられた時の機械的な損傷や皮膜の圧縮等により計測値が他の手法と異なることが予想されたが、予想に反して他の手法と同等の粗さデータが得られた。粗さ測定として、多くの測定器が使えることがわかった。

皮膜性能として耐久性との相関がある管理項目についても調査した。耐久性として簡易成形試験を行い、用いた試験片の初期データとの関係をまとめたところ、接触角での管理が有効であることがわかった。接触角の管理としては、膜形成前の基材表面の接触角および皮膜形成後の皮膜表面の接触角の管理が有効であり、その管理値を明らかとすることが出来た。さらに皮膜の耐久性の管理には、赤外線吸収スペクトルでの特定吸収のピーク高さの比にも耐久性と相関が見られ、そのピーク比が管理項目として有効であることも明らかとすることができた。

第3章 全体総括

3-1 研究開発の成果

(1) 実製品への有機固相膜の形成と再処理技術の開発

キャリアガスをヘリウム（He）とした場合に比べて圧縮空気を用いた膜付着量は He の四分の 1 程度で非常に膜付着量が少ないという課題があった。膜付着量を向上させるために、コンプレッサの導入による圧縮空気の圧力の高圧化、大気圧プラズマ照射による基材の洗浄技術について検討し膜付着量は、He の場合の 80%にまで向上することが出来た。特に大気圧プラズマ洗浄の利用による膜付着量の向上効果は大きく、特許出願に結びつけることが出来た。しかしながらヘリウムと同等の膜付着量にするためには、スプレー条件のみでは限界があり、有機粒子の検討が必要であった。

サブテーマ 3 で実施した有機粒子の開発により事業開始後 2 年目までには膜付着量は He の 2 倍までに向上することができた。有機粒子の分子量に最適値があり低分子量体ほど、膜付着量が向上することがわかった。また、粒子サイズにも最適値があり、微細粒子ほど付着量が向上することがわかった。但し微細すぎると粒子供給に問題が生じ、膜形成ができないあるいは膜厚のばらつきが発生するなどの問題を引き起こすことも明らかとした。

本事業で新たに選定した最適粒径サイズで耐熱用途用の高機能性有機粒子（L 粒子）のスプレー条件についても検討した。粉末供給量やキャリアガス温度の最適化を行い、得られた皮膜の耐久性は事業目標を達成することを確認した。またこの高機能性有機粒子でのスプレー条件についてノズルの移動速度とピッチ条件の最適化にも取り組み、処理時間は He を用いた場合に比べて約 1/3 に短縮することを可能とすることができた。

形状品への膜形成では、有機粒子ではスプレーを低角度にするほど付着量が向上することがわかった。このことは、立ち上がり形状面に対しても付着量が得られやすいことを示唆し、実際の試験片でもその効果を確認することが出来た。また低角度スプレーでの膜厚は、均一性がよいこともわかった。キャリアガスの貫通する形状であれば膜付着は平面と同等の付着量が得られることも併せて明らかとすることが出来た。本知見から、実金型に膜形成し、金型の隙間形状の離型性とその成形転写不良が減少する効果があることも実証することが出来た。

また、膜除去・再処理については、弾性研磨粉を吹き付けて膜除去するブラスト処理と大気圧プラズマ処理の2工程後に膜再処理すると、耐久性が初期の皮膜と同等になることを確認することが出来た。この技術を実金型にも応用し、適用可能であることも確認した。実金型での評価に取り組んだ際に、市場ニーズから鏡面仕上げ面に対しての再処理の要望もあった。開発したブラスト法では鏡面を維持することが困難であるという課題があり、この課題に対する膜除去方法について検討し、新たな洗浄・膜除去法を開発することも出来た。

(2) 熱処理技術の開発

雰囲気熱処理炉では、大型の実製品への吸熱により温度上昇を含めた熱処理時間が長いという事業化の課題がある。この課題解決のために、数 μm 程度の膜表面のみ加熱して工程の効率化を目指した熱処理方法を開発する必要がある。本事業では高出力の赤外線等を利用した加熱処理技術、および熱風での加熱処理技術の開発に取り組んだ。ハロゲンランプで得られる中赤外線と熱風による加熱方法での最適化を行い、50cm $\times$ 50cmの平板に形成した有機固相離型膜について、熱風での加熱処理条件の最適化を行うことが出来た。この大型平板試験片に形成した皮膜（A膜、B膜およびC膜）に、透明エポキシ樹脂を乗せ、その後に熱硬化させ、その離型荷重を計測しながら離反性を試験する簡易成形試験を行い、事業開始から2年で目標の200回以上離型する技術確立に成功したことを確認した。

事業最終年度には、新たに開発した耐熱・耐薬品用途向けの離型・離反機能の市場ニーズに対応する新規微粒子(L粒子)で形成したCS膜に関する熱風での熱処理条件の検討、および実金型に対応する熱処理条件に関する検討を行った。熱風処理は、温度のばらつきが大きかったが、A膜やC膜は熱風温度とその処理時間の条件も幅が大きく、熱風での処理で課題が見つからなかったが、L膜は処理温度条件が狭く、50 $\times$ 50mmの基材の範囲内でも皮膜の耐久性にばらつきが見られた。ばらつきをなくするために余熱しながらノズルの走査移動速度を小さくすることが良いことが分かった。この条件では処理時間を要すること、あるいは基材の厚さにより処理条件を見出す必要があり、生産を考慮した熱処理方法として有効とは言えないと判断された。そこで、当初の計画とは異なるが電気炉での処理の方が有効と思われる、その処理条件について検討し、条件の最適化をすることが出来た。

(3) 高機能性有機粒子作製技術の開発

膜厚の均一性を向上するために原料の材質とサイズの適正化を図るとともに、耐久性を向上するために新たな反応性機能化合物の選定とその加飾条件について検討し、高機能性有機粒子作製技術の確立を目指した。

実用化の課題である膜付着量向上させるためには塑性変形しやすい材質、すなわち低分子量体が有効であるが、この低分子量体は粉碎すると繊維状となり、CS 装置での粒子を供給が出来ない、あるいは供給が安定しないという問題があった。この問題を解決するために予め電子線照射して粉碎する粉碎方法を見出した。この方法で得られた有機粒子は、粉末供給が安定し、付着量もこれまでの粉末に比べて 2 倍以上の付着量となることがわかった。

膜厚の均一性を改善するには、微細粒子を用いることが有効であった。粒径サイズとしては、 $10\mu\text{m}$ 以下では現状の供給器では粒子が凝集し供給が安定しないことから $20\mu\text{m}$ 程度の微細粒子が有効であった。篩分けして均一な粒子を用いることが膜厚の均一化には有効であり、平均粒径サイズを $20\mu\text{m}$ の微粒子を用いると膜厚ばらつきが開発目標の平均値 $\pm 50\%$ 以下になることを明らかにした。

膜耐久性機能を向上には、粒子表面への加飾材料の選定とその処理条件が関与することが分かった。その加飾材料の選定と、処理濃度および加飾のための活性化処理条件について実験を行い、最適値を見出すことに成功した。

(4) 高機能性有機粒子および有機固相膜の分析・評価

有機固相膜の皮膜寿命や膜機能を管理するための工程管理方法、および高機能性有機粒子の工程管理に有効な評価技術を構築する。また、現場での有機粒子管理および皮膜管理に有効な分析・評価方法を明らかにし、特性を満足するためのその仕様値を決定する必要がある。

高機能性有機粒子の分析については、SEM 観察、FT-IR 分析、ラマン分光分析、蛍光 X 線分析、XPS 分析により要素データの構築を行い、粒子形状やサイズを確認し、その判定には SEM 観察が有効であること、有機粒子が接着機能分子の加飾の有無は蛍光 X 線分析および XPS 分析で判定できることが確認された。また、得られた機能性有機粒子の粒径を揃えると蛍光 X 線分析での加飾量の比較ができることを明らかにした。なお、蛍光 X 線分析を効率的に行うためには、予め機能性有機粒子をタブレット状に成形し、分析サンプルとする方法が有効であることを見出した。

有機固相膜の分析について、皮膜性能の管理項目として膜厚が上げられこれまで、膜付着量として高感度反射法での赤外分析法や膜厚の均一性の評価で用いた顕微反射法の赤外線分光分析の吸光度のピーク高さを管理値として評価に用いてきた。この数値を膜厚換算し数値表示するために、膜厚を SEM で断面観察により調査した。その結果、ピーク高さと膜厚の関係を把握することができ、膜厚は高感度反射法での吸光度の約 4 倍で示されることを明らかにした。しかしながらこの手法では、吸光度が 1 未満に適用され、吸光度が 1 を超えると使えないと考えられ、他の手法についても検討することとした。その結果、赤外線分析での顕微反射法でのピーク高さおよび蛍光 X 線分析でのフッ素のピーク強度が断面で観察された膜厚と相関が見

られ、膜厚換算での数値表示できることがわかった。また膜付着量の向上により塗膜の膜厚計測で用いる電磁式あるいは渦電流式膜厚計でも、開発した皮膜の膜厚を計測できることがわかった。

皮膜性能として耐久性との相関がある管理項目についても調査した。簡易成形試験結果とその試験片の初期データとの関係をまとめたところ、接触角での管理が有効であることがわかった。膜形成前の基材表面の接触角および皮膜形成後の皮膜表面の接触角の管理が有効であり、その管理値を明らかとすることが出来た。さらに皮膜の耐久性の管理には、赤外線吸収スペクトルでの特定吸収のピーク高さの比にも耐久性と相関が見られ、そのピーク比が管理項目として有効であることも明らかとすることができた。

3-2 研究開発後の課題

(1) 実製品への有機固相膜の形成と再処理技術の開発

基材に高速で衝突して堆積しやすい粒子は、粒径サイズが微細である方が有効であり、その膜付着量が得られやすく、かつ均一膜形成に有効であった。その一方で微細すぎると粉末供給が難しいという欠点がある。これまで、供給器からノズルまでの供給パイプ内での帯電により微粒子の供給が不安定であったとの考察から帯電防止パイプに変えて、粉末供給の安定性に改善を見ることができた。しかしながら、大きな製品へのスプレーにおいて、すなわち長時間のスプレーで、再度、粉末供給が不安定になってしまった。これは、パイプ内での微粒子の接触帯電あるいは摩擦帯電での凝集や、本高速粒子衝突法に適した微粒子供給器に対する知見が不足していることに原因があると思われる。従って、実製品に対する微粒子の安定供給による均一な膜形成が得られていないのが実情である。微粒子で均一な膜形成を得るためには、常に除電する機構の付与や供給器の改善、あるいは供給条件の最適化等の検討が必要と思われる。

また、展示会への出展を機に鏡面製品に対する再処理技術として、酸を用いた膜除去の可能性を示すことが出来た。しかしながら、この鏡面への実金型での適用化を含め、事業化には複雑形状を有する様々な実金型での試作と試験評価を継続して、その耐久性に関するデータを構築する必要がある。

(2) 熱処理技術の開発

脱電気炉での熱処理技術の開発を目的に、これまで熱処理手段としての熱風処理を選定し実験を行ってきたが、温度がばらつくことが課題であることが分かった。川下企業における実用評価に主に用いた A 粒子や C 粒子で得られた皮膜では、温度と処理時間の範囲が広範であったために、熱風温度のばらつきの影響は小さく、50cm×50cmの板へ形成した皮膜に熱風処理した皮膜の耐久性は事業目標を達成することを確認し、適用化の可能性を見出すことができた。しかしながら、新たに開発した耐熱用途向けの高機能性有機粒子（L 粒子）では、熱風温度と処理時間の範囲が狭く、50mm×50mmでさえも板の中での耐久性等の品質にばらつきが生

じやすいという課題があった。均一な加温のためには、余熱と熱風温度の高温化で対応できる可能性が見出され、そのための手法として短時間での余熱を実現する赤外線の利用と、熱風熱源の改良やノズルの形状の併用対策の検討などが今後とも必要と考えられる。以上の課題のほかに、各種粒子で得られた皮膜に共通する課題として、平板では脱電気炉の適用の可能性を見出すことが出来たが、複雑形状を有する実金型に適用できる技術の確立にはまだ至っていないことがあげられる。今後も、継続して実用金型に適用できる技術開発を実施する必要がある。

(3) 高機能性有機粒子作製技術の開発

圧縮空気をキャリアガスとして膜付着量の向上と膜厚を均一化するために原料では塑性変形しやすい材質でのサイズの微細化を図るとともに、耐久性を向上するために反応性機能化合物の選定とその加飾条件を最適化することが出来た。

有機粒子の微細化によって、製造における粒子供給の安定性に課題が見られたことから、この課題を解決するために粒子形状でも解決する対策ができないか検討する必要がある。また耐久性向上を目的に実施する加飾処理について、反応性機能化合物に関するメカニズム解明に課題が残った。そのために、反応性機能化合物の取り扱いに関して調査が必要である。たとえば加飾処理後の洗浄工程について、これまでの結果から、耐久性の発現に浸漬処理後に物理的に付着する成分が有効なデータも得られ、洗浄することが有効なのか疑問な点がある。今後、その確認実験が必要と考えられる。あるいは、粒子表面への電子線照射で得られる活性化状態の時間管理が不明であり、浸漬処理時間に関しては継続して実験が必要である。

また、有機粒子が高機能化されたことによって製造コストが気になり、その原価計算、あるいはコストダウンに関する検討が必要になることも予想される。

(4) 高機能性有機粒子および有機固相膜の分析・評価

有機粒子の品質管理項目と仕様値を明確化するために、各種粒子に対する基礎データと膜性能の相関をまとめることが出来た。粒子径に関しては、SEM像の観察により基礎データを構築することができたが、有機粒子表面に接着機能分子の加飾処理した粒子の管理方法について、確信あるデータが得られていない。表面加飾量の定量分析として蛍光X線分析や光電子分光分析が有効であることを見出したが、膜性能との相関が見出せないこともあり、定量分析方法が正しいのか、あるいは他の分析法や管理方法について、継続してデータ取得と検討継続が必要である。また、機能性有機粒子の保管状態と品質の関係も把握する必要があると考えられる。

粒子の高速衝突法で得られた皮膜の離反性能および耐久性と各種分析データとの相関を把握し、初期性能は表面の濡れ性評価が有効であることを明らかとした。しかしながら、得られた皮膜の耐久性に関しても、赤外分析での評価が有効であり、管理項目とその仕様について見えそうであることがわかった。今後はこの仕様に基づき作製した皮膜の実用評価を続け、管理値の検証データの構築が必要である。

3-3 今後の事業化展開

開発成果の公表等により本技術に興味を示した川下企業から申し出があり、最終年度は実機での評価・試験につながる事が出来た。

プラスチック成形・ゴム成形業者やウレタン発泡成形業者等に加え、新たな評価として、治具部品のすべり性改善やエポキシ樹脂成形の金型、製品部が鏡面形状を有する金型等で成形試験・評価していただく事に成功した。治具部品のすべり性改善では、実際の工程で評価頂き、要求性能を満足し、治具部品への標準仕様として採用頂く事が出来た。又、エポキシ樹脂成形金型では、離型剤を使用せずに試験できたのは、本皮膜だけであり、高い離型性能が評価され引き続き採用に向けて試験を継続する事となった。PET（ポリエチレンテレフタレート）材料(ガラス繊維30%混合材料)の射出成形試験では、離型不具合の為に成形のサイクルタイムを長くしなければ生産できないという課題があった。この課題に対応できるか実金型で試験を行い、膜形成技術としては本皮膜を不具合箇所への部分的な形成に成功するとともに、成形試験ではサイクルタイムを 5 秒短縮することが可能となった。現時点で 28,000 ショット以上が経過し、効果を維持していると高い評価が得られている。

これまでの研究開発により、新たに高機能性有機粒子（L 粒子）を用いることで、耐熱・耐薬品性能の高い皮膜を形成することが可能となった。要求ニーズに応じて耐熱・耐薬品性能重視では L 粒子を、離型・離反性能重視の用途には C 粒子を適用する事で、要求ニーズに対する事業化の適用可能範囲を広げることになった。しかしながら事業化を推進する為には前述の残された課題を解決する必要がある、引き続き課題解決に取り組む必要がある。

又、アドバイザーを活用した開発品の試作評価、打ち合わせの実施を継続して行っており、本年度の試作評価では、L 粒子を用いた皮膜の耐薬品性試験や、テストピースによる成形試験を行い、事業化のための課題解決を共同で進めている。今後も継続し、事業化に向けて、課題解決を図っていく予定である。