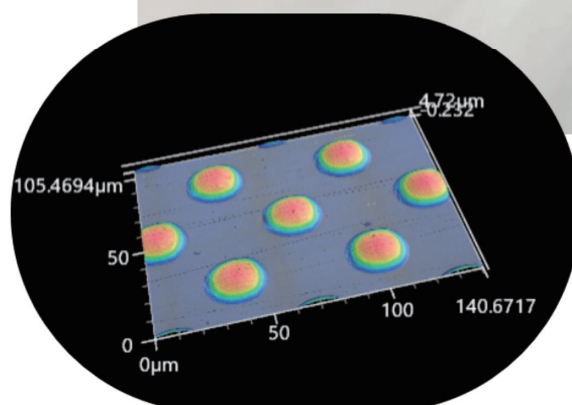
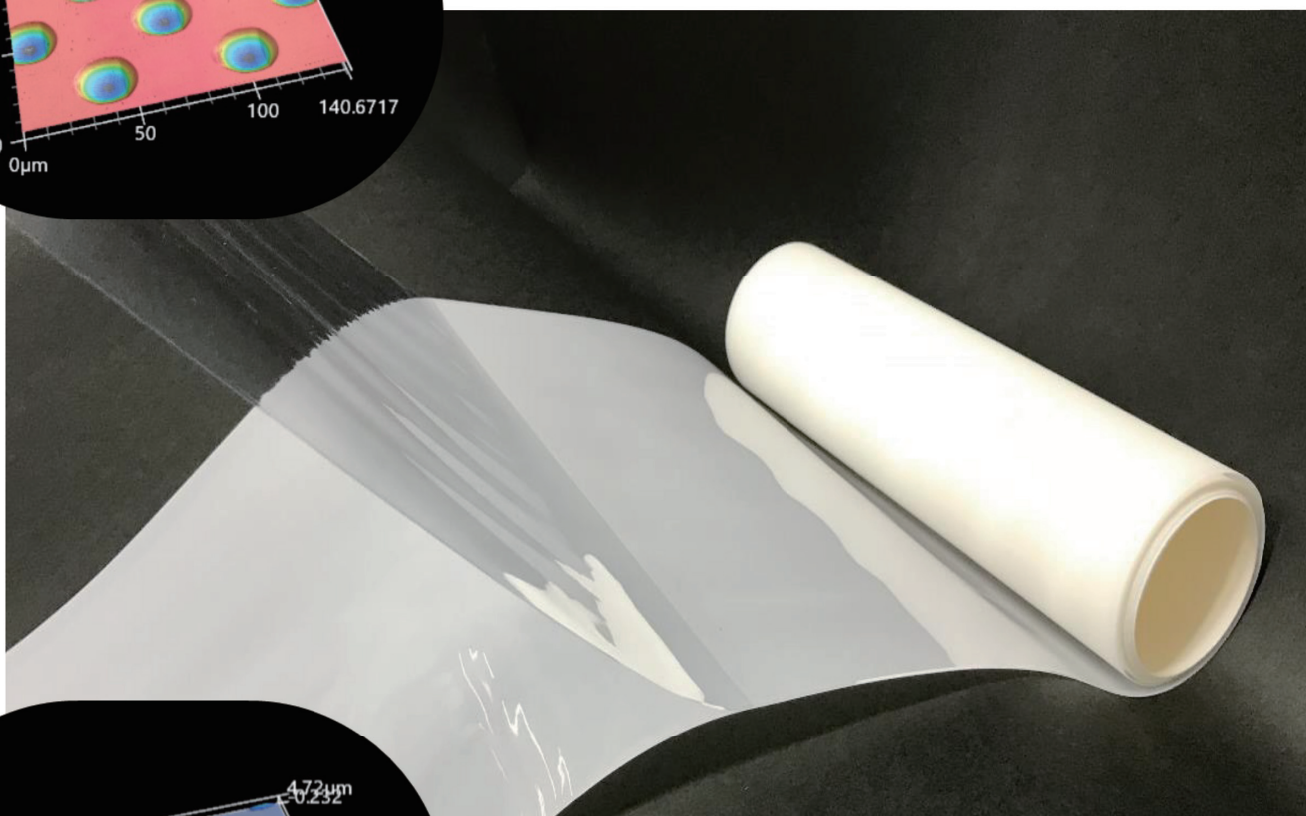
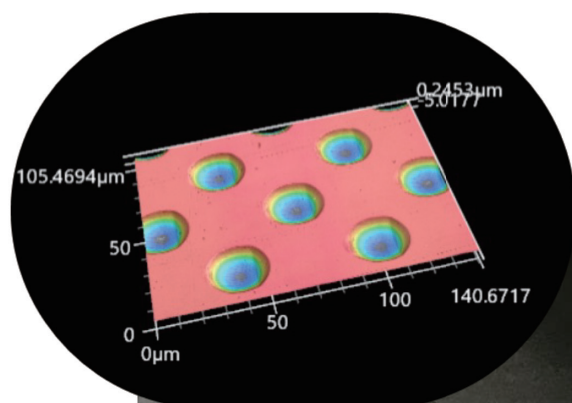
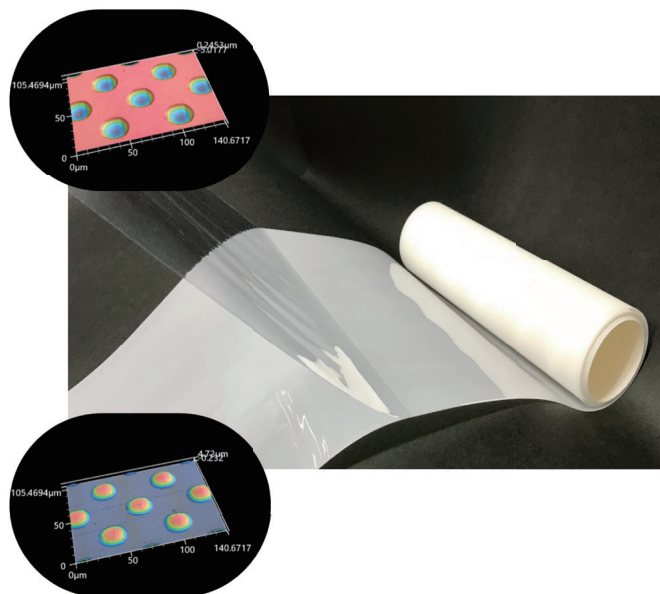


東洋鋼鈑



VOL. 42



表紙の説明

表紙は白色のポリブチレンテレフタレート（PBT）フィルムを凸型形状のモールドとして、透明なUVコートフィルムに凹型形状を転写した際のレーザー顕微鏡像です。良好な転写には適切な濡れ性と離形性が必要で、フィルム表面への形状付与の重要な因子になります。

様々な形状をフィルム表面に賦形することで、用途に応じた機能性フィルムとしての応用が期待されています。

The cover is laser microscope image of white polybutylene terephthalate (PBT) film used as a convex mold and a concave shape transferred to a transparent UV coated film. Appropriate wettability and release properties are required for good transfer, and are important factors in giving shape to the film surface.

By forming various shapes on the film surface, it is expected to be applied as a functional film depending on the purpose.

目 次	
1. 巻頭言.....	菊 地 淳 … 1
2. 建材用クロムフリー樹脂被覆鋼板の開発.....	吉 末 幸 治 … 3 山 崎 英 輝 藤 井 駿 介
3. 基材と UV 硬化樹脂との密着性に影響する樹脂物性の調査 ……	平 郡 かおり … 15 市 原 輝 久
4. 熱処理による LCP への無電解銅めっき被膜の密着メカニズム解明 …	吉 松 陽 平 … 21 吉 田 隆 広
5. Si 系負極用集電体材料の開発 (Fe-Ni 合金箔の脆化挙動調査と対策)	吉 崎 悠 真 … 27 堀 江 慎一郎 松 重 大 輔 池 内 勇 太 妹 尾 博 向 井 孝 志
6. 冷間タンデム圧延におけるヒートスクラッチの抑制による……… 生産性向上	外 山 潤 哉 … 35 佐 伯 一 寛 入 江 毅
7. 骨髄異形成症候群に関連した <i>SF3B1</i> 遺伝子変異検査キットの開発 …	高 光 恵 美 … 43 森 弘 惇 一 大 場 光 芳

TOYO KOHAN

Technical Reports of Toyo Kohan Company Ltd.

Vol.42

Contents

1. Introduction	<i>Atsushi KIKUCHI</i> ···	1
2. Development of Chrome-free Film laminated Steel Sheet for Building Materials	<i>Yukihiro YOSHISUE</i> ··· <i>Hideki YAMASAKI</i> <i>Shunsuke FUJII</i>	3
3. Investigation of Resin Physical Properties that Affect the Adhesion between the Base Material and UV Curable Resin	<i>Kaori HIRAGOORI</i> ··· <i>Teruhisa ICHIHARA</i>	15
4. The Mechanism of Improved Cu Layer Adhesion on LCP by Anneal	<i>Yohei YOSHIMATSU</i> ··· <i>Takahiro YOSHIDA</i>	21
5. Development of Current Collector Materials for Si-Based Anode (Investigation of Embrittlement Behavior and Countermeasures Related to Fe-Ni Alloy)	<i>Youma YOSHIKAZAKI</i> ··· <i>Shinichiro HORIE</i> <i>Daisuke MATSUSHIGE</i> <i>Yuta IKEUCHI</i> <i>Hiroshi SENO</i> <i>Takashi MUKAI</i>	27
6. Productivity Improvement by Reducing Heat Scratches in Cold Tandem Rolling	<i>Junya TOYAMA</i> ··· <i>Kazuhiro SAEKI</i> <i>Tsuyoshi IRIE</i>	35
7. Development of Screening Kit for <i>SF3B1</i> Gene Mutations Related to Myelodysplastic Syndromes	<i>Emi TAKAMITSU</i> ··· <i>Junichi MORIHIRO</i> <i>Mitsuyoshi OHBA</i>	43

巻 頭 言

取締役常務執行役員 菊 地 淳

1952年に創刊された技術論文誌「東洋鋼鈑」は、途絶えることなく発信を続け、ここに第42巻をお届けする運びになりました。また、日本で最初の民間ぶりきメーカーとして誕生した当社は、今年4月に創立90周年を迎えることができました。そのあいだ、鋼の圧延、表面処理などの基幹技術を鍛え続け、それらをもとに複合材料、アルミ、樹脂フィルムといった新たな分野に進出し、お客様にとって有益な製品、サービスを届けてまいりました。技術開発における先人たちの弛まぬご尽力に深い敬意を表するとともに、本誌を読んでもくださるお得意先様並びにお取引先様やグループ各社の皆様に心より感謝申し上げます。

本誌全42巻を眺めてみますと、それぞれの時代背景、時代ごとの課題、技術開発などを感じ取ることができます。創刊前後はまさに戦後日本産業復興の時代であり、また、設備合理化計画により設備増強を図る時期でした。この頃の巻頭言には戦後残された技術資本の発揚の思いや、鉄鋼業界の発展へ向けて力強く歩んでいくとの強い意思が語られています。また、1960年初頭までの本誌では、電気めっき設備、塩ビ鋼板製造設備、連続焼鈍炉、2基連続調質圧延機などが表紙を飾っています。1970年代には2度の石油危機が訪れましたが、2000年にかけてそのコンテンツを見渡しますと、各種めっき鋼板に加え、硬質材料、クラッド材、ポリエステルラミネート鋼板などが、2000年以降ではさらにアルミ磁気ディスク基板、臨床診断用基板などが加わっていき、本42巻へと続いています。

以上のように、様々な技術開発の成果について本誌を通して発信できたことは、皆様の協力のたまものであり、ここに厚く感謝いたします。当社の企業理念にある「技術の可能性を追求することで新たな価値を生み出し、お客様とともに社会の発展に貢献します」との存在意義の具現化に取り組み、時代が大きく変わっていく中、その変化をチャンスととらえ、社会の持続的発展に貢献していきたいと考えています。引き続きご指導ご鞭撻を賜りますようよろしくお願い申し上げます。

建材用クロムフリー樹脂被覆鋼板の開発

吉末 幸浩^{*1}・山崎 英輝^{*2}・藤井 駿介^{*3}

Development of Chrome-free Film Laminated Steel Sheet for Building Materials

Yukihiro YOSHISUE, Hideki YAMASAKI, Shunsuke FUJII

Synopsis : Resin-coated steel sheets laminated with decorative films are widely used as interior building materials. Because steel plates are long-lasting materials, chromate treatment has been used. On the other hand, due to recent environmental issues, chromate-free products are being promoted worldwide. Additionally, in Japan, the JIS standard for hot-dip galvanized steel sheets has been changed to chromate-free.

However, chromate treatment is still used for resin-coated steel sheets that are laminated with decorative films. This is because it is difficult to achieve both film adhesion and corrosion resistance.

Therefore, we focused on surface treatment before film lamination. First, a cobalt metal oxide layer is formed on the zinc plating. Next, a chemical conversion treatment layer is formed thereon. Using this method, the amount of film in each layer was verified and excellent performance was obtained. We have developed a chrome-free resin-coated steel sheet that has the same performance as conventional chromate treatment. These products can be widely used as interior construction materials such as bathroom panels.

Key Words : resin-coated steel sheet; chromate-free; environment; film adhesion; corrosion resistance

1. 緒 言

建材用途で使用する亜鉛めっき鋼板は、腐食環境下での長期耐久性が要求されるため、塗布型クロメート処理がこれまで幅広く使用されてきた。塗布型クロメート処理は極性基のOH基残存による塗膜密着性、被膜中の6価クロム残存による自己修復機能、3価クロムによる強固

なバリアー層及び基材密着性の3点が特徴である。その中でもクロメート被膜中の6価クロムは水可溶成分からなり、欠陥が生じると被膜を再形成するため、耐食性に優れている。多様な意匠バリエーションが要求される内装建材においても、Fig.1に示す柄印刷を付与した意匠フィルムを、クロメート処理鋼板にラミネートした製品が、浴室パネル等に展開されている。

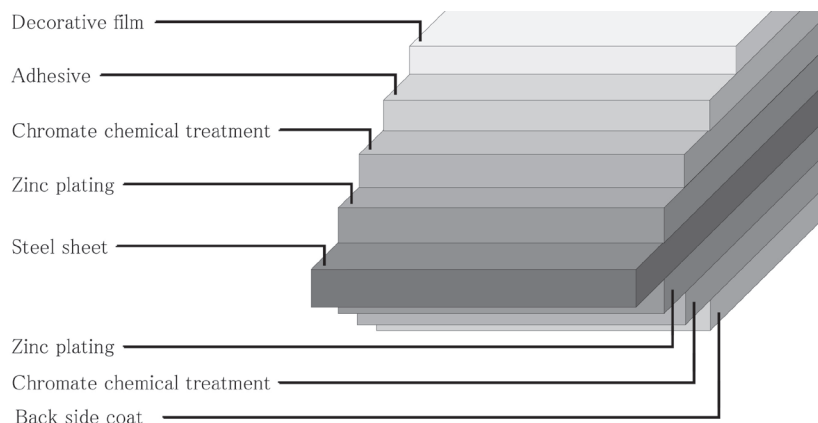


Fig.1 Schematic view of chrome film laminated steel sheet.

* 1 生産技術部 ビニトップ技術グループ グループリーダー

* 2 生産技術部 ビニトップ技術グループ

* 3 建装営業部 建装グループ

その一方で、近年の環境問題に対する背景から、使用済み廃棄製品による環境汚染防止のため、6価クロムを含まない製品の要求が高まっている。日本鉄鋼連盟においては、化成処理に6価クロムを含まないことをクロメートフリーとし、化成処理にクロムを全く含まないことをクロムフリーと定義している。電気、電子機器のRoHS指令、自動車向けのELV指令が施行されたことで、世界的にクロメートフリー化の流れが促進している。また、国内では環境調和に対する高い関心から、環境に配慮した製品を購入する「グリーン調達」に取り組む動きも高まっている。このように、持続可能な社会に向けて、製造プロセスまで含めた6価クロムの使用廃止が社会的要求となっている。これに対して、溶融亜鉛めっき鋼板に関しても、JIS G 3302規格のクロメートフリー化が完了し、耐食性及び塗料接着性において、クロメート比で同等の結果であることが報告されている。このように、6価クロムは環境や人体に有害であるため、クロメート代替技術の開発が樹脂被覆鋼板においても求められている。

しかしながら、意匠フィルムをラミネートする樹脂被覆鋼板では、性能面からクロメート処理がいまだ使用されている。これはフィルム厚みが厚膜の影響により、加工時に基材とフィルム界面に働く応力が大きくなるため、被膜剥離しやすく、加工密着性が確保できないためである（Fig.2）。内装建材では、樹脂被覆鋼板の性能規格試験として井桁エリクセン試験により、基材とフィルム界面に働く応力を集中させ、密着性を評価することが一般的に要求されている。さらに、意匠材として長期間外観を維持できるよう、腐食環境下での耐食性も要求されている。これはフィルム面に鋼へ到達する表面疵が起った時、鋼素地露出部からの塗膜膨れ（以下、プリスター）が意匠性低下となるためである。このように、樹脂フィルムとのより高い加工密着性を備えることが、クロメート代替には必要となる。

そこで、樹脂被覆鋼板のクロムフリー化には加工密着性と耐食性を両立する専用の被膜設計が必要である。これに対応するため、我々はクロム酸およびクロム酸塩を使用しない、すなわちクロムを全く含まない化成処理としてクロムフリー表面処理の検討を行った。これらの課題を解決する手段として、加工時に亜鉛めっき界面へ応

力集中することが密着性に影響を及ぼしていると考え、亜鉛めっき上の表面処理に着目した。

本報では、亜鉛めっき鋼板上に、第1被膜としてコバルト金属酸化層を置換型無電解めっきで形成し、その上に第2被膜として酸化ジルコニウム、シロキサン結合、ウレタン結合成分等を含有する複合被膜を塗布型処理で形成した。この表面処理鋼板上へポリエステル系接着剤を介して意匠フィルムをラミネートし、前述の課題解決を検討した。本研究は、これらの各層の被膜量が及ぼす材料特性（加工密着性、プリスター）への影響を調査するとともに、その発生メカニズムを考察した。また、本手法の妥当性をクロメート処理材と品質性能を比較し、検証した。さらに、意匠フィルムはポリエステル樹脂やポリ塩化ビニル樹脂を適用した構成がラミネート鋼板へ及ぼす影響についても調査を行った。

2. 実験

2.1 供試材

2.1.1 基材

ラミネート基材は板厚0.45mmの溶融亜鉛めっき鋼板（JIS G 3302 SGCC、無処理）を使用した¹⁾。

2.1.2 フィルム

樹脂被覆鋼板用フィルムとしては、鋼板との接着面にポリ塩化ビニル（以下、PVC）フィルムやポリブチレンテレフタレート（以下、PBT）フィルム等が用いられる。その中でも、意匠バリエーションに対応するため、印刷柄を設けた複層フィルム仕様が多用されている。

フィルム構成をFig.3に示す。表層側は印刷柄を予め付与した二軸延伸PETフィルムを適用した。下層側は密着性および耐食性への影響を調査するため、PBTフィルムまたはPVCフィルムの2種類で検討を行った。いずれのフィルムも、表層側と下層側をポリエステル系接着剤で貼り合わせることで、複層フィルムを作製した。

2.1.3 表面調整剤

表面調整は組成濃度が水酸化ナトリウム20～25%、硝酸コバルト1～5%、硝酸第二鉄1～5%を含有し、pH13

	Test sample		
	Inorganic chemical treatment	Organic chemical treatment	Organic-inorganic composite chemical treatment
Initial			
Film thickness	100μm	100μm	100μm

Fig.2 Comparison of film adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut to others.

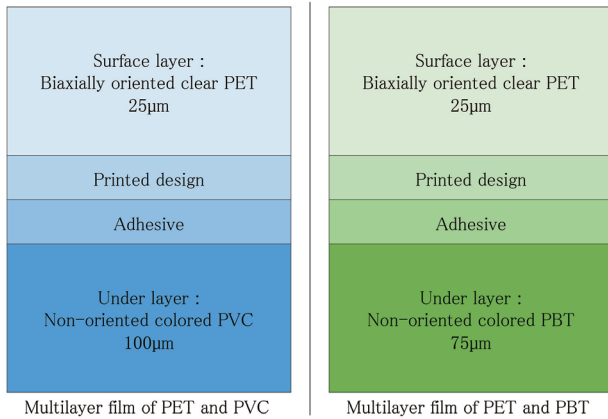


Fig.3 Schematic view of Multilayer film.

以上の金属キレート剤入りアルカリ性処理液を用いた。液温度60℃以上、75℃以下となるよう調整した処理剤へ溶融亜鉛めっき鋼板を8～16秒浸漬した後、表面に残留している処理剤成分を水洗除去し、熱風乾燥させた。

表面調整剤により、亜鉛めっき表面へコバルト金属酸化膜を形成させた。すなわち、卑な金属である鋼板上のZnを一部溶解 ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$) し、その時に放出される電子によって処理液中の Co^{2+} イオンが還元 ($Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$) される置換型無電解めっき法を用いた。

2.1.4 化成処理剤

化成処理はシラン系カップリング剤、酸化ジルコニウム、ブロックイソシアヌレート、およびポリエステルポリオールを構成成分として含む有機無機複合の水系処理剤を用いた。水系処理剤はpHが5以上、7以下であって、且つシラン系カップリング剤としてアミノアルキルシランを含み、ブロックイソシアヌレートとして脂肪族ポリイソシアネート、およびピラゾール化合物を含んでいる。化成処理剤を加熱残分が3%以上、4%以下となるよう調整

し、前述のコバルト金属酸化膜の上にコーティングバーを用いて塗布し、熱風乾燥炉にて到達板温80℃で乾燥させた。

乾燥工程で、ブロックイソシアヌレートとポリエステルポリオールがウレタン結合で硬化することにより、各成分を含有するジルコニシラン化合物縮合被膜を形成させた。すなわち、硬化後の化成処理膜はウレタン樹脂中にシロキサン結合 ($-Si-O-Si-$) が分散した構成となっているとともに、酸化ジルコニウム及び表面調整で形成されたコバルト金属又は亜鉛めっき鋼板上の亜鉛、と結合 ($-Si-O-$ 金属-) している。なお、乾燥被膜量は蛍光X線分析装置で測定したジルコニウム量から、以下の計算式により換算することができる。

$$\text{乾燥被膜量 (mg/m}^2\text{)} = \text{ジルコニウム量 (mg/m}^2\text{)} \times 3.5$$

2.1.5 接着剤

飽和共重合ポリエステル樹脂とシリカ、ブロックイソシアネート、トリメトキシシリル基を有するシランカップリング剤からなる熱硬化型ポリエステルウレタン系接着剤を用いた。

2.2 試料のラボ作製条件

2.2.1 表面処理鋼板の作製

各層の被膜量が及ぼす材料特性への影響を明らかにするため、Table 1 に示すクロムフリー表面処理鋼板を作製した。溶融亜鉛めっき鋼板 (JIS G 3302、めっき付着量Z18) に表面調整剤を用いて、第1被膜層のコバルト金属量を増減させた。コバルト金属量の変更は浸漬処理時間、液温度にて調整した。続いて、第1被膜層上に化成処理剤を用いて、第2被膜層を増減させた。被膜量の変更は、コーティングバーにてWet塗布量を調整した。

Table 1 Test samples made in laboratory.

Test sample number	Substrate	Surface treatment (one side)				Adhesive	Decorative film
		Primary coating	Amount (one side)	Secondary coating	Amount (one side)		
Co-0	Hot dip galvanizing steel sheet (Amount of plated layer:180 g/m ² , Thickness: 0.45mm)	Cobalt surface control treatment	0mg/m ²	Chromium-free chemical treatment	50mg/m ²	Polyester resin 3μm	Each of multilayer film of PET and PVC and multilayer film of PET and PBT
Co-1			4mg/m ²				
Co-2			5mg/m ²				
Co-3			8mg/m ²				
Co-4			10mg/m ²				
Co-5			15mg/m ²				
Co-6			25mg/m ²				
Co-7			30mg/m ²				
CF-1			15mg/m ²		4mg/m ²		
CF-2					10mg/m ²		
CF-3					50mg/m ²		
CF-4					300mg/m ²		
CF-5					600mg/m ²		
CF-6					700mg/m ²		

2.2.2 ラミネートサンプルの作製

前述のクロムフリー表面処理鋼板の上に、コーティングバーを用いて乾燥膜厚が $3\mu\text{m}$ になるようポリエステルウレタン系接着剤を塗布し、 300°C の雰囲気温度で目標板温まで加熱した。その後、簡易ラミネート装置で一對のゴム製ラミネートロールによりフィルムを熱圧着し、直ちに水冷することにより、ラミネートサンプルを作製した。ラミネートにおいては、鋼板側にPBTフィルムまたはPVCフィルムが接するようにした。ラミネート圧下力は 0.5MPa (4kgf)で行った。なお、到達板温としては、PBTフィルムの場合は 230°C 、PVCフィルムの場合は 200°C とした。

2.3 実機ラミネート鋼板の作製

Fig.4に示す製造工程にて鋼板上に意匠フィルムをラミネートし、サンプルを作製した。基材に施した被膜構成をTable 2に示す。無処理の溶融亜鉛めっき鋼板に、表面調整剤をスプレー浸漬処理し、第1被膜を形成させた。次に、第1被膜層上へ化成処理剤をロールコーターで塗布し、熱風乾燥させることで第2被膜層を施した。その後、フィルムラミネート面には接着剤を、その裏面には塗料をそれぞれコーターにより塗布した。

続いて、ヒーティングゾーンでラミネート可能な温度まで鋼板を加熱し、一對のラミネートロールで挟んで表

面側の接着剤上にフィルムを積層した。

さらに、ラミネート鋼板を再加熱して樹脂フィルムの軟化温度以上の条件で鏡面エンボスロールを押し付け、表面形状を転写させるエンボス加工した後、直ちに冷却した。

2.4 評価方法

2.4.1 加工密着性評価

JIS K 6744に準拠した方法で井桁エリクセン試験を行い、基材に対するフィルムの加工密着性を評価した²⁾。エリクセン試験機はJIS B 7729による装置を用い、ダイスとしわ押さえの間に締め付けた試験片を、球状の端部を持ったパンチで押し込んだときの移動距離を張り出し長さとした³⁾。試験片は中心線の両側 2.5mm の距離に、適切な刃物を用いて鋼板に達する長さ 50mm の縦横各々2本の直線の切れ込みを入れた。なお、縦横の中心線の交点を試験位置とした。被覆面を試験機のダイス側とし、試験位置がパンチ、ダイス及びしわ押さえの中心に一致する位置に設置した。

室温 (25°C)でパンチを一様の速さで 8mm 押し込んだときのフィルム加工密着性を評価した。評価基準はFig.5に示すとおり、張り出し加工後の試験片について、フィルム浮きの有無を目視で5段階の判定基準に基づき評価した⁴⁾。

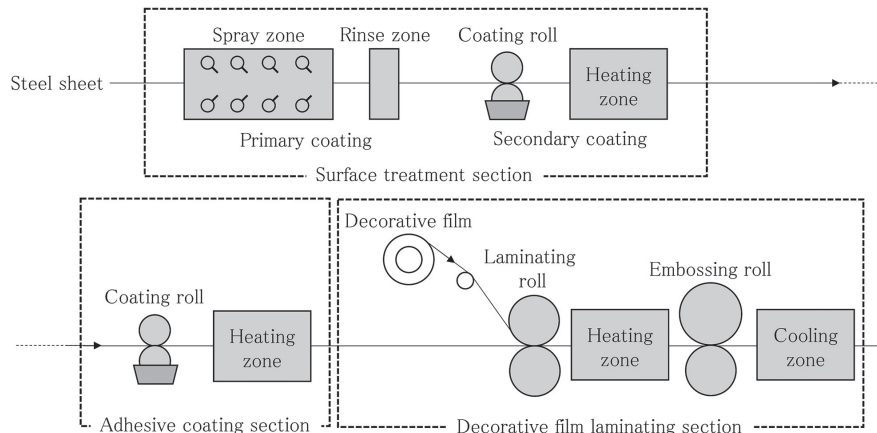


Fig.4 Schematic view of production line.

Table 2 Test samples made on production line.

Test sample number	Substrate	Surface treatment (both sides)				Adhesive	Decorative film	Back side coat
		Primary coating	Amount (one side)	Secondary coating	Amount (one side)			
PVC -CF	Hot dip galvanizing steel sheet (Amount of plated layer:180 g/m ² , Thickness: 0.45mm)	Cobalt surface control treatment	15mg/m ²	Chrome-free chemical treatment	50mg/m ²	Polyester resin 3μm	Multilayer film of PET and PVC	Epoxy resin chrome-free pigment 5μm
PBT -CF							Multilayer film of PET and PBT	
PVC -Cr				Chromate chemical treatment			Multilayer film of PET and PVC	Epoxy resin chromate pigment 5μm
PBT -Cr							Multilayer film of PET and PBT	

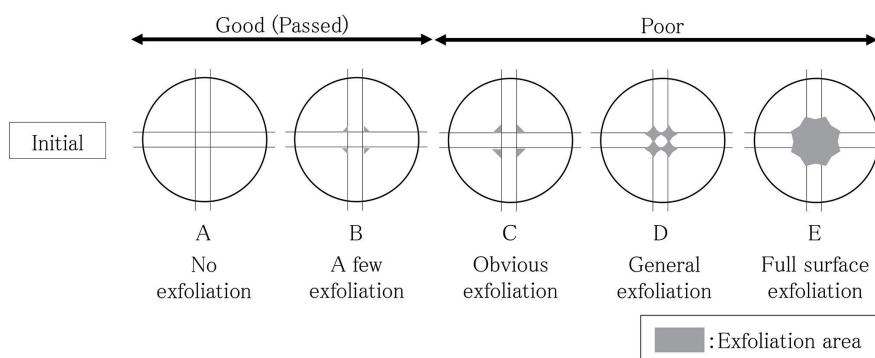


Fig.5 Standard for evaluation of film adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut.

2.4.2 耐食性評価

塩水噴霧試験(以下, SST)はJIS Z 2371 に従って行い, 35℃の恒温槽内に5%NaCl 水溶液を連続噴霧し, サンプルは垂直から20° 傾斜させて設置した⁵⁾. 試験片は平面部として, 端部を四片シールした. また, 試験片は鋼板に到達するクロスカット部を設けた水準と, クロスカットを行わない水準の2 条件とした. クロスカットは傷による欠陥部を想定し, カッターナイフにて鋼素地まで切り込みを入れた.

SST 環境下での腐食挙動の差を, フィルム表面に生成したブリスト幅で評価した. また, クロムフリー処理材とクロメート処理材でのSST によるクロスカット部の最大ブリスト幅の経時変化を評価した.

2.4.3 建築材の一般特性評価

2.3 にて解説した実機ラミネートサンプルについて, 樹脂被覆鋼板に要求される一般的な材料特性を評価した.

(1)耐湿熱性

塩化物イオンを含まない高湿潤環境下の促進試験として, 平板試験片を端面保護なしで恒温恒湿槽内(60℃,95%RH)へ2000hr 経時した. 端面部からのフィルム剥離, 膨れの有無を評価した.

(2)耐沸騰水性

熱水, 蒸気に対する耐久性試験として, JIS K 6744 に準拠した方法で沸水へ20hr 浸漬を行い, フィルム面の剥離, 膨れの有無を目視で評価した.

(3)加工性

折り曲げ加工に対するフィルム接着面の耐加工性試験として, JIS K 6744 に準拠した方法で試験片の180° 曲げを行い, フィルム面の割れ, 剥離の有無を目視で評価した.

(4)耐衝撃性

瞬間的に外部から大きな力を受けた時の耐久力を, デュボン式落下衝撃試験機で評価した. フィルム面を上にした試験片を, 一定の丸みをもつ撃ち型と一定のくぼみをもつ受け台の間に挟み, JIS K 5600 に準拠した方法で, 50cm の高さより500g の重りを, 撃ち型の上に落下させた後, 衝撃変形によるフィルム面の割れ, 剥離の有無を目視で評価した⁶⁾.

(5)耐候性

太陽光に対する促進試験として, JIS A 1415 によるサンシャインカーボンアークランプによる暴露試験をWS-A 形で行った⁷⁾. JIS K 6744 に準拠した方法で, 試験片をサンシャインウェザーメーター (以下, SWOM) に400hr 経時した後, フィルム面の割れ, 剥離の有無を目視で評価した.

3. 結果及び考察

3.1 第1被膜層の検討結果

3.1.1 加工密着性に及ぼすコバルト金属量の影響

Table 3 にコバルト金属量を変更したラミネート材について, 加工密着性と耐食性を評価した結果を示す. 第1 被膜層のコバルト金属量に応じた加工密着性を, 井桁エリクセン試験により評価した. Fig. 6 に示すとおり, 基材とフィルムの密着性は, コバルト金属量の増減で差異が認められた. コバルト金属量0mg/m² のものはD・E 評価となり, フィルム浮きが大きく, 密着不良となった(sample Co-0). コバルト金属量5mg/m² 以上, 15mg/m² 以下のものはA 評価でフィルム浮きは発生せず, 優れた密着性が得られた(sample Co-2,3,4,5). 一方, コバルト金属量が25mg/m² のものはB 評価でフィルムエッジ部が少し浮いており, 密着性が僅かに低下した(sample Co-6). さらに, コバルト金属量30mg/m² になるとC 評価でフィルムエッジ部が明らかに浮いており, 密着性が大きく低下した(sample Co-7). これらの試験結果より, コバルト金属量の増加に伴って密着性が低下し, その場合にはコバルト金属層の凝集破壊が起きると推測される. したがって, 第1 被膜層に含まれるコバルト金属量を5mg/m² 以上, 25mg/m² 以下の範囲で形成することが, 高い加工密着性を得るには最適であると判断した.

3.1.2 耐食性に及ぼすコバルト金属量の影響

SST1000hr 経過後の外観写真をFig.7 に示す. コバルト金属量のより少ないものは耐食性の低下が認められた. Sample Co-0 のコバルト金属量0mg/m² において, PVC フィルムを適用したものはフィルム全面が剥離した. PBT フィルムを適用したものにおいても, ブリスト

Table 3 Result of film initial adhesion and corrosion resistance.

Test sample number	Amounts of primary coating	Amounts of secondary coating	Evaluation of film initial adhesion		Maximum blister width	
			Erichsen test after parallel-cross cut		Salt spray test using cross-cut method after 1000 hours	
			Multilayer film of PET and PVC	Multilayer film of PET and PBT	Multilayer film of PET and PVC	Multilayer film of PET and PBT
Co-0	0mg/m ²	50mg/m ²	E	D	Full surface exfoliation	10mm
Co-1	4mg/m ²		C	C	-	-
Co-2	5mg/m ²		A	A	11mm	1mm
Co-3	8mg/m ²		A	A	-	-
Co-4	10mg/m ²		A	A	-	-
Co-5	15mg/m ²		A	A	8mm	1mm
Co-6	25mg/m ²		B	B	8mm	1mm
Co-7	30mg/m ²		C	C	-	-

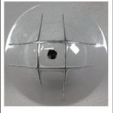
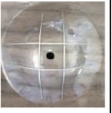
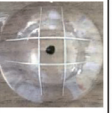
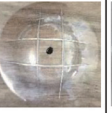
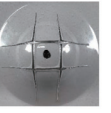
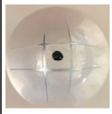
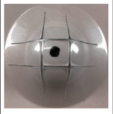
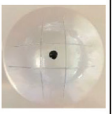
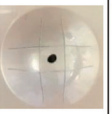
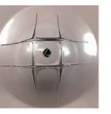
	Test sample number					
	Co-0	Co-1	Co-2	Co-5	Co-6	Co-7
Multilayer film of PET and PVC						
	E	C	A	A	B	C
Multilayer film of PET and PBT						
	D	C	A	A	B	C

Fig.6 Appearance of film initial adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut. (different amounts of cobalt surface control treatment)

	Test sample number			
	Co-0	Co-2	Co-5	Co-6
Multilayer film of PET and PVC				
	Full surface exfoliation	11mm	8mm	8mm
Multilayer film of PET and PBT				
	10mm	1mm	1mm	1mm

Fig.7 Appearance of corrosion resistance after 1000 hours by salt spray test using cross-cut method.

幅が大きくなり、腐食進行が早いことが分かる。これに対して、コバルト金属量 $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 以下で形成したものは、腐食進行を抑制できる結果が得られた。

フィルム種でSST試験結果に違いが見られたのは、フィルムを透過する水、酸素等が樹脂の結晶・非晶に依存するためと考える。つまり、結晶性樹脂であるPBTフィルムは、非晶性樹脂のPVCフィルムよりもSST環境下において、水分の透過および浸透が抑制され、腐食進行を遅らせたと推測される。以上のことから、第1被膜として亜鉛めっき上にコバルト金属を形成することが有効と判断した。また、結晶性樹脂であるPBTフィルムの方がSSTによる腐食環境下では、優れることが分かる。

3.1.3 SST環境下の腐食挙動

前述のとおり、PVCフィルムを適用し、第1被膜層を設けていないものは、基材とフィルム間で剥離を生じた (sample Co-0)。本現象を解明するため、SST1000hr 経過後の腐食生成物をSEMにて観察し、剥離界面を調査した。Fig.8 にブリスター断面部、フィルム剥離部における原板側とフィルム側をEDXにて元素分析した結果を示す。断面観察から、フィルム側に接着剤起因のシリコンが検出された。剥離後の原板側には化成処理剤起因のジルコ

ニウムが残存していた。このことから、剥離界面は接着剤と亜鉛めっきの層間と判断した。また、原板表面から酸素(O)が強く検出されており、亜鉛が酸化していると推測される。目視観察からも、剥離部は白錆発生が認められた。したがって、めっき層中の亜鉛が犠牲防食作用に伴って著しく消費され、クロスカット部から内部へと進行し、腐食生成物によりフィルムが押し上げられたことが分かる⁸⁾。

3.1.4 コバルト金属による防食機構

本実験からコバルト金属を亜鉛めっき表面に形成した後、化成処理を施すと優れた耐食性が得られた。Fig.9にその防食機構を示す。Znよりイオン化傾向の小さいCoが酸素還元反応点(カソード)となり、塗膜下にカソード(Co)とアノード(Zn)のミクロセルが形成される。これにより、 OH^- 生成量が減少し、pH上昇による塗膜下腐食を抑制できたと考えられる。すなわち、Coがミクロセル形成に寄与し、カソードブリスターを低減したと推測される⁹⁾。

(1) コバルト金属を形成しない塗膜下

クロスカットのめっき露出部には、 Zn^{2+} の溶出(アノード反応)が集中する。一方、塗膜下全体ではカソード反応が進行し、電子を受け取り酸素が還元($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$)される。この電子の移動は比較的大きなマクロ

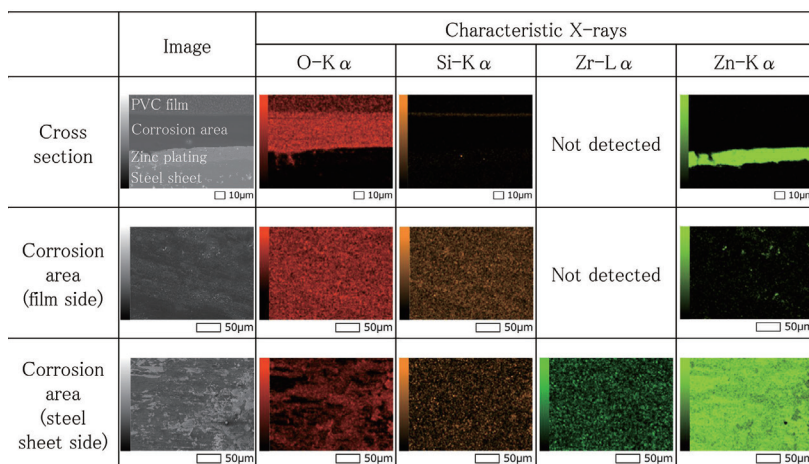


Fig.8 SEM images and element mapping images of corrosion area. (Sample Co-0)

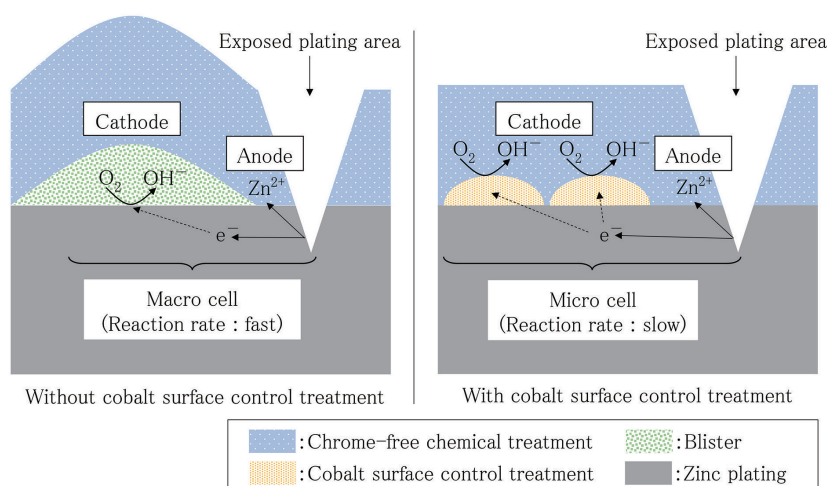


Fig.9 Schematic view of interface corrosion between chrome-free chemical treatment to zinc plating.

セル（大きな回路）で行われるのが一般的である¹⁰⁾。すなわち、マクロセルは酸化還元反応の面積も大きく、腐食速度も早いため、塗膜下に OH^- が多量生成されpHが上昇した。これにより、高pH環境となりアルカリ性に移行することで、化成処理層が溶解劣化し、カソードブリストアは早く進行したと推測される。一般に塗膜と金属基材の接着界面は水素結合と言われており、アルカリ環境に弱いので、塗膜剥離はカソード部で起こることが多いと考えられている¹¹⁾。

(2) コバルト金属を形成した塗膜下

亜鉛めっき上にコバルト金属を緻密に析出させることで、Znよりイオン化傾向の小さいコバルト（Co）がそれぞれ酸素還元反応の反応点（カソード）となる。この時、塗膜下にはCo析出点（カソード）と露出したZnめっき（アノード）が混在し、電子をやりとりするミクロセル（小さな回路）が形成される。ミクロセルは腐食速度が遅いことが一般的に知られており、 OH^- の生成量は抑制される。すなわち、塗膜下の酸素還元反応によるカソードブリストアが抑制できると考えられる。

樹脂被覆鋼板はフィルムが厚膜であり、塗膜下では腐食生成物の移動や拡散が妨げられる。このため、金属が金属イオンとなり溶解し、酸化反応するアノード（ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$, $\text{Zn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$ ）と、酸素の還元反応が起こるカソード（ $1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ）が分離された状態になりやすく、マクロ腐食が進行する。本課題を解決するために、酸素還元反応を緩やかにするミクロセルを形成させることが、防食機能の向上には重要となる。

3.2 第2被膜層の検討結果

3.2.1 加工密着性に及ぼす被膜量の影響

溶融亜鉛めっき鋼板のクロメートフリー処理は、一般的に有機無機の複合被膜である場合が多く、有機系成分としてエポキシ系、ウレタン系樹脂など、無機系成分としてチタン、ジルコニウム、さらにシランカップリング剤などの成分を複合化させている。また、化成処理量は製造後からユーザー納入までの期間に必要となる一次防錆機能を付与させるため、被膜量 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $800\text{mg}/\text{m}^2$ 以下で形成されている場合が多い。

これに対して、本研究では無処理の溶融亜鉛めっき鋼板に樹脂被覆までを連続処理することにより、一次防錆性をラミネートフィルムで代替できる。このため、化成処理層の被膜量は一般的な溶融亜鉛めっき鋼板と同様ではないと考えた。

Fig.10に第1被膜層を $15\text{mg}/\text{m}^2$ とし、第2被膜層を増減したラミネート材について、加工密着性を評価した結果を示す。樹脂被覆鋼板においては、フィルム厚みが厚い影響により、井桁エリクセン加工時に接着界面にかかる負荷が大きい性質がある。そこで、フィルムラミネート法に適した被膜量を調査した。

被膜量 $4\text{mg}/\text{m}^2$ のPBTフィルムは、C評価でフィルムエッジ部が明らかに浮いており、密着不良となった（sample CF-1）。これに対して、被膜量 $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $50\text{mg}/\text{m}^2$ 以下のものはA評価でフィルム浮きは発生せず、密着性に優れていた（sample CF-2, 3）。被膜量 $300\text{mg}/\text{m}^2$ のものは同一被膜量にも関わらず、PVCフィルムはA評価、PBTフィルムはB評価で違いが見られた（sample CF-4）。一方、被膜量 $600\text{mg}/\text{m}^2$ のものは、いずれもB評価で、僅かに密着性低下が確認できた（sample CF-5）。さらに、被膜量を増加させ $700\text{mg}/\text{m}^2$ にしたものはC評価で、フィルムエッジ部が明らかに浮いており、密着不良となった（sample CF-6）。

これらの試験結果より、井桁エリクセン試験後の基材とフィルムの密着性は、被膜量の増加につれ、低下する傾向が認められた。被膜量の増加に伴ってフィルム浮きが発生し、その場合には被膜層の凝集破壊が起きると推測される。すなわち、井桁エリクセン試験においては、加工により鋼板が張り出される際に、亜鉛めっき界面に応力が集中すると推測される。つまり、無機成分を含む被膜層に応力負荷がかかる。前記記載のとおり被膜量を増加させると、無機成分も比例し増加するため、被膜層が硬くなり、伸縮性が低下する。このため、柔軟性が失われ、もっとも負荷の掛かるエリクセンカット部にて、凝集破壊すると思われる。したがって、PBTフィルム、PVCフィルムともに、第2被膜層を $50\text{mg}/\text{m}^2$ で形成することが、高い加工密着性を得るには最適であると判断した。

また、フィルム種による違いが見られ、PVCフィルムの方が加工密着性に優れることが分かる。

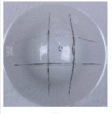
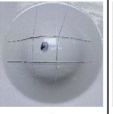
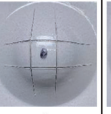
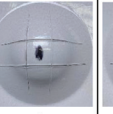
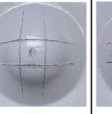
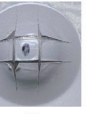
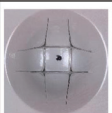
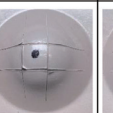
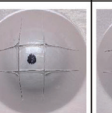
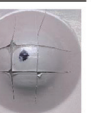
	Test sample number					
	CF-1	CF-2	CF-3	CF-4	CF-5	CF-6
Multilayer film of PET and PVC	 A	 A	 A	 A	 B	 C
Multilayer film of PET and PBT	 C	 A	 A	 B	 B	 C

Fig.10 Appearance of film initial adhesion by Erichsen test. (different amounts of chrome-free chemical treatment)

3.2.2 加工密着性試験に及ぼすフィルム種の影響

前述のとおり、フィルム種により加工密着性に違いが見られた。一般的にPVCフィルムは降伏点応力が小さく、低荷重で塑性変形する柔らかい性質である。このため、エリクセン張出しに対して、フィルムが容易に変形できることで、加工追従性に優れていると考える。つまり、加工部に集中した応力が、PVCフィルムの変形により軽減されたと推測される。これに対して、PBTフィルムは降伏点応力が大きく、硬く剛直な性質である。この影響により、加工部へより局所的に応力集中するため、PVCフィルムと比較した場合に、密着性が僅かに低下したと推測される (sample CF-4)。

3.3 実機ラミネート試験結果

3.3.1 ラミネート鋼板の作製条件

3.1および3.2のラボ評価の結果から、実機でのラミネート試験を行った。Table 2に示す表面処理およびフィルムラミネートにより、建材用クロムフリー樹脂被覆鋼板を作製した。実機ラミネート試験においては、無処理の熔融亜鉛めっき鋼板 (JIS G 3302, めっき付着量 Z18) に、表面調整剤をスプレー浸漬処理し、第1被膜を $15\text{mg}/\text{m}^2$ 形成した。次に、第1被膜層上へ化成処理剤をロールコーターで塗布し、熱風乾燥させることで第2被膜を $50\text{mg}/\text{m}^2$ 形成した。その後、フィルムラミネート面にはポリエステルウレタン系接着剤を乾燥膜厚 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、その裏面には塗料を乾燥膜厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、それぞれコーターにより塗布した。続いて、ヒーティングゾーンでPVCフィルムは

200℃、PBTフィルムは230℃まで鋼板を加熱し、一對のラミネートロールで挟んで接着剤上にフィルムを積層した。

3.3.2 加工密着性の評価結果

Fig.11に実機ラミネート材の井桁エリクセン試験の評価結果を示す。クロムフリー処理材の加工密着性は3.1、3.2のラボ検討の結果と同様に、PVCフィルム、PBTフィルムともにA評価で密着性を合格した (sample PVC-CF, PBT-CF)。また、比較評価したクロメート処理材の加工密着性もA評価であった (sample PVC-Cr, PBT-Cr)。したがって、実機ラミネート材においても、クロムフリー処理材はクロメート処理材と同等の加工密着性を有していることが分かる。

3.3.3 耐食性の評価結果

クロメート処理材は、亜鉛めっきの犠牲防食作用を維持したまま、鋼のアノードおよびカソード反応を抑制させることで、めっきの消耗速度を低下させ、優れた耐食性を発現することが知られている¹²⁾。そこで、クロムフリー処理材の防食性能をSSTにより比較した。

Fig.12に実機ラミネート材の最大ブリスト幅の経時変化を示す。PBTフィルム仕様とPVCフィルム仕様と比較すると、SST2000hr経過後の最大ブリスト幅は、PVCフィルム仕様の方が7mm大きくPBTフィルム仕様の方が優れた耐食性を有していることが確認された。これは、3.1.2で述べたとおり、PBTフィルムは結晶性樹

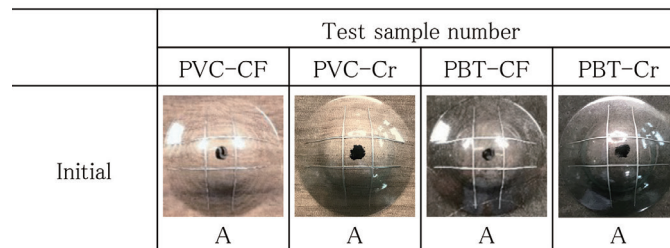


Fig.11 Appearance of film initial adhesion by Erichsen test after parallel-cross cut.

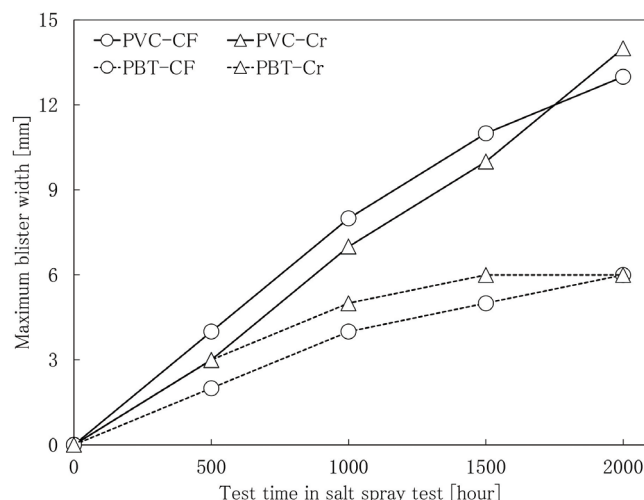


Fig.12 Result of corrosion resistance by salt spray test using cross-cut method.

脂であるため、非晶性樹脂よりも、SST環境下において水、酸素、塩化物イオンに対する透過および浸透が抑制され、腐食進行を遅らせると考えられる。

同一フィルムでクロムフリー処理材とクロメート処理材を比較すると、SST2000hr 経過後の最大ブリストア幅は1mmの差であり、同等であることが確認できた。したがって、実機ラミネート材において、クロムフリー処理材はクロメート処理材と同等の防食性能を有していることが分かる。

平板サンプルとクロスカットサンプルについて、SST2000hr 経過後の外観をFig.13に示す。端部を四片シールし鋼板を塗膜で覆った平板サンプルは、いずれも錆やブリストアの発生が認められなかった。したがって、クロムフリー処理材は切断面が覆われた状態においても、塗膜下腐食は確認できず、クロメート処理材と同等の防食性能を有していることが分かる。つまり、水、酸素等の腐食物質を遮断する機能、塗膜が腐食環境においても剥離しないよう素地に密着する機能、腐食物質が透過し

てきても素地金属の腐食を抑制する機能の3つが備わっていると考えられる。

3.3.4 建装材の一般特性評価結果

実機ラミネート材の一般特性評価結果をTable 4に示す。本評価から、内装建材用途として必要な一般特性について、クロムフリー処理材とクロメート処理材は、同等の性能を持つことが確認できた。

以上の結果から、今回開発したクロムフリー処理材は内装建材用途として使用されてきたクロメート処理材と、同等の耐湿熱性、耐沸騰水性、加工性、耐衝撃性、耐候性を有していることが分かる。

4. 結 言

環境対応型製品の市場要求に対して、東洋鋼鈑では亜鉛めっき鋼板上に、コバルト金属が含有された第1被膜層と、シランカップリング剤成分等を含む第2被膜層との二

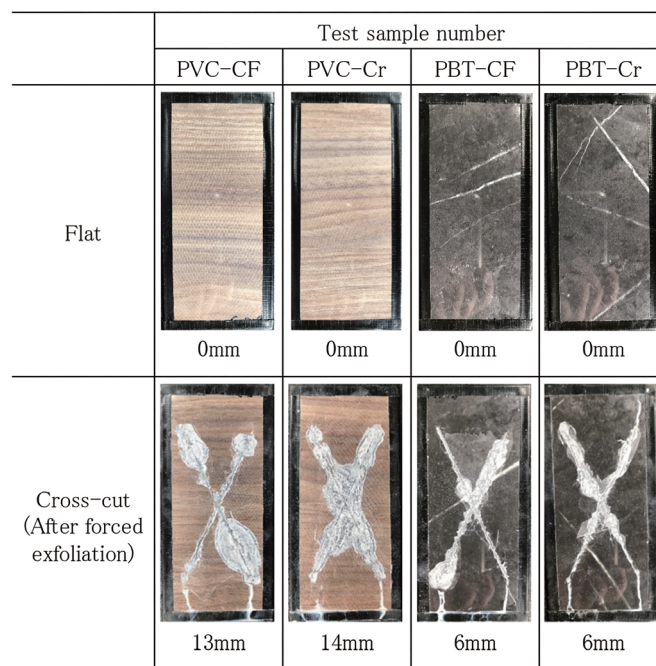


Fig.13 Appearance of corrosion resistance after 2000 hours by salt spray test.

Table 4 Result of fundamental characteristics of test samples.

Fundamental characteristics	PVC-CF	PVC-Cr	PBT-CF	PBT-Cr
Humidity resistance test	Good	Good	Good	Good
Boiling water test	Good	Good	Good	Good
Formability test (low temperature)	Good	Good	Good	Good
Impact resistance test	Good	Good	Good	Good
Accelerated weathering test	Good	Good	Good	Good

層構成にすることで、課題となる加工密着性と耐食性の向上を実現できた。また、従来のクロメート処理材と同等の品質特性を有するクロムフリー樹脂被覆鋼板を開発した。得られた結論をまとめると以下のとおりである。

(1) 樹脂被覆鋼板において、亜鉛めっき鋼板上に第1被膜層として $5\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $25\text{mg}/\text{m}^2$ 以下でコバルト金属を形成することにより、耐食性低下の課題を解決した。亜鉛めっき鋼板表面におけるコバルト金属の効果は、以下のとおりである。亜鉛 (Zn) よりイオン化傾向の小さいコバルト (Co) が酸素還元反応点 (カソード) となるため、被膜下にはCoをカソード、Znをアノードとするミクロセルが形成される。これにより、被膜下において OH^- の生成量を減少させることができ、カソードブリストアの進行を抑制し、欠陥部の腐食速度を低減した。

(2) 樹脂被覆鋼板におけるフィルム加工密着性を確保するため、第1被膜層上に塗布する第2被膜層は $10\text{mg}/\text{m}^2$ 以上、 $600\text{mg}/\text{m}^2$ 以下に管理することが必要である。第2被膜層は $50\text{mg}/\text{m}^2$ の場合に最も良い結果が得られた。すなわち、一般的な溶融亜鉛めっき鋼板のクロメートフリー処理よりも減量することで、接着界面の加工追従性を向上させ、課題を解決した。

(3) 第1被膜層と第2被膜層とを形成したクロムフリー表面処理鋼板へ、第3処理工程として、ポリエステルウレタン系接着剤をロールコーターで $3\text{ }\mu\text{m}$ 形成した。続いて、第4処理工程として、到達板温まで加熱した前記接着層上へフィルムを積層した。上記の4工程を連続処理することにより、化成処理の一次防錆性をフィルムで補完し、ラミネート専用の表面処理を実現した。開発した樹脂被覆鋼板は従来のクロメート処理材と同等の加工密着性、耐食性および内装建材用途の一般特性を有している。

引用文献

- 1) JIS G 3302: 2019, 溶融亜鉛めっき鋼板及び鋼帯。
- 2) JIS K 6744: 2019, ポリ塩化ビニル被覆金属板及び金属帯。
- 3) JIS B 7729: 2005, エリクセン試験機。
- 4) 神田勝美, 林芳夫, 中本哲男, 清木和浩: 東洋鋼鋳, 29 (1991), 17-30.
- 5) JIS Z 2371: 2015, 塩水噴霧試験方法。
- 6) JIS K 5600-5-3: 1999, 塗料一般試験方法—第5部: 塗膜の機械的性質—第3節: 耐おもり落下性。
- 7) JIS A 1415: 2013, 高分子系建築材料の実験室光源による暴露試験方法。
- 8) 山本郷史, 公文史城, 峠本敏江, 矢野宏和: 日新製鋼技報, 89 (2008), 1-8.
- 9) 島倉俊明: 塗装工学, 54 (2019), 184-204.
- 10) 福士英一: 表面技術, 69 (2018), 280-284.
- 11) 奥村美明: 日本ペイント Techno-Cosmos, 21 (2008), 39-46.
- 12) 篠原正: 表面技術, 62 (2011), 25-29.

基材とUV硬化樹脂との密着性に影響する 樹脂物性の調査

平郡 かおり^{*1}・市原 輝久^{*2}

Investigation of Resin Physical Properties that Affect the Adhesion between the Base Material and UV Curable Resin

Kaori HIRAGOORI, Teruhisa ICHIHARA

Synopsis : When a processed optical film used for an indicator and an illumination produces the shape of the surface, we often apply a silicon compound and the fluorine based resin, because release characteristics with a film-mold will be often a problem. However, when these resins are used, the problem is that the transfer becomes insufficient because the film-mold repels the material that becomes the optical functional layer. We had to evaluate various kinds of resins to solve this problem, which requires high cost and long development time.

Therefore, we examined a simpler method to select a resin suitable for film molding. As a result, it was confirmed that the resin can be predicted whether it is applicable to the film mold by evaluating the characteristics of the film surface, especially the surface free energy and the free volume of the film surface in advance.

Key Words : optical film ; transfer ; surface free energy ; free volume

1. 緒 言

表示デバイスの光学部材として表面形状による光の屈折、反射を利用した光機能シートが適用されている。このような光機能シートは、従来、所望の凹凸形状を施した金型（モールド）をプレス成型もしくは射出成型されるのが主流であったが、近年では表示デバイスの薄型化、軽量化、大面積化等が求められており、フィルム表面に凹凸形状を施したフィルムモールドを用いた長尺巻の光機能フィルムの開発も行われている。フィルムモールドの凹凸形状を最終製品へ加工する方法として、熱可塑性樹脂を用いた熱転写や光硬化性樹脂への転写などがあるが、離型性の観点からシリコン化合物やフッ素化合物などの離型性化合物をフィルムモールドとして適用することが多い。しかしながら、これらを用いたフィルムモールドでは最終製品となる樹脂の濡れ性が十分でなく、凹凸形状の転写が十分にされない場合があり、特に光硬化性樹脂材料を用いた場合にこのような問題が顕著であった。

そこで我々は、光硬化樹脂材料に対し良好な濡れ性お

よび離型性を示し、光硬化性樹脂材料の表面に凹凸形状を良好に形成可能なフィルムモールド用素材を容易に選定する方法を確立することを目的として調査を行った。

2. 実 験

2.1 フィルムモールド用樹脂

フィルムモールドとして検討に用いた樹脂およびフィルムをTable 1に示す。樹脂として入手したものは当

Table 1 List of test films.

Film		Tg
Polypropylene	PP	0°C
Low density polyethylene	LDPE	-125°C
Polyethylene terephthalate	PET	69°C
Polybutylene terephthalate	PBT	50°C
Polyamide 6	PA6	50°C
Polytetrafluoroethylene	PTFE	126°C
Poly methyl methacrylate	PMMA	90°C
Polycarbonate	PC	150°C
Cyclo olefin polymer	COP	140°C
Polymethylpentene	PMP	160°C
Ethylene-vinylalcohol copolymer	EVOH	15°C

* 1 技術研究所 機能化技術研究部 樹脂材料グループ

* 2 技術研究所 機能化技術研究部 樹脂材料グループリーダー

社の小型二軸押出機で製膜し、その他の樹脂は樹脂メーカーや製膜メーカーにて製膜されたフィルムサンプルを使用した。フィルム表面には凹凸加工は施さず、表面が平滑なフィルムを使用した。

2.2 表面自由エネルギー評価

全自動接触角計 (DM-701, 協和界面科学株式会社製) にて以下の条件でフィルム表面の水, ジョードメタン, エチレングリコールの接触角を測定し、北崎・畑の方法で表面自由エネルギーSE (単位: mN/m) を求めた。

測定温度: $25 \pm 2^\circ\text{C}$

測定温度: $50 \pm 10\% \text{RH}$

液滴量: $3 \mu\text{L}$

着液後保持時間: 10sec

2.3 離型性評価

基材フィルム (コスモシャイン (両面易接着層付) A4300, 東洋紡株式会社製, 厚み $38 \mu\text{m}$) に光硬化樹脂 (PAK-02, 東洋合成工業株式会社製) をバーコーターで塗布した後、フィルムモールドに見立てた表面が平滑なフィルムと貼り合せ、UV 照射 ($971 \text{mJ}/\text{cm}^2$) して積層体を作製した。幅 25mm × 長さ 150mm にサンプルを作製し、引張試験機 (テンシロン万能材料試験機 RTC-1210A, ORIENTEC 社製) により、光硬化樹脂と、フィルムモールドに見立てたフィルムとの密着面について 90° ピール試験を行い、ピール強度を測定した。

2.4 陽電子消滅法による自由体積測定^{1)~3)}

陽電子消滅法は、対象材料に陽電子を打ち込んでから陽電子消滅が起こるまでの時間が、材料中の微細空隙の大きさと相関することを利用して、空隙サイズを評価する手法である。電子の反物質である陽電子は正の電荷を持ち、電子と出会うと質量に相当するエネルギーを持った γ 線 (消滅 γ 線) を放出して対消滅する。空隙など電子密度の低い場所に捕捉された陽電子が、材料の電子と衝突して消滅するまでの寿命は、材料バルクで消滅した陽電子の寿命に比べて長くなる。

測定は β^+ 壊変する放射性同位元素を用いて、材料中に陽電子を注入し、発生する消滅 γ 線をシンチレータと光電子増倍管の組み合わせにより検出する。 ^{22}Na 線源を用いる場合は、 β^+ 壊変に伴って放出される 1.27MeV の γ 線が検出されたタイミングをスタート信号とし、 511keV の消滅 γ 線を検出したタイミングをストップ信号として、陽電子の寿命を計測する。

測定はフィルムを $15 \text{mm} \times 15 \text{mm}$ のシリコンウェハに貼り付けて、 25°C で真空脱気した試料を用い、以下の条件により陽電子消滅寿命を評価した。

測定装置: フジ・インバック製小型陽電子消滅発生装置
PALS-200A

陽電子線源: ^{22}Na ベースの陽電子消滅

γ 線検出器: BaF_2 製シンチレータと光電子増倍管

ビーム強度: 5keV

測定温度: 25°C

測定雰囲気: 真空

総カウント数: 約 5,000,000 カウント

そして、得られた陽電子消滅寿命曲線に対して非線形最小二乗プログラム POSITRONFIT で 3 成分解析を行い、消滅寿命の小さいものから τ_1 , τ_2 , τ_3 とした。最も長い平均消滅寿命 τ_3 から下記式を用いて自由体積半径 R_3 を算出し、求めた自由体積半径 R_3 からフィルム表面の自由体積 S_v (単位: nm^3) を算出した。

$$\tau_3 = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{R_3}{R_3 + 0.166} + \frac{1}{2} \pi \sin\left(\frac{2\pi R_3}{R_3 + 0.166}\right) \right]^{-1} \quad (1)$$

$$S_v = \frac{4}{3} \pi (R_3)^3 \quad (2)$$

2.5 フィルムモールドと光硬化樹脂の濡れ性評価

硬化後の光硬化樹脂とフィルムの界面における気泡の有無を、光学顕微鏡で観察した。

2.6 光硬化樹脂の浸透深さ評価

基材と光硬化樹脂の密着性を評価する方法として、光硬化樹脂中に含まれる無機成分のスペクトルを測定し、基材に浸透した深さから密着性を評価する手法がある⁴⁾。本案件に用いる光硬化樹脂には無機成分が含まれないためラマン分光法にて光硬化樹脂とフィルム界面の断面のスペクトルを測定し (Fig.1), 各フィルムに特異的な構造のピークの強度比 (式 (3)) の減衰から光硬化樹脂の浸透深さを算出した。レーザー径が約 $2 \mu\text{m}$ のため、グラフから求めた浸透深さからレーザー径 $2 \mu\text{m}$ を引いた値を実際の浸透深さとした。以下に測定条件を示す。

測定装置: レーザーラマン分光光度計

日本分光製 NRS-5500

レーザー波長: 532nm

測定範囲: $600 \sim 3500 \text{cm}^{-1}$

グレーティング: L600/B500nm

対物レンズ: 100 倍

アパーチャー: $\phi 4000 \mu\text{m}$

スリット: $\phi 25 \mu\text{m}$

$$I = I_a / I_{\text{C-H}} \quad (3)$$

I_a : 各樹脂の特徴的構造に由来するピーク強度

(配向状態に影響を受けにくい構造を選択)

$I_{\text{C-H}}$: 高分子に共通する C-H 結合のピーク強度

3. 結果と考察

3.1 離型性に対する表面自由エネルギーの影響

各フィルムの表面自由エネルギーと光硬化樹脂との離型性を評価した結果, 表面自由エネルギーが40mN/m を超えると, 表面自由エネルギーに応じて密着力が大きくなる傾向にあった (Fig.2). 表面自由エネルギーが低いと光硬化樹脂との濡れ性が悪く樹脂を弾くために密着が弱くなると考えられる.

実際, 貼り合せ後に光硬化樹脂とフィルムの界面を目視で確認すると, 表面自由エネルギーが低いほど気泡が多く発生した (Fig.3).

また, ホットプレスで表面にプリズム形状を加工した

フィルムモールドに光硬化樹脂 (PAK-02) を塗布, 硬化させた後にフィルムモールドを剥離した時の光硬化樹脂の表面状態を電子顕微鏡で観察した結果をFig.4 に示す.

表面自由エネルギーが低い樹脂ほど離型性が良く凹凸形状の欠落がないのに対して, 表面自由エネルギーが高い樹脂は光硬化樹脂との密着が強いため凹凸形状の欠落が大きく離型が困難な傾向にあることが確認された.

3.2 フィルム表面の自由体積評価

表面自由エネルギーと密着力に相関関係が成立すると述べたが, 一部, 表面自由エネルギーだけでは説明できないフィルムもある. 特に非晶性樹脂であるアクリル (PMMA) やポリカーボネート (PC) と結晶性樹脂である

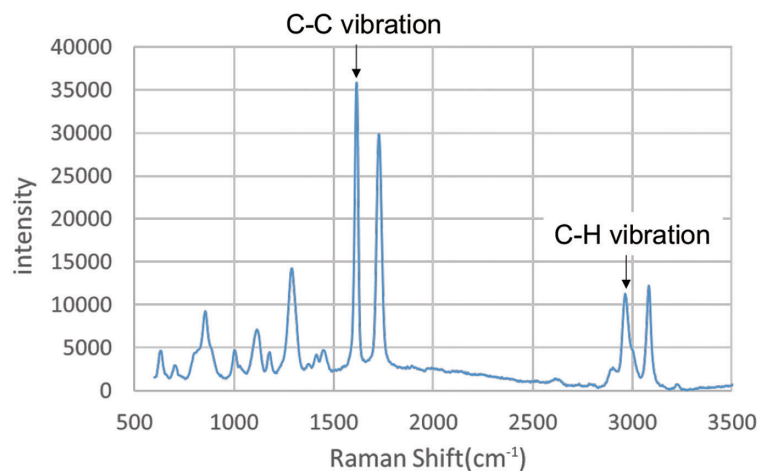


Fig.1 Raman spectrum of PET film, shown as an example.

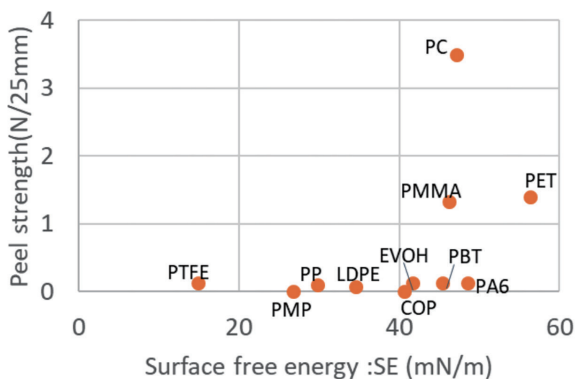


Fig.2 Relationship between surface free energy and peel strength.

Sample name	Polypropylene (PP)	Polybutylene terephthalate (PBT)
SE(mN/m)	30	45

Fig.3 Comparison of the amount of bubbles generated in films with different surface free energies.

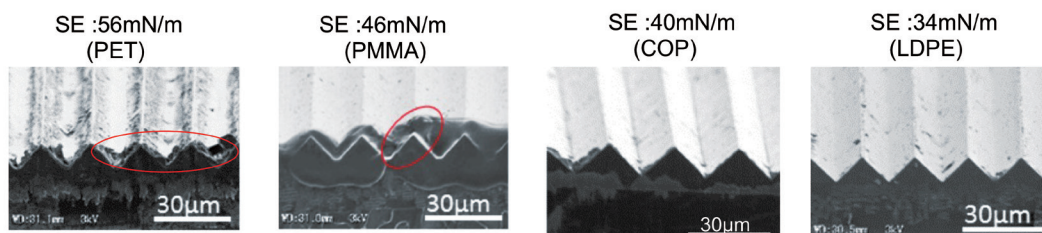


Fig.4 Surface condition of photo-curing resin after peeling of film mold.

ポリブチレンテレフタレート (PBT) では表面自由エネルギーが同等であるにもかかわらず離型性に大きな差が生じており、他の特性が影響していることが予想された。過去の研究論文より、接着性に関して、接着成分が基材に浸透することで密着力が向上することが明らかとなっている⁴⁾。非晶性樹脂と結晶性樹脂で考えられる違いとして、Fig.5 のように非晶性樹脂は分子鎖がランダムに絡み合っているのに対し、結晶性樹脂は分子鎖が配列した状態にあると考えられ、これによって分子鎖間の空隙、いわゆる自由体積の大きさが異なるのではないかと考えた。そこで、各フィルムモールド表面の自由体積とピール強度を比較した結果、自由体積が大きくなるにつれて密着力が大きくなる傾向が確認された (Fig.6)。

さらに、相関が見られたフィルムの光硬化樹脂の浸透

深さをラマン分光法で評価した結果、Fig.7 に示すように自由体積が大きい方が光硬化樹脂がより深く浸透していることが確認された。光硬化樹脂がよりフィルムの深部まで浸透しており、そのため密着力が向上したと考えられる。

自由体積が密着力に影響していることをより詳細に確認するため、同じ樹脂で自由体積のみ異なるフィルムを作製して自由体積と密着力を評価した。自由体積のみ異なるフィルムを作製するにあたって、ポリエチレンテレフタレートフィルム (PET) を延伸、もしくはヒートセットし、結晶化度が異なるフィルム、すなわち分子の配列が密な状態 (結晶化度大、分子配列が密 (Fig.5 (b) に類似)) とランダムな状態 (結晶化度小、分子配列が疎 (Fig.5 (a) に類似)) のフィルムを作製した。PET フィルムの結晶化

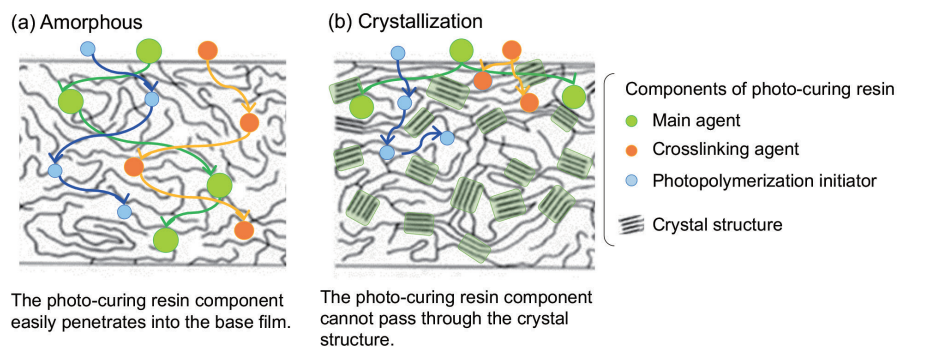


Fig.5 Image of diffusion inhibition of photo-curing resin component due to crystal structure.

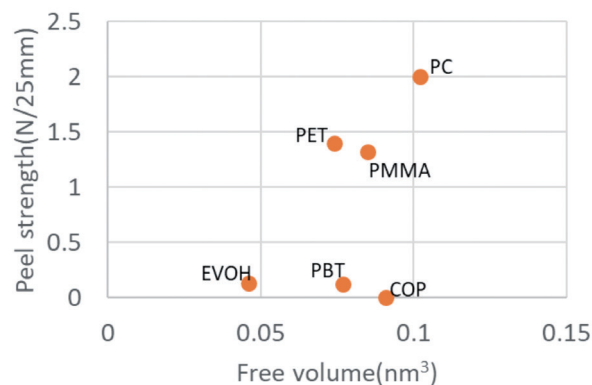


Fig.6 Relationship between free volume and peel strength.

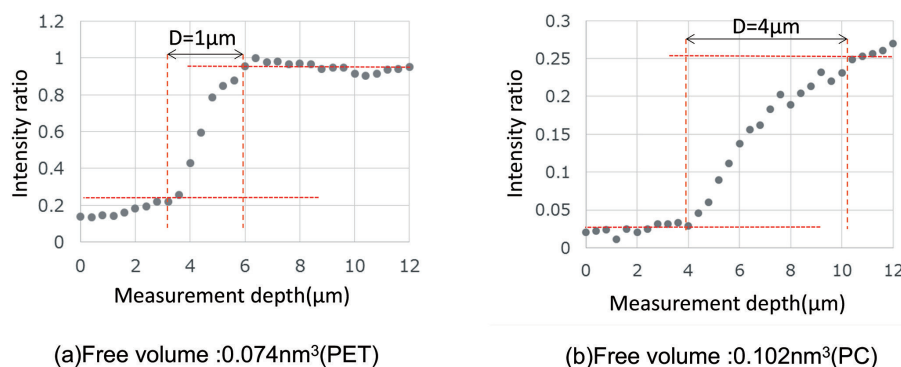


Fig.7 Relationship between free volume of film surface and penetration depth.

度は示差走査熱量計 (DSC8500, パーキンエルマー社製) による結晶融解ピークから求めた。

自由体積を測定した結果, 予想の通り結晶化度が高い方が自由体積は小さく, 結晶化度が低い方が自由体積は大きいことが確認された。また, これらのサンプルの密着力は自由体積と反比例する傾向にあった (Fig.8)。

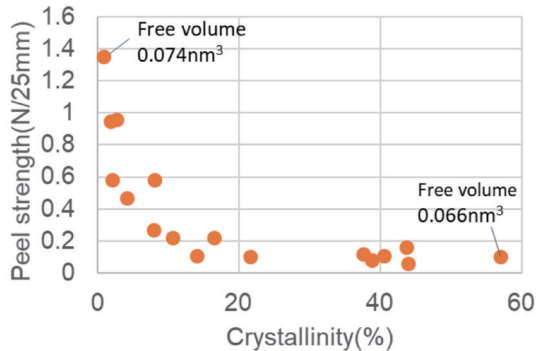


Fig.8 Relationship between crystallinity and peel strength.

以上の結果から, 表面自由エネルギーが同程度である場合, 自由体積が小さいフィルム, すなわち光硬化樹脂が浸透しにくいフィルムの方が, 光硬化樹脂との離型性が良くなることが確認された。

3.3 PBT フィルムモールドの実装評価

各フィルムの表面自由エネルギー (SE) とフィルム表面の自由体積 (SV) をプロットした図が Fig.9 である。ここに, 3.1 で述べた気泡欠点が発生しない表面自由エネルギーの範囲 (式 (4)) と, フィルムモールド剥離後に光硬化樹脂の形状の欠落が生じない剥離強度となる範囲 (式 (5)) および自由体積の最少範囲 (式 (6)) をグラフ中に挿入すると, 太枠の範囲に存在するフィルムが光硬化樹脂との離型性および転写性を両立可能な表面状態を持つフィルムとなる。

$$SE > 35.7 \quad (4)$$

$$SE < -296.77 \times SV + 77.37 \quad (5)$$

$$SV > 0 \quad (6)$$

Fig.9 の太枠中にあるフィルムから今回ポリブチレンテレフタレート (PBT, ジュラネックス700FP, 自社製膜

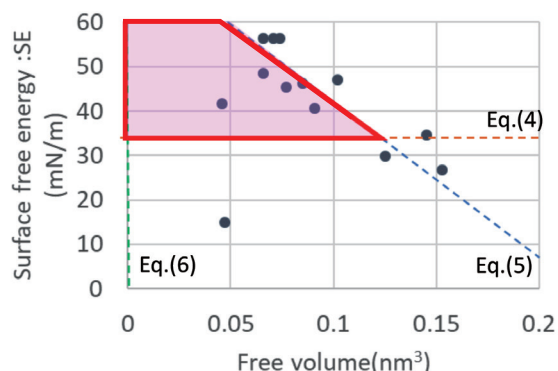


Fig.9 Range of surface properties suitable for film molds.

品) を選定し, 表面凹凸形状を転写してフィルムモールドを作製し, 光硬化樹脂 (PAK-02) の離型性, 剥離後の硬化樹脂表面の表面状態を評価した。

ピール試験の結果, PBT と PAK-02 界面の離型性は非常に良好であった (ピール強度: 約 0.2 N/25mm)。この時の PBT への PAK-02 の浸透深さを評価した結果を Fig.10 に示す。PAK-02 が浸透している様子は確認されず, また PAK-02 表面の状態を観察した結果, 気泡や剥離時の欠落等なく, 良好な表面状態であった。

以上の結果から, PBT はフィルムモールドとして適用することが可能であり, Fig.9 からフィルムモールド用の樹脂を予測することが可能であることを示唆している。

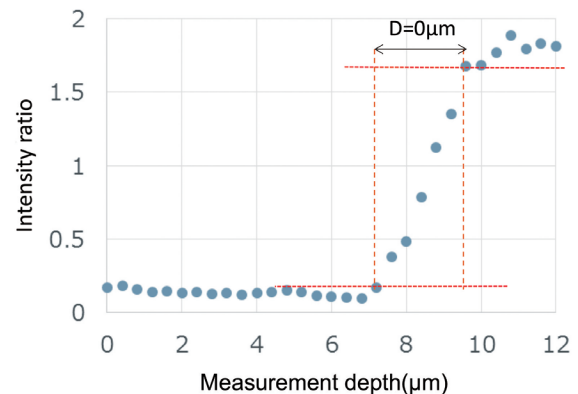


Fig.10 Depth of penetration of photo-curing resin into PBT.

4. 結 言

フィルムモールドを検討するにあたり, 従来凹凸形状を加工した後に, 実際に製品となる機能層と貼り合せて離型性等を評価する必要があり, 時間とコストがかかっていた。今回の検討結果から, 事前に表面が平滑なフィルム表面の特性, 特に表面自由エネルギーと自由体積を評価することで, ある程度フィルムモールドに適用可能か予測できることが確認できた。

今後, 機能層の加工条件等 (環境温度, 環境雰囲気, 成形速度等) の影響も踏まえて検討を進め, 様々な条件に対して対応可能で簡便な材料の選定方法を確立していく。

引用文献

- 1) 小林慶規, 島津彰: 陽電子科学, 1 (2013), 3-11.
- 2) 萩原英昭: ぶんせき, 3 (2021), 93-99.
- 3) 山脇正人: 産総研計量標準報告, 8 (2011), No.3, 367-381.
- 4) 稲田和正: 日本接着学会誌, 47 (2011), No.2, 60-66.

熱処理によるLCPへの無電解銅めっき被膜の 密着メカニズム解明

吉松 陽平^{*1}・吉田 隆広^{*2}

The Mechanism of Improved Cu Layer Adhesion on LCP by Anneal

Yohei YOSHIMATSU, Takahiro YOSHIDA

Synopsis : As the next-generation wireless communication standard 5G continues to spread, there is a growing need for flexible copper clad laminates (FCCL) with thin wiring that can support high-frequency communications. In response, we are promoting the development of FCCL, which is layered electroless copper plating on polymer (LCP) film. The adhesion between the electroless copper plating and LCP is improved by heat treatment, but the mechanism is not clear.

As a result of the investigation, it was found that hydrogen generated during the electroless copper plating reaction, pass through the electroless copper plating and adhesion was reduced due to inhibition of bonding between LCP functional groups and Pd catalyst. For this problem, it has been revealed that heat treatment improves adhesion by ejecting the hydrogen in the plating film. When foaming a circuit with FCCL, it is expected that hydrogen will be generated during electrolytic copper plating, and cause a decrease in adhesion. However, it was revealed that by reducing the grain boundaries of the electroless copper plating film through heat treatment, hydrogen permeation was suppressed and the adhesion was maintained after electrolytic copper plating.

Key Words : electroless plating ; adhesion ; anneal ; hydrogen ; Cu layer

1. 緒 言

近年, スマートフォンやスマートウォッチ等のモバイルデバイスは小型化を目指す一方, 第5世代移動通信システム(5G)の登場によってさらなる高速通信が実現したことにより, デバイス内で処理するデータ量が大幅に増加している. これに伴って, データ通信回路はより多くの信号配線が必要となるが, 先述の通り筐体サイズを拡大するこ

とはできず, さらなる高密度な回路形成が求められる.

これまで, 回路形成工法にはサブトラクティブ法が主に用いられてきたが, 配線の高密度化には課題があるため, 高密度配線の形成方法としてSemi-Additive Process(SAP)法が注目されている. 従来のサブトラクティブ法およびSAP法を用いた回路形成工程および配線断面図をFig.1に比較して示す.

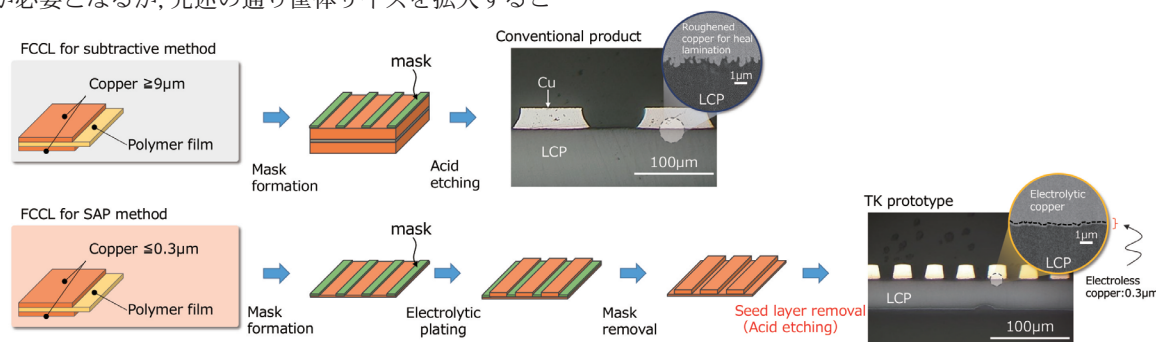


Fig.1 Circuit formation of subtractive method and SAP method.

* 1 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ 先端材料チーム

* 2 技術研究所 機能化技術研究部 電子材料グループ 先端材料チーム チームリーダー

一般的なサブトラクティブ法では片面が粗面化された18 μm 程度の銅箔が張り付けられた銅張積層体 (Flexible Copper Clad Laminate : FCCL) を用いて、これにマスクを形成後、エッチングによって不要部の除去を行うことで回路を形成する。厚い銅箔をエッチングすると配線の断面形状は裾野が広がった形状となるため、配線幅 (Line) & 配線間距離 (Space): $L/S=50/50 \mu\text{m}$ 以下の高密度配線の形成は困難となる。さらに、高周波の電気信号を利用する場合、表皮効果と呼ばれる配線外周への電流集中のため、接合界面の粗度が高い配線においては伝送損失の増加が懸念される^{1,2)}。

一方、SAP 法においては、極薄の銅シード層が形成されたFCCL 上にマスクングを施した後、電解銅めっきを行い、任意の高さの配線とする。その後、マスクングを除去し、極薄の銅シード層を短時間でエッチングすると断面形状が矩形的配線となる。このため、SAP 法を用いた場合には $L/S=30/30 \mu\text{m}$ 以下の高密度配線の形成が可能となる。

SAP 法で使用されるFCCL には、銅シード層が極薄かつ均一な厚みであること、基材と銅シード層の密着が良好であることが求められ、さらに高周波信号を利用する場合は伝送損失の増大を防ぐために基材と銅シード層の界面が平滑であることも求められる。

このような要求特性を満たすため、接合界面を粗面化することなく基材樹脂に無電解銅めっきを行い、FCCL を作製する手法を検討した。また高周波通信に用いられる回路においては、基材樹脂には低誘電材料が求められるため、基材には液晶ポリマー (LCP) を使用した。一般的に低誘電樹脂はめっき被膜との密着性が得にくく、接合界面を粗化せずにめっきする場合はめっき被膜が樹脂界面で剥離する課題があったが、当社では無電解めっき後に熱処理を行うことでこの課題を克服した³⁾。本報ではこの熱処理による密着性改善のメカニズムについて調査を行った。

2. 実験

2.1 無電解銅めっきサンプルの作製方法

市販のLCP フィルム表面をアルカリ処理により改質し、カルボキシ基およびヒドロキシ基を形成後、一般的な無電解銅めっきを0.1 μm 厚で実施した。工程の概要をFig.2 に示す。

2.2 サンプルの熱処理

熱処理は精密ホットプレートにサンプルを平置きし、耐熱ガラスではさんだ後、 N_2 雰囲気下で所定の温度で30 分間行った。熱処理後、自然冷却して試験サンプルに供試した。

2.3 めっき密着性評価

2.3.1 テープ剥離率測定

めっき面にセロテープを貼り付け、めっき面に対して45° の角度で急速に引き剥がした。その際にテープに付着しためっき被膜面積を求め、次式によりテープ剥離率を算出した。

$$\text{テープ剥離率} = \left(\frac{\text{テープに付着しためっき被膜面積}}{\text{テープ貼付面積}} \right) \times 100\%$$

2.3.2 ピール強度評価

無電解銅めっき被膜厚みが0.1~0.3 μm と非常に薄く、銅層の引き剥がしが困難であるため、無電解銅めっき上に電解銅めっきを18 μm 厚付けし、これを評価サンプルとした。テンシロン万能材料試験機を用いて、1cm 幅のめっき被膜を90° 方向に50mm/min の速度で剥離し、ピール強度の測定を行った。

2.4 フィルム基材と無電解銅めっきの接合界面観察

ウルトラミクロトームを用いてサンプルから超薄切片を作製し、走査透過型電子顕微鏡 (STEM ; 日本電子製 : JEM-ARM200F) を用いて、フィルム基材と無電解銅めっき界面の形態および金属原子の拡散状態を観察した。

2.5 Pd 触媒の化学結合状態分析

X 線光電子分光装置 (XPS ; アルバック・ファイ製 : VersaProbe II) を用いて、接合界面におけるPd の化学結合状態をPd 3d_{5/2} のピークから評価した。

2.6 無電解銅めっきの脱離ガス分析

熱処理時に発生するガスの有無及び種類を分析するため、昇温脱離ガス分析(TDS ; 電子科学製 : WA1000S/W) を行った。試験サンプルは、LCP に無電解銅めっきを行った後、片面のみ無電解銅めっき被膜を20% 硝酸で剥離した。その後、LCP をアルカリ溶液にて溶解し、水洗および乾燥後、サンプルとした。表面吸着物の影響を除外するため、真空中で50℃に加熱し、排気保持した後、30℃/min の昇温速度で350℃まで加熱し、発生するガスを定量した。

2.7 無電解銅めっきの結晶組織観察

熱処理前後の無電解銅めっきの結晶組織を観察するため、めっき表面を電子線後方散乱回折 (EBSD ; Oxford Instruments 製 : Symmetry)、めっき断面を集束イオンビーム加工後、走査イオン顕微鏡 (FIB-SIM ; 日本電子製 : JIB-4000PLUS) により評価した。

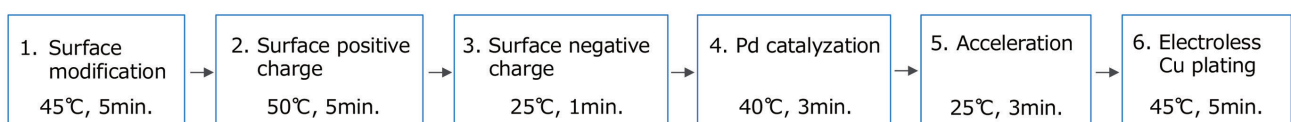


Fig.2 Electroless copper plating process.

2.8 水素ガスチャージ試験

陰極電解法を用いて、サンプル表面で水素ガスを発生させ、無電解銅めっき被膜に所定時間水素をチャージした。試験極にサンプル、対極にチタンメッシュ、電解液に10%硫酸を用い、試験極を電流密度 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ でカソード分極した。水素チャージ後、表面外観およびテープ剥離試験により密着性を評価した。

3. 結果および考察

3.1 熱処理による密着性変化

LCP に無電解銅めっき後、 N_2 雰囲気下にて所定温度で30分熱処理を行ったサンプルのテープ剥離試験結果をFig. 3, 前述のサンプルに電解銅めっきを施して、ピール強度を測定した結果をFig. 4に示す。無電解銅めっき後に室温に保持したサンプルは無電解銅めっき被膜が容易に剥離したが、 50°C 以上の熱処理により密着性が向上し、 150°C 以上の熱処理を行うとテープ剥離はなくなった。またテープ剥離したサンプルは、剥離した銅側にのみPdが

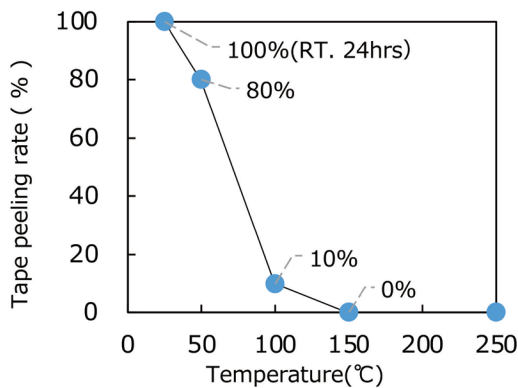


Fig.3 Tape peel test results.

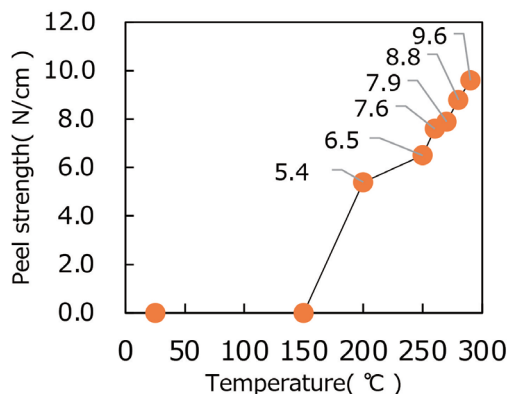


Fig.4 Annealing temperature dependence of peel strength.

付着していることがXPSにより確認され、PdとLCPの接合界面で剥離したことがわかった。

さらに 150°C 以上での熱処理では、温度上昇に伴ってピール強度も向上し、 200°C 以上の熱処理を行うと、剥離モードはLCPの材料破壊となった。このことから、密着性には熱処理温度依存性があり、 150°C 付近に変化点があることがわかった。

樹脂は異なるが、ポリイミド(PI)において、アルカリ表面改質層に金属イオンを吸着させると、還元時に接合界面において金属イオン濃度勾配を駆動力とした金属ナノ粒子が形成され、ナノスケールのアンカー効果による密着強度向上が報告されている⁴⁾⁻⁷⁾。その他、銅を蒸着したPIを加熱するとPI内部を銅が拡散すること知られているため、確認試験を実施した。本報サンプルを 280°C で熱処理した後、STEM観察を行った結果をFig.5に示す。今回のサンプルでは特徴的な形態やナノスケールでの金属の拡散は確認されず、無電解銅めっき後の熱処理によって、接合界面での化学結合状態が変化したものと考え、以下の検証を行った。

3.2 接合界面のPd触媒化学結合状態

3.1より 150°C 未満の熱処理における剥離は接合界面で発生していることから、熱処理によって無電解銅めっきの析出核であるPdとLCP表面官能基との結合状態が変化していることが予想された。

無電解銅めっき直前のPdと、無電解銅めっき後に室温で保持したサンプルのPdの化学結合状態をXPSで分析した結果をFig.6に示す。

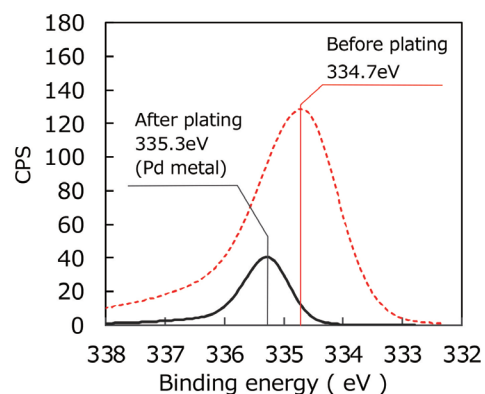


Fig.6 XPS spectrum of Pd $3d_{5/2}$.

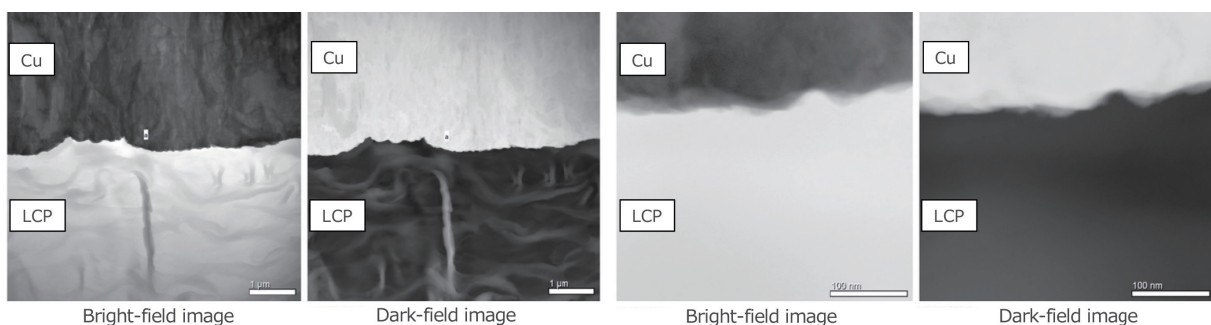
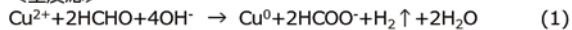


Fig.5 Cross-sectional STEM image of Cu-LCP.

無電解銅めっき直前のPdは低エネルギーにシフトしていることから、外部から電子を供与され、LCP表面の官能基と結合を形成していると考えられる。一方、無電解銅めっき直後のPdは金属状態に由来する結合エネルギーを示しており、LCP表面官能基との結合は確認できなかった。以上のことから、無電解銅めっき前のPdはLCPと結合しているが、無電解銅めっきを行った後ではPdとLCPの結合が失われていると推測される。この原因として、無電解めっき処理中に発生する水素の影響が考えられた。めっきでは金属膜形成過程の非平衡状態で水素原子が共析するため、水素原子が強制的に入り込むと考えられる⁹⁾。ここで、ホルムアルデヒド (HCHO) を還元剤とする無電解銅めっきの反応を次式¹⁰⁾に示す。

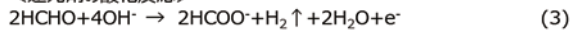
<主反応>



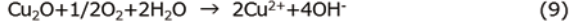
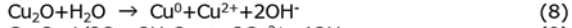
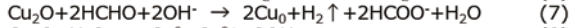
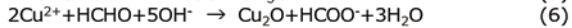
<Cuの還元反応>



<還元剤の酸化反応>



<副反応>



水素は原子状水素として金属中を拡散するため^{11,12)}、この原子状水素がめっき時に銅めっき被膜内を拡散し、無電解銅めっき層/LCP接合界面に存在するPdと前処理によってLCP表面に形成された官能基の結合を切断していることが推測された。

3.3 熱処理における水素脱離調査

無電解銅めっき層内の水素の存在について、昇温脱離ガス分析 (TDS) を用いて調査を行った結果をFig.7に示す。140～150℃で検出されたガスは水、一酸化炭素、二酸化炭素、そして水素であった。水、一酸化炭素、二酸化炭素ガスは脱離ピーク温度が140～142℃で一致することから、LCPの溶解残渣が加熱によって水、一酸化炭素、二酸化炭素に熱分解したものと考えられる。その一方で、水素は145℃にピークがあり、他のガスとはピーク温度が重ならないことから、LCPの溶解残渣由来ではなく、めっき被膜中から単独で脱離したと考えられる。以上から、無電解銅めっき層には水素が含まれており、145℃以上の加熱によって水素が放出されることがわかった。

3.4 被膜密着性におよぼす水素脱離の影響検証

常温においても水素の拡散は進行し、経時によって無電解銅めっき被膜からの水素の脱離を生じると考えられるため、常温経時でのテープピール剥離状態を調査した。

無電解銅めっきを行ったLCPに対して、一定経時後にセロテープを張り付けて引き剥がしを行い、銅めっき被膜の剥離有無を観察した結果をFig.8に示す。

無電解銅めっき後1週間までは銅めっき被膜はほぼ剥離し、白色のLCPが露出しているが、1ヶ月経過以降は銅めっき被膜が剥離せずに残留する面積が大きくなり、さらに1年後では銅めっき被膜は剥離しなかったことから、常温経時によってめっき被膜の密着性が向上していることが確認された。本検証により、無電解めっき被膜に共析した水素がめっき密着性を阻害していたと考えられる。

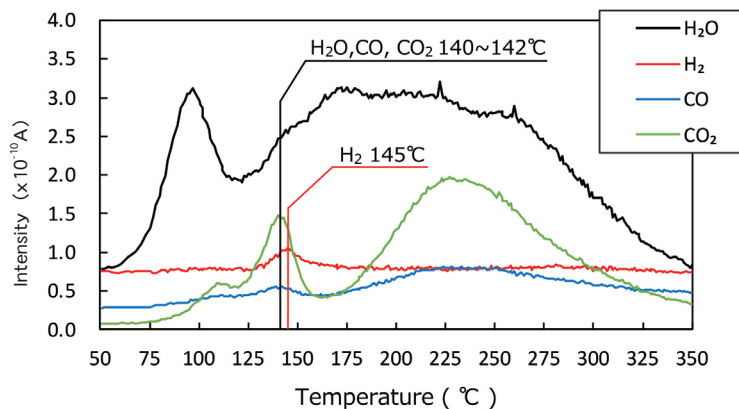


Fig.7 TDS measurement results of electroless copper plating film.

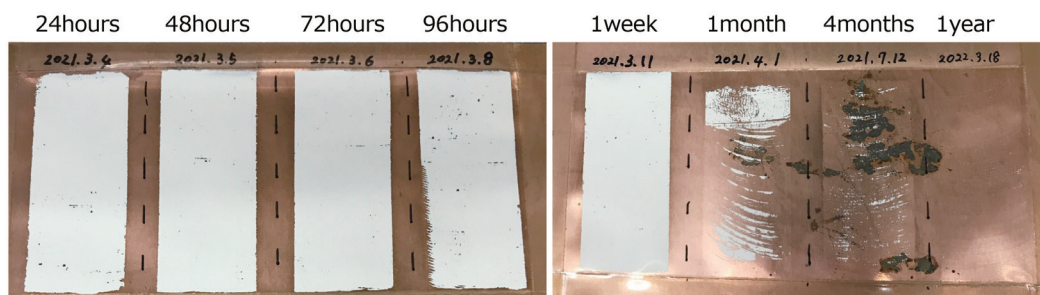


Fig.8 Appearance of samples after peel test aged at room temperature.

3.5 電解銅めっき時の密着強度低下要因調査

3.1 では無電解銅めっき後に150℃以上の熱処理によって密着性が向上することが判明した (Fig.3). しかし, 150℃処理の材料に電解銅めっきを施すと密着性が低下し, 密着性確保には無電解銅めっき後に200℃以上の熱処理が必要となる (Fig.4). 電解銅めっき時にも副反応で水素が発生するため, 水素の拡散現象に着目し, そのメカニズムを考察した.

Fig.9 に無電解銅めっき後に熱処理を行ったサンプルの EBSD 表面結晶粒界マップおよび断面SIM 像を示す. EBSD マップ中の黒い領域については, 粒界付近等, 欠陥の影響により測定が困難であった箇所, あるいは極微小な結晶粒の領域であると考えられる. 無電解銅めっき直後は微細な結晶粒が確認されたが, 熱処理によって結晶化にともなう結晶粒の成長が観察され, 250℃の熱処理では結晶粒の増大による結晶粒界の減少が確認された.

次に, 電解銅めっき時の水素発生状況を模して, 無電解銅めっきサンプルに水素をチャージし, テープ剥離試験を行った結果をFig.10 に示す. 無電解銅めっき直後のサンプルは, 試験開始と同時にフクレと剥離が発生し, テープピール時に全面が剥離した. 150℃で熱処理したサンプルは30 分間の水素チャージで部分的にフクレが発生し, 主にフクレ部においてテープ剥離した. 250℃で熱処理したサンプルは1 時間の水素チャージにおいてもテープ剥離しなかった.

めっき時に発生する水素は結晶粒内部および結晶粒界

にトラップされ, さらに多量の水素がめっき膜中に共析した場合は水素原子が周囲の金属を押しわけナノボイド状の空孔となり, フクレが発生することが報告されている^{9),13),14)}. 結晶粒界や接合界面においては水素と周辺原子の相互作用が小さく, 前記フクレが容易に発生すると考えられる. 熱処理によって結晶粒界を低減することで, 水素発生を伴う電解銅めっき後にもフクレの発生を抑制でき, 密着性が維持されると推測された.

4. 結 言

LCP への無電解銅めっき処理において, 無電解めっき後の密着性が低い原因は, めっき処理時に発生する水素が無電解銅めっき被膜中を透過し, 銅めっきとLCP の接合界面にて触媒であるPd とLCP との結合を阻害したことに起因すると推測された. これに対して, 無電解めっき後に150℃以上の加熱処理を行うことでめっき被膜から水素が脱離し, 銅めっきとLCP 樹脂の接合界面にて触媒であるPd とLCP 表面官能基が再結合し, 密着性が向上することがわかった.

またFCCL を使用したFPC の電子回路形成時の電解銅めっきにおいて, 副反応で水素が発生し, 密着性が低下することが予想されるが, 200℃以上で加熱すると無電解銅めっき被膜の結晶化が進み結晶粒界が減少するため, 接合界面への水素拡散が抑制され, 密着性が維持されることが期待される.

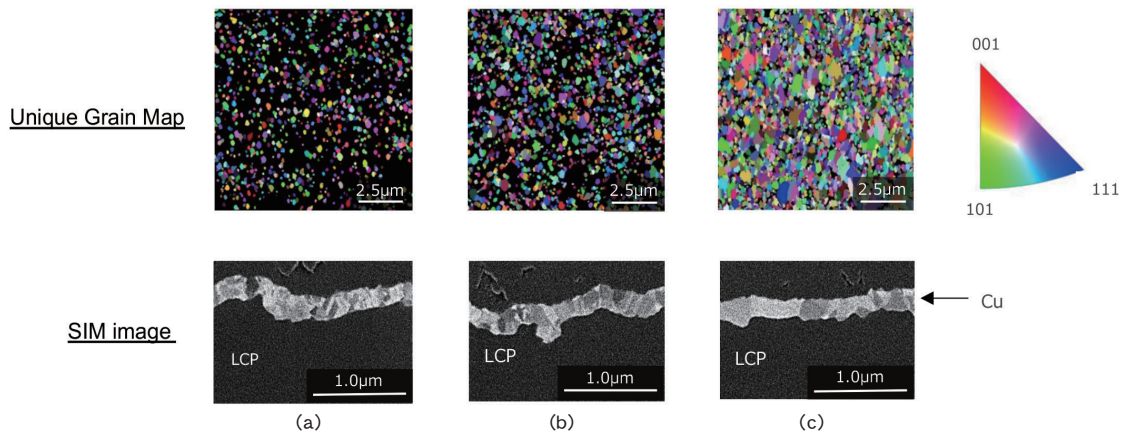


Fig.9 Unique grain maps and cross-sectional SIM images of annealed Cu-LCP: (a) As plating; peel strength 0N/cm, (b) 150℃, 30min annealed; 5.4N/cm, (c) 250℃, 30min annealed; 6.5N/cm.

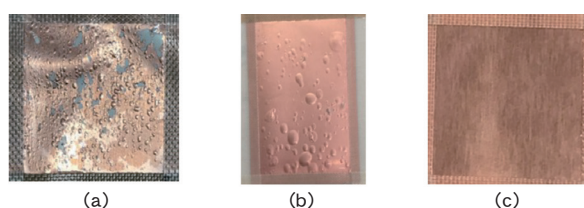


Fig.10 Appearance of samples after hydrogen charging test.
(a) As plating, (b) 150℃, 30min annealed, (c) 250℃, 30min annealed.

引用文献

- 1) 杉本薫, 大澤知徳, 河合憲一, 切中将樹,
水谷大輔, 渡邊充広, 本間英夫
:表面技術, 69 (2018), No.1, 38-45.
- 2) プリント配線板の信号導体表面処理と伝送の関係,
沖プリントエドサーキット株式会社, 2006.
- 3) 迎展彰, 吉田隆広, 吉松陽平 :WO2022/030644.
- 4) 赤松謙祐, 池田慎吾, 縄舟秀美
:日本接着学会誌, 41 (2005), No.8, 325-330.
- 5) 縄舟秀美 :表面技術, 66 (2015), No.9, 403-409.
- 6) 高德誠, 中丸弥一郎, 本間英夫, 高井治
:エレクトロニクス実装学会誌, 18 (2005), No.7,
495-502.
- 7) 赤松謙祐, 高嶋洋平, 鶴岡孝章 :表面技術,
70 (2019), No.4, 182-188.
- 8) 前川重義 :色材協会誌, 78 (2005), No.3, 131-139.
- 9) 福室直樹, 八重正治 :表面技術, 71 (2020),
No.5, 314-322.
- 10) 清水悟 :表面技術, 58 (2007), No.2, 81-86.
- 11) 飯島喜明, 平野賢一 :日本金属学会会報,
46 (1982), No.3, 285-290.
- 12) 福室直樹, 八重真治, 松田均, 深井有
:表面技術, 63 (2012), No.4, 222-226.
- 13) 吉田裕輝, 山崎貴昭, 安達貴良, 福室直樹,
八重真治, 深井有
:日本金属学会誌, 79 (2015), No.3, 78-81.
- 14) 小倉圭輔, 阿部陽介, 柴田正実 :表面技術,
66 (2015), No.6, 277-281.

Si系負極用集電体材料の開発 (Fe-Ni合金箔の脆化挙動調査と対策)

吉崎 悠真^{*1}・堀江 慎一郎^{*2}・松重 大輔^{*3}・池内 勇太^{*4}・妹尾 博^{*4}・向井 孝志^{*4}

Development of Current Collector Materials for Si-Based Anode (Investigation of Embrittlement Behavior and Countermeasures Related to Fe-Ni Alloy)

Yuma YOSHIKAZAKI, Shinichiro HORIE, Daisuke MATSUSHIGE,

Yuta IKEUCHI, Hiroshi SENO, Takashi MUKAI

Synopsis : In recent years, the electrification of automobiles has been progressing worldwide, and there is an urgent need to improve the performance of rechargeable batteries. However, when high-capacity active materials such as Si-based materials are used, the volume change accompanying charging and discharging is large, and conventional copper foil has caused problems such as the breaking and wrinkling of the current collector.

Therefore, we focused on an Fe-Ni alloy foil obtained by the electrolytic method to make the current collector thinner and stronger. By adjusting the composition of Fe and Ni and adding Mn, we found that the foil could be used as a current collector for Si-based negative electrodes even when made thin.

Key Words : lithium ion battery ; current collector of Si-based anode ; Fe-Ni alloy ; electrolytic deposition process ; suppression heat embrittlement ; thin foil

1. 緒 言

近年、環境規制を背景に、世界的に自動車の電動化(EV, PHV, HV等)が進展している。これに伴い、車載用電池の需要が高まっており、リチウムイオン二次電池(LIB)の高容量化や次世代電池の開発が急務となっている。電池市場が拡大傾向となる中で、Si(シリコン)やSiO(酸化シリコン)などのSi系活物質を使用して、現行LIBの高容量化を進める動きや、固体電解質と組み合わせた全固体電池の開発が進んでいる¹⁾。電池の高容量化を図る手段として、①電極当たりの活物質比率を高めるために集電体を薄膜化すること、②高容量の活物質を導入すること等が知られている。例えば、高容量の活物質として、Siを用いた場合、現行の活物質である黒鉛と比較して、約10倍の容量が期待される¹⁾。しかし、充放電に伴う活物質の体積変化が大きく(300%以上)、従来のポリフッ化ビニリデン(PVdF)系やスチレンブタジエンゴム(SBR)系などのバインダーでは結着力が不十分で、安定したサ

イクル特性が得られない。この対策として、アクリル系やポリイミド(PI)系などの高強度且つ高結着性を有するバインダーの適用が検討されている²⁾。しかしそれでも、高目付電極である場合や、繰り返しの充放電を行うと、集電体にも大きな応力を生じさせるため、シワや亀裂、千切れなどが発生しやすい等の課題が残されている。例えば、Cu箔上に、SiとPIバインダーからなる合材層を設けた負極では、Fig.1に示されるように、充放電後にシワが発生

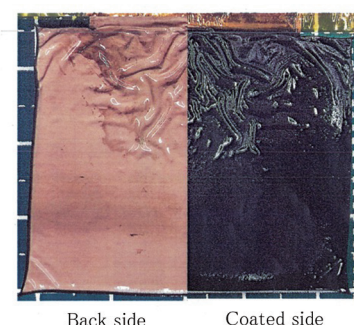


Fig.1 Appearance of copper foil (10 μ m) current collector after charge-discharge in a half cell made of 100%SiO and lithium metal.

*1 技術研究所 金属機能材研究部 薄板材料グループ

*2 技術研究所 金属機能材研究部 薄板材料グループ グループリーダー

*3 生産技術部 めっき技術グループ グループリーダー

*4 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 電池技術研究部門 電池システム研究グループ

することが確認される。そのため、集電体には充放電で破損されないほどの高い強度が求められ、強度の低いCu箔では薄膜化を困難にしていた。他方、電極製造時においては、集電体が薄くて十分な強度を有しないと、スラリーの塗工・乾燥工程中で電極が千切れたり、シワや亀裂の発生原因にもなる。そのため、集電体の薄膜化だけでなく、高強度化も同時に求められており、高強度な金属箔の開発が期待されている。

ところで、LIBの電極において集電体とは化学反応で発生する電子を集める部材であり、一般的に負極用にはCu箔が使用されている。Cu箔は電解箔と圧延箔に大別され、それぞれ長所と短所があるが、高エネルギー密度タイプのLIBにおいては、薄膜化に有利な電解箔が広く使用されている。また、FeやNiは、Cuと同様に電解法で製造することが可能である。

このような背景から、高強度でありながら薄い集電体の実現を目指すべく、電解法で様々なFe-Ni合金箔を試作し、Si系負極の集電体として検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

2.1 電解箔の作製方法

サンプルとなる電解箔の製造方法は以下の通りである。まず、目標の厚みとなるように電流密度および通電時間を設定し、酸洗処理を施したTi製の支持体上にめっきを施した。次に支持体上に形成されためっき被膜層を全体的に剥離させ、これを電解箔サンプルとした。Fe-Ni合金箔のめっき浴としては、ニッケルイオン、鉄イオン、マンガンイオンの濃度を適正に調整し、応力緩和剤と錯化剤を所定量添加したものを使用した。

2.2 電池の作製および電池特性評価

Si系活物質としてSiO₂（酸化シリコン）を用いた負極を作製し、以下に示す方法で電池の性能評価を行った。負極は、SiO₂、アセチレンブラック（AB）、気相成長炭素繊維（VGCF）、ポリイミドバインダー（PI）を固形分の組成比が79:2:1:18wt%となるように混錬したスラリーを電解箔サンプルに塗工し、ガラスチューブオープンで乾燥（真空雰囲気下300℃12時間）させて作製した。負極の単位面積あたりの可逆容量は3mAh/cm²とした。この負極を4×4cmにカットし、Niリード線（10cm×0.4cm×厚み0.1mm）を負極の一辺に溶接して試験極とした。電池には、作製した試験極と、対極として金属リチウム、セパレーターとしてポリオレフィン系微多孔膜（セルガード製、セルガード#2325）とガラスフィルター（アドバンテック製、GA-100）を重ね合わせたもの、電解液として1M LiPF₆/EC（エチレンカーボネート）:DEC（ジエチレンカーボネート）=1:1 vol.にVC（ビニレンカーボネート）を1wt%添加したものをを用いた。電池の外装体として

はアルミラミネートを使用し、これをドライ環境下（露点約-70℃）で、真空密閉することで電池セルを作製した。充放電試験は30℃環境下で充放電試験を実施した。カットオフ電圧0.001～1.0V、0.1C率充放電を2サイクル実施後、0.5C率充放電を繰り返す条件で行った。また、SOC（充電率）として、0～100%（完全放電、満充電）と20～70%（容量規制）の2パターンを実施した。

2.3 試験電極の熱処理温度

塗工プロセスで電極を製造する場合、スラリーに含まれる有機溶媒や水を気化除去するために電極を乾燥することが好ましい。現行のLIBに広く使用される黒鉛負極では、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（PVdF）やスチレンブタジエンゴム（SBR）を用い、80～160℃程度で乾燥させることが一般的である。しかし、体積変化が大きいSi系活物質を用いた場合、初回の充電時に生じる大きな体積膨張に耐えられず、集電体から剥離することがある。そこで、結着力と機械強度に優れるポリイミドバインダーの適用が検討されているが、ポリイミドバインダーは脱水反応とイミド化反応のために200～400℃の高温熱処理を要する。そのため、乾燥工程後の電解箔の物性を評価するために、以下の熱処理を行った。真空雰囲気下での均熱温度は300℃/450℃/600℃、均熱時間は12hr、昇温速度は10℃/minとして熱処理を実施した。

2.4 電解箔に含まれる成分分析

2.4.1 鉄（Fe）およびニッケル（Ni）含有率の

測定方法

電解箔を硝酸溶液（15%硝酸:30%塩酸=3:1）に溶解し、誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP-AES）により、鉄とニッケルの含有量を測定した。含有率（wt%）は、鉄とニッケルそれぞれの含有量を電解箔全体の重量で除することで算出した。

2.4.2 マンガン（Mn）含有率の測定

電解箔を硝酸溶液に溶解させて、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）により、マンガンの含有量を測定し、電解箔の重量を基にしてマンガンの含有率（wt.ppm）を算出した。

2.5 引張特性評価

JIS Z 2241に準拠した引張試験により、機械的強度（引張強度）を測定した。測定条件は室温（20～25℃）で、引張速度を1mm/minに設定して実施した。試験片は5×100mmの短冊状に加工したものをを用いた。

また、ビデオ式非接触伸び計を用いて標点間の移動距離（変位）を測定し、下記の式から伸びを算出した。

$$(\text{標点間の移動距離 (変位)} / \text{原標点間距離}) \times 100$$

2.6 耐折性評価 (MIT 試験)

電解箔の耐折曲げ強さを JIS P 8115:2001 に準拠して測定した。試験条件として、試験速度 175cpm, 折り曲げ角度 135°, 荷重 0.1kgf とし、耐折曲げ強さ測定を行い、電解箔が破断するまでの回数を求めた。チャックの先端 R は 0.38mm, 試験片のサイズは 15 × 100mm とした。

3. 結果

3.1 Ni 箔および Fe-Ni 合金箔の充放電試験

Si 系活物質を適用する際にも、負極集電体として使えるようにするために、薄くて高強度な材料の選定を行った。Fig.2 に各材料の引張試験結果を示す。Cu 箔に比べて、Ni 箔や Fe-Ni 合金箔の方が高強度であることが分かり、Ni 箔と Fe-Ni 合金箔 (箔厚み 4 μm) を用いた SiO 負極の充放電試験 (100%SiO 適用) を実施した。充放電試験後の集電体外観を Fig.3 に示す。より強度の高い Fe-Ni 合金箔の方が千切れ度合いが小さかったが、Fe-Ni 合金箔で検討を進めるため、詳細に千切れの原因を調査することとした。

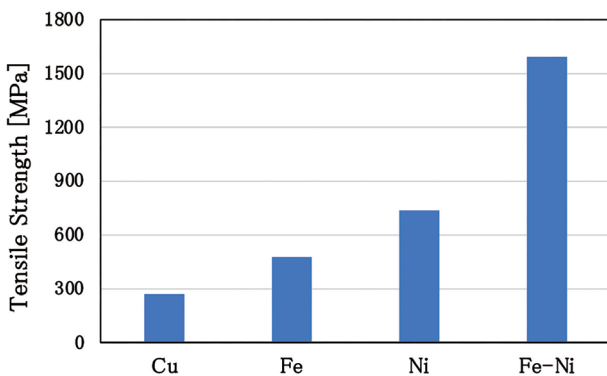


Fig.2 Results of tensile test.

3.2 Fe-Ni 合金箔の千切れ原因調査

高強度な材料である Fe-Ni 合金箔においても、薄膜化した場合には充放電後に千切れが生じることが観察された。この現象は、電池の製造工程における電極スラリーの乾燥工程が集電体を与える影響に起因していると考えた。そこで、熱による影響を調査した。

Fig.4 の (A) に 300℃ で、(B) に 600℃ でそれぞれ 1 時間熱処理した Fe-80%Ni 合金箔の外観写真を示す。600℃ で熱処理した合金箔は脆くなっており、触れるだけで崩れるほどの状態になった。

Fig.5 の (A) に Cu 箔の引張試験結果、(B) に Fe-80%Ni 合金箔の引張試験結果を示す。Cu 箔では、熱処理の温度が高いほど引張強度は低下し、伸び率は増加しており、軟質化しているのに対して、Fe-Ni 合金箔では 300℃ 以上で著しい引張強度、伸び率の低下がみられた。上記の結果から、Fe-Ni 合金箔は乾燥工程の加熱による脆化が原因で強度が著しく低下し、充放電による活物質の体積膨張収縮に耐えられなくなった結果、千切れた可能性が高いと考えられる。

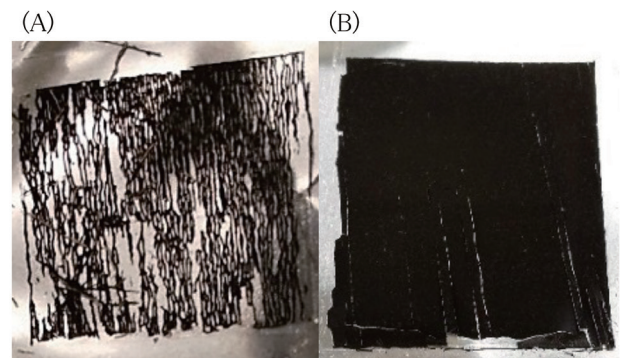


Fig.3 Appearance of (A) Nickel foil (4 μm) and (B) Fe-Ni alloy foil (4 μm) current collector after charge-discharge in a half cell made of 100%SiO and lithium metal.

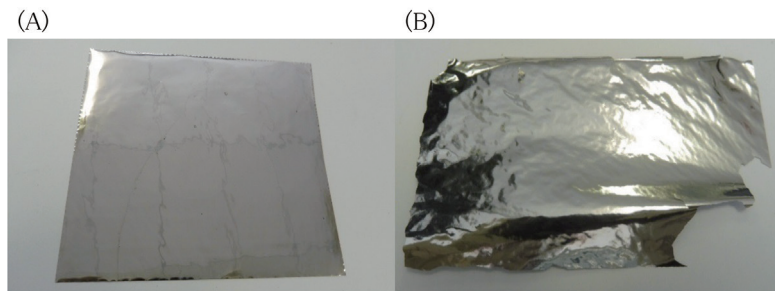


Fig.4 Fe-80%Ni alloy foil after heat treatment for 1 hour at (A) 300℃ and (B) 600℃.

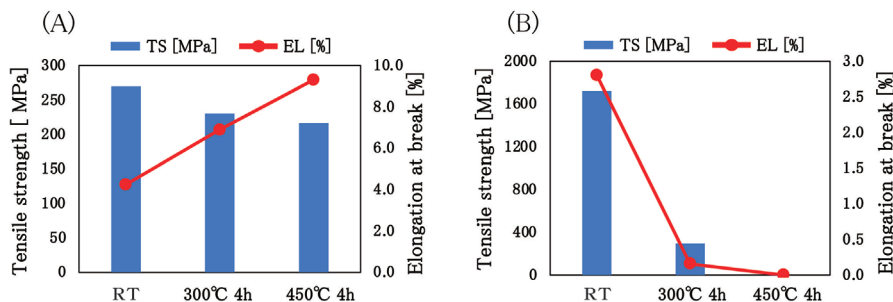


Fig.5 Results of tensile test of (A) Copper foil and (B) Fe-80%Ni alloy foil.

3.3 脆化の原因調査

脆化の原因を調査するため、熱処理したFe-Ni合金箔の断面をエネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)で分析した。Fig.6に600℃で1時間熱処理した後のFe-60%Ni合金箔の断面をEDS分析したものを示す。熱処理後の合金箔では赤丸で記した箇所には硫黄(S)が検出されており、結晶粒界に沿って偏析していた。充放電後に合金箔が千切れてしまう原因として、熱処理で硫黄が結晶粒界に凝集・偏析することで粒界脆化したと推測される(硫黄脆化と呼ばれる)。硫黄はめっき皮膜の応力緩和剤であるサッカリンナトリウム($C_7H_4NNaO_3S$)に由来した成分であり、この応力緩和剤は合金箔作製に必要不可欠な添加剤である。このため、箔中に硫黄が含まれた状態でも熱処理による脆化を抑制する方法が求められた。

3.4 脆化対策

硫黄脆化を抑制するため、マンガンを追加して硫化マンガンを形成し、粒界への偏析を防ぐことで脆化を抑制する技術が鉄鋼材料分野で広く知られている。そこで、脆化対策としてめっき浴に塩化マンガン4水和物(以下、塩化マンガン)を追加した箔を作製した。Table 1に塩化マンガンめっき浴に添加した際のFe-Ni合金箔中のマンガン含有率を測定した結果を示す。塩化マンガンの添加量が多いほど箔中のマンガン含有率は増加した。また、ニッケル割合が80%の場合はマンガン含有率が著しく減少した。Fig.7にめっき浴に塩化マンガンを追加していないFe-60%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性、Fig.8にめっき浴に塩化マンガン20g/L

添加したFe-60%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性を示す。塩化マンガン未添加の合金箔は千切れており、わずか数サイクルの内に容量が0となった。塩化マンガン20g/L添加した合金箔は充放電後で千切れておらず、サイクル特性も良好な結果となっていた。マンガン添加により脆化が抑制された原因として、次の2つの要素が考えられる。1つ目の要素として、硫黄(S)との結合力が強いMnを追加することによりMnSを形成させ、Fe中に固溶するS量、すなわち粒界のS量を減少させる作用が働いていると推察される。2つ目の要素として、硫黄は粒界偏析エネルギーが低いため(表面偏析が安定)、粒界結合エネルギーが負になり、表面を作りやすい状態つまり粒界脆化作用を示す。一方、マンガンは粒界結合エネルギーが正になり、粒界強化作用を持つため、マンガンが粒界偏析することで粒界結合エネルギーを増加させるので、硫黄による粒界脆化を抑制していると推察される³⁾。

Fig.9にめっき浴に塩化マンガンを追加していないFe-80%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性を示す。Fig.10にめっき浴に塩化マンガン20g/L添加したFe-80%Ni合金箔の充放電後の外観写真及び充放電サイクル特性を示す。Fe-80%Ni合金箔については塩化マンガンが含まれていても千切れていた(目視判断としてFig.9の塩化マンガン未添加のものと比較するとわずかに緩和傾向あり)。ニッケル割合が多くなると千切れが大きくなっていることから、熱処理による脆化は硫黄だけでなく、鉄とニッケルの組成の影響もあると考えられる。

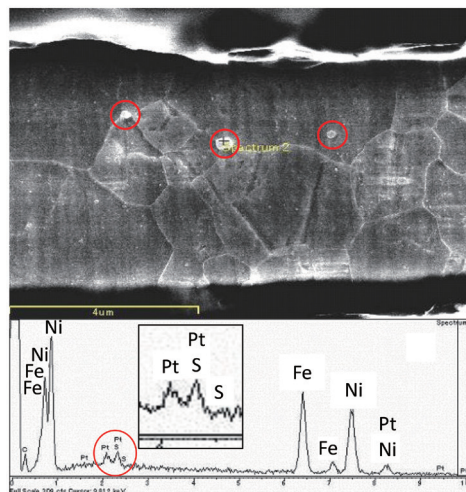


Fig.6 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) analysis result of Fe-60%Ni alloy foil after heat treatment for 1 hour at 600℃.

Table 1 Amount of Mn contained in Fe-Ni alloy foil when $MnCl_2$ was added to the plating solution.

Sample	Amount of $MnCl_2$ added [g/L]	Amount of Mn contained in foil [wt.ppm]
Fe-80%Ni	20	90
Fe-70%Ni	20	440
Fe-60%Ni	3	67
Fe-60%Ni	20	390

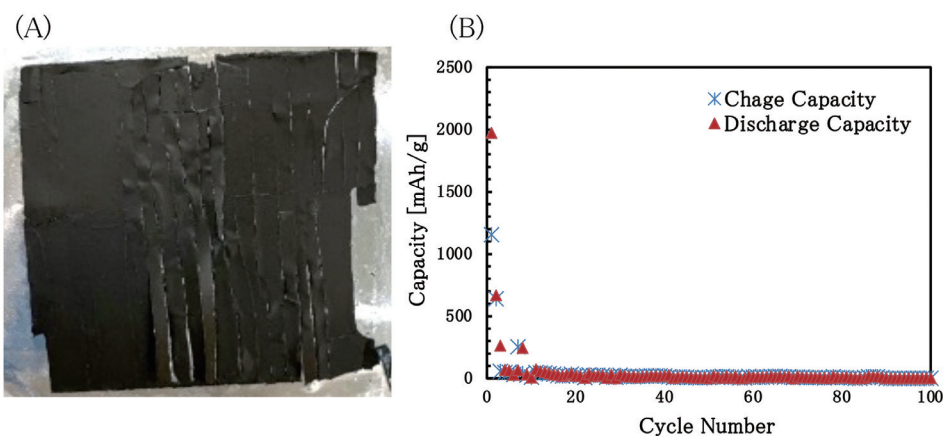


Fig.7 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-60%Ni alloy foil ($6\ \mu\text{m}$) .
(A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

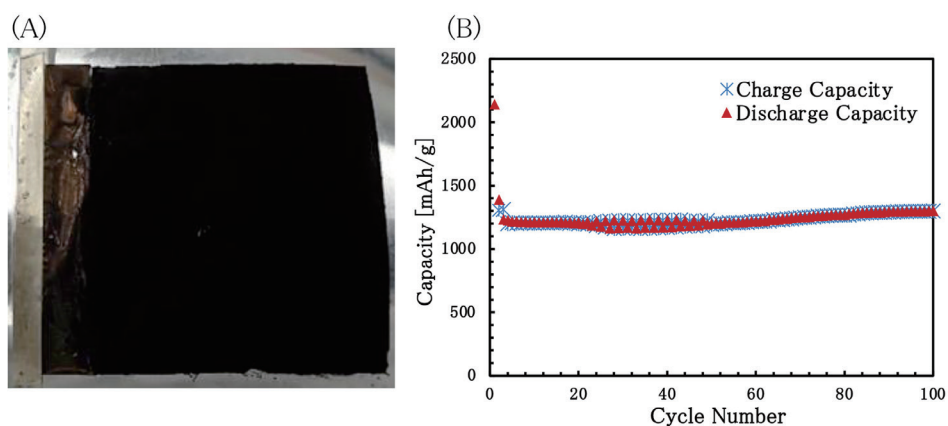


Fig.8 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-60%Ni alloy foil ($6\ \mu\text{m}$) with 20g/L of MnCl_2 added. (A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

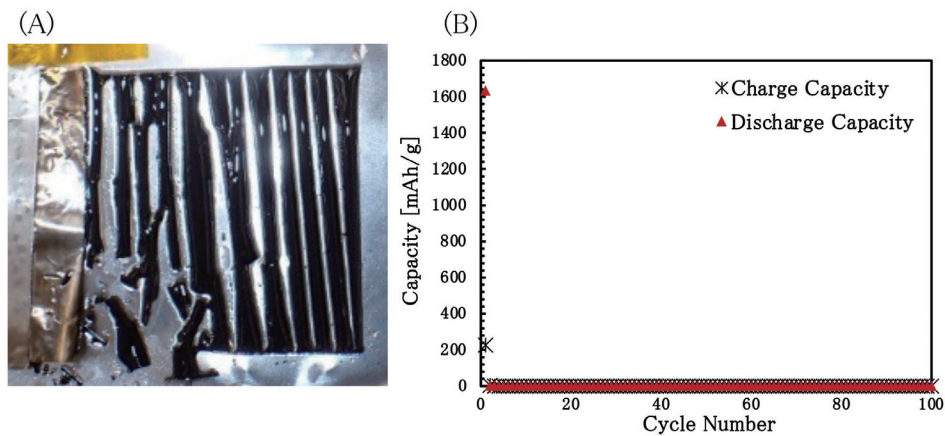


Fig.9 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-80%Ni alloy foil ($6\ \mu\text{m}$) .
(A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

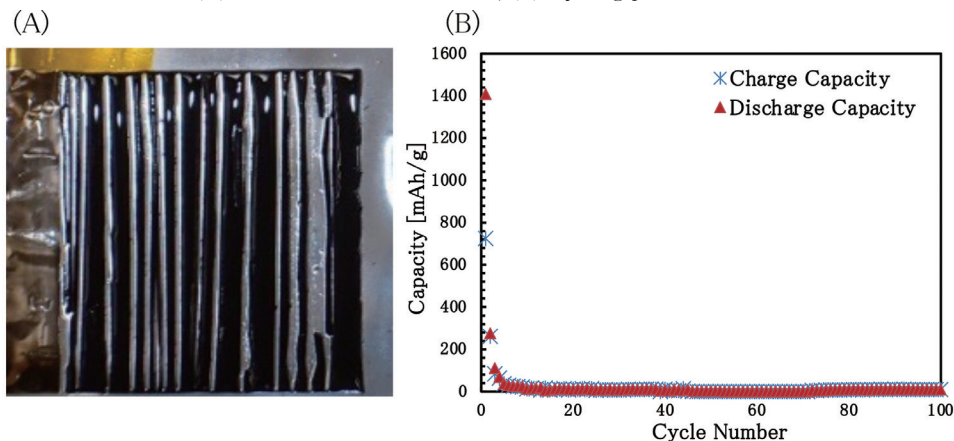


Fig.10 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal on Fe-80%Ni alloy foil ($6\ \mu\text{m}$) with 20g/L of MnCl_2 added. (A) Current collector after test, (B) Cycling performance.

3.5 鉄, ニッケル組成の影響

Fig.11 に鉄, ニッケルの組成を変えた合金箔の引張試験結果を示す (塩化マンガン無添加). Fe-80%Ni 合金箔は熱処理後, 引張強度と伸びが著しく低下した. これに対して, Fe-60%Ni 合金箔やFe-15%Ni 合金箔は熱処理による引張強度の低下は見られず, 伸びに関してはFe-80%Ni 合金箔に比べて低下が抑えられていた. Fe-15%Ni 合金箔については製箔時の残留応力が小さいため, 応力緩和剤であるサッカリンナトリウム添加は不要で, 熱処理による引張強度や伸びの低下が抑えられていたのは, 箔中に硫黄を含有していないためと思われる. 上記より, 熱処理によるFe-Ni 合金箔の脆化には鉄の含有率と箔中に共析した硫黄が影響していることが分かった.

Fig.12, Fig.13 に300℃, 12 時間の条件で熱処理したFe-80%Ni 合金箔およびFe-60%Ni 合金箔のFIB 断面観察結果を示す. Fe-60%Ni 合金箔よりもFe-80%Ni 合金箔の方が熱処理後の結晶粒が大きいことが分かった. Fe-80%Ni 合金箔の方が脆化の影響が大きい理由としては, 結晶粒が大きいと粒界面積が小さくなり, 硫黄の粒界偏析による影響を受けやすくなったため, 粒界すべりが生じやすくなったからであると推察される.

3.6 電池評価

次に, めっき浴中への塩化マンガン添加や鉄とニッケルの組成制御を行ったサンプルで電池評価を行った. Table 2 にSiO₂ を100% 適用した場合の電池評価 (半電池) の結果を示す. 評価基準として, サイクル特性が良好なもの (充放電試験後で集電体に千切れやシワがないもの) を「○」, サイクル特性が不安定なもの (集電体の一部に千切れやシワがあるもの) を「△」, サイクル特性が維持できていないもの (集電体に千切れやシワがあるもの) を「×」としている.

集電体に対してより高負荷となるような条件SOC0-100% で充放電試験を実施した場合, 厚み6μm 以下では純鉄箔や, マンガンを含有しない箔は, いずれも千切れていた. また, ニッケル割合が80% 以上の箔ではマンガンを含有するNo.2 (Fe-80%Ni-Mn) でも千切れていた. 一方, No.8 (Fe-60%Ni-Mn) は厚み6μm でも千切れやシワ, 亀裂はなく, サイクル特性も良好な結果となった. 前述したように, マンガン添加による硫黄脆化抑制効果による影響が大きいものと考えられる. また, 電池容量をSOC20-70% に規制した場合は, No.9 (Fe-60%Ni-Mn) の4μm でも上記のような問題は確認されなかったことから, 集電体としての使用が可能であると示唆される.

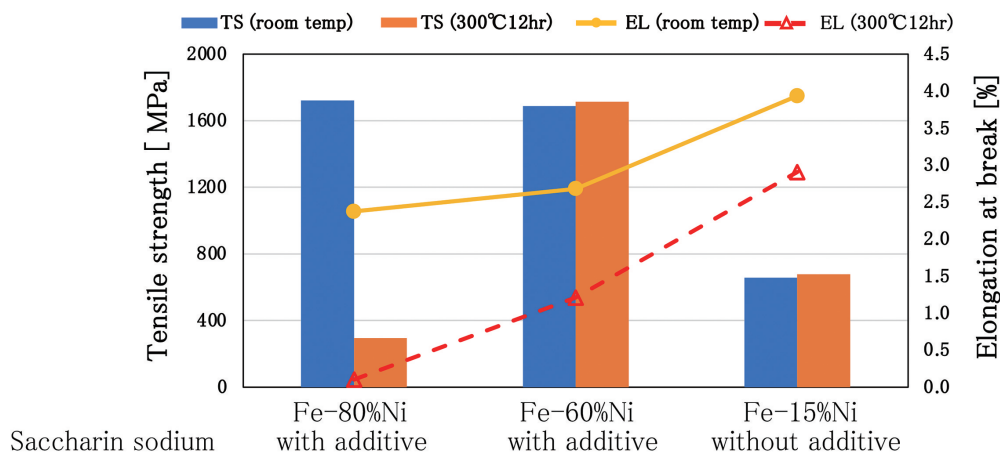


Fig.11 Results of tensile test of Fe-Ni alloy.

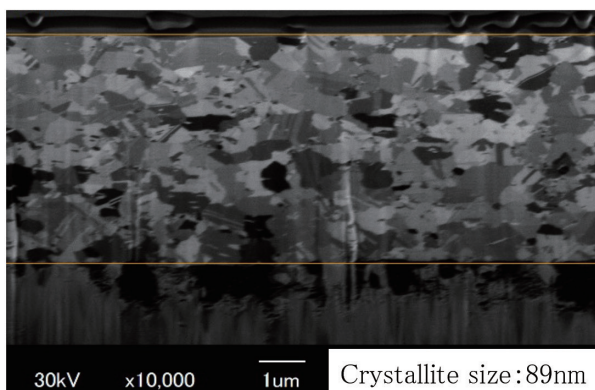


Fig.12 Cross-sectional view of Fe-80%Ni alloy after heat treatment for 12 hours at 300°C.

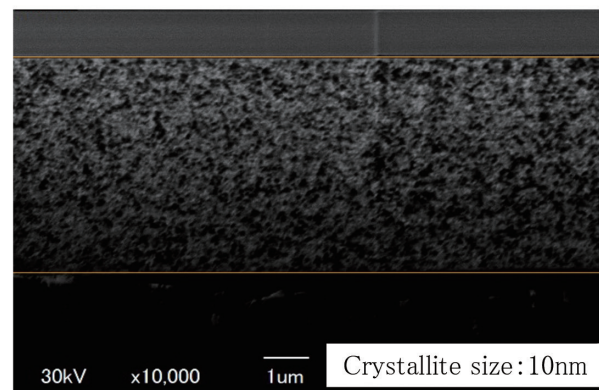


Fig.13 Cross-sectional view of Fe-60%Ni alloy after heat treatment for 12 hours at 300°C.

Table 2 Charge-discharge results obtained from a half-cells made of 100%SiO and lithium-metal.

No.	Sample	Amount of MnCl ₂ added [g/L]	Amount of Mn contained in foil [wt.ppm]	Thickness [μm]	SOC0-100%		SOC20-70%	
					Cycling performance	Current collector after test	Cycling performance	Current collector after test
1	Fe-80%Ni	0	0	6	×	×	—	—
2	Fe-80%Ni	20	90	6	×	×	△	×
3	Fe-70%Ni	0	0	6	—	—	○	×
4	Fe-70%Ni	20	440	6	△	△	—	—
5	Fe-70%Ni	20	440	4	—	—	○	×
6	Fe-60%Ni	0	0	6	△	△	○	○
7	Fe-60%Ni	0	0	4	—	—	○	×
8	Fe-60%Ni	20	390	6	○	○	○	○
9	Fe-60%Ni	20	390	4	△	×	○	○
10	Fe100	0	0	6	×	×	○	△

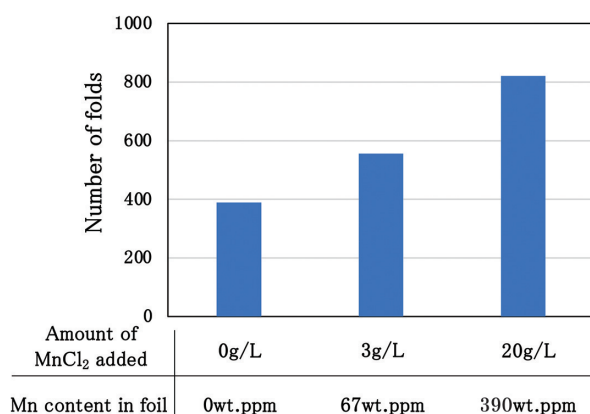


Fig.14 Results of MIT folding endurance test of Fe-60%Ni alloy before heat treatment.

3.7 MIT 試験

マンガンを添加することで材料の強靱性が向上することが鋼材の分野では一般的に知られており、電解箔製造時や電池製造時に、箔の強靱性が求められる場合がある。紙、プラスチックフィルム、フレキシブルプリント配線基板等の薄物材料の耐久性を評価する手法に、一定荷重下で試料を繰り返し屈曲させるMIT 試験があり、箔の強靱性を疑似的に評価した。

Fig.14 に熱処理前のFe-60%Ni 合金箔について、マンガン含有率別の耐折回数を示す。マンガン含有率が高くなるにつれて耐折回数は増加した。熱処理前に耐折性が向上した原因として、Fe-Ni 合金のような金属間化合物は構成原子の原子半径の違いから、構造内に周期的な応力場を内包すると考えられるが、マンガン添加により、強く歪んだ空孔位置への配置が生じたり、鉄やニッケルとの置き換えが生じたりすることで、内包する応力場の緩和が促進されて結晶構造が安定化することが推察される。

4. 結 言

リチウムイオン電池の高容量化を目的として、集電体の薄膜化や高容量活物質の導入が行われている。このため、集電体の強度を向上させることは重要である。そこで、Fe-Ni 合金箔に注目したが、充放電後に千切れる場合があった。この千切れが起こる原因を調査し、次世代リチ

ウムイオン電池向けの高容量負極用集電体としての可能性を検討した結果を以下に示す。

i) SiO とポリイミドバインダーを用いた場合、スラリー塗工後に、200℃以上の熱処理が求められる場合がある。集電体としてFe-Ni 合金箔を用いる場合で、300℃以上の熱処理を施すと合金箔中の硫黄や、鉄とニッケル比率によっては脆化が起き、箔の強度が著しく低下する（硫黄脆化）。

ii) 硫黄脆化を抑制するためには、めっき浴中へのマンガンの添加と、鉄とニッケルの組成制御が有効であった。特に、ニッケルの割合が50～60%の合金箔中にマンガン含有させることで、SiO 負極の集電体の厚さが6μm でも、SOC0-100%で使用することができた。また、SOC20-70%に制御する場合においては集電体の厚さを4μm にまで薄くしても、充放電で千切れることはなかった。

iii) マンガンを添加していないFe-Ni 合金箔と比較したところ、マンガンを添加したものは耐折性が向上していた。マンガン添加による脆化抑制効果以外にも、副次効果として電解箔製造時や電池製造時のハンドリング性が向上することが期待される。

以上の知見より、体積変化が大きい活物質（SiO）を用いた負極用集電体として、高強度なFe-Ni 合金箔が優れていることが示唆された。中でも、鉄とニッケルの組成を最

適化し, さらにマンガンを含有させることで, 電池作製時の乾燥工程の熱処理による集電体脆化を抑制できた. 今後, 薄膜集電体としての適用が期待される.

引用文献

- 1) 株式会社富士経済 : 2022 次世代電池関連技術・市場の全貌, (2022).
- 2) 森田晋也 : R&D 神戸製鋼技報, 71 (2021), No.1, 3-7.
- 3) 斉藤誠, 向井孝志 : 電気化学, 91 (2023), No.4, 392-396.

冷間タンデム圧延におけるヒートスクラッチの抑制による生産性向上

外山 潤哉^{*1}・佐伯 一寛^{*2}・入江 毅^{*3}

Productivity Improvement by Reducing Heat Scratches in Cold Tandem Rolling

Junya TOYAMA, Kazuhiro SAEKI, Tsuyoshi IRIE

Synopsis : Heat scratches that occur in cold tandem rolling not only severely damage steel strip appearance, but also significantly reduce cold rolling process productivity. No. 2 cold tandem rolling mill (No. 2TM) in Kudamatsu plant is composed of five cold rolling mills with a maximum rolling speed of 2137mpm, using a base palm oil and an additive as rolling lubricants. In recent years, steel strips for can materials have become increasingly harder and thinner, and improving productivity by reducing the heat scratches is a major task for rolling engineers. In this study, the authors conducted two types of actual rolling tests for improving the No. 2TM productivity, and obtained the following two findings:

- Heat scratches can be suppressed without lowering productivity by changing the additive, which is used for the base oil, from the type using a flocculating agent to the type using an extreme pressure agent to reinforce the oil film in the roll bites.
- Calculations of strip temperatures and oil film thickness equivalents for each stand reveal that #3STD and #5STD are disadvantageous for heat scratches. Reducing heat scratches in #3STD and #5STD require considerations of an optimal reduction distribution.

Key Words : heat scratch ; rolling lubricants ; additive ; reduction distribution

1. 緒 言

近年、当社における冷間タンデム圧延機への要求は、ストリップの薄肉・硬質化に代表される需要構成の変化への対応、耐モトリング性に代表される板表面品質向上、および生産性向上の3点に大別される。

冷間タンデム圧延機の実産性向上を阻害する大きな要因としてヒートスクラッチが挙げられる。冷間圧延において潤滑や冷却が不足すると、ロールバイト内が高温となり、ある温度を超えると局所的に油膜切れが生じることがある。油膜切れによりワークロール（以下WR）とストリップが金属接触すると、WRとストリップに焼き付きが生じ、そのまま圧延を継続すると焼き付き疵が成長してストリップの表面品質に悪影響を及ぼしてしまう。このような現象により発生した焼き付き疵をヒートスクラッチと呼

ぶ。ラインオペレーターはヒートスクラッチを発生させないようにしつつ生産性を上げる操作を行っているが、ひとたびヒートスクラッチが発生すると生産性が著しく低下してしまう。具体的には、Fig.1に示すようなWRの焼き

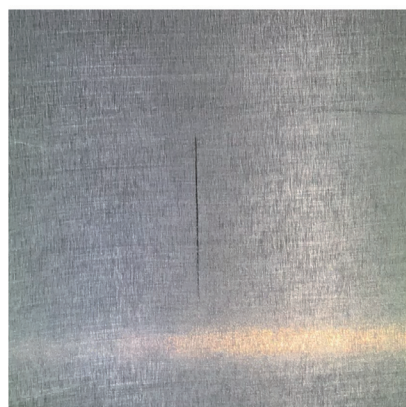


Fig.1 Photo of heat scratch on the WR surface.

*1 生産技術部 圧延技術グループ

*2 冷延鋼板工場 冷延課 冷圧係 係長

*3 生産技術部 圧延技術グループ グループリーダー

付き疵（ヒートスクラッチ）がストリップに転写すると、ストリップ表面外観が大きく損なわれることから、後続コイルへの被害を最小限に抑えるために、ヒートスクラッチが発生した圧延スタンドのWRの手入れやWRの組替を行う必要がある。また、ヒートスクラッチ発生に気づいてからWRの手入れや組替のような対処を行うまでにヒートスクラッチが成長し、有害欠点になることも多いことから、ロールバイト内の温度上昇を抑制するために20～30%程度の減速作業が行われることも多く、これらが生産性を著しく低下させる大きな理由となっている。従って、ヒートスクラッチの発生を防止できれば、生産性向上に寄与できる。なお、ヒートスクラッチはロールバイト内の圧延潤滑状態に強く依存し、仕上げ厚の薄ゲージ化および材料の硬質化が進むと更に顕著になる。

近年、実際の操業現場において仕上げ厚の薄ゲージ化および材料の硬質化が更に進んでおり、生産性向上を継続するのも難しくなっている。この課題に対して、当社No.2冷間タンデム圧延機（No.2TM）において検討を行った。No.2TMはFig.2に示す5基連続の完全連続冷間圧延ラインで、最高圧延速度は2137mpmと高速圧延が可能な薄ゲージ用ラインとなっている。高速ラインのため、ラインスピードの減速や、ライン停止につながるトラブルが発生すると生産性は著しく低下してしまう。

本報における生産性向上の手段として、2つの手段を用

いることとした。初めに圧延機全体の潤滑性を向上させるため、圧延油添加剤の変更を行った。次にヒートスクラッチの発生しやすいスタンドの圧延負荷を軽減するような圧延負荷配分の調整を行った。

2. 圧延油添加剤の変更による生産性向上

2.1 圧延油添加剤の一般性状および性能

圧延油添加剤は、圧延潤滑性や耐焼付き性向上などを目的としてベース油に対し添加されるもので、目的に応じた成分が配合される。No.2TMで従来使用される添加剤Aには、凝集タイプのカチオン系界面活性剤が配合されている。ノズルから噴射されてストリップに付着したエマルションは、界面活性剤の凝集効果によってストリップへの付着直後に水と分離して凝集し、圧延油膜となってストリップ上に形成されることを特徴としている。一方で調査に用いた添加剤Bは、乳化タイプのアニオン系界面活性剤が配合されている。エマルション粒径が小さく均一に保持され、圧延油をストリップに均一にプレートアウトさせることができ、耐モトリング性に優れる。また、添加剤Bには油性向上剤、極圧添加剤を配合することで、幅広い温度域で油膜強度を向上できるため、硬質材等の難圧延材作業において耐焼付き性を向上することが可能となる。

添加剤Aと添加剤Bの耐焼付き性能を比較するた

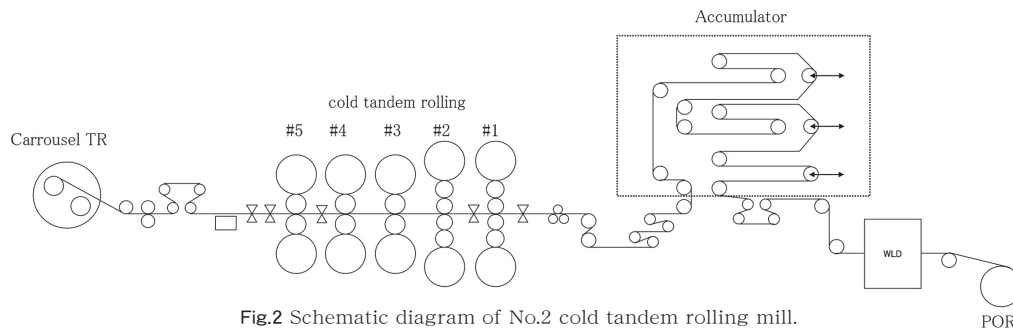


Fig.2 Schematic diagram of No.2 cold tandem rolling mill.

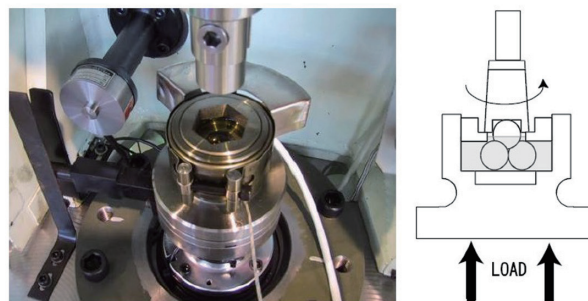


Fig.3 Four-ball extreme-pressure lubricant tester.

Table 1 Test condition for lubricant tester.

Experimental oil	Oil temperature	Rotational speed	Initial load	Load speed	Test steel balls
Neat	50℃	500rpm	200N	20N/sec	1/2inch SUJ2

め、高速四球式摩擦試験機 (Fig.3) を用いた耐圧荷重測定試験を実施した。実験条件をTable 1 に示す。実験の結果、添加剤A が低い荷重で焼き付いたのに対し、添加剤B は装置限界荷重 (添加剤A の約7 倍) まで焼き付くことはなく、良好な耐焼き付き性を示した。

2.2 圧延油添加剤の変更結果

ラボ試験において良好な耐焼き付き性を示した添加剤B を用いて、No.2TM で実機圧延を行い、ヒートスクラッチ発生率および生産性について、添加剤A との比較を行った。

2.2.1 供試材

ヒートスクラッチ発生率および生産性の評価を効率的に行うため、Table 2 に示すヒートスクラッチの発生しやすい硬質かつ薄ゲージ仕上げを供試材とした。

2.2.2 試験結果 (少量試験)

No.2TM の第5 スタンドの圧延荷重と第4/5 スタンド

Table 2 Specification of rolling material.

Steel grade	Hot coil gauge	Finish gauge	Reduction ratio	Width	Number of coils
Medium carbon steel	1.8mm	0.2mm	88.9%	950mm	10

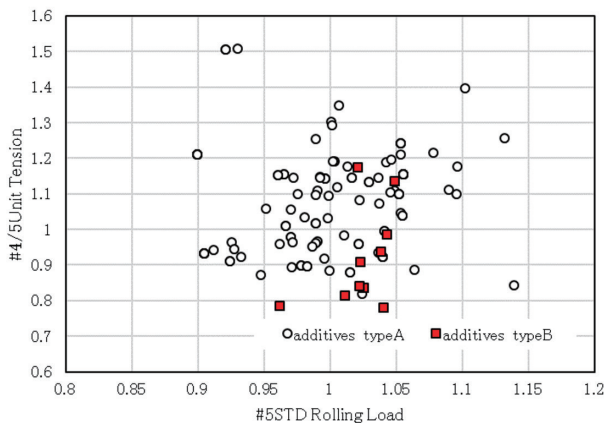


Fig.4 Relationship between #4/5tension and #5STD rolling load.

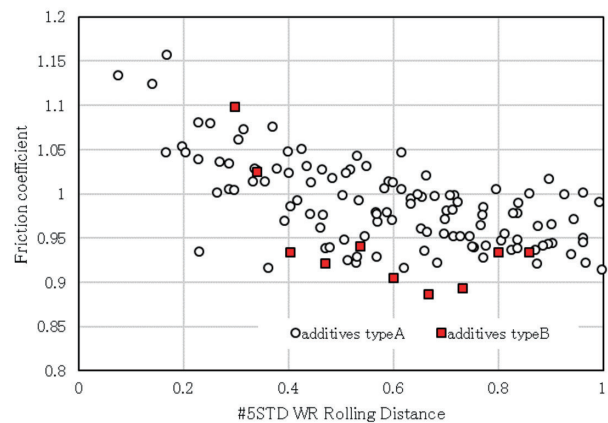


Fig.5 Variation of friction coefficient in #5STD.

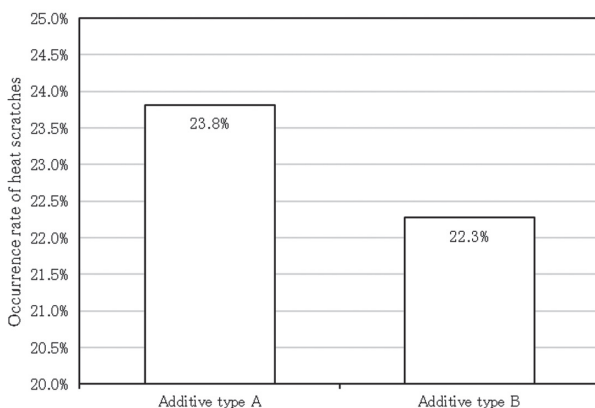


Fig.6 Effect of additive type on heat scratch.

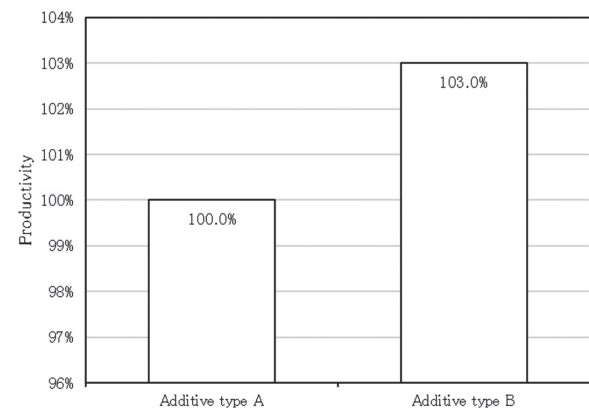


Fig.7 Effect of additive type on productivity.

剤Bを用いることで生産性が3.0%向上している。高速ラインであるNo.2TMにとって3.0%の生産性向上は大きな成果である。以上より、添加剤Bを用いることでヒートスクラッチを抑制しつつ、生産性を向上できることが確認された。

3. 圧延条件の変更による生産性向上

3.1 ヒートスクラッチに不利なスタンドの特定

圧延条件の変更を検討するにあたり、より効果的な変更を行うためにヒートスクラッチに不利なスタンドを特定し、当該スタンドの圧下率を軽減することとした。なおヒートスクラッチは圧延機の後段に行くほど発生率は高くなると推察され、No.2TMでは実際に第5スタンドのヒートスクラッチ発生率が最も高くなっているが、単純に第5スタンドの負荷を低減して他のスタンドのヒートスクラッチ発生率を悪化させることは避けた。ここでは各圧延スタンドにおける潤滑状況を把握する上で、どのスタンドがヒートスクラッチに不利なスタンドであるかを推定する一つの手段として、中島ら¹⁾の冷間タンデム圧延における熱的挙動シミュレーションと水野²⁾の油膜厚み当量の試算を行った。

試算には第5スタンドでヒートスクラッチの発生しやすい圧延条件を用いた。使用される材料仕様をTable 3に示す。なお、使用されるロール径などの寸法や圧下率、速度等、本シミュレーションに使用する他の情報については割愛する。

3.1.1 ミル内のストリップ温度状態

本モデルでは圧延中のストリップ温度を各スタンドにおけるロールバイト内での加工および摩擦発熱、スタンド間と第5スタンド出側の冷却によって表現できる。ロールバイト内での加工による熱量は式3-1-1、摩擦熱量は式3-1-2となる。式3-1-1は単位時間あたりに発生する熱量を表しており、式3-1-2は単位長さあたりに発生する熱量を表している。

$$q_k = \frac{1}{J} * V * K_m * \ln \varepsilon \quad \dots(3-1-1)$$

$$q_f = \frac{2}{J} * K_m * R * \Delta h(0.07 + 1.32r) * \mu * \sqrt{\frac{R}{h_1}} \quad \dots(3-1-2)$$

ここで、 q_k :加工熱量 (cal/sec), q_f :摩擦熱量 (cal/m), J :

熱の仕事当量 (J/cal), V :板体積速度 (m^3/sec), K_m :平均変形抵抗 (N/mm^2), $\ln \varepsilon$:対数ひずみ, R :WR半径 (mm), R' :扁平WR半径 (mm), $\Delta h = h_1 - h_2$:板厚変化量 (mm), h_1 :入側板厚 (mm), h_2 :出側板厚 (mm), r :圧下率, μ :摩擦係数を表す。

次に、熱容量 $C = m c$ を用いて各式を変形すると加工発熱を表す式 3-1-3、摩擦発熱を表す式 3-1-4 となる。

$$T_k = \frac{1}{J} * \left(\frac{1}{m \cdot c} \right) * V * K_m * \ln \varepsilon * s \quad \dots(3-1-3)$$

$$T_f = \frac{2}{J} * \left(\frac{1}{m \cdot c} \right) * K_m * R * \Delta h(0.07 + 1.32r) * \mu * \sqrt{\frac{R}{h_1}} * l \quad \dots(3-1-4)$$

ここで c :材料比熱 ($\text{cal}/\text{g} \cdot ^\circ\text{C}$), m :圧延重量 (g), T_k :加工発熱 ($^\circ\text{C}$), T_f :摩擦発熱 ($^\circ\text{C}$), s :ロールバイト内の圧延時間 (sec), l :接触弧長 (mm) を表す。

また、対数ひずみ、および板体積速度を導出するために用いた式は以下の通りである。

$$\ln \varepsilon = \ln \frac{h_1}{h_2}$$

$$V = h_2 * w * V_R$$

ここで w :板幅 (mm), V_R :WR周速 (mpm) を表す。

なお、摩擦係数 μ は Bland&Ford の圧延荷重式から逆算し、扁平ロール半径 R' は Hitchcock の式を用いて導出した。平均変形抵抗 K_m は、加工硬化特性・歪速度依存性・温度依存性に関し実験的に求められた回帰式を用いロールバイト内の平均値として表すことができる。

スタンド間および第5スタンド出側での冷却はニュートンの冷却法則より式 3-1-5 となる。

ここで T , T_a :板温度 ($^\circ\text{C}$), T_c :クーラント温度 ($^\circ\text{C}$),

$$T = T_a + (T_c - T_a) * e^{-\alpha(\Delta t)} \quad \dots(3-1-5)$$

$$\alpha = 2\alpha/\rho ch$$

α :熱伝達係数 ($\text{cal}/\text{mm}^2 \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$), ρ :材料密度 (ton/m^3), Δt :時間増分 (sec) を表す。また、 $\Delta t = t - t'$ とすると、 T_a は t' 時の板温度である。

以上のモデル式とTable 3のコイル条件から各スタンドにおける加工発熱、摩擦発熱による板温度上昇および、スタンド間と第5スタンド出側における冷却状態を計算した。第1スタンド入側からテンションリールまでのスト

Table 3 Specification of rolling material for evaluating heat scratch occurrence.

Steel grade	Hot coil gauge	Finish gauge	Reduction ratio	Width
Medium carbon steel	1.8mm	0.171mm	90.5%	835mm

リップ温度変化をFig.8に示す。なお、第1スタンド入側からテンションリールまでの距離とストリップ温度は最大値を1、最小値を0として無次元化した。

熱的挙動シミュレーションを用いて圧延中のストリップ温度を解析した結果、以下のことが明らかになった。

- ヒートスクラッチが発生した第5スタンドと、ヒートスクラッチが発生していない第3スタンドのストリップ温度が相対的に高い。

以上のストリップ温度の解析から、ロールバイト内で高温になることで発生するヒートスクラッチは、第3スタンドおよび第5スタンドで発生しやすい傾向にあることが示唆された。

3.1.2 各スタンドの油膜厚み当量の試算

油膜厚み当量は、実際の油膜の厚みと、ロールバイトにおける平均圧力との関係を示す値であり、具体的には以下のように定義される。

油膜厚み当量 = 油膜の厚み / 平均圧力

油膜厚み等量が大きいくほど油膜が厚く、WRとストリップの接触を減少させる効果が強くなり、摩擦や熱への耐性が向上し、耐ヒートスクラッチ性を向上することができる。

ここでは油膜厚みを圧延油の粘度、ロールとストリップの速度、および噛み込み角を用いて近似し、各スタンド油膜厚み当量 t_d は式3-2-1より算出した。ロールバイトへの噛み込み角 θ は式3-2-2より算出した。

$$t_d = \frac{\eta_0(V_R + V_M)}{\theta \cdot p} \quad \dots(3-2-1)$$

$$\theta = \frac{180}{\pi} \cdot \sin^{-1} \frac{1 - (h_1 - h_2)}{2 \cdot R} \quad \dots(3-2-2)$$

ここで、 t_d :油膜厚み当量（無次元）、 η_0 :圧延油動粘度 (mm^2/sec)、 V_R :ロールの速度 (mpm)、 V_M :ストリップの速度 (mpm)、 θ :ロールバイトへの噛み込み角 (rad)、 p :荷重 (kN)、 h_1 :入側板厚 (mm)、 h_2 :出側板厚 (mm)、 R :WR半径 (mm)を表す。

以上のモデル式とTable 3のコイル条件から各スタンドにおける油膜厚み当量を計算した。計算結果をFig.9に示す。

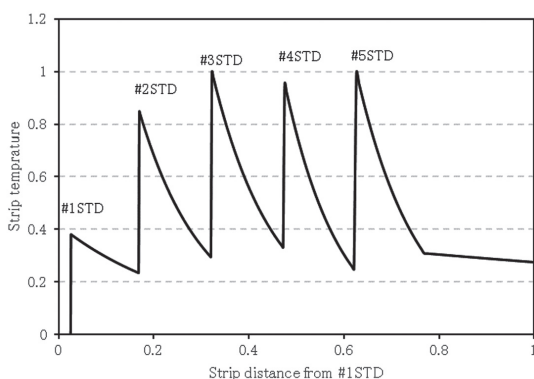


Fig.8 Simulation result of strip temperature in No.2 TM.

油膜厚み当量を計算した結果、以下のことが明らかになった。

- Fig.9の第2スタンドの頂点から第5スタンドの頂点へ補助線を引くと、第3スタンドの油膜厚み当量が相対的に少ない。

以上の油膜厚み当量の解析から、耐ヒートスクラッチ性の指標とも言える油膜厚み当量が比較的少ない第3スタンドでヒートスクラッチが発生しやすい傾向にあると考える。

3.1.3 小括

熱的挙動シミュレーションを用いたストリップ温度の試算の結果、第3スタンドおよび第5スタンドが相対的に高温であることが分かった。また油膜厚み当量の試算の結果、第3スタンドの油膜厚み当量が相対的に少ないことが分かった。したがって当社のNo.2TMにおけるヒートスクラッチに不利なスタンドはヒートスクラッチが発生していない第3スタンドも該当すると考えられる。

3.2 圧延条件の変更方法

前節より第3スタンドもヒートスクラッチに不利なスタンドであることが分かったため、第3スタンドの圧延負荷低減を検討した。

一方で先述の通り、No.2TMでは第5スタンドのヒートスクラッチ発生率が最も高い。そこで本報告では、中間スタンドである第2～4スタンドの圧下率配分を変更し、第5スタンドのヒートスクラッチ発生率を悪化させることなく生産性向上が可能かを評価することとした。中間スタンドの圧下率配分の変更においては、第3スタンドの圧下率を従来比で5%低下するように設定を行った。各スタンドにおける圧下率の設定計算結果を従来比でFig.10に示す。設定計算において、第3スタンドの圧下率が第2、第4スタンドに分配されていることを確認した。

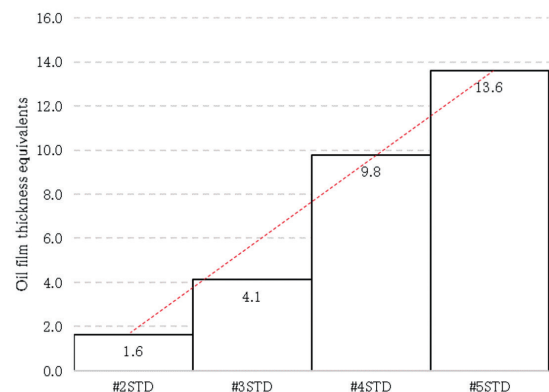


Fig.9 Oil film thickness equivalents in each rolling stand.

また、設定計算結果を用いてストリップ温度を計算し、従来の圧下率配分と比較した。比較には先述したTable 3のコイル条件を用いた。比較結果をFig.11に示す。Fig.11より予測できる第3スタンドの圧下率低減による影響は下記の通りである。

- 圧下率低減によって、変形抵抗と摩擦係数は小さくなるため、第3スタンドの加工発熱 T_k および摩擦発熱 T_f は減少し、第3スタンドにおけるストリップ温度は低下する。よって第3スタンドの耐ヒートスクラッチ性を向上できる。
- 一方で、第4スタンドは圧下率増加によってストリップ温度は上昇し、圧延潤滑性は悪化してしまうが、前章の添加剤Bを用いることで耐ヒートスクラッチ性は向上させることで補うことができると考える。
- 第5スタンドの圧下率およびストリップ温度は変化がなく、耐ヒートスクラッチ性も変化はないと考える。

以上より、目標の圧下率配分が得られることを確認したため、実機圧延試験を進めることとした。

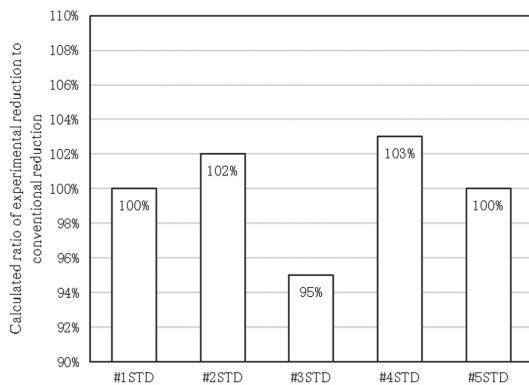


Fig.10 Calculated ratio of experimental reduction to conventional reduction.

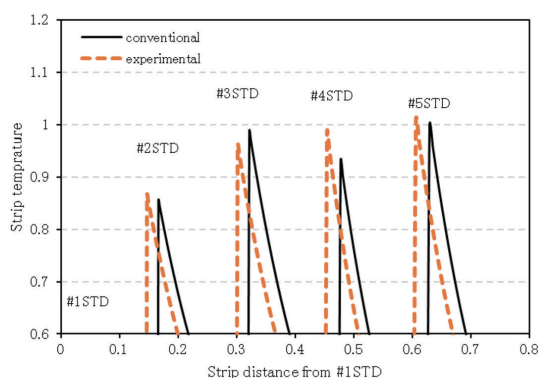


Fig.11 Comparison of simulation results for strip temperature.

3.3 実機圧延試験による生産性向上効果の確認

3.3.1 供試材

実機圧延試験に移行できる条件が整ったため、Table 4に示す硬質かつ薄ゲージ仕上げを供試材として実機試験を行うこととした。供試材の選定は2.2.1の記載と同じ理由による。なお、以下の試験では、すべてのコイルで添加剤Bを用いた。

3.3.2 圧下率の変更試験（少量試験）

実機圧延において中間スタンドの圧下率が計算通りに変化したかを確認するため、供試材と同一仕様の材料にて従来条件と試験条件における各スタンドの平均圧下率を比較した。実機試験における平均圧下率の比較を従来比でFig.12に示す。また、第2～5スタンドの後方ユニット張力と線荷重の関係をFig.13～16に示す。なお圧延荷重および張力は実績値を無次元化した。

まずFig.12より、狙い通り第3スタンドの圧下率が軽減されていることが分かる。一方で中間スタンドの圧下率配分のみを変更する設定を行ったにも関わらず、第5スタンドの圧下率の実績値が増加する結果となった。第5スタンドの圧下率の増加により圧延荷重および張力も増加してしまうため、ヒートスクラッチが発生することが懸念されるが、Fig.16より本試験においては第5スタンドの圧延荷重および張力の増加は確認できなかった。

次にFig.14より、圧下率を軽減した第3スタンドの圧延荷重および張力が軽減されていることが分かる。またFig.13, Fig.15より、第2スタンドおよび第4スタンドに

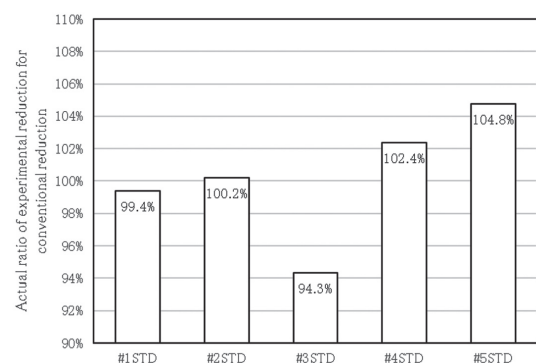


Fig.12 Actual ratio of experimental reduction to conventional reduction.

Table 4 Specification of rolling material.

Steel grade	Hot coil gauge	Finish gauge	Reduction ratio	Width	Number of coils
Medium carbon steel	1.8mm	0.183mm	89.8%	885mm	5

においても圧延荷重および張力が軽減されている。ここで従来条件と試験条件は同一仕様の材料を用いたため、圧延に必要なエネルギーも同じはずである。よって圧下率配分を変更することで圧延潤滑性が変化し、これまで摩擦や熱に変換されていたエネルギー損失が少なくなったことで、第2スタンド、第4スタンドの荷重および張力が軽減されたとも考えられる。したがって第3スタンドの圧延負荷軽減を目的に行った圧下率配分の変更は、圧延荷重および張力の関係から、ヒートスクラッチの発生が低減する可能性および生産性の向上に寄与できる可能性がある。また他スタンドの圧延荷重および張力の軽減にもつながることも示された。

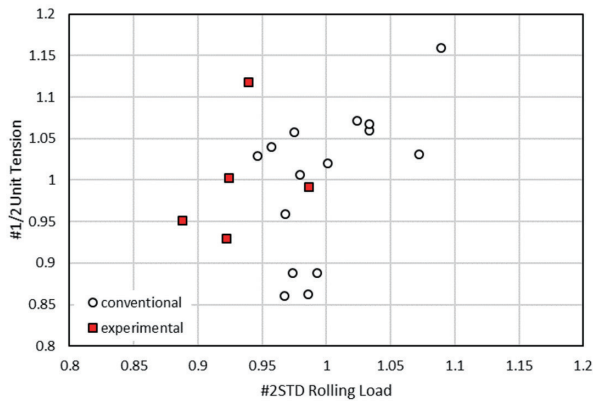


Fig.13 Relationship between #1/2tension and #2STD rolling load.

3.3.3 ヒートスクラッチ発生率と生産性の確認 (大量試験)

前項に示す少量試験において、第5スタンドの圧下率が増加したにも関わらずヒートスクラッチの発生率に変化がなかったことから、同様の中間スタンド圧下率配分を用いて1週間の連続した実機圧延を行った。なお実機圧延はTable 4に示す供試材以外の仕様も多く含んでおり、生産性を向上するための検証も合わせて計画したことから、製品品質に有害なヒートスクラッチを発生させない範囲で圧延速度を増加させた。

本試験におけるヒートスクラッチ発生率比較をFig.17に、生産性比較をFig.18に示す。なお、生産性はT/Hである。Fig.17より、試験条件を用いたことでヒートスクラッ

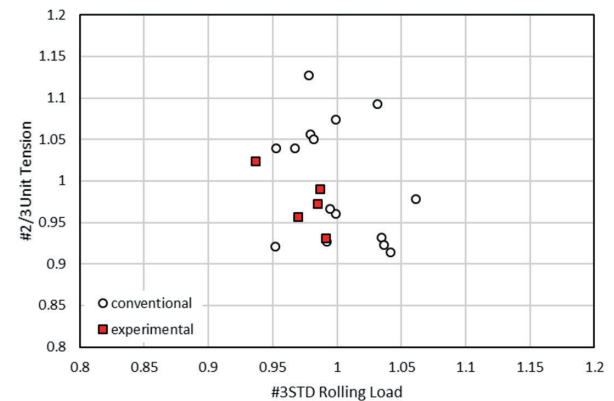


Fig.14 Relationship between #2/3tension and #3STD rolling load.

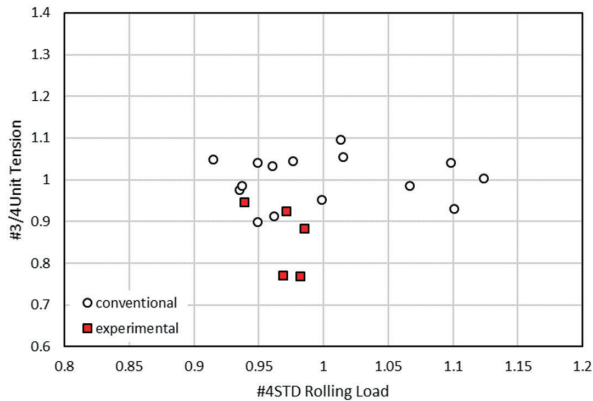


Fig.15 Relationship between #3/4tension and #4STD rolling load.

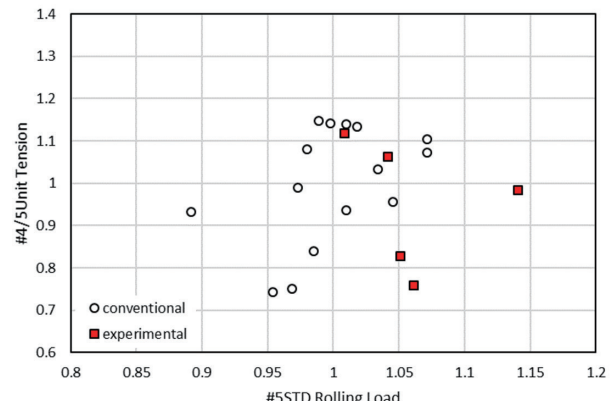


Fig.16 Relationship between #4/5tension and #5STD rolling load.

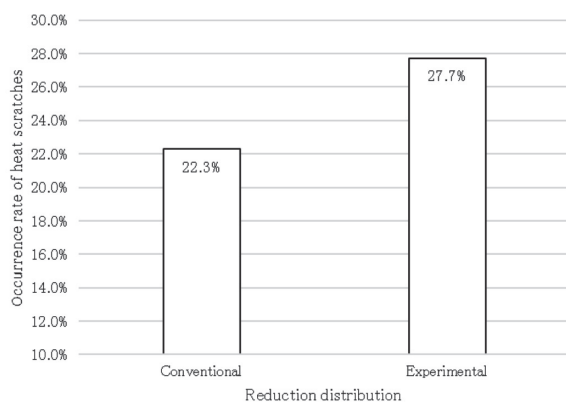


Fig.17 Effect of reduction distribution on heat scratch.

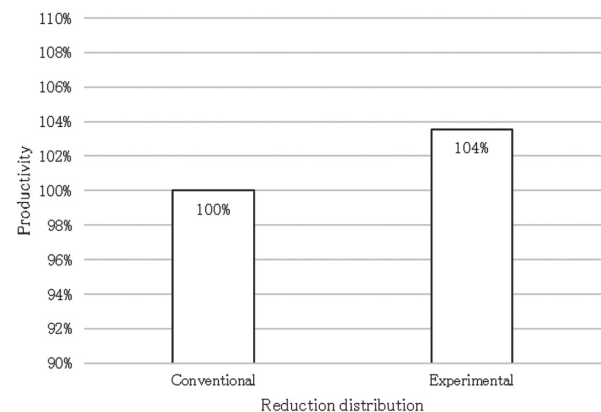


Fig.18 Effect of reduction distribution on productivity.

チの発生頻度が5.4%増加した。ヒートスクラッチは第5スタンドから発生しており、ヒートスクラッチ発生率の増加原因は下記2点およびこれらの組合せによると推察している。

1) Fig.12 のように、第5 スタンドの圧下率が増加したことによる。

2) 生産性向上を図るため、従来よりも圧延速度を増加したことによる。

一方で圧延速度を増加させたことで、Fig.18 より、試験条件を用いた実機圧延の生産性は4%向上した。

3.3.4 実機試験結果のまとめと今後の方針

1 週間の連続した実機圧延を実施した結果、中間スタンドのみの圧下率変更は、第5 スタンドの圧下率増加を招き、結果的に第5 スタンドのヒートスクラッチを増加させることが明らかとなった。ただし、第5 スタンドのヒートスクラッチの発生を現状もしくはそれ以下に抑えることができれば圧延速度および生産性の向上は可能と考えられる。第5 スタンドの圧下率を従来条件に維持したまま中間スタンドの圧下率配分を変更し、ヒートスクラッチの発生を抑制しつつ生産性向上を図ることができないか、検証を進めていくことを今後の課題としたい。

4. 結 言

当社No.2 冷間タンデムミルにおいて、生産性向上の阻害要因であるヒートスクラッチの発生を抑制し、生産性の向上を図るため、圧延油添加剤の変更および圧延負荷配分の変更に取り組んだ。これら2つのヒートスクラッチ抑制に対する取り組みは、圧延油と圧延条件の最適化の重要性を示し、冷間圧延における耐ヒートスクラッチ性向上および生産性向上の手段として有効であることを示した。最後にこの取り組みによって得られた知見を以下に示す。

- 適切な圧延油添加剤を使用することで摩擦係数が低減し、圧延潤滑性を向上できる。さらにヒートスクラッチ発生率の低減も可能となる。
- 各スタンドにおけるストリップ温度の数値解析を行った結果、第3 スタンドおよび第5 スタンドが相対的に高温となることが分かった。
- 油膜厚み当量の試算を行った結果、第3 スタンドの油膜厚み当量が相対的に少ないことが分かった。
- 第3 スタンドの圧下率を低減させることで、第3 スタンドのみならず第2 スタンド、第4 スタンドの圧延荷重および張力を低減できる可能性がある。ただし第5 スタンドの圧下率が上昇し、ヒートスクラッチが増加する懸念があるため、第5 スタンドの圧下率を維持したまま中間スタンドの圧下率配分を変更する必要がある。

引用文献

- 1) 中島浩衛, 井浦輝生, 浜渦修一, 井上直温, 古野英樹 : 第48 回圧延理論部会 (1973), 1-8.
- 2) 水野高爾 : 塑性と加工, 66 (1966), 383-388.

骨髄異形成症候群に関連した *SF3B1* 遺伝子変異検査キットの開発

高光 恵美^{*1}・森弘 惇一^{*2}・大場 光芳^{*3}

Development of Screening Kit for *SF3B1* Gene Mutations Related to Myelodysplastic Syndromes
Emi TAKAMITSU, Junichi MORIHIRO, Mitsuyoshi OHBA

Synopsis : Myelodysplastic syndromes (MDS) are refractory hematopoietic tumors caused by clonal abnormalities of hematopoietic cells, and the number of patients is increasing in Japan as the population ages. Many of the causative genetic abnormalities have been identified. According to the revised 4th edition of the WHO classification, presence of *SF3B1* mutations is one of the diagnostic criteria for MDS. However, in Japan, there are only a limited number of laboratories that can test for *SF3B1* mutations. Therefore, we developed a kit that can simultaneously test for multiple *SF3B1* mutations associated with MDS.

SF3B1 mutation sites were amplified with fluoresce-labeled primers by multiplex PCR. The PCR products were hybridized to DNA chips bonded with specific probes for these wild or mutated sequences in the presence of oligonucleotide blockers. After washing to remove unhybridized products, the fluorescence intensity of each probe was detected. Index defined as fluorescence intensity ratio [mutant probe intensity / (wild probe intensity + mutant probe intensity)] were used to analyze these mutations.

By optimizing the probe sequence and hybridization conditions, and by suppressing nonspecific hybridization reactions with oligonucleotide blockers, a detection sensitivity of 5% was achieved for all *SF3B1* mutations to be analyzed. In addition, analysis of MDS patient samples showed that the results of this product were consistent with those of the existing method, direct sequencing. Thus, our microarray-based assay kit is useful for identifying *SF3B1* mutations in patients with suspected MDS.

Key Words : myelodysplastic syndromes (MDS) ; *SF3B1* mutation; DNA chip analysis

1.はじめに

骨髄異形成症候群 (myelodysplastic syndromes, MDS) は、造血細胞のクローン性異常によって発症する疾患¹⁾であり、造血不全と急性骨髄性白血病への移行を特徴とする。貧血、倦怠感、発熱などを伴うが、症状がほとんどなく健康診断などの血液検査結果の異常をきっかけに診断される場合もある。本邦では高齢化に伴い患者数が増加している²⁾とされる難治性の造血器腫瘍である。

MDS の確定診断には、骨髄検査によって骨髄細胞に骨髄異形成の形態異常および骨髄細胞の染色体検査で核型異常を同定することが必要である³⁾が、近年の網羅的遺伝

子解析技術の進歩とともに原因となる遺伝子異常の多くが明らかとなってきた^{4,5)}。WHO 分類改訂第4版⁶⁾にて MDS の診断基準に *SF3B1* 遺伝子変異が取り入れられたが、これに続き WHO 分類第5版⁷⁾では遺伝子異常で定義される MDS と形態異常で定義される MDS に病型が区分され、遺伝子異常は疾患を特徴づける情報として重要性が増している。とくに、環状鉄芽球を伴う MDS については WHO 分類第5版にて形態学的特徴よりも *SF3B1* 遺伝子変異との関連がより強調されることとなった。*SF3B1* 遺伝子変異は、コドン700における変異である K700E の頻度が最も高く、コドン700の他、変異のホットスポット

*1 技術研究所 機能化技術研究部 ライフサイエンス技術グループ 遺伝子診断薬チーム チームリーダー

*2 事業推進室 ライフサイエンス事業グループ

*3 技術研究所 機能化技術研究部 ライフサイエンス技術グループ グループリーダー

としてコドン666, 662, 622 及び625 が報告されている⁸⁻¹⁰⁾。またMDSに伴う貧血の治療薬であるluspatercept (2024年1月承認)は*SF3B1* 遺伝子変異を持つ環状鉄芽球を伴うMDS (MDS-RS)では有効性が高いとされる¹¹⁾。しかしながら、本邦では検査が可能な施設は設備の整った大規模な大学病院などに限られ、*SF3B1* 遺伝子変異の有無は診断に重要な情報であるにも関わらず、検査を受けられていないケースが多いと予想される。そこで、我々の保有するジーンシリコンDNA チップ技術¹²⁾を応用し、MDSに関連した複数種類の*SF3B1* 遺伝子変異の有無を同時検査が可能なキット (以下、本品)を開発した。本稿では同時検査のためのプローブ設計やハイブリダイズ条件の最適化、ブロッカーによる非特異的ハイブリダイズ反応の抑制等の検討結果や、既存法との比較を含む本品の性能について記述する。

2. 方法

2.1 材料

プローブ、プライマー、ブロッカーとして用いたオリゴヌクレオチドDNAはThermo Fisher Scientific社から購入した。プライマーの蛍光色素標識にはIC5-OSu (N-Ethyl-N'-[5- (N''-succinimidylloxycarbonyl) penty]-3,3,3',3'-tetramethyl-2,2'-indodicarbocyanine iodide, 株式会社同仁化学研究所)を用いた。健康人末梢血由来ゲノムDNAはBiochain社から購入した。PCR試薬はFastStart Taq DNA ポリメラーゼ, dNTPack (Sigma-Aldrich社)を用いた。オリゴヌクレオチドDNAの融解温度 (Tm) 計算にはIDT社の提供するOligoAnalyzer

(<https://sg.idtdna.com/calc/analyser>)を用いた。DNAチップの作製方法は前報¹³⁾に記されたとおりとした。

2.2 PCR 反応

SF3B1 遺伝子の解析対象領域 (エクソン14 およびエクソン15)を2plex PCRにより同時増幅した。DNAプローブとハイブリダイズする鎖のプライマーの5'末端を予め蛍光色素で標識することによりDNAプローブにハイブリダイズする増幅産物の5'末端を蛍光色素で標識した。

PCR反応は95℃で5分間、酵素を活性化後、95℃で30秒、60℃で30秒、72℃で90秒を40サイクル繰り返した。その後、72℃で10分間伸長させ、4℃で静置した。PCRにはApplied Biosystems Veriti サーマルサイクラー (Thermo Fisher Scientific社)を用いた。

2.3 ハイブリダイズ反応と蛍光強度の検出

PCR反応後の反応液とブロッカーオリゴDNAを添加した2.25×SSC, 0.225%SDSを含むハイブリダイズ緩衝液とを2:1で混合し、ハイブリダイズサンプルとした。

ハイブリダイズサンプル中でDNAチップを49.5℃で30分間静置し、増幅産物とプローブをハイブリダイズした。0.1×SSC, 0.1%SDS溶液で洗浄し未反応のサンプルを除去後、1×SSC溶液中にてDNAチップ上の各スポットの蛍光強度を検出した (励起波長640nm)。ハイブリダイズ反応および蛍光強度検出は遺伝子解析装置BIOSHOT HT-32 (東洋鋼鋳株式会社)を用いた¹⁴⁾。

2.4 判定

遺伝子解析装置BIOSHOT HT-32が検出した各スポットの蛍光強度から判定値 (Index = 変異型検出プローブ蛍光強度/野生型検出プローブと変異型検出プローブの和)を算出した。検査検体の判定値が予め設定したカットオフ値以上の場合、変異陽性と判定した。カットオフ値は5%の変異が存在する状態を模した変異モデル検体の判定値のバラつきを考慮し、設定した。

3. 結果

3.1 解析対象領域の遺伝子増幅

遺伝子変異情報データベース (COSMIC)にて*SF3B1* 遺伝子変異を調べた。データベース上の発生頻度や文献情報等を元に本品での解析対象変異を決定した (Table 1)。

Table 1 Detection target mutations in *SF3B1* gene.

Target mutation	Target sequence
p.E622D	c.1866G>C
p.E622D	c.1866G>T
p.R625C	c.1873C>T
p.R625H	c.1874G>A
p.R625L	c.1874G>T
p.H662Q	c.1986C>G
p.K666E	c.1996A>G
p.K666Q	c.1996A>C
p.K666T	c.1997A>C
p.K666R	c.1997A>G
p.K666M	c.1997A>T
p.K666N	c.1998G>C
p.K666N	c.1998G>T
p.K700E	c.2098A>G

Table 2 Primer sequences.

Target	Primer	Primer sequence (5'-3')	Tm (°C)	Fluorescent label	Product size (bp)
Exon 14	Fw	GTCTGGCTACTATGATCTCTACCA	55.0	-	240
	Rv	TTCTAAGATGTGGCAAGATGGCA	56.6	IC5	
Exon 15	Fw	TGGGGCATAGTTAAACCTGTGT	56.6	IC5	321
	Rv	AGAGGAATAAGATACCCAATAGCCT	54.9	-	

SF3B1 遺伝子配列から解析対象変異が含まれるエクソン14およびエクソン15領域を増幅するプライマーをそれぞれ設計した. 増幅に用いたプライマーをTable 2に示した. 蛍光色素標識と非標識のプライマー濃度比を9:1とした非対称PCRにてこれら2領域を同時増幅した. 増幅産物を電気泳動したところ, 副産物を生成することなく2領域をバランスよく増幅可能であることを確認した (Fig.1).

3.2 プローブの設計

全ての解析対象変異にて同時にハイブリダイズ反応を可能とするため, T_m (°C) が近い値となるよう野生型および変異型を検出するためのプローブを設計した.

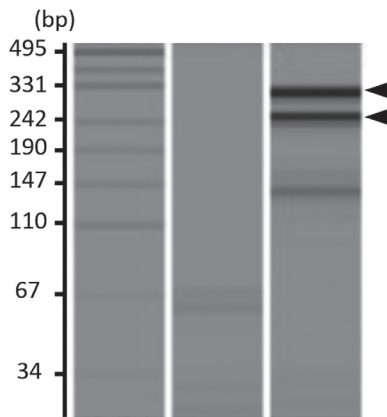


Fig.1 PCR amplification of *SF3B1* gene exon14 and exon15. Left lane; molecular size marker, Middle lane; water (negative control) , Right lane; genome DNA.

SF3B1 遺伝子の野生型および変異型配列からそれぞれの検出用プローブを設計した. プローブ配列をTable 3に示した. これらをDNA チップ上にスポットし, 健康人末梢血由来ゲノムDNA およびK700E 変異を有するMDS患者由来ゲノムDNA を解析した. DNA チップレイアウト, 検出画像をFig.2に示した. 対応するスポットで良好な蛍光強度を検出した.

Table 3 Probe sequences.

Probe	Probe sequence (5'-3')	T_m (°C)
E622-W	CATGGATGAGTATGTCCG	49.6
E622D (G>T)	ACATGGATGATTATGTCCG	49.4
E622D (G>C)	TAACATGGATGACTATGTCCG	51.7
R625-W	AGTATGTCCGTAACACAACAG	52.2
R625C	TGAGTATGTCTGTAACACAAC	49.8
R625H	GTATGTCCATAACACAACAGC	51.5
R625L	ATGTCCTTAACACAACAGCT	51.8
H662-W	AGCGAGACACACTGGTA	52.7
H662Q	AGCGAGACAGACTGG	50.5
K666-W	ACACTGGTATTAAGATTGTACA	49.0
K666E	ACTGGTATTGAGATTGTAC	46.2
K666Q	ACTGGTATTGAGATTGTAC	46.2
K666T	ACTGGTATTACGATTGTACAA	48.9
K666R	ACACTGGTATTAGGATTGT	47.7
K666M	ACTGGTATTATGATTGTACAA	46.5
K666N (G>C)	CTGGTATTAACATTGTACAACA	48.4
K666N (G>T)	ACACTGGTATTAATTGTACAA	47.5
K700-W	IAACTTCTGCTGCTCAT	49.7
K700E	IAACTTCCTGCTGCTCAT	52.0

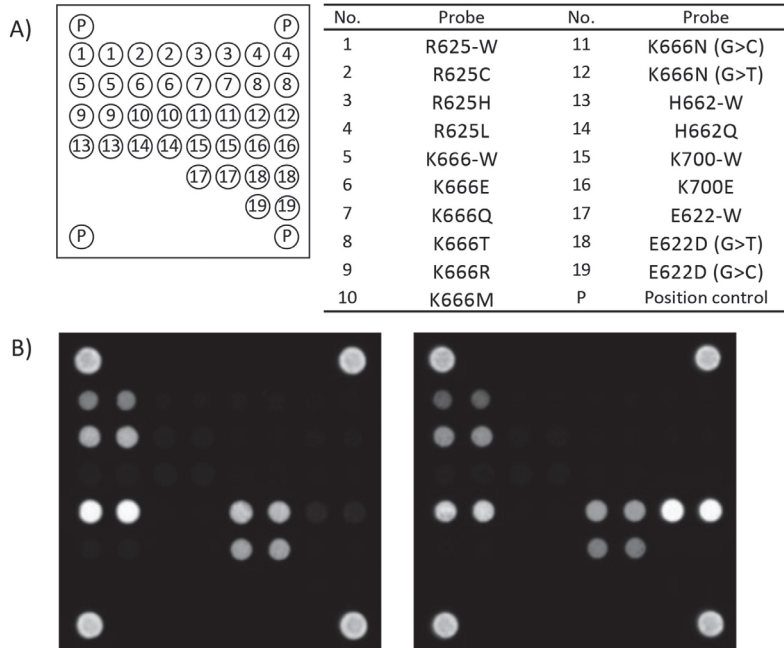


Fig.2 *SF3B1* chip analysis.

A) Spotting layout of *SF3B1* chip. B) Scanning image of *SF3B1* chip after hybridization. Left panel; Wildtype genome DNA sample from healthy donor. Right panel; K700E mutation genome DNA sample from a patient affected with MDS.

3.3 プローブ配列に含まれるSNPの影響

データベース上の遺伝子配列は多数を占める代表的な配列であり、その塩基配列には個人差がある（遺伝子多型）ことが知られている。遺伝子多型による塩基配列の違いによりプローブの反応性に差異が生じ、変異判定結果に影響する可能性がある。そこで、一塩基多型（Single Nucleotide Polymorphism, SNP）、1～数塩基の置換、挿入/欠失、反復等の情報を集約したデータベース（dbSNP ; <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/snp/>）にてプライマー及びプローブ配列付近に存在する遺伝子多型を調査したところ、K700E 変異周辺にSNP（rs16865307, C>A, 日本人集団の頻度は約0.3%）が認められた。

SNPの影響を調べるため、当該SNP配列にマイナーアレルであるAおよびT塩基を有する人工遺伝子を作製し、プローブとハイブリダイズ反応したところ、野生型検出プローブ、変異型検出プローブともに蛍光強度が大きく減少した（Fig.3, B）。メジャーアレル（CC）以外の配列では当該SNP配列にプローブとのミスマッチが生じたためと考えられた。そこで、プローブの当該SNP配列にユニバーサル塩基として知られるデオキシイノシンを組み込み（Fig.3, A）、ミスマッチの解消を試みた。その結果、デオキシイノシンを組み込んだプローブでは大幅な改善が認められ、検査に十分な蛍光強度を得た（Fig.3, C）。本品の解析対象のうち最も発生頻度の高いK700E変異では、プローブ中のSNP配列にデオキシイノシンを採用することで個人差のあるSNPの影響を可能な限り排除して検査が可能となった。

3.4 ブロッカーの設計

ハイブリダイズ反応において、変異量が低い検体では野生型配列由来の増幅産物が大部分を占めるため、野生型由来の増幅産物が変異型検出プローブへ非特異的にハイブリダイズし変異検出を妨げる場合がある。そこで、ハイブリダイズ反応液へブロッカー（野生型配列と相補的なオリゴヌクレオチドDNA）を添加し野生型増幅産物との2本鎖を形成させ、野生型増幅産物の変異型検出プローブへの非特異的なハイブリダイズを抑制することで検出感度の向上を試みた。

SF3B1 遺伝子では、MDS関連遺伝子変異はE622DとR625Lのように近傍に存在するものが報告されている。従来、ブロッカーは変異型増幅産物とのミスマッチ塩基が中央になるように設計していたが、E622DとR625Lのように近傍に存在する変異をターゲットとするブロッカーは相互に作用し合うことが予想された。

そこで、従来の方法と同様に変異型配列とのミスマッチ塩基が中央となるようにE622とR625の変異をターゲットとしてそれぞれ別に設計したブロッカーと、両方の変異箇所を単独でカバーするブロッカーを設計し（Fig.4, A）、性能を比較した。E622D, R625L変異ともに、それぞれの変異のみをターゲットにして従来の方法で設計したブロッカーでは、野生型検出プローブ、変異型検出プローブともにブロッカー濃度に伴い判定値は向上したものの蛍光強度が大きく減少した（Fig.4, B, D）。一方、一つで両方の変異箇所をカバーするように設計したブロッカーでは、E622D, R625L変異ともにブロッカー

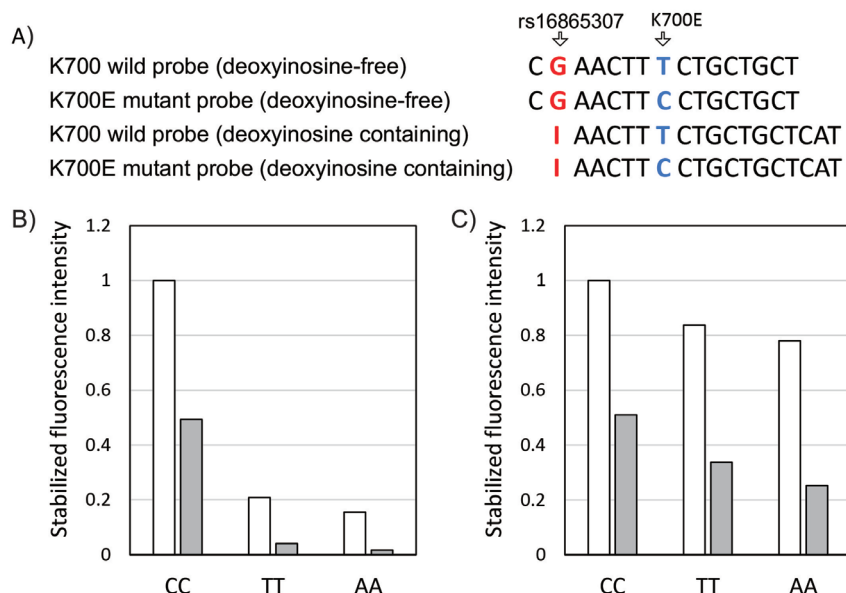


Fig.3 Correlation between fluorescence intensity and rs16865307 genotype.

A) Probe sequences for K700E mutation. SNP (rs16865307) position is indicated. B) Deoxyinosine-free probes at SNP position base. C) Deoxyinosine containing probes at SNP position base. Open bar represents stabilized fluorescence intensity detected by wildtype probe, shaded bar represents stabilized fluorescence intensity detected by mutant probe. Model samples were used which containing (CC) or (TT) or (AA) at SNP position, and also 5% *SF3B1* gene K700E mutant allele.

濃度に伴い変異型検出プローブの蛍光強度は保ったまま判定値が向上した (Fig.4, C, E). 以上の検討結果から, H662, K666 の変異をターゲットにしたブロックャーでも同様に両方の変異箇所をカバーするように設計し, 配列を最適化した. 決定したブロックャーオリゴヌクレオチド DNA の配列をTable 4に示した.

3.5 カットオフ値の設定

本品の目標検出感度は5%としたため, 野生型配列および変異型配列を有する人工DNA を作製し, これらを混合して5% 変異が存在する状態を模した変異モデル検体を調製した. この変異モデル検体を用いて, 野生型配列を有する健康人末梢血由来ゲノムDNA とともに繰り返し

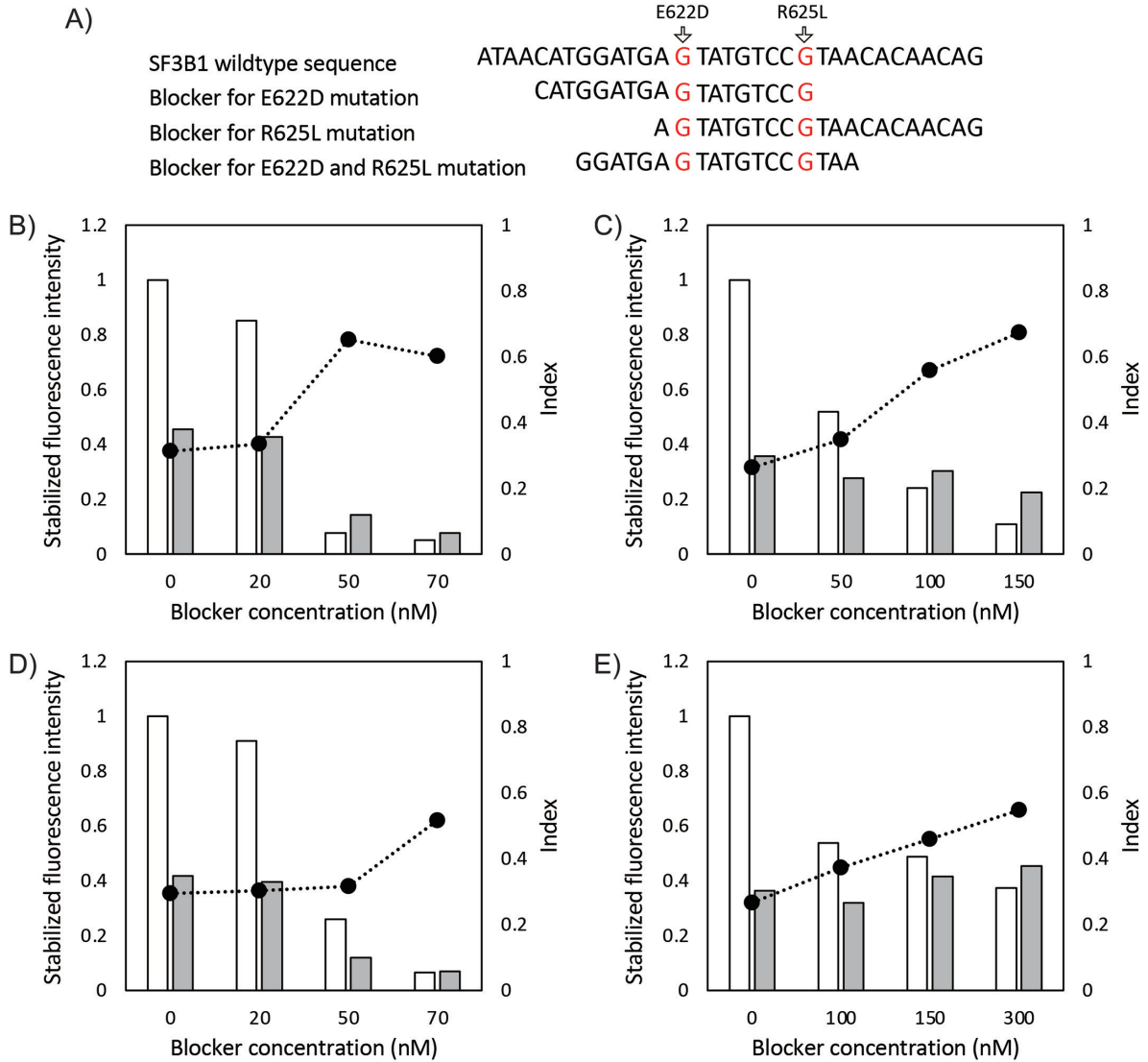


Fig.4 Relationship of fluorescence intensity and index to blocker sequences and concentrations.

A) E622D fluorescence intensity and index to blocker for E622D mutation, B) E622D fluorescence intensity and index to blocker for E622D and R625L mutation, C) R625L fluorescence intensity and index to blocker for R625L mutation, D) R625L fluorescence intensity and index to blocker for E622D and R625L mutation. Open bar represents stabilized fluorescence intensity (FI) detected by wildtype probe, shaded bar represents stabilized fluorescence intensity detected by mutant probe, filled circle represents index. Index were calculated as follows: (FI of mutant probe) / (sum of FIs of both probes) . E) Comparative sequences of the SF3B1 gene wild type and blocker oligonucleotides.

Table 4 Blocker sequences.

Target	Blocker sequence (5'-3')	Tm (°C)
E622-R625	TGAGTATGTCCGTAACAC	48.4
H662-K666	CACACTGGTATTAAGATTG	45.3
K700	AAC TTCTGCTGCT	43.5

試験を行った。結果をFig.5に示した。また、これらの結果から判定値の平均値及び標準偏差を算出し、測定のパラツキを考慮して変異の有無を判定するためのカットオフ値を設定した。設定したカットオフ値と野生型検体の判定値のパラツキは重複しなかったことから、野生型検体を偽陽性と誤判定することなく変異の有無判定が可能と考えられる。MDS患者の骨髓液から抽出されたゲノムDNAを用いて検査を実施したところ、設定したカットオフ値以上の判定値が得られ、これらの検体では*SF3B1*変異陽性と判定された。

3.6 既存法との比較

前項のMDS患者検体を用いた本品による変異の有無判定の結果を、一般的な遺伝子変異解析法であるダイレクトシーケンス法の結果と比較した。結果をTable 5に示した。両法ともに検査を実施したすべての検体で変異が検出された。また、検出された変異は本品と既存法で一致した。以上の結果から、本品は既存法と同様に変異検出が可能であることを確認した。

4. 終わりに

MDSに関連した*SF3B1*遺伝子変異の有無を判定するキットを開発した。*SF3B1*遺伝子にはエクソン15の700位のほか、エクソン14に位置する620～666位のアミノ酸にも様々な変異が報告されている。本品では解析対象とした2つの領域の同時増幅、DNAチップに搭載した各変異型検出プローブの最適化とブロッカーによる非特異的ハイブリダイズ反応の抑制により14種類の遺伝子変異の同時解析を可能とした。また、本品の解析対象遺伝子変異のうち最も発生頻度の高いK700E変異では個人によって遺伝子配列に差のあるSNPが変異近傍に存在するが、プローブ中のSNP配列にデオキシイノシンを採用することでSNPの影響を可能な限り排除して検査が可能となった。

本品の性能について、*SF3B1*遺伝子変異の検査方法として一般的な方法であるダイレクトシーケンス法と比較したところ、両法の解析結果は解析例の全てで一致した。ダイレクトシーケンス法は設計したプライマーセットの範囲内に存在する変異であれば原理的にはどのような変

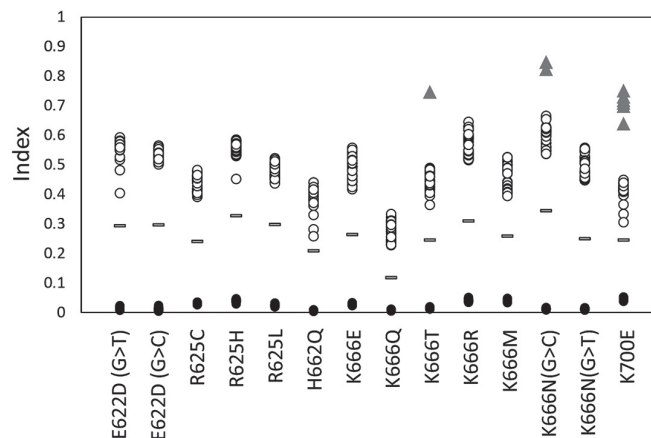


Fig.5 Distribution of determination value.

Filled circles represent genome DNA from healthy donors. Open circles represent mutant model sample containing 5% mutant allele. Gray triangles represent genome DNA from MDS patients. Bars are threshold values for each mutations.

Table 5 Correlation between *SF3B1* gene mutation analysis results from our DNA chip and conventional assay.

No.	Our DNA chip	Sanger sequencing
1	K700E mutation	K700E mutation
2	K700E mutation	K700E mutation
3	K700E mutation	K700E mutation
4	K700E mutation	K700E mutation
5	K666N (G>C) mutation	K666N (G>C) mutation
6	K666N (G>C) mutation	K666N (G>C) mutation
7	K700E mutation	K700E mutation
8	K700E mutation	K700E mutation
9	K666T mutation	K666T mutation

異も検出できるが, 検出感度は10%とされ, 波形として表示された解析結果は目視による確認が必要である. また, エクソン14 とエクソン15 を同時に解析することはできない. 一方, 本品は設計した14 種類の変異型プローブに解析対象変異は限られるものの, 検出感度は5% 以上を達成しており, エクソン14 とエクソン15 は同時に検査が可能である. また, 専用ソフトにより変異の判定が自動化されており, 結果の確認が容易という利点がある. 以上から, 本品は既存法と同等以上の検出感度で複数領域の遺伝子変異の同時解析が可能であり, 判定の自動化は目視での結果読み取りに伴う人為的エラーを防止し, 検査所要時間の短縮に寄与すると考えられる. 現在, 本品は研究用として臨床受託検査に利用されている.

謝辞

本品の開発にあたりまして, 山口大学大学院医学系研究科病態検査学講座湯尻俊昭教授には終始多大な御助言と御協力を賜りました. ここに深謝いたします. また, 岡山直子先生をはじめ山口大学医学部附属病院臨床検査部の皆様にも御協力を頂きましたこと, 感謝申し上げます.

引用文献

- 1) M. Cazzola: *N Engl J Med*. 383 (2020), 1358-1374.
- 2) 骨髓異形成症候群診療の参照ガイド令和1 年改訂版
- 3) 造血器腫瘍診療ガイドライン2023 年版
- 4) E. Papaemmanuil, et al: *Blood*. 122 (2013), 3616-3627.
- 5) T. Haferlach, et al: *Leukemia*. 28 (2014), 241-247.
- 6) WHO Classification of Tumours of Haematopoietic and Lymphoid Tissues, IARC, Lyon, (2017), 98-106.
- 7) J.D. Khoury, et al: *Leukemia*. 36 (2022), 1703-1719.
- 8) L. Malcovati, et al: *Blood*. 118 (2011), 6239-6246.
- 9) E. Papaemmanuil, et al: *N Engl J Med*. 365 (2011), 1384-1395.
- 10) E.R. Venable, et al: *Am J Clin Pathol*. 156 (2021), 679-690.
- 11) P. Fenaux, et al: *N Engl J Med*. 382 (2020), 140-151.
- 12) 岡村浩, 山野博文, 平山幸一, 市原輝久: 東洋鋼鈑, 34 (2004), 41-46.
- 13) 中村憲章, 平山幸一, 山野博文: 東洋鋼鈑, 39 (2017), 33-39.
- 14) 森弘惇一, 津田稔也, 山野博文: 東洋鋼鈑, 40 (2019), 35-43.

東 洋 鋼 鋳

VOL. 42

令和6年6月 印刷
令和6年6月 発行

〔非売品〕〔禁無断転載〕

発行責任者 山口県下松市東豊井1296番地の1
岡 村 浩

発 行 人 山口県下松市東豊井1296番地の1
東洋鋼鋳株式会社技術研究所

印 刷 人 山口県下松市東豊井1364番地
睦美マイクロ株式会社