

# 令和 4 年度仙台市既存放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース） 事例報告書

## 1 課題名

放射光施設を利用した完全無機塗膜中 Si の化学結合状態解析

## 2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

受託者：株式会社山形メタル

再委託者：株式会社日産アーク

利用放射光施設：あいちシンクロトロン光センター（あいち SR） BL6N1

その他（実験協力者）：

- ・公益財団法人山形県産業技術振興機構
- ・太洋塗料株式会社
- ・山形大学工学部
- ・山形県工業技術センター

## 3 背景と測定目的

### 【背景】

#### (1) 社会的ニーズ

駅舎や地下街商業施設等の多数の人が往来する建築物の内装、外装の金属パネルに対して、防災対応とインフラ維持管理費用低減の観点から、不燃性、耐候性、防汚性、耐傷性など、従来以上の高い性能を有する建築用金属パネルの実現が望まれている。

耐候性が高く不燃性を有する壁材として、レンガやタイル、ステンレス板、ホーロー鋼板が一般的に使用されているが、重量や強度、コスト、デザインの面から、アルミニウム合金板や鋼板の金属パネルが使用されることも多い。しかし、これらの金属パネルの表面は、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂やフッ素系樹脂塗料等で塗装されており、塗装バインダーとして有機物が使われているため、塗装で 20～30 年以上の耐候性、傷が付きにくい塗膜硬度、燃焼ガスも発生しない不燃性は、実現されていない。

これらの課題を克服できる塗装は、ガラス、セラミックなどの無機成分から構成される完全無機塗装のみである。

#### (2) 完全無機塗装の研究開発動向

無機塗装は、1970 年頃から多くの研究開発がなされている。NASA の耐熱塗装から、有機成分を含むものまで実用化されており、ガラスコーティングや有機ガラスと言われる薄く無色透明な塗装が多数市販されている。

また、ステンレス鋼板への薄く無色透明な完全無機塗装は実用化されているが、建材として使用される塗装は基材からの眩しい反射を抑えるために有色である必要がある。さらに、塗布乾燥プロセスが非常に難しく、大面積金属パネルへの塗装量産化技術は確立しておらず、パネルメーカーや塗装メーカーでは、歩留 100%を要求される塗装工程において不良が発生する可能性があり、長期の品質保証ができない塗装の採用はできない。これらのことから、完全無機塗装の建築用金属パネルは、現時点においても実用化に至っていない。

### 【測定目的】

本研究開発では、全て無機成分で構成された有色塗料を使用した完全無機塗装建築用金属パネルを上市することを目的として、塗装量産化技術を確立することを目標としている。

本研究で開発している塗料と乾燥方法によって得られた塗膜の特性（外観、耐久性等）が、従来の無機塗膜に比べて優れていることは確認できているが、それらの違いが発現している根拠を科学的に裏付けるデータがまだ十分には得られていない。

塗料の硬化成分として加えられているアルカリシリケートは、乾燥硬化過程において、シラノール基(Si-OH)の脱水縮合反応によってシロキサン結合(O-Si-O)が形成される。放射光施設を活用したSiK 端 X 線吸収微細構造 (XAFS) では、Si の価数、結合対称性や配位構造を元素選択的に解析することでシロキサン結合の進展度合いを比較することができると期待される<sup>1)2)</sup>。さらに、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) で Si2p ピークに加えて Si1s ピークを測定することで、表面近傍の Si の結合状態を詳細に調べ、内部構造との違いを比較することができると期待される<sup>3)4)</sup>。

これら放射光ならではの測定結果を多面的に考察し、成分や硬化方法の違いによるアルカリシリケートの結合状態の違いを明らかにすることで、完全無機塗料の塗装量産化技術を確立したいと考えている。

## 4 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）

### 【測定サンプル】

表 1 に、測定サンプルの一覧を示す。塗膜サンプルとして、塗料成分（2 水準）及び硬化条件（4 水準）の組み合わせで合計 5 種類（A～E）、参照サンプルとして、粉末原料（1 種類）及び液体原料（2 種類）の合計 3 種類（F～H）、さらに、25nm の酸化膜が形成された Si 基板（1 種類）を測定した。ここで、サンプル D は製造現場での評価で他の塗膜に比べて耐久性が良好なものである。

※Si 基板は、ビームラインのサンプルを借用した。

表 1 測定サンプル一覧

塗膜サンプル	塗料	硬化条件
A	ア	①
B	ア	②
C	ア	③
<b>耐久性良好</b> → D	ア	④
E	イ	③
参照サンプル	説明	
F(原料1)	粉末	
G(原料2)	液体	
H(原料3)	液体	
SiO <sub>2</sub> (ref)	Si基板上SiO <sub>2</sub> (25nm) ※参照サンプルとしてBL品を借用	

### 【サンプル形状及びセットアップ】

図 1 に、塗膜サンプル外観を示す。75×150×t2mm のアルミニウム合金板に塗装したものの中央付近を約 10×10mm の形状に切断し、図 2 に示すサンプルホルダに両面テープで固定した。参照サンプルの粉末原料はそのまま、液体原料はアルミニウム板上で塗布乾燥させたものを、両面テ

ープでサンプルホルダの上に固定した。サンプルを固定したホルダはトランスファーベッセルに装着した後、図3に示すように、試料導入口より HAXPES 及び XAFS の測定チャンバへと移送した。

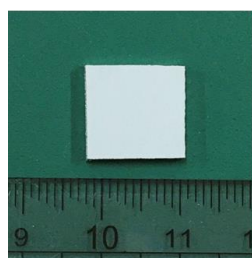


図1 塗装サンプル  
(70×150mm から切断)



図2 サンプルホルダ  
(導電テープでサンプルを固定)

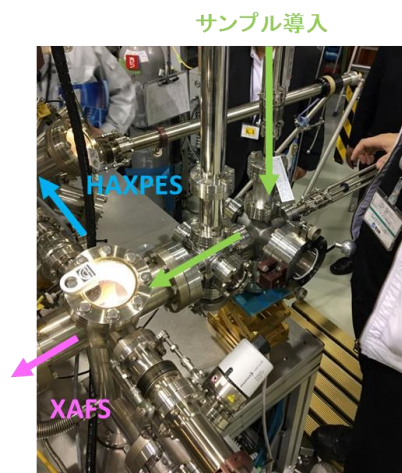


図3 測定サンプルの導入

【測定内容 (測定条件)】

表2に、測定内容及び測定条件を示す。測定ビームラインは、あいちSRの軟X線XAFS・光電子分光I (BL6N1) を使用した。塗膜サンプルA~E、粉末原料Fは、真空中でHAXPESとXAFSを行った。液体原料G, Hは、大気圧ヘリウムの雰囲気中でXAFSのみ行った。なお、XAFSは、全電子収量法 (TEY) と部分蛍光収量法 (PFY) の2種類の検出方法で測定を行った。

表2 測定内容及び測定条件

ビームライン	あいちSR『BL6N1』
<b>測定1: 硬X線光電子分光 (HAXPES)</b>	
励起エネルギー:	3keV(分光結晶 InSb (111))
入射角度:	55deg(直出射)
ビームサイズ:	高さ2.0mm×幅2.0mm(フットプリント 高さ2.0mm×幅3.5mm)
検出器:	静電半球型、SPECS製PHOIBOS 150 CCD、耐圧7kV
パスエネルギー:	50eV@wide, 20eV@narrow
測定領域:	Survey(wide), Si1s, O1s, K <sup>+</sup> 2p <sub>3/2</sub> , K <sup>+</sup> 2p <sub>1/2</sub> , C1s, Si2p
試料固定方法:	サンプルホルダに1個ずつカーボンテープを用いて固定
測定雰囲気:	真空 (<2.0E-4Pa)
<b>測定2: X線吸収端微細構造解析 (XAFS)</b>	
測定吸収端:	Si-K(約1.85keV)
検出方法:	①全電子収量法 (TEY) ②部分蛍光収量法 (PFY)
測定雰囲気:	真空 (<2.0E-4Pa), 大気圧He(サンプルG, Hのみ)

5 結果及び考察 (代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること)

【結果 1 - 1】 HAXPES (Wide)

図 4 に、塗膜サンプル A~E 及び SiO<sub>2</sub> (ref) の Wide (Survey) スペクトルを示す。0~2000eV の範囲では、塗膜サンプルではいずれも C、O、Si、K が検出され、定性上の差は認められなかった。塗膜サンプル D のピーク (青色) が、全体的に高エネルギー (左) 側にシフトしており、チャージアップしていた可能性が考えられた。なお、粉末原料 F は、チャージアップが著しく測定ができなかった。

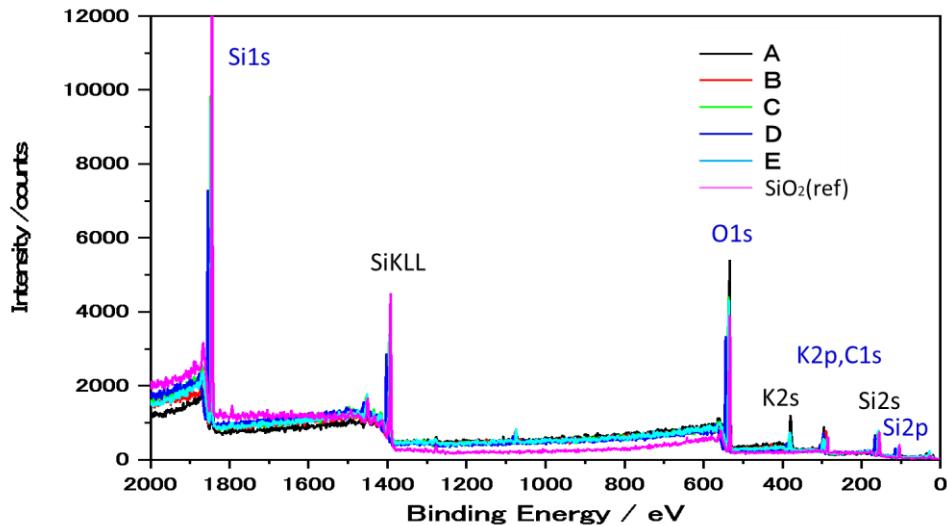


図 4 塗膜サンプル及び Si 基板上 SiO<sub>2</sub> の Wide スペクトル

【結果 1 - 2】 HAXPES (Narrow)

図 5 に、Si1s 及び O1s の測定結果を示す。いずれも、試料間でピーク位置及び強度の微小な差異を確認された。サンプル D (黄色) のピーク位置が高エネルギー (SiO<sub>2</sub>; ピンク) 側へシフトしており、シロキサン結合 (O-Si-O) の生成が進展していることを反映していると推測される。

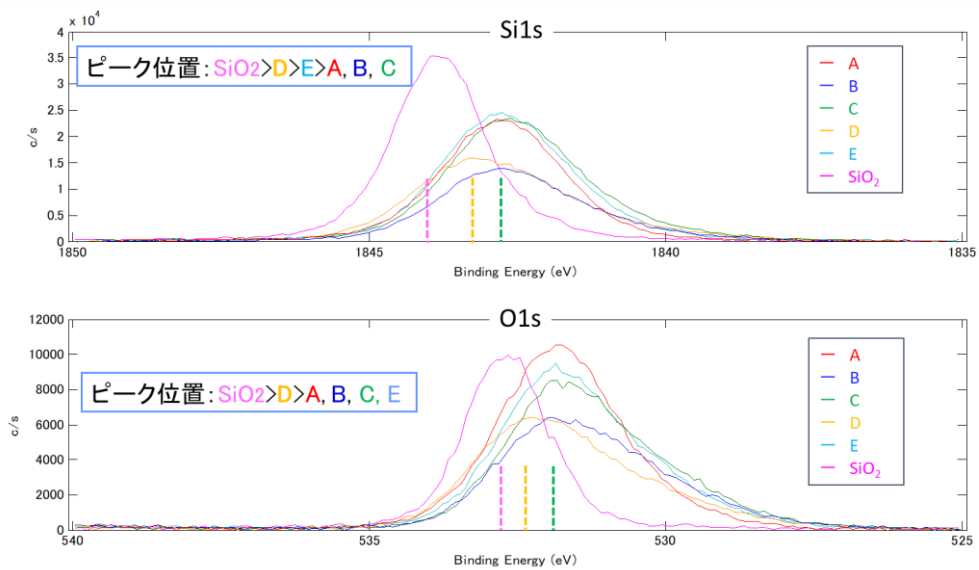


図 5 塗膜サンプル及び Si 基板上 SiO<sub>2</sub> の Narrow スペクトル 1 (Si1s、O1s)

図6に、K2p、C1s及びSi2pの測定結果を示す。K<sup>+</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>及び(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>と同定されたピークにおいてシフトはほぼ見られないが、ピーク高さに違いが確認された。特に、サンプルDでK2pのピークがSiO<sub>2</sub>(ref)と同等まで減少していた。Si2pでは、サンプルDのピーク位置のシフトは確認できたが、Si1sに比べて変化は乏しい結果であった。

Si基板のSi1s及びSi2pでは、いずれもSiO<sub>2</sub>の結合エネルギーに相当するピークのみであり、25nmのSiO<sub>2</sub>酸化膜より深い位置(Si基板界面)の情報は現れていないことから、今回の測定条件では、約20nmの情報深さと見積もることができる。このことから、サンプルDのみ、表面から約20nmまではシロキサン結合が進展し、カリウム(K)が減少していると考えられる。

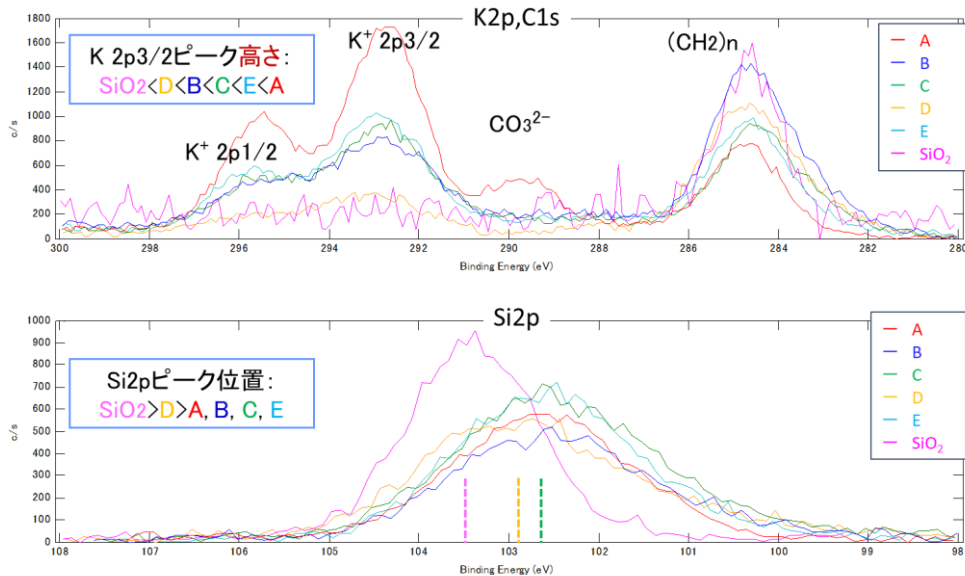


図6 塗膜サンプル及びSi基板上SiO<sub>2</sub>のNarrowスペクトル2 (K<sup>+</sup>2p、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>、(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>及びSi2p)

### 【結果2-1】Si K端XAFS (TEY)

図7に、塗膜サンプルA~E、参照サンプルF~H及びSiO<sub>2</sub>(ref)の測定結果を示す。原料Hは、F及びGとは異なったピーク形状となっていることがわかった。サンプルA、B、C及びEは同じピーク形状で原料のピークと位置が異なっていることから、バインダーの硬化状態の違いを反映していると考えられた。サンプルD(紫色)のピークはSiO<sub>2</sub>(水色)のピーク側へシフトしておりSiO<sub>2</sub>に近い構造となっていることが確認された。また、サンプルDのピークがサンプルA、B、C及びEよりも高く、SiO<sub>2</sub>に近い構造のSiの量が多くなっていると考えられる。

SiO<sub>2</sub>(水色)では、Si単体の結合エネルギーである1840eV近傍から強度が高くなっており、25nmのSiO<sub>2</sub>酸化膜とSi基板の界面の情報が現れている。一般にこの測定手法では、表面から約30nmの情報深さと言われており、HAXPESの結果と合わせて考察すると、表面から約20~30nmまでの深さでは、サンプルDのみ、シロキサン結合が進展し、SiO<sub>2</sub>に近い構造となっていると考えられる。



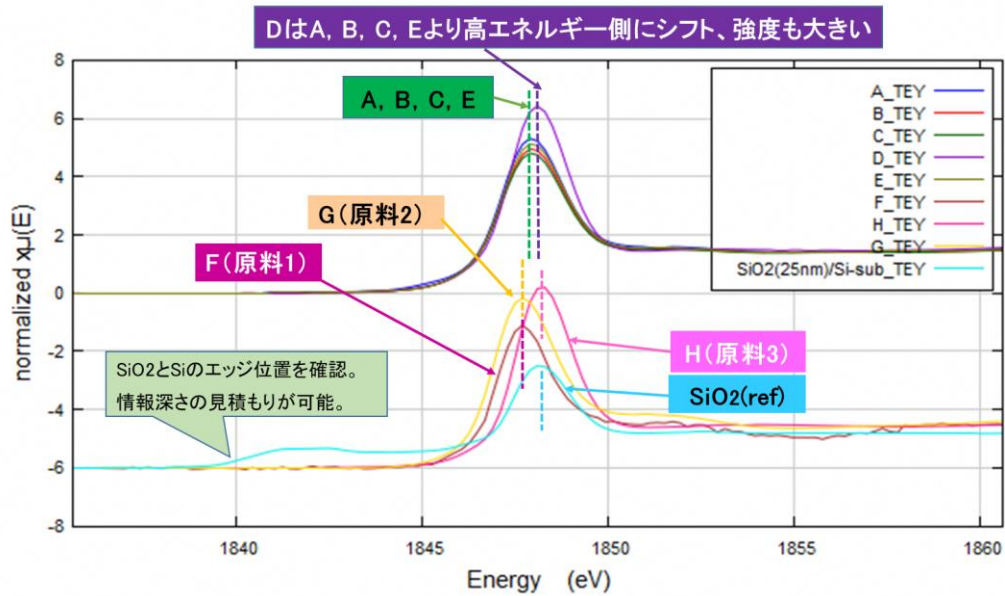


図7 塗膜サンプル及び参照サンプルのXAFS (TEY) 結果

【結果2-2】Si K端 XAFS (PFY)

図8に、塗膜サンプルA~E、参照サンプルF~H及びSiO<sub>2</sub> (ref) の測定結果を示す。TEYと同様に原料HはF及びGとは異なったピーク形状となることが確認された。塗膜サンプルは、D(紫色)のみわずかにピークが高いが、ピーク位置はほぼ同じであった。

SiO<sub>2</sub> (水色) では、1840eV近傍から強度が高くなり、TEYで検出された1848eV付近のピークが消失している。一般にこの測定手法では、表面から100nm以上の情報深さと言われている。そのため、Si基板由来の信号が高くなり、SiO<sub>2</sub>酸化膜由来の信号が埋もれてしまったと考えられる。サンプルDについては、表面から100nmより深い位置では、A、B、C及びEと同じ構造となっていると考えられる。

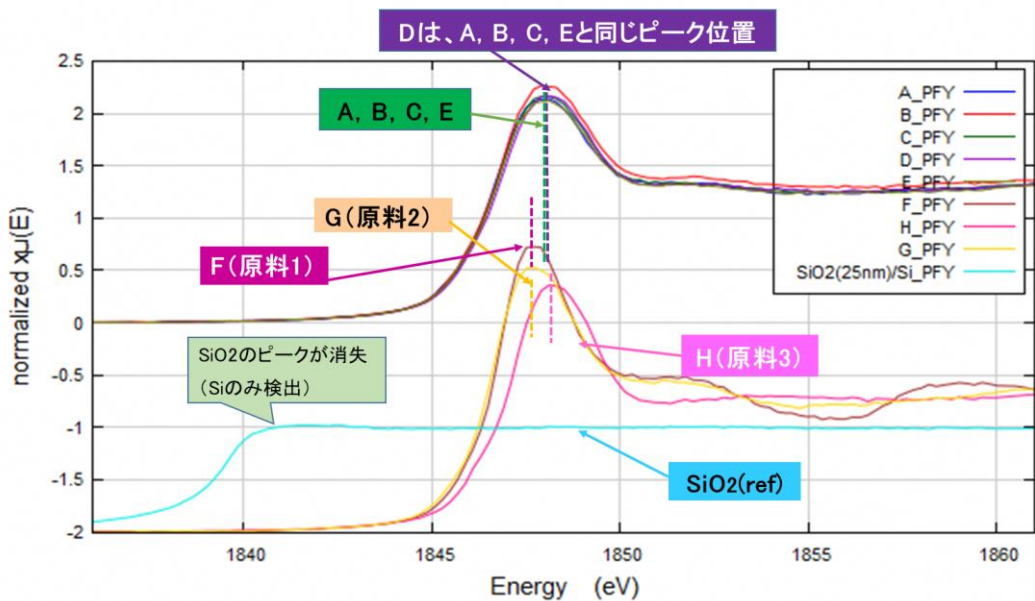


図8 塗膜サンプル及び参照サンプルのXAFS (PFY) 結果

【結果 2-3】 Si K 端 XAFS (TEY/PFY の微分曲線)

図 9 に、各サンプルの TEY 及び PFY を重ね書きしたもの (上) と各ピークの微分曲線を重ね書きしたもの (下) を示す。微分曲線を比較することによって、TEY 及び PFY のピーク位置のシフトがより明確となる。

上の図では、サンプル D の TEY がサンプル A, B, C, E のピーク位置と異なることが分かるが、サンプル A~E の PFY のピーク位置が、SiO<sub>2</sub> (ref) 側にシフトしているか不明確である。

下の図では、サンプル A~E の PFY のピーク位置が、サンプル A, B, C, E の TEY のピーク位置とほぼ同じであることが分かる。このことから、サンプル D が SiO<sub>2</sub> に近い構造となっているのは表面から 30nm 程度までであり、100nm より深い位置では、サンプル A, B, C, E と同様の構造であると考えられる。

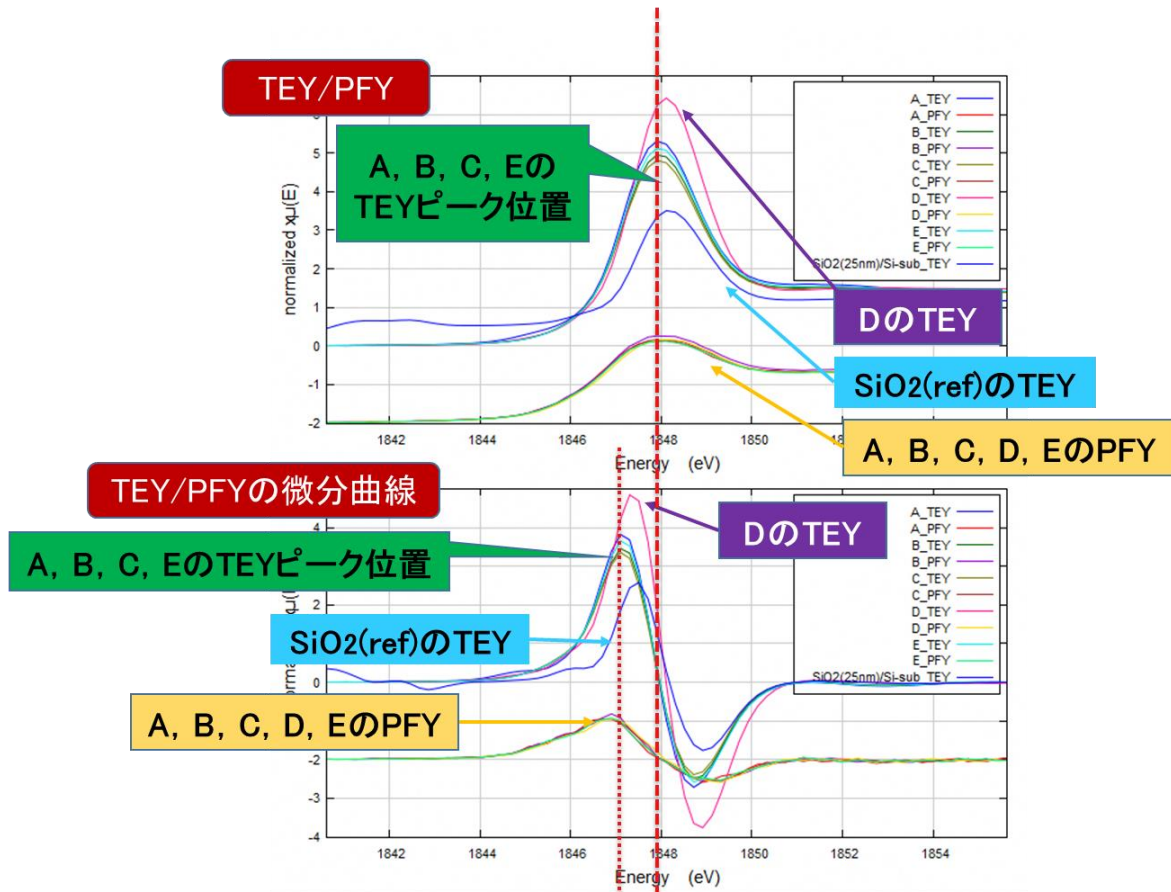


図 9 各サンプルの TEY 及び PFY の重ね書き (上) と各ピークの微分曲線の重ね書き (下)

【まとめ】

(1) 硬 X 線光電子分光 (HAXPES) 測定では、Si1s および O1s において、耐久性が良好であるサンプル D で硬化工程の進展による化学状態変化が確認された。また、硬化工程の進展によると考えられる K2p の減少が確認された。

(2) X 線吸収端微細構造解析 (XAFS) では、表面から 30nm までの情報深さである全電子収量法 (TEY) において、サンプル D で硬化工程の進展による化学状態/局所構造変化が多少確認された。一方、表面から 100nm 以上の情報深さである部分蛍光収量法 (PFY) においては、サンプル D で硬化工程による変化は確認されなかった。なお、塗膜のスペクトルは原料と同一ではないことから、得られたデータは硬化工程を反映していると考えられる。

## 6 今後の課題

- (1) 塗料成分及び硬化条件を変えた塗膜の測定、解析によって、硬化工程の進展に及ぼす各種件の影響を検討し、最適な製造条件の確立につなげたい。
- (2) 他の元素 (K 等) に着目した HAXPES や XAFS の測定、解析によって、硬化工程の全体のメカニズムを明らかにし、最適な製造条件の確立につなげたい。
- (3) 微小スポット (10~50 $\mu\text{m}\Phi$ ) での HAXPES や XAFS マッピングを行い、面内の硬化状態を確認したい (面内分布/位置分解)。
- (4) 非破壊での角度分解 HAXPES によって、深さ分解測定を行って硬化工程の進展を確認したい。
- (5) XAFS 測定において、より広いエネルギー範囲を解析する「X 線広域微細構造 (EXAFS)」によって、Si 周辺の局所構造 (配位構造) をさらに明らかにしたい。

## 7 参考文献

- 1) T.Yamamoto, J.Phys. Chem. C. 112 (2008) 328
- 2) 与儀ほか、立命館大学 SR センター 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業 成果報告書 2014 年度、R1405
- 3) J.Ma, ACS Omega 2021, 6, 20, 13384–13390
- 4) K.Kobayashi, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A 547 (2005) 98