

柿渋をヒントに、汎用性の高く多機能な接着材料を開発

～金属・無機・有機問わず様々な材料と接着 電子機器の小型化・高性能化に大きく貢献～

配布日時：2020年10月20日14時

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

日油株式会社

概要

1. NIMS と日油株式会社は、日本古来の天然塗料である柿渋¹⁾をヒントに、金属、セラミックス、有機材料など様々な材料に接着し、防錆などの機能を付加できる高分子を開発、サンプル出荷を開始しました。使用先の材料を選ばず、様々な機能を付加できる汎用的な接着材料として、インフラ・半導体・自動車産業など幅広い分野での利用が期待されます。
2. 接着剤や塗料は、材料表面の保護、美観の向上、新機能の付与など、ものづくりにおいて重要な役割を担う基幹材料です。その根本となる“くっつける”という接着機能の高さは、接着材料と基材の表面との相性によって変化します。そのため、金属や無機・有機など基材によって接着しやすい材料が異なり、接着技術を使いこなすには、数多くの接着材料の中から基材ごとに最適なものを選別しなければならず、製造プロセスに多くの時間とコストがかかってしまうという課題がありました。
3. NIMS と日油（株）の共同研究チームは、汎用性の高い接着材料の実現を目指し、柿渋に注目して開発を行いました。柿渋は日本古来から用いられてきた天然由来の防水塗料であり、魚網や釣り糸、うちわや傘などに使用されてきた実績があります。この渋柿の接着成分であるポリフェノールを活用することで、金属や無機・有機材料など様々な材料の表面によく接着する高分子材料の開発に成功しました。さらに、開発材の汎用性の高さを生かし、金属の防水・防錆剤としての用途のみならず、シリコン半導体用のフォトレジスト材料や、積層セラミックコンデンサに使われる無機微粒子や、導電性インクに用いられる金属微粒子の分散剤としての有用性も見出しました。

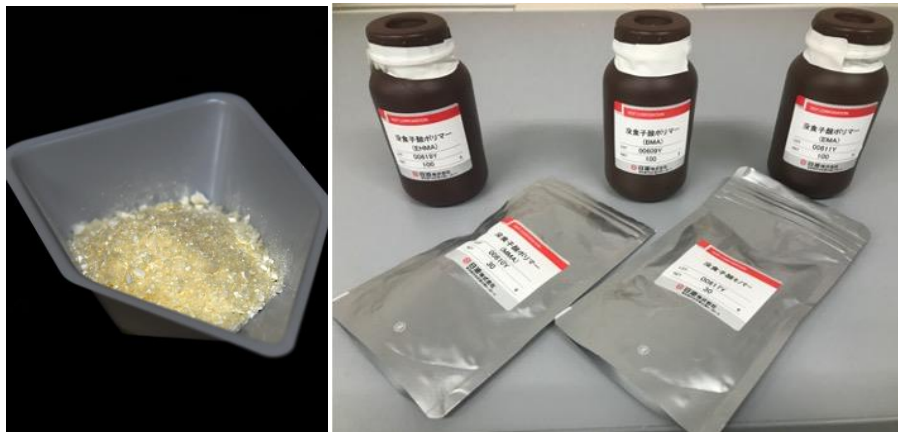


図1 柿渋をヒントに開発した接着材料（左）と日油株式会社よりのサンプル出荷品（右）

4. 本材料は、日油（株）からサンプル出荷を開始いたします（図1）。今後、ディスプレイや半導体産業、自動車産業、インフラ補修などの分野での実装を進めるとともに、接着技術が必要とされる多様な分野へ展開していきます。
5. 本研究は国立研究開発法人物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 データ駆動高分子設計グループ 内藤昌信グループリーダーと日油株式会社の共同研究の成果です。また本研究成果は、10月19日から11月18日までオンライン開催される「ケミカルマテリアル Japan 2020」、および11月27日にオンラインで開催される「NIMS WEEK 2020」にて発表いたします。

研究の背景

接着技術は、製品の表面保護、美観の向上、新機能の付与といった役割を担っており、ほとんどのものづくりの現場で必要となる製造プロセスです。特に最近では、車載用電装品の増加や電子部品の海外輸出の増加に伴って、高温・高湿度の環境下でも使用できる高性能な接着材料が求められています。また、接着剤やコーティング剤としての用途に加え、有機・無機材料や金属材料の微粒子を溶媒中に分散させる分散剤としての用途にも注目が集まっています。例えば、有機顔料を含む分散体組成物は塗料、インキ、カラーレジストなどに、無機・セラミックス粉体の分散体組成物は、積層セラミックコンデンサの誘電体層、半導体基板および各種センサーなどの電子部品の他に、研磨材や耐火材等にも利用されています。また、金属粉体の分散体組成物は、導電ペーストや導電性インクとして積層セラミックコンデンサの電極層や基板の回路形成材料として幅広く利用されています。

一方、従来の接着材料の課題として、被着体ごとに最適な材料を選択しなければならないため、選定にかかる時間やコストが問題となってきました。

研究内容と成果

今回、NIMS と日油（株）の共同研究チームは、樹脂・無機セラミックス・金属といった基材の種類によらない汎用性の高い接着材料を開発することに成功しました。鍵を握る材料設計のヒントとして、日本古来の天然接着剤である柿渋タンニンに注目しました。渋柿に含まれるタンニンは縮合型タンニンと呼ばれ、分子内にフェノール性トリオール骨格からなるポリフェノール構造¹⁾を有することが特徴です(図2)。このポリフェノール構造は、様々な金属イオンや有機化合物と強固に相互作用することが知られていることから、柿渋タンニンが接着機能を発現するための化学構造モジュールと捉え、重合可能な新規接着性化合物を開発しました。

柿渋タンニンの化学構造：ポリフェノール

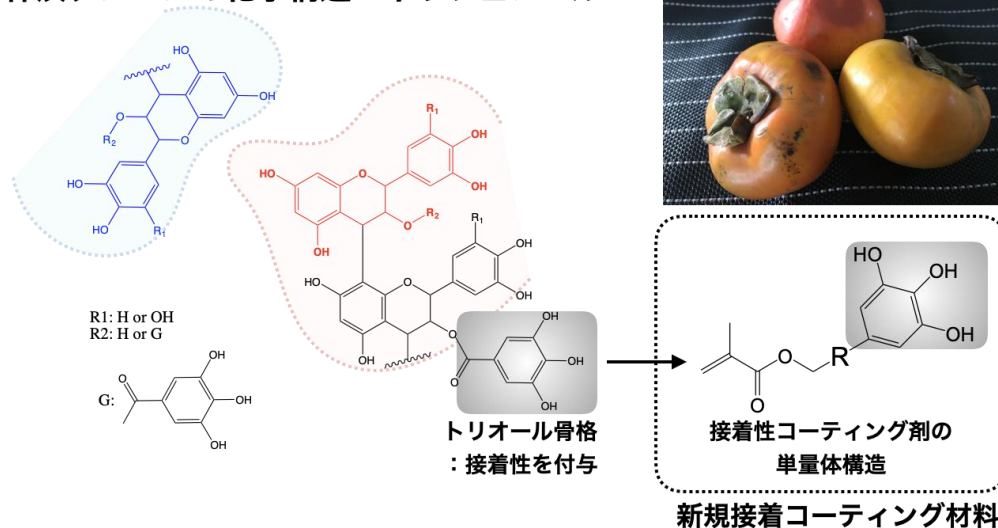


図2 柿渋の成分に含まれるポリフェノール骨格をもつ新規接着コーティング材料の単量体構造

本新規接着材料を用いた実例について、以下で説明いたします。

(1) 成果1. 防錆剤

鉄を主成分とする鋼やマグネシウム、アルミニウム、チタンなどの金属類は、海洋構造物、港湾施設、船舶、建築、土木構造物、自動車など基幹産業材料として用いられていますが、自然環境下での使用の際には腐食の問題が避けて通れませんでした。そのため、腐食を防ぐための防錆処理が様々な検討されてきました。その防錆処理の一つとして、毒性の高いクロム化合物を用いたクロメート処理やリン酸クロメート処理が一般的に用いられていますが、その毒性から使用が懸念されています。その代替技術として、腐食の原因となる酸素や水、塩分との接触を防ぐポリマーで金属表面をコーティングする手法が提案されています。この方法では、金属とコーティング剤との密着性が防錆性能を決める重要な因子となります。今

回開発したポリフェノールを含む接着材料は、鋼のような金属材料に対して高い密着性を有します。その結果、優れた防錆性能を示すことが明らかになりました（表1）。

組成比	新規モノマー：メタクリル酸エステル	
	30：70	0：100
密着性	◎	x
防錆性	◎	x

表1 スチール基板に対する防錆・密着性能 防錆性：スチール基板の塩水浸漬試験で評価
◎錆発生なし ×錆発生あり、密着性：クロスカット試験（JIS-K5600-5-6 付着性クロスカット法）◎剥がれなし ×剥がれあり

（2） 成果2. 無機セラミックス・金属微粒子の分散性能が向上

近年のIoT化の動向の中、電子部品の小型化や高性能化といった要望が高まりをみせています。例えば、積層セラミックコンデンサを小型・高容量化するために、誘電体層となるチタン酸バリウムの微粒子化が進んでいます。また、カラーレジストでは、液晶ディスプレイの色再現性を高めるために、高濃度の有機顔料が求められています。金属ニッケルの微粒子においては、導電性インキや導電性ペーストとして様々な電化製品に利用されています。一般的に、微粒子の流動性や貯蔵安定性の向上させるために、分散剤が使用されていますが、粒子の微細化に伴って、従来高分子系分散剤では粒子間にまたがって吸着する橋掛け凝集が生じてしまい、その結果、初期分散性が低下してしまうという問題がありました。また分散体の表面積が増加するために分散系が不安定になりやすく、分散体組成物の増粘や分散体の沈降などが生じてしまうという問題や、分散させる微粒子によって、分散剤を選別しなければならないという問題がありました。今回開発した接着・コーティング材料をチタン酸バリウムおよびニッケル微粒子の分散剤として用いたところ、従来方法で作成した微粒子に比べて、チタン酸バリウム微粒子では1/10、ニッケル微粒子では1/7にせん断粘度²⁾を低減できることを見出しました（図3）。これにより、より高濃度な微粒子を安定に取り扱うことができるようになることから、車載用電装品やIoT製品、有機半導体デバイスなどの小型・高性能化に貢献することが期待されます。

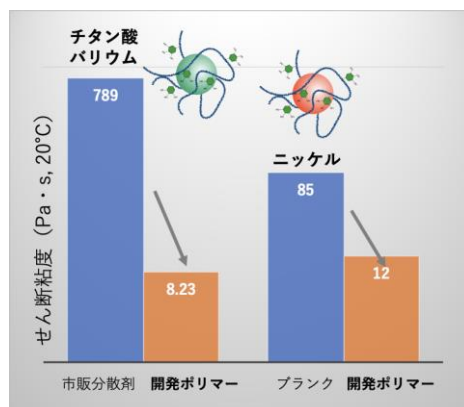


図3 無機・金属微粒子のスラリー粘度の比較

（3） 成果3. フトリソグラフィの高温・高湿耐性とアルカリ現像性の向上

近年の電子製品の小型化、微細化に伴い、レジスト性能の向上が一層強く望まれています。例えばカラーフィルターの形成に用いられる顔料分散レジスト組成物では、組成物中の樹脂成分の低減や、顔料濃度の増加が検討されていますが、感度低下や基板への密着の低下が生じやすくなることから、レジスト組成物に対して密着性の向上が求められています。また、海外への輸送機会の増加により、高温、高湿度の環境下におけるレジスト材料の密着性も求められるようになってきています。汎用性樹脂に今回開発した接着・コーティング材料を5～10重量%だけ導入した接着性高分子材料を、フトリソグラフィに適用す

ると、アルカリ現像性が既製品に対し、2/3 程度まで短縮できることを見出しました。また、高温・高湿度の環境下に置かれても密着性が維持されることを見出しています（表2）。

項目	条件	トリオールなし	トリオールあり	トリオールあり
モノマー組成 (%)	新規開発モノマー	0	5	10
密着性 クロスカット 試験	120°C ベイクのみ	欠けなし	欠けなし	—
	ベイク後 80°C, 100%RH, 1h	角欠けあり	欠けなし	—
アルカリ現像性	溶解時間 (1%NaOH _{aq})	28 秒	21 秒	19 秒

表2 高温・多湿化でも利用可能なアルカリ現像性レジスト材料としての用途

今後の展開

本材料は、日油株式会社よりサンプル出荷を開始しました（図1）。今後は様々な業種のユーザー企業様との協業を進めることで、IoT やデジタル社会や社会インフラを下支えする基盤技術として、早期の社会実装化を目指します。

本成果について、10月19日から11月18日までオンライン開催されるケミカルマテリアル Japan2020において本材料に関する発表いたします（<https://www.chemmate.jp>）。

また、11月27日にオンライン開催される「NIMS WEEK 2020」においても発表いたします。

※NIMS WEEKの詳細はNIMS公式サイトでお知らせする予定です（<https://www.nims.go.jp>）。

用語解説

- ポリフェノール：たくさんのフェノールという意味で、分子内に複数のフェノール性ヒドロキシ基を持つ、主として植物由来の化合物の総称。カテキン、フラボノイド、イソフラボン、タンニンなども含まれる。
- せん断粘度：流体の流れにくさ（ねばりの程度）を数値化したもの。
せん断粘度＝せん断応力/せん断速度

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 統合型材料開発・情報基盤部門 データ駆動高分子設計グループ
グループリーダー 内藤昌信（ないとうまさのぶ）

E-mail: NAITO.Masanobu@nims.go.jp

TEL: 029-860-4783

URL: https://samurai.nims.go.jp/profiles/naito_masanobu?locale=ja

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

日油株式会社 油化事業部 情報電子関連営業部

〒150-6019 東京都渋谷区恵比寿 4-20-3（恵比寿ガーデンプレイスタワー）

TEL: 03-5795-3373, FAX: 03-5424-6810

E-mail: takayuki_haruyama@nof.co.jp