

# ● シルセスキオキサン誘導体「光硬化型SQシリーズ」の宇宙用材料への応用 ～ 耐原子状酸素コーティングの開発 ～

東亜合成株式会社 新材料研究所 古田 尚正、北村 昭憲 シリコングループ 鈴木 浩  
(独)宇宙航空研究開発機構 研究開発本部 石澤淳一郎、木本 雄吾、田村 高志

## 1 はじめに

国際宇宙ステーション (International Space Station、以後、ISSと表記) や地球観測衛星などの宇宙機は高度300～1000 kmの低軌道域を周回している。実は、この軌道域にも窒素及び酸素などの気体が存在するが、地上での大気組成とは異なっており、太陽光の強い紫外線 (以後、UVと表記) により酸素分子O<sub>2</sub>が解離して生成した原子状酸素 (Atomic Oxygen、以後、AOと表記) が高い割合で存在する (図1)<sup>1)</sup>。特に、高度200～600 kmにおいては、AOの占める割合が最も高く、ISSが周回している高度約400 kmでは80%以上の割合で存在する<sup>1)</sup>。

このような環境の中を宇宙機が飛行すると、宇宙機の高速度 (7～8 km/s) という高速で反応性の高いAOと衝突することになるため、耐酸化性の乏しい金属材料 (銀など) は酸化されて腐食し、有機系材料はガス化して著しく浸食されてしまう。

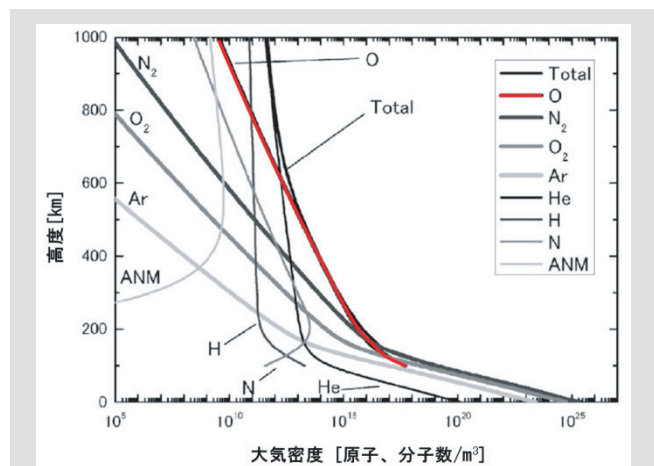


図1 大気密度の高度分布  
(図中のOがAOを表す)

また、宇宙機は低温から高温に亘る過酷な温度環境下にさらされるので、そのような厳しい温度サイクルから宇宙機の電気・電子機器を保護する必要がある。そのため、宇宙機の外部表面には、高分子フィルムを積層した多層断熱材が広く使用されており、多層断熱材の最外層には、耐熱性、耐放射線、耐紫外線性といった耐宇宙環境性に優れたポリイミドフィルムが主に使われている (写真1)。しかしながら、ポリイミドは、他の一般的な高分子材料と同様、AOには耐性を示さない<sup>2)</sup>。そのため、低軌道域でポリイミドフィルムを使用する際は、表面に耐AOコーティングを施すことが多い。



写真1 ポリイミドフィルム使用例 (写真中央琥珀色光沢部)  
ISSに取り付けられた「こうのとりのり」3号機

耐AOコーティング剤としては、ITO (酸化インジウムスズ)、SiO<sub>2</sub>、ゲルマニウム等が代表的であるが、それぞれ以下に示す問題を抱えている。ITOやSiO<sub>2</sub>等の酸化化物膜は、硬くてもろいため、取り扱い時に割れやすく品質管理が困難である。また、細かな割れがあると、割れより広い範囲でAOによる浸食が発生することが分かっている。ゲルマニウムは、空気中の水分で徐々に消失してしまうので<sup>3)</sup>、地上での取り扱い性に欠点がある。そのような状況を改善するため、(独)宇宙航空研究開発機構 (以後、JAXAと表記) でも、アルミニウムやシリコン系材料のコーティングによるポリイミドフィルムの耐AO性向上に取り組んだが、実用化までには至らなかった。前者においては、AOがアルミニウム膜の細かな割れ目から浸入し、ポリイミドフィルムを浸食したと推察された<sup>4)</sup> (写真2)。後者においては、シリコンの表面が酸化されて被膜を形成し、AOの浸食を抑制したものの、UVによる着色に起因して太陽光吸収率 (太陽光が入射された際の熱の受けやすさの指標) が大きく増加した<sup>5,6)</sup>。後者のシリ



写真2 両面アルミニウム蒸着ポリイミドフィルム損傷例  
ISS太陽電池パドルの拡大写真<sup>7)</sup>

コーン系材料では、さらに真空中でのシリコン由来の揮発成分（アウトガス）が他の部位に再凝縮して汚染原因になるという問題も抱えている。

以上のことから、以下の5つの主要要件を満たす優れた耐AOコーティング剤が求められている。

- i) 耐AO性（ポリイミドフィルムのAO浸食防止）
- ii) 高密着性（ポリイミドフィルムに対する塗布性、追従性）
- iii) 高透明性（太陽光吸収率の増加が少ないこと）
- iv) 耐UV性（UVによる劣化（着色）が少ないこと）
- v) 低アウトガス（超高真空、加熱下での質量損失および再凝縮物（付着）が少ないこと）

当社では、光重合性基を有機官能基としたシルセスキオキサン誘導体「光硬化型SQシリーズ」（以後、SQシリーズと表記）<sup>8-14</sup>の開発を進めている。SQシリーズは、全部で9グレードのラインアップとなっており、アクリル基（AC）、メタクリル基（MAC）、オキセタニル基（OX）のいずれかの重合性基を有する。いずれも、光及び熱によって硬化可能であるため、コーティング対象の材料や、プロセス環境に応じて重合手段を選択できる特長を有する。これまで主に、ハードコート材料や各種高分子材料の改質用添加剤などへの用途開発を進めてきている。

無機シリカ（ $\text{SiO}_2$ ）と有機シリコン（ $\text{R}_2\text{SiO}$ ）の中間的存在となるシルセスキオキサン（ $\text{RSiO}_{3/2}$ ）は、近年実用化研究が進み、有機-無機ハイブリッド材料としてユニークな機能を発現する材料として注目されている<sup>15,16</sup>。シルセスキオキサンの有機的性質からポリイミドへの良好な密着性が期待されており、またその無機的性質から耐AO性及び高透明性そして耐UV性に期待が持たれている。さらにSQシリーズでは、有機分が重合性基として存在するため、硬化時には架橋が進行して緻密な3次元ネットワークを形成するため、低アウトガス性が期待できる。

そこで、JAXAと当社は協力してポリイミドフィルムへの適用を対象に、SQシリーズの耐AOコーティング剤への応用可能性を検討した。その結果、いずれのグレードにおいても良好な塗布性や耐AO性（写真3）が確認され、さらにUV照射後の着色が少なく、アウトガスも少ない優れた性能を示したことから<sup>17</sup>、SQシリーズは上述した5つの主要要件をすべて満たす、画期的なコーティング剤であることが明らかとなった。

また、従来の酸化物系コーティングは、スパッタリング装置中での製膜が必要だったのに対し、SQシリーズは常温常圧下で液状であることから、これまでにない“塗れる保護膜”として、複雑な形状の部品や小部位への適用、さらには宇宙機組立中の補修などにも応用が期待されている。塗れる保護膜としての特長を活かし、ポリイミドフィルム以外の材料に対しても適用検討を進めており、実際に宇宙ステーショ

ン補給機「こうのとりのり」（以後HTV）3号機およびそれに搭載された曝露パレット（船外実験装置等を輸送するための荷物台）の機体識別マークに使われている合成樹脂塗料の保護コーティング材料として採用された。

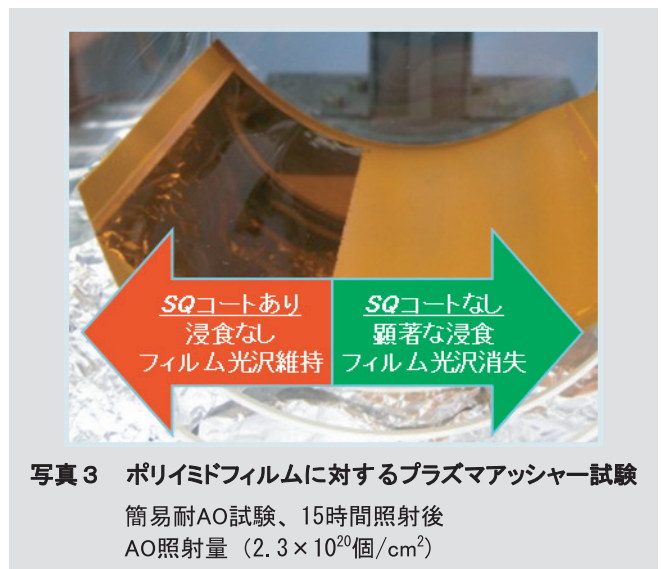


写真3 ポリイミドフィルムに対するプラズマアッシャー試験  
簡易耐AO試験、15時間照射後  
AO照射量（ $2.3 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>2</sup>）

ここでは、SQシリーズをコーティングしたポリイミドフィルムの宇宙環境を模擬した各種地上試験の結果とHTV 3号機の機体識別マークへのSQシリーズ適用について紹介する。

## 2 ポリイミドフィルムへの適用

### 2.1 実験方法

#### 2.1.1 試料作製

ポリイミドフィルムは、JAXA認定材料である宇部興産（株）製ユープレックスR及び（株）カネカ製アピカルAHのフィルム厚さ50 $\mu\text{m}$ のものを用いた。宇宙機の最外層フィルムとしては裏面にアルミニウム蒸着したフィルムがよく使われるが、ここでは評価のし易さからいずれもアルミニウム蒸着処理のないものとした。

塗料は、SQシリーズ100部と光開始剤3部そして溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセタート100部からなる組成とした。得られた塗料を2種のポリイミドフィルムそれぞれにバーコーターで塗布し、50 $^{\circ}\text{C}$ で5分間加熱して溶媒を除去したのち、UV照射装置で硬化した。得られた塗膜の厚みは1~2 $\mu\text{m}$ であった。

ユープレックスRを基材とした試料の外観を写真4に示す。いずれの塗料の場合でも、ポリイミドフィルムに対する濡れ性が良好でハジキもないため、塗りムラのない無色透明の塗膜が得られた。また、ポリイミドフィルムへの追従性も良好で、屈曲試験によるクラックおよび剥離は認められなかった。



写真4 試料外観

## 2.1.2 耐宇宙環境性評価試験（地上実験）

耐宇宙環境性評価は、コーティングの主たる機能である耐AO性や耐UV性に加え電子線（以後、EBと表記）への耐性も対象とした。各照射条件を表1に示す。AO、UV、EBの照射は、いずれもJAXA筑波宇宙センターの材料評価設備を用い、高真空下（ $1 \times 10^{-3} \sim 10^{-7}$  Pa）で実施した。試料には、ユーピレックスRにSQシリーズをコーティングしたものを選び、照射時の寸法は直径25.4 mmの円板形状とした。

表1 照射条件一覧

照射種別	条件
AO	照射量: $6.2 \times 10^{20}$ 個/cm <sup>2 a)</sup> 平均速度: 8 km/s
UV	照射量: 50 ESD <sup>b)</sup> (200~400 nm) 照射率: 10 ESD <sup>b)</sup> /day
EB	照射量: 1、10 MGy <sup>c)</sup> 加速電圧: 500 kV

- a) 同時照射のカプトン100Hフィルムの質量減少から算出（反応効率： $3 \times 10^{-24}$ cm<sup>3</sup>/個）  
 b) 1 equivalent solar day(ESD)= $1.02 \times 10^7$  J/m<sup>2</sup>  
 太陽光の放射強度で1日分に相当  
 c) Gy:グレイ、吸収線量を示す単位  
 三酢酸セルロースフィルムの吸光度変化によって測定

## 2.1.3 事前負荷後の耐AO性評価試験

SQコーティングフィルムの地上での取扱いや宇宙環境下での運用によって、SQコーティングフィルムの耐AO性が失われないかを確認するため、表2に示す事前負荷を与えた試料を用いてAO照射試験を実施した。この試験でのAO照射量は、カプトン100Hフィルムの質量減少量から算出したところ、 $3.1 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>2</sup>であった。事前負荷の付与については、模擬スペースデブリ（スペースデブリ：宇宙ゴミとも呼ばれる、地球の衛星軌道上を周回している有用な役割を持たない人工物体。以後、デブリと表記。）衝突試験は宇宙科学研究所の二段式軽ガス銃装置を用い、それ以外の試験はJAXA筑波宇宙センターの装置を利用した。

表2 事前負荷条件

種類	概要
UV照射後EB照射	50 ESDの紫外線照射を経て10 MGyの電子線照射
屈曲	30 × 100 mmの試料を直径3 mmのマンドレルに巻き付け
熱衝撃	温度サイクル: -65~150°C (上下限温度で各5分間保持) サイクル数: 500、1000回
模擬デブリ衝突	ステンレス球(直径200 μm) 噴射速度: 5.9 km/s

耐AO性は、AO照射前後の試料質量変化及び熱光学特性（太陽光吸収率及び垂直赤外放射率：宇宙機と宇宙空間との熱交換を決定付ける主要因）変化、並びに走査型電子顕微鏡（以後、SEMと表記）による表面観察によって評価した。耐UV性及び耐EB性については、高分子材料がこれらの照射によって影響を受けやすい太陽光吸収率の変化により評価した。

## 2.1.4 アウトガス特性評価試験（地上実験）

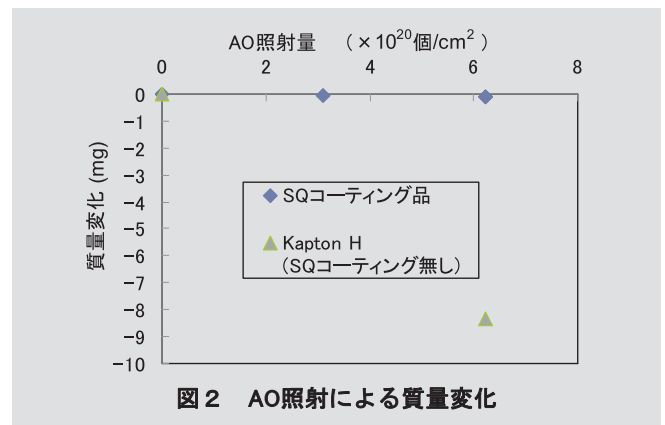
アウトガス試験は、ASTM E 595<sup>18,19)</sup>に準拠して実施した。試料は、アピカルAHにSQシリーズをコーティングしたものを選び、比較のためコーティングなしのアピカルAHも同時に測定した。

## 2.2 地上実験によるSQコーティングの性能評価

### 2.2.1 耐宇宙環境性評価試験

#### (1) AO照射試験

AO照射による質量変化を図2に示す。



参照サンプルであるカプトンHフィルムの質量が8.3 mg（照射前の質量に対して10%）減少した時点でも、SQコーティング品はその1/100（照射前の質量に対して0.1%）程度の減少に留まった。よって、AOに対する高い保護機能が確認できた。

AO照射による太陽光吸収率及び垂直赤外放射率の変化を表3に示す。太陽光吸収率は、小さいほど蓄熱しにくく良好、逆に垂直赤外放射率は大きいほど良好であり、垂直赤外放射率を太陽光吸収率で除した値が大きいほど熱光学特性の良い材料と言える。熱光学特性に対しても、AOによる影響は小さく、実用上全く問題ないレベルであることが確認された。

表3 AO照射による熱光学特性の変化

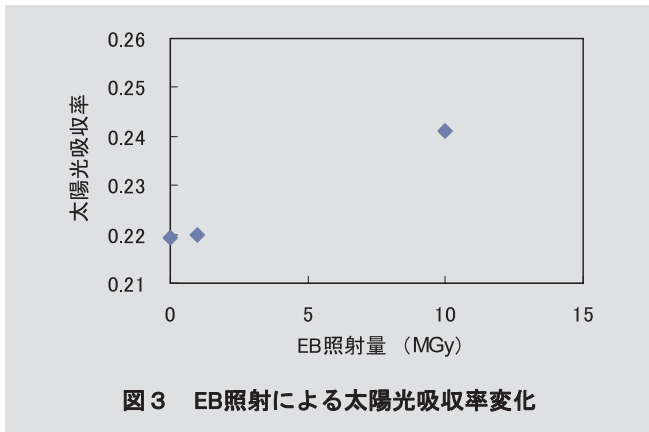
試料	照射前	照射後
太陽光吸収率	0.217	0.221
垂直赤外放射率	0.687	0.684

#### (2) UV照射試験

照射量50 ESDのUV照射試験を実施した。照射前後の太陽光吸収率はそれぞれ0.218及び0.228であり、UV照射による太陽光吸収率の増加は0.01程度と小さく、実用上全く問題ないレベルであることを確認した。

#### (3) EB照射試験

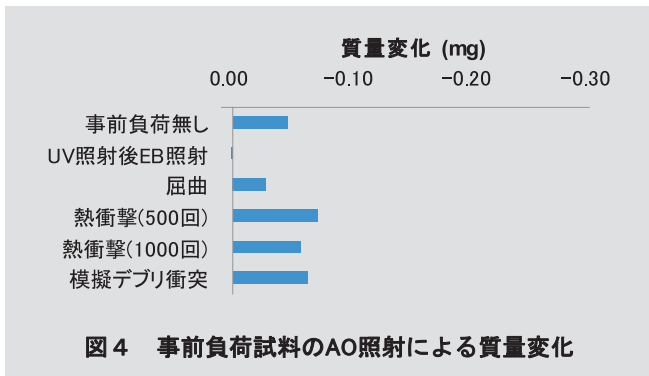
照射量1及び10 MGyのEBを照射した。照射前後の太陽光吸収率の変化を図3に示す。



1 MGyのEBでは太陽光吸収率の変化が小さかったものの、10 MGyでは明確な変化が認められた。但し、耐AO性コーティングが要求される低軌道環境の放射線環境は厳しくなく、今回測定されたEB照射量1 MGyでの太陽光吸収率の変化量は、実用上全く問題ないレベルと考えられる。

### 2.2.2 事前負荷後の耐AO性評価試験

表2の事前負荷を与えた試料へのAO照射による質量変化を図4に示す。なお、比較のため、事前負荷を与えず、同じ $3.1 \times 10^{20}$ 個/cm<sup>2</sup>のAOを照射した試料の結果もあわせて示す。



各種負荷を与えた試料も、負荷無しの試料と同程度の質量減少に留まった。特にUVとEB照射を施した試料は、AO照射による質量減少がほとんどなかった。これは、UV照射およびEB照射により、硬化後に残存していたSQシリーズの重合性基の架橋がさらに進んだことが一つの要因と推察される。

AO照射後の各試料のSEM観察像を図5～9に示す。模擬デブリ衝突品については、模擬デブリによる貫通痕(図8中央黒色部)と、その周囲にAOによる典型的な浸食形態が観察された(図9)。但し、コーティングが剥離し、ポリイミドフィルムが浸食された部位は貫通痕周囲の幅約20 μmにとどまり、模擬デブリ衝突に伴う規模の大きいコーティング剥離や亀裂発生は見られなかった。また、その他の試料では浸食を伴うような欠陥は見られず、AO照射による質量減少が少なかったことを支持する結果となった。

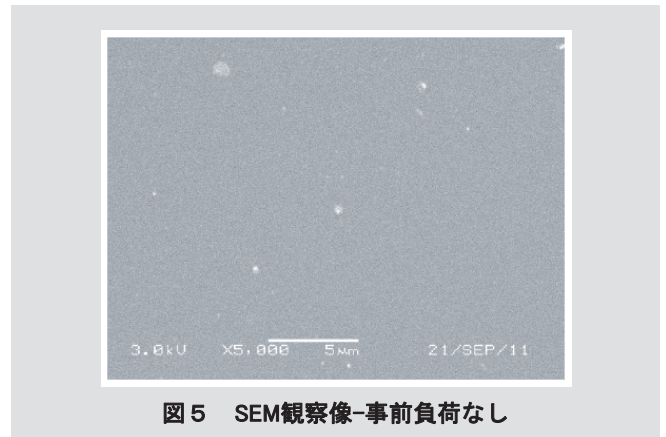


図5 SEM観察像-事前負荷なし

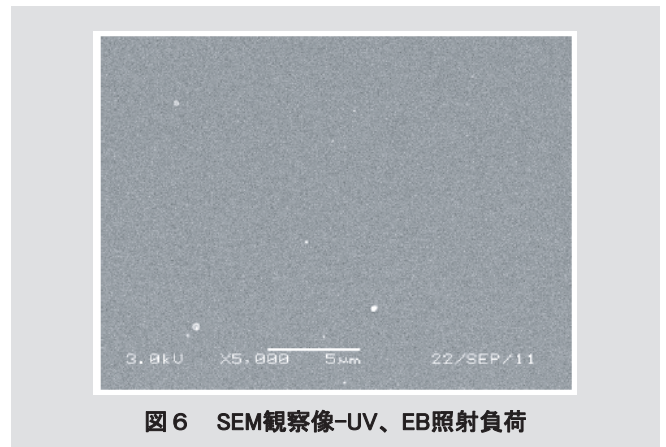


図6 SEM観察像-UV、EB照射負荷

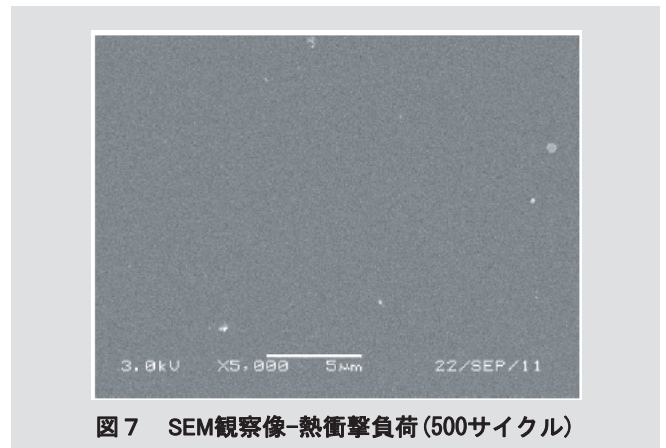


図7 SEM観察像-熱衝撃負荷(500サイクル)

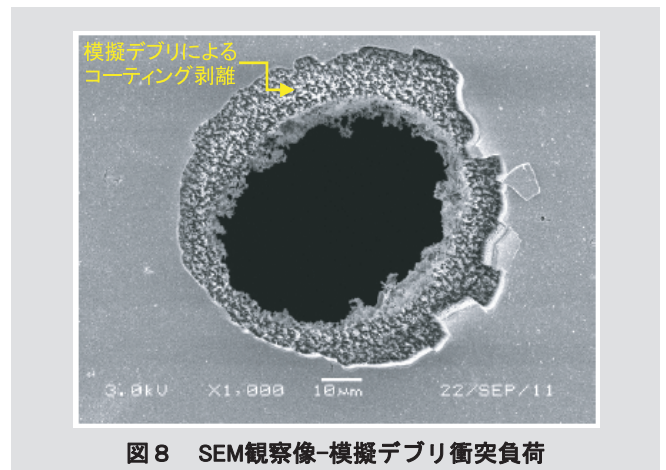


図8 SEM観察像-模擬デブリ衝突負荷

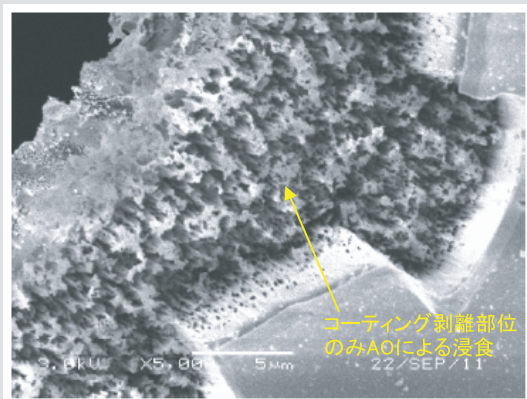


図9 SEM観察像-模擬デブリ衝突部拡大

### 2.2.3 アウトガス特性評価試験

アウトガス特性評価試験の結果を表4に示す。TML (Total Mass Loss : 質量損失比) < 1%、CVCM (Collected Volatile Condensable Material : 再凝縮物質質量比) < 0.1%となり、宇宙用材料の一般的な推奨値を満たした。特に周囲への汚染付着に関する指標であるCVCMは、未塗布のポリイミドフィルムとほとんど変わらない値となった。よって、SQシリーズはアウトガスの少ない良好な材料であることが確認された。

表4 アウトガス特性評価結果

試料	TML (%)	CVCM (%)
アピカルAH (SQコーティング無し)	0.643	0.001
SQコーティング品	0.853	0.002

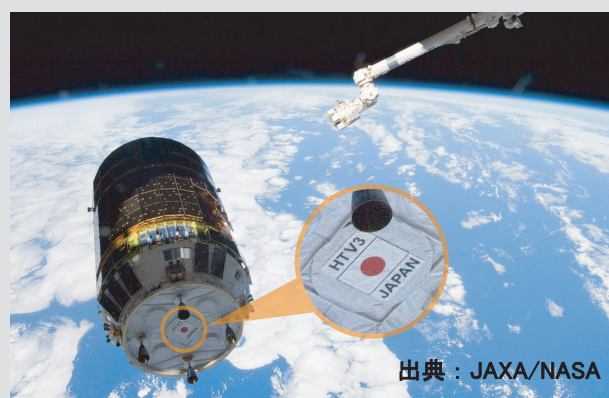
### 2.2.4 ポリイミドフィルムへの適用検討のまとめ

本項では、ポリイミドフィルムに対するSQシリーズの耐AOコーティングとしての性能とその評価結果を紹介した。SQシリーズは、ポリイミドフィルムに対しAOからの高い保護効果を与えながら、UV及びEBへの耐性も高いことが、各種評価試験によって明らかとなった。また、事前にUV及びEBの照射、熱衝撃等の負荷を与えても、耐AO性機能は維持されることが分かった。加えてアウトガス特性も推奨値を十分に満たした。以上のことから、SQシリーズが宇宙機用の耐AOコーティング材料として非常に優れていることが明らかとなった。

## 3 「こうのとりの」機体識別マークへの適用

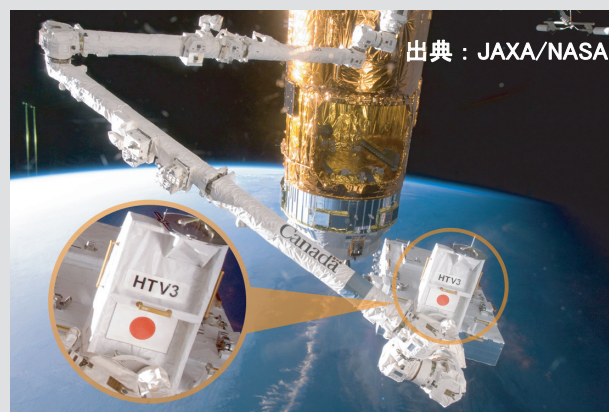
2012年7月、JAXAおよび三菱重工業株式会社殿によりHTV3号機を搭載したH-IIIBロケット3号機がJAXA種子島宇宙センターから打ち上げられた。HTV3号機(写真5)とそれによりISSに運ばれた曝露パレット(写真6)に貼り付けた機体識別マーク(日の丸とHTV3及びJAPANのロゴ)の保

護材料としてSQシリーズが採用された。ロゴはベータクロス(フッ素系材料を渗み込ませたガラス繊維の織物)上に有機材料である合成樹脂塗料を用いて描かれていることから、AOによる塗料の浸食を防ぐためにロゴをSQシリーズでコーティングした。SQシリーズで保護された機体識別マークは、HTV3号機のISSへの係留期間中に撮影された写真から良好な外観を維持していると判断された。2012年9月、HTV3号機は大気圏に再突入し、全てのミッションを終えた。2013年度以降に予定されている、HTV4号機の機体識別マークにもSQコーティングを施す予定である。



出典：JAXA/NASA

写真5 ISSに接近するHTV3号機  
(写真右 機体識別マーク拡大)



出典：JAXA/NASA

写真6 ISSとドッキングしたHTV3号機と曝露パレット  
(写真左 機体識別マーク拡大)

## 4 おわりに

ここまで、当社のSQシリーズがポリイミドフィルムに対する耐AOコーティング剤に求められる5つの主要要件をすべて満たす画期的な材料であることを示した。数年後のSQコーティング付きポリイミドフィルムの製品化を目標に、現在、ロール・ツー・ロール方式でのコーティングプロセスの構築を検討中である。さらにコーティングプロセスを確立して得られたフィルムの各種物性評価を行い、JAXA認定を取

得する予定である。

低軌道宇宙環境は、今後も地球観測や有人宇宙活動等で、活発な利用が続くと予想される。JAXAでは、高分解能な地球観測等にメリットがある超低高度軌道（高度180~250 km）の活用を目指した実証機SLATS（Super Low Altitude Test Satellite）<sup>20-22</sup>の開発に取り組んでいるが、従来の低軌道環境よりも苛酷なAOへの耐性確保が重要な技術課題となっている。低軌道、超低軌道でのAOからの安定した材料防護のため、JAXAと共同で本コーティング技術の確実な開発を実施していく。

## 引用文献

- 1) Y. Kimoto, E. Miyazaki, J. Ishizawa, H. Shimamura, *Journal of the Vacuum Society of Japan*, **52**(9), 475 (2009).
- 2) 井口洋夫 監, “宇宙環境利用のサイエンス”, 裳華房 (2000) p.210.
- 3) J. Ishizawa, Y. Hyakusoku, H. Shimamura, Y. Kimoto, M. Kojima, “Evaluating Degradation on Thermal Control Materials for GPM/DPR”, Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan, **8** (ISTS27), pp. 11~16 (2010).
- 4) F. Imai, M. Iwata, Y. Nakayama, K. Imagawa, S. Masaki, N. Morishita, S. Tanaka, “Characterization of newly-developed polymeric materials for spacecraft by Combined Space Effects Test Facility”, Proceedings of the 23rd International Symposium on Space Technology and Science, Matsue, 2002-5-26/6-2, pp. 646~651 (2002).
- 5) F. Imai, J. Ishizawa, R. Yokota, E. Sato, K. Imagawa, K. Umeda, S. Baba, Y. Uyama, K. Takahashi, Y. Tajima, “Newly Developed Polymeric Materials for Spacecraft Characterized by the Combined Space Effects Test Facility (II)”, Proceedings of the 24th International Symposium on Space Technology and Science, Miyazaki, 2004-5-30/6-6. c-42p (2004).
- 6) J. Ishizawa, “Material Aging of Siloxane Coated Polyimide Film and Silicone-based White Paint on SM/SEED Exposure Experiments”, Proceedings of International Symposium on “SM/MPAC&SEED Experiment” Tsukuba, 2008-03-10/11. pp.139~147 (2008).
- 7) B. A. Banks, K. K. de Groh, S. K. Miller, “Low Earth Orbital Atomic Oxygen Interactions With Spacecraft Materials”, Materials Research Society Symposium, Boston, Massachusetts, 2004-11-29/12-3 (2004).
- 8) 伊藤真樹 編, 鈴木浩, “シルセスキオキサン材料の化学と応用”, シーエムシー出版 (2007) p.150.
- 9) 鈴木浩, コンバーテック 加工技術研究会, **6**, 97 (2008).
- 10) 鈴木浩, 東亜合成研究年報, **3**, 27 (2000).
- 11) H. Suzuki, S. Tajima, H. Sasaki, *Photoinitiated Polymerization, ACS SYMPOSIUM SERIES*, **847**, 306 (2003).
- 12) 田島誠太郎, 東亜合成研究年報, **7**, 37 (2004).
- 13) 古田尚正, 鈴木浩, 東亜合成グループ研究年報, **12**, 27 (2009).
- 14) 古田尚正, 北村昭憲, 東亜合成グループ研究年報, **14**, 16 (2011).
- 15) R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, *Chem. Rev.*, **95**, 1409 (1995).
- 16) 伊藤真樹 編, 保田直紀, “シルセスキオキサン材料の化学と応用”, シーエムシー出版 (2007) p.203.
- 17) 石澤淳一郎, 木本雄吾, 田村高志, 古田尚正, 北村昭憲, 鈴木浩, “耐原子状酸素性コーティングのポリイミドフィルムへの適用”, 第55回宇宙科学技術連合講演会, 松山, 2011-11-30/12-02. 日本航空宇宙学会, 1B01 (2011).
- 18) ASTM E 595-07 : 2007. Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment.
- 19) 宇宙航空研究開発機構 研究開発本部 電子部品・デバイス・材料グループ, “材料データベース—アウトガス”, 2010-03-24. [http://matdb.jaxa.jp/Outgas/OG\\_main\\_j.html](http://matdb.jaxa.jp/Outgas/OG_main_j.html), (参照 2012-08-20).
- 20) 臼杵茂, 五十嵐伸明, 今村俊介, 野田篤司, 歌島昌由, 安光亮一郎, 山田浩之, 首藤和雄, “超低高度衛星技術試験機SLATSについて”, 第53回宇宙科学技術連合講演会, 京都, 2009-09-09/09-11. 日本航空宇宙学会, 1I07 (2009).
- 21) 高畑博樹, 此上一也, 佐藤洋平, 今村俊介, 川崎春夫. “2012年における超低高度衛星SLATSの開発状況”, 第56回宇宙科学技術連合講演会, 大分, 2012-11-20/11-22. 日本航空宇宙学会, 3D01 (2012).
- 22) 木本雄吾, 青山和広, 宮崎英治, 今村俊介, “SLATS搭載原子状酸素モニタ機器の開発状況について”, 第56回宇宙科学技術連合講演会, 大分, 2012-11-20/11-22. 日本航空宇宙学会, 3D03 (2012).