

1L09 耐原子状酸素コーティングの開発状況と材料保護効果

○石澤淳一郎，木本雄吾，田村高志（宇宙航空研究開発機構）
古田尚正，北村昭憲，鈴木浩（東亜合成株式会社）

Protection Effect and Developmental Status of Atomic Oxygen Protective Coating

Junichiro Ishizawa, Yugo Kimoto, Takashi Tamura (JAXA)

Naomasa Furuta, Akinori Kitamura, Hiroshi Suzuki (Toagosei Co.,Ltd.)

Key Words: Atomic oxygen, AO tolerant coating, AO protection, Silsesquioxane

Abstract

It is important to develop a protective coating against atomic oxygen (AO) for spacecraft materials used in LEO. Silsesquioxane is an organic-inorganic hybrid material and a favorable AO protective coating due to its high adhesion and environmental tolerance. Silsesquioxane-coated polyimide film demonstrated good tolerances in AO irradiation tests, with the coating maintaining its AO protective function, despite ultraviolet rays, electron beam irradiation and thermal shock. This paper describes the ground test data and recent development status of silsesquioxane coating.

1. 目的および背景

国際宇宙ステーション（ISS）や地球観測衛星等の宇宙機が飛行する地球低軌道環境（例えば高度 700 km 以下）では、原子状酸素（AO：Atomic Oxygen）による材料劣化が問題となる。耐酸化性の乏しい金属材料（銀など）は酸化され、高分子材料は浸食を受けてしまう。

ポリイミドフィルムは、その優れた耐環境性（放射線、紫外線、温度サイクル等）により、直接宇宙環境に曝露される宇宙機部位（多層断熱材の最外層等）に幅広く使用されているが、原子状酸素には他の多くの高分子材料と同様（フッ素系やシリコン系を除く）耐性が乏しい。原子状酸素耐性が要求される場合は、ポリイミドフィルムには保護被膜の付いたものを用いるが、被膜欠陥が多ければ原子状酸素からの保護には不十分となる。これらの保護被膜には、ITO（インジウム錫酸化物）、 SiO_2 、ゲルマニウム、シリコン等が使用されるが、それぞれ表 1 のような課題を有する。宇宙航空研究開発機構（JAXA）も、過去にアルミナコーティング及びシリコン系コーティングの開発に取り組んだが、アル

ミナは欠陥防止が困難³⁾、シリコン系は欠陥が少なく、安定した原子状酸素性を示したものの、紫外線による太陽光吸収率増加が大きく^{4,5)}、実用に至らなかった。

一方、無機シリカ（ SiO_2 ）と有機シリコン（ R_2SiO ）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への応用や、従来のシリコンより高耐性の材料として注目されている材料である^{6,7)}。欠陥を生じにくい有機シリコン的側面と、耐環境性に優れた無機シリカの側面を備えた耐原子状酸素性コーティングとして期待できると考え、ポリイミドフィルムへのコーティング試作を実施したところ、ポリイミドフィルムとの濡れ性も良好で、密着性の高いことが分かった。図 1 は、簡易な原子状酸素耐性評価として実施したプラズマアッシャー試験を行った際の試料外観である。

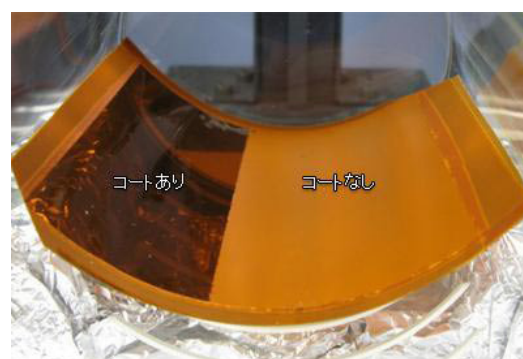


図 1 プラズマアッシャー試験結果

表 1 ポリイミドフィルムに用いられるコーティングとその課題

種類	課題
ITO、 SiO_2 等の酸化物	取扱い時に損傷しやすい 品質管理が困難
ゲルマニウム	有色、湿度環境で徐々に消失 ^{1,2)}
シリコン	紫外線により着色する

プラズマアッシャー試験に用いた試料は、カネカ製アピカル®フィルムの一部（図 1 の左側）にシルセスキオキサンコーティングを施したものである。照射量モニタとして搭載したカプトン®H フィルムの質量減から、原子状酸素照射相当量は、 2.3×10^{20} 個 / cm^2 であった。コーティングのない部分は浸食され擦りガラス状になったのに対し、コートした部分は全く変化が見られず、原子状酸素への高い耐性が確認された。

本発表では、シルセスキオキサンからなる耐原子状酸素コーティングを施したポリイミドフィルムの耐宇宙環境性試験データ⁸⁾を紹介するとともに、その開発状況について述べる。

2. シルセスキオキサンからなる耐原子状酸素コーティング

シルセスキオキサンコーティングには、東亜合成（株）製の光硬化型 *SQ* シリーズ（以下単に *SQ* シリーズと記す）⁹⁻¹⁴⁾ を選定した。シルセスキオキサンの合成時には、カゴ型、ハシゴ型、ランダム型等の複数が生成される¹⁰⁻¹³⁾。*SQ* シリーズはこれら構造を有するシルセスキオキサンの混合物であり、カゴ型構造等の特定種純度を高めた他製品群と比較して、合成が簡便であることから、量産化や製造コストの点で有利である。耐原子状酸素性において、シルセスキオキサンは混合物で問題ないと考え、*SQ* シリーズを試験で確認することとした。

本 *SQ* シリーズは、光重合性基として、オキセタンル基 (OX)、メタクリル基 (MAC)、アクリル基 (AC) を有する各グレードが入手可能である。OX シリーズはカチオン重合、MAC、AC シリーズはラジカル重合が可能である⁹⁻¹⁴⁾。

原子状酸素からの保護機能評価の対象には、いずれも JAXA 認定材料ポリイミドフィルムである宇部興産（株）製ユーピレックス®R フィルム及び（株）カネカ製アピカル®AH フィルム（いずれも膜厚 50 μm ）を選定した。

コーティングは、2 種類のポリイミドフィルムに対し各種 *SQ* シリーズを硬化後膜厚 1 μm （目標）となるようバーコート法によって塗布、乾燥後、紫外線照射によって硬化させた。予備試験として実施した原子状酸素及び紫外線照射試験の結果から、AC-*SQ* SI-20 及び OX-*SQ* SI-20 の 2 種を候補として選定し、各種試験を実施した。

3. 耐宇宙環境性データ

3.1 耐宇宙環境性評価試験

耐宇宙環境性評価は、コーティングの主たる機能である原子状酸素に加え、紫外線や電子線への耐性も対象とした。その概要を表 2 に示す。いずれも宇宙航空研究開発機構筑波宇宙センターの材料評価設備を使用した。試料にはユーピレックス®R フィルムにコートしたものを選び、照射時の寸法は 25.4 mm 直径の円板形状とした。

耐原子状酸素性は、原子状酸素照射前後の試料質量及び熱光学特性（太陽光吸収率及び垂直赤外放射率）変化によって評価した。耐紫外線性及び耐電子線性は、高分子材料がこれら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る評価とした。

表 2 耐宇宙環境性評価試験一覧

種類	概要
原子状酸素照射	照射量： $3.0, 6.2 \times 10^{20}$ 個/ cm^2 * 平均速度：8 km/s
紫外線照射	照射量：50 ESD** (200～400 nm) 照射率：10 ESD**/day
電子線照射	照射量：1, 10 MGy*** 加速電圧：500 kV

* 同時照射のカプトン 100H フィルム（反応効率： 3×10^{-24} $\text{cm}^3/\text{個}$ ）の質量減少から算出。

** 1 Equivalent Solar Day (ESD) = 1.02×10^7 J/m²

*** 三酢酸セルロース (CTA) フィルムの吸光度変化によって測定。

3.2 耐宇宙環境性評価結果

(1) 原子状酸素照射試験

AC-*SQ* SI-20、OX-*SQ* SI-20 をコートしたユーピレックス®R の原子状酸素照射による質量変化を図 2 に示す。2 種のコーティングに対し 2 枚ずつの試料を用い、その平均値をグラフにプロットしている。

2 コート品の比較では、OX-*SQ* SI-20 が AC-*SQ* SI-20 より質量減少がやや小さい結果となった。本実験の照射量はカプトン®H フィルムで 8.3 mg の質量減少に相当するが、シルセスキオキサンコーティング品は 2 種ともその 1/100 程度の減少に留まっており、原子状酸素に対する高い保護機能が確認できた。

表 3 に原子状酸素照射による太陽光吸収率の変化を示すが、AC-*SQ* SI-20 試料で若干の変化が見られたものの、実用上問題にならない範囲である。また、垂直赤外放射率は AC-*SQ* SI-20 試料で 0.687、OX-*SQ* SI-20 試料で 0.684 であり、照射後はいずれもごく僅かの減少（0.003 以下）であった。原子状酸素による熱光学特性への影響は小さかった。

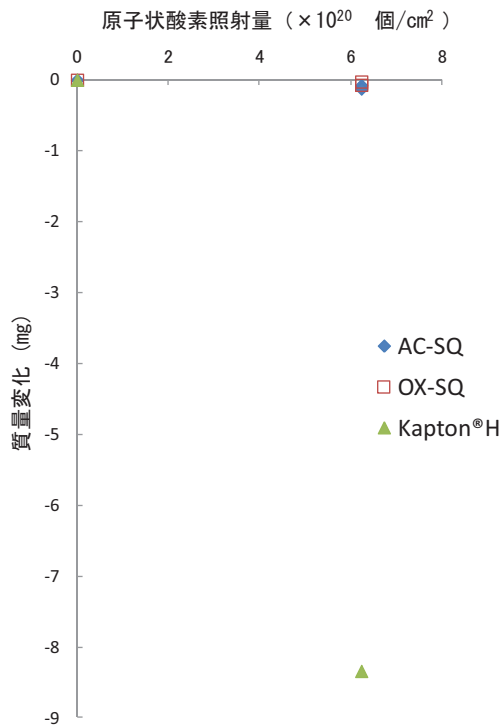


図2 原子状酸素照射による質量変化

表3 原子状酸素照射による太陽光吸収率の変化⁸⁾

試料	照射前	照射後
AC-SQ SI-20	0.217	0.221
OX-SQ SI-20	0.215	0.215

図3は、原子状酸素照射(照射量: 3.0×10^{20} 個/cm²)後の AC-SQ SI-20 試料の断面を透過型電子顕微鏡(TEM)にて観察した結果である。図中上部に見えるコーティング膜厚 約 700 nm に対し、最表層に 30 nm 程度のコントラストの高い被膜が確認された。原子状酸素未照射品では、同様の被膜は観察されなかったため、この層が原子状酸素照射によって形成された酸化被膜(シリカ層と推定)と考えられる。

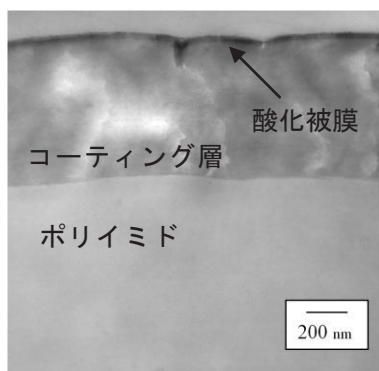


図3 原子状酸素照射後の断面 TEM 観察結果

(2) 紫外線照射試験

AC-SQ SI-20、OX-SQ SI-20 コーティング2種各12枚に対し、照射量 50 ESD の紫外線照射試験を実施した。照射前後の太陽光吸収率変化(12試料の平均値)を図4に示す。

いずれの試料も紫外線照射による太陽光吸収率の増加は 0.01 程度と小さい結果となった。2種の比較では、OX-SQ SI-20 が初期値から AC-SQ SI-20 よりも若干小さい太陽光吸収率を示した。

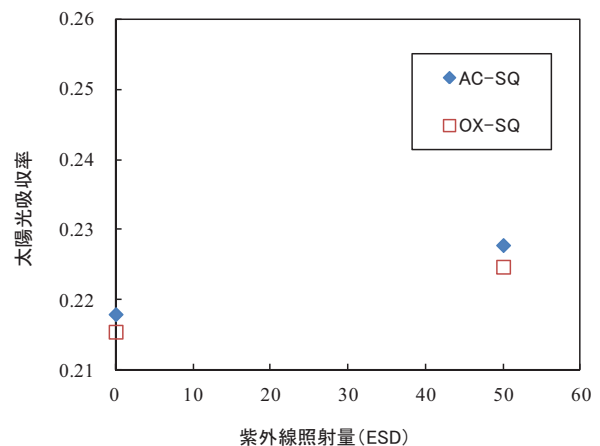


図4 紫外線照射による太陽光吸収率変化⁸⁾

(3) 電子線照射試験

電子線照射試験では、照射量 1、10 MGy の電子線を別個の試料に対して照射した。照射前後の太陽光吸収率の変化(各2試料の平均値)を図5に示す。

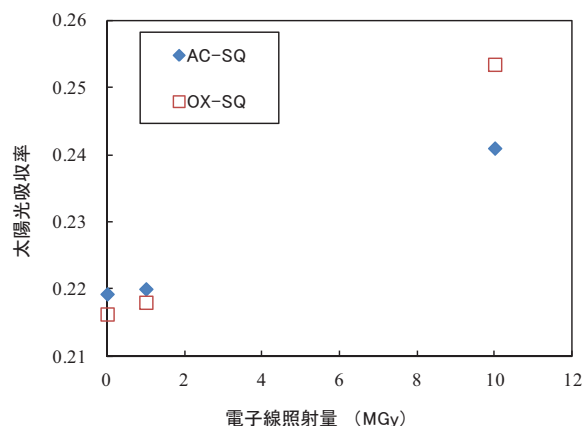


図5 電子線照射による太陽光吸収率変化⁸⁾

1 MGy の電子線では変化が小さかったものの、10 MGy では明確な太陽光吸収率の変化が見られた。但し、耐原子状酸素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、今回測定された電子線 1 MGy での太陽吸収率の変化量は、実用上問題ないレベルと考えられる。

4. 原子状酸素保護機能の安定性

4.1 事前負荷試験

地上取扱いから軌道上での様々な負荷によってコーティングの耐原子状酸素性保護機能が失われないかを確認するため、表 4 の各種事前負荷を加えた試料への原子状酸素照射試験を実施した。試料は耐宇宙環境性評価試験と同様、ユーピレックス®R フィルムにコーティングを行ったものとした。模擬デブリ衝突試験は JAXA 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。原子状酸素の照射量は 3.1×10^{20} 個/cm² であった。

表 4 事前負荷条件

種類	概要
紫外線、電子線	紫外線 50 ESD 照射を経て、電子線 10 MGy
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℃ （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（200 μm 直径） 噴射速度：5.9 km/s

4.2 安定性評価試験結果

表 4 の事前負荷を加えた試料への原子状酸素照射による質量減少を、図 6 (AC-SQ SI-20)、7 (OX-SQ SI-20) にそれぞれ示す。なお、比較評価のため、事前負荷をせず、同じ 3.1×10^{20} 個/cm² の原子状酸素を照射した試料もあわせて示した。

各種負荷を行った試料も、事前負荷のない試料と同程度の質量減少に留まった。特に紫外線 (UV)、電子線 (EB) 照射を付加した試料は、原子状酸素照射による質量減少がほとんどない結果となった。これは、紫外線、電子線照射によるコーティング剤の架橋促進や、アウトガスの放出がされ（各照射は全て真空中で実施）、原子状酸素照射時に浸食、揮発によって失われる量が減ったためと推察される。10 MGy の電子線照射では太陽光吸収率の増加が図 5 のとおり見られたが、原子状酸素保護機能への影響がないことを確認できた。

原子状酸素照射後の熱衝撃負荷品、模擬デブリ衝突品（いずれも AC-SQ SI-20 コート）の電子顕微鏡観察像を図 8、9 に示す。図 9 では模擬デブリによる貫通痕と、その周囲に原子状酸素による典型的な浸食形態が確認できる。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小さく、規模の大きいコーティング剥離やき裂の発生は見られ

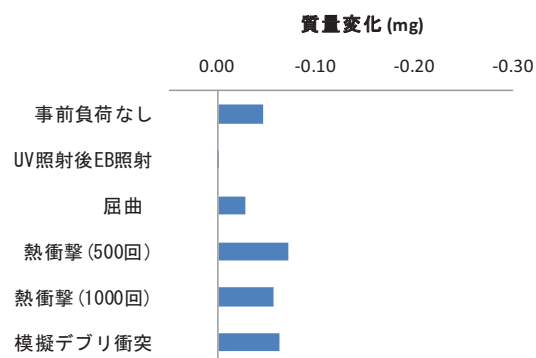


図 6 事前負荷試料の原子状酸素照射による質量変化 (AC-SQ SI-20) ⁸⁾

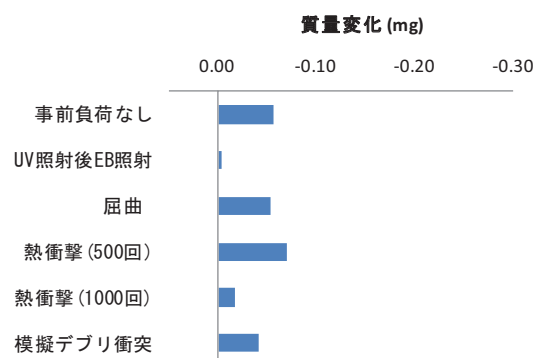


図 7 事前負荷試料の原子状酸素照射による質量変化 (OX-SQ SI-20) ⁸⁾

なかった。その他の試料では浸食を伴うような欠陥は見られず、原子状酸素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。

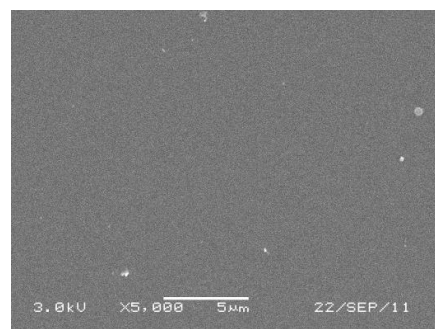


図 8 熱衝撃（500 サイクル）負荷試料表面 ⁸⁾

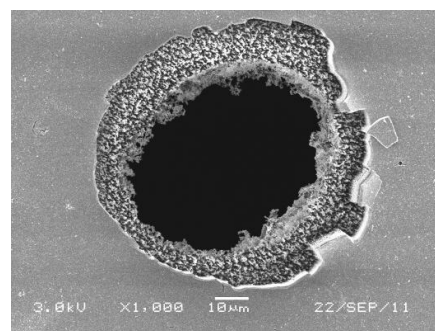


図 9 模擬デブリ衝突負荷試料表面 ⁸⁾

5. アウトガス特性

アウトガス特性は、アピカル®AH フィルムにコーティングを行ったものに対し測定した。

ASTM E 595^{15, 16)} に準拠して行った試験結果を表 5 に示す。いずれも宇宙用材料の一般的な推奨値である TML (Total Mass Loss ; 質量損失比) <1%、CVCVM (Collected Volatile Condensable Material ; 再凝縮物質質量比) < 0.1%を満足する結果となった。特に周囲への汚染付着に関する指標である CVCVM は、ベースフィルムとほとんど変わらず、優れたアウトガス特性を有することが分かった。

表 5 アウトガス特性測定結果⁸⁾

試料	TML (%)	CVCVM (%)
アピカルフィルム単体	0.643	0.001
AC-SQ SI-20 コート品	0.853	0.002
OX-SQ SI-20 コート品	0.790	0.001

6. 耐原子状酸素コーティングの開発状況

耐原子状酸素コーティング付きポリイミドフィルムについて、効率性や品質確保の観点から、ロール to ロールプロセスによる製品化開発を実施している。一連の工程は、裏面アルミニウム蒸着ポリイミドフィルム (JAXA 認定品) に SQ コーティング溶液を塗布し、これを乾燥、紫外線照射によって硬化させるものである。工程はクリーンルーム内で実施し、SQ 溶液をフィルターでろ過することで、粒子状コンタミネーションの混入と、これによる欠陥生成を防止している。フィルムにシワその他の異常がある場合はコーティング不良の要因となるため、工程上で外観を適宜確認しながら成膜することとしている。

現在までに、50 cm 幅までのアルミニウム蒸着ポリイミドフィルムに対し、ロール to ロールプロセスでの連続成膜ができることを確認している。得られたコーティング付きフィルムは、外観良好であり、原子状酸素照射試験でも浸食等の発生は見られなかった (同時に照射した比較用コーティングなし Kapton®H フィルムと比べ、1%以下の質量減少量)。今後、

表 6 耐原子状酸素コーティング製品仕様

項目	仕様等
コーティング膜厚	1 μm (硬化時)
基材フィルム	アピカル®AH、 ユープレックス®R (いずれも JAXA 認定品)
フィルム厚	25 μm (コーティング込み 26 μm 厚)
フィルム幅	幅 1 m
その他加工	裏面アルミニウム蒸着 パーフォレーションなし (原子状酸素対策品のため)

目標の製品サイズとなる 1 m 幅品 (その他仕様を表 6 に示す) での工程確立を行い、試作試料に対し各種物性評価、耐宇宙環境性評価等を実施する予定である。これら工程確立や試験を通じ、2013 年度の JAXA 認定取得とその後の製品化を目指している。

7. ポリイミドフィルム以外へのコーティング

以上は、耐原子状酸素コーティングのニーズの強いポリイミドフィルムへの適用を対象としたものであるが、他の材料種に対しても本コーティングの適用は可能である。また、本コーティングは従来のコーティング (表 1) と異なり、スパッタリング装置等を必要とせず、液体状態のコーティング塗布、硬化を現場で行うことが可能である。そのため例えば、小部位への施工や、耐原子状酸素性保護被膜等の損傷部補修用としての活用が可能であり、これまでにない新たな原子状酸素コーティングとして幅広い用途が期待できる。

また、こうのとりの (HTV) 3 号機 (2012 年 7 月 21 日打上げ、ISS に物資輸送後、9 月 14 日に大気圏再突入) の機体識別マークの保護材として耐原子状酸素コーティングが採用された例を紹介する。

機体識別マーク (日の丸とロゴ (HTV3、JAPAN)) は図 10 のように、こうのとりの 3 号機の推進モジュール (進行方向最後方) と、曝露パレットに取付けられ、ISS に係留される長期間にわたってその外観を維持することが期待された。今回のミッション期間中に撮影された写真において、機体識別マークの変質等は見られていない。

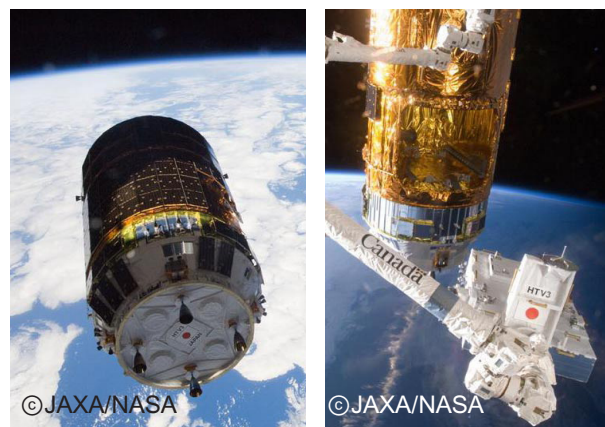


図 10 こうのとりの 3 号機 (左) と曝露パレット (右)

8. おわりに

シルセスキオキサン誘導体「光硬化型 SQ シリーズ」からなる耐原子状酸素性コーティングは、高い原子状酸素保護効果を持ちつつ、紫外線、電子線への耐性も高い。紫外線・電子線照射、熱衝撃等の各種負荷を受けても耐原子状酸素性機能は維持され、アウトガス特性も宇宙用材料として十分である。地球低軌道環境での原子状酸素からの材料保護について、本コーティングが果たす効果は大きいと考えられる。

JAXA では超低高度軌道（高度 180～250 km）の活用を目指した実証機 SLATS（Super Low Altitude Test Satellite）¹⁷⁻¹⁹⁾ の開発を進めており、従来よりも高い原子状酸素耐性を有する材料技術が重要となっている。今後も耐原子状酸素性コーティングの着実な開発を行い、地球低高度、超低高度での宇宙機の信頼性確保に貢献していく。

参考文献

- 1) J. Ishizawa, Y. Hyakusoku, et al.: “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.pc11-16, 2010.
- 2) V. Auguste, Y. Butenko, et al.: “An Investigation of Germanium Coated Black Kapton and Upilex Films under Different Environmental Ground Conditions”, Proc. 11th ISMSE, 2009.
- 3) F. Imai, M. Iwata, et al.: “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, pp.646-651, 2002.
- 4) F. Imai, J. Ishizawa, et al.: “Newly Developed Polymeric Materials for Spacecraft Characterized by the Combined Space Effects Test Facility (II)”, Proceedings of the 23rd International Symposium on Space Technology and Science, c-42p, 2004.
- 5) J. Ishizawa, K. Mori, et al.: “Results of the Space-Environment Exposure Experiment “SM/MPAC&SEED” on the International Space Station (2) : Siloxane Coated Polyimide Films, and Silicone Based Paints and Adhesives”, Proceedings of International Symposium on “SM/MPAC&SEED Experiment”, pp.139-147, 2008.
- 6) R. H. Baney, M. Itoh, et al.: “Silsequioxanes”, Chemical Reviews, 95, pp.1409-1430, 1995.
- 7) 伊藤真樹 編:「シルセスキオキサン材料の化学と応用展開」, シーエムシー出版, 2007.
- 8) 石澤淳一郎, 木本雄吾:「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講演集, 1B01, 2010.
- 9) 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展開」, シーエムシー出版, pp.150, 2007.
- 10) 鈴木浩:「シルセスキオキサン誘導体 光硬化型 SQ シリーズ」, コンバーテック 加工技術研究会, 6, pp.97, 2008.
- 11) 鈴木浩:「光硬化性シルセスキオキサン (SQ)」, 東亜合成研究年報 (TREND), 3, pp.27, 2000.
- 12) 田島誠太郎:「シルセスキオキサン誘導体「SQ シリーズ」」, 東亜合成研究年報 (TREND), 7, pp.37, 2004.
- 13) 古田尚正, 鈴木浩:「シルセスキオキサン誘導体「光硬化型 SQ シリーズ」」, 東亜合成グループ研究年報 (TREND), 12, pp.27, 2009.
- 14) 古田尚正, 北村昭憲:「シルセスキオキサン誘導体「光硬化型 SQ シリーズ HD (ハードコート) グレード」」, 東亜合成グループ研究年報 (TREND), 14, pp.16, 2011.
- 15) ASTM E 595-07 “Standard Test Method for Total Mass Loss and Collected Volatile Condensable Materials from Outgassing in a Vacuum Environment”, 2007.
- 16) http://matdb.jaxa.jp/Outgas/OG_main_j.html
- 17) 臼杵茂、五十嵐伸明ら:「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講演集, 1I07, 2009.
- 18) 高畑博樹、此上一也ら:「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講演集, 3D01, 2012.
- 19) 木本雄吾、青山和広ら:「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講演集, 3D03, 2012.