<綜 説>

(受理:平成17年3月11日)

異種材料界面の諸特性評価システム「サイカス」 Characteristic Evaluation for Interface of Different Materials by SAICAS System

木嶋 芳雄*・西山 逸雄**

Yoshio KISHIMA and Itsuo NISHIYAMA

1. はじめに

異種材料からなる複合材料には必ず表面・界面が存在する。各構成材料の単独での特性評価以外に、例えばコーティング材の厚みによる特性の差、表面・界面を制御する処理条件の違いによる性能差、各材料間の接着あるいは付着強さ・その剥離状況、剥離面の光学的・化学的な観察、これらの評価項目及び解明方法の選択・結果が研究開発、生産者にとり重要であり、更なる進歩に繋がる。

一般に、異種材料の界面近傍の評価項目はいろいろあるが、代表的なのが、接着あるいは付着性能の評価であろう。各材料間の付着・剥離強さの評価方法として、ピール剥離、せん断剥離、ブルオフ試験、クロスカット試験、碁盤目テープ剥離などが行われている。しかしこれらは、サンプルの前処理に時間がかかること、大面積のサンプルが必要なこと、試験方法によっては数値化が難しいこと、碁盤目テープ剥離では、付着しない材料や、凹凸のあるものは難しいこと、接着材が使えないものは付着強度の評価は不可能などの課題を抱えている。また、室温以外に低温や高温状態での評価も必要なこともあり、簡単な方法では難しい問題もある。さらには、厚みが1ミクロンより薄いものや硬くて脆いものなど評価できないことが多い。

ここに紹介する「サイカス」システム^{1,2)}は、特別な

試験片に加工する必要がなく、温度対応も簡便で、しかも微量・面積で材料の諸特性(せん断強度や剥離強さ)を特定できる評価システムである。

2. 「サイカス」とは?

「サイカス」とは、Surface And Interfacial Cutting Analysis System の頭文字を綴った造語である。「サイカス」の測定原理を図1に示したが、その原理はプラスチックの2次加工である切削を応用したもので、表面から内面、さらには異種材料であれば界面近傍まで連続的に切込み、その時の水平・垂直の切削力と刃先の試料表面からの位置をコンピュータに取り込み、グラフ化或いは数値化して解析ソフトにより材料の諸物性を評価解

木嶋 芳雄

略歴:昭和38年 山形大学工学部卒業、同年大日本プラスチック株式会社に入社。
研究所長・機能機材事業部長を経て平成8年から現職
趣味:写真・テニス

西山 逸雄

略歴:1963年 三菱電機株式会社入社 研究部門にて高分子材料の不良解析、機能性材料の開発
1998年 ダイブラ・ウィンテス株式会社に出向
2005年4月から 同社 現職
趣味:散歩、音楽鑑賞

* ダイブラ・ウィンテス(株)代表取締役社長
さいたま市大宮区上小町202トマキビル2F 〒330-0855
Daibra Wintes Co., Ltd.
2F Tomaki Bldg. 202 Kamiko-cho, Omiya-ku, Saitama-shi, SAITAMA 303-0855, Japan

** ダイブラ・ウィンテス(株)サイカス営業本部長
兵庫県三田市西野上367 〒669-1314
Daibra Wintes Co., Ltd.
367 Nishinogami Sanda-shi, Hyogo 669-1314, Japan

析するシステムである。測定サンプルは平板状で切刃が切込むことを要件とする。

2.1 測定原理・切削線図

材料の構造によりいろいろな切削線図が得られるが、単純な二層からなる材料を表層から切削した場合の模式図「サイカス切削線図」を図2に示した。

図1及び2により説明すると、まず、切刃をサンプル表面に合わせる。次に所定の押し圧荷重を加える。切刃は、サンプル内に押し込まれるので、その深さから硬さを求めることができる。次に、切刃の運動を開始すると、切刃は試料内に切り込む。これが切込み段階であり、一定荷重に保ちながら、深くなるにつれて水平力(F_H)、垂直力(F_V)が上昇する。この領域で、せん断強度の深さ方向での解析を行なう。材料の性質の違いや構成材料の種類によって切削力(F_H , F_V)に違いが生じる。次に界面近傍に達すると最弱層付近で亀裂が発生し F_H , F_V が低下する。

切刃が界面近傍に到達した時点で切刃の動きを水平方向のみとするため、垂直運動を停止するかバランス荷重を調整して位置制御を行ない、水平運動を継続して行な

図1 サイカスの測定原理

図2 サイカス切削線図

うことによって被着体を基材から分離する。

最初の切込み段階で材料のせん断強度の計算や、切削パターンと比較から機械的特性などの違いを判断する。また、被着体分離段階で付着性の評価が可能となる。

2.2 切刃先端のベクトル図

マーチャントの切削理論³⁾では、材料中の一定深さを連続切削することによりせん断強度を求めるが、この切削状態における切刃の先端のベクトルを図3に示す。図中切刃すくい面の垂直押し圧荷重(N)とすくい面の摩擦力(T)から合力(R)が求まる。各種記号の内容を次に示す。

図3 切刃先端ベクトル

R' : R と反対の力, τ : 摩擦角, α : すくい角, β : R' と水平となす角, ϕ : せん断角, F_s : せん断力, F_c : 切削力, F_t : 推力, W : 押し圧荷重, F_B : バランス荷重である。

この場合、切刃先端には上向きの推力 F_t が生じており、この力と同等の荷重 F_B を加えるとベクトルの合力は水平方向となり、所定の深さでバランスを保つことが可能となる。

2.3 サイカスにおけるデータ解析方法

2.3.1 みなしせん断強度の計算式及び求め方

サイカスにおけるせん断強度(τ)の計算式は、次式による。

$$\tau = F_H^* / 2A_0 \cdot \cot \phi \text{ (Pa)} \quad (1)$$

ここで、 A_0 : 断面積 ($d \times W$)、 F_H^* : $F_H - d$ 関係から求めた値。

せん断強度は、切刃が材料中を切り込むときのデータから求めるが、この場合、材料はせん断破壊を繰り返すことを前提とする。得られるデータにはせん断力以外に①切刃稜丸みによる抵抗力、②押し圧荷重による抵抗が含まれているので、これらの力を除去する必要がある。そのために次の処理をおこなう。

図4 F_H - d 関係図

イ；界面一表面切削データを、深さと切削力 (F_H - d) の関係図 (図4) に変換する。図において、指定する範囲のデータを最小二乗法によって処理した直線を得る。その直線には上述の2種類の力が含まれる。

ロ；この (①+②) を除くために、 F_H - d 関係図の直線部の勾配で原点を通る直線に変換する。このグラフの値からせん断強度を求める。せん断強度は、均質な材料であれば深さによらず一定である。実際には、架橋度や異方性あるいは内部ひずみ等が混在するために一定とはならない。

せん断角は実際に測定するのが望ましいが、簡便に45度とし、そのためにみなしせん断強度とした。

2.3.2 せん断角 ϕ について

切削理論に基づくせん断角は切削条件や材料の諸性質によって変化することが予想されるが、この測定法では、概略的に $\phi = 45$ 又は任意の値を代入して、せん断強度を求めている。より正確な値を必要とする場合は、所定の深さで連続的にせん断破壊を起こさせ、その時のバランス荷重の値から (2) 式を用いてせん断角を求める方法がある。

$$\phi = 45 + \tan^{-1}(F_T/F_H)/2 \quad (2)$$

実際硬質透明 PVC にてせん断角を測定した例を示す。せん断角は約 30 度であった。

2.3.3 剥離強度の計算式及び求め方

サイカスでの剥離強度 (P) は、次式による。

$$P = F_H/W \text{ (N/m)} \quad (3)$$

F_H ：剥離状態での水平力、 W ：切刃の幅
切刃を押し圧荷重の調節により界面近傍でバランスさせ

写真1 PVCの光弾性稿写真

図5 メラミンアルキッド塗膜の付着強度

るか、または、その時点で刃先の降下運動を停止させる。このときの切刃と基材面との摩擦力は含まれないと仮定し、範囲指定したポジションでの水平力を求め (F_H)、その値を切刃の幅で除して、この値を剥離強度としている。この値を、ピール強度との違いを説明すると、切刃のすくい面にて切削片を前方に押し付ける力を平均化しているが、この中には、切片の剛性や切刃との摩擦力、切刃サイドの引き裂き力など含まれている。

メラミンアルキッド型焼付け塗膜に関して、膜厚と鋼板の表面処理の違いによる付着強度を評価したデータ (図5) から、同じ塗膜でも膜厚の違いにより剥離強度が変化し、膜厚が厚くなるほど付着力が大きくなる傾向を示した^{4,5)}。

2.4 切削線図と剥離状態の関係観察写真

次に、実際にサイカスにより、界面近傍を評価した場合の切削線図とそのデータの各位置での切削状態の写真と比較しながら現象を解説する。

2.4.1 焼付け多層膜の切削・剥離 (非定常型剥離)

A. 表層を切削。ここでは、深くなるにつれて水平方向と垂直方向の力が上昇する。

図6 多層膜の界面近傍の破壊状況観察例と切削線図

- B. 一層目の剥離が開始。亀裂の進行に伴って水平方向の力の低下が起こる。
- C. その後さらに切り込むが、刃先の先端に亀裂が拡大したために水平・垂直方向の力がさらに低下する。刃先の先端に材料が接触していない状態。ここで、刃物の垂直への運動を停止する。それにより二層目と下地の界面の剥離強さを測定する。
- D. 二層目の残塗膜に刃先が触れ、切り込むために水平方向の力が上昇する。同様にBからの状態を繰り返す。
- E, F. 塗膜が基材に残存しているパターン（非定常型剥離）となる。
- 塗膜の剥離面の写真2を示した。

写真2 切削・剥離面写真

基材面に塗膜が残し波を打ったような破壊の繰り返しが窺える。

2.4.2 磁気カードの磁気層の剥離（定常型剥離）

次に、界面近傍を連続的に剥離している切削パターン（定常型剥離）を示す。

これは、磁気カードの磁気層付近（約25ミクロン）を切削した例（図7）である。

写真3に見られるように、切刃の前方に切片が一定の形状で連続的に形成される。

切削面の観察写真4を右に示した。

写真2と違って、切削跡には切削片が残っていないのが窺える。

図7 磁気カードの測定

写真3 磁気層剥離

写真4 切削面観察

2.4.3 切削時温度を変えた場合の切削線図と剥離の関係

サイカスは、切削時の温度をマイナス140℃からプラス250℃まで対応が可能である。これは、温度コントロールしたN₂ガスを微小面積に吹き付ける方式である。吹き付け装置を写真5に示した。

焼付け型多層膜の切削で、温度を変えた場合の破壊状態の観察例を写真6に示す。また同時に得られる切削線図を図8に示した。

左が20℃、右がマイナス65℃で、両者の比較で同じ

写真5 吹付け装置

写真6 温度違いによる多層膜の破壊

1S; -65℃, 切刃先端に亀裂が入る
2S, 3S; 両者に亀裂が入るが、-65℃の方が大きい。
4S; -65℃の方が大きく剥離している。[破壊している]

切削深さでの亀裂の発生開始の違いが図8に見られるように、切削パターンにも明確に現れている。このように塗膜の種類によっては低温になるに従って、脆性化により破壊しやすいことが窺える。

3. サイカスの機種

「サイカス」の型式は、1μmから1000μm程度までの従来の塗膜・複合材などの評価用から、50ナノメートルから5μm以下の薄膜評価用と2種類に分かれている。

写真7に、厚膜対応型：モデルDN-20型、写真8に薄膜対応型：モデルNN-03型の切削部の概観、各型式の動作可能範囲を表1に示した。

薄膜対応のNN-03型の心臓部は、切削機構にある。駆動部は、遊びがない圧電素子機構を使用し、超微速度で刃物を動かす機構となっている。駆動機構の遊びがないために、垂直変位の分解能が5ナノメートルと格段に向上した。

図8 温度別切削パターン

写真7 サイカス DN-20 型

写真8 サイカス NN-03 型 切削部

表1 サイカスの型式と動作可能範囲

型 式	垂直 速度 (/秒)	水平 速度 (/秒)	垂直・水平 検出荷重 (N)	垂直 変位
DN-20	0.002~5 μm	0.02~50 μm	0.1~20	0.1~1000 μm
NN-03	1~500nm	1~500nm	0.001~3	5nm~5 μm

測定時の水平速度はDN型で0.02~50 μm/秒の速さで、NN型では、1nm/秒以上で行われる。これは、切削時の熱の影響を避け、切削の安定性のため極低速度で切削が行われる。使用バイトは単結晶ダイヤモンド、ボラゾン合金製を使用し、刃幅0.3mmから4mmまで対応が可能で、測定試料必要面積は10×10mm程度以上で微小面積である。

4. 各種材料での測定例

実際の材料について表面から内面に切り込む過程のデータにより、どのような情報が得られるかを紹介する。

4.1 熱可塑性プラスチックの温度変化による切削線図 (F_h パターン)⁶⁾

高分子材料の諸性質は温度によって変化するが、アクリル樹脂 ($T_g: 3^\circ\text{C}$) について温度の違いによる切削パ

図9 温度違いによるPMMAの切削線図

ターンを比較した。それらの結果を図9に示した。この樹脂の T_g 点前後でのみなしせん断強度と、引張強度(カタログ値)と似たような傾向が見られた。(図10)

4.2 長距離斜め切削

サイカスの新たな展開として、化学分析用サンプルの前処理用として、評価する膜の表面から内面へ長距離斜

図10 みなしせん断強度と引張強度の温度特性

写真9 4層塗膜の斜め切削例
(切削方向：白矢印 黒-ねずみ-白-赤系塗膜)

めに切削し、その面を、顕微 IR, EPMA, TOF-SIMS 等で分析することにより、分子結合状態、元素の深さ方向解析等に使用できる。この場合、電子線での掘り下げと異なり分子結合のダメージがない特徴を有する。写真9に「4層塗膜の斜め切削例」を示したが、こように各層を露出し、観察や内容物の分布、化学分析などが可能である。

4.3 ポリカーボネート樹脂の表層劣化分析例⁷⁾

サイカスによる表層の深さ方向の分子構造を評価した例を紹介する。試験前と耐候性試験を行った試料について、反射顕微赤外分光分析器を用いて深さ方向の組成の変化を追跡した。そのデータを図11~12に示した。

暴露により茶褐色に変色するが、この生成物は、 1600cm^{-1} に吸収を有しており PC 樹脂のビスフェノール型構造がベンゾフェノン型構造に変化した結果であると推定された。酸化にともなってカルボン酸が生成した

図11 表面から内部への IR 分析

図12 1600cm^{-1} (ベンゾフェノン型構造) 深さ方向の吸収強度

ものと思われ、その生成物の深さは、 $1\mu\text{m}$ 以内の極表層に存在することが明らかになった。

4.4 薄膜 (800nm Low-k 膜) の評価例

表面平滑化工程で CMP (Chemical Mechanical Polishing) があるが、研磨によるせん断力で膜剥離の問題がある。研磨条件や場所による差を無くすためにこのような剥離データを蓄積し、品質を安定させることが可能となる。測定データの一例を図13に示した。

図13 Low-k 膜の測定データ

5. おわりに

サイカスは、表面から内面あるいは界面へと連続的に切り込むことによりその深さと切削力の関係からいろいろな現象を解析できることを紹介した。特に切削時の動画と併用することにより、破壊面の推定が容易になった。