高分子の表面分析

— 実用材料の表面・界面分析 —

Surface Analysis of Polymer

薄木智亮 住友金属テクノロジー(株)
Noriaki USUKI 渡邊緩子 住友金属テクノロジー(株)
Hiroko WATANABE

高分子材料は、バルクとしての特性のほか、濡れ性などの表面物性や他材料との密着性などの界面物性が要求される。本稿では、塗装鋼板などの実用材料を対象に、表面分析で得られた表面・界面の状態と物性と、最近の分析動向について紹介する。

1. はじめに

高分子材料の表面分析は、1970年代にX線光電子分光法(XPS; X-ray Photoelectron Spectroscopy)が、汎用されるようになると同時に、さかんに行われてきた。このXPSは、特性X線を試料表面に照射し、放出された光電子の運動エネルギーを測定することによって、表面の数ナノメートル深さの元素の結合状態や組成を知ることができる方法である。同時期に市販され、汎用的となった表面分析法であるオージェ電子分光法(AES; Auger Electron Spectroscopy)では得られない、高分子材料にとって重要な表面元素の化学状態の情報が得られるほかに、絶縁体でも分析が可能なことや分析時の高分子の損傷が少ないことなどの利点を有している。

また、従来から有機物の分子構造解析に用いられていたフーリエ変換赤外分光法(FT-IR; Fourier Transform Infrared Spectroscopy)も、拡散反射法や全反射法が活用されるようになり高分子材料の表面分析法として大きな寄与をしてきている。

さらに最近では、表面第1層の化学的な構造の情報が得られる飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS; Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy)が開発され、市販されてきている。これは、XPSに比べ検出感度、空間分解能が優れるとともに、絶縁体の分析も可能となっており、高分子表面の分析への適用が著しく増大してきている。

本稿では、これらの分析手法を(1)多成分系高分子材料の表面・界面偏析、(2)金属・酸化物/接着界面反応について、特に実用的な材料を対象として適用した例を述べる。

2. 高分子材料の表面・界面偏析

XPSは、高分子材料の表面組成を分析することので

きる優れた方法の一つであり、単に元素の組成が求まるだけでなく、炭素1sをはじめ、窒素、酸素、フッ素などの1s光電子ピークに現れるケミカルシフトを利用し、高分子の成分濃度が解析できる。この特徴を活用して、多成分系高分子材料の表面や異種材料との接着界面における、特定成分の表面偏析や界面偏析がさまざまな系で研究されてきた。

高分子材料の表面(ここでは、空気-固体界面)は、表面自由エネルギーの小さい成分が濃化することが知られている^{1)~3)}。

一方、表面偏析と界面偏析の関係については、報告例は比較的少ないが、三木⁴⁾が、ガラス板上にキャストした含フッ素ポリマーと非含フッ素ポリマー混合膜で調査しており、大気側表面では、含フッ素ポリマーが、ガラス側界面では、非含フッ素ポリマーが濃化することを示している。界面偏析の報告例が少ないのは、界面を表面分析用試料とするための試料作成がやや困難なためといえよう。

ところで、川西ら⁵⁾は、実用的な塗装鋼板に使用されているポリエステル-メラミン系塗膜の表面偏析と界面偏析の関係を、表面自由エネルギーの異なったメラミン種を用いた電気亜鉛めっき上の塗膜系で検討している。塗膜の表面と界面(塗膜側)をXPSで測定したメラミン濃度と、ポリエステルに対するメラミン種の表面自由エネルギー比の関係を図1に示す。このメラミン濃度は、メラミン単体塗膜においてXPSで検出された窒素濃度に対するポリエステル-メラミン系塗膜のXPSによる窒素濃度の比として求められている。図中 θ は、試料表面に対する光電子の取り出し角で、小さい方がより表面の情報が得られる。なお界面は、塗膜試料を接着し、液体窒素に冷却後剝離させ、出現させた。表面では、表面自由エネルギー比が小さいほどメラミンが濃化した。界面側では、表面自由エネルギー比が大きいほどメラミ

図1 メラミンとポリエステル/メチル化メラミン系塗膜の表面自由エネルギー比(ε)と表面・界面におけるメラミン濃度⁵⁾

図2 塗装鋼板の塗膜の組成模式図⁶⁾

PB: ポリエステル/ブチル化メラミン系塗膜, PMX: ポリエステル/メチル化メラミン系塗膜, PML: ポリエステル/メチロール基型メラミン系塗膜, PI: ポリエステル/イミノ基型メラミン系塗膜

図3 ポリエステル/メラミン系塗膜の表面メラミン濃度と接着性の関係⁸⁾

ンが濃化する傾向があったが、相溶性の悪い場合は、表面自由エネルギー比が小さいときでも、濃化が認められた。一方、電気亜鉛めっき鋼板上にも樹脂が数ナノメートル厚さで残存しており、塗膜のバルク組成とはほぼ一致した。これらの結果は、表面では、表面自由エネルギーが小さくなるような樹脂組成になり、界面では、鋼板表面の樹脂が数ナノメートル厚さの吸着層を除いて、基本的には、表面自由エネルギーが大きくなるような樹脂組成になるが、相溶性が悪い場合は、表面自由エネルギーにかかわらず、表面、界面ともに濃化することを示唆している。また、界面鋼板側の樹脂吸着層は、塗膜の塗付時に形成され、焼付時にも残存したと考えられた。図2

に塗膜表面および界面の模式図を示す。

このように高分子の表面・界面の組成を分析するためにXPSは、非常に有力な手段である。さらに最近では、表面1分子層の情報を得るために、TOF-SIMSが利用されている。Leadleyら⁶⁾は、溶融亜鉛めっき鋼板上のエポキシ樹脂表面を、高分解能XPSとTOF-SIMSで分析し、微量成分であるメチル化メラミンが濃化していることを見いだした。高分解能XPSではそのほか、

アクリル樹脂の濃化も確認されているが、TOF-SIMSでは、検出されなかった。このことは、メラミンは、表面1分子層にも濃化しているが、アクリル樹脂は、表面第1層にはなく、その下層でかつXPSで検出される深さ数ナノメートル程度で濃化していることを示唆しており、TOF-SIMSとXPSを併用することで表面偏析の層構造が明らかにされると期待できる。

また、表面偏析に関しては、高原ら⁷⁾も、ポリスチレンを一成分としたメトキシ(ポリエチレングリコール)メタクリレートなどのジブロック共重合体を用いて検討している。この結果、空気-固体界面では、低自由エネルギー成分が表面に濃化するが、水中へ移行させることによって、表面は、親水性に富むようになることを示した。すなわち、高分子材料は、室温において、表面が接する環境により、表面状態が変化する。

実用材料においては、上述のような表面偏析や界面偏析が、濡れ性や接着性などの表面物性や密着性などの界面物性に大きな影響を及ぼすことが知られてきている。

荏岐島ら⁸⁾は、家電分野に使用されている塗装鋼板のポリエステル/ブチル化メラミン架橋塗膜表面の組成変化と濡れ性や接着性、耐マジック汚染性の相関について調査している。その結果、メラミンが、ポリエステル塗膜表面に濃化し、水に対する濡れ性や図3に示すようなウレタン系接着剤との接着性は、ポリエステル種に依存せず、XPSで測定されるようなごく表面のメラミン濃度に依存することを報告した。これらの結果は、表面偏析や界面偏析を積極的に利用、あるいは、阻止した材料の設計におおいに役立っている。

3. 金属・酸化物/高分子界面の反応

高分子材料は、接着結合においても重要な位置をしめている。接着反応は、高分子と金属・半導体・(水)酸化物の界面での酸塩基相互作用に基づくといわれてきており、接着界面の反応も、表面分析技術で解明されつつある。

図4 ステンレス上のPAA, PMAA薄膜のXPS, 全反射FT-IRスペクトル¹³⁾

接着界面を表面分析装置を用いて分析するためには、高分子の情報と金属などの基板の情報が、同時に測定されなければならない。例えば、XPSを用いる場合は、検出深さ数ナノメートル以内の厚さに、高分子と基板が存在するようにしなければならない。

このためには、第2節の界面偏析で述べたように、高分子と基板の界面で剝離させる方法が従来から用いられてきた。しかしながら、接着強度が強い試料においては、界面剝離を現出させることが非常に困難である。

そこで、最近では、分析装置の高真空中で高分子基板上に金属を薄く蒸着して状態変化を観察する方法や、大気中あるいは不活性雰囲気中で金属、酸化物などの基板を高分子希薄溶液に浸漬し、高分子薄膜を形成させる方法などが試みられてきた。

ここでは、上述の方法のそれぞれを紹介する。

基板と高分子を剝離する方法では、谷山ら⁹⁾が表面状態を変化させたアルミニウム基板と軟質ゴム系接着剤との界面をXPSで観察している。水酸化物と酸化物が存在するアルミニウム表面で、水酸化物(Al-OH)が多い場合、凝集破壊を生じ接着性が良好であったが、酸化物(Al-O)が多い場合、界面剝離を生じた。前者では、界面に塩化ビニルが、後者ではアミンが濃化しており、アミンの濃化が、接着性の劣化をもたらしたと結論している。

アミンが塩基性であるため、塩基性のAl水酸化物表面より両性のAl酸化物表面に濃化したと考えている。

高分子に金属を蒸着する方法では、LSIなどの層間絶縁膜として広く用いられているポリイミドと種々の金属の相互作用が数多く調べられている。これらはいずれも、XPSを用いた研究が多い。例えば、Mackら¹⁰⁾は、Cu蒸着によってポリイミドの窒素1sピークが減少することから、pyromellitic dianhydride (PMDA)のイミド基と相互作用すると結論している。この方法は、しかしながら、分析装置に蒸着源が付属している必要があるため、一般的には用いることが困難である。

一方、金属や酸化物基板を高分子希薄溶液に浸漬し高分子薄膜を形成させる方法では、界面における高分子の結合状態を基板間で比較、あるいは、薄膜と厚膜との比較を通して反応状態を予測している。

Kelberら¹¹⁾は、ジエタノールアミン(DEA)のエタノール溶液を用いてDEAと酸化銅、酸化アルミニウム、リン酸で陽極酸化させたアルミニウムの界面反応をXPSで解析し、窒素1sピークのケミカルシフトから、アミンのN原子の孤立電子対が酸化アルミニウムおよびリン酸塩処理したアルミニウム表面に配位していることを示した。

また、谷山ら¹²⁾は、MgO, Al₂O₃, SiO₂の表面清浄化し

た酸化物基板上にエポキシ樹脂のトルエン溶液を用いてエポキシ樹脂膜を形成させ、XPSを用いて、相互作用を調査している。この結果、MgO基板上にのみエポキシ基が配向し、炭素 1s の C-O ピークにシフトが認められたことから、MgO からエポキシ基に電子を供与するような相互作用が生じていることを考察した。

近年では、XPS のほかに FT-IR、TOF-SIMS を利用した界面反応の研究もなされてきている。山辺ら¹³⁾は、ステンレス鋼に接着耐久性を付与するために、ポリアクリル酸 (PAA) とポリメタクリル酸 (PMAA) 薄膜処理の検討を行い、PAA 処理に効果を認めた。この原因について、彼らは XPS、FT-IR、TOF-SIMS で調査した。なお、薄膜処理は、ステンレス鋼を酸洗、水洗後、PAA あるいは PMAA 水溶液に浸漬し作成している。

XPS では、図 4 上に示すように、PAA では PMAA に比べて、531.4 eV のカルボン酸アニオンのピークが 533.3 eV のカルボン酸二量体のピークより大きい。カルボン酸アニオンはステンレス表面とカルボキシル基との間で、電子移動を伴う相互作用の結果生じることから、PAA との相互作用が強いと指摘している。さらに、図 4 下に示すように、反射吸収 FT-IR でも、PAA の方が PMAA より 1600 cm⁻¹、1450 cm⁻¹ 付近のカルボン酸アニオンの伸縮振動の吸収が強いことを確認しており、XPS の結果と一致している。TOF-SIMS では、PAA 処理で PMAA 処理より Fe⁺、Ni⁺、Cu⁺ イオン強度が強く出ていることから、ステンレス表面との相互作用が強いことが示唆されている。

これらの結果より、PAA 処理で接着耐久性が優れた理由は、カルボキシル基とステンレス表面でカルボン酸アニオンを形成するような電子の授受を伴う強い相互作用をもつためと結論している。

以上述べたように、高分子と金属・酸化物などとの相互作用の研究は、おもに XPS を用いて、組成の変化、結合状態の変化を分析する方法で進められてきた。今後は、XPS とともに FT-IR、TOF-SIMS を組み合わせ、より精度の高い分析がなされると期待できる。

4. おわりに

本稿では、高分子材料の中で、実用的な材料の基本的な問題解決のための表面分析例を紹介した。高分子の表面・界面状態は、表面・界面物性に大きな影響を与えることから、数多くの研究がなされてきている。本稿で紹介できなかった、プラズマ処理や紫外線照射などの表面改質なども表面分析の大きな対象である。

分析手法としては、XPS が最も多く用いられてきた。XPS では、従来ミリメートルオーダーの空間分解能であったが、最近では、数十マイクロメートルオーダーの

分析も可能となってきた。今後は、TOF-SIMS も、表面第 1 層の分析手段として、また、マイクロメートルオーダーの微小部分分析の手段として、おおいに活用されることが考えられる。一方、FT-IR も顕微全反射 FT-IR 法により、空間分解能として 10 μm の表面分析も可能となってきた。

このように、高分子材料の表面分析も微小部を対象とすることができるようになり、今後ますます適用範囲が広がると考えられる。

しかしながら、高分子材料は、本稿で述べたように、室温でも環境の変化によって表面構造を変化させたり、分析時の X 線や電子、イオンの照射により化学構造を変化させることが知られており、データ解釈には十分な注意が必要である。さらに、界面の相互作用の解析には、試料作成の工夫が大きなポイントとなり、今後、目的にあった試料作成法の開発と分析法の組合せを考察していくことが必要となってくると考えられる。

文 献

- 1) D. Pan, W. M. Prest, Jr.: *J. Appl. Phys.*, **5**, 2861 (1985)
- 2) 加納義久, 石倉一仁, 秋山三郎: 日本接着学会誌, **26**, 252 (1990)
- 3) 多留康矩, 高岡 京: 高分子論文集, **44**, 9 (1987)
- 4) 三木哲郎: 化学と工業, **42**, 837 (1989)
- 5) 川西勝次, 薄木智亮: 日本接着学会誌, **30**, 258 (1994)
- 6) S. L. Leadley, J. F. Watts, C. J. Blomfield, C. Lowe: *Surf. Interface Anal.*, **26**, 444 (1998)
- 7) 高原 淳, 寺屋竜男, 梶山千里: 高分子論文集, **47**, 395 (1990)
- 8) 寺岐島健司, 薄木智亮, 須藤紗子, 八内昭博, 塩田俊明: 色材, **64**, 780 (1991)
- 9) 谷山 明, 薄木智亮, 福井清之, 大栗靖弘: 材料とプロセス, **8**, 1626 (1995)
- 10) R. G. Mack, E. Grossman, W. N. Unertl: *J. Vac. Sci. Technol.*, **A8**, 3827 (1990)
- 11) J. A. Kelber, R. K. Brow: *Appl. Surf. Sci.*, **59**, 273 (1992)
- 12) 谷山 明, 薄木智亮: 表面科学, **42**, 320 (1995)
- 13) 山辺秀敏, 天野晋武, 藤原俊明, 加連明也: 色材, **69**, 158 (1996)

薄木智亮 住友金属テクノロジー(株)
(660-0891 尼崎市扶桑町 1-8) 次長,
工博
1974 年大阪大学理学部化学科卒, 同年住友金属工業(株)入社, 1998 年より現職に就任。専門は表面分析。〈趣味〉能楽鑑賞

渡邊綾子 同上・主事, 薬学修士
1990 年神戸薬科大学薬学部薬学科卒, 1992 年同大学院薬化学研究科修士課程修了, 同年より現職。専門は有機分析。〈趣味〉料理