アルミナ/エポキシ樹脂接合界面への水分子の侵入に起因した剥離過程の分子論的解析

菅沼義勇*・大島繁樹・竹内久人・光岡拓哉・梅本和彦

株式会社豊田中央研究所 ☎ 480-1192 愛知県長久手市横道 41-1

(2018 年 1 月 30 日受付；2018 年 4 月 3 日掲載決定)

First-principles Investigation into Failure Process of Al₂O₃/epoxy Adhesion by Water Intrusion

Yoshitake SUGANUMA*, Shigeki OHSHIMA, Hisato TAKEUCHI, Takuya MITSUOKA and Kazuhiko UMEMOTO

Toyota Central R&D Labs., Inc., 41-1, Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192

(Received January 30, 2018 ; Accepted April 3, 2018)

The failure process of Al₂O₃/epoxy adhesion by water intrusion is investigated by density-functional-theory (DFT) calculations. The water intrusion makes the interaction in the interface weaker. After that, by displacement of epoxy resin, the interaction is broken, so that the Al₂O₃/epoxy adhesion results in interface failure. The energy needed to this process is 0.9 eV, which is less than the energy generated by water adsorption on Al₂O₃ surface. Therefore, water can lead Al₂O₃/epoxy adhesion to interface failure easily.

KEYWORDS : DFT, adhesion, failure, Al₂O₃, epoxy

1. はじめに

近年航空機や自動車などの輸送機器において、アルミニウムなどの軽金属や樹脂などの複数の材料を適材適所に使う、マルチマテリアル化による軽量化推進が大きなトレンドになっている。マルチマテリアルによる軽量化を実現するためには、それら異種材料を接合する技術が必要不可欠であるため、レーザー溶接などの熔融接合、摩擦攪拌接合、超音波接合などの固相接合、リベットなどの機械的接合、接着剤による接着、金属/樹脂直接接合など、種々の手法が検討、開発されている。このうち接着や金属/樹脂直接接合技術は、金属と樹脂の接合が可能であり、またリベット等の接合部品が不要であることから軽量化の効果が大きく、ますます積極的な利用が期待される接合技術である。一方、これら接合の際に生じる金属/樹脂界面においては、その接合メカニズムが不明確であることが積極的な利用を妨げている一因となっている。つまり、金属と樹脂間でどのような相互作用

が生じているかが不明確であるため、劣化要因や寿命予測など長期信頼性を保証できず、信頼性が求められる航空機や自動車への適用を阻んでいる。したがって、マルチマテリアル化による軽量化をより促進するためにも、金属/樹脂界面での接合メカニズムの理解が不可欠である。一般的に金属/樹脂接合界面で発現する力として、アンカー効果、化学結合、水素結合、分子間力などが提唱されている^{1~10)}。金属/樹脂界面での現象理解に向けては、IR や XPS, AFM など、主に界面分析的アプローチから異種材料間での化学状態の解析やナノスケールでの相互作用が評価された例が報告されている^{5~10)}。しかし、多くの例では複数の相互作用が総合的に接合強度に関与していることが推定されるため、それぞれの要因の寄与を明確にすることは容易ではない。また、特に水素結合や分子間力などの非共有結合性の相互作用については、電荷の移動をほとんど伴わないため、分析的に評価することは非常に困難である。したがって、金属/樹脂接合界面で発現する力、界面で起こる現象を解明する手法として、計算化学への期待は大きい。

近年、金属/樹脂接合界面での挙動を理解するために、

* E-mail : y-suganuma@mosk.tytlabs.co.jp

量子化学計算を適用した例が報告されている。Johnstonらは、Si(001)-(2 × 1) 面上での bisphenol-A-polycarbonate (BPA-PC) の吸着挙動を量子化学計算によって、BPA-PC がブリッジ構造で表面に吸着する構造や、そのエネルギーを算出している¹¹⁾。また大迫や Semoto らは、 γ -Al₂O₃ (001) 面上の diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) の挙動を解析し、両者が水素結合により接合していることや、接合前の表面に吸着水があることにより、接合強度が著しく低下することを明らかにした¹²⁻¹⁴⁾。これらの結果が示す通り、静的な状態においては量子化学計算によって接着現象を分子レベルで理解できるようになった。しかし一方で、金属/樹脂接合の長期信頼性保証のためには、使用環境での接合界面での変化を理解することも併せて重要である。すなわち、水、酸やアルカリなど、使用環境で予想される種々の劣化要因に曝された際に、接合界面でどのような現象が起こるかを理解、さらに予想する必要があるが、これらの現象に対して量子化学計算を用いてアプローチした例は少ない。

筆者らは、今後自動車等の軽量化に向けて需要が高まると考えられるアルミニウムをエポキシの接合について、その界面に水が浸入した際の接合エネルギー変化を量子化学計算によって解析した。量子化学計算では絶対零度での計算であり、さらに時間変化を得ることができないことから、水分子の自発的な侵入過程を解析することは難しい。そこで、水の侵入を模して水分子を任意の場所に配置したり、熱運動を模してエポキシ樹脂を強制的に変位させたりすることにより、エポキシ樹脂が水の侵入に伴って剥離していく状況を計算した。そして、それらの過程におけるエネルギー変化を計算し、そのエネルギーの大きさからアルミナ/エポキシ樹脂接合において接合後の水の侵入による剥離が起こりうるか否かについて検討を行ったので報告する。

2. 計 算

2.1 アルミニウム表面及びエポキシ樹脂モデルの作成

アルミニウム表面の自然酸化膜のモデルとして、菱面体晶系の α -Al₂O₃ の格子定数を最適化した。表面のモデルとして、その表面構造や水分との反応などに関する計算や測定による解析事例が数多く報告されている^{15, 16)}、(110) 面の単位胞を用いた。 α -Al₂O₃ の (110) 面の表面を作成するために、 α -Al₂O₃ の単結晶構造を (110) 面で 6 原子層の厚みになるよう切りだした。次に得られた表面を x 軸と y 軸方向に 3 倍ずつ拡張し、その表面上に 20 Å の真空層を形成させ、15.5 × 14.4 × 25.7 Å³ の周期境界条件を有するスラブモデルを得た。以降の解析ではバル

Fig. 1. (color online). Structure of (a) DGEBA and (b) model molecule of DGEBA (epoxy molecule).

クから切り出した理想表面上と仮定し、上記手順で作成した表面を用いた。

一方、エポキシ樹脂については Fig. 1 (a) に示すもっとも一般的なエポキシ樹脂である diglycidylether of bisphenol A (DGEBA) の構造からモデル分子を作成した。DGEBA において、OH 基とその両側にあるエーテル結合部位の O 原子が接合に関与する官能基であると考えられる。そこで、Fig. 1 (a) に示す構造からこれら接合に寄与すると考えられる部位を含む分子を作成し、エポキシ樹脂のモデル分子とした。その構造を Fig. 1 (b) に示す。DGEBA の接合に寄与しないと考えられるイソプロピル基の接合部位で切断し、H 原子で終端した構造となっている。このような構造にすることにより、接合に寄与すると考えられる DGEBA の官能基をモデル分子に全て含ませることができる。以降、Fig. 1 (b) に示したモデル分子をエポキシ分子と呼ぶ。本モデル分子はおおよそ 13 Å 程度の大きさであり、今回の周期境界条件下ではモデル分子同士間の距離は約 2 ~ 3 Å 程度である。そのためモデル分子同士間に相互作用が働く可能性があるが、この相互作用は平面上に隣り合う芳香環同士の相互作用である。一方で今回着目しているモデル分子と水、またはアルミナ表面の相互作用は分極に起因した相互作用であるため、モデル分子間の相互作用はこれに比べて極めて小さいと考えられる。したがってモデル分子間同士に働く相互作用が界面での挙動に与える影響は小さいと考え、以下の解析を行った。

2.2 水分子の侵入及びエポキシ分子の運動に起因する剥離過程のシナリオ

ここではアルミナ表面に接合したエポキシ分子が、水分子の侵入やエポキシ分子自体の熱運動等により剥離していく状況を次に示すシナリオに沿って述べる。シナリオは 6 つの状況から成り、

- ①アルミナ表面へのエポキシ分子の接合
- ②接合したエポキシ分子の接合部近傍間隙への水分子 I の侵入と接合部位への水分子 II の付着

- ③エポキシ分子の引張上げによる接合点の移動
- ④接合部位近傍への水分子 III の付着, 侵入
- ⑤エポキシ分子の再引張上げ
- ⑥剥離

である。ここで、エポキシ分子の熱運動に相当する状況は③と⑤である。この個々の状況に対応する計算を行い、それらの解析結果から水の侵入により剥離が起こり得るか否かについて検討を行った。以下に示す計算は、Materials Studio に実装されている量子化学計算プログラム CASTEP¹⁷⁻¹⁹⁾を用いた。交換相関汎関数を GGA-PBE²⁰⁾, また、擬ポテンシャル法²¹⁾を用いた。

3. 結果及び考察

3.1 アルミナ表面へのエポキシ分子の接合

Fig. 2 にアルミナ表面にエポキシ分子が接合したときの状況の一例を示す。エポキシ分子と接合面とを区別しやすくするために、エポキシ分子は棒球表示で、アルミナ表面原子は空間充填表示で表している。図中の数字は原子間の距離 (Å) を示している。この接合状況において、主な接合箇所は中央の OH 基、及び右側のエーテル結合部位の O 原子 (図中囲い部) とアルミナ表面である。左側のエーテル結合部位の O 原子は、この接合の影響で OH 基接合部位が支点となつて表面への接近が妨害されるため、宙に浮いたままの状態となっている。OH 基の O 原子とアルミナの Al 原子との結合距離 (1.997 Å) は、アルミナ中のそれらの原子間距離 (1.941 Å) とほぼ等しい値となっている。Fig. 2 の例では OH 基の H 原子と表面の O 原子との距離は 1.02 Å と、水分子における O-H 間距離 (0.96 Å) とほぼ同等となっており、これら二つの原子が強く結合している。これより、前述の OH 基の O 原子の結合距離とも併せて考えると、OH 基が接合の主要な部分を担っていると考えられることができる。また、この接合による接合エネルギーは 0.95 eV であった。Fig. 2 で示した接合形態はひとつの例であり、全ての接合がこのような構造になるわけではない。

Fig. 2. (color online). Bonding structure of an epoxy molecule on the α -Al₂O₃ (110) surface.

Fig. 3. (color online). Structure of intrusion of one water molecule (H₂O I) into the interface between an epoxy molecule and the α -Al₂O₃ (110) surface.

OH 基による接合依存度がより低い場合も当然生じる。ただし基本的には、エポキシ分子が OH 基を支点とした、V の字の形態で接合していることは共通である。

3.2 接合したエポキシ分子の接合部近傍間隙への水分子 I の侵入と接合部位への水分子 II の付着

Fig. 3 は、一つの水分子 (水分子 I) がエポキシ分子とアルミナ表面の間に侵入した状況を示している。水分子は棒表示としている。水分子の侵入位置は、接合にはほとんど寄与していない右側のフェニル基の下方である。ここは、接合しているエポキシ分子とアルミナ表面の間隙となっているため、エポキシ分子と相互作用をほとんどすることなく、容易に水分子が侵入することが可能な位置である。侵入した水分子は、アルミナ表面に接合し、上方にあるエポキシ樹脂のフェニル基が表面に接近するのを妨げる役目をする。Fig. 2 では、OH 基の H 原子は表面の O 原子と強く結合しているのに対して、Fig. 3 では表面原子との結合が弱い配位となっている。これは、水分子 I が侵入したことで、結果的に再近傍の表面 O 原子との結合が緩くなったことによるものである。したがって Fig. 3 の場合、この H 原子が水分子に対する新たな接合サイトとなる。

次に、Fig. 4 は Fig. 3 の状況に対して二つ目の水分子 (水分子 II) が接近し、エポキシ分子の OH 近傍に付着した状況を示している。前述したとおり、OH 基の H 原子が新たな結合サイトとなっているため、その H 原子と表面の O 原子による局所的な双極子に対して、水分子 II が容易に付着できるということが重要な点である。これらの水 1 分子の侵入に対してそれぞれおよそ 2.0 eV 程度のエネルギーが緩和されており、表面及びエポキシ分子が水と比較的強い相互作用を発現していることが示唆された。

3.3 エポキシ分子の引張上げによる接合点の移動

前節の状態を起点として、エポキシ分子が熱運動等により、面に対して垂直方向に変位する場合を考える。具

Fig. 4. (color online). Structure of intrusion of two water molecules (H₂O I and H₂O II) into the interface between an epoxy molecule and the α -Al₂O₃ (110) surface.

Fig. 5. Energy change of the system with peeling of an epoxy molecule.

体的な方法は、エポキシ分子の接合に寄与していない部分（フェニル基）の一つのC原子を強制的にわずかに移動させ、その状態を初期状態として構造最適化計算を実施した。強制移動させる原子を表面の法線方向に0.05 Å/step ずつ変位させていったときの系のエネルギー変化を **Fig. 5** に示す。変位量が増すにつれて系のエネルギーは増加していくが、step 32 で 0.2 eV 程度の減少が起きている。原子間距離の変化を調べた結果、この原因はエーテル結合部位のO原子を表面のAl原子間の距離が大きく変化 (0.12 Å) したことによるものであることが分かった。この量はstep当たりの変位量 (0.05 Å) よりも大きいことから、この部位の接合が完全ではなく、部分的に切れた状態となったことに相当する。これにより、エポキシ分子の変位により蓄積された歪エネルギーが部分的に解放された結果、0.2 eV の熱が発生したと考えられる。

次に大きな変化が起こるのは、step 95–96 間である。そのエネルギー変化量は約 1.0 eV と大きい。ここに至るまでのエポキシ分子端の面の法線方向への変位量は 4.75 Å である。**Fig. 6** は step 95 と step 96 におけるエポキシ分子の接合状態を示している。これを見ると、接合に関与している部分としてはOH基の位置が大きく異なることが分かる。OH基のO原子は表面のAl原子と結

Fig. 6. (color online). Bonding structure in (a) step 95 and (b) step 96. The atom marked by an arrow is manually pulled up above.

合しているが、step 96 では結合する相手が右側の Al 原子から最近傍にある左側の Al 原子に飛び移った状態となっていることが分かる。その直前の step 95 の OH 基の O 原子の位置を見ると、最初に結合していた Al 原子と移り先の Al 原子の二つの Al 原子と同程度の距離に位置していることが分かる。Step 96 の飛び移りにより、step 95 までに蓄積された歪エネルギーが解放されたことで、系のエネルギーの大きな現象が生じたと推論できる。当初は面の法線方向への変位による剥離を期待していたが、結果として接合箇所の跳躍という現象が生じた。ただし、この跳躍は引張方向に依存するものと考えられる。

3.4 接合部位近傍への水分子 III の付着

ここでは前節の結果に至る前の段階で、三つ目の水分子（水分子 III）が接合部位に侵入する場合を考える。**Fig. 7** (a) は、前節の step 90 における接合状態において、三つ目の水分子 III を接合部位近傍に配置した状況を示している。エポキシ分子の OH 基の O 原子と、表面の二つの Al 原子との距離は、それぞれ 3.508 Å, 3.561 Å となっていて、前節の step 95 とほぼ同じ接合点跳躍における直前状態である。OH 基の O 原子と表面の Al 原子間は大きく離れているため、水分子が容易にその部位に接近し、侵入できると考えられる。**Fig. 7** (b) は、近傍にあった水分子 III が OH 基の O 原子と表面の Al 原子間に侵入した時の状態を示している。侵入することで、OH 基の O 原子と最初に結合していた表面の Al 原子間の結合が緩くなり、その距離が約 0.5 Å 増加し

Fig. 7. (color online). Structural change with intrusion of $\text{H}_2\text{O III}$ molecule into the interface between an epoxy molecule and the $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (110) surface : (a) Before intrusion and (b) After intrusion.

ていることが分かる。水分子 III の侵入によって、発生するエネルギーは約 1.3 eV であって、step 90 に至るまでに要するエネルギー (0.9 eV) よりも大きいことが分かる。ただし、遷移状態解析の結果、侵入に至る過程での活性化エネルギーとして約 0.6 eV のエネルギーが必要であることから、水分子 III の侵入に関しては全体として約 0.7 eV の発熱となる。

3.5 エポキシ分子の再引張上げ

前節までで、三つの水分子がエポキシ分子の接合部位に侵入及び付着した。この状態から再びエポキシ分子の強制移動原子を表面の法線方向に変位させていき、剥離に至るまでの過程をここでは述べる。**Fig. 8** (a) は第二段階引き揚げ時の step 38 の状態を示している。この間に強制移動させられている C 原子は上方に 1.9 Å 移動している。Fig. 7 の状態からこの状態に至るまでの系のエネルギー増加量は 0.58 eV である。水分子はいずれも表面上にとどまり、OH 基との距離が大きくなって、歪エネルギーが再び蓄積されていることが推定される。最終的には次の step 39 に至った段階で剥離が生じる。Fig. 8 は比較のために step 38 (剥離前) と step 39 (剥離後) を並べて示している。これを見ると、step 38 では下方に引っ張られているように見える OH 基が、step 39 では上方に跳ね戻っていてエポキシ分子の歪みが緩和されていることが分かる。これに伴い OH 基の H と表面の O 原子との距離が約 0.3 Å と大きく離れ、両者の結合が切れたことを示唆している。この間のエネルギー変化量は、一連の状況変化の中で最も大きく、1.53 eV の発熱となっている。

Fig. 8. (color online). Bonding structure in (a) step 38 and (b) step 39. The atom marked by an arrow is manually pulled up above.

Table 1. Energy balance of the system at each situation.

System situation	Energy of the system (eV)	Change in the energy (eV)
Bonding state with two water molecules (Fig. 4)	0.00	—
Displacement of an epoxy molecule (step 90 in Fig. 5)	−0.90	−0.90
Absorption of $\text{H}_2\text{O III}$ near the interface [Fig. 7(a)]	0.11	1.01
Transition state or intrusion of $\text{H}_2\text{O III}$	−0.30	−0.41
intrusion of $\text{H}_2\text{O III}$ [Fig. 7(b)]	0.40	0.70
Before separation [Fig. 8(a)]	−0.18	−0.58
Separation [Fig. 8(b)]	1.35	1.53

3.6 剥離過程におけるエネルギー変化

前節までに示してきたエポキシ分子の引張上げに伴う系のエネルギー変化をまとめて **Table 1** に示す。ここで系のエネルギー (Energy of the system) は水分子が二つ付着している状態を初期状態として、それを基準として各状態での系の相対エネルギー (eV)、変分 (Change in the energy) は前後の状態間のエネルギーの変分 (eV) である。正の数値は発熱を意味し、負の数値は吸熱を意味している。状態 2 は、第一段階引き上げにおける step 90 の状態を意味している。Table 1 より、エポキシ分子が表面に接合している状態から剥離に至る過程の中で、水が介在することで系の外部から必要となるもっとも大きなエネルギーは、状態 2 に至る 0.9 eV であることが分かる。この値は、水分子がアルミナ表面に付着する際に発生する 1.0 eV のエネルギーよりも小さい。したがって、その付着エネルギーが接合分子の運動エネル

ギーに効率よく転換されれば、水の存在のみでエポキシ樹脂の剥離が生じ得ることを示しており、アルミナ/エポキシ樹脂の接合における水による接合強度の劣化の可能性をシミュレーションにより再現できたものと考えられる。ただし、ここで示した結果は、各状況における多様性の中から抽出した一つの状態に基づき、剥離に至る一つのシナリオとして示したものである。

4. ま と め

アルミナ表面に接合しているエポキシ樹脂を念頭に、そのモデル分子と水分子を用いて、熱等による分子運動や接合部に水分子が侵入することに起因する剥離過程を第一原理計算によって解析した結果について述べた。水分子はアルミナ表面との結合性が強いいため、生成されるエネルギーも比較的大きな値となる。したがってそのエネルギーが樹脂の運動エネルギーに効果的に転換され、かつ樹脂の接合部位に他の水分子が付着しているような状況下では、容易に剥離に至る可能性があることを示すことができた。

文 献

- 1) A.J. Kinloch : *J. Mater. Sci.* **15**, 2141 (1980).
- 2) D.E. Packham : *Int. J. Adhes. Adhes.* **23**, 437 (2003).
- 3) N. Inagaki, S. Tasaka and K. Hibi : *J. Adhes. Sci. Technol.* **8**, 395 (1994).
- 4) M.N. Sathyanarayana and M. Yaseen : *Prog. Org. Coat.* **26**, 275 (1995).
- 5) K. Shimizu, C. Phanopoulos, R. Loenders, M.-L. Abel and J.F. Watts : *Surf. Interface Anal.* **42**, 1432 (2010).
- 6) M.-L. Abel and J.F. Watts : *Surf. Interface Anal.* **41**, 508 (2009).
- 7) R.C. Thomas, J.E. Houston, R.M. Crooks, T. Kim and T.A. Michalske : *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3830 (1995).
- 8) M.R. Alexander, S. Payan and T.M. Duc : *Surf. Interface Anal.* **26**, 961 (1998).
- 9) A.M. Baty, P.A. Suci, B.J. Tyler and G.G. Geesey : *J. Colloid Interface Sci.* **177**, 307 (1996).
- 10) J. Marsh, L. Minel, M.G. Barthés-Labrousse and D. Gorse : *Appl. Surf. Sci.* **133**, 270 (1998).
- 11) K. Johnston and R.M. Nieminen : *Phys. Rev. B* **76**, 085402 (2007).
- 12) 大迫文裕, 吉澤一成 : *高分子論文集* **68**, 72 (2011).
- 13) T. Semoto, Y. Tsuji and K. Yoshizawa : *J. Phys. Chem. C* **115**, 11701 (2011).
- 14) T. Semoto, Y. Tsuji and K. Yoshizawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **85**, 672 (2012).
- 15) J.F. Sanz, H. Rabaâ, F.M. Poveda, A.M. Márquez and C.J. Calzado : *Int. J. Quantum Chem.* **70**, 359 (1998).
- 16) Y.H. Lu and H.T. Chen : *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 6834 (2015).
- 17) V. Milman, B. Winkler, J.A. White, C.J. Pickard, M.C. Payne, E.V. Akhmatkaya and R.H. Nobes : *Int. Quant. Chem.* **77**, 895 (2000).
- 18) M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos : *Rev. Mod. Phys.* **64**, 1045 (1992).
- 19) M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne : *J. Phys.: Cond. Matt.* **14**, 2717 (2002).
- 20) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof : *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 21) D. Vanderbilt : *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).