

(様式第5号)

光電子分光法による、炭素材料表面近傍の樹脂組成深さ方向分析 Depth profile of resin composition at interface of the carbon materials by photoelectron spectroscopy

¹小林大悟・²高原淳

¹Daigo Kobayashi, ²Atsushi Takahara

¹東レ株式会社・²九州大学先導物質化学研究所

¹Toray Industry, Inc.

²Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

1. 概要

複合材料界面におけるマトリックス樹脂構造、形成過程を理解するため、表面状態が異なる3種の基板の上に、表面自由エネルギーが異なる脂肪族、芳香族系の樹脂をキャスト、熱処理を行い、溶媒洗浄をする事で界面を露出した。得られたサンプルについて、放射光を利用した低エネルギーX線による光電子分光法により、界面数ナノメートルの評価を行った。400eVのX線で光電子を励起する事で、最表面1ナノメートルの情報を得られることを確認し、極性が高い基板近傍ほど、表面自由エネルギーが高い脂肪族系の樹脂比率が増加する事が分かった。

Abstract

On this study, resin composition on the interphase of carbon composite substrate was observed by photoelectron spectroscopy using SAGA-LS BL12. It was confirmed that photoelectron on the one nanometer surface was activated by with X-rays of 400eV. It was revealed that high surface energy substrate induce high surface energy resin approaching to the substrate.

2. 背景と目的

複合材料は軽量ながら高強度、高剛性であるという特徴を有し、近年の自動車や航空機など移動体の燃費改善（炭酸ガス排出量削減）という社会的ニーズの高まりとも合致し、民間航空機へ本格的な採用が進んでいる。複合材料にはC/Cコンポジット、ナノファイバー、ナノグラフェン、炭素繊維強化複合材料と、様々なものがあるが、いずれも強化材料とマトリックス樹脂とが十分接着することでその機能を十分に発揮することが知られており、接着に寄与する界面近傍構造の解析が求められている。

例えば、炭素繊維の表面はグラファイト構造が成長しており、マトリックス樹脂の構造によって、界面における相互作用が大きく異なることが考えられる。複合材料中の炭素繊維間距離は数マイクロメートルレベルであるので、顕微的手法での解析を試みたが、マイクロスケールでの樹脂組成分布は観察できず、数ナノメートルレベルの解析が必要である。炭素繊維周辺数ナノメートルの表面解析を行うためには、X線光電子分光法が適しているが、Mg K α 線による特性X線では、光電子の脱出深さが5~20ナノメートルであり、基質である炭素繊維と芳香族系樹脂の化学シフトが重複するため、定量的な組成解析が困難であった。

本課題では、放射光による低エネルギーX線を利用した光電子分光^{1,2)}を用い、炭素繊維のモデルとして、表面状態の異なる平面状の基板を用い、脂肪族、芳香族系の樹脂を付与したものの測定することで、ナノメートルレベルの界面における樹脂の定量分析を行うことを目的とした。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

炭素繊維のモデル物質として、表面極性が異なる、酸化シリコン、アモルファスカーボン、グラファイト基板を用いた(表1)。マトリックス樹脂として脂肪族系、芳香族系樹脂の1:1の混合した物を基板上にキャストし、210℃で5分間過熱する事で定着させた。その後、アセトンで10分間の超音波洗浄を2回繰り返し、最界面を表面に洗い出した。

それぞれに対し、光電子分光法を用い、C1sの光電子スペクトルの化学シフトを分析する事で、界面の樹脂組成を評価した³⁾。理論上、100eV程度のエネルギーを持つ電子の平均自由行程が最も浅いとされる。C1sスペクトルが285eV近傍にピークを持つため、350 ~ 450eVのX線で励起する事で、原子内核からの光電子が100eV程度の運動エネルギーで励起され、最も浅い情報を得られると期待できる。まずX線の励起エネルギーを変更して、グラファイト基板のC1sスペクトルの測定を行い、バックグラウンドが水平になる測定条件を探索した。

確定した測定条件で、脂肪族、芳香族系樹脂単体を定着させたグラファイト基板を測定し、単体樹脂のC1sスペクトルを得た。単体のC1sスペクトルより得られるCHx, C-Oのピーク面積比を元に、3種類の基板上にキャストした混合物の最界面の樹脂組成を算出し、表面状態との関係を考察した。

表1. 各基板における水の接触角

Substrate	SiO2	Amorphous	Graphite
Water contact angle (deg)	24	35	90

4. 実験結果と考察

エネルギーを変更して、グラファイト基板を測定したC1sスペクトルの結果を示す(図1)。350eVで励起を行った際は、多重散乱の影響により高エネルギー側のバックグラウンドが高くなってしまった。エネルギーを走査したところ、400eVで励起した場合、バックグラウンドが平滑なものが得られ、最も浅い表面を観察できていると考え、以降400eVをメインに測定を行った。

次に脂肪族、芳香族系樹脂単体をキャストしたもののC1sスペクトルを示す(図2)。それぞれの化合物はC,O,Hの3つの元素からなり、C1sスペクトルより炭素の結合状態が異なることが分かった。本課題では、284.6eVのCHx、286.1のC-O結合由来のピーク面積比より、脂肪族、芳香族系樹脂の比率を求めた。

以下にそれぞれの基板における脂肪族、芳香族の比率を示す。グラファイト基板は表面官能基が存在しないため、樹脂がほとんど残存せず、比率の算出ができなかった。酸化シリコンとアモルファスカーボン界面の樹脂組成を比較すると、極性が高い酸化シリコン界面の方が、脂肪族系樹脂が多く存在しており、表面極性が界面における樹脂組成を決定する要因の一つであることが示された。

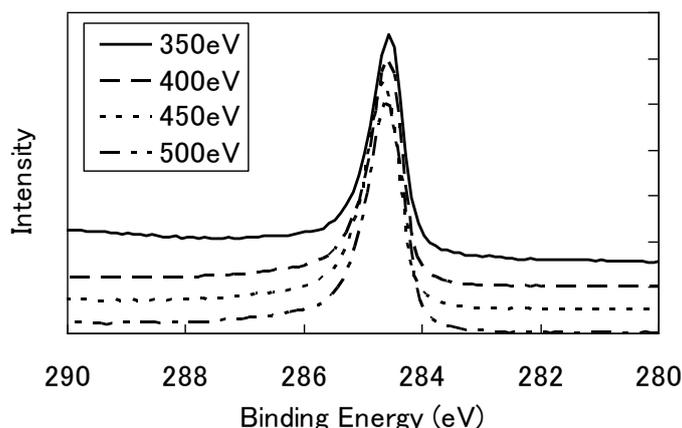


図1. エネルギー変更時のグラファイトのC1sスペクトル

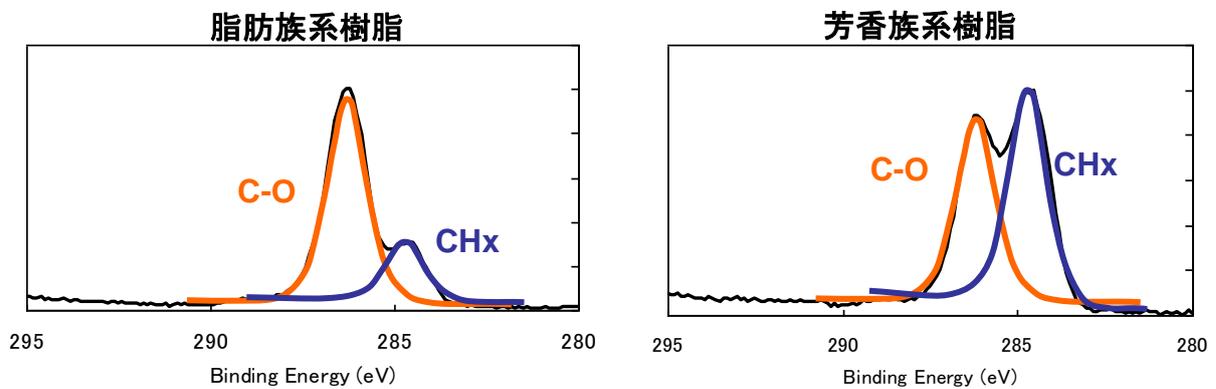


図2. 樹脂単体のC1s スペクトル

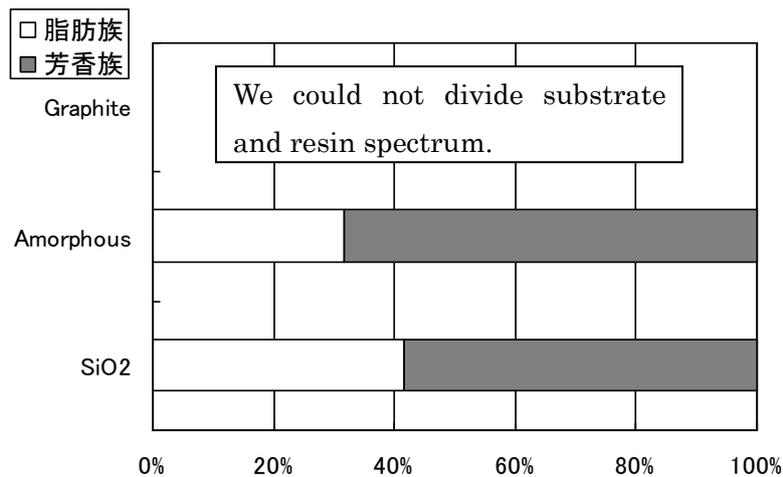


図3. 基板界面における樹脂比率

5. 今後の課題

今回、用いたグラファイト、アモルファスカーボン基板はシリコン基板と比較して表面凹凸が大きく、表面自由エネルギー以外の要因での比率の変化が懸念される。今後は、同一の基板上で表面を変化させることで、粗さの要因を排除し、表面自由エネルギーと樹脂組成の比率を確認する。

6. 参考文献

- 1) 日本表面科学会編「X線光電子分光法」(1998) 丸善株式会社
- 2) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, Serf. Interface Anal., 21, 165 (1994)
- 3) J. S. Brinen, S. Greenhouse, L. Pinatti, Serf. Interface Anal., 17, 63 (1991)

7. キーワード

複合材料、光電子分光法、界面樹脂組成

8. 研究成果公開について

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期： 2013年 3月)