

(様式第 5 号)

光電子分光法を利用した表面化学構造が異なる基板上の 深さ方向樹脂組成分析

Depth profile of resin composition at the interface of substrates
with different surface chemistry 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、水酸基、アミノ基、プロピル基を修飾した表面状態が異なる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。水酸基、アミノ基を修飾した基板界面では、プロピル基を修飾した基板と比較して、脂肪族系樹脂の比率が高くなっていることが分かった。熱処理の過程で運動性の高い脂肪族系の樹脂が、芳香族系の樹脂よりも高い比率で基板上の官能基と反応し、溶媒洗浄後も界面に残存したと考える。

Abstract

On this study, resin composition on the substrates modified by hydroxide, amine, and propyl, was observed by photoelectron spectroscopy using SAGA-LS BL12. By using low power X-ray, 1 micrometer depth on the surface could be detected. It was revealed that aliphatic resin composition of hydroxide and amine substrates was larger than that of propyl substrate. It support that aliphatic resin which has high mobility was react with surface functional groups on the heat setting process, and remained on the surface after washing.

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。

2012年度 I 期において、九州シンクロトロン光研究センターのBL12を活用して、低エネルギー

のX線による光電子分光法^{1,2)}を利用し、表面状態が異なる酸化シリコン、アモルファスカーボン、グラファイトの3種類の基板を用いて界面近傍1ナノメートルレベルでの組成分析を行った(課題番号1205041S)。極性が高い基板の界面では、表面自由エネルギーが高い脂肪族系樹脂の比率が高くなることが分かったが、用いた基板の表面粗さが異なるため、基板の表面自由エネルギー以外の寄与が懸念された。

本課題では、酸化シリコンの基板の上にシランカップリング剤を付与し、表面の化学構造を変化させることで、表面粗さが同等で、表面自由エネルギーが異なる基板を得た。得られた基板を用いて、表面自由エネルギーと界面の樹脂組成との関係を明確化することを目的とした。

3. 実験内容(試料、実験方法、解析方法の説明)

シリコンウエハを濃硫酸、過酸化水素水の混合溶液中を用いてピラニア処理を行い、シリコン基板上に酸化膜を形成させた。得られた基板に対して気相化学修飾法によって、シランカップリング剤を反応させ、プロピル基、アミノ基を形成させることで、表面自由エネルギー(γ)、特に極性成分(γ^p)が異なる3種の基板を得た(図1)。上記により得られた3種類の基板の上に、脂肪族系、芳香族系の樹脂を1:1で混合した希薄水溶液をキャストし、210°Cで5分間加熱を行うことで、樹脂を定着させた。その後、過剰量のアセトンで10分間、2回超音波洗浄を行い基盤と樹脂の最界面領域を表面に露出させた。

上記により得られたサンプルについて、低エネルギーのX線を利用した光電子分光法を測定する事で、基板の影響を排除した形で界面における樹脂の組成分析を行った。X線のエネルギーは400eVを用い、理論上表面1nmの光電子スペクトルを取得している。

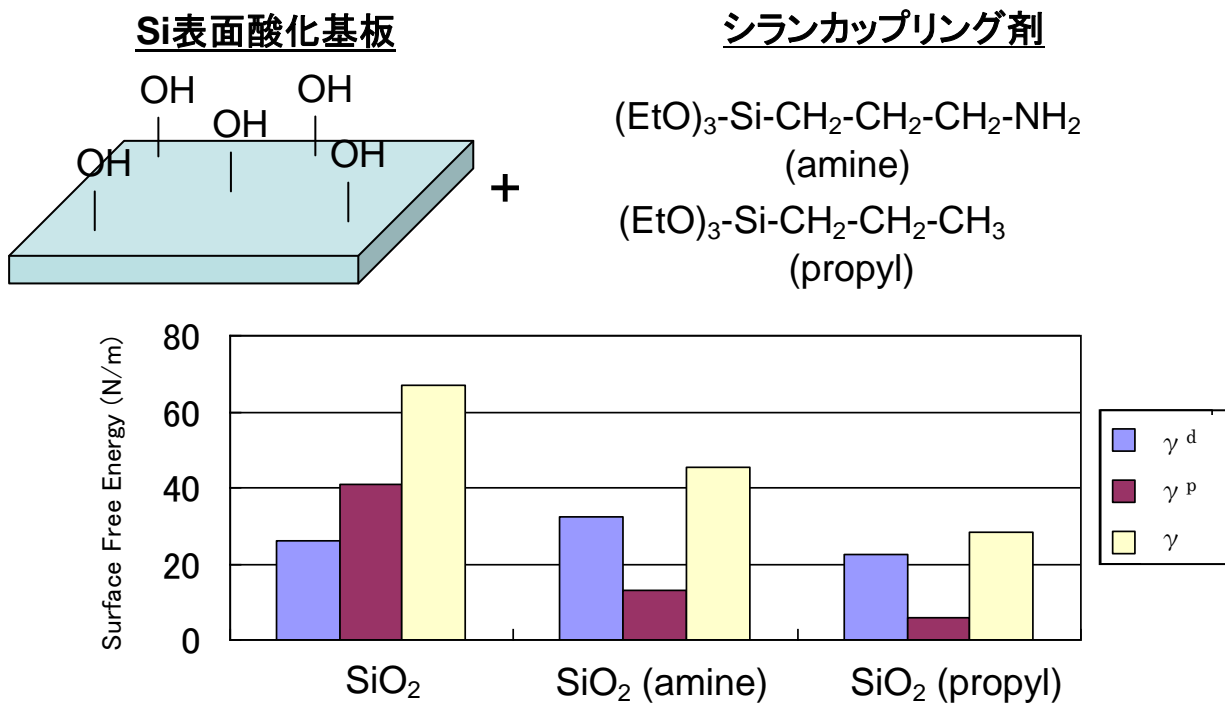


図1. 3種の基板の表面自由エネルギー

4. 実験結果と考察

以下に、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。本課題では、284.6eVのCH_x、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。

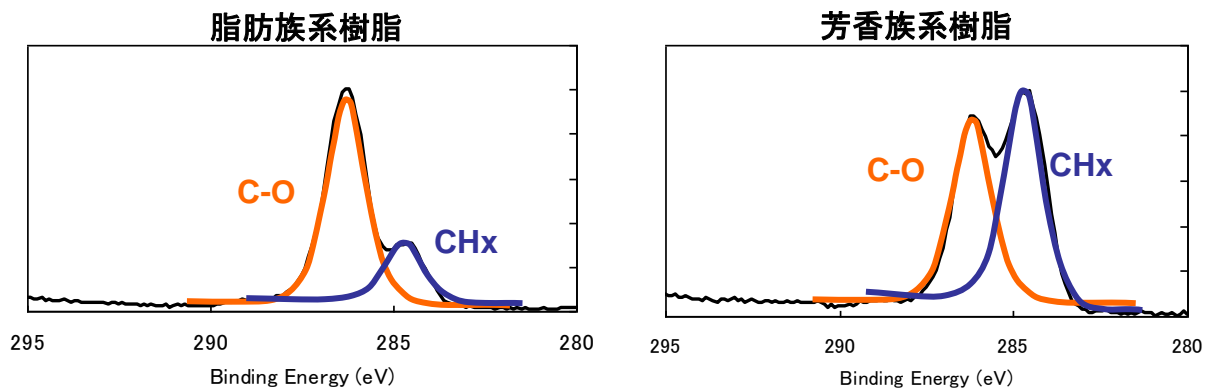


図2. 樹脂単体のC1sスペクトル

以下にそれぞれの基板における脂肪族、芳香族系樹脂の比率を示す(図3)。プロピル基については洗浄により基板が露出し、C1sの化学シフトからのピーク分離による解析が不可能であった。そこで、脂肪族系樹脂単体に塩素原子が数%含まれ、プロピル基を修飾した基板では塩素ピークが確認されなかったことから芳香族比率を100%と推定した。水酸基、アミノ基を修飾した基板界面では、プロピル基を修飾した基板と比較して、脂肪族系樹脂の比率が高くなっていることが分かった。

当初、 γ^P と界面の脂肪族系樹脂比率が相関関係にあると予想していたが、本結果ではアミノ基で最も脂肪族樹脂比率が高かった。理由として、①サンプル調整の乾燥工程で運動性が高い脂肪族系樹脂が優先的にアミノ基と反応し、洗浄後も界面近傍に留まっている、②バックグラウンドの補正が適切ではない、の2点を考えている。

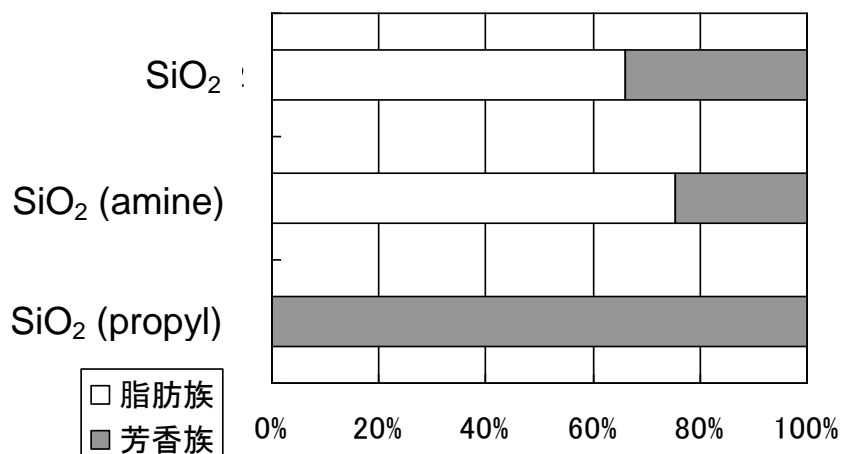


図3. 基板界面における樹脂比率

5. 今後の課題

表面自由エネルギーと、反応による界面樹脂組成への寄与を分離するために、樹脂キャスト後の熱処理有無の基板を作成し解析を行う。

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)