

(様式第5号)

光電子分光法を利用した熱処理による
基板上多成分樹脂の深さ方向組成変化の分析
Depth profile of resin composition at the interface of substrates
with different thermal history 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、シリコン基板上に官能基を形成させ、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。熱処理を行うことで、基板界面における脂肪族系樹脂の比率が増加した。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相互作用し、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 silicone substrates modified by functional groups, 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 the aliphatic resin composition of annealing sample was larger than that of dried at room temperature. The aliphatic resin composition was increasing as approaching to the substrate interface.

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。

また、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種の基板上における、表面自由エネルギーが異なる脂肪族、芳香族系の樹脂の組成分析を行った（課題番号1208086S）。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。

本課題では、樹脂の乾燥温度が界面樹脂組成に与える影響を調べた。

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。上記により得られた基板上に、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、風乾させたものと、210℃で5分間加熱したものを作成した。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、MgK α 線（1253.6eV）を用い、それぞれ理論上、表面1nm、5nmの深さの光電子スペクトルを取得した（図1）。

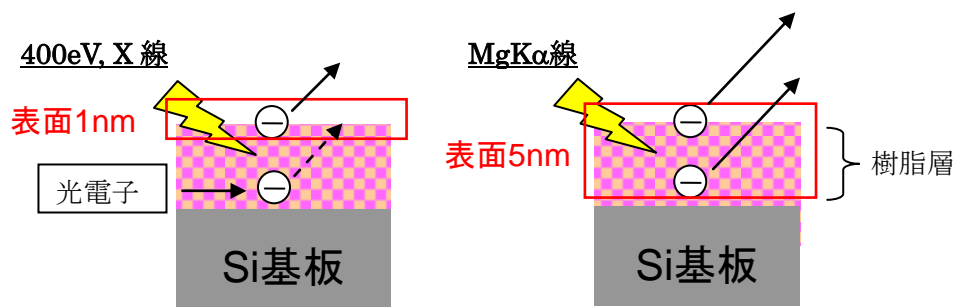


図1. 励起エネルギーによる検出深さモデル

4. 実験結果と考察

以下に、シリコン基板上に、脂肪族、芳香族系樹脂単体をキャストしたもののC_{1s}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、C_{1s}スペクトルより炭素の結合状態が異なることがわかる。本課題では、284.6eVのCH_x、286.1eVのC-O結合由来のピークより、基板界面における樹脂構造を考察した。

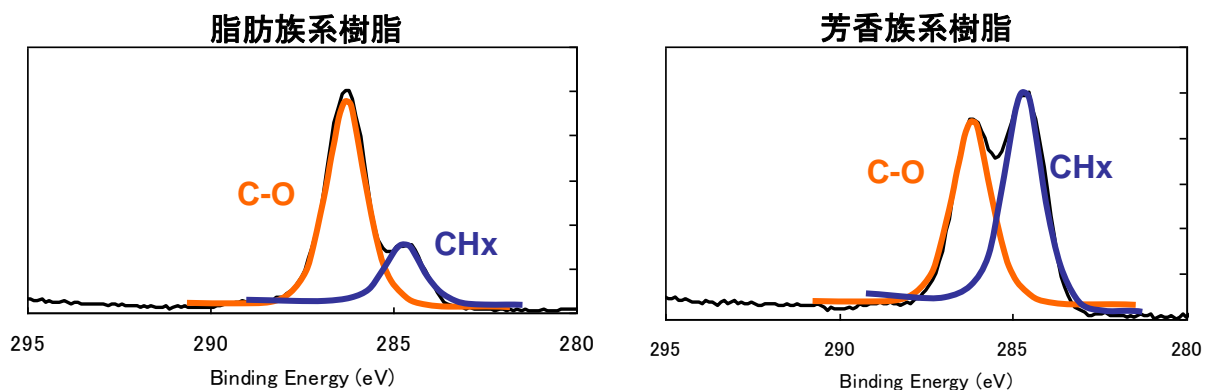


図2. 樹脂単体のC_{1s}スペクトル

以下に、400eVの放射光によって励起したシリコン酸化膜にキャストした樹脂のC_{1s}スペクトルの測定結果を示す（図3（a））。それぞれCH_x結合由来の284.6eVで規格化した。シリコン酸化膜のスペクトルは、キャスト樹脂スペクトル中のシリコンの絶対量で補正した。シリコン酸化膜に対して、樹脂をキャストしたものではC-O結合由来のピーク強度が大きく増加しており、洗浄後にも樹脂が残存していることが分かる。また、熱処理を行ったものは風乾したものに対してC-O結合ピークが増加した。また、MgK α 線により励起したC_{1s}スペクトル（図3（b））を示す。風乾のみのサン

プルでは (a)、(b) 間でスペクトルに差異は見られないが、熱処理後のサンプルでは (a) と比較して (b) の C-O 結合強度が大きかった。

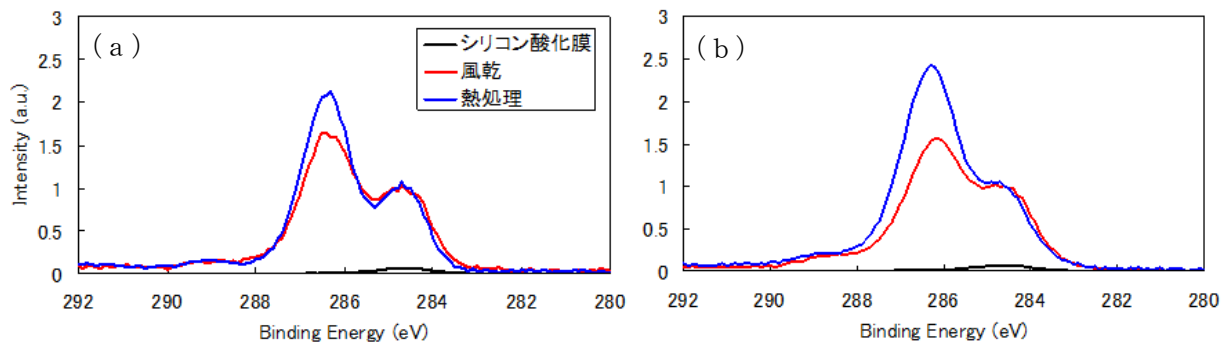


図3. シリコン酸化膜上樹脂の C_{1s} スペクトル
(a) 励起エネルギー400eV, (b) 励起エネルギー1253.6eV (Mg K α線)

上記結果より脂肪族樹脂の比率を求めたものを図4に示す。熱処理前は脂肪族系樹脂の比率は50%とキャストした溶液の組成と同等であったが、熱処理後では基板界面近傍では脂肪族系樹脂の比率が50%以上となっていることが分かる。また、励起X線のエネルギーを変更した結果から、基板表面に近づくほど脂肪族系樹脂の比率が大きくなっていることが分かった。脂肪族系樹脂は芳香族系樹脂と比較して運動性が高く、基板表面の官能基と相互作用しやすいと考える。

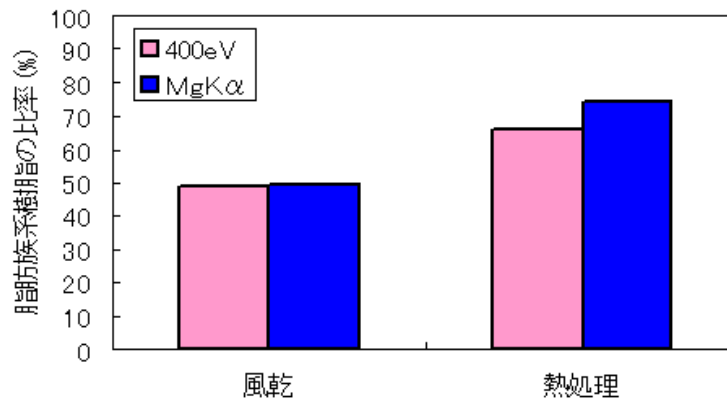


図4、界面近傍における脂肪族樹脂比率

5. 今後の課題

表面状態が異なる他の官能基での解析を進める。

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 9月)