

特集 樹脂接着界面の解析*

Analysis of Polymer-Adhesion Interfaces

濱中 忠 堀内 伸 青木 孝司

Tadashi HAMANAKA Shin HORIUCHI Takashi AOKI

Adhesion of plastics has been an important technology in many industrial fields. Improved strength and reliable adhesion have long been desired for the assembly of plastic parts especially for the development of products for the automotive and electric industries. Materials used in industry are usually alloyed or formulated with some organic or inorganic additive. Therefore, the conventional analytical methods for interfacial characterization cannot be applied. Direct observation of the interfaces by microscopic techniques on a nano-scale is necessary for analysis of such interfaces. The energy-filtering TEM (EF-TEM) has been recognized as enabling the local analysis in terms of elemental compositions and also chemical bonds on a nano-scale. In particular, EF-TEM has a great advantage for the analysis of low elements.

The sample is lamination of a poly (butylene terephthalate), (PBT), based composite and a thermally cured epoxy resin. By using EF-TEM, information on not only the elemental compositions but also the chemical bonds can be obtained, and a detail analysis of the interface can be achieved.

Key words : Adhesion, Epoxy, PBT (Poly-Butylene Terephthalate), EF-TEM (Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy)

1. はじめに

樹脂材料の接着は多くの産業分野で重要な技術となっている。樹脂組立部品、特に自動車の電装品において、接着の強度や信頼性の向上が望まれている。産業分野で使用される樹脂材料は通常アロイ化されており、また無機物や有機物の添加物で構成されている。このような理由から接着界面に関与する化学成分のキャラクタリゼーションから接着を考えることが重要な課題である。そのためには、従来になくナノレベルの顕微鏡手法による界面の直接観察・分析が必要である。

エネルギーフィルターを搭載した透過型電子顕微鏡 (EF-TEM : Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy) は、試料を透過した非弾性散乱電子を分光する、いわば、電子線の“色”を見分けることができる装置である。この電子線の“色”には、試料中の任意のナノ領域に含まれる元素や結合状態に関する情報が含まれており、元素分布イメージングやスペクトル (電子エネルギー損失分光 : EELS : Electron energy-loss spectroscopy) により、ナノ局所構造解析が可能となる。特に、この手法は高分子を構成する、炭素、窒素、酸素などの軽元素の分析に有利であるため、高分子界面の局所構造をナノレベルで解析する唯一の手法である。

本論文では、自動車部材用に広く使われているPBT

(ポリブチレンテレフタレート) とエポキシ樹脂との接着界面を、材料に含まれる炭素、窒素、酸素、およびケイ素の元素マッピングやそれらのEELSスペクトルにより詳細に解析し、接着特性との相関を検討した。

実材料として使用されている高分子材料を対象にしたEF-TEMによる解析に関する研究例は今までに無く、さらに、元素組成のみならず、化学結合状態の分析を行った高分子に関する研究報告例は無い。

本研究は独立行政法人産業技術総合研究所高分子基盤技術センターの堀内伸研究員との共同研究として推進しており、日本には数台しか導入されていないドイツのCarl Zeiss社製のEF-TEMを用いている。

2. 接着界面の分析法について

接着界面の観察・分析は、接着機構の解明、接着不具合の解明などに不可欠である。接着界面の元素分析や状態分析としてはEPMA (電子線プローブマイクロアナリシス : Electron probe microanalysis), AES (オージェ電子分光法 : Auger electron spectroscopy), XPS (X線光電子分光法 : X-ray photoelectron spectroscopy), SIMS (二次イオン質量分析法 : Secondary ion mass spectrometry), FT-IR (フーリエ変換赤外分光法 Fourier transform infrared spectroscopy) 等が用いられる。しかしこれらの分析法では分析面積が大きいため (ビーム径で μm オーダ

* 2002年8月9日 原稿受理

ー), さらにミクロな構造や組織は分析(観察)できない。そこで観察のためにはSEM(走査型電子顕微鏡: Scanning electron microscopy), SPM(走査型プローブ顕微鏡: Scanning probe microscopy), TEM(透過型電子顕微: Transmission electron microscopy)が用いられる。これら観察装置は解像度こそ高いものの、逆に元素の種類やその状態を知ることができない。

そこで、2000年度から高解像度でかつナノオーダーでの局所の状態分析が可能なEF-TEMに着目し、高分子の接着界面の微細構造解析に取り組んできた。

2.1 EF-TEMの原理

試料に入射した電子は試料を透過する際にFig.1に示したような様々な相互作用を生じる。あるものは試料中の原子、電子により散乱を受け軌道が変化する(弾性散乱電子, E_0)。また、あるものは試料中の原子核や電子とエネルギーの移動を行う(非弾性散乱電子, $E_0 - \Delta E$)。透過型電子顕微鏡は試料を通過する際にこのような様々な相互作用を受けた電子を用いて試料を「透かし絵」として観察するもので試料との相互作用の大小に応じたコントラストが観察される。EF-TEMは、非弾性散乱電子を分析することで、これまでのTEMではできなかつたナノレベルの状態分析を可能にした。

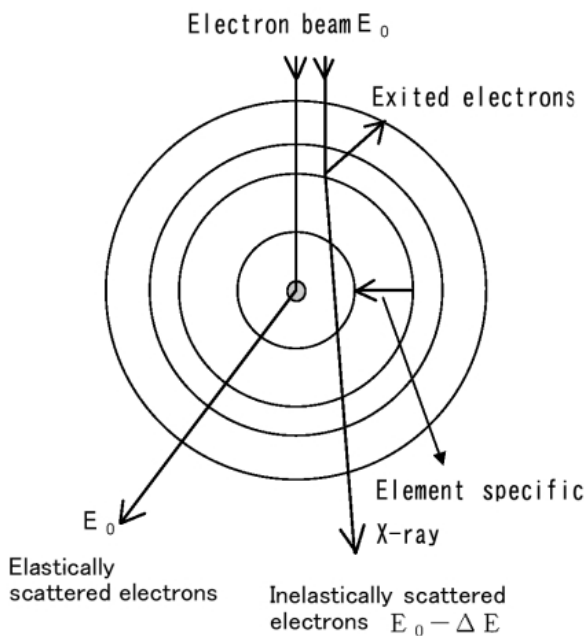


Fig.1 Interactions of electron and specimen

2.2 EF-TEMによる分析

Fig.2にEF-TEMの外観とその光学系を示す。試料を透過した電子をエネルギーフィルター(Omega Filter)により、電子エネルギースペクトルを得る。Fig.3は、得られる電子エネルギースペクトルのイメージを示した。弾性散乱電子のピーク(図中)につづいて、試料原子から受けた相互作用の種類に応じた非弾性散乱電子のピーク(~)が現れる。相互作用の種類には様々なものがあるが、価電子の集団励起(プラズモン励起)と内殻電子励起(コア励起)のエネルギー損失過程はスペクトル上に明瞭なピークを形成するので、そのエネルギー値や強度分布を用いて、元素の同定や、組成・状態分析ができる。これらスペクトルをEELSと称し、EF-TEMの特徴となっている。

さらに、EELSをナノオーダーでマッピングさせ、微細構造での材質分析などを行うことができる。また、通常のTEMでは非弾性散乱電子も取り込んだ観察をしているため、特に厚い試料の場合には像にボケを生じる。EF-TEMでは、弾性散乱電子のみを用いた明瞭な像(ゼロロス像)を得ることができる。これにより微細な構造をより明瞭にとらえることができる。

3. 解析対象

3.1 PBT接着における課題

PBTは電装品によく使われるエンジニアリングプラスチックの代表例である。寸法を安定させるなどの理由でアニール(加熱処理)する場合も多い。アニールにより接着力が低下する現象があることが分かってきたが、その原因については従来の解析手法では明確にならなかった。そこで、今回EF-TEMを用いて、接着界面の微細構造解析を行い、接着力低下原因について考察を加えた。

3.2 観察試料

PBTの試験片を成形しアニール処理(200 加熱)した後、エポキシ樹脂で接着してせん断接着力テストピースを作成した。Fig.4はアニール処理時間とせん断接着力の関係を示す。9時間を越える領域では接着力が大きく低下し、その破壊モードが界面剥離モードに変化して、エポキシ樹脂とPBTの接着界面に何らかの変化があったと予測された。

接着界面を分析するため、接着されたテストピースの中央部分を断面方向に切り出し、ウルトラマイクロームを用いクライオ-ウエット法により(設定温度: -80 ,設定厚さ: 100nm)超薄切片を作製した。

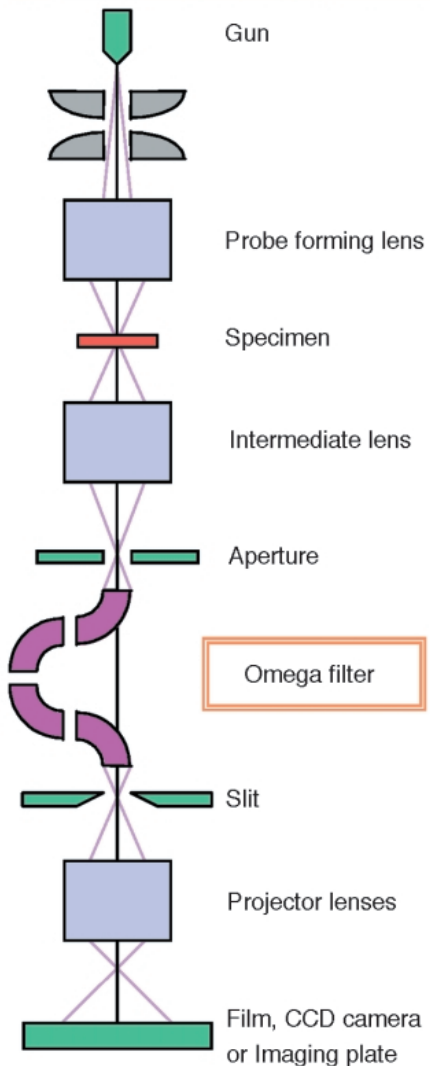


Fig.2 Schematic diagram of EF-TEM

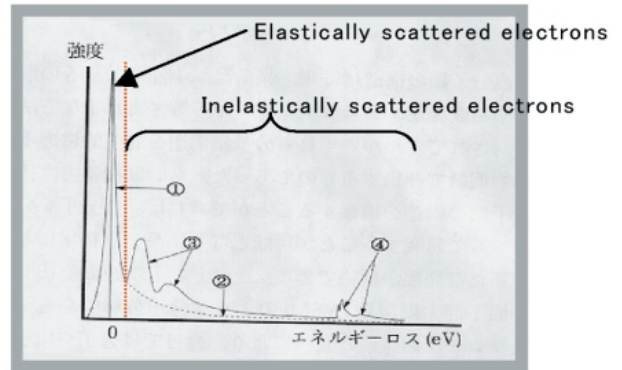


Fig.3 Electron energy-loss spectrum
zero-loss continuous-loss
plasmon-loss core-loss

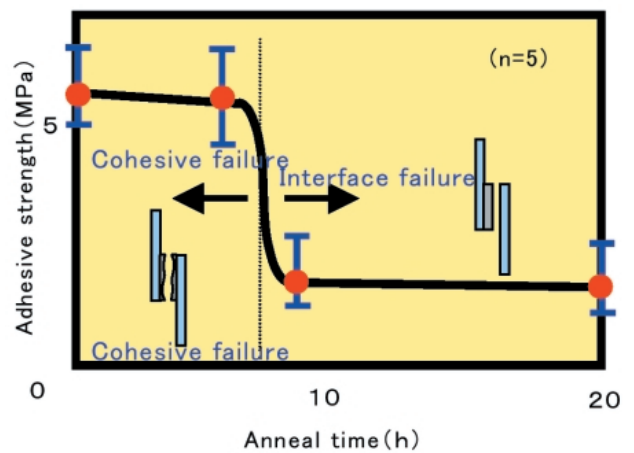


Fig.4 Image of anneal time vs. adhesive strength

3.4 観察・解析の方法

観察・解析に用いたEF-TEMの概要を以下に示す。

観察装置：エネルギーフィルター透過電子顕微鏡

LEO912（カルツァイス社製）

加速電圧：120kV

試料温度：100 K（クライオホルダー使用）

試料は電子線染色を施しておらず、電子線によるダメージを軽減するために冷却しながら観察および分析を行った。

EF-TEMによる観察例をFig.5に示す。Fig.5は高い接着強度が得られるアニール無しの試料の接着界面のゼロロス像である。PBTには添加剤成分などが島状に点在する領域（ドメイン）と微細な分散物（カーボンブラックなど）が存在する。エポキシには切削時に抜け落ちたフィラーの跡と考えられるポイドがあり、またチクソ性を付与するために添加したシリカ微粒子（ SiO_2 ）が分散している。

解析は以下のような順序で行った。

各アニール時間の試料についてゼロロス像，元素マッピングデータを収集

高分子の材質によって酸素の結合状態が違くと推定し，酸素の分布を解析。

特に接着強度が変化したアニール時間 9 時間のものについてEELSで詳細に分析。

接着強度低下原因の推測

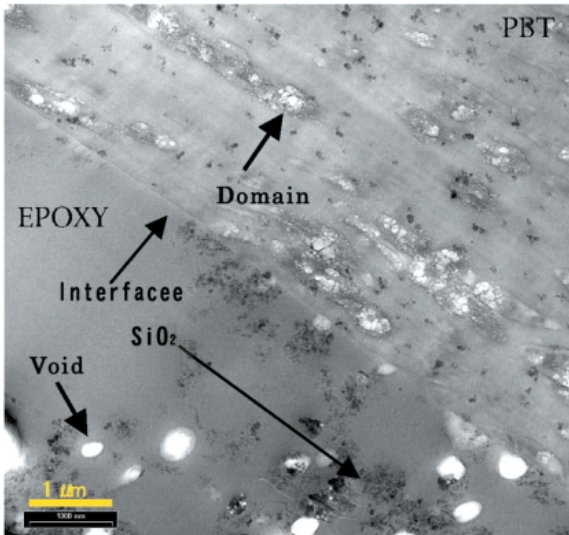


Fig.5 Zero-loss image of interface (anneal 0h)

4．結果及び解析

4.1 アニール0，6時間

界面部の酸素マッピング像からはエポキシ層のシリカ微粒子のみが検出されたが，それ以外に顕著な界面成分は検出されず，しっかり接合していると考えられる。

4.2 アニール9時間

アニール9時間でも，ゼロロス像では明らかな差は判明しなかったが，EELSにて各元素の分布状態をイメージ化した画像 (Fig.6) から，アニール0，6時間にはなかった特徴が見出された。Fig.6は，同じ視野のSi, C, N, Oの分布をマッピングしたものである。各図の左上側がエポキシ，右下側がPBTである。炭素マッピングから界面に暗い層が存在することがわかる。酸素マッピングによりこの暗い層は酸素リッチ層に対応していることがわかる。また珪素マッピングによりその一部は珪素リッチ層と重なるが珪素が存在しない部分もあり，2種類の界面介在物が存在している。

さらに酸素マッピングではPBT中にも一部酸素リッ

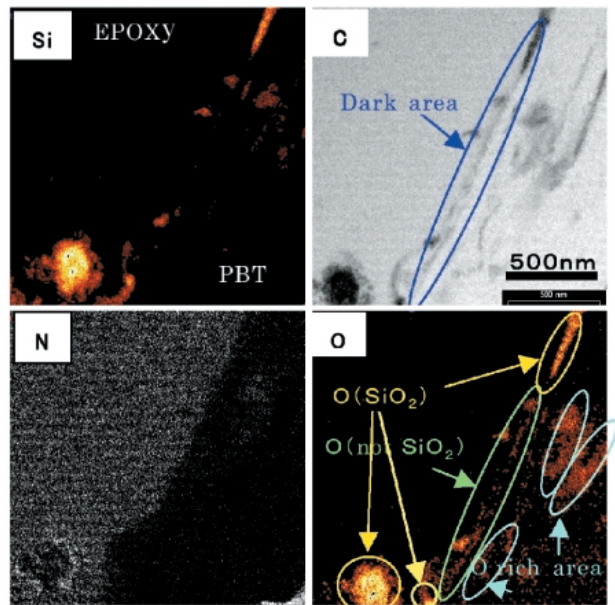


Fig.6 Elemental mapping of Si, C, N, and O (anneal 9h)

チ層の存在が確認される。

Fig.6に示すのと同じ領域において界面付近の酸素の状態をEELSによりさらに詳細に解析した。Fig.7は，酸素のピークで描いた界面の状態である。この視野の各部分の酸素状態をEELSスペクトルで測定した。図中の解析位置の番号は，それぞれ以下の部分に相当する。もっとも狭いところでは，数十ナノメートルの領域で状態分析を行っている。

- 1：シリカ微粒子 2：エポキシ 3：PBT
- 5～11：界面介在物 4, 12：PBT内ドメイン

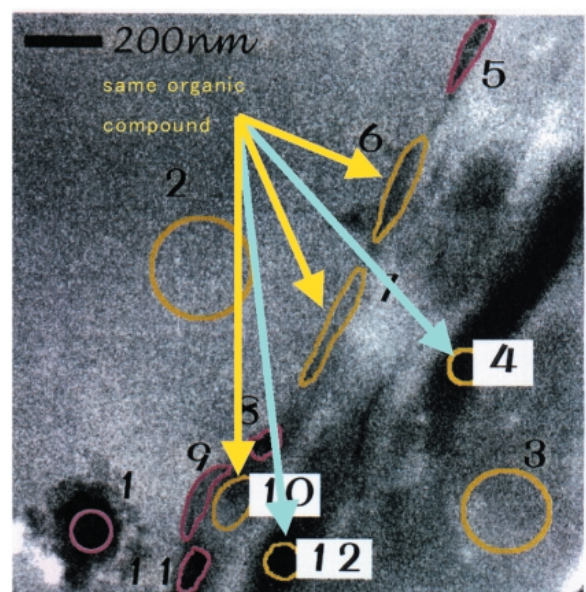


Fig.7 Image EELS

Fig.8は各部のスペクトルを示す．ピークの形状はELNES (Energy Loss Near Edge Structure) といひ、励起された電子が非占有の伝導バンドあるいはエネルギーの低い連続状態へ遷移した際に生じ、同じ元素であってもその化学状態の違いが反映される^{1,2)}．ピークのパターンを比較することで材質が推定できる．なお、Fig.8においてはスペクトルを分類するため、Y軸方向に適当にスペクトルを移動させて表示している．

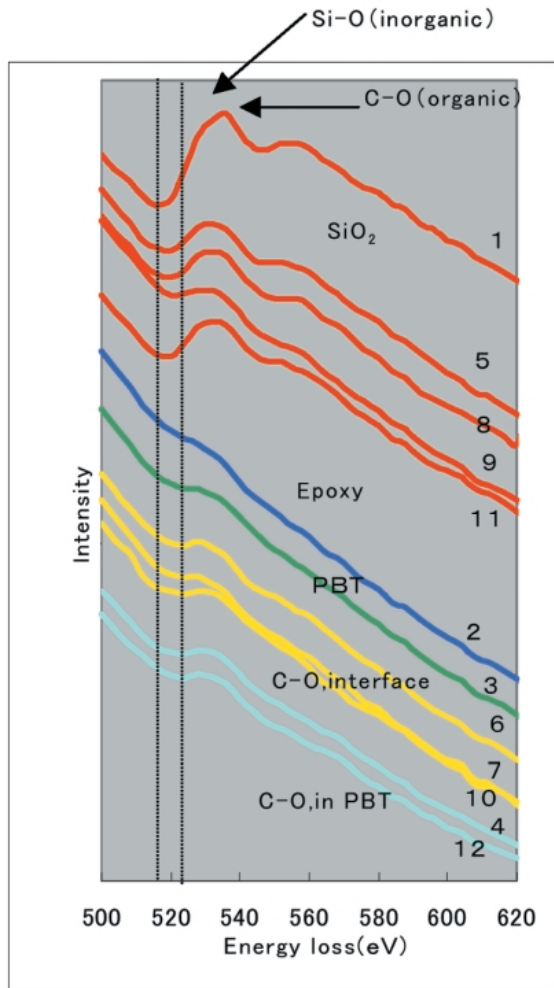


Fig.8 EELS spectra

540eV付近のピークの強度から酸素濃度は、シリカ微粒子>PBT中ドメイン>エポキシ>PBTである．

界面に介在している成分 (Fig.7のNo.5~11) の材質を推定するためにピークの立ち上がり位置に着目する．

515eV付近でピークが立ち上がるスペクトル (No.5, 8, 9, 11) は、No.1で示すシリカ粒子のピークと同じ立ち上がり位置である．さらに、これらポイントはFig.6で酸素に珪素の分布が一致していた部分であり、SiO₂成分からなる微細シリカである．

一方、スペクトル (No.6, 7, 10) は、525eV付近でピークが立ち上がり、エポキシ (No.2) やPBT (No.3) などの高分子と同じ立ち上がり位置にあり、有機物と推定される．この違いは、Si-OとC-Oの結合の違いによりピークの立ち上がりが数eVシフトするからである．

さらに、界面に介在する有機物成分のスペクトル (No.6, 7, 10) について、ピークの形状・強さを他の部分と比べると、エポキシやPBTとは異なり、PBT中の酸素リッチドメインのスペクトル (No.4, 12) と極めて似たピーク形状をしていることが分かる．

以上より界面に存在する成分はPBT中の酸素リッチドメイン (6, 7) とシリカ微粒子 (5, 8, 9, 11) の両方であることが明らかになった．

ELNESと酸素の化学状態の詳細な関係については含酸素物質の構造と合わせて考える必要があり、今後さらなる考察が必要である．

5. 考察

0, 6時間では界面に介在物が存在しないが、9時間ではシリカ成分及びPBT中の酸素リッチドメイン (添加剤) が界面に介在し接着性を低下させていると思われる．介在物自体に強度がなかったり、そこへの応力集中により、剥離開始点になると考えられる．またシリカ微粒子は吸湿性であり、接着信頼性を低下させる可能性がある．

Fig.9にアニール時間と接着強度の関係と、その時の界面構造の概略図にて示す．

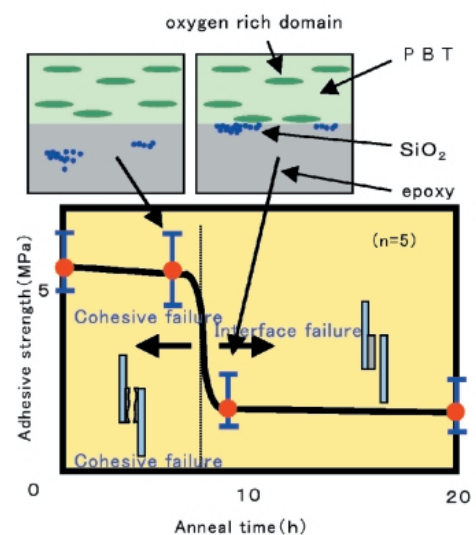


Fig.9 Image of anneal time vs. adhesive strength and Adhesive interface

PBT中の添加剤がアニールにより表面に移動したと考えられるが、PBT中の酸素リッチドメインでコントラストの異なるものも存在する。これらが同じ種類のものかどうか、表面に移動するかどうかなどの確認も今後必要である。

6. まとめ

実用材料であるエンジニアリングプラスチックなどは、その性能を向上させるため、様々な添加剤や変性が加えられる。それが接着性に影響を与えるかどうかは極めて重要な課題ではあるが、その複雑さゆえ、これまで界面での状態を正確に把握することが困難であった。EF-TEMはその解決手段の一つとして有効であることが今回の検討で分かってきた。これに表面分析なども組み合わせて、多面的に接着界面を追求していくことが材料開発を行っていく上で有効な指針になると考える。

謝辞

本研究の遂行にあたり独立行政法人 産業技術総合研究所 高分子基盤技術センターに感謝の意を表します。

<参考文献>

- 1) 日本表面科学会編：表面分析技術選書 透過型電子顕微鏡，丸善
- 2) 材料評価のための分析電子顕微鏡法（共立出版株式会社）

<著 者>



濱中 忠
(はまなか ただし)
材料技術部
接着機構解明の研究に従事



堀内 伸
(ほりうち しん)
独立行政法人 産業技術総合研究所
高分子基盤技術センター，工学博士
樹脂材料の構造解析の研究に従事



青木 孝司
(あおき たかし)
材料技術部
接着信頼性向上の研究に従事