

2 顕微赤外イメージング法による光化学改質樹脂板表面の分子構造分布解析

小島洋治, 野尻秀智*, 大越昌幸**

The molecular structural analysis of the plastic plate treated by photochemical surface modification, using the infrared microspectroscopic imaging method

KOJIMA Hiroharu, NOJIRI Hidetoshi and OKOSHI Masayuki

The molecular structural analysis using the infrared(IR) microspectroscopic imaging method was carried out. Silicone resin that coated on the plastic plate was treated by the photochemical surface modification. The reforming effect of the Silicone resin was estimated by the IR spectra. Because the peak of Si-CH₃ band in the IR spectrum was disappeared at the reforming area, distribution of the reforming area was analyzed by the IR microspectroscopic imaging method. Consequently, it was suggested that this method could be evaluated for the distribution of the molecular structure and its reforming rate of the photochemical surface modification.

キーワード：赤外分析, 顕微 ATR, 光化学表面改質法, 耐摩耗性, ポリカーボネート, イメージング IR

1 緒 言

赤外分光 (IR) 分析法は, 対象材料に特有の分子構造に関する情報が比較的簡便に得られる方法であることから, 有機物等の分析において広く利用されている¹⁾。西部工業技術センターにおいても合成樹脂材料を始め, 有機系及び無機酸化物系の添加剤や付着物における材質や組成の分析調査に関して多くの対応事例がある。IR 分析においては, 特に近年, 顧客等からより微小部分の分析や, その分布状態解析へのニーズが高まっており, これらの要望に応えるため当センターでは, 平成 29 年度に顕微 IR イメージング分析に対応できる装置を導入した。

光化学表面改質法は樹脂表面に光を照射し, そのエネルギーによって樹脂の分子構造を変化させる手法であり, 光化学表面改質法をシリコン樹脂に対して適用することで樹脂の耐摩耗性能を向上させる方法が能島ら²⁾によって見出されている。また, 光改質処理を行うとき, 照射部にメッシュマスクを設置すると, マスクによる遮蔽の程度や照射条件により塗膜表面における改質効果に差異が生じ, 表面のクラック発生が抑制できることが明らかになっている³⁾。しかし, 塗膜がどのように改質され, マスクの境界部でどのような分子構造の変化が起こっているのかが不明であった。そこで, 導入した装置を活用して, 光化学表面改質法により樹脂板上にパターンを形

成した試料の分子構造分布がどの程度分析できるか調査した。

2 実験方法

2.1 分析装置

使用した装置と分析条件はつぎのとおり。

- ・赤外分析装置
日本分光(株)製 FT/IR-6600typeA
赤外顕微鏡 IRT-7200
- ・分析条件
ATR イメージング法 (ゲルマニウムプリズム)
16 素子リニアアレイミッドバンド MCT 検出器
測定間隔 : 2.2 μ m
分析範囲 : 70.4 \times 70.4 μ m (縦横各 32 点)

今回の分析においては, 分析対象部にプリズムを密着させた状態のまま, アパーチャーにより分析範囲を特定しながら 16 素子検出器にて光学的に走査した。測定間隔は, 今回の分析条件におけるリニアアレイ検出器の素子間隔であり, 分析範囲は, 設定可能な装置条件の中でできるだけ広い範囲を選択した。

ATR 法において, ゲルマニウムプリズムを使用した場合, 試料内への赤外光のもぐりこみ深さは約 0.7 μ m (光入射角度 : 45 度, 波長 : 1000 cm^{-1} , 試料の屈折率 : 1.5 の場合)¹⁾とされており, 本報でも同程度の表面深さ (約 0.7 μ m) の情報を取得していると思われる。

*株式会社レニース, **防衛大学校

2.2 分析試料

図1に試料作製方法の概要を示す。

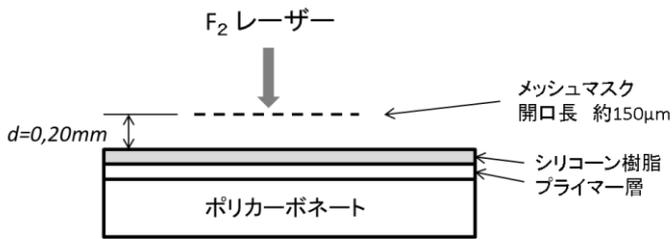


図1 試料作製方法の概要

ポリカーボネート基板の上にプライマー層を介してシリコン樹脂を塗布して試料を作製した。次にメッシュマスクを介して波長 157nm の F_2 レーザーを照射した。メッシュマスクと試料表面の距離 d を 0mm と 20mm の 2 種類の試料を作製し両者を比較検討した。メッシュマスクの開口サイズは 1 辺 150 μm の正形状とし、レーザーの照射エネルギーは両者ともに 9J/cm² とした。

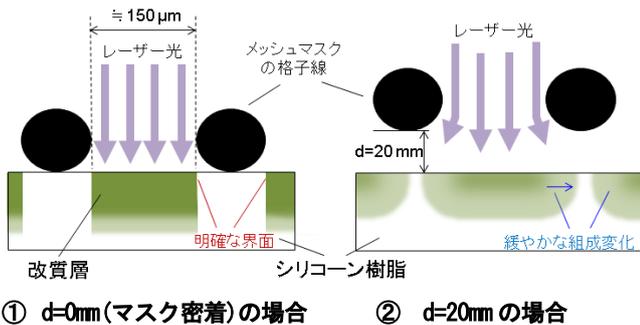


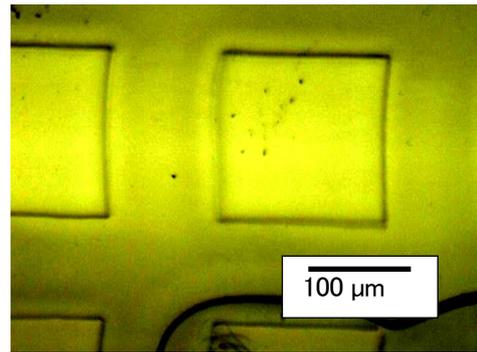
図2 樹脂表面改質層の構造分布概念図

図2にレーザー照射によりシリコン樹脂中に形成された改質層の概念図を示す。①は、メッシュマスクを試料表面に密着させた $d=0\text{mm}$ の場合であり、レーザー光の直進性のため試料表面には改質層と非改質シリコン樹脂の明確な界面が生ずる一方、深さ方向には光吸収に伴う緩やかな組成変化が生ずるものとする。これに対し、②の $d=20\text{mm}$ の場合には、光の回折によりメッシュマスクの下部にレーザー光が回り込むことにより、試料表面の水平方向にも緩やかな組成変化が生ずるものと予想された。 $d=0\text{mm}$ 及び $d=20\text{mm}$ にて作製した試料をそれぞれ試料①及び試料②とし、以下、これらの試料の分析及び比較評価を行った。

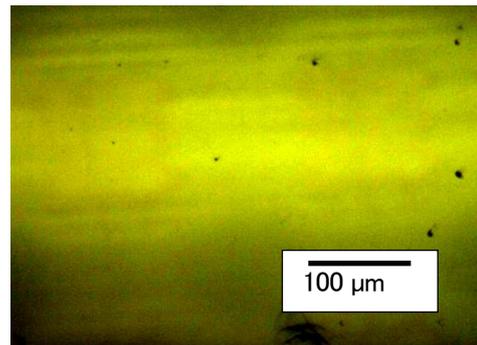
3 実験結果及び考察

3.1 改質試料の光学観察とその表面形状比較

分析試料の光学観察画像を図3に示す。



試料①



試料②

図3 試料の光学観察画像

試料①では約 150 μm 角の正方形パターンの分布する構造が確認できた。試料②では、試料①と比較してその境界が明瞭でないが、同じ周期でパターンが分布していた。

図4に、触針式段差計 (DEKTA XT, ブルカー・エイエックスエス社製) にて分析試料の改質部付近の表面形状を測定した結果を示す。

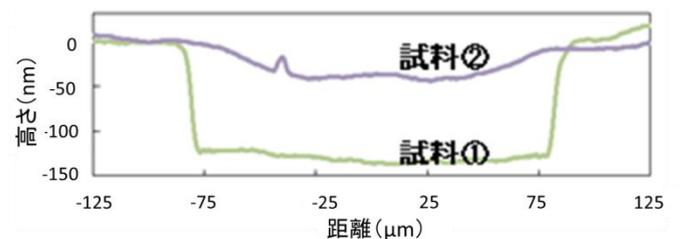


図4 触針式段差計による表面形状測定結果

シリコン樹脂が光改質される際に体積収縮が起こることが知られており³⁾、今回の測定結果においても、試料①及び試料②ともにレーザー光の照射場所で体積収縮が生じていることが観察された。試料①では、改質領域と非改質領域の境界で明確な段差が生じているのに対し、試料②の段差は緩やかであった。また、段差の大きさは、レーザーの照射エネルギー及びメッシュマスク形状が等しいにも関わらず、試料間で異なっていた。図2で示したように、試料②ではメッシュマスクの位置が試料から

離れているために、回折によりレーザー光の照射面積が広がり、改質の程度が緩やかになったものと考えられる。

このように、光学観察と表面形状測定結果から、試料表面の水平方向における形状の変化が、光改質法における作製条件によって異なることが示唆された。

3.2 改質部と非改質部の赤外スペクトルとその形状比較

スペクトル形状の相違を確認するため、試料①における改質部（図3写真中の正方形内部）及び非改質部（図3写真中の正方形外部）のIR分析を行った。2試料のスペクトルを重ね書き表示したチャートを図5に示す。特徴的のピークとその推定帰属は次のとおり。

- ・非改質部
 - 1016 cm^{-1} (Si-O 及び Si-O-C の伸縮振動)
 - 1273 cm^{-1} (Si-CH₃の変角振動)
 - 779 cm^{-1} (Si-CH₃の伸縮振動)
- ・改質部
 - 1053 cm^{-1} (Si-O の伸縮振動)

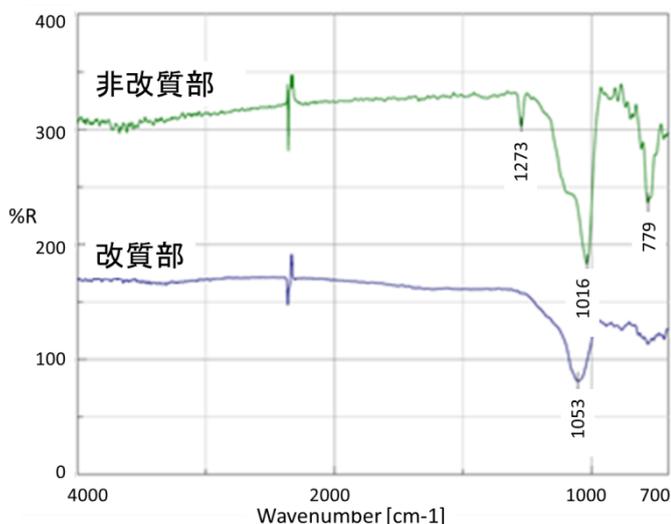


図5 改質部及び非改質部の赤外スペクトル

光改質により赤外スペクトルのピーク形状が変化することを確認した。非改質部には Si-CH₃ 結合と Si-O 結合に帰属されるピークが存在するが、改質部では Si-CH₃ 結合に相当するピークが消失していた。

これらのことから、サンプル表面の分子構造は、処理前の有機シリコン構造が光改質を受けて無機的な酸化ケイ素構造に変化することが確認された。

赤外スペクトルにおけるこれらのピークを使用することにより、光改質の程度やその分布を評価できる可能性

が示された。

3.3 顕微赤外イメージング分析

顕微 IR 分析により、光改質を行った試料表面部における分子構造とその分布を調査した。光学観察において確認した改質境界部付近を分析対象位置として、ATR イメージング分析を行った結果を図6に示す。各試料とも図中の左上部が改質領域であり、右下部が非改質領域である。

この分布図は、非改質部における特徴的のピーク（1273 cm^{-1} ）と、非改質部及び改質部に共通する位置におけるピーク（1031 cm^{-1} ）について、その高さの比率の分布を表したものである。赤外スペクトルのピーク形状は、分析試料の凹凸、プリズムと試料の接触圧力、各素子の検出感度等の差異が影響して、取得した各地点で常に一定の分析感度が得られず、強度そのものでの比較は難しい。そこで、一つのスペクトル中の異なるピーク強度の比率で比較することにより、分布状態を評価した。

図6から、いずれの試料においても図の左上部において光改質が進行して 1273 cm^{-1} のピーク高さが減少し、ピーク比率は 0 に近付いていることがわかる。一方、右下部では改質されておらず、ピーク比率は 0.2 程度であった。

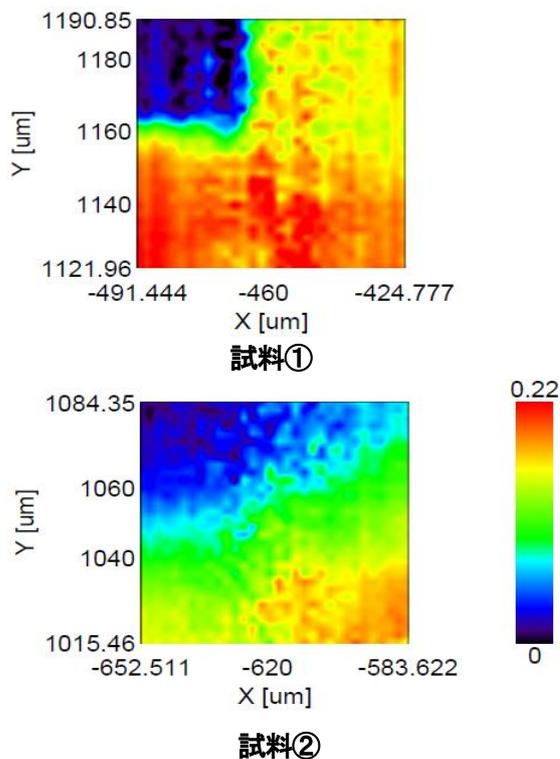


図6 赤外イメージング分析結果⁴⁾

図7には図6の結果を3次的に等高線形状に表示した図を示す。試料①と試料②の分布図を比較すると、試料①では改質の境界部が明瞭に確認されたのに対し、試料②では試料①と比較して境界が不明瞭であった。試料①においてピーク比率が0から0.2へと変化する境界部において、場所によっては試料面上で約6.6 μm の距離でこの変化が生じていた。これに対し、試料②においては取得範囲全体(約60 μm)に亘って徐々に構造が変化していることが示された。この傾向は、光学的観察や表面形状測定により認められた両試料の形状の変化とよく一致するものであった。

以上のように、本赤外分析装置により、光改質法での作製条件の違いによる境界部付近の分子構造分布の差が観察できることが明らかになった。

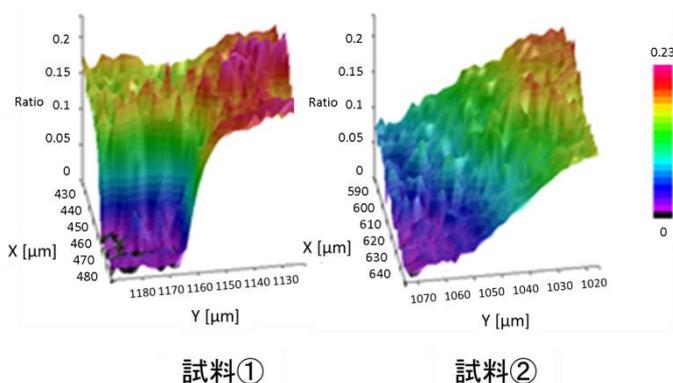


図7 赤外イメージング分析結果の等高線表示

今回の結果から、顕微 ATR イメージング分析により、次のようなデータ活用の可能性が示唆された。

試料①と試料②のどちらにおいても、非改質部のピーク比率が約0.2、改質部のピーク比率がほぼ0であることから、これらの試料における光改質による分子構造変化の程度をピーク比率から推定できる。

試料①ではマスクの開口部では改質が進行し被覆部では改質がほとんど生じないために境界部において構造の差異が明確に確認された。これに対し、試料②では作製条件の差異により、被覆部から開口部方向に向かって構造が徐々に変化しており、分子構造の面内分布を評価できる。

試料①においては境界部の場所によっては試料面上約6.6 μm の距離でピーク比率が0から0.2へと変化した。これは分析素子間距離としては3素子分に相当し、この

ことから、今回の顕微 ATR イメージング分析において、平面上の位置分解能も6.6 μm 以上確保できることが示唆された。

4 結 言

光改質法により表面処理を行った試料について、光改質部とメッシュマスクによる非改質部の赤外スペクトル形状を比較するとともに、作製条件が異なるサンプルの間における光改質効果、分布を比較した。

改質部においては非改質部で観測された Si-CH₃ 結合に相当するピークが消失することから、表面の分子構造は、処理前の有機シリコン構造が、光改質を受けて無機的な酸化ケイ素構造に変化するものと推測された。顕微赤外イメージング分析により、光改質を行った試料表面部における分子構造とその分布を調査した。その結果、次の3点が示唆された。

- (1) 光改質による材料構造変化の程度をピーク比率から推定できる
- (2) 材料構造の面内分布を評価できる
- (3) 顕微 ATR イメージング分析における平面上の位置分解能が6.6 μm 以上確保できる

赤外分析は、高分子材料などの分子構造を調査する時に有効な方法であるが、特に顕微分析においては、対象材料及び形状に合わせて適切な前処理や分析方法を選択する必要がある。今後、顧客ニーズ等に即してさらなる分析技術の向上に努めていきたい。

文 献

- 1) (社)日本分析化学会高分子分析研究懇談会編集, 高分子分析ハンドブック, 朝倉書店
- 2) Y. Nojima et al., Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010), 072703
- 3) H. Nojiri and M. Okoshi: Jpn. J. Appl. Phys. 55 (2016), 122701
- 4) 野尻, 大越: レーザー研究, 50 (2018)