

9 顕微赤外法による光化学改質樹脂板表面の分子構造分布解析(第2報)

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 microspectroscopy

KOJIMA Hiroharu, NOJIRI Hidetoshi and OKOSHI Masayuki

The molecular structural analysis using the infrared(IR) microspectroscopy was applied for surface analysis of the plastic plate. 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 microspectroscopy. 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: 顕微赤外分析, ATR 法, 光化学表面改質法, 耐摩耗性, ポリカーボネート

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, 平成 29 年度にそれに対応した赤外スペクトルの分布分析を行える顕微赤外分析装置を導入しこれらの要望に応じている。

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おり, ポリカーボネート樹脂へ適用することで, 無機ガラス並みの耐摩耗性能が得られることが分かっている。そして, 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⁾。

前報⁴⁾では, 顕微 IR 分析により, 光改質効果が異なる試料におけるマスクの境界部の分子構造分布を調査し, 特徴的な差異が存在することを報告した。しかし,

改質パターン全体の形状や, その周期的な分布傾向については不明であった。そこで本報では, 広範囲の分析を実施して, 光改質パターンの形状及びその傾向について調査することで, 顕微 IR 分析による樹脂表面の分子構造分布分析の品質評価への適用可能性について報告する。

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

FT/IR-6600typeA (日本分光(株)製)

赤外顕微鏡 IRT-7200

・分析条件

ATR マッピング法 (ゲルマニウムプリズム)

単素子ミッドバンド MCT 検出器

今回の分析における赤外スペクトルのマッピング像の取得は, 分析対象部にプリズムを密着させ, アパーチャーによる光学的位置の変化または分析ステージの移動により対象部を走査することで行った。測定間隔及び分析時間, 波長分解能等の分析条件は, 分析範囲と必要な分析精度に応じて設定した。

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, 本報の分析データにおいても同程度の表面情報(約 0.7 μ m)を取得しているものと考えられる。

*株式会社レニアス, **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。

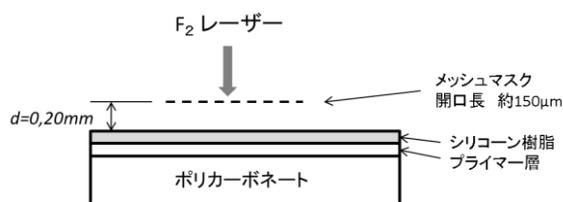


図1 試料作製方法の概要

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 F₂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 種類に設定した試料を作製した。メッシュマスクの開口サイズは 1 辺 150 μ m の正方形とした。レーザーの照射エネルギーは、耐摩耗性を発現させる試料においては 3J/cm² 以上であった。

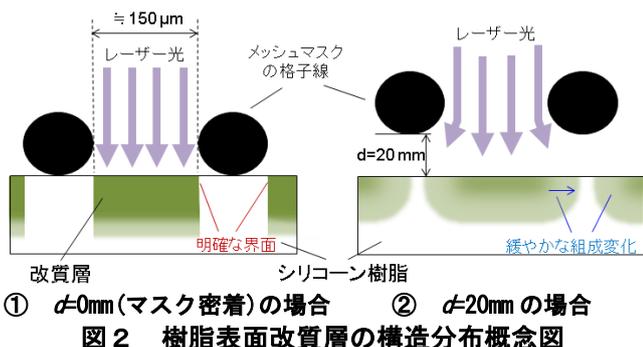
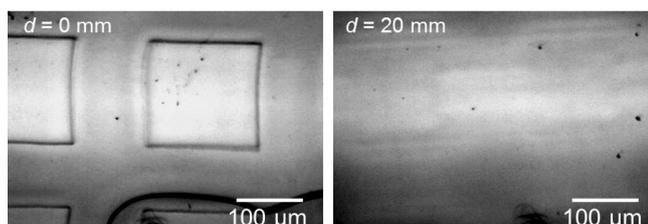


図2 樹脂表面改質層の構造分布概念図

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 $d=0$ mm の場合であり、②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が想定された $d=20$ mm の場合である。 $d=0$ mm 及び $d=20$ 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。

2.3 試料の光学像と表面形状³⁾

分析試料の光学観察像を図3に示す。

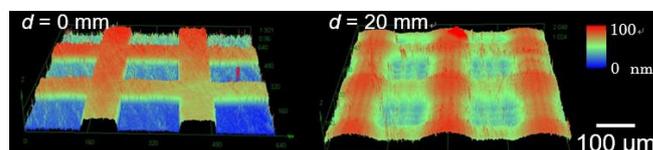


試料① ($d=0$ mm) 試料② ($d=20$ mm)

図3 試料の光学観察像

前報⁴⁾と同様に 2 試料とも約 150 μ m 角の正方形パターンが分布する構造であり、改質条件の差異により、試料①では、改質領域と非改質領域の境界部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。

レーザー顕微鏡による表面形状像を図4に示す。



試料① ($d=0$ mm) 試料② ($d=20$ mm)
図4 レーザー表面粗さ計による表面形状像

表面形状には、より明確な改質条件の影響が表れている。改質の境界領域における段差の差異とともに、試料②ではメッシュマスクの下部へのレーザー光の回り込みが想定される、広がりを持った正方形パターンが連続する表面形状である。

2.4 分析評価方法

改質部と非改質部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。

前報⁴⁾において、分析試料の凹凸や ATR 素子との接触状態等の影響で、各分析地点の分析感度が一定とならないため、スペクトル内の特定ピークの強度比率を用いて評価することが有効であることを示した。

本報においては、メッシュマスクにより、改質されなかった非改質部に特徴的ピーク(推定帰属: Si-CH₃ 変角振動)が存在するため、このピークと非改質部及び改質部に共通するピーク(推定帰属: Si-O 及び Si-O-C 伸縮振動)の高さ比から改質の程度を評価した。

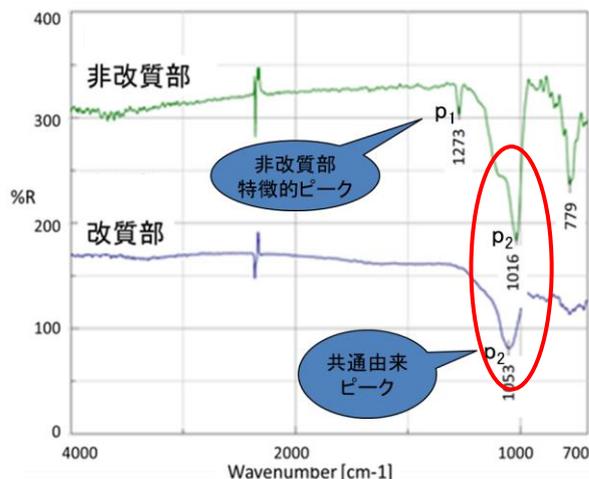


図5 改質部と非改質部の赤外スペクトル

3 実験結果及び考察

3.1 マスクパターンの顕微赤外分析

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。

図 6 に赤外マッピング分析（分析範囲：595 μm 角）の結果を示す。

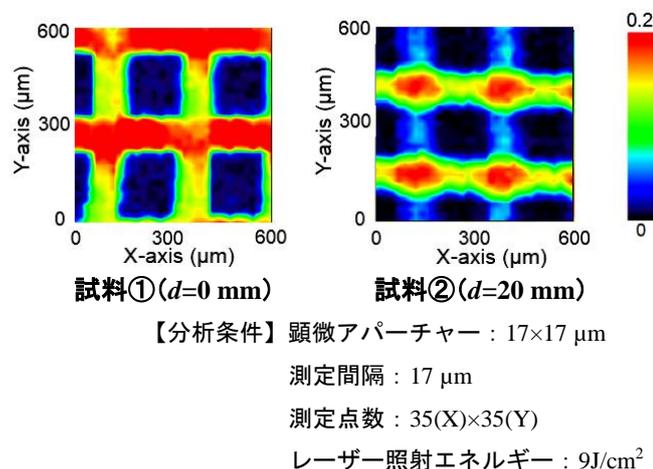


図 6 マッピング分析結果（595 μm 角）

分布図は、非改質部における特徴的ピーク p1（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 p2（1031 cm^{-1} ）の高さ比率（p1/p2）を表したものである。

赤色表示の部分は改質されず非改質部の特徴的ピーク p1 が強く検出された場所である。黒から青表示の部分はメッシュマスクの開口部であり、改質が進行して p1 がほとんど検出されない場所である。

試料①では、改質領域と非改質領域の境界部で急激な構造変化が生じ、メッシュマスク開口部の形状に相当する約 150 μm 角の正方形パターンが明確に確認できる。それに対し、試料②では、パターン形状全体において緩やかな構造変化となり、メッシュマスクで直射光から遮蔽されているはずの格子線下部においても改質による分子構造の変化が生じていた。このように、赤外マッピング分析により、改質条件の異なる試料の分子構造分布を視覚的に比較することで、改質パターン全体の形状やその周期的分布の特徴をより詳細に把握することができた。

また、赤外分析による分子構造分布のパターン形状は、光学観察像やレーザー表面粗さ計による表面形状と類似していた。光改質による表面形状変化は、シリコン樹脂が光改質される際に生じる体積収縮により生じたものと考えられるが⁵⁾、試料の表面形状は赤外分析結果の

示す分子構造の変化を反映したものであった。試料②での分子構造分布は、当初の想定どおり、メッシュマスクの設定条件に応じてレーザー光の回折によりメッシュマスクの下部に光が回り込み、その照射量分布に対応して表面の分子構造変化が進行していることを示唆するものとする。

3.2 マスク開口部の顕微赤外分析

メッシュマスク開口部の分子構造分布を解析するために、各試料の開口部 200 μm の範囲を詳細に分析した結果を図 7 に示す。レーザー照射エネルギーは、開口部内の分子構造分布を比較することを目的として、1.5 J/cm^2 とした試料を使用した。

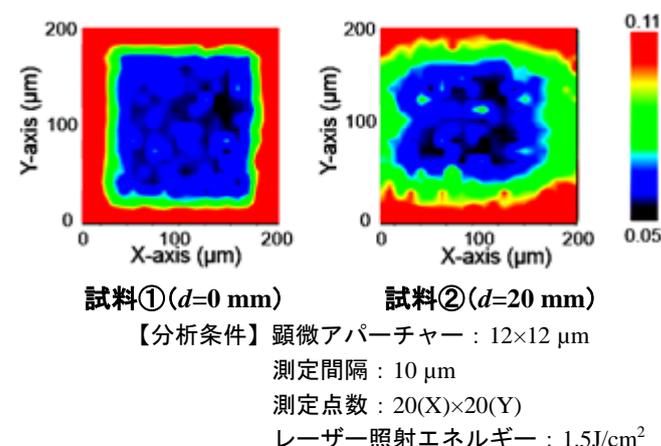


図 7 マッピング分析結果（200 μm 角）

試料間におけるメッシュマスク下部への光の回り込み程度及びその分布状況を確認した。開口部の光改質分布について、試料①は比較的均一であったのに対し、試料②では開口部内に比較的改質が進行している部分と改質が進行していない部分が存在していた。これは、改質領域と非改質領域の境界部における単純な光の回り込みの効果ではなく、開口部の形状とレーザー光の波長の影響による、回折光の光干渉に起因した現象と考えられるが、詳細はさらなる検証が必要である。

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。

メッシュマスクを試料表面に密着させた場合と、メッシュマスクと試料の間に間隔を設けた場合では、マスク下部に当たっているレーザー光の照射量に起因する、改質領域と非改質領域の境界部での構造変化の差異が生じているこ

とが分かった。赤外マッピング分析により、改質条件の異なる試料の分子構造分布を視覚的に比較することで、改質パターン全体の形状やその周期的分布の特徴をより詳細に把握することができた。

また、赤外分析による分子構造分布のパターン形状は、光学観察像やレーザー表面粗さ計による表面形状を反映したものであったことから、光改質による各地点の照射量分布に対応して表面の分子構造変化が進行しているものと考えられる。

メッシュマスク開口部の範囲をより詳細に分析した場合、試料によっては開口部内に比較的改質が進行している部分と改質が進行していない部分が存在していた。これは、開口部の形状とレーザー光の波長の影響による、回折光の光干渉に起因した現象と考えられる。

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、必要精度に合わせて適切な前処理及び分析方法、条件設定が重要となる。今回の分析においても分析条件最適化のための種々の検討が必要であった。

今後も、顧客ニーズや期待に応えるため、分析技術の蓄積、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) 小島, 野尻, 大越: 広島県西部工技研究報告, 62(2019), 6
- 5) 野尻, 大越: レーザー研究, 46(2018), 527