

＜総説＞

(受理：平成 28 年 10 月 7 日)

電子顕微鏡による接着メカニズムの解明

Study of Adhesion Mechanism by Electron Microscopy

堀内 伸*
Shin HORIUCHI

1. 緒言

接着剤を多用した構造物の組立は、他の接合方法に比べ施工性や軽量化など多くのメリットが期待されるが、接着接合の信頼性を予測・評価することが難しいことが普及の進まない一因と考えられる。信頼性や耐久性を正確に予測するためには、接着メカニズムを明らかにすることが重要であり、接着界面の解析がその足がかりとなる。電子顕微鏡は接着界面の解析や、破断面や被着体表面を分析することにより、メカニズムに対して大きなヒントを与えることが可能である。筆者らは、図 1 に示すような、電子顕微鏡手法を接着界面の解析に適用し、界面構造と接着現象の相関を検討してきた。軽元素から構成される高分子材料の局所構造の観察には、試料と電子線との相互作用により発生する電子を分光し、コントラストを得ることが有効である。非弾性散乱電子を分光するエネルギーフィルター透過型電子顕微鏡法 (EFTEM)、弾性散乱電子の散乱角度を選別する走査透過型電子顕微鏡環状暗視野法 (STEM-ADF)、および試料表面から発生する 2 次電子のエネルギー選別を行う極低加速走査型電子顕微鏡 (SEM) がある。これらの手法の原理、および、多相系高分子材料の相分離構造¹⁾、微粒子^{2~4)}、高分子/高分子界面^{5~9)}、高分子/接着剤界面¹⁰⁾、高分子/金属界面の解析¹¹⁾等の事例については、これまでの多くの総説等^{12~19)}で紹介した。本稿では、電子顕微鏡による接着界面の解析から接着メカニズム解明への展開について紹介したい。

2. 高分子界面厚みと接着との相関

非晶質高分子同士をガラス転移温度以上で貼り合わせる

と、界面において分子鎖が相互侵入し、絡み合いを形成する。異なる高分子同士は非相溶である場合がほとんどであり、そのため、相互侵入は限られた範囲で起こり、分子鎖一部の絡み合いに限定される。分子鎖の絡み合いにより形成される接着界面の厚みは 10 nm 程度であるが、この絡み合いによりもたらされる接着効果が大きいことが知られている^{18, 19)}。

筆者らは、高分子接合破面の極表面を SEM により極低加速 (~1kV) で高分解能観察することにより、界面での絡み合い効果を評価することが可能であると考えている^{20, 21)}。界面と接着強度との相関を検討するには、図 2 に示すような貼り合わせ試料によるダブルビームカンチレバー法 (DCB 法) により界面破壊強度を評価する。2 枚のポリマー片の隙間にカミソリを挿入し、カミソリ先端から発生したクラックの長さから (1) 式により界面解放エネルギー (G_c) を求めることが出来る。

$$G_c = \frac{3a^2 E_1 h_1^3 E_2 h_2^3}{8a^4} \left[\frac{E_1 h_1^3 C_2^2 + E_2 h_2^3 C_1^2}{[E_1 h_1^3 C_2^3 + E_2 h_2^3 C_1^3]^2} \right] \quad (1)$$

堀内 伸



略歴：産業技術総合研究所ナノ材料研究部門 上級主任研究員
昭和62年3月 東京工業大学工学部高分子工学科卒業
平成元年3月 東京工業大学総合理工学研究科電子化学専攻修士課程修了
平成5年4月 工業技術院物質工学工業技術研究所入所
平成13年4月 組織改編により産業技術総合研究所
平成16年4月 同 ナノシステム研究部門
現在に至る
平成9年 東京工業大学より博士(工学)号取得
専門：ポリマーブレンド、コンポジット、界面、電子顕微鏡

* 国立研究開発法人 産業技術総合研究所 接着・界面現象研究ラボ
茨城県つくば市東 1-1-1 〒305-0031
Adhesion and Interfacial Phenomena Research Laboratory,
National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST)
1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-0031, Japan

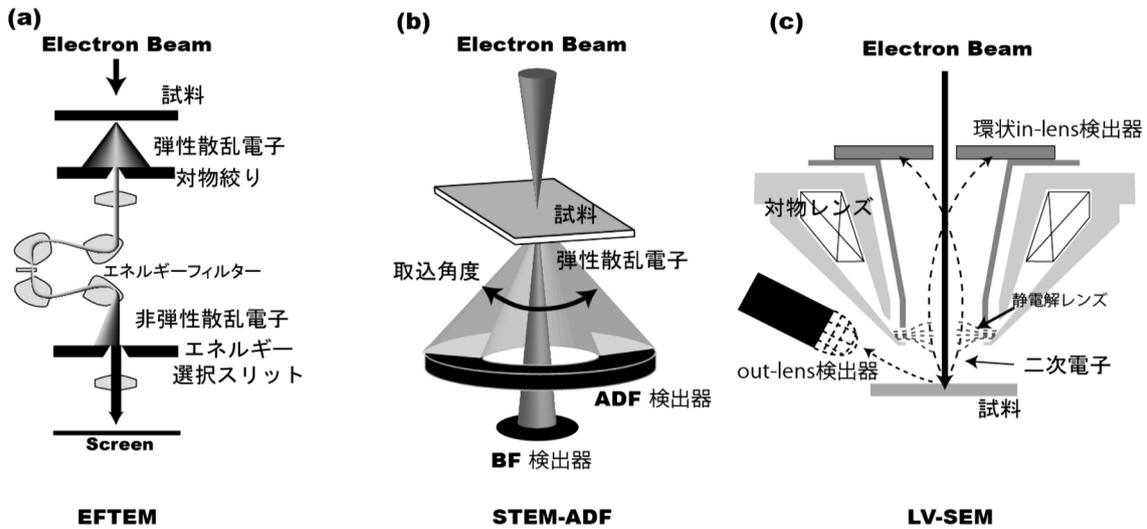


図1 電子顕微鏡による電子線分光法とイメージング

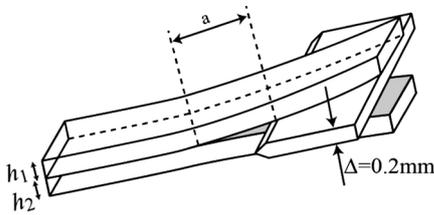


図2 DCB法による界面解放エネルギー測定用試験片形状

E は弾性率, h は試験片の厚み, d はカミソリの厚み, a はクラック長であり, $C_i = 1 + 0.64(h_i/a)$, である。同じ高分子同士では, $h_1 = h_2$ となる。図3に単分散ポリス

チレン (PS) 同士の 120°Cでの融着試験片から得られた G_c を接着時間に対してプロットし, さらに, 各接着時間での剥離表面のパターンのSEM像を示した。また, Stammら²²⁾ が中性子散乱により測定した界面厚みをプロットした。同一ポリマー同士の接着では, 熱処理時間と共に拡散が進み, 厚い界面が得られるが, 拡散速度は遅い。PS同士の貼り合わせでは, 120°Cでの接着により, 45分間では8nm, 36時間後には15nmに到達し, バルクのPSと同等の破壊エネルギーに到達する。これらの高分子対の接着剥離面を観察すると, 界面厚みが10nm以下の薄い界面の破壊に伴いナノサイズの突起が剥離面に一様に形成され

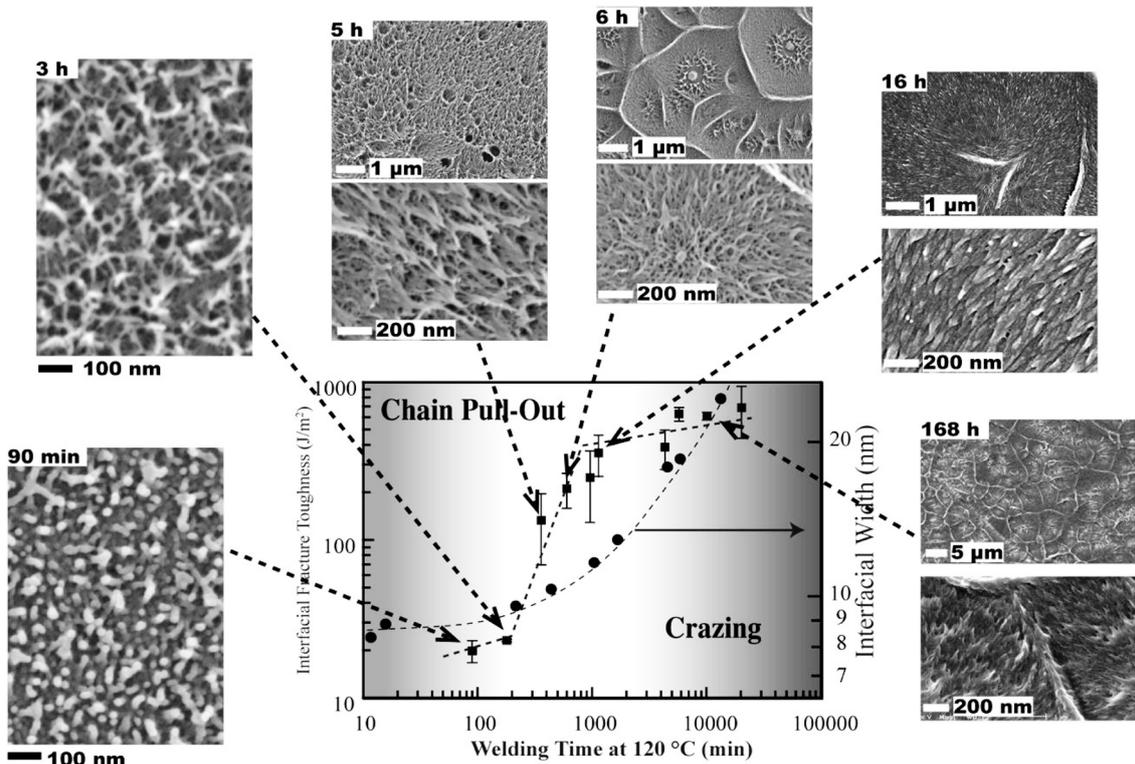


図3 PSの溶融接着における貼り合わせ時間に対する接着強度, 界面厚み, 剥離面構造の変化

ることがわかる。その後、界面強度は、約2時間後から急激に上昇し始め、バルクと同等の強度に約160時間後に到達し、その後ほぼ一定となる。また、接着強度の急激な上昇は、界面厚みが10~12 nmの狭い範囲で起こることがわかる。ここで、接着初期段階での接着強度の低い剥離面には、直径約20 nmのフィブリルが剥離面全体に観察される。接着強度の上昇と共にフィブリルが長くなり、バルクの強度に近づくとつれ、フィブリルが消失し、6時間後には、バルクPSの破壊と同様の粗大なディンプル破面が現れてくる。

分子鎖引き抜きにより破壊した接着界面の剥離面に形成した微細なフィブリルは、界面での絡み合いの強さを反映していると考えられる。界面での絡み合い構造が高い接着力をもたらすことは知られている。例えば、PSとポリメチルメタクリレート (PMMA) 界面において、絡み合いを考慮せず、van der Waals 力のみで接着強度を計算すると、それぞれの表面張力と界面張力から求められ、62.4 mJ/m²となる²³⁾。しかし、実際の測定値は、12 J/m²であり、100倍以上の違いがある。この大きな違いは、非相溶な組み合わせのため界面層の厚みは約7 nmと薄いにもかかわらず、界面層内で絡み合い構造を形成するためと考えられる。この絡み合いをほどくために消費されるエネルギーにより、剥離面に微細なフィブリルが形成されると考えられる。

高分子界面の強度は、図4に示すように、界面厚みの増大と共に分子鎖の絡み合いを形成し、S字カーブを描くように増加することが知られている²⁴⁾。その際、接着界面の破壊機構が分子鎖引き抜きからクレーズに転移し、最終的にバルクと同等の強度に到達する。単分散ポリスチレン (Mn=570K) 同士の接着においては、界面厚みが12 nmを越えるとクレーズが発生し、バルクと同等の接着強度が

得られることが報告されている¹⁸⁾。クレーズのフィブリル径は5~30 nmであることがTEMによる断面観察から確認されており²⁵⁾、分子鎖引き抜きにより剥離した表面に形成するナノフィブリルと同等の太さである。比較的弱い接着界面の剥離により形成したナノフィブリルは、不完全なクレーズによって破壊した界面の剥離面に残った痕跡と考えられる。一方、本格的なクレーズが発生した場合は、フィブリルが十分に細くなるまで引き延ばされるため、その痕跡が観察されないと考えられる。

同一ポリマーの融着初期での界面剥離に伴い形成されるナノサイズのフィブリルは、異なる非晶性高分子の組合せにおいても観察される。スチレン-アクリロニトリルランダム共重合体 (SAN29, アクリロニトリル含量 29wt%) と非相溶なポリカーボネート (PC) との界面剥離では、図5上段に示すように、平滑な破断面にナノフィブリルが形成し、一方、SAN29と相溶するPMMAとの界面からは、図5下段に示すように、マイクロメートルスケールの粗大バ

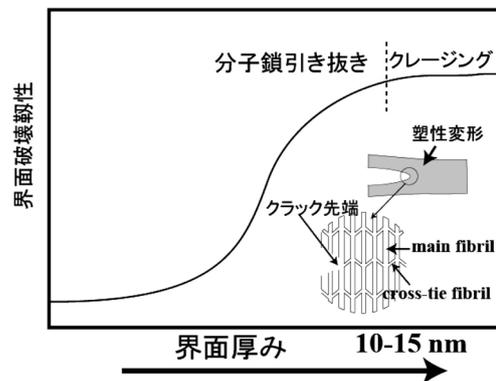


図4 界面厚みと界面強度の相関。界面破壊機構が分子鎖引き抜きからクレーズに変わることで、急激に強度が増大する。

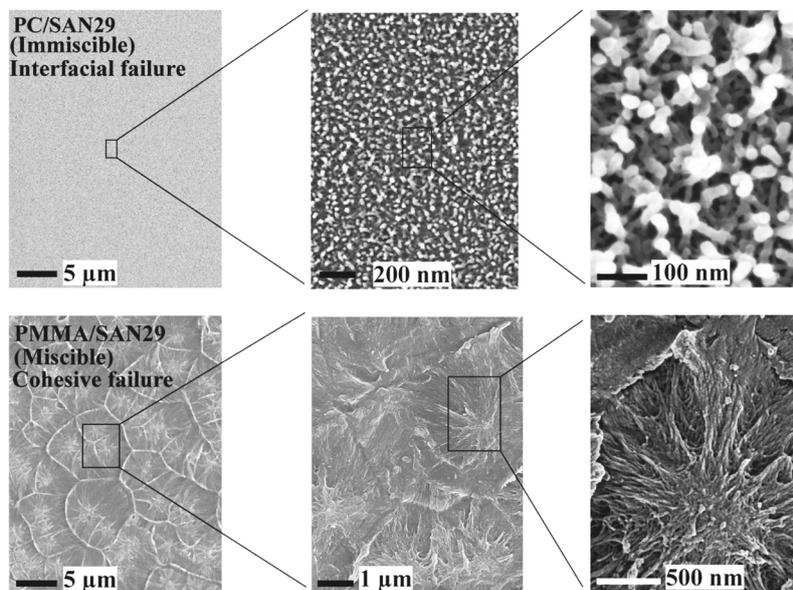


図5 PC/SAN29 および PMMA/SAN29 界面の破壊により形成された表面構造

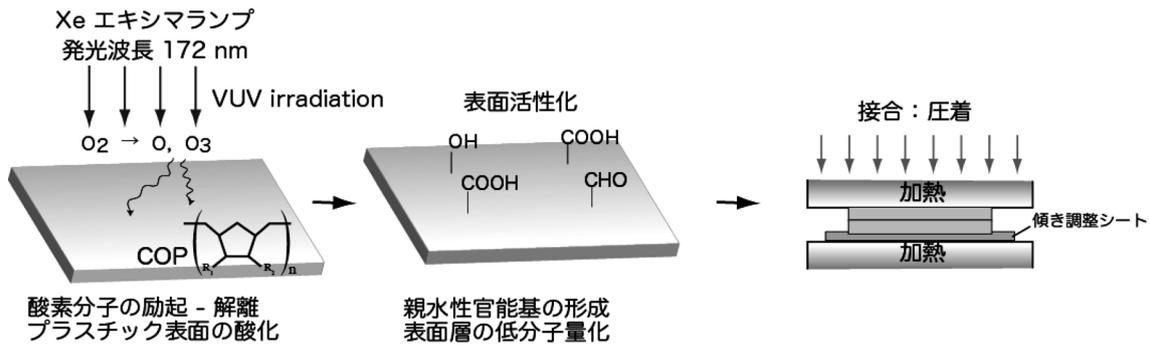


図6 COPへのVUV照射による官能基形成と低温接着のプロセス

ターンが生じ、バルク材料の破断面に類似している。この結果から、PMMA/SAN29では、クラックが二つのポリマーによる混合層内部を進行し、厚い界面層内部の凝集破壊を起しているのに対し、PC/SAN29では、クラックはほぼ界面に沿って進みながら剥離が起きたことが示唆される。

ナノフィブリル構造は、分子鎖の一部が絡み合った薄い界面が、分子鎖引き抜きにより剥離した際に形成すると考えられる。接着界面の剥離表面を高分解能で観測することにより、分子鎖一部分の絡み合いにより形成した界面の構造に関する知見が得られることを示唆している。

3. 表面処理効果のメカニズム

上述の様な接着破面で観察される微細な突起は融着高分子界面の破壊だけに限定される現象ではない。真空紫外光 (VUV: Vacuum Ultraviolet) により表面活性化されたシクロオレフィンポリマー (COP: ZEON 480R) の低温接着機構の解明を検討したところ、同様の現象が見られた²⁶⁾。COPは高い透明性、耐熱性を有する樹脂であり、光学部品等で広く使用されている。VUV照射により、COPのガラス転移温度 (140°C) 以下での低温接着が可能であることが報告されている²⁷⁾。光学特性や低吸水性、耐熱性に優れるため、蛍光検出タイプのバイオデバイスや医療診断試薬合成マイクロリアクターへの応用が期待されているが接着性が低い問題があった。ガラス転移温度以上での融着では、マイクロ流路等の微細形状が変形する等の問題があるが、COPに酸素含有環境下でVUVを照射して表面の化学的・物理的構造を変化させると、ガラス転移点以下で接着剤を使用せずに接着できる。図6に示すように、COPシートにVUVを照射すると、表面に酸素を含む官能基が形成し、ガラス転移温度以下の低温での圧着により、高い接着強度が得られる。

接着強度は、厚さ1mmのシート状にCOPを射出成形し、172nmのVUVを所定時間照射した後、接着温度110°C、圧力2.4MPa、時間10minにおいて接着した2枚のシートの接着界面に剃刀を挿入し、DCB法により界面破壊靱性値 (Gc) を算出した。図7にVUV照射時間の

接着強度への影響を示した。5分以下の短時間の照射により高い強度が得られるが、10分以上のVUV照射は接着強度の低下をもたらす。また、剃刀を挿入したまま高湿化 (25°C, 60%RH) に一昼夜置くと、接着強度が低下し、界面に沿ってクラックが進行することが明らかになった。

破断面の高分解能SEM観察を行うと、図8a, bに示すように、2分間、5分間VUV照射したCOPの破面には、

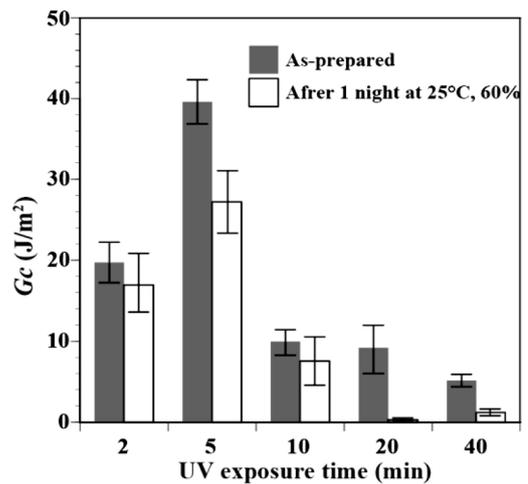


図7 VUV照射COPの低温接着強度 (Gc) の照射時間、および湿度の影響

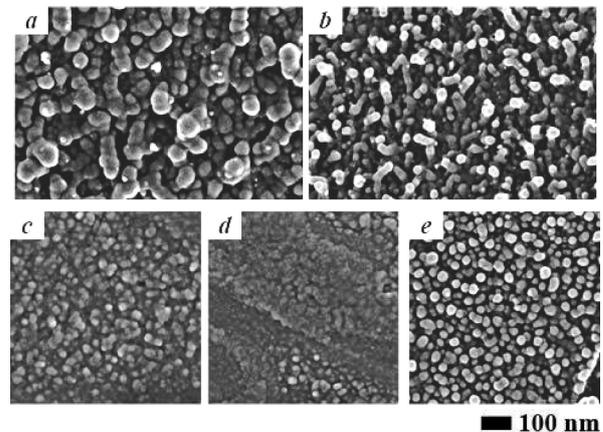


図8 VUV照射COP低温接合体の剥離表面のSEM像。VUV照射時間：(a) 2, (b) 5, (c) 10, (d) 20 min. (e) 照射時間2minの試料の高湿下12時間放置後。

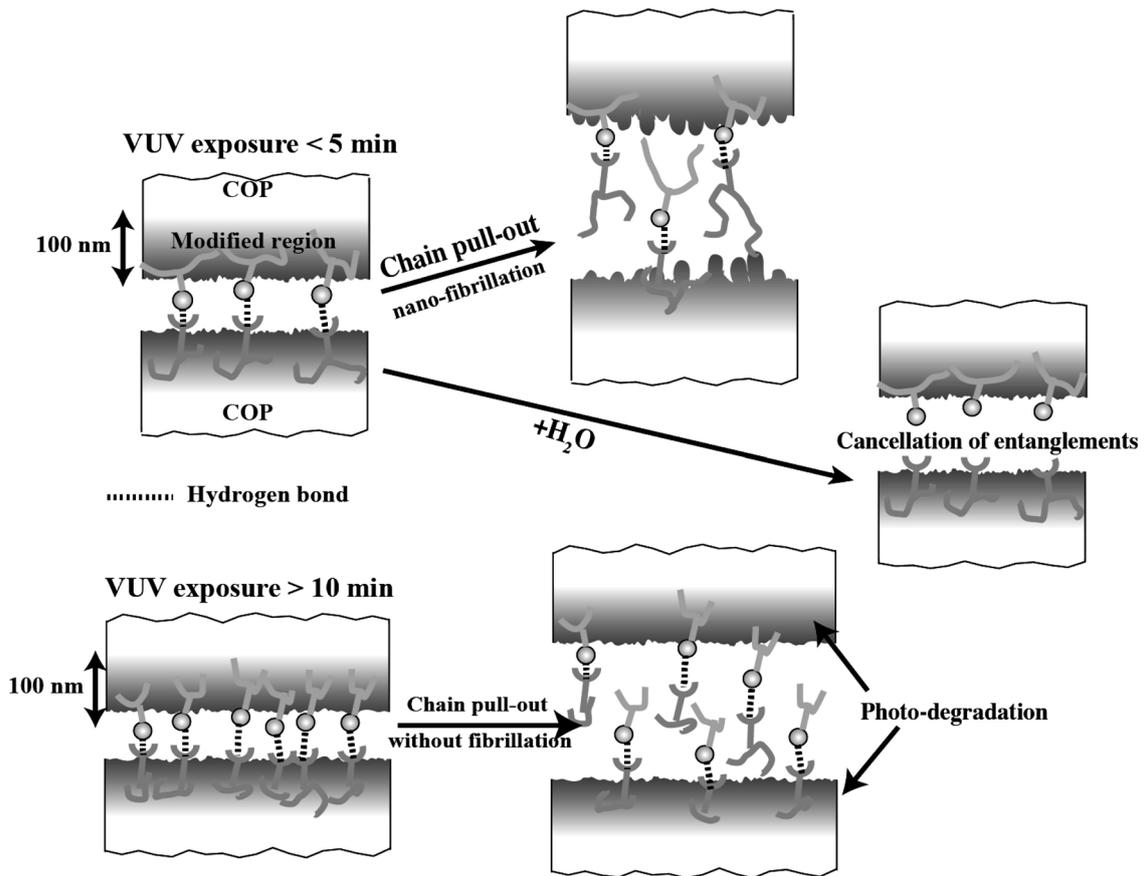


図9 VUV照射によるCOP低温接合のメカニズム

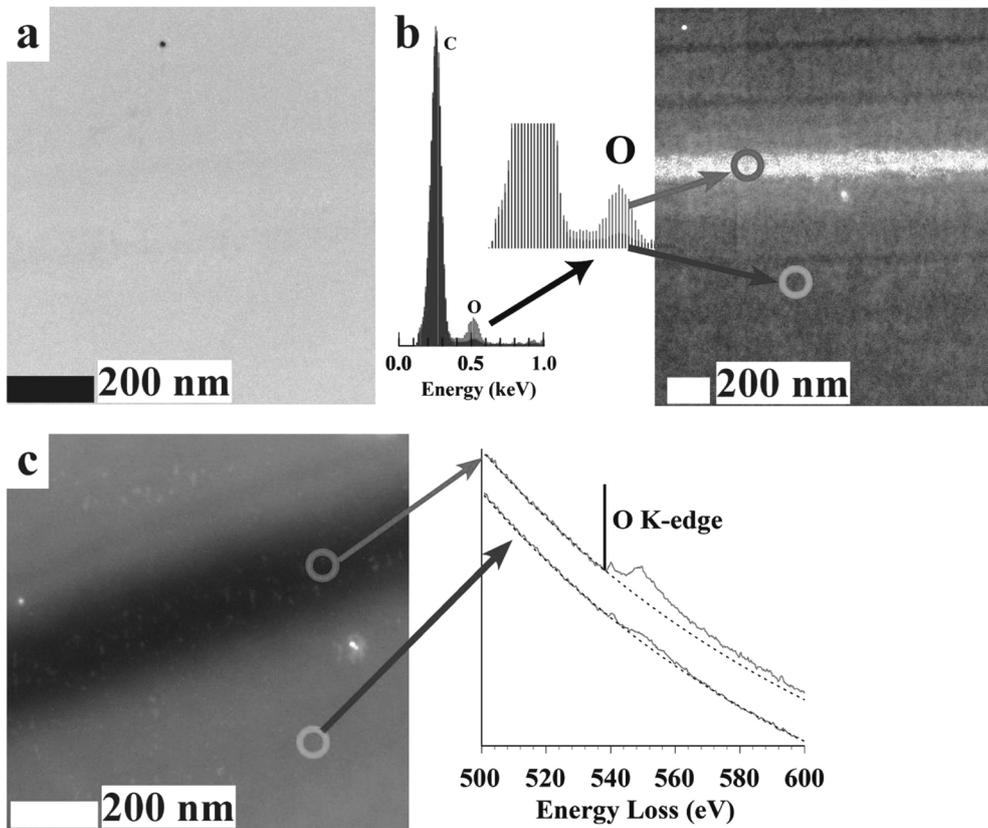


図10 VUV改質COPの接着界面の可視化と局所分析。(a) TEM像, (b) STEM-ADF像とEDXスペクトル, (c) EFTEM像とEELSスペクトル。

多数のナノサイズのフィブリルの形成が確認され、一方、接合強度が低下した10分、及び20分照射では、図8c, dに示すように、フィブリルがほとんど形成されていない。また、VUV5分照射接合試料を高湿下に置いた試料(図8e)では、初期に比べフィブリルが小さくなっている。これは、図3、図5に示した溶融接着した高分子界面からの分子鎖引き抜きにより破壊した破面と接着強度との相関と同様の傾向である。このことから、溶融接合での絡み合い効果と同様の考え方でCOPの低温接着を説明することができる。図9に示すように、VUV照射によりCOP表面に形成した官能基(-OH, -COOH, -CHOなど)間の非共有結合により、界面を横断する分子鎖が形成し、実質的に絡み合い構造が形成され、界面に形成した分子鎖の引き抜きにより破壊が起こる。水分の影響による接合の低下は、界面に形成された結合が水分により解離し、絡み合い構造が解消されたためと考えられる。また、長時間のVUV照射による接合強度の低下は、官能基濃度は上がるが、COP表面近傍の分子鎖が切断されたため、絡み合い効果が十分に得られないためと考えられる。

表面改質を行った同一高分子同士の接合界面では、表面改質により導入された元素を指標にして、界面を可視化することができる。VUVによる表面改質COPの接合界面の断面は、一般的なTEMでは図10aに示すように全くコントラストが得られず、界面を識別することができない。一方、STEM-ADF(図10b)およびEFTEM(図10c)により、界面を高いコントラストで観察することができる。STEM-ADFでは、細く絞った電子ビームにより発生した弾性散乱電子の散乱角度を環状検出器で選択し、暗視野像を得る。EFTEMでは、透過した非弾性散乱電子を分光し、200 eV近辺の損失エネルギー値で結像することにより、構造に敏感な高コントラスト像を得ることができる。界面には酸素を含有する官能基同士の非共有結合が形成され、酸素リッチ層が界面に形成していると考えられるが、EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)やEELS(Electron Energy Loss Spectroscopy)²⁸⁾により、酸素が検出される。界面層の厚みは、約100 nmであり、よって、VUV照射により改質される深さは約50 nmであることがわかる。また、改質層の厚みは、VUV照射時間を長くしても、ほとんど変化しないことが確認されている。ガラス転移温度以下での短時間の接合では、ポリマー鎖の十分な拡散は見込まれない。VUV照射により形成された官能基を含んだ深さ約50 nmの表面改質層同士が接触することにより、接着に有効な絡み合い構造が擬似的に形成し、接着が得られたと考えることができる。過剰なVUV照射は、官能基密度が高くなるが、改質層の分子量低下が引き起こされ、有効な絡み合いが得られないため、接合強度が低くなる。

4. おわりに

弱い接着界面の剥離表面を低加速SEMで観察することにより、極表面に分子鎖引き抜きにより破壊した界面の特徴として微細なフィブリルが痕跡として残る。この現象から高分子材料の接着に重要な界面絡み合い構造に関する知見が得られる。このような破面形態は、相互拡散がほぼ起こらないUVU照射によるCOP低温接合においても発現する。表面処理による接着改質メカニズムも界面での絡み合い形成の観点から説明できると考えられる。

文 献

- 1) Y. Liao, S. Horiuchi, J. Nunoshige, H. Akahoshi, M. Ueda, *Polymer*, **48**, 3749 (2007).
- 2) S. Horiuchi, S. Horie, K. Ichimura, *ACS Appl. Mater. Interface*, **1**, 977 (2009).
- 3) S. Horiuchi, T. Hanada, M. Ebisawa, Y. Matsuda, M. Kobayashi, A. Takahara, *ACS Nano*, **3**, 1297 (2009).
- 4) S. Horiuchi, T. Hanada, N. Izu, I. Matsubara, *J. Nanoparticle Res.*, **14**, 734 (2012).
- 5) S. Horiuchi, T. Hanada, K. Yase, T. Ougizawa, *Macromolecules*, **32**, 1312 (1999).
- 6) S. Horiuchi, D. Yin, T. Ougizawa, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 725 (2005).
- 7) S. Horiuchi, Y. Liao, D. Yin, T. Ougizawa, *Macromol. Rapid Commun.*, **28**, 915 (2007).
- 8) Y. Liao, A. Nakagawa, S. Horiuchi, T. Ougizawa, *Macromolecules*, **40**, 7966 (2007).
- 9) 堀内伸, Y. Liao, 扇沢敏明, 高分子論文集, **65**, 58 (2008).
- 10) S. Horiuchi, T. Hamanaka, T. Aoki, T. Miyakawa, R. Narita, H. Wakabayashi, *J. Electron Microsc.*, **52**, 255 (2003).
- 11) S. Horiuchi, T. Hanada, T. Miyamae, T. Yamanaka, K. Osumi, N. Ando, M. Naritomi, *J. Adhesion Soc. Jpn.*, **48**, 322 (2012).
- 12) 堀内伸, 顕微鏡, **42**, 139 (2007).
- 13) 堀内伸, 色材, **83**, 517 (2010).
- 14) 堀内伸, 日本ゴム協会誌, **85**, 324 (2012).
- 15) 堀内伸, 接着の技術誌, **32**, 22 (2012).
- 16) 堀内伸, 成形加工, **25**, 521 (2013).
- 17) 堀内伸, 高分子, **63**, 626 (2014).
- 18) R. Schnell, M. Stamm, C. Creton, *Macromolecules*, **32**, 3420 (1999).
- 19) R. Schnell, M. Stamm, C. Creton, *Macromolecules*, **31**, 2284 (1998).
- 20) S. Horiuchi, A. Nakagawa, Y. Liao, T. Ougizawa, *Macromolecules*, **41**, 8063 (2008).
- 21) 堀内伸, 高分子論文集, **69**, 326 (2012).
- 22) M. Stamm, S. H?ttenbach, G. Reiter, T. Springer, *Eur. Phys. Lett.*, **14**, 451 (1991).
- 23) S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", Marcel Dekker, New York, p. 109 (1982).
- 24) P. J. Cole, R. F. Cook, C. W. Macosko, *Macromolecules*, **36**, 2808 (2003).
- 25) J. Washiyama, C. Creton, E. J. Cramer, *Macromolecules*, **25**, 4751 (1992).
- 26) S. Horiuchi, H. Hakukawa, Y.-J. Kim, H. Nagata, H. Sugimura, *Polym. J.*, **48**, 473 (2016).
- 27) Y.-J. Kim, Y. Yamaguchi, K. Murase, Y. Taguchi, H. Sugimura, *Appl. Sur. Sci.*, **255**, 3648 (2009).
- 28) "XAFS/EELSによる局所構造解析・状態分析技術", 情報機構 (2014).