

# 総説

## 接着に関わる表面分析技術

### Adhesion-related Surface Analysis Technology

Toshiya ISHII\*

\*MATERIACL ANALYSIS RESEARCH LABORATORY TECHNICAL RESEARCH INSTITUTE

TOPPAN PRINTING CO., LTD

4-2-3, Takanodaminami, Sugito-machi, Saitama, 345-8508 JAPAN

石井敏也\*

## 1. はじめに

接着の歴史を振り返ると旧約聖書に登場する「ノアの方舟」の船体の木材の隙間にはアスファルトが詰められていたという。また、エジプトのツタンカーメン王の墓から出土した箱や家具にはニカワで接着した合板が使われていたという。東洋では接着剤としてウルシが広く使われていた。日本では室町時代に建造された金閣寺は金箔の貼り付けにウルシを接着剤として用いていた<sup>1)</sup>。

現代社会において我々が生活している環境を見渡すと各種印刷物、包装材料、電化製品、建築・土木、自動車、航空機及びスペースシャトルに代表される宇宙産業など接着技術なしでは成り立たっていない。このように接着技術はあらゆる産業にとって重要な役割を担っており、これら製品の接着性を上げることは大きな課題となっている。このため接着要因を解析する分析技術は重要な位置を占めていることは間違いない。ここでは、接着の理論、表面分析の種類、表面分析技術によって接着性の要因がどのように評価・解析できるか、熱水処理アルミニウム箔と低密度ポリエチレンの接着性の解析を例に用いて述べる。

## 2. 接着の理論

接着のメカニズムは接着の現象をすべて網羅し、完璧に説明できているわけではなく、時代とともにいくつかの説が唱えられてきた。また、各々の説は被着体とその相手の

種類によって、いずれかの説が主役を演じているかにすぎない。これらは実際に接着されている界面の分析が非常に困難なことに起因し、完成された理論はなく説に留まっている所以である。しかしながら、現在までに唱えられてきた接着の理論（説）を表1にまとめた。

表1 接着の理論

説	結合機構
機械的結合説	投錨効果（アンカー効果）
分子拡散説	相互拡散
静電気・電子説	静電気力、電位差
酸-塩基説	酸-塩基結合
化学的吸着説	1次結合：イオン結合、共有結合、金属結合 2次結合：水素結合 ファンデルワールス結合（配向力、誘起力、分散力）

機械的結合説、いわゆるアンカー効果による接着は繊維、木材及び金属粗面への接着などに用いられる理論である。分子拡散説はゴム同士の接着、高分子材料の溶剤接着、相

1987年東京都立大学工学部機械工学科卒業。同年凸版印刷（株）入社。表面分析・結晶構造解析・形態観察を中心に機器分析法を活用して主に接着に関わる研究開発に従事。現在同社総合研究所物性評価研究所所属。2005年博士（工学）（金沢工業大学）。

石井敏也

Profile



\*凸版印刷（株）総合研究所 物性評価研究所  
〒345-8508 埼玉県北葛飾郡杉戸町高野台南4-2-3

表 2 代表的な表面分析手法

分析手法	情報	検出深さ	検出感度	空間分解能	プローブ	検出信号
X線光電子分光法 XPS (ESCA)	元素 (分布), 化学結合状態	数 nm	約 0.1%	10 $\mu$ m	X線	光電子
2次イオン質量分析法 SIMS, TOF-SIMS	元素, 分布 (構造)	数 nm	ppm ~ ppb	200nm	イオン	2次イオン
オージェ電子分光法 AES	元素, 分布	数 nm	約 0.1%	30nm	電子線	オージェ電子
電子線微小部分分析法 EPMA	元素, 分布	1 $\mu$ m	約 0.1%	1 $\mu$ m	電子線	特性 X線
電界放射型走査電子顕微鏡 FE-SEM	表面形態	数 nm	-	0.7nm	電子線	2次電子
原子間力顕微鏡 AFM	表面形態, 表面粗さ		0.01nm	0.1nm	短針	原子間力

溶性プラスチックの溶融接着などに用いられる説である。静電気・電子説は接触界面における電位差（電氣的ポテンシャルエネルギーの差）が接着の主要因と考える説で、金属と半導体や絶縁体の接着などの説明に用いられる。酸-塩基説は接着系の酸-塩基相互作用が界面の結合に大きな役割を果たす説で、金属酸化物と高分子材料の接着などの説明に用いられる。化学的吸着説は緊密に接触した界面における原子間および分子間の引力相互作用が原因で接着するという説で、相互作用には1次結合と2次結合がある。カップリング剤、プライマー、架橋接着、ナイロン製タイヤコードとフェノール樹脂など接着一般に用いられる説である<sup>2)</sup>。

### 3. 表面分析の種類と接着への応用

現在、接着系に関わる接着力は分子間力が重要である。この分子間力が作用する接着系の被着体表面の深さは最表面から数ナノメートル以内である。このため、接着性を評価・解析するためには、このような最表面から深さ数ナノメートルの領域を分析する手法を用いなければならない。表2に代表的な表面分析方法を示す。この中で多くの解析に用いられる分析手法はX線光電子分光法(XPS)で導電性を持つ金属から絶縁物である高分子材料まで測定が可能なため有用な手段といえる。XPSの測定原理は、高真空中で固体試料表面に特定エネルギーの軟X線(AlK $\alpha$ 線またはMgK $\alpha$ 線)を照射すると光電効果により試料から光電子が放出される。この光電子をアナライザーに導き、運動エネルギーで分けてスペクトルで検出する。真空中に放出される光電子の脱出深さが数ナノメートルであるため、表面層のごく浅い領域が分析できる。飛行時間型2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)も同様な特徴をもつ。TOF-SIMSの測定原理は、高真空中で1次イオンビーム

(Ga,Cs,Auなど)を固体試料表面にぶつけると、スパッタリング現象によって表面層の構成成分が弾き飛ばされる。このとき発生する正または負の電荷を帯びた2次イオンを電場によって一定方向に飛ばして、一定距離離れた位置で検出する。

2次イオンは試料表面の組成に応じて様々な質量をもって発生し、この2次イオンが検出されるまでの飛行時間を測定すれば、質量を計算することができる。TOF-SIMSは1次イオンの照射量が少ないため、試料表面から真空中に飛び出すことのできる2次イオンの深さは数ナノメートルである。

一方、接着性に関わる要因は化学的なことではなく、被着体表面の微細な凹凸や接着界面にかかる力学的な応力が影響する場合もある。表面の微細構造を定量化するための分析装置として原子間力顕微鏡(AFM)があげられる。AFMは大気圧下で原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細構造のみならず表面粗さなど画像懐石が容易にできる特徴をもつ。AFMの動作原理は、感知レバーと呼ばれる微小な探針と試料表面に働く原子間力(斥力または引力)を検出し、その力が一定になるように試料表面を走査して、表面の凹凸を描き出すものである。表3に接着性に影響する因子とその評価するために有用である分析手法についてまとめた<sup>3)</sup>。

表 3 接着に影響する因子とその分析方法

接着に影響する因子	分析方法
表面組成, 化学構造・官能基	XPS TOF-SIMS
表面微細形状	FE-SEM AFM
表面の力学的・熱的性質	ナノインデント $\mu$ TA 剛体振り子
濡れ性 表面自由エネルギー	接触角

なお、表2に示したその他の分析手法の詳細な原理はそれぞれの専門書を参照されたい。

## 4. 接着性を解析した応用例

熱水処理アルミニウム箔と低密度ポリエチレンの接着性について、XPS、TOF-SIMS、FE-SEM、AFMを用いて解析した例を紹介する。

アルミニウムは高温水や加圧水蒸気で処理すると、ペーマイトを含む透明で緻密な水和酸化皮膜を生成する。ペーマイトを生成する反応式は次式で表される<sup>4)</sup>。



特に電気伝導度  $10\mu\text{S}/\text{cm}$  以下の純度の高い水で処理すると結晶性の高い針状の無色透明なペーマイト皮膜を生成する<sup>5)</sup>。また、アンモニアやトリエタノールアミンが皮膜成長速度を大きくするための反応促進剤として使用される。

本実験に使用した試料は、東洋アルミニウム(株)製のJIS規格1N30(アルミニウム純度99.4%)の厚さ $7\mu\text{m}$ のアルミニウム箔である。また処理時間は75秒とした。このアルミニウム箔に押出しラミネーターを用いて、熔融押し温度 $320^\circ\text{C}$ で低密度ポリエチレン(LDPE)を厚さ $30\mu\text{m}$ でアルミニウム箔表面に貼り合わせた。ペーマイト処理アルミニウム箔表面とLDPEは強く接着する。これらのはく離強度を測定するために、以下の構成でラミネートフィルムを作製した。

試料構成：PET (12) // Al (ペーマイト) / LDPE (30) / LDPE (40) // PET (25)

括弧内の数字はそれぞれのフィルムの厚みで、単位は $\mu\text{m}$ である。また、//部はウレタン系接着剤を使用してドライラミネーションにより貼り合わせた部分である。アルミニウム箔とLDPE(30)間のはく離強度は、アルミニウム箔未処理試料では約 $100\text{N}/\text{m}$ 、ペーマイト処理試料では約 $800\text{N}/\text{m}$ で、ペーマイト処理面は未処理面と比べて8倍の強度まではく離強度が向上する<sup>6)</sup>。

### 4.1 化学的効果の解析

ペーマイト処理面とLDPEの接着要因として、まず化学的な効果が考えられる。そこでLDPE表面の化学状態を調べるため、X線光電子分光法(XPS)を用いて解析を行った。熔融押しされたLDPE表面は熱酸化によって接着性に有利に働く極性官能基が導入されているはずである。XPSで測定されたC1sピークの波形分離結果を図1

に示す。

LDPE表面にはC-OH結合とC=O結合が生成していることがわかる。次にペーマイト処理面の化学的状態を調べるため、XPSと飛行時間型2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)を用いて表面分析を行った。未処理面とペーマイト処理面のO1sピークの波形分離結果を図2に示す。未処理面に比べ、ペーマイト処理面はOH基に帰属されるピークが高くなっていることがわかる。また、表4にTOF-SIMSで測定されたnegativeイオンの質量数16の酸素(O)のピークと水酸基のOH(17)のピーク強度とそれらのピーク強度比を示す。比較のためサファイア基板のデータも載せた。

XPS分析の結果と同様に、未処理面よりペーマイト処理面の方がOH(17)/O(16)の値が大きく、両者の分析結果からLDPE表面とペーマイト処理面に接着性を向上させるのに有利なOH基やC=O基が存在していること

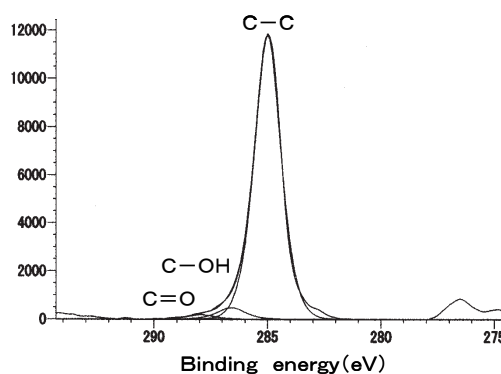


図1 LDPE(30)表面のC1sピーク波形分離スペクトル

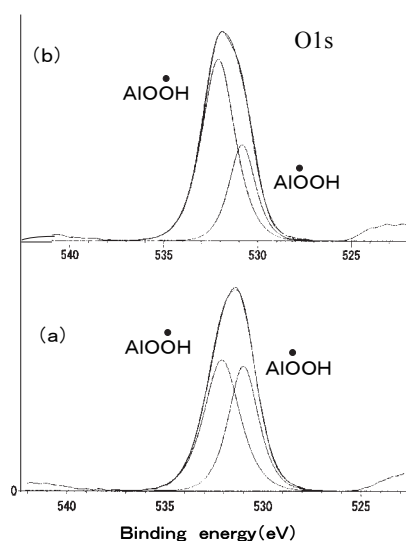


図2 アルミニウム箔表面のO1sピーク波形分離スペクトル (a)未処理面、(b)ペーマイト処理面

が解析された7). LDPE とペーマイト処理表面の表面分析の結果から、接着に対する極性官能基の生成が接着性向上要因の1つとしてあげられるのは間違いないことがわかった。接着要因を解析する分析手法としてXPSとTOF-SIMSは有効な手段であることがわかる。

一方、金属の表面処理は一般的に化学的な変化だけではなく、表面形状が変化していることが考えられる。このため、次に物理（機械）的な効果について解析を行った。

表4 TOF-SIMSで求めたOH(17)/O(16)

処理時間	O(16)	OH(17)	OH(17)/O(16)
0	428521	345652	0.81
75	591604	602202	1.02
サファイア	286965	236313	0.82

#### 4.2 物理（機械）的効果の解析

最近の走査電子顕微鏡（SEM）では、低加速電圧で、かつ試料にバイアス電圧をかけて導電処理を行うことなく半導体や絶縁物の観察が行えるようになってきた。このため、微細な表面形状が導電処理によりスパッタされた金属粒子がまるで雪が降り積もったように表面形状を覆い隠すことがなくなり、今まで知られていた材料の表面形状が異なっていることがわかってきた。この手法を用いてアルミニウム箔未処理面とペーマイト処理面の表面形状を電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用い、導電処理を行わずに表面観察を行った。図3に未処理面とペーマイト処理面のSEM像を示す。

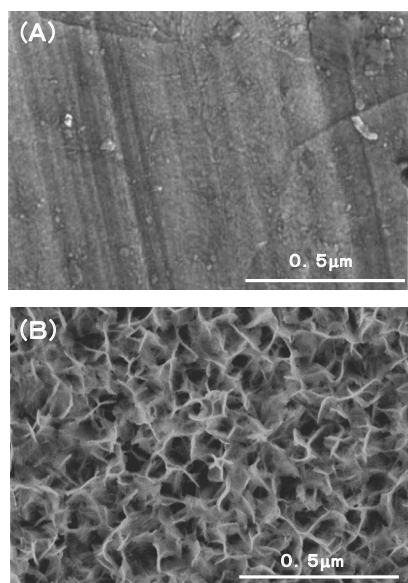


図3 アルミニウム箔表面のSEM像 (A) 未処理面, (B) ペーマイト処理面

未処理面（A）は滑らかな表面で、圧延による傷と考えられる筋が観察されている。処理時間75秒（B）は複雑な花卉状の構造に成長していることがわかった。このペーマイト花卉状構造の幅は約5nmであった。このように導電処理を施さなければ観察できなかった金属の水和酸化物が導電処理に観察できるようになった。比較のため白金をスパッタした場合のSEM像を図4に示す。ペーマイトのような微細構造に導電処理をした場合、スパッタされた金属の厚みが仮に10nmとすると、ペーマイトの花卉状構造の幅は約30nm程度の幅になってしまうため、全く別の形状が観察されてしまう。

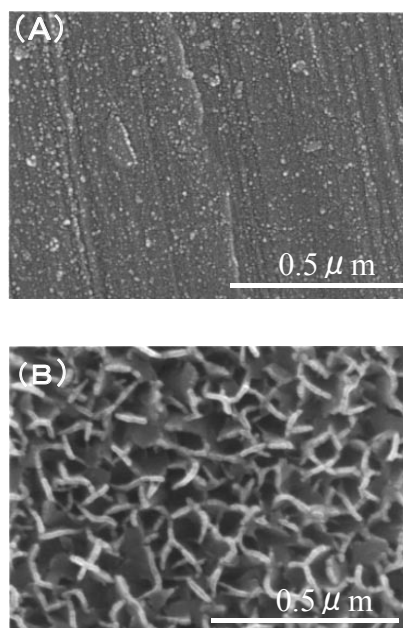


図4 白金スパッタされたアルミニウム箔表面のSEM像 (A) 未処理面, (B) ペーマイト処理面

次にペーマイト処理面形状の定量化を原子間力顕微鏡（AFM）で行った。図5にAFM像を表5に二乗平均粗さ（RMS）と測定エリアに対する表面積比を示す。

表5 AFMで求めた表面粗さと表面積比

処理時間 (秒)	RMS(nm)	表面積比
0	2.9	1.00
75	21.1	1.76

未処理面とペーマイト処理面を比較するとRMSは約7倍、表面積比は約1.8に増加していた<sup>6)</sup>。SEM像及びAFMデータよりペーマイト処理面とLDPEの接着は化学的効果だけではなく、機械的な要因としてLDPEがペーマイト構造に浸透していれば、接触面積の増加やアンカー



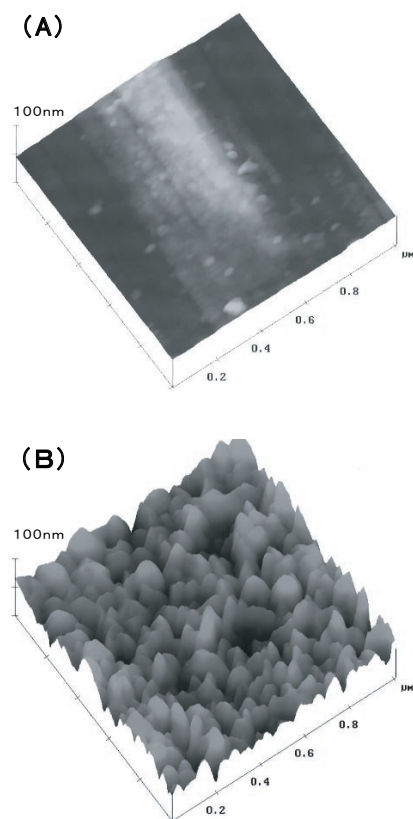


図5 アルミニウム箔表面のAFM像 (A) 未処理面, (B) ベーマイト処理面

効果によっても接着していることが十分に考えられる結果となった。以上の表面分析の結果およびはく離強度から接着向上因子を推定するが、ベーマイトとLDPEの接着界面がどのように侵入しているか実際には不明のままである。接着界面の状態の分析は非常に困難である。通常、はく離試験を行った場合、基材ベーマイトの破壊やLDPEの塑性変形により、両者の接着界面の形態を保ったままの状態ではく離することはない。筆者はベーマイトとLDPEの化学的結合因子は水素結合が主であると考え、水素結合ならば接着界面に水を侵入させれば化学的な結合を弱められると考え、LDPEのベーマイト構造への侵入状態を調べるため、試験片を水に3日間浸漬し、かつ水中で試験片をはく離することを試みた。図6に水浸漬後のベーマイト処理面側はく離面とLDPE側はく離面のSEM像を示す。図6に示したようにLDPE側はく離面はほとんど塑性変形することなく、はく離することに成功し、LDPEはベーマイト構造の空隙に侵入していることがわかった。さらにLDPEの侵入形態を定量化するため水浸漬後はく離したLDPE側はく離面の表面形状をベーマイト処理面と同様にAFMを用いて定量化を行った。表6にAFMデータを示す。表5のベーマイト処理面のデータと比較するとRMS

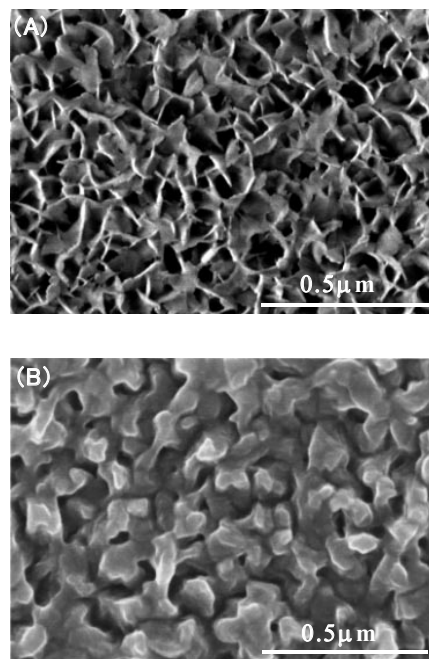


図6 水浸漬後はく離面のSEM像 (A) ベーマイト処理面側, (B)LDPE側

と表面積比はほぼ同一の値を示した。LDPEはベーマイト処理面に侵入していることがわかった。したがって、ベーマイトとLDPEの接着は化学的には両者が水素結合し、物理的にはアンカー効果によって接着しているという考えに至った<sup>6)</sup>。このように機器分析法に頼ることなく、はく離方法を工夫することにより接着界面状態を観察や定量化し、接着の要因を解析することも可能であると考えられる。

表6 水浸漬後LDPE側はく離面の表面粗さと表面積比

処理時間 (秒)	RMS(nm)	表面積比
0	5.7	1.05
75	23.9	1.41

## 5. おわりに

接着に関わる表面分析技術について、接着の理論、表面分析方法の種類、接着に及ぼす因子とその分析方法について解説を行い、表面分析を用いて解析した例について述べた。接着は物質表面の化学状態や表面形状が重要な役割を果たしているが、力学的性質なども複雑に影響している現象である。近年、表面・界面の分析技術の進歩によって約20年前までは考えられなかった表面・界面の情報を得ることが可能となってきた。たとえば、赤外可視和周波発生(SFG)分光法による金属酸化物と高分子材料界面

の相互作用の解析<sup>8)</sup>, エネルギーフィルター透過電子顕微鏡 (EFTEM) によるポリブチレンテレフタレート (PBT) とエポキシ系接着剤の接着界面の解析と接着阻害要因の解析などが報告されている<sup>9)</sup>. しかし, 接着界面の状態を解析することは非常に困難であることに変わりはない. 今後, 接着という現象のメカニズムを解明するために接着界面をナノメートルのオーダーで分析する技術や分析試料の前処理技術が開発されることを期待する.

#### 参考文献

1) 竹本喜一, 三刀基郷, “接着の科学”, 講談社, (1997).

- 2) 日本表面科学会編, “表面科学の基礎と応用”, フジ・テクノシステム (1991).
- 3) 中川善嗣, The TRC News, **79**, 20 (2002).
- 4) 小川俊夫, 田中貴之, 平位拓也, 大沢 敏, 志保沢正幸, 日本接着学会, **33** (2), 47 (1997).
- 5) 山田啓之, 岡本常義, 軽金属, **21** (6), 398 (1971).
- 6) 石井敏也, 本郷忠志, 森田まち子, 小川俊夫, 高分子論文集, **60** (7), 335 (2003).
- 7) 石井敏也, 小川俊夫, 斉藤雅美, 高分子論文集, **58** (7), 353 (2001).
- 8) 宮前孝行, 日本接着学会誌, **41** (5), 177 (2005).
- 9) 堀内 伸, 日本接着学会誌, **41** (5), 196 (2005).