研究論文

新しいナノ切削装置によるソフトマターの表面構造解析技術の開発

永井　直人*　岡田　英樹*　櫻井　貴文*

A New Approach to Investigate Thin Surface Layers of Soft Matters

NAGAI Naoto*, OKADA Hideki* and SAKURAI Takafumi*

抄　　録

新しいナノ切削装置によりポリマーなどのソフトマターの表面構造解析法を検討した。汎用表面構造解析法である ATR 法に比べて，より表面を詳細に解析できる可能性があることが分かった。また，切削のせん断応力による「フレックス状態」を解析することで分子間の相互作用解析ができる可能性があり，ポリカーボネートの疲労試験プロセスの解析に適用した。

1.　緒　　言

表面の硬さや薄膜の剥離強度を評価する手法としてSAICAS法が知られている[1)]。本装置は表面を斜めに精密に切削できることから,表面の化学構造の深さ方向分析の前処理装置としても有効に利用できる[2-4)]。この分析は切削で得られた傾斜面を利用するものである。一方，切削片を分析することで新たな情報が得られる可能性がある。そこで，切削片をダイヤモンド切刃の上に載せ，切片をそのまま刃の上で分光分析を行うことに特化した装置「ナノキャッチャー（NC）」を開発して評価してきた[5)]。本装置により従来評価が困難であった情報が得られる可能性が出てきたので，検討を行った結果を報告する。

2.　評価方法

2.1　評価方法

本手法は，刃幅100μmほどのダイヤモンド切刃で検出感度1 mNのロードセルおよび1 nm精度の駆動ステージの切削システムを用いて，試料表面を削り，ダイヤモンド切刃の上にサンプルを載せ，ダイヤモンドの基材反射をバックグラウンドとして赤外反射スペクトルを得たり，直接切片のラマン散乱を測定することにより切削

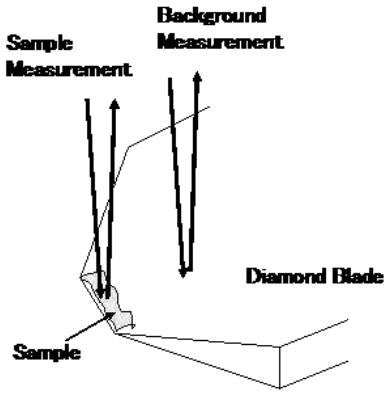

図１　NC 法による切片の赤外分光分析の配置

切片の化学構造情報を取得するというものである（図1）。赤外においてはダイヤモンドの多重フォノン吸収（2200 cm^{-1}付近）が気になるところであるが，この吸収の消衰係数は実際のところかなり小さい上にダイヤモンド切刃の先端にはテーパーがついているため，屈折率に依存した反射のみが現れ，この吸収は全く問題とならない。

一方，ラマン散乱においては1333 cm^{-1}付近にダイヤモンドのフォノン散乱が強く現れるため，この周波数帯を避けて測定する必要がある。本報告では赤外分光分析の結果のみを示す。

本手法による分析ターゲットは二つある。赤外分光分析で表面分析の汎用テクニックとなっ

＊　下越技術支援センター

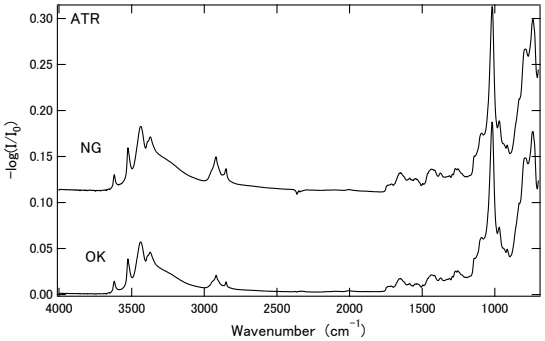

図 2　紙の上のシミ部（NG）と正常部（OK）の顕微 ATR スペクトル

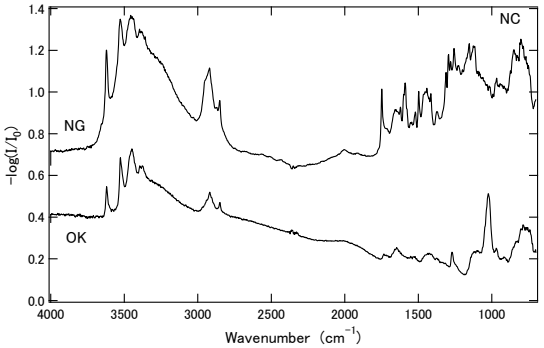

図 3　紙の上のシミ部（NG）と正常部（OK）の NC スペクトル

ている全反射減衰法（ATR法）でも評価困難である材料表面の劣化や変色の問題も多く存在しており，そのような問題に対応できる表面分析法なのかどうかという点である。もう一つは，切削すると被切削物の分子流動が起こるため，切削前の分子構造とは異なった状態となっているが，この流動後の構造を詳しく調べることによって，新たな情報が取得できないかという点にある。

2.2　評価サンプル

第1の可能性を探るために紙の上にシミが発生した実際のトラブルサンプルを用意した。第2の可能性を探るためにポリカーボネート（PC）サンプルを用いて，疲労試験による化学構造変化を調べた。サンプルの詳細および測定条件は参考文献[6]を参照のこと。

3.　評価結果

3.1　表面異物分析

第 1 の可能性に関して紙の上のシミの分析例を示す。図 2 には顕微 ATR 法にて測定したシミなし部（OK）とシミ部（NG）の結果を示す。両者ともセルロースとタルクのシグナルが主成分でほとんど差異は認められない。図 3 には NC 法の測定結果を示した。シミ部からは色素と思われるシグナル，それもどのようなタイプの色素か判定できるレベルでシグナルが得られており，本手法の明確な効果が見える。

3.2　分子構造解析

第2の可能性については原理的なところから検討する必要がある。切削の場合には試料表面に付与される力学的な効果としては引っ張りや圧縮とは根本的に異なるせん断応力が強く付与されるという特徴がある。せん断応力による分子鎖の動きは溶融状態では種々のアプローチがあるが，ガラス状態のような固体の場合は明らかとなっていない。Robertsonはせん断応力による分子鎖のコンフォメーションの変化を1966年に分子内相互作用の観点から理論展開した[7]。その後，Argonが分子間相互作用も考慮してモデルを立てた[8]。実験的には引っ張り試験によるデータを解析することで，せん断応力成分の効果を考察する試みが行われてきたが，分子の伸びによる影響が大きくせん断による効果を直

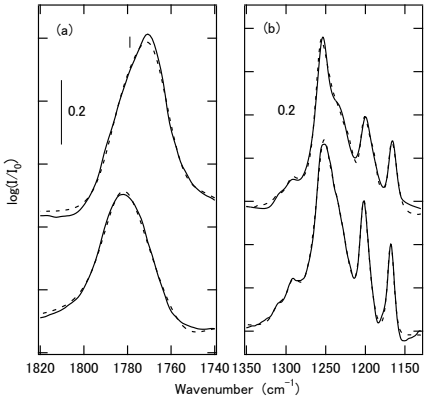

図 4　PC の疲労試験前（下）と疲労試験破壊時（上）の NC スペクトル

接観察することは困難な状況が続いていた。

一方，図4に示したようにPCの未処理試料と3点曲げの疲労試験で割れが入ったサンプルをNC法で測定するとカルボニル領域およびエーテル領域のスペクトルが顕著に異なる結果が得られる。カルボニル領域に関してはコンフォメーションの違いが反映されていることが判明していることから，これらの結果は，せん断応力によって流動した状態はもともとのガラス状態のPCに起こっている構造変化と関係があることを示唆している。しかしながら，これらの試料表面をそのままATR測定しても違いを見出すことはできない。Robertsonはこのようなせん断応力によって転移した構造を「フレックス状態」と呼んでおり，疲労破壊前後の「フレックス状態」に違いがあることが推定されることになる。このフレックス状態を概念的に示したものが図5である。本来，PCの安定構造は非晶のtrans-transコンフォメーションであるが，せん断応力が加えられるとコンフォメーションがポテンシャルエネルギーの高い結晶性のtrans-trans構造やcis-trans構造に転移し準安定的に固定されたものと考えられる。分子周りの相互作用や環境を反映して転移する構造やその割合が変化するはずであり，逆に，このような「フレックス状態」を評価してやることにより本来の分子鎖がどのような相互作用ポテンシャル環境にあったかを想定することができ，新規材料開発に生かせるのではないかと考えられる。そこで，まずはPC樹脂の疲労劣化メカニズムの解析をターゲ

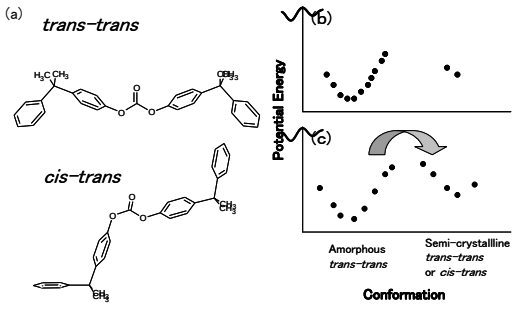

図5　PCのコンフォメーションの構造(a)とフレックス状態を説明するポテンシャルモデル図(b),(c)

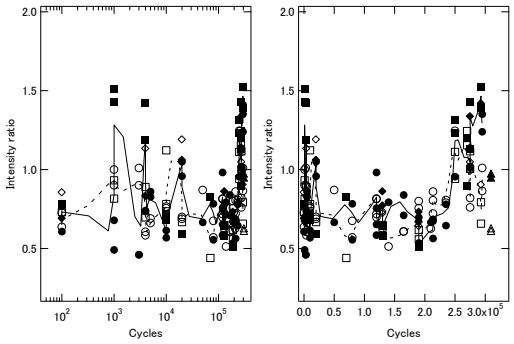

図6　PCのコンフォメーションパラメータの疲労サイクル依存性（黒：結晶性trans-trans，白：cis-trans）

ットとした。

本測定と解析では疲労劣化メカニズムを解析する際にいくつか問題点が考えられる。ひとつには赤外反射スペクトルで評価しているため，反射ピーク固有のスペクトル歪が結果に重畳していること，切削条件の再現性のある切り方を検討する必要があること，疲労劣化試料を評価している間に回復が起こるのではないかという点，本法で行った評価結果が素性の分かっているサンプルに適用した際に，その素性を反映した結果が得られるかのバリデーションが行われているかなどの検討が必要である。これらの問題に対してある程度検討を行い参考文献[6]にまとめている。

反射歪を避けて試料固有の情報を引き出すために誘電関数によるスペクトルシミュレーションを行っている。図4の点線は計算によって得たスペクトルであり，スペクトルをできるだけ再現することで得られた誘電関数の構造パラメータを疲労サイクルとともにプロットすることで疲労プロセスを解析できる。

振動子の誘電関数は通常はガウス・ローレンツ型で解析するが，本報でもコンフォメーションを反映しているカルボニル領域はガウス型で解析した。一方，エーテル領域はいくつかの光学的な現象が含まれており，空孔に関する情報も得ることができる関数形を選択したが，ここでは詳細を省略する。

図6には非晶性trans-transコンフォメーションに対する結晶性trans-trans構造の相対強度（黒い

マーカー）と非晶性trans-transコンフォメーションに対するcis-trans構造の相対強度（白いマーカー）の疲労試験サイクル依存性をプロットした結果を示した。三角マーカーは長時間高温熱処理で結晶化を進めたPCの解析結果である。他の形状マーカーは異なるいくつかのサンプルで実験した結果である。疲労試験の初期を拡大するために対数スケールで表示したもの(左図)と疲労試験の後期を拡大するためにリニアスケールで表示したもの(右図)を示した。この結果から数万回の間でこれらのパラメータが大きく変動する傾向があり，その後20万回サイクル帯までは非晶trans-trans構造が主体となり変動の少ないサイクル帯が現れる。そして最後にこれらのパラメータが急激に増加するサイクル帯が現れる。最後のサイクル帯では，結晶性trans-transは亀裂がサンプリングポイントに到達しても増加傾向にあるが，cis-transは亀裂がサンプリングポイントに近づくと減少をはじめる。このように，疲労サイクルとともに「フレックス状態」はおおむね3つに分けられる構造変化を示すと考えられる。赤外分光は官能基サイズレベルの局所構造を見る手法である（そのため，通常のATR法ではその差は検出されない）が，疲労サイクルで分子鎖の周辺の相互作用様式が変化していくため「フレックス状態」で差異が現れてきているものと考えられる。Argonはこのような空間領域をshear activation volumeと呼んでいる[8)]。

このようなコンフォメーションパラメータの変化から想定される構造変化を図7に示す。もともとポリマーの分子鎖は分子内および分子間の相互作用，あるいは絡み合いのもと準安定構造にあると考えられるが，疲労試験の力学ストレスが付与されると，絡み合いがほどけたり相互作用が変動して，「フレックス状態」は種々のコンフォメーションを刻々変化させる。次第に分子鎖の絡み合いがほどけてくると，分子鎖の相互作用が弱く均一化して安定な非晶trans-transコンフォメーションをとるようになり，最後のクラックが入り破断していく過程で，分子鎖が並び結晶化するとともに空孔が増加していくものと考えられる。なお，絡み合いには物理的に分子鎖が相互貫入す「物理的絡み合い」と，

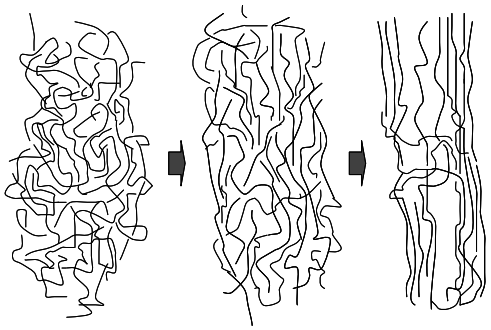

図 7　PC の疲労サイクル試験で想定される「フレックス状態」の構造変化

極性をもった双極子部分や分子鎖がかなり近づいてvan der Waals力で相互作用する「凝集絡み合い」が考えられるが，ここでの「絡み合い」は特に両者を区別していない。

以上より，これまで不明であったガラス樹脂の分子鎖間の相互作用に関する知見が得られる可能性が出てきたことと，反対に，マクロの力学特性などがこのようなミドルレンジの相互作用領域で支配されている可能性が示されたものと考えられる。

本手法は一般にポリマー全般に適用できるものであり，今後は，成型条件による性能の違い，アニールやエイジングなどの熱処理の意味や，ポリマーアロイの分散性・添加剤の効果などを分子レベルで解明できていくのではないかと思われる。

4. 結　　言

(1) 新たに開発したナノ切削装置で汎用表面分析手法である ATR 法では検出が難しい表面の問題に対して，構造情報が取得できる可能性がある。

(2) 切削によるせん断応力で「フレックス状態」を発現させ，分子内・分子間相互作用に関する情報を取得できる可能性がある。

参考文献

1) 西山逸雄，永井直人，“劣化ポリカーボネート樹脂の強度および組成の深さ方向分析”，マテリアルライフ学会誌，Vol. 15(2003)，pp.66-68.

2) N. Nagai, “Depth profile analysis of infrared spectroscopy”, *ANALYTICAL SCIENCE*, vol.17 supplement(2001), pp. i671-673.

3) N. Nagai, T. Imai, K. Terada, H. Seki, H. Okumura, H. Fujino, T. Yamamoto, I. Nishiyama, A. Hatta, “Depth Profile analysis of Ion-implanted Photoresist by Infrared Spectroscopy”, *Surf. Interface Anal.* Vol.34(2002), pp.545-551.

4) N. Nagai, H. Okumura, T. Imai, I. Nishiyama, “Deph profile analysis of the photochemical degradation of polycarbonate by infrared spectroscopy”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol.81(2003), pp. 491-496.

5) N. Nagai, I. Nishiyama, Y. Kishima, K. Iida, K. Mori, “Infrared Surface Analysis Using a Newly Developped Thin-Sample Preparation System”, *Applied Spectroscopy*, Vol. 63(2009), pp.66-72.

6) N. Nagai, I. Nishiyama, H. Shimada, H. Ito, K. Endo, “A New Approach to Investigate Thin Surface Layers of Polymers: Fatigue Analysis of Polycarbonate”, *Applied Spectroscopy*, Vol.67(2013), pp.420-432.

7) R.E. Robertson, “Theory for the Plasticity of Glassy Polymers”, *J. Chem. Phys.*, Vol.44(1966), pp.3950-3956.

8) A. S. Argon, “A Theory for the Low-Temperature Plastic Deformation of Glassy Polymers”, *Philos. Mag.*, Vol. 28(1974), pp. 839-865.