

XPSによる酸化物/高分子の 界面相互作用の分析

谷 山 明・薄 木 智 亮

住友金属工業(株)総合研究開発センタ ☎660 兵庫県尼崎市扶桑町 1-8

(1994年9月16日受付, 1995年2月1日掲載決定)

An XPS Analysis of the Interfacial Interaction between Oxides and Epoxy Resin

Akira TANIYAMA and Noriaki USUKI

Research and Development Center, Sumitomo Metal Industries, LTD.
1-8 Fusochi, Amagasaki, Hyogo 660

(Received September 16, 1994 : Accepted February 1, 1995)

We investigated the interfacial interactions between epoxy resin and metal-oxide substrates(MgO, Al_2O_3 , SiO_2) by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Thin films were deposited on the substrates in order to measure the interface directly by XPS. The appropriate thickness of the epoxy resin film for the interfacial analysis is 2~3.5nm. The angle-resolved XPS spectra showed that the epoxy molecules were oriented on the substrates. This suggests that an interfacial interaction exists between the epoxy resin and metal-oxide substrates. From the C-O peak due to epoxy radicals, it was found that the binding energy of epoxy resin film on MgO was 0.3eV lower than that of bulk epoxy resins. This energy shift of C1s spectra suggests an electron donation from MgO to epoxy resin.

1. 緒 言

近年, Fowkes ら¹⁾により金属と高分子間の接着反応において, 酸-塩基相互作用が重要な役割を担っていることが指摘されてきた。接着界面での相互作用の反応解析に X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) が応用されつつあり, たとえば, Burkstrand らは基板表面に高分子薄膜を作製し表面から XPS を用いて分析する方法²⁾を用いて Ni, Cr, Cu と高分子の相互作用を調べ, 金属から電子が高分子の極性基への電荷移動を起していることを結論づけた。また, Kelber らは, 高分子上に金属蒸着膜を作製し蒸着膜の上から XPS 分析を行う方法³⁾により, Diethanolamine(DEA)と酸化銅, 酸化アルミニウムおよびりん酸塩処理アルミニウムとの界面反応を解析した結果, アミンの N 原子の孤立電子対が酸化アルミニウムおよびりん酸塩処理アルミニウムへ配位していることを示した。このように, XPS

は接着界面での相互作用の分析に適した手法といえる。

一方, 金属あるいは酸化物と接着剤として汎用されているエポキシ樹脂間の反応については, Nakazawa らが, 昇温脱離法を用いて, エポキシ樹脂の骨格分子を模擬した気体分子と酸化亜鉛や酸化鉄の解離反応から吸着反応の解析を行い, 酸化鉄と酸化亜鉛とでは吸着機構, 吸着エネルギーが微妙に異なることを示した^{4,5)}。このような吸着形態の差異は, 酸化物の電子供与性の差に基づくエポキシ樹脂との酸-塩基相互作用の差により生じていると考えられる。しかしながら, XPS による酸化物とエポキシ樹脂の界面分析はなく, 電子授受反応についての解析は行われていない。

本研究では, エポキシ樹脂と金属酸化物界面での吸着形態, 電子の授受などの相互作用を明確にすることを目的とし, 酸化物上に高分子薄膜を作製する方法を検討し, 接着界面での相互作用を XPS を用いて調査した。

実験には, Hosaka らによって 7,7,8,8-tetracyanoquino

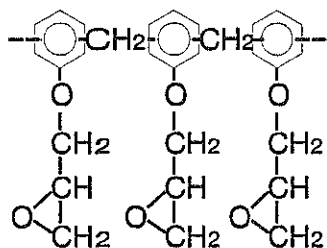


Fig. 1 The structure of the cresol-novolac type epoxy resin.

dimethane(TCNQ)への電子供与性が異なることが報告されている⁶⁾, MgO, Al₂O₃, SiO₂の三つの金属酸化物とエポキシ樹脂を用いた。

2. 実験

2.1 試料

金属酸化物としてMgO(100), Al₂O₃(1102), SiO₂(100)の3種類の単結晶基板を用いた。各基板の酸-塩基性は、表面等電点⁷⁾(Iso-Electric Point of Surface: IEPS)を用いて表わすと、それぞれ12.4, 7.8, 2.2⁷⁾であり、それぞれ、塩基性, 両性, 酸性酸化物であるといえる。使用したエポキシ樹脂は Fig. 1 に示す室温で固形状のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(分子量1335, エポキシ当量 201g/EQ, 軟化点 351.1K)である。高分子の希釈用溶媒にはトルエン(99.9%)を用いた。

2.2 高分子薄膜作製法

高分子薄膜の作製は、酸化物基板をエタノールで脱脂した後、表面清浄化のために真空装置中で加速電圧 10kV, 300s の酸素イオン照射と 873K, 300s の加熱をカーボンコンタミネーションや炭酸塩がなくなるまで繰返した。清浄化後、基板を窒素雰囲気中で所定の濃度に希釈されたエポキシ樹脂のトルエン溶液中に浸漬し、液中からゆっくり引き上げ自然乾燥した。膜厚の制御はエポキシ樹脂の希釈度を適宜変化させることによって行った。

界面分析に適切なエポキシ膜厚は以下のようにして求めた。

膜厚 t (nm) の高分子薄膜が Fig. 2 のように基板上に均一に生成している場合、基板からの光電子強度 I_s^0 は、表面が被覆されていない清浄な基板からの光電子強度 I_s^0 を用いて (1) 式で表わされる。

$$I_s' = I_s^0 \exp\left(\frac{-t}{\lambda \sin \theta}\right) \quad (1)$$

ここで、 θ は試料表面からの光電子取り出し角、 λ は高分子中での電子の非弾性散乱平均自由行程(IMFP)である。

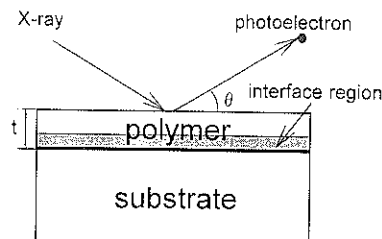


Fig. 2 Schematic illustration of the sample.

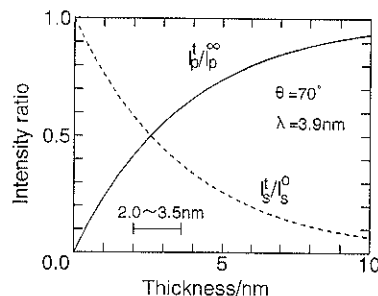


Fig. 3 The relationship between thickness of epoxy resin and photoelectron intensity. Take-off angle from specimen surface: $\theta=70^\circ$. Inelastic mean free path (IMFP): $\lambda=3.9$ nm.

また、高分子薄膜からの光電子強度 I_p' は膜厚無限大のときの高分子からの光電子強度 I_p^∞ を用いて (2) 式で表わされる。

$$I_p' = I_p^\infty \left(1 - \exp\left(\frac{-t}{\lambda \sin \theta}\right)\right) \quad (2)$$

エポキシ樹脂の λ として Ashley によるポリエチレン中の計算値、約 3.9 nm (C1s 光電子の場合) を用い⁸⁾, 光電子取り出し角度が 70° のときの基板および高分子からの光電子強度の I_s' , I_p' に対する比と高分子膜厚の関係を求めた結果を Fig. 3 に示す。高分子/基板界面の情報を十分に得るためには基板と高分子の界面近傍からの光電子が十分な強度で検出されなければならない。したがって、それらからの光電子強度が少なくとも I_s^0 , I_p^0 の約 50% 程度観測できる膜厚に設定することが望ましいと考えられ、Fig. 3 よりエポキシ樹脂の膜厚は 2.0~3.5 nm に設定した。

なお、高分子の膜厚は、表面が被覆されていない清浄な基板からの光電子強度と薄膜が存在している場合の基板からの光電子強度 (MgO の場合 Mg2p, Al₂O₃ の場合 Al2p, SiO₂ の場合 Si2p 光電子) を (1) 式に代入して計算した。

2.3 XPS 測定

XPS 測定には Vacuum Generator 社製 ESCA3 MKII を用いた。X 線源には非単色化 MgK α ($h\nu=1253.6$ eV), および AlK α ($h\nu=1486.6$ eV) を使用し、出力は 10kV-10mA

とした。スペクトルの取り込みは 0.12eV/s とし、光電子のバスエネルギーは 20eV とした。アナライザーは純 Au の $\text{Au}4f_{7/2}$ の束縛エネルギーを 83.7eV として較正した。金属酸化物基板、エポキシ樹脂は共に絶縁体であるためチャージアップ現象を生じる。この補正は、エポキシ樹脂の C-H 基の $\text{C}1\text{s}$ スペクトルを 285.0eV として行った。光電子の検出領域は $3\text{mm}\phi$ であり、光電子取り出し角度は試料表面から 70° , 30° とした。基板が MgO の場合は、 Mg のオージェスペクトルが $\text{C}1\text{s}$ スペクトルに重なるのを防ぐため X 線源として $\text{MgK}\alpha$ を用い、基板が Al_2O_3 , SiO_2 の場合には X 線源として $\text{AlK}\alpha$ を用いた。

なお、XPS 測定には約 $1\sim 1.5$ 時間要したが、X 線照射3時間後でも $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ などのピーク強度、形状に変化はなく、本測定時間内では X 線照射によるエポキシ樹脂の損傷はなかったといえる。

2.4 XPS スペクトルの解析法

エポキシ樹脂の結合状態解析には $\text{C}1\text{s}$, $\text{O}1\text{s}$ スペクトルを用いた。 $\text{C}1\text{s}$ スペクトルの解析ではスペクトルを C-H 結合 (主にエポキシ樹脂のベンゼン環による) と C-O 結合 (主にエポキシ樹脂のエポキシ基による) の2成分にピーク分離し、また $\text{O}1\text{s}$ スペクトルの解析ではスペクトルを基板の酸素成分とエポキシ樹脂の C-O 結合の2成分にピーク分離して、それぞれの成分について束縛エネルギー・面積強度、半値幅を求めた。これらの結果からエポキシ樹脂の配向性やエポキシ樹脂の C-H, C-O 基の結合状態の変化について調査した。

3. 結果および考察

3.1 金属酸化物 / エポキシ樹脂界面での配向性

MgO , Al_2O_3 , SiO_2 基板上にそれぞれ 2.7 , 2.6 , 2.8nm および 9.8 , 11.4 , 14.1nm のエポキシ薄膜を生成させ XPS 測定を行った。Fig. 4 に MgO 基板上に作製した 2.7nm のエポキシ薄膜から得られた $\text{C}1\text{s}$ スペクトルを示す。 $\text{C}1\text{s}$ スペクトルは C-H 結合に帰属される成分と C-O 結合に帰属される成分にピーク分離された。C-H 結合に帰属されるスペクトルの面積強度 ($I_{\text{C-H}}$) と C-O 結合に帰属されるスペクトルの面積強度 ($I_{\text{C-O}}$) の比 ($I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-H}}$) を Table 1 に示す。 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 基板上にそれぞれ 2.7 , 2.6 , 2.8nm のエポキシ薄膜を生成させた場合、 $I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-H}}$ の値はいずれの基板でも光電子取り出し角度を 70° から 30° に変化させることに伴い減少した。

一方、 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 基板上にそれぞれ 9.8 , 11.4 , 14.1nm のエポキシ薄膜を生成させた場合には、 $I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-H}}$ の値は、光電子取り出し角度を 70° から 30° に変化させても、ほぼ同じ値を示した。

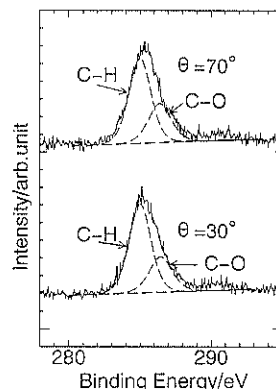


Fig. 4 The $\text{C}1\text{s}$ XPS spectra of thin epoxy resin on MgO .
The thickness of resin : 2.7nm .
 θ : Take-off angle from specimen surface.

Table 1 Intensity ratio of $\text{C}1\text{s}$ spectrum identified C-O and C-H bonding ($I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-H}}$).

Substrate	Thickness (nm)	$I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-H}}$	
		$\theta = 70^\circ$	$\theta = 30^\circ$
MgO	2.7	0.49	0.42
	9.8	0.45	0.45
Al_2O_3	2.6	0.59	0.40
	11.4	0.46	0.46
SiO_2	2.8	0.42	0.34
	14.1	0.45	0.42

エポキシ膜厚が約 $2.5\sim 3.0\text{nm}$ の場合、観測される光電子スペクトルには Fig. 3 に示したようにエポキシ樹脂/基板界面の情報が含まれるが、光電子取り出し角度を 70° から 30° に変化させた場合には、得られる界面の情報は減少する。一方、膜厚が 10nm 程度の場合、光電子取り出し角度の変化により高分子の表面から深さ方向への濃度分布は測定されるが、界面の情報はほとんど含まれない。

したがって、Table 1 に示した結果は、C-O 結合をもつ基がエポキシ樹脂/基板界面へ濃化していることと、界面から離れた部分では C-O 結合基の深さ方向への濃度変化がないことを示している。

この C-O 結合を有する基のエポキシ樹脂/基板界面への濃化の要因をエポキシ樹脂の界面での配向という観点から考察する。

配向モデルとして、まず 1 分子層モデルを考える。Model 1 はエポキシ基を基板表面に向けて配向、Model 2 はベンゼン環を基板表面に向けて配向、Model 3 はエポキシが基板に対して横もしくは無秩序に存在するとした。配向モデル Model 1~3 を Fig. 5 に示す。

これら配向モデルを用いて $I_{\text{C-O}}/I_{\text{C-H}}$ の値を計算した。

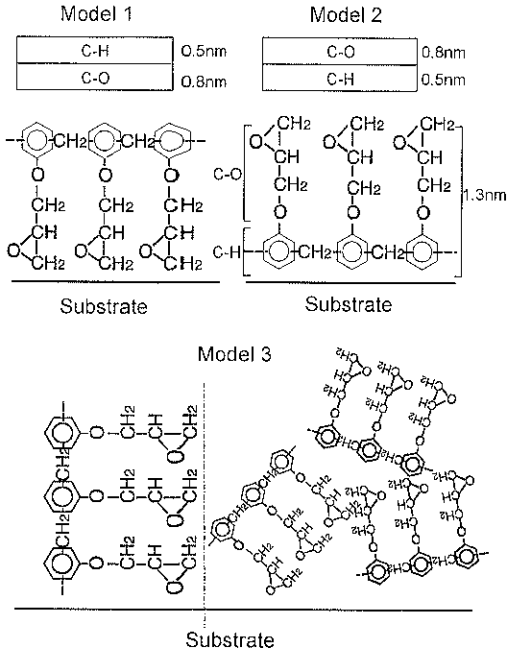


Fig. 5 The model of epoxy resin orientation.
 Model 1 : The epoxy radicals of resin touch on substrate.
 Model 2 : The benzene nucleus of touch on substrate.
 Model 3 : The main chain is vertical to substrate or at random.

Model 1, 2 では、計算の簡単化のため、エポキシ樹脂が Fig. 5 に示す C-H と C-O の 2 層構造であると仮定した。

I_{C-O}/I_{C-H} の計算結果と実験値の比較を Fig. 6 に示した。

Model 1 を用いた場合、 I_{C-O}/I_{C-H} の計算値はエポキシ膜厚が薄い場合の実験値とほぼ近い値を示し、かつ光電子取り出し角の変化に対する変化も類似していた。Model 2 を用いた場合、 I_{C-O}/I_{C-H} の値の光電子取り出し角の変化に対する変化はモデル計算と実験結果とは逆の傾向を示した。また Model 3 を用いた場合は、光電子取り出し角の変化に対して I_{C-O}/I_{C-H} の値は変化せず一定で、膜厚が厚い場合の実験結果と一致した。

したがって、酸化物基板上でのエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂/基板界面では Model 1 のようにエポキシ基を基板表面に向けるように配向していることが示唆される。しかしながら、実験に用いたエポキシ樹脂薄膜の厚さの計算結果は 2.6~2.8nm となったが、エポキシ樹脂の分子長さが約 1.3nm であることから、エポキシ樹脂は基板表面に 2 分子層生成している可能性がある。そこで、1 分子層モデルの結果を考慮したうえで、さらに界面での配向の 2 分子層モデルとして、以下の二つのモデル

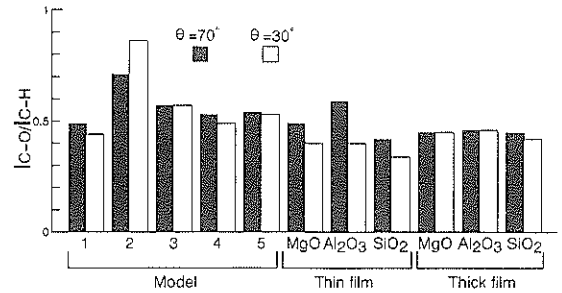


Fig. 6 The comparison of intensity ratio I_{C-O}/I_{C-H} between the results of model calculation and of experiments.

ルを考えることができる。すなわち、Model 4 として Model 1 が 2 層重なっている場合、Model 5 として Model 1 の上に無秩序にエポキシ樹脂が 1 分子層存在している場合が考えられる。

Model 4 を用いた場合、 I_{C-O}/I_{C-H} の値の光電子取り出し角の変化に対する変化は Model 1 の場合と同様に、エポキシ膜厚が薄い場合の実験値に近い値を示した。また、Model 5 を用いた場合、 I_{C-O}/I_{C-H} の値の光電子取り出し角の変化に対する変化は Model 3 の場合とほぼ同じであった。したがって、エポキシ薄膜がエポキシ樹脂分子の 2 分子層で形成されている場合でも、エポキシ樹脂はエポキシ基を基板に向けるような形で配向していると考えられる。

以上の考察から、酸化物基板上でのエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂/基板界面近傍ではエポキシ基を基板表面に向けるように配向し、界面から離れたところでは無秩序もしくは基板に対して横になるような形態で存在していると考えられ、エポキシ樹脂と金属酸化物の界面ではエポキシ樹脂を配向させるような界面相互作用が存在していることが示唆される。

3.2 金属酸化物 / エポキシ樹脂の相互作用

MgO 上の膜厚 2.7nm および 9.8nm のエポキシ薄膜から得られた Cls スペクトルを Fig. 7 に示す。C-H 結合と C-O 結合に帰属されるピークの束縛エネルギー差を比較すると、膜厚が 2.7nm の場合は 1.4eV、9.8nm の場合は 1.75eV となり、C-O 結合の束縛エネルギーが低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

一方、Al₂O₃、SiO₂ 上のエポキシ薄膜についても同様に Cls スペクトルを比較したが、Fig. 8 に示すように膜厚が薄い場合は 1.73eV、厚い場合は 1.75eV となり、束縛エネルギー差にほとんど変化がなかった。

MgO 基板界面でのエポキシ基の C-O 結合に帰属される Cls ピークの低束縛エネルギー側へのシフトはエポキシ基の C-O 結合の C の電荷密度が増加したことによ

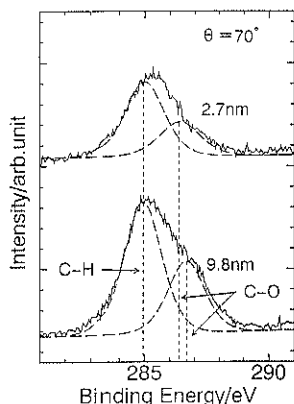


Fig. 7 The comparison of the C1s XPS spectra of the epoxy resin film on MgO between 2.7nm and 9.8nm in thickness.

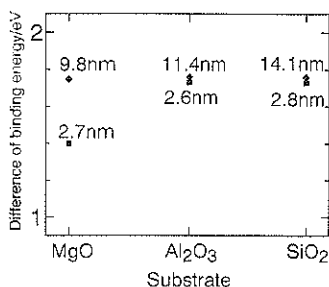


Fig. 8 The difference of binding energy between C-H and C-O bonding.

と考えることができる⁹⁾。エポキシ基中のC原子の電荷密度の増大原因として、

- (1) エポキシ基中のO原子からの電子の移動
- (2) MgO基板表面のMgまたはO原子からの電子の移動の二つの可能性が挙げられる。

(1)の場合、その影響はO原子の電荷密度の減少として現れるので、エポキシ基のO1sスペクトルは高束縛エネルギー側にシフトすると予測できる。しかしながら、実際にはFig. 9のMgO上のエポキシ樹脂から得られたO1sスペクトルが示すように、エポキシ基のC-O結合に帰属されるO1sスペクトルの束縛エネルギーは変化しておらず、このことからエポキシ基中のO原子からの電子の移動は考えられない。

一方、(2)のように基板からの電子移動がある場合、その影響は基板の最表面のMgもしくはO原子の電荷密度の変化として現れると予測できる。

ここで最表面から得られる情報量について考える。バルク酸化物の最表面 t nmの領域から得られる情報を I とすると、バルク酸化物から得られる情報 I^∞ を用いてつぎの(3)式で表わされる(ここで λ は電子の非弾性散乱

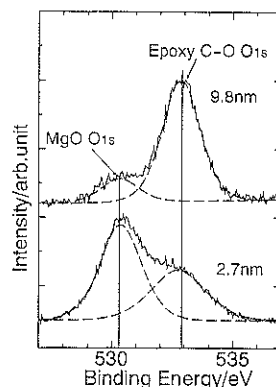


Fig. 9 The comparison of the O1s XPS spectra of the epoxy resin film on MgO between 2.7nm and 9.8nm in thickness.

平均自由行程, θ は光電子取り出し角度)。

$$I = I^\infty (1 - \exp(-\frac{t}{\lambda \sin \theta})) \quad (3)$$

したがって、酸化物表面から得られる情報のうち最表面第1, 2層の範囲である, 0.3nmの範囲から得られる情報の全情報に対する寄与は I/I^∞ で表わされる。Mg2pピークおよびO1sピークについて計算を行うと、 I/I^∞ の値はそれぞれ0.12, 0.17すなわち12%および17%の寄与となり($\theta=70^\circ$ の場合)、本測定法では、測定で得られるスペクトルに対して最表面層はほとんど寄与していないと考えられる。ここで、計算に用いた λ の値についてはMgOに関する値は求められていないが、Tanumaらはこれら化合物の λ はほぼ密度で決まることを示しており¹⁰⁾、MgOの密度3.65が Al_2O_3 の密度3.99に近いことから、計算には Al_2O_3 の値、 $\lambda=2.48\text{nm}$ (Mg2pの場合)および $\lambda=1.66\text{nm}$ (O1sの場合)¹¹⁾を用いた。

よって、測定で得られるMg2pスペクトルやO1sスペクトルを用いて、最表面のMgもしくはO原子の電荷密度の変化を解析することは不可能と考えられ、事実、Fig. 9に示すようにMgOに起因するO1sスペクトルには変化がなく、Mgのスペクトルにも変化は認められなかった。

したがって、(2)の可能性については肯定も否定もできないが、(1)の可能性が否定的であることから、エポキシ基のC-O結合のC原子の電荷密度の増大は基板表面からの電子の移動による可能性が最も高いと考えることができる。

このような、C-O結合に帰属されるC1sピークの低束縛エネルギー側へのシフトは塩基性のMgOでのみ認められ、両性の Al_2O_3 、酸性の SiO_2 では認められなかった。したがって、電子の授受を伴うような界面相互作用

はエポキシ樹脂と塩基性のMgOの間にのみ生じているといえる。また、この相互作用は金属酸化物基板の酸-塩基性に依存していることから、酸-塩基相互作用であることが示唆され、この場合エポキシ樹脂は酸として作用していると考えられる。

4. 結 論

エポキシ樹脂と金属酸化物界面での吸着形態、電子の授受などの相互作用を明確にすることを目的に、XPSを用いてエポキシ樹脂と酸-塩基性度の異なる金属酸化物、MgO、Al₂O₃、SiO₂との界面反応状態を分析した結果、つぎの結論を得た。

- (1) 界面近傍では、エポキシ樹脂はMgO、Al₂O₃、SiO₂のいずれの金属酸化物に対してもエポキシ基を金属酸化物に向けるような形で配向している。
- (2) 電子の授受を伴うような界面相互作用はエポキシ樹脂と塩基性のMgOとの間にのみ生じており、両性のAl₂O₃や酸性のSiO₂の間には生じていないと考えられた。

文 献

- 1) F. W. Fowkes : J. Adhesion Sci. and Technol. **1**, 7 (1987).
- 2) J. M. Burkstrand : J. Vac. Technol. **16**, 363, 1072 (1979).
- 3) J. A. Kelber and R. K. Brow : Appl. Surf. Sci. **59**, 273 (1992).
- 4) M. Nakazawa and G. A. Somorjai : Appl. Surf. Sci. **68**, 517 (1993).
- 5) M. Nakazawa and G. A. Somorjai : Appl. Surf. Sci. **68**, 539 (1993).
- 6) H. Hosaka, T. Fujiwara and K. Meguro : Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 2616 (1971).
- 7) G. Parks : Chem. Rev. **65**, 177 (1965).
- 8) J. C. Ashley : J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **28**, 177 (1982).
- 9) K. Siegbahn, C. N. Nordling, A. Fahlman, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johansson, T. Bermark, S. E. Karlsson, I. Lindgren and B. Lindberg : "ESCA : Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy", Almqvist and Wiksells, Uppsala (1967).
- 10) 田沼繁夫, C. J. Powell and D. R. Penn : 真空 **33**, 58 (1990).
- 11) S. Tanuma, C. J. Powell and D. R. Penn : Surf. Interface Anal. **17**, 927 (1991).