

# 金属/コーティング樹脂界面の化学結合状態解析技術の開発

久保優吾

住友電気工業株式会社 〒554-0024 大阪市此花区島屋 1-1-3

**要旨** 金属基材とコーティング樹脂の“埋もれた”界面の化学結合状態に関し、従来困難とされてきた金属層の厚みを20 nm 以下に制御する独自の試料作製技術を開発し、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) を活用した界面解析を実現した。同技術を、摺動部材などの多くの分野で非常に重要な役割を果たす金属基材/フッ素樹脂コーティング界面解析に応用し、透過型電子顕微鏡による形態観察も合わせて行った。そして、界面での原子の相互拡散と金属、酸素、及び炭素原子の間の新たな化学結合の生成が、本系における密着性の鍵であることを明らかにした。

## 1. 背景

金属と樹脂の複合材料は古くから、金属基材の樹脂コーティングや金属導線の絶縁被覆など、エレクトロニクス、自動車、航空などの幅広い分野で利用されている。金属と樹脂の界面密着性は、製品の長期信頼性を左右する最も重要な特性の1つである。密着性を向上させるには、密着性と界面の状態（界面モルフォロジー、構成元素の相互拡散、化学結合など）の関係を明らかにすることが第1のステップである<sup>1,2)</sup>。金属と樹脂の界面の形成プロセスは、樹脂基板上に金属層を形成するメタライゼーションと、金属基板上に樹脂層を形成するものに大別される。形成される界面は、それぞれのプロセスの詳細や条件に依存して異なる状態をとると予想される。メタライゼーションに関しては、極めて多くの研究報告例がある<sup>1-5)</sup>。これと比較すると逆プロセスである金属基板への樹脂層形成については、報告が限られている。この理由の1つとして、以下で詳述するように、分析用の試料作製が困難であることが挙げられる。

密着性の因子として界面モルフォロジー、構成元素の相互拡散、化学結合状態があり、前2者に関しては、電子顕微鏡による断面観察や、これらに付随する元素分析による精力的な研究が実施されてきた<sup>2-4,6,7)</sup>。一方、固体の化学結合状態を評価する最も有力な手法として X 線光電子分光 (XPS) が広く知られている。Fig. 1(a) に XPS 測定原理の概略を示す。①固体の表面に X 線を照射すると、②構成元素の電子が表面外に放出される (光電子)。光電子のエネルギーは元素の化学結合状態に依存して変化するため、これを測定することで、結合状態を知ることができる。例として、Fig. 1(b) にアルミニウム表面 (一部は自然酸化膜となっている) の測定結果を示す。横軸が結合エネルギーを表しており、金属状態と酸化状態で異なる値をと

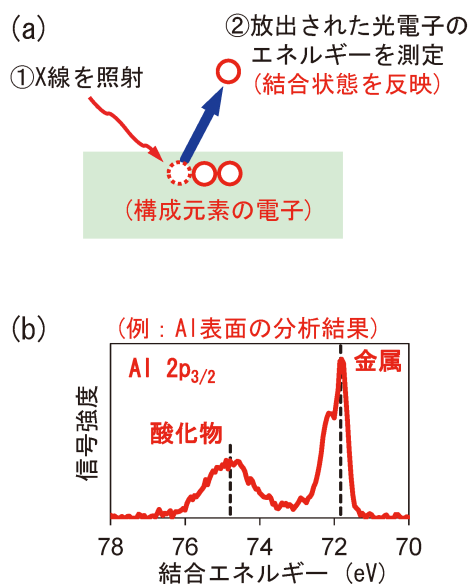


Fig. 1 (Color online) (a) Outline of XPS measurement principle. (b) An example of the XPS result for the Aluminum surface.

ることがわかる。

約1.5 keVの X 線を用いた XPS 実験室装置では、光電子の脱出深さ (即ち分析深さ) が表面から数 nm に限られるため、これより深い部位の情報を非破壊で得ることはできない。ところが、製品における金属と樹脂の界面は、一般に、より深い部位に存在する。Fig. 2 は自動車の摺動部の金属にフッ素樹脂をコーティングした試料断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。この例では樹脂厚が約50 μm あり、当然、そのままでは界面を XPS の分析対象とすることはできない。

従って XPS で界面を分析するには、「金属/樹脂の界面が、試料表面の近傍に存在する」状態をとるような試料調

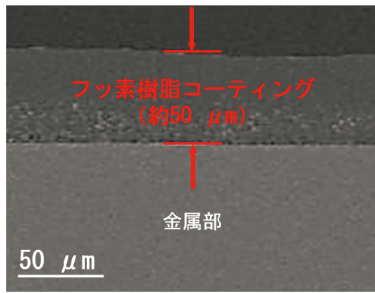


Fig. 2 (Color online) A SEM image of fluorocarbon polymer coating on metal substrate.

整もしくは処理が必要となる。樹脂基板に金属層を形成するメタライゼーションでは、真空蒸着やスパッタ法を用いれば、原子層オーダーで層厚を制御し、かつ均一な層形成が可能であるため、同法を用いた研究が古くから盛んに行われてきた<sup>1-5)</sup>。一方金属基板への樹脂層形成では、樹脂層厚を nm オーダーで制御することは極めて難しい。

## 2. 界面解析技術の開発

前述の分析技術上の課題を克服するため、著者らは2種のアプローチを検討した。第1に、実製品の金属基板をエッチングにより薄膜化する方法を検討した (Fig. 3)。金属の厚さは製品により様々だが、前述の摺動部などは一般に 1 mm 以上あり、これを nm オーダーまで均一に薄膜化する必要がある。

Fig. 4(a)に、アルゴンイオンビーム等の方法で実製品の金属層をエッチングした試料の典型的な表面 SEM 像を示す。黒いコントラストの部位は露出した下地の樹脂、明るい部位は金属が厚く残った部分、中間のコントラストの部位は金属が薄く残った部分である。エッチングで金属を薄膜化するアプローチではこのような不均一な金属の部位がどうしても残ってしまう。これは、一定面積内で均一に減膜するのが難しいことに加え、金属/樹脂界面そのものの凹凸が存在することに起因している。そこで著者らは、次のアプローチとして、実製品のプロセスを模擬した試料を作製する検討を行った。作製方法概略を Fig. 5 に示す (詳細は文献<sup>8,9)</sup>をご参照されたい)。同法は、(1)原子レベルで表面平滑な GaAs 基板に SiO<sub>2</sub> 及び金属薄膜を化学気相蒸着、真空蒸着法で形成する (簡単のため、Fig. 5 では SiO<sub>2</sub> 層を省いている)、(2)実プロセスと同一方法で樹脂層を形成する、(3)GaAs 基板を剥離し、金属薄膜上の SiO<sub>2</sub> 薄膜を除去する、の3つのステップにより成る<sup>8,9)</sup>。(1)では、金属薄膜の厚さを nm オーダーで制御することが可能である。Fig. 4(b)に作製した金属/樹脂試料の表面 SEM 像を示す。(a)の実製品の金属層をエッチングした試料と比較して、極めて平滑な表面が得られていることがわかる。ここで XPS による界面分析を実現するには、その分析深

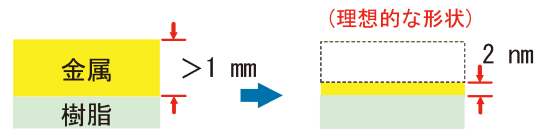


Fig. 3 (Color online) Concept of the etching of metal layer in actual products.

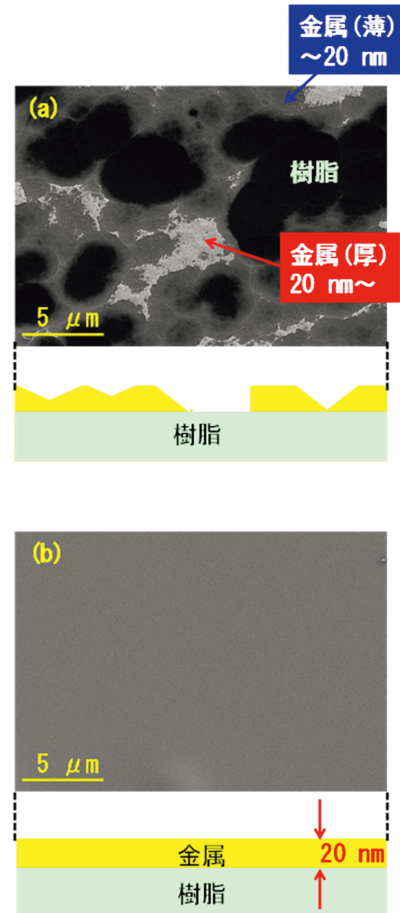


Fig. 4 (Color online) Surface SEM images of (a) Product where the metal layer was etched with Ar ion beam. (b) Sample fabricated by the developed technique in this study.

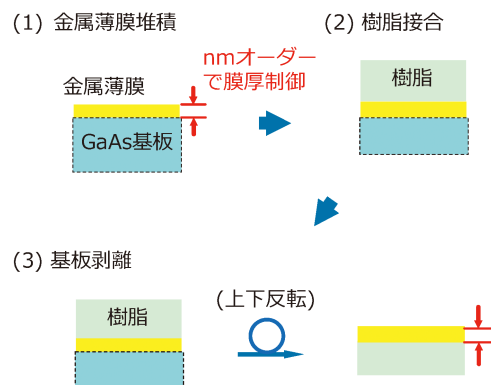


Fig. 5 (Color online) Outline of the technique of sample fabrication developed in this study.

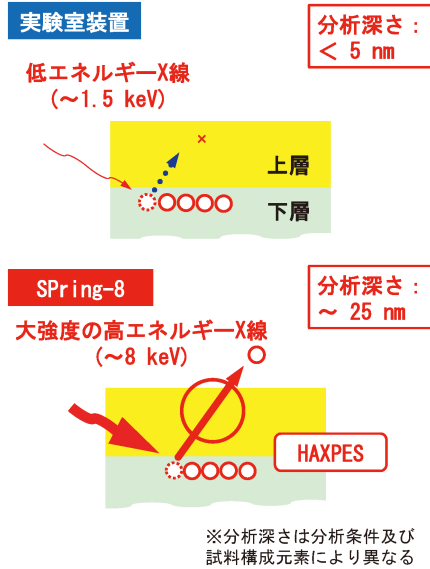


Fig. 6 (Color online) Comparison of Laboratory XPS and HAXPES.

さよりも金属薄膜の厚さを薄く制御する必要がある。分析深さは試料構成元素や分析条件によって異なるが、前述の実験室装置では、典型的には高々5 nmである。今回開発した方法でも、これほど薄くかつ均一な金属膜を再現性良く作製することは困難であった。検討を重ねた結果、約20 nmの膜厚であれば再現性良く制御することが可能であるとわかった。

一方XPSにおいては、より高いエネルギーの入射X線を用いることで、より深い部分の情報を得ることが可能である。著者らは、SPring-8の高エネルギーのX線(硬X線)を用いたXPSを活用することとした。同手法は硬X線光電子分光(HAXPES)と呼ばれ、例えば8 keVのX線を用いれば、試料構成元素等にもよるが分析深さを約25 nm以上とすることも可能である(Fig. 6)。

著者らは確立した手法を用い、様々な組み合わせの金属/樹脂界面の化学結合状態を調査した<sup>8-10)</sup>。本稿では、摺動部材などで用いられる、Fe基材とフッ素樹脂コーティング界面の分析事例を紹介する。

### 3. Feとフッ素樹脂コーティング界面の分析事例

フッ素樹脂は炭素分子鎖をフッ素原子が取り囲んだ構造をとり、有機化合物中最も強固なC-F結合を持つ。市販樹脂の中で最高レベルの耐熱性と耐薬品性を持つ上に、優れた非粘性性と滑り性を発揮するため、コーティング材として極めて有用である<sup>11)</sup>。一方で非粘性性という特徴が金属などの他の部材との密着や複合化を難しくし、工業製品への利用拡大の妨げとなっている。一般に、金属と樹脂の密着性を向上させるために樹脂に対して化学的な前処理

による表面改質を行うことがある。しかし、フッ素樹脂は化学的に安定であるため改質も困難である。当社では、コーティング中に特殊雰囲気下で電子線照射を行うことで、金属と樹脂の密着強度を飛躍的に高められることを見出した<sup>11)</sup>。しかし、この密着強度の向上のメカニズムが不明であったため、自動車、医療機器などの高い信頼性を求められる分野への利用拡大の妨げとなっていた。著者らはこれまで述べてきた界面分析手法を本系に適用した。試料作製概略はFig. 5に説明した通りであり、(1)の金属はFeとし、(2)の樹脂については、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン(FEP)原料粉末をFe薄膜上に塗布した。その後、焼成のみのプロセスを経たものと、焼成及び電子線照射プロセスを経たものの2試料を作製した。Fig. 7(a)(b)に試料の断面TEM像を示す。Fe層の上部は、TEM検体作製時のカーボン保護膜である。2試料とも剥離も見られず、Fe薄膜(20 nm)/フッ素

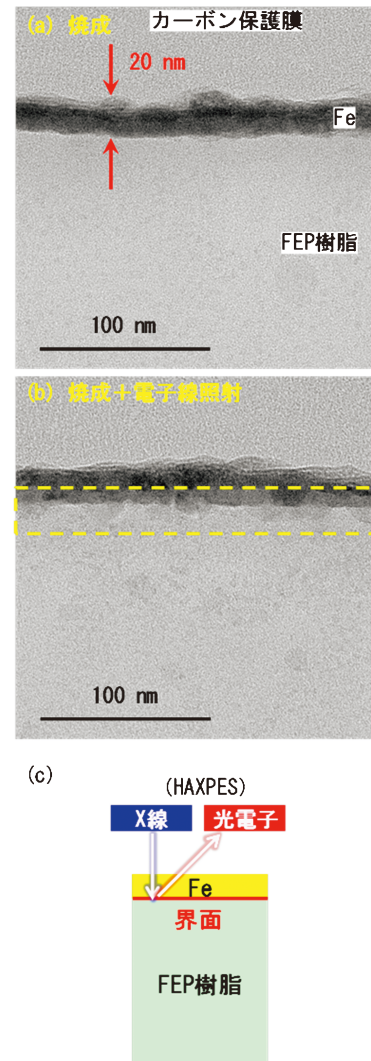
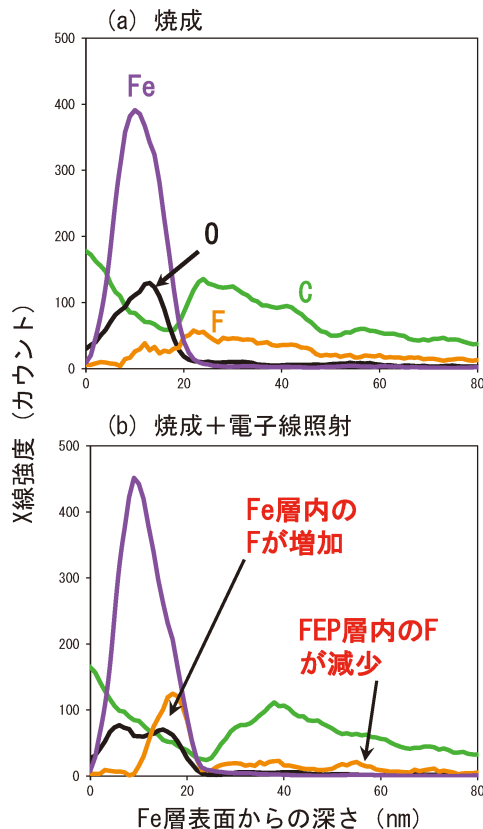


Fig. 7 (Color online) (a) (b) Cross-sectional TEM images of Fe/FEP samples (baking only and baking with electron irradiation) (c) Scheme of the HAXPES measurement.



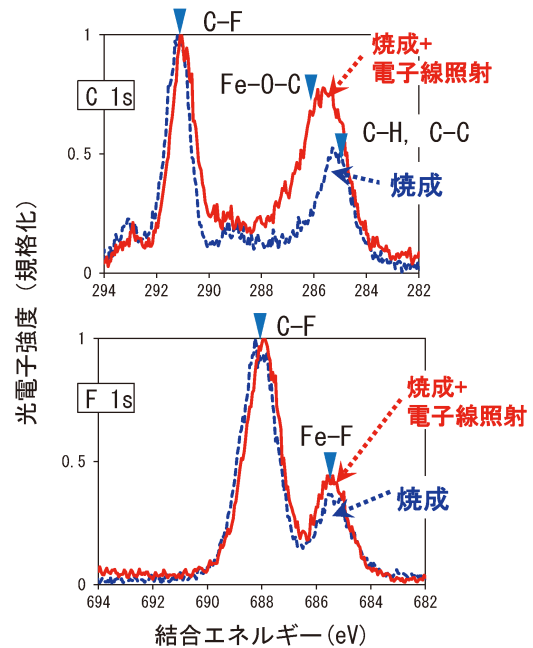
**Fig. 8** (Color online) EDX line scans across the Fe/FEP interface of the samples ((a) baking only and (b) baking with electron irradiation).

樹脂の層構造が得られていることを確認できる。即ち、(c)の模式図に示すように、HAXPES測定において、Fe表面にX線を照射し、Fe/FEP樹脂界面で生じる光電子を検出することが可能となる。Fe/FEP樹脂界面に着目すると、電子線照射した試料については、Fe層からFEP樹脂層へ粒状突起(黄色点線枠)が生じ、界面の凹凸が増加していることがわかる。

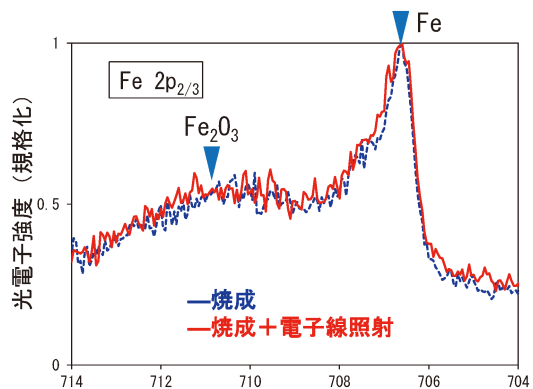
次に、Fig. 7(a)(b)のFe/FEP樹脂界面を垂直に横切る線上でエネルギー分散型X線分光(EDX)による元素分析を実施した結果をFig. 8に示す。(b)内に表記した通り、電子線照射によりフッ素原子のFEP樹脂層への拡散が促進されていることがわかる。即ち、電子線照射により、Feとフッ素の相互拡散が界面で進行していることになる。

Fig. 9にHAXPESスペクトル(C 1s及びF 1s)を示す。C 1sに関し、電子線照射した試料において、Fe-O-C結合に帰属される成分(286 eV付近)の増大を確認した。また、291 eV付近のピークはC-F結合に帰属され、FEP樹脂由来と考えられる。次に、F 1sに関してはC-F結合(688 eV付近)の他、何れの試料とも、Fe-F結合(686 eV付近)を確認した。また、電子線照射によりFe-F結合が微増していることも確認できた。

一方、Fe 2p<sub>3/2</sub>スペクトルの結果(Fig. 10)では2試料と



**Fig. 9** (Color online) HAXPES spectra (C 1s, F 1s) of Fe/FEP samples (baking only and baking with electron irradiation).



**Fig. 10** (Color online) HAXPES spectra (Fe 2p<sub>3/2</sub>) of the Fe/FEP samples (baking only and baking with electron irradiation).

も、金属状態及び酸化状態のFeに由来するピークが認められ、試料間での差異は認められなかった。これは、Fe層がFe/FEP樹脂界面より上側にあるため、Fe層由来の信号が支配的となり、界面の信号が判別できなかったものと考えられる。

以上の観察事実を総合的に考察し、電子線照射による界面密着性の向上メカニズムをまとめたものがFig. 11である。(a)は塗布後の状態である。FeとFEP塗膜の間には、ファン・デル・ワールス力のみ作用すると考えられる。焼成及び電子線照射のプロセスにおいて、電子線によりFe層のFe-OとFEP層のC-Fが切断される(FEP層と接するFe層表面には、酸化層が形成されていると考えられる)。このとき、Fe層のFe原子がFEP層へ、FEP層中のフッ素原子がFe層へ、相互に拡散する。FEP中のフッ

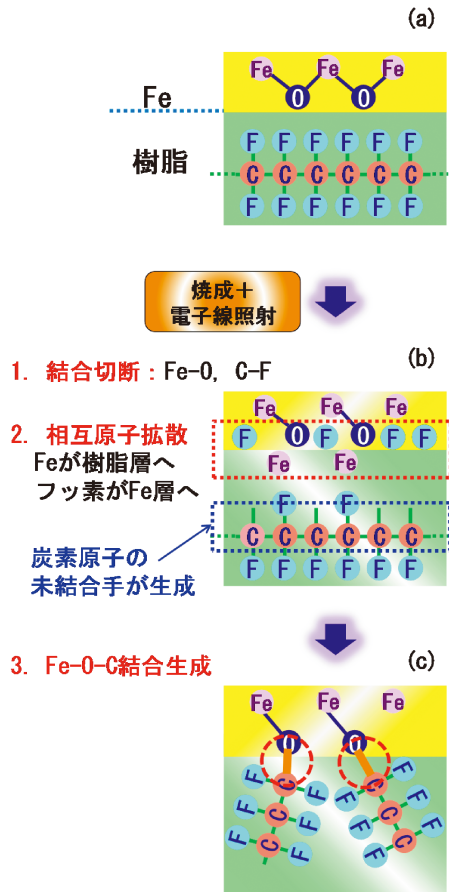


Fig. 11 (Color online) Possible mechanism for the improvement of Fe/FEP interfacial adhesion with the electron irradiation.

素の一部が Fe 層へ移動するため、FEP の炭素原子の一部に未結合手が生成する。前述の通り、Fe-O-Fe 結合の一部も切断され、酸素原子に未結合手が生成している。これらの炭素原子と酸素原子が結合し、新たに Fe-O-C 結合が生成する。この新たな結合生成が、電子線照射による密着向上に寄与している、と考えられる。

最後に、実製品と模擬試料における界面メカニズムの相違に関する留意点に触れる。本稿で記述した試料作製方法における樹脂コーティングは、実製品と同一ライン、同一原料、同一プロセスを使用し、実プロセスをほぼ完全に模擬している。一方で、実製品の金属基材と模擬試料の金属蒸着膜の間には、表面の微細構造や組織、水酸化物や酸化層の厚み、表面吸着種の有無、種類等に関する相違も存在する。この点に留意して界面密着メカニズムを議論することが重要である。具体的には、第 1 にコーティング前の蒸着膜の表面評価とコーティング後の断面評価が必要である。これは、蒸着膜表面や断面が、製品の基材表面をどの程度再現しているか把握することが目的である。評価手法としては、表面は SEM や原子間力顕微鏡による形態観察、XPS、飛行時間型二次イオン質量分析による化学状態分

析が挙げられる。断面は、TEM (-EDX) 元素分析、電子エネルギー損失分光法による化学状態分析等が有効である。第 2 に試料間の分析結果の比較によりメカニズムを導出する。例えば本稿の事例は、電子線照射の有無を除いて同一プロセスで作製された模擬試料間の比較である。上記 2 点に十分留意しながら結果の解釈を行うことで、界面密着メカニズムを導出することが可能である、と著者らは考えている。また、第一原理計算を初め計算科学手法の併用も非常に有効と言える。

#### 4. まとめと今後の展望

独自の界面解析技術を開発し、金属基材とフッ素樹脂コーティングの界面の解析に適用した。具体的には、HAXPES 分析及び STEM-EDX 分析結果に基づき、「特殊条件下での電子線照射による金属/フッ素樹脂の界面密着性向上」のメカニズムを明らかにした。今回開発した解析技術は極めて広い範囲の金属と樹脂の界面に適用可能であり、様々な製品の界面密着メカニズムの解明と、更なる密着性向上へと繋げていく。

#### 謝辞

試料作製の一部は、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業（京都大学微細加工プラットフォーム）の支援を受け実施した。HAXPES 実験は、SPring-8 の BL16XU, 46XU において実施した（課題番号：2015B5030, 2015B1870, 2016A5031, 2016B5030）。

#### 参考文献

- 1) K. Anand, T. Duguet, J. Esvan and C. Lacaze-Dufaure: ACS Appl. Mater. Interfaces **12**, 57649 (2020).
- 2) 宮村剛夫：博士論文，東北大学，2009.
- 3) P. S. Ho, R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman and F. Faupel: Chemistry, Microstructure, and Adhesion of Metal-Polymer Interfaces. In: Lee LH. (eds.) Fundamentals of Adhesion (Springer, 1991).
- 4) V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, K. Behnke, C. V. Bechtolsheim, M. Kiene and F. Faupel: J. Adhes. Sci. Technol. **14**, 467 (2000).
- 5) B.-I. Noh, J.-W. Yoon and S.-B. Jung: Microelectron. Eng. **88**, 1024 (2011).
- 6) Y. Kubo, A. Mizoguchi and J. Fujita: Anal. Chem. **88**, 5225 (2016).
- 7) S. Horiuchi and H. Dohi: Langmuir **22**, 4607 (2006).
- 8) Y. Kubo, H. Tanaka, Y. Saito and A. Mizoguchi: ACS Appl. Mater. Interfaces **10**, 44589 (2018).
- 9) Y. Kubo, H. Tanaka, Y. Saito and A. Mizoguchi: Appl. Surf. Sci. **513**, 145708 (2020).
- 10) Y. Kubo, Y. Sonohara and S. Uemura: Appl. Surf. Sci. **553**, 149437 (2021).
- 11) 池田一秋，久保優吾，岡本健太郎：SEI テクニカルレビュー，第196号，42 (2020).

## 著者紹介



### 久保優吾

住友電気工業株式会社 解析技術研究センター 主席

E-mail: kubo-yugo@sei.co.jp

専門：表面科学，分析化学

#### 【略歴】

2008年，住友電気工業株式会社，解析技術研究センター勤務。

2017年，筑波大学大学院数理物質科学研究科 博士課程修了。博士（工学）。

# Development of an analysis technique of chemical bonding states at the interfaces of metal and coated polymer

**Yugo KUBO** Sumitomo Electric Industries, Ltd.  
1-1-3, Shimaya, Konohana-ku, Osaka 554-0024, Japan

**Abstract** We established a technique to analyze chemical bonding states of the “buried” interfaces between metal substrate and coated polymer using hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAX-PES). To realize the analysis, a unique sample fabrication technique was developed to control the thickness of metal layer to 20 nm. The analysis technique was applied to revealing of chemical bonding states of the interface between metal substrate and fluorocarbon polymer, which is very important in many fields including sliding parts in automobiles, with the morphological observation based on transmission electron microscopy. As a result, it is cleared that interdiffusion and the formation of chemical bonds between metal, oxygen, and carbon atoms at the interface play an important role in the interfacial adhesion.