

ポリプロピレンの表面改質による最表面(Åオーダー)の赤外分析

西尾悦雄[†] 山田将司^{††} 長澤佳克^{†††}

Abstract :

The polypropylene (PP) is excellent in the mechanical property, and surface hardness used as a package for microwaves because the heat resistant is high and is applied to various film laminate. Since the surface is inactive, the reforming treatment is necessary to design the film laminate. Infrared surface analysis (ATR) of the outermost surface on the oxidation monolayer where the reforming on the surface of the PP film by corona discharge treatment was investigated to find out a possibility of the non-destruction measurement.

[†] エンセンサージャパン株式会社

^{††} 株式会社エス・ティー・ジャパン大阪支店

^{†††} 分析化学技術コンサルタント

緒言 :

ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、PET 等のポリマーフィルムのポリマー基材は化学的に不活性な表面を持ち、表面張力も低く、印刷、インク、コーティング、ラミネートに対する接着受容力が極めて低い。そのためコロナ放電照射 (コロナ処理) やプラズマ照射による表面改質処理によって、ぬれ性 (ぬれ張力) の向上を図り印刷特性、コーティング特性、貼り合わせ特性等を改善している。しかしながら過度な表面改質処理は表面層の凝集破壊を起こし、接着性や密着性に悪影響をもたらすため、処理表面の管理は重要である。これまで表面層の管理には XPS や TOF-SIM、SPM などで行われていたが、前者の二つは高真空下で測定を行う大形で高価な装置であり、SPM のデータは分子構造に関する情報には乏しい。本実験では市販の FTIR に独自のセッティング手法でフィルム試料をクリスタルに圧着できる ATR 装置を用いてフィルムの表面改質層 (単分子層) の赤外表面分析を行い表面非破壊測定の可能性を検討した。

試料 :

今回フィルムメーカーから提供された CPP (Cast Polypropylene) フィルム (屈折率: 1.48) は表面をコロナ放電により処理をしたもので、XPS により C=O の生成を確認している。C=O の表面濃度は 10% 以下で処理の厚みは数 Å であることが実証されている。なおポリプロピレン (PP) は機械的性質 (引っ張り強度、圧縮強度、衝撃強度) に優れており、表面硬度も高く、耐摩耗性もある素材である。平滑性、透明性、防湿性、電気的特性が高い素材で

あることからさまざまなラミネートフィルムへ応用されている。

使用アクセサリ：

Si チェッカー（エス・ティー・ジャパン製）を用い、多重反射（ATR）クリスタルはゲルマニウム 60° を用いた。クリスタルの表面積、すなわち試料との接触面積は 46.5mm x 20mm である。

本 ATR 法はクリスタルの内部を赤外光が多重反射し、わずかなエバネッセント波とよばれる赤外光が試料に浸み込むことにより赤外スペクトルを得る。その光の侵入深さはクリスタルと試料の関係から計算できる¹⁾²⁾。

$$dp = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_1/n_2)^2}} \quad (\text{式 1})$$

ここで dp：潜り込み深さ、λ：波長、θ：入射角

n₁：クリスタルの屈折率 n₂：試料の屈折率である。

本実験においての侵入深さ（PP: n=1.48、Ge: n=4.00）

は（式 1）より、指紋領域においておよそ 1.0～1.5 μm と予測できる。本アクセサリを用いると ATR スペクトル中に占める表面層（3 Å と仮定）の割合は ZeSe（入射角 45°）では 0.03% であるが、Ge（入射角 60°）では 0.12% と 4 倍以上になる⁴⁾⁵⁾。

なお本アクセサリはシリコンウェハー表面の極薄酸化物膜や水素終端、平坦性の測定に利用されているが⁴⁾、有機物の表面の極めて薄い改質層測定に利用した結果は報告されていない。



フーリエ変換赤外分光装置（FTIR）の測定条件：

測定範囲：4000～650 cm⁻¹

スキャン回数：64 回 分解能：4 cm⁻¹

検出器：DTGS

注意事項として良好なスペクトルを得るには高い S/N 比と系内の水蒸気の影響を受けにくい光学系の安定性を維持できる装置が求められる。

結果及び考察：

Fig.1 に試料の未処理面のスペクトルを示す。測定部位の配向や組成の化学構造の違いを確認するため離れた 2 箇所のスペクトルを測定した。2 つのスペクトルは完全に良好な一致を示しているため、未処理面が再現性良く測定できていることを示している。このことから Fig.1 のスペクトルが処理表面のスペクトルとの差スペクトルを得るためのレファレンスと

して利用できることが確認できた。同様に Fig.2 に試料 (処理面) の 2 箇所スペクトルを示す。

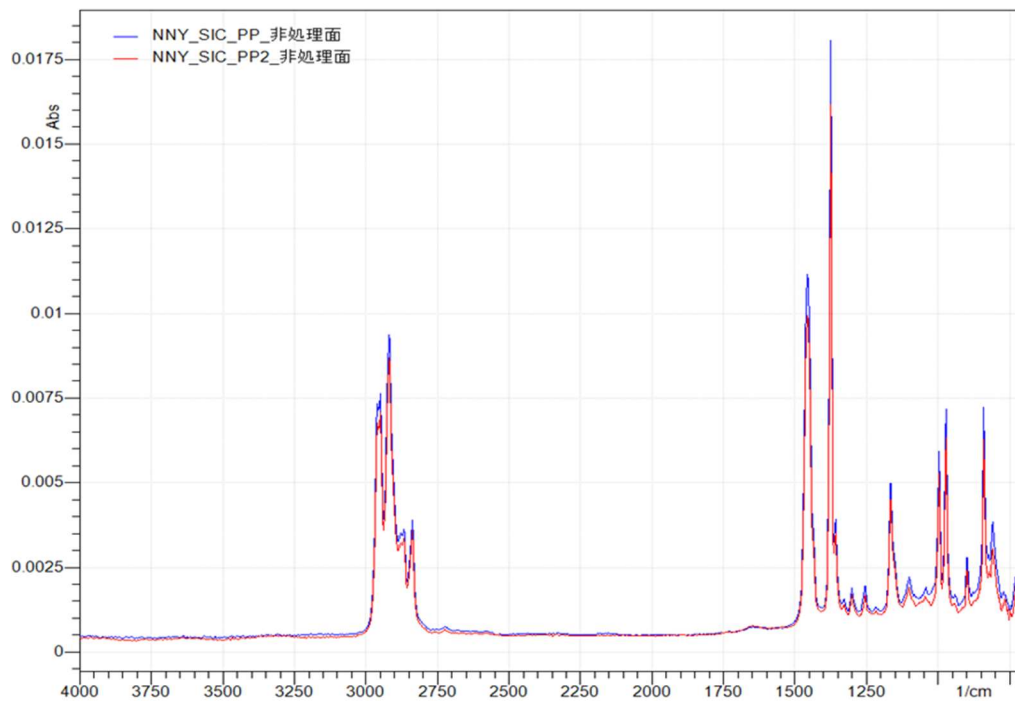


Fig1, CPP の表面未処理の 2 箇所スペクトル

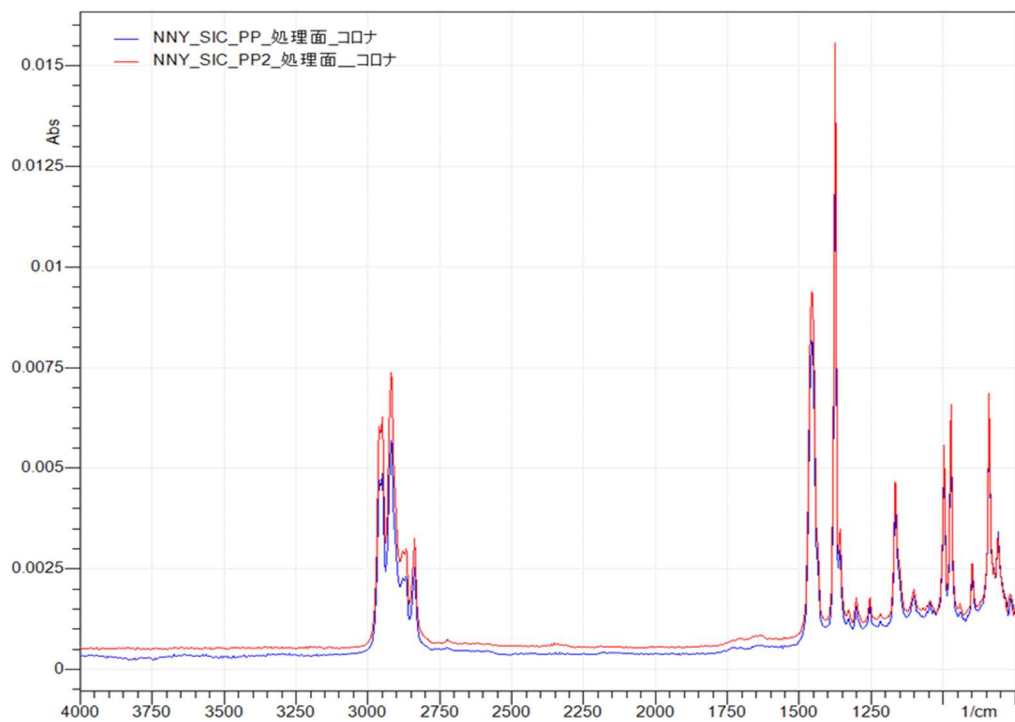


Fig2. CPP コロナ放電処理の 2 箇所スペクトル

Fig.3 に 1800 cm⁻¹~1500 cm⁻¹ における上記試料スペクトルと裏面リファレンススペクトルとの差スペクトルを示す。処理面には 1710cm⁻¹ と 1650 cm⁻¹ 付近にごく微量の吸収帯が明確に確認できる。1650 cm⁻¹ のピークは非処理面にも観測され、差スペクトルでは消失するため PP 中の添加剤に基づくピークと考えられる。良好な S/N 比と系内の水蒸気 (H₂O) の影響を受けていないことを確認しているため、1710cm⁻¹ は表面改質した一分子層中に存在するカルボニル基(C=O)の吸収ピークであると判断できる。

一方、Fig.2 の処理済み表面スペクトルには 3500-3200 cm⁻¹ 付近に吸収帯を持つ O-H 伸縮振動に起因する吸収ピークは全く見られなかったため表面の水分や酸化に伴う親水性（水酸基やカルボン酸：COOH）を持たないことも確認できた。

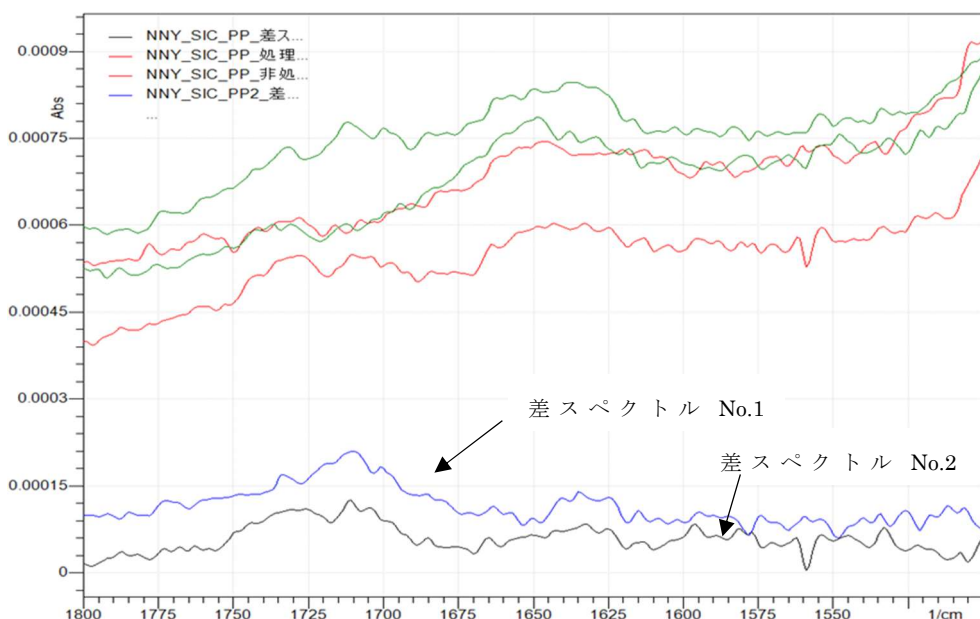


Fig.3 表面処理、表面未処理のスペクトルおよびそれらの差スペクトル
 上段：処理/未処理の重ね書き 下段：2箇所差スペクトル

以上の赤外スペクトルの結果より、今回の試料 (CPP) 上の極最表面の構造は Fig.4 に示される分子構造を持つことが推測できた。

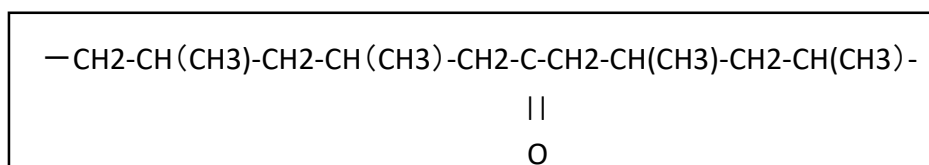


Fig.4

次に定量分析への応用の可能性を調べるためフィルムの接触面積を約 1/3 にカットし同様に試料スペクトルを得た。この面積による PP の吸光度は Fig.1 のクリスタル全面で得た吸光度のおよそ 1/3 程度の強度となっており、吸収ピーク強度またはピーク面積による定量分析への可能性が期待できた。

結論：

本実験で使用した ATR 装置は従来の測定では困難であった試料の独自のセッティング手法を持ち、均一の力で試料をクリスタルに密着させる工夫がなされており、再現性のある測定が行われる。今回の結果より、シリコンウェハー上の酸化膜のみならず、有機物フィルム表面に生成する Å オーダーの情報が非破壊で得られることがわかった。

今後、本装置による測定が、一分子の表面改質層が基質上にどのような化学構造を構築したものであるか、また、処理条件により界面での化学構造の変化が起きているかの評価に簡易に応用できることが期待される。さらに表面官能基の生成量の定量分析への可能性も示唆していることを補足しておく。そのためには試料の一定量の面積を再現性良く切り出せる治具の開発が期待される。

参考文献：

- 1) ”チャートで見る FT-IR” 錦田晃一、西尾悦雄 講談社サイエンティフィック (1990).
- 2) E.Nishio, N.Ikuta, H.Okabayashi, and R.W. Hanah.
J. Applied Spectroscopy, 44, 614 (1990).
- 3) N.J.Harrick, J, Opt. Soc. AM. 35.851 (1965)
- 4) Y.Nagasawa, I.Yoshii, K.Naruke, K.Yamamoto, H.Ishida and A.Ishitani,
J. Appl. Phys. 68.1429 (1990)
- 5) 昭和 58 年度科学技術庁受託研究「有機材料の表面解析に関する研究」
石谷炯、長澤佳克、高萩隆行