

高分解能中性子回折による金属/樹脂界面における結合状態分析

株式会社日立製作所 片山 章太郎

1. Introduction

異種材料を接着した複合材料が種々の分野で利用されている。自動車用の電子部品では、外部の環境から電子部品を保護するために、複雑な構造を形成できるアルミダイカスト（ADC）を柔軟性の高いシリコーン接着剤で接着するシール構造が幅広く用いられている。このようなシール構造において、高信頼な接着を長期間維持するためには界面における接着機構への理解が不可欠と考えられる。

ADC とシリコーン接着剤の接着は、主に水素結合や共有結合の形成によるものと考えられる。水素結合は可逆的な結合であり、水分などにより接着性が低下することが考えられる。一方、共有結合はこのような接着強度の低下が起きない信頼性の高い結合であると考えられる。

本検討では、常温でも硬化するシリコーン接着剤を用いて、常温で硬化した場合と加温硬化した場合で、接着界面における水素結合にかかわる H 原子の濃度を中性子反射率測定を用いて調べることにした。

2. Experiment

金属の表面状態を均質化するために表面処理を施した 2mm 厚の ADC 板上に、1mm 厚程度となるようにシリコーン接着剤を塗布し、サンプルとした。サンプルは、①常温での硬化、②加温での硬化、の 2 種の硬化条件で作製した。基準試料として、接着剤を塗布していない ADC を準備した。

中性子反射率測定は、J-PARC BL20 (iMATERIA) にて実施した。ビームは ADC 側から入射した。

3. Results

Fig.1 に、異なる硬化温度における ADC/シリコーン接着剤界面における中性子反射率プロファイルを示す。シリコーン接着剤を塗布した 2 サンプルは、ADC のみのプロファイルに対し、反射強度が全体的に大きいことを確認した。これは、ADC を透過したビームが大気中に放出されることなく、シリコーン接着剤により反射したためであると考えられる。Fig. 2 に、異なる硬化温度における 0.015 \AA^{-1} 以下の平均反射強度値を示す。常温硬化と加温硬化を比較すると、常温硬化での反射強度は 3.77×10^5 と、加温硬化での反射強度 2.68×10^5 よりも大きいことがわかった。反射率プロファイルにおいて、低角領域ではビームが樹脂の浅い領域までしか到達しないため界面近傍の H 原子の情報が得られるが、高角領域ではビームが深くまで到達し界面だけでなくバルクの H 原子の情報も含んでいる。したがって、加温硬化と比較して、低角領域で強度の大きい常温硬化は、界面における H 原子が多いことを示唆した。これは、常温硬化では界面で主に水素結合を形成し H 原子が存在している一方、加温硬化ではそれらが共有結合の形成のため脱水縮合して大気へ放出され H 原子が減っていることが要因であると推察できる。

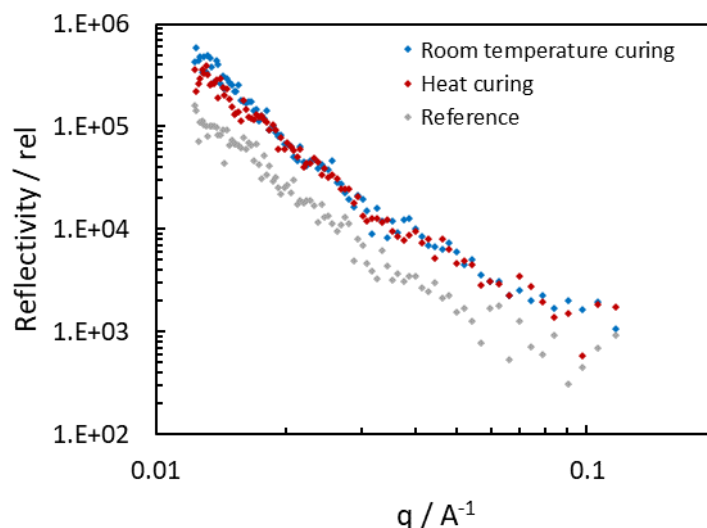


Fig. 1 Specular neutron reflectivity profiles as a function of q for an interface between ADC and a silicone adhesives with different curing temperature

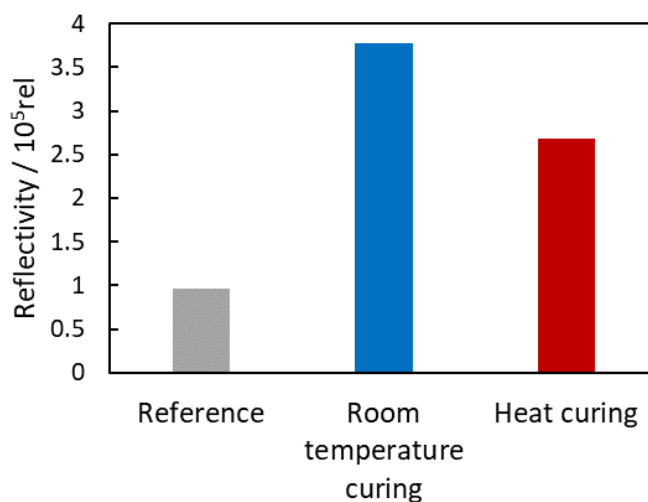


Fig. 2 Specular neutron reflectivity under $0.015 \text{ A}^{-1} q$ for an interface between ADC and a silicone adhesives with different curing temperature

4. Conclusion

異種材料間の接着機構解明を目的に、ADC/シリコン接着剤界面における H 原子の濃度を中性子反射率測定により評価し、実験的に界面での結合状態の議論を試みた。得られた反射率プロファイルは、加温硬化では常温硬化と比較して界面における水素結合の量が少なく、多くの共有結合を形成していることを示唆した。これは、別途実験で確認した「加温による高接着化」に相関がある結果であった。今後、プロファイルのフィッティングによる膜のパラメータ解析を進め、膜の厚さ方向での H 原子の濃度勾配から、界面での結合状態の詳細な理解に取り組む。