

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02455

研究課題名(和文) 先端量子ビームが解き明かす金属/樹脂接合界面の階層構造と接着機構

研究課題名(英文) Hierarchical structure and adhesion mechanism of metal/resin bonding interface revealed by advanced quantum beams

研究代表者

宮崎 司 (Miyazaki, Tsukasa)

京都大学・産官学連携本部・特定教授

研究者番号：70789940

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 10,800,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、信頼性の高い金属/樹脂間の接合技術開発のため、最先端の量子ビームを使って、接合界面での樹脂吸着層の階層構造を明らかにすることと、接合不良を引き起こす界面への水の偏析量を定量化する技術を開発することを目標にした。結果として、中性子反射率法により、界面から数nm内の吸着層の階層構造を明らかにできた。最界面の1 nmの領域は分子鎖が完全に基板に拘束されることがわかった。さらに調湿環境下中性子反射率法により界面領域の水の体積分率を定量化する方法を確立した。85 %RH程度の高湿度下ではポリプロピレン/Si界面の3 nm内の領域に、最大体積分率で0.5程度の水が偏析することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

基板上の高分子吸着層の詳細な構造評価に、はじめて中性子反射率法を適用した。重水素化ポリマーを用いた吸着層の作製により、基板上の高分子吸着層は、これまで言われていた2層構造ではなく、3層構造をしていることが明らかになった。無機基板上に吸着した高分子の構造・ダイナミクス研究に大きな進展をもたらした。また調湿環境下でのポリマー/基板界面の水を比較的簡単に定量化できるようになった。これは材料の耐湿信頼性を予想する手法の確立につながることで期待される。

研究成果の概要(英文)：In this project, in order to develop highly reliable metal/resin bonding technology, we used the latest quantum beams to clarify the hierarchical structure of the polymer layer adsorbed on an inorganic substrate, and to quantify the amount of the interfacial water accumulated at the interface between the polymer layer and substrate. The interfacial water is considered to cause bonding failure. As a result, the hierarchical structure of the adsorption layer within several nm from the interface was clarified by the neutron reflectivity (NR) method. It was found that the molecular chains within 1 nm from the interface were completely constrained on the substrate. Furthermore, we established a method to quantify the volume fraction of water in the interfacial region by NR under humidity conditions. Under high humidity over 85% RH, it was found that water with a maximum volume fraction of approximately 0.5 accumulates within 3 nm of the polypropylene/Si interface.

研究分野：高分子構造・物性

キーワード：高分子吸着層 中性子反射率 高分子ダイナミクス 量子ビーム 耐湿信頼性 ポリマー/フィラーナノ  
コンポジット 金属/樹脂接合材料

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

Society 5.0 で描かれているような、スマートでサステナブルな近未来社会の実現が声高に叫ばれている。このような社会を実現するためのキーテクノロジーの一つは、環境負荷を低減する機能性材料である。特に効率的なエネルギーマネージメントや、人とモノの移送を容易にするモビリティ社会の実現には、輸送機器の軽量化に資する構造材料の開発が急務である。

自動車では、100kgの軽量化により1km/L燃費が向上すると言われている。車体の軽量化は化石燃料の削減、二酸化炭素の排出抑制につながるだけでなく、電気自動車、燃料電池自動車の普及にとっても重要課題である。搭載する電池容量、モータ容量が大幅に低減できるからである。これまで軽量化は使われる鋼の高強度化によってはかられてきたが、限界を迎えている。そこで鋼以外の素材、アルミやマグネシウム合金、炭素繊維強化プラスチック、樹脂への変更が進められている。しかし特性、コスト面で単一の素材で置き換えることは現状では難しく、種々の素材の組み合わせ、マルチマテリアル化が進められている。

そこで最重要な技術が、異種材料を接合するための技術、「異種材料接合技術」である。経済産業省が2013年に始めた「革新的新構造材料等技術開発プロジェクト」においても、軽量素材と異種材料接合技術が並行して開発されている。同種材料の接合、たとえば金属/金属の接合においては、各種の溶接技術が発達している。一方、金属/樹脂間の異種材料接合技術は、多くの課題を抱えている。接着剤を介した接合であっても、樹脂と金属との直接接合であっても、界面での接合は基本的にはファンデルワールス力に負っている。最も強固な接合は金属、樹脂間に共有結合を導入することにより達成されるが、それは特殊な場合に限られるので、できるだけ強固な接合を実現するには、接合界面での水素結合をコントロールすることが重要である。すなわち金属表面の金属酸化物と樹脂中の官能基、たとえば水酸基やカルボキシル基との間で働く水素結合をマネージメントすることが必要になる。

また金属/樹脂接合の場合は、接合のまさに最界面でおこっていることを明らかにすることはもちろん、最界面とバルクとの間の遷移領域の理解も重要である。これは樹脂特有の階層構造の理解が、金属との接合の場合も重要であるということである。無機材料でも最表面から分子1個分程度の領域とバルクでは構造や物性が大きく異なることがわかっている。そこで表面同士が接合した最界面とバルクは切り分けた評価が必要である。しかし高分子である樹脂はその高分子性ゆえに分子一個分の領域が数nmから時に数十nmにおよぶ。そのため界面から数十nm程度の遷移領域の構造と物性が、バルクとも最界面とも異なる。故に金属との接合性には最界面とバルクだけではなく遷移領域の構造と物性、特に機械特性の理解が必要になる(図1)。

界面の遷移領域を端的に示す例は、無機基板上の高分子薄膜にみられる物理吸着層の形成である。例えばSi基板上にポリスチレン(PS)の薄膜を形成した後、熱アニールを長時間施した試料では、その後PSの良溶媒であるトルエンでいくら洗浄しても10nm厚程度の層が基板上に残る(S.Napolitano et al., *Nat. Commun.*2,260(2011).)。基板上に吸着したPS分子鎖は、熱アニールにより拡散し最安定状態で基板上に物理吸着するため剥がれにくくなるのであるが、この剥がれない領域は高分子がゆえに厚みを持つのである。さらに最近の研究ではこの吸着層内にも厚み方向の構造異方性があることがわかってきた(P.Gin et al., *Phys.Rev.Lett.*109,265501(2012).)。すなわち吸着層は遷移領域になっている。

金属/樹脂接合に関わるもう一つの課題は、高湿度下で界面での接着性が大きく低下することである。これはある意味、最界面での接着を水素結合に依存する金属/樹脂接合の宿命とも言えるが、水が界面に偏析することで界面の水素結合を切断するためと考えられている。しかし見た人はいない。界面を剥離した後いくら詳しく観察しても、その時には偏析した水はもうないのである。そこで界面での水の偏析を“その場”観察する技術が必要である。

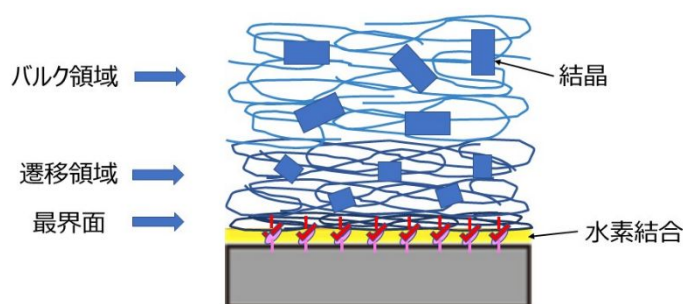


図1. 最界面から遷移領域、バルクに至る階層構造

### 2. 研究の目的

本課題では、信頼性の高い金属/樹脂間の接合技術開発のため、最先端の量子ビームを使って、接合界面での樹脂吸着層の階層構造を明らかにすることと、接合不良を引き起こす界面への水の偏析量を定量化する技術を開発することを目的にした。

### 3. 研究の方法

本研究では、中性子や放射光といった最先端の量子ビームを使った界面の階層構造の評価を

取り入れる。特に中性子と軟 X 線、1~4keV のエネルギーをもつテングー X 線と呼ばれる X 線を利用した反射率法を相補的に組み合わせる。

本研究では被着体である金属に、まず研磨した Si 基板を用いる。この被着体に樹脂層をスピンコート法やアプリケーション塗工などの方法により形成することで、量子ビームによる解析に最適な金属/樹脂界面を作る。本研究の第 2 の目的である、高湿度下で界面に偏析する水の直接観察には、中性子反射率(NR)を用いる。中性子を使えば、いわゆる重水素化ラベリング手法が使えるので、重水を使った高温高湿環境下で樹脂中や界面に吸着された水を見ることが出来る。界面への水の偏析量の定量化ができれば、水により水素結合が切れることで接合不良が発生するという仮説の証明、さらにその先の対策立案につながる。

#### 4. 研究成果

図 2a は Si 基板上に作製したポリビニルアルコール(PVA)膜の、各温度の重水中での NR 測定結果である[1]。図 2b は解析の結果としての、膜厚方向の散乱長密度(SLD)プロファイルである

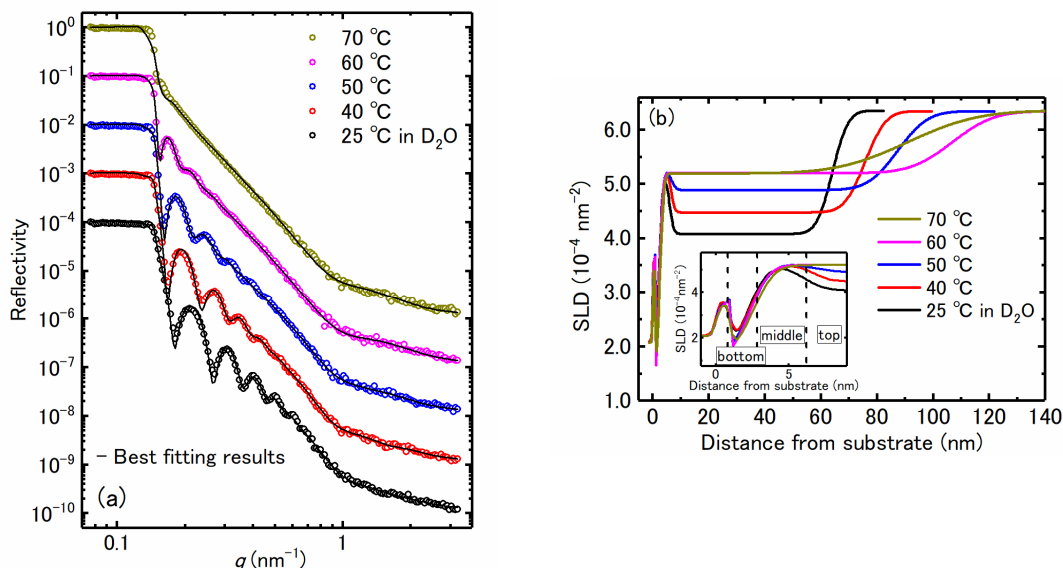


図 2. (a)Si 基板上の PVA 膜の重水中での中性子反射率測定結果、(b)3 層モデルによる解析結果

[1]. 界面から 2~3 nm の領域は SLD が小さく、PVA は親水性であるにもかかわらず、この領域は全く水を吸わないことがわかった。この原因は PVA 中の水酸基(-OH)が Si 基板表面のシラノール基と強く水素結合することで、分子鎖の運動性が凍結しているためと考えられる。水素結合による界面制御の可能性を見出したと言える。

図 3 は同じく Si 基板上に種々のアニール時間で作製したポリビニルアセテート(PVAc)吸着膜の、重水素化トルエン蒸気中で測定した NR プロファイルである。アニール温度は 130 とした。これを解析したところ、やはり界面から 1 nm 程度の領域にはトルエン分子は全く入らないことがわかり、界面から 1 nm 程度の領域は良溶媒分子すら入れないほど、分子鎖が基板に拘束され、運動性が低下していることがわかった[2]。

上記両試料については、軟 X 線反射率測定もおこなっており、現在詳細な解析を進めているが、界面と膜中の水素結合の違いを見出せると期待している。

高分子膜/Si 界面に偏析する水の定量化についても検討した[3]。ポリプロピレン(PP)膜/Si 基板試料の湿度下の NR 測定を実施した。調湿ガスは重水で作製している。温度は 25~85 である。各温度で湿度を上げていくと NR プロファイル中の  $1 \text{ nm}^{-1}$  あたりの反射率が上がっていくことがわかった。これは膜/基板界面に SLD の大きな重水が数 nm 程度偏析するせいである。湿度が上がれば上がるほど界面の水吸着量は大きくなった。相対湿度の関数として得られた水の吸着等温線は温度

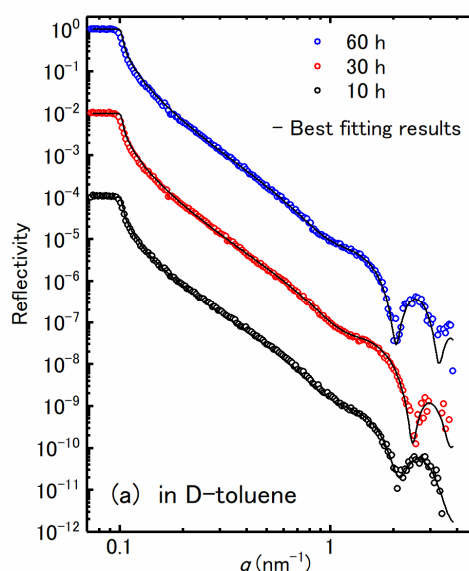


図 3. (a)Si 基板上の PVAc 膜の重トルエン蒸気中での中性子反射率測定結果

には依存しないことが分かった。これらの成果により、高分子/フィラーナノコンポジット材や金属/樹脂接合材の界面接着性向上に向けた設計指針や、耐湿信頼性の予想技術が得られたと考える。

#### 参考文献

- (1) **T. Miyazaki**, N. Miyata, H. Arima-Osonoi, H. Kira, K. Ohuchi, S. Kasai, Y. Tsumura, H. Aoki, “Layered Structure in the Crystalline Adsorption Layer and the Leaching Process of Poly(vinyl alcohol) Revealed by Neutron Reflectivity”, *Langmuir* **37**, 9873-9882 (2021).
- (2) **T. Miyazaki**, K. Shimokita, K. Yamamoto, H. Aoki, N. L. Yamada, N. Miyata, “Neutron Reflectivity on the Mobile Surface and Immobile Interfacial Layers in the Poly(vinyl acetate) Adsorption Layer on a Si Substrate with Deuterated Toluene Vapor-Induced Swelling”, *Langmuir* **36**, 15181-15188, (2020).
- (3) K. Shimokita, K. Yamamoto, N. Miyata, Y. Nakanishi, H. Ogawa, M. Takenaka, N. L. Yamada, **T. Miyazaki**, “Investigation of Interfacial Water Accumulation between Polypropylene Thin Film and Si Substrate by Neutron Reflectivity”, *Langmuir* **37**, 14550-14577 (2021).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Miyazaki Tsukasa, Shimokita Keisuke, Yamamoto Katsuhiko, Aoki Hiroyuki, Yamada Norifumi L., Miyata Noboru	4. 巻 36
2. 論文標題 Neutron Reflectivity on the Mobile Surface and Immobile Interfacial Layers in the Poly(vinyl acetate) Adsorption Layer on a Si Substrate with Deuterated Toluene Vapor-Induced Swelling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 15181 ~ 15188
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.0c03025	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Miyazaki Tsukasa, Miyata Noboru, Arima-Osonoi Hiroshi, Kira Hiroshi, Ohuchi Keiichi, Kasai Satoshi, Tsumura Yoshihiro, Aoki Hiroyuki	4. 巻 37
2. 論文標題 Layered Structure in the Crystalline Adsorption Layer and the Leaching Process of Poly(vinyl alcohol) Revealed by Neutron Reflectivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 9873 ~ 9882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01563	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shimokita Keisuke, Yamamoto Katsuhiko, Miyata Noboru, Nakanishi Yohei, Shibata Motoki, Takenaka Mikihiro, Yamada Norifumi L., Seto Hideki, Aoki Hiroyuki, Miyazaki Tsukasa	4. 巻 19
2. 論文標題 Neutron reflectivity study on the nanostructure of PMMA chains near substrate interfaces based on contrast variation accompanied with small molecule sorption	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Soft Matter	6. 最初と最後の頁 2082 ~ 2089
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sm01482c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 宮崎 司、山田 武	4. 巻 86
2. 論文標題 中性子による調湿環境下での高分子の構造とダイナミクス評価	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 化学工学	6. 最初と最後の頁 395 ~ 398
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 MIYAZAKI TSUKASA, YAMADA TAKESHI	4. 巻 76
2. 論文標題 Invitation to Soft Matter Neutron Scattering Studies	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sen'i Gakkaishi	6. 最初と最後の頁 P~180-P-184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2115/fiber.76.P-180	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimokita Keisuke, Yamamoto Katsuhiko, Miyata Noboru, Arima-Osonoi Hiroshi, Nakanishi Yohei, Takenaka Mikihiro, Shibata Motoki, Yamada Norifumi L., Seto Hideki, Aoki Hiroyuki, Miyazaki Tsukasa	4. 巻 38
2. 論文標題 Neutron Reflectivity Study on the Suppression of Interfacial Water Accumulation between a Polypropylene Thin Film and Si Substrate Using a Silane-Coupling Agent	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 12457~12465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.2c01599	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shimokita Keisuke, Yamamoto Katsuhiko, Miyata Noboru, Nakanishi Yohei, Ogawa Hiroki, Takenaka Mikihiro, Yamada Norifumi L., Miyazaki Tsukasa	4. 巻 37
2. 論文標題 Investigation of Interfacial Water Accumulation between Polypropylene Thin Film and Si Substrate by Neutron Reflectivity	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 14550~14557
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c02771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 宮崎 司
2. 発表標題 中性子反射率による調湿環境での高分子薄膜/Si界面の水の可視化
3. 学会等名 2021年度量子ビームサイエンスフェスタ
4. 発表年 2021年~2022年

1. 発表者名 宮崎 司
2. 発表標題 量子ビーム分析アライアンスの取り組み ~人材育成と中性子利用~
3. 学会等名 第21回中性子科学会年会
4. 発表年 2021年~2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 宮崎 司	4. 発行年 2022年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 4
3. 書名 月刊ファインケミカル3月号	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	竹中 幹人 (Takenaka Mikihiro)  (30222102)	京都大学・化学研究所・教授  (14301)	
研究分担者	山本 勝宏 (Yamamoto Katsuhiro)  (30314082)	名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授  (13903)	
研究分担者	青木 裕之 (Aoki Hiroyuki)  (90343235)	国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 J-PARCセンター・研究主幹  (82110)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------