

分子機能材料の特性劣化と評価方法に関する研究

電子技術課 寺澤 孝志 牧村 めぐみ 中川 由美

1. 緒 言

企業において異物の混入や製品の不具合によるラインの停止は深刻な問題であり、原因究明の迅速化が望まれている。製品の見た目の美しさや信頼性などの品質管理やクレーム対応は、各社のノウハウであり表に出ることは少ない。中小企業では信頼性の十分な確保まで手が廻らないのが現状である。工業技術センター機械電子研究所に2004-2006年までに持ち込まれた、有機系材料の赤外分光分析(IR分析)依頼は332件を数える。図1および図2にそれぞれ業界別、原因別のグラフを示す。業界別では、電子・機械業界(55%)が半数を占め、以下、化学薬品業界(33%)、プラスチック成型業界(8%)、食品・印刷業界(4%)である。原因別では、樹脂片(37%)が1/3以上を占め、以下、電子系材料の混入(19%)、生物由来(18%)、油脂の付着(14%)、化学薬品(9%)である。

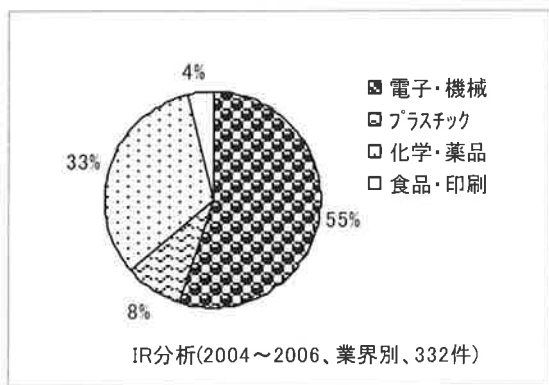


図1. 業界別のIR分析依頼件数

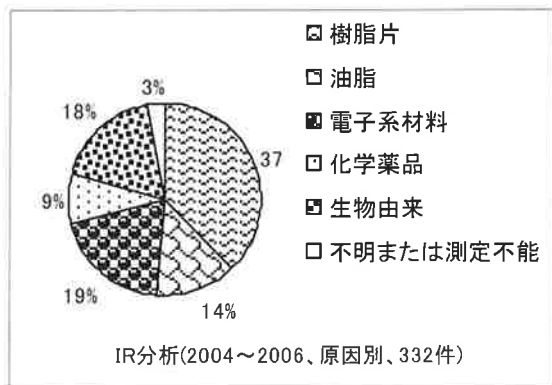


図2. 原因別のIR分析依頼件数

IRによる異物の分析は、数パターンに分類でき、代表的な材料について温湿度等の環境履歴と劣化の関係を

調べておくことは重要である。

(1)樹脂片・油脂は容易に確認できる。見栄え(着色、むら)や、混合物は難である。

(2)電子・機械業界での、部品の機能不良は、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリアクリルアミド(PAA)、成型モールド材料等である。PVA、PAAの用途は、高分子凝集剤、紙力増強剤、接着剤、塗料、分散剤、原油回収助剤、電気泳動ゲル等多岐に渡る。

(3)プラスチック成型業界、(化学)薬剤業界では、見栄え(着色、むら、やけ)や異物の混入が問題となる。

(4)生物由来としては、セルロース、角質、毛、藻などである。また、衣類からと考えられるものも多い。

本研究では、代表例として、(2)ではPVA、PAAと、耐熱性ポリマーであるポリアミド(PI)を、(3)では、糖をそれぞれ用い、温湿度等の履歴と劣化の関係を、赤外分光(IR)分析と原子間力顕微鏡(AFM)を中心に調べた。(1)、(4)は比較的容易に調べることが出来るので割愛した。

2. 実験方法

(1)試料作製

IR分析において、正確なデータを取るために金基板を用いた。金基板は、スライドガラス上に、クロム(Cr:膜厚10nm)と金(Au:膜厚20nm)を順次スパッタリングすることにより作製した。ついで、所定の濃度に調整した溶液をスピコート・乾燥、測定用試料とした。変色は、スライドガラス上に直接成膜後、紫外可視分光(UV-Vis)で確認した。

①Polyvinyl Alcohol [PVA, $(-CH_2CHOH-)_n$, n-500, WAKO製, 5%NMP溶液]

②N,N'-Methylenebis-(acrylamide) [MAA, $(CH_2=CHCONH)_2CH_2$, WAKO製, 5%NMP溶液]

③Polyimide(PI, TORAY製, 5%NMP溶液、キュア200°C1H)

④D(+)-Glucose[糖, $C_6H_{12}O_6$, $\phi 14 \times 3mm(500kgf/cm^2)$]

(2)温度湿度環境

温度湿度環境は、以下のとおりである。

①高温高湿試験槽(85°C-85%、espec製)

②高温試験槽(85°C、140°C、200°C、espec製)

IR、AFMは、100時間毎に測定した。

3. 実験結果と考察

図3に、PVAのIR結果を示す。①成膜乾燥後、②85°C-85%-1H、③200°C-1Hでは大きな変化は見られない。

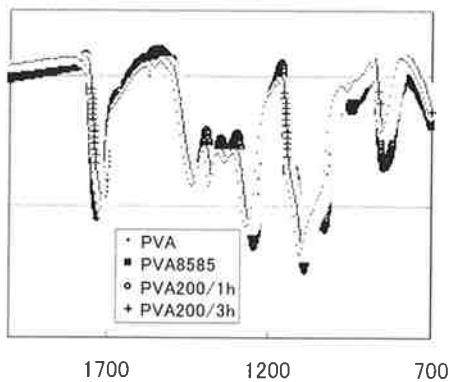


図3. PVA の IR 分析結果

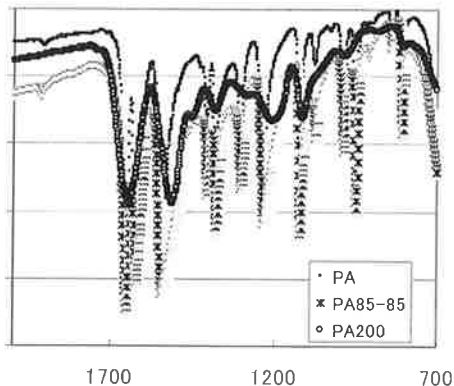


図4. MAA の IR 分析結果

④200℃-3H 後では、1731, 1711 cm^{-1} のピークが 1711 cm^{-1} に、1140, 1088, 1020 cm^{-1} のピークが 1093 cm^{-1} に収束し変化が見られた。データベース(Fluka)の PVA との一致率を調べたところ、①成膜乾燥(98.4%)、②85℃-85%-1H(98.5%)、③200℃-1H(97.3%)、④200℃-3H(94.9%)であった。85℃-85%-1H や 200℃-1H 程度では、変質は見られないが、200℃-3H 以降では顕著な変質が確認できた。原子間力顕微鏡(AFM)による観察から、表面粗さ Ra は、①成膜乾燥(0.70nm)、②85℃-85%-1H(1.06nm)、③200℃-1H(0.94nm)と、85℃-85%や 200℃-1H では表面が荒れる傾向が見られた。特に 200℃-1H では、面内で 50nm 程度の表面のうねりも観察された。また、④200℃-3H 後では、明らかな やけ(変色)が見られ、UV-Vis 分析で確認できた。

図4に、MAA の IR 結果を示す。①成膜乾燥後、②85℃-85%-1H 後では大きな変化は見られず、MAA の吸収チ

ャートである。③200℃-1H 後では、アミド結合の形成に関与する 1643, 1513 cm^{-1} のブロードなピークが現れる。データベースから指標としてポリアミドの代表例として Human skin(蛋白質)を選び、チャートの一致率を調べたところ、①成膜乾燥(54.9%)、②85℃-85%-1H(64.1%)、③200℃-1H(88.8%)であった。成膜乾燥や 85℃-85%-1H では、MAA は、メチル基を介したアクリルアミドのダイマーであるが、200℃-1H のような高温化では、ポリマー化が進行することが確認できた。AFM による観察(5 $\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$)からは、表面粗さ Ra は、①成膜乾燥(156nm)、②85℃-85%-1H(138nm)、③200℃-1H(120nm)と、85℃-85%や 200℃-1H では表面が平滑化する傾向が見られた。特に 200℃-1H では、繊維状のポリアクリルアミド(150nm \times 数 μm)の絡まりが観察され始めた。

ポリアミド(PI)では、①成膜乾燥後、②85℃-85%-1H 後、③200℃-1H 後では大きな変化は見られなかった。データベースの Polyimide との一致率を調べたところ、①成膜乾燥(81.1%)、②85℃-85%-1H(80.6%)、③200℃-1H(78.0%)であった。耐熱性樹脂であり、完全なイミド結合の形成は、300℃以上の温度が必要であり、薄膜では比較的低温でもイミド結合が形成される。今回の条件では、未反応のイミノ基が存在することが予想されるが、詳細については AFM 観察、温度パラメータを含め継続中である。また、糖についても同様に継続中である。

4. まとめ

本研究では代表的な異物として、ポリビニルアルコール(PVA)、メチレンビスアクリルアミド(MAA)選び、温度環境試験を実施しながら、IR、AFM、UV-Vis 等の分析機器でデータ収集を行った。その結果温度での変質や変色、表面粗さの変化を捉えた。

5. 課題

物質の変質、変色、薄膜の剥離等、電子部品や薬剤等の信頼性に関係する現象を捉えることが出来るので、PVA、MAA、PI、糖に絞り、長期環境試験、各種データの摺り合わせと蓄積を行う予定である。

キーワード： 温湿度環境試験、信頼性試験、IR 分析、UV-Vis 分析、AFM 観察

Characteristic Degradation of Molecule Functional Material and Research on Evaluation method

Takashi TERASAWA, Megumi MAKIMURA, Yumi Nakagawa

For enterprise, it is function of parts in which foreign body contamination and material degradation happen in cause, and it is observed badness of prosperity is serious problem. On representative material, it becomes guideline for efficiently coping that process for degradation is clarified with elapsed time. Analytical instruments such as IR, AFM, UV-Vis, while PVA, MAA, thermal environment test were carried out.