
走査型プローブ顕微鏡(SPM)による 塗膜表層の機能性評価に関する研究

Study on Functionality Assessment of Coating Film
by Applying Scanning Probe Microscope (SPM)



分析センター
第1部
原 義則
Yoshinori
Hara

Summary

Development of coating material having higher functionality often requires more advanced analytical technique to characterize behavior of coatings during some process deeply related to the functions. Scanning Probe Microscope (SPM) has been attracted a lot of attention in researches of polymer materials because of its unique advantage, measurement of local surface profile and other various characteristics under precisely controlled measuring environment. In this paper, SPM was adapted to assess a change of the surface profile during curing process of the coating, local distribution of various physical properties, and to visualize electro-conductivity. All those so far have been difficult to assess with ordinary analytical methods. Intensive research works, however, has made it possible to assess these characteristics by combining two or more measurement techniques. The physical properties on the surface affected by orientation of an additive during the curing process were clarified, and distribution of an electro-conductive filler in the coating was visualized.

要 旨

より機能性の高い塗料を開発するために、その機能に関わる現象に対する解析技術の高度化が求められている。測定環境を制御可能で、局所的な形状および種々の特性を評価できる手法として、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) が高分子材料など有機分野でも注目され始めている。本報では、このSPMの多様性を生かし、これまで評価できなかった塗膜硬化過程での表面形状変化や、塗膜表層の物性分布、そして導電性の可視化に関しそれぞれ評価手法について検討を行った。これらは複数の測定モードを組み合わせることにより評価可能であり、硬化過程での添加剤の表面配向による物性支配や、塗膜中の導電性フィラー分布を可視化することができた。

1. 緒言

近年の「商品の高付加価値・高機能化」の流れは更に加速を続けており、それは塗料分野においても例外ではない。塗料に対する高機能化への要求は、塗料・塗装に関わる諸現象に対する評価・解析技術の高度化への要求も伴うことになり、例えば従来レベル以上の高仕上り性塗料の開発要求に対しては、十分な分解能を有した仕上り性の定量的評価技術や塗着～塗膜形成過程での現象解析技術の開発も同時に求められている。この仕上り性の定量的評価技術に関しては、メタリックカラーの質感の定量手法^{1)~3)}や、広範囲の塗膜表面のナノメートル・オーダーでの平滑性評価技術⁴⁾等の開発が進められており、高仕上り性塗料の研究開発において重要な評価技術として適用されている。他方、現象解析については、仕上り性に寄与する特性として塗膜形成過程における粘弾性や界面張力の変化が重要になるが、平均化されたバルクの値ではなく、塗膜中の局所的な物性分布状態およびその変化を追跡しなければならないと考えている。しかし現段階では、まだ確立された解析技術は存在しない。

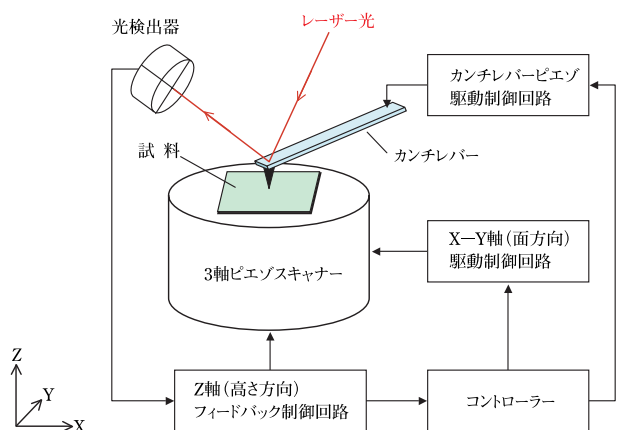


図1 原子間力顕微鏡 (AFM) の測定原理概略図

局所的な形状および物性を測定する手法としては、走査型プローブ顕微鏡 (SPM: Scanning Probe Microscope) が半導体分野を中心に使われており、生体試料や高分子材料など有機分野へも適用され始めている。SPMとは、先端半径10 nm以下の微小探針を用いて試料との間に作用する種々の物理量を検出し、探針を走査させて得られた物理量変化から表面形状や物性の画像化を行う顕微鏡の総称である。例えば、SPMの基本の一つである原子間力顕微鏡 (AFM: Atomic Force Microscope) は、探針-試料間に働く力を用いて試料の凹凸形状を画像化するものであり、その測定原理の概略を図1に示した。任意のパネ定数を持つカンチレバーの先端部に探針があり、これを試料表面と静的または動的に接触させた時の力を光てこ方式によりカンチレバーの静ひずみや振幅として検出する。得られた信号から試料-探針間の力が一定に保たれるようにピエゾスキャナーのZ軸 (高さ方向) をフィードバック制御しながら、XY軸

(面方向) を走査することにより、座標信号とフィードバック信号から試料表面の3次元形状を画像化している。

SPMは、測定環境を制御することにより常温の大気中のみならず、温度可変で真空中や液中、ガス雰囲気中で高分解能を維持したまま形状測定が可能であり、同時に硬さ、摩擦、磁性や電流等の物性の可視化もできる多様性を有している⁵⁾。

本報では、このSPMの多機能性を活かし、これまで不可能であった①熱硬化型塗料の塗膜形成過程での表面形状および物性評価や、②耐スクラッチ性にかかわる塗膜表層の特性評価、そして③導電性の可視化に適用した事例について述べる。

2. 実験

2.1 熱硬化型塗料の塗膜形成過程での表面形状および物性評価⁶⁾

表面調整剤の添加により塗膜平滑性が向上する塗料系において、その表面調整剤の作用メカニズムを明らかにするため、塗料硬化過程での表面形状と物性分布変化についてSPMによる解析を行った。

2.1.1 試料

熱硬化型モデル塗料として、樹脂成分にアミン付加変性エポキシ樹脂/多官能ブロック化イソシアネート、顔料成分に二酸化チタン/カーボンを用いたカチオン型電着塗料を作製した。表面調整剤には、この塗料系に添加した時に塗膜平滑性の向上に効果のあるポリエーテル系のものを用い、表面調整剤を未添加および添加したカチオン型電着塗料をそれぞれ試料とした。170℃、30分間で焼付硬化させた塗膜の平滑性を白色光干渉顕微鏡⁴⁾ (Veeco NT8000) で評価した。

2.1.2 硬化過程でのバルク粘弾性測定

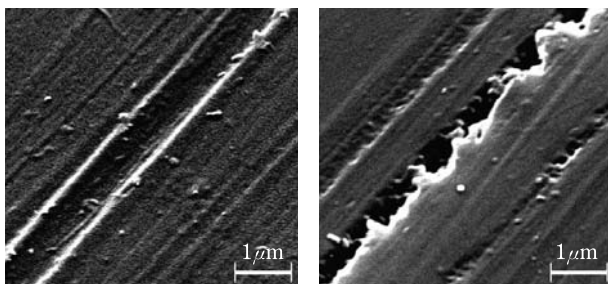
電着塗装により得た析出膜をかき取り、レオメーター (HAAKE RS-150) を用い、パラレルプレートセンサーで70℃から230℃までの動的粘弾性変化を評価した。[周波数: 1 Hz, 昇温速度: 5℃/min]

2.1.3 析出膜表面の形状・物性評価

温度制御型SPM (di NanoScope IVa) を用い、電着析出膜表面の熱硬化過程 (25~170℃) での表面形状・物性変化をタッピングモードAFMおよび位相イメージングにより解析した。タッピングモードAFMは、カンチレバーを励起振動させて試料表面に動的接触させて形状測定する手法で、その際のカンチレバーを振動させる電圧信号と実際の振動信号との位相の遅れを画像化したものが位相イメージである。位相の遅れは、試料表面の粘弾性や吸着性のような物性変化に高感度に応答するため、位相イメージを粘弾性・吸着性の分布像として評価した。

2.2 耐スクラッチ性に関わる塗膜表面層の特性評価

スクラッチにより塗膜が受ける傷の形態には、図2に示したように塑性変形による「凹み」傷と、脆性破壊による「削れ」傷があり、それぞれ塗膜の応力-ひずみ特性の線形性および凝集力に依存する⁷⁾。一般に、塗膜表面層の物性はバルクと異なると考えられているので、塗膜表面層の線形性や凝集力を評価しなければならない。本報では、耐スクラッチ性に関わる塗膜表面層の特性評価を印加荷重の小さいSPMで適用可能な手法について検討を行った。



(a) 塑性変形タイプ (b) 脆性破壊タイプ

図2 代表的なスクラッチ傷のSEM像

2.2.1 試料

アクリル/イソシアネート硬化型ウレタン樹脂を使用し、モデルクリヤー塗膜とした。スリップ性を付与するために、オレフィン系添加剤を用いた。

2.2.2 塗膜表面層の弾力性評価

スクラッチ時の圧縮負荷により塗膜表面層は変形し、負荷が取り除かれた後に弾性変形した部分は回復するが、塑性変形に至った部分は残存して「凹み」傷となる。従って、塗膜表面層の弾性と塑性の割合、いわゆる弾力性(回復性)が耐スクラッチ性の重要な特性の一つとなる。そこで、SPMのナノインデンテーション機能を用いて一定荷重の押し込みで圧痕を付与し、経時で形状測定を行い、圧痕の深さ変化から塗膜表面層の弾力性(回復性)を評価した。ナノインデンテーション機能は、標準のAFMカンチレバーよりもバネ定数の大きなステンレス製カンチレバーにマウントしたダイヤモンド製探針で試料表面に押し込み試験を行い、その探針を用いて圧痕形状を高分解能で測定することができる。今回は90 μNで押し込み試験を行い、1時間後の圧痕深さの回復性を評価した。

2.2.3 塗膜表面層の吸着性評価

図2(b)に示した「削れ」傷のエッジが鋸刃状になっていることから、スクラッチ時に塗膜表面層は大きなせん断変形を受けて脆性破壊に至ると考えられる。塗膜表面層にスリップ性を付与することは、スクラッチ時のせん断変形を小さくして「削れ」傷の発生を抑制するための有効な手段の一つである。そこで、塗膜表面層のスリップ性を吸着性と摩擦特性の分

布状態として評価した。

吸着性は、SPM探針と試料表面との力学的相互作用を表すフォースカーブから評価を行った。フォースカーブ測定の概略を図3に示した。①カンチレバーを試料表面へ近づける。②探針が試料表面と接触する。③探針で試料表面を押し込み、カンチレバーがたわむ。④カンチレバーを試料表面から離す方向に動かす。カンチレバーのたわみが少なくなる。⑤さらにカンチレバーを試料表面から離す方向に動かし試料表面の位置からも離れるが、探針が試料表面に吸着されてカンチレバーが逆側にたわむ。⑥試料表面から離れるほどカンチレバーのたわみが大きくなり、それによる力が吸着力に勝ったポイントで探針が試料表面から外れてカンチレバーのたわみが無くなる。

②-③あるいは④-⑤の傾きはカンチレバーのバネ定数であり、試料表面の位置②から探針が試料表面から外れた位置⑥までの距離との積が吸着力に相当する。タッピングモードAFMにより塗膜表面形状を測定後、任意の場所でのフォースカーブを測定して吸着性の分布を解析した。

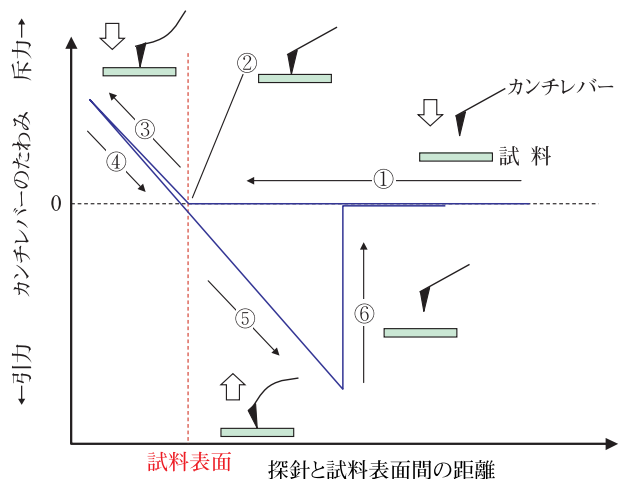


図3 フォースカーブ測定の概略図

2.2.4 塗膜表面層の摩擦特性評価

次に、塗膜表面層のスリップ性を摩擦特性の分布状態として評価した。摩擦特性分布の評価には、水平力顕微鏡(LFM: Lateral Force Microscope)を適用した。LFMは、静的な触圧を一定に保ちながら表面形状を測定するコンタクトAFMの一種で、試料表面を走査している方向のカンチレバーのねじれも同時に計測する測定モードである。カンチレバーのねじれは試料表面の摩擦特性によって増減し、摩擦係数の大きな面上では大きなねじれを生じる。これをマッピングすることにより、表面形状と同時に摩擦特性分布を得ることができる。

2.3 導電性の可視化

導電性カーボンの添加による塗膜の導電性発現メカニズム解明のため、SPMによる導電性の可視化について検討を

行った。

2.3.1 試料

樹脂成分が変性オレフィン樹脂/メラミン樹脂、顔料成分が二酸化チタンから成るモデル塗料に、導電性カーボン添加の有無の系をそれぞれ試料とした。

2.3.2 塗膜の電気的特性評価

電場の中での試料表面近傍の電気力勾配の分布を測定する手法と、電位差を与えた試料表面に探針を接触させて直接電流を測定する手法、各々を用いて塗膜の電気的特性を評価した。

前者は電気力顕微鏡 (EFM: Electric Force Microscope) と呼ばれるもので、同じ領域を2回走査して形状と電気力勾配を測定する。まず1回目の走査でタッピングモードAFMにより表面形状を計測し、2回目は得られた表面形状から一定距離リフトアップした位置に制御して走査する。この時、カンチレバーは試料表面には接触せずに励起振動しており、試料には一定電圧が印加される。試料に電気的特性の異なる局所的な領域が存在すれば、電場は不均一となり、導電性の探針に作用する電気力が変化するために位相にズレが生じる。この2回目の走査での位相をマッピングすることにより、試料表面の電気的特性の分布像が得られる。本検討では、印加電圧を12 V、探針のリフト距離を25 nmとした。

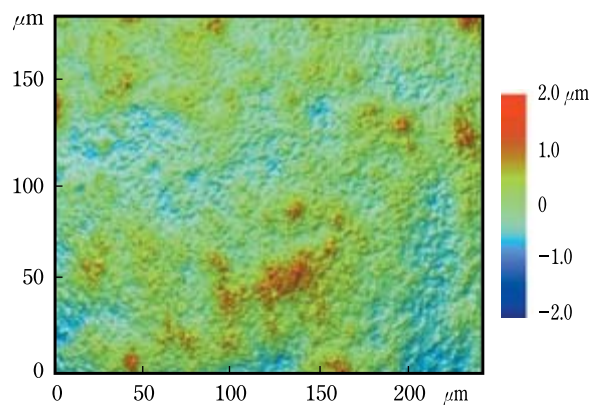
後者のコンダクティブ原子間力顕微鏡 (C-AFM: Conductive Atomic Force Microscope) は、導電性の探針を使用してコンタクトAFMで表面形状を測定しながら、探針と試料間に一定のバイアス電圧を印加して、探針からの電流値を計測・画像化する手法である。本検討では、印加バイアス電圧を1.0 Vとした。

3. 結果および考察

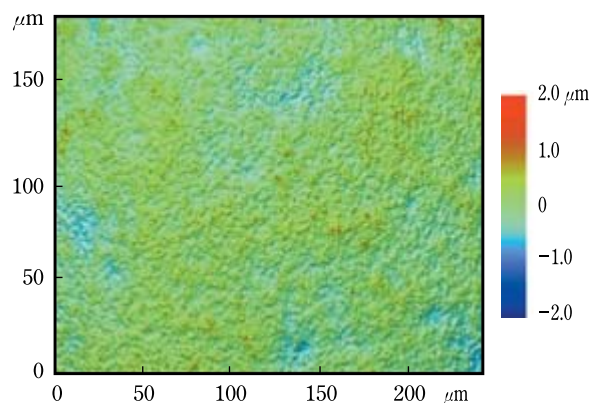
3.1 電着塗膜硬化過程での表面形状および物性評価

図4に白色光干渉顕微鏡による硬化電着塗膜の表面形状を示し、これをフーリエ変換して得られたパワースペクトルを図5に示した。表面調整剤添加により、短い波長領域の凹凸形状に差はないが、15 μm 以上の波長領域での平滑性が向上していることが判った。電着析出塗膜バルクの動的粘弾性の温度変化を図6に示した。表面調整剤添加の有無による差は認められず、平滑性についてバルク物性からでは表面調整剤の効果を評価できないことが判った。

電着析出塗膜表面の25 $^{\circ}\text{C}$ から170 $^{\circ}\text{C}$ までの熱硬化過程でのタッピングモードAFMによる表面形状像および位相像の変化を図7~図8に示した。試料表面の弾性率が低い(軟質)領域では、カンチレバーを励起振動させる駆動信号と応答振動信号との位相が遅れ、位相像には暗色域として表される。図7に示した表面調整剤未添加系では、25 $^{\circ}\text{C}$ から50 $^{\circ}\text{C}$ で形状が変化しており、70 $^{\circ}\text{C}$ になると位相像にひび割れたような軟質化した領域が現れている[図7(a)~(c)]。



(a) 表面調整剤：未添加



(b) 表面調整剤：添加

図4 硬化電着塗膜の表面形状

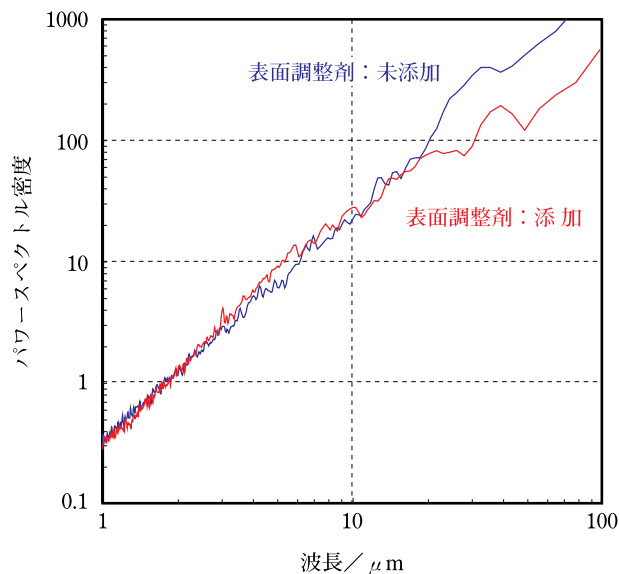


図5 硬化塗膜表面形状のパワースペクトル

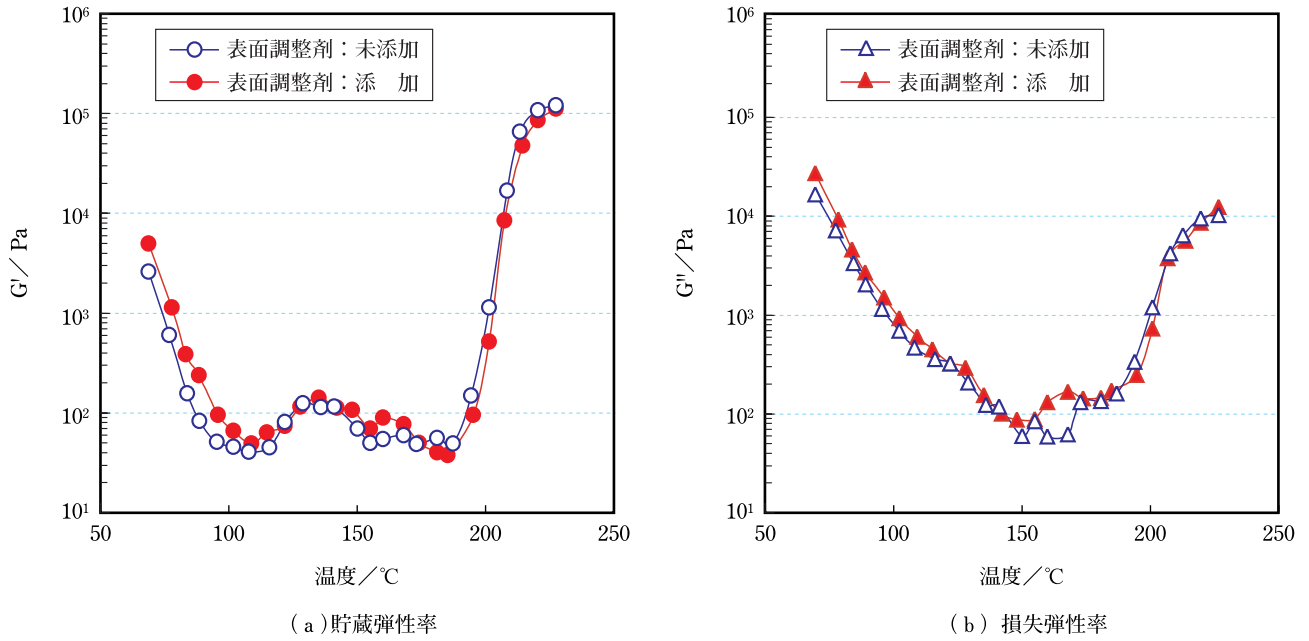


図6 電着析出塗膜の動的粘弾性の温度依存性

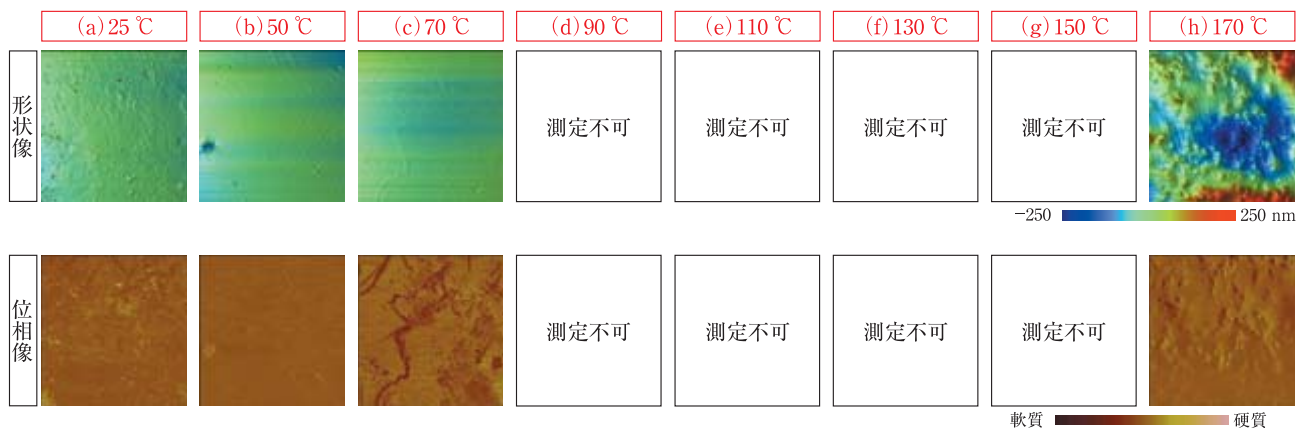


図7 表面調整剤未添加系析出塗膜の硬化過程のタッピングモードAFM像 [測定領域：50×50 μm]

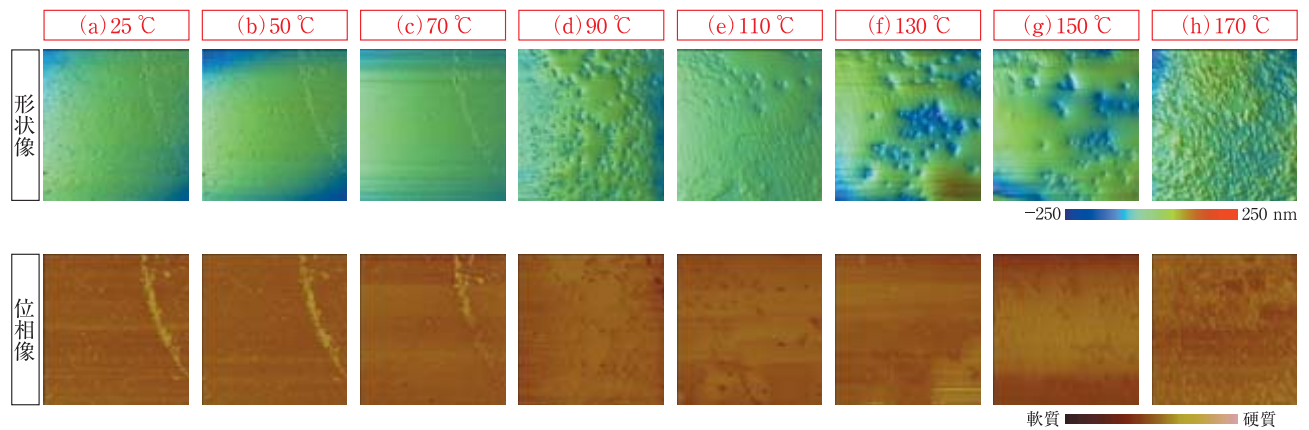


図8 表面調整剤添加系析出塗膜の硬化過程のタッピングモードAFM像 [測定領域：50×50 μm]

これは、約 50 °C で表面の熱流動が起こり始め、その後局所的に軟質・流動化することを示している。また、90 ~ 150 °C において表面形状を測定することができなかった [図 7(d) ~ (g)]。これは図 6 に示したバルク粘弾性特性から、この温度域では最もフローした状態で粘性支配になっており、試料表面の粘性が高く、一定触圧で表面走査しているプローブが吸着されたためと考えている。一方、図 8 に示した表面調整剤添加系では、この温度範囲では形状、物性とも変化せず [図 8(a) ~ (c)]、90 °C になって形状変化することから、表面の流動開始温度が高くなっていることが判り、この時の位相像から比較的均一に流動していると考えられた [図 8(d)]。さらに 170 °C まで表面形状は変化しており、90 ~ 150 °C の温度域で表面は流動し続けていることが判った [図 8(e) ~ (h)]。表面調整剤未添加系と同じバルク粘弾性を示したが、未添加系と異なり、本温度範囲で表面形状の測定が可能であったのは、この添加剤が表面配向してバルクより表層物性を低極性化、高弾性 / 粘性比 (G'/G'') に制御しているためと考えられる。この表面粘弾性の効果は、170 °C で架橋反応が進み、弾性支配の膜となった未添加系試料が再び形状測定可能になる結果 [図 7(h)] からも示唆される。

170 °C での表面形状の粗さも明らかに表面調整剤添加系の方が小さいことが確認でき、SPM による表面形状・位相像の温度制御測定により、塗料の塗膜形成過程の現象追跡が可能であることが判った。

3.2 耐スクラッチ性に関わる塗膜表層の特性評価

3.2.1 塗膜表層の弾力性評価

モデル塗膜のナノインデンテーション測定による荷重-押し込み深さ曲線を図 9 に示した。表層 1 μm 未満の塗膜硬度を評価できることが判る。これより最大荷重での押し込み深さと、除荷時の残留深さを求めることができ、さらにタッピングモード AFM により圧痕の形状を経時で測定することにより傷の回復性を評価することができる (図 10)。本手法による傷回復性の評価例を図 11 に示した。塗膜 A の方が塗膜 B に比べ最大荷重時の押し込みが深いので表層は軟質であるが、1 時間後の圧痕の深さは逆に浅くなっていることから、こちらの塗膜の方が表層の傷回復性に優れていることを明らかにすることができた。

3.2.2 塗膜表層の吸着性および摩擦特性評価

スリップ性付与のためオレフィン系添加剤を配合したモデルクリヤー塗膜の表面形状像をタッピングモード AFM により測定した (図 12)。1 μm 未満のドメインを持つ成分がほぼ均一に存在しており、添加剤を配合していない塗膜表面からはこれらのドメインが認められなかったことより、これらが添加剤由来であることが判った。スリップ性の評価の一つとして、フォースカーブ測定により、このドメイン領域 (島成分) と塗膜表面の一般領域 (海成分) との吸着性の比較を行った。図 12 (b) 中に示した A 点と B 点の 2 点でのフォースカーブ

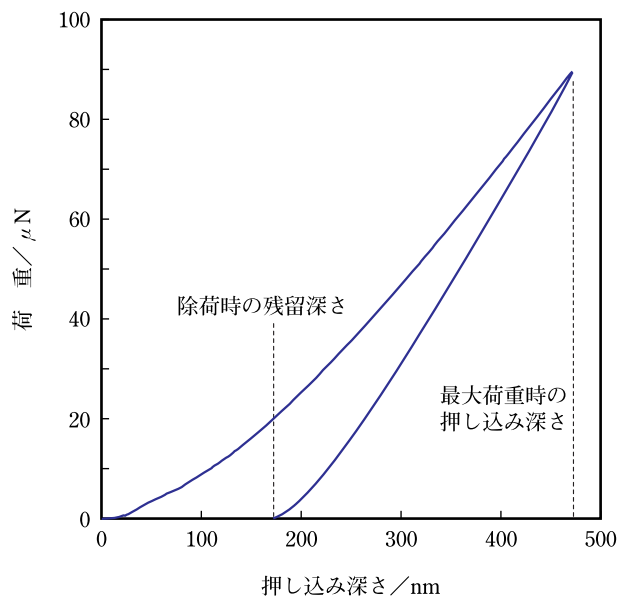


図 9 ナノインデンテーション機能による塗膜の荷重-押し込み深さ曲線

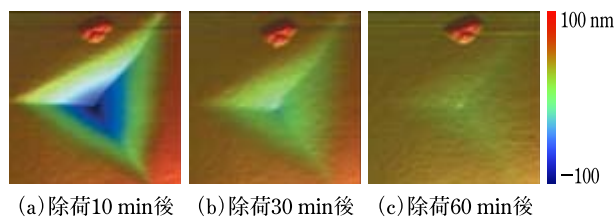


図 10 ナノインデンテーションによる圧痕形状の経時変化 [測定領域: $1.25 \times 1.25 \mu\text{m}$]

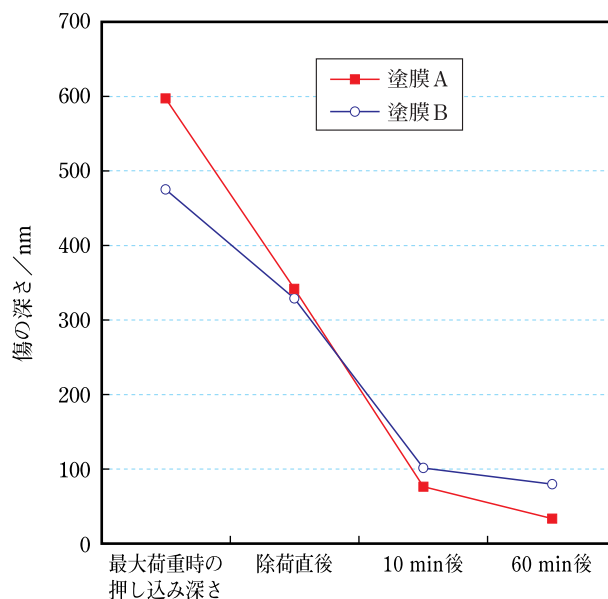
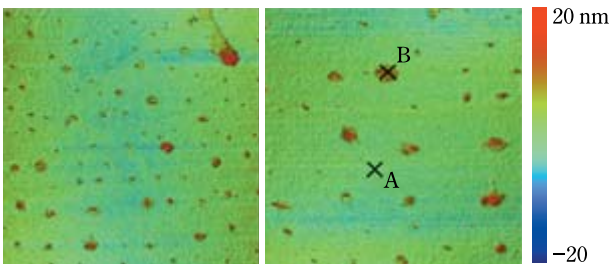


図 11 塗膜表層の傷回復性

により比較した結果を図13に示した。島成分(B)の方が、表面に吸着した探針の引き離される位置が低い(引き離す力が弱い)ため、海成分(A)よりも吸着性が低いことが判った。

次に摩擦特性の分布を評価するために、島成分(B)領域周辺のLFM測定を行った(図14)。塗膜の一般領域と比較して、明らかにドメイン領域の摩擦係数が低くなっていることが判った。

タッピングモードAFM、フォースカーブ、そしてLFMにより、本モデルクリアー塗膜には、吸着性と摩擦係数の低い添加剤由来成分が微小ドメイン構造を形成して表面配向していることを明らかにすることができた。



(a)測定領域：10×10 μm (b)測定領域：5×5 μm

図12 オレフィン系添加剤配合クリアー塗膜の表面形状

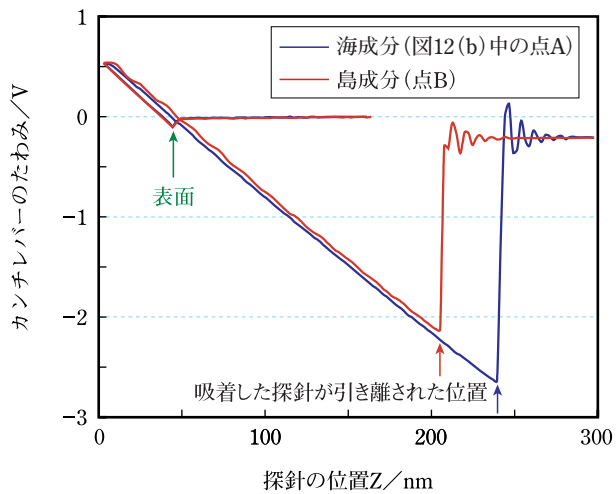


図13 フォースカーブ

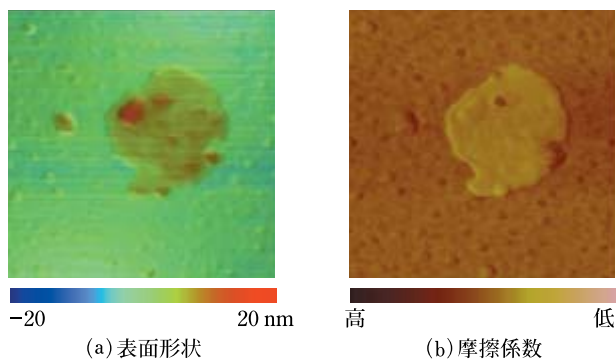


図14 LFMによる塗膜表面の形状と摩擦特性分布 [測定領域：1×1 μm]

3.3 導電性の可視化

導電性カーボン添加の有無についてモデル塗膜のEFMによる表面形状および電気力勾配像を図15に示した。導電性カーボンを添加していない系は導電性を示さないため、電気伝導の不均一さによって生じる電気力勾配像にはコントラストが得られない [図15(a)]。対して、導電性カーボンを添加した系は、表面形状の凹凸が大きくなり、電気力勾配の大きい(導電性の高い)領域が局所的に凝集していることが判った [図15(b)]。これは、塗膜表層での実際の導電性に寄与しているカーボン粒子の分布を表していると考えた。

図16に、C-AFMによる表面形状および電流分布像を示した。電流分布像は、試料塗膜を経て探針と基材間の電流値をマッピングした図であり、これは膜厚方向の導電経路を鳥瞰した像に相当すると考えた。導電性カーボンを添加した系の電流分布像には、電流値の比較的大きい微小な点が散在していることから、膜厚方向の導電経路は細線状につながり分布していると考えられる。

EFMから塗膜表層の導電性に関する情報を、C-AFMから膜厚方向の導電性に関する情報をそれぞれ得ることがで

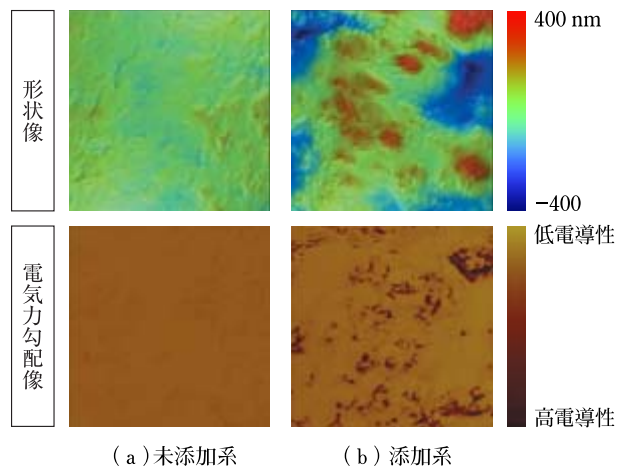


図15 導電性カーボン添加有無の塗膜のEFMによる表面形状と電気力勾配像 [測定領域：5×5 μm]

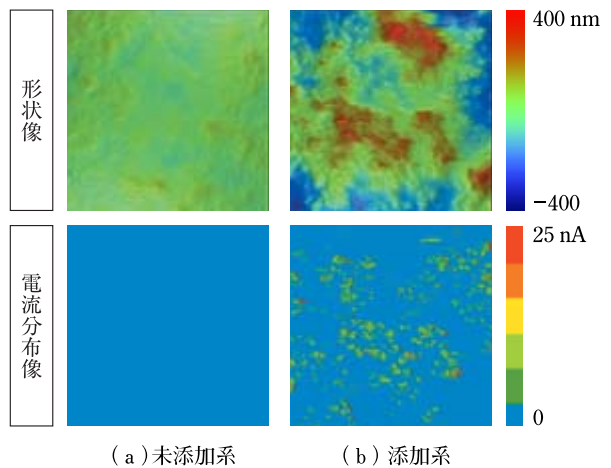


図16 導電性カーボン添加有無の塗膜のC-AFMによる表面形状と電流分布像 [測定領域：5×5 μm]

きた。これらから試料塗膜の導電経路を考察すると、図17に示したように、導電性カーボンが膜厚方向には数珠状に連なり、表層に凝集しているものと繋がっているモデルが考えられた。

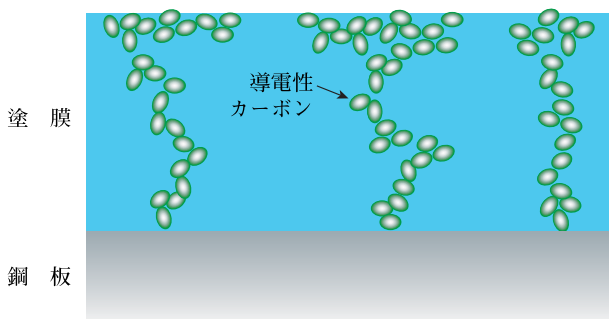


図17 導電性カーボン添加塗膜の導電経路モデル図

4. 結 論

走査型プローブ顕微鏡 (SPM) の多様性を活かし、これまで評価できなかった熱硬化型塗料の塗膜形成過程での表面形状および物性評価や、耐スクラッチ性に関わる塗膜表層の特性評価、そして導電性の可視化への適用検討を行った。

タッピングモード原子間力顕微鏡 (AFM) による表面形状・位相像の温度制御測定により、塗料の塗膜形成過程の現象追跡が可能であることが判った。

AFMでモルフォロジーを評価し、任意の領域の吸着性・摩擦特性をフォースカーブおよび水平力顕微鏡 (LFM) で評価することにより、耐スクラッチ性に関わる塗膜表面のスリップ性を解析できることが判った。

電気力顕微鏡 (EFM) から塗膜表層の導電性に関する情報を、コンダクティブAFM (C-AFM) から膜厚方向の導電性に関する情報をそれぞれ得ることで、塗膜の導電性を可視化できることが判った。

今後、仕上り性(平滑性)・導電性等の塗膜のマクロな機能性とSPMで解析可能なマイクロ領域で起こる現象との関連について詳細に検討を進めていく。

参考文献

- 1) 野村英治、平山 徹：塗料の研究、**132**、22 (1999)
- 2) 五十嵐浩史、竹内 徹：塗料の研究、**144**、21 (2005)
- 3) 川口洋一、高橋輝好、山長 伸：塗料の研究、**145**、14 (2006)
- 4) 杉浦一俊：塗料の研究、**148**、2 (2007)
- 5) 安武正敏：J. Jpn. Soc. Colour Mater., **79**[5], 210 (2006)
- 6) 原 義則、中井 昇：2006年度色材研究発表会講演要旨集、72-73 (2006)
- 7) Y.Hara, T.Mori, T.Fujitani, Prog. Org. Coat., **40**, 39 (2000)