

[研究報告]

1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオレート によるリン青銅表面形成皮膜の構造と特性*

佐々木英幸**、小林伊智郎***、於本立也***、森邦夫****

1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオレート(TTN)水溶液処理でリン青銅表面に形成されるトリアジンチオール銅塩皮膜の構造と特性について検討した。皮膜構造は処理条件によって変化し、TTN濃度 $2\text{mol}/\text{m}^3$ 以上または処理時間120s以上ではトリアジンチオール銅塩が金属表面に緻密に平行配向した。また、金属との界面で生じた電気二重層によって皮膜内に正の空間電荷が広がり電子密度の低い状態にあることも明らかになった。

キーワード：トリアジンチオール、射出成形、接着、リン青銅

Characteristics and Structure of Films Formed on Surface of Phosphor Bronze Plates Treated with 1,3,5-Triazine-2,4-Dithiol-6-Sodium Thiolate

SASAKI Hideyuki, KOBAYASHI Ichirou, OMOTO Tatsuya and MORI Kunio

Characteristics and structure of triazine cuprous thiolate films formed on phosphor bronze (PB) plates treated with 1,3,5-triazine-2,4-dithiol-6-sodium thiolate (TTN) aqueous solution were investigated. The structure of the film has changed depending on treatment conditions. In the case of TTN concentration of $2\text{mol}/\text{m}^3$ or more or treatment time of 120s or more, triazine cuprous thiolate in the film exactly orientated parallel to surface of the metal. It was also found that a positive space charge causes low of an extension electronic density with the electric double layer caused in the interface with the metal in the film.

keywords: triazine thiol, injection molding, adhesion, phosphor bronze

1 緒 言

著者らは1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオール-6-ナトリウムチオレート(TTN)水溶液で処理した銅合金が射出成形でプラスチックと直接接着できることを報告してきた¹⁾⁻⁶⁾。この接着は銅合金上に形成したトリアジンチオール銅塩(TT-Cu)皮膜とプラスチック中の官能基との間の化学結合形成と考えられるが、TTN水溶液の濃度、浸せき処理時間によって接着強度が大きく変化した。接着強度に及ぼすTTN処理の各要因を分散分析した結果は、TTN濃度0.02%以下、浸せき時間5分以下で高い接着強度が得られることを示した^{1),2)}。このように銅合金上に形成されるTT-Cu皮膜は処理条件によってその構造や反応性が変化すると予想される。金属上でのトリアジンチオール化合物の皮膜形成に関しては、各種の6-置換-1,3,5-トリアジン-2,4-ジチオールのナトリウム塩(RTDN)水溶液による各種金属表面での造膜反応について検討した森らの報告がある⁷⁾。この報告では、置換基のアルキル鎖の炭素数が10以下の場合、表面で生成したTT-Cuが金属内

部に向かって拡散し皮膜が成長することを示した。しかし、TT-Cu自体が生成する機構や拡散機構、皮膜内構造、皮膜の物理的・化学的性質については十分解明されていない。このような皮膜の構造や特性を明らかにすることは、この皮膜を接着に利用する上で必要不可欠である。

本研究では、TTNによってリン青銅表面に形成されるTT-Cu皮膜の構造とその表面特性をフーリエ変換赤外線分光分析及びX線光電子分光分析法を用いて検討した。

2 実験方法

2-1 材料及び試薬

TTNは市販品をメタノールで精製し用いた。その他の特級試薬及びリン青銅板(50×25×0.5mm, JIS C 5191, Cu;93.5%, Sn;6.3%, P;0.2%)は市販品を用いた。リン青銅板はアセトンで30~60分間超音波脱脂洗浄し、10%硫酸に室温で1分間浸せき後、蒸留水で繰り返し洗浄したのちメタノールで洗浄し60℃温風で乾燥した。次いで所定濃度、所定温度のTTN水溶液に所定時間浸せきしたの

* 金属とプラスチックの一体成形技術に関する研究(第9報)

** 化学部(現在企画情報部)

*** (有)トーノ精密

**** 岩手大学工学部

ち、蒸留水で洗浄を繰り返し、メタノール洗浄後60 温風で乾燥し試料とした。

2-2 トリアジンチオール銅塩の作成

皮膜のモデル化合物としてトリアジントリチオール三銅(1)塩(TT-3Cu(1))を合成した。TT-3Cu(1)は塩化第一銅0.297g(3mmol)をアンモニア水(1+1)100mlに溶解しこれに塩酸ヒドラジン0.3gを加え、窒素気流中で30分攪拌後窒素を通したままTTN 0.199g(1mmol)を溶解した水溶液30mlを攪拌しながら徐々に滴下し作成した。TT-3Cu(1)塩の沈殿は濾過し濾液中の塩素イオンが硝酸銀で確認されなくなるまで洗浄した後真空乾燥した。乾燥したTT-3Cu(1)塩は元素分析を行った結果、N;11.3%, S;26.0%, Cu;52.6%であり理論値(N;11.52%, S;26.36%, Cu;52.24%)とほぼ一致していることを確認した。

2-3 分析及び測定

TTN処理試料表面に形成された皮膜厚さはエリブソメーター(溝尻工学工業所製)で測定した。また処理試料はフーリエ変換赤外線分光光度計(FT-IR;日本分光(株)製8900)、X線光電子分光分析装置(XPS;アルバック・ファイ(株)製5600Ci)で表面分析を行い、原子間力顕微鏡(AFM; (株)島津製作所製)で表面観察した。FT-IRスペクトルはアセトン脱脂、10%希硫酸浸せき洗浄した銅合金板をリファレンスとして反射吸収法で測定した。XPSスペクトルは表面汚染の炭素を基準(284.8eV)として補正した⁶⁾。TTN処理中の自然電位はポテンショスタット((有)日厚計測製NPGS-305)で飽和カロメル電極を基準電極として測定した。TTN処理試料のSK X線強度は蛍光X線分析装置(理学電機工業(株)製システム3270)で測定した。

3 結果と考察

TTNで処理した銅合金板上にTT-3Cu(1)塩を成分とする皮膜が形成されることは既に報告した²⁾。また、この皮膜はTTN濃度や処理時間によってその表面形態が膜状から粒子凝集状に変化することも示した⁶⁾。このことは処理条件によって皮膜内のTT-3Cu(1)塩の高次構造が異なることを示唆する。

Fig.1は浸せき処理時間によるTT-Cu皮膜のFT-IRスペクトルの変化を示す。1450cm⁻¹付近のトリアジン環骨格振動ピークは、処理時間60sまでは低波数側に1400~1430cm⁻¹にかけてなだらかなショルダーを有するピーク形状であるが、120s以上ではこのショルダーがなくなり逆に高波数側の裾野が1600cm⁻¹近くまで広がりに1500cm⁻¹付近にショルダーが出現する。ピーク形状が変化する原因は結晶構造の変化やTT-3Cu(1)のパッキング状態の違いなどが考えられる。パッキング密度や結晶構造の変化によるピークシフトあるいはピーク形状の変化は高分子材料でよく見られる⁹⁾。ポリエチレンではパッキング密度が高くなるとCH伸縮振動や横ゆれ振動が高波数側にシフトすることが知られている¹⁰⁾。TT-Cu皮膜の場合も同様に処理時間が長くなると高密度化、結晶化が進行する

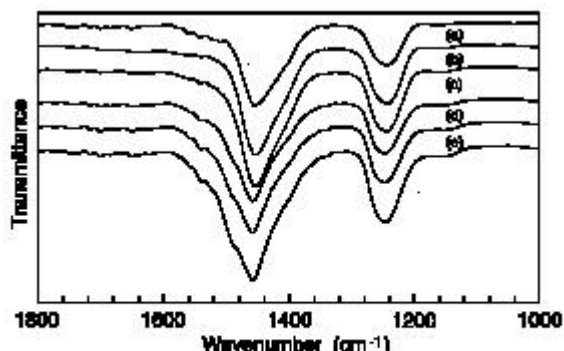


図1 リン青銅板上のTT-Cu皮膜の処理時間によるFT-IRスペクトル変化
処理時間: (a), 10s; (b), 30s; (c), 60s; (d), 180s; (e), 300s; (f), 600s. TTN濃度: 0.8mol/m³. 処理温度: 50°C.

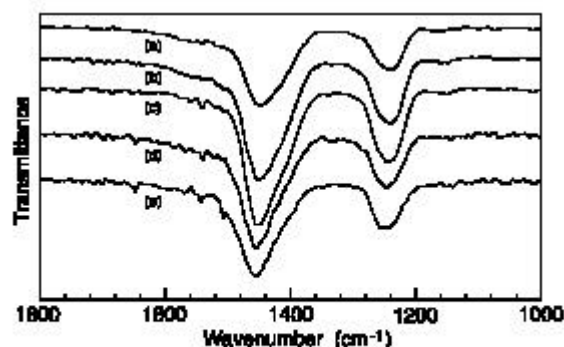


図2 TTN濃度によるリン青銅板上のTT-Cu皮膜のFT-IRスペクトル変化
TTN濃度: (a), 0.5mol/m³; (b), 0.8mol/m³; (c), 1.0mol/m³; (d), 2.0mol/m³; (e), 5.0mol/m³. 処理時間: 10s. 処理温度: 50°C.

と考えられる。

Fig.2はTTN濃度によるTT-Cu皮膜のFT-IRスペクトル変化を示す。TTN濃度が2mol/m³以上になると処理時間を長くした場合と同様のピーク形状変化が観察され、皮膜の高密度化、結晶化が伺われる。また、処理濃度が高くなるに従いピーク強度が小さくなることも認められる。このことは処理濃度が高くなるとTT-Cu皮膜成長が遅くなるかあるいは皮膜内のTT-3Cu(1)が次第に金属表面に平行に配向することを示唆する。

そこでこのことを確認するために、TT-Cu皮膜厚さと反射吸収法(RA)によるトリアジン環骨格振動のIR吸光度及び皮膜のSK X線強度の関係について検討した結果をFig.3に示す。RAIRでは入射光に平行な双極子モーメントを持った分子すなわち金属表面に対して垂直な分子が入射光と最も相互作用し、平行に配向した分子は作用しないため垂直な分子は高いピーク強度を示すが、平行になるに従いピーク強度が小さくなる¹¹⁾。またS-K X線強度は、皮膜厚さがせいぜい200nm程度でありマトリックスの吸収励起効果をほとんど無視できるため、皮膜中のトリアジンチオールの絶対量に比例する¹²⁾と考えてよい。X線強度は全般に0.8mol/m³で処理した試料の方が5mol/m³の試料よりも低いことがわかる。このことは、同じ膜厚でも5mol/m³処理試料の方がTT-3Cu(1)の絶対量が多いことを示し、TT-Cu皮膜の密度が高いことを支持する。一方、IR吸光度は5mol/m³で処理した試料の方が小さい。このことは、5mol/m³処理試料では0.8mol/m³処理

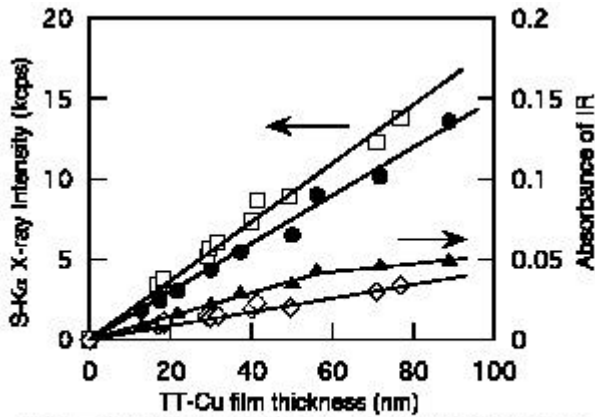


図3 TT-Cu皮膜のIR吸収強度及び S-K α X線強度と皮膜厚さの関係
IR吸収バンド: 1450cm⁻¹トリアジン環の伸縮振動
TTN濃度: (●, ▲), 0.8mol/m³; (□, ◇), 5mol/m³;
処理温度, 60°C.

表1 TTN処理リン青銅板表面のTT-Cu皮膜の元素組成比

処理条件		元素組成比 (at%)					
TTN濃度	処理時間	C*	N	S	O	Cu	Sn
0.8 mol/m ³	10s	30.2	18.8	18.6	4.7	27.3	0.4
0.8 mol/m ³	300s	31.6	21.1	21.6	2.0	23.9	-
5 mol/m ³	10s	30.8	15.6	15.7	5.7	22.4	-

*Cには表面汚染炭素も含まれる。

表2 TTN処理リン青銅板表面のTT-Cu皮膜構成元素の内殻準位電子結合エネルギー

処理条件		結合エネルギー (eV)				
TTN濃度	処理時間	C1s	N1s	S2s	Cu2p3	Sn3d5
0.8 mol/m ³	10s	287.4	399.9	163.1	933.5	488.5
0.8 mol/m ³	300s	287.3	398.5	162.9	933.3	-
5 mol/m ³	10s	287.2	398.4	162.9	933.1	-
0 mol/m ³	0s (blank*)	-	-	-	932.8	488.3
	TT-3Cu(1)	288.4	398.8	162.3	932.9	-

*) blankはアセトン脱脂、10%希硫酸処理したリン青銅板を用いた。

試料よりもTT-3Cu(1)が基材表面に平行に配向していることを示す。

次に、皮膜表面の化学組成及び化学状態を検討するためXPS分析を行った。Table1には異なる条件で処理したリン青銅板表面の元素組成比を示す。試料表面からは、C、N、S、O、Cuが検出される。また濃度0.8mol/m³処理時間10sの試料ではわずかにSnも検出されるが、0.8mol/m³, 300sや5mol/m³, 10s処理試料では検出されない。ここでCには表面汚染炭素成分も含まれる。Oの大部分は後述するようにエッチング初期に消失することから、表面に吸着した水分あるいは炭酸ガスなどの酸素と考えられる。どの試料でも皮膜のモデル化合物として合成したTT-3Cu(1)の理論値よりもCuの比率が高いことがわかる。

Table2には試料表面及びTT-3Cu(1)構成元素の内殻準位電子結合エネルギーを示す。ここでC1sは波形分離操作によって得られたトリアジン環炭素の結合エネルギーを示す。TTN処理試料の各元素の結合エネルギーはTT-3Cu(1)よりも0.8~1eVほど高いことがわかる。

Fig.4にはTTN処理前後の試料及び、過酸化水素水で処理し表面に酸化銅(CuO)皮膜を形成したリン青銅板のCu2p3-XPSスペクトルを示す。TTN処理試料のスペクトルは933.1~933.5eVにピークを示し皮膜中のCuがCuOのCuと同

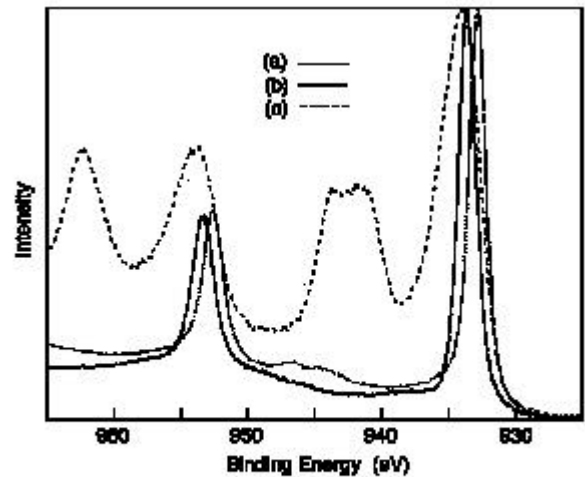


図4 TTN処理及び過酸化水素水処理リン青銅板表面のCu2p3-XPSスペクトル
(a): TTN濃度, 0.8mol/m³; 処理温度, 60°C; 処理時間, 10s.
(b): 未処理
(c): 過酸化水素水処理; 処理温度, 60°C; 処理時間, 6min.

じような化学状態にあるものの、CuOに見られるシェイクアップサテライトピークが認められず酸化物ではないことを示す。これらのことは皮膜構成元素の電子密度がTT-3Cu(1)よりも低い状態にあり、特に皮膜中のCuはCuOのCuと同程度に低電子密度であることを示す。この理由はTT-Cu皮膜全体に正の空間電荷層が広がっているためと考えられる。一般に、金属と半導体の接触界面では電気二重層が形成され界面から半導体内部のある領域にわたって電荷の偏りすなわち空間電荷層ができることはよく知られている¹³⁾。半導体がn型の場合には半導体中の伝導電子が金属側に流れ正の空間電荷層が形成され、その厚さは電荷密度によっては数 μ mになる¹⁴⁾。トリアジントリチオール金属塩は半導体としての性質を示すことが知られており¹⁵⁾、リン青銅板上のTT-Cu皮膜に空間電荷層が形成されることは十分に考えられる。

次にTT-Cu皮膜内部の構造を検討するために、異なる条件でTTN処理したリン青銅板のXPSによる深さ方向分析を行い、その結果をFig.5~Fig.7に示す。0.8mol/m³, 10s処理試料の元素組成はスパッタ時間0.2分でCが約15%に、N、Sが約10%前後に減少し、Cuが約60%に増加する。その後スパッタ時間に対して徐々にCuが増加しC、N、Sが減少する変化を示す。Sn及びOはこの間どちらも1~2%の比率で常に存在する。

一方、5mol/m³, 10s試料では元素組成がスパッタ時間に対して階段状に変化し、Cuはスパッタ時間1分程度で約65%まで増加し、その後ほぼ一定に推移した後、スパッタ時間2分過ぎから再び増加する。Sは17%前後でほぼ一定に推移した後スパッタ時間2分前から減少する。Snはスパッタ時間2分前まで存在せず、2分頃から増加しピークを示した後一定となる。Oは0.1分のスパッタで消失するがSnと同じく2分付近から再び増加しピークを示した後消失する。0.8mol/m³, 300s試料は5mol/m³, 10s試料と同様に階段状の変化を示す。

イオンスパッタでは原子の種類や化学状態によるスパ

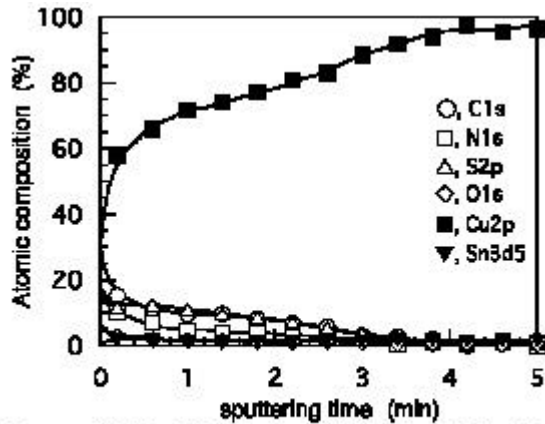


図6 TTN処理リン青銅板上のTT-Cu皮膜のXPSによる深さ方向分析結果
TTN濃度, 0.8mol/m³; 処理時間, 10s; 処理温度, 50°C.

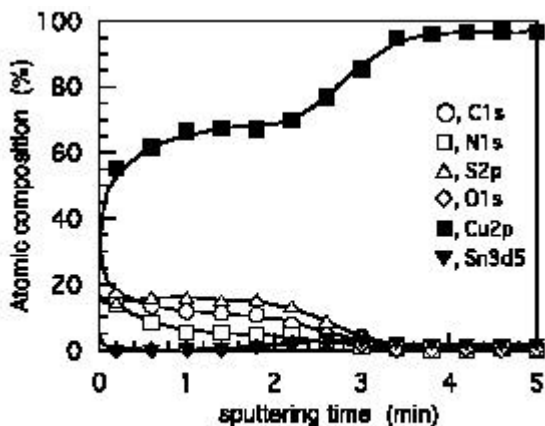


図8 TTN処理リン青銅板上のTT-Cu皮膜のXPSによる深さ方向分析結果
TTN濃度, 5mol/m³; 処理時間, 10s; 処理温度, 50°C.

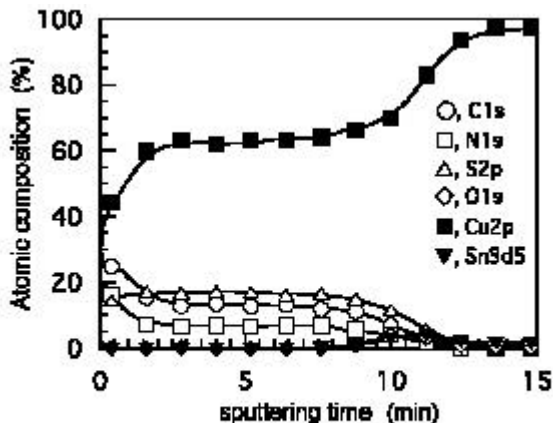


図7 TTN処理リン青銅板上のTT-Cu皮膜のXPSによる深さ方向分析結果
TTN濃度, 0.8mol/m³; 処理時間, 300s; 処理温度, 50°C.

ッタ収率の差や、カスケードミキシングによって内部組成が変化する⁽⁶⁾ことから、これらの結果は必ずしも本来の皮膜内部の組成を定量的に正しく示してはいないと考えられる。TT-Cu皮膜の場合アルゴンイオンの照射によって生成したN原子あるいはNイオンは最もエッチングされやすいため本来の元素組成よりも低い濃度で検出されると考えられる。SはCuと硫化物を形成して残ると考えられ本来の皮膜内部組成を最も反映しており、C、Nは本来Sと同じ比率で存在していると予想される。またスパ

ッタ前の表面でもCuがTT-3Cu(1)の理論値よりも多く存在することから皮膜内部でも多いことは間違いない。SnとOは最表面を除いて同様のプロファイルを示し、Sn3d5の結合エネルギーが486.4eVであることからSnOを形成していると考えられる。

0.8mol/m³, 10s処理試料では表面にもSnOが検出され、TT-3Cu(1)の理論値よりも多くのCuが皮膜中に存在し、かつ深さ方向の元素組成が徐々に変化することから、TT-Cu皮膜が島状に形成されると予想される。しかし、Cu2p3スペクトルは933.5eVにピークを示しその半値幅が1.6eVであることから、Cu20やMetal-Cu(どちらも932.6eV)がほとんど含まれていないことを示す。このことは0.8mol/m³, 10s処理表面ではTT-Cu皮膜が島状に形成されるものの元の金属表面のCuは露出していないことを示す。一方、0.8mol/m³, 300sや5mol/m³, 10s試料では階段状の深さ方向プロファイルを示し、SnはCuやSなどが一定に推移する区間には存在せずTT-Cu皮膜と基材との界面付近に濃縮して検出される。またこの区間にはOが検出されずCu0やCu20などは存在しない。これらのことはTT-Cu皮膜が島状ではなく均一に形成され、処理表面には元の金属表面が露出してないことを示す。またSnよりも上にあるCuは全てTT-Cu皮膜を構成する元素であることを示す。

4 結 論

以上のことから、TT-Cu皮膜はTT-3Cu(1)の化学量論以上のCuが存在し、また金属と皮膜界面に形成された電気二重層によって皮膜から金属側に電子が流れ込むため正に帯電した空間電荷層が形成されていると考えられる。

また皮膜は処理条件によってモルフォロジーや内部構造が異なり、TTN濃度1mol/m³, 処理時間120s以下では島状に形成され、2mol/m³以上あるいは120s以上ではTT-3Cu(1)が高密度にかつ金属表面に平行配向して均一に形成されると考えられる。このような皮膜構造や表面特性の違いは、皮膜と有機化合物の反応性や高分子材料との接着性に大きく影響を及ぼすと考えられる。

文 献

- 1) 佐々木, 瀬川, 小向, 河野, 小林, 岩手県工業試験場報告, 33, 29(1991).
- 2) 佐々木, 河野, 小向, 瀬川, 小林, 成形加工, 5, 875(1993).
- 3) 佐々木英幸, 河野隆年, 小林伊智郎, 成形加工 '93, 149(1993).
- 4) 佐々木英幸, 河野隆年, 小林伊智郎, 成形加工 '94, 375(1994).
- 5) 佐々木英幸, 小林伊智郎, 成形加工 '95, 201(1995).
- 6) 佐々木, 小林, 於本, 岩手県工業技術センター報告, 5, 77(1998).
- 7) 森邦夫, 斉藤実, 中村儀郎, 日本化学会誌, (4), 725(1987).
- 8) Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy Perkin-Elmer Co., (1992).
- 9) 高分子学会編, "高分子の固体構造 I", 共立出版, 東京(1982), p. 211.
- 10) 坪井正道, 他編, "赤外・ラマン・振動II", 南江堂, 東京(1983), p. 59.
- 11) 田隅三生, "FT-IRの基礎と実際", 東京化学同人, 東京(1986), p. 92.
- 12) "けい光 X線分析の手引き" 理学電機工業(株), 大阪(1982), p. 48.
- 13) 中村勝吾, "表面の物理", 共立出版, 東京(1982), p. 215.
- 14) 日本化学会, "界面の電気化学", 学会出版センター, 東京(1978), p. 25.
- 15) J.C.Chudy and J.A.W.Dalziel, J.Inorg.nucl.Chem, 37, 2459(1975).
- 16) D.ブリッグス, M.P.シーア編, "表面分析", 上巻, アグネ承風社, 東京(1990), p. 161.