

3P028 和周波発生分光法によるアルミナ/PET 接合界面の分子挙動

(産総研) 宮前 孝行, 野副 尚一

【序】ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)は食品の包装材料や飲料品のボトルなどに用いられる汎用高分子であるが、包装材料としてのガスバリア性を高めるために通常は酸化物薄膜をPET上に積層させて使用することが多い。その中でも AlO_x 薄膜は高分子フィルムのガスバリアー膜として食品のパッケージなどに広く用いられている。しかしながらこの AlO_x と高分子の接合界面の分子配向、接着特性と界面分子構造との相関については未だ不明であり、このガスバリア性や酸化物薄膜とPETとの接合特性を知る上で、酸化物/高分子界面の高分子の配向挙動を分子レベルで知ることは重要である。一方、和周波発生法(SFG)は2次の非線形光学過程を利用した測定手法で、表面・界面における分子配向・分子構造を知る有力な手法である。我々はPETフィルム表面構造と酸化物積層時の界面での分子構造の変化を調べるため、PET表面での分子構造、及びPET上にアルミナを積層した際の AlO_x /PET界面での分子挙動と酸化物との接合特性との間の相関をSFGを使って検討した。

【実験】試料はアモルファスの無配向ポリ(エチレンテレフタレート)(PET)フィルムを使用した AlO_x 薄膜は、酸素ガス下でAlをPETフィルム上に直接真空蒸着することで作製した。PET上に積層させた AlO_x 膜の厚さは15nmである。SFGの測定はピコ秒モードロックNd:YAGレーザーを光源とし、 AgGaS_2 上でLBO結晶からのOPO/OPGとYAGの基本波の差周波により $1200\sim 4300\text{cm}^{-1}$ までの赤外光を取り出し、これと532nmの可視光を試料に 50° と 70° でそれぞれ入射し、発生した和周波をNotchフィルターと分光器を通した後、PMTで検出した。

【結果と考察】Fig. 1にPETフィルム表面のC=O伸縮領域のSFGスペクトルを示す。偏光方向はSSP(和周波光:S偏光、可視光:S偏光、赤外光:P偏光)、PPP、SPSである。 1700cm^{-1} に見られる強いピークはPETのエステルカルボニルに由来するC=O伸縮振動ピークである。また 1620cm^{-1} にフェニルのC=C伸縮振動に由来するピークも弱く観測される。PETのモデル分子(dimethyl terephthalate)を用いたDFTによる基準振動解析の結果をFig.2に示すが、今回のSFGの測定領域には3つの振動モードが存在する。テレフタレート部位がFig.2に示すような *trans* 構造をとる場合、赤外・ラマン交互禁制則が成立し、いずれの振動モードもSFGの振動としては不活性になってしまう。

PETの結晶構造においては分子鎖は全て *trans* 構造(C_{2h})をとっており[1]、そもそもSFG不活性な構造をとっている。また結晶性の高いPETの表面ではテレフタレート部位は表面に対して水平な配向を取ることがわ

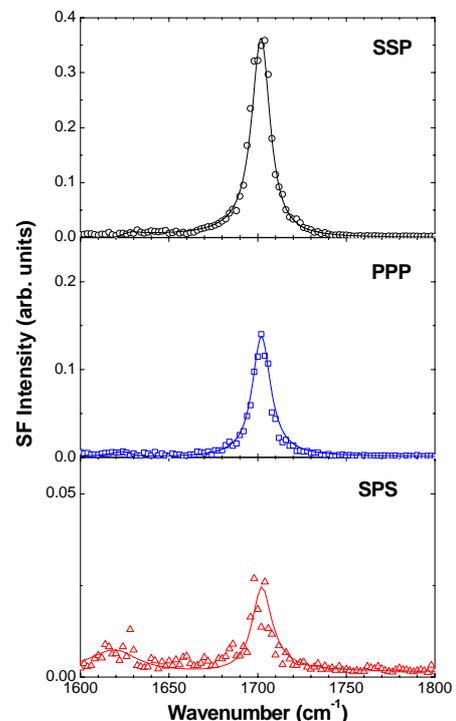


Fig. 1 SFG spectra of PET surface.

かっており[2]、これらのことから PET 表面で観測されている SFG は表面に存在する非晶性領域からのシグナルであることが示唆される。SFG のシグナルが非晶性領域からのものであるとして、フェニル基の対称性を C_{2v} であると仮定した上で配向解析を行ったところ、非晶質領域において PET のフェニル基は分子結合軸を表面法線方向から 35 度程度傾けていることが明らかになった。

この PET フィルム上に AlO_x を積層させた場合(Fig. 3)、 1620cm^{-1} 、 1700cm^{-1} の SFG のピーク強度は著しく増加し、さらに 1680cm^{-1} に新たにブロードなピークが現れる。XPS の結果(Fig.4)から、界面では AlO_x と界面における PET 分子との間の相互作用の存在が強く示唆され、 1680cm^{-1} の新たなピークはこの相互作用によるものであると考えられる。界面で PET 分子鎖中のカルボニル基と AlO_x との相互作用が形成された場合、分子が *trans* 構造(C_{2h})をとっている場合においても分子の対称性は変化し、結果として SFG に観測されうる分子種の表面密度は増加することになる。当日は ab initio 振動計算の結果と合わせ、SFG の強度の由来、アルミナとの界面構造について議論していく予定である。

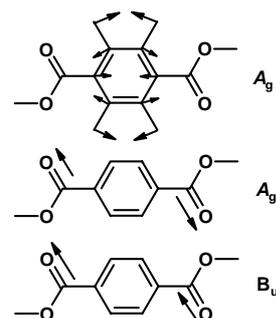


Fig. 2 The schematics of normal modes of dimethyl terephthalate *trans*-configuration.

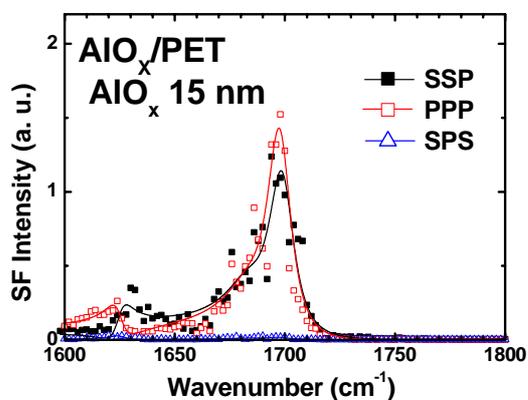


Fig. 3 SFG spectra of AlO_x /PET interface.

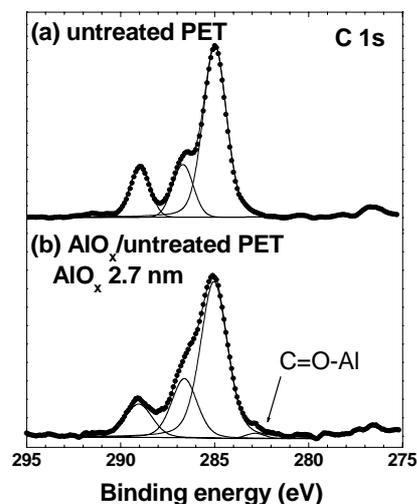


Fig. 4. XPS spectra of C 1s for (a) untreated PET and (b) the 2.7 nm thick alumina coating on PET.

[1] R.P. Daubeny, C.W. Bunn, and C.J. Brown, Proc. Roy. Soc. A, **226** (1954) 531.

[2] C.J. Heffelfinger and R.C. Burton, J. Polym. Sci., **47** (1960) 289.