

# 塗料・塗膜の分析技術 (2)

## ～塗膜の分析概論～

Analytical Technologies for Coating Materials and Films (Part 2)  
— Introduction to Analytical Technologies for Coating Films —



分析センター  
第2部  
河島順子  
Junko  
Kawashima

総説・解説

### 1. はじめに

塗料は種々の素材の上に塗装され、素材の保護や美観だけでなく様々な機能を付与した表面を形成することを目的に使用される。塗料から形成された塗膜は、塗料と同様に樹脂や顔料、添加剤等の有機および無機成分から構成される多成分混合系であり、層間や素材表面との相互作用も含む複雑な系である。塗膜中の成分分析を的確に実施したり、塗膜形成過程での挙動や耐久性試験における化学変化などの現象を理解するには、広範囲な分析技術が必要となる。塗膜は厚さ数  $\mu\text{m}$ ～数十  $\mu\text{m}$  の固体フィルムであるため、塗膜の表面と断面（内部）、界面が分析の対象となる。従って、固体表面および微小領域（局所）の分析が求められる。また、複層塗膜の層間界面や素材と塗膜との界面の分析も重要である。

本報では塗膜の表面と断面を対象とした分析法について解説する。

### 2. 塗膜の分析法

#### 2.1 塗膜の分析

塗膜は被塗物の上に単層膜で使用されることは少なく、防錆性や下地隠べい性、意匠性など様々な機能を有した複層膜で構成されている。塗膜の劣化、摩耗、腐食、界面の剥離等の特異的な現象および性質を解明するためには、**図1**に示すように、塗膜表面のみならず、断面および界面の形状や化学成分の分布状態などを把握する必要がある。

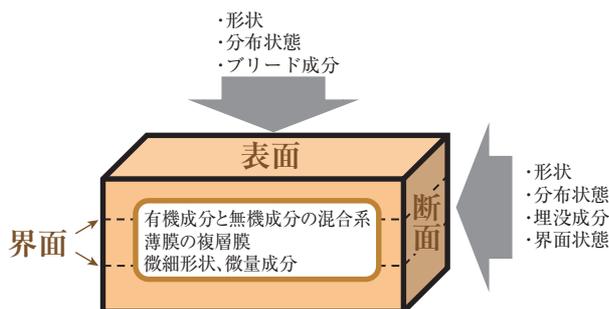


図1 塗膜の構成と分析項目例

塗膜の分析には、大きく分けて形状観察、組成分析と元素分析がある。**表1**に代表的な塗膜分析手法とそれぞれから得られる主な情報、空間分解能、分析深さを示す。塗膜の表面や断面の形状を観察するには、光学顕微鏡、走査型電子顕微鏡および透過型電子顕微鏡等が用いられる。組成分析には赤外分光分析法、レーザーラマン分光分析法および熱分解ガスクロマトグラム法が用いられ、元素分析には電子プローブ微小部分分析法およびX線光電子分光分析法などが用いられる。分析法により得られる情報や分析深さ・分析領域が異なるため、分析対象や目的により最適な分析法を選択し組み合わせる必要がある。

#### 2.2 塗膜の形状観察

##### 2.2.1 光学顕微鏡<sup>1)</sup>

光学顕微鏡(Optical Microscope : 以下 OM と記す)は、塗膜の表面や断面および塗膜の欠陥部の形状観察法として、最も汎用的な方法である。OMには明視野および暗視野顕微鏡、位相差顕微鏡や微分干渉顕微鏡などがある。通常明視野顕微鏡は、対物レンズに直接、照明光を入れて試料を観察する方法である。一方、暗視野顕微鏡は、照明光を対物レンズに入らないように斜めなどから試料へ照射し、試料により散乱された光を対物レンズに入れて観察する方法である。散乱光を利用するため、明視野では不明確である微細構造や微細なキズ、欠陥などが、それらの微細な構造からの乱反射により、高いコントラストで形状を観察できる。位相差顕微鏡は、試料の微細構造の屈折率の差等による透過光の位相のズレを明暗差にして観察する方法であり、相分離構造など光の吸収が少ない試料の観察に用いられる。微分干渉顕微鏡は、わずかに離れた2点間の屈折率や厚みの変化を明暗差にして試料の微細構造を立体的に表現できるため、表面の微小な凹凸の観察に用いられる。以上のように、OMを用いると塗膜の表面形状や断面の構成、膜厚、鱗片状顔料の配向等の観察が可能である。**図2**に塗膜を観察した例を示す。メタリック塗色膜 (**図2(a)**) では、暗視野においてアルミフレークの形状や大きさや断面における配向状態がより明瞭に確認できる。一方、パール塗色膜 (**図2(b)**) の表面不良部の観察例では、明視野・暗視野では確認できな

表1 代表的な塗膜分析手法

分析内容	分析手法	空間分解能	分析深さ	得られる主な情報
形状観察	光学顕微鏡 (OM)	~1 μm	—	形状
	走査電子顕微鏡 (SEM)	~10 nm	1~100 nm	形状
	透過電子顕微鏡 (TEM)	~0.1 nm	—	マイクロドメイン構造、結晶、超格子構造
	走査プローブ顕微鏡 (SPM)	~1 nm	0	表面形状、表面物性
	光干渉顕微鏡	~1 nm (高さ)	0	表面形状、表面粗度
組成分析	赤外分光分析法 (IR)	~10 μm	数 μm	原子・分子の振動状態、分子種
	レーザーラマン分光分析法 (LR)	~1 μm	2~数 μm	原子・分子の振動状態、分子種
	熱分解ガスクロマトグラフ法 (PyGC)	—	—	熱分解生成物の定性・定量
元素分析	電子線プローブ微小分析法 (EPMA)	~1 μm	数 μm	元素の定性・定量、元素分布
	X線光電子分光分析法 (XPS)	~10 μm	10 nm	元素の定性・定量、化学結合状態、価電子帯構造

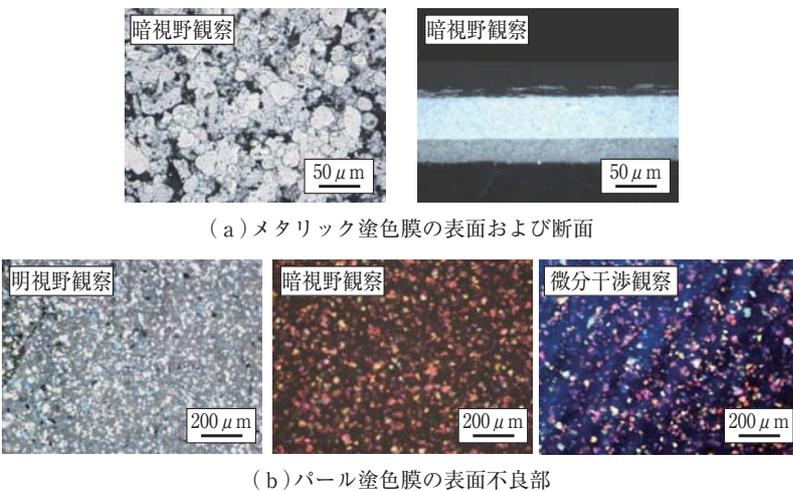


図2 光学顕微鏡を用いた塗膜の観察例

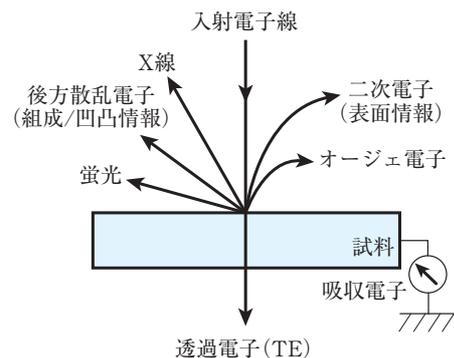


写真1 走査型電子顕微鏡 (日立ハイテック社製 S-4800)

かった塗膜表面の微小な凹凸が、微分干渉顕微鏡によって明確になり、この不良部の塗膜表面がわずかに波打っていることが確認できる。さらに OM による観察は、微小な分析部位の特定や微小な試料の作成手段としても幅広く利用できるため、塗膜の表面分析の「入り口」とも言える。

### 2.2.2 走査型電子顕微鏡<sup>2)</sup>

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : 以下 SEM と記す、写真 1) は、電子プローブ (細い電子線) を試料表面に走査させ、発生する二次電子 (Secondary Electron) や後方散乱電子 (Backscattered Electron、反射電子とも言う) を検出し、画像として数十倍~数万倍の広い倍率で観察できる装置である。真空中で電子線を試料に照射すると、二次電子、後方散乱電子、オージェ電子、X 線、蛍光、吸収電子、透過電子などの信号が発生する<sup>2)</sup> (図 3)。SEM では主に表面形状を有する二次電子像と表面形状と組成情報を有する後方散乱電子像が利用され、二次電子像や後方散乱電子像は光学顕微鏡に比べて電子線の照射角が非常に小さく、深い焦点深度が得られる<sup>2)</sup>。その結果、塗膜表面の形状や劣化、異物の形状、塗膜断面のアルミフレークの配向や複層膜の形成状態と膜厚などの微



(色材協会編:“色材と高分子のための最新機器分析法”, p.153より転載)

図3 電子線照射により試料から発生する信号<sup>2)</sup>

細構造が観察できる。ただし、絶縁性の塗膜表面を SEM で観察する場合、電子線の照射による試料の帯電を防止するため、カーボンや金などの導電性物質を塗膜表面にコーティングする必要がある。図 4 に酸化チタン含有塗膜の屋外ばくろ試験後の塗膜表面を観察した例を示す。白色顔料である酸化チタンの光酸化作用により、酸化チタン粒子を起点に塗膜表面に巣穴が形成されていることが確認できた。

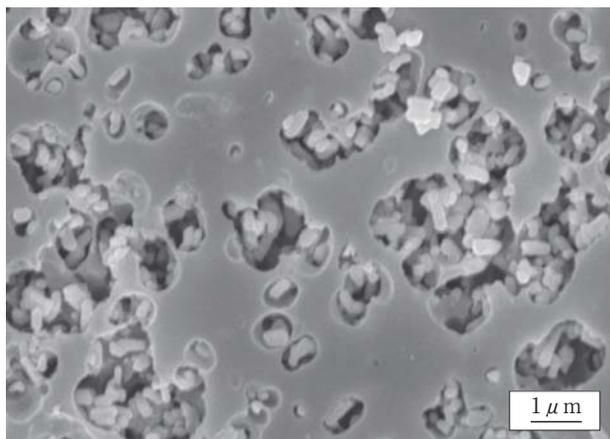


図4 SEMを用いた酸化チタン含有塗膜の表面劣化部の観察例

### 2.2.3 透過型電子顕微鏡

SEMは電子線の入射側と同じ側から信号を検出するのに対して、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: 以下TEMと記す)では試料を通過した電子線の強さを輝度に変換し、微小な形状をSEMよりも高い倍率で観察が可能である。そのため試料は厚さ0.1 μm以下の超薄切片に切り出す必要がある。また、像のコントラストが弱く観察が困難な試料については染色処理などの前処理が必要となる。

### 2.2.4 走査型プローブ顕微鏡

上述のSEMでは、試料表面の凹凸によって二次電子または後方散乱電子の散乱量が変わることを利用して形状の観察を可能にしているが、試料表面と電子の衝突において様々な相互作用を引き起こすため、加速電圧や試料の組成によって得られる表面の凹凸像が異なることがある。試料表面の局所的な三次元形状を定量的に分析する方法として、走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: 以下SPMと記す)が半導体分野を中心に使われており、高分子材料への適用例も数多い。高仕上り性の塗料研究開発において必要とされる塗膜表面のナノメートルオーダーにおける平滑性評価技術としては、高分解能かつ局所的な三次元形状分析技術であるSPMが適用されている<sup>3)</sup>。SPMとは先端半径10 nm以下の微小な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(Atomic Force Microscope: 以下AFMと記す)は、探針と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5に示した。任意のバ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でこの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と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三次元形状を画像化している。図6に塗膜表面を分析した例を示す。これは水性エマルション塗料の乾燥初期における塗膜表面の三次元形状像であり、乾燥初期の塗膜表面には塗料中のエマルションの球状構造を保持していることが可視化できた。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、同時に硬さや摩擦、磁性、電流の物性の可視化もできる多様性を有している<sup>4)</sup>。

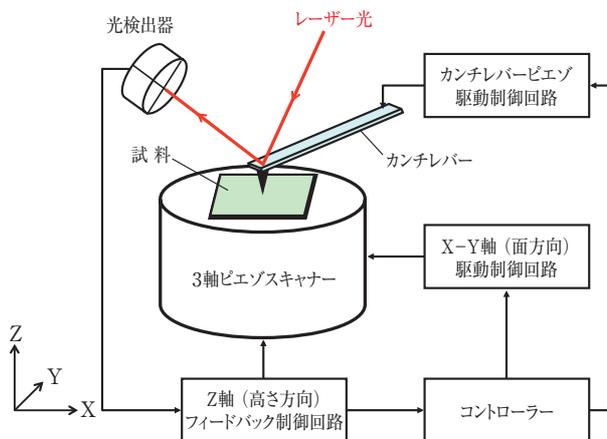


図5 原子間力顕微鏡(AFM)の測定原理

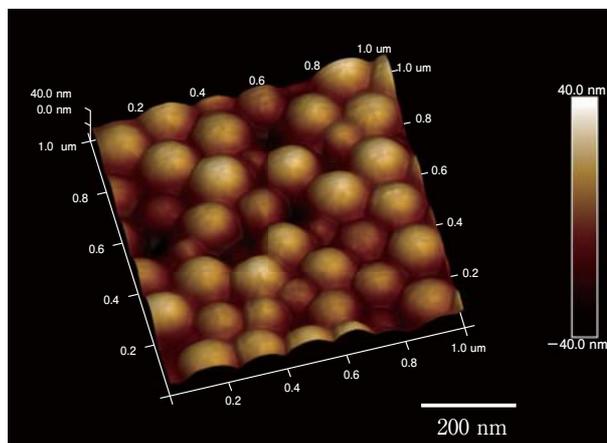


図6 AFMを用いた塗膜表面の分析例

### 2.2.5 光干渉顕微鏡

塗膜の外観の仕上がり性を数値評価する手法の一つとして、塗膜表面の三次元形状を測定し凹凸を波長解析して評価する方法がある。塗膜表面の凹凸を様々な波長を有する合成波で表現し、各波長成分の表面粗度解析により仕上がり性を定量的に評価することが可能である。上述のSPMは数十 μmの局所測定には向いているが、広い面積の三次元形状を分析する方法として、光干渉方式を用いた三次元形状観察(光干渉顕微鏡)が有用であり、塗膜表面の仕上

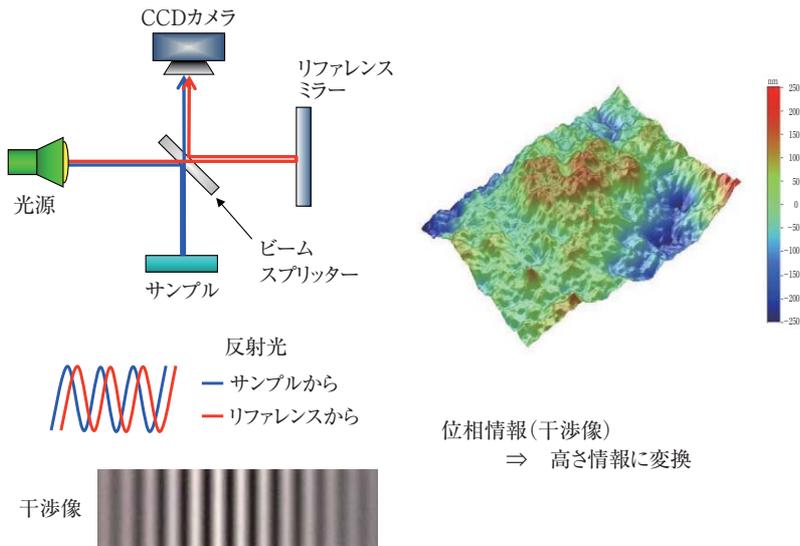


図7 光干渉顕微鏡の測定原理

がり性評価に適用されている<sup>3)</sup>。光干渉顕微鏡の原理を図7に示す。光源から発せられた光は、ビームスプリッターでサンプル側とリファレンス側に分けられる。サンプル側で反射した光とリファレンス側で反射した光とによって干渉縞が発生し、この干渉像(位相情報)を高さに変換し三次元形状像を得る。光の位相ずれを利用しているため垂直分解能が非常に高く(1 nm以下)、垂直分解能がレンズの倍率(被写界深度)に直接依存しないため、高分解能を維持したまま低倍率のレンズ(広視野)を使用できる。図8に光干渉顕微鏡を用いて分析した例として、自動車用電着塗膜の三次元形状を示す。塗膜表面に高さが1  $\mu\text{m}$ 以下の不規則な凹凸の形状を形成していることが分かる。また、この形状データから表面粗度を解析することで仕上がりを定量的に評価できる。

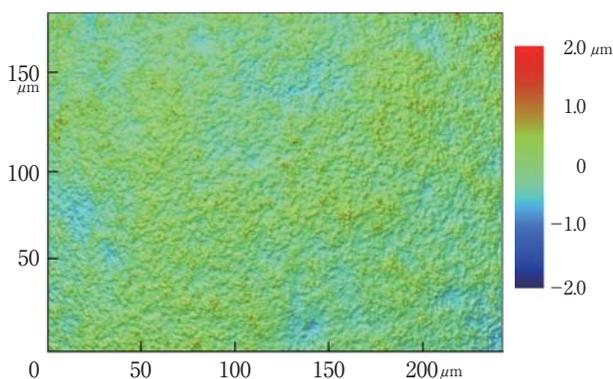


図8 光干渉顕微鏡を用いた塗膜表面の分析例

## 2.3 塗膜の組成分析

### 2.3.1 赤外分光法

塗膜の構成成分である樹脂、顔料や添加剤の同定には、塗料中の分析と同様に<sup>5)</sup>、赤外分光法(Infrared spectroscopy: 以下IRと記す)が最も簡便で有用な分析方法である。測定する塗膜を粉末化し、適量のKBr(臭化カリウ

ム)粉末とメノウ乳鉢で混合し、錠剤成型器で錠剤を作成し透過法で測定する、KBr錠剤法が一般的である。塗膜表面のIR分析には、全反射法(Attenuated Total Reflection: 以下ATR法と記す)が用いられることが多い。塗膜の深さ(断面)方向の分析や微小部の分析には、顕微IR装置を用いたATR法(顕微IR-ATR法)が有効である。図9にアクリル-メラミン樹脂系塗膜の屋外ばくろ試験による表面の組成変化を顕微IR-ATR法により分析した例を示す。屋外ばくろの経過年数により、塗膜表面での加水分解によるメラミン樹脂の減少や酸の生成が確認され、塗膜劣化の現象と進行を組成的に追跡できた。

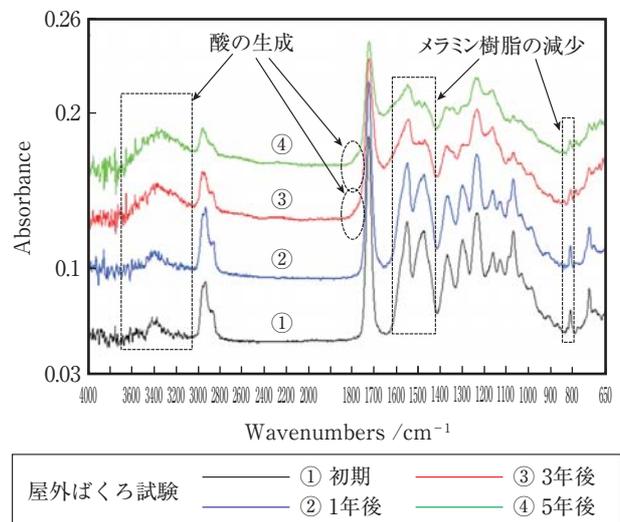


図9 顕微IR-ATRを用いたアクリル-メラミン樹脂系塗膜表面の分析例

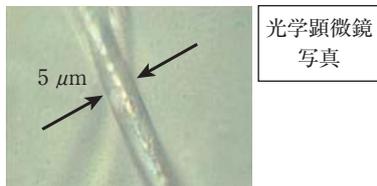
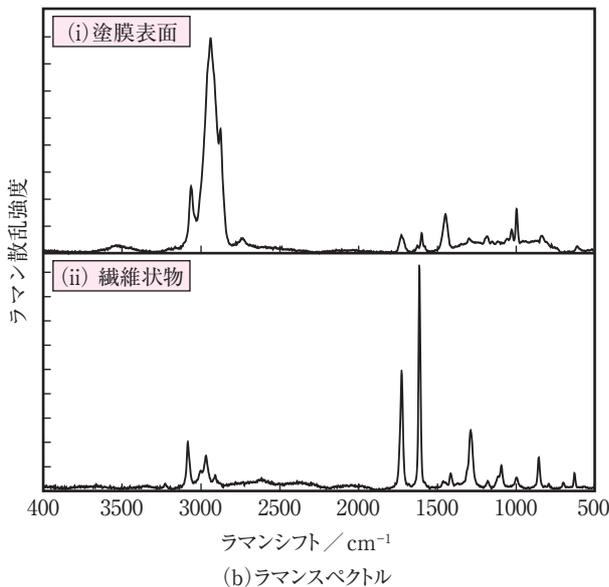
### 2.3.2 顕微レーザーラマン分光法

顕微レーザーラマン分光法(写真2)は、赤外分光法と同様に塗料・塗膜中の組成を分析する有用な方法である。物質にレーザーを照射すると、照射した光と同じ周波数の散乱光(レイリー散乱光)の他に、周波数の異なる散乱光が観測される。この散乱光がラマン散乱光であり、二つの散乱光の周波数の差であるラマンシフトは、物質の化学結合エネルギーに相当することから、赤外分光法と同様に物質の同定が可能である。水やガラスのラマン散乱強度が小さいために、水溶液中やガラス容器中の試料を測定することができることや、集光したレーザー光と顕微鏡による共焦点構造から、約1  $\mu\text{m}$ サイズの微小部の分析が可能であり、かつ、非接触で物質の内部にある成分の分析ができる。しかし、試料によってはレーザー照射により損傷を受けることや、蛍光を発光して妨害を生じることなどの、個々の試料に対する問題点を解決する必要がある。図10に塗膜内部に埋没した繊維状物(図10(a))を

分析した例を示す。繊維状物の大きさは5  $\mu\text{m}$ と小さいものであるが、取り出し作業を行わずに分析することが可能であった。得られたラマンスペクトル (図10(b)) から、塗膜 (アクリル系樹脂) 中にナイロン繊維が埋没していることがわかった。



写真2 顕微レーザーラマン分光分析装置  
(Thermo Fisher Scientific社製 Almega XR)



(a) 塗膜内部の繊維状物

図10 顕微レーザーラマンを用いた塗膜内部の繊維状物の分析例

### 2.3.3 熱分解ガスクロマトグラフ法

塗膜中の樹脂や添加剤の詳細な組成情報は、熱分解ガスクロマトグラフ法 (Pyrolysis Gas Chromatography : 以下 PyGC と記す) によって得ることができる。高温加熱により発生する熱分解生成物を GC で分離分析することにより、樹脂のモノマー成分や架橋構造の部分構造を分析することが可能であり、赤外分光法と組み合わせることで詳細な組成情報を得ることができる。図11に架橋塗膜より有機溶媒によって抽出

した成分を PyGC と質量分析計 (Mass Spectrometer : 以下 MS と記す) との組み合わせ (PyGC / MS) により分析した例を示す。塗膜中に含まれているメラミン樹脂を同定することができた。

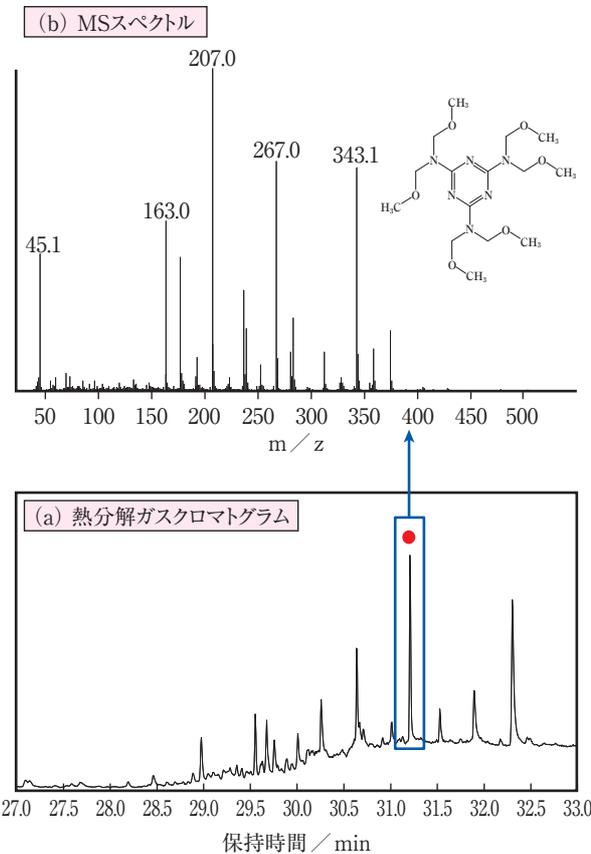


図11 熱分解GCと質量分析計を組み合わせた分析例

## 2.4 塗膜の元素分析

### 2.4.1 電子プローブ微小分析法

塗膜の元素組成情報は、蛍光 X 線分光法 (Fluorescent X-Ray Spectrometer : 以下 XRF と記す) を用いて簡便に得ることができる。また、塗膜の微小部の元素分析には、電子プローブ微小分析法 (Electron Probe Microanalysis : 以下 EPMA と記す、写真3) が広く用いられる。SEM と同



写真3 電子プローブ微小分析 (EPMA) 装置  
(日本電子社製 JXA-8100型)

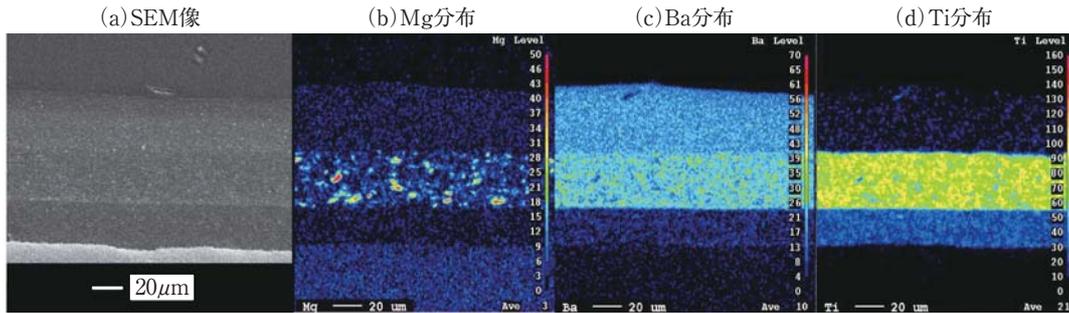


図12 複層塗膜断面の元素組成の分析例

様に試料に電子線を照射し、発生する特性 X 線を分光結晶やエネルギーフィルターで検出し、観察部位の元素の種類と量と分布状態が把握できる。一般的に、SEMと一体となった形で広く使用されているため、二次電子像や後方散乱電子像と共に、点分析（定性・定量）、線分析（一次元的元素濃度分布）、面分析（二次元的元素濃度分布）などの元素分析が可能である。図12に複層塗膜の断面の元素組成の分析例を示す。同時に観察されたSEM像と各元素の面分析像を比較することにより、各層に含まれる元素組成や組成分布構造を可視化することができる。

#### 2.4.2 X線光電子分光法

X線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy：以下XPSと記す）も、固体表面の組成分析法の一つである。試料表面に軟X線（Al K $\alpha$ またはMg K $\alpha$ ）を照射すると、試料のごく表面から光電子が放出される。EPMAの分析深さが数 $\mu$ mと比較的深いのに対し、XPSのそれは深さ10nmほどであり、ごく表面の組成情報を得ることができる。この光電子は元素固有のエネルギーを有するため、元素の種類または化学結合状態を知ることができる。検出できる元素種はLiからUが可能である。また、様々な誘導体化手法を用いることで、官能基（-OH、-COOH）を検出することもできる<sup>6), 7)</sup>。図13に無水トリフルオロ酢酸（TFAA）でOH基を誘導体化し、分析した例を示す。誘導体化前に

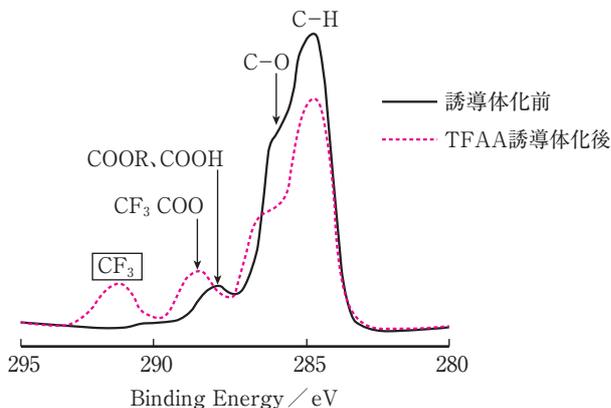


図13 XPSによるTFAAで誘導体化した塗膜の分析例

は検出されなかったTFAAのCF<sub>3</sub>に由来する293.5 eVの結合エネルギーのピークが誘導体化後に検出され、塗膜表面に存在するOH基の存在が確認できた<sup>8)</sup>。また、Arエッチングを使用することで、サブミクロンオーダーの深さ方向分析も可能である。

### 3. おわりに

本報では、塗膜を対象とした機器分析法を概説した。塗膜は固体であり、固体の表面は、その物質の性質を大きく左右する。また、塗膜は単層膜で用いられることは少なく、一般的には複層膜としてその機能を求められることから、界面の性質も重要となる。塗料設計する上で、「塗膜」の表面・界面および内部状態を、形状面・組成面・物性面から知ることが必要であり、そのための最新の精密分析機器は様々存在する。塗膜の分析にとって重要なことは、塗料の分析と同様に、「適正な分析対象部位の採取」と「適正な分析デザイン」である。分析機器ありきではなく、分析目的と対象を明確にできているか、分析のための適切な試料の前処理方法を選択できているか、様々な分析法を適切に組み合わせて用いることができているか、と考えることにある。

### 参考文献

- 1) 野島博編：“顕微鏡の使い方ノート”、羊土社（1997）
- 2) 色材協会編：“色材と高分子材料のための最新機器分析法”、p.153-157、ソフトサイエンス社、（2007）
- 3) 原義則：塗料の研究、**149**、8-15（2008）
- 4) 安武正敏：J. Jpn. Soc. Colour Mater., **79**[5], 210-216（2006）
- 5) 河島順子：塗料の研究、**154**、20-29（2012）
- 6) 土居依男：塗料の研究、**115**、15-19（1988）
- 7) 山本陽一郎、坪内健治郎：塗料の研究、**126**、10-14（1966）
- 8) 野村英治：塗料の研究、**150**、2-8（2008）