講座

〔表面と分光学〕

第12講 高分子表面と分光学

黒 崎 和 夫

富士写真フイルム株式会社 神奈川南足柄市中沼 210 (〒250-01)

(1983年9月30日受理)

Surfaces and Spectroscopy

XII. Polymer Surfaces and Spectroscopy

Kazuo KUROSAKI

Research Laboratories, Ashigara, Fuji Photo Film Co., Ltd.
210 Nakanuma, Minami-Ashigara, Kanagawa 250-01, Japan

(Received September 30, 1983)

1. はじめに

高分子の構造や物性については最近まではバルクを対象にして多くの研究が行われてきた。ところが、近年、高分子材料は人工臓器や逆浸透膜にみられるように、表面の特性を利用した機能性材料として注目されるとともに、各種の表面処理を施したり、添加剤や他種の高分子の添加によって表面組成とバルク組成を異るものにして、表面改質を行うことが進んでいる。このようにして高分子の表面特性をコントロールするためには、まず高分子表面のキャラクタリゼーションを行うことが非常に重要になってくる。表面のキャラクタリゼーションの対象になる表面層の厚さは通常数十ないし数百Åであるが、場合によっては1μmの領域に及ぶものもある。

表面特性に与える影響として、物理的な形状が考えられることもあるが、化学構造、結晶性、添加剤分布などの化学的な要因が議論されることが多い。そこで高分子材料の表面層を原子あるいは分子レベルで解析できる表面分析法が重要視されるようになる。多くの表面分析法は金属を対象として発達して来たが、これらの方法は最近では試料調製および測定条件を考慮することにより、

高分子にも適用されるようになった。現在、高分子材料に使われている表面分析法は広い意味での分光学の範ちゅうに入るものである。すなわち、分析対象と対応関係にある特定の波長の光をとり出して検出し、その光の波長と強度を決定するといった本来の意味の分光学(赤外、ラマン、X線分光)は勿論のこと、試料を介して散乱されたり試料から放出された電子やイオンのエネルギーを測定したり、イオンの質量を測定するといった広義の分光学にいたるまで高分子に対して適用されている。各表面分析法の内容はすでに「表面と分光学」講座で何回も解説されているので、本講ではむしろ高分子表面の特徴を示す応用面に焦点をおいて述べていきたいと思う。

2. 高分子表面と EPMA

2.1. 概要

高分子には C, H, O, N の四元素から構成されているものが多いので、この点だけを考えると元素分析の必要は感じられないが、多くの実用材料には、上記四元素以外の元素を含む各種の添加剤が加えられている。これらの添加剤の表面層における挙動を知るにはまず元素分析が必要である。添加剤としては、可塑剤、充填剤、顔

料、染料、潤滑剤、帯電防止剤、加硫剤などが一般的に知られている。これらのものが製造時に均一に混合されているかどうかをチェックすることは重要である。また、均一に混合されたとしても、出来上がった材料を解析してみると、多くの場合その均一性は保たれていない。これには乾燥工程における物質拡散などの物理的要因による場合もあるが、製造工程中において予想もしなかった異物質が混入して来て、表面のよごれや介在物となり、これが製品のトラブルを引き起こす場合もある。

このような高分子材料の問題に対して、EPMA (Electron Probe Microanalysis, X線マイクロアナリシス) による解析結果は、極めて有力な情報を与えてくれる。すなわち、目的に応じた試料調製を行い、EPMA により元素分析や元素分布解析を行うことにより、材料物性を改良するための基礎データや製造方法に対する指導原理が提供される。EPMA の情報深さは表面下 $1\mu\text{m}$ 程度に及ぶけれども、現在では各種の材料に対して日常分析として最も一般的に使われ、そして恐らく最も有効に活用されている表面・局所分析法といえる。高分子材料もその例外ではない。

さて、高分子材料は一般に他の材料にくらべて電気伝導度が低いので、電子ビーム照射によって、チャージアップをおこしやすい。そこで、照射点が動いたり、吸収電流が変動したりするとともに、照射点付近に発生した熱が蓄積されやすく、従って温度上昇が著しくなり、試料の分解をひき起す。チャージアップを出来るだけ小さくするのに、試料表面に導電性の金属や炭素の蒸着を施すことは必須であるが、高分子の場合には、波長分散型 X線分光 (WDX または WDS) よりも試料電流密度を 2~3 ケタ低くして測定できるエネルギー分散型 X線分光 (EDX または EDS) が有利なことが多い。すなわち、試料電流密度を下げて試料の温度上昇を小さくすることにより、試料の分解を防ぐのである。また、EDX は高分子材料のように軽い元素からなるマトリックス中の重元素分析には適している¹⁾。

2.2. EPMA の応用例

均一に見える高分子材料でも、フィルムや塗布層では表面と裏面とバルクとで添加剤濃度が異っていたり、繊維では外側と内部で充填剤密度が異っていたりする。このような場合にはむしろ情報深さの比較的大きい EPMA によって表面とバルクとのちがいを示すことができる。

* 高分子素材と可塑剤の高濃度溶液 (ドープ) を金属板上にひろげて乾燥することによって高分子フィルムを製造する方法。(溶媒としてはメタノールおよびメチレンクロリドの混合溶媒などが用いられる。)

Fig. 1 三酢酸セルロース中のリン酸エステル系可塑剤のデプスプロファイル

溶液法* で製膜される高分子フィルムでは、可塑剤濃度が表裏面付近で大きくなっている²⁾。もし可塑剤がリン酸エステル系のものであればフィルム断面について深さ方向に $PK\alpha$ の線分析を行うことにより、可塑剤の深さ方向の分布 (デプスプロファイル) を明らかにすることができる。Fig. 1 は、溶液法によって製膜された三酢酸セルロースフィルム中のリン酸エステル系の可塑剤のデプスプロファイルの 1 例を示してある。この場合、通常の線分析を行うと、電子ビーム照射を受けて可塑剤が移動するので、ステップスキャン方式によって同じ深さのところを沿って試料をうごかして X線信号を積算した。すなわち、Fig. 2 のように電子ビームは固定されたまま、試料だけが試料台を介して、 $A \rightarrow A' \rightarrow B \rightarrow B' \rightarrow \dots$ のように動かされ、 AA' 間、 BB' 間……のような同じ深さのところでは、試料がうごいている間、X線信号

Fig. 2 試料の動き

が積算されるようになっている。Fig. 1 は電子ビームの加速電圧を 20 kV、試料電流を $0.05 \mu\text{A}$ 、ビーム径を $3 \mu\text{m}$ にして、 $\overline{AA'} = \overline{BB'} = \dots = 120 \mu\text{m}$ 、 $\overline{A'B} = \overline{B'C} = \dots = 3 \mu\text{m}$ (ステップ間隔) に設定して得られたものである。

Fig. 1 に示されているような可塑剤のデブスプロファイルはドーブの流延方法、使用溶媒の種類と混合比、乾燥温度、乾燥速度などのパラメータに依存するので、この解析結果はフィルムの製膜方法についての指針を与えることになる。

次に、均一に顔料が分散された塗布層でも、塗布後に顔料の沈降によって塗布層表面の顔料濃度が減少することがある。Labana らは³⁾、アクリロニトリル、ブタジエンおよびスチレンからなる共重合体 (ABS) 上に 20% のシリカを含む低光沢ペイントフィルムをつくった。このフィルムの表面の $\text{Si K}\alpha$ X 線像からは少くともシリカは表面に均一に分散されていることが示されたが、シリカの表面近傍における濃度は EPMA の測定結果によると 5% であった。そこで表面近傍ではシリカの濃度は平均濃度である 20% よりかなり低くなっている。この試料の断面の $\text{Si K}\alpha$ および $\text{C K}\alpha$ の X 線像を示したのが Fig. 3 のそれぞれ (a) および (b) である。Fig. 3 の (a), (b) とともに右側は表面層側、左側は支持体 (ABS) 側である。この二つの X 線像から比較から表面層のシリカ

Fig. 3 ABS 上の塗布層の断面の X 線像
(a) $\text{Si K}\alpha$ (b) $\text{C K}\alpha$

の濃度が小さくなっていることが理解できる。

高分子フィルム表面上のよごれ (微小な場合にはスポット状にみえる) は商品価値を損ずるばかりでなく、さらに印刷あるいは塗布したりするときにむらを生ずる原因にもなる。このような故障に対して迅速に原因と考えられる元素を検出することは、EPMA のもつ機能を最も発揮できる分野の一つである。

3. 高分子表面と XPS

3.1. XPS の位置づけ

高分子表面を放電処理や化学薬品処理によって改質したり、機能性官能基をもつブロック共重合体やグラフト共重合体を単独重合体にわずかに加えて、共重合体を表面に析出させたりして、濡れや接着などの表面特性に所期の効果をもたせることができる。このような表面特性を示す表面層の厚さはもう EPMA で解析できる範ちゅうではなく、 $10 \text{ \AA}$ のオーダーになる。また、この程度の厚さの表面あるいは界面層は、帯電防止処理をほどこしたフィルム表面層や接着不良の原因になる弱い境界層などにもみられる。このような高分子材料の表面や界面特有の現象は、XPS (X 線光電子分光, ESCA) による解析結果と直接結びつくことが多い。XPS と同じ程度の情報深さを与える AES (オージェ電子分光) では、励起源として用いる電子ビームによって有機・高分子化合物が容易に損傷を受けるので、表面薄層の微小部分を問題にする場合以外には一般には用いられていない。しかし、高分子に対しても、試料表面に金属メッシュや小さな穴のあいた金属板をのせて電荷を逃してやったり、小さな電流値にも応答できる高感度検出器を使えば AES 測定が行える可能性が出てくる。

XPS では、試料に入射するビームを絞って表面・局所の分析を行うことは通常は困難であるが、他の方法にくらべて次に示すような利点を持っているため、現在では高分子に対しては一番よく使われている表面分析法になっている。

- i) 装置の取扱いが比較的簡単で、通常の実験機と同じように扱うことができる。
- ii) 試料調製が一般に容易である。
- iii) 測定中に受ける試料損傷は他の方法の場合よりも軽く、余り問題にならない。(但しチェックの必要はある。)
- iv) 得られるスペクトルの物理的意味がはっきりしている。
- v) 元素分析だけでなく、結合状態 (ケミカルシフトによる) や電子状態 (主ピーク近傍の弱いサテ

ライトピークか、またはエネルギー損失が0に近い光電子ピークによる)や表面配向状態(光電子の角度依存性による)の解析が可能である。

vi) 各種の表面エッチング法との組合せにより、デブスプロファイリングを行うことも可能である。

3.2. 高分子の XPS から得られる情報

光電子の運動エネルギーを測定する XPS および UPS (紫外光電子分光) はいずれも光電子分光といわれ、原理的には同じと考えてよい。いま、 $h\nu$ のエネルギーの光子が試料表面にあたると、運動エネルギー E_{kin} の光電子が放出されるとすると、

$$h\nu = E_{kin} + (\phi_{sp} - \phi_s) + E_b$$

ただし、 ϕ_{sp} および ϕ_s はそれぞれ、試料および分光器の仕事関数、 E_b は真空レベルからはかった電子の結合エネルギーである。

$h\nu$ として、Al $K\alpha$ (1,486.6 eV)、Mg $K\alpha$ (1,253.6 eV)、HeI (21.2 eV) などの単色光を用い、 E_{kin} を実験で求めれば、光電子が飛び出す前の原子内部の電子の結合エネルギー E_b を求めることができる。上記の単色光のうち、Al $K\alpha$ と Mg $K\alpha$ は XPS 用に用いられて内殻電子がとり出され、HeI は UPS 用に用いられて外殻電子がとり出されるので、XPS によって元素分析が行われ、UPS によって電子状態の解析が行われる。XPS の場合、 $\phi_{sp} - \phi_s$ の値をいちいち求めなくても、炭素の 1s 電子の結合エネルギー 285.0 eV を基準にすれば E_b を相対的に求めることができる。

XPS の原理を電子エネルギーの模式図によってあらわしたのが Fig. 4 である。0 次近似を考えた場合には、結合エネルギー E_b はとび出した光電子が最初におさまっていた電子軌道のエネルギー準位 ϵ に等しいとみなすことができる。

分子軌道エネルギー ϵ XPS スペクトルの模式図

Fig. 4 XPS の原理を示すエネルギーの模式図

もっと正確に考えると、 n 電子系で 1 コの電子がとび出すときに、残りの $(n-1)$ コの電子はじっと止まっているわけではなく、残された 1 コのホールを埋めようとして緩和がおこる。そしてエネルギー的にはより安定するので、光電子の運動エネルギーはそれだけ大きくなる。従って実測される E_b は正確には ϵ より小さくなる。もっと重要なことは、光電子放出の場合次のような 2 電子過程をひきおこす可能性のある要因を含んでいることである。そして、結果的には XPS スペクトルにサテライトピークがあらわれるようになる。すなわち、内殻電子がとび出すと同時に、結合にあづかっている価電子帯の電子がより高エネルギーレベルの非占有軌道に移る確率が存在するのである。その結果、Fig. 5 に示すように、一つの ϵ 値に対する光電子ピークが 2 本あるいはそれ以上になってあらわれる。この影響を受けた XPS ピークはサテライトピークとして本来のピークより高い結合エネルギーのところに弱い強度であらわれる。これはシェイクアップ (shake up) プロセスといわれ、ポリアセチレンのように不飽和結合を含んでいたりポリスチレンのように芳香環をもつ高分子では顕著である。シェイクアッププロセスのほかに、価電子帯の電子が系外にとび出して原子のイオン化が起こることがある。この場合には測定される光電子のエネルギーはさらに小さくなるので、XPS スペクトルではシェイクアップサテライトよりも E_b の高エネルギー側にもう一つサテライトがあらわれる。これはシェイクオフ (shake off) プロセスといわれている。Fig. 6 は、XPS における、通常的光イオン化のほかに、上記の二つの過程を示す模式図を示すものである。Fig. 7 には、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリジメチルシロキサンおよびポリフェニルシロキサンの XPS スペクトルを比較して示してある⁴⁾。この四つの高分子のうち、芳香環をもっているポリスチレンとポリフェニルシロキサンには C 1s ないしは Si 2p のサ

Fig. 5 光電子放出によってサテライトの出現を示す模式図

Fig. 6 シェイクアップおよびシェイクオフプロセスのエネルギーダイアグラムによる表示

Fig. 7 三種の高分子の XPS スペクトルの比較⁴⁾

テラライトが認められている。サテライトピークの解析を実際に行おうとすると、サテライトピークのあらわれる領域に、結合相手の異なる別の炭素による C 1s の主ピークがあらわれ、両者が重なり合って識別しにくくなることが多い。そこでサテライトピークのあらわれかたから逆に電子状態を解析するのは一般には困難である。しか

し、少なくともサテライトピークは芳香性に対する直接のモニターとしては使えるであろう。

XPS で電子状態をもう少し丁寧に調べるのに、通常の条件では放出確率がずっと低くなるが、分子軌道から直接放出される光電子を検出する方法がある。この方法によれば、高分子の価電子帯 (VB) スペクトルを知ることができる。VB スペクトルから外殻電子構造を明らかにするにはなお複雑な計算を必要とするが、Fig. 8 に示すように少なくとも指紋スペクトルとしての価値はあると考えてよい。Fig. 8 に示されているのは、3 種のポリオレフィンの XPS による VB スペクトルである⁵⁾。

一方、高分子の XPS 測定においては、主ピークを用いて元素分析だけではなく元素の結合状態を解析する場合が多い。XPS の主ピークは内殻電子の放出によって現われるものであるけれども、このピーク位置は結合状態によりわずかではあるがシフトする。たとえば近くに電気陰性度の高い原子が結合している場合には結合エネルギーは高エネルギー側にシフトする。炭化水素においては C 1s は 285.0 eV にあらわれるが、他の C を含む化合物の C 1s は結合状態によって 295 eV 付近まで移動する。Table I には、いくつかの構造における C 1s が炭化水素の C 1s に対してどれだけ高くなるかを示す化学シフト値 ($\Delta C 1s$) が示されてある。一方、O 1s ではもっとダイナミックレンジが狭く、せいぜい 2 eV 程

Fig. 8 三種のポリオレフィンの XPS 価電子帯スペクトル⁵⁾

Table I いろいろな結合におけるC 1sのケミカルシフト⁵⁾ [炭化水素のC 1s (285.0 eV) に対してどれだけ高くなっているか ($\Delta C 1s$) を示す]

構 造	$\Delta C 1s$ (eV)	
$\text{CF}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2$	7.0	1.2
$\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2$	7.2	
$\text{CH}_2-\text{CF}_2-\text{CH}_2$	5.8	0.7
$\text{CH}_2-\text{CHF}-\text{CH}_2$	3.0	0.4
$\text{CF}_2-\text{CHF}-\text{CF}_2$	4.3	
$\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2$	1.3	0.2
$\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2$	1.6	0.2
$\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2$	3.1	0.5
CH_2-COOH	0.7	4.7
$\text{CH}_2-\text{COOCH}_2$	0.6	4.4
$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	1.8	
$\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2$	5.8	
$\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$	3.0	
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{N}$	2.1	2.1
$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	0.9	

度であるから、化学シフト値から結合状態を論ずるには通常C 1s が用いられている。

3.3. 測定上の二三の問題

高分子は一般に絶縁体であるので、光電子放出により、表面はわずかではあるが正に帯電する。この帯電圧は5 V 以下といわれているが、この値は表面組成にも関係している。通常の場合はX線照射のときに同時にやってくる2次電子によって中和されてそれ程問題にならず、チャージアップによるピークシフトを補正する程度ですむ。ところが、分光結晶によって得られた高純度の単色X線を用いるときにはBremmstrahlung が除かれると同時に2次電子が極端に減少するからチャージアップ対策を確立しなければならない。この対策によく使われるのは、試料表面に低エネルギーの電子を照射する、いわゆるelectron flood (電子シャワー) 法である。

通常のXPSの装置では、X線源としてMg K α とAl K α の二つが使えるようになっているが、高分子でピークシフトを論ずるような場合には、まず、Al K α にくらべて自然巾の狭いMg K α によって出来るだけ高分解能のスペクトルを得るようにすべきである。分光結晶を使って純度の高い単色光を得るには、Mg K α よりも強いパワーで得られるAl K α が使われるが、このようにして得られたXPSスペクトルは、分光結晶を使わずにMg K α を使って最高の分解能で得られたスペクトルにくらべて格段に分解能が悪くなったわけではないといわれている。

XPSスペクトル中にはしばしばX線励起によるAES

ピークが含まれていてXPSピークと混同しやすいことがある。たとえば、含塩素ポリマーに不純物としてNaが含まれている場合にMg K α を用いて測定すると、Na 1sのXPSピークとCl LMMのAESピークが非常に近い位置にあらわれて判別がむづかしい。このような場合には、Mg K α とAl K α の両X線源を使ってそれぞれの励起によるXPSスペクトルを測定すれば判別できる。すなわち、スペクトルの横軸を光電子の運動エネルギーで表わすと、XPSピークの位置は両X線源で異なり、光電子の運動エネルギー差は両X線源のエネルギー差である233 eV に等しくなるが、AESピークの位置は不変である。このことからAESピークとXPSピークを見分けることができる。

3.4. 応 用 例

i) 放電処理された高分子フィルム表面の解析

放電処理された高分子フィルムの表面は水に濡れやすくなる。このことは現象的には接触角が小さくなることで説明されるが、化学的には処理によってフィルム表面に—OHとか—COOHのような親水性基が生成することによると推定される。

XPSでは構造の既知のものに対しては化学シフトからC 1sピークの帰属を行うことができる。たとえばポリエチレンテレフタレート(PET)のXPSスペクトルを分光結晶を用いた高分解能モードで測定するとFig. 9に示すように、C 1sシグナルは3本のピークに分裂している。結合エネルギーの高い方からそれぞれ、

$-\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ およびフェニレン基($-\text{C}_6\text{H}_4-$)のC 1sによるものと帰属されている。(通

Fig. 9 ポリエチレンテレフタレートのC 1sシグナル

常の測定では 286 eV 付近の 2 本のピークはきれいに分離されず、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ の C 1s による 287 eV 付近のピークは肩になってあらわれる。) これに対して、未知試料または表面状態の不明な試料について XPS で C 1s や O 1s のケミカルシフトを求めて官能基の推定を行おうとしても、実際には困難な場合が多い。それは前述のように C 1s の場合でもせいぜい 10 eV 程度の狭い領域にいろいろな種類の結合にあづかる C の 1s の結合エネルギーが分布しているにすぎないからである。

そこで検出しようとする官能基が存在していれば反応するであろうと考えられる試薬と分析すべき表面とを接触させることが、1974年に Riggs および Dwight によって提案された⁶⁾。この試薬には、F とか Br とか Na のような特徴的な元素が含まれている。そこで若し反応したとすれば、これらの元素によって官能基がラベル化されたことになる。Riggs らはアルカリで処理されたテフロン表面に炭素・炭素二重結合が生成していることを、臭素と反応させて Br 3d を検出することによって証明した。Everhart および Reilley は⁷⁾、プラズマ放電処理された低密度ポリエチレンフィルムにこの手法を応用した。その結果、フィルム表面には、アミノ基、カルボキシル基、炭素・炭素二重結合などが選択的に生成していることが明らかにされた。この場合に利用された反応は、たとえば、 $-\text{NH}_2 + \text{C}_6\text{F}_5\text{CHO} \rightarrow -\text{N}=\text{CH}-\text{C}_6\text{F}_5$ (401.7 eV の N 1s と 690.1 eV の F 1s の両ピークを検出)、 $-\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{COONa}$ (1074 eV の Na 1s を検出) などである。また、大道らは⁸⁾ コロナ放電処理された PET フィルムについて XPS の測定を行ったところ、Fig. 10 に示すような結果が得られた。Fig. 10 では、コロナ放電処理により、N 1s のピークが新たにあらわれ、O 1s のシグナルが少し変化をしているこ

Fig. 10 コロナ放電処理前後の PET の XPS スペクトルの比較⁸⁾

Table II 考えられる官能基に対する試薬と反応生成物⁸⁾

官能基	試薬	反応生成物
R-COOH	AgNO_3	R-COOAg
R-C=O	$\text{H}_2\text{NHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	R-CNHN- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
R-OH	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	R-OOCNH- $\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$

とが分るが、C 1s のシグナルの変化は認めにくい。一方、放電処理により PET 表面は水に濡れやすくなったことから、 $-\text{COOH}$ や $-\text{OH}$ が生成しているのではないかと予想されるが、Fig. 10 からは判然としない。そこで特定元素をラベル化することを考え、Table II に示すような試薬をそれぞれ、特定の官能基を想定して反応させてみた。その結果ラベル化しようとした元素は何れも XPS によって検出された。この測定結果から、放電処理された表面には少なくとも $-\text{COOH}$ 、 >C=O および $-\text{OH}$ の 3 種の官能基が生成したことが示された。さらに大道らは各試薬の反応性にどの程度の選択性があるかをチェックするため、 $-\text{OH}$ をもつポリビニルアルコール (PVA)、 >C=O をもつ PET および $-\text{COOH}$ をもつポリアクリル酸 (PAA) のそれぞれに対して 3 種の試薬をすべて接触させてみた。その結果を Table III に示す。Table III では反応が予想される官能基に対して、反応が予想されない官能基がどの程度ラベル化されるかを、ラベル化した元素の XPS ピークの相対強度 (反応が予想される場合を 100 とする) で示してある。Table III の結果はこれらの試薬の選択性は実用的には問題がないであろうが、反応が予想されない官能基も多少はラベル化されることを考慮にいれて解析を進める必要があることを示している。

ii) 深さ方向の分布解析

XPS の情報深さは光電子の運動エネルギーに依存するが、同じ運動エネルギーの光電子でもその取出し角を変えたときのシグナル強度の変化を調べることが有用な

Table III 各試薬の官能基に対する反応選択性

官能基 元素 試薬	ポリマー	PAA	PET	PVA
		$-\text{COOH}$	>C=O	$-\text{OH}$
AgNO_3	Ag	100	17	36
$\text{H}_2\text{NHN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Cl	38	100	11
$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$	Cl	5	26	100

Fig. 11 光電子の情報深さ (d) と取出し角 (θ) との関係を示す模式図

場合が多い。Fig. 11 にその原理図を示す。Fig. 11 では、X線の入射方向と光電子の取出し方向は直角をなしているが、試料を回転して光電子の取出し角 θ をいろいろ変えることにより、表面から垂直方向の情報深さ d は $d = 3\lambda \sin \theta$ の関係で変えられることを示している。ここに 3λ は取出し方向における情報深さである*。すなわち、表面から 3λ の深さまで一様であれば θ が変わっても光電子ピーク強度は不変であるが、この範囲内で深さ方向に分布があったり、不均一であったりするとこのようにはならない。たとえば、表面のごく近傍にだけ存在している元素がある場合には、 θ の減少とともにこの元素から放出される光電子ピークの強度が増大する。Fig. 12 はクロム酸処理された低密度ポリエチレンに対して、 $\theta = 15^\circ$ および 80° の2種の取出し角でXPSを測定した結果を示している⁵⁾。この図におけるSi 2pはSiを含む汚染物質が混入したことによってあらわれたものであるが、Si 2pのC 1sに対する相対強度が θ が 80° の時よりも 15° の時の方が大きいことから、この汚染物質は表面のごく近くに存在していることが明らかにされている。この手法はフラットな平面に対してはたしかに有効である。

次に面がフラットでない試料の例として、紙の深さ方向の分布解析をあげておく。紙の中の填料は抄紙工程の間に分布をもつようになり、その濃度は表面(F面)付近では裏面(W面)付近にくらべて高くなっていることがEPMAの結果から明らかにされている。ところがこの両面について、填料構成元素のSiと定着剤構成元素のAlに着目してSi 2sおよびAl 2sの光電子シグナル

* λ は光電子の平均自由行程または escape depth といわれるもので、光電子のシグナル強度のほぼ95%をあたえる深さを示している。全強度に寄与する深さ、すなわち取出し方向の情報深さ(またはサンプリング深さ)は計算によりほぼ 3λ で示される。

Fig. 12 二種の異なる取出し角で分析したときのSi 2p シグナルの相対強度の変化⁵⁾

を測定しようとしても殆どカウントされず濃度が零に近いことを知った。そこで表面からの深さが増すにつれてこれらの元素濃度がどのように変化するかを調べようとした。この場合イオンエッチングは極めて困難であるので、紙面に対してほぼ垂直にカミソリの刃を立てて紙をしごくことにより、F面およびW面から深さ方向に3~5 μm づつ均一に削り取るようにした。このようにして露出した新しい面について、Si 2s および Al 2s を測定し、深さとカウント数との関係を求めたのが Fig. 13 である。Fig. 13 では、Si も Al も FW 両面の近傍における濃度はほとんど零であり、W面側よりもF面側で濃度勾配が大きくなっており、最高濃度がF面側によっていることが明らかにされている⁹⁾。

最後にもう一つ、日常分析に参考になる例をあげておこう。

含フッ素界面活性剤は高分子膜中では、空気に接している表面に濃縮される傾向がよく見られる。たとえば、PET フィルム上にこのような界面活性剤を含んだゼラチン層を塗布した系において、ゼラチン層表面のXPS測定により686 eVのF 1s電子を検出することができる。この場合、分析面にはほんのわずかいオンエッチングを施すだけで、F 1sのシグナルが殆ど認められなくなる。一方、ゼラチン層をPETの基板から剥ぎとり、ゼラチン層の裏面(PETに接している面)につい

Fig. 13 紙中の Si および Al の深さ方向の分布

て XPS の測定を行っても F 1s のシグナルは認められなかった. このようにして XPS の測定結果から上記の現象を確認することができた¹⁰⁾.

iii) 接着不良面の解析

高分子フィルム同志, 高分子フィルムとその上の塗布層, 多重塗布層における塗布層同志, 金属と高分子の複合系 (金属のポリマーコートや高分子フィルム上の蒸着金属またはメッキなどを含む) などの系における界面の接着に関連して, 接着不良面がどこにあるかということは XPS の研究対象になる. すなわち, 何等かの方法で接着不良面を露出させて XPS の測定を行うことにより, どの部分の凝集力が弱かったのかを知ることができる.

Bikerman¹¹⁾ はこのような接着不良面は接着界面に現れるのではなく, 低分子量物質のようなものが不連続的に存在している弱い境界層 (WBL) に現れると考えた. しかし, この考えは実際の系では通用せず, 界面における欠陥も現実によく起っているという実験事実が数多く発表されて来た. それでも, WBL が存在することあるいは存在しないことを具体的に明らかにした実験事実は報告されなかった.

最近になって, Chan¹²⁾ は 2 枚のポリ弗化ビニリデン (PVF) フィルムの間にナイロン 11 (以下ナイロンと略記) をはさみ, 200°C の温度で 5 分間, 圧をかけて接着した系について, XPS によって接着不良面の解析を行い, これまでの問題を解決した. すなわち, この試料を液体窒素中に数分間つけてひき上げてからすぐに軽たたいて破断して接着不良面を露出させた. 目で見たとこ, 破断は PVF とナイロンの界面のごく近くで起ったようになっていた. そしてナイロンの表面は PVF の非

Fig. 14 接着前の PVF 表面の C 1s スペクトル¹²⁾ Fig. 15 接着前のナイロン表面の C 1s スペクトル¹²⁾

常に薄い層で被われているように見えた. ナイロン側と PVF 側との両破断面について, 分光結晶で単色化された Al K $\alpha_{1,2}$ で照射した. そして分析中に試料表面にたまる電荷を中和するために electron flood 法を併用した.

まず接着前の PVF およびナイロンの清浄表面についての C 1s のスペクトルをそれぞれ Fig. 14 および Fig. 15 に示す. PVF の C 1s のピークは 286.3 および 290.8 eV にあられ, それぞれ (CF₂-CH₂)_n における CH₂ および CF₂ の C に対応する. ナイロンでは, C 1s の主シグナルが 285.0 eV に, さらに弱いシグナルが 288.0 にあられ, それぞれ (CH₂)_n における C および [(CH₂)_n-N-C(=O)-] における C の C に対応する.

一方, 接着不良面についての C 1s スペクトルは Fig. 16 に示すようになった. Fig. 16 において, 実線はナイロン側の面, 破線は PVF 側の面についての測定結果を示す. この図では両者の区別は全くつかないけれども, C 1s の位置が Fig. 14 に示された C 1s の位置とは異なっていて 285.0 および 292.2 eV にあられている. この両ピークはそれぞれ (CH₂-CH₂)_n の C および (CF₂-CF₂)_n の C に対応する. この結果から, ナイロン

Fig. 16 接着不良面の C 1s スペクトル¹²⁾
(—— ナイロン側, ----- PVF 側)

の表面が PVF で被われているのではなく, $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ や $(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_n$ のような head to head や tail to tail の異種結合をもった分子が WBL を形成し, これが接着過程において界面に移動して来たものと考えられた。

4. 高分子表面とイオン分光

4.1. 概要

加速されたイオンを固体表面に照射することにより, 得られる応答を検出する方法を総称してここではイオン分光ということにする。応答としては, 2 次イオンや散乱 1 次イオンが利用されるが, 前者に対しては質量分析を行う SIMS (2 次イオン質量分析), 後者に対しては散乱イオンのエネルギー分析を行う ISS (イオン散乱分光) および RBS (ラザフォード後方散乱分光) が実用化されている。高分子材料はイオンビームに対しては電子ビーム以上に損傷をうけやすい。また, ISS や SIMS では比較的低エネルギーのイオンビーム照射によりチャージアップの現象が起るが, これを防止するのに EPMA の場合のように金属蒸着を施すわけにはいかない。これは, イオンは電子にくらべると試料表面からのもぐり込みの深さが桁違いに小さいことに帰因している。そこで electron flood 法などを用いて表面に陽電荷がたまらないようにしなければならない。このようなわけで, 高分子表面に対するイオン分光の応用例は最近まで数えるほどしか発表されなかった。しかし, SIMS と RBS に関しては最近とくに高分子への応用が注目されるようになった。そこで本稿ではこの二つについて説明することにした。

4.2. SIMS

i) static mode の適用

金属や半導体を対象にして SIMS の測定を行うときには一般に 1 次イオンビームを細く絞り高エネルギーに

加速して試料に照射する, いわゆる dynamic SIMS が適用される。

これに対して, 1 次イオンのエネルギーを下げて電流密度を十分に低くすると, 1 次イオンによる試料表面への影響 (打込み, ミキシング, 破壊など) を軽減することができ, 表面はおだやかにスパッタされる。このようにして測定される SIMS のことを static SIMS (静的 2 次イオン質量分析) といっている。static SIMS の考えかたは, もともと固体表面の単原子あるいは単分子層の分析を目標にして, Benninghoven¹³⁾ が 1970 年に提案したものである。有機化合物の表面に対して static mode で SIMS の測定を行うと, 表面に存在する分子の一部は分解することなく, 本来の分子構造をほぼ保った分子イオンまたは擬分子イオンとして検出される。

dynamic および static 両モードで通常用いられる 1 次イオンのパラメータの目安を Table IV に示しておく¹⁴⁾。ここで一番重要なことは, static mode では dynamic mode にくらべてイオン電流密度が数桁低いことである。Benninghoven によれば, イオン電流密度が 10^{-6} A/cm^2 以下であれば, 1 コの入射イオンが試料表面を衝撃することによって引きおこされる変化が終了しないうちに次の入射イオンが試料表面に達することはない¹⁵⁾。1 次イオンのエネルギー値も重要であるが, static mode で系統的に研究されているわけではなく, Table IV に示したような dynamic mode にくらべて低い値が経験的に使われているにすぎない。

ii) 銀箔上の有機化合物薄層の SIMS

Benninghoven ら¹⁶⁾ は static SIMS によって銀箔上の有機化合物の分子膜に Ar^+ の 1 次イオンを照射して, 分子種の判別のできる 2 次イオン (SI) の質量スペクトルを得た。Fig. 17 はこのようにして得られたフェニルアラニルグリシンの SI 質量スペクトルで, 上段が正イオン, 下段は負イオンに対するものを示している。分子イオンを M^+ あるいは M^- であらわすと, $(\text{M}+\text{H})^+$,

Table IV 二つのモードの SIMS における 1 次イオンのパラメータの比較¹⁴⁾

	dynamic mode	static mode
ビーム径	1~500 (μm)	1~3 (mm)
イオン電流 (A)	$10^{-7} \sim 10^{-6}$	$10^{-10} \sim 10^{-9}$
イオン電流密度 (Acm^{-2})	$10^{-4} \sim 10^{-3}$ ($d = 0.18 \text{ mm}$)	$10^{-9} \sim 10^{-8}$ ($d = 1.8 \text{ mm}$)
イオン密度 ($\text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$)	$10^{15} \sim 10^{16}$	$10^{10} \sim 10^{11}$
イオンエネルギー (keV)	5~15	0.5~2.5

Fig. 17 銀箔上のフェニルアラニルグリシンの SI 質量スペクトル¹⁶⁾

(M-H)⁻ など、フェニルアラニルグリシンの構造がほとんど保たれた形の SI 質量スペクトルが得られている。

iii) 絶縁物の直接測定

金属上の薄膜の測定では散乱されなかった一次イオンは薄膜を通りぬけて金属からアースへ流れていくので問題ないが、高分子フィルムを測定する場合にはチャージアップの対策を施さなければならない。そのための方法にはいろいろあるが、高分子やガラスなどでは electron flood 法を用いるのが効果的である。

Fig. 18 に示されているように、低エネルギーでしかもエネルギーのそろった電子が仕事関数 ϕ_c の陰極から放出されたとすると、試料の真空レベルからはかったエネルギーが 0 より大きいときに電子は試料表面に到達できるから、

$$eV_T - eV_G + e\phi_c + \Delta E - e\phi_T \geq 0$$

ここに、 ΔE は陰極から放出される電子のエネルギー、 e は電子の電荷を示す。試料の二次電子放出率が 1 より小さいときには、試料はどんどん負に帯電していく。そしてこれ以上帯電量が増加しないようになるまで陰極から電子の放出が行われたときには、上式において等号が成立し V_T は次の式で与えられる。

$$eV_T = eV_G - (e\phi_c + \Delta E - e\phi_T)$$

この式から高分子フィルムのような絶縁体では、陰極のフェルミ準位から $e\phi_c + \Delta E$ とという一定レベルだけ

Fig. 18 試料と電子放出用陰極との間のポテンシャルエネルギーの見取図¹⁷⁾

離れたところが表面電位 (点 S) となって平衡になる。上式の括弧の中の項は gun constant といわれ、陰極と試料との相対的な配置や陰極付近の空間電荷によって支配される。

すなわち

$$V_T = V_G - \text{gun constant}$$

この式の gun constant は、たとえば、ガラス上の Ni フィルムのように V_T がコントロールできるものによって Ni に関連するイオン (Ni^+ , NiO^+ , Ni_2^+ および Ni_2O^+) のエネルギースペクトル (V_T と 2 次イオンの強度との関係を示すスペクトル) を求めておく。次にこの試料を電氣的に浮かせて、 V_G を掃引して同じスペクトルが得られれば、 V_G と V_T との関係を知ることができ、gun constant を容易に決定できる¹⁷⁾。

iv) イオンビーム照射による高分子表面の変化

高分子表面にイオンビームを照射すると、金属でみられるミキシングや選択スパッタのほかにチャージアップに基因するいろいろな現象がみられる。イオンビームの強烈な照射によって高分子表面は熔融したり、変色したりするが、比較のおだやかな条件下でも表面形状や表面組成の変化が認められることが多い。

Weissmantel ら¹⁸⁾ は、ポリ四弗化エチレン (直径: 150 mm, 厚み: 10 mm) を 1×10^{-5} torr の真空下で、3-5 keV の Ar^+ または Kr^+ で照射したところ、長時間にわたって、熔融や変色は認められなかったが、表面形状は著しく変化したと報告している。そして表面には円錐状の突起物が多く見られ、それぞれの円錐には繊維状の微細構造があらわれていた。これらの円錐はイオンビームの入射方向に向いているのが特徴的であった。こ

のようになった高分子表面では結晶配向度が増加していることがX線回折の実験から証明された。これと全く同じ現象が著者らのところでも、PET や三酢酸セルロースのフィルムについて認められている。

組成変化については、Williams ら¹⁹⁾が Ar^+ イオン照射を行ったいろいろな高分子について、XPS の測定を行って詳細に解析している。彼等の結果によれば、組成変化の程度は、照射条件および高分子の種類に依存する。たとえば、シリコン樹脂のある種のものでは、2 kV, 数 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の Ar^+ 照射によっても、1000 Å エッチングされる間に、大きな変化が認められなかったが、ポリウレタン、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニリデンなどでは 0.5 keV の加速エネルギーでも、100 Å 程度エッチングされる間に著しい組成変化を示した。高分子の SIMS 測定を行う場合には、XPS や ISS などによるチェックを行って、イオンビーム照射に対する適正なパラメータを決定することが望ましい。しかし実際の測定では electron flood 法を併用するので、上に述べた効果は著しく軽減するものと考えられる。

v) SIMS の測定例

Gardella および Hercules²⁰⁾ は Electron flood 法を併用してポリアルキルメタクリレートの static SIMS の測定を行った。1 次イオンの測定パラメータは、2 keV Ne^+ , $0.01\text{--}1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。electron flood 法を併用した上記の程度の照射では組成変化を起していないことが、モニターとして使った XPS および ISS の測定結果によって確かめられた。そして SIMS の測定から、ポリアルキルメタクリレートのアシル基 (メチル, エチル, *n*-ブチル, イソブチルおよびラウリル) のちがいで、 C_nH_m^+ ($7 \leq n \leq 13$, $13 \leq m \leq 27$) のフラグメントイオンの相対強度が異なっていることが見出された。また、ポリメチルメタクリレートの表面に各種の化学処理 ($\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}/\text{EtOH}$ または $\text{CH}_3\text{COOH--H}_2\text{O}/\text{EtOH}$) を施したものの SIMS の測定結果が、処理前の試料の測定結果とくらべて、それぞれ異なったものであることが明らかにされた。この種の解析は XPS では極めて困難である。ここで示されたポリアルキルメタクリレートの SI 質量スペクトルはアシル基の特徴は示しているものの、逆に SIMS スペクトルから高分子の構造が推定できるレベルには達していない。

Briggs ら²¹⁾ は高分子表面から 2 次イオンを安定に放出させるための問題点を解析し、とくに 2 次イオン放出に影響を与える大きな因子として、1 次イオンによる試料損傷、電荷の中和、表面電位および ESD (electron stimulated desorption) をあげた。これらの因子が 2 次

イオン放出効率をどのように変化させるかを詳細に検討して最適条件を求めた。この場合、1 次イオンとして 4 keV, Ar^+ のデフォーカスされたビームを用い、 0.3 cm^2 位の面積に $0.3\text{--}0.6 \text{ nA}$ の電流値でラスターキャンし、さらに、 $3\text{--}4 \text{ nA}$, 700 eV の電子ビームを上記面積を含む 1 cm^2 位の面積にデフォーカスして照射した。さらに適正な試料電位を保って安定なスペクトルを得るために、試料に 10–25 V のバイアス電圧をかけている。このようにして、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ナイロン-6 および PET に対して分子の骨格を見分けることのできる質量スペクトルが得られた²²⁾。Fig. 19 および Fig. 20 はそれぞれ、このようにして求められた PET およびナイロン-6 の陽イオンの質量スペクトルである。モノマー単位の質量数を M であらわすと、Fig. 19 の PET では、193 の $(M+H)^+$ および 191 の $(M-H)^+$ が検出されている。また、Fig. 20 のナイロン-6 では、114 の $(M+H)^+$, 96 の $(M-\text{CO})^+$ などが検出されている。著者らはステアリン

Fig. 19 PET の SI 陽イオン質量スペクトル²²⁾

Fig. 20 ナイロン-6 の SI 陽イオン質量スペクトル²²⁾

酸またはビスフェノールAの分散されたポリビニルアルコールフィルムの SIMS 測定により、有機化合物の分子イオン、擬分子イオンおよびフラグメントイオンなど構造の特徴を示す質量スペクトルを得ている²⁵⁾。

最近 Briggs²³⁾ は高分子表面上の数百 μm 平方から数 mm 平方の領域内に 10 μm または 100 μm のオーダーの大きさにひろがった汚れ物質の分布を、分子の特徴を示す SIMS の特有ピークのイオン像によって表示することに成功した。その1例を示しておく。

高分子フィルム表面上のシリコーンによるよごれは屢々問題になり、表面上の小滴を形成して、いわゆる、フィッシュアイといわれる光学的欠陥や接着不良の原因になる。そこで、低密度ポリエチレン(LDPE)フィルム表面に

ひろげられたポリジメチルシロキサンと Dow Corning 710 (フェニルメチルポリシロキサンが主成分)の液滴について、一次イオン: [4 keV Ar^+ , 電流密度 2.5 nA/ cm^2], electron flood: [700 eV, 6 nA/ cm^2] のパラメータで陽イオンの SIMS スペクトルを測定したところ、顕著なピークとして両者共通に, m/e: 73 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}^+$) および 147 ($(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}^+(\text{CH}_3)_2$) が得られ, そのほかに Dow Corning 710 特有のものとして, m/e: 135 ($(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}^+$) が得られた。

Fig. 21 は, LDPE フィルム表面上に 50-100 $\mu\text{m}\phi$ の大きさに拡がった Dow Corning 710 の存在を示すイオン像である。これらのイオン像はすべて, 4 keV Ar^+ (50 pA) および 700 eV の electron flood (電流値可変, 但し

Fig. 21 LDPE フィルム上のシリコーン (Dow Corning 710) のイオン像

6 nA/cm² が最大) の条件で 2×100 s scans によって得られたものである。a および b は, m/e: 73 についてのイオン像で b は a の中心付近にある二つのスポットを拡大したものである。c は b と同じ視野の m/e: 135 についてのイオン像で, b のイオン像の周辺部分が消失していることがわかる。d は c の二つのスポットのイオン像のうち右側のものを拡大したものである。

以上のようにして元素のイオン像と同じように高分子表面に存在する有機化合物の分布をフラグメント像として表示することができるようになった。次に要求されるのはこのような物質の深さ方向の分布解析である。もしこれらの化合物に F や P のように他の原子と区別できる元素が含まれていれば, これらの元素またはフラグメントのイオンに着目してイオンスパッタリングを行いながら次々にいろいろな深さにおける濃度を求めることができる。Fig. 22 は, 含フッ素界面活性剤の加えられたゼラチンフィルム (下地は PET) に対して SIMS によって得られた F⁺ および CF⁺ の深さ方向の分布を示している²⁴⁾。測定条件は, 1 次イオン: O₂⁺ 3 keV, 100 nA, 照射面積 1 mm² (ラスター); Electron flood: 500 eV, 10 μA; 試料ホルダーにかかるバイアス: 0 V で 1 次イオン照射面積の 60% にゲートをかけてこの部分から放出される 2 次イオンが検出された。この結果は, ゼラチンフィルムの表面近傍で界面活性剤の濃度がきわめて大きくなっていることを示している。高分子表面層の分布解析においては, F のような特異な元素が存在しな

Fig. 22 ゼラチンフィルム中の F⁺ および CF⁺ のデプスプロファイル

くても, 分析対象化合物の分子イオン, 擬分子イオンまたは特有のフラグメントイオンをスパッタリングを行いながら検出できることが望まれる。このことに関連して最近著者らによって明らかにされた実験事実を紹介して上記のことの可能性が出て来たことを示しておこう²⁵⁾。

前述のステアリン酸またはビスフェノール A が分散された PVA フィルムで, 1 次イオン: (3 keV Ar⁺, 100 nA ラスター) スキャン面積は 1.5 mm×1.5 mm, electron flood (450 eV, 500 nA) といったやや強烈的な条件 (電流密度で $\sim 5 \times 10^{-6}$ A/cm²) で測定しても, ステアリン酸の (M+H)⁺ およびビスフェノール A の M⁺ など分子の特徴を示す 2 次イオンが検出できた。この時のエッチング速度はほぼ 170 Å/min であった。このことは, 高分子の場合でも添加剤分子のデプスプロファイリングが可能であることを示している。ただ, このことを確実に実行するには, 金属や半導体の時に問題となるミキシングや選択スパッタリングのほかに, スパッタリングによる表面電位の変化にも注意しなければならないと思う。

4.3. RBS

表面から 1 μm 位の深さまでに存在する元素の分布を知りたいときに, SIMS では非常に時間がかかる上に表面形状や表面状態の変化を伴ったりして取扱いが煩雑になる。添加剤に C, H, O および N より重い元素が含まれていたり, 金属元素が薄膜として存在していたりする場合に, これらの元素の分布のしかたを RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry, ラザフォード後方散乱) により非破壊的に迅速に求めることができる。1~2 MeV に加速された H⁺ または He⁺ のような軽いイオンを Fig. 23 のように試料表面に垂直に照射し, 180 度近くの散乱角 θ で後方散乱されるイオンのエネルギーを測定し, イオン強度 (カウント数) とエネルギーとの関係を求めると, 後方散乱イオンのエネルギー分布曲線が得られる。この分布曲線は, 表面からどの位の深さにどの元素がどれだけ存在するかを示すものである。

いま, 表面最上層に存在する原子 (質量 M) によって加速エネルギー E_0 のイオン (質量 m) が散乱されてエネルギーが E になったとすると, エネルギーおよび運動量保存則によって, 次に示す式が成立する。

Fig. 23 RBS におけるイオン径路

$$\frac{E}{E_0} = \left\{ \frac{[1 - (m/M)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (m/M) \cos \theta}{1 + (m/M)} \right\}^2 \quad (M \geq m)$$

θ が 180 度に近いとき、 $\theta = \pi - \delta$ とすると、上式は近似的に、

$$\begin{aligned} \frac{E}{E_0} &\approx \left(\frac{M-m}{M+m} \right)^2 \left(1 + \frac{m}{M} \delta^2 \right) = \left(\frac{1-x}{1+x} \right)^2 (1+x\delta^2) \\ &\approx 1 - 4x + \delta^2 x = 1 - (4 - \delta^2)x \end{aligned}$$

(但し $x = \frac{m}{M}$)

θ が 180 度に近ければ $4 - \delta^2 > 0$ であるから、 x の大きい軽い原子ほど E/E_0 が小さくなる。つまり、原子が軽いほど失われるエネルギーが大きいため、重元素による散乱イオンは高エネルギー側に、軽元素による散乱イオンは低エネルギー側に現われる。また、表面からある深さまで達してから散乱を受ける場合にはイオンが物質層を通過する間にその経路近くの原子を励起することによってもエネルギーを失うから、同じ元素でも内部に行くにしたがって散乱イオンは低エネルギー側に現われる。これが RBS である。

RBS は従来は主として半導体材料を測定対象にしていたが、最近では高分子やその複合材料にも応用されるようになった。Fig. 24 は PET フィルムの上に Al および Co-Ni が交互に 3 層ずつ蒸着された蒸着磁気テープの RBS スペクトルを示す。このスペクトルは 1.5 MeV 加速エネルギーの He^+ を使い、散乱角 160 度で測定された。Fig. 24 で高エネルギー側に現われる 3 本の強いピークは、エネルギー損失の少ない Co-Ni の 3 層の存在を示し、0.8 MeV から 0.4 MeV の間に現われる 3 本の弱いピークはエネルギー損失の多い Al の 3 層の存在を示す。また、0.4 MeV 以下の低エネルギー領域には Al 層に共存している酸素のピークが見られ、Al 層が酸化していることを示している²⁴⁾。この種の蒸着テープの RBS スペクトルは、蒸着層の層構成や蒸着膜厚のほかに

Fig. 24 三層交互蒸着磁気テープの RBS スペクトル

Fig. 25 帯電防止処理された三酢酸セルロースの表裏面の RBS スペクトル

金属の密度分布や酸化状態のような蒸着状態も示している。Fig. 25 は、Cl を含む帯電防止剤が塗布された三酢酸セルロースフィルムの表面および裏面における RBS スペクトルを示す。このフィルムでは表面にくらべて裏面の電気抵抗が著しく高い。このことに対応して、0.8 MeV 前後の Cl によるピークが表面側の方が裏面側より高エネルギー側に存在している。つまり、帯電防止剤は表面側においては表面層に集中しているが、裏面側ではフィルム内部に浸透していて、その効果が失われている²⁴⁾。

5. 高分子表面と赤外・ラマン分光学

いろいろな材料を被覆している高分子皮膜や 2 種以上の原料から構成されている高分子フィルムまたは繊維では、表面層に存在する分子種または原子団の検出を行わなければならないことが多い。

面に平行に 1 μm 程度の厚さに切削して作られた薄膜フィルムが作製できたり、面に KBr 粉末をのせて、これで軽くこすること (KBr 摩擦法) によって表面構成物質を KBr 粉末にとりこみ、KBr 錠剤を得ることができたりする場合には、これらのフィルムあるいは KBr 錠剤について通常の赤外吸収を測定すれば、表面層に存在する分子種の解析を行うことができる。とくに、KBr 摩擦法では、こすりかたにより数百 $\text{\AA}$ といった表面薄層の解析が可能であるので、日常分析としての価値が認められていた。ここでは、最近フーリエ変換赤外分光 (FT-IR)

の発達とともに広範囲に使われるようになった全反射法の応用例を中心にして解説を進めていこうと思う。

5.1. 全反射法

高分子より屈折率の高いプリズムと高分子表面を接触させて、プリズムの方から赤外光を送るとき、入射角が臨界角以上になると Fig. 26a に示すように界面で全反射が起る。このとき、入射光はその波長程度は試料中にもぐりこむので、全反射された赤外光のスペクトルは実質的に吸収スペクトルを示す。これが全反射 (ATR) スペクトルといわれているものである。また、吸収の弱い場合に吸収強度を増加させるために、Fig. 26b に示されているように、高屈折率媒質の両面に試料表面を接触させて何回も全反射を繰返させる。これが多重内部反射法 (MIR) といわれるものである。Harrick によれば²⁹⁾、ATR における波長 λ_0 の光のもぐりこみの深さの実効値 d_p は次の式で与えられる。

$$d_p = \frac{\lambda_0}{2\pi n_1 [\sin^2 \theta - (n_2/n_1)^2]^{1/2}}$$

ここに、 d_p は光の電気ベクトルの振動の振幅が $1/e$ に減衰した場所の表面からの深さ、 θ は入射角、 n_1 および n_2 はそれぞれ高屈折率媒質および試料の屈折率である。 n_1 は λ_0 によってほとんど変化しないが、 n_2 は試料の吸収バンド近くの λ_0 において大きく変化する。この場合の n_2 の最大値より n_1 が小さいと吸収バンドが歪んでしまう。吸収バンドが歪まないようにするには、 n_1 が n_2 の最大値よりずっと大きい媒質を選ぶ必要がある。通常の高分子では、 $n_2 \leq 1.5$ とみなされるので、高屈折率媒質として、KRS-5 (沃臭化タリウム、 $n_1 = 2.4$) および Ge ($n_1 = 4.0$) がよく用いられる。

次に、高分子表面にバルクとは異なる薄層が存在している場合には、この場合と薄層が存在していない場合の ATR スペクトルの差スペクトルから薄層の分子種を解

析することができる。このとき、薄層の厚みが $0.1 \mu\text{m}$ もあれば十分に差スペクトルを求めることができるが、 $0.05 \mu\text{m}$ 程度の厚みでも SN 比の良いスペクトルが得られることもある (例: 表面処理されたフィルムなど)。一方、岩本らは²⁷⁾赤外光よりもずっと λ_0 の小さい光を用いるラマン散乱に全反射法を適用してより薄い層の解析を行った。すなわち、ポリカーボネートフィルム上にいろいろな厚みのポリスチレン (PS) フィルムを密着させた試料に対して全反射ラマンスペクトルを測定したところ、PS の厚みが $0.013 \mu\text{m}$ でも 1002 cm^{-1} の PS 特有のピークを認めている。そして入射角を変えることによって情報深さがコントロールされることも示された。

赤外 ATR 法を応用して表面からの深さ方向の物質分布を求めることもできる。そのためには赤外線の侵入深さのコントロールが必要である。このコントロール法には二通り考えられている。それは、試料と ATR 測定用高屈折率媒質との間に測定領域でほとんど吸収を示さない透明なスペーサーをいろいろな厚みにしている方法および ATR 法における情報深さが高屈折率媒質の種類と、入射角によって変えられることを利用する方法である。前者の例として、PET とナイロン-6 のブレンド系から構成される直径 $25 \mu\text{m}$ の糸の表面と中心部における混合比のちがいを求めた Sibilia の研究²⁸⁾がある。分析に使われた key band は PET の 1725 cm^{-1} のバンド (C=O 伸縮振動) とナイロン-6 の 1640 cm^{-1} のバンド (アミド I バンド) である。スペーサーとして塩化三フッ化エチレン (96%) とフッ化ビニリデン (4%) の共重合体フィルムが使われた。この測定結果では、表面から糸の中心に向うにつれて、ナイロン-6 の濃度が小さくなっていることが示された。また、Sung ら²⁹⁾は熱可塑性ポリウレタンフィルムについてこのスペーサー法を応用した。この場合は、FT-IR が使われている。彼等は硬いセグメント (key band: 1710 および 1600 cm^{-1}) に対する軟いセグメント (key band: 1110 cm^{-1}) またはシリコン (key band: 1020 cm^{-1}) の吸光度比を測定したところ、ポリウレタンフィルム製膜時に金属基板に接していた面よりも、その反対側の空气に接していた面 (血液適合性試験のときに血液に接触する面) の方が表面層において軟いセグメントおよびシリコンの濃度が高くなっていることが明らかにされた。後者の例としては、低密度ポリエチレンの表面処理を施したときに生ずる含酸素官能基の分布を解析した Briggs らの研究³⁰⁾をあげることができる。この研究では、高屈折率媒質として KRS-5 および Ge の両方が使われ、それぞれの場合について 45° および 60° の入射角で測定が行われた。

Fig. 26 ATR (a) および MIR (b) における試料の配置

含酸素官能基として、 $\sim 1710\text{ cm}^{-1}$ (カルボキシル基)、 $\sim 1722\text{ cm}^{-1}$ (ケトン) および $\sim 1735\text{ cm}^{-1}$ (エステル) に吸収バンドを示すものが考えられ、長鎖炭化水素にこれらの基のついた化合物の分子吸光係数を用いて、それぞれの基の濃度の総和に相当する酸素濃度を求めた。その結果、表面から内部に向うに従って酸素濃度が減少していることが示された。

赤外 ATR 法は高分子表面層の配向を調べるのにも応用される。Wills ら³¹⁾は一軸延伸したポリプロピレンフィルムの偏光赤外 MIR スペクトルから、このフィルムの延伸方向に分子軸が向いていることを示した。

Wills らはさらに表面処理された PET フィルム表面における立体配座の変化も赤外 MIR 法で解析した。PET は分子鎖の伸びたトランス型と曲ったゴーシェ型の2種の立体配座をもった構造が含まれており、ゴーシェ型はアモルファス部分にだけ存在し、トランス型はアモルファス部分と結晶部分の両方に存在する。Fig. 27 は PET フィルムのクロロ酢酸処理前後の赤外 MIR スペクトルを示す。図中// および $\perp$ はそれぞれ、電気ベク

トルが分子軸に平行および垂直な場合に強くあらわれるバンドで、何れのバンドにもトランス (T) およびゴーシェ (G) の両構造に特有なものが別々の位置にあらわれ、さらに1390および 990 cm^{-1} 付近に結晶ラメラにおける分子鎖の繰返しに基づく特有バンド (Ch) があらわれる。ところが、クロロ酢酸処理によって、ゴーシェ型の特徴を示すバンドの強度が相対的に増加し、ラメラ構造の特徴を示していた上記二つのバンドはほとんど消失してしまった。これは表面処理によって PET の表面層にアモルファス部分が増加したことを示している。

最後に高分子表面のラマン散乱に関する最近の話題を二つあげておこう。

光源のレーザービームを収束したり、走査機構をとりいれたりすることによって、EPMA と同じような考えで、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 領域の微小部分のラマンスペクトルを測定することができる。このシステムはラマンマイクロプローブといわれ、MOLE (Molecular Optics Laser Examiner) という商品名で知られている。ラマンマイクロプローブでは、分子種または原子団について、点分析、線分析および面分析を行なうことができる^{32,33,34)}。高分子表面については、フィルム表面に存在する異物の分析 (例: SiO_2)、ブレンドポリマーにおける構成ポリマーの分布解析 (例: ポリエチレン-ポリプロピレン繊維の表面と内部の違い) などが発表されている。しかし製造工程でサンプリングされた試料と各種の実用材料ではラマン散乱強度よりもはるかに強い蛍光がバックグラウンドになって測定を困難または不可能にする場合が多い。この蛍光対策が立てられるような試料では、ラマンマイクロプローブは表面の微小部分の非破壊的な分子検出法としては極めて価値の高い手法といえるであろう。

もう一つの話は SERS (Surface Enhanced Raman Scattering, 巨大ラマン散乱)³⁵⁾ の高分子表面への応用である。この現象は「適当な粗さをもった金属表面に吸着した分子のラマン散乱強度が通常の場合の 10^8 倍程度に増大する」というものである。SERS のおこりやすい金属としてはほとんどの場合 Ag があげられており、その他に Au や Cu などでも SERS が見られるといわれている。このような現象は従来は電気化学系で電極上の吸着現象 (例: Ag 電極上のピリジン) でよく観察されていたが、最近になって Murray らは^{36,37)} 表面に凹凸をつけた高分子表面と銀粒子を接触させることによって SERS の現象が見られることを発表した。彼等の実験はかなり複雑であるが、一口に言うと、適当に粗面化された下地の上にポリカーボネイトスチレン (PPNS) の溶液を流しこんで、表面に凹凸のある薄いフィルムを製膜

Fig. 27 クロロ酢酸処理前後の赤外 MIR スペクトルの変化³¹⁾

Fig. 28 ガラスの表面に蒸着された銀の島の上のポリスチレンの膜厚と 1000 cm^{-1} のラマン線強度との関係³⁷⁾

し、このフィルムの表面に Ag 蒸着を行ってからラマン散乱の測定を行ったところ、約 200 Å の厚みの表面層から SERS の現象が認められたというものである。ところが、その後、彼等はいっとき簡単な系で実験を行い、 20 Å あるいはそれ以下の厚みの表面層から SERS を認めている³⁸⁾。ここで使われた試料は、下地をガラスにして、その上に長径約 300 Å 、短径約 100 Å のつぶされた楕円体の形をした Ag の島を蒸着によって形成させ、その上にポリスチレン (PS) の溶液を流しこんで製膜された薄いフィルムである。Fig. 28 には、このようにして作られた試料の断面の模式図を示すとともに、フィルムの厚みと PS の 1000 cm^{-1} のラマンバンド (ベンゼン環 breathing による) の強度との関係を図示してある。Fig. 28 から PS の厚みが 20 Å かあるいはそれ以下までラマン強度がほぼ一定になっていることが認められる。

以上の実験事実は、今後 SERS が表面改質されて形状変化も伴った高分子の表面分子種の解析には恐らく有効であろうという期待を与えてくれる。

6. お わ り に

高分子表面が注目されて来たのは比較的最近である。それまでは、濡れ、帯電特性といった表面に関する現象に対して、接触角や表面電気抵抗などの物性測定が行われていた。これを原子・分子レベルで説明できるようになったのは、正に本稿でとりあげた各種の分光学が適用されるようになってからである。しかし、赤外・ラマン分光以外の、とくに高真空を必要とする分光は、金属や半導体にその有用性が認められた後に、高分子表面にとりいれられたものである。その意味では高分子表面を対象とした分光学は未だ歴史は浅く定量的なことはもとより定性的にも満足できるレベルに達しているのものは比

較的に少ない。しかし、これらの技術のソフト開発は現在なお着実な進歩を続けており、高分子表面に関するより詳細な情報が提供されつつある。このような高分子表面に対する理解の積み重ねによって、より機能性の高い高分子の開発が促進されていくことと思われる。

文 献

- 1) 黒崎和夫: 分光研究, **29**, 233 (1980).
- 2) 黒崎和夫: 表面・局所分析の実際, 講談社 (1980), p. 91.
- 3) S.S. Labena, H.K. Plummer and W.J. Burlant: Polym. Eng. Sci., **12**, 34 (1972).
- 4) D.T. Clark: *Characterization of Metal and Polymer Surfaces* (Lieng-Huang Lee Ed., Academic Press, 1977) Vol. 2, p. 5.
- 5) D. Briggs: *Surface Analysis and Pretreatment of Plastics and Metals* (D.M. Brewis Ed., Applied Science Publishers, 1982) p. 73.
- 6) D.W. Dwight and W.M. Riggs: J. Colloid and Interface Sci., **47**, 650 (1974).
- 7) D.S. Everhart and C.N. Reilley: Anal. Chem., **53**, 665 (1981).
- 8) T. Ohmichi, H. Tamaki, H. Kawasaki and S. Tatsuta: *Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces* (K.L. Mittal Ed., Plenum Press, 1983) Vol. 2, p. 793.
- 9) 黒崎和夫, 池田 満, 小原信一郎, 佐藤 守: 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 20 回研究会資料 p. 56 (1979).
- 10) 黒崎和夫: 表面・局所分析の実際, 講談社 (1980), p. 96.
- 11) J.J. Bikerman: *The Science of Adhesive Joints*, 2nd ed. (Academic Press, 1968).
- 12) Chi-Ming Chan: J. Adhesion, **15**, 217 (1983).
- 13) A. Benninghoven: Z. Phys., **230**, 403 (1970).
- 14) 玉置省三: 工業の進歩, No. 2, 75 (1980).
- 15) A. Benninghoven: Surf. Sci., **53**, 596 (1975).
- 16) A. Benninghoven and W. Sichtermann: Anal. Chem., **50**, 1180 (1978).
- 17) C.P. Hunt, C.T.H. Stoddart and M.P. Seah: Surf. Interface Anal., **3**, 157 (1981).
- 18) Ch. Weissmantal, M. Rost, O. Fiedler, H.J. Erler, H. Giegengach and J. Horn: Jpn. J. Appl. Phys., Suppl. 2, Part 1, 439 (1974).
- 19) D.E. Williams and L.E. Davis: *Characterization of Metal and Polymer Surfaces* (Lieng-Huang Lee Ed., Academic Press, 1977) Vol. 2, p. 53.
- 20) J.A. Gardella and D.M. Hercules: Anal. Chem., **52**, 226 (1980).
- 21) D. Briggs and A.B. Wootton: Surf. Interface Anal., **4**, 109 (1982).
- 22) D. Briggs: *ibid.*, **4**, 151 (1982).
- 23) D. Briggs: *ibid.*, **5**, 113 (1983).
- 24) 黒崎和夫: 高分子, **32**, 642 (1983).

- 25) K. Kurosaki, A. Toba, M. Yasutake, T. Adachi and H.J. Heinen: to be published in Proceedings of 4th Int. Conf. on Secondary Ion Mass Spectrom. (Springer-Verlag, 1984)
- 26) N.J. Harrick: *Internal Reflection Spectroscopy* (Interscience, 1967).
- 27) R. Iwamoto, M. Miya, K. Ohta and S. Mima: J. Am. Chem. Soc., **102**, 1212 (1980).
- 28) J.P. Sibilia: J. Appl. Polymer Sci., **17**, 2911 (1973).
- 29) C.S. Paik Sung, C.B. Nu and E.W. Merrill: ACS Polymer Reprints, **19**, 20 (1978).
- 30) D. Briggs, V.J.I. Zichy, D.M. Brewis, J. Comyn, R.H. Dahm, M.A. Green and M.B. Konieczko: Surf. Interface Anal., **2**, 107 (1980).
- 31) H.A. Willis and V.J.I. Zichy: *Polymer Surfaces* (D.T. Clark and W.J. Feast Eds., John Wiley & Sons, 1978), p. 287.
- 32) M. Delhaye and P. Dhmelincourt: J. Raman Spectrosc., **3**, 33 (1975).
- 33) G.J. Rosasco: Adv. Infrared and Raman Spectrosc., **7**, 223 (1980).
- 34) P. Dhmelincourt, F. Wallart, M. Leclercq, A.T. N'guyen and D.O. Landon: Anal. Chem., **51**, 414A (1979).
- 35) M. Fleischmann, P.J. Hendra and A.J. McQuillan: Chem. Phys. Lett., **26**, 163 (1974).
- 36) C.A. Murray, D.L. Allara and M. Rhinewine: Phys. Rev. Lett., **46**, 57 (1981).
- 37) C.A. Murray and D.L. Allara: J. Chem. Phys., **76**, 1290 (1982).
- 38) D.L. Allara, C.A. Murray and S. Bodoff: *Physicochemical Aspects of Polymer Surphices* (K.L. Mittal Ed., Plenum Press, 1983) Vol. 1, p. 33.