高分子表面に関する最近の分析

1. 概論

木 村 慎 一*

Recent Progress of Surface Analysis of Polymers

1. Introduction

Shin-ichi KIMURA (JSR Corporation, Material Characterization and Analysis Laboratory, 100 Kawajiri-cho, Yokkaichi, Mie)

Polymeric materials are used in various applications. The analysis of surface has an important role in characterizing the surface composition and structure in relation to the surface properties. And it is also important in case of making clear the cause of defects and irregularities which appeared on the surfaces.

The recent progress in the surface analysis of polymers will be explained in this course, which has three parts. This article is the first part. In this first part, author describes about the outline of the applications of the commercialized instruments for surface chemical analysis and profile measurements to polymer surfaces.

Key Words : Polymer Surface, Surface Analysis, Surface Composition, Surface Profile, Surface Enrichment, Surface Free Energy

1. は じ め に

高分子材料間の粘着や接着、摩擦などの特性や生体適合性などと関係して、高分子表面の構造解析や組成の分析は重要である。最近では光機能材料や電子材料として高分子が薄膜で使われることが増えてきており、極表面の組成や構造を微細に知ることが材料の開発や不具合時の究明などにおいて重要性を増している。

分析や構造解析を企業で行う目的は二つに大別される。一つは材料やその加工品の表面特性の確認と表面の機能発現のメカニズム解明である。この場合には高分子自身に関する分析が対象となる。もう一つは、開発品や製品への不純物や異物の混入、欠陥の発生などの不具合やトラブル発生時の原因究明である。この場合には必ずしも高分子を分析することにならず、低分子物や無機物、金属などを分析することにもなる。本講座では、高分子の表面分析に主眼をおくが、実用面にも目を向けて、高分子以外の材料が対象となる表面分析や表面形状の測定、観察も含めて述べる。また、高分子薄膜の表面分析を念頭に置くが、薄膜の内部構造に関しても触れる。

高分子の表面分析については、総説などで数多くの研究例が紹介されており¹⁻³⁾、他の材料も含めた全般的な表面分析の解説書もある⁴⁾。この講座では、表面に関する分析

法や形状測定法の概要と最近の状況や進歩を高分子や高分子表面の物理化学的な面にも目を向けながら3回に分けて述べる予定である。

第1回の「概論」では、まず市販され良く使用されている表面分析装置や形状測定、観察装置で得られる情報と装置の進歩を高分子への応用性に触れながら述べ、次に表面分析に際して参考になると思われる高分子や高分子表面の特性について述べる。

第2回の「高分子表面に関する分析」では、放射光などの大型装置や汎用化されていない先端的な装置で得られている表面分析や薄膜内部の構造解析について、液晶配向膜やレジスト膜などの高分子薄膜の結果を引用しながら述べる。

第3回では、企業の分析で特に重要である異物や欠陥部の分析に関係する「高分子表面、薄膜中の微小物、微小領域の分析」を述べる予定である。

* JSR(株)四日市研究センター物性分析室(〒510-8552 四日市市川尻町100)室長、工博、昭和46年、京都大学工学研究科工業化学科修士修了。同年、日本合成ゴム(株)入社、現在に至る。専門は、高分子物性、高分子分析。

2. 代表的な表面分析手法

市販されている代表的な表面分析装置で得られる結果や情報について、分析可能な面(xy)方向の最小の大きさと分析深さを、測定可能な試料の大きさや測定時の雰囲気とともに表1に示した。表面の浅い箇所を測定する装置や微小部を測定する装置では、ほとんどの場合に試料は高真空の状態に測定に供される。表に挙げた各手法について、測定や装置の概要、最近の進展、高分子表面測定への応用性などをトピック的に述べる。

2.1 二次イオン質量分析法(SIMS)

SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry)ではイオン(1次イオン)を試料に照射して、表面を分解し、発生したイオン(2次イオン)を捕集して、フラグメントとして質量分析する。

照射エネルギーが大きいダイナミックSIMSは、半導体や電子デバイスで微量分析や深さ方向の元素分析に用いられているが、高分子など有機材料を元素にまで分解して、化学種や化学結合に関する情報を提供しない。このため高分子の表面分析には適していない。

一方、スタティックSIMSでは元素まで分解せず、フラグメント段階の2次イオンの化学構造を分析する。有機化合物の重要な分析法である質量分析の情報を得ることができるため、有機系材料の表面分析法として極めて有用である。

スタティックSIMSの一つである飛行時間型の質量分析器を備えたTOF-SIMS(Time of Flight-SIMS)は質量分解能が高く、Gaイオンを1次イオンとした装置が高分子表面の分析に使われてきたが、最近になってAuやBiなどのより大きな元素およびそのクラスターイオンの照射が可能な装置が開発された⁵⁾。これらのイオン源を照射することにより、より高質量数のフラグメントが検出できるようになり^{5, 6)}、高分子の表面分析への応用性が高まった。市販されている表面分析装置のなかでもっとも浅く分析できる装置である。

2.2 X線光電子分光法(XPS)

XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)はESCA(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)とも呼ばれている。XPS装置では軟X線の照射によって表面から放出される光電子エネルギーを検出して、元素の種類や化学シフトによる化学結合状態が得られる。特に炭素C_{1s}は大きな化学シフトを示すため、ポリマーなどの有機系材料の表面分析に適している。単色(モノクロ)X線源を使用することにより、化学シフトの分解能が向上し、解析の精度が高くなることから、高分子の表面分析で汎用的に使用されている。また、最近の装置では、大きさ数 μm の微小領域の分析が可能になっている⁷⁾。

2.3 オーグエ電子分光法(AES)

AES(Auger Electron Spectroscopy)は、電子線を微小に絞ることができるため表面の微小領域の分析に適しており、半導体などでは不可欠な分析装置となっている。しかし、絶縁性の試料では電子線を照射したときの帯電の問題を避けることができず、高分子材料では帯電が問題にならない導電性基板の厚さ200nm以下の薄膜の測定、例えばレジスト膜中の微小な金属や異物の分析を除いて表面分析に使用されることはない。

2.4 電子プローブ微小部分分析法(EPMA)

EPMA(Electron Probe Micro Analysis)では試料への電子線照射によって発生する特性X線により元素分析を行なう。分析感度の良い波長分散型の検出器を備えているため、元素量の多寡を半定量的に得ることができる。得られる元素分布の像は異物や不純物など異種材料の混入に関する分析で力を発揮するが、化学結合に関する情報は重元素に限られるため、高分子そのものの分析は不得意である。通常分析深さが数 μm 程度と比較的深いため、斜出射により試料の浅い箇所の分析を行うように工夫した例が報告されている⁸⁾。

2.5 走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法(SEM-EDS)

SEM-EDS(Scanning Electron Microscope-Energy Dis-

表1. 代表的な表面分析法

分析手法	得られる情報			分析面積	分析深さ	測定試料	
	元素	化学状態, 結合, 化学種	感度			大きさ	雰囲気
TOF-SIMS	○(イオン質量)	○(イオン質量)	ppm	1 μm□	1 nm	数 cm□ ^{*2}	高真空
ESCA/XPS	○(Li ~ U)	○	0.1%	数 μm□	数 nm	数 cm□	高真空
AES	○(Li ~ U)	△	0.1%	10 nm□	数 nm	数 cm□ ^{*3}	高真空
EPMA	○(B ~ U)	△(重元素)	0.01%	数 μm□	数 μm	数 cm□	高真空
SEM-EDS	○(Be ~ U)	×	%	1 μm□	1 μm	約 1 cm□ ^{*3}	高真空
FT-IR 分光	○(原子団)	○(原子団)	%	10 μm□ ^{*1}	2 μm	約 10 cm□	大気下
レーザーラマン分光	○(原子団)	○(原子団)	%	1 μm□ ^{*1}	0.2 μm	約 10 cm□ ^{*2}	大気下

*1 顕微測定

*2 200mm Φ 対応装置が開発されている

*3 300mm Φ 対応装置が開発されている

persive X-ray Spectroscopy)は細い電子線を試料表面に走査して放出される二次電子を検出して表面の凹凸を得る走査型電子顕微鏡で、同時に放出される特性X線をエネルギー分散型の検出器で検出して表面の元素分析を行なう。電子線源として陰極加熱により放出される熱電子が一般的に用いられてきたが、電界放出を利用したフィールドエミッション(FE)型電子銃が汎用的に使用されるようになってきた。熱電子銃よりも輝度が高く、低加速電圧でも良好な解像度が得られる。

2.6 フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)

FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)は分子内部の原子や原子団の振動や回転エネルギーが赤外領域のエネルギーに対応し、赤外線領域に強い吸収を示すことに基づいている。化学結合や官能基の検出に優れており、高分子など有機系材料の分析でもっとも普及している分析方法である。

いくつかの測定法があるが、表面分析ではGeなどの高屈折率のプリズムを使って試料表面との界面で赤外光を全反射させて測定を行なう。赤外光の波長から、試料側にもぐりこむエバネッセント光の深さは約 $2\mu\text{m}$ になり比較的深い部分までの赤外スペクトルが測定される。また、顕微鏡により微小部の測定も可能であるが、分析面の大きさは赤外光の波長に相当する $10\mu\text{m}$ 程度となる。

2.7 レーザーラマン分光法

レーザーラマン分光法は物質にレーザー光を照射すると入射光とは異なる波長の弱い光が散乱することを利用して、散乱光は、その物質を構成する分子の振動や回転に基づき、特定の波数だけ入射光よりずれる(ラマンシフト)。これを測定して物質や状態を解析する。赤外光よりも約1桁波長の短い可視光あるいは近赤外光を入射光として使用するため、高分子側へ潜り込むエバネッセント光の深さは赤外光の場合よりも浅くなり、表面から約 $0.2\mu\text{m}$ 深さの分子振動スペクトルを測定することができる。化学結合に関する情報が得られるため、高分子などの有機系の材料の分析に適している。スペクトルの強度が弱いことや蛍光が測定の邪魔をするなどの問題があったが、低ノイズの

CCD(Charge Coupled Device：電荷結合素子)センサーの開発による積算時のS/Nの向上や近赤外・赤外レーザー光源の使用による蛍光の影響の低減が進み、応用範囲が広がってきた。

また、共焦点ラマン分光では、大きさ約 $1\mu\text{m}$ の箇所のスペクトルが得られ、高さ方向についても特定の位置に焦点を当てて測定することができる。このため、膜中の異物の分析や膜の厚さ方向の組成の分析などでは、FT-IR法以上に有用な情報が得られると期待される。微小部測定用の装置開発は継続しており、最近は大きさ $0.2\mu\text{m}$ 程度の分解能を持つ装置が開発され、さらに微小な領域の測定ができるように開発が進められている⁹⁾。

以上代表的な表面分析法を述べてきた。高分子の表面や薄膜の分析において、金属などの異種元素を含んだ材料が混入した場合は、元素に関する分析で十分な場合が多い。しかし、高分子自体の表面を分析しようとする場合はバルクの高分子の分析と同様に、C、H、Oなどの限られた構成元素の化学結合や官能基などに関する情報を得ることが重要となる。表1に挙げた手法でこれらの情報が得られるのは、TOF-SIMS、XPS、FT-IR、ラマン分光法である。

表1には表面からどれくらいの深さまで分析しているかについても示した。メカニズムの究明や不具合の発生などに関係して表面分析を行う際に、どれくらいの深さで高分子の機能や性能が発現しているかを知っていることは有用である。印刷関係の数多くの分析事例から得られた深さと特性の関係を以下に示した¹⁰⁾。

0.1～1.0 nm；吸着，汚染，
1.0～10 nm；滑り，濡れ，離型，転写，接着
10～100 nm；帯電，導電，光沢，
100 nm 以上；ヒートシール性

また、表面分析で対象となる異物や不純物の大きさは材料が使用される用途によって異なる。大まかに言えば、ゴムや樹脂などの工業用品では目に見える数 $10\mu\text{m}$ の大きさ程度のものが対象となり、ディスプレイや光学用途では数 μm の大きさのものが、半導体用途では、サブ μm の大きさのものが対象になる。

表2. 代表的な表面形状測定法

測定法	面分解能	深さ分解能/nm	測定試料		備 考
			大きさ	雰囲気	
SEM	数nm	(数nm)* ¹	1 cm□* ²	高真空(10^{-4}Pa)* ⁴	FE電子銃では分解能～1 nm
AFM	10 nm	0.01	1 cm□	大気下，液中	
走査型白色干渉計	$0.2\mu\text{m}$	0.1	10 cm□* ³	大気下	
レーザー顕微鏡	$0.1\mu\text{m}$	10	10 cm□* ³	大気下	
光学顕微鏡	$0.2\mu\text{m}$	200	10 cm□* ³	大気下	

*1 3次元SEM

*2 300 mm Φ 対応装置が開発されている

*3 工程検査用に数m□対応装置が開発されている

*4 低真空(200 Pa)～飽和水蒸気下(4,000 Pa)で測定できる装置も開発されている

3. 代表的な表面形状の測定法

高分子表面の形状観察や測定で一般的に使用される装置について、面(xy)方向と高さ方向の分解能を観測可能な試料の大きさや観測時の雰囲気とともに表2に示した。表1に示した装置と同様に、高真空の装置では半導体用のウエハー基板の大型化に対応して、300 mmくらいの大きさの試料が測定できるように開発が進んでいる。以下に各装置の概要と最近の動きを述べる。

3.1 走査型電子顕微鏡(SEM)

SEM(Scanning Electron Microscope)は表面観察用の装置としてもっとも汎用的なものの一つであり、先に述べた電界放出型の電子銃を用いた装置が広まっている。最近、高加速電圧を試料に到達する直前で下げて電子線のもぐりこみ深さを浅くし、さらに試料が受けるダメージを小さくして、できるだけ表面を観察できるように工夫がされた装置が開発された¹¹⁾。この装置では、高加速電圧の分解能は維持されており、高分子のように電子線に弱い材料に対して利点になると思われる。また、光学顕微鏡のような低倍率からSEMの高倍率まで同一装置内で観察できるような装置も出てきて、特定の場所の高倍率観察が容易になってきている¹²⁾。

3.2 原子間力顕微鏡(AFM)

カンチレバーの先端に設置した先端が尖った探針と試料との間に働く斥力を一定に保ちながら試料表面を走査して表面形状を測定する装置がAFM(Atomic Force Microscope)である。カンチレバーを共振させながら試料表面を走査するタイプのダイナミックフォースモード(DFM)の測定ではより弱い力を検出でき、高分子など柔らかい材料に適している。DFMの応用モードである位相モード測定では、表面の硬度や吸着性のちがいを検出でき、ポリマーブレンドやブロックポリマーの表面相構造の観察などに应用されている¹³⁾。観察時の分解能は使用する探針の先端の大きさに依存する。カーボンナノチューブ(半径約10 nm)よりも細い探針も利用できるようになったが、高分子の場合、試料の針先に試料が付着するため、金属などのように分解能を上げることは難しい。最近では、試料部の温度をコントロールすることができるようになり、結晶性高分子薄膜の結晶化挙動の研究などで用いられている¹⁴⁾。

金属や半導体などの導電性をもつ材料では、走査型プローブ顕微鏡SPM(Scanning Probe Microscope)の多くのモードで測定されている。しかし、高分子材料では、導電性高分子薄膜のような特殊なものを除いて、絶縁性のため金属では有効な測定モードが適用できていない。

3.3 走査型白色干渉計

白色光源を用いて、対物レンズ/干渉計を高さ(垂直)方向に走査させて、干渉信号を測定し、その信号の最大と

る位置から表面の高さが決定できる装置が走査型白色干渉計である¹⁵⁾。明暗を繰り返す干渉強度を測定して高さの解析をするため、光源として同様に光を使用するレーザー顕微鏡より高さ方向の分解能は極めて良く、nm以下の測定が可能である。

面方向は通常の光学顕微鏡程度の視野であるが、塗工紙やディスプレイのように目視で識別できる不良や異常部の観測には十分なケースが多い。観測領域を広げるためCCDを検出器としてデータを取り込み、異なる位置(xy)の測定結果をつなぎ合わせることもできる。データ処理用のコンピュータの進歩がこの装置の応用性を高めたと思われる。高分子のように柔らかい表面を非接触で測定できることも特長の一つである。最近、透明の膜の場合にも、表面と裏面との干渉の問題を解決した装置が開発された¹⁶⁾。

3.4 レーザー顕微鏡

レーザー顕微鏡はレーザー光を走査して、試料からの反射光をCCDで受光し輝度から高さを解析する装置である。共焦点型の装置では、試料を高さ方向に移動させ、焦点位置を変えた像を積算、解析して3次元の立体情報を得ている。高さ方向については白色干渉計ほどの分解能は得られないが、内部構造を非破壊で立体的に観察できる利点がある。

表1、2には各分析法、測定法の測定時の雰囲気を示した。XPS、SIMS、SEMなどイオンや電子を照射あるいは検出する測定では、試料は高真空下に置かれる。高分子など有機系の材料では、高真空下におくと低分子成分などの揮発し易い成分が蒸散あるいは酸化して、材料の表面や状態が変化することがあり、真空下の測定が不適切となる場合がある。課題あるいは試料によってはこの点に注意して進めることが必要となる。

大気圧下で行うことができる分析・測定法は、FT-IR、ラマン分光、AFM、走査型白色干渉計などである。高分子材料が加工あるいは使用される雰囲気を考慮して、これらの装置の試作や改良も含めて取り組んでいる研究も見られる^{17, 18)}。

4. 高分子の表面

高分子材料が膜などを形成する過程で受けた刺激や履歴、あるいは形成された後の環境や雰囲気によって、表面の組成がどのようなものになるか、およそその知識を持っていることは表面分析を進める際に役立つ場合がある。

高分子などの材料の表面は、気相との表面自由エネルギー差が最小となるように、表面成分が決定される。ポリマーブレンドやブロックポリマーなどの多相系ポリマーについて表面張力やXPSなどの測定で裏付けられた。この現象は「表面偏析」あるいは「表面濃縮」と呼ばれている^{2, 19, 20)}。高分子の薄膜や成形品で、改質用のポリマー

や添加剤を少量加えることで表面に効果が現われるのは、この機構によるものである。高分子材料以外でも起こるが、高分子では室温でも局所的な分子運動が起こり易いため、表面組成の変化として容易に観測される。ここでは、表面の組成の変化について述べているが、基板と接する界面側の高分子も基板間との自由エネルギー差が最小となるような組成配置となる。

フッ素系あるいはジメチルシロキサン系の高分子や添加剤を他の高分子にブレンドしたときに表面偏在はよく観測されるが、意識的にブレンドしないコポリマーでもこの現象は観測されている。それぞれの例を表面分析の結果と併せて示す。

まず、ポリマーブレンド系の例としてポリスチレン(PS)にフッ素系のポリマーを少量添加した例を示す。フッ素系のポリマーとして図1に示したポリトリフルオロビニルエーテル[poly(Et-TFVE)]をPSに少量加えたキャストフィルム

の表面組成の研究結果である²¹⁾。図2はXPSで検出角(分析深さ)を変えて測定した結果である。予測されたとおり自由エネルギーの小さいFが、少量のpoly(Et-TFVE)添加のときでも表面に多く検出されている。この研究例では、さらに詳しく表面の元素比O/F量が調べられた。図3に示すように検出角が浅い、すなわち極表面では、OがFよりも多い結果となった。さらにTOF-SIMSの測定も行われた。図4がTOF-SIMSの結果である。二次イオン質量、 $m/z = 91$ のフラグメント

はPSに由来する $C_7H_7^+$ であり、 $m/z = 29, 45, 73$ はそれぞれpoly(Et-TFVE)の側鎖からのフラグメント $C_2H_5^+$ 、 $C_2H_5O^+$ 、 $C_2H_5OC_2H_4^+$ である。poly(Et-TFVE)を2.5 wt%添加するとPSからのフラグメントはTOF-SIMSで検出されなくなる。最表面はエチレンオキサイド側鎖で覆われていることを意味している。すなわち、表面自由エネルギーの大小で表面に現われる成分はおおよそ予測できるが、最表面になる成分は単にこの自由エネルギーではなく、ポリマーの構造によって変化していることを示している。今の場合には、表面自由エネルギーは小さいが分子運動しにくいFの主鎖よりも、自由エネルギーは大きいが運動性の高い側鎖部分が最表面に配置している。

表面偏析のメカニズムについては、この他にもいくつか

図3 検出角による酸素/フッ素原子比の変化

図1 ポリトリフルオロビニルエーテルの構造 poly(Et-TFVE)

図2 バルクのフッ素濃度に対するXPS測定による表面フッ素濃度 XPSの検出角 ●; 15°, ○; 90°

図4 PS, PSにポリトリフルオロビニルエーテルを0.25 wt%, 25%ブレンドしたフィルム表面のTOF-SIMSスペクトル

報告されている。すなわち、表面自由エネルギーの異なるモノマーからなるポリマーでは表面自由エネルギーの大小ではなく、自由体積や含フッ素セグメント間の相互作用が支配しているメカニズムが示されている^{22, 23)}。また、ブレンドポリマー間で複合体を作る場合は、単に表面自由エネルギーが小さい成分が表面に現れるということにはならない結果も報告されている^{24, 25)}。概略的には表面自由エネルギーで考えることができるが、ポリマーの構成成分やブレンドの組み合わせなどによって複雑になる。研究の進展に従って明らかになるであろう。

次に、コポリマーの例を示す。NMRで組成や連鎖が詳しく調べられたアクリロニトリル-ブタジエン共重合体(NBR; AN量 = 23~40 wt%)についてスピンコートで膜を作り、XPSで検出角を変えて最表面の組成が測定された²⁶⁾。図5はバルクのブタジエン成分(BD)濃度に対して表面のBD濃度をプロットしたものである。BD濃度が低い場合はバルクと表面はよく一致しているが、BD濃度の増加とともに表面は疎水性の(自由エネルギーが小さい)

BD濃度が高くなる。また、図6のように、BDの3連鎖(BBB)の増加とともに表面のBD濃度が高くなることが示された。意識的にブレンドしたポリマーでないコポリマーでも表面偏析が起こることは、NBR中のブタジエン成分の連鎖によりミクロな分離を起こしているためと思われる。

今まで述べた表面偏析は空気との界面で起こり、表面自由エネルギーの低い成分が表面に移行して、通常表面は疎水化される。逆に親水化するには、何らかの工夫が必要である^{27, 28)}。

高分子が表面で偏析を起こすことは、雰囲気気に注意して表面分析を進めることが必要なことを示唆している。例えば、水系の雰囲気気で使用される生体適合材料や表面を高い湿度に曝露して不具合を起こした材料の表面について、高真空下の表面分析をしても適切な結果は得られないであろう。このような場合には、実際の使用環境を反映できるように装置や手法の工夫が必要となる。雰囲気を変えて最表面の分析ができる分析法として和周波発生分光SFG(Sum Frequency Generation)法が注目される。次回で述べたい。

この章の終わりに高分子薄膜の内部の分析について述べる。高分子の表面から内部を分析する方法としては、図3、図6のようにXPS装置で光電子の取り出し深さを変えることがよく行われるが、表面から10 nm程度の深さが限界である。最近、1 μm 以下の薄い膜でも精密に斜めに長く薄片化できる装置が開発された。切り出された面の勾配が極めて小さいため、表面から裏面までの切削面の任意の位置で分析するのに十分な面積を確保することができ、レジスト膜などで厚さ方向の組成の変化が調べられている^{29, 30)}。

5. お わ り に

市販されている表面分析、表面形状測定装置の概要と最近の進歩について高分子表面への応用性も含めて述べ、次に高分子で起きる表面偏析の分析例を示した。TOF-SIMSやラマン分光は装置の開発や改良が進み、高分子表面の分析に適用しやすくなっている。高分子表面への応用はさらに広がるとと思われる。なお、最近の分析装置については、雑誌などに記載されて、目に留まったものは参考文献として挙げたが、パンフレットやカタログなどについては特に挙げなかった。装置メーカーのホームページなどを参照していただきたい。

近年、放射光(SR光)や陽電子などの大型装置が高分子の表面や薄膜の分析に応用されるようになり、市販の装置では得られない測定結果が得られるようになってきている。今回はこれらの大型装置や上述したSFG法を用いた高分子表面の分析、構造解析について、液晶配向膜やレジスト膜など著者らも関係した分析例も含めて述べる。

図5 バルクのBD濃度に対する表面のBD濃度

図6 バルクのBD 3連鎖に対する表面のBD濃度

References

- 1) Nakayama, Y.: *KOBUNSHI*, **51**, 818 (2002)
- 2) Miki, T.: *KOBUNSHI*, **46**, 274 (1997)
- 3) Kurosaki, K.: *Bunseki*, 670 (2000)
- 4) Nihon Hyomen Kagakukai Ed.: "Hyomen Bunseki Gijutu Sen-syo", Maruzen, Tokyo (2002)
Honda, K. Ed.: "Hyomen Kaimen Kougaku Taikēi, Kisohen", Fujitechnosystem (2005)
- 5) Okuhira, H.: 19th Zairyo Kaiseki Technoforum (2004)
- 6) Wong, S. C. C., Hill, R., Blenkinsopp, P., Lockyear, N. P., Weibel, D. E., Vickman, J. C.: *Appl. Surf. Sci.*, **203/204**, 219 (2003)
- 7) Sanada, N., Kobayashi, T., Tanaka, A.: *Bunseki*, 517 (2003)
- 8) Tsuji, K.: *Bunseki*, 83 (2003)
- 9) Tochigi, K.: *Denshi Zairyo*, **44**, 47 (2005)
- 10) Kuroda, K.: *Bunseki*, 540 (2001)
- 11) Taji, R.: 13rd Process Hyoka·Bunseki Gijutsu Seminar Pre-Print, 65 (2003)
- 12) Toumatsu, J.: Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2004-319518 (2004)
- 13) Nihei, A.: *Adhesion Technology, Japan*, **23**, No.3, 44 (2003)
- 14) Mareau, V. H., Prud'homme, R. E.: *Macromolecules*, **38**, 398 (2005)
- 15) Groot, P., Deck, L.: *J. Mod. Optics*, **42**, 389 (1995)
- 16) Kitagawa, K.: *Denshi Zairyo*, **44**, No.7, 77 (2005)
- 17) Kim, M.: Hitachi Chemical Technical Report, No.36, 7 (2001)
- 18) Sato, H., Morita, S., Ozaki, Y.: *J. Adhesion Soc. Japan*, **41**, 183 (2005)
- 19) Ide, F.: "Surface Modification of Polymer", Kindai Henshushya, 307 (1987)
- 20) Usuki, N., Watanabe, H.: *KOBUNSHI*, **48**, 714 (1999)
- 21) Yuan, Y., Shiochet, M. S.: *Macromolecules*, **33**, 4926 (2000)
- 22) Jannasch, P.: *Macromolecules*, **31**, 1341 (1998)
- 23) Takano, K., Nishino, T., Miura, K., Kawasaki, M.: 43th Symposium on Adhesion Society Japan Pre-print, 161 (2005)
- 24) Liu, S., Chan, C-M., Weng, L-T., Jiang, M.: *J. Polym. Sci., Part B*, **43**, 1924 (2005)
- 25) Liu, S., Jiang, M., Chan, C-M.: *Macromolecules*, **34**, 3802 (2001)
- 26) Li, L., Chan, C-M., Weng, L. T.: *Macromolecules*, **30**, 3698 (1997)
- 27) Ota, S.: *J. Adhesion Soc. Japan*, **36**, 325 (2000)
- 28) Miyata, T.: *J. Adhesion Soc. Japan*, **39**, 387 (2003)
- 29) Nagai, N., Imai, T., Terada, K., Seki, H., Okumura, H., Fujino, H., Yamamoto, T., Nishiyama, I., Hatta, A.: *Surf. Interface Anal.*, **34**, 545 (2002)
- 30) Kishima, Y., Nishiyama, I.: *J. Adhesion Soc. Japan*, **41**, 234 (2005)

日本語表記参考文献

- 1) 中山陽一：高分子，**51**，818 (2002)
- 2) 三木哲郎：高分子，**46**，274 (1997)
- 3) 黒崎和夫：ぶんせき，670 (2000)
- 4) 日本表面科学会編“表面分析技術選書”，丸善 (2002)．本多健一編“表面界面工学大系(上巻)基礎編”，フジテクノシステム (2005)
- 5) 奥平秀和：第19回材料解析テクノフォーラム (2004)
- 7) 眞田則明，小林 力，田中彰博：ぶんせき，517 (2003)
- 8) 辻 幸一：ぶんせき，83 (2003)
- 9) 栃木憲治：電子材料，**44**，No.2，47 (2005)
- 10) 黒田孝二：ぶんせき，540 (2001)
- 11) 多持隆一郎：第13回プロセス評価・分析技術セミナー，65 (2003)
- 12) 等松治郎：特開2004-319518 (2004)
- 13) 二瓶重三子：接着の技術，**23**，No.3，44 (2003)
- 16) 北川克一：電子材料，**44**，No.7，77 (2005)
- 17) 金 文錫：日立化成テクニカルレポート，No.36，7 (2001)
- 18) 佐藤春実，森田成昭，尾崎幸洋：日本接着学会誌，**41**，183 (2005)
- 19) 井手文雄：高分子表面改質，近代編集社，307 (1987)
- 20) 薄木智亮，渡邊緩子：高分子，**48**，714 (1999)
- 23) 高野聖史，西野 孝，三浦響子，河崎元子：日本接着学会第43回年次大会講演予稿集，161 (2005)
- 27) 太田誠治：日本接着学会誌，**36**，325 (2000)
- 28) 宮田隆志：日本接着学会誌，**39**，387 (2003)
- 30) 木嶋芳雄，西山逸雄：日本接着学会誌，**41**，234 (2005)

*

*

*

*

*