高分子材料の機能化に対する表面解析の展開

2. 改質された高分子表面の評価

黒 崎 和 夫*

理学電機工業 (株) ☎ 569-1146 大阪府高槻市赤大路町 14-8

(1996 年 12 月 2 日受理)

Evolution of Surface Analysis for Functional Polymers

2. Estimation of Modified Polymer Surface

Kazuo KUROSAKI

Rigaku Industrial Corporation

14-8 Akaoji, Takatsuki, Osaka 569-1146

(Received December 2, 1996)

For polymer surface modified by ultraviolet irradiation, plasma treatment, rubbing, ion beam, electron beam or chemical treatment, XPS, Dynamic and Static SIMS, RBS and GIXS were available to estimate the surface and explain formed new functions.

1. は じ め に

前回に引き続き、本号では高分子の機能化の手段として、高分子のバルクの性質は変えずに表面の性質だけを変える表面改質が行われた場合に新しく創生された表面が各種の表面分析手段を駆使してどのように評価されるかについて触れてみたい。

表面改質の方法は大別して物理的处理法と化学的处理法の二つに分類される。前者は多くの場合、乾式プロセスで行われる。紫外線照射、放電処理、フレイム処理、電子またはイオンビーム照射、ラビング処理などが実用化されている。後者は主として湿式で行われ、特殊の素材塗布、化学薬品中への浸漬などの処理が知られている。これらの処理による化学的あるいは物理的変化を評価するのに、いろいろな表面分析法が駆使されているが、ここではその代表的なものについて述べることにする。

2. 紫 外 線 照 射

高分子に紫外線を照射すると、接着性の向上、表面における重合反応の促進、表面電位の変化、表面形状の変

化などの効果が現れる。Rauhut^{1, 2)}は、1000 W の紫外線ランプをポリエチレン (PE) に照射して接着性の向上を確認している。Corbin ら³⁾は、PE の表面に波長が 160 nm より短い紫外線を照射することにより、 $-(CH_2-CH)-$ ラジカルおよび $-(CH-CH)-$ 結合が生成することをそれぞれ、ESR および XPS によって推定している。XPS で二重結合を証明する一つの方法として、 $Hg(CF_3CO_2)_2$ および Cl_3CCH_2OH を付加反応させて、 $-(CH \cdot Hg(CF_3CO_2)-CH \cdot OCH_2CCl_3)-$ の結合を生成させる操作 (化学修飾法またはラベル化法)を行った後、Hg, F および Cl の XPS ピークを検出する方法が採用されている。

近年、新納ら^{4, 5)}により、高強度のナノ秒のパルス光を発振するエキシマレーザーを表面改質に応用する技術が開発され、実用面でも非常に注目されている。パルスレーザー照射により瞬間的に高エネルギー状態の励起種が高い濃度で生成するとともに、レーザーの強度があるしきい値を超えると、Fig. 1 のように照射された部分が瞬間的に分解して飛散する、いわゆるアブレーション (Ablation) の現象が起こる。エキシマレーザーのビーム径は比較的大きいので、Fig. 1 に示されているようにマスクを光路に取り付けることにより照射部分のどの位置においても試料面に垂直に同じ深さまで掘られる。この

Fig. 1 Ablation of polymer surface layer irradiated by exima laser.⁴⁾

ことからアブレーションは本来、高分子材料に対する精密な孔あけ加工法として使われていた。最近はこの種の加工のほかにアブレーションによって表面に生成したラジカルなどの反応活性種と雰囲気ガスとの反応の結果生ずる表面親水化や反応活性種を使った表面重合反応による表面改質も行われるようになった。

アブレーションによる表面機能化はポリエチレンテレフタレート (PET) やポリイミド (PI) のように π 電子を含み、強い紫外吸収を示す高分子には有効であるが、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE, 商品名テフロン) のようなフッ素樹脂は紫外吸収を示さないで、表面改質だけを目的として、高分子の周囲に反応を起こしやすいガスを導入してレーザー照射が行われる。PTFE の場合、無水ヒドラジン (N_2H_4) 蒸気を PTFE フィルムのセットされている反応容器に室温における飽和蒸気圧 ($\sim 10^3\text{Pa}$) まで導入した後、ArF エクシマレーザー (波長: 193 nm, パルス幅: 14 ns, レーザー強度: $27\text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{pulse}^{-1}$) を照射すると、照射パルス数の増加とともに、照射部分は親水性になり、1000 パルス照射後の PTFE フィルムの水に対する接触角は 30° まで減少し、この親水性は数週間保持されたと報告されている。このように親水化された高分子表面に対して XPS の測定により元素組成を算出すると、F 原子の数が著しく減少し、N および O 両原子が導入されていることが示される。また正イオンの Static SIMS (SSIMS) の測定結果が Fig. 2⁵⁾ に示されている。この図では (a) の照射前の表面からは $^{31}(\text{CF})^+$, $^{50}(\text{CF}_2)^+$, $^{69}(\text{CF}_3)^+$, $^{93}(\text{C}_3\text{F}_3)^+$, $^{100}(\text{C}_2\text{F}_4)^+$, $^{119}(\text{C}_2\text{F}_5)^+$, $^{131}(\text{C}_3\text{F}_5)^+$ などの C_nF_m^+ イオンによる質量ピー

Fig. 2 Positive ion SSIMS spectrum of PTFE film.⁵⁾ [(a): before laser irradiation, (b): after laser irradiation].

クが現れているが、(b) の照射後の試料表面ではこれらの質量ピークの強度は非常に弱くなり、 C_nH_m^+ イオン特有のピークのほかに、 $^{18}(\text{NH}_4)^+$, $^{30}(\text{CH}_2\text{NH}_2)^+$, $^{60}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_4)^+$ と帰属が推定される N 含有イオンによるピークも現れ、アミノ基の導入が推定された。また、全反射赤外吸収 (ATR-IR) 測定において、照射前後の 500 cm^{-1} の吸収バンド (CF_2 変角振動) と 1200 cm^{-1} の吸収バンド (CF_2 伸縮振動) の照射前後における強度比の変化から、表面改質層の厚みは数百 nm 程度であると推定されている。

3. プラズマ処理

電子、イオンおよび中性粒子の独立した集合があり、粒子間の平均衝突時間よりもずっと長い時間にわたってその集合状態が保持された状態がプラズマ状態であるが、この状態は気体が非常に高い温度に保たれて電子温度と気体の温度が一致して熱平衡が成立した場合 (熱プラズマ) や気体が常温またはこれに近い温度でも強い電磁場の中で高温 ($10^4 \sim 10^5\text{K}$) の電子が動き回っている場合 (低温プラズマ) に達成される。Fig. 3 は気体の圧力とプラズマ温度との関係を示したものである⁶⁾。高分子表面処理には主として低圧力下の低温プラズマが利用される。

低温プラズマは、直流からマイクロ波までの広い周波数範囲にわたった放電によって発生させることができ

Fig. 3 Plasma temperature as a function of gas pressure.⁶⁾ [T_e : electron temperature, T_g : gas temperature].

る。特に、低真空状態で 13.56 MHz のラジオ周波数を使うグロー放電の適用事例が多い。グロー放電によって生成される電子のエネルギーは約 5 eV である。この値は有機高分子化合物における原子間単結合のエネルギーよりやや大きい。そこでグロー放電によって表面に存在する高分子の結合が切れてラジカルができやすくなる。このラジカルは放電雰囲気中に存在するガスまたは放電雰囲気から試料を取り出した後に晒される空気と接触することにより表面に新しい官能基が生成する。どのような官能基が生成するかは放電雰囲気中に存在するガスの種類に依存するので、ガスの種類を変えることにより異なった表面物性を付与することができる。

3.1 表面の親水化および疎水化

Ar や He などの不活性ガスの雰囲気中で PE やポリプロピレン (PP) のような無極性高分子の表面を放電処理すると接着性が向上する^{7, 8)}。Schonhorn ら⁷⁾は放電処理によって表面層に架橋構造が形成され、接着性が良くなったと考え、この種の放電処理法を CASING (Crosslinking by Activated Species of Inert Gases) 法と名付けた。この場合、放電により活性化された Ar または He によって何種類かのラジカルが生成した後に架橋構造がつくられると考えられている。これらのラジカルの中には、かなり長時間にわたって安定に存在するものもあることは、放電処理を施してから数日経過しても ESR のシグナルが得られることから肯定できる。また、放電処理後に試料を空気中に取り出すと、活性化された表面層が空気中の酸素と接触することにより、最終的には親水性の -COOH や -OH のような官能基が表面に形成され、これによって接着性も濡れ性も向上している。濡れ性の向上は水に対する接触角の減少によって評価されるが、新しく形成された官能基は XPS における C 1s ピークのケミカルシフトを波形分離法または化学修飾法によって確認すればよい。もっと親水性の効果を高めるには、酸素雰囲気中で放電処理を行う。直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) の酸素雰囲気におけるプラズマ放電処理 (プ

Fig. 4 XPS survey spectrum of LLDPE film after plasma discharge.

Fig. 5 XPS high resolution spectrum of LLDPE film after plasma discharge.

ラズマ条件: O_2 : $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 31 Pa, $15 \sim 17^\circ\text{C}$, 10 W, 10 min) 後の XPS サーベイススペクトルおよび C 1s 高分解能スペクトルをそれぞれ、Fig. 4 および Fig. 5 に示す。Fig. 4 では O 1s が 530 eV 付近に現れており、放電処理によって表面層に O 原子が導入されたことを示している。Fig. 5 では、C 1s の主ピーク 285.0 eV のほかに波形分離によって高結合エネルギー側に 286.9 および 289.0 eV の二本のピークが認められる。これらのピークは、それぞれ C-OH (アルコール) および -COOH (カルボン酸) の生成によって現れたものと考えられる。

分子量の小さい含フッ素化合物 (F_2 , $CF_2=CF_2$, NF_3 , BF_3 , SiF_4 , CF_4 等) の存在する雰囲気中で放電処理を行うと、表面層に F 原子が導入され、前節の場合とは逆に表面は疎水性になる。小駒ら⁹⁾は PET フィルムに対して CF_4 雰囲気中でプラズマ処理を 10~20 分間行うことにより、接触角が PTFE に近い $100 \sim 110^\circ$ に達したことを認めている。この場合 XPS の測定を行ったところ、F 原子が検出されるとともに C 1s スペクトルの高結合エネルギー側の 291.6 eV に CF_2 結合に帰属される新しいピークが現れている。波形分離の結果、このピークの強度は PET のベンゼン環の C 原子による 285 eV の主ピークの強度が未処理のものに対して 1/3 だけ低下した分とほぼ同じであったことから、PET のベンゼン環の 6 個の C

のうち、2個のCにそれぞれ2個ずつのFが結合していると考えられた。

3.2 プラズマ重合膜の形成

プラズマ処理における雰囲気ガスの分子が少し大きくなり、高分子繰り返し構造単位であるモノマーの大きさになると、高分子表面上で重合反応が起こり、プラズマ重合膜が形成される。稲垣ら¹⁰⁾は、ポリイミド(PI, カプトン)と銅との接着力を向上させることを目的として、PIをいれた反応器の中にアクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHCN}$)蒸気を $10\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で導入し、 13.3 Pa の圧力になるようにして放電処理(20 kHz , $40\sim 80\text{ mA}$)を行ってPIフィルム上にプラズマポリマーを形成させた。このポリマーについてXPSおよびIRの測定を行った結果、C-N, C₃NおよびC₃Nの存在が確認された。さらに、プラズマポリマー上に銅を蒸着してその厚さが 1 nm になるようにした後のXPSのN 1sピークには、蒸着前の 399.5 eV のピークのほかに、新しく 397.8 eV のピークが認められ、ATR-IRスペクトルの主としてC=N伸縮振動による吸収バンドが蒸着前の 1630 cm^{-1} から 1580 cm^{-1} へシフトした。これらの結果から、PI上に堆積したプラズマポリマーと銅の界面で、銅から窒素原子への電荷移動による結合が形成されたことが推定された。また、この場合の銅とPIの間の接着力は、プラズマポリマーの存在しない場合に比べて約4.7倍まで増加したことが認められている。

3.3 有機珪素化合物の無機化

コンタクトレンズ用素材にPMMAを用いると、水に対する濡れ性は良いが気体透過性が悪くなるので、PMMAに有機珪素化合物のシロキサンをペンダントとして結合させてこの点の改善がはかれる。このようにしたままでは濡れ性を悪化させてしまうが、酸素プラズマ放電処理を施すことにより、表面をより親水性にすることができる。Fakesら^{11, 12)}はこのときの表面をXPSおよびSSIMSによって解析した。XPSスペクトルでは、Cの濃度が減少し、SiおよびOの濃度が増加するとともに、Si 2pの主ピークが 101.9 eV から 103.9 eV に大きくシフトすることが認められた¹¹⁾。SSIMSにおいては、 SiO_2^- , SiO_2H^- および SiO_3H^- に帰属される負イオンの質量ピークがそれぞれ、 $m/z: 60, 61$ および 77 に現れ、これらの質量ピークは処理時間が長くなるにつれて強くなっていく¹²⁾。XPSおよびSSIMSの測定結果は有機シロキサンが放電処理によって無機のシリカと同様の化学種に変化したことを示している。同じような現象がスイッチの接点に塗布されているシリコン系のグリースに低分子のポリシロキサンが含まれている場合にも起こることが指摘されている¹³⁾。この場合には、環状ポリシロ

キサンが接点開閉時の放電エネルギーによって SiO_2 とCの混合物に変化することがEPMAにより確認されている。この混合物は絶縁性であるために、スイッチの開閉を繰り返すうちに少しずつ接触抵抗が上がっていき、ついに接触不良となり開閉動作が行われなくなったと考えられた。

4. イオン注入

イオン注入技術は周知のように、本来半導体表面層への不純物ドーピングに使われているものであるが、近年半導体以外の材料、金属、セラミックス、ガラスから高分子材料までその適用範囲が広がってきた。高分子へのイオン注入は、金属イオンを用いる不純物添加(ドーピング)の効果を目的とする場合と稀ガスイオンを照射してエネルギーを付与することによる表面構造の変化を目的とする場合がある。何れの場合でも表面の電気抵抗を低下させる効果が現れる。さらに前者のドーピングをポリアセチレンやポリ-p-フェニレンスルフィドのような導電性高分子に施すと、p-n接合が形成され、電流-電圧特性(I-V特性)に整流性が見られるようになる¹⁴⁾。また、後者はPE¹⁵⁾、ポリ塩化ビニル¹⁶⁾、PI¹⁷⁾のような絶縁性の高分子の表面電気抵抗を3~5桁も低下させる効果が認められている。また、最近注目されている効果として、医療用高分子材料へ適用して血液適合性(抗血栓性)および組織適合性(細胞接着性)の改善効果があげられている。人工臓器に使われる高分子はその表面で血液の固まらない性質、すなわち抗血栓性が要求される。実際にイオン注入された材料、例えば Kr^+ イオンが注入されたシリコンではその表面において血小板の粘着や凝集を阻止する効果が認められている¹⁸⁾。これとは逆に人工材料を生体組織と組み合わせ共存させる場合には、細胞との接着性が要求されるが、例えば Na^+ イオン注入されたPSやセグメント化ポリウレタンではこの種の接着性の向上が認められている¹⁹⁾。

以上のようにイオン注入されて改質された高分子の表面層の評価には、半導体について行われているDSIMSやRBSによる注入元素のデプスプロファイリングがそのまま適用される。また、高分子の場合の特有の構造変化として、窒素、酸素および水素がそれぞれの炭素との結合の切断により表面から抜け出してカーボンが生成することがラマン散乱により確かめられている。この場合のカーボンはイオン注入の条件(イオン種、電圧、電流密度、ドーズなど)によりアモルファスカーボン、グラファイト、ダイヤモンドライクカーボンがいろいろな割合で混ざっていることが、ラマン散乱における $1600\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れるC-C結合の伸縮振動に由来す

るバンドの解析によって明らかにされる。表面電気抵抗を下げるには、グラファイトの生成率を高めればよい。この目的には経験的ではあるが、電流密度を上げることが効果的である。注入元素の解析を行った例として、 Na^+ 注入された高密度ポリアセチレン (HD-(CH)_x) 中の Na 原子の DSIMS によるデプスプロファイル、および Ar^+ または Cu^+ 注入された PI フィルムの RBS スペクトルをそれぞれ Fig. 6⁽⁴⁾ および Fig. 7⁽⁷⁾ に示す。Fig. 6 では、イオン注入量が多くなると、デプスプロファイルの対称性はくずれ、ドーピング効果のほかに化学構造破壊が起きていることを示している。Fig. 7 では、 Ar 、 Cu いずれの原子も表面層にとどまっているが、 Ar の濃度が著しく減少している。これは Ar が表面から散逸してしまったことを示している。また、いずれの RBS スペクトル

Fig. 6 DSIMS depth profile of Na implanted into HD-(CH)_x film.⁽⁴⁾ [dose: (a) 1×10^{16} ions $\cdot$ cm^{-2} , (b) 1×10^{17} ions $\cdot$ cm^{-2}].

においても炭素原子に対する酸素および窒素原子の割合が著しく減少しており、この場合も表面層に炭素化が進行していることが推察される。

5. ラビングによる表面配向

液晶分子のバルク配向をコントロールするために、液晶の接する基板の表面を予め特定方向に布などで機械的に擦ること、すなわちラビングといわれる技術が使われる。この技術は原始的であり、一見野蛮なようにも思われるが、実際には非常に効果的であるために、これに替わる技術は現在のところ、見当たらない。よく行われるのは、PI フィルム表面をピロード状の柔らかい繊維で擦る方法で、ラビング前後の表面形態の変化は走査トンネル顕微鏡 (STM) または原子間力顕微鏡 (AFM) によって確認することができる。すなわち、ラビング前には個々の分子またはその集合体と思われる筋状のものがランダムな向きに向いているが、ラビング後には一斉に同じ向きに並んでしまうのが観察される。菊池²⁰⁾は、ラビング過程で有効に作用している繊維の数と接触面積を見積もって、ラビング過程に PI フィルム表面に印加される応力の概算値を求めたところ、その大きさは PI を再配向させるのに十二分なものであったと報告している。このような表面のごく近傍の分子の配向を解析するのに、Toney ら²¹⁾は GIXS (Grazing-incidence X-ray Scattering, 超小角 X 線散乱) を適用して成功した。Si(100) ウエハ上に製膜された PI の一種の、BPDA-PDA (Bisphenyl-tetracarboxylic Dianhydride and p-Phenylenediamine) (厚さ: 200 nm) をピロード布上に載せて 20 g $\cdot$ cm^{-2} (200 Pa) の荷重をかけ、布を 1 cm $\cdot$ s^{-1} の割合で 300 cm の長さにわたって一方向に引っ張ることによって調製されたラビング試料について波長 0.1703 nm の X 線 (SR による) を臨界角 α_c より大きな視斜角 α で入射させた場合 (バルク) と $\alpha = 0.25 \alpha_c$ の視斜角で入

Fig. 7 RBS Spectra of Ar implanted and Cu implanted PI films.⁽⁷⁾ [(a) Ar implanted, (b) Cu implanted; dose: 1×10^{17} ions $\cdot$ cm^{-2}].

Fig. 8 X-ray scattering patterns of rubbed BPDA-PDA film (200 nm thick).²¹⁾ [a and b: $\alpha > \alpha_c$, c and d: $\alpha = 0.25 \alpha_c$] (and denote rubbing direction are parallel and perpendicular to scattering vector Q , respectively.)

射させた場合（表面近傍）の両方について、散乱ベクトル Q^* の方向とラビングの方向とを一致あるいは垂直にして Q の絶対値 $(= 4\pi/\lambda) \sin \theta$ と散乱強度との関係を示したのが Fig. 8²¹⁾である。

$\alpha > \alpha_c$ の場合（図中 a および b）は、 Q ベクトルの方向がラビングの方向に一致しても（a）、垂直であっても（b）、散乱パターンは変わらずに配向の特徴は現れていない。さらにこれらのパターンはラビングを施さないフィルムについて得られたものともまったく一致する。したがってラビングによって PI フィルムのバルク構造は変化していない。散乱パターンの中で、シャープなピークは PI の分子鎖に現れる周期的なジグザグ構造（図中右上に挿入）に基づくブラッグ反射によるもので、それぞれのピークに、対応する面指数が記入されている。これらのピークの強度は Q ベクトルに平行に並んだ PI 分子鎖の数に比例する。また、13 および 30 nm⁻¹ の 2 本のブロードなピークは分子鎖の方向に垂直に配置された PI のセグメント間のパッキング状態に対応する。 $\alpha = 0.25 \alpha_c$ の場合（図中 c および d）は、 Q ベクトルの方向がラビングの方向に一致したとき（c）には、垂直な

Fig. 9 X-ray scattering patterns of rubbed BPDA-PDA film (6 nm thick).²¹⁾ [$\alpha = 0.25 \alpha_c$] (The notations of and are the same as in Fig. 8.)

とき（d）に比べてシャープなピークの強度は著しく増加しブロードなピークの強度は減少する。したがって表面近傍（この場合は表面から 5 nm より浅い範囲）ではラビングの方向に分子鎖が配向していることを示している。フィルムの厚さが非常に薄くなると、同じ条件で測定しても、このような分子配向はさらに顕著になる。Fig. 9²¹⁾には厚さ 6 nm のフィルムについて得られた結果が示されている。ここではラビングの向きが Q ベクトルに垂直の場合にはシャープなピークが見られず、フィルム全体が配向している。

6. 電子ビーム照射

加速された電子は直径 0.1 μm 以下に集束することができるので、超高解像度の電子線レジストとしての応用がよく知られている。例えば、PMMA では電子ビーム（EB）照射部分の分子が主鎖の切断を起こし、溶媒に溶けやすくなるのでポジ型レジストとして、エポキシ構造や二重結合を含む高分子では EB 照射により分子間の架橋が起こり、溶けにくくなるので、ネガ型レジストとして利用される。この場合には、表面層の分子の分子量の変化に基づく溶媒に対する溶解作用の変化および化学的なアプローチによって表面改質の評価を行うことができる。

近年、光デバイスや光集積回路のための光導波路に高分子フィルムの表面層の屈折率を僅かに高くしたものが使われるようになってきているが、この目的のためにも EB 照射が利用されている。Maruo ら²²⁾は CF₃ 結合を含む 3 種の PI フィルム（厚さ：8 μm）に 300~1500 μC・cm⁻² のドーズで EB 照射を行い、表面層における屈折率および密度の増加を確認している。また、屈折率の変化の程度は EB のドーズによって、変化している深さは EB のエネルギーによってコントロールし得ることを明らかに

* 入射波と散乱波の波数ベクトルを、それぞれ k_0 および k とするとき、両者の差ベクトル $k - k_0$ （絶対値は $2 \sin \theta / \lambda$ 、ここに λ は X 線の波長、 θ は散乱角の 1/2）の 2 倍のベクトルを散乱ベクトル Q と定義する。

している。この時の表面評価は、XPS および DSIMS によって行われた。XPS の測定結果によると、EB 照射前後において C、O および N の元素組成はほとんど変化が認められなかったが、F の含有率が EB 照射後は照射面で 24%、裏面で 8% の減少が認められている。DSIMS によるデプスプロファイル (F^- , C^- , O^- および N^- の各イオンを検出) から、C、O および N の各原子の濃度はどの深さにおいても一定であったが、F 原子の濃度は表面から裏面に向かって徐々に増加することが明らかにされている。これらの実験結果から、EB 照射による屈折率変化の主な原因となるものとして、F 脱離による分極率の変化および F 脱離と主鎖の切断またはクロスリンクングによる密度の変化の二つが考えられた。

7. 化学的改質

化学的改質としては、酸・アルカリによる湿式処理や特殊な機能を備えた化合物の配合または塗布による処理など、いろいろな技術が利用されているが、ここではその中の一つの帯電防止処理について触れておく。

プラスチックフィルムといわれているものは、ほとんどのものが絶縁性であるので、何の処理も施さないでフィルムの巻き取り、加工、あるいは直接使用を行う時に引き起こされる摩擦や接触などによって発生する静電気が、製品故障を引き起こしたり、人体に危害を与えたりする。そこで帯電防止処理が行われるが、その方法としてよく使われているのが、界面活性剤を帯電防止剤として使用して、成型加工時にプラスチック中に練り込めたり (練り込み型)、吹き付け、浸漬、塗布などの方法で直接フィルム表面に添加したり (塗布型) することが行われる。練り込み型の場合でも帯電防止剤は内部から表面にブリードアウトしてくるので、塗布型と同様に表面で空気中の水分を吸着することにより表面導電層が生成される。帯電防止効果はこの表面導電層に存在する帯電防止剤の量に依存する。アルカンスルホン酸ナトリウム系の陰イオン界面活性剤が PP フィルム中に練り込まれてフィルムに成型された場合と PP フィルムそのものに塗布された場合の両方について光電子の取り出し角を 30° とした XPS の測定データから求められた C 原子数に対する S 原子数の比 (S/C) と表面電気抵抗との相関関係が青柳ら²³⁾によって示され、練り込み型、塗布型に関係なく一つの曲線で現されることが明らかにされた。さらに、S/C の値の光電子取り出し角依存性の測定結果から帯電防止剤のデプスプロファイルを求めたところ、練り込み型では、表面から深くなるに従って濃度が低下するが、塗布型では明確な角度依存性は示さなかった。また、練り込み型で起こるブリードアウトはフィルム表

Fig. 10 RBS spectra of surface and back layers of a cellulose triacetate film coated by Cl containing anti-static agent.²⁴⁾

面上に帯電防止剤が単分子層形成されるとそれ以上は起こらなくなること、および塗布型では塗布量とともに S/C は増加していくが 3 分子層形成に必要な塗布量に達すると、S/C はほぼ一定値に達することが示された。これにより到達し得る表面電気抵抗は塗布型の方が練り込み型よりも 1 桁小さい値まで下げられることが理解されている。

帯電防止剤は上記の PP では塗布された分だけ表面上に留まっているが、フィルムの種類またはその表面状態によっては表面から内部へ浸透してしまい、帯電防止効果が失われることがある。Fig. 10²⁴⁾はアンモニウムクロリド系の 4 級塩の陽イオン界面活性剤を帯電防止剤として使い、表面と裏面に同じように塗布された三酢酸セルロースフィルムの両面に対する RBS スペクトル (1.5 MeV He, 散乱角: 160°) である。このフィルムでは、表面に比べて裏面の電気抵抗が 5 桁も大きい。すなわち、裏面側の帯電防止効果が現れていない。このことに対応して、表面側では Cl によるピークが 0.85 MeV 付近に現れるのに対して、裏面側ではほぼ 0.1 MeV 低い位置にピークが現れ、しかもピーク幅が大きくなっている。これは帯電防止剤が表面側では表面に留まっているが、裏面側ではフィルム内部に浸透してしまい、その効果が失われたことを示している。

8. おわりに

前号および本号を通じて機能化された高分子に対して表面分析の手法がどのように活用され、さらに展開され

ているかということに重点をおいてできるだけ広範囲の問題を取り上げ、高分子を研究対象とされていない方々にも理解して頂けるようにまとめたつもりである。このようにまとめてみると、一昔前までは、金属、半導体、一般無機材料など物理的に強固な材料に限って使われてきた表面分析法のほとんどすべてのものが高分子材料にその目的に応じて適用されているのに気付いていただけたと思う。しかし、高分子材料は表面分析に使われる加速された荷電粒子や短波長の電磁波によって損傷を受けたり、チャージアップによる表面電位の変化が起きたりして測定に影響することが多い。このことを念頭において、個々の問題に対処しなければならない。本稿で取り上げた事例では、十分にこのような配慮が施されて有効なデータが得られていることを付け加えておく。

文 献

- 1) H.W. Rauhut: *Adhesive Age* **12**, 28 (1969).
- 2) H.W. Rauhut: *Adhesive Age* **13**, 34 (1970).
- 3) G.A. Corbin, R.E. Cohen and R.F. Baddour: *Macromolecules* **18**, 98 (1985).
- 4) 新納弘之: *化学と工業* **48**, 135 (1995).
- 5) 新納弘之, 矢部 明: 95-2 高分子表面研究会資料 (平成 8 年 3 月 15 日, 浜松, 高分子学会) p. 3.
- 6) 八木俊治: “高分子表面の基礎と応用 (上)”, 筏 義人編 (化学同人, 1986) p. 177.
- 7) H. Schonhorn and R.H. Hansen: *J. Appl. Polym. Sci.* **11**, 1461 (1967).
- 8) R.H. Hansen and H. Schonhorn: *J. Polym. Sci. B* **4**, 203 (1966).
- 9) 小駒益宏, 高橋和夫, 森脇隆夫, 岡崎幸子: *日化*, **10**, 1719 (1984).
- 10) 大森 仁, 田坂 茂, 稲垣訓宏: 93-1 高分子表面研究会第 3 回研究発表会予稿集 (平成 5 年 12 月 3 日, 東京) p. 8.
- 11) D.W. Fakes, J.M. Newton, J.F. Watts and W.J. Edgell: *Surf. Interface Anal.* **10**, 416 (1987).
- 12) D.W. Fakes, W.C. Davies, A. Brown and J.M. Newton: *Surf. Interface Anal.* **13**, 233 (1988).
- 13) 信頼性技術研究会: 信頼性技術ガイド, 電子部品の故障解析事例集 (1992 年 11 月発行) p. 101.
- 14) 和田達夫, 笹部博之: 絶縁材料研究会資料 EIM-85-76 (電気学会, 1985) p. 47.
- 15) L. Calcagno and G. Foti: *Nucl. Instrum. Methods B* **15**, 288 (1986).
- 16) T. Venkatesan, S.R. Forrest, M.L. Kaplan, C.A. Murray, P.H. Schmidt and B.J. Wilkens: *J. Appl. Phys.* **54**, 3150 (1983).
- 17) K. Yoshida and M. Iwaki: *Nucl. Instrum. Methods B* **19/20**, 878 (1987).
- 18) 鈴木嘉昭, 日下部正宏, 佐藤昌六, 岩木正哉, 秋庭弘道, 日下部きよ子: *人工臓器* **21**, 169 (1992).
- 19) Y. Suzuki, M. Kusakabe, J.-S. Lee, M. Kaibara, M. Iwaki and H. Sasabe: *Nucl. Instrum. Methods B* **65**, 142 (1992).
- 20) 菊池裕嗣: *高分子* **45**, 265 (1996).
- 21) M.F. Toney, T.P. Russell, J.A. Logan, H. Kikuchi, J.M. Sands and S.K. Kumar: *Nature* **374**, 709 (1995).
- 22) Y.T. Maruo, S. Sasaki and T. Tamamura: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**, 2758 (1995).
- 23) 青柳 功, 三村康也, 田沼繁夫, 井上幸夫: 高分子論文集 **52**, 553 (1995).
- 24) 黒崎和夫: *色材* **69**, 472 (1996).