総 説

色材, 76 (7), 265-271 (2003)

無機有機複合塗膜のキャラクタリゼーションとその応用

富田 理会*・浦野 哲*

1. はじめに

塗料の機能は保護と美観である。塗料の保護機能は合成樹脂の進歩により飛躍的に向上してきた。しかし、住宅やビル等の建築物、橋梁等の構造物などでは、建設廃材を削減し資源循環型社会を実現するために、これまで以上に寿命の長い塗料や、それに加えて、建材のリサイクルに悪影響を及ぼさないような塗料が必要とされている¹⁾。

一方、経済の発展にともない、生活にゆとりが生まれ、景観にも潤いが求められてきた。このため、屋外で使用される塗膜に美観機能としてさまざまな意匠が付与されるようになった。ところが、排気ガスや煤煙などによる環境悪化が進行し、汚れによって意匠が損なわれるという問題が生じている^{2,3,4)}。近年の長引く不況にともない、洗浄や塗り替え等メンテナンスのコストを削減できる耐汚染性塗料の市場が拡大してきている。

これらのニーズをみたすために有機成分と無機成分とを複合化したハイブリッド材料の開発が活発に行われている⁵⁾。無機成分としては、シリコン、アルコキシシラン、シリカ等のケイ素化合物がもっともよく用いられている。シロキサン結合は結合安定性が高いため、耐候性に優れ、塗膜の長寿命化が期待できる。また、無機成分を複合化した塗膜は、無機物である建材のリサイクルにおいて、塗膜除去工程の省略が期待できる。シラノール基は高い親水性を有するため、塗膜表面に付着した汚れを降雨により洗い落とすことが可能になり、耐汚染性を付与できる。シリカはフィラーとなり塗膜に機械的強度を付与できる。このように、無機成分の特性を活かすことで、従来の有機材料のみでは実現できない塗膜性能を得ることができ、これまでも増して保護と美観の機能向上が期待できる。

無機有機複合塗膜において、無機成分の化学構造や高次構造は塗膜性能を支配する重要な要因である。無機成分に着目したキャラクタリゼーションは必要不可欠であり、得られた情報は塗料設計のための重要な指針となる。本報では、無機有機複合塗膜における無機成分に着目したキャラクタリゼーションとその応用について述べる。まず、無機成分の形態観察手法について詳述し、ついで、塗膜表面における無機成分の結合状態分析手法を紹介す

る。さらに、これらの応用としてケイ酸エステルを含む塗料について、機能発現機構解析の事例を紹介する。

2. 塗膜観察技術

塗膜のキャラクタリゼーションを行う上で、着目する成分を直接観察することは、非常に重要である⁶⁾。無機成分は有機成分との完全な相溶化が困難であるため、そのモルフォロジーが塗膜性能を決める重要な要因となる。着目する成分の大きさ、形状が明らかになれば、それらに適した分析手法の選択も容易になる。

2.1 塗膜観察技術の進歩

塗膜への適用がはかられている観察手法としては、光学顕微鏡やレーザー顕微鏡などの光を用いる手法、電子顕微鏡のように電子を用いる手法、走査プローブ顕微鏡のようにプローブを用いる手法などが挙げられる。各装置の空間分解能の目安を図-1にまとめる⁷⁾。

ポリオレフィン等プラスチック材料の分野では、電子顕微鏡によるモルフォロジーの解析は、すでに一般的な手法として確立されている^{8,9,10)}。塗料の分野においても電子顕微鏡は、塗膜表面の形状や塗膜欠陥だけでなく、顔料の分散状態¹¹⁾やエマルジョンの内部構造¹²⁾などの観察に適用され、その適用範囲が拡大してきている。透過型電子顕微鏡(以下 TEM と略記する)を用いて塗膜の観察を行う場合、観察試料の厚さは電子線を透過させるために 100 nm 以下に調製しなくてはならない¹³⁾。しかし、塗膜は硬さや伸び率など物性のまったく異なる成分を数多く含む複合材料であるため、これまで均一な厚さの超薄切片を得ることは非常に困難であった。このような問題に対して、近年、切片を調製す

〔氏名〕 とみた りえ
〔現職〕 日本ペイント(株) R&D 本部創造技術研究所主任研究員
〔趣味〕 ドライブ
〔経歴〕 1990 年岡山理科大学理学部化学科卒業。同年日本ペイント(株)入社。2002 年九州工業大学 博士(工学)。

〔氏名〕 うらの さとし
〔現職〕 日本ペイント(株) R&D 本部創造技術研究所部長
〔趣味〕 バドミントン, 低山徘徊, サイクリング
〔経歴〕 1980 年九州大学大学院工学研究科合成化学専攻博士後期課程修了。同年日本ペイント(株)入社。2003 年より現職。工学博士。

平成 15.1.21 受理
Characterization of Inorganic-Organic Hybrid Coatings and its Application

Rie TOMITA and Satoshi URANO

*日本ペイント株式会社 R&D 本部創造技術研究所
大阪府寝屋川市池田中町 19-17 (〒572-8501)

図-1 各種観察装置の空間分解能の目安

図-2 シリコン樹脂系塗膜の断面観察結果¹⁵⁾

るための装置であるマイクロトームの性能向上がはかられ、さらに、特定成分に重金属を付加させる染色処理技術や、可視光を利用した非加熱、短時間での包埋樹脂技術が進歩した。これにより、塗膜の観察が比較的容易になった。

2.2 TEMによる塗膜観察の手順

観察試料は、染色、包埋、切削、固定の4つの手順で調製する。着目する成分がケイ素化合物である場合、染色をほどきなくともケイ素原子に由来する散乱コントラストにより観察が可能である。切り出した塗膜を、熱硬化性塗膜の場合はエポキシ系包埋樹脂で、熱可塑性塗膜の場合はアクリル系光硬化性包埋樹脂で包埋する。得られたブロックは不要な包埋樹脂部分を剃刀等でトリミングし、マイクロトームにより約70~90 nmの厚さになるよう切削する。塗膜が柔らかく、常温での切削が困難な場合は、 RuO_4 や OsO_4 などにより、あらかじめ塗膜片を染色しておくか、塗膜のガラス転移点付近まで冷却しながら切削を行うとよい。得られた切片は、コロジオン膜を貼ったメッシュに回収し固定する。詳細な条件は、参考書に記載されているので、参照して頂きたい¹⁴⁾。以下に、各種ケイ素化合物を含む無機有機複合塗膜の観察例を挙げる。

2.3 TEMによる塗膜内部の観察

シリコンオイルを含むシリコン樹脂系塗膜の観察例を図-2¹⁵⁾に示す。塗膜中には直径2 μmの卵形をした白色のドメインが観察される。これはアクリル樹脂系添加剤である。このドメイ

図-3 シリカ含有アクリルエマルション系塗膜の断面観察結果

ンの内部に直径約80 nmの黒色の球形ドメインが観察される。これがシリコンオイルである。ドメインの数は塗膜形成後、時間経過とともに減少する。シリコンオイルは、塗膜表面には水性を付与するものであり、アクリル樹脂系添加剤に包み込まれることによって、塗膜中に保持され、それらが次第にブリードしていくことで、はっ水性を長期間発現することが明らかになった^{14,15)}。

シリカを含むアクリルエマルション塗膜の観察例を図-3に示す。AとBはそれぞれ異なるアクリルエマルションに同じシリカを複合化したものである。直径約25 nmの黒色粒子がシリカである。バインダー部分にはエマルションが融着している様子が観察される。AとBとではシリカの分散状態が異なっており、Aはシリカが凝集することなく、均一に分布しているのに対して、Bはシリカが数十個の単位で凝集している。また、塗膜内部でのシリカの存在状態がそのまま表面状態に反映されている。シリカは塗膜表面に親水性を付与するものであり、これらの観察結果から、同量のシリカでより効果的に親水性を付与するためには、シリカを均一に分散させる必要があることがわかる^{14,16)}。

架橋型シリコンアクリルブロック共重合体を用いた塗膜の観察例を図-4¹⁷⁾に示す。塗膜(a)は架橋剤としてイソシアナート化合物を用いており、シリコン鎖の数平均分子量は約10000である。この塗膜は直径十数 nmの球状シリコンドメインから成るミクロ相分離構造を形成していることがわかる。この塗膜に、数平均分子量が6000のシリコンオイルをブレンドした塗膜(b)は、(a)にくらべてシリコンドメインの半径が大きくなることが観察される。同様に、アクリル樹脂をブレンドすると、シリコンドメイン間距離が長くなるなど、第3成分のブレンドにより塗膜表面の性質や機械的特性を維持しつつ、塗膜構造が制御できることが明らかになった^{17,18)}。

アルコキシシランを使用した合成条件の異なる2種類のアクリルエマルション塗膜の観察例を図-5に示す。いずれも黒く見えている部分がケイ素の存在を示す。合成条件を変更することで、エマルション1はシェル部に、エマルション2ではコア部にケイ素が偏った粒子が生成したことがわかる。

ケイ酸エステルを添加したアクリルウレタン塗膜の観察例を図

図-4 シリコンアクリルブロック共重合体を用いた塗膜の断面観察結果¹⁷⁾

図-5 アルコキシシラン含有アクリルエマルジョン系塗膜の断面観察結果

の観察例を述べた。シリコンオイルやケイ酸エステルのように液状成分であっても、適切な染色処理をほどこせば、固定化が可能である。また、シリコン樹脂のように室温では柔らかい材料であっても、凍結すれば切片を得ることができる。観察の成否は試料調製に大きく依存する。従来は試行錯誤であったり、ノウハウとされている試料調製条件は、次第に公開されてきている。塗料材料への更なる応用が期待される。

3. 塗膜表面解析技術

塗膜に限らず表面および界面は、固体材料の性質を決める重要な部位である。そのため表面解析の技術も日進月歩である。表面解析は、適した空間分解能を有する手法を選択することが重要である。

3.1 塗膜表面解析技術の進歩

塗膜への適用がはかられている表面解析手法としては、赤外線を使用する赤外分光法、レーザーを使用するラマン分光法、電子線を使用する電子線マイクロアナライザー、X線を使用するX線光電子分光法（以下XPSと略記する）、イオンを使用する2次イオン質量分析法などが挙げられる。各装置の得られる情報と空間分解能および感度の目安を表-1にまとめる²⁰⁾。

一般に、固体表面におけるケイ素含有成分の存在は、XPS、オージェ分光法、2次イオン質量分析法などによって解析される²¹⁾。中でも、XPSはシロキサンを含む高分子材料の評価に広く用いられている。一例を挙げると、Bullockら²²⁾は、ポリアルコキシシランで変性したシリコンフィルムの表面におけるポリジメチルシロキサンの存在をケイ素と酸素原子の構成比から明らかにしている。Ratnerら²³⁾は、ポリジメチルシロキサンとヒドロキシエチルアクリレートとを含むアクリル樹脂から構成されたフィルム表面の評価を行っており、水和状態ではヒドロキシエチルアクリレートが、乾燥状態ではポリジメチルシロキサンが表面により多く存在することを明らかにしている。Dwightら²⁴⁾は、シロキサンを含むポリマーフィルム表面でのシロキサンの濃縮状態が、シロキサンの鎖長によって変化することを明らかにしている。

図-6 ケイ酸エステル含有アクリルウレタン系塗膜の断面観察結果¹⁹⁾

-6¹⁹⁾に示す。ケイ酸エステルは、直径約100 nmのドメインを形成する他に、塗膜の最表面に厚さ数十 nmの連続層を形成する。

以上、5種類の異なるケイ素系原料を用いた無機有機複合塗膜

表-1 各種表面分析装置の原理と得られる情報

名称	略号	プローブ	シグナル	情報	面分解能	深さ分解能	感度
(顕微)赤外分光分析	(μ -)IR	赤外線	赤外線	結合・官能基	10 μ m	1 μ m	1%
ラマン分光分析	Raman	レーザー	ラマン散乱	結合・官能基	1 μ m	2 μ m	1%
電子線マイクロアナライザー	EPMA	電子	特性X線	元素	1 μ m	1~10 μ m	0.01%
X線光電子分光分析	XPS	X線	光電子	元素・結合	10 μ m	0.001 μ m	0.1%
2次イオン質量分析	SIMS	イオン	イオン	元素・結合	0.15 μ m	0.001 μ m	1ppm

図-7 非単色化X線照射したときのC1sスペクトルの形状変化³²⁾

(a)はケイ酸エステルを含む塗膜, (b)はケイ酸エステルを含まない塗膜

着目する成分がケイ素化合物の場合、ケイ素原子の量だけでなく、結合状態がその性質を決める重要な因子となる。アルコキシシランを例に挙げると、加水分解率や縮合反応率は塗膜表面の性質を大きく左右する。著者らが開発したケイ酸エステルやシリカの状態分析手法について以下に述べる。

3.2 XPSによるケイ素の結合状態分析

XPSでは、ケイ素の酸化数の定量²⁵⁾や結合した元素^{26,27)}の同定など、結合状態に着目した解析ができることが報告されている。また、化学修飾法によりSi-OH基が定量できることも報告されている^{28,29)}。化学修飾法とは、官能基に特徴的な元素を有する修飾剤を付加し、その元素濃度から官能基量を求める方法であり、修飾剤にはフッ素や窒素を有するシランカップリング剤が使用される。

XPSにおいて、状態分析を行うための指標は光電子の結合エネルギーである。結合エネルギーは基底状態での全エネルギーと着目する電子が一つ失われた状態での全エネルギーの差であり、軌道エネルギーと原子外緩和エネルギーによって決まる³⁰⁾。軌道エネルギーや原子外緩和エネルギーは分子鎖の長さや原子間距離、すなわち、結合状態によって変化する。アルコキシシランの縮合反応を例に挙げると、反応の進行により分子鎖は長くなり、広い範囲での電荷の共有が生じる。また、Si-O原子間の距離も長くなる。これにより、軌道エネルギーは小さくなり、緩和エネルギーは大きくなるため、縮合反応の進行にともなって、光電子の結合エネルギーは減少する。この現象を利用して、著者らはケイ酸エステルの加水分解率やシリカの縮合反応率³³⁾を定量的に評価できることを明らかにした。

3.3 XPSによる塗膜表面の解析

3.3.1 ケイ酸エステルの加水分解率

ケイ酸エステルのアルコキシ基は、XPSの測定プローブのひとつである非単色化X線の照射により、選択的に分解する^{31,32)}。アクリルウレタン塗膜に非単色化X線を照射したときのC1sスペクトルの変化を図-7³²⁾に示す。ケイ酸エステルを含まない塗膜(b)では、非単色化X線を照射してもスペクトルの形状が変化しないのに対して、ケイ酸エステルを含む塗膜(a)では、アルコキシ基に由来する286.6eVのC-O結合が非単色化X線の照射とともに次第に減少していくことが観察される。分解前後でのC-O結合の減少分は、塗膜表面に存在していたアルコキシ基の量に相当する。この量を求めることで、ケイ酸エステルの加水分解率が定量できる。各種ケイ酸エステルを添加した塗膜における加水分解率の変化を図-8³²⁾に示す。sample(1)はアルコキシ基の一部にフッ素を有するケイ酸エステルを用いており、塗膜形成後、比較的短時間で高い加水分解率が得られる。これに対して、エトキシ基を主体とするケイ酸エステルを用いたsample(2)では、加水分解速度が遅く、また、加水分解反応は90%以上進行しない。メトキシ基を主体とするsample(3)は、sample(1)とsample(2)の中間的な性質を示す。これらの結果から、塗膜表面におけるケイ酸エステルの加水分解性は、アルコキシ基の種類によって異なることがわかる³²⁾。

3.3.2 シリカの縮合反応率

シリカにおける縮合反応率はオージェパラメーターにより評価できる。オージェパラメーターとは、光電子の結合エネルギーとオージェ電子の運動エネルギーとの和であらわされる値である。

図-8 塗膜表面での各種ケイ酸エステルの加水分解率の経時変化³²⁾

図-9 シリカ膜の TEM 観察結果³³⁾

XPS におけるケイ素の *KLL* オージェ電子とは、 $1s$ 軌道の電子が放出され、励起状態となった原子が、再び基底状態へ遷移するときに放出される $2p$ 軌道の電子である。オージェパラメーターの変化は、 $2p$ 軌道がイオン化した際に生じる緩和エネルギーの 2 倍に等しく、光電子の結合エネルギーよりもオージェパラメーターの方がケイ素原子の電子状態の変化をより敏感に検出することが可能である。

ケイ酸エステルの加水分解体から作製した 3 種類のシリカ膜の TEM 写真を図-9³³⁾ に示す。(a)や(b)では粒子状のシリカが観察されたのに対して、(c)は粒子が認められず、連続膜を形成している。(a)と(b)とを比較すると、(b)の方がシリカの粒径が大きい。これらの形態から、シリカ膜の縮合反応率は(a)<(b)<(c)の順であるといえる³⁴⁾。オージェパラメーターはそれぞれ、(a)が 1709.27 eV, (b)が 1709.81 eV, (c)が 1709.99 eV であり、縮合反応の進行とともに大きくなる。この結果はオージェパラメーターがシリカ膜の縮合反応率を示す指標として適用できることを示している³³⁾。また、この手法はアルコキシ基が存在する場合でも適用可能であり、これらの手法を用いると、塗料に添加したケイ酸エステルが塗膜表面において、どのように反応しているか定量的に評価することができる。

4. ケイ酸エステルを含む塗膜における機能解析事例

テトラアルコキシシランのオリゴマーであるケイ酸エステルは、塗料に添加すると、塗膜の表面を親水化し、汚れにくい塗膜面を与える有用な添加剤である。ケイ酸エステルに限らず、どの塗料にも適用できるオールマイティーな塗料用添加剤は存在しな

図-10 塗膜表面のケイ酸エステル濃度と水接触角との関係¹⁹⁾

図-11 塗膜表面のケイ酸エステル加水分解率と水接触角との関係¹⁹⁾

い。これは、添加剤の性能がその化学構造だけでなく塗料の種類や塗装条件等によってドラスティックに変化することによる。ケイ酸エステルは、塗膜表面を親水化させるだけでなく、クラックを発生させたり、塗膜白化をひきおこす場合がある。塗料に合わせた添加剤設計は、塗料開発における重要な技術であり、諸機能を解析する技術は、その基盤を支えるものである。以下に、ケイ酸エステルの機能を解析した事例を紹介する。

4.1 表面親水化機能発現機構

塗膜における諸機能の発現機構は、塗膜表面の構造と機能との関係を解析することにより明らかになる。XPS で求めた塗膜表面構造と親水性の指標である水接触角との関係を解析した結果を示す¹⁹⁾。

図-10¹⁹⁾ はケイ酸エステルの塗料への添加量を 2~21 重量%の範囲で変えた塗膜について、ケイ酸エステルの表面濃度と水接触角との関係を示している。これらの塗膜は、十分に加水分解反応を進行させたため、加水分解率は一定である。ケイ酸エステルの表面濃度はいずれも 60 重量%以上であり、塗料への添加量である 2~21 重量%にくらべると、はるかに高い値であり、ケイ酸エステルは塗膜中で表面に局在化していることがわかる。また、両者には良好な相関関係があり、ケイ酸エステルの表面濃度が高いほど水接触角は低い。

図-11¹⁹⁾ はケイ酸エステルを 8 重量%添加した塗膜表面のケイ酸エステルの加水分解率および水接触角の変化をプロットしたも

図-12 塗膜表面における各種ケイ酸エステル縮合反応率とクラック密度との関係³⁵⁾

のである。この塗膜ではケイ酸エステルの表面濃度は時間が経過しても変化しない。加水分解率が高くなるほど、塗膜の水接触角が低くなっており、加水分解率と水接触角とが良く相関していることがわかる。これらの結果と図-6のTEM観察の結果から、ケイ酸エステルは塗装後表面に移行し、表面で加水分解することで親水性基のSi-OH基を生成して塗膜表面を親水化することを明らかにした¹⁹⁾。

4.2 塗膜表面のクラック発生機構

各種ケイ酸エステルを添加した塗膜について、縮合反応率、すなわちXPSで求めたSi KLLオージェ電子の運動エネルギーとクラック発生密度との関係を解析した結果を図-12³⁵⁾に示す。ケイ酸エステルはアルコキシ基の構造や、分子量の異なるものを選択している。塗膜は既存のアクリルウレタン系塗料に、それぞれのケイ酸エステルを8重量%添加し、同一条件で塗装、乾燥し作製したものである。クラックの発生密度は、塗膜表面1cm²あたりに存在するクラックの長さ(cm/cm²)により定義した。オージェ電子の運動エネルギーが小さく、すなわち、縮合反応がより進行している塗膜ほど、クラックが多く発生することがわかる。また、分子モデル解析から、ケイ酸エステルのSi-OH基が分子間で縮合してSi-O-Si結合を形成すると、分子間距離は縮合前の状態の約3/5まで縮まる。これらの結果から、クラックはケイ酸エステルリッチな表面層でSi-OH基の縮合により起きた体積収縮によって発生することを明らかにした³⁴⁾。

4.3 クリヤー塗膜における白化機構

各種ケイ酸エステルを添加したポリエステルウレタン系クリヤー塗膜内部に形成する球状ドメインの大きさと白化の程度との関係を解析した。結果を図-13に示す。白化の程度は60度光沢により評価した。ドメインサイズが150nm以下では、白化は起こっていない。また、塗膜内部のケイ酸エステルのドメインサイズが大きくなるほど、光沢が低下する、すなわち、白化が激しくなる。塗膜表面の平滑性には差異が認められない。これらの結果から、クリヤー塗膜の白化現象は、塗膜内部におけるケイ酸エステルの凝集によるものであることが明確になった。

図-13 塗膜内部のケイ酸エステルドメイン径と塗膜白化度との関係

5. おわりに

著者らの研究を中心にケイ素化合物を含む無機有機複合塗膜におけるキャラクタリゼーションの動向とその応用事例を紹介した。ケイ素化合物をはじめとする無機成分と有機成分の複合化は、有機材料のみでは得られない多くの特性発現が期待され、そのスケールもミクロンからメゾ、ナノへと進化してきている。近年の機器分析技術の進歩、ならびに、それらを活用するソフトの進歩により、見たいもの、はかりたいものを比較的容易に評価することが可能になった。今後は、得られた知見を構造や機能の制御技術に繋げていくことが、解析技術のはたすべき役割であると考えている。

文 献

- 1) 亀山秀雄, 小島紀徳, 化学工学会監修: “CREATIVE-CHEMICAL ENGINEERING COURSE エネルギー・資源・リサイクル”, p. 31-64, (株)培風館 (1996).
- 2) 松橋俊一: 塗装工学, 31, 260-267 (1996).
- 3) 水野民雄: 塗装技術, 40, 90 (2001).
- 4) (株)日本建築協会「建物の汚れ」編集委員会: “建物の汚れ—トラブル事例と解決策”, p. 58-59, (株)学芸出版社 (2000).
- 5) 梶原鳴雪監修: “無機・有機ハイブリッド材料の開発と応用”, p. 1-52, (株)シーエムシー (2000).
- 6) 森定雄監修: “高分子材料分析—高精度分析手法と機器分析データ集—”, p. 159-169, (株)技術情報協会 (2001).
- 7) 山本陽一郎, 不二山東雄: 塗料の研究, 130, 48 (1998).
- 8) 佐野博成: ぶんせき, (2), 103 (1995).
- 9) 佐野博成, 甲本忠史: 電子顕微鏡, 32, 71 (1997).
- 10) 佐野博成: 成形加工, 12, 146 (2000).
- 11) 植仁志, 東構日出男: 色材, 72, 161 (1999).
- 12) 坂野珠江, 奴間伸茂, 藤谷俊英: 塗料の研究, 133, 18 (1999).
- 13) 朝倉健太郎, 広畑泰久編: “ウルトラミクロトーム技法Q&A”, p. 57-74, (株)アグネ承風社 (1999).
- 14) 朝倉健太郎, 広畑泰久編: “ウルトラミクロトーム技法Q&A”, p. 138-264, (株)アグネ承風社 (1999).
- 15) 富田理会, 渡辺健児, 原田昭夫: 色材協会色材研究発表会講演要旨集, 74 (1996).

- 16) 富田理会, 溝嶋浩司: 色材協会色材研究発表会講演要旨集, 318 (1997).
- 17) 大畑正敏: *TECHNO-COSMOS*, **15**, 8 (2002).
- 18) 島田淳之, 大畑正敏, 桑島輝昭: 色材協会色材研究発表会講演要旨集: 124 (2001).
- 19) 富田理会, 浦野哲, 古曳重美: 色材, **74**, 466 (2001).
- 20) D. Briggs, M. P. Seah, (合志陽一, 志水隆一): “表面分析 (上) — 基礎と応用 —”, p. 1-15, (株)アグネ承風社 (1990).
- 21) D. Briggs, M. P. Seah: “Practical Surface Analysis second edition Volume 1”, John Wiley & Sons: Chichester, Chapter 5, p. 201-232 (1990).
- 22) S. Bullock, E. E. Johnston, T. Willson, P. Gatenholm, K. J. Wynne: *J. Colloid Interface Sci.*, **210**, 18 (1999).
- 23) B. D. Ratner, P. K. Weathersby: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 643 (1978).
- 24) D. W. Dwight, J. E. MacGrath, A. R. Beck, J. S. Riffle: *Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **20**, 528 (1979).
- 25) C. D. Wagner, H. A. Six, W. T. Jansen, J. A. Taylor: *J. Vac. Sci. Tech.*, **21**, 933 (1982).
- 26) R. Alfonsetti, L. Lozzi, M. Passacantando, P. Picozzi, S. Santucci: *Thin Solid Films*, **213**, 158 (1992).
- 27) F. J. Himpsel: *Phys. Rev. B*, **38**, 6084 (1988).
- 28) T. A. Dang, R. Gnanasekaran: *Surf. Interface Anal.*, **15**, 113 (1990).
- 29) S. Takeda, K. Yamamoto, Y. Hayasaka, K. Matsumoto: *J. Non-Cryst. Solids*, **249**, 41 (1999).
- 30) 日本化学会編: “化学総説 No. 16 電子分光”, (株)学会出版センター, p. 81-84 (1977).
- 31) 富田理会, 浦野哲, 古曳重美: 色材, **74**, 460 (2001).
- 32) 富田理会, 浦野哲, 古曳重美: 日本化学会誌, (4), 267 (2000).
- 33) R. Tomita, S. Urano, S. Kohiki: *Chem. Lett.*, (4), 684 (2001).
- 34) R. K. Iler: “The Chemistry of Silica” John Wiley & Sons, New York, p. 174-176, 528-533 (1979).
- 35) R. Tomita, S. Urano, S. Kohiki: *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **40**, 2917 (2002).