

減衰全反射遠紫外分光を用いたポリマー表面の電子状態

(近畿大理工¹, クラボウ², 関西学院大理工³, 分子研⁴)○森澤 勇介¹, 立花 慎², 谷村 恵里香³, 江原 正博⁴, 尾崎 幸洋³

Study of Electronic States of Polymers on Surface

by using Attenuated Total Reflection Spectroscopy in Far-UV region
(Kinki Univ. KURABO, Kwansai Gakuin Univ, IMS) ○Yusuke Morisawa¹,
Shin Tachibana², Erika Tanimura³, Masahiro Ehara⁴, Yukihiro Ozaki³

【序論】高分子の表面改質や表面装飾は、高分子材料の用途の広がりとともに重要になってきた技術である。X線や二次イオン質量分析(SIMS)は高分子の表面の化学的組成をプローブする手法として用いられてきた。また、これらの手法は原理として電子状態の情報を含んでいるものの、高分子を測定することの難しさや、エネルギー分解能が十分でないなど、得られる情報は限られている。表面における官能基レベルでの構造や相互作用について情報を得る方法として減衰全反射(Attenuated Total Reflection、ATR)赤外(IR)分光法があるが、その分析深さは数 μm に達するため、極表面の分析には適用できない。このような観点から、高分子の極表面(数十nm)に対して、電子状態の情報を精度よく得ることができれば、物質表面から及ぼす相互作用や、さらにはそれに付随する表面性質(接着性や生体・環境親和性)、表面反応選択制を知る手段として期待できる。

近年我々は遠紫外(FUV)領域のATR分光法(ATR-FUV)を開発してきた[1]。FUV領域には価電子からの許容電子遷移に相当する強い吸収(モル吸光係数 $\epsilon = 10^5 \sim 10^6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)が観測される。強い吸収を持つことは、微小領域の測定に対して感度を持つことを示しており、極表面を測定するのに適した分光領域であることが考えられる。ATR法を用いたとき、FUV光がプローブする深さは光の波長と入射角、物質の屈折率で決定される。我々が開発した装置を用いた場合、その深さは140~200nmの光に対してポリエチレン(屈折率1.5)に対しておよそ30-40nm程度であり、ATR-IRよりも1/100の薄い表面を見ることができる。本研究では、開発した固体極表面分析用ATR-FUV分光器を用いて、ポリエチレンのATR-FUVスペクトルを測定し、その密度と結晶化度による変化について考察し、固体n-アルカンの温度変化測定と比較した。また、原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、ポリエチレンの表面状態とスペクトルとの比較を行った。

【結果と考察】サンプルは日本ポリエチレン株式会社製の高密度ポリエチレン(HDPE)5種、低密度ポリエチレン(LDPE)7種、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)6種を用いた。代表的なスペクトルを図1に示す。このスペクトルについては、昨年度の討論会で報告した[2]。ATR測定における

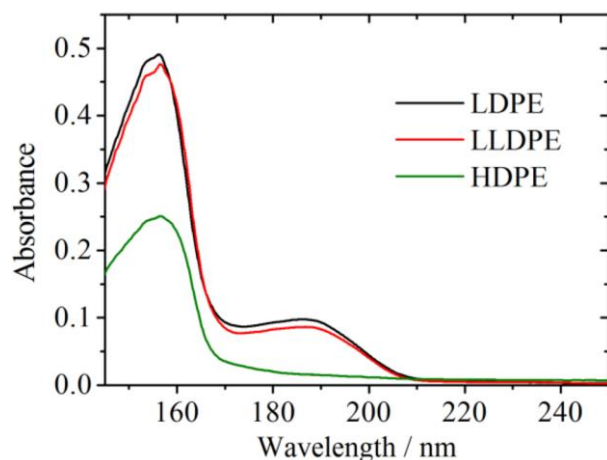


図1 代表的なHDPE, LLDPE, LDPEのATR-FUVスペクトル。

サンプル表面構造について知見を得るために AFM を用いて表面形状を測定し、そのスペクトルとの比較を行った。HDPE と LDPE の AFM 画像を図 2 に示す。ひとつのサンプルにつき異なる 3 点で測定を行った。AFM で測定した画像のデータから、サンプルごとに表面の凹凸を数値化した。その結果、高さ分布の半値幅（凹凸の指標）は HDPE でおよそ 26 ± 2 nm であったのに対し、LDPE では 12 ± 6 nm で

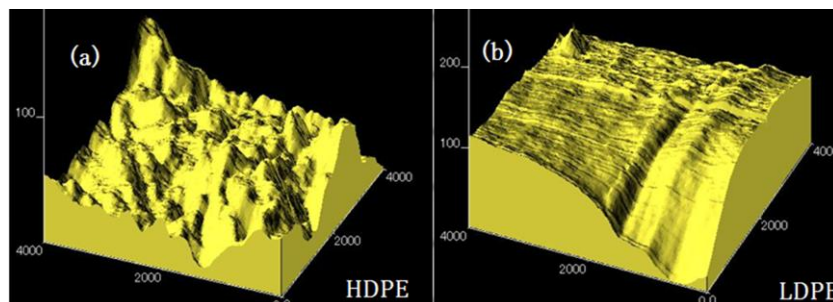


図 2 高密度ポリエチレン (HDPE) と低密度ポリエチレン(LDPE)表面の AFM 像

あった。測定された ATR-FUV スペクトルにおいて、HDPE のスペクトルの強度が LDPE のスペクトル強度より弱い原因が HDPE は表面の凹凸が分析深さと同程度であり、サンプルと光の相互作用部が小さいことであるとするならば、スペクトルに分析深さ程度の表面状態の情報が含まれていることを示している。

また、結晶状態と非晶状態におけるスペクトルに変化があるかを考察するために、まずはポリエチレンのモデル分子として、固体 n -アルカン($n = 18-36$)の測定を行った。物性の異なるポリエチレンの ATR-FUV スペクトル (図 1) では、どのサンプルにも 156 nm 付近にピークが観測でき、強度の変化も見られた。固体アルカンはポリエチレンと同様の分子構造を持っており、同様の FUV スペクトルを示す。固体 n -アルカンの ATR-FUV スペクトル温度依存測定の結果を図 3 に示す。 n -オクタデカン($n = 18$)では昇温すると、油状の液体になる。この状態の ATR-FUV スペクトルは室温における固体状態のスペクトルに比べて、バンド幅がシャープになった。この傾向は $n=24$ でも見られたが、バンド幅の変化量は小さくなった。これは、結晶状態がアルカンの電子状態に影響していることを示している。この固体 n -アルカンの結果と、ポリエチレンの ATR-FUV スペクトルの温度変化測定の比較により、高分子における炭素鎖の電子状態について議論する。

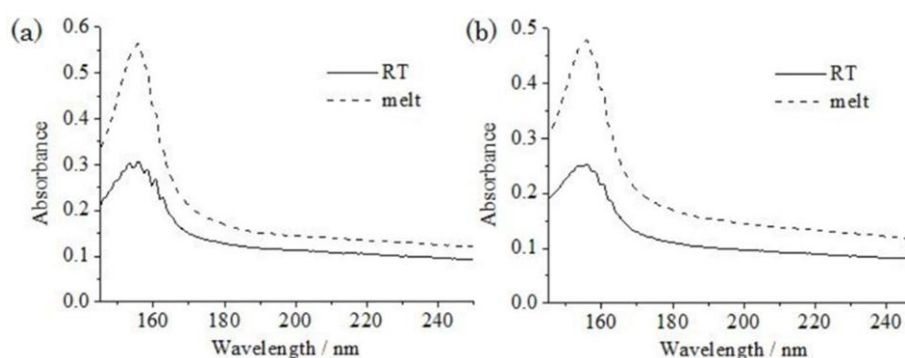


図 3(a) n -オクタデカン ($C_{18}H_{38}$) 及び (b) n -エイコサン ($C_{20}H_{50}$) の ATR-FUV スペクトルの温度変化

参考文献

- [1] Y. Ozaki, Y. Morisawa, A. Ikehata, N. Higashi, *Appl. Spectrosc.*, 2012, 66, 1-25
- [2] 森澤勇介 他、第 6 回分子科学討論会 (東京,2012) 2P054