

表面増強/FT-IRによる高分子表面の分析

Analysis of Subnanometer Surface Layers on Polymer Materials
by Surface-Enhanced Fourier Transform Infrared Spectroscopy

西川 雄司*
Nishikawa, Yuji

嶋 徹男*
Shima, Tetsuo

The analysis of subnanometer surface layers on polymer films, which are only analysable by x-ray photoelectron spectroscopy or secondary ion mass spectroscopy, has been demonstrated by the use of surface-enhanced Fourier transform infrared spectroscopy with the use of silver island films. 1.0nm thick polydimethylsiloxane (PDMS) surface layers on polyethyleneterephthalate films were successfully identifiable by measuring the PDMS that was transferred onto the silver-deposited BaF₂ substrates under pressure. This approach greatly improves the signal-to-noise ratio of the surface layer absorption. The detection limit of the PDMS surface layers is ~0.2nm. The present method gives a considerable amount of information about surfaces, such as chemical composition and chemical structure. This is a highly promising method for analysing subnanometer surface layers which consist of liquid or semisolid materials, e.g. oil, lubricant, plasticizer and surface-active agent, on polymer materials.

1 まえがき

製品の高機能化、高精度化に伴い個々の材料の性能、品質には非常に厳しいものが求められる。各材料の評価項目は破壊試験などの物理的なものから内部の構造評価、化学的な素材分布など様々である。その中で材料の表面、局所に関する評価が近年非常に重要となってきている。表面の化学的な評価手法としてはX線光電子分光法(ESCA)、2次イオン質量分析法(SIMS)などが代表的なものである。しかしこれらの方法では表面の化学構造に関する情報に乏しい、試料表面の損傷の影響が強いなど、測定対象が有機物、高分子材料の場合十分な情報が得られないことがある¹⁾。一方フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)は物質の化学構造に関する情報が豊富で有機材料、高分子材料の素材分析に非常に有用である²⁾。しかし、従来の測定法では表面の検出感度が十分ではなくその向上が望まれていた。この欠点を補う方法として表面増強赤外分光法が注目されつつある³⁻⁹⁾。これはAg、Auなどの金属を基板の上に島状に蒸着させるとその表面に吸着あるいは付着した物質の吸収強度が100倍~500倍に増強される現象である。この現象を利用することにより従来困難であった非常に薄い表面の化学構造に関する情報が得られる可能性があり、検討を重ねた結果ESCA、SIMSに匹敵する非常に薄い表面の分析が可能であることが判明した。以下にその概要を報告する。

2 測定法

*分析センター

2.1 Ag蒸着膜の作成

赤外透過性の基板(フッ化バリウム板、20×20×4mm)上にAgを約8nm厚みに日本電子製真空蒸着機JEE-4Cを用いて蒸着した。蒸着時の真空度は 5×10^{-5} Torrで行った。蒸着速度は0.1nm/secに設定した。蒸着膜の厚みは同時に蒸着させたスライドガラスを用いて触針式段差計(Tencor製)で計測した。

2.2 透過表面増強/FT-IRの測定

測定はニコレー社製FT-IR740を用いた。2.1のように作成した基板の上に試料を塗布または転写させて測定した。測定法の配置図をFig.1に示す。測定時の分解能は 2cm^{-1} 、積算回数は150回とした。

2.3 試料

試料はトリフェニルリン酸、ジエチルフタル酸、ジエチルヘキシルフタル酸、ポリジメチルシロキサン、ポリカーボネートを用いた。

高分子表面の分析試料としてポリエチレンテレフタレ

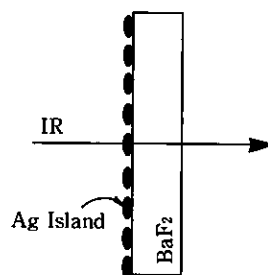


Fig.1 Optical configuration of transmission surface-enhanced infrared spectroscopy

ート (PET) フィルム上にポリジメチルシロキサンを厚み約0.5nm、1.0nmに塗布した試料を作成した。試料の厚みは試料の密度と塗布量より換算した。

3 Ag蒸着膜による赤外吸収強度の増大

3.1 表面増強/FT-IRの概要

HartsteinらによりAg蒸着膜による赤外吸収の増大が1980年に初めて報告された³⁾。以後大澤、八田、末高らによりATR法を用いた表面増強効果の検討が詳細に検討された^{4,5)}。この増強効果はAg、Auなどのいわゆる自由電子金属で顕著な現象で、島状に存在する金属微粒子表面の自由電子の集団共鳴振動に起因する⁶⁾と考えられている。著者はこの表面増強効果がATR法のみではなく最も簡単な透過法でも強い表面増強効果があること、そして極微量物質の検出に非常に有効であることを既に報告した^{7,8)}。

3.2 トリフェニルリン酸の検出感度の向上

トリフェニルリン酸 (TPP) の透過表面増強/FT-IR及び従来の透過法によるスペクトルをFig.2に示す。従来の透過法では0.2nm厚みのTPPの吸収は既に全く検出できないが (Fig.2d)、表面増強/FT-IR法を用いることにより、このように非常に薄いTPPの吸収が極めて明瞭に検出可能であった (Fig.2c)。更に厚みを減少させた場合、Fig.2aに示すように0.05nm厚みの試料でもTPPの吸収を確認することが出来る事が分かる。以上のように表面増強/FT-

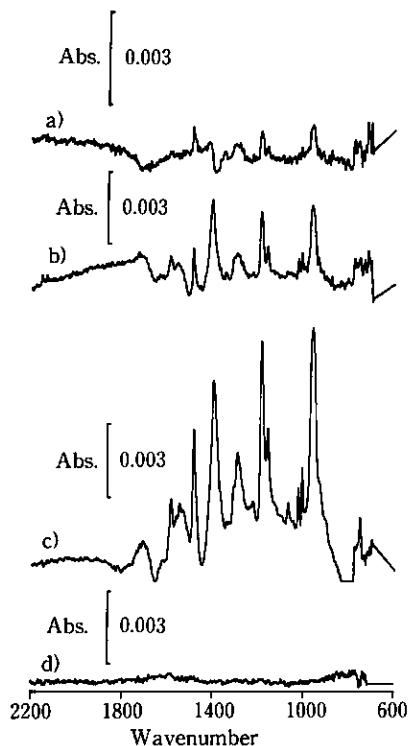


Fig.2 Transmission spectra of TPP on BaF₂ substrates; (a)0.05 nm thick TPP, 8 nm Ag;(b)0.1 nm thick TPP, 8 nm Ag;(c)0.2 nm thick TPP, 8 nm Ag;(d)0.2 nm thick TPP, without the Ag films

IRを用いることで検出感度が数100倍程度向上し、従来法では困難であった非常に微量、或は極めて薄い試料の測定が可能であることが判明した。このような特性は高分子材料表面の分析に極めて有望であると期待される。

3.3 各種物質の検出限界の比較

Table 1に各種物質の検出限界厚みを示す。Tableに示すように表面増強/FT-IRを用いることにより90~200倍程度の検出限界の向上が認められた。以上のように一般的な工業材料でも極めて強い表面増強効果が検出された。

Table 1 Limits of detection of several compounds on BaF₂ substrates

Compound	Surface-Enhanced IR	Normal IR	Enhancement
Triphenylphosphate (TPP)	0.05 nm	5 nm	100
Diethylphthalate (DEP)	0.1	20	200
Diethylhexylphthalate (DEHP)	0.1	20	200
Polydimethylsiloxane (PDMS)	0.05	10	200
Polycarbonate (PC)	0.08	8	100

4 高分子表面の分析⁹⁾

以上のように表面増強/FT-IRは極めて検出感度が高く表面に存在する非常に薄い物質の検出に有効であると期待される。ところで二つの表面が接触するとその界面で物質移動が起こることは良く知られておりこの現象を活用した分析法も報告されている。一般に液状、半固形状物質は転写しやすく高分子材料関係では可塑剤、潤滑剤、界面活性剤などが分析対象となる。そこで高分子表面をAg蒸着させた基板上に密着させ表面に非常に薄く存在する物質を転写させて測定する方法を検討した。試料は2.3で示したPETフィルム上に厚み約1.0nmのポリジメチルシロキサン (PDMS) を塗布した試料を用いた。

4.1 ESCAによる測定

上記試料をまずESCAによる分析を試みた。Fig.3にPETフィルム上に厚み約1.0nmのPDMSを塗布した試料のESCAサーベイスpekトルを示す。図に示すようにC、Oのほかにも僅かにSiのピークが検出された。このようにESCAで得られる情報は元素の種類が中心であるため、有機物質の

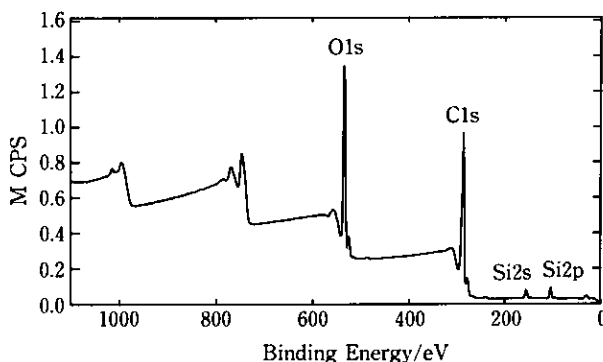


Fig.3 X-ray photoelectron survey spectrum of 1.0 nm thick PDMS coated on a PET film

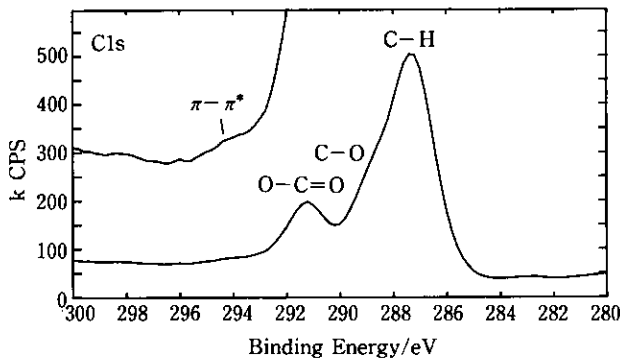


Fig. 4 C1s X-ray photoelectron spectrum of 1.0 nm thick PDMS coated on a PET film

定性は非常に困難である。同一試料についてC1sスペクトルを測定したところ (Fig.4)、下層のPETフィルムに由来するC-O、COO、 $\pi-\pi^*$ のピークが観測された。ESCAの分析深さは一般に5nmであることから、PETフィルム上のPDMSは実際にもESCAの分析深さよりも薄いことを示している。

4. 2 表面増強/FT-IRによる測定

ESCAで測定したものと同一の試料を用いて転写/表面増強/FT-IRによる測定を行った。Fig.5にその結果を示す。

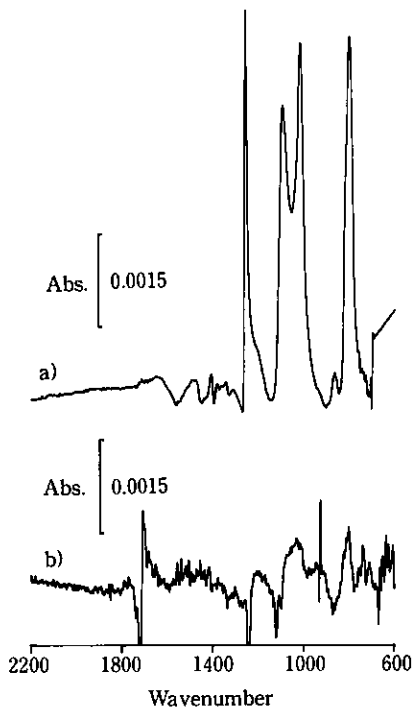


Fig. 5 (a) Transmission surface-enhanced FT-IR spectrum of PDMS transferred to the 8 nm thick Ag-deposited BaF₂ substrates from a PET film coated with a 1.0 nm thick PDMS layer (b) FT-IR/ATR difference spectrum of a PET film coated with a 1.0 nm thick PDMS thin layer

Fig.5bは従来のATR/差スペクトル法を用いて測定を試みた結果である。従来のATR法では分析深さが μm オーダーと非常に深いため、下層のPETフィルムの影響を強く受け、表面層に由来する吸収は全く判別できなかった。このように薄い表面層の検出は従来法では非常に困難であることが分かる。一方、表面増強法を用いるとFig.5aに示すように、表面のPDMS層の吸収が極めて明瞭に観測された。本手法による表面のPDMS層の検出限界厚みは0.2 nm程度であった。一般にSIMSの分析深さは1.0nm以下と言われており、上記結果はSIMSに匹敵する表面感度が得られている可能性が高い。

5 むすび

以上のように従来のFT-IR測定法では困難であった高分子表面上に存在する非常に薄い層の検出が可能であった。本手法は以下のような特徴を有する。1) 振動スペクトルを計測するため、化学構造に関する情報が非常に豊富である。2) 表面の転写性のある有機物(可塑剤、界面活性剤、潤滑剤など)の分析に非常に有用である。3) ESCA、SIMSでは高真空を必要とするので上記のような揮発性の高い物質の測定は難しいが、本手法は高真空を必要とせず大気中で測定できるためこのような液状の揮発性の高い物質の測定に特に有効である。

謝辞

本研究にあたりESCA測定に協力いただいた伊藤嘉亮氏(現、福島県福島工業試験場)、広瀬乃里子氏に感謝致します。

●参考文献

- 1) F.Garbassi, E.Occhiello : Anal.Chim.Acta, 197, 1 (1987)
- 2) H.Ishida : "Fourier Transform Infrared Characterization of Polymers", Plenum Press, New York, 1987
- 3) A.Hartstein, J.R.Kirtley, J.C.Tsang : Phys.Rev.Lett., 45, 201 (1980)
- 4) A.Hatta, T.Ohshima, W.Suëtaka : Appl.Phys.A, 29, 71 (1982)
- 5) M.Osawa, M.Kuramitsu, A.Hatta, W.Suëtaka, H.Seki : Surf.Sci., 175, L787 (1986)
- 6) M.Osawa, M.Ikeda : J.Phys.Chem., 95, 9914 (1991)
- 7) Y.Nishikawa, K.Fujiwara, T.Shima : Appl.Spectrosc., 44, 691 (1990)
- 8) Y.Nishikawa, K.Fujiwara, T.Shima : Appl.Spectrosc., 45, 747 (1991)
- 9) Y.Nishikawa, Y.Ito, N.Yamakami, K.Fujiwara, T.Shima : Surf.Interface Anal., 18, 481 (1992)