

イオンビーム照射による高分子材料の表面機能化と
その表面特性に関する研究

2000年4月

中尾愛子

目次

1. 本研究の背景と目的	
1-1. 緒言	2
1-2. 本研究の背景	3
1-3. 材料へのイオンビーム照射	5
1-3-1. イオンビーム照射	5
1-3-2. イオンビーム照射効果	6
1-3-3. 注入イオンの分布と数値計算コード	7
1-3-4. 照射損傷	8
1-3-5. イオンビーム照射装置	8
1-3-6. イオンビーム照射による高分子材料表面改質	10
1-4. 高分子材料の表面改質と機能化	12
1-4-1. 高分子材料の表面機能化	12
1-4-2. 高分子材料の表面改質法	12
1-5. 高分子材料表面・表層の解析	15
1-5-1. 表面分析手法	15
1-5-2. X線光電子分光法	16
1-5-3. ラザフォード・バックスキャタリング	20
1-5-4. 表面増強ラマン分光法	21
1-5-5. 飛行時間型2次イオン質量分析法	22

1-6.	既存の研究	24
1-6-1.	高分子へのイオンビーム照射の研究の流れ	24
1-6-2.	高分子材料へのドーピング効果	24
1-6-3.	高分子材料の表層改質	25
1-6-4.	高エネルギーイオンビーム照射	26
1-6-5.	新たな分野への応用	27
1-7.	本研究の目的と意義	28
2. イオンビーム照射した高分子材料の表面構造		
2-1.	緒言	37
2-2.	実験方法	38
2-2-1.	試料作成	38
2-2-2.	XPS 測定	38
2-2-3.	SERS 法	38
2-2-4.	FT-IR 測定	39
2-3.	XPS による構造解析	39
2-3-1.	Ne イオンビーム照射した PS 表面	39
2-3-2.	Ne イオンビーム照射における加速電圧の影響	43
2-3-3.	Ne イオンビーム照射 PP 及び PE	44
2-3-4.	Na イオンビーム照射した PS 表面	45
2-3-5.	Na イオンビーム照射における加速電圧の影響	48
2-3-6.	Na イオンビーム照射 PP 及び PE	50

2-3-7. He イオンビーム照射	51
2-4. FT-IR 測定によるイオンビーム照射層の解析	55
2-4-1. Ne イオンビーム照射した PS の ATR 分析	55
2-5. イオンビーム照射による高分子構造の変化	57
2-5-1. イオンビーム照射により生成される活性種	58
2-5-2. イオンビーム照射条件による表面構造の違い	59
3. 荷電子帯スペクトルの理論計算と実験データのフィッティング による表面構造変化の解析	
3-1. 緒言	64
3-2. 実験	64
3-2-1. サンプル測定	64
3-2-2. XPS 測定	64
3-3. 分子軌道計算法	65
3-3-1. 理論的背景	65
3-3-1-1. HAM/3 法における分子の垂直イオン化ポテンシャル(VIPs)	65
3-3-1-2. 固体状態効果	66
3-3-1-3. 分子の光電子の相対強度	66
3-3-2. 実際の計算法とシミュレーションスペクトル	67
3-3-2-1. MO 計算	67
3-3-2-2. ガウス型関数の重ね合わせ	67
3-4. XPS による高分子材料の荷電子帯スペクトル	68
3-4-1. He イオンビーム照射による PS の価電子帯スペクトルの変化	68

3-4-2. PP の価電子帯スペクトル変化	70
3-4-3. PE の価電子帯スペクトル変化	71
3-5. 理論計算スペクトルと実測値とのフィッティング	73
3-5-1. 計算による PS 価電子帯スペクトル	73
3-5-2. PP の構造変化に伴う価電子帯理論スペクトルの変化	79
3-5-3. PE の構造変化に伴う価電子帯理論スペクトルの変化	84
3-6. まとめ	88
4. 表面機能化高分子材料の表層の組成変化	
4-1. 緒言	91
4-2. 実験方法	91
4-2-1. サンプル作成	91
4-2-2. RBS 測定	91
4-2-3. TOF-SIMS 測定	92
4-3. RBS によるイオンビーム照射層の解析	92
4-3-1. Ne イオンビーム照射 PS の表層解析	92
4-3-2. Na イオンビーム照射 PS の表層解析	93
4-3-3. PP 及び PE への Na イオンビーム照射	103
4-4. TOF-SIMS による表層解析	105
4-4-1. TOF-SIMS による PS の構造解析	105
4-4-2. Ne イオンビーム照射 PS の構造解析	107
4-4-3. Na イオンビーム照射 PS の構造解析	107

4-5.	イオンビーム照射による高分子材料の表層構造変化	112
4-5-1.	Ne イオンビーム照射高分子材料	112
4-5-2.	Na イオンビーム照射高分子材料	112
5	イオンビーム照射した高分子材料の表面特性	
5-1.	緒言	115
5-2.	実験	116
5-2-1.	試料作成	116
5-2-2.	接触角測定	116
5-2-3.	原子間力顕微鏡	117
5-2-4.	ゼータ電位測定	117
5-2-4-1.	測定原理	117
5-2-4-1.	測定方法	120
5-2-5.	細胞接着性評価	120
5-3.	親疎水性の変化	121
5-3-1.	Ne イオンビーム照射	121
5-3-2.	Na イオンビーム照射	123
5-4.	イオンビーム照射した高分子材料のモルフォロジーと濡れ性	125
5-4-1.	イオンビーム照射した PS のモルフォロジー	125
5-4-2.	イオンビーム照射と PS 表面のモルフォロジーと親水性	126
5-5.	イオンビーム照射した高分子材料表面のゼータ電位	126

5-6.	高分子材料表面のぬれ性とゼータ電位に与えるイオンビーム照射の影響	130
5-6-1.	接触角が60度以上である(A)領域	130
5-6-2.	接触角が40度以下である(B)領域	131
5-7.	イオンビーム照射した高分子材料表面での細胞接着挙動	131
5-7-1.	人工基材と細胞接着	131
5-7-2.	タンパク質-高分子材料間相互作用	133
5-7-3.	細胞接着挙動	134
5-8.	まとめ	141
6.	本研究の成果	
6-1.	緒言	145
6-2.	イオンビーム照射による高分子材料の表面設計	145
6-3.	イオンビーム照射による高分子材料の表面機能化	147
6-4.	イオンビーム照射した高分子材料の細胞接着性	149
7.	結章	152

[略 語]

AFM	原子間力顕微鏡
Al	アルミニウム
Ar	アルゴン
As	砒素
AUGER	オージェ電子分光装置
BEAC	牛大動脈由来血管内皮細胞
C	炭素
EPMA	電子線マイクロアナライザー
FT-IR	フーリエ変換赤外分光分析装置
Fe	鉄
H	水素
He	ヘリウム
I	ヨウ素
Kr	クリプトン
MO	分子軌道法
Na	ナトリウム
Ne	ネオン
O	酸素
PE	ポリエチレン
PPS	ポリ-p-フェニレンスルフィド
PP	ポリプロピレン
PS	ポリスチレン
RBS	ラザフォード後方散乱装置
SEM	走査型電子顕微鏡
SERS	表面増強ラマン分光法
SIMS	2次質量分析装置
SPU	セグメント化ポリウレタン
SPM	走査プローブ顕微鏡
TEM	透過型電子顕微鏡
TOF	飛行時間型
TRIM	Transport of Ions in Matter
VIP s	垂直イオン化ポテンシャル
XPS	X線光電子分光装置

第 1 章 本研究の目的と背景

1-1. 緒言

本研究は、イオンビーム照射法により高分子材料表面の高機能化、高性能化を達成することを目指して、不活性な汎用性高分子材料にイオンビーム照射により新規表面を創製、新規表面の化学組成・構造を解析、また、新しく付与された表面特性の解析を行い、イオンビーム照射条件との相関関係を明らかにすることである。イオンビーム照射によって創製される新しい表面の化学組成及び構造の解析は、高分子材料の表面設計の観点から見て非常に重要である。また、新規創製表面の組成及び化学結合状態と表面特性の関連性は、表面改質による高分子の機能化という手法において重要な因子であり、両者の関連性が明らかになると、図 1-1 に示すように、機能性材料の設計において非常に重要な知見となる。

本章では、1-2 に本研究の背景、1-3 に材料へのイオンビーム照射、1-4 に高分子材料表面の改質・機能化、1-5 に本研究で用いた高分子材料表面解析手法に関して述べる。1-6 に既存の研究について紹介し、最後に 1-7 で本研究の目的及び意義について述べる。

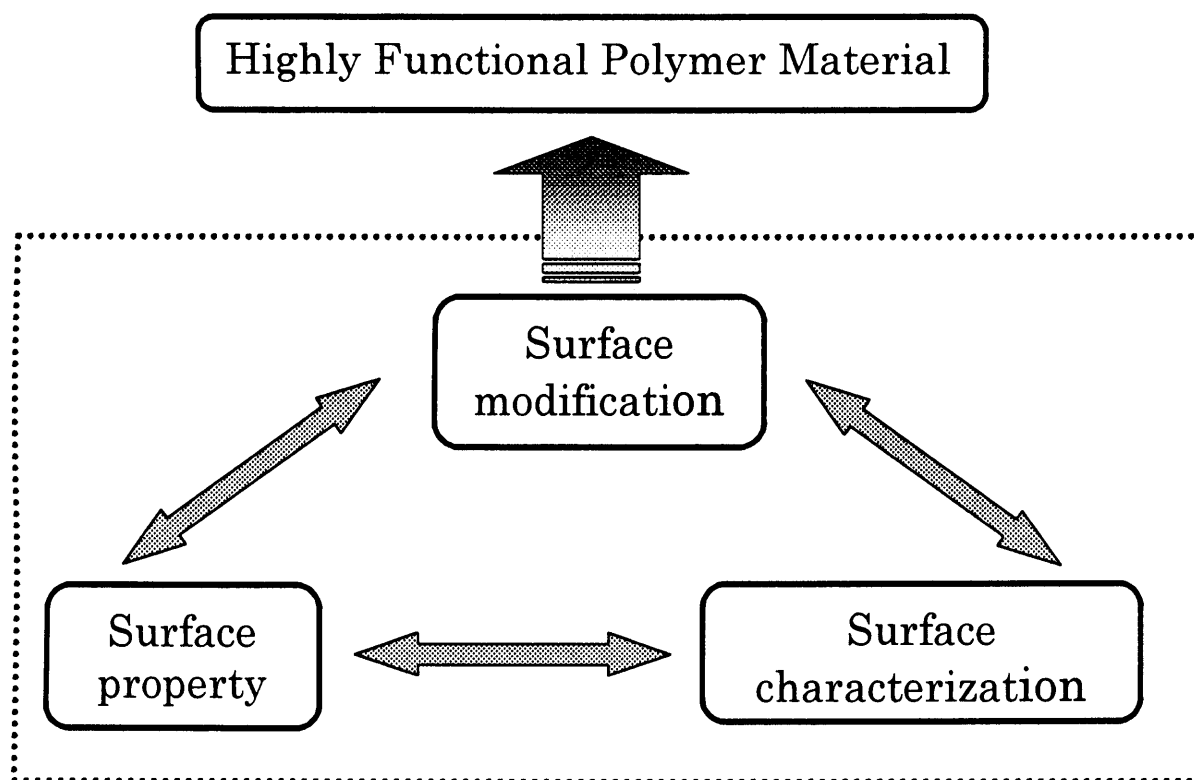


図 1-1 機能性材料設計における要因

1-2. 本研究の背景

近年の材料科学を支える一要素としての高分子材料は、材料自体の高性能化、高機能化の研究が進んでいる。これからの機能性材料は、あらゆる広い分野への自由自在な適応が強く望まれており、一方では、環境にもやさしく、人類にもやさしい材料であることも必須の条件となりつつある。不活性な汎用の高分子材料は、材料の安定性や環境への適応性が非常に魅力的であり、既に多方面で利用されている。一方、さらに表面の性質を変え、表面に機能を付与することにより、その応用範囲はさらに広がりを示す。

現在、高分子表面の改質は、大きく分けて化学的修飾法と物理的修飾法により行われる。化学的修飾法は、主に薬品を用いた方法である。処理に反応性の高い薬品が多量に必要なことや、薬品の残留などの問題を考慮すると、不活性な材料としての高分子の利点を生かすには、物理的な改質法が望ましい。物理的な表面改質法で代表的として、コロナ照射あるいはプラズマ照射があげられる。また、新しい手法として、紫外線照射、レーザー照射、電子ビーム照射やイオンビーム照射などが試みられているが、まだ、確立された手法となっていない。

この中で、イオンビームは、固体中の直進性がよく、定量性、制御性、再現性、多様性などのいずれの点でも際立っており、イオンビーム照射による高分子材料表面の改質条件の確立によって、マイクロメインの表面改質や、パターン化された表面の構築などが可能となる。そのため、この方法は、高分子表面改質の新しい手法として、重要度は高い。

イオンビーム照射はイオンを用いて固体材料表面の改質を行う方法であり、表面から0.01~1 μ mの深さ領域の改質を行う。従来、イオンビーム照射は、金属やセラミックの表面・表層改質に用いられてきた。広範囲に利用されているプラズマ照射は、数10eVのエネルギーであるが、イオンビーム照射では数keV以上である。この高エネルギーのイオンビーム照射は高分子材料にとってきわめて過酷な状況をもたらすと考えられる。このため、高分子材料の表面改質法としては、ほとんど注目されなかった。

本研究は、この過酷な状況、すなわち室温での結合の切断や非熱平衡下での粒子の侵入と言う現象を、高分子材料のダメージと考えずに、新しい表面の創製という観点から注目した。すなわち、結合の切断や非熱平衡下での粒子の侵入によって、新しい官能基を持つ表面が創製されるのである。この創製表面はバルクと異なる特性をもつ。また、イオンビ

ーム照射層は条件によってコントロールが可能であり、数 μm の表層が改質される。よって、経時変化も少なく、非常に安定した新しい表面が創製されるのである。

イオンビーム照射による材料表面改質には、次に示すような、2大効果がある。

- 1) 表層へのイオン注入による新しい原子組成の表層の創製
- 2) 表層へのエネルギー付与による化学構造の変化（イオンビーム照射損傷）

また、イオンビーム照射の特徴は、イオンビームの直進性を利用して μm オーダーのパターン化が行える点、イオン照射面が均一である点、イオン種を自由に選べる点など、非常に多岐に富んでいる。このように、極めて応用範囲の広いイオンビーム照射法を高分子材料の表面機能化手法として確立することは、マテリアル工学分野へ多大な貢献をすると確信する。

1-3. 材料へのイオンビーム照射

1-3-1. イオンビーム照射

エネルギーや方向を揃えたイオンの束であるイオンビームは、イオンのエネルギーが 1eV 程度の低エネルギーから MeV オーダー以上の高エネルギー領域にわたるまで、幅広いエネルギー範囲で利用されている。図 1-2 に、エネルギー及び電流領域範囲において、どのようにイオンビームが利用されているかを示す[1]。

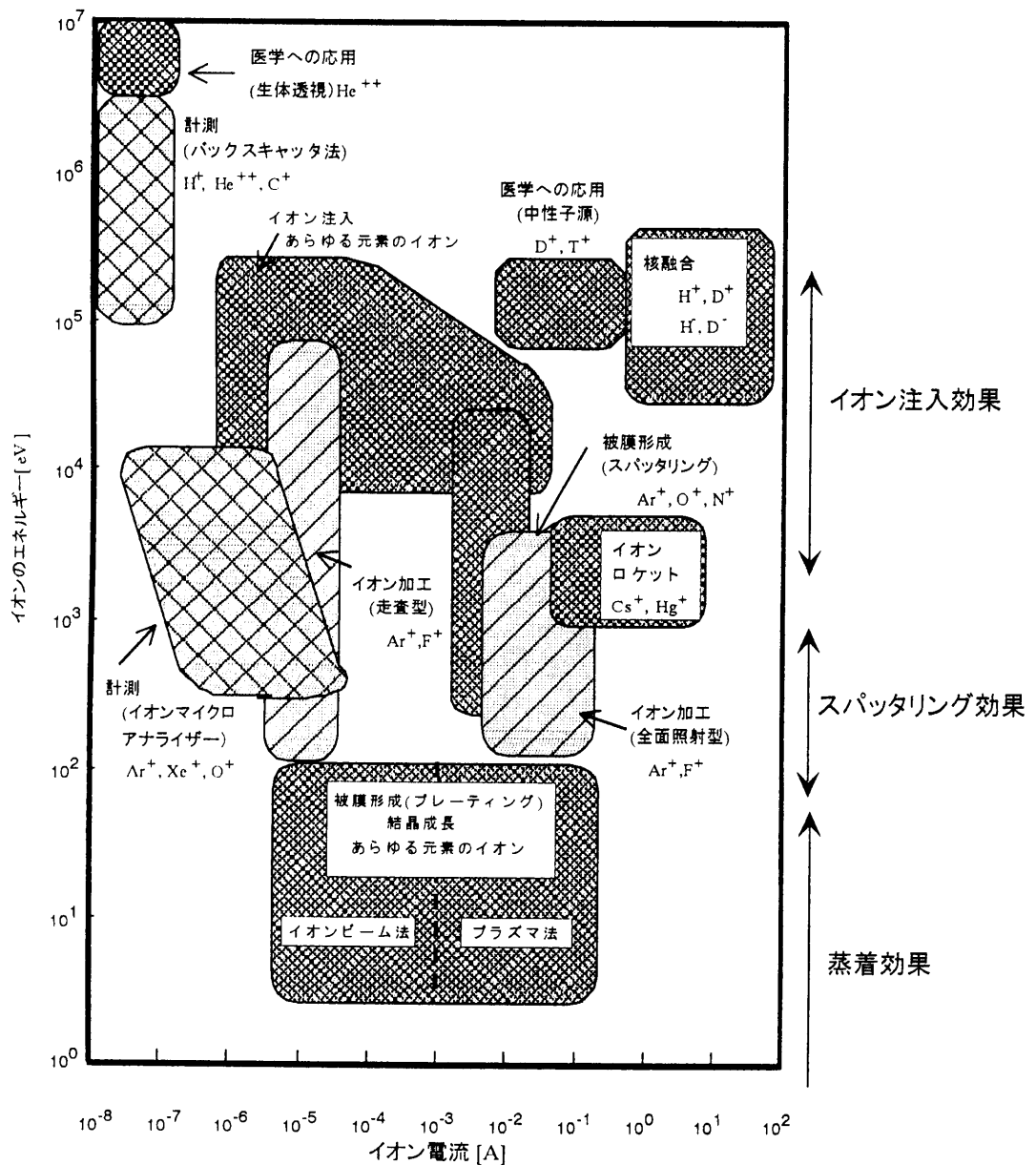


図 1-2 工業に利用されているイオンビームのエネルギーと電流範囲

その利用方法は、イオンビームと固体の相互作用の観点からエネルギーの強さにより大きく三つに分けられる。数十 eV 以下の低エネルギー領域では蒸着効果、数百 eV から数 keV の中エネルギー領域ではスパッタリング効果、数 keV 以上の高エネルギー領域ではイオン注入効果である。この高エネルギーを利用する技術をイオンビーム照射法（イオン注入法）とよぶ。

すなわち、イオンビーム照射は、「真空中で目的とする粒子をイオン化し、数 keV～数 MeV のエネルギーに加速して固体基板に添加する方法」であり、金属、セラミックスの表面・表層改質法として重視され、多くの研究成果が得られてきた。特に、半導体の分野において、イオン注入法はドーパントの添加による特性向上に重要な役割を担っている。

1-3-2. イオンビーム照射効果

数 keV に加速された粒子が固体基板に照射されると、照射された粒子は通常、基板内に侵入し（イオン注入）、基板原子との衝突を繰り返し、その結果、持っていた運動エネルギーを失って止まる。固体基板に侵入したイオンの衝突には、原子核との弾性衝突（核的衝突）及び電子との非弾性衝突（電子的衝突）がある。図 1-3 に、イオンのエネルギーと核的衝突及び電子的衝突の関係、及び注入イオンの侵入の様子と注入イオン、照射損傷イオン化エネルギーの分布を示す[2]。比

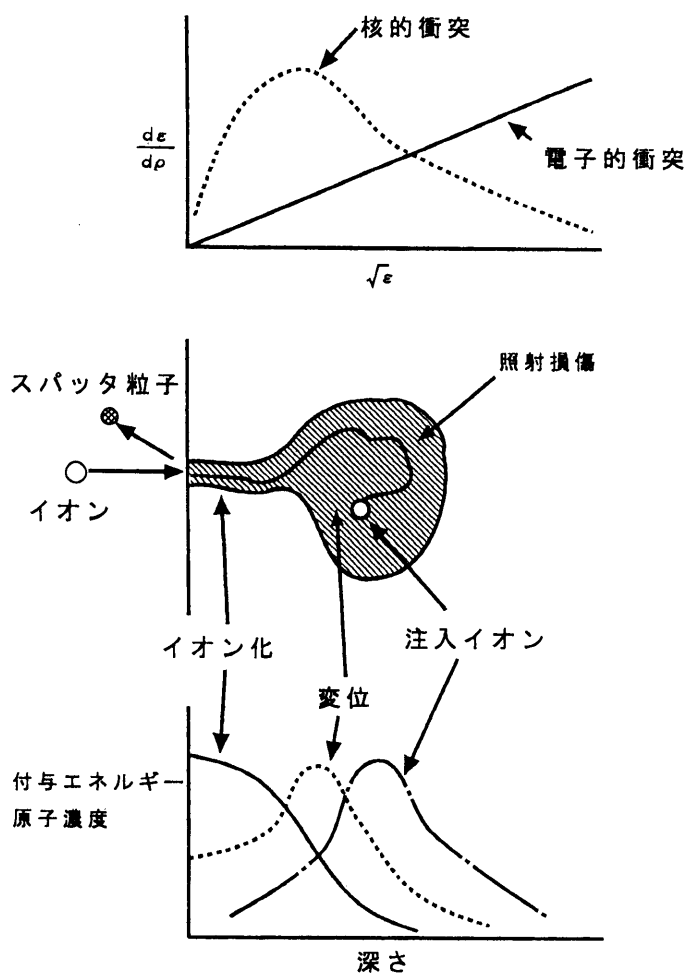


図 1-3 衝突効果とイオンビーム照射の略図

較的高エネルギーで非弾性衝突、低エネルギーで弾性衝突によるエネルギー損失が大きい。従って、エネルギーが大きい時にはイオンは直進し、エネルギーを失って行くに従って、イオンの散乱は大きくなる。イオンビーム照射の特徴は以下の通りである。

- ・ イオンビーム照射された面が均一である。
- ・ イオンビームの直進性を利用して、ミクロンオーダーのパターン形成が可能である。
- ・ イオン種によって、イオンと基板の相互作用が制御できる。
- ・ イオン種と基板の組み合わせを任意に設定できる。
- ・ イオンビーム照射後の経時変化がなく、非常に安定な改質面が得られる。
- ・ イオンの導入量はイオン電流によって、導入の深さはイオン加速電圧によってそれぞれ広範囲にかつ正確に制御できる。

1-3-3. 注入イオンの分布と数値計算コード

基板に注入されたイオンの分布は、イオンの種類、エネルギー基板の種類、温度などによってきまる。Lindhard 等は非晶質基板へ注入されたイオンの分布に関する理論を作った[3]。現在 LSS 理論と呼ばれている。非晶質の基板に注入されたイオンの分布は近似的にはガウス分布となることが知られており、基板内でのイオンの実際の飛呈 R をイオンの侵入方向である基板面に垂直方向へ投影した平均投影飛呈 R_p と、その標準偏差 ΔR_p を用いることにより以下の単純なガウス分布で表せる。

$$N(x) = N_{\max} \exp \left[- \frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2} \right]$$

ここで $N(x)$ は注入イオンの深さ x での濃度、 N_{\max} は注入イオンの最高濃度を示す。

実際の注入イオンの分布は、ガウス分布よりずれる場合が多い。軽元素のイオン注入では、イオンの後方散乱が多くなるのに対して、重元素イオンでは前方散乱の寄与があるため、理論分布と比較して、実際のイオンの分布は表面側にシフトするのである。また、注入イオン種と基板の相互作用によっても、この分布は変化する。

注入イオンの分布に関しては、数々の数値計算コードが開発されている。モンテカルロ法による非晶質多層構造への注入イオン分布に関しては、1次元分布の TRIM (the

Transport of Ions in Matter) コードという計算手法が広く利用されている[4]。

1-3-4. 照射損傷

固体にイオンビームを照射した場合、入射イオンが標的基板原子に与える最大エネルギーが基板原子の変位エネルギーを越えると、基板の原子は格子点よりはじき出され、空孔 (vacancy) と変位原子 (displacement) ができる。これを 1 次欠陥といい、この欠陥が照射損傷である。入射イオン 1 個が作る変位原子の数は、後方散乱法により実験的に求められており、約数千個である[5]。この変位原子数 N_d は、入射イオンのエネルギーを E 、基板原子の変位エネルギーを E_d として、Kinchin-pease の式[6]によって

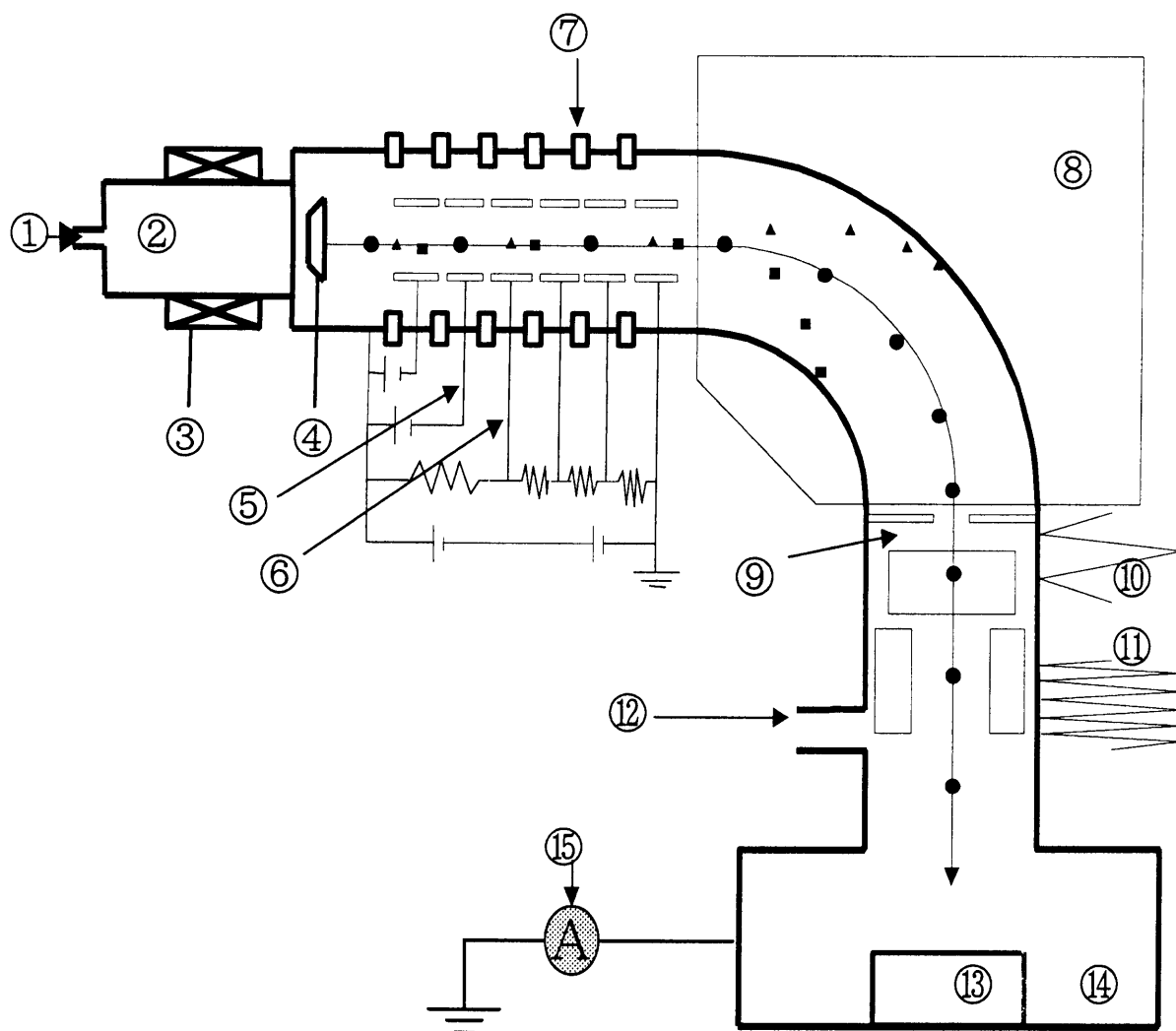
$$N_d = \frac{E}{2E_d}$$

で表される。

イオン 1 個の入射では数百から数千個の基板原子が変位して 1 次欠陥となる。1 次欠陥の分布 (損傷分布) は後方散乱法により調べられており、注入イオンの平均投影飛程の 80% に、ピーク値をもつガウス分布となることが知られている。1 次欠陥の分布も理論計算の TRIM コードにより、空孔分布として求められる。

1-3-5. イオンビーム照射装置

イオンビーム照射装置は、図 1-4 に示すように、イオン源、加速器、質量分離器、ビーム操作器、注入室、排気装置から構成されている。真空度は、 10^{-4} Pa 程度である。イオン源は、添加したい粒子をイオン化する装置である。イオン注入では、様々な元素の一価の陽イオンを利用するため、多種多様なイオン源が開発されてきた。現在では、イオン源とイオン化物質を選ぶことにより、周期律表すべての元素のイオン化が可能である。イオン化室内で生成されたプラズマからイオンを取り出し、ビームにするのが加速器である。加速されたイオンに不必要なものまで含むため、マグネットに必要なイオンのみ、注入室の方向へ導く。導かれたイオンビームの断面はビーム走査器により、均一にされる。基板は注入室に取り付けられ、注入量を明確にするために、試料に照射されるイオンビーム電流を測定する。



- ① ガス封入口 ② イオン生成室 ③ コイル ④ 引き出し電極
 ⑤ 引き出し電圧 ⑥ 加速電圧 ⑦ 絶縁体 ⑧ 質量分析器 ⑨ スリット
 ⑩ Y-スキャナー ⑪ X-スキャナー ⑫ 排気系 ⑬ ターゲット
 ⑭ 照射室 ⑮ 電流積分計
 ①～③ はイオン源系、④～⑦ は加速系、⑩、⑪ は走査系、
 ⑫、⑬、⑭ は、試料室系。

図 1-4 イオン注入装置の概要

1-3-6. イオンビーム照射による高分子材料表面改質

高分子材料には、励起状態に対する複雑な緩和過程が数多く存在する。これが、高分子としての構造上の特質や、熱的安定性などと関連し合っ、イオン注入効果を多様なものにする。高分子材料に高エネルギーで打ち込まれたイオンは、無機材料中と同様、原子（核阻止能）及び電子（電子阻止能）との二種類の散乱を繰り返しながらエネルギーを与えつつ静止点まで減速されていく。その際、どちら

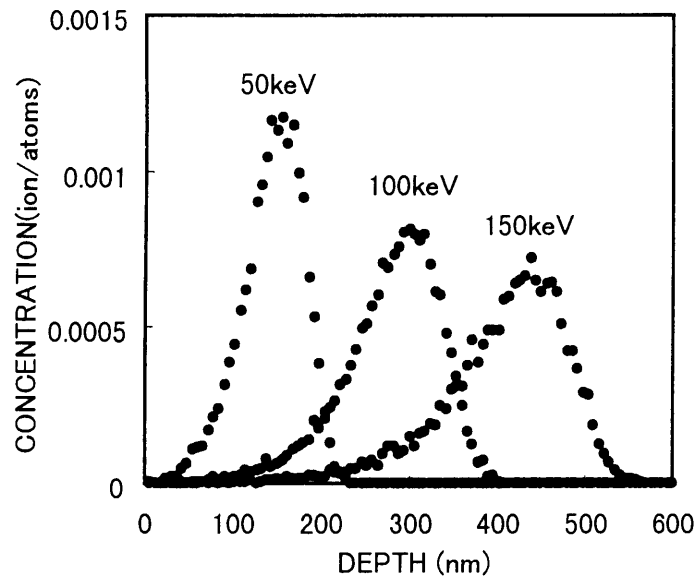


図 1-5 TRIM による Ne イオンビーム照射の Ne イオンの飛呈と加速電圧による変

の散乱（エネルギー損失要因）が支配的かによって、イオン注入後に生ずる現象に大きな違いが出てくる[7-8]。これは、無機材料の場合と明確に異なる点である。

低加速電圧領域（1~50keV）では、核的阻止能が支配的となり、炭素、酸素などとの原子衝突による変位原子とそれに続く熱的緩和が主な効果である。この場合は、現象的にはラジカル発生、コンホメーション、密度やモルフォロジーの変化などが、もたらされる可能性が大きく、分子鎖の基本骨格には本質的な変化はないとみてよい。また、加速電圧によって、イオンの飛呈が異なってくる。図 1-5 にポリチレン（PS）に加速電圧を変えて Ne イオンビーム照射を行った場合、イオン飛呈の TRIM の計算結果を示す。加速電圧が低いほど、イオンの飛呈は浅く、かつ表面近傍でのエネルギー損失が多く、PS の構造変化は短い距離、つまり表面近傍で激しく生じる。

高加速電圧領域（100keV 以上）において、エネルギー損失の要因となるのは電子阻止能である。これはイオンと価電子との相互作用によるもので、電子的励起をともなうことから、現象としては高分子鎖の切断や架橋、つまり、高分子構造そのものの分解を引き起こす。すなわち、この場合のイオン注入過程ではイオン衝撃効果が主となり、高分子の物理的・化学的性質を不可逆的に物質変化させるのである。

核阻止能と電子阻止能のどちらかが優勢となるイオンエネルギー領域はイオン種と基板との組み合わせによって変わってくる。電子的励起が支配的な高加速電圧領域のイオン注入では、イオン添加効果よ

りも、高分子材料自身の不可逆的变化の方が優先的に進行する。これを、積極的に応用しようとする場合、イオン種としては、基板の化学的な効果为了避免のためにアルゴン (Ar), ヘリウム (He), ネオン (Ne), クリプトン (Kr) などの不活性ガスが用いられ、加速電圧は必然的に 100keV 以上の高い値を必要とする。

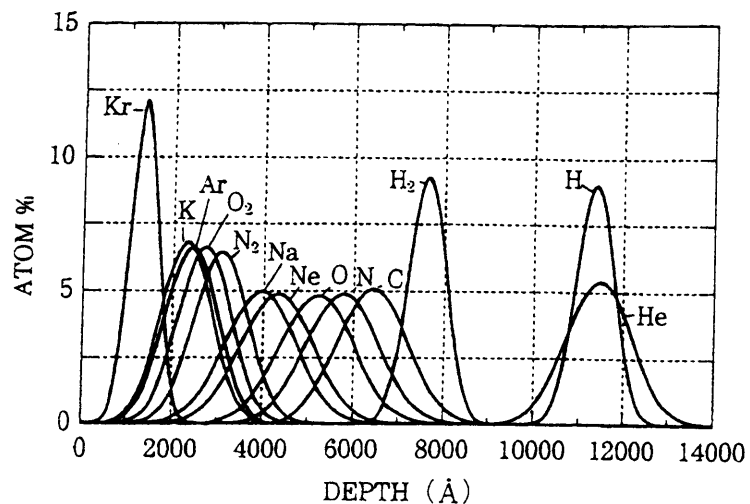


図 1-6 ポリスチレンに種々のイオンを注入した際の LSS 理論で計算した注入分布 (加速エネルギー 150 keV, 1×10^{17} ions/cm²)

高分子へのイオン添加効果は、材料とイオン種によって、多種多様な効果が期待される。ポリアセチレンへの不純物ドーピングによる導電率の上昇の研究[9]や、ナトリウム (Na) イオン注入によるポリイミドフィルムの電気抵抗制御の研究[10]などが行われている。ドーピング効果を期待する場合は、注入層が浅い方がよい。すなわち、低加速電圧領域のイオンビーム照射 (1keV~50keV) が望ましい。また、注入されたイオンの添加効果を期待するには、 1×10^{17} ions/cm² 程度の高密度の照射量が必要とされる。

注入層の深さは、高分子材料の種類と注入イオン種によるが、約 100~1000nm である。PS に種々イオン種を注入した場合の TRIM の計算結果を図 1-6 に示す。処理層が厚いこと、また、高分子鎖の切断や分解など不可逆的な構造変化のため、改質層はプラズマ処理やコロナ処理に見られるような経時的な構造変化がなく、一年以上の安定性を示す[11]。

1-4 高分子材料の表面改質と機能化

1-4-1. 高分子材料の表面機能化

高分子材料の高機能化・高性能化は、これからの社会に与える効果は極めて高いと考えられる。高分子材料の高機能化を考えると、大きく分けて二つの方法がある。たとえば、耐熱性、伸縮性、柔軟性、形状記憶性などバルクの性質の高度化と、汎用性高分子の表面に、コーティング性、接着性、生体適合性などの機能を付与する方法である。この二つの方法は、相補的であり、例えばバイオマテリアルの分野でも大きな問題となっているが、バルクとしての特性が満足できても、表面特性が目的に合致していない場合などに有効となる。このように、表面の機能化手法の発展は、これからの高分子材料の多様性に大きく貢献することに間違いない。

高分子材料の表面機能化は、表面改質法を用いて高分子の表面に活性層を形成させ、そのまま利用するか、あるいはさらに表面処理を繰り返すことにより行われる。

1-4-2. 高分子材料の表面改質法

高分子材料の主な表面改質法として、熱処理、光処理、化学処理、プラズマ処理、コロナ処理などがある。これらの手法は、化学的修飾法と物理的修飾法に分けられる。さらに、物理的手法は、材料表面の化学構造的を変化させる方法と、表面に機能を持つ層を新たに積層する方法に分けられる。つまり、表面改質により活性された層をそのまま利用する方法と活性層の上に機能層を積層させる方法である。本研究におけるイオンビーム照射による表面改質は、前章で述べたように、イオンビーム照射により高分子材料表面の化学構造を分解、炭素化などにより変化させ、その結果、新たな機能の付与を目的としている。すなわち、イオ

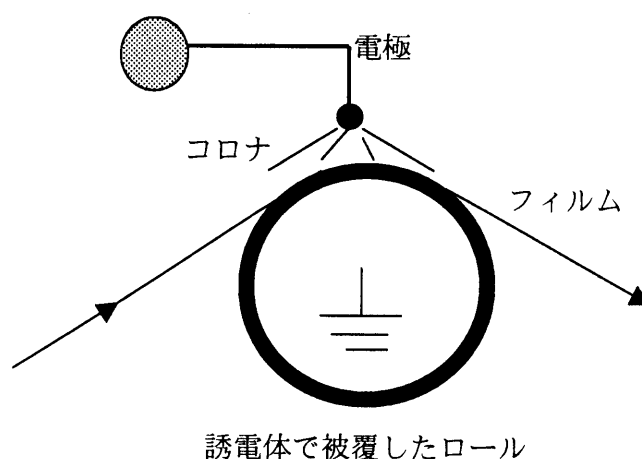


図 1-7 コロナ放電処理装置

ンビーム照射により活性化された層のそのまま利用する事である。本項では、この手法との比較が重要であり、表面活性化層をそのまま機能性として用いる代表的な手法、プラズマ処理及びコロナ処理について述べる。

コロナ放電は、誘電体で被覆した金属ロール上にポリマーフィルムを通過させ、フィルムの約2mm上にある電極棒より、高電圧に印加する。フィルムと電極の間の空気がイオン化されコロナ放電が形成され、これがフィルム表面を処理する[12]。原理を図1-7に示す。コロナ放電によるポリエチレン(PE)とポリプロピレン(PP)の表面処理は[13]、これらの表面に印刷性、接着性、塗装性を付与するために長い間用いられてきた。コロナ放電処理の大きな特徴は、大気圧下で、比較的低い温度で処理が可能なことである。コロナ放電処理により、酸素を含む官能基が形成されるが、経時変化により、官能基の量は減少する[14]。XPSを用いた光電子放出角度分解法により、生成官能基の分布を測定したところ[15]、活性層の厚さは約6nm~10nmと判断できた。

プラズマ処理は、低圧力下で行われる。雰囲気ガスの種類にもよるが、電極間にフォトン、電子、イオン、ラジカルなどの活性種が生じ、基板表面を活性化させ、新しい官能基が導入される。コロナ放電処理との主な違いは、真空チャンバーにガスを導入し、圧力及びガス混合比を一定に保つことである。図1-8に平行板システムのプラズマ処理装置を示す。真空チャンバーの形、圧力、ガスの流量、ガスの種類や電磁的なパラメータ(周波数、容量、等)を変えることにより、処理の制御が可能である。

高分子基板表面の印刷性や接着性を改善するために行われる、酸素や不活性ガス中におけるプラズマ処理が[16]、最もポピュラーな方法である。プラズマ処理において、窒素及び酸素雰囲気下でのプラズマ処理は、PE表面に官能基を導入するが、不活性ガス雰囲気下では、プラズマ処理中におけるPE表面の化学構造変化は見られない。しかしながら、サンプルを大気中に戻したときに、表

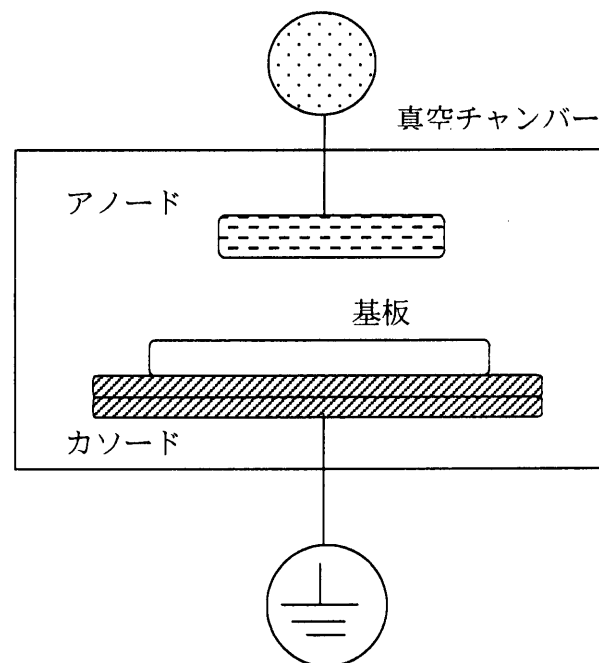


図1-8 プラズマ処理装置

面酸化が起こり、官能基のが生成される[17]。プラズマ処理は、処理後サンプルを大気中にもどすまでが一連の過程と言える。

プラズマ処理において重要な点は、経時的に活性化層が元の状態に戻ること及び活性層が薄いことである。酸素プラズマ処理した PP の水に対する接触角は低下するが、時間の経過に伴い、徐々に疎水性に戻っていく。プラズマ処理によるこの現象は、活性処理層の再配列により生じると推察される。ここで、PP 表面の構造の変化を XPS により追跡したが、接触角の変化に対応した構造の変化は見られなかった。このことより、プラズマ処理層は、XPS の検出限界以下の約 6nm であることが明らかとなった[18]。

イオンビーム照射法とコロナ放電処理、プラズマ処理との比較を表 1-1 にまとめた。

表 1-1 イオンビーム照射法と従来の表面処理法の比較

表面処理法	処理層	処理条件	イオン種	経時変化
イオンビーム照射	100~1000nm	真空下	あらゆる元素	なし
コロナ放電処理	6~10nm	大気中	選択不可能	あり
プラズマ処理	6 nm 以下	真空下	酸素、窒素、フッ素、不活性ガス等	あり

表面処理方法の研究は XPS や RBS など表面解析と対応を行っている研究が多い。表面処理法と表面組成、状態、及び機能との対応が明らかにされれば、表面機能化材料の設計も可能になってくる。これらの対応は、各種の表面解析装置により得られる多数の固有の情報と実験データ集積、各種の手法を原理にもとづく解析結果の正確な把握による総合的判断によって確立される。

1-5. 高分子材料表面・表層の解析

1-5-1. 表面分析手法

表面のキャラクタリゼーションの手法は、その目的に応じて様々な方法、装置が提案、用意されている。各種表面分析法を照射粒子、検出粒子、検出深さに分類し、図 1-9 にまとめた。

しかし、高分子材料表面と限定した場合、その電気絶縁性のために起こる表面帯電現象（チャージアップ）、電子やイオンビームによる試料の変質や損傷を考えるとその分析手法は限定されてくる。表面解析法は、それぞれ固有の情報を提供することができるが、その

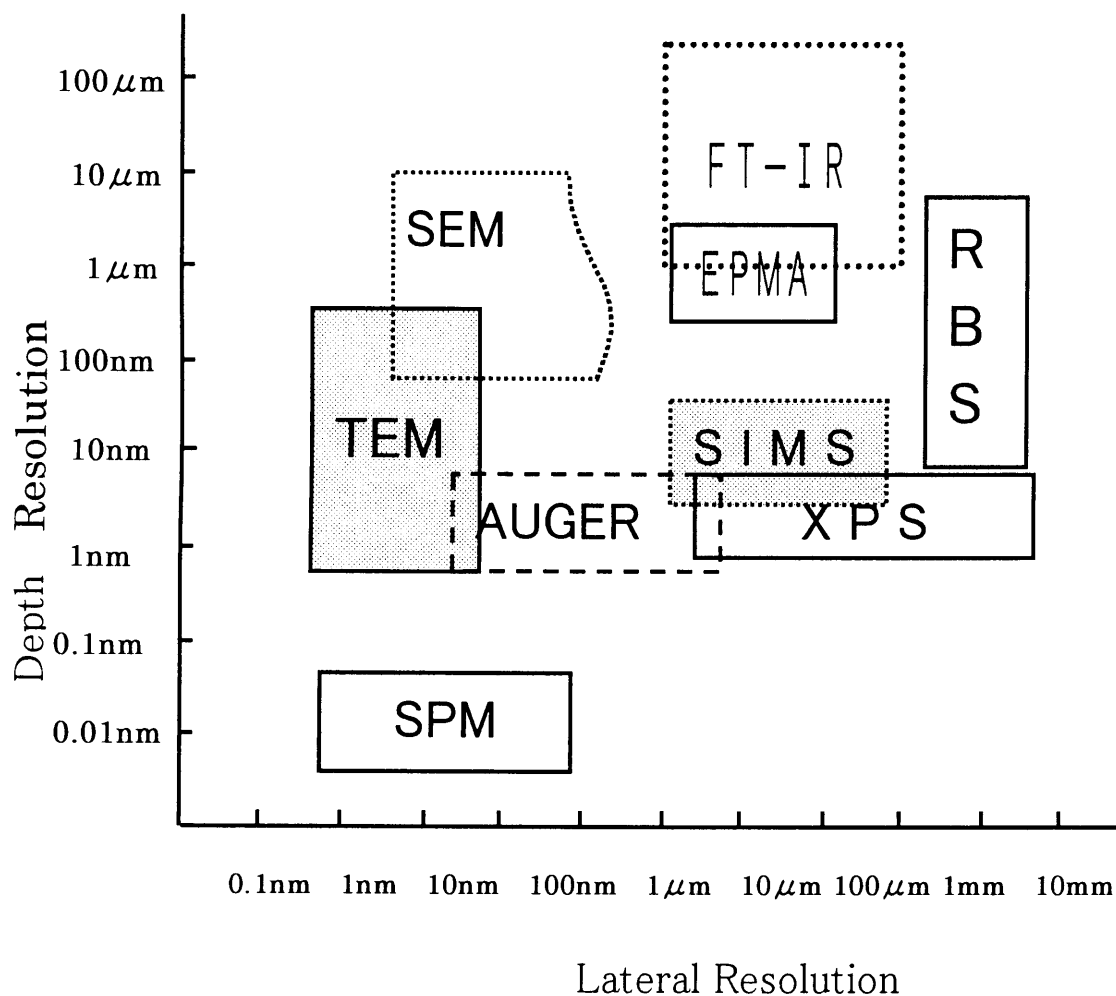


図 1-9 主な表面分析法の分析領域と分析深さの関係

反面、限界がはっきりしていて万能ではない。いくつかの解析法を組み合わせ、表面に関する総合的な知見を得ることが必要である。ここでは、本研究に用いた表面解析手法について述べる。

1-5-2. X線光電子分光法 (XPS)

XPS は試料に軟X線を照射したときに試料表面から放出される光電子のエネルギーを分光測定する手法である[19]。装置の略図を図 1-10 示す。この現象は、次式で現される。

$$E_{kin} = h\nu - E_b - \phi$$

ここで、 E_{kin} は発生した光電子の運動エネルギー、 $h\nu$ は入射したX線のエネルギー、 E_b は放出した電子の試料中における結合(束縛)エネルギー、 ϕ は試料の仕事関数である。電子の運動エネルギーはフェルミレベルから測定すると物質間の比較がしやすいので、この場合は

$$E_{kin} = h\nu - E_b$$

となる。したがって、X線をMgK α やAlK α などの単色光源を用いれば $h\nu$ が一定となり、結合エネルギーが求められる。核軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるから、 E_{kin} を測定することにより、容易に元素の同定が可能である。

軟X線による試料のダメージがないこと等から高分子材料の表面分析には、非常に適している手法である。このスペクトルには元素の束縛エネルギー(Binding Energy: B E)の情報が含まれている。これらのB Eの値は元素固有のものでありピーク位置から元素分析が可能である。またピーク強度は元素固有のイオン化断面積により決まるため存在する元素の相対的定量分析が可能となる。また原子の結合状態によりB Eの値は~数e V変化するので、変化量より原子の化学結合状態が解明できる。軟X線の試料への侵入深さは数 μm 程度であるが、光電子の飛程は数nm程度であるため、試料表面から数原子層の情報を得ることができる。元素については、水素、ヘリウム以外のほとんどの元素に適用できる。検出感度については、最新の装置で0.1%オーダー。分析面積は数10 μm 径が達成されている。

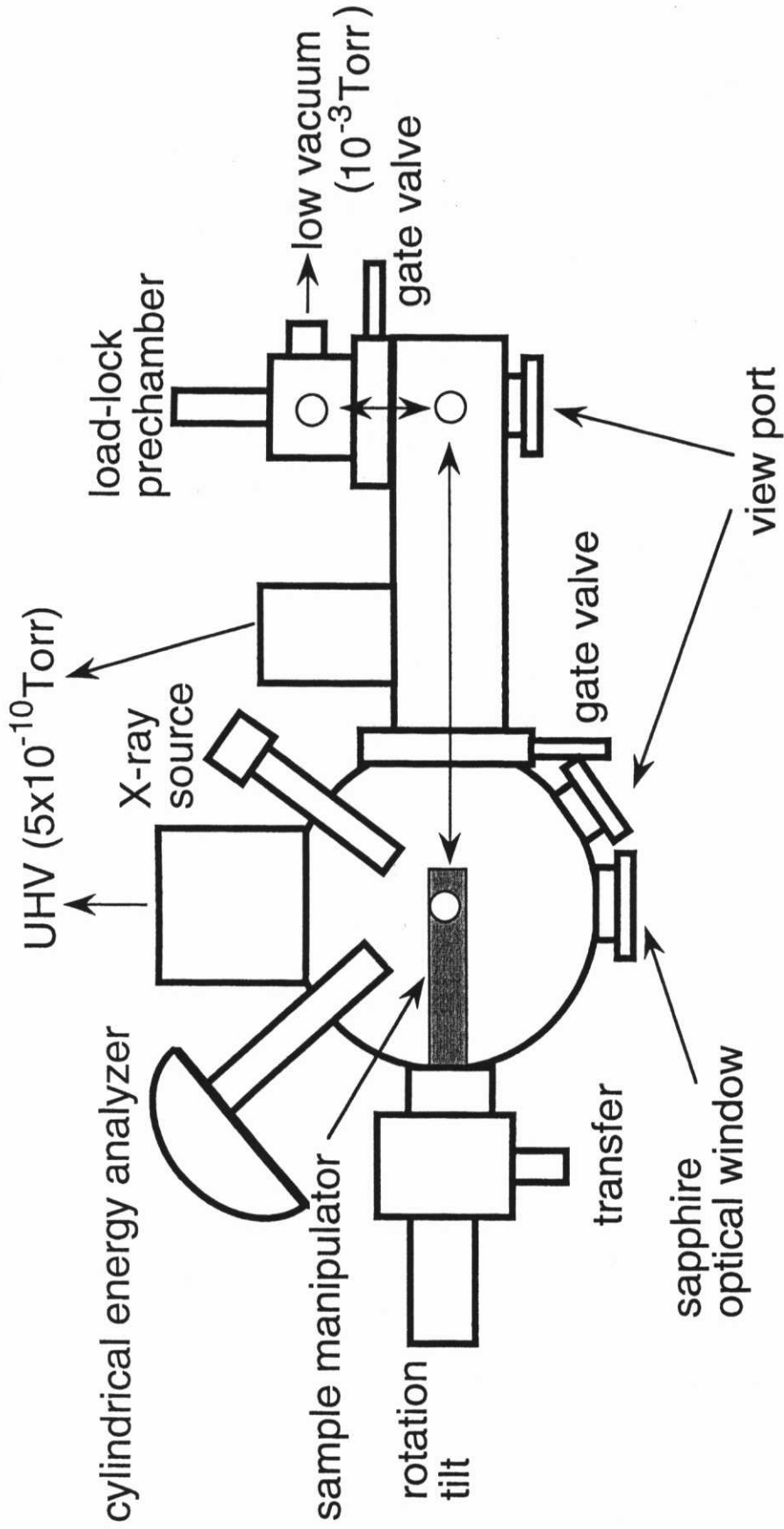


図1-10 XPS装置 (ESCALAB MKII) の概要図

スペクトルから得られる情報はいろいろあるが、とくに高分子材料の表面分析に優れている情報は化学シフト（原子の化学結合状態の変化によるBEの変化）、シェークアップピーク、価電子帯スペクトル、光電子検出角を変化させて得られる表面より数 nm レベルの深さ方向分析である。ポリスチレン及び Ne イオンビーム照射により表面改質したポリスチレンのスペクトルを中心に各情報についてまとめる。

高分子材料の主成分である炭素は化学シフトが大きく観測されやすい。たとえば、表面処理によりポリスチレン表面に $-OH$ 基が生じると図 1-11 のように酸素と結合した炭素は化学シフトし新たにスペクトルが現れる。高分子の炭素の化学シフトについてはデータ集がある。不飽和炭化水素を含む高分子には、その主ピークから $6 \sim 7$ eV 高エネルギー側にシェークアップ (shake up) と呼ばれる特徴的なブロードな弱いピークが現れ、主ピークの $5 \sim 10\%$ の強度を保つ[20]。これらのピークは高分子材料表面に存在する不飽和炭化水素の確認に利用できる。PS はベンゼン環を含むので図 1-11 に見られるようシェークアップが見られる。イオンビーム照射をした場合、シェークアップがなくなっていることから表面のベンゼン環構造が破壊されたことがわかる。

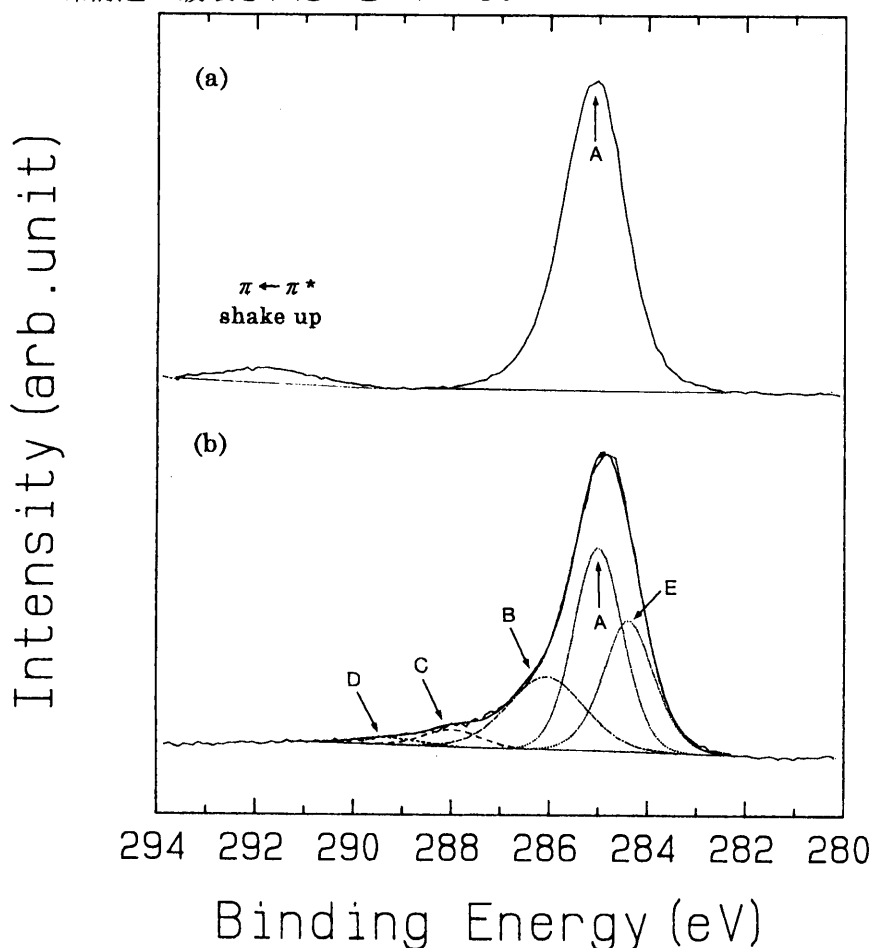


図 1-11 未照射 PS(a)及び Ne イオンビーム照射した PS の C1s スペクトル
 A:C-C or C-H, B:C-OH, C:C=O, D:COOH, E: amorphous carbon

高分子の価電子帯スペクトル領域は指紋領域とも呼ばれる。類似した組成構造をもち内殻電子スペクトルから識別できないような化合物でも価電子帯スペクトルは大きく異なる場合が多い。例えば、本研究で用いたPS,PP,PEはいずれも炭素-水素結合のみで構成されているため、C1s スペクトルを見ている限りでは差は見られない。しかし、図1-12に示すように価電子帯スペクトルは異なり、高分子の化学構造の違いを観察できる。また、価電子帯スペクトルは、MO 計算である程度の理論スペクトルが得られる[21]。表面改質による構造の変化を理論スペクトルと実験スペクトルのフィッティングにより、推定することも可能であり、非常に有用な情報を得ることができる(図1-13)。XPSによる高分子材料の深さ方向分析は、試料表面に対して電子検出角度を変化させる方法(Angle Resolve XPS; ARXPS)が採用されている。これにより表面から数 nm の深さ(光電子の飛程で決まる)の情報が得られる。

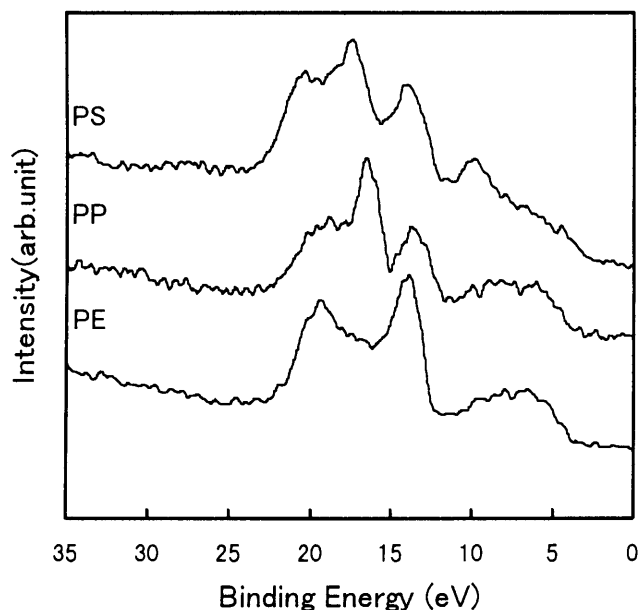


図1-12 PE、PP及びPSのXPS荷電子帯スペクトル

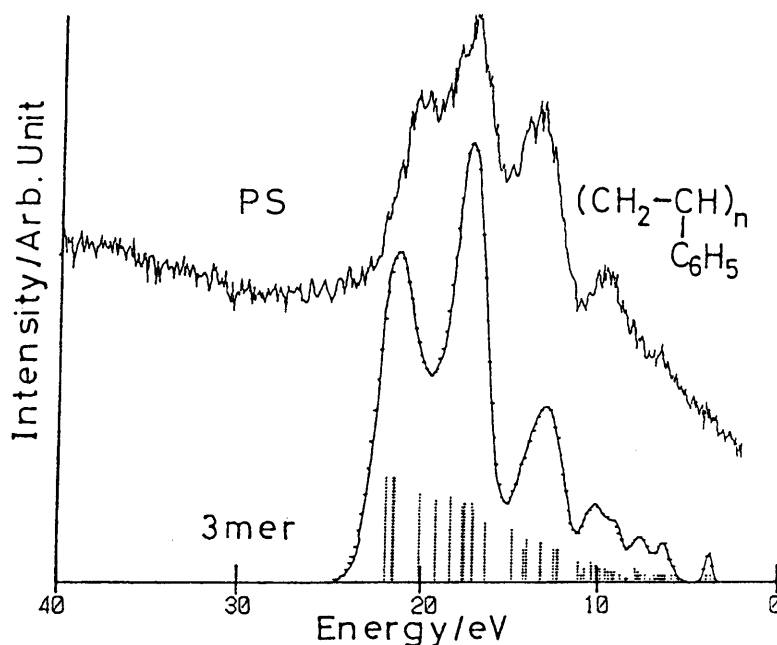


図1-13 PSの価電子帯スペクトルとMO計算による理論価電子帯スペクトル

1-5-3. ラザフォード・バックスキヤッタリング (RBS)

RBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)は 表面分析法の一つとして、薄膜のキャラクタリゼーションに多用されている[22]。加速器で発生したHe イオンを数KeVで加速して試料に衝突させる。このとき、後方に散乱された二次イオンを検出器でうけ、反射してくるHeイオンのエネルギーとそのカウントを目盛ったエネルギースペクトルを得る。半導体検出器とマルチチャンネルアナライザーでスペクトルを得るため、横軸の散乱エネルギーの代わりにチャンネル数が使われるが、チャンネル数はエネルギーに比例する。装置の概要を図1-14に示す。

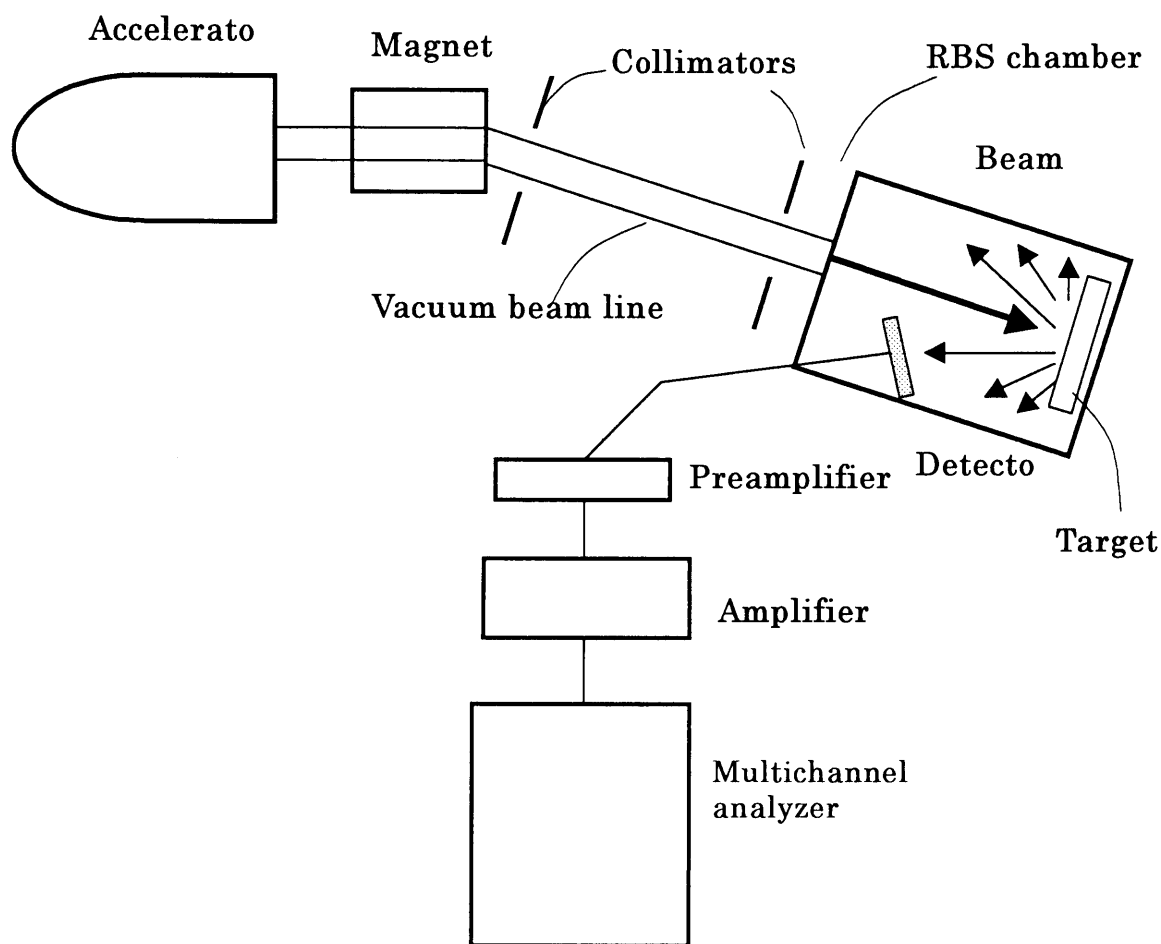


図 1-14 RBS 装置の略図

基板 A 上に元素 B が数千 Å 程度積層している場合の RBS エネルギースペクトルの模式図を図 1-15 に示す。図中での番号の箇所から①元素の同定、②深さ方向分布、③定量分析ができる。

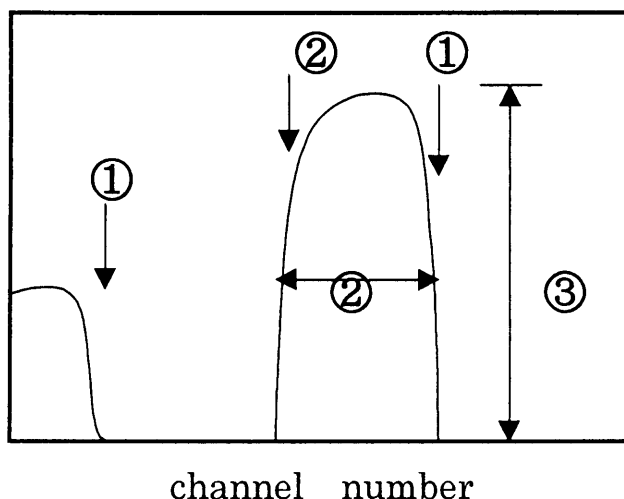


図 1-15 RBS のエネルギースペクトル

高分子材料にイオンビーム照射した場合、そのイオンの分布や照射層の組成変化は RBS によって追跡できる。高分

子材料は金属、半導体材料の場合に通常用いられている Ar イオンスパッタリングを併用した XPS の深さ方向分析を行うことが困難である。Ar スパッタリングにより、高分子表面が炭化し、分析が不可能な場合が多い。よって、RBS は表層の情報が得られる数少ない手法である。また、LSS 理論に基づいた計算法 TRIM の計算結果と、実験結果の比較により、多くの情報が得られる。

1-5-4. 表面増強ラマン分光法 (SERS 法)

1976 年に金、銀、銅などの金属表面上の分子が異常に強い (通常の $10^5 \sim 10^6$ 倍の) ラマン散乱が見出されるようになった。この現象は SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) といわれている [23]。SERS では、とくに銀を選んだ場合の効果は著しい。これらの研究を通じて、SERS のおこる要因として、試料が銀に接していることと銀の面に適当に荒さがあることがあげられる。そこで、高分子表面にも SERS の起こる要因を作り上げる事ができれば、表面の分子種の分析に応用することができるはずである。Murray [24] らは、粗面化された基板の上にポリ (p-ニトロスチレン) の溶液に流し込むことにより表面に凹凸のある薄いフィルムを作成し、このフィルム表面に銀蒸着をおこなってからラマン散乱を測定したところ、約 20nm の表面層から SERS 効果を認めている。

イオンビーム照射により、表面に凹凸が生じている高分子基材に、銀を島状に蒸着してラマン散乱を測定すると、バルク構造とは異なる、表面の化学構造を反映する情報が得ら

れる。本研究においては、XPS で得られた表面からの情報をより詳細に判断する際に、この手法を用いた。

1-5-5. 飛行時間型二次イオン質量分析法 (TOF-SIMS)

固体表面に加速されたイオンを照射する事によって放出される二次イオンの質量・電荷比 m/z は、質量分析計で測定する事ができる。これが二次イオン質量分析法 (Secondly Ion Mass Spectroscopy) (SIMS) の基本概念である[25]。SIMS にはダイナミック SIMS とスタティック SIMS がある。SIMS の測定対象は、金属と半導体の微量元素の検出から始まった。ダイナミック SIMS がこれである。その後、有機化合物や高分子のような、荷電粒子に対して不安定な絶縁体にも、構造解析の手法として応用されるようになった。そのためには、分子イオン、擬似分子イオンまたはフラグメントイオンといった、分子種の特長を示すイオンの検出が期待される。そのためには、一次イオンのエネルギーおよび電流をできるだけ小さくし、ビーム径もそれほど絞らないようにして測定する。この手法をスタティック SIMS(SSIMS)といい、分子のフラグメントイオンの収率を上げるために $1\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下の低い電流密度を用いる[26-27]。ダイナミック SIMS(DSIMS)の電流密度の 10^{-4} 倍以下であり、従って、二次イオンの発生が少なく、従来型の質量分析計ではこのフラグメントイオンの測定は困難であった。

この問題を解決したのが、飛行時間型 (Time of Flight) SIMS(TOF-SIMS) である。TOF-SIMS は A.Benninghoven 等のグループを中心に開発された[28-30]。従来の SSIMS が用いている四重極質量分析計に代わり、TOF 質量分析計を用いている。一次イオンとして 10keV 前後のエネルギーの Ar^+ , O_2^+ , Cs^+ , Ga^+ 等が用いられる。イオンビームは $1\sim 10\text{ns}$ 程度のパルス化されたものを用いる。一次イオンの表面に及ぼす影響は、約 10nm の深さが変化を受け最表面の 1nm の深さから、原子、分子、イオンが放出される。その際、DSIMS の条件 ($>1\mu\text{A}/\text{cm}^2$) であると、ほぼ完全に分解した原子、小分子やそれ等のイオンが発生するが、SSIMS の条件である $1\text{nA}/\text{cm}^2$ 以下の低い電流密度にすると、親イオンや比較的分解程度の少ない大きなフラグメントイオンが元の分子の構造をある程度保った形で放出されるので化学構造情報が得られる。TOF-SIMS の特色を以下にまとめた[31]。

- a. 感度が高い
- b. 微小部分分析やマッピングでの位置分解能は 200nm 程度である。

- c. 大きい質量範囲、高い質量分解能と質量精度がある。
- d. 表面の 1 原子層～1 分子層程度の情報を与える。

このように、高分子材料の最表面分析に優れた能力を有している。現在、高分子材料の表面の化学構造が推定できる唯一の確立された手法とであろう。本研究においては、最表面の化学結合状態の情報を得る方法として用いた。

1-6. 既存の研究

1-6-1. 高分子へのイオンビーム照射の研究の流れ

エネルギーや方向を揃えたイオンの束であるイオンビームは電子デバイス製作における様々なプロセスで利用され、発達してきた。これらのイオンビームと固体の相互作用を利用すると表面の性質を変えることができる。すなわち、バルクの性質を変化させずに表面改質が可能である。

イオンビーム照射（イオン注入）は半導体プロセスにおいて不純物ドーピングで最大限利用されてきた手法である[32]。半導体へイオンを注入した場合、注入直後の半導体結晶は熱平衡から大きく外れた状態であり、イオンの飛跡に沿って空格子や割り込み原子などの格子欠陥が多数発生している。そのため、導入された不純物は、数 100°C 以上の温度アニーリングを経て、初めて電氣的に活性化され、有効に働く。強固な結合力と高い熱安定性をもった共有結合半導体というのが、最良の基板であった。

これに対し、高分子材料は、当然ながら、高温アニーリングは適用できない。イオン注入時のイオン衝撃効果にあって、基板の変形、変性さらには分解、ガス放出が起こる可能性がある。従来常識では、高分子材料へのイオン注入は原理的に無理であると思われていた。

しかし、実験条件によっては、イオン注入に耐え、電子的効果を発現する高分子材料もあることが、明らかになってきた[33-34]。また、変形、変性さらには分解しやすいという性質を逆に利用すれば、イオン注入は表面改質、さらに新材料合成技術として、非常に有効になってくる。さらに、イオンビームと固体との相互作用と言う観点からみると、金属や半導体では見られなかった、高分子材料特有の物理過程が隠れてい可能性があり、基礎的に新しい知見をもたらされる可能性も大きい。

1-6-2. 高分子材料へのドーピング効果

高分子材料において、イオンビーム照射技術の最初の応用は、導電性高分子であるポリアセチレンへのドーピングであった[9]。有機高分子半導体へのドーピング法としては、従来、電気化学的手法が一般的であったが[35]、プロセス技術として、制御性、定量性に大

きな問題があった。これらの問題を克服して、デバイスへの本格的な応用を図る上で、イオン注入の適用可能性がひとつの重要なかぎであった。

1979年、ポリアセチレンへのイオン注入ドーピングがp型ドーパントイオン(Br^+)を用いて、Allenらによって初めて試みられた[9]。その結果、注入層に導電率の上昇がみられた。その後、Davenasらは、p形ドーパント(Cl^- , I^-)によるイオン注入をポリアセチレンに適用している[36]。吉田らは[37]ポリアセチレンに適切なイオンを注入することにより、表層へのP-n接合を形成した。ポリアセチレンだけでなく、他の導電性高分子ポリサルファナイトライド(SN)x[38]やポリ-p-フェニレンスルフィド(PPS)についても行われ、ポリアセチレンと同様な結果が得られている。特に、Mazurekら[39]によれば、 Br^+ を注入したPPSの導電率の上昇は、電気的特性の安定性も化学的ドーピングに比べて著しく改善された。また、和田らは[40]カプトン(ポリイミド)に Ar^+ イオンを高電流密度で注入し、著しい導電率の向上を得ている。

なお、イオン注入によって得られる、到達導電率は、電気化学的ドーピングに比べて低く、高注入量では飽和傾向を示す。これは、イオン注入量の増大により、イオン添加効果と同時に、分子鎖の切断などのイオンビーム照射のダメージの影響が現れ、分子内伝導の低下が起こるためと推察されている。導電高分子への注入によるドーピング効果に対する知見は、かなり広がり、現在では、イオン注入の特徴をいかすための条件が明らかにされている[41]。

最近の傾向として、PE、PP、ポリアセチレン、ポリイミド等の高分子材料に、As、He、OやIなどのイオンビーム照射を行い、後方散乱法(RBS)を用いて、注入イオンの分布や、酸素の導入などを追跡した、基礎的な研究が増えてきている[42-46]。

1-6-3. 高分子材料の表層改質

1-2-3節で述べたように、イオンビーム照射のエネルギーを高くすると、イオンドーピング効果より高分子材料自身の非可逆的変化が優先的に進行する。この現象を新材料創製に積極的に応用する場合、イオン種としては、化学的な効果を避けるためにAr, He, Neなどの不活性ガスイオンが用いられ、加速電圧は100keV以上でなければならない。

Marletta ら[47]は、ポリイミドフィルムに 150keV で Ar⁺イオンを注入した。その結果、注入量の増加と共に、シート抵抗率が急激に低下していき、図 1-16 に示すように、導電性は、ポリイミドに比べ桁が大きくなった。ここで、シート低効率は、四探針法を用いた[48]。このとき、注入層を XPS、RHEELS で解析した結果、注入量と共に試料表面が炭素化し、アモルファスカーボン層の生成や、島状のグラファイトライクカーボンの生成が明らかとなった。しかし、詳細な導電機構は明らかになって

いない。この現象は、収束イオンビームの利用による、超微細スケールの抵抗配線や金属パターニングの技術に発展しうるであろう。

また、イオンビーム照射によるランダム構造の炭素層の形成により、機械的、熱的、化学的性質の向上がみられた。フォトレジスト膜に Ar イオンを注入すると、ドライエッチング耐性及び、耐熱性が改善される[49]。このような改質効果には、当然ながら、密度変化[50]やモルフォロジー変化[51]が伴ってくる。

PS に 100keV で He イオンを照射した場合[52]、比較的低い照射量でベンゼン環の π 電子系が除去され、そこにアルケン系の結合が生じる形で結合が進み、クロロホルムのような溶媒に不溶性の物質に変化する。このような、ネガ型レジスト効果は多くの高分子基板で見いだされている[53]。

1-6-4. 高エネルギーイオンビーム照射

1 MeV 以上の高エネルギーのイオンビームを高分子材料に照射する事により、イオンの飛跡に沿って、大量のエネルギーが高分子材料に付与され、イオン化、励起電荷交換など

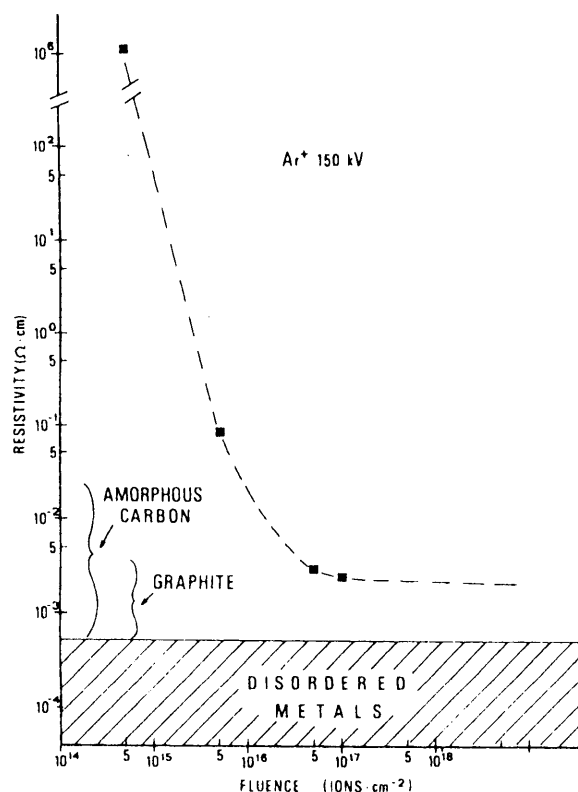


図 1-16 ポリイミド (Pyralin2555) のシート低効率とイオン照射量の関係

を引き起こす。この結果、高分子中のイオンの飛跡から、水素や酸素がガスとなって失われてカーボンクラスターが生成し、それにより高分子が導電性を帯びるようになる[54]。導電性の付与は、前項で述べたように KeV オーダーでも可能であるが、抵抗値を下げるのに必要な注入量は、MeV オーダーのイオンビームの方が少なくすむ。また、MeV オーダーのイオンビームの方が、イオンの飛跡が深くまで達するので、改質層が厚いという特徴がある。

カーボンクラスターの生成は、高分子材料中の分子の架橋によるものと考えられる。架橋が生じるには、水素などの飛散しやすい元素を分子中に持っていることが必要である。ポリスチレンやポリエチレンテレフタレートでは、イオンビーム照射により架橋がおき、高分子の表面硬度を金属並に向上させることができる[55]。この効果は、加速電圧が 1MeV のときにもっとも顕著に現れた。

高エネルギーの重イオンをポリマーに照射し、飛跡を酸やアルカリによりエッチングすることにより、孔が形成される。孔の形状は、イオン種とエネルギー、エッチングの条件、膜材料の種類などによって決められる。この現象の応用として、多孔膜が得られる。膜材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド等が用いられており、多孔膜は超純水の製造、血液成分の分離、透析、空気の浄化などに応用されている[56-57]。

1-6-5. 新たな分野への応用

最近、イオンビーム照射法はさらに新しい応用が進められている。生体適合性材料の開発を目的としたイオンビーム照射によるシリコン、PS 及びセグメント化ポリウレタンの表層改質である[58-60]。従来汎用高分子に、イオンビーム照射することにより、細胞粘着性が制御出来ることが明らかになってきた。しかし、これらの応用については、まだ、研究年数が浅いため、現象が先行している部分が多い。

1-7. 本研究の目的と意義

本研究の目的は、イオンビーム照射法により高分子材料表面の高機能化、高性能化を達成することを目指して、不活性な汎用性高分子材料にイオンビーム照射により新規表面を創製、新規表面の化学組成・構造を解析、また、新しく付与された表面特性の解析を行い、イオンビーム照射条件との相関関係を明らかにすることである。

イオンビーム照射の特徴と高分子材料の特質が結合することにより、いろいろな研究分野が開かれつつある。今までの研究の基本的方向は、1-6 項で述べたが、大きく分けると、不純物ドーピングによる電子的効果の発現と、高分子構造の分解または炭素化による耐溶媒性、耐磨耗性、表面硬度の向上など、材料特性改質の二つに分けられる。本研究の新規性は、イオンビーム照射による材料の表面機能化に注目し、イオンビーム照射法を高分子材料の表面機能化手法として確立することを試みたことである。

イオンビーム照射に用いるイオン種として、ヘリウム (He)、ネオン (Ne) 及びナトリ

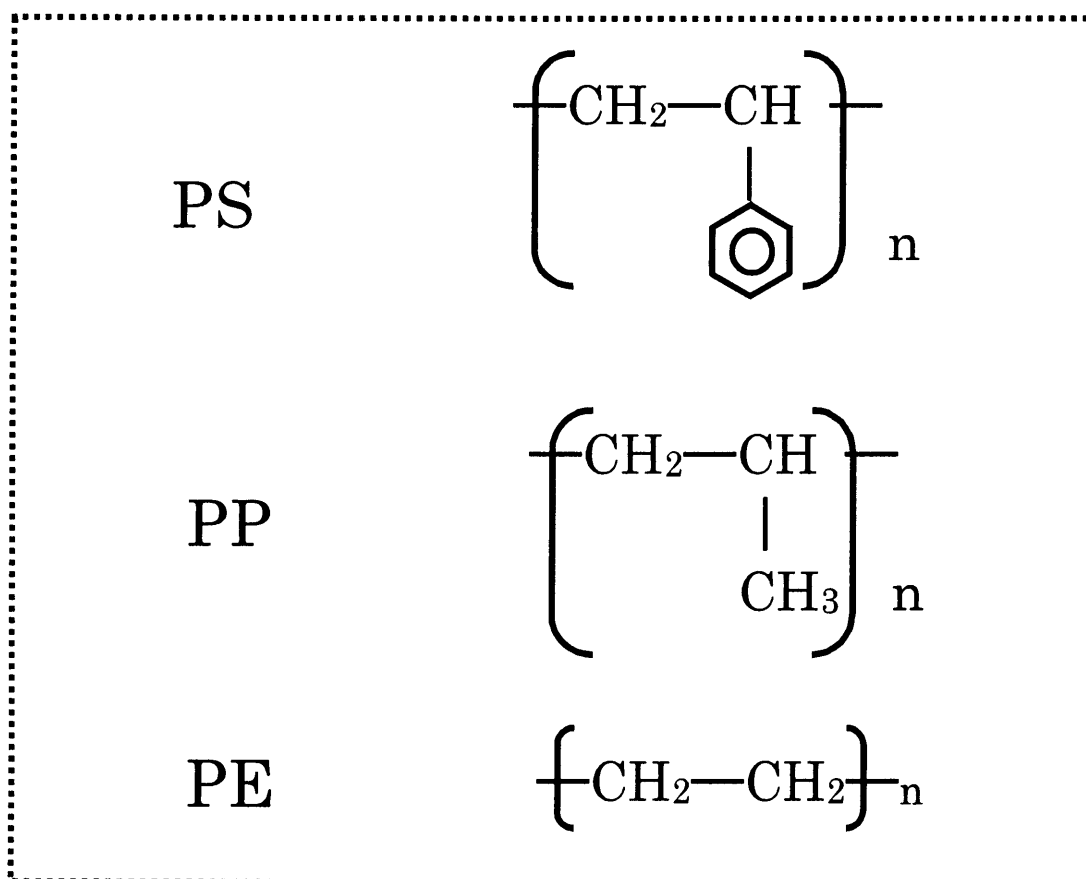


図 1-17 PS,PP 及び PE の化学構造

ウ (Na) の3種を用いた。He と Ne のイオンビーム照射で、質量数の違いによる高分子表面の構造変化に及ぼす影響を追跡する。また、Ne が不活性ガスであるのに対して、Na はアルカリ金属であり、Ne と質量数がほぼ等しい。注入されたイオン源が常温で気体である場合と、固体である場合とで、イオン注入後の基材に対する化学的活性度は異なる。このことが、表面の構造上にどのような違いが生じるか、また、表面特性にどのような影響を与えるかを明らかにする。高分子材料として、汎用高分子材料として幅広く用いられているポリスチレン (PS)、ポリプロピレン (PP) 及びポリエチレン (PE) を用いた。それぞれの構造を図 1-7 に示す。PE は側鎖に官能基をもたない主鎖のみからなる。一方、PS、PP は側鎖があり、その構造がそれぞれフェニル基及びメチル基である。よって、側鎖の立体構造が及ぼす効果を明らかにすることが出来る。また、側鎖の電子吸引・供与性を考えた場合、PE の水素に対し、フェニル基は電子吸引力であり、メチル基は電子供与性である。よって、側鎖の電子効果の検討も可能である。このように、PS, PP, PE の3種類の高分子材料を用いた研究により、他の高分子材料へ発展させる場合の基礎的な知見が得られる。

加速電圧は、電子阻止能支配および核阻止能支配の効果を考慮して決定した。1-2-6 節で述べたが、高分子に高エネルギーで打ち込まれたイオンは、原子 (核阻止能) および電子 (電子阻止能) との2種類の散乱を繰り返しながら、エネルギーを与えつつ、静止点まで減速されて行く。その際、どちらの散乱 (エネルギー損失要因) が支配的に化によって、

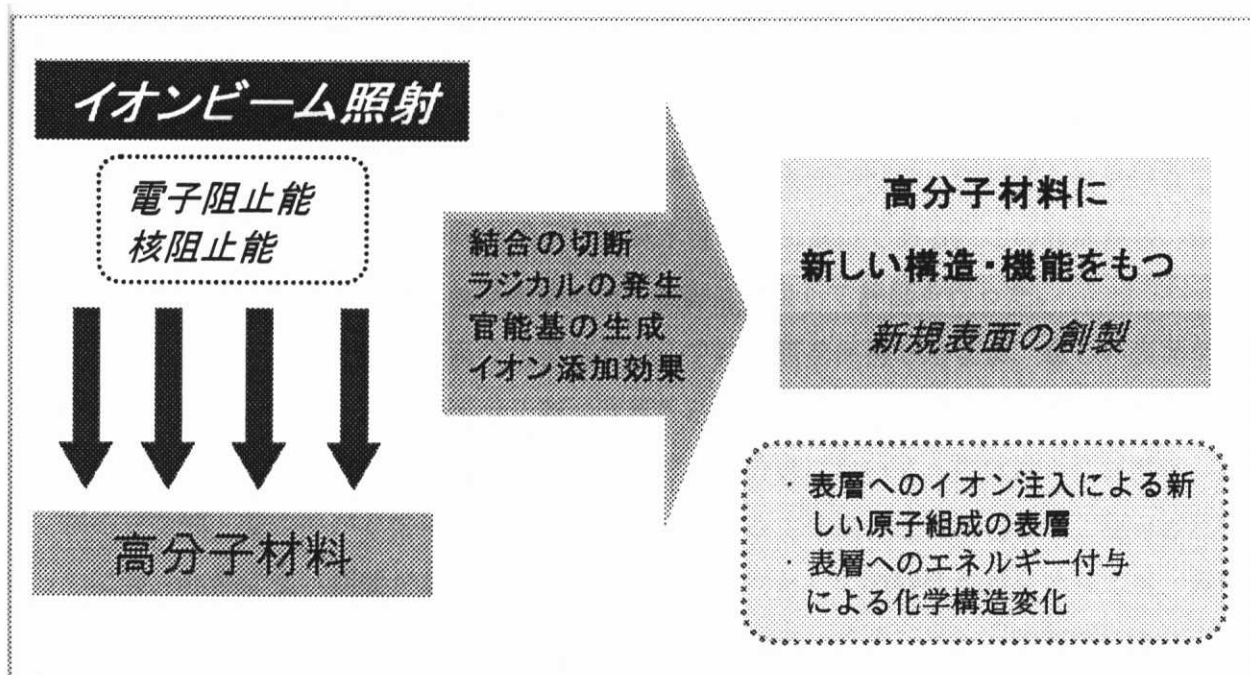


図 1-18 イオンビーム照射による高分子表面の高機能化

イオン注入後に生ずる現象に大きな違いが出てくる。また、電子阻止能はイオン種によって異なる。ここで、核阻止能と電子阻止能がほぼ同じとなる加速電圧は、Na で 65keV である[7]。よって、この値より小さい値 (50keV) では、注入イオンが高分子基板に与える影響は核阻止能が支配的となり、これより大きい値 (150keV) では電子阻止能が支配的となる。両者の効果の違いを明らかにし、それに起因する構造変化及び表面特性の変化を追跡するために、加速電圧は 50keV・100keV・150keV を用いた。

以上のようなイオンビーム照射条件の制御により、具体的にどのような効果が期待できるかを説明する。He イオンを用いて、高加速電圧でイオンビーム照射を行う場合は、核阻止能は無視でき、かつ、電子阻止能によるイオン化エネルギーが最も高いので、低照射量からの表面の変化が期待できる。よって、照射量による表面の新規創製構造の制御が効率よく現れ、表面特性の発現のメカニズムが明らかにできる。また、Na イオンを用いて低加速電圧でイオンビーム照射を行った場合、イオンの到達深さが比較的浅く Na のイオン添加効果が表面に影響を及ぼす可能性が高く、表面の親水化や表面電位の変化が期待できる。

創製される新しい表面の化学組成・構造・化学結合状態を解析するために、本研究では、高分子材料の表面・表層の情報を得られる数少ない手法として評価されている X線光電子分光法(XPS)、ラザフォード後方散乱法(RBS)及び飛行時間型2次イオン質量分析法(TOF-SIMS)により表面化学的解析を行った。イオンビーム照射層の厚さが 0.1~1 μ m であるので、表面数 nm の化学結合状態、化学組成を XPS により追跡を行った。また、表層に関して、RBS により、原子組成の深さ方向分析、TOF-SIMS により構造解析を行った。

イオンビーム照射により創製された新規表面の表面特性に関しては、化学的分野や物理的分野での工学的な応用を考慮した場合、要求される表面特性は、印刷性、接着性などであり、それらを制御する代表的な因子は親疎水性や表面電位である。この観点から、新規表面の表面特性は、親疎水性及び表面電位の制御に注目して評価を行った。

イオンビーム照射法は、高分子材料のバルクの性質を保持したまま、新しい表面創製が可能であり、また、従来の高分子表面改質手法に比べ照射層が深いことから、新規表面は非常に安定である。例えば、バイオマテリアルの分野において、生体適合性材料は、材料の安全性・安定性が非常に重要であり、新規材料が生体適合性材料として、認可されるには、非常に長い期間が必要となる。また、バルクとしての特性が満足できても、表面特性が目的に合致していない場合なども多々生じている。イオンビーム照射法により、従来の生体適合性材料の表面機能化が可能となれば、実用までの期間は、新規材料に比較し

て短く、かつ、従来の材料の高機能化につながり、非常に画期的な表面改質手法となることが期待できる。このように、イオンビーム照射法が表面改質手法として確立されると、バイオマテリアルの分野においても大きな波及効果が期待できる。よって、生物学的表面特性の一つとして、細胞接着性に注目し、バイオマテリアルの分野への応用の可能性に関しても、検討を行った。

イオンビーム照射による高分子材料表面の機能化を工業的に実用化し、さらに研究の発展性を考えた場合、材料表面の特性と表面の化学結合状態、あるいは表層の化学組成変化を対応させることが重要であり、それが実現して初めてイオンビーム照射による高分子表面の機能制御という大きな研究領域へ発展させて行くことが可能である。この観点より、本研究のようにイオンビーム照射により表面を改質した機能材料の創製を目指すことは、これからのマテリアル工学の発展に大きく貢献する。

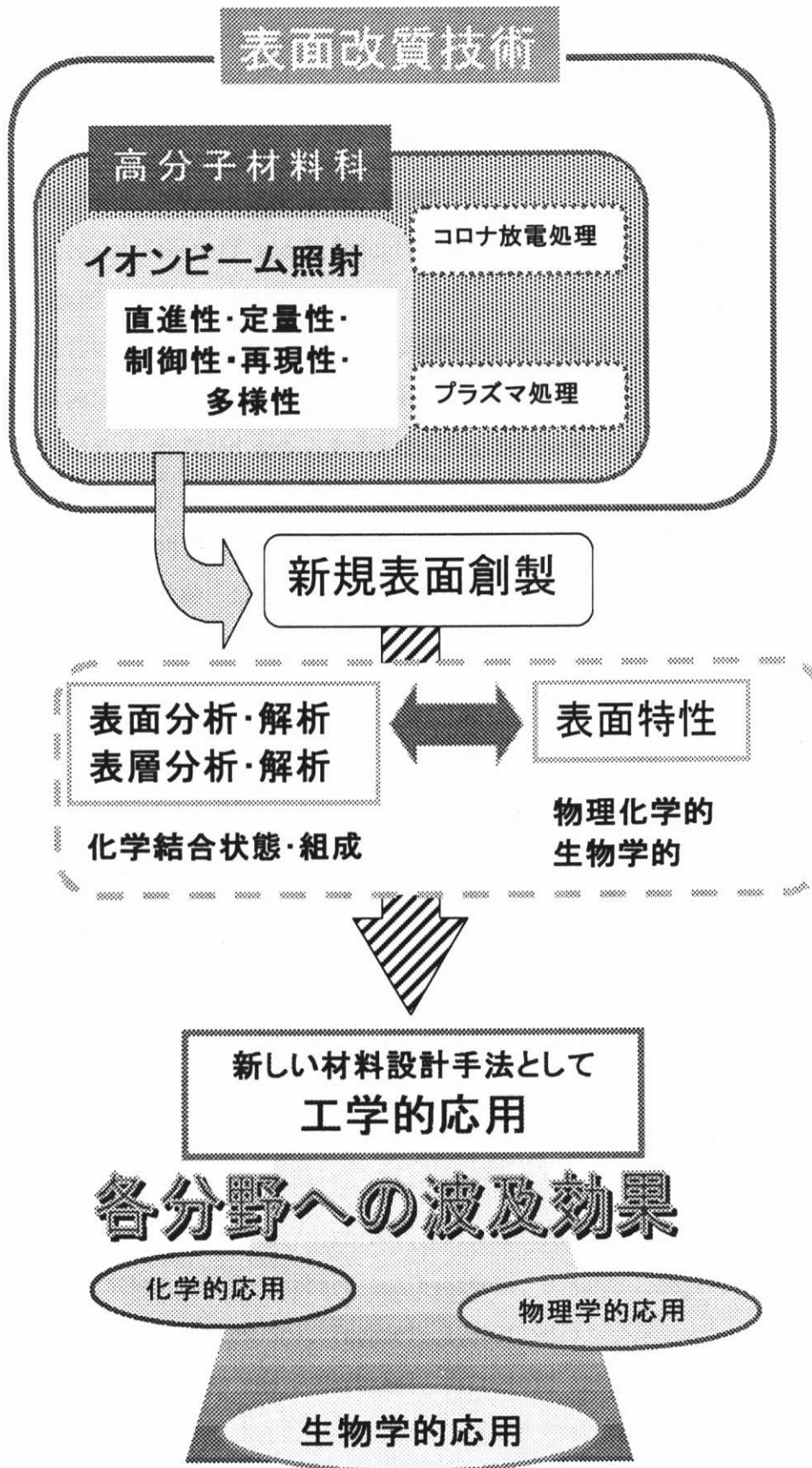


図 1-19 イオンビーム照射法による高分子材料表面機能化手法の確立による波及効果

[引用文献]

- (1)石川順三、イオンビーム応用技術 (1989)
- (2)岩木正哉、イオン注入表層改質技術 (1987)
- (3)J.Lindhard, M.Scharaff and H.Scjoptt, *K.Dan.Vidensk.Selsk.Mat.-Fys.Madd.*,33(1963)No.14, 1
- (4) U. Gelius, P. F. Hedman , B. J. Lindberg, R. Manne, R. Nordberg and K. Siegbahn, *Physica Scripta*, 70, 2 (1970)
- (5) J.S.Mayer, L.Erikson and J.A.Davies, Ion Implantation in Semiconductors (Academic Press, New York,1970)
- (6) G.H.Kinchin and R.S. Pease Rep.Progr.Phys. 18 1(1955)
- (7) 鈴木喜之、越田信義、日化誌、3、295 (1986)
- (8) O.Puglisi, G.Marletta, S.Pignataro, G.Foti, A.Trobato and E.Rimini Chem.Phys.Lett.,78,207(1981)
- (9) W.N.Allen, P.Brant, C.A.Carosela, J.J.Décorpo, C.T. Ewing, F.Saalfeld and D.C.Weber, Shynth.Met.,1,151(1980)
- (10) N.Koshida and Y.Wachi, Appl.Phys.Lett.,45,436(1984)
- (11) Y.Suzuki, M.Kusakabe, H.Akiba, K.Kusakabe and M.Iwaki, Nucl.Instr.and Meth.,B80/81,1067(1993)
- (12) E.Occhiello and F.Garbassi, in International Encyclopedia of Composite, S.M.Lee(ed),VCH,New York(1911) Vol.5,p390
- (13) D.Briggs, “ Surface Analysis and pretreatment of Plastics and Metals”, D.M.Brewis(Ed.),Applied Science ,London(1982) Chap.9
- (14) J.F.Carley and P.Thomas Kitze, Polym.Eng.Sci.,20 330(1980)
- (15) D.T.Clark and A.Dilks, J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.,17 957(1979)
- (16) M.C.Coen, S.Nowak, L.Scjlapbach and F.Stucki, J Adhes.,53,201(1995)
- (17) L.J.Geremser, J.Adhes.Sci. Technol.,1,303(1987)
- (18) M.Morra, E.Occhiello and F.Garbassi, J.Colloid Interface Sci.,132,504(1991)
- (19) D.Briggs and M.P.Seah ed.”Practical Surface Analysis “ 2_{nd} ed., vol.1 John Willey(1990)
- (20) D.T.Clark and A.Dilks, J.Polym.Sci.,Polym.Chem.Ed.,15 15(1977)

- (21) k. Endo and D.P.Chong, *L.Surf.Anal.*, **3**, 618(1997)
- (22) Wei-KanChu, J.W.Mayer, Marc-A.Nicolet, "Backscattering Spectrometry", Academic Press(1978)
- (23) T.E.Furtak and P.K.Chang Ed " Surface Enhanced Raman Scattering" Plenum Press,(1981)
- (24) C.A.Murray and D.L.Allera *J.Chem. Phys.*, **76** 1290(1982)
- (25) D.E.Newbury, "Secondary Ion Mass Spectrometry", SIMS II, **23**(1962)
- (26) K.Wittmaack, *Surface Sci.*, **89**, 668(1979)
- (27) A.Benninghoven and F.Kirchner, *Z.Naturforsch.*, **18a**, 1008(1963)
- (28) P.Seffens, E.Niehuis, T.Friese, D.greifendorf and A.Benninghoven, *J.Vac.Sci.Technol.*, **A3(3)**, 1622(1985)
- (29) E.Niehuis, P.N.T. van Velzen, J.Lub, T.Hella and A.Benninghoven, *Surf. Interface Anal.*, **14**, 135(1989)
- (30) J.Schwieters, H.G.Cramer, T.Heller, U.Jurgens, E.Niehuis, J.Zehnpfenning and A.Benninghoven, *J.Vac.Sci.Technol.*, **A9(6)**, 2864(1991)
- (31) 石谷 炯 高分子、**43**、90(1994)
- (32) 吉田清太、難波 進、岩木正哉監修 "イオン注入表層改質技術"サイエンスフォーラム (1987)
- (33) 越田信義、分子コーティング、第 5 章、村上享男編、近代編集社 (1985)
- (34) 吉田和夫、応用物理、**55**、1151 (1986)
- (35) P. J. Nigrey, *J.Chem.Sic.Chem.Comm.*, 594(1979)
- (36) J. Davenas, X.L.Xu, M.Maitrot, M.Gamoudi, G.Guillaud, J.J.Andre, B.Francois and C.Mathis, *J. De Physique*, **44**, 183(1983)
- (37) K.Yooshida and M.Iwaki, *Nucl.Instr.and Meth.*, **B19/20**, 878(1987)
- (38) H. Mazurek, *J. Polymer.Sci.*, **21**, 537(1983)
- (39) D.C.Weber, P.Brand, C.Carosella and L.G.Banks, *J.C.S.Chem.Comm.*, 522(1981)
- (40) T.Wada, A.Takeno, M.Iwaki and H.Sasabe, *Synthetic Metals*, **18**, 585(1986)
- (41) Koshida, Y.Suzuki and T.Aoyama, *Nucl.Instr.and Meth.*, **B37/38**, 708(1989)
- (42) V.Jnatowicz, J.Kvitek, V.Svorcik and V.Rybka, *Sppl.Phys.* **A58**, 349(1994)

- (43) V.N.Popok, V.B.Odzaev, I.P.Kozlov, I.I.Azarko, I.A.Karpovich
and D.V.Ssiridov, Bo.U.R.Sundqvist, Nucl.Instr.and Meth., B129,60(1997)
- (44) Z.Iskanderova, J.Klleiman, Y.Gudimenko, W.D.Morison and R.C.Tennyson,
Bo.U.R.Sundqvist, Nucl.Instr. and Meth., B127/128,702(1997)
- (45) V.Svorcik, V.Rybka, V.Hnatowicz, I.Micek, I.Jankovskij, R.Ochsner
and H.Ryssel, J.Appl Polym Sci., 64, 723(1997)
- (46) K-Ming Wang, H.Lu, M-Q. Meng, M-B. Huang, .B.Wu, .W.Li, .X-D Liu and
J-T Liu, J.Vac.Sci.Technol.A16(5) 3076(1998)
- (47) G.Marletta, C.Oliveri, G.Ferla and S.Pignataro, Surf.Inter.Anal., 12,
447(1988)
- (48) 菅 義夫編、熱伝半導体、槓書店、東京 (1966) p148
- (49) Y.Iida, Jpn.P.Appl.Phys., 16、1616 (1977)
- (50) L.Calcagno and G.Foti, Nucl.Instr.and Meth., B19/20,878(1987)
- (51) A.J.Lovinger J.Appl Phys., 55, 476(1984)
- (52) O.Puglisi, A.Licciardello, S.Pignataro ,L.Calcagno and G.Foti,
Radiation Effects., 98, 161(1986)
- (53) T.M.Hall, A.Wagner and F.Thompson, J.Appl.Phys., 53, 3997(1982)
- (54) R.M.Papaleo, G.Brinkmalm, D.Fenyo, J.Eriksson, H-F.Kammer, P.Demirev,
P.Hakansson and B.U.R.Sundqvist, Nucl.Instr.and Meth., B91,67(1994)
- (55) E.H.Lee, G.R.Rao, M.B.Leewis and L.K.Mansur, J.Mater.Res., 9, 1043(1994)
- (56) Bo.U.R.Sundqvist, Nucl.Instr.and Meth., B48, 517(1990)
- (57) C.A.Pasternak, G.M.Alder, P.Y.Apel, C.L.Bashford, Y.E.Koarchev, A.A.Lev, T.K.Ros
tovstsefa and N, I, Zhitariuk, Nucl.Instr.and Meth., B105, 332(1995)
- (58) Y.Suzuki, M.Kusakabe, M.Iwaki and M.Suzuki, Nucl.Instr.and Meth.,
B32, 120(1988)
- (59) Y.Suzuki, M.Kusakabe, J-S.Lee, M.Kaibara, M.Iwaki and H, Sasabe, Nucl.Instr.and
Meth., B65, 142(1992)
- (60) Y.Suzuki, M.Kusakabe, M.Iwaki H.Akiba and K.Kusakabe, Radiat Phys.Chem. 39,
553(1992)

第 2 章 イオンビーム照射した高分子材料の 表面構造

2-1. 緒言

イオンビーム照射した高分子材料の表面構造が、イオン照射条件、イオン種を変えた場合、どのように変化していくのかを明らかにすることは、イオンビーム照射による高分子材料表面の改質法を確立するためには必須である。

TRIMコードによる理論計算で、注入されたイオンの飛呈や、イオンビーム照射による高分子材料の原子の欠陥の分布や、高分子材料の電子的励起の分布などが計算できる。例えば、希ガスであるNeを用いてイオンビームを照射する場合と、アルカリ金属であるNaをイオン化してイオンビーム照射する場合は、表面構造は異なってくると考えられる。Neイオンのような希ガスの場合は、非弾性衝突による電子励起により、高分子材料表面の結合が励起され、結合の切断や新たな原子との結合が期待できる。一方、Naイオンの場合は、Naイオンの母材への侵入により、核阻止能に起因する弾性衝突がおき、主に格子欠陥の発生が期待できる。しかし、分子鎖の切断や架橋、つまり、高分子そのものの分解・炭素化を引き起こす現象、注入イオンとの相互作用、また、注入されたイオンが気体である場合か固体であるかなどは、考慮されていないので、実際に、何が起こるか予想できないのが現実である。

本章の目的は、構造のシンプルな高分子材料にイオンビーム照射を行い、イオン種加速電圧、イオンビーム照射量を変えた場合の表面構造を追跡すると共に、理論計算から予測できる現象との違いを明らかにし、材料設計における所見を確立することがである。本章では、イオン照射条件、イオン種を変えて表面状態の改質を行い、XPSを用いて、高分子材料表面の化学結合状態について調べた。また、表面の結晶構造を見るために表面増強ラマン分光法（SERS法）を用いた。表層の化学構造の分析においては、フーリエ変換赤外分光法（FT-IR）があるが、イオンビーム照射した高分子材料は照射層が $0.1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に対して、表面の情報が得られるFT-IR・ATR法においても検出深さが $1 \mu\text{m}$ であることを考慮すると、あまり、適した手法とは思われない。しかし、Naイオンビーム照射系に関して、著しい構造の変化が期待できるので、未照射PSとの差スペクトルの情報を検討した。

2-2 実験方法

2-2-1 試料作成

試料は細胞培養用未処理ポリスチレン (Falcon 1500: BECTON, 以下 PS と略す)、ポリエチレンフィルム (ハイブロン, SMK25: 三井化学, 以下 PE と略す)、ポリプロピレンフィルム (トレファン: 東レ, 以下 PP と略す) を用いた。Ne⁺, Na⁺ および He⁺ イオンビーム照射は RIKEN 200kV 低電流イオン注入装置を用いた。イオンの加速エネルギーは 50, 100, 150keV、注入量は $1 \times 10^{14} \sim 1 \times 10^{17}$ ions/cm²、イオンビーム電流密度は 0.5μA/cm² に設定し、基板温度は室温であった。

2-2-2 XPS 測定

X線光電子分光分析装置(XPS)は ESCALAB MK II (VG 社製) を用い、X線源は MgKα(1253.6eV) 及び Al Kα(1435.6eV) を用いた。ナトリウムが検出される系に置いては、MgKα 及び Al Kαの両方のX線源を用いる必要がある。MgKαで測定を行った場合、C1s スペクトルと Na のオージェピークが重なってしまう。一方、Al Kαで測定を行うと、O1s スペクトルと Na のオージェピークが重なってしまう。以上の理由で、炭素、酸素及びナトリウムが検出される場合で、正しく定性、定量を行うためには、MgKα 及び AlKα の両方のX線源を用いて、測定を行う必要がある。出力は、15kV・20mA でおこなった。分析室の真空度は 1×10^{-7} Pa 以下である。結合エネルギーの標準化は、サンプル表面に XPS 装置内で金蒸着を行い、Au_{4f7} を 83.8eV とした。スムージングやピークフィッティング等の解析は解析ソフト ECLIPS (VG 社) を用いて行った。

2-2-3. 表面増強ラマン分光法 (SERS 法)

SERS ラマン測定は、室温で 514.5Å のアルゴンイオンレーザーを用いた。装置は Jobin Yvon Ramanor U-1000 のダブルモノクロメーターである。SERS 測定のためにサンプル上に銀を島状に蒸着した。銀蒸着には INFICON (日電アネルバ社製) を用い、 1.6×10^{-4} Pa の条件で行った。膜厚は約 70Å である。

2-2-4. FT-IR 測定(ATR 法)

Na イオンビーム照射した PS の照射層の解析をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) 行った。装置は、Magna760, Nic-Plan (Nicolet 社製) を用いた。測定モードは全反射法 (Attenuated Total Reflection: ATR 法) [1-2] を用いた。IR 結晶はダイヤモンドを用い、入射角は 45 度、分解能は 4cm^{-1} 、測定範囲は $4000\sim 6500\text{ cm}^{-1}$ 、積算回数 128 回で行った。

2- 3. XPS による構造解析

2-3-1 .Ne イオンビーム照射した PS 表面

図 2-1 に、未照射 PS (a) と加速電圧 150keV、照射量 $1\times 10^{15}\text{ ions/cm}^2$ の Ne イオンビーム照射した PS (b) の広域スペクトルを示す。加速電圧が 150keV においては、PS 表面の非可逆的改質が期待される。未照射 PS にわずかに酸素が検出されているが、こ

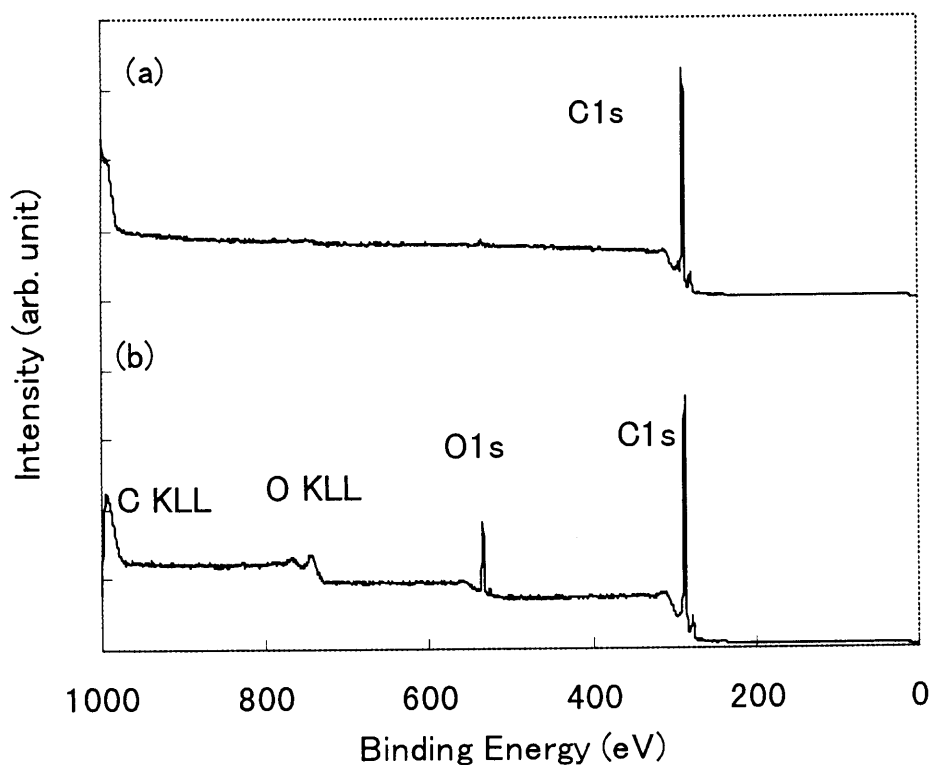


図2-1 未照射PS(a)及びNeイオンビーム照射PS (b)のXPSスペクトル

れは PS 表面の吸着酸素である。Ne イオンビーム照射により、PS 表面の酸素の量が増大している。表面の結合状態を明らかにするために、C1s スペクトルの図 2-2 を示す。(a)は未処理の PS、(b)は照射量 1×10^{14} ions/cm²、(c)は照射量 1×10^{15} ions/cm² で Ne イオンビーム照射した PS である。未処理の PS は 285.0eV に C-C 及び C-H 結合のピークと 291.5eV にベンゼン環の $\pi-\pi^*$ 遷移によるシェークアップサテライトが見られる。Ne イオンビーム照射により、C1s スペクトルの変化が見られた。PS に Ne イオンビーム照射した場合、照射量 1×10^{14} ions/cm² より、C1s スペクトルはブロードになる。ピーク分離の結果、C-O 結合が生じたことが明らかとなった。さらに照射量を増加すると、新たに、官能基 C=O 結合が 288.0eV に生じた。同時に、低エネルギー側にアモルファスカーボンの生成を示すピークが 283.4eV に生じている[1]。

表 2-1 に各スペクトルの官能基の濃度を示す。C-O 結合及び C=O 結合の生成は次のように考えられる。Ne イオン照射により、PS 表面の結合が壊され、表面付近のカーボンが活性化され、大気中の酸素と結合したと思われる。また、ベンゼン環構造由来の、 $\pi-\pi^*$ 遷移によるシェークアップサテライトが、照射量を増加するに従い小さくなり、照射量 1×10^{15} ions/cm² で完全に消えている。このことから、PS 表面のベンゼン環構造は、Ne イオン照射により破壊され、注入量 1×10^{15} ions/cm² で、ほぼ完全に破壊されることがあきらかとなった。ベンゼン環構造の破壊や、結合の切断・再結合により、アモルファスカーボンが生成されると推察される。

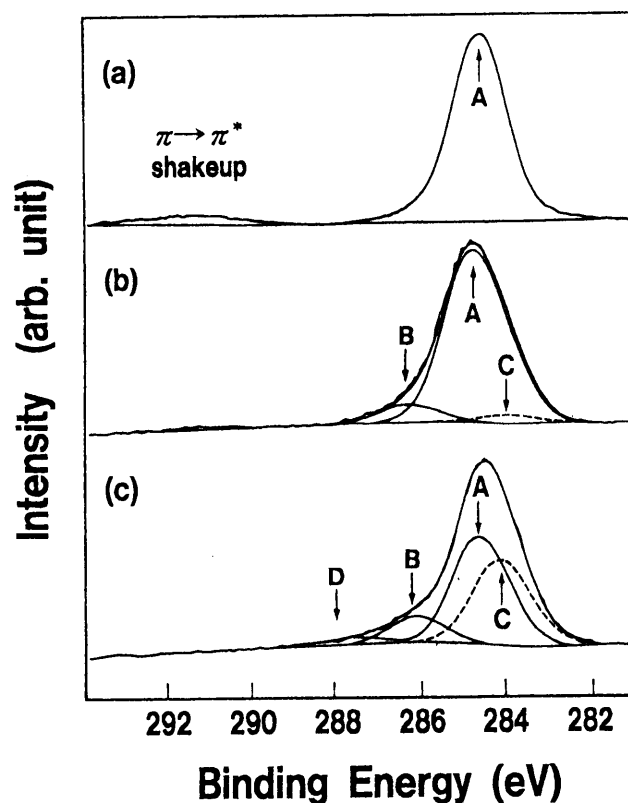


図 2-2 C1s スペクトル 未照射 PS(a)
Ne イオンビーム照射した PS(b)及び(c)
照射量： 1×10^{14} ions/cm²(b)、 1×10^{15} ions/cm²(c)

表2-1 未放射PS及びNeイオンビーム照射PSの官能基の濃度

濃度(%)	C*	C-C	C-O	C=O	COO	shake-up satellite
照射量						
未照射	—	93	—	—	—	7
1×10^{14} ions/cm ²	3.5	87	8.5	—	—	1
1×10^{15} ions/cm ²	32	48	12	8	—	—

さらに、イオン照射量を増加した結果を図2-3に示す。照射量が 5×10^{15} ions/cm²において、新しい官能基エステル結合(—C=O)結合が生じるが、さらに注入量を増やしても、官能基の新たな生成や官能基の量の増加は認められず、アモルファスカーボンの量だけが増加した。イオンビーム照射量の増加により、構造の非晶質化が進むことが明らかとなった。また、PS表面の酸素原子の濃度とイオンビーム照射量の関係を図2-4に示す。照射量 5×10^{15} ions/cm²において、10%になり、その後、照射量を増加させても酸素の濃度増加は見られなかった。

一方、価電子帯スペクトルを図2-5に示す。価電子帯スペクトルにさらに詳しい構造の変化を予想できる。高分子の価電子帯スペクトル領域は指紋領域とも呼ばれる。類似した組成構造

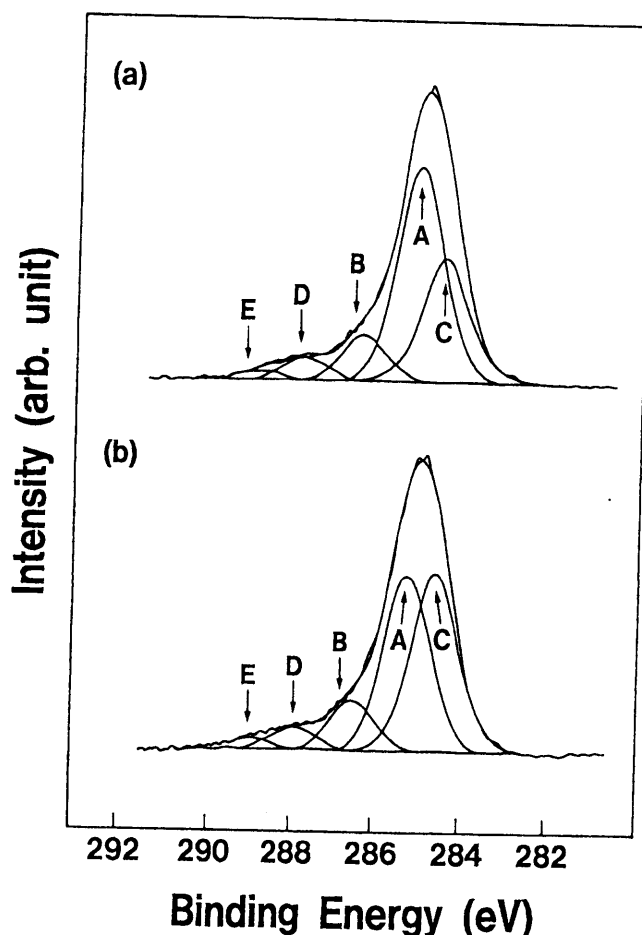


図2-3 Neイオンビーム照射PSのC1sスペクトル
照射量 5×10^{15} ions/cm² (a)
照射量 1×10^{17} ions/cm² (b)

をもち内殻電子スペクトルから識別できないような化合物でも価電子帯スペクトルは大きく異なる場合が多い。イオンビーム照射により、価電子帯スペクトルの形が変化していき、アモルファスカーボンの形に近づいていく。

表面構造のアモルファス化をさらに、詳しく解析するために、ラマン測定を行った。通常、ラマン測定では、表面から1 μ m程度の深さの情報が得られるので、XPSの測定結果と整合性を得るのは難しいが、最近、

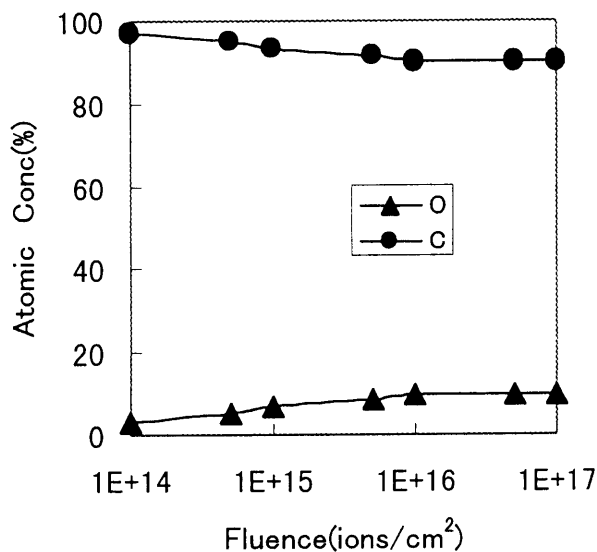


図2-4 Neイオンビーム照射PS表面の元素濃度

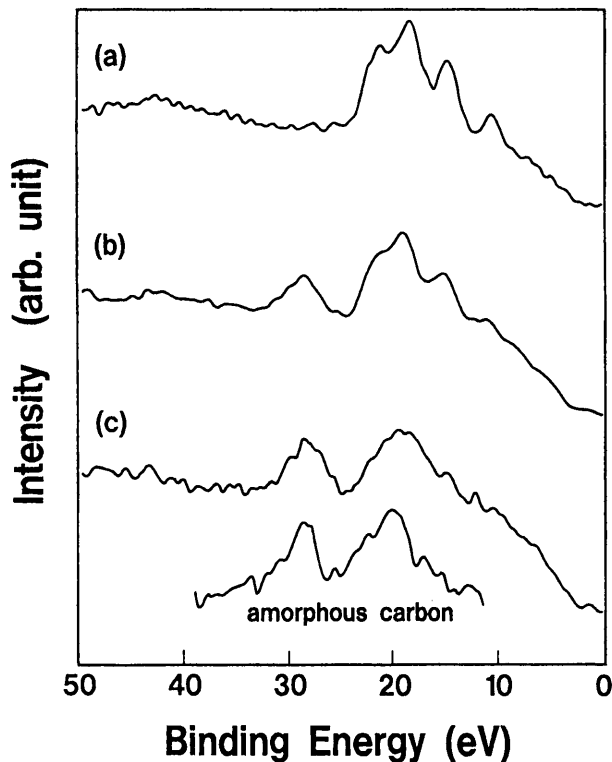


図 2-5 PS の荷電子帯スペクトル
未照射(a)
照射量 1×10^{14} ions/cm² (b)
照射量 1×10^{15} ions/cm² (c)

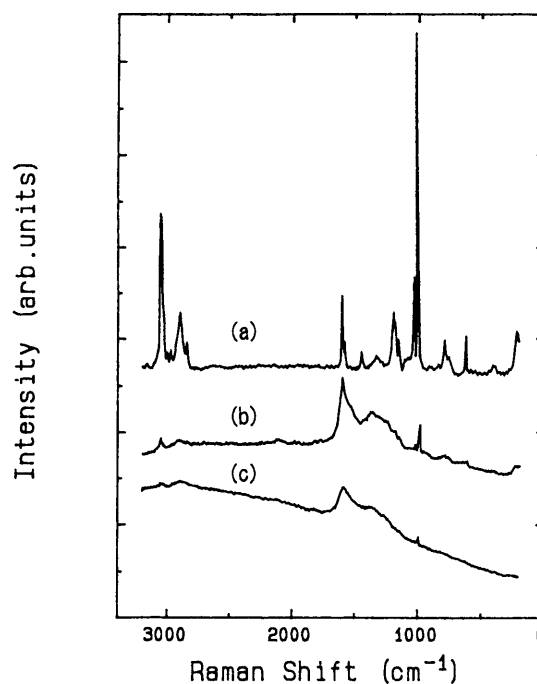


図 2-6 PS のラマン分光スペクトル
未照射(a)
照射量 1×10^{14} ions/cm² (b)
照射量 1×10^{15} ions/cm² (c)

試料表面に島状の銀蒸着膜を形成、銀蒸着膜の表面プラズモンを介在して、最表面層のラマンスペクトルを高感度で測定する。SERS法があり、この方法は、種々の炭素材料の表面分析に特に有効であることが見出されている[2]。

図2-6にPSとNeイオンビーム照射したPSのSERSスペクトルを示す。イオンビーム照射により、 1600cm^{-1} 付近に低波長側 (1360cm^{-1}) にショルダーをもつブロードなピークが現れた。これは、アモルファスカーボンのピークに類似している[3]。構造の乱れがさらに進むと低波長側の 1360cm^{-1} の相対強度が大きくなる。照射量が、 1×10^{14} ions/cm² の場合に比べ、照射量が、 1×10^{15} ions/cm² の場合の方が、低波長側の相対ピーク強度が大きい。以上のことより、照射量が多い方が、PS構造の乱れが顕著あることが明らかとなった。これは、XPSの結果と良い一致を示している。照射量を増加させるに従い、アモルファスカーボン（非晶質の大きい構造）の増加が見られている。

以上の結果をまとめると、PSに加速電圧150keVでNeイオンビームを照射した場合、照射量 1×10^{14} ions/cm² より、表面構造の変化が見られた。照射量をさらに増加していくと、新しい官能基エーテル結合 (C-O 基), C=O 基及びエステル結合 (-COO) 基の生成とアモルファスカーボンの生成による炭素化が明らかとなった。また、表面構造の変化は、照射量が 5×10^{15} ions/cm² において、官能基の生成濃度が最大となり、その後、照射量を増加すると、構造の炭素化は進むが、新しい官能基の生成やそれに伴う酸素の導入は見られなかった。表面の炭素化は、PS表面の色の変化（黄⇒薄茶⇒茶⇒こげ茶）よりも、明らかとなった。

2-3-2. Neイオンビーム照射における加速電圧の影響

次に、Neイオンビーム照射において、加速電圧を変化させた場合の表面構造の変化を追跡する。加速電圧を50~150keVに変化させて、Neイオンビーム照射を行った。低加速エネルギーの場合は、イオンの飛程が浅くなるので、新たな表面構造の変化が期待できる。加速エネルギーと表面化学結合状態の関係を表2-2に示す。イオンビーム照射量は 5×10^{16} ions/cm² である。加速エネルギーが大きくなるとアモルファスカーボンは増加するが、官能基の種類や量に顕著な差は見られない。これより、加速電圧の大きい方が、PSの構造のアモルファスカーボン化を促進すると推察される。

表2-2 Neイオンビーム照射したPSの官能基の量と
加速電圧の関係 照射量 : 5×10^{16} ions/cm²

濃度 (%)	C*	C-C	C-O	C=O	COO
加速電圧					
50keV	29	53	11	5	2
100keV	32	46	13	6	3
150keV	39	41	12	5	2

2-3-3. Neイオンビーム照射PP及びPE

PSと構造の異なる高分子材料にNeイオンビーム照射をした場合、どのような表面の構造変化がおきるか明らかにするために、PP及びPEに加速電圧150keV、でイオンビーム照射を行った。PSと同様に、照射量 1×10^{14} ions/cm² より、表面構造の変化がみられた。照射量 5×10^{15} ions/cm² でNeイオンビーム照射を行った、PEの結果を図2-7、PPの結果を図2-8に示す。いずれも、Neイオンビーム照射により、表面にアモルファス

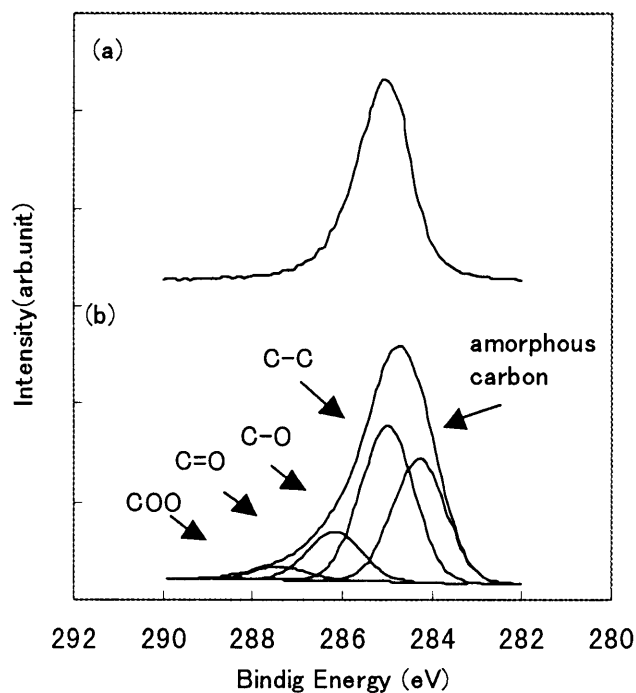


図2-7 PE(a)及びNeイオンビーム照射PE
(b)の XPS C1sスペクトル

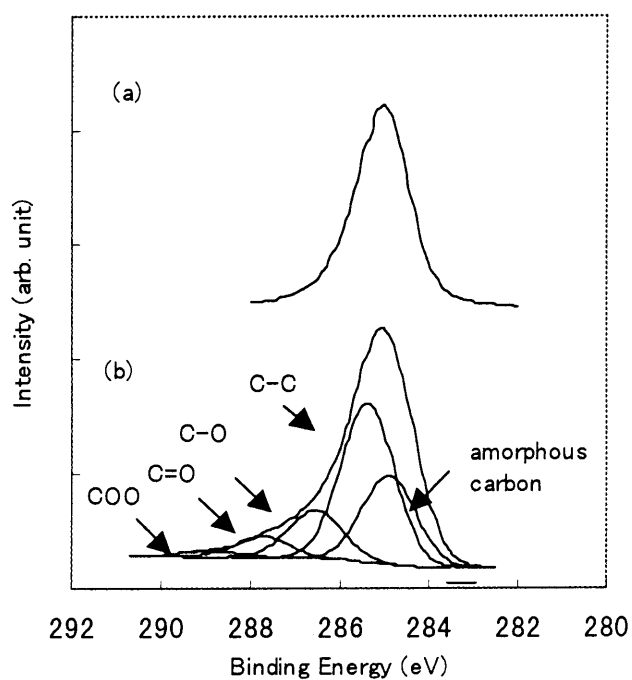


図2-8 PP(a)及びNeイオンビーム照射PP
(b)の XPS C1s スペクトル

カーボンの生成やエーテル結合 C-O 基、C=O 基及びエステル結合 (COO) の新しい官能基が導入されたことがわかる。また、価電子帯スペクトルの図 2-9, 2-10 からも、構造がアモルファスカーボンに近づいていくことが明らかとなった。Ne イオンビーム照射を行った PS, PP 及び PE 表面の構造変化に顕著な差は見られないことから、バルクの化学構造が異なっても、Ne イオンビーム照射により、類似の表面構造をもつ改質層が創製されることが明らかとなった。

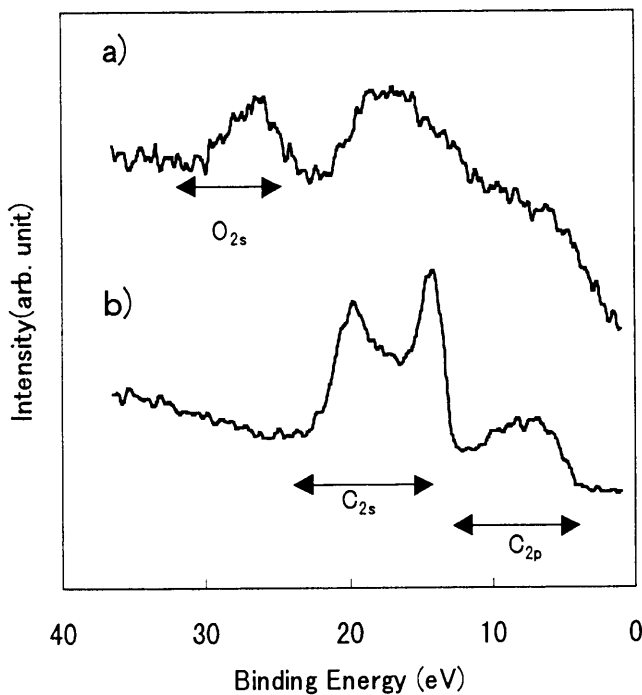


図2-9 PEの価電子帯スペクトル
照射量： 1×10^{15} ions/cm² (a) 未照射：(b)

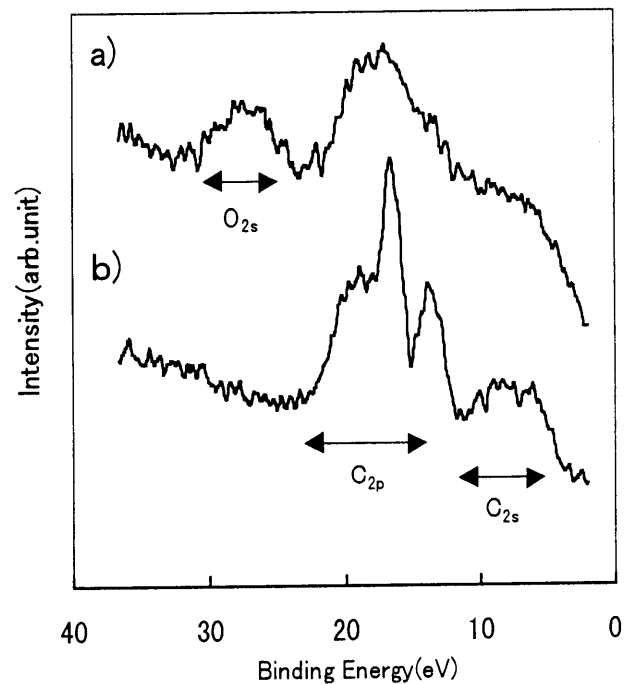


図2-10 PPの価電子帯スペクトル
照射量： 1×10^{15} ions/cm² (a) 未照射：(b)

2-3-4. Na イオンビーム照射した PS 表面

PS に Na イオンビーム照射した場合の PS の表面構造変化を追跡した。Na (MW:23.0) は Ne (MW:20.2) と質量差は少ないが、Ne が気体に対して、Na はアルカリ金属の固体である。その違いが、表面構造変化にどのような影響を与えるか明らかにする。

PS に加速電圧 150keV で Na イオンビーム照射を行った。Ne イオンビーム照射と同様に 1×10^{14} ions/cm² より、表面構造に変化が見られた。照射量 1×10^{15} ions/cm² におい

ては、新しい官能基及びアモルファスカーボン構造が検出された。Na イオンビーム照射の場合、固体であることから、イオン添加効果が期待できる。イオン添加効果は、高照射量の時に、顕著に現れるので、加速エネルギーは150keVで、照射量は 5×10^{16} ions/cm²でNa イオンビーム照射を行った。表2-3にのC1sの官能基の濃度を示す。比較のため、同照射条件でNe イオンビーム照射を行った結果を示す。Ne イオン照射PS, Na イオン注入PSいずれの場合も、284.3eVにアモルファスカーボンを示すピーク及びC-OH、C=O、COOH基の各ピークが現れ、同時にシェークアップピークが消えている。イオン照射によって、PS表面はベンゼン環構造が完全に破壊され、アモルファスカーボン及び新しい官能基 C-OH、C=O、COOH基が生成されていることがわかる。Ne イオン照射に比較して、Na イオン注入の方が、C=O基及びCOOH基の量が幾分多いことがわかる。また、表面からNaは検出されなかった。加速エネルギーが150keVにおいては、照射損傷の効果が大きく、イオン種による表面構造状態の顕著な違いは見られなかった。加速エネルギーが150keVの場合のTRIMコードにおける理論計算では、電子的励起を引き起こすイオン化の分布は、Ne,Naでは顕著な差が見られず、実験結果とよく一致している。

次に、イオン注入効果が期待できる低加速電圧(50keV)、高照射量でイオンビーム照射を行った。照射量を 1×10^{16} ions/cm²から 5×10^{16} ions/cm²まで増加させた場合の、Na1sスペクトルを図2-11に示す。照射量 3×10^{16} ions/cm²より、Na1sが検出され照射量の増加と共に、ピーク強度も大きくなっている。では、Naは、どのような状態で表面に存在しているのだろうか。図2-12に照射量 5×10^{16} ions/cm²のC1sスペクトルを示す。ピーク分離を行った結果、C-OH及び新しいピーク(Fig.2(b):E)が確認された。ピークEは結合エネルギーは288.5eVである。COOH基の場合、C-C結合より約4.0~4.5eV高エネルギー側に現れるが、Naと結合した場合には、やや低エネルギー側にシフトし

表2-3 Ne及びNaイオンビーム照射したPSの官能基
照射量： 5×10^{16} ions/cm²

濃度 (%) イオン種	C*	C-C	C-O	C=O	COO	shake-up satellite
Ne	39	41	12	5	2	-
Na	32	44	14	6	4	-

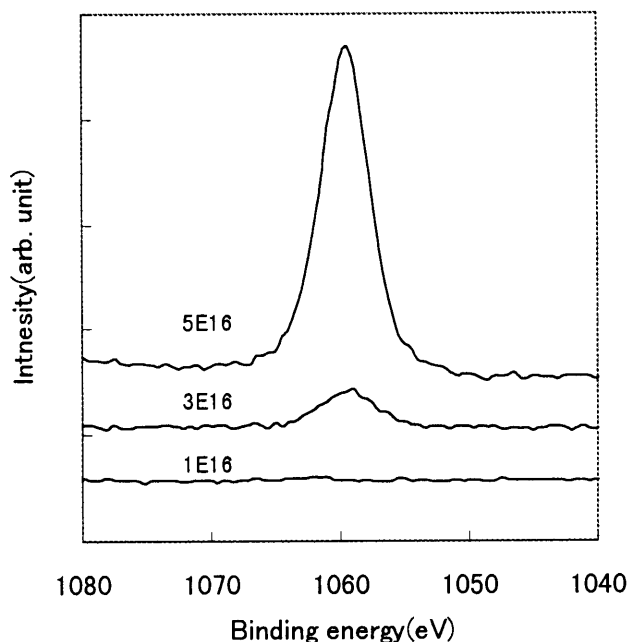


図2-11 Naイオン照射PSのNa 1s スペクトル

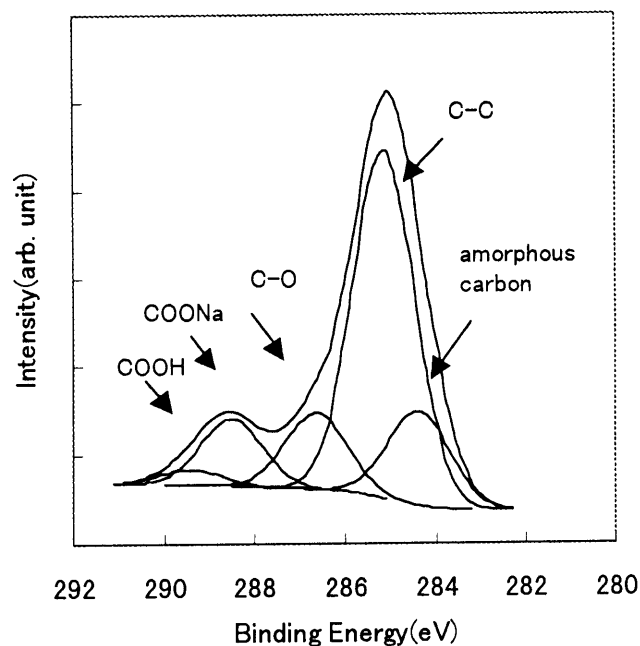


図2-12 Na照射PSのC1sスペクトル
照射量: 15×10^{16} ions/cm²

て、C-C結合より、約3.5eV高い288.5eVに現れる[4]。すなわち、このピークEはCOONa基が表面に生成されたことを示している。よって、表面で検出されたNaの1部はCOONaの状態、表面に存在していることが明らかとなった。

2-3-5. Naイオンビーム照射における加速電圧の影響

ここで、加速電圧を変えた場合の表面構造の変化をまとめる。表2-4にNaイオン注

表2-4 Naイオンビーム照射したPSの官能基の量と加速電圧の関係
照射量: 5×10^{16} ions/cm²

濃度 (%)	C*	C-C	C-O	C=O	COONa	COO
加速電圧						
50keV	17	51	18	—	14	—
100keV	29	50	9	—	9	3
150keV	32	44	14	6	—	4

入PSの加速エネルギーと表面化学結合状態の関係を示す。照射量は、 5×10^{16} ions/cm²である。加速エネルギーが150keVの場合は、表面にNaは検出されていないが、加速エネルギーが低くなると表面にCOONaが検出され、その量も増加する。

次に、図2-13に加速エネルギー50keVの場合に於ける注入量と表面組成の関係を示す。注入量が増加すると共に、ナトリウムと酸素の量は増加する傾向を示した。低加速エネルギーの場合は、注入量に比例してNaの注入効果も顕著になり、COONa基が増加する事が明らかとなった。以上の結果をまとめると、Naは低加速電圧、高照射量の場合に、表面に現れることが明らかとなった。

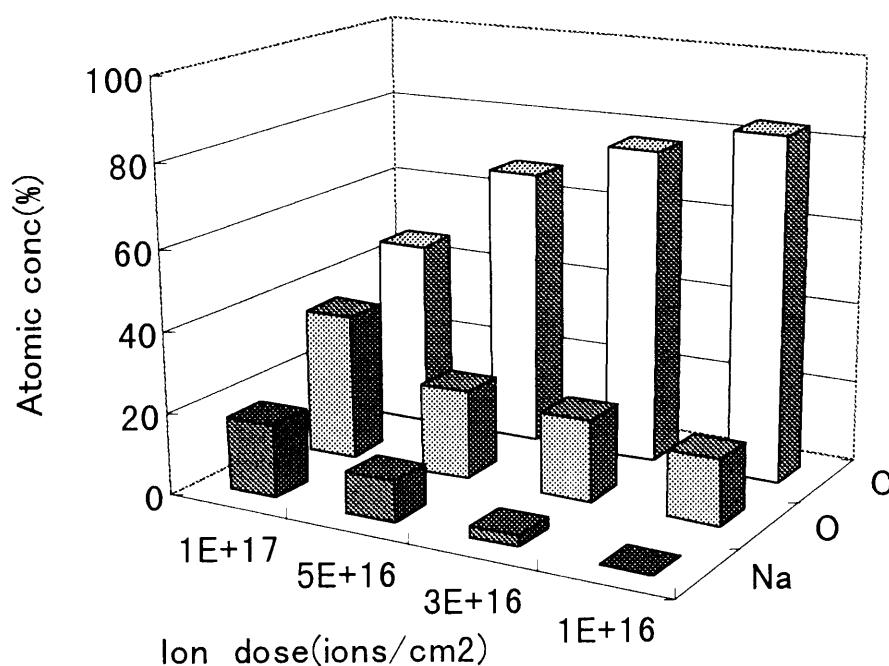


図2-13 Naイオン注入したPSの表面濃度と照射量依存性
加速電圧:50keV

表面への酸素の多量の混入や多量のナトリウムの存在は次のように考えられる。図2-14にNaイオンをPSに注入した際の各加速エネルギーにおける深さ方向の核阻止能を示す。加速エネルギーの低下に伴い、エネルギーの損失ピークは表面近傍に移行し、かつ表面に対する核阻止能は増加する傾向を示す。従って低エネルギー注入ほど表面への損

傷効果が大きく、表面の化学結合状態が著しく変化する。

また、図2-15にNaイオン注入PSの加速エネルギーに対するNaイオンの深さ方向濃度分布の理論曲線を示す。理論曲線からすれば、Naの表面濃度はXPSでの検出感度以下である。従って、Naは何らかの原因で表面に濃化されたと考えられる。加速エネルギーが低いほどNaイオンの最大濃度深さ分布は、表面近傍にある。加速エネルギーが低いほど、損傷効果による表面の構造破壊は顕著であるので、低加速エネルギーで注入したNaイオンは、注入中もしくは注入後に表面に移動したと考えられる。表面における高濃度の酸素は注入中もしくは注入後の表面反応によるものであると考えられる。尚、Naの表面への移動は酸素の混入と関係していると考えられる。

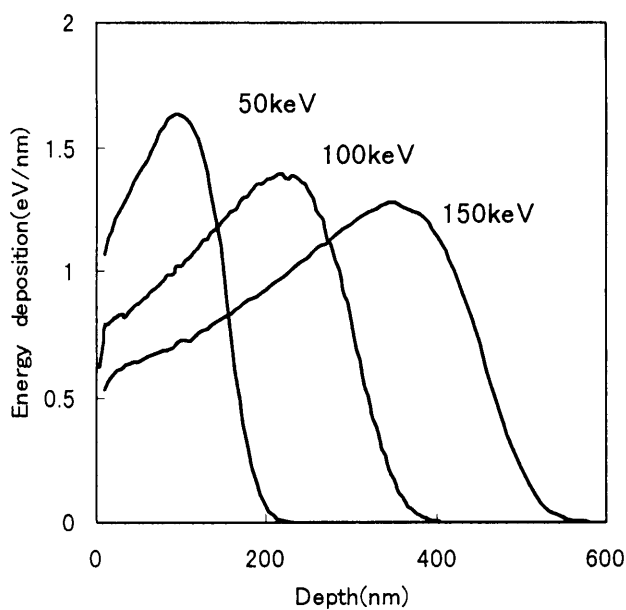


図2-14 Naイオンビーム照射したPSの核阻止能に基づく深さ方向のエネルギー損失量

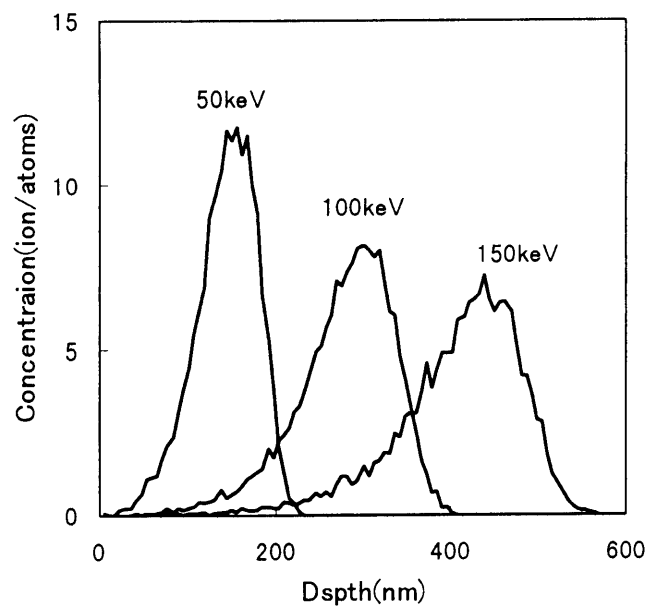


図2-15 Naイオンビーム照射したPSのTRIMによるNaイオンの飛呈分布と加速エネルギーの関係

2-3-6. Na イオンビーム照射 PP 及び PE

低加速電圧、高照射量で Na イオンビーム照射した PS 表面において、Na の析出が明らかとなった。基板としての高分子材料の構造を変えた場合の影響について、明らかにするために、PP, PE について、Na イオンビーム照射を行った。Na イオンビーム照射した PS, PP 及び PE の XPS 測定を行った。C1s スペクトルを図 2-16 に示す。図 2-16 に示すように、PS, PE において、COONa 基は-COOH 基に比べて量が多い。一方、PP に関しては、COONa 基の量は PS, PE に比べて少ないことが明らかとなった。

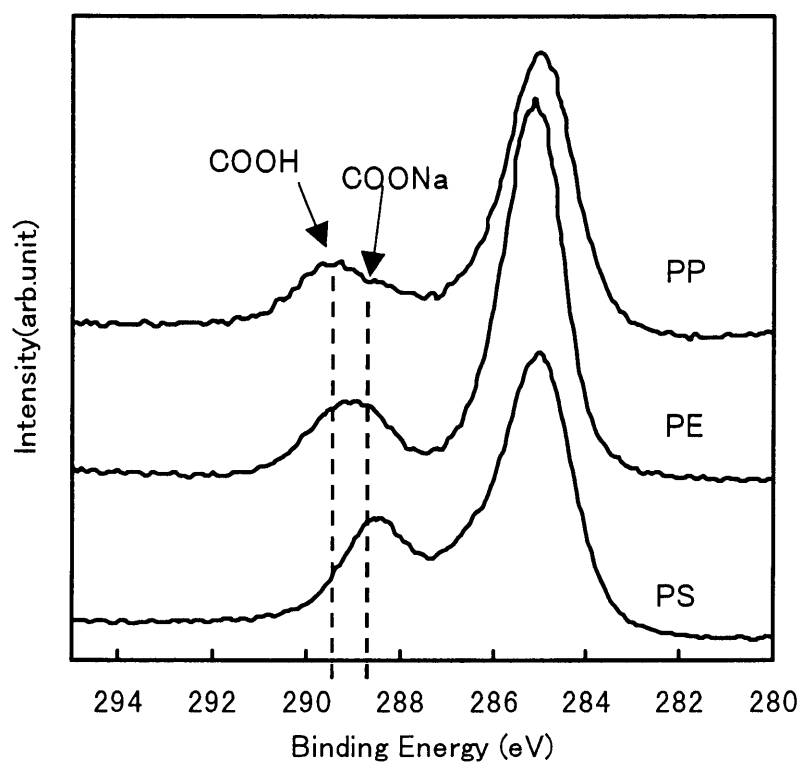


図2-16 Naイオンビーム照射 PE, PP 及びPS
のC1sスペクトル

照射量: 1×10^{17} ions/cm²、加速電圧: 50 keV

2-3-7. Heイオンビーム照射

次に、イオン種の質量が基板、つまり高分子材料を構成する主要元素より小さい場合、どのように高分子表面構造変化するかを追跡するために、Heイオン照射を行った。図2-17,18に、加速電圧150keVでPSにHeイオンを照射した場合と、Neイオンを照射した場合において、イオンの非弾性衝突によるイオン化 (ionization) と弾性衝突により生じる空孔 (vacancy) の数の分布を示す。Neイオンビーム照射の場合は、表面で弾性衝突と非弾性衝突が同時に起きるが、Heは非弾性衝突のみ生じており、弾性衝突が起こっていない。よって、Heイオンビーム照射は、PS表面の原子の電子的励起が主な構造変化の要因と予想できる。

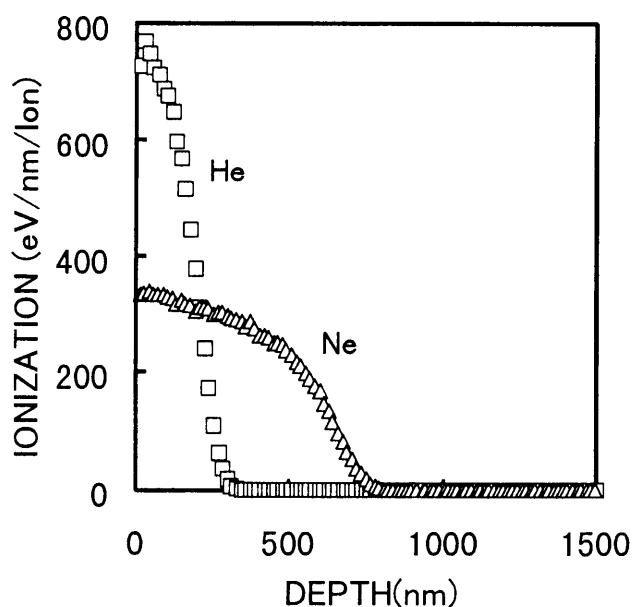


図 2-17 イオンビーム照射においてイオンの非弾性衝突によるイオン化

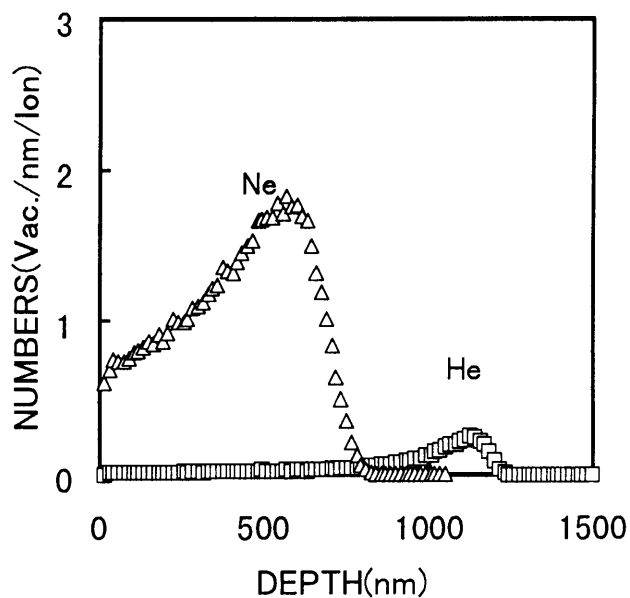


図 2-18 イオンビーム照射において弾性衝突において生じた空孔の数

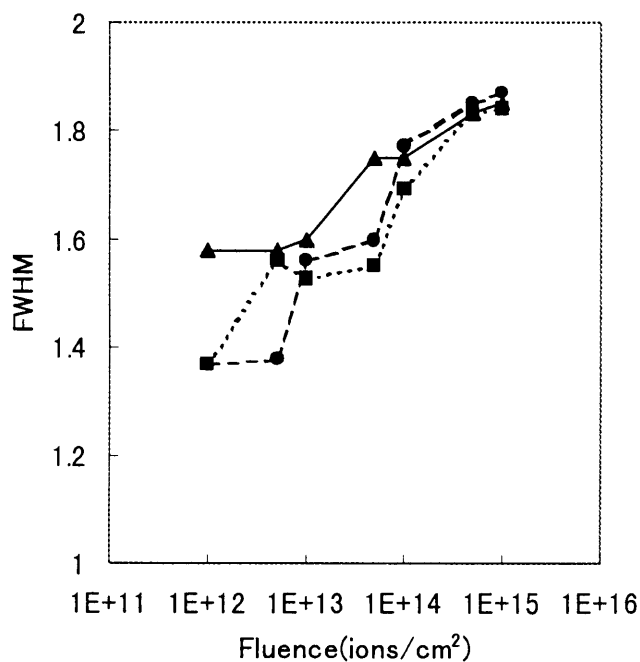


図2-19 C1sスペクトルの半値幅とHeイオン照射量の関係
PE(●)、PP(■)、PS(▲)

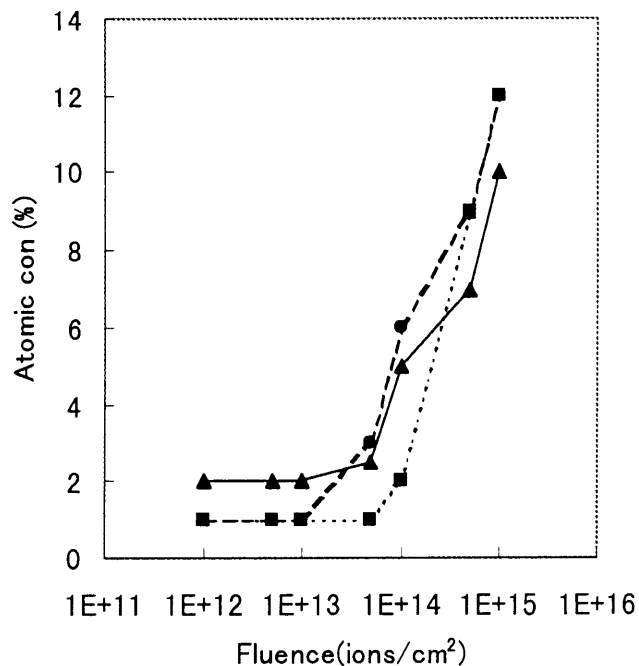


図2-20 Heイオンビーム照射した高分子材料表面の酸素濃度と照射量の関係
PE(●)、PP(■)、PS(▲)

実際に、Heイオンビーム照射すると、高分子材料の化学的構造はどう変わるかについて検討するために、XPSにより解析を行った。照射量は、 1×10^{11} ions/cm²から 1×10^{15} ions/cm²、加速電圧は150keVで行った。基板はPP,PS,PEを用いた。図2-19,2-20にイオンビーム照射量変化に伴う、基板のC1sスペクトルの半値幅 (FWHM)、及び基板表面の酸素濃度の変化を示す。

PPにおいて、C1sスペクトルの半値幅はまず、 5×10^{12} ions/cm² において増加する。この照射量において、まだ、PP表面の酸素濃度の増加は見られない。次に、照射量 1×10^{14} ions/cm²において、また、半値幅は増加していく。この場合は、PP表面の酸素濃度の増加を伴っている。Heイオンビーム照射PE及びPSにおいて、同様の現象が見られた。ただし、1段階目の半値幅の増加における照射量が基板の構造によって異なった。PEの場合は、 1×10^{13} ions/cm²であった。

図2-21 に未照射PPとHeイオンビーム照射PPのC1sのスペクトル変化を示す。ピーク分離を行った結果、照射量 1×10^{14} ions/cm²より、新しい官能基とアモルファスカーボン構造が見られた。以上の結果より、一段階目の半値幅の増加はPPの表面がイオンビーム照射により、高分子構造の乱れが生じ非晶質化が起こり、C1sスペクトルが幅広くなっ

たと思われる[1]。二段階目の半値巾増加の要因は、新しい官能基とアモルファス構造の生成によるものと思われる。PS,PEにおいても、同様の傾向を示した。

Heイオンビーム照射においては、まず、C-C構造の乱れが最初に生じる。照射量 5×10^{12} ions/cm²において、C1sスペクトルの半値巾が増加することからわかる。この現象は次のように考えられる。図2-17に示したTRIMの結果より、Heは表面におけるイオン化エネルギーが最大となっている。照射量 5×10^{12} ions/cm²の場合は図2-22(a)に示すように、表面の C-Cおよび C-H 結合を活性化させ、切断するには十分な照射量である。そして、また、炭素原子同士が再結合にすることにより、アモルファス化された構造が作られると思われる。Neビーム照射は、Heイオンビーム照射より、表面のイオン化エネルギーは小さいことから、同じ照射量で変化がおこらなかったことが説明できる。

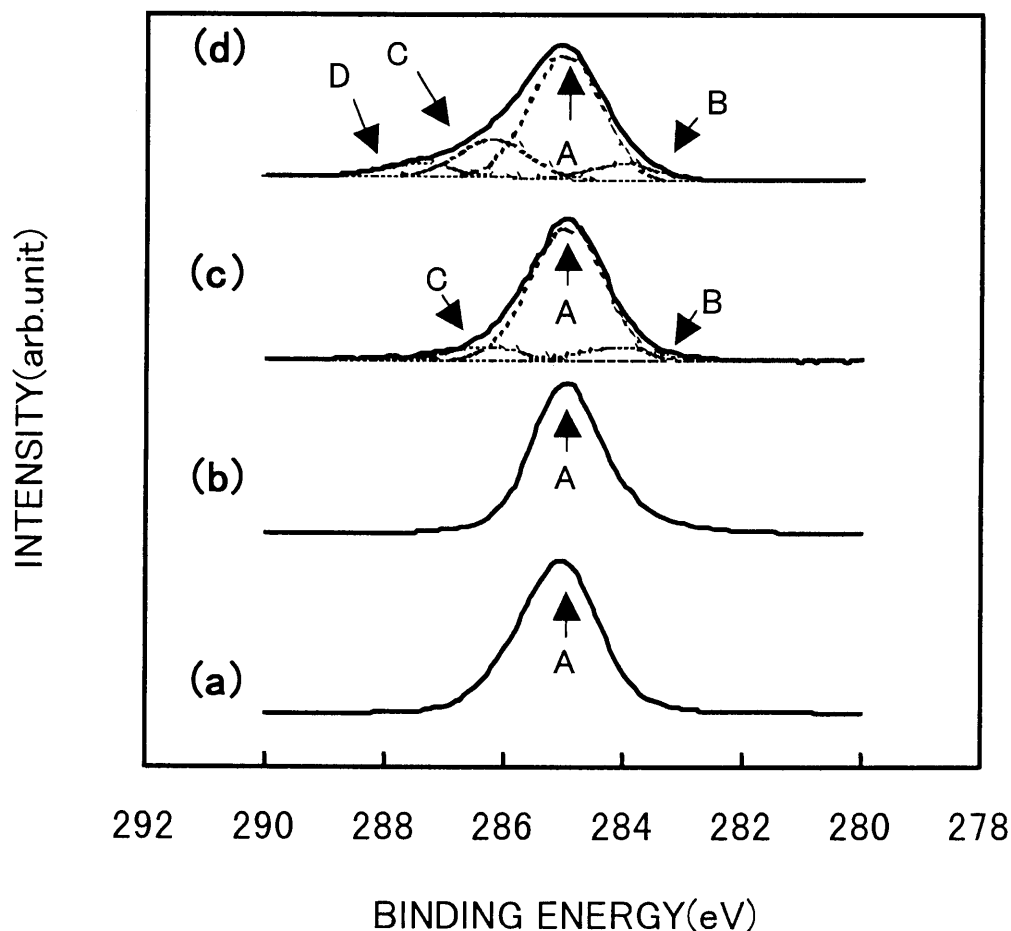


図2-21 PP及びHeイオンビーム照射PPのC1sスペクトル
 (a)未照射 (b) 5×10^{12} (c) 1×10^{14} (d) 5×10^{14} ions/cm²
 A:C-C,C-H, B:amorphous carbon, C:C-OH, D:C=O

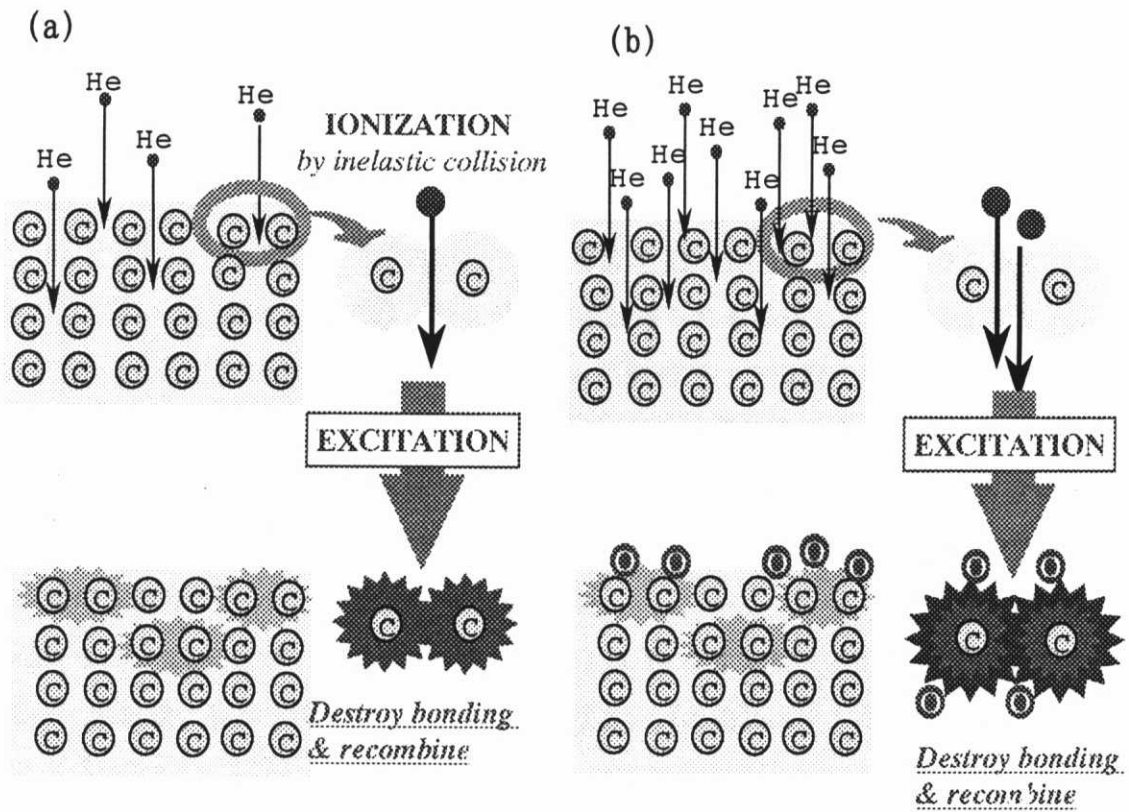


図2-22 Heイオンビーム照射によるPSの構造変化の模式図
(a)低照射量 (b) 高照射量

さらに、照射量を増加すると、図2-22(b)に示すように、イオン化エネルギーはさらに大きくなり、さらに活性化された炭素は、残留ガスである酸素と再結合する。また、サンプルが装置から取り出されて、大気にさらされたときに、酸素と結合するのである。そして、新しい官能基が生成される。

2-4. FT-IR 測定によるイオンビーム照射層の解析

2-4-1. Na イオンビーム照射した PS の ATR 分析

Na イオンビーム照射した PS の照射層の解析を FT-IR、ATR 法で行った。従来、ATR 法では、用いる結晶にもよるが、最も浅い情報が得られる手法でも、表層から $1\mu\text{m}$ の情報である〔7〕。 $0.1\sim 0.5\mu\text{m}$ のイオンビーム照射層だけの情報を得るには困難であるが、未照射の PS のスペクトルとの差スペクトルを求めることにより、照射層の構造変化を追跡した。差スペクトルを追跡するため、イオンビーム照射による PS 構造変化の著しい条件を選んだ。Na イオンビーム照射において、低加速電圧、高照射量の場合、官能基の生成量が多いため適した系と判断した。

結果を図 2-23 に示す。a) は未照射の PS, b) は Na イオンビーム照射 PS (加速電圧: 50KeV 、照射量: 1×10^{17} ions/ cm^2) 及び c) は b)-a) の差スペクトルである。C) に注目すると 3640cm^{-1} , 1579cm^{-1} , 1460cm^{-1} , 880cm^{-1} に特徴的なピークが現れている。これは、Na イオンビーム照射により、新たに創製された構造に由来するものである。 3640cm^{-1} は $-\text{OH}$ 基、 1579cm^{-1} はカルボン酸塩、 1460cm^{-1} 及び 880cm^{-1} は炭酸塩によるピークと推定され、Na イオンビーム照射により、新たに生成されたことが明らかとなった。

既に 2-3-4 節で述べたが、Na イオンビーム照射した PS 表面において、XPS により表面に $-\text{OH}$ 基、 $\text{O}=\text{C}$ 基及び COONa 基の生成が確認されているが、FT-IR の結果からもこれらの基が確認され、官能基の生成に関する結果がより正確であることが明らかとなった。また、Na イオンビーム照射により、注入された Na イオンは COONa 基、また、炭酸塩のピークが検出されていることから、 $\text{O}=\text{C}-(\text{ONa})_2$: 炭酸ナトリウムに類似した形で存在している可能性が示唆された。

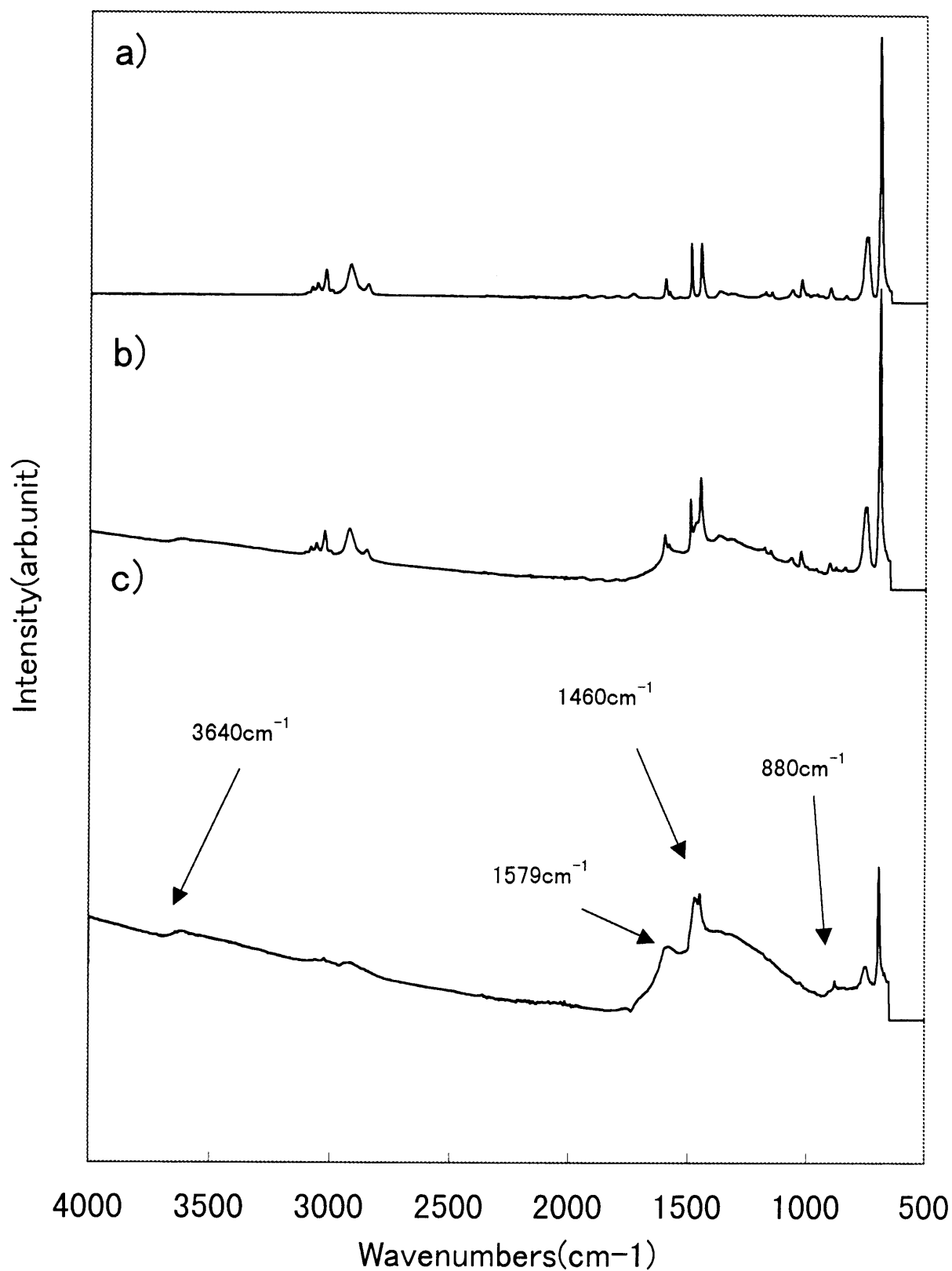


図2-23 PSのIR-スペクトル 未照射PS:a)、Naイオン
ビーム照射PS:b)、差スペクトル:c)

2-5. イオンビーム照射による高分子構造の変化

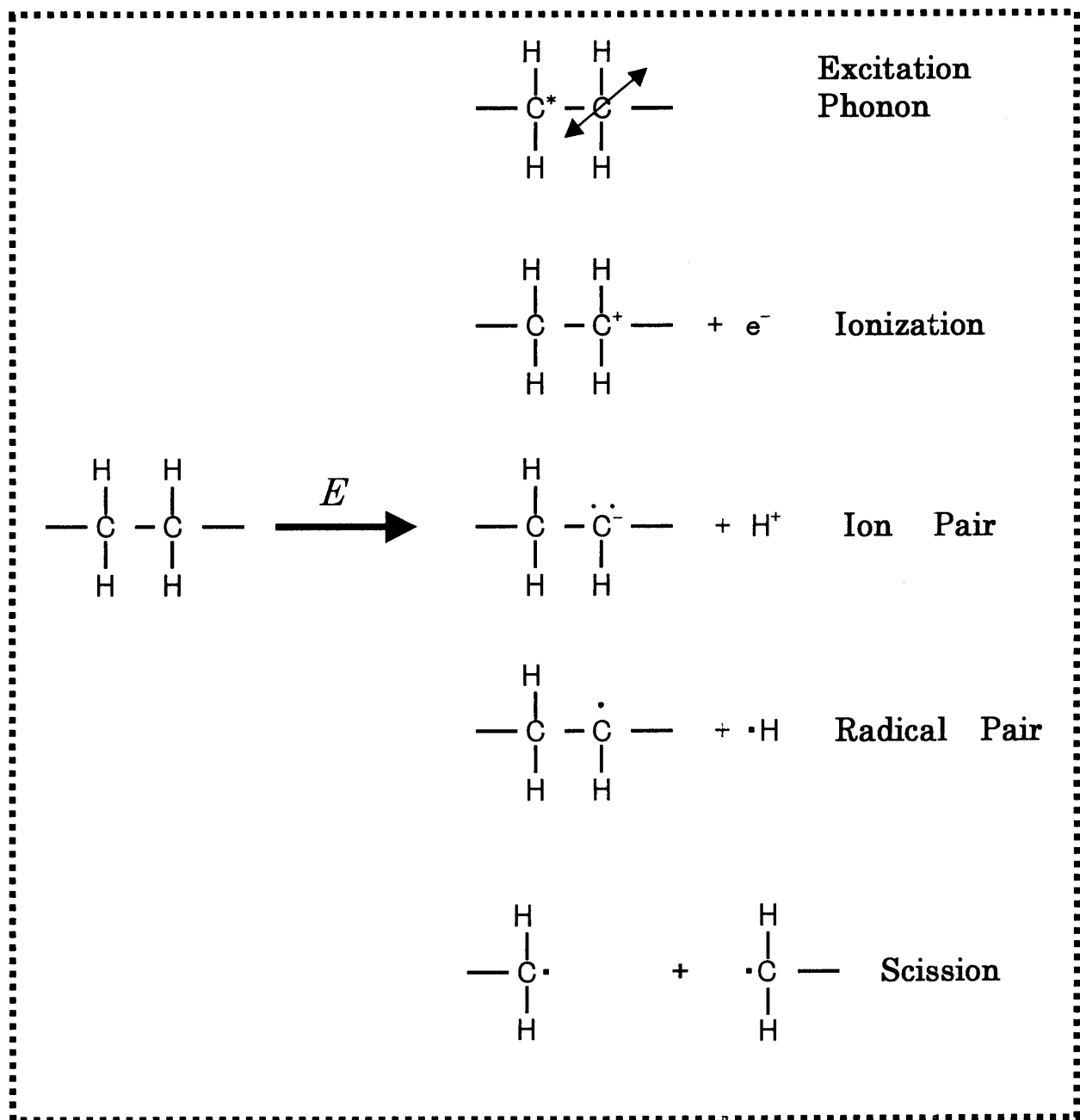


図 2-24 イオンビーム照射による高分子構造分解過程において生じる活性種

高分子材料に He、Ne 及び Na イオンビーム照射を行い、表面構造変化の追跡を行った。その結果、イオン種、加速電圧、照射量により、著しい違いが見入られた。イオンビーム照射により、高分子構造のどのような変化を与えるか、まず、理論的な背景をのべ、次に、実験結果をまとめ、イオンビーム照射による高分子構造制御の可能性を明らかにした。

2-5-1. イオンビーム照射により生成される活性基

高分子材料のイオンビーム照射を行った場合、加速されたイオンは高分子基板の中に侵入し、電子的エネルギー損失と核的エネルギー損失により、エネルギーを損失して行く。電子的エネルギー損失により、基板中の原子を励起し、その結果、ポリマーの主鎖にそって電子、カチオン、アニオン、ラジカルの活性種が生じる。また、核的エネルギー損失により基板中の原子のはじき出しが起こる。その結果、主鎖の開裂や側鎖原子の

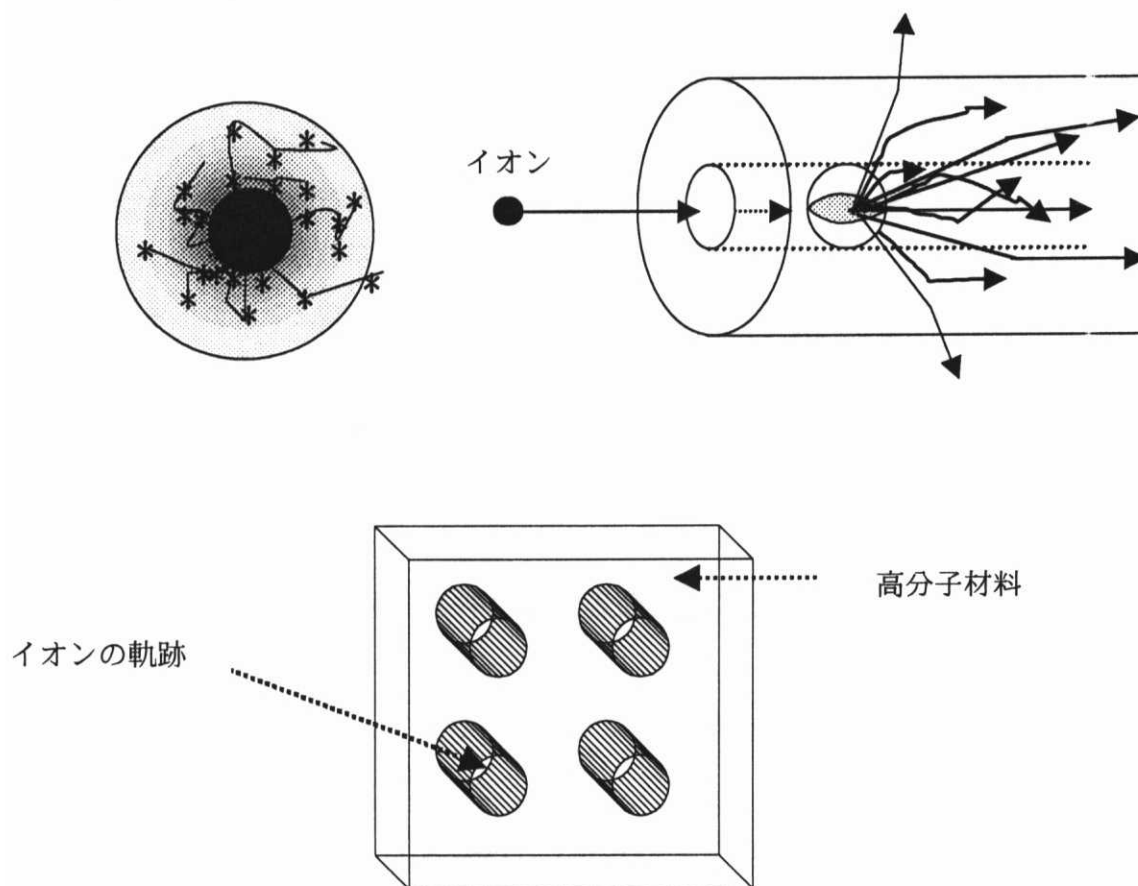


図 2-25 加速されたイオンの基板の中における軌跡

離脱が起こり、水素を始めとしていろいろな気体分子が脱離して行く [8]。水素の脱離により、炭素ラジカルやダングリングボンドが生成される。図 2-24 にイオンビーム照射によって生成される様々な化学活性因子を示す [9]。様々な活性種が生じるが、ラジカル状態が1番安定である。

イオンビーム照射による高分子構造の変化は、大きく分けて、主鎖の開裂と架橋である。隣り合わせた二つの原子のラジカルやダングリングボンドによって架橋が生じる。このどちらが主に起こるかは、高分子の構造、照射するイオンの質量、イオンの照射量、加速エネルギーなどによって決まる [10]。本研究で行なった、イオンビーム照射条件、50keV~150keVの加速エネルギーによる He, Ne, Na のイオン照射の場合は、He の場合は、電子的エネルギー損失が主に起こるので、まず、炭素ラジカルの状態をとると思われる。その後、炭素と結合したり、酸素と反応する。炭素ラジカルは、酸素と反応しやすく [9] その結果、OH 基、C=O 基、COO 基が生じていく。一方、Ne 及び Na は、電子的エネルギー損失と核的エネルギー損失の両方が生じるが、表面では、電子的エネルギー損失が支配的であり、炭素ラジカルの状態をとると推定される。He 照射の場合と同じく、炭素と結合したり OH 基、C=O 基、COO 基が生じていく。Ne 及び Na は、核的エネルギー損失もおこるので、主鎖の開裂もおこり、He イオンビーム照射の場合と異なる現象も見られる。ここで、核的損失は、あちらこちらで生じるが、電子的損失は、図 2-25 に示すように、イオンの軌跡に沿って、高分子基板中にシリンダー状に影響を与える。イオンの照射量の増加により、イオンの軌跡に沿ったシリンダー状の部分はオーバーラップしていき、その重なるの部分から構造変化は顕著になっていく。よって、イオンビーム照射によって生成される新しい構造は、照射量により、その量が制御可能となる。

2-5-2. イオンビーム照射条件による表面構造の違い

高分子材料に He、Ne 及び Na イオンビーム照射を行った場合、どのような表面構造の変化が生じるか図 2-26 にまとめた。

Ne イオンビーム照射を行った場合、PS において照射量 1×10^{14} ions/cm² より、ベンゼン環構造の破壊や官能基の生成が見られた。これは、XPS 分析の結果に基づいているが、実際の変化は、より小さい照射量から始まっていると推察される。照射量を増加し

て行くと、官能基の生成量が増加して行き、また、水素をはじめとする気体分子の離脱により、炭素化が生じる。官能基の量は、照射量 5×10^{15} ions/cm²で最大値を示し、その後、増加は見られない。一方、アモルファスカーボンの量は、照射量と共に増加して行く。

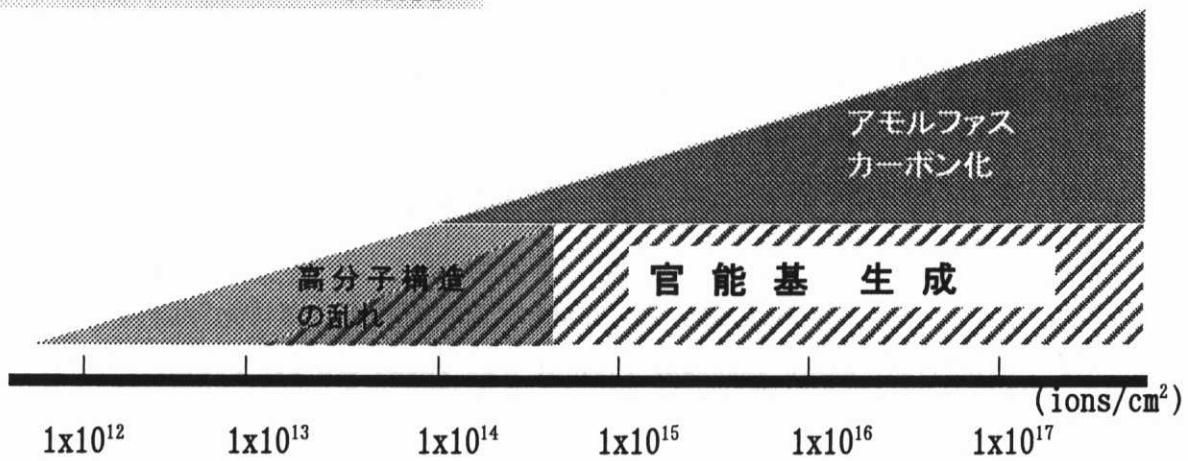
Naイオンビーム照射の場合も、照射量 1×10^{14} ions/cm²より、ベンゼン環構造の破壊や官能基の生成が見られる。特に、低加速電圧でイオンビーム照射した場合は、Naイオンの注入効果により、照射量増加と共に官能基の量が増加していき、かつ、アモルファスカーボンの量も増えていく。

加速電圧による表面構造変化は、希ガスであるNeを用いてイオンビームを照射する場合に比べて、アルカリ金属であるNaをイオン化してイオンビーム照射する場合の方が、表面構造に顕著な差が見られた。低加速電圧でイオンビーム照射した場合は、核的損失エネルギーが、電子的エネルギー損失より支配的であるから、原子のはじき出しによる主鎖の開裂が生じ、Naイオンの注入効果が顕著に現れる。特に、多量照射の場合は、高分子材料中に多量に注入されたNaイオンが、表面に濃縮された。また、表面の官能基の量も増加していった。

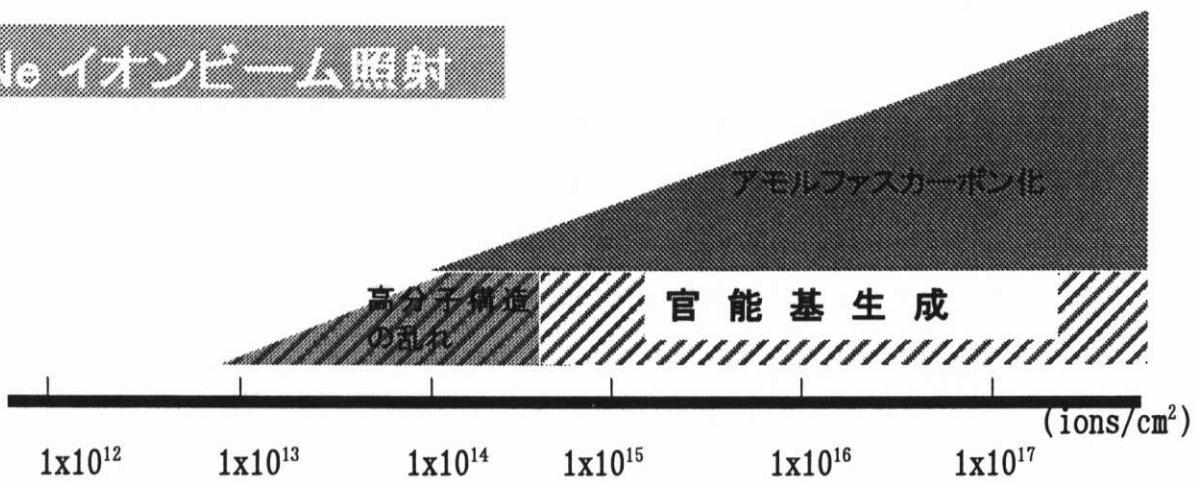
Heイオンビーム照射の場合は、照射量 5×10^{11} ions/cm²において、高分子材料表面のC-C構造の乱れが最初に生じる。そして、照射量を増加していくと、官能基が生成される。Heイオンビーム照射は、NeやNaに比較すると表面のイオン化エネルギーが大きいので、NeやNaより少ない照射量で、表面構造の変化が生じ始めることが明らかとなった。

以上、イオンビーム照射の照射条件制御により、高分子材料表面にアモルファスカーボン生成及び官能基が導入されること、また、アモルファスカーボンの生成量及び官能基の導入量を制御することが可能であることが示唆され、イオンビーム照射法が、高分子材料表面の材料設計手法として有効であることが明らかとなった。

He イオンビーム照射



Ne イオンビーム照射



Na イオンビーム照射

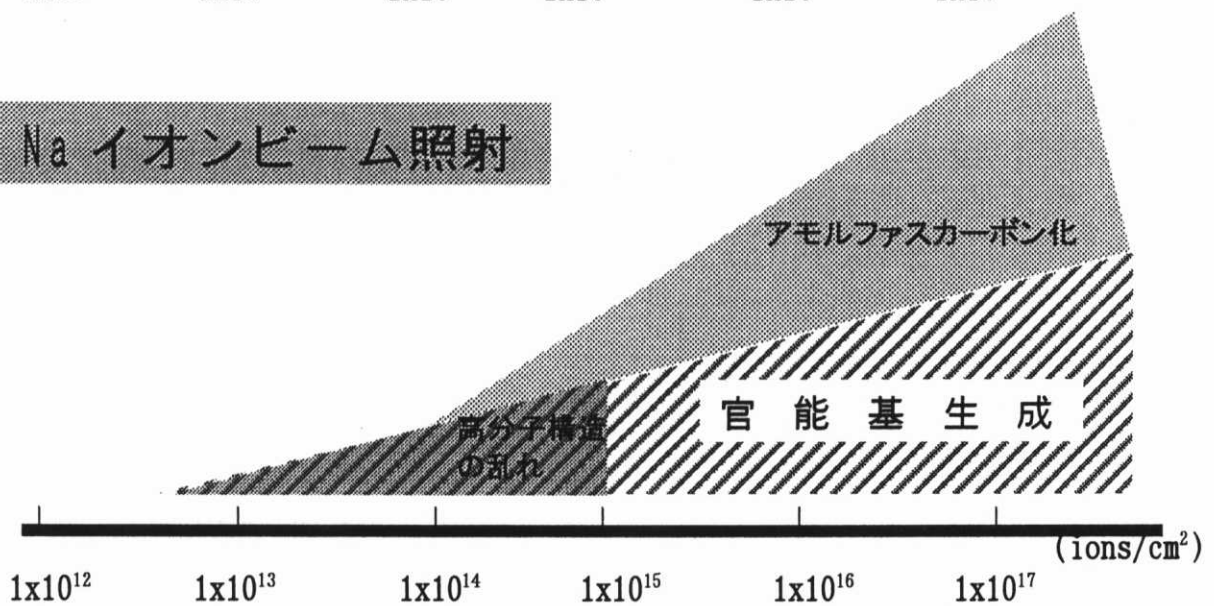


図 2-26 イオンビーム照射した高分子材料の表面構造変化と照射量の関係

[引用文献]

- (1). C.N.Banwell and E.M.McCash, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", Fourth Edition, McGraw-Hill 93-96(1994)
- (2) P.R.Griffiths and J.A.deHareth, "Fourier Transform Infrared Spectroscopy", John Wiley (1986)
- (3). R.Schlogl and H.P.Boehm, Carbon, 21 345(1983)
- (4). T.E.Furtak and P.K.Chang Ed " Surface Enhanced Raman Scattering", Plenum Press,(1981)
- (5). C.A.Murray and D.L.Allera J.Chem. Phys., 76, 1290(1982)
- (6). U.Gelius, P.F.Heden, J.Hedman, B.J.Lindberg, R.Manne, R.Nordberg, C.Nordling and K.Siegbahn, Physica Script, 2, 70(1970)
- (7). 田隅三生、落合周吉「FT-IRの基礎と実際」第2版 東京化学同人 (1994)
- (8). M.b.Lewis and E.H.Lee, Nucl.Instr.and Meth., B61, 457(1991)
- (9). E.H.Lee, Nucl.Instr.and Meth., B151, 29(1999)
- (10). R.l.Clough, K.T.Gillen and M.Dole, "The Radiation Chemistry of Maccromolecules", Academic Press, New York, 80(1973)

第3章 価電子帯スペクトルの理論計算と実験データの フィッティングによる表面構造変化の解析

3-1. 緒言

イオンビーム照射により、ポリマーの表面構造がどう変化して行くかを追跡するために、XPSにより、PS,PP 及び PE の価電子帯スペクトルを測定した。イオン種としては、He イオンを用いた。また、構造変化の過程を予想し、仮定した構造の価電子帯スペクトルを分子軌道計算法（半経験的 MO 法）により理論的なシミュレーションを行い、実験結果とフィッティングしながら、イオンビーム照射による表層のポリマー構造の変化を予想した。

第 2-3-7 節で述べたが、He イオンビーム照射の場合は、表面では弾性衝突による原子のはじき出し（displacement）はほとんど起こらず、イオン化による、電子励起が表面で最大となる。そのため、ポリマーの結合が不安定になり、活性種が生じ、新たな原子との結合が行われる。よって、構造の変化も予想しやすく、理論計算とのフィッティングには、適した系と判断した。

3-2. 実験

3-2-1. サンプル作成

試料は細胞培養用ポリスチレン（Falcon 1500:Becton），ポリエチレン（ハイブロン,SMK25:三井東圧）、ポリプロピレン（トレファン:東レ）を用いた。イオン照射は RIKEN 200kV 低電流イオン注入装置を用いた。イオン種として、He⁺を用い、照射条件は加速エネルギー150keV、照射量 $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{15}$ ions/cm²、室温である。

3-2-2. XPS 測定

X線光電子分光分析装置(XPS)は ESCALAB MK II（VG 社製）を用い、X線源は MgK α (1253.6eV)で測定を行った。出力は、15kV・20mA でおこなった。分析室の真空度は 1×10^{-7} Pa 以下である。結合エネルギーの標準化は、サンプル表面に XPS 装置内で金

蒸着を行い、 Au_{4f7} を83.8eVとした。スムージングやピークフィッティング等の解析は解析ソフトECLIPS (VG社) を用いて行った。

3-3. 分子軌道計算法

He イオンビーム照射した PS,PP,PE の価電子帯スペクトルを解析するために、半経験的 MO 法の HAM/3 法を用いて行った[1-3]。この MO 法は、Slater の transition-state の概念を用いて、垂直イオン化ポテンシャル(VIP)を正確に求めることができる。従って、炭化水素系ポリマーのように分子量が大きく構成元素が H,C,N,O,F などの場合に適している[4]。

3-3-1. 理論的背景

3-3-1-1. HAM/3 法における分子の垂直イオン化ポテンシャル(VIPs)

HAM/3 法により VIPs は直接求められる。この方法は Slaters の概念[5] に基づいており、原子 A における、 X_{μ} 軌道上の一つの電子エネルギー E_{μ} は次式で現される。

$$E_{\mu} = -\left(1/n_{\mu}^2\right) \left[ZA - (P_{\mu\nu} - I)\eta_{\mu\mu} - \sum_{\nu\psi\mu} P_{\mu\nu}\eta_{\mu\mu} \right]^2 \quad (1)$$

n_{μ} : 量子数

Z_A : 原子 A の原子番号

$P_{\mu\nu}$: X_{μ} 軌道の電子の数

$\eta_{\mu\mu}$: μ 軌道の遮蔽電子

分子軌道 Ψ_k の電子電荷を q_k とすると、微分されたイオン化ポテンシャルを次の式により求められる。ここで、 ε_k は軌道エネルギーである。

$$\begin{aligned}
(\partial E / \partial q_{\kappa}), (\partial E / \partial q_{\kappa}) &= \sum_{\mu, \nu} (\partial E / \partial P_{\mu\nu}) (\partial P_{\mu\nu} / \partial q_{\kappa}) \\
&= \sum_{\mu\nu} f_{\mu\nu} (\partial P_{\mu\nu} / \partial q_{\kappa}) \\
&= \sum f_{\mu\nu} C_{\mu\kappa} C_{\nu\kappa} = \varepsilon_{\kappa} \quad (2)
\end{aligned}$$

よって、イオン化ポテンシャル I_k は次式のように積分によって求められる。

$$I'_k = \int_{q_{k-2}} \varepsilon_{\kappa} dq_{\kappa} \approx \varepsilon_{\kappa} \quad (3)$$

3-3-1-2. 固体状態効果

分子軌道法は気体分子をモデル分子として計算されるので、オリゴマーモデル分子において、気体分子の場合と固体ポリマーとの違いを考慮しなければならない。VIPs はフェルミ準位基準であるので、計算値（気体分子オリゴマーモデル）と実測値（固体ポリマー）を比較するためには、計算された VIPs : I_k を次式でフェルミ準位基準である VIPs : $I_k(E_f)$ に変換しなければならない[6]。ここで、WD は、ポリマーの仕事関数と他のエネルギーの和である[4]。

$$I_k(E_f) = I'_k - WD \quad (4)$$

3-3-1-3. 分子の光電子の相対強度

光電子の相対強度は、励起源 X 線のエネルギーや励起される殻の種類、また装置上の因子にも依存するが、相対強度を決定する最も重要な因子は、X 線による相対光イオン化断面積（molecular photoionization cross-section : PICS）である。光電効果によ

るイオン化断面積は原子番号の増加に伴って大きくなる。価電子帯スペクトルを分子軌道論で考えれば、密集し隣接した分子軌道の光イオン断面積の重ね合わせて考えることができる。

この価電子帯スペクトルの強度については、分子が高エネルギーの X 線で照射されれば、光電子は平面波で飛散すると考えるられるから、Gelius と Siegbahn は次式を与えた[7]。

$$\sigma_j^{MO} \approx \sum P_{APJ} \sigma_{AP}^{AO} \quad (5)$$

σ_j^{MO} : 分子軌道イオン化断面積

σ_{AP}^{AO} : 原子軌道イオン化断面積

P_{APJ} : 原子軌道Apの母集団

3-3-2. 実際の計算法とシミュレーションスペクトル

3-3-2-1. MO 計算

未照射 PS, PP, PE のモデル分子は $[H-(CH_2-CHR)_5-H \text{ (R=H, CH}_3, C_6H_5)]$ のペンタマーを考えた。まず、半経験的分子軌道法の AM1(Ver.6.0)プログラムで構造最適化を行った[8]。次に、この座標を用いて、半経験的分子軌道法 HAM/3 プログラムを用いて電子構造計算を行った。

3-3-2-2. ガウス型関数の重ね合わせ

ポリマーの XPS 価電子帯の理論スペクトルは、シフトした垂直イオン化ポテンシャル値のガウス線型関数の重ね合わせによって描いた。

$$f(x) = A(k) \exp\left\{-B(k)(x - I_k)^2\right\}$$

A(k)は $Alk\alpha$ の光イオン化断面積 (PICS) の値より見積もった。また、B(k)において半値幅は $WH(k) = 2\{\ln 2 / B(k)\}^{1/2}$ を用いた。ここで、遠藤らは、価電子帯の理論スペクトルを与えるとき、ガウス線型関数の重ね合わせを考え、この線幅 (WH(k)) としてホール寿命を一義的に決められる次式 (VIP の 10%則) を導入した[9]。

$$WH(k) = 0.10 \cdot I_k \quad (6)$$

3-4. XPS による高分子材料の価電子帯スペクトル

3-4-1. He イオンビーム照射による PS の価電子帯スペクトルの変化

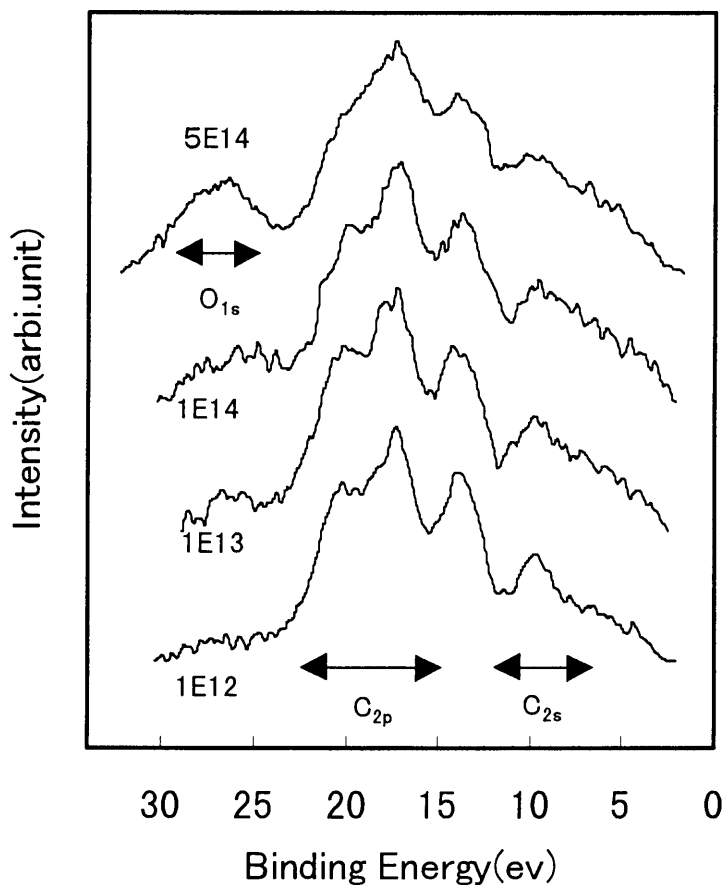


図.3-1 Heイオンビーム照射したPSの
価電子帯スペクトル

Dose: 5E14=5x10¹⁴ions/cm²

図 3-1 に He イオンビーム照射した PS の価電子帯スペクトルを示す。照射量を 1×10^{12} ions/cm² の場合、未照射の PS と同じスペクトルを示している。また、照射量 1×10^{14} ions/cm² までは、大きな変化は見られない。照射量 1×10^{14} ions/cm² から 5×10^{14} ions/cm² の間で顕著な差が現れた。そこで、この領域で He イオンビームの照射量を変化させて、その価電子帯スペクトルの測定を行った。結果を図 3-2 に示す。照射量の増加に伴い、まず、A ピークのブロード化が起こる。次に、B 及び C ピークのブロード化が起こり、A および C ピークの強度が小さくなっていくことがわかる。また、酸素の O_{2s} のピークが現れ、照射量の増加と共に強度が大きくなっていった。

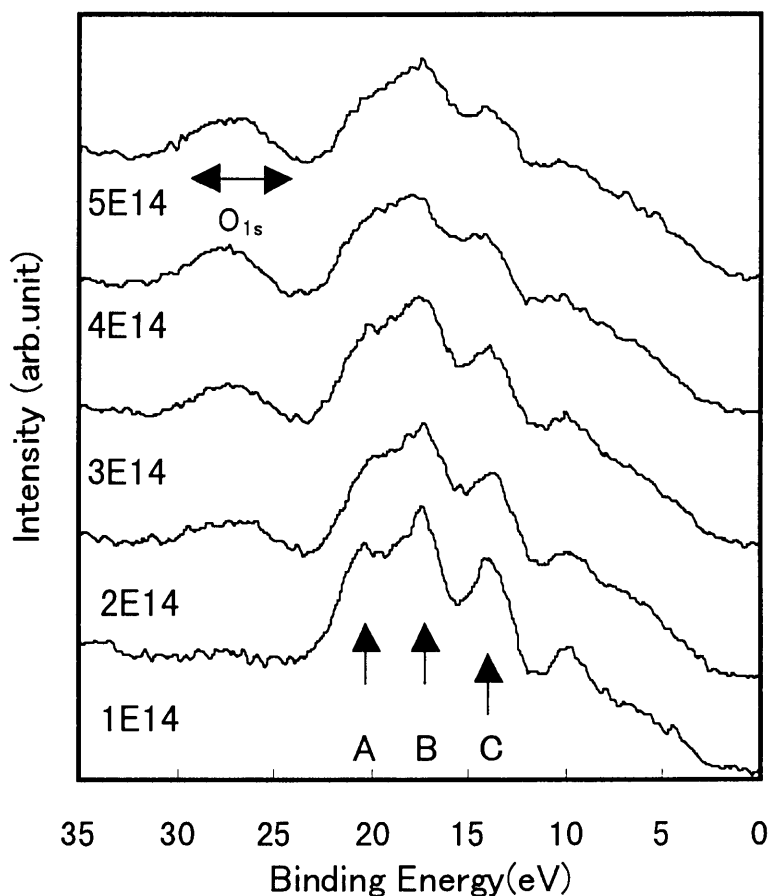


図 3-2 He イオンビーム照射した PS の価電子帯スペクトル
Dose: 1E14= 1×10^{14} ions/cm²

3-4-2. PP の価電子帯スペクトル変化

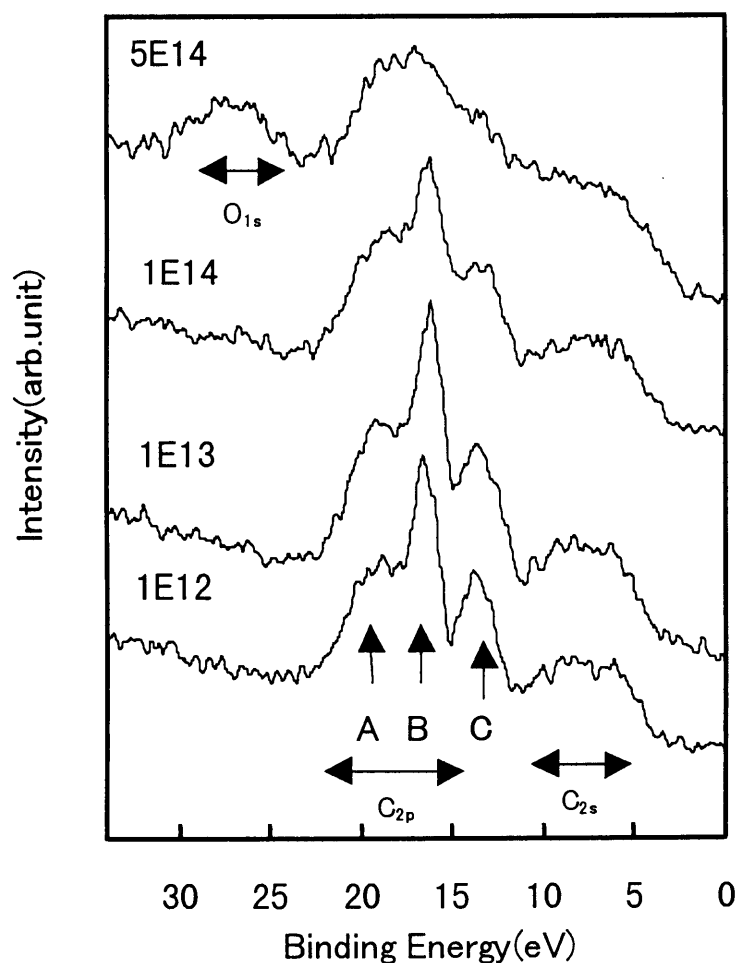


図3-3 Heイオンビーム照射PPの価電子帯スペクトル

図3-3に He イオンビーム照射した PP の価電子帯スペクトルを示す。PP の場合は、照射量が 1×10^{13} ions/cm² から 1×10^{14} ions/cm² に増加する際、スペクトルの形に変化が見られた。すなわち、ピーク B の強度が減少し、ピーク A 及び C のブロード化が見られた。このことより、PP は照射量 1×10^{14} ions/cm² ですでに、構造の変化が生じていることがわかる。

さらに顕著な変化が、照射量 1×10^{14} ions/cm² から 5×10^{14} ions/cm² の間で認められた。結果を図3-4に示す。照射量を増加して行くと、ピーク B の強度の減少、ピーク C のブロード化及び O2s のピークの増加がさらに顕著になった。照射量 5×10^{14}

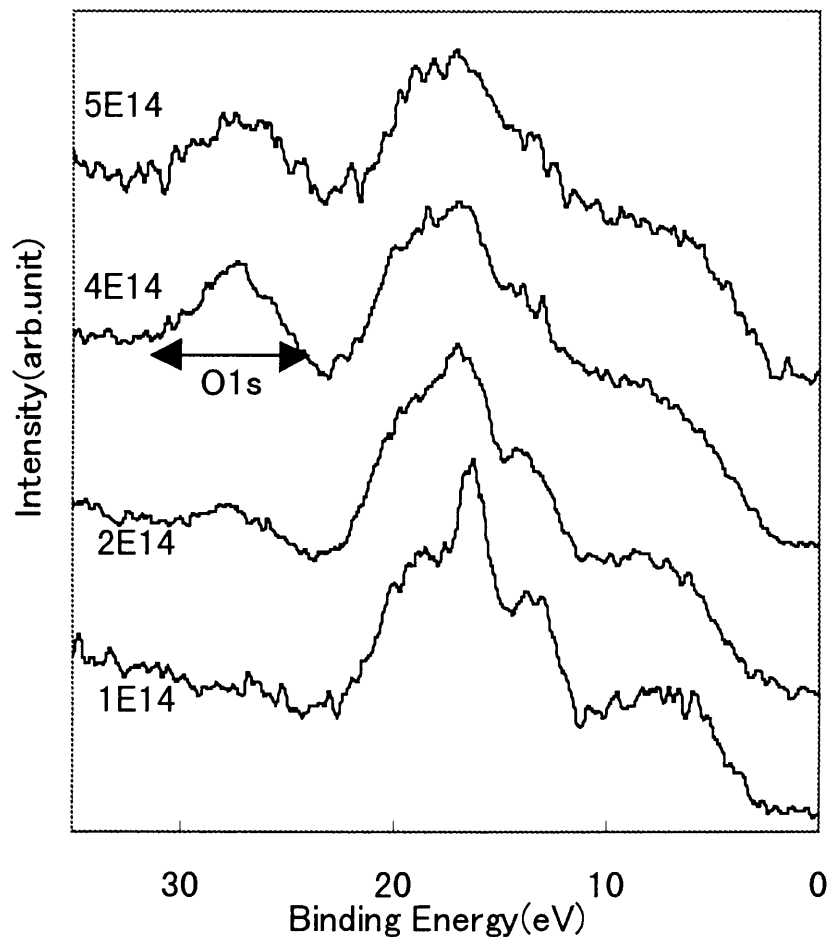


図3-4 Heイオンビーム照射したPPの価電子帯スペクトル

ions/cm² の場合は、同じ照射量の PS と類似した形の価電子帯スペクトルを示した。これは、アモルファスカーボンの価電子帯スペクトルの形と似ている。これより、価電子帯スペクトルからもイオンビーム照射した PP の表面に、アモルファスカーボンが生成していることが明らかとなった。

3-4-3 PE の価電子帯ベクトル変化

図 3-5 に He イオンビーム照射した PE の価電子帯スペクトルを示す。PE の場合も、PP と同じように、照射量が 1×10^{13} ions/cm² から 1×10^{14} ions/cm² に増加する際、ピーク A 及び B のブロード化が見られた。このことより、PE も照射量 1×10^{14} ions/cm² ですでに、構造の変化が生じていることがわかる。

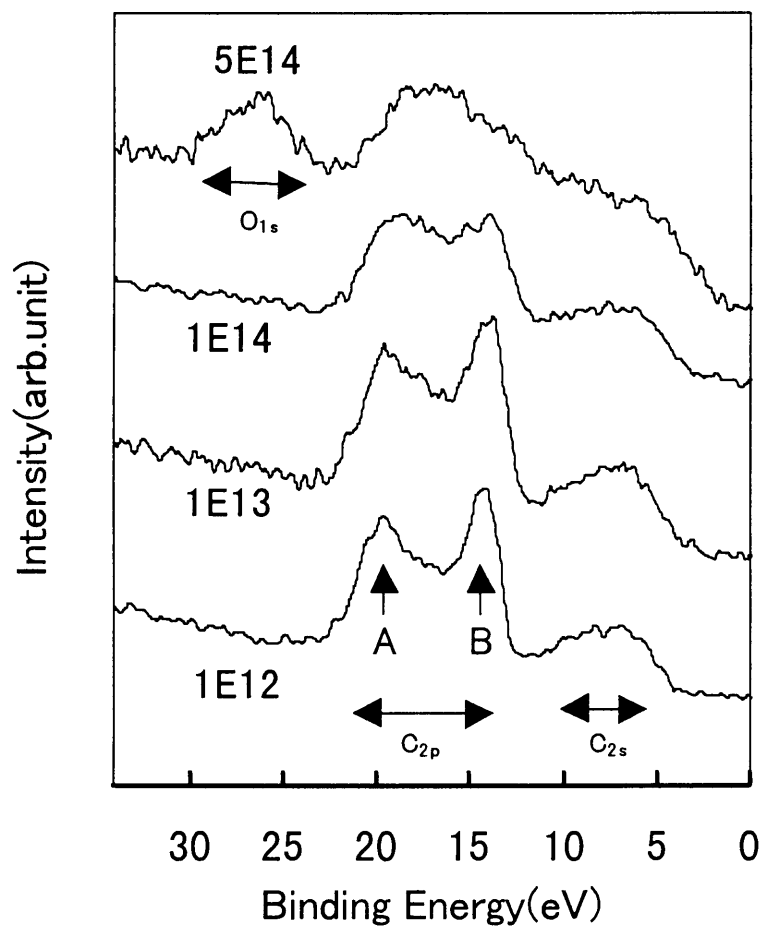


図3-5 Heイオンビーム照射したPEのXPS 価電子帯 スペクトル

さらに顕著な変化が、照射量 1×10^{14} ions/cm² から 5×10^{14} ions/cm² の間で認められた。結果を図 3-6 に示す。ピーク B の強度減少化、及び O_{2s} のピークの増加が顕著になった。照射量 5×10^{14} ions/cm² の価電子帯スペクトルでは照射量 5×10^{14} ions/cm² PS 及び PP とほぼ同じ形を示した。よって、PE についても、PS、PP と同様に価電子帯スペクトルからもイオンビーム照射した表面に、アモルファスカーボンが生成していることが明らかとなった。

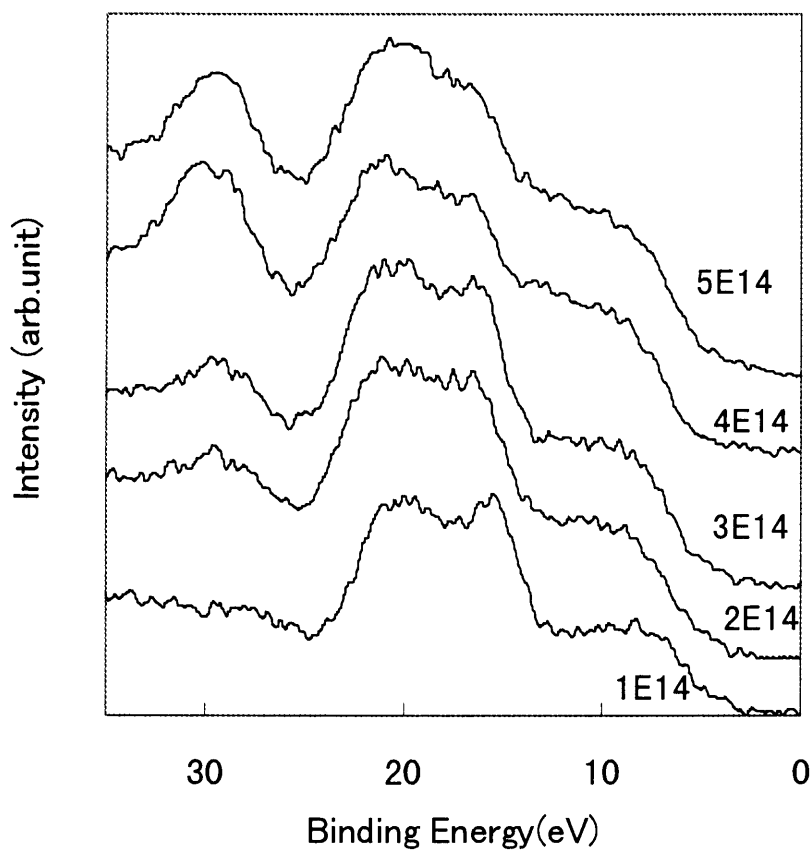


図3-6 Heイオンビーム照射したPEの価電子帯スペクトル

3-5. 理論計算スペクトルと実測値とのフィッティング

3-5-1. 計算によるPS価電子帯スペクトル

ポリスチレンの価電子帯の理論スペクトルはスチレンユニット5つのスチレンペンタマーをモデルにして計算した。スチレンユニットを2から増やして計算を行った結果、 $N=5$ でPSのスペクトルに近くなり、それ以降は顕著な差が見られないことが報告されている[10]。よって、ペンタマーをモデルに決定した。図3-7及び表3-1にスチレンペンタマーの価電子帯の計算によるシミュレーション結果を示す。

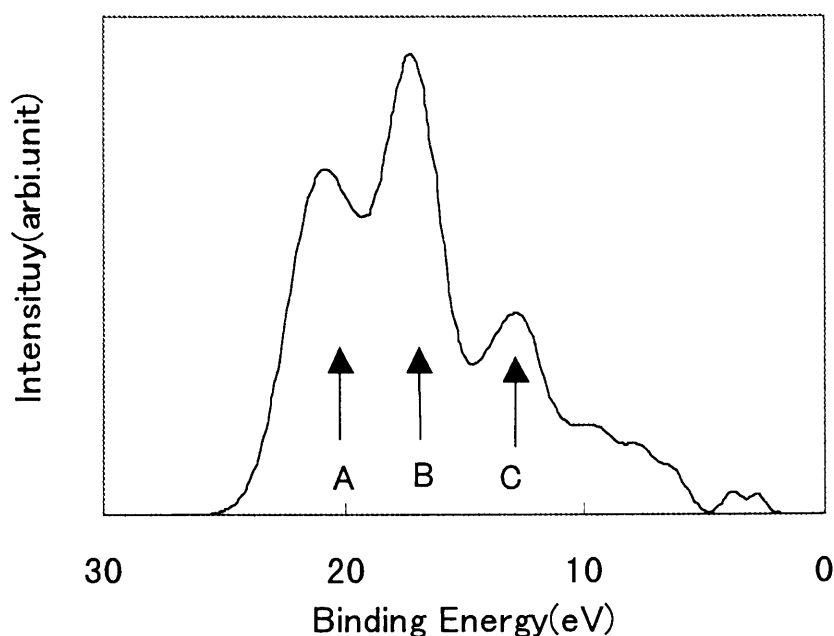


図3-7 スチレンペンタマーのシミュレーション価電子帯スペクトル(deMon DFTプログラムによる)

表 3-1 Observed peaks, orbital nature, and functional group for valence XPS spectra of styrene pentamer

peak(eV)	VIPs(eV)	mainAO PICS	orbital nature ^b	functional group
20.0 (19-23) ^a	(26.81;26.44;26.30) (24.92;24.07)	C2s C2s	sσ(C2s-C2s)-B sσ(C2s-C2s)-B	-C(main chain), -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ -C(main chain)
17.0 (15.5-19) ^a	(23.18;22.55;22.48; 22.42;22.04) (21.89;21.31)	C2s C2s	sσ(C2s-C2s)-B sσ(C2s-C2s)-B	-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ -C(main chain)
13.5 (12-15.5) ^a	(19.80;19.13;18.94; 18.27;18.15;18.12) (17.52;17.28;17.22)	C2p C2p C2p	sσ(C2s-C2s)-B pσ(C2s-2p)-B pσ(C2s-2p)-B	-C(main chain), -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ , -C(main chain)
10.0 (3.5-12) ^a	(15.42;15.27; 15.11;14.81) (16.09;15.96;15.77) 14.6~13.7 (13.4~8.9)	C2p C2p C2p C2p {C2p C2p	pσ(C2s-H1s)-B pσ(C2s-H1s)-B pσ(C2s-H1s)-B pσ(C2s-H1s)-B pσ(C2s-H1s)-B pσ(C2s-H1s)-B	-C(main chain), -C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅ -C(main chain) -C ₆ H ₅ -C(main chain) -C ₆ H ₅ -C(main chain) {-C ₆ H ₅ -C(main chain): -C ₆ H ₅ -C(main chain)}

^a: Shows the experimental peak range.

^b: Indicates the pseudo π orbital of the CH₂ groups. B and NB mean bonding and non-bonding, respectively. (C2s-2s), (C2s-2p) mean (C2s-C2p), (C2s-C2p), respectively.

17.0eV (ピーク B:Fig.3-3) にあるピークは-CH₃基の s σ (C2s-C2s) 結合のイオン化

に対応している。13.5eV と 20.0eV にあるピークは (ピーク A, C:Fig.3-3) は主鎖の $p\sigma$ (C2s-C2p) 結合と $s\sigma$ (C2s-C2s) 結合に対応している。

次に、He イオンビーム照射による構造の変化に対応させた価電子帯の計算を行った。構造変化の過程を2段階に考えた。第1段階は、加速されたHe イオンにより、PS が活性化され、ラジカルが生成される過程である。2-5-1項で述べたが、イオンビーム照射により高分子材料は励起され、様々な活性種が生じるが、ラジカルが1番安定な状態である。計算方法として、 $n=3$ のスチレン構造の一つのユニットが変化を行ったと仮定をしてシミュレーションを行った。ラジカルの生成過程として、以下のように考えられる。

(a) : PS の α 水素が脱離し、炭素ラジカルが生成される場合。

(b) : PS のフェニル基が脱離し、炭素ラジカルが生成される場合。

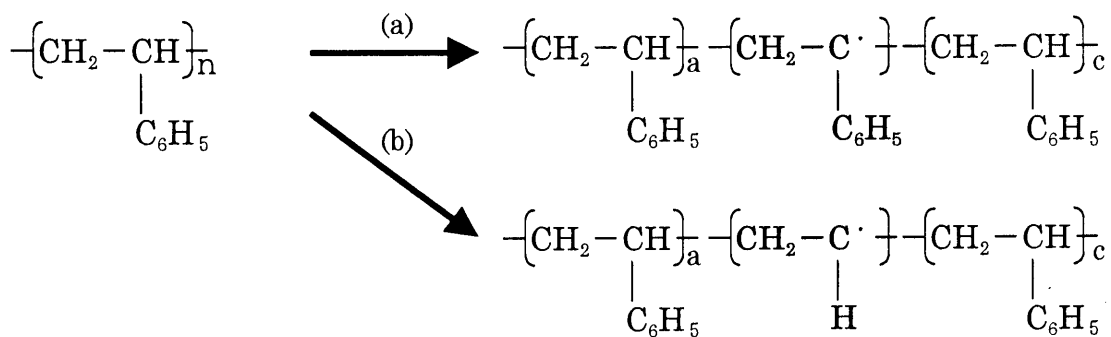


図 3-8 He イオンビーム照射による PS 構造の分解過程

第2段の官能基の導入は、炭素ラジカルが酸素と反応して、官能基が生成する過程であり、構造の変化は以下の6種類を仮定して、それぞれについてシミュレーションを行った。以下の表では、暫定的に、ペンタマーのうち三番目のユニットが変化したように表したが、この変化は、5つのユニットのどれにおいて起こっても、同じシミュレーションスペクトルを与える。

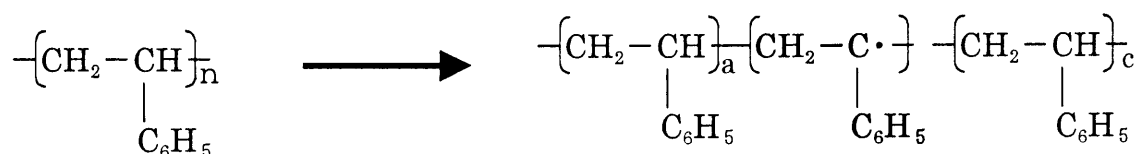
表 3-2 He イオンビーム照射により予想される PS の構造変化

	第 1 段階	第 2 段階
1	(A) :	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CO)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
2	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CHOOCH ₃)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
3	C·H)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CHOH)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
4	(B) :	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CROH)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
5	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CROCH ₃)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
6	C·R)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CROOH)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H

R: C₆H₅

図 3-9 に He イオンビーム照射による PS 構造の分解過程スペクトルを示す。スペクトルは垂直イオン化ポテンシャル (Ip) のガウス線型関数の重ねあわせである。スペクトルに合わせて Ip も表示した。スペクトル (a) は 未照射の場合と大きなスペクトルの変化は見られない。一方、スペクトル (b) は、ピーク A・B・C 全てがブローになっている。

図 3-2 の測定した XPS 価電子帯スペクトルとフィッティングしてみると、照射量 1×10^{14} ions/cm² 以下では、大きなスペクトルの形状の変化はないので、まず、 α 水素が脱離し、炭素ラジカルが生成される。次に、照射量 1×10^{14} ions/cm² から 2×10^{14} ions/cm² においては、ピーク Aブロード化が見られる。よって、フェニル基の脱離が起こっていると主われる。よって、He イオンビーム照射における PS 構造の第 1 段階の変化は、スチレンユニットの水素脱離が最初におこり、照射量の増加に従って、フェニル基の脱離が起こっていくが明らかとなった。



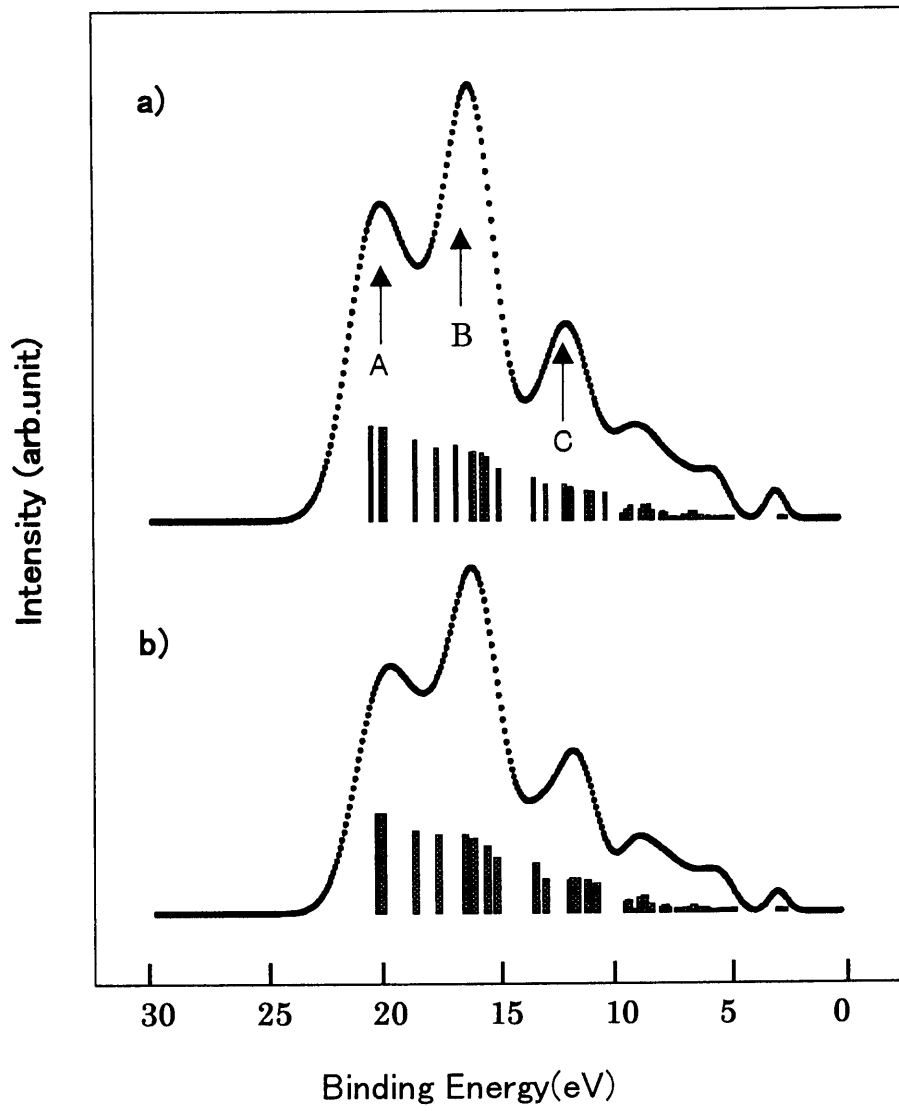


図 3-9 スチレントリマーのシミュレーション価電子帯スペクトル

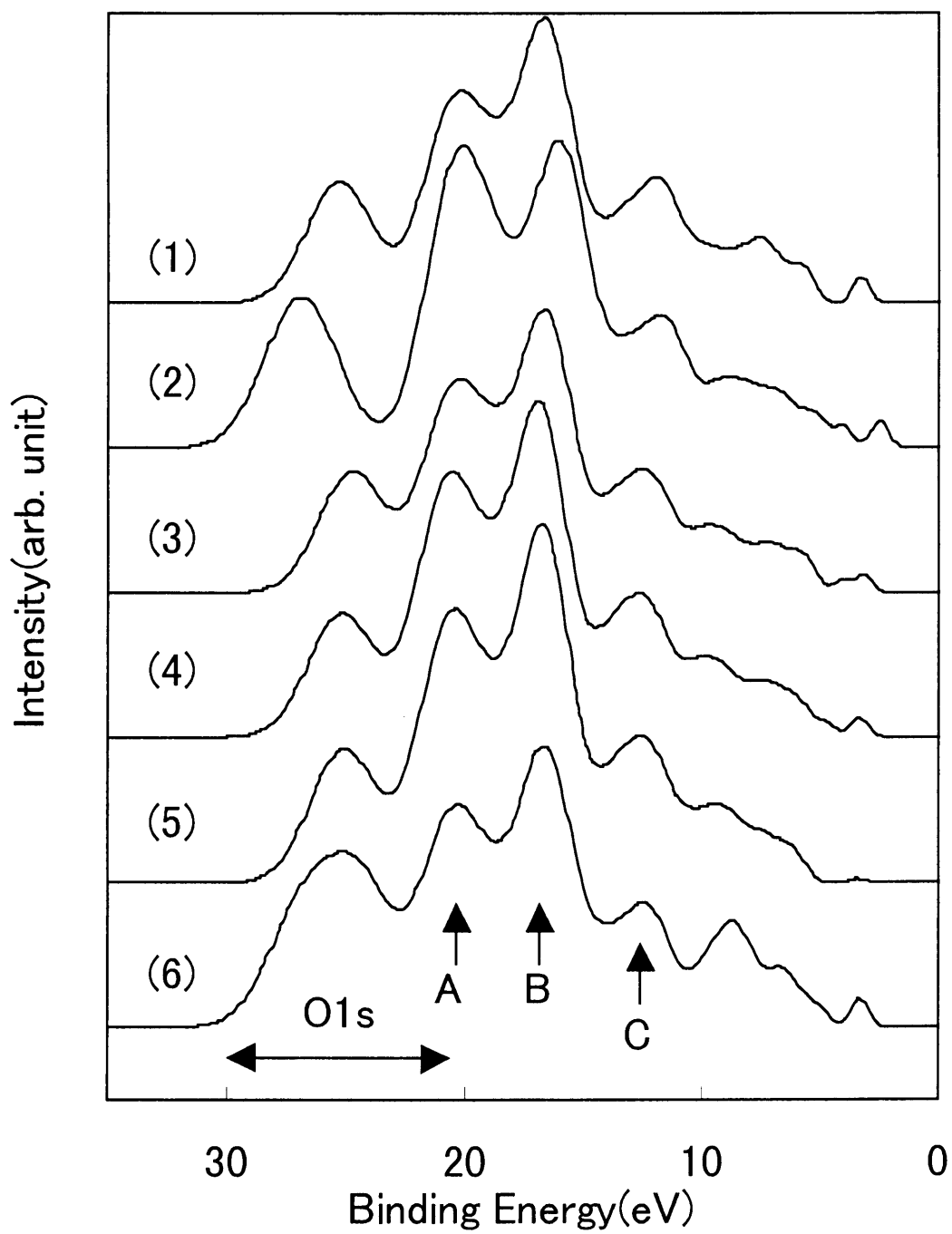


図3-10 Heイオン照射による構造変化を仮定した場合の、スチレンペンタマー価電子帯のシミュレーションスペクトル

次に、活性化された炭素に官能基が導入される過程、第2段階であるが、第1段階は (a) が主で(b)も照射量の増加にともない起こっている可能性があるので、表3-2の1から6までの6種類の構造変化を仮定して、シミュレーションを行った。結果を図3-10に示す。図3-2のXPS実測スペクトルにおいては、照射量が多くなるに従い、ピークA・B・Cがブロード化し、また、AピークおよびCピークの強度が小さくなって行く。また、新たにO2sのピークが現れてくる。図3-10において、ピークAがピークBと同じ大きさのスペクトル(2)や、ピークBがピークAより著しく大きいスペクトル(5)は、実測スペクトルと合わないので、表3-2に示した。(2)及び(5)の構造をとることは考えにくい。(1)(3)(4)の構造が、照射量 1×10^{14} ions/cm² から 3×10^{14} ions/cm² の実測値のスペクトルと近似しており、また、照射量を増加させると、O2sのピークも大きくなり、スペクトル(6)に近づいてくる。よって、イオンビーム照射によりPS表面には、CO (1)、COH (3)、CROH (4)の構造が生じ、照射量が多くなると CROOH (6)の構造も誘起されることが推察された。これは、第2章のXPSの結果と非常によい一致を示した。

3-5-2. PPの構造変化に伴う価電子帯理論スペクトルの変化

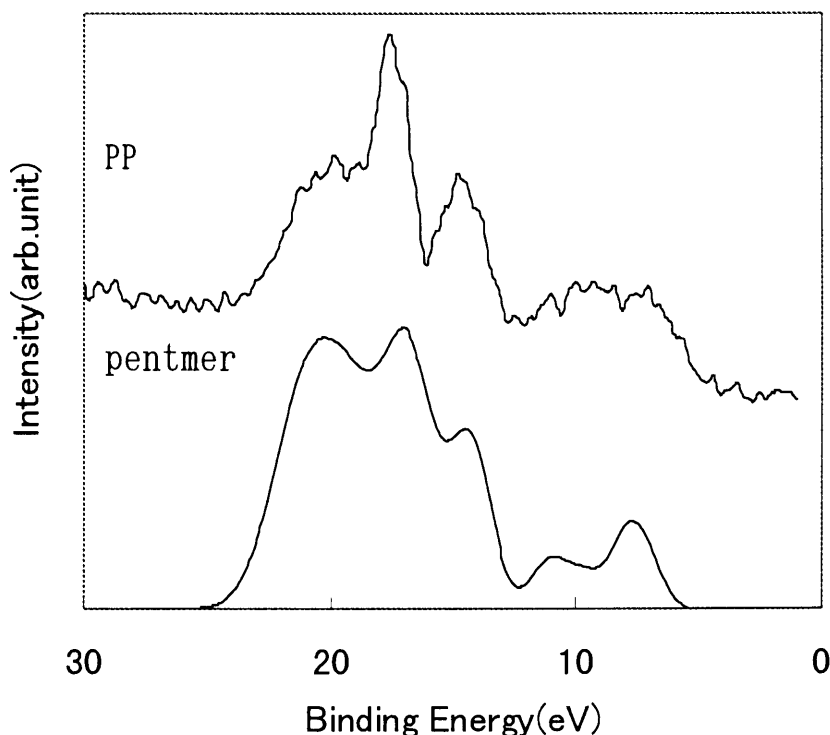


図3-11 PPの価電子帯スペクトル実測スペクトル(上図)及びシミュレーションスペクトル(下図)

図 3-11 に PP の XPS 価電子帯スペクトルと計算によるシミュレーション結果を示す。計算方法として、PS の場合と同様に、 $n=5$ のプロピレン構造のペンタマー構造を考えた。17.0eV (ピーク B) にあるピークは $-\text{CH}_3$ 基の $s\sigma$ (C2s-C2s) 結合のイオン化に対応している。14.5eV と 20.0eV にあるピークは (ピーク A 及び C) は主鎖の $p\sigma$ (C2s-C2p) 結合と $s\sigma$ (C2s-C2s) 結合に対応している[11]。

He イオンビーム照射による PP 構造の炭素ラジカル生成過程は、以下の過程が考えられる。計算方法として、 $n=3$ のプロピレン構造の一つのユニットが変化を行ったと仮定をしてシミュレーションを行った。

(a) : PP のメチル基が脱離し、炭素ラジカルが生成される場合。

(b) : PP の α 炭素の H が脱離し、炭素ラジカルが生成される場合。

図 3-12 に構造変化の過程を示し、図 3-13 にそれに対応した価電子帯スペクトルのシミュレーションの結果を示す。

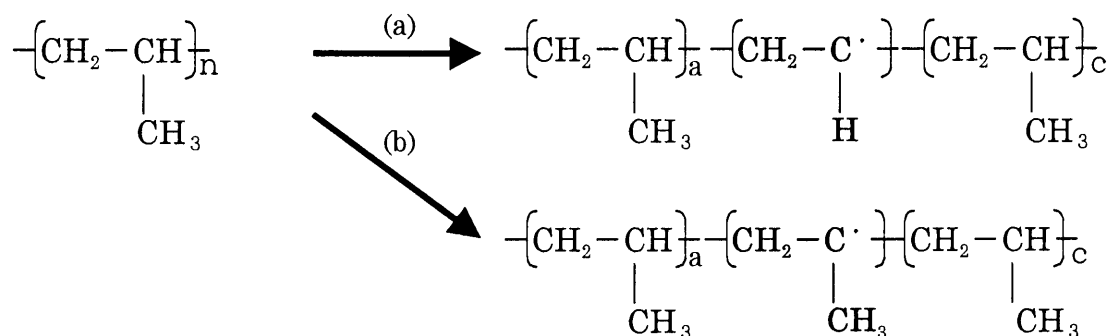


図 3-12 He イオンビーム照射による PP 構造の分解過程

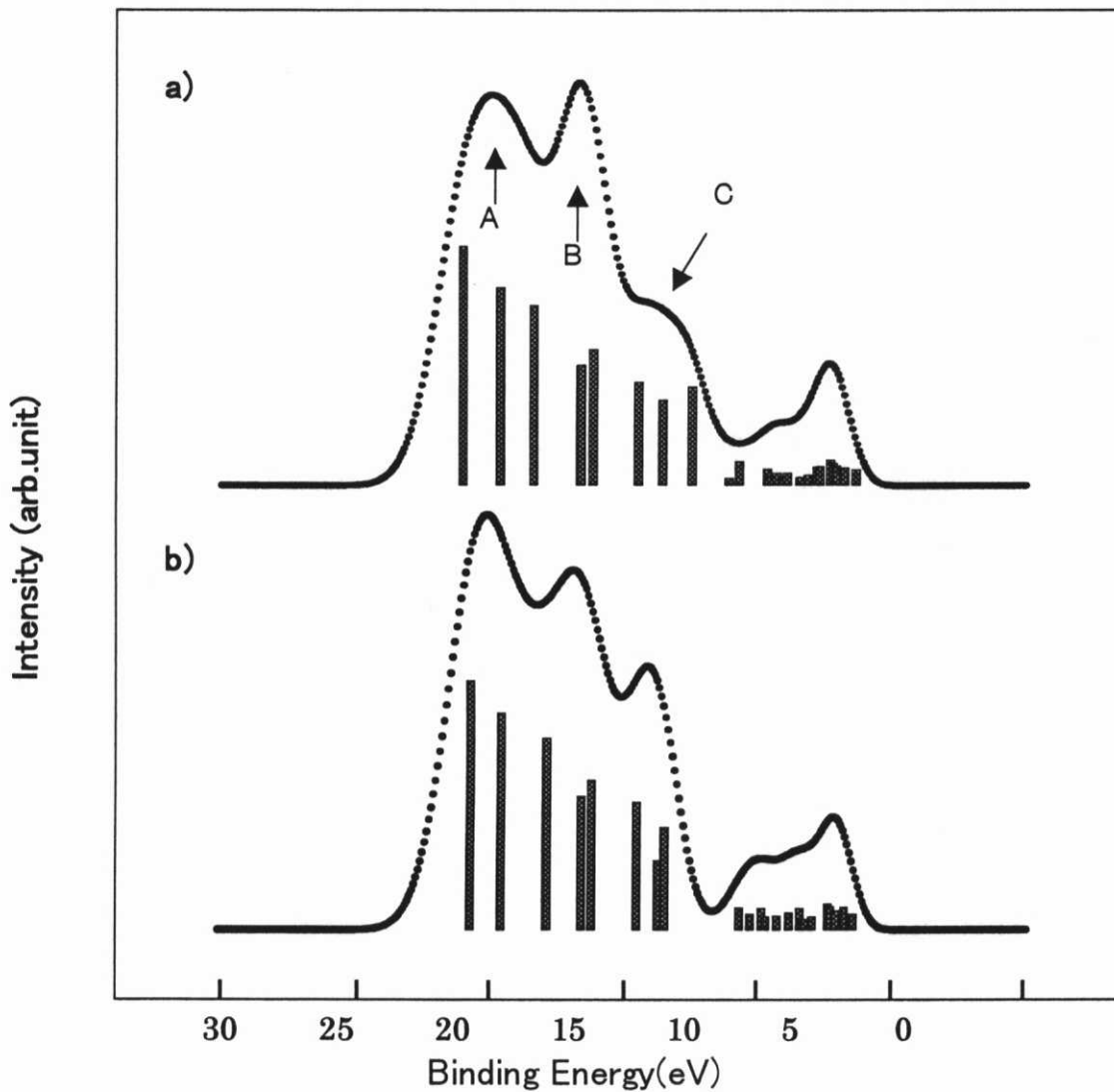


図 3-13 プロピレントリマーの価電子帯シミュレーションスペクトル

図 3-3 より、PP の価電子帯スペクトルはの最初の変化は、ピーク A、C がブロード化し、ピーク B の強度が小さくなっている。図 3-13 において、スペクトル(a) の場合は、未照射のスペクトルと大きな変化はなく、ピーク C の強度が小さくなり、かつブロード化が見られる。一方、スペクトル(b)は、ピーク B に対して、ピーク A 及び C の強度が大きくなってかつスペクトル形状がシャープになっている。よって、PP に He イオンビーム照射した場合最初の段階における主反応は、(a)の側鎖の水素が脱離して炭素ラジカルが生成する反応と考えられる。

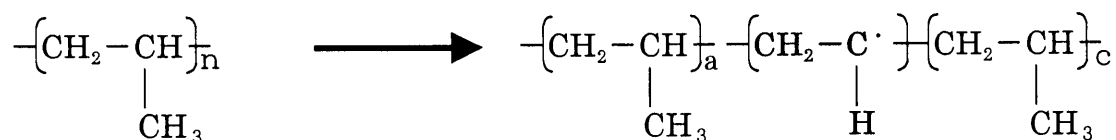


表 3-3 He イオンビーム照射により予想される PP の構造変化

	第1段階	第2段階
1	(a) :	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -CO)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
2	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -C ⁺ H)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -COH)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
3	(b) :	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -COOHCH ₃)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
4	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -C ⁺ R)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H	H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -COHCH ₃)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H
5		H-(CH ₂ -CHR) ₂ -(CH ₂ -COOH)-(CH ₂ -CHR) ₂ -H

R:CH₃

第2段階として、炭素ラジカルが酸素と反応して新しい官能基が生成すると考えられる。すなわち、表3-3に示す、1~5までの構造が考えられる。その場合の構造に対応したシミュレーション結果を図3-14に示した。スペクトルの番号と表の番号は対応している。

図3-4と比較して行くと、照射量が 1×10^{14} ions/cm² から 2×10^{14} ions/cm² に増加すると、まず、スペクトルは、ピークBの強度が小さくなるが、強度はピークBが1番大きい。これに、1番近い形がスペクトル(4)ある。この構造は、 α 炭素がラジカルになった後、酸素と結合してCOHCH₃が生成されたと予想される。照射量が増加すると、ピークA、B及びCがブロード化して行き、区別がつかなくなっていく、スペクトル(1)(2)(3)と近似している。さらに、照射量が増加していくと、スペクトル(5)に近づいて行く。よって、PPはHeイオンビーム照射により、まず、 α 炭素の側鎖の水素

が脱離し、OH基が生成される。照射量がさらに増加していくと、C-OH基の生成やメチル基が脱離し、OH基、C=O基、COOH基が生成されて行くことが推察された。

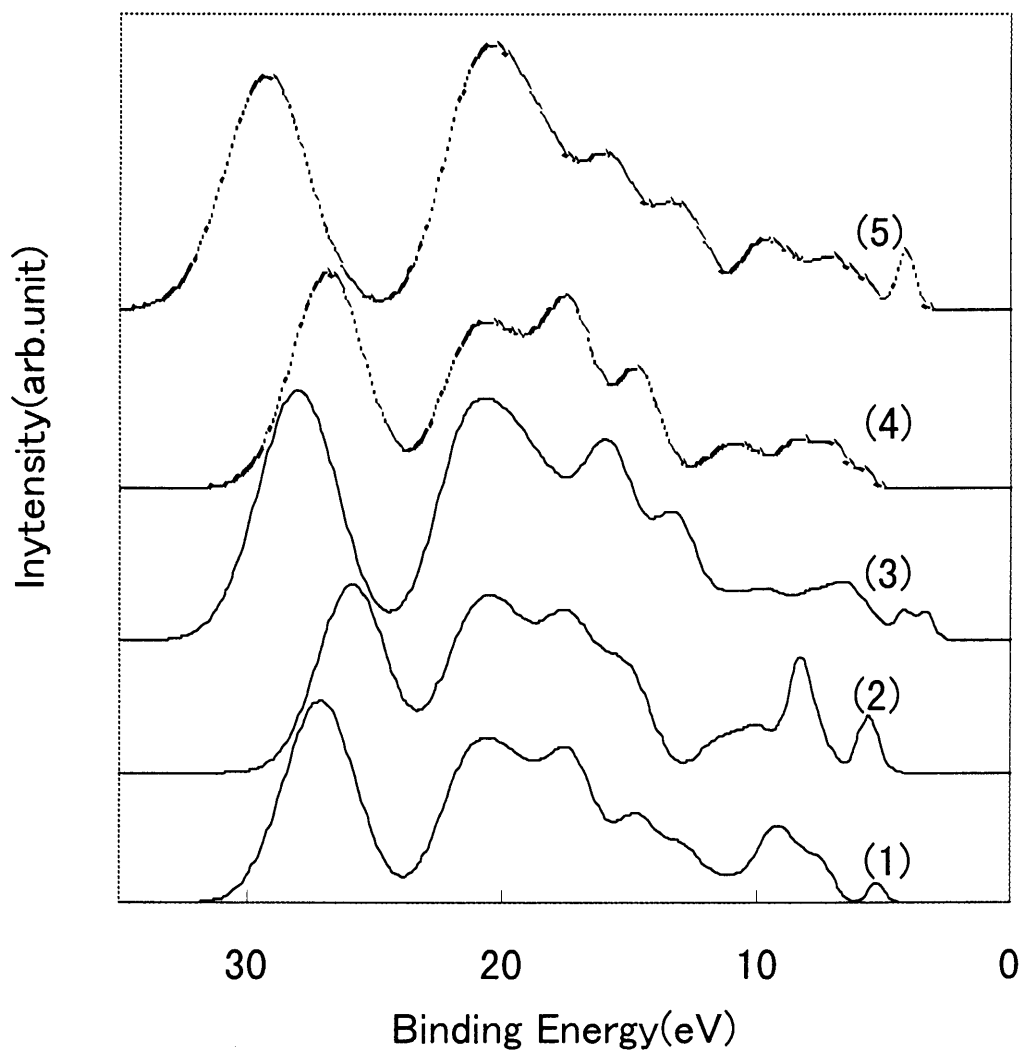


図3-14 Heイオンビーム照射による構造変化を仮定した場合の、プロピレンペンタマーのシミュレーション価電子帯スペクトル

3-5-3. PE の構造変化に伴う価電子帯理論スペクトルの変化

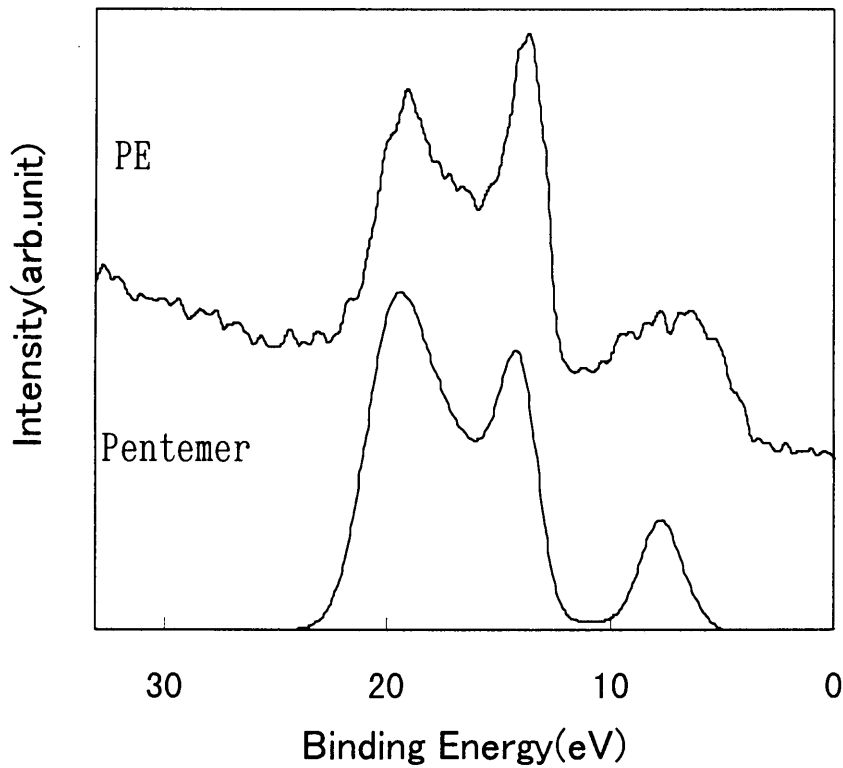


図3-15 PEの価電子帯スペクトル実測スペクトル(上図)及び、シミュレーションスペクトル(下図)

表 3-4 He イオンビーム照射により予想される PE の構造変化

	第 1 段階	第 2 段階
1		$H-(CH_2-CH_2)_2-(\underline{CH_2-CO})-(CH_2-C H_2)_2-H$
2	(A) :	$H-(CH_2-C H_2)_2-(\underline{CH_2-CHOH})-(CH_2-C H_2)_2-H$
3	$H-(CH_2-CH_2)_2-(\underline{CH_2-}$	$H-(CH_2-C H_2)_2-(\underline{CH_2-CHOCH_3})-(CH_2-C H_2)_2-H$
4	$\underline{C^+H})-(CH_2-CH_2)_2-H$	$H-(CH_2-C H_2)_2-(\underline{CH_2-CHOOH})-(CH_2-C H_2)_2-H$
5		$H-(CH_2-C H_2)_2-(\underline{CH_2-CROOCH_3})-(CH_2-C H_2)_2-H$

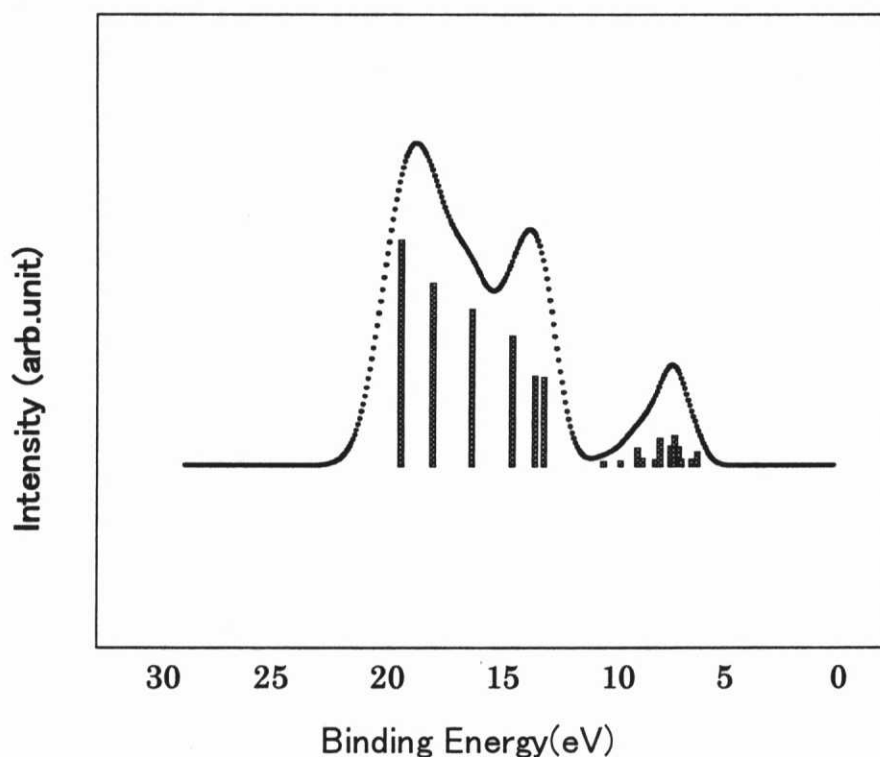


図 3-16 エチレントリマーの価電子帯シミュレーションスペクトル

図 3-15 に PE の XPS 価電子帯スペクトルと計算によるシミュレーション結果を示す。計算方法として、PS, PP と同様に、 $n=5$ のエチレン構造のペンタマー構造を考えた。13.5eV と 19.00eV にあるピークは $p\sigma$ ($C2s-C2p$) 結合と $s\sigma$ ($C2s-C2s$) 結合に対応している[11]。

PE の場合は、主鎖のみなので、第 1 段階の反応は 1 種類だけである。水素が脱離し炭素ラジカルの状態になった、エチレントリマーのシミュレーションスペクトルを図 3-16 に示した。第 2 段階の反応は、5 種類を考え、表 3-4 にまとめた。シミュレーションの結果を図 3-17 に示す。(1) から (5) のスペクトルは、表 3-4 の構造に対応している。実測スペクトルの図 3-5 より、PE の場合は、照射量 1×10^{14} ions/cm において、価電子帯スペクトルの変化が現れており、そのスペクトルの形は、図 3-16 のスペクトル(2)に近似している。照射量が増加していく図 3-6 に示すように、ピーク B が小さくなって行き、図 3-16 のスペクトル(1)や(4)に似かよってくる。スペクトル(3)や(5)は形が異なり、表 3-4 において(3)や(5)の構造はとらないと考えられる。よって、PE は、イオンビーム照射により H が脱離し炭素ラジカルが生じ、その後、酸素と反応し、

まず、OH基が生成される。それから、C=O基の生成やCOOH基の生成が起こることが推察された。

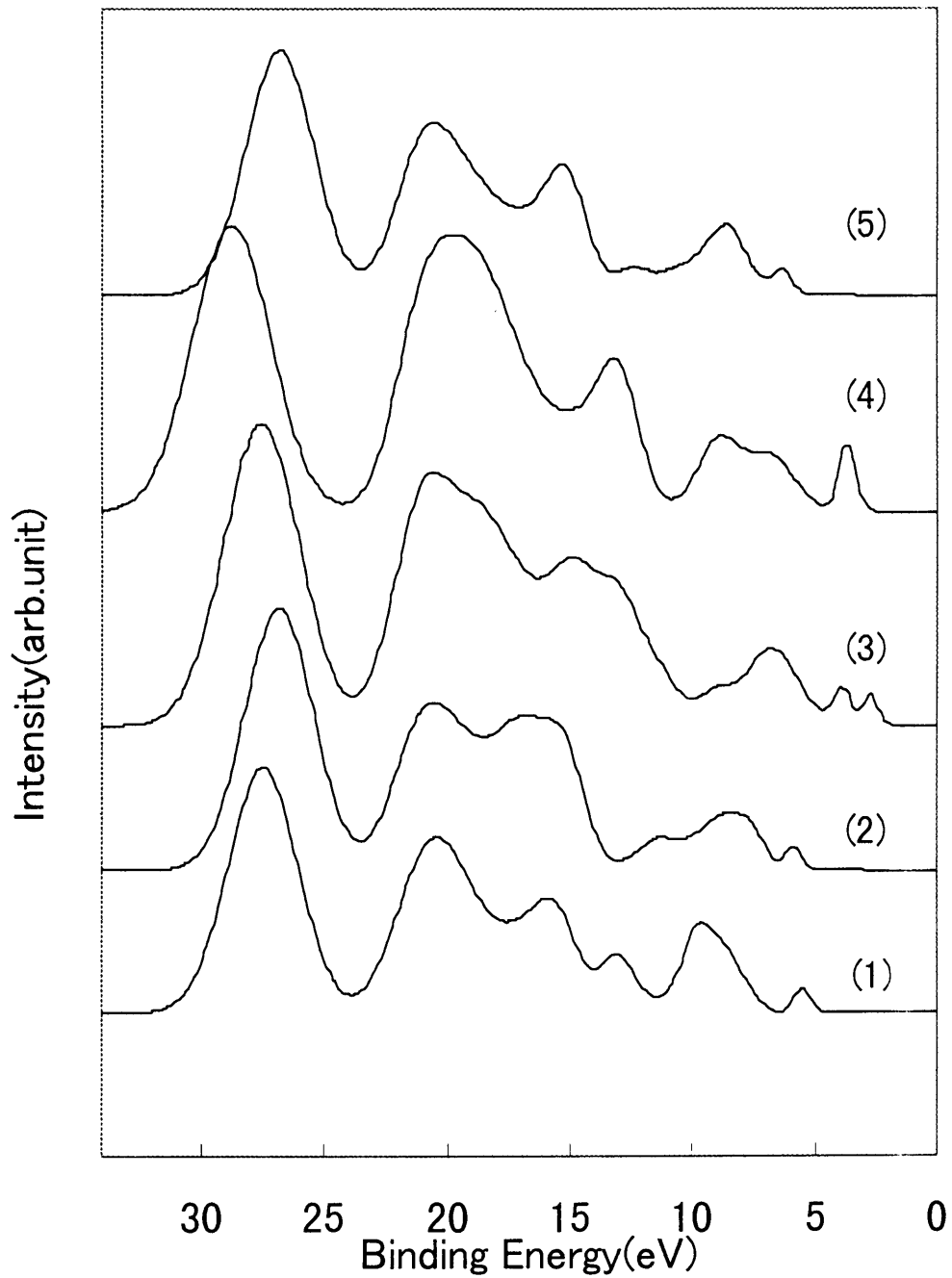
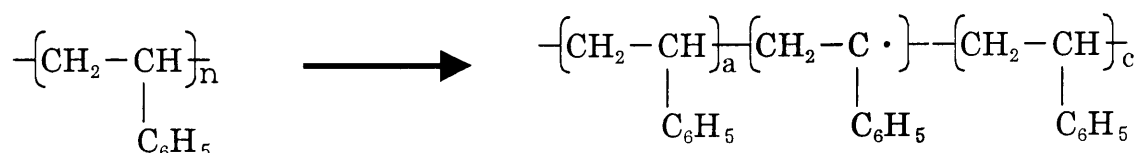
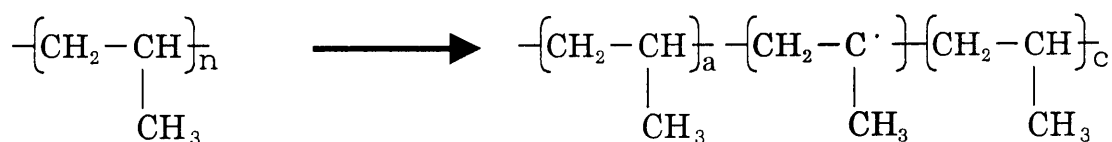
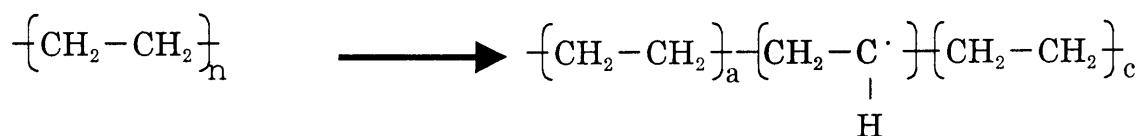


図3-17 Heイオンビーム照射による構造変化を仮定した、エチレンペンタマーのシミュレーション 価電子帯スペクトル

3-6. まとめ

イオンビーム照射した高分子材料の構造変化を、XPS の価電子帯スペクトルの変化より追跡した。構造変化の過程を予想し、仮定した構造の価電子帯スペクトルを分子軌道計算法（半経験的 MO 法）により理論的なシミュレーションを行い、実験結果とフィッティングしながら、ポリマー構造の変化を予想した。その結果、PS,PP,PE において以下のことが明らかとなった。

第1段階の変化は、イオンビーム照射において活性化された PS,PP 及び PE は、水素が脱離して炭素ラジカルの状態をとることが推察された。

PS の場合PP の場合PE の場合

第2段階の反応については、PS においては、まず、OH 基や C=O 基が生成され、照射量が増加すると COOH 基が生成されることが明らかとなった。PP 及び PE について

は、まず、OH 基が生成され、そして、照射量を増加して行くと C=O、COOH 基が生成されることが明らかとなった。

以上の結果は、XPS による官能基の生成の追跡結果と非常によい一致を示し、XPS 価電子帯スペクトルの変化と分子軌道計算法（半経験的 MO 法）による理論価電子帯スペクトルのフィッティングにより、高分子材料の表面構造変化を追跡できることが明らかとなった。

[引用文献]

- (1) L.Absrink, C.Fridh and E.Lindholm, Chem. Phys. Letter ,52, 63(1977)
- (2) L.Absrink, C.Fridh and E.Lindholm, Quantum Chemistry Program Exchange, 12,398(1980)
- (3) E. Lindholm and L. Absrink ,”Molecular Orbital and their Energies, Studied by the Semlempirical HAM Method” Springer-Verlag, Berlin (1985)
- (4) K. Endo, Y. Kaneda, M. Aida and D.P.Chong, J.Phys. Cehm. Solids, 8,1131(1995)
- (5) J.Slater, C.,Adv. Quant. Chem.,6,1(1972)
- (6) J.Delhalle, J. M. Andre, S. Delhalle J.J.Picaus, R. Caudano and J.J.Verbist, J.Chem. Phys., 60, 595 (1974)
- (7) U.Gelius and K.Siegbahn, Faraday Discuss. Chem. Soc., 54, 257(1972)
- (8) J.J.P.Strwart, J.Comp. Chem., 10, 289(1989)
- (9) K.Endo, C Inoue , Y.Kaneda M.Aida N.Kobayashi and D.P.Chong, Bull. Chem. Soc. Jpn., 68, 528(1995)
- (10)K.Endo and D.P.Chong, J. Surf. Anal.,3,618(1997)

第 4 章 表面機能化高分子材料の表層の組成変化

4-1. 緒言

イオンビーム照射した高分子材料の表面構造は、イオン種、照射条件により変化することが明らかとなった。加速電圧 150keV で Ne イオンビーム照射した PS と、加速電圧 50keV で Na イオンビーム照射（高照射量）した PS では、表面組成及び表面構造も異なる新しい表面が創製された。この違いが明らかにするためには、表層で何が起きているか、表層の元素組成、構造を明らかにすることが必要である。

この章では、イオンビームによって創製された新たな表層の深さ方向分析を行うために、ラザフォード・バックスキャタリング (RBS) による測定を行った。高分子材料を非破壊で深さ方向分析をおこなう数少ない手法のひとつとして、RBS がある。RBS の簡単な原理は第 1-4-3 節で示した。TRIM コード計算による深さ濃度分布の理論曲線と RBS 測定による実測値を比較して、イオンビーム照射により表層でどのような構造変化がおこっているかを追跡する。

また、TOF-SIMS により、表層の化学構造を解析した。TOF-SIMS の原理は第 1-4-5 節に示したが、現在、高分子材料の表面の化学構造が推定できる唯一の確立された手法であろう。本研究においては、最表層の化学結合状態の情報を得る方法として用いた。

4-2. 実験方法

4-2-1. サンプル作成

試料は細胞培養用ポリスチレン (Falcon 1500 : Becton、以下 PS) を用いた。照射条件は、以下の通り、室温で行った。

Ne⁺イオンビーム照射：加速エネルギー150keV、照射量 1×10^{15} ions/cm²

Na⁺イオンビーム照射：加速エネルギー 50keV、照射量 1×10^{17} ions/cm²

4-2-2. RBS 測定

表層の深さ方向分析は RBS で行った。装置は、RBS400 (Charles Evans Associates) を用いた。測定は室温でおこなった。1.5 MeV の He⁺ビームを用いスキャタリング角

度は168度である。

4-2-3. TOF-SIMS 測定

表層の構造解析はTOF-SIMSで行った。装置はTRIFT II（ファイ社製）を用いた。Ga イオンビームを用い加速電圧15kV, 電流2nA パルス幅13ns を1000個/sec 照射した。

4-3. RBS によるイオンビーム照射層の解析

4-3-1. Ne イオンビーム照射PSの表層解析

照射量 1×10^{15} ions/cm² 加速電圧150keV で Ne⁺イオンビームを照射したPSのRBSの結果を図4-1に示す。炭素が検出されている。他の元素は検出されなかった。RBSスペクトルの同定は、標準サンプルを用いて行った。PSの上に、銅及び金を薄く蒸着したものを標準サンプルとし、図4-2に示すように、金、銅、酸化銅による酸素の3つの元素を基準として、各元素の同定を行った。図4-1において、Neのピークは見られない。注入量を 1×10^{17} ions/cm² に増加しても、Neは検出されなかった。このことより、

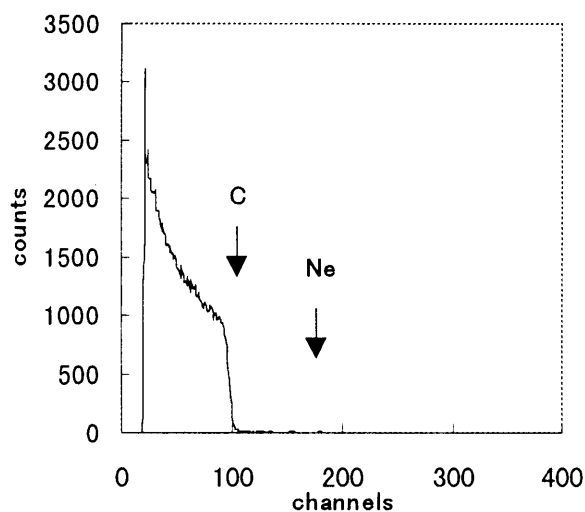


図4-1 Neイオンビーム照射PSのRBSスペクトル照射量 1×10^{15} ions/cm²

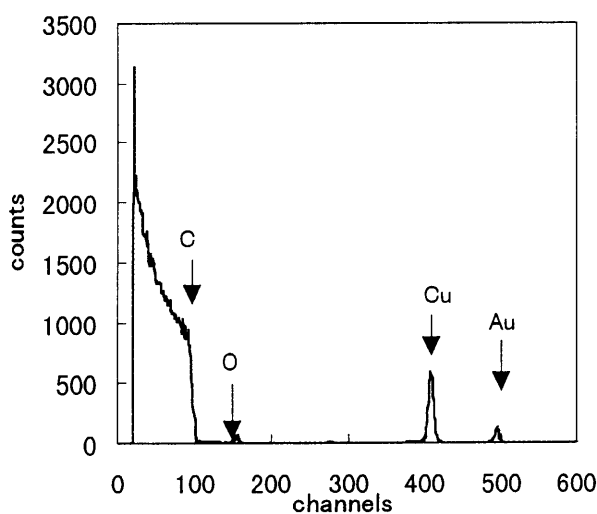


図4-2 銅及び金蒸着PSのRBSスペクトル (標準サンプル)

Ne イオンはPSに注入された後、すべて、抜け出てしまったことが明らかとなった。また、水素を含めての深さ方向解析を行った結果を図4-3に示す。注入層の表面は、水素がなく炭素だけが検出されており、PS表面が炭素化していることが明らかとなった。第2章における、XPSの結果では、表面に数%の酸素が検出されているが、RBSスペクトルより酸素は検出されなかった。このことより、Neイオンビーム照射における表面への酸素導入は、非常に浅い層であり、XPSの検出深さから考慮すると数nmであると予想される。TRIMの計算より、Neの飛呈は700nmであり、RBSによる実験結果と非常

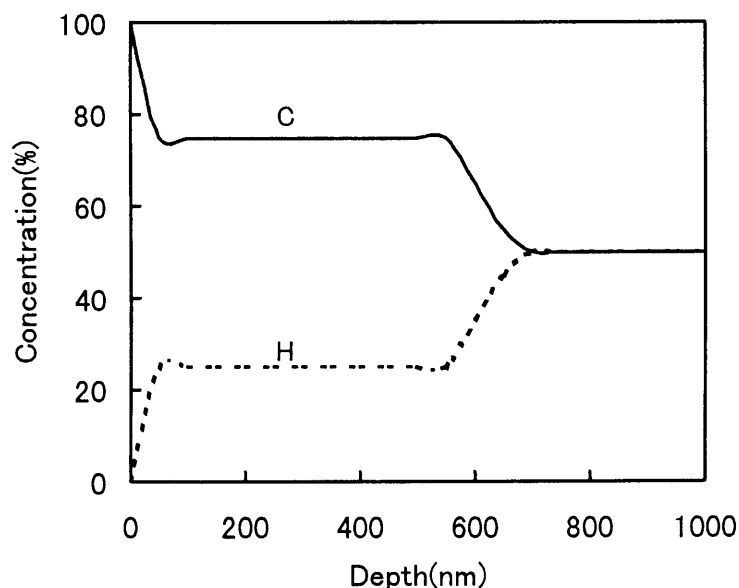


図4-3 Neイオンビーム照射PSのRBSスペクトルによる解析した深さ方向分析
(照射量: 1×10^{16} /ions/cm²)

によい一致が見られた。

照射されたイオンの基板からの脱出や表面炭素化の現象は希ガスを高分子材料に照射した場合によく見られる傾向であり[3-5]、Hnatoiwiczらの実験からも同様の現象が見られている[4]。この理由として、イオンビーム照射により、表面近傍でPS構造が分解され、水素原子が脱離してH₂やCH₄などのガスとして揮散する。それにより、結果としてカーボンリッチ（炭素化）になったと推察される。

4-3-2. Naイオンビーム照射PSの表層解析

加速電圧 50keV の条件で Na を注入した PS の RBS 測定の結果を図 4-4 に示す。注入量は 1×10^{18} ions/cm² である。C、O、Na が検出されている。照射量が増加するに伴い、注入された Na の濃度及び分布が変化していく。

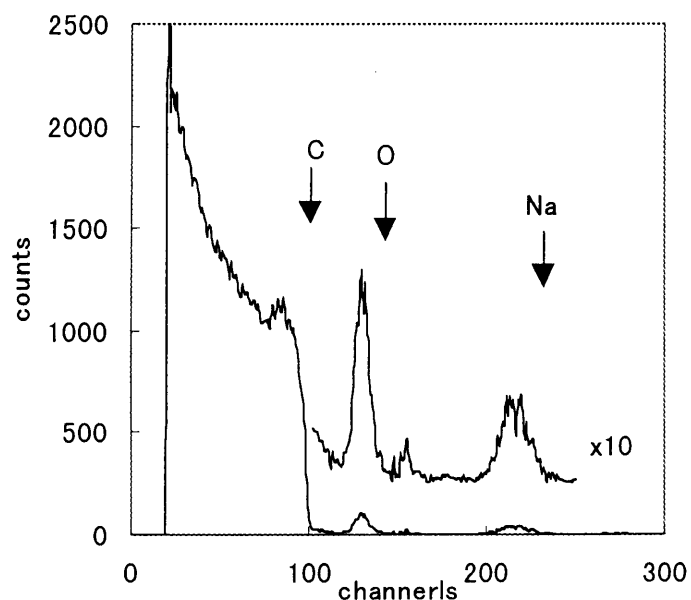


図4-4 Naイオンビーム照射PSのRBSスペクトル
照射量 1×10^{18} ions/cm²

RBS スペクトルから以下の方法で Na の深さ方向分布を求めた。結果を図 4-5 に示す。Y 軸は、元素濃度比 (Na/C) を表し、この値は Na の最大強度高さ (H_{Na}) を C の最大強度高さ (H_C) で割った値である。深さは面積密度 (*areal density*) により推定した。面積密度は飛呈図 (R_{Na}) と密度の (N) の積であらわす。面積密度は以下の式より求めた [6]。

$$N_{PS} R_{Na} = \Delta E / [\epsilon_0]_{Na}^C \text{ atoms/cm}^2 \quad \text{Eq-1}$$

R_{Na} は PS に注入された Na イオンの飛呈、 N_{ps} Na イオンビーム照射した PS の原子密度、 ΔE はスペクトルのピークシフト幅、 $[\epsilon_0]_{Na}^C$ は 阻止断面積因子

(stopping cross section factor) をあらわし, PSに注入されたNaから得られたエネルギー値と深さの変換を行う因子である。

注入量 1×10^{16} ions/cm² の場合は、Na は深さ方向に Gaussian 分布に近い場合は、Na は深さ方向に Gaussian 分布に近い分布を示している。しかし、注入量が増加するに伴い、Na は表面に濃縮されていく。注入量 1×10^{17} ions/cm² の場合は、大部分の Na が表面に濃縮されているのがわかる。TRIM による、各注入量の理論分布曲線を図 4-6 に示す。理論分布においては、注入量が増加するに伴い、注入される Na の最大濃度は変化するが、深さ方向の分布は同じである。

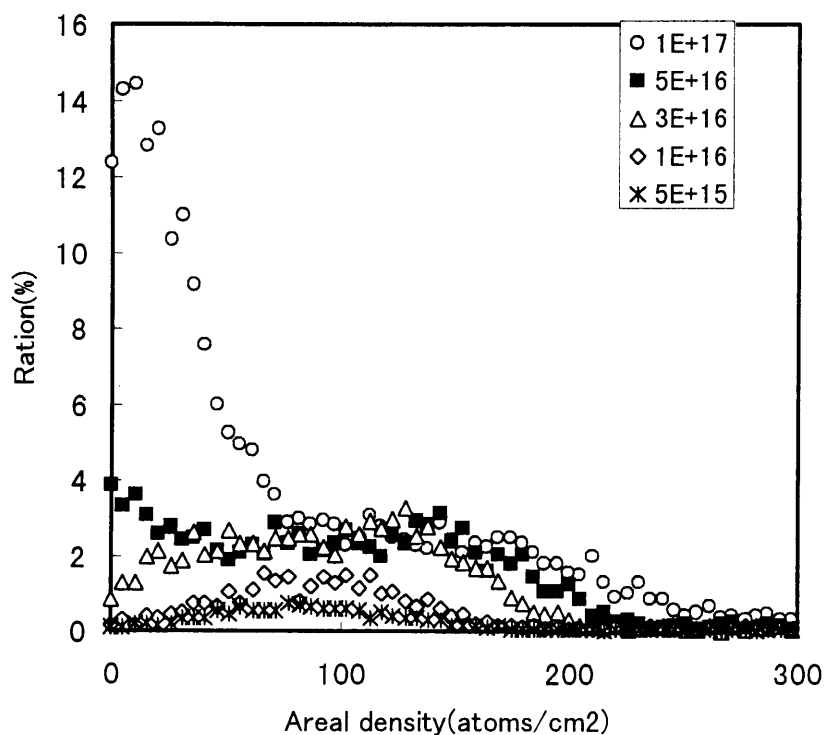


図4-5 Naイオンビーム照射PSのNa深さ方向分布

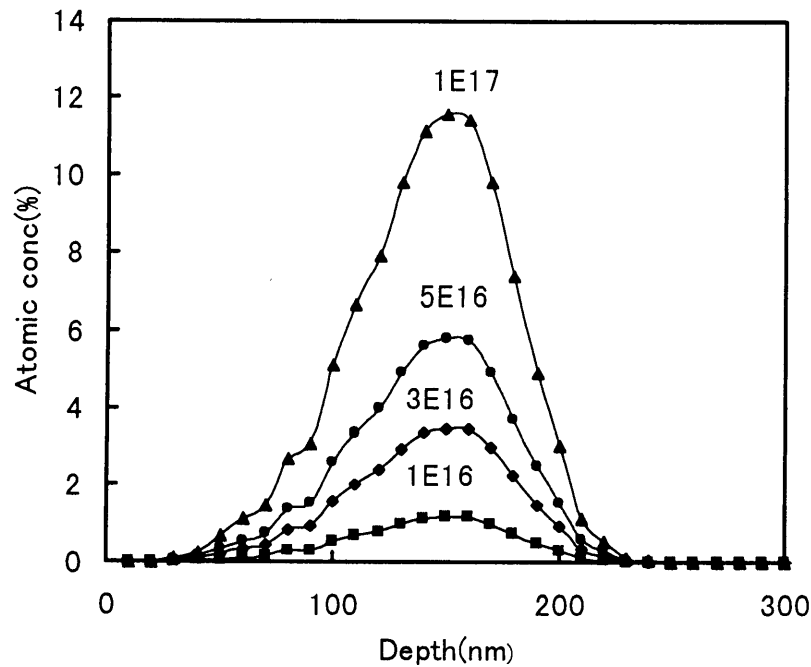


図4-6 TRIMにより計算したNaイオンビーム照射PSのNaの理論深さ方向分布曲線

各注入量各注入量に関して、RBS 測定結果と理論曲線の Na の分布について、検討を行った結果は以下の通りである。注入量が 1×10^{16} ions/cm² の場合、最大濃度深さが、理論値より浅い位置にあるが、濃度分布は TRIM と RBS 測定結果が良い一致を示す。注入量が 3×10^{16} ions/cm² になると、Na の最大濃度は増加しないが、分布巾が増加してゆき、台形状分布を示すようになり、理論曲線と傾向が異なっている。理論曲線ではイオンの分布は濃度方向に増加し、RBS による結果は、深さ方向に増加している。 5×10^{16} ions/cm² においては、 3×10^{16} ions/cm² の場合より、さらにイオン分布が深さ方向に広がり、その上表面に新たな最大濃度ピークが生じた。注入量 1×10^{17} ions/cm² の場合は、表層の最大濃度ピークがさらに増加したイオン分布になっている。表面の最大濃度ピークを考えず、表層の濃度分布のみを考えた場合、深さが TRIM の理論曲線と異なるが、それをのぞけば、理論曲線とよい一致を示している。よって、何らかの原因により、Na が表面に濃縮されていき、新たに表面に最大濃度ピークが生じることが明らかとなった。Na イオンは加速されて高分子基板中に注入されているので、そのエネルギーを失うまで、高分子材料中で動き回る。よって、Na イオンが表面に積層していくと

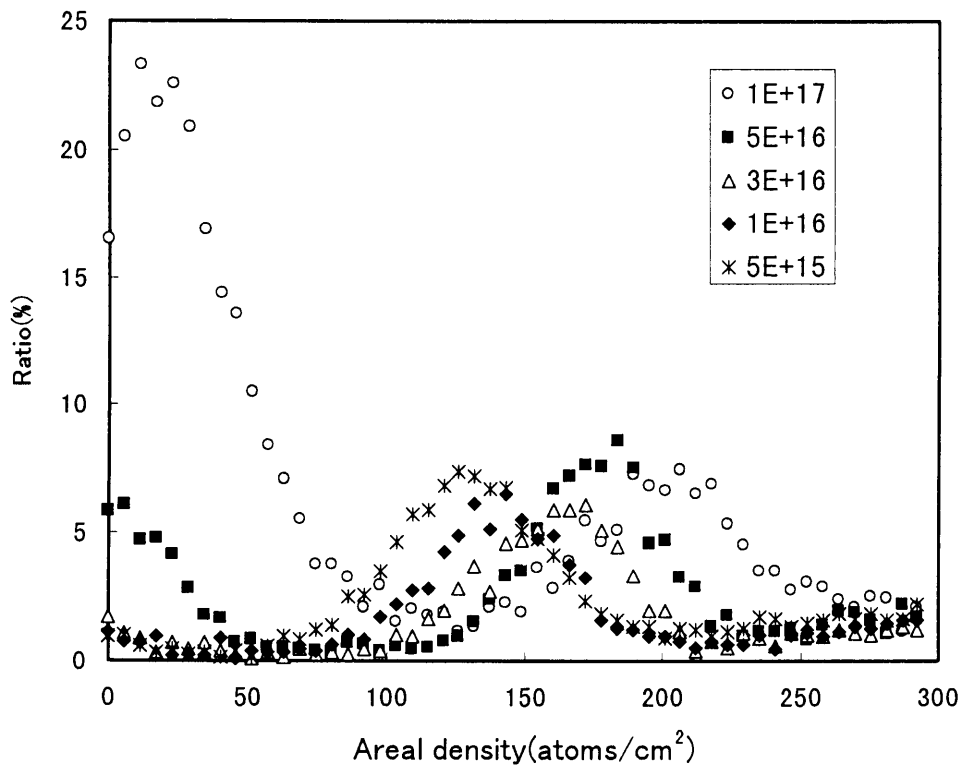


図4-7 Naイオンビーム照射PSのOイオンの深さ方向分布

は、考えにくい。この原因については、イオンビーム照射時にとりこまれた酸素の挙動にも関係があると思われるので、次に酸素の挙動について解析を行った。

酸素の深さ方向分布を図4-7に示す。Y軸は、元素濃度比 (O/C) を表し、この値は O の最大強度高さ (H_0) を C の最大強度高さ (H_c) で割った値である。X軸の深さは面積密度 ($R_0 \cdot N$)により推定した。面積密度はNaの場合と同様に、式1を用いて求めた。 O は注入層のなかで、二つの最大値を示していることが判る。更に、Naと O の関係を明らかにするために、図4-8に照射量 5×10^{15} ions/cm² から 1×10^{17} ions/cm² における、酸素とNaの濃度分布の関係を示した。深いところに分布している O は、イオンビーム照射量に関係なく、ほぼ、一定の濃度を示しているが照射量を増加していくと、飛呈に比例する値の面積密度が増加していった。一方、表面付近にある O は、Naイオンの照射量が増加していくに従い、濃度が増加して行くことが明らかとなった。

二つの最大値が生じた原因は、酸素の取り込まれ方の違いによるものと推察できる。深い所のピークは核的エネルギー損失による欠損に関連していると思われる。イオンビーム照射により注入されたNaイオンは、PS基板のなかで、核的エネルギー損失と電子的エネルギー損失によりエネルギーが失われて行く。電子的エネルギーはイオン化エネ

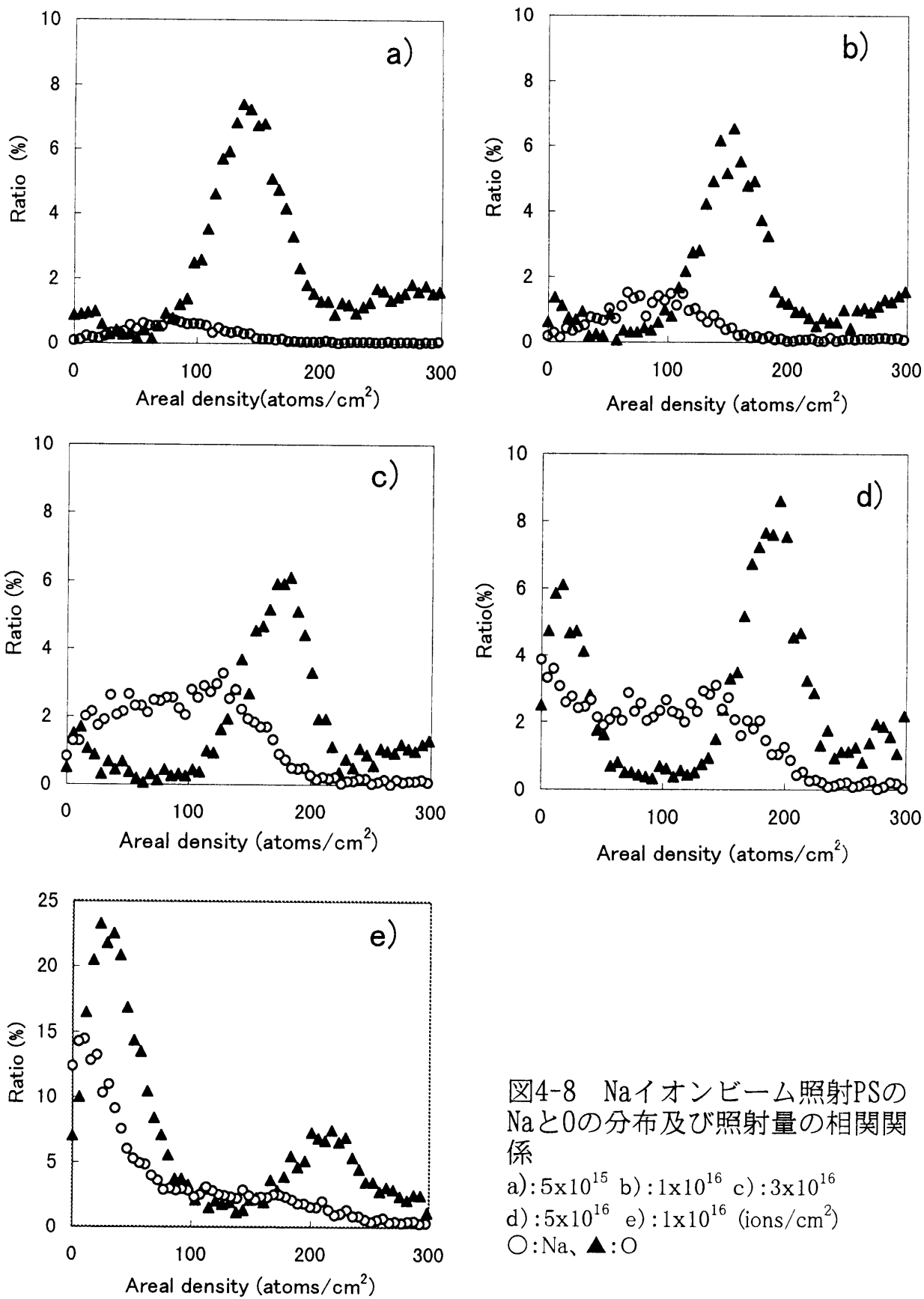


図4-8 Naイオンビーム照射PSのNaとOの分布及び照射量の相関関係

a): 5×10^{15} b): 1×10^{16} c): 3×10^{16}
d): 5×10^{16} e): 1×10^{16} (ions/cm²)
○: Na, ▲: O

ルギーであり、核的エネルギーはイオン化エネルギーの低いところで支配的である。つまり、イオン飛呈の最後の方、PS基板の深いところで、その効果が顕著に現れる〔4〕。Naイオンの注入に従い、空孔が生じOが取り込まれていき、取込まれたOはバルク中のCラジカルやダングリングボンドと反応し、材料中にとどまると考えられる。照射量が増加するに従い、最大濃度を示す面積密度が増加して行くが、面積密度は飛呈および材料の密度の積である。照射量に伴い、表層の密度は増加すると思われるので、密度の増加により、面積密度が増加し、飛呈が大きくなっている、つまり、見掛け上、深いところに移動して行ったように現れたと思われる。以上、深いところに存在する酸素は、照射量を変えても、濃度及び深さもほぼ同じところに分布しており、イオン注入の初期段階において取り込まれたと推察された。

表面にピークを持つ酸素は、電子的エネルギー損失による高分子構造の活性化に関連すると思われる。つまり、電子的エネルギー損失で表面構造が活性化して、装置内の残留酸素や、装置から取り出したときに、大気中の酸素と結合したと思われる。その結果、-COOH基、=O基や-OH基が生成したと考えられる。また、Naの照射量の増加によるOの増加は、OとNaは結合しやすいため、表面のNaの増加に伴い、Oの濃度も増加したと考えられる。

高分子材料にイオン注入した場合、酸素も同時に取り込まれている現象は、すでに報告がある〔7-9〕。重いイオンたとえば、AsイオンやIイオンをPP及びPEに注入した場合、ポリマー中への酸素の取り込みもみられる。これは、高分子材料に特異的に見られる現象である。それは、以下のように考察できる。PP,PE,PSなどの高分子材料は、金属やセラミックなどと比較すると自由体積が20%以上もあり、それ自体が酸素が透過しやすく、しかもバルク中、特に、イオンビーム照射によってアモルファス化している照射層において酸素の拡散が容易に可能である〔10〕。

Naの表層におけるイオン分布の変化について、さらに検討するために、TRIMによる飛程計算を行った。イオンビーム照射によりPSが分解しH₂やCH₄として揮発すると、PSの構造から水素が抜けて炭素化し、密度及び組成の変化が考えられる。加速電圧50keVでNaを注入したPS(モノマーユニット:C₈H₈)の条件で、密度(d)を変化させた場合のNaイオンの飛程を計算した結果を図4-10に示す。組成を炭素(C_n)に変えて同様

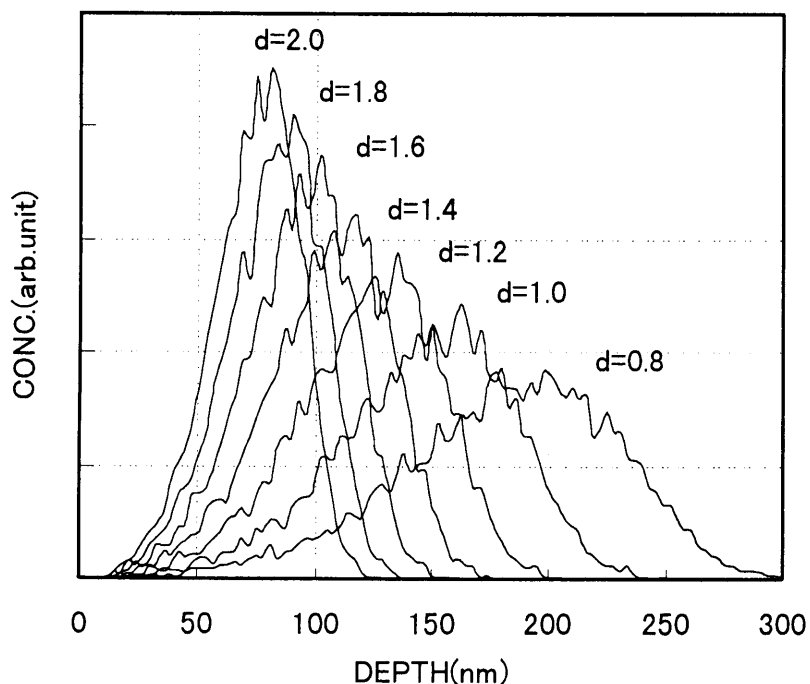


図4-10 PSの密度を変化させた場合のTRIMにより計算したNaの深さ分布理論曲線

な計算を行った。平均投影飛程に200nmの差が生じたが、同様なNaの分布が得られた。

ここで、Naの表面濃縮を、イオンビーム照射によりPSの表層がアモルファスカーボン化により密度変化が生じ、それにより飛程が短くなり、より浅いところにNaの最大濃度ピークが生じたと考える。図4-11で明らかのように、密度変化による飛程の変化は連続的である。イオンビーム照射による密度変化も深さ方向に連続的に起こると思われるので、

最大濃度の位置が表面に極端に移動するとは考えるのには無理がある。よって、密度変化によるNaの分布の変化は、表面濃縮の一因と考えられるが、他の要因についての検討も必要である。

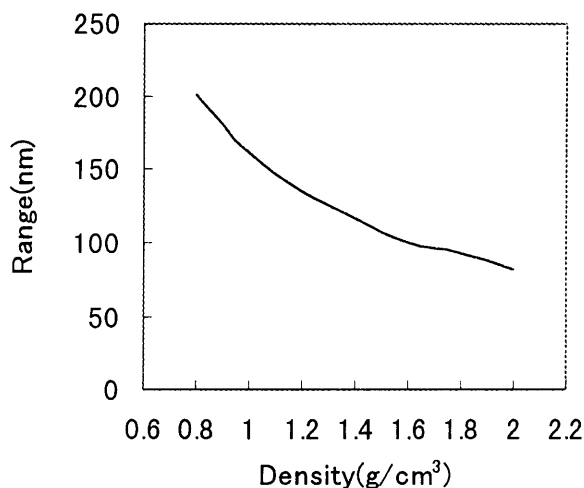


図4-11 Naの深さ分布と密度の関係

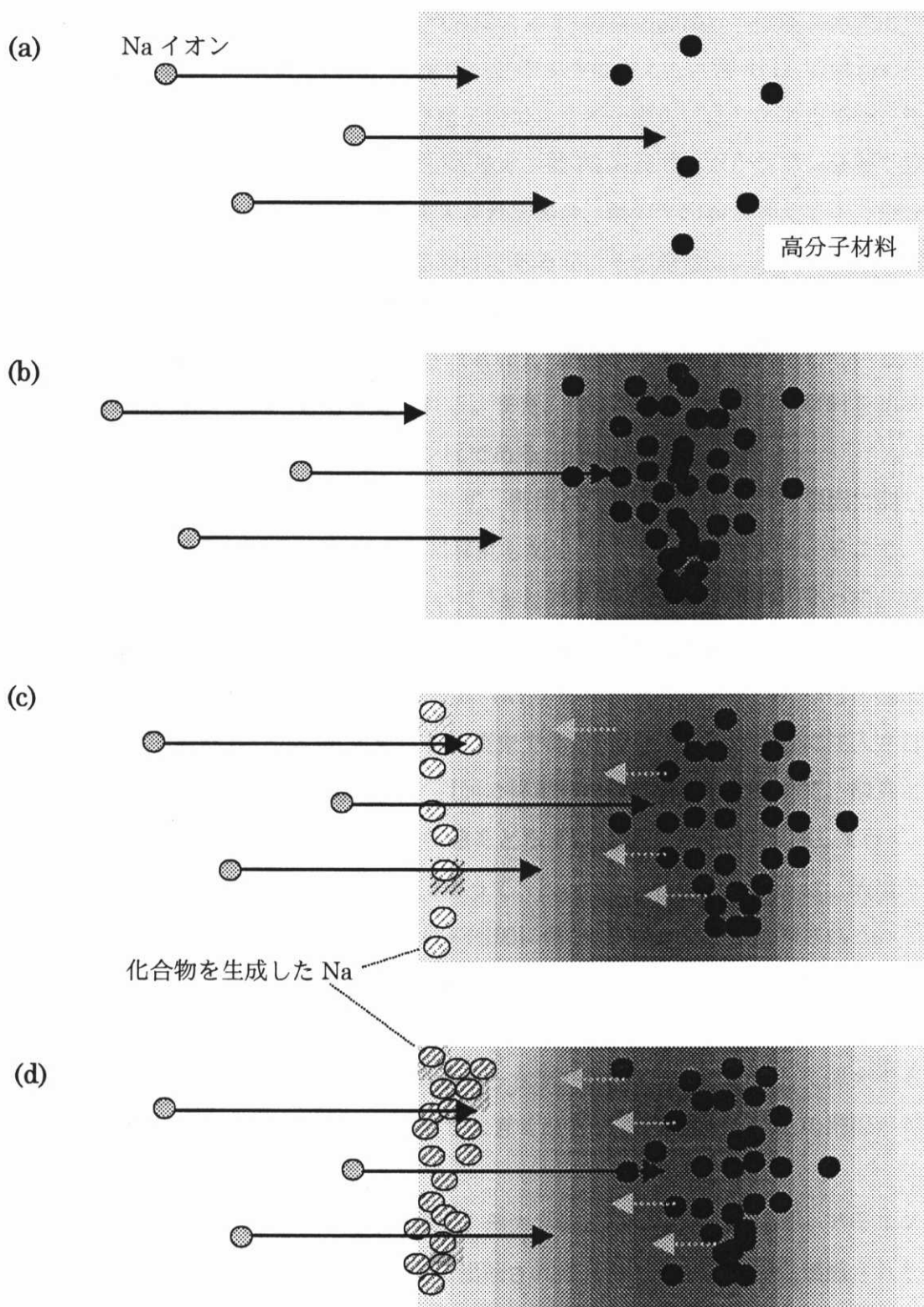


図 4-12 注入された Na イオンの表面への移動
 (a)高分子材料への Na イオンビーム照射(b)注入された Na イオンはガウス分布(c)Na が過飽和状態になり表面へ移動(d)Na は表面で化合物を生成。注入された Na イオンは表面へ移動を続行

Naの表面濃縮に関して、イオンビーム照射によるPSの構造破壊、アモルファス化や取り込まれた酸素の分布などを考え合わせて、次のように考えた。図4-12に模式図を表す。加速されたNaイオンは、核的及び電子的エネルギー損失によりエネルギーが無くなるまで、PS中を進む(a)。注入されたNaイオンはPS表層で、ガウシアン分布で分布している(b)。Naが多量にPS構造の注入された場合、熱力学的から考えても、余分の原子であるNaはどこかに追い出されるわけであるが、その場合は、イオン注入による核阻止エネルギーにより空孔が生じ、高分子構造が分解されアモルファス化されている表層の方向に移動していくことが推察される(c)。構造がアモルファス化している方が原子の拡散係数が大きいことも考えられる。また、Naイオンは、高分子材料を始めとする固体の中を非常に動きやすいイオン種である[11]。

表面にNaが多量に存在するにもかかわらず、表面への濃縮をしつづける要因に関しては、次のように考えられる。Naは表面に移動してOと出会うと結合する。そこで、化合物を生成したNaは、表面に移動していくNaと異種のものになる(c)。よって、表面において飽和状態をとらずに、注入されたNaは次々と表面に濃縮して行くと思われる(d)。このような現象は、酸化アルミニウム(Al_2O_3 の単結晶)に鉄(Fe)などの金属イオンビーム照射した系においても見られる現象である[12]。 Al_2O_3 に多量に注入されたFeイオンは、アニーリングによって、表面に移動して行く。表面において、酸素と反応し酸化物を生成するので、Feは飽和状態をとらずに、次々と表面に濃縮して行く。

以上をまとめると、イオンビーム照射によって、PS表層に注入されたNaは、表層の深さ方向にガウス分布しているが、注入量の増加に伴い、Naが表層に濃縮される。その結果として、表面にNaが出現する。Naの濃縮は次のような要因によると推察された。

- 1) イオンビーム照射により、PSの構造から水素が抜けて H_2 や CH_4 として揮発すると炭素化し、密度の変化が生じ密度が大きくなる。それにより、Naの飛程が短くなった。
- 2) 多量のNaがPS表層に存在した場合、熱力学的に平衡状態が保てず、アモルファス化した表層にNaが移動。表面に濃縮されて行く。また、表面に濃縮されたNaはOと結合し化合物を生成するので、Naの濃度が飽和状態とならず、次々と表面に移動して行く。

4-3-3. PP 及び PE への Na イオンビーム照射

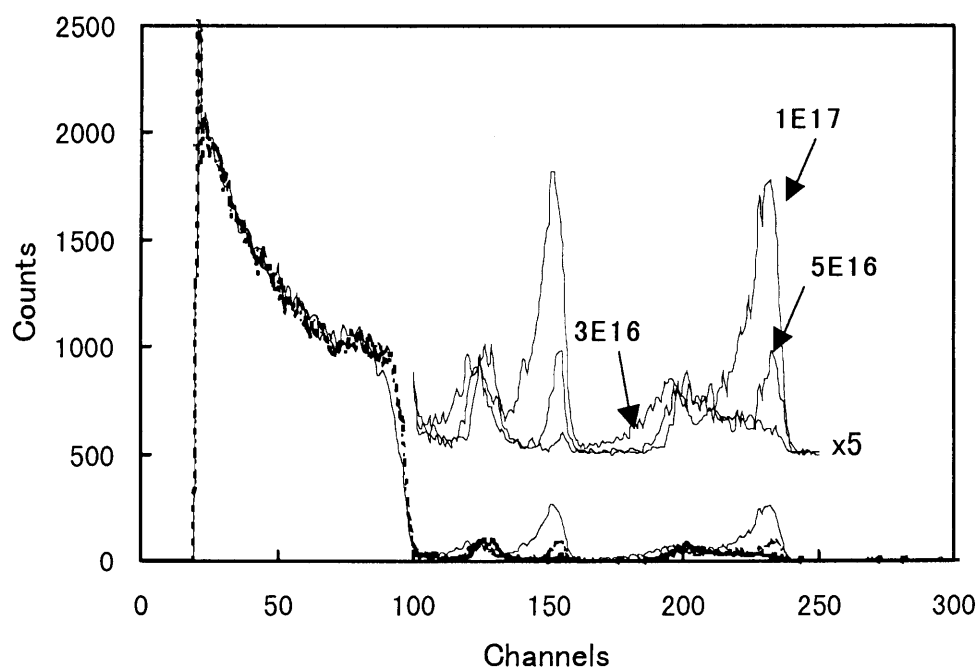


図4-13 Naイオンビーム照射PPのRBSスペクトル
加速電圧: 50keV

PS に Na イオンビーム照射を多量に照射した場合、注入された Na が、表面に濃縮される現象が明らかとなった。これは、PS に特有の現象か、また、他の高分子材料においても、起こる現象なのか明らかにするために、PP 及び PE に、Na イオンビーム照射を行った。

PP の RBS 測定の結果を図 4-13 に示す。PS の場合と同様に、照射量が増加するに従い Na が表面に濃縮する傾向があることがわかる。イオンビーム照射に伴い、酸素の導入もみられ、PS と同様の傾向を示すことが明らかとなった。PE も PP と同様の結果を示した。

次に、PS,PP,PE において、照射量 1×10^{17} ions/cm² の RBS 測定の結果を図 4-14 に示す。酸素と Na の分布を拡大して示した。Na の分布に違いが現れている。表面の最大濃度ピークに関しては、立ち上がりやピーク形状に大きな違いは見られず、Na 分布に大きな差は見られない。しかし、深い部分の分布に関して、PE の場合、明らかに新たなピークが存在している。PP の場合も、ピークは存在するが、PE ほど顕著ではなく、PS の場合は、なだらかな分布になっている。表層部は、イオンビーム照射による照射損傷により、アモルファス化及び炭素化され、PP,PE,PS の構造の違いはほとんどないと思われる。しかし、より深い部分はイオンビーム照射による損傷の影響も少なくなり、各高分子の構造の違いが生じてくるので、Na の分布の違いが生じるとと思われる。

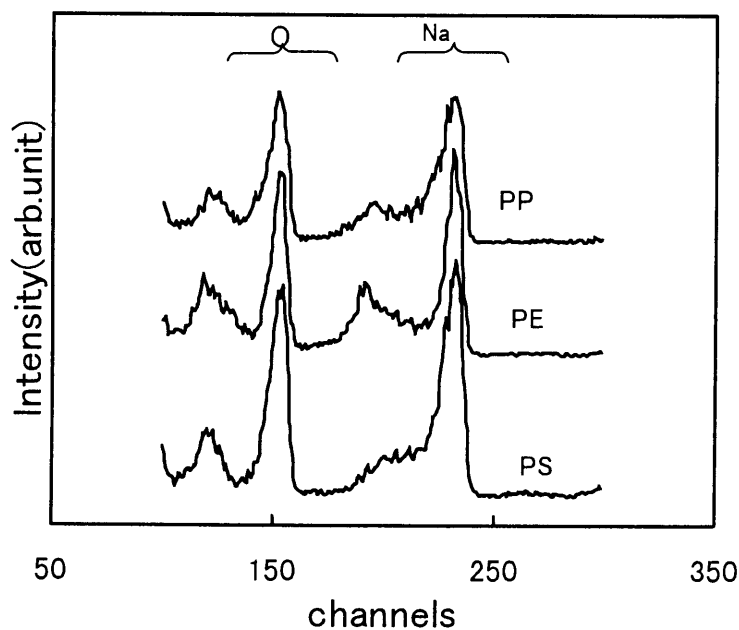


図4-14 Naイオンビーム照射PP,PE,及びPSの RBSスペクトル

照射量: 1×10^{17} ions/cm² 加速電圧50keV.

4-4. TOF-SIMS による表層解析

4-4-1. TOF-SIMS による PS の解析

TOF-SIMS による高分子材料の表層解析は、現在の測定手法の中で、最も確立された手法である。加速電圧、イオン種、照射量を変えてイオンビーム照射された高分子材料は表層でどのような状態構造・組成を示し、その結果、表面構造にどのように影響を与えるか明らかにすることは、イオンビーム照射を高分子の材料設計の手法として確立する上で、非常に重要である。本研究においては、構造が分かっている PS が、イオンビーム照射によりどのように構造が変化していくかということを示すことを明らかにしていく。

まず、未照射の PS の TOF-SIMS のデータを図 4-15(a)に示す。PS に Ga イオンを当てることによって検出されたフラグメントの分子量が示されている。

質量数は、以下に示すように PS 基本分子構造に関連したフラグメントが観察された

C_2H_3 (27amu), C_3H_3 (39amu), C_5H_3 (63amu), C_7H_7 (91amu), C_8H_7 (103amu),
 C_9H_7 (115amu), $C_{10}H_8$ (128amu), $C_{12}H_8$ (152amu), $C_{13}H_9$ (165amu),
 $C_{14}H_{10}$ (178amu), $C_{15}H_{13}$ (193amu)

PS についてはデータベースがあり[13-14]、どの分子量のフラグメントが検出され、それが何に由来するか示されている。第 2 章において、イオンビーム照射高分子材料の構造解析に用いた XPS は、注目原子に隣接したミクロな化学結合情報が得られるのに対し、TOF-SIMS では、フラグメントピーク、オリゴマーピークなどの解析により、基本分子構造や分子量に関する情報が得られる。

TOF-SIMS の場合は、最表層 50nm の情報が得られる。金属材料等の場合において、深さ方向分析を行う場合は、別のイオン銃でスパッタリングしながら測定を行うが、高分子材料の場合はその手法を使えない。もう少し深い場所の情報を得るために、Ga イオンを 1 時間照射し続け、その後測定を行った。そのため、Ga イオンを 1 時間照射続けることによる PS 構造の変化がないか確認するために、まず、未照射の PS において、1 時間照射前後によるスペクトルの変化を解析した。Ga イオンの連続 1 時間照射により、おおよそ数百 Å の深さの情報が得られると推測される。結果を図 4-15(b)に示す。この

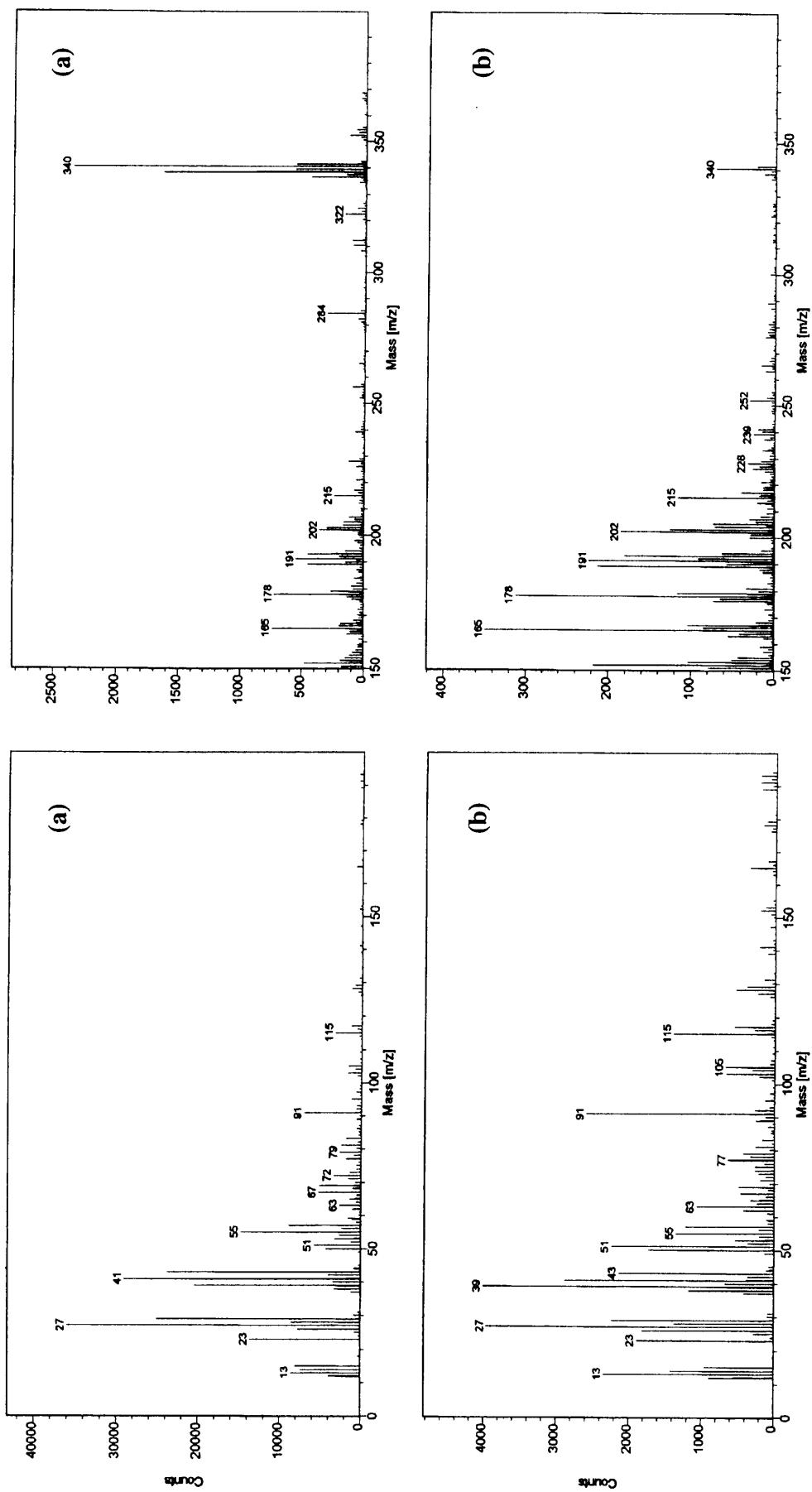
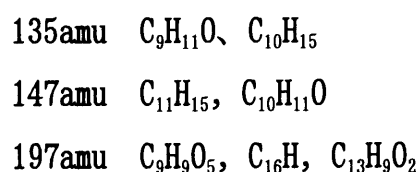


図4-15 TOF-SIMSによるPSの質量スペクトル (a) 及びGaイオン1時間照射後 (b)

結果より、Ga イオン連続照射によって、PS 自体の構造変化が認められなかった。そこで、最表面の情報と表層の情報をこの手法によって、追跡することに決定した。

4-4-2. Ne イオンビーム照射 PS の構造変化

図 4-16(a)に加速電圧 150keV 照射量 1×10^{15} ions/cm² で Ne イオンビーム照射した PS 表面の TOF-SIMS の測定結果を示す。比較として、(b)に未照射 PS の結果も示した。ベンゼン環由来ピーク 115、158、141、152、178amu の強度が小さくなっている。よって、Ne イオンビーム照射により、PS 表面は、PS 構造におけるベンゼン環由来の構造が少なくなっていることが明らかとなった。また、未照射 PS からは検出されなかった質量数 135, 147, 197 のピークが新たに現れている。この質量数から構造を推察すると、以下のようなになる。



本来、PS の主鎖は、エチレン構造のため C_nH_{2n} のフラグメントが得られるはずであるが、考えられる構造のいずれも、水素が少ない。また、酸素化合物も見られる。このことより、イオンビーム照射により、PS から水素が脱離した構造や酸素が結合した構造が推察できる。これは、XPS や RBS の結果より、酸素の結合、水素の脱出による表面構造の炭素化及びベンゼン環構造の破壊などが明らかになっており、これらの結果と非常によい関連が見られる。Ne イオンビーム照射した PS に関しては、表面の質量ピーク及び 1 時間照射後の質量ピークに顕著な差は見られなかった。

4-4-3. Na イオンビーム照射 PS の構造変化

図 4-17 に加速電圧 50keV、照射量 1×10^{17} ions/cm² で Na イオンビーム照射した PS の TOF-SIMS による測定結果を示す。この情報は、およそ表面数十Åの結果である。比較として、未照射 PS(b)と Ne イオンビーム照射 PS(c)の結果を示す。全体の情報を見る

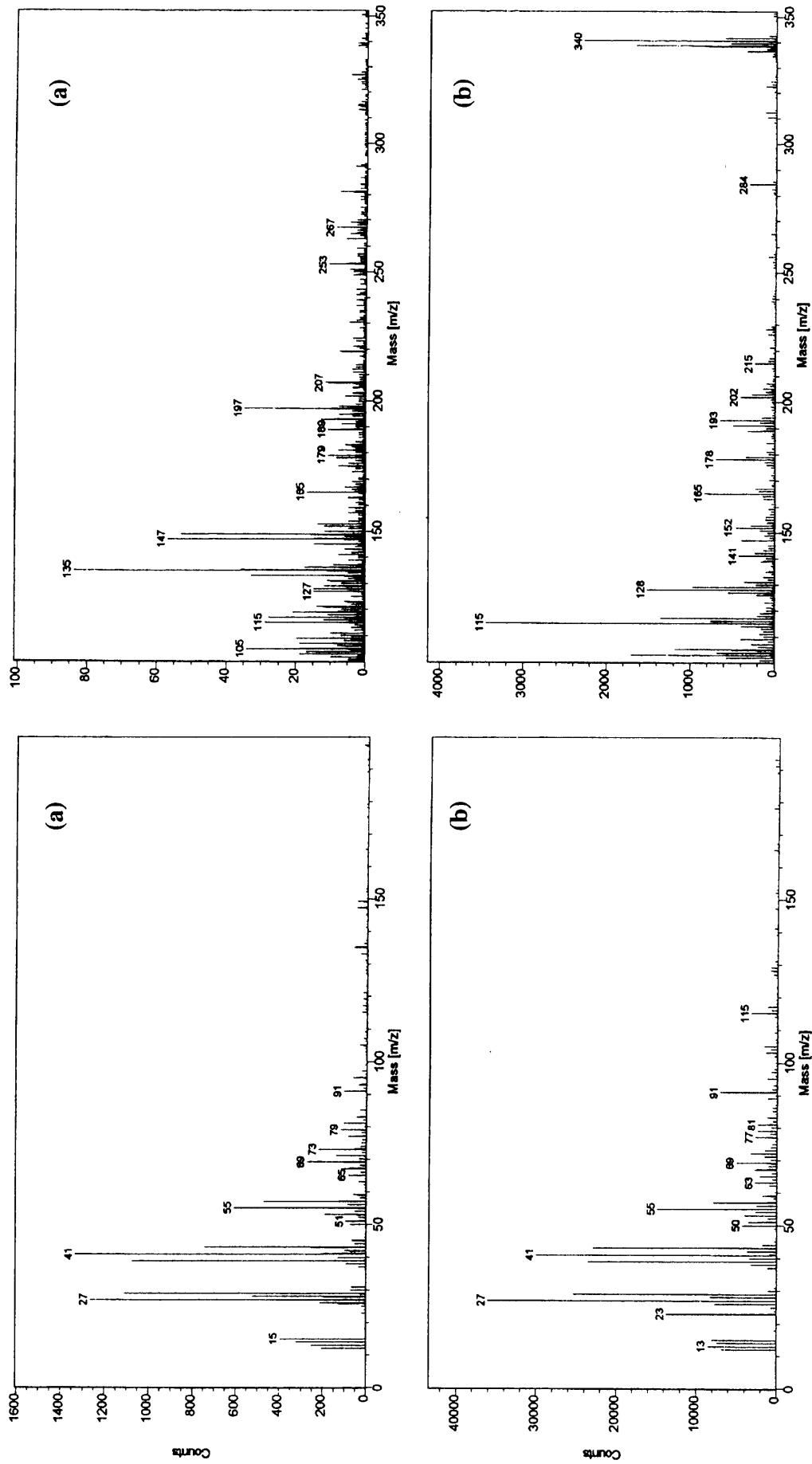


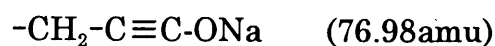
図4-16 Neイオンビーム照射PSの質量スペクトル(a)及び未照射PS(b)

ために、横軸の質量数を大きくとってあるので、細かい質量ピークなどの解析はできないが、これで分かることは、まず、表面に Na(23amu)が検出されることである。これは、XPS の結果とよく一致する。次に、Ne 照射の場合より、Na イオンビーム照射の方が、PS 構造の分解が少ないことである。Ne イオンビーム照射 PS は、前項でも述べたように新たな質量ピーク 135 amu, 147 amu, 197 amu が現れているのに対し、Na イオンビーム照射 PS は、PS 構造由来の基本質量ピーク 91 amu, 105 amu, 115 amu, 128 amu, 165 amu が現れている。これにより、Na イオンビーム照射の場合は、主鎖の高分子鎖の切断などが主に生じていると推察できる。さらに詳しくスペクトルを見るために、質量数の分布を細かく表した結果を図 4-18(a)に示す。Na イオンビーム照射によって新たに、61.97amu, 62.98amu, 76.98amu, 78.97amu の質量ピークがあらわれた。特に、以下のような新たな構造が考えられる。



よって、イオン注入された Na は、O と結合した状態で存在していることが明らかとなった。

次に、Ga イオン 1 時間照射後の結果を図 4-18(b)に示す。新たに、76.98amu, 78.97amu の質量ピークが現れている。特に、以下のような新たな構造が考えられる。また、62.98amu の強度も大きくなっている。表面には 2Na (46amu)も検出された。以上の結果をまとめると、表面においては、ONa₂のような構造で存在しており、表層においては、C₂ONa、C₃H₁ONa、C₃H₂ONa のような構造でいることが推察された。



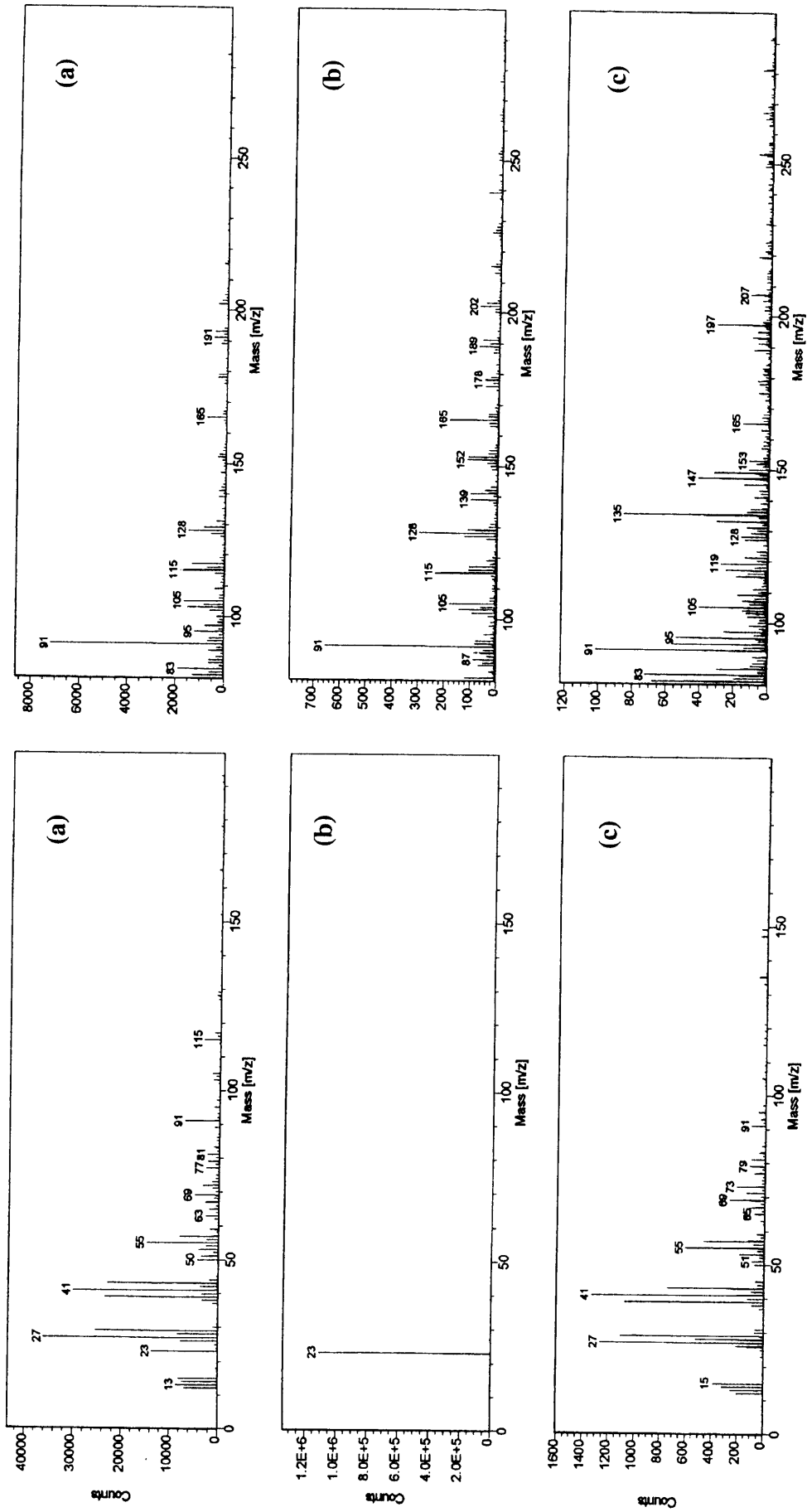


図4-17 TOF-SIMSによる質量スペクトル未照射PS (a)、Na⁺イオンビーム照射PS (b) 及びNe⁺イオンビーム照射PS (c)

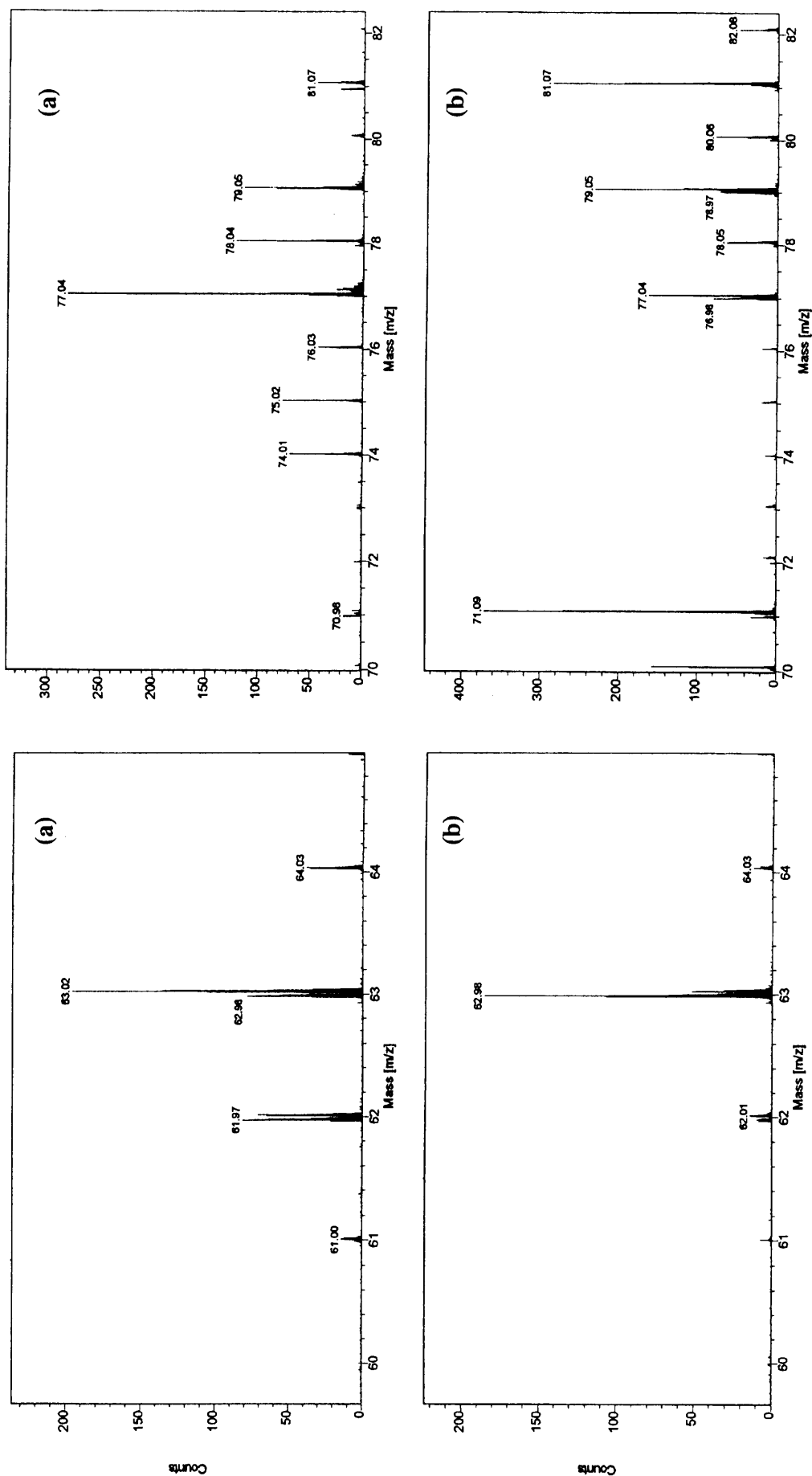


図4-18 Naイオンビーム照射PSの質量スペクトル(a)及びGaイオン1時間照射後(b)

4-5. イオンビーム照射による高分子材料の表層構造変化

RBS と TOF-SIMS の解析結果により、イオンビーム照射により、高分子材料表面・表層に構造変化が現れることが明らかとなった。希ガスである Ne イオンとアルカリ金属である Na イオンによって、照射効果に違いが現れた。

4-5-1. Ne イオンビーム照射高分子材料

Ne イオンビーム照射により、PS 表面の構造が分解し、主鎖の切断や側鎖のベンゼン環構造の破壊、ベンゼン環構造の離脱が起こる。その結果、 H_2 や CH_4 などの揮発性のガスが生成し揮発していき、それにより、PS 構造から水素が抜け出し、結果としてカーボンリッチ（炭素化）になることが推察された。また、照射された Ne は PS から完全に抜けていることが RBS の結果より明らかとなった。また、TOF-SIMS の結果よりベンゼン環構造の破壊や酸素と結合した構造のフラグメントを表す新たな質量ピークが検出された。2章における XPS の結果を考慮すると、Ne イオンビーム照射により、PS 表面・表層のアモルファスカーボン化及び酸素との結合による新たな構造の生成が明らかになった。

4-5-2. Na イオンビーム照射高分子材料

RBS の結果より、Na イオンビーム照射により、Na が PS に注入され、その分布は、照射量が増加するに従い、表面に濃縮する事が明らかとなった。この現象は、PP 及び PE においても見られた。また、TOF-SIMS の結果より、Na イオンビーム照射においては、Ne イオンビーム照射よりも PS 構造の分解は少なく、Na イオンが注入された後も、PS 構造が残っていることが明らかとなった。また、Na は、O と結合した状態で存在していることが明らかとなった。

2章における XPS 及び FT-IR の結果及び、RBS, TOF-SIMS の結果より、Na イオンビーム照射により、PS 表面および表層に $COONa$ 基の生成、及び、Na 炭酸塩に類似した構造が生成していることが推察された。

[引用文献]

- 1) L.Calgano, G.Compagnini and G.Foti, Nucl.Instr.and Meth.,B65,413(1992)
- 2) V.Hnатовicz, J.Kvitek,V.Svorcik and V.Rybka, Appl.Phys., A58,349(1994)
- 3) V.N.Popok, V.B. Odzhaev, I.P.Kozlov, I.I. Azarko, I.A.Krarpovich and D.V.Sviridov, Nucl.Instr.and Meth.,B129,60(1997)
- 4) Wei-kan Chu, J.W.Mayer and M.A.Nicolet, "Backscattering spectrometry Academic Press,1978
- 5) A.Chapino, Nucl.Instr.and Meth.,B32,111(1988)
- 6) A.J.Dann, M.R.Fahly,Ch. Jeynes, M.R.Willis, J.Phys., D19, L217(1986)
140,27(1993)
- 7) V.Svprcok, V.Rybka, R.Endrst, V.Hmatpwica and J.Kvitek, J.Electrochem.Soc.,
- 8) E.H.Lee, Nucl.Instr.and Meth.,B151,29(1999)
- 9) 三木哲郎、第9回高分子表面研究会研究発表会要旨 (1999)
- 10) T.Kobayashi and T.Terai, Nucl.Instr.and Meth., B148,1059(1999)
- 11) K-M. Wang, F.Lu, M-Q. Meng, M-B. Huang, B.Wu W.Li, X-D. Liu and J-T. Liu
J.Vac.Sci.Technol., A16,3076(1998)
- 12) D.Briggs, A.Brwon and J.C.Vickerman," Handbook of Static Secontary Ion Mass Spectrometry", Jhon Wiley & Sons(1989)
- 13) J.G.Newman, B.A.Carlson,R.S.Michael, J.F.Moulder and T.A.Hohlt, "Static SIMS Handbook of Poymed Analysis", Perkin-Elmer Corp.(1991)

第 5 章 イオンビーム照射した高分子材料の表面特性

5-1. 緒言

高分子材料表面にイオンビーム照射を行った結果、表面への新たな官能基の導入や炭素化・アモルファス化が生じ、新たな改質層が創製されることが明らかとなった。それに伴い表面はどのような特性が付与されたのかを追跡を行った。物理的表面特性として水に対する接触角及び表面電位、生物的表面特性として細胞接着性の評価を行った。

接触角は固体の表面張力と液体の表面張力に依存する現象値であり、液体により固体がぬれる現象の尺度とされている。ぬれは材料表面と液体の相互作用であり、ぬれ性が良いということは材料、つまり固体の表面張力が小さいことを意味する。つまり、材料と液体の界面自由エネルギーが極小になり、界面が最も安定な状態となる。一般に高分子材料はぬれ性の悪い（接触角の大きい）物質が大半を占めており、コーティング性や接着性等において、ぬれ性の改善は常に重要な課題である。

表面電位は、材料表面の吸着に関する情報を与える物理学的特性である。材料表面の物性測定や表面処理効果の評価、あるいは吸着や化学反応等による表面の物性変化のような固-液界面が重要である固体材料の開発をはじめ、新素材、洗浄、化粧品、食品、繊維等あらゆる分野において、高分子材料の表面機能化を考える上で、表面電位は重要な因子となっている。

上記のような物理学的表面特性の変化を追跡する一方で、実際の応用面への特性として、生体適合性と言う一つの特性に注目する。抗血栓性や細胞適合性などを有する生体材料の開発を目的とし、イオンビーム照射によるシリコン及びセグメント化ポリウレタン(SPU)にイオンビーム照射することがこれまでに報告されている[1]。シリコンに種々のイオンを 150keV で照射すると血小板の粘着が減ることが示された。また、SPUには細胞接着性が見られないが、イオンビーム照射により細胞接着性が生じた。また、腫瘍細胞である HeLa 細胞の粘着性を示す酸素プラズマ処理 PS にイオンビーム照射することにより、細胞の粘着が抑制された。

このように高分子材料表面にイオンビーム照射すると、細胞との相互作用が変化することが現象として認められた。しかしながら、その機構については、未解明である。イオンビーム照射による高分子材料表面の機能化を工業的に実用化し、さらに研究の発展性を考えた場合、生物学的表面特性としての細胞接着性と物理学的特性の関係、及び、表面構造との関係を明らかにすることは、幅広い分野への応用と言う観点からも必要で

あり、さらに、イオンビーム照射による高分子表面の機能制御という大きな可能性に結びつく。

5-2. 実験

5-2-1. 試料作成

試料は試料は細胞培養用ポリスチレン (FALCON :1008、BECTON, Corning, 以下 PS と略す) ポリエチレンフィルム (ハイブロン, SMK25:三井化学, 以下 PE と略す)、ポリプロピレンフィルム (トレファン:東レ, 以下 PP と略す) を用いた。He⁺、Ne⁺、イオンビーム照射は RIKEN 200kV 低電流イオン注入装置を用いた。イオンの加速エネルギーは 150keV、注入量は $1 \times 10^{12} \sim 1 \times 10^{16}$ ions/cm²、イオンビーム電流密度は $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に設定した。注入基板温度は室温であった。細胞接着評価には PS に関してはシャーレ内面にメッシュを装着し、パターン化注入を行った。PP, PE に関しては、3 cm x 4 cm にカットしたフィルムにメッシュを装着し、パターン化を行った。ゼータ電位測定、接触角測定用には、3 cm x 4 cm にカットした試料内に 1 cm x 2 cm の長方形マスクを装着し、その内側部のゼータ電位を測定した。

5-2-2. 接触角測定

純水に対する接触角測定は接触角測定計 (画面処理式 CA-X 型:協和界面化学 (株)) を用い、液滴法で行った。

針先から液体サンプルを押し出して固体サンプルに触れさせると、固体上に液体が移り、液滴が作られる。この時、液体は自らの持つ表面張力により丸くなり、球の一部となる。ここで大きな液滴は、その自重により重力の影響を受けて、つぶれた形になってしまうことなので、重力の影響を無視できる液滴大きさに測定す

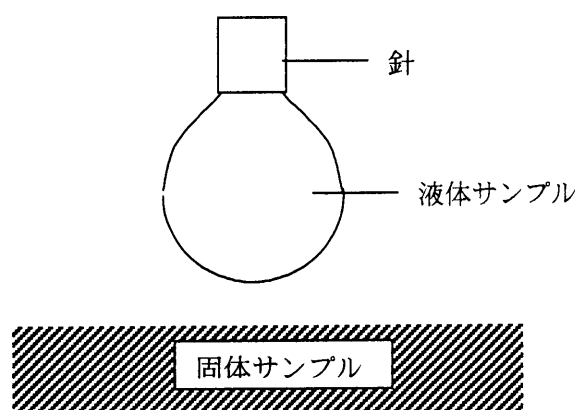
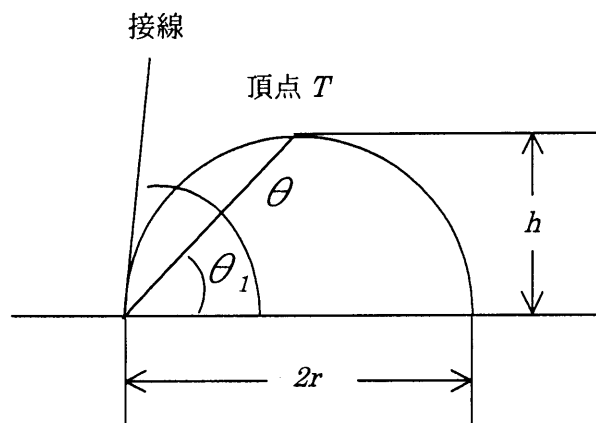


図 5-1 接触角測定法

ることにより、表面張力の作用だけの接触角を求めることが可能となる。CA-X型の測定装置では、作った液滴を CCD カメラによりモニターし、左端、右端、頂点の座標を決めることで、液滴の直径 ($2r$) と高さ (h) が求まる。これから次式により接触角 θ を算出した。



$$\tan \theta_1 = h/r \quad \Rightarrow \quad \theta_1 = \tan^{-1}(h/r)$$

図 5-2 接触角算出法

蒸留水 $10\mu\text{l}$ を静かにサンプルの上に置き、5 点で測定を行い、その平均値をデータとした。

5-2-3. 原子間力顕微鏡

接触角は、材料表面の粗さによって影響を受ける。接触角 90 度を境にして、表面が粗くなると親水性はより親水性を示し接触角は小さくなる。また、疎水性はより疎水性を示し接触角は大きくなる(REF)。よって、原子間力顕微鏡(AFM)を用いてイオンビーム照射した高分子材料の表面観察を行った。装置は Nano Scope IIIa D3000 型 (Digital Instruments 社) を用い、タッピングモードにより観察した。

5-2-4. ゼータ電位測定

5-2-4-1. 測定原理

溶液中に分散しているコロイド粒子は、イオンの吸着によって電氣的に正または負に帯電している。そのため、その周囲を粒子と反対符号のイオンからなる固定層に取り囲まれている。さらにその外側に拡散イオン層があり、界面電気二重層を形成している。その外側には、陽イオン、陰イオンのバランスのとれた溶液が大部分を占めている。ゼ

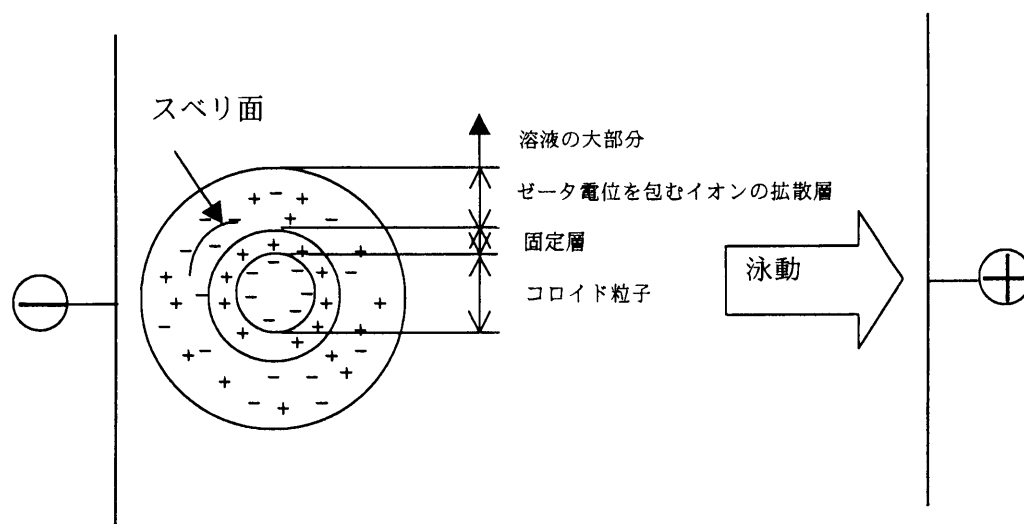


図 5-3 ゼータ電位

ータ電位とは、固定層と拡散層の境界点に近い滑り面での電位のことを指す。このような系に外から電場をかけると、荷電粒子はその符号と反対の電極方向に泳動する。この泳動速度と加電場の強さと流体力学的な効果（溶媒の粘度、誘電率などに関する）を考慮に入れて、ゼータ電位を計算することができる [2]。

コロイド粒子の帯電は、粒子を互いに反発させている。つまり、ゼータ電位が高くなればなるほど、帯電量は大きく、より強く反発し、コロイド分散系の安定性はより高くなる。逆に、ゼータ電位がゼロに近づくとつれ帯電は緩和され、凝集しやすくなる。これらの現象は、分散媒の pH 値を変えることによって生じることから pH 値を変えて測定することにより、等電点を求めることができる。

従来の電気泳動散乱法では、溶液中に分散させた粒子表面のゼータ電位のみ測定が

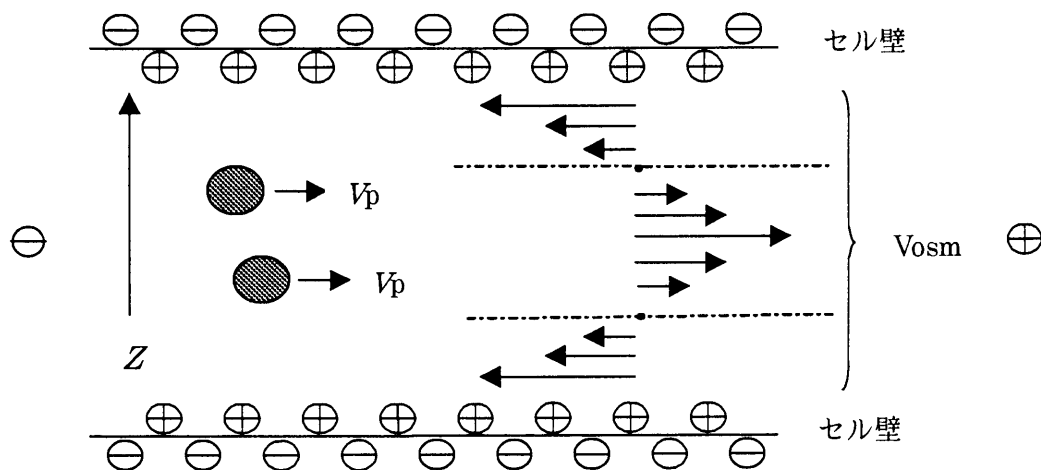


図 5-4 電気浸透流の効果

可能であったが、分散させた粒子だけでなく、平面の表面電位も同様の理論で測定することが可能になってきた[3]。平板試料用石英セルユニットを用い、板状もしくはシート状サンプルの表面の電位によって、接する液体（モニター粒子）に生じる電気浸透流を利用して、サンプル表面のゼータ電位の測定を行う方法である。図5-4に示すように、石英セルの表面は中性付近では、マイナスに荷電されている。このことでプラス荷電のイオンや粒子がセル壁面付近に集まり、電場を掛けるとこれらのイオンにより壁面付近でマイナス電極側への流れが生じ、その流れを補正するためにセル中心部で逆方向の流れが生じる。この流れを電気浸透流と呼ぶ。観測される粒子の見かけの電気泳動には、粒子の真の泳動にこの電気浸透による放射線状の流れが加算される。セル上下の荷電が異なる場合、電気浸透流は非対称になる。電気浸透流がセル中でいかに分布を持つかは、森、岡本の式[4]により流体力学的に解析されている。

$$U_{obs}(X,Z) = U_0 + \Delta U_0(z/b) - U_0 \times 1 / \left\{ (2/3) - 4/k \sum (\tanh \gamma_n K) / \gamma_n^5 \right\} \times \left[1 - (z/b)^2 - 4 \sum \left\{ (-1)^n \cosh \gamma_n K(x/a) / \gamma_n^3 \cosh \gamma_n k \right\} \times \cosh \gamma_n(z/b) \right] + U_p$$

X, Z : X 軸、 Z 軸のセル中心からの距離

$U_{obs}(X,Z)$: セル中の位置 (X,Z) における見かけの移動度

U_p : 粒子の真の移動度、

U_0 : セルの上下壁面における平均移動度

ΔU_0 : セルの上下壁面における移動度の差

$k=a/b$: $2a$ と $2b$ は電気泳動セル断面の横と縦の長さ、ただし $a>b$

$$\gamma_n = (2n+1) \pi/2$$

平板サンプル用セルは図5-5に示すようなセルを用いて測定を行った。この構造は、箱状の石英セルの下面にサンプルを密着させ、セル内にモニター粒子溶液を注入する構造になっている。セルの深さ方向の各レベルでモニター粒子の電気泳動測定を行い、得られた電気浸透プロファイルと森、岡本の式から固体表面の電気泳動速度を求め、表面移動度を算出した。

5-2-4-2.測定方法

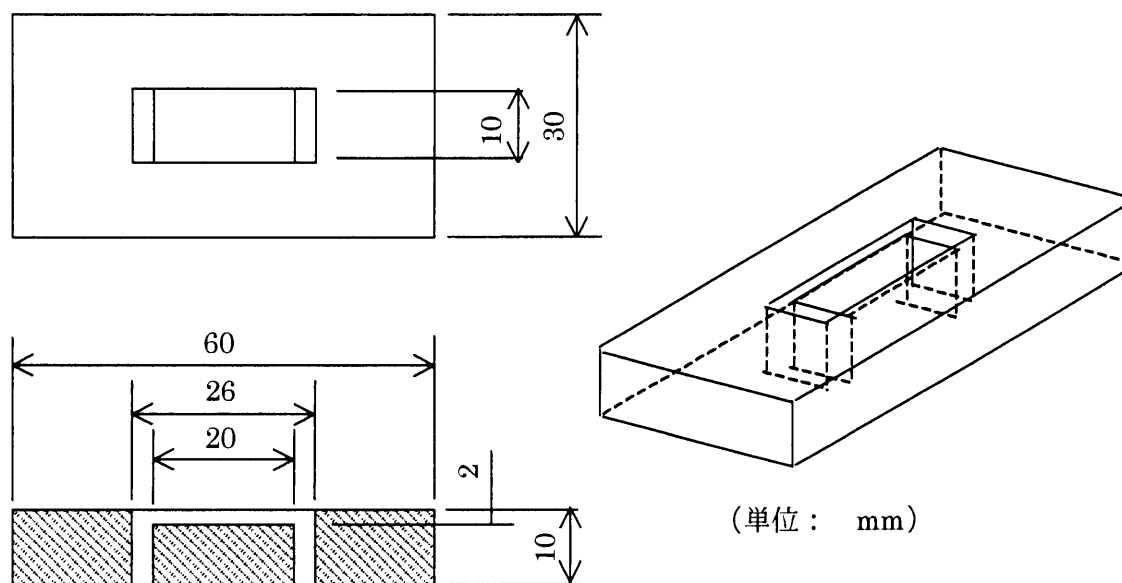


Fig. 5-5 平板サンプル用セル

ゼータ電位測定は電気泳動光散乱装置(ELS-600：大塚電子(株))に平板試料用石英セルを用い、リン酸緩衝液(pH7.2、イオン強度0.12)、25°Cで行った。電圧100Vの条件下でポリスチレンラテックス(粒径：520nm)をヒドロキシプロピルセルロース(HPC:Mw=300,000,SCIENTIFIC POLYMER PRODUCTS社製)でコーティングして10mM-NaCl溶液に分散させたものをモニター粒子として用い、1サンプルにつき2～3回の測定を行った。

5-2-5.細胞接着性評価

15～20分間紫外線照射をすることにより滅菌した各サンプルに牛大動脈由来血管内皮細胞(Bovine aortic endothelial cell: BAEC)を播種し、37°C、5%CO₂インキュベーター内で培養を行った。なお培養液はRPMI1640に牛胎児血清(Fatal bovine serum: FBS)を10%加えたものを使用した。細胞数濃度平均 2.5×10^4 個/mlの溶液を3ml播種し、5%CO₂雰囲気37°Cインキュベーター中で3日間培養した後、位相差顕微鏡にて細胞接着・増殖状態を観察した。

細胞増殖性は培養後3日後、0.25%トリプシン液を用いて剥離させ、接着していた細胞数を計測することにより、細胞増殖性を評価した。0.25%トリプシン液はトリプシン(250U/g : DISCO社)をpH7.3のリン酸緩衝液(PBS)で希釈し、0.22 μ mのフィルターで滅菌濾過を行って調整した。

細胞接着強度は、培養後3日後の使用上に細胞をトリプシン3分間作用させることにより剥離させた。また、剥離されなかった細胞を再びトリプシンにより完全を剥離させた。作用時間は、1分、2分、3分…6分と行い、3分以降は顕著な差が見られなかったため、作用時間を3分とした。

全細胞数と最初の3分間で剥離した細胞数の比により、高分子材料と細胞間の接着強度を評価した。

$$\text{細胞剥離強度} = \text{3分間で剥離した細胞数} / \text{全細胞数}$$

5-3. 親疎水性の変化

5-3-1. Ne イオンビーム照射

図5-6にNeイオンイオンビーム照射PSの照射量と水に対する接触角の関係を示す。加速電圧は50keVと150keVである。照射後1ヶ月のサンプルを用いた。この結果は、イオンビーム照射直後の結果とほぼ同じで[4]、水に対する接触角は非常に安定であることがわかる。

未照射のPSの接触角は87度である。加速電圧150keVでNeイオン照射したPSでは、照射量の増加に伴ない、接触角のわずかな減少がみられ、高照

射量においてに約70度を示した。加速電圧50keVにおいても、同様な現象が見られた。

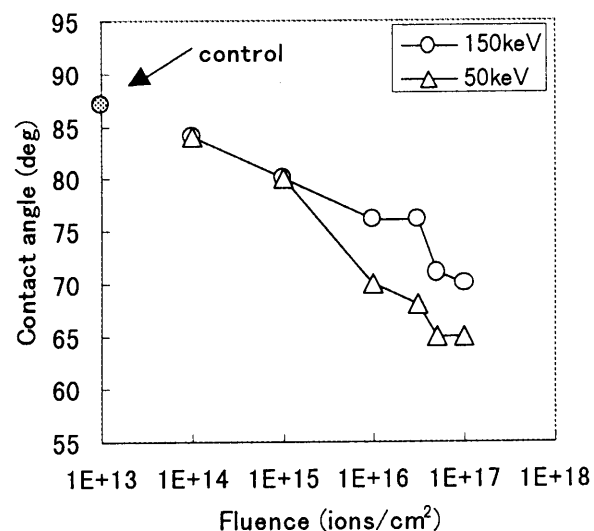


図5-6 Neイオンビーム照射PSの水に対する接触角

加速電圧の影響による顕著な差は見られなかった。第2章で述べたように、XPSの結果よりNeイオンビーム照射によりPS表面のアモルファス化や表面へのOH基やCOOH基の導入が明らかになっている。アモルファスカーボンの水に対する接触角が約70度であること、また、一般に高分子材料表面は含酸素官能基の導入により親水化する事が明らかとなっている[5]。よって、Neイオンビーム照射によるPS表面の接触角の減少は、これらの現象に対応する結果であると考えられる。

イオンビーム照射による高分子材料表面の接触角の変化について、高分子構造の影響を明らかにするために、アモルファスカーボン化や官能基の導入などの構造変化が比較的緩やかに起こるHeイオンビーム照射について、PS、PP、PEの接触角の変化を追跡した。結果を図5-7に示す。未照射のPP,PE,PSについては、水に対する接触角はそれぞれ、

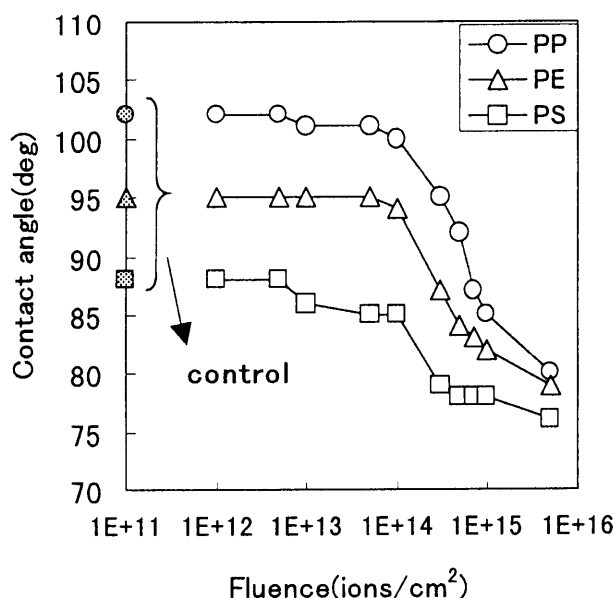


図5-7 Heイオンビーム照射PP,PE及びPSの水に対する接触角

103度、95度、87度である。照射量 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{13}$ ions/cm²において、PP及びPSにおいて、わずかな接触角の減少が見られる。これは、第2-3-6節で述べたように、PP,PE,PSにC-C構造の乱れが最初に生じる照射量である。これは、XPSにより、C1sスペクトルの半値巾が増加することからわかる。

照射量 1×10^{14} ions/cm²付近より、PP、PE、PSの接触角は明らかに小さくなっていった。この照射量においては、アモルファスカーボン化も進み、また、含酸素官能基の導入により、親水化の傾向を示したと思われる。さらに照射量を増加すると、表面のアモ

ルファス化が進み、接触角がアモルファスカーボンの値(70度)に近づいていった。このことより、Heイオンビーム照射により生じた新しい表面は、高分子材料自体の化学構造や物理的特性に起因する大きな変化はなく、高分子構造が異なっても、同様の表面構造、ぬれ性を表すことが明らかとなった。

5-3-2. Naイオンビーム照射

一方、Naイオン注入の場合には、注入量の増加と共に著しい減少がみられた。結果を図5-8に示す。照射量 1×10^{16} ions/cm²より、接触角の減少率において、Neイオン照射の場合と大きな差が見られた。加速電圧が150keVの場合、照射量 1×10^{17} ions/cm²において、接触角の著しい減少が見られた。また、加速

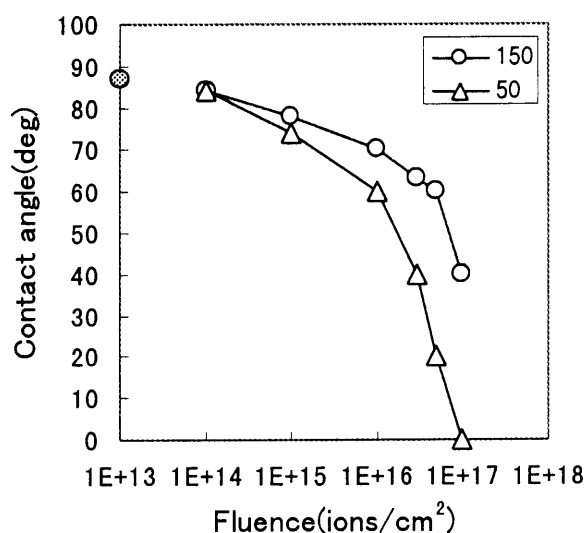


図5-8 Naイオンビーム照射 PSの水に対する接触角

電圧が50keVの場合、照射量 3×10^{16} ions/cm²より著しい接触角の減少がはじまり、特に照射量 1×10^{17} ions/cm²において、接触角が0度を示した。表面へのイオン注入効果の大きい低加速エネルギー(50keV)の方が、高エネルギー注入(150keV)に比べ、親水性が著しく向上した。これはイオン注入によるPSの表面組成、構造の変化によるものである。第2章の2-3-5節で述べたように、XPS解析により、Naが表面に析出するのは、加速電圧が150keVの場合、照射量 1×10^{17} ions/cm²より、加速電圧が50keVの場合、照射量 3×10^{16} ions/cm²以上である。よって、Naイオンビーム照射によって表面にCOONa基が生成し、それにより、接触角の著しい減少、すなわちPSの親水化が生じることが明らかとなった。

PP及びPEについて、同様に低加速電圧(50keV)高照射量(1×10^{17} ions/cm²)で、Naイオンビーム照射を行った。その結果を図5-9に示す。PP及びPEともに、イオンビーム照射により、表面の接触角は減少していく。照射量が 5×10^{16} ions/cm²以上になると、PP及びPEはPSと同様の傾向を示したが、PPは照射量 1×10^{17} ions/cm²において接触角は28度を示し、0度にはならなかった。この原因は以下の様に考えられる。第2章ですでに述べたが、PS、PP、PEにNa注入を行った場合、表面に導入される官能基は、PSが-

CO基及び-COONa基であり、PE,PPはその他に-COOH基が加わる。PEに導入される-COOH基はCOONa基量に比べて少ない。一方、PPに関しては、COONa基の量はPS,PEに比べて小さい。接触角の違いは表面の官能基の違いによるものと思われる。一般に官能基の導入により高分子材料は親水化が見られるが、接触角が0度になるのは、表面にNaが析出し、COONa基の状態で存在していることによるものと推察された。Naイオンが注入されたPS、PP、PEは、著しい新しく生成された官能基の量に違いが見られ、また、それにより、表面のぬれ性も異なった現象を示した。

イオンビーム照射したPS,PP,PEの表面について、イオン種、加速電圧によって、異なった親疎水性を示すことが明らかとなった。Neイオン、Heイオンなどの不活性ガスを照射した場合、表面はアモルファスカーボン化や官能基の導入により、未照射の材料に比べて親水化の傾向を示し、接触角は70度に近づいていった。一方、Naイオンビーム照射にした場合、低加速度(50keV)高量照射(1×10^{17} ions/cm²)の場合、注入されたNaが表面に濃縮し、新しく官能基-COONa基が生成され、それにより著しい親水化を示した。-COONa基が比較的多く生成されるPE,PSの場合は接触角が0度を示した。これにより、イオンビーム照射による高分子材料表面の親疎水性制御の可能性が示唆された。

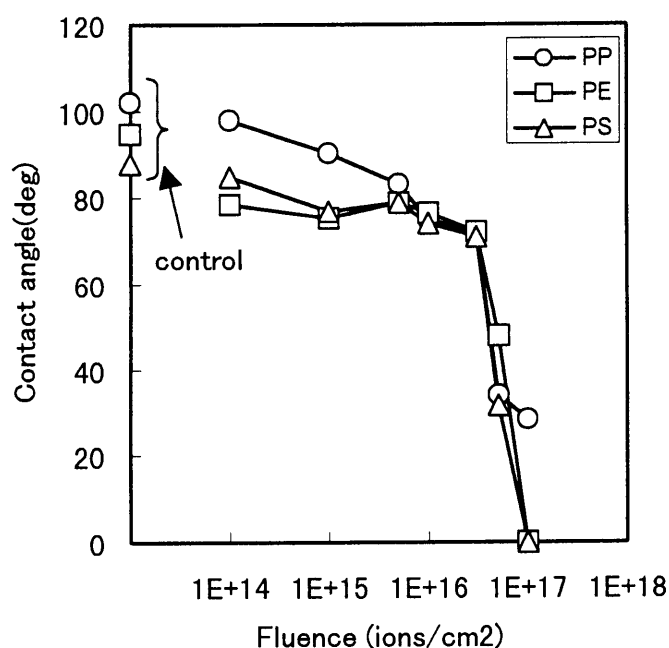


図 5-9 Naイオンビーム照射PP,PE及びPSの水に対する接触角

5-4. イオンビーム照射した高分子材料のモルフォロジーと濡れ性

5-4-1. イオンビーム照射したPSのモルフォロジー

図5-10に未照射PSとNeイオンビーム照射したPS(加速電圧: 150keV、照射量: 1×10^{15} ions/cm²)のAFM像を示す。未照射PSはキズのような線が目立つが、イオンビーム照射により、材料表面は平滑になって行くことがわかる。

図5-11にNeイオンビーム照射したPS(加速電圧: 50keV、照射量: 1×10^{16} ions/cm²(a)、: 1×10^{17} ions/cm²(b))のAFM像を示す。Neイオンビーム照射の場合は、加速電圧が50keVの場合でも、イオンビーム照射により、材料表面は平滑になっていった。さらに、照射量を多くしても、表面のモルフォロジーはほとんど変化しないことが明らかとなった。

図5-12にNaイオンビーム照射したPS(加速電圧: 50keV、照射量: 1×10^{16} ions/cm²(a)、: 1×10^{17} ions/cm²(b))のAFM像を示す。照射量 1×10^{16} ions/cm²の場合、Neイオンビーム照射と同様に、材料表面の平滑が観測されたが、照射量 1×10^{17} ions/cm²の場合、表面が荒くなっていった。

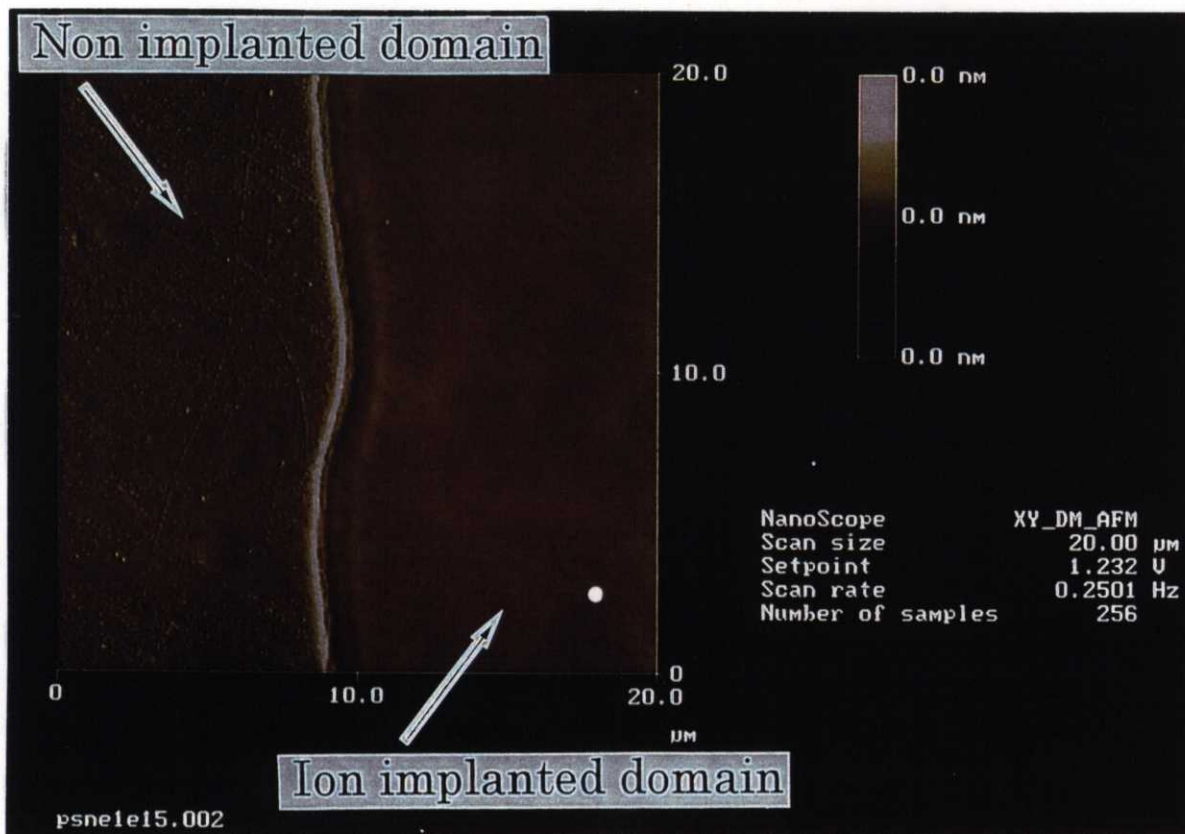


図5-10 PS及びイオンビーム照射PSのAFM図

5-4-2. イオンビーム照射とPS表面のモルフォロジーと親水性

材料表面のぬれ性は、材料の表面荒さに影響を受ける。接触角の値と表面荒さの関係は、Wenzelの式により表すことができる [6]。

$$r = \cos \theta' / \cos \theta$$

ここで、 θ' は荒い面上での接触角、 θ は平滑面での接触角、 r は面積比（粗面/平滑面）を表す。この式は、表面荒さが増加すればするほど、 $\theta > 90^\circ$ であれば、 θ' は増加し、反対に、 $\theta < 90^\circ$ であれば現象することを意味する [7]。表面の接触角は、5-3-2節で述べたように加速電圧50keVでNaイオンビーム照射した場合、照射量が増加すると高分子材料の親水化が著しく進む。官能基-COONa基の導入によるものと推察したが、AFMによる結果から、接触角が0度を示すほど極端に小さくなる要因の一つに、表面の粗さの増加も考えられた。

5-5. イオンビーム照射した高分子材料のゼータ電位

図5-13にNe及びNaイオンビーム照射したPS表面のゼータ電位を示す。照射量は 1×10^{14} ions/cm² ~ 1×10^{17} ions/cm² で、加速電圧は50keV及び150keVである。未照射のPSの値は-59.5eVである。この値は、塩化カリウム溶液中で測定したPSの値と同程度である [6]。ゼータ電位は、Neイオンビーム照射後も負の値を示しているが、絶対値は小さくなっていく。照射量 1×10^{15} ions/cm² で飽和値を示した。加速電圧が150keVの値は約-40eV、加速電圧が50keVの場合は、約-35eVである。

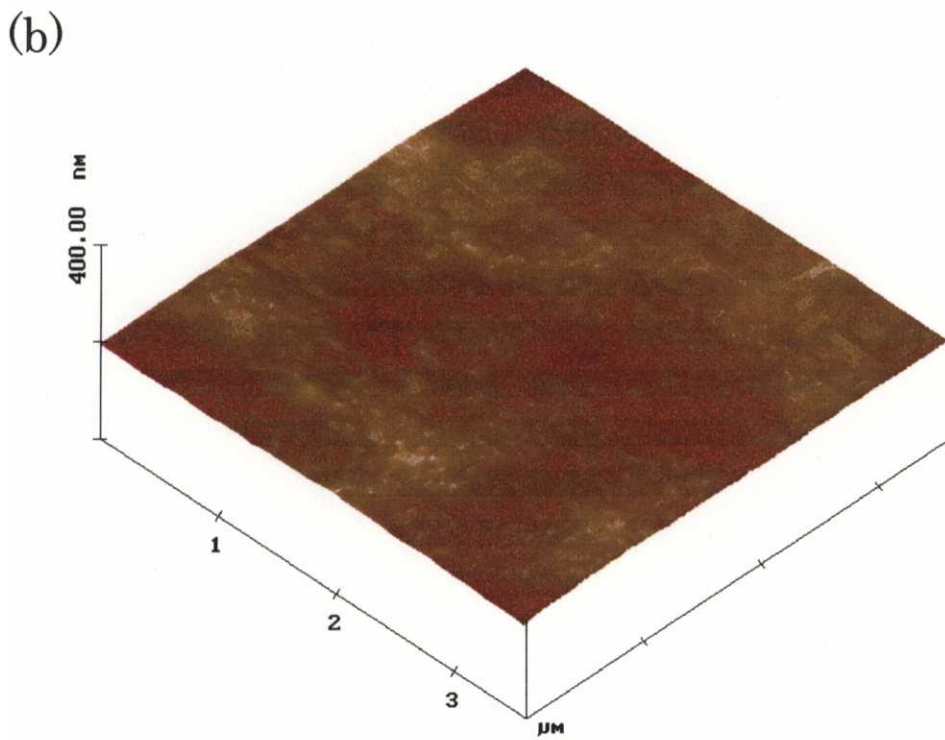
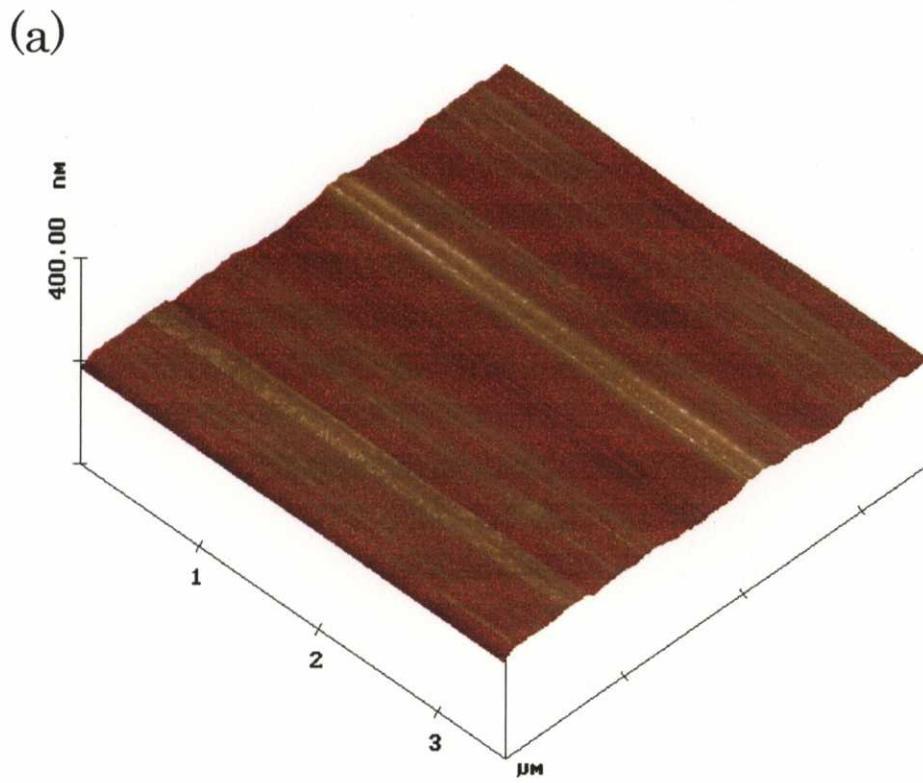


図 5-11 Ne イオンビーム照射した PS の AFM 像
照射量： 1×10^{16} ions/cm²(a) 1×10^{17} ions/cm²(b)

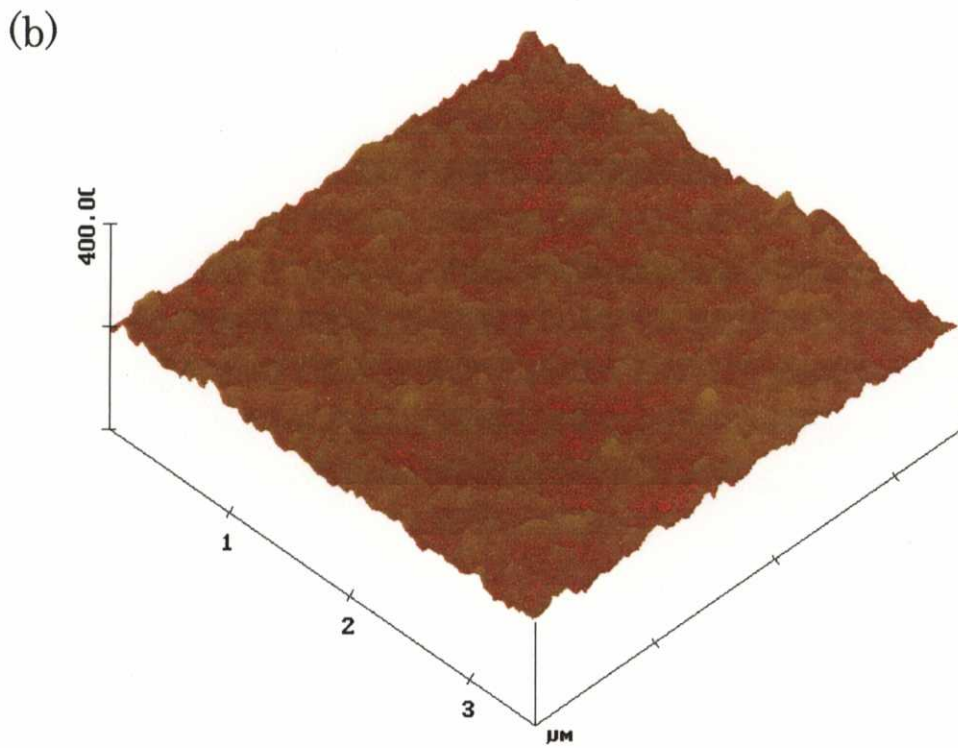
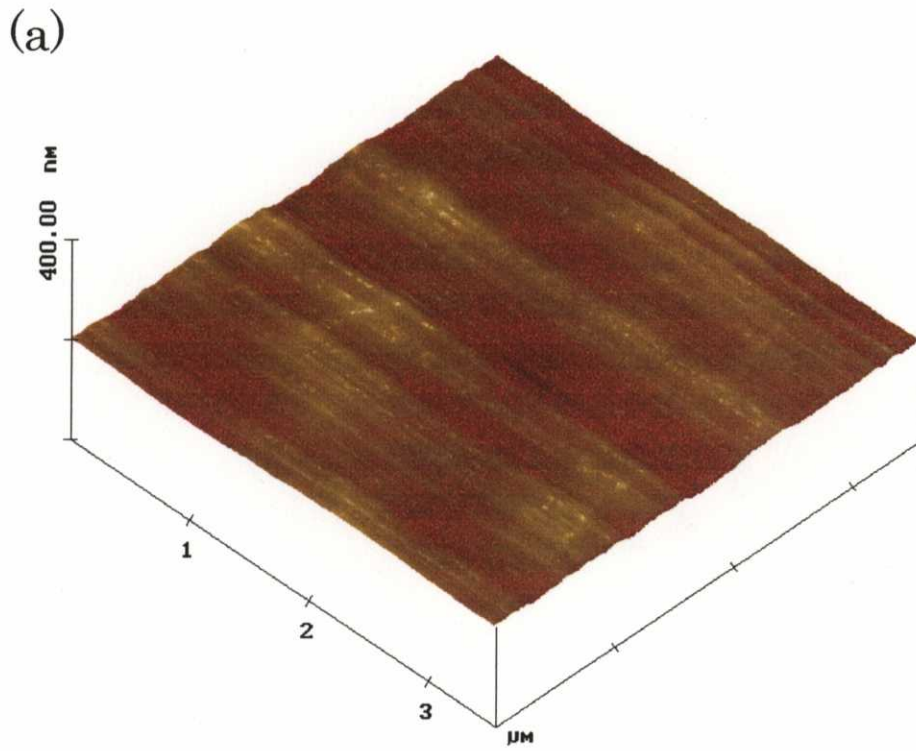


図 5-12 Na イオンビーム照射した PS の AFM 像
照射量: 1×10^{16} ions/cm²(a) 1×10^{17} ions/cm²(b)

Naイオンビーム照射においては、加速電圧150keVの場合、Neイオンビーム照射と同様の傾向を示した。照射量 1×10^{16} ions/cm²において、ゼータ電位は飽和値を示し、その値は約-32eVであった。一方、加速電圧50keVで照射した場合、異なった現象を示した。照射量 3×10^{16} ions/cm²までは、加速電圧150keVの場合と同様に、照射量の増加と共に、負の値が減少していく傾向を示したが、照射量がさらに増加すると、負の値が増加した。

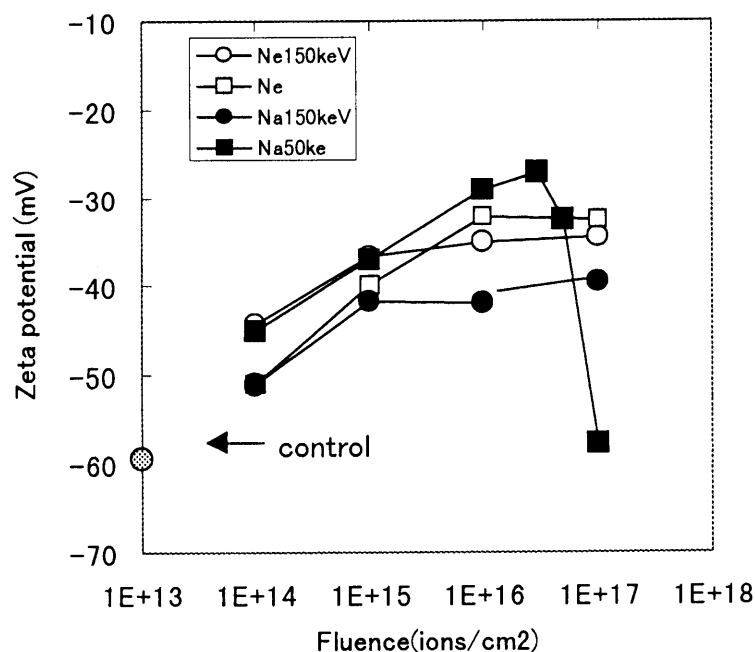


図5-13 NeおよびNaイオンビーム照射PSのゼータ電位

イオンビーム照射によりPS表面のゼータ電位は、約-60eVから-30~-40eVに変化した。また、照射量により、ゼータ電位がコントロールできることが明らかとなった。

低加速電圧(50keV)、高照射量 (5×10^{16} ions/cm²以上) のNaイオンビーム照射においては、異なった傾向を示した。この現象について、水に対する接触角が0度になった現象と合わせて検討を行う。

5-6. 高分子材料表面のぬれ性とゼータ電位に与えるイオンビーム照射の影響

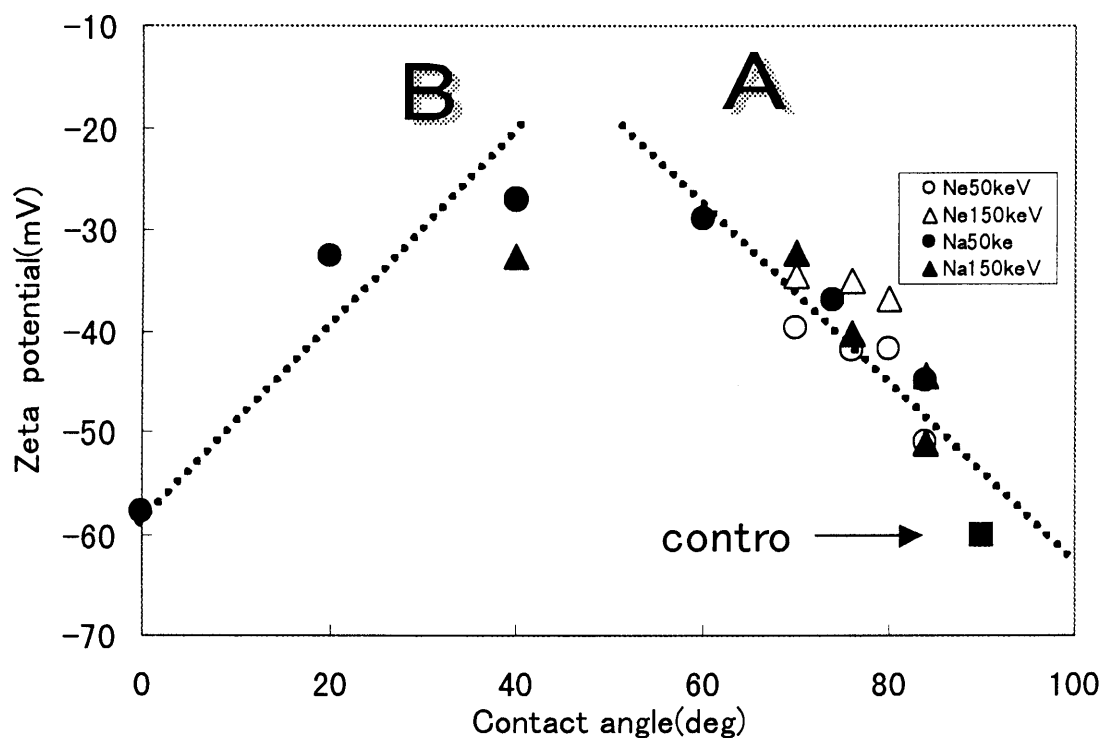


図5-14 イオンビーム照射したPSのゼータ電位と接触角の関係

イオンビーム照射したPS表面のぬれ性とゼータ電位の関係を図5-14に示す。白がNeイオンビーム照射、黒がNaイオンビーム照射、また、丸(○)が加速電圧150keV、三角(△)は加速電圧50keVである。ぬれ性とゼータ電位の関係は直線関係を示し、その関係は2種類あることが明らかとなった。A領域は接触角50度以上であり、接触角が小さくなるに従って、ゼータ電位の負の値が小さくなる。この傾向は、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートなどの非電解質の高分子材料表面の接触角とゼータ電位の関係に一致する[6]。一方、B領域は接触角50度以下で、接触角が小さくなるに従って、ゼータ電位の負の値が大きくなった。この2種類の関係は、イオンビーム照射により新しく創製された表面の、化学結合状態及び化学組成の違いにより生じたと推察される。

5-6-1. 接触角が60度以上ある (A) 領域

A領域にあるデータは、Neイオンビーム照射したPSとNaイオンビーム照射したPSで、加速電圧150keVで照射量 5×10^{16} ions/cm²以下かつ、加速電圧50keVで照射量 1×10^{16} ions/cm²以下の条件の場合である。この条件では、PS表面の構造はXPSの解析結果より以下のようにになっていることが明らかとなっている。イオンビーム照射によりPS表面のベンゼン環構造は破壊され、ベンゼン環構造の破壊や、PS主鎖のC-C結合の切断・再結合により、アモルファスカーボン構造が生成されかつ、官能基C-O結合、C=O結合及びエステル結合(-C=O)が導入される。さらに照射量を増やしても、官能基の新たな生成や官能基の量の増加は認められず、アモルファスカーボンの量だけが增加、構造の非晶質化が進むことが明らかとなっている。また、PS表面の酸素原子の濃度は照射量 5×10^{16} ions/cm²において、10%になり、その後、照射量を増加させても酸素の濃度増加は見られない。

A領域において、ゼータ電位の絶対値の減少は、アモルファスカーボンの生成によると推察される。カーボン繊維やカーボンナノチューブ等炭素材料のゼータ電位はpH7において、小さい絶対値を示すことが知られている[7-8]。それに伴い、接触角もアモルファスカーボンの値(70度)に近づいていく。

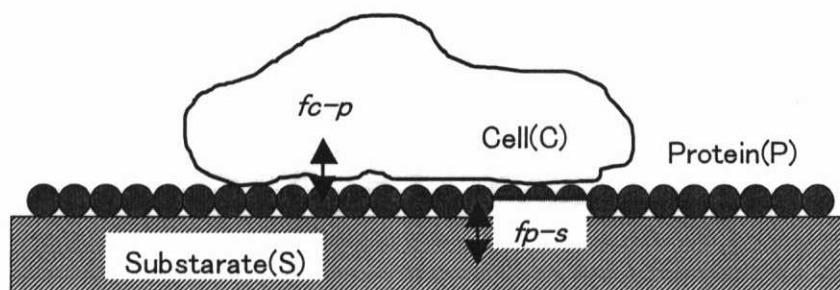
5-6-2. 接触角が40度以下であるB領域

領域Bのデータは、Naイオンビーム照射PSで、加速電圧150keV・照射量 1×10^{17} ions/cm²及び、加速電圧50keV・照射量 3×10^{16} ions/cm²以上である。XPSの結果より、上記の条件では、ナトリウムがPS表面に析出している。また、官能基の導入量も多く、同じ加速電圧・照射量(150keV・ 1×10^{17} ions/cm²)でNeイオンビーム照射とNaイオンビーム照射を比べた場合、Naイオンビーム照射の方が、酸素の元素濃度比(O/C)は増加している。領域Bにおける接触角の減少は、アモルファスカーボン化、官能基の導入及びナトリウムの析出によるものである。ゼータ電位の負の値の増加は、官能基の増加及びナトリウムの析出によるものと推察される。A領域とB領域の違いは、イオンビーム照射により新しく創製された表面の化学的構造の違いによることが、明らかとなった。

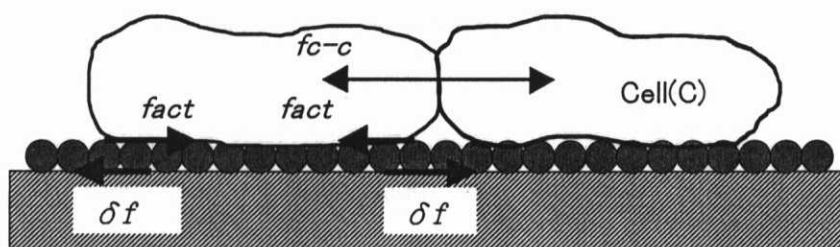
5-7. イオンビーム照射した高分子材料の細胞接着挙動

5-7-1. 人工基材と細胞接着

(1) Adhesion



(2) Spreading & Tisshue Formation



$fc-p$: 細胞・タンパク質間相互作用

$fp-s$: タンパク質・基材間相互作用

$fc-c$: 細胞・細胞間相互作用

図5-15 細胞・タンパク質・基材間の相互作用

生体内において細胞を取り巻く微小環境を形成し、細胞の接着・伸展・増殖・形質発現の場を提供している生体高分子は細胞外マトリックス(Extracellular Matrix ;ECM)と呼ばれている。細胞外マトリックスは、フィブロネクチンなどの接着性タンパク質、エラスチンやコラーゲンの構造タンパク質、及びプロテオグリカンで構成されており、これらの分子中の細胞認識部位とそれに対応する細胞膜レセプタのリガンド・レセプタ相互作用により細胞接着する[9-10]。

一方、高分子材料などの人工基材上における細胞接着に関しては、次のように考えられている[11]。細胞の人工基材への接着は人工基材上の吸着タンパク質などの天然基質

や人工的アナログ基質を介在して通常おこなわれる。すなわち、細胞の基本行動は細胞(c)と人工基材(S)間の相互作用(F_{c-s})の性質とその強度によって制御されるとすると、これは、細胞と基質(p)間の相互作用(f_{c-p})および基質と人工基材間の相互作用(f_{p-s})に分離され、これらの相乗的効果によって F_{c-s} の性質と強度が決定される。

細胞・基材相互作用 F_{c-s} は、

$$F_{c-s} = f_{c-p} \times f_{p-s}$$

で表されることになる。 f_{c-p} あるいは f_{p-s} のどちらかの相互作用がない場合には細胞は接着できず、 f_{c-p} および f_{p-s} のどちらも最大値の場合は、最大接着性が発現されることになる。

接着初期過程に作用する相互作用力のベクトル方向は基材に対して垂直方向であるが、接着に引き続いて起こる伸展過程や、細胞・細胞間相互作用による組織過程に作用する応力は水平方向のベクトルである機械適応力が支配的である。

5-7-2. タンパク質—高分子材料間相互作用

細胞と人工基材の相互作用は、細胞と基質(p)間の相互作用および基質と人工基材間の相互作用に分離され、これらの相乗的効果によって細胞と基材の相互作用の性質と強度が決定される。人工基材として高分子材料を考えた場合、細胞接着に適した高分子材料を設計する上において重要な因子は、基質と人工基材間の相互作用、つまりタンパク質—高分子材料間の相互作用である。これは、材料表面の物性に強く依存する。

高分子材料表面へのタンパク質の吸着は、物理化学的な過程であり、系の熱力学的過程と動力学的な過程に支配される。

$$\Delta F_{adh} = \gamma_{PS} - \gamma_{PL} - \gamma_{SL} = -W_{PS}^{adh}$$

γ_{PS} : タンパク質／高分子間の界面自由エネルギー

γ_{PL} : タンパク質／水間の界面自由エネルギー

γ_{SL} : 高分子／水間の界面自由エネルギー

上記の式において[12]、吸着による自由エネルギー変化 ΔF_{adh} が負であれば、タンパク質吸着がocこり、正であれば吸着は生じないことが期待される。そのような高分子表面を作り出す因子は表面自由エネルギー、親疎水性、荷電、ミクロ不均一性、表面粗性が考えられる。

人工基材上で細胞は接着・伸展・移動及び増殖し、形質発現する。人工基材上で細胞のこれらの基本行動を自由に操作できる表面加工技術が開発できれば、高機能を有する生体適合性材料の開発の基盤技術となり得る。第5-3節及び第5-4節において、イオンビーム照射した高分子材料の親疎水性及び表面電位制御の可能性について述べた。親疎水性および表面電位は、材料表面の表面自由エネルギー、親疎水性、荷電の制御の要因となるので、細胞接着性の制御可能な表面設計の可能性も考えられる。よって、イオンビーム照射による細胞接着性制御の可能性の検討を行った。

5-7-3.細胞接着挙動



図 5-16 イオンビーム照射したPP表面への細胞接着挙動

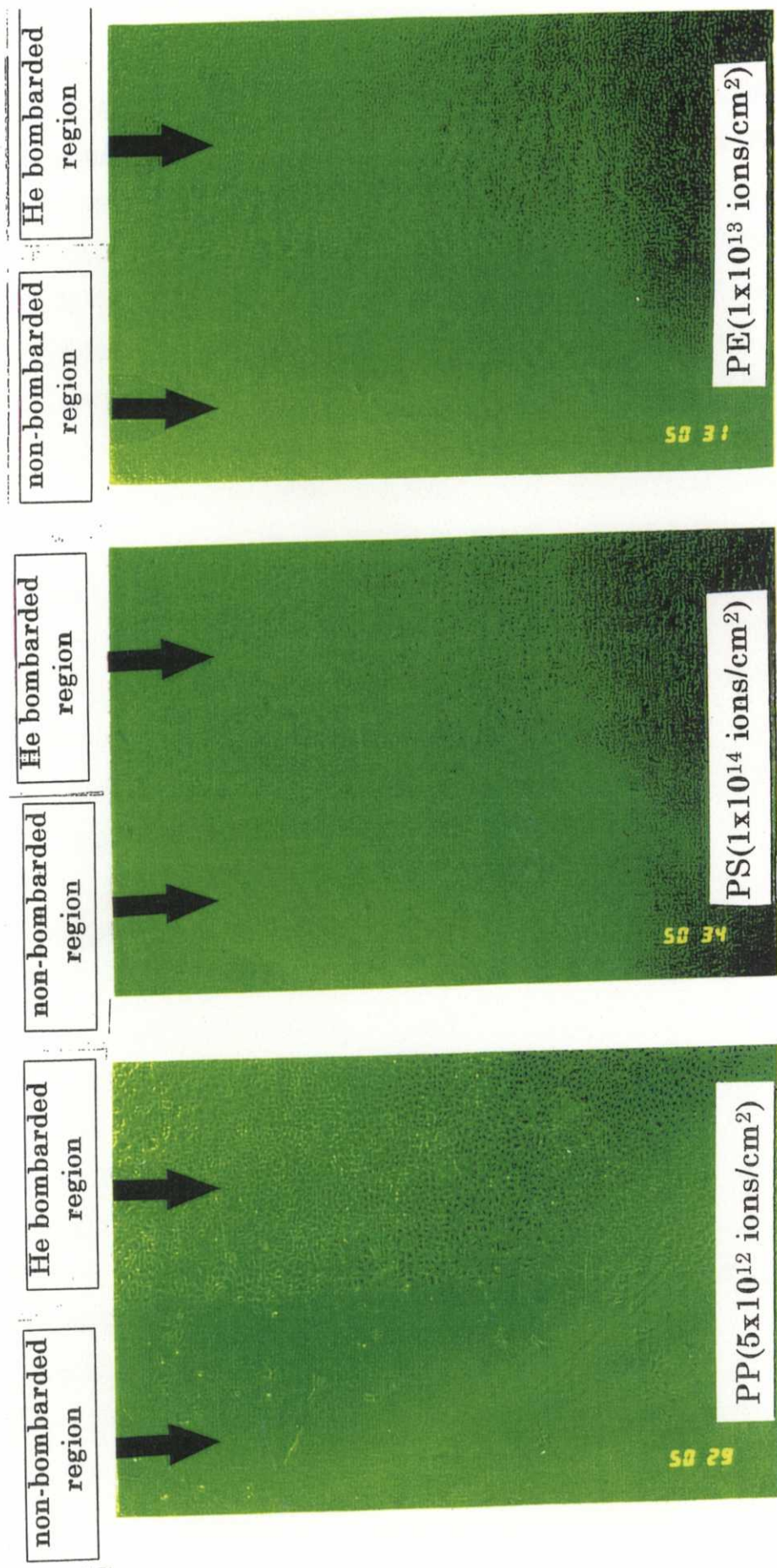


図5-17 Heイオンビーム照射したPS, PE及びPPの細胞接着挙動

図5-16に加速電圧150keV、照射量 1×10^{15} ions/cm²でNeイオンビーム照射したPP表面の細胞接着挙動を示す。円内がイオンビーム照射した領域である。未照射に比べて、細胞接着性が増加していることがわかる。PEに関しても同様の結果を示した。Neイオンビーム照射したPSは、照射量 1×10^{15} ions/cm²より、細胞接着性が増加することが知られているがPP,PEに関しても、照射量 1×10^{15} ions/cm²より細胞接着性が増加し、イオンビーム照射により、細胞接着制御が可能であることが明らかとなった。

次に、イオンビーム照射による構造変化がアモルファス化、官能基の導入と段階的に起こっていくHeイオンビーム照射において、細胞接着性の向上が付与される照射量を明らかにする。イオンビーム照射した各試料について、細胞接着性評価を行った結果、細胞接着性の向上は、PP, PE, PSでそれぞれ照射量 4×10^{12} , 1×10^{13} , 1×10^{14} ions/cm²から生じ始めた。結果を図5-17に示す。第2-3-6節で述べたが、上記の照射量はいずれも、イオンビーム照射によりPP, PE, PSの表面構造が乱れ構造のアモルファス化が始まっている。このことより、細胞接着性の向上は、表面構造の部分的なアモルファス化、ミクロ不均一性が一因であることが明らかとなった。

また、前項で述べたように、上記の照射量では、接触角測定やゼータ電位測定で検出できるような顕著な差は現れていない。

5-7-4. 細胞増殖性及び高分子材料との接着強度

イオンビーム照射したPS表面の細胞増殖性を評価した結果について、図5-18に示す。未照射PSもある程度の細胞接着性を示すが、照射量 1×10^{14} ions/cm²において、未照射より、増殖性が良くなっていく。照射量が 1×10^{15} ions/cm²で最大値を示しているが、PSの表面構造は、このとき、部分的なアモルファス化と新しい官能基が導入されている。これ以上、照射量を

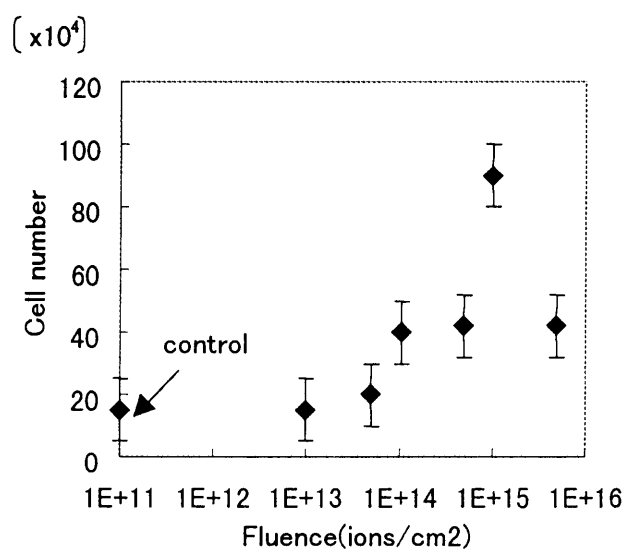


図5-18 Heイオンビーム照射PSの細胞接着

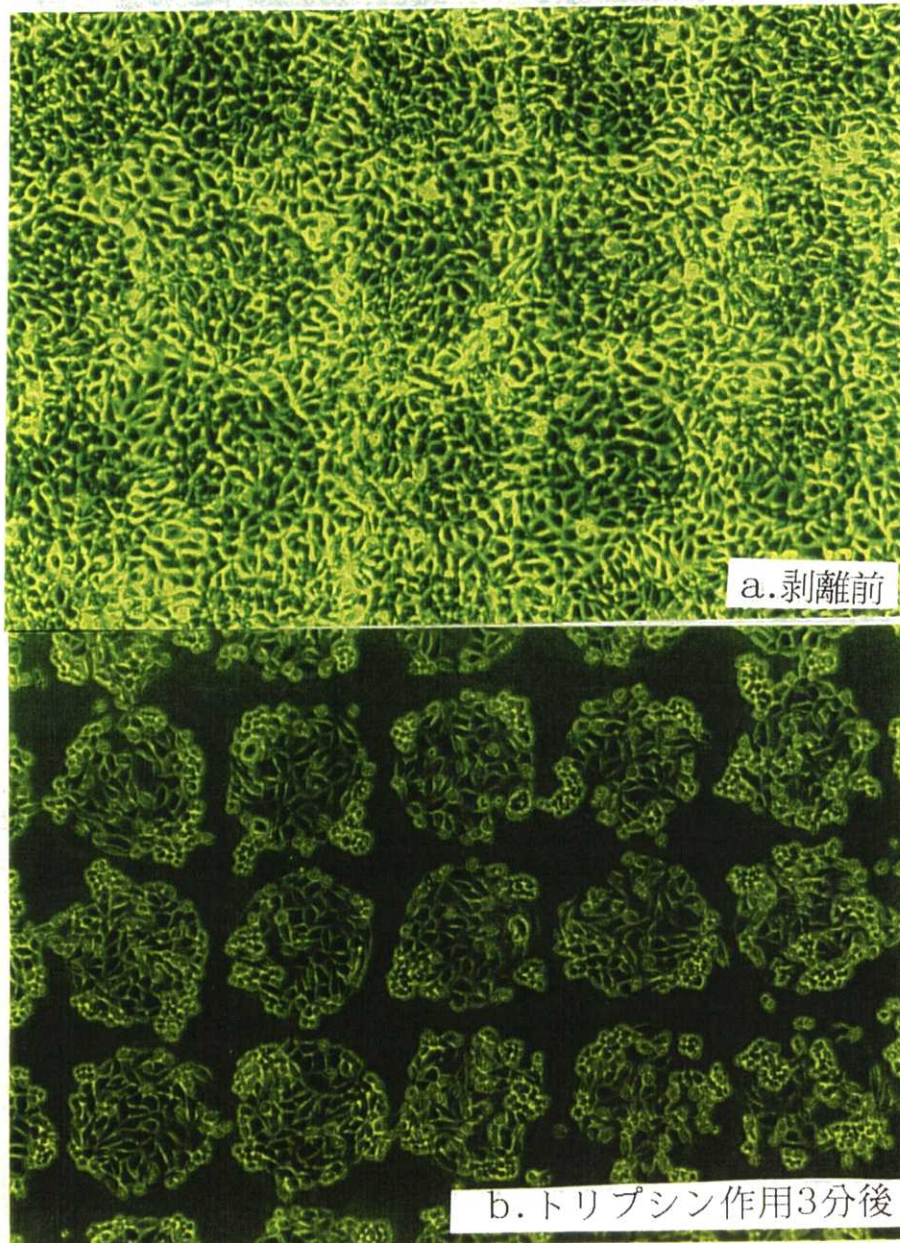


図 5-19 Neイオンビーム照射したPS上に接着した細胞のトリプシンによる細胞剥離

増やすと表面の炭化が進んでいくだけである。実際にサンプルの色も茶褐色が強くなっていく。また、接触角についても、70度を示し、ほぼ飽和値を示している。よって、BAECに関して、イオンビーム照射したPS表面の細胞増殖性は、照射量 1×10^{15} ions/cm² で最大値を示し、化学表面構造的にも、物理的表面特性の点から見ても、細胞接着において非常にバランスの良い状態であることが明らかとなった。

次に、細胞接着強度の評価をおこな

った。図5-19に示すように、コンフルーエントに増殖した細胞について、0.25%トリブシン溶液により剥離させ、全細胞数と残った細胞数の比で評価をおこなった。図5-20に、イオンビーム照射したPSの細胞剥離度と照射量の関係を示す。値が小さい方が、トリブシンによる剥離数が小さいので、細胞とPSとの接着強度が高いことを意味する。

イオンビーム照射したPS上にコンフルーエントに増殖した細胞に、トリブシンを作用した時の挙動は、図5-21のように推察される。コンフルーエントに増殖した細胞は、図5-21の(1)のような状態になっている。本来、未照射部分と細胞の相互作用は弱く、接着しにくい。照射部の細胞との、細胞-細胞間相互作用によりPS上に乗っているような状態を示す。トリブシンはタンパク質分解酵素の一つであり、その作用により、細胞-細胞相互作用が切断され、基材との相互作用が弱い未照射部の細胞は剥離してしまう。

照射量 1×10^{14} ions/cm² 以上のイオンビーム照射により、PS表面の細胞接着強度が著しく良くなることが明らかとなった。接着強度は照射量を増加しても大きな差は見られなかった。

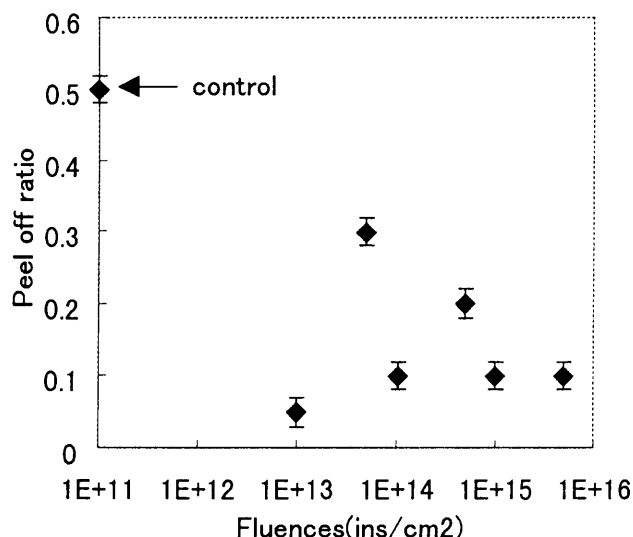
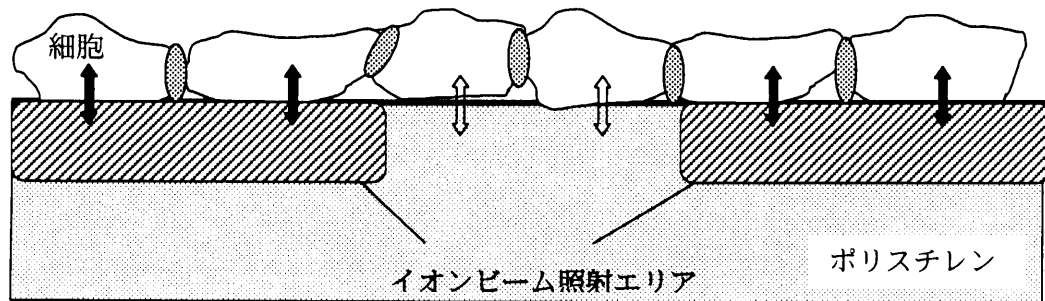


図5-20 Heイオンビーム照射PSの細胞剥離強度と照射量の関係

(1)パターン化イオンビーム照射した PS 表面にコンフリーエントに増殖した細胞



(2) トリプシン添加後の細胞挙動

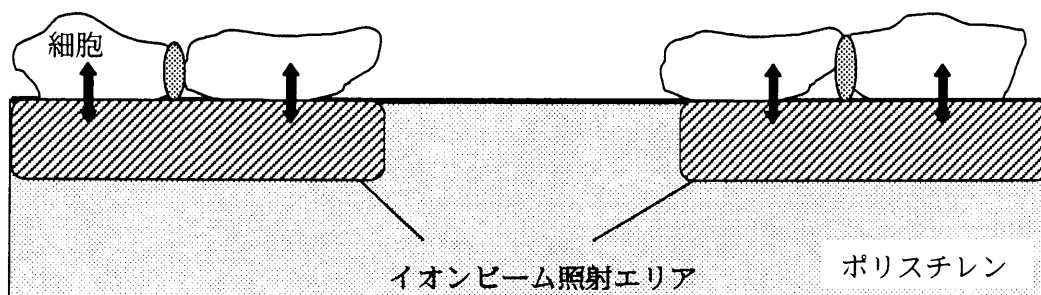
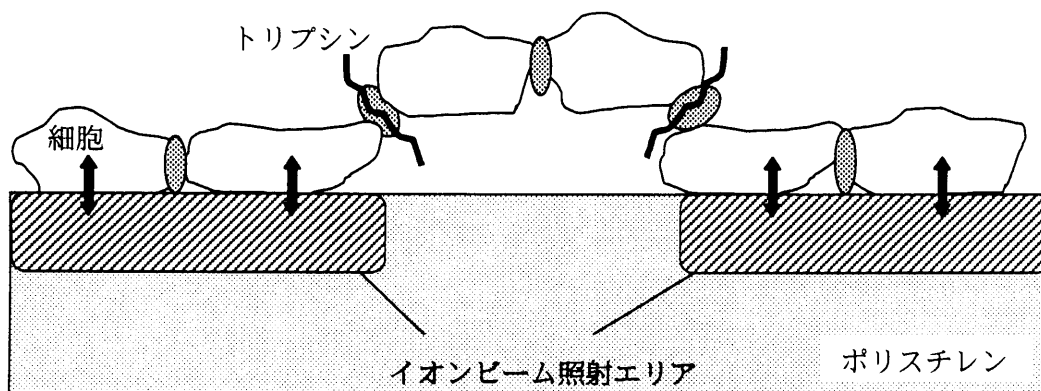


図 5-21 イオンビーム照射した PS 上に接着した細胞のトリプシンによる剥離挙動

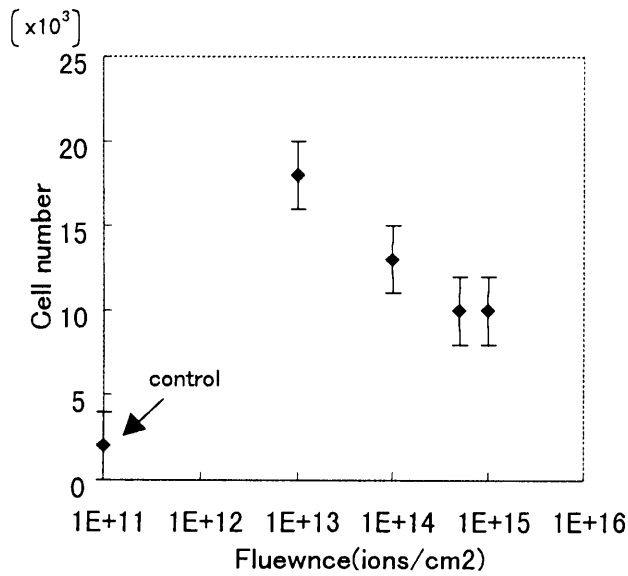


図 5-22 He イオンビーム照射 PP の 細胞接着性

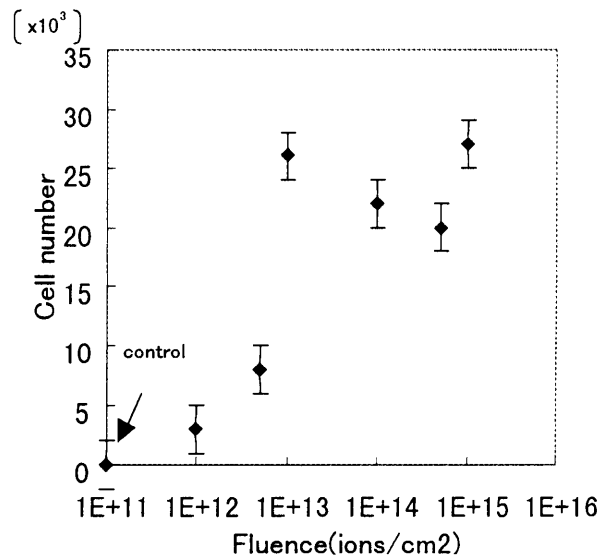


図 5-23 He イオンビーム照射 PE の細胞接着性

PP 及び PE についても同様の評価を行った。結果を図 5-22、図 5-23 に示す。細胞増殖性は、照射量 1×10^{13} ions/cm² から良くなっていくが、照射量を増加させても、細胞の増殖性について、大きな差は見られなかった。次に、細胞剥離度の結果を図 5-24 に示す。細胞接着強度も、照射量 1×10^{13} ions/cm² から著しくよくなることが明らかとなった。細胞接着強度も照射量の増加における著しい変化は見られなかった。

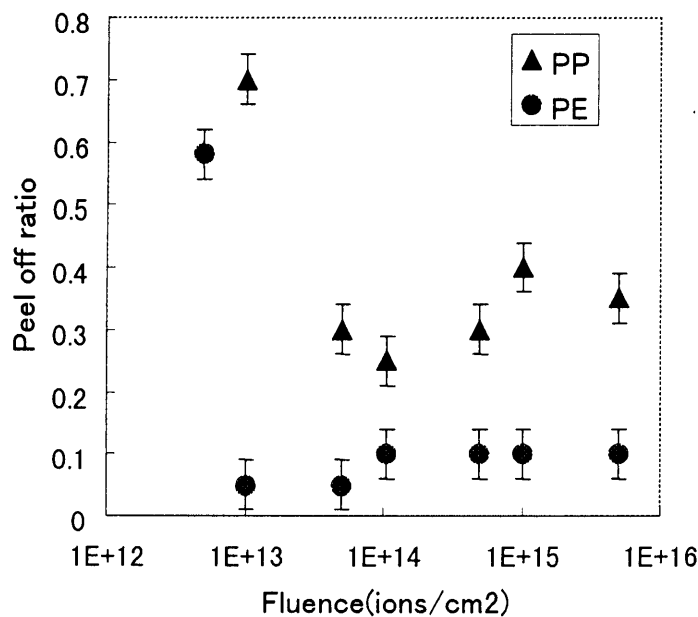


図 5-24 He イオンビーム照射 PP 及び PE の細胞剥離強度と照射量の関係

5-8.まとめ

高分子材料表面にイオンビーム照射を行った結果、表面への新たな官能基の導入や炭素化・アモルファス化が生じ、新たな改質層が創製され、それに伴う表面特性の変化を追跡してきた。

物理的表面特性として水に対する接触角及び表面電位評価を行った。その結果、イオン種、加速電圧のイオンビーム照射条件を変えることにより、ぬれ性及び表面電位を制御できることが、明らかとなった。また、ぬれ性と表面電位の関係についても、2種類の異なる特性をもつ表面が創製された。また、高分子材料の構造による違いが、イオンビーム照射による新しい表面構造の違いに起因することが明らかとなった。

また、生物的表面特性として細胞接着挙動を追跡した。高分子材料などの人工基材に対する細胞接着は、基材とタンパク質の相互作用が重要な因子となってくる。その相互作用の一因に、親疎水性や表面電位（荷電）などがあげられる。イオンビーム照射により、ぬれ性及び表面電位の制御が可能であったので、細胞接着材料の設計についても、期待が持てる。細胞接着挙動については、細胞の種類によっても異なってくるので、BEACを用い、その傾向を明らかにした。

PS,PE,PP に関して、ある照射量以上のイオンビーム照射を行った結果、細胞接着性の向上が見られた。未照射高分子材料自身の細胞接着の有無に関わらず、その傾向は顕著であった。特に、He イオンビーム照射の場合、細胞接着性の向上は、PP, PE, PS でそれぞれ照射量 4×10^{12} , 1×10^{13} , 1×10^{14} ions/cm² から生じ始めた。上記の照射量はいずれも、イオンビーム照射により PP, PE, PS の表面構造が乱れアモルファス化の構造を示し始める照射量である。一方、表面の親水化も生じ初めているが、顕著な変化ではない。このことより、細胞接着性の向上は、表面構造の乱れによるアモルファス化のはじまり、つまり、部分的にアモルファス構造になっているマイクロ不均一性が一因であることが明らかとなった。

また、イオンビーム照射量と細胞増殖性及び接着強度の関係を追跡したが、細胞接着強度の増加は著しかった。これは、照射量が増加すると、マイクロ不均一性に加え、疎水性表面の親水化や表面電位の変化などが要因となり、接着強度に影響を与えたと推察された。

以上の結果より、イオンビーム照射により、高分子材料表面の構造を制御することに

より、表面に新しい表面特性の付与が可能であることが示唆された。

引用文献

- (1) Y.Suzuki, M.Kusakabe, M.Iwaki H.Akiba and K.Kusakabe, *Radiat Phys.Chem.* **39**, 553(1992)
- (2) 北原文雄、古澤邦夫、尾崎正孝、大島広行著 “ゼータ電位”サイエンティスト社 (1994)
- (3) K.Furusawa, C.Auanlum and N.Toboroi, *J.Colloid Interface Sci.*, **137**, 456(1990)
- (4) 森 祐行、岡本壽夫、浮選、**27**、117 (1980)
- (5) Y.Suzuki, M.Kusakabe and M.Iwaki, *Nucl. Instr. and Meth.*, **B80/81**, 1067(1993)
- (6) R.W.Wenzel. *Ind.Eng.Chem.*, **58**, 988 (1936)
- (7) F.E.Bartell, J.W.Shepard, *J.Phys.Chem.*, **57**, 455 (1953)
- (8) H.J.Jacobasch and J.Schurz, *Progr.Colloid & Polymer Sci.*, **77**, 40(1988)
- (9) J.H.Jacobasch, K. Grundke, E. Maeder, K. H. Freitag and U. Panzer, *J. Adhes. Sci.Technol.*, **6**, 1381 (1992)
- (10) K. Eeumi, M. Ishgami, A. Nakajima, K. Sawada and H. Honda, *Carbon*, **34**, 279 (1996)
- (11) 板倉照好編“細胞外マトリックスの動的機能”(細胞工学増刊)、秀潤社(1990)
- (12) 月田承一郎、宮坂昌之、鈴木信太郎編、“細胞接着の分子機構”(実験医学増刊)、羊土社 (1992)
- (13) 松田武久、生体材料、**12**、187 (1994)
- (14) 吉川すすむ、表面、**31**、343 (1993)

第6章 本研究の成果および波及効果

6-1. 緒言

本章では、本研究の成果についてまとめる。高分子材料の高機能化、高性能化をイオンビーム照射により達成することを目指して、本研究を遂行してきた。イオンビーム照射法を表面改質手法として注目している研究として、本研究は最近の成書にも紹介されている [1]。本研究が、総合的にどのような成果が得られたかについて考察を行う。

6-2. イオンビーム照射による高分子材料の表面設計

本研究は、イオンビーム照射法を高分子材料の表面改質手法として確立するため、イオンビーム照射条件を制御し、新規表面の創製を試みた。イオンビーム照射に用いるイオン種として、He、Ne 及び Na の 3 種を用い、He と Ne のイオンビーム照射で、質量数の違いによる高分子表面の構造変化に及ぼす影響を追跡し、また、イオン注入後の基材に対する化学的活性度が異なる Ne と Na で、表面の構造上にどのような違いが生じるかを追跡した。

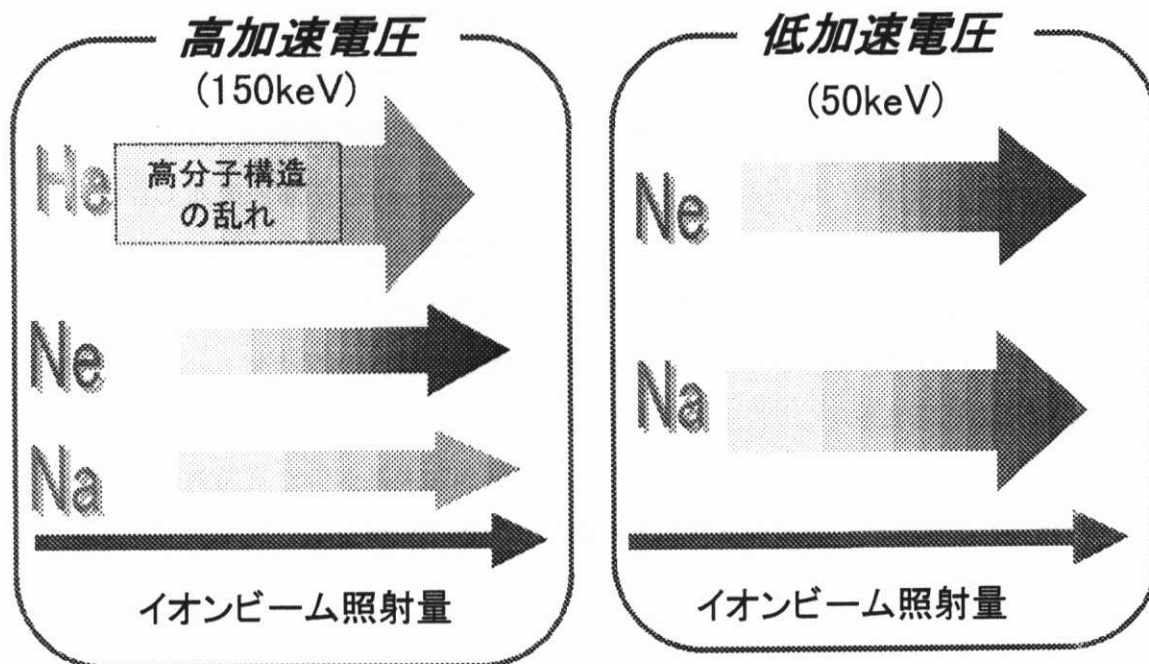
加速電圧は、電子阻止能支配および核阻止能支配の効果を考慮して決定した。高分子に高エネルギーで打ち込まれたイオンは、原子（核阻止能）および電子（電子阻止能）との 2 種類の散乱を繰り返していくが、その際、どちらの散乱が支配的に化によって、イオン注入後に生ずる現象に大きな違いが出てくる。両者の効果の違いを明らかにするために、加速電圧は 50keV（核阻止能が支配的）・100keV・150keV（電子阻止能が支配的）を用いた。

高分子材料として、汎用高分子材料として幅広く用いられている PS、PP 及び PE を用いた。PE は側鎖に官能基をもたない主鎖のみからなる。一方、PS、PP は側鎖があり、その構造がそれぞれフェニル基及びメチル基である。また、PE の水素に対しフェニル基は電子吸引力であり、メチル基は電子供与性である。よって、側鎖の立体構造及び、側鎖の電子効果の検討も行った。

図 6-1 に He、Ne 及び Na イオンビーム照射を行った場合の、照射量・加速電圧と表面

構造変化についてまとめた。アモルファスカーボン化について、イオン種による違い、特に、原子量が小さい He イオンビーム照射の場合、低照射量からアモルファスカーボン化に由来する高分子構造の乱れが生じた。He, Ne, 及び Na いずれのイオン種においても、イオンビーム照射量により、アモルファスカーボン化の割合の制御が可能であった。

アモルファスカーボン化



官能基の生成

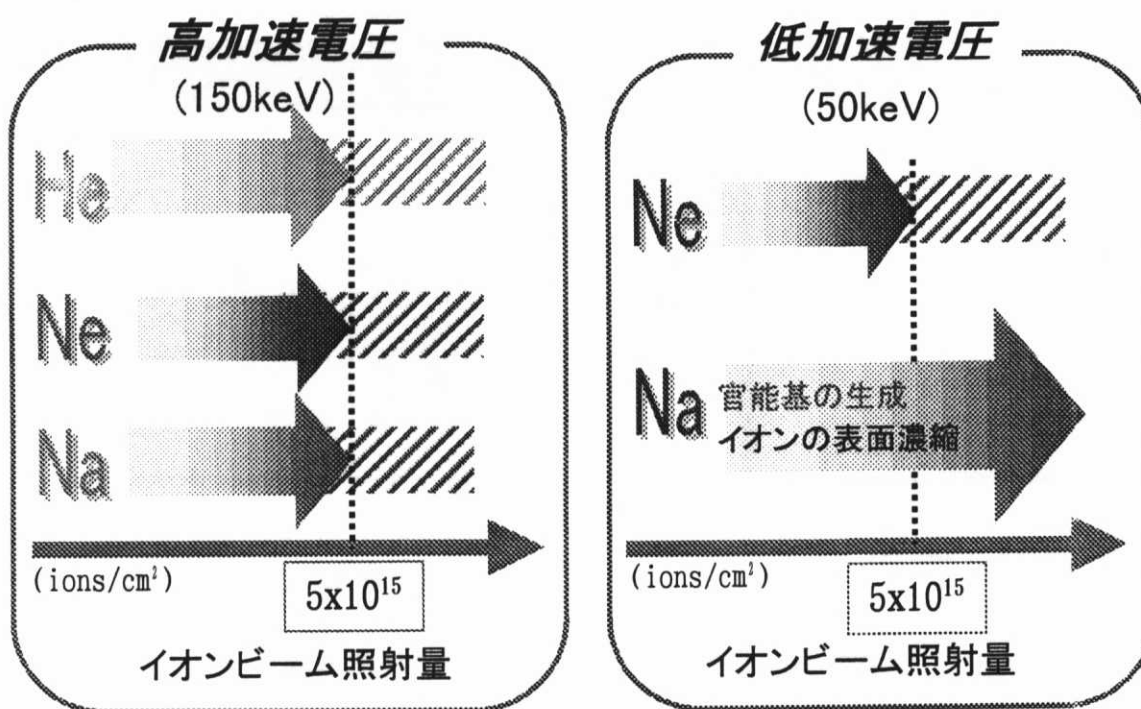


図6-1 イオンビーム照射条件と表面構造の関係

加速電圧による差は、低い場合の方が、アモルファス化の割合が大きかった。

官能基の生成については、加速電圧の影響およびイオン種の影響が顕著であった。高加速電圧の場合、官能基は照射量 1×10^{14} ions/cm² より生成され、照射量の増加に伴い、官能基の量も増加する。しかし、照射量 5×10^{15} ions/cm² で官能基の量は飽和して、その後、照射量を増加しても官能基の量は変化しない。

一方、低加速電圧で Na イオンビーム照射をした場合は、照射量の増加に伴い、官能基の量も増加していき、イオンビーム照射により注入された Na イオンが表面に濃縮された。このことより、固体イオンを低加速電圧で、高照射量を照射した場合、高分子材料表面に、イオン添加効果が顕著に表れることが明らかとなった。

以上、本研究により、イオンビーム照射法により、高分子材料表面のアモルファスカーボンの生成及び官能基生成の制御が可能であることが明らかとなり、イオンビーム照射法により、高分子材料に新規表面を設計するための基礎的な知見が得られた。

6-3. イオンビーム照射による高分子材料の表面機能化

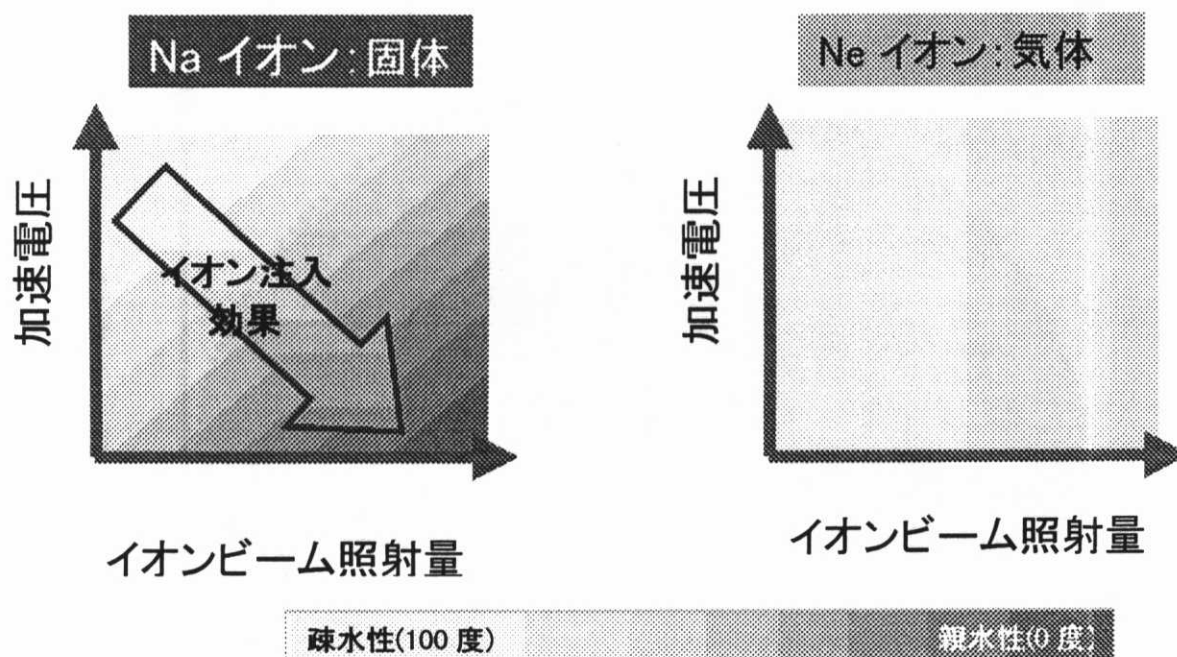


図 6-2 イオンビーム照射による表面の親水化

イオンビーム照射により、高分子材料表面に付与された表面特性についてまとめた。まず、親水性について、図6-2に示す。親水性については、イオン種の違いが顕著に表れた。Ne イオン照射の場合は、照射量を増加していくと、照射量 1×10^{14} ions/cm² ~ 1×10^{15} ions/cm² 付近から親水化はみられた。加速電圧による効果は、ほとんど見られなかった。一方、Na イオンビーム照射の場合、親水化は照射量 1×10^{14} ions/cm² ~ 1×10^{15} ions/cm² 付近から見られた。特に、低加速電圧、高照射量 (1×10^{16} ions/cm² 以上) の場合、その親水化は非常に顕著に現れ、PS および PE の場合、照射量 1×10^{17} ions/cm² で接触角が0度を示した。

以上、高分子材料の表面親水化を行いたい場合、照射量 1×10^{15} ions/cm² 以上でイオンビーム照射を行うと親水化が生じ、特に、低加速電圧(50keV)、高照射量 (1×10^{16} ions/cm² 以上) で Na イオン照射を行うと、表面の著しい親水化が得られるという、新しい知見が得られた。

実際に、この知見をもとにして、微生物の生合成するポリ [(R) -3ヒドロキシブチラート] P(3HB)について、イオンビーム照射を行ったところ、未照射で水に対する接触角が90度に対し、Ne イオンビーム照射により70度にまで下がった[2]。

次に、ぬれ性と表面電位の関係については、2種類の異なる特性をもつ表面が創製さ

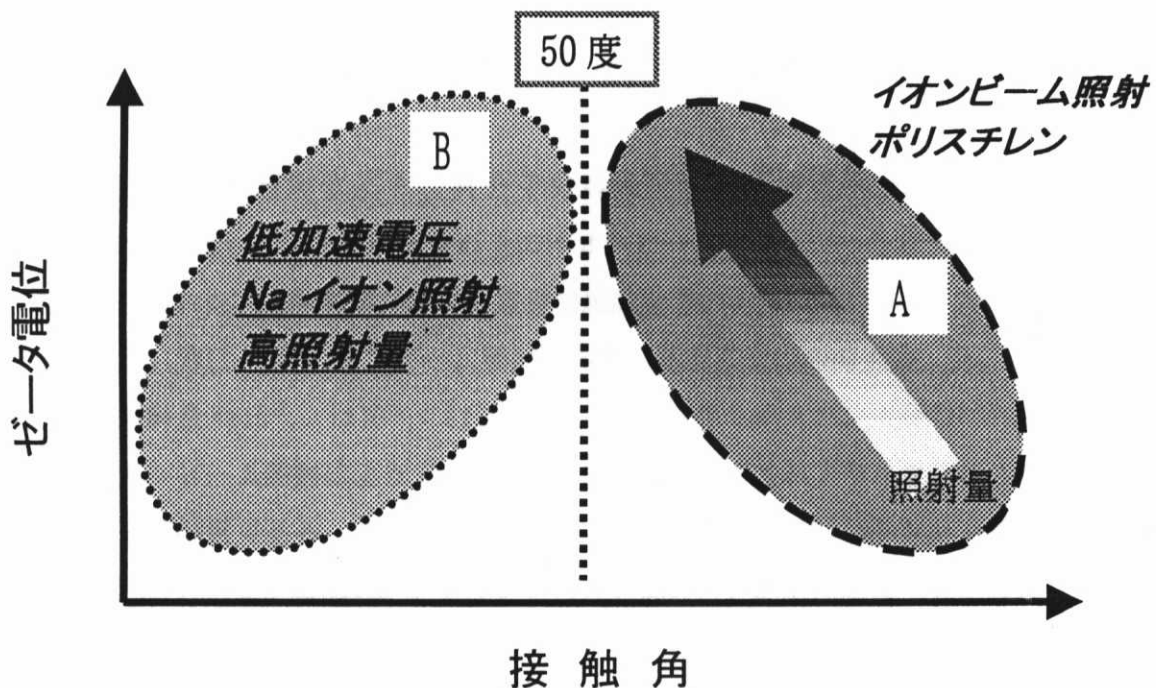


図6-3 ゼータ電位と接触角の相関関係の制御

れた。これは、従来の表面改質法では達成できない、画期的なことである。図6-3にその傾向をまとめた。A領域は接触角50度以上であり、接触角が小さくなるに従って、ゼータ電位の負の値が小さくなる。この傾向は、ナイロン、ポリエチレンテレフタレートなどの非電解質の高分子材料表面の接触角とゼータ電位の関係に一致する。一方、B領域は接触角50度以下で、接触角が小さくなるに従って、ゼータ電位の負の値が大きくなった。これは、電解質高分子材料が示す接触角とゼータ電位の関係に一致する。よって、イオンビーム照射により、汎用高分子材料の表面について、接触角とゼータ電位の関係を制御できることが明らかとなった。

表面の濡れ性や表面電位は、あらゆる工学的分野において、材料の表面特性を左右する重要な因子である。例えば、食品業界において、レトルト食品などの袋や調味料の容器として数々の高分子材料が使われているが、環境に考慮した高分子材料のリサイクルを考えた場合、容器と充填物は、剥離されやすいことが望まれる。よって、容器の成型性や耐熱性、将来的には生分解性を維持したまま、充填物と接する表面の親疎水性や表面電位を制御し、かつ安定な新規表面を得ることは、非常に重要な因子となり、イオンビーム照射法による親疎水性や表面電位制御手法の確立の高分子材料を用いるマテリアル工学の分野への波及効果は非常に大きい。

6-4. イオンビーム照射した高分子材料の細胞接着性

イオンビーム照射による、高分子材料表面の細胞接着性についてまとめる。PS, PE, PP に関して、ある照射量以上のイオンビーム照射を行った結果、細胞接着性の向上が見られた。未照射高分子材料自身の細胞接着の有無に関わらず、その傾向は顕著であった。特に、He イオンビーム照射の場合、細胞接着性の向上は、PP, PE, PS でそれぞれ照射量 4×10^{12} , 1×10^{13} , 1×10^{14} ions/cm² から生じ始めた。上記の照射量はいずれも、イオンビーム照射により PP, PE, PS の表面構造が乱れアモルファス化の構造を示し始める照射量である。また、細胞接着強度は、照射量 1×10^{15} ions/cm² で最も大きい値を示した。照射量が増加し、アモルファス化が進むと、細胞接着強度は逆に弱くなっていった。

この知見をもとに、本来、細胞接着性の持たないポリテトラフルオロエチレン(ePTFE)について、細胞接着性の付与を試み、イオンビーム照射を行った〔3〕。その結果、ePTFE

に細胞接着性を付与することが可能であった。我々の脳は、3層の巻くに覆われているが、頭蓋骨の下にある最外層を硬膜といい、非常に厚く強い皮膜である。脳腫瘍や脳障害などで開頭手術を行う際に、硬膜に穴を開けるが、その穴の修復に、人工硬膜として ePTFE が使用されている。しかし、細胞接着性を有さないため頭蓋骨との接着が悪く、問題になっている。よって、イオンビーム照射による ePTFE の人工硬膜に細胞接着性付与により、より生体に近い人工硬膜となり、イオンビーム照射法が生体材料への非常に画期的な応用が可能であることが示唆された。

また、高分子材料へのイオンビーム照射の応用として、タンパク質へのイオンビーム照射による細胞接着制御をおこなっている。特に、コラーゲンにイオンビーム照射をして、イオン種、照射量を変化させることで、血小板、内皮細胞の接着・非接着の制御が可能であることを明らかにした [4]。この知見をもとに、実際に内径 2mm 長さ 5cm の PS チューブを用いたハイブリッド型人工血管の研究も行われ、特許が出願されている [5]。

以上、本研究により、イオンビーム照射法により、高分子材料表面における細胞接着性制御の可能性が明らかとなり、汎用高分子材料への生体適合性の付与や従来用いられている医用材料の表面高機能化を行える手法としての可能性が示唆された。バイオマテリアルの分野において、生体適合性材料は、材料の安全性・安定性が非常に重要であり、新規材料が生体適合性材料として、認可されるのには、非常に長い期間が必要となる。イオンビーム照射法による従来の生体適合性材料の表面機能化が可能となると、実用までの期間は、新規材料に比較して短く、非常に画期的な表面改質手法となる。また、生体適合性材料の機能化に望まれる要求は多種多様であり、非常に多様性のあるイオンビーム照射を用いた本研究の表面改質手法は、その要求の一つ一つに対応できる唯一の手法と確信でき、バイオマテリアル分野への貢献度は非常に大きい。

参考文献

- (1) F.Garbassi, M.Marra and E.Occhiello, "Polymer Surface" JOHN WILEY & SONS,P245,1998
- (2) N.Morimoto, A.Nakao, H.Abe, M.Kaibara,M.Iwaki and Y.Doï,Polymer preprints, Japan, 47, 4 (1998)
- (3) 鈴木嘉昭、中尾愛子、岩木正哉、貝原真、村上泰、神尾正巳、アイオニクス、25、47 (1999)
- (4) Y.Suzuki, H.Iwata, A.Nakao, M.Iwaki, M.Kaibara, H.Sasabe, S.Kaneko, H.Nakajima and M.Kusakabe, Necl. Instrum. Methods. Physe.Res.B 127/128, 1019(1997)
- (5) 抗血栓性材料およびその製造方法 特開平 9-299474 1996年5月17日

第7章 結 章

高分子材料の高機能化、高性能化をイオンビーム照射により達成することを目指して、不活性な汎用性高分子材料表面にイオンビームにより生成した新しい表面がどのような化学組成及び構造をもつか、また、表面の物理学的、生物学的表面特性を、イオンビーム照射条件と対応させながら解析を行ってきた。その結果、以下のことが明らかとなった。

汎用高分子である PS,PP 及び PE にイオンビーム照射を行うと、イオン種や照射エネルギー強度によって、化学組成及び構造の異なる表面が創製された。Ne イオンビーム照射を行った場合、まず、高分子構造の破壊や新しい官能基の生成が認められた。また、イオン照射量を増加していくと、ある照射量を上限として、新しい官能基の生成量が増加した。また、アモルファスカーボン生成による炭素化が生じるが、その量は、照射量と伴に増加した。Na イオンビーム照射の場合も、まず、高分子構造の破壊や官能基の生成が見られる。特に、低加速電圧でイオンビーム照射した場合は、Na イオンの注入効果により、照射量増加と伴に官能基の量が増加、かつ、アモルファスカーボンの量も増えた。He イオンビーム照射の場合は、まず、高分子材料表面の C-C 構造の乱れが最初に生じる。そして、照射量を増加していくと、官能基が生成される。He イオンビーム照射は、Ne や Na に比較すると表面のイオン化エネルギーが大きいので、Ne や Na より少ない照射量で、表面構造の変化が生じ始めることが明らかとなった。

表面構造変化の加速電圧依存性は、希ガスである Ne を用いた場合に比べて、アルカリ金属である Na をイオンビーム照射した場合の方が、顕著であった。低加速電圧でイオンビーム照射した場合は、Na イオンの注入効果が明確に現れ、さらに、多量に Na イオンが注入されると、高分子材料中の Na イオンが、表面に濃縮された。また、表面の官能基の量も増加していった。

また、バルクの化学構造が異なる PS,PP 及び PE において、Ne イオンビーム照射によって新しく創製された表面は、類似した化学組成・構造を持つことが明らかとなり、このことから、希ガスを用いてイオンビーム照射を行った場合、化学構造や特性に影響されずに、新しい機能をもつ表面創製の可能性が示唆された。

次に、イオンビーム照射した高分子材料の構造変化を、XPS の価電子帯スペクトルの変化より追跡した。構造変化の過程を予想し、仮定した構造の価電子帯スペクトルを分子軌道計算法（半経験的 MO 法）により理論的なシミュレーションを行った。実験結果と理論値をフィッティングしながら、予想したポリマー構造の変化を確認した。その結果、PS,PP,PE において、段階的な構造変化の予想が可能となり、また、XPS によ

る官能基の生成の追跡結果と非常によい一致を示した。すなわち、XPS 価電子帯スペクトルの変化と分子軌道計算法（半経験的 MO 法）による理論価電子帯スペクトルのフィッティングにより、高分子材料の表面構造変化を追跡できることが明らかとなった。

イオンビーム照射による高分子材料表面・表層に構造変化を RBS と TOF-SIMS により解析を行った。希ガスである Ne イオンとアルカリ金属である Na イオンによって、照射効果に違いが現れた。Ne イオンビーム照射により、PS 表面において、主鎖の切断や側鎖のベンゼン環構造の破壊、フェニル基の離脱が起こる。その結果、 H_2 や CH_4 などが生成し揮発していき、それにより、PS 構造から水素が抜け出し、結果としてカーボンリッチ（炭素化）になることが推察された。また、照射された Ne は PS から完全に抜けていることが RBS の結果より明らかとなった。また、TOF-SIMS の結果よりベンゼン環構造の破壊や酸素と結合した構造のフラグメントを表す新たな質量ピークが検出された。これにより、PS 表面・表層のアモルファスカーボン化及び酸素との結合による新たな構造の生成が明らかになった。

Na イオンビーム照射により PS に注入された Na の分布は、照射量が増加するに従い、表面に濃縮する事が明らかとなった。この現象は、PP 及び PE においても見られた。また、TOF-SIMS の結果より、Na イオンビーム照射においては、Ne イオンビーム照射よりも PS 構造の分解は少なく、Na イオンが注入された後も、PS 構造が残っていることが明らかとなった。

最後に、イオンビーム照射によって新しく創製された高分子材料表面の表面特性の変化を追跡した。物理的表面特性として水の接触角(ぬれ性)及び表面電位に注目した。その結果、イオン種、加速電圧のイオンビーム照射条件を変えることにより、ぬれ性及び表面電位を制御できることが明らかとなった。また、ぬれ性と表面電位の関係についても、2種類の異なる特性をもつ表面が創製された。これは、従来の表面改質法では達成できない、画期的なことである。また、アルカリ金属である Na をイオン化して低加速電圧で多量のイオンビーム照射した場合、高分子材料の構造による違いが、新しい表面の構造や特性に影響を与える可能性があることが明らかとなった。

生物的表面特性として、BEAC を用い細胞接着挙動を追跡した結果、ある照射量以上のイオンビーム照射を行った結果、細胞接着性の向上が見られた。未照射高分子材料自身の細胞接着の有無に関わらず、その傾向は顕著であった。また、細胞接着性の向上は、表面構造の乱れによるアモルファス化のはじまり、つまり、部分的にアモルファス構造になっているマイクロ不均一性が一因であることが明らかとなった。

本研究により、従来、高分子材料に導電性や機械的特性の向上を付与する一手法であったイオンビーム照射法が、高分子材料の表面機能化及び表面構築における材料設計の手法の一つとしての新しい可能性を明確に示し、イオンビーム照射による高分子表面の機能制御という大きな研究領域への発展性を明らかにした。

イオンビーム照射法により、高分子材料のバルクの性質を保持したまま、新しい表面創製が可能である。また、イオンビームは直進性、定量性、制御性、再現性、安定性などのいずれの点でも際立っており、イオンビーム照射による高分子材料表面の改質条件の確立によって、マイクロドメインの表面改質や、パターン化された表面の構築などが可能となる。また、イオン種の選択や照射条件により改質層の深さ方向への制御も可能である。

イオン種はあるゆる元素を用いることが可能であり、本研究の知見をもとに、フッ素イオンやシリコンイオン、炭素イオンなど、イオン添加効果を期待して高分子材料に注入し、注入元素の持つ特性を基板である高分子に付与することが可能であり、経時的にも非常に安定にその特性を維持することが可能である。また、2段階イオンビーム照射により、高分子材料表面の表面特性と機械的特性の改質を行うことが可能である。例えば、Na イオンの低加速電圧照射により高分子材料表面に親水性を付与し、さらに、He イオンの高加速電圧照射により、高分子材料表面の硬度や耐磨耗性を上昇させることができる。現在、人工関節の骨頭部分は PE が用いられているが、上記のような2段階照射により、PE に親水性でかつ耐磨耗性の表面が創製され、人工関節のさらなる改良が期待できる。

このように、本研究によるイオンビーム照射法を用いた高分子表面機能化手法の確立は、必要な表面特性や表面構造を狙ったオーダーメイド的な表面改質技術の確立である。従来の高分子表面改質技術で、この様に多様性や発展性を有する手法はなく、本研究で確立したイオンビーム照射法が唯一の手法と言えよう。

様々な機能を有する高性能高分子材料がマテリアル工学分野に存在し、各分野でその高性能性を発揮しているが、本手法により、バルクの高性能を保持したまま、さらに、表面に機能を付与することが可能となり、高分子材料のさらなる幅広い応用への可能性を見出した。具体的には、新規医療デバイスの実現を可能にするための既存の医療デバイスへの機能性付与、汎用高分子に高機能表面の創製、成型高分子材料の部分的な表面改質、ミクロンオーダーで制御する表面改質など、図 7-1 に示すように、化学、物理、

生物の各分野への幅広い波及効果が期待できる。

表面機能の付与を見据えた高分子材料へのイオンビーム照射法の研究は本研究が初めてであり、これからのマテリアル工学における非常に画期的な高分子表面改質の新しい手法を提案するとともに確立した事で、本研究の重要度は極めて高い。

イオンビーム照射法による
高分子表面機能化手法の確立

波及効果

化学的応用
フォトレジスト
分離多孔膜作成
生分解性材料

物理学的应用
高分子半導体
導電性付与

・ 生分解性ポリマーの
親水化
生分解性の向上

生物学的应用
人工臓器
生体適合性材料

- 人工硬膜の表面改質
テフロン[®]の細胞接着性の向上
- 人工血管への応用
汎用高分子材料に生体適合性の付与
- 人工関節の表面改質へ応用
高密度ポリエチレンの耐磨耗性向上を期待

図 7-1 本研究の各分野への波及効果

1.本研究に関する論文リスト

- 1) 著者：A.Nakao, M.Iwaki, H.Sakairi and K.Terashima
論文名：XPS characterization of nitrogen implanted silicon carbide
論文誌：Nucl. Instr. and Meth. B65 (1992) 352-356
- 2) 著者：A.Nakao, M.Iwaki, J.Takahshi and K.Terashima
論文名：X-ray photoelectron spectroscopy study of zirconium-
implanted iron and carbon-implanted zirconium,
論文誌：Surf. Coat. Technol.,66(1994) 373-376
- 3) 著者：鈴木嘉昭、中尾愛子、岩木正哉
論文名：医用材料へのイオンビーム照射効果
論文誌：アイオニクス、21 (1995) 5-16
- 4) 著者：A.Nakao, M.Kaibara, M.Iwaki, Y.Suzuki and M.Kusakabe
論文名：XPS and SERS studies of cell adhesion controlled polymer
modified by Ne-ion bombardment
論文誌：Surf. Inter. Anal.24(1996)252-257
- 5) 著者：A.Nakao, M.Kaibara, M.Iwaki, Y.Suzuki and M.Kusakabe
論文名：Surface characterization of cell adhesion controlled polymer
modified by ion bombardment
論文誌：Appl. Surf. Sci.100/101(1996)112-115
- 6) 著者：中尾愛子、鈴木嘉昭、岩木正哉
論文名：イオン注入した高分子材料の親水性と XPS による表面分析
論文誌：アイオニクス、22 (1996) 33-38
- 7) 著者：M.Iwaki, Y.Suzuki, A.Nakao, and H.Watanabe
論文名：Effects of bombarded ion mass on electrical resistivity and
wettability of carbon films
論文誌：Nucl. Instr. and Meth. B127/128(1997)208-211
- 8) 著者：A.Nakao, Y.Suzuki, M.Kaibara, T.Tsukamoto and M.Iwaki
論文名：SURFACE CHARACTERIZATION OF POLYMER MODIFIED BY He-ION
BOMBARDMENT
論文誌：J of Electron Spectroscopy and Related Phenomena,88-91 (1998)
945-949

- 9) 著者： A.Nakao, Y.Suzuki and M.Iwaki
論文名： Water wettability and zeta-potential of polystyrene surface modified by Ne or Na implantation
論文誌： J of Colloid and Interface Science, 197 (1998) 257-262
- 10) 著者： A.Nakao and M.Iwaki
論文名： RBS study for Na implanted polystyrene at various dose
論文誌： Applied Physics A, (*accepted*)

2. その他の著者発表論文

- 1) 著者： A.Matsusita, R.Kadono, K.Nishiyama, Y.Miyake, A.Nakao, J.Takahashi, M.Iwaki and K.Nagamine
論文名： Muonium formation on powdered platinum surface,
論文誌： Chem. Phys. Letters 197(1992)297-302
- 2) 著者： A.Matsusita, R.Kadono, K.Nishiyama, Y.Miyake, A.Nakao, J.Takahashi, M.Iwaki and K.Nagamine
論文名： Muonium Emission and Reaction on the Platinum and Gold Powder Surfaces Revealed by MuSR
論文誌： Hyperfine Interactions 78 (1993) 333-337
- 3) 著者： 岡部芳雄、近藤 剛、中尾愛子
論文名： 直進型イオン注入装置による、窒素、酸素、アルゴンイオン照射に伴う各種ガラス表面のぬれ性の変化、
論文誌： アイオニクス、20 (1994) 53-56
- 4) 著者： 岡部芳雄、近藤 剛、中尾愛子
論文名： 直進型イオン注入装置により、アルゴンイオン照射した石英ガラスの水に対する接触角のターゲット温度依存性
論文誌： アイオニクス、21 (1995) 71-75
- 5) 著者： 中島 博、鈴木嘉昭、岩木正哉、中尾愛子、貝原真、日下部正広
論文名： イオンビーム照射した坑血栓性高分子を基材とするハイブリッド人工血管の研究
論文誌： 人工臓器、24(1995)162-167
- 6) 著者： M.Iwaki, A.Nakao, M.Kaibara, H.Sasabe, S.Kaneko, H.Nakajima, Y.Suzuki, M.Kusakabe, T.Fujihana
論文名： Ion bombardment into inner wall surfaces of tubes and their

- biomedical applications,
論文誌 : Nucl. Instr. and Meth. B106(1995) 618-623
- 7) 著者 : Y.Suzuki, H.Iwata, A.Nakao, M.Iwaki, M.Kaibara, H.Sasabe
S.Kaneko, H.Nakajima and M.Kusakabe
論文名 : Ion implantation into collagen for the substrate of small
diameter artificial grafts
論文誌 : Nucl. Instr. and Meth. B127/128(1997)1019-1022
- 8) 著者 : Y.Kawamoto, A.Nakao, Y.Itoh, N.Wada and M.Kaibara
論文名 : Endothelial cells on plasma-treated segmented polyurethane
論文誌 : J. Mater. Sci. Mater. Med. 8(1997)551-557
- 9) 著者 : J.Onoe, A.Nakao and K.Takeuti
論文名 : XPS study of a photopolymerized C₆₀ film
論文誌 : Physical Review B 55(1997)10551-10056
- 10) 著者 : D.Beyer, M.Matsuzawa, A.Nakao and W.Knoll
論文名 : Thin polymer layers as supported for hippocampal cell
論文誌 : Langmuir, 14 (1998) 206-210
- 11) 著者 : 鈴木嘉昭、中尾愛子、岩木正哉、貝原真、中島博、金子三蔵、
黒飛紀美、森本展行、塚本桓世、村山雄一、Ferunando Vinuela
論文名 : 細胞外マトリックスへのイオンビーム照射と医療応用
論文誌 : アイオニクス、24 (1998) 1-11
- 12) 著者 : A.Nakao ,J.Onoe, and K.Takeuti
論文名 : Photopolymerized C₆₀ film by XPS
論文誌 : Surface Science Spectra 5(1998)313-317
- 13) 著者 : 鈴木嘉昭、中尾愛子、岩木正哉、貝原真、村上泰、神尾正巳
論文名 : 高分子材料へのイオンビーム照射と人工硬膜への応用
論文誌 : アイオニクス、25 (1999) 47-54
- 14) 著者 : 鈴木嘉昭、中尾愛子、岩木正哉、貝原真
論文名 : イオンビームによる生体用ポリマーの表面改質
論文誌 : 表面科学、20 (1999) 634-639
- 15) 著者 : S.Nakabayashi,K.Inokuma, A. Nakao and I.Krastev
論文名 : Colliding Spiral Waves Propagating on the Electrode
論文誌 : Chemistry Letters (2000)88-89

3.その他の業績

特許等取得件数（申請中を含む）

2件（1）

1)抗血栓性材料およびその製造方法

特開平9-299474 1996年5月17日

2)Antithrombogenic material and method for producing same.

5906824, May, 18, 1997

謝 辞

本論文は、1992年～1999年の間に、理化学研究所 表面解析室において行った研究結果をまとめたものである。

本研究をまとめるにあたり、温かい励ましと適切なご指導、ご助言を賜った東京大学工学部マテリアル工学科、石原一彦助教授に心より感謝の意を表します。本論文の審査の労を賜るとともにご指導頂きました、東京大学工学部マテリアル工学科、吉田豊信教授、堀池靖浩教授、片岡一則教授、霜垣幸浩助教授に心よりお礼を申し上げます。

研究当初から理化学研究所 物質基盤研究部長 岩木正哉博士よりご指導、ご討論、ご激励を頂き、心より感謝の意を表します。また、理化学研究所に採用していただき、研究のチャンスを与えて下さり、今日までご指導、ご激励を頂いた、理化学研究所 元基盤技術部長（現 株式会社サイエンス・サービス 社長）坂入英雄博士に、心より感謝の意を表します。

イオンビーム照射及び細胞評価においては、理化学研究所表面解析室 前任技師 鈴木嘉昭博士、細胞評価においては、超分子科学研究室 副主任研究員、貝原 真博士、RBS測定においては、ミュオン科学研究室 元副主任研究員 八木栄一博士、ビーム物理学前任技師 荻原 清氏、分子軌道法の計算においては、金沢大学理学部 遠藤一央助教授、理化学研究所レーザー反応工学 基礎科学特別研究員、原 寿樹博士、TOF-SIMS測定においては、アルバック・ファイ株式会社分析室 戸津 美矢子氏、星 孝弘氏に深く感謝いたします。

多岐に渡りバックアップして頂いた 理化学研究所レーザー反応工学 研究員 尾上順博士、有用なディスカッションをして頂いた 表面解析室 基礎科学特別研究員 小林知洋 博士、公私共々お世話になった 表面解析室 前任研究員 矢吹貞代氏、さらに、理化学研究所 表面解析室の 職員、基礎科学特別研究員、学生の皆様にお世話になり、お礼を申し上げます。

最後に、本論文をまとめるにあたり、応援してくれた夫 中尾真一と娘 中尾晴子に感謝します。