

# 特別寄稿 高性能高分子材料の開発を支える表面・界面解析技術\*

## Surface and Interface Analyses for Development of High-performance Polymers

高原 淳  
Atsushi TAKAHARA

### 概要

種々の高分子材料の濡れ性, 摩擦・摩耗特性, 接着性, 生体適合性などにおいて高分子固体表面の構造と物性の制御は材料の信頼性あるいは新規材料の開発とも関連して極めて重要である. 本総説では放射光を用いた表面X線回折, 走査フォース顕微鏡を中心に, 高分子固体表面の構造と物性の解析技術について紹介する.

### 1. はじめに

近年, 高分子は構造材料だけではなく, 電子材料分野, 接着・塗装分野, 印刷分野, 生体材料分野などにおける幅広い用途で薄膜として応用されている. 高分子は, nmから $\mu\text{m}$ に及ぶ異なるスケールで秩序構造や階層構造を形成することが知られているが, この秩序構造や階層構造を精密に解析し, 精密制御することで, 物性制御と新規機能性の発現が実現できる.

このような薄膜の構造や表面・界面の構造解析においては表面・界面の構造と物性の解析が極めて重要となる. 表面・界面の構造評価法としては分光学的手法, 回折・散乱・反射手法, 形態学的観察, 接触角法に大別される<sup>1)-5)</sup>. 分光学的手法は光の吸収, X線の照射による光電子の放出, イオンの照射による二次イオンの放出, イオンの弾性散乱などを利用している. その原理の模式図をFig. 1に示す. 多重全反射赤外吸収分光法(ATR-IR), X線光電子分光法(XPS), オージェ電子分光法(AES), 静的二次イオン質量分析法(SSIMS), イオン散乱分光法(ISS)など得られる情報, 分析深さ, 二次元分解能など様々である. 回折・散乱・反射手法としては光, 中性子, X線などの回折・散乱・反射を利用して結晶状態, 膜厚, 深さ方向の組成分布などを評価する. 可視光を光源として用いる手法としてエリプソメトリー, 中性子を使ったものとして中性子反射率測定(NR), X線を使ったものとしてX線反射率測定(XR), 視斜角入射X線回折(GIXD)があげられる. 形態学的な観察法は電子顕微鏡と探針を試料表面に走査させて形態を観察する走査プローブ顕微鏡がある.

Fig. 2は形態学的観察法の模式図を示す. 電子顕微鏡としては透過電子顕微鏡(TEM), 走査電子顕微鏡

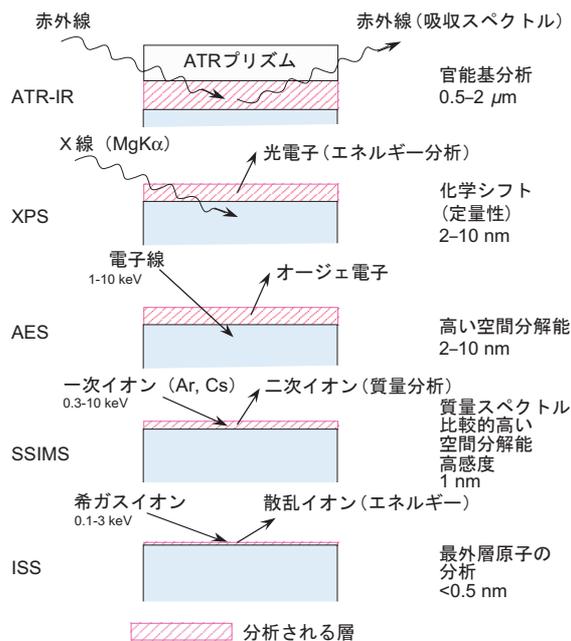


Fig. 1 種々の表面分光分析技術と分析深さ

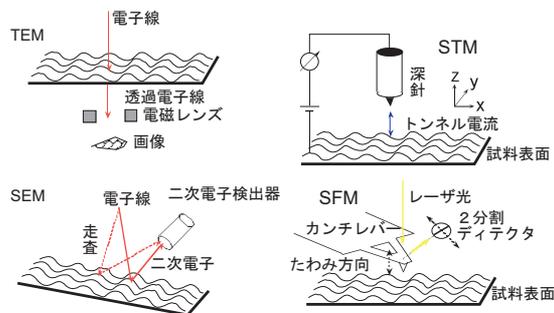


Fig. 2 主な表面形態観察法

\*2007年9月20日 原稿受理

(SEM) があげられ、TEMは3次元像を構築する機能、元素マッピング機能を有するものが発達しつつある。一方、SEMはFE-SEMにより、低加速電圧で絶縁物の高分解能観察が可能となり、差動排気を利用した環境SEMでは含水試料や水滴の観察も可能である。SPMとしては走査トンネル顕微鏡 (STM)、走査フォース顕微鏡 (SFM) があげられる。STMは導電性材料の表面の原子レベルでの観察に威力を発揮し、SFMは絶縁体の表面観察に威力を発揮する。SFMの特徴としては水中も含めて種々の環境での観察が可能であり、さらに探針と表面の相互作用を利用して摩擦力、粘弾性など表面の性質の評価が可能となる。表面・界面の構造解析では、種々の手法を相補的に用いることにより表面の構造とその性質が明らかとなる。本総説では放射光表面X線回折、走査フォース顕微鏡を中心に、高分子固体表面の構造と物性の解析技術について紹介する。

## 2. 放射光を用いた表面・界面構造解析技術<sup>6)</sup>

X線に対する物質の屈折率は、1.0よりも小さいために、表面が平坦な物質に非常に浅い角度でX線を入射させるとX線は全反射される。Fig. 3はX線を試料の全反射臨界面角 ( $\alpha_c$ ) 近傍の角度 ( $\alpha_i$ ) で試料表面に入射して、表面あるいは薄膜からのブラッグ反射を検出する微小角入射広角X線回折 (GIWAXD) 法の原理図である。このときX線の表面からの浸み込み深さの大きさが表面回折において極めて重要となる。Fig. 4は、平滑な表面を有するPE膜における表面からのX線の浸み込み深さの $\alpha$ 依存性である。 $\alpha_i < \alpha_c$ 以下のときには、エバネッセントX線を利用して膜表面近傍からの回折・散乱データを得ることができる。

また、近年Fig. 5に示すような微小角入射小角X線散乱 (GISAXS) 法による高分子薄膜の表面相分離構造の解析が展開されている。放射光の高輝度X線と前述の実験法を利用することにより、有機・高分子薄膜特有の多様な階層構造情報をナノメートルスケールで得ることが可能である。一方、入射角を臨界面角以上にしたときに、入射されたX線は物質表面で反射されるものと透過するものに分かれ、透過した波は物質中において密度の異なる界面で再び反射波と透過波に分かれる。反射したX線は互いに干渉して、入射角、物質の密度の違いによって、X線の干渉や減衰 (反射率曲線) が観測され、薄膜の層構造モデルを仮定して、各層の膜厚、屈折率、表面ラフネス (凹凸) を、非線形の最小二乗法にて精密化することによって、薄膜の膜厚方向の

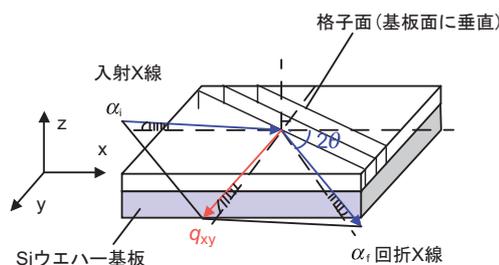
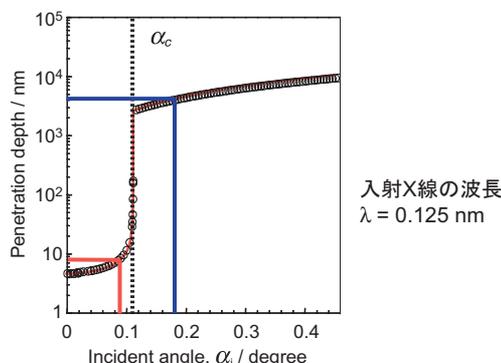


Fig. 3 GIWAXDの測定原理



X線エバネッセント波の浸み込み深さ,  $l$

$$l = \frac{1}{\sqrt{2k} [\sqrt{(\alpha_c^2 - \theta^2)^2 + 4\beta^2} + \alpha_c^2 - \theta^2]^{1/2}}$$

$\alpha_c$ : critical angle  
 $k$ : wave vector ( $= 2\pi / \lambda$ )  
 $\beta$ :  $\mu\lambda / 4\pi$   
 $\mu$ : mass absorption coefficient

Fig. 4 X線のポリエチレン固体膜表面からの浸み込み深さの入射角依存性

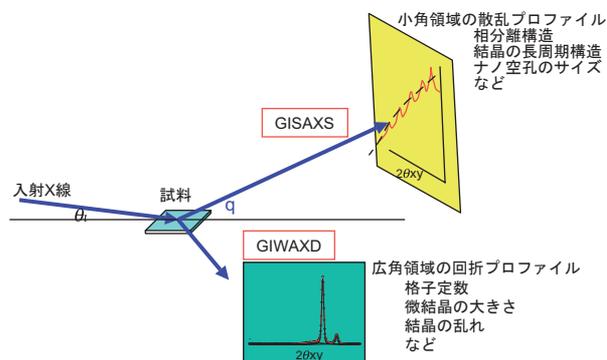


Fig. 5 GIWAXD法およびGISAXS法の模式的説明

電子密度分布に関する知見を得ることができる。このようなX線の反射率によって、膜構造を解析する方法をX線反射率法 (XR) と呼ぶ。ここでは主としてGIWAXDの高分子材料への応用について解説する。

### 2.1 結晶性高分子薄膜表面の結晶構造評価<sup>6)~8)</sup>

結晶性高分子は固体状態で結晶領域と非晶領域が混在した複雑な階層構造を形成することが知られているが、固体表面領域の階層構造については顕微鏡観察に基づく形態学的情報に基づき考察がなされていたケースが大半であった。Fig. 6(a)は、SPring-8のBL13XUにおいて測定した高密度ポリエチレン (HDPE) 薄膜のin-plane (面内) GIWAXDプロファイルである。実験に用いたPE薄膜は、ディップコーティング法によりシリコン基板上に数百nmの厚みで製膜した。Fig. 6(b)は前述の試料に対して、実験室で測定したin-plane GIWAXDプロファイルである。両者を比較すると、放射光を利用した実験の方が、極めて短い時間（測定時間はラボの1/100倍程度）で、広角領域の高次の回折まで分解能良くそしてS/Nよく検出されていることが分かる。放射光GIWAXDデータに基づき、PE薄膜表面近傍の結晶の格子定数、結晶の乱れ、見かけの結晶化度が薄膜全体（バルク）のそれらと比較検討されている。

### 2.2 フルオロアルキルアクリレート系高分子薄膜表面の濡れ特性に及ぼす表面分子鎖凝集構造と分子鎖運動性の影響<sup>9)10)</sup>

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表され

るフルオロアルキル基含有化合物 (R<sub>i</sub>化合物) は、表面自由エネルギーが小さく、各種液体に濡れにくく接着し難いという特有の性質を有している。中でも、繊維等の撥水撥油剤や種々の材料の表面改質剤としては炭素数8以上の長鎖R<sub>i</sub>アクリレート系ポリマーである。この化合物の熱安定性・力学特性は主鎖の炭化水素に依存する一方で、濡れ特性といった表面特性に関しては側鎖の化学構造に依存する。例えば、炭素数が6以下の短鎖R<sub>i</sub>基では動的な撥水性が低下してしまうことが知られている。しかし、その詳細な機構は明らかにされていなかった。筆者らは、種々のR<sub>i</sub>基構造を有するフルオロアルキルアクリレート系ポリマーを合成し、表面分子凝集構造と表面物性の関係を評価し、その撥水性発現機構を初めて明らかにした。以下にその詳細を記す。

ラジカル重合により、PFA-Cyを合成した (Fig. 7)。

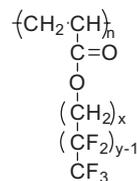


Fig. 7 ポリ (フルオロアルキルアクリレート) (PFA-Cy) の化学構造式

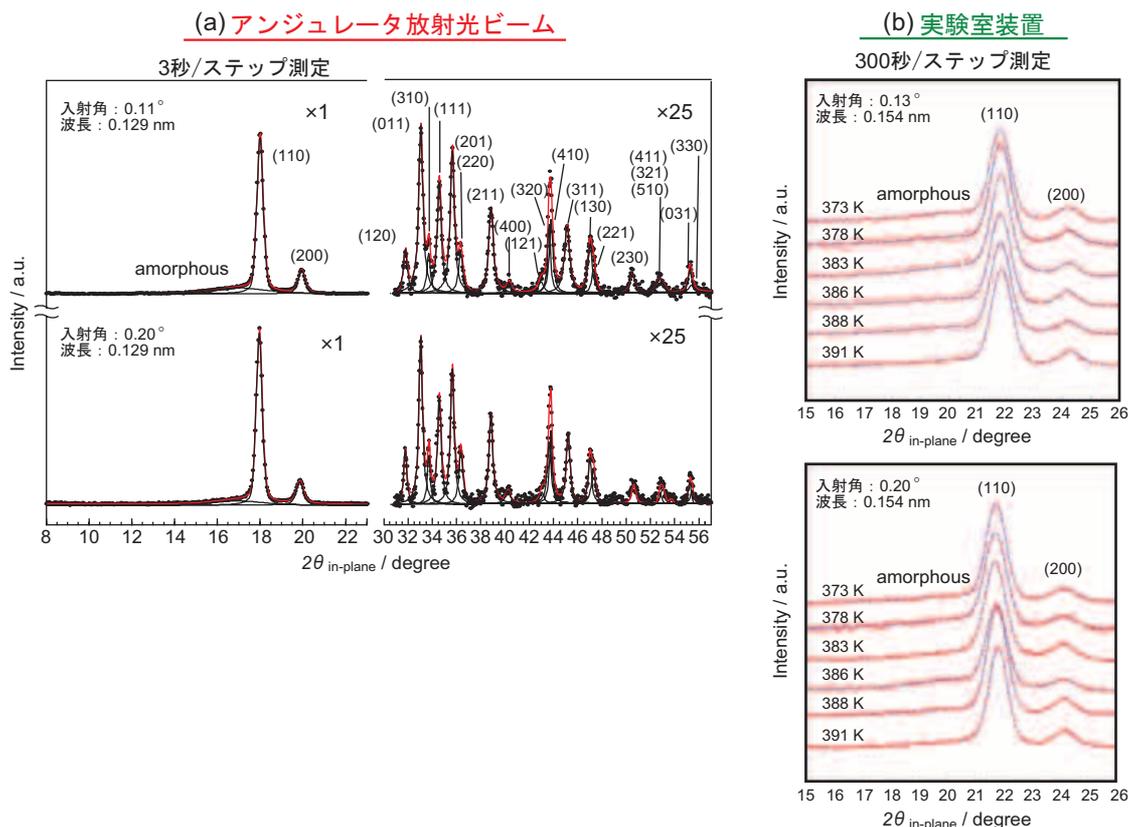


Fig. 6 アンジュレータBL (BL13XU)と実験室装置で測定した高密度ポリエチレン薄膜の面内GIWAXDデータの比較<sup>6)</sup>

y=1, 2, 4)に関してはポリフルオロアルキルメタクリレート [PFMA-Cy]も合成した。得られたPFA-Cyをフッ素系溶媒であるHCFC-225溶液 (1 wt%) からスピんキャスト法 (2000 r/min, 30 s) にてSiウエハー基板上に製膜した。調製した薄膜の表面特性ならびに構造を、動的接触角, 広角X線回折 (WAXD) 測定, GIWAXD測定, X線光電子分光 (XPS) 測定に基づき評価した。面内GIWAXD測定はSPring-8のBL13XUにて行った。

Fig. 8は、PFA-Cy膜の面内GIWAXDプロファイル (入射角  $\alpha_i=0.1^\circ$ ) である。粉末回折測定では、 $C_8$ 以上で $R_f$ 基が二分子膜状に重なったラメラ構造と、 $R_f$ 基の六方晶的なパッキングに由来するピークが観測されていた。薄膜においても $C_8$ 以上で回折ピークが観測されたが、対称反射法ではラメラ構造に由来するピークのみが、面内GIWAXDでは主に $R_f$ 基のパッキングに由来する回折が観測された。対称反射法では薄膜バルクの基板面に対して平行な格子面を、面内GIWAXD測定では薄膜表面の基板面に対して垂直な格子面を観測する。

Fig. 9は、以上の測定結果に基づく $C_8$ 以上のPFA-Cy薄膜の表面近傍での $R_f$ 基の配列モデルである。PFA-Cy薄膜は $C_8$ 以上でラメラ構造が基板に対して平行に積層し、 $R_f$ 基が基板に対してほぼ垂直に配向した構造を形成していると考えられる。 $C_8$ に関しては熱処理後の薄膜についても測定を行った。対称反射法ではラメラからの回折が高次まで明瞭になり、GIWAXDプロファイルでは熱処理前は存在していたラメラ構造由来の回折が消失した。以上から熱処理により $R_f$ 基の配向性と秩序性が向上していることが示唆された。

これらの結果より、① $C_8$ 以上で $R_f$ 基が秩序構造を形成すること、②後退接触角は表面の環境応答性の指針

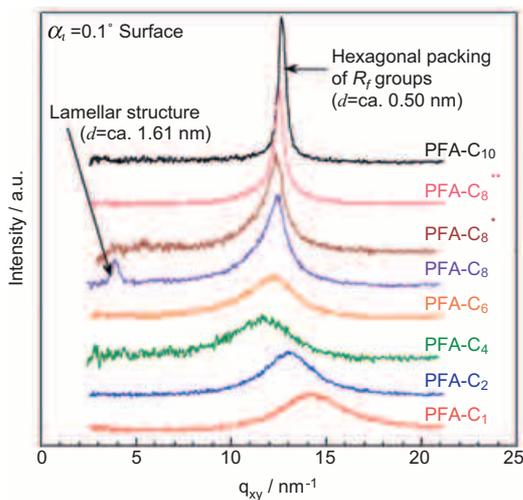


Fig. 8 PFA-Cy膜の面内GIWAXDプロファイル (入射角 $\alpha_i=0.1^\circ$ )

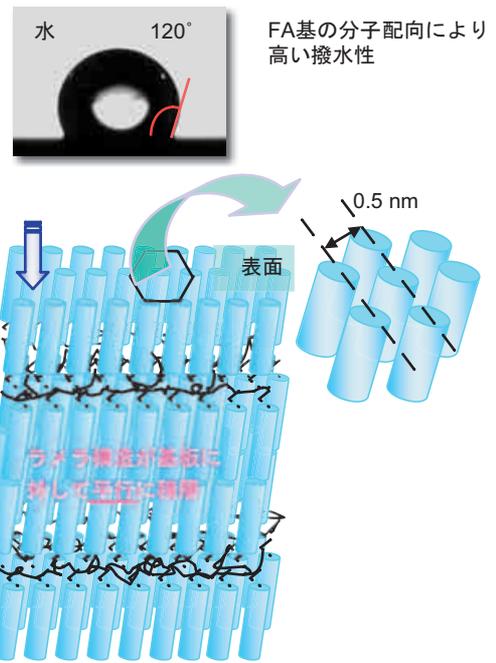


Fig. 9  $C_8$ 以上のPFA-Cy薄膜の表面近傍でのフルオロアルキル基の配列モデル

となることから、以下のPFA-Cy撥水性発現機構が提案される。すなわち、 $R_f$ 基の $C_8$ 以上では側鎖の結晶化により分子鎖の運動性が低下し、水の接触による側鎖配向の再配列による後退接触角の低下が起こりにくいと考えられる。擬似水和状態 (120分浸漬し、乾燥直後に測定) のPFA-Cy薄膜のXPS測定ならびに水中での接触角測定の結果も $C_8$ 以下のPFA-Cyでの表面再編成を支持した。

### 2.3 ポリブチレンテレフタレート の 接着性に及ぼす表面結晶凝集状態の影響<sup>11)</sup>

ポリブチレンテレフタレート (PBT) などに代表されるエンジニアリングプラスチックは、成形後の寸法安定性を向上させるため、ガラス転移点以上の温度で、長時間熱処理する必要がある。これまでに、PBTを熱処理するとエポキシとの接着性が低下することが明らかとなっているが、その発現機構などについて不明な点が多い。筆者と岡本らは、熱処理がPBT膜表面における分子鎖凝集構造と接着性に及ぼす影響について下記の検討を行なった。

試料は添加剤フリーのPBT (Mw=29k, Mw/Mn=1.81) を用いてSiウエハー上にスピんキャスト法により調製した。このPBT膜を減圧下453 Kで熱処理した。接着剤にはエポキシ接着剤を用いて室温で7日間硬化した。接着強度試験後、PBTの破断面の表面形態を原子間力

顕微鏡 (AFM) を用いて観察した。また熱処理前後のPBT膜表面およびバルクの結晶性をBL13XUにおけるin-planeおよびout-of-plane (面外) GIWAXD測定で評価した。

熱処理時間の増加に伴い接着強度は低下した。接着強度試験後の破断面をAFMにより観察し、破壊領域と非接着領域の平均高さの差を破壊深さとして求めたところ、熱処理前の破壊深さは0 (界面破壊) であったのに対し、熱処理20時間後は約4 nm (PBTの凝集破壊) であることを確認した。この結果から熱処理によりPBT表面に力学的に弱い層 (WBL) を生成することが示唆された。

WBLの詳細を明らかにするために、GIWAXD測定によりPBT膜の表面およびバルクの結晶性を評価した。面内GIWAXDプロファイルより見かけの結晶化度を求めた結果、熱処理によりPBTの結晶化は促進されるが、膜表面近傍の結晶性はバルクと比較して低下することが分かった。さらに、Fig. 10に示すように、熱処理前後のGIWAXDプロファイルを比較すると、熱処理により(010) 反射と(100) 反射の強度比が面内および面外GIWAXDプロファイルでそれぞれ増大および減少した。このことから、熱処理により、PBT膜表面近傍では結晶格子のa軸およびb軸が膜表面に対しそれぞれ垂直および平行に配向する傾向にあることが明らかになり、接着に関与するエステル結合のC=O官能基が膜内部にもぐりこむことが示唆された。これらの結果から、熱処理による接着性低下のメカニズムは、①熱処理によりPBT膜表面近傍 (膜表面から約4 nmの厚みの領域) の非晶の体積分率が高くなり、C=O官能基は表面から内部にもぐりこむ、②接着剤は非晶層に浸透して

内部でC=Oと相互作用して接着する、そして、③破壊時には結晶層と非晶層との間で破壊するため接着強度が低下すると考察することができた。

### 3. 走査フォース顕微鏡による表面形態観察と物性評価

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope: AFM) は、カンチレバーという薄い板バネの先端についた針で試料表面をなぞり、探針・試料間に働く力を測定することにより試料表面の微細構造を観察する装置である。<sup>12)-14)</sup> 分解能、3次元の表面形状評価能力、操作性も優れていることから、急速に汎用の顕微鏡として普及した。AFMでは特別な試料の前処理無しに観察できることから、有機高分子材料の表面構造観察に適している。またFig. 11に示すようにAFMをベースにして水平力

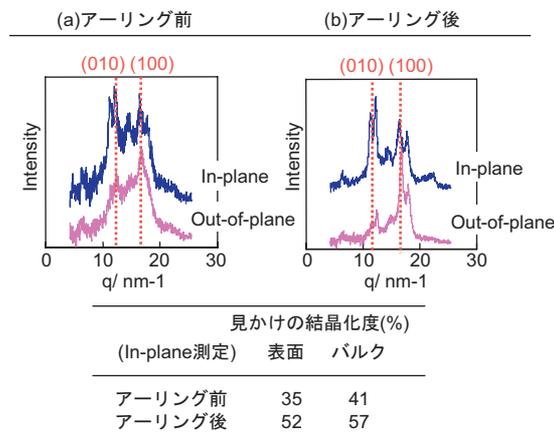


Fig. 10 アニール処理前後のPBT膜の面内および面外GIWAXDプロファイルと見かけの結晶化度

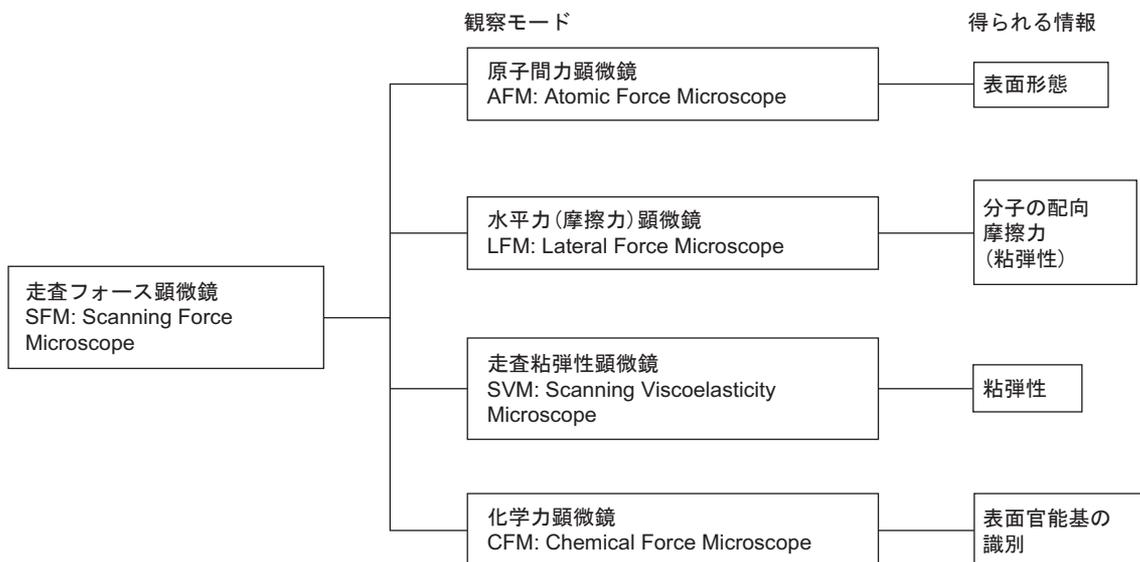


Fig. 11 種々の走査フォース顕微鏡

顕微鏡 (Lateral Force Microscope: LFM)<sup>15)</sup>、走査粘弾性顕微鏡 (Scanning Viscoelasticity Microscope: SVM)<sup>16)</sup>、化学力顕微鏡 (Chemical Force Microscope: CFM)<sup>17)</sup>などが展開されている。これら一連の力を測定して顕微像を観察する手法を走査フォース顕微鏡 (Scanning Force Microscope: SFM) と呼んでいる。本稿ではSFMを用いた高分子材料の分析法について解説する。なおSFMの詳細な原理に関しては成書を参考にされたい。<sup>12)-14)</sup>

AFMは接触方式AFM (Contact mode AFM: C-AFM)、非接触方式AFM (Non-contact AFM: NC-AFM)、間欠接触式AFM (Intermittent contact-mode AFM: IC-AFM, Tapping mode AFM) が発展している。微小な力を測定するカンチレバーの材質はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>あるいはSiであり、表面は酸化物層で覆われている。接触方式のAFMでは、バネ定数0.1 N m<sup>-1</sup>程度、共振周波数数十kHz程度のものが用いられる。探針・試料間に働く力はカンチレバーの変位に基づき評価する。力の検出範囲は約10<sup>-7</sup>~10<sup>-10</sup> Nである。力と探針-試料間距離をプロットしたものをフォースカーブと呼ぶ。近距離 (試料表面~10 nm程度) での力は原子間力が主で、試料面から0.3-0.4 nmまでは斥力が、それより遠くなると引力が働く。特に空気中では表面吸着水による強い引力が観測される。

NC-AFMは、カンチレバーを共振させながら試料と探針の間に働く引力の勾配をカンチレバーの固有振動数の変化として検出し、それを一定に保ちながら試料表面を走査し、表面形状を観察する手法である。探針が試料表面に非接触で走査されるので、柔らかい試料や表面の相互作用の強い試料にダメージを与えないで観察が行える。最近では半導体などで分子像の観察例も多い。<sup>9)</sup>

IC-AFM (タッピングモード) ではカンチレバーを共振周波数付近で100 nm程度振動させ、チップが試料表面にわずかに接触したときの振動振幅の減衰量でスキヤナのZ位置にフィードバックをかける。この方式は試料表面に及ぼす力は著しく低く、剪断力は作用しにくく、しかも試料表面上の吸着層の影響を除去することができる。IC-AFMでは高さ像の他に位相像も観測される。位相像には材料表面の様々な粘弾性因子が反映されるが、その解析は極めて複雑である。詳細な原理とシミュレーションの方法はSaridの成書<sup>18)</sup>を参考にされたい。

### 3.1 AFMによる有機単分子膜の分子分解能観察

AFMの特徴は高い空間分解能にある。有機結晶・高分子結晶は、無機物質や金属に比べて探針の走査によって壊れやすいので、分子像の観察は測定条件に注意する必要がある。結晶性のオクタデシルトリクロロシラン (OTS) 単分子膜についてコンタクトモードによる高分解能原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行った。<sup>19)</sup> Fig. 12は水中、高さ一定モードで観察したOTS単分子膜<sup>19)</sup>の高分解能AFM像と電子線回折像である。水中での観察では水の表面張力の影響を受けないので安定な観察が可能である。OTS単分子膜のAFM像は明確な分子像を示している。明るい部分は疎水基末端のメチル基に対応する。高分解能AFM観察像より得られたFFT像から評価した面間隔は、約0.42 nmであり、電子線回折 (ED) 像 Fig. 12右上から得られた値と一致している。この分子像観察よりOTS単分子膜では、OTS分子のアルキル基が六方晶状に最密充填された結晶構造を形成していることが明らかとなった。また、二次元網目形成時に生成した欠陥部分も観察されている。

### 3.2 水平力顕微鏡による高分子単結晶の表面構造観察

通常のAFMはカンチレバーの変位 (たわみ量) を検出して試料の凹凸を観察するが、LFMはカンチレバーのねじれを検出して試料表面の水平力を測定する。試料表面の凹凸が大きい場合や試料が傾いている場合、得られる画像は摩擦力と試料表面から受ける抗力の混在するものとなる。LFMはAFMと同時に観察可能で

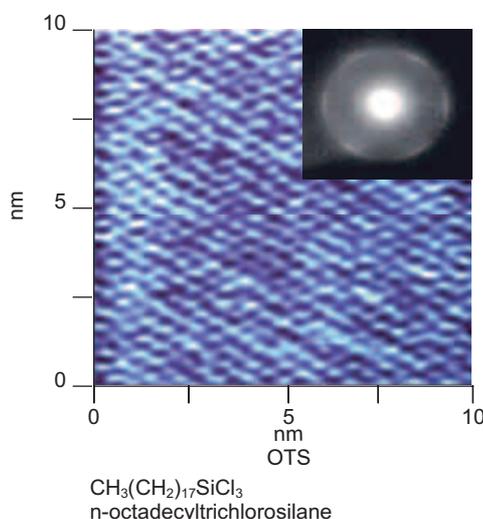


Fig. 12 水中、高さ一定モードで観察したOTS単分子膜の高分解能AFM像と電子線回折像

あるが、摩擦力の大きさは表面吸着水の状態、走査速度、温度などに依存する。LFMでは粘弾性や表面の分子の配列を反映した水平力をイメージングできる。LFM観察の場合は、ねじれの変形モードの単純な短冊状のカンチレバーが用いられる。

表面での分子の配列を反映したLFM観察の例として高分子単結晶の観察例がある。カンチレバーで大きな斥力を与えると表面にダメージが残るポリエチレン単結晶でも、小さな斥力領域で観察すると、鮮明なAFM像とLFM像が得られている。Fig. 13は、重量平均分子量 $M_w=520k$ の高密度ポリエチレン (HDPE) 単結晶の(a)AFM像、(b)LFM像及び(c)LFM測定におけるカンチレバーの走査方向の模式図である。<sup>20)</sup> カンチレバーの走査方向は横方向であり、LFM像中明るい部分は水平力の高い部分に相当する。HDPE単結晶のAFM像において、12 nm程度の厚みの板状菱形のHDPE単結晶が観察されている。また、単結晶中央部には溶液中での構造である中空ピラミッドの崩壊による高さ数10 nmのひだが観測されている。

一方、LFM像においては、一枚の単結晶内の隣接セクター間で水平力の差に起因するコントラストが観察されている。<sup>9)</sup> また、LFM像においては、カンチレバーの走査方向に対するHDPE単結晶の向きにより、異なる隣接セクター間のコントラストがある場合とコントラストのない場合が同時に観察されている。もし、単結晶表面での高分子鎖の折りたたみ部分の構造がランダムでスイッチボード型の折りたたみ構造だとすると、分子鎖の折りたたみ方向は単結晶表面の面内のどの方向からみても等価であり、その表面の水平力に差が生じるとは考えにくい。従って、Fig. 13のLFM像の水平力の差に起因するコントラストは、HDPE単結晶表面はランダムな折りたたみモデルではなく、ある一定方向に

鋭く折りたたまれた構造を形成していることを示唆している。

### 3.3 水平力測定に基づく高分子表面の分子運動特性評価

高分子固体の摩擦挙動は分子鎖の熱運動特性と密接に関係しており、そのガラスゴム転移温度で損失弾性率と摩擦係数が極大を示す。<sup>21)</sup> 高分子膜表面の摩擦挙動をLFMを用いて解析し、高分子表面での分子運動特性が議論されている。<sup>22)-26)</sup> 温度を可変する場合、カンチレバーがバイメタル構造であることを考慮しておく必要がある。Fig. 14の○のプロットは $M_n=140k$ の単分散PS固体膜表面における真空中での水平力の温度依存性である。探針の走査速度は $1 \mu\text{ms}^{-1}$ である。水平力はある温度で極大を示した。水平力の温度依存性は温度上昇に伴いPS膜表面がガラス域からガラスゴム転移域、さらにはゴム域へ変化することを示している。温度上昇に伴い水平力が増加し始める温度を表面の $T_g$ と経験的に定義すると、 $M_n=140k$ のPS固体膜の表面 $T_g$ は346 Kとなり、DSC測定に基づき評価したバルク $T_g$

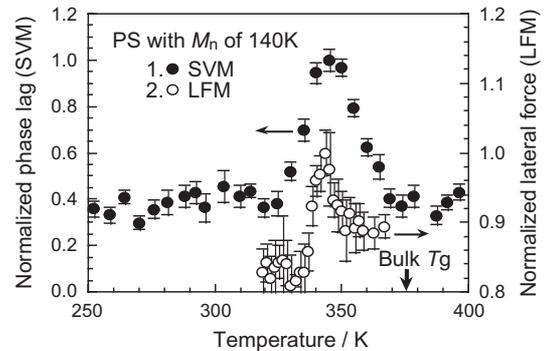


Fig. 14  $M_n=140k$ の単分散PS固体膜表面における真空中での水平力と表面位相差の温度依存性

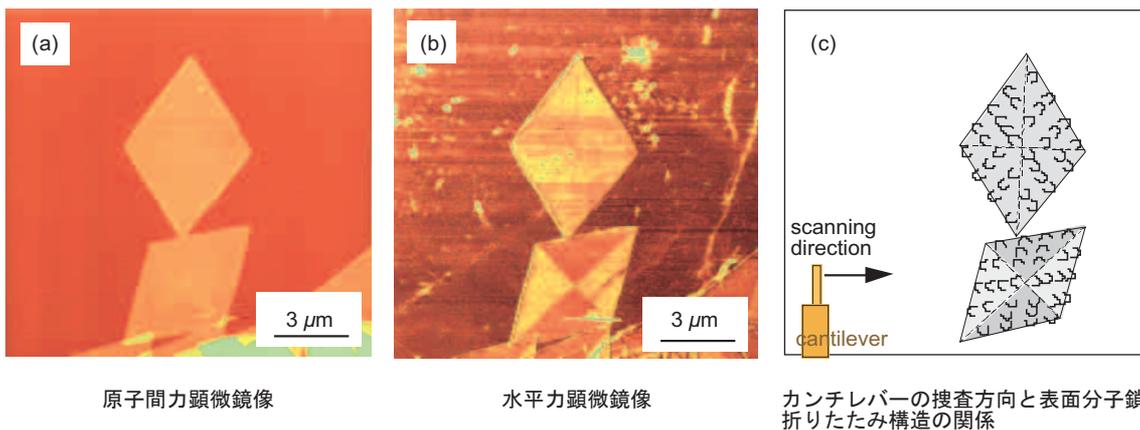


Fig. 13 重量平均分子量、 $M_w=520k$ の高密度ポリエチレン (HDPE) 単結晶の(a)AFM像、(b)LFM像及び (c)LFM測定におけるカンチレバーの走査方向と表面分子鎖折りたたみ構造の関係の模式図

の376 Kと比較して著しく低下している。この結果は、Mnが140 kと高くても、表面のTgは膜内部と比較して低下していることを示している。<sup>22),26)</sup>

### 3.4 走査粘弾性顕微鏡による表面粘弾性評価

SFMにおけるカンチレバーの検出する力対探針先端の押し込みによる表面変形量（変位）曲線がバルク固体の応力-圧縮歪み曲線に対応すると考えると、探針の先端が試料表面を一定の力で変形させた状態で、微小の変位振動を加えた場合の応答力信号は、固体表面の動的粘弾特性を反映したものとなる。<sup>9)</sup> SVMは探針の先端が試料表面を変形させている斥力領域で測定する。このとき、試料台のZ軸方向のピエゾ素子を正弦的に1 nm程度の振幅で振動させれば、カンチレバーには同じ周期の力が検出される。試料が粘弾性体であれば、力と変位信号の間に位相差 $\delta$ が観測される。SVMでは試料のZ方向に正弦的な変位を与えながらXY方向に走査し、動的な力成分の実数部と虚数部に対応した成分を二次元的に画像化する。特に実数部分は表面弾性率に対応する。

SVMを用いることにより、表面動的粘弾性関数の温度依存性が直接評価可能である。<sup>27)</sup> Fig. 14の●のプロットはSVM測定より得られたMn=140kのPS固体膜表面における動的印加変位と応答力の位相差、 $\delta$ の温度依存性である。表面位相差は $\tan \delta_{\text{surface}}$ に対応させることができる。Fig. 14より、PS固体膜表面での $\delta_{\text{surface}}$ は、温度変化に対して極大値を示しており、LFM測定の結果とよく対応している。表面のTgは、Fig. 14の $\delta_{\text{surface}}$ が増加し始める温度と定義できる。この表面分子運動の活性化は、PS分子鎖の低表面自由エネルギー成分である分子鎖末端が膜表面に濃縮するため、表面での自由体積分率が増加したこと等に起因する。表面分子運動の活性化の機構に関する詳細は文献を参照されたい。<sup>22),27)</sup>

### 3.5 化学力顕微鏡による表面官能基の識別

試料と化学修飾探針間に作用する化学的相互作用を水平力あるいは凝着力の大きさに検出することで試料表面の官能基の二次元分布（像）を観察することが可能である。この手法を化学力顕微鏡（CFM）と呼ぶ。Fig. 15は筆者らが開発した化学修飾探針の調製法を示している。Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>製のカンチレバーの表面には酸化物質層が形成されているので、気相からの化学吸着により種々の官能基を有する有機シラン化合物による化学修飾が可能である。この手法は溶液浸漬などの界面を移

行するプロセスを経ないので化学修飾操作中にカンチレバーの損傷が少ないという点で大きな利点がある。この手法により、CH<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、NH<sub>2</sub>、SH、SO<sub>3</sub>Hなどの官能基を表面に有するカンチレバーの調製が可能である。

Fig. 16はCH<sub>3</sub>、NH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>Hを有する3成分系パターン化有機シラン単分子膜のSO<sub>3</sub>Hで修飾されたカンチレバーによる(a)水平力顕微鏡像と(b)水平力値の分布のヒストグラムである。<sup>28)</sup> 測定はpH=7.3の水で行った。探針の先端と単分子膜表面では、反対符号の荷電を有する表面間には静電的引力が、同符号の荷電を有する表面間には静電的斥力が働く。未修飾のカンチレバーではNH<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>Hはいずれも高い水平力を示す相として観測され、二つの相を識別することができないが、化学修飾カンチレバーを用いれば、相互作用力により二相の識別が可能となる。キラル認識のような複雑な系に関してもCFMの応用例がある。<sup>29)</sup>

## 4. おわりに

放射光を用いた表面X線回折、走査フォース顕微鏡を中心に、高分子固体表面の構造と物性の解析技術について紹介した。放射光表面X線回折ではこれまで得られなかった材料表面の結晶構造や階層構造が明らかになりつつある。特に光学系や検出器の性能向上とソフトマタービームラインの実現により、今後、結晶化や高次構造解析のダイナミクス評価が実現できると期待される。一方、SFMは表面の形態を観察する手段から、表面の物性を評価する手段へと発展しており、高分子の表面物性に関して新しい知見を与えつつある。また本稿では測定例に触れなかったが、NC-AFMによる高分解能観察や分子マニピュレーション、コロイドプローブ法による表面力測定の実現は大きく発展しつつある。さらに斜め切削法（SAICAS）で調製した試料を用いた3次元構造・物性観察法へと発展しつつある。<sup>30)</sup>

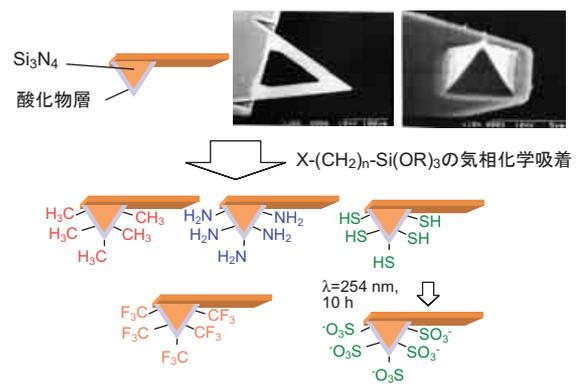


Fig. 15 化学修飾探針の調製法

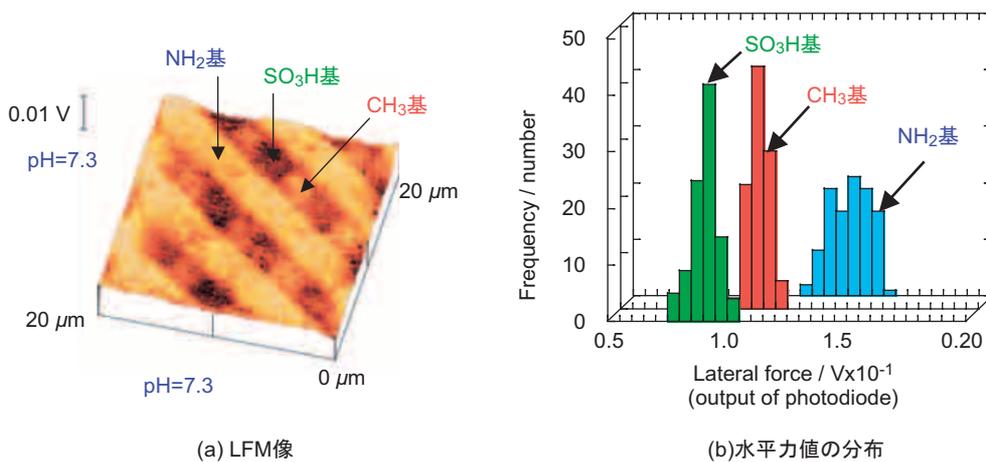


Fig. 16  $\text{CH}_3, \text{NH}_2, \text{SO}_3\text{H}$ を表面に有する3成分系パターン化有機シラン単分子膜の $\text{SO}_3\text{H}$ で修飾されたカンチレバーによる水平力顕微鏡像と水平力値のヒストグラム

### 謝辞

本稿の内容はJASRI/SPring-8 佐々木園博士, (現) (株) デンソー岡本泰志博士 (当時 JCII), 九州大学 梶山千里総長, 大学院工学研究院 田中敬二准教授, (現) 豊田中研 古賀智之博士 (当時九大院工), (現) 長崎大学工学部 小椎謙准教授 (当時九大院工) との研究の成果である。

### <参考文献>

- 1) 高原 淳, 梶山千里: “材料表面・界面の構造解析及び分子運動解析”, 新高分子実験学第10巻, 高分子の物性(3), 高分子学会編, 共立出版 (1995), p. 3.
- 2) 高原 淳, 日本接着学会編: “表面解析・改質の化学”, 日刊工業新聞 (2003).
- 3) 高原 淳, 4.3 表面物性, 高分子化学, 実験化学講座 第5版 26巻, 丸善, 390-399 (2005).
- 4) 表面科学会編: “表面分析図鑑”, 共立出版 (1994).
- 5) B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F.J. Schoen, J. E. Lemons: “Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine”, 2nd. Ed., Academic Press (2004).
- 6) 高原 淳, 佐々木園, SPring-8利用者情報, 12, 297 (2007).
- 7) H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Macromolecules*, 36 (16), 5905-5907 (2003).
- 8) H. Yakabe, S. Sasaki, O. Sakata, A. Takahara, and T. Kajiyama, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn*, 29 (1), 251-254 (2004).

- 9) K. Honda, M. Morita, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules*, 38, 5699 (2005).
- 10) K. Honda, H. Yakabe, T. Koga, S. Sasaki, O. Sakata, H. Otsuka, A. Takahara, *Chem. Lett.*, 37, 1024-1025 (2005).
- 11) 岡本泰志, 泉 隆夫, 青木孝司, 加藤和生, 田中敬二, 佐々木園, 高原 淳, 梶山 千里, 日本接着学会誌, 43 (7), (2007).
- 12) O. Marti, M. Amrein eds: “STM and SFM in Biology”, Academic Press, New York, (1993).
- 13) 森田清三, 原子・分子のナノ力学, 丸善 (2003).
- 14) R. J. Colton et al. eds., *Procedures in Scanning Probe Microscopy*, John Wiley (1998).
- 15) C. M. Mate, G. M. Mclelland, R. Erlandsson, S. Chiang *Phys. Rev. Lett.*, 59, 1942 (1987).
- 16) T. Kajiyama, K. Tanaka, I. Ohki, S. -R. Ge, J. -S. Yoon, A. Takahara: *Macromolecules*, 27, 7932 (1994).
- 17) C. D. Frisbie, L. F. Rozsnyai, A. Noy, M. S. Wrighton, C. M. Lieber, *Science*, 265, 2071 (1994).
- 18) D. Sarid, *Exploring Scanning Probe Microscopy With Mathematica*, John Wiley (1997).
- 19) K. Kojio, S. -R. Ge, A. Takahara, T. Kajiyama, *Langmuir*, 14, 971 (1998).
- 20) T. Fujii, A. Takahara, T. Kajiyama, *ACS Symp. Ser.*, 741, *Microstructure and Microtribology of Polymer Surfaces*, 336-345 (2000).
- 21) K. A. Grosch: *Proc. R. Soc. London A*, 274, 21 (1963).
- 22) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara:

- Macromolecules, 30, 280 (1997).
- 23) T. Kajiyama, K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, Sci. Tech. Adv. Mater., 1, 31 (2000).
- 24) T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara: Polymer, 39, 4665 (1998).
- 25) K. Tanaka, N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama: Macromolecules, 31, 5150 (1998).
- 26) K. Tanaka, A. Takahara, T. Kajiyama: Macromolecules, 33, 7588 (2000).
- 27) N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama: Macromolecules, 32, 4474 (1999).
- 28) T. Koga, H. Otsuka, A. Takahara, Bull. Chem. Soc. Jpn., 78, 1691 (2005).
- 29) H. Otsuka, T. Arima, T. Koga, A. Takahara, J. Phys. Org. Chem., 18, 957 (2005).
- 30) H. Sugihara, K. Oya, H. Murase, K. Akabori, K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, ACS Polym. Prepr., 40 (2), 505 (2007).



### <著者>



高原 淳  
(たかはら あつし)  
九州大学 教授  
九州大学先導物質化学研究所  
副所長  
工学博士

専門分野：高分子物性,ソフトマターの表面・界面科学  
主な研究テーマ：高分子固体表面の構造と物性に関する研究, 有機超薄膜と構造・物性と超微細加工,ポリマーナノハイブリッドの構造と物性に関する研究

#### 受賞歴:

- 1978年3月 九州大学 工学部 応用化学科卒業
- 1983年3月 九州大学 大学大学院 工学研究科博士課程卒業
- 1985年12月 九州大学工学部 助教授
- 1988年3月～1989年3月 米国ウイソコンシン大学 マジソン校 化学工学科客員研究員
- 1999年4月 九州大学有機化学基礎研究センター 教授
- 2002年4月～2004年3月 (独)産業技術総合研究所 高分子基盤技術研究センター 主任研究員 (併任)
- 2003年4月 九州大学先導物質化学研究所 教授
- 2004年4月～2007年3月 日本学術振興会学術システム研究センター研究員 (併任)
- 2005年10月～日本学術会議会員
- 2006年 高エネルギー加速器研究機構客員教授
- 2006年～ 理化学研究所播磨研究所・客員研究員
- 2007年4月～九州大学先導物質化学研究所・副所長
- 1993年 繊維学会「櫻田 武」記念賞「非線形動的粘弾性測定に基づく高分子材料の疲労機構の解析と耐疲労性繊維材料の構築」
- 1995年 日本レオロジー学会有功賞「高分子固体の非線形動的粘弾特性に基づく疲労挙動の解析」
- 1999年 繊維学会賞「非線形動的粘弾性測定に基づく繊維・高分子材料の疲労寿命の予知解析」
- 2001年 BCSJ論文賞「固体基板上への有機シラン単分子膜の新しい調製法」
- 2003年 高分子学会賞「有機・高分子薄膜表面のナノスケールにおける構造と物性に関する研究」
- 2005年 複合材料界面科学研究会中前記念賞
- 2007年 日本科学技術連盟第36回 信頼性・保全性シンポジウム推奨報文賞「接着性信頼性研究－P B T－エポキシ界面の考察」