

講義**試料損傷を抑える**

三浦 薫

Kaoru MIURA

(株)トクヤマ RC研究所

〒745-8648 山口県徳山市御影町1番1号

Tokuyama Corp., RC Research Laboratory

1-1, Mikage-cho, Tokuyama, Yamaguchi 745-8648

E-mail:k-miura@tokuyama.co.jp

(2000年1月15日受理)

非破壊的であると言われるX線光電子分光法においても有機化合物を測定する際には試料損傷がしばしば問題となる。本項では、主として高分子材料のX線光電子スペクトル測定時の試料損傷に関して、真空中での試料変化及びX線照射に伴う試料損傷の面から、その実例、評価方法、さらに損傷を抑える測定方法について解説する。さらに、オージェ電子スペクトル測定時の試料損傷についても解説する。

1.はじめに

表面分析法は、固体と各種ビームとの相互作用に基づくものであるから、程度の差こそあれ基本的に何等かの試料損傷(試料変化)を伴うと考えるべきである。荷電粒子である電子やイオンを一次プローブに使うオージェ電子分光法(Auger Electron Spectroscopy: AES)や二次イオン質量分析法(Secondary Ion Mass Spectrometry: SIMS)はもとより、一次プローブに軟X線を用いしばしば非破壊的であると言われるX線光電子分光法(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)も例外ではない。XPSにおける損傷は他の表面分析法に比較して軽微であるというだけであり、特に有機化合物の場合には測定中の試料表面の変化がしばしば問題となる。また、超高真空中という特殊な測定環境に起因する試料変化に対しても注意を払う必要がある。

本項では、代表的な汎用材料の一つである高分子を中心に、主としてXPS測定時の試料損傷の実態、その評価方法、そして試料損傷を受けやすい試料の測定法について解説する。また、AES測定時の試料損傷についても若干の解説を行う。

2.真空中での試料変化

表面分析に用いられる測定法には、多くの場合、入射系あるいは検出系に電子もしくはイオンが関与するが、空気との相互作用を避けるために測定には超高真空系を用いる必要がある。また、いずれの表面分析法もその原理および目的からして表面汚染に対して非常に敏感であることから、残留ガスの極めて少ない超高真空系を用いる必要がある。環境中(主には大気下)で使用された実試料をそのまま分析する際には、通常、真空系における残留ガスによる汚染をさほど重要視する必要はないが、清浄表面の分析解析においてはその蓄積量が実験による変化量に比べて無視出来るような条件下(10^{-8} Pa程度の到達圧力)で実験を行う必要がある[1]。さらに、電子照射による炭化水素の汚染がAESのように電子ビームを用いる分析ではきわめて重大な問題となる。主として、真空中の炭化水素系の残留ガスが電子照射により分解し堆積していくもので、この現象は真空中の炭化水素ガスを減少させ(超高真空)、試料を300°C以上に加熱すると減少する[2]。

超高真空下では、高分子中に含まれるオ

リグマー等揮発成分の蒸発、添加剤のブリードアウト、配位水の分解蒸発[3]、水酸化物の分解[4]などが起こる可能性がある。このような系においては、まず真空度の低下に注意し、次いで、スペクトルの経時変化、加熱冷却による変化などを詳細に検討する必要がある。

通常XPS分析では真空(疎水的環境)と平衡状態にある表面を分析しているが、実際の使用環境は、水を周囲媒体とする医用高分子をはじめとして親水的である(大気下といえども真空中に比べればはるかに親水的環境である)。このような親水的な使用環境での表面状態を保ったまま表面分析を行う場合や、揮発しやすい物質の測定、高分子表面と液体との相互作用を検出するためには、超高真空下での試料冷却が有効である。例えば前者の場合、表面を水で濡らし急速に凍結し測定真空室内で徐々に水を蒸発させながらスペクトルを測定すると、水和状態と乾燥状態での表面組成が比較出来る。この方法の有用性は、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)をグラフト重合したシリコーンゴム(PDMS-g-HEMA)で確認され[5]、高原らにより、freeze-etch XPSと称して水和状態での表面構造の解析手法として提案されている[6]。Figure 1[6]に空気中と水和後凍結乾燥し、低温で測定したPS/PEO(8:2)

ブレンド物表面のC1sスペクトルを示す。空気中では疎水性のポリスチレン(PS)の中性炭素の信号(285.0eV)が顕著であるが、水中ではポリエチレンオキシド(PEO)のC1sスペクトルのエーテル性炭素からの信号(287eV)の強度が増し、水和表面ではPEOが表面に配向していることを示している。最近では、界面活性剤を添加配合した高分子材料の帯電防止機構の研究[7]や、水和状態で使用される生態材料[8]あるいは微生物表面の研究[9]に用いられている。また、試料冷却は、X線や電子線照射による発熱のために熱に弱い物質の測定にも有効である。しかしながら、積極的に冷却することによって表面組成を維持出来る場合もあるが、冷却し過ぎると雰囲気からの水分の凝縮や、真空ポンプオイルの付着など、汚染の影響があることもあるので注意が必要である。

3. X線照射に伴う試料損傷

XPSのX線源が試料に与える損傷は、電子線やイオンビームに比べるとはるかに軽微であり、他の表面分析法に比べると極めて非破壊性の高い分析法である。空間分解能に欠けているにもかかわらず、XPSが高分子の表面分析に劇的な衝撃を与えた理由の一つに照射損傷効果がそれ程ひどくないことが挙げられる[10]。

しかしながら、個々の場合について厳密に調べてみると、物質の種類、励起X線のエネルギー、強度及び照射時間などによってある程度のX線照射損傷があることに注意を払わなくてはならない[11]。一部の金属酸化物系でX線による部分的還元が報告されており[12,13]、高分子など有機化合物の場合には一般にX線照射による試料損傷を受けやすい。最近の高分子材料は、接着性、印刷特性、濡れ性、耐電性等の諸特性の改善、向上を目的にプラズマ処理やコロナ放電処理等の表面処理を施されることも多く、XPSによる高分子表面の解析もこれら処理表面が対象となる。表面処理による表面構造の変化はさほど大きくはないので測定に伴う試

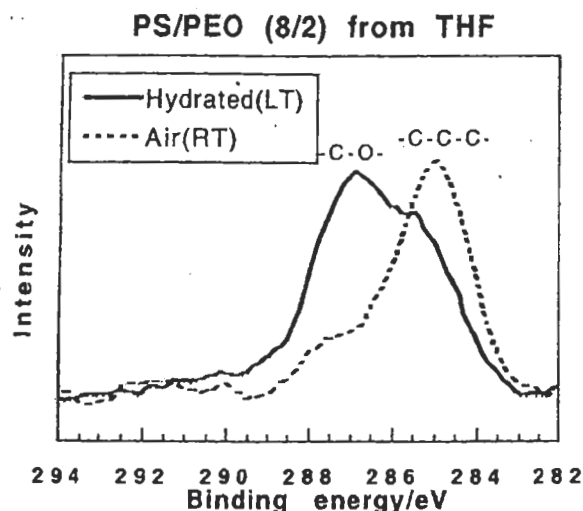


Figure 1. C_{1s} spectra of PS/PEO (8:2) in the air-equilibrated state and hydrated state. The emission angle of photoelectron is 90 deg.

料損傷には特に注意が必要である。

中には、XPS測定中の試料損傷(試料変性)という表面の分析解析には好ましくない現象を利用して、テフロン(PTFE)の接着性改善を行った例もある[14]。

(1) X線照射損傷の現状と問題点

XPSは、他の表面分析法であるAESやSIMSに比べて非破壊的あるいは照射損傷が少ないと一般的には考えられているが、高分子材料の測定においてはX線の照射による重合、還元反応、分解や昇温による揮発性成分の蒸発、添加剤のブリードアウト、反応の進行による表面の変性を十分に考慮する必要がある。Wheelerら[15]により、テフロンの表面組成に対するX線照射効果が、Changら[16]により、X線照射によるポリ塩化ビニルの脱塩化水素の機構が研究されており、また、Takahagiら[17]やBriggsら[18]により多くのポリマーのX線照射損傷が調べられている。Figure 2[17]に示すように、PET、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリイミドは、X線に対する耐性が高く1~2時間程度の測定では分解を考慮する必要はないが、ナイロンやテフロン(PTFE)では2時間で10%以上の

組成変化が認められるので測定時間の短縮等の対策が必要である。また、ニトロセルロースはX線に対する耐性が極めて低く、2~3時間でニトロエステル成分が完全に分解する。ニトロセルロースは、X線や電子線に対する感受性が高いことを利用して線量計に用いられている。

無機化合物といえどもX線照射損傷とは無縁ではなく、銅[12]、セリウム[13]など遷移金属元素高原子価酸化物における還元が知られている[11]。Figure 3[19]にX線照射による酸化銅のCu $2p_{3/2}$ スペクトルの変化を示す。X線照射によりCu $^{2+}$ の特徴であるサテライトピークの強度が減少し、Cu $^{+}$ の強度が増加していることが分かる。IijimaらはCuOのXPS測定時の還元について詳細な検討を行ない、非モノクロX線源ウインドウからの光電子が主な原因であり、バイアス印加法を用いることで還元の80~90%は回避できると報告している[19]。

X線照射に伴う試料損傷は、X線による光損傷、X線銃からの熱の輻射、X線フィルターからの二次電子、制動放射X線に起因する[11,20]。この他にも、含酸素添加剤[16]や表面汚染[21]がX線照射試料損傷の要因

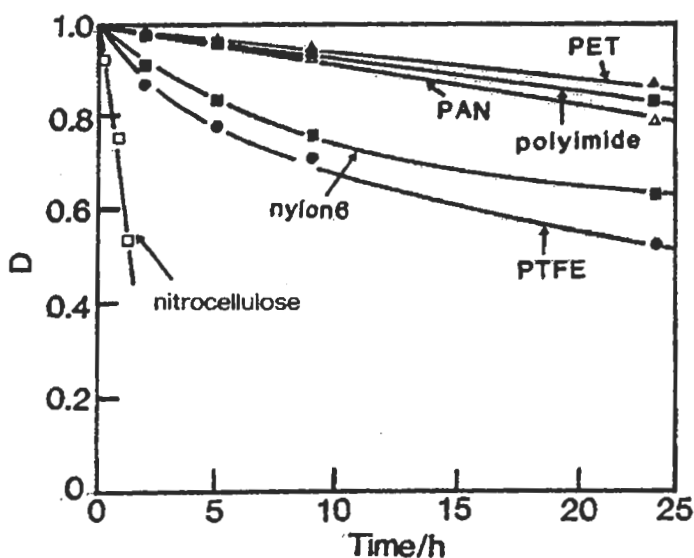


Figure 2. Surface compositions of polymers by irradiation of X ray with power of 10 kV and 20 mA *in vacuo* of 3×10^{-8} torr at 20°C. Degradation parameters (D) are O1s/C1s for PET, F1s/C1s for PTFE, and N1s/C1s for nylon 6, polyimide, PAN, and nitrocellulose. These values are normalized to each sample without irradiation.

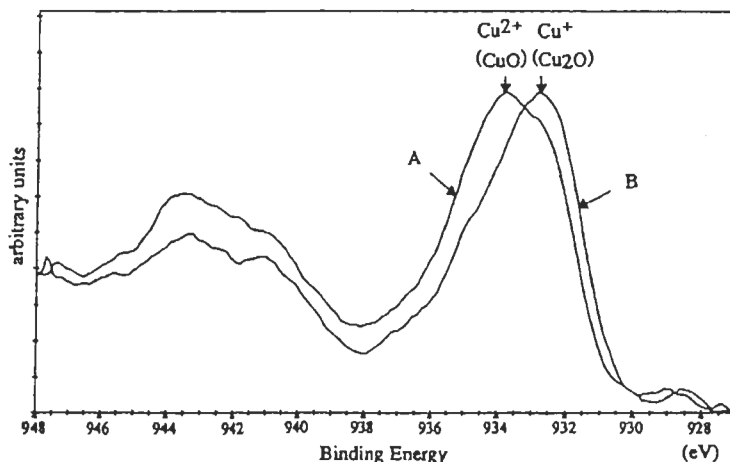


Figure 3. The Cu $2p_{3/2}$ photoelectron spectrum just after x-ray irradiation (A) and after 90 min of x-ray irradiation with the x-ray housing cooled (B). X-rays used are Mg $K\alpha_{1,2}$ and the x-ray power is 100 W.

として指摘されており、さらに、Boulangerら[22]は、ポリオキシメチレン(POM)にモノクロX線源を用いて 10°C で一晩X線照射を行い、POMに対する照射損傷は、X線銃からの輻射熱によるものではなく、X線照射により試料から放出された光電子に起因すると報告している。この光電子による試料損傷は、金のように大きな光イオン化断面積を有する金属基板上に形成した高分子フィルムのXPS測定においては注意が必要である[23]。

Powellら[24]によれば、X線照射損傷は照射X線量に依存する、すなわちX線による光損傷が主な要因であり、Chaneyら[25]も、テフロン照射損傷をモノクロ及び非モノクロX線源を用いて検討し、損傷は二次電子ではなくX線による光損傷に起因し、損傷速度は光イオン化断面積に比例すると報告している。これに対し、Gardella[20]によれば、X線照射損傷はX線による光損傷に起因するのではなく、輻射熱、二次電子、制動放射X線の複合された結果である。また、Wagner[26]は照射X線中の制動放射成分が、XPS測定でどれだけ影響を与えるか検討し、Alアノードに対して15kVを印加した場合、発生X線の88%は $\text{Al}K\alpha_{1,2}$ であり、10%が他の α 線及び β 線であり、制動放射に依存する部分は2%に過ぎないことを明らかにしている。Riekerら[27]は、臭素化合物について検討を行い、二次電子及び試料からの光電子が損傷の原因で、冷却効果はなかったと

報告しているが、Takahagiら[17]によるとテフロン照射損傷を抑えるのに冷却は非常に有効で、24時間のX線照射においてテフロンは 20°C で50%分解するが、 5°C では30%にまで減少する。Briggsら[18]も、モノクロX線源と非モノクロX線源との違いにおける熱効果の重要性を指摘している。

(2) X線照射損傷の評価

高分子材料がXPS測定中に受ける試料損傷の程度は、Figure 2に示すようにその種類によって大きく異なる。BriggsらはX線照射時間(t)に対する原子比他(X_t/X_0)の変化から、各種高分子材料のX線損傷指標を見積もっている(Figure 4[18])。これらのデータはX線出力1.4kWで測定されたもので、500minにおけるX線損傷指標をTable 1に示す[28]。このX線損傷指標は、高分子材料のXPS測定を行う際に測定時の試料損傷をある程度予測する上で参考になる。ただし、 X_t/X_0 は厳密に言えばX線照射に伴う構造変化を示しているのではなく構造変化に伴うヘテロ原子他の変化を示しているということに注意しなくてはならない。

XPS分析においてもその解析に際して各種データベース[29,30]が活用される。また、最近では外部機関への測定委託も頻繁に行われる。さらに、得られた情報はビジネスや研究の分野で機関を超えて活用される。このように、異なる機関あるいは異なる装置

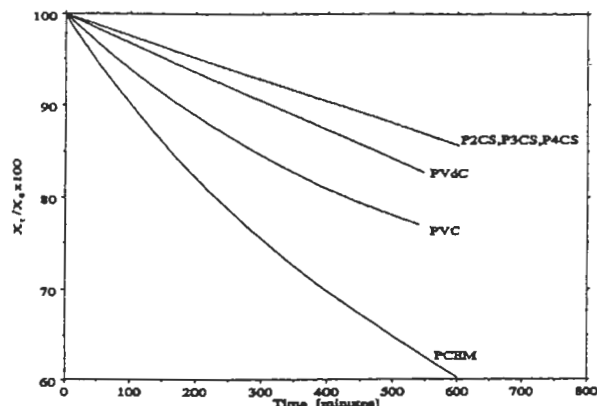


Figure 4. Plot of $(X_t/X_0) \times 100$ vs t for chlorine-containing polymers, where $X=C1/C$ atom ratio: poly (2-,3- and 4-chlorostyrene), poly(vinylidene chloride), poly(vinyl chloride) and poly(chloroethyl methacrylate)

Table 1. Degradation indices for a range of polymers (see text for the definition of the parameters)

Polymer	X	Degradation index
poly(propylene)	C1s FWHM	5
poly(cis-butadiene)	shake-up/C1s	60
poly(styrene)	shake-up/C1s	0
poly(ethylene glycol)	O/C	5
poly(ethyl acrylate)	O/C	10
poly(methyl methacrylate)	O/C	10
cellulose	O/C	10
poly(ether ether ketone)	O/C	0
poly(acrylamide)	N/C	10
cellulose trinitrate	N/C	65
poly(tetrafluoroethylene)	F/C	10
poly(vinyl chloride)	Cl/C	25
poly(2-chloroethyl methacrylate)	Cl/C	35
poly(dimethyl siloxane)	C/Si	15

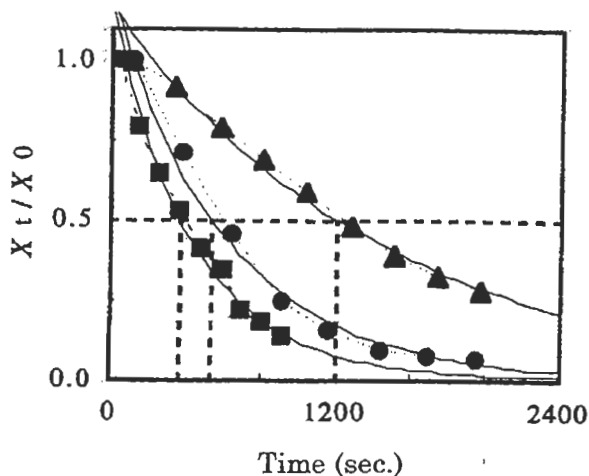


Figure 5. Plots of X_t/X_0 vs. measurement time

- : N1s/C1s (200 W, 5 mm) at BE
- ▲ : N1s/C1s (200 W, 25 mm) at DH
- : N1s/C1s (200 W, 25 mm) at BK

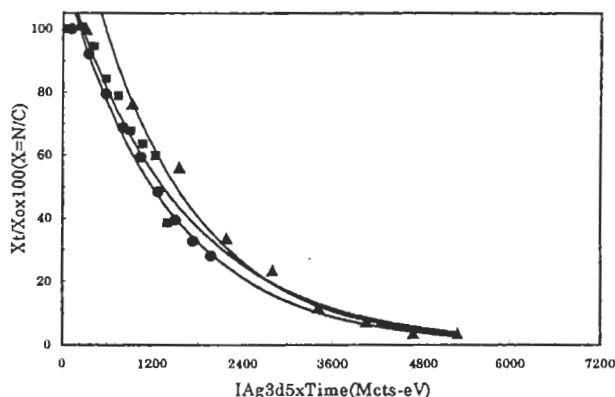


Figure 6. Plots of X_t/X_0 vs relative X-ray dose

で測定されたデータを評価する必要性が増加しているが、表面分析研究会有機材料分科会 (Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan: SASJ OMG)でのラウンドロビンテストの結果、同一試料であっても測定機関により試料損傷の様子が異なることが明らかにされた [31,32]。Figure 5にニトロセルロースにおけるX線照射時間tに対する X_t/X_0 の変化を示すが [32]、同一X線出力、同一X線源試料間距離であっても X_t/X_0 の変化の様子は異なっており、異なる機関で測定されたデータの解釈には十分な注意を払う必要がある。SASJ OMGでは、このような異機関でのデータを統一的に評価する方法について検討し、 X_t/X_0 の変化を $Ag3d_{5/2}$ を用いた相対X線ドーズ量に対してプロットすることで、機関間

差すなわち各種測定条件の違いをキャンセルしてX線照射損傷を比較検討可能となることを報告している(Figure 6[32])。この結果測定条件の異なる多くのデータをもとにX線照射損傷を定量的に評価することが可能となり、ニトロセルロースを標準試料に用いて Suzukiら [33]により装置損傷因子並びに比損傷因子が提案され、Maruyamaら [34]によりこれらの因子の他の高分子材料への適用が報告されている。ニトロセルロースのX線照射損傷については、計算化学 [35]の面からも反応速度論 [36]の面からも詳細な解析が行われている。

高分子材料のX線照射損傷に関しては、「XPS分析中におけるX線照射による有機物質の損傷に関する共同実験」と題したラウンドロビンがVAMAS Project A5 in TWA2と

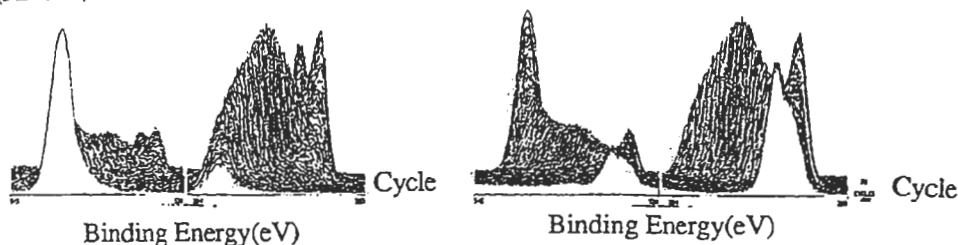


Figure 7. Change of O1s and C1s spectra during repetitive XPS analysis.

して行われ現在データ解析中である。また、ISO/TC201では、X-ray Photoelectron Spectroscopy – Guideline for estimating un-intended degradation in a Materialが審議中である。

(3) 試料損傷を受けやすい試料の測定法

XPS測定時の試料損傷は測定環境である真空に起因するものとX線照射に起因するものとに大別できる。真空に起因するものは損傷というよりも変化というほうが適切であるが、高分子材料における真空中における変化としては、揮発性物質の蒸発、試料中での添加剤等低分子量物質の移動あるいは分子鎖の運動が主なものであり、これらを抑えるためには上述した試料冷却が有効である。麻生らは試料冷却法を用いてポリエチレン表面の界面活性剤に吸着した水分を調べるのに、ホルダーに取り付けた試料を大気中液体窒素で冷却して試料表面に氷の層を形成させそのままXPS装置に導入した[7]。Figure 7にO1sとC1sのスペクトルの変化を示したが、時間とともに表面の氷の層が気化蒸発し試料表面の界面活性剤が現れる直前に吸着水が認められる。

X線照射に起因する損傷はその原因が複雑である。X線源からは特性X線や制動放射X線以外に、熱や電子線も放射されている。熱はフィラメントからの熱放射によるもので、試料ホルダーの温度は180°Cまで上昇することもある[12]。電子線はX線フィルターから放射されるもので比較的高エネルギーの電子線を含んでいる。多くの場合は上記の要因が複合されて損傷が生じていると考えられるが、特性X線による光損傷が主要因である場合を除けば、X線銃からの熱の輻射、X線

フィルターからの二次電子、及び、制動放射X線の無いモノクロX線源の使用により、高分子のような損傷を受けやすい試料のX線照射損傷を大幅に低減させることが出来る[20]。この結果、イオン照射[37,38]あるいはγ線照射[39]した高分子材料表面の評価法としてさえ用いられている。しかし、モノクロX線源といえども、低出力X線源の使用及びバレンスボンドの測定による積算時間の長時間化により損傷は見られるので注意が必要である[40]。非モノクロX線源を用いる場合でも、熱及び電子線による損傷を低減させることは可能である。熱損傷を低減する方法は、X線源のハウジングを冷却したり、X線源を高電圧・低電流で使用してフィラメントの温度を下げたり[41]してX線源からの熱放射を抑えることである。X線源ハウジングの冷却により測定中の試料温度を30~40°Cと比較的低温に保つことが出来る[42]。また、冷却ステージを用いた試料冷却も熱損傷の低減には有効である[17]。電子線損傷を減らすには、試料に負のバイアス電圧をかけることでX線源からの二次電子が試料に到達しないようにする[19]。また、損傷はX線照射に伴って増加するので、マイクロチャンネルプレート等高感度検出器の使用により測定時間の短縮を図ることでX線照射の影響を少なくすることが出来る。また、ワイドスペクトル測定とナロースペクトル測定とで測定中の照射試料位置を変えることも照射損傷の低減に有効である[43]。

X線照射損傷の要因は複雑で、試料によってその要因あるいは程度が異なる。熱損傷はX線のハウジングを冷却することや試料冷却によりある程度防止することが可能であるが、これに対し光損傷を防ぐのは困難であ

る。このためX線の出力を変えて複数のピークの相対的な強度の変化から、あるいはあるピークの経時変化により試料の状態の変化を推定する必要がある。X線による光損傷は程度の差はあるが全く皆無ということはまれなので、なるべく短時間に測定出来る条件を選択することが望ましい。

分析の目的によって問題となる損傷の程度も異なってくる[41]。損傷の有無の簡単な確認のためには、元素組成が問題となる時はワイドスペクトル測定、ナロースペクトル測定の後にもう一度ワイドスペクトル測定を行い、最初のワイドスペクトルと比較する。状態分析が問題となる時は、問題となる元素をナロースペクトルの最初と最後に設定して比較する。厳密に損傷の有無を調べる時は、損傷の有りそうな元素のピークを経時的に測定し、ピーク強度や形状に変化がないかを調べる。また、損傷は試料の分解や官能基の脱離を伴うことが多いので、X線照射に伴って徐々に真空度が悪くなっていくような時には注意が必要である。

4. 電子ビーム照射に伴う試料損傷

電子ビームは、化学的分解、水の脱離、塩素イオンのような吸着イオンの脱離、さらに、強い線束の場合には酸化物の還元等、さまざまな試料損傷をもたらす。また、有機物質に強い電子ビームが照射されると、原子間結合の開裂およびそれを起因とする化学変化、選択的脱離反応などを生じる[44]。結合開裂等の化学変化と同時に、電子線照射された部位の局所的な温度上昇による熱的損傷を受けることが多く、有機物質を測定する際の最大の問題点となる。電子ビームの試料加熱は数百度の温度上昇をもたらすこともある[45,46]。特に高空間分解能の期待できるAES装置では入射電子のエネルギーや電流密度が高くなるため、試料損傷には細心の注意が必要となる。極端な例では、損傷した後の結果しか得られない場合もある。

(1) 電子ビーム照射の現状と問題点

AESで電子ビームが試料に及ぼす影響は以下のように大別される[11,47]。

- a) 電子線が固体表面上の原子・分子を励起して、それらの解離・脱離・吸着などを起こすこと。
- b) 表面層(あるいはバルク内)の原子を励起して、イオン化、色中心や欠陥の生成、結合の切断および拡散などの諸現象を起こすこと。
- c) 入射電子により電荷の蓄積が起こり、生じた電界によって表面近傍のイオンが拡散し組成が変化すること。
- d) 電子線照射に伴う熱的な効果によって、アニーリングや偏析・蒸発・化学反応などが促進されること。

このうち、特にc)とd)の効果は電気伝導度、熱伝導度が低い絶縁物、有機物で問題となっており、セラミックスにおける酸素やフッ素の脱離、ガラス表面でのカリウムの移動等、電子線照射による試料損傷が数多く見出されている[48,49]。

電子ビームの照射が試料に及ぼす影響については多くの研究が行われ、十分とは言えないまでも理論的にもまとめられている[47,50]。また、ASTM(E983-89)に、AES測定時の電子ビーム照射損傷を抑えるためのガイドラインがまとめられている[51]。

(2) 最近の技術進歩

電子線照射損傷を抑えるには電流密度を下げる、つまり入射電流を小さくしたり、ビーム径を大きくする必要がある。感度の点から入射電流を下げるより分析面積を広げるほうが効果的である。微小領域を分析する場合は分析面積を広げられないので、入射電流を下げ、測定時間を長くとることになる。ただし、電子ビームの照射時間が長いとそれによる影響もある。Pepper[52]は金属表面への高分子成分移動の挙動を調べる際に、各種高分子を超高真空中で回転する金属ディスクと摺動させ、円周状に付着した有機物をディスクを一定速度で回転させながらAES分

析を行い、高分子の電子ビームによる試料損傷の軽減を図った。高分子の電子線照射損傷には、電子線の放射線としての効果に起因するもの、即ち電子線のドーズ量の増大に伴って進行する損傷と電子線照射に伴う温度上昇に起因するものがあるが[53]、Sekineら[54]は、後者に起因する損傷に対する試料冷却の有効性をポリ塩化ビニルのAES分析において示し、さらに、加速電圧、ビーム電流、ビーム径、照射時間、試料厚み、試料温度等、適切な測定条件選択の重要性を指摘している。

表面分析には測定による種々の試料変化(試料損傷)が伴うが、質の良い真空(超高真空あるいは極高真空)中、冷却により使用環境での表面状態を保ち、低出力ビーム及び高感度検出器を用いて測定を行うことで、試料の真の状態の分析に近づくことが出来る。

References

- [1] J.C.Riviere, *Practical Surface Analysis*, Second Edn, Vol 1 *Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Eds. D. Briggs and M. P. Seah, p.19, John Wiley&Sons, Chichester (1990)
- [2] 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編, マイクロビームアナリシス, p.29, 朝倉書店(1985)
- [3] K. Hashimoto, K. Asami and K. Teramoto, *Corrosion Sci.*, 19,3 (1979)
- [4] K. Asami and K. Hashimoto, *Corrosion Sci.*, 17, 559(1977)
- [5] B.D.Ratner, P.K.Weathersby, A.S. Hoffman, M.A.Kelly and L.H.Scharpen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 643(1978)
- [6] 高原 淳, 是久金造, 高橋弘造, 梶山千里, 高分子論文集, 49, 275(1992)
- [7] 麻生昭弘, 田沼繁夫, *J. Surf. Anal.*, 1, 388(1995)
- [8] H.B.Lin, B.Lewis, D.Leach-Scampavia, B.D.Ratner and S.L.Cooper, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.*, 4, 183(1993)
- [9] K. C. Marshall, R. Pembrey and R. P. Schneider, *Colloids Surf.*, B2, 371 (1994)
- [10] D.Briggs, *Practical Surface Analysis*, Eds.D.Briggs and M. P. Seah, p.368, John Wiley&Sons, Chichester(1983)
- [11] S.Storp, *Spectrochimica Acta.* 40B, 745(1985)
- [12] J.C. Klein, C.-P. Li, D. M. Hercules and J.F.Black, *Appl.Spectrosc.*, 38, 729(1984)
- [13] J. El Fallah, L. Hilaire, M.Romeo and F.LeNormand, *J. Electron Spectrosc. Relate.Phenom.*, 73, 89(1995)
- [14] D. R. Wheeler and S. V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 442(1982)
- [15] D.R.Wheeler and S. V. Pepper, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20, 226(1982)
- [16] H. P. Chang and J. H. Thomas III, *J.Electron Spectrosc.Relate.Phenom.*, 26, 203(1982)
- [17] T.Takahagi, Y.Nakayama, F.Soeda and A.Ishitani, *J.Appl.Polym.Sci.*, 41, 1451(1990)
- [18] G. Beamson and D. Briggs, *High Resolution XPS of Organic Polymers*, p.45, John Wiley&Sons, Chichester (1992)
- [19] Y.Iijima, N.Niimura and K.Hiraoka, *Surf. Interface Anal.*, 24, 193(1996)
- [20] J.A.Gardella, Jr., *Anal. Chem.*, 61, 589A(1989)
- [21] A. Losev, K. Kostov and G. Tyuliev, *Surf. Sci.*, 213, 564(1989)
- [22] P.Boullanger, J.Riga, J.Delhalle and J.J.Verbist, *Polymer*, 29, 797(1988)
- [23] G. Beamson and D. Briggs, *Surf. Interface Anal.*, 26, 343(1998)
- [24] C. J. Powell and M. P. Seah, *J. Vac. Sci. Technol.* A8, 735(1990)
- [25] R. Chaney and G. Bath, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 329, 143(1987)

- [26] C.D.Wagner, *Surf.Interface Anal.*, 6, 90(1984)
- [27] P.C.Rieke, D.R.Baer, G.E.Fryxell, M. H.Engelhard and M.S.Porter, *J. Vac. Sci. Technol. A*11, 2292(1993)
- [28] D.Briggs, *Surface analysis polymers by XPS and static SIMS*, p.49, Cambridge University Press (1998)
- [29] B.V.Crist, *J. Surf. Anal.*, 2(Special Issue), S93(1996)
- [30] J. T. Grant, *J. Surf. Anal.*, 6, 2(1999)
- [31] 三浦 薫、B.V.Crist、第16回表面科学講演大会予稿集、2A24(1996)
- [32] H. Tohma, K. Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan, *J. Surf. Anal.*, 5, 220(1999)
- [33] N. Suzuki, T. Sakamoto, K. Imura, T. Kato, H. Tohma, T. Maruyama, K. Miura and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan, *J. Surf. Anal.*, 5, 224(1999)
- [34] T. Maruyama, N. Suzuki, H. Tohma, K. Miura and Organic Materials Group of SASJ, *J. Surf. Anal.*, 6, 59(1999)
- [35] K.Endo, S.Maeda, H.Miura, K.Ohmori, K.Miura, H.Tohma, T.Maruyama, and Organic Materials Group of Surface Analysis Society of Japan, *J. Surf. Anal.*, 6, 54(1999)
- [36] 田中章博, 大岩 烈, 吉原一紘, 表面科学, 20, 791(1999)
- [37] E.H.Adem, S.J.Bean, C.M.Demanet, A.LeMoel and J.P.Duraud, *Nucl. Instr. and Meth. B*32, 182(1988)
- [38] Y.DePuydt, D.Leonard and P.Bertrand, *ACS Symp.Series No.440*, p.210 (1990)
- [39] E.C.Onyiriuka, L.S.Hersh and W. Hertl, *Appl.Spectrosc.*, 44, 808(1990)
- [40] J. J. Pireaux, J. Riga, P. Boulanger, P. Snauwaert, Y. Novis, M. Chtaib, C. Gregoire, F. Fally, E. Beelen, R. Caudano and J. Verbist, *J. Electron Spectrosc. Relate. Phenom.*, 52, 423 (1990)
- [41] 日本表面科学会編, 表面分析技術選書「X線光電子分光」, p.78, 丸善(1998)
- [42] 飯島善時、*JEOL Application Note*, XP29
- [43] M.S.Lazarus and R.F.Doyle, *Chem. Phys. Lett.*, 57, 540(1978)
- [44] L.Cota, E.Adem and M. J. Yacaman, *Appl. Surf. Sci.*, 27, 106(1986)
- [45] S.Hofmann and A.Zalar, *Thin Solid Films*, 56, 337(1979)
- [46] K.Roll, *Appl.Surf.Sci.*, 5, 388(1980)
- [47] C.G.Pantano and T. E. Madey, *Appl. Surf. Sci.*, 7, 115(1981)
- [48] 志水隆一, 吉原一紘編, ユーザーのための実用オージェ電子分光法, p.176, 共立出版(1989)
- [49] 大西孝治, 堀池靖浩, 吉原一紘編, 固体表面分析 I, p.129, 講談社サイエンティフィック(1995)
- [50] J.Cazaux, *Appl.Surf.Sci.*, 20, 457(1985)
- [51] ASTM Standards E983-89: Guide for Minimizing Unwanted Electron Beam Effects in Auger Electron Spectroscopy (*Surf.Interface Anal.*, 17, 893(1991))
- [52] S.V.Pepper, *J.Appl.Phys.*, 45, 2947(1974)
- [53] 日本学術振興会マイクロビームアナリシス第141委員会編, マイクロビームアナリシス, p.27, 朝倉書店(1985)
- [54] T.Sekine, N.Ikeo, Y.Nagasawa and J. Kikuma, *Surf. Interface Anal.*, 23, 386(1995)