

## ネットワーク討論

編集委員会より

表面分析研究会のメールグループ [sasj@sasj.gr.jp](mailto:sasj@sasj.gr.jp) は会員同士の連絡の他、会員間での質問、回答、議論の場として利用されることが多い。編集部ではこの中の興味あるものを本誌記事として随時掲載している。記事は発言者の了承を得て、原則そのまま掲載する。ただし、明らかなタイプミス、添え字などのフォーマットは気づく限り編集部の方で修正した。①は昨年7月18,19におこなわれた「スキルアップのための電子分光法講座」のフォローアップの一部でもあり、講座のメールグループに投稿された内容も含まれる。また東レリサーチセンター (TRC) 中山氏の詳細な解説と図は、この記事の編集段階で新たに寄稿されたものである。なお、発言者の所属は投稿時のものである。

- ①化学修飾法について
- ②超ウラン元素のM系列X線波長
- ③ベーキングによる水の除去
- ④fcc 金属断面試料の作成法

### ①化学修飾法について 堂前和彦、豊田中研

18日、19日に第2回の「スキルアップのための電子分光法講座」を開催いたしました。その時に化学修飾法についての質問がいくつかあったのですが、講師、実行委員共に同手法に詳しい者がいなかったため、十分な回答ができておりません。

以下の質問に関する情報をお持ちの方がみえましたら、教えて下さい。

回答は講座のフォローアップ用のMLを通して、参加者に返答する予定です。

・XPSの化学修飾で、PVAのOH修飾の反応率は100%とするのが一般的だと思うが、TFAはどのような試料でも反応率100%と考えていいのでしょうか。

・官能基を化学修飾により検出する方法について、詳しい文献・書籍をご存知でしたら、教えていただきたいのです。

特にエポキシ基を修飾する具体的な方法を探しています。

(宇都宮大 鈴木先生より、

D. Briggs and M. P. Seah Ed., 'Practical Surface Analysis'

J. C. Vickerman Ed, 'Surface Analysis -The Principle Techniques'

C. D. Batich, Applied Surface Science, 32, 57-73(1988)

は紹介いただいています)

・TFAAによるOH基のラベル化(PE,PVA共重

合体・気相)にチャレンジしております。しかし、大きな問題が1つございまして「何度やっても反応率が上がらない」という壁に直面しています。反応率が上がらない理由は何か? どうしたら反応率を上げることができるのか?

以上、よろしくお願いたします。

### 塩沢一成、三井化学分析センター

あまりお役に立てる回答はできませんが、このあたりに豊富な知見をお持ちなのは、TRC(東レリサーチセンター)さんと日産アークさんではないでしょうか。TRCさんは文献を出していたような気がしますし、日産アークさんは自社のニュースでも事例を披露されていましたから。

(1) XPSの化学修飾で、PVAのOH修飾の反応率は100%とするのが一般的だと思うが、TFAAはどのような試料(のOH基)でも反応率100%と考えていいのでしょうか。(質問をこのように読みかえました。)

→アルコール性のC-OHについてはたぶんそうなのでしょう。シラノール基(Si-OH)は、反応率は極めて悪いと言われており、フェノール性のOHについては知見がありませんが、たぶんアルコール性のOH(PVAのOH)とは異なる反応率を示すのではないかと推測しています。

(2) TFAAによるOH基のラベル化(PE,PVA共重合体・気相)にチャレンジしております。しかし、大きな問題が1つございまして「何度やっても反応率が上がらない」という壁に直面してい

ます。

反応率が上がらない理由は何か？

どうしたら反応率を上げることができるのか？

→PVAホモポリマーで経験した事例ですが、同じPVAであってもキャストフィルムの作成の仕方であまりうまく反応する場合とそうでない場合があります。どうすると反応率の良いフィルムができるかまでは申し訳ありませんが知見がありません。ただ、やはりポリマーのパウダーよりはキャストフィルムのほうが良いような気がしますので、条件（乾燥条件等）をかえてキャストフィルムを作成し、反応率の良いフィルムの作成条件を探索されてはいかがでしょうか。

## 當麻 肇、日産アーク

文献について

「Skillup01 8」

最も手頃な書籍として以下のものも紹介します。官能基と試薬の一覧が掲載されております。

●日本表面科学会編、表面分析技術選書 X線光電子分光法、丸善(1998)p.63

化学修飾は、ガスクロマトグラフィーや蛍光分析でも行われております。GCのECD（電子捕捉検出器）はハロゲン化合物を高感度に検出できるため、フッ素を含む化学修飾試薬が多く、XPSやTOF-SIMSなどの表面分析にも利用されております。

ですから、それらの分析担当者に相談するのも一つの方法かと思えます。

「Skillup01 9」

エポキシ基修飾に関する文献を紹介いたします。

【Epoxide / HCl】

●J. Gerenser, J. F. Elman, M. G. Mason, J. M. Pochan, Polymer, 26, 1162 (1985).

●M. Pochan, J. Gerenser, J. F. Elman, Polymer, 27, 1058 (1986).

【Epoxide / (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O】

○S. Zeggare, M. Delmar, Appl. Surf. Sci., 31, 151 (1988).

●の文献では

1,2-epoxy-3-(p-nitrophenoxy)-propane を基準物

質として、気相反応、室温、5min.における反応率が~100%とされております。

○は読んでおりませんので詳しいことはわかりません。

.....

「Skillup01 10」

まず、TFAAによる-OH基の化学修飾法におけるPVAでの反応率ですが、実は室温での反応率は30%程度です。PVAは-OH基修飾のための実験条件（試薬、温度、時間等）による反応率を検討するための基準物質であると思って下さい。

反応率が100%の方が好ましいのは確かですが、実試料と同じ前処理条件で基準物質の反応率を求めておけば、必ずしも100%である必要はないと思えます。

TFAAは-OH基の種類で反応性が異なると思えます。

(-OH基の種類：アルコール性、フェノール性、シラノール基等) アルコール性(R-OH)の場合の基準物質はPVAですが、フェノール性(>C=C-OH, Ar-OH)の場合はPHSが使われるようです。

TFAA (TriFluoroacetic Anhydride : 無水トリフルオロ酢酸)

PVA (PolyVinylAlcohol : ポリビニルアルコール)

PHS (PolyHydroxyStyrene : ポリヒドロキシスチレン)

TFEによる-COOH基修飾ではPAAが基準物質として適当かと思われます。

TFE (TriFluoroEthanol : トリフルオロエタノール)

PAA (PolyAcrylicAcid : ポリアクリル酸)

.....

「Skillup01 11」

化学修飾に関する質問について返信します。

TFAAは-OH基の種類で反応性が異なると思えます。(OH基の種類：アルコール性、フェノール性、シラノール基等) ReviewにTFAA以外の-OH基に関する試薬が掲載されていたので、紹介いたします。

【Review】

●C. D. Batich, Applied Surface Science, 32, 57(1988).

【Ar-OH / ClCH<sub>2</sub>COCl】

●D. Briggs and C. R. Kendall, Intern. J. Adhesion Adhesives, 2, 13 (1982)

【Si-OH / CF<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCOCH<sub>3</sub>】

●D. E. Williams, in: Analysis of polymer Surface Functional Groups, Abst.182nd American Chemical Society National Meeting, p.INDE-23, American Chemical Society, New York(1981).

●J. Andrade, Ed., Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, vol.1, Surface Chemistry on Physics (Plenum, New York, 1985),

【Ti-OH / (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl】

●H. Boehm, Adv. Catalysis, 16, 179 (1966).

申し訳ありませんが、それぞれの文献は読んでおりませんので詳しいことはわかりません。

### 中山陽一、東レリサーチセンター

ご存知の方が多いたとは思いますが、高分子材料に対する「気相修飾法」に関し、そのコンセプトを含め、改めてご紹介します。

1980年代の半ば頃まで、ESCAの化学シフトで区別できない官能基に対してほとんどの高分子表面研究者が液相での化学反応によるラベル化の試みをしていました。各研究者とも精力的な良い仕事をしていましたが、残念ながら、液相反応では、化学構造のわかった試料についてすら、信頼性(反応率・反応の選択性・再現性など)を確保するのが困難でした。その中で、Ford自動車(下記文献#1)及び(文献を調べた限りでは)Kodakのグループ(文献#2)が気相反応を試みていました。

Fordグループが検討した試薬がTFAAです。ただし、両グループとも、実用材料の汎用分析法としての確立には至らなかったようです。

高分子材料が無機材料と異なる大きな点の一つは、無機材料では、低分子(ラベル化試薬・溶媒)が表面原子1層で反応するのに対し、高分子材料では分子鎖間を通して内部に浸透かつ外部への再放出をし得る点にあります。

したがって、液相反応を高分子に適用すると、溶媒と高分子鎖の相互作用による試料膨潤や溶

解等による悪影響を生じやすくなります。また、多数の試料を同じ反応容器で処理する際、溶液を通しての相互汚染の可能性もあります。

一方、気相のラベル分子を使用した反応でも、試薬が高分子表面から内部へ移動し、その過程で高分子鎖との相互作用を生じ得ます。ただし、溶媒が無い分、高分子鎖の乱し方は少ないと期待できます。

東レリサーチセンター(TRC)では、液相反応の限界を解決するための方法として気相試薬による反応の有用性に期待を持っていました。

手法開発方針は次の通りです：  
気相ラベル化試薬を用いた実用的・汎用的な化学修飾法にすること。

そのために次の2点を満たすこと…

1)反応の選択性・反応率に関し、実験的な裏付けを得る。

2)表面化学構造が未知の試料(例えば、プラズマ処理した高分子フィルム)に対しても、定量性を持って、consistentに「官能基」の種類と量を議論できること。

ESCAでの定量には、もともと種々の近似が入っていますが、ラベル化試薬が高分子に取り込まれる際の分子構造をきちんと考慮して定式化を行うということです。

気相になりやすい含フッ素低分子のうち、液相反応で実績のあるTFAA, TFE+DCC, PFBについての気相反応の基礎検討を行いました。

文献・教科書などによれば、  
TFAA: trifluoroacetic anhydride は、  
水酸基(C-OH)及びカルボキシル基(COOH)と反応するとされています。

TFE: trifluoroethanol と  
DCC: dicyclohexylcarbodiimide は  
生物化学分野でカルボキシル基ラベル化用の試薬として液相反応で使用されています。

PFB: pentafluorobenzaldehyde は、  
第1アミンとシッフ塩基反応をするものです。  
アミンを検討したのは、当時、アンモニアプラズマ処理したポリスチレンに適用したかったためもあります。

標準試料として選定したのは、  
①カルボキシル基…ポリアクリル酸(PAA:polyacrylic acid)

当時、市販品ではアルカリ塩が混ざっていたので、アクリル酸から自分で重合したものを使用し

ました。その後市販品で純粋なものが手に入りました。多分、重合度の違いはあるでしょうが、自分で重合したものと、結果に違いはありませんでした。

② 水酸基…ポリビニルアルコール (PVA:polyvinylalcohol)

市販品を用いましたが、アセチル化度のできるだけ小さいものを選んでいました。

③ 第1アミン…高分子で純粋なものが手に入らなかったため、

DADPE:diaminodiphenylether

を用いました。

また、いずれも、Si基板の上にスピコートで薄膜を作ることになりました。

検討の結果、次のことがわかりました。

TFAA…水酸基(PVA)と良く反応するのは教科書どおり。

このときの反応率は74%程度でした。

(その後、下記に述べるように100%を達成しています)。

文献の記述とは異なり、

『カルボキシル基(PAA)との反応は、小さいので無視できる!』

ことが判りました。

また、第1アミン(DADPE)とも反応する。

TFE+DCC…PAAとは反応する。

PVA, DADPEとは反応しない(液相反応の欠点の一つであった試薬の物理的残留もない!)

最初の文献(#3)では63%と報告しています。

後に反応温度の制御を工夫することで100%を達成しました(文献#6)。

PFB…DADPEとは90%程度反応した。

こういった議論の際、ラベル化試薬がESCAの検出深さまで均一に入ってくれる必要があります。文献#3の定量化式もその前提で導いています。その検証については、ESCAの角度変化測定で実施しました。Si基板にスピコートした薄膜を使用しているため、ESCAの角度変化測定ができます。PAA, PVAでは、ラベル化試薬がESCAの検出深さ10nm程度は十分均一に存在することを確認しました。DADPEは凹凸が大きいため参考データながら、角度変化データ上は均一でした。後に、dynamic SIMSでフッ素に注目したdepth-profilingを行った結果、数100nm程度までラベル化試薬が入っていることがわかりました。

以上の検討結果を、アンモニアプラズマ処理したポリスチレン細胞培養容器の細胞親和率とラベ

ル化して得た官能基量との対比を行うことができました。

以上の内容を論文#3に発表し、この方法を"GCM: Gas (Phase) Chemical Modification"と呼びました。

米国の研究者達の反応は早く、1990年の米国でのANTEC'90(Annual Technical Conference of Plastics Engineers)という高分子の学会の表面・界面セッションでの招待講演にさせていただいており、その後、海外の高分子表面の研究者の方々では、論文#3の存在を認知されている場合が多いようです。

国内でも、「気相化学修飾法」として高分子学会・日本表面科学会等での発表や解説及びTRCのパフレットにしているため、ご存知の方は多いものと思います。

最近、他の複数の分析会社でも気相化学修飾をはじめていますが、そのパフレットではTRCのものを踏襲されています(この点でいちおう指摘させていただくと、私どもは気相化学修飾の開発及び研究結果を一連の報告として公表しているのですから、同じやり方を採用いただくことはかまいませんが、その源泉については、適宜、文献引用をしていただくことが研究者間のルールであると思います)。

また、ある会社の分析部門(自分の会社内での材料分析を実施する部署)では、気相化学修飾に強い関心を示されました。論文#3等を読んでいた上で、TRC方式の気相化学修飾を試され、その有効性を確認していただいています。

気相化学修飾では、標準試料と未知試料とを同条件(同じ反応容器内)で反応させます。標準試料の官能基と未知試料の官能基の反応率が同じであると仮定(近似)します。

定量化の際に、反応率で割り返すので、反応率が低いほど、計算上の官能基量は大きくなってしまいます。実験の上で信頼性の高いデータは、標準と未知の両試料の目指す官能基が同等にラベル化された上で、標準試料から得られた反応率が100%に近いことです。したがって、少なくとも標準試料での反応率が100%に近くなる管理をすることが実験上での目標です。

TRCでルーチン的に得られているTFAAラベル化後のPVAのC1sスペクトルを添付します。反応率はほぼ100%のものです。

次のような点も重要です。

a) もし、未知試料において、立体障害による試薬の侵入障害が生じれば、この近似は成り立たなくなります。多分、グラファイト構造 ( $sp^2$  性) の basal plane 面に対する反応がこういったケースに当たる可能性があります。ただし、表面処理によっては  $sp^3$  結合に変化するために、この近似が良く成り立つ場合が多いように思います。この辺の考察は、文献#4, #5 で報告しています。

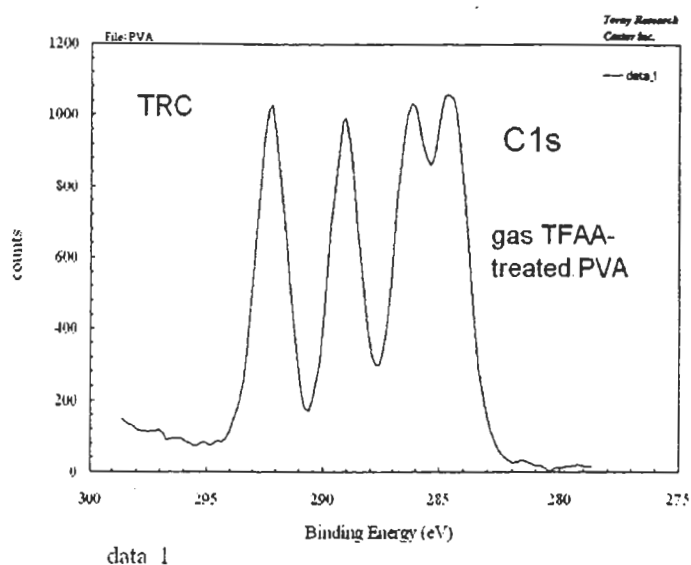
b) また、標準試料の選択は、調べたい官能基と同じ化学反応性を有している必要があります。

例えば、ポリオレフィンの水酸基 (アルコール性水酸基) を調べたいのであれば、標準試料として PVA を使用するのは妥当です。フェノール性水酸基あるいは SiOH のような、酸性の水酸基であれば、それに対応した標準試料を用意する必要があります。

紫外線(UV)照射によるポリエチレンテレフタレート(PET)の劣化では、フェノール性水酸基が生じることが知られています。そこで、Si 基板にスピンコートした PHS (polyhydroxystyrene) 標準試料と PVA 標準試料とを同時に TFAA でラベル化したところ、PHS での反応時間が長くかかることが確認できました。このことは、反応の経時変化データから、フェノール性水酸基とアルコール性水酸基とを区別できることを意味します。その結果を適用することで、UV 照射した PET におけるフェノール性水酸基とアルコール性水酸基の定量的な議論に結びつけることができました。この結果は、論文#8 で報告しています。

なお、文献#3 での成果の一つは、「気相 (TFE+DCC) 及び気相 PFB での反応が可能だとわかり、気相 TFAA を含めての定量的な数値算出の目途がついた」ということです。その当時は気相 (TFE+DCC) 反応率が低く、また、DCC (大きな分子のため) の残留が大きいという短所があり、定量化の際にその補正をしていました。ただし、定量化式で導かれる官能基量の誤差の範囲は見極めた上で、議論をしています。その後、文献#6 では、この反応をほぼ 100% 進ませ、DCC の残留も低く抑えられることを報告しています。

Briggs 及び Ratner 達(文献#7) は、文献#6 の存在を認知せずに、文献#3 での反応率の低さと



昇温の必要性を取上げ、DCC よりも低分子の試薬での気相化学修飾の試みを報告しています。現状での TRC での TFE での反応率の高さと DCC 残留の低さから判断して、彼らが提案した方法は優れているとは言えません。

文献#8 は、アルコール性・フェノール性水酸基の区別をする新たな方法の紹介とともに、彼らの誤解に対する回答、及び、気相化学修飾のコンセプトの簡単な補足説明の役割も担っています。

因みに、Ford グループの著者のうち、Dr. Dickie は、多分、1999 年頃に米国接着学会の会長をされたはずですが。また、Dr. Hammond は、Phi へ移りました。ESCA 装置の開発・営業をされている Hammond さんです。多分面識のある方が多いと思います。Hammond さんとは日本・米国で何度かお目にかかった際、また、Dickie さんとはドイツでの接着の国際会議でお会いした際、GCM の進展について親しく話を交わしています。

皆様が、気相化学修飾の検討、あるいは、それを利用した研究をされる際、上記のような背景を頭の片隅においていただくと exciting work につながると思います。

それから、ここで私が述べたのは、「気相化学修飾法(Gas Chemical Modification)」の中の一つの方法です。他の革新的な「(気相?) 化学修飾法」が生まれれば、それに越したことはありません。

余談ながら、最近の高分子の ESCA の一側面に関して、例えば、文献#9 の資料もご覧になっていただければ、幸いです。

また、高分子学会の高分子表面研究会では、高分子・有機分子集合体の表面・界面研究に関する講演会・発表会等を実施していますので、ご参加いただければ幸いです。

H14年度は、次の3件を予定しています。

1)02-1 研究会「エレクトロニクスデバイスと表面・界面」 6/21(金) 東工大百年記念館フェライト会議室

2)講座「ナノテクノロジーと表面・界面特集」

10/18(金) 東工大百年記念館フェライト会議室

3)02-2 高分子表面研究会(第10回研究発表会)

1/16(木) 東工大百年記念館フェライト会議室

事務局: 社団法人 高分子学会

山尾 美帆 (Yamao Miho)

〒104-0042 東京都中央区入船 3-10-9

(新富町東急ビル6階)

TEL:03-5540-3770,3771 FAX:03-5540-3737

e-mail miho@spsj.or.jp

#### <参考文献>

#1) R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. E. de Vries, J. W. Holubuka: Anal. Chem., 54, 2045(1982).

#2) J. M. Pochan, L. J. Gerenser, J. F. Elman: Polymer, 27, 1058(1986).

#3) Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, K. Hatada, S. Nagaoka, J. Suzuki, A. Ishitani: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 26, 559(1988).

#4) Y. Nakayama, F. Soeda, A. Ishitani: Carbon, 28, 21(1990).

#5) M. Nakahara, Y. Nakayama, G. Katagiri, K. Shimizu, J. Mater. Sci., 26, 861(1991).

#6) Y. Nakayama, T. Ikegami, F. Soeda, A. Ishitani: Polym. Eng. Sci., 31, 812(1991).

#7) A. Chilkoti, B. D. Ratner, D. Briggs: Chem. Mater., 3, 51(1991).

#8) Y. Nakayama, K. Takahashi, T. Sasamoto, Surf. Interface Anal., 24, 711(1996).

#9) 石谷炯、北野幸重、中山陽一: 改訂 X線分析最前線、11. 有機・高分子材料と X線分析、合志陽一監修、佐藤公隆編集、アグネ技術センター(2002)pp.253.

## ②超ウラン元素の M 系列 X 線波長

長塚 義隆、日本電子

超ウラン元素の X 線波長についてお尋ね致します。最近 Am (アメリシウム) の M 系列 X 線波長

を緊急に知る必要性が生じ

ました。U までの M 系列 X 線については ASTM などの文献に載っておりますが、Np 以上の元素については L 系列 X 線のみで、M 系列 X 線は一切載っておりません。もしどなたか Np 以上の元素(特に Am) の M 系列 X 線波長の載っている文献・論文・波長表等がありましたら、教えて頂きたい、宜しくお願い致します。

城 昌利、産総研

同じ職場の K 氏に聞いてみたところ、次のページを見つけてくれました。

<http://www.csrri.iit.edu/cgi-bin/period-form?ener=&name=Pu>

最後の元素名を変えてみましたが、お探しのもので、Pu 以外のデータはなさそうでした。

河合潤、京大工学部

河合です。

今まで気付きませんでした。Z > 92 に関する M 線のデータはほとんど無いようです。誰か M 系列のデータを見つけたら、私も、是非教えていただきたいと思います。

手元で見つかったデータは、古いものばかりで、信頼性が低いですが、

L.S. Birks: Electron Probe Microanalysis, 2nd Ed., Wiley (出版年不明)の Appendix 5 に

Z	M $\alpha_1$	M $\beta_1$
92	3.9	3.7
93	3.7	3.5
94	3.5	3.4
95	3.4	2.4
96	3.3	3.1
97	3.2	3.0

などとなっています。Z=100 まで出ています。Am (95) の M $\beta_1$  は値がおかしく、ミスプリだと思います。単位はオングストロームです。出典は、Handbook of Chemistry and Physics や「著者による外挿」となっています。この本はかなり古いと思います。有効桁数が少なすぎて役に立たないかも知れません。

もう少し細かなデータは、B. L. Henke et al. Atomic Data Nucl. Data Tables, Vol. 27, pp.1-144 (1982) に Z=94 まで M と N 殻のエネルギーが出ていますのでその差から X 線のエネルギーが計算できます。但し 92 以上は Z=92

M $\beta_1$  5553 eV,

M<sub>3</sub> 4 2 9 9,  
M<sub>4</sub> 3 7 2 0,  
M<sub>5</sub> 3 5 4 5

Z=9 3

M<sub>5</sub> 3 6 6 4,  
N<sub>7</sub> 4 0 4

Z=9 4

M<sub>1</sub> 5 9 2 6,  
M<sub>2</sub> 5 5 4 9,  
M<sub>5</sub> 3 7 7 8,  
N<sub>7</sub> 4 2 8

だけしかでていません。Henke のもっと新しい文献 (Atomic Data Nucl. Data Tables 54, 181 (1993))には z = 9 2 までしか出ていません。最近では調査不足で、もっと新しいものがあつたら教えてください。

もっと怪しいデータは、理論値で、例えば、J. J. Yeh, I. Lindau: Atomic Data Nucl. Data Tables, Vol. 32, pp.1-156 (1985)には Z=103 までの結合エネルギーが、すべての軌道について、出ています。Am (95) については、抜粋すると、

3 d 4 0 0 4. 5 3 eV  
4 f 5 0 5. 8 8 4  
5 f 1 5. 8 5 3 9

などと出ていますが、U で計算してみると、実験値とのずれはかなりありました。U の 3 d - 4 f (M<sub>α1</sub> は M<sub>5</sub>-N<sub>7</sub>) は、この文献によると 3 2 2 2. 3 9 9 eV ですが、信頼できる U M<sub>α1</sub> の実測値は 3 1 7 0. 8 eV だから、5 2 eV の誤差があります。ただし、多分ずれは系統的なので、全体に係数をかければ良いと思います。M<sub>α2</sub> は M<sub>5</sub>-N<sub>6</sub>, M<sub>β</sub> は M<sub>4</sub>-N<sub>6</sub>, M<sub>γ</sub> は M<sub>3</sub>-N<sub>5</sub> など。

結合エネルギーは、J. A. Bearden ら、Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967)にも Am の N や O 殻まで出ています。こちらのほうが、Yeh のものより信頼できるかもしれない。この論文のデータは、<http://x-ray.uu.se> や <http://xdb.lbl.gov/> から見る事ができます。後者のホームページでは X-Ray Data Booklet というデータブックをもらえるページもあります(関係無いですが)。

### ③ ベーキングによる水の除去

渡辺恭志、日本ピクチャー

どなたか教えて頂きたいのですが、水分吸着をベーキングで除去する場合に、材料による違いなどが見識あるいはデータをお持ちの方は居りませ

んでしょうか。また、具体例として SiO<sub>2</sub> 蒸着膜の水分吸着をほぼ確実に除去できるベーキング温度は何度位でしょうか？

#### 鈴木昇、宇都宮大学

SiO<sub>2</sub> の場合、物理吸着水の大半は通常 1 5 0 °C で除かれます。但し、細孔を持っていたりすると、もう少し高温で処理する必要があるでしょう。また、試料表面がどういう状態なのかが不明ですが、シリカの場合、表面にヒドロキシル基が存在します。近接したヒドロキシル基同士は脱水縮合により 2 0 0 から 5 0 0 °C にかけて徐々に脱離しますが、単独で存在するシラノール基自体は、1 0 0 0 °C 程度まで残ると考えられています。なお、5 0 0 °C 以上では、焼結も進むことを考慮すべきでしょう。

さて、SiO<sub>2</sub> 蒸着膜の場合ですが、細孔を持たず、元々シラノール基が多い試料ではなく、比較的疎水的であると考えますと、1 5 0 °C から 2 0 0 °C 程度でベーキングすれば、物理吸着水をほぼ完全に除くことができるものと考えています。

#### 尾高憲二、日立機械研

日立機械研の尾高です。九大先端科学技術共同研究センター中島寛先生のデータを紹介します。

昇温脱離 (昇温速度 ~ 10K/min)。ピーク温度: 400°C、すそが 200°C から 500°C に広がっています。中島先生によれば、この水は試料を水分のある大気中に放置すると増加するもので、吸着ではなく表面近傍 (~ 数 nm?) に吸蔵されたものであろう、とのこと。この水は 450°C でベーキングすれば確実に除去できるでしょう。400°C でもかなりの部分を除去できると思います。但し、昇温脱離では 500°C 以上でも水が出ていますので、完全に除去するにはもっと高温のベーキングが必要かもしれません。この高温の水は表面で水として存在しているかどうかは疑問ですが (これは上の 400°C ピークの水にも当てはまるかも知れません)。

このデータは平成 13 年度日本真空協会九州研究会「真空技術とマイクロ・ナノ空間テクノロジーの接点を探る」32 ページに出ています。

### ④fcc 金属断面試料の作成法

高瀬博光、キャノン中研

メッキで作製した Ni 箔中に、メッキ工程で有機物が混入するかどうかを ToF-SIMS で明らかに

したいと考えております。

箔の表面がハンドリングの理由で汚れていることから、断面試料を作製して測定したいのですが、Niのようなfcc構造の金属は液体窒素で冷却しても割断できない特性を有しているようで、うまくいきません。

表面分析をするという前提で、Niの断面試料の作製方法を教えていただければ幸いです。

### 柳内克昭、TDK

Niの膜厚がどの程度か、基板がどのようなものかわかりませんので適用できるかは不明ですが、以下のような方法が考えられます。

基板がガラスのように割れるものであれば、めっき膜だけ剥離できる場合があります。また、何らかの方法で剥離できれば、その剥離面を分析すればよいと思います。

また、断面試料を作るのであれば、FIBが有効です。FIBが利用できるということが前提ですが、FIBで作製した断面では、Gaによるダメージもあまり深くないので少しだけ、Arエッチングすれば、目的の表面が得られると思います。

### 田中 彰博、アルパック・ファイナ

まず、メッキが「電解メッキ」なのか、それとも「無電解メッキ」なのかによって場合分けされると思います。それによって、混じり込むものと混じり込み方が変わると考えられるからです。メッキ後にAnnealを行っているか否かによっても、考えるべき内容が変わってくると思います。

問題のあり得べき方向を絞って考える上で、上のような事項が予め判っているか否かで、お答えの方向も変わると考えます。

TDKの柳内さんからの回答に加えられることがあるとすれば、下地側の材料・性質によって方針が変わるという点での補追と思います。

劈開破断の様な方法で断面を出す場合の方法についてですが、下地側にノッチを入れるようになるかと思えます。その場合、ノッチの入れ方は下地の材料によって変わると思えます。ガラスのようなものの場合には、ガラス切りのような傷を入れるのも一法だと考えます。クロムやコバルトのように粘りけの少ない(Brittleな)金属ならば、比較的浅いノッチでも構わないと思われまして、冷却して脆化させることも比較的容易だと思えます。これに対し、ニッケル、銅や純鉄のように粘りけの強い金属は、簡単には脆化してくれません。この様な場合には、ぎりぎりまでの深いノッチをいれて、引きちぎるように破断させる事になると

思いますが、その様な面を測定するので良いのでしょうか？

元に戻って、表面が汚れていることで表面側から測定することは放棄していらっしゃるように感じますが、どの様な方法を探るにせよ、一旦は表面を適切な溶媒を使って洗浄しておくことは有効だと思います。洗浄成分以外にどの様な炭素が現れるかということも、有効な情報にならないのでしょうか？