

Powell 賞受賞記念論文

XPS による高分子の吸着水の測定

-SAS練込PE表面の吸着水の膜厚-

麻生昭弘・田沼繁夫

株式会社ジャパンエナジー分析センター〒335 埼玉県戸田市新曽南3-17-35

各種高分子材料には種々の界面活性剤が添加されている。その理由の一つは界面活性剤は大気中の水分を吸着することにより、帯電を防止すると言われているからである。そこで高分子(PE)の最表面に存在する界面活性剤(SAS)に吸着した水分(吸着水)をXPSにより測定した。吸着水は高真空中で飛散する可能性が高いので、その表面を氷で覆った。覆った氷はX線照射によって、飛散させる。このようにして、PE最表面の吸着水が観測できた。その厚さは相対湿度50%では約0.8nmであり、90%では約1.8nmであった。このことは、相対湿度が高いほど表面電気抵抗率が低くなることと良い相関を示した。

1. はじめに

高分子の帯電障害にはほこり、汚れの吸着あるいは電撃による不快感などがある。さらにエレクトロニクス製品において、静電気が起因するノイズ、あるいはIC部品の破損なども大きな問題である。

現在、高分子の帯電を防ぐために最も普及した方法は、種々の界面活性剤を各種高分子に添加する方法である。その機構は界面活性剤を高分子表面に配列させ、その界面活性剤が大気中の水分を吸着することにより、高分子表面に導電性の薄い層を形成するものである。そのモデルをFig.1に示す。このような機構で表面抵抗率が低下することにより、帯電が防止できる¹⁾と言われている。

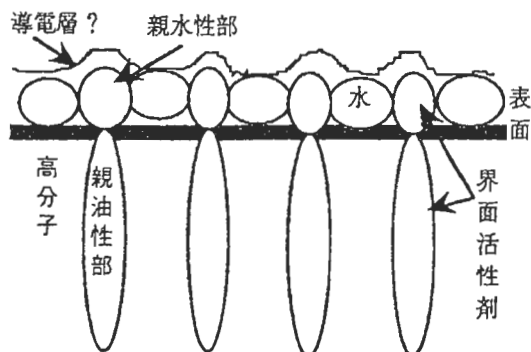


Fig.1 Schematic view of the low density polyethylene sample surface model which contains sodium alkene sulfonate(SAS)

そこで、高分子(PE)の最表面に存在する界面活性剤(SAS)に吸着した水分(吸着水)をXPSにより測定した。吸着水は高真空中で飛散する可能性が高いので吸着水を凍結し、その表面を氷で覆うことにした。覆った氷はX線照射によって、飛散させ、吸着水の測定を可能にした。

また、表面抵抗率は50%湿度環境下では $10^{10} \Omega/\square$ であるが90%湿度環境下になると $10^8 \Omega/\square$ に低下する²⁾ことから90%湿度環境に保持した表面と50%湿度環境に保持した表面で比較を行った。

2. 試料

界面活性剤は日鉱石油化学(株)製のアトレー(Sodium Alkene Sulfonate : SAS)であり、炭素数11の直鎖に NaSO_3 が結合した形をしている。高分子は三菱化成株式会社製の低密度ポリエチレン L320グレード品(PE)である。

試料作製法は東洋精機製作所(株)製の単軸押し出し機ラボプラストミルで押出混練し、シート成形した。

測定に用いた試料はPEのシート成形品を①50%湿度環境に24時間保持したもの、および②90%湿度環境に24時間保持したもの、さらにPEにSASを3wt%練込んだ高分子のシート成形品を③50%湿度環境に24時間保持したもの、および④90%湿度環境に24時間保持したものの4種である。以降、試料①を50%湿度PE、②を90%湿度PE、③を50%湿度PE+SASおよび④を90%湿度PE+SASと記す。

3.装置および測定条件

X線光電子分光装置(XPS)はULVAC-PHI社製5600ciで試料冷却ステージ付のものである。X線源は単色化したAl κ である。出力は300Wであり、試料と検出器とのなす角度は45度である。取り込み面積は1200×800 μ m²である。中和銃の電圧と電流は0.25eV、20.5mAと設定した。測定した結合エネルギー範囲はO1sが528eV～546eVであり、C1sは280eV～295eVである。ステップ幅は0.125eV、検出時間は50 msec/Stepであり、パスエネルギーは29.35 eVを用いた。

試料は試料台に乗せ、その上を5mm ϕ の穴のあいたMo板で固定した。その試料台ごと液体窒素中に

60秒浸し、それを大気中で15秒間放置し、さらにもう一度液体窒素中に60秒間浸した。その後、すぐに予備排気室(常温)で排気(約3分)後、測定室の試料ステージに導入した。この過程で生じる試料最表面の変化のモデルをFig.2に示す。また、予め試料ステージは液体窒素の熱伝導により冷却してあり、測定中も冷却を続けた。

なお、X線照射により高分子材料は、ダメージを受ける³⁾恐れがあるため、その大きさを把握した。50%湿度PE+SAS試料を単色化していないAl X線源を用いて、O1sおよびC1sスペクトルの繰り返し測定を行った。1回の測定に約34秒を要し、それを55回(約31分)繰り返し測定をした。その結果、各O1sおよびC1sのピーク位置は0.1eVしか変動していなかった。半値幅はC1sが1.50eV～1.64eV、O1sは1.74eV～1.93eVであり、ピーク形状もほぼ一定であった。その結果、この系はX線照射による試料への影響が非常に小さいと考えて良いことがわかった。また、C1sを284.6eVとして補正を行うとO1sは531.6eVであり、標準データ⁴⁾のNa₂SO₃(531.2、531.7eV)と良く一致していた。

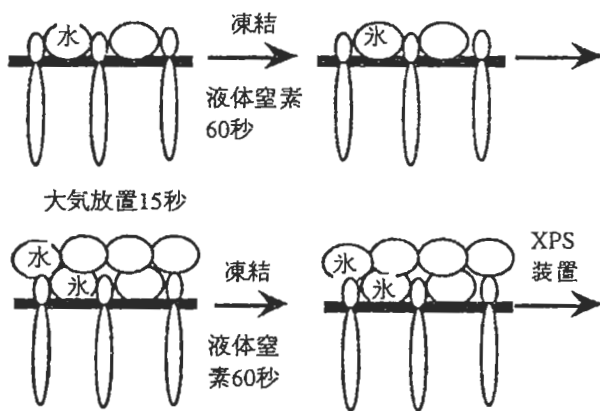


Fig.2 A model of the sample surface which is covered with ice to protect evaporation of the adsorbed water in XPS machine.

4.結果

4.1真空中で氷の確認

表面を氷で覆った50%湿度PE+SAS試料の測定室導入直後のビデオ写真(65倍)およびXPSの定性分析結果をFig.3に示す。

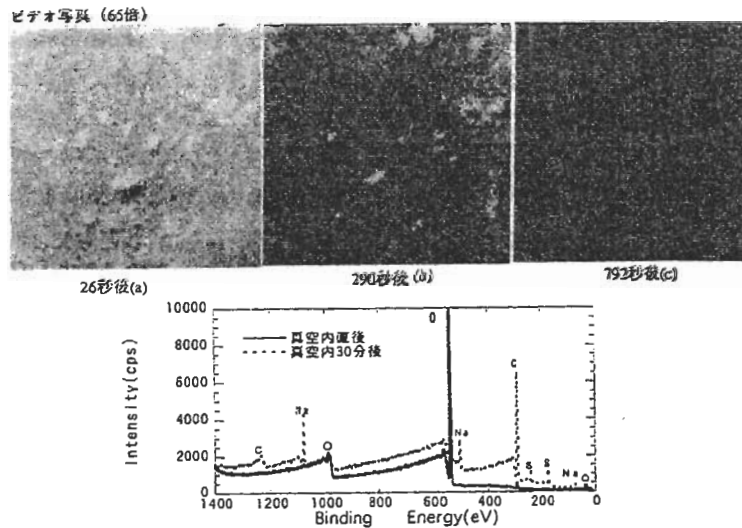


Fig.3 The result of optical microscope and qualitative analysis.

ビデオ写真は測定を開始してから26秒後(a)と290秒後(b)および792秒後(c)である。また、定性分析結果は26秒後と1812秒後の結果である。

写真(a)は白い斑点状のものが多く見えているが写真(b)では少なくなり、さらに写真(c)で何も見えなくなっている。

写真(a)に対応する定性分析結果(真空内導入直後)には多量の酸素と少量の炭素しか検出されなかった。しかし、写真(c)に対応する定性分析結果(真空内30分後)は少量の酸素と多量の炭素以外に添加剤成分のナトリウムおよび硫黄が検出された。

また、測定時の圧力は測定開始直後は 1×10^{-9} torrであり、終了時は 5×10^{-9} torrであった。

これらことから測定室導入直後の最表面は氷で覆われており、その氷は真空中でX線照射により昇華し、試料表面が現われたと考えられる。

4.2 氷で覆った表面の連続繰り返し測定

各試料のO1sおよびC1sの連続繰り返し測定結果の重ね図をFig.4に示す。繰り返し周期によるピーク形状の変化を1周期(最前面)から測定終了までを重ね合わせた左図とその逆に測定終了(最前面)から1周期を重ね合わせ右図を示す。各試料の連続繰り返し回数およびその合計時間は50%湿度PE試料が128回であり、約72分である。50%湿度PE+SASは93回(約52分)であり、90%湿度PEは65回(約36分)および

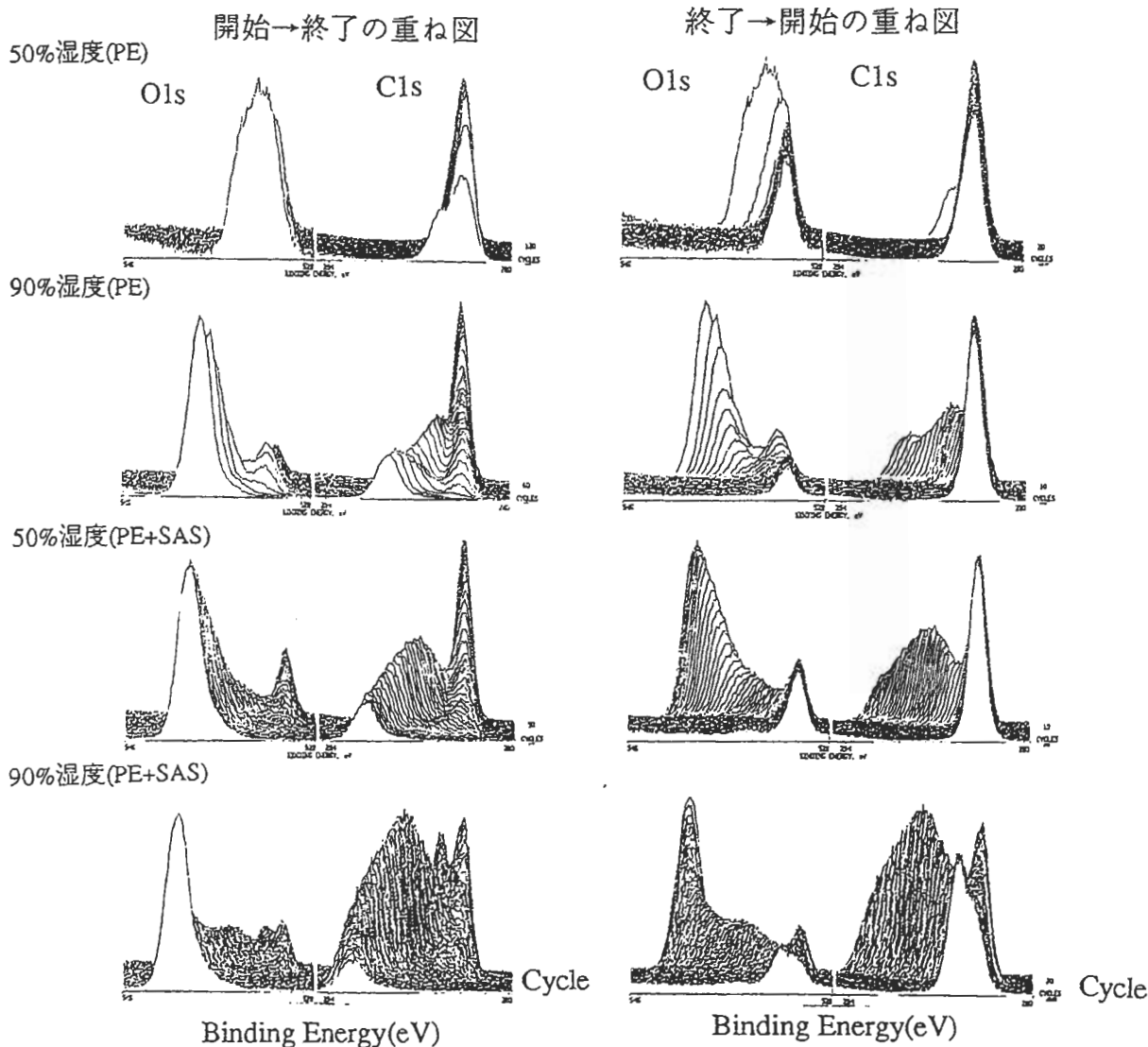


Fig.4 Change of O1s and C1s spectra during repetitive XPS analysis.

90%湿度PE+SASは1056回(約600分)である。50%湿度PE試料の1周期のO1sピークは半値幅が大きいが2周期から急に狭くなり、それ以降はほぼ一定になっていた。90%湿度PE試料の1周期のO1sおよびC1sのピークトップは測定周期が増えるに連れて、低結合エネルギー側にシフトしていた。3周期からは新たなピークが生成し、10周期からさらに新たなピークが生成したように見える。ピーク数の合計は都合3つであった。50%湿度PE+SAS試料も同様に新たなピークが生成されたように見えるがピーク数は2つであった。90%湿度PE+SAS試料も同様に新たなピークが生成されたように見え、ピーク数は3つであった。

測定時間に対するO濃度を感度係数法により算出した結果をFig.5に示す。

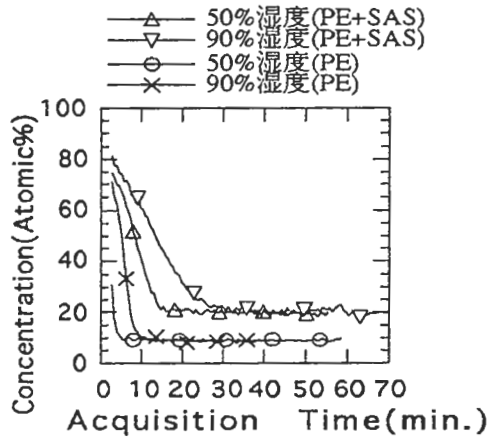


Fig.5 Oxygen concentration vs acquisition time.

50%湿度PE試料は1周期目(170秒後)のO1sとC1sのAtomic%は31%、69%であり、測定回数とともにO濃度が急激に減少し、約5分後位に安定し、128周期目(75分後)は9%、91%になっていた。90%湿度PE試料は71%、29%であり、10分後位に安定し、65周期目(39分後)は9%、91%になっていた。50%湿度PE+SAS試料は74%、26%であり、15分後位に安定し、93周期目(55分後)は16%、84%になっていた。90%湿度PE+SAS試料は81%、19%がであり、27分後位に安定し、999周期目(568分後)は20%、80%になっていた。

O濃度が安定した領域はPE試料よりSAS添加PE試料が高くなっており、この差がSAS中のNaSO₃量と吸着水量であると思われる。

5. 考察

5.1 半値幅と測定時間の関係

ここで各試料の層構造を考える。PE試料では氷層とPE層の二層構造である。従って、ピーク数は二つになるはずである。PEにSASを添加した試料は導電層があるため三層構造と考えられ、ピーク数は三つのはずである。しかし、重ね図形のピーク数は50%湿度PE試料では1つ、50%湿度PE+SAS試料では二つ、90%湿度PE試料およびPEにSASを添加した試料では三つであり、予想とは異なっていた。

この原因を明らかにするために各重ね図形(Fig.4)について考察した。ピーク位置は測定周期が増すに連れて低結合エネルギー側にシフトしていた。これはX線照射によって、氷が飛散しているために表面の電位が変化しているためと考えられる。また、途中から新たなピークが出現しているのは氷とSAS中のNaSO₃のO1sのケミカルシフト量の違いおよび氷層とPE試料の電位の違いが考えられる。

もし、層構造になっているなら界面で半値幅に差が認められるはずである。そこで半値幅と濃度変化を測定時間に対してプロットした。その結果をFig.6に示す。50%湿度PE試料以外はOの半値幅が大きくなる領域が存在した。この領域は氷とPEの界面と思われる。特にPE+SAS試料はOの半値幅が大きくなる領域が安定しており、層構造を形成していると思われる。この層がSAS成分と結合している吸着水の層(導電性の層)と思われる。また、この層の検出された位置はOおよびC濃度の変化がほとんどないことから、氷に比べて飛散しにくいこともわかる。

90%湿度PE試料の界面はOおよびC濃度が、急激に変化していることから飛散しやすい付着水(結露)と思われる。

5.2 導電層の厚さの推定

Fig.6から吸着水の層はOおよびC濃度のほぼ安定領域に存在することから、各試料の安定領域のC強度を比較した。その結果をFig.7に示す。

PE試料のC強度はほぼ同じであるがPE+SAS試料はPE試料よりC強度が弱い。これはPEの上に吸着水の層があったためにSAS分子がブリードアウトし、吸着水が飛散した後も存在しているために減衰したと推論することができる。そこで残存したSAS層と吸着水の層の厚さが同じと仮定し、次式により、膜厚(d)を推定した。

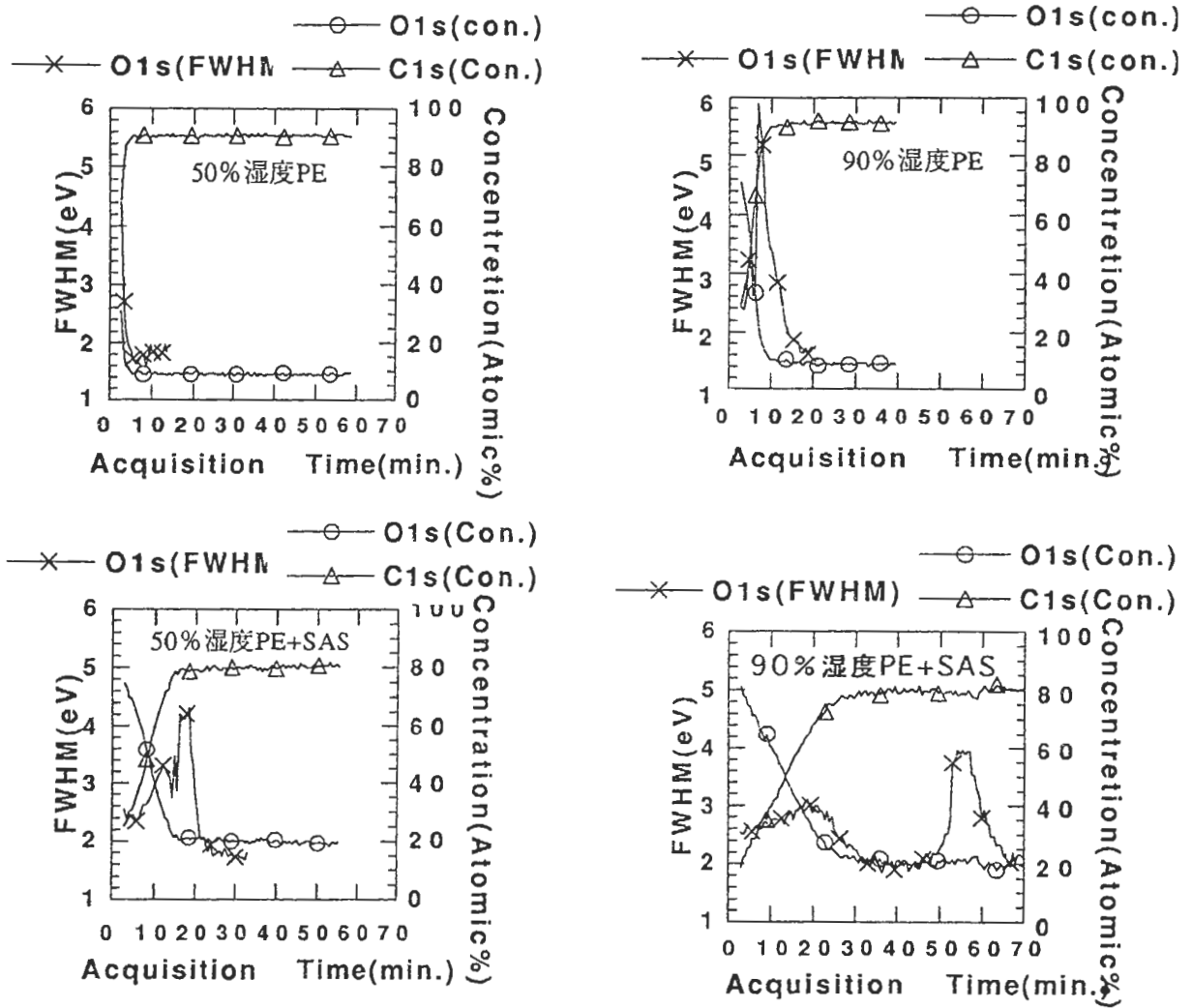


Fig.6 Oxygen peak's FWHM, Oxygen and carbon concentration vs acquisition time.

$$I/I_0 = \exp(-d/\lambda \sin \theta) \quad (1)$$

ここで、Iは各試料のC1s強度値、I₀は湿度50%PE試料のC1s強度値、θは試料と検出器とのなす角度、λは非弾性平均自由行程である。用いたλ値はポリエチレンのC1sの運動エネルギー値から3.69nmとした⁵⁾。その結果、膜厚は50%湿度PE+SASは約0.8nmであり、90%湿度PE+SASは約1.8nmであった。このことは湿度が高いほど表面電気抵抗率が低くなることと良い相関を示している。

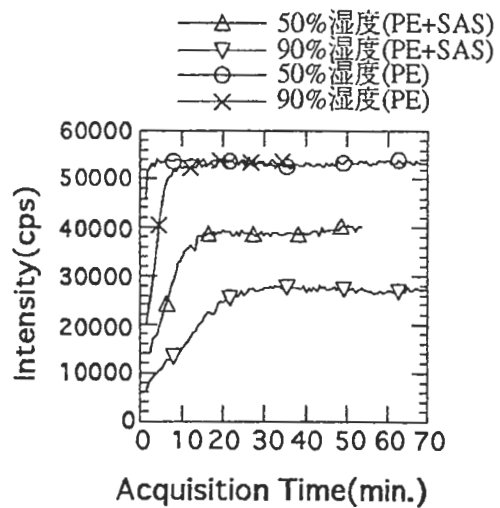


Fig.7 C1s peak intensity vs acquisition time.

6. 結論

高分子最表面に存在する界面活性剤に吸着した水分(吸着水)をXPSにより測定した。吸着水は高真空中で飛散する可能性が高いので、その表面を氷で覆った。その結果、高真空中でPE最表面の吸着水が観測できた。その厚さは相対湿度50%環境下の試料表面では約0.8nmであり、90%では約1.8nmであった。このことは、相対湿度が高いほど表面電気抵抗率が低くなることと良い相関を示した。

また、90%湿度下のPE試料の表面には付着水(結露水)と思われる層も観測された。

文献

1. 船津 実., 表面.10.694(1978)
2. 松下 悦啓. 青柳 功. 井上 幸夫.,
Colloid and Surface Chemistry, 20(1), 16(1995)
3. 麻生 昭弘. 北田 隆行. 田沼 繁夫.,
Journal of Surface Analysis, 1(2), 255(1995)
4. C.D. Wagner., NIST XPS DATABASE (1989)
5. 田沼 繁夫 · Cedric J. Powell · David R. Penn.,
表面科学. 15(3), 175(1994)

議論

査読者 田中彰博 (アルバック・ファイ)
一村信吾 (電子技術総合研究所)
三浦 薫 (トクヤマ RC研究所)

一村: 「大気中で15秒間放置し、更に液体窒素に「いれる」という工夫をされた理由は为什么呢?」

著者: 試料表面を液体窒素で冷却後、大気放置したのは上に霜を付けるためです。その霜を凍らせることにより、真空中で吸着水の蓋とした訳です。

15秒間という時間は予備実験で30秒間大気放置し測定したところ、次の日にイオンポンプが停止しました。大気放置時間を半分の時間に設定したところ、イオンポンプは大丈夫でした。測定終了後に1週間のベーキングを行いました。

一村: Fig.6では、特にPE+SASの場合、ある特定の測定時間の領域でO1sピークの半値幅が大きくなっています。もしこれが吸着水の存在に関係しているとするならば、この時間を越したところでは吸着水の層は無くなっているのでは

しょうか。そうだとすれば、Fig.7でC1sの強度がずっと一定値を保っていることは、どう考えればよいのでしょうか。

著者: 吸着水層はなくなっていると考えています。吸着水の層がなくなったところでわずかにC強度が増加しています。

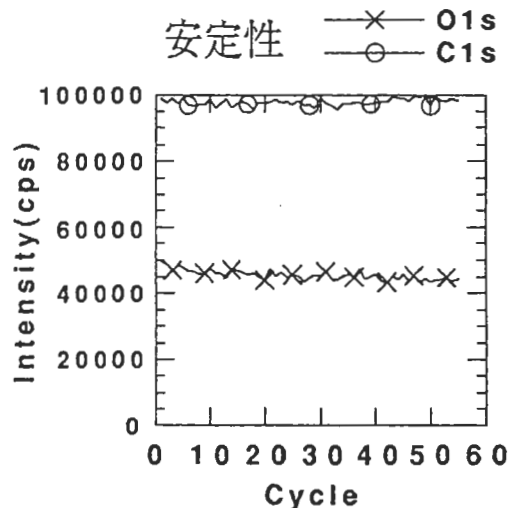
ご指摘のFig.7でC1sの強度がずっと一定値を保っていることについて、本文で少し触れましたがPE中に練り込まれたSASは成形後、表面に移行(ブリードアウト)します。このブリードアウト量は水分吸着量と相関関係がある²⁾とされています。このことから、50%湿度試料と90%湿度試料では表面に移行したSAS量がことなり、さらにX線を照射してもSASが飛散しないためにC強度の減衰率に差が生じたと思っています。

三浦: 測定中の試料温度は何度でしょう。また、試料冷却がポイントとなる貴重な論文ですので、「試料冷却」についてももう少し記述して貰えればと思います。

著者: 試料温度はモニターしていません。しかし、測定後、装置から試料を取り出すと再度、霜がつきますからマイナスの温度になっていることは間違いなくと思います。

三浦: X線照射ダメージの大きさ把握の際、ピーク強度にも変化がみられなかったのでしょうか。

著者: ピーク強度と測定周期の関係を示します。強度の変動係数はOが3%、Cが1%でした。



三浦：「氷は真空中でX線照射により昇華し」とありますが、単なる真空中での昇華（いわゆる凍結乾燥）ということではないでしょうか。

著者：ご指摘のとおり真空中で昇華すると考えますがX線照射により発生する熱の影響は大きいと思います。

三浦：「O濃度はPE試料よりSAS添加PE試料のほうが高くなっており、この差がSAS中のNaSO₃量である。」とありますが、SAS添加PEのほうが吸着水量が多いはずですから（本論文の主旨からすると）、この議論にはいささか異論があります。

著者：ご指摘のとおりと考え本文を修正しました。

**X-ray Photoelectron Analyses of the
Water Adsorbed on Polyethylene
containing Sodium Alkene Sulfonate.
-Estimation of the water thickness on
the polyethylene-**

A. Aso and S. Tanuma

Japan Energy ARC.Co.Ltd.

3-17-35 Niizo-Minami, Toda, Saitama 335

We have carried out the X-ray photoelectron analyses of the water adsorbed on the low density polyethylene (LDPE) containing sodium alkene sulfonate (SAS) using cold stage (liquid nitrogen temperature). The specimens were stood for 24 hours in the atmosphere of 50% humidity or 90% humidity. The specimen surfaces were covered with ice in order to prevent the sublimation of the adsorbed water in vacuum before inserting it to the vacuum chamber. We have carried out the depth profiling analyses of O 1s and C 1s peaks removing the ice covered the specimen surface using x-ray bombardment. The resulting layer thickness of the water on the LDPE (contained 3wt% SAS), which was standing for 24 hours in the atmosphere of 50% humidity, is ca. 0.8 nm and that of 90% humidity is ca. 1.8 nm.