

## 高分子のESCAによる分析 No.98050

キーワード：ESCA、XPS、表面分析、状態分析、プラズマ処理

### 概要

ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) はXPSとも呼ばれ、X線光電子分光分析の略称です。これはX線を試料に照射し、試料から放出される光電子を測定する装置で、元素分析に用いられます。

ESCAは材料表面の元素分析に大きな力を発揮します。近年、各種材料の表面処理が盛んに行われていますが、ESCAの測定深度は数nm(数十原子層)ですので、表面だけの測定に非常に適しています。

このように材料表面の元素分析だけでなく、元素の化学結合状態をスペクトルのシフトから知ることができます。

### 解説

測定しようとする試料の表面にX線などの光を照射すると、試料表面の原子が活性化し、光電子と呼ばれる電子が飛び出します。単一波長の光を照射すると元素に固有の運動エネルギーを持つ光電子が放出されます。そのため図1のように光電子の通過する所に電場を作用させ、軌道を曲げてやると、一種類の元素の光電子だけ取り出してカウントできます。

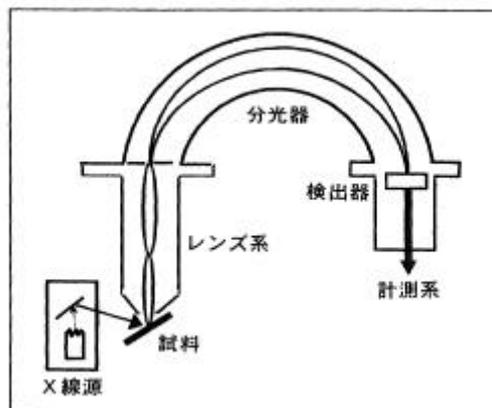


図1 ESCAの模式図

実際には一つの元素から出る光電子はある幅を持ったエネルギーの分布となり、スペクトルの形で表示されます。

また、原子が他の原子と化学結合すると内殻から飛び出す光電子の運動エネルギーが変化します。この変化は元素固有のスペクトルの位置をシフトさせます。このシフトをケミカルシフトと言い、この大きさは結合する元素間の電気陰性度の差と関連します。電気陰性度がより大きな元素との結合では、高結合エネルギー側にシフトします。高分子の分析は主にケミカルシフトを利用して行います。

### 測定例

#### 炭素と酸素との結合状態

図2(a)はポリエチレンの炭素スペクトルでピークは $-CH_2-$ に起因するものです。炭素同志あるいは水素との結合ではシフトはなく単一のピークになります。

このポリエチレンを酸素によるプラズマ処理し、そのスペクトルの波形を分離すると図2(b)のように新たに3つのピークが見られます。これは炭素が酸素と結合したためですが、酸素との結合が一重結合であるか、二重結合であるかでシフトの位置が異なります。酸素原子との結合は1つのC-O結合について約1.5eVの高結合エネルギー側へのシフトを起こします<sup>1)</sup>。この試料では新たに $-C-O-$ 、 $-C=O$ 、 $-COO-$ のピークが生じていることがわかります。このように炭素原子が酸素原子とどのような結合をしているかがESCAからわかります。また、プラズマ処理では表面だけの変化がおこるため、ESCAでなければ分析できません。

また、炭素と結合している元素の種類ですが、元素によって電気陰性度が異なります。そのため、元素の種類によってシフトする大

きさが異なります。このようにシフトの位置から炭素原子がどのような元素と結合しているか知ることができます。

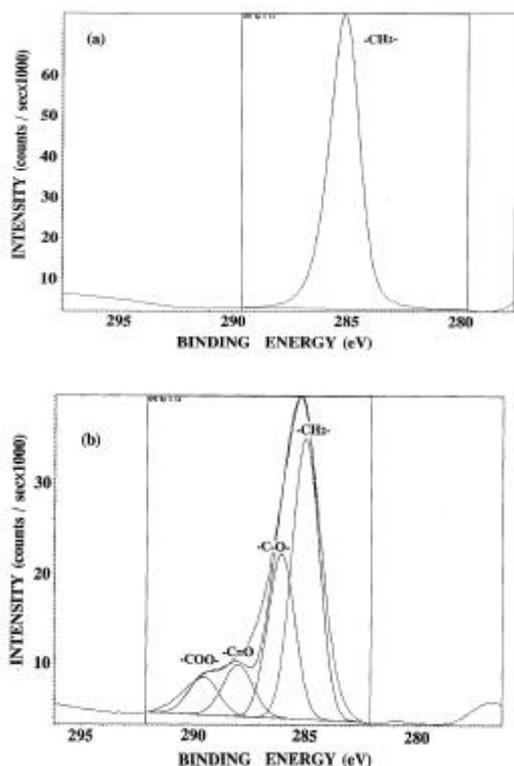


図2 ポリエチレンのC1sスペクトル  
(a)未処理 (b)プラズマ処理

**芳香族などの判定**

不飽和結合を含む高分子では内殻の1s軌道から光電子が放出される時に 電子の\*励起のため主ピークから6~7eV高結合

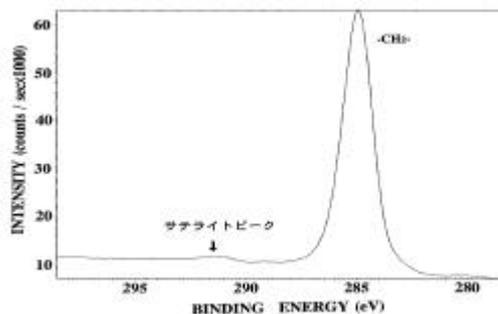


図3 PPSのC1sスペクトル

エネルギー側に主ピークの5~10%の強度でブロードなピークが現れます。これをシェークアップサテライトと言います。芳香族を持つPPS(ポリフェニルサルファイド)に現れたサテライトピークを図3に示します。このように測定試料が芳香族や不飽和結合を持っているかがESCAで判定できます。

**硫黄の結合状態**

図4(b)は酸素ガスによるプラズマ処理した羊毛の硫黄のスペクトルですが、処理前の羊毛では図4(a)のように硫黄はジスルフィド結合しており、約164eVのピークだけしか見られません。プラズマ処理することでジスルフィド結合が解裂し、酸化していることが新たなピークからわかります。硫黄と結合している原子がシフトから分析できます。

この他に酸素のスペクトルでは単結合の酸素や水分の存在がシフトからわかります。

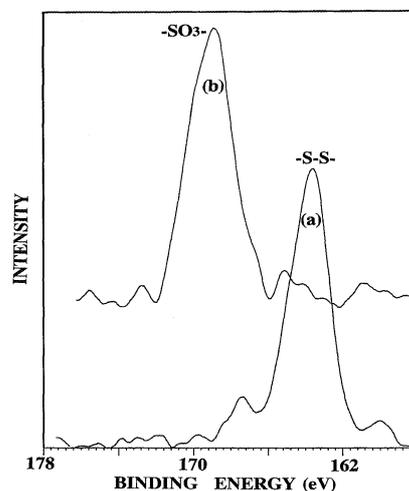


図4 羊毛のS2pスペクトル

(a)未処理 (b)酸素プラズマ処理

以上のように、ESCAスペクトルのケミカルシフトを利用することによって高分子の結合状態が推測されることがわかります。

1) D.ブリックス, M.P.シア: 表面分析, アグネ(1990)