The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPIC STUDY ON SURFACE AND BULK STRUCTURES OF POLYMERIC SUBSTANCES
Author(s)	Takahagi, Takayuki
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/197
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【31】

氏名・(本籍)	高萩隆行（たかはぎ たかゆき）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 8031 号
学位授与の日付	昭和63年3月17日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**高分子の表面およびバルク構造のX線光電子分光による研究**
論文審査委員	(主査) 教授 小林 雅通 (副査) 教授 小高 忠男　教授 勝部 幸輝　教授 池田 重良

論文内容の要旨

近年，高分子において物質分離性，生体適合性や他の材料との接着性などの表面構造が支配的である機能の向上をめざした研究が活発に進められている。このため従来のバルクの解析法に加えて高分子表面の解析法の確立が希求されている。また，高分子がバルクにおいて金属などの他の材料にない特異で多様な性質を有しているように，表面においても特異性が予想され，高分子の表面は高分子科学における極めて興味深い新しい研究対象でもある。一方，X線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy：XPS）は表面感度の高さと，元素組成に加えて各元素の化学状態情報を与える手法であるがゆえに，高分子の表面解析法として最も適したものと考えられるが，高分子分野への応用の歴史が浅いことから，従来からのXPSの応用分野であった金属や半導体とは異なった高分子のXPSに特有で基本的な問題が数多く残されている。そこで，本研究ではXPSの高分子の研究手段としての位置付けを試みるとともにその解析法の確立をめざした。

高分子表面への有機物の吸着挙動についてXPSにより検討した結果，高分子が金属，半導体と比べて表面の化学的活性が極めて低いことを明らかにした。これは，後者の表面には多数の活性結合手が存在しないためで，高分子表面の特異性を示すものと考えられる。また，塩素の結合による炭素の化学シフトについて非経験的分子軌道法を用いた内殻電子の結合エネルギーの計算と実測スペクトルの解析より，β位炭素にも+0.3eVの化学シフトが存在することを見出し，塩素系高分のXPSによる連鎖解析の手懸かりを得た。さらに，表面解析において深さ方向情報を得るための手段であるArスパッタリングの高分子における機構の解析法としてモンテカルロ法を新たに提示し，フッ素系高分子に対し適用してその有効性を実証した。

ＸＰＳによる炭素繊維の表面構造解析を行い，表面化学修飾法などを用いた表面化学構造の解析法と，Ｃ１ｓスペクトル形状の解析を基にした表面結晶性の評価法を確立した。この結果，ＸＰＳによる炭素繊維表面の化学構造と結晶構造の両面の解析が可能になった。またＯ，Ｎを含んだ複雑な化学構造を持つ熱変成ＰＡＮのバルク化学構造の解析をＸＰＳにより行い，高縮合性のラダー状高分子であることを明らかにした。

以上の結果，高分子の表面およびバルク，両面での構造研究手法としてのＸＰＳの解析法の基盤確立とその有用性の実証を行うとともに，高分子表面の化学的特異性についても明らかにした。

論文の審査結果の要旨

近年，高分子の分野において物質分離性，生体適合性などの表面構造が支配的な役割を果たす機能の向上をめざした研究が進められている。したがって従来のバルクの解析法に加えて高分子表面の構造解析を確立することが重要な課題となっている。固体表面の解析法としてはＸ線光電子分光（ＸＰＳ）が金属，半導体の分野では広く用いられてきたが，これを高分子の表面研究手段として定着させるには高分子に特有で基本的な問題が未解決で残されていた。

高荻君はＸＰＳによる高分子表面解析法の確立を目的として，高分子に特有な以下の問題に取り組み重要な結果を得た。

(1) 高分子表面の気体分子吸着性は金属，半導体と比べて極めて低いことを明らかにし，試料の表面洗滌についての指針を得た。

(2) 塩素系高分子のＣ１ｓ化学シフトについてスペクトルの波形解析と非経験分子軌道法を用いた内殻電子の結合エネルギー計算によって，α位およびβ位炭素の化学シフト値を確定した。これによって塩素系高分子の連鎖解析が可能となった。

(3) 深さ方向の情報を得るためのArスパッタリング法を高分子に適用した場合の解析法として新しいモンテカルロ法を提案した。

(4) 高機能材料として知られる炭素繊維の表面構造の研究を進め，表面化学修飾を利用した表面の化学状態の解析法を開発すると共に，スペクトルの形状解析から表面の結晶化度を調べる方法を確立した。

(5) 炭素繊維の途中工程で得られる熱変成ポリアクリロニトリル繊維のようなヘテロ原子を含む複雑な高縮合高分子の化学構造をＸＰＳによって解析することに成功し，ＸＰＳ法を不溶不融のバルク試料の構造研究にも応用する道を拓いた。

以上のように高荻君の研究はＸＰＳ法を高分子の表面およびバルクの構造研究に利用する際の基礎となるものであり，理学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。