

(様式第5号)

低エネルギーX線光電子分光による特殊フッ素系表面改質剤の表面状態と表面特性の相関性解析

檜垣勇次、高原 淳

九州大学 先導物質化学研究所

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開〔論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表〕が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ポリ（パーフルオロアルキルアクリレート）薄膜は高度な配向秩序構造を形成することで優れた撥水撥油性を発現することが知られており、秩序構造制御に基づく撥水撥油性の向上が期待されている。申請者らが独自に設計した特殊フッ素系表面改質剤について、その製膜条件とフルオロアルキル基の表面偏析と撥水撥油性の関係を検討した。表面改質剤の濃度が異なるサンプルで表面フッ素偏析割合を評価したところ、試験を行った表面改質剤濃度範囲では最表面の化学組成に変化は観測されなかった。

(English)

It has been well known that poly(perfluoroalkyl acrylate) thin films exhibit excellent hydrophobicity and oleophobicity due to the highly ordered structure of fluoroalkyl groups. Control of the ordered structure in fluorinated polymers would be important to improve the hydrophobicity and oleophobicity. We have studied the relationship between surface characteristics and surface states depending on the coating conditions. It was revealed that the concentration of surface modification agent hardly associate with the surface chemical composition of the coating in the tested surface modification agent concentration range.

2. 背景と目的

高分子薄膜の表面特性を所望の特性に改質するため、表面改質剤が用いられる。表面改質材は、分子間力に基づき表面近傍に集積し、異方的な配向構造を形成することで効率的に効果を発現することが可能である。特に、長鎖パーフルオロアルキル基（ $R_f$ 基）を側鎖に有する化合物は、撥水撥油性が高いことが知られている。

本課題では、特殊表面改質剤を添加した薄膜において、表面改質剤が形成する表面分子鎖凝集構造を、放射光軟X線光電子分光測定を駆使して詳細に解析した。

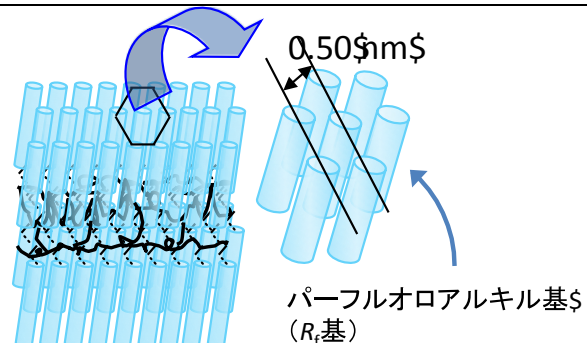


図1. PFA の表面分子鎖凝集構造の模式図

従来の XPS 測定では表面から深さ約 10nm の領域における元素組成分析を行うため、分子全体を含ん

だ表面濃縮の分析に限定されるが、放射光軟 X 線光電子分光測定では放射光より得られる低エネルギー X 線 (400 eV) を線源とすることにより、通常の XPS 装置で用いられている X 線源 (MgK $\alpha$ , AlK $\alpha$ ) と比較して光電子の非弾性平均自由行程が短くなるため、より表面近傍における元素分析が可能となる。また、分析深さは炭素数 8 の R<sub>f</sub> 基の鎖長 (1nm) に相当するため、極表面層における R<sub>f</sub> 基の配向状態や凝集状態に関する情報を得ることができることから、環境応答性ソフトマテリアルの表面構造解析において画期的な分析手法の進歩であり、多大な波及効果が期待される。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

シリコン基板および銅基板を自然酸化させたものの上に、種々の濃度で表面改質剤を溶解させた塗工液をスピんキャスト法を用いて塗工し、薄膜を調製した。これら作製した塗膜最近傍の C1s スペクトル (280–290 eV) の光電子分光を、X 線エネルギー 400 eV のエネルギー帯で測定し、Gauss 分布にしたがったピーク分離により、塗膜極最表面の組成分析を行なった。X 線の入射角は 90 度 (垂直)、光電子放出角は 54 度である。

### 4. 実験結果と考察

申請者らは、BL12 を利用して軟 X 線光電子分光測定によるフッ素系高分子薄膜の表面分子鎖配向状態の解析を行い、エネルギー変調による CF<sub>3</sub> 基と CF<sub>2</sub> 基の相対比の変化、すなわち分析深さの変調による化学組成の変化を計測した。理論上、光電子の脱出深さが約 1 ナノメートル程度である 400 eV の X 線で C1s スペクトルを測定したところ、熱処理条件により R<sub>f</sub> 基の配向秩序性が異なることを見いだした。すなわち、表面濃縮したフルオロアルキル基が薄膜表面で垂直配向していることを明らかにしている (主要論文リスト 1, 2)。更に官能基を変化させた表面改質剤について検討を行ったところ、最表面の R<sub>f</sub> 基と機能性官能基の量比に変化がみられ、これが表面改質剤の性質に影響していることが見いだされた。よって本申請課題である特殊フッ素系表面修飾剤の塗工条件による表面特性の変化について、分子の表面配向状態と関連させて議論することが可能である

そこで、上記実験方法および解析方法にしたがい、塗工条件を変化させて作製した表面特性の異なる塗膜の表面配向状態について検討を行なった。

その結果、これら塗膜は極最表面に特殊フッ素系表面修飾剤中のフルオロ基と機能性官能基が多く偏析しているものの、塗工条件を変化させた塗膜間で極最表面の偏析割合に変化は見られず、試験を行なった濃度範囲では特殊フッ素系表面修飾剤の表面偏析の傾向と表面特性には相関性が見出せなかった (表 1 参照)。以上の結果より、これら塗膜間の表面特性の差は塗膜極最表面状態だけでなく塗膜内部を含めた塗膜全体の状態の違いにより発現されていることが示唆される。

表1.各種塗膜の表面特性と炭素の化学組成

サンプル No	表面修飾剤濃度 (%)	表面特性	化学組成 (Area%)		
			機能性官能基	CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
1	1	○	11.5	39.8	21.1
2	0.5	○	12.6	42.6	20.0
3	0.3	△	12.5	42.9	20.0
4	0.1	△	12.1	43.4	19.8
5	0.08	×	11.7	41.3	21.0
6	0.04	×	12.6	43.2	19.7

### 5. 今後の課題

今回の実験結果より、特殊フッ素系表面修飾剤の塗工条件による表面特性の変化については、塗膜極最表面における分子の配向状態だけでなく、塗膜内部の状態の解析が必要であることが明らかとなった。今後は各塗膜の膜厚や深さ方向の分子配向状態などについて検討する必要がある。

### 6. 参考文献

なし

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- Shinohara, T.; Higaki, Y.; Nojima, S.; Masunaga, H.; Ogawa, H.; Okamoto, Y.; Aoki, T.; Takahara, A. Molecular Aggregation States and Wetting Behavior of a Poly {2-(Perfluorooctyl) Ethyl Acrylate} Brush-Immobilized Nano-Imprinted Surface. *Polymer* **2015**, 69, 10–16.
- Nojima, S.; Shinohara, T.; Higaki, Y.; Ishige, R.; Ohishi, T.; Kobayashi, D.; Setoyama, H.; Takahara, A. Precise Characterization of Outermost Surface of Crystalline–Crystalline Diblock Copolymer Thin Films Using Synchrotron Radiation Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Polym J* **2014**, 46, 637–640.

3. Hoshino, T.; Nojima, S.; Sato, M.; Hirai, T.; Higaki, Y.; Fujinami, S.; Murakami, D.; Ogawa, S.; Jinnai, H.; Takahara, A.; Takata, M. Observation of Constraint Surface Dynamics of Polystyrene Thin Films by Functionalization of a Silsesquioxane Cage. *Polymer* **2016**, *105*, 487–499.
4. Honda, K.; Yamamoto, I.; Morita, M.; Yamaguchi, H.; Arita, H.; Ishige, R.; Higaki, Y.; Takahara, A. Effect of A-Substituents on Molecular Motion and Wetting Behaviors of Poly (Fluoroalkyl Acrylate) Thin Films with Short Fluoroalkyl Side Chains. *Polymer* **2014**, *55*, 6303–6308.
5. Ishige, R.; Shinohara, T.; White, K. L.; Meskini, A.; Raihane, M.; Takahara, A.; Ameduri, B. Unique Difference in Transition Temperature of Two Similar Fluorinated Side Chain Polymers Forming Hexatic Smectic Phase: Poly{2-(Perfluorooctyl)Ethyl Acrylate} and Poly{2-(Perfluorooctyl)Ethyl Vinyl Ether}. *Macromolecules* **2014**, *47*, 3860–3870.
6. Higaki, Y.; Ishige, R.; Takahara, A. Fluoropolymer Surfaces/Interfaces. In *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*; Smith, D. W., Jr; Iacono, S. T.; Iyer, S., Eds.; John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2014; pp. 433–450.
7. Ishige, R.; Yamaguchi, H.; Shinohara, T.; Meskini, A.; Raihane, M.; Takahara, A.; Ameduri, B. Structural Analysis and Surface Wettability of a Novel Alternated Vinylidene Cyanide with Fluorinated Vinyl Ether Copolymer. *Polymer Journal* **2013**, *45*, 1041–1046.
8. Honda, K.; Morita, M.; Sakata, O.; Sasaki, S.; Takahara, A. Effect of Surface Molecular Aggregation State and Surface Molecular Motion on Wetting Behavior of Water on Poly (Fluoroalkyl Methacrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2010**, *43*, 454–460.
9. Honda, K.; Morita, M.; Otsuka, H.; Takahara, A. Molecular Aggregation Structure and Surface Properties of Poly (Fluoroalkyl Acrylate) Thin Films. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5699–5705.

**8. キーワード** (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

フッ素系高分子、撥水撥油性、液晶性秩序構造、低エネルギーX線光電子分光測定

**9. 研究成果公開について** (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください(2017年度実施課題は2019年度末が期限となります)。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期： 2018 年 8 月)