

(様式第5号)

実施課題名：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偏析および配向状態の解析

English: Surface segregation and orientation analysis of special fluorine surface modifiers by low-energy X-ray photoelectron spectroscopy

著者・共著者 氏名

檜垣勇次・高原 淳

English

Yuji Higaki, Atsushi Takahara

著者・共著者 所属

九州大学

English

Kyushu University

- ※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（トライアルユースを除く）。
- ※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）

特殊フッ素系表面改質剤の表面偏析／配向状態を低エネルギー光電子分光測定により解析した。フルオロアルキル基の表面偏析と配向とともに、機能性官能基の表面偏析が観測された。表面特性の発現機構について、表面組成に基づき明らかにすることができた。

(English)

Surface segregation and orientation states of the special fluorinated surface modifiers were investigated by low-energy X-ray photoelectron spectroscopy. Both the fluorinated groups and functional groups segregated to the surface. The surface properties were explained on the basis of the localization of the fluorinated and functional groups to the surface.

2. 背景と目的

表面の防汚性、触感は製品の付加価値となりうるため、その制御は材料開発において必要不可欠である。フッ素系化合物を樹脂組成物に添加することで、表面自由エネルギーの低いフッ素成分が表面に偏析して組成物表面の表面張力が低下するため、フッ素系化合物の添加により、防汚性、離型性、潤滑性が向上することは、よく知られている。¹新たに創成した特殊な濡れ性を発現する変性フッ素系表面改質剤の表面特性発現機構の解明を目的とし、低エネルギー光電子分光測定による表面元素組成の深さ分布の解析を行った。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

フッ素含有表面改質剤（化合物A）をブチラール樹脂に混合してスピんキャスト法により製膜した薄膜を測定試料として用いた（Figure 1）。佐賀LS BL12にて、X線エネルギー400 eVの入射X線で励起して光電子分光測定を行うことで、試料最表面の元素組成を計測した。X線の入射角は90度（垂直）、光電子放出角は54度である。AlK α 線（1486.6 eV）で励起して、別途市販装置で測定した光電子分光測定結果と比較することで、試料最表面の元素組成を詳細に解析した。

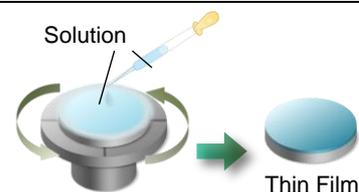


Figure 1. Schematic representation of spin coating method.

4. 実験結果と考察

放射光軟 X 線（400 eV）を用いて測定した、C_{1s} XPS スペクトルを Figure 2 に示す。放射光軟 X 線を用いて測定したスペクトルでは、CF₂、CF₃ の相対的なピーク強度が AlK α 線源と比較して非常に高い結果が得られた。化合物 A に含まれる CF₂ 基に対する CF₃ 基の相対強度が高いことから、フルオロアルキル基が垂直方向に配向していることが示唆されたが、フルオロアルキル基の配向度の高いポリフルオロアルキルアクリレート薄膜と比較すると配向度が低かった。さらに、化合物 A に含まれる機能性官能基由来の相対シグナル強度も放射光軟 X 線（400 eV）において高く観測されたことから、フッ素系部位だけでなく、機能性官能基も表面に濃縮していることが示唆された。

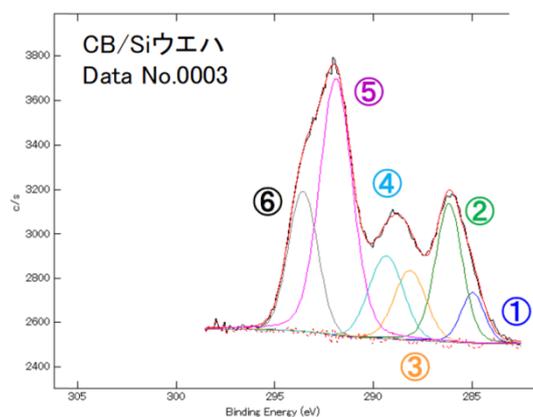


Figure 2. XPS spectrum for the compound A with 400eV soft X-ray excitation.

5. 今後の課題

軟 X 線光電子分光測定結果を、GIXD 測定、GI-SAXS 測定の結果と合わせて複合的に考察することにより、詳細な構造解析を行う。角度変調 XPS 測定との比較により、軟 X 線光電子分光測定の有効性を検証する必要がある。

6. 参考文献

1. Honda, K., Morita, M., Otsuka, H., Takahara, A. *Macromolecules*, **38**, 5699–5705 (2005).
2. Yamaguchi, H., Kikuchi, M., Kobayashi, M., Ogawa, H., Masunaga, H., Sakata, O., Takahara, A. *Macromolecules*, **45**, 1509–1516 (2012)
3. Ishige, R., Yamaguchi, H., Shinohara, T., Meskini, A., Raihane, M., Takahara, A., Ameduri, B. *Polym. J.*, **45**, 1041-1046 (2013)

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）

1. 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.
2. 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.

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）

光電子分光測定、軟 X 線、フッ素、表面改質

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（2016年度実施課題は2018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 4 月）