

(様式第5号)

X線光電子分光法による表面修飾基板界面の化学状態解析 Chemical state analysis of surface-modified substrate by X-ray photoelectron spectroscopy

西堀麻衣子・宮野陽・片山章太郎
Maiko Nishibori・Akira Miyano・Shotaro Katayama

九州大学
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）

表面修飾基板の界面相互作用を検討するために、TiO₂単結晶基板表面上に重合開始基を含むシランカップリング剤（BHE）を修飾し、Ti L吸収端 XANES スペクトル計測を実施した。その結果、シランカップリング剤修飾の前後でL₂吸収端におけるt_{2g}とe_gに該当するピークの強度比が変化しており、シランカップリング剤の固定化により基板最表面のTiの電子状態が変化することが示唆された。

(English)

To investigate the interfacial interaction of the surface-modified substrate, a silane coupling agent (BHE) containing a polymerization initiator was modified on the surface of the TiO₂ substrate and the measurements of x-ray absorption fine structure at Ti L-edge was performed. The intensity ratio of the peak corresponding to t_{2g} and e_g of the L₂-edge changed before and after the modification of the silane coupling agent. It suggests that the electronic state of Ti on the outermost surface of the substrate changes due to the immobilization of the silane coupling agent.

2. 背景と目的

無機ナノ粒子を規則的に集積させた構造体や緻密膜は、新たな機能を発現する光学材料や電子材料の開発には欠かせないものとなっている（例えば[1-4]）。一方で、ナノ粒子構造体や緻密膜の作製過程で用いるインク中で粒子を安定に分散させるために高分子分散剤が過剰量必要となることや、不規則な粒子形状を反映した構造を形成するなどの課題がある（例えば[5, 6]）。そこで我々は、無機ナノ粒子の表面をポリメタクリル酸メチル（PMMA）ブラシで修飾した高分子/無機複合粒子を合成し、表面を高分子で修飾することによる粒子形態制御および高分散化を検討するとともに、合成した複合粒子を用いた薄膜作製に取り組んでいる。

ポリマーブラシ修飾法は、あらかじめ重合開始基を含むシランカップリング剤を任意の基材上に固定化後、表面開始原子移動リビングラジカル重合（SI-ATRP）法によりPMMAを生長させるものである。この手法では、まず重合開始基を含むシランカップリング剤（重合開始剤）の加水分解で生じ

たシラノール基が、基材表面のヒドロキシ基と水素結合することによりネットワークを形成する。その後、これらの一部が脱水縮合反応することにより Si-O-M 結合 (M : 金属イオン) を形成し、重合開始基が粒子表面に固定化されると考えられる。このように基材表面上にシランカップリング剤が被覆されているため、基材そのものの機能や特性に与える影響を検討する必要がある。

これまでに我々は、重合開始剤 BHE を修飾した TiO_2 、 BaTiO_3 、 BaTi_2O_5 粒子に対し Si L 吸収端 XANES スペクトル変化を計測し、基材表面に存在する Si の化学状態変化を検討した (SAGA-LS BL12、課題番号 1909077F)。その結果、重合開始剤が基材表面と強く相互作用しており、基材の組成に応じてその相互作用の程度が異なることが明らかとなった。しかしながら、これまでの検討では多結晶体である粒子を用いており、定量的な議論をするには至っていない。そこで本課題では、組成の異なる単結晶基板の上に BHE を修飾した試料に対し測定を実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

BHE を修飾する基材には、ヒドロキシ基が比較的多い金属酸化物である $\text{TiO}_2(001)$ 単結晶基板を用いた。Fig.1 に BHE 修飾スキームを示す。なお、基板上への BHE 修飾は、アンモニアを用いた弱塩基性条件下にて室温下で行った。

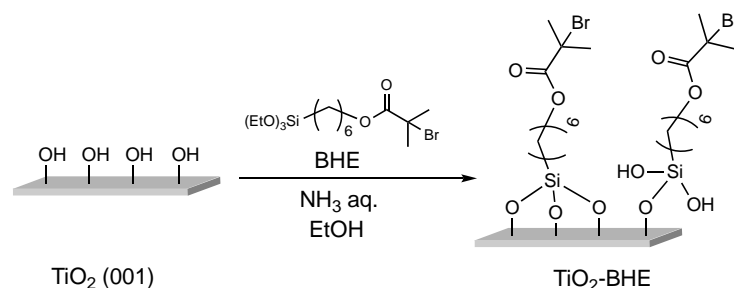


Fig.1 TiO_2 単結晶基板に対する BHE 修飾

全電子収量法による Ti $L_{2,3}$ 吸収端 XANES スペクトルを測定することで、修飾分子と基板最表面金属元素との界面相互作用を検討した。なお、試料表面に金属オスmiumを 10\AA 蒸着し、測定時のチャージアップ抑制を図った。試料台への固定にはカーボンテープを用いた。

4. 実験結果と考察

Fig. 2 に BHE を固定化した TiO_2 単結晶基板 (BHE- TiO_2) および未処理の TiO_2 単結晶基板 (TiO_2) の Ti $L_{2,3}$ 吸収端 XANES スペクトルを示す。測定の結果、BHE の固定化前後でスペクトル形状に大きな変化は見られなかったものの、 L_2 吸収端における t_{2g} と e_g に該当するピークの強度比が若干異なっていることがわかった。このことから、BHE の固定化により基板最表面の Ti の電子状態が変化することが示唆された。

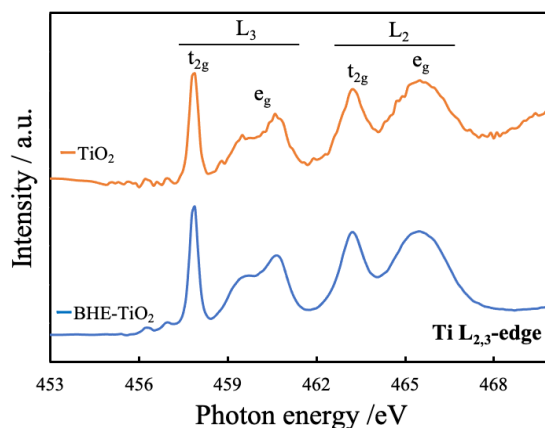


Fig. 2 BHE を固定化した TiO_2 単結晶基板および未処理の TiO_2 単結晶基板の Ti L 吸収端 XANES スペクトル

5. 今後の課題

本測定の結果からは、具体的な Ti の電子状態変化を議論するには至らなかった。そのため、今後は理論計算を併用することで、界面相互作用および結合状態を議論する。

6. 参考文献

- [1] S. Kawasaki et al., Nature communications, 7, 11818 (2016)
- [2] A. Stein et al., Chemical society reviews, 42, 2763-2803 (2013)
- [3] H. Cong et al., Chemical society reviews, 42, 7774-7800 (2013)
- [4] T. Brezesinski et al., Advanced functional materials, 16, 1433-1440 (2006)
- [5] T. Zhou et al., ACS Applied materials and interfaces, 3(7), 2184-2188 (2011)
- [6] K. Suematsu et al., Composites Part B: Engineering, 104, 80-86 (2016)
- [7] 西堀麻衣子, 触媒技術セミナー, 2018

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)

なし

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)

ポリマーブラシ修飾、重合開始基含有シランカップリング剤、界面相互作用、軟 X 線吸収分光

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。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)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: 2022年 12月)