

(様式第5号)

低エネルギー軟 X 線光電子分光による親水撥油型フッ素系
表面改質剤の表面状態と表面濡れ性との相関性解析
Analysis of Relationship between Surface Wetting Properties and
Surface States of Hydrophilicity-oleophobicity Type Fluorinated Surface
Modification Agents by Low-energy X-ray Photoelectron Spectroscopy

阿部 禎也
Tomoya Abe

秋田県産業技術センター
Akita Industrial Technology Center

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

本課題では、親水撥油型フッ素系表面改質剤の表面化学状態と濡れ性との相関性を明確にすることを目的とし、低エネルギー軟 X 線光電子分光を用いた極最表面化学状態解析により、種々の濡れ性を示す表面におけるフッ素系官能基の偏析傾向について検討を行なった。その結果、極最表面のフッ素の割合 (F/C) は、理論値の傾向とは一致せず、本材料においては、極最表面だけでなくより内部の化学構造が濡れ性に寄与していることが示唆された。

(English)

The relationship between surface wetting properties and surface chemical states of hydrophilicity-oleophobicity type fluorinated surface modification agents were investigated by low energy X-ray photoelectron spectroscopy. The result showed that the atomic ratio fluorine/carbon (F/C) on the outermost surface disagreed with trend of theoretical F/C value. this result suggested that not only the outermost surface chemical states but also the internal chemical states contribute to wettability of these coated materials.

2. 背景と目的

材料表面の濡れ性の制御は種々の産業分野において重要な技術であり、産学問わず盛んに研究開発が進められている。種々の濡れ性の中で水になじみ油をはじく親水撥油性は、汚れを表面に『付着しにくくする』撥油性と、水になじむことで付着した油汚れを除去可能な『付着しても容易に除去できる』親水性との機能が融合した材料であり、防汚性を兼備したセルフクリーニング、防曇コーティング、油水分離への応用が期待できるため注目されている。¹⁻⁴⁾ この親水撥油性の発現には、大気中から水中へと環境が変化した時の表面化学状態変化が必要とされているが¹⁻⁴⁾、この親水撥油性の強弱と表面化学状態との相関性は未だ明確になっておらず、濡れ性制御技術開発の観点から重要な検討項目となっている。そこで本課題では、親水撥油型フッ素系表面改質剤の表面化学状態と濡れ性との相関性を明確にすることを目的とし、低エネルギー軟 X 線光電子分光を用いた極最表面化学状態解析により、種々の濡れ性を示す表面におけるフッ素系官能基の偏析傾向について検討を行なった。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

本課題では、表面のフッ素含有率が種々変化するようにフッ素系表面改質剤を調製し、得られた表面改質剤をスピンコート法で Si 基板上に塗布成膜し、測定試料とした。

材料表面の濡れに寄与する表面1~2nmの極最表面化学状態を明確にするため、入射X線のエネルギーを通常のX線光電子分光(ラボXPS)測定用のX線源(Al K α : 1486.6 eV)よりも低い800 eVに設定することでラボXPSの分析深さよりも浅い極最表面の化学状態を解析し、極最表面化学状態と濡れ性との相関性把握について検討を行なった。予め水に対する濡れ性を評価した各試料において、C1sおよびF1sスペクトルをそれぞれ測定し、各ピークの表面元素濃度比から表面フッ素含有率(F/C)を算出し、ラボXPSと放射光XPSにて比較検討を行なった。各測定試料の理論フッ素含有率および水接触角値を表1に示した。

表1 測定試料の理論フッ素含有率(F/C)と水接触角値

No.	理論フッ素含有率(F/C)	水接触角値(degree)
1	0.10	14
2	0.33	19
3	0.59	24
4	0.91	27
5	1.09	47
6	1.28	98

4. 実験結果と考察

表1に示した6試料について、Al線源を用いたラボXPS分析および800 eVの入射X線を用いた放射光XPS分析をそれぞれ行ない、得られたC1sおよびF1sスペクトルから表面フッ素含有率(F/C)を算出し、それぞれの水接触角値との相関性について検討を行なった。結果を図1に示した。

図1に示すように、Al線源を用いたラボXPS分析においては、水接触角値の上昇に伴い、F/Cも上昇し、この結果は、上昇率は異なるものの理論フッ素含有率と同様の傾向を示した。一方、放射光XPSの分析結果においては、理論フッ素含有率およびラボXPS分析結果とは異なり、水接触角値とF/Cとの間で一定の相関性が見出せず、水接触角値が上昇してもF/Cの増減などの傾向は確認できなかった。

フッ素系の表面処理剤においては、フッ素の表面配向性を活かし、表面フッ素含有率を上昇させることで水接触角が上昇し、撥水撥油性が向上することが知られている。この濡れに関わる表面は、表面から1~2 nmの領域であるとされており、本課題における放射光XPSの分析深さ程度であるため、放射光XPSの分析結果は、濡れに関わる表面化学状態を正確に表現しているといえる。しかしながら本結果においては、水の接触角が上昇してもF/Cは増減せず、傾向が確認できていない。この結果は、本試料に水が接触した際、濡れが1~2 nmの表面化学状態によってのみ発現しているものではなく、ラボXPS分析の分析深さ程度(5~10 nm程度)のより深い部分の表面化学構造を含めた表面再配向が起こっているためと推定している。

5. 今後の課題

本課題の遂行により、フッ素系表面処理剤の親水性が表面再配向によって発現していることが推定されたため、今後、表面フッ素濃度のみならず、表面官能基などのより詳細な表面化学構造の解析が必要である。さらに、本課題のような乾燥状態の表面化学状態のみならず、材料表面の濡れ時の表面化学構造をより明確にすることが今後の課題である。

6. 参考文献

- (1) Y. Wang, et al., *RSC Adv.*, 2015, **5**, 30570.
- (2) Y. Wang, et al., *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3759.
- (3) T. Saito, et al., *J. Coat. Technol. Res.*, 2016, **13**, 851.
- (4) H. Chi, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, 2021, **594**, 122.

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

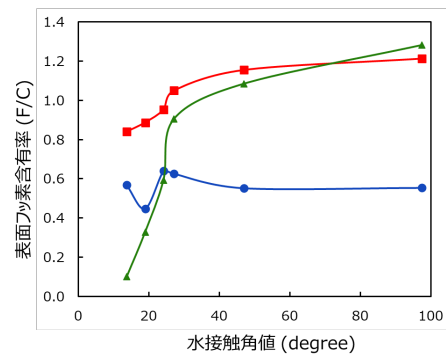


図1 ラボXPSおよび放射光XPS分析における表面フッ素含有率と水接触角値との相関性

- : ラボXPS (Al K α : 1486.6 eV)
- : 放射光XPS (入射X線エネルギー: 800 eV)
- ▲: 理論フッ素含有率

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)

軟X線光電子分光、フッ素系表面処理剤、親水性

9. 研究成果公開について

- | | | | |
|----------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告 | (報告時期: | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期: | 年 | 月) |