



# 九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：1303014S

BL番号：BL12

(様式第5号)

実施課題名：放射光軟 X 線光電子分光分析を利用した多相系ブロック共重合体薄膜の表面構造解析

English: Outermost Surface Chemical Structure Analysis of Multiphase Block Copolymer Thin Films by Synchrotron Radiation Soft 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、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）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 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二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結果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

## 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

分子間力に基づき表面近傍で秩序性凝集構造を形成するポリエチレングリコール（PEG）-ポリ（パーフルオロオクチルエチルアクリレート）（PFAC<sub>8</sub>）ブロック共重合体の薄膜表面における分子鎖凝集構造を、放射光軟 X 線（400 eV）を用いた光電子分光測定により分析した。MgK $\alpha$ 線源（1253.6 eV）による XPS スペクトルと比較して、軟 X 線源による XPS スペクトルにおいては CF<sub>2</sub> 及び CF<sub>3</sub> 由来のシグナル強度が高いことから、フルオロオクチル基が空気界面に濃縮しており、膜面内方向にヘキサゴナルパッキングし膜厚方向に層状配向秩序構造を形成している、最表面における秩序構造を軟 X 線光電子分光測定により解析することができた。

### (English)

Molecular aggregation structure of poly(ethylene glycol) (PEG)/ poly(fluorooctyl)ethyl acrylate) (PFAC<sub>8</sub>) diblock copolymers at the film surface was measured by using X-ray photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation soft X-ray source (400 eV). The intensity of the signals that are assignable to CF<sub>2</sub> and CF<sub>3</sub> groups are higher in soft X-ray source XPS spectrum than that of in MgK $\alpha$  X-ray source XPS spectrum. Therefore, it is considered that the fluorooctyl groups exist at the outermost surface, and has a well ordered hexagonally packed lamellar structure at the film surface.

## 2. 背景と目的

高分子材料は分子間力に基づき表面近傍で秩序性凝集構造を形成する。特に、長鎖パーフルオロアルキル基（R<sub>f</sub>基）を側鎖に有するパーフルオロアルキルアクリレート（PFA）の薄膜は、R<sub>f</sub>基鎖長により撥水撥油性が大きく異なることが知られている。放射光を用いた視斜角入射 X 線回折（GIXD）測定による表面分子鎖凝集構造解析により、側鎖の R<sub>f</sub>基が面内でヘキサゴナル状パッキングし、膜厚方向に R<sub>f</sub>基が積層したラメラ状凝集構造を形成しており、その撥水撥油性が表面分子鎖凝集構造と密接に関わっていることが明らかにされている【参考文献 1-3】。PFA が形成する特異的な表面分子鎖凝集構造の解明は、撥水撥油性材料や、環境応答性材料の材料設計において極めて重要な知見となるため、その詳細な解析は学術的にも工業的にも非常に重要である。本課題では、放射光軟 X 線光電子分光測定による、R<sub>f</sub>基の表面配向の詳細な評価を目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

ポリエチレングリコール (PEG) -ポリ (パーフルオロオクチルアクリレート) (PFAC<sub>8</sub>) ブロック共重合体 (PEG/PFAC<sub>8</sub> = 0.34/0.66, v/v) の0.1wt%ヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) 溶液より、スピンコート法(回転数:2000 rpm, 30 s)にて1×1 cmの表面酸化シリコンウエハ上に平滑薄膜を調製した (Figure 1)。調製した薄膜を343 Kで10時間加熱し、サンプルとして用いた。基板最近傍のC1sスペクトル (280-298 eV) の光電子分光測定を、X線波長400 eVの放射光軟X線源、及びMgK $\alpha$ 線源を用いて行った。C<sub>1s</sub>スペクトルのピークをGauss分布にしたがいピーク分離し、CF<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, C=O炭素の組成分析を行った。

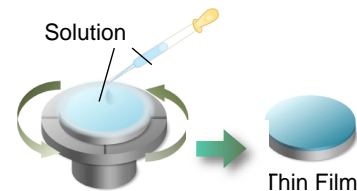


Figure 1. Schematic representation of spin coating method.

### 4. 実験結果と考察

MgK $\alpha$ 線源 (a)、放射光軟 X 線 (b) を用いて測定した、C<sub>1s</sub> の XPS スペクトルを Figure 2 に示す。CF<sub>2</sub> の強度で規格化して示している。放射光軟 X 線を用いて測定したスペクトルにおいては CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub> の相対的なピーク強度が MgK $\alpha$ 線源と比較して非常に高い。MgK $\alpha$ 線源を用いて測定したスペクトルにおいては、ピーク分離して積分強度より算出した炭素の組成分析結果が PFAC<sub>8</sub> の元素組成比に対して CH<sub>2</sub> の割合が高く、PEG 層由来の光電子が検出されている。一方、放射光軟 X 線を用いて測定したスペクトルにおいては、PFAC<sub>8</sub> の元素組成比に対して CH<sub>2</sub> 由来の積分比が小さいことから、光電子の平均自由行程が短いため最表面に存在するフルオロアルキル基由来の光電子を選択的に検出できていると考えられる。以上の結果より、放射光軟 X 線 XPS 測定により表面におけるフルオロアルキル基の配向を検出できることが明らかとなった。

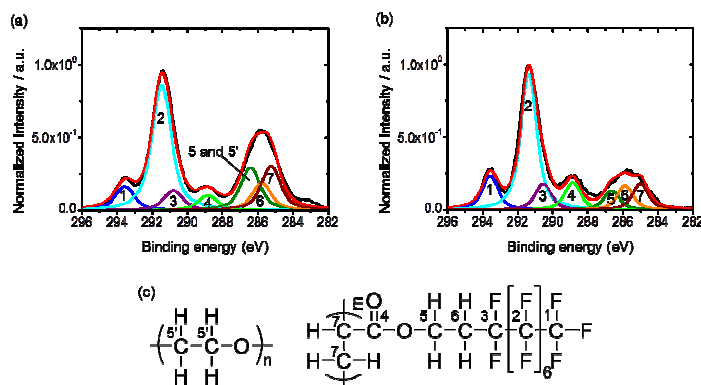


Figure 2. High resolution C<sub>1s</sub> XPS spectra and peak deconvolution fittings of the PEG(34)/PFAC<sub>8</sub>(66) diblock copolymer thin film (a) with Mg K $\alpha$  X-ray source (1253.6 eV), and (b) with SR soft X-ray source (400 eV). Peak assignments are shown in (c).

### 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. ACS Macro Letters に投稿準備中

### 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(パーフルオロオクチルアクリレート)、軟 X 線光電子分光測定

### 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: 2014 年 12 月)