

XPS 化学修飾法による材料表面官能基の解析

白水正樹・堀 良 万

徳山曹達(株) RC 研究所 ☎300-42 つくば市和台 40

(1993 年 8 月 2 日受理)

Functional Group Analysis of Material Surfaces by X-Ray Photoelectron Spectroscopy—Chemical Derivatization

Masaki SHIROUZU and Yoshikazu HORI

Tokuyama Soda Co., Ltd. RC Research Laboratory
40, Wadai, Tsukuba, Ibaraki 300-42

(Received August 2, 1993)

高分子材料表面の官能基を明確に同定する手法として、XPS に高感度なヘテロ原子を含む試薬を目的とする官能基と選択的に反応させ、ヘテロ原子を XPS で測定することにより官能基を同定する XPS 化学修飾法が提案されている。本稿では XPS 化学修飾法での試薬、反応法の最近の研究成果と表面改質高分子フィルムへの応用例について紹介する。

1. はじめに

機能材料、特に高分子材料表面の解析では、単に元素組成だけでなく、官能基の同定と定量が必要とされることがある。その場合、化学シフトから化学結合情報が得られる X 線光電子分光法 (XPS) が用いられることが多い。しかしながらこの XPS の化学シフトは、シフト範囲が小さいという問題があり、実際には明確な同定が困難な場合が少なくない。たとえば親水化処理されたフィルム表面には水酸基やカルボン酸基などの含酸素官能基が、複数生成していることが推定されている。しかしその結合エネルギーは C 1s で 4 eV, O 1s で 2 eV 程度の範囲に分布しており、波形分離手法を用いても不確かさは避け難い。そのうえ、高分子などの絶縁体では試料の帯電により結合エネルギーを高精度に求めることが困難であるという理由もあり、化学シフトのみからは官能基のある程度の推定は可能でも、明確に同定するのは困難である。

そこで官能基を明確に同定する目的で、ヘテロ原子を含む試薬を分析対象とする官能基と選択的に反応させ、ヘテロ原子を XPS で測定することにより官能基を同定する XPS 化学修飾法が提案されている¹⁾。この方法については、1984 年三木らによりそれまでの修飾反応と応

用例について報告がなされている²⁾。本稿ではその後の XPS 化学修飾法の進展と、本法によるコロナ放電処理 2 軸延伸ポリプロピレン (OPP) フィルム表面の解析結果について紹介する。

2. XPS 化学修飾法

XPS 化学修飾法は間接的に官能基を同定する方法であり、用いる試薬、反応条件により、得られる結果が異なってくる可能性がでてくる。そこで本法では、下記の 2 項目の条件を満たすことが必要とされている^{2,15)}。

- ① 試薬は XPS での検出効率が高いヘテロ原子を含み、官能基選択性および反応性に優れていること。
- ② 反応は修飾反応による試料表面の構造変化を避けるべく、できるだけ温和な条件であること。

現在まで数多くの試薬、反応条件が報告されているが、最近の研究の特徴として、まずより正確な定量化のための検討があげられる。すなわちこの方法が提案された当初は、プラズマ処理ポリエチレンフィルムなどの分析対象試料で修飾反応条件の検討が行われ、正確な反応率、選択性は不明で、官能基の定量は試料間の相対比較にとどまっていた¹⁾。そこでモデル試料（多くは側鎖に目的とする官能基を有する高分子）との反応により、各

表 1 XPS 化学修飾法

官能基	試薬	反応生成物	反応法*	文献
R-OH	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	ROCOCF_3	L・G	1,4,5~14
	$(i\text{-PrO})_2\text{Ti}(\text{acac})_2$	$\text{ROTi}(\text{acac})_2(\text{OPr})$	L	15
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCl}$	ROCOC_3F_7	G	12
R-COOH	NaOH	R-COONa	L	1,15
	NR_3	RCOONHR_3	G	5,6
	TiOC_2H_5	RCOOTi	L	16
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{RCOOCH}_2\text{CF}_3$	L・G	1,4,11,14
	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{RCOOCH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	L	1
C=O	$\text{C}_6\text{F}_5\text{NHNH}_2$	$\text{RCNNHC}_6\text{F}_5$	L・G	1,9,14,15,20,22,23
	$(\text{H}_2\text{N})_2$	RCNNH_2	G	5,6,11
	HCl	$\text{C}(\text{OH})\text{CCl}$	G	5,6,7
	$(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$	CHOCOCF_3	G	12
		CHOCOCF_3		
	CH_3COCl	CCl COCOCH_3	G	12
	$\text{C}_3\text{F}_7\text{COCl}$	CCl COCOC_3F_7	G	12
R-C-O-O-H	SO_2	$\text{RCOSO}_2(\text{OH})$	G	5,6,14,15,20
R-NH ₂	$\text{C}_6\text{F}_5\text{CHO}$	$\text{RNCH}_2\text{C}_6\text{F}_5$	L・G	1,4,24
	Br_2	CBrCBr	L・G	14,19,21
	I_2	CICI	G	20
	$\text{Hg}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$	$\text{C-Hg}(\text{OOCF}_3)$	L	1
	$\text{C}_{13}\text{CCH}_2\text{OH}$	$\text{C-O-CH}_2\text{CCl}_3$		
Si-OH	$\text{Cl}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	$\text{SiOSi}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3$	L	24,25,26

* L ; 液相、G ; 気相

官能基との反応率を算出し、その値を元に定量分析がなされるようになってきた。つぎに修飾反応が、溶液中での反応から気相での反応が中心となってきていることである。これは分析の定量値に大きな影響を及ぼす修飾反応による試料表面の構造変化を避けるためである。高分子材料での表面構造変化としては、分子鎖の再配列による官能基の内部拡散、低分子量物の溶出、副反応、添加剤のブリードアウトなどが考えられるが、いずれも溶媒の存在により、その可能性が高くなっていくからである。

表 1 に現在まで本法で検出された官能基、試薬、反応生成物および反応法を示す。以下全体的な概要を述べた後、各官能基ごとに研究成果を紹介する。

官能基については、含酸素官能基を中心に、2重結合(C=C)、アミノ基(R-NH₂)、シラノール基(Si-OH)などが検出されている。また赤外分析では検出が困難なパーオキシド基(C-O-O-H)も同定されている。しかしながら代表的な官能基の中で、エステル基(COOR)、エーテル基(COC)、また含窒素官能基についても、XPS の化学シフト値に近いアミド基(C(O)NR₂)、

ニトリル基(R-CN) などについては今後の課題として残されている。試薬に含まれるヘテロ原子としては、XPS の光イオン化断面積が炭素の約 4 倍のフッ素原子が多く用いられている。試薬 1 分子当たりに複数個含まれる点もあり、官能基の明確な同定と共に、微量な官能基を高感度に検出できるという利点をもっている。反応法については、先に述べたように溶媒の影響が明らかに小さいと考えられる試料以外は気相法での修飾反応が検討されている。溶媒の影響については、本法の溶液中での修飾法を提案した Everhart らによって調べられ、窒素プラズマ処理ポリエチレン表面の処理により生成した官能基のアミンが、溶媒によるポリエチレンの膨潤とともに表面から内部に拡散し、XPS での定量値が大きく変化することを指摘している³⁾。気相反応の手順としては、試料を入れた反応容器を一度減圧にし、試薬単独あるいは触媒と一緒に液体状もしくはガスとして導入する。所定時間保持し、試薬蒸気と反応させた後過剰の試薬を除去して、XPS 測定を行うという方法がとられている。反応率を算出するために用いられるモデル試料としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸など側鎖に分析

対象とする官能基を有する単独重合体あるいは共重合体が採用されている。その高分子溶液からスピコート法などによりシリコンウェハーなどの基板上に高分子薄膜を形成し、修飾反応に用いられている。ただパーオキサイド基およびシラノール基については、濃度が規定されたモデル試料がなく、正確な反応率が算出できないため、試料間の相対定量にとどまっている。

この方法において精度よく官能基を定量する場合問題となる、試薬と官能基の反応生成物の高真空下および XPS 測定中での安定性についても調べられ^{1,23)}、XPS の装置によっては、試薬に含まれるヘテロ原子濃度の経時的な減少が認められたが、X線出力を下げることで、XPS の定量精度内の安定性が得られることが確認されている。筆者の非モノクロメータ X 線源による XPS 測定においても、無水トリフルオロ酢酸やトリフルオロエタノールを用いた化学修飾反応物の測定において、フッ素原子濃度の経時的な減少が観察されたが、試料位置、X線出力の最適化により、定量値に影響がない程度にまで小さくすることができた。

[水酸基]

水酸基は最もよく研究されている官能基であるが、修飾試薬としては、無水トリフルオロ酢酸が反応性に優れ、室温での飽和蒸気下で数分間保持するだけで、ほぼ完全に反応することがわかっている^{4-8,10-14)}。Chilkoti らは他の含酸素官能基に対する反応性について調べ、カルボニル基、カルボキシル基とは反応率が数%以下で問題ないが、エポキシド基とは水酸基と同程度の反応性があることを示した^{11,12)}。またその他の試薬として、ヘプタフルオロブチルクロライド (C_6F_7COCl) も水酸基とエポキシド基両方に高い反応性を有するが、両者との反応生成物に違い (水酸基とは $ROCOC_6F_7$ 、エポキシド基とは $CClCOCOC_6F_7$ となり塩素原子が試料に残る) があることから、水酸基とエポキシド基の区別に有効な試薬であることを報告している¹²⁾。

[カルボン酸基]

カルボン酸基の化学修飾では数多くの試薬が試みられているが、 $NaOH$ などの無機塩^{1,15)}やトリエタノールアミン^{5,7)}などのカルボン酸塩を形成する試薬とトリフルオロエタノール (TFE) などのエステル化試薬^{1,4,11,14)}に分けられる。カルボン酸塩形成試薬は選択性に優れているが、無機塩、アミン類ともに反応後の過剰の試薬成分を除去する洗浄条件により、定量値がばらつくという問題がある。したがって定量的な評価にはエステル化試薬が多く用いられている。ただ TFE によるエステル化では脱水触媒として用いられているジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) が高沸点化合物であるため、気相で

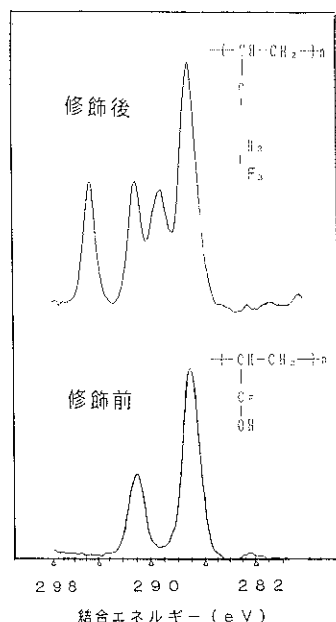


図1 トリフルオロエタノール修飾前後のポリアクリル酸の C 1s スペクトル

修飾する場合、比較的高温での反応が必要となる。筆者の実験では室温では 20% 以下の反応率しか得られず、反応温度とともに気相中の DCC 濃度が上昇し、反応率は上がっていくが、安定的に 90% 以上の反応率を得るには 60°C で 6 時間の条件が必要であった。最近 Chilkoti らは DCC に代わる触媒として、ジテトラブチルカルボジイミドを用い、室温、12 時間の処理で 0.87 ± 0.15 の反応率を得ている¹¹⁾。ポリアクリル酸の TFE での化学修飾前後の C 1s スペクトルを図 1 に示す。

[カルボニル基]

試薬としてヒドラジンおよびペンタフルオロフェニルヒドラジン (PFPH) が報告されている。ヒドラジンについては一連のモデル試料との反応で、カルボニル基との反応率が 70% と若干低く、一部のカルボン酸基および芳香族エステル基とは容易に反応することが指摘されている¹¹⁾。PFPH は液相処理で 100% の反応率が得られている²³⁾。ただこの試薬・反応で注意すべき点は、化学修飾反応中に試薬の副反応が起きる可能性があることである。Tougas らはアセトン飽和水溶液中での PFPH とモデル試料であるポリメチルビニルケトンとの反応を調べ、試薬中のヘテロ原子である N, F とともに反応時間 45 分以上で一定の濃度となる結果が得られた。そのときの反応率は N% からはほぼ 100% であるのに対して、F% からは 80% となった。この原因として修飾反応後も酸素原子が検出されること、および原子比 F/N が 2 (理

論値 2.5) であることから、化学修飾反応中に OH^- あるいは別の含酸素求核種による、修飾反応生成物中のフッ素原子との置換反応が起きているのではないかとしている²³⁾。

[エポキシサイド基]

いずれの試薬も反応性は優れているが^{5,12)}、 HCl を除いて水酸基の修飾試薬と同じ化合物が用いられている。選択性のある試薬の開発が望まれる。

[パーオキシサイド基]

パーオキシサイド基は放電処理高分子フィルムなどにおいて含酸素官能基生成の中間体¹⁵⁾として、酸化の機構を考える場合に重要な官能基であるが、今までは赤外分光法などの手法でも明確な同定は困難であった。本法の二酸化イオウとの選択的な反応により検出されている。パーオキシサイド基を検出している根拠として、二酸化イオウ処理後のコロナ放電処理ポリエチレンフィルム表面から検出されるイオウの $\text{S}2p$ 結合エネルギーが 169.2 eV とスルホン酸の値と一致することから、目的とする化学修飾反応が起きているとされている⁵⁾。

[二重結合]

臭素やヨウ素などのハロゲンの付加反応により検出されている^{14,19-21)}。ただハロゲンはカルボニル基に隣接したメチレンとの反応¹⁵⁾など非常に活性なため、気相反応で、不活性溶媒での希釈や低温での反応などの条件選択が選択性を上げるために必要とされる。

[シラノール基]

シラノール基はトリフルオロ無水酢酸とはまったく反応せず²⁴⁾、含フッ素シランカップリング剤が試薬として用いられている。また二酸化珪素など無機材料の表面が分析対象で、溶液反応となっている。Dang らは用いる溶媒により反応速度が大きく異なること、未反応試薬を除去するために十分な抽出操作が必要であることを示している²⁴⁻²⁶⁾。

以上各官能基ごとに説明を行ったが、表 1 に示した以外の試薬も報告されており、文献¹⁷⁾を参照していただきたい。

3. XPS 化学修飾法による材料表面の解析

3.1 コロナ放電処理 OPP フィルム表面官能基の解析

高分子フィルム表面の濡れ性、接着性を改良する目的でコロナ放電処理が工業的に広く用いられている。この濡れ性が改善される理由として、フィルム表面に水酸基などの極性官能基が生成し、親水性になることによるといわれている²⁷⁾。そこでコロナ放電処理 OPP フィルム表面について、XPS 化学修飾法で水酸基、カルボン酸

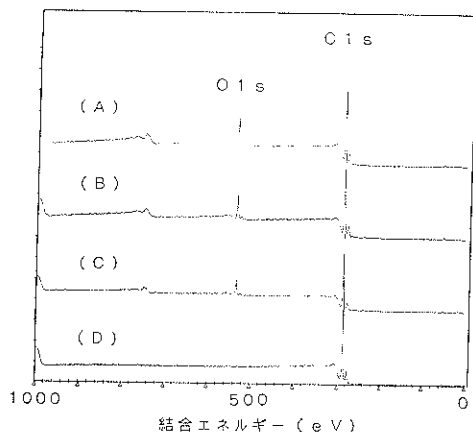


図 2 コロナ放電処理 OPP フィルムの XPS スペクトル

(A): $35 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$, (B): $25 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$,
(C): $15 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$, (D): 未処理

基、カルボニル基、二重結合、パーオキシサイド基の定量を試みた¹⁴⁾。用いた試薬はおのの無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロエタノール、ペンタフルオロヒドラン、臭素、二酸化イオウで、反応は気相法で行った。

コロナ放電処理前後の OPP フィルム表面の XPS ワイドスペクトルを図 2 に示す。コロナ処理によりフィルム表面に酸素が導入され、しかもその濃度は処理強度に比例して増加していることがわかる。その酸素濃度は 12 atm% (処理密度 $35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$) である。一方、フィルム表面の接触角もコロナ処理により 100° から 60° まで減少し、酸素濃度と相関が見られた。すなわちフィルム表面に導入された含酸素の極性官能基が親水化に寄与していることが推定されるが、 $\text{C}1s$ スペクトル (図 3) からは、個々の官能基の正確な同定・定量は困難で

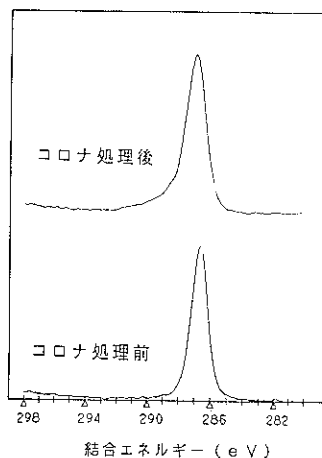


図 3 コロナ放電処理前後の OPP フィルムの $\text{C}1s$ スペクトル

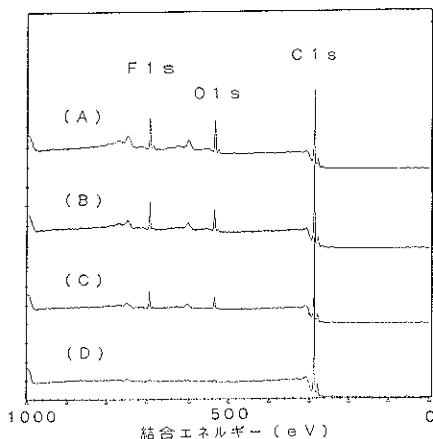


図4 無水トリフルオロ酢酸修飾コロナ放電処理OPPフィルムのXPSスペクトル
(A): $35 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$, (B): $25 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$
(C): $15 \text{ W/m}^2 \cdot \text{min}$, (D): 未処理

ある。無水トリフルオロ酢酸で化学修飾した後のXPSスペクトルを図4に示す。コロナ放電処理フィルムからはフッ素が検出され、未処理品からは検出されなかったことから水酸基(エポキシ酸基を含む)の生成が確認できる。同時にポリビニルアルコールの化学修飾を行い、反応率を求めコロナ放電処理フィルム表面の水酸基量を算出した。 $35 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}$ の処理密度で、プロピレンモノマーユニット当たり0.13個の値となった。同様にカルボン酸基ほか4種類の官能基についても定量値を求めた。その結果を図5に示す(パーオキシド基は反

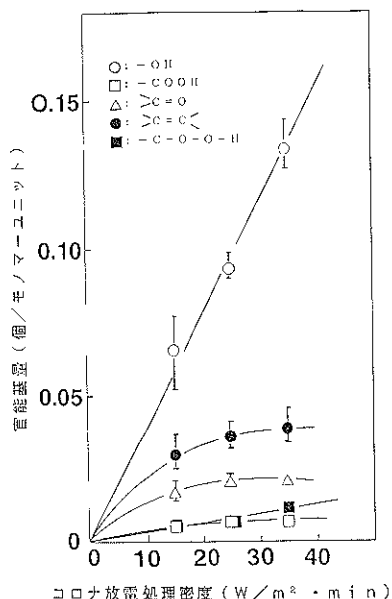


図5 コロナ放電処理密度と官能基量

応率を100%とした値である)。今回分析した官能基の中では、水酸基の濃度が最も大きく、水酸基がフィルムの濡れ性向上への寄与が大きいことが推定された。ただ各酸素官能基の濃度から求めた酸素濃度はO1sスペクトルから求めた全酸素濃度の60~70%しかならず、より正確な解析には今回分析していないエーテル、エステル基などの同定・定量が必要と考えられる。

このほか表面改質した高分子フィルムへの応用が数多く報告されている^{1,4-6,10,11,13,15,20)}。

3.2 無機材料表面の解析

最近、このXPS化学修飾法の無機材料表面の解析への適用が試みられてきている。Tougasらは炭素表面のカルボニル基の定量をペンタフルオロヒドラジンを用いて行い、炭素表面にはカルボニル基として1.5%から2%酸素原子が含まれることを示した²³⁾。またDangらはガラス、二酸化珪素、窒化珪素などの珪素系セラミックス表面のシラノール基の定量を本法で行っている²⁴⁻²⁶⁾。窒化珪素粉末については、拡散反射一赤外分析法での測定結果と比較し、赤外法では検出できない微量のシラノールを同定・定量し、表面感度、また定量精度の点で、本法が赤外法より優れているとしている²⁵⁾。

4. おわりに

各種材料表面の官能基の同定・定量をXPSで行うための前処理技術としての化学修飾法について、反応法を中心に紹介した。

高分子表面の官能基の解析手法としては、従来からのFT-IRに加え、2次イオン質量分析法(SIMS)も近年用いられるようになってきている¹¹⁾。しかしながら材料表面の機能・物性を表面構造から理解しようとする場合、XPSのもつ分析深さ、定量精度、非破壊性などの特徴を活かすXPS化学修飾法は、最も有力な情報を与える分析法ではないだろうか。今後、さらに試料表面の官能基を忠実に再現する修飾法が開発され、広く応用されることを願っている。

文 献

- 1) D. S. Everhart and C. N. Reilly: Anal. Chem. **53**, 665 (1981).
- 2) 三木哲郎, 二瓶好正: 表面 **22**, 199 (1984).
- 3) D. S. Everhart and C. N. Reilly: Surf. Interface Anal. **3**, 126 (1981).
- 4) Y. Nakayama, T. Takahagi, F. Soeda, K. Hatada, S. Nagaoka, J. Suzuki and A. Isitani: J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. **26**, 559 (1988).
- 5) L. J. Gerenser, J. F. Elman, M. J. Mason and J. M. Pochan: Polymer **26**, 1162 (1985).
- 6) J. M. Pochan, L. J. Gerenser and J. F. Elman:

- Polymer **27**, 1058 (1986).
- 7) J. S. Hammond : Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem. **21**, 149 (1981).
 - 8) R. A. Dickie, J. S. Hammond, J. E. deVries and J. W. Holubka : Anal. Chem. **54**, 2045 (1982).
 - 9) S. Zeggane and M. Delamar : Appl. Surf. Sci. **31**, 151 (1988).
 - 10) W. R. Gombotz and A. S. Hoffman : J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp. **42**, 285 (1988).
 - 11) A. Chilkoti, B. D. Ratner and D. Briggs : Chem. Mater. **3**, 51 (1991).
 - 12) A. Chilkoti and B. D. Ratner : Surf. Interface Anal. **17**, 567 (1991).
 - 13) E. Sheng, I. Shutherland, D. M. Brewis and R. J. Heath : Surf. Interface Anal. **19**, 151 (1992).
 - 14) 白水正樹, 平田浩二, 堀 良万 : 日本分析化学会第40年会講演要旨集 (1991) p. 518.
 - 15) D. Briggs : J. Adhesion **13**, 287 (1982).
 - 16) C. D. Batich and W. M. Riggs : ACS. Symp. Ser. **162**, 221 (1981).
 - 17) C. D. Batich : Appl. Surf. Sci. **32**, 57 (1988).
 - 18) C. Davies and H. S. Munro : Poly. Commnu. **29**, 47 (1988).
 - 19) D. W. Dwight and W. M. Riggs : J. Colloid Interf. Sci. **47**, 650 (1974).
 - 20) J. A. Lanauze and D. L. Meyers : J. Appl. Polym. Sci. **40**, 595 (1990).
 - 21) 雨宮哲夫, 林 卓治, 二瓶好正 : 分析化学 **37**, 481 (1988).
 - 22) W. G. Collier and T. P. Tougas : Anal. Chem. **59**, 396 (1987).
 - 23) T. P. Tougas and W. G. Collier : Anal. Chem. **59**, 2269 (1987).
 - 24) T. A. Dang and R. Gnanasekaran : Surf. Interface Anal. **15**, 113 (1990).
 - 25) T. A. Dang and R. Gnanasekaran : J. Vac. Sci. Technol. A, **1406** (1991).
 - 26) T. A. Dang, R. Gnanasekaran and D. D. Deppe : Surf. Interface Anal. **18**, 141 (1992).
 - 27) 井出文雄 : “高分子表面改質” (近代編集社, 1987).
-