VUV 処理したポリマー材料の NEXAFS による化学結合状態解析

Characterization of VUV-Treated Polymer Materials via NEXAFS Spectroscopy

<u>有本 太郎</u> ^{a,b}, 滝沢 優 ^c Taro Arimoto^{a,b}, Masaru Takizawa^c

^aウシオ電機株式会社, ^b大阪大学大学院工学研究科, ^c立命館大学 SR センター ^aUSHIO Inc., ^bGraduate School of Engineering, Osaka University, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: tr.arimoto@ushio.co.jp

ポリマー材料に対して,空気中で Xe₂*エキシマランプによる 172 nm 真空紫外光 (Vacuum Ultra Violet) 照射処理を行うと,材料表面が改質され濡れ性が向上することが確認されている. 改質機構 を明確にする目的で,ポリマー材料表面の元素・化学結合状態を詳細に分析する方法として,吸収 端近傍 X 線吸収微細構造 (NEXAFS) 分光法の適用を検討している.本研究では芳香族主鎖を持 つ4種類のポリマー材料を用意し,C,Oの K 吸収端の NEXAFS 測定により表面状態解析を行った. 分子構造の違いによるスペクトル変化から, VUV 処理後の局所構造を明らかにした.

Exposure of polymer materials to 172 nm vacuum ultraviolet (VUV) radiation emitted by a Xe₂* excimer lamp in ambient air has been shown to induce surface modification, significantly enhancing wettability. To gain deeper insights into the elemental composition and chemical bonding states of polymer surfaces, we explored the application of Near Edge X-ray Absorption Fine Structure (NEXAFS) spectroscopy. In this study, four polymer materials with aromatic main chains were subjected to VUV treatment, and their surface states were analyzed through NEXAFS measurements at the C and O K absorption edges. Local structural analysis revealed distinct differences in structural changes induced by VUV treatment, highlighting the influence of molecular architecture on surface modification mechanisms.

Keywords: Vacuum Ultraviolet, NEXAFS, C K-edge O K-edge, liquid crystal polymer, polyethylene naphthalate, polycarbonate, polyethylene terephthalate

<u>背景と研究目的</u>

Xe₂*エキシマランプによる 172 nm 真空紫外光(Vacuum Ultraviolet:以下 VUV)照射処理では, 高分子材料の基板に対して,光反応を介した分子鎖の切断と化学結合手となる官能基を導入するこ とで,材料表面は粗化されることなく密着機構を発現する改質が可能である[1].VUV 処理後の材 料表面の化学結合状態を評価する手法としては,光電子分光法(XPS)が広く用いられている.他 に,材料表面の化学状態を分析する手法としては,放射光を光源として利用する吸収端近傍 X 線吸 収端微細構造(NEXAFS)分光法がある.NEXAFS は,試料の構成元素の内殻吸収端近傍で入射 X 線のエネルギーを走査しながら光の吸収強度を測定する分光法であり,XPS では得ることのできな い内殻準位や空軌道を含む化学結合情報を得られることが可能である.しかしながら,放射光施設 を利用することのハードルもあり,ポリマー材料に対する NEXAFS の評価報告[3-5]は少なく,XPS に比べデータベースも乏しい.そのため,表面処理分野での NEXAFS の利用はあまり進んでおらず, 十分な議論がされていないのが現状である.

本報では、比較的構造が類似した芳香族主鎖を持つ4種類のポリマー材料(Liquid crystal polymer, Polyethylene naphthalate, Polycarbonate, Polyethylene terephthalate) についてスペクトルを比較し、構造の違いと各ピークの関係性を検証した. さらに各ポリマー材料を VUV 処理したサンプルについても評価を行い、VUV 処理によるピークの変化から分子構造の変化の推定を行った.

様式3

<u>実験</u>

評価サンプルには, Fig. 1に示す芳香族およびカルボニル基を主鎖を持つ1.Aから1.Dの4種類のポリマー材料フィルムを用いた.

表面改質は、乾燥空気下でCOPフィルム表面にVUV照射(ウシオ電機製 SVS Series)を行った. 未処理とVUV処理のサンプルの表面の化学状態をNEXAFS測定により比較評価した.NEXAFS測定 は、立命館大学SRセンターBL-8 SORISに設置されたNEXAFS測定装置で行った.同施設で発生する 放射光は波長が約1.5 nm (Photon Energyでは約840 eV) で光子密度が最大になるため、特に軟X線 領域での利用について有効である.また、大型放射光施設に比べると、輝度が低いことより有機材 料に対する光損傷が少なく、チャージアップが抑えられる事も特徴である.BL-8は、軟X線領域の 5~700eVのエネルギーの放射光が利用可能であり炭素、酸素のK殻吸収端をカバーしている.スペ クトルの測定は、マルチチャンネルプレート (MCP)を用い、全電子収量法(TEY)および部分電 子収量法(PEY)の両方で行った.バイアス電圧は、50 Vで全ての測定を実施した.測定サンプル は導電性のカーボンテープを試料裏面に貼り付け試料フォルダーと固定した(Fig. 2.参照)



1.A liquid crystal polymer (LCP)



1.C polyethylene naphthalate (PEN)

Fig.1. Main-chain aromatic groups





Fig.2. (a)Sample plate, (b)Sample holder



1.B polycarbonate (PC)





結果、および、考察: **Fig.3.**に、1.A から1.D の4 種類ポリマー(**Fig.1.**)の NEXAFS スペクトル を示す. PEN と PET はナフタレン基の有無の違い, PC とそれ以外はメチル基の有無, カルボニル 基と芳香族環の影響などを比較することでスペクトルの特徴を考察した.結果を Fig.3 に示す.2つ 以上のπ結合やさまざまな側鎖の誘導効果に起因する複雑なスペクトルが確認された.最も広範な 共役構造を持つ PEN では、非局在化軌道が形成されるため、低エネルギー側にスペクトル分裂が確 認された. PEN および LCP では, ナフタレン基の特有なスペクトルが生じていると考えられる. PEN, PET および LCP では、芳香族基とカルボニル基の相互作用の影響がスペクトルに反映されて いると考えられる、このようなスペクトル特徴は、ポリマーの複雑な電子構造を反映している、一 般的に, 287 eV 以下では, C1s→π*遷移に対応している. 各ポリマーのスペクトルの帰属[2,3,4]を Fig.3 の下の表にまとめた. 次に VUV 照射後のポリマー材料(1.B, 1.C, 1.D)から得られた C K-edge NEXAFS スペクトルを Fig. 4.に示す.スペクトルの形状が照射前のスペクトルと比べ大きく変化し ていることが分かる. 1.B, 1.C, 1.D いずれのポリマーにおいても VUV 照射後には強いピーク Peak X が観測された. VUV 照射によるスペクトルの変化を元にポリマー(1.B, 1.C, 1.D)の構造変化を調べ るため、報告されている関連物質のスペクトル[3,6-8]との比較検討を行い Peak X の推定を行った. Fig. 4.下にエステル結合,カルボキシ基[3,6.7],及びカルボニル基[3,6.8],酸無水物[3,9]を持つ化合 物の C K-edge 領域の Cls(C=O) $\rightarrow \pi^*$ (C=O) 遷移のエネルギーの文献値と今回の実験から得られ た VUV 照射前後のポリマー材料から得られた遷移エネルギーをまとめた. エステル結合とカルボ キシ基の Cls(C=O) →π* (C=O) 遷移のエネルギーは 288 eV 付近に観測されている. 一方, カル ボニル基の場合では、エステル結合とカルボキシル基の場合に比べて1eV低いエネルギーの287eV 付近に観測されている. VUV 照射前後のポリマー材料 (1.B, 1.C, 1.D) 表面においては, Polycarbonate (1.B) では VUV 照射前のピーク 6 に比べ 0.9 eV, Polyethylene naphthalate (1.C) および Polyethylene

terephthalate(1.D)ではピーク8に比べ0.4 eV 程度高エネルギー側にシフトしている.そのため, 1.B と 1.C および 1.D では異なる構造変化が生じていると考えられる.ここで,文献のスペクトル の特徴と比較すると,VUV 処理した1.C および 1.D のスペクトルの特徴やピークエネルギーは酸無 水物と類似していることが分かった.したがって,VUV 処理した1.C および 1.D 表面には酸無水 物のような化合物が生成されたと考えられる.



Fig. 3. Observed C K-edge NEXAFS spectra. (a) C 1s NEXAFS spectra of Liquid crystal polymer (1.A), Polycarbonate (1.B), Polyethylene naphthalate (1.C), and Polyethylene terephthalate (1.D). (b) Expanded low energy region of the same spectra. (Labels for polymers refer to Fig.1.)



Functional group	The energy of C1s $\rightarrow \pi^{*}(C=O)$ transition/eV	Reference
ester and carboxylic acid	~ 288	[6],[7]
carbonyl	286 ~ 288	[6],[8]
anhydride	~ 288	[9]
1.B Polycarbonate (PC)	287.2	this work
1.B VUV irradiated PC	288.1	this work
1.C Polyethylene naphthalate (PEN)	287.7	this work
1.C VUV irradiated PEN	288.1	this work
1.D Polyethylene terephthalate (PET)	287.7	this work
1.D VUV irradiated PET	288.1	this work

Fig. 4. Observed C K-edge NEXAFS Spectra of VUV irradiated polymer surface. Characteristics for NEXAFS spectrum of some functional groups, before and after VUV irradiated polymers.

参考文献

[1] T. Arimoto, M. Miura and F. Takemoto, 2022 International Conference on Electronics Packaging (ICEP), Sapporo, Japan, pp. 33-34, (2022)

- [2] S. G. Urquhart and H. Ade, The Journal of Physical Chemistry B, 34, 106 (2002)
- [3] J. Stohr: NEXAFS Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, (1992)
- [4] O Dhez, H Ade, S.G Urquhart, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 128, 1 (2003)
- [5] 岡島 敏浩, 原 一広, 山本 雅人, 関 一彦, 分析化学, 59, 6, 477-488 (2010)
- [6] A. P. Hitchcock, S. G. Urquhart, E. G. Rightor : J. Phys. Chem., 96, 8736 (1992)
- [7] I. Ishii, A. P. Hitchcock, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 46, 55 (1988)
- [8] A. P. Hitchcock, C. E. Brion, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 19, 231 (1980)
- [9] A. Schertel, C. Wöll, M. Grunze, J. de Phys. IV France, C2, 537 (1997)

研究成果公開方法/産業への応用・展開について

ポリマー材料に対する NEXAFS スペクトルのデータベースを充実させることにより産業界,特に 表面改質分野での NEXAFS の利用が普及し,より詳細な改質機構の解明につながることを期待して いる.

- ・本研究成果は学会にて成果公開予定である.
- ·論文投稿準備中.

<u>連絡先</u>

ウシオ電機株式会社 有本太郎 E-Mail: tr.arimoto@ushio.co.jp