
化学修飾XPSによる高分子フィルム表面分析

XPS Analysis of Surface of Polymer Films Utilizing Chemical Modification

植野富和
Tomikazu Ueno

岩野宗貴
Munetaka Iwano

山尾みき
Miki Yamao

梅原輝彦
Teruhiko Umehara

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has been widely used for surface elemental composition analysis of polymeric films. However it is difficult to evaluate the surface composition of functional groups quantitatively by a conventional XPS method. As a more qualitative technique, chemical modification XPS has been studied to detect functional groups such as carboxy group on polymer films. Corona treatment is known to be an effective method to improve adhesiveness, and it is generally assumed that corona discharge induces some polar functional groups leading to the improvement of adhesiveness. We have applied chemical modification XPS analysis with gas-phase derivatization to elucidate the surface composition of corona treated ARTON films. It was found that the contents of functional groups, carboxy group and hydroxy group, were correlated to the adhesive strength. On the other hand, the contents of functional groups decreased with content of tetracyclododecene methylether unit (TCD-COOMe) in the polymer. We will also apply this analytical method to develop materials for semiconductor, liquid crystal display and others.

1 はじめに

高分子フィルムの用途は広範囲に及ぶため用途に応じて耐熱性、絶縁性、透明性など、様々な特性評価が行われている。高分子フィルムの重要な特性の一つとして接着性が挙げられ接着性の評価も幅広く行われている。一方で、接着性の発現メカニズムは複雑であるとともに、一般的には表面の極性官能基が接着性に寄与すると言われているものの、化学分析的手法では材料表面の官能基定量が困難であることから検討が進んでいない場合が多い。これに対し、表面分析の一つXPS(X線光電子分光法)を用いた官能基定量方法として、特定の官能基に選択的に反応するとともに、XPS分析に適したフッ素等のヘテロ原子を含む試薬で化学修飾を行い、導入したマーカ元素の定量結果を官能基量に換算する手法(化学修飾XPS法)が報告されている^{1)~6)}。

化学修飾法として液相法^{4),6)}と気相法^{1),2),5)}の適用例が

報告されているが、液相法は反応試薬によるサンプルへのダメージや反応試薬の残留による影響が懸念される。これに対し、気相法は比較的簡便に再現性良好な結果が得られるため適用例が増えている。

本報では、気相化学修飾XPS法によるカルボキシル基および水酸基の定量法について概要を紹介すると共に、高分子フィルムのコロナ処理面に対し適用した結果を報告する。今回の検討では光学用途で使用されているシクロオレフィン系透明ポリマーフィルムを用い、接着性発現のメカニズムについて考察を行った。

2 実験

2.1 試料

シクロオレフィン系モノマーの開環重合によって合成される透明ポリマー(例えば、ARTON[®], JSR(株)製)は、耐熱性と光学特性のバランスに優れることから、各種光学フィ

フィルム用途に用いられている。ARTONは図1に示すようにメチルエステル側鎖を有するトリシクロデカン骨格から成るポリマーで、極性基の導入によって異種材料との接着性や相溶性の向上が図られている。さらに接着性を改良するために、一般的にフィルム表面のコロナ処理やプラズマ処理による改質が行われている。今回、表1に示すような組成の異なる5種類のARTON製フィルムを用いて表面組成を分析した。

また、化学修飾による官能基の反応率確認のため、カルボキシル基を含有するポリアクリル酸(PAA)塗膜および水酸基を含有するポリビニルアルコール(PVA)塗膜をそ

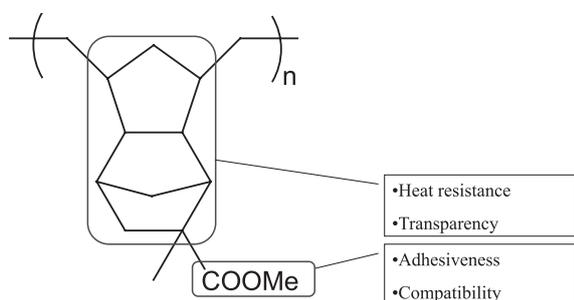


Figure 1 Typical structure of ARTON® (cycloolefin copolymer).

Table 1 Test sample

	TCD-COOMe ratio (relative content)	Adhesiveness
Polymer A	1.00	good
Polymer B	1.09	↓
Polymer C	1.25	
Polymer D	1.33	
Polymer E	1.45	poor

Corona treatment condition : 1.1kw

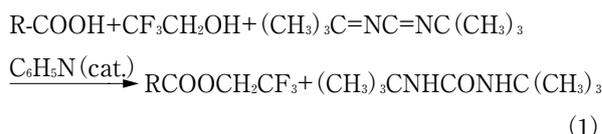
れぞれ参照試料として使用した。さらに、カルボキシル基の化学修飾反応の選択性確認のため、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを使用した。

2.2 方法

2.2.1 カルボキシル基の化学修飾反応

カルボキシル基定量には、トリフルオロエタノール(TFE: $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド(Di-*t*-BuC: $(\text{CH}_3)_3\text{C}=\text{NC}=\text{NC}(\text{CH}_3)_3$)、ピリジン($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$)を用い化学反応式(1)に示す通りピリジンを触媒としてカルボキシル基にトリフルオロエタノールの $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ を付加させる方法を用いた。カルボキシル基の化学修飾XPS分析のスキームを図2に示す。

測定サンプルと試薬の直接の接触を避けるため、サンプル瓶に所定量の試薬(TFE:0.9ml, Di-*t*-BuC:0.3ml, ピリジン:0.4ml)を入れ、約1cm角の測定サンプルとともにガラス容器に密封し常温または、40℃、60℃の恒温層内で所定時間反応させた。



2.2.2 水酸基の化学修飾反応

水酸基定量には、無水トリフルオロ酢酸(TFAA: $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$)を用いて化学反応式(2)に示す通り、トリフルオロアセチル基を導入する方法を用いた。水酸基の化学修飾XPS分析のスキームを図3に示す。

カルボキシル基の化学修飾と同様に、ガラス容器中にサンプルと所定量の試薬(TFAA:1.0ml)を密封し常温で所定時間反応させた。

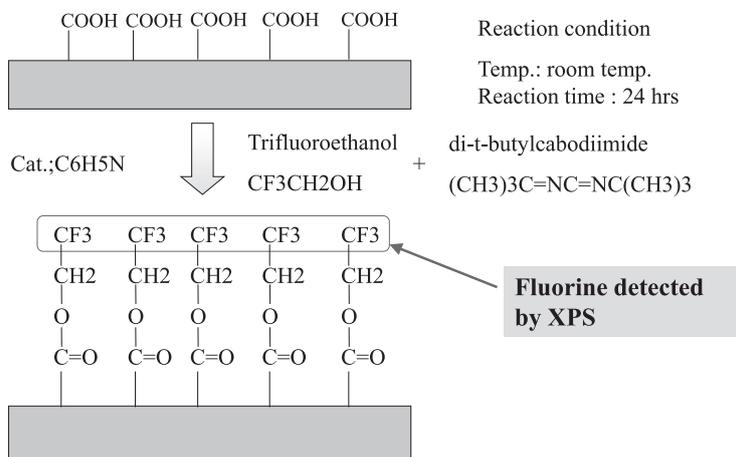
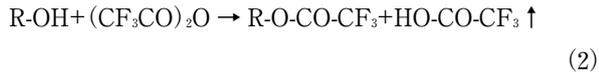


Figure 2 Analytical scheme of carboxyl group.



2.2.3 XPS分析および解析方法

Al K α 線(1486eV)をX線源とするアルバックファイ製のQuantum2000を用いて、XPS分析を行った。

カルボキシル基定量の場合、反応率を確認するためARTONのサンプルとともにPAA膜も同時に化学修飾しXPS分析に供した。2.2.1項に示したカルボキシル基の化学修飾反応式(1)から誘導される下式に従い全炭素中のカルボン酸の炭素比率(R_{COOH})を算出した。

$$R_{COOH}(\%) = ([F1s]_{sample}) / (3[C1s]_{sample} - 2[F1s]_{sample}) * r * 100$$

[F1s]sample:測定サンプルのフッ素量(atomic%)

[C1s]sample:測定サンプルの炭素量(atomic%)

r:反応率(PAAのフッ素量/30(PAAのCOOHが100%反応した場合のフッ素量理論値))

水酸基定量の場合、ARTONのサンプルとともに反応

率を確認するためPVA膜も同時に化学修飾しXPS分析に供した。2.2.2項に示した水酸基の化学修飾反応式(2)から誘導される下式に従い全炭素中の水酸基の炭素比率(R_{OH})を算出した。

$$R_{OH}(\%) = ([F1s]_{sample}) / (3[C1s]_{sample} - 2[F1s]_{sample}) * r * 100$$

[F1s]sample:測定サンプルのフッ素量(atomic%)

[C1s]sample:測定サンプルの炭素量(atomic%)

r:反応率(PVAのフッ素量/33(PVAのOHが100%反応した場合のフッ素量理論値))

3 結果と考察

3.1 化学修飾反応条件検討

カルボキシル基量既知の有機膜のリファレンスサンプルとして、PAA塗膜を用い反応条件の検討を行った。予めPAA水溶液をSi基板にスピコートし測定用サンプルを調製した。温度条件は、常温、40℃、60℃の3水準でフッ素量の経時変化を測定した。図4に示す通り、常温で約16時間、40℃で約8時間、60℃で約4時間以内にフッ素

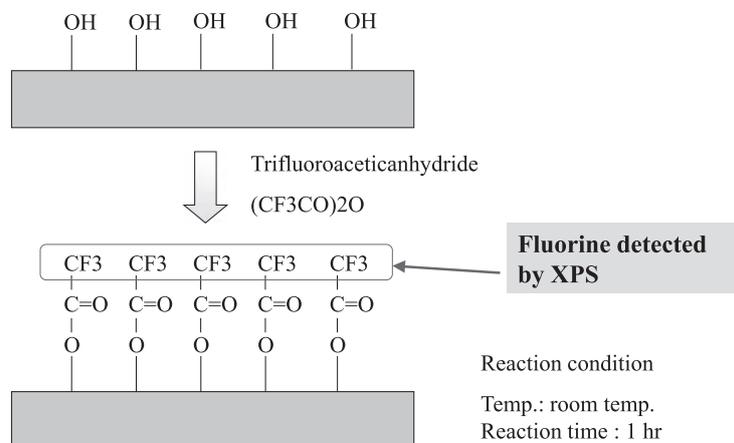


Figure 3 Analytical scheme of hydroxyl group.

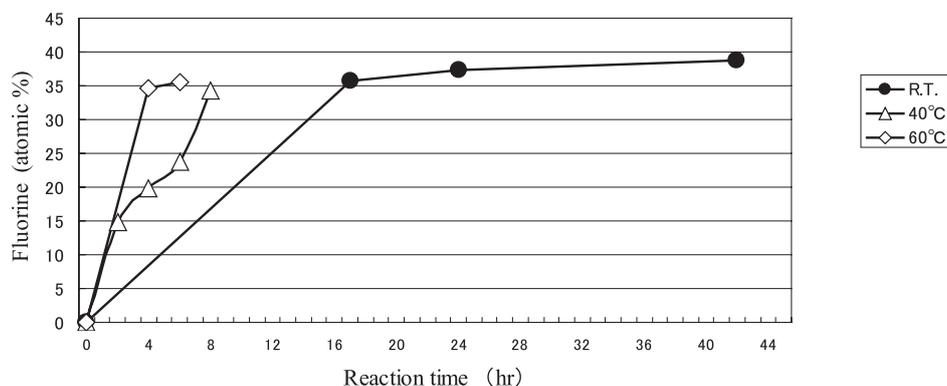


Figure 4 Relation between reaction temperature and the concentration of F on the surface of PAA film.

量は反応率100%の理論値(30 atomic%)に達することを確認した。以降の検討では、常温24時間処理を標準反応条件とした。さらに、カルボキシル基を含まない有機膜のリファレンスサンプルとして、PETフィルムを用い、PAA膜と同様に気相化学修飾処理を行った。得られたサンプルについてXPSによるフッ素量測定を実施した結果、図5に示す通りPAA膜とは異なりフッ素量の増加傾向は認められず、PETでは化学修飾反応が進行しないことを確認した。エステル結合を有するPETでは修飾試薬は反応しておらずARTONに含まれるメチルエステル基と生成するカルボキシル基の選択性には問題ないものと考えられた。

水酸基についても同様に、PVAをリファレンスサンプルとして反応条件検討を行った結果、常温で0.5, 1.0, 2.0時間で検出されたF量に有意差は見られず、いずれも33~34 atomic%でPVAの水酸基量から算出した反応率100%の場合の理論値(33 atomic%)に達しており以降の検討では常温1.0時間を標準条件とした。

3.2 XPSによるARTONフィルム表面状態分析

接着性との関連が考えられる指標として、コロナ処理後の各フィルム表面の酸素量を通常のXPS測定により分析した結果、表2に示す通り、いずれも酸素量は20 atomic%程度で有意差は認められなかった。一方、接着性はトリシクロデカンメチルエステル構造(TCD-COOMe)の増加に伴い官能基量は低下する傾向が明らかになっている。従って、今回検討したコロナ処理ARTONフィルムについては、表面酸素量は接着性の指標とはならないことが判明した。

また、XPSを用いた材料表面の化学状態分析方法として炭素(1s)の高分解能XPS分析結果から化学結合状態の異なるピークを分離し、各ピークの化学シフトから炭素の化学状態を分析するという方法がある。ARTONフィルムに対しXPSによる炭素の化学状態分析を適用した結果、

図6に示す通りコロナ処理による極性基由来のC-O, O-C=Oピークの増大が認められ、接着性向上に極性基が寄与していることが示唆された。しかし、炭素化学状態分析の場合、水酸基とエーテル、エステルとカルボキシのピークはそれぞれ近接しているためピーク分離が困難で水酸基、カルボキシル基の定量把握には不十分である。

3.3 化学修飾XPSによるARTONフィルム表面官能基定量

コロナ処理後のARTONフィルムの化学修飾XPS分析の結果、図7に示す通りARTONの組成に関わらずコロナ処理によって生成するカルボキシル基は水酸基の約2倍であることが明らかとなった。また、TCD-COOMeユニットの増加に伴いほぼ定量的に減少する傾向が認められた。ARTON表面のメチルエステル基によってコロナ処理による官能基の生成が抑制されることが示唆され、TCD-COOMe構造部分は酸化耐性があるものと推察された。

さらに、コロナ処理前後のXPS角度依存測定による表面組成分析結果を図8に示す。コロナ処理前後の酸素量の差が生成した官能基由来の酸素と考えられ、Polymer AとPolymer Dを比較すると、接着性良好なPolymer Dの酸素増加量が多いことがわかる。また、コロナ処理後の酸素量の角度依存性から、生成する官能基は表面に偏在し

Table 2 Surface elemental ratio measured by XPS conventional method

	Elemental ratio (atomic %)	
	C	O
Polymer A	78.1	21.6
Polymer B	79.4	20.3
Polymer C	77.7	21.5
Polymer D	78.2	21.5
Polymer E	77.8	21.7

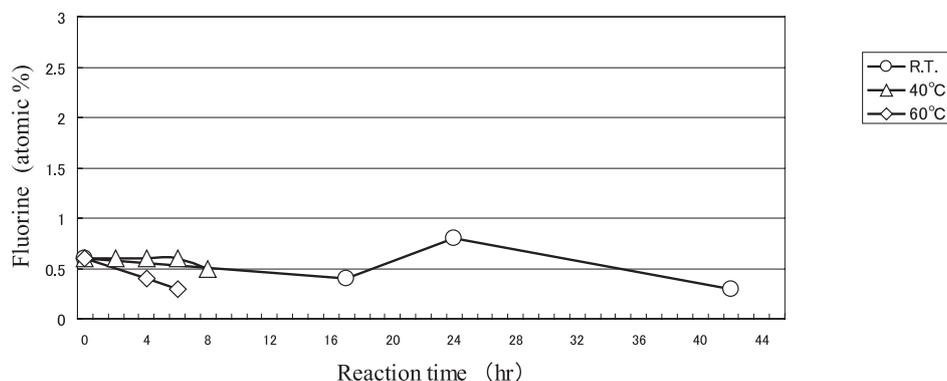


Figure 5 Relation between reaction temperature and the concentration of F on the surface of PET film.

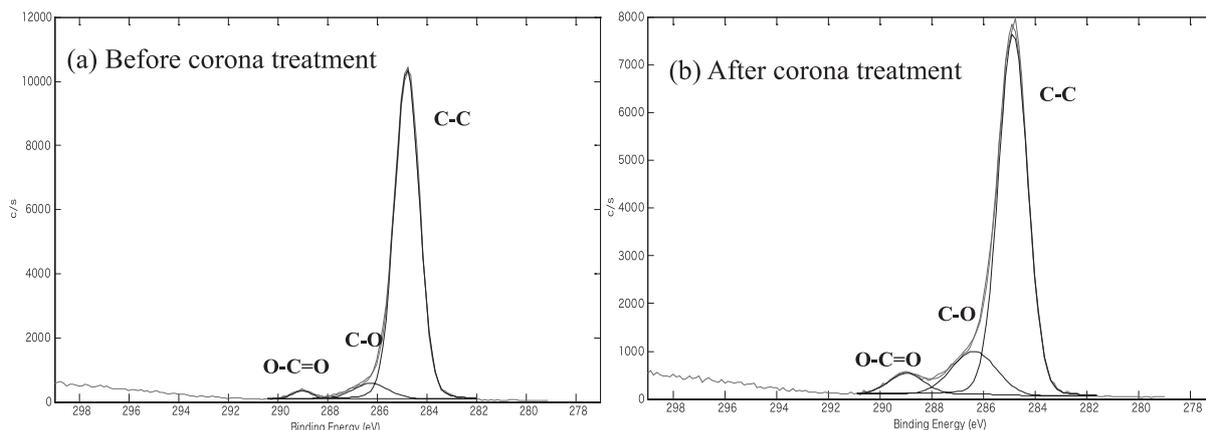


Figure 6 XPS spectra of C 1s of ARTON[®] film without chemical modification.
(a) Before corona treatment, (b) After corona treatment.

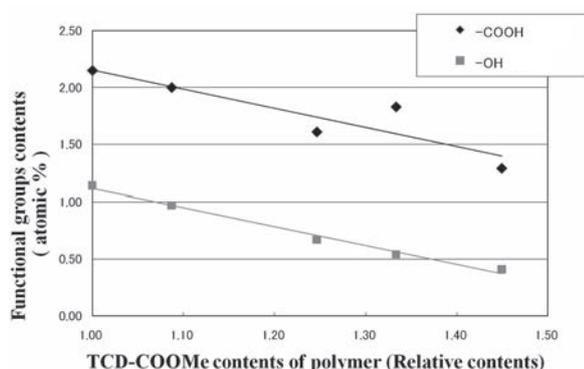


Figure 7 TCD-COOMe contents vs. functional groups contents of ARTON[®] films.

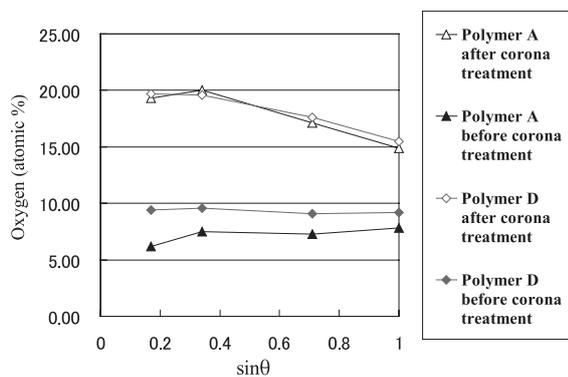


Figure 8 Angle resolved XPS analysis of ARTON[®] (Comparison polymer A and D).

ており効果的に接着性に寄与しているものと考えられた。

4 おわりに

化学修飾XPSによる官能基定量法は、通常の化学分析法では困難なポリマー薄膜の表面官能基定量が可能

であり、今回の光学用ポリマーフィルム以外に、液晶ディスプレイ用配向膜や、半導体用レジスト等の各種有機薄膜材料の特性解明にも有効な分析手法と考えられ適用検討を進めている。

また、今回検討したカルボキシル基、水酸基の定量以外にも、エポキシ基、カルボニル基、アミノ基等、各種官能基の定量に化学修飾XPS法が適用可能であり今後も適用範囲を広げて行きたいと考える。

発表先

International Conference on Polymer Analysis and Characterization & 15th Symposium on Polymer Analysis in Japan (2010)

引用文献

- 1) A. Chilkoti, B. D. Ratner, and D. Briggs: *Chem. Materl.*, **3**, 51 (1991)
- 2) Y. Nakayama, T. Takahagi and, F. Soeda: *J. Polym. Sci. :Part A :Poly. Chem.*, **26**, 559 (1988)
- 3) J. M. Pochan, L. J. Gerenser, and J. F. Elman: *Polymer*, **27**, 1058 (1986)
- 4) D. S. Everhart, and C. N. Reilley: *Anal. Chem.*, **53**, 665 (1981)
- 5) F. Fally, I. Virlet, J. Riga, and J. J. Verbist: *J. Appl. Poly. Sci. :Poly. Sym.*, **54**, 41 (1994)
- 6) T. A. Dang, R. Gnanasekaran, and D. D. Deppe: *Surface and Interface Analysis*, **18**, 141 (1992)