表面化学ユーザーグループ

内殻励起を用いたフッ素系高分子の電子構造と選択的光化学反応

○ 笠井 明久[1], 奥平 幸司[1,2], 解良 聡[1,2], 間瀬 一彦[3,4], 上野 信雄[1,2]
([1]千葉大院自然, [2]千葉大工, [3]物工研, [4]CREST さきがけ)

フッ素系高分子であるポリビニリデンフルオライド(PVDF;$(-CH_2-CF_2-)_n$)は化学的に安定であり生体との親和性も良いことから、医療分野におけるマイクロマシンへの材料への応用が期待されている。PVDF は特に F1s 領域の軟 X 線を照射したとき、σ(C-F)*←F1s 励起による C-F 結合の選択的切断と、それに伴う F^+ イオンの高効率な放出が起こることが見出されている[1]。

軟 X 線照射によって PVDF にどのような反応生成物が現れるか、また、照射後の膜構造や、その電子状態がどう変化したかについての知見を得るため、高エネルギー加速器研究機構、放射光施設(フォトンファクトリー)BL13C にて XPS 測定を行った。

Fig.1 に、hν=690.3eV の軟 X 線照射時の、炭素(C)1s 領域の XPS スペクトルを示す。各ピークのアサイメントは、Fig.1 中に示している通りである。軟 X 線照射に伴ってスペクトルに現れた大まかな変化は、(ⅰ)図中のピークが一様に低束縛エネルギー側へシフトしていること、(ⅱ)ピーク(a)(b)(c)の面積強度が変化していること、である。

(ⅰ)のピークシフトについては、軟 X 線照射によって PVDF の電子状態が変化し、そのフェルミ面付近に新たな孤立準位が生成され、それによって PVDF 膜のフェルミ準位の相対的な位置が変化したというひとつの可能性を示唆している。

(ⅱ)面積強度について、照射に伴う変化を Fig.2 に示す。面積強度(a)が減少し、(c)が増加しているのは、照射によって C-F 結合の解離が起こり、$-\underline{C}F_2-$ が $-\underline{C}F-$ に変化していることを示している。また、三つの面積強度の和が増加していっているが、これは PVDF 中の C 原子は照射によってほとんど減少していないことを示唆している。

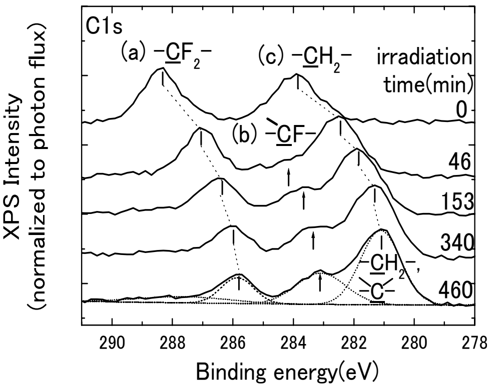

Fig.1. PVDF の C1s 領域の XPS スペクトル(励起波長 hν=690.3eV)。ピーク(a)は $-CF_2-$、(b)は -CF-、(c)は $-CH_2-$ およびフッ素原子が結合していない炭素原子にそれぞれ由来する。

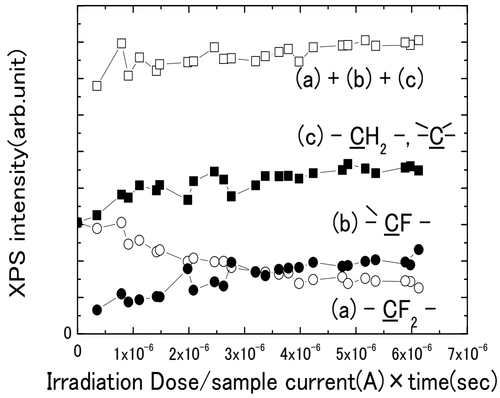

Fig.2. XPS のピーク面積強度の照射量変化(励起波長 hν=690.3eV)。(○):ピーク(a):$-\underline{C}F_2-$、(●)ピーク(b):$-\underline{C}F-$、(■)ピーク(c):$-\underline{C}H_2-$ およびフッ素原子が結合していない炭素原子に由来、(□):(a)(b)(c)の面積強度の和。

【参考文献】

[1] K. K. Okudaira, *et al.*, Surf. Lev. Lett. **9**(2002) 335