

# 非経験的分子軌道法による、フッ素脱離させたテフロンの光電子スペクトルの解析

麻生昭弘・北田隆行・田沼繁夫

株式会社ジャパンエネルギー分析センター〒335 埼玉県戸田市新曽南3-17-35

X線照射により、フッ素を強制的に脱離させたポリテトラフルオロエチレン (テフロン) のC1sの光電子スペクトルを非経験的分子軌道法により解析した。その結果、C 1sの光電子スペクトルは4つ (-CF<sub>3</sub>、-CF<sub>2</sub>、-CF=、-C≡) の結合状態で構成されていることが判明した。また、C1sの光電子スペクトルは炭素と結合しているフッ素の数、炭素の二重結合、三重結合の有無および着目している炭素の隣の炭素の結合状態でケミカルシフトの大きさが変わり、その寄与はこの順であることも判明した。

## 1. はじめに

X線光電子分光法 (XPS) は材料表面の状態分析に広く用いられている。しかし、状態分析は得られたスペクトルの形状をカーブフィッティングにより分離し、その結合エネルギー値を標準データと照合し、同定しているのが現状である。カーブフィッティングにより分離する場合に幾つのピークで分離するかは分析者の主観による所が大きい。正確に状態分析を行う場合は「この物質は幾つの結合状態をとり、その結合エネルギーはいくつである」と言うことが予め知られていることが望ましい。近年では経験的分子軌道(MO)法などを用いて、高分子材料などの結合エネルギー値を求める研究<sup>3, 7-11)</sup>が行われており、XPSスペクトルの解析にも応用されている。

今回はXPSスペクトルの解析に最も重要な、化合物の結合エネルギー値を計算する目的で非経験的分子軌道(*ab-initio* MO)法を用いることにした。この手法で得られる軌道エネルギーは基底状態のものであるが結合状態が変わることによるエネルギー差 (ケミカルシフト) は見積もることができる。用いた試料はポリテトラフルオロエチレン (テフロン) である。テフロンはXPS測定によりダメージを受け、フッ素が表面から脱離することが知られている。<sup>1)</sup>したがって、ダメージを受けたテフロンのモデルを仮定し、このC1sエネルギー位置を計算から求めることにより光電子スペクトルの帰属を試みた。

実験に用いたX線光電子分光装置はKRATOS社製、X-SAM800である。X線源にMgK $\alpha$ を用いて、出力は150W(10kV,15mA)である。測定モードはFixed Retarding Ratio(FRR)である。F 1sの光電子スペクトルは0.1ev/step,1sec/stepで671~701eV(Binding Energy)を7回積算した。C 1sの光電子スペクトルは0.1ev/step,1,1sec/stepで270~300eV(Binding Energy)を7回積算した。F 1sとC 1sの7回積算を1周期として15回連続測定をした。X線の照射時間は1周期に70分を要して、合計で1050分である。

## 2. 2 試料

測定試料は株式会社UNIVERSAL製のテフロン (ポリテトラフルオロエチレン) で厚さは0.5mmである。組成式は(-CF<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>である。

## 2.3計算

コンピュータはSGI社製IRIS 35であり、ソフト名はSPARTAN Ver.2である。計算したCH<sub>4</sub>型モデル(CH<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub>)をFig.1に示す。計算は制限付きHartree-Fock (RHF)法と電子相関も考慮に入れたMoller-Plesset (MP2)法で、基底関数はSTO-3Gおよび3-21Gを用いた。結合距離はC-H結合間を0.1096nm, C-Fを0.1347nm, C-Cを0.1531nmとした。

同様にテフロンのフッ素が分子脱離した場合の直鎖モデルと架橋モデルのクラスターモデルをFig.2に示す。実際の計算はモデルを安定させるために両端に水素を付加させた。

## 2. 実験

### 2. 1 測定条件

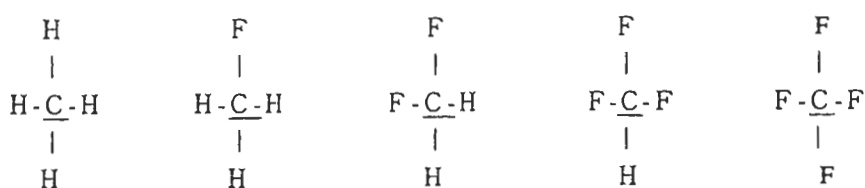


Fig. 1 CH<sub>4</sub>型モデル (アンダーラインは着目炭素の位置)

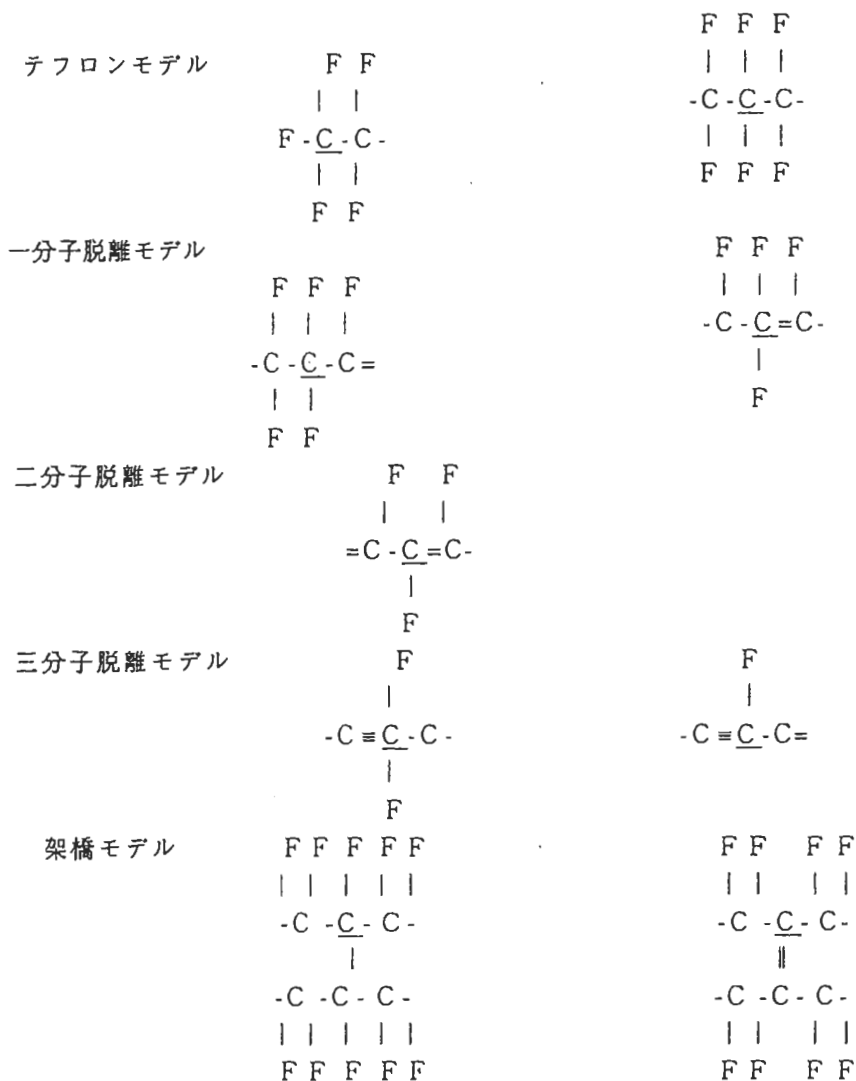


Fig. 2 フッ素が脱離したテフロンのクラスターモデル(アンダーラインは着目炭素の位置)

### 3. 結果および考察

#### 3-1 テフロンのXPSスペクトル

X線照射時間の異なるF 1sとC 1sのXPSスペクトルの重ね図形をFig. 3に示す。X線を70分間照射したF 1sの光電子スペクトル(F-#1)はテフロンのピーク(689.1eV)とそのサテライトピーク(MgK $\alpha$ 3:-8.4eV

MgK $\alpha$ 4:-10.2eV)の二つであった。X線照射時間が長くなるに連れてテフロンのF 1sピークトップ位置がシフトしており、X線照射時間が70分間(F-#1)と1050分間(F-#15)の光電子スペクトルと比べるとF-#15は1.5eV低結合エネルギー側にシフトしている。

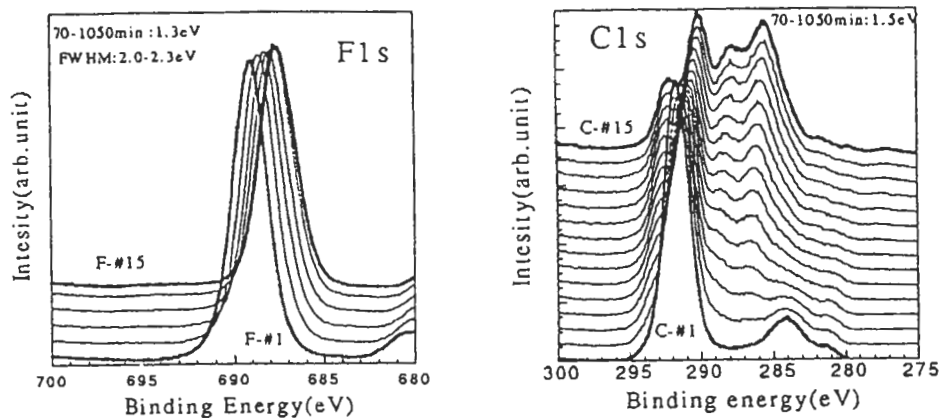


Fig. 3 X線照射時間を70分づつ長くしたF 1sとC 1sの光電子スペクトル

これはフッ素が脱離したため、表面電位が変化するためと考えられる。70分間照射したC 1sの光電子スペクトル(C-#1)にテフロン(291.7eV)と吸着炭素(284.2eV)のピークが存在した。X線照射時間が長くなるとF 1sと同様にテフロンのC 1sピークトップ位置は低結合エネルギー側にシフトしている。また、284.2eVと291.7eVの間に新たなピークが生成されていた。生成されたピークを明らかにするためにF 1sのピーク位置(F 1s:689.1eV)を合わせて重ねた図形をFig. 4(左)に示す。テフロンのピークはF-#1に比べF-#15のほうが強度が低くなっており、フッ素が脱離していることがわかる。また、C 1sの様に生成または消滅したピークはなかった。

C 1sも同様にテフロンのピーク位置(C 1s:291.7eV)を合わせ、その強度を100%にして重ねた図形をFig. 4(右)に示す。テフロン(291.7eV)および吸着炭素(284.2eV)のピーク以外に新たに三つ(293.8, 289.0および287.1eV)のピークが生成されていた。これはフッ素が脱離したことにより結合状態が変化するためのピークであると考えられる。

### 3-2 CH<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub>型モデル(C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub>)の軌道エネルギー値と実験値の比較

CH<sub>n</sub>F<sub>4-n</sub>型モデルについて計算したC 1sおよびF 1sの軌道エネルギー値をTable 1に示す。

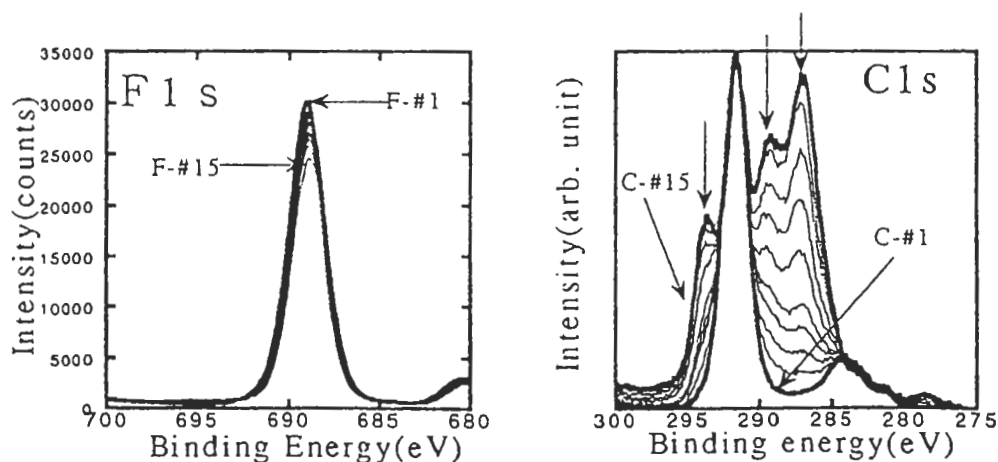


Fig. 4 X線照射時間を70分づつ長くしたピークのピーク位置が同じになるように補正して重ねたF 1sとC 1sの光電子スペクトル。

Table 1  $\text{C H}_n$ 型モデルのC 1sおよびF 1s軌道エネルギーの計算値(eV:単位)

モデル	計算方法	C 1s	F 1s	モデル	計算方法	C 1s	F 1s
$\text{C H}_4$	RFH -STO-3G	301.14		$\text{C H F}_3$	RFH -STO-3G	307.71	709.16
	MP2 -STO-3G	301.15			MP2 -STO-3G	307.71	709.16
	RFH -3-21G	304.41			RFH -3-21G	313.21	715.72
	MP2 -3-21G	304.41			MP2 -3-21G	313.21	715.72
$\text{C H}_3\text{F}$	RFH -STO-3G	303.47	707.98	$\text{C F}_4$	RFH -STO-3G	309.62	709.79
	MP2 -STO-3G	303.42	707.76		MP2 -STO-3G	309.62	709.79
	RFH -3-21G	307.21	713.47		RFH -3-21G	316.38	716.91
	MP2 -3-21G	307.21	713.47		MP2 -3-21G	316.38	716.91
$\text{C H}_2\text{F}_2$	RFH -STO-3G	305.66	708.56	$\text{C H}_2\text{F}_2$	RFH -STO-3G	305.66	708.56
	MP2 -STO-3G	305.66	708.56		MP2 -STO-3G	305.66	708.56
	RFH -3-21G	310.14	714.59		RFH -3-21G	310.14	714.59
	MP2 -3-21G	310.14	714.59		MP2 -3-21G	310.14	714.59

RFH-STO-3G:Roothaan-Hartree-Fock法で基底関数にSTO-3Gを用いた.

MP2-STO-3G: Moller-Plesset法で基底関数にSTO-3Gを用いた.

RFH -3-21G:Roothaan-Hartree-Fock法で基底関数に 3-21Gを用いた.

MP2 -3-21G: Moller-Plesset法で基底関数に 3-21Gを用いた.

RFH法とMP2法の計算結果は良く一致しており、この系では電子相関の影響を考慮する必要はないことがわかった。しかし、基底関数STO-3Gと3-21Gで結果が異なっており、 $\text{C F}_4$ では6.8eVも軌道エネルギー値に差がみられた。基底関数3-21Gを用いたC 1sの計算の結果は炭素にフッ素1原子が結合することによって、2.8~3.17eVシフトし、 $\text{C H}_4$ と $\text{C F}_4$ では11.97eVも高エネルギー側にシフトした。この結果はGaussian 80で計算した兵頭<sup>4)</sup>の結果と良く一致した。F 1sの軌道エネルギー値も1.12~1.19eVシフトし、 $\text{C H}_3\text{F}$ と $\text{C F}_3$ では3.44eV高エネルギー側にシフトした。しかし、C 1sのシフト量に比べて小さい値である。これらのことはXPSのF 1sの光電子スペクトルが一本、C 1sの光電子スペクトルは複数のピークであることと良く一致している。 $\text{C H}_n$ 型モデルの $\text{C H}_4$ の計算値と $\text{C H}_4$ の実験値<sup>36)</sup>を基準にして、それぞれのケミカルシフト幅を求めた。その結果をFig. 5に示す。基底関数3-21Gを用いた計算結果は実験値と良い直線的な関係を示した。しかし、基底関数STO-3Gはフッ素の数が多くなるにしたがって、シフト幅が3-21Gより小さくなり、直線上からずれていった。これはSTO-3Gでは計算する電子数が少ないために電子数の多いフッ素が多くなると誤差が大きくなったためと

思われる。以上より、この計算にはRFH法で基底関数に3-21Gを用いることが妥当であると考えられる。

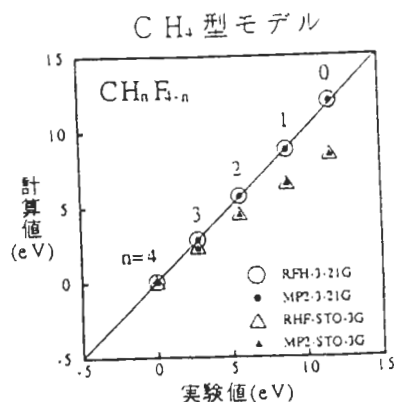


Fig. 5 フッ素の数とC 1sのケミカルシフトの関係

### 3-3 クラスタモデルの炭素数の決定

クラスタモデルの炭素数を幾つにすれば系全体がうまく再現できるかを検討した。炭素の数を3

Table 2 テフロンのカスタマーモデルの炭素数を変えた場合のC 1s軌道エネルギーの計算値(eV:単位)

直鎖モデル	炭素数					
	H	3C	4C	6C	8C	10C
F-C 1 -F		311.33	311.51	311.37	311.75	311.63
F-C 2 -F		311.84	312.10	311.88	312.46	312.35
F-C 3 -F		311.33	312.10	311.99	312.66	312.50
F-C 4 -F			311.51	311.99	312.76	312.71
F-C 5 -F				311.88	312.76	312.80
F-C 6 -F				311.37	312.66	312.80
F-C 7 -F					312.46	312.71
F-C 8 -F					311.75	312.50
F-C 9 -F						312.35
F-C 10 -F						311.63

(3C), 4 (4C), 6 (6C), 8 (8C), 1 0 (10C)と多くした直鎖モデルについて,C 1s主体の軌道エネルギー値を計算した。その結果をTable 2に示す。計算はRFH法で基底関数は3-21Gを用いた。各直鎖モデルの軌道エネルギー値の差を求めると炭素数3C:0.51eV,4C:0.59eV,6C:0.62 eV,8C:1.01eV,10C:1.17eVであり,炭素数が多くなると大きくなっていった。さらに直

鎖モデルのC1とC2の軌道エネルギー値を比べると0.5~0.7eVであるがC2とC3との差は0.11~0.15eVと小さくなっていった。すなわち,水素とフッ素の電気陰性度が大きく違うため,炭素に対する影響度が軌道エネルギー値の差としてあらわれたのであろう。このことから水素と結合している炭素のエネルギー値は除くこととした。また,炭素数を6個以上に増やしても軌道エネルギー値が直鎖モデルの中心の

Table. 3 クラスタモデルのC 1s軌道エネルギー の計算値(eV:単位)

モデル	C1-C2-C3-C4-C5-C6	FC1-C2-C3-C4-C5-C6	C1-C2-C3=C4-C5-C6	C1-C2=C3-C4=C5-C6
炭素位置	C1 311.4	C1 314.7	C1 311.0	C1 311.3
	C2 311.9	C2 313.0	C2 311.9	C2 309.7
	C3 312.0	C3 312.9	C3 319.5	C3 310.3
	C4 311.4	C4 312.8	C4 319.5	C4 310.3
	C5 311.9	C5 312.6	C5 311.9	C5 309.7
	C6 312.0	C6 311.9	C6 311.0	C6 311.3

モデル	C1-C2-C3=C4-C5-C6	C1-C2=C3-C4=C5-C6=C7-C8	C1-C2-C3	C1-C2-C3
炭素位置	C1 311.5	C1 311.1		
	C2 312.5	C2 309.1	C4-C5-C6	C4-C5-C6
	C3 307.6	C3 310.1	C1 311.5	C1 311.5
	C4 307.6	C4 307.1	C2 310.5	C2 310.5
	C5 312.7	C5 307.1	C3 311.9	C3 311.9
	C6 311.6	C6 310.0	C4 311.5	C4 311.5
		C7 309.1	C5 310.5	C5 310.5
		C8 311.4	C6 311.9	C6 311.9

炭素とC2で0.11~0.45eVしか影響がなかったことから計算時間を考慮し、クラスターモデルの炭素数は6個とした。

### 3-4 テフロンのフッ素が脱離したクラスターモデルの計算結果とC 1sの光電子スペクトルの比較

テフロンのフッ素が脱離したクラスターモデルにより計算した結果をTable 3に示す。計算はRHF法で基底関数に3-21Gを用いた。テフロンモデルの-CF<sub>3</sub>の軌道エネルギー値を基準にしてケミカルシフト値をもとめた。その値とX線を1050分間照射したC 1sの光電子スペクトルの重ね合わせ図をFig. 6に示す。

その結果、XPS装置の分解能を考慮するとC 1sの光電子スペクトルは4つ(-CF<sub>3</sub>,-CF<sub>2</sub>,-CF=,-C≡)の形態で分離することが妥当であることがわかった。この結果は経験的分子軌道で求めたClark等<sup>7-11)</sup>の結果と良い一致を示した。

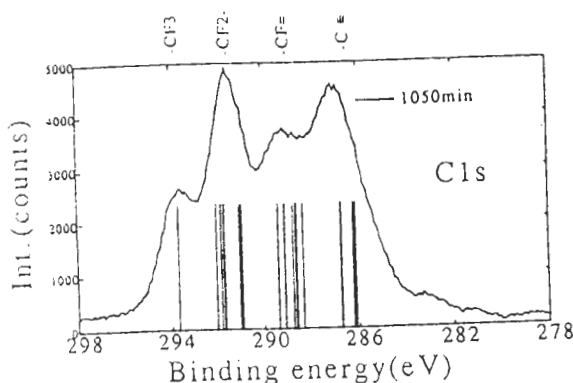


Fig. 6 分子軌道法により求めたC 1sのケミカルシフト値とXPSスペクトルの比較

### 3-5 X線照射によるテフロンの形態変化

X線の照射時間を変えたC 1sの光電子スペクトルそれぞれを-CF<sub>3</sub>,-CF<sub>2</sub>,-CF=および-C≡の4つと吸着炭素で分離(ガウス関数)した。X線照射時間が1050分の分離結果をFig. 7に示す。それぞれの半値幅は-CF<sub>3</sub>が2.15eV,-CF<sub>2</sub>が1.70eV,-CF=が2.12eV,-C≡が2.61eVおよび吸着炭素が2.72eVであった。-C≡の半値幅が広がっている原因としては、形態として-C≡だけではなく、フッ素と結合していない炭素(例えば、

不対電子が生成したものや水素と結合しているものなど)が生成しているためと思われる。しかし、今回用いたソフトは脱離と生成が連続的に発生するモデルの計算や不対電子を有するものは計算ができないため詳細な議論はできなかった。

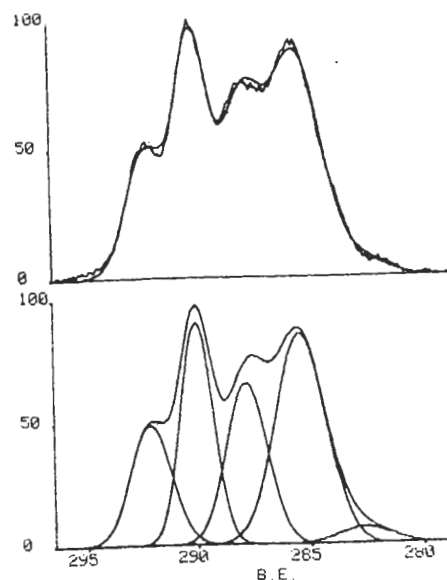


Fig. 7 C 1sの光電子スペクトルのカーブフィッティング結果

各形態それぞれの存在比をX線照射時間ごとにプロットした結果をFig. 8に示す。X線の照射時間が長くなるに連れて,-CF<sub>2</sub>結合成分が減少していることがわかる。反対に-C≡結合成分が増加している。-CF<sub>3</sub>,-CF=はほぼ一定値になっていた。すなわち、X線照射によりフッ素が脱離し,-CF=結合が生成される。-CF=結合はさらに脱離して-C≡結合が生成される。また脱離したフッ素が再結合して-CF<sub>3</sub>結合も生成される。

この結果はClarkら<sup>12)</sup>の結果と良い一致を示した。

## 4. まとめ

X線照射により、フッ素を強制的に脱離させたポリテトラフルオロエチレン(テフロン)のC 1sの光電子スペクトルを非経験的分子軌道法により解析した。その結果、C 1sスペクトルは4つ(-CF<sub>3</sub>,-CF<sub>2</sub>,-CF=,-C≡)の結合状態で構成されていることが判明した。

また、C 1sの光電子スペクトルは炭素と結合しているフッ素の数、炭素の二重結合、三重結合の有無および着目している炭素の隣の炭素の結合状態でケミカ

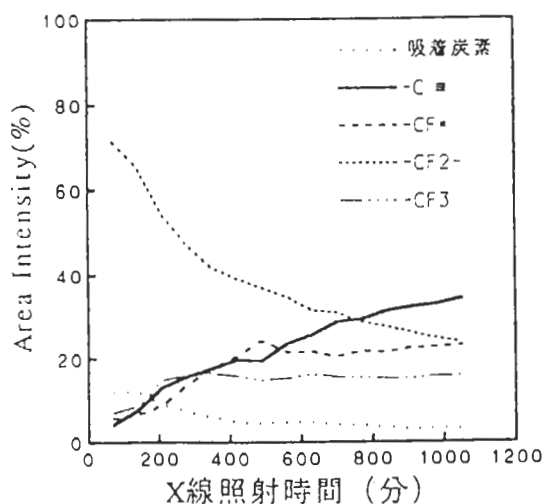


Fig.8 X線照射によるテフロン形態変化

ルシフトの大きさが変わり、その寄与はこの順であることがわかった。ab-initio MOでの計算モデルは炭素数6個で十分であった。計算結果は基底関数により異なり、電子相関の影響は考慮しなくても良いこともわかった。

## 5. 文献

- 1)石谷 炯,高性能材料開発のための表面・界面の制御に関する研究(第1期)成果報告, 135-143(1985)
- 2)D.ブリッグス,M.P.シ-7編,表面分析研究会訳,表面分析上巻,114(1990)
- 3)藤永茂,入門分子軌道法,127(1992)
- 4)兵頭志明,X線分析の進歩 18,223-232(1986)
- 5)U.Gelius,F.P.Heden,J.Hedman,B.J.Lindberg,R.Manne,R.Nordberg,C.Nordling,and K.Siegbahn., PHYS.SCR.2,70(1970)
- 6)J.F.Moulder,W.F.Stickle,P.E.Sobel,K.D.Bomben., Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy (1992)
- 7)D.T.Clark,W.J.Feast,D.Kilcast,and W.K.R. Musgrave., J. Polymer Sci.,11,389-411(1973)
- 8)D.W.Clack.,Molecular Physics, VOL,27,No.6,1513-1519(1974)
- 9)K.Nakajima,A.T.BELL,and M.SHEN., J.Appl.Polymer Sci.,23,2627-2637(1979)
- 10)M.R.PENDER,M.SHEN,and A.T.BELL, M.MILLARD.,Am. Chem. Soc,147-162(1979)
- 11)Robert Chaney,Günter Barth.,Fresenius Z Anal

Chem,143-146(1987)

12)D.T.CLARK and W.J.BRENNAN.,

J.Electron Spectrosc.Relat.Phenom.,47,93-104(1988)

## 議論

査読者 福島 整 (無機材料研究所)

田中 彰博 (アルバック・ファイ)

福島:この研究では、クラスターモデルの取り方が絵てのカギを握っていると言って良いとおもいます。以下の点について、さらに説明を付け加えると良いと思われます。

中心部分の4つの炭素の計算値がほぼ同じ値をとる最短の直鎖をモデルとしている方針は一つの方法として理解できます。では、実際の試料において、それぞれの炭素が感じるアトミックポテンシャルにおいて、結合方向外の影響は無視しうのでしょうか。

著者:結合方向外の影響はご指摘の通りであると考えますがこの計算ではそこまでの精度は必要がないと思います。また、実際にその計算をおこなうには今回用いたソフトでは難しいので他のものを探してみます。

福島:また、直鎖のモデルの炭素数はそのまま架橋モデルにはあてはめられないのではないのでしょうか(架橋モデルでは架橋している炭素に少なくとも炭素2個からなる鎖を2本ずつつけるべきではないのでしょうか)。

著者:ご指摘の通りと考え、今後、架橋モデルの最小炭素数について再度、検討したいと思います。

福島:フッ素の脱離は分子単位であるという推定の根拠はなんのでしょうか。

著者:ご指摘のとおり、フッ素の脱離と再結合過程は分子単位の単純な形ではないと考えますが今回は最終的な安定化状態を想定して計算をしてみました。

福島:Table.3の結果をどの様に図6へプロットしたかが明確になっていません。

著者:Table 3のFC 1 (314.7) の位置をスペクトルの293.8ピークを合わせて、ケミカルシフト値ごとにプロットしました。

福島：また、Table. 3 および図 6 から結論（4 状態成分の存在）に至る論理過程を明示して下さい。

著者：今回はケミカルシフト値とピークトップ値から結論を出しましたがそれぞれのケミカルシフト値の強度値を求め、再度検討する必要があると思っています。

福島：F<sub>1s</sub>ピークの幅の変化は観測されませんでしたか。もし、変化が観測されていないとしたら、テフロン表面状態が変化しても、それがF<sub>1s</sub>の状態に細かい影響を与えていない事を意味します。したがってピーク幅が変化しないのであれば、計算結果を議論する場合、F<sub>1s</sub>の計算結果を基準とした炭素 1s の相対的な変化で議論が可能であるという一つの根拠を与えることになります。

著者：F<sub>1s</sub>ピークの幅の変化は2.0eVから2.3eVに大きくなっていました。よって、F<sub>1s</sub>も表面状態の変化の影響を受けていると考えます。

福島：図7の検討を行う際に得られる炭素 1s のピーク分離解析の例を少なくとも一つ例示して下さい。特に図 6 から4つの成分の半値幅がそれぞれ若干異なることが予想できます。

著者：ご指摘の通りと考え、本文にも追加記載しました。(P5の上から7行目右)

福島：実際のピーク分離解析の結果は、幅についての様な知見を与えたでしょうか。

[補足]

図 6 の様なピークは、理論的に求められた炭素 1s の自然幅と同等な幅を持つガウス関数やローレンツ関数を用いてデコンボリューションを行っても、実は4つのピークには分離されず、バンドスペクトル的な性質を持っている可能性を示唆する結論が得られます。これは、図 6 を見たとき、292eV近傍の最も高いピークの両スノの落ち具合と287eV近傍のもう一つの強いピークの低結合エネルギー側のスノの落ち具合があきらかに違う事でも推測できます。また、287eV近傍のピークと289eV近傍のピークの谷間の落ち方が鈍く、この間近傍に比較的有為な強度を持つ成分が隠れている可能性も推測できます。

この様な場合、例えばダメージを殆どうけていな

いテフロンスペクトル（ここでは70分照射の# 1 の様なもの）と同等の幅を持つ成分ピーク（ガウス関数など）で図 6 のスペクトルを展開し、適当な情報量基準（例えばAICなど）で成分の個数の最適化を計る等の解析も考えられると思われます。いずれにしても図 6 を見た限りでは4つというのは直観的に納得しづらく、計算モデルの取り方にもっと工夫が必要ではないかと考えます。

著者：今回、不対電子を持つ形での計算はプログラムの制約上から行えませんでした。今後、強度分布に関する事および不対電子の影響、さらに脱離再吸着が連続的に起こっているモデルを考えて計算するプログラムが必要であると考えています。今後の検討課題としたいと思います。

田中：著者が論文中で重きをもって触れてはおりませんが、p.65で、「F<sub>1s</sub>が脱離したため、表面電位が変化したため」と推測しています。すなわち、結合の有様とチャージアップの間には一方向を持つ関係があることに触れていると理解できます。このチャージアップの問題と表面の組成や結合の有様は表面分析にとって最大の課題の一つであろうかと思われます。この場合には表面における導電性が向上する方向に働いたのでしょうか？例えば、もしそうであれば、表面のチャージアップと結合欠陥の間にある関係に触れられる可能性がでてくるでしょう。このような丁寧な解析が、表面解析の可能性を少しずつ広げるものと考えます。

著者：F<sub>1s</sub>が脱離すると不対電子が生成し、この電子が導電性の向上に役立つ可能性はないでしょうか

田中：X線の入射角によって、照射されるX線の密度は随分違うと思います。試料法線となす角度はどの程度でしたでしょうか？

著者：0度です。

田中：測定条件において、FRR modeでの分解能は何%ほどでしょうか？

著者：53%です。(high Resolution)modeです。

田中：結合距離の値は計算上はとても大事な値か



と思いますが計測という意味ではオングストロームの下3桁目に意味があるとはとても言えません。とすると、こうした値を利用することになった経緯を表現する意味でばかばかしいほどであっても、原典を引用しておいた方が良かろうとおもいます。

著者：各結合距離はCH<sub>4</sub>型モデルの最安定化エネルギーを求めた時の結合距離です。共有結合半径（化学便覧 基礎編 改訂2版：丸善株式会社）から求めた値はC-H:0.107nm, C-F:0.149nm, C-C:0.154nmですがハロゲン原子間の反発が生じるためC-F結合距離が短くなることが知られています。今回はC-C結合に着目しているため、C-F結合距離が変わっても相対差はかわらないと考えました。