

## HAX-PES を用いた表面処理高分子材料の解析 Analysis of Surface Finishing Polymer with HAX-PES

金子 房恵, 間下 亮, 岸本 浩通  
Fusae Kaneko, Ryo Mashita, Hiroyuki Kishimoto

住友ゴム工業(株)  
Sumitomo Rubber Industries, Ltd.

各種表面処理を施した高分子材料の化学状態の変化を調べるために、HAX-PES 法を用いて測定を行った。これまでの実験で絶縁物を測定する際、中和銃だけでは帯電を防ぐことができないことがわかった。そこで厚み 500 nm 程度にカットした後、Au 蒸着した試料の測定を行った。その結果、熱酸素処理品では S1s 軌道のスペクトルが他の処理を施した試料と大きく異なることから、化学状態変化が起きていることがわかった。

**キーワード：** ジェンポリマー、イオウ架橋、表面処理、HAX-PES

### 背景と研究目的：

タイヤなどに用いられる高分子材料は、ジェン系のポリマーをイオウで架橋しているが、熱、酸素、オゾンなどの外的因子に曝されることによって化学状態変化を生じ、寿命が短くなる。そのため、このような外的因子による高分子材料の化学状態変化を調べることは非常に重要である。

外的因子による化学状態変化は、従来 FTIR やラボ XPS などによって調べられてきた。しかし FTIR は検出深度が数十  $\mu\text{m}$  と深いため、表面から生じる化学状態変化を感度良く検出することが難しかった。またラボの XPS は表面敏感であるが、ポリマー中のイオウの化学状態変化を調べるためには S2p 軌道を測定する必要があるが、スピン軌道分裂が生じるため複雑な化学状態変化を調べるには不向きである。そこで我々は、各種表面処理による高分子材料の化学状態変化を調べる方法として、検出深度が数十 nm 程度と表面敏感であり、且つ S1s 軌道の測定が可能な SPring-8 の HAX-PES 法に着目し、2009A 期から実験を進めている。

2009A 期の実験において、試料表面の帯電除去のために、装置付属の中和銃を用いて試料-中和銃間距離や中和銃強度などの最適条件を検討した。しかし、HAX-PES は XPS よりも検出深度が深いため、高分子材料のような絶縁物はラボ XPS のように中和銃を使用しただけでは帯電を防ぐことができず、測定が困難であることがわかった。そこで 2009B 期において、帯電せずに測定するための試料の検討を行った結果、試料厚みを薄くし、試料表面に導電物質を蒸着すると測定可能であることがわかった。

その結果を踏まえて今回、ポリマーをイオウ架橋したものにオゾン処理、熱処理を施した試料および未処理の試料を、それぞれ S1s 軌道のスペクトルを測定することで、各表面処理を施すと、化学状態どのように変化しているのか調べた。

### 実験：

HAX-PES 測定は、SPring-8 BL46XU にて行った。X 線エネルギーは 8 keV に設定し、X 線ビームはミラーにより試料表面上に集光した。試料には、オゾン処理、熱処理を施したもの、未処理のものをマイクロトームで厚み 500 nm 程度にカットし、試料ホルダーにのせた後 Au 蒸着を行ったものを用いた。

X 線の正確なエネルギーを決定するために、Si ウェハに Au 蒸着した試料の Au4f 軌道及びフェルミ端のスペクトルを測定した。その後、各試料の Au4f 軌道、S1s 軌道、C1s 軌道におけるスペクトルを測定した。

### 結果および考察：

図 1 に S1s 軌道における未処理品、オゾン処理品、熱処理品のスペクトルを示す。このように、オゾン処理を施した試料は未処理の試料と比較してあまり変化がないが、熱処理を施した試料は図 1 に示したように、大きく変化することがわかった。

実際にどのような化学状態変化が生じているか調べる為に標準試料を測定したが、粉末試料はかなり帯電し易いため、測定に帯電を防ぎきることができなかった。

また前回、試料表面に炭素蒸着を施したため、C1s 軌道のスペクトルが測定できなかった。そのため、ラボ XPS の結果と比較できなかったが、Au 蒸着したことでラボ XPS の結果と比較できるようになった。

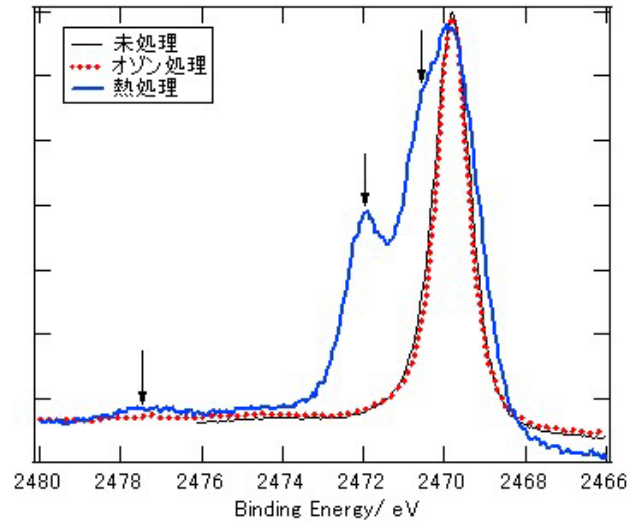


図 1. S1s 軌道における未処理品、オゾン処理品、熱処理品のスペクトル

### 今後の課題：

今後、標準試料を帯電することなく測定できる方法を検討し、実際にどのような化学状態変化が生じているか調べていきたいと考えている。

### 謝辞：

本研究を実施するにあたり、SPring-8 BL46XU ビームライン担当者 孫 珍永博士、陰地 宏博士には多大なるご協力および助言をいただきました。深く感謝致します。