

硬 X 線光電子顕微鏡を用いた高分子材料の化学状態解析 Analysis of chemical state of polymer with Hard X-ray Photoemission Spectroscopy

金子 房恵^a, 松永 貴信^a, 岸本 浩通^a
Fusae Kaneko^a, Takanobu Matsunaga, Hiroyuki Kishimoto^a

^a住友ゴム工業(株)

^aSUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.

HAXPES 法（硬 X 線光電子分光法）は、XPS(X 線光電子顕微鏡)に比べ表面から深い部分の情報が得られるという特徴を有している。高分子材料の場合、材料中の添加剤等が表面に析出する現象があり、XPS 測定を妨げることがある。そのため本手法は高分子材料の表面状態解析に有力な手法となることが考えられる。しかし、HAXPES 法は絶縁試料の場合、試料表面だけでなく内部も帯電するため通常の XPS 測定で使われる中和銃だけでは帯電を除去することができない。本実験の目的として、試料の帯電除去方法を工夫し、高分子材料の化学状態変化が調べられるかどうか検討を行った。その結果、高分子材料試料においても試料作成法を工夫することで、より深い部分の化学状態が検出できることわかった。

キーワード： 高分子、HAXPES

背景と研究目的：

高分子材料は様々な環境下で使用され劣化していくため、試料表面の化学状態変化を解析することは重要である。XPS 法は化学状態を解析するのに有効な手法であり、高分子材料においても XPS 測定が良く用いられている。しかし、材料中の添加剤等が表面に析出する現象があるため、XPS 測定を妨げることがある。HAXPES 法（硬 X 線光電子分光法）は、XPS に比べ表面から深い部分の情報が得られるという特徴を有しており、XPS に比べると表面鈍感な手法となる。そのため HAXPES 法は高分子材料表面の化学状態解析に有力な手法となることが考えられる。さらに HAXPES は硬 X 線を用いるため、ラボ XPS では測定できない 1s 軌道の測定が可能というメリットもある。しかし、HAXPES 法は絶縁試料の場合、試料表面だけでなく内部も帯電するため通常の XPS 測定で使われる中和銃だけでは帯電を除去することができない。本実験の目的として、試料の帯電除去方法を工夫し、高分子材料の化学状態変化が調べられるかどうか検討を行った。

実験：

HAXPES 測定は、SPring-8 BL46XU にて行った。X 線エネルギーは 8 keV を用い、X 線ビームは KB ミラーにより試料表面上に集光した。

過去の実験において、試料表面の帯電除去の検討を行うために、装置付属の中和銃を用い、試料-中和銃間距離や中和銃強度など最適条件を検討した。しかし、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。その理由は、硬 X 線を用いるため試料の深い部分から光電子が脱出するが、試料内部が帯電しても中和銃だけでは除去しきれないためと考えている。そこで帯電を除去するために Au 蒸着を行うことで HAXPES 測定は可能になったが、蒸着したことにより HAXPES の特徴である深さ方向の情報が

得にくくなってしまいうこともわかった。そこで今回は帯電を除去する工夫として、試料の厚みを薄くし、さらに前回よりも試料の深い部分からの情報を得易くするために蒸着物資に軽元素（炭素）を用い、蒸着膜する導電物質の膜厚を薄くした。その試料を銅製の試料ホルダーに固定し中和銃を使用して測定を行なった。

また、過去の実験において前回標準試料として数種類の粉末試料の測定を試みたが、高分子材料よりも粉末試料の方が試料表面に凹凸があるため試料表面の帯電分布が大きくなり HAXPES 測定が困難になるということが分かっている。そこで今回は、粉末試料を銅製の試料ホルダーに貼り付けたカーボンテープ上に均一になるように塗布した上に蒸着を行い、さらに中和銃を使用して測定を実施した。

結果および考察：

Fig.1 に蒸着なし、Fig.2 に軽元素を蒸着して測定した標準試料のスペクトルを示す。Fig.2 のように、蒸着を行った標準試料では半値幅が狭く、帯電がほとんどないスペクトルが得られた。

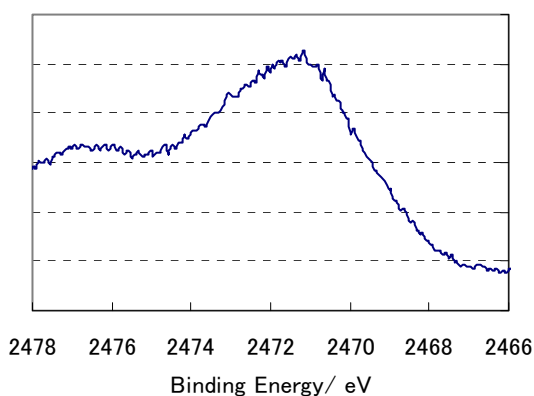


Fig.1 標準試料のスペクトル
(蒸着なし)

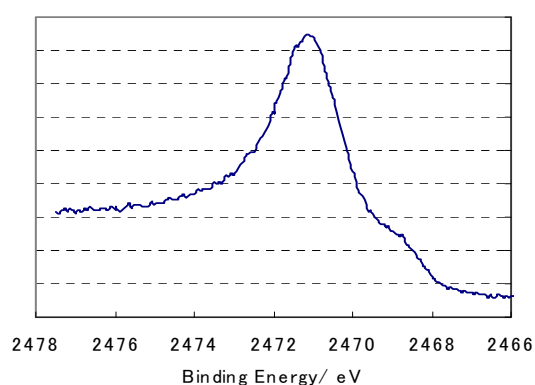


Fig.2 標準試料のスペクトル
(蒸着あり)

同様に、また高分子試料でも軽元素を蒸着することで同様に帯電することなくスペクトルを測定することができた。さらに、これらの Au 蒸着と炭素蒸着をワイドスペクトルと前回のものを比較すると、Au 蒸着では試料の情報が埋もれてしまったが、炭素蒸着では試料情報が埋もれることなく化学状態が検出できることがわかった。これらの結果より、今回の試料作成方法を用いると、試料が帯電を起こすことなくより深い部分の高分子材料の化学状態の検出ができることわかった。

今後の方向性：

今回の方法を用いることで高分子材料表面の深い部分の化学状態が調べられる可能性を見出すことができた。今後、様々な環境下で使われた高分子材料表面の詳細な化学状態の解析を HAXPES 法を用いて進め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の孫 珍永博士、町田 雅武 博士には多大なるご協力および助言をいただきました。深く感謝いたします。