

HAX-PES を用いたソフトマテリアルの解析 Analysis of Soft Material with HAX-PEX

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

^a住友ゴム工業(株)

^a SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.

HAX-PES 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いる。とりわけ高分子材料の場合、材料中の添加剤が表面に極微量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、HAX-PES 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た。しかし、HAX-PES 法において絶縁体を測定した実績がほとんどなく、表面帯電することなく測定ができるか不明であった。そこで、高分子材料における HAX-PES の応用検討を行った。その結果、装置付属の中和銃(電子銃)では高分子表面の帯電を防ぐことができなかつた。そこで、金蒸着処理を施した試料を用い中和銃を併用することで、高分子表面の帯電を除去することが可能であることが分かった。しかし、金蒸着を行った場合、HAX-PES 法の特徴である分析深度が浅くなってしまふという課題があり、高分子材料に HAX-PES 法を応用するには、より効率的に試料表面帯電を除去する手法を開発する必要があることが分かった。

キーワード： 高分子材料, HAX-PES

背景と研究目的：

XPS 法は、X 線を照射した際に試料表面から脱出した光電子やオーグジュ電子を静電アナライザーによりエネルギー分別することで試料の化学状態を詳細に分析できる手法である。XPS 法はこのような原理に基づいているため、材料の最表面分析の手法として非常に多く活用されている。特に高分子材料においては、中和銃の開発により試料表面の帯電を容易に除去することが可能となったため、高分子材料の試料表面における様々な化学状態の解析が行えるようになっている。しかし、XPS では試料表面から数 nm の情報しか得られないため、高分子材料中に微量に含まれる添加剤が試料表面に析出する現象により測定の影響になることがある。そのため、高分子材料表面の正確な化学状態を調査することが困難な場合が多々あった。

XPS は、X 線源に Al や Mg が一般的に用いられている。そのため測定できる元素の軌道が制限され、例えば 2p 軌道を測定しなければならない場合がある。2p 軌道の光電子ピークは、スピン軌道相互作用により 1/2 と 3/2 に分裂する。Cu 2p などの場合、1/2 と 3/2 のピークの分裂幅が大きい場合化学状態の変化を調査することが可能であるが、分裂幅が小さな元素の場合、複数の

化学状態が混在するとピーク分離が困難となり、試料表面上における正確な化学状態を調査することが困難となる。そこでこのような化学状態を調査するためには、s 軌道を測定する方法が有効だと考えられる。しかし、複数の元素が存在する場合、2s や 3s 軌道の光電子ピークは様々な元素からのピークが重なってくるため、化学状態の解析が困難となる。それに対して、ラボの X 線光源では 1s 軌道を励起できない元素もある。

そこで我々は、SPring-8 の硬 X 線を用いた HAX-PES 法に注目した。HAX-PES では硬 X 線を使用するため、分析深度が深く XPS 法では励起できない元素の 1s 軌道が測定できるため、複雑な化学状態でも分離が出来る可能性がある。本研究では、まずは HAX-PES 法を用いて絶縁物である高分子材料の測定の可能性について基礎検討を行うことを目的とした。

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 を使い、X 線ビームは K・B ミラーにより試料表面上に集光した。試料の大きさを約 2×3×0.5 mm にし、カーボンテープを用いて銅製の試料ホルダーに固定した。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。中和銃の最適化を検討するにあたり、C 1s 軌道の光電子ピークにて行った。また、銅メッシュ、カーボンテープ、シルバーテープ、金蒸着などを用いて図 1 に示すような試料表面の帯電除去の検討を行った。

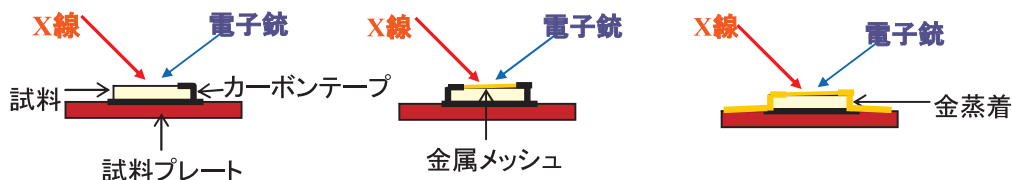


図 1：試料の概略図

結果および考察：

ポリマーなどの絶縁物を XPS 測定する場合、中和銃を用いて試料表面の帯電を防ぐ方法が用いられる。BL46XU の HAX-PES 装置には、中和銃が装備されており、中和銃の最適条件を検討したが試料表面の帯電を除去することが困難であった。そこで帯電を防ぐために、図 1 に示すように金属メッシュを試料表面に設置しカーボンテープあるいはシルバーテープで帯電が除去できないか検討した。その結果、スペクトルの半値幅は若干狭くなるが依然

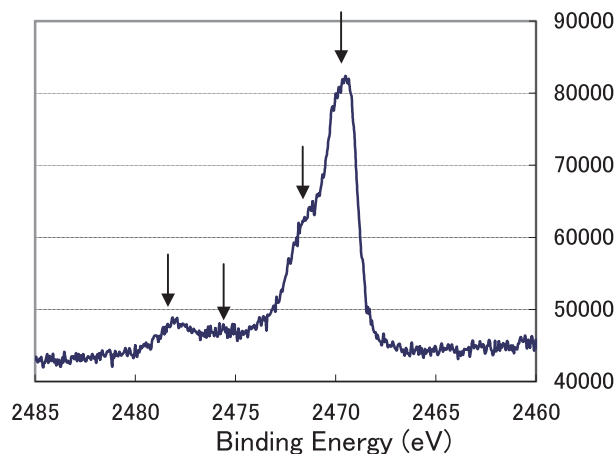


図 2：高分子材料の硫黄 1s 軌道スペクトル

ブロードであり十分な帯電除去効果は得られないことが分かった。次に、膜厚3 nm程度の金蒸着を行った試料を測定した。その結果、試料表面の帯電は大きく改善され、さらに中和銃を併用することで帯電を除去することができ、非常に半値幅の狭いスペクトルを得ることが可能となった。以上の結果から、硬X線を用いたHAX-PES法の場合、XPS法に比べ試料内部からも光電子が脱出することが可能となり試料内部も帯電するため、中和銃だけでは帯電除去できないのではな
いかと考えられた。

実際に上記条件において、高分子材料に含まれる添加剤中の硫黄元素について 1s 軌道の測定を行った。その結果を図 2 に示す。XPS による S 2p 軌道の測定では分離困難であった化学状態の違いを S 1s 軌道では容易に分離することができ詳細な化学状態の違いを解析できることが分かった。

今後の課題：

今回、金蒸着処理および中和銃を併用することで試料表面の帯電が除去可能であることが分かった。しかし、金蒸着した膜厚分だけ HAX-PES の特徴である分析深度が浅くなってしまおうという課題がある。今後、HAX-PES 法の特徴を最大限に活かすために、試料表面の帯電を防ぐ技術を検討する必要がある。

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、町田 雅武 博士、佐藤 真直 博士、廣沢 一郎 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。