

S K-edge XAFS 法における試料最適化の検討 Study of Sample Optimization on Sulfur K-edge XAFS Measurement

金子 房恵^a, 岸本 浩通^a, 為則 雄祐^b
Fusae Kaneko^a, Hiroyuki Kishimoto^a, Yusuke Tamenori^b

^a住友ゴム工業株式会社, ^b(公財)高輝度光科学研究センター
^aSumitomo Rubber Industries, Ltd., ^bJASRI

ゴム材料は、硫黄を用いてポリマー同士を橋掛けする架橋構造を形成することで、強度、機械疲労、粘弾性など特異な物理特性を発現する。しかし、その詳細な構造と物性の関係は十分には分かっていない。そこで我々は、硫黄架橋の詳細な構造を分析するために S K-edge における XAFS(X-ray Absorption Fine Structure)法に着目している。今回、S K-edge で測定する際に最適な試料厚みの検討を行ったので報告する。

キーワード： S K-edge、XAFS、ポリマー

背景と研究目的：

ゴム材料は、硫黄を用いてポリマー同士を橋掛けした架橋構造を形成することで、強度、機械疲労、粘弾性など特異な物理特性を発現している。ゴム材料はこのような特徴を示すため、我々の生活にとって広く使われ欠かすことができない材料となっている。古くから硫黄架橋は重要な役割を担っていることは知られているが、その詳細な構造と物性の関係は十分にわかっていない。その為、ゴムの硫黄架橋構造を詳細に調べ制御できれば、強度や機械疲労特性など向上させることができると考えられる。

従来、硫黄架橋構造の解析は、試料に化学的処理を施し溶媒膨潤法によって求められてきたが、架橋構造に関する間接的な情報しか得られず詳細な解析が困難であった。また、NMR(Nuclear Magnetic Resonance)、FT-IR(Fourier Transform Infrared Spectroscopy)やラマン分光を用いた研究も行われてきた。しかし、¹³C-NMR はポリマーと硫黄の結合点の解析は可能であるが、ポリマー間を橋架けする硫黄の構造情報を得ることができない。また、FT-IR は S-S 結合の感度が低いという問題がある。一方、ラマン分光は S-S 結合の感度が高いが、可視光～遠赤外レーザーを用いるため試料ダメージや蛍光が発生するなど阻害因子が多く実用的には利用できていない。このように従来の分析装置では、複雑な硫黄架橋構造の解析を行うことが困難だった。

そこで、我々は硫黄架橋構造を詳細に分析することが可能だと考えられる S K-edge XAFS法に着目した。S K-edgeにおけるXAFS測定は、これまで様々な分野で実施され成果が挙げられている[1][2][3]。そこで、我々はSpring-8 BL27SUのアンジュレータ光源を利用しS K-edge XAFS法による硫黄架橋構造の解析を検討したところ、既存の回折格子を用いた分光器ではエネルギー分解能およびX線強度が十分でないことから、結晶分光器を用いたS K-edge XAFS検討を行ってきた。

これまで、フォトダイオード検出器を用いた透過法およびSDD(Silicon Drift Detector)検出器を用いた蛍光法の検討を行ってきた結果、透過法では、試料中の硫黄量が少ないため $\Delta\mu t$ (エッジジャンプ)が小さく、精度の良い測定が難しいことがわかった。SDD 検出器を用いた蛍光法の場合、十分な蛍光 X 線強度を得ることができるが、XAFS スペクトルが歪む問題や十分な S/N が得られず EXAFS 振動を精度良く検出できないという問題があった。この原因として、入射 X 線強度(I_0)と試料からの蛍光 X 線強度(I)が同時計測できないことによるバックグラウンドの歪みや、試料厚みが適切でなく自己吸収によるスペクトルのブロード化など複数の要因に起因すると考えられる。そこで、今回 S K-edge XAFS における試料最適化の検討を行うことを目的とし実験した。

実験：

実験は、SPring-8 BL27SU の B ブランチに設置された Si(111)の結晶分光器を用いて実施した。結晶分光器はチャンネルカット結晶を用いているため、X 線エネルギーを変更するとビーム位置が変動する問題がある。そこで、チャンネルカット結晶によるビーム高さの変化に同期させ試料位置を変えることで定位置出射条件にて測定を行った。試料は入射 X 線に対して 45°傾けた配置とした。入射 X 線強度(I_0)及び試料からの蛍光 X 線強度(I)の同時計測が現状できないため、それぞれ別々に SDD を用いて測定を行った。 I_0 測定は、膜厚約 200 nm の Al 薄膜を用いて行った。

これまで、標準試料として硫化亜鉛を窒化ホウ素で希釈し厚みを約 100 μm にしたペレットを使用してきた。しかし、これ以上薄いペレットを作製できないため、今回は厚み 7.5 μm のカプトンフィルムに硫化亜鉛の膜厚が 350 nm、2.3 μm および 5.8 μm となるように蒸着した試料を準備した。また、デバイワラー因子を小さくするために、液体窒素を用いて試料を約-110°C に冷却し測定を行った。

結果および考察：

図 1 に硫化亜鉛の膜厚が 350 nm、2.3 μm 、5.8 μm の S K-edge XANES スペクトルを示す。2472 eV 付近のスペクトル形状は、厚みが増すにつれピークがブロード化し高さが小さくなることがわかった。これは、膜厚が 2.3 μm 、5.8 μm の場合、自己吸収が起こっていると考えられ、膜厚は 350 nm 以下が最適だと考えられる。この時の硫黄の濃度から、ゴム試料における最適な試料厚みを換算すると約 10 μm だということがわかった。

しかし、350 nm の薄膜では硫黄からの蛍光 X 線強度が低いため、他の厚みのスペクトルと比較して S/N が悪くなった。自己吸収を防ぐためには、厚みを 350 nm 以下にする必要があるが、S/N を向上させるためには、検出器の精度向上などの検討が必要であることがわかった。

今後の課題：

ゴムの硫黄架橋構造を詳細に調べるためには、測定精度のさらなる向上が必要である。今後、検出器の精度向上検討や入射 X 線強度(I_0)と試料からの蛍光 X 線強度(I)を同時計測の検討を行う予定である。

参考文献：

- [1] S. Yagi et al., *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, B 199, 244-248 (2003).
- [2] R. Chauvistre et al., *Chemical Physics*, 223, 293-302 (1997).
- [3] B. Gilbert et al., *Physical Review*, B 66, 245205 (2002).

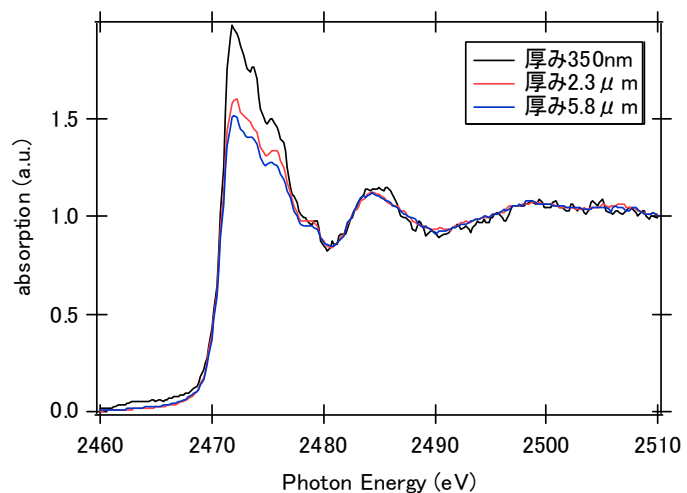


図 1. 試料厚みの異なる硫化亜鉛の S K-edge XANES スペクトル(黒線：厚み 350 nm, 赤線：厚み 2.3 μm , 青線：厚み 5.8 μm)