

(様式第4号)

PEEMによるポリマー複合材料の化学状態マッピング(II) Chemical Component Mapping of Polymer Composites by PEEM (II)

荒木 暢
Tohru Araki

(株) 豊田中央研究所
TOYOTA Central R&D Labs., INC.

1. 概要

水素化ニトリルゴムのマイクロトーム薄膜切片試料について X-PEEM 測定を行い、X 線吸収コントラスト像が得られることを確認した。

(English)

We conducted the X-PEEM experiments of hydrogenated nitrile butadiene rubber (HNBR) in a microtomed thin section to see the x-ray absorption contrast image of the sample.

2. 背景と研究目的：

現在、人と、地球と共生できるクルマ社会を目指した「サステイナブル・モビリティ」を実現するための様々な研究開発を進めている。そのひとつである「車両の軽量化」は、CO₂の排出量を減らし、省エネルギーを目指す上で、重要かつ、そのインパクトも大きい。車両重量を10%軽量化することで燃費が10%以上向上すると報告されている。リサイクルを念頭においた軽量化には、自重の軽いアルミニウムや樹脂(ポリマー)の利用が進められている。使用場所・用途に応じて、耐高温性、耐腐食性、耐燃料油性、高剛性といった性質が求められ、単一のポリマーでその性能を発現させることが困難なことが多く、複数の素材を混合するか、接着により張り合わせることで、その要求性能を満たしている。例えば、ガラスや炭素繊維をポリマーに添加することでその強度を著しく向上することが出来る(旅客機やレーシングカーに用いられている炭素繊維強化樹脂)。また、鋼材と異なり溶接などの接合技術が使用できないため、接着材によってポリマー/金属、ポリマー/ポリマーを張り合わせることになる。この他にも、ゴム材料は、タイヤだけでなく、様々なシール材として必要不可欠な、ポリマー/無機複合材料である。

このように、1) 複数のポリマーと無機材料の混合材料、2) 異種材料の接合といった複合材料の研究開発を推し進めていくためには、1) の場合は、混ざり合った材料の組成分布、2) では、その界面の状態の知見を得ることが重要となる。

本課題では、光電子顕微鏡(PEEM)のもつ高い空間分解能と軟 X 線吸収分光法(NEXAFS)の化学弁別性(元素選択性だけでなく、化学結合の違いを区別できること)を合わせることで、サブミクロン以下の組成マッピング、界面での結合状態などの情報を得る。その結果、1) 材料の混合比と物性との相関から、最適な混合比の追求、2) 界面の接合強度の向上、剥離の原因解明に貢献出来ると考える。

この報告では、カーボンブラックが添加された水素化ニトリルゴムの結果について述べる。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定法：BL10に設置のElmitec社製PEEM SPECTORを利用し、複数の試料に特徴的なエネルギーのX線を試料に照射し、PEEM像を得た。Undulatorは水平直線偏光で用い、各吸収端に合わせて、Gap値を最適化して測定を行った。

主に用いた測定元素・エネルギー範囲は、以下の通りである。

炭素：270-340eV

窒素：380-440eV

酸素：530-580eV

硫黄：130-190eV

測定試料：水素化ニトリルゴム (以下、HNBR) について、表面活性・サイズの異なるHAFとSRFという2種類のカーボンブラックを添加したゴムについて測定を行った。ここで報告するゴム試料は、クライオマイクロトームにて薄膜化した切片試料をSi基板の上にのせて、PEEM測定に必要な、導電性を確保するようにした。図1に、薄膜切片試料の光学顕微鏡像(1a)とUVランプを光源として測定したPEEM像(1b)を示す。切片の上側は、試料が重なっているのが分かる。ゴム試料は弾性があるため、凍結した試料をマイクロトームで切片化する必要があるが、薄切中やSi基板に移し取る際に、試料が折り重なり、しわが出来ることがある。PEEM像では、試料の下側はSi基板によく密着し、平坦で、重なりもほとんどなく膜厚が上側よりも薄いため、試料の帯電や表面形状からくる像の歪みがなく、比較的質の高い像が得られた。今回準備した試料は、その干渉色から厚さが数百ナノメートル程度と思われ、未だ、PEEM測定には十分薄いとは言えず、分解能を上げた測定は困難であった。

図1に示したUVランプによる試料位置の特定や、フォーカス調整などを行った後、X線吸収コントラストによる化学状態マッピングを行うため、UV光源から放射光に切り替えて測定を行った。

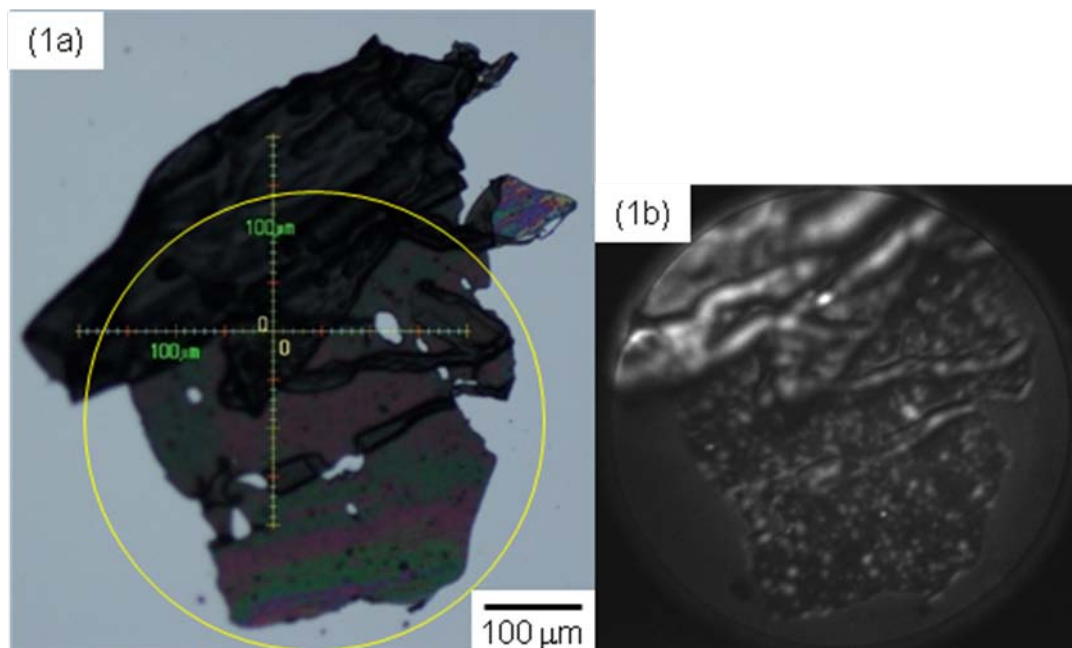


図1 HNBRの薄膜切片試料の光学顕微鏡像 (1a)とUV-PEEM像 (1b)

4. 実験結果と考察

図2に、炭素の吸収端前のエネルギー、280 eV で測定したX-PEEM像を示す。FOV（視野径）の100 μm に対して、横長の全体に明るい部分が見られるのは、ビームサイズが、約150 x 20 μm のX線が試料に対して斜めに照射されているためである。試料の凹凸、帯電によってか、周辺部分では像が流れているのが見て取れる。特に明るくなっている部分は、切片に穴があり、Si基板が露出しているため、ゴム試料切片に比べて、光電子放出確率の高いことから起こっている。



図2 280 eVの入射X線エネルギーで測定したHNBRの薄膜切片試料のX-PEEM像（100 μm FOV）

次に、入射X線エネルギーを変えて測定した炭素の吸収端の一連の像を図3に示す。数百 nm 程度のサイズの明るい輝点は、同様の切片試料について行った走査型透過X線顕微鏡（STXM）でも観察されたゴム試料に含まれるカーボンブラックやZnOに対応すると考えられる。図2でも観察されている10 μm にも及ぶ暗い部分は、STXMやTEM像では見られておらず、より薄い切片での高分解能観察を行い検討する必要がある。

また、データ解析の面では、異なる入射X線・吸収端エネルギーで測定した像の差分や比をとることで、吸収コントラストに基づく化学成分情報を引き出すことを現在進めている。そうすることで、表面形状や試料の帯電などの情報との切り分けを行うことが必要だと考えている。

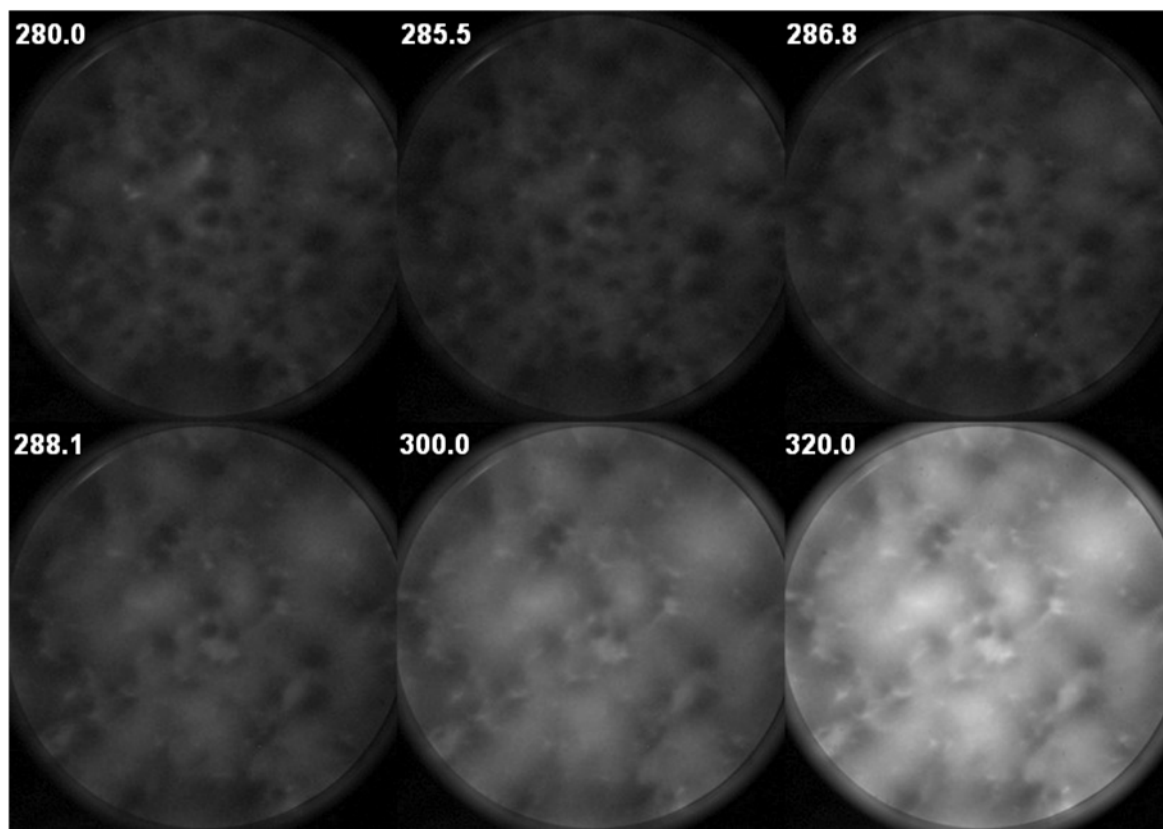


図3 各入射X線エネルギーで測定したHNBRの薄膜切片試料のX-PEEM像（25 μm FOV）
（図中の数字は、炭素1s吸収端の入射X線エネルギー）

5. 今後の課題：

両導電性体ではないポリマーの PEEM 観察の成否は、いかに薄膜を作製するかにかかっていると思われる。今回のようなマイクロトームによる薄膜切片の場合は、マイクロトーム自体に習熟することが肝要だが、基板との密着性や基板自体の導電性も関係するかもしれない。但し、切片自体のサイズがビームサイズに対して小さい場合は、露出した基板からの光電子（二次電子）が、試料からよりも圧倒的に大きく、ダイナミックレンジが不足することになる。また、試料表面側から金属を蒸着することも出来るが、試料自体が、その金属から生成される二次電子からの損傷が大きい場合は使用できない。このあたりのバランスをとりつつ、帯電による像の歪みを無くして、倍率を上げられれば、X線吸収コントラストによる化学状態マップを得る有力な手法となりうる。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- (1) “**Compatibilizing Bulk Polymer Blends by Using Organoclays**”, M. Si, T. Araki, H. Ade, A. L. D. Kilcoyne, R. Fisher, J. C. Sokolov, M. H. Rafailovich, *Macromolecules*, 4793-4801, **39 (14)** (2006)
- (2) “**Chemical Component Mapping of Pulverized Toner by Scanning Transmission X-ray Microscopy**”, N. Iwata, K. Tani, A. Watada, H. I. Sekiguchi, T. Araki and A.P.Hitchcock, *Mircron*, 290-295, **37** (2006)
- (3) “**Soft X-ray Spectromicroscopy of Biological and Synthetic Polymer Systems**”, A.P. Hitchcock, C. Morin, X. Zhang, T. Araki, J.J. Dynes, H.D.H. Stöver, J. Brash, J. R. Lawrence and G. G. Leppard, *J. Electron Spectroscopy*, 259-269, **144-147** (2005)
- (4) 安福 秀幸、瀬戸山 寛之：SAGA-LS 平成 21 年度利用報告書

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を 2～3）

- PEEM (Photo-Electron Emission Microscopy)
試料表面に X 線を照射し、飛び出してきた光電子を電子レンズ系で CCD に結像するフルフィールドタイプの X 線顕微手法
- STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy)
ゾーンプレートなどの光学素子により X 線を試料に集光し、試料を走査し、透過した X 線強度を検出して像を得るポイントプローブタイプの X 線顕微手法