

2012A1628

BL27SU

S K-edge における XAFS 測定の検討 Feasibility Study of S 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未だ解明されていない。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 XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) 法に着目し、実験方法の検討を行った。

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。このように、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未だ解明されていない。その為、ゴムの強度や機械疲労特性などを向上させるには、硫黄架橋構造を詳細に調べることが重要となる。

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、間接的な架橋構造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^[1-3]。しかし、S K-edge XAFS 法を用いて硫黄架橋構造を詳細に解析するためには、エネルギー分解能と X 線強度を向上させる必要があった。そこで、我々は SPRING-8 BL27SU のアンジュレータ光源を利用し、既存の回折格子を用いた分光器から結晶分光器に変更し S K-edge XAFS 検討を行っている。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。その結果、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分かった。SDD 検出器を用いた蛍光法の場合、十分な蛍光 X 線強度を得ることはできるが、XAFS スペクトルが歪む問題や十分な S/N 比が得られないなどの問題があった。原因を調査したところ、以下の問題が明らかとなった。

- ① 入射 X 線強度 (I_0) 測定に用いていたフォトダイオード検出器と SDD 検出器の X 線感度におけるエネルギー依存性が異なる。
 - ② フォトダイオード検出器の強度揺らぎが大きく XAFS スペクトルの S/N 比が悪くなる。
- 今回、入射 X 線強度 (I_0) 測定について検討することを目的とし実験を行った。

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。試料は入射光に対して 45°傾けた配置とした。試料からの蛍光 X 線強度 (I_1) は SDD 検出器を用い、入射 X 線強度 (I_0) 測定に下記の方法を用いて検討を行った。

- 方法① 試料上流のミラードレイン電流を測定する。
- 方法② チャンバー内の試料上流側に設置した金属薄膜 (Sn : 厚み数 100 nm) のドレイン電流を測定する。
- 方法③ 試料位置に設置した Al 板の蛍光 X 線強度を SDD 検出器を用いて測定する。

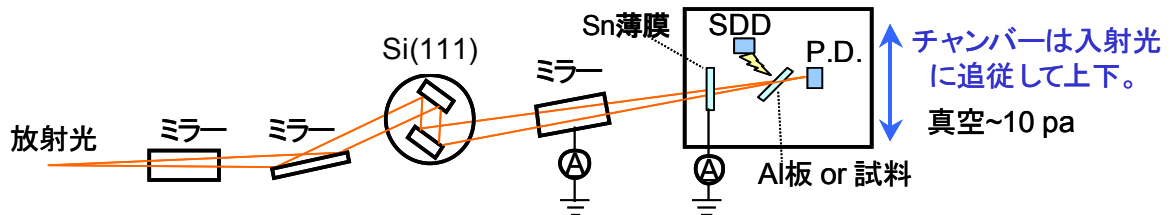


図 1. 各検出器を用いた場合の測定システム概略図

結果および考察：

方法①、②は、入射 X 線強度 (I_0) と蛍光 X 線強度 (I_1) が同時に計測することができるという利点がある。 I_0 と I_1 は同時計測するべきだと考えられるため、まず方法①、方法②について検討を行った。検討の結果、方法①のミラードレイン電流測定については、このエネルギー領域で十分な電流量を得ることができなかった。これは、S K-edge はイオン化断面積が小さいことに起因していると考えられた。

次に、方法②の金属薄膜のドレイン電流測定について検討を行った。その際、S K-edge 付近において吸収を持たない Sn を選択し、入射光が十分透過する厚み数 100 nm 程度の薄膜を使用した。その結果、流れる電流が小さく、使用できない事が分かった。原因は、厚みが薄く X 線吸収量が少ないためと考えられた。そこで、Sn 薄膜を 3 枚セットして測定を行った。その結果、測定時間と共に電流量が減少する現象が見られた。原因を調査するために、Sn 薄膜を取り出して観察したところ、X 線ダメージにより薄膜が壊れて電流が時間と共に流れなくなったと考えられた。

そこで、SDD を用いた方法③を検討した。この方法は、入射 X 線強度 (I_0) と蛍光 X 線強度 (I_1) の同時計測はできないが、検出器における X 線感度のエネルギー依存性が同じになるというメリットがある。そこで I_0 測定を、清浄な Al 板を用いた部分蛍光 X 線測

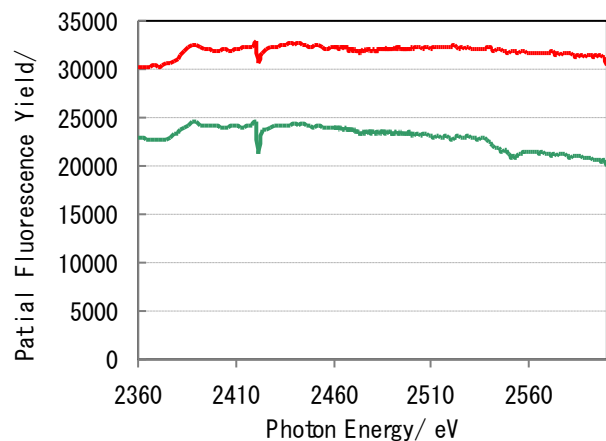


図 2. SDD 検出器で測定した入射光強度。
(赤線：マシンタイム開始時に測定、
緑線：10 時間経過時に測定)

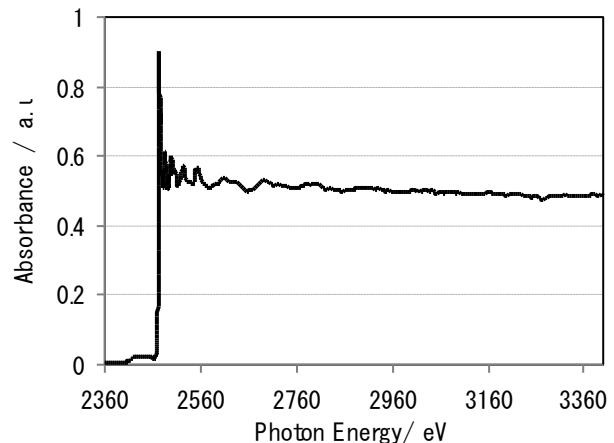


図 3. 硫化亜鉛の S K-edge における XAFS スペクトル

定することによって行い、試料とは別々に測定を行った。

その結果、入射 X 線強度 (I_0) と試料からの蛍光 X 線強度 (I_1) の測定間隔が比較的短時間の場合、スペクトルに大きな問題はなかった。しかし、測定間隔が長い場合、図 2 に示すように、光学系のドリフトに起因する入射 X 線強度 (I_0) の変化が見られた。

以上の結果を踏まえ、試料からの蛍光 X 線強度 (I_1) 測定を実施した直後に、 I_0 として Al 板の蛍光 X 線強度の測定を行い、できるだけ光学系のドリフトが少ない状態で S K-edge XAFS 測定を行った。試料は、硫化亜鉛を窒化ホウ素で 1% 程度に希釈し、厚み 0.1 mm 程度のものを使用した。また、試料は液体窒素で 77 K に冷却した。その結果を図 3 に示す。図からわかるように正常なスペクトルが得られていると思われるが、図 2 のように測定する時間によって I_0 の形状が異なるため、より精度の高いデータを得るためには、 I_0 と I_1 の同時計測が必須だと考えられる。

今後の課題：

今回、入射 X 線強度 (I_0) の測定を種々検討したが、課題が残る結果となった。今後、検出器感度のエネルギー依存性や効率性を検討し、最適な検出方法を検討する予定である。

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).

© JASRI

(Received: November 16, 2012; Accepted: November 1, 2013; Published: December 10, 2013)