<総説>

(受理:平成25年6月26日)

走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) のポリマー材料への応用
Application of Scanning Transmission X-ray
Microscopy on Polymer Materials菊間 淳*
Jun KIKUMA

1. はじめに

ポリマーブレンドやナノコンポジット材料の開発において、その相分離やドメイン構造の界面を正しく観察することは極めて重要である。これら界面を観察するため、古くから使われている手法として、断面の電子顕微鏡観察があげられる。電子顕微鏡には、走査型 (SEM)、透過型 (TEM) があることは言うまでもないが、近年では、走査型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy) が普及し、高い空間分解能と元素分析能力により、さまざまな材料に適用されている。

STEM は、細く絞った電子線を薄片化した試料上でスキャンしながら、透過信号を検出する分析手法であるが、この STEM の“E” (電子線) のところを“X” (X 線) に変えたものが、本稿で紹介する、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM: Scanning Transmission X-ray Microscopy) である。STXM (“スティクセム”, “スティクサム” などと呼ばれる。) においても STEM と同様に微細なビーム (STXM の場合は X 線ビーム) が必須であることから、X 線の光源としては通常、放射光が用いられる。

STXM は 1990 年代初頭に米国で実用化され¹⁾、その後、韓国、スイス、ドイツ、カナダ、英国など、世界各国の放射光施設で専用のビームラインが建設されている。これらの国々に比べて日本では導入が遅れていたが、国内でも、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory や分子科学研究所の UVSOR-II など、複数の施設で設置され^{2,3)}、UVSOR-II では、一般ユーザー向けに公開が始まっている。

STXM の特徴については次項で詳しく述べるが、電子線との比較という観点では次の 2 つがメリットとして挙げられる。

(1) 電子線に比べて試料に及ぼすダメージが少ない。

(2) 化学結合状態に関する情報がより詳細に得られる。
上記 2 つの特徴は、本稿で述べるポリマー材料を対象とする場合は極めて重要である。実際、STXM の適用事例としてはポリマーや生物系試料など、有機材料系のものが多く、ポリマーの相分離やドメイン構造⁴⁻⁶⁾、繊維材料⁷⁻⁹⁾、有機半導体¹⁰⁾、生物系試料などにおいて様々な研究成果が報告されている。また、真空を必要としないため、試料を水中に置いた状態での測定も可能であり、水中におけるミクロゲルや微生物の観察などにも用いられている^{11,12)}。

ここでは、STXM のいくつかの事例を紹介するとともに、これらを通じて接着/剥離現象解明のツールとしての STXM のポテンシャルについても述べてみたい。

2. STXM の原理と特徴

2.1 概要

STXM は、集光した X 線ビームを薄片化したサンプル上でスキャンしながら、透過信号を検出する手法である。

菊間 淳

略歴: 1989年 東京工業大学 応用物理学専攻修士。旭化成(株)入社。

1993年~1995年 米国ウィスコンシン大学および Advanced Light Source にて放射光を用いた高分子材料の解析技術開発に従事。

1998年 理学博士

専門分野: 高分子表面解析
趣味: バドミントン, 旅行

* 旭化成(株) 基盤技術研究所

静岡県富士市鮫島 2-1 〒416-8501

Analysis and Simulation Center, Asahi-KASEI Corporation
2-1 Samejima, Fuji, Shizuoka, 416-8501 Japan

図1 STXM の概念図

図2 STXM におけるマッピングからのスペクトル抽出の概念図

図1にその概念図を示す。ここで言う「透過信号」とは通常、透過光強度を指す。すなわち、X線の波長を固定してサンプル上のある範囲で空間的にX線ビームをスキャンすれば、その波長でのX線透過像が得られる。(透過光強度と入射光強度との比をとれば、容易に吸収強度のマッピング像に変換することも可能である。)一方、X線ビームをサンプル上の1点に固定して入射X線の波長をスキャンすれば、その場所でのX線吸収スペクトルを得ることができる。

さらに、これらの両方をスキャンすれば、各ピクセルごとに吸収スペクトルが得られることになる。このピクセルごとの吸収スペクトルを解析することにより、微小部における化学状態の詳細情報を引き出すことができる。図2にその概念図を示した。

2.2 空間分解能

STXMでは、X線の集光にはゾーンプレートが用いられる(図1)。ゾーンプレートは窒化シリコンなどの基材上にNiやGeなどの金属が同心円状にパターンニングされた光学素子であり、パターン間の回折現象を利用してX線を集光する。このゾーンプレートの性能(パターンの精密さ)が集光ビームの径、すなわち、STXMの空間分解能を決めることになる。現状、空間分解能は25~35nm程度が得られている。

空間分解能だけを見れば、電子線をプローブとする

STEMと比べて1桁程度劣るものであるが、次項で述べる「分光分析法としての情報量」が電子線に比べて格段に高いので、ここにSTXMの存在価値があるといえる。

2.3 吸収スペクトル (NEXAFS: Near Edge X-ray Absorption Fine Structure)

STXMでは光源に放射光を用いるので、入射X線の光子エネルギー(波長)を容易に変化させることができる[※]。試料を構成する元素の内殻電子(ポリマーであれば、Cの1s電子など)のイオン化エネルギーの近傍で入射X線の光子エネルギーをスキャンすれば、あるしきい値以上でX線の吸収がステップ状に増大する。このしきい値がいわゆる「吸収端」である(たとえば、「CのK殻吸収端」と呼ぶ)。さらに、この吸収端の近傍でのX線の吸収強度を詳細にみると、着目元素の化学結合状態に応じて、吸収スペクトルに微細構造が現れる。このスペクトルを「X線吸収端近傍微細構造 (NEXAFS)」という。NEXAFSスペクトルの概念図を図3に示す。

また、いくつかの代表的なポリマーのC-K殻吸収端近傍のスペクトルを図4に示す¹³⁾。C1s→非占有準位(バンド)の励起に相当するエネルギーで吸収ピークが観測されており、ポリマーの種類によって、それぞれ異なる吸収スペクトルを示すことがわかる。

STXMでは、このNEXAFSスペクトルが化学状態の違いによって変化することを利用して、微小部での化学状態を解明する手段として用いられるのである。

図3 ポリマーのNEXAFSスペクトルの概念図

※光子(photon)エネルギーEと波長λとの間には、 $E=hc/\lambda$ (h:プランク定数, c:光速)の関係があり、X線吸収分光の分野ではX線のエネルギーをλではなく、Eで記述することが多い。本稿でも、これ以降、X線のエネルギーの表記には、波長ではなく photon energy (eV) を用いる。

図4 ポリマーのNEXAFSスペクトルの例¹³⁾

a) ポリスチレン, b) ポリメチルメタクリレート,
c) ポリエチレンオキシド, d) ポリビニルアルコール

2.4 測定雰囲気

STXMではサンプルを真空中に置く必要はない。X線は、大気圧下でも数mmの距離であれば雰囲気ガスによる吸収を比較的少なく抑えることができるからである。もちろんこれは、X線の光子エネルギー（以降、photon energyと表記）や雰囲気ガスの種類によって異なる。多くのSTXMが用いられている超軟X線のphoton energy領域では、吸収の少ないHeガスに置換するなどの方法が用いられる。いずれにしても、試料を真空中に置かなくてよいというのは大きなメリットである。また、数 μm の厚さであれば、水も透過することができるので、試料を濡れた状態に保持したまま測定をすることも可能である。

3. ポリマー分野でのSTXM活用例

3.1 アクリル系難燃繊維の化学状態解析⁸⁾

ポリアクリロニトリル（PAN）繊維を適度な温度で焼成することにより、柔軟性と難燃性を兼ね備えた難燃繊維を作ることができる。焼成途中段階での繊維断面を観察すると、コア/シェル構造を有することがわかっている。コア部とシェル部で化学状態にどのような違いがあるのかをSTXMを用いて調べた。

焼成前のPAN繊維、焼成初期、焼成終期の繊維を、各々樹脂に包埋し、厚さ約100nmの切片にしてSTXM測定を行った。

図5に各試料中央部（コア）におけるC-K殻吸収端のNEXAFSスペクトルを示す。C $\equiv$ N基由来のピークとC=C基由来のピークに着目すると、焼成が進むにつれてニトリル基が減少し、代わってC=Cが増大する傾向があることがわかる。このことは、ニトリル基が-C=N-構造となり、さらに環化が進んでグラファイトライクな構造が生じる、という従来の焼成メカニズムを支持するものである。

図5 アクリル繊維断面中央部におけるC-K殻NEXAFSスペクトル

図6 焼成初期、焼成終期段階の繊維断面におけるC-K殻NEXAFSスペクトル

図7 焼成終期段階の繊維断面におけるC-K殻NEXAFSスペクトル

図 6 には焼成初期および終期のコア部とシェル部のスペクトルを示す。どちらのサンプルにおいても、コア部ではニトリル基の量が少ないことがわかる。ニトリル基のピークに photon energy を固定して STXM 像を測定し、吸収強度のマッピングに変換したものが図 7 である。図 7 から、コア/シェル構造がニトリル基の存在量の違い（焼成進度の違い）を反映したものであることが明らかになった。コア部の方が焼成が早く進むという予想外の結果であったが、後に表面とバルクの IR 分析の比較により結果の正しさが確認されている⁸⁾。

3.2 中空糸膜における親水性ポリマーの分布解析

ポリスルホン (PSF) とポリビニルピロリドン (PVP) からなる中空糸多孔膜の断面において各成分の分布を調べた。

図 8 $h\nu = 285.4$ eV における吸収強度マッピング

図 9 a) 各成分の NEXAFS スペクトル
エポキシ樹脂、PSF はマッピングデータより抽出。
PVP は別途測定したもの。
b) 成分別マッピング (赤: epoxy, 緑: PSF, 青: PVP)

空孔部をエポキシ樹脂で埋めた後、切片を作製した試料について、283 eV から 296 eV まで 0.2 eV の photon energy 間隔で STXM 像を取得し、各ピクセルの C-K 殻吸収端のスペクトルデータセットを得た。

図 8 に photon energy 285.4 eV (C=C) で得られた吸収強度マッピングを示す。この photon energy では PSF の吸収強度が強く（図では明るく）観測され、マトリックスであるエポキシ樹脂とのコントラストが明確に観測されている。PSF およびエポキシ樹脂と思われるエリア（PSF: 緑, エポキシ: 茶）におけるスペクトルを各々抽出し、図 9 (a) に示した。PVP が単独に存在するエリアは明確に観測されなかったため、別途測定した PVP の吸収スペクトルと合わせて、図 9 (a) に示す。

各ピクセルにおけるスペクトルを、構成成分の純スペクトルの線形結合と考えて解析を行うことにより、各成分のマッピングを得た（図 9 (b)）。その結果、エポキシ樹脂と PSF の界面（すなわち、PSF の表面）に PVP が偏在していることが示された。

3.3 ポリプロピレン/クレイ/エラストマー

ナノコンポジットにおける分散状態と界面構造¹⁴⁾

有機/無機コンポジット材料においては、各ポリマー成分やフィラーの分散性を向上させるため、各成分に表面処理を施したり、相溶化剤が添加される。Hitchcock らの研究グループは、ポリプロピレン (PP), 20A-モンモリロナイト (有機物で改質したもの), スチレン-エチレンブチレン-スチレンブロックコポリマー (SEBS) の 3 元系コンポジットに相溶化剤として、無水マレイン酸グラフト

PP またはプラズマ処理 PP を添加した系において、各成分の偏析挙動や分散状態を調べた。

図 10 に各成分の C-K 殻 NEXAFS スペクトルを示す。スペクトルは各々の成分ごとに特徴的なピークを示しており、ナノ領域で識別が可能であることが期待される。ここで、20A-モンモリロナイトの C-K 殻における吸収は、改質に用いられた有機物によるものである。

図 11 に、2 種のコンポジットの成分別マッピングを示す。図 11 (a) は、相溶化剤として、無水マレイン酸グラフト PP を 5wt.% 添加したもの、図 11 (b) は、15wt.% 添

加したものである。どちらの系においても、PP マトリックス中に SEBS がドメインを形成して存在し、モンモリロナイトは SEBS ドメインの界面に偏析していることがわかる。相溶化剤の量が多い図 11 (b) では、SEBS のドメインサイズが小さくなり、モンモリロナイトの界面偏析量も少なくなっている。これは、相溶化剤としてのマレイン酸グラフト PP がモンモリロナイトにインターカレートして、PP マトリックス中に微分散しているためと考えられる。

このように、複雑な多元系における分散状態や偏析状態を把握することにより、物性の改良につなげることができると考えられる。

4. おわりに

以上、走査型透過 X 線顕微鏡 (STXM) のポリマー分野への適用について述べてきた。今回紹介した事例や文献は、接着現象を直接研究したものではないが、異種界面における特定成分の偏析などはすでに多くの実例がある。また、データ解析技術の進歩により、定量的な議論が可能になってきていることから、接着界面における相互拡散などについても今後、有効な知見が得られるものと期待される。さらに、本稿では説明を割愛したが、X 線の偏光を利用して官能基の配向に関する情報を得ることも可能である^{7, 10)}。

これまで、海外の放射光施設でしか利用できなかった STXM であるが、国内の放射光施設で相次いで稼働するのを機に、微小部の化学状態の研究手段として身近なものになってくれることを期待したい。

文 献

- 1) H. Ade, X. Zhang, S. Cameron, C. Costello, J. Kirz and S. Williams, *Science*, **258**, 972 (1992).
- 2) 小野寛太, PF 研究会「顕微分光研究の新展開」講演予稿集 (2012).

図 10 各成分の C K 殻 NEXAFS スペクトル¹⁴⁾

a) 20A-モンモリロナイト, b) SEBS ブロックコポリマー, c) ポリプロピレンおよび変性 PP 相溶化剤 (Z. Martin et. al., *Macromolecules*, **44**, 2179 (2011) より許可を得て転載。Copyright (2011) American Chemical Society.)

図 11 各成分別のカラーマッピング¹⁴⁾

(緑: PP, 青: SEBS, 赤: 20A モンモリロナイト)
a) 変性 PP 相溶化剤 5 wt.% 添加, b) 15 wt.% 添加,
(Z. Martin et. al., *Macromolecules*, **44**, 2179 (2011) より許可を得て転載。
Copyright (2011) American Chemical Society.)

- 3) 大東琢治, PF 研究会「顕微分光研究の新展開」講演予稿集 (2012).
- 4) E. G. Rightor, S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, H. Ade, A. P. Smith, G. E. Mitchell, R. D. Priester, A. Aneja, G. Appel, G. Wilkes and W. E. Lidy, *Macromolecules*, **35**, 5873 (2002).
- 5) A. P. Hitchcock, C. Morin, Y. M. Heng, R. M. Cornelius and J. L. Brash, *J. Biomater. Sci. Polymer Edn.*, **13**, 919 (2002).
- 6) N. Iwata, K. Tani, A. Watada, H. Ikeura-Sekiguchi, T. Araki and A. P. Hitchcock, *Micron*, **37**, 290 (2006).
- 7) H. Ade and B. Hsiao, *Science*, **262**, 1427 (1993).
- 8) J. Kikuma, T. Warwick, H.-J. Shin, J. Zhang and B. P. Tonner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **94**, 271 (1998).
- 9) M. E. Rousseau, D. Hernandez-Cruz, M. M. West, A. P. Hitchcock and M. Pezolet, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 3897 (2007).
- 10) B. Brauer, A. Virkar, S. C. B. Mannsfeld, D. P. Bernstein, R. Kukreja, K. W. Chou, T. Tyliczszak, Z. Bao and Y. Acremann, *Chem. Mater.*, **22**, 3693 (2010).
- 11) S. Fujii, S. P. Armes, T. Araki and H. Ade, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16808 (2005).
- 12) T. H. Yoon, S. B. Johnson, K. Benzerara, C. S. Doye, T. Tyliczszak, D. K. Shuh and G. E. Brown, Jr., *Langmuir*, **20**, 10361 (2004).
- 13) J. Kikuma and B. P. Tonner, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **82**, 53 (1996).
- 14) Z. Martin, I. Jimenez, M. A. Gomez-Fatou, M. West and A. P. Hitchcock, *Macromolecules*, **44**, 2179 (2011).