

(様式第 5 号)

有機薄膜の光損傷の XAS 観察

XAS observation of optical damage in organic thin films

高橋 修(1), 山村 涼介(1), 小林 英一(2)

Osamu Takahashi(1), Ryosuke Yamamura(1), Eiichi Kobayashi(2)

(1) 広島大学大学院理学研究科化学専攻 (2) SAGA-LS

(1)Department of Chemistry, Graduate School of Science, Hiroshima University,
(2)SAGA-LS

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

LED 光源による光損傷されたポリイミド薄膜の光照射劣化メカニズムを解明するため、電子収量法、蛍光収量法により炭素端の NEXAFS 観察を行った。チャージアップを避けるようサンプルを設置することで膜厚 12.5 μm の試料において良質な電子収量スペクトルを得ることに成功した。

(English)

To elucidate mechanism by photo radiation, Near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectra of polyimide film damaged by LED light have been measured at C K-edge. By installing a sample very carefully to avoid charge-up phenomena, good total electron yield (TEY) spectra were obtained for the sample thickness of 12.5 μm .

2. 背景と目的

昨今の材料開発は分子レベルにおける制御が求められている。材料の様々な外場による損傷の分子レベルによる変化を観測することは材料の耐久性を考慮する上で重要な知見を与える。

我々は特にポリイミドの光損傷に着目した。ポリイミド（カプトン）は繰り返し単位にイミド結合を有する高分子の総称であり、イミド結合を介して共役結合を持つために、剛直で強固な分子構造を持つうえ、イミド結合が強い分子間力を持つために高い耐熱性、機械特性を有し、化学的に安定である。このような特性の応用例として、2010 年に宇宙航空研究開発機構が打ち上げた小型ソーラー電力セイル実証機である IKAROS の太陽帆として採用されている。

ポリイミドの光損傷に対する研究報告は濱田らによる国内学会[1]があるのみで、欧文誌による報告例はない。また膜厚 100 nm 程度のポリイミド薄膜の NEXAFS 測定は、Tanaka ら[2]、Sakai ら[3]、Sedlmair ら[4]によって報告されている。本研究では先行研究より実材料の利用条件に近い条件を目指し、光源には LED 光源を用いて光損傷を与えたポリイミド膜を作成し、電子収量法、蛍光収量法による X 線吸収分光（XAS）測定を行うことで表面の劣化を観察した。今回は測定期間が 1 日と短い

ため、ポリイミド膜の NEXAFS 測定可能性を確認すること、膜厚依存性を調べることを目的とした。またここで得られた知見は、次のステップである第一原理計算のモデル構築に有用である。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料はポリイミド膜として、12.5, 75 μm のものを使用した。ポリイミド膜に光損傷を与えるため、光源として HAYASHI 製の LED 光源を用い、フィルムに直接光を照射した。光照射は、1, 2, 3, 10 日連続で行った。それぞれの試料はあらかじめ実験室において顕微鏡観察、IR 測定を行い、試料損傷があることは確認した。

NEXAFS 測定は BL12 に設置されている XPS/NEXAFS 装置を用い、炭素、窒素、酸素の K 端の全電子収量法と全蛍光収量法によって室温で行った。試料はカーボンテープで固定した。測定範囲は C K 端スペクトルはおよそ 280~340 eV、N K 端スペクトルおよそ 380-440 eV、O K 端スペクトルおよそ 525-580 eV を 0.1 eV~1 eV 間隔で測定した。

4. 実験結果と考察

図 1 に今回測定した polyimide の C K 端における全電子収量法 (TEY)、全蛍光収量法 (TFY) における NEXAFS スペクトルを示す。先行研究として、薄膜 (100nm 以下) の NEXAFS スペクトルがすでに報告されている [2,3]。図 1 のようなきれいなスペクトルが得られるのはチャージアップを防ぐため緻密なセッティングを行ったためである。これより膜厚の大きな試料に対して測定を行ったが、チャージアップのためきれいなスペクトルを得ることができなかった。また、同様に酸素端における測定にも成功した。今回測定時間が 1 日しかなかったため、用意した試料全てを測定することができず、光劣化させた試料として 240 時間光照射したものを選り、同様に NEXAFS 測定を行ったところ、きれいなスペクトルを得ることができた。

また当初懸念されていた軟 X 線による試料損傷について検討した。放射光測定後、同じ試料の IR 測定を行ったところ、放射光測定前のスペクトルと同様のスペクトルが得られた。つまり polyimide では軟 X 線による試料損傷はほとんどないことを確認した。

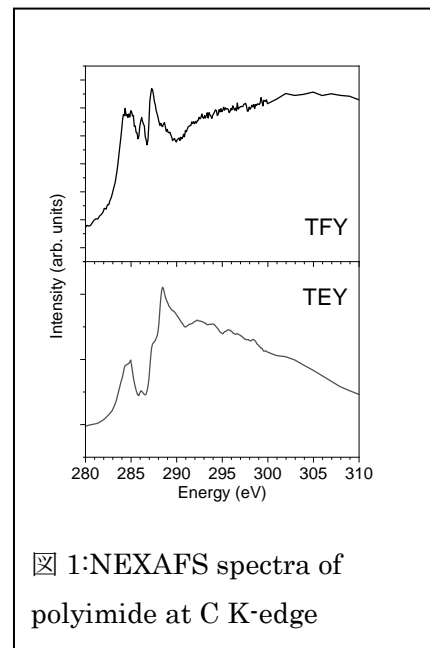


図 1: NEXAFS spectra of polyimide at C K-edge

5. 今後の課題

今回の測定により、実材料である膜厚 12.5 μm のポリイミド薄膜の C K 端における NEXAFS 測定が可能であることがわかった。また、光損傷を与えるための光源に可視光 LED ランプを用いた。表面の NEXAFS はバルクと異なるスペクトルが得られ、可視光光源によっても光損傷はおこっていることがわかった。また光照射時間、光量を精度よく制御することにより光損傷試料作製の精緻化を行う。この度の試料のような実材料に近い試料による NEXAFS 測定には、チャージアップによるスペクトルのゆがみを避ける細かいノウハウが必須であり、サポートがなければトライアル利用という短い測定時間では成功しなかった。今後、ポリイミドの光損傷メカニズムの解明を目指す。

6. 参考文献

- [1] 濱田ら, 第 13 回宇宙科学シンポジウム, 宇宙科学研究所(2013).
- [2] T. Tanaka et al, Anal. Sci., **17**, i1077 (2001).
- [3] T. Sakai et al, J. Phys. Chem. B, **105**, 9191 (2001).
- [4] J. Sedlmair et al, J. Soils Sediments, **12**, 24 (2012).

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] O. Takahashi et al, AIP Advances **8**, 025107 (2018).
- [2] N. Nishida et al, Chem. Phys. Lett. **649**, 156 (2016).
- [3] N. Nishida et al, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220** (Supplement C), 96 (2017).

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

NEXAFS, ポリイミド, 光損傷

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2021 年 3 月）