

(様式第5号)

## 有機薄膜の光損傷の XAS による観察

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) 広島大学大学院先進理工系科学研究科 (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7.5 $\mu\text{m}$ 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 and O 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 7.5  $\mu\text{m}$ .

### 2. 背景と目的

昨今の材料開発は分子レベルにおける種々の外場制御が求められている。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。特に電子状態変化を直接観測できるXAS法はこうした変化を調べる最適の手法の1つである。

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。

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。昨年トライアル利用で1日XAS

測定を行った。そのときの経験を活かし、膜厚はチャージアップによるスペクトルのゆがみを避けるため、前回用いたサンプルよりさらに薄い7.5  $\mu\text{m}$  のものを用いることにした。

### 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、7.5  $\mu\text{m}$  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, 4, 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0.1eV~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]。前回のトライアル利用の時と比べ、露光時間を各ステップで2秒から10秒へ5倍に延ばしたため、S/Nが格段に向上した。縦線を示したピークが特徴的なピークである。現在帰属を検討中である。また酸素端も同様にきれいなスペクトルを観測することができた。しかしN端は蛍光収量が低く、十分な精度のスペクトルが得られていない。S/Nをあげるためのさらなる努力が必要である。

研究室における IR 測定でも確認していたが、ダメージを与えていないサンプルと24hのもの間にはあまり差はないが、48h以上光照射したものは特にTEYの285eV付近のスペクトル形状に顕著な違いが見られる。光照射初期に主鎖の切断によりラジカルが生成し、その後空気中の酸素もしくは水と反応しているのではないかと推察している。

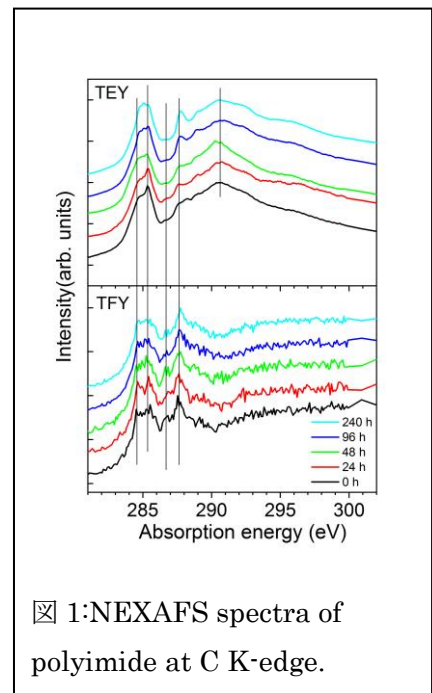


図1: NEXAFS spectra of polyimide at C K-edge.

### 5. 今後の課題

今回は、先のトライアル利用時のものよりさらに薄い膜厚7.5  $\mu\text{m}$  のポリイミド薄膜を用い、NEXAFS測定を行った。C K端, O K端では良質なスペクトルを得ることに成功したが、N K端ではいまだ十分な精度のスペクトルを得るにはいたらなかった。露光時間をさらに延ばすなどの努力が必要である。光照射時間の増加に伴い、スペクトル形状変化から光分解メカニズムを推察した。ここでおきているのは主鎖のC-N結合切断であるため、考察を確固たるものにするためには高精度のN K端のスペクトルは必須である。今後、さらなる高精度のNEXAFS測定を行い、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： 2022 年 3 月）