

(様式第5号)

有機薄膜の光損傷の XAS によるその場観察

XAS in-situ observation of optical damage in organic thin films

高橋 修(1), 大西 拓馬(1), 小林 英一(2)
Osamu Takahashi(1), Takuma Ohnishi(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光源により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、直接光劣化させながら電子収量法、蛍光収量法により炭素、酸素端の NEXAFS 観察を行った。285.5eV のピークは光照射時間の増加に依存してピーク強度が減少しており、膜が劣化している様子が確認できた。

(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. A peak at 285.5 eV was decreased depending on radiation time, suggesting that film damage can be observed directly.

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分子レベルで直接観測できる XAS 法はこうした変化を調べる最適の手法の1つである。我々は特に実際に使用されている実材料の状態変化に特に興味を持っている。

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。昨年度までの研究では、市販のポリイミド膜を用い、あらかじめ光劣化させた試料の電子収量法、蛍光収量法による X 線吸収分光(XAS)測定を行った。これでは他の不定要因による損傷の効果をぬぐいきれず、考察が十分に行えなかった。SAGA-LSのBL-12ではマイクロチャンネル

プレートを用いた蛍光検出器を有している。この検出器は可視光に反応しないため、可視光を照射しながら軟 X 線による蛍光収量測定をリアルタイムで行うことができる。本研究では、真空チャンバーの外部から光を照射し、光損傷の様子を直接 XAS によって観察することを試みた。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

試料はチャージアップによる影響を避けるため、昨年度まで用いていた試料よりさらに薄い5 μm のものを使用した。光源としてHAYASHI製のLED光源を用い、凸レンズを用いて光を絞ることにより真空チャンバー外部からフィルムに直接光を照射した。光照射は、24 -- 48時間まで連続して行った。

NEXAFS測定はBL12に設置されているNEXAFS装置IIを用い、炭素、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、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) 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]。特徴的なピークはよく再現されている。また 285.5eV のピークは光照射時間の増加に依存してピーク強度が減少しており、膜が劣化している様子が確認できた。蛍光収量法による測定はサンプルからの蛍光が弱く、良質なスペクトルを得ることはできなかった。

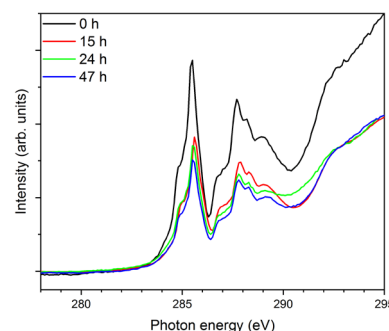


図 1: NEXAFS spectra of polyimide at C K-edge.

5. 今後の課題

膜厚 5 μm のポリイミド薄膜を用い、NEXAFS 測定を行った。今回の測定の課題は LED 光源をチャンバー外部から導入するまでにかかなり時間を有してしまい、実質 2 日分のデータしか取れなかったことである。前回までの経験により、薄膜劣化がシビアに観測されるのは 48 時間後であり、十分なデータがとれていない。また LED 光源からの光学系の設計を精密に行う必要がある。測定手法の最適化を行うことにより、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).

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, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **220** (Supplement C), 96 (2017).

[3] R. Yamamura et al, Chem. Phys. Lett., 738, 136895 (2020).

[4] R. Yamamura et al, J. Phys. Chem. B, in press.

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: 2023 年 3 月)