

ポリイミドにおける光電子放出係数と照射線量の関係

鈴木 鼓太郎* 三宅 弘晃 田中 康寛 (東京都市大学)
 奥村 哲平 川北 史朗 高橋 真人 古賀 清一 (宇宙航空研究開発機構)

Relationship between photoelectron emission yield of polyimide materials and electron beam irradiation dose

Kotaro Suzuki* Hiroaki Miyake Yasuhiro Tanaka (Tokyo City University)
 Teppei Okumura Shiro Kawakita Masato Takahashi Kiyokazu Koga (JAXA)

1. はじめに

現在、私たちの生活する上で欠かせない気象観測衛星、GPS衛星等の多くの宇宙機が運用されている。宇宙環境には高エネルギー荷電粒子等の放射線が存在し、宇宙機がこれらに曝されることで表面材料は帯電・放電し、宇宙機の運用異常へ陥る危険性がある。⁽¹⁾したがって、設計段階において電位解析を行い、帯電・放電を考慮した材料選定が求められる。我が国の衛星開発時における電位解析には、国産の衛星帯電解析ソフトウェア (Multi utility Spacecraft Charging Analysis Tool: MUSCAT) を用いて解析を行っている。この解析を実施するにあたり、衛星形状や表面材料の光電子放出係数、二次電子放出係数、体積抵抗率といった帯電に関する物性値が必要となる。本研究グループでは光電子放出係数に着目して研究を行っている。

これまで、本研究グループでは光電子放出係数測定が実施されてきたが、その測定の多くは BOL (Beginning Of Life) 時の材料を対象としていた。しかし、宇宙機の運用開始直後から EOL (End Of Life) 時にかけて常に宇宙環境に曝されることで、表面材料の光電子放出特性が変化する可能性が考えられる。宇宙機の更なる長期運用を図る為に、BOL 時から宇宙環境中で時間経過した材料の帯電特性を考慮した解析が必要である。そこで、宇宙環境で時間経過後(電子線照射後)の試料の光

電子放出電流測定も行ってきた。その際、電子線照射空間と測定空間が同一空間となっていた。同一空間であると、電子線照射直後の測定できず、及び電子線照射時に発生したコンタミネーションが測定時の S/N 比に影響を与える恐れがあった。そこで上記の問題を解決するために、新しい測定システムを構築した。そこで今回、Kapton[®]-100H と Upilex[®]-25S に対し GEO (Geosynchronous Earth Orbit) 上で 1、3 年間運用した際に受ける電子の個数と同等線量の電子線を照射し、電子線照射試料の光電子放出電流測定を照射直後、経過時間後に行った。そして、光電子放出係数と照射線量との関係を検討したので以下に報告する。

2. 測定原理

光電子放出とは、材料に光子が照射した際に、材料内の電子が光子からエネルギーを吸収して高いエネルギー準位に励起し、表面のポテンシャル領域を超えて真空中に放出される現象のことである。放出する光電子のエネルギーを E_p [eV]、照射する光子のエネルギーを $h\nu$ [eV] (h はプランク定数 [$m^2 \cdot kg/s$]、 ν は光の振動数 [s^{-1}]、イオン化エネルギーを ϕ [eV] とすると、照射する光子のエネルギーと放出する光電子のエネルギーの関係式は(1)式で表せる。

$$E_p = h\nu - \phi \quad (1)$$

光電子放出係数は、別名量子効率である。量子

効率 η [N.D.]は、照射光の光子数 n_p [個]に対して放出する光電子数 n_e [個]の割合のことを示し、以下の式で表す。

$$\eta = \frac{n_e}{n_p} \quad (2)$$

3. 測定方法及び測定条件

図1に測定装置を示す。同図の上側が電子線照射空間、下側が測定空間となっており、照射空間と測定空間が分かれている。よって、測定の際に照射空間で発生するコンタミネーションが測定時に影響を与える可能性が無くなり、電子線照射後の測定装置の冷却時間も不要になった。また本測定装置は電子線照射後、真空下で試料台をチャンパー間の移動することができるため、大気開放することなく光電子放出電流測定を行うことが可能である。本装置を用いてポリイミド試料(PI)に対して、GEO軌道で1年間運用した際に宇宙機に照射される電子の量を 10^{15} 個/cm²として、加速電圧 50 keV、電流密度 89 nA/cm²で 30, 90 min 間 (GEO軌道 1, 3年分の電子数に相当)を行った。光電子放出電流測定は、電子線照射 0.5 時間、12 時間、24 時間、36 時間後に行った。尚、測定は 10^{-5} Pa オーダーで実施した。試料に対し、波長 116.4 ~ 300.0 nm、パルス幅 30 ms の短波長光をフォトダイオード(P.D.)及び PI に照射し、光子数及び光電子数を測定し、量子効率を算出した。⁽²⁾

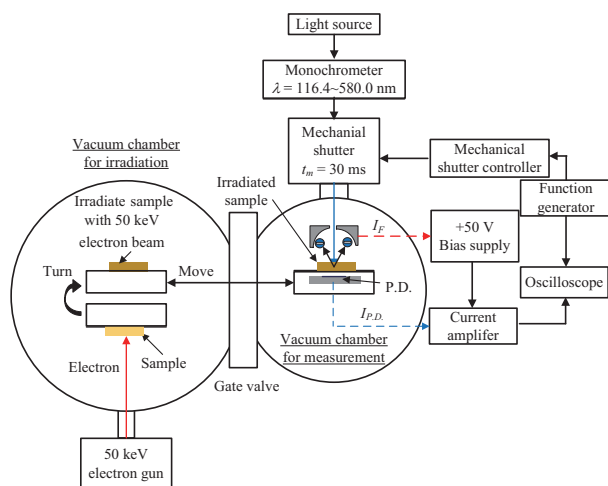


図1 測定システム

4. 測定結果

4.1 量子効率

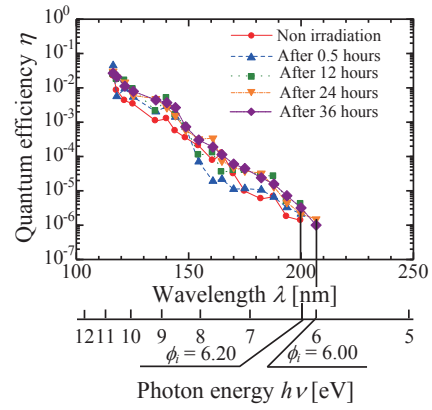
図2にKapton[®]-100H、図3にUpilex[®]-25Sの量子効率の算出結果を示す。それぞれ(a)が静止軌道1年分、(b)が3年分の電子線照射した結果である。両図の縦軸は量子効率 η 、横軸は波長 λ [nm]とエネルギー換算値 $h\nu$ [eV]を示している。また、参照のために未照射試料の結果を合わせて示している。図2(a)は未照射時と大きな変化は確認できないが、(b)は24時間後が未照射時、照射36時間後までの間で最も大きくなっていることが確認できた。図3(a)は図2(a)と比べると未照射時との差は大きく、(b)は照射24時間後に大きく増加していることが確認できる。測定限界波長に関して着目すると両試料ともに未照射試料が200 nmであったのに対して、図2(a)は同じ200 nm、同図(b)は210 nm、図3(a)は206.7 nm、同図(b)は213.8 nmであった。よって、試料毎、及び照射線量による差異が確認できた。

電子線照射後の経過時間における量子効率の変化量を図4、5に示す。図4がKapton[®]-100H、図5がUpilex[®]-25Sである。同図中の縦軸は M 、横軸は電子線照射後の経過時間 t [hour]を示している。尚、図中の結果は全測定波長における変化量の比較を容易にするため、量子効率の平均変化量 M を(3)式を用いて算出した結果を示している。

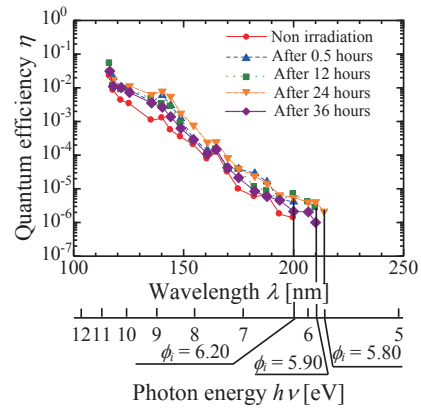
$$M = \frac{\sum_{i=1}^n |\log_{10}(\eta_i) - \log_{10}(\eta'_i)|}{n} \quad (3)$$

同式において、 n は測定点の数、 n_λ は各波長における未照射状態の量子効率、 n'_λ は各波長における電子線照射後の量子効率としている。尚、未照射と電子線照射試料では測定限界波長が異なるため、計算範囲は未照射試料の測定範囲を用いた。図4よりKapton[®]-100Hに1年分照射を行うと照射24時間後まではほぼ一定であるが、36時間後に減少している。3年分照射した際は、照射12時間後まではほぼ一定であるが、24時間後にかけて大きく増加し、その後36時間後にかけて大きく減少していることが分かる。図5よりUpilex[®]-25Sに1年分照射を行うと照射12時間後にかけて増

加し、その後ほぼ一定となっている。3年分照射の際は、照射0.5時間後が1年分照射よりも多く、12時間後にかけて減少、その後24時間後にかけて急激に増加し、36時間後にかけて急激に減少していることが分かる。以上のことから、試料毎に差はあるものの、照射線量に関わらず照射24時間後に量子効率の変化量が最大となっていることが確認できる。また、両試料ともに3年分照射の照射24時間後が急激に増加していた。量子効率の増加は、電子線照射によって試料が分子鎖切断されてラジカルが生成され、光電子の放出量が増加したことが考えられる。減少はこのラジカルが照射24時間後にかけて増加していき、その後消失(未照射状態に近づく)したと考えられる。また、照射線量を増加させると量子効率が増加しているが、これは照射線量が増加すると電子線照射した試料の分子鎖切断の量が増加し、これに伴って生成されるラジカルの量も増加しているためだと考えられる。

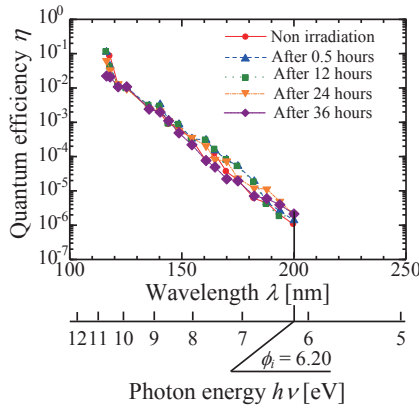


(a) 1年分照射

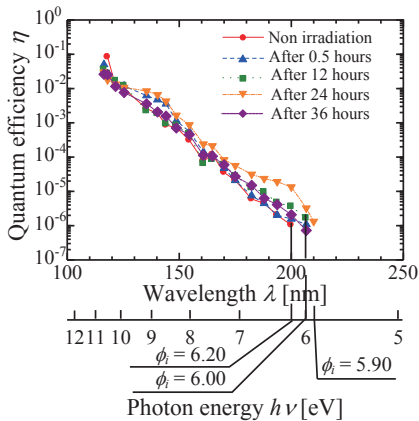


(b) 3年分照射

図2 Upilex[®]-25Sの量子効率



(a) 1年分照射



(b) 3年分照射

図2 Kapton[®]-100Hの量子効率

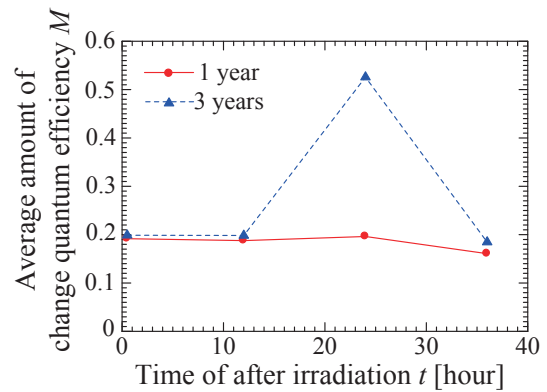


図3 Kapton[®]-100Hの量子効率平均変化量

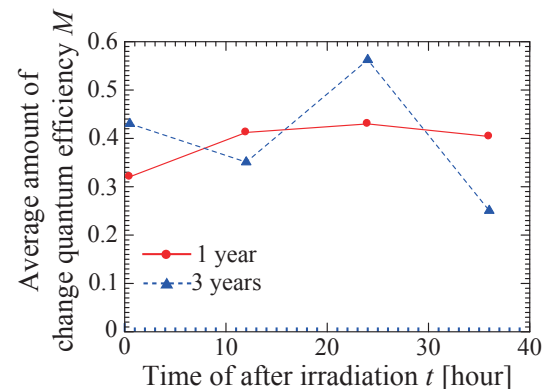


図4 Upilex[®]-25Sの量子効率平均変化量

4.2 イオン化エネルギー

図 2、3 の測定限界波長より、(1)式からイオン化エネルギー ϕ_i を算出することができるため、電子線照射後の緩和時間における ϕ_i の変化を図 6、7 に示す。図 6 が Kapton[®]-100H、図 7 が Upilex[®]-25S である。図 6 より、Kapton[®]-100H に 1 年分照射を行うとイオン化エネルギーが照射前と一定である。3 年分照射は照射 24 時間後にかけて減少していき、36 時間後に 0.1 eV 増加していることが分かる。図 7 より、Upilex[®]-25S に 1 年分照射を行うと照射 12 時間後まで一定であり、24 時間後にかけて 0.2 eV 減少している。3 年分照射は 24 時間後にかけて未照射状態から 0.4 eV 減少していき、36 時間後にかけて 0.1 eV 増加していることが確認できる。イオン化エネルギー ϕ_i が減少していることは、エネルギー準位において未照射状態の HOMO よりも新しい準位が真空準位に近い位置に形成されている。 ϕ_i が増加しているところは真空準位近くにできた新しい準位が消失し、未照射状態の HOMO に近づいていることが考えられる。

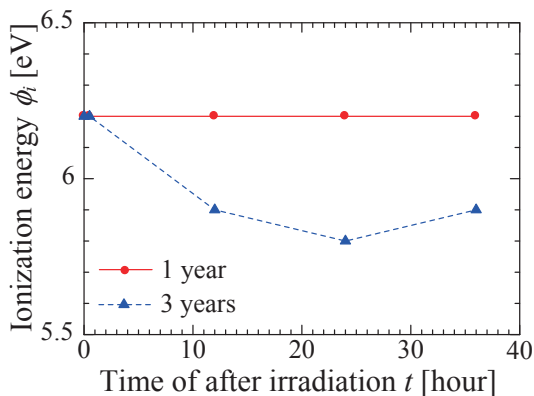


図 5 Kapton[®]-100H のイオン化エネルギー

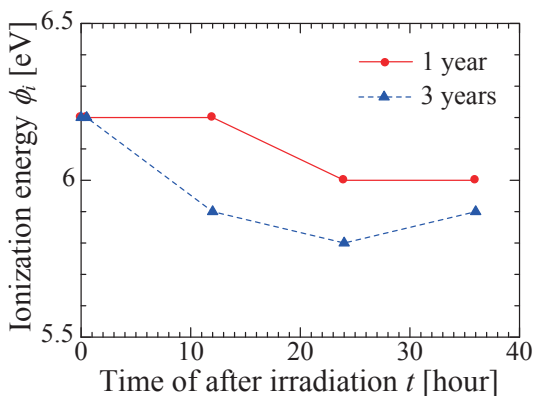


図 6 Upilex[®]-25S のイオン化エネルギー

4.3 量子効率とイオン化エネルギーの関係

4.1 及び 4.2 で述べたことをまとめる。電子線照射した試料は分子鎖切断を起こし、ラジカルが生成されたことによって量子効率が増加した。このラジカルの準位が HOMO-LUMO 間に生成されることによって、イオン化エネルギーが未照射試料に比べて小さくなる。また照射 24 時間後まで生成反応が起きているが、36 時間後は消失反応が起きているように観られる。実際にこのような変化が起きているかについては、照射後の緩和時間を長くし、測定を行い量子効率の挙動を観測することに加えて、エネルギーバンドギャップの測定を行い、確認する。また、照射線量によって分子鎖切断の量が変わり、ラジカルの生成量も変化することが考えられるので、照射線量を増やした状態での測定も今後実施する必要がある。

5. まとめ

今回、Kapton[®]-100H と Upilex[®]-25S を対象に GEO で 1、3 年使用した際に受ける電子数相当の電子線照射を行い、光電子放出電流測定を行った。

Kapton[®]-100H では 1 年分照射では、量子効率、イオン化エネルギーの変化量は少なかった。しかし、3 年分照射では照射 24 時間後に量子効率は増加し、36 時間後にかけて減少した。イオン化エネルギーは 24 時間後にかけて減少し、その後増加傾向を示した。

Upilex[®]-25S では 1 年分照射において、量子効率は照射 12 時間後からほぼ一定であった。イオン化エネルギーは照射 12 時間後までは一定であるが、24 時間後にかけて減少していた。3 年分照射では照射 12 時間後に量子効率が一旦減少し、24 時間後にかけて増加し、36 時間後にかけて約 6 割程度の減少が見られた。イオン化エネルギーは 24 時間後にかけて減少し、その後増加傾向を示した。

量子効率とイオン化エネルギーの結果から、電子線照射したことによって分子鎖切断が発生し、ラジカルを形成した。その準位は HOMO-LUMO 間形成され、照射 24 時間後にかけて形成し、その後減少していくのではないかと推測される。実

際に HOMO-LUMO 間にラジカルが形成されているかどうかは、エネルギーバンドギャップを計測することで確認できるため、今後その計測を吸光度測定で行っていく。

文 献

- (1) H. C. Koons et al: "The impact of the space environment on space systems", Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Technology Conference, Air Force Research Laboratory, AFRL-VS-TR-20001578, pp.7-11, (1998)
- (2) 野村和史 他,「光電子放出電流測定による宇宙機用絶縁材料の帯電物性の解析」, 第 10 回宇宙環境シンポジウム, pp.95-98