

電子線照射後のポリイミド材料の光電子放出係数の変化に関する検討

鈴木 鼓太郎* 小林 侑介 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)

The Consideration of The Change of Photoelectron Emission Yield in Polyimide Material after Electron Beam Irradiation

Kotaro Suzuki* Yusuke Kobayashi 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(Photoelectron Emission : PE)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、電子線等の荷電粒子によって表面材料の分子構造変化や、帯電するなど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ために、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 PE 測定を行う必要があり、装置の構築を行ってきた。その際、電子線照射後の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、電子線照射直後にモータが動作せず電子線照射直後の測定できず、また電子線照射時に発生したコンタミネーションが測定系にあるファラデーカップに付着してしまって測定時の 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、測定空間と照射空間を分離した測定系⁽²⁾で測定を実施した。そこで、ポリイミド材料に対し静止軌道(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 PE 測定を時間経過による差が生じるかを確認するために照射30分後、24時間後で実施した。また電子線照射後にカラーセンターが発生しており、吸光度の変化がどのように変化しているかを確認するために吸光度測定を照射24時間後に行った。PE測定、吸光度測定より、エネルギーバンドに変化が起きていると考えられるため、量子化学計算を実施し、試料の構造変化と光電子放出係数との関係を検討したので以下に報告する。

2. 測定原理⁽³⁾

2.1 光電子放出

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 [$\text{m}^2 \cdot \text{kg} / \text{s}$]、 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。

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

n_p はフォトダイオード(P.D.)への照射光を入射させた際に P.D. から出力される電流 $I_{p.d.}$ を測定し、(3)式を用いることで算出する。同式中の k は P.D. の量子効率(NIST の校正値)、 e は電気素量である。

$$n_p = \frac{I_{p.d.}}{e} \times \frac{1}{k} \quad (3)$$

n_e は(4)式に示すように、測定光を試料に照射した際に試料表面から放出される光電子を、ファラデーカップにより光電子電流 I_F として計測し、 I_F を e で除して求める。

$$n_e = \frac{I_F}{e} \quad (4)$$

2.2 吸光度測定

試料に短波長光を透過させた際、透過光は試料のエネルギーバンドギャップ ϕ_g [eV] に応じて吸収されるため、波長毎に入射光 I_0 [A] と透過光電流 I [A] との間に差が生じる。これらの比を(3)式のように用いることによって吸光度 A を算出することができる。

$$A = -\log_{10} \left| \frac{I}{I_0} \right| \quad (3)$$

吸収係数 α [m^{-1}] は以下のように示せる。

$$\alpha = \frac{A}{L} \ln 10 \quad (2)$$

この吸収係数からエネルギーバンドギャップ算出のための関係式(Tauc-Plot)を以下に示す。このとき k は材料毎の比例定数を示している。

$$(\alpha h\nu)^2 = k^2 (h\nu - \phi_g) \quad (3)$$

このプロットで示される変曲点における接線と x 軸との交点からエネルギーバンドギャップを算出できる。

3. 測定装置、試料及び測定条件

図1に測定装置の概略図を示す。同図より左側の電子線照射空間と右側の PE 測定空間がゲートバルブ(G.V.)に分離されており独立した真空排気系を有した構造となっている。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バ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 PE 測定を行うことが可能である。

測定側のチャンバーにはサンプルステージ、光電子収集用ファラデーカップ F_C が取り付けられる。光源には浜松ホトニクス社製重水素ランプ光源(DL)、ENERGETIQ 社製レーザー点灯方式のキセノンランプ光源(LDLS)を使用している。この2つの光源を組み合わせることにより、照射光は110-2100 nm の範囲で照射可能となっている。また、この照射光は McPherson 社製真空紫外分光器により 110-580 nm の単波長光に分光される。こ

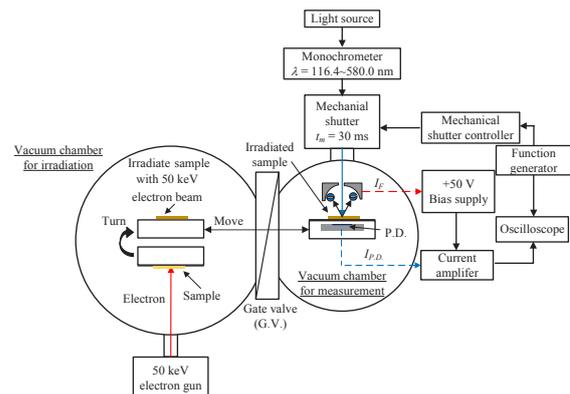


図1 測定システム

の分光は F_C の中心に設けられた照射口を通して試料に照射され、それにより試料から放出された光電子は+50Vを印加された F_C によって収集される。その際、 F_C 及びフォトダイオードの出力信号は KEITHLEY 社製のカレントアンプを通して電圧に変換・増幅させ、オシロスコープで観測している。なお、本測定では、機械式シャッターによって照射光を時間幅 30 ms のパルス状にすることで絶縁材料測定時に生じる帯電の影響を最小限にしている。

本研究では、試料としてポリイミド材料2種類 (PI1,PI2)を使用した。これらを 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、24 時間後(真空保持)に行った。吸光度測定においては試料台交換のために照射直後に大気圧下にて、吸光度測定用試料台への換装後、再び真空排気を行い照射 24 時間後に測定

を実施した。測定波長はPE測定の際では 116.4 nm ~ 300 nm、吸光度測定では 400 nm ~ 580 nm である。実験は全て 10^{-5} Pa オーダーの真空環境下で実施した。

4. 測定結果

4.1 量子効率

図2にPI1、図3にPI2の量子効率の算出結果を示す。それぞれ(a)、(b)がそれぞれGEO1,3年分相当の電子線照射、(c)が照射0.5時間後を比較した結果である。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の(a)、(b)より電子線照射PI1は1,3年分照射では量子効率が波長200nmにおいて未照射時に比べて1年分照射が約6倍、3年分照射が約25倍増加し、イオン化エネルギーは未照射時が6.2eVであるのに対し1年分照射が5.8eV、3年分照射が5.4eVに変化した。図3(a)、(b)より電子線照

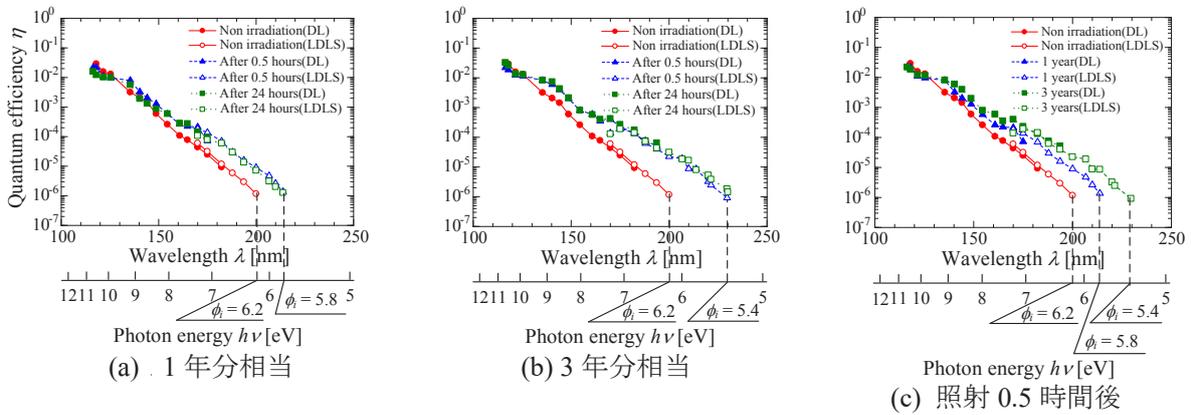


図2 電子線照射前後のPI1の量子効率

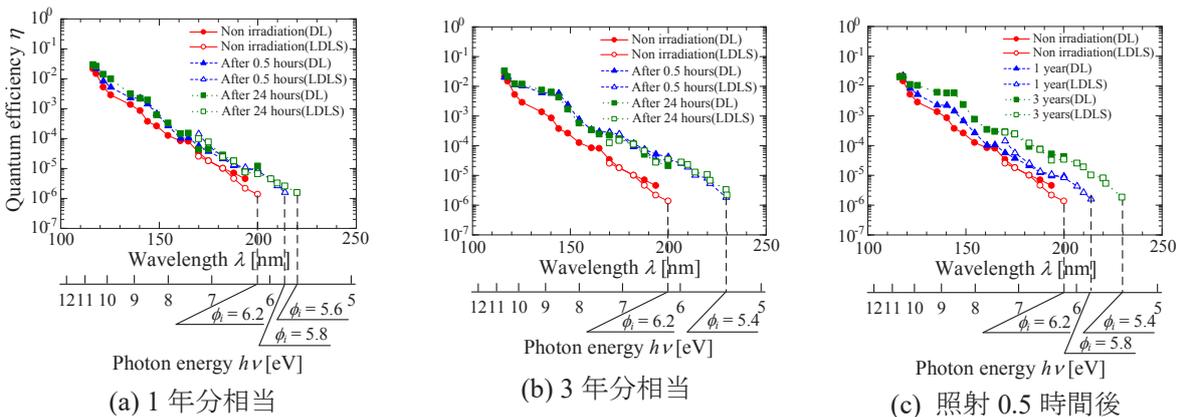


図3 電子線照射前後のPI2の量子効率

射 PI2 は 1, 3 年分照射では量子効率が波長 200 nm において未照射時に比べて 1 年分照射が約 8 倍、3 年分照射が約 19 倍増加し、イオン化エネルギーは未照射時が 6.2 eV であるのに対し 1 年分照射が 5.6 eV、3 年分照射が 5.4 eV に変化した。また両試料ともに、照射 24 時間後までの範囲で量子効率において大きな差異は確認できないことから、24 時間程度の時間経過による PE の量は変化しないことが分かる。

図 2 の(c)より電子線照射線量を 1 年分相当から 3 年分相当へ増加させると、波長 200 nm において PI1 では量子効率が約 4 倍、イオン化エネルギーが 5.8eV から 5.4 eV へ低下した。また図 3(c)では、波長 200 nm において PI1 では量子効率が約 2 倍、イオン化エネルギーが 5.8eV から 5.4 eV へ低下した。

4.2 吸光度測定

図 4 に吸光度測定、図 5 に Tauc-Plot の算出結果を示す。なお、両図の(a)が PI1, (b)が PI2 の結果となっている。

図 4 の吸光度測定結果より、両試料ともに電子線照射により吸光度が増加している。しかし、PI1 と PI2 で照射時における未照射時から差に差異が確認される。

図 5 の Tauc-Plot の(a), (b)より、エネルギーバンドギャップに関して、未照射, 1 年分, 3 年分照射の順で PI1 が 2.59 eV, 2.51 eV, 2.42 eV で、PI2 が 2.78 eV, 2.27 eV, 2.21 eV であった。よって、両試料ともに電子線照射後にエネルギーバンドギャップが低下している。また照射線量を増加すると、さらにエネルギーバンドギャップが低下していることが確認できる。さらに材料種によってエネルギーバンドギャップの変化が異なっていることが分かる。

4.3 測定結果から推察されるエネルギーバンド構造

4.1, 4.2 項で得られた結果を表 1 にまとめる。また、得られた結果を、エネルギーバンド構造モデルに整理し図 6 に示す。図中の VL は真空準位

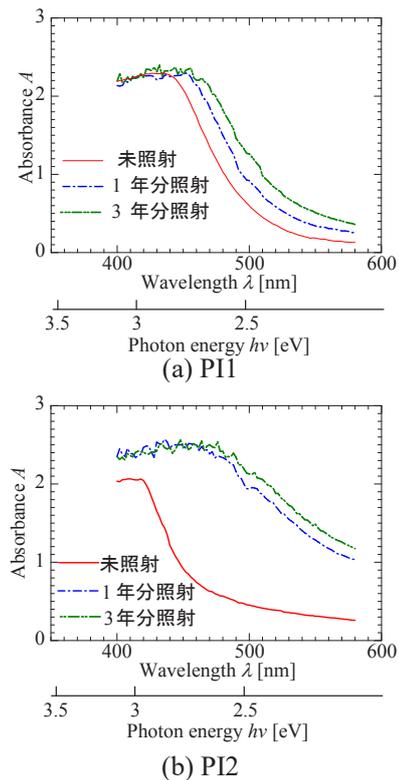


図 4 電子線照射前後の吸光度測定結果

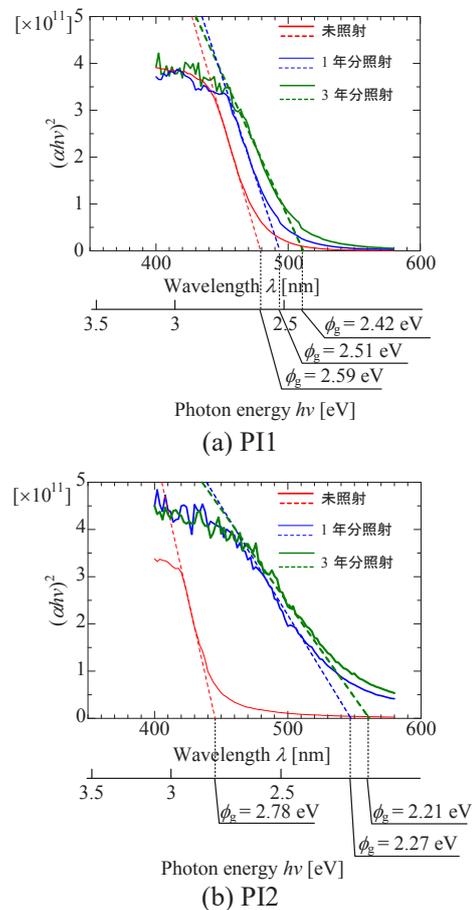


図 5 電子線照射前後の Tauc-Plot 算出結果

表 1 実験結果まとめ

	PI1			PI2		
	未照射	1年照射	3年照射	未照射	1年照射	3年照射
イオン化エネルギー ϕ_i	6.2	5.8	5.4	6.2	5.8	5.4
エネルギーバンド ギャップ ϕ_g	2.59	2.51	2.42	2.78	2.27	2.21

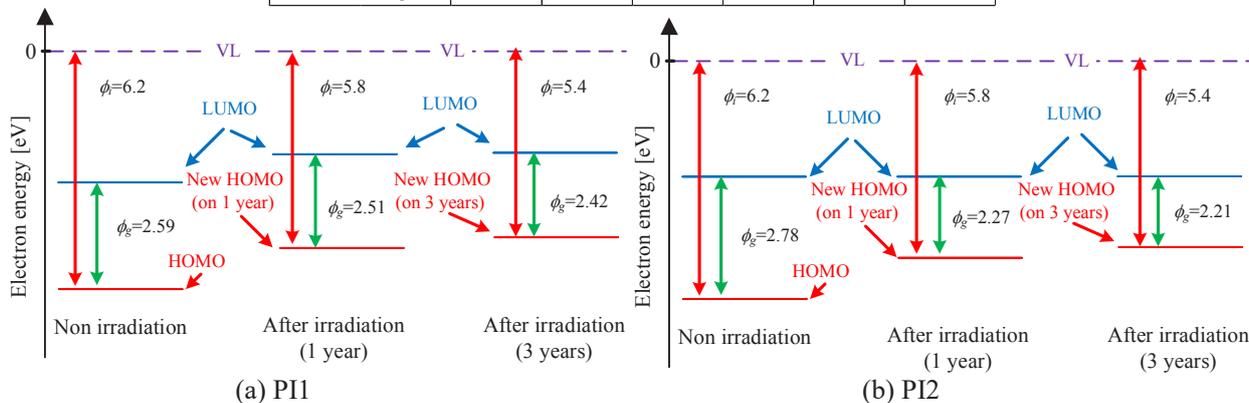


図 6 実験結果から推測されるエネルギーバンド構造

(Vacuum Level)を示す。LUMO は最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)を、HOMO は最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital)をそれぞれ示す。このように電子線照射によるエネルギーバンド構造の変化は材料の構造変化や帯電に起因することが予想される。そこで、このようなエネルギーバンド構造の変化を検討する一助として、量子化学計算によるエネルギーバンド構造の算出を行った。

5. 量子化学計算によるエネルギーバンド構造の解析

5.1 計算手法

PI1, PI2 について、分子軌道法を用いて前項で推測した分子構造のエネルギー準位計算を実施した。非常に長い主鎖を有する実際の高分子構造を模擬した計算を行うためには、大規模計算リソースと膨大な計算時間を要する。今回は傾向のみを得ることを目的として 1.5 分子の構造を用いて計算を行った。計算を実行したモデルは、①未帯電モデル、モデル全体を負帯電させた②負帯電モデル、PI1 はピロメリット酸無水物と 3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、PI2 は 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物の縮重合反応であるため、それぞれの縮重合前のモデルを③分子鎖切

断分離モデルとした。

分子構造のモデリングには市販のソフト (Winmostar)を、市販の計算ソフトの Gaussian09 を用いた。尚、基底関数として B3LYP/6-31G を利用した^(4,5)。

5.2 計算結果

図 7 に各モデルのエネルギー準位を示す。同図中、縦軸は電子エネルギー E [eV]である。(a)が PI1、(b)が PI2 をそれぞれ示している。

同図と測定結果(表 1 を参照)を比較すると、照射後のイオン化エネルギーに関しては両試料ともに PI1 の実験値が 5.8 eV, 分離モデルでの計算値が 5.30 eV、PI2 の実験値が 5.8 eV, 分離モデルでの計算値が 5.42 eV と分離モデルの計算結果と近い値を示していることが分かる。一方で照射後のエネルギーバンドギャップに関しては、両試料ともに PI1 の実験値が 2.51 eV, 負帯電モデルでの計算値が 2.50 eV、PI2 の実験値が 2.27 eV, 負帯電モデルでの計算値が 3.03 eV と(PI2 に関しては、未帯電モデルとの差が近いことから)負帯電モデルの計算結果と近い値を示していることが分かる。このことから実際の電子線照射した試料では、分子鎖が切断・分離している箇所と、負帯電している箇所が混在していることが考えられる。また同図から電子線照射前後のモデルの差として

HOMO 準位までのエネルギー準位数が増加している。HOMO 準位までは被占軌道であるから電子が存在している、すなわち照射前後で電子の存在数が増加していることになる。これが実験結果における電子線照射後の光電子放出量が増加している要因ではないかと推察できる。

6. まとめ

今回、2種のポリイミド材料を対象に GEO 運用時 1、3 年に相当する電子線照射を行い、PE 測定及び吸光度測定を行った。加えて、照射前後を想定し、量子化学計算によるエネルギー準位算出も実施した。

光電子放出電流測定では、PI1、PI2 ともに照射後に量子効率が増加し、イオン化エネルギーが低下した。また照射線量を増加させるとそれに伴って量子効率が増加し、イオン化エネルギーが低下した。

吸光度測定では PI1 では PI2 と比較し、吸光度が増加しており、照射線量の増加に伴い、吸光度も増加した。エネルギーバンドギャップを算出したところ、電子線照射後に PI1 は最大で 0.1 eV、PI2 は最大で 0.5 eV 変化した。

量子化学計算と実験結果の比較により、分子鎖切断と照射電子による帯電が混在していることが推測された。

今後は電子線照射試料において FT-IR 測定等の化学構造分析を実施し、電子線照射によって生じると予想される構造変化の同定を行う。

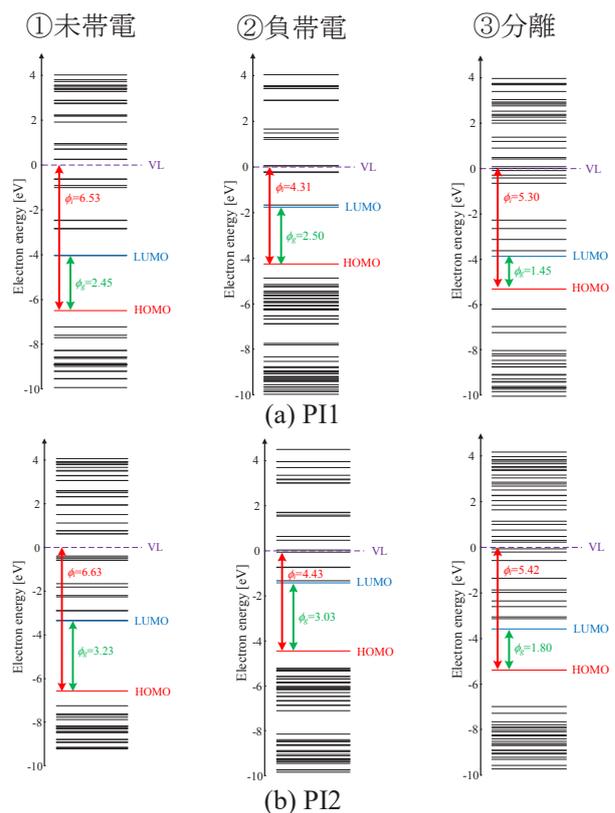


図7 計算によるエネルギーバンド構造

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) 鈴木鼓太郎 他, 「ポリイミド材料における光電子放出係数と照射線量の関係」, 第10回宇宙環境シンポジウム, pp.157-161
- (3) 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13回宇宙環境シンポジウム, pp.95-98
- (4) A. E. Frisch, M. J. Frisch, F. R. Clemente and G. W. Trucks, 2009, "Gaussian 09 User's Reference", Gaussian, Inc.
- (5) 早瀬悠二, 田原麻衣, 高田達雄, 田: 「高分子材料の静電ポテンシャル分布とトラップ深さの関係」, IEEJ Trans. FM, Vol.129, No7, pp.455-462(2009)