# エポキシ樹脂における電子線照射効果の EELS 研究

新居	あおい	坂庭	慶昭	今	直誓
坂巻	万里奈	大橋	東洋	二田	伸康

EELS Study of Electron Irradiation Effects on Epoxy Resins

Aoi NII Yoshiaki SAKANIWA Naochika KON Marina SAKAMAKI Touyou OHASHI Nobuyasu NITA

#### Abstract

The damage mechanism and exposure tolerance of epoxy resins to fast electrons remain unclear. We quantitatively investigated the effects of electron irradiation on a common epoxy resin by dose-dependent electron energy loss spectroscopy (EELS). The results show that  $sp^3$  states of nitrogen, oxygen, and their adjacent carbon atoms were converted to  $sp^2$  states, forming imine (C=N) and carbonyl (C=O) as the total electron dose increased. The  $sp^3$  to  $sp^2$  conversion mechanism was proposed. The epoxy resin was very sensitive to fast electrons and the original electronic states were maintained up to a total dose of ~10<sup>3</sup> e<sup>-</sup> nm<sup>-2</sup> at a low temperature of 103 K.

キーワード:エポキシ樹脂,透過電子顕微鏡,電子エネルギー損失分光法,化学状態,電子線ダメージ

## 1. はじめに

エポキシ樹脂は、その優れた熱的・機械的特性、耐薬 品性、成形加工性などの特徴から、接着剤、塗料原料、 封止材などの材料として現在の産業界で広く使用されて いる。エポキシ樹脂は一般に、エポキシ化合物と硬化剤 との化学反応によって硬化する。その化学反応や重合 ネットワーク構造は、エポキシ樹脂の物性に影響を与え るため、その理解は重要であるが、完全には解明されて いない。機能的な観点からは、エポキシ樹脂のマクロな 物性に加えて、接着における異種界面での化学結合状態 など、ミクロな物性を理解することも重要である。

近年,電子顕微鏡は,強力な微視的特性評価手法の一 つであり,測定技術や検出器性能の進歩により,電子線 に敏感な材料の分析が可能になってきた。当社では,電 子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)に よって,接着におけるヘテロ界面におけるエポキシ樹脂 の化学結合状態を原子からナノメートルスケールで測定 することが,エポキシ樹脂の新たな材料開発への道を開 くと期待している。しかし,エポキシ樹脂の電子顕微鏡 で用いられる 30~300 keV の高速電子線に対する耐性や, エポキシ樹脂のどの部分がどのように損傷するのかのメ カニズムについては,先行研究はあるものの,不明な点 が多いのが現状である。

本報告では、電子顕微鏡に 300 keV の電子線を用い、 高検出量子効率(DQE) カメラを用いた EELS により、 エポキシ樹脂に対する電子線照射の影響を定量的に調べた。EELSにおける炭素,窒素,酸素の*K*-edgeと1-35 eV 領域の結果から,損傷の本質的な性質を明らかにし,エ ポキシ樹脂における電子線による損傷機構を提案した。 エポキシ樹脂の耐久性,すなわち電子状態を維持できる 最大総電子線量も明らかにした。

なお本報告内容は "The Journal of Chemical Physics" に 掲載されたものを一部抜粋したものである<sup>1)</sup>。

### 2. 実験手法

主剤樹脂として N,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-メチ レンジアニリン(以下, TGMDA),硬化剤として 2-エチ ル-4-メチルイミダゾール(以下, 2E4MZ)を用い, 22.5:4.5のモル比で混合した(図 1a)。この混合物を表 面処理したアルミニウムに塗布し,大気中で 180℃,1時 間加熱してエポキシ樹脂を得た。TGMDA と 2E4MZ の可 能な化学反応を図 1b に示す。

ミクロトームを用いて、アルミニウム上にコーティン グされた硬化エポキシ樹脂の EELS 用薄断面試料を作製 した。分光器(Quantum 970, Gatan Inc.)と高 DQE 相補 型金属酸化膜半導体(CMOS)ベースの直接電子検出カ メラ(K2 IS, Gatan Inc.)を備えたモノクロメータ搭載電 子顕微鏡(Themis Z, Thermo Fisher Scientific, Inc.)を使 用し、電子線量依存性 EELS を行った。本報告はすべて 300 keV の電子線を用いて得られたものである。試料は 冷却ホルダー(Elsa, Gatan Inc.)顕微鏡内の試料温度は、



図 1 (a) 主剤 TGMDA および硬化剤 2E4MZ, (b) 想定さ れる硬化反応

# (a) Monomers of TGMDA and 2E4MZ as base resin and curing agent, respectively

### (b) Possible curing reaction sequence

液体窒素を入れた場合は 103 K,入れない場合は 303 K であった。電子線量依存 EELS には、直径 216 nm、電子 束j (×10<sup>4</sup> e<sup>-</sup> nm<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) 0.84 および 3.19,エネルギー分散 0.025 eV/ch (3.1 節) および 0.1 eV/ch (3.3 節),収束半 角~0 mrad および~6 mrad の平行電子ビームを用いた。

### 3. 実験結果

# 3.1 303 Kと103 Kにおける炭素 K-edge の線量依存 EELS

図2は、303 Kと103 Kにおける炭素 *K*-edge の電子線 量依存性を示している。図2に示すように、303 Kと103 Kの炭素 *K*-edge プロファイルには明らかな違いがある が、炭素 *K*-edge プロファイルは加速電圧(30 kV、80 kV、 300 kV)や電子束j(0.31,0.84、3.19)によって変化し ない。炭素はエポキシ樹脂の主成分であるため、損傷機 構と損傷後の構造は303 Kと103 Kで大きく異なる。 ドーズ量  $D_e$ =0.16 の場合、炭素の *K*-edge は285.3 eV に 鋭いピーク A を持ち、303 Kと103 K の両方で1s →  $\pi^*$ 励起によって特徴づけられる。ピーク A の位置は、両温 度とも  $D_e$ =0.16 の285.3 eV から  $D_e$ =953 の248.8 eV ま で 0.5 eV シフトする。図  $2a \circ 303 \text{ K}$  では、 $D_a > 21 \circ 2$ き 286.7 eV に新たにピーク B が観測され、ピーク A は D<sub>e</sub>の増加とともに高エネルギー損失側に広がっている。 図2bの103Kでは、D<sub>e</sub>≥1.5のとき287.4-287.6 eV (ピー クC), D₂≥21のとき286.6-286.7 eV (ピークB) に、2 つの追加ピークが現れ、ピークBは303Kのものよりも はっきりと観測される。ピークBとCも、図2bのD。の 増加に伴い、1.5≦D<sub>e</sub>≤953の範囲では~0.1 eV, 21≤ D<sub>e</sub>≤953の範囲では~0.2 eV, それぞれ低エネルギー損失 側にシフトしている。288-293 eV のエネルギー損失領域 では、103 K で D<sub>a</sub>=0.16 の場合にのみステップ状のプロ ファイルが観察される (図 2b)。103 K で 0.83 ≤ D<sub>e</sub> ≤ 953 の EELS プロファイルの変化は、303 K で 0.16 ≤ D<sub>e</sub> ≤ 953 の EELS プロファイルの変化と類似している。103 K で はエネルギー的に局在した2つの非占有状態が存在する ことから、エポキシ樹脂中の炭素原子は電子線照射下で 2つの安定な化学結合を再構成するのに対し、303 K では 無秩序に化学結合を再構成することが示唆される。分子 励起、イオン化、分子集団励起を伴う非弾性散乱は、低 温で支配的であり、分子振動と C-H や C-C などの結合の 切断を引き起こす。図2の炭素K-EDGEの変化の違いは、 303 Kと 103 K での二次プロセスの影響がそれぞれ異な る起因する。 $D_e = 0.16$ の炭素 K-edge は、おそらく元の電 子構造を反映した微細構造を持っており、考慮すべき一 次損傷過程はおよそ1つしかないため、以下では103K での照射効果に焦点を当てる。

# 3.2 低線量における炭素 K-edge

図3は、図2bと同じD<sub>a</sub>=0.16のEELSスペクトルを、 比較のために気相中のアニリンとジエチルエーテルの参 照スペクトルとその線形結合で示したものである。硬化 したエポキシ樹脂の炭素 *K*-edge は、図 1b に示すように、 ベンゼノイド部分の EELS と側鎖部分の EELS の線形結 合を反映している。図 2bの D<sub>e</sub>=0.16のスペクトルが元 の状態を反映していることを確認するために、ベンゼノ イド部分と側鎖部分の炭素 K-edge をそれぞれアニリンと ジエチルエーテルと大まかに仮定し、103 K で D\_=0.16 で得られたエポキシ樹脂の炭素 K-edge とアニリンとジエ チルエーテルの炭素 K-edgeの線形結合を比較する。アニ リンのスペクトルは,図3に示すように,285.2 eV, 286.7 eV, 289.0 eV, および 290.5 eV で 4 つの π ピーク を示す。これは、 $1s(C_{bz}-H) \rightarrow \pi(e_{2u}), 1s(C_{bz}-N_{sp3}) \rightarrow$  $\pi^*(\mathbf{e}_{2\mathbf{u}}), 1s(\mathbf{C}_{\mathbf{bz}}-\mathbf{H}) \rightarrow \pi^*(\mathbf{b}_{2\mathbf{g}}),$  および  $1s(\mathbf{C}_{\mathbf{bz}}-\mathbf{N}_{sp3}) \rightarrow \pi^*(\mathbf{b}_{2\mathbf{g}})$ への支配的な励起の結果であり、さらに 294.5 eV と 302 eVで2つの広い $\sigma^*$ ピークを示す。添え字の'bz'と'sp<sup>3</sup> はそれぞれベンゼノイド環の原子と電子状態を示す。エ ポキシ樹脂中のベンゼノイド部分の炭素 K-edge は、Ch-CH,の存在によるわずかな違いはあるが、アニリンのそ れと同様であると考えられる。ジエチルエーテルのスペ



図 2 (a) 303 K, (b) 103 K での電子線量 *D*<sub>e</sub> によるエポキシ樹脂の炭 素 K 端の変化





図3 103 K における  $D_e$ =0.16 のエポキシ樹脂の炭素 K-edge,アニリン<sup>2)</sup>,ジエチルエーテル<sup>3)</sup>,及びアニリ ンとジエチルエーテルの線形結合プロファイル

Carbon K edges of the epoxy resin for  $D_e = 0.16$  at 103 K in Figure 2b, with aniline<sup>2)</sup>, diethyl ether<sup>3)</sup>, and the linear combination profile of aniline and diethyl ether

クトルは、1sからリュードベリ3s、3p状態、および2つ のσ\*状態への励起の結果としてピークを示す<sup>3)</sup>。アニリ ンとジエチルエーテルの線形結合のスペクトルは、292 eVから310 eVの範囲で強度を正規化し、正規化したス ペクトルを1:1の比率で結合することによって得られ た。D<sub>2</sub>=0.16の実験スペクトルは、ピークAに加え、287 eV (ビーク  $\alpha$ ), 289-291 eV (ビーク  $\beta$ ), 293.5 eV (ビー ク  $\gamma$ ), 301 eV (ピーク  $\delta$ ) がある。 $D_e = 0.16$  のプロファ イルは、ピークΑとαの強度が結合スペクトルよりも相 対的に低いものの、線形結合プロファイルに類似してい る。ピークAは、ベンゼノイド部分の1s(C<sub>bz</sub>-H)→  $\pi^*(e_{2u})$ 励起に割り当てられる。 $1s(C_{bz}-CH_2) \rightarrow \pi^*(e_{2u})$ の 励起エネルギーは、アニリンの場合と同様に、1s(C<sub>bz</sub>-H)→  $\pi^*(e_{2\mu})$ と同様であると予想されるピーク $\alpha$ は、ベンゼ ノイド部分の1s(C<sub>bz</sub>-N<sub>sp3</sub>)→ π<sup>\*</sup>(e<sub>2u</sub>)と側鎖部分の 1s→Rydberg 3sの励起に起因すると考えられる。ピーク  $\beta$ は主にベンゼノイド部の1s(C<sub>bz</sub>-H)→ $\pi^*(b_{2e})$ と1s  $(C_{bz}-N_{sp3}) \rightarrow \pi^{*}(b_{2g})$ , 側鎖部の 1s → Rydberg 3p の励起が 寄与している。ピーク γ とδは、ベンゼノイド部分と側 鎖部分の両方において、より低い $\sigma^*$ とより高い $\sigma^*$ 状態 への励起に関連している。以上の図3からの考察による と、103 K における D<sub>a</sub>=0.16 のスペクトルは、主に電子 線照射前の元のエポキシ樹脂の化学結合状態を反映して いることがわかった。つまり、炭素のK-edgeを走査した

場合,元の構造,すなわち炭素原子の化学結合ネット ワークは,<sup>10<sup>3</sup></sup> e<sup>-</sup> nm<sup>-2</sup>の線量まで維持される。

### 3.3 炭素 *K*-edge と窒素・酸素 *K*-edge の変化

電子線照射中に炭素 *K*-edge に現れるピーク B と C を 解釈するため(図 2b),炭素,窒素,酸素 *K*-edge の相関 を調べた。図 4 は,103 K で電子束 j=0.83 の同じ試料領 域から同時に得られた炭素,窒素,酸素の *K*-edge の線量 依存性を示している。図 4a と図 4b は同じデータを示し ており,図 4b のスペクトルカラーは図 4a のものに対応 している。図 4c は,図 4a と図 4c のピーク B, C, D, E, F の強度を  $D_e$ の関数としてプロットしたもので,B と C は 0.7 eV, D は 3.5 eV, E と F は 2.2 eV のエネルギー範 囲を使って積分強度を求めている。

炭素 *K*-edge では, **図** 2b に示すように, 電子線量 D<sub>e</sub>の

増加とともにピークB (286.6 eV) とピークC (287.4 eV) が現れる。ピークCは $D_e$ とともに強度が増加し始め,  $D_e$ ~10 で最大となり, 図 4c の 14  $\leq D_e \leq 60$  の範囲で減少 する。ピークBは, 図 4c の  $D_e$ ~60 まで $D_e$  とともに単調 増加する。ピークAは低エネルギー損失側に~0.3 eV シ フトし,  $D_e$ が 0.5 から 60.8 まで増加するにつれて, 図 2b に見られるように,強度が臨界的に減少することなくブ ロード化する。ピークBとCは,電子線照射により新た に形成された 2 つの  $\pi^*$  状態の励起に起因すると考えられ る。

窒素 *K*-edge では、初期  $D_e$  = 0.5 において 404-410 eV の 強度が支配的である。この強度は、図 1b に示すように、 窒素原子が  $sp^3$  状態であることを示す、元のベンゼノイ ド部分の窒素 1s →  $\sigma^*$  励起に起因する。次に、399.2 eV に最大値を持つ 397-400 eV 間の強度(ピーク D)は、図



図4  $D_e$  追加に下うて同時に取得されたエボキン樹脂の灰条, 至条, 嵌条の R-euge Simultaneously acquired carbon, nitrogen, and oxygen K edges for the epoxy resin as  $D_e$  increases, shown in (a) array and (b) overlay. (c) Intensity changes for B-F with  $D_e$ 

**4c** の  $D_e$ =34 まで急激に増加し、34  $\leq D_e \leq 60$  ではほとんど 変化しない。低エネルギー損失側のピーク D とそのショ ルダー強度は、 $D_e$ が 34 に達するまでの照射下で、1s か ら新たに形成された  $\pi^*$  状態(すなわち、エネルギー準位 が近い 2 つ以上の  $\pi^*$  状態)への励起に起因する。この結 果は、イミン(C=N)の化学結合が形成され、炭素 *K*-edge のピーク B と窒素 *K*-edge のピーク D は、それら の *sp*<sup>2</sup> 結合の  $\pi^*$  状態への励起に由来することを示唆して いる。

初期  $D_e$ =0.5 の酸素 K-edge では、536-544 の領域にブ ロード化した強度 (ピークG) がある。この強度は、元 の側鎖部分の酸素 1s →  $\sigma^*$  励起に起因するもので、図 1b に示すように、その酸素原子が  $sp^3$  状態であることを示 している。図 4b に示すように、G の強度は  $D_e \sim 20$  まで 減少し、20  $\leq D_e \leq 60$  の範囲では変化しない。534.2 eV の ピーク F の強度は、図 4c に示すように、 $D_e \sim 20$  まで増 加し、20  $\leq D_e \leq 60$  の範囲で減少する。酸素 K-edge のピー ク F の強度変化は、炭素 K-edge のピーク C の強度変化 と似ている。ピーク C とピーク F はそれぞれ炭素 1s →  $\pi^*$ 励起と酸素 1s →  $\pi^*$  励起に起因するため、強度変化の相 関から、照射中にカルボニル (C=O) 結合が形成される ことが示唆される。ピーク F より 3 eV 低い 531.3 eV の ピーク E の強度は、図 4c の  $D_e \sim 60$  まで増加する。マイ ナーピーク E の起源は本稿では特定しない。

C=O や C=N のような新しい化学結合の形成は、電子 線照射下での結合の切断とそれに続く水素原子の損失と いう観点から許容される。図4は、炭素原子と窒素原子 については臨界的な質量損失がないことを示している。 酸素原子の場合、質量損失は $D_e$ ~10までしか起こらない (すなわち、 $D_e$ >10では損失なし)。構成元素の中では、 水素原子が最も質量損失を起こしやすい。脂肪族鎖では C-H 結合が芳香族化合物よりも頻繁に切断されるため、 エポキシ樹脂ではベンゼノイド部分の $C_{bz}$ -H に比べて側 鎖部分の C-H 結合が優先的に切断されると考えられる。 側鎖部分の C-H 結合からスパッタリングされた水素原子 は、C=O や C=N のような新しい結合の形成を誘発する 可能性がある。

# 4. おわりに

エポキシ樹脂の高速電子線に対する損傷機構と暴露耐 性を線量依存 EELS により定量的に調べた。その結果, 103 K での全電子線量の増加に伴い,窒素,酸素及び隣 接する炭素原子の  $sp^3$  状態が  $sp^2$  状態に変化し, C=N 及 び C=O を形成することがわかった。完全に損傷したエポ キシ樹脂は,部分的に黒鉛化した無秩序な構造を持つこ とが提案された。エポキシ樹脂は高速電子線に対して非 常に敏感であり, 10<sup>3</sup> e<sup>-</sup>nm<sup>-2</sup> の総線量までは 103 K で元の 電子状態が維持された。この線量限界以下では,高 DQE カメラを用いた EELS で紫外領域の電子状態を測定する ことができた。本研究で得られた結果は,様々なエポキ シ樹脂や他の高分子材料の電子顕微鏡分析に重要な情報 を提供する。また,宇宙空間などの特殊環境下における エポキシ樹脂の耐久性や高速荷電粒子による劣化機構の 観点からも重要な知見である。

### 謝 辞

本報告はNIMS-MMC-CoEによる物質・材料研究機構 と三菱マテリアル(株)の共同研究の一環であり,物 質・材料研究機構の木本浩司主席研究員,吉川純主幹研 究員に装置利用,ご助言・ご協力をいただきました。心 より感謝申し上げます。

## 文 献

- J. Kikkawa, A. Nii, Y. Sakaniwa, N. Kon, M. Sakamaki, T. Ohashi, N. Nita, K. Harano and K. Kimoto, *J. Chem. Phys.*, **159**(17), 174708 (2023).
- C. C. Turci, S. G. Urquhart and A. P. Hitchcock, *Can. J. Chem.*, 74, 851–869 (1996).
- S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, R. D. Priester and E. G. Rightor, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 33, 1603– 1620 (1995).



新居 あおい Aoi NII 分析評価領域



坂庭 慶昭 Yoshiaki SAKANIWA 界面接合領域



今 直誓 Naochika KON 分析評価領域



坂巻 万里奈 Marina SAKAMAKI 界面接合領域







二田 伸康 Nobuyasu NITA 分析評価領域