

# 電子線を照射した各種ポリマーの内部帯電現象

長澤健一郎\*, 本城正人, 田中康寛, 渡邊力夫, 高田達雄 (武蔵工業大学)

Internal Charging Phenomenon in Election Beam Irradiated Polymers

Kenichiro Nagasawa, Masato Honjoh, Yasuhiro Tanaka, Rikio Watanabe, Tatsuo Takada (Musashi Institute of Technology)

Abstract:

The spacecraft like a communication or a broadcasting satellite flying in GEO is always exposed to plasma and/or radioactive-rays such as  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -rays. When the dielectric materials, in which the spacecraft is wrapped to keep temperature in it stable, are irradiated by the high energy electron beam, sometimes an unexpected accident due to an electrostatic discharge happens. The accident sometimes causes a serious mission error of the spacecraft. However, there remain many unknown factor about a charge accumulation in dielectric materials by irradiation of electron beam. Therefore, we need to measure the charge distribution in the bulk of dielectric materials. We have been developing a system for measuring such a charge distribution in dielectric materials using pressure wave propagation method.

Using this system, we tried to measure the charge distribution under electron beam irradiated Low Density Polyethylene, Polyethylene Terephthalate, Polycarbonate, Polyethylene Naphthalate in addition to Polyimide and PTFE films which are used as a thermal control layer or a optical solar reflector of spacecrafts. We observed accumulation behavior of charge in each sample, survey relationship with each sample's molecular structure. As a result, It's believed that charging characteristics of insulating material is linked to benzene ring in each sample's molecular structure.

## 1. はじめに

宇宙機は、温度変化の激しい宇宙環境を飛行するため、機内の温度を一定に保つ必要があり、絶縁材料フィルムを積層したサーマルブランケット(MLI:Multilayer Insulation)が熱制御材料として使用されている。しかし、MLIはプラズマ環境、放射線環境下に曝されることで帯電する。帯電量が大きくなると放電事故が発生し、絶縁材料の劣化や搭載されている機器の誤作動・故障を引き起こすといわれている。そのため、宇宙機の設計にはMLIなどに使用される絶縁材料等の電気特性が重要な要因になってくる。しかし、現在検討されている宇宙機設計のガイドラインでは、電子線などの高エネルギー粒子線が照射された絶縁材料の電気的特性はほとんど考慮されていない。

そこで本研究では、宇宙機用絶縁材料で生じる内部帯電現象のメカニズムを解明するために、圧電素子誘起圧力波法(PIPWP)法を用いた内部帯電計測装置を開発し<sup>(1)</sup>、電子線照射装置と真空チャンバーを用いて真空環境における高分子絶縁材料内部の空間電荷分布測定を行ってきた。今回は、絶縁材料として実際に宇宙機の熱制御材として使用されているポリイミド(PI)およびポリテトラフルオロエチレン(PTFE)に加え、低密度ポリエチレン(LDPE)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリカーボネート(PC)、ポリエチレンナフタレート(PEN)などの代表的な有機高分子材料について電子線照射実験を行ない、各試料の電荷蓄積挙動を観測するとともに、分子構造との関係について調査した。

## 2. 圧電素子誘起圧力波(PIPWP)法の原理

図1にPIPWP法の原理図を示す。まず、パルス電圧  $e(t)$  をアルミ電極で挟まれた圧電素子に印加すると、パルス圧力波  $p(t)$  が発生する。パルス圧力波  $p(t)$  は接地されたアルミ電極を伝播して、空間電荷  $\rho(z)$  が蓄積している試料を通過する。このとき伝播してきた圧力波によって、試料内の空間電荷  $\rho(z)$  が微小変位し、それにより外部回路に変位電流  $i(t)$  の電気信号が誘起される。この電気信号  $i(t)$  を増幅器で増幅し、オシロスコープで電圧信号として検出する。その後、PCにより適切な信号処理を行うことで試料中の空間電荷分布を得ることができる。

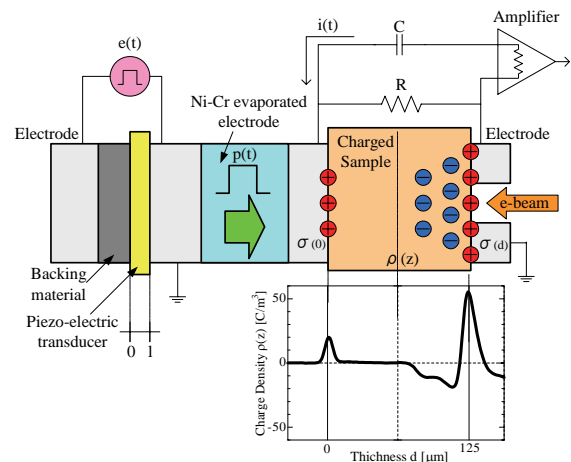


図1 PWP法原理図

### 3. 測定システム

#### <3-1. PWP 測定装置>

図2にPWP測定装置の写真および概略図を示す。本装置には、電子線を試料に照射するための直径10mmの照射孔が照射側電極に設置され、試料表面に蒸着されたアルミ電極とともに、接地電極を構成している。また、下部電極として石英ガラス上にCr-Niを蒸着して、信号検出電極として用いている。石英ガラスは、信号検出用の電極を接地導体から絶縁するために用いている。なお、真空下で試料と電極の密着性を高めるために、ガラス上面に溝を加工し、試料と電極間の空気を排気する構造にしている。

この測定装置では厚さ4μmのPVDF(ポリフッ化ビニリデン)に、パルス幅1nsec、電圧値200Vのパルス電圧を印加することで、幅1nsecのパルス圧力波を発生させることができる。現在、本測定装置の位置分解能は約6μmであり、厚さ50μm程度以上の試料が測定可能となっている。

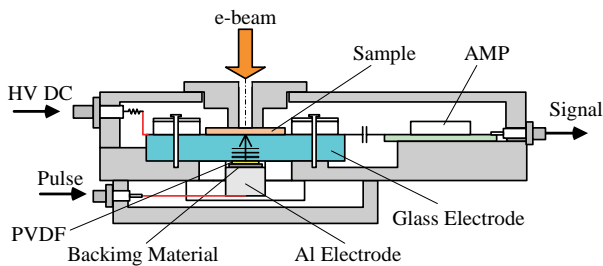
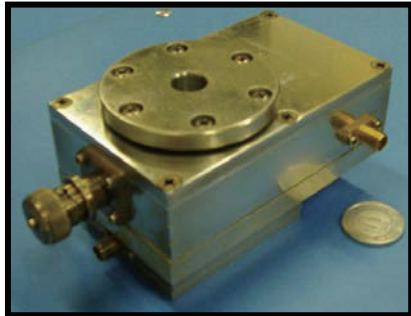


図2 PWP 測定装置

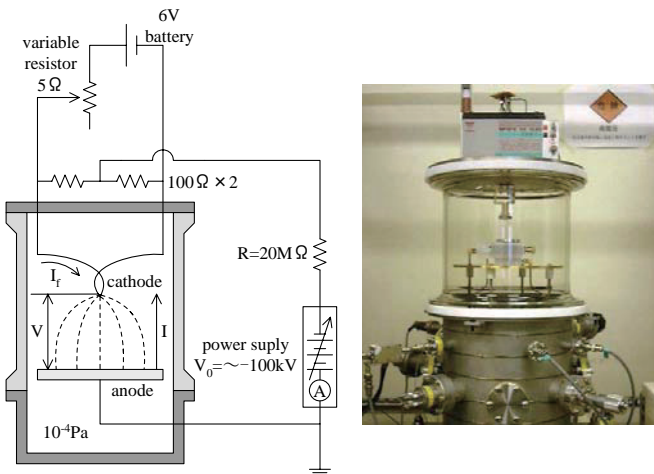


図3 電子線照射用真空チャンバー

#### <3-2. 電子線照射用真空チャンバー>

図3に電子線照射用真空チャンバーの概略図および写真を示す。電子線の照射には電子顕微鏡用のタングステンフィラメントを用い、加速エネルギー100keVまでの電子線照射が可能であり、チャンバー内の真空度は約10<sup>-5</sup>Paまで到達可能である。

### 4. 測定方法

表1に、測定に用いた試料の分子構造とその試料厚さを示す。照射した電子線の加速エネルギーは40および60keVであり、電流密度を70nA/cm<sup>2</sup>一定として真空チャンバー内の真空度6.0×10<sup>-4</sup>Pa以下において空間電荷分布を測定し、電荷分布を積分することにより試料内部に蓄積している電荷量を算出した。また、測定時間はPET, PC, PEN, PI, LDPEにおいては照射中、照射後ともに20分間の測定を30秒間隔で行った。なお、PTFE以外の試料では照射時間とともに、電荷の蓄積挙動が明確になるが、PTFEに関しては、照射時間が20分間では電荷の蓄積挙動が明確にならないために、照射時間80分で行っている。

表1 測定試料と分子構造

ベンゼン環有り	ベンゼン環無し
PET(125μm) $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$	LDPE(100μm) $\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
PC(145μm) $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$
PEN(125μm) $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O} \right]_n$	PTFE(100μm) $\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$
PI(125μm) $\left[ \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} \right]_n$	$\left[ \begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\   \quad   \\ \text{C} - \text{C} \\   \quad   \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array} \right]_n$

### 5. 実験結果及び考察

#### <5-1 各種ポリマーにおける電荷蓄積挙動観測>

電流密度70nA/cm<sup>2</sup>一定として、加速エネルギー40および60keVにおいて電子線照射実験を行った。図4.5-(a)~(f)に40および60keVにおける各試料の空間電荷分布図を示す。このとき、電子線は図中右側から照射したように表示しており、照射面側から矢印で示されている破線の位置は(1)式に示すフェーザの式から求めた電子の最大飛程の位置である。(1)式でのTは照射する加速エネルギー[MeV]、Rが面積密度[mg/cm<sup>2</sup>]であり、Rを透過する物質の密度で除すことにより、最大飛程を求めることができる。また、図6.7-(a)(b)に加速エネルギー40および60keVにおける蓄積電荷量の経時変化(電子線照射時間20および80分)を示す。

$$R = 407 \times T^{1.38} \quad \dots (1)$$

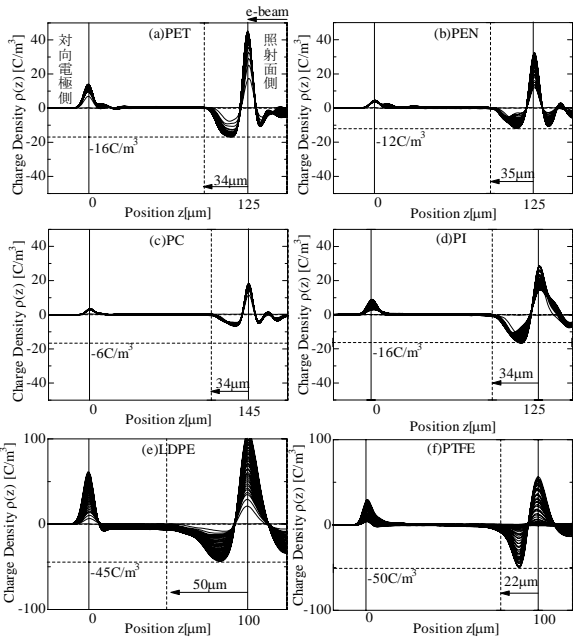


図4 空間電荷分布図(加速エネルギー40keV)

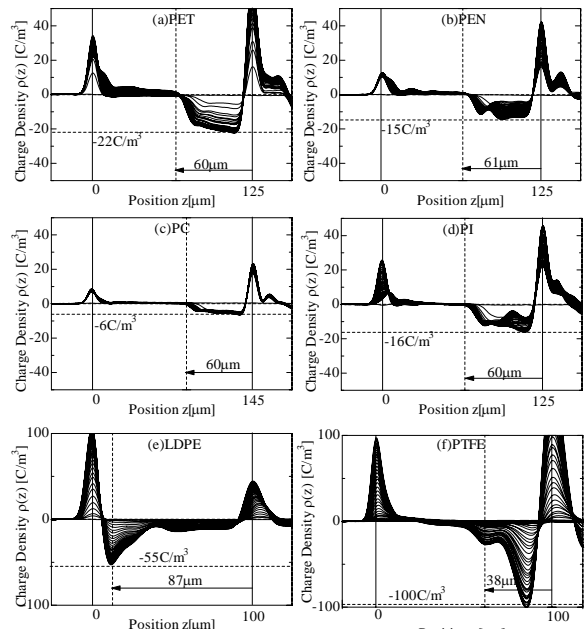


図5 空間電荷分布図(加速エネルギー60keV)

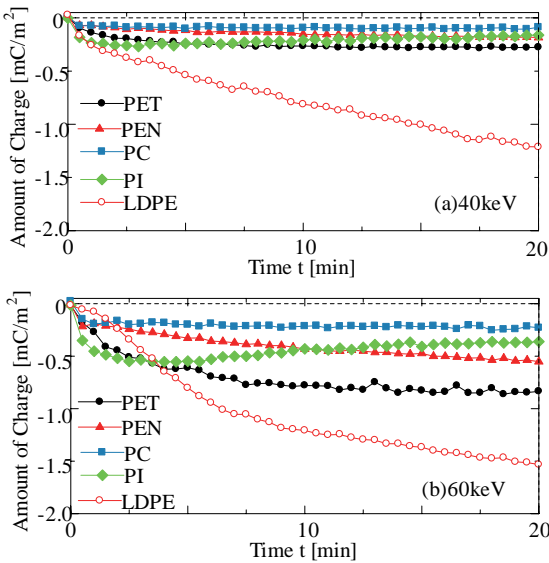


図6 各種試料における蓄積電荷量の経時変化(照射時間20分)

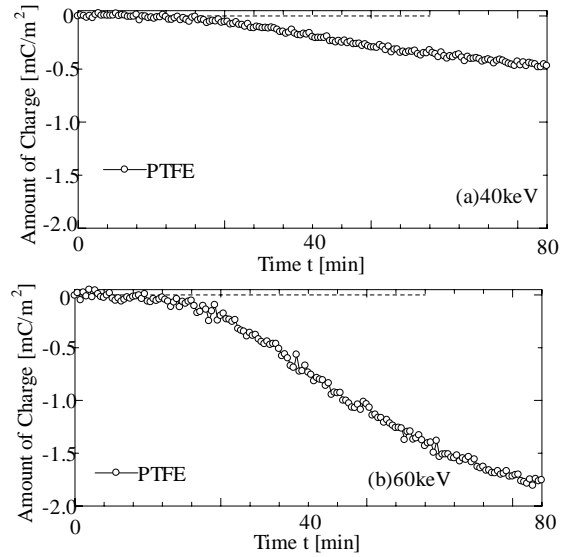


図7 PTFEにおける蓄積電荷量の経時変化(照射時間80分)

まず、図4の加速エネルギー40keVにおける電荷分布図を見ると、LDPEおよびPTFEでは、蓄積する電荷量が増加すると、負電荷が電子の最大飛程の位置を越えて対向電極側方向に移動していることがわかる。特にLDPEにおいては、試料全体にわたって負電荷が分布しているといえる。計算によって求められた最大飛程までの領域に分布する電子は、試料中に注入された電子が、エネルギーを失ってトラップに捕獲されたものと考えられるが、LDPEの場合は明らかに最大飛程を越えて電子が分布している。これは蓄積した電子によって形成された電界により、一旦停止した電子が対向電極側に移動したためであると考えられ、多量に電荷が蓄積する試料において発生する傾向があると考えられる。

一方、PET, PEN, PC, PIにおいては、そのような電子の移動は見られず、最大飛程の位置で電子の侵入は完全にとどまっている。また、図5から、この電荷分布の傾向は加速エネルギーを60keVにあげた場合も同様であるが、加速エネルギーをあげたことで電子の最大飛程も大きくなったため、LDPEでは負電荷の多くが対向電極の極めて近傍に蓄積している。さらに、PEN, PI, PTFEにおいては2つのピークをもつ分布になっていることもわかる。

次に図6,7-(a)(b)を見ると、すべての試料において加速エネルギーを増加させたことによって蓄積する電荷量が増加する傾向が見られたが、試料ごとに電荷蓄積挙動や蓄積する電荷量に違いが見られた。PIにおいては電子線照射開始

直後から電荷が蓄積し、その後は電子線照射中にもかかわらず、蓄積電荷量が減少に転じる傾向が見られた。PET や PC においては、電子線照射中に蓄積電荷量はほぼ飽和状態となったが、PET に比べて、PC では蓄積する電荷量が小さいことがわかる。また、PEN, LDPE, PTFE においては電子線照射中、蓄積電荷量は増加し続けている。特に PTFE においては、電子線照射開始直後には電荷が蓄積せず、ある程度時間が経過した後、蓄積する電荷量が增大するという傾向が見られた。また、PEN に比べて、LDPE, PTFE では蓄積する電荷量が非常に大きい。これは、図 4.5-(e)(f)の空間電荷分布図で示したように、電子の最大飛程の位置を越えて対向電極側まで侵入してきた電荷によるものと考えられる。

#### <図 2 各種ポリマーの分子構造と電荷蓄積挙動の関係性>

今回測定を行った 6 種類のポリマーを、分子構造で大きく分類すると、表 1 のようにベンゼン環を含んでいる試料 (PET, PEN, PC, PI) と、ベンゼン環を含んでいない試料 (LDPE, PTFE) に分類できる。本節では、各種ポリマーの分子構造と前節までに示した各試料における電子線照射中における電荷蓄積挙動との関係性について示す。

前節でも述べたように、分子構造にベンゼン環を含んでいる PET, PC, PI は電子線照射中において蓄積電荷量が飽和状態になり、PI においては、電子線照射中にもかかわらず蓄積電荷量が減少に転じた。また、分子構造にベンゼン環を含んでいる PEN においては電子線照射中、蓄積電荷量は増加し続けているが、分子構造にベンゼン環を含まない LDPE, PTFE に比べて蓄積する電荷量は非常に小さいことがわかる。さらに、PTFE においては、電子線照射開始直後には電荷が蓄積しないが、ある程度時間が経過した後、電荷が蓄積し始め、電子線照射中、蓄積する電荷量は増加し続けるという傾向を示した。これらのことから、ベンゼン環を含んでいない試料 (LDPE, PTFE) に関してはベンゼン環を含んでいる試料 (PET, PEN, PC, PI) に比べて蓄積する電荷量は非常に大きく、電子線を長時間照射した場合にも蓄積する電荷量が飽和する傾向にはないと考えられる。また、図 8 に各試料における加速エネルギーと電子線照射中における蓄積電荷量の最大値の関係を示す。

図 8 からベンゼン環を含んでいる試料 (PET, PEN, PC, PI) とベンゼン環を含んでいない試料 (LDPE, PTFE) とでは蓄積電荷量の最大値に大きな差があることがわかる。さらに、ベンゼン環を含んでいない試料 (LDPE, PTFE) は、電子線照射中において蓄積電荷量が増加し続けており、飽和状態に達するとは考えられないため、ベンゼン環を含んでいる試料 (PET, PEN, PC, PI) との差はさらに大きくなると考えられる。これらのことから、分子構造にベンゼン環を含んでいる試料 (PET, PEN, PC, PI) のほうがベンゼン環を含んでいない試料 (LDPE, PTFE) に比べて電荷の蓄積を抑制する特性が

あることわかり、絶縁材料の帯電特性にベンゼン環の有無が影響を与えていると考えられる。なお、一般にベンゼン環の大電子は高エネルギー電子などのエネルギーを吸収すると言われており、放射線環境下で使用される高分子材料にはベンゼン環を含む材料が多い。今回の実験では、ベンゼン環を含む材料で、電荷蓄積の増加が抑制されているが、これは、ベンゼン環を含む材料では、注入された電子がベンゼン環にエネルギーを吸収されるために電荷が蓄積できるような物理的欠陥を発生させないのに対して、ベンゼン環を含まない試料では高エネルギー電子が分子鎖を切るなどして、電荷が蓄積するトラップを多く発生させているためであるかも知れない。これらの原因の詳細について今後検討する予定である。

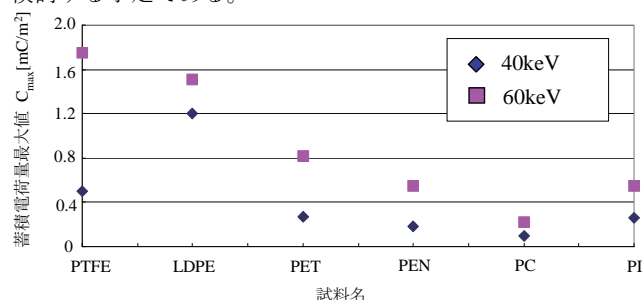


図 8 各試料の蓄積電荷量最大値

## 6. まとめ

6 種類のポリマーを用いて電子線照射実験を行い、各試料の電子線照射中における電荷蓄積挙動とその分子構造との関連性について検討を行った。その結果、今回測定に使用した試料の電荷蓄積挙動は大きく分けて 2 つに分類できることがわかった。1 つ目は電子線照射中に電荷の蓄積が飽和状態に達する傾向を示すものであり、2 つ目は電子線照射中に電荷が蓄積し続けていく傾向を示すものである。電子線照射中に電荷の蓄積が飽和状態に達する試料は PET, PC, PI であり、3 種類とも分子構造にベンゼン環を含む試料である。特に PI においては図 6-(a)(b)からもわかるように、一度飽和状態に達した後、電子線照射中にもかかわらず蓄積電荷量が減少に転じるという傾向を示した。次に電子線照射中に電荷が蓄積し続けていく傾向を示す試料は PEN, LDPE, PTFE であり、特に PTFE においては電子線照射開始直後には電荷の蓄積が見られず、ある程度時間が経過したあとに電荷の蓄積が増大する傾向を示した。しかし、図 9 からもわかるように、この 3 種類の試料の中で唯一分子構造にベンゼン環を含む PEN の蓄積電荷量が LDPE, PTFE に比べて非常に小さい。これらのことからベンゼン環を含む試料 (PET, PEN, PC, PI) はベンゼン環を含まない試料 (LDPE, PTFE) に比べて電荷の蓄積が抑制されていることがわかり、分子構造中に含まれるベンゼン環が絶縁材料の帯電特性に影響を与えていると考えられる。

文献

- (1) 田中ほか：電学論 A, Vol.121, No.2 pp143~148 (2001)