

# 陽子線照射フッ素系絶縁材料の分子構造解析

千葉 潮\*, 榎 海星, 三宅 弘晃, 田中 康寛 (東京都市大学)

## Molecular structure analysis in fluorine-based insulating material irradiated by a proton

Ushio CHIBA, Enoki KAISEI, Hiroaki MIYAKE and Yasuhiro TANAKA (Tokyo City University)

### 1. はじめに

人工衛星などの宇宙機は、宇宙空間の激しい温度変動から機内の温度を一定に保つために、ポリイミド (Polyimide : PI) フィルムを複数積層した Multi Layer Insulator (MLI) や太陽光反射材である Optical Solar Reflector (OSR)が使用されている。これらの絶縁材料は宇宙空間において、電子や陽子などの高エネルギー荷電粒子線に曝されることにより帯電・放電現象が発生し、衛星の運用異常を引き起こす。衛星運用異常の要因の過半数以上が帯電・放電現象が原因であるという報告もなされていることから、宇宙機を設計する際には、MLI や OSR などに使用される絶縁材料等の絶縁特性評価が重要となる<sup>(1)</sup>。そのため、宇宙環境に起因する事故を防ぐためにも、高エネルギー荷電粒子が照射された高分子絶縁材料で生じる帯電挙動を解析することが重要となる。

電子線照射によって生じる内部帯電計測に関する研究は多く報告がされているが、プロトン照射絶縁材料の電荷蓄積特性に関する研究は、当研究グループを除き実施されていない<sup>(2-5)</sup>。そこで本研究では、パルス静電応力(Pulsed Electroacoustic : PEA)法を用い陽子線照射した材料の絶縁特性の評価を行ってきた。

本報告では、OSR やワイヤーハーネス等で用いられる ETFE(ethylene-tetrafluoroethylene) および FEP(fluorinated ethylene-propylene copolymer)における陽子線照射後の空間電荷分布計測、及び照射試料における直流荷電による絶縁特性の評価を行った。また、陽子線照射後の材料の構造変化等も検討する為、SEM による表面解析、FT-IR 測定、X線光電子分光(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)測定を実施し、プロトン照射試料における帯電物性と材料構造との関連についても考察を行ったので以下に報告する。

### 2. パルス静電応力法による空間電荷測定原理

図 1 に PEA 法の原理図を示す。電極で挟んだ試料に時間幅  $t_p$  がナノ秒のパルス電界を印加することにより、電荷蓄積位置において電荷量に比例した静電応力が  $t_p$  秒間作用し、電荷が蓄積している箇所が微小変位する。この微小変位により発生したパルス状圧力波が試料内、接地電極を伝搬し、圧電素子に到達して電圧信号に変換される。信号電伝搬の時間差により電荷分布を、信号強度から電荷量を得る事が出来る。圧電素子から出力される電圧信号はアンプで増幅され、オシロスコープで観測される。この電圧波形を伝達関数除去等の信号処理及び電荷量校正を施すことによって空間電荷分布を得ることができる<sup>(6)</sup>。

### 3. 測定試料および実験条件

#### 3.1 照射条件

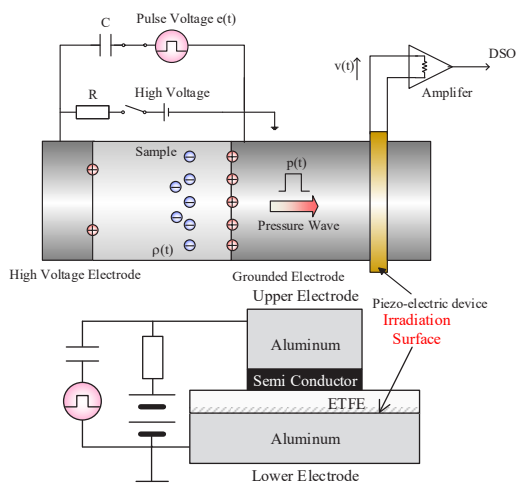


Fig.1 Principle of PEA method

測定試料に照射面側に Al 蒸着を施した厚さ 100  $\mu\text{m}$  の FEP を用いた。陽子線照射には量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所所有の 3MV タンデム加速器を利用した。加速エネルギー 2.0 MeV、電流密度 30 nA/cm<sup>2</sup> の陽子を 30 分間照射し、その際の空間電荷分布を測定した。尚、陽子線照射は  $1 \times 10^5$  Pa にて実施した。

#### 3.2 陽子線照射試料における空間電荷計測

図 2 に未照射の(A)ETFE および(B)FEP の測定結果を示す。これらの図中、(a)では電荷密度の経時変化をカラーチャートで示しており、(b)には測定開始から 5 秒後(赤)、60 分後(青)における空間電荷分布波形、(c)には(b)で示した電界分布波形を示している。同図(A-a)および(B-a)より明らかなように、未照射の ETFE および FEP では、100 kV/mm の高電界下においても空間電荷の蓄積は観測されていない。また同図(A-b)および(B-b)より、印加された直流電圧による電極誘導電荷のみが観測されている。そのため、同図(A-c)および(B-c)に示されるように、バルク内の電界分布に顕著な変化は観測されなかった。

#### 3.3 陽子線照射 ETFE の測定結果

2.0 MeV の陽子線を照射した ETFE の測定結果を図 3 に示す。同図左から(A)照射から 1 時間経過した試料、(B)照射から 1 年経過した試料での測定結果を示している。同図中、(a)には電荷密度の経時変化、(b)には空間電荷分布波形、(c)には電界分布波形、(d)には電圧印加前の電荷分布波形を示している。

同図(A-a)、陽子線を照射してから 1 時間後の ETFE に直流電圧を印加すると、陰極近傍において正電荷の蓄積

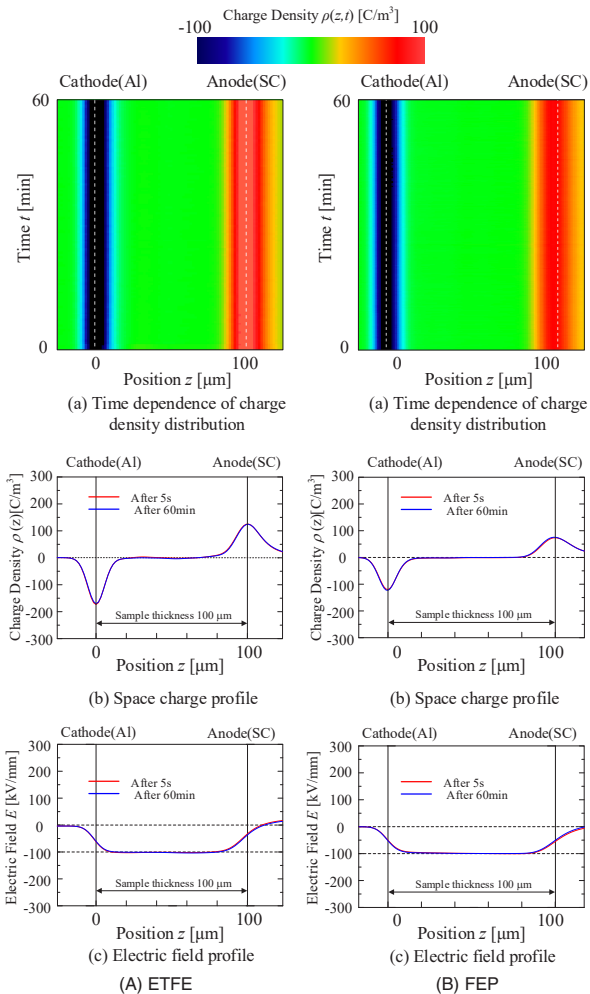


Figure 2. Measurement results of non-irradiated ETFE and FEP under DC stress

が観測された。電圧印加中の経時変化から、電圧印加にともない正電荷の蓄積量が増加し陰極近傍へ正電荷が移動するような挙動が観測された。同図(A-c)より、これらの空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も強調されており、約 200 kV/mm まで達している。同図(B-a)より、陽子線照射から 1 年経過した ETFE では、電圧印加直後試料内部に正電荷の蓄積が観測された。電圧印加にともない蓄積電荷は増加し、(A-a)と比較すると、蓄積電荷は陰極近傍へ移動せずその場で蓄積電荷量が「図増加していく挙動を観察することができた。(B-c)より、空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も強調されており、約 150 kV/mm まで達している。また、両者において短絡後においても電圧印加中に蓄積した正電荷が残存していることがわかる。

ここで、陽子線照射 ETFE 内部に蓄積した正電荷の発生原因について考える。まず、照射面からプロトンの照射によって蓄積した正電荷は照射領域内部に存在すると考えられる。そこで、同図(A-d)および(B-d)に示されているように、高電圧電圧印加前のパルス電圧のみによる空間電荷分布測定より照射陽子の蓄積量を確認した。同図(A-d)および(B-d)より、照射直後および 1 年後の試料両者においてプロトンによる電荷蓄積は観測されていない。また、経過

時間による電圧印加時の正電荷は陽子線照射によって試料内部の導電率が上昇したため陽極の誘導電荷が試料内部へ注入したので電圧印加時において多量の正電荷の蓄積が観測されたと考えられる。このことから、1 年後の試料においても陽極から電荷の注入が観測されたことから、陽子線照射にともない恒久的な導電率の変化が観測されたと考えられる。また照射 1 時間後の試料において照射 1 年後と蓄積電荷挙動と差異が生じた理由として、照射直後においては照射にともない生成された電子正孔対は正電荷と負電荷が混在している状態なので、空間電荷蓄積は観測されないと考えられる。しかし、照射領域に正孔・電子対が生成されているならば、試料内部に存在する正負電荷量は等量になると考えられるが、本測定結果では負電荷の蓄積はほとんど観測されていない。これは、正孔・電子対の負電荷の多くが電圧印加時に電極に掃引され、正電荷の多くは最大飛程近傍まで移動したことが考えられる。

#### (4.3) 陽子線照射 FEP の測定結果

ETFE と同様の条件で陽子線を FEP に照射し、陽子線照射後、直流電圧を印加した際の測定結果を図 4 に示す。同図左から(A)照射から 1 時間経過した試料、(B)照射から 1 年経過した試料での実験結果を示す。また、それぞれの表示は図 3 と同様である。

同図(A-a)より、陽子線を照射してから 1 時間後の FEP に直流電圧を印加すると、陰極近傍において正電荷の蓄積が観測された。電圧印加中の経時変化から、電圧印加にともない試料内部中心付近の正電荷が徐々に蓄積量が増加し陰極近傍へ正電荷が移動するような挙動が観測された。同図(A-c)より、これらの空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も強調されており、約 200 kV/mm 近くまで達している。同図(B-a)より、陽子線照射から 1 年経過した ETFE では、電圧印加直後から試料内部に多量の正電荷の蓄積が観測され、電圧印加にともない陰極近傍に微量の正電荷の増加が観測された。(A-a)と比較すると、両者で高電圧印加にともなう正電荷の蓄積位置に違いが生じた。(B-c)より、空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も強調されており、約 180 kV/mm まで達している。

ここで、陽子線照射 FEP 内部に蓄積した正電荷の発生原因について考える。まず、照射面からプロトンの照射によって蓄積した正電荷は照射領域内部に存在すると考えられる。そこで、同図(A-d)および(B-d)に示されているように、高電圧電圧印加前のパルス電圧のみによる空間電荷分布測定より照射陽子の蓄積量を確認した。同図(A-d)および(B-d)より、照射直後においてプロトンによる電荷蓄積は観測されているのに対し 1 年経過した試料では観測されなかった。また、同図(A-b)および(B-b)より電圧印加時の陽極の誘導電荷が未照射試料大きく減少していることから試料内部へ注入したと考えられる。陽子線照射によって試料内部の導電率が上昇したため電圧印加時において多量の正電荷の蓄積が観測されたと考えられる。このことから、1 年後の試料においても陽極から電荷の注入が観測されているので、陽子線照射にともない恒久的な導電率の変化が観測されたと考えられる。また ETFE の測定結果と同

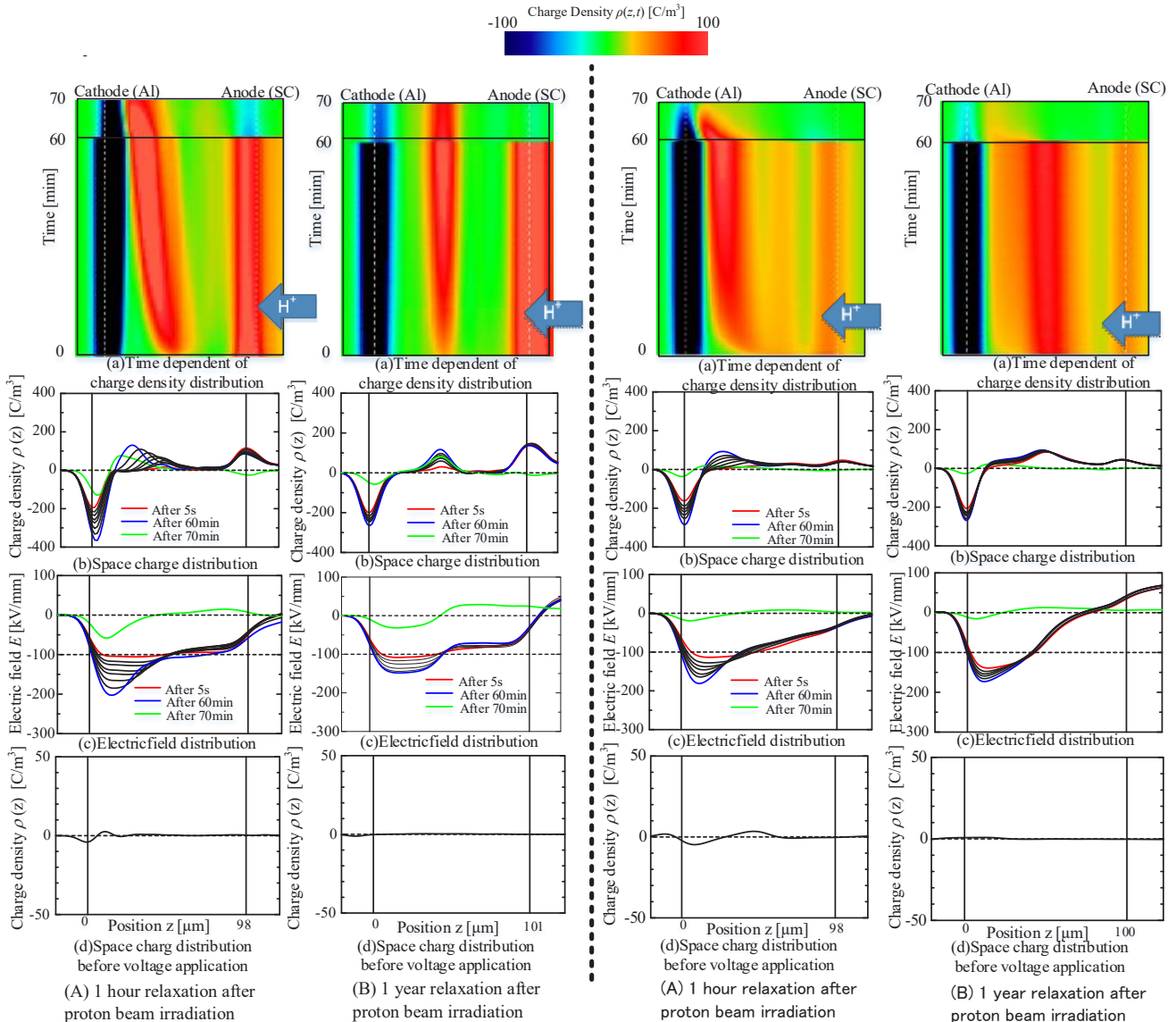


Figure 3. Measurement results of proton beam irradiated ETFE

Figure 4. Measurement results of proton beam irradiated FEP

様に照射 1 時間後の試料において照射 1 年後と蓄積電荷挙動と差異が生じた理由として、照射直後においては照射にともない生成された電子正孔対は正電荷と負電荷が混在している状態なので、空間電荷蓄積は観測されないと考えられる。しかし、照射領域に正孔・電子対が生成されているならば、試料内部に存在する正負電荷量は等量になると考えられるが、本測定結果では負電荷の蓄積はほとんど観測されていない。これは、正孔・電子対の負電荷の多くが電圧印加時に電極に掃引され、正電荷の多くは陰極近傍まで分極し移動したことが考えられる。

#### 4. SEM による陽子線試料の表面構造解析

照射及び陽子線照射 FEP、ETFE を用い、照射試料においては照射終了後大気圧下において 1 日経過した際に試料を用いて測定を行った。照射条件は項目 3. の照射条件と同じ条件で試料を照射した。

図 5 および図 6 に FEP、ETFE における照射試料と未照

射試料の表面変化について示す。同図(a)には未照射試料と照射試料の外観の比較を示す。同図(b)には未照射試料と照射試料の SEM を使用した際の表面結果の比較を示す。

図 5 の(a)の結果から FEP においては陽子線照射によって試料内部にひび割れが生じていることが肉眼で観測された。そこで SEM を用い試料表面をより拡大し観測したところ、同図(b)より、未照射試料では表面に何も観測されなかったのに対し照射試料では無数の傷があることがわかった。このことから、陽子線照射によって FEP では表面が損傷すると考えられる。

図 6 の(a)の結果から ETFE においては陽子線照射によって試料の湾曲や着色が肉眼で観測された。そこで SEM を用い試料表面をより拡大し観測したところ、同図(b)より、未照射試料および照射試料のどちらにおいても表面に損傷等は観測されなかった。このことから、陽子線照射によって両方で損傷傾向に差異が生じた。



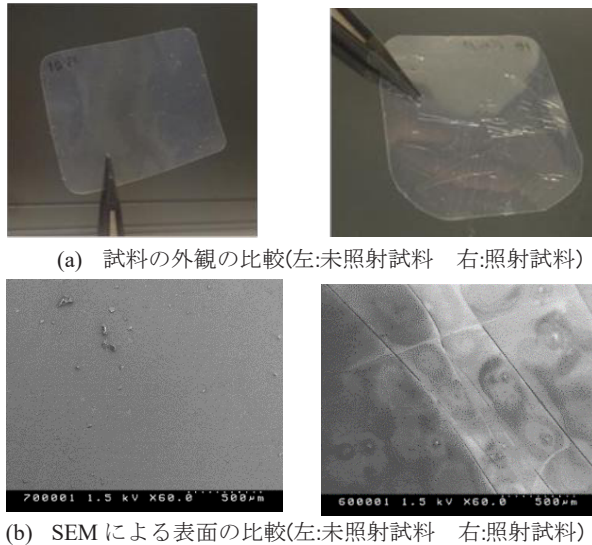


Fig.5 Comparison outside of non-irradiated and proton irradiated film in FEP

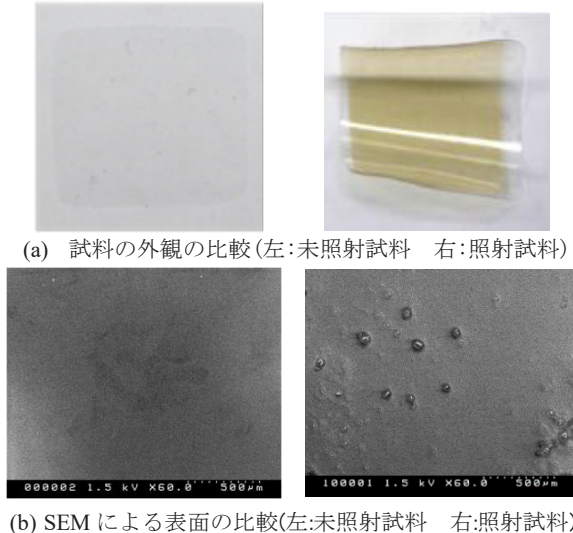


Fig.6 Comparison outside of non-irradiated and proton irradiated film in ETFE

## 5. FT-IRによる陽子線試料の表面構造解析

陽子線照射による分子構造の変化を調べるためFT-IR測定を未照射及び陽子線照射 FEP、ETFE を用い測定を行った。照射試料においては照射終了後大気圧下において1日経過した際に試料を用いて測定を行った。照射条件は項目3.の照射条件と同じ条件で試料を照射した。

今回の測定方法として全反射法を用いて測定を行った。図7はFEPおよびETFEでのFT-IR測定結果である。図中の黒線は未照射試料、赤線は陽子線(2.0 MeV)照射試料の測定結果を示している。

FEPでは未照射試料と照射試料の両者で主に1200~1300  $\text{cm}^{-1}$ にて大きな吸収スペクトルが存在し、この位置のピークに両者での違いは観測できなかった。この吸収スペクトルはC-F結合だと考えられる。また、陽子線照射試料と未照射試料を比較すると陽子線照射試料では2960  $\text{cm}^{-1}$ 、980  $\text{cm}^{-1}$ 、797  $\text{cm}^{-1}$ にて新たなスペクトルの生成が生じ、900~1100  $\text{cm}^{-1}$ にてC-O-CやC-Cの伸縮運動、800  $\text{cm}^{-1}$ あたりにSiの吸収帯が生成された。

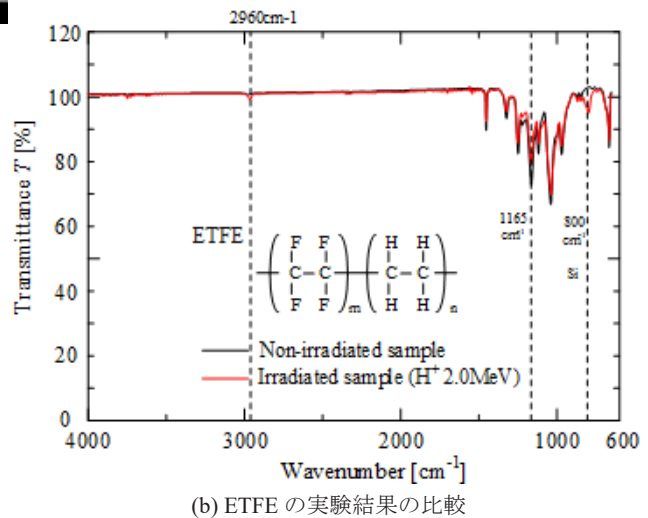
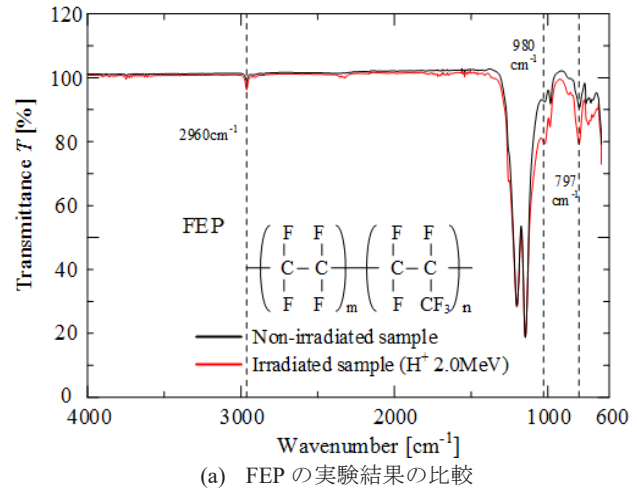


Fig.7 Comparison FT-IR spectrum of non-irradiated and proton irradiated film

また、ETFEでは未照射試料と照射試料では主に900~1500  $\text{cm}^{-1}$ にて大きな吸収スペクトルが存在し、この位置のピークに両者での違いが観測され、照射試料ではFEPの実験結果同様にSiの新たな吸収帯が生成された。C-Fの伸縮運動が1000~1200  $\text{cm}^{-1}$ 、C-Oの伸縮運動が1000~1300  $\text{cm}^{-1}$ あたりに出現するため、実験結果より陽子線照射によってC-F結合が減少しSiの吸収帯が新たに出現したと考えられる。

以上の結果から、陽子線照射によりFEPでは架橋等による結合数の増加や試料の酸化などが考えられ、ETFEではC-Fの分子鎖が陽子線照射によって切断されたと考えられる。この結果が得られるか確認していき吸収スペクトルの解析を行うことで陽子線照射による分子構造変化の詳細を確認する予定である。

## 6. XPSによる陽子線試料の構造解析

前章までに陽子線照射によって試料内に不可逆な構造変化が生じている事が推察される。そこで、X線光電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)を用いて、照射試料の化学・電子構造解析を行った。未照射及び陽子線照射 FEP、ETFE を用い、照射終了後大気圧下において1、7、30日経過した際に試料を用いて測定を行った。照射条件

は項目 3. の照射条件と同じ条件で試料を照射した。

図 8 に XPS による実験結果を示す。同図(a)にワイドスキャンにおいて C<sub>1s</sub> スペクトルに対する F<sub>1s</sub> スペクトルのピークの高さの割合を示す。同図(b)に FEP での C<sub>1s</sub> のナローキャン結果を、同図(c)に ETFE での C<sub>1s</sub> のナローキャン結果を示す。縦軸は光電子強度[arbitrary units(a.u)], 横軸は結合エネルギー[eV]である。(a)において、両試料とも陽子線照射によって C<sub>1s</sub> スペクトルに対する F<sub>1s</sub> スペクトルのピークの高さは大きく減少するが両者で照射経過時間におけるピークの比率に差異が生じた。このことから、両者におけるより詳しい陽子線照射による構造変化を観測するため C<sub>1s</sub> のナローキャンを実施した。

(b)より FEP における C<sub>1s</sub> の高分解能スペクトルより、未照射試料では主に CF<sub>2</sub>、C-C、のスペクトルが観測されたが、プロトン照射上層試料では C-C 結合に関するピークが相対的に増加していることが分かる。また、未照射試料では観測されなかった C-O によるピークが 283 eV、C-

F によるピークが 287 eV あたりに新たに観測され、これらのピークは経過時間に問わず照射試料で観測されたことから陽子線照射によって恒久的に分子構造が変化し新たなピークが生成されたと考えられる。

(c)より ETFE における C<sub>1s</sub> の高分解能スペクトルより、未照射試料では主に CF<sub>2</sub>、C-C、の二本の大きなスペクトルが観測されたが、プロトン照射上層試料では C-F 結合に関するピークが減少していることが分かる。また、C-O 結合のピークが C-C 結合のピークに隣接しているため照射試料のピークでは C-C 付近のピークの幅が増加した。さらに 285 eV あたりに C-F の新たなピークが生成されたと考えられる。

7. まとめ

陽子線照射によりフッ素系絶縁材料において恒久的な電気的特性の変化が生じた。これは、外部からの注入電荷による空間電荷蓄積と考えられる。また、XPS 解析を用いてプロトン照射によって照射試料のフッ素の欠落や架橋の発生し分子構造変化が変化した。今後の課題として、照射フルエンスを変更した際の空間電荷挙動や分子構造解析を行っていく必要があると考えられる。

謝辞

本研究の一部は科研費(JP15KK0216)、量子科学技術研究開発機構の施設共用制度の助成により行われた。

参考文献

- (1)H. C. Koons, J. E. Mazur, R. S. Selesnick, J. B. Blake, J. F. Fennell, J. L. Roeder and P. C. Anderson, "The Impact of the Space Environment on Space Systems", Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Technology Conference, Air Force Research Laboratory, pp.7-11, 1998.
- (2)V. Griseri, C. Perrin, K. Fukunaga, T. Maeno, D. Payan, L. Levy and C. Laurent, "Analysis of Electron Behavior in Polymeric Films During Electronic Irradiation", 2005 Annual Report CEIDP, pp 645-648, 2005
- (3) Kenichiro Nagasawa, Masato Honjo, Hiroaki Miyake, Rikio Watanabe, Yasuhiro Tanaka, Tatsuo Takada, Charge Accumulation in Electron Beam Irradiated Various Polymers, IEEE International Symposium Electrical Insulating Materials,pp147-150,2008
- (4) Hiroaki MIYAKE, Yasuhiro TANAKA, Tatsuo TAKADA, Characteristic of charge accumulation in glass materials under electron beam irradiation, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, Vol. 14, Issue 2, pp.520-528, 2007
- (5)Hiroaki Miyake, Yasuhiro Tanaka, Charge Distribution in Polymethyl Methacrylate and Quartz Glass Irradiated by Protons, Sensors and Materials, Vol. 29, No. 8, pp.1213-1222, August 2017
- (6) Tatsuo TAKADA, Hiroaki MIYAKE, Yasuhiro TANAKA, "Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric Materials for Spacecraft", IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 34, No. 5, pp.2176-2184, 2006
- (7)Y. Li, et. al: Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics, IEEE Trans. DEI, Vol.1, No.2, pp.188-195, 1994.

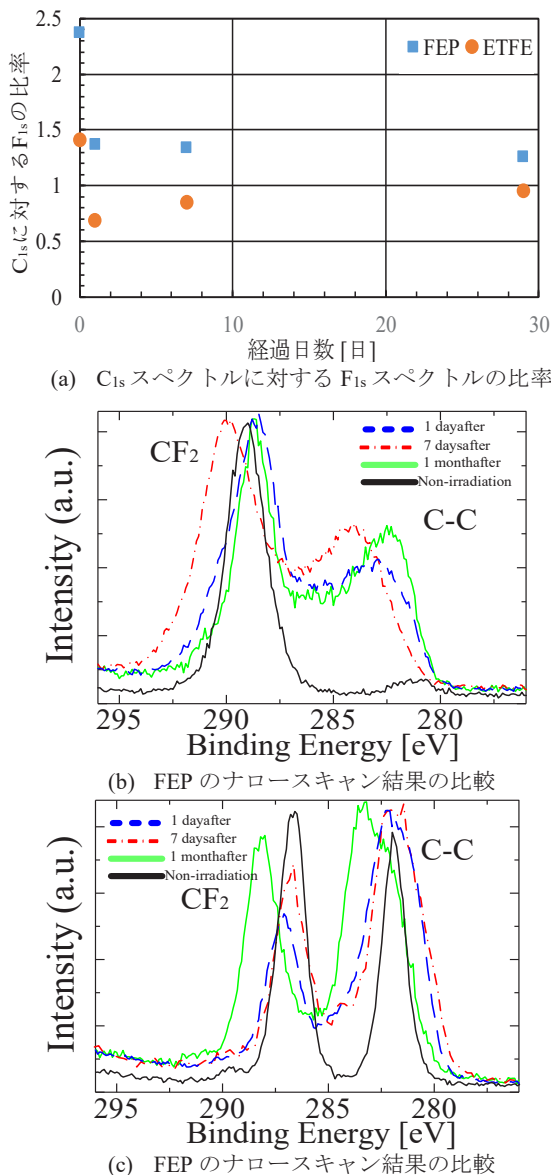


Fig.8 Comparison XPS spectrum of non-irradiated and proton irradiated film