



PADC飛跡検出器中に形成される重イオントラックの構造分析

森, 豊 ; 楠本, 多聞 ; 松川, 兼也 ; 又井, 悠里 ; 金崎, 真聡 ; 小田, 啓二 ; 小平, 聡 ; 北村, 尚 ; 小西, 輝昭 ; 安田, 仲宏 ; 藤乗, 幸子 ; 誉田, 義

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 10:21-32

(Issue Date)

2013

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81005250>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81005250>



PADC 飛跡検出器中に形成される重イオントラックの構造分析

Structural analysis of heavy ion tracks in PADC films

森 豊¹, 楠本 多聞¹, 松川 兼也¹, 又井 悠里¹, 金崎 真聡¹, 小田 啓二¹, 小平 聡²
北村 尚², 小西 輝昭², 安田 仲宏³, 藤乗 幸子⁴, 誉田 義英⁴, 山内 知也¹
Yutaka MORI¹, Tamon KUSUMOTO¹, Kenya MATSUKAWA¹, Yuri MATAI¹
Masato KANASAKI¹, Keiji ODA¹, Satoshi KODAIRA², Hisashi KITAMURA²
Teruaki KONISHI², Nakahiro YASUDA³, Sachiko TOJO⁴, Yoshihide HONDA⁴
Tomoya YAMAUCHI¹

(平成 25 年 6 月 28 日受付)

Abstract

Chemical modification along ion tracks in Poly(allyl diglycol carbonate), PADC, films has been studied by means of Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, which has exposed to protons and heavy ions in air. Chemical damage parameters, namely, radial size of the track core, in which the considered chemical groups are lost, damage density, which is the number of losses of considered functional groups per unit length of tracks, and radiation chemical yields, G values, for each group are evaluated as a function of the stopping power. The radiation chemical yields are higher at lower stopping powers for each ion and greater with increasing charge at the same stopping powers. Secondary electrons with higher energy should play a significant role to increase the yields by producing damage at a relatively distant place from the ion trajectories.

(Received 28. July 2013)

1. はじめに

固体飛跡検出器は、荷電粒子の入射により高分子や石英などに生じる潜在飛跡（トラック）を化学エッチング処理により拡大、可視化する受動型放射線検出装置である。電源を必要としない小型かつ軽量の受動型検出器であり、高い電荷及びエネルギー分解能を有する優れた特性ゆえに、中性子線量計測、宇宙放射線計測、ラドン・トリウム計

測、生物照射実験、レーザー駆動荷電粒子加速などの分野で利用されている (Nikezic et al., 2004; Oda et al., 2005; Fukuda et al., 2009)。

固体飛跡検出器は、イギリスの Hawell 研究所において、Young によりウラン箔に接触させた LiF 結晶中に生じた核分裂片の飛跡が、化学エッチングにより拡大され、光学顕微鏡で観察できることを報告したのが始まりである (Young, 1958)。1959 年には、同研究所の Silk と Barnes が、雲母中に記録された核分裂片の飛跡を透過型電子顕微鏡で観察し (Silk and Barnes, 1959)、さらに 1965 年には Fleisher、Price 及び Walker が、化学エッチングを行うことで雲母中の飛跡に沿って腐食が進むこ

¹ 神戸大学大学院海事科学研究科

² 放射線医学総合研究所

³ 福井大学附属国際原子力工学研究所

⁴ 大阪大学 産業科学研究所

とを示した(Fleischer, Price and Walker, 1965a)。これにより、化学エッチングによる飛跡拡大手法は、鉱物やガラス、プラスチックなど他の物質にも拡張され、今日に至っている。

現在、固体飛跡検出器として主に利用されているのは、光学材料として開発されていたポリ・アリル・ジグリコール・カーボネート (PADC) である。1942 年に Colombia Chemical Division の科学者によって開発された熱硬化性樹脂で、1978 年には Cartwright 等により、PADC が荷電粒子に対し高い感度と電荷の分解能を持つこと、さらに従来のものと比べてエッチングにより拡大したエッチピットが極めて明瞭な開口形状を形成し、観察が容易であることが報告された (Cartwright et al., 1978)。三十年以上も前に固体飛跡検出器としての有効性が見出された PADC は、現在最も一般的に用いられている検出器である。しかし、共重合等の手法で同検出器に改良を加えたものの研究は行われているが、根本的な意味で新しい飛跡検出器は開発されないままになっている。その原因として検出動作原理の基礎である潜在飛跡形成機構には未だ不明な点が多く残されていることがあげられる (Enge, 1995; Yamauchi, 2003)。今日、加速器技術の発展により、高エネルギー重イオン照射が可能なことから、これらの領域でのトラック形成機構の研究もさらに進められている (Mori et al., 2011, 2012)。次世代の固体飛跡検出器としては、蛍光飛跡検出器に匹敵する高い感度を有するもの (Akselrod et al., 2006)、宇宙線に含まれる超重核の検出等、目的に応じて感度が任意に制御可能であるようなものが望まれており (Westphal et al., 1998)、そのためにも PADC 中に形成されるトラックの構造を明らかにしその形成機構を知ることは重要な課題である。

2 荷電粒子と物質の相互作用

2.1 荷電粒子と物質の相互作用

物質に入射した高エネルギー荷電粒子線は、物質を構成する原子・分子と相互作用し、その運動エネルギーを失う。相対論的速度領域においては、制動放射やチェレンコフ光の放出によるエネルギー損失が重要になるが、本研究が対象とする

エネルギー領域では、電子的損失と核的損失とが支配的である。電子的損失は物質における原子の電子雲が誘導的に振動を受け電離または励起を引き起こすことである。一方、核的損失は荷電粒子と標的物質との衝突による原子核のはじき出しであるが、高エネルギーではその断面積は小さく、一般的には、エネルギーを失い周囲から電子をピックアップし中性化した入射粒子と標的原子との弾性的散乱によるエネルギー損失が主要なものとなる。

2.2 阻止能 ($-dE/dx$)

荷電粒子と物質との相互作用により荷電粒子が単位長さあたりに失うエネルギーを阻止能 (stopping power) と呼ぶ。各々の衝突過程に対応して核的阻止能 ($(-dE/dx)_{nucl}$) と電子的阻止能 ($(-dE/dx)_{elect}$) に分けられる。この他に、荷電粒子の減速に伴う制動放射や高速荷電粒子通過に伴うチェレンコフ放射過程による放射阻止能があるがこれは前述の本研究が対象とするエネルギー領域では核的阻止能と電子的阻止能に比べて影響は十分に小さい。厚さ dx を通過する間に失われる荷電粒子のエネルギーを $-dE$ とすると、阻止能は次式で与えられるが、ここでは先ほど述べた電子的損失と核的損失のみを考慮している。

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{total} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{elect}. \quad (1.1)$$

今日では SRIM コードを用いて計算値を得ることが容易にできる (Ziegler, 2004)。本研究では阻止能を用いて後述する化学的損傷パラメータを検討した。

2.3 Primary Ionization (dJ/dx)

固体飛跡検出器に荷電粒子の飛跡が形成されるためには、荷電粒子の通過経路に沿って単位長さ当たりにある一定以上のエネルギーが付与されなければならない。一般に固体飛跡検出器の検出閾値の評価には飛跡生成の有無が判断材料になる。Fleischer 等は飛跡生成のために必要な物質

固有の閾値を、阻止能で評価しようと考えた (Fleischer, Price and Walker, 1965b)。しかしその後の宇宙線などに含まれる相対論的エネルギーの重荷電粒子の測定では、阻止能を用いた評価が適当ではないことが明らかとなった。そこで単純な阻止能 (dE/dx) を閾値として使用するのではなく、飛跡に沿ったエネルギー付与のみを考える Primary Ionization (dJ/dx) を用いることで、飛跡生成の閾値が評価できると報告した (Fleischer, Price and Walker, 1967)。しかしながら、Primary Ionization の閾値が一定値として与えられるためには平均イオン化ポテンシャルとして 2 eV というあまりにも低い値を使用しなければならず、更には、物質中における荷電粒子の通過経路に沿って損傷を与える場合に、荷電粒子の通過に伴う δ 線の寄与を全て無視するため、広くは受け入れられなかった。

2.4 トラック径方向線量分布 (D_r)

Fleischer 等の Primary Ionization に対して、Katz 等は荷電粒子の通過通路を中軸とした円筒を考え、その軸から半径 r だけ離れた点における δ 線によるエネルギー付与 D_r (径方向線量分布) が飛跡生成に関する最適の変数と考えた (Kobetich and R. Katz, 1968)。入射荷電粒子の通過通路から 20 Å の範囲でトラック形成に有効に作用すると考え計算を行った。その結果、硝酸セルロースやポリカーボネートについて $10^6 \sim 10^7$ rad のガンマ線照射により有効な放射線損傷が起こり始める線量と一致することが明らかとなった。しかし荷電粒子通過による初期電離を無視しているため、トラック中心近傍におけるエネルギー付与のほとんどが無視されることになる。そこで、Katz モデルで欠点となっていた初期電離の無視を解決した計算手法が Waligórski らによって発表された (Waligórski et al., 1986)。

2.5 限定エネルギー損失 (Restricted Energy Loss)

Katz 等の提案した荷電粒子の通過経路に沿った線量分布は飛跡生成機構を理解する上で非常に重要であるが、その計算は非常に複雑で扱いにくい。そこで、現在最も一般的で計算が簡単で、

また実験データをよく再現し得る量として、限定エネルギー損失 (Restricted Energy Loss) を Benton 等が提唱した (Benton and Nix, 1969)。物質中における荷電粒子の通過経路に沿って放射線損傷を受けるが、失うエネルギーのうち、一定のエネルギー (ω_0) 以上の δ 線は、局所的な損傷を起こさないとしてその寄与を除き、それより低いエネルギーの δ 線 ($\omega < \omega_0$) については通過経路近くで集中的にエネルギーを失うのでトラック生成に寄与するという考えである。 ω_0 は実験値と合うように調整するパラメータであり、物質に固有な値として用いられている。PADC については、Fowler 等によって $\omega_0 = 200$ eV が最も実験値を説明し得る値であると報告された (Fowler et al., 1979)。近年、Kodaira 等により 200 eV の妥当性が確認、報告されていることから (Kodaira et al., 2013)、現在では一般的に広く $\omega_0 = 200$ eV が使用されている。Fig. 3 に各イオンに対する BARYOTRAK の応答特性を、REL ($\omega_0 = 200$ eV) に対する感度で示す。

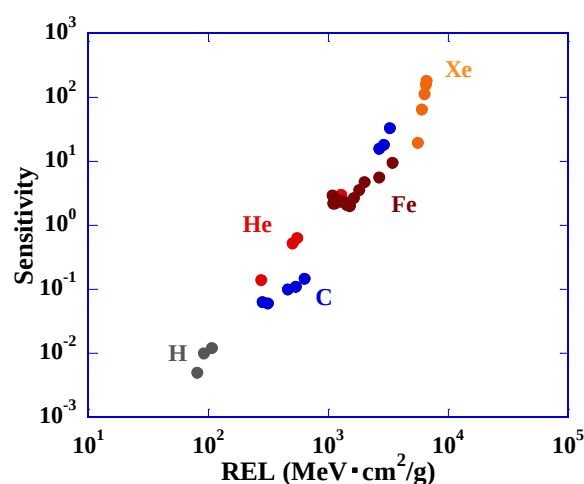


Fig. 1. Response of PADC.

3 潜在飛跡

プラスチックなどの絶縁体内に荷電粒子が通過すると、その軌跡に沿って半径 20 Å 程度の円筒形状に放射線損傷を受け、潜在飛跡 (latent track) が生ずる。損傷がある程度以上になると、その部分は強アルカリ溶液や強酸溶液で化学エッチング処理することにより、損傷を受けた部分は損傷

を受けていない部分よりも速い速度で優先的に浸食され、その結果、損傷を受けた部分はホイヘンスの原理に従って円錐状に浸食され、飛跡は拡大して行く。やがて光学顕微鏡で観察可能な μm サイズまで飛跡が成長し、エッチピットと呼ばれる円錐状の穴が生ずる。潜在飛跡に沿ったエッチング速度はトラックエッチング速度を V_t 、荷電粒子照射の影響を受けていない部分のエッチング速度はバルクエッチング速度 V_b と呼ばれ、この両者の比はエッチ率比 V で表され、これは飛跡検出器の感度を表す最も優れた指標とされる。しかし、飛跡検出器に形成される潜在飛跡そのものについては未解明の課題が多く残されている。潜在飛跡研究においては、入射粒子の種類やエネルギー、すなわち物理的ストッピングパラメータとエッチング特性の相関を知ることが目的とされてきた。阻止能ではなく、高エネルギー二次電子や δ 線の寄与を除外した限定的エネルギー損失 REL が考案され、エッチング感度との高い相関関係が確認されていることは先に述べたとおりである。二次電子による局所線量分布理論にも初期電離を含めるように改良されるに至った。しかし、物理的ストッピングパラメータとの相関が確認されているとしても検出器の開発や改良は、もっぱら経験的な情報に頼って行われている。したがって、検出器内部ではどのような反応が起こり、その反応のうちエッチングを支配しているのは何であるのか、またトラックそのものの大きさなどを知ることは非常に重要である。

高分子材料中イオントラックのサイズや構造評価には、種々の手法が適用されてきている (Enge, 1995)。一般には、エッチングによるトラックの開口過程を電気伝導度の変化として捉える電気伝導度法や (Bean et al., 1970; Peterson et al., 1995; Apel et al, 1998; Yu et al., 2006)、透過型電子顕微鏡によってトラックのレプリカを観察する手法 (Francisco et al., 2004; Bernalola et al., 2006) がよく用いられている。一方、赤外分光法は電離放射線が高分子にもたらす効果を評価するために広く利用されている (Balanzat et al., 1995; Hama et al., 1995; Barillon and Yamauchi, 2003)。PADC に対しても同手法による分析が行われているが、筆者

らのものを除くと定量的分析に成功したものは少ない (Gagnadre et al., 1993; Lounis-Mokrani et al., 2003; Phukan et al., 2003; Fink, 2004)。PADC のトラックコア半径を測定したものとして Oganessian 等による電気伝導度法で計測したものや (Oganessian et al., 2005;)、Lounis-Mokrani 等による中性子微小角散乱を用いて計測したもの (Lounis-Mokrani et al., 2008;)、Böhlke と Hermsdorf による ESR で計測したものなどがある (Böhlke and Hermsdorf, 2008)。この他にも Yamauchi 等による AFM や紫外分光を用いて計測したものなどがある (Yamauchi et al., 2003, 2005)。

PADC と同じポリカーボネート系高分子であるビスフェノール A ポリカーボネート (PC) については、赤外線分光も含め、優れた定量的分析が行われており (Factor et al., 1994; Dehay et al., 2003; Sun et al., 2003)、筆者らもこれまでに報告している (Yamauchi et al., 2010)。また、近年になり PADC や PC だけでなくポリエチレンテレフタレートやポリイミドの赤外線分光分析によるトラックの損傷結果を報告している (Yamauchi et al., 2012, 2013)。

4 重イオン照射実験

本研究で用いた PADC はフクビ化学社製の BARYOTRAK であり、これは 99.9%以上に精製した同モノマーから重合されている。PADC の構造式を Fig. 2 に示す。

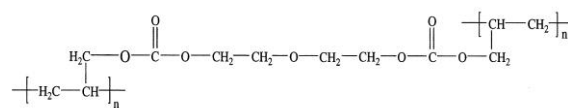


Fig. 2. A repeat unit of PADC.

透過法において未飽和の赤外線吸収スペクトルを得るために化学エッチングによって 2 μm 程度の薄膜にしている。薄膜の製法と特性については先に報告した通りである (Yamauchi et al., 2008a&b)。

重イオン照射実験は放射線医学総合研究所の医療用重イオン加速器 HIMAC の中エネルギービ

ーム照射室において実施した。同ビームラインは、6 MeV/n に加速された数 cm 径の様なイオンビームを大気中で照射できる (Konishi et al., 2005; Yasuda et al., 2005)。ビームの大気中への取り出し口であるハーバーフォイルと試料との距離を調整することで入射エネルギーを調整する。また高エネルギー重イオン照射実験は同施設の生物照射室で実施した。各イオン照射の入射エネルギー、阻止能、照射フルエンスをそれぞれ Table 1 に示す。

Table 1. Irradiation conditions

Ion	Incident energy (MeV/n)	Stopping power (keV/ μ m)	Fluence ions/cm ²
H	5.7	9	$6.0 \times 10^{12} \sim 3.0 \times 10^{13}$
He	0.6 / 5.0	220 / 40	$1.2 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{13}$
C	2.1 / 4.8 104* / 116*	650 / 370 32 / 29	$9.0 \times 10^{11} \sim 4.0 \times 10^{12}$ $3.0 \times 10^{11} \sim 1.5 \times 10^{12}$
Ne	1.2 / 4.1	1800 / 1060	$3.5 \times 10^{11} \sim 6.0 \times 10^{11}$
Ar	1.2	3900	$1.0 \times 10^{11} \sim 3.0 \times 10^{11}$
Fe	2.7 370* / 407*	5200 260 / 250	$8.0 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^{11}$ $2.1 \times 10^{10} \sim 3.3 \times 10^{11}$
Kr	2.7	7300	$5.0 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{11}$
Xe	2.3 75*	12000 3090	$1.0 \times 10^{10} \sim 5.0 \times 10^{10}$ $1.0 \times 10^{10} \sim 2.5 \times 10^{10}$

*生物照射室

試料中での阻止能計算には、SRIM コードを用いた (Ziegler, 2004)。

赤外線分光には真空密閉タイプの FT/IR-6100 (日本分光社製) を使用した。同装置は試料を真空雰囲気下に保持した状態での測定が可能であり、空気中の水分や二酸化炭素のスペクトルへの影響は事実上排除されている。

ここで赤外線吸収スペクトルより結合の損傷について議論するためには、各吸収ピークに帰属される官能基を明らかにする必要がある。そこで、本研究では富士通社製の CAChe プログラムを用いて PADC の赤外線吸収スペクトルの帰属を評価した。

PADC 中の代表的な官能基であるカルボニル基 (1980 cm^{-1})、C-O-C 結合 (1440 cm^{-1})、エーテル結合 (1070 、 1290 、 1380 cm^{-1}) に対応した吸収ピークが確認できた。実測により得たスペクトルと計算より得たものを比較すると、吸収ピークの現れる波数領域に差異が生じているが、スペクトルの全体的な傾向は計算により再現されており、吸

収ピークの帰属評価に用いることは十分に可能であった。また過去に得られている帰属 (Darraud et al., 1993; Lounis-Mokrani et al., 2003) を参考に、今回実測された吸収ピークと、CAChe による計算で得られた結果を Table 2 に示す。

Table 2. Assignment of IR peaks in PADC

Bonds	Wavenumber (cm^{-1})	
	CAChe	FT-IR
$\nu \text{ CH}_3$	3970	2956
$\nu \text{ CH}_2$	3040	2911
$\nu \text{ CH}_2$	2960	2863
$\nu \text{ C=O}$	1980	1750
$\delta \text{ CH}_2$	1400	1456
$\delta \text{ CH}_2$	1370	1401
$\nu \text{ C-O-C}$	1440	1250
$\nu \text{ Ether}$	1380	1142
$\nu \text{ Ether}$	1290	1092
$\nu \text{ Ether}$	1070	1028
$\delta \text{ CH}$	960	878
$\delta \text{ CH}$	800	789

5. 結果と考察

5.1 照射による赤外線吸収スペクトルの変化

Fig. 3 に C イオン照射前後の PADC 薄膜の赤外線吸収スペクトルを示す。横軸は波数であり縦軸は吸光度である。この波数域における光吸収は試料を構成するある原子間の振動によるものであり、それは特定の波数で生じる。同薄膜に 104 MeV/n の C イオンを $1.5 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$ で照射した試料のスペクトルは未照射のそれに比べ様々な官能基に帰属される吸収ピークにて吸光度の低下が生じている。後述するランベルト・ベールの法則より、これはイオン照射により対応する官能基が損傷を受けたことを示唆している。まず 1750 cm^{-1} と 1250 cm^{-1} の吸収ピークが低下している。これらはカーボネートエステルを構成している C=O と C-O-C に帰属される吸収であり、照射によりイオントラック内ではカーボネートエステル結合が失われていると理解できる。次に 1028 、 1092 、 1142 cm^{-1} の吸収ピークはエーテル結合に帰属されるピークであり、こちらも照射により同結合が失われていると理解できる。化学的損傷パラメータの評価は 1028 cm^{-1} の吸収ピークを用いた。

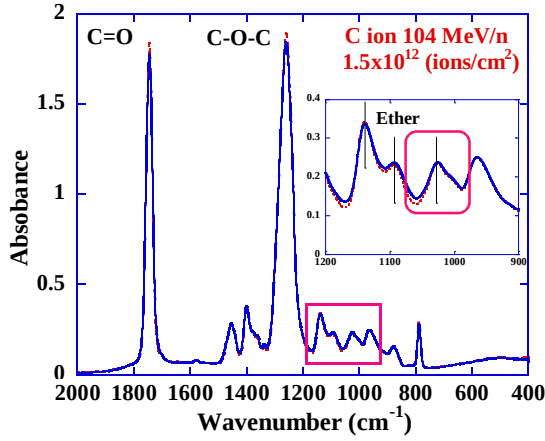


Fig. 3. FT-IR spectra of 3 μm PADc films before and after exposure to C ions.

物質による光の吸収においては一般にランベルト・ベールの法則が成り立つ。ここで吸光度 A は、官能基のモル吸光係数 ε と、同官能基の密度 c 、そして試料厚さ t の積として表現される：

$$A = \varepsilon ct. \quad (5.1)$$

対象とする官能基を固定して考えるとモル吸光係数 ε は不変であり、また照射前後で試料厚さ t は一定であると考えられる。すなわち吸光度 A の低下は、トラック近傍における官能基密度 c の低下、すなわち官能基を構成する原子結合の切断のみに起因していると思なすことができる。照射によって生じるイオントラック周辺の化学的構造変化によって、考えている官能基のおかれている周辺環境が変化した結果として、吸収の現れる波数がシフトすることが知られている。しかし、その程度が大きい場合にはピークの高さをもって吸光度を見なすことが許される。本研究では照射前の吸光度 A_0 に対する照射後のそれを A とし、それらの比である相対吸光度 A/A_0 を基本的な実験値としてとり扱った。それにより全ての薄膜について厚さを完全に揃える必要がなくなり、トラック近傍における密度低下を極力実験誤差が小さくなるように処理することが可能になっている。トラックの重なりが無視できるフルエンスにおいては、相対吸光度は考えている官能基の元の密度 N_0 と照射後の密度 N の比に一致する。すなわち、次式が成り立つ：

$$N/N_0 = A/A_0. \quad (5.2)$$

この関係に基づいて照射損傷の程度を定量的に扱うことが可能になる。

一例としてCイオン照射時のカーボネートエステル結合を構成するカルボニル基と C-O-C 結合およびエーテル結合の相対吸光度変化をフルエンスの関数として表したものを Fig. 4 に示す。

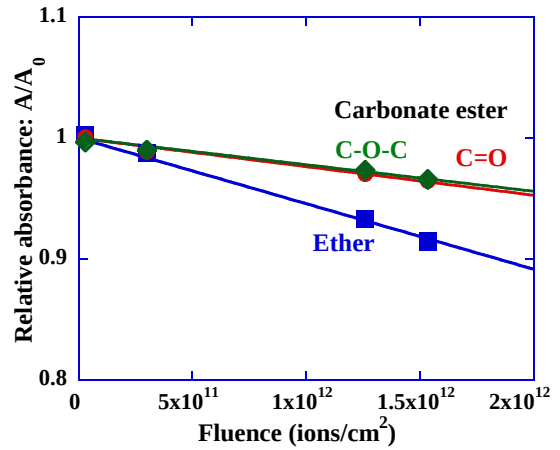


Fig. 4. Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADc exposed to C ions with energy of 104 MeV/n.

同図のように、相対吸光度 A/A_0 は実験誤差の範囲でフルエンスの一次関数として十分に記述できる。すなわち、トラックの重なりが無視できる条件が保たれてため、次に示す実験式が得られる。

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \sigma F \quad (5.3)$$

ここで、 σ は相対吸光度の傾き、 F はフルエンスである。トラック 1 本当当たりの相対吸光度変化として求められた σ は面積の次元を持ち、着目する官能基の除去断面積と見なすことができる。ここで得られる σ を用いて重イオントラックの特性を示す 3 種類の化学的損傷パラメータを評価した。

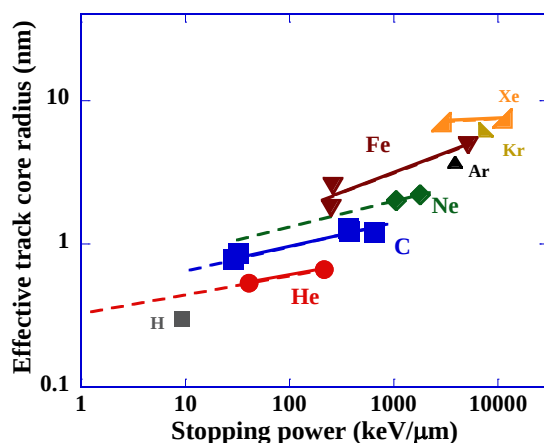
5.2 実効的トラックコア半径

前述の通り σ は面積の次元を持ち、トラック 1 本当当たりの除去断面積と見なすことができる。そこで、トラックを単純な円筒形と仮定すると、各

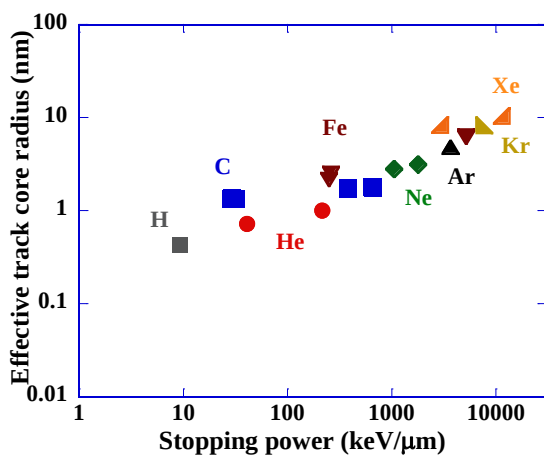
官能基の切断領域である実効的トラックコア半径 r_t は σ を用いて以下の様に表すことができる。

$$r_t = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}. \quad (5.4)$$

実効的とは、着目する官能基が損傷を受けて失われ、トラックコア内には存在しないということだけであり、実際にこのようなサイズのナノホールが形成されることを示唆するものではない。しかし、検出器中に生じるトラックの構造について理解を深めるために実効的トラックコアの評価は重要である。PADC の代表的な官能基であるカルボニル基、エーテル結合について、各照射条件にて得られた実効的トラックコア半径を阻止能の関数としてプロットしたものを Fig. 5 に示す。



(a) C=O



(b) Ether

Fig. 5. Effective track core radius as a function of the stopping power. (a) C=O, (b) Ether.

同図に示されるように、得られた結果は全て nm オーダーであった。とくにカルボニル基において、低エネルギーから高エネルギーまで照射したイオンにおいて、各イオン単独で阻止能依存性があることを初めて確認した。

5.3 損傷密度

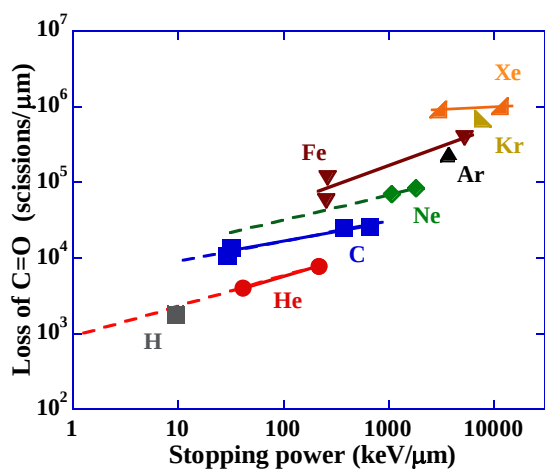
トラックに沿った放射線損傷を密度として表現するやり方には幾つかの方法が考えられる。最も詳しい損傷密度は、トラック近傍において失われている官能基の三次元分布を示すことだと考えられるが、これは非常に難しい課題である。そこで、飛跡検出器中に生じる損傷について議論するには、各官能基のトラック単位長さ当たりの損傷数が重要な意味を持つ。これは、エッチングで損傷を可視化する同検出器において、原理的にトラックに沿った損傷がエッチング速度の増大を引き起こすものであり、単位長さ当たりの損傷数がエッチング速度と直接的に関係付けられると考えられるからである。損傷密度 L は、着目する官能基の未照射試料中での数密度 N_0 と σ の積として、次式のように表わされる。

$$L = \sigma N_0. \quad (5.5)$$

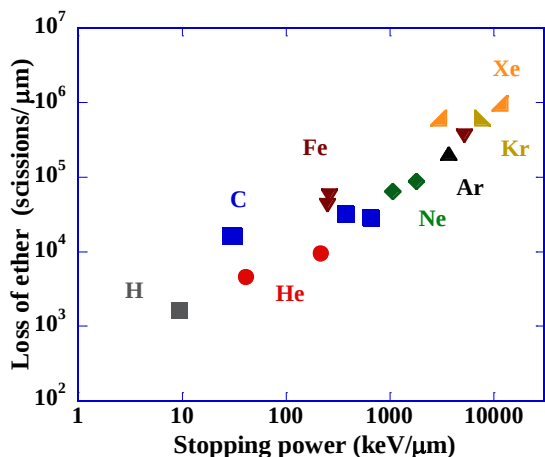
各官能基について、全ての照射条件において損傷密度を算出した結果を Fig. 6 に示す。損傷密度の単位は scissions/ μm である。カルボニル基とエーテル結合の損傷密度は阻止能が増加するにつれ損傷密度が増加している。また注目する点として、ほぼ同じ阻止能のイオンでは電荷の大きいイオンがより損傷密度が大きいことである。カルボニル基に関してはイオンそれぞれで阻止能依存性があることを確認した。

ビスフェノール A ポリカーボネート (PC) について過去に行われた研究では、後述する放射線化学収率 (G 値) が一定となる場合、損傷密度は実験範囲において、阻止能に対してほぼ比例するという結果が得られており (Yamauchi et al., 2010)、ポリエチレンテレフタレート (PET) についても、阻止能が増加するにつれ代表的な官能基であるカルボニル基、C-O-C 結合、フェニルリング、 CH_2

の損傷密度が増加することを確認している (Yamauchi et al., 2012)。



(a) C=O



(b) Ether

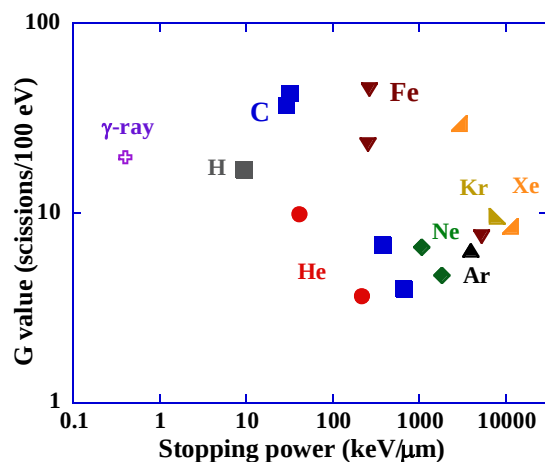
Fig. 6. Damage density as a function of the stopping power. (a) C=O, (b) Ether.

5.4. 放射線化学収率 (G 値)

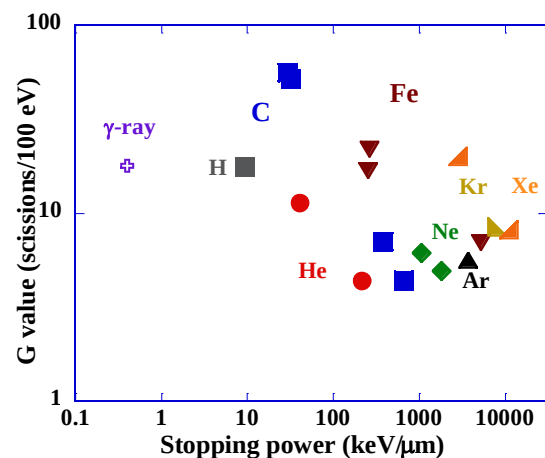
放射線化学的な観点からは、損傷の空間密度だけではなく、単位付与エネルギー当たりの反応数である放射線化学収率 (G 値) を求めることが望ましい。次式に示すように単位長さあたりの損傷数すなわち損傷密度 L を PADC 内の平均阻止能で除することで算出することができる：

$$G = \frac{L}{\left(-\frac{dE}{dx} \right)}. \quad (6.5)$$

全ての照射条件において G 値を算出し、阻止能に対してプロットしたものを Fig. 7 に示す。また ^{60}Co 線源を用いたガンマ線照射の結果も併せて示す (Mori et al., 2009)。



(a) C=O



(b) Ether

Fig. 7. G values as a function of the stopping power.

(a) C=O, (b) Ether.

同図に示されるようにカルボニル基、エーテル結合ともに、各イオンについて阻止能が増加するにつれ G 値が減少していることが確認できる。また、ほぼ同じ阻止能域である He、C、Fe を比較すると電荷の大きいイオンほど G 値が大きいことが確認できる。

この手法を用いて得られた PC や PET の結果と比較したものを Fig. 8 に示す。各試料中カルボニル基損傷に対する G 値を阻止能の関数として示したものである (Yamauchi et al., 2010; Yamauchi et

al., 2012)。PET は、低阻止能域において G 値は比較的低くなり、阻止能が増加するにつれ大きくなる傾向がある。また、PC については阻止能の変化に対してガンマ線を含めた G 値は、ほぼ一定の値となる。一方、PADC については PC や PET とは異なり、各イオンで阻止能依存性があり、さらにエネルギーが高いほど G 値が大きくなることを確認した。特に PADC のガンマ線に対する G 値は、PET や PC より優位に大きな値であることが特徴的な結果である。

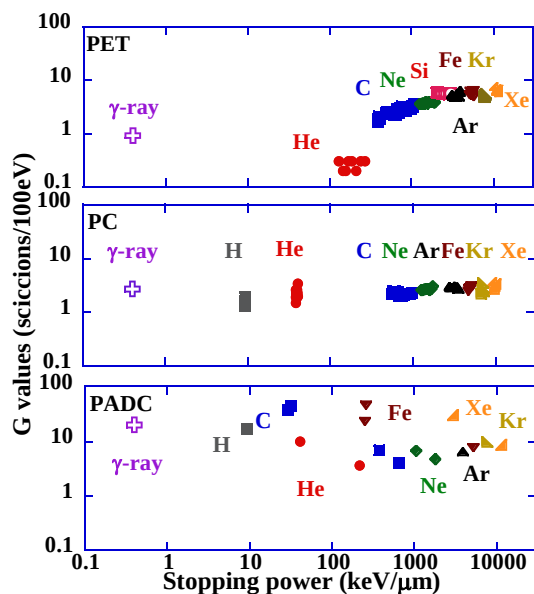


Fig. 8. G values for PET, PC and PADC.

5.5. 局所線量分布

Fig.7 からわかるように、ほぼ同じ阻止能域である He、C、Fe では電荷の大きいイオンほど G 値が大きいことが確認できる。そこでこのような G 値に見られた特異な阻止能依存性を理解するために、Waligórski と Katz により提唱された線量分布理論を用いて、径方向の線量分布を評価した (Waligórski et al., 1986)。

Fig. 9 に PADC 中の阻止能が 300 keV/μm における He (0.25 MeV/n)、C (6.7 MeV/n)、Fe (286 MeV/n) イオンの局所線量分布を示す。同じ阻止能で局所線量を計算すると He イオンが飛跡中心から 29 nm まで二次電子が影響を与えているのに対して、C イオンでは 4.1 μm、Fe イオンでは 1 cm も寄与していることが分かる。ここで 2.7 MeV/n の Fe

イオンのエーテル結合損傷の実効的トラックコア半径は約 6 nm なので、その領域外での線量付与割合は He、C、Fe イオンそれぞれ全体の 25、45、62%にも及ぶ。すなわち Fe イオンがより遠くまで二次電子の影響を与えている。このことから、高エネルギーの二次電子が飛跡中心から離れた PADC 中のエーテル結合やカーボネートエステル結合を簡単に損傷させ、結果として PADC はエネルギーが高いほど G 値が大きくなると考えられる。これは PC や PET といった他の高分子系飛跡検出器では確認されていない PADC 特有の結果だと考えられる。

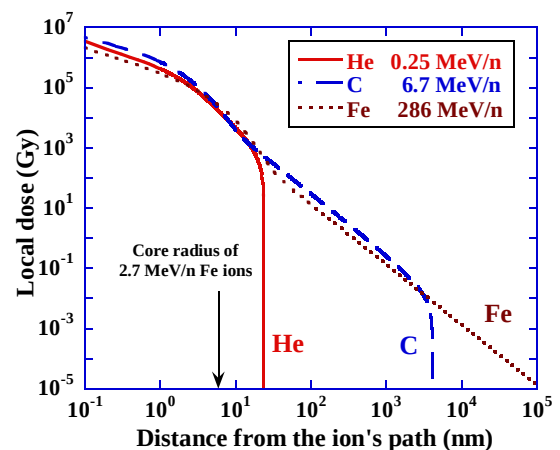


Fig. 9. Radial dose distributions around the ion paths of He, C, and Fe ions in PADC. The stopping powers in PADC are 300 keV/μm for those ions.

6 他の物理的パラメータでの比較

これまで化学的損傷パラメータである実効的トラックコア半径、損傷密度、放射線化学収率を阻止能に対してまとめてきた。固体飛跡検出器の飛跡生成感度を表す場合には核電荷を速度で割った値 (Z/β) を使う場合もある。

得られたカルボニル基の化学的損傷パラメータを Z/β の関数として表したものを示す。Fig. 10 に実効的トラックコア半径、Fig. 11 に損傷密度、Fig. 12 に放射線化学収率をそれぞれ示す。3 種の化学的損傷パラメータは阻止能で表した時と比べ若干ではあるがばらつきが小さいようだが、抜本的

な改善には至っていない。

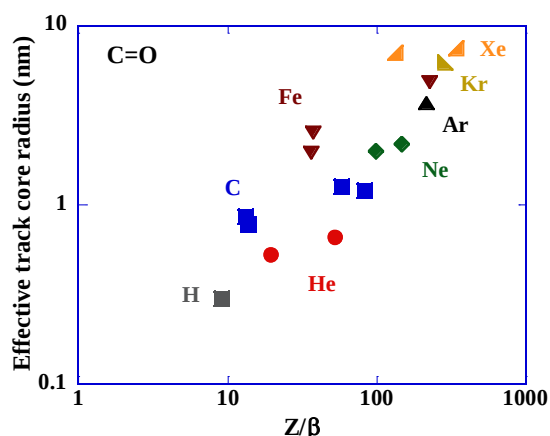


Fig. 10. Effective track core radius as a function of Z/β .

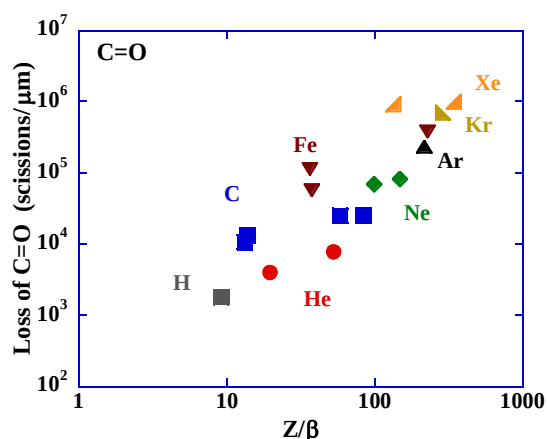


Fig. 11. Damage density as a function of Z/β .

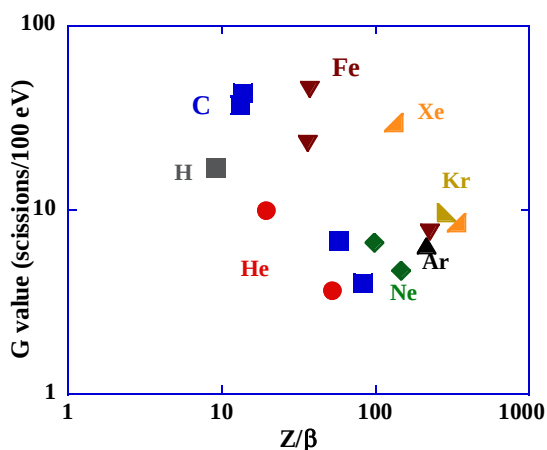


Fig. 12. G values as a function of Z/β .

7. 結論

高い検出感度と優れた電荷及びエネルギー分解能を有するエッチング型飛跡検出器として知られるポリ・アリル・ジグリコール・カーボネート (PADC) に対してプロトン及び種々の重イオンを照射し、PADC 中に生じた損傷を赤外線分光法によって系統的に評価した。放射線医学総合研究所にある医療用加速器 HIMAC の中エネルギービーム照射室にて、PADC 薄膜にプロトン、He イオン、C イオン、Ne イオン、Ar イオン、Fe イオン、Kr イオン、Xe イオンを、生物照射室にて高エネルギーの C イオン、Fe イオン、Xe イオンを照射した。照射による官能基損傷を赤外分光法により分析し、3 種類の化学的損傷パラメータを算出した。トラックの径方向の広がりを理解するために、各官能基について実効的トラックコア半径を評価した。カルボニル基の実効的トラックコア半径は、イオンそれぞれで阻止能依存性があることを確認した。また、トラックに沿った単位長さ当たりの損傷数である損傷密度を評価した。カルボニル基とエーテル結合の損傷密度は、阻止能が増加するにつれ損傷密度が増加しており、ほぼ同じ阻止能のイオンでは電荷の大きいイオンがより損傷密度が大きいことを確認した。さらに放射線化学収率 (G 値) についての評価を行い、官能基によらず各イオンでエネルギーが高くなるにつれ G 値が大きくなることを確認した。さらにカルボニル基についての結果を他検出器のものと比較すると、この傾向は PADC 固有のものであることが分かった。これはガンマ線に対する G 値からわかるように、高エネルギー重イオン照射による二次電子が PADC 中のエーテル結合やカーボネートエステル結合を簡単に損傷させ、結果として PADC はエネルギーが高いほど G 値が大きくなると考えられる。

以上のように、PADC 中に生じる重イオン損傷の構造についての重要な知見が、本研究により得られた。これは、損傷構造と検出感度との関係について明らかにする有用な情報であり、高分子系固体飛跡検出器の設計についてのひとつの指針が実験的に得られた。

謝辞

本研究は放射線医学総合研究所 HIMAC 共同利用研究として行われました (11H138 固体飛跡検出器中に形成される重イオントラックの構造分析)。実験に際し、ご支援を頂いた NIRS-HIMAC のスタッフの皆様に対しここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- Akselrod et al., “A novel Al_2O_3 fluorescent nuclear track detector for heavy charged particles and neutrons”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **247**, 295 (2006).
- Apel et al., “Track size and track structure in polymer irradiated by heavy ions”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **146**, 468 (1998).
- Balanzat et al., “Swift heavy ion modification of polymers”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **105**, 46 (1995).
- Barillon and Yamauchi, “Chemical bond scission induced by $^1\text{H}^+$, $^{16}\text{O}^{8+}$, and γ -rays in a cellulose nitrate detector (O-082)”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **208**, 336 (2003).
- Bean et al., “Etching of Submicron Pores in Irradiated Mica”, *J. Appl. Phys.* **41**, 1454 (1970).
- Benton and Nix, “The restricted energy loss criterion for registration of charged particles in plastics”, *Nucl. Instr. Meth.*, **67**, 343 (1969).
- Bernaola et al., “Submicroscopic analysis of damage structure in nuclear tracks”, *Radiat. Meas.* **41**, 247 (2006).
- Böhlke and Hermsdorf, “Correlation of track etching properties of SSNTDs with the density of free radicals produced by charged particles in PADC”, *Radiat. Meas.* **43**, 65 (20086).
- Cartwright et al., “A nuclear-track-recording polymer of unique sensitivity and resolution”, *Nucl. Instr. Meth.* **153**, 457 (1978).
- Darraud et al., “Optical modifications of polymers by ion beam irradiation”, *Polymer* **35**, 2447 (1994).
- Dehay et al., “Chemical modifications induced in bisphenol A polycarbonate by swift heavy ions”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **209**, 103 (2003).
- Enge “On the question of nuclear track formation in plastic material”, *Radiat. Meas.* **25**, 11 (1995).
- Factor et al., “The chemistry g-irradiated bisphenol-A polycarbonate”, *Polymer Degrad Stab.* **45**, 127-137 (1994).
- Fink, D. ed., *Fundamentals of Ion-Irradiated Polymers*, (Springer, Heidelberg, 2004) Springer Series in Materials Science, Vol. **63**, p. 290.
- Fleischer, Price and Walker, “Solid-state track detectors: Applications to nuclear science and geophysics” *Annu. Rev. Nucl. Sci.* **15**, 1 (1965a)
- Fleischer, Price and Walker, “Ion Explosion Spike Mechanism for Formation of Charged - Particle Tracks in Solids”, *J. Appl. Phys.*, **36**, 3645 (1965b).
- Fleischer, Price and Walker, “Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors”, *Phys. Rev.*, **156**, 353 (1967).
- Fowler et al., “Track recording properties of the plastic CR-39 for non-relativistic ions in the charge range $6 \geq Z \geq 29$ ”, *Proc. 16th Int. Cosmic Ray Conf.*, **11**, pp. 239–244 (1979)
- Francisco et al., “Radial variation of track damage in polycarbonate”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **218**, 461 (2004).
- Fukuda et al., “Energy Increase in Multi-MeV Ion Acceleration in the Interaction of a Short Pulse Laser with a Cluster-Gas Target”, *Phys. Rev. Lett.* **103**, 165002 (2009).
- Gagnadre et al., “IR spectroscopy studies of polycarbonate irradiated by H^+ and Li^+ ions”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **73**, 48 (1993).
- Hama et al., “Inhomogeneous degradation of polymers irradiated by x-ray, gamma-ray and ion-beam as studied by micro-FT-IR”, *Radiat. Phys. Chem.* **46**, 819 (1995).
- Kobetich and Katz, “Energy Deposition by Electron Beams and δ Rays”, *Phys. Rev.*, **170**, 391 (1968).
- Kodaira et al., “Calibration of CR-39 with atomic force microscope for the measurement of short range tracks from proton-induced target fragmentation reactions”, *Radiat. Meas.*, **50**, 232 (2013).
- Konishi et al., “Irradiation system of ions (H-Xe) for biological studies near the Bragg peak”, *Rev. Sci. Instrum.* **76**, 114302 (2005).
- Lounis-Mokrani et al., “Characterization of chemical and optical modifications induced by 22.5 MeV proton beams in CR-39 detectors”, *Radiat. Meas.* **36**, 615 (2003).

- Lounis-Mokrani et al., "Determination of the proton latent track dimensions in CR-39 detectors using small angle neutron scattering", *Radiat. Meas.* **43**, 41 (2008).
- Mori et al., "Radiation chemical yield for loss of carbonate ester bonds in PADC films exposed to gamma ray", *Radiat. Meas.* **44**, 211 (2009).
- Mori et al., "Radiation chemical yields for loss of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to proton and heavy ion beams.", *Radiat. Meas.* **46**, 1147(2011).
- Mori et al., "Greater Radiation Chemical Yields for Losses of Ether and Carbonate Ester Bonds at Lower Stopping Powers along Heavy Ion Tracks in Poly(allyl diglycol carbonate) Films", *Applied Physics Express* **5**, 086401, (2012).
- Nikezic et al., "Formation and growth of tracks in nuclear track materials", *Mater. Sci. Eng. R.* **46**, 51 (2004).
- Oda et al., "Radiator design for detecting high-energy neutrons with a nuclear track detector", *Radiat. Meas.* **40**, 570 (2005).
- Oganesyan et al., "Investigation of the response of thin CR-39 polymer foils irradiated with light ions", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **236**, 289 (2005).
- Peterson et al., "Energy loss dependent transversal etching rates of heavy ion tracks in plastic", *Radiat. Meas.* **25**, 43 (1995).
- Phukan et al., "Study of optical properties of swift heavy ion irradiated PADC polymer", *Radiat. Meas.* **36**, 611 (2003).
- Silk and Barnes, "Examination of fission fragment tracks with an electron microscope" *Phil. Mag.* **4**, 970 (1959)
- Sun et al., "Swift heavy ion induced amorphisation and chemical modification in polycarbonate", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **209**, 188 (2003).
- Waligórski et al., "The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water", *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* **11**, 309 (1986).
- Westphal et al., "Evidence against stellar chromospheric origin of Galactic cosmic rays", *Nature* **396**, 50 (1998).
- Yamauchi "Studies on the nuclear tracks in CR-39 plastics", *Radiat. Meas.* **36** 73 (2003).
- Yamauchi et al., "Track core size estimation in CR-39 track detector using atomic force microscope and UV-visible spectrophotometer", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **208**, 149 (2003).
- Yamauchi et al., "Track core size estimation for heavy ions in CR-39 by AFM and UV methods", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **236**, 318 (2005).
- Yamauchi et al., "Structural modification along heavy ion tracks in poly(allyl diglycol carbonate) films" *JJAP*, **47**, 3606 (2008a).
- Yamauchi et al., "Loss of carbonate ester bonds along Fe ion tracks in thin CR-39 films", *Radiat. Meas.* **43**, 106 (2008b).
- Yamauchi et al., "On the tracks of proton and heavy ions in PC and PADC plastics detectors", *KEK Proc. Radiation Detectors and Their Uses*, p.1 (2010).
- Yamauchi et al., "Thresholds of etchable track formation and chemical damage parameters in poly(ethylene terephthalate), bisphenol A polycarbonate, and POLY(allyl diglycol carbonate) films at the stopping powers ranging from 10 to 12,000 keV/ μm " *JJAP*, **51**, 056301(2012).
- Yamauchi et al., "Applicability of Polyimide Films as Etched-Track Detectors for Ultra-Heavy Cosmic Ray Components", *Applied Physics Express* **6**, 046401, (2013).
- Yasuda et al., "Dose distribution of carbon ions in air assessed using imaging plates and ionization chamber", *Radiat. Meas.* **40**, 384 (2005).
- Young, "Etching of radiation damage in lithium fluoride", *Nature* **182**, 375 (1958)
- Yu et al., "Etching of nanopores in polycarbonate irradiated with swift heavy ions at 15 K", *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **245**, 284 (2006).
- J. F. Ziegler, "SRIM-2003" *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **219–220**, 1027 (2004).