



ビスフェノールAポリカーボネート薄膜中に形成されるイオントラック内損傷密度の初期吸光度及び核種依存性

濱野, 拳 ; 楠本, 多聞 ; 金崎, 真聡 ; 小平, 聡 ; 小田, 啓二 ; 山内, 知也

(Citation)

神戸大学大学院海事科学研究科紀要, 16:56-61

(Issue Date)

2019

(Resource Type)

departmental bulletin paper

(Version)

Version of Record

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.24546/81011874>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/81011874>



ビスフェノール A ポリカーボネート薄膜中に形成される イオントラック内損傷密度の初期吸光度及び核種依存性

Dependence of damage density along ion tracks in bisphenol A polycarbonate films on initial absorbance and the nuclear charge of heavy ions

濱野拳*, 楠本多聞**, 金崎真聡*, 小平聡**, 小田啓二*, 山内知也*

Ken HAMANO*, Tamon KUSUMOTO**, Masato KANASAKI*, Satoshi KODAIRA**,
Keiji ODA*, Tomoya YAMAUCHI*

(令和元年 7 月 12 日受付)

Abstract

Modified structure along heavy ions in bisphenol A polycarbonate (PC) films has been studied using an infrared microscope with the mapping function for each functional group. We have found a stripe pattern of absorbance for each functional group with a width of about 1 mm, which might be formed during mono-axial extension processes. PC films were exposed to heavy ions of B, Ar and Fe ions with an incident energy of about 6 MeV/u in air. Greater decrease of absorbance for carbonyl (C=O) has been observed in lower initial absorbance for each heavy ion. Recombination inferred to enhance in the regions with higher area density.

1. はじめに

固体飛跡検出器は電源を必要としない、安価で軽量の受動型放射線検出器の一種であり、大面積に展開できる特徴を持つことから宇宙放射線や中性子計測、レーザー駆動粒子加速実験など幅広い分野で利用されている。代表的な検出器としてポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) が挙げられるが、これが最も感度の高い検出器として知られている[1]。しかし、近年では宇宙放射線計測の分野で超重核の弁別測定やレーザー駆動粒子加速実験のビーム診断などで特定の粒子のみを測定することができる検出器の開発が必要とされている[2]。このような状況下では感度の低い、即ち検出閾値の高い検出器がむしろ有効であり、ポリエチレンテレフタレート (PET) やポリイミドなどが新たな飛跡検出器として期待されており、現在も耐放射線性に関する様々な研究が行われている。ビスフェノール A ポリカーボネート (PC) も飛跡検出器の素材として活用されてきた歴史を持っている。

2. 本論文の背景と目的

1980 年代から高分子材料に対しての重イオン照射についての研究が活発に行われるようになった。PC に関しては 80 年代から 90 年代前半にかけて γ 線照射による化学構造変化を電子スピン共鳴法や紫外線吸収分光によって調べる研究の報告がされている[3][4]。そこでは光フリース反応の重要性が指摘された。

また 90 年代から 2000 年代にかけてはイオンビームによる屈折率制御の研究が行われていたり[5]、フランスの重イオン加速器 GANIL の化学分析ラインを利用した実験[6]などを中心に様々な報告がなされている[7-19]。重イオン照射による重イオン照射後の各官能基損失の分析方法には一般的に赤外分光法が有効であることが知られている。我々の研究室でも FT-IR などの赤外分光器を用いて様々な高分子材料に対する分析が体系的に進められてきた。そこでは PC 中のカーボネートエステルの損失量が阻止能にほぼ比例していることが見出され、カルボニル基の損失量から放射線やイオンビームの線質に関わらず、グレイ単位での吸収線量が評価できる可能性が指摘された[20]。

本研究では固体飛跡検出器の一つであるビスフェノール A ポリカーボネート (PC) を使用した。透明性や耐衝撃性、耐熱性、難燃性などにおいて高い物性を示すことから、医療薬品から生活用品まで幅広い分野で利用されている工業用プラスチックである。今回は公称厚さ $3\mu\text{m}$ と $2\mu\text{m}$ のものを使用した。またこれらの PC 薄膜を赤外顕微鏡 (IRT-5000) の顕微マッピング機能で分析すると官能基の吸光度に縞模様状の分布が存在することがすでに確認されている。そこで本研究では厚みの違う試料を比較するために照射前の吸光度を厚み t で除した初期補正吸光度をパラメータとして、重イオン照射前後での損傷や再結合について評価した。

*神戸大学大学院海事科学研究科

**量子科学技術研究開発機構

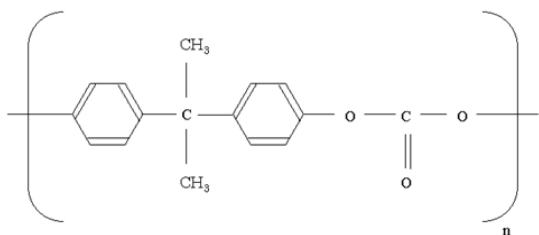


Fig.1 A repeat unit of PC (bisphenol-A poly carbonate).

3. 実験

3.1 赤外顕微鏡

化学組成の分布状況を観察するには ESCA (X線光電子分光) や AES (オージェ電子分光)、EPMA (電子線マイクロアナライザ) といった方法が利用されるが、これらは高い感度を持つ一方、高真空を必要としエネルギーの高い光子や電子を試料に照射するため試料を損なう危険性が高く、とくに有機材料の場合にはその影響には著しいものがある。本実験で使用した日本分光社製 IRT-5000 は試料を損なうことなく材料の微小領域の赤外吸収スペクトルを測定することができる赤外顕微鏡である。赤外顕微鏡の詳細について書籍に譲る[21]。



Fig.2 Infrared microscope (IRT-5000) .

3.2 顕微マッピング機能

顕微マッピング機能とは赤外顕微鏡での測定機能の一つであるマッピング測定のことである。その他の測定方法には多点測定と直線測定があるが、赤外顕微鏡の測定方法で用いられる一般的なものは多点測定である。多点測定は測定したい位置を座標点で決定し、一点一点を測定することが可能であるのに対し、マッピング測定は測定の開始点を決定し、格子点数を任意に選択することで、測定点を広い面積で測定することが可能である。

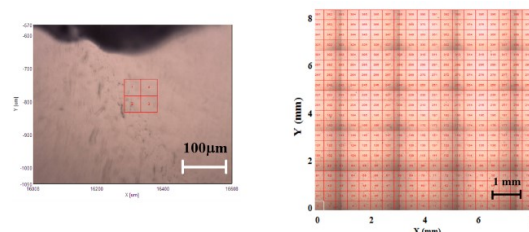


Fig.3 A comparison of multipoint measurement and mapping measurement.

Fig. 3 のようにマッピング測定は多点測定に比べると格子点数を任意に決定することにより微小面積で広い面積の測定が可能である。また測定結果はスペクトル解析ソフトを使用することにより、一点一点の赤外線吸収スペクトルを解析することが可能である。

Fig. 4 にマッピング機能を用いて測定した PC 薄膜の C=O 基吸光度を示す。

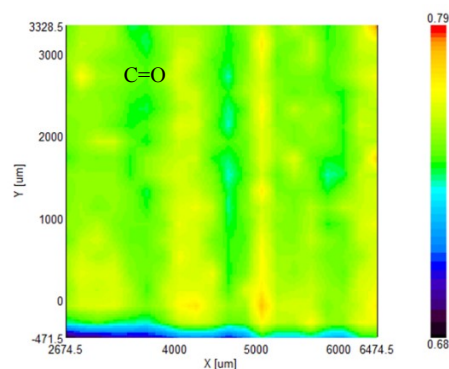


Fig.4 PC thin film measured by mapping measurement.

3.3 重イオン照射

本研究における重イオン照射は放射線医学総合研究所にある HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba) 内の中エネルギービーム照射室を利用した。照射した核種は B-11 と Ar、Fe イオンである。Table 1 にその照射条件を示す。同照射室は二つの線形加速器で加速されたイオンがスイッチングマグネットによって曲げられ、照射室内に導入される。その後、照射室内に設置された真空チェンバを抜けて、大気中に導入される。イオンのエネルギーは、核種によらず 6 MeV/u である。

Table 1 Ion irradiation conditions.

ion	Incident energy (MeV/u)	Stopping power (eV/nm)
B-11	4.4	256
Ar	1.3	3365
Fe	1.8	4949

4. 実験結果

4.1 相対吸光度とフルエンス

高分子試料に重イオンを照射すると、イオンにより官能基が損傷を受ける。Beer-Lambert の法則によると、吸光度は試料中の着目している官能基の密度と試料厚さの積に比例する。照射前後で試料の厚さは不変であるが、官能基密度が減少し吸光度が低下する。未照射試料の吸光度 A_0 とし、照射後の吸光度 A を比に取った相対吸光度 A/A_0 は、特定のフルエンスにおける官能基密度の減少を表している。化学的損傷パラメータを算出するために、まずは相対吸光度とフルエンスの関係を算出し、その変化から除去断面積を求める必要がある。Fig. 5 に IRT-5000 で測定した相対吸光度とフルエンスの関係を示す。

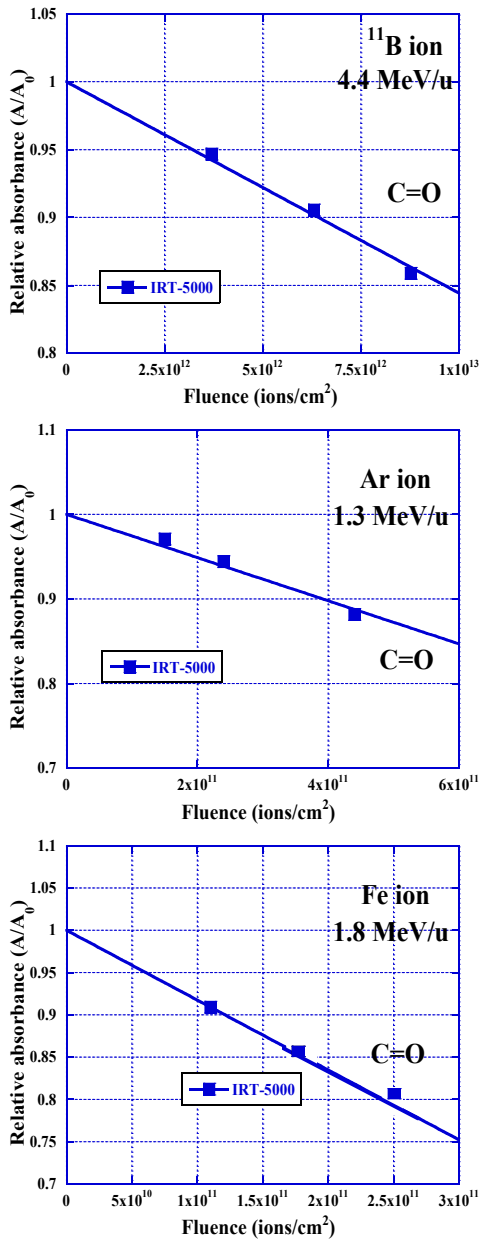


Fig.5 Relationship between relative absorbance and fluence for each heavy ion.

この図からフルエンスが増加するにつれて相

対吸光度が一次関数的に減少することが確認できる。つまり、相対吸光度が減少することはフルエンスに依存しており、相対吸光度 A/A_0 とフルエンス F は直線の傾き σ を用いて次のような式で表すことができる。[21]

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \sigma \cdot F$$

この近似曲線の傾きを除去断面積 σ と呼び、面積 (cm^2) の次元を有するものである。相対吸光度とフルエンスの関係から得られた除去断面積 σ を用いて化学的損傷パラメータを算出することができる。

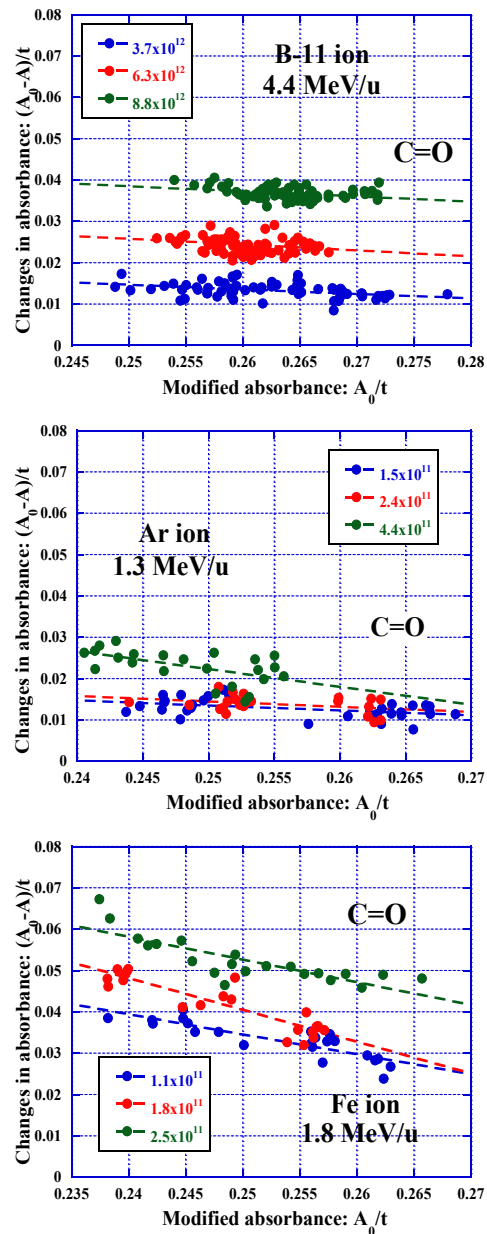


Fig.6 Relationship between changes in absorbance and modified absorbance.

4.2 初期補正吸光度と差スペクトル

次に初期補正吸光度とイオン照射前後でのス

ペクトルの差を取った差スペクトルの関係を Fig.6 に示す。初期補正吸光度は未照射時の吸光度を試料の公称厚さで除した値である。この時の厚さの単位は μm としている。ストライプパターンのある局所的な吸光度が現れている原因としては、密度が異なっている場合と、厚さが異なっている場合、あるいはその両方が生じている場合が考えられるが、厚さの詳細な計測が完了していない。そこで暫定的な値として公称厚さで除した値を利用することにした。

ここから照射前の吸光度 A_0 から照射後の吸光度 A の差を取ってみると、B-11 と Ar、Fe イオンそれぞれで右肩下りの傾向を読み取ることができる。これは初期補正吸光度が高い箇所ほど差スペクトルが小さくなっていることを示しており、初期補正吸光度が高い所ほど放射線損傷を受けにくいことが示されている。後にも述べるが、密度が高いほど損傷が生じにくくなっているのは、イオン通過直後には同程度の分子鎖の切断は生じるものの、元の状態に戻る再結合が、密度が高いほど生じやすいのではないかと、我々は考えている。高分子鎖が切断されると、新たな端点の周辺は未照射時にはなかった振動モードを手に入れることになる。そのような振動が大きくなると、元の状態に戻る再結合よりも、隣接する他の新しい端点との再結合が促進されると考えてよいだろう。初期密度が高いと隣接する分子鎖が、新しい端点の振動を抑制すると考えられる。

また先行する実験での O イオンの結果を Fig.7 に示す[22]。以上の 4 つのイオン種の結果を差スペクトルの初期補正吸光度に対する勾配で比較してみると Table 2 に示すような結果が得られる。

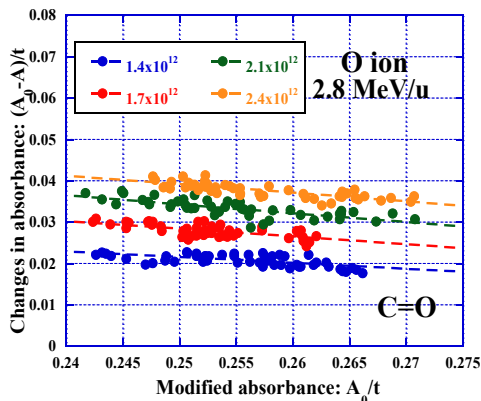


Fig.7 Relationship between changes in absorbance and modified absorbance.

この表に示されている一般的な傾向から考えると、イオン種が大きくなるとそれに伴い傾きが大きくなっていると読み取れなくもないが、具体

的な数値を見ると最も勾配が小さいのは Ar である。Fe イオンと Ar イオンとの間に大きな違いがあるというのが実態であると見られる。放射線損傷という視点からすると、イオン種の違いによって大きく異なるのは損傷の径方向の広がりである。これまでの研究によれば 6 MeV/u 程度のエネルギーにおいて、C イオンのカルボニル損失の実効的トラックコア半径が 1.5 nm 程度であるのに対して Fe イオンのそれは 4 nm に及ぶ。後者では径方向についても複数の繰り返し構造に損傷が連なって生じていると考えられる[20]。

Table 2 Ion species and the inclination of changes in absorbance against the modified initial absorbance .

ion	inclination
B-11	-0.14
O	-0.19
Ar	-0.13
Fe	-0.77

5. 化学的損傷パラメータでの評価

5.1 実効的トラックコア半径

イオン照射によって形成されるイオントラックが単純な円柱形をしており、各官能基の損傷はその円柱内で生じていると仮定する。このときの面積の次元を持つ σ はその円柱の底面積に対応している。よって除去断面積と実効的トラックコア半径 r の間には以下の関係が成り立つ。

$$r = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}$$

ここで実効的とは、着目する官能基がイオン軌跡に近いものから順番に損傷を受けて失われると仮定し、さらにその分布が未照射時の空間分布を保っているとした場合にその内部の官能基が失われている平均的な広がりであることを意味している。即ち実際にそのようなサイズのナノホールが形成しているのではなく、あくまでトラック径方向の損傷の広がりを表す指標である。

5.2 実効的トラックコア半径と初期補正吸光度

今回照射した B-11 と Ar、Fe イオンの実効的トラックコア半径と初期補正吸光度の関係を Fig.8 に示す。

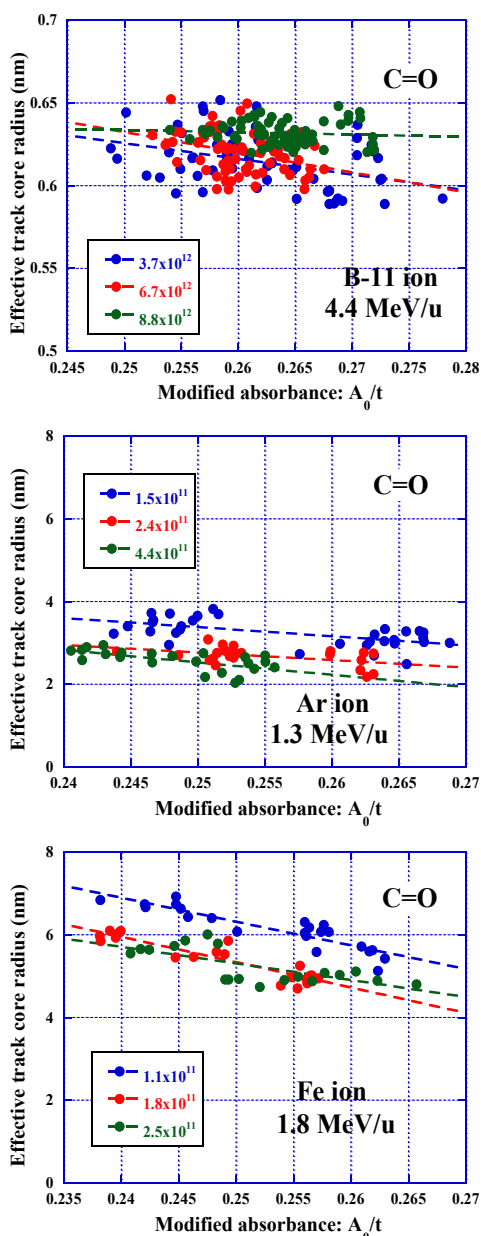


Fig.8 Effective track core radius and modified absorbance.

これらの図から初期補正吸光度が高くなるにつれ実効的トラックコア半径の r は減少していることが確認できる。その実効的トラックコア半径の大きさを見ると B イオンでは 0.6 nm 程度であるが、Ar イオンのそれは 3 nm、Fe イオンについては 6 nm に達している。コア半径が 3 nm である場合と 6 nm である場合に相違点が生まっていることになる。同半径が大きい方が元の状態に戻る再結合が起きにくくなることは、トラックコア断面積が大きくなり、分子鎖切断が直接は生じていない健全な部分と接する境界部を考えると、ほぼ片側が失われているに近い状態になり、新たな端点がそのかつての相方と再結合するのが難しくなることは想像に難くない。しかし、ここに考えている初期補正吸光度依存性

が大きくなる理由については自明と言える議論を推察のみで展開するのは難しいと考えている。イオントラック内面の分子構造を議論するための、分子力学を考慮した、理論的考察が必要になっている。

6. まとめ

今回は固体飛跡検出器の一つであるビスフェノール A ポリカーボネートの放射線損傷に関する評価を B-11 と Ar、Fe イオンの 3 つの核種を照射し行った。この結果、PC 薄膜に存在する官能基の面密度のバラつきは放射線損傷後の再結合が関係していることを指摘した。面密度の高い方が低い方より放射線損傷を受けにくくなっていると見えるが、それは密度が高いことによって高分子鎖切断時の分子運動が抑制され、再結合が促されると考えられるからであると推察した。効率的に再結合が行われていると見られる。

PC 中に形成されるイオントラック内のカルボニル基損失に着目すると、同じイオンであっても初期補正吸光度が高いほど損傷が起きにくいことはこれまでに照射した全てのイオン種で確認された。そしてそのような傾向は Fe イオンにおいて特に顕著であった。そのような結果になっている一つの要因として、Fe イオンの実効的トラックコア半径が大きいことが挙げられるが、それがどうして初期補正吸光度依存性を大きくしているのかについて明らかにするには、さらなる実験的研究が必要である。最も軽いプロトンとより重たい重イオンである Xe イオンについての実験結果が求められるだろう。

7. 参考文献

- [1] B.G. Cartwright, et al., "A nuclear-track-recording polymer of unique sensitivity and resolution", Nucl. Instrum. Methods., 153 (1987) 457.
- [2] A. Westphal, et al., "Commutivity of track formation and surface preparation in BP-1 track-etch detectors", Nucl. Instrum. Methods., B 179 (2001) 186-192.
- [3] Torikai et al., "Radiation-Induced Degradation of Polycarbonate: Electron Spin Resonance and Molecular Weight Measurements", Polymer Degrad Stab. 7, 55-64 (1984)
- [4] Factor et al., "The chemistry of γ -irradiated bisphenol-A polycarbonate", Polymer Degrad Stab. 45, 127-137 (1994)

- [5] Darraud et al., “Optical modifications of polymers by ion beam irradiation”, *Polymer* 35, 2447-2451 (1994).
- [6] F. Dehaye, et al., “Chemical modifications induced in bisphenol A polycarbonate by swift heavy ions”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 209 (2003) 103-112.
- [7] Bouffard et al., “Cross-links induced by swift heavy ion irradiation in polystyrene”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 131 (1997) 79-84.
- [8] Steckenreiter et al., “Pyrolytic effects induced by energetic ions in polymers”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 151 (1999) 161-168.
- [9] Yanbin Wang et al., “Chemical modification of polycarbonate induced by 1.4 GeV Ar ions”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 164-165 (2000) 420-424.
- [10] Zhiyong Zhu, et al., “Chemical modifications of polymer films induced by high energy heavy ions”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 193 (2002) 271-277.
- [11] Youmei Sun, et al., “Swift heavy ion induced amorphisation and chemical modification in polycarbonate”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 209 (2003) 188-193.
- [12] C. Gagnadre, et al., “IR spectroscopy studies of polycarbonate irradiated by H^+ and Li^+ ions”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 73 (1993) 48-52.
- [13] S.Abu Saleh et al., “Morphology of track cores and halos created by swift uranium ions in polycarbonate”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 236 (2005) 81-87.
- [14] S.Singh et al., “A comparison of modifications induced by Li^{3+} and O^{6+} ion beam to Makrofol-KG and CR-39 polymeric track detectors”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 244 (2006) 252-256.
- [15] L.Singh et al., “Structural characterization of swift heavy ion irradiated polycarbonate”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 263 (2007) 458-462.
- [16] A.O. Delgado et al., “Infrared analysis of ion beam irradiated polymers”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B 267 (2009) 1546-1548.
- [17] R. Barillon, et al., “BOND SCISSION CROSS SECTIONS FOR α -PARTICLES IN CELLULOSE NITRATE (LR115)”, *Radiat. Meas.*, 31 (1999) 71-75.
- [18] E. Balanzat, et al., “Swift heavy ion modification of polymers”, *Nucl. Instrum. Methods.*, B105 (1995) 46-54.
- [19] R. Barillon, et al., “Chemical bond scission induced by $1H^+$, $16O^{8+}$, and g-rays in a cellulose nitrate detector (O-082)”, *Nucl. Instrument. Methods.*, B208 (2003) 336-339.
- [20] T. Yamauchi, Y.Mori, K.Oda, S. Kodaira, N. Yasuda, and R. Barillon, *KEK Proceedings/ RADIATION DETECTORS AND THEIR USES* 2010 (10):1-11
- [21] 川田善正 『顕微分光法——ナノ・マイクロの世界を見る分光法』 講談社 (2009)
- [22] 上田隆祐 “赤外顕微鏡を用いた高分子中イオントラックの分析” 修士論文 神戸大学 (2016)