



ポリアリルジグリコールカーボネート検出器中に形成されるプロトン及び重イオントラックの構造

森, 豊

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2014-03-25

(Date of Publication)

2015-03-01

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲第6133号

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1006133>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



博士論文

ポリアリルジグリコールカーボネート検出器中に形成される
プロトン及び重イオントラックの構造

〔 Structural modification along nuclear tracks of proton and heavy ions in
poly(allyl diglycol carbonate) detectors 〕

平成 26 年 1 月

神戸大学大学院海事科学研究科

森 豊

概 要

ポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) 中に形成されるプロトン及び重イオンのイオントラックの構造を明らかにするという目的を持ってこの研究は取り組まれた。PADC は高い感度と電荷分解能を有するエッチング型飛跡検出器として知られているプラスチックであり、一般的に CR-39 という商品名で呼ばれることがある。元々は高い屈折率と透明度を有する光学材料として開発されたプラスチックであったが、後に高感度飛跡検出器として再発見されたという歴史的経緯がよく知られている。数 MeV 程度のプロトンに対しても十分な検出感度を有するため、現在、原子炉や大型加速器周辺の中性子線量計として、あるいは、宇宙ステーションにおける宇宙放射線線量計として実用されている。また、イオントラックとは、高エネルギーイオンが高分子やガラス等の誘電物質中においてその軌跡周辺に形成する放射線損傷の連なりを単一の構造として捉える考え方にしただけの呼び名であり、ガンマ線や電子線が生み出す損傷と比べるとその軌跡に沿った損傷の空間密度が極めて高いことが特徴である。そのためイオンの軌跡方向を軸として軸対称な損傷構造を有していると一般的に見なされている。PADC を含む多くの誘電物質中に形成されるイオントラックは、膨潤や付加的な化学反応を起こさない適切な化学溶液中でのエッチング処理によってエッチピットとして拡大させることが可能である。トラックに沿ったエッチングが損傷の無い領域のエッチングよりも速く進行するために、それぞれのトラックはエッチング処理後にはほぼ円錐形をしたエッチピットとして顕在化されて光学顕微鏡下で観察可能なサイズに拡大される。トラックに沿ったエッチング速度は、イオンの電荷とエネルギーによって決定されるため、それぞれのエッチピットのサイズや幾何学的構造からそのイオントラックを形成したイオンの電荷やエネルギーを評価することが原理的に可能である。PADC の場合には特にその分解能に優れていることが知られているのは先に述べた通りである。ところが PADC がどうして高い検出感度と分解能を有しているのかという問題が、そこに形成されるイオントラックの構造上の特徴との関係で議論されることは非常に稀であり、系統的な分析は皆無と言える状況にあった。冒頭に述べたように、本研究の目的は PADC 中に形成されるイオントラックの構造を明らかにすることであるが、この課題に対する解答を見つけることによって PADC がそのような優れた特性を有する分子構造上の特質を明らかにし、PADC よりもさらに高い感度や優れた分解能を有する検出器を開発するために必要な基礎的な知見が得られることが期待される場所であった。

化学構造の分析には主として赤外線分光分析を利用した。ランベルト・ベール則にしたがった定量分析を可能とするためには数 μm 厚の PADC 薄膜を作製する必要があったが、これを化学エッチング処理によって作製する手法を確立した。対象としたイオン種はプロトンと He から Xe イオンまでの重イオンであった。阻止能域で言えば $10 \text{ keV}/\mu\text{m}$ から $12,000 \text{ keV}/\mu\text{m}$ の範囲を本研究はカバーしている。重イオン照射後の同様の赤外線分光分析は PADC 以外の高分子材料に対してはよく行われているが、本研究ではブラッグピーク近傍 ($< 6 \text{ MeV}/\text{n}$) のエネルギー域だけでなく、シンクロトロン加速した高いエネルギーを有する重イオン ($116 \text{ MeV}/\text{n C}$ や $400 \text{ MeV}/\text{n Fe}$ 、 $80 \text{ MeV}/\text{n Xe}$) を照射した PADC に対しても分析を他に先駆けて行ったという新奇性がある。PADC の高分子ネットワークを形成しているエーテル基やカーボネートエステル基に着目した分析を実施し、これらの官能基がその半径以内で失われている実効的トラックコア半径やトラック単位長さ当りの損失量で表す損傷密度、単位エネルギー当りの損失量として定義される放射線化学収率 (G 値) といった化学的損傷パラメータを阻止能等の物理的パラメータの関数として系統的に評価した。例えば、 $4.8 \text{ MeV}/\text{n}$ の C イオンを照射した場合には、カーボネートエステル基を構成するカルボニル基損傷の実効的トラックコア半径はおよそ 1 nm であり、それは PADC の繰り返し構造の半分の長さに相当する。その損傷密度は $2.5 \times 10^4 \text{ scissions}/\mu\text{m}$ であり、対応する G 値は $4.0 \text{ scissions}/100 \text{ eV}$ であった。このような分析によりエーテル基が最も放射線感受性が高く、それに次いでカーボネートエステル基が損傷を起こしやすいことが明らかになった。また後者が損傷を受けると二酸化炭素を放出することが見出された。シンクロトロン加速した高エネルギー重イオンではイオンの軌跡から離れた位置でも高エネルギー二次電子 (デルタ線) の影響でこれらの官能基が損傷を受けることが見出されたが、その解釈のためには参照実験として行ったガンマ線や電子線による照射実験が有効であった。

PADC の特徴は他の高分子材料との比較において明確に理解することができた。カルボニル基の損失に着目すると、ビスフェノール A 型ポリカーボネート (PC) では、G 値の阻止能依存性はほとんど見られなかった。ポリエチレンテレフタレート (PET) では、 $300 \text{ keV}/\mu\text{m}$ 以上で増加する傾向が見られた。これに対して PADC では同一のイオン種では阻止能が低いほど G 値が高いという特異な傾向が分析した総てのイオン種で確認された。同時に阻止能が同じであれば電荷が高いほど G 値も高くなることが確認された。またガンマ線においてはプロトンよりも高い G 値が確認された。電子線に対しても有意に高い G 値が観察されたので、高エネルギーイオンになると一次電離だけでなく、デルタ線の寄与が大きくなり、全体としての G 値がエネルギーや電荷の増大と共に高くなっていると理解できた。また PADC に及ぼす真空効果が大きいことが以前から

知られていたが、本研究によってプロトンや重イオンに対してはエーテル基やカーボネートエステル基の損傷は真空保持後にも減少していないことを初めて確認した。一方で真空保持後には大気中照射の場合と比べてヒドロキシル基の生成が抑制されていることを見出した。真空保持が抑制しているのは PADC 内の官能基の損失でなくてヒドロキシル基の生成である。親水基であるヒドロキシル基が新たな端点としてイオントラック内に形成されており、これによってエッチング溶液の侵入速度、すなわち、トラックエッチング速度が高くなっていると理解できる。

PADC の分子構造によれば繰り返し構造の中央に最も放射線感受性の高いエーテル基がありその両端はエチレン基を介して対称位置にある 2 つのカーボネートエステル基に連なっている。これらが形成する領域は重合の際に生まれるポリエチレン状の分子鎖と比べて放射線感受性が高く、二酸化炭素やエチレン状の低分子を放出することで細分化され、比較的長い領域が失われるが、これが PADC 中に形成される損傷の大きな特徴である。切断される分子鎖の領域がトラックの径方向について 2 つ以上の繰り返し構造にまたがるような重たいイオンでは真空効果は顕著ではない。およそ C⁺ イオンよりも軽いイオンやプロトンに対してそれは顕著であり、損傷の広がりがある一つの繰り返し構造内に収まっている場合に真空効果が顕著となる。一方でガンマ線では真空保持によってエーテル基やカーボネートエステル基の損傷が少なくなった。これは再結合によって元の構造に戻ったこと、あるいは、変成された構造が生まれたことを意味する。変成を伴う再結合と変成を伴わない再結合がヒドロキシル基の競合過程として存在している。先の PC や PET に対する分析結果と合わせて、トラック径方向に 2 つ以上の C-O 結合が切断される場合にエッチング可能なイオントラックとなるというモデルの創出にこの研究も貢献した。より高い検出感度を有する飛跡検出器を設計する場合には、PADC のもつ特質のうち、エーテル基とカーボネートエステル基の配置を重要視するべきである。一方で放射線感受性が相対的に低いポリエチレン状の分子鎖が PADC の高分子ネットワークの骨格になっている要因も重要である。細分化によって生じた端点が互いに近づいて再結合するのを妨げ、ヒドロキシル基の生成に間接的に寄与していると考えられるからである。

目次

第1章 序論	1
1.1 はじめに	1
1.2 固体飛跡検出器の研究・開発と利用.....	3
1.2.1 固体飛跡検出器の歴史.....	3
1.2.2 固体飛跡検出器の利用.....	4
1.3 本研究の目的	5
1.4 本論文の構成	6
第2章 固体飛跡検出器の動作原理及び応答特性	7
2.1 飛跡検出器の動作原理.....	7
2.2 プロトン及び重イオンと物質との相互作用に関する物理的パラメータ	9
2.2.1 阻止能.....	9
2.2.2 一次イオン化率.....	10
2.2.3 限定エネルギー損失 (REL)	12
2.2.4 局所線量分布.....	14
2.3 物理的パラメータの適用限界と本研究のねらい.....	16
第3章 実験及び分析方法	17
3.1 ポリアリルジグリコールカーボネート (PADC)	17
3.2 赤外分光分析と薄膜試料.....	18
3.2.1 赤外分光法による定量評価.....	18
3.2.2 薄膜試料作製.....	23
3.2.3 厚さ測定.....	25
3.2.4 赤外線吸収スペクトルの帰属.....	27
3.3 照射施設	29
3.3.1 プロトン及び重イオン照射.....	29
3.3.1.1 中エネルギービーム照射室	30
3.3.1.2 生物照射室.....	31

3.3.1.3	電離箱を用いたイオンの空気中線量分布測定	32
3.3.1.4	フルエンス計測について	34
3.3.2	ガンマ線及び電子線照射	37
3.3.2.1	ガンマ線照射	37
3.3.2.2	電子線照射	38
第4章	PADC中に形成するイオントラックの化学的損傷パラメータ	41
4.1	化学的損傷パラメータ	41
4.2	照射条件	48
4.3	実験結果	50
4.3.1	赤外線吸収スペクトル変化	50
4.3.2	化学的損傷パラメータの評価	57
4.3.2.1	実効的トラックコア半径	57
4.3.2.2	損傷密度	62
4.3.2.3	放射線化学収率	65
4.4	PADC 飛跡検出器の特異性	67
4.5	まとめ	74
第5章	PADC 飛跡検出器中に形成されるイオントラックの特徴	75
5.1	エッチピット生成感度に及ぼす真空効果	75
5.2	照射条件	77
5.3	実験結果	79
5.3.1	赤外線吸収スペクトル変化	79
5.3.2	化学的損傷パラメータの評価	82
5.3.2.1	実効的トラックコア半径	82
5.3.2.2	損傷密度	83
5.3.2.3	放射線化学収率	84
5.4	PADC中に形成する潜在飛跡とヒドロキシル基の役割	87
5.5	まとめ	89
第6章	結論	91
	謝辞	96
	参考文献	98
	研究業績	102

図目次

2-1	Cross sectional view of etch pit.	7
2-2	Evolution in etch pit profile with etching time.	8
2-3	Stopping power as a function of the normalized ion speed β .	10
2-4	Primary ionization rate as a function of the normalized ion speed β .	11
2-5	Primary ionization rate as a function of the normalized ion speed β . I_0 value was assumed as 0.01, 1.0, and 70.2 eV.	12
2-6	Restricted energy loss as a function of the normalized ion speed β .	13
2-7	Radial dose distributions around the ion paths of He ions in PADC.	14
2-8	Radial dose distributions around the ion paths of Fe ions in PADC.	15
3-1	A repeat unit of PADC.	17
3-2	A PADC (BARYOTRAK) film with a nominal thickness of 100 μm .	18
3-3	An IR spectrum of CO_2 gas.	19
3-4	Vibration mode of CO_2 molecule.	20
3-5	An IR spectrum of H_2O .	20
3-6	Three vibration modes of H_2O molecule.	21
3-7	An IR spectrum of 100 μm PADC film.	22
3-8	Preparation of thin PADC film with 3 μm thickness.	24
3-9	IR spectra of PADC films.	25
3-10	Absorbance of CH groups as a function of the average thickness.	26
3-11	An ideal model of PADC trimmer on CAChe program.	27
3-12	An IR spectrum of PADC (calculation).	28
3-13	Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba.	29
3-14	Secondary electron monitor (SEM) chamber.	30
3-15	A photo of Havar foil.	31
3-16	Photo of biological irradiation room.	32
3-17	Relative ionizations against total amount of beam measured by SEM (IC/SEM) as a function of distance (in air) from the endcup of beam port. The solid line shows the calculated stopping power using the SRIM code.	33
3-18	A photo of NV2000.	34
3-19	Etch pit of C ion (Etching time: 90sec, Scan size: 4,000nm).	35
3-20	Fluence of C ions as a function of the SEM value.	35
3-21	Values of fluence per SEM against the atomic number.	36

3-22	A photo of HSP-1000.	36
3-23	Gamma ray irradiation room.	37
3-24	L-band linac of electron.	38
3-25	A photo of the electron beam irradiation room.	38
3-26	A photo of CTA film dosimeter (FTR-125).	39
3-27	UV spectra of FTR-125 films before and after exposed to 28 MeV electron beam.	40
4-1	Effective track core radius as a function of the stopping power.	46
4-2	Damage density as a function of the stopping power.	46
4-3	Radiation chemical yields as a function of the stopping power.	47
4-4	Views of PADC and sample holders.	48
4-5	Incident energy data plotted on the graph of the stopping power against the normalized ion speed β .	49
4-6	IR spectra of PADC films before and after the exposure to He ions with an energy of 0.6 MeV/n.	50
4-7	IR spectra of ether and carbonate ester bonds in PADC films before and after the exposure to He ions with an energy of 0.6 MeV/n.	51
4-8	Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC exposed to He ions.	52
4-9	Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC.	54
4-10	IR spectra of PADC films before and after the exposure to gamma ray (a) and 28 MeV electron beam (b).	55
4-11	Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC exposed to gamma ray (a) and 28 MeV electron beam (b).	56
4-12	Effective track core radius for the loss of C=O bonds in PADC against the stopping power.	57
4-13	Effective track core radius for the loss of C-O-C bonds in PADC against the stopping power.	58
4-14	Effective track core radius for the loss of ether bonds in PADC against the stopping power.	59
4-15	Track core radius in PADC evaluated from many different methods, including the present IR, plotting as a function of the stopping power.	61
	(1): Conductmetric method (Oganesyan et al., 2005)	
	(2): Small angle neutron scattering (Lounis-Mokrani et al., 2008)	
	(3): Electron spin resonance (Böhlke and Hermsdorf, 2008)	
	(4): AFM-method, closed triangle (Yamauchi et al., 2003, 2005; Mori et al., 2011)	

	(5): UV-method, Kobe Univ., broken line (Yamauchi et al., 2003)	
	(6): UV-method, HIMAC, broken line (Yamauchi et al., 2005)	
4-16	Damage densities for the loss of C=O bonds in PADC against the stopping power.	62
4-17	Damage densities for the losses of C-O-C (a) and ether bond (b) in PADC films against the stopping power.	64
4-18	Radiation chemical yields for the loss of C=O bonds as a function of the stopping power.	65
4-19	Radiation chemical yields for the loss of C-O-C bonds as a function of the stopping power.	66
4-20	Radiation chemical yields for the loss of ether bonds as a function of the stopping power.	66
4-21	Effective track core radius for the loss of C=O bonds in PC against the stopping power.	67
4-22	Damage density for the loss of C=O bonds in PC against the stopping power.	68
4-23	Radiation chemical yields for the loss of C=O bonds in PC as a function of the stopping power.	68
4-24	Effective track core radius for the loss of C=O bonds in PET against the stopping power.	69
4-25	Damage density for the loss of C=O bonds in PET against the stopping power.	70
4-26	Radiation chemical yields for the loss of C=O bonds in PET as a function of the stopping power.	70
4-27	Radiation chemical yields for PET, PC, and PADC.	71
4-28	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.	73
4-29	Radial dose distributions around the ion paths of Ar, Fe, and Xe ions in PADC. The stopping powers in PADC are 3,000 keV/ μm for those ions.	73
5-1	Reduction of track diameters D in dependence on the out-gassing time for different post-irradiation storage times (Dörschel et al., 2005).	75
5-2	ESR spectra of PADC film exposed to 5.3 MeV/n C ions with a fluence of 1.0×10^{11} ions/cm ² .	76
5-3	A photo of the PADC sample.	77
5-4	A photo of the vacuum chamber.	77
5-5	A photo of the PADC sample in quartz-glass tubes.	78
5-6	IR spectra of PADC films before and after the exposure to C ions with energy of 4.0 MeV/n in vacuum.	79

5-7	IR spectra of PADC films before and after the exposure to gamma ray in vacuum.	80
5-8	Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to C ions.	81
5-9	Decrease of relative absorbance for ether and carbonate ester (C=O and C-O-C) bonds with gamma dose. The open symbols indicate absorbance in air and the solid symbols are that of in vacuum.	82
5-10	Effective track core radius for the losses of C=O (a), C-O-C (b), and ether (c) bonds in PADC against the stopping power.	83
5-11	Damage density for the losses of C=O (a), C-O-C (b), and ether (c) bonds in PADC against the stopping power.	84
5-12	Radiation chemical yields for the losses of C=O (a), C-O-C (b), and ether (c) bonds as a function of the stopping power. The values for gamma ray are plotted as the averaged <i>LET</i> of 0.2 keV/μm. The solid symbols indicate absorbance in vacuum and the open symbols are that of in air.	85
5-13	IR spectra of PADC films exposed to C ions in vacuum (a) and in air (b).	87
5-14	Schematic views of latent tracks in PADC formed in vacuum and in air.	88

第1章 序論

1.1 はじめに

高い感度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 (Poly(allyl diglycol carbonate) ; PADC) が飛跡検出器として見出されてから35年以上が経過した (Cartwright et al., 1978)。数MeV程度のプロトンに対しても検出感度を有する同検出器の登場は、ポリエチレンテレフタレート (PET) やビスフェノールA型ポリカーボネート (PC)、硝酸セルロース (CN) 等しか知られていなかった飛跡検出器の応用分野を大きく一新させた。中性子線が計測可能となり、宇宙放射線における比較的低い線エネルギー付与 (LET : Linear Energy Transfer) を有するプロトンの成分が計測可能となった。ラドン等からのアルファ線の計測も高い効率で行えるようになった。感度の高さについて言及されることの多いPADCであるが、不純物を取り除いて得られる素子は長時間のエッチング後にも荒れの少ない平坦な表面を保持する特性を有しており、そのことも結果的には高い検出感度の実現に寄与している。エッチング後の表面状態はエッチング型飛跡検出器の特性として実用上重要なチェックポイントである。

PADCは、しばしばCR-39という商標名で呼ばれている。これは1940年代にColombia Chemical Division 社が展開したコロンビア・レジン・プロジェクトで39番目に開発されたことに由来するとされる。特性について簡単に言及すると、これは熱硬化性樹脂であり、液体モノマーであるアリルジグリコールカーボネート (あるいはジエチレングリコールビスアリルカーボネイト) を重合させた非結晶性のプラスチックである。無色透明であり等方性に優れている光学材料として開発され、眼鏡のレンズ等に利用されている。この意味ではPADCが飛跡検出器として発見されたのは、その反響の大きさにもかかわらず、ひとつの偶然であったと言える。高い感度を有するエッチング型飛跡検出器を開発するための手法が確立されていないばかりか、どうしてPADCが高い感度を有しているのかという理由が理解されないままに、その応用が拡大してきたというのが現状であることを認めなければならない。

PADC よりも高い感度の検出器を開発するためには、PADC 中に形成されるイオントラック (潜在飛跡) の特性を解明する必要がある。しかし飛跡生成のメカニズムはさまざまな説が提案されているが、未だに明らかになっていない (道家, 1969; 小平・山内, 2013)。一方でその応用においてイオントラックの特性はトラックエッチング速度との関係で理解されてきた。阻止能がエッチング速度を表現するユニバーサル・パラメータでないこと、すなわち、イオン種が異な

ると阻止能が同じでもエッチング速度は互いに異なることは PADC 以前の検出器の時代からよく知られていた。そのためにイオンによる一次電離の影響を強調し、二次電子による電離の効果を無視あるいは調節するようないくつかの物理的ストッピングパラメータが開発されてきている。これらは物理的な理論的枠組みを有しているものの、例えば二次電子のエネルギーといった計算可能なパラメータに閾値を導入しその値を調整することで、実験的に確認されたトラックエッチング速度と対応させる性格のものである。トラックエッチング速度が同じであれば、その物理的ストッピングパラメータの値が同じになるように調整しているのである。実際上の活用としては、トラックエッチング速度からそのパラメータの値を求め、一定の仮定の下で水中の *LET* 等に換算することで線量が評価できる。実用上は至便な物理的パラメータであるが、この枠組みでは PADC の特性を整理することは可能であるが、どうしてそのような値のトラックエッチング速度が得られるのかについては知ることはできない。

エッチング型飛跡検出器とは一定独自に、イオントラックを利用したナノテクノロジーの研究が1990年代から展開されるようになってきており、そこでは、高分子材料中に形成されるイオントラックの構造を分析化学的に明らかにしようとする研究が行われてきた (Balanzat et al., 1995)。そのような研究は古いタイプの検出器であるPETやPCに対して盛んに行われている。その中では汎用の分析方法である赤外線分光分析の有効性が確認されてきている。また、PADCのひと世代前の飛跡検出器であるCNの一種、LR-115検出器に対する赤外線分光分析を使った研究が行われて、硝酸基やグリコシド結合の損傷に対して非常に高い放射線化学収率 (G値) が報告されている (Barillon et al., 1999; Barillon & Yamauchi, 2003)。赤外線分光を定性分析だけでなく、定量的に活用するにはPADCの薄膜が必要であるが、エッチングによって作製可能であることが示された。また赤外線分光分析も幾つか行われてきたが系統的な分析には至っていなかった。

以上のような背景の下で、本研究はPADC中に形成されるプロトン及び重イオンのイオントラックの構造を明らかにするという一般的な目的を持ってこの研究は取り組まれた。より具体的な目的について述べる前に、広く固体飛跡検出器の歴史や利用等について簡単に振り返っておきたい。

1.2 固体飛跡検出器の研究・開発と利用

1.2.1 固体飛跡検出器の歴史

固体飛跡検出器あるいはエッチング型飛跡検出器の歴史は、D. A. Young が英国の Hawell 研究所において、フッ化リチウム (LiF) 結晶中のウラン核分裂片を氷酢酸フッ酸混合液中のエッチングによりエッチピットに拡大し、光学顕微鏡で観察したことにはじまるとされている (Young, 1958)。同じエッチング溶液を用いたエッチング処理によって LiF 結晶表面に突き出ている転位がエッチピットとして観察されており、荷重をかける前後のエッチピットの相対位置から転位の速度と応力との関係が議論されるようになっていた。Young はそのような転位研究を認識した上で核分裂片トラックのエッチングに取り組んでいるので、格子欠陥の研究からエッチング型飛跡検出器が生まれたと見ることもできるかも知れない。Young の報告とほぼ同時期に、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ている (Silk & Barnes, 1959)。さらに 1962 年には Price と Walker らが、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とを示した (Price & Walker, 1962)。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た (阪上, 1973)。特に、PET (Drach et al., 1987a) や PC (Fleischer et al., 1967) が用いられていた。化学エッチング法によってイオントラックのフェーディング効果が事実上無くなり、電子顕微鏡に頼る必要がなく、光学顕微鏡を用いるがゆえに広い面積が観察できるようになった。

先に述べたように、固体飛跡検出器として主に利用されている PADC は、既に 1942 年には光学材料として開発されていた。ようやく 1978 年になってから 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、エッチング後の表面状態も良好であり観察が容易であることが報告された (Cartwright et al., 1978)。

これまでも高い検出感度を持ったエッチング型飛跡検出器を開発するために、PADC をベースとした研究開発が行われてきた。まず、PADC への酸化防止剤の添加が感度の点でも効果的であることが明らかになり、20 MeV のプロトンが検出されるようになった (Ogura et al., 1997)。さらに N-イソプロピルアクリルアミドとの共重合材が開発され、27 MeV のプロトンが検出可能となった (Ogura et al., 2001)。これはフクビ化学が製造する TD-1 と TNF-1 としてそれぞれが商品化されている。また PADC の基本構造に検討を加える研究が Fujii 等によって行われた。カーボネートエステル基をスルホネート結合で置き換えたような構造を持つ SR-86 や PADC の繰り返し構造にあるエーテル基やカルボニル基の数を増やした SR-90 が開発された (Fujii et al., 1988, 1993)。これは先駆的な試みである

が検出感度は高くなったものの検出閾値を引き下げることが出来なかった。

このように酸化防止剤や重合材によって感度を引き上げることに成功しているが、その理由については不明なままである。これらを解明することは魅力的な課題であるが、地味ではあるものの、まずは純粋な PADC を対象にした分析を行う必要があると考えた。

1.2.2 固体飛跡検出器の利用

ここで PADC に代表される固体飛跡検出器の利用についていくつかの例に触れておきたい。固体飛跡検出器はその計測において電源を必要としない受動型放射線計測器の一種である。したがって、原理的に小型・軽量であり大面積に設置することも可能である。

プロトンに対して感度を有する PADC 検出器を用いると、中性子線が計測できる。PADC 検出器内あるいはその前面に置かれたポリエチレン等のラジエータ中の水素原子が中性子との相互作用により反跳プロトンとなり、それがエッチング可能なトラックとして記録される。重水素化したラジエータやアルミニウムのモデレータを組み合わせることで、実効線量で求める応答特性を中性子のエネルギーに対して平坦化させる研究が継続的に行われている (Oda et al., 2003, 2005, 2011)。一方で国際宇宙ステーションにおける放射線線量計測にも使用されており (Tawara et al., 2008)、さらに PADC 飛跡検出器と熱蛍光線量計を組み合わせた PADLAS 受動積算型線量計がある (Nagamatsu et al., 2013)。PADC 検出器は他の検出器に比べ電荷分解能が高いことから PEW (Potassium-Ethanol-Water) と通常のエッチングを組み合わせる手法で宇宙線超鉄核の高精度観測にも利用されている (Kodaira et al., 2009a, 2009b)。近年、高強度レーザー駆動粒子線加速実験では大きな成果が報告されている。同実験においては電子線やエックス線との混成場の中でプロトンや重イオンを弁別計測する必要がある。また単に混成場というだけでなくパルス的に発生する高フラックスのイオンを計測する必要があるために飛跡検出器が不可欠の検出器として利用されている (Fukuda et al., 2009; Nishiuchi et al., 2012)。同様の計測としては慣性核融合におけるプラズマ診断がある。この場合には混成場であることに加えて強力な電磁パルスが発生するため、飛跡検出器の適用が必要不可欠になっている (Zylstra et al., 2012)。

ここに紹介したいずれの応用分野においても、基本的に PADC よりも高い感度を有する検出器の開発が期待されていることに注意しておきたい。これは本研究に取り組む実用上・応用上の動機であり意義である。

1.3 本研究の目的

最も高い感度を有する PADC 飛跡検出器中に形成されるプロトンや重イオンのイオントラックの構造を分析化学的な手法によって系統的に明らかにすることがこの研究の直接的な目的である。赤外線分光分析を活用するので PADC の高分子ネットワークを構成する代表的な官能基の増減をイオン照射前後で比較することが実験の基本となる。照射によるトラック周辺の分子構造の変化を表す化学的損傷パラメータを理論的に導入・整理し、実験的に評価する。ある放射線の照射効果を表す指標としては、放射線化学収率 (G 値) がよく知られているが、イオントラックの特徴はイオンの軌跡周辺に損傷が密集していることであり、素材の全体にわたる平均的な指標は必ずしも相応しくないと考えられる。イオントラックに相応しい指標としてトラックの単位長さ当りの損傷密度や損傷の径方向の広がりを表すトラックコア半径について実験結果を整理したいと考えている。特に、トラックコア半径の広がりの程度を比較することで官能基ごとの放射線感受性の違いが観察可能になると考えられる。

PADC の特徴を理解するために、PET や PC 中に形成されるイオントラックについての分析結果との比較を行う。またガンマ線や電子線による参照実験を行い、高いエネルギーを有する二次電子の影響を明らかにする。PADC のトラック近傍にはヒドロキシル基が生成していることが報告されているので、これがトラックエッチング速度の増大に関係する高分子鎖上に新しく生成する端点であると理解してよいのかどうかについて詳しく検討する。そのために検出感度の低下をもたらすことが知られている真空効果についても分析を行う。

これらを通じて、PADC 中のイオントラックの特徴を他の高分子中のそれらとの比較において明らかにし、高い検出感度が実現できている理由を分子構造との関係で理解する。そのような基礎的知見をより高い感度を有する飛跡検出器を開発する観点からまとめたい。

1.4 本論文の構成

本論文の第2章では、まず固体飛跡検出器の動作原理について説明を与える。阻止能や一次イオン化率、限定的エネルギー損失、局所線量といった物理的ストッピングパラメータについてそれらの概要をまとめる。第3章では、本研究で使用したポリアリルジグリコールカーボネートの基本的特性とその赤外線吸収スペクトルに見られる特徴について記す。また、照射実験を行った放射線医学総合研究所の医療用重粒子加速器 HIMAC について説明するとともに、定量的な照射実験に必要なフルエンスやエネルギーの較正方法について述べる。また、参照実験として実施した大阪大学産業技術研究所のガンマ線及び電子線照射施設についても述べる。第4章では、イオントラックの構造を評価する上で重要な損傷密度や実効的トラックコア半径、そして放射線化学収率といった化学的損傷パラメータの定義と説明を与える。次いで、イオン照射がもたらす赤外線スペクトル変化のフルエンス依存性から各官能基の化学的損傷パラメータについての結果を整理し、それぞれの官能基の放射線感受性を評価する。実効的トラックコア半径に関しては他の方法から報告されているデータとの比較を行う。PETやPC中に形成されるイオントラックとPADC中のそれとの比較を通じてそれぞれの特徴を明らかにする。第5章ではPADC検出器の真空効果について簡潔な説明を与えた後に、赤外線スペクトル上に見られる真空効果について検討する。阻止能あるいは LET に対する依存性を詳しく分析し、真空効果における再結合の役割を明らかにする。また新たな端点として生じるヒドロキシル基に着目した分析と考察を行いつつ、PADC中イオントラックの特徴について詳しく考察する。第6章では本研究の結果を総括する。PADC中に形成されるイオントラックの特長について、エーテル基やカーボネートエステル基が連なっている放射線感受性の高い部分の役割と全体の骨格となっているポリエチレン状の3次元ネットワーク構造の役割のそれぞれについてまとめた。

第 2 章 固体飛跡検出器の動作原理及び応答特性

2.1 飛跡検出器の動作原理

Fig. 2-1 に示すように、固体飛跡検出器に荷電粒子が通過すると、その軌跡に沿って半径数 nm 程度の円筒形状に潜在飛跡 (latent track) と呼ばれる放射線損傷が生じる。本研究ではこれをイオントラックと呼んでいる。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による化学エッチング処理に際して、損傷を受けていない部分よりも優先的に速い速度で浸食される。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浸食され、光学顕微鏡で観察可能な μm サイズまで拡大され、エッチピットと呼ばれる円錐状の穴が生ずる。エッチピットは 2 つの溶出速度に差があるために形成される。荷電粒子が通過していない部分の溶出速度はバルクエッチング速度と呼ばれ、 V_b と表記される。一方、トラックに沿った溶出速度はトラックエッチング速度と呼ばれ、 V_t として表されている。

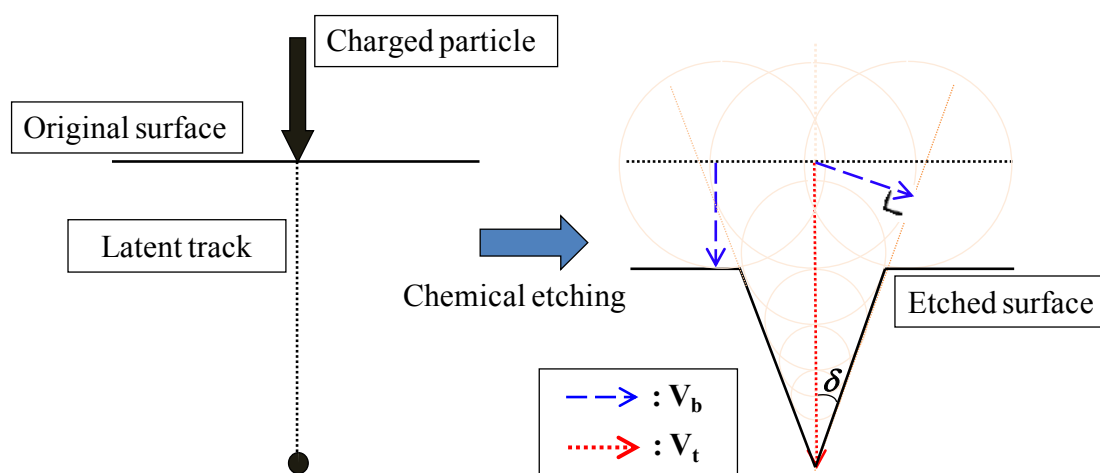


Fig. 2-1 Cross sectional view of etch pit.

荷電粒子に対する飛跡検出器の感度であるエッチ率比 V は、トラックエッチング速度とバルクエッチング速度の比として定義されている、

$$V \equiv \frac{V_t}{V_b} \quad (2.1)$$

この V はエッチピットの形状を表すものであり、飛跡検出器の感度を表す最も優れた指標である。さらにエッチピット先端角 δ とエッチ率比 V には次の関係式が成立する。

$$\sin \delta = \frac{V_b}{V_t} \quad (2.2)$$

この式 (2.2) より、先端角 δ はエッチ率比の値を直接的に反映しているが、エッチピットの先端角を測定することは通常の顕微鏡では容易ではない。

次にエッチングが進むにつれ、エッチピットが成長する様子について述べる。Fig. 2-2 の a から b までは円錐形のエッチピットとなるが、トラックエッチングが潜在飛跡終点まで到達した b 以降は、ここから球面波として進行するバルクエッチングのみとなるためエッチピットの先端は球面となる。c の状態ではトラックエッチングとバルクエッチングによって作られる円錐形状が表面に近いところでのみ残っている。さらにエッチングが進行し入射点からのバルクエッチングと飛跡終点からのバルクエッチングが会合する d 以降では、トラックエッチングが寄与していた部分が全てバルクエッチングに飲み込まれ、エッチピット壁面は完全に飛跡終点を中心とする球の表面となる。このようなエッチピットの状態をラウンドアウトと呼ぶ。

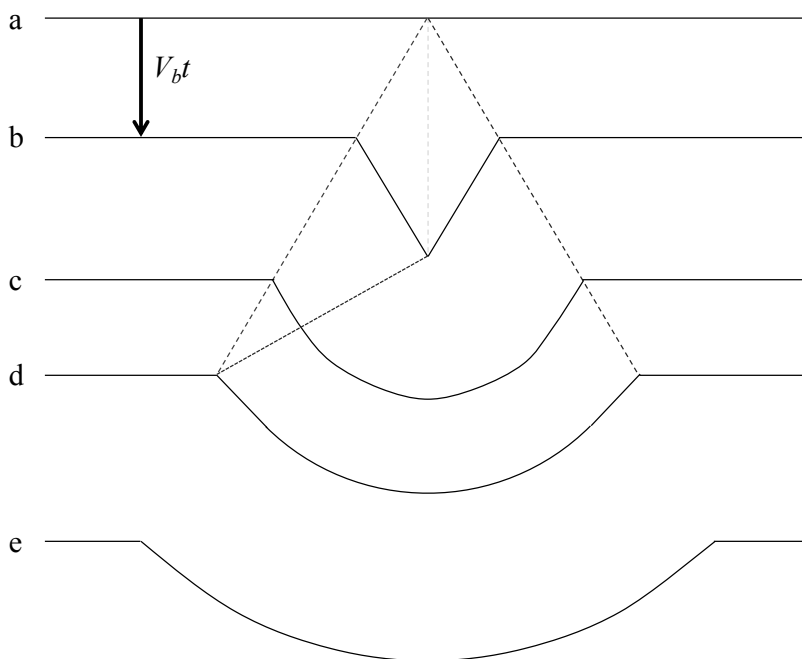


Fig. 2-2 Evolution in etch pit profile with etching time.

2.2 プロトン及び重イオンと物質との相互作用に関する物理的パラメータ

2.2.1 阻止能

荷電粒子が物質との相互作用により単位長さ進む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衝突による核的阻止能 $(-dE/dx)_{nucl}$ と電子的衝突による電子的阻止能 $(-dE/dx)_{elect}$ に分けられる。核的衝突はクーロン散乱のような静的ポテンシャルによる原子の弾性散乱であり、電子的衝突は物質中の原子が電離や励起を引き起こす非弾性衝突である。一般に核的阻止能が優勢になるのは低速の場合であり、それ以外の速度領域では電子的阻止能の方が優勢となる。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 $(-dE/dx)_{radiat}$ があるが、これは核的衝突と電子的衝突に比べて損傷に対する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 $-dE$ とすると荷電粒子の物質に対する全エネルギー損失は次式で与えられ、核的阻止能、電子的阻止能及び放射阻止能の全体の和として求められる。

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{nucl} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{elect} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{radiat} \quad (2.3)$$

通常、固体飛跡検出器で取り扱うエネルギー領域では式 (2.4) に示す電子的阻止能を与える Bethe-Bloch の式が用いられている、

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi Z_1^2 e^4 N Z_2}{mv^2} \left\{ \ln \frac{2mv^2}{I} - \ln(1-\beta^2) - \beta^2 - \frac{C}{Z_2} + L_1 Z_1 + \Phi - \frac{\delta}{2} \right\} \quad (2.4)$$

ここで E は入射粒子の運動エネルギーで、 Z_1 は入射粒子の電荷、 v は入射粒子の速度、 Z_2 は標的粒子の原子番号、 N は標的粒子の原子密度、 I は平均励起エネルギーであり、標的物質の性質を表す最も基本的な物理量である。{}内の第2項、第3項は相対論的補正項、 C/Z_2 は内殻補正項、 $L_1 Z_1$ は Z_1^3 補正項、 Φ はブロッホ補正項、 $\delta/2$ は密度効果補正項である。今日では Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM) を用いて計算値を得ることが容易にできる (Ziegler, 2004)。SRIM を用いて PADC 中の阻止能を計算したものを Fig. 2-3 に示す。ここに示すように、重イオンの電荷とともに阻止能は高くなり、ある一定の比較的低いエネルギーで最大値を示す。この最大値を示すエネルギーまで阻止能がエネルギーの低下とともに徐々に高くなるのは荷電粒子の速度が低下して軌道電子との相互作用が強くなるためである。低速度域で阻止能が小さくなるのは入射粒子の実効電荷が小さくなり、次第に 0 に近づくためである。

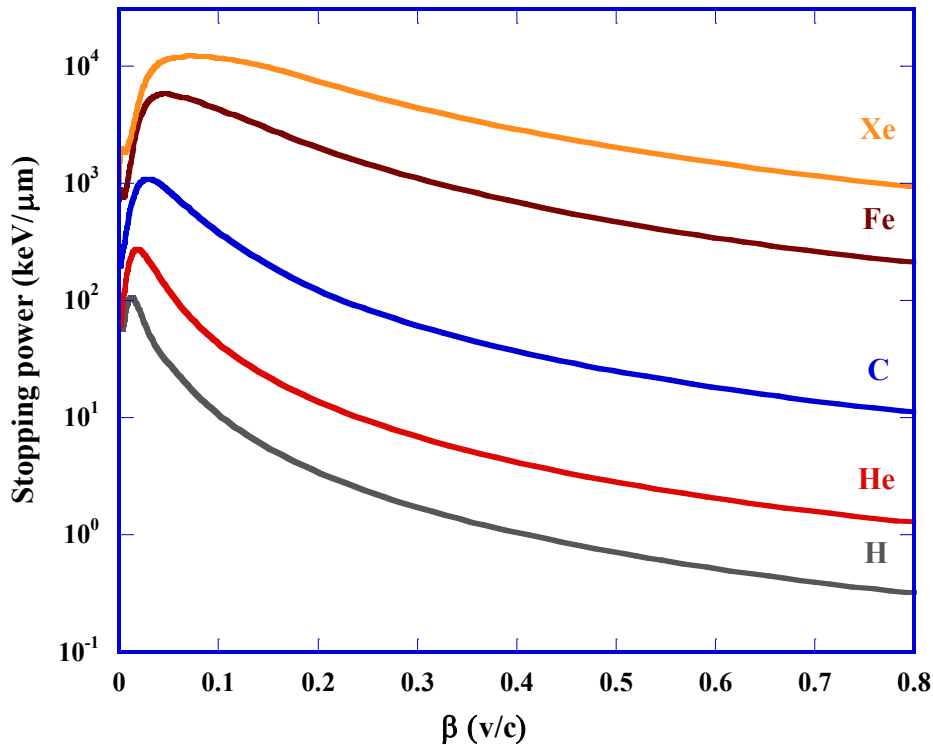


Fig. 2-3 Stopping power as a function of the normalized ion speed β .

2.2.2 一次イオン化率

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。固体飛跡検出器の検出閾値と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 et al., 1965)。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切ではないことを報告している。そこで Fleischer 等らは、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一次イオン化率 (Primary ionization rate (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 et al., 1967)。この考え方によると、一次電離により生じたかなりの運動エネルギーを持つデルタ線による二次電離などのエネルギー付与は問題とせず、入射荷電粒子の通路に沿って単位長さ当たり生成するイオン対の数であるところの一次イオン化率をエッチングトラックのもととなる固体内の損傷生成の判断の基準としている。一次イオン化率は式 (2.5) から求めることができるとされている。

$$\left(\frac{dJ}{dx}\right) = \frac{\alpha Z_e^2}{I_0 \beta^2} \left\{ \ln \frac{2mc^2 \beta^2}{(1-\beta^2)I_0} - \beta^2 + 3.04 \right\}. \quad (2.5)$$

ここで I_0 は物質を構成する原子の外殻電子のイオン化エネルギーで、 α は物質によってきまる定数、 Z_e は入射粒子の有効電荷である。Fig. 2-4 にプロトンと He、C、Fe、Xe イオンで I_0 を 2 eV として計算したものを示す。

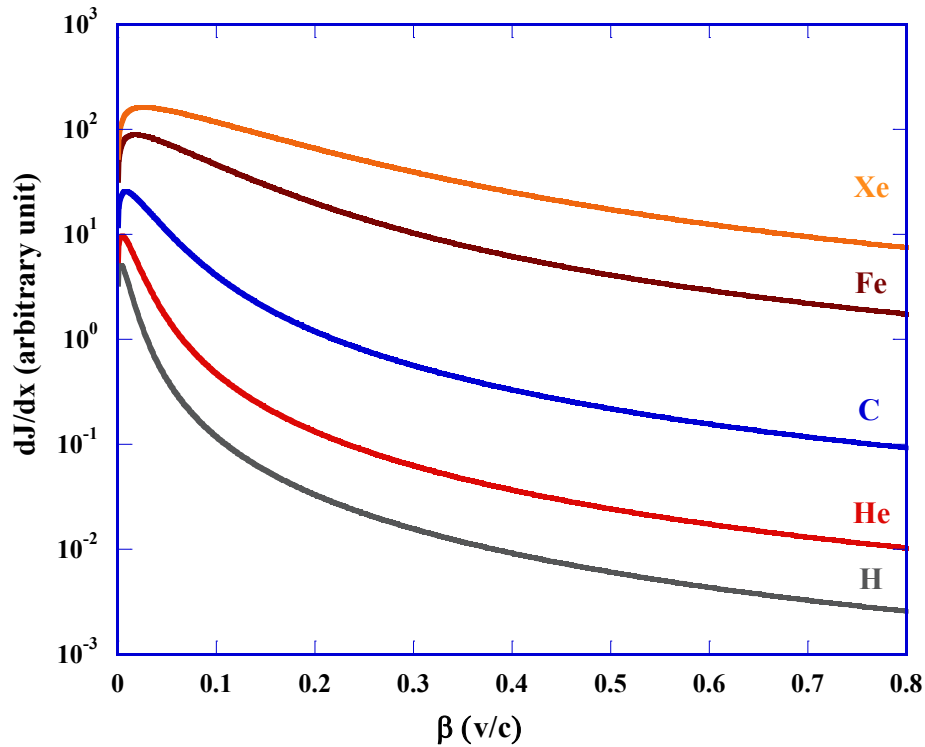


Fig. 2-4 Primary ionization rate as a function of the normalized ion speed β .

Fleischer 等によると、阻止能では飛跡生成の閾値は一定の基準値で表すことができないのに対して、一次イオン化率では飛跡生成の有無の閾値が存在していると報告している。しかしながら、例えば CN についても一次イオン化率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デルタ線の寄与を全て無視する考え方も問題にされてきた (道家, 1969)。

ここで最も高い検出感度を持つ TNF-1 では 27 MeV のプロトンが検出できるとされており、さらに相対論的な Be が検出可能とされている (Ogura et al., 2001)。

それに基づいて計算した一次イオン化率の結果を Fig. 2-5 に示す。また、平均イオン化ポテンシャル I_0 の値を 0.01、2、70.2 eV として計算した。Fig. 2-5 で示すように I_0 の値を変化させても検出閾値に変化なく、 I_0 に物理的な意味を見出すことは困難である。

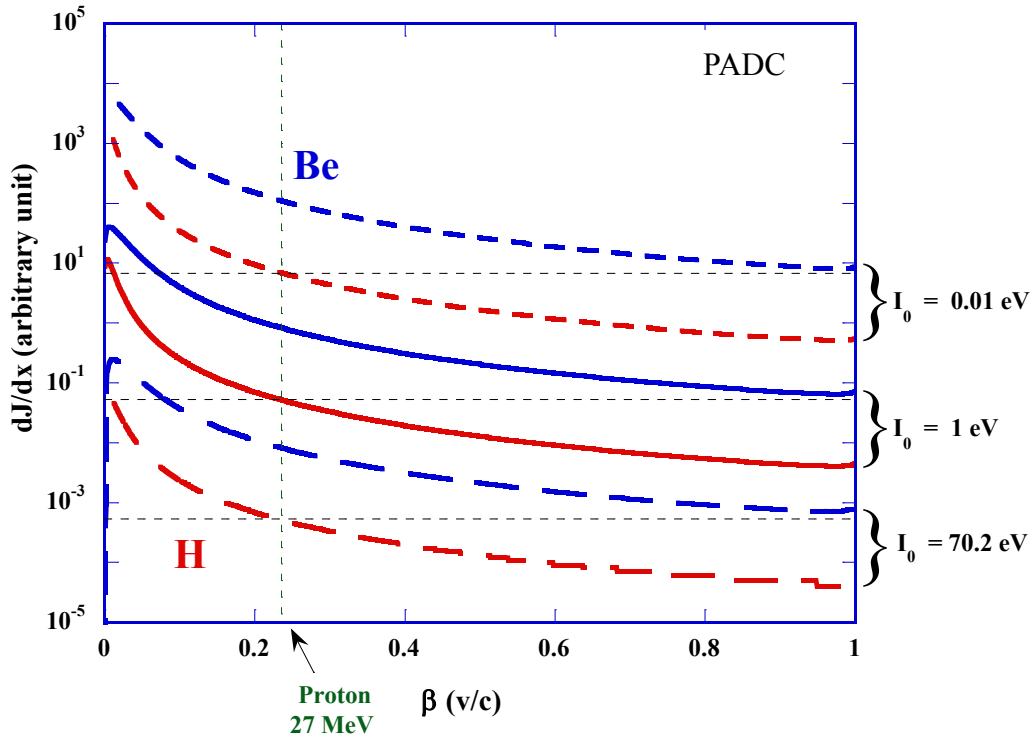


Fig. 2-5 Primary ionization rate as a function of the normalized ion speed β .
 I_0 value was assumed as 0.01, 1.0, and 70.2 eV.

2.2.3 限定エネルギー損失 (REL)

Benton 等により計算が簡単で、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) が提案されている (Benton & 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) 以上のデルタ線は、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デルタ線 ($\omega < \omega_0$) 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、検出器に固有な値として用いられている。詳細は原論文参照されたい

が、入射粒子のエネルギーが 3 MeV/n 以上の場合には以下の式 (2.6) で REL を求めることができる。

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\omega<\omega_0} = \frac{2\pi Z_1^2 e^2}{mc^2 \beta^2} \left\{ \ln\left(\frac{2m_0 c^2 \beta^2 \gamma^2 \omega_0}{I^2}\right) - \beta^2 - 2\left(\frac{C}{Z}\right) - \delta \right\}. \quad (2.6)$$

ここで n は検出材物質の電子密度、 I は物質の平均励起エネルギー、 C/Z は内殻補正の項、 δ は入射粒子の有効電荷である。ここで PADC 中の限定エネルギー損失を $\omega_0=200$ eV で計算した結果を Fig. 2-6 に示す。

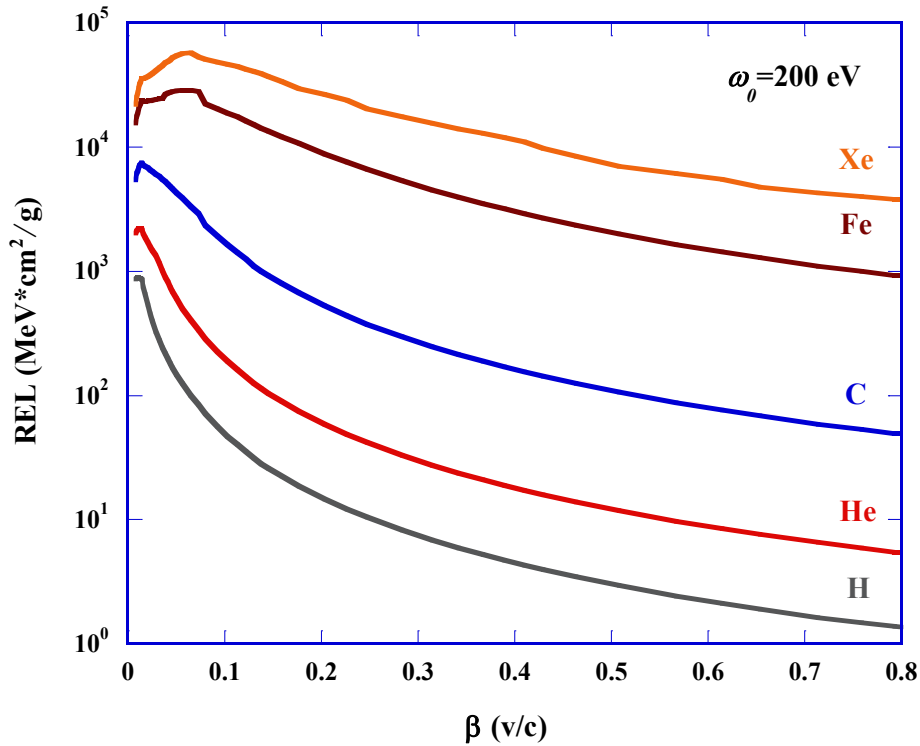


Fig. 2-6 Restricted energy loss as a function of the normalized ion speed β .

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ているが十分な校正実験は行われていなかった (Fowler et al., 1979)。それにもかかわらず PADC には、一般的に広く $\omega_0=200$ eV が使用されてきていた。最近になり Kodaira 等により 200 eV の妥当性がプロトンから Xe イオンの照射条件下で詳細な実験が行われ確認された (Kodaira et al., 2013)。

2.2.4 局所線量分布

Fleischer 等の一次イオン化率に対して、Kobetich と Katz は”electron thermal spike”説を深め、局所エネルギーによる基準を提案した (Kobetich & Katz, 1968)。”electron thermal spike”説の機構で考慮していたデルタ線によるエネルギー付与が入射荷電粒子の通過通路の軸から半径 r の範囲でトラックの形成に有効に作用すると考えた。Kobetich と Katz によると入射荷電粒子の通過通路からエッチング溶液がトラック形成時に侵入可能なサイズとして 2 nm とした。その結果エッチピット生成の閾値が存在し、その値は、 $10^4 \sim 10^5$ Gy 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を報告した。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は無視されていた。そこで、Katz モデルで欠点となっていた初期電離の問題を解決した計算手法が Waligórski 等によって発表された (Waligórski et al., 1986)。Fig. 2-7 に Waligórski 等の理論に基づいて求めた PADC の He イオンに対する局所線量分布を、横軸にイオンの軌跡からの距離で示す。Fig. 2-8 には Fe イオンに対する局所線量分布を示す。

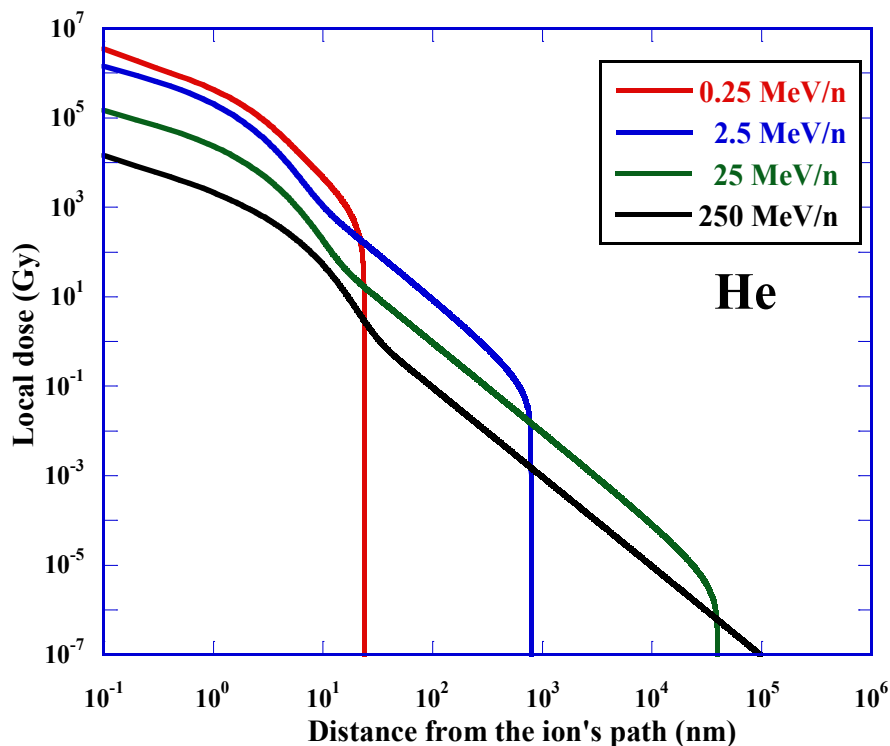


Fig. 2-7 Radial dose distributions around the ion paths of He ions in PADC.

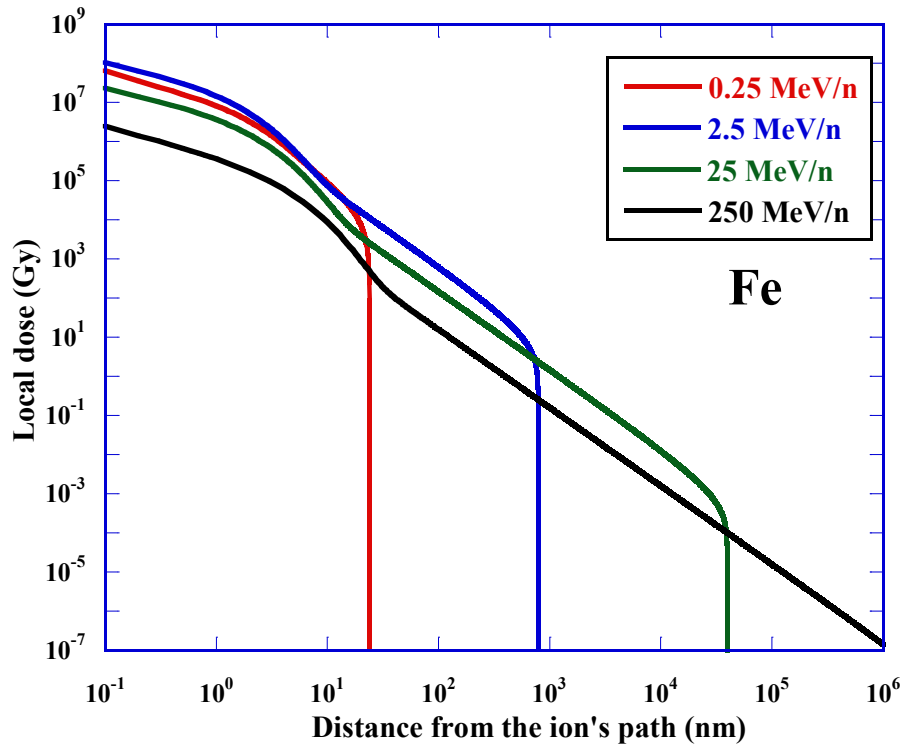


Fig. 2-8 Radial dose distributions around the ion paths of Fe ions in PADC.

この局所線量分布理論の有利な点は、イオントラック周辺に生じる損傷の径方向の広がりについて、一定の目安が得られることである。He イオンについても Fe イオンについても、入射エネルギーが高くなるほど、軌跡に近い位置の局所線量は低くなっている。また、そのエネルギーが高くなるほど、より遠くまで二次電子によるエネルギー付与が生じる。ガンマ線照射実験等によって、吸収線量に対する応答特性が得られているとすれば、その結果をこの理論に合致させるような演繹的な議論が期待される。しかしながら、PADC のエッチング特性に及ぼすガンマ線や電子線照射実験によれば、バルクエッチング速度は吸収線量のみならず線量率にも依存する（単純な吸収線量の関数では表せない）。また PADC がおかれている照射雰囲気によっても影響を受ける（Yamauchi et al., 1999）。そうではあってもエッチング速度が顕著に増大する線量のひとつの目安としては 100 kGy という値を使って議論することも可能である。軌跡から 1 nm 離れた位置の線量で考えるならば、Fe イオンは Fig. 2-8 に示した何れのエネルギーでもエッチピットを形成するが、He イオンは Fig. 2-7 に示したエネルギーのうち 25 MeV/n と 250 MeV/n ではエッチピットを形成しない。このような議論は実験結果から大きくは外れていない。

局所線量分布論のひとつの限界は、それが媒質の一様性を仮定していることである。すなわち電子は一様に分布しているのであり、それは現実の分子構造とは異なる。繰り返し構造の長さが 2 nm であることを考えると、数 nm よりも近傍の線量分布の値が示す物理的意味合いについては注意が必要である。モンテカルロ・シミュレーションコードである Particle and Heavy Ion Transport code System (PHITS) や Geant の適用も期待されるが、200 eV よりも低いエネルギーを持った電子の運動学的記述は、そのモデル化自体がひとつの研究課題であり、今後の進展が待たれている。

2.3 物理的パラメータの適用限界と本研究のねらい

固体飛跡検出器の感度は 2.1 節でも述べたとおり、バルクエッチング速度とトラックエッチング速度の比で表すことができる。しかし、一般的な物理量である阻止能は感度を表す適切な指標ではないと明らかになっている。特に高エネルギーのイオン照射による高エネルギーの二次電子が入射イオンの軌跡から離れた場所でもエネルギーを付与するため、トラックエッチング速度の増大に寄与しないものとして取り扱うという考え方は理解できる。特に固体飛跡検出器の感度を示す場合では、代表的な物理的パラメータである限定エネルギー損失に代表される物理的パラメータが使用されている。適切な物理的パラメータで検出器の応答特性を評価することは計測結果を整理することにおいては、意味のあることだと考えられる。しかしながらこれらの物理的パラメータは、検出器の分子構造と応答特性との関係を議論することやイオン照射により形成される潜在飛跡の構造についての研究を代替するものではない。

本研究は次章で述べる化学的損傷パラメータによりトラックの構造を理解し、照射によりどのような官能基が影響を受けるかなどを検出感度と分子構造配列との関係から導こうとするものである。

第3章 実験及び分析方法

3.1 ポリアリルジグリコールカーボネート (PADC)

本研究が対象とするポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) の繰り返し構造単位を Fig.3-1 に示す。中央にはエーテル結合があり、エチレン基を介して、2つのカーボネートエステル基が対称位置に存在している。これらは PADC 中の放射線感受性が高い部分である。繰り返し構造の両端は重合の際に生まれるポリエチレン状の 3 次元構造的ネットワークにつながっており、こちらは放射線感受性が相対的に低い部分である。これは熱硬化性の樹脂であり、繰り返し構造の長さはおよそ 2 nm である。Table 3-1 には阻止能等の計算に必要となる最低限の諸特性を示す。

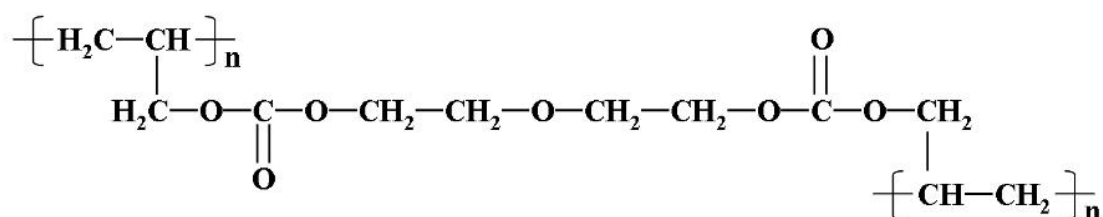


Fig. 3-1 A repeat unit of PADC.

Table 3-1 Characteristics of PADC

Molecular formula	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_7$
Molecular weight of repeat unit	274
Density (g/cm^3)	1.31

本研究で用いた PADC はフクビ化学社製の BARYOTRAK である。これは Fig. 3-2 にその写真を示すように、透明度の高いプラスチックである。BARYOTRAK の大きな特徴は、99.9%以上に精製したモノマーから合成されていることである。また、重合度を高くし、さらに一様性を確保するための技術開発を通じて、一般の工業製品と比べ長時間のエッチング後にもバックグラウンドとなる表面荒れが少なく、結果として透明性が確保できる素材として知られている。エッチ

ング後にも平坦な表面を維持していることは原子間力顕微鏡の観察によっても確認されており、平均表面粗さは2 nm程度を維持している (Yasuda et al., 1999)。後で述べるが、本研究では PADC の薄膜を対象として一連の実験を行ったが、その薄膜は BRYOTRAK の板材を長時間エッチングして得たものである。また、BRYOTRAK が最も純粋なモノマーから作られている素材であることから、本研究では商品名ではなく、PADC という物質名称を使っている。

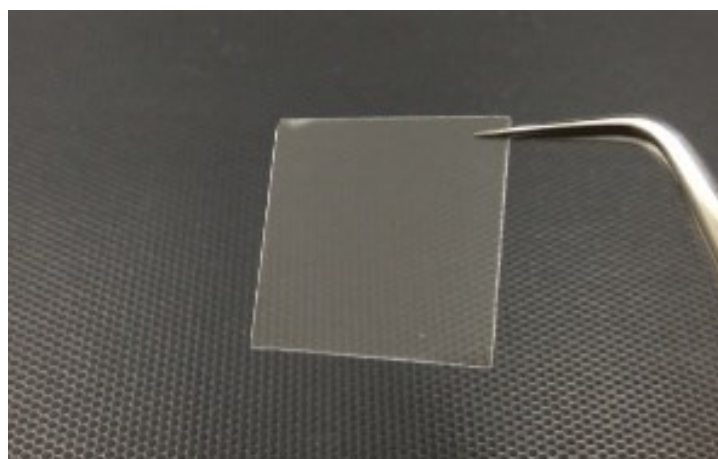
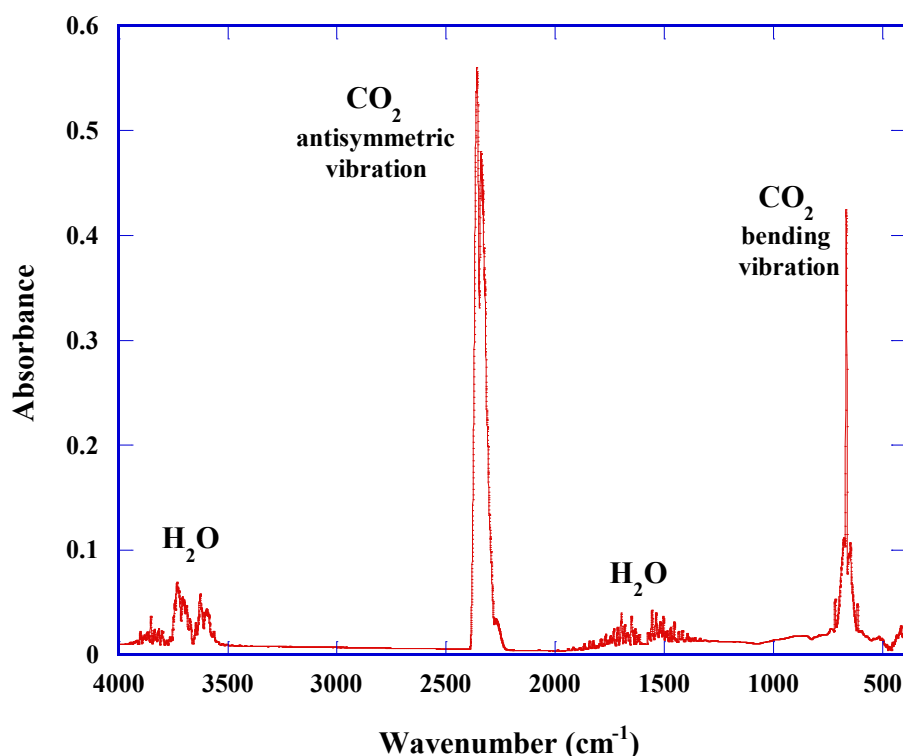


Fig. 3-2 A PADC (BARYOTRAK) film with a nominal thickness of 100 μm .

3.2 赤外分光分析と薄膜試料

3.2.1 赤外分光法による定量評価

赤外光がある高分子材料を含むある物質に入射すると、赤外光のうちのいくらかはその物質によって吸収される。吸収される赤外光の波長と吸収される程度（吸光度または透過率）は物質によって異なるが、高分子材料についてはそれを構成する官能基が固有と言える波長を持っており、それらの重なりとして吸収スペクトルが得られる。したがって、赤外線吸収スペクトルを測定するとその高分子材料や物質に特有のスペクトルが得られる (田中&寺前, 1993)。最も簡単な例の一つとして Fig. 3-3 に二酸化炭素 (CO_2) の赤外線吸収スペクトルを示す。横軸には波数を縦軸に吸光度を示す。二酸化炭素の赤外線吸収スペクトルは 667 cm^{-1} と $2,349\text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを持ち、これは二酸化炭素の基準振動によるものである。

Fig. 3-3 An IR spectrum of CO₂ gas.

二酸化炭素は Fig. 3-4 に示す 4 種類の基準振動を持つ。基準振動 1 と 2 は 2 つの C-O 結合が同位相あるいは逆位相で伸縮する振動で、それぞれ、対称伸縮振動及び逆対称伸縮振動と呼ばれる。一方、基準振動 3 と 4 は、ともに O-C-O の角度が変化する振動で変角振動と呼ばれる。3 と 4 は独立した振動であるが、振動する面が 90 度異なるだけで、振動エネルギーは原理的に等しい。これらは振動方向が違うだけで同じ振動数を持ち、このような振動を縮重振動という。二酸化炭素 (CO₂) の赤外線吸収スペクトルは、基準振動 2 の逆対称伸縮振動では 2,349 cm⁻¹ に、基準振動 3、4 の変角振動では 667 cm⁻¹ に吸収ピークが存在する。一方で基準振動 1 (対称伸縮振動) による吸収は観測されない。対称伸縮振動は分子の右半分、左半分を単独で考えると分子の双極子モーメントは分子の振動とともに刻々と変化するが、分子全体で考えると右半分と左半分で打ち消し合うので、双極子モーメントは変化せず、そのため赤外吸収が生じないからである。しかし、赤外不活性である対称伸縮振動は分子の形が変わり、電子分布が変化するためラマン活性となる。

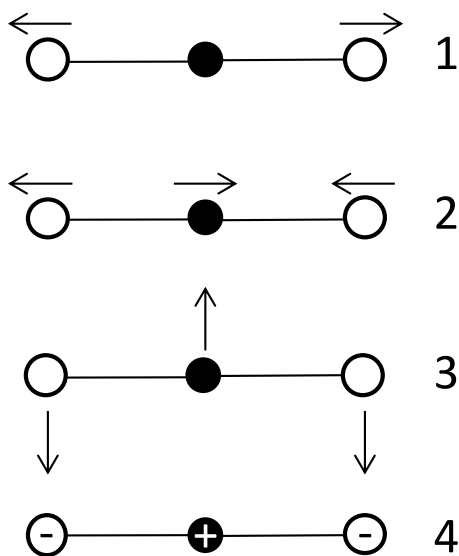


Fig. 3-4 Vibration mode of CO₂ molecule.

次に、非直線分子である水 (H₂O) の赤外線吸収スペクトルを Fig.3-5 に示す。CaF₂ の板に挟んで計測したため、この板による吸収が 1,000 cm⁻¹ 周辺の低波数域に生じている。水の赤外線吸収スペクトルは 1,600 cm⁻¹ 及び 3,500 cm⁻¹ 周辺に吸収ピークを持つ。

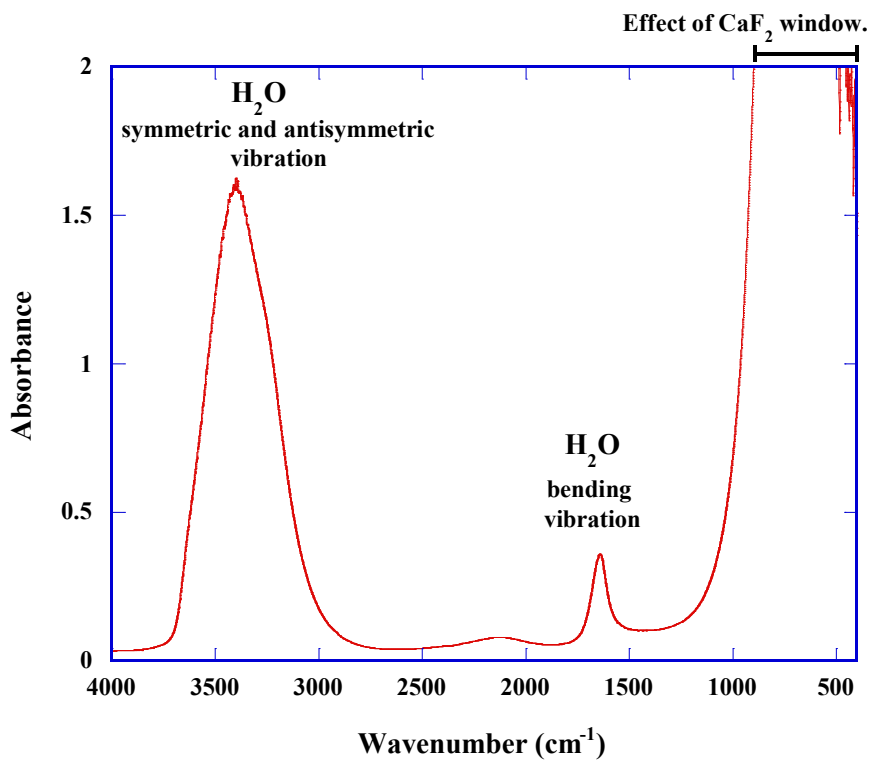


Fig. 3-5 An IR spectrum of H₂O.

水には Fig.3-6 に示す 3 種類の基準振動がある。対称な 3 原子分子であっても H_2O 分子は CO_2 とは異なり、全ての基準振動について吸収が観測される。基準振動 i は対称伸縮振動であり $3,652 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを持つ。基準振動 ii は逆対称伸縮振動で $3,756 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを持つ。基準振動 iii は変角振動であり $1,595 \text{ cm}^{-1}$ に吸収ピークを持つ。対称な 3 原子分子であっても H_2O 分子は全ての基準振動について吸収が観測されるのは、左右で対称の振動をしていても双極子モーメントが打ち消し合うことなく変化していくからである。

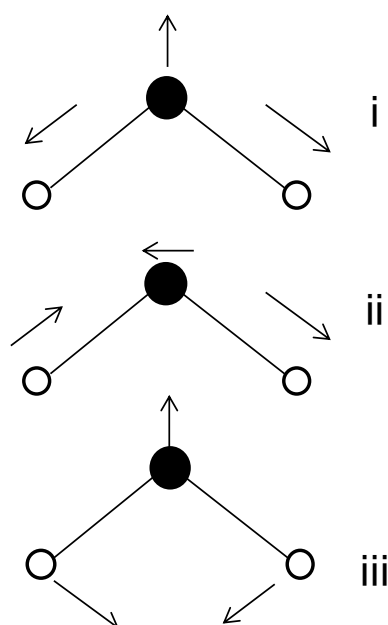


Fig. 3-6 Three vibration modes of H_2O molecule.

種々の官能基を有する高分子材の赤外線吸収スペクトルは、その様々な官能基固有の分子振動による吸収が足し合わされてできたものであると考えてよい。一般に有機化合物の紫外線吸収スペクトルが比較的少数の吸収ピークしか示されないのに対して赤外線吸収スペクトルのそれは非常に多くの吸収ピークを示す。これらの吸収ピークには正確に帰属させることのできないものも多くあるが、帰属の可能なものから分子構造に関して貴重な情報が得られ、各分子構造のスペクトル情報を蓄えることで未知の分子構造の同定が可能であり、また、ピークでの吸光度を分析することで、本研究で実施している定量分析も可能となることがよく知られている。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、多くの高分子材料に広く利用されている (Factor et al., 1994; Balanzat et al., 1995; Hama et al., 1995; Barillon & Yamauchi, 2003; Dehaye et al., 2003; Sun et al., 2003; Yamauchi et al., 2010, 2012, 2013)。測定には、日本分光

社製の真空密閉タイプの FT/IR-6100S（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。

Fig.3-7に市販されている中で最も薄い製品である厚さ 100 μm の PADC の赤外線吸収スペクトルを示す。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ことと、すべての吸収ピークにおいて未飽和のスペクトルが必要となる。Fig. 3-7に示すように多くの吸収ピークが飽和しており、各官能基の帰属や定量測定が困難である。そこで、すべての吸収ピークが未飽和であるスペクトルを得るべく試料の薄膜の作製に取り組んだ。

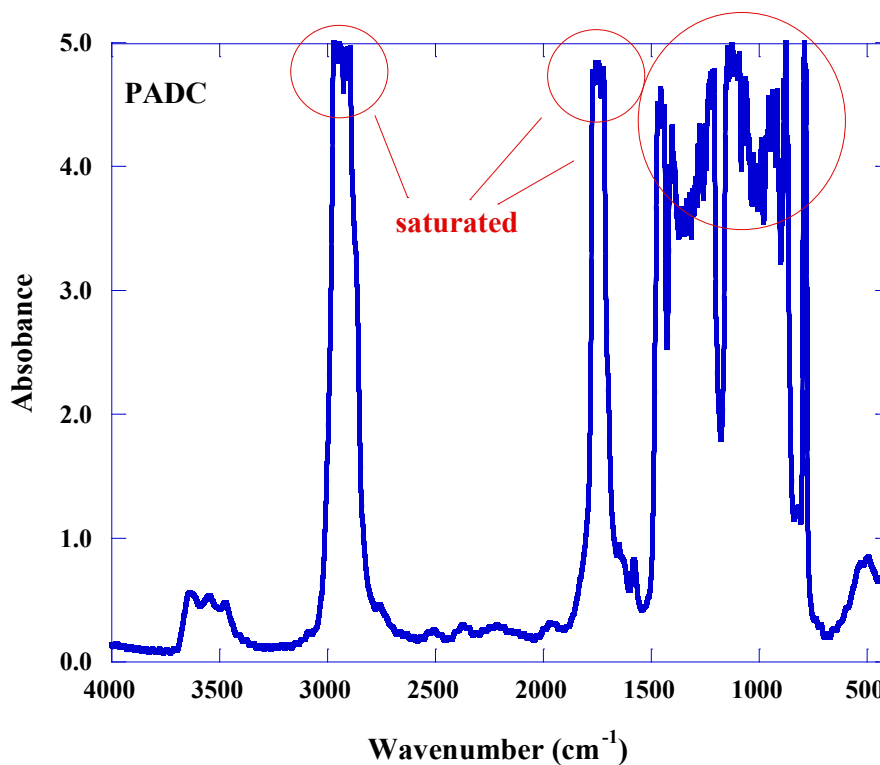


Fig. 3-7An IR spectrum of 100 μm PADC film.

3.2.2 薄膜試料作製

フクビ化学工業から市販されている BARYOTRAK の厚さは 100 μm が最も薄いものである。このままでは試料中で赤外線が吸収されてしまい、定性的分析も定量的分析も行えない。そこで本研究では化学エッチング手法を用い、赤外線が十分透過する厚さまで PADC 検出器を薄くした。薄膜用の試料は、厚さ 100 μm の BARYOTRAK を $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ に切り出したものを用いた。全てのエッチングにおいて溶液は 6M-KOH を用いた。調製した溶液はビーカーに移し、水を張った恒温水槽内に沈め 70°C に保持した。70°C の 6M-KOH 中における PADC のバルクエッチング速度はおよそ 2.1 $\mu\text{m}/\text{h}$ である。したがって両面合わせて 1 時間でおおよそ 4.2 μm が溶出される。エッチング条件を Table 3-2 にまとめる。

Table 3-2 Etching conditions

Solute	KOH
Concentration	6 M
Temperature	70°C

薄膜作製の工程を Fig. 3-8 に示す。PADC 試料の破損をさけるため、エッチングを 3 段階に分けて行った。まず 1 段階目のエッチングは、PADC を 100 μm から 20 μm 程度まで薄くする処理である。PADC に穴をあけ、ステンレスのフックを付けたアクリル製の器具で吊るした。これを、エッチング溶液で満たしてあるビーカーの上に置き、およそ 19 時間エッチングした。19 時間経過後、一度引き上げ PADC の状態を確認する。厚さが 20 μm 以上であると、試料は空気中でも吊るされた元の形状を維持しているが、厚さ 20 μm 程度になると、PADC は空気中では自立できなくなり自身ではその形状を保てず、二つに折り重なったように変形する。20 μm 程度になった PADC を取り出し、十分に洗浄した後、ドライデシケーター内で 24 時間乾燥させる。その後、乾燥させた PADC の厚さをマイクロメーターで計測する。次に 2 段階目のエッチングは、厚さを調整するために行う処理で、新しい溶液で約 4 時間およそ 3 μm まで試料を薄くする。十分に洗浄した後、ドライデシケーター内で乾燥させた後、FT-IR でそのスペクトルを観察し、後述する適切な吸収ピークの強度から厚さを求める。3 段階目のエッチング処理は、前段階で得た試料が 3 μm よりも厚い時の微調整やしわを伸ばすための極短時間エッチングである。Fig. 3-9 にエッチングにより薄膜にした PADC の赤外線吸収スペクトルを示す。厚さは 2.8、10、50、100 μm であるが、薄くなるにつれ全ての吸収ピークが低くなり、2.8 μm の厚さでは全ての吸収ピークが未飽和となっている。

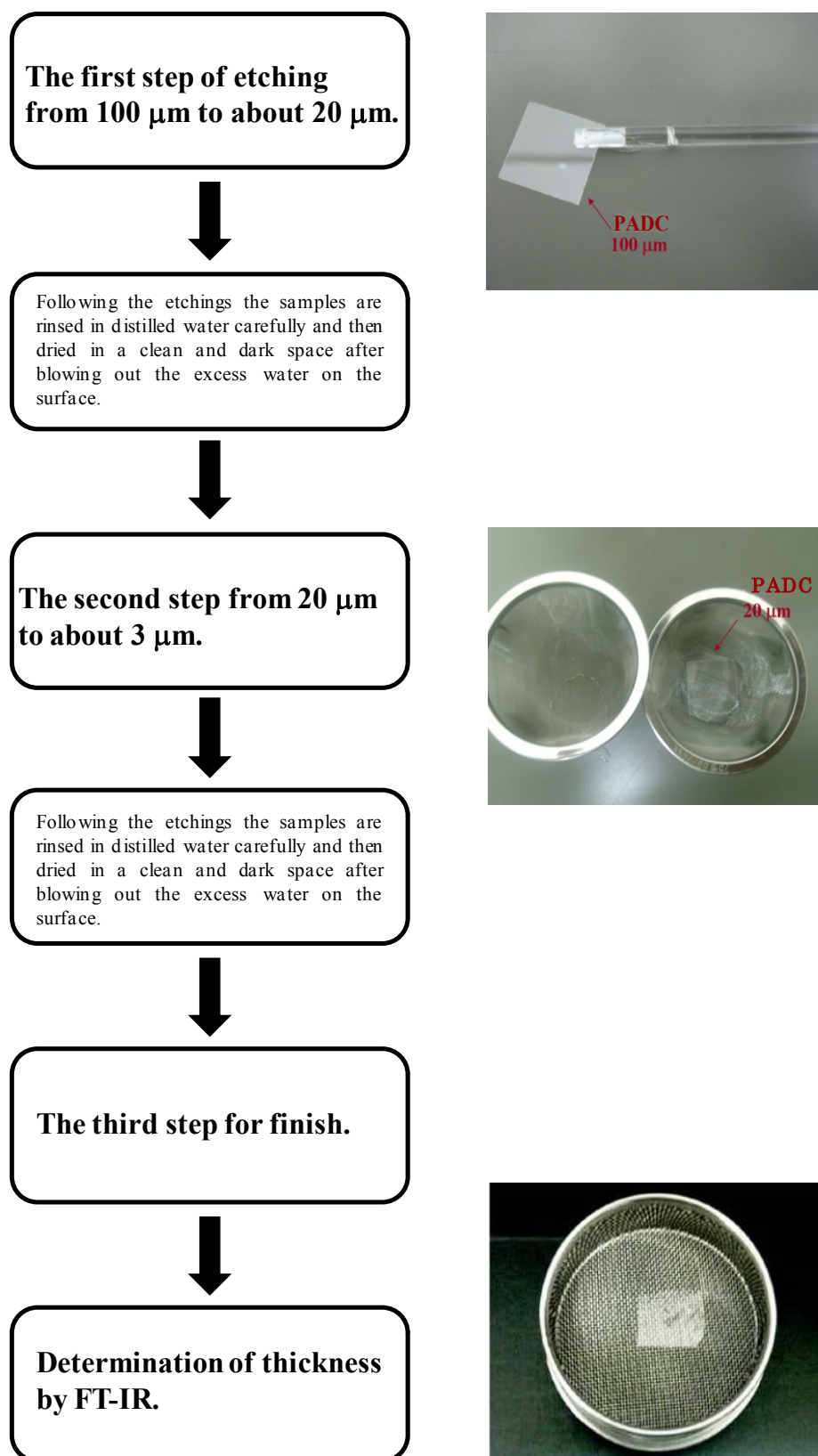


Fig. 3-8 Preparation of thin PADC film with 3 μm thickness.

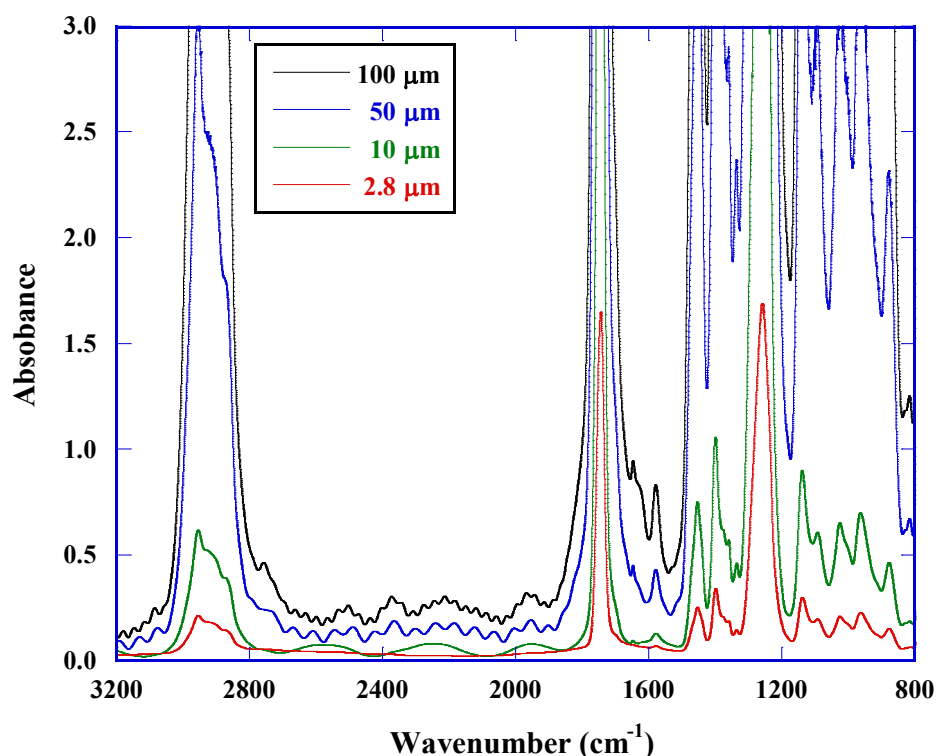


Fig. 3-9 IR spectrum of PADC films.

3.2.3 厚さ測定

3.2.2 節で述べたように薄膜化処理は、エッチングを数回に分けて行うことで完了する。しかし 2 段階目のエッチング以降は、試料の厚さが非常に薄くなるため、マイクロメーターでの測定が困難になる。このような場合、赤外線吸収スペクトルから厚さを求める。赤外線吸収スペクトルは、一般的に横軸は波数を取り、縦軸は透過率 T (%) 又は吸光度 A : absorbance をとる。透過率と吸光度との間には、式(3.1)に示すような関係がある。

$$A = -\log_{10} T \quad (3.1)$$

定量分析には Beer-Lambert の法則「吸光度はモル吸光係数を比例定数として試料厚さと試料モル密度に比例する」を用いる。

$$A = \epsilon c l \quad (3.2)$$

ここで ϵ はモル吸光係数 ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$)、 c は試料モル濃度 (M)、 l は試料厚さ (cm) である。モル吸光係数は、着目する赤外線吸収ピークの官能基によって決定され、それ以外のモル濃度と厚さは測定対象である用いる試料により決まってくる。イオン照射した試料と、未照射の試料とを比較して、照射による吸収ピー

クにおける吸光度に変化があったとすればその官能基のモル吸光係数や試料の厚さは照射の前後で不変なのでモル濃度の変化と考えることができる。エッチング処理は表面が浸食されているだけであり変化しているのは試料厚さだけである。すなわちモル吸光係数と試料モル濃度は不変なので吸光度は厚さに比例する。薄膜にする各段階で PADC の赤外線吸収ピークから厚さを評価した。Fig. 3-10 に試料の厚さと吸光度の関係を示す。厚さはマイクロメーターで試料の四隅と中心の厚さを測定し、そのときの平均とした。厚さ測定で用いた吸収ピークは 789 cm^{-1} と 878 cm^{-1} 付近にある独立した吸収ピークであり、両者とも厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 程度でも未飽和の吸収ピークが得られる。得られたプロット点を、原点を通過するように一次関数でフィッティングした。ここで得られた式 (3.3) と式 (3.4) から PADC の厚さを求めた。ここで式中の A は着目する吸収ピークの正味の高さで、 l は試料の厚さである。

$$l = (4.55 \times 10^{-3}) \times A_{789\text{cm}^{-1}} \quad (3.3)$$

$$l = (1.25 \times 10^{-3}) \times A_{878\text{cm}^{-1}} \quad (3.4)$$

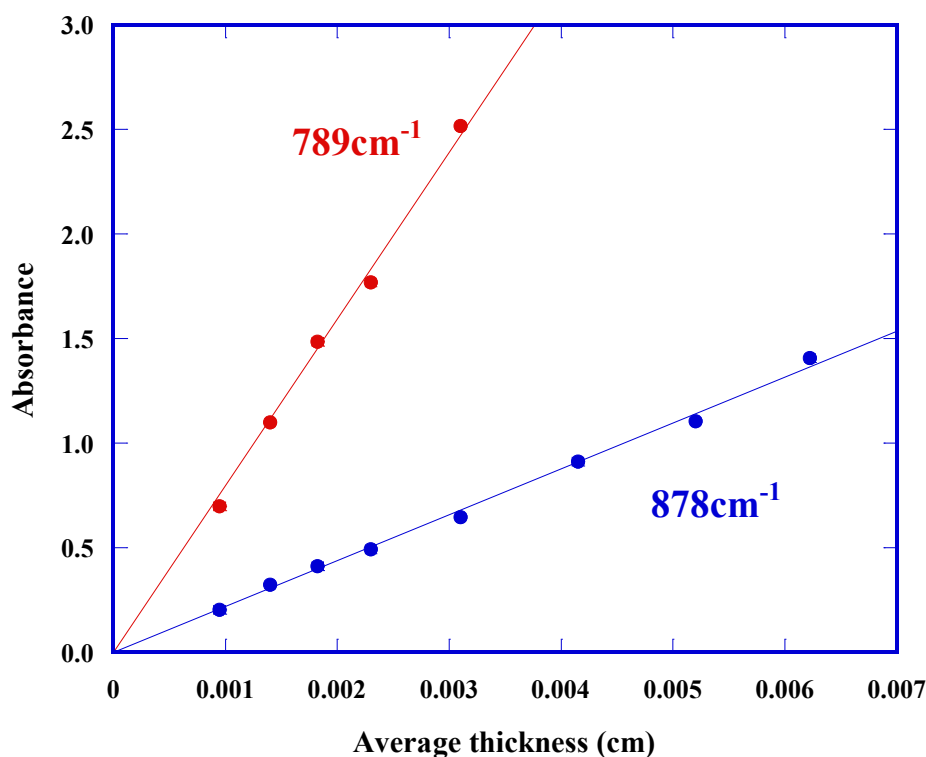


Fig. 3-10 Absorbance of CH groups as a function of the average thickness.

3.2.4 赤外線吸収スペクトルの帰属

3.2.1 節で述べたように、赤外線吸収スペクトルに見られる吸収ピークは、各々の官能基の振動に対応する。そこで着目する官能基がどの吸収ピークに対応するかを知ることは非常に重要である。PADC に関しては、既にいくつか報告がなされている (Darraud et al., 1994; Lounis-Mokrani et al., 2003)。本研究では、さらに富士通社製 CAChe プログラムを用いて、赤外線吸収スペクトルの帰属を評価した。同プログラムを用いてコンピューター上に再現した PADC の 3 量体モデルを Fig. 3-11 に示す。これは三つの繰り返し構造単位をつなぎ、二つの端点には OH 基を配置したものである。同プログラムによって得られた PADC の赤外線吸収スペクトルを Fig. 3-12 に示す。まず、 $1,980\text{ cm}^{-1}$ にカルボニル基の伸縮振動があり、エーテル基の伸縮振動は $1,070$ と $1,290$ 、 $1,380\text{ cm}^{-1}$ に存在する。これにより、PADC 構造中の代表的な官能基に対応した吸収ピークが確認できたが、実際に FT-IR で測定した赤外線吸収スペクトル (Fig. 3-9) と計算によって求めたスペクトル (Fig. 3-12) を比較すると、それぞれのピークの位置と高さともに差異が現れている。これは計算的手法の限界が明瞭に示される結果であるが、全体的なスペクトルの傾向については計算でも再現されており、吸収ピークの帰属の参考とすることは十分に可能である。以上のような計算の結果と文献値及び測定した赤外線吸収ピークの帰属を一覧にして、Table 3-3 にまとめる。本研究では、カーボネートエステルを構成する $\text{C}=\text{O}$ 基が $1,750\text{ cm}^{-1}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 基は $1,250\text{ cm}^{-1}$ とし、エーテル基の吸収ピークは $1,028$ 、 $1,092$ 、 $1,142\text{ cm}^{-1}$ とした。

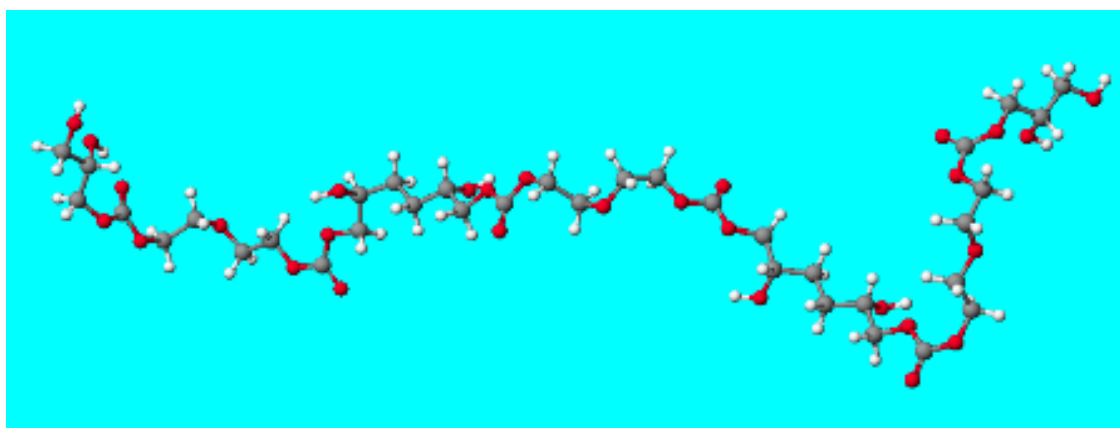


Fig. 3-11 An ideal model of PADC trimer on CAChe program.

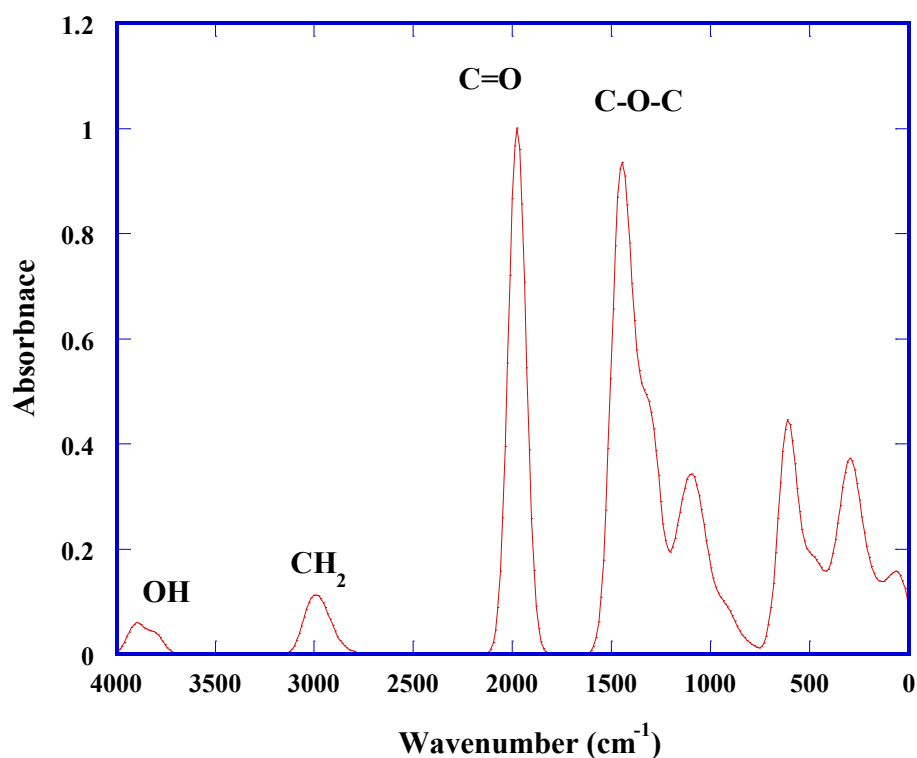


Fig. 3-12 An IR spectrum of PADC (calculation).

Table 3-3 Absorption assignments of PADC

Bonds	Wavenumber (cm ⁻¹)			
	Present work	CAChe	Darraud et al., 1994	Lounis-Mokrani et al., 2003
v CH ₃	2956	3970		2951
v CH ₂	2911	3040	3092	2924
v CH ₂	2863	2960	2960	2853
v C=O	1750	1980	1745	1734
δ CH ₂	1456	1400	1458	1452
δ CH ₂	1401	1370	1400	1398
v C-O-C	1250	1440	1260	1226
v Ether	1142	1380	1140	1133
v Ether	1092	1290	1100	1080
v Ether	1028	1070	1028	1022
δ CH	878	960	878	871
δ CH	789	800	791	784

3.3 照射施設

3.3.1 プロトン及び重イオン照射

PADC に対するプロトンと重イオンの照射効果を評価するために、放射線医学総合研究所 (NIRS: National Institute Radiological Sciences) の重粒子線がん治療装置 HIMAC (Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba) においてビーム照射実験を行った。Fig. 3-13 に HIMAC の概略図を示す。HIMAC は、重粒子線を用いた癌治療を目的として放射線医学総合研究所に建設され稼動している加速器である。HIMAC では、治療用ビームとしては C イオンが利用されているが、実際に生成できるイオン種は多岐にわたり、現在 H から Xe までのおよそ 10 種類のイオンが加速でき、その最大エネルギーは 800 MeV/n (光速の 84%) である。このような高エネルギー領域まで加速される粒子は、加速器を複合的に組み合わせることにより実現されており、イオン源と線形加速器から成る入射部と、主要加速部のシンクロトロン加速器から構成されている。治療照射室の他に生物照射室や物理・汎用照射室、中エネルギービーム照射室 (MEXP)、2 次ビーム照射室にビームラインが分岐しており、通常は、治療照射室以外の照射室において共同利用研究が実施されている。本研究では、6 MeV/n 以下の低エネルギー実験は中エネルギービーム照射室で、シンクロトロン加速した高エネルギー実験は生物照射室において照射実験を行った。

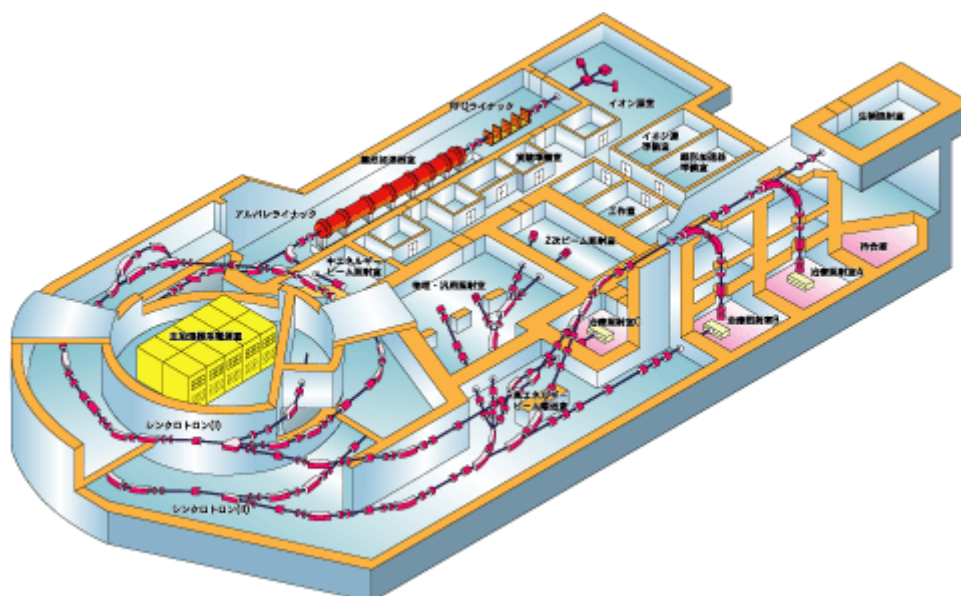


Fig. 3-13 Heavy Ion Medical Accelerator in Chiba.

3.3.1.1 中エネルギービーム照射室

6 MeV/n 以下の低エネルギー実験は、HIMAC の中エネルギービーム照射室を利用した。同照射室は RFQ ライナックとアルバレイナックという二段階の線形加速器で加速されたイオンがデバンチャーを通過し、中エネルギービーム照射室又はシンクロトロンに供給される。イオンビームの供給先を振り分けるためにスイッチングマグネットが用いられる。これによりイオンビームを曲げて中エネルギービーム照射室へと導入される。中エネルギービーム照射室では通常 1.65 秒間隔のパルスビームとして供給されており、個々のパルスビームの時間幅はパルス幅と呼ばれる。ビーム強度の調整にはこのパルス幅を変化させる。またビーム強度の調整は、パルス幅の変更だけでなく、イオン源出口に設置されている金属メッシュで構成されるアテネータでも調整できる。照射室内には、ビーム形状を制御する四重極電磁石や実験者がビームシャッターを開閉できるメカニカルビームシャッターが取り付けられている。照射を大気中で実施するためには、後述する SEM モニタ付き真空チェンバ (Fig. 3-14) を利用する。イオンビームはこの真空チェンバを抜けた後、ハーバーフォイルを介して大気中に導入される。

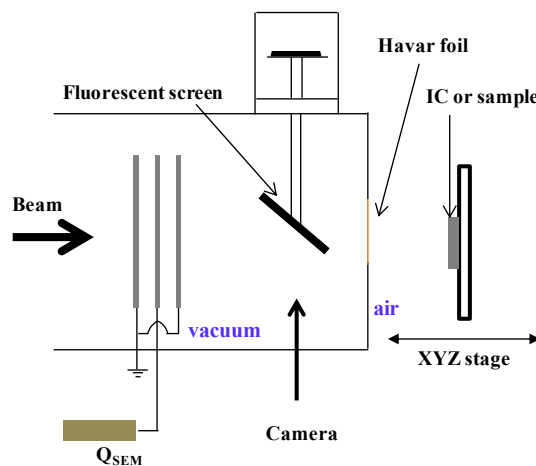
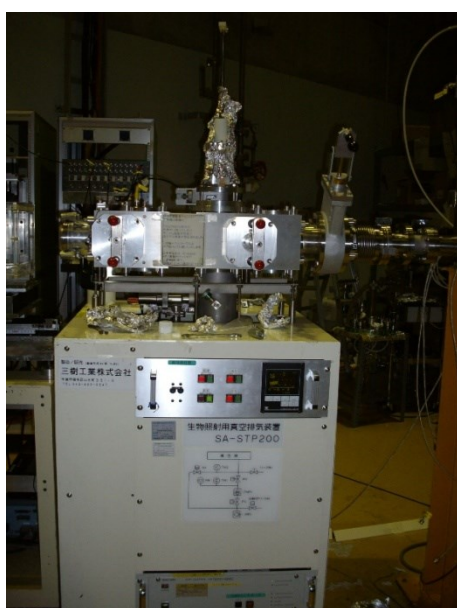


Fig. 3-14 Secondary electron monitor (SEM) chamber.

ここで、SEM モニタ付き真空チェンバについて述べる。上流側から SEM (Secondary Electron Monitor)、蛍光板、ハーバーフォイルで構成されている (Sato et al., 2000)。このチェンバは、ビームラインから着脱可能で、チャンバ内が大気開放されないようにゲートバルブが取り付けられている。SEM は 1 μm 厚のア

ルミニウム箔 3 枚を両側からコリメータで挟んだ構造をしておりビーム強度計測のモニタとして利用する。3 枚のアルミニウム箔のうち、外側の 2 箔はアースされ、内側の 1 枚に-30 V の電圧を印加して用いる。イオンビームがアルミニウム板を通過すると、それぞれの板から二次電子が放出される。中央のアルミニウム箔で生じた電子は電場の影響を受けて両端のアルミニウム箔に衝突する。これによって中央の箔には帯電が生じ、この電荷値をエレクトロメータなどで測定することによりビームの強度や総量を測定することができる。SEM が十分に機能するビーム強度の範囲内では、エレクトロメータで読み取る電荷値と SEM を通過するイオンの数（フルエンス）は比例している。そのため SEM で計測した電荷値を記録することで、ターゲットに入射したイオンのフルエンスをモニタすることが可能である（Konishi et al., 2005; Yasuda et al., 2005a）。SEM で計測する電荷量とフルエンスとの関連については次節で述べる。次に蛍光板であるが、これはビームプロファイルを確認するために用いられる。蛍光板にビームが当たると、強度に比例して発光する。その発光分布を TV モニタ上で確認することでイオンビームのひろがりやを把握することができる。最後にハーバーフォイル（Fig. 3-15）であるが、これは真空チェンバと大気を隔離するの真空窓であり、厚さは 6 μm のコバルトとクロムの合金である。Table 3-4 にその仕様を示す。ビーム形状は 2 cm ϕ でマグネット等の制御により強度分布が平坦にされ、一様な強度の照射野が得られる。

Table 3-4 Characteristics of Havar foil.

Thickness (μm)	6.0	Composition ratio	
Density (g/cm^3)	8.64	Co	42.0%
		Cr	19.5%
		Ni	12.7%
		W	2.7%
		Mo	2.2%
		Mn	1.6%
		C	0.2%
		Fe	19.1%



Fig. 3-15 A photo of Havar foil.

3.3.1.2 生物照射室

高エネルギー実験は、HIMAC 生物照射室（Fig. 3-16）を利用した。生物照射室は、治療照射室への水平方向のビームラインをそのまま分岐させている。生物照射室では、通常の重イオンビームである Mono と SOBP（spread out bragg peak）の 2 種類のビームが使用可能である。SOBP とは治療で用いられている患者体内でのブラッグピーク域を拡大させたビームである。照射室系は中性子シ

ャッターを境にして輸送室と照射室に分かれており、輸送室に導入されたビームはワブラー電磁石を通過することによって、およそ 10 cm ϕ の大きさまで拡大される。その直後に設置されている散乱体によって一様な照射野が作られる。照射室内ではビーム強度及び線量測定するためのモニタなどを通過し、およそ 6.6 m の空気層を経て照射台へとビームが導入される。照射台直前にはいろいろな厚さのバイナリーフィルタが設置されている。バイナリーフィルタは水等価厚で指定可能で、バイナリーフィルタの厚さの組み合わせて任意に照射直前のビームのエネルギーを変更することができる。照射台は 1 軸ステージになっており、横幅 1,500 mm である。通常の生物照射実験等では、ステージ上の 300 mm 間隔に設置された 5 個の試料固定ホルダーに照射試料を固定し、ビームを照射する。本実験では、高フルエンスを必要とするためワブラー電磁石や散乱体などを使わずペンシル形状のビームを照射した。



Fig. 3-16 Photo of biological irradiation room.

3.3.1.3 電離箱を用いたイオンの空気中線量分布測定

中エネルギービーム照射室に直線加速器から導入されるイオンは 6 MeV/n のエネルギーを持つが、実験条件下でのイオンのエネルギーは、SEM 及びハーバーフォイルの通過、空気層による減弱が原因で 6 MeV/n より低い。SEM とハーバーフォイルの通過によるエネルギーの減弱は SRIM コードを用いて計算が可能であるが、空気層によるエネルギーの減弱には注意が必要である。エネルギーを決定するためには、実際の空気中におけるイオンの線量分布を測定し、照射位置におけるエネルギーを評価する必要がある。照射ステージに電離箱 (Ionization Chamber: IC) を設置し、ハーバーフォイルからの距離を適宜変更し、その測定を繰り返した。ここで IC を用いて電荷量を測定する場合、入射するイオン数を少なくする必要がある。これは電荷収率に関連する問題であり、IC 内

に入射するイオンが多くなれば、発生した二次電子を全て収集することはできなくなるためである。このような測定を行うことで、ブラッグカーブと呼ばれる深部線量分布を得ることができ、照射位置におけるエネルギーが評価できる。ここで実際に、炭素イオンで空気中の線量を測定した結果を Fig. 3-17 に示す。縦軸は IC と SEM による測定値の比、IC/SEM であり、横軸はハーバーフォイルと IC 間の距離を示す。また比較のため、SRIM コードで SEM とハーバーフォイル通過後の阻止能も同グラフに示す。ここで図中の、IC/SEM 値と SRIM コードを比較すると両者のブラッグピークの位置は一致しない。ブラッグカーブのピーク位置が SRIM コードの結果とずれる問題であるが、これは IC の構造に起因する。IC は電離箱表面をアルミニウム蒸着マイラーフィルムで覆う構造となっており、大気から IC 内にイオンが入射する際にエネルギーが低下する。よってブラッグピークの位置の差はアルミニウム蒸着マイラーフィルム通過によるイオンのエネルギー低下のために起きた結果である。本研究の照射エネルギーの算出は、IC/SEM 値のピーク位置とその計測終端の位置との中間を飛程終端として求めた。

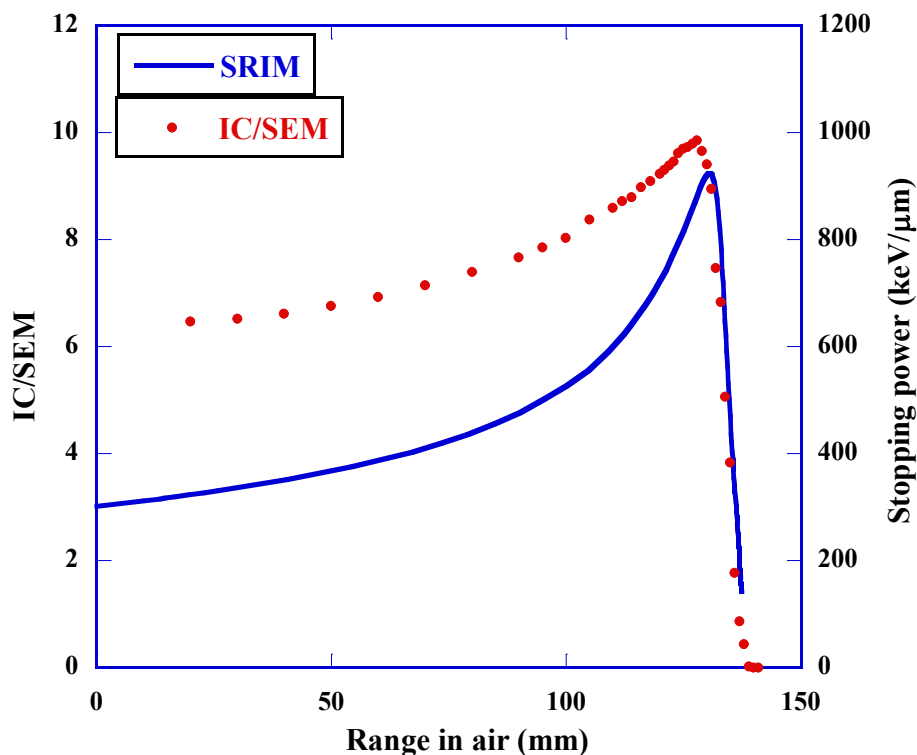


Fig. 3-17 Relative ionizations against total amount of beam measured by SEM (IC/SEM) as a function of distance (in air) from the endcup of beam port. The solid line shows the calculated stopping power using the SRIM code.

3.3.1.4 フルエンス計測について

中エネルギービーム照射室における照射フルエンスのモニタはSEMチェンバを用いてモニタする。フルエンスとSEMで計測する電荷量には比例関係が成り立つ。SEMに入射するイオンのエネルギーが一定値であるなら、SEMでの電離量はイオンの数に比例するからである。そこでSEMで得る電荷量に、補正係数をかけることで試料に入射するフルエンスを正確に評価することが可能となる。そこでPADCに、SEM値を変えてイオンを照射した試料を作製した。測定誤差を小さくするため、試料は4枚照射した。その後、エッチングを行い、エッチピットの数进行測定した。エッチング条件は薄膜作製条件と同じである。測定したエッチピット数を照射した試料のSEM値で除すことで、補正係数を得ることが出来る。ここで注意しなければならないことは、SEM値を正確に計測する必要がある。イオンビームの強度が低い場合、SEMでの電荷量を占めるノイズの割合が大きくなり、結果SEM値の精度は低下する。そのため、ある程度高いビーム強度で照射しなくてはならない。光学顕微鏡で観察可能なフルエンス域の 10^5 ions/cm²では、ビーム強度が低く、SEM値を正確に計測することが困難である。そこで、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope: AFM) を用い、観察可能なフルエンス域である 10^8 ions/cm²で測定した。同顕微鏡ではナノスケールでの測定が可能であるため、AFMで計測できるエッチピットのサイズは、光学顕微鏡のそれと比較して非常に小さい。その結果、高フルエンス域でも、エッチピットの重なりはなく、正確な測定が可能である。本研究では、オリンパス社製の走査型プローブ顕微鏡 NV2000 システムを用いた (Fig. 3-18)。



Fig. 3-18 A photo of NV2000.

ここで一例として、Cイオンを照射後、70°Cの6M-KOHで90秒間エッチングを行い、原子間力顕微鏡で試料表面を測定した画像をFig. 3-19に示す。測定した画像からエッチピットの数进行計測し、単位面積当たりの入射粒子数を求めた。

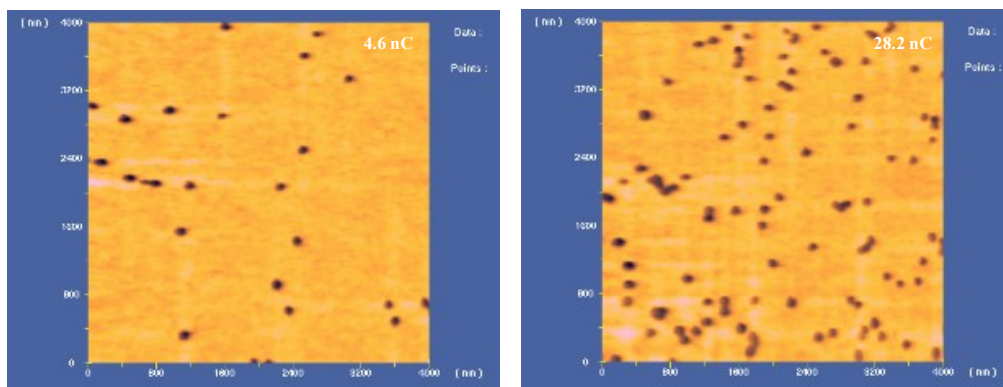


Fig. 3-19 Etch pits of C ions (Etching time: 90sec, Scan size: 4,000 nm).

各 SEM 値のから照射フルエンスを算出した結果を Fig. 3-20 に示す。このプロット点は、原点を通る一次関数として表すことができ、この一次関数の傾きは SEM で測定する電荷量 1 nC に対するフルエンスであり、これが先に述べた補正係数である。さらに、Fig. 3-21 に中エネルギービーム照射室における各イオンの SEM 値 1 nC あたりのフルエンスを示す。原子番号とともに値が小さくなっている。

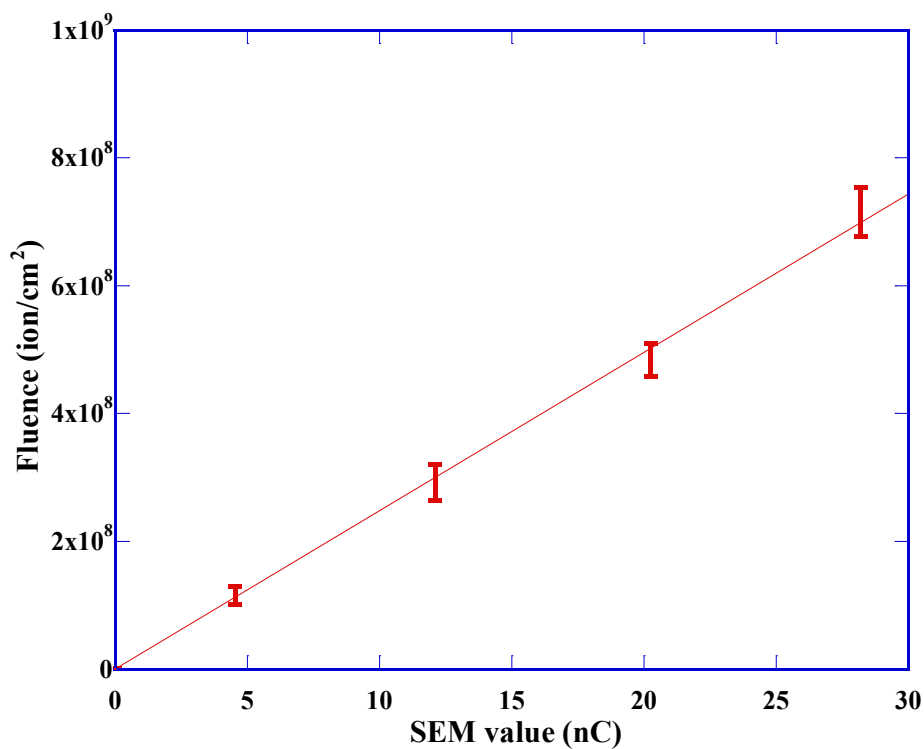


Fig. 3-20 Fluence of C ions as a function of the SEM value.

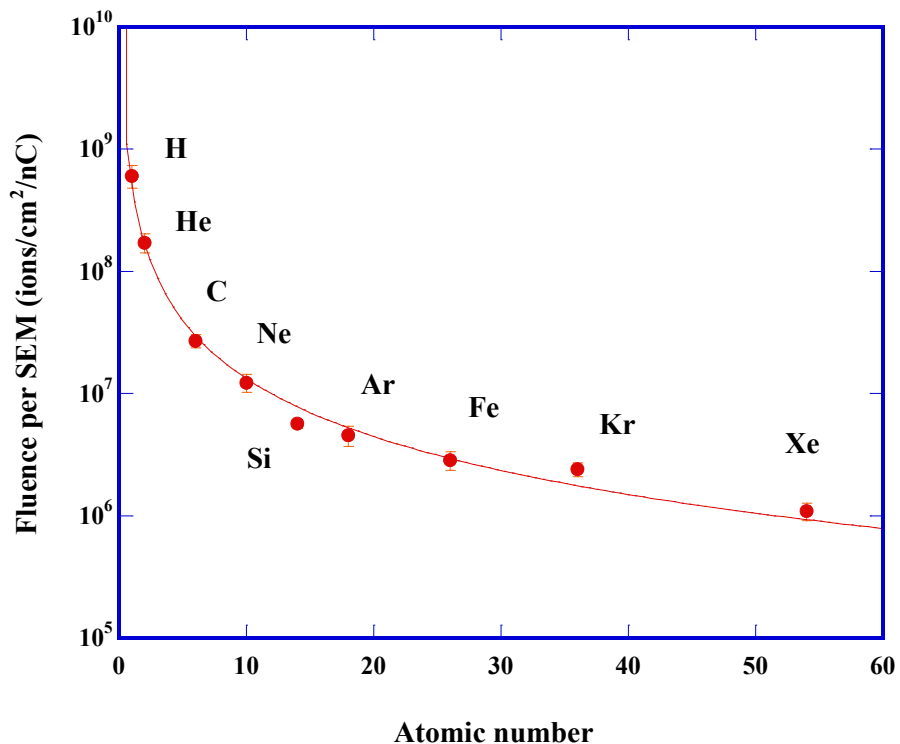


Fig. 3-21 Values of fluence per SEM against the atomic number.

一方で生物照射室においては先に述べたとおり高フルエンスを必要とするためワブラー電磁石や散乱体などを使わずペンシル形状のビームで実験をしている。生物照射室では中エネルギービーム照射室のような SEM チェンバがなく、照射線量とピット個数の関係から照射フルエンスを算出した。顕微鏡で観察可能なフルエンス域、 10^5 ions/cm²に相当する線量を照射し、化学エッチング後、高速顕微鏡で撮像し計測した。使用した高速顕微鏡は高速画像解析システム HSP-1000 である (Yasuda et al., 2005b)。Fig. 3-22 に高速顕微鏡を示す。この顕微鏡を用いて得られた照射線量とフルエンスの結果を Table 3-5 に示す。

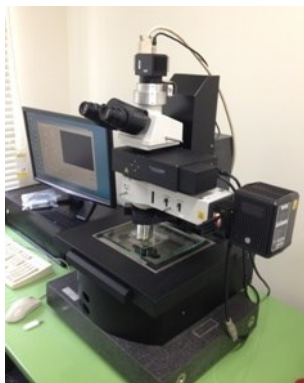


Fig. 3-22 A photo of HSP-1000.

Table 3-5 Irradiation conditions

Ion	Fluence per Gy (ions/cm ² /Gy)
C	2.22×10^7
Fe	3.20×10^6
Xe	4.47×10^5

3.3.2 ガンマ線及び電子線照射

3.3.2.1 ガンマ線照射

固体飛跡検出器はガンマ線やエックス線等と荷電粒子との混在場での用途があるため、荷電粒子だけでなくそれらの放射線について損傷の評価を行うことは実験上重要である。本研究ではトラック中心に匹敵する高い吸収線量の照射効果を見るために参照実験としてガンマ線 (Co-60) 照射実験を大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設の Co-60 (ミレニアム 10000) において実施した。最大の吸収線量は、重イオントラック中心の局所線量に相当する吸収線量を与える。複数枚の試料を、Fig.3-23 に示すように線源に対して同心円状に 10 cm 離して、線源から同心円上に距離をとることにより線量率を調節した。Co-60 線源から試料が受ける線量は、以下に示す実効線量率 R (Gy/s) を用いて表すことができる。

$$R = \frac{\Gamma Q}{r^2} . \quad (3.5)$$

式 (3.5) の Γ は空気衝突カーマ率定数 (Co-60 は $\Gamma=0.306 \mu\text{Gy}\cdot\text{m}^2\cdot\text{MBq}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$)、 Q は線源の壊変率 (実験開始時点で 1.27×10^{14} Bq)、 r は線源から試料までの距離である (日本アイソトープ協会, 2011)。同式を用いて試料の線量率は 1.248 Gy/sec である。照射の間、PADC 薄膜は電子平衡条件を成立させるために厚さ 1 mm の PMMA (Poly(methyl methacrylate)) ではさんだ状態で照射した。

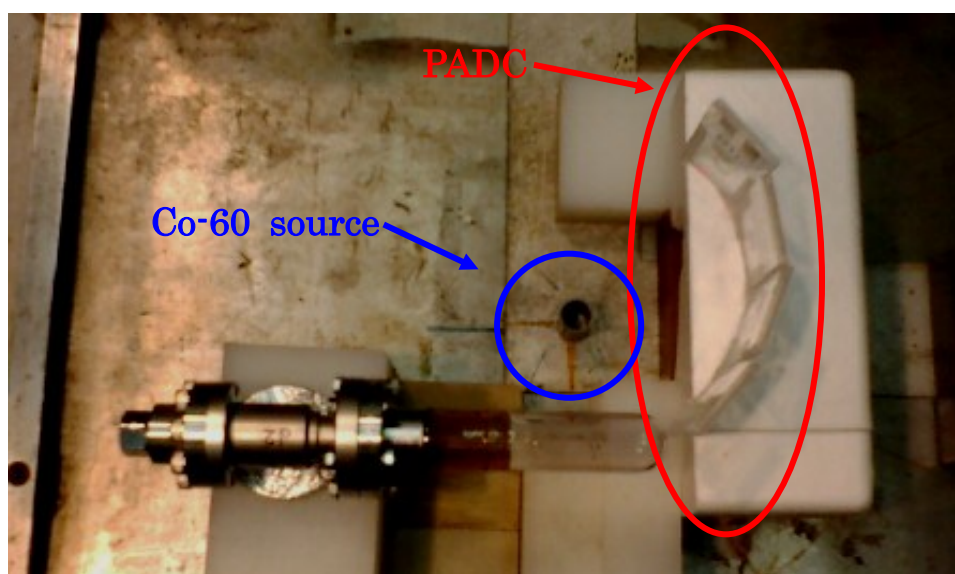


Fig. 3-23 Gamma ray irradiation room.

3.3.2.2 電子線照射

電子線の照射には大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設 L-バンド電子ライナック (Fig. 3-24) を用いた。このライナックは3段のサブハーモニックバンチャー (SHPB)、プリバンチャー (PB)、バンチャー (B)、及び3 mの加速管で構成されており、Lバンド帯の周波数 1.3 GHz のマイクロ波を用いて加速する。照射条件については Table 3-1 に示す。ビームを 1 mm に絞り、散乱線の影響を極力排除した。

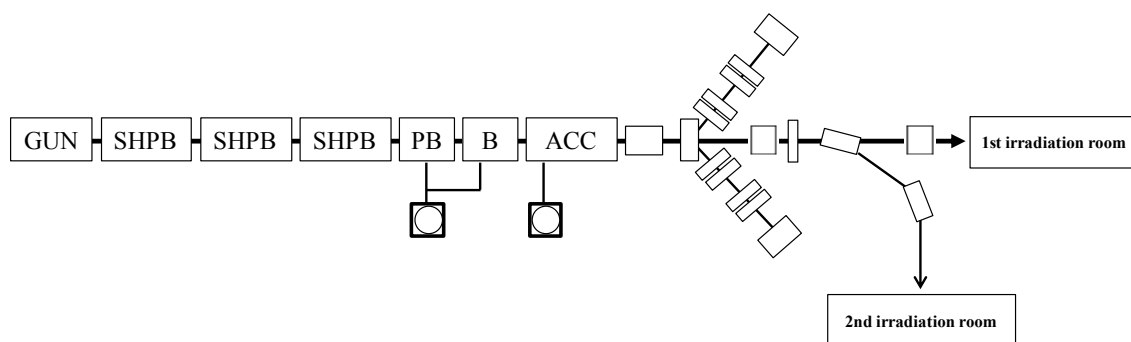


Fig. 3-24 L-band linac of electron.

Table 3-6 Irradiation conditions

Energy	28 MeV
Peak current	8 A
Pulse width	8 ns
Repetition	20 pps

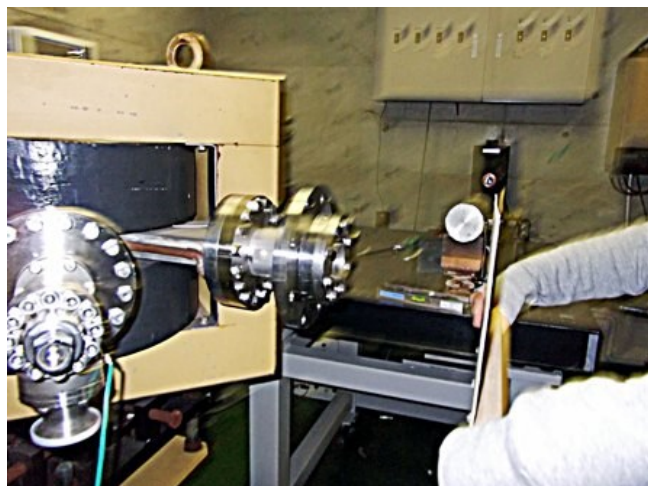


Fig. 3-25 A photo of the electron beam irradiation room.

電子線の照射線量を評価するためにフィルム線量計を採用した。フィルム線量計とはプラスチックフィルムが放射線照射された場合に生じる化学変化に関連した量を測定することにより吸収線量を求める線量計である。測定原理は、特定波長における吸光度変化や、発色、変色による方法である。特長として単一の波長で測定でき、広い測定範囲を持っている。照射された表面及び厚さ方向についての線量分布測定が容易であることがあげられる（放射線照射振興協会, 1990）。

本研究では三酢酸セルロース（CTA）を採用した。CTA 線量計はトリフェニルフォスヘイト（TPP）を添加剤とした三酢酸セルロースフィルムで、近紫外光の吸光度変化を利用した線量計である。現在、富士写真フィルム（株）から放射線測定用フィルム FTR-125 として市販されている（Fig. 3-26）。FTR-125 の諸特性についてについて Table 3-7 にまとめる。

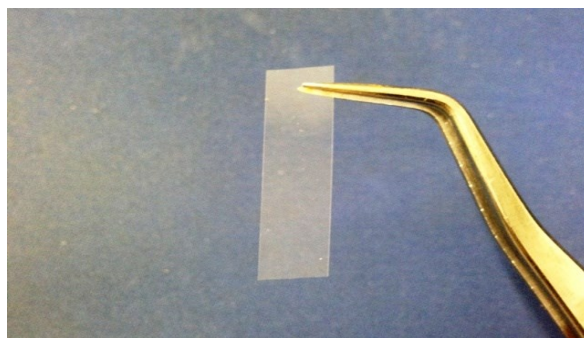


Fig. 3-26 A photo of CTA film dosimeter (FTR-125).

Table 3-7 Characteristics of FTR-125

Composition	cellulose triacetate	85%
	triphenyl phosphate	15%
Width		8 mm
Film thickness		0.125 mm
Density		1.29 g/cm ³
Analyzing wavelength		280 nm
Usable dose range		5 kGy - 300 kGy

FTR-125 は放射線照射により紫外域において吸光度を増加するが、線量測定には波長 280 nm における吸光度の増加を用いる。また、線量と吸光度変化との関係が直線的になることから測定波長として 280 nm が採用されている。測定には一般の可視紫外分光計で測定可能で、本研究では日本分光社製の V-530 を用いた。Fig. 3-27 に FTR-125 に 200 kGy 照射したときの吸収スペクトルを示す。

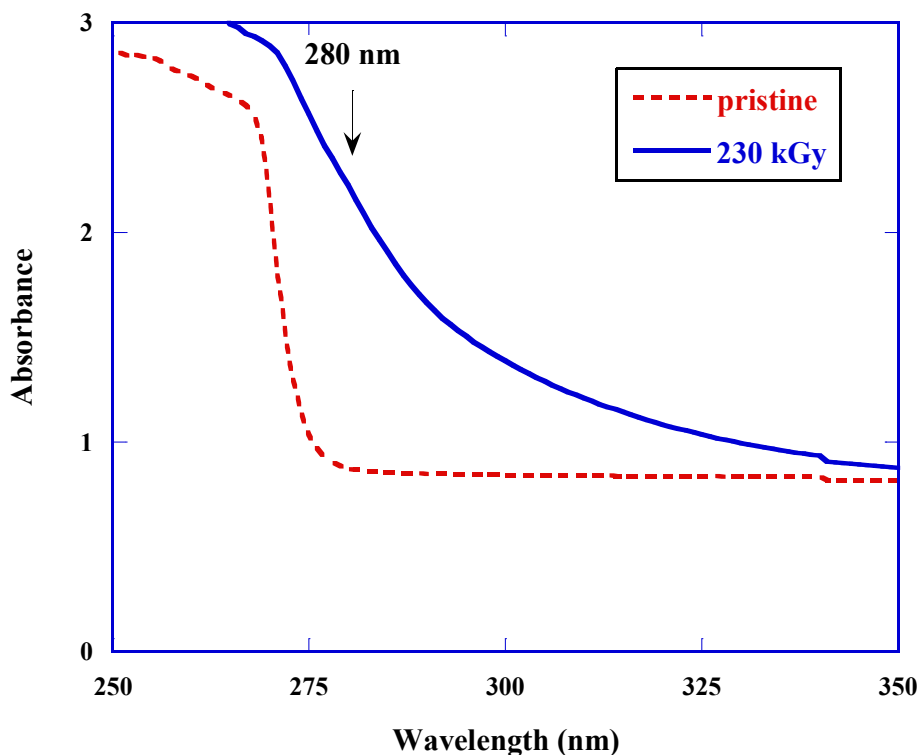


Fig. 3-27 UV spectra of FTR-125 films before and after exposed to 28 MeV electron beam.

FTR-125 に電子線照射を行った場合の吸収線量と吸光度の変化は式 (3.6) から求めることができる。

$$D = ((OD_{\alpha} - OD_0) / K) \cdot (0.125 / t) \cdot f. \quad (3.6)$$

- D : 吸収線量 (kGy)
- OD_{α} : 照射後の吸光度
- OD_0 : 照射前の吸光度
- K : CTA の感度を示す定数 (電子線 : 0.0063, ガンマ線 : 0.0081)
- t : 厚さ
- f : 照射後の時間経過による補正項

CTA フィルムに、条件を変え照射し、吸光度と線量の関係から 1spill 当たりの線量を計測し、照射線量を求めた。計測の結果、本条件である電流 8 A、パルス幅 8 ns、繰り返し 20 pps では 352 kGy/min であった。

第4章 PADC 中に形成するイオントラックの化学的損傷パラメータ

4.1 化学的損傷パラメータ

実験結果に進む前に、イオントラック内に生じている構造変化を表す指標として、3つの化学的損傷パラメータを導入し、予備的考察を行う。その3つとは、放射線化学収率と損傷密度、実効的トラックコア半径である。

放射線化学収率は、放射線照射によって起こる化学変化の量を示すために広く用いられている指標であり、物質が放射線のエネルギーを単位エネルギー吸収したときに変化を受ける分子の数で示される。これは G 値とも呼ばれる。SI 単位系では G 値の単位は mol/J であり、1 J の放射線エネルギーが吸収されたときに変化を受ける分子のモル数 (mol) であるが、伝統的な単位として 100 eV の放射線エネルギーが吸収されたときに変化を受ける分子数もまたしばしば利用される。これら2つの単位の間には次の関係が成立している。

$$\begin{aligned} 1 \text{ mol/J} &= 9.65 \times 10^6 \text{ molecules/100 eV,} \\ 1 \text{ molecules/100 eV} &= 1.04 \times 10^{-7} \text{ mol/J.} \end{aligned}$$

本研究では実験パラメータとして採用している阻止能が keV/ μm といった単位で表現されていることもあり、後者の単位を採用した。

G 値は、イオントラックに限らず、ガンマ線や電子線を含むあらゆる電離放射線に対して適用可能な化学的損傷パラメータである。しかし、その物理的意味合いが最も分かりやすいのは物質中に形成する放射線損傷が空間的に一様であると見なせるケースであろう。電子線照射や電子平衡条件が満足されたエックス線やガンマ照射がこれに該当する。ある材料に対して照射実験を行うとしよう。そして、ある着目している官能基が照射によって損傷を受けて密度が減少するとしよう。その官能基密度の初期値が N_0 であったとし (単位は mol/kg である)、さらに、吸収線量が D になった時のその官能基密度を $N(D)$ とする (吸収線量 D の単位は Gy である)。照射によって生じる個々の分子レベルの損傷が互いに重ならないような比較的低い線量域において、官能基密度の減少量は元の官能基密度と吸収線量との積に比例すると考えられる。その比例定数を k とおくと (単位は Gy^{-1})、式 (4.1) が成り立つ。

$$N_0 - N(D) = kN_0D. \quad (4.1)$$

吸収線量が 1 Gy のとき、式 (4.1) は次のようになる。

$$N_0 - N(1) = kN_0. \quad (4.2)$$

これは放射線エネルギーが 1 J 吸収された時に、減少した官能基のモル数を表しており、まさに G 値を意味する。100 eV あたりの変化に置き換えると、次式が得られる。

$$G = 9.65 \times 10^6 kN_0. \quad (4.3)$$

ここに k は先に述べた定数であるが、吸収線量を変化させて官能基密度を求めると実験的に得ることができる。

イオントラックの特徴はその軌跡周辺に放射線損傷が集中していることであり、イオン種とエネルギーが同一であれば、同一の材料中である限り、同様な軸対称な空間分布を持った損傷構造を有していることである。本研究が対象とする PADC は飛跡検出器であり、トラックに沿ったトラックエッチング速度がバルクエッチング速度よりも大きい場合にエッチピットが形成されることは先に述べた通りである。エッチング速度の増大をもたらすものは軌跡に沿って生じている損傷であり、トラック単位長さあたりの損傷数をトラックエッチング速度と、あるいはエッチ率比と関係づけようとするのは自然な議論である。トラック単位長さあたりの損傷数を損傷密度 L として定義する。本研究におけるその単位は scissions/ μm である。高いエネルギーの二次電子、すなわちデルタ線によってイオンの軌跡から比較的離れたところに生じる損傷も含めて考えるとすれば、損傷密度は G 値と阻止能の積に比例する。

$$L = G \left(-\frac{dE}{dx} \right). \quad (4.4)$$

G 値の単位が scission/100 eV で、阻止能の単位が keV/ μm の場合には、式 (4.4) が与える値を 10 倍すると scissions/ μm の単位での損傷密度が得られる。

イオントラックはイオンの軌跡方向に伸びた放射線損傷の集まりであるが、その径方向にも広がり構造を有している。先の 3.5 節に概略を与えた Katz らの局所線量分布モデルによれば、He イオンのような電荷の小さな重イオンであってもトラック中心付近の線量は 10^7 Gy 近くにも達しており、ガンマ線照射で

あれば大方の高分子材料で顕著な放射線損傷が認められるような高い吸収線量である。イオントラックの中心にはトラックコアと呼ばれる損傷の著しい領域があり、その周辺をハローあるいはペナンプラとよばれる比較的緩やかな変成を受けた領域が取り囲んであると考えられている。PADC の繰り返し構造単位の長さは 2 nm 程度であり、単位長さのトラックには (1 μm 長とする) 少なくとも 500 個程度の繰り返し構造単位が関係している。ひとつの例としてエーテル基を取り上げると、少なくとも 500 個のエーテル基が関係する。あるイオンの阻止能が 1,000 keV/ μm であり、エーテル基損失の G 値が 5 scissions/100 eV だと仮定すれば、損傷密度は 50,000 scissions/ μm となる。この場合にはイオンの軌跡に直接絡み合う分子鎖上の繰り返し構造単位以外にもエーテル基の損傷が広がっていることになる。2.5 MeV の Fe イオンの軌跡周辺の局所線量分布によれば軌跡から 1 nm 離れた位置の局所線量が 10^6 Gy を超えており、実際に径方向に複数の繰り返し構造単位にわたって損傷が広がっていると考えられる。局所線量は軌跡からの距離とともに急速に低下するので、ある官能基が損傷を受けている場合には、軌跡に近いものから順番に失われていると考えるのは合理的である。損傷密度 L が既知である場合には、照射前の官能基密度を N_0 とすれば、その官能基が失われている除去断面積 σ は次式で与えられる。

$$\sigma = \frac{L}{N_0}. \quad (4.5)$$

PADC の繰り返し構造単位の密度は、 2.90×10^{21} units/ cm^3 である。分母の長さの単位を μm にすれば、 2.90×10^9 units/ μm^3 である。したがって、損傷密度が 50,000 scissions/ μm であれば、その除去面積は、 1.72×10^{-5} μm^2 、すなわち、 1.72×10^{-13} cm^2 である。

除去断面積から次式によって得られる半径を実効的トラックコア半径と定義する。

$$r_t = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}}. \quad (4.6)$$

以上から明らかな様に、この半径の内部では着目している官能基が全て失われていることになるが、これは照射前の密度を元にした議論であることに注意が必要である。実際のイオントラックでは素材が局所的に変質していると考えられる。元の状態に戻る再結合の他に、高分子鎖の構造を変えてしまうような、変成を伴う再結合が生じるだろう。また、活性の高い新しい端点が生まれてい

るような場合には水分等の影響も受けてイオントラック内には照射前とは異なった官能基の配置が生まれているだろう（実際のコア半径が実効的コア半径よりも大きくなる場合も、逆に小さくなる場合も考えられる）。損傷密度が 50,000 scissions/ μm であれば、その実効的トラックコア半径は $2.34 \times 10^{-7} \text{ cm}$ すなわち、2.34 nm である。

実験的に求めることができるのは、後に見るように除去断面積 σ である。式 (4.5) に示したように、これから損傷密度を評価することができる。

$$L = \sigma N_0. \quad (4.7)$$

これを阻止能で割ると、G 値を評価することが可能である。

$$G = \frac{L}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)}. \quad (4.8)$$

ここまで導入した 3 つの化学的損傷パラメータは、阻止能等を介して互いに関連づけられている。実効的トラックコア半径が阻止能のべき関数で与えられている場合について、これらの関連を見ておきたい。実効的トラックコア半径は定義によって、除去断面積の 2 乗根に比例する。また、除去断面積は G 値と阻止能の積で与えられるので、G 値に阻止能依存性がなければ、実効的トラックコア半径は阻止能の平方根に比例することになる。

$$r_t = \alpha \left(-\frac{dE}{dx}\right)^{0.5}. \quad (4.9)$$

ここで、阻止能が 1 keV/ μm 時の実効的トラックコア半径が $\alpha \text{ nm}$ であると仮定すると、除去断面積は式 (4.6) より次のようになる。

$$\sigma = \pi r_t^2 = \pi \left(-\frac{dE}{dx}\right) \alpha^2. \quad (4.10)$$

さらに、式 (4.7) にしたがって損傷密度を求めると次のようになり、これは阻止能に比例する。

$$L = \sigma N_0 = \pi \left(-\frac{dE}{dx} \right) N_0 \alpha^2. \quad (4.11)$$

また、式 (4.8) にしたがって G 値を求めると次式が得られる。

$$G = \frac{L}{\left(-\frac{dE}{dx} \right)} = \pi N_0 \alpha^2. \quad (4.12)$$

G 値に阻止能依存性が無いということ、実効的トラックコア半径が阻止能の平方根に比例すること、損傷密度が阻止能に比例すること、これらは互いに同義であることが分かる。

次に、実効的トラックコア半径が阻止能の 1/3 乗、あるいは 2/3 乗に比例している場合についても考えてみる。簡単にするために、1,000 keV/μm における実効的トラックコア半径が 1 nm であるとする。Fig. 4-1 にトラックコア半径を阻止能の関数として示す。トラックコア半径が阻止能の平方根に比例する場合を比べると、それが 1/3 乗に比例する場合には、基準とした 1,000 keV/μm よりも低い阻止能でコア半径は大きくなり、それよりも大きな阻止能ではコア半径は小さくなる。2/3 乗に比例する場合では、逆に 1,000 keV/μm 以下で相対的に小さく、それ以上では大きくなる。ここに示した実効的トラックコア半径から式 (4.6) を用いて除去断面積を求めて、さらに式 (4.7) にしたがって損傷密度を求めることができる。Fig. 4-2 に損傷密度を阻止能の関数として示す。

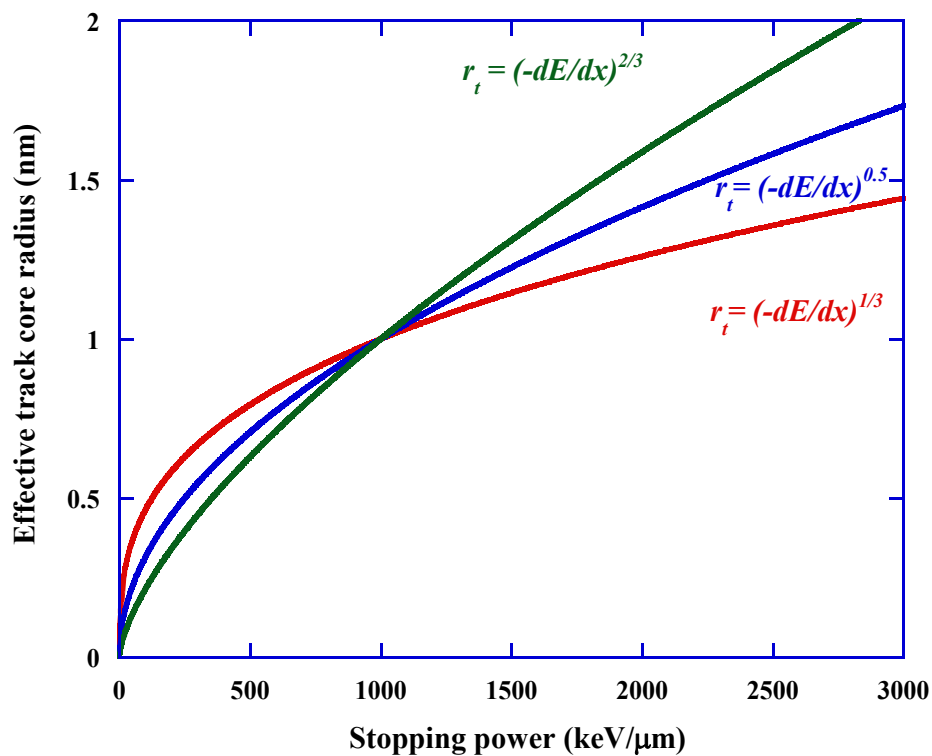


Fig. 4-1 Effective track core radius as a function of the stopping power.

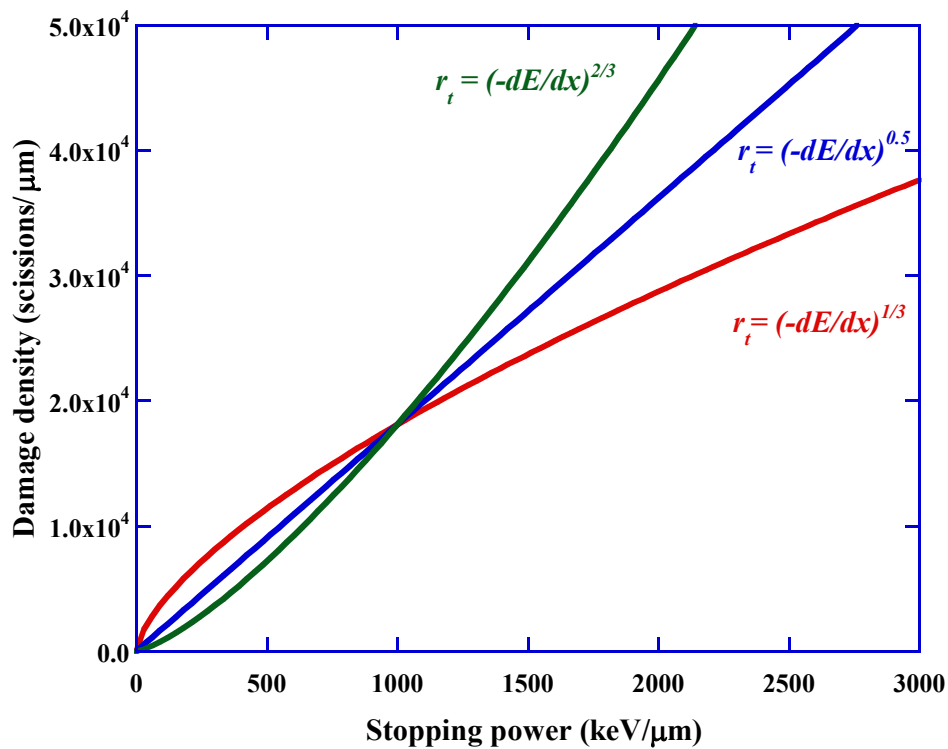


Fig. 4-2 Damage density as a function of the stopping power.

Fig. 4-2 より実効的トラックコア半径が阻止能の平方根に比例するときは、損傷密度が阻止能に比例するとは先に述べたが、実効的トラックコア半径が阻止能の $2/3$ 乗に比例する場合には、損傷密度は阻止能が増加するにつれ急激に増加する。一方で、実効的トラックコア半径が阻止能の $1/3$ 乗に比例する場合には損傷密度は阻止能の平方根や $2/3$ 乗に比例するときと比べ緩やかに増加する。次いで、式 (4.8) に従って損傷密度から G 値を計算した。その結果を Fig. 4-3 に阻止能の関数として示す。Fig. 4-3 に示されているように、実効的トラックコア半径が阻止能の平方根に比例する場合、G 値は阻止能の値に関係なく一定の値になる。実効的トラックコア半径が阻止能の $1/3$ 乗に比例する場合には、G 値は阻止能が増加するにつれて小さくなり、反対に実効的トラックコア半径が阻止能の $2/3$ 乗に比例する場合では、G 値は阻止能が増加するにつれ大きくなる。

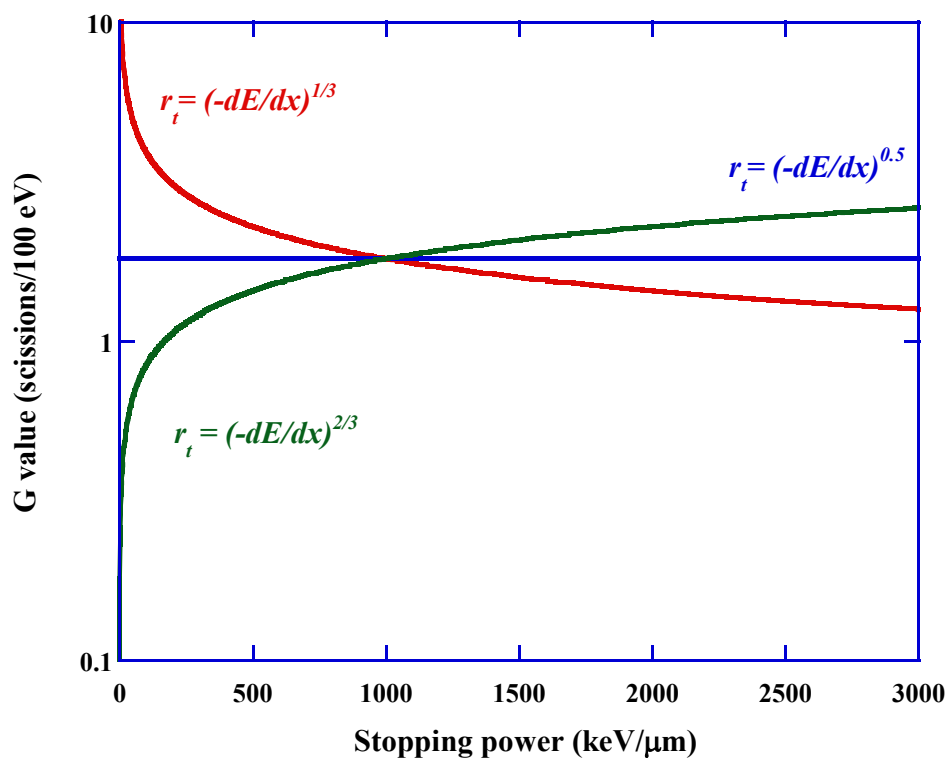


Fig. 4-3 Radiation chemical yields as a function of the stopping power.

4.2 照射条件

PADC 薄膜は、Fig. 4-4 に示すように 1 mm のアクリルホルダーで挟み、できるだけ赤外分光器での照射前測定と照射後測定的位置が変わらないように努めた。このアクリルホルダーは、そのまま赤外分光器に入れて測定できる。イオン照射は、第3章で述べた HIMAC の中エネルギービーム照射室で、プロトンと He、C、Ne、Ar、Fe、Kr、Xe イオンを大気中にて実施した。高エネルギーイオン照射は同施設の生物照射室で C と Fe、Xe イオンを照射した。イオンの入射エネルギー、照射フルエンス、試料中の平均阻止能とともに、Table 4-1 に示す。試料中阻止能の計算には、SRIM コードを用いた (Ziegler, 2004)。また、Fig. 4-5 に横軸 β 、縦軸阻止能の図を示す。横軸 β は真空中での光速で規格化した入射イオン速度である ($\beta=v/c$)。本実験では低エネルギー領域から相対論的と言えるような高エネルギー領域まで照射実験を実施し、化学的損傷パラメータを評価した。

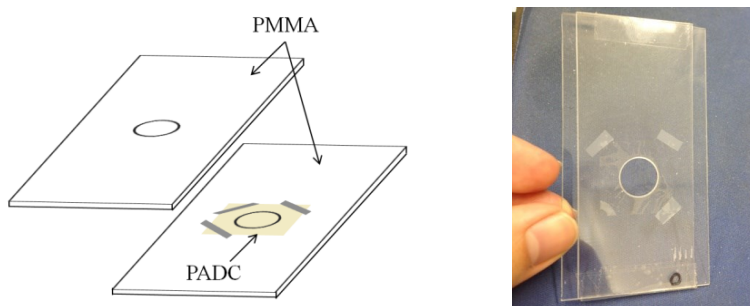


Fig. 4-4 Views of PADC and sample holders.

Table 4-1 Irradiation conditions.

Ion	Energy (MeV/n)	Stopping power (keV/ μ m)	Fluence (ions/cm ²)
H	5.7	9.3	$1.4 \times 10^{13} \sim 4.5 \times 10^{13}$
He	0.6	210	$1.2 \times 10^{12} \sim 6.7 \times 10^{12}$
	5.0	41	$5.2 \times 10^{12} \sim 1.3 \times 10^{13}$
C	2.1	650	$1.2 \times 10^{12} \sim 3.3 \times 10^{12}$
	4.8	370	$9.7 \times 10^{11} \sim 3.2 \times 10^{12}$
	104	32	$3.0 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^{12}$
	116	29	
Ne	1.2	1800	$2.7 \times 10^{11} \sim 4.6 \times 10^{11}$
	4.1	1100	$3.7 \times 10^{11} \sim 7.4 \times 10^{11}$
Ar	1.5	3700	$8.0 \times 10^{10} \sim 2.4 \times 10^{11}$
	2.6	5200	$8.8 \times 10^{10} \sim 1.5 \times 10^{11}$
Fe	371	260	$2.1 \times 10^{11} \sim 3.3 \times 10^{12}$
	407	250	
Kr	2.6	7300	$5.1 \times 10^{10} \sim 1.0 \times 10^{11}$
Xe	2.3	12000	$1.0 \times 10^{10} \sim 4.9 \times 10^{10}$
	80	3100	$9.8 \times 10^9 \sim 2.5 \times 10^{10}$

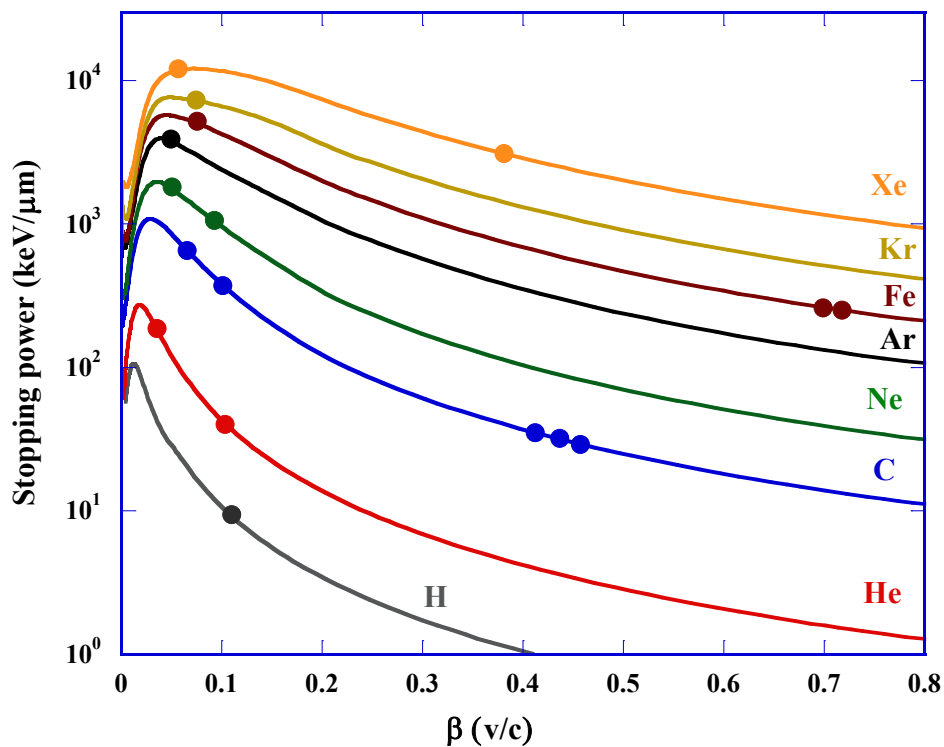


Fig. 4-5 Incident energy data plotted on the graph of the stopping power against the normalized ion speed β .

ガンマ線照射は大阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設にあるコバルト 60 照射装置の Co-60 ミレニアムを電子線照射は同施設の L-バンド電子ライナックで照射実験を実施した。照射条件を Table 4-2 に示す。

Table 4-2 Irradiation conditions

Radiation source	Dose rate (Gy/s)	Time (s)	Dose (kGy)
Co-60	1.25	2.56×10^5	319
		5.11×10^5	638
		6.77×10^5	846
		8.03×10^5	1002
Energy (MeV)	Dose rate (Gy/s)	Time (s)	Dose (kGy)
28	5860	120	703
		480	2814

4.3 実験結果

4.3.1 赤外線吸収スペクトル変化

本研究ではイオン照射前後の PADC 薄膜の赤外線吸収スペクトルを比較し、吸収ピークの高さ比である相対吸光度のフルエンス依存性を系統的に求めた。PADC 薄膜に種々のイオンを照射すると、照射の前後で赤外線吸収スペクトル中の吸収ピーク強度に有意な変化が見られた。一例として、He イオン照射前後の PADC の赤外線吸収スペクトルを Fig. 4-6 に示す。

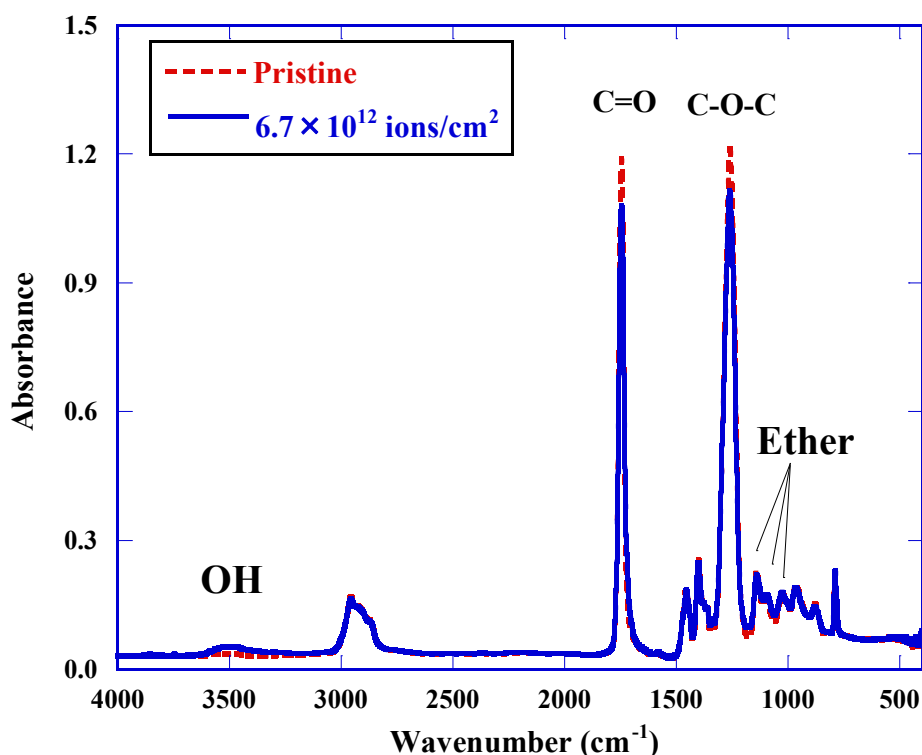


Fig. 4-6 IR spectra of PADC films before and after the exposure to He ions with an energy of 0.6 MeV/n.

0.6 MeV/n の He イオンを 6.7×10^{12} ions/cm² のフルエンスで照射した試料のスペクトルは、未照射のそれに比べて様々な官能基に帰属されるピークの吸光度が OH 基を除いて低下している。Fig. 4-7 にカーボネートエステル基とエーテル基に帰属されるピーク周辺の赤外線吸収スペクトルを示す。カーボネートエステル基を構成する C=O (1,250 cm⁻¹) と C-O-C (1,750 cm⁻¹) の吸光度が有意に低下している。エーテル基の 3 本の吸収ピーク (1,028、1,092、1,142 cm⁻¹) もイオン照射により低下している。ピークが低くなるだけでなく、谷の部分も浅くなり低分子ガスの生成も確認されている (Malek & Chong, 2002; Yamauchi et al.,

2005b)。本研究では、エーテル基の損傷評価には3本のピークのうち、吸収ピークが比較的独立している $1,028\text{ cm}^{-1}$ のエーテル基の吸収ピークを採用した。イオン照射による各官能基の吸収ピークの減少は、イオン照射により各官能基が損傷を受け密度が局所的に低下したことを示唆している。

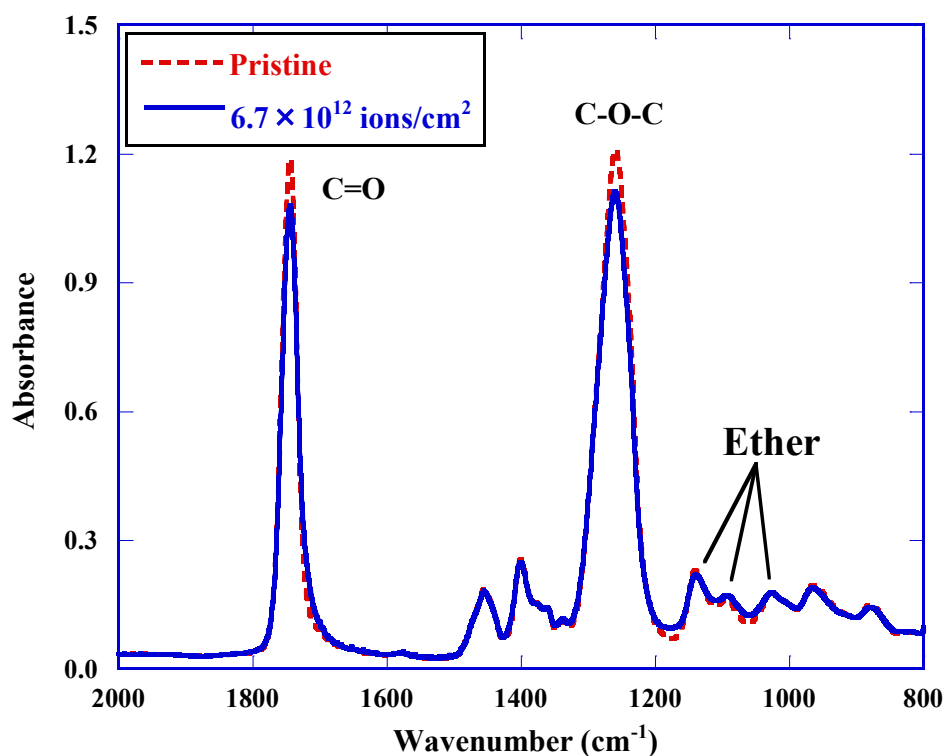


Fig. 4-7 IR spectra of ether and carbonate ester bonds in PADC films before and after the exposure to He ions with an energy of 0.6 MeV/n.

イオン照射後の吸光度 A を照射前の吸光度 A_0 で除した値を相対吸光度 A/A_0 と定義する。Fig. 4-8 に C=O、C-O-C 及びエーテル基の吸収ピークの相対吸光度変化をフルエンスの関数として示す。Fig. 4-8 に示すようにカーボネートエステル基を構成する C=O 基、C-O-C 基及びエーテル基はフルエンスが増加するにつれ相対吸光度が減少している。フィッティング直線の傾きから C=O 基や C-O-C 基よりもエーテル基のほうがより損傷しやすいことが分かる。Fig. 4-9 に各イオンの相対吸光度変化を示す。他のイオンについてもフルエンスの増加に対して相対吸光度 A/A_0 は、実験誤差の範囲で直線的に減少した。電荷が大きいイオンほどより低いフルエンスで変化が起きる。

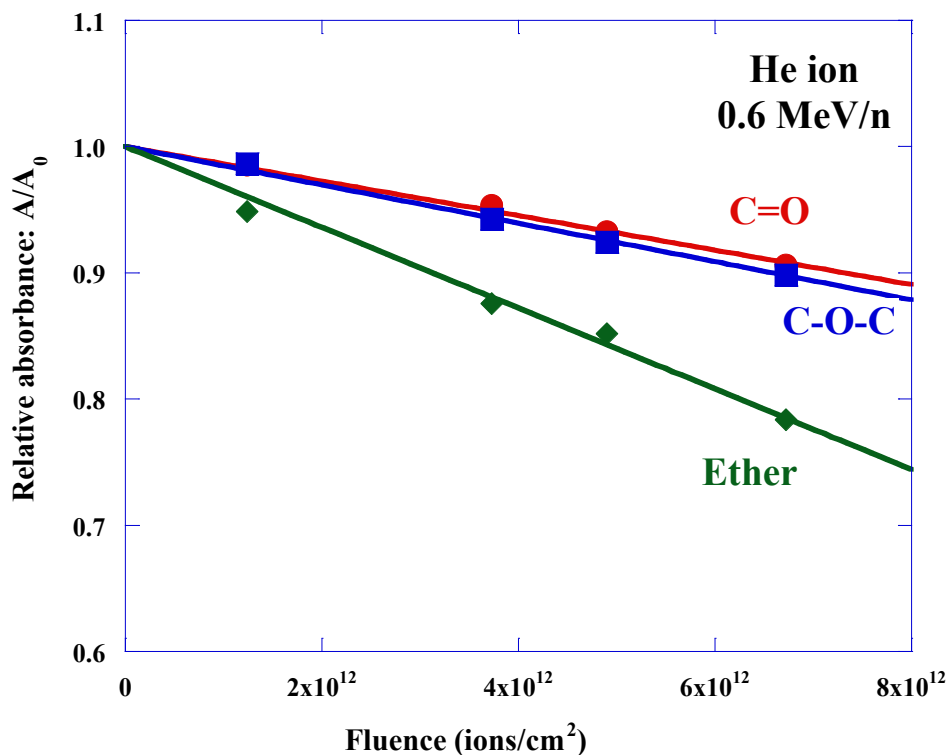


Fig. 4-8 Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC exposed to He ions.

相対吸光度の減少挙動が照射フルエンスに対して線形的であるなら、それはトラックの数に比例した影響である。すなわちそのようなフルエンス域ではトラックの重なりは事実上無視できるものと考えてよい。吸光度は官能基密度に比例するので、相対吸光度は、照射前の官能基密度 N_0 と照射後の官能基密度 N の比 N/N_0 に一致する。以上のような関係から、フルエンスを F とすると次のような実験式が得られる (Barillon & Yamauchi, 2003) ,

$$\frac{N}{N_0} = \frac{A}{A_0} \quad , \quad (4.13)$$

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \sigma_i F \quad . \quad (4.14)$$

実験的に得られた除去断面積の値を Table 4-3 にまとめる。以降では、この除去断面積を用いてトラックに沿った損傷の特性評価を行った。

Table 4-3 Removal cross sections

Ion	Stopping power (keV/ μm)	Cross section (10^{-14} cm^2)		
		C=O	C-O-C	Ether
H	9.7	0.32	0.37	0.64
He	210	1.37	1.52	3.29
He	41	0.68	0.78	1.61
C	650	5.49	5.81	9.95
C	370	4.41	4.79	11.3
C	35	1.48	0.78	5.67
C	32	2.36	2.20	5.66
C	29	1.88	1.41	5.69
Ne	1800	14.5	15.8	30.8
Ne	1100	11.5	11.4	21.4
Ar	3700	48.8	45.2	68.6
Fe	5200	65.7	69.3	123
Fe	260	20.4	22.5	19.9
Fe	250	10.1	12.2	14.8
Kr	7300	123	123	215
Xe	12000	193	189	344
Xe	3100	160	183	216

第 4 章 PADC 中に形成するイオントラックの化学的損傷パラメータ

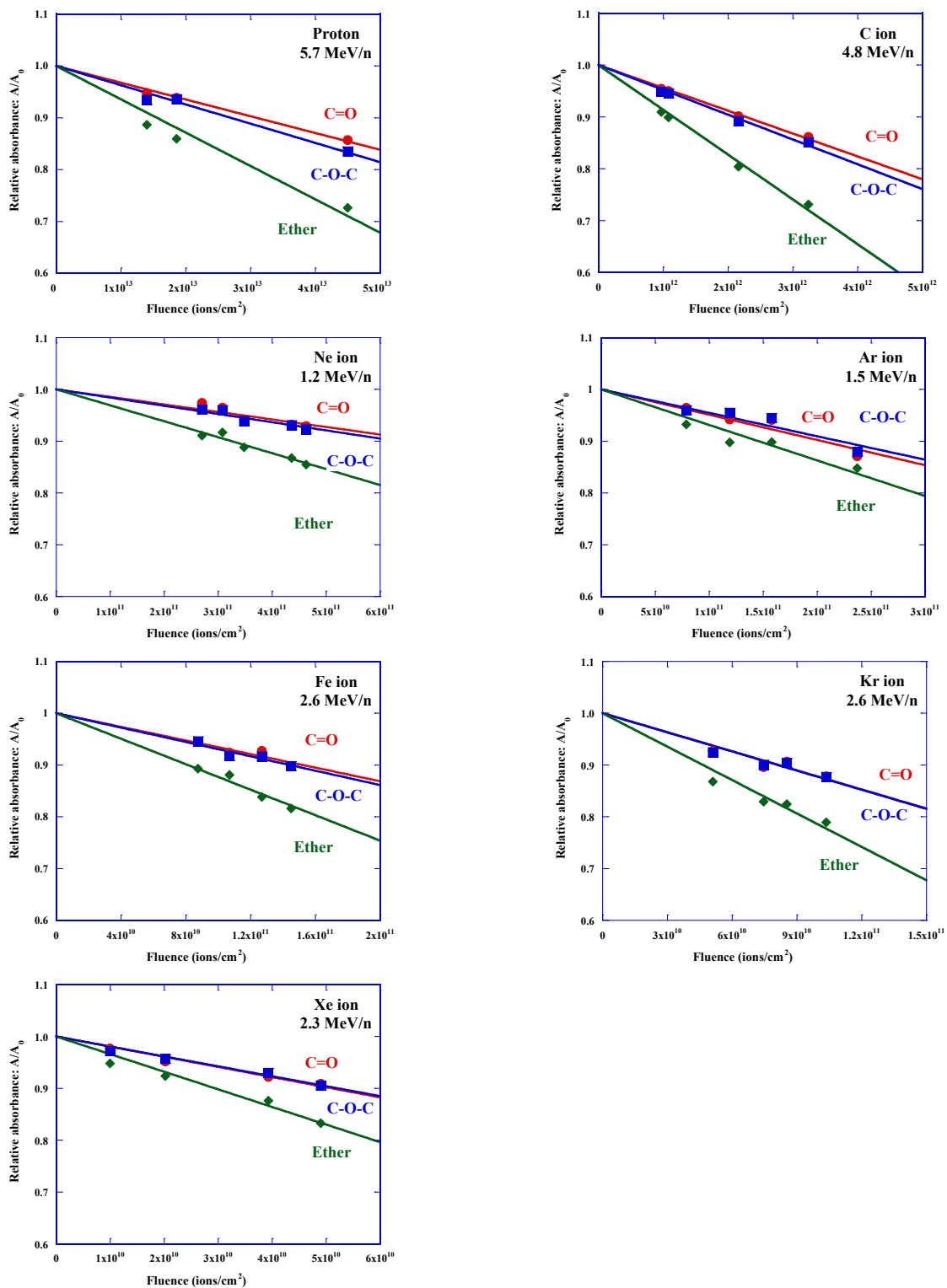


Fig. 4-9 Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC.

比較実験として、*LET* の低いガンマ線や電子線を用いた照射実験を実施した。Fig 4-10 にコバルト 60 線源を用いたガンマ線と電子線 (28 MeV) を照射した PADC の照射前後の赤外線吸収スペクトルを示す。

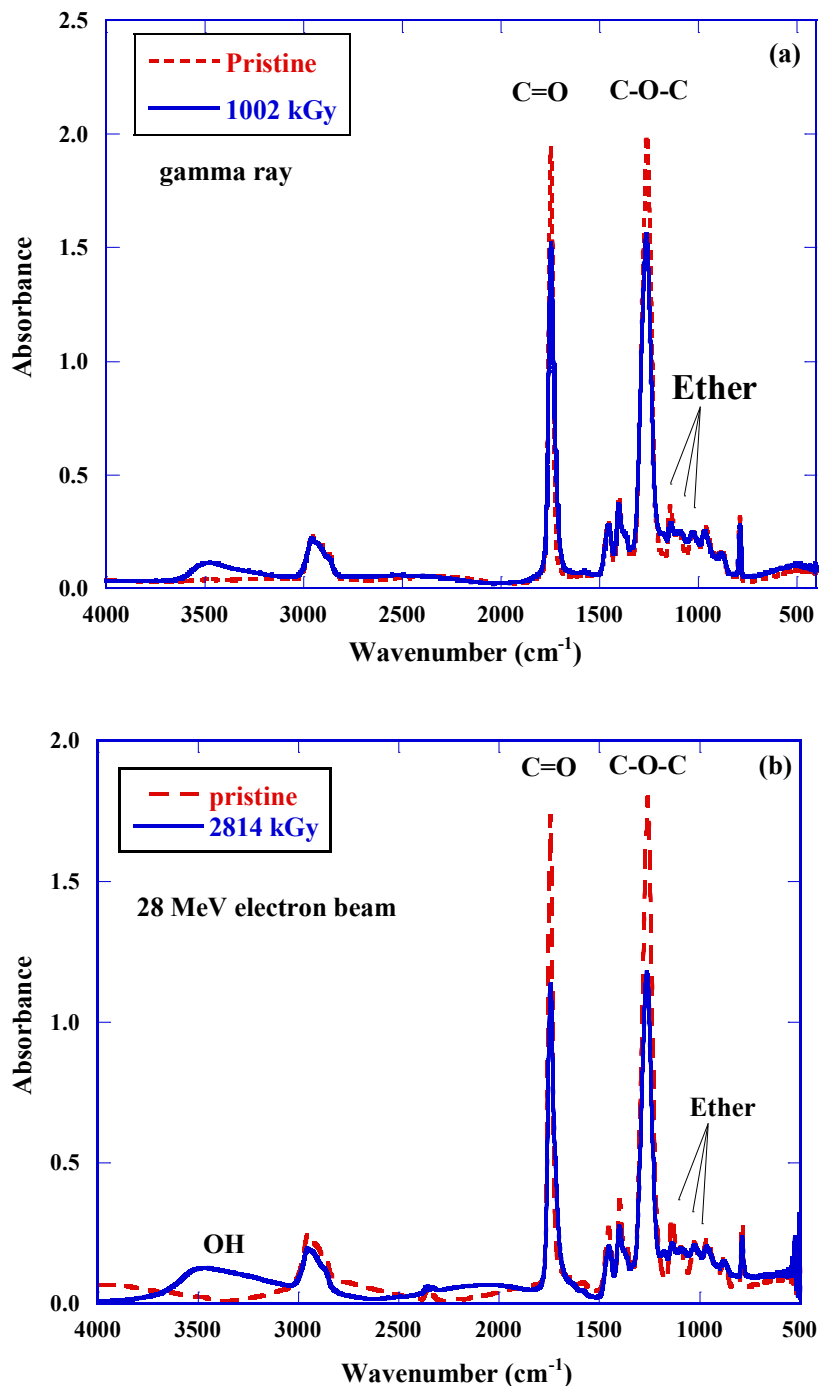


Fig. 4-10 IR spectra of PADC films before and after the exposure to gamma ray (a) and 28 MeV electron beam (b).

各官能基が照射により吸光度のピークが減少することが確認できる。特にエーテル基の吸収ピークの変化は大きいことが確認できる。Fig 4-11 に横軸を吸収線量、縦軸に相対吸光度 A/A_0 をとった各官能基の相対吸光度変化を示す。

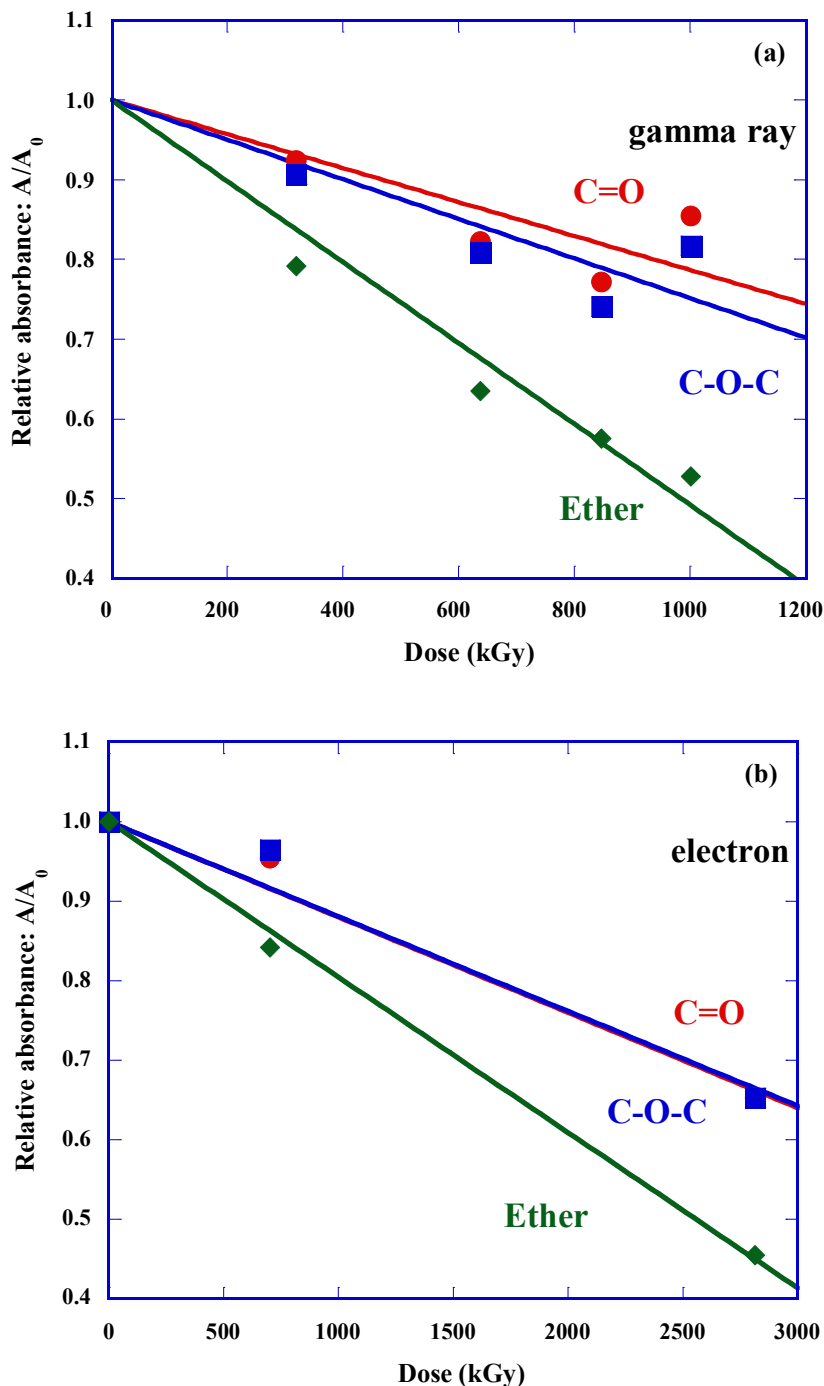


Fig. 4-11 Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC exposed to gamma ray (a) and 28 MeV electron beam (b).

4.3.2 化学的損傷パラメータの評価

4.3.2.1 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 本当たりの除去断面積と見なすことができる。したがって、実効的トラックコア半径 r は式 (4.10) より求めることができる。イオンを照射した際の C=O 基損失の実効的トラックコア半径を阻止能の関数として Fig. 4-12 に示す。

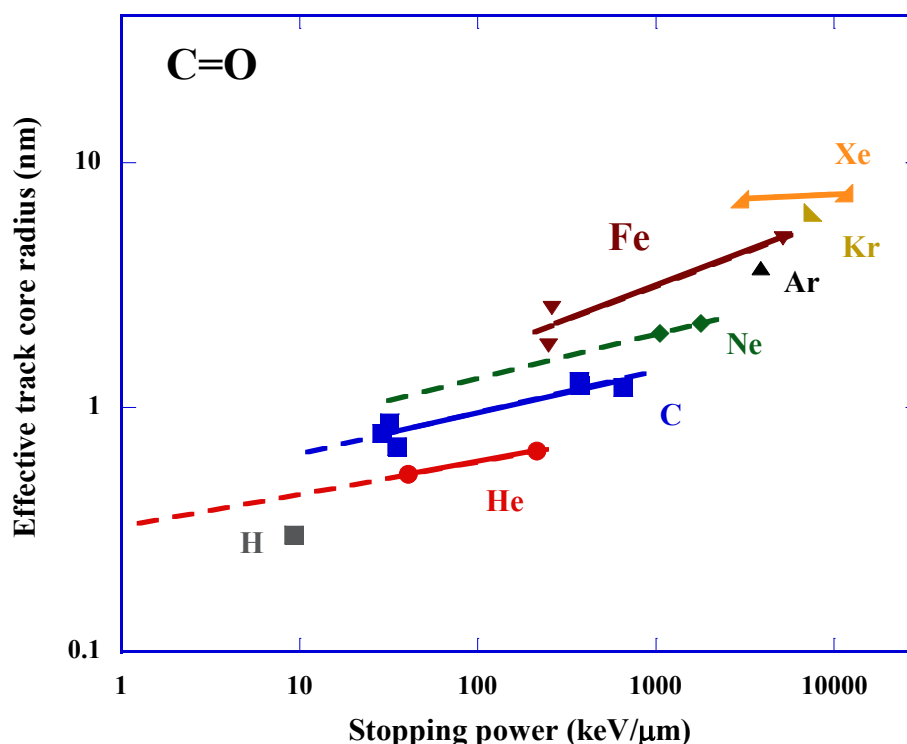


Fig. 4-12 Effective track core radius for the loss of C=O bonds in PADC against the stopping power.

同図に示されるように、得られたコア半径の結果は全て nm のオーダーであった。特に、低エネルギーから高エネルギーまで照射したイオンでは、それぞれのイオン種毎で見ると阻止能依存性があることを確認した。同図に示したフィッティング曲線より得られた実験式を以下に示す、

$$r_{He} = 0.32 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.13}, \quad (4.15)$$

$$r_C = 0.50 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.15}, \quad (4.16)$$

$$r_{Ne} = 0.57 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.18}, \quad (4.17)$$

$$r_{Fe} = 0.76 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.22}, \quad (4.18)$$

$$r_{Xe} = 5.12 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.04}. \quad (4.19)$$

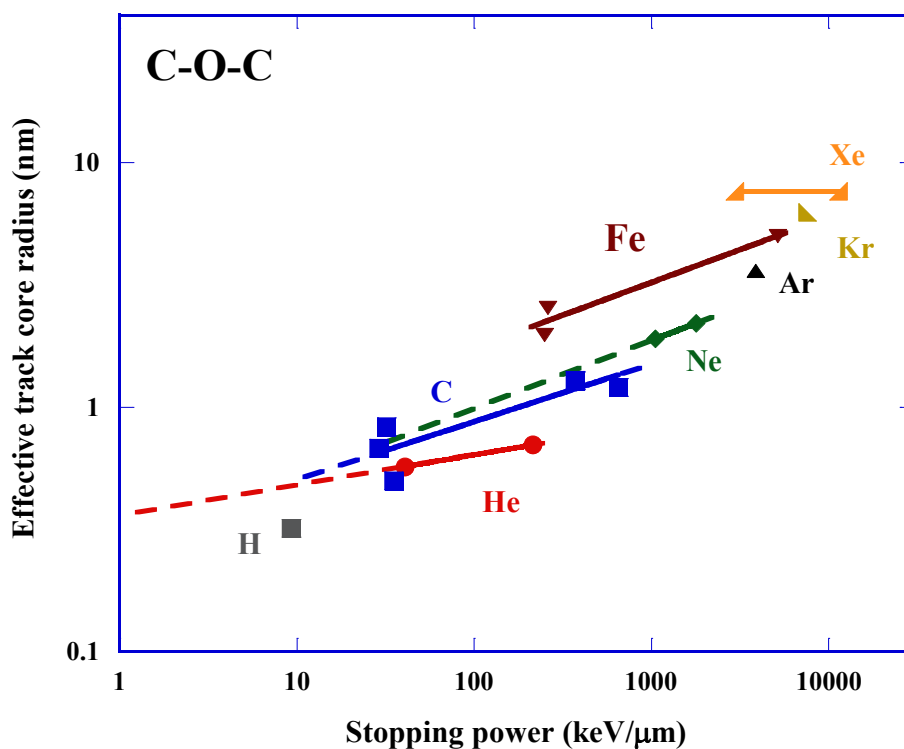


Fig. 4-13 Effective track core radius for the loss of C-O-C bonds in PADC against the stopping power.

また、C-O-C 基とエーテル基の実効的トラックコア半径を、阻止能の関数として Fig. 4-13, 4-14 に示す。3 種類の官能基の実効的トラックコア半径はカルボニル基と C-O-C 基の大きさは同じぐらいであるがエーテル基はそれら 2 種類の官能基よりも大きな値を得た。すなわち実効的トラックコア半径を比較するとエーテル基が最も放射線感受性が高く、それに次いでカーボネートエステル基が損傷を起こしやすいことが明らかになった。また、C イオン以上の重イオンではトラックコアが複数の PADC 繰り返し単位にまたがっているが、プロトンや He イオンで単一の構造単位内におさまっていると考えられる。

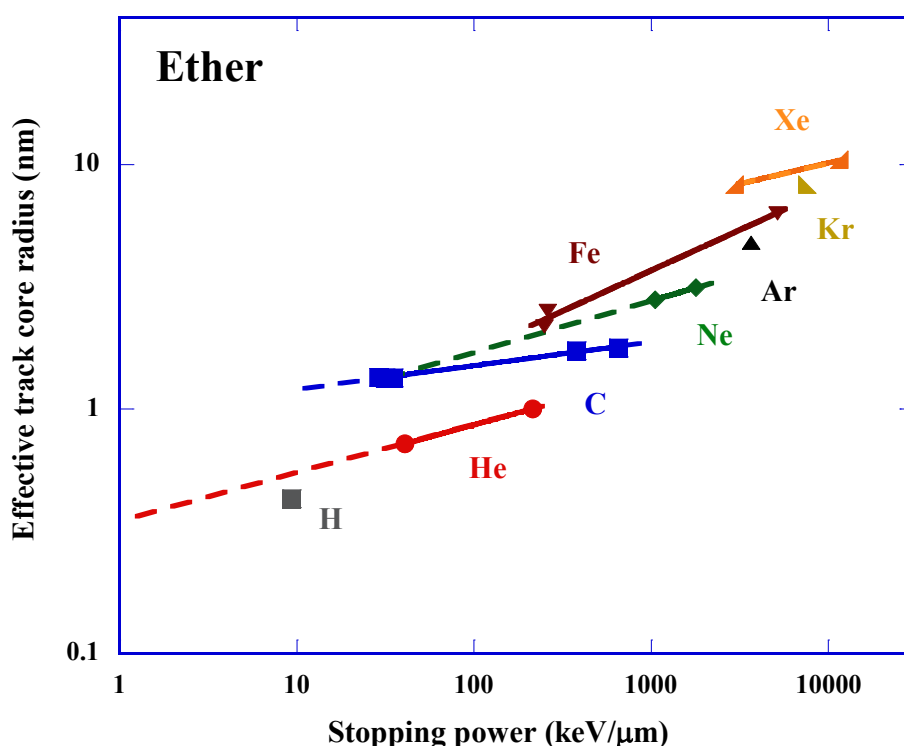


Fig. 4-14 Effective track core radius for the loss of ether bonds in PADC against the stopping power.

ここで比較的低いエネルギー領域では PADC に対して他の手法を用いてイオントラックサイズの評価が行われている。PADC のトラックコア半径を測定したのものとして Oganessian 等による電解セルを利用した薄膜内のエッチピット貫通過程を電気伝導度変化として捉えたものや (Oganessian et al., 2005)、Lounis-Mokrani 等によるプロトンのトラックの広がりについて、密度が有意に低下している領域を表す中性子微小角散乱を用いて計測したもの (Lounis-Mokrani et al., 2008)、更に Böhlke と Hermsdorf による電子スピン共鳴分析 (ESR) によ

って計測したラジカル密度からトラックサイズを評価したものなどがある (Böhlke and Hermsdorf, 2008)。また Yamauchi 等は極短時間のエッチングによるエッチピット形成初期の原子間力顕微鏡 (AFM) による高分解能計測、そして、トラック重なりモデルに基づいた紫外・可視スペクトル (UV-Visible) のフルエンス依存性からトラックコアを評価する手法が行っている (Yamauchi et al., 2003; Yamauchi et al., 2005a; Mori et al., 2011)。AFM 法は原子間力顕微鏡による計測に基づくものであり、その表面観察は 1 分以内の極短時間エッチングにおけるエッチピットの成長挙動から求めている。横軸にエッチング時間、縦軸にエッチピット半径をとった成長パターンを直線フィッティングした際の切片がいずれの場合にも原点を通らず正の切片を有するという実験結果に基づいており、その切片の大きさをコア半径としている。ここに言うコア半径は径方向にエッチング速度が顕著に増大している領域を指す。一方で UV 法は紫外可視分光スペクトルの照射フルエンス依存性に従ってトラックコア半径を評価している。UV 法のコア半径は高フルエンスで照射すると PADC が琥珀色に着色することに着目している。ここに言うコア半径は紫外・可視光の吸収が有意に大きくなった光学的特性に変化が見られる領域を指す。それらの結果と本研究で得られた結果をまとめたもの Fig. 4-15 に示す。Oganessian 等は 7 MeV のプロトンのトラックコアが電気伝導度法で計測した結果として、直径 0.5 nm であると報告している。この手法によるコア半径はエッチング速度が周辺よりも有意に高くなっている領域であるとされている。Lounis-Mokrani 等は 22.5 MeV のプロトンのトラックコア半径を中性子微小角散乱を用いて計測したところ 0.7 nm であると報告している。一方で Böhlke と Hermsdorf による ESR での結果は、3.4 MeV のプロトンで 4.7 nm と報告しており、手法によって大きく相異している。Yamauchi 等は、種々のイオンで AFM や紫外・可視スペクトルから求め報告している。AFM を用いた結果は比較的大きいが、UV 法の結果はエーテル基の結果とほぼ一致している。さらに本研究の赤外分光分析で得られた各イオンの実効的トラックコア半径は、阻止能で言えば 10 keV/ μm から 12,000 keV/ μm の広範囲で分析した初めての結果である。

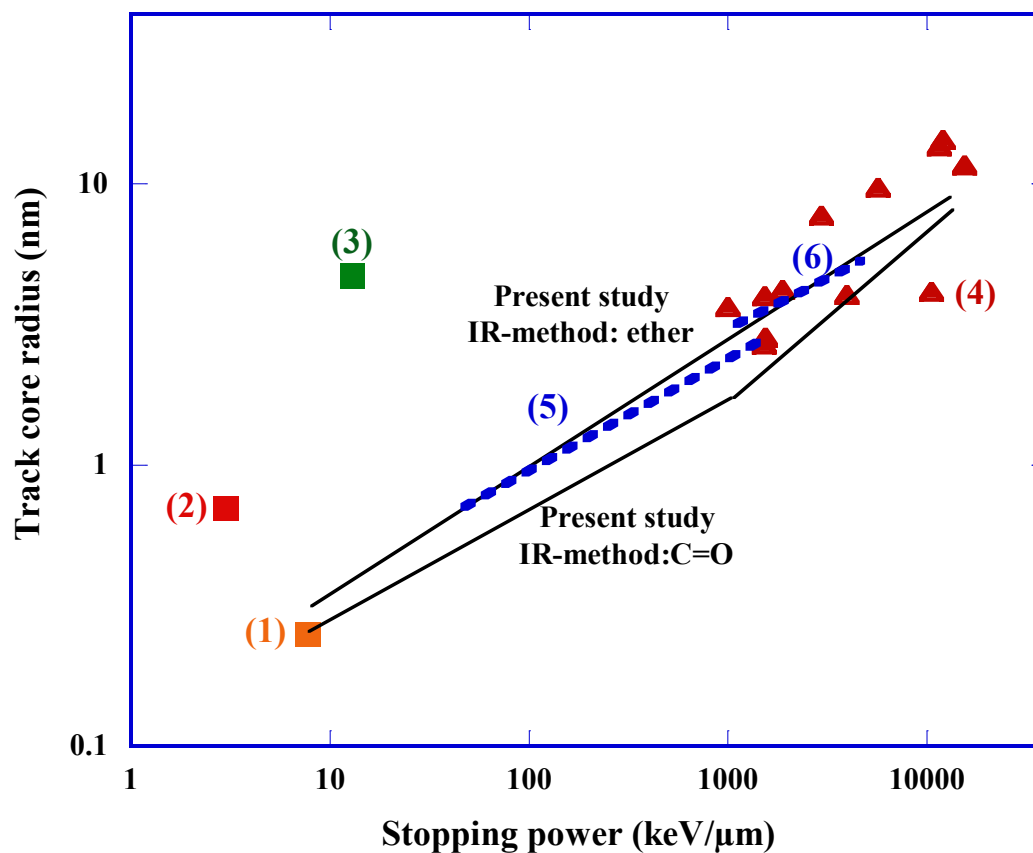


Fig. 4-15 Track core radius in PADC evaluated from many different methods, including the present IR, plotting as a function of the stopping power.

- (1): Conductmetric method (Oganesyan et al., 2005)
- (2): Small angle neutron scattering (Lounis-Mokrani et al., 2008)
- (3): Electron spin resonance (Böhlke and Hermsdorf, 2008)
- (4): AFM-method, closed triangle (Yamauchi et al., 2003, 2005; Mori et al., 2011)
- (5): UV-method, Kobe Univ., broken line (Yamauchi et al., 2003)
- (6): UV-method, HIMAC, broken line (Yamauchi et al., 2005)

4.3.2.2 損傷密度

飛跡検出器中に生じる損傷について、各官能基のトラック単位長さ当たりの減少数、すなわち損傷密度は重要な意味を持つ。以下に、損傷密度を表す式の導出過程を示す。式 (4.13) と式 (4.14) を変形すると、以下ようになる、

$$\sigma FN_0 = N_0 - N(F). \quad (4.20)$$

ここで $F=1$ 、すなわち単位面積あたりに 1 個のイオンが入射したと仮定すると、 $\sigma N_0 = N_0 - N(1)$ となる。右辺は単位長さ当たりの官能基数の減少数を表す。すなわち、トラック 1 本当たりの損傷密度 L は、次式に従って求めることができる、

$$L = \sigma N_0. \quad (4.21)$$

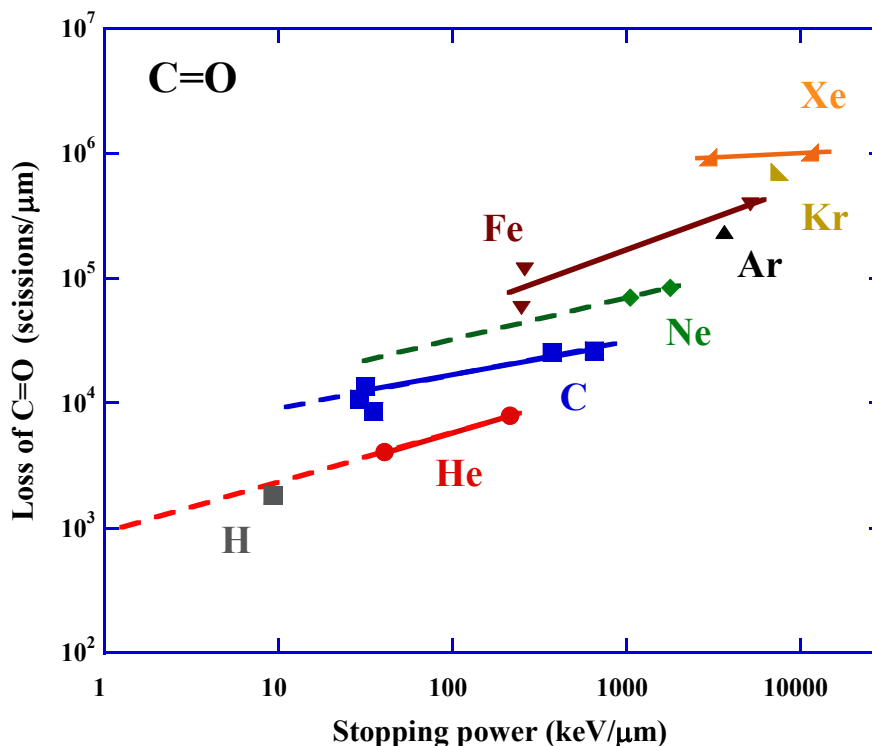


Fig. 4-16 Damage densities for the loss of C=O bonds in PADC against the stopping power.

式 (4.21) より求めた、各官能基の損傷密度を阻止能の関数として Fig. 4-16 に示す。カルボニル基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ほど各官能基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。近似曲線より得られた、阻止能の関数としての損傷密度の実験式を以下に示す。

$$L_{He} = 9.2 \times 10^2 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.40} . \quad (4.22)$$

$$L_C = 3.7 \times 10^3 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.31} . \quad (4.23)$$

$$L_{Ne} = 6.8 \times 10^3 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.34} . \quad (4.24)$$

$$L_{Fe} = 4.6 \times 10^3 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.52} . \quad (4.25)$$

$$L_{Xe} = 5.1 \times 10^5 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.07} . \quad (4.26)$$

また、C-O-C 基とエーテル基の損傷密度を、阻止能の関数として Fig. 4-17 に示す。カルボニル基の結果と同様に C-O-C 基とエーテル基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、同じ阻止能であれば原子番号が大きいほどその値は大きくなる。

カルボニル基とエーテル基について実効的トラックコア半径と損傷密度を阻止能の関数としてまとめたが、いずれのケースにおいても阻止能が同じであれば原子番号が大きいほどトラックコア半径も損傷密度も大きくなっていることが確認された。エッチング型飛跡検出器の感度を決定するトラックエッチング速度は、阻止能が同じであれば原子番号が小さいほど大きな値を持つことが知られており、これはコア半径や損傷密度とは異なる傾向である。PADC においてはトラックの中心から比較的離れたところにも損傷が生じており、それらは直接的にはトラックエッチング速度の増大に寄与しないことが推察される。

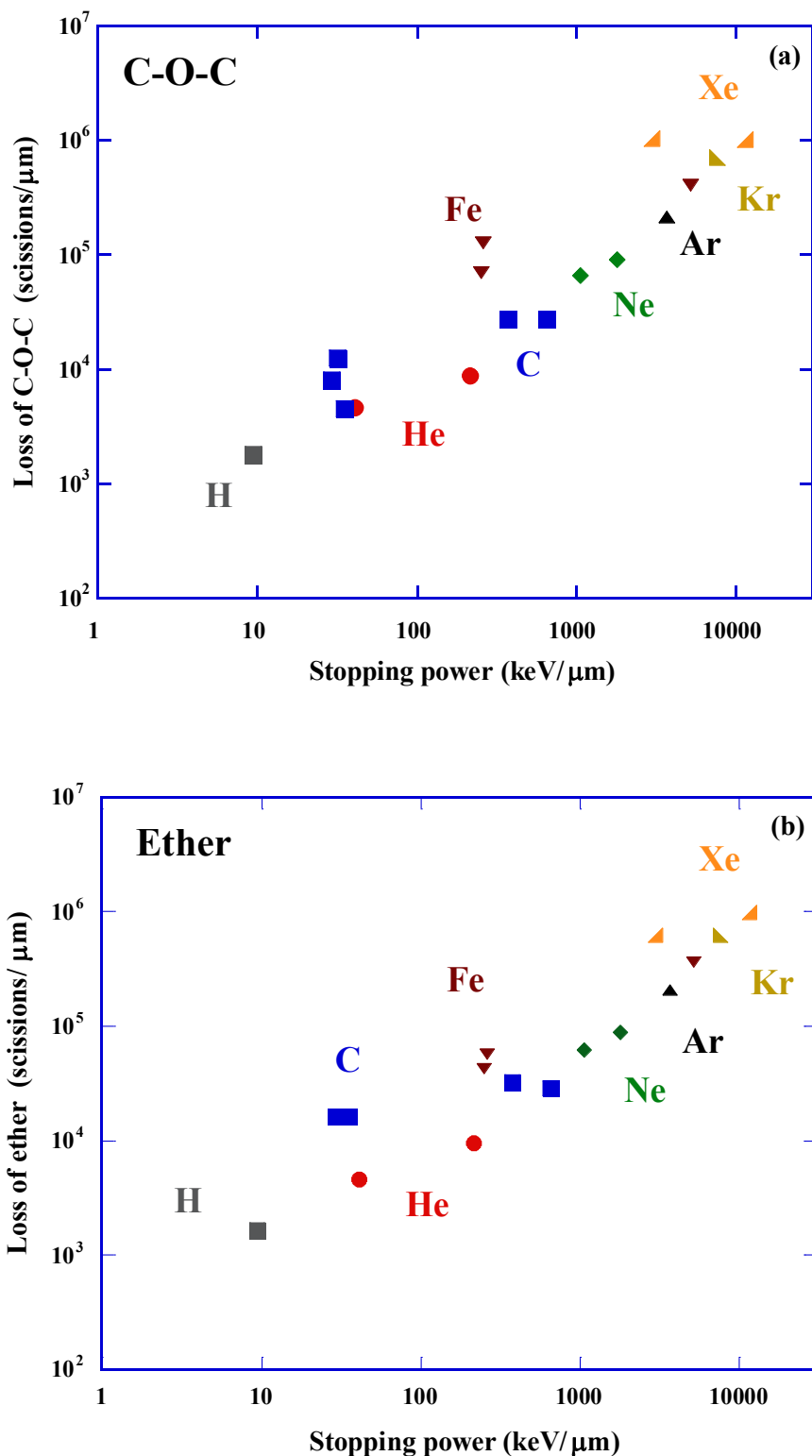


Fig. 4-17 Damage densities for the losses of C-O-C (a) and ether bond (b) in PADC films against the stopping power.

4.3.2.3 放射線化学収率

放射線化学的な観点からは、単位エネルギー当たりの損傷数である放射線化学収率（G 値）についても評価することが重要である。全ての照射条件において各官能基の G 値を算出し、阻止能に対してプロットしたものを Fig. 4-18, 4-19, 4-20 に示す。参照実験としてガンマ線照射と電子線照射の結果についても同図に示す。EGS による計算によれば今回照射した電子線の LET は、およそ 0.02 keV/μm である。また、Co-60 からのガンマ線の LET は水中での平均である 0.2 keV/μm にプロットしている。

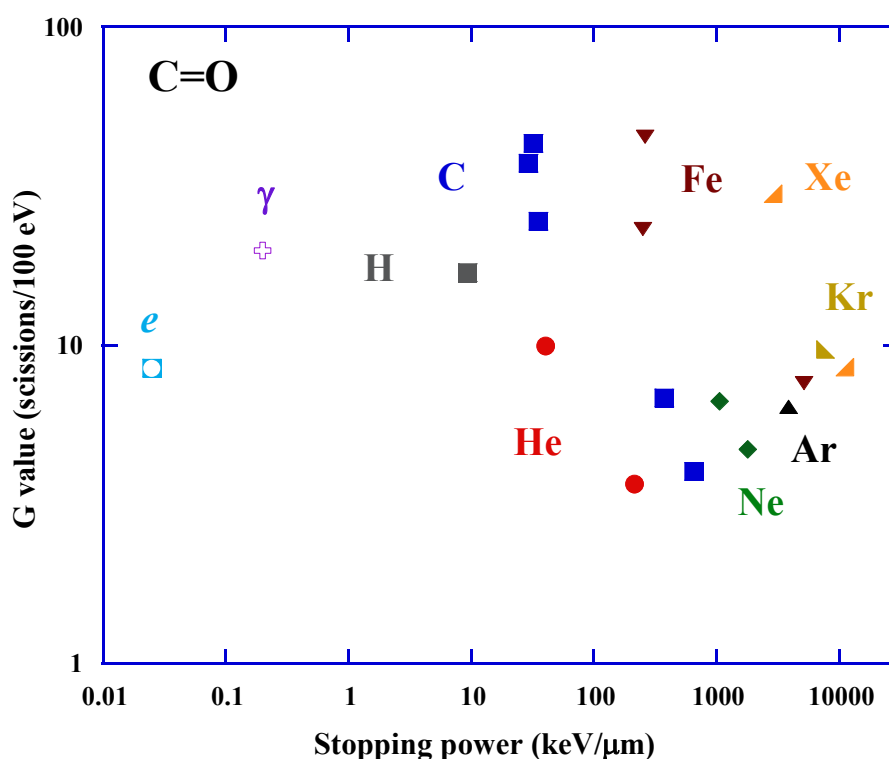


Fig. 4-18 Radiation chemical yields for the loss of C=O bonds as a function of the stopping power.

PADC の各官能基における損傷の G 値は各イオンでエネルギーが高いほど G 値が大きくなる特長的な結果が得られた。これは He、C、Fe、及び Xe イオンで確認された。ガンマ線の G 値はプロトンの結果より大きな値を得た。電子線照射による G 値も Xe イオンの結果と同じ程度であった。またガンマ線と電子線の結果を比べると電子線の結果はガンマ線の半分程度の値である。この結果から PADC はガンマ線や電子線でも損傷を受けやすい検出器であることを確認した。

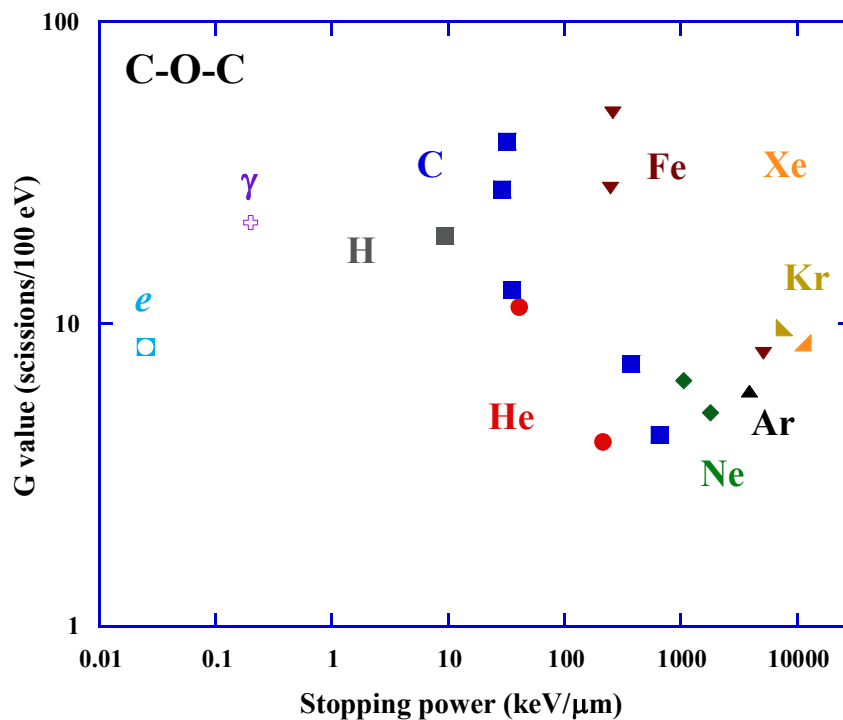


Fig. 4-19 Radiation chemical yields for the loss of C-O-C bonds as a function of the stopping power.

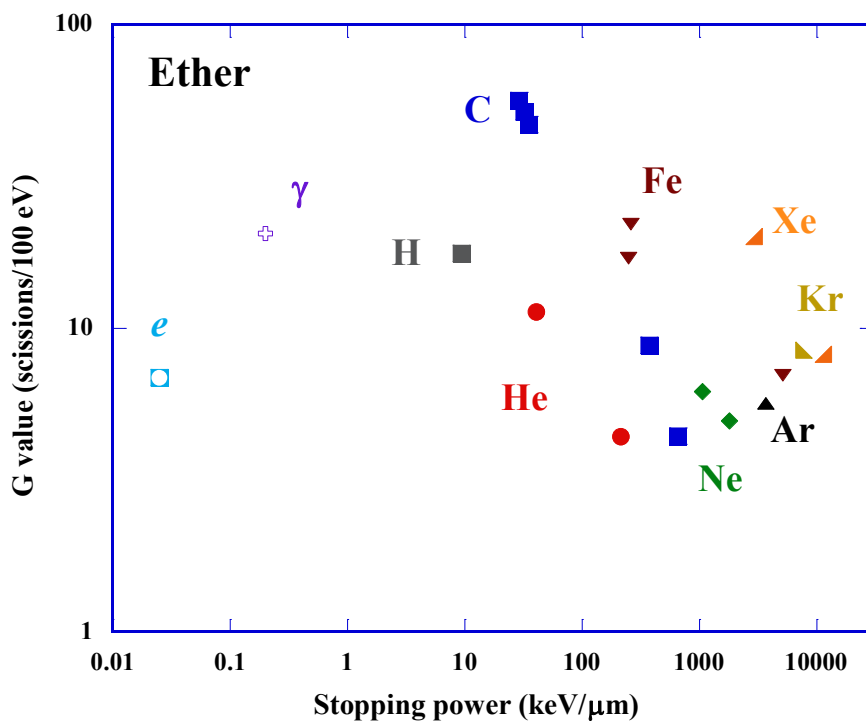


Fig. 4-20 Radiation chemical yields for the loss of ether bonds as a function of the stopping power.

4.4 PADC 飛跡検出器の特異性

PADC 中のエーテル基やカーボネートエステル基のイオン照射による放射線化学収率 (G 値) は阻止能が増加するにつれ低くなる傾向があることを確認した。ガンマ線照射による G 値はプロトンより大きな値が得られた。過去に同様の赤外分光による研究が行われており、PADC 中にも存在する C=O 基をその構造内に有するビスフェノール A 型ポリカーボネート (PC) やポリエチレンテレフタレート (PET) についての実験結果が報告されている (Yamauchi et al., 2010, 2012)。まず PC 中の C=O 基の重イオン照射による C=O 基損失の化学的損傷パラメータを Fig. 4-21 から Fig. 4-23 示す。G 値についてはガンマ線照射の結果も同時に示す。

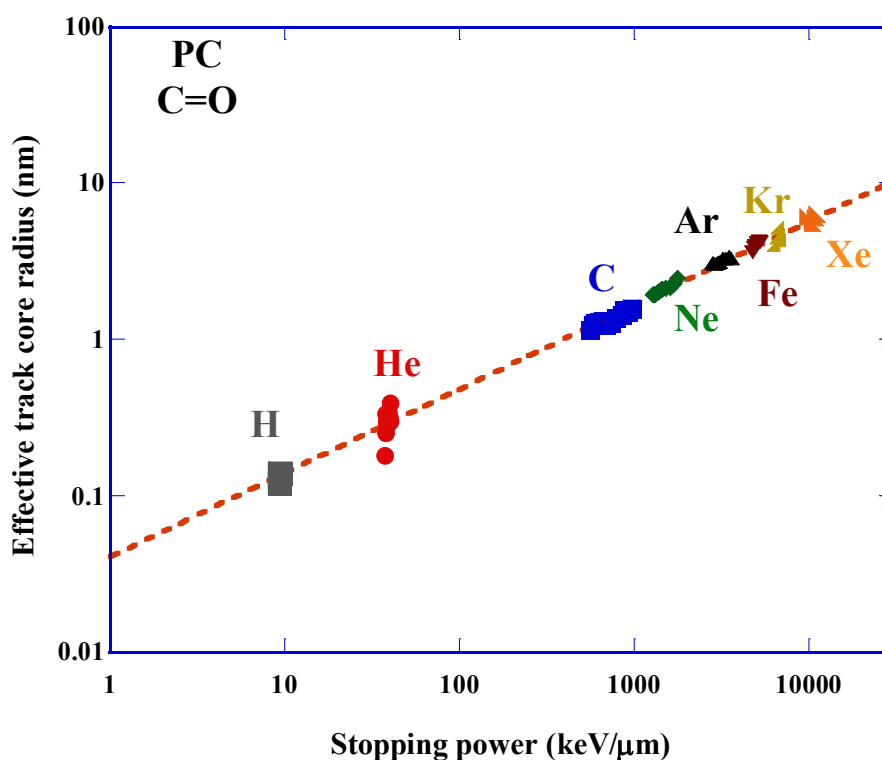


Fig. 4-21 Effective track core radius for the loss of C=O bonds in PC against the stopping power.

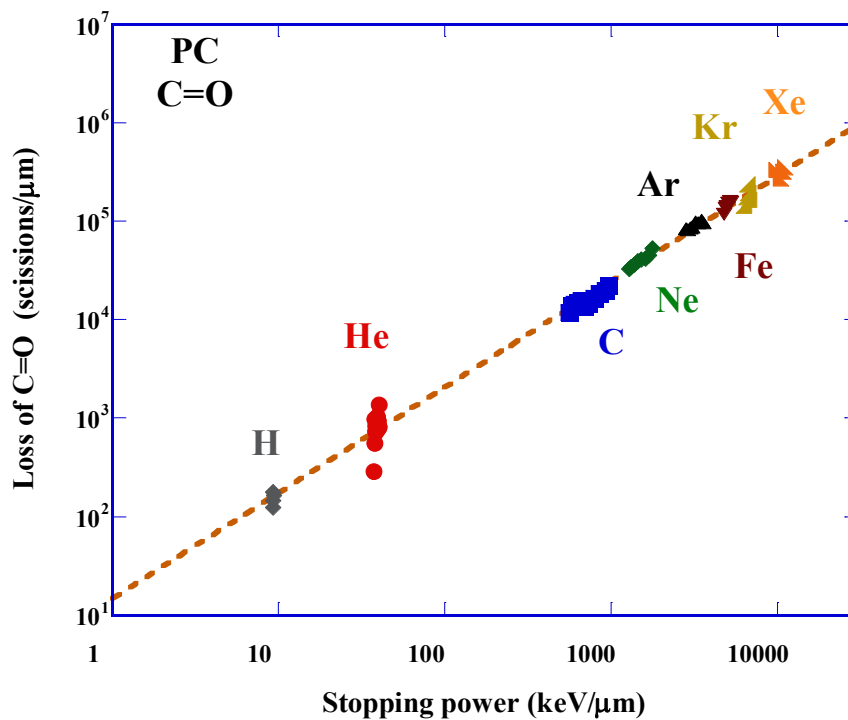


Fig. 4-22 Damage density for the loss of C=O bonds in PC against the stopping power.

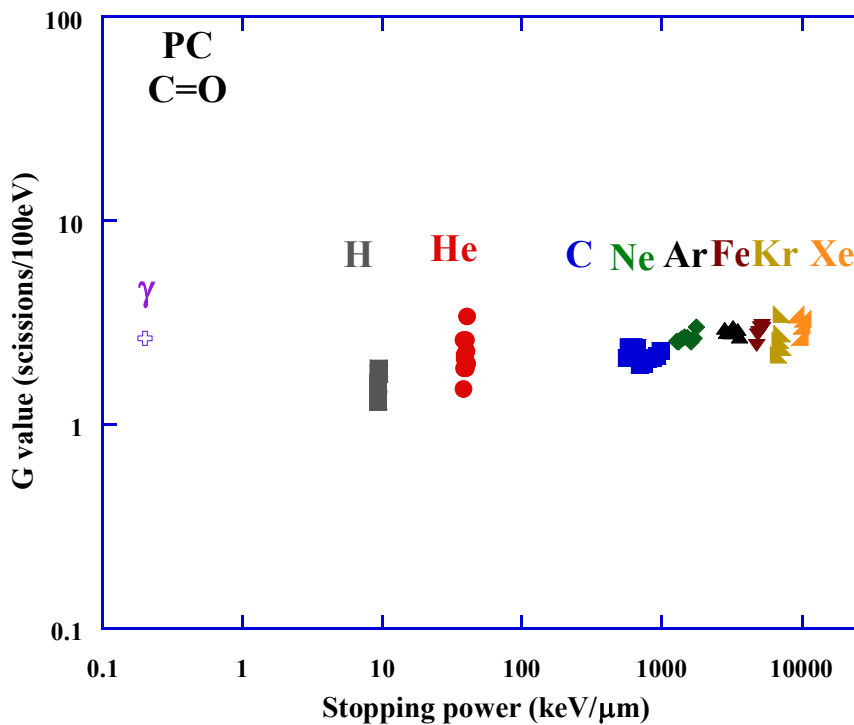


Fig. 4-23 Radiation chemical yields for the loss of C=O bonds in PC as a function of the stopping power.

PC の実効的トラックコア半径及び損傷密度は阻止能が増加するにつれ大きくなっている。阻止能との関係を明らかにするために、実効的トラックコア半径及び損傷密度を阻止能のべき関数と仮定して最適曲線を求め、以下の実験式を得た。

$$r_{i\ C=O} = 4.09 \times 10^{-2} \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.54} \quad (4.27)$$

$$L_{C=O} = 14.8 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{1.07} \quad (4.28)$$

実効的トラックコア半径が阻止能の平方根にほぼ比例しており、損傷密度は阻止能に対してほぼ比例している。このような場合 G 値は Fig. 4-23 に示すように阻止能やイオン種に関係なくほぼ一定の値をとる。また、ガンマ線についてもプロトンから Xe イオンまでの G 値と同程度の値である。

PET 中の C=O 基の重イオン照射に対する化学的損傷パラメータを Fig. 4-24 から Fig. 4-26 に示す。G 値についてはガンマ線照射の結果も同時に示す。

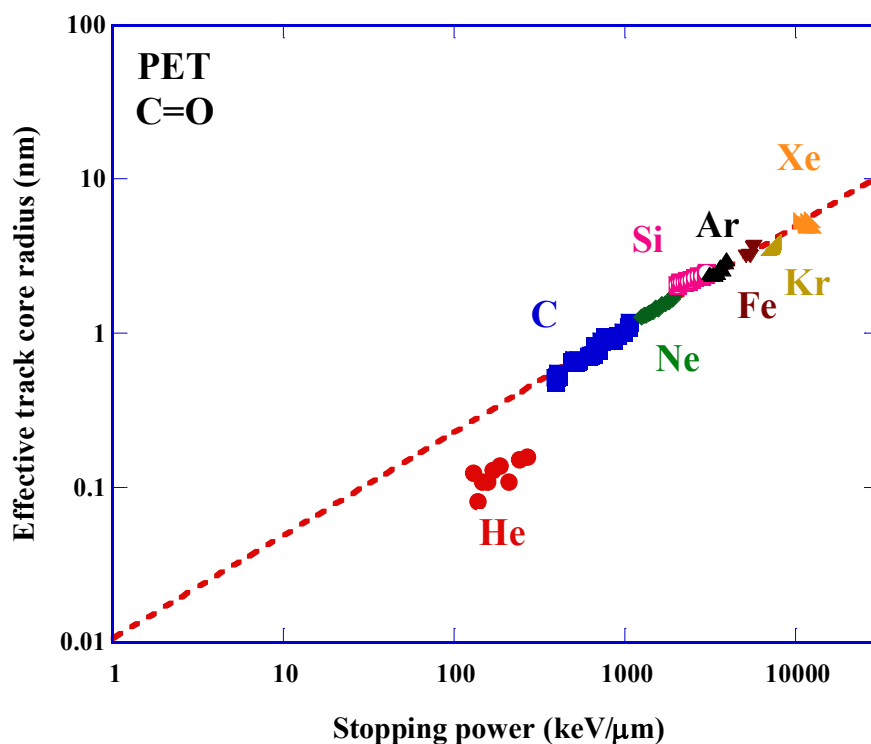


Fig. 4-24 Effective track core radius for the loss of C=O bonds in PET against the stopping power.

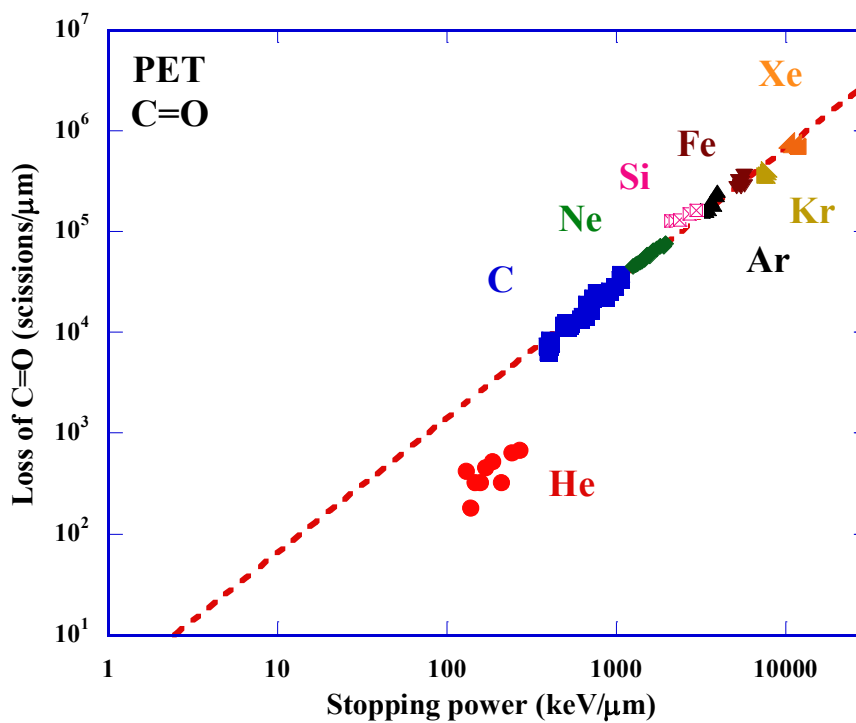


Fig. 4-25 Damage density for the loss of C=O bonds in PET against the stopping power.

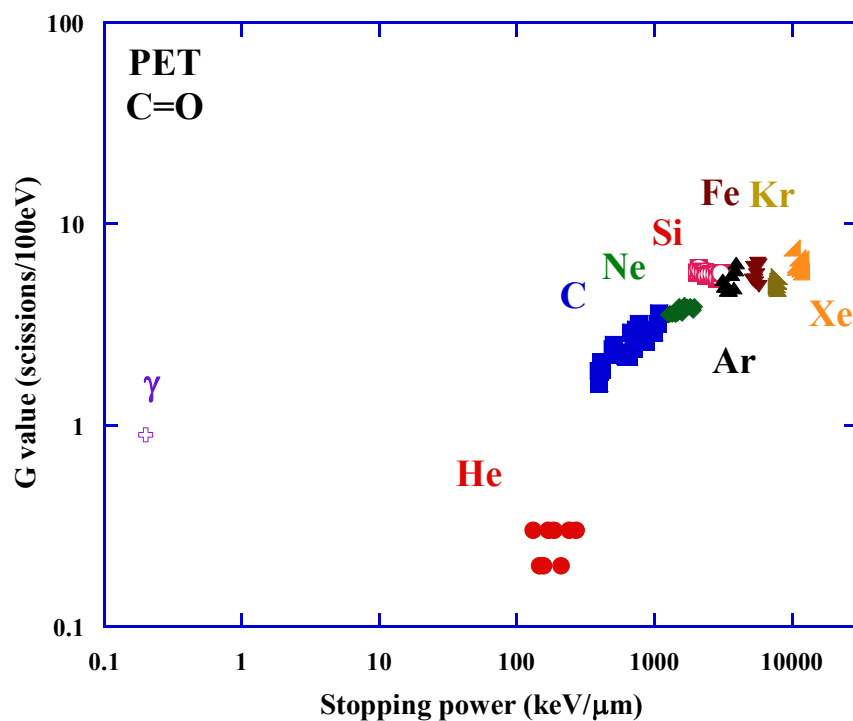


Fig. 4-26 Radiation chemical yields for the loss of C=O bonds in PET as a function of the stopping power.

PET については 300 keV/μm 付近の He イオンと C イオンの間に明瞭なステップが存在しているが、C イオンから Xe イオンの間において、実効的トラックコア半径及び損傷密度は、一つの実験式で記述することができる。He イオンと C イオンの間に明瞭なステップが存在している領域は PET の飛跡生成の検出閾値にはほぼ一致している。以下実効的トラックコア半径及び損傷密度の実験式を示す。

$$r_{i\ C=O} = 1.06 \times 10^{-2} \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{0.67}, \quad (4.29)$$

$$L_{C=O} = 3.04 \left(-\frac{dE}{dx} \right)^{1.34}. \quad (4.30)$$

低阻止能域に位置する He イオンや C イオン、Ne イオンなどについては G 値が比較的 low、それ以上の重さのイオンについては、ほぼ一定の値をとるという結果が得られている。

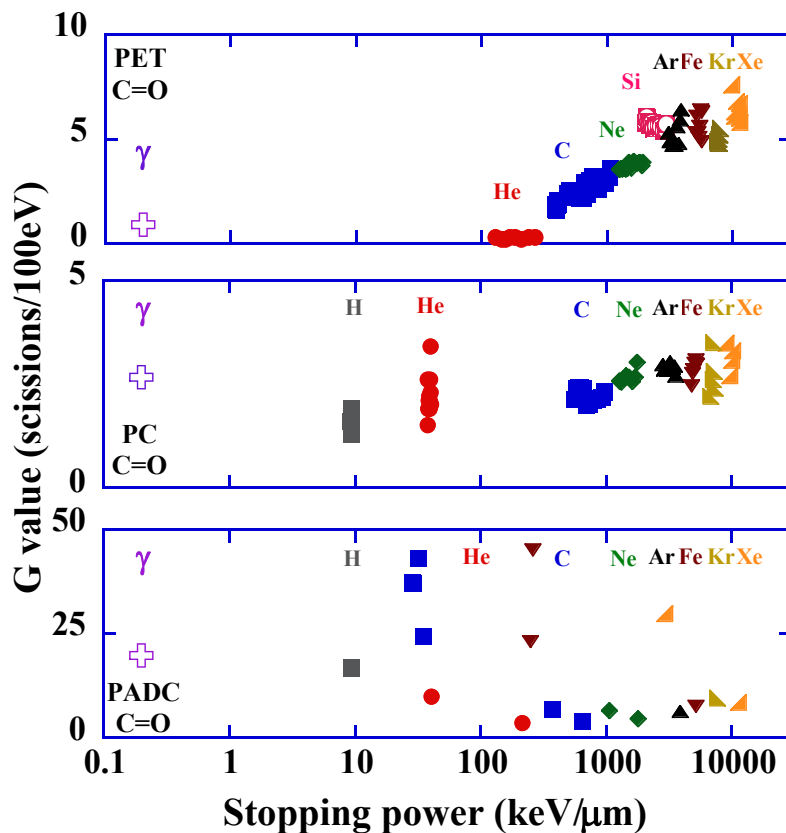


Fig. 4-27 Radiation chemical yields for PET, PC and PADC.

ここで PADC と PC、PET の G 値を Fig. 4-27 に示す。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、プロトンの値に近く 20 程度であるのに対し、PET や PC は 0.9 と 2.7 であり、明らかに大きな値であることが特徴的な結果である。

PADC の He と C、Fe イオンの G 値の結果によれば、ほぼ同じ阻止能であれば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。以下のように、これは PADC がガンマ線すなわち高エネルギー電子に対する G 値が大きいことが関係していると考えられる。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. 4-28 に PADC 中の阻止能が $300 \text{ keV}/\mu\text{m}$ である He (0.25 MeV/n) と 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 $4.1 \mu\text{m}$ 、Fe イオンでは 1 cm 以上離れた場所にも影響していることが分かる。ここで 2.7 MeV/n の Fe イオンのエーテル基損傷の実効的トラックコア半径は約 6 nm を基準とすれば、その領域よりも外側に付与されるエネルギーの割合は He と C、Fe イオン、それぞれについて全体の 25 と 45、62%にも及ぶ。

また、Fig. 4-30 に PADC 中の阻止能が $3,000 \text{ keV}/\mu\text{m}$ ある Ar (2.5 MeV/n) と Fe (10 MeV/n)、Xe (76 MeV/n) イオンの局所線量分布を示す。Ar イオンが飛跡中心から 790 nm まで二次電子が影響を与えているのに対して、Fe イオンでは $8.2 \mu\text{m}$ 、Xe イオンでは $313 \mu\text{m}$ 以上の距離まで影響している。こちらも 2.7 MeV/n の Fe イオンのエーテル基損傷の実効的トラックコア半径は約 6 nm を基準とすれば、その領域よりも外側に付与されるエネルギーの割合は Ar と Fe、Xe イオン、それぞれ全体の 39 と 47、81%にも及ぶ。

同じ阻止能のイオンでもエネルギーが高いほど、より遠くまで二次電子の影響を与えており、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 中のエーテル基やカーボネートエステル基を簡単に損傷させ、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 ではガンマ線照射の G 値が低く、PADC ではエーテル基やカーボネートエステル基損失の G 値がプロトンのそれらよりも高いことからわかるように、低エネルギー電子が PADC の分子鎖を効率よく切断できる結果だと考えられる。

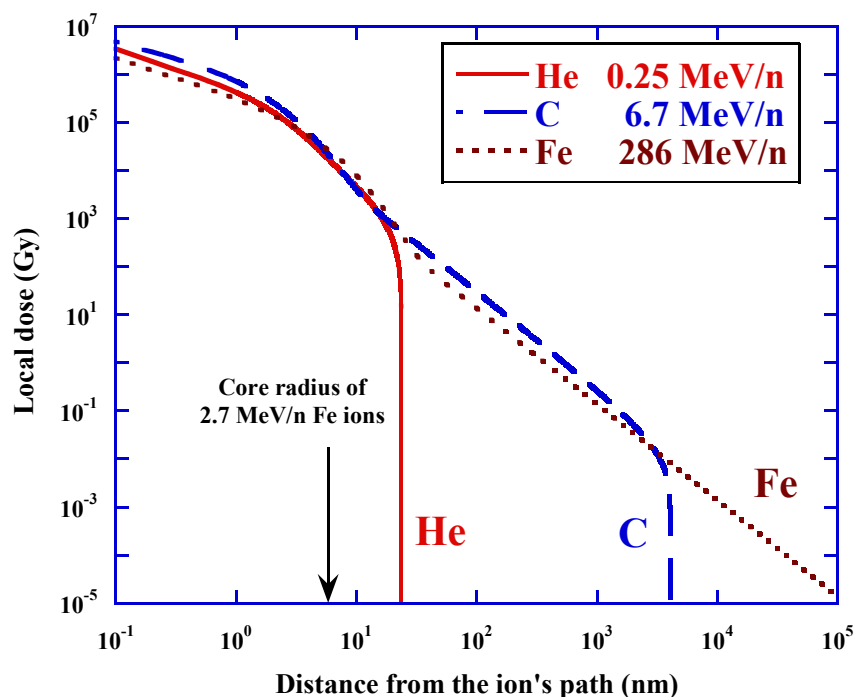


Fig. 4-28 Radial dose distributions around the ion paths of He, C, and Fe ions in PADC. The stopping powers in PADC are 300 keV/ μm for those ions.

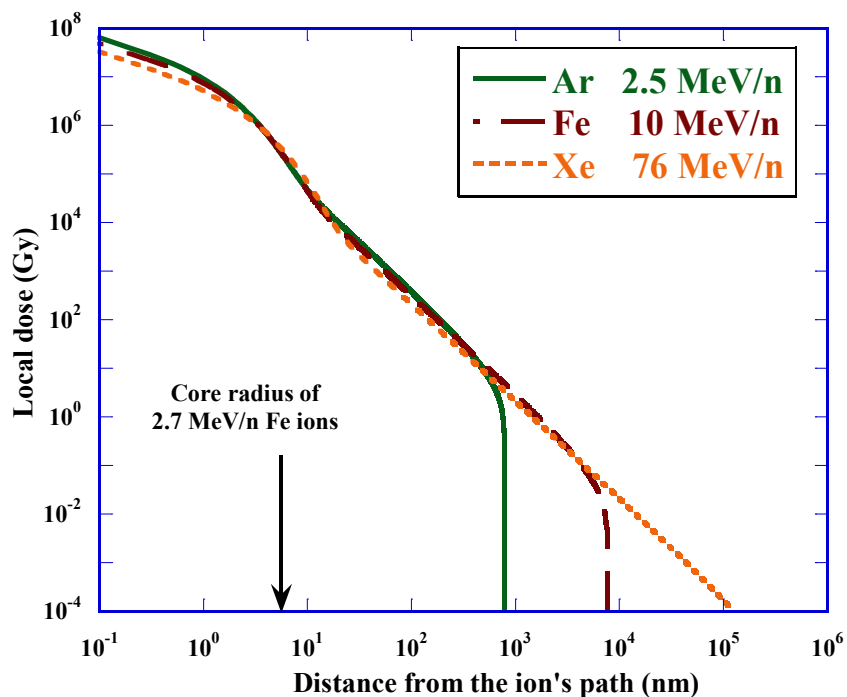


Fig. 4-29 Radial dose distributions around the ion paths of Ar, Fe and Xe ions in PADC. The stopping powers in PADC are 3,000 keV/ μm for those ions.

4.5 まとめ

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) に対してプロトンと 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、阻止能域 10 から 12,000 keV/ μm の広範囲で照射した。照射による官能基損傷を赤外線分光法により分析し、各官能基について実効的トラックコア半径、損傷密度及び放射線化学収率 (G 値) を評価した。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。カーボネートエステル基とエーテル基の損傷密度は、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。一方、G 値は、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 C=O 基の結果について同じ官能基を有する PC や PET 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。PC や PET と PADC の違いは、ガンマ線に対する G 値の違いが大きく関係していると考えられる。PADC のガンマ線に対する G 値は、20 程度であるのに対し、PET や PC は 0.9 と 2.7 であり、有意に大きな値である。これは、高エネルギーの重イオン照射した場合に二次電子が飛跡中心から離れた PADC 中のエーテル基やカーボネートエステル基を簡単に損傷させ、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。

第5章 PADC 飛跡検出器中に形成されるイオントラックの特徴

5.1 エッチピット生成感度に及ぼす真空効果

PADC 中に形成されるイオントラックの特性を理解するためには、真空中で照射した場合のエッチング特性や化学構造変化を評価しておく必要がある。一般に、PADC 検出器を含む高分子系検出器については、照射前及び照射時の真空中保持によってエッチピット生成感度が大きく低下することが知られている。Fig. 5-1 に Dörschel 等と Yamauchi 等により報告されているアルファ粒子の真空効果の実験結果を示す (Dörschel et al., 2005)。縦軸は真空中に保持しない時のピット径と真空中に保持した時のピット径の比であり、横軸は照射前の真空保持時間である。照射前の真空保持時間が 50 分ほどからピット径が小さくなり、真空保持時間が 1,000 分では真空中に保持しない場合の半分の大きさまでなる。また Dörschel 等と Yamauchi 等の結果を比較すると照射後の真空保持時間が長いほどピットが小さいことが確認できる。また、Ishigure 等によって大気中成分のうち、窒素や水分ではなくて、主として酸素が感度に影響を及ぼしていることが実験的に確かめられた (Ishigure et al., 1989)。

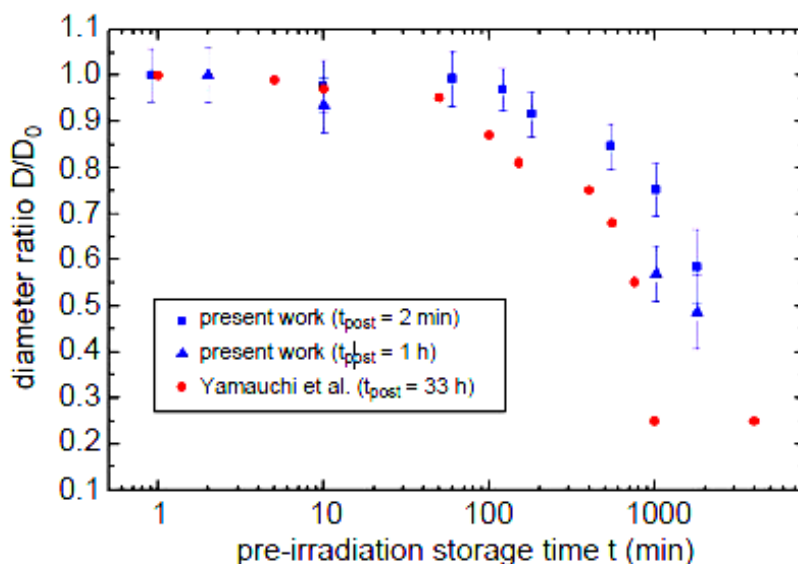


Fig. 5-1 Reduction of track diameters D in dependence on the out-gassing time for different post-irradiation storage times (Dörschel et al., 2005).

真空効果は多くの研究者によって研究されてきているが、その主たる目的は、真空中での計測を余儀無くされる状況で、高い精度でのイオン計測を実現する

ために感度低下を定量的に把握しておくことであった (Henke, 1970; Somogyi, 1981; Barwick et al., 1983; Drach et al., 1987b, 1987c; Fujii et al., 1987, 1997; Csige et al., 1991; Dörschel et al., 2005; Kodaira et al., 2009b)。

実用的な関心とは別にイオントラック形成機構の解明の一環とした研究も取組まれてきている。照射後の大気導入による回復効果を最初に確認した Fujii 等は、照射後に生成しているフリーラジカルが酸素と反応することでエッチング速度の増大に寄与する損傷が形成するという見通しを与えた (Fujii et al., 1987)。真空中保持によって感度が低下するのは検出器中の溶存酸素濃度が低下するからであり、酸素と反応しないフリーラジカルは一定の寿命で消滅するために真空効果が生じるというモデルが提案された。また Yamauchi 等はこのモデルに基づいて、アルファ線照射後のイオントラックの特性を分析し、回復過程から数分程度の寿命を有するラジカルと 40 分程度の比較的長い寿命を持つラジカルが生じていることを実験的に示した (Yamauchi et al., 1992)。ラジカルの ESR による分析も取組まれており、筆者もイオン照射した PADC の ESR のスペクトルを得ている (Ranjbar et al., 1997; Böhlke et al., 2005; Böhlke & Hermsdorf, 2008)。Fig. 5-2 に 5.3 MeV/n の C イオン照射後の ESR スペクトルを示す。シグナルは時間とともに減少し、照射後 2580 分まで計測することができた。

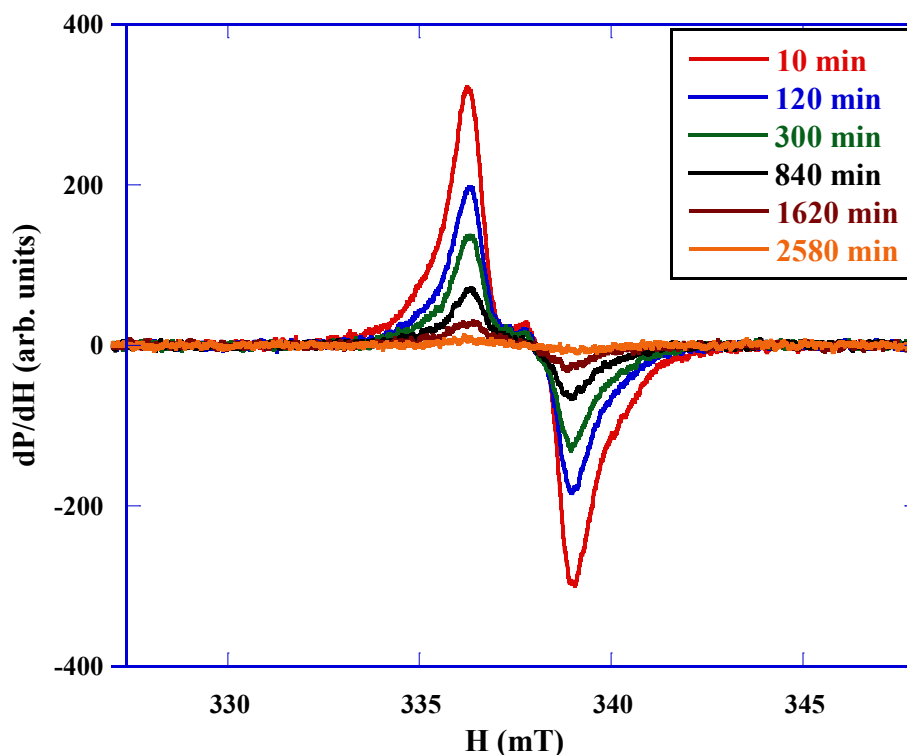


Fig. 5-2 ESR spectra of PADC film exposed to 5.3 MeV/n C ions with a fluence of 1.0×10^{11} ions/cm².

これらは過酸化ラジカルと考えられるが最終的な同定には至っていないのが現状であり、解明されるものと期待される。さらに、フリーラジカルの消滅という過程を考えることで PADC の検出感度に見られる真空効果は説明可能になるが、これが酸素の無い下でも生じることに注意が必要である。酸素が無い下でラジカルが消えるとすれば、それはラジカル同士の再結合が起こっていることになる。隣接して生じたラジカルが再結合して、照射前の状態に戻る場合もあれば（変成を伴わない再結合）、高分子鎖の熱運動によって照射前とは異なる分子配列が生まれる場合もあるだろう（変成を伴う再結合）。一般論としては、イオントラックのコア半径が大きくなるほど、前者の確率は下がり、変成した分子構造が生まれやすいと考えられる。

本研究では真空環境下における照射効果をピット径の大きさを評価するのではなく、形成されるトラックの損傷の定量評価を試みた。

5.2 照射条件

Fig. 5-3 に示すように PADC 薄膜は 1 mm のアクリルホルダーで挟み照射した。イオン照射は HIMAC の中エネルギービーム照射室でプロトンと He、C イオンで実施した。Fig. 5-4 に示す真空チェンバをビームポート直後に設置し、ビーム導入口はハーバーフォイルで区切られている。サンプルは照射前に同チェンバで 10^{-4} Pa 以下の圧力で 48 時間保持し照射した。Table 5-1 にイオンの入射エネルギー、照射フルエンス、試料中の平均阻止能を示す。照射後は 10^{-4} Pa 以下の圧力で 24 時間保持し、シールド後 30 日間保持した後に赤外分光分析を実施した。



Fig. 5-3 A photo of the PADC sample.

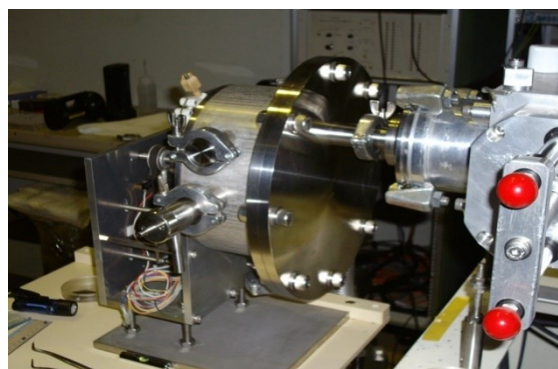


Fig. 5-4 A photo of the vacuum chamber.

Table 5-1 Irradiation conditions.

Ion	Energy (MeV/n)	Stopping power (keV/ μm)	Fluence (ions/ cm^2)
H	5.6	9.3	$4.8 \times 10^{12} \sim 2.4 \times 10^{13}$
He	5.5	38	$7.4 \times 10^{12} \sim 1.5 \times 10^{13}$
C	4.0	430	$2.4 \times 10^{12} \sim 4.4 \times 10^{12}$

ガンマ線照射は、大阪大学産業科学研究所の量子ビーム科学研究施設にあるコバルト 60 照射装置の Co-60 ミレニアムで実施した。Fig. 5-5 に示すように、PADC 薄膜は、1 mm のアクリルホルダーで挟み石英ガラス管に入れ照射した。サンプルは 10^{-4} Pa 以下の圧力で 1 週間保持後照射し、照射後 10^{-4} Pa 以下の圧力で 1 週間保持してから赤外分光分析を実施した。照射条件を Table 5-2 に示す。



Fig. 5-5 A photo of the PADC sample in quartz-glass tubes.

Table 5-2 Irradiation conditions

Radiation source	Dose rate (Gy/s)	Time (s)	Dose (kGy)
Co-60	1.00	4.14×10^5	414
	1.00	6.01×10^5	638
	1.25	8.03×10^5	1002

5.3 実験結果

5.3.1 赤外線吸収スペクトル変化

本研究ではイオン照射前後の PADC 薄膜の赤外線吸収スペクトルを比較し、吸収ピークの高さ比である相対吸光度のフルエンス依存性を系統的に求めた。Fig. 5-6 に 4.0 MeV/n の C イオン照射前後の PADC の赤外線吸収スペクトルを示す。C イオンを 4.4×10^{12} ions/cm² のフルエンスで照射した試料のスペクトルは、未照射のそれに比べて様々な官能基に帰属されるピークの吸光度が低下している。カーボネートエステル基を構成する C=O 基と C-O-C 基の吸光度が有意に低下している。エーテル基の吸収ピークもイオン照射により低下している。

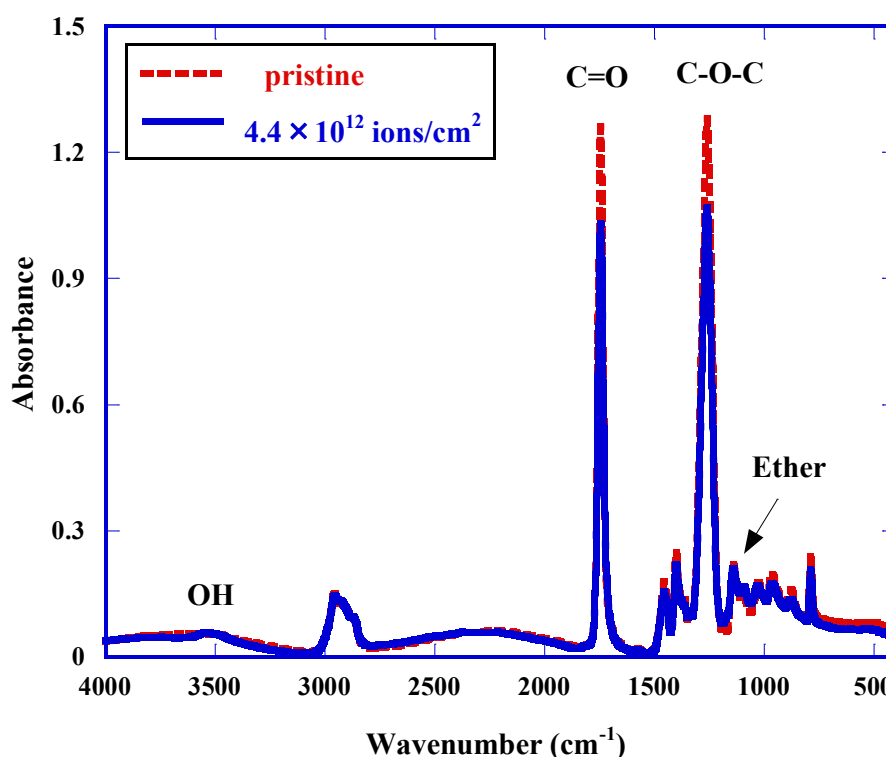


Fig. 5-6 IR spectra of PADC films before and after the exposure to C ions with energy of 4.0 MeV/n in vacuum.

コバルト 60 線源を用いたガンマ線についても真空照射実験を実施した。Fig. 5-7 にガンマ線照射前後の赤外線吸収スペクトルを示す。カーボネートエステル基を構成する C=O 基と C-O-C 基、そしてエーテル基の吸収ピークにおいても照射により吸光度が低下している。また Fig. 5-6, 5-7 に示すように、共通して照射後の OH 基周辺の吸光度の変化が大気中照射に比べ小さいことが特徴的である。ここで先述した Beer-Lambert の法則より、イオン照射後の吸光度 A を照射前の吸光度 A_0 で除した値を相対吸光度 A/A_0 と定義した。

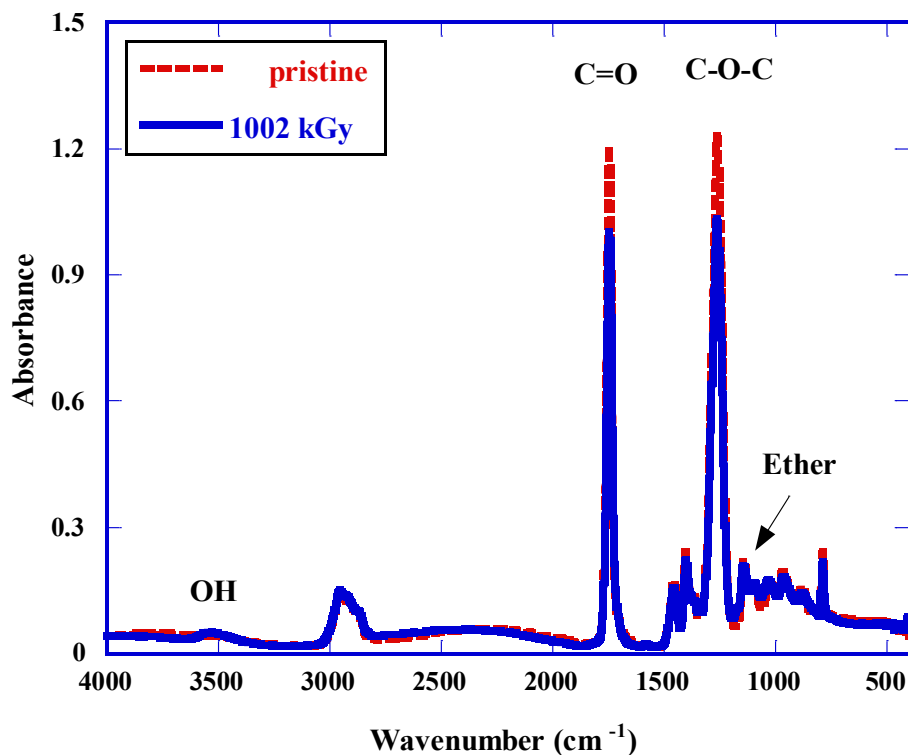


Fig. 5-7 IR spectra of PADC films before and after the exposure to gamma ray in vacuum.

Fig. 5-8 に C イオン照射時の各官能基の相対吸光度をフルエンスの関数として示す。フルエンスが増加するにつれカーボネートエステル基やエーテル基の相対吸光度が低下している。また、カーボネートエステル基よりエーテル基がより減少していることも確認できる。Fig. 5-8 より相対吸光度 A/A_0 の減少挙動が照射フルエンスに対して線形的であるなら、それは、それはトラックの数に比例した影響である。すなわちそのようなフルエンス域ではトラックの重なりは事実上無視できるものと考えてよい。このような条件では次に示す実験式が得られる、

$$\frac{A}{A_0} = 1 - \sigma F. \quad (5.1)$$

ここで、 σ は相対吸光度直線の傾き、 F はフルエンスである。トラック 1 本当たりの相対吸光度変化として求められた σ は、着目する官能基の除去断面積と見なすことができる。実験的に得られた除去断面積の値を Table 5-3 にまとめる。

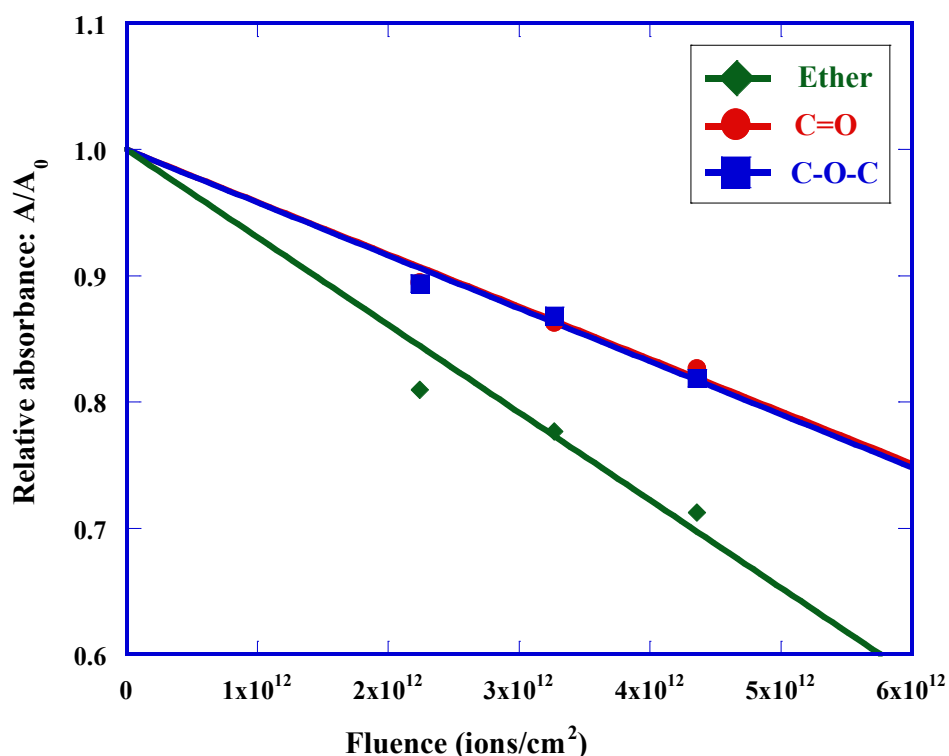


Fig. 5-8 Reduction of the relative absorbance of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to C ions.

Table 5-3 Removal cross sections

Ion	Stopping power (keV/μm)	Cross section (10 ⁻¹⁴ cm ²)		
		C=O	C-O-C	Ether
H	9.3	0.35	0.37	0.50
He	38	0.95	1.01	1.72
C	430	4.14	4.20	6.94

Fig. 5-9 にガンマ線照射による C=O 基と C-O-C 基、エーテル基の相対吸光度と吸収線量の関数として示す。比較のために大気中での照射実験の結果も示す。ガンマ線照射による各官能基の相対吸光度は照射線量が増加するにつれ減少している。注目する点として、大気中照射の結果と比較した場合、明らかに真空中照射のほうが同線量で相対吸光度が小さいことが確認できる。特にエーテル基の結果は大気中照射と真空中照射で明確な差が存在する。

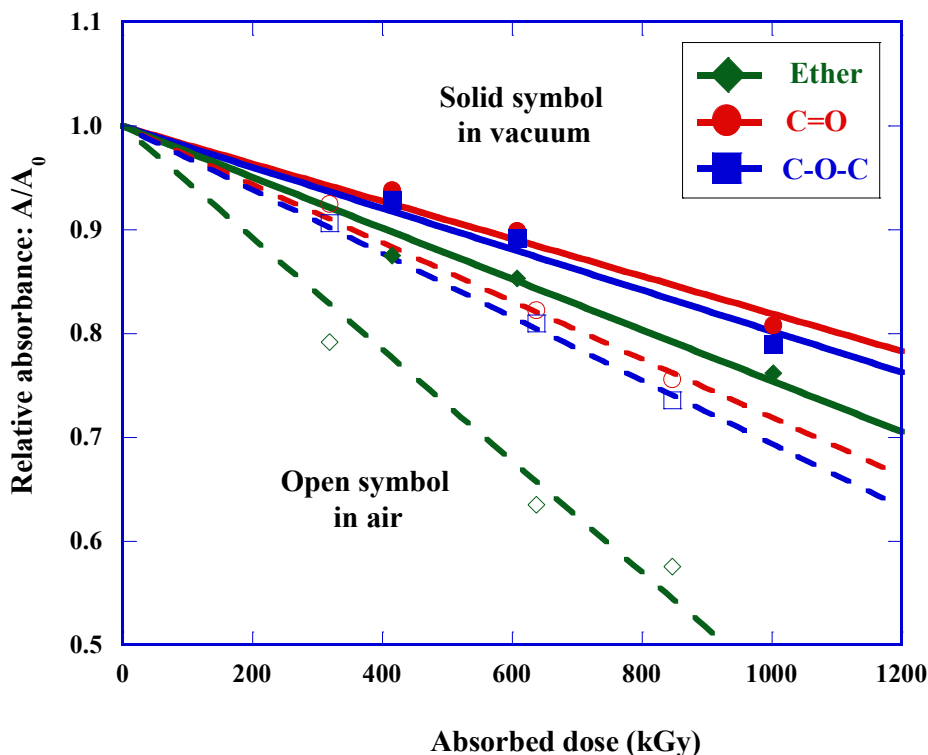


Fig. 5-9 Decrease of relative absorbance for ether and carbonate ester (C=O and C-O-C) bonds with gamma dose. The open symbols indicate absorbance in air and the solid symbols are that of in vacuum.

5.3.2 化学的損傷パラメータの評価

5.3.2.1 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 本当たりの除去断面積と見なすことができる。したがって、実効的トラックコア半径 r は式 (5.2) より求めることができる。

$$r = \sqrt{\frac{\sigma_i}{\pi}} \quad (5.2)$$

イオンを照射した PADC の C=O 基と C-O-C 基、エーテル基損失の実効的トラックコア半径を阻止能の関数として Fig. 5-10 に示す。同図に示されるように、得られたコア半径の結果は全て nm のオーダーである。3 種類の官能基損失の実効的トラックコア半径は C=O 基と C-O-C 基の大きさは同じぐらいであるがエーテル基はそれら 2 種類の官能基よりも大きな値を得た。この傾向は大気中照射

実験の結果と同じあり、大きさも同程度の値である。すなわち真空中照射での C=O 基と C-O-C 基、エーテル基損失の実効的トラックコア半径は、エッチピット検出感度が下がるように実効的トラックコア半径が大気中照射に比べ小さくなるという現象は確認できなかった。

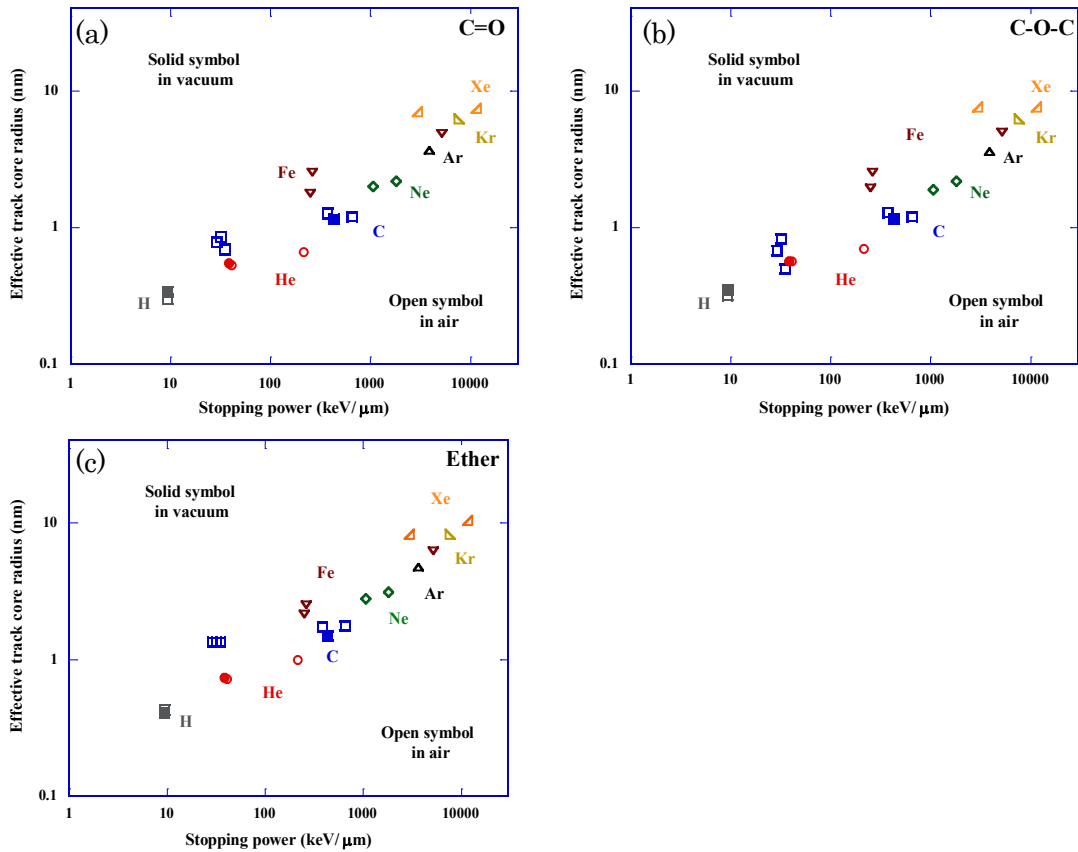


Fig. 5-10 Effective track core radius for the loss of C=O (a), C-O-C (b), and ether (c) bonds in PADC against the stopping power.

5.3.2.2 損傷密度

トラック単位長さ当たりの損傷数である損傷密度を C=O 基と C-O-C 基、エーテル基について求めた。損傷密度は式 (5.3) より求めることができる。

$$L = \sigma N_0. \quad (5.3)$$

Fig. 5-11 に C=O 基と C-O-C 基、エーテル基の損傷密度を阻止能の関数として示す。C=O 基と C-O-C 基、エーテル基の損傷密度は、実効的トラックコア半径と同様に大気照射の結果とかわらない結果を得た。

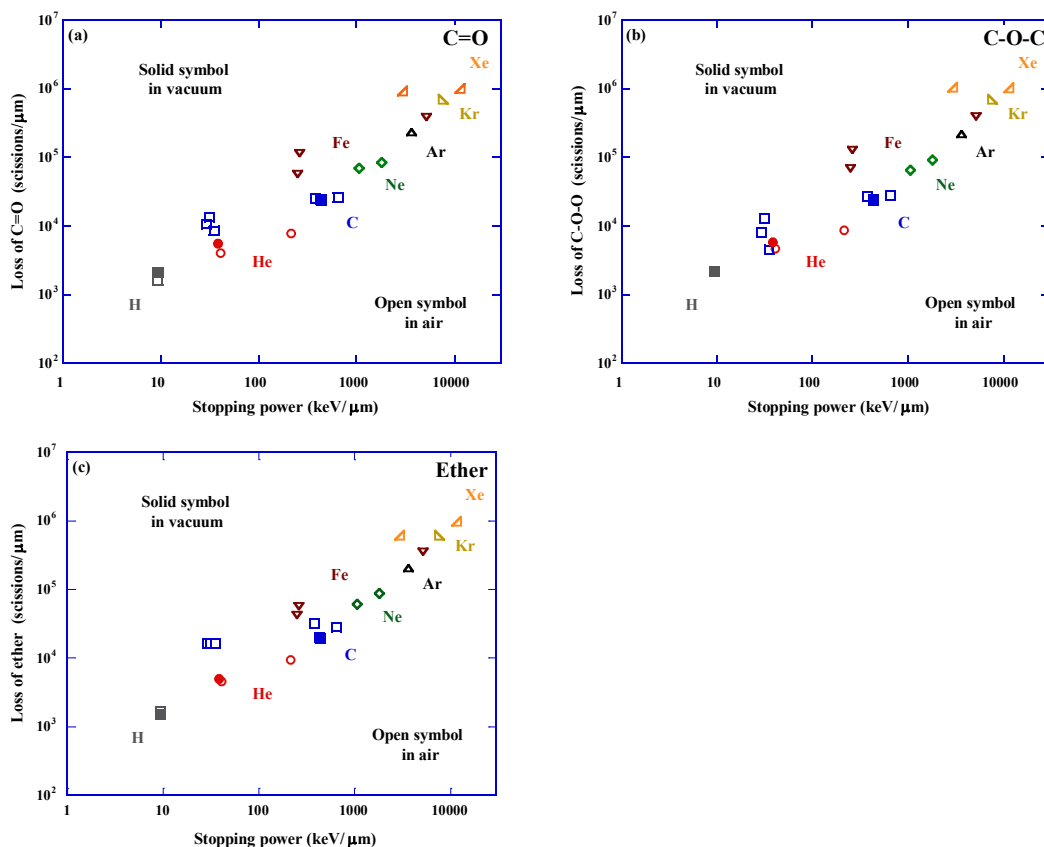


Fig. 5-11 Damage density for the loss of C=O (a), C-O-C (b), and ether (c) bonds in PADC against the stopping power.

5.3.2.3 放射線化学収率

PADC の照射効果としての真空効果を理解するために、単位エネルギー当たりの損傷数である放射線化学収率 (G 値) について評価した。G 値は式 (5.4) から得られる。

$$G = \frac{\sigma N_0}{\left(-\frac{dE}{dx}\right)}. \quad (5.4)$$

また、参照実験として Co-60 線源を用いたガンマ線照射実験の結果も併せて示す。ガンマ線照射による各官能基の損傷の G 値は式 (5.5) より得られる。

$$G = 9.65 \times 10^6 N_0 k_i. \quad (5.5)$$

N_0 (mol/kg)は照射前のある官能基密度であり、 k_i は官相対吸光度と吸収線量の関数を一次関数で近似したときの傾きである。それぞれの式から得られた C=O、C-O-C、及びエーテル基の G 値を Fig. 5-12 に示す。プロトンと He、C イオンの G 値は各官能基で大気照射実験の結果と同程度の値であった。一方で、ガンマ線照射の結果は、C=O と C-O-C、及びエーテル基のすべてにおいて真空照射実験の G 値が大気中照射実験の半分程度であった。

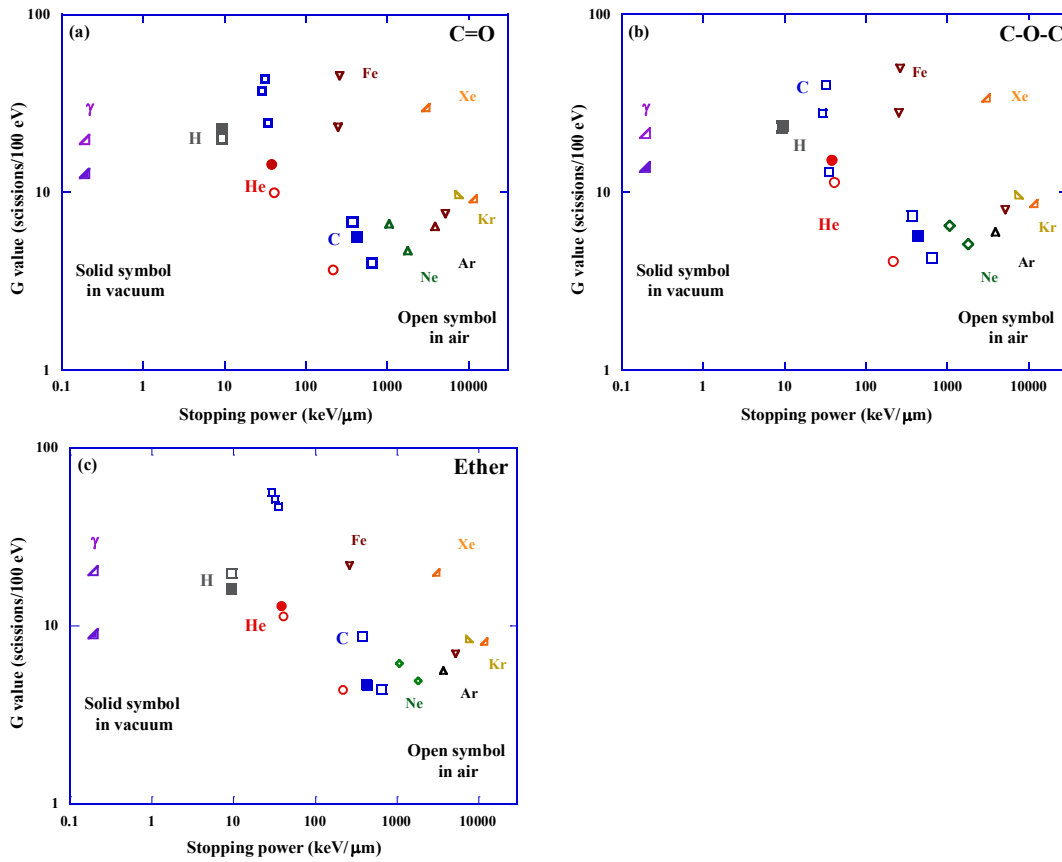


Fig. 5-12 Radiation chemical yields for the losses of C=O (a), C-O-C (b), and ether (c) bonds as a function of the stopping power. The values for gamma ray are plotted as the averaged LET of 0.2 keV/μm. The solid symbols indicate absorbance in vacuum and the open symbols are that of in air.

過去のガンマ線照射によると PADC のバルクエッチング速度の線量と線量率、深さ依存性についての研究で、エッチング速度の増大にかかわる損傷の形成過程に酸素の影響があることが示唆されている (Oda et al., 1997; Yamauchi et al., 1999, 2001)。PADC 内部には酸素が溶け込んでおり、溶存している酸素が酸化反応に寄与しているとされている。すなわちエッチングに寄与する損傷を形成するには酸素が必要不可欠である。今回得られた結果は、これで得られている結果と非常に一致している。真空状態では、切断された端点に生成されたラジカルが容易に再結合する。溶存酸素は、ラジカル同士が再結合することを抑制し、別な形のエッチングに関係する損傷を作る。しかし、ガンマ線照射の場合においては変成を伴う再結合だけでなく、元の状態に戻る変成を伴わない再結合の割合が多いと考えられる。よって、ガンマ線照射に限り大気中照射の G 値が真空中のそれと 2 倍にもなっていることを考えると、トラックの広がりを変成を伴わない割合の確率を下げているのである。

5.4 PADC 中に形成する潜在飛跡とヒドロキシル基の役割

プロトンや重イオンを真空状態で照射し大気中照射実験の実効的トラックコア半径と損傷密度、放射線化学収率を比較すると各官能基の値は、ほぼ同程度であった。すなわち、PADC 中の官能基は真空中であっても損傷していることを確認した。通常 PADC にイオンを照射し、そのエッチピットが観察されるには、切断された官能基の端点に生成されたラジカルが、それ同士再結合することなく何らかの形で結合が切断された状態で固定されることが必要である。そのためには酸化反応のように端点にヒドロキシル基などの官能基が生成されることが必要となる。Fig. 5-13 にほぼ同じ厚さの PADC 薄膜に C イオンを照射したヒドロキシル基周辺の赤外線吸収スペクトルを示す。真空中照射 (a) と大気中照射 (b) のスペクトルであるが、大気中照射後のスペクトルは真空中照射のそれより有意にヒドロキシル基の吸収ピークが増加していることを確認できる。

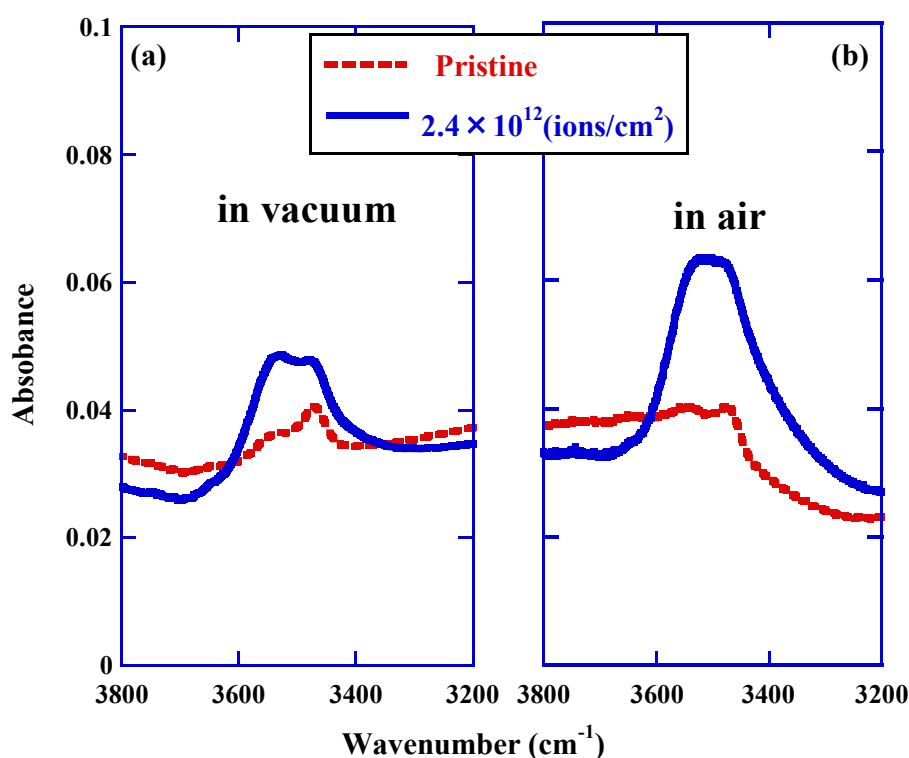


Fig. 5-13 IR spectra of PADC films exposed to C ions in vacuum (a) and in air (b).

飛跡生成感度におよぼす真空効果については、真空中におけるヒドロキシル基の形成効率の低下が関係していると考えられており、このスペクトルはその考えの妥当性を示すものである。以上のような結果から Fig. 5-14 のような重イオントラックの形成モデルについて提案している (Mori et al., 2013)。

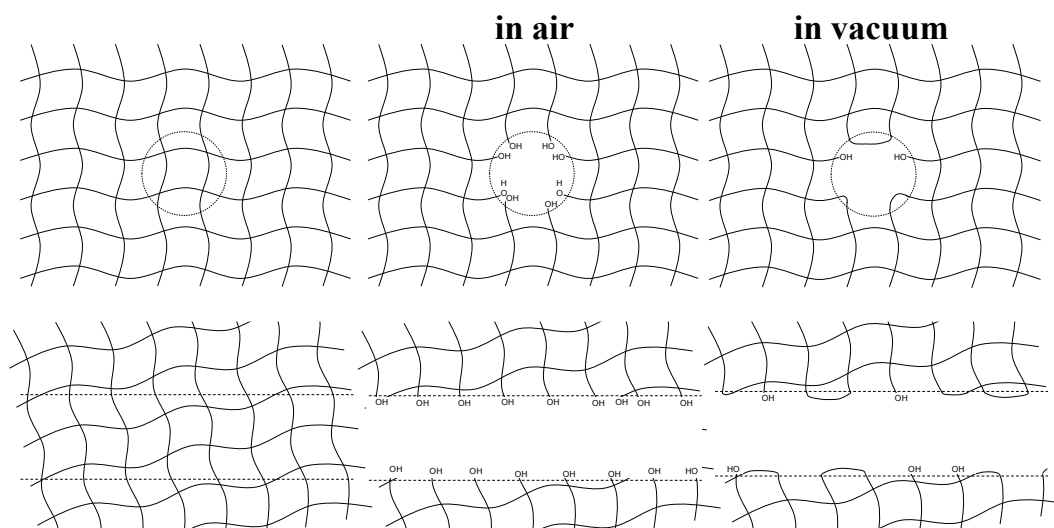


Fig. 5-14 Schematic views of latent tracks in PADC formed in vacuum and in air.

大気中照射であっても真空中照射であってもトラックコア内では二酸化炭素の発生を伴うカーボネートエステル基の切断が起こり、エーテル基とカーボネートエステル基が損傷したためにその間のエチレンクラスの低分子となり系外に放出される (Yamauchi et al., 2005b)。イオン照射のような比較的範囲が広い損傷においては元の状態で再結合するのは難しい。大気中では酸素や水分の影響で再結合も抑制され、ヒドロキシル基を端点とする安定した状態になると考えられる。一方で、真空中では、大気中のような酸素や水分の影響がかなり低くなるが、切断領域が広いため、元の結合ではない変成を伴う再結合する確率が高くなると考えられる。Fig. 5-13 に示すように大気中では、イオン照射により損傷した官能基の端点にトラックの径方向や深さ方向にヒドロキシル基が生成される。真空中照射の場合では、トラックコア半径の大きさは大気中とほとんど同じであるが、トラックの径方向や深さ方向のヒドロキシル基の密度が少なくなる。そのため、大気中照射と真空中照射の間においてトラックへのエッチング溶液の進入速度が大気中よりも真空中のほうが遅くなり、結果としてエッチピット生成感度が低下すると考えられる。

5.5 まとめ

PADC 検出器の感度に及ぼす真空効果は、核種の同定やエネルギー評価に際して定量的におさえておくべき問題である。同時にイオントラックの形成機構を解明する上でもひとつの課題になっていたが、本研究では赤外線分光分析によって知ることのできる範囲では、分子レベルの議論を可能とする結果を得た。放射線感受性の高いエーテル基やカーボネートエステル基の照射による損失の G 値は、真空条件下でのガンマ線照射において大気中におけるそれぞれの値の半分程度であった。その一方で、プロトンや He 及び C イオンの照射においては、それらの損失の G 値は実験誤差の範囲で、真空中であるのかあるいは大気中であるのかによって変化が見られなかった。ガンマ線や電子線のような低 LET 放射線照射では真空中照射において再結合が生じやすくなっていると見られる。

照射後に PADC の高分子ネットワークにヒドロキシル基が生じるが、それが生成する収率は大気中照射において高く、真空中照射では低かった。このヒドロキシル基が照射後に生じている高分子ネットワークの新しい端点であり、トラックに沿ったエッチング速度を増大させる損傷の実体であると考えられる。

PADC の高分子ネットワークで切断しやすい箇所はエーテル基やカーボネートエステル基の C-O 結合である。後者が損傷を受けると二酸化炭素の放出が生じるが、いずれの場合にもフリーラジカルが生じる。溶存酸素や水分の影響で酸化反応が進行する場合には、ヒドロキシル基が生成するが、酸化反応を免れた場合には、ラジカル同士の反応によって再結合が生じると考えられる。C-O 結合の切断が単独で生じている場合には、もとの分子配列が維持される再結合（変成を伴わない再結合）が起こりえるが、それが阻害される場合には変成を伴う再結合が起こると見られる。ガンマ線や電子線照射では損傷を起こす主体が光電子効果やコンプトン散乱によって生成する電子であり損傷の密度は低い。そのため変成を伴わない再結合が起こりやすいと見られる。プロトンや重イオンでは複数の電子が高分子ネットワークに同時に作用するため、とりわけ放射線感受性の高い部分が細分化されることになり、再結合が行われる場合であっても変成を伴うものにならざるを得ない。

細分化と変成を伴う再結合が生じるとすれば PADC の照射領域は密度が低下するとともに内部に引張り応力が生じると考えられるが、それは著者等が実験に際して常に経験している試料の形状変化と符合する。序論で言及したように、感受性の高い部分を長くした SR-90 検出器ではアルファ線の感度は上昇したが逆にプロトンの検出閾値は低下した。これは細分化が起きやすくなったものの、変成を伴う再結合が起きやすくなり、結果としてヒドロキシル基生成の収率が低下したのではないかと考えられる。再結合とヒドロキシル基の生成とを競合過程として表現するイオントラック形成過程に対する定量的なモデルの開発が

期待される場所である。また、検出感度を高くするには、感受性の高い部分を用意するとともに、再結合を抑制するための構造上の特徴を与える必要があると考えられる。PADC 中に重合の結果として形成されているポリエチレン状のネットワークがそのような再結合を抑制するフレームの役割を果たしていると考えられる。

第6章 結論

本研究では、エッチング型飛跡検出器として最も高い感度を有する PADC 検出器中に形成されるプロトン及び重イオントラックの構造上の特徴を、赤外線分光分析に基づいて系統的に明らかにした。これにより PADC 飛跡検出器が高い検出感度を持つ、その分子構造上の理由を明らかにし、さらに高い感度を持つ新しい飛跡検出器開発に必要な基礎的知見を得た。以下、本研究が明らかにした諸結果をまとめる。

- (1) 試料とした PADC は 99.9%以上の純度を持つモノマーから合成された市販品を利用した。イオントラックの生成に伴う化学構造変化の分析には赤外線分光分析を利用した。赤外線吸収スペクトル上のピークの帰属は代表的文献の報告とともに半経験的量子化学計算によって得られるスペクトルも参考にして決定した。定性分析だけでなく、ランベルト・ベール則にしたがった定量分析を可能とするためには数 μm 厚の PADC 薄膜を作製する必要があったが、これを化学エッチング処理によって作製する手法を独自に確立した。赤外線分光分析は試料室が真空排気可能な測定器を利用することで、大気中の二酸化炭素や水分の影響を排除した。赤外線分光法を適用することで PADC を構成する官能基ごとの密度変化が明らかになり、化学構造変化について考察することが可能となった。
- (2) イオン照射実験には放射線医学総合研究所の医療用重粒子線加速器 HIMAC を利用した。対象としたイオン種はプロトンと He から Xe イオンまでの重イオンであった。阻止能域で言えば 10 keV/ μm から 12,000 keV/ μm の範囲を本研究はカバーしている。また、入射エネルギーとしてはブラッグピーク近傍 ($< 6 \text{ MeV/n}$) だけでなく、シンクロトロン加速した高いエネルギーを有する重イオン (116 MeV/n C や 400 MeV/n Fe、80 MeV/n Xe) も照射した。これにより、同一のイオン種で阻止能の変化とともに照射効果がどのように変化するか、あるいは、同一の阻止能の場合にイオン種が異なると効果がどのように変わるのかを明らかにすることが可能となった。このような高いエネルギーの重イオンが高分子に及ぼす影響を観察した研究は世界的に見ても限られており、PADC についても最も包括的な研究となっている。照射は大気中及び真空中において室温にて実施した。

- (3) 参照実験としてガンマ線 (Co-60) と電子線 (28 MeV) 照射実験を大阪大学・産業科学研究所において実施した。最大の吸収線量は、それぞれ、1,000 kGy と 2,800 kGy であった。これらは重イオントラック中心の局所線量に相当する値である。ガンマ線照射については大気中と真空中において実施することで、プロトンや重イオンに比べて再結合の割合が高くなっていることが明らかになった。また、高エネルギーの二次電子が及ぼす影響について考察する際に有効な結果をこれら導くことができた。
- (4) エッチング型飛跡検出器としての PADC のイオン照射効果について考察を進める上で着目すべき指標が何であるのかについて予備的考察を行った。一般的に物質に与える放射線の化学的効果を見る場合には、放射線化学収率 (G 値) が指標にされるが、イオンの軌跡周辺に高密度の損傷が生まれているイオントラックに対してはその特異な幾何的形狀に適した別の指標 (化学的損傷パラメータ) が適切であると考えた。すなわち、着目する官能基のトラック単位長さ当りの損失数によって定義される損傷密度、及び、着目する官能基を照射前の空間密度分布で考えた場合にイオン軌跡に近いものほど損傷を受けやすいと仮定できるとして、その半径以内ではその官能基が全て失われていると見なせる実効的トラックコア半径である。G 値については阻止能に対する損傷密度の比率から計算される。これら 3 つの化学的損傷パラメータは互いに換算することが可能であること理論的に示し、高い精度で求めることが可能であることを実験的に示した。さらに、イオントラックの構造を理解するのに有効な指標であることを以下に示す結果とともに明らかにした。
- (5) PADC の高分子鎖を形成しているエーテル基やカーボネートエステル基に着目した分析を実施し、実効的トラックコア半径や損傷密度、G 値といった化学的損傷パラメータを阻止能等の物理的パラメータの関数として系統的に評価した。例えば、4.8 MeV/n の C イオンでは、カーボネートエステル基を構成するカルボニル基損傷の実効的トラックコア半径はおよそ 1.2 nm であり、それは PADC の繰り返し構造の半分の長さに相当する。その損傷密度は 2.5×10^4 scissions/ μm であり、対応する G 値は 4.0 scissions/100 eV であった。特に、実効的トラックコア半径を比較することでエーテル基が最も放射線感受性が高く、それに次いでカーボネートエステルが損傷を起こしやすいことを明らかにした。また後者が損傷を受けると二酸化炭素を放出するとする先の報告を確認した。

- (6) これまでに PADC に対して行われている分析結果について概観した。電解セルを利用した薄膜内のエッチピット貫通過程を電気伝導度変化として捉える手法や電子スピン共鳴分析 (ESR) によるフリーラジカルの検出の基づく手法、トラック内の密度変化を捉える中性子小角散乱分析法 (SANS)、極短時間のエッチングによるエッチピット形成初期の原子間力顕微鏡 (AFM) による高分解能計測、そして、トラック重なりモデルに基づいた紫外・可視スペクトル (UV-Visible) のフルエンス依存性からトラックコアを評価する手法が試みられてきている。本研究が与えるトラックコア半径の結果は、これら先行する研究と整合性がある。本研究が最も広い実験条件をカバーしているだけでなく、官能基毎の化学的損傷パラメータを評価しているという他の手法では得ることができない化学構造変化を含めた結果を導いている。
- (7) PADC の分子構造によれば繰り返し構造の中央に最も放射線感受性の高いエーテル基がありその両端はエチレン基を介して対称位置にある 2 つのカーボネートエステル基に連なっている。これらが形成する領域は重合の際に生まれるポリエチレン状の分子鎖と比べて放射線感受性が高いことが全てのイオン種とガンマ線・電子線において確認された。この高い放射線感受性を持った領域が、エーテル基とカーボネートエステル基が損傷を受けた結果、二酸化炭素やエチレン状の低分子を放出することで細分化され、比較的長い領域が失われるとする損傷モデル (セグメントモデル) の妥当性を確認した。このような比較的長い距離の分子鎖領域が細分化されることが PADC 中に形成される損傷の特徴である。
- (8) PADC 中に形成されるイオントラックの特徴を他の高分子材料中に形成されるものとの G 値における比較を通じて明確にした。カルボニル基の損失に着目すると、ビスフェノール A 型ポリカーボネート (PC) では、G 値の阻止能依存性はほとんど見られなかった。ポリエチレンテレフタレート (PET) では、 $300 \text{ keV}/\mu\text{m}$ 以上で増加する傾向が見られた。これに対して PADC では同一のイオン種では阻止能が低いほど G 値が高いという特異な傾向が、分析した総てのイオン種で確認された。また、阻止能が同じであれば電荷が高いほど G 値も高くなることが確認された。このように、放射線化学の手法にしたがって PADC の特徴を PET や PC との比較において明らかにした。

- (9) 同一のイオン種では阻止能が低いほどG値が大きくなるという結果は、イオントラックの構造と PADC の放射線感受性から説明することが可能である。参照実験として行ったガンマ線や電子線による照射実験が示すところによれば、それらに対するエーテル基やカーボネートエステル基損失のG値は、プロトンのそれらよりも高い(およそ 20 scissions/100 eV)。電子平衡状態で照射されているガンマ線の方がほぼ 28 MeV の電子線のみで照射した場合よりも G 値が高く、低エネルギー電子が PADC の分子鎖を効率よく切断すると推察される。すなわち、シンクロトロン加速した高エネルギー重イオンではイオンの軌跡から離れた位置でも高エネルギー二次電子(デルタ線)の影響でこれらの官能基が損傷を受けるので、結果として G 値が高くなったと考えられる。このような議論を進めるにあたって、Katz 等によって提唱されている局所線量分布理論が有効であった。
- (10) PADC の検出感度に及ぼす照射前及び照射時の真空中保持効果は、一般的には PADC が抱える短所として以前から知られていた。それは真空中保持によって検出感度が低下する、すなわち、トラックエッチング速度が低下するという現象である。本研究によってこの真空効果を高分子鎖のイオントラックの化学構造変化との関係で理解できるようになった。プロトンや重イオン(He と C イオン)に対してはエーテル基やカーボネートエステル基の損傷密度は、真空中保持の条件でも減少していないことを初めて確認した。一方で真空保持後には大気中照射の場合と比べてヒドロキシル基の生成が抑制されていることを見出した。真空中照射では、エーテル基やカーボネートエステル基が失われても、二酸化炭素やエチレン状の低分子が系外に失われた後に残されたラジカルどうしが再結合すると考えられる(変成を伴う再結合)。真空保持が抑制しているのは PADC 内の官能基の損失でなくてヒドロキシル基の生成である。親水基であるヒドロキシル基が新たな端点としてイオントラック内に形成されており、これによってエッチング溶液の侵入速度、すなわち、トラックエッチング速度が高くなっていると理解できる。一般的に、ヒドロキシル基の生成は変成を伴う再結合と大気中照射条件下でも競合していると考えられる。

- (11) 実効的トラックコア半径に基づいて真空効果の大きさを考えると、トラック内で細分化される分子鎖の領域がトラックの径方向について2つ以上の繰り返し構造にまたがるような重たいイオンでは真空効果は顕著ではない。およそCイオンよりも電荷の低い重イオンやプロトンに対してそれは顕著である。プロトン(5.7 MeV)の実効的トラックコア半径が0.3 nm程度である。このことは損傷の広がり一つ一つの繰り返し構造内に収まっている場合に真空効果が顕著となっていることを意味する。一方でガンマ線では真空保持によってエーテル基やカーボネートエステル基のG値が半分程度に下がった。これは再結合によって元の構造に戻ったこと(変成を伴わない再結合)、あるいは、変成された構造が生まれたことを意味する(変成を伴う再結合)。
- (12) 検出閾値が相対的に高いPCやPETに対する分析結果から、放射線感受性が高いエステル基やカーボネートエステル基においてイオントラックの半径方向に2つ以上のC-O結合が切断される場合にエッチング可能なイオントラックが生じるというモデルが提案されているが、PADCについても同様のモデルが成り立つことが本研究において確認された。PADC内では電子線がエーテル基と隣接するカーボネートエステル基を同時に切断することは可能であるが、軌跡が直線的になり得ないために再結合の確率が高くなっていると見られる。放射線感受性の高い領域を持つことだけでなく、再結合を抑制することも検出感度の向上にとって重要な着眼点であることは、本研究によって初めて明らかにされた。
- (13) より高い検出感度を有する飛跡検出器を設計する場合には、PADCのもつ分子配列上の特徴のうち、エーテル基とカーボネートエステル基の配置を含むような構造が望ましいと考えられる。一方で放射線感受性が相対的に低いポリエチレン状の分子鎖がPADCの高分子ネットワークの骨格になっている要因も重要である。細分化によって生じた端点が互いに近づいて再結合するのを妨げ、ヒドロキシル基の生成に間接的に寄与していると考えられるからである。

謝辞

謝辞

本研究の遂行にあたり実にさまざまな人に支えられ、本博士論文が作成されました。

指導教官である神戸大学大学院 海事科学研究科の山内知也 教授におかれましては、研究を進めるうえで懇切丁寧なご指導と議論を賜り、筆者の研究成果を発表する場や外部研究機関の方々との共同研究を行える環境を与えて頂きました。ここに厚く感謝の意を表したいと思います。

同研究科の小田啓二 教授におかれましては、深い経験と知識からさまざまな議論とご助言を賜りました。また本研究以外でも、様々な機会を与えて頂き、多くの事を学ばせて頂きました。心より感謝致します。

同研究科の蔵岡孝治 准教授におかれましては、本研究の遂行にあたり深い知識からさまざまなご助言を賜りました。本論文を作成するにあたり多くの貴重なご助言を賜り、心より感謝致します。

同研究科の岡村秀雄 教授におかれましては、本論文を作成するにあたり多くの貴重なご助言を賜り、心より感謝致します。

福井大学附属国際原子力工学研究所の安田仲宏 教授におかれましては、筆者が学部学生時代から放射線医学総合研究所での実験や研究会などでさまざまなご協力及びご助言を賜り、厚く感謝の意を表したいと思います。

放射線医学総合研究所 研究基盤センターの小西輝昭 博士、小平聡 博士、北村尚 氏におかれましては筆者が学部学生時代から同研究所における実験に際して多大なご協力及びご助言を賜り、心より感謝致します。

本研究の遂行にあたり、放射線医学総合研究所の研究員の皆様、HIMAC の皆様には、多大なるご支援を賜り厚く御礼申し上げます。

電子線及びガンマ線照射実験の実施にあたり大阪大学 産業科学研究所 量子ビーム科学研究施設 譽田義英 准教授、藤乗幸子 助教、池田稔治 氏、研究員の皆様におかれましては多大なるご協力及びご助言を賜りました事、深く感謝致します。

Institute Pluridisciplinaire Hubert Curien の Rémi Barillon 教授には神戸大学で開催されたセミナーやメキシコで開催された国際学会で深い経験と知識からさまざまなご助言を賜りました。心より感謝致します。

日本大学 生産工学部の小倉紘一 教授、青森大学 薬学部の藤井正美 教授には研究会の場で固体飛跡検出器全般に関するその豊富な知識から非常に貴重なご助言を賜りました。厚く感謝の意を表したいと思います。

本研究の遂行にあたり、神戸大学大学院海事科学研究科の環境応用計測科学研究室の修了生である渡邊宗一郎 氏（2007年修了）には、基礎原理から実験装置の取り扱いまで多くの面で御指導、御助言を頂きました。心より深く感謝致します。同研究室の金崎真聡 院生、松川兼也 院生、又井悠里 院生、楠本多聞 院生、田尾陽 院生におかれましては、実験に際して多大なご協力を賜り、心より感謝致します。そして先輩・同輩・後輩の方々におかれましては、多大なるご協力及びご助言を賜りました。心より感謝致します。

参考文献

- E. Balanzat, N. Betz, and S. Bouffard, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **105** (1995) 46.
- R. Barillon, M. Fromm, A. Chambaudet, R. Katz, J.P. Stoquert, and A. Pape, *Radiat. Meas.*, **31** (1999) 71.
- R. Barillon and T. Yamauchi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **208** (2003) 336.
- S. W. Barwick, K. Kinoshita, and P. B. Price, *Phys. Rev. D*, **28** (1983) 2338.
- E.V. Benton and W.D. Nix, *Nucl. Instr. & Meth.*, **67** (1969) 343.
- S. Böhlke, D. Hermsdorf, J. Sichelschmidt, and S. Starke, *Radiat. Meas.*, **40** (2005) 218.
- S. Böhlke, and D. Hermsdorf, *Radiat. Meas.*, **43** (2008) 65.
- B.G. Cartwright, E.K. Sirk and P.B. Price, *Nucl. Instr. Meth.*, **153** (1978) 457
- I. Csige, I. Hunyadi, and J. Charvat, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **19** (1991) 151.
- C. Darraud, B. Bennamane, C. Gagnadre, J.L. Decossas, and J.C. Vareille, *Polymer*, **35** (1994) 2447.
- F. Dehaye, E. Balanzat, E. Ferain, and R. Legras, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **209** (2003) 103.
- B. Dörschel, D. Hermsdorf, and S. Starke, *Radiat. Meas.*, **40** (2005) 234.
- J. Drach, P.B. Price, M.H. Salamon, *Nucl. Instr. Meth., Phys. Res. Sec. B*, **28** (1987a) 49.
- J. Drach, M.H. Salamon, M. Solarz, and P.B. Price, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **23** (1987b) 367.
- J. Drach, M. Solarz, Ren Guoxiao and P.B. Price, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **28** (1987c) 364.
- Factor, J.C. Carnahan, and S.B. Dorn, *Polymer Degrad Stab.*, **45** (1994) 127.
- R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 3645.
- R.L. Fleischer, P.B. Price and R.M. Walker, *Phys. Rev.*, **156** (1967) 353.
- P.H. Fowler, V.M. Clampham, D.L. Henshaw and S. Amin, *Proc. of the 16th Int. Cosmic Ray Conf.*, **11** (1979) 97.
- M. Fujii, I. Csige, and G. Somogyi, *Proc. 20th Int. Cosmic Ray Conf.*, **2** (1987) 414.
- M. Fujii, R. Yokota and Y. Atarashi, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15** (1988) 107.
- M. Fujii, T. Asari, R. Yokota, T. Kobayashi, and H. Hasegawa, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **22** (1993) 199.
- M. Fujii, R. Yokota, T. Kobayashi, and H. Hasegawa, *Radiat. Meas.*, **28** (1997) 61.
- Y. Fukuda, A. Ya. Faenov, M. Tampo, T. A. Pikuz, T. Nakamura, M. Kando, Y. Hayashi, A. Yogo, H. Sakaki, T. Kameshima, A. S. Pirozhkov, K. Ogura, M. Mori, T. Zh. Esirkepov, J. Koga, A. S. Boldarev, V. A. Gasilov, A. I. Magunov, T. Yamauchi, R. Kodama, P. R. Bolton, Y. Kato, T.

- Tajima, H. Daido, and S. V. Bulanov, *Phys. Rev. Lett.*, **103** (2009) 165002.
- Y. Hama, K. Hamanaka, H. Matsumoto, H. Kudoh, T. Sasuga, and T. Seguchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **46** (1995) 819.
 - R.P. Henke, E.V. Benton and H.H. Heckman, *Radiat. Eff.*, **3** (1970) 43.
 - N. Ishigure, T. Nakano, and O. Matsuoka, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **16** (1989) 57.
 - E.J. Kobetich and R. Katz, *Phys. Rev.*, **170** (1968) 391.
 - S. Kodaira, N. Yasuda, H. Kawashima, M. Kurano, N. Hasebe, T. Doke, S. Ota, T. Tsuruta, H. Hasegawa, S. Sakai, T. Nishi, and K. Ogura, *Radiat. Meas.*, **44** (2009a) 775.
 - S. Kodaira, N. Yasuda, H. Kawashima, M. Kurano, N. Hasebe, T. Doke, S. Ota, and K. Ogura, *Radiat. Meas.*, **44** (2009b) 861-864.
 - S. Kodaira, N. Yasuda, H. Tawara, K. Ogura, T. Doke, N. Hasebe, and T. Yamauchi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **267** (2009c) 1817.
 - S. Kodaira, N. Yasuda, T. Konishi, H. Kitamura, M. Kurano, H. Kawashima, Y. Uchihori, K. Ogura, and E.R. Benton, *Radiat. Meas.*, **50** (2013) 232.
 - T. Konishi, A. Takeyasu, N. Yasuda, S. Ishizawa, H. Nakajima, T. Fujisaki, Y. Furusawa, Y. Satou, and K. Hieda, *Rev. Sci. Instrum.*, **76** (2005) 114302.
 - Z. Lounis-Mokrani, M. Fromm, and R. Barillon, *Radiat. Meas.*, **36**(2003) 615.
 - Z. Lounis-Mokrani, A. Badreddine, D. Mebhah, D. Imatoukene, M. Fromm, and M. Allab, *Radiat. Meas.*, **43** (Suppl. 1) (2008) 41.
 - M.A. Malek and C.S. Chong, *Radiat. Meas.*, **35** (2002) 109.
 - Y. Mori, T. Ikeda, T. Yamauchi, A. Sakamoto, H. Chikada, Y. Honda, and K. Oda, *Radiat. Meas.*, **44** (2009) 211.
 - Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, Y. Maeda, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, and R. Barillon, *Radiat. Meas.*, **46** (2011) 1147.
 - Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, A. Hattori, Y. Matai, K. Matsukawa, K. Oda, S. Kodaira, H. Kitamura, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, and R. Barillon, *Appl. Phys. Express*, **5** (2012) 086401
 - Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, A. Hattori, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, and R. Barillon, *Radiat. Meas.*, **50** (2013) 97.
 - A. Nagamatsu, K. Murakami, K. Kitajo, K. Shimada, H. Kumagai, H. Tawara, *Radiat. Meas.*, **59** (2013) 84.
 - M. Nishiuchi, A. S. Pirozhkov, H. Sakaki, K. Ogura, T. Zh. Esirkepov, T. Tanimoto, M. Kanasaki, A. Yogo, T. Hori, A. Sagisaka, Y. Fukuda, Y. Matsumoto, S. Entani, S. Sakai, C. M. Brenner, D. Neely, T. Yamauchi, S. V. Bulanov, and K. Kondo, *Physics of Plasma*, **19** (2012) 030706.
 - K. Oda, K. Yoshida, T. Yamauchi, Y. Honda, T. Ikeda, and S. Tagawa, *Radiat. Meas.*, **28** (1997) 85.

参考文献

- K. Oda, Y. Imasaka, K. Tsukahara, T. Yamauchi, Y. Nakane and Y. Yamaguchi, *Radiat. Meas.*, **36** (2003) 119.
- K. Oda, Y. Imasaka, T. Yamauchi, Y. Nakane, A. Endo and Y. Yamauchi, *Radiat. Meas.*, **40** (2005) 570.
- K. Oda, D. Hayano, M. Kajihara, H. Ohguchi, T. Yamauchi, and T. Yamamoto, *Radiat. Meas.*, **46** (2011) 1786.
- V.R. Oganessian, V.V. Trofimov, S.Gaillard, M. Fromm, M. Danziger, D. Hermsdorf, and O.L. Orellovitch, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sec.B*, **236** (2005) 289.
- K. Ogura, T. Hattori, M. Asano, M. Yoshida, H. Omichi, N. Nagaoka, H. Kubota, R. Katakai, and H. Hasegawa, *Radiat. Meas.*, **28** (1997) 197.
- K. Ogura, M. Asano, N. Yasuda, and M. Yoshida, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sec.B*, **185** (2001) 222.
- P.B. Price and R.M. Walker, *J. Appl. Phys.*, **33** (1962) 3409.
- A.H. Ranjbar, S.A. Durrani, and K. Randle, *Radiat. Meas.*, **28** (1997) 831.
- Y. Sato, A. Higashi, and D. Ohsawa, *Phys. Rev.*, **61**, (2000) 052901.
- E.C.H. Silk and R.S. Barnes, *Phil. Mag.*, **4** (1959) 970.
- G. Somogyi, *Proc. 11th Int. Conf. Solid State Nuclear Track Detectors* (1981) 101.
- Y. Sun, Z. Zhu, Z. Wang, Y. Jin, J. Liu, M. Hou, and Q. Zhang, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **209** (2003) 188.
- H. Tawara, M. Masukawa, A. Nagamatsu, K. Kitajo, H. Kumagai, and N. Yasuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 7324.
- M. P. R. Waligórski, R. N. Hamm, and R. Katz, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **11** (1986) 309.
- T. Yamauchi, K. Oda, and H. Miyake, *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **20** (1992) 615.
- T. Yamauchi, T. Taniguchi, K. Oda, T. Ikeda, Y. Honda, and S. Tagawa, *Radiat. Meas.*, **31** (1999) 121.
- T. Yamauchi, H. Ichijo, and K. Oda, *Radiat. Meas.*, **34** (2001) 85.
- T. Yamauchi, D. Mineyama, H. Nakai, K. Oda, and N. Yasuda, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sec.B*, **208** (2003) 149.
- T. Yamauchi, N. Yasuda, T. Asuka, K. Izumi, T. Masutani, K. Oda, and R. Barillon, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. Sec.B*, **236** (2005a) 318.
- T. Yamauchi, R. Barillon, E. Balanzat, T. Asuka, K. Izumi, T. Masutani, and K. Oda, *Radiat. Meas.*, **40** (2005b) 224.
- T. Yamauchi, Y. Mori, K. Oda, S. Kodaira, N. Yasuda, and R. Barillon, *KEK Proceedings/ RADIATION DETECTORS AND THEIR USES 2010-10*(2010) 1
- T. Yamauchi, Y. Mori, A. Morimoto, M. Kanasaki, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, and R. Barillon, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51** (2012) 056301.

- T. Yamauchi, K. Matsukawa, Y. Mori, M. Kanasaki, A. Hattori, Y. Matai, T. Kusumoto, A. Tao, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, H. Kitamura, N. Yasuda, and R. Barillon, *Appl. Phys. Express*, **6** (2013) 046401.
- N. Yasuda, M. Yamamoto, K. Amemiya, H. Takahashi, A. Kyan, and K. Ogura, *Radiat. Meas.*, **31** (1999) 203.
- N. Yasuda, K. Namiki, Y. Honma, Y. Umeshima, Y. Marumo, H. Ishii and E.R. Benton, *Radiat. Meas.*, **40** (2005b) 311.
- N. Yasuda, T. Konishi, K. Matsumoto, T. Yamauchi, T. Asuka, Y. Furusawa, Y. Satou, K. Oda, H. Tawara, and K. Hieda, *Radiat. Meas.*, **40**(2005a) 384.
- D.A. Young, *Nature*, **182** (1958) 375.
- J. F. Ziegler, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **219-220** (2004) 1027.
- A.B. Zylstra, J.A. Frenje, F.H. Séguin, M. Gatu Johnson, D.T. Casey, M.J. Rosenberg, C. Waugh, N. Sinenian, M.J.-E. Manuel, C.K. Li, R.D. Petrasso, Y. Kim, and H.W. Herrmann, *Nucl. Instrum. Methods Phys.Res., Sect. A*, **681** (2012) 84.
- 道家忠義, *応用物理*, **38** (1969) 1065.
- 小平聡, 山内知也, *放射線化学*, **94** (2012) 27.
- 日本アイソトープ協会編 (2011) 『アイソトープ手帳 11 版』 丸善株式会社.
- 放射線照射振興協会 大線量測定研究委員会編 (1990) 『工業照射用の電子線量計測』 地人書館.
- 阪上正信 (1973) 『化学の領域選書 6 「粒子トラックとその応用」』 南江堂.
- 田中誠之・寺前紀夫著 (1993) 『赤外分光法』 共立出版.

研究業績

本研究を構成する学術論文

有審査論文

- [1] Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, R. Barillon “Vacuum effects on the radiation chemical yields in PADC films exposed to gamma rays and heavy ions”, *Radiation Measurements*, **50**(2013) 97.
- [2] Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, A. Hattori, Y. Matai, K. Matsukawa, K. Oda, S. Kodaira, H. Kitamura, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, R. Barillon, “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** (2012) 086401.
- [3] 森豊, 前田佑介, 金崎真聡, 山内知也, 小田啓二, 蔵岡孝治, 安田仲宏, 小西輝昭, 小平聡, 誉田義英, 藤乗幸子, “イオン照射した PADC 固体飛跡検出器の表面特性評価”, *放射線*, **37** No.3(2011)149.
- [4] Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, Y. Maeda, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, R. Barillon, “Radiation chemical yields for loss of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to proton and heavy ion beams”, *Radiation Measurements*, **46**(2011)1147.
- [5] Y. Mori, T. Ikeda, T. Yamauchi, A. Sakamoto, H. Chikada, Y. Honda, K. Oda, “Radiation chemical yield for loss of carbonate ester bonds in PADC films exposed to gamma ray”, *Radiation Measurements*, **44** (2009) 211.

無審査論文

- [1] 森豊, 楠本多聞, 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, 誉田義英, 山内知也, “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”, *神戸大学大学院海事科学研究科紀要*, **10**(2013)21.
- [2] 森豊, 坂本淳志, 山内知也, 小田啓二, 安田仲宏, “PADC 飛跡検出器に及ぼす陽子及び重イオン照射効果”, *神戸大学大学院海事科学研究科紀要*, **6**(2009)65.

国際会議における発表

- [1] Yutaka Mori, Tomoya Yamauchi, Masato Kanasaki, Atsuto Hattori, Yuri Matai, Kenya Matsukawa, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Hisashi Kitamura, Teruaki Konishi, Nakahiro Yasuda, Sachiko Tojo, Yoshihide Honda, Remi Barillom, “Greater radiation chemical yields for losses of the ether and carbonate ester bonds in PADC at the lower stopping powers”, The 8th International Symposium on Swift Heavy Ions in Matter, (Kyoto, Japan), Oct. 2012.
- [2] Yutaka Mori, Tomoya Yamauchi, Masato Kanasaki, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Teruaki Konishi, Nakahiro Yasuda, Sachiko Tojo, Yoshihide Honda, Remi Barillon, “Vacuum effects on the radiation chemical yields in PADC films exposed to gamma rays and heavy ions”, 25th International Conference on Nuclear Tracks in Solids, (Puebla, Mexico), Sep. 2011.

国内学会・研究会における発表

- [1] 森豊, 金崎真聡, 服部篤人, 小田啓二, 小平聡, 北村尚, 小西輝昭, 安田仲宏, 藤乗幸子, 菅田義英, 山内知也, 「高エネルギー重イオン照射に対する PADC 飛跡検出器の放射線化学収率」, 第 27 回固体飛跡検出器研究会, 神戸大学, 2013 年 3 月
- [2] 森豊, 金崎真聡, 服部篤人, 小田啓二, 小平聡, 北村尚, 小西輝昭, 安田仲宏, 藤乗幸子, 菅田義英, 山内知也, 「PADC の高エネルギー重イオン照射に対する放射線化学収率」, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 松山大学, 2012 年 9 月
- [3] 森豊, 金崎真聡, 山内知也, 小田啓二, 小平聡, 小西輝昭, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器中重イオントラックに沿った損傷分析」, 第 26 回固体飛跡検出器研究会, 神戸大学, 2012 年 3 月
- [4] 森豊, 金崎真聡, 前田佑介, 山内知也, 小田啓二, 小平聡, 小西輝昭, 安田仲宏, 「PADC 検出器中 135 MeV/n 炭素イオントラックに沿った化学構造変化」, 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 神奈川工科大学, 2011 年 3 月
- [5] 森豊, 金崎真聡, 前田佑介, 山内知也, 小田啓二, 小平聡, 小西輝昭, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器におよぼす高エネルギー炭素イオン照射効果」, 固体飛跡検出器研究会 (神戸大学 2011) , 神戸大学, 2011 年 3 月
- [6] 森豊, 金崎真聡, 前田佑介, 山内知也, 小田啓二, 小西輝昭, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器に及ぼす陽子及び重イオン照射効果 (3)」, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 長崎大学, 2010 年 9 月

研究業績

- [7] 森豊, 坂本淳志, 山内知也, 小田啓二, 小西輝昭, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器に及ぼす陽子及び重イオン照射効果 (2)」, 第 57 回応用物理学会関係連合講演会, 東海大学, 2010 年 3 月

- [8] 森豊, 坂本淳志, 金崎真聡, 前田裕介, 山内知也, 小田啓二, 小西輝昭, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器に及ぼす陽子及び重イオン照射効果 (II)」, 第 25 回固体飛跡検出器研究会, 早稲田大学, 2010 年 3 月

- [9] 森豊, 坂本淳志, 山内知也, 小田啓二, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器に及ぼす陽子及び重イオン照射効果」, 第 56 回応用物理学会関係連合講演会, 筑波大学, 2009 年 3 月

- [10] 森豊, 坂本淳志, 金崎真聡, 前田佑介, 山内知也, 小田啓二, 安田仲宏, 「PADC 飛跡検出器に及ぼす陽子及び重イオン照射効果」, 第 24 回固体飛跡検出器研究会, 早稲田大学, 2009 年 3 月

- [11] 森豊, 山内知也, 小田啓二, 安田仲宏, 「PADC 中重イオントラック構造」, 第 55 回応用物理学関係連合講演会, 日本大学, 2008 年 3 月

- [12] 森豊, 山内知也, 小田啓二, 安田仲宏, 「PADC 中重イオントラック構造」, 第 23 回固体飛跡検出器研究会, 早稲田大学, 2008 年 3 月

- [13] 森豊, 山内知也, 小田啓二, 安田仲宏, 「CR-39 中重イオントラック内で生じている放射線化学反応」, 第 22 回固体飛跡検出器研究会, 早稲田大学, 2007 年 3 月