



# 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。



(別紙様式3)

(氏名： 森 豊 NO. 1 )

## 論文内容の要旨

氏 名 森 豊

専 攻 海事科学専攻

論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

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)

指導教員 山内 知也

(注) 2, 000字～4, 000字でまとめること。

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本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ている。PADCは、原理的に数年に及ぶ長期間の積分計測が可能であり、一方では、大半の検出器が窒息するような高強度のパルス、電子及びガンマ線などの混成場においてもイオンのみを高感度で検出することが出来ることから宇宙放射線計測、中性子計測、細胞照射実験、レーザー駆動イオン加速実験等で利用されている。しかし、優れた電荷分解能を示すことが知られている一方で、イオントラック内部における分子レベルでの損傷がどのようにになっているのかについての系統的な研究は行われておらず、イオントラック形成機構に関しては不明な箇所が多く残されている。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。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が明らかになり、PADCよりもさらに高い感度や分解能を有する検出器を開発するために基礎的な知見を得ることが可能となる。

第1章では固体飛跡検出器の歴史やその利用方法などについて述べる。また、現在使用されている固体飛跡検出器で未だに解明されていない問題を含め本研究の目的を述べる。

第2章では、固体飛跡検出器の検出原理や阻止能や一次イオン化率、限定エネルギー損失、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簡単に述べる。固体飛跡検出器の感度は、荷電粒子が通過していない部分の溶出速度であるバルクエッチング速度と、イオン照射により生成されたトラックに沿った溶出速度である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。そこで固体飛跡検出器の感度を表す場合は、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、大変意味のあることだと考えられるが、これらの物理的パラメータでは、検出器の分子構造やイオン照射により形成されるイオントラックの構造についての評価はできない。本章では、化学的損傷パラメータによりトラックの構造を理解する意義についても述べる。

第3章では、本研究で使用したPADCとその分子構造と分析手法及び実験施設について説明する。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が、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薄いPADC試料を作成する必要があった。そこで化学エッチング処理によって数 $\mu\text{m}$ 厚のPADC薄膜を作成することに成功した。これにより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を求め、化学構造変化を評価する手法を確立した。また、照射実験を行った放射線医学総合研究所の医療用加速器HIMACについて説明する。照射したイオン種はプロトンとHe、C、Ne、Ar、Fe、Kr、Xeイオンである。本研究は入射エネルギーとしてブラッグピーク近傍だけでなく、シ

(氏名： 森 豊 NO. 2 )

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も照射し、阻止能域で言えば10 keV/μmから12,000 keV/μmの範囲をカバーしている。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のか、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。またガンマ線 (Co-60) と電子線 (28MeV) 照射実験を大阪大学・産業科学研究所において実施し、最大の吸収線量は、それぞれ、1000 kGyと2800 kGyである。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。

第4章では、イオン照射により形成されるイオントラックの構造について述べる。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となる化学的損傷パラメータを定義し評価した。まず、単位エネルギー当りの損失量によって定義される放射線化学収率 (G 値)、次に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、そしてトラック単位長さ当りの損失量で表す損傷密度である。

例えば、4.8 MeV/n の C イオンの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、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  $2.5 \times 10^4$  scissions/μm であり、対応する G 値は 4.0 scissions/100 eV であった。このような分析により、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を明らかにした。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比較すると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、PADC において分析したすべてのイオン種で確認された。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、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、ガンマ線照射の結果が電子線の結果より G 値が高くなったので、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。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。

また、PADC に対して行われている他の手法に基づく分析結果と比較した。電気伝導法、電子スピン共鳴分析、中性子小角散乱分析、原子間力顕微鏡による高分解能計測、及び紫外・可視スペクトルを用いた手法でトラックコアを評価することが試みられてきているが、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していた。本研究が最も広い実験条件を単一の手法でカバーしており、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。

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結合

(氏名： 森 豊 NO. 3 )

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結合に連なっている。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を広い実験条件下で確認した。

第5章では、PADC に及ぼす真空効果について評価した。本研究では真空中に保持した PADC 薄膜にプロトンと He、C イオンを 6 MeV/n 以下のエネルギーで照射し、赤外線分光分析を行った結果、化学的損傷パラメータが大気中照射の結果と比べ変わらないことを初めて確認した。一方で真空中照射後の PADC 薄膜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。すなわち真空効果とはイオン照射によるヒドロキシル基の生成が抑制されることにより発現するということを明らかにした。真空中照射では、PADC 中のエーテル基やカーボネートエステル基が損傷を受け、二酸化炭素やエチレン状の低分子として系外に失われた後に、残されたラジカルどうしが変成を伴う再結合をすると考えられる。一方で真空中に保持した PADC にガンマ線を照射すると、エーテル基やカーボネートエステル基の損傷が大気中照射に比べ半分程度に下がった。これは変成を伴わない再結合によって元の構造に戻ったこと、あるいは、変成を伴う再結合により新しく結合が生まれたことを意味する。

第6章に全体の結論を述べる。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。また、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要素の一つとなる。PADC は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高分子ネットワークの骨格となっており、イオン照射で細分化かされ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非常に重要な役割を担っているからである。

氏名	森 豊		
論文 題目	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)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	山内 知也
	副 査	教 授	小田 啓二
	副 査	教 授	岡村 秀雄
	副 査	准教授	蔵岡 孝治
要 旨			
<p>最高感度を有するエッチング型飛跡検出器として知られている、ポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) 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解明することで、更に感度の高い検出器に必要な分子配列を明らかにすることを目的とした研究である。重イオンとしては He から Xe までの 7 種のイオンを対象としており、プロトンも含めると、阻止能としては 10 keV/μm から 12,000 keV/μm の広い範囲をカバーする、他に類を見ない系統的な分析的研究と言える。参照実験として実施されている電子線 (28 MeV) やガンマ線 (Co-60) 照射実験は、シンクロトロン加速された高エネルギー重イオン (116 MeV/n C や 400 MeV/n Fe、80 MeV/n Xe 等) のイオントラックの構造解析に有効であることが示されており、実験条件が多様であるにも関わらず、考察が発散すること無く、全体としてまとまりのある研究になっている。また、飛跡検出器に限らず、高分子材料に対するこのような高いエネルギーの重イオン照射効果の研究としても、類を見ない新規性が認められることは強調されてよい。分析手法は伝統的とも言える赤外線分光分析であるが、PADC を独自の工夫によって数 μm の薄膜にする手法を確立しており、照射前後のスペクトルの変化について定性的な議論をするにとどまることなく、ランペルト・ベール則にしたがって定量的な分析を行っているが、この分析方法の能力を最大限に引き出しており、実験の組み立てとして高く評価できる。具体的には、研究の主題になかった化学的指標として、よく知られている放射線化学収量 (G 値) とともに、トラック単位長さ当りに失われている官能基の数であるところの損傷密度や、その官能基が失われている径方向の広がりである実効的トラックコア半径について、理論的な整理を行い、実験的にそれを求めることで、イオントラック特有の性質を理解しやすいものとしている。赤外線分光法によって得られた結果は、電子スピン共鳴分析や中性子小角散乱分析、電解セル法といった他の手法が導き出している結果と詳しく比較検討されており、妥当性が確認されているが、化学構造変化を含めた結果を出しているという点で本研究の優位性が認められる。PADC の特徴を明らかにするために、ビスフェノール A ポリカーボネート (PC) やポリエチレンテレフタレート (PET) との比較を行っており、例えば、これらの高分子材料に共通して存在するカルボニル基損失の G 値の阻止能依存性を明確なものとしている。すなわち、PC についてはその G 値に阻止能依存性がほとんど見られないのに対して、PET では阻止能とともに G 値は大きくなるのであるが、PADC においては阻止能が低いほど G 値が大きくなるものがそれぞれのイオン種毎に確認されている。これは PADC の特徴を放射線化学の指標で明らかにしたと言える成果であり、独創的な結果である。PADC は真空中に置かれると感度が低下することが以前から知られていたが、本研究はそれをイオントラックの構造から解明した。PADC は放射線感受性の高い部分 (エーテル基やカーボネートエステル基) と感受性の低いポリエチレン状の 3 次元ネットワークからなるが、その感受性の高い部分は大気中照射でも真空中照射でも同じレベルで失われていることを明らかにしている。その一方で、真空中照射では新しい端点であるヒドロキシル基の生成が抑制されていることを見出しており、変成を伴う再結合とヒドロキシル基の生成が競合過程として存在していることを明らかにしている。それにより感受性の高い部分だけでなく、全体の骨格として機能しているポリエチレン状のネットワークの役割に言及しているところは、本研究の以前には全く存在していなかった視点である。高い感度の飛跡検出器開発に必要な分子配列上の情報を体系的に導き出していると言える。</p> <p>以上より、本研究には十分な新規性と独創性が認められるので、博士 (工学) の学位に相応しい研究であるとした。</p>			

氏名	森 豊
学位論文を構成する論文は以下の 4 件である。	
Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, A. Hattori, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, S. Tojo, Y. Honda, and R. Barillon: "Vacuum effects on the radiation chemical yields in PADC films exposed to gamma rays and heavy ions", <i>Radiation Measurements</i> , 50, 97-102, 2013.	
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: 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, <i>Applied Physics Express</i> , 5, 086401, 2012.	
Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, Y. Maeda, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, and R. Barillon: Radiation chemical yields for loss of ether and carbonate ester bonds in PADC films exposed to proton and heavy ion beams, <i>Radiation Measurements</i> , 46, 1147-1153, 2011.	
Y. Mori, T. Ikeda, T. Yamauchi, A. Sakamoto, H. Chikada, Y. Honda, and K. Oda: Radiation chemical yield for loss of carbonate ester bonds in PADC films exposed to gamma ray, <i>Radiation Measurements</i> , 44, 211-213, 2009.	
以上	