[16023]

次世代衛星の高信頼化に資するプロトン照射衛星材料の

帯電物性に関する研究

Study of charging analysis of satellite materials irradiated by proton for next generation satellite system with high reliability

三宅弘晃#,A), 森琢磨 ^{A)}, 田中康寛 ^{A)}, Hiroaki Miyake ^{A)}, Takuma Mori ^{A)}, Yasuhiro Tanaka ^{A)} ^{A)} Tokyo City University

Abstract

In this paper, proton irradiated fluorinated polymer films are investigated by physicochemical analysis, such as Photo Luminescence (PL), FT-IR and Differential Scanning Calorimetry (DSC). It has been observed that proton irradiated fluorinated films have a positive charge accumulation in the bulk under DC stress. The origin of this charge storage seems to be due to molecular chain scission. Therefore, this paper focused on physicochemical analysis results obtained on ETFE and FEP irradiated films. From the data, the scission, oxidization and crosslinking phenomena have been confirmed.

Keyword: spacecraft, radiation environment, fluorinated film, space charge, physicochemical analysis

1. はじめに

現在、世界の衛星システムは大型多機能衛星と小 型・小機能化の二極化の流れにある。大型衛星(GPS や通信衛星)に注目すると、通信衛星では1機で複数 回線の確保を目指して、電力・バス電圧が上昇して おり、今後 5~10 年程度で 25~30kW、バス電圧も 100V と高電力・高電圧化が進む傾向にある。衛星運 用数も欧州、中国、インドによる GPS 衛星等の打ち 上げの飛躍的増加で、運用軌道の高密度化が顕著と なっている。さらに地上に目を向けると、政府のエ ネルギー基本計画では、2011年の震災から原発の代 替電源として宇宙太陽光発電(SSPS)の研究を革新的 技術開発に位置づけている。以上より、衛星の信頼 性確保が重要となることは明確であるが、衛星の障 害原因はその過半数が荷電粒子に起因した帯電・放 電現象によると Aerospace 社の Dr. Koons らは報告 している。SSPS では MW クラス・高電圧バスを想 定しており、太陽光発電衛星等の新しいシステムの 運用と衛星の高電力・高電圧化により、宇宙環境に よる帯放電事故を抑制する事はさらに厳しい状況と なる。そこで本研究ではより高機能な次世代の衛星



Fig. 1 Principle of the measurement #hmiyake@tcu.ac.jp

設計に適応すべく、電子物性の観点に立った衛星材 料の帯電・放電現象の解明を、パルス静電応力法 (PEA 法)による空間電荷分布計測、二次電子・光電 子放出計測、量子化学計算、及び物性計測手法であ る FTIR や PL(Photo Luminescence)などの計測結果を 用いて総合的に実施する事を目的とする。

本報告では、OSR(Optical Solar Reflector)やワイヤ ーハーネスに用いられるフッ素系絶縁材料の空間電 荷分布測定とPLやFTIRなどの解析結果を基にプロ トン照射材料の物性を検証したので報告をする。

2. 測定方法

2.1 空間電荷測定原理

Fig. 1 に PEA 法の原理図を示す.電極で挟んだ試料にパルス電界を印加することにより,空間電荷の存在する各位置(厚み方向)で静電応力が瞬間的に発生し,試料に蓄積している電荷が微小変位する.これにより,圧力波が発生する。圧力波は下部電極を伝搬してセンサー(圧電素子)に到達し,電気信号に変換される。圧電素子から出力された電圧信号を信号処理することによって空間電荷分布を得る。なお,圧力波は試料内の電荷が蓄積するそれぞれの位置から発生するため,圧電素子に到達するまでに時間差が生じる。これが出力信号の時間差として検出されるので,試料内の空間電荷の位置情報を得ることができる。さらに,発生する圧力波の振幅は電荷密度に比例するため,電荷密度に比例した電気信号を得ることができる^[1]。

2.2 測定試料およびプロトン照射条件

測測定試料として、公称試料厚さ 100 μm の ETFE 及び FEP を用いた。



Fig. 2 Space charge distribution in pristine fluorinated films before irradiation and proton irradiated fluorinated films under 100 kV/mm voltage application and subsequent short circuit
(A) show space charge distribution of ETFE, (B) show space charge distribution of FEP
(a) pristine sample before irradiation, (b) 1.5 MeV irradiation, (c), 2.0MeV irradiation

加速エネルギー1.5 もしくは 2.0 MeV、照射電流 密度 30 nA/cm2 のプロトンを 30 分間照射した。プロ トン照射は真空度 10⁻⁵ Pa オーダーの真空環境下で実 施した。

(a) 空間電荷測定

大気圧下において直流電界 100 kV/mm に相当す る電圧を未照射/照射試料に印加し、空間電荷測定を 行った。課電する際、照射面を高電圧電極側に設置 した。空間電荷測定は、高電圧印加中 60 分(未照射 試料)、120 分(照射試料)間、その後引き続き短絡を 10 分(未照射試料)、20 分(照射試料)の間、測定間隔 を 5 秒間で行った。また、プロトン照射には日本原 子力研究開発機構の高崎量子応力研究所の 3MV タ ンデム加速器を用いた。

(b) PL、FTIR、DSC 測定

物性測定として、Photo Luminescence (PL)、Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FTIR)及び Differential scanning calorimetry (DSC)を用いた。PL については 仏国 LAPLACE が開発した PL 測定装置を用いた。測 定波長は 200 ~ 300 nm である^[2]。FTIR 測定について は VERTEX 70 (Bruker Optics 社製)を用いて ATR 法に 実施した。DSC は DSC-2010-CE (TA Instruments)を用 いて、昇温・減温速度 10 ℃/min にて室温から 300℃ の範囲で実施した。

尚、測定は全て大気圧下で実施した。

3. 測定結果及び考察

3.1 空間電荷測定結果

プロトン照射 ETFE 及び FEP の空間電荷分布を

図 2、3 に示す。全ての結果は PEA 法によって取得 された。測定はプロトン照射後からおよそ1日後に 大気圧・室温下(約 25℃)で行われた。空間電荷測定 は平均電界 100kV/mm 印加環境下で 120 分、その後 短絡状態で 20 分実施された。図中では、赤線が印加 直後5秒後の結果を、青線が印加 120 分後の結果を、 オレンジと緑の破線がそれぞれ短絡直後及び短絡 20 分後を示している。照射面が図中右側に来るように 試料を設置している。また図中の黒の縦線は SRIM によるプロトンの計算飛程を示している^[3]。

尚、比較の為、未照射試料の測定結果も同図中(a) に示しているが、この場合は印加・短絡時間をそれ ぞれ 60 分、10 分と設定した。

同図(a)より、未照射試料においては、100kV/mm という高電界を印加しても、ETFE、FEP 両試料にお いて、印加中に試料内への電荷注入は生じていない ことが分る。

加速エネルギー1.5 MeV 照射試料では、同図(b)よ り、ETFE・FEP ともに試料内に正電荷電荷蓄積が確 認できる。しかしながら、電荷蓄積の状況は ETFE と FEP において少し異なっている。ETFE において はプロトンの飛程近傍に正電荷が蓄積するのみなら ず、負電荷が陰極側から飛程近傍まで注入されてい る。また FEP においては、正電荷の蓄積位置が照射 面から約 70µm と飛程より深い位置に観察された。

加速エネルギー2.0 MeV 照射試料においても試料 内には正電荷の蓄積が確認された。蓄積位置がより 深い位置になるものと、1.5 MeV と同様の傾向が観 察された。

[16023]

[16023]

3.2 PL 測定結果

図3にプロトン未照射・照射 FEP 及び ETFE の PL 測定結果を示す。照射試料として加速エネルギー1.5 MeV で照射したものを用いた。本測定では励起光と して 200~300 nm の範囲の波長を用いているが、一 番変化が大きかった 285 nm の測定結果のみを示し ている。

同図より、未照射 FEP・ETFE では 300 及び 550 ~ 600 nm で観察されたが、照射 FEP・ETFE 試料では 中心波長がそれぞれ 400 と 450 nm の幅の広いピー クが観測された。さらに照射 ETFE では、未照射時 に観測された 300 nm の波長は完全に消失している 事が確認され、550 ~ 600 nm の波長は先に述べた 450 nm を中心とする幅の広いピークに埋没している。

この照射試料にて観測された幅広いピークは、プ ロトン照射による分子鎖の切断により新たな局在準 位が幅広いエネルギー帯に形成されたことにより、 生じたものと考えられる。

3.3 FTIR 測定結果

図4に未照射と加速エネルギー1.5 MeV 照射 ETFE の FTIR 測定結果を示す。同図の結果は、全ての測定 を通して、変化量が最も少なかった波数である 1040 cm⁻¹の値で規格化している。また各波数における分 子振動モードを表 1 に示す^[4,5]。照射後の試料におい て、2831 – 2997 cm⁻¹、1605 – 1807 cm⁻¹間に新しいピ ークの形成が確認された。一方、669 と 509 cm⁻¹の ピークは減少し、CF2、C-C 及び C-O の分子に起因 する 972 - 1425 cm⁻¹の波数においては、広がりを伴 った増加をしている。以上の結果から、照射により 分子鎖の切断が生じ、切断された不安定状態の C が 照射されたプロトンと結合したものと推測される。 さらに切断によって生じた不安定 C は、C の二重結 合や C-O や C-C も生成するものと推察される。

CF2 の振動モードについては、増加と減少の 2 つの現象が確認された。通常 PTFE は C と F 原子によって形成されており、放射線照射後の材料は切断タイプの現象が支配的である。一方 PE は C と H 原子によって構成されており、こちらは放射線照射によって架橋タイプの現象が支配的とされている。[6,7] ETFE は PE(CH₂)と PTFE(CF₂)によって構成されているが料であるため、プロトン照射により分子鎖切断と架橋の双方の現象が現れたものと推察される。それ故に、分子鎖切断によって 669 と 509 cm⁻¹が減少したものと考えられる。さらには、プロトン照射によって CH₂ と CF₂の振動モードが変化した為、分子鎖切断によって 972 - 1425 cm-1 間のピークの広域化及び増加が観察されたものと考えられる。

3.4 DSC 測定結果

図5に未照射と加速エネルギー1.5 MeV 照射 ETFE のDSC 測定結果を示す。同図(a)は室温から 300℃ま での熱流を、同図(b)に 220~270℃までに観測された ピークの拡大図を示す。同図(b)より、融解と結晶化 のピークはプロトン照射 ETFE においては減少し、 より高温側にシフトしている事が分る。同図(b)の



Fig. 3 Photo Luminescence measurements results on 285 nm as an excitation light: (a) FEP and (b) ETFE.



irradiated ETFE.

Table 1	Vibration	mode of	molecula	ar on each	wavenumber

Wavenumber [cm ⁻¹]	Molecular	Mode
2852	CH_2	symmetric stretching vibration
2921	CH ₂	asymmetric stretching vibration
1740-1690	C=O	stretching vibration
1654	C=C	stretching vibration
1452	СН	deformation vibration
1146	CF ₂	symmetric stretching vibration
1199	CF ₂	symmetric stretching vibration
732	CF ₂	symmetric stretching vibration
700-1200	C-C / C-0	stretching & scissoring vibration
650-1400	CF ₂	stretching & scissoring vibration

ピーク値の積分から融解、結晶化エンタルピーを

[16023]

算出し表2に示す。

Table 2 Melting and crystallization enthalpy of pristine and irradiated ETFE.

	Melting enthalpy [J/g]	Crystallization enthalpy [J/g]
Pristine	35.13	26.14
Irradiated	23.28	18.98

同表より、結晶化エンタルピーに注目すると、プ ロトン照射試料においては未照射試料の 72.6 % になっており、照射試料の分子形態がより少ない エネルギーで結晶化可能であること事を示してい る。一方、結晶化及び融解ピーク温度は照射試料 の方がそれぞれ 1.66、1.33℃高くなっており、照 射によって架橋化が促進された為と考えられる。

4. まとめ

プロトン照射した2種のフッ素高分子材料の空間 電荷測定及び、PLやFTIRなどの化学分析を実施し た。その結果、2種の材料の間に空間電荷蓄積にお いて照射材料では正電荷の蓄積が共通して確認で き、蓄積位置に関しては2種の間で相違がみられた。 化学分析の結果から総合して、プロトン照射により 分子鎖切断が生じている事が推測され、特にETFE では分子鎖切断だけでなく、架橋反応も生じるとい う複雑な反応をしている事が理解できた。今後、FEP についてもFTIRやDSC測定を実施する事により、 ETFEとの照射後の材料の分子構造の差について理 解を進めることで、空間電荷蓄積の差も理解できる ものと考える。

参考文献

- T. Takada, H. Miyake, and Y. Tanaka, "Pulse Acoustic Technology for Measurement of Charge Distribution in Dielectric Materials for Spacecraft", IEEE Transactions on Plasma Science, Vol. 34, No. 5, pp.2176-2184, 2006
- [2] G. Teyssedre, J. Menegotto and C. Laurent, "Temperature dependence of the photoluminescence in poly (ethylene terephthalate) films", Polymer, Vol. 42, No. 19, pp. 8207-8216, 2001.
- [3] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, "The Stopping and Range of Ions in Matter", Pergamon Press, ISBN 978-1-4615-8105-5, New York, 1985.
- [4] M. Nasef, H. Saidi, K. Zaman and M. Dahlan, "Electron beam irradiation effects on ethylene-tetrafluoroethylene copolymer films", Radiation Physics and Chemistry, Vol. 68, No. 5, pp. 875-883, 2003.
- [5] G. Calleja, A. Houdayer, S. Etienne-calas, D. Bourgogne, V. Flaud, G. Silly, S. Shibahara, A. Takahara, A. Jourdan, A. Hamwi, and B. Ameduri, "Conversion of poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) copolymers into polytetrafluoroethylene by direct fluorination: A convenient approach to access new properties at the ETFE surface", J. Polym. Sci. Pol. Chem., Vol. 49, No. 7, pp. 1517-1527, 2011



Fig. 5 DSC measurements results on ETFE

- [6] A. Charlesby, "Atomic Radiations and Polymers", Pergamon Press, Oxford, ISBN: 978-1-4831-9776-0, 1960.
- [7] JAEA database "JOPSS", jopss.jaea.go.jp