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), 千葉潮 A), 田中康寛 A), Hiroaki Miyake A), Ushio Chiba^{A)}, Yasuhiro Tanaka A) ^{A)} Tokyo City University

Abstract

In this paper, proton irradiated fluorinated polymer films are investigated by physicochemical analysis, such as XPS, NMR. 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

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。

加速エネルギー1.5 もしくは 2.0 MeV、照射電流

[17014]

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。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。

(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 る電圧を照射 1 日後及び 1 年後の試料に印加し、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。尚、照射1年後の史料 においては、25kV/mm毎のステップ電界を印加する 事で、低電界印加時の挙動も含めて取得した。

(b) XPS、NMR 測定

物性測定として XPS、及び NMR を用いた。照射 試料には 2.0 MeV 照射試料を用いた。XPS には



(a) Space charge distribution with in the sample irradiated after 1 day (b) Space charge distribution in the sample irradiated after 365 days. The voltage application is each 25 kV/mm for 30 min steps with subsequent short circuit for 10

Fig. 2 Space charge distribution in ETFE irradiated by a proton (2 MeV, 30nA/cm², 30 min) under 100 kV/mm voltage application and subsequent short circuit (a)1 day after irradiation

(b) 365 days after irradiation with step voltage sequence





(a) Space charge distribution with in the sample irradiated after 1 day (b) Space charge distribution in the sample irradiated after 365 days. The voltage application is each 25 kV/mm for 30 min steps with subsequent short circuit for 10

Fig. 3 Space charge distribution in FEP irradiated by a proton (2 MeV, 30nA/cm², 30 min) under 100 kV/mm voltage application and subsequent short circuit

(a)1 day after irradiation

(b) 365 days after irradiation with step voltage sequence

SSX-100 (SURFACE SCIENCE INSTRUMENTS 社製) を用い、X線源として Al Kα type anode (1487 eV)を 用い、検出エネルギー範囲は 0 – 1100 eV で 0.58 eV の半値幅である。NMR は仏、ポールサバティエ大学 所有の物を用いた。

3. 測定結果及び考察

3.1 空間電荷測定結果

図2及び3にそれぞれ、直流課電下におけるプロトン照射後のETFE、FEPの空間電荷分布を示す。 同図中の試料内の縦破線はプロトンの計算飛程を示している。

同図(a)より、ETFE 及び FEP それぞれに、試料内 のプロトン飛程近傍に多量の正電荷の蓄積が確認で きる。さらに同図(b)より、照射1年後の試料におい て同様に直流課電時の空間電荷分布を取得したとこ ろ、蓄積位置は多少照射面側によるものの、正電荷 の蓄積が確認された。ETFE においては75kV/mm印 加時より顕著に蓄積が確認されたが、FEP において は25kV/mm印加時より蓄積が確認されるなど、試料 間における差も確認された。

照射試料の外観を図4に示すが、同図(a)より照射 後の試料では照射領域にカラーセンターの形成が確 認でき、同図(b)よりそのカラーセンターは1年たっ ても残存したままとなっている事が確認できる。こ の事からも本条件での照射試料では不可逆的な材料 変化が生じているものと推測され、その変化が空間



(a) Immediate after irradiation (b) 365 days after irradiation Fig. 4 Photo image of irradiated

-CC--CH-CF₂-Non-irradiation 1.5 MeV protor 2 0MeV proton C_{1s} F1. 275 [eV (d) Magnified image at the C_{1s} peak of 2.0 MeV irrad -CC--CH--CF₂gy [eV] the sur (c) Magnified image : C_{1s} peak of 1.5 MeV -CC CF₂ -CH-1100 1000 900 800 500 400 Binding energy [eV] (a) XPS spectra of FEP b) Magnified image at the s C_{1s} peak of non - irrodice

Fig. 5 XPS spectra of FEP irradiated by protons with the energy of 1.5 and 2.0 $\rm MeV$

ながっているものと考えられる。

3.2 XPS 測定結果

前節の結果より、試料の分子構造の変化が生じている事が伺えたので、XPSを用いた分子構造解析を行った。FEPの測定結果を図5に、ETFEの測定結果を6に示す。尚、FEPについては、マシンタイムの都合上1.5及び2.0 MeV照射試料を、ETFEについては2.0 MeV照射試料を用いた。

同図より、両試料ともに O1s(約 530eV)と C1s(280eV 前後)の信号で変化が観測された。Ols については参 加由来の物であり、照射後に大気保管をしたことに よるものであると考えられ、プロトン照射による直 接的な変化ではないと考えられるため、今回は C_{1s} の信号に着目して解析を行った。同図(b)~(d)に C_{1s} の拡大図をそれぞれ示す。尚 ETFE のみ、1.5MeV 照 射試料が無いため、(c)までとなっている。同図より、 CF2 由来の信号は照射加速エネルギーの増加と共に 減少し、CC あるいは CH 由来の信号に関しては照射 加速エネルギーの増加と共に増加していく様子が確 認された。このけっかより、ETFE、FEPともにFが 分子構造から乖離、CC の架橋あるいは照射プロトン トンによる C の未結合手との再結合が行われている ものと推測される。この結果は昨年度報告をした FTIR や DSC による結果と同様の傾向が得られたも のと言える。

3.3 NMR 測定結果

図7、8にNMR 測定結果を示す。多くのスペクト ルの変化が観察されたが、今回は大きな変化が得ら れたスペクトルで、EFFE については¹H、¹³Cを FEP に関しては¹⁹F に着目した。図7に ETFE における 1H スペクトルを示している。同図より、未照射試 料では急峻なピークが確認できるが、照射試料では その形が崩れており、+5及び0 ppmの当たりにピ ークが新たなピークの形成と思われる波形の変異が 確認された。照射プロトンにより、分子構造の変歪 が発生したものと考えられる。

次に、図8にETFEのける¹³Cスペクトル及び FEPにおける¹⁹Fスペクトルを示す。

同図(a)より、照射試料と未照射試料ではCH2



Fig. 6 XPS spectra of ETFE irradiated by protons with the energy of 1.5 and 2.0 MeV

電荷蓄積特性、ひいては電気物性の変化の残存につ

[17014]



Fig. 7 Signal of 1H of ETFE irradiated by protons with the energy of 2.0 $\rm MeV$



(b) Signal of 19F of FEP

Fig. 8 XPS spectra of ETFE and FEP irradiated by protons with the energy of 2.0 MeV

のピーク強度は同じであったが、照射試料ではピークのすそ野に広がりが観察された。また同図より、照射試料における CF2のピーク強度は、未照射試料よりも約 2.5 倍大きかった。一方、同図(b)

から、FEPにおいては多くのCF₃ピークの生成が 確認された。照射によりCF₂の分子鎖が切断され、 更にその末端に同時に分離生成されたフッ素イオ ンと結合し、CF₃として生成したと考えられる。 しかしながら、以上の解釈について真に理解する ためには、NMR 測定に適した照射試料作製など、 今後さらなる検証が必要となる。

4. まとめ

3 章までの測定結果による考察と、先行研究の結 果より、プロトン照射された ETFE に関しては、照 射により分子鎖の切断および架橋を含む分子形態に 歪みが生じたと考えられる。 一方 FEP に関しては、 分子鎖の切断が支配的な現象であると考えられる。

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
- [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