

[15011]

放射線照射による高分子材料の電氣的及び機械的劣化現象の解明

Analysis for degradation phenomena of electric and mechanical properties on polymeric materials irradiated radio-active rays

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

We evaluate the dielectric characteristic of polymeric materials for spacecraft irradiated by a high energy proton using results of space charge distribution and conduction current measurement under DC. From the results, we observed that space charge polarization was produced in the irradiated bulk and the conductivity is 104 times larger than pristine sample. It is considered that those phenomena were produced due to the scission of molecular chain.

Keyword: spacecraft, radiation environment, polyimide, space charge, conductivity, RIC

1. はじめに

高分子材料は、放射線環境で多用されている。例えば、原子力発電所の低圧計装用ケーブルの絶縁体や、宇宙機の熱制御材等にポイリミド、フッ素系高分子、シリコーンゴム、ポリエチレンが使用されている^[1]。放射線照射材料における材料の機械特性は、1970年代からこれまでに多くの研究者によって行われてきた。

他方、放射線照射による高分子材料の帯電等電気物性に関する研究は、電気伝導度などの評価が中心に実施されてきた。また、パルス静電応力法(PEA法)などの放射線を照射した材料内の空間電荷分布評価も1980年代後半から実施され、電子線ではあるが照射中の空間電荷分布計測も2000年代から報告されている^[2]。

しかしながら、電気特性と機械特性の双方を比較・検討し結びつけることはされていない。荷電粒子が照射された際に材料内に電荷分布としてその照射粒子が計測される場合、荷電粒子の一部は材料構造体のマイクロな欠陥部(格子欠陥や分子鎖切断等)にトラップされると考えられる。放射線を照射された高分子では、それらのマイクロな欠陥の集合としてマクロ的な値である歪-応力線図で得られる変化につながると考えられる。よって、放射線照射材料の帯電分布や電気特性を評価することは、放射線による材料の機械特性劣化の前駆現象を評価していると考えられる。

よって本研究では、放射線照射材料の電気特性の評価による機械特性劣化の前駆現象の解析を行うことを最終目的とし、その前段階として放射線照射材料の帯電物性評価を、空間電荷・伝導電流の同時測定により材料内部における導電率分布の算出・評価を行うものとする。放射線種については、今回は人工衛星に使用されるポイリミド材料をターゲットとするため、未だ帯電物性評価の観点から計測及び解析が不十分であるプロトンを用いることとした。次項以降にプロトン照射した材料の電気物性評価結果について解説を行って行く。

2. 測定方法

2.1 空間電荷測定原理、及び空間電荷分布・外部回路電流の同時測定

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^[2]。

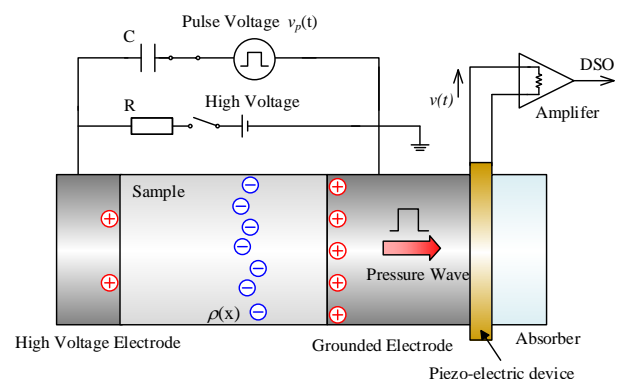


Fig. 1 Principle of the measurement

[15011]

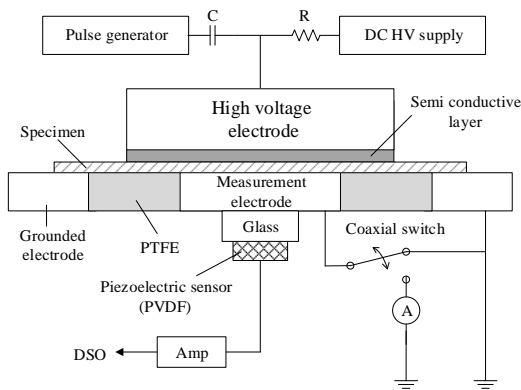


Fig. 2 PEA & external circuit current simultaneous measurement system

図 2 に空間電荷分布・外部回路電流の同時測定システムの概略図を示す^[3]。試料の下部側に設置された計測用電極 (Al 製、φ25 mm) は PTFE により絶縁されており、試料表面からの漏れ電流の影響を抑制し、バルク内を伝導した電流のみを外部回路電流として計測可能である。計測用電極底部には石英ガラスが設置してあり、圧力波はガラスを伝搬して圧電素子に到達する。電流測定を行う場合と空間電荷分布を測定する場合を同軸スイッチによって切り替えることで両測定を同一試料で行うことが出来る。なお、測定時、高電圧電極側には半導電層を用いている。本測定装置を用いることにより、空間電荷分布 $\rho(x,t)$ と外部回路電流密度 $J_e(x,t)$ を同時に実施できるため、 $\rho(x,t)$ 及び $\rho(x,t)$ から算出する電界分布 $E(x,t)$ より変位電流密度 $J_d(x,t)$ を算出できる。 $J_e(x,t)$ は伝導電流密度 $J_c(x,t)$ と変位電流密度 $J_d(x,t)$ の和であり、(1)式のように表される。

$$J_e(t) = J_c(x,t) + J_d(x,t) \dots\dots\dots(1)$$

さらに変位電流密度 $J_d(x,t)$ は(2)式のように電界 $E(x,t)$ の時間変位で表すことができる。

$$J_d(x,t) = \epsilon \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \dots\dots\dots(2)$$

導電率分布 $\kappa(x,t)$ は伝導電流密度 $J_c(x,t)$ と電界分布 $E(x,t)$ を用いて(3)式で表される。

$$J_c(x,t) = \kappa(x,t)E(x,t) \dots\dots\dots(3)$$

よって、導電率分布 $\kappa(x,t)$ は空間電荷分布 $\rho(x,t)$ と外部回路電流 $J_e(t)$ の同時測定結果より算出することが出来る。

2.2 測定試料および実験方法

測定試料として、公称試料厚さ 125 μm の 2 種のポリイミドフィルムを用い、それぞれ PI 1, PI 2 とする。

加速エネルギー 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。その後、大気圧下において約 1 日および 3 日経過後に直流電

界 100 kV/mm に相当する電圧を印加した際の空間電荷・外部回路電流の同時測定を行った。課電する際、照射面を高電圧電極側に接した。測定時間は 120 分間、測定間隔を 5 秒間(空間電荷分布:0.5 秒、外部回路電流:4.5 秒)である。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。

3. 測定結果および考察

3.1 PI 1 の測定結果

図 3 に PI 1 に印加電界 100 kV/mm に相当する電圧を印加した際の測定結果を示す。左からそれぞれ(A)未照射試料、(B)プロトン照射後約 1 日経過した試料、(C)約 3 日経過した試料の(a)外部回路電流密度、(b)電荷密度、(c)電界分布、(d)導電率分布の経時変化を示す。図中に示されている矢印はプロトンの最大飛程を示しており、SRIM により算出された値を用いている^[4]。なお、同図(a)では未照射試料測定時の外部回路電流密度を破線、プロトン照射試料の測定結果を実線で示している。同図(b),(c),(d)の電荷量、電界値、導電率はそれぞれ -100~100 C/m³、0~200 kV/mm、0~10 $\times 10^{-12}$ S/m の範囲をカラーバーに相当する色で示し、最大値は白色、最小値は黒色である。また、縦軸は試料の厚さ方向の位置、横軸は測定経過時間を示している。

図 3-(A)の PI 1 の未照射試料の測定結果より、(a)外部回路電流密度は電圧印加直後に最大値に上昇後、その後印加時間の経過にともない約 1.7 $\times 10^2$ nA/m² まで減衰することが観測された。また(b)空間電荷分布結果より、陽極および陰極近傍にそれぞれ正・負のホモ電荷の蓄積が観測された。これは電圧印加による電極からの注入電荷であると考えられる。(d)導電率分布より、PI 1 の未照射試料では試料内部の導電率に大きな変化は観測されなかった。

図 3-(B)より、PI 1 のプロトン照射試料(照射 1 日後)の測定結果より、同図(a)より、未照射試料の測定結果と同様に電圧印加直後に最大値に上昇し、その後印加時間の経過にともない電流密度は 1.4 $\times 10^3$ nA/m² まで減衰し、未照射試料と比較して約 10 倍の値となった。同図(b)より、プロトンの最大飛程近傍および陰極近傍で正電荷の蓄積、陽極近傍に負電荷の蓄積が観測された。また同図(c)より、この空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も強調されており、約 130 kV/mm までの達している。同図(d)より、外部回路電流としては 10 倍程度上昇しているが導電率の顕著な差として観測されなかった。PI 1 では顕著な導電率分布の上昇は観測されない。

図 3-(C)より、照射 3 日後の PI 1 では同図(a)より、外部回路電流密度の増加が観測されず未照射試料と同等の値を示している。同図(b)より、プロトン照射飛程近傍から陰極にかけて正電荷、陽極近傍に負電荷の蓄積が観測されているが、照射 1 日後の測定結果と比較すると、空間電荷蓄積量が減少しているこ

[15011]

とが分かる。同図(c)の電界分布も同様に、空間電荷蓄積によって電界の強調が観測されており、最大で約 125 kV/mm まで達している。

3.2 PI2 の測定結果

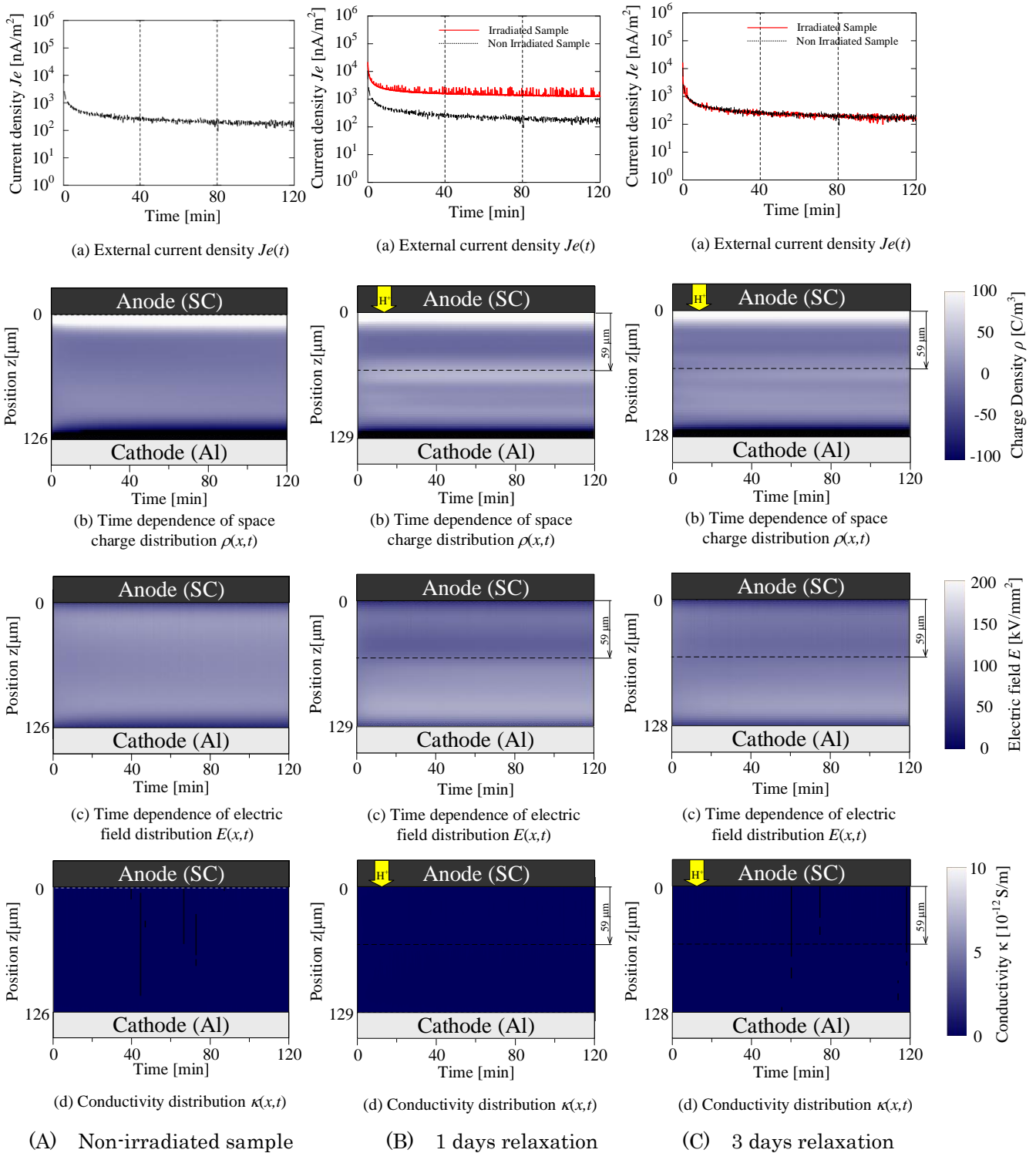


Fig. 3. Measurement results of non-irradiated and irradiated PI 1 under

[15011]

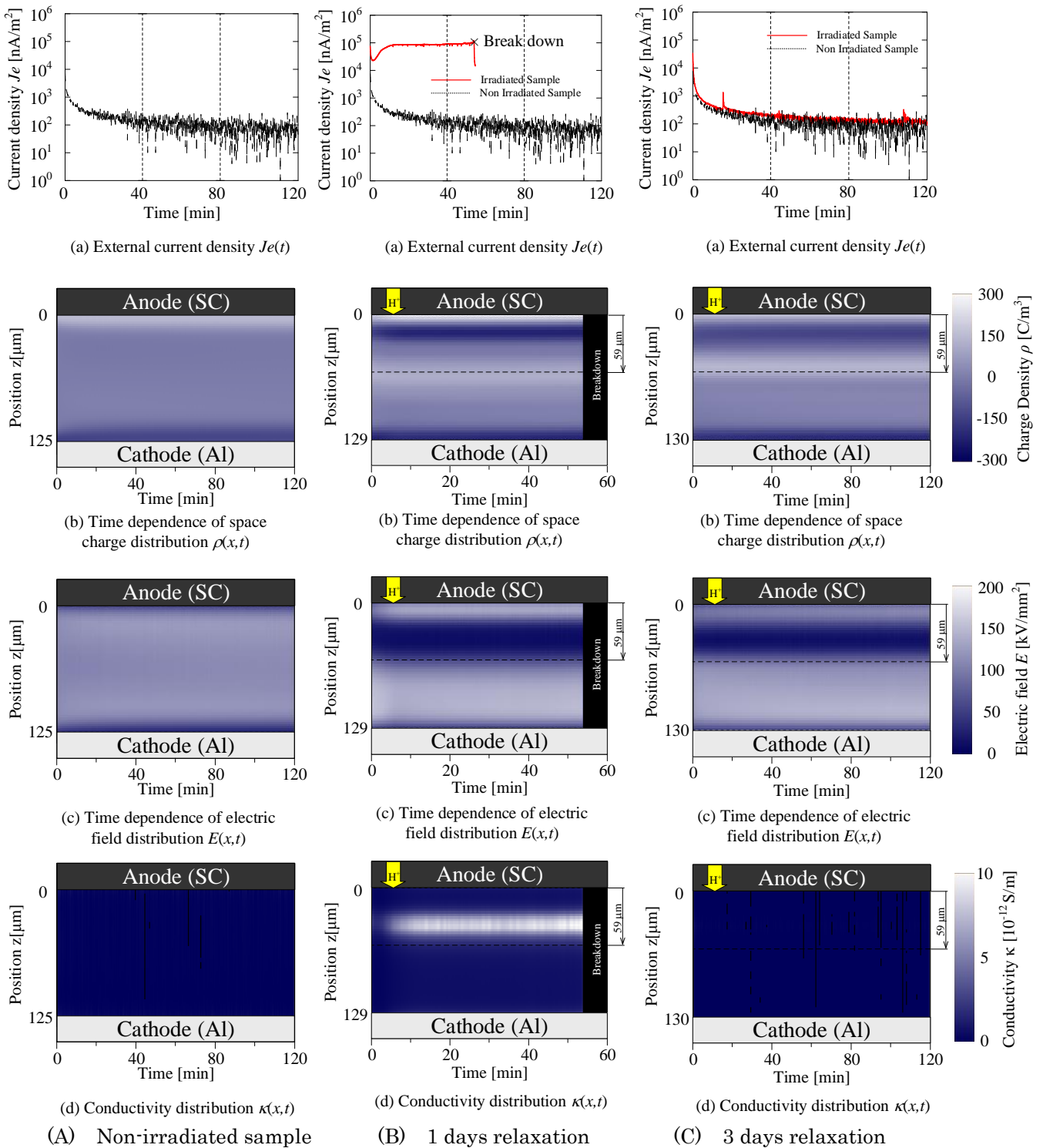


Fig. 4 Measurement results of non-irradiated and irradiated PI 2 under DC

図 4 に PI 2 に印加電界 100 kV/mm に相当する電圧を印加した際の測定結果を示す。左から(A)未照射試料、(B)プロトン照射後約 1 日経過した試料、(C)約 3 日経過した試料の(a)外部回路電流密度、(b)電荷密度、(c)電界分布、(d)導電率分布の経時変化を示す。図 4-(A)の PI 2 の未照射試

料の測定結果より、同図(a)より、PI 1 と同様に電圧印加直後に最大値に上昇後、その後印加時間の経過にともない約 1.4×10^1 nA/m² まで減衰することが観測された。同図(b)より、電圧印加による顕著な空間電荷蓄積は観測されなかった。また同様に同図(c)より、バルク内の電界分布も顕著な

[15011]

変化は観測されなかった。同図(d)より、PI 2 の未照射試料でも試料内部の導電率に大きな変化は観測されなかった。

図 4-(B)より、PI 2 のプロトン照射試料の測定結果より、同図(a)の外部回路電流密度は電圧印加後、電流密度が $2.3 \times 10^4 \text{ nA/m}^2$ まで減衰後、印加時間の経過にともなって電流密度が $1.0 \times 10^5 \text{ nA/m}^2$ まで上昇し、絶縁破壊に至った。この時、PI 2 の外部回路電流密度は未照射試料に比べて 10^3 倍程度増加していることから試料内の導電率も増加していることが分かる。同図(b)より、電圧印加直後からプロトンの最大飛程近傍に正電荷、陽極近傍に負電荷の蓄積が観測されている。同図(c)より、前述の空間電荷蓄積にともなって、試料内部の電界も強調されており、最大で約 150 kV/mm まで達している事が分かる。また時間経過により、試料内部の空間電荷挙動に大きな変化は観測されないが、電圧印加約 54 分後に絶縁破壊が生じた。同図(d)より、プロトン照射試料では飛程近傍の試料内部で印加時間の経過と共に導電率の上昇が確認でき、約 $4.0 \times 10^{-13} \text{ S/m}$ から $1.1 \times 10^{-12} \text{ S/m}$ へと局所的に増加していることが確認できる。特にプロトンの最大飛程近傍では導電率が顕著に上昇し、他の領域の約 10 倍導電率が上昇していることが観測された。図 4-(C)より、同図(a)では未照射試料と同等の値まで減衰しており、電圧印加 2 時間後では $1.1 \times 10^2 \text{ nA/m}^2$ となった。しかし、同図(b)より(B)照射 1 日後での測定結果と同様にプロトンの最大飛程近傍に正電荷、陽極近傍に負電荷の蓄積を観測した。またこの電荷蓄積にともなって同図(c)に示すように電界分布約 150 kV/mm と強調されていることが観測された。

3.3 考察

前章より、PI2 では 10^3 倍上昇し絶縁破壊まで生じたのと比較し、PI 1 ではその上昇は 10 倍程度であり、照射 3 日後では未照射試料と同程度までに戻ることが確認できた。これらの要因として、プロトン照射により放射線誘起伝導 (Radiation Induced Conductivity: RIC)が生じたため、プロトン通過領域の導電率が上昇し、その RIC の発生状況が両試料で異なるものとかんがえられる^[5,6]。

今回の測定結果では、図 3,4 の(b)より、電圧印加によって照射試料内部に正・負電荷の蓄積が観測されており、高エネルギーのプロトンの照射により分子鎖切断等で生成された正・負の電子正孔対が、高電圧印加によって分極されたためだと考えられる。そこで電圧印加後の試料内正・負電荷蓄積量の算出を行い、図 5 にその結果を示す。図中の実線は PI 1、破線は PI 2 の結果を示しており、丸のプロットは正電荷、三角のプロットは負電荷蓄積量を示している。試料内部の蓄積電荷は電子正孔対による空間電荷分極のみを計測し手いるのであれば、計測された正・負電荷蓄積量は同量になると考えられるが、同図より、PI2 では正・負電荷蓄積量がほぼ同等の値を示しているのに対し、PI1 では正電荷蓄積量が負電荷蓄積量と比較し約 3 倍多いことが分かる。PI1 では PI 2 より、試料内部で発生したキャリアだけでなく、正

孔に対する注入障壁が低下したことによる外部からの注入電荷あるいは、分極された負電荷が陽極に掃

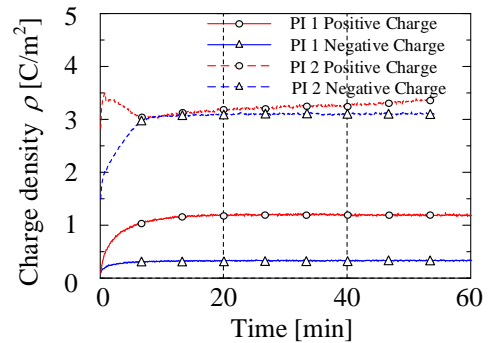


Fig. 5 Charge accumulation amount in the bulk of irradiated PI

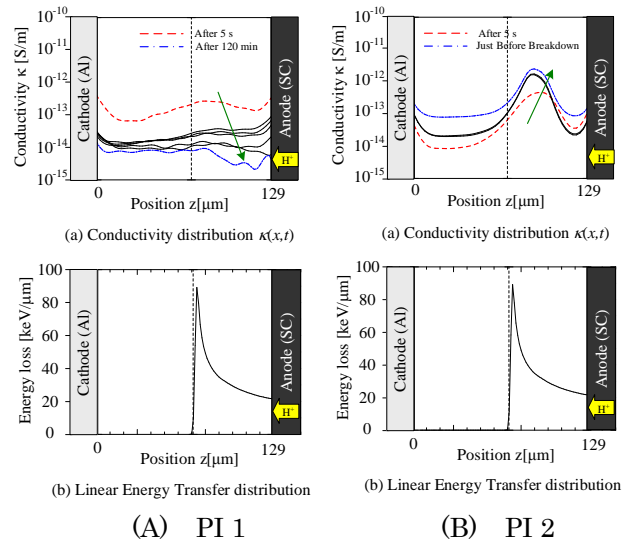


Fig. 6 Comparison between Linear Energy Transfer distribution and conductivity distribution in the PI

引され易いため、このような結果の差が得られたと考えられる。さらに、電子正孔対そのものは形成されるが再結合が素早く行われたためと考えられるため、プロトン照射試料の分子構造解析を行うことや分子軌道法によるエネルギー準位の算出を行うことにより、材料分析や数値計算の観点からも解析をしていく必要があると考えられる。

次にプロトン照射試料の導電率上昇に関して、プロトンと材料の相互作用によって生じる線エネルギー付与 (Linear Energy Transfer : LET) について検討を行った。図 6 にそれぞれ照射 1 日後の PI の (a)導電率分布波形と (b)電離による LET を示す。同図(a)の縦軸は導電率[S/m]、同図(b)はエネルギー損失 E [keV/μm] を示し、横軸は試料厚 z [μm] である。なお、LET は TRIM を用いて解析を行った^[4]。

同図(a)より、PI1 ではプロトンの最大飛程近傍で最大値となっているが、試料の厚さ方向に顕著な変化はなく、印加時間の経過にともなって全体的に減少

[15011]

していることが分かる。しかし、PI2 では照射面からプロトンの最大飛程の直前に導電率の最大値を取り、時間経過にともなって試料全体の導電率上昇が得られた。この試料全体の導電率上昇は電圧印加中に電流密度が増加したためである。同図(b)より、加速エネルギー2.0 MeV でプロトンを照射した際、陽子の最大飛程は 59 μm であり、試料内部にとどまっていることが分かる。また電離によるエネルギー損失はプロトン照射領域で発生していることが分かり、プロトンの最大飛程直前で最大値となっていることが分かる。このことから、照射プロトンが多くエネルギーを損失している位置でキャリアを発生し易く、部分的な導電率上昇の起因になっていると考えられる。

Charging of Spacecraft Polymers by Energetic Protons”,
IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 36, no. 5, pp. 2482-2490, Oct
2008

4. まとめ

プロトン照射した2種のPIに対し、空間電荷・外部回路電流の同時測定を行い、材料内部における導電率分布の算出・評価を行った。空間電荷分布測定においては、未照射試料では電圧印加後に顕著な変化が観測されなかったのに対し、プロトン照射試料は試料内部に正・負電荷の蓄積が観測された。外部回路電流密度測定においては、未照射に比べて照射試料の方が電流密度の増加を観測し、照射試料の導電率上昇を確認した。この結果より、プロトン照射により試料内部の分子鎖切断等によるキャリアの発生が生じていると考えられる。またPI2の導電率がプロトンの最大飛程直前で顕著に上昇し、他の領域の約10倍が上昇していることが観測された。このことから、照射PI内部には導電率分布があり、材料によりRICの影響の残留に差異がある事が確認された。また、導電率の上昇値に関して今後再現性の取得を含め、検討する必要があると考えられる。

参考文献

- [1] H. C. Koons, J. E. Mazur, R. S. Selesnick, J. B. Blake, J. F. Fennell, J. L. Roeder and P. C. Anderson : “The Impact of the Space Environment on Space Systems”, Proceedings of the 6th Spacecraft Charging Technology Conference, Air Force Research Laboratory, pp.7-11, 1998.
- [2] 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
- [3] T. Mori, H. Miyake and Y. Tanaka: “Simultaneous Measurement of Space Charge Distribution and External Current in Low Density Polyethylene”, IEEJ Trans. FM, Vol. 133, No. 3, pp. 105-110 (2013)
- [4] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: “The Stopping and Range of Ions in Matter”, Pergamon Press, New York, 1985
- [5] Yang, GM : “Radiation-induced conductivity in electron-beam irradiated insulating polymer films”, Electrical Insulation, IEEE Transactions, Vol. 27, Issue 4, pp.843-848, 1992.
- [6] Nelson Wesley Green and J. R. Dennison: “Deep Dielectric