

平成 31 年 4 月 25 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05002

研究課題名(和文) 高分子系エッチング型飛跡検出器の感度特性とトラック損傷構造の解明

研究課題名(英文) Response of polymeric etched track detectors and modified structure around the ion tracks

研究代表者

山内 知也 (Yamauchi, Tomoya)

神戸大学・海事科学研究科・教授

研究者番号：40211619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高分子系エッチング型飛跡検出器中に形成されるイオントラック構造についての分析を行った。対象にはポリアリルジグリコールカーボネートPADCとポリカーボネートPC、ポリエチレンテレフタレートPET、ポイリミドPIが含まれている。定量的な分析を行っておりイオントラック長さの単位距離当たりの損傷数(損傷密度)や元の密度において内部の官能基が失われている半径(実効的トラックコア半径)、放射線化学収率(G値)を各官能基について求めた。1 eV/nmから12,000 eV/nmの広い阻止能域のデータを得た。低エネルギー電子の複数ヒットの重要性を明らかにし、イオントラック内径方向電子フルエンスを提唱した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

新しい検出器開発のために高分子系飛跡検出器中のイオントラック構造を研究し、種々の高分子材料中のイオントラックに関する他に類を見ないデータベースを確立した。イオントラックの化学構造データは、検出器としてのエッチングテスト結果と対をなしている。分析化学的な方法を利用した重イオンと低LET放射線実験による定量的データに基づいて、局所線量とは別に、2次電子のヒット数で議論することが可能であり、より現実的なトラック形成機構が議論できることを示した。PADCについて言えば、繰り返し構造に2個以上の電子がヒットすると損傷が生まれる。モンテカルロ法にてイオントラック内径方向電子フルエンスの最初の計算を行った。

研究成果の概要(英文)：Modified structure around latent tracks in polymeric etched track detectors has been examined, including Poly(allyl diglycol carbonate) PADC, Bisphenol A polycarbonate PC, Poly(ethylene terephthalate) PET and Polyimide PI. A series of quantitative analyses on the changes in the density of each functional group composing the polymers has provided the chemical damage parameters of the damage density. These include the number of losses of considered functional groups per unit distance of the track length, effective track core radius, in which the chemical groups are lost, and the radiation chemical yields, G values, for each group. These are evaluated as a function of the stopping power, ranging from 1 to 12,000eV/nm. The role of multi-hits with low energy electron to form any permanent damage is emphasized by proposing the new physical concept of Radial Electron Fluence around Ion Tracks.

研究分野：放射線計測学

キーワード：固体飛跡検出器 エッチング型飛跡検出器 ポリアリルジグリコールカーボネート ポリカーボネート
ポリエチレンテレフタレート ポリイミド 放射線化学収率 イオントラック内径方向電子フルエンス

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

先行する科研費研究「化学的パラメータに基づく固体飛跡検出器応答特性の評価 (22560051)」において、PADC や PC、PET 中のイオントラック構造を赤外線分光法によって分析し、着目している官能基がその内部で失われている径方向の空間的広がりである実効的トラックコア半径や、官能基のトラック長さの単位距離当りの損失数である損傷密度、そして、放射線化学収率を求めた。これら化学的損傷パラメータの特徴を活用しながら、トラック構造を個々に評価し、さらに相互に比較するという研究の方法論を、実験設備の準備やその手順とともに、確立した。

PET や PC については、エッチングによってエッチピットが生まれるイオントラックの条件として、トラックの径方向について隣り合った C-O 結合が 2 つ以上切断される必要があるというひとつの見通しが得られた。その後の研究では、感度が最も高い PADC については繰り返し構造の損傷が径方向に 2 つ以上ある場合にエッチピットが生成することを見出した。

また、PADC についてはイオントラック構造に層構造があり、5 MeV/u の C イオントラックでは、エーテルが損傷を受けているコア半径は 2 nm 程度であり、カーボネートエステルが損傷を受けているコア半径は約 1 nm であった。分子鎖の中で最も放射線感受性が高いのはエーテルであり、カーボネートエステルがそれに次いでいることは確認していたが、どうしてそうなるのかは不明なままであった。

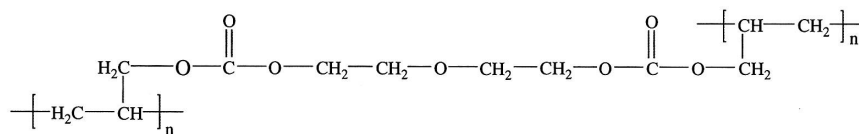


図 1 PADC の繰り返し構造

2. 研究の目的

高分子系エッチング型飛跡検出器の検出感度と分子配列との関係を明らかにし、任意の応答特性 (検出閾値と感度) を有する検出器を開発することが本研究の最終的な目標である。トラックエッチング速度が、それ以外の領域でのバルクエッチング速度より大きくなり、エッチピットが生れる閾値を決定している化学的な意味での実体の究明は、そのような検出器開発のためにはどうしても必要な課題である。

エッチング型飛跡検出器が登場した 1960 年代から、阻止能の大小だけでは検出器感度を表現することが出来ないことは広く知られていた。そして、初期電離や限定エネルギー損失といった物理的パラメータが開発・利用されてきた。いずれも二次電子の低エネルギー成分しか応答特性に関係する損傷形成に寄与しないとするモデルである。しかし、そのカットオフエネルギーは実験的に決定されるので、理論と称しても実体はフィッティングであった。

本研究では応答特性を決定するイオントラック内の損傷構造を、赤外線分光分析を通じて明らかにすることを直接の目的とした。特に、検出閾値近傍における感度変化に共通する損傷構造を求め、潜在飛跡の化学構造から応答特性を理解するための化学的基準を明らかにすることを研究目的とした。

イオントラックの物理モデルとしては、初期電離や限定エネルギー損失よりも、局所線量分布に重きを置いた議論を行うが、同モデルで採用されている実効核電荷をより新しい実験式に置き換えることを検討した。また、局所線量を計算するだけでは見えてこない、複数個の電子によるヒットの効果を考えることができる新しい物理指標の開発も研究目的とした。

3. 研究の方法

イオン照射実験はそれぞれの高分子材薄膜あるいはそれらのスタックに対して行った。量子科学技術研究開発機構 QST・放射線医学総合研究所の重粒子線がん治療装置 HIMAC や大型サイクロトロン NIRS-930 をプロトンと He から Xe イオンまでの重イオン照射に利用した。理化学研究所仁科加速器科学研究センターの BigRIPS においては 345 MeV U イオンを PI 薄膜に照射した。28 MeV 電子線照射とガンマ線照射は、大阪大学産業科学研究所量子ビーム科学研究センターで行った。紫外線照射には神戸大学のエキシマランプ (波長 222 nm) を用いた。

赤外線分光分析には FT/IR-6100S (JASCO) を用いた。試料室と赤外線検出器全体を真空にして、大気中の二酸化炭素や水分の影響を除外して行った。

エッチング特性の評価のために KOH 溶液下でのエッチングを行い、生成したエッチピットの観察には走査型電子顕微鏡と光学顕微鏡を用いた。PI 薄膜のエッチングには次亜塩素酸ナトリウムを用いた。

イオントラック内の 2 次電子の挙動を計算するために、モンテカルロ計算コードである Geant4-DNA toolkit を用いた。

4. 研究成果

検出閾値について：エッチング型飛跡検出器はイオントラックに沿って生じている損傷を、アルカリ溶液を用いた化学処理で拡大して可視化するものである。イオンの入射方向に沿って

考えると、イオンは徐々に減速するので生まれる損傷密度は徐々に高くなる。したがって、イオントラック上のある特定の場所からエッチピットが生まれるが、従来、閾値の決定に際しては、幾つかのエネルギーのイオンを照射した後に、例えば $15\ \mu\text{m}$ といった個々の研究者が基準とする溶出厚のエッチングを行った後に、光学顕微鏡下で見えるか見えないかといった判断が行われていた。本研究では、イオンが垂直入射した表面からエッチングを進めた場合にエッチピットが生まれる場所を検出閾値と定義した。溶出厚に対してエッチピット半径をプロットした場合に、成長挙動を表す最適直線の横軸との切片からこれを決定した。 $1\ \mu\text{m}$ 以下のエッチピットに対しては走査型電子顕微鏡 SEM を用いた計測を行い、直線近似の妥当性も検証した。より具体的には、元の表面から一定の距離を経てエッチピットが生まれるようにイオンのエネルギーを調整した。このようにして得られた検出閾値における感度を図2と図3に示す。ここにいう感度とは、未照射領域のエッチング速度であるバルクエッチング速度 V_b に対するイオントラックに沿ったエッチング速度 V_t の比である、エッチ率比 ($V=V_t/V_b$) から 1 を引いた値を言う。ここに示されているように PET と PI とでは検出閾値が大きく異なるが、注目されるのは原子核の電荷が大きいほど、検出閾値における感度が低くなっていることである。これは核電荷が大きいほどトラックコア半径が大きくなり、中心付近の局所線量が低くなることに対応している。未知のイオントラックが PET や PI 中に見つかったとして、その検出閾値における感度が分かる場合にはイオン種が同定できる可能性が指摘できる。銀河宇宙線の超重核成分や高強度レーザー駆動イオン加速実験における重イオンの弁別計測に応用できる。

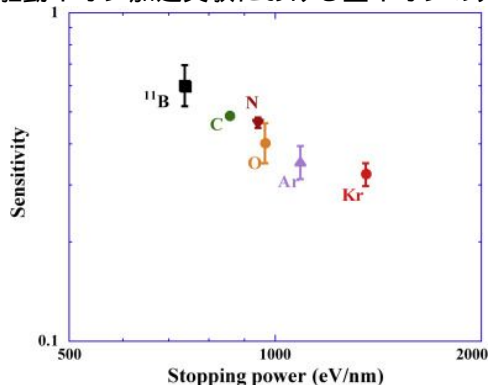


図2 PETの閾値での感度 (Yamauchi et al., RM, 2018)

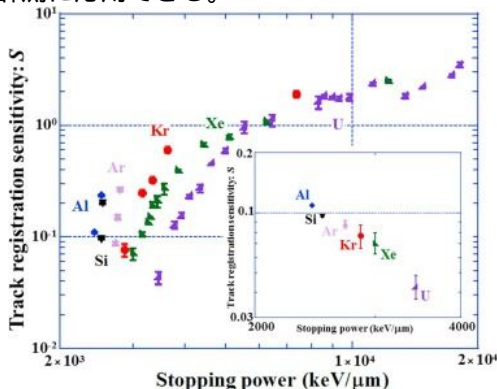


図3 PI (Kapton)の閾値での感度 (Kusumoto et al., NIMB in press)

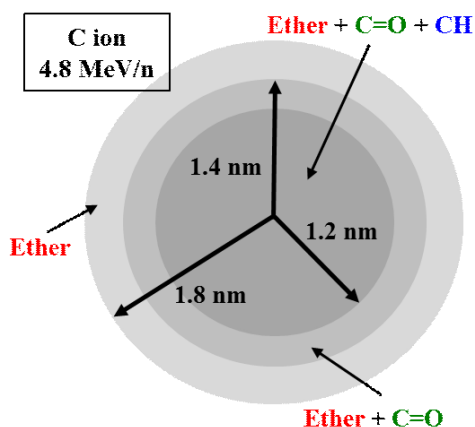


図4 PADC 中イオントラック層構造 (楠本 放射線化学 2017)

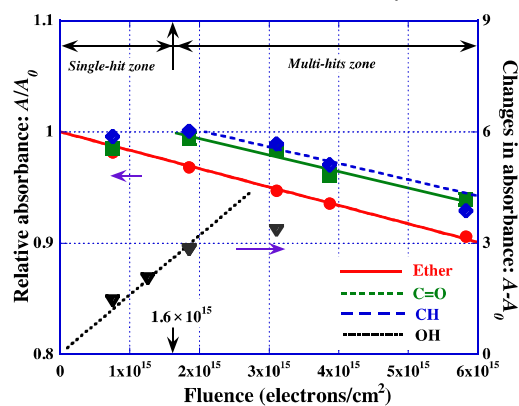


図5 多段階損傷挙動 (Kusumoto et al., JPSC, 2016)

トラック層構造と多段階損傷モデル：PADC 中においては、プロトンから Xe イオンまで、いずれのイオントラックも図4に示すような層構造を持つことが明らかになっていた。層構造の外縁から見ると、エーテルのみが損傷を受けた最外層があり、その内側ではカーボネートエステルも損傷を受けており、中心部ではメチレン基やメチン基も損傷を受けているのであるが、これらの放射線感受性の違いを指摘するだけの議論に止まっていた。図5は28 MeV 電子線を照射した場合の損傷挙動を電子フルエンスに対して示したものである。縦軸の相対吸光度は着目する官能基の相対密度に相当する。またヒドロキシル基については右側に密度変化に比例する相対吸光度変化を示している。エーテルは照射初期から線形的に減少しているが、カーボネートエステルを構成するカルボニルは 1.6×10^{15} electrons/cm² 以上のフルエンスで低下し始める（吸収線量にするとこれは 50 kGy に相当する）。電子トラックの重なりモデルにしたがって考えると、2本以上の電子トラックの重なりが有意になる領域でカルボニルが減少している。一つの繰り返し構造に着目して考えると、最初の電子によってエーテルが切れた状態になっている箇所には次の電子がヒットするとカーボネートエステルが損傷を受け始めることが明確になっ

た。このような多段階損傷挙動は、ガンマ線や超軟 X 線照射においても確認されるようになった。層構造に戻って考えると、最外層は電子が単独で影響を与えた領域であり、エーテルのみが損傷を受けたと理解できる。2 個以上の電子がヒットすると、あるいはエーテル基が切断した繰り返し構造に 2 つ目の電子がやってくると、カーボネートエステルが損傷を受けるようになる。カーボネートエステルが損傷を受けるとこの部分が二酸化炭素として放出され、間に挟まれたメチレン級の分子も系外に失われる。エーテルが損傷を受けた後にカーボネートエステルが損傷を受けやすくなる傾向は、PADC のモノマーに類似した分子を用いた低エネルギー電子による付着乖離反応が促進されることから確認されており、エーテルの切断によって残された分子鎖が熱振動しやすくなることが関係している (Kusumoto et al., JPC 2018)。

イオントラック内径方向電子フルエンス: 以上は繰り返し構造内に生じる損傷の特徴であるが、懸案であったエッチピットが生まれる閾値近傍の高エネルギープロトンのトラックを分析したところ、イオントラックの径方向に少なくとも 2 つの繰り返し構造が損傷を受けている場合に、エッチピットが生まれることが判明していた。電子フルエンスの空間分布がエッチピットを生み出すイオントラック、すなわち、検出閾値以上のイオントラックの生成に強く関係していることが実験的に明らかになった。そこでモンテカルロ法を用いてイオントラックの周囲に発生する二次電子の個数を計算することにした。用いたのは Geant4-DNA (ver. 10.3.2) である。Geant4-DNA は、プロトンから Fe イオンまでのイオン化プロセスを計算でき、電子のカットオフエネルギーも 7.4 eV と、我々がシミュレーションを開始した 2015 年時点では、最も低いエネルギーの電子を追跡できる計算コードであった。二次電子はイオンの軌跡を軸として放射状に広がる。計算では、イオンの軌跡を軸とした円柱を半径 0.1 nm 毎に設置し、その側面を通過する単位面積当たりの電子の個数を求めた。これをイオントラック内径方向電子フルエンス: REFIT (Radial Electron Fluence around Ion Tracks) と定義した。プロトン、He そして C イオンの検出閾値において REFIT の値を計算した結果を図 6 に示す。これら 3 つのイオンについて REFIT の値が互いに一致する半径を見出すことはできなかった。しかしながら、PADC の繰り返し構造の半分の長さである、1 nm での値を用いて PADC の応答特性を記述すると、阻止能を用いたものと比べて、検出感度は互いにより近づいていることが分かった (図 7)。PADC の検出閾値を記述する物理的指標として導入した REFIT は、これまでの低 LET 放射線を含めた実験的研究の到達点である。1960 年代に議論されていた幾つかの物理的指標と比べると、REFIT は、エッチング特性だけでなく、イオントラック構造の分析結果に基づいて提唱されたところに特徴を持つ。

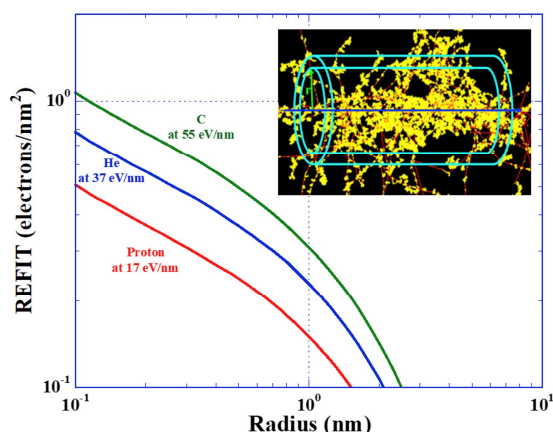


図 6 閾値における REFIT (Kusumoto et al., RM 2018)

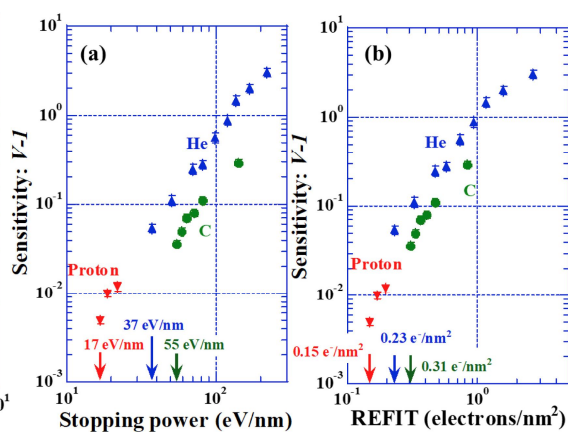


図 7 感度と阻止能及び REFIT (Kusumoto et al., RM 2018)

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

山内知也, 楠本多聞, 高分子系エッチング型飛跡検出器中に形成されるイオントラックの構造, RADIOISOTOPES, Vol. 68, pp.247-258, (2019) DOI:10.3768/radioisotopes.68.247

Michel Fromm, Satoshi Kodaira, Tamon Kusumoto, Rémi Barillon, Tomoya Yamauchi: Role of intermediate species in the formation of an energetic ion latent track in PADC: A review, Polymer Degradation and Stability 161, 213-224 (2019)

DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.028

Tamon Kusumoto, Morikazu Sakai, Atsushi Yoshida, Tadashi Kambara, Yoshiyuki Yanagisawa, Satoshi Kodaira, Keiji Oda, Masato Kanasaki, Koji Kuraoka, Rémi Barillon,

Tomoya Yamauchi: An update of radial dose distribution theory for the detection threshold of Kapton as a nuclear track detector irradiated with 345 MeV/u U and other heavy ions, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, in press
DOI:10.1016/j.nimb.2018.12.033

Tamon Kusumoto, Yutaka Mori, Masato Kanasaki, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Remi Barillon, Tomoya Yamauchi: Drastic decrease of carbonyl group after the loss of ether in PADC exposed to 222 nm UV photons, Radiation Physics and Chemistry, Vol. 157, pp. 60-64, (2019) DOI:10.1016/j.radphyschem.2018.12.018

Tamon Kusumoto, Ziad EL Bitar, Shogo Okada, Pierre Gillet, Nicolas Arbor, Masato Kanasaki, Yutaka Mori, Keiji Oda, Abdel-Mjid Nourreddine, Hisaya Kurashige, Michel Fromm, Pierre Cloutier, Andrew D Bass, Léon Sanche, Satoshi Kodaira, Rémi Barillon, Tomoya Yamauchi: Radial electron fluence around ion tracks as a new physical parameter for the detection threshold of PADC using Geant4-DNA toolkit, Radiation Measurements 118, 50-53 (2018) DOI:10.1016/j.radmeas.2018.08.015

Tomoya Yamauchi, Tamon Kusumoto, Takuya Ueno, Yutaka Mori, Masato Kanasaki, Keiji Oda, Satoshi Kodaira, Remi Barillon: Distinct step-like changes in G values for the losses of typical functional groups in poly(ethylene terephthalate) along boron ion tracks around the detection threshold, Radiation Measurements 116, 51-54 (2018)
DOI:10.1016/j.radmeas.2018.07.002

Tamon Kusumoto, Michel Fromm, Pierre Cloutier, Andrew D. Bass, Leon Sanche, Remi Barillon, Tomoya Yamauchi: Elucidation of the Two-Step Damage Formation Process of Latent Tracks in Poly(allyl Diglycol Carbonate), PADC: Role of Secondary Low-Energy Electrons, The Journal of Physical Chemistry C 122, 36, 21056-21061 (2018)
DOI:10.1021/acs.jpcc.8b05341

楠本多聞, 森豊, 金崎真聡, 小田啓二, 山内知也, 誉田義英, 藤乗幸子, ミッシェルフロム, ジョンエマニュエルグロエ, 小平聡, 北村尚, レミバリオン, PADC 飛跡検出器の放射線高感受性部に見られる段階的な損傷形成, 放射線化学, Vol. 103, pp.41-45, 2017
http://www.radiation-chemistry.org/kaishi/103pdf/103_41.pdf

Tamon KUSUMOTO, Yutaka MORI, Masato KANASAKI, Keiji ODA, Satoshi KODAIRA, Yoshihide HONDA, Sachiko TOJO, Remi BARILLON, Tomoya Yamauchi: Sudden increase of the radiation chemical yield for loss of carbonate ester in PADC detector where the track overlapping of 28 MeV electrons becomes significant, JPS Conference Proceedings, Proceedings of International Symposium on Radiation Detectors and Their Uses (ISR2016), Vol. 11, 010001, pp. 1-6, (2016) DOI:10.7566/JPSCP.11.010001

〔学会発表〕(計52件)

千葉昌寛、楠本多聞、大谷拓也、酒井盛寿、金崎真聡、小田啓二、小平聡、山内知也：赤外分光法とエッチング実験によるポリエチレンテレフタレートの検出閾値近傍の損傷評価、第33回固体飛跡検出器研究会、2019.

山内知也、楠本多聞、東和樹、小平聡、金崎真聡、小田啓二、蔵岡孝治、レミバリオン：ヒドロキシル基生成密度によるPADC飛跡検出器応答特性の記述、第33回固体飛跡検出器研究会、2019.

岡田智暉、東和樹、大谷拓也、酒井盛寿、千葉昌寛、濱野拳、金崎真聡、小田啓二、小平聡、楠本多聞、山内知也：PADC 中に形成されるイオントラックの構造分析とエッチング特性評価、第 33 回固体飛跡検出器研究会、2019.

濱野拳、楠本多聞、東和樹、大谷拓也、酒井盛寿、金崎真聡、小田啓二、小平聡、山内知也：重イオン照射によるポリカーボネート薄膜中放射線損傷の面分布特性、第 33 回固体飛跡検出器研究会、2019.

山内知也、楠本多聞、酒井盛寿、吉田敦、神原正、小平聡、金崎真聡、小田啓二、蔵岡孝治、レミバリオン：ポリイミド樹脂のウランイオンを含む重イオンに対する応答特性、第 33 回固体飛跡検出器研究会、2019.

濱野拳、楠本多聞、東和樹、大谷拓也、酒井盛寿、金崎真聡、小田啓二、小平聡、山内知也：重イオンを照射したポリカーボネート薄膜中放射線損傷の面分布、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019.

大谷拓也、千葉昌寛、濱野拳、金崎真聡、小田啓二、小林一雄、髯田義英、籾乗幸子、山内知也：ESR 法を用いたガンマ線照射による PADC 検出器中損傷評価(2)、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019.

酒井盛寿、千葉昌寛、濱野拳、楠本多聞、小平聡、金崎真聡、小田啓二、山内知也：ポリカプロラクタムとポリヘキサメチレンアジパミド中カルボニル基に見られるイオン照射下の放射線感受性の相違、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、東京工業大学、2019.3.

千葉昌寛、楠本多聞、東和樹、大谷拓也、酒井盛寿、金崎真聡、小田啓二、小平聡、山内知也：検出閾値周辺におけるポリエチレンテレフタレート中イオントラック構造の研究、第 66 回応用物理学会春季学術講演会、2019.

〔図書〕(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

第 31 回と 32 回の「固体飛跡検出器研究会」を量子科学技術研究開発機構と共催で開催し、研究成果を交換した。

http://www.research.kobe-u.ac.jp/gmsc-iris/ssstd_32nd/index.html

研究代表者の業績一覧。

http://kuid.ofc.kobe-u.ac.jp/InfoSearch/html/researcher/researcher_QsToZ-UnuRH0-1BQ3mbe3w_ja.html

6. 研究組織

なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。