

放射線感応性材料の基礎研究

Development research on radiation-responding materials
—On radiation-sensitive and radiation-resistant materials—

- 代表研究者 東京大学工学部附属原子力工学研究施設教授 田 畑 米 穂
Prof., Nuclear Engng. Res. Lab., The Univ. of Tokyo
Yoneho TABATA
- 協同研究者 東京大学原子力研究総合センター助教授 田 川 精 一
Assoc. Prof., Nuclear Res. Center, The Univ. of Tokyo
Seiichi TAGAWA
- 東京大学工学部原子力工学科助教授 勝 村 庸 介
Assoc. Prof., Dept. Nuclear Engng., Faculty of Engng.,
The Univ. of Tokyo
Yousuke KATSUMURA
- 高エネルギー物理学研究所助教授 小 林 仁
Assoc. Prof., National Lab. for High Energy Physics
Hitoshi KOBAYASHI
- 東京大学工学部附属原子力工学研究施設助手 鷲 尾 方 一
Res. Assoc., Nuclear Engng. Res. Lab., The Univ. of Tokyo
Masakazu WASHIO
- 東京大学原子力研究総合センター助手 河 内 宣 之
Res. Assist., Nuclear Res. Center, The Univ. of Tokyo
Noriyuki KOUCHI

Studies on radiation induced reaction in polymer materials have been carried out by using various kinds of radiation sources.

When polymer is irradiated by ionizing radiation, the first step of the action is simply ionization and excitation in the medium. In the medium of polystyrene, very fast formations of anion, dimer cation, excimer singlet state, triplet and radical species of polystyrene have been observed by the pulse radiolysis method. The pulse radiolysis experiments in polymers, such as ethylene-propylene rubber (EPR) and PMMA containing aromatic additive, have shown that the very fast charge migration plays very important roles for protecting those materials from radiation damage.

The radiation durability of epoxy resin depends on to large extent property of the hardener and the structure of epoxy itself. The epoxy hardened by aromatic amine such as diamino diphenylmethane (DDM) is more stable than aliphatic amine hardened one. This is due to the internal protection effect of aromatic hardener in the matrix.

An epoxy compound such as tetraglycidyl diamino diphenylmethane (TGDDM) hardened by DDM has the highest stability against radiation (no change up to 60 MGy). This may be due to formation of a new energy trap site such as an excimer produced in the matrix.

Ion beam pulse radiolysis and testing methods of irradiated materials have been developed. Irradiation effects on polystyrene thin film have been examined by using H^+ , He^+ , N^+ and 20 keV electron. The differential G values of crosslinking of polystyrene have been determined. It has been found that irradiation effects on high radiation resistant polymers such as polyimides

can be detected by using FT-IR method. This is a very sensitive testing method, compared with other means.

研究目的

最近のハイテクブームに代表される技術の急速な進歩は、種々の機能を持つ新しい材料の開発なくしてはできないものである。例えば、リソグラフィ用のパターンマスクとして知られているレジスト材料のように、光や放射線に非常に敏感な材料、またこれとは逆に原子炉や、核融合炉、さらに宇宙材料として放射線に対して非常に耐性の高い材料の開発が必要とされている。例えば原子炉中やその他の放射線照射場で、特に安全系で使用される有機絶縁材料には、高い放射線耐性と難燃性が要求される。このような耐放射線材料の開発には、経験的な試行錯誤などの方法では飛躍的な進歩を期待することができない。その効率的な開発のためには、材料と放射線の相互作用についての基礎的な知見が非常に重要である。本研究では、このような基礎的な研究を積み重ねる事によって、放射線照射下での高分子中でのエネルギー散逸過程、高分子中での放射線耐性発現のメカニズム、イオンなどの高エネルギー粒子照射効果などの基礎的な知見を得ることを目的とした。

研究経過

昭和60年度に開始した本研究は、初年度にイオン照射用の真空チャンバーの設置と、従来行っていた東京大学工学部附属原子力工学研究施設のライナックを用いたパルスラジオリシス法により、高分子材料中でのエネルギー散逸についての研究を開始した。イオン照射については予備的な照射を行ない、その照射効果の解析方法について検討した。昭和61年度にはイオン照射用真空チャンバーに温度可変照射治具を製作・装荷した。これにより従来高いイオン化密度で照射したときに問題となる照射中の温度上昇を防ぐことが出来るようになったことと、状況によっては液体窒素温度での照射も可能となった。この照射治具を用いて照射した高分子材料の評価については、FT-IR法がかなり有力であることが分かってき

た。また電子線を用いたパルスラジオリシス法によって多くの材料に関するかなり基礎的な知見を得ることが可能となりはじめた。62年度にはイオン照射効果の評価法の確立、イオン加速器を用いた分光学的な測定が可能となった。

研究成果

パルスラジオリシス法による放射線エネルギーの散逸過程の基礎研究

この研究では放射線が照射された高分子のマトリクスが、吸収した放射線のエネルギーをどのような形で取り込み、どのような形で散逸させるかについて、非常に時間の短い領域におけるパルスラジオリシス法により調べた。高いエネルギーの電子線が試料に照射されると、その入射電子自体は、媒体中の電子と相互作用しながら減速（エネルギーを失う）し、2次電子を数多く放出させる。この2次電子がおもに高分子マトリクスのイオン化や励起のもととなる。実験に用いた試料は、ポリスチレン、エチレンプロピレンゴム、ポリメチルメタクリレートなどである。

ポリスチレン マトリクスに対する光吸収、および発光のパルスラジオリシス実験の結果、マトリクス中でポリスチレンのモノマーアニオン（400 nm 吸収）、ダイマーカチオン（1000 nm 吸収）、トリプレット（紫外部吸収）、種々のラジカル（紫外部、特に 320 nm 付近吸収）及びエキサイマー（500 nm 付近吸収、360 nm 付近発光）といった、反応中間体を測定できた。（Fig. 1 参照）これらの吸収はほぼパルス電子線照射直後から測定された。これらのうち、エキサイマー状態からの蛍光寿命は約 20 ns と、ポリスチレンの希薄溶液中で測定されているエキサイマー寿命とほぼ一致した。このことからポリスチレンではマトリクス状態でも励起状態の失活過程は希薄溶液中とほぼ同じであることが分かった。また溶液中では測定されていないポリスチレンのダイマーカチオンがパルス電子線照射直後から、非常にきれいに測

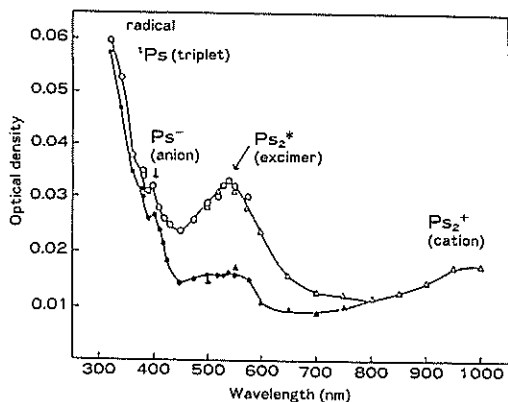


Fig. 1. Transient absorption spectrum observed for the polystyrene film by the electron pulse radiolysis method. The notation Ps in the figure represents the repeating unit of polystyrene

定されたことは、やはりマトリクスでは側鎖のフェニル基同士が重なった状態が多数存在していることを示している。

マトリクスとしてエチレンプロピレングム (EPR) を用いた場合、純粋なマトリクスの場合には、赤外部に電子によるものと思われる吸収帯が非常にきれいに測定される。このマトリクス中に、ピレンのような芳香族系でよく研究がされている溶質をドーブした試料について実験を行なった。また同様にピレンを1%の濃度で、ポリメチルメタクリレート (PMMA) にドーブした試料についても同様の実験を行なった。その結果、どちらの場合にもピレンのモノマーアニオン、モノマーカチオン、モノマーシングレット、エキサイマーが測定された。特にPMMAのようにマトリクス自体が室温でガラス状態に近いものでは、ピレンのカチオン、アニオンは実験に用いたパルス幅 (2 ns) 程度で生成した。またピレンのモノマーおよびエキサイマー状態は、パルス電子線照射直後に生成量の最大値を与え、時間とともに減衰した。一方、EPR中では同じ条件で、モノマーシングレットはパルス照射直後非常に早い生成、ピレンエキサイマーについてはゆっくりした生成が測定された。EPRは室温では柔らかいアモルファスであることから、EPR中では会合 (凝集) した

ピレン励起分子が多少の拡散あるいは再配向してエキサイマー状態を作るが、PMMA中では、系の中である程度凝集していてもほとんど拡散、あるいは再配向ができないためゆっくりしたエキサイマーの生成機構が認められないものと思われる。

各々のマトリクス中での非常に早いイオン種の生成については、系内で生成した電子やホール of 効率的な移動を考える必要がある。特に、これらの系中で、少なくとも電子は、非常に寿命が短い。ピレンアニオンの生成のG値は1を越えている。与えられた放射線のエネルギーは系の電子密度に比例して分配されるが我々が実験した系ではマトリクスが99%であり溶質はわずかに1%である。一般にイオン化のG値は約5といわれているので、直接ピレンに吸収される放射線のエネルギーが、すべてイオン化に寄与したとしても、その量はG値にして、わずか0.05にすぎない。このことから、ピレンのように電子親和力が強く、しかもイオン化ポテンシャルが低い溶質が系内にあると、マトリクス中に生成した電子やホールが、トンネル効果や高分子内の早い電荷移動反応を通じて、溶質のイオン種を効率良く作ることができることが分かる。逆に、ピレンのような溶質をEPRやPMMAといった高分子マトリクス中にドーブしておくことによって、マトリクスに分散された種々の反応の前駆体 (すなわち電子やホール) を非常に効率良く捕集し、マトリクス自体に生成する分解や橋かけの前駆体となるようなトリプレット状態やラジカルの生成を非常に効率良く抑えることが期待される。

エポキシ樹脂中での耐放射線性の発現の基礎研究

エポキシ樹脂はエポキシ母剤と硬化剤からなる2成分系の樹脂で、種々の放射線場で絶縁体や構造支持材として用いられている。エポキシ樹脂中での耐放射線性の発現のメカニズムを明らかにすることは、新しい高い耐放射線性を持つ材料の開発に欠かせない。以前からの研究においてエポキシ樹脂の内脂肪族アミンで硬化したものは、芳香族アミンで硬化したものより放射線に対して不安

定であるといわれていたが、まずこの違いについて基礎的な観点から検討を行ない、さらに安定なエポキシ樹脂について検討を加えた。

エポキシ母剤としてジグリシジルエーテルビスフェノール A(DGEBA)を硬化剤として、トリエチレンテトラミン (TETA; 脂肪族硬化剤) およびジアミノジフェニルメタン (DDM; 芳香族硬化剤)を用いた 2 種類のエポキシ樹脂についてパルスラジオリシスを行なった。その結果、脂肪族アミン硬化のエポキシ樹脂では放射線を照射するとともに、DGEBA の部分からの蛍光が 320 nm 付近に測定される。またこのエポキシ樹脂をあらかじめ 5 kGy 程度照射を行なってから同様の実験を行なうと新たに 440 nm 付近に発光帯が現れる。この発光帯はおそらく樹脂中の TETA とビスフェノール A との間のエキサイプレックス (励起錯体) 蛍光によるものと思われる。このことは十分に硬化を行なった樹脂でも、脂肪族硬化の場合では放射線の照射で部分的に分解が起こって、結果としてエキサイプレックスを形成したためと思われる。

一方、芳香族アミン硬化のエポキシ樹脂では、パルスラジオリシス実験を行なうと 400 nm 付近に DDM の部分からの蛍光が測定された。この試料で全体の約半分の電子密度を占める DGEBA に相当する部分からの蛍光は全く測定されなかった。このことから、放射線のエネルギーは、たとえエポキシ樹脂全体に均一に与えられたとしても発光のエネルギー準位が低い部分へ、効率的にエネルギーを移動していることが分かった。この試料にあらかじめ放射線を照射してパルスラジオリシス実験を行なっても脂肪族アミンの結果のように、エキサイプレックス蛍光は測定されなかった。したがって、芳香族硬化のエポキシではエポキシ母剤よりより安定な硬化剤の部分へ受け取ったエネルギーを効率的に移動し、試料自体の耐放射線性を向上しているものと思われる。

以上のようなことから、エポキシ母剤自身が硬化を受けたときに、より安定な構造をとりうるものを選び、芳香族アミンで硬化を行えばより安定なエポキシ樹脂の製作が可能になると考えられ

る。実際、このような観点からエポキシ母剤を新たにテトラグリシルジアミノジフェニルメタン (TGDDM) とし、DDM を硬化剤としてエポキシ樹脂を作製し耐放射線性について、機械強度測定とパルスラジオリシス実験を行なってみた。

上記の DGEBA-DDM タイプのエポキシ樹脂でも 10 MGy 程度までも放射線照射に対して非常に安定である。しかし 20 MGy を越えると急激に機械的な強度は減少する。これに対し、より安定なエポキシ母剤からなる TGDDM-DDM タイプのエポキシ樹脂でも 60 MGy を越えても機械的な強度に変化は認められなかった。パルスラジオリシス実験では、370 nm 付近に DDM の励起状態からの蛍光が非常に弱く測定され、また同時に 450 nm 付近に新しい非常に強い発光帯が測定された。TGDDM-DDM タイプのエポキシ樹脂では完全に硬化した後では硬化剤部分と母剤の部分の区別がつかない構造となっているのもし一つ一つの構造単位が重要な役割を果たしているならば、DDM 部分からの強い蛍光が現れるはずであるが、実験結果ではそうはなっていない。パルスラジオリシス実験で測定された 450 nm 付近の蛍光はおそらく DDM 同士の相互作用で生じた、新しいエネルギーのトラップサイトによるものと考えられる。すなわちこの新しい安定なエネルギートラップサイトの存在によって、このエポキシ樹脂が非常に放射線に対して安定になっている。

ポリスチレンフィルムに対するイオン照射効果イオンビームを用いた高分子に対する照射効果の基礎研究は、将来の非常に高い解像度を必要とするリソグラフィ技術 (イオンビームリソグラフィ) や表面加工の観点から非常に重要である。ここではイオンビームとポリスチレン薄膜 (0.5 μm 厚) との間の相互作用についてある特定のエネルギーのイオンに対する橋かけの G 値 (微分 G 値) を、種々の線質のイオンビームに対して求めた結果について報告する。

実験では 0.4~3.3 MeV のエネルギー領域で、 H^+ , He^+ , N^+ および 20 keV の電子線について調べた。0.5 μm 厚のポリスチレンフィルムでは低

Table 1. The gel point doses and the differential G -values of crosslinking in ion and electron irradiated polystyrene resist films

Ion (energy [MeV])	Stopping power ^{a)} (eV/Å)	Gel point dose ^{b)}		Differential G -value (/100 eV)
		D_g^* ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	D_g (Mrad)	
e^- (0.02)	0.131	319	398	0.12
H^+ (3.3)	1.19	3.30	37.4	1.3
H^+ (1.0)	3.21	1.07	32.7	1.5
H^+ (0.4)	6.12	0.395	23.0	2.1
He^+ (3.0)	16.0	0.211	32.2	1.5
He^+ (2.0)	21.0	0.135	27.0	1.8
He^+ (1.0)	24.9	0.0531	12.6	3.9
He^+ (0.7)	24.3	0.0416	9.63	5.1
He^+ (0.4)	20.5	0.0748	14.6	3.4
N^+ (1.0)	64.2	0.0270	16.5	3.0

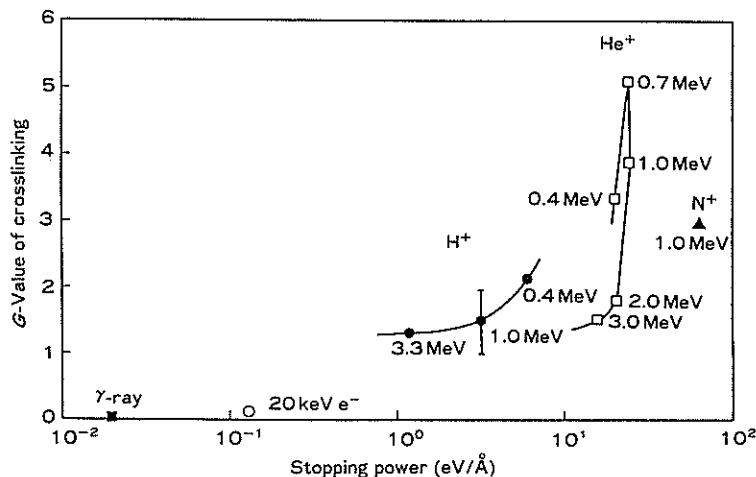


Fig. 2. The relation between differential G -values of crosslinking in polystyrene thin films and stopping powers.

エネルギーの He^+ や N^+ 以外ではフィルム中のエネルギーロスが十分小さく、橋かけの微分 G 値がこの実験から測定できる。実際に求められた種々の線質のイオンビームに対する微分 G 値をポリスチレンの阻止能とともに、Table 1 に示す。また橋かけの微分 G 値と阻止能の関係を Fig. 2 に示す。この図から分かるように、非常に大きな LET 効果が認められる。すなわち γ 線や 20 keV 電子線に比べイオン照射における橋かけの G 値ははるかに大きい。これはイオンビーム照射に際して非常に高密度の電子励起が試料の中で

起こり、結果として非常に高い橋かけの G 値を与えるためと考えられる。なお He^+ で 0.4 MeV と 2 MeV では、ポリスチレンに対しほぼ同じ阻止能を与えることになるが、橋かけの G 値は大きく違う。このことは、ポリスチレンの橋かけの G 値が必ずしも系中での電子励起によってのみ起こるのではなく、さらにイオンビームによって作られるトラックの構造にも依存していることを示唆している。

我々はまた、イオンビームを用いたパルスラジオリシスによりポリスチレン薄膜からの蛍光測定

に成功した。すなわち、パルス化したイオンビーム（半値幅約 1.8 ns）を線源とし、マルチチャンネルプレートタイプのフォトマルチプライヤーを測定装置とした、フォトンカウンティング法により測定を種々のイオンビームに対して行なった。その結果、 N^+ (1 MeV), He^+ (1.4 MeV), H^+ (2.8 MeV) それぞれに対しどの場合も寿命約 20 ns のポリスチレンエキサイマーからの蛍光が 330 nm 付近で測定された。この寿命は高エネルギー電子線で得られているポリスチレンの蛍光寿命とほぼ同じ値である。

耐熱性高分子材料に対する照射効果

ここでは、種々の高分子材料に対し、イオンや高速中性子などの高 LET 放射線の照射に際する試料の劣化の評価法について検討を行なった結果について報告する。種々の試料の中で非常に高い耐放射線性を有することが知られている、ポリイミドについて種々の照射とその照射効果について調べた。ポリイミドは数 10 MGy 程度の放射線照射に対して一般には、機械強度測定の結果から、使用上ほとんど問題がないとされている。この高い耐放射線性を持つポリイミドに対し照射によってどのような分子レベルでの効果が現れるか、またその変化がどの程度の照射量で現れるかについて調べた。

最も典型的な例として、高速中性子照射を行なった場合の効果について説明する。高速中性子を 1 MGy 照射した後、FT-IR（フーリエトランスフォーム赤外スペクトロスコーピー）を測定すると、分子の構造に由来した数多くの吸収帯が測定されるが、未照射の試料との吸収帯の比較をすることによって、分子の中で変化を起こした場所が特定できる。この測定の結果、芳香族ケトン、および芳香族第 3 アミンに由来する吸収が明らかに減少していた。また帰属が必ずしもはっきりしないが、メタ・ジ置換ベンゼンの吸収も多少影響を受けているようである。すなわち、ポリイミドでも分子構造的に弱いと思われる部分で、1 MGy 程度の照射によって明らかに放射線損傷が認められた。このことから、FT-IR 測定が、照射効果の評価を行う際には、機械強度測定より 1 け

た以上少ない線量で分子の構造上の変化を確実に確かむことができ、照射効果の評価について非常に有力であることが分かった。

今後の課題と発展

過去 3 年間にわたって照射場の整備を行ない、材料の照射効果の新しい評価法の確立、放射線エネルギーの散逸過程の基礎的な事実を数多く積み重ねてきた。その結果、数多くのこれまでに知られていなかった新しい事実、新しい材料の可能性について言及できた。今後の課題として残されている問題として以下のような点に集約されよう。

- 1) 高い耐放射線性を有する、高分子材料作製のための高分子母剤に添加する、添加剤のオプティマイゼーションを含めた、最終的な材料作製のためのマニュアル作製。
- 2) 種々の（ゴム材料、エポキシ樹脂、ポリイミドなど）材料が各種放射線に曝されたときの分子レベルからの定量的な劣化評価法の確立。
- 3) イオン照射時、高分子試料の中で起こる電子励起やトラックの構造による、イオンの種類やエネルギーの違いによる、照射効果の類似性や違いについて、定量的な取扱をするための基礎的なデータの蓄積と計算。特にこの分野については最近トラックの構造 (δ -ray 領域を含めて) の解析や、マイクロシメトリーといった手法で多くの研究者が非常に熱心に研究を進めているが、未だ最終的な結論が出ていない部分である。
- 4) 上記のような課題を克服するために必要と思われるのは、本研究の脈絡の上に立つ数多くの正確な実験結果であり、そのような高い精度の実験が可能な装置とそれに付随する測定系の更なる整備である。

したがって、この分野の今後の発展を考えると、試行錯誤で種々の実験を行なうよりも本研究で行なってきたように、基礎的な事実、データをそろえることによって、一つの論理を構築し、それを種々の工学的な応用にマッチするように考えていくのが、かえって早道である。そのための多くの実験場の整備と、高精度の装置を備えて、

基礎的な実験を、工学的な応用をにらみながら行なうことが非常に重要であると考えられる。

発表論文

- 1) Y. Tabata, H. Kobayashi, M. Washio, Y. Yoshida, N. Hayashi and S. Tagawa: "Some Recent Radiolysis Works by Means of a New Picosecond Pulse Radiolysis System-Twin Linac System." *J. Radiolanalytical and Nuclear Chem.*, **101**, 163 (1988).
- 2) S. Tagawa: "Pulse Radiolysis and Laser Photolysis Studies on Radiation Resistance and Sensitivity of Polystyrene and Related Polymers." *Radiat. Phys. Chem.*, **27**, 455 (1988).
- 3) 田川精一: "量子ビームの高分子材料への応用". 放射線化学 (日本放射線化学会誌), **44**, 47 (1987).
- 4) Y. Aoki, N. Kouchi, H. Shibata, S. Tagawa, Y. Tabata and S. Imamura: "Radiation Effects of Ion Beams on Polystyrene Resist Films." *Nucl. Instr. Methods in Phys. Res.*, **B33**, 799 (1988).
- 5) N. Kouchi, S. Tagawa, H. Kobayashi and Y. Tabata: "New Ion Accelerator Facility for the Study of Radiation Effects and Radiation Chemistry at the University of Tokyo." *Radiat. Phys. Chem.*, in press.