

第 59 回放射線化学討論会
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

神戸大学大学院海事科学研究科, ユベール・キュリアン学際研究所

楠本 多聞

神戸大学大学院海事科学研究科

森 豊, 金崎 真聡, 小田 啓二, 山内 知也*

大阪大学産業科学研究所

蒼田 義英, 藤乗 幸子

ブルゴーニュ・フランシュコンテ大学

ミッシェル フロム, ジョン-エマニュエル グロエ

量子科学研究機構 放射線医学総合研究所

小平 聡, 北村 尚

ユベール・キュリアン学際研究所

レミ バリオン

1 はじめに

ポリアリルジグリコールカーボネート (PADC) は, CR-39 という商品名で知られている最も感度の高いエッチング型飛跡検出器である. 我々は, PADC 中のイオントラック (潜在飛跡) 形成機構を理解するために体系的なイオン照射と赤外線分光分析を進めている¹⁾. PADC は繰り返し構造の中央にエーテル基, エチレン基を介してその対称的な位置にカーボネートエ

ステル基という非常に放射線感受性の高い部分を有することが大きな特徴である. 繰り返し構造の両端は, 重合の際に生まれた, ポリエチレン状の 3 次元のネットワークを構成している. これらの部分はエーテル基やカーボネートエステル基と比較して, 放射線感受性の低い部分である. PADC 中の三叉路を形成する部分を除いたほとんどの CH 基がメチレン基に属している. 本研究ではそれらの一つ一つとメチン基を含めて CH 基と呼ぶ. また, 繰り返し構造の長さは約 2 nm である (Fig. 1). これまでに, 1.2 eV/nm–12,000 eV/nm という非常に広い阻止能域で, 特定の官能基が失われている径方向の広がり (実効的トラックコア半径) やトラック単位距離当たりの損傷数 (損傷密度), 放射線化学取率 (G 値) などの化学的損傷パラメータを評価してきた^{1,2)}. Figure 1 に PADC 中のエーテル基およびカルボニル基, CH 基の実効的トラックコア半径と阻止能の関係を示す³⁾. エーテル基およびカルボニル基の実効的トラックコア半径は阻止能が 800 eV/nm の前後で最適曲線の勾配が変化している. 800 eV/nm のエーテル基の実効的トラックコア半径は約 2 nm である. これは PADC の繰り返し構造の長さに相当し, エーテル基の損傷の径方向の広がりが 2 つ以上の繰り返し構造におよぶと, 損傷がさらに広がりやすくな

Dual stage formation process of the damage in radio-sensitive parts of PADC detector

Tamon KUSUMOTO (*Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University & Institute Pluridisciplinaire Hubert Curien*), Yutaka MORI, Masato KANASAKI, Keiji ODA and Tomoya YAMAUCHI* (*Graduate School of Maritime Sciences, Kobe University*), Yoshihide HONDA and Sachiko TOJO (*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*), Michel FROMM and Jean-Emmanuel GROETZ (*Universite de Bourgogne-Franche-Comte*), Satoshi KODAIRA and Hisashi KITAMURA (*National Institute of Radiological Sciences, National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*), Remi BARILLON (*Institute Pluridisciplinaire Hubert Curien*), 〒658-0022 兵庫県神戸市東灘区深江南町 5-1-1 TEL: 078-431-6307, FAX: 078-431-6369, E-mail: yamauchi@maritime.kobe-u.ac.jp

2 実験

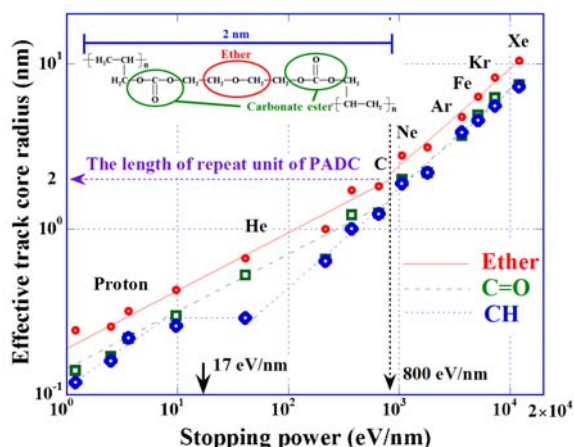


Figure 1. Effective track core radius for loss of ether, C=O and CH as a function of the stopping power³⁾. Inset is a repeat unit of PADC. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

ることを示唆している。また、CH 基損失の実効的トラックコア半径は 800 eV/nm 前後で傾向に変化は見られないが、PADC の検出閾値である 17 eV/nm 前後で阻止能に依存しない領域が確認された。これより、検出閾値の前後でトラックの構造が明らかに異なっている事実が初めて実験的に示された。

PADC 中に形成されるイオントラックに関して、これまでに評価した最も小さなエーテル基の損傷密度は 70 MeV のプロトンのものであり、その値は 0.54 scissions/nm である。また、実効的トラックコア半径は 0.21 nm であることから、トラックの径方向については隣接するエーテル基が同時に損傷を受けることはまれであるが、飛跡に沿った損傷の密度は十分に高く、この方向の損傷の重なりを無視できるとは言い難い。PADC の特異な損傷構造を理解するためには、飛跡の径方向だけでなく軸方向にも損傷の密度が低い条件で分析を行う必要がある。PADC の特異な損傷の構造を理解することは、同検出器の感度の高さを分子構造から理解することになると期待される。この目的のために、本研究ではプロトンよりも付与エネルギーが 2 桁低い 28 MeV の電子線に焦点を当て、飛跡方向の損傷の重なりが無視できる低密度の初期電離効果を調べた。

全ての吸収ピークで、未飽和の赤外線吸収スペクトルを得るために、厚さ 3 μm 以下の PADC 薄膜を化学エッチング処理により作成した。使用した PADC はフクビ化学社製の公称厚さ 100 μm の BARYOTRAK であり、化学エッチング処理には水酸化カリウム溶液を用いた。また、赤外線の吸収が比較的弱いヒドロキシル基の生成密度を定量的に評価するため、厚さ 15 μm 程度の試料も用意した。

電子線の照射は大阪大学産業科学研究所附属量子ビーム科学研究施設 L-バンドライナックを用いておこなった。電子線のエネルギーは 28 MeV で、ビームの直径は 2 mm であった。吸収線量は三酢酸セルロース (CTA) を用いた線量計である富士フィルム社製の FTR-125 を用いて測定した⁴⁾。PADC 薄膜に付与する単位長さあたりのエネルギーは吸収線量と電流値を用いて 0.03 eV/nm と見積もった。また、モンテカルロ計算コードを用いて、大気やビーム取り出し口に用いられている Ti 窓からの制動放射の影響は無視できることを確認している。

電子線照射前後の赤外線吸収スペクトルは顕微赤外である IRT-5000 (日本分光社製) を用いて大気中で測定した。IRT-5000 の測定視野は 50 \times 50 μm^2 ごとに分割されており、ビームスポットの中心付近を選択的に分析することができる。ヒドロキシル基周辺のスペクトル測定には光源と干渉計、検出器と共に試料室も真空排気可能な FT/IR6100S (日本分光社製) を使用した。これにより、大気中の二酸化炭素や水分の影響を排除した。また、測定視野は直径 2 cm であった。

3 結果と考察

Figure 2 にエーテル基、カルボニル基、CH 基それぞれの相対吸光度 (左軸) およびヒドロキシル基周辺の吸光度変化 (右軸) と照射フルエンスの関係を示す³⁾。エーテル基の相対吸光度はフルエンスの増加に伴って一様に減少した。しかし、カルボニル基および CH 基の吸光度の低下は 1.6×10^{15} electrons/cm² 以下のフルエンス領域では確認されず、同フルエンス以上の領域でのみ減少した。また、 1.6×10^{15} electrons/cm² 以上のフルエンス領域ではヒドロキシル基の生成率が低下している。このように、 1.6×10^{15} electrons/cm² というフルエンスが電子線照射の場合、特別な意味を持つことは明らかである。同様の傾向がガンマ線や超軟 X 線、波長 222 nm の紫外線でも確認されている⁵⁾。後述す

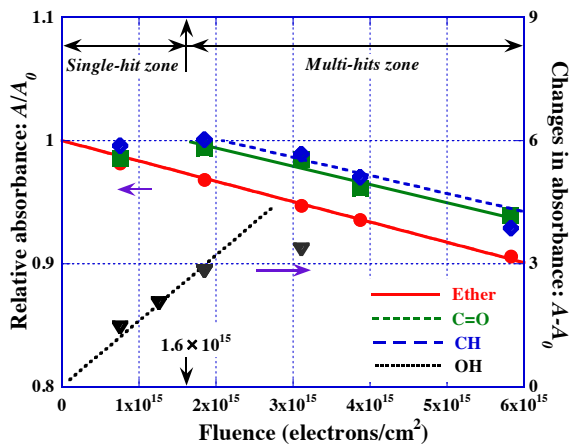


Figure 2. The reduction of the relative absorbance (left axis) and generation of OH groups in PADC (right axis)³⁾. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

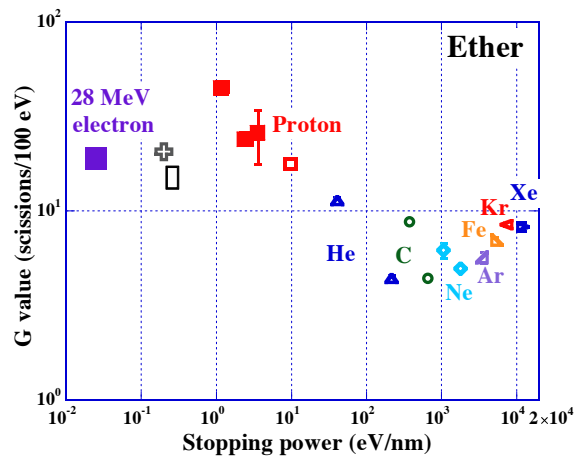


Figure 3. Radiation chemical yield for loss of ether against the stopping power³⁾. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

るが、このような2段階の損傷プロセスは電子の飛跡の重なりの影響である。そのため、このフルエンスを電子の飛跡による損傷の重なりが始まるクリティカルフルエンスと定義した。以後、クリティカルフルエンス以下の領域を“Single-hit zone”，それ以上の領域を“Multi-hits zone”として議論を進める。

エーテル基は両領域で相対吸光度が線形的に減少している。このため、相対吸光度とフルエンスの関係より、式(1)を用いて電子の飛跡1本あたりの除去断面積を評価した。

$$A/A_0 = 1 - \sigma_i F \quad (1)$$

トラックサイズは0.023 nmであり、損傷が複数の繰り返し構造におよぶとは考え難い。またその際のG値は、電子平衡条件下で得られたガンマ線のG値よりわずかに小さく、70 MeVのプロトンのそれの半分程度であった (Fig. 3)³⁾。損傷密度に着目すると0.005 scissions/nmであり、プロトンのそれと比べると損傷間の距離は大きく、互いに離れている。プロトンの場合は隣接する複数のエーテル基が空間的に連なった形で損傷を受けるため、たとえ再結合を起こしても元の構造とは異なった編成を受けた構造が生まれやすくなり、結果として高いG値が実現されていると理解できる。

先述したように、カルボニル基やCH基の吸光度は“Multi-hits zone”でのみ減少する。過去に我々はトラックの重なりモデルを用いてトラックのコア半径を

求めており、その値は赤外線分光を用いて求めたエーテル基のそれと実験誤差の範囲で一致している⁶⁾。このモデルを電子線にも適用し、トラックサイズを求めると0.045 nmであり、赤外線分光法を用いて求めたエーテル基のそれとオーダーが一致する。この場合のトラックサイズは、幾何学的な意味を持たず、損傷形成の確率として理解するべき値であるが、トラックの重なりモデルを用いることの妥当性をよく表すものである。

ところで、本研究で確認された2段階の損傷プロセスは、ヒドロキシル基の生成率が“Multi-hits zone”で低下したことからも説明できる。“Single-hit zone”ではエーテル基が損傷を受け、ヒドロキシル基が新たな端点として生成する。ところが“Multi-hits zone”では2本目の電子によりカルボニル基も損傷を受け、“Single-hit zone”で生成したヒドロキシル基と共に系外へ失われる。結果としてヒドロキシル基の生成率が“Multi-hits zone”で低下したと考えられる。

Figure 4にカルボニル基損失のG値と阻止能の関係を示す。28 MeV電子線のG値は“Single-hit zone”では吸光度に変化が見られなかったため、100 eVあたり1以下であると評価した。一方で、“Multi-hits zone”ではガンマ線や70 MeVのプロトンのそれよりも有意に大きくなった。PADCは、“Single-hit zone”において、エーテル基が損傷を受け変性した状態になっている。そのような場合には、カルボニル基の放射線感受性は元のそれよりもはるかに高くなることを意味して

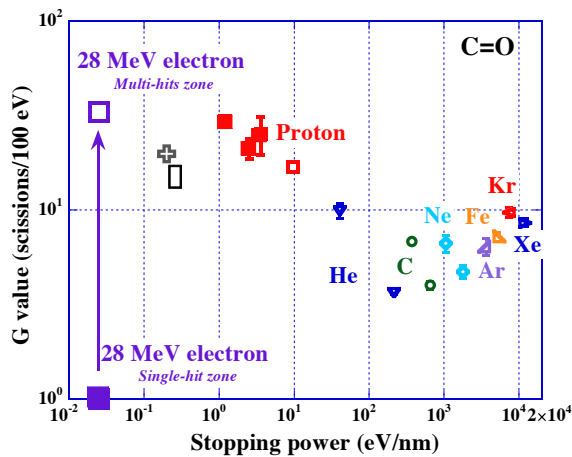


Figure 4. Radiation chemical yield for loss of C=O against the stopping power³⁾. ©2016 The Physical Society of Japan (Ref. 3).

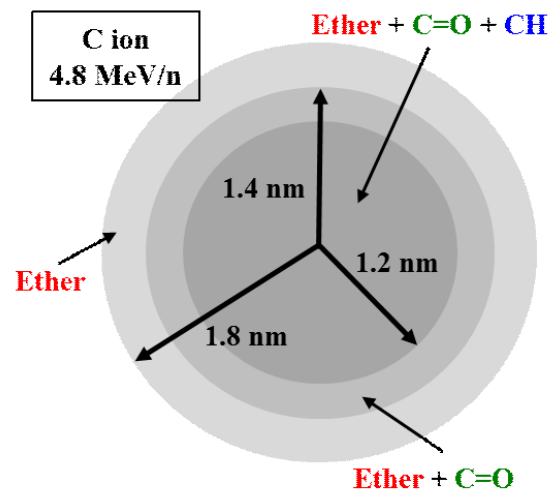


Figure 5. Layer structure of C ion track in PADC with an incident energy of 4.8 MeV/n.

いる。本研究で得られた結果はこれまでに報告されていた、トラックの層構造を理解する上で非常に重要な結果である。Figure 5 に C イオンの層構造を示す。トラックの中心付近ではエーテル基、カルボニル基、CH 基といった PADC を構成する全ての官能基が系外へ失われている。その外側にはエーテル基とカルボニル基のみ、さらにその外側はエーテル基のみが失われている領域が広がっている。トラックの中心付近では 2 次電子の密度が非常に高いので、飛跡の重なりが起りやすい。よって、カルボニル基や CH 基に損傷が起こるが、最も外側の部分では 2 次電子の飛跡の重なりが起りにくいので、エーテル基のみが損傷を受けていると考えられる。今後、2 次電子の飛跡に着目した研究を展開していくことが非常に重要である。

4 まとめと今後の展開

PADC 薄膜に 28 MeV 電子線および軟 X 線を照射し、実効的なトラックサイズや G 値等の化学的損傷パラメータを評価した。エーテル基の相対吸光度はフルエンスの増加に伴って線形的に減少したが、カルボニル基およびメチン基のそれは 1.6×10^{15} electrons/cm² 以上の領域でのみ減少した。また、照射後に新たな端点として生成するヒドロキシル基の生成率も同フルエンス以上の領域で減少することも確認した。同様の傾向が超軟 X 線照射時にも確認された。28 MeV 電子線照射時のエーテル基損失の G 値はガンマ線のそ

れとほぼ同程度であり、70 MeV のプロトンの半分程度であった。これはプロトンの飛跡に沿った損傷が元の構造に戻る再結合を抑制していることを示唆する結果であった。ところで、カルボニル基損失の G 値は“Single-hit zone”では 100 eV 当たり 1 以下であったが、“Multi-hits zone”でのそれは 70 MeV のプロトンやガンマ線よりも大きくなった。カルボニル基の損傷は電子の飛跡が重なった場合にのみ起こるとして、トラックの重なりモデルを用いて求めたトラックサイズは、赤外線分光より求めたエーテル基のそれとオーダーが一致した。これにより、カルボニル基の損失は隣接するエーテル基が損失を受けている場合にのみ起こることが示された。以上の結果から、PADC 中の特異な層構造を理解することができるようになった。

現在、我々はストラスブール大学 (仏) と共同で、モンテカルロシミュレーションのひとつである Geant4-DNA を用いた研究を進めている。Geant4-DNA の最大の特徴は電子のカットオフエネルギーの下限値が 7.4 eV に設定されているところである。同コードを用いると、トラック近傍の低エネルギー 2 次電子をより詳細に追跡することが可能となる。今後 2 次電子の密度に焦点を当てた分析を行い、検出閾値との関係を明らかにしようと考えている。イオントラックと検出閾値の関係を明らかにすることで、PADC よりもさらに高感度の高分子系飛跡検出器の開発研究を進めたい。

〈謝 辞〉

大阪大学産業科学研究所にて行われた実験は文部科学省 物質・デバイス領域共同研究拠点から支援を受けて行われました。ご支援をいただいた皆様に感謝の意を表します。

〈参 考 文 献〉

- 1) Y. Mori, T. Yamauchi, M. Kanasaki, Y. Maeda, K. Oda, S. Kodaira, T. Konishi, N. Yasuda, R. Barillon., *Radiat. Meas.*, 46 (2011) 1147.
- 2) T. Kusumoto, Y. Mori, M. Kanasaki, R. Ikenaga, K. Oda, S. Kodaira, H. Kitamura, R. Barillon, T. Yamauchi, *Radiat. Meas.*, 87 (2016) 35.
- 3) T. Kusumoto, Y. Mori, M. Kanasaki, K. Oda, S. Kodaira, Y. Honda, S. Tojo, R. Barillon, T. Yamauchi, *JPS Conf. Proc.*, 11 (2016) 010001.
- 4) K. Oda, K. Yoshida, T. Yamauchi, Y. Honda, T. Ikeda, S. Tagawa, *Radiat. Meas.*, 28 (1997) 85.
- 5) A. Sakamoto, Y. Mori, M. Kanasaki, T. Yamauchi, K. Oda, *Review of the Faculty of Maritime Sciences, Kobe University*, 7 (2010) 87.
- 6) T. Yamauchi, *Radiat. Meas.*, 36 (2003) 73.