

衛星帯電計測装置の開発 及び フッ素系材料の帯電物性の解析

Development of charge measurement system for satellite and analysis of dielectric phenomena on fluorinated polymer

三宅 弘晃¹⁾

Hiroaki MIYAKE

森 琢磨¹⁾

Takuma MORI

田中 康寛¹⁾

Yasuhiro TANAKA

（概要）

宇宙機の運用異常は帯電に起因したものが半数以上を占めている。本研究では次世代衛星の帯電設計に反映すべく衛星材料の帯電物性について研究を行っている。特に今回は実際に衛星に使用されているフッ素系材料に対して陽子線照射を行い、その後材料の電気絶縁特性の変化について PEA を用いる帯電計測及び XPS による材料解析を行った。

キーワード：宇宙機，宇宙環境，帯電計測，PEA 法，フッ素系材料

1. 目的

宇宙機表面は機内温度を一定に保つために、熱制御材料(Multi-Layer Insulator : MLI)や太陽光反射材(Optical Solar Reflector : OSR)で覆われている。これらの材料には高分子材料が用いられている。しかし、これらの材料は宇宙空間において、高エネルギーの電子や陽子といった荷電粒子に曝されることによって材料内部に電荷が蓄積される。この帯電現象が原因となり、絶縁材料と宇宙機の基準電位との間に電位差が生じ、放電が引き起こされる。この放電現象により、宇宙機の表面材料の破壊等が生じることで、最悪の場合、宇宙機の運用異常や全損事故が引き起こされると報告されている[1,2]。近年の例として、2002 年に打ち上げられたみどり 2 号(ADEOUS-II)が帯電・放電現象によって、太陽電池の電力送電線が損傷し、運用不能に陥った全損事故が挙げられる[3]。そのため、宇宙機の高信頼化や長寿命化を図るために、荷電粒子が照射された宇宙機用絶縁材料の絶縁劣化特性を調査する必要がある。本研究では、軌道上の主たる荷電粒子の一つである陽子線の照射を行った絶縁材料内のリアルタイム帯電計測、及び電気的特性の評価を空間電荷蓄積計測および伝導電流計測から解析することを試みてきた[4]。残念ながら H27 年度の実験では、リアルタイム帯電計測には真空チャンバ由来と推測されるノイズにより、信号の取得が出来なかった。これについては現在対応を実施中であるが、本報では同時並行して実施していた宇宙機材料の帯電物性評価について行う事とする。OSR やワイヤーハーネス被覆材として用いられる ETFE (ethylene-tetrafluoroethylene)および FEP (fluorinated ethylene-propylene copolymer)などのフッ素系絶縁材料に陽子線を照射し、空間電荷蓄積特性の評価を試みた。さらに陽子線照射後の経過日数による空間電荷挙動の変化についても評価した。また、これらの測定結果と X 線光電子分光法(X-ray photoelectron spectroscopy : XPS)の材料分析手法の結果をもとに、フッ素系絶縁材料のプロトン照射による絶縁劣化機構の解明を実験的に行ったので以下に報告する。

2. 実施方法

2.1 空間電荷測定用試料・実験条件

測定試料は、公称試料厚さ 100 μm の市販の ETFE および FEP フィルムである。図 1 に各試料の分子構造を示す。これらの試料に対し、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。プロトン照射

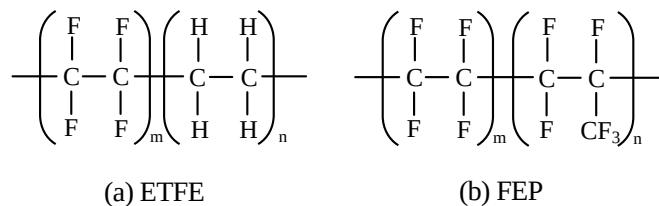


Figure 1 Molecular structures of ETFE and FEP

後、試料を真空チャンバーから取り出し、大気圧下において約1日および15日経過後に、空間電荷測定装置に設置して直流電界 100 kV/mm に相当する直流高電圧を印加し、空間電荷分布の測定を行った。なお、課電する際には、照射面を高電圧電極側に設置した。測定時間は未照射試料では70分間(印加60分、短絡10分)、プロトン照射試料では140分間(印加120分、短絡20分)である。なお、プロトン照射には、量子科学技術研究開発機構の高崎量子応用研究所の3MVタンデム加速器を用いた。

2.2 XPS 計測用試料・実験条件

XPS 測定試料にはそれぞれ公称試料厚さ 50 μm の ETFE および FEP を用いた。また、比較対象として、未照射試料についても、同様の解析を行っている。この実験では、加速エネルギー 2.0 MeV、電流密度を 30 nA/cm² 一定として30分間、プロトンを真空チャンバー内で照射し、大気圧下において約3日経過した試料を用いた。なお、加速エネルギー 2.0 MeV のプロトンの最大飛程は ETFE では約 78 μm 、FEP では約 66 μm であり、今回の実験では、プロトン照射時に2枚の試料を積層し、上層および下層試料の照射

面側の表面において XPS による分子構造解析を行った。両試料共に加速エネルギー 2.0 MeV で照射したプロトンは上層の試料を貫通し、下層の試料の表面からそれぞれ約 28 μm 、16 μm の位置に留まる。よって、プロトンが完全に通過した領域と試料表面に留まったと予想される領域との差についても評価する。

3. 結果及び考察、今後の展開等

3.1 空間電荷分布測定結果および考察

3.1.1 未照射試料の測定結果

図2に未照射の(A)ETFE および(B)FEP の空間電荷分布測定結果を示す。これらの図中、(a)では電荷密度の経時変化をカラーチャートで示しており、(b)には空間電荷分布波形、(c)には、(b)で示した波形を積分することによって得られる電界分布波形を示している。

同図(A-a)および(B-a)より明らかなように、未照射の ETFE および FEP では、100 kV/mm の高電界下においても、明確な空間電荷の蓄積は観測されておらず、同図(A-b)および(B-b)に示されているように、印加された直流電圧による電極誘導電荷のみが観測されていることがわかる。そのため、同図(A-c)および(B-c)に示されるように、バルク内の電界分布に顕著な変化はなく、試料全体に電界が平均的に印加されている。また、短絡時にも、空間電荷の蓄積は観測されていない。

3.1.2 陽子線照射 ETFE の測定結果

陽子線照射 ETFE の空間電荷分布の測定結果を図3に示す。同図の左から、(A)照射1日および(B)15日経過後の陽子線照射試料の測定結果を示している。同図中、(a)には電荷密度の経時変化、(b)には空間電荷分布波形、(c)には電界分布波形、(d)には電圧印加前の電荷分布波形を示している。図中に示されている縦の

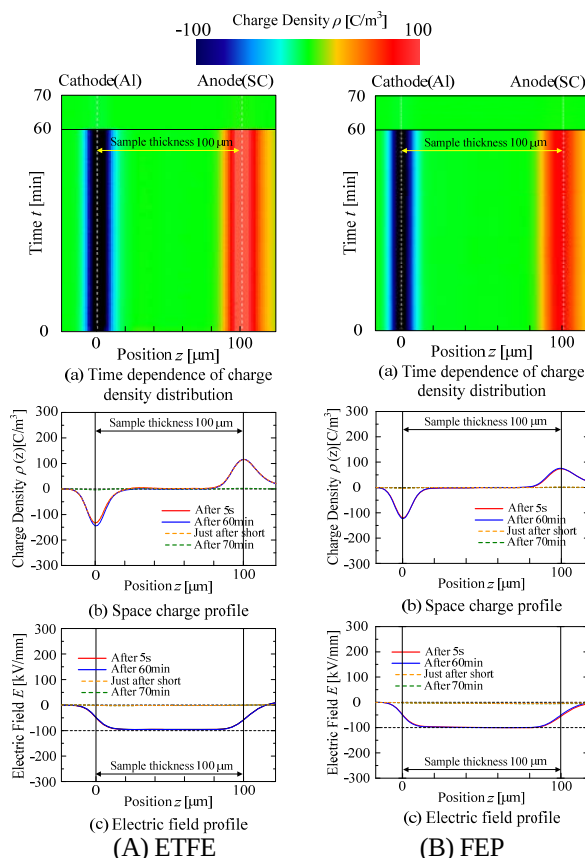


Figure 2 Space charge and electric distribution in non-irradiated ETFE and FEP under DC stress

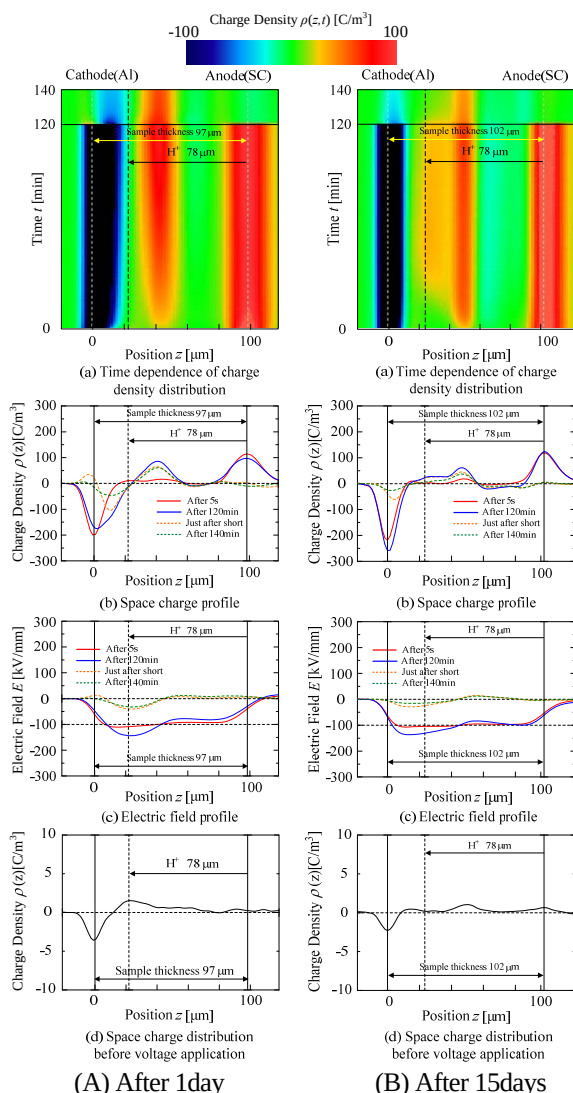


Figure 3 Space charge and electric field distribution in ETFE irradiated by a proton

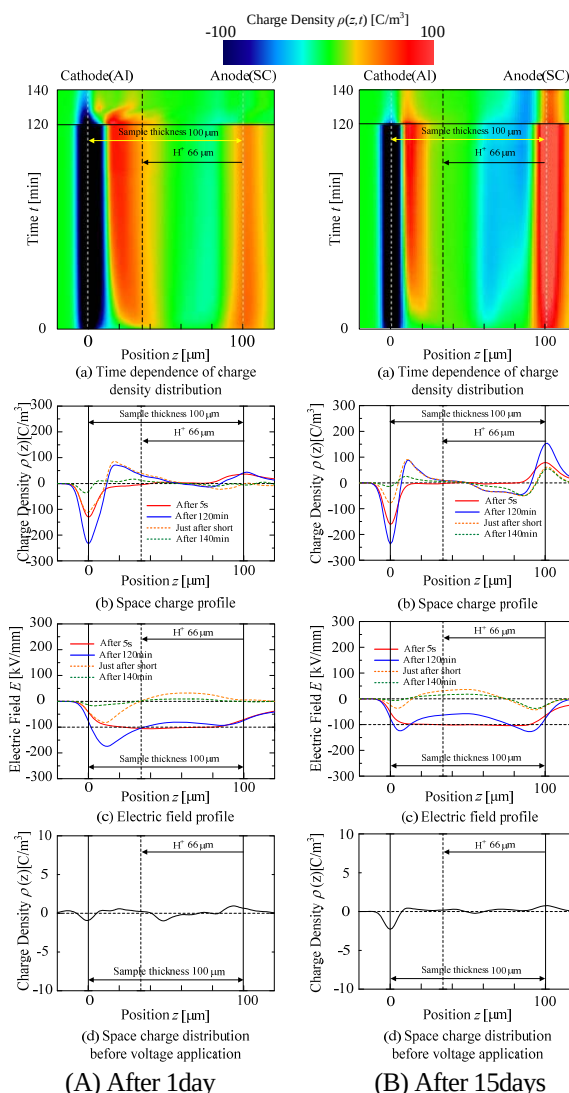


Figure 4 Space charge and electric field distribution in FEP irradiated by a proton

破線は SRIM と呼ばれる計算コードを使って算出されたプロトンの最大飛程を示している[7]. なお、本試験における ETFE 内のプロトン最大飛程は 78 μm である。

同図(A-a)より、陽子線照射 1 日後の ETFE では、プロトンの最大飛程の近傍に正電荷の蓄積が観測された。また、陰極近傍において負のホモ電荷の注入も観測された。また同図(A-c)より、空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も変歪されており、最大飛程付近では約 145 kV/mm にまで達している。

一方、同図(B-a)より、陽子線照射 15 日後の ETFE では、高電圧印加直後から試料内部の中央付近に正電荷の蓄積が観測された。また、電圧印加時間の経過とともに試料中央から陰極にかけて正電荷の蓄積量が増加し、それと同時に照射領域側に負電荷の蓄積も観測された。同図(B-c)より、空間電荷の蓄積によって試料内部の電界も変歪が見られ、陰極近傍では約 137 kV/mm にまで達している。

ここで、陽子線照射 1 日後の ETFE 内部に蓄積した正・負電荷の発生原因について考える。これらは高エネルギープロトンの照射により、試料内の分子鎖切断にともなって照射領域内に生成された正孔・電子対が電圧印加した際に分極したことに加え、架橋等の分子構造変化によって電荷の注入障壁やトラップ準位が変化したために正電荷の陽極からの注入が生じた可能性が考えられる。これは、プロトン照射により陽極側の表面で、正孔に対する注入障壁が低下し、残留していた正孔・電子対からの正孔と電極からの注入された正孔により多量の正電荷が陰極方向に移動したと考えられる。なお、プロトンが到達していない領域において、

未照射試料では観測されなかった負電荷の注入が確認された理由は、これらの正電荷が陰極側に蓄積したことにより陰極前面の電界が上昇したためであると考えられる。なお、同図(A-d)に示された電圧印加前の測定結果から、試料内部の未照射領域においても空間電荷の蓄積が観測された。このことから、プロトン照射を行ったことによってプロトン照射 ETFE ではすでに未照射領域側においても試料の電気特性の変化が生じている可能性もある。その要因として、陽子線照射による試料の放射化や照射時の発熱、プロトン照射時に試料内部で二次的に発生する特性 X 線等による影響なども考えられる。しかし、直流電圧印加時は、照射から 1 日経過しているため、プロトン照射による発熱や二次的放射線の影響はなく、陽極から注入された正孔もしくは、プロトン照射により励起され、再結合を免れた正孔が、電界により、プロトンが照射された範囲内を移動して、飛程付近に蓄積したものと考えられる。

一方、陽子線照射から 15 日経過後の ETFE では、同図(B-a)より、試料中央付近から陰極にかけて正電荷、照射面側には負電荷の蓄積が観測されている。同図(A)陽子線照射 1 日後の ETFE の測定結果と比較すると、陰極からの負のホモ電荷の注入は発生せず、試料の中央付近から正電荷が陰極近傍へとドリフトしていることが分かる。また、このドリフト正電荷の発生とともに照射面側に負電荷の蓄積がより顕著となっている。これまで陽子線照射によって試料内部に正孔・電子対が生成されていると考察したが、この正孔・電子対の数は時間の経過にともない再結合すると考えられる。つまり、正孔・電子対の減少にともない、試料がもとの状態(未照射の状態)に戻り、試料内部の空間電荷蓄積は減少すると推測していた。しかし、陽子線照射 15 日後でも空間電荷の蓄積が確認されたため、陽子線照射による正孔・電子対が試料内に長期間残留する可能性が高いことが予想される。しかし、この試料で負電荷の蓄積が確認されたことより、陽極からの正孔の注入量は、照射 1 日後の場合と比べて、減少していることが予想される。これは前述したように、陽子線照射によって分子鎖の切断や架橋などが、照射 1 日後には安定した状態に到っておらず、陰極からの正孔の注入障壁の高さも下がっているが、照射 15 日後には正孔の注入障壁が、未照射と同様に近い状態に到ったために、注入量が減少したものと考え、分子鎖の切断や架橋が恒久的な状態になっていると考えられる。

3.1.3 陽子線照射 FEP の測定結果

ETFE に対して行ったのと同様の条件で陽子線を FEP に照射し、陽子線照射後、直流電圧を印加した際の測定結果を図 4 に示す。なお、図の表記方法は、図 3 と同様であり、FEP 内のプロトンの最大飛程は $66\ \mu\text{m}$ であった。

同図(A-d)に示した電圧印加直前の短絡時の空間電荷分布測定結果によると、 $2.0\ \text{MeV}$ の陽子線照射 1 日後の FEP では、プロトンの最大飛程を境に高電圧電極側では負電荷、接地電極側では正電荷の蓄積が観測された。また、同図(A-a)に示された測定結果より、高電圧印加時では、電圧印加直後から照射領域内のプロトンの最大飛程近傍から正・負電荷が発生し、正電荷は印加時間の経過にともなって陰極側に移動している。一方、負電荷は電圧印加後もほとんど移動せず、その場に残留しているように見える。また、電圧印加直後では、陰極からの微量な負のホモ空間電荷の注入も観測されている。これらの空間電荷蓄積により電界が歪み、陰極近傍では電界が約 $180\ \text{kV/mm}$ にまで達していることが確認できる。

一方、同図(B)より、陽子線照射 15 日後の FEP では同図(B-d)に示すように、電圧印加前にはほとんど電荷の蓄積は観測されず、印加直後にも試料内に空間電荷の蓄積は確認されなかったが、電圧印加時間の経過とともに、徐々に試料内に正・負電荷の蓄積が確認された。

以上のように、FEP においては、陽子線照射した試料に直流電圧を印加すると、試料内部に空間電荷の分極が観測され、緩和時間の経過と共に空間電荷分極の形成過程にも変化が確認された。この場合も、陽子線照射によって試料内部に正孔・電子対が生成され、電圧印加にともない電界方向に正電荷が移動したと考えられる。また陽子線照射 ETFE と同様に、陽子線照射 15 日後にも空間電荷の蓄積が発生していることから、正孔・電子対の生成や分子鎖の切断や架橋等による恒久的な構造変化による電荷の注入障壁やトラップ準位が変化した可能性が考えられる。しかし、照射後、時間が経過すると、負電荷が観測されるようになるのは、ETFE の場合と同様に、陽極からの正孔の注入の電位障壁の低下が一時的なもので、時間経過とともに元の

状態に回復していることも考えられる。なお、FEP での正孔の分布が ETFE と大きく異なるのは、ETFE では正孔が未照射領域には注入しなかったのに対して、FEP では電圧印加により正孔が未照射領域に注入していることが観測された点である。すなわち、陽子線照射により、陽子が通過した領域では、いわゆる RIC(Radiation Induced Conductivity)の発生により、電荷の移動度が上昇し、電荷の電界により移動が容易になると考えられ、RICが未照射領域の移動度との差が大きい場合には、最大飛程付近に電荷が蓄積する(ETFE の場合)ものと考えられるが、その差が小さい場合には、電荷が未照射領域に侵入する(FEP の場合)ものと考えられる。すなわち、FEP ではもともとの正孔の移動度が大きいのか、もしくは RIC による移動度の増加が小さいことが予想される。この違いによって、プロトン照射試料にも電圧を印加した際の ETFE と FEP 中の電荷分布に差が生じているものと考えられる。この場合、電荷分布の測定結果にも表されているように、FEP の場合の方が、ETFE に比べて陰極近傍に高い電界が生じ易いと思われる。従って、絶縁破壊が生じる可能性も FEP において高まることが予想される。

以上より、陽子線照射を行うことでフッ素系絶縁材料において、高電界印加時に未照射試料では観測されなかった空間電荷の蓄積が観測された。そこで陽子線照射 ETFE および FEP に対して XPS を行い、今回の実験で観測された空間電荷挙動の変化が、分子構造の変化によるものなのかを調査した。

3.2 XPS によるプロトン照射材料の分子構造分析

図 5 に ETFE および FEP の XPS スペクトルの測定結果を示す。各試料の上段にサーベイ分析、下段に C1s のスペクトルの詳細を示している。また、左から未照射、プロトン照射試料の上層(Layer 1)、下層(Layer 2)の測定結果を示している。縦軸は光電子数[counts]、横軸は結合エネルギー[eV]である。なお、測定結果のピークは原子核の内殻軌道における 1s 軌道の電子を X 線によって励起させた光電子の数がピークとして観測されたものである。また、スペクトル毎のピークは分子構造中の結合毎にピークを持ち、それらの集合体である。そこでピークのフィッティングを行い、結合毎のピーク分割を行っている。黒実線は測定結果、青実線は結合毎のスペクトル、赤破線は青線を合成したスペクトルの結果を示している。なお、本測定では O1s および F1s のスペクトルも観測されているが、各スペクトルでの結合エネルギー値が近く、ピークの分割が困難であるため、C1s スペクトルを代表に取り上げてピークのフィッティングを行っている。

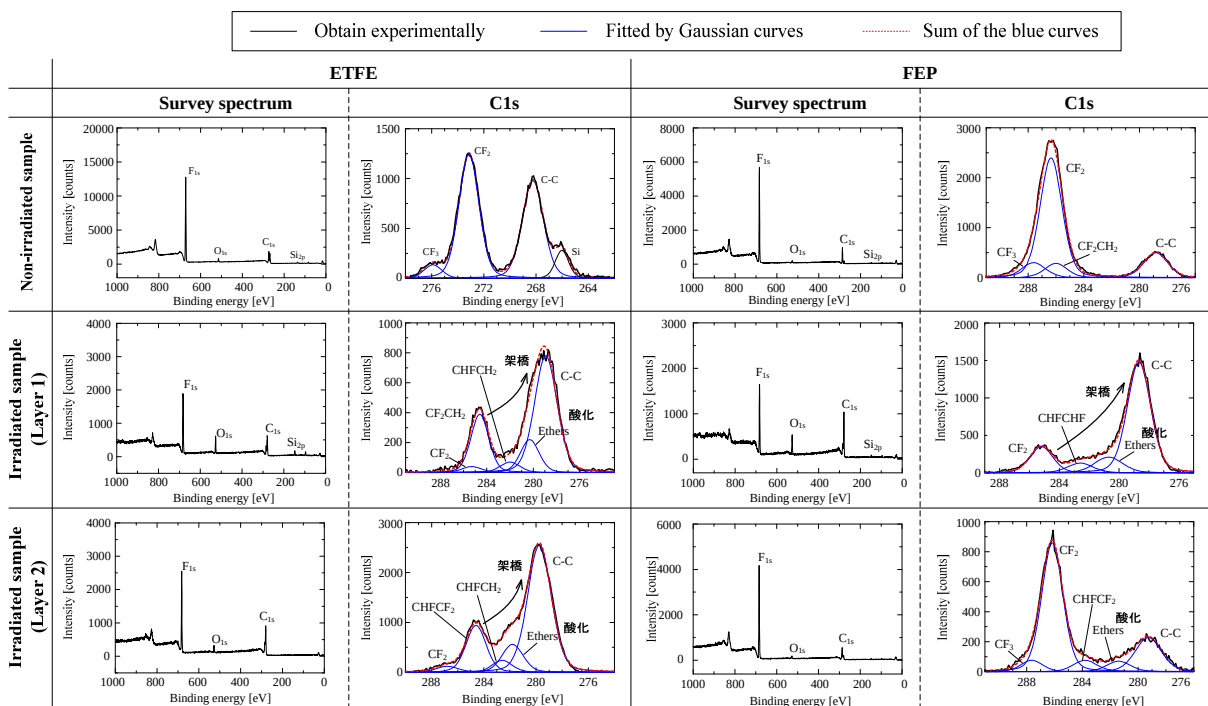


Figure 5 XPS spectrum of ETFE and FEP before and after proton irradiation

同図のサーベイ分析結果より、ETFE では未照射およびプロトン照射試料共に C1s, F1s のスペクトルのピークが主に観測された。また、O1s のスペクトルも観測されたが、このピークに関しては、プロトン照射試料の方が未照射試料に比べて多く観測されている。

C1s のスペクトルより、ETFE の未照射試料では主に C-C, CF₂ のスペクトルが観測された。これらのスペクトルはほぼ等量であり、ETFE の分子構造に示されるように CH₂ と CF₂ が均等に配列されていることが考えられる。しかし、分子構造中に含まれない CF₃ や Si の結合ピークが観測されたが、これらは分子鎖の末端がフッ素によって終端されていることや試料の保管時にシリコンオイルが付着したことによる可能性等が考えられる。一方、プロトン照射試料を見ると、上層および下層試料共にフッ素に関する結合ピークが減少し、C-C 結合に関するピークが相対的に増加していることが分かる。また、未照射試料では観測されなかったエーテル結合のピークが観測された。

FEP では、ETFE と同様に未照射およびプロトン照射試料共に C1s, F1s のスペクトルのピークが主に観測された。また、O1s のスペクトルも観測されたが、プロトン照射上層試料で最も多く観測され、未照射試料および照射下層試料は類似したピークを示している。

C1s のスペクトルより、FEP の未照射試料では主に C-C, CF₂, CF₃ のスペクトルが観測された。また、プロトン照射上層試料ではフッ素に関する結合ピークが減少し、CF₃ に関してはほとんど観測されず、C-C 結合に関するピークが相対的に増加していることが分かる。また、未照射試料では観測されなかったエーテル結合のピークが観測された。これらの現象は参考文献[9]でも同様の報告がされている。一方、プロトン照射下層試料ではエーテル結合の観測がされたが、フッ素や C-C に関する結合ピークの増減が上層試料に比べて少なく、未照射試料に類似したスペクトルが得られた。

以上の結果より、プロトン照射を行った ETFE および FEP の両試料においてフッ素に関する結合が減少し、C-C に関する結合の増加、エーテル結合が発生する傾向が得られた。これらの要因として、プロトン照射を行った際に分子鎖切断や電離等によりフッ素が減少し、架橋等が発生することにより C-C に関する結合が増加することや、真空開放時等に酸素と反応し、エーテル結合が発生したことが考えられる。

これらのプロトン照射によって生じる分子構造変化の要因のひとつとして、プロトン照射による線エネルギー付与(Liner Energy Transfer : LET)やプロトンが材料内でエネルギーを落とす際に電離や、電離した自由電子による二次電子、特性 X 線の発生による分子構造変化が生じていると考えられる。LET とは照射・進入した粒子が単位長さ当りに物質に落とす(与える)エネルギーの割合を定義したものである。図 6 にプロトン照射時に生じる ETFE および FEP での電離による LET を示す。縦軸はエネルギー損失 E [keV/μm]を示し、横軸は試料厚 z [μm]である。なお、LET は SRIM/TRIM 計算コードを用いて解析を行った[7]。同図より、照射プロトンは材料内部に注入する際、最大飛程の近傍で最もエネルギーを損失することが分かる。XPS の深さ方向における測定分解能は試料表面から約 10 nm なので、ETFE における分子構造変化が線エネルギー付与に依存するのであれば、プロトン照射を行った積層試料の上層および下層試料表面での分子構造変化はほぼ同等の変化が観測されることが考えられる。そのため、プロトンのエネルギーが最も付与されている下層表面から約 28 μm の位置において最も分子構造変化が生じていることが考えられる。ここで、前章に示したプロトン照射後の空間電荷挙動について再度検討する。プロトン照射後の ETFE の空間電荷挙動は、プロトン照射後の経過時間に関わらず、高電圧印加時に多量の空間電荷が蓄積していたことから、分子構造変化にともなう空間電荷蓄積の発生だと考えていた。実際に、プロトン照射を行った

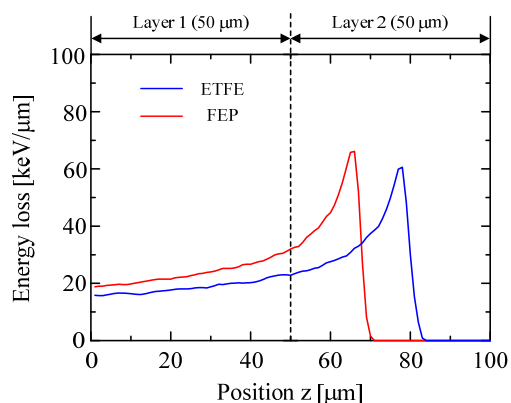


Figure 6 Calculated results of LET in ETFE and FEP

EFTE を用いて XPS 測定を行った結果、未照射試料に比べてフッ素が減少し、C-C 結合が増加するといった分子構造変化が確認された。そのため、EFTE で発生する空間電荷蓄積特性は、プロトン照射を行った ETFE における基本的な空間電荷挙動を示していると考えられる。

一方、FEP では上層と下層試料において両試料共にプロトン照射後に分子構造変化が生じているが、上層と下層試料において差異が生じている。もし、ETFE と同様に分子構造変化が線エネルギー付与にともなう電離などが要因であると考えるのであれば、試料の表面層では下層試料の方が上層試料表面よりもプロトンの線エネルギー付与が多いため、FEP においても下層試料において分子構造変化が生じると考えられる。しかし、FEP では下層試料でエーテル結合の発生は観測されたものの、上層試料のような顕著な分子構造変化は生じていないため、FEP における分子構造変化は単純に線エネルギー付与の分布に依存しないと考えられる。また、前章に示した FEP の空間電荷蓄積特性は、ETFE と同様にプロトン照射後の経過時間の経過に関わらず空間電荷蓄積が発生していることから、プロトン照射を行った FEP における基本的な空間電荷挙動を示していると考えられる。

3.3 まとめ・今後の展開

本稿では、2 種類のフッ素系絶縁材料に対してプロトン照射を行った結果、プロトン照射による空間電荷蓄積特性、および分子構造が変化していることが分かった。本測定結果から、フッ素系絶縁材料では高エネルギープロトンの照射による正孔・電子対の生成・消滅や、分子鎖の切断や架橋などにともなう恒久的な構造変化が生じたことによる材料の基本的な空間電荷挙動が変化したことを見いだした。今後は、今回得られた結果を量子力学の分野で開発された分子軌道法に反映させ、分子構造中のトラップ深さやバンドギャップ、吸収スペクトルを算出することで、最終目的である絶縁劣化メカニズムの解明をより詳しく行っていく必要がある。

4. 引用(参照)文献等

- [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] D. Payan, R. Reulet, B. Dirassen, “Electrostatic behavior of dielectrics under GEO-like charging space environment simulated in laboratory”, 9th Spacecraft Charging Technology Conference, Proceeding, Tsukuba (Japan), 4-9 April 2005.
- [3] 宇宙開発委員会調査部会 : “環境観測技術衛星(ADEOS - II)「みどり II」の運用異常に係る原因究明及び今後の対策について”, 宇宙開発委員会報告書, 2004
- [4] S. Numata, H. Miyake, Y. Tanaka and T. Takada, “Dielectric Characteristic Evaluation of Proton Beam Irradiated Polyimide Films”, 2010, Annual Report CEIDP.
- [5] Y. Li, et. al : “Pulsed Electroacoustic Method for Measurement of Charge Accumulation in Solid Dielectrics”, IEEE Trans. DEI, Vol.1, No.2, pp.188-195, 1994.
- [6] T. Takada, “Acoustic and optical methods for measuring electric charge distributions in dielectrics”, IEEE Trans. Plasma Science., Vol.34, pp.2176-2181, 2006
- [7] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark: “The Stopping and Range of Ions in Matter”, Pergamon Press, New York, 1985
- [8] Takahiro Nagase, et. al, 13th Space Charging Technology Conference Proceeding, No. 191, 23-27 June 2014
- [9] Li Chun-dong, Yang De-zhuang and He Shi-yu, “Effect of proton exposure on aluminized Teflon FEP film degradation”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 234, pp. 249 – 255, 2005