

修士論文

題目

マイクロパターン型放射線検出器用基板材料の
紫外線照射 PL 特性による機能評価

指導教員

本間 康浩

提出者

吉田圭一(064T259N)

平成 20 年 2 月 12 日

神戸大学大学院自然科学研究科
博士前期課程電気電子工学専攻

概要

近年、プリント基板技術を利用したマイクロパターン型ガス放射線検出器の開発が進められ、その高速、高位置分解能力と優れた生産性から次世代放射線検出器として各種応用が期待されている。しかしこのプリント基板検出器は電極間で放電を起こし、それに伴い基板は強烈な紫外光に曝されることになる。そこで本研究は基板材料であるポリイミド (Kapton) と液晶ポリマー (LCP) に He-Cd レーザ (325nm) と重水素ランプを照射し、紫外光発生状況をシミュレートした。紫外光照射により材料は発光することが分かったため、さらにその発光スペクトルを測定した結果、発光は波長 400nm ~ 800nm に亘るブロードな構造であることが明らかになった。さらに LCP の発光強度は He-Cd 励起の場合、電荷移動遷移による Kapton 発光の 40 倍を示した。また LCP は重水素ランプで励起した場合、量子効率 0.90% と見積もられた。LCP はその発光物質としての性質をさらに特化させることで、発光を利用した光検出型の放射線検出器へ応用できる可能性があることを報告する。

Abstract

Micro Pattern Gas Detector (MPGD) based on Printing Circuit Board (PCB) technology have been developed as the next generation detector and expected to be adopted various fields with high rate counting and high position resolution. However PCB type MPGD have the problem that the substrate is irradiated strong ultraviolet rays when it discharges between the electrodes. In this study, Kapton film and Liquid Crystal Polymer (LCP) film that are the substrate material were irradiated with He-Cd laser (325nm) and D₂ lamp as ultraviolet source in order to simulate the ultraviolet rays situation with discharges. In the ultraviolet irradiation, we found that Kapton and LCP emit fluorescence. And in the measurement of the fluorescence spectrum, we showed that the fluorescence spectrum has broad shape, the bandwidth is 400nm ~ 800nm, furthermore, the peak intensity of LCP fluorescence is 40 times Kapton fluorescence by Charge Transfer Transition at He-Cd. We estimated the quantum efficiency of LCP fluorescence is 0.90% at D₂ lamp. If the quantum efficiency is enhanced by redesigned LCP molecular structure, it is possible to make new operating type radiation detector utilized LCP fluorescence.

目次

第 1 章 序論.....	3
第 2 章 ガス増幅検出器.....	5
2.1 ガス増幅器の動作原理.....	5
2.1.1 比例計数管.....	5
2.1.2 充填ガス.....	7
2.1 ガス増幅検出器の開発過程.....	9
2.2.1 Multi Wire Proportional Chamber (MWPC).....	9
2.2.2 Micro Strip Gas Chamber (MSGC).....	10
2.2.3 Micro Dot Chamber (MDC).....	11
2.2.4 Micro Pixel Chamber (μ -PIC).....	12
第 3 章 放電現象.....	14
3.1 電界放出.....	14
3.2 表面ストリーマ.....	16
第 4 章 検出器用基板材料.....	18
4.1 ポリイミド(Polyimide).....	18
4.1.1 芳香族ポリイミド.....	18
4.1.2 カプトン(Kapton).....	18
4.1.3 ポリイミド(Kapton)の合成方法.....	19
4.1.4 ポリイミドの発光特性.....	20
4.2 液晶ポリマー(Liquid Crystal Polymer : LCP).....	21
4.2.1 液晶ポリマーの化学構造とその特徴.....	21
4.2.2 LCP の合成方法.....	22
4.2.3 LCP の発光特性.....	23
4.3 LCP とポリイミドの特性比較.....	24
第 5 章 基板材料の発光スペクトル測定.....	25
5.1 測定方法.....	25
5.1.1 励起光スペクトル.....	25
5.1.2 測定系.....	27

5.2 発光スペクトル測定結果.....	28
5.2.1 LCP 発光スペクトル.....	29
5.2.2 Kapton 発光スペクトル.....	32
5.2.3 LCP と Kapton の発光スペクトル比較.....	33
5.2.4 電荷移動遷移.....	33
5.3 考察.....	36
5.3.1 LCP の可視光エネルギー変換効率の見積もり.....	36
5.3.2 放射線検出器基板材料としての評価.....	38
第6章 まとめ.....	39
謝辞.....	40
参考文献.....	41
発表論文リスト.....	43

第1章 序論

現在、放射線は半導体の微細加工や材料の非破壊検査など工業、また殺虫、滅菌、品種改良など農業、CTスキャン、X線撮影など医療、また加速器とともに荷電粒子検出として素粒子実験や、宇宙物理学における観測など研究部門など多くの分野で利用されている。

このため放射線検出器はさまざまな用途に合わせて開発が進められてきた。放射線検出器は光電効果など、放射線と検出器内の物質との相互作用から得られる物理量を測定することで放射線を定量的に観測できる仕組みになっており、その検出器内の物質によってシンチレーションカウンタや半導体検出器、ガス増幅検出器などに分類される。しかしシンチレーションカウンタや半導体検出器は構造の複雑さ故に位置分解能を上げることが技術的に困難であり、特に半導体検出器は放射線を吸収するのに 1mm 以上の高純度の単結晶 PN 接合を形成する必要があるため、大面積での量産化には適していない[1]。そこで主に粒子軌跡検出のために高い位置分解能と広い検出面積が要求される高エネルギー物理や宇宙物理の分野においてはガス増幅検出器が広く利用されてきた。

ガス増幅検出器として初めて二次元位置検出を実現した検出器は MWPC(Multi Wire Proportional Chamber)[2]である。しかし MWPC は構造上位置分解能や入射粒子の許容量に限界がある。現段階で位置分解能 500 μm 、入射粒子許容量 $10^4\text{count} / \text{mm}^2\text{s}$ が限界でそれ以上の改善は困難である。この限界を超えるために開発されたのが MPGD(Micro Pattern Gas Detector)である。MPGD は IC や PCB(Print Circuit Board)を製造する際の微細加工技術を利用した検出器である。現在までに様々な構造の MPGD が開発されてきた。その中でも特に PCB 技術を利用することで大面積での製造を目指した検出器が MSGC(Micro Strip Gas Chamber)[3]や μ -PIC(Micro Pixel Chamber)[4,5]である。これは基板上にストリップ形状やピクセル形状の電極を 100 μm 間隔で配置したもので、多層に組み合わせることで三次元での検出も可能にした。近年は検出器と共に MICROME GAS[6]のように金属メッシュを併用したり、GEM(Gas Electron Multiplier)[7]を使用することで検出できる電子を増幅させ、MIPs(Minimum Ionizing Particles)検出のために 10^4 以上のガス増幅率での長時間安定動作を実現させる試みが進められている。これらの検出器は優れた空間分解能や生産性から将来的には X 線イメージングや放射線治療への応用にも期待されている[8]。

しかし、これらの放射線検出器は電極間で放電することが問題点として挙げられる。基板はその放電の際、紫外光を受けることになる。そもそもガス増幅検出器はその動作原理上電子雪崩に伴い紫外光を発生させる仕組みを持っているが、基板上に電極をもつ MSGC などは放電時に発生する表面ストリーマ[9]がさらに強力な紫外光源となり、基板は強烈な紫外光に曝されると考えられる。基板上に電極配置することで微細構造を実現している

MPGD では基板の使用は不可避であり、この MPGD の電極間で放電が発生する際には基板は必ず紫外光を受けることになる。現在プリント基板には機械的強度や耐電圧に優れるポリイミドが使用されている。また最近ではポリイミドと同等の絶縁性を有しながらポリイミドより疎水性に優れる液晶ポリマーが GEM 用基板として使用されており[10]、次期基板用材料として有力視されている。これらの基板材料を用いた表面ストリーマ発生時の紫外光照射環境下での基板材料の影響に関する研究はいまだよく行われてきていない。そこで本論文では紫外光環境下、特にストリーマ発生に伴う基板への紫外光照射をシミュレートするために励起光源として He-Cd レーザ(325nm)と重水素ランプを用いて基板材料であるポリイミド及び液晶ポリマーに紫外光を照射する実験を行った。

本論文はまず第 2 章でガス増幅検出器の動作原理と基板を使用する MPGD の開発に至る過程について述べた後、第 3 章で MPGD 固有の紫外光源となる表面ストリーマの発生について説明する。第 4 章ではその紫外光を浴びることになる基板材料ポリイミドと液晶ポリマーの化学構造や製造方法について紹介し、基板材料としての適性を比較する。続いて第 5 章で紫外光照射実験と照射された材料からの発光スペクトルについて述べた後、この発光特性からポリイミドと液晶ポリマーの基板材料としての優位性について考察する。最後に液晶ポリマーからの発光の量子効率を見積もり、液晶ポリマーの発光を積極的に利用した光検出型の新型放射線検出器の可能性について考察する。

第 2 章 ガス増幅検出器

この章ではガス増幅検出器の動作原理を説明し、今まで開発されてきた微細構造ガス検出器 Micro Pattern Gas Detector(MPGD)について述べる。

2.1 ガス増幅検出器の動作原理

2.1.1 比例計数管

測定しようとする 線や X 線、荷電粒子に関する位置やエネルギー、運動量等の情報は検出器内部の物質との相互作用から得られる物理量を元に得ることができる。特に放射線が気体を電離することを利用した検出器をガス入り検出器という。さらに検出感度を高めたものがガス増幅検出器である。これはガス中に最初に作られた電子を電子雪崩を利用してガス増幅させる検出器である。ここでは比例計数管を例にガス増幅検出器の動作原理を説明する。

図 2.1 に比例計数管の原理図を示す。筒状の陰極(カソードチューブ)の中心に数十～数百 μm 径の陽極ワイヤー(アノードワイヤー)を張り、計数管の中には Ar や Ne 等の希ガスが満たされている。このときチューブ中心から r の位置の電場は、アノードワイヤーの半径を r_a 、カソードチューブの半径を R 、陽極と陰極の間にかかる電圧を V とすると、

$$E(r) = \frac{V}{r} \frac{1}{\ln \frac{R}{r_a}} \quad (2.1)$$

と表される。この式から電場の強さはアノードの中心に近づく程急激に強くなることが分かる。

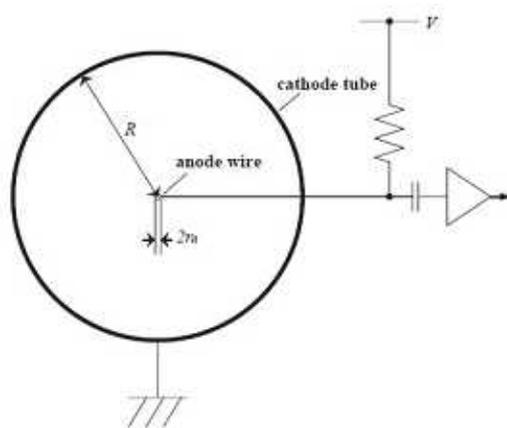


図 2.1 : 比例計数管の原理図

まず計数管内に放射線が入射すると放射線のエネルギーによって希ガス分子を電離する。ここで生じる電子を一次電子という。このとき入射放射線によって作られた電子、陽イオンは印加された電場によってそれぞれの電極へ引き寄せられる。電子は陽極へ、陽イオンは陰極へ移動する。この電荷は移動する間に希ガスと多数衝突する。イオンはその平均自由行程が小さく、衝突間にほとんどエネルギーを得ることができないが、電子は印加電圧によって容易に加速され、衝突時には大きなエネルギーを持ちうる。このエネルギーが希ガスの電離エネルギーより大きい場合はさらに希ガス分子を電離しイオン対を作る。このとき生じた電子を二次電子という。この二次電離過程で作られた電子も電場により加速され、電離作用は続いていく。この一連の連鎖反応を電子雪崩と呼ぶ。衝突間の電子の平均エネルギーは電場による加速とともに増大するが、特に陽極ワイヤー付近において電場は急激に強くなるため生成される電子は図 2.2(b)で示したように急激に増加し、雪崩増幅を起こす。この反応は電子が陽極に到達するまで続き、最終的に電気信号として測定される。また電子雪崩に伴って発生した陽イオン雲は電子の1000分の1というゆっくりした速度で陰極ヘドリフトし、陽極から1cm離れた陰極に最終的に収集されるまでには数 μs を要する。(ガス圧1気圧、電界強度 10^4V/m)[1]。

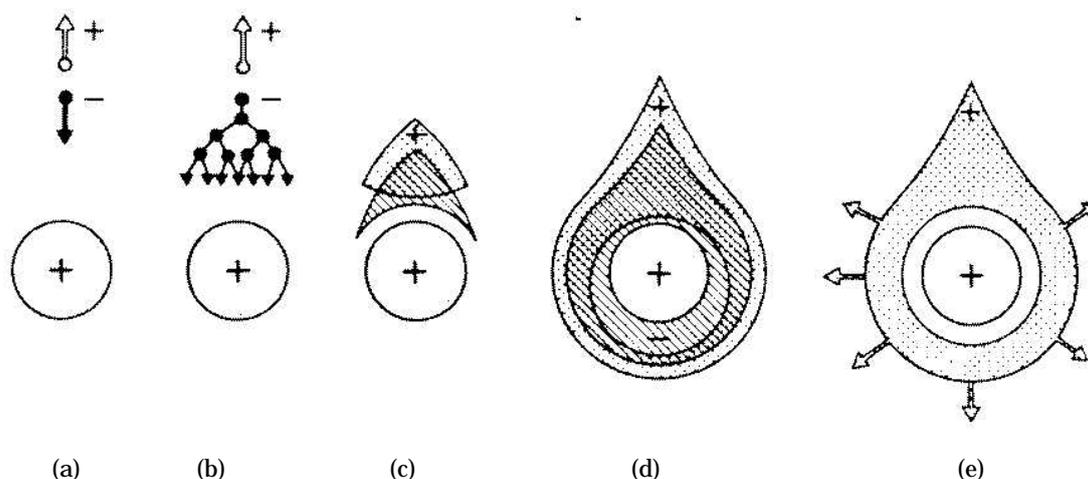


図 2.2: 一次電子の陽極ワイヤー付近での雪崩増幅の推移[11] 電離した電子は電子雪崩で増幅しワイヤーに吸収されるが、それに伴い発生した陽イオンはアノードワイヤー周辺に滞留している。

- (a): 一次電子がアノードワイヤーに引き付けられる
- (b): アノードワイヤーの極く近傍の高い電場によって電子雪崩が発生する
- (c): さらに電離が進み陽イオン雲と電子雲を形成する
- (d): 側面にもドリフトしやがてワイヤーを覆い滴状のアバランシェを形成する
- (e): 電子は短時間で電極に吸収されるが陽イオン雲はゆっくりと陰極ヘドリフトして行く。

2.1.2 充填ガス

比例計数管のガス増幅率はイオンよりも電子の移動によって決定される。したがって比例計数管の充填ガスとしては大きな電子付着係数を示さない希ガス等の不活性ガスが使用される。しかし不活性ガスのみを用いる場合、一次電子に対する増幅率は $10^3 \sim 10^4$ 程度までしか比例計数管として用いることができない。これは、電子雪崩が起きたときに励起された希ガス分子が再び基底状態に遷移することによって紫外線の光子（アルゴンの場合 11.59eV や 15.76eV など）を発生させるためである。この光子は電場に関係なくガス中を透過し、周囲の原子を励起あるいはイオン化し陰極管面から光電効果により電子を発生させ、これが計数管の電場によって再増幅される。このような連鎖反応が続くと出力信号が一次電子の個数に比例しなくなり増幅率を制限することになる。(図 2.3 領域 : ガイガー・ミュラー領域)

また陽イオンも一次電子との比例関係を崩す原因となる。生成した陽イオンは前述したようにゆっくり流動し、最終的には陰極に到達する。このとき陽イオンは陰極表面からの電子と結合して中性になる。この過程で陰極表面から電子を引き出すのに必要なエネルギー(仕事関数)をガスの電離エネルギーから差し引いた値のエネルギーが放出される。この放出エネルギーが陰極の仕事関数よりも大きい場合には、陰極表面からもう一つ電子を引き出すことになる。イオンが中性化するときに一個の自由電子を放出させる確率は低いが、イオン数が十分大きければそのような自由電子が放出される確率は高くなる。この電子は陽極に向かって流動し一次電子とは関係のない電子雪崩を引き起こすことになる。

このような影響を抑制する手段として、充填ガスにメタンやエタン等有機ガスを添加することが有効となる。これらの多原子分子は多くの励起状態を持っているため紫外線領域の光子を吸収する効果がある。図 2.4 に紫外線吸収効果のある代表的なアルカン系有機ガスの紫外線吸収断面積を示す。増幅ガスとなる希ガスの吸収断面積がおよそ 10Mb であるのに対して炭化水素の断面積の方が大きいことが分かる。またこれらの炭化水素は希ガスよりイオン化エネルギーが低いため希ガスイオンと電荷交換をすることによって陰極からの電子放出を抑えることができる。このような添加成分はその効果から消滅ガス(quench gas)と呼ばれる。

以上のように不活性ガスに有機ガスを添加することにより紫外光やイオン、励起原子の効果を抑制することで 10^6 程度までの増幅率を得ることが可能となる。価格の点からアルゴンが不活性ガスとして広く使用されており、特に 90%のアルゴンと 10%のメタンの混合ガスは P-10 ガスとして最もよく知られており、汎用比例計数管ガスとして利用されている。

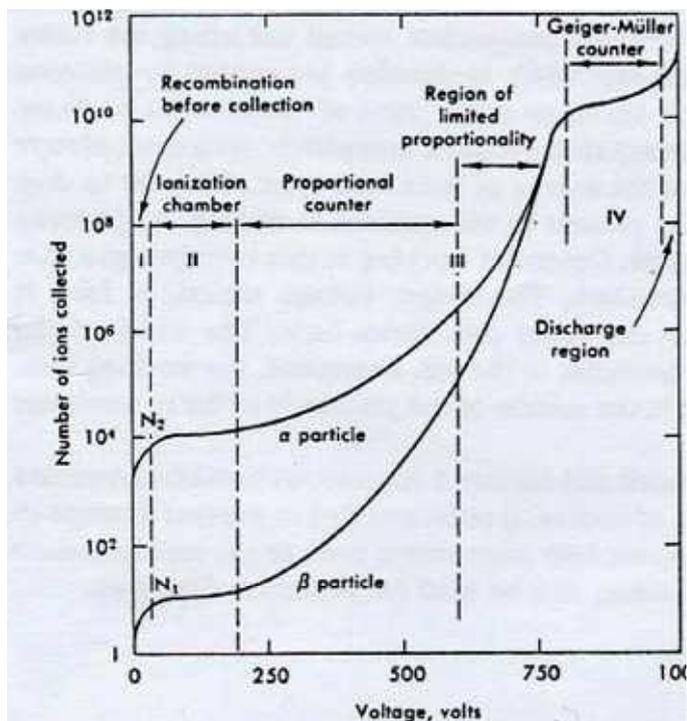


図 2.3 : 比例計数管の電圧変化による動作領域[1] α 粒子(イオン生成数 N_1)と β 粒子(イオン生成数 N_2)に対する収集イオン数の電圧変化を示している。(各粒子のエネルギー: α 粒子 > β 粒子)Proportional modeまではエネルギーの違いが収集イオン数に反映されるがlimited proportional modeになるとエネルギーの違いは反映されなくなる。

- :再結合領域・・・・生成された電子イオン対が再結合し電極に到達できない領域
- :イオン飽和領域・・・・電子イオン対が再結合せず電極に到達できる領域
- :比例領域・・・・一次電離に比例した出力が得られる領域
- :ガイガー・ミュラー領域・増幅過程で生じる紫外線によるイオン化が無視できなくなり比例関係が崩れ、一次電離に関係なく出力が一定となる領域

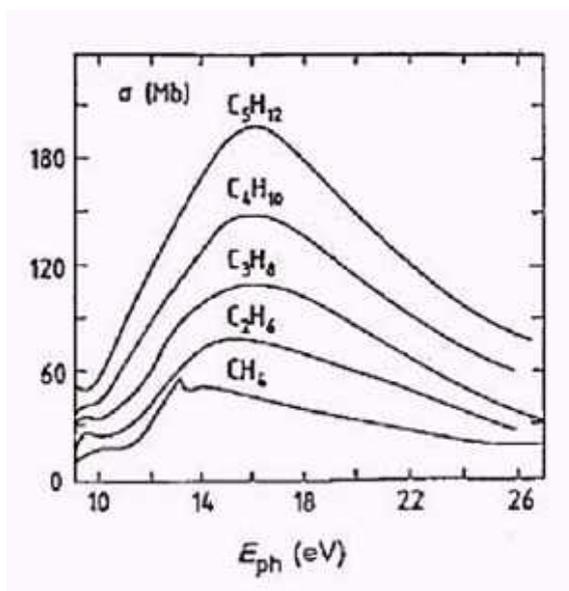


図 2.4 : アルカン系有機ガスの紫外線吸収断面積[12] 希ガスの吸収断面積がおおよそ 10Mb であるのに対して炭化水素の断面積の方が大きいことが分かる。

2.2 ガス増幅検出器の開発過程

2.2.1 Multi Wire Proportional Chamber(MWPC)

比例計数管を多数平行に配置すると、粒子が入射した時間やその粒子が検出器内で反応したエネルギーのほか、粒子が入射した位置も測定できる。Multi Wire Proportional Chamber(MWPC)はこの原理に基づいて 1967 年から 1968 年にかけて Charpak[2]らによって開発された。

MWPC は図 2.5 に示すように、2 枚の平行板をカソードとし、その間に多数のアノードワイヤーを平行に張った構造になっており、それぞれのアノードは独立した比例計数管として動作する。入射した粒子による電離作用により発生した電子群は図 2.6 に示した電場に沿ってドリフトし、アノードの極く近傍の強い電場でガス増幅され信号線に集められる。電子が到達したワイヤーの位置から粒子の入射位置を一次元的に求められる。また電子が信号線に収集される際にカソードに誘起される電荷を読み出すことができれば二次元的読み出しも可能になる。カソードプレートの代わりにアノードと垂直なストリップ状の電極を配置し、それぞれのカソードストリップに誘起された電荷を読み出し、アノードからの信号と組み合わせて粒子の入射位置が二次元的に決定できる。

位置分解能を上げるためにはワイヤー間隔を小さくすれば良いがクーロン力による反発のためにアノードワイヤー配列が乱れ電場が歪んでしまう。このためアノード間隔を $500 \mu\text{m}$ 以下に保つのは実際上困難である。

またアノードで電子雪崩が発生した直後、アノードワイヤー付近には図 2.2(e)のように陽イオンが滞留している。このとき電子が入射してもガス増幅されず、電子は検出されない。従って単位時間・単位面積当たりの検出効率はアノード付近で発生した陽イオンがカソードまでドリフトする時間に影響を受け、その入射許容量は $10^4 \text{count} / \text{mm}^2 \cdot \text{s}$ でこれを超えるような高頻度入射粒子の測定は原理的に困難となる。

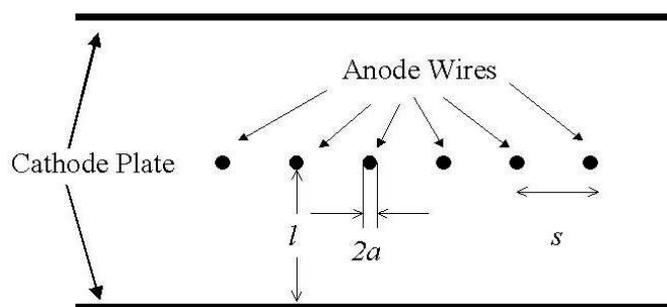


図 2.5 : MWPC の原理図

2 枚の大きな陰極板の間に多数の陽極線を置いて大面積検出器を経済的に構成できる。

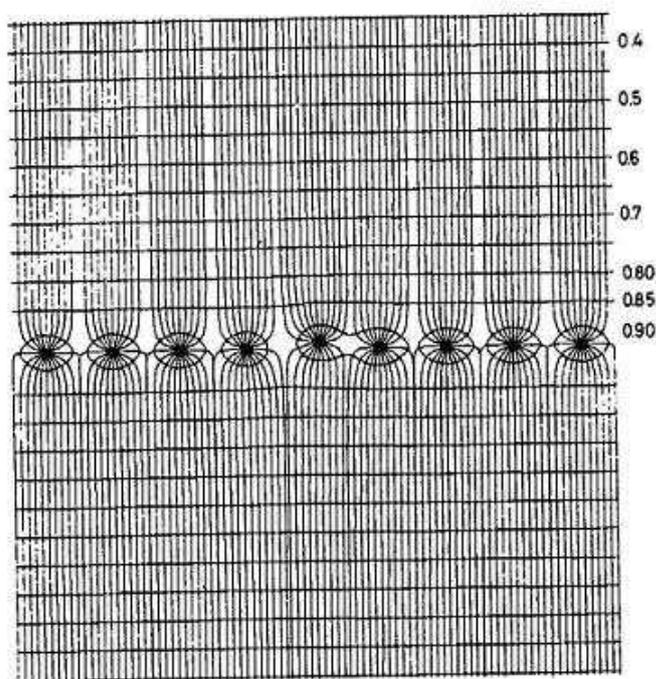


図 2.6 : MWPC の電場構造[2]

上下の平行陰極板とその間に等間隔に並んだ陽極線によって生じる電気力線図。陽極線から離れた領域では電界は均一であり、各々の陽極線のすぐ近傍のみ高い電界領域が形成されている。またこの図では陽極線位置が少しずれている場合の影響も示されている。

2.2.2 Micro Strip Gas Chamber (MSGC)

MWPC の位置分解能や高頻度入射粒子の問題を解決するために 1988 年 Oed によって Micro Strip Gas Chamber(MSGC)[3]が提案された。図 2.7 に MSGC の構造を示す。ドリフトプレーンとアノードカソードストリップから構成される二枚の平行な板でできている。基本原理は MWPC と同様で電離された電子がアノードに引き寄せられ、アノード近傍の電場によって電子雪崩を起こしてガス増幅を行っている。最大の特徴は LSI 製作等で用いられるリソグラフィ技術を用いて電極を形成している点である。このため MWPC では実現できなかった $500 \mu\text{m}$ 以下のアノード間隔が可能となりアノードストリップ間隔で決まる位置分解能 $200 \mu\text{m}$ を実現することができる。

しかし、電離した陽イオンが基板に付着しチャージアップを引き起こすことが問題点となった。すなわち絶縁層がプラスの電荷を持ち、アノードカソード間の鋭い電場勾配がなだらかになりガス増幅率が低下する。またアノードストリップとカソードストリップの間でおこる放電による電極破壊は致命的なダメージとなる。放電が起こるとほとんどの場合電極が導通しそのストリップは使用できなくなる。このような問題からガス増幅率は 10^3 が限界であった。

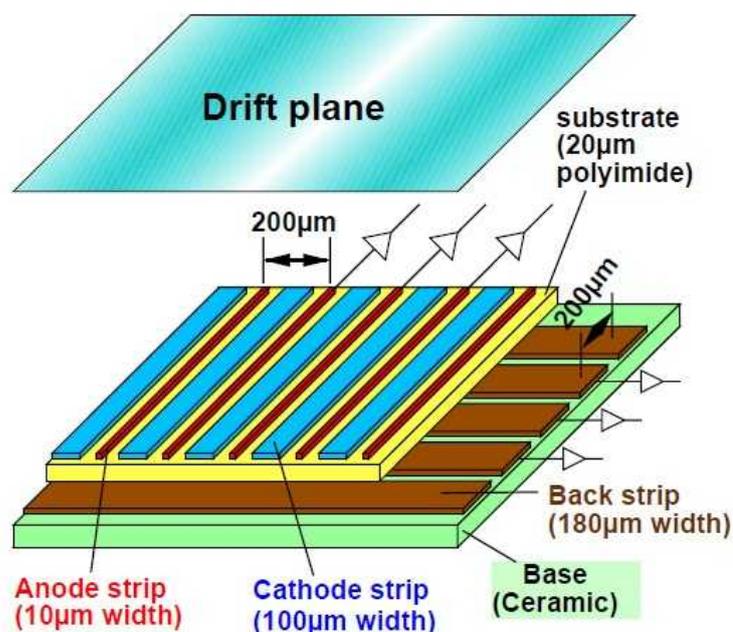


図 2.7 : MSGC の原理図[13]。MWPC と基本原理は同じであるが電極をストリップ状にしているため間隔を小さくすることが可能である。

2.2.3 Micro Dot Chamber (MDC)

MDC は 1995 年にリバプールの S.F.Biagi によって開発された[14]。MDC の構造を図 2.8 に示す。基板にはシリコンを用いており、チャージアップに対してはボロンイオンをドーピングし基板の導電性を制御している。導電層の表面抵抗率は $10^{13} \Omega/\square$ でこれを覆うことでイオンが絶縁層にたまるのを防いでいる。アノードとカソードはピクセル状に配置され、入射粒子許容量の限界の原因となる陽イオンの滞留を局所的に解決している。アノードはバックプレーンにアノードバスとしてつながっていて二次元読み出しが容易にできる。ピクセル状に電極配置した検出器は MDC が初めてである。ストリップ状の電極よりもピクセル状の方がカソード付近で電気力線が疎になり放電が起きにくくなるため、同じ電圧を印加した際の増幅率が高いという点で有利である。このため MDC 単独では 10^6 が報告されている[15]。しかしながら大面積化に関しては製法の複雑さから実現が難しいとされている。

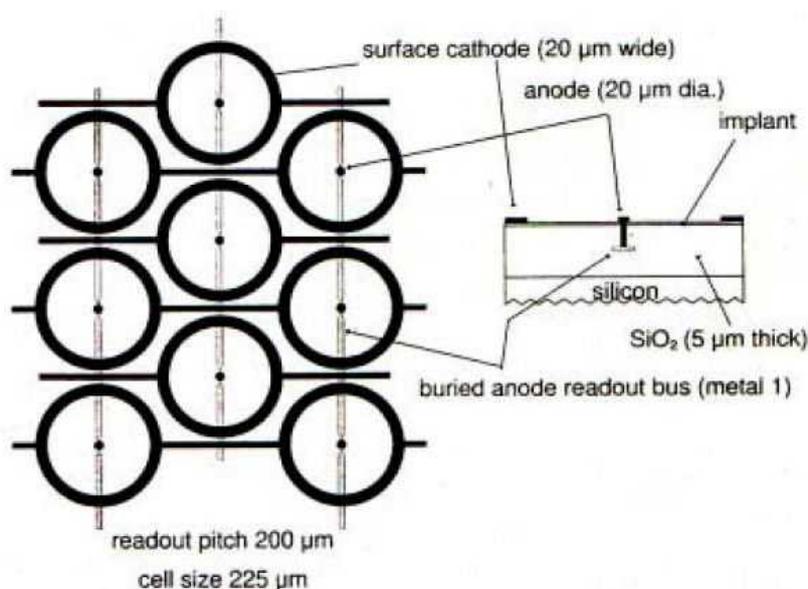


図 2.8 : MDC の構造(右側は断面図)[14] シリコン基板にピクセル状の電極を配置し陽イオンの滞留を局部的に解決している。基板表面はボロンドープにより抵抗性を持たせイオンによるチャージアップの解決をはかった。

2.2.4 Micro Pixel Chamber (μ -PIC)

μ -PIC は MSGC に代わる検出器として 2000 年に開発された[4,5]。開発当初の μ -PIC の構造を図 2.9 に示す。厚さ $100\ \mu\text{m}$ のポリイミド基板の上にアノードとカソードが間隔 $400\ \mu\text{m}$ でピクセル状に配置されている。そのため二次元読み出しを容易に行うことができる。また電極はピクセル状になっており MSGC のようなストリップ状電極に比べてより高い増幅率を期待できる。さらに μ -PIC はプリント基板技術を用いて製作されているため MDC と比較して大面積化、量産化も容易であることが大きな利点である。

基板に使用されているポリイミド(図 2.10 左写真の褐色部分)は耐熱性、機械的強度、電気的特性、低温特性、寸法安定性に優れている熱硬化性材料である。基板材料については次章で詳細を述べる。ドリフトプレートと μ -PIC 基板間にはチャンバースが充填されており、ガスの流入を防ぎ気密を保持するため密閉して使用する(図 2.10 の右実装写真)。

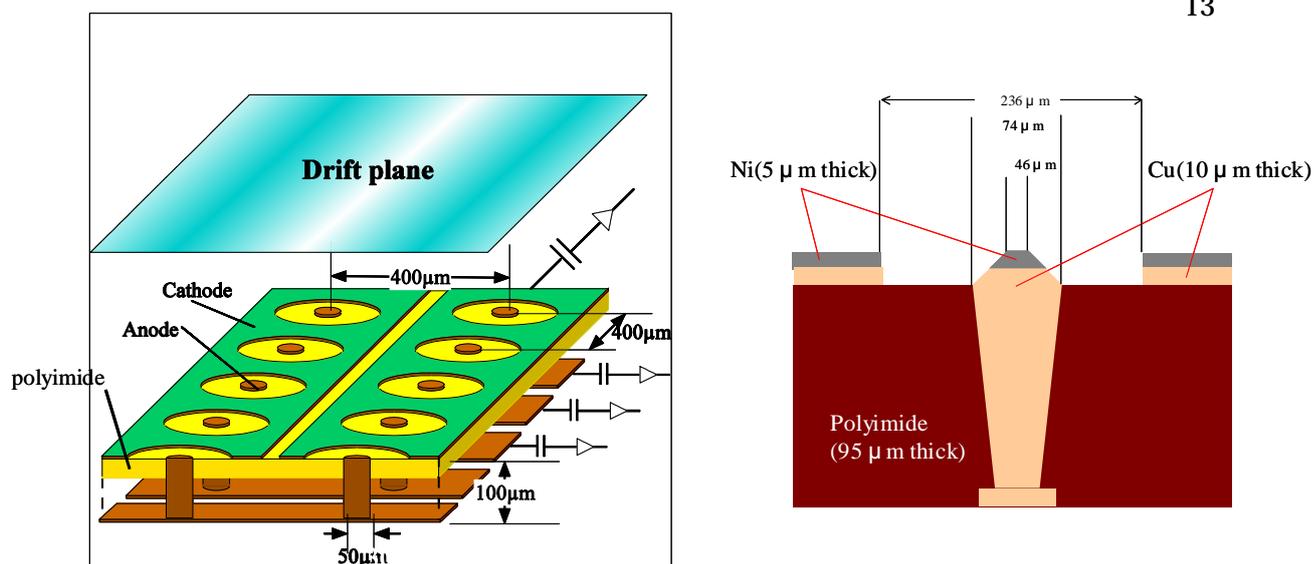


図 2.9: 開発当初 μ -PIC の構造[4] 左側は μ -PIC 全体図。基板内のアノード配線図を示すためにポリイミドは基板表面側上半分のみ描かれているが、本来は右側の断面図のように厚さ $95 \mu\text{m}$ のポリイミド基板内にアノード電極が埋め込まれている。また当初 Cu 電極上には酸化防止のため Ni 表面処理を施していたが現在はより精度の高い電極形成を優先させるため Ni 表面処理しないタイプが開発されている。

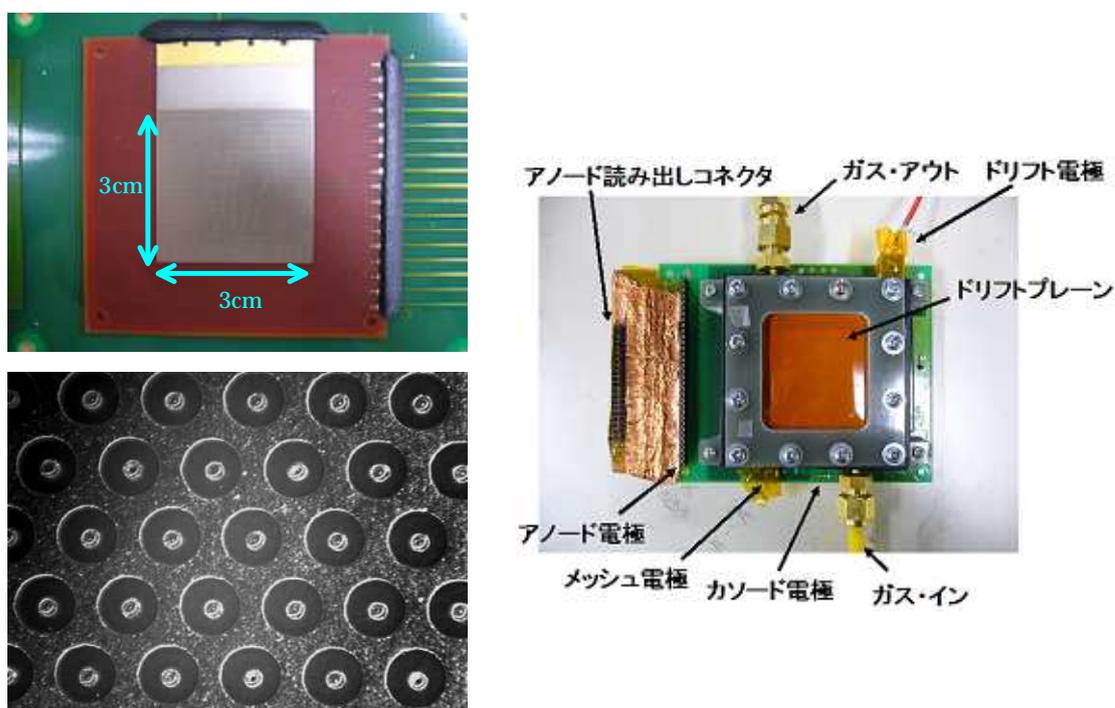


図 2.10: μ -PIC の実装写真(左上: μ -PIC 基板 左下: 電極表面の実体顕微鏡写真 右: 実装状態)
 左下写真は現在神戸大学で使用されている μ -PIC の電極表面でガス増幅率を高めるために試験的に電極配置を直線状からハニカム状に変更している(二次元読み出しはできない)。また製作精度の問題でアノードの中心点が平均 $12.8 \mu\text{m}$ ずれている[16](この写真では右下方向)。

第3章 放電現象

μ -PIC は MSGC に比べて同心円状電極構造とすることによりストリーマの成長を抑制することができ、放電が起こりにくい構造として設計された。しかしチェンバーガスの耐電圧以下で放電が起きることが問題となってきた。その初期開発段階ではピクセルの製作精度の低さや、Ni メッキの非一様性の問題があり、その後多くの改良が為されてきているが、ガス増幅率 10^4 以上での安定した動作については未だ報告がない。Peskov[9]らは誘電体材料基板上に電極配置する限り、表面放電は避けられないと論じた。また彼らは基板上での表面放電過程についてもまず、カソード、基板、ガス雰囲気との接触点が高電界領域となり、そこからの電界放出とガス増幅でストリーマが発生し電極間が放電するとした。基板は検出器を通常起動させた場合においてもガス増幅の際に紫外光を受けるが、放電時には基板に密着したストリーマからさらに紫外光を受けることになる。そこでこの章ではストリーマの発生メカニズムについて述べる。

3.1 電界放出

電極直前の電界強度が非常に強いときには、外部のポテンシャルは急激に低下し、表面のポテンシャル障壁は薄くなる。この際、内部の電子はトンネル効果により、これを貫通して外部に逸出する可能性をもつようになる。この放出はほとんど温度によらず、高温でない状態でも生じうるので冷陰極放出、冷電子放出とも言われる。

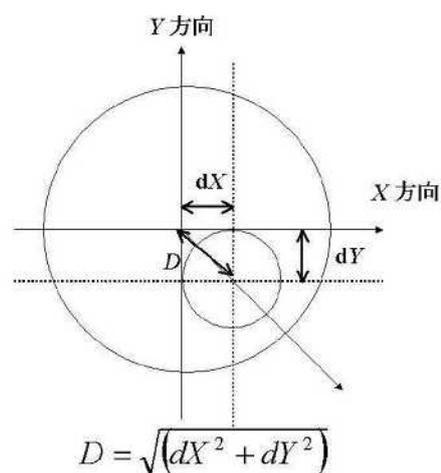
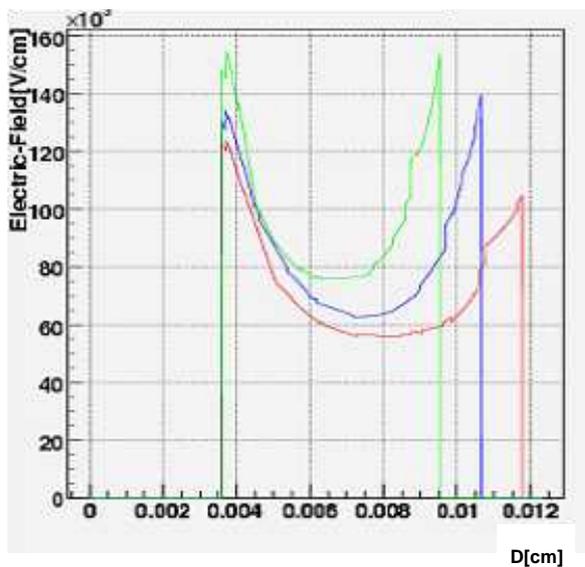
μ -PIC や MSGC のような基板を用いた検出器の場合、このような電界放出が起こる高電界領域は金属電極、絶縁基板、ガスの接合部である。接合部では誘電率の不連続によって電場が局所的に非常に強くなる。この接合部を特に三重点(Triple Junction)と呼ぶ。三重点が放電の開始点となり、電子供給源となる。

このような電界放出は Fowler-Nordheim 理論によって以下のような式で表される[17]。

$$j = 1.55 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(-6.83 \times 10^7 v \frac{\phi^{3/2}}{E}\right) \quad (3.1)$$

E : 電界 ϕ : 電極金属 Cu の仕事関数 v : 鏡像力による補正項(≈ 1)

式(3.1)から E を導出することで電界放出によって放電が発生し始めるときの電界強度を求めることができる。[18]によれば放電回数が ~ 1 回/min のとき電流密度 j は 10^{-21} A/cm² である。このときの E を求めると電極付近の電界強度が 800kV/cm 以上で放電が開始されることが分かる。現在神戸大学で使用されている μ -PIC 電極間の電界強度を図 3.1 に示す。アノード電圧 500V 時、アノードの中心点のずれがない場合でカソード端の電界強度は



ズレの設定	dX	dY	D
パターン1 (赤)	0 μ m	0 μ m	0 μ m
パターン2 (青)	5.0 μ m	10 μ m	11.2 μ m
パターン3 (緑)	10 μ m	20 μ m	22.4 μ m

アノード端

カソード端



Va	D=0 μ m	D=10 μ m	D=20 μ m
500V	105kV/cm	136kV/cm	152kV/cm

図 3.1 : μ -PIC のアノード中心点のずれと電極間の電界強度の関係[19]

アノード中心点のずれ(0 μ m, 11.2 μ m, 22.4 μ m)を右上図のように定義した。アノード端とカソード端の距離をこのずれに合わせて短くしたときカソード端での電界強度は最高 152kV/cm であった。

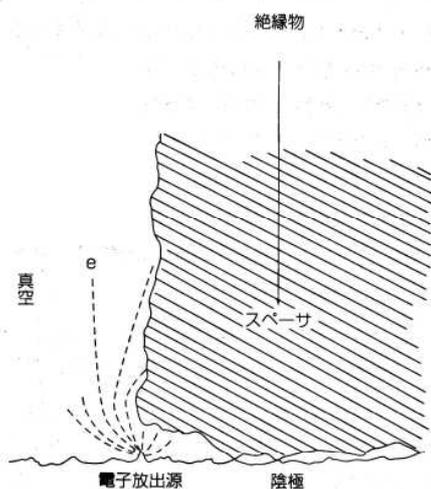


図 3.2 : 陰極接合部の電子放出[20]

金属微小突起部は電界強度が特に強くなり電子の放出源となる。

105kV/cm である[19]。この電界強度は Garfield を用いて計算されたものであるが電極表面上の微小突起部や金属と基板の接触点などについては考慮されていない。このような特異点の電界強度は 600kV/cm を超えると見積もられている[21]。

3.2 表面ストリーマ

次に電界放出から放電に至る過程について述べる。これは表面ストリーマの成長によって説明できる。電界放出によってカソードから引き出された電子は電場によってアノードへ引き寄せられる。図 3.3 に μ -PIC の等電位面図を示す。アノードが基板内に埋め込まれているため電子は基板の極表面上をアノード側へドリフトする。このとき電子はガス増幅によって倍増しながらアノードに進行し、電子雪崩を起こし、やがてプラズマ状態となる。陽イオンは移動度が小さいため後方に残される。このプラズマとカソード側に伸びた陽イオンの空間電荷をストリーマ(Streamer)と呼ぶ。ストリーマは電子雪崩の形成によって急激に成長し、アノード側の先頭部の電子数が 10^6 を超えると陽イオンを吸収することによる影響が無視できなくなり成長速度は落ちる。 10^8 を超えるとストリーマの内部電界によって印加されている外部電界が打ち消され、イオンの再結合により紫外線を発生させる。この紫外線により光電離が進み、ガスはさらにイオン化される。ストリーマの先頭部、後尾部と電極間は図 3.4 のように特に電界が強く、新たな電子雪崩(二次電子雪崩)を起こす。ストリーマはそれらを吸収しながら成長しやがて電極へ達する。この様子を図 3.5 に示す。ストリーマは低抵抗の導電性を持つため、この状態になると電極間で電流が流れ、放電となる。表面ストリーマの進展機構は基板のない電極間での気体放電と変わらない。しかし μ -PIC のように基板上に電極配置されている場合は、電子が基板極表面上をドリフトしストリーマを形成するためストリーマが基板に接しながら成長する(図 3.4)。

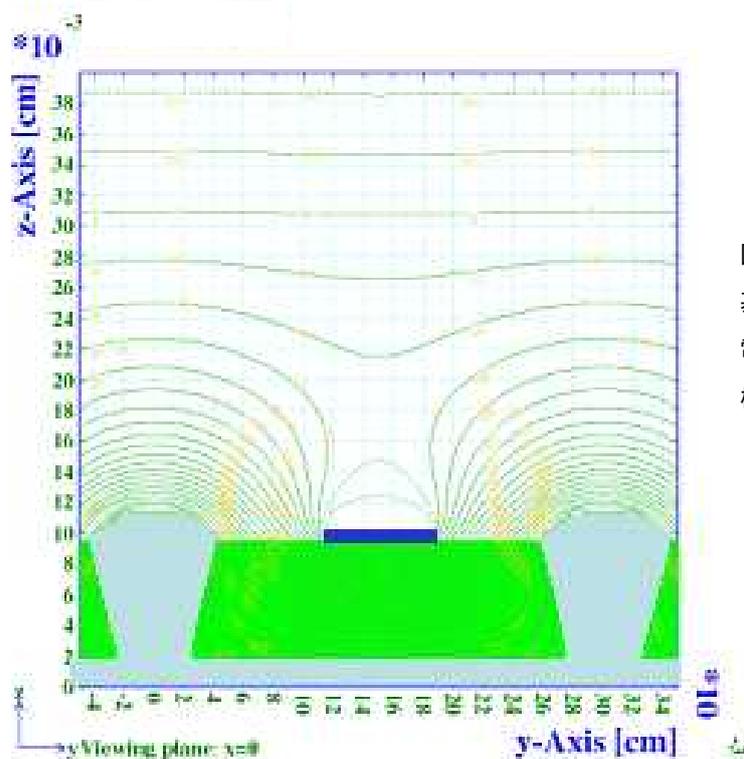


図 3.3 : μ -PIC の当電位面[19]

基板内に埋め込まれたアノードの影響で電子は基板に衝突しながら或は基板の極表面上をドリフトする。

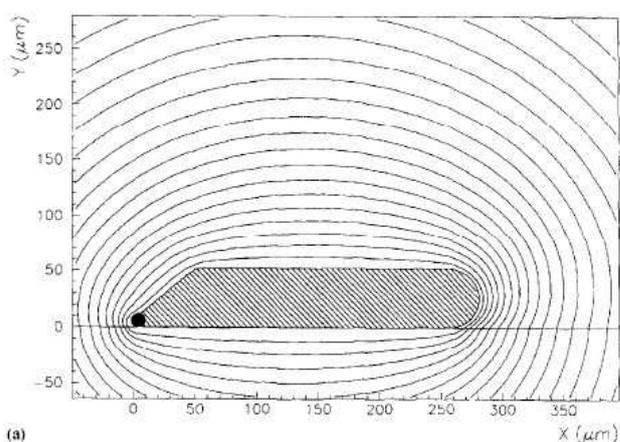


図 3.4 : 基板上ストリーマ断面図と電界の広がり[9]

ストリーマの先頭部、後尾部の電界強度が強くなっている

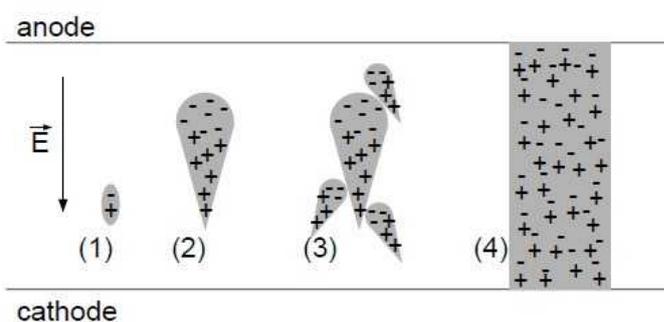


図 3.5 : ストリーマ成長過程[18]

- (1) 外部電界 E で加速された放出電子によりイオン対ができる。
- (2) 電子雪崩によってストリーマが急激に成長する。
- (3) (2) で形成されたストリーマ近傍で二次電子雪崩が発生する。
- (4) 他のストリーマを吸収しながら拡大し、やがて電極間は導通状態となる。

第4章 検出器用基板材料

この章では、第二章で紹介したMPGDの基板材料として使用されているポリイミド、また次期基板材料として注目されている液晶ポリマー(LCP)の特徴について述べる。

4.1 ポリイミド(Polyimide)

4.1.1 芳香族ポリイミド[22]

ポリイミドとは分子構造の繰り返し単位にイミド結合(C=O-NH-C=O)を持つポリマーの総称である。このうちイミド骨格を主鎖結合として持つポリマー、即ち図4.1(a)のような直鎖状ポリイミドは合成が困難であって有用性がない。一方、芳香族化合物が直接イミド結合で連結された環状イミド構造を持つポリマー、特に図4.1(b)のような五員環状イミドからなるポリマーは芳香族と芳香族がイミド結合を介して共役構造を持つため、剛直で強固な分子構造を持つ。またイミド結合は極性が高く強い分子間力を有することから、分子鎖間の結合力も強固なものになる。そのため環状イミド構造を持つ芳香族ポリイミドは高分子中で最高レベルの高い熱的、機械的、化学的性質を持つ。また工業的に利用されるポリイミドもほとんどの場合、芳香族ポリイミドである。

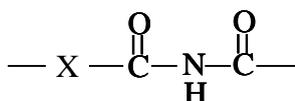
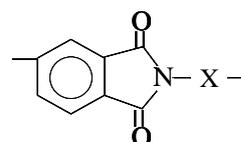


図4.1: (a)直鎖ポリイミド構造



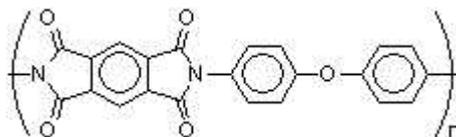
(b)環状ポリイミド構造

4.1.2 カプトン(Kapton)

ポリイミドの代表格は、1960年に米国Du Pont社のSroogらによって開発され、1965年に商品化された芳香族ポリイミド、ポリ-4,4'-オキシジフェニレンピロメリトイミドである。これは一般に「Kapton」として知られおり、現在においても優れた耐熱性、機械特性を持つプラスチックとして航空宇宙材料やエレクトロニクス材料など産業界には欠かせない材料となっている。Kaptonの構造式を図4.2に示す。

Kaptonの特徴として芳香族と環状イミド結合から成るため、他の高分子と比べて鎖長方向の長さである平均剛直長が長いことが上げられる。例えばポリエチレンテレフタレート(PET)とポリカーボネート(PC)の平均剛直長が2.15、2.8であるのに対して、ポリイミ

ド(PI)の長さは 18.0 である(表 4.3)。このように高分子となる単位構造が長く、また芳香族環により平面構造をとると分子構造的に自由に回転できる部分が減少し、他の構造よりも熱安定性に優れていることが特徴である。



PI(KAPTON)

図 4.2 : ポリイミド(Kapton)の構造式

高分子	繰り返し単位	T_g (K)	\bar{l}^* (Å)
PI (PMDA / ODA)		690	18.0
PC		423	2.8
PET		338	2.15
PMMA		383	1.55
PS		373	1.55

表 4.3 : 様々な高分子材料の構造とパラメータ[22]

T_g : ガラス転移温度 \bar{l}^* : 平均剛直長

4.1.3 ポリイミド(Kapton)の合成方法

ポリイミドは剛直な主鎖構造ゆえに有機溶媒には溶けず、しかも熔融しないために独特の二段階合成法によって合成・製造されている。まず無水ピロメリト酸 PMDA とビス(4-アミノフェニル)エーテル ODA を出発原料として、有機溶媒で反応させ可溶性ポリアミド酸 PAA(ポリイミドの前駆体)を合成する(図 4.4)。このポリアミド酸の段階でガラス板上に流延し 50~60 で溶媒蒸発させて PAA フィルムとして成形加工する。これを 200 以上の加熱、もしくは触媒を用いて化学的に脱水環化(イミド化)することによって Kapton フィルムを始めとする一連のポリイミド製品が得られる(図 4.5)。

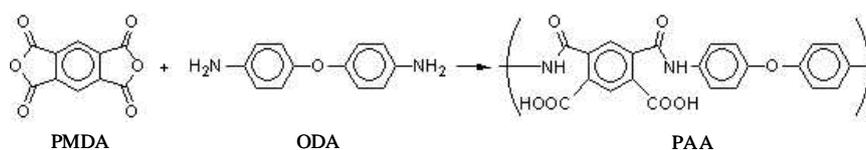


図 4.4：ポリアミド酸の合成過程

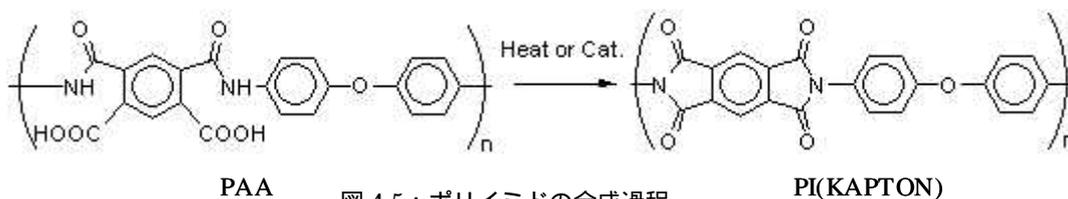


図 4.5：ポリイミドの合成過程

4.1.4 ポリイミドの発光特性

ポリイミドの発光は後述(5.2.4)するように電荷移動錯体による発光である。そのため同じ芳香族であるピレン等と比べて発光ピークが長波長側にあり発光強度も弱く、スペクトルはブロードで無構造であるのが特徴である。図 4.6 に Kapton を含めた 5 種類のポリイミドの発光スペクトルを示す。ポリイミドは励起波長 300nm のとき 470nm から 600nm の間に発光ピークを示す。特に Kapton は電荷移動相互作用が強く、図 4.6 から分かるようにその発光ピークは他のポリイミドに比べ長波長側にあり、光強度は最も小さく、量子効率率は 7.5×10^{-3} %程と算出されている。

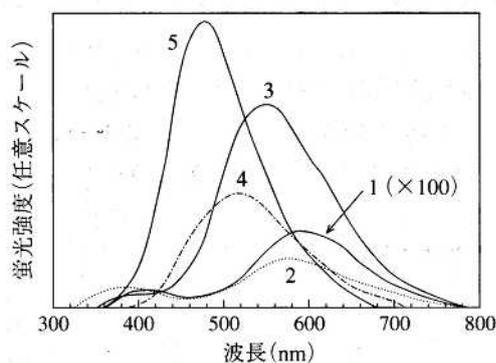
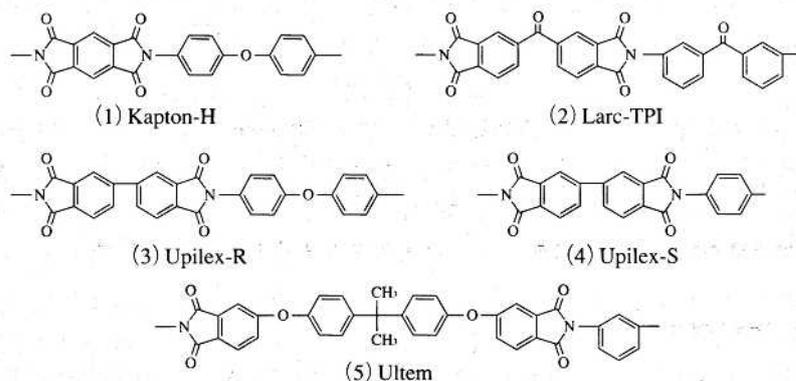
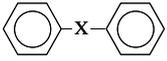


図 4.6：市販ポリイミドフィルム (厚さ 50 μm) の 300nm 励起の発光スペクトルと化学構造[23]
全体的にスペクトルはブロードで無構造である。また(1)Kapton の発光強度は他のポリイミドの 1/100 以下である。



4.2 液晶ポリマー (Liquid Crystal Polymer : LCP)

4.2.1 液晶ポリマーの化学構造とその特徴[24]

液晶ポリマー(LCP)とは溶融状態で分子の直鎖が規則正しく並んだ液晶様性質を示す、熱可塑性樹脂に属する合成樹脂の総称である。溶融時の液晶性を保つために分子の幾何学的形状を細長くし、また分子同士の平行配列を保つことができる適当な分子間力を有するよう分子設計されている。それゆえに液晶状態を発現できる分子構造は一般に図 4.7 のように表される。 で液晶分子の棒状または平板状の剛直な堅い中央部分を形成する。この構造単位をメソゲン基と呼ぶ。メソゲン基は普通二個以上の芳香族環やヘテロ環からなり、液晶相発現のために最も重要な構造部分である。連結基 X はポリマー鎖の屈曲性に関係し、適当な多重度の化学結合をもつ分子を導入する。A、B で示される末端部分はある程度柔軟な構造になっており、強い極性基から成っており分子間力を支配している部分である。このようにメソゲン基と A、B のようなスペーサ分子を構造単位とし高分子化したものが液晶ポリマーである。図 4.8 に基本的な構造を示す。メソゲン基が一本に重合した主鎖型 LCP、スペーサを介してメソゲン基が別々に重合した側鎖型 LCP などがある。

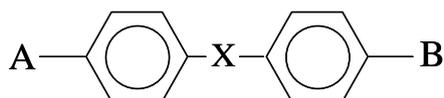


図 4.7 : LCP の構造単位模式

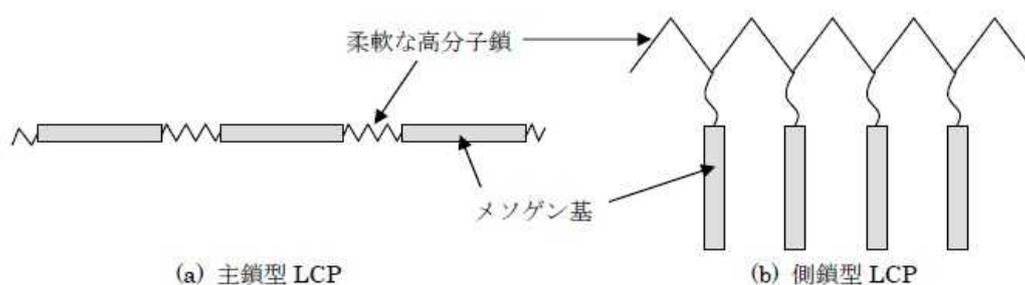


図 4.8 : LCP のメソゲン基配列模式図[24] メソゲン基と柔軟な連結基で構成されている

4.2.2 LCP の合成方法

プリント基板に利用可能な耐熱性を持つ LCP は主鎖型 LCP で、主鎖が剛直な全芳香族から成る全芳香族 LCP である。さらに合成の容易さから工業化されているものは全芳香族ポリエステルが中心である。

代表的なものとしてビフェノール(BP)およびテレフタル酸(TA)とパラヒドロキシ安息香酸(HBA)からなる全芳香族ポリエステルが挙げられる(図 4.9)。三つの材料を触媒を用いて重縮合反応させ、直鎖構造を持った全芳香族ポリエステルを合成する。

また成形時には液晶状態を保ったまま溶融して射出成形するため、流動方向に対しては剛直であるが、直角方向には分子間力で結合しているため異方性が大きいことも LCP の特徴である。図 4.10 に成形後の LCP の構造を示す。表面にスキン層と呼ばれる高度に分子配向した強度の強い表面層が存在する。

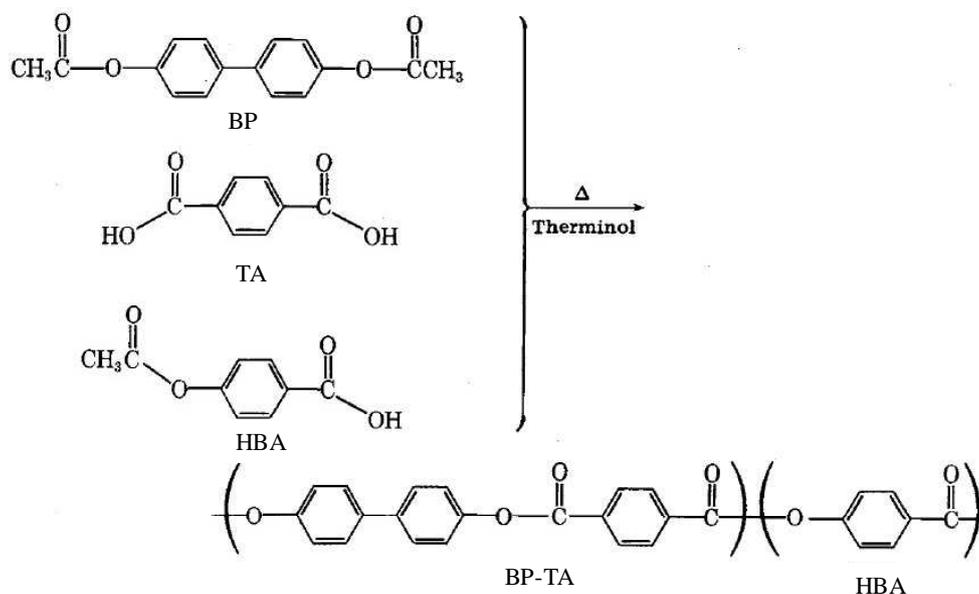


図 4.9：全芳香族ポリエステルの合成とその化学構造式[24]

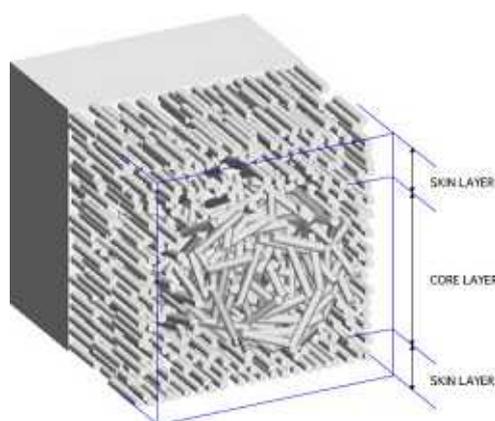


図 4.10：LCP 射出成形後の構造模式図[24]
表面の高度に分子配向した強度の高いスキン層(厚さ 0.3mm)と内部の配向していないコア層で構成される。

4.2.3 LCP の発光特性

全芳香族ポリエステルのように芳香族が重合して形成される芳香族共役系高分子は発光特性を示すことが知られている。例えばポリパラフェニリン(PPP)を有機溶媒に溶かし紫外光を照射すると青緑光の発光が観察される。このときの量子効率率は5%ほどと見積もられている[]。また熔融状態で超伝導磁石で10Tの磁場を1時間印加して配向処理したPPPは分子主鎖が磁場と平行に並び、直線偏光性を有するようになる。図4.11に配向処理を行ったPPPの偏光発光スペクトルを示す。励起波長342nmでピーク波長は磁場方向に関係なく415nmであるが、発光強度は磁場と平行方向の場合垂直方向の5.1倍であった。

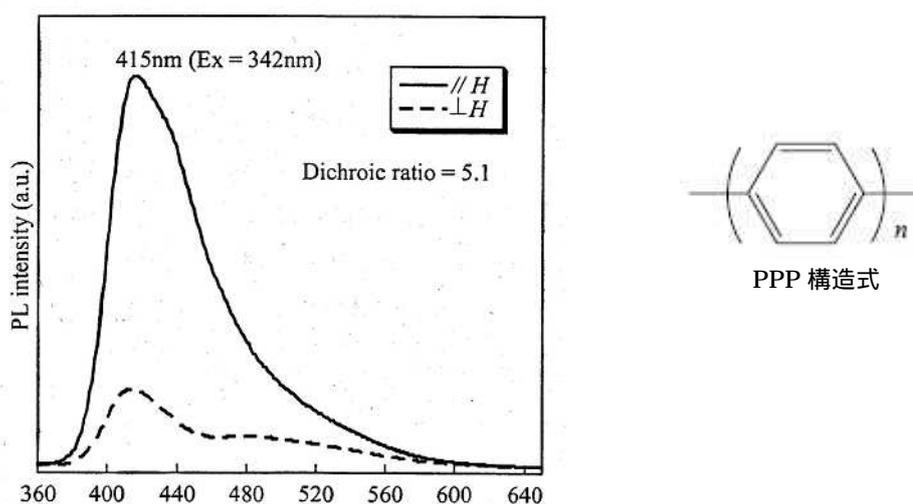


図 4.11 : PPP 構造式と偏光発光スペクトル[25] 励起波長 342nm でピーク波長は磁場方向に関係なく415nmであるが、発光強度は磁場と平行方向の場合垂直方向の5.1倍であった。

4.3 LCP とポリイミドの特性比較

プリント基板材料として重要な特性についてLCPとポリイミドの比較を行った(図4.12)。電気特性についてはLCP、ポリイミド共によく似た性能となっているが、吸水特性からは吸収率がLCPはポリイミドの約1/10に、吸水膨張係数に関しても約1/10になっていることが分かる。そのためLCPは吸湿環境下での寸法安定性や絶縁性、周波数特性に優れていると言える。機械特性に関しては引張強度や引張弾性率でLCPはポリイミドに劣るが、熱可塑性樹脂特有のしなやかさを持っている。また熱特性に関してLCPはポリイミドの2倍の熱伝導度を有しており、放熱特性に優れていると言える。

さらに LCP は熱可塑性を示すため自着性を有し接着剤無しでの加工が可能である。また LCP を構成している全芳香族構造は極めて堅牢な骨格で、熱的、機械的ストレスによる分解が起こりにくいためにリサイクル使用時の物性低下が小さく再利用が行いやすいことも特徴である。

以上のことから基板材料としてポリイミドよりも LCP が優位であるとされており、LCP は次期基板材料として注目されている。

		LCP	Kapton	
電気特性	体積抵抗率($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{15}$	$>10^{15}$	
	表面抵抗(Ω)	$>10^{14}$	$>10^{14}$	
	絶縁破壊強度(kv/mm)	150	150	
機械特性	引張強度(MPa)	120	400	
	引張弾性率(GPa)	6	9	
	伸び率(%)	7	80	
	密度(g/cm^3)	1.4	1.45	
熱特性	液晶転移温度($^{\circ}\text{C}$)	335	なし	
	ガラス転移温度($^{\circ}\text{C}$)	なし	>500	
	比熱($\text{cal}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}$)	0.24	0.27	
	熱伝導度($\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$)	0.41	0.2	
吸水特性	23 $^{\circ}\text{C}$, 24hrs 水中浸漬	0.1%	1.5%	
	85 $^{\circ}\text{C}$, 85%RH 96hrs	0.1%	1.2%	
	PCT 96hrs (121 $^{\circ}\text{C}$, 2atm)	0.2%	2.0%	
	吸水膨張係数(ppm/%) 50 $^{\circ}\text{C}$, 80%RH	1.5	14	
	周波数特性	誘電正接(3GHz) 温度50 $^{\circ}\text{C}$, 湿度0%	0.0034	0.0082
		誘電正接(3GHz) 温度50 $^{\circ}\text{C}$, 湿度80%	0.0036	0.015

図 4.12 : LCP とポリイミドの特性比較表[24]

LCP は Kapton と同等の電気特性を有しているが吸水率は Kapton の 1 / 10 という特徴を持つ。さらに熱伝導度も Kapton の 2 倍で放熱性にも優れる。

第 5 章 基板材料の発光スペクトル測定

第 3 章から基板表面に沿ったストリーマ発生時には、基板はこのストリーマからの紫外光を受けることが分かる。また基板材料に用いられている芳香族化合物は紫外領域に吸収帯を持っている蛍光物質として知られている。実際に LCP や Kapton に He-Cd レーザ (325nm) を照射すると基板材料が発光することが分かった。そこで、この章では表面ストリーマ発生状況をシミュレートした実験を Kapton、LCP について行い、その蛍光分析の結果を示す。

5.1 測定方法

5.1.1 励起光スペクトル

紫外光を照射するサンプルとして膜厚 50 μm の LCP、Kapton フィルムを用いた。(提供元：サイエナジー株式会社) サイズは 5mm \times 10mm となっている。

紫外光源は重水素ランプ (HAMAMATSU, L7296) を用いた。図 5.1 にそのスペクトルを示す。紫外領域でのスペクトルが主な成分となっているが、可視領域にも成分がある。可視領域のランプ光成分は試料からの発光測定のバックグラウンドとなる可能性があるのでできるだけ抑制することが望ましい。そこで紫外透過可視吸収フィルター (SIGMA 光機, UTVAF) を用いて波長の選択を行った。図 5.2 はフィルターの透過率波長特性を表したものである。本実験では紫外領域での透過波長が 230nm \sim 420nm と最も広いフィルター 33U を用いた。またこのフィルターの特徴とし 650nm 以上の領域においても光を透過させる領域が存在する。重水素ランプ光をサンプルに照射する際は球面平凸レンズ (合成石英) で集光するが、このときのレンズの透過率は図 5.3 の上図のように波長域 220nm から 2.3 μm まで 90% 以上でほぼ一定となっている。従ってサンプルに照射される紫外光スペクトルはフィルター及びレンズの透過率波長特性と図 5.1 の重水素ランプスペクトルを掛け合わせて求められ、図 5.4 のようになる。

もう一つの紫外光源として発振線 325nm の He-Cd レーザ (KIMMOM KOHA, MODEL IK3201R-F) を用いた。He-Cd レーザの光強度は上記のフィルター 33U とレンズを透過したときの重水素ランプの最大強度 0.4mW (測定波長 325nm) と同じ強度を保つように ND フィルターで調整した。

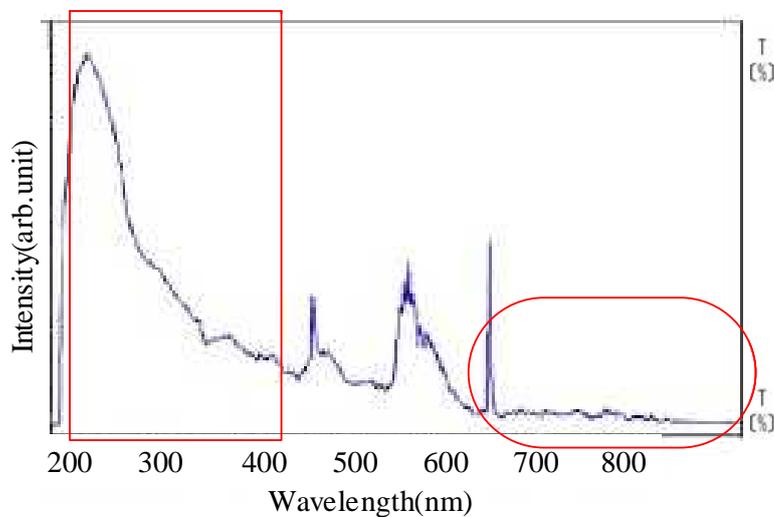


図 5.1 : 重水素ランプスペクトル(カタログ掲載図)

赤線内のスペクトルがフィルター及びレンズを透過し、サンプルに照射される。

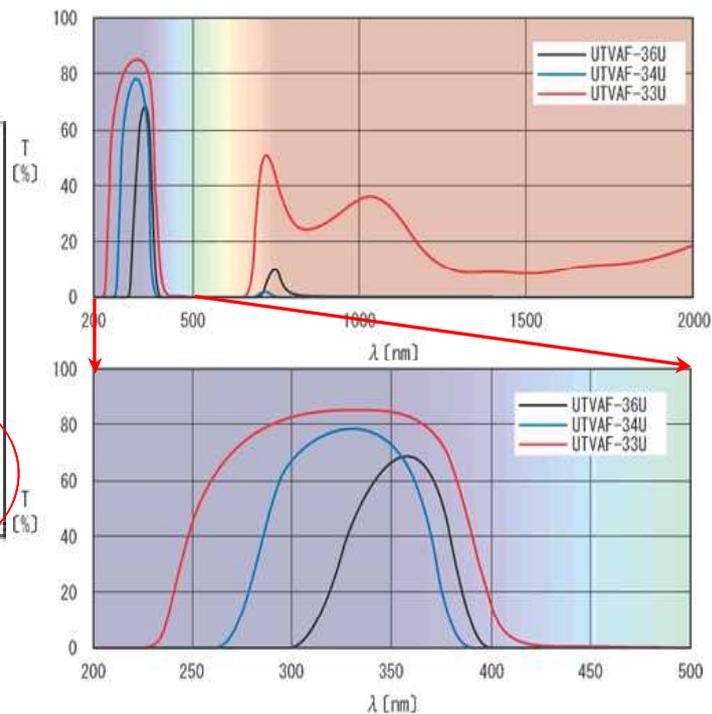


図 5.2 : 紫外透過可視吸収フィルターの波長に対する透過率

上図・・・波長域 200nm ~ 2000nm

下図・・・波長域 200nm ~ 500nm

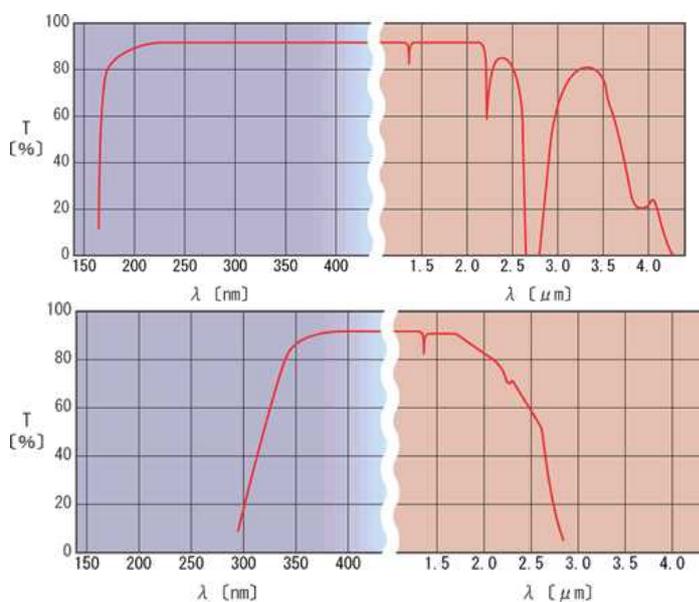


図 5.3 上図 : 球面平凸レンズ(合成石英)の透過率波長特性

下図 : 一般的な球面平凸レンズ(BK7)の透過率波長特性

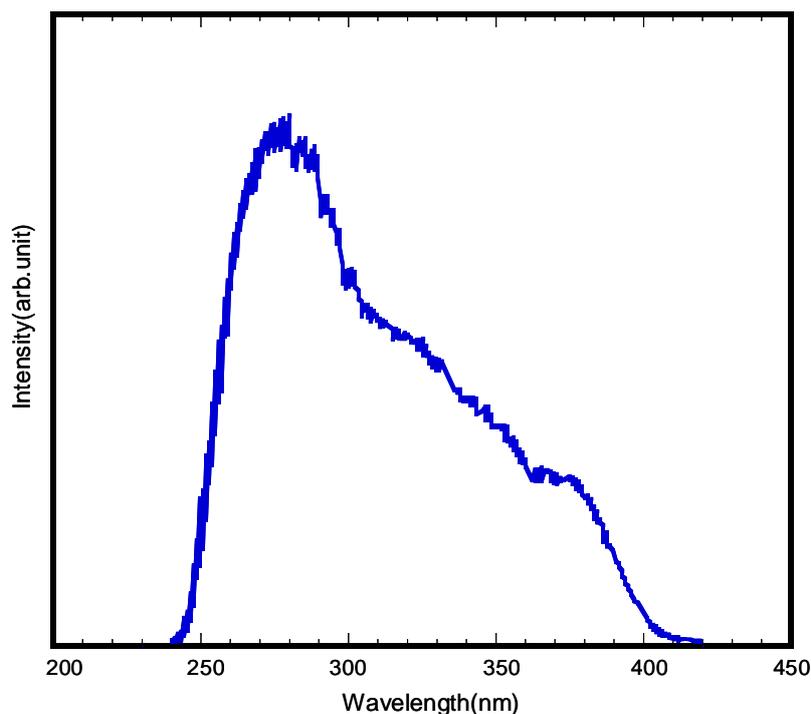


図 5.4: サンプルに照射される重水素ランプスペクトル 本来の重水素ランプスペクトルにフィルター33Uとレンズ(合成石英)の光透過率を掛け合わせたものである。

5.1.2 測定系

図 5.5 に蛍光スペクトル測定を行った光学システムの概略図を示す。重水素ランプの光をフィルターで波長選択した後、球面平凸レンズ(合成石英)で集光してサンプルに照射する。サンプルからの蛍光は分光器(SPEX, 1702/04 single spectrometer)を用いて測定する。光電子増倍管(HAMAMATSU, R928)からの信号とチョッパーからの信号をロックインアンプ(NF ELECTRONIC INSTRUMENTS, 5610B)で同期させ、PC にデータを読み込む。5610B は GPIB を標準装備したロックインアンプであり、Lab View によるプログラムで外部制御している。

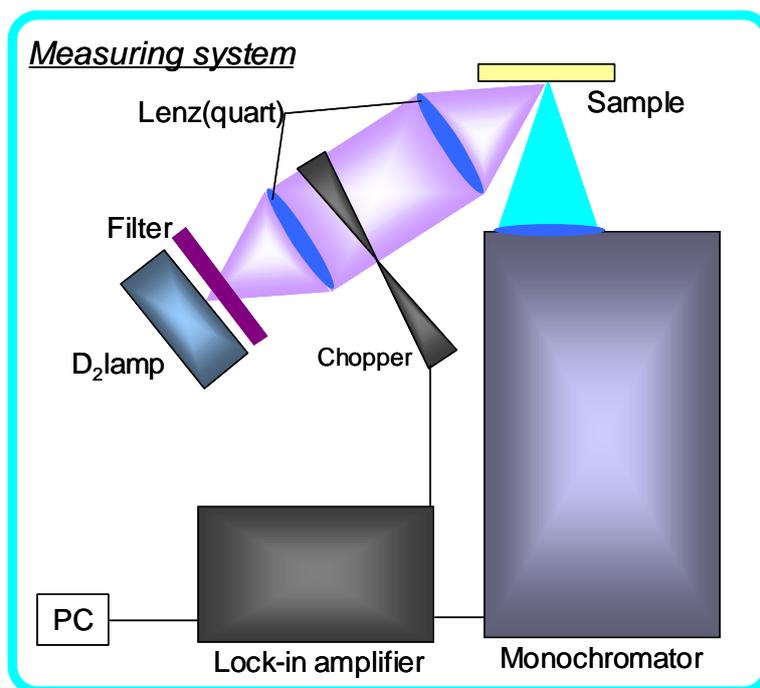


図 5.5 : 蛍光スペクトル測定系図

5.2 発光スペクトル測定結果

5.2.1 LCP 発光スペクトル

図 5.6 に LCP の発光スペクトルを示す。横軸は波長を、縦軸は発光強度を光電子倍增管の電圧で表している。励起光源は重水素(D₂)ランプと He-Cd レーザを使用している。励起光強度はそれぞれ 0.4mW(測定波長 325nm)である。He-Cd 励起の場合の発光スペクトルを紫線で示す。498nm を中心波長としたブロードで無構造な発光スペクトルが得られた。このときのピーク強度は光電子倍增管の電圧で示すと 135 μ V となっている。重水素ランプを励起光源としたときの発光スペクトルを赤線で示す。660nm より長波長側の鋭いピーク群はフィルターを透過したランプ光の散乱光の一部で図 5.1 の赤円線内に相当するものであると考えられる。また 388nm にピークを持つスペクトル成分も同様にランプ光によるものであると考えられる。波長 388nm 以下の領域ではサンプルからの発光を集光するレンズ (BK7)による紫外光吸収のため、また 388nm 以上の領域ではフィルターによる可視光吸収のため、重水素ランプスペクトルは 388nm にピークを持つスペクトルになったと思われる。このランプ光成分を LCP からの発光スペクトル成分から分離するために、測定したスペクトルをガウス分布によりフィッティングを行った(図 5.7)。フィッティングに使用したガウス関数 $f(x)$ を以下に示す。

$$f(x) = m_1 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m_2}{m_3}\right)^2\right\} + m_4 \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{x-m_5}{m_6}\right)^2\right\} + m_7 \cdots (5.1)$$

$$m_1 = 4.5 \times 10^{-6}; m_2 = 388; m_3 = 10; m_4 = 3.8 \times 10^{-6}; m_5 = 475; m_6 = 50; m_7 = 2.5 \times 10^{-6}$$

フィッティング関数 $f(x)$ は前項部分と後項部分に分けることができる。即ち式(5.1)で描かれるグラフは m_2 を中心とした前項部分のグラフと m_5 を中心とした後項部分のグラフと二つのガウス分布関数に分離できる(図 5.8)。従って本来の LCP の発光スペクトルは後項部分で表され 475nm に中心波長を持つブロードはスペクトルであると考えられる。このときのピーク強度は $6.0 \mu V$ である。またランプ光スペクトルは前項部分で表され、388nm に中心波長を持つ成分でピーク強度は $6.5 \mu V$ となった。

次に励起光源の違いによる発光スペクトルの相違について検討する。重水素ランプ励起の LCP 発光スペクトルの中心波長は He-Cd 励起の場合と比較して 23nm 短波長側にある。これは He-Cd レーザの発振波長 325nm より短波長の波長でも LCP が励起されていることを示していると考えられる。重水素ランプ光は図 5.4 から分かるように He-Cd レーザ (325nm) よりも短波長の 270nm にピークを持つスペクトルであり、270nm での光強度は 325nm のときの光強度と比較しておよそ 2 倍強い。このようにランプ光は 325nm よりも短波長側の光強度が強いため重水素ランプ励起 LCP 発光スペクトルのピーク波長は He-Cd 励起 LCP 発光スペクトルのピーク波長よりも短波長側にあると思われる。また重水素ランプ励起スペクトルがガウス関数でフィッティングできたのは多くの励起波長成分による発光の統計的重なりと理解できる。

またスペクトルのピーク強度を比較すると He-Cd 励起の方が重水素ランプのものより 22 倍強いことが分かる。これは励起光をレンズで集光したときのスポット径の大きさによるものだと考えられる。重水素ランプのスポットサイズがおよそ $2\text{mm} \times 10\text{mm}$ であるのに対して He-Cd レーザは $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ となっている。励起光強度は同じ 0.4mW のため(測定波長 325nm) LCP の発光として放出される光子数は同じ、もしくは重水素ランプ励起時のほうが多いと思われる。しかしサンプルの発光面積が大きいとスポットの中心部から離れた領域から放出された光は集光レンズを通してスリットから分光器内には入射せず、測定には関与しなくなる(図 5.9)。即ち発光面積が 20 倍程度大きくなると測定できる光強度は $1/20$ になると言える。従って励起光源が同じ出力でもスポット径の小さい He-Cd レーザを用いた場合のほうが放出された光子のうちスリットに入射する光子数が多いため、測定データ上で発光強度が強くなったと思われる。

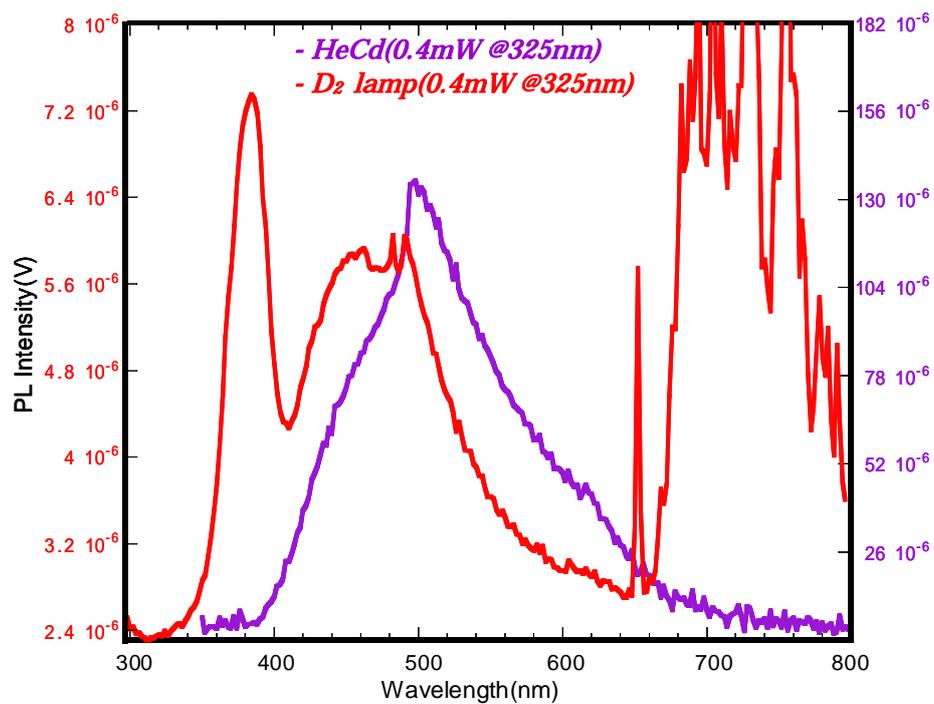


図 5.6 : LCP 発光スペクトル

右縦軸 : He-Cd 励起発光スペクトルの発光強度

左縦軸 : 重水素ランプ励起発光スペクトルの発光強度

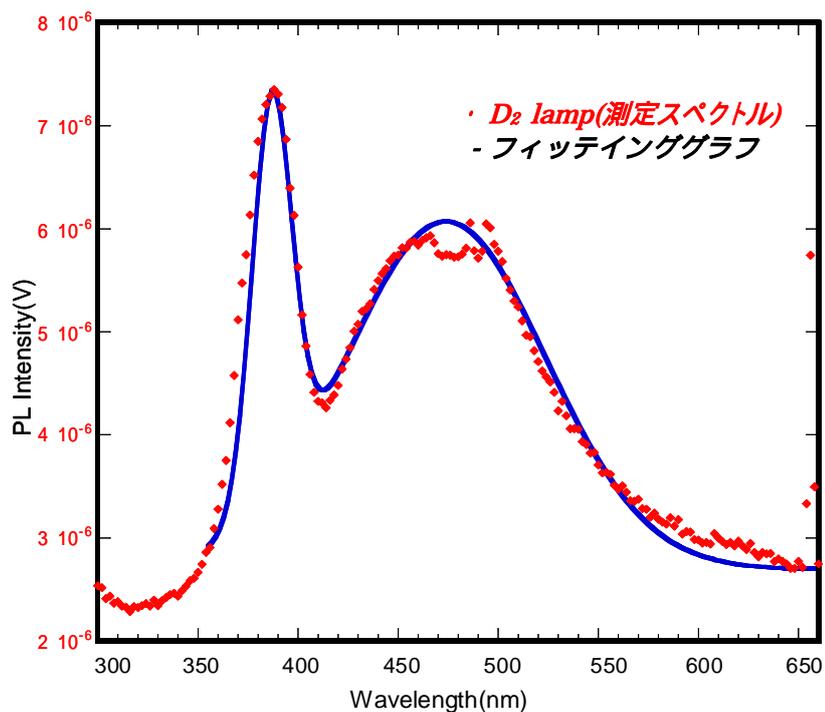


図 5.7 : 重水素ランプ励起発光スペクトルのガウス関数によるフィッティング

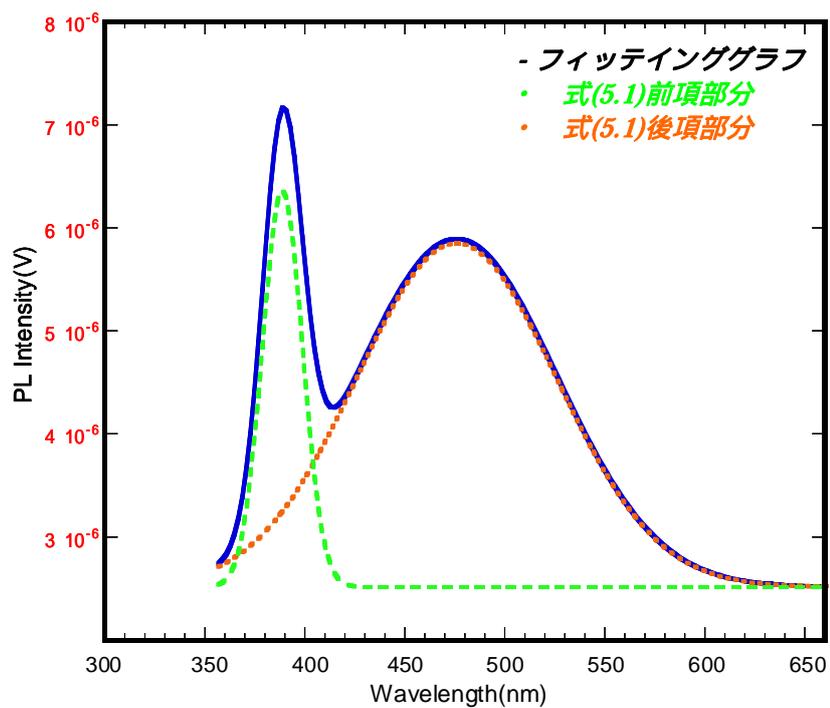


図 5.8 : フィッティング関数の構成

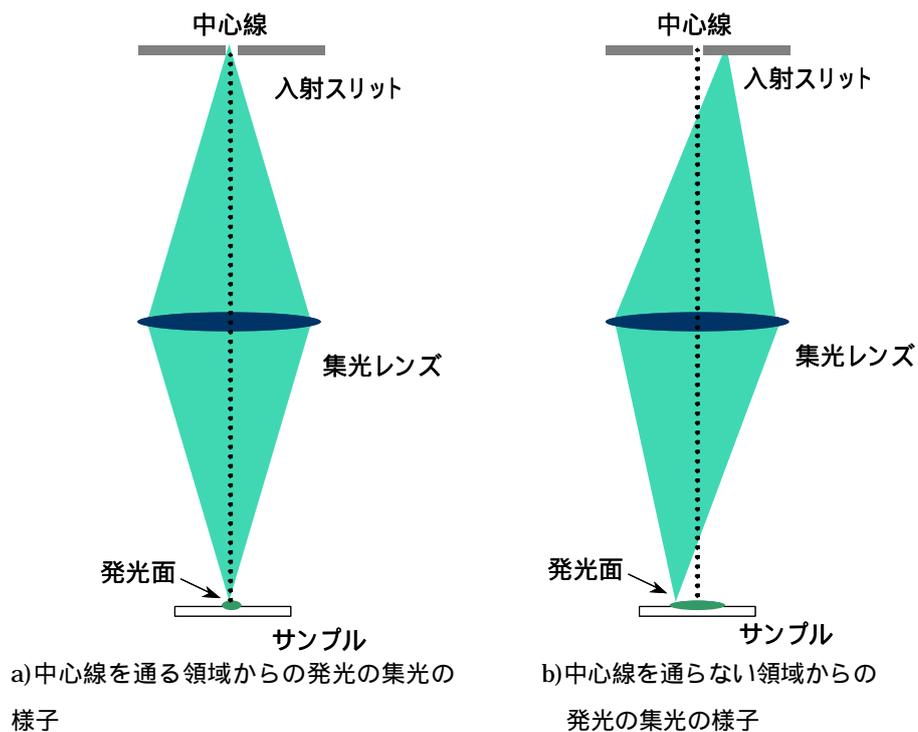


図 5.9 : サンプル発光の集光模式図

5.2.2 Kapton 発光スペクトル

次に図 5.10 に Kapton の発光スペクトルを示す。励起光源は LCP 測定時と同様である。He-Cd 励起においては 582nm を中心波長としたブロードな発光スペクトルが得られた。ピーク強度は $3.4 \mu\text{V}$ である。613nm にもピークが存在するがこれは本来 650nm に出る He-Cd レーザの二次光が完全にカットできず Kapton の発光スペクトルと重なったため短波長側に出現したものと考えられる。従って Kapton からの発光によるピークではない。次に重水素ランプを照射したときのスペクトルを赤線で示す。LCP 測定時のようにランプの散乱光は確認できるが、Kapton の発光スペクトルと思われる成分はノイズレベルを超えるような強度では測定されなかった。前節と同様に重水素ランプをサンプルに照射したときのスポットサイズの違いにより、測定することができる Kapton の発光が He-Cd 励起と比較して $1/20$ になっていたとすると、予想される重水素ランプ励起での Kapton 発光のピーク強度は $0.15 \mu\text{V}$ となりノイズ電圧 $2.45 \mu\text{V}$ と比べてもかなり低い強度であり、Kapton 発光スペクトルをノイズと区別することは困難であると思われる。

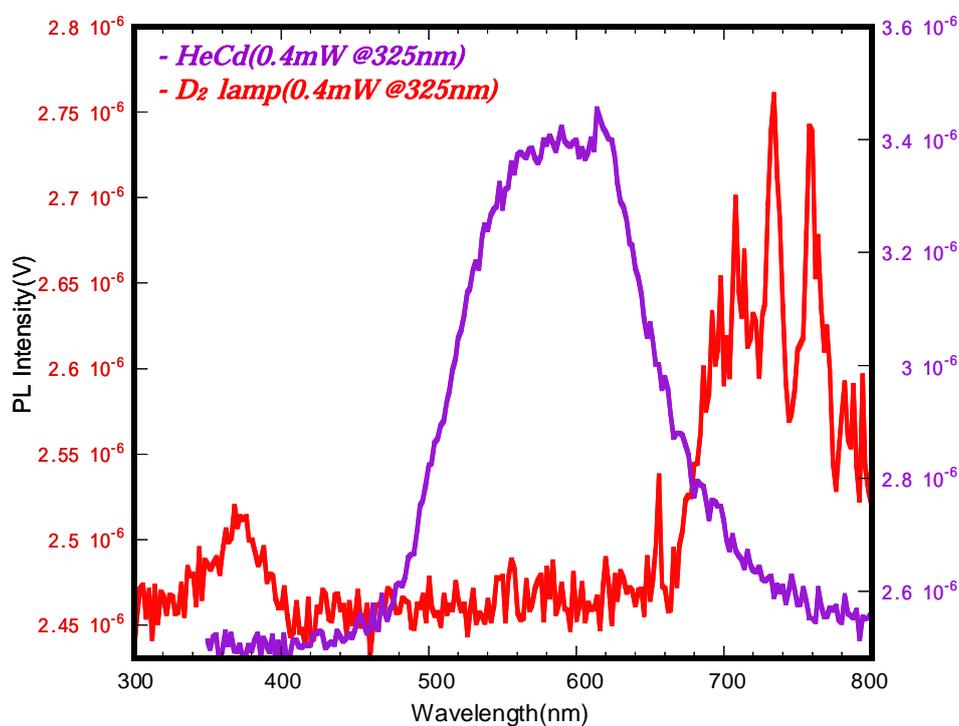


図 5.10: Kapton 発光スペクトル He-Cd 励起時ピーク波長 582nm、ピーク強度は $3.4 \mu\text{V}$ である。重水素ランプ励起時はノイズレベル以上の信号は測定されなかった。

5.2.3 LCP と Kapton の発光スペクトル比較

次に図 5.11 にて He-Cd 励起時の LCP と Kapton の発光スペクトルについて比較する。励起光強度は同様に 0.4mW(測定波長 325nm)である。まずスペクトルのピーク強度は LCP が 135 μV 、Kapton が 3.4 μV で LCP の方が 40 倍強いが、このスペクトル強度の違いがレーザ光エネルギーのサンプルによる吸収率の違いによるのであるかどうかを確認するために励起光吸収率の比較(図 5.12)を行った。サンプルに He-Cd レーザ(8.5mW)を照射し、透過してきた光を光パワーメータで測定した。その結果両サンプルを透過する励起光の強度は 0.1%未満で反射光を考慮しても 90%以上は吸収されていることが分かった。従ってサンプルによる He-Cd レーザ吸収率の違いは無視でき、LCP からの発光の方が極めて強いと言える。またもう一つの相違点として Kapton のスペクトルの中心波長が LCP のものより 100nm 長波長側にあることが挙げられる。このようなスペクトルの違いはポリイミドの特異な遷移過程によるものだと思われる。

5.2.4 電荷移動相互作用

ポリイミドの発光機構は 2 種類存在し、本来の 共役系高分子のもつ局在励起状態からの電子遷移(Local Excitation)による発光の他に、電荷移動(Charge Transfer)遷移による発光が知られている[14]。

一般的には電子密度を減弱させる効果を持つ電子求引基(Acceptor)からなる化合物と、逆に増加させる効果を持つ場合の性質を持つ電子供与基(Donor)からなる化合物の間では分子化合物が生成されることが知られている。例えばヘキサメチルベンゼンと 1,3,5-トリニトロベンゼンの分子化合物がある。6 個のメチル基の電子供与性によりベンゼン環の電子密度が増し電子が過剰状態になっているヘキサメチルベンゼンと、3 個のニトロ基の電子吸引力によりベンゼン環の電子状態が減少し電子不足状態になっている 1,3,5-トリニトロベンゼンはクーロン引力から芳香族面同士が平行な分子化合物を生成する(図 5.13)。この分子化合物を電荷移動錯体(Charge Transfer Complex)という。

電荷移動錯体を形成する分子が励起された場合、電子は分子自身の高エネルギー準位の軌道に上がるのではなく、Donor の最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO)にある電子が Acceptor の最低空軌道(Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO)に移る(図 5.14)。このような電子の Donor から Acceptor への遷移を電荷移動遷移という。従って電荷移動遷移が関与する発光過程においては Donor や Acceptor 由来の発光は消光される。そして Donor や Acceptor には存在しなかった波長帯において、本来の発光波長よりも長波長側で新たな発光を出現させる。例として図 5.15 を示す。この場合 Acceptor である多環芳香族アントラセンの発光が Donor であるジエチルアリニンの濃度の上昇によって消光され、電荷移動遷移由来の発光が支配的になっていく様子が分かる。

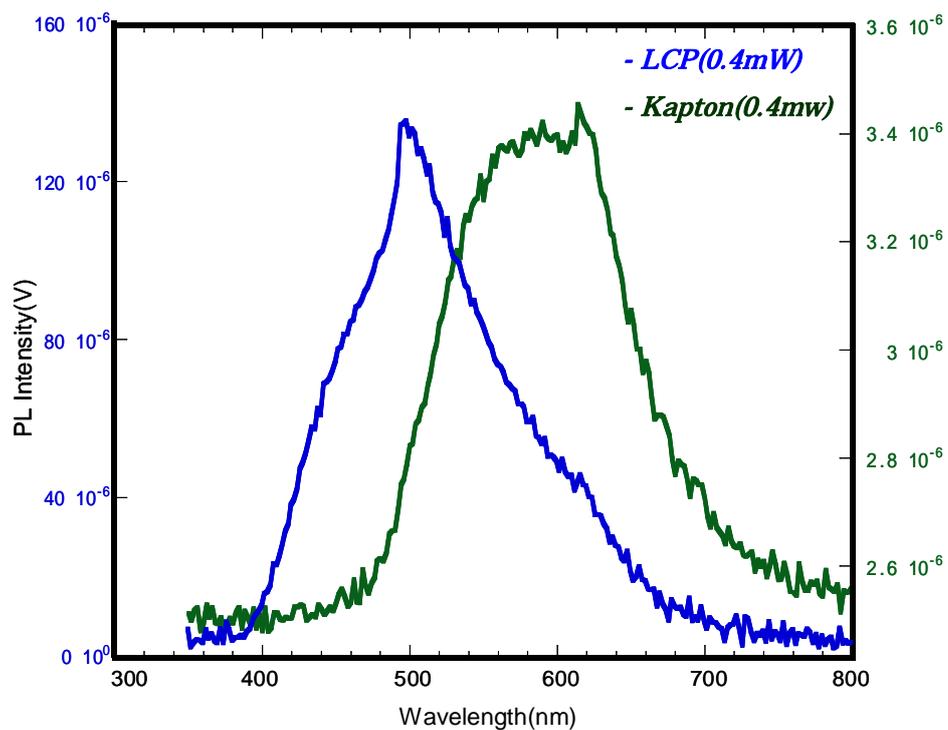


図 5.11 : LCP 及び Kapton の発光スペクトル(励起光 He-Cd 325nm)

LCP 発光 : ピーク波長 498nm、ピーク強度 135 μ V

Kapton 発光 : ピーク波長 582nm、ピーク強度 3.4 μ V

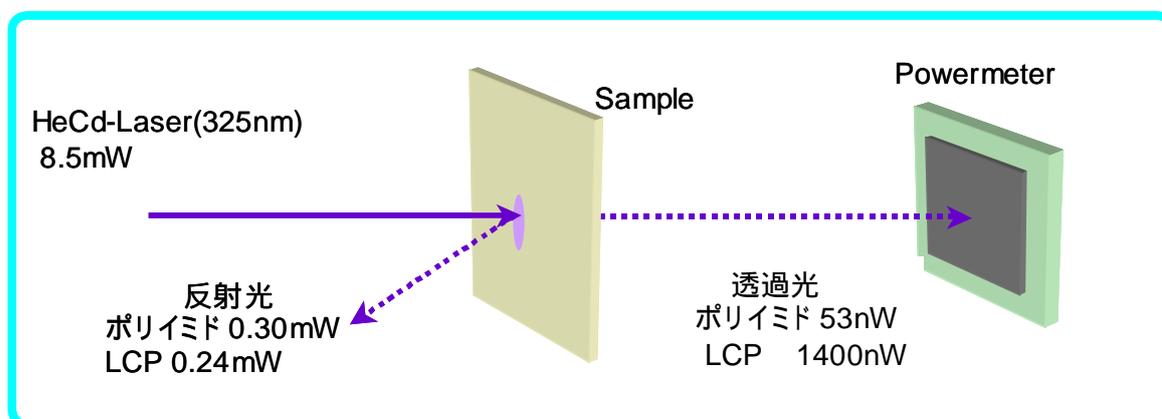


図 5.12 : 励起光吸収率比較実験

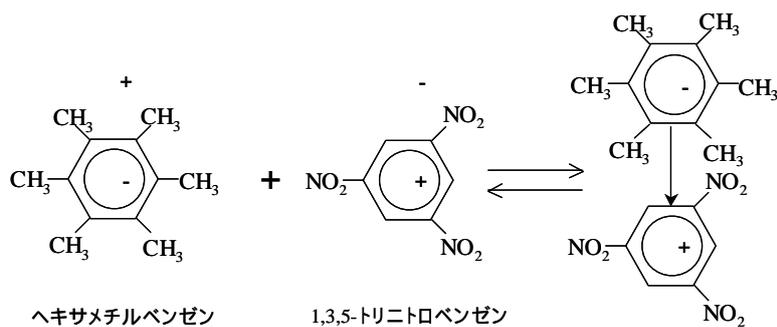


図 5.13：電荷移動錯体[26] 電子供与性のヘキサメチルベンゼンと電子受容性 1,3,5-トリニトロベンゼンが電荷移動錯体(Charge Transfer Complex)を生成する。

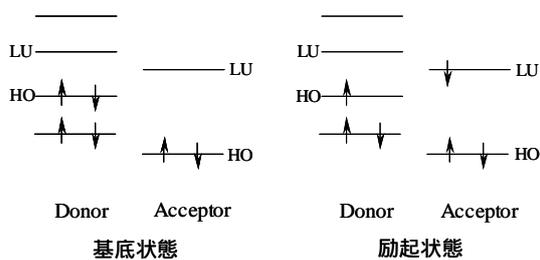


図 5.14：電荷移動遷移[27]

励起状態にある Acceptor の HOMO 電子は、空いている Donor の HOMO に移り基底状態となる。

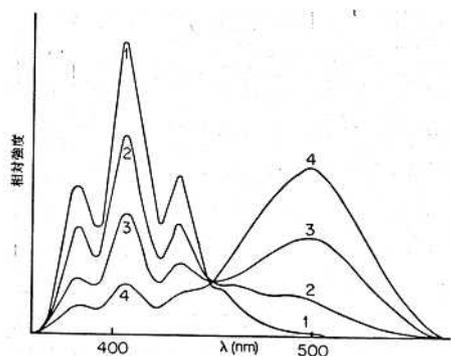


図 5.15：濃度別ジエチルアミン存在下におけるアントラセン発光スペクトル(溶媒トルエン)[27]

1:0.000M ; 2:0.005M ; 3:0.025M ; 4:0.100M

Donor であるジエチルアミンの濃度の上昇によって 450nm 以下のアントラセン発光が消光され、500nm 付近で電荷移動遷移由来の発光が強くなっている。

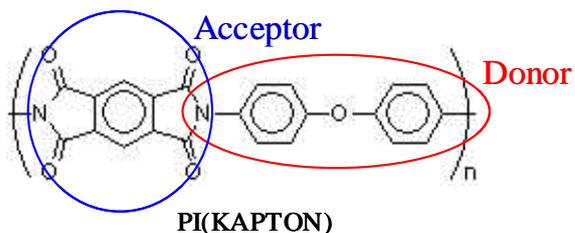


図 5.16 Kapton における電子移動錯体 ジアミン部が Donor、ジ無水カルボン酸が Acceptor となり CT 錯体を形成する

Kapton の場合にはジ無水カルボン酸成分が電子受容性をもつ Acceptor となり、ジアミン成分の芳香族成分が電子供与性の Donor となる(図 5.16)。また Kapton の前駆体であるポリアミド酸は 470nm で発光するが、イミド化が進みフィルム状に形成されると電荷移動相互作用により 600nm で発光するようになる。

以上のような電荷移動相互作用により Kapton の発光は、分子構造的にはさらに長大な構造である 共役系高分子の LCP の発光よりも長波長側にシフトしたスペクトルになったものと考えられる。また電荷移動相互作用が強くなると無輻射失活過程が増えて、その発光強度は弱くなることが知られている。そもそも Kapton は電荷移動相互作用が非常に強く、その発光の全てが電荷移動相互作用によるものであるとされており、従って発光強度も LCP と比較して弱いものになったと考えられる。

5.3 考察

5.3.1 LCP 発光の量子効率の見積もり

この節では本実験で得られたスペクトルをもとに LCP 発光の量子効率を見積もる。量子効率とは物質に吸収された入射光の光子数と励起光によって放出された光子数との割合である。光子数は発光スペクトルを関数フィットして、その積分値をもとに導出した。まず励起光源として重水素ランプを想定する。スペクトルは図 5.4 にあるが光強度は実際に測定した LCP 発光の強度などと比較してどの位になるかこのままでは分からない。そこでランプ光を直接測定し、入射光強度と LCP 発光強度の比較を行った。図 5.17 にランプ光直接測定を行った光学システムの概略図を示す。このとき測定したスペクトルを図 5.18 の黄色線スペクトルで示す。紫外領域でのランプ光成分は中心波長 388nm、ピーク強度 1340 μ V のスペクトルであると思われる。図 5.4 のスペクトルにおいても波長 388nm のとき光強度は 1340 μ V になるとして全体のスペクトルの強度を求め、再プロットしたものが図 5.18 の青線スペクトルである。このスペクトルを関数 $P_{lamp}(\lambda)$ と見立てて、さらに光子数を求めるために光エネルギー $E=h\nu$ で割ったものを積分する。このときの値 N_{lamp} を入射光の光子数とする。また LCP 発光による放出光子数は 5.2.1 のランプ光成分を除去した式(5.1)の後項部分のフィッティンググラフを用いる(ここでは $P_{LCP}(\lambda)$ とする)。これを同様に光エネルギー $E=h\nu$ で割り、積分した値 N_{LCP} を放出光子数とする(図 5.19)。これらの割合から 量子効率 = N_{LCP} / N_{lamp} を求めると 0.90% という結果となる。

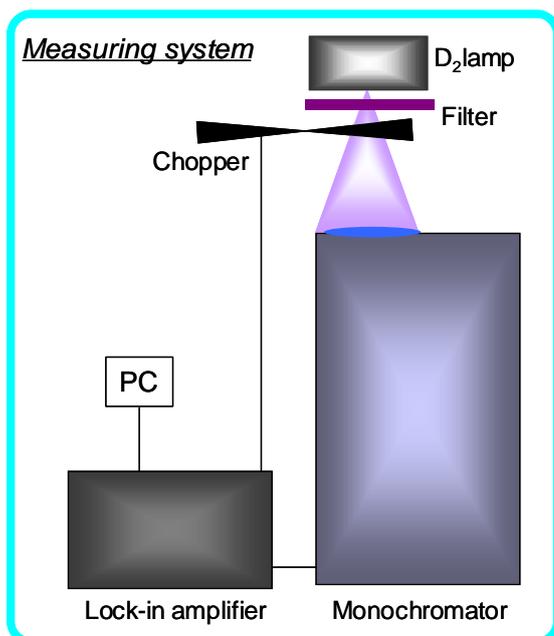


図 5.17 : ランプ光スペクトル測定系図

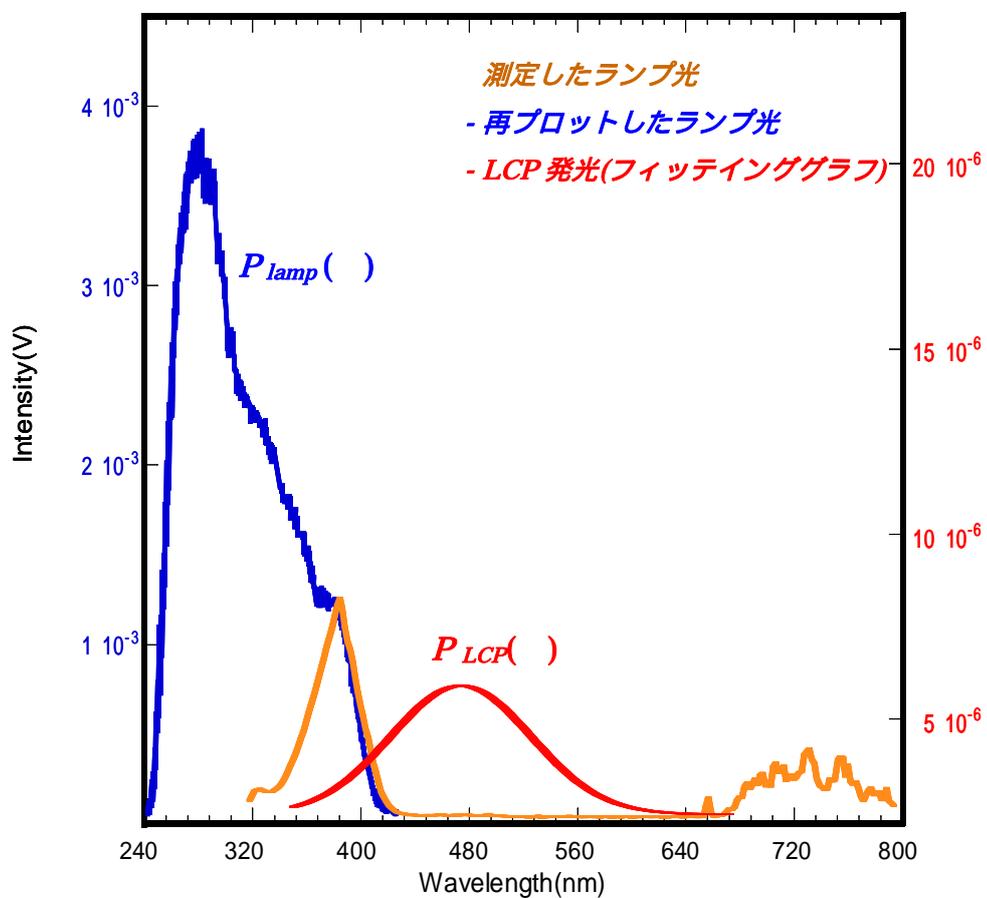
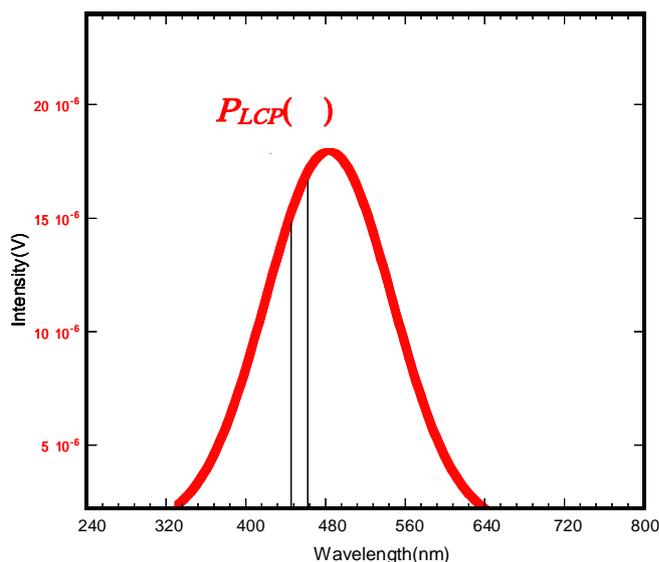


図 5.18 : スペクトル面積の比較による量子効率算出



$$\text{放出光子数 } N_{LCP} = \int \frac{P_{LCP}(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{h\nu}$$

$$\text{入射光子数 } N_{lamp} = \int \frac{P_{lamp}(\lambda) \cdot \Delta\lambda}{h\nu}$$

図 5.19 放出光子数導出

スペクトルから近似したグラフ $P_{LCP}(\lambda)$ を光エネルギー $E=h\nu$ で割ったものを積分して光子数 N_{LCP} を求める(上式)。同様に入射光子数 N_{lamp} も $P_{lamp}(\lambda)$ から求められる。

$$\text{LCP 発光の量子効率} = \frac{N_{LCP}}{N_{lamp}}$$

5.3.2 放射線検出器用基板材料としての評価

Kapton や LCP を放射線検出器用の基板材料として考えた場合、ストリーマ発生時に紫外光を受けたとき Kapton のように電荷移動相互作用による無輻射失活過程が強くなると吸収した光エネルギーを発光ではなく熱に変換しやすくなり、発熱の原因となる。また、もし紫外光を受けた後の発光過程で発熱しても放熱特性に優れた LCP のほうが基板材料として優位であると考えられる。LCP は発光強度は強いが可視光に限られているため放射線の測定にはあまり影響ないと思われる。

さらに言えばこの LCP 発光を光検出型の放射線検出器に応用することが考えられる。紫外光を LCP で可視光領域に波長変換し、その光を検出することで既存の検出器よりもはるかに低ノイズで高性能な放射線検出器を開発できる。この場合重要になるのは LCP 発光の量子効率である。LCP 発光の量子効率は上記で導出したように 0.90% と見積もられた。今後 LCP 発光を利用した放射線検出器を実現する上ではこの量子効率を向上させていく必要がある。有機シンチレータに使用される波長シフタ(Wavelength Shifter)の量子効率はクマリンの場合で 70% を超えるものも存在する[28]。しかし有機シンチレータ材料自身の蛍光効率は最も高いアントラセンで 5%、プラスチックシンチレーター(Pilot-B)で 4% 程度であり、これをさらに波長変換することになる。従って全体的な入射粒子の検出効率という点では LCP 発光を利用した検出器の開発は可能であると思われる。

また量子効率と共に基板材料としての性能も維持しなければならない。図 4.6(5)の Ultem の発光強度は Kapton の数百倍であるが耐熱温度は Kapton が 400℃ 以上であるのに対し Ultem は 170℃ 程度である。LCP 発光放射線検出器を実現する上では LCP の分子構造から再設計し従来の基板材料としての性能を維持しつつ発光効率の優れた材料の開発が不可欠であると思われる。

第6章 まとめ

近年の加速器性能向上によって、従来のワイヤー型放射線検出器の入射粒子許容量 $10^4 \text{count} / \text{mm}^2 \cdot \text{s}$ を超える高頻度入射粒子の検出に対応できる次世代検出器が求められている。この要求に応えるためマイクロパターン技術を用いた検出器はその高い入射粒子許容量と生産性から開発が進められているが、基板材料の性能評価は検出器全体に大きな影響を与えるため特に重要である。この現状に基づき、本論文では基板材料である Kapton と次期候補とされている LCP に対して放電に伴い基板表面でストリーマが発生した状況をシミュレートした実験を行った。

紫外光として He-Cd レーザや重水素ランプを照射したとき Kapton 及び LCP は可視光領域で発光することを確認した。このときの発光スペクトルを測定した結果は以下である。

He-Cd 励起時

- ・ Kapton 発光はピーク波長 582nm で LCP 発光のピーク波長 498nm よりも 84nm 長波長側にあった。またその光強度も $1/40$ であった。これは Kapton 分子構造特有の電荷移動相互作用によるためと理解される。

重水素ランプ励起時

- ・ LCP 発光は 480nm 中心のガウス関数でよく近似された。これは He-Cd 励起よりピーク波長が 18nm 短波長であり、ランプ紫外光によって多数の励起が重なったものと理解できる。
- ・ ランプ光の集光能力不足により Kapton からの発光はノイズレベルを超えて測定できなかった。

LCP 発光の量子効率はおよそ 0.90% である。さらに LCP を分子構造レベルでの光学的設計によって量子効率を改善すれば、LCP 発光を利用した光検出器型の放射線検出器を実現できると思われる。

LCP は Kapton に比べ吸水性や高周波特性に優れ次期基板材料として注目されている。さらに検出器内部の紫外光環境下では Kapton は LCP に比べ無輻射遷移が盛んであり、放熱特性の点からも LCP が基板材料として優位性があることが分かった。

謝辞

研究だけでなく野球、マラソンと公私共々教育していただいた本間康浩助教授に深く感謝いたします。さらに、本研究を進める上で様々な知識を教えていただいた理学部粒子物理研究室越智敦彦先生に深くお礼を申し上げます。また光学実験について実用的なアドバイスをいただいた大教センター絹川亨氏に深くお礼を申し上げます。また実験装置に関して面倒を見ていただいた杉本敏和氏に深くお礼を申し上げます。

最後になりましたが、研究活動とともに学んできた同研究室、粒子物理研究室の皆様に変にお世話になりました。

参考文献

- [1] Glenn F. Knoll. 「放射線計測ハンドブック第2版」 日刊工業新聞社 (1991)
- [2] G. Charpak, et al., "The use of multiwire proportional counters to select and localize charged particles." Nucl. Instr. and Meth 62 (1968) 262.
- [3] A. Oed. "Position-sensitive detector with microstrip anode for electron multiplication with gases." Nucl. Instr. and Meth. A 263 (1988) 351.
- [4] A. Ochi et al., "A new design of the gaseous imaging detector: Micro Pixel Chamber." Nucl. Instr. and Meth. A 471 (2001) 264.
- [5] A. Ochi et al., "Development of micro pixel chamber. Nucl. Instr. and Meth. A 478 (2002) 196.
- [6] Y. Giomataris et al., "Micromegas: a highgranularity position-sensitive gaseous detector for high particle-flux environments." Nucl. Instr. and Meth. A 376 (1996) 29
- [7] F. Sauli et al., "GEM: A new concept for electron amplification in gas detectors." Nucl. Instr. and Meth. A 386 (1997) 531.
- [8] T. Nagayoshi et al., "Performance and application of μ TPC." Nucl. Inst. Meth ,A535 (2004) 20
- [9] V. Peskov et al., "Feedback and breakdowns in microstrip gas counters." Nucl. Instr. and Meth. A 397 (1997) 243.
- [10] S. Uno et al., "Performance study of new thicker GEM." Nucl. Instr. and Meth. A 581 (2007) 271.
- [11] F. Sauli. "Principle of operation multiwire proportional and drift chambers." CERN (1977) 1975.
- [12] 奥村和恵. 「ATLAS 実験に用いる TGC のための検査設備の構築及びガスシステムの開発.」 Master's thesis, 神戸大学 (2004)
- [13] A. Ochi. Ph.D thesis, Tokyo Institute of technology, 1998.
- [14] S. F. Biagi et al., "First experimental results from a microdot gas avalanche detector integrated onto a silicon wafer." Nucl. Instr. and Meth. A 366(1995) 76.
- [15] S. F. Biagi et al., "Further experimental results of gas microdot detectors." Nucl. Instr. and Meth A 392 (1997) 131.
- [16] 故島陽太. 「マイクロピクセル放射線検出器の電極形状測定とその耐放電特性への影響の研究」. Master's thesis, 神戸大学 (2007)
- [17] Lyons, W.A. J. Geophys. Res., vol. 101 No.D23 641(1996)29
- [18] 永吉勉. "Development of Micro Pixel Chamber and Systematic Study on the

- Electrode Structure.” Doctor’s thesis, 京都大学 (2004)
- [19] 桂華智裕. 「Micro Pixel Chamber(μ -PIC)の安定性向上と高増幅率化に向けた研究」
Master’s thesis, 神戸大学 (2007)
- [20] 電気学会放電ハンドブック出版委員会. 「放電ハンドブック上巻」 オーム社(1998)
- [21] 永吉勉. 「Micro Pixel Chamber における電子ドリフトおよびガス増幅のシミュレーション」, MPGD 研究会(2004)
- [22] 今井淑夫. 「最新ポリイミド～基礎と応用～」 エヌ・ティー・エス出版 (2002)
- [23] M. Hasegawa et al., ”Charge-transfer emission spectra of aromatic polimides.”
J Polym Sci, Part C, Polym.Lett., 27,263 (1989)
- [24] 小出直之. 「液晶ポリマーの新展開」 シー・エム・シー出版 (2004)
- [25] K. Akagi et al., ”Photoluminescent conjugated polymers with liquid crystallinities.”
J.Photopolym.Sci. Tech. 11 (1998)249
- [26] 大槻 哲夫. 「光化学の基礎」 丸善 (1981)
- [27] J. A. Barltrop, J. D. Coyle. 「有機化学と励起状態」 廣川書店 (1980)
- [28] A. Pla-Dalmau et al., ”Coumarins as wavelength shifters in polystyren.” Nucl. Instr.
and Meth A 361 (1995) 192.
- [29] 山本修他. 「真空フラッシュオーバー特性と陰極接合部電界.」電学論 A, 119 巻 2 号
1999 年,p159
- [30] M. Hasegawa et al., ”Molecular aggregation and fluorescence spectra of aromatic
polimides” Eur Polym J,25,349 (1989)
- [31] H. Goto et al., ”Synthesis and properties of polyaniline derivatives with liquid
crystallinity.” Macromolecules, 35,7 (2002) 2545

発表論文リスト

[1] 「マイクロパターン型放射線検出器用基板材料の紫外線照射 PL 特性による機能評価」

吉田圭一 第 4 回 Micro Pattern Gas Detector 研究会

2007 年 12 月 14,15 日 大阪市立大学杉本キャンパス 8 号館 2 階 822 室