

加速器科学・放射線科学

研究代表者 鷲尾 方一
(先進理工学部 応用物理学科 教授)

1. 研究課題

我々は本研究プロジェクトにおいては、加速器から得られる高品質電子ビームを用いて半導体リソグラフィや、産業に資する新材料に関する研究を行っている。

パーソナルコンピュータや携帯端末の性能を決定している集積回路は、基板（ウェハ）に微細な回路パターンを転写するリソグラフィ技術により作製されている。

このリソグラフィ技術では紫外光(UV)が露光光源として用いられており、光源の短波長化と技術の進歩によって加工の空間分解能は年々向上を続けている。しかし、紫外光を利用した加工は既に限界に達しつつあり、集積回路のさらなる高度化・高集積化に向け、電離放射線領域である極端紫外光(EUV)・X線・電子線等の量子ビームの利用へと大きな転換期を迎えている。

本研究において一つの対象としている次世代リソグラフィに利用される光源—EUV (Extreme Ultra Violet) 光—について民間企業との共同研究を実施してきている。現在、大強度の EUV 光源や加工技術の確立が急がれるなかで、我々は特に、FEL (Free Electron Laser) を利用した光源の可能性についても研究を続けてきた。

一方、我々の持つ物質と放射線の相互作用に関する詳細な知見をもとに、放射線施設などの多様な場所において使用可能な高い耐放射線性を持つゴム等の素材開発や高分子の放射線有機反応の基礎課程解明にも取り組んできた。

今年度はこれら一連の研究の中で、以下のような研究を推進した。上記のように、露光線源や加工技術の確立が急がれる一方で、一昨年来取り組んできた、ポリ α -アリルオキシメチルアクリル酸メチル (AMA 重合体) の反応性について詳細な検討を行った。この研究は放射線によるがん治療などにおいて必須とされる3次元線量測定にも応用可能なゲル線量計への応用を視野に入れた応用へと展開している。具体的には、放射線照射によりモノマーが重合し系内で白濁することで線量分布を可視化するというものであるが、この際にシステムとしては、ゲル化剤、重合材、脱酸素剤、重合調整剤などによって構成されるが、この中で脱酸素剤はできれば排除したい物質となる。AMA はその特許情報によれば、酸素捕捉性がうたわれている。また、AMA 重合体はレジスト材料としての可能性も秘めている。そこで我々は AMA に対し加速器からの放射線を用いたパルスラジオリシス法により放射線化学反応の初期過程に関する先駆的な研究を行った。

2. 主な研究成果

今年度は、大阪大学産業科学研究所 L バンド電子ライナックからのパルス電子線を用いて、吸光法パルスラジオリシス実験を行った。実験には、AMA (日本触媒)¹⁾を用いた。AMA ポリマーの化学構造を図 1 に示す。

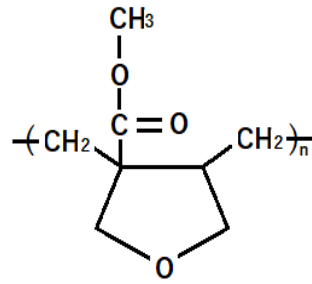


図1 AMA 重合体の構造

AMA 重合体は主鎖に THF 環を含む高分子であり、多くの溶媒に可溶で多種多様な実験環境を実現することができる

AMA 重合体は THF に容易に溶解するが、THF 中では溶媒和電子の寿命が短く、10 ナノ秒程度の時間分解能では電子寿命の測定には適さない。そのため電子との反応性の確認には N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として用いた。DMF は THF と同様に極性溶媒であり、電子線照射時には溶媒和電子による過渡吸収が近赤外領域に現れ、その減衰寿命は数百ナノ秒程度である。(Fig.2)

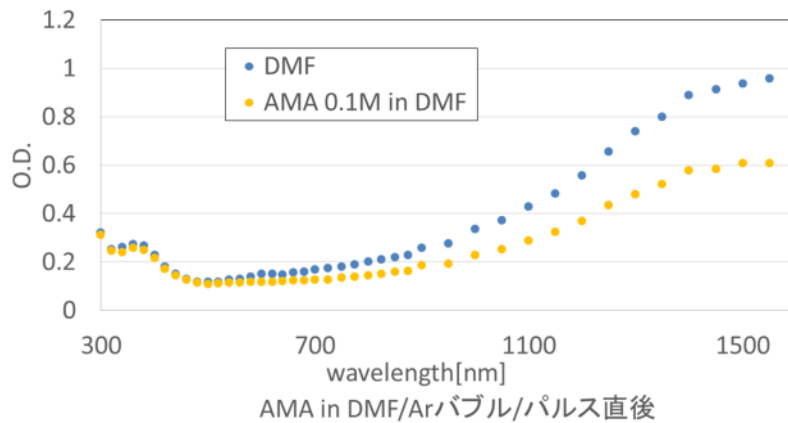


Fig.2 AMA の DMF 中での過渡吸収スペクトル。赤外領域で溶媒和電子との反応が確認できる。

Fig.2 より DMF 中の溶媒和電子が AMA の添加により減少していることがわかる。これにより AMA と電子の反応性が確認された。

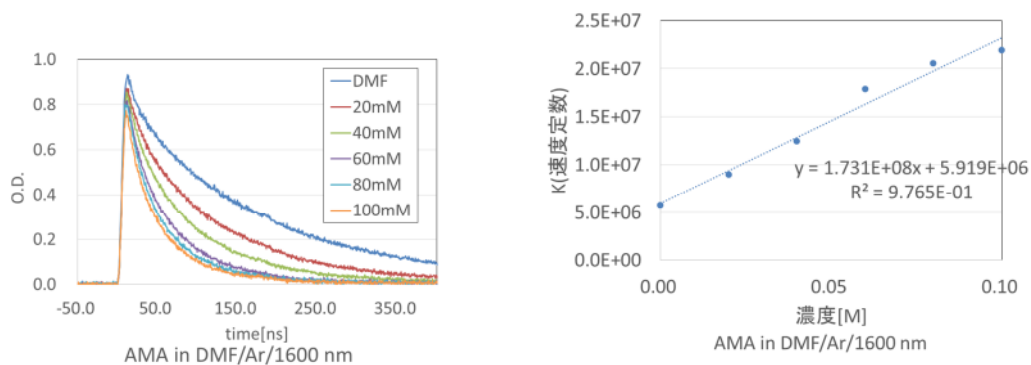


Fig.3 DMF 中での AMA と電子の反応挙動 (左) と反応速度計算 (右)

Fig.3 は DMF 中に生成している電子と AMA の反応挙動の濃度依存性を示したものである。この結果から AMA と電子の反応速度定数を求めると、 $1.73 \times 10^8 \text{ [M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ となった。次に溶質を AMA 同様にアクリレート基を有する PMMA に変え電子との反応測定を行ったところ反応速度定数は $1.75 \times 10^8 \text{ [M}^{-1}\text{s}^{-1}]$ であった。このことから、AMA において電子と反応しているのはその分子内に存在するアクリレート基が大きな役割を果たしていることが確認できた。また、ジクロロメタン (DCM) 溶媒中で AMA のラジカルカチオンに対する反応性に関する実験も実施した。また、同条件で溶質を THF に変えたときのスペクトルを確認したところ、双方に類似性が確認された。このことから、AMA においてラジカルカチオンと反応しているのは THF 環であると推論される。

謝辞

なお、AMAポリマーを提供下さった日本触媒株式会社、並びに実験に際し、実験の実施に際し、お世話になりました、阪大産研・吉田教授をはじめとして、実際の装置運転等を行っていただいた阪大産研・近藤先生に、また、過渡吸収測定プログラムを作成いただいた阪大産研・神戸先生に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) T. Kaneko α -allyloxymethylacrylic acid-based copolymer, resin compositions, and use thereof. US Patent (2013), 8497332 B2.

3. 共同研究者

大島明博 (大阪大学・産業科学研究所特任准教授)

坂上和之 (高等研・助教) , 遠藤彰 (理工研・客員上級研究員)

保坂 勇志 (理工研 次席研究員) 田川精一 (大阪大学・産業科学研究所特任教授)

伊藤 政幸 (理工学研究所・招聘研究員)

三浦 喬晴 (理工学研究所・招聘研究員)

佐々木 隆 (理工学研究所・招聘研究員)

4. 研究業績

4.1 学術論文

“Study on Electron-beam-induced Reactions of Methyl α -Allyloxymethyl Acrylic Polymer”

(Accepted for publication for Journal of Photopolymer Science and Technology, 2018)

Yuji Hosaka, Takafumi Kondoh, Tomoko Gowa Oyama¹, Tomoya Uchida, Mitsumasa Taguchi, Yoichi Yoshida, and Masakazu Washio

4.2 総説・著書

4.3 講演

4.4 受賞・表彰

4.5 学会および社会的活動

日本放射線化学会 副会長

日本放射線研究連合（JARR） 副会長
日本アイソトープ協会 理工学部会委員
ラドテック研究会 幹事
RadTech Asia Organization, Vice-president

5. 研究活動の課題と展望

今回の結果から、次世代リソグラフィ技術に資する新しい反応制御について、その原理実証を行うことができ、新しいステップへの展開が期待される。各種産業への新しい実用化技術について一層の支援を期待したい。