

平成30年6月4日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06668

研究課題名(和文)炭化水素系高分子における放射線化学初期過程と放射線分解の研究

研究課題名(英文) Study of primary process of radiation chemistry and radiolysis in hydrocarbon-based polymers

研究代表者

近藤 孝文 (Kondoh, Takafumi)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：50336765

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：放射線による飽和炭化水素系高分子の結合切断の知見を得るために、パルスラジオリシス法を用いて、種々のアルカンの放射線化学初期過程を研究した。ドデカンのみならず、オクタン、ヘキサンにおいて、拡散律速と超高速なビフェニルラジカルアニオンの生成を観測した。この事は、アルカンの放射線化学初期過程において、一般的に超高速電子輸送が生じることを示唆している。高分子レジストをTHF溶液中で測定した結果、溶媒和電子収量の減少を観測した。また、高分子材料へ適用するために、薄膜パルスラジオリシスの開発を行った。水膜の場合にRF電子銃加速器で71 μ m厚、大電荷量のLバンド加速器で7 μ m厚の試料まで測定可能だった。

研究成果の概要(英文)：Early process of radiation chemistry of various alkanes was studied by pulse radiolysis method for elucidate the radiation induced bond cleavage of saturated hydrocarbon polymers. Diffusion limited formation and ultra-fast formation of biphenyl radical anions were observed in not only dodecane, but also octane and hexane. This suggests that ultrafast electron transport generally occurs in the early process of alkane radiation chemistry. As a result of measuring the polymer resist in a THF solution, the initial yield of solvated electron was decreased. Moreover, thin film pulse radiolysis was developed for application to polymer materials. In the case of water film, it was possible to measure up to 71 μ m thick with RF electron gun accelerator and 7 μ m thick with large charge L band accelerator.

研究分野：放射線化学

キーワード：放射線化学 パルスラジオリシス 飽和炭化水素

1. 研究開始当初の背景

放射線照射により高分子のどこが結合開裂し分解するかという問題は、放射線による高分子の劣化や改質の基礎反応なので重要である。飽和炭化水素系高分子が結合開裂すると、アルキルラジカルを生成する。種々の異なった分子構造の飽和炭化水素について、放射線化学初期過程とアルキルラジカル生成過程を解明する必要がある。しかし今までは電子線パルスラジオリシスの時間分解能不足や、固体薄膜への対応の困難さのために直接観測できなかった。また、通常パルスラジオリシスでは、時間が波長領域または両方で掃引することにより、過渡吸収の時間プロファイルや、スペクトルを得る。さらに、S/Nを向上させるために平均化を行うので、試料へ放射線を多数回照射する。液体では照射による生成物は拡散し薄まるので、体系に影響をほとんど与えない場合もあるが、固体試料では照射領域に生成物が蓄積するために反応体系に顕著な影響を与えるという問題点がある。

これまでにフェムト秒電子線パルスラジオリシスを世界に先駆けて開発し、放射線化学反応をフェムト秒領域で測定できる唯一の装置である。その開発過程で、時間分解能向上のために薄い液体試料を用い、光吸収測定でS/Nを向上することで紫外フェムト秒パルスラジオリシス開発を達成した。そしてこれを活用して直鎖ドデカン中のアルキルラジカル生成過程の直接観測に初めて成功した。初期過程の研究との比較から、励起ラジカルカチオンの直接分解により、アルキルラジカルが生成することを見出した。

フェムト秒パルスラジオリシスを用いて、分岐アルカンや環状アルカン、立体アルカン等の種々の構造を持つモデル化合物を測定すれば、今までできなかった異なる分子構造におけるアルキルラジカル生成過程を直接観測することが可能となる。加えて、これまで開発してきた高シグナル・低ノイズ測定法を固体・薄膜のパルスラジオリシスに応用すれば、今までできなかった固体・薄膜のパルスラジオリシスが可能になる。以上のことから複雑な高分子薄膜中の放射線分解・架橋の機構を明らかにできるものと考え、本研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、飽和炭化水素系高分子薄膜中の放射線化学初期過程と放射線分解の機構を解明することである。高分子の放射線分解機構の解明という問題は、放射線による高分子の劣化や改質の基礎反応なので重要である。しかし今までパルスラジオリシスの時間分解能不足や、固体薄膜の光吸収測定の大困難により観測できなかった。飽和炭化水素系分子の構造と、分解反応の速度や収量との関係を解明し、固体薄膜のパルスラジオリシスを開発して、高分子材料やレジスト薄膜中

の電子やイオンの移動度を評価することである。高分子の結合開裂の速度や機構、収量に関する知見が得られれば、次世代半導体リソグラフィや高分子材料開発に役立つと期待できる。

3. 研究の方法

炭化水素系高分子における放射線化学初期過程と放射線分解の研究を行うために、3つの要素課題を行う。まず、異なる分子構造のアルカンのモデル化合物において、ナノ秒パルスラジオリシスにより吸収帯を与える活性種を同定する。放射線化学初期過程とアルキルラジカル生成過程を直接観測し、分子構造と、反応速度、収量、放射線分解機構の関係について明らかにする。

次に、良質の試料を作成できる条件を確立し、照射効果を抑制する試料位置可変機構を導入して、高S/N光吸収測定により固体薄膜のパルスラジオリシスを可能にする。光吸収が困難な場合は反射分光を行う。

最後に、PMMAやポリエチレン、実際のレジスト薄膜を測定し、薄膜中の電子やイオンの移動度を評価し、放射線化学初期過程と分解過程を明らかにする。

4. 研究成果

ナノ秒およびフェムト秒電子線パルスラジオリシス装置を用いて、異なる分子構造のアルカンの放射線化学初期過程と分解過程の研究を行った。分岐アルカン、環状アルカン、立体アルカンの代表的なモデル化合物として、2,3-ジメチルブタン、イソオクタン、シクロヘキサン、アダマンタン等を選定し電子線パルスラジオリシス測定を行った。

ナノ秒電子線パルスラジオリシスを用いた場合に、ドデカンでは種々の活性種が容易に観測されるにも関わらず、2,3-ジメチルブタン、イソオクタン、シクロヘキサンでは、アルキルラジカル以外の初期活性種の過渡吸収は観測限界であった(図1)。また、カチ

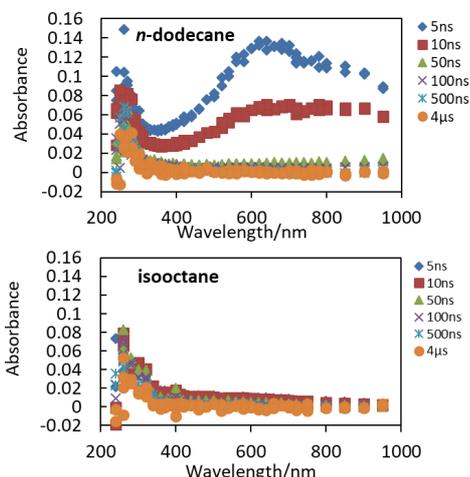


図1 ドデカン(上)とイソオクタン(下)のナノ秒過渡吸収スペクトル

オン生成溶媒中でアダマンタンラジカルカチオンの観測を試みたが、アダマンタン由来の過渡吸収を特定することができなかった。アダマンタン-ドデカン溶液をフェムト秒パルスラジオリシスで測定した結果、図2に示したように、ドデカンラジカルカチオンが減少しアダマンタンと反応した事が分かった。

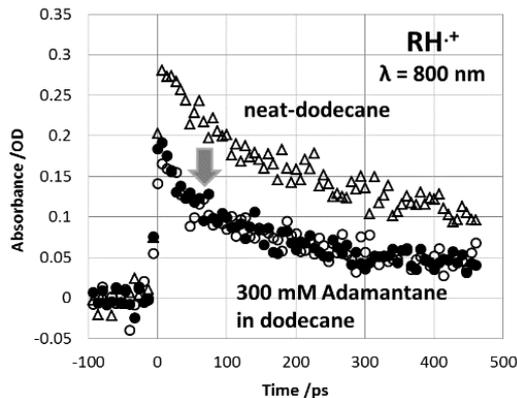


図2 アダマンタンによるドデカンカチオンラジカルの捕捉

フェムト秒電子線パルスラジオリシスを用いてイソオクタンを測定した結果、非常に小さな過渡吸収を観測できた。プローブ分子としてビフェニルを加えた場合、ドデカンとほぼ同程度のビフェニル活性種が生成したことから、イソオクタン中でもドデカンと同程度初期活性種が生成したと考えられるが、イソオクタン中のジェミニートイオン再結合が非常に速く、時間分解能内でほとんどが減衰したと考えられる。

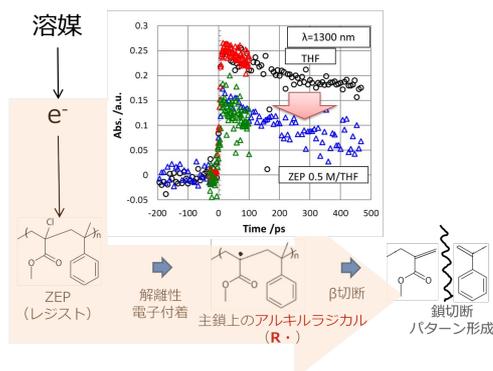


図3 ビフェニル-ドデカン溶液中で 1300 nm で観測した THF 中溶媒和電子と ZEP0.5M/THF 溶液の過渡吸収

主鎖分解型高分子レジストの一つである ZEP は、図3に示したように、解離性電子付着により主鎖上の塩素が脱離して主鎖上にラジカルが生成し、β切断により低分子化・可溶化すると考えられている。ZEP を THF 溶液中で測定した結果、THF の溶媒和電子と反応すること、および溶媒和電子の初期収量の減少を観測した。このことは、超高速電子

移動により ZEP と反応した可能性を示唆している。

薄膜のパルスラジオリシスの開発をもう一つの主要課題として推進した。フェムト秒パルスラジオリシスの過渡吸収測定のス/N比改善を行った。図4に示すようにビームを収束してシグナルを増大し、ノイズを抑制し測定可能な最小吸光度を 0.0017 まで改善した。水 500 μm の薄い試料を測定したところ、水和電子のピーク波長である 720 nm なら 71 μm 厚まで測定できる事が分かった。また、Lバンド電子加速器の大電荷量ビームを照射した場合、7 μm まで測定できる事が分かった。しかしながら、モル吸光係数は、水和電子は比較的大きく、高分子ではこれよりずっと小さいので困難である。電子密度を増加させたいかったが、フォトカソード高周波電子銃の電子発生用レーザーに水漏れ事故によるダメージで光強度が増大できず、また銅カソード表面の損傷により電荷量が減少しているという状況もあった。

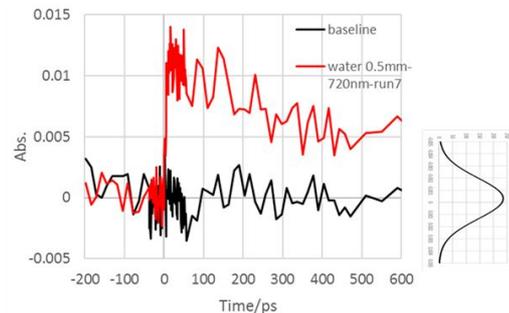


図4 フェムト秒パルスラジオリシスを用いた水 500μm 厚の 720nm の過渡吸収とベースライン。右はベースラインの標準偏差を正規分布と仮定した場合の分布関数

放射線化学初期過程の研究では、興味深い新しい知見が得られた。直鎖ヘキサン、直鎖オクタン、直鎖ドデカン等鎖長の異なる棒状の直鎖アルカンと、イソオクタンのような分岐鎖を持つ球状のアルカンで、ビフェニルをプローブ分子としてフェムト秒パルスラジオリシス測定を行って電子輸送・移動過程の研究を行った。図5に示したように、直鎖アルカンでは、拡散律速反応による生成挙動が 20ps から 300ps にかけて観測された。そしてそれよりも1桁以上高速 ($5 \times 10^{12} \text{s}^{-1}$ 以上) 時間分解能以内のビフェニルラジカルアニオン生成が観測された。この事は、飽和炭化水素中の放射線化学初期過程において一般的に超高速電子輸送現象が存在することを示唆している。

加速器、レーザー各部に不調や故障がでたため、その対応に多くの時間を取られたが、未だに完全には回復しておらず、加速器およびパルスラジオリシスシステムは不調である。そのために、飽和炭化水素高分子の固体薄膜のパルスラジオリシスには到達できなかった。

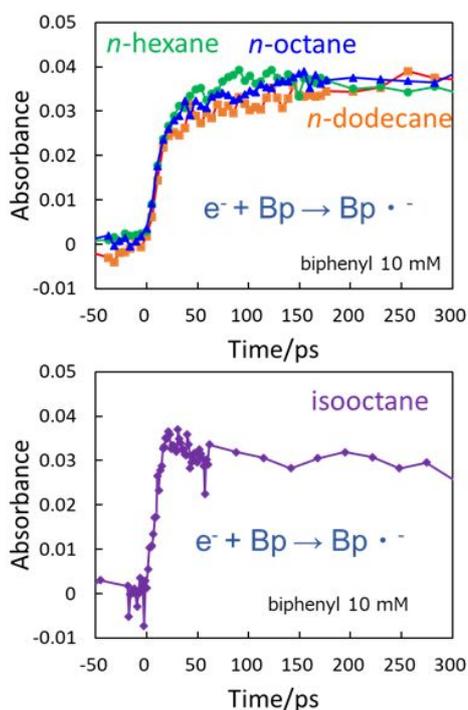


図 5 10 mM ビフェニル-アルカン溶液中で 410 nm で観測したビフェニルラジカルアニオンの生成挙動。(上)直鎖アルカン (下) イソオクタン

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計7件)

近藤 孝文、凝縮系におけるジェミネートイオン再結合、RADIOISOTOPES、査読有、66巻、2017、451-458、DOI: 10.3769/radioisotopes.66.451

T. Kondoh, J. Yang, K. Kan, M. Gohdo, H. Shibata, Y. Yoshida, Femtosecond Pulse Radiolysis, Electron. Comm. Jpn., 査読有, Vol.99, 2015, pp. 25-31, DOI:10.1002/ecj.11787

K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, M. Gohdo, H. Shibata, Y. Yoshida, Generation of Terahertz Waves Using Ultrashort Electron Beams from a Photocathode Radio-Frequency Gun Linac, Electron. Comm. Jpn., 査読有, Vol.99, 2016, pp.22-31, DOI:10.1002/ecj.11767

R. M. Musat, T. Kondoh, M. Gohdo, Y. Yoshida, K. Takahashi, Radiolytic yields of solvated electrons in ionic liquid and its solvation dynamics at low temperature, Radiat. Phys. Chem., 査読有, Vol.124, 2015, pp.14-18, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2015.11.029

T. Toigawa, M. Gohdo, K. Norizawa, T. Kondoh, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida, Examination of the formation process of pre-solvated electron in n-alcohol using femtosecond pulse radiolysis, Radiat. Phys. Chem., 査読有, 2016, pp.73-78, DOI: 10.1016/j.radphyschem.2016.02.022

近藤 孝文、法澤 公寛、楊 金峰、神戸 正雄、菅 晃一、吉田 陽一、飽和炭化水素の放射線化学初期過程と分解過程、放射線化学、査読有、100巻、2015、40-42

楊 金峰、近藤 孝文、菅 晃一、神戸 正雄、吉田 陽一、超高速パルスラジオリシスの現状と展望、放射線化学、査読有、100巻、2015、52-55

(学会発表) (計46件)

T. Kondoh, M. Gohdo, K. Norizawa, K. Kan, J. Yang, S. Tagawa, Y. Yoshida, The study of the excess electron dynamics in alkanes using a femtosecond pulse radiolysis, 30th Miller Conference on Radiation Chemistry, 2017, Castellammare del Golfo, Italy

近藤 孝文、神戸 正雄、大島 明博、菅 晃一、楊 金峰、吉田 陽一、電子加速器を用いた薄膜パルスラジオリシスの検討、第14回日本加速器学会年会、2017、札幌

近藤 孝文、神戸 正雄、菅 晃一、楊 金峰、吉田 陽一、飽和炭化水素および高分子溶液のフェムト秒パルスラジオリシス、日本原子力学会 2017 年秋の大会、2017、札幌

近藤 孝文、神戸 正雄、法澤 公寛、菅 晃一、楊 金峰、田川 精一、吉田 陽一、フェムト秒パルスラジオリシスによるイオン化後のアルカン中の過剰電子ダイナミクス、第60回放射線化学討論会、2017、つくば

近藤 孝文、神戸 正雄、菅 晃一、楊 金峰、田川 精一、吉田 陽一、フェムト秒パルスラジオリシスを用いた電子ビーム誘起現象の研究、日本原子力学会 2018 春の年会、吹田

T. Kondoh, M. Gohdo, K. Kan, J. Yang, Y. Yoshida, Radiation Induced Chemical Reactions in a Model Compound of Polymer-Resist, RadTech Asia2016, 2016, Tokyo, Japan

T. Kondoh, T. Nishida, M. Gohdo, K. Kan, J. Yang, S. Tagawa, Y. Yoshida, Geminated ion recombination and charge transfer reaction in alkanes studied by femtosecond pulse radiolysis, International Conference on Ionizing Processes(ICIP2016), 2016,

Brookhaven National Laboratory, Upton,
New York

大阪大学・産業科学研究所・助教
研究者番号：50336765

近藤 孝文, 西田 卓矢, 神戸 正雄, 菅
晃一, 楊 金峰, 田川 精一, 吉田 陽一, ビ
フェニルドデカン溶液中の電子の超高速電
子付着とピコ秒過渡吸収スペクトル, 第59回
放射線化学討論会, 2016, 高崎

近藤 孝文, 神戸 正雄, 大島 明博, 菅
晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一, 薄い試料の電
子線パルスラジオリシスの開発, 日本原子力
学会 2016年秋の年会, 2016, 久留米

近藤 孝文, 神戸 正雄, 西井 聡志, 樋川
智洋, 菅 晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一, ドデ
カンの放射線化学初期過程と分解過程, 日
本原子力学会2016年春の年会, 2016, 仙台

T. Kondoh, S. Nishii, M. Gohdo, K. Kan, J.
Yang, S. Tagawa, Y. Yoshida, Ultrafast
Electron Attachment with Biphenyl in
n-Dodecane Studied by Femtosecond Pulse
Radiolysis, Asia Pacific Symposium on
Radiation Chemistry (APSRC-2016) &
Trombay Symposium on Radiation &
Photochemistry (TSRP-2016), 2016, Mumbai,
India

T. Kondoh, S. Nishii, M. Gohdo, K. Kan, J.
Yang, S. Tagawa, Y. Yoshida, Ultrafast
Electron Transfer in Dodecane Studied by
Femtosecond Pulse Radiolysis, The 15th
International Congress of Radiation Research
(ICRR 2015), 2015, Kyoto

T. Kondoh, S. Nishii, M. Gohdo, K. Norizawa,
K. Kan, J. Yang, S. Tagawa, Y. Yoshida,
Temperature Dependence of the Geminate Ion
Recombination and Charge Transfer in
n-Dodecane Studied by a Femtosecond Pulse
Radiolysis, the 13th Tihany Symposium on
Radiation Chemistry, 2015, Balatonalmadi,
Hungary

近藤 孝文, 神戸 正雄, 西井 聡志, 樋川
智洋, 菅 晃一, 楊 金峰, 吉田 陽一, フェ
ムト秒パルスラジオリシスによるドデカン中の
電子緩和と反応性の研究, 日本原子力学会
2015年秋の大会, 2015, 静岡

[その他]

ホームページ等

<http://www.sanken.osaka-u.ac.jp/labs/bsn/yoshilab.htm>

6. 研究組織

(1)研究代表者

近藤 孝文(KONDOH Takafumi)