

FEMTOSECOND PULSE RADIOLYSIS USING A PHOTOCATHODE RF GUN LINAC

Yoichi Yoshida^{#A)}, Jinfeng Yang^{A)}, Takafumi Kondoh^{A)}, Kimihiro Norizawa^{A)}, Koichi Kan^{A)}, Takahiro Kozawa^{A)}, Hitoshi Kobayashi^{A)}, Atsushi Ogata^{A)}, and Seiichi Tagawa^{A)}.

The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University,
8-1 Mihogaoka, Ibaraki, Osaka, 567-0047, JAPAN.

Abstract

A femtosecond pulse radiolysis system for the absorption spectroscopy was developed by a new type of the accelerator. The system for the absorption spectroscopy is composed with a S-band electron linac with a laser photocathode rf gun, the pulse compression system, the optical detection system with a femtosecond laser and the synchronization system. The total time-resolution of the system is about 240 fs. The first femtosecond pulse radiolysis studies were done in water and alcohols. The formation time of pre-solvated electrons were strongly dependent on the OH-groups density, and the formation time of solvated electrons were dominated by the dielectric relaxation time. The geminate ion recombination process in non-polar liquid has been also studied by the femtosecond pulse radiolysis. The formation process of the cation radical was observed in n-dodecane in picosecond time-region. That was caused by the relaxation process from the excited cation radical. The relaxation time of 7 ps in n-dodecane was obtained by analyzing the geminate process based on the diffusion theory.

フォトカソードRF電子銃LINACを用いたフェムト秒パルスラジオリシス

1. 背景

加速器が発生した電子ビームは、工業、医療、農業、エネルギーなど様々な分野で活用されており、特に次世代半導体微細加工の基本過程は放射線化学過程となる。放射線 (EUV) がレジスト材料中で引き起こす現象は完全に理解されているわけではなく、更に発展していくには、放射線が物質中で引き起こす現象を根本から解明する必要がある。それ故に、加速器技術の更なる発展と、より高品質かつ極限条件の電子ビームが必要となっている。

フォトカソード高周波電子銃の特徴の一つは、低エミッタンス電子ビームの発生と、短パルスレーザーを使用することから、超短パルス電子ビームが発生できることである。フォトカソード高周波電子銃は新しい電子銃であり、様々な基礎的な研究が数多くなされておき、近年も目覚ましく発展している。

放射線が物質にエネルギーを付与する過程は、アト秒(10^{-18} s)時間領域に始まり、アト秒から始まる放射線と物質の相互作用を最初の出発点から解明する事を目指して、パルスラジオリシスシステムを発展している[1]。パルスラジオリシスは、パルス電子線を物質に照射した時に生成される短寿命活性種の時間挙動を直接観測する強力な手法である。近年、フォトカソード高周波電子銃加速器を用いて、98 fs (r.m.s)のパルス幅の電子線パルスの発生に成功した

[2]。この超短パルス電子線を利用することにより、パルスラジオリシスシステムの時間分解能が向上し、最高で 240 fs の時間分解能を達成した[1]。フォトカソードRF電子銃LINACを用いたフェムト秒パルスラジオリシスを活用した放射線化学分野での成果を紹介する。

2. 実験

大阪大学産業科学研究所のフェムト秒パルスラジオリシスシステムは、図1に示したように、フォトカソード高周波電子銃LINAC、分析光用波長可変フェムト秒レーザーシステム、時間同期システム、光検出システムから構成される。開発したパルスラジオリシスシステムは、240 fs の時間分解能だった。

3. 結果と考察

・フェムト秒パルスラジオリシスによる水とアルコール中の溶媒和電子の生成過程の研究

原子力発電所の冷却水や放射線医療などでは、水の放射線化学が重要である。水に放射線が照射されるとイオン化によって電子が生成し、電子は周囲の水分子6個を配向させて溶媒和(水和)して安定化することが知られている。また、フェムト秒レーザー多光子励起実験の結果から水和電子の前駆体として水和前電子が存在することが知られている。しかしながら、水和前電子を経て水和電子が生成する

[#] yoshida@sanken.osaka-u.ac.jp

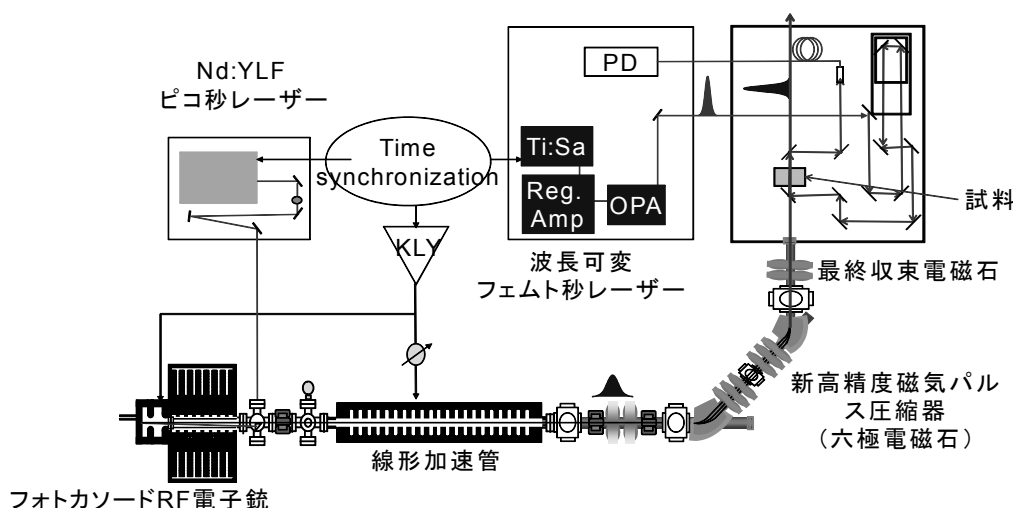


図 1: 高精度磁気パルス圧縮器とフォトカソード高周波電子銃 LINAC を用いフェムト秒パルスラジオリシシステム

までは 1 ピコ秒程度の超高速反応であるため、パルスラジオリシ法による水和電子生成過程の観測には至っていなかった。我々は阪大産研のフォトカソード RF 電子銃ライナック（時間分解能 240fs）を用いて、水和電子の生成過程の観測に世界に先駆けて成功した。また、電子捕捉剤を添加することにより、水和電子に加え水和前電子の拡散過程が明らかになった。図 2 に示したように、電子ビームによって生成された水和電子の減衰挙動は、光イオン化の場合と異なることが明らかとなった。しかし、水和電子の前駆体である水和前電子の生成は装置の時間分解能以内で起こるため、水和前電子生成過程の観測には至っていない。そこで、溶媒和電子の生成が水和電子より 10 倍程度遅いことが知られている

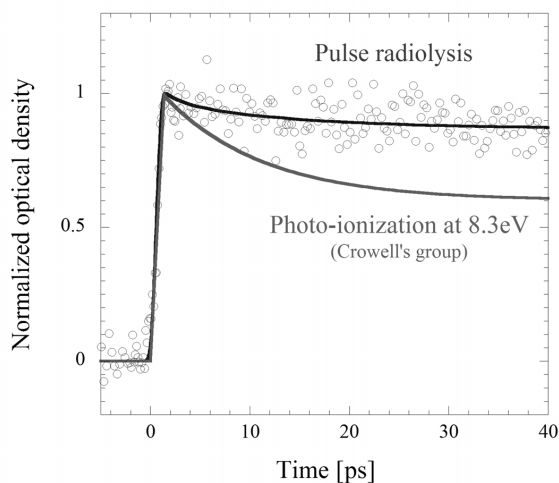


図 2: フェムト秒パルスラジオリシシステムを用いて 800 nm で観測した水和電子の時間挙動。実験値 (○) と光イオン化のシミュレーションと初期分布変化を考慮したパルスラジオリシのシミュレーション。

アルコールを用いることで、アルコール中の溶媒和前電子の生成過程（エタノール中で 2ps）の観測に成功した。

・フェムト秒パルスラジオリシによるドデカン中のジェミネートイオン再結合の研究

代表的な非極性溶媒であるドデカン中の放射線化学初期過程をフェムト秒パルスラジオリシにより研究した。ジェミネートイオン再結合の時間挙動をドデカン中および代表的な電子捕捉剤である四塩化炭素およびカチオン捕捉剤であるトリエチルアミン (TEA) を添加したドデカン溶液中で測定し、ラジカルカチオン時間挙動の捕捉剤濃度依存性を調べた。その結果を図 3 に示した。拡散理論に基づいたシミュレーションによる解析から、ラジカル

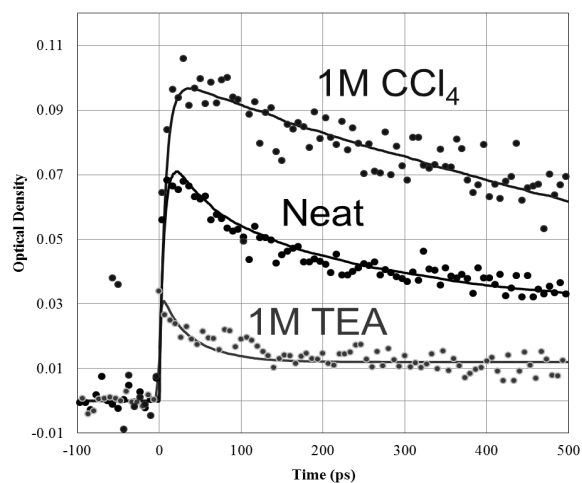


図 3: フェムト秒パルスラジオリシシステムを用いて 800 nm で観測したラジカルカチオンの時間挙動への捕捉剤効果。ドットは実験値。実線は励起ラジカルカチオンを考慮した場合のシミュレーション。

カチオンの前駆体として寿命 7 ps の励起ラジカルカチオンを提案した。励起ラジカルカチオンと TEA の反応速度定数を $3.3 \times 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ と求めた。この値は、ラジカルカチオンと TEA の反応速度定数より約一桁大きく、電子と電子捕捉剤の反応速度定数とほぼ同程度である。励起ラジカルカチオンの寿命は 7 ps であり非常に短い時間のみ存在するが、特に高濃度溶液中では励起ラジカルカチオンの段階で反応するという重要な役割を果たしていることを見出した。

・コヒーレントチェレンコフ放射を用いたパルス幅測定の研究

フェムト秒・アト秒に時間分解能のパルスラジオリシスを開発するためには、100 フェムト秒以下の電子ビームのパルス幅を計測する必要がある。本研究では、フェムト秒領域でのパルス幅測定を可能とするビーム診断方法の開発を目的として、電子ビームからのコヒーレントチェレンコフ放射 (CCR, Coherent Cherenkov Radiation) による準単色 THz 光を発生し、同時に電子線パルス幅測定の研究を行った。CCR とは、電子ビームが発生するチェレンコフ放射を誘電体管中に閉じ込めることにより得られる、(準) 単色かつ高強度な THz 光である。CCR 発生を行うために、S-バンドフォトカソード RF 電子銃ライナックからのピコ秒電子ビームとマイケルソン干渉計を用いた計測を行い、0.4 THz(TM₀₉ モード)の準単色 THz 光発生に成功した。測定光学系と得られた周波数スペクトルを図 4 に示した。また、準単色 THz の周波数スペクトルは解析解と一致し、周波数スパイクの強度比を比較することにより、500 fs の電子線パルス幅を得た。今後、(準) 単色 THz 光を利用したイメージングやプローブ光としての応用を検討している。

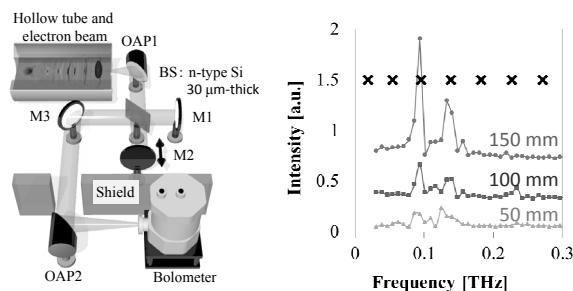


図 4: (左) CCR の測定光学系。(右) 管の長さが 150, 100, 50 mm のときの周波数スペクトルと解析的な TM モードの周波数 (×)。

・EUV リソグラフィの研究

次世代電子ビーム・極端紫外光用レジストとして開発が進められている化学増幅型レジストの放射線反応過程を、パルスラジオリシス法および電子ビ

ーム露光後の分光分析により調べ、ポリスチレン誘導体をはじめとする反応中間体のダイナミクス、酸発生機構における酸発生効率および高分子マトリクス中でのプロトン移動の高分子構造依存性を明らかにした。特に、C₃₇ パラメーターと酸の収率が相関することおよび高分子主鎖中のホール移動を明らかにした。電子線リソグラフィはトップダウン型ナノテクノロジーにおいてもっとも解像度が高い加工システムである。微細加工材料においてパターン形成に利用される短寿命中間活性種のナノ空間内での三次元空間分布とその経時変化を解明することにより、ナノスケールのレジスト表面ラフネスと反応機構が密接に関係していることを明らかにした。微細化の進んでいる半導体加工用レジスト材料の加工誤差の制御は分子サイズまで要求が高まってきている。このため、ポリマー中の酸発生剤(PAG)分布、またポリマー自身の薄膜状態における配向など解明し、これらの制御を可能にしないといけない。本研究は薄膜の深さ方向での密度分布を測定し、薄膜状態におけるポリマー中の PAG のナノ分布を解明した。

4. まとめ

大阪大学産業科学研究所で 240 fs の時間分解能を持つフェムト秒パルスラジオリシスシステムを開発した。フォトカソード高周波電子銃加速器を用いて、特にその短パルス性能を活用することにより、放射線化学の分野で新しい成果を得ることができた。

参考文献

- [1] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, Y. Yoshida, "Ultrafast pulse radiolysis", Nucl. Instrum. Method A 629, 6-10 (2011).
- [2] J. Yang, T. Kondoh, K. Kan, T. Kozawa, Y. Yoshida, S. Tagawa, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A 556(2006)52-56
- [3] T. Kondoh, J. Yang, K. Norizawa, K. Kan, Y. Yoshida, "Femtosecond pulse radiolysis study on geminate ion recombination in n-dodecane", Radiat. Phys. Chem., 80, 286-290 (2011).
- [4] K. Kan, J. Yang, A. Ogata, T. Kondoh, K. Norizawa, Y. Yoshida, in: Proceedings of the Diagnostics and Instrumentation for Particle Accelerators 2011, Hamburg, TUPD30, 2011.