

[15003]

## 高分子架橋反応を利用した粒子線の高解像度検出技術の開発

Development of high-resolution visualization method for single-ion tracks by taking advantage of polymer cross-linking reaction

大道正明<sup>A)</sup>, 櫻井庸明<sup>B)</sup>, 堀尾明史<sup>B,C)</sup>, 佃 諭志<sup>D)</sup>, 杉本雅樹<sup>E)</sup>, 千葉敦也<sup>E)</sup>, 齋藤勇一<sup>E)</sup>, 鳴海一雅<sup>E)</sup>,  
出崎 亮<sup>E)</sup>, 吉川 正人<sup>E)</sup>, 関 修平<sup>#,B)</sup>

Masaaki Omichi<sup>A)</sup>, Tsuneaki Sakurai<sup>B)</sup>, Akifumi Horio<sup>B,C)</sup>, Satoshi Tsukuda<sup>D)</sup>, Masaki Sugimoto<sup>E)</sup>,  
Atsuya Chiba<sup>E)</sup>, Yuichi Saito<sup>E)</sup>, Kazumasa Narumi<sup>E)</sup>, Ryo Idesaki<sup>E)</sup>, Masato Yoshikawa<sup>E)</sup>, Shu Seki<sup>#,B)</sup>

<sup>A)</sup> Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University

<sup>B)</sup> Development of Molecular Engineering, Graduate School of Engineering, Kyoto University

<sup>C)</sup> Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University

<sup>D)</sup> Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University

<sup>E)</sup> National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology

### Abstract

High-resolution visualization method of single-ion tracks has a critical role in nanofabrication techniques. In this study, the high-resolution visualization method of single-ion tracks without etching was developed, taking advantage of the formation of a bulky cross-linked structure induced by ion beam irradiation. The irradiated part of the film swelled as a peak. The ion-track scars were detectable at a nanometer scale by atomic force microscopy. This method could easily distinguish each scar of the charged particle, and is suitable for the visualization of the penumbra region in a single-ion track with a high spatial resolution.

**Keyword:** ion beam, single-ion track, cross-linking reaction, atomic force microscopy

### 1. はじめに

粒子線は物質中で散乱効果が小さく、直進性が高く、他の線種に比べて三次元的かつ局所的に与えるエネルギーをコントロールできるため、三次元微細加工技術として着目されている。数 nm までに収束した粒子ビームを使用することにより自由度の高い微細加工を達成することができる。しかし、その反面、加工領域がビームの収束度合に依存するため、非常に高い照射精度が要求される。そのため、照射精度を校正するために nm レベルの高解像度で粒子線の照射位置を検出できる材料が必要となる。

現在、粒子線の飛跡に沿って CR-39 という高分子にダメージ (分解反応) を与え、ダメージをエッチングにより拡大させることで、照射位置を特定している。しかし、エッチング溶液に曝すために、照射した場所から CR-39 を移動させる必要があり、その際元の位置からずれるため、それ以上の高解像度分析は困難である。また、長時間エッチング溶液に浸漬しなければいけないため、粒子線を照射後すぐに照射できているか確認することはできない。さらに、粒子線の照射位置が重なる高密度照射に関しては、エッチング痕が重なるため、評価が難しいという根本的な問題が存在する。

筆者らはこれまで粒子線の引き起こす高分子架橋反応に着目して、さまざまな機能性ナノワイヤの形成を行ってきた<sup>[1-3]</sup>。その際、親水性高分子ポリアクリル酸 (PAA) と架橋剤 *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド (MBAAM) を混合した高分子-架橋剤混合薄膜に重粒子線 (490MeV <sup>192</sup>Os<sup>30+</sup>) を照射し、照射薄膜を水蒸気に曝露すると、架橋反応が進行し、照射位置が隆起することを見出した。その照射薄膜の表面形状を原子間力顕微鏡 (AFM) で測定することで、高密度照射の Os イオンの照射位置を 50 nm 以下の精度で確認することに成功した<sup>[4,5]</sup>。

本研究では、PAA-MBAAM 混合薄膜を用いて、Os イオンだけでなく、クラスターイオン C<sub>60</sub> の照射位置の検出を試みた。また、PAA と MBAAM の組み合わせだけでなく、他の高分子や低分子でも照射位置の検出ができるか検討した。

### 2. 実験

#### 2.1 PAA-MBAAM 混合薄膜によるクラスターイオンの照射位置の検出

高分子 PAA と架橋剤 MBAAM をメタノールに溶解し、スピンコート法を用いて Si 基板上に PAA-MBAAM 薄膜 (PAA:MBAAM=70:30) を作製した。高崎量子応用研究所の加速器を用い、6.0 MeV

# seki@moleng.kyoto-u.ac.jp

[15003]

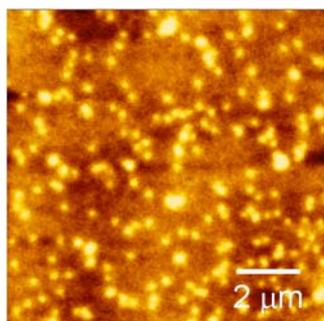
の  $C_{60}^+$  イオンを調整し、PAA-MBAAM 薄膜に照射した。照射後、高分子薄膜をデシケータ内に保存した。室温で飽和水蒸気に 3 分間曝露後、AFM 観察を行った。

## 2.2 さまざまな物質の架橋反応を利用した照射位置の検出

ポリビニルピロリドン (PVP) と架橋剤 MBAAM をメタノールに溶解し、スピコート法を用いて Si 基板上に PVP-MBAAM 薄膜を作製した。高崎量子応用研究所の加速器を用い、490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  を調整し、PVP-MBAAM 薄膜に照射した。照射後、高分子薄膜をデシケータ内に保存した。室温で飽和水蒸気に 3 分間曝露後、AFM 観察を行った。

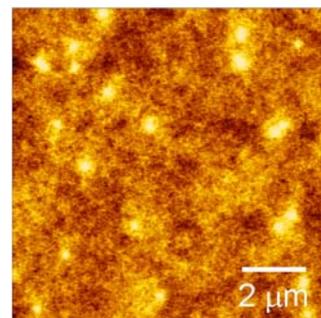
また、ナノワイヤの形成が確認できているポリ(4-クロロスチレン)や低分子である *N'*-ジフェニル-*N,N'*-ジ(m-トリル)ベンジジン (TPD) 薄膜も 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  と 6.0 MeV  $C_{60}^+$  照射後に AFM 観察を行い、照射痕が存在するか確認した。

## 3. 結果と考察



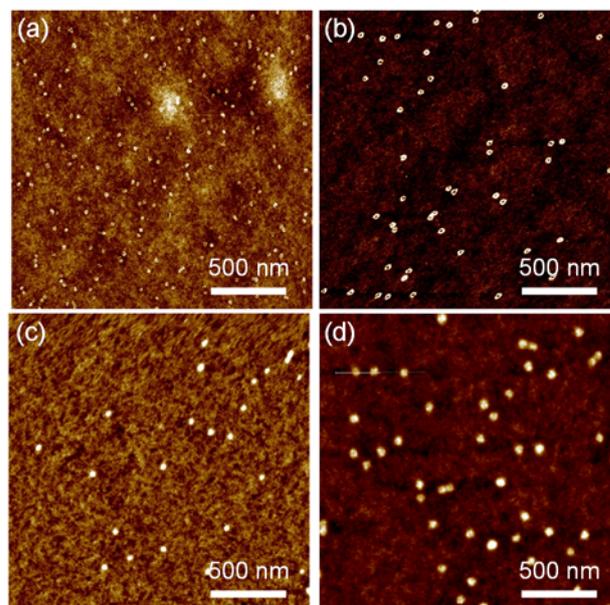
**Figure 1.** AFM image of irradiated PAA-MBAAM film with a 6.0 MeV  $C_{60}^+$  after exposure to water vapor for 3 min.

Figure 1 に 6.0 MeV  $C_{60}$  クラスターイオン照射後、水蒸気に曝露した後の PAA-MBAAM 薄膜の AFM 画像を示す。その隆起物の高さ約 2 nm 程度あり、Os イオン照射時と同じような現象が見られた。以上のことから  $C_{60}$  クラスターイオンでも、Os イオンの照射と同様に高分子の架橋反応が起こり、その架橋構造がかさ高いため、隆起したと考えられる。クラスターイオンでも照射位置を検出できたことから、他の核種の粒子線でも同じように照射位置を特定できると考えられる。今後、Os イオンや  $C_{60}$  クラスターイオンよりも線エネルギー付与 (LET) が低い核種の粒子線でも照射位置が検出できるか検討する予定である。



**Figure 2.** AFM image of irradiated PVP-MBAAM film with a 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  after exposure to water vapor for 3 min.

Figure 2 に 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$  イオン照射後、水蒸気に曝露した後の PVP-MBAAM 薄膜の AFM 画像を示す。PVP-MBAAM 薄膜でも PAA-MBAAM 薄膜と同様に飽和水蒸気下に曝すことによって隆起することが確認されたことから、メカニズムとしては高分子よりも架橋剤の影響が大きいと考えられる。しかし、単一粒子ナノ加工法でナノワイヤを形成した際、高分子の分子量がナノワイヤの断面半径に大きく影響を及ぼすことが知られており、使用する高分子の分子量を変化させることでより低 LET の核種でも検出が期待できると考えられ、今後分子量の影響も評価する。



**Figure 3.** AFM images of (a, b) poly(4-chlorostyrene) and (c, d) TPD films with irradiation with ion beams. (a, c: 490 MeV  $^{192}\text{Os}^{30+}$ , b, d: 6.0 MeV  $C_{60}^+$ )

[15003]

これまで MBAAM を含む高分子-架橋剤混合薄膜で粒子線の照射位置の検出を行ってきたが、架橋剤が入っていないポリ(4-クロロスチレン)でも照射痕が確認された (Figure 3a, b)。しかし MBAAM の混合薄膜と異なり、照射痕の中心部がドーナツ状の形状をしていた。一般的に、荷電粒子から直接エネルギーを与えられるコア領域と二次電子からエネルギーを与えるペナンプラ領域と 2 つの領域があると言われている。コア領域付近では与えられるエネルギーが大きすぎるため主として分解反応が起こり、かつ粒子線の衝突の際のエネルギーによって、穴を穿つ。一方で、ペナンプラ領域では架橋反応が主として起こり、かさ高い架橋構造が形成されたため、このようなドーナツ状の照射痕が形成されたと考えられる。また、Os イオンと C<sub>60</sub> クラスタールイオンの照射痕において、穴の大きさに変化が見られた。これは、C<sub>60</sub> クラスタールイオンの方が Os イオンに比べ粒子径が大きく、そのためコア領域の大きい C<sub>60</sub> クラスタールイオンの方が Os イオンよりも穴のサイズが大きくなったと考えられる。

さらに、PVP-MBAAM やポリ(4-クロロスチレン)といった高分子だけでなく、TPD といった低分子でも隆起した照射痕が確認された (Figure 3c, d)。PAA-MBAAM 同様に荷電粒子の照射によってかさ高い架橋/重合構造が形成し、隆起したと考えられる。

以上のことから、PAA-MBAAM 混合薄膜だけでなく、粒子線に対して高効率に架橋反応を引き起こすものであれば、粒子線の高解像度検出技術に利用できる可能性がある。今後、より架橋効率のよい高分子もしくは低分子を探索することで、優れた粒子線の高解像度検出技術の確立を目指す。

## 参考文献

- [1] Y. Maeyoshi, A. Saeki, S. Suwa, M. Omichi, H. Marui, A. Asano, S. Tsukuda, M. Sugimoto, A. Kishimura, K. Kataoka, and S. Seki, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 600.
- [2] M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. Sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, and S. Seki, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 3718.
- [3] M. Omichi, H. Marui, V. S. Padalkar, A. Horio, S. Tsukuda, M. Sugimoto, and S. Seki, *Langmuir* **2015**, 31, 11692-11700.
- [4] M. Omichi, K. Takano, T. Satoh, T. Kamiya, Y. Ishii, T. Ohkubo, M. Koka, W. Kada, M. Sugimoto, H. Nishikawa, and S. Seki, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, 12, 7401-7404.
- [5] M. Omichi, W. Choi, D. Sakamaki, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Seki, *AIP Advances* **2014**, 4, 117128.