

平成29年度オンサ賞候補者募集中

平成29年度大阪ニュークリアサイエンス協会賞（略称 オンサ賞）の授賞候補者を募集中です。応募締め切りは平成30年1月31日（水）になっております（消印有効）。

募集要項、応募書類等はオンサホームページ（<http://onsa.g.dgdg.jp>）に掲載しております。

第66回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は平成29年9月1日（金）午後1時半から5時半まで住友クラブにおいて、吉田陽一氏（大阪大学）、有光晃二氏（東京理科大学）、大島永康氏（産業技術総合研究所）、鹿園直哉氏（量子科学技術研究開発機構）の4名の講師をお招きして開催した。座長は前半2件を、寺澤隆裕氏（NHVコーポレーション）、後半2件を田川精一氏（大阪大学名誉教授）が務めた。なお、講演会終了後、講師の先生を囲んで技術交流会が行われた。

1. フェムト秒・アト秒電子ビームによる超高速反応の探索

大阪大学 産業科学研究所 吉田 陽一

自然科学分野の研究者であれば、誰でも事象の始まりを知りたい、観たいと思うであろう。放射線による材料開発の観点において、講師の言葉を借りれば「放射線と物質との相互作用を初期の段階から最終生成物まで追跡可能であれば、材料開発や耐放射線性の向上を自由に制御することが可能」となる。そのため、研究室のテーマは「ひたすら早い現象を追いかける」とのことである。材料に高速の電子ビームが入射した際に最初に生ずる現象はイオン化であろう。分子のサイズを0.3nmと想定するとほぼ光の速さで入射した電子がその分子を通過する時間はアト秒（ 10^{-18} s）であり、これを反応のスタート時刻にとって問題はないだろう。したがってフェムト秒（ 10^{-15} s）の電子ビームを用いればビーム入射時の材料挙動の初期の情報が得られると考えられる。そのための研究手法としてはパルスラジオリシスという時間分解システムが開発・改良されてきた。短時間の電子線パルスの発生は1970年代に米国のアルゴン国立研究所で、初めてピコ秒の電子パルスの発生に成功して以来、2000年頃から同じく米国ブルックヘブン国立研究所でレーザーフォトカソードRF電子銃が開発されて、磁気パルス圧縮法と組み合わせることによりフェムト秒電子パルスの発生が可能となってきた。

パルス幅を狭くするには、単純に考えれば高エネルギー電子を減速し、低エネルギー電子は加速すれば良いように考えられるが、相対論効果が顕著な光速に近い電子ビームではそれは簡単ではない。そのためにビームの経路に沿って磁場を印加し、高エネルギー電子の経路は長めに、低エネルギー電子の経路は短くする



図1 講演中の吉田講師

磁場の中でビームを曲げると

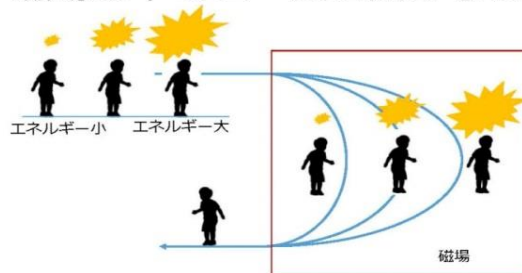


図2 磁場によるパルスの圧縮説明

ことによりパルス幅を狭くする（図 2）。更に近年のレーザー技術の進展に伴い、アト秒の時間の短い電子ビームの発生が可能となり、非常に高速の現象を調べることが可能となってきた。図 3 は装置の構成の説明図である。講師の所属する大阪大学産研も同様の装置を有している。

高速現象の知見を得る卑近な例として液体の水と油を取り上げた。アト秒パルスで放出された電子はフェムト秒のオーダーで熱化し、そのイオンと対状態を形成し対イオンとなる。その際、水やアルコールなどの極性液体と油のような非極性液体では電子に対する振る舞いが大きく異なる。直感的には油というのはべとべとした印象であるが、電子に対する反応はまったく逆で水やアルコールには電子はべとべととまわりつき、水和電子が形成されるのに対して、油の中では電子はさらさらと自由に動いて対イオンの再結合が生ずる。この手法によって従来は明らかに出来なかった高分子材料の初期の放射線劣化過程を詳細に追跡することが出来た。（図 4）

講演の最後にアト秒ビームの今後の展望を示した。パルスラジオリシスではイオン化と電子の熱化の初期過程の知見が得られ、一方で超 LET の実現がある。超 LET について興味ある話題が紹介された。アト秒パルスは極高密度の電子集団であり、いわば電荷 e の N 倍の電荷 Ne を有する巨大イオンとみなすことが出来る（図 5）。例えば $Z=92$ のウラン原子に比してアト秒パルスは $Z=10^8$ の巨大粒子であり、LET は Z の二乗に比例するので、通常のイオン照射に比して瞬間的に膨大な効果を材料に与えることが出来るので、新しいビーム応用の道が開けるかもしれない。

会場からそのような巨大イオンを発生できる加速器が実現すれば、従来よりもはるかに高性能のガン治療に役立つのではないかと質問があった。但し、個々の電子は固体中では散乱されるので、患部で電子群が収束する新規技術の開発が求められるようである。

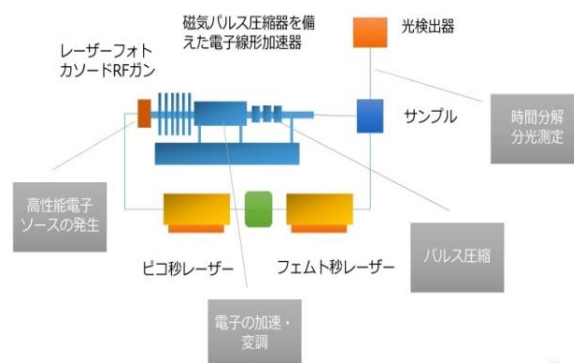


図 3 短パルス電子ビーム発生のための加速器の構成図

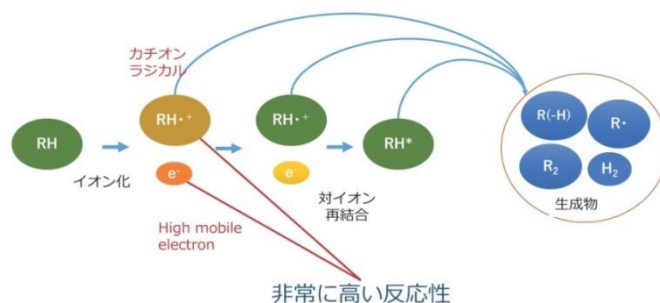


図 4 フェムト秒パルスラジオリシスで明らかになった高分子劣化初期過程

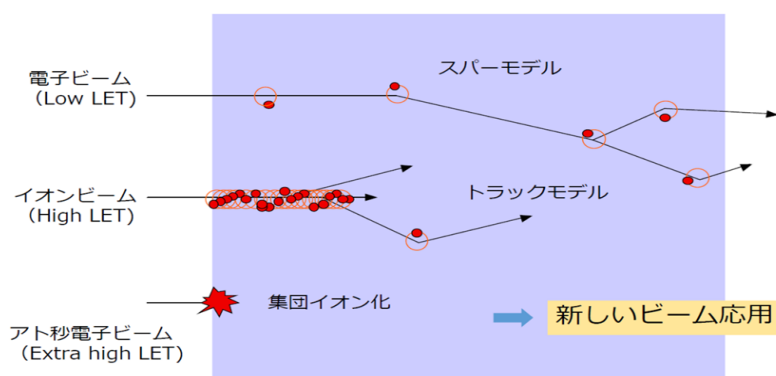


図 5 アト秒電子ビームによる集団イオン化

（大嶋隆一郎 記）

2. 酸・塩基増殖反応を利用した高感度フォトリソマーカーの創製

東京理科大学 理工学部 先端化学科 有光 晃二

UV 硬化樹脂の産業利用は硬化とパターニングに大別される。有光講師は弱い光源に対応できるフォトリソマーカーの開発を精力的に行っており、今回はその一端を紹介した。まずこの分野の現況を概観した後、アニオン重合型材料開発のチャレンジングな話題と EUV 光源時代を見据えたレジスト材料の超高感度化について講演を行った。

産業界で使用されている光硬化樹脂の 9 割はラジカル重合型であり、1 割がカチオン重合型である。ラジカル重合型は、反応も速く、材料が安価であることが利点であるが、空気中の酸素阻害、体積収縮が大、基盤との密着性等に難がある。これらの課題を理解しながら、目的に応じて使い分けられている。カチオン重合型は酸素阻害がなく、基盤との密着性も悪くないが、系中に強酸が残留するため、金属と接触する可能性のある場には使用できず、その強酸が徐々に樹脂を分解させる難点があり、また湿度の影響を受けやすく、水がある環境下では反応が安定しない。アニオン重合型ではそれらの課題を改善できる可能性を秘めているが、光化学反応性が低感度で、まだ研究段階である。パターニングでは、半導体デバイスの更なる微細化のためのリソグラフィ技術として波長 13.5nm の極端紫外線 (EUV) が光源に用いられようとしている。

現在の光源出力の限界から、量産化への対応には材料の光照射に対する一層の高感度化が要求される。まず光化学反応の効率を上げることであるが、1 光子 1 化学反応の原則からそれには自ずと限界がある。従って、本題における酸増殖系の場合には、光化学反応による酸のスムーズな発生、その酸から自己触媒的に新たに強酸が発生して樹脂を変性させられること、最初のトリガーがなければ系は熱的に安定で



図 1 講演中の有光講師

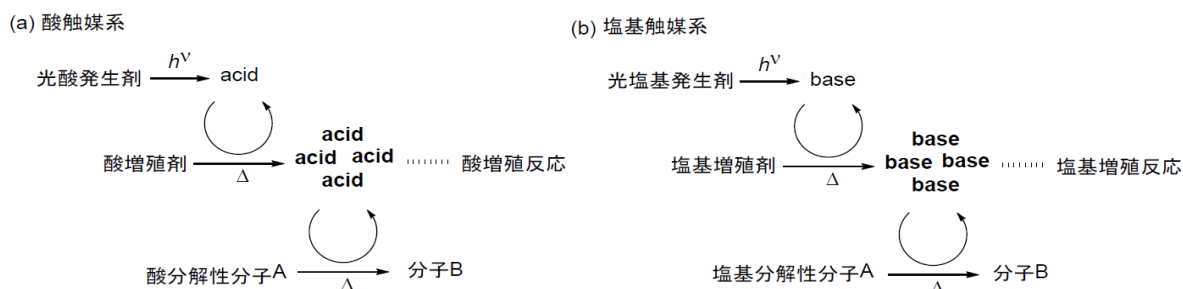


図 2 酸・塩基増殖反応を組み込んだ光反応性材料の説明図

あることが設計の基本となる。図 2 に酸、塩基増殖反応を組み込んだ光反応性材料の反応プロセスを示す。酸触媒反応系に比して、塩基触媒系では光に対する発生効率の良いものが未だ少なく研究は立ち遅れている。先駆的研究における 1 級あるいは 2 級アミンのような弱い塩基を発生する系では光化学反応開始と共に炭酸ガスが発生し、薄膜で解放系のような気泡の影響が問題にならない場合を除いて、適用が困難である。さらにこれらの材料ではエポキシと組み合わせ硬化させる場合には単なる付加反応だけで反応が遅いため、ラジカル重合のような連続的な反応を促進するためには 3 級アミンのような強塩基が必要であり、講師らはそのような系を開発することに成功した。光脱酸反応を生ずるカルボン酸に強塩基を混合して不活性化し、光照射による分解で、系中に強い遊離アミンを導入する。一例として、強塩基であるグアニジンを発生する系にエポキシとチオールを混合した材料では硬化には熱化学反応

は不要で室温で硬化が進行し、鉛筆硬度にして 3H から 5H 程度の硬度が得られ、体積収縮も小さく、透明性も良いことを示した。

酸触媒反応系では、加熱時の酸の拡散によるパターンの解像度の低下が課題であることから、生成する酸を高分子主鎖に固定させる酸増殖高分子を開発して課題を解決した。

その他、携帯電話材料などからの要求として光の未照射部位も硬化させる難題があるが、その解決法の一つがフロンタル重合である。こ

のプロセスでは酸発生剤をエポキシに組み込み、最初に光が照射した部位での高温反応熱の部分（フロント）が深部に進行して硬化反応が進む。

また、熱に弱い基板用として室温程度でも使用可能な系も開発した。この場合は光塩基発生剤からの塩基と過酸化化物とのレッドクス反応により常にフレッシュなラジカルの生成が供給されてラジカル重合が進行して光の未照射の深部までも硬化可能である。発熱はせいぜい 35℃ とのことである。実験によれば 4cm 程度の厚さの部品でも硬化可能であった。

近年の半導体デバイスの進展を支える基盤技術として、新規光源の開発と並行して、レジスト材料の高機能化は極めて重要である。感度として一桁の mJ/cm^2 が要求されているが、解像度と合わせて困難な課題である。講師らが開発したアニオン重合樹脂ではラフネスに問題はあるものの $10\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以下で像形成が可能であった（図 3、表 1）。

有光講師の講演は化学物質のネーミングにあまり知識の無い筆者にとって難解の部分も多々あったが、化学者の材料設計の巧みさと妙味を印象付けるものであった。UV 硬化樹脂の応用として、半導体のパターンニングの他

には紫外線硬化型樹脂やネールアート程度の知識しか持たない筆者にとって、数 cm 以上の厚みを硬化させる技術が大口径の水道管の接合部に応用されているとの説明はまさに眼から鱗であった。講師らの技術が今後の我が国の半導体デバイスの技術革新に大いに貢献することを期待させる内容であった。

（大嶋隆一郎 記）

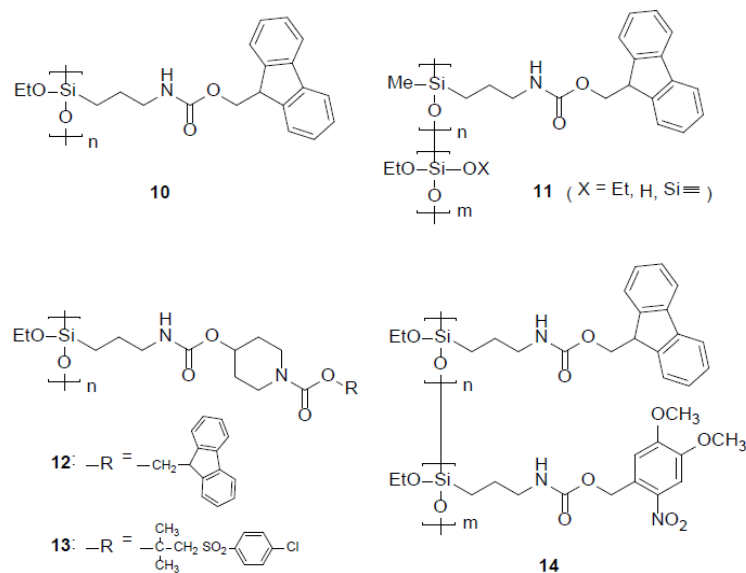


図 3 新規設計塩基増殖型ポリマー

表 1 塩基増殖型ポリマーの感光特性^a

No	ポリマー	感度 (mJ/cm^2)	解像性
1	10	4.7 ^b	4-10 μm L&S ネガ型
2	11	2.5 ^b	4-10 μm L&S ネガ型
3	12	0.3 ^c	10 μm L&S ポジ型
4	13	50 ^b	10 μm L&S ポジ型
5	14	8.1 ^b	10 μm L&S ネガ型

^a 光塩基発生剤 10 wt%, ^b 365 nm 光照射, ^c 254 nm 光照射

3. 陽電子消滅法による微小空隙評価技術

産業技術総合研究所 計量標準総合センター 分析計測標準研究部門 大島 永康

最近、ガン検査として身近になってきたPETは陽電子を利用した医療検査法である。陽電子は電子の反粒子であり、負の電荷を有する電子に対して電荷が正である以外はその性質は電子と同じである。陽電子の存在は最初に理論的に提唱され、その数年後に宇宙線の中で確認された。今回の大島講師の講演は医療分野での応用ではなく理工学分野への応用の話である。講演では材料に対する陽電子消滅法に関する基本を紹介の後、産業技術総合研究所（以下産総研）で行われている様々の陽電子測定法の計量標準の策定などと併せて進めている測定機器の標準化の紹介に移った。陽電子は原子核と同じく正の電荷を有するので、材料中に入射すると原子核からはクーロン反発を受けながら運動、熱化し、最終的には核密度の低い材料中の空隙に捕捉され、そこで周辺の電子と対消滅する。その際に消滅ガンマ線が放出される。入射して消滅するまでの



図1 講演中の大島講師

寿命はおおよそ数 100ps で、その値は元素の種類や消滅箇所の環境に依存している。実際の測定では陽電子の入射時刻と消滅ガンマ線の測定時刻との時差を測定することにより、その陽電子の寿命を決定する。金属や半導体に於ける消滅過程に対して、絶縁体での陽電子の振舞いで特徴的なのはポジトロニウムの形成と消滅である。水素は正電荷の陽子と電子が結合状態にあると見做せるが、その陽子が陽電子に置き換わり、元素の状態にあるのがポジトロニウムである。但し水素は陽子の周りを電子が周回するというイメージに対して、ポジトロニウムは陽電子、電子がお互いの周りを周回するという描像である。ポジトロニウムは最も軽い元素ともいえる。ポジトロニウムには陽電子と電子のそれぞれのスピンの向きが反平行にあるパラポジトロニウムと、平行なオルトポジトロニウムがあり、パラポジトロニウムは数 100ps 程度の寿命であるのに対して、オルトポジトロニウムではナノ秒のオーダーの寿命となる。従ってオルトポジトロニウムの振る舞いを調査すると高分子材料などに包含される空隙のサイズの知見が得られることとなる（図2）。

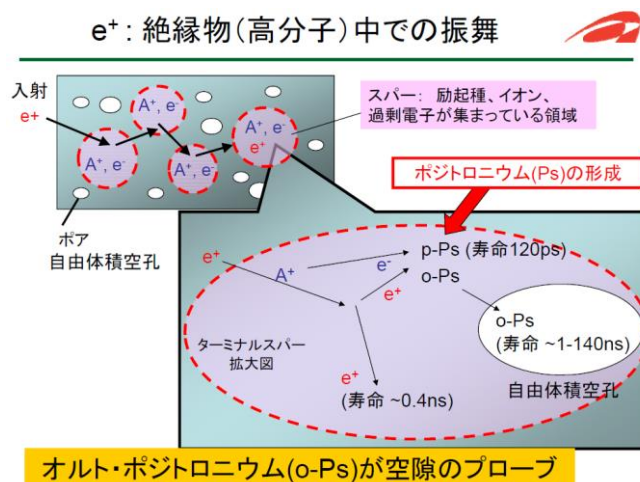


図2 陽電子による高分子中の空隙測定

現在、材料中の空隙検知等の欠陥測定に用いられている代表的な手法は 1. 陽電子寿命法（PALS: Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy）、2. ドップラー拡がり法（DBAR: Doppler Broadening of Annihilation Radiation）、3. コインシデンス・ドップラー拡がり法（CDBAR: Coincidence DBAR）で、ユーザーが多いのは最初の二つである。3. は空隙の周辺にある元素の同定も可能なことが特徴である。装置の観点からの陽電子寿命測定法にはバルク法、低速ビーム法、マイクロビーム法がある（図3）。

従来から広く行われてきたバルク法は線源として ^{22}Na 等の陽電子を放射する RI をマイラー等の薄膜中に封止したものを使用し、その両側から測定用バルク試料を挟みこんで測定する。線源からの陽電子が全て試料中で対消滅するような配置とし、線源からの 1.27MeV のガンマ線をスタート信号、対消滅の 0.511MeV のガンマ線をストップ信号として寿命スペクトルを得る。通常、数 100 万カウント程度の計数

を得る。この装置は小型で価格も安価であることから広く普及しており、産総研からもメーカーとタイアップして既製品を市場に提供している。

表面、薄膜や界面の情報を得る手法として開発されたのが、低速ビーム法である。この手法では高エネルギー陽電子線のエネルギーをタングステン薄膜のモデレータを通して減速し、エネルギーを1から30keVの範囲で制御、短パルス化して試料に照射し、寿命を測定する。表面から数 μm 程度の深さの情報が得られるので、薄膜の測定に適している。ビームサイズは10mm程度である。産総研では市販機器を提供しているようである。

さらに進化したのが、マイクロビーム法であり、これは電頭での元素分析装置EPMAの電子源を陽電子に置換したもので、PPMAと称している。構成としてはEPMAと同等であるが、EPMAが元素分析を行うのに対して、PPMAは空孔型欠陥の同定に威力を発揮する。現在、産総研の装置が世界唯一とのことである（図4）。

最後に、応用例としてRO膜の阻止率に関する溶質分子と細孔のサイズとの関係、材料の疲労破壊の初期過程の検出、固体／ポリマー境界層の自由体積評価、大気制御PPMAの計測例（図5）などの何れも材料中の空隙が関与する現象の結果を紹介した。陽電子による材料の欠陥研究を行ってきた筆者にとって、最近の進展を嬉しく感じた。

（大嶋隆一郎 記）

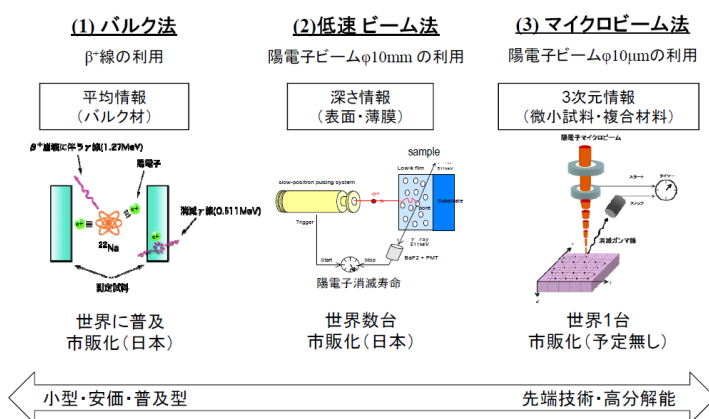


図3 様々な陽電子寿命測定法

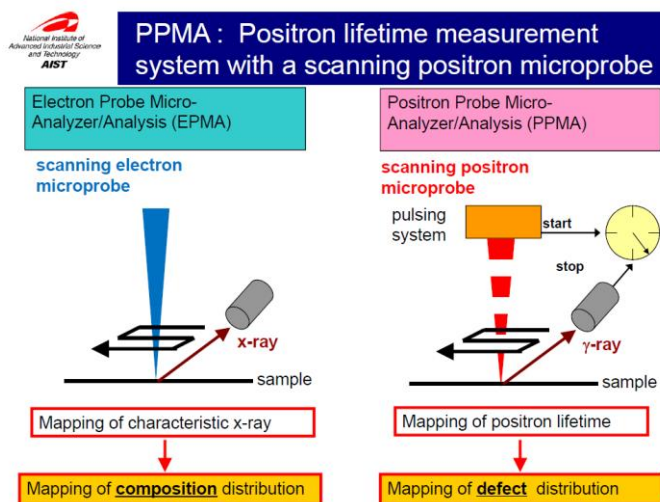


図4 EPMA と PPMA の比較

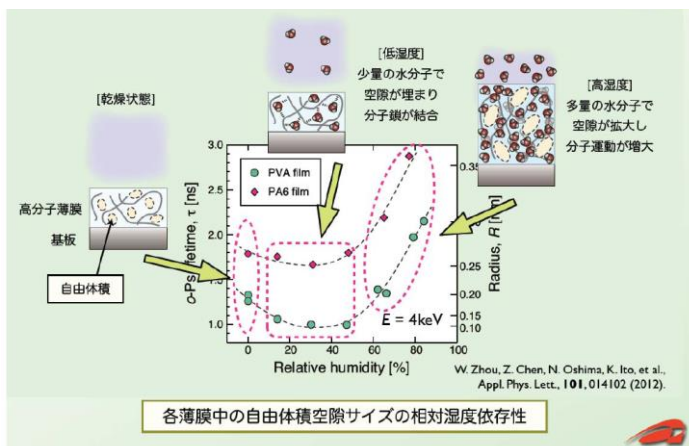


図5 大気（環境制御）PPMAによる各種薄膜中の自由体積サイズの相対湿度依存性測定

4. 電離放射線の生物影響の原因は何か？

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 関西光科学研究所 量子生命科学研究所
鹿園 直哉

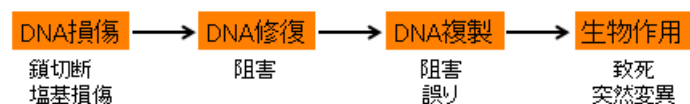
電離放射線が生物に対して致死、突然変異誘発、発ガンなどの作用を起こすことが広く知られている。この事実により放射線に対して恐怖心を抱く人々が多数いることも確かである。放射線の生物影響の研究は1895年のレントゲンによるX線の発見直後から始まっており、今日までに膨大な報告の蓄積がなされてきた。講演ではまずこれまでの生物影響研究の歴史を概観の後、DNA構造が決定されて以来のクラスターDNA仮説、最近の実験手法の進展に基づくクラスターDNA損傷研究の現状について丁寧に説明があった。従来、放射線の生物影響はその線量効果、線質効果、細胞損傷の観点から調べられてきた。20世紀初期の研究では線量の増加に伴い指数関数的に生存率が低下する説明として、標的理論が提案された。当初は細胞中にはなんらかの標的があり、これに放射線が当たると細胞死につながるのと考えにより損傷形成をポアソン分布で扱った。しかしながら、低線量域では説明が出来たが、高線量ではさらに細胞死の割合が増加することから、細胞内に入射した放射線に沿って生じる損傷同士の相互作用に着目されることとなった。このアイデアでは線量の増加に伴って近傍に形成された損傷同士の相互作用の付加により影響が増大することを考慮し、低線量域では一次、高線量域では二乗の効果が顕在化することにより、細胞の線量と生存率との関係が説明された。ただこの時代はまだ標的の本性については議論出来る状況にはなかった。線質による生物影響に関してはRBEとLETの相関から、RBEのピークはLETが100~200keV/μmにあることが示された。この結果は標的に致死損傷を与えるには放射線のトラックの距離t当たりn個以上の電離が生ずることが必要との仮定により、実験結果が説明された(1950年代)。

しかしながら、この時代にはまだ標的の自身のついては踏み込んだ議論はなされなかった。

その後、DNAの構造の決定と、細胞への放射線照射の実験の進展に伴い、核に照射されると効果が大きいことから、標的はDNAらしいことが明らかにされた。また、DNAには修復作用があることが示されてから、研究はさらに進展したが、いまだ未解明の部分も多い。従来の研究はそれぞれの分野でいわば



図1 講演中の鹿園講師



放射線の生物作用の特徴

- ・ 線量効果
- ・ 線質効果
- ・ DNA損傷生成過程(エネルギー付与、OHラジカル)
- ・ DNA損傷への生物応答



放射線の生物影響の原因はどのように説明されるか？

図2 DNA 損傷への生物応答説明

DNA損傷の1形態で、1~2回のヘリカルターン(10~20塩基対)内で2箇所以上の損傷(塩基損傷、鎖切断等)をもつもの。 Goodhead, Ward ~mid 1980

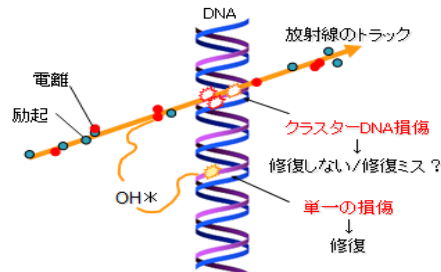


図3 クラスターDNA 損傷の説明

個々になされてきたので、講師らはそれらを何とか統一して理解できることに目標をおいた。DNA 損傷の生物応答は図 1 のようにあらわせる。電離放射線によって DNA が損傷を受ける代表的な損傷には塩基損傷、脱塩基、鎖切断がある。その中で生物効果に大きく作用する損傷として 1 本あるいは隣同志のらせん上に時間的・空間的に形成された損傷をクラスター損傷と呼ぶ考えが提案された。クラスター DNA 損傷には二本鎖切断 (DSB) と損傷が極めて近い箇所で生じる non-DSB 型があげられる。実験的には DSB は分子量の変化として検知できるが、その他は分子量が変化しないため検知出来ない。放射線による損傷は DNA にランダムに生ずるので、個々の損傷と生物作用の対応付けには実験的に困難がある。最近の生化学合成技術の進展によって、放射線で誘発される DNA 損傷と同様の損傷を DNA の任意の位置に導入することが可能となった。その技術を用いると (1) 特定の DNA 損傷の効果を調べることで、(2) 特定の位置にある損傷の効果を調べることで、(3) 特定の個数の損傷の効果を調べることが可能となり、クラスター損傷修復機構の理解、特に突然変異の発現機構の理解が大いに進むこととなった。さらに新しい技法として蛍光分子間励起エネルギー移動現象 FRET (Forster Resonance Energy Transfer) を用いると損傷間の距離を測定できるようになった。様々なモデルクラスター DNA 損傷を大腸菌に導入した実験の一連の結果はクラスター DNA 損傷内の損傷の種類が生物作用に深く関与することが示唆された。クラスター DNA 損傷による突然変異生成経路には異なる相補鎖に損傷が形成された場合と同一鎖に損傷がある場合とは挙動が異なり、同一鎖における損傷では突然変異は生じない。

イオンビームによる DNA 損傷生成機構を最新のコンピュータシミュレーションにより現実に近い高精度のモデルの構築を行った。このシミュレーションでは照射によって生成する水分子イオンの数や電子数にとどまらず生成されたイオンの電場の効果も取り入れており、エネルギー付与の状況を詳細に記述できる (図 5)。

まとめとしてクラスター DNA 損傷は放射線の生物影響の根本的なメカニズム解明の第一歩であり、放射線被ばくのリスク評価・放射線診断やガン治療・突然変異育種の高精度化や高度化に貢献するものと期待していると締めくくられた。しかしながら、クラスター DNA 損傷の実体、特に高 LET 放射線によるクラスター DNA 損傷の構造解明、致死・突然変異といった生物効果を惹起する生体機能機構等の未解決課題も残されていると指摘されたが、近年の目覚ましい研究の進展にもかかわらず多様な修復機構を備えた生物の放射線影響研究の難解さを痛感した。

(大嶋隆一郎 記)

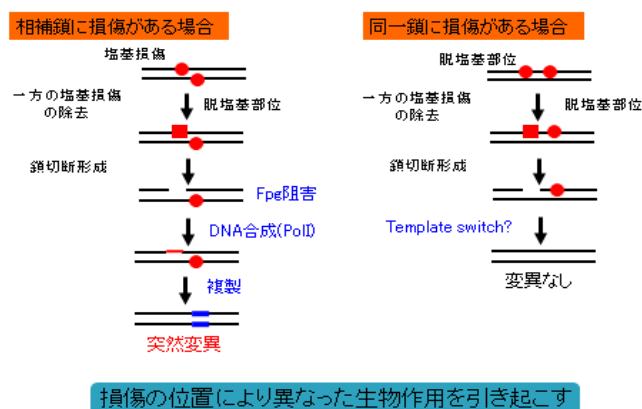


図 4 クラスター DNA 損傷による生物作用説明図

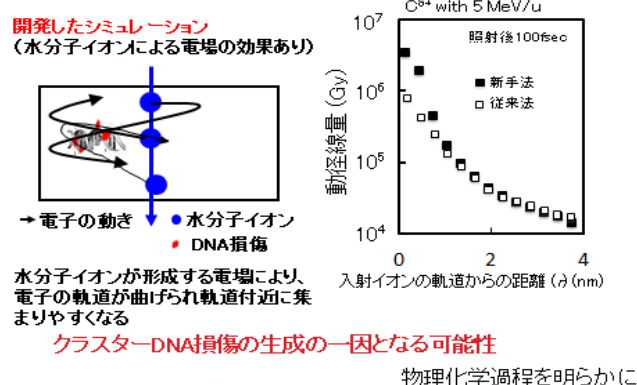


図 5 電場効果までを考慮した動径線量のシミュレーション