

第 64 回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は平成28年11月18日（金）午後1時半から5時半まで住友クラブにおいて、佐藤絵理子氏（大阪市立大学）、景平克志氏（原子燃料工業）、大島武氏（量子科学技術研究開発機構）、折笠輝雄氏（ラドテック研究会）の4名の講師をお招きして開催した。座長は前半2件を田川精一氏（大阪大学）、後半2件を工藤宏人氏（関西大学）にお願いした。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. 光を利用する易解体性接着材料

大阪市立大学 大学院工学研究科 化学生物系専攻 准教授 佐藤絵理子

分解性ポリマーは廃棄物処理において重要である。それ以外にもポリマーのもつ機能に分解性を付与できれば高付加価値材料として色々な分野での応用が期待される。接着技術が用いられている分野やその用途は非常に広く、自動車・航空・宇宙関連、電子材料、道路、住宅、包装、医療用、家庭用があり、年間出荷量：～100万トン、総販売額：数千億円の規模である。

接着の長所としては、リベット、ボルトによる固定に比べて、小型、軽量（可搬化、省エネルギー化）、応力の均一分散（接着強度、被着体の疲労強さの向上）、金属と樹脂など異種材料の接合が容易であることが挙げられる。接着の短所は、接合後の解体に材料破壊、糊残り等を伴うために困難なことである。そのため易解体性接着材料への需要が高まっている。

接着剤とは液体（モノマー、ポリマー溶液など）が重合や乾燥により固体（架橋ポリマー、バルクポリマー）に変化するもので、粘着剤（感圧性接着剤）は高粘度液体・ゲル状固体（化学反応や物理的状態変化を伴わない）ものである。界面相互作用としては、機械的結合、化学的結合、分子間力がある。

易解体性接着剤は使用時には十分な強度を持ち、簡単刺激で解体するという相反する性質の両立が必要である。図2にそれを模式的に示す。光または熱により分解するポリマーの易解体性接着材料への応用として、ポリペルオキシドについて解説した。これは新しいタイプの分解性ポリマーであり、耐熱性は高くなく、ビニルポリマーなどの有機材料との組み合わせが可能である。図3は熱や紫外線による保持力の低下を示す。

次に光および熱により反応するポリマーの易解体性接着材料への応用としてガス発生および架橋性



図1 講演中の佐藤講師。

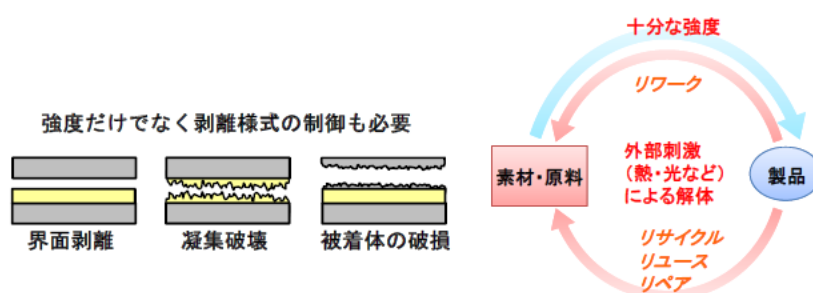


図2 易解体接着剤に必要な機能。

基を含むアクリル系易解体性接着材料として、ポリアクリル酸t-ブチル (PtBA) に比較的長波長領域に吸収を持つビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン (BCD) やN-ヒドロキシナフタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル (NIT) を、光の照射により酸を発生する光酸発生剤 (PAG) として用いる例が紹介された。

光可逆的に反応するポリマーの易解体性接着材料への応用研究としては、剥がして貼り付ける繰り返し利用性の向上、光で強度を落とし、また波長の異なる光で強度を上げる等の研究が進行中であるとのことである。

かなり高度な内容に踏み込んだ質疑応答がなされた。講演は専門外の人にとっても、反応性ポリマーを特殊構造ポリマーに組み込むことにより広範な物性制御・変換が期待されることが良く分かる内容であった。身近なものとしては剥離が容易な熱膨張マイクロカプセルが鞋底に、熱膨張 (発泡) を利用した温水剥離技術がスマートフォン用カバーガラスに使用されているそうである。今後の更なる発展が期待される。

(義家敏正 記)

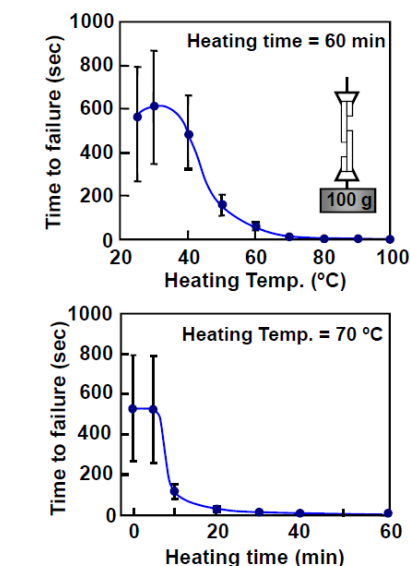
2. 原子燃料工業(株)電子線照射施設の紹介

原子燃料工業株式会社 照射サービス事業部 副部長 景平克志

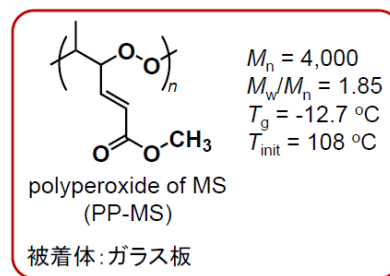
原子燃料工業は、古河電気工業 (株) と住友電気工業 (株) の原子燃料ビジネスを統合し、1972 年に総合原子燃料専門メーカーとしてスタートした、我が国唯一の沸騰水型 (BWR) 及び加圧水型 (PWR) 両タイプ用燃料のメーカーである。

1999 年には、滅菌、材料改質等に利用可能な電子線照射施設の操業を開始した。電子線滅菌はガンマ線滅菌などと同じ放射線滅菌法の一つで、発熱や残留毒性等の無い滅菌法である。しかもガンマ線などに比べ極めて短時間に処理することができるため、大量の製品を低コストで滅菌できる。また無菌試験による判定の必要がなく、照射後すぐに出荷することが可能である。5MV、10MV の電子線と変換 X 線の照射が可能である。10MV の電子線加速器は国内初であった。付帯サービスとしては、滅菌バリデーション (滅菌線量、最大許容線量

保持力測定



ACS Appl. Mater. Inter., 2, 2594 (2010)



光分解では、誘導期はなく、短時間で保持力が著しく低下

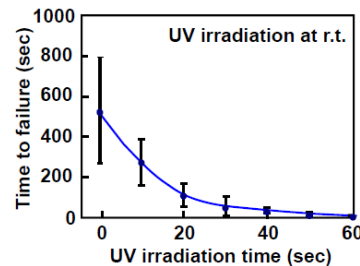


図3 分解による保持力の低下。



図1 講演中の影平講師。

の決定、線量分布測定、照射条件の設定)、各種試験照射(少量照射、大量照射)、各種生物試験(無菌試験、バイオバーデン測定等)、配送サービス(全国各地へ小口配達、貸切便輸送)、照射品の保管サービスが行われている。関西電子ビームサービスとはほぼ一体化した運営がなされているとのことである。

電子線照射実施例としては、国内初の電子線滅菌ガーゼやコットンボールの開発、ドライタイプ中空糸透析器、カテーテルキット、シリンジ、原液用パック、白衣、シューズの滅菌が紹介された。食品照射も紹介されたが、ジャガイモの発芽防止以外は海外の例であった。最後に電子線照射による材料改質が紹介された。プラスチックの硬化、ポリグルタミン酸を照射により吸湿性を持たせて化粧品への利用、宝石の着色等興味のある話であった。

電子加速器として採用したベルギー IBA (Ion Beam Applications S.A.) 社製ロードトロン TT300 (図3) は、高エネルギー・大出力 (10MeV、200kW) が可能である。図4に示すように G から入射した電子は直径 3m 高さ 2.4m の 107.5MHz で共振する加速空洞に入り、空洞の直径を 1 回通過するごとに 1MeV



図2 電子線照射施設の外観。

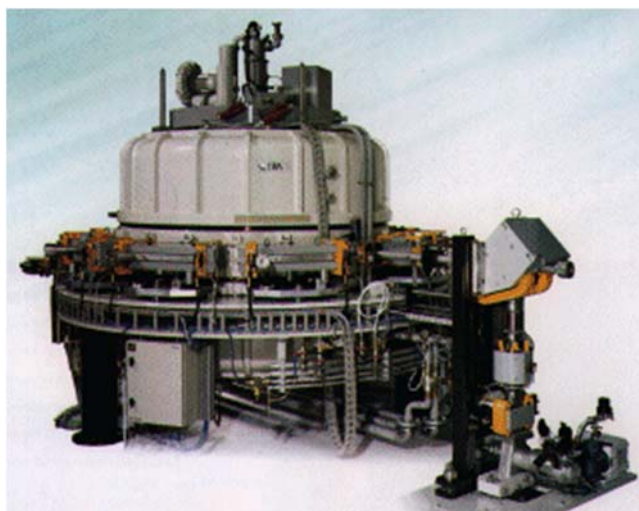


図3 IBA 社製ロードトロン TT300。

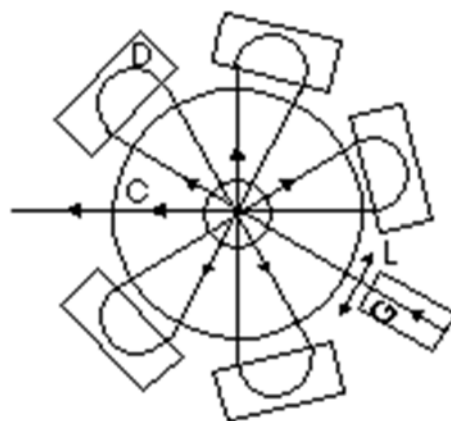


図4 ロードトロンの加速機構。

加速され、Cから放出される。加速器立ち上げ時間は25msec以下と非常に速い。独自開発したトレイ方式の製品搬送設備と組み合わせることにより、小ロットから大ロットまでの製品を短時間に処理することが可能である。10MeVではダンボール箱ごと照射が可能とのこと。照射コンベアの最大速度は30m/分、ビームサイズは1mなので照射むらは無視できるとのことである。導入した当初は国内初のため、照射設備メンテナンスのために、メーカーのエンジニアを工場内に常駐させた。その後、予備部品の保有、万一の場合のために加速器メーカーとの保守契約、関西電子ビームとの連携による部品の融通、故障情報の共有や代替照射、スタッフのレベル向上等により、自主保全で安全稼働させる体制が整ったそうである。真空トラブルでは24時間以内に復旧し、1週間以上の操業停止は今まで無いとのことである。

牛肉生レバー食中毒に対応するために、電子線照射を試み、6人の志願した社員が試食した。味、匂いとも問題無しとの結論であったそうである。しかし国内での解禁はまだまだ先のようなのである。

(義家敏正 記)

3. 放射線を活用したワイドバンドギャップ半導体の欠陥エンジニアリング

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学研究部門 高崎量子応用研究所
先端機能材料研究部 プロジェクトリーダー・上席研究員 大島武

現在次世代技術として、半導体微細化技術の限界や電力消費量の増大から従来のスーパーコンピュータに代わる次世代コンピュータ、情報セキュリティ強化から盗聴不可能な通信技術等が望まれている。量子効果を活用した技術、即ち量子コンピューティング、量子暗号通信技術や量子センシングは大いに期待されている。これら量子科学技術の実現には、安定、且つ確実に動作する演算子（量子ビット）や量子センサの開発が不可欠であり、固体中の単一光子源（Single Photon Source, SPS）はその有力候補の一つである。ダイヤモンド中の窒素-空孔(NV)センターは、637nmに高輝度な赤い発光ピーク（Zero Phonon Line,



図1 講演中の大島講師。

ZPL) を持ち、室温でも単一のNVが観察可能で、数msという長いスピン緩和時間 (T2) を有することから、室温動作が可能なSPSとして世界的に活発な研究が進められている。NV⁻ はスピン1で基底状態Ms=0にあり、外から2.8GHzのマイクロ波を照射すると、Ms=±1になり非発光（無輻射遷移）でMs=0へ戻る。即ちスピン状態で発光・非発光を制御できる。これは量子コンピューティングの0/1に対応させることができる。更に適当な電波を当てるとスピンの状態が中間状態になり、それを使うと0/中間/1と3つの状態が可能になり、より多量の計算が可能になる。またスピンの状態を読むとその状態が壊れるので、盗聴されたかどうかの判別も可能とのこと。

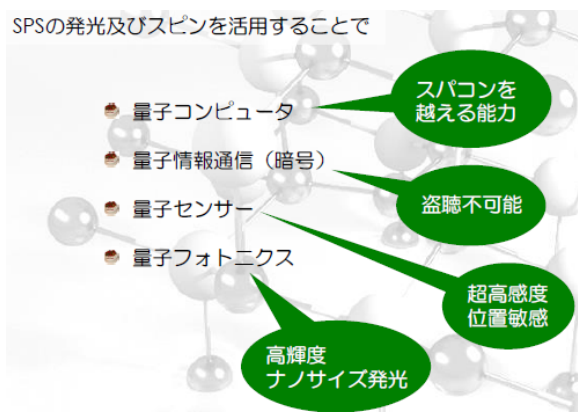


図2 SPSが拓く量子科学技術。

一方、ダイヤモンドは大口径の結晶成長やデバイス作製技術が未確立といった実用上の課題がある。講師は、ダイヤモンドと同様にワイドバンドギャップ半導体である炭化ケイ素 (SiC) に着目してSPSの研究を進めている。

SiCは高熱伝導度、高絶縁破壊強度、Siと同程度の電子移動度、Siと同様に熱酸化により酸化膜 (SiO₂) を形成できることから、超低損失パワーエレクトロニクス用の半導体として開発が盛んである。その結果、高品質・大型ウエハが製造され、且つ、デバイス作製技術も発達している。このことは、量子コンピュータや量子通信のデバイスを作製するという観点からも有望である。

図3は2MeVの電子照射した4H-SiC中のC_{Si}V_C欠陥の強度相関関数（アンチバンチング）測定結果であり

時間差0で2つの光が飛び込むことがないことからSPSであることを示している。また電子の照射量が多いほど、熱処理温度が高いほど $C_{Si}V_C$ 欠陥が多く生成することを見出している。

更にSiC中の V_{Si} は、1.7MeVの陽子照射により熱処理なしでも作成できた。これが発展すれば細胞へ導入して、局所的な温度や磁場を高精度に測定できる。発光は近赤外領域なので細胞からの発光とは区別できる。最後にデバイスの中へのSPS作成プロセスの話があり、SiC-pnダイオード中のSPSの存在を確認しているとのことである。

マイクロ波は2.8MHzで決まっているのかとの質問には、結晶には歪があるので周波数は幅をもつとの回答。また照射損傷で生成したSiの格子間原子は見えていないとのことである。純度はC、B、Nが各 10^{14} 程度含まれるがSi原子空孔は周りの影響を受けにくい。入射光に対して発光は30-97%である。3Cでも4Hと同様であるが発光周波数が少し異なるとの回答であった。

スピンは周囲の磁場や温度に敏感であることから、SPSは量子センシングとしても期待されており、室温で脳内の微弱な磁場変化をnmの位置分解能で測定可能とのこと。量子コンピュータは何時できるのかとの質問には、現在特殊なものではできているが、汎用なコンピュータになるのは30年先とのこと。

半導体の集積回路の密度を上げるためにリソグラフィの微細化が行われているが、一方では今回の講演のように異なる方式の次世代技術の開発研究が行われている。完成の暁には、計算能力が現在の方式では素子数に比例しているのが、素子数の累乗に比例して増加するそうである。

(義家敏正 記)

4. UV/EBグローバルマーケットの動向

一般社団法人 ラドテック研究会 会長 折笠輝雄

講師が現在会長を務めるラドテック研究会は1986年、当時東京大学の田畑米穂教授をはじめ、紫外線や電子線を利用した研究を行っていた研究者が中心となって設立されたものである。創設当初は「UV・EB表面加工研究会」という名称であったが、その後、対象となる研究範囲の拡大に伴い、1988年「ラドテック研究会」(“Radiation Technology”に由来)に改称され2014年9月に「一般社団法人ラドテック研究会」となった。

この30年の間にUV/EB関連技術はグローバルイノベーション時代に突入し、目覚ましい技術発展を遂げた。その一方では、経済成長は成熟期に入り、閉塞感の蔓延も叫ばれている。この閉塞感の打破には新たなイノベーションという難題が突き付けられている。

本講演ではグローバルなマーケットにおける

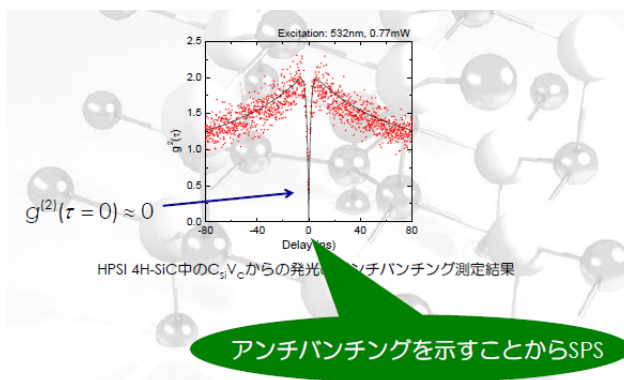


図3 $C_{Si}V_C$ の強度相関関数測定。



図1 講演中の折笠講師

UV/EB 関連技術の現状と今後の取り組みについて、講師が実行委員長を務めて 2016 年 10 月 24-27 日にヒルトン東京お台場で開催された、国際会議 RadTech Asia 2016 においてなされた重要な発表が紹介された。

会議では、まず Area Overview として北アメリカ、中国、韓国、日本およびヨーロッパの現状が紹介され、その後 34 名の招待講演を含む 117 件の発表があった。

9 セクション、“LED Related Technology”、“Advanced Materials and Applications”、“Radiation and Photochemistry”、“Lithography and Nanoimprint”、“Radcure Equipment Testing and Measurement”、“3D Printing Technology”、“Printed Electronics”、“Functional Coatings”、“Others” に分かれて講演が行われた。

世界のラドテックマーケットの情勢としては北米、日本、ヨーロッパは最近成長率が低く飽和感があり、今後の期待としては中国の生産と消費の増加とのこと。図 2 は中国の各種材料の生産高である。

多くの分野での各国における動向の分析がなされた。その中には図 3 に示すように、表面に機能性を持たすスマートコーティング分野のように今後の期待が持たれている分野も多く、成熟期ではあるが、かなり高い CAGR

(Compound Annual Growth Rate 年平均成長率) を達成しているものもある。

今後の成長の主な源泉は既存マーケットからの置換、地域拡大とフラットパネルや通信・情報のような新規マーケットへの参入である。Innovation や New frontier の開発は必要不可欠であるが、今までにない手段を検討する必要があると講演を締めくくった。

日本で New frontier や Innovation が起きにくい原因はとの質問に対して、基礎研究には非常に良いものがあるが現場にまで降りていかない。日本の産・官・学の協力は機能していない。国のお金の使い方の問題がある。官僚は机上の案しか作らない、との回答であった。国内の重要な産業分野が、ラドテックにより支えられていることが良く理解できる講演であった。

(義家敏正 記)

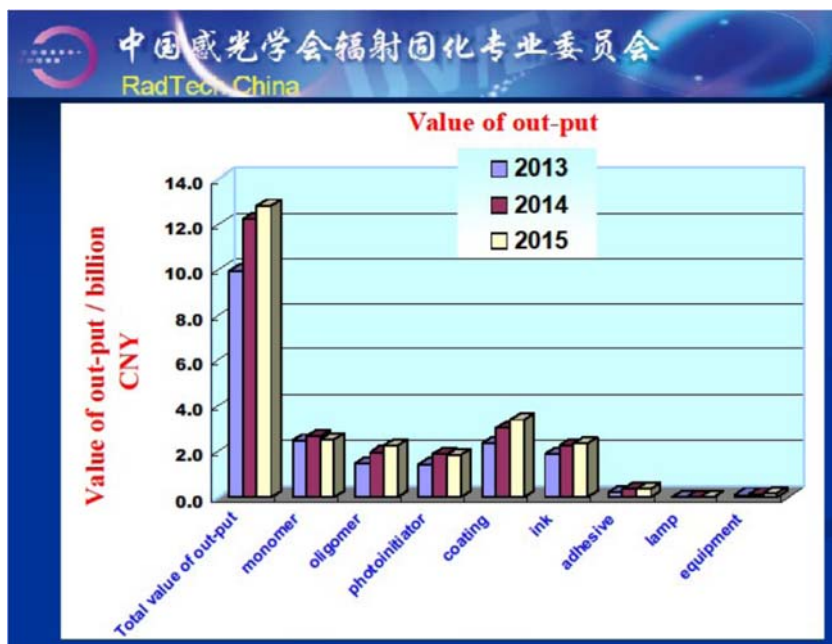


図 2 中国における最近の生産高の推移。

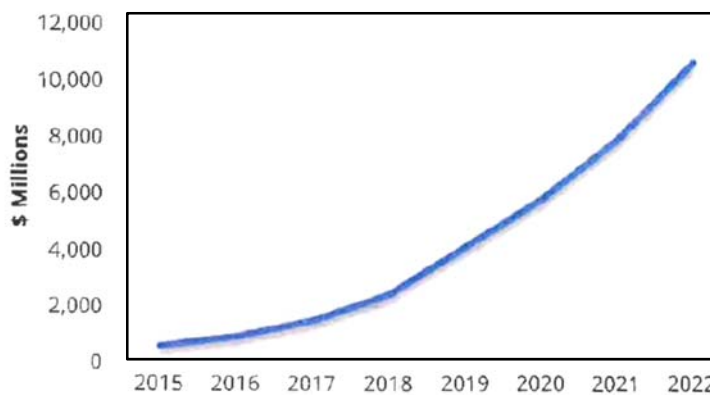


図 3 2015-2022 のスマートコーティングマーケットの予想。