

## 第 69 回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は平成 30 年 9 月 28 日（金）午後 1 時半から 5 時半まで住友クラブにおいて、足利一男氏（ヘレウス株）、山田剛氏（ウシオ電機株）、原田哲男氏（兵庫県立大学）及び佐藤達彦氏（原子力機構）の 4 名の講師をお招きして開催した。座長は前半 2 件を、田中実氏（株コーガアイソトープ）が、後半 2 件を田川精一氏（大阪大学）が務めた。なお、講演会終了後、講師の先生方を囲んで技術交流会が行われた。

### 1. UVEB 照射による硬化反応の高効率化

ヘレウス株式会社 ノーブルライト事業部 足利一男

従来の光源に比べていろいろと利点を有する UVLED だが、今までの硬化技術とうまくマッチングさせて活用するには、いろいろな工夫が必要である。今回の講演では、UV 硬化型樹脂組成物を、UVLED を用いて効率的に反応させる取り組みについて紹介いただいた。

まず従来用いられてきた水銀ベース光源などとの比較により、UVLED の利点、欠点について説明があった。一番の利点としては、光源部がコンパクトであり省エネルギー性に優れることである。そのほかにも、スペクトルが単色であるため、熱線成分を含まない、寿命が長い、点灯消灯の応答が早いため照射時/ダーク時の切り替えが短時間で行える、などが利点としてある。一方、欠点としては、単色であるため、光開始剤のスペクトルとの重なりがうまくとれない、高強度のため被照射材料の発熱が大きく、冷却機構が必要となる、そして、点光源であるため、大面積における照射のためにはオプティクス系の工夫が必要となる、などが挙げられた。



図 1 講演中の足利講師。

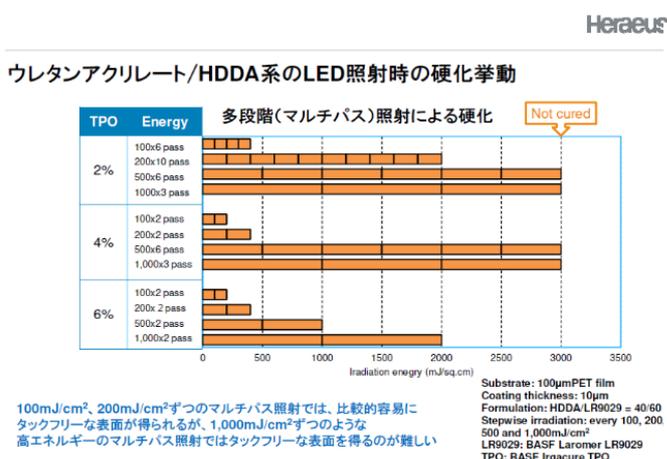


図 2 LED 多段照射による硬化挙動。

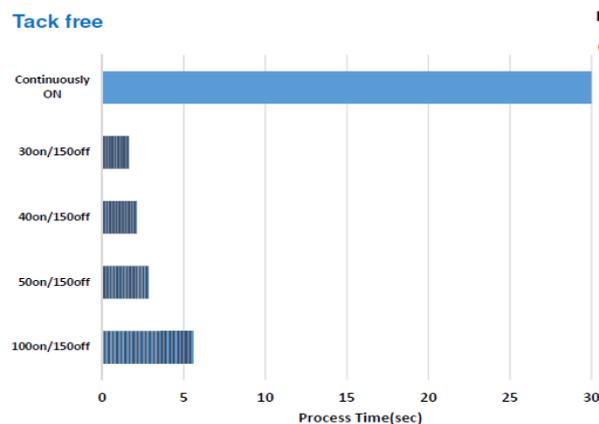


図 3 LED 間欠照射による硬化挙動。

次に、ラジカル重合反応系における典型的な重合開始剤である TPO(トリフェニルフォスファインオキシド)の光吸収スペクトルと UVLED 光( $\lambda = 395\text{nm}$ )との良好なマッチングが示された後、TPO を含むウレタンアクリレート・HDDA 系の LED 照射時の効果挙動が示された(図 2)。この結果によると、例えば、 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射を 6 回とか、 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射を 2 回、段階的に照射した場合では、タックフリー(指触乾燥)表面が容易に得られるが、総エネルギーがこれらより大きい  $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射を 3 回とか、 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射を 6 回行った場合には、この実験で用いた光の総エネルギーの範囲では硬化は見られなかった。この現象をより詳しく見るために、間欠照射を TPO 硬化系に対して行った時の硬化速度を示

TPOをモノクロのLEDにより照射すると何が起きているか？

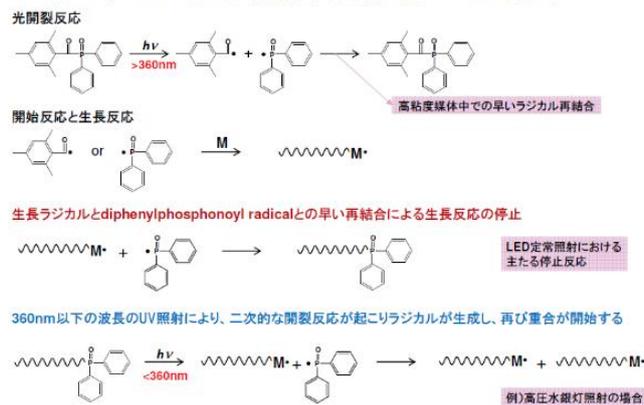


図 4 UV 照射による化学反応。

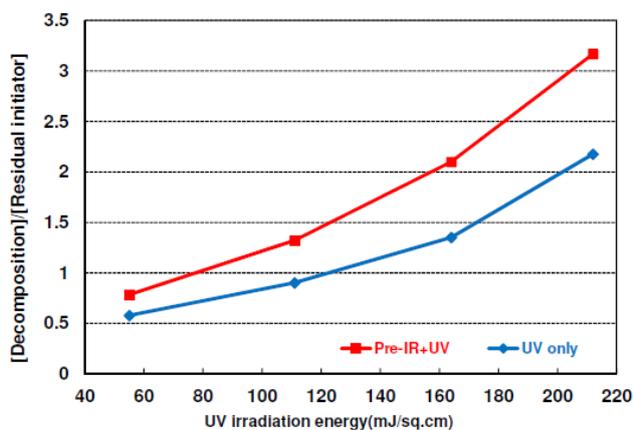


図 5 開始剤の光開裂効率におけるプレ IR 照射効果。

ジカルの生成効率を上げることが可能となる。そこで、重合開始剤のフェニルケトン基の分子運動を活性化し、遷移確率をあげるため、IR 光照射の併用を試みた。プレ IR 照射により、たしかに、より高い濃度の光開裂物質が生成されることが図 5 に示されている。さらに講演では、増感剤の効果や、カチオン重合反応系においても IR 照射の効果が示され、増感カチオン系では、UVLED 照射後に IR 照射を行う(ポスト IR 照射)ことにより硬化速度は大きく加速され、安定した効果プロセスが構築できるとのことである。今まで従来の水銀 UV ランプをベースに構築されてきた UV 硬化反応技術に対して、いろいろな工夫を行うことによって、UVLED 照射が活用できるように発展していく様子がよくわかる講演であった。今後の進展が大いに期待できる。

(岩瀬彰宏 記)

## 2. 真空紫外光を用いた高分子材料の直接接合

ウシオ電機株式会社 技術統括本部開発部 光学計測グループ 山田 剛

最初にウシオ電機の紹介があった。「光をあかりとして、エネルギーとして利用し、新しい光市場を創造する」が創立時の事業方針であった。事業範囲としては X 線からマイクロ波までと幅広くエネルギーとしての多彩な「光」の機能を利用している。機能としては、「洗う・検査する・並べる・固める・描く・殺菌・分解する・治療・ケアする・魅せる・育てる・加熱する・守る・防ぐ・診断・測定する・獲る」を挙げている。事業領域としては 3 つあり、Industrial Process として「導体、フラットパネル、精密機器、電子部品、光化学、印刷、産業機械」、Visual Imaging として「デジタルシネマ/3D、バーチャルリアリティ (VR) /シミュレーション、監視/制御用映像表示システム、プロジェクター用光源、一般/商業施設用照明、景観照明・演出、ステージ/スタジオ照明・演出、オフィス・ドキュメント」を、Life Science として「医療、自然/衣食住環境、セキュリティ、エネルギー、宇宙開発」が行われており、「光源から光の装置へ」、そして「光のトータルソリューションへ」と進んでいる。ウシオグループとしての従業員は海外が 58%、売り上げは 79%と海外の比重が非常に高い企業である。



図 1 講演中の山田講師。

次にエキシマランプの話に入り、その原理、製品が紹介された。エキシマランプは短波長であり、低温処理が可能といったユニークな特長を持ち、基板ドライ洗浄、表面改質等、様々な用途に用いられていることが紹介された。

講演の本題に入り、シリコーンのエキシマランプ照射による物理特性 (AFM、AFM インデンテーション)、化学特性 (XPS、TOF-SIMS)、光学特性 (屈折率、透過率) が説明され、接触角、試薬反応性、直接接合と話は進んだ。

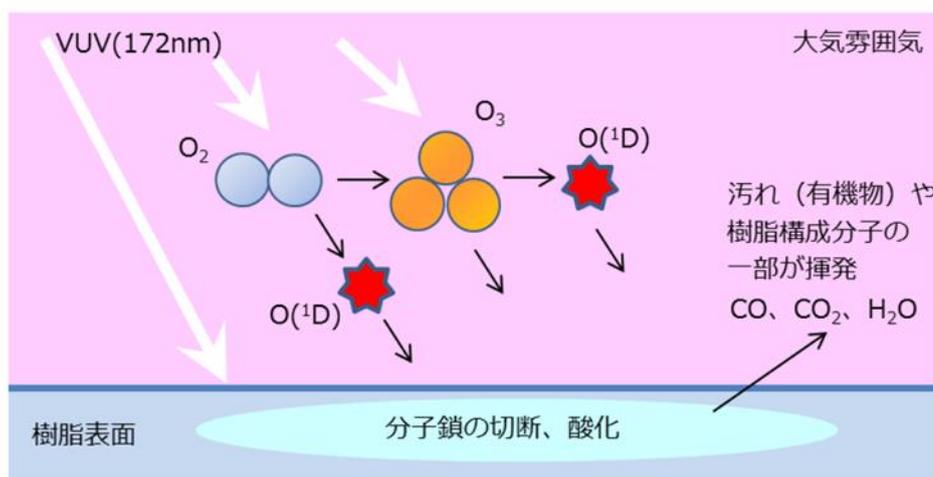


図 2 Xe エキシマランプによる表面改質の例。

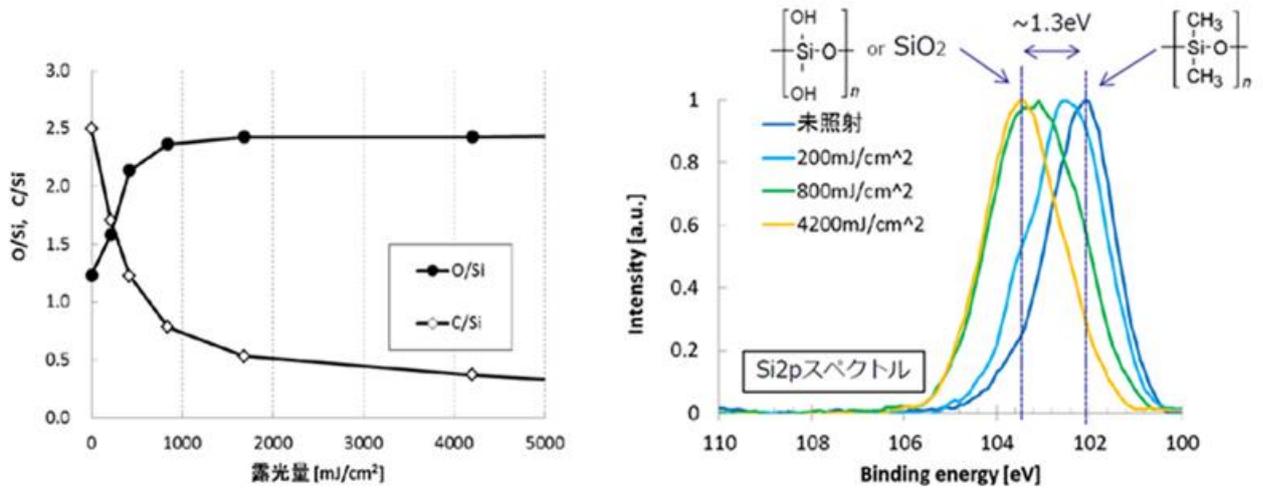


図3 Xeエキシマランプ照射されたPDMSの最表面の元素分析(XPS)。Siに結合する酸素原子の数が増加。

直接接合は、大気圧雰囲気下でXeエキシマ光を照射して材料表面を活性化し、これらの表面同士を密着させることにより、シリコーン、ガラス、各種光学樹脂等の直接接合が可能である。本講演では主にPDMS(ポリジメチルシロキサン)の接合を例に説明された。

PDMSは図2の下部にあるように、Si-Oが有機基に挟まれている構造である。耐熱、耐候性、化学、電気絶縁性、離型性に優れた化合物である。エキシマランプで大気中で照射すると、表面がオゾン洗浄されると同時に分子鎖の切断や酸化が起きる。例えば水に対する濡れ性も向上する。図3はエキシマランプ照射されたPDMSの最表面のXPS元素分析の結果である。表面ではSiに対するO結合が増加していることが分かる。このような状態で2つのPDMSを合わせて、加圧と加熱を加えると、図4に示すように接合する。この接合は非常に強く、図4の下部に示すように照射がなければ簡単に剥離するものが、照射するとPDMS自体が破損するほどである。引張試験の結果では、数百mJ/cm²の露光のみでも引張破壊強度は1.2MPaに上昇する。

それを100℃で加熱すると、1.4MPa以上に強度は上昇する。

エキシマランプ照射後、表面状態の経時変化があることが分かっている。純水接触角やXPS測定の結果から、5時間ではほぼ照射前の状態に回復する。

エキシマランプによる表面改質を介して各種の接合を行うことができることが良く分かった。今後各分野での応用展開が期待される。

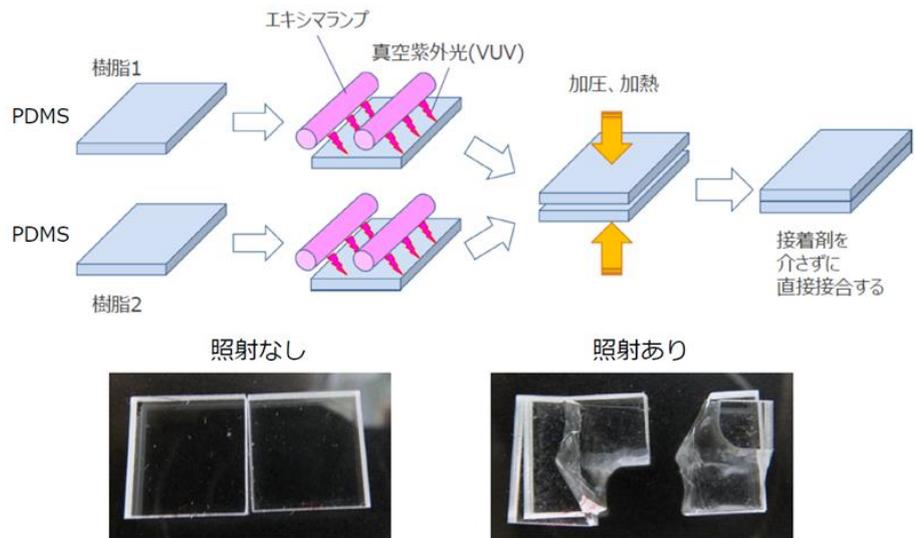


図4 直接結合への応用。

(義家敏正 記)

### 3. ニュースバル放射光施設における EUV リソグラフィー用マスク検査技術の開発

兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所 EUV リソグラフィー研究開発センター 原田哲男

電離放射線を用いた初めての半導体量産リソグラフィーとなる波長 13.5 nm の極端紫外光 (Extreme Ultraviolet, 以後 EUV と記す。) を利用した EUV リソグラフィーの量産開始がせまっている。EUV リソグラフィーでは欠陥のないマスクを製造することが大きな問題となっている。特に、EUV リソグラフィー特有のマスクの位相欠陥は EUV での観察が必須となっている。本講演では図2のニュースバル放射光施設の EUV を用いた EUV マスクの位相欠陥検査技術の開発の現状および今後の展望について解説いただいた。

EUV リソグラフィーにおいて、回路パターン原板であるフォトマスク (EUV マスク) は反射型が使われる。図3に、EUV マスクの断面構造を示す。低膨張ガラス基板の表面には反射増加多層膜である Mo/Si 多層膜が厚さ 300 nm 程度コーティングされている。この多層膜上に Ta などの EUV 吸収の大きな金属膜 (absorber) が成膜され、微細加工により回路パターンが形成されている。吸収体パタンの不良などのマスク表面の欠陥は、その吸収による反射強度低下が欠陥として転写されるため、振幅欠陥と呼ばれる。



図1 講演中の原田講師。

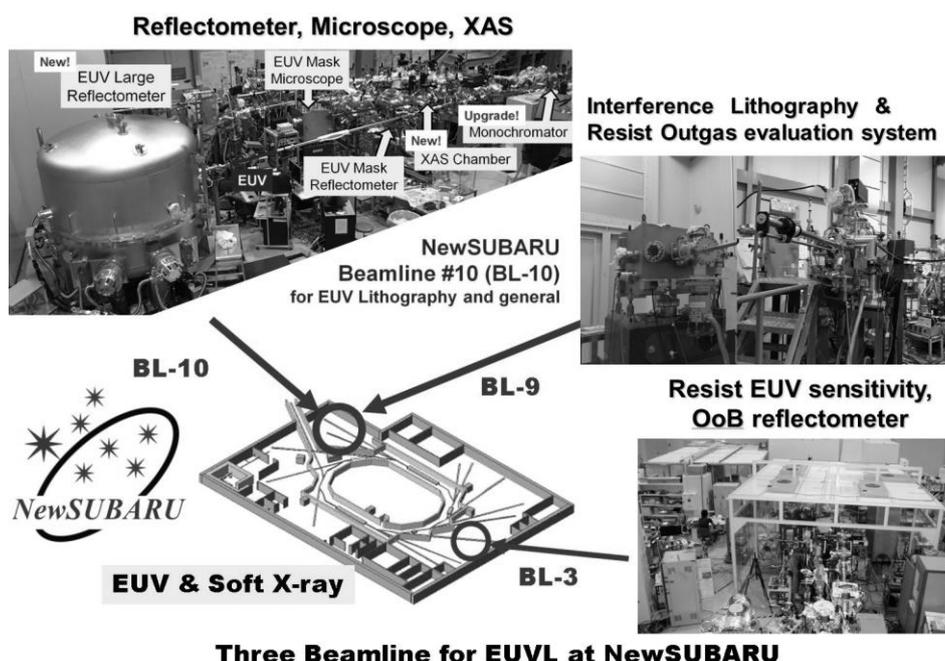


図2 ニュースバル放射光施設での EUV リソグラフィー研究。

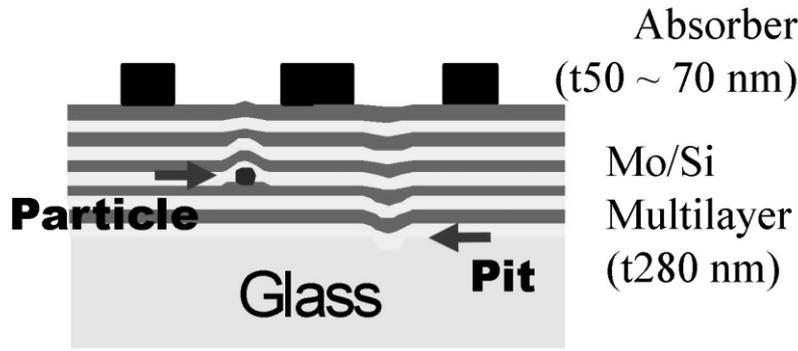


図3 EUVマスクの断面構造。

一方で、EUV マスクは反射型であるため従来の透過型では問題とならなかった、反射位相ずれによる欠陥が問題となる。兵庫県立大学のニュースバル放射光施設では回路パターンを複雑な光学系なしで高解像度、かつ EUV 位相まで評価する顕微鏡として、コヒーレント回折イメージング (CDI) 法による EUV 顕微鏡「コヒーレントスキャトロメトリ一顕微鏡 (CSM)」を開発してきた。

ニュースバル放射光施設の分光器なしのビームラインで、直径 20 mm 程に広がった白色光から、空間的にコヒーレントな成分を取り出すため直径 5 μm ピンホールを利用した。図4に装置の概要図を示す。吸収体パタンの EUV 位相を初めて実際に観察できた。特に、斜入射照明の影響による吸収体パタンの位相ずれは、今後の EUV リソグラフィの解像度向上において、観察し制御することが非常に重要となる。また、放射光でなく、レーザー励起の高次高調波 EUV 光源も開発しており、実験室においてパターン像を得ることに成功しているため、CSM が半導体工場でも利用可能であることも実証している。

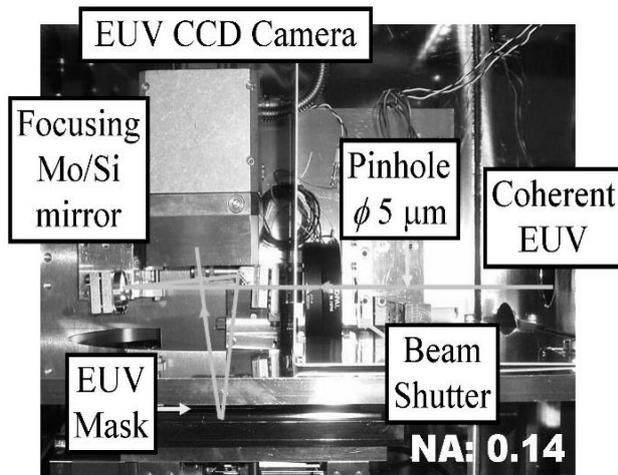


図4 吸収体パターン観察用の CSM。

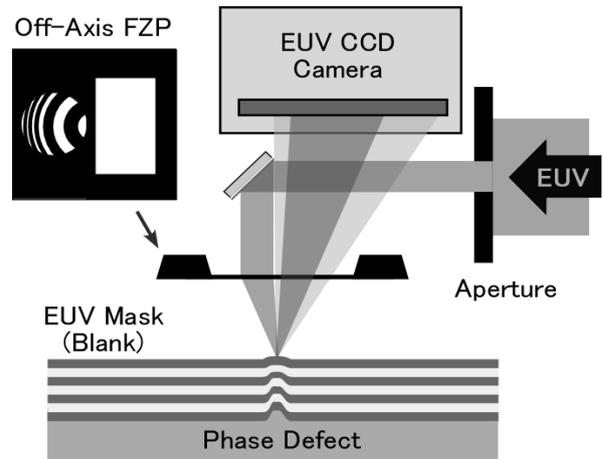


図5 マイクロCSMの概要図。フレネルゾーンプレートを用いて直径 140 nm に集光する。

50 nm 以下の微細な位相欠陥を CSM で観察する場合、EUV マスク上の多層膜そのものからの散乱光が大きなバックグラウンドとなり、欠陥信号が検出できない。多層膜からの散乱光を抑え、位相欠陥からの回折信号を検出するには、照明光を微小集光する必要がある。そこで、集光素子として軸外フレネルゾーンプレート (FZP) を利用した、CSM (マイクロCSM と呼ぶ) を開発した。光学系の概要を図5に示す。最小で 30 nm サイズの位相欠陥の観察に成功している。

また、EUV 領域だけでなく軟 X 線領域での有機物評価可能な顕微鏡として実用化することで、様々な先端材料開発でも活用できるものと考えているとのことであった。

(田川精一 記)

4. PHITS の概要と地球惑星科学への応用

日本原子力研究開発機構 原子力基礎工学研究センター 放射線挙動解析研究グループ 佐藤達彦

PHITS (Particle and Heavy Ion Transport code System) は、あらゆる物質中での様々な放射線挙動を核反応モデルや核データなどを用いて模擬するモンテカルロ計算コードである。原子力分野で培った数多くの基盤技術を集結し、その技術を原子力のみならず放射線に関連する多様な研究分野に応用することを目的に、原子力機構が中心となって開発を進めている。現在、放射線施設的设计、医学物理計算、放射線防護研究、宇宙線・地球惑星科学など、工学、医学、理学の様々な分野で国内外 3000 名以上の研究者・技術者に利用されている。

講演は粒子輸送計算コード PHITS の紹介、PHITS を用いた大気圏内宇宙線輸送計算、大気圏内宇宙線フラックス解析モデルの開発と応用、宇宙線フラックスと地球環境の関係と続き、最後にまとめが行われた。

PHITS の基礎特性を図 2 に示す。PHITS を使用する場合、指定の規則に従って、入力粒子の種類、エネルギー等をコントロールファイルに記入する。また同時に照射場の幾何形状も 2 次元や 3 次元で入れることができる。計算できる物理量は入射粒子や反応生成粒子のフルエンス、照射損傷量 (dpa)、核発熱量等である。これらは 3 次元体系の各部分でも求めることができる。計算機は Windows、Mac 及び Linux が可能で、大規模計算の場合は並列処理も可能である。

実際の計算の話に入り、最初に大気圏内宇宙線フラックスの PHITS による計算と実測値の比較が紹介された(図 2)。非常に良い一致がみられる。これ等の結果を基に、大気圏内宇宙線スペクトル迅速計算モデル PARMA が開発された。これは高度： 0~64km まで 28 条件、地磁気強度： Vertical Cut-off Rigidity 0~20 GV まで 21 条件、太陽活動度： W index (~黒点数) 0~200 まで 5 条件、放射線の種類： 中性子・陽子・イオン (~Ni) ・ $\mu$  ± ・e ± ・光子の 34 種類を計算し、合計 28×21×5×34=99,960 条件に対する宇宙線スペクトルの系統性を解析し、得られた大気圏内宇宙線スペクトルを関数化したものである。大気中任意地点・時間における宇宙線スペクトルを高精度かつ迅速に計算可能である。これを用いて EXPACS (EXcel-based Program for calculating Atmospheric Cosmic-ray Spectrum) が開発



図 1 講演中の佐藤講師。

- > 言語 Fortran
- > 入力データ形式 任意フォーマットのASCIIコントロールファイル
- > 幾何形状
  - 任意の3次元体系
  - 2Dもしくは3Dのviewer (ANGEL)
  - GUI入力支援ソフト (SimpleGEO, option)
- > 計算できる物理量
  - 粒子フルエンス、吸収線量、核反応生成粒子、電離密度分布 など
- > 出力データ形式
  - テキストデータ、ヒストグラム、等高線図
- > プラットフォーム
  - Windows, Mac & Linux (メモリ共有型 & 分散型並列計算にも対応)

図 2 PHITS の基礎特性。

|   | 中性子                                 | 陽子・n粒子<br>(その他の核子)                        | 重イオン                           | $\mu$ 粒子                             | 電子・陽電子                | 光子  |
|---|-------------------------------------|---|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|---|
| 縦 | 1 TeV                               |   | 1 TeV/u                        | 1 TeV                                |                       | 1 TeV   |
| ↑ | 核内カスケード模型 JAM<br>3.0 GeV + 蒸発模型 GEM | JAMQMD<br>+ GEM                           | 量子分子<br>動力学模型<br>JQMD<br>+ GEM | 仮想光子<br>核反応<br>JAM/<br>JQMD<br>+ GEM | EGS5                  | 光核反応<br>JAM/<br>JQMD<br>+ GEM<br>+ JENDL<br>+ NRF |
| ↑ | 核内カスケード模型 INCL4.6<br>蒸発模型 GEM       | $d$<br>$t$<br>$^{3}\text{He}$<br>$\alpha$ | 10 MeV/u                       | 200 MeV                              |                       | EPDL97<br>or<br>EGS5                              |
| ↑ | 20 MeV                              |   |                                | ATIMA<br>+ オリジナル                     |                       |   |
| ↑ | 核データ<br>ライブラリ<br>JENDL-4.0          | 1 MeV                                     | 電離損失<br>ATIMA                  |                                      | 1 keV                 | 1 keV   |
| ↑ | 0.01 meV                            |   |                                | ミュオン<br>原子生成+<br>捕獲反応                | * 飛跡構造<br>解析<br>1 meV | $\lambda \sim 1 \text{ nm}$<br>* 水中のみ対応           |
| ↓ | PHITSに組み込まれた物理モデルとその適用エネルギー範囲       |   |                                |                                      |                       |   |

図 3 PHITS に組み込まれた物理モデル。

された。これは大気中任意地点・時間における宇宙線スペクトルを高精度かつ迅速に計算可能である。図5のように入力欄に条件を記入すれば、各放射線別の被ばく線量率を求めることができる。Web上で公開されているので、一度試して頂きたい。航空機に乗って外国に行くときの被ばく線量等が計算できる。

なおPHITSの入手方法は、毎年各地で開催されているPHITS講習会に参加する・RISTの原子力コードセンターに依

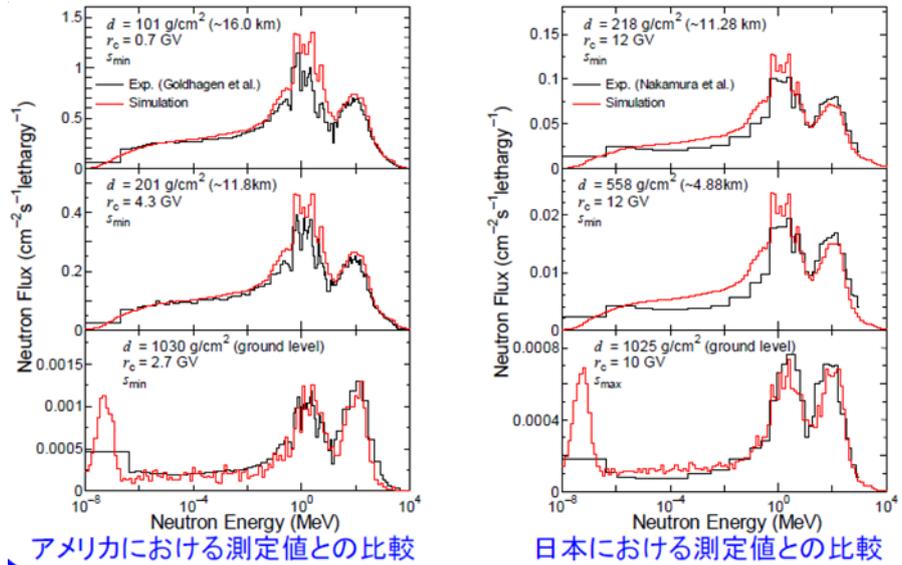


図4 PHITSの結果と測定値の比較。

**EXcel-based Program for calculating Atmospheric Cosmic-ray Spectrum**

EXPACS ver. 2.00

Excel-based Program for calculating Atmospheric Cosmic-ray Spectrum. Copyright © 2006, 日本原子力研究開発機構  
 開発者: 佐藤 達季, 放射線防護研究グループ, 日本原子力研究開発機構, E-mail: reed-expac@jaea.go.jp  
 参考文献: T.Sato and K.Nita, "Analytical Functions to Predict Cosmic-Ray Neutron Spectra in the Atmosphere", Radiat. Res. 160, 544-555 (2006)  
 URL: <http://www.tokai-sc.jaea.go.jp/ers/radiation/ncr/EXPACS/excop.html>

PARMAモデルで計算した大気中宇宙線スペクトル

出力欄  
宇宙線スペクトル (グラフ)

出力欄  
各放射線別の被ばく線量率

出力欄  
宇宙線スペクトル (数値データ)

入力欄  
高度  
緯度・経度  
年月  
周辺環境

入力条件確認

|           |                            |
|-----------|----------------------------|
| 大気深度      | 228.4 (g/cm <sup>2</sup> ) |
| 地磁気強度     | 11.297432 (GV)             |
| 太陽磁場強度    | 0.28562 (GV)               |
| 周辺環境パラメータ | 0.15 水分含有率                 |

計算結果 被ばく線量 (nSv/h)

|         | 実効線量     | H*(10)   |
|---------|----------|----------|
| 合計線量    | 1.61E+03 | 1.71E+03 |
| 中性子     | 6.00E+02 | 7.16E+02 |
| 陽子      | 3.00E+02 | 2.57E+02 |
| ヘリウム原子核 | 7.94E+01 | 2.63E+00 |
| μ+粒子    | 7.11E+01 | 7.94E+01 |
| μ-粒子    | 6.24E+01 | 6.97E+01 |
| 電子      | 1.19E+02 | 6.97E+01 |
| 陽電子     | 1.05E+02 | 2.03E+02 |
| 光子      | 2.72E+02 | 7.63E+01 |

PARMAモデルで計算した大気中宇宙線スペクトル  
各粒子のフラックス (/cm<sup>2</sup>/s/(MeV/m))

| 粒子    | 陽子       | ヘリウム原子核  | μ+粒子     | μ-粒子     | 電子 | 陽電子 | 光子 |
|-------|----------|----------|----------|----------|----|-----|----|
| フラックス | 1.13E-08 | 21.02796 | 1.42E-08 | 2.354253 |    |     |    |

図5 EXPACSの開発。

頼する (国内ユーザー、手数料12,810円) ・OECD/NEA DatabankもしくはRSICCに依頼する (国外ユーザー) である。講習会では、まず各自が持参のノートパソコンにコードをインストールし、講師の指示に従い、例題を各自が自分で計算することで進む。非常に良くできた例題であり、2日間の講習で基礎的な取り扱いが可能になる。また、PHITSでの遮蔽計算はその妥当性を規制当局も認めているとのことである。

(義家敏正 記)