

第 72 回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は 2019 年 9 月 27 日（金）午後 1 時半から 5 時半までサンエイビル 3 階 電子科学研究所 講義室において、小池一字氏（ウシオ電機株式会社）、佐野千絵氏（国立文化財機構）、角野広平氏（京都工芸繊維大学）、田中 淳氏（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、田川精一氏（大阪大学）が、後半 2 件を岩瀬彰宏氏（若狭湾エネルギー研究センター）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. 超小型・低加速電子線照射装置

ウシオ電機株式会社 技術統括本部 パワー・システム部 小池一字

講師の所属会社では、真空チャンバーや排気システムを必要としない超小型・低加速の画期的な電子線源を開発した。本講演では、この電子線源および超小型・低加速電子線照射装置について、特徴やこれまでの利用例などが紹介された。

近年まで工業利用されてきた電子線照射装置では、真空チャンバー、排気システムとチタン箔の窓が使われ、150kV 以上の加速電圧が必要とされてきた。150kV の加速電圧は、金属箔を通して電子線を取り出すために必要である。このような装置は、一般のインク、塗料、接着時に用いられる厚さ 40 μ m 以下の有機膜を十分に処理できるエネルギーを有し、加速電圧はより低いことが望ましい。低エネルギー電子線だからこそ実現可能なアプリケーションも多い。

超小型電子線管は、アメリカンインターナショナルテクノロジー(AIT)社とローレンスリバモア米国国立研究所(LLNL)によって開発、発明された。そしてAIT社とウシオ電機によって、Min-EB(図2)とその電源システムが開発、商品化された。加速電圧は30-75kVで、従来の照射装置の約3分の1になり、コンパクトになった。

図3にMin-EBの構造を示す。Min-EBの寸法は、長さ102mm~144mm、直径は50mmである。加速電圧は25-60kV、定格出力は30Wである。真空封止されたガラス管内の中心に配置されたタングステンフィラメントから放出された熱電子は、グリッド等の電界レンズによってビーム形状になった後、約50kVの電圧で加速され、窓を通過して大気中に飛び出す。最も重要な要素技術は、厚さ約3 μ mのシリコンで作られた、電子線が透過する窓である。加速電圧が高くなると、電源のサイズやコストが上昇するだけでなく、電子線と共に発生する制動X線のエネルギーが大きくなり、それをシールドするためのコスト



図1 講演中の小池講師



図2 Min-EB

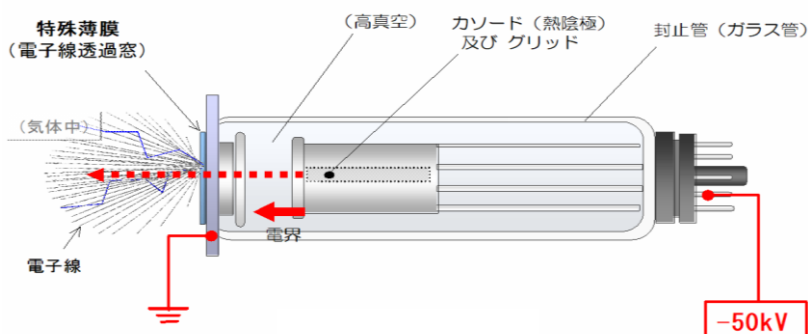


図3 Min-EBの構造。

も高くなる。処理対象物に適した加速電圧を選定することは重要であるが、窓を薄く、加速電圧を低くすることが、経済的に有利である。

Min-EB と各エネルギー源の特徴を、樹脂の硬化への応用において比較したものを表 1 に示す。電子ビーム利用における他法との比較と、低エネルギー照射の特徴が示されている。

実際の実験用照射装置では、中央部のハウジングに Min-EB が 7 本組み込まれ、照射幅は 150mm である。加速電圧は 40-60kV で、最高出力は 210W である。試料は、両側の扉から挿入され、左右にスキャンしながら電子線を照射

表 1 各エネルギー源の比較

項目	EB 硬化 (Min-EB)	EB 硬化 (従来タイプ)	UV 硬化	熱硬化
エネルギー(eV)	30K~80K	150K 以上	3~6	0.01~0.1
エネルギー消費	1	5	10~20	500
効率(%)	80~90	40~50	7~8	1
処理速度	0.1 秒	0.1 秒	1 秒	10 分
温度上昇	小	小	中	大
雰囲気温度(C)	室温	室温	40~80	80~250
溶剤	不要	不要	不要	必要
反応開始剤	不要	不要	必要	一部必要
不活性ガス	必要(軽減可)	必要	一部必要	(不要)
装置の大きさ	小	大	小	大
装置コスト	中	高	小	小
材料コスト	中	中	高	小
発生 2 次 X 線	小	中~大	なし	なし

する。照射量は、スキャン速度、スキャン回数、加速電圧、窓から試料までの距離によって決まる。X 線のエネルギーが低いため、セルフシールド構造でも重量は約 250kg である。卓上型で取り扱いが簡便であることから、材料の開発、プロセスの開発を目的とした大学や企業の研究所等の研究機関等で使用されている。

この装置の初期開発時は電子線管周辺に絶縁オイルを使用していた。しか

し装置製品化の際 Min-EB 管の改良とメンテナンス性の改善により、絶縁オイル使用なしで電子線を照射することに成功した。環境負荷の低減や作業性にも貢献している。

Min-EB の主な応用範囲は、印刷、滅菌、レジスト硬化、塗装、接着、表面改質、半導体などである。インク硬化は、東洋インキ製造と AIT 社によって開発されてきた。UV と比べ高効率であることと光重合開始材が不要で環境にやさしいために、将来性のある技術として知られるようになった。加速電圧が 50kV で吸収線量は 20 μm まで与えられ、通常厚さ数 μm 以下のインク等の樹脂は十分に硬化できる。加速電圧を変えて硬化深さを変えることができ、適切な加速電圧を選ぶことによって、基材へのダメージを抑えることができる。半導体では、真空チャンバーと組み合わせて減圧雰囲気下で照射できる。Min-EB は低加速エネルギーで、低温処理ができるという特徴があり、薄膜への照射などへの用途がある。Min-EB を複数円筒状に並べることで広範囲の照射も可能である。

特殊薄膜窓と真空封じ切り技術による、小型で手軽に照射できる画期的な電子線源として、様々な分野からの要望があった。しかしこの応用範囲での事業の継続は困難で、2007 年に新規の開発・製造・販売を中止した。

新プロセス・新材料開発は日々進化し続けており、課題や技術的アイデアも多様である。最近では人体に取り付けるウェアラブル機器や IoT デバイスがどんどん小型化し、省エネとなる技術について各社が地球規模で取り組んでいる。今回、新しい低加速電子線照射装置の技術を紹介することで、産業の発展やこれからのニーズにつなげる契機としたいとのことである。低エネルギー電子線が、地球環境の維持に向けた省エネ技術として再び脚光を浴びることが期待される。

(奥田修一 記)

2. 文化財の修復材料開発への電子線照射利用

国立文化財機構 東京文化財研究所 佐野千絵

この講演のテーマである文化財の修理については、多くの参加者がほとんど専門知識がない分野である。講演では、文化財の修理に関する基礎についてのわかりやすい説明と、放射線を利用した取り組みの紹介があった。

文化財の劣化には図2に示されたように様々な要因がある。文化財の価値を保つためには、定期的な修理が必要である。しかし多くの修理材料が天然素材に頼っているため、入手困難になる日も近い。近年、文化庁は修理に必要な材料について、生産の奨励と人材育成および技術伝承に力を入れている。

修理とは「理：ことわり」を「修：おさめる」ことで、バランスが取れるよう調整することである。修理によってオリジナルが失われることは避けるべきである、と国際的に考えられている。美術品についての修復理念の国際的憲章はないが、記念物、建造物および遺跡については、国際記念物遺跡会議のヴェニス憲章が拠り所となっている。その中で、修復においては、

①オリジナルな材料と確実な資料の尊重（考古学的、歴史的研究が重要）、②補強のための近代技術の使用は許可、③後世の修理の尊重（様式の統一は修理の目的ではない）、④補修部の区別、⑤付加物の制限、が謳われている。日本でも、重要な修理においては、委員会で方針を定めて実施されている。また昨年文化庁は、保存と活用の両軸を見据えた文化財の保全計画策定重視の方向を打ち出した。時代を経た絵画はすでにオリジナルが損なわれ、その基底材の絹や紙が失われているものも多い。この欠損部分を埋め、画面を一体に仕上げるために、かつては古裂が修理に使われていたが、①糸目の方向が一致しない、②厚みがそろわず、重なった部分で本紙を圧迫し画面を傷める、などの問題があった。そのため、現代産の絹布の強度を弱めて使用することが計画された。その手段としての、紫外線照射、強制酸化、煮沸、加熱などでは、補絹修復材料の要件を満たさないため、放射線の利用が試みられた。当初のガンマ線利用から、最終的には電子線

線が選択された。多くの失敗の後、現在の方法が生み出された。1995年頃に、RDI Dynamitron 型電子加速器（最大出力、3 MeV、25 mA）を用いて、およそ年4回、組織の異なる絹に電子線照射が行われた。作業の概要は、次の通りである。①絹布を切りそろえ、晒し木綿に挟み込む。②ジュラルミン製容器に太鼓の革のように張りこんでセットし、コンベヤーに乗せて、エネルギー2.0 MeV、ビーム電流2.0 mAで照射する（図3）。③放熱のため、途中容器から絹を取り出して風にあて、この



図1 講演中の佐野講師

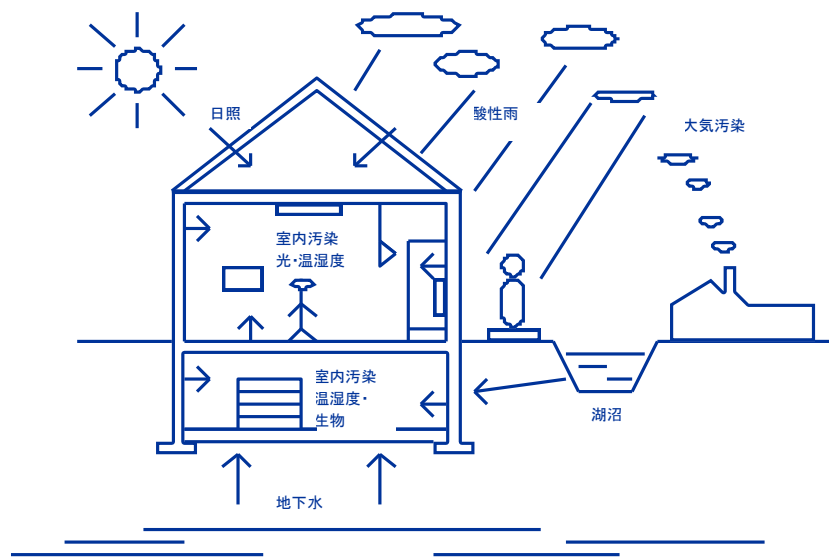


図2 文化財の劣化要因

作業を繰り返して総計 2 MGy まで照射する。④照射後すぐに絹から黄色の蛍光が出るが、2 日～1 週間ほどで落ち着いた薄褐色になる。

開発段階で樋口らが劣化機構について検討し、走査電子顕微鏡による表面観察、ATR 赤外反射スペクトル測定、X 線回折、示差熱分析を行い、0.8 MGy の照射試料では明確な差は認められなかった。劣化の機構、経年劣化試料との差異については十分研究されていない。

電子線劣化絹を修復作業に用いるには、さらに改良が必要である。実際に修理に用いる電子線劣化絹試料を粉碎し、KBr 錠剤に成形して紫外可視分光光度計（日本分光）で透過測定した。殺菌灯（National GL-20、主波長 254 nm、紫外線強度 8～12 mW/cm²）およびブルーブラック灯（National FL20S/BL-B、300～400 nm、紫外線強度 6～8 mW/cm²）で紫外線劣化した劣化促進絹を未照射のものと比較した。紫外線照射では、環境大気中で温度と湿度は制御せず、温度 25～35℃、相対湿度 50～70 %rh であった。吸光光度測定の結果を図 4 に示す。未照射の絵絹には 2 つの吸収があり、長波長側から順に、芳香族アミノ酸、ペプチド結合の吸収である。電子線劣化絹（d）にもほぼ同じ吸収帯が見られる。一方、紫外線で劣化促進した絹では特性吸収がなくなり、分解が生じたことが推測される。すなわち電子線劣化絹は、特定の結合が断裂したものではないと判断された。

そのほか、赤外吸収スペクトル測定、熱重量-示差熱分析、電子スピン共鳴、化学発光計測、¹³C-NMR などの結果を総合的に検討し、電子線照射では、分解がランダムに起こり、分子量が小さい状態にあると判断された。

少量の特別な物性を持たせたい場合は、長波長紫外線照射で修復用絹を作成する。長波長紫外線照射による修理用絹の作成には長時間を要し、必要量の修復用絹を短時間で作成できる電子線照射の評価は高い。安定した技術で提供される電子線劣化絹は多数の文化財修理に利用され、すでに 40 年以上経過しているが、経年劣化による問題は生じていない。

通常知られている放射線利用分野と異なり、このような特殊な分野における放射線の利用研究の成果に興味深くうかがうことができた。地道な研究であるが、今後一層の研究の進展が期待される。

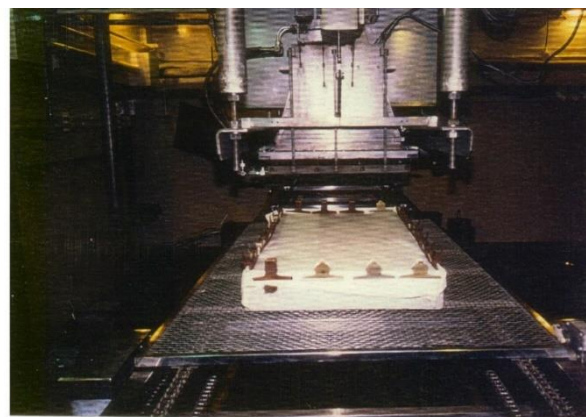


図 3 電子線照射の様子

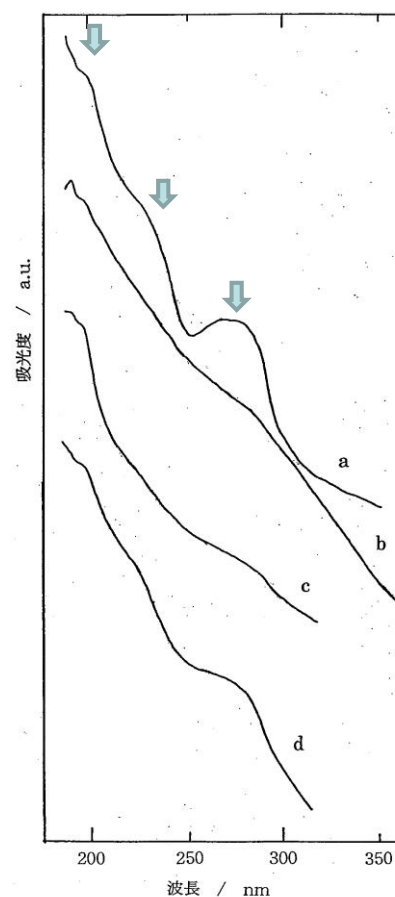


図 4 絹・劣化促進絹の吸光光度測定結果。a 未照射、b 殺菌灯、c BL-B 灯、d 電子線

(奥田修一 記)

3. 銅ドープ酸化物ガラスにおけるラジオフォトルミネッセンス挙動

京都工芸繊維大学 工芸化学研究科 材料創成化学専攻 角野広平

物質に放射線を照射することによって発光中心が形成され、紫外線などを当てると発光する現象をラジオフォトルミネッセンス (RPL) と呼ぶ。発光強度は照射された放射線量に依存することから、RPLは個人被ばく線量計に応用されている。顕著なRPLを示す材料としては、銀を少量含んだリン酸塩ガラスがよく知られており、ドシメータ材料として実用化されている。角野講師は、RPLを発現する新規材料を探索するために、銅を含有した種々の酸化物ガラスに関するRPLを研究して来られた。本講演では、それらの結果について報告いただいた。

試料は銅を0.005-0.02mol%導入したアルミノホウケイ酸ガラスである。これらの試料をRh K・X線で照射した前後で測定した紫外線による発光スペクトルを図2に示す。銅をドープしない場合、発光は観察されないが、0.005mol%ドープした試料では、X線未照射においても2.5eV付近に少し発光が見られるが、X線照射後にこの発光強度は4倍に増加した。一方、銅を多く(0.01mol%)ドープした試料では、X線照射前にすでに強い発光が観察され、X線照射により発光強度は0.77倍に減少した。以上のことから、銅を少量導入したアルミノホウケイ酸塩ガラスは、顕著なRPL現象が現れることがわかった。

次に、この現象の機構に関する説明があった。銅含有ガラス中では、銅は2価、1価、0価(ナノクラスター)で存在しうることが知られている。このうち、2価、0価の状態では発光せず、1価の銅は紫



図1 講演中の角野講師

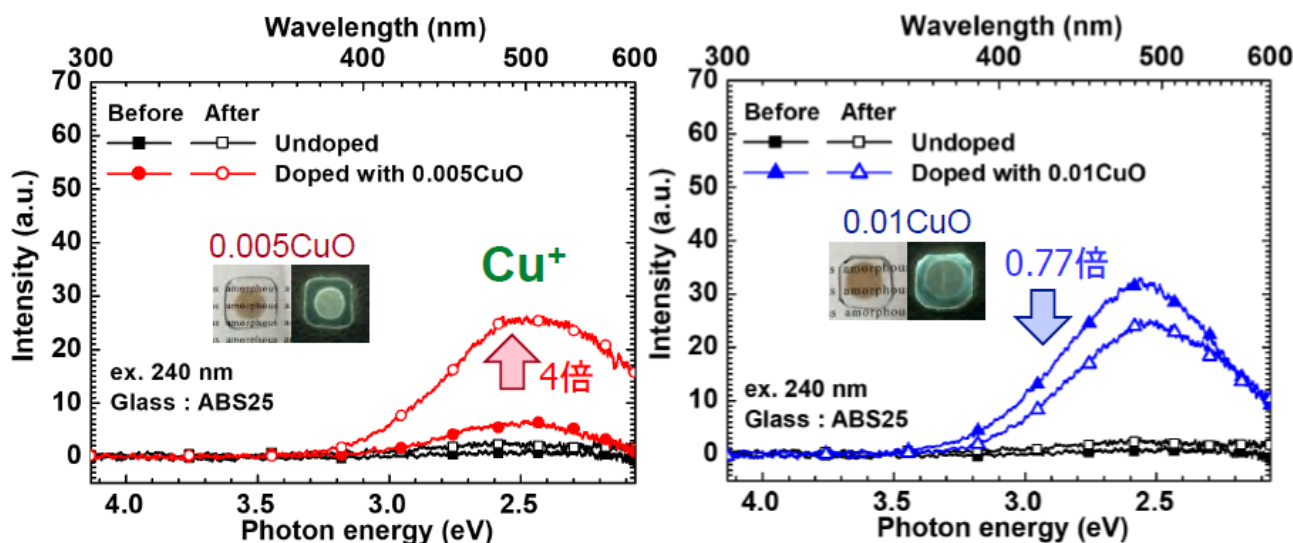


図2 銅を0.005mol%, 0.01mol%ドープしたガラスのX線照射前後の紫外線励起による発光スペクトル

外線励起により可視光域で強い発光を示す。試料にX線を照射すると電子とホールが生成され、2価の銅は電子を捕獲して1価となり、1価の銅はホールを捕獲して2価になる。銅を少量含むアルミノホウケイ酸ガラスでは、銅はかなりの割合で2価の状態で存在しているため、X線照射により1価の銅の割合が増大し、発光強度も増大すると考えられる。

次に、照射した放射線量に対する発光強度変化を見るために行ったガンマ線照射実験の結果が示された。銅を0.005mol%含有した試料の紫外線に対する2.5eV付近の発光強度（積分値）のガンマ線照射量依存性を図3に示す。照射量が0.5kGyまでは、発光強度が照射量に対してリニアに増加するが、それ以上の照射量では、発光強度は飽和する傾向であることが示された。

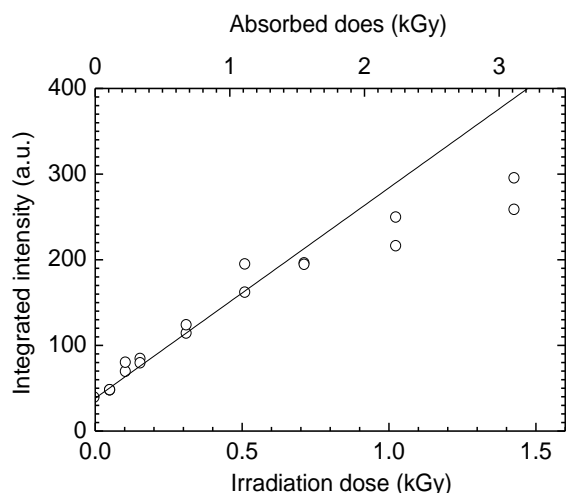


図3 銅を0.005mol%ドーブした試料のガンマ線照射量に対する発光強度変化

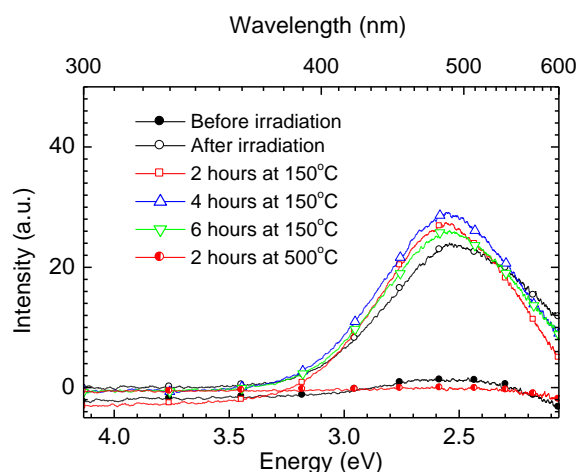


図4 銅を0.005mol%ドーブした試料のX線照射後の熱処理による発光スペクトルの変化

X線照射で発現した発光が、X線照射後の熱処理でどのように変化するかの説明もあった。銅を0.005mol%ドーブした試料をX線照射したのち、150°Cで2-6時間、さらに500°Cで2時間熱処理したときの発光スペクトルを図4に示す。150°Cでは、6時間熱処理しても発光スペクトルはほとんど変化せず、この温度まではRPLは安定に保たれることがわかった。一方、500°Cにおける熱処理では、2時間でRPLは消失した。500°Cの熱処理で元の状態に戻った試料は、放射線照射により再びRPLを発現することもわかった。

講演では、アルミノホウケイ酸塩ガラス以外のガラスにおける結果も示された。アルミノリン酸塩ガラスでは、銅を0.005mol%導入することにより、X線照射前でも非常に強い発光が観測され、X線照射によってその発光はほとんど見られなくなった。このように、RPLが顕著に現れるためには、ガラス組成も重要な因子の1つであることが判明した。

本講演では、銅をドーブしたガラスによる新たなRPL発現の結果を明確に説明していただいた。講演の最後に、ガラス組成の最適化、測定可能な放射線量範囲の探索など、応用に向けての取り組みが語られた。銅ドーブガラスの環境放射線測定や医療機器、個人線量計などの分野での応用におおいに期待したい。

(岩瀬彰宏 記)

4. 植物と放射線

量子科学技術研究開発機構 量子ビーム科学部門 関西光科学研究所 田中 淳

田中講師は、長年、原子力機構（現QST）高崎研でイオンビームを用いた植物突然変異研究に従事されてきた、本講演では、高崎研における成果のいくつかを発表いただいた。

近年、オゾンホールが発生による紫外線の増加で、それによる皮膚がん発症率が増加しているというのが話題になったが、植物はヒトにはない、紫外線に耐えるメカニズムを備えているという、大変興味深い話題から講演が始まった。ヒトと同じく植物でも紫外線によってDNA損傷が起こり、葉焼けや生長阻害が現れる。DNAは、したがって、植物にとって致命的であり、それに対する防御と修復の機構を発達させてきた。モデル植物であるシロイヌナズナの紫外線耐性機構を図2に示す。防御としては、葉表面のワックスで紫外線を反射したり、色素などの化学物質で紫外線を吸収する。反射・吸収できなかった紫外線はDNA損傷を誘発するが、これに対して、太陽光を利用してDNA損傷を治す光回復という、ヒトには見られない強力な修復能力が植物には備わっているようである。



図1 講演中の田中講師

これら以外にも植物の紫外線応答が存在しないのか調べるために、炭素イオンビーム照射を利用してシロイヌナズナの紫外線耐性変異体を獲得し、紫外線耐性の要因として、細胞分裂を伴わずにDNAの複製だけが起こる「核内倍加」が関与しているという結論に達した。核内倍加によってDNAのスペアが増えたことで、1つや2つの遺伝子に傷がついたとしても、他の正常な遺伝子が機能し、細胞活性は低下せず紫外線に耐えることができると考えられる。

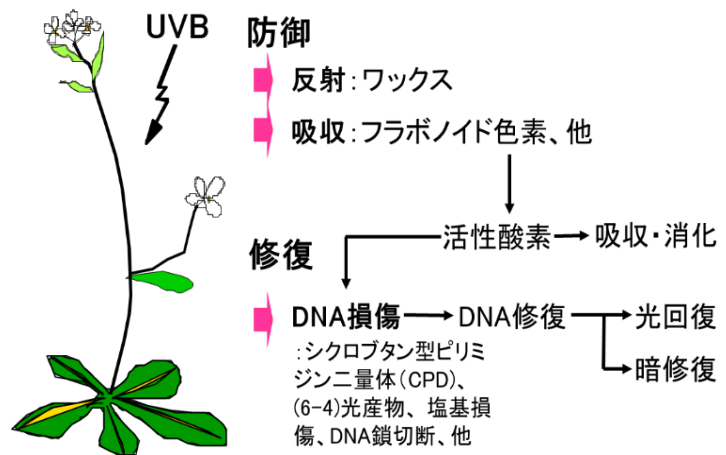


図2 シロイヌナズナの紫外線応答機構

次に、植物は、紫外線だけでなく、もっとエネルギーの高い放射線にも強いことが説明された。これまでは、植物や哺乳類の個体に対する放射線耐性の報告例は多いが、細胞レベルでの比較はほとんど行われていなかった。横田裕一郎氏は、苦心の末、細胞壁をもたない細胞（プロトプラスト）を取り出し、コロニー形成法を適用することに成功した。彼らは、被子植物であるタバコの培養細胞、コケ植物の体細胞、ヒトの培養細胞にガンマ線を当てて、放射線耐性をコロニー法で評価した。その結果、図3に示すように、細胞の生存率を半減させるために必要な放射線量は、コケで277Gy、タバコで27Gy、ヒトで2Gyであった。すなわち、植物の細胞は、ヒトの細胞に比べて10倍から100倍以上も放射線に強いことが分かった。また、ガンマ線による2連鎖切断数を調べた結果、植物では他の生物と比べて2連鎖切断が生じにくい仕組みがあることがわかった。

放射線は、細胞内の水と電離作用して活性種を作り、これらが間接的に2連鎖切断を生じさせるが、植物では、DNA近傍に代謝産物が多く存在して活性種の攻撃を妨げていると考えられる。

講演の最後に、イオンビームで植物の突然変異体を作る話題が紹介された。これまで述べたように、植物は紫外線や放射線にめっぽう強いが、それでも放射線による突然変異は免れることができない。放射線により植物に人為的に突然変異を起こせることがわかったのは20世紀に入ってからで、X線、ガンマ線を用いた植物の品種改良がおこなわれてきた。イオンビームは、ガンマ線、X線と比べて局所的に大きなエネルギーを与えることができるため、DNAに大きな影響を与えると考えられ、高崎研にイオン照射施設 (TIARA) の利用が開始されたのをきっかけに、本格的にイオンビームによる植物の突然変異誘発の研究が開始された。図4に、イオンビーム照射によって得られた様々な新品種の例を示す。

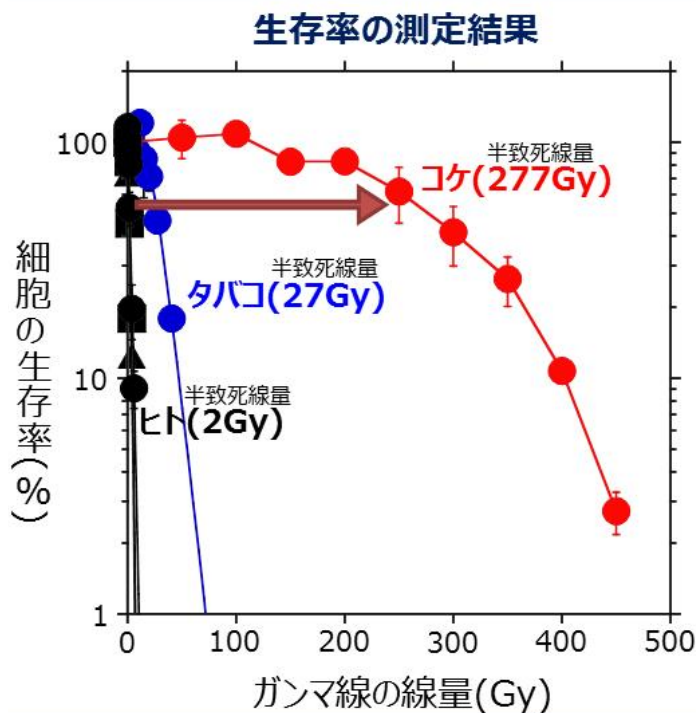


図3 細胞生存率のガンマ線量依存性



図4 イオンビームによって得られた新品種例

左上から右に：半無側枝性キクの「新神」、複色花卉の「イオンの光明」、花色と茎質が改良された「ビームチェリー」、低温でもよく育つ温室メロン系統「静育1号」、カドミウム低吸収コシヒカリ (右側)「コシヒカリ環1号」、フリル状花卉突然変異体、色素蓄積突然変異体、NO₂を高吸収するヒメイタビ品種「KNOX」。

イオンビームによって、観賞用草花をはじめ、無側枝性で芽摘み作業の省力化につながる菊、耐病性のイネや小麦、Cd低吸収のコシヒカリなど、日常生活に役立つ様々な新品種が生み出されているとのことである。イオンビームによる品種改良は、QST高崎研をはじめ、理研、若狭湾エネ研、QST放医研においても行われている。これらの機関が協力し合い、また切磋琢磨して、人類や地球の未来のために、イオンビームによる様々な新品種が生み出され、実用化されることがおおいに期待される講演であった。

(岩瀬彰宏 記)