【交流会】シンポジウムの終了後、講演者、参加者を交えた交流会が開催された。講演についての意見 交換や新しい年に向けた抱負を語り合う姿が見受けられた。





松村 ONSA 会長の交流会開会挨拶と出席者

第73回UV/EB研究会聴講記

標記研究会は 2019 年 11 月 22 日 (金) 午後 1 時半から 5 時半まで非破壊検査本社ビル 9 階会議室において、吉田昌弘氏(金属技研株式会社)、片岡憲昭氏(東京都立産業技術研究センター)、早川晃鏡氏(東京工業大学)、山本洋揮氏(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 件を松川公洋氏(京都工芸繊維大学)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. 小型電子加速器の開発

金属技研株式会社 技術本部 加速器応用部 吉田昌弘

講師が所属する金属技研株式会社は、理化学研究所の(旧)金属工学研究グループによって、1960年に東京都板橋区に自作のピット炉を設置しスタートした。2000年代に入り、コア技術である熱処理や接合、HIP(Hot Isostatic Pressing)技術だけでなく、様々な新しい取組みを行った。2001年には、茨城工場に金属積層造形装置をいち早く導入して研究開発を開始し、2010年には、世界最大のHIP装置「Giga-HIP」を姫路工場に導入した。現在、国内に8工場、海外(中国関連会社)に1工場があり、各工場には様々なタイプの真空熱処理炉、雰囲気炉、ホットプレス、HIP、各種機械加工機などの設備を備えている。これらの設備を活用し、半導体やエネルギーや航空宇宙などの分野へ、高品質の製品・技術を提供している。講演ではまず、HIPの概要と、その特徴としての内部血管除去、粉末焼結、拡散接合についての説明があった。



図1 講演中の吉田講師

金属技研株式会社では以前から、ろう付や拡散接合など異材 接合技術をベースとする加速器・核融合関連機器に関するエンジニアリング事業を、研究機関や大学に 向けてプロジェクト単位で実施していた。この事業を展開するため、2010年にエンジニアリング事業本 部を新たに設立し、要求仕様に応じた設計・解析・製造・組立を一環で行う事業を本格的に行うことに なった。そして、2016 年に、マイクロトロンを用いた産業用の 小型電子線照射装置の実用化開発を開始した。この事業が、今回 の講演の主なテーマである。

核融合関連機器として、JT-60SA 用ダイバータカセット、プラズマ加熱用ミリ波広帯域偏波変換器が紹介された。加速器関連では、主として国家プロジェクトである大型加速器施設(KEK、J-PARC、SPring-8、理研 RIBF、QST 高崎研 TIARA など)や大学などの研究機関に、様々な機器が納入された。その例として、KEKの SuperKEKB の電子と陽電子の衝突点チャンバーや、J-PARC の中性子発生用水銀ターゲット容器が示された。

2016 年 3 月に株式会社光子発生技術研究所(光子研)と技術提携を行い、電子線滅菌など産業用途のマイクロトロンを実用化

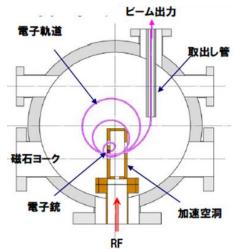


図2 マイクロトロンの概略図

するため、現在、大出力化の開発を進めている。図 2 にマイクロトロンの概略図を示す。マイクロトロンは、一様磁場中に単一の加速空洞を配置し、円軌道を描く電子をこの空洞で繰返し加速する電子専用の加速器である。加速空洞に内蔵された電子銃より発生した熱電子は、高周波により引出され、静磁場中で周回運動を始める。条件を満たす電子は再び空洞に入り、さらに加速を受けて、取出し管から外部に取出される。旧ソ連時代の 1944 年にロシアで提案され、日本でも医療用や放射光用入射器として利用されたことがあったが、いずれもビーム電流は小さかった。一方、光子研では、内部に電子銃を持ち小型形状を維持しつつ、磁場を不均一にして最適化することにより、300mA のピーク電流を発生させることに成功した。小型ながら容易に数十 MeV まで加速する能力があり、エネルギー分散が非常に小さいという特徴がある。この小型の特徴を生かし、現在数 kW の電子線出力を持つ照射システムの開発を行っている。特に医療機器などの電子線滅菌や食品照射(現在、日本において食品照射は法的に許可されている)や植物防疫への需要が期待されている。

電子線滅菌では、電子の透過力が小さく適用範囲が限られたり、装置が大掛りで高価というのが一般的で、初期投資が大きくなることから 4.5%程度の普及率に留まっていると推定される。装置の小型化やコストダウン、照射方法の工夫などの技術開発が進めば、食品照射や植物防疫などへの需要の増加が見込まれる。

項目	仕様				
エネルギー	0.95 MeV				
ビーム電流 (尖頭値)	300 mA				
運転周波数	2856 MHz				
ビームパルス幅	1.5 μs				
繰返し周波数	1,000 pps				
本体サイズ	200mm x 250mm x H220mm				

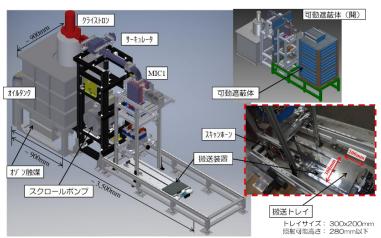


図3 マイクロトロン試験機 MIC1の3Dモデルおよび主な仕様

金属技研株式会社では、マイクロトロン試験機を製作し、開発のための各種試験や要望に応じたサンプル照射試験などを行っている。図3にMIC1の主な仕様と3Dモデルを示す。マイクロトロン本体は非常にコンパクトでありながら、容易に0.95MeV/300mAの電子線を得ることができる。高周波源として、

S バンド 2856MHz のパルスクライストロンを使用している。加速された電子は、四極電磁石で集束された後、三角波電流により励磁されたスキャン電磁石により走査され、チタン箔から大気中に取り出される。電子線にはパルスという特徴がある。

電子線滅菌は1990年頃から国内でも本格的に行われているが、前述のように滅菌市場全体の5%に満たないのが現状である。今後、電子線滅菌の普及を加速していくためには、装置の小型化・低価格化など、ユーザーのニーズに応じた装置開発が重要であり、プラスアルファの性能も求められる。加速器を作るだけではなく、照射方法の効率化や照射対象の材料特性などの知見も得て、電子加速器を用いた幅広い放射線応用技術を提供できるよう、より一層の努力が必要である。そのために、滋賀工場の試験機MIC1の利用を自社での試験だけでなく、幅広く様々な顧客・研究者の使用に拡大する計画である。

加速器は、多様な用途に利用される技術基盤となる装置である。今後新たな用途を開拓することで、これまでに積み上げられた優れた技術を活かした展開が期待される。

(奥田修一 記)

2. 低エネルギー電子線による卵殻の殺菌技術と内部線量の評価 東京都立産業技術研究センター 環境技術グループ 片岡憲昭

片岡講師の所属する部署の前身は昭和 34 年に設立された都立アイソトープ総合研究所であり、大阪府立放射線中央研究所の開所と同時期である。その後、いくつかの都立研究所が統合されて現在の形となった。同所の現在の主な業務は非破壊検査、病院などの放射線線量調査、照射食品の放射線照射検知法の開発とのことである。今回のテーマはそれらとは少し違う内容であった。鶏卵はもっともポピュラーな食材であり、生食する場合も多い。しかしながら、諸外国では鶏卵がサルモネラ菌に汚染されているケースが多く、生で食べる習慣はないのに対して、日本では生産者から消費者への流通過程で鶏卵の衛生管理に多大な注意が払われ、卵殻の殺・滅菌処理により生食を可

能としている。鶏卵の汚染には親鳥の保菌に由来して、鶏卵の可食部が汚染する in egg と、鶏卵産生後に養鶏場の糞尿や土壌との接触により卵殻が汚染する on egg の場合があり、それぞれ対策が異なる。In egg では親鳥の隔離、雛の淘汰、ワクチン治療に加えて、養鶏場の衛生管理が重要となる。On egg では、卵殻の化学処理が行われる。通常、養鶏場で採取された卵は GP センターに集荷され、選別、洗浄されて包装工場に送られる。日本では次亜塩素酸(150ppm)による洗浄、乾燥処理がなされている。図2は鶏卵の構造図である。産卵直後の卵殻の外部にはクチクラ層とよぶ薄い膜が形成されていて、外部からの菌侵入に対する防護の役を果たしているが、このクチクラ層は洗浄により剥がれることから、多くの国が卵殻の洗浄を禁じている



図1 講演中の片岡講師

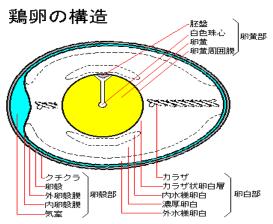


図2 鶏卵の構造図

根拠となっている。一方、日本が行っている次亜塩素酸洗浄では、商品の開封時に異臭がする場合があり、クレームの対象になるおそれがある。そのため、本研究では従来の化学処理法ではなく、低エネル

ギー電子線を卵殻に照射して殺・滅菌する方法を検討した。

低エネルギー電子線は加速電圧を調整することで任意の厚さを殺菌・処理することが可能であり、近年では食品の表面殺菌の手法として利用されつつある。日本では、食品の製造工程又は加工工程において、その製造工程又は加工工程の管理のために照射する場合であって、食品の吸収線量が 0.10Gy 以下であれば照射は認められる。本講演では卵殻に電子線が十分照射され、可食部の線量が 0.10Gy 以下となるような照射条件や処理工程を調査した結果が紹介された。サルモネラ菌は 300Gy 照射で 1/1000 に減衰し、1kGy で 1/10000、3kGy で検出限界以下まで減衰する。なお、FDA の基準では卵への照射は 3kGyまでと決められている。また、卵殻に電子線を照射した場合には透過能の大きい制動 X 線の発生が避けられないことから以下の 3 点の条件を満たす照射条件を検討した。①可食部に電子線は到達しないこと、②可食部への制動 X 線の線量は 0.10Gy 以下となること、③卵殻全体には 1~3kGy 照射されていること

以上の3点を満たすような照射条件を実験とシミュレーションで調査した。卵殻の厚みは $0.26\sim0.5$ mm程度であり、卵殻には十分に電子線が照射され、内部の可食部の線量は0.1Gy を超えない条件が必要となる。因みにヨーロッパでは食品の照射は0.5Gy まで認められている。シミュレーション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PHITS (Particle and Heavy Ion Transport Code)を用いた。PHITS については、当協会の第68 回放射線科学研究会で理研の櫻井先生の講演で紹介されたことがある。照射モデルには卵殻は炭酸カルシウム

100%、内部は水 100%、6 cm角の面積線源、電子線のエネルギーは80,100,150、200,250keVとして計算を行った。一方、実測では可食部は寒天で模擬し、卵殻と寒天との間にポリエチレンフィルムを1~5 枚積層し、TLD100を寒天層の外側に配置したものに対して上記のエネルギーの電子線を照射して吸収線量を評価した。さらに装置の遮蔽壁からの後方散乱の影響も調査したが、その数値は充分に小さいことが分かった。結果として、可食部の線量を0.10Gy以下を担保し、卵殻外部の滅菌するためには150keVまでに電子線のエネルギーを抑える必要があることが分かった。さらに、卵殻へ

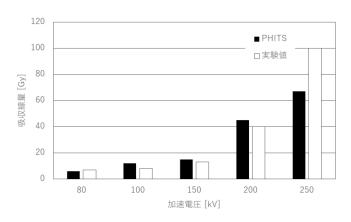


図3 卵殻に3kGy 照射した時の可食部の吸収線量

の照射効果を可能な限り均質に行うためには鶏卵を傾斜・回転させなければならない。現行の次亜塩素酸洗浄では消毒時の卵の搬送は 2m/min 程度であるので、それに対抗出来る電子線照射システムの構築が望まれる。そのうえで卵を経済的かつ生産的に処理するには照射装置は1台で済ますことが要求されるため、鶏卵を搬送、回転して照射できる装置について検討を行っている。

講演の最後には IMRP19 ならびに ISORD-10 で講演した際の海外の反応とそれに関連する我が国で開発した技術が容易に模倣されないような対策を紹介した。対象は香港、中国、スイスである。香港では市民の放射線に対する市民の理解もあり、卵の需要も伸びていることから卵殻の放射線殺・滅菌に強い関心を示した。また、中国ではインフルエンザワクチンの製造に大量の有精卵が必要で、現在は卵殻を石鹸液に浸して殺菌処理した後に紫外線照射を何回か繰り返してワクチンの種付け用卵を生産している。これを電子線照射に切り替えれば薬剤不要、紫外線照射不要で処理工程を削減できるという大きなメリットがある。スイスでは世界的な希少なエリート家畜鶏の作成を考えている。世界のエリート鶏育成国は原種鶏や種鶏の輸出をビジネスにしているが、1980 年代前半にサルモネラ菌に汚染された。その結果、日本でも 1989 年頃からサルモネラ汚染による食中毒が増加したという経緯がある。スイスではサルモネラ菌を保菌しない親島を育成すべく卵に放射線処理を施すプロトタイプの機器を作製したが、処理能

力が低いため、更なる改良を計画している。講師らのグループでは電子線照射装置メーカー、卵殻殺菌装置メーカーとタイアップして、海外に日本の技術を模倣されないように特許で押さえて、日本の企業が海外展開を可能にすることを目指している。そのためには卵殻殺菌装置を一緒に製品化する企業を求めているとのことであった。ONSA関係者で興味のある方は是非ご相談いただきたいと思う。一方卵殻の消毒など気にかけていなかった江戸時代から日本では生卵を食していたようなので、当時はサルモネラ菌には汚染していなかったのだろうかとの素朴の疑問も沸いた講演であった。

(大嶋 隆一郎記)

3. 次世代リソグラフィのための材料開発

— sub-10nm 幅を目指す高分子ブロック共重合体リソグラフィ材料の開発 — 東京工業大学 物質理工学院材料系 早川晃鏡

第5期科学技術基本計画(Society 5.0)では IoT による的確・迅速対応とビックデータの活用のためには、半導体処理能力の向上が必要であり、その微細化が不可欠とされている。半導体の集積度はムーアの法則に従って年々高まっていることは良く知られている事実である。それは光による縮小投影露光技術の進歩と言っても過言ではない。解像度向上を目指して水銀ランプからエキシマレーザーへと露光波長の短波長化が進み、現在ではエキシマレーザーによる液浸露光方式がデバイス量産に使用され、更に短波長の光を用いる EUV 露光の実用化も進んでいる。しかし微細化が進むと光だけでなく、微細加工できる材料の開発も必要である。その1つが高分子薄膜である。

ブロック共重合体とは、2種類以上の性質の異なるポリ

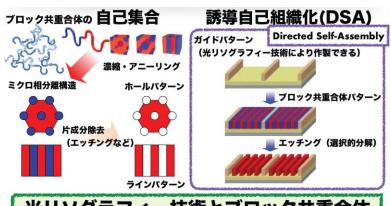


図1 講演中の早川講師

マーから成る重合体が、共有結合で繋がった連鎖からなる重合体をいう。ブロック共重合体を生成する 反応をブロック共重合といい,それぞれの高分子鎖を化学的に結合する方法と,一方の高分子鎖の末端 に他の単量体を重合させる方法がある。ブロック共重合体は無秩序な共重合体と異なり、両方の高分子

鎖の性質をもっている。この性質を利用して新しい重合体の製造が行われている。

例えば 2 種類の分子を共重合させたポリマーは、2 種類のポリマー鎖が互いに引力や反発力を及ぼし合うため、これらが多数集まることで、さまざまな形状をとることができる。更に共重合体を、球形や円筒形など多様な形の空間に閉じ込めることにより、さらに多くの形状をとらせることができる。このようにして形状や特性を変化させることのできるブロック共重合体は、微小な化学反応器や薬物送達用のナノ粒子の材料として有望視され、多くの関心を集めている。



光リソグラフィー技術とブロック共重合体 の自己組織化技術をハイブリッドする

図2 ブロック共重合体の自己組織化と誘導自己組織化

高分子ブロック共重合リソグラフィは、図 2 に示すように、まずブロック共重合体の自己組織化や配列技術制御した誘導自己組織化による数~数十ナノメートルサイズの相分離によるミクロドメインを作製し、その後ドメインの選択的分解除去、構造転写を行う技術である。ミクロ相分離構造は sub-10nm のパターンだけでなく垂直配向も必要であり、そのためには、ブロック共重合体の分子構造設計が鍵となる。即ち両ポリマー成分の空気界面における親和性の調和と高いミクロ相分離性である。

講師等はポリスチレン (PS) とポリメラクリル 酸グリシジル (PMGA) からなるブロック共重体 (PS-b-PGMA、図3参照) に注目した。更にフッ 素含有分子である 2,2,2-トリフルオロエタンチ オールを用い、PGMA に含まれるオキシランとの 開環反応を行うことで、ポリメタクリル酸エステ ルセグメントにヒドロキシ基とトリフルオロエ チル基の導入を図った(PHFMA、表面自由エネル ギーSFE 40.5 mJ m⁻²(研究室での算出値))。両官 能基は共に極性が高く化学的性質も大きく異な ることから、PS (SFE 40.7 mJ m⁻²) との高い偏 析性が期待される。トリフルオロエチル基を導入 した比較的低分子量体のブロック共重合体 (PS-b-PHFMA, M_n: 6.0 kg mol⁻¹) では、バルク において線幅 5 nm 以下に相当する周期長 9.6 nm からなる長距離秩序性の高いラメラ構造が形成 されることが分かった。

ブロック共重合体リソグラフィに関する研究の一環として、誘導自己組織化用高分子薄膜の表面微細パターン形成は重要である。現在は、従来の光リソグラフィでパターン形成を行った後、適切なドライエッチング工程を経てパターンの細線化を施し、目的となるガイドパターンの創出が図られている。この工程は煩雑であり、ガイドパターンの細線化と同時により簡便な形成法の確立が求められている。一方、ブロック共重合体は分子設計によりミクロ相分離構造の微小化と簡便な工程による選択的分解を同時に担う材料開発が可能となる。講師らは、強酸、強アルカリ水

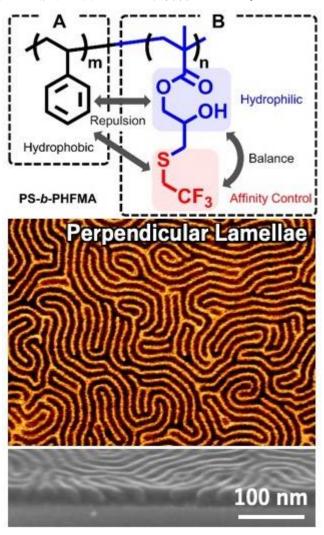


図 3 ブロック共重合体リソグラフィ材料の一例、PS-b-PHFMA の化学構造式(上段)及びその薄膜における微細パターン像、表面(中段)及び側面(下段)。

溶液洗浄や長時間の光分解、高温での物質熱分解など、比較的過酷な条件や高エネルギーによる分解操作、更には分解後の煩雑な工程や残存するポリマーへのダメージなどの課題に鑑み、易分解性のポリマーを含むブロック共重合体の合成と、低エネルギー分解による構造周期性の高い表面細孔ポリマー膜の創製にも取り組んでいる。

講師は最後に、凝集状態とダイナミクスを統計的な研究に基づいて体系化し、要求特性に応じた分子 構造設計を図ることを可能にする、材料・デバイス創成におけるイノベーションを高分子材料から成し 遂げたいと纏めた。自己組織化は材料分野では広く研究されている。基本的にはプルゴジン博士の散逸 構造論に基づく、エネルギー散逸過程の中で熱力学的に平衡でない構造が形成されると理解される。し かし一般的には、その構造、パターンの幅や形状などを制御することは非常に困難である。反応温度を変えると全く異なる現象が起きることも多々ある。講師の研究はその困難に立ち向かう1つの試みである。 (義家敏正 記)

4. 電子ビーム照射による金属ナノ粒子を含有した微細パターンの直接形成 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 山本洋揮

人工知能などの情報技術の急速な進展のためにはコンピューターの高性能化が不可欠である。そのためには半導体素子の集積密度の向上が必要で、より微細なパターン形成が望まれる。EUVリソグラフィプロセスは世界市場規模が年間40兆円の半導体分野の主要技術分野である。その確立のためには先端微細加工プラットフォームを形成する必要がある。講師の所属する量子科学技術研究開発機構(量研:QST)で開発研究を行うことは、QSTの持つ放射線・量子ビームの発生・制御技術、レジスト材料の放射線物理・化学研究の蓄積、X線光学に基づく素子開発技術の基礎的な知見を活かせる等の利点がある。

講師の講演は放射線を積極的に用いて、微細パターン形成を達成しようとするものである。講演は① QSTについて、② EUV超微細加工と講師のこれまでの研究内容について、③ 有機溶媒 (THF, PGMEA) 中での金属ナノ粒子の合成について、④ 電子ビーム (EB) 照射による金属ナノ粒子を含有した微細パターンの直接形成についての順に行われた。

まずQSTが、量子科学技術による「調和ある多様性の創造」

により、平和で心豊かな人類社会の発展への貢献という理念をもち、「世界トップクラスの量子科学技術研究プラットフォーム」の構築を志すことが紹介された。

リソグラフィ工程を図2に示す。材料だけでなく、露光の光源や化学反応プロセスも重要である。リソグラフィ技術の変遷を図3に示す。図の作成年度は古いが現在この予想のように実現し、13.5nmのEUVが実現されている。

EUVレジスト材料の要求特性としては、解像度(パターンの大きさ)、感度(パターン 形成に必要なエネルギー)、ラフネス(パターン精度)が挙げられるが、これらは相互に関連しトレードオフ問題が起きている。感度を上げるために化学増幅型レジストが利用されているが、10 nm未満のパターン形

成では従来の酸触媒反応による 手法の高感度化では克服することは困難である。そのため放射線 化学・物理により反応メカニズム を解明し、高感度・高解像度化学 増幅型レジストの設計が求めら れている。

EB・EUV用化学増幅型レジスト



図1 講演中の山本講師

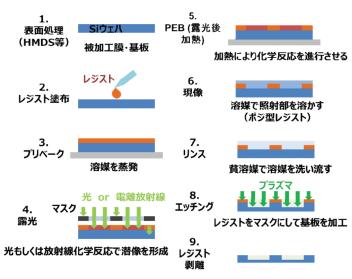


図2 リソグラフィ工程

year	2015	2017	2018	2019	2021	2023	2025	2030	
パターン線幅	24	20	18	17	14	12	10	5	
ラフネス(nm)	1.7	1.4	1.3	1.2	1.0	8.0	0.7	0.4	
露光源	エキシマーレーザー (193 nm)			(Î	①極端紫外光(EUV) (13.5 nm)			②次世代EUV (6.X nm)	
				-					

図3 リソグラフィ技術の変遷。ITRS Roadmap 2013 より

系ではフォトレジストとは異なり、レジスト材料の透明性による制限がないので様々な材料が使用できる。例えばメタルの利用も可能である。

金属ナノ粒子は原子・分子・バルク固体とは 異なるユニークな機能を発揮する物質であり、 その機能を構成原子のサイズや数を制御する ことで変えることが可能である。その優れた特 性のために、ディスプレイ、LEDなどの電子材 料、太陽電池の触媒、医薬分野での蛍光マーカ ー、ラベル試薬、細胞染色、センサー、色材、 光リミッター、単電子デバイス、量子ドット、 発光素子など幅広く用いられている。

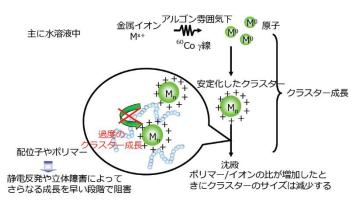


図4 金属ナノ粒子の生成メカニズム

図4にナノ粒子生成のメカニズムを示す。還元剤を用いる化学還元法では凝集の制御が不十分ならば、 粒径が揃わないだけでなく、沈殿が生じる場合があり、粒径を均一にすることは難しい。一方放射線を

利用する方法では、サイズ分布の 狭い均一なナノ粒子の生成が可能 である。

金属イオンから金属原子への放射線還元の反応機構は水を始め、 幾つかのアルコールで報告されている。しかしポリマーが溶けやすいテトラヒドロフラン(THF)のようなエーテル中では不明である。

最初にマトリックスポリマーに 類似した有機溶媒、0.025Mのポリメタクリル酸メチル樹脂 (Polymethyl methacrylate, PMMA) と $10^{-3}M$ の $AgC10_4$ を溶かしたTHF中で実験し、銀ナノ粒子(5 nm)作製技術を確立した。次にEB照射による金属ナノ粒子の合成を溶液から

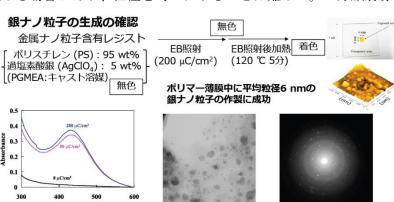


図5 電子線による金属含有微細パターンの形成。電子線照射前後の120℃で5分間過熱した銀イオン含有 PS フィルムの光吸収スペクトル (下段左)、200C/cm² までの電子線照射で PS 膜に合成された銀ナノ粒子の TEM 像 (下段中央)、5 角形の銀ナノ粒子の fcc 構造の電子線回折像 (下段右)。

ポリマーフイルム中へと展開した。ポリスチレン (PS) フィルム中にAgC10₄を含有した透明なフィルム にEB照射を行った。銀ナノ粒子の表面プラズモンバンドに関しては400nm付近に吸収があることが知られている。EB照射だけでは変化はなく、また過熱だけでも何も起こらない。しかし図5に示すように120℃

での5分間加熱後に微粒子が検出された。TEM像では、銀ナノ粒子の幾つかは5nmより大きく5角形をしていた。図5の電子線回折パターンよりfcc構造で5つのねじれ構造を持つことが分かった。

更に金属を含有した高分子の微細パターンの作製にも成功している。高線量で照射によってPS中の銀ナノ粒子の生成を起こすとともに、ポリマーであるPSの架橋反応も同時に起こす。その結果、PS膜はキャスティング溶液の酢酸2-メトキシ-1-メチルエチル(Propylene glycol methyl ether acetate、PGMEA)に不溶になり、金属含有微細パターンの形成が可能である。

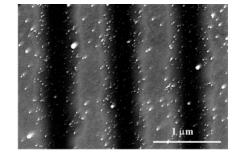


図 6 銀ナノ粒子を含有した PS 薄膜の 500 nm のパターンの SEM 像

講師の電子線による金属含有微細パターンの形成は放射線還

元であるので、還元剤が不要である。環境に優しい製法として今後の更なる発展が期待される。

(義家敏正 記)