

JIER-019

光化学産業用光源の 技術動向と将来展望

光化学産業用光源研究調査委員会報告書

1991年3月

社団法人 照明学会

報告書目次

1. はじめに	1
2. 光化学反応の直接利用とその光源	
2.1 光の化学作用	
2.1.1 光化学反応の概説	3
2.1.2 ランプの役割	3
2.2 物質の合成、分解	
2.2.1 光合成反応	4
2.2.2 光分解反応	6
2.3 感光性樹脂	
2.3.1 インキの硬化・乾燥	7
2.3.2 塗料・ワニス・コーティング材等の硬化	11
2.3.3 UV接着	12
2.3.4 その他	13
2.4 光化学加工	
2.4.1 リソグラフィ	16
2.4.2 光エッチング	19
2.4.3 光CVD	20
2.5 表面処理	
2.5.1 光洗浄	21
2.5.2 光アッシング	22
2.5.3 光ドーピング	23
2.6 画像形成、記録	
2.6.1 ジアゾ複写などの印写分野	24
2.6.2 光による記録分野	25
2.6.3 製版	27
2.6.4 その他	28
2.7 環境シミュレーション試験	
2.7.1 環境シミュレーション試験用光源	29
2.7.2 材料耐光性耐候性試験光源	29
参考文献	33

3. 生体・生物に対する作用

3. 1	殺菌・滅菌用光源	3 9
3. 1. 1	殺菌の基礎	3 9
3. 1. 2	殺菌・滅菌用光源の現状	4 1
3. 1. 3	応用	4 5
3. 1. 4	開発動向	4 8
3. 2	植物に対する作用	4 9
3. 2. 1	光合成	4 9
3. 2. 2	光形態形成作用	5 0
3. 2. 3	屈光性作用	5 1
3. 2. 4	水生植物	5 1
3. 3	動物	5 1
3. 3. 1	魚類、水棲動物	5 1
3. 3. 2	昆虫の行動制御	5 1
3. 3. 3	家畜・家禽に対する作用	5 1
3. 4	生体に対する作用	5 2
3. 4. 1	医療用放射源	5 2
3. 4. 2	美容	5 4
	参考文献	5 6

4. 放射の計測と標準

4. 1	紫外線測定と標準光源	5 9
4. 1. 1	紫外域での放射測定概念	5 9
4. 1. 2	紫外放射測定留意点	5 9
4. 1. 3	紫外放射測定標準放射源	6 1
4. 1. 4	紫外域での分光放射測定	6 3
4. 1. 5	185 nm放射の測定	6 5
4. 2	シンクロトロン放射による放射計測標準	6 7
4. 2. 1	シンクロトロン放射の標準性	6 7
4. 2. 2	真空紫外域での二次標準の校正	7 0
	参考文献	7 4

5. 将来の光化学用新光源

5. 1	シンクロトロン放射光源の開発と利用の現状	
5. 1. 1	はじめに	77
5. 1. 2	シンクロトロン放射の特性と電子蓄積リングの開発状況	77
5. 1. 3	挿入型光源の特性と開発状況	80
5. 1. 4	シンクロトロン放射の利用の現状	83
5. 2	エキシマレーザ	
5. 2. 1	はじめに：水銀灯からの展開	87
5. 2. 2	エキシマレーザ利用技術	87
5. 2. 3	装置の開発状況と将来動向	89
5. 3	エキシマランプ	
5. 3. 1	エキシマランプの原理と特長	91
5. 3. 2	エキシマランプの発光特性	92
5. 3. 3	まとめ および 将来動向	94
5. 4	その他	96
	参考文献	98
6.	おわりに	100

1. はじめに

20世紀前半に培われてきたたくさんの基礎研究の成果は今世紀後半の技術の急速な進歩によって商品の形で開花した。光の分野においても例外ではない。エジソンの電球の発明以来電気を用いて発生させた光は専ら照明に使用されてきた。しかし、この半世紀足らずの間に光による画像形成、物質合成など光のもつ光電特性、光化学特性を活用した商品や産業分野が生まれた。例えばジアゾ方式やゼログラフィ方式の複写機、ナイロン6の原料であるε-カプロラクタムの光合成などが代表例であろう。

光化学反応は熱反応と異なり比較的低温で反応が進行し、また熱反応では産業として成立しえなかったものが充分人類に役立ったりしている。そのうえ光エネルギーはクリーンであり、21世紀に向けて光を化学反応に積極的に利用してゆく「光化学産業」は益々発展して行くだろう。

光化学産業の現状を特に光源の立場から把握し、現在の技術の問題点と将来の課題をまとめることは多岐多様に発展してきた光化学産業用の光源の改善、開発に役立つのみならず今後の光化学産業の一層の繁栄にも寄与するものであろう。

このため当学会において平成元年度に「光化学産業用光源研究調査委員会」が設置された。下記の委員の方々に文献その他の情報を収集していただき、更に別記の専門の方々からは委員会および2回の公開シンポジウムで御高説を賜った。

この2年間に13回の会合を開き調査を行った。できるだけ広範囲の産業分野をカバーしたいという方針と報告書の紙数の関係で個々の内容が簡素にならざるをえなかったのが残念である。

終わりにあたり多くの関係者の貴重な活動により本報告書が完成されたことを記し、ここに感謝の意を表したい。

光化学産業用光源研究調査委員会（平成元年～2年度）の委員は次の通り。

委員長	平本 立躬	ウシオ電機(株)
幹事	大埜 邦治	ウシオ電機(株)
幹事	光行陽一郎	東芝ライテック(株)
委員	稲田 暁勇	(株)日立製作所
委員	江崎 真伍	日本電池(株)
委員	小貫 英雄	電子技術総合研究所
委員	向阪 信一	松下電工(株)
委員	長澤 治	東洋インキ製造(株)（高山蹊男氏に代わって途中より就任）
委員	藤森 昭芳	(株)オーク製作所
委員	馬込 一男	オスラムメルコ(株)
委員	峰松 陽一	芝浦工業大学
委員	三好 和彦	岩崎電気(株)（杉田隆一氏に代わって途中より就任）
委員	森田 政明	松下電器産業(株)

委員会、公開シンポジウムで講演をお願いした上記委員以外の方々は次の通り。

委員会／研究会	講演者	所 属
第 4 回委員会	木下 昭一	(株)オーク製作所
同 上	矢部 明	化学技術研究所
第 5 回委員会	河本康太郎	東芝ライテック(株)
第 6 回委員会	中川 靖夫	埼玉大学
第 7 回委員会	井上 佳久	姫路工業大学
第 1 1 回委員会	本岡 輝昭	筑波大学
第 1 2 回委員会	小原 実	慶応義塾大学
平成 2 年度電気・情報関連学会連合大会* (平成 2 年 8 月 28～30 日)	伊藤 孝志	岩崎電気(株)
同 上	河本康太郎	東芝ライテック(株)
同 上	佐藤 幸広	三共電気(株)
照明学会「光の発生・関連システム研究会」** (平成 2 年 10 月 21 日)	井上 佳久	姫路工業大学
同 上	今村 清司	日本電池(株)
同 上	尾形 芳郎	松下電子工業(株)
同 上	守屋 賢策	ウシオ電機(株)

* 講演論文集 第 2 分冊 S 1 4 「光化学産業用光源の現状と将来展望」

** 照明学会研究会資料 L S - 9 0 - 8 ~ 1 3

(平本 立躬)

2. 光化学反応の直接利用とその光源

2.1 光の化学作用

2.1.1 光化学反応の概説¹⁾-13)

自然界にはγ線からラジオ波に至る幅広い波長範囲にわたる電磁波が存在するが、光化学反応において用いられるのは可視から紫外領域の極めて狭い範囲の電磁波である。それは、この波長領域の光が分子の電子準位間の遷移に相当するエネルギーを有するためである。

光の吸収により生成する電子的励起状態は、蛍光・リン光、内部変換、系間交差、他の分子へのエネルギー移動(光増感反応)などの光物理的過程を経て基底状態へ戻る。しかし、光化学の関心は、これらの電子的励起状態にある分子が引き起こす分解・異性化・転位・環化・付加・電子移動などの様々な化学反応の方にある。このような励起状態分子の反応性は基底状態分子とは全く異なり、熱反応では合成困難な特異な分子構造や高い歪を持つ化合物を容易に一段階で合成することも可能である。

歴史的には、何にでも光を当てて変化を見た初期的な段階から、光化学反応特有の反応を追求し、これらの実験事実の蓄積の上に立ち、有機電子論・量子化学・計算機化学を援用して励起状態化学を体系化する試みの中から、熱および光化学反応を統一的に理解しようとするWoodward-Hoffmann則やFrontier軌道理論を生んだものとその展開をたどることができる。このように、熱を反応の駆動力とする通常の化学反応が前世紀からの蓄積の上に立っていることを思えば、光化学は比較的若い学問であり、現在も数多くの未解決の問題や未知の領域を抱えて発展中である。工業的には、光化学反応は光塩素化・光ニトロ化を含むε-カプロラクタムの合成・光重合・光硬化・感光性樹脂などに広く応用されている。

2.1.2 ランプの役割⁴⁾11)-13)14)

従来、光化学反応の対象となってきた化合物は、芳香族化合物・カルボン化合物あるいは共役ポリアレンが中心である。これは、これらの化合物が光源が容易に利用できる220nm以上の波長領域に吸収極大を持つからであり、220nm以下にしか吸収を持たない単純なフィンやアセチンの研究は最近まで詳細には研究されていなかった。その意味で光源が光化学反応の進展に与える影響はきわめて大きいものがあるといえる。近年のエキシマレーザーやシクロトロン放射光などの強力な真空紫外光源の開発はこの従来なおざりにされてきた真空紫外光化学の進展に大いに寄与している。この波長領域の光化学は、ICの集積度の増大に伴うリソグラフィ光源の短波長化に伴い重要性を増してきている。

次に、可視から真空紫外領域の光化学反応で用いられる光源について述べる。[可視部]太陽光・タンゲステンランプ・ハロゲンランプ・トリウムランプ・セシウムランプ・(超)高圧水銀灯などがよく用いられる。太陽エネルギーの化学変換、光合成、光酸化・光酸素化、色素の光退色、高分子の光劣化、写真化学などにこの波長領域の光源は今後とも不可欠である。[紫外部]近年の光化学反応の研究の80%以上は、250~400nmの通常の紫外領域の光を用いて行われているといっても過言ではない。この領域の光反応用のインコヒーレント光源としては、キセノンランプ・(超)高圧水銀灯や輝線スペクトルを与える低圧水銀灯が頻りに用いられている。[真空紫外部]最近積極的に研究されている真空紫外光化学ではカドミウム・亜鉛・水銀の共鳴ランプがArFエキシマレーザーと共に使用されている。

光化学反応を行う際には、扱う化合物の吸収スペクトルを考慮して上記の光源の中から選択するが、実際には、いくつかの化合物が混ざった混合物の中から一種類のものだけ選択的に励起する必要が生じることも多く、光源の単色性が欠かせない。また、近年見いだされた反応経路が励起波長に依存するような化合物を扱う場合にも、反応を高い選択性をもって進行させるには、単色性の高い光源が必要である。

インコヒーレント光源では光化学反応に十分使用可能なエキシマレーザーの普及など進展が著しいが、インコヒーレント光源においてもエキシマランプ・Znピンチプラズマ光源など光化学の面から見て興味深い新しい動きもある。今後の課題としては、インコヒーレント光源の簡便さと価格を生かしつつ、波長領域の拡大、単色性の向上、発光強度の増大、低温照射の容易さ、エネルギー効率の向上、長寿命化などの点においてより一層の改善が望まれる。インコヒーレント光源の欠点の一つとされる集光性の悪さも、光化学反応の面からは全周照射などでは必ずしも問題ではない場合も多く、今後ますます利用されることと思う。また、もし波長可変で単色性が高くなおかつ高輝度な円偏光光源が開発されれば、化学における永遠の課題とも言える“絶対不斉合成”(円偏光による光学活性物質の合成)の研究の著しい進展が期待される。

(井上佳久)

2. 2 物質の合成、分解

2. 2. 1 光合成反応

光化学反応の特徴は反応体が光を吸収して起こす反応なので、常温常圧で大きなエネルギーを与えられ選択性の高い反応をさせることができる点にある。そのため工程の簡略化や、熱反応ではできない反応も可能になる。したがって、光合成反応についても研究としては多くの報告があるが、工業的に実用化されている例はあまり多くなく、特に詳細が報告されているものは少ない。最も大規模なものとして、ナイロン6の原料である ϵ -caprolactamの合成が有名である。(PNC法)¹⁵⁾ 実用化例としてはハロゲン化反応(特に塩素化)が最も多い。表1に工業的に実用化されている主な反応例を示す。

表1 主な工業的光合成反応例^{16) 17) 18)}

光ハロゲン化	$C_6H_5CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5CCl_3$ (合成原料) $Cl_2CHCH_3 + Cl_2 \rightarrow Cl_3CCH_3$ (クリーニング溶剤) $C_6H_6 + Cl_2 \rightarrow C_6Cl_6$ (殺虫剤)
光ニトロソ化	cyclohexane + NOCl \rightarrow ϵ -caprolactam (ナイロン6の原料)
光チオール化	$CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2S$ $\rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2SH$ (天然ガスの有臭添加剤) $CH_3CH=CH_2 + H_2S \rightarrow CH_3CH_2CH_2SH$ (天然ガスの有臭添加剤)
光酸素化	α -terpinene + $O_2 \rightarrow$ ascaridole (駆虫剤)
その他	ergosterol \rightarrow pre-ergocalciferol \rightarrow vitamin D ₂

光合成反応は一般的には開始反応・伝播反応・停止反応で構成され、複雑な伝播反応を持つ連鎖型が多い。反応は反応体が光を吸収しラジカルを生じる開始反応から始まる。ラジカルの生成速度は

$$-R = \phi \alpha C I \quad (1)$$

ϕ : 量子収率 α : 吸光係数 C : 反応体の濃度 I : エネルギー強度

で表される。

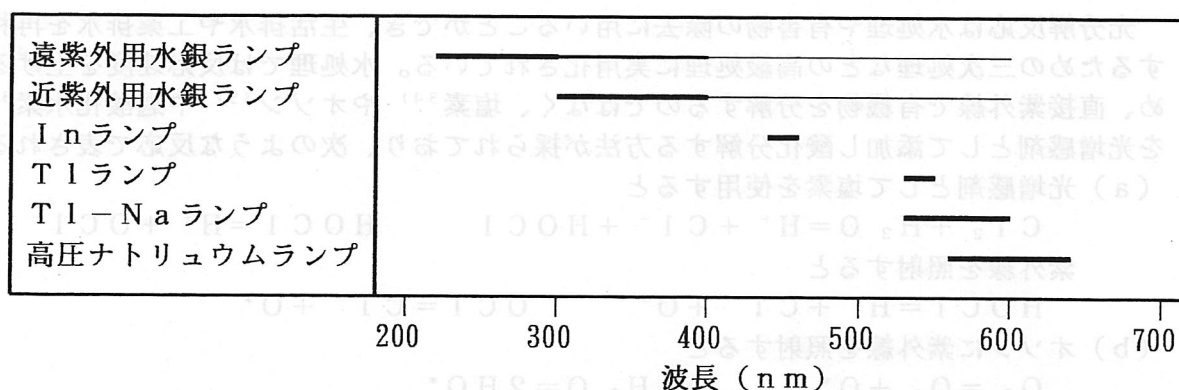
工業的に光化学反応を利用するためには光のコストが重要なファクターとなる。コストを下げるためには(1)式の α の吸収にあった波長を効率良く放射する光源を用いる必要がある。また(1)式からラジカルはエネルギー強度に比例して生成するので、一般的には反応もエネルギー強度が高い方が良く、大電力のランプが必要になる。

したがって、PNC法ではランプの大電力化と高効率化が検討され、40kwの水銀ランプ、40kwのタリウムランプ¹⁹⁾、60kwのタリウム-ナトリウムランプ²⁰⁾を経て50kwの高圧ナトリウムランプ²¹⁾が実用化されている。

PNC法ではNOClの吸収は視感度に近似しているため可視光の光源が用いられるが、塩素の吸収はUV-A領域にあるため、塩素化反応では365nmに中心波長をもつ水銀ランプが一般に用いられる。表2に光合成反応に用いられる光源の種類と波長を示す。

光反応槽の設計については1960年代より多くの研究がある。(1)式で $\alpha C I$ は吸収

表2 光源の種類と波長²²⁾



された光の量を表し、L V R E A (LOCAL VOLUMETRIC RATE OF ENERGY ABSORPTION) と呼ばれ、光反応の解析や設計を行なう上で最も重要な値である²³⁾。L V R E A を計算するためには各点でのエネルギー強度 I を知る必要がある。平行光を照射した場合でも反応槽内では光の吸収があるので強度は一様にならず分布を持つ。したがって、反応は槽や光源の形状に影響される。この強度分布を求めるため様々なモデルが検討されている。まず Incidence model と Emission model に分けられる。incidence model とは具体的な光源を考えずに平行光があらゆる方向から入射すると考えるもので、一方また Emission model とは光源を線光源あるいは面または立体の光源と考える。さらに透過光か拡散光かなどもより分類される。表3にその分類を示す。

表3 照射モデルの分類²³⁾

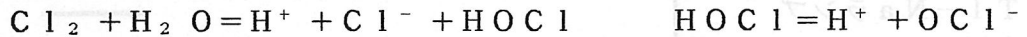
Type	Characteristics	Name	Ref.
Incidence Model	Two-dimensional	Radial	(24)
		Partially diffuse	(25)
		Diffuse	(26)
	Three-dimensional	Diffuse	(27)
Emission Model	Line Source	Parallel Plane Emission	(28)
		Spherical Emission	(29)
		Diffuse Emission	(30)
	Extense Source	Volumetric Emission	(31)
		Superficial Spherical Emission	(32)
		Superficial Diffuse Emission	(33)

PNC法では一般照明で開発された新しい光源をもとに高効率大電力の光源が次々に開発され、それが現在も強い競争力を保つ大きな要因となっている。今後この分野が伸びるためには紫外域での高効率な新しい光源が必要である。また光合成反応では副反応を防止するため単色光の光源が好ましい。エキシマランプは理想的な単色光で効率も高く、また紫外域全体に豊富な種類があり、この分野での今後が期待される光源の一つである。

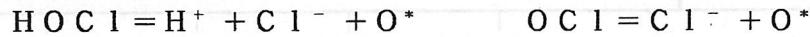
2. 2. 2 光分解反応

光分解反応は水処理や有害物の除去に用いることができ、生活排水や工業排水を再利用するための三次処理などの高級処理に実用化されている。水処理では反応速度を上げるため、直接紫外線で有機物を分解するのではなく、塩素³⁴⁾ やオゾン³⁵⁾ や過酸化水素³⁶⁾ を光増感剤として添加し酸化分解する方法が採られており、次のような反応で表される。

(a) 光増感剤として塩素を使用すると



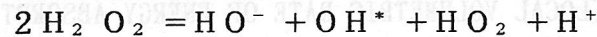
紫外線を照射すると



(b) オゾンに紫外線を照射すると



(c) 過酸化水素の場合は



ここで発生した O^* や OH^* により有機化合物は最終的には CO_2 や H_2O まで酸化分解される。

光分解反応による水処理は半導体の製造に現在最も多く使用されている。半導体の製造では超純水と呼ばれる極めて純度の高い水が大量に使用される。この使用後の比較的汚れの少ない水は図1のようなプロセスで、過酸化水素と紫外線により処理し、再使用する方法が一般的に行なわれている。この処理では反応による生成物がなく、それによる汚染がないことが大きな特徴である。

ここでの有効波長は光触媒の吸収波長により決まる。塩素は紫外域全体にあるが、オゾンや過酸化水素はUV-C領域にある。そのためランプ効率からみると254nmを主波長とする低圧水銀ランプが優れているが大電力化が難しいため、1灯当たりの出力の大きい遠紫外線用水銀ランプが多く使用されている。現在低圧水銀ランプの大電力化も進んでおり、今後この分野の有力な光源の一つになると思われる。

水処理以外では光触媒による汚染空気浄化方法として、チタン酸アルカリ触媒による NO_x の分解、酸化チタン触媒による $\text{NO}_x - \text{NH}_3$ の分解、ハロゲン化アルカリあるいは酸化チタン触媒による気相硫黄化合物の分解、酸化チタン触媒によるオゾンの分解やオゾンと紫外線による硫化水素の分解等がある。また公害物質であるトリハロメタンやPCBの分解も報告されている。^{37) 38) 39)}

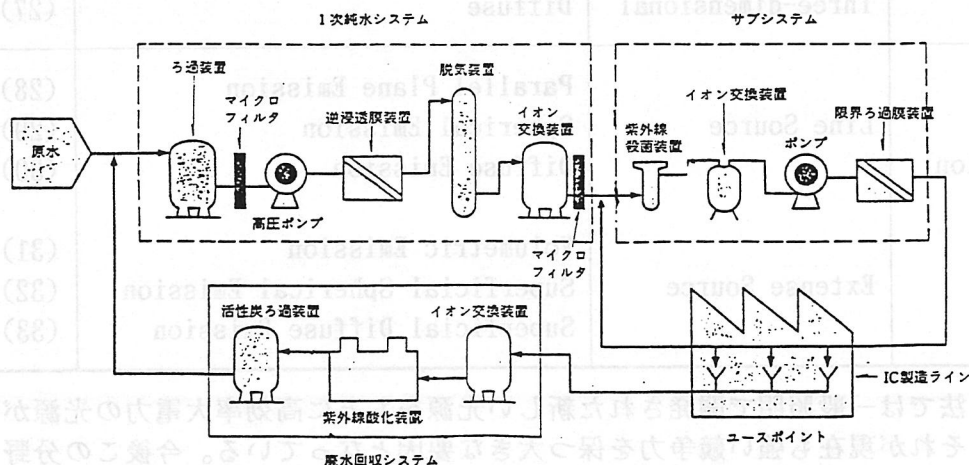


図1 超純水製造システムの基本フロー⁴⁰⁾

(光行陽一郎)

2. 3 感光性樹脂

2. 3. 1 インキの硬化・乾燥

(1) はじめに

近年、紫外線硬化型インキ（UVインキ）システムの技術は大きく進歩し、発展を遂げ平版、凸版印刷を始めほとんどすべての印刷方式について導入されてきた。

こうした背景には、UVインキが他のインキとは違い、無溶剤系になること、また瞬間乾燥性であることより様々な特徴を持つことがあげられる。

UVインキシステムの特徴と用途を整理すると表1のようになる。

表4 UVインキシステムの特徴と用途および長所⁴¹⁾

特 徴	用途および長所
1. 瞬間乾燥	スプレーパウダーが不要（カルトン印刷）
2. 照射装置が小さい	熱風オーブンの約10分の1（金属印刷） ビンオーブンが不要（チューブ印刷）
3. 熱がかからない	プラスチックフィルムまたは プラスチック成形物（シルク印刷）
4. 省エネルギー	排ガス処理等が不要
5. 無公害	溶剤蒸発の解消
6. 無臭性	印刷物の臭いをきらう食品包装 印刷に適している

UVインキシステムの研究、即ちエネルギー源であるランプ^{42) 43)}、印刷インキおよびそれを構成する材料（開始剤、モノマー、オリゴマー）に関しては最近の成書^{44) 45) 46)}などを参照されたい。

ここでは、最近の応用開発の動向として急速に注目され始めたオフセットUVインラインコーティングシステムについて紹介する。

(2) 従来のコーティングシステム

印刷紙に対する光沢加工には古い歴史があることはよく知られている。光沢加工のエンドユースの具体例は紙器類、ラベル、シール、書籍のカバーやサック、雑誌類やカタログの表紙、絵はがき、ポスターなどのツヤ出しである。

紙器類といっても、化粧品の紙器から洋酒の包装、さらに雑貨類の箱まで幅が広く、それぞれ仕上りの期待度も異なる。

光沢加工の代表的なものとしては、いわゆるビニール引き、プレスコート、プリントラミネートなどがある。

① ビニール引き

ビニール引きは塩化ビニル、酢酸ビニルの共重合樹脂を母体にし、これを大量に有機溶剤に溶かした塗料を用いる。現在ではアクリル樹脂系などがよく利用されている。この塗料は、まず印刷した紙をロールコーターで塗布し、赤外線ランプ等で溶剤を蒸発させ乾燥させるものであるが、乾燥炉を出た直後に棒積みすると不完全乾燥のためブロッキングがよく起こる。このため紙を立て掛けて扇風機によってさらに乾燥を続ける場合が多く、光沢感にも不満が残る。

② プレスコート

ビニール引きとほぼ同様な方法、ほぼ同様な組成の塗料を塗布し、溶剤を蒸発乾燥させた後、ベルト状ステンレス板から残るエンドレスプレス装置により表面を平滑にする方法をプレスコートと

呼んでいる。使用されている樹脂の熱による軟化を利用したものである。この方式は直後の仕上がりが大変きれいであるため、一般食品紙器の主流となっている。

③ プリントラミネート

光沢紙工で最も高級な方式はプリントラミネートである。化粧品や薬品箱などの高級感を必要とする紙器や、単行本のブックカバーによく使用されており、また、ゴルフボールの包装のように中味が見える様にしたいいわゆる窓貼りに好適である。

通常12～15ミクロンの厚みの塩ビやポリプロピレンのフィルムに接着剤を塗布し、乾燥炉で溶剤を蒸発させた後、印刷紙とフィルムをニップロールでドライラミネートするものである。

(3) オフセットUVインラインコーティングシステム

前述のビニール引き、プレスコート用塗料およびラミネートの接着剤は大量の有機溶剤を含んでおり、これによる作業環境の悪化、大気汚染、近隣住民に対する臭気公害などの多くの問題点をはらんでいる上、これら有機溶剤による引火爆発の危険と常に同居している。

この他、生産性の面でもオフライン方式であるため、工程が増え、しかも種々の理由により生産スピードに制限が加えられていことから、納期に対して圧迫要因となっている。これらの問題点のいくつかを解決する方法として、オフセットUVインラインコーティングワニスが開発され利用されるようになった。このシステムは図1にモデル図を示したように、オフセット印刷機の後に専用コーティングユニットを装着し、これにUV装置をとりつける事により、印刷と光沢加工という2つの工程を1つにしたものである。

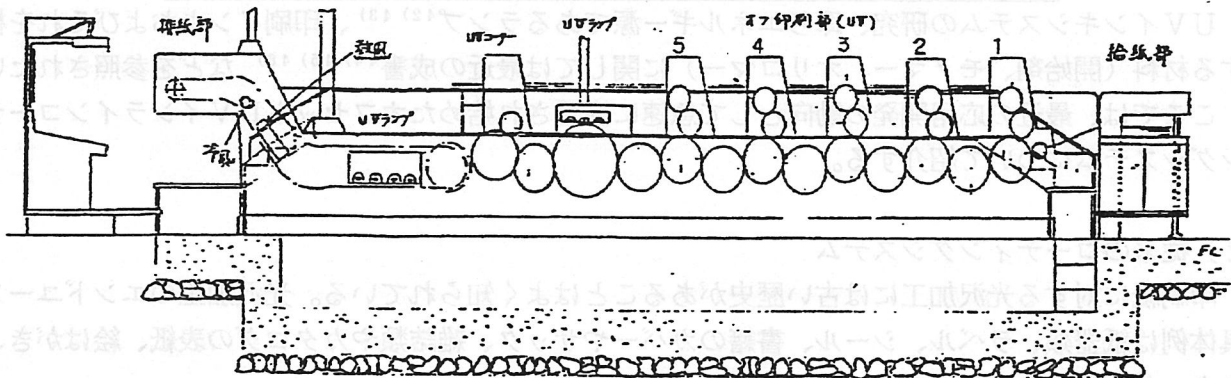


図2 DAIYA-305D+UVコータ

メリットとして考えられる点には次のようなものがあげられる。

① 無公害

オフセットUVインラインコーティングワニスは無溶剤性のため、大気汚染や火災の危険性の軽減、生産環境の改善に寄与する。

② 生産性の向上

作業工程を1つ減らす事ができ、しかもオフラインでは処理能力が1時間当たり3,000枚であったものが、8,000枚～10,000枚と飛躍的に向上している。

③ 高い光沢

無溶剤、高樹脂分なるが故に、高い光沢、いわゆる、ぬれづやが得られる。これは溶剤を用いた塗料では得られない特徴である。

④ 耐ブロッキング性の改善

ラッカー系のクリアー塗料は、前述のように有機溶剤の蒸発により乾燥するもので乾燥炉の条件

四季の気温、湿度の変動でも乾燥性に振れを生ずる。また、塗膜自体が熱可塑性であるため、高温時にはブロッキングに悩まされる場合が多い。

その点、UVインラインコーティングワニスの場合、最初に的確な条件設定を行いランプの更新を所定使用時間ごとに実施すれば、UV照射条件が一定となり、従って瞬時に強固な皮膜が得られかつバラツキを生じない。そのため、直ちに棒積みまたは巻取りができる。

⑤ 優れた耐摩擦性、耐薬品性及び耐溶剤性

溶剤蒸発によってのみ乾燥する前述の塗料では、二次的な架橋反応はないが、UVインラインコーティングワニスは硬化した膜が三次元網状構造をとって強靱な膜となり、耐摩擦性や耐スリ傷に強くなる。紙器の場合、輸送中に互いに擦れ合っスリ傷が発生するのを防止することができる。

また、同様な理由から耐薬品性、耐溶剤性も抜群に向上する。

⑥ コスト低減の可能性

UVインラインコーティングワニス自体の単価は高いが、生産性が飛躍的に向上し、エネルギーコストも下がり、人件費も節減できるため、トータルコストダウンが可能といえる。

(4) UVインラインコーティングワニスの組成

UVインラインコーティングワニスの成分について簡単に述べる。必須成分は反応性オリゴマー、モノマーおよび光重合開始剤でこれに添加剤が加わる。

オリゴマーは液状から固形のものまであり、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート等不飽和基をもったアクリル系のもが用いられる。塗膜の基本的な性能を担うものである。

モノマーはオリゴマーの性能の補強を行い、かつ、オリゴマーの希釈剤や架橋剤として働く。しかしながら、モノマーの中には皮膚刺激性が強く諸性能が優れていても実用化できないものもある。

また、光沢加工では接着剤やホットスタンプ箔が密着することが必要で、シリコン系やフッ素系の添加剤は使用できない。添加剤はレベリング、消泡及び表面のスベリ性改善などに必要とされるが、これらの働きを幾分でもカバーするため低表面張力のモノマーを使用することもある。表5に代表的なモノマーの性質を示す。

表5 代表的モノマーの性質⁴⁷⁾

Monomers	Viscosity cps@25°C	Surface Tension Dynes/cm.	Draize Score
TPGMEA	18	30.0	2.2
TPGDA	20	33.5	1.5
TEGDA	18	44.0	4.5
PONPGDA	15	31.8	0.8
EONPGDA	13	33.8	0.2
NPGDA	10	33.0	6.0
HDODA	8	37.0	6.0
POPETA	225	34.5	1.0
POTMPTA	85	33.0	1.0
EOTMPTA	75	39.0	1.5
TMPTA	75	39.0	3.0

TPGMEA : Tripropylene glycol methyl ether acrylate
 TPGDA : Tripropylene glycol diacrylate
 TEGDA : Tetraethylene glycol diacrylate
 PONPGDA : Propoxylated neopentyl glycol diacrylate
 EONPGDA : Ethoxylated neopentyl glycol diacrylate
 NPGDA : Neopentyl glycol diacrylate
 HDODA : Hexanediol diacrylate
 POPETA : Propoxylated pentaerythritol tetra acrylate
 POTMPTA : Propoxylated trimethylolpropane triacrylate
 EOTMPTA : Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate
 TMPTA : Trimethylolpropane triacrylate

光重合開始剤は紫外線のエネルギーを吸収しフリーラジカルを生成し重合を開始させるもので、他の重合触媒のように量を増加させれば硬化が速くなるというものではない。むしろある量以上になると可塑剂的な働きをして塗膜硬度が低下することもある。

(5) UVインラインコーティングワニスの問題点

UVインラインコーティングワニスは多くの特徴があり、その用途を拡大しているものの、現状では次のような問題点を残存している。

① 印刷インキ

UVインキで印刷しUVインラインコーティングワニスを塗布した場合、塗膜性能上ほとんど問題はないが、通常の油性インキで印刷した場合、ほとんど接着性はない。

② 臭気

紙器の場合、塗膜に臭気が残ることは致命的欠陥といえる。臭気の原因としては、未反応のモノマー類と塗膜中の光重合開始剤及びその光開裂生成物が考えられる。未反応モノマーに起因するのはモノマーの純度、種類の選択でほぼ解決がつくが、光重合開始剤によるものは、これが必須成分であるため解決が困難である。

光重合開始剤の化学構造により臭気に大きな差があることから、これを選択して使用する以外に方法はない。

③ ワニスコストとして従来品（水性、溶剤型）と比べて固形分換算で約2倍と高値になる。

上記問題点のうち、特に臭気が問題となる食品紙器に対して、硬化性能を考慮した光重合開始剤の選択や低感度の低分子量モノマーの削減、高精製モノマーの使用などで対処した東洋インキのUVインラインコーティングワニス市場で評価を得ている。

(6) おわりに

UVインラインコーティングシステムについて述べてきたが、優れた性能があるものの現在のところ、光重合開始剤、モノマーによるレベルアップは限界に近い状態である。今、まさにUVインキシステムがランプおよび素材の総合的検討によって品質改良がなされたケースを見直す必要がある。そういう意味において、光化学産業用光源研究調査会の果たした役割は大きく、本委員会で取り上げられたマイクロ波放電励起エキシマランプは非常に興味深く、今後の実用化に期待したい。

3.0	3.0	3.0	TMPTA
1.5	3.0	1.5	EOTMPTA
1.0	3.0	85	POTMPTA
1.0	3.0	3.0	POPETA
0.0	3.0	9	HDODA
0.0	3.0	10	HPODA
0.5	3.0	15	EONPODA
0.8	3.0	15	PONPODA
4.5	4.5	18	TEGDA
1.5	3.0	30	TRGDA
3.0	3.0	18	TPGDA
3.0	3.0	18	TPGMEA

2. 3. 2 塗料・ワニス・コーティング材等の硬化

光、特に紫外線エネルギーによって感光性樹脂を硬化させるシステムは、省資源・省エネルギー化、低熱化、高速化、低公害化等の利点が多いため、塗料への架橋硬化応用が開発され、1970年代から実用化に至っている。⁴⁸⁾ また最近では、電気絶縁分野でのエナメル、ワニス、発電機用けい素鋼板用ワニス等も実用化に至っている。⁴⁹⁾ 更に近年の情報化社会の中樞を荷なう光ファイバーの表面コーティング材も、UV硬化樹脂が使用されている。ここでは、それらの用途に利用されている光源について述べる。

利用されている光源は、その材料の寸法、形状等で定まる光源形状及び電力そして、反射鏡等の補助機器、そしてシャッター機構等が組み合わされ、更に塗料等のコーティング厚さ、透明性または着色種等により紫外線の波長域が選定される。また、材料の温度特性等の物性より照射すべき波長中、特に赤外線の影響を極力弱める場合や、逆に積極的に利用する場合等により、光源系全体の冷却機構やフィルター処理が組み合わされる。一般的には長尺型の高圧水銀灯やメタルハライドランプ、パルス型キセノンランプ等が使用され、主に200nm～450nmの波長長範囲が利用される。

冷却方法としては、空冷式、直接水冷式、間接水冷式（2重管式）等があり、特に低熱化が要求される場合は、選択波長反射鏡（ダイクロイックミラー）⁵⁰⁾ や熱線吸収フィルター、水冷等が複合され、必要な波長範囲だけを照射されるよう工夫される。⁵¹⁾ 図-①にそれらの概念図を示す。

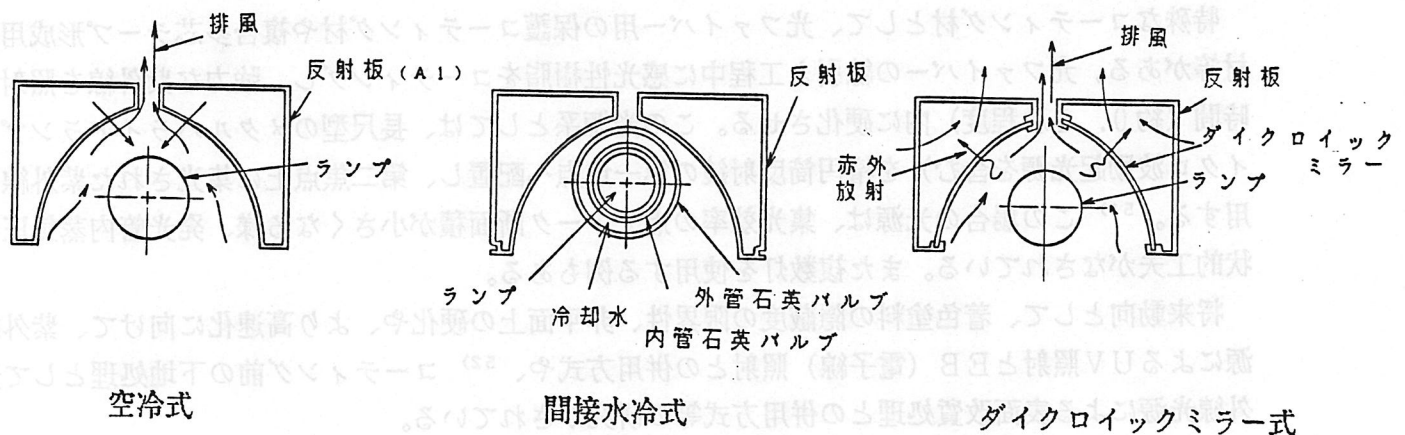


図3 光源系の冷却概念図⁵⁰⁾

また塗料の着色種、厚さ等のから紫外線のみならず積極的に赤外線域の照射を必要とする場合は高圧水銀灯または、メタルハライドランプとアルミニウム反射鏡とが使用され、更に加熱用ヒーターとを組み合わせる場合もある。特に、電気絶縁ワニスを使用するコイル等の電気部品類の3次元立体物においては、その形状的制約により紫外線が表面層しか照射できない場合がある。その場合は、非照射部を後加熱したり、同時加熱する併用式が用いられる。最近では紫外線ランプの輻射熱を使用する同時加熱方式により、後加熱方式に比較し約14%の短時間処理例⁴⁹⁾ が報告されている。

使用されている光源の入力電力は1kw～40Kw程度の範囲で選択され、通常複数灯が使用される。特に3次元立体物への照射は、照射面積を増加するための光源配置が工夫され、更に被照射物の回転移動等も用いられる。その例を図4、図5に示す。

照射すべき紫外線のエネルギー量は、数100mJ/cm²～数10000mJ/cm²程度が必要であり、照射時間は数秒～数分を必要とする。この場合の紫外線照度は、数10mw/cm²～数1000mw/cm²（照

射中のピーク値)となる。ランプの入力電力密度としては、 $30\text{ W/cm} \sim 240\text{ W/cm}$ 程度の光源が使用されるが、 $80\text{ W/cm} \sim 160\text{ W/cm}$ 程度のものが主流である。また、 230 nm 以下の波長をカットするオゾン (O_3)レス石英管を使用した光源により、点灯中の O_3 発生を防止するのが一般的である。

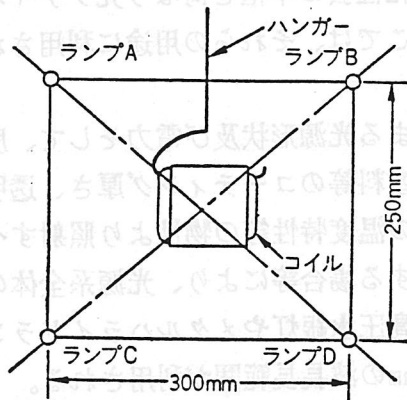


図4 コイルのワニスの硬化⁴⁹⁾

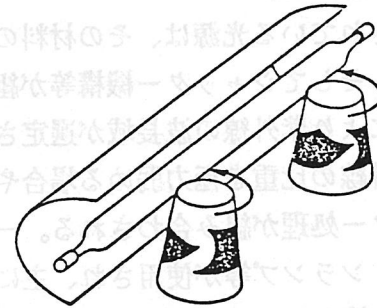


図5 立体物への紫外線照射 (住田 1981)

特殊なコーティング材として、光ファイバー用の保護コーティング材や複合多芯テープ形成用樹脂材等がある。光ファイバーの線引き工程中に感光性樹脂をコーティングし、強力な紫外線を照射し短時間(約0.1秒程度)内に硬化させる。この光源系としては、長尺型のメタルハライドランプ(マイクロ波励起光源を含む)を楕円筒反射鏡の第一焦点へ配置し、第二焦点上に集光された紫外線を利用する。⁵¹⁾ この場合の光源は、集光効率の点でアーク断面積が小さくなる様、発光管内蒸気圧や形状的工夫がなされている。また複数灯を使用する例もある。

将来動向として、着色塗料の隠蔽度の限界性、非平面上の硬化や、より高速化に向けて、紫外線光源によるUV照射とEB(電子線)照射との併用方式や、⁵²⁾ コーティング前の下地処理として遠紫外線光源による表面改質処理との併用方式等の研究がされている。

2.3.3 UV接着

光と接着との関わり合いを光の作用面から分類すると次のようになる。

- (a)接着剤の製造：光を用いることによって製造する感圧接着剤等がこの例に相当する。
- (b)接着剤の改質：光を用いる感圧接着剤の架橋、ホットメルト型接着剤の架橋等の例が相当する。
- (c)物質の接合：光の照射によって重合硬化し、接触する材料との間に接着力を発揮する。いわゆる光硬化型接着剤がこの例に相当する。
- (d)接合体の剥離：光の照射前後で接触する材料との間で接着力に変化を生じる接着剤、あるいは光分解性接着剤がこの例に相当する。
- (e)材料の表面改質：光を照射することによる表面酸化、架橋、分解、置換、グラフト反応等により表面改質され、その結果として接着性やその他の表面特性が改良される。

通常、UV接着剤と言う場合(a)~(e)までを言う。(a)、(b)は感圧接着剤の新しい製造法及び架橋法として注目されており開発段階にある。⁵³⁾ ここでは(c)のUV接着と(d)のUV剥離に使用される光源系について述べる。

UV接着、UV剥離共に基本的にはUVインキ・塗料と同様な光源系が使用され、それぞれ被照射

物への熱影響への考慮や、照射波長、照射時間、照度等の条件で光源及び光源系が選定される。特にUV接着は、電子部品、メガネレンズ、自動車部品類等の小物部品の部分接着や、仮接着に利用され、従って照射範囲もスポット的に限定する必要があることから、水銀ショートアーク型の超高圧水銀灯と楕円回転体反射鏡の組み合わせで、第二焦点上に集光したスポットを利用したり、または第二焦点上へ配置されたライトガイドにより光を導き、必要照射部へ光を照射する。照度は $150\text{mw}/\text{cm}^2$ ～ $1500\text{mw}/\text{cm}^2$ まで様々であるが、照射範囲がスポット的であるためその測定方法の統一化がされていない。そのため、照度値に大差発生するが、基本的にはランプの入力電力にほぼ比例した照度となっているようだ。

また単に部品の接着のみならず、ポッティング、シール、マーキング等へも利用され、特に短波長(300nm以下)の有無が硬化時間、表面タック性に影響される。形状が大型のものは、長尺型高圧水銀灯やメタルハライドランプが使用され、場合によっては遮光板を用い必要部のみの紫外線照射を実施したり、また形状が複雑な場合や接着剤が厚い場合には、加熱硬化と併用する例もある。この場合独立した加熱器を用いる場合と光源からの輻射熱を利用する場合があり、光源輻射熱利用の方が効果が大きい反面、被照射物への熱影響も無視できなくなる。

光源としては、水銀ショートアークランプの場合、 100w ～ 500w 程度のランプが使用され、集光効率及び放電アーク安定性の点から短極間、高蒸気圧動作のランプが必要とされる。また大型のものでは、 1Kw ～ 10Kw 程度の長尺型の高圧水銀灯やメタルハライドランプが使用され、通常 $80\text{w}/\text{cm}$ ～ $160\text{w}/\text{cm}$ の入力密度のランプを、管軸方向に被照射物を移動・回転させ使用する。

また光接着による画像形成も実用化されている。⁵⁴⁾ 基本的にはフォトレジストに使用される光源系と同等であるため、⁵⁵⁾ 後記に委ねることにする。

またUV剝離として特にテープ状の接着面を紫外線照射によりその接着性を極端に低下させるシステムも実用化されている。特に半導体工程中のウェハのダイシング後のテープとチップとの剝離に紫外線光源が使用されている。

被照射物の寸法が規格化されているため、発光長 100nm ～ 250nm 程度の高圧水銀灯やメタルハライドランプ(500w ～ 3Kw 程度)と、反射鏡の組み合わせにて構成される光源系ユニットをスキミングして使用している。

今後、UV接着に対する光源側系の課題として光源そのものより、ライトガイドの透過特性(特に低波長域)や、耐熱性の向上、部分加熱方法の検討等により更に短時間の接着が可能となると考えられる。

2. 3. 4 その他

その他の感光性樹脂に利用されている光化学産業用光源について述べる。

(1) フォトレジスト

機能画像の形成に当たり、エッチング時のマスクングとして利用されるフォトレジストと、形成画像そのものが版自身となるレリーフ型と、表面保護を目的とした永久膜との3種に大別される。従来の印刷方式の他、カラーテレビのCRT用シャドーマスクに代表されるような精密加工工業をはじめ、プリント配線板、⁵⁶⁾ 液晶パネル、集積回路等の微細パターン画像形成や、多色印刷物等の精密版の製造にはこのフォトレジストを使用した写真法が急速に発展し、更にファインパターン化の要求が高まっている。光源に共通して要求される特性として、解像力とパターン転写再現性、そして生産性がある。

光源系の放射源としては放電管を中心とした、特に紫外線(UV-A)が利用され、また一部には

解像性を高める方法としてUV-B、あるいは超微細加工法への対応として、電子線等への応用も急ピッチで展開されている。またフォトレジスト内部の重合、架橋を促進させるため(UV-A)～450nm程度の長波長を利用する場合もある。具体的な放射源である放電管としては、ショートアーク型超高圧水銀灯や毛細管型水冷式超高圧水銀灯が主流であり、⁵⁷⁾ どちらの放射源も利用効率を高め、更に解像性を良くする工夫として、レンズ系や反射系等の光学部品類とが組み合わされ、また被照射面への熱影響を減少させるため、空冷、水冷の冷却系や熱線カットフィルターを含むユニットとして構成されるのが一般的である。また別の放射源として、フォトレジストの分光吸収波長域を広くカバーする目的でGu系及びFe系のメタルハライドランプも使用されている。最近では、マイクロ波励起光源も利用され、紫外線域の発光効率を高め、その分赤外線域の放射を低下させた光源系もある。⁵⁸⁾

必要な解像力、画像精度、生産性により光源系としての性能が選定される。一般には、散乱光照射と平行光照射の2種に大別され、その基本構造の概念図を図6、図7に示す。紫外線照度としては、印刷原画フィルム製作用として1～5mw/cm²(ランプ入力電力として500w～3Kw)、印刷版製作用として3～10mw/cm²(ランプ入力電力として1Kw～5Kw)、エッチング時のマスク材の画像形成用として5～20mw/cm²(ランプ入力電力として3Kw～8Kw)、永久膜形成用として20～60mw/cm²(ランプ入力電力として5Kw～10Kw)[オーク製作所製UV-M02、UV-35(320～390nm、350nmピーク)]程度が必要とされ、特にファインパターン(5μm～100μmの画像形成)用として、水銀ショートアークランプ(ランプ入力電力として200w～5Kw)と、光学レンズ、反射鏡を組み合わせた平行光源が急速に利用されている。解像力性能の目安となる光源系の特性として、コリメーション角がある。光の照射効率や、回折光による干渉の影響等の関係から、⁵⁹⁾ 半角値(実効値として半値幅の半角を仮定して)にて1°～3°程度に設定する場合が多い。

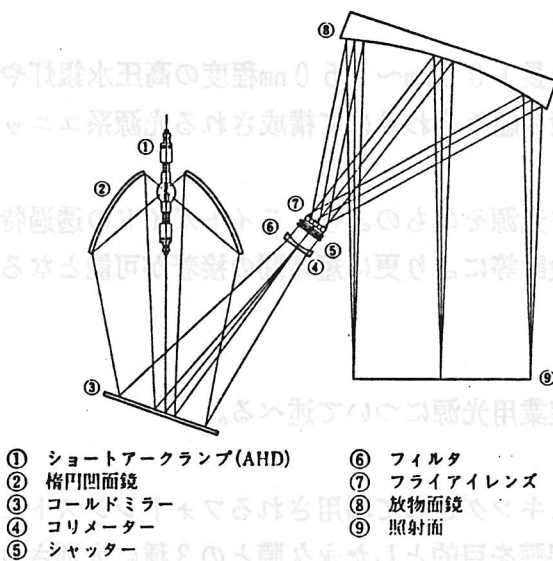


図7 平行光照射系の概念図⁵⁹⁾

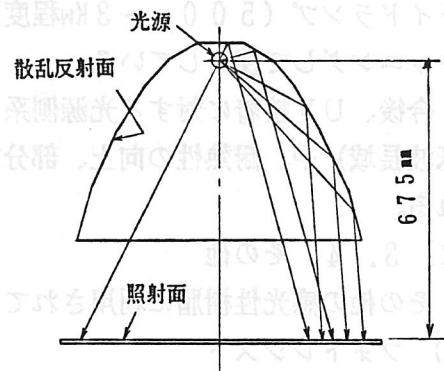
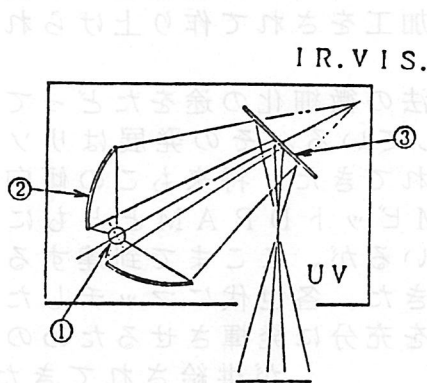


図6 散乱光照射系の概念図(古畝 1987)

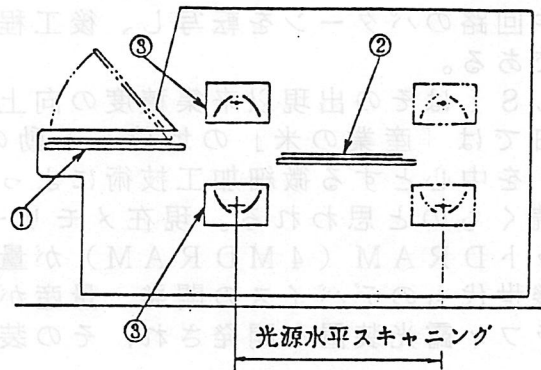
最近のフォトレジストのコーティング法として、電着法レジスト(ED法レジスト)が開発されている。⁶⁰⁾ 特にプリント配線板の配線パターン形成用のエッチング、またはメッキレジストとして利用されはじめている。基板状の穴(スルホール、基準穴等)の内壁への光照射の必要性から、従来の光源系に求められていた光平行度を低下させ、むしろ散乱光や、傾斜光照射の必要性が出てきた。放

射源としては、長尺型の高圧水銀灯やメタルハライドランプ（ランプ入力電力として6 Kw～15 Kw）を使用し、反射鏡との組み合わせで使用され、光源系または焼き枠をスキャニング移動させながら露光する。⁶¹⁾ 図8にその光源系の、また図9にその構造のそれぞれの概念図を示す。ファインパターン化に向けて期待がもたれている。



- ① 光源
- ② 反射鏡
- ③ コールドミラー

図8 ED法レジスト用光源系⁶¹⁾



- ① 上側焼き枠
- ② 下側焼き枠
- ③ 光源系

図9 ED法レジスト用露光装置⁶¹⁾

通常のフォトレジストにおいては、光の持つ特性例えば、偏光性、旋光性、単色性、コヒーレンス等に関係である。今後はこの様な光の特性をフルに活用するフォトレジスト例えば、光学的異方性を生かした感光原理に基づく材料の出現が期待される。⁶²⁾ 感度や解像度等の感光特性を高められる可能性がある。⁶³⁾ 今後は、光源系の持つ特性にも高度化が要求されてくる。

(2) 歯科材料、3次元立体形成等

歯科治療用充填レジストや虫歯予防のためのシーラント（小窩裂溝充填塞材）紫外線硬化型樹脂が実用化され、⁶⁴⁾ 急速に普及されている。これに対して、照射器具より放射される紫外線の安全性に対しての制約がある。特にアメリカ歯科医師会とFDAとが短波長の紫外線は皮膚や粘膜に為害作用を示すことから、歯科用紫外線照射装置から320nm以下の紫外線が漏洩しないように注意が喚起された。⁶⁵⁾ 現在では、照射器具内に320nm以下の波長をカットするフィルターが内蔵されている。併せて可視光線（470nm）のみで硬化するシーラントも開発されている。光源としては、ハロゲン電球50w～200w程度のもを使用し、色温度高く点灯することにより、長波長域の紫外線を利用したり、キセノンショートアークランプ、水銀ショートアークランプ50w～200w程度のもも使用されている。硬化厚さは、1～2mm程度とかなり厚膜であるため、20秒～60秒程度の比較的長時間の照射が必要となっている。

照射器具は、光源よりの放射光を反射鏡にて高効率に集光し、光を導管（液体導管を含む）内を透過させるものと、ハンドピースの先端部に小型光源を内蔵したものと2種に大別される。どちらのタイプも取扱上の関係から、今後の小型化、高効率化が望まれている。

また、立体モデル造形用の紫外線硬化樹脂も実用化されている。⁶⁶⁾ ヘリカドレーザーまたは、アルゴンレーザー光を3次元CADデータにより変調照射し、3次元立体造形物を製作可能にしている。試作商品等のデザイン検討や、モデリング作業の短縮化の効果に注目されている。

（長澤 治、藤森 昭芳）

2. 4 光化学加工

2. 4. 1 リソグラフィ

リソグラフィとは目的とする基板上に原画像を転写することである。半導体集積回路（IC, LSI）もリソグラフィによってシリコン基板上に必要な素子や回路のパターンを転写し、後工程で様々な加工をされて作り上げられたものである。

LSIはその出現以来集積度の向上と素子寸法の微細化の途をたどってきた。今日では「産業の米」の地位を不動のものとしている。その発展はリソグラフィを中心とする微細加工技術によって支えられてきた。将来もこの傾向は当分続くものと思われる。現在メモリーでは1MビットDRAMとともに4MビットDRAM（4MDRAM）が量産されているが、ここまで到達するまでに幾世代ものデバイスの開発、量産がなされてきた。各世代にマッチしたリソグラフィ露光装置が開発され、その装置の性能を十分に発揮させるための光源

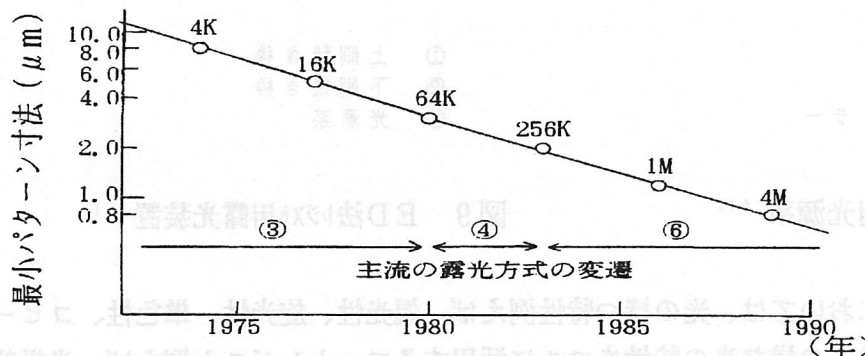


図10 DRAMの量産開始時期と最小パターン寸法の推移と主流露光方式の変遷
③, ④, ⑥は表6の表示に同じ

表6 現在までに使用されてきたトランジスタ, IC, LSI用露光方式

枠内右上の数字は歴史的に実行化された順番を示す。現在のLSI用には⑥が主流であるが④もまだ使用されている。
⑦は量産用としては実績はない。

光学系		レンズ		ミラー	
倍率		等倍	縮小	等倍	縮小
露光方式	密着(コンタクト)方式	超高压水銀ランプ g+h+i線 ②	—	—	—
	近接(加納法)方式	超高压水銀ランプ g+h+i線 Deep UV ランプ(220-280nm) ③	—	—	—
		全面一括	超高压水銀ランプ g+h+i線 Deep UV ランプ(220-280nm) ①	—	—
	全面スキャン	—	—	円弧型水銀ランプ 超高压水銀ランプ Deep UV ランプ } 連続スペクトル ④	—
	ステップアンドレピート	超高压水銀ランプ g+h線 ⑤	超高压水銀ランプ⑥ g or h線 中压水銀ランプ i線 エキシマレーザー 248, 193nm	—	Deep UV ランプ 連続スペクトル ⑦

水銀ランプの主なスペクトル線の波長
g線: 436nm h線: 405nm i線: 365nm

それを実現するための新しい露光方式および露光装置が開発されてきたことがわかる。露光装置では量産性、微細化の両機能が同時に追究、実現されてきた。現在は露光装置として水銀のg線(436nm)を使ったステップが使用されている。15年前に比べ露光光源のパワーは約10倍になっている。要求される微細化レベルと反りをもった大型ウェハへの対応、凹凸加工されたシリコン面上での焦点ボケなどを解決するため現在ではシリコン面上を20mm角程度に区切り、マスクパターンを1/5程度に縮小して順次露光してゆく「ステップアンド

リポート」方式が使用されている。この方式では使用する光の波長を λ (μm), 投影レンズの開口数をNAとすると解像度R (μm), 焦点深度DF (μm) は次式で表される。

$$R = k_1 \lambda / NA$$

$$DF = \pm k_2 \lambda / (NA)^2$$

ここで k_1, k_2 は経験的な定数であり、次のような値になっている。

$$k_1 = 0.6 \text{ (実験室レベル)}$$

$$k_1 = 0.7 \sim 0.8 \text{ (量産工程)}$$

$$k_2 = 0.5$$

製造工程から見ればRは小さく、DFは大きいのが望ましい。上式からレンズのNAを大きくするか、使用する光の波長を短くすれば解像度は向上する。しかし何れの場合でも焦点深度が浅くなり、製造歩留の低下を招く。上式からわかるように短波長にする程この傾向は緩和される。代表的な例として現在の4MDRAMにおいては $NA=0.5, \lambda=0.436\mu\text{m}, k_1=0.7$ として $R=0.61\mu\text{m}, DF=\pm 0.9\mu\text{m}$ のステッパが使用されている。

図11はDRAMの今後の発展予測図である。今後とも許すかぎり長い間使

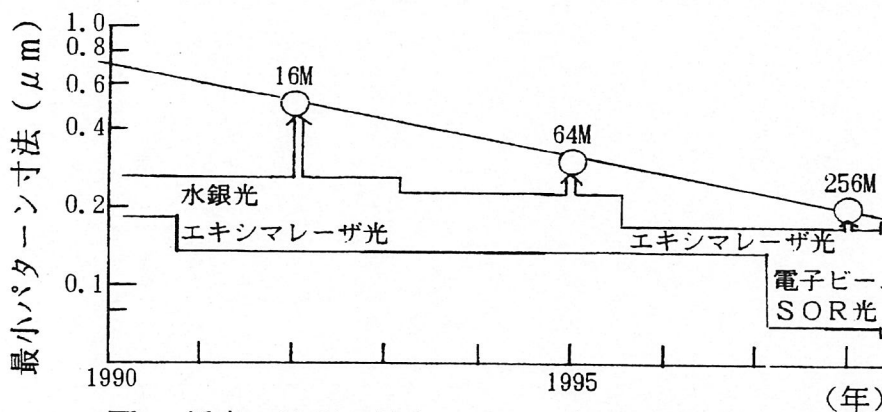


図11 将来のDRAMの最小パターン寸法の推移予測と使用される光源の予想

なれてきた光を使ってゆきたいという製造者の要請があり、リソグラフィ工程の一層の高解像度化が検討されている。それは表7に示す三つの方向で進められている。特に短期的には16MDRAMの量産試作が目前に迫っており、これに応えるべく使用波長の水銀のg線(436nm)からi線(365nm)への短波長化が既に実現している。i線の採用に際してはステッパの投影像の色収差による焦点ボケをできるかぎり光源側でも除去するために発光スペクトル線幅の狭小化が計られた⁶⁸⁾。それによる光出力の減少は光源のアーケ

表7 高解像度の方策と問題点

項目	方策	問題点
高NA化	縮小投影レンズの改良	焦点深度の減少 露光領域(フィールドサイズ)の減少
短波長化	光源の変更 g線 → i線 → エキシマレーザ → X線 EB	短波長レジスト X線マスクの開発 装置(光源、線源、レンズ)の開発
k ₁ の低減	多層レジスト CEL	プロセスの複雑化
	位相シフトマスク	マスク設計法の開発

プラズマ温度のより一層の高温化で補償している。

一つの考えられる限界は $k_1=0.6$ として $NA=0.6$ である。i線の場合 $R=0.37\mu\text{m}$ となり図11より16MDRAMには充分対応できることがわかる。現在開発中の位相シフトマスクは k_1 の低減策の本命と見られている。これが

実現できれば $k_1 = 0.35$ が得られるであろう^{69, 70)}。

この実現の暁には $R = 0.21 \mu m$ となり 64 MDRAM は勿論、その次の 256 MDRAM も手の届く領域となる。

短波長化はエキシマレーザ光を用いることによっても実現できる⁷¹⁾。KrF レーザ光の波長は 248nm, ArF 光は 193nm である。高解像度と深い焦点深度が達成できる大きな利点がある。この波長領域では屈折レンズで色収差を充分除去できないので発光スペクトルの波長幅を極端に狭くしなければならない⁷²⁾。既にエキシマレーザを搭載したステッパが市場に出されており 16 MDRAM 以降の量産工程への採用の準備がなされている。これと位相シフトマスクを使用することにより $0.1 \mu m$ パターンのデバイスが 90 年代には出現すると予想される。

SOR は更に短波長の軟 X 線を放出する。この光をリソグラフィの露光に使う試みも種々なされている⁷³⁾。波長 36nm の光を使い 1/20 縮小反射系を用いて $0.2 \mu m$ のパターンを実験的に実現している⁷⁴⁾。光強度の増強、レジストの未完成、マスクの製法などまだまだ問題が多いが 21 世紀の夢の露光光源として期待されている。

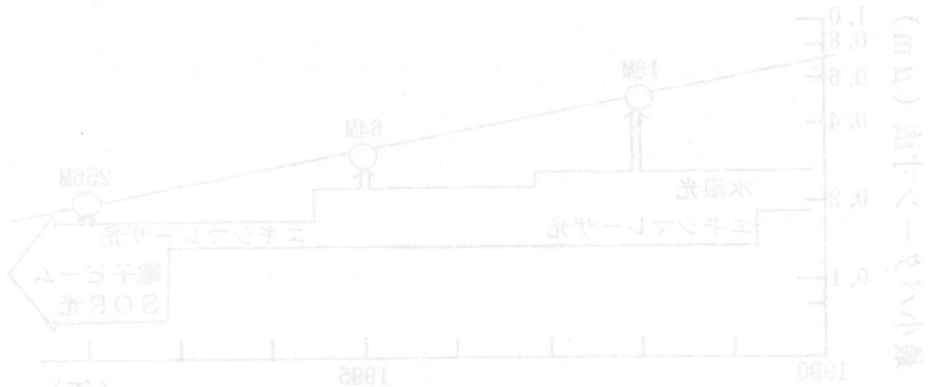


図11 将来のDRAMの最小パターンサイズの推移と露光光源の予想

表1 高解像度の方式の問題点

方式	問題点	対策
高NA化	照明光源の収差、マスクの開口率低下	照明光源の収差補正、マスク開口率向上
短波長化	エキシマレーザの波長安定性、レジストの感度向上	エキシマレーザの波長安定化、レジスト感度向上
k ₁ の低減	マスクの開口率低下	マスク開口率向上
	マスクのレジスト強度低下	マスクレジスト強度向上

高解像度の方式の問題点のまとめ。高NA化の方式は照明光源の収差補正とマスクの開口率向上が必要である。短波長化の方式はエキシマレーザの波長安定性とレジストの感度向上が必要である。k₁の低減の方式はマスクの開口率向上とマスクレジスト強度向上が必要である。

2.4.2 光エッチング⁷⁵⁾

ドライエッチング技術によるパターン形成は、プラズマエッチングに始まる。この方法は、 CF_4 等のハロゲン系ガスを高周波放電分解して生成するラジカル(F , CF_x)やイオン(F , CF_x)を被エッチング材料である Si 等と反応させてエッチングを行なうものである。プラズマエッチングはエッチング速度に方向性がない等方性エッチングであるため、エッチングマスクからの寸法シフト(アンダーカット)が生じてしまう欠点がある。したがって半導体素子の微細化とともに異方性エッチングを実現する反応性イオンエッチング(RIE)が用いられるようになった。反応性イオンエッチングはエッチングの異方性を実現するために(a)自己バイアス効果により基板面に垂直方向にイオンを加速したり、(b)エッチング反応の生成物により等方性エッチングを抑える側壁保護効果を利用している。しかし反応性イオンエッチングは基板表面への不純物の打ち込み⁷⁶⁾、ゲート酸化膜の絶縁破壊⁷⁷⁾、欠陥の誘起などを生じるといった問題点があり、より微細なデバイスを作成するためにはダメージの少ないエッチング法が必要である。

これに対し光エッチングは光とハロゲン系ガスでエッチングを行なうため、低ダメージのエッチングを実現できる。代表的なエッチング系を表8に示す。また加工方式を図12に示す。

表8 代表的なエッチング系⁷⁵⁾

被エッチング材料	ガス	光源	参考文献
Si	SF ₆	CO ₂ レーザー	78) 79)
		エキシマレーザー	80) 81)
	Cl ₂	UVランプ	82) 83) 84)
		エキシマレーザー	85) 86)
		Arレーザー	87)
XeF ₂	Arレーザー	88)	
	HCl	Arレーザー	89)
Poly Si	F ₂ CO	エキシマレーザー	90)
Poly Si, W	NF ₃	エキシマレーザー	91)
SiO ₂	NF ₃ +H ₂ O	エキシマレーザー	92)
	(CF ₃)CO	エキシマレーザー	93)
GaAs	CCl ₄	Arレーザー	94)
	SiCl ₄	Arレーザー	94)

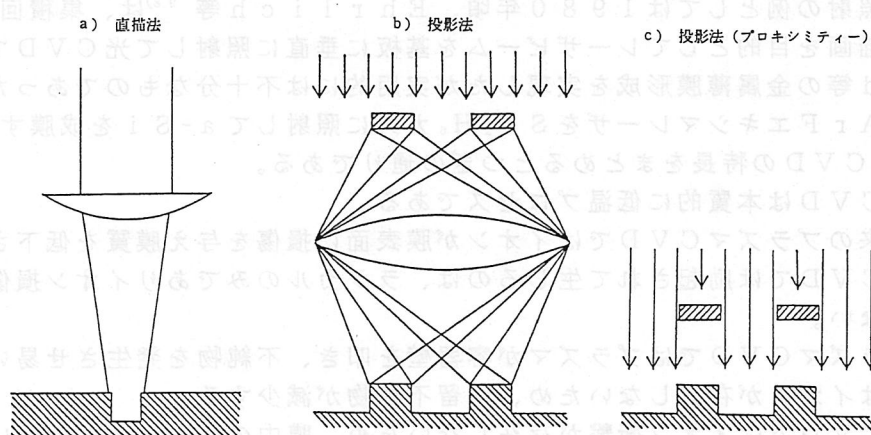


図12 光励起エッチングによるパターン加工の各方式⁷⁵⁾

光エッチングは低損傷⁹⁴⁾、低汚染エッチングが可能であり、直接描画法や投影法を用いることにより露光とエッチングの2工程を集約することができる。今後基礎的、実用的な研究がなされ、いずれレジストレスの完全ドライプロセス実現が期待される。

2. 4. 3 光CVD^{95) 96)}

光CVDは光照射によって原料ガス中にラジカルを生成し、低温で膜形成を行なう方法である。光CVDは励起の方法により次の2種に分類される。

- ① 電子状態の励起によるもの
- ② 励起状態の励起によるもの

また用いる光の種類により次の2種に分類される。

- ① 紫外線ランプ照射によるもの
- ② レーザ光照射によるもの

電子状態の励起によるものでは、光を原料ガスに照射したとき、反応が起こるかどうかは、光子が吸収されるかどうかによって依存する。図13にシランガスの吸収係数を示す。⁹⁷⁾

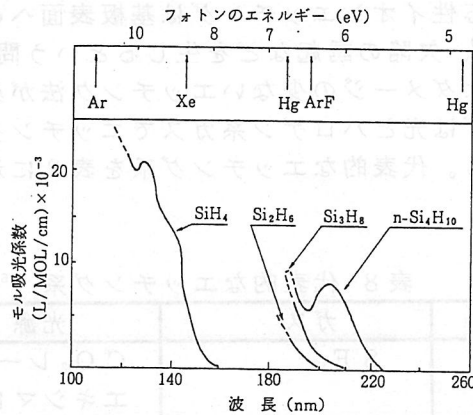


図13 シランの吸収係数と光源の波長⁹⁵⁾

通常モノシランに対しては低圧水銀ランプ程度の波長(185 nm、254 nm)では反応は起きない。しかしArFエキシマレーザのような高エネルギーを与えたときには2光子吸収により膜形成が行なわれる。一方、高次シランに対しては、低圧水銀ランプでもガスの分解を起こすことは可能である。原料ガスを直接光子で分解できない場合は古くから水銀増感法が用いられているが、この場合は膜中への水銀の混入が懸念される。

振動状態の励起によるものとしては、シランの赤外領域の共鳴振動による吸収の利用がある。この波長に対応する光を照射すれば、振動状態が励起され、ガスは分解する。

紫外線ランプ照射の例としては、低圧水銀ランプとシランガスを用いたa-SiやSiO₂の膜形成がある。光CVDでは照射窓の曇りが発生し、成膜速度を低下させる欠点があったが、最近ではガスの流れを工夫してこの曇りを防止する改善もなされ実用化に向けての努力がされている。

レーザ照射の例としては1980年頃、Ehrlich等⁹⁸⁾は、集積回路配線パターンへの直接描画を目的としてレーザビームを基板に垂直に照射して光CVDで初めてAl、Zn、Cd等の金属薄膜形成を実現したが実用的には不十分なものであった。また他の例としてはArFエキシマレーザをSi₂H₆ガスに照射してa-Siを成膜する例などがある⁹⁹⁾、光CVDの特長をまとめるとつぎの通りである。

- (1) 光CVDは本質的に低温プロセスである。
- (2) 従来のプラズマCVDではイオンが膜表面に損傷を与え膜質を低下させる懸念があるが、光CVDでは励起されて生じるのは、ラジカルのみでありイオン損傷は原理的に全く存在しない。
- (3) プラズマCVDではプラズマが容器壁を叩き、不純物を発生させ易いのにに対し、光CVDではイオンが存在しないため、残留不純物が減少する。
- (4) 光CVDではイオン衝撃が存在しないため、膜中のストレスが少ない。

このような特長を持った光CVDであるが、まだまだ研究段階に使用されているに過ぎず、今後基礎的、かつ実用的な研究が進み、早く実用化されることが望まれる。

(平本立躬、稲田暁勇)

2.5 表面処理

2.5.1 光洗浄^{100) 101) 102)}

汚れを除くことを洗浄と言ひ、一般に湿式の洗浄が古くから行なわれている。洗浄の種類も、不要な邪魔ものを除去するという単純なものから、最近では半導体素子等の特性に影響を及ぼす微細な表面不純物を除去するいわゆる精密洗浄とよばれるものまであり、後者の重要性が増している。

精密洗浄法の一つとして紫外線とオゾンを使用するいわゆる光洗浄がある。この原理を図14に示す。185nmのような短波長紫外線を空気中の酸素が吸収してオゾンが発生し、このオゾンに254nmのような短波長の紫外線が吸収され励起酸素原子に分解する。このようにして生成された励起酸素原子およびオゾンの酸化作用と、短波長紫外線の分解作用により有機物を酸化分解揮発させる。

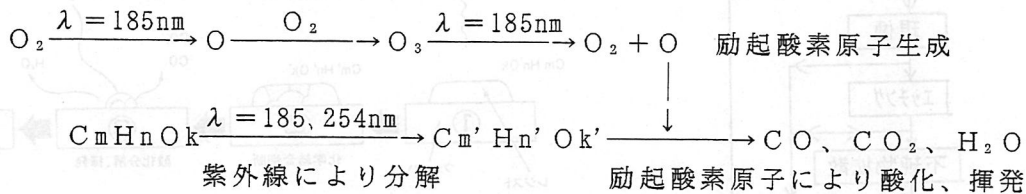


図14 光洗浄の原理

光洗浄の特長としては有機汚染物を高い精度で洗浄でき、取り扱いが容易なところにある。逆に除去速度自体は遅いため、多量の汚染物の除去には適しておらず、湿式などによる予備洗浄のあとの最終洗浄として使用されている。

用途としては、磁気ヘッド、半導体素子等の電子部品や、液晶基板、レチクル等¹⁰³⁾のガラス部品の洗浄がある。

上記の原理では、有機物しか洗浄できないが、最近は無機物を光洗浄で除去する方法が研究されている。半導体素子の微細化にともない、基板表面の清浄化の要求は一段と厳しさを増し、さらにウェーハの大型化による薬品使用量の増大、廃液処理の困難性、工程の自動化への対処などから、従来の溶液洗浄が使えなくなってくるとみられている。

光洗浄はその回答の一つとして期待されており、特長は次のとおりである。¹⁰⁴⁾

- (1) ガスを用いるため、微細なパターンの中まで反応種が侵入し均一な清浄化が可能となる。
- (2) 反応生成物が強制的に排気されるため、溶液洗浄でおこる再付着が低減できる。
- (3) 廃溶液に比較し、廃ガスのほうが処理負担が少なくなる。
- (4) 乾燥工程が省略できる。
- (5) 自動化、インライン化が比較的容易である。

Si表面の汚染金属除去を例として、その原理を図15に示す。塩素は400nm以下の波長の光により解離し塩素ラジカルができる。この塩素ラジカルが紫外線照射を受けて活性になっている汚染金属と反応して塩化物をつくる。塩化物は蒸発とリフトオフによって表面から脱離し、洗浄が行なわれる。これは一種のエッチングであり、フッ素を用いることによりSi表面の自然酸化膜を除去することもできる。

今後洗浄メカニズムの解明、洗浄プロセスの最適化、装置構成の検討、超清浄表面の評価技術の開発が行なわれ、先ず溶液洗浄を補完する手段として実用化されていくものと思われる。さらに将来の完全ドライプロセスにおける洗浄工程に採用されるものと思われる。

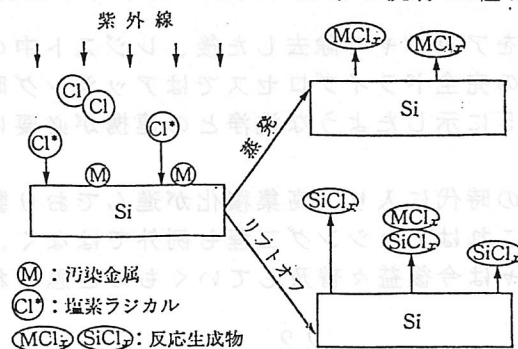


図15 汚染金属除去の原理¹⁰⁴⁾

2. 5. 2 光アッシング (105) (106) (107) (108)

光洗浄と同種の技術であるが、半導体素子の製作工程において、もっと多量の有機物を短時間のうちに除去する技術が、光アッシングである。アッシングとはリソグラフィ工程において不要となったレジストを除去する工程のことであり、図16にその位置付けを示す。また光アッシングの原理を図17に示す。

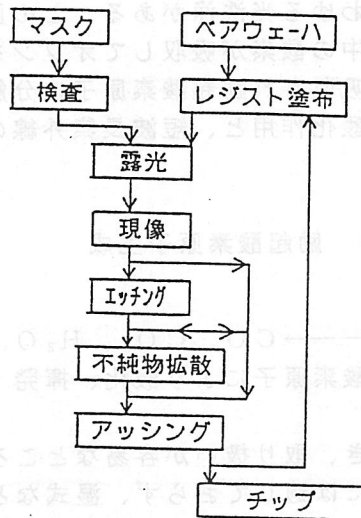


図16 アッシングの位置付け

紫外線とオゾンを使用することは光洗浄と同じであるが、高照度紫外線ランプを採用し、さらにオゾン発生機を使用してオゾン濃度を高めることにより除去速度を向上させている。除去速度の一例を図18に示す。(109) (110) (111)

光アッシングの特長は、次の通りである。

- (1) 従来のプラズマアッシングと比較して、原理的に荷電粒子がないため、ダメージが少ない。
- (2) 従来のオゾンアッシングと比較して、紫外線のアシストにより、より低温で処理ができる。
- (3) 大気圧で処理をするため真空ポンプなどが不要で、メンテナンスが容易である。

半導体素子の高集積化にともないウェーハの大口径化が進み、8インチウェーハ対応の光アッシャが発売されている。ウェーハの大口径化は今後10インチ、12インチと進行することが予想され、これに対応した大形の高照度紫外線ランプの開発が必要と思われる。

最近半導体素子の高集積化、高速化のためイオンの打ち込み量が増加し、これにともないイオン打ち込み後のレジストの除去が困難になってきている。現状では、イオン打ち込み前の処理や、アッシング後の洗浄に依存せざるを得ない状況であるが、今後、洗浄の軽減や完全ドライ化の方向からして、アッシング段階での性能向上が各種アッシャ共通の課題である。光アッシャにおいては、反応ガス、ランプならびにプロセスの研究開発が必要となっている。

現在の工程では、レジストをアッシャで除去した後、レジスト中の無機不純物を湿式洗浄にて除去しているが、将来の完全ドライプロセスではアッシング時にこの無機不純物も除去することが望まれ、図15に示したような洗浄との連携が必要になるとと思われる。

半導体素子は16MDRAMの時代に入り、高集積化が進んでおり製作工程での低ダメージ化が一層要求されている。これはアッシング工程も例外ではなく、低ダメージアッシャの必要性が高まり、光アッシャは今後益々普及していくものと思われる。

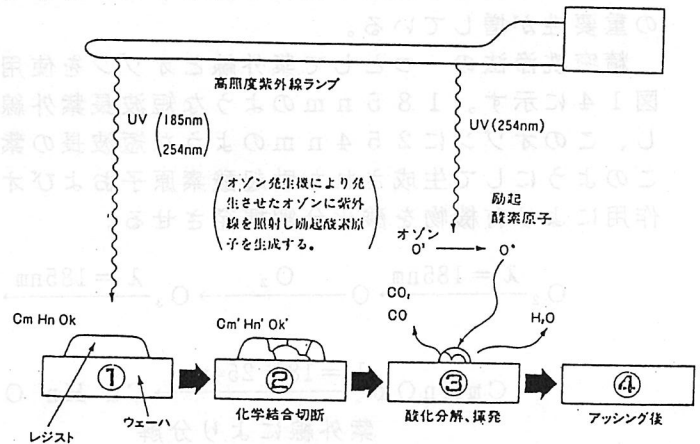


図17 光アッシングの原理 (109) (110) (111)

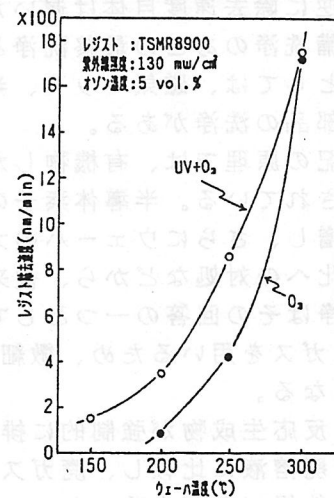


図18 除去速度 (109) (110) (111)

2.5.3 光ドーピング¹¹²⁾

半導体素子製作工程において、ドーピング技術はイオン打ち込み法が主流である。しかし今後、デバイス寸法の縮小と共にプロセスの低温化および極めて浅いドーピング層の形成が必須とされており、現在のイオン打ち込み法ではこれに対応できず、新しい技術の開発が必要とされている。この一つとしてレーザードーピングが期待されている。1981年にDeutsehら¹¹³⁾が紫外エキシマレーザーをドーパント雰囲気中のSi、GaAsに照射し、不純物ドーピングを単純なプロセスで実現し、良好な特性の太陽電池を作製し注目され、その後、国内外で研究されている。

レーザードーピングの特長は次のとおりである。

(1) レーザービームを絞ることにより局所的に、マスクを用いることなく不純物をドーピングすることができる。

CVDやエッチングなどと組合せ、直接描画技術として利用できる。

(2) プロセス時間が短く、スループットが高い。

(3) 発振波長の短い紫外エキシマレーザーを使用した場合、極めて浅いドーピング層の形成が可能となる。

XeClあるいはArFエキシマレーザーを用いて50~100nm程度の極めて浅いp形ドーピング層を形成できるが、イオン打ち込み法では100nm以下のp形ドーピング層は困難と言われている。¹¹⁴⁾

レーザードーピングのタイプおよび使用するドーピングガス、レーザーを表9に示す。ドーピング原子の生成方法に注目してそのタイプを考えると、大きく次の二つに分けられる。そしてレーザー照射により半導体基板を熔融させて液層拡散により、または熔融させることなく加熱して固層拡散により、これらのドーピング原子を極短時間に半導体基板に取り込むのである。

(a) 「ガス分解」 : ドーピングガスをエキシマレーザー照射により光分解し、解離した原子をドーピングさせる。

(b) 「吸着層熱分解」 : ガスが半導体表面に吸着し、この吸着層からドーピングさせる。今後基礎的な、そして具体的な様々なアプローチにより研究され、実用化されるものと思われる。

表9 レーザードーピングのタイプ¹¹²⁾

反応タイプ	ドーピングガス	レーザー	基板状態	対象	文献
ガス光分解 + 吸着層熱分解	B(CH ₃) ₃	ArF	熔融	Si	113)
	Al(CH ₃) ₃	ArF	熔融	Si	
	BCl ₃ , PCl ₃	ArF	熔融	Si	115)
	B(C ₂ H ₅) ₃	ArF	熔融	Si	116)
	POCl ₃	ArF	熔融	Si	117)
	H ₂ S	ArF, XeF	熔融	GaAs	118)
	Cd(CH ₃) ₂ Zn(CH ₃) ₂	ArF	熔融	InP	119)
吸着層熱分解	BCl ₃ , PCl ₃	XeF	熔融	Si	115)
	B ₂ H ₆ , PH ₃	XeCl	熔融	Si	120)
	BF ₃	ArF	熔融	Si	121) 122)
	a-B	XeCl	熔融	Si	123)
	Doped Poly Silicon SiH ₄	Arイオン XeCl	熔融 熔融	Si GaAs	114) 124)
吸着層熱分解	BCl ₃ , PCl ₃	Arイオン	非熔融	Si	125)

(稲田暁勇)

2. 6 画像形成、記録

2. 6. 1 ジアゾ複写などの印写分野

(1) 印写分野——画像（文字や絵のパターン）を記録したり複製物を製作するいわゆる印写の分野は情報化時代の主役であり、印写の技術は光化学反応が中心である。光と物質の相互作用を研究する化学の一部門として発達してきた光化学は、いろいろな産業の分野でその実用化が進み、利用範囲が拡大されてきた。熱や圧力を利用する化学反応やX線、 γ 線の利用に比べ、光による化学反応はコントロールが容易で、特に光の照射と非照射との差を利用した印写技術は比較的歴史が古くその特長を発揮してきた。光化学印写方法には銀塩写真、青写真、ジアゾ複写、フォトポリマー写真、フォトクロミズム写真などがある。近年の超LSI等の光化学反応利用の先端技術等に比べていささか成熟した技術ではあるが、ジアゾ複写を中心として印写分野への応用の工業的利用の現状についてのべる。

表 1 0 代表的な光源利用の印写用機器と、組合せ光源¹²⁶⁾

機 器	印 写 方 式	感 剤 (の 母 体)	利 用 波 長 (nm)	組 み 合 わ せ 光 源	
複 写 機	青写真	第二鉄錯塩	350-500	高圧水銀、カーボンアーク、青色けい光	
	ジアゾ複写	ジアゾ化合物	350-450	高圧水銀、ジアゾ複写用けい光(メタハラ)	
	電子写真	酸化亜鉛、無定型セレン 硫化カドミウム、有機光半導体	380-370	ハロゲン、緑色けい光、青緑色けい光	
	熱複写 銀塩写真	有機酸重金属塩—有機還元剤 ハロゲン化銀	500-4000 400-700	青白色けい光、白色けい光、Xeフラッシュ 赤外線 白熱、黄色けい光	
製 版 機	光化学製版	ジアゾ化合物、アジド化合物	300-500	高圧水銀、超高圧水銀、カーボンアーク 近紫外けい光	
		重クロム酸塩、桂皮酸化合物 ハロゲン化銀	400-700	メタハラ、Xe、バルストXe、水銀バルス ハロゲン、バルストXe	
	電子写真製版 熱製版	酸化亜鉛、無定型セレン	380-700	ハロゲン、電子写真用けい光	
		塩化ビニリデン	500-4000	赤外線	
マ イ ク ロ 写 真 シ ス テ ム	カメラ	銀塩写真	400-700	写真用、写真用けい光、白熱、ハロゲン	
	フ ィ ル ム 複 写 機	ジアゾフィルム	ジアゾ化合物	350-450	高圧水銀、メタハラ
		カルバーフィルム	ジアゾ化合物	330-430	高圧水銀、メタハラ
	ハ ー ド コ ピ ー シ ス テ ム	ハードコピー プリンタ	銀塩写真	400-700	白熱、ハロゲン
		電子写真	酸化亜鉛、無定型セレン	380-700	ハロゲン
ジアゾ		ジアゾ化合物	350-450	超高圧水銀	

(2) ジアゾ複写の歴史と現状、最近の動向——古くは第二鉄錯塩の光還元を利用した青写真があったが、その後ジアゾ複写がコピーの主流となった。ジアゾ化合物や発色剤を紙などの表面に均一に塗布した感光紙にフィルム、薄紙など透光性の原面を重ねて光を照射すると、フィルムのパターンに応じてジアゾ化合物への光の照射量に差ができ、分解反応の進み方の差となり潜像が形成され、アンモニアによる現像工程をへてジアゾ染料（青、紫、茶、赤、黄）により複製物ができる。初期の工業用ガス現像方式から液体现像方式へと進歩し、欠点であるアンモニア臭の問題を解決したが、感光紙の保存期間が短いこと、現像定着された色素画像の耐光性や耐熱性が低いこと、透過原稿を使用しなければならないことなどの不便さから、その需要は減少しPPCに主役の座を譲った。しかし大型図面等の複写において機構の簡便さ、低コストなどの利点があり、根強い需要がある。大量にコピーをとる企業や複写専門業者、官公庁を対象に、広幅、自動露光調節、原稿の自動分離、シリンダガラスの自動クリーニング自動供紙など、操作性の改善をした新製品が数機種、年々開発されている。¹²⁷⁻¹²⁹⁾

(3) ジアゾ複写の原理と特性、使用される光源——感光剤として使用されているジアゾニウム塩は、アルカリ性の条件下で発色剤と結合しジアゾ染料を形成する。一方、染料形成前のジアゾニウム塩は紫外線の照射により光化学作用で分解し、発色剤とは反応しない物質に変化する。ジアゾニウム塩の光に対する反応は紫外域をピークとした分光特性をもっている。ジアゾ化合物の分光感度は良く調査研究されており、絶対感度は銀塩に比べて著しく小さい(350~450 nmで 10^{-5} ~ 10^{-4} J/m²) ので複写作業時に暗室などは不用である。印写用光源に要求される条件としては、①放射が感材の反応波長域にあること。②有効放射の放射効率が大きいこと。③印写時間短縮のためできるだけ大きな放射出力が得られること。④機器の中で、感材面の必要な面積を均一に照明できること(光源自身の形状そのものでこの条件を満足できないときは、容易に他の手段が工夫できるようなものであること)。⑤その機器に要求される耐久性に準拠して、十分な寿命がえられること。⑥その機器の大きさ、重量に準拠して、小型軽量であること(点灯用装置も含めて) ⑦その機器の価格に準拠して(感材への効果などの性能も加味した上で) できるだけ低価格なこと。⑧有害な光線やガスなどが発生しないこと、などがあり、実際上は個々の機器の用途や仕様に応じた光源を利用することになるため、数種の光源が使い分けられている。小型の複写機には蛍光ランプが、大型の複写機には水銀ランプが主として使われている。^{126, 129-130)}

①蛍光ランプ—400~410nm 付近に最大エネルギーを持つ10~100W程度のもので使用されている。蛍光体としては高効率の希土類蛍光体を用い、電極を高出力型の構造にするなど有効放射出力の増加をはかっている。使用本数も1本から数本のものまで複写機の大きさや焼き上げスピードによって使い分けられている。

②水銀ランプ—365, 405, 436nm に発光スペクトルをもつロングアーク高圧水銀ランプが用いられている。所要ランプ電力は0.8~3.5KW 程度である。大出力が得られる反面、点灯、再点灯に時間がかかり発熱量が大きいという欠点をもつ。

③メタルハライドランプ—GaI₃やGaI₃とPbI₂を封入したランプ(250~3KW)は水銀ランプより複写効率がすぐれ1972年頃から実用化された。1980年には鉄やコバルトの沃化物を入れたランプが発表された。¹³¹⁾

(4) 光定着型感熱記録—紫外蛍光ランプ(420nmピーク)の新しい用途として、ジアゾ光定着型感熱記録紙の光定着用光源としての用途がある。この感熱紙は、現在ファクシミリや乗車券の用紙として多用されている染色発色型感熱紙の画像の不安定を改善するものとして開発されたものである。¹³²⁻¹³³⁾

2. 6. 2 光による記録分野

(1) 光記録の方式としては、①写真などの固定記録 ②光ディスクなどの1次元時系列記録 ③ホログラムによる2次元空間記録 ④PHBによる周波数空間多重記録 などがあり、(2)では光フロッピー、光カード、光テープなどが研究されている。光化学による光記録として、可逆メモリ・レジスト・光化学PHB・分光増感、光物理による記録として、光電現象・電子写真・光磁気記録などに分類できる。印写分野も光記録分野であるが、その他の応用についてのべる。¹³⁹⁻¹⁴⁰⁾

(2) 光記録材料—近年広範囲の分野において新聞ファクシミリ、写真電送、コンピュータ出力装置、TV画像記録、製版装置、光メモリなどの記録技術のレーザ化が急速に進んでいる。レーザ走査記録用材料の重要な特性としては、記録波長・感度・解像度などがあげられ銀塩材料、ジアゾ感材、フォトポリマー感材などが用いられる。また扱う記録情報として立体画像、コード、音声まで拡大されるようになった。¹⁴¹⁻¹⁴²⁾

表 1 1 光メモリの種類と特長¹⁴²⁾

種類	記録情報	再生に必要な機構	特長						
			可搬性	アクセス	データ転送	容量	複製	稼働部	その他
マイクロフィルム	画像	拡大投影	○	×	×	○	○	有り	体積小
光ディスク	音、画像、コード	回転装置	◎	○	○	○	◎	有り	
密閉型光ディスク	コード	回転装置	×	◎	◎	○	×	有り	
光カード	コード	X Y 駆動	○	△	△	△	○	有り	
光テープ	コード	駆動	△	△	△	◎	×	有り	体積小
ホログラフィ	立体画像、コード	光偏向	△	◎	○	○	○	無し	連想メモリ
P H B	コード	光偏向	×	◎	◎	◎	×	無し	極低温

注 ◎：優 ○：良 △：可 ×：不可

表 1 2 光メモリの材料と応用その他の関連¹⁴²⁾

種類	応用、他	再生専用形 光ディスク	追記形	書換形	光カード	光テープ	ホログラム	波長多重	光偏向機構	論理演算	備考
2穴明け材料		◎			○						
3光磁気材料			◎								
4相変化材料		◎									
5フォトロミック				◎		☆					
6L B 膜				○		☆	★	■			
7P H B						☆	★	■			
8フォトンエコー						☆	(★)	■			
9光双安定素子									★		
10光導波路遅延線									★		

注 L B 膜：ラングミュアープロジェクト膜 (Langmuir-Blodgett)

注 P H B：フォトケミカル・ホール・バーニング (Photochemical Hole Burning)

注 ◎：実用 ○：開発段階 ☆：可能 ★：特長 ■：必要

(3) 光源—光メモリの構成要素の内メモリ媒体そのものと、信号を記録・再生する光ヘッドは性能のコスト的にキーとなる。ヘッドの中でも半導体レーザの位置づけは大きい。通信用半導体レーザの価格は高く、メーカーに魅力があったが、CDに見られるような光ディスクが急速に普及してきて数量がでるようになったことから、再生用のレーザ、次に高出力の記録用のレーザ、さらに高密度記録のための短波長レーザ、機能を上げるためのマルチビームレーザの開発へ進んできた。通信用では、光ファイバの減衰特性の波長依存性に合わせて減衰の少ない 1.3や1.5 μm の長波長で、高い安定性が求められる。光ディスクでは光スポットを小さく絞るため波長は短いほどよい。記録用には高出力がかつ戻り光によって発振特性が乱れないことも重要である。CDなどの再生専用には 780nmの低出力レーザが、記録用には 820~830nm の高出力レーザが用いられてきたが、より高密度にするために短波長化にニーズが大きい。680nm の試作も発表されている。光ディスク装置の高速化をはかるため 50mW クラスの高出力レーザが望まれ、さらに記録データの信頼性を上げ、光ヘッドの機能を向上するためにマルチビームの光源への期待も高まっている。¹⁴²⁻¹⁴³⁾

(4) ホログラフィ用レーザ光源の絶対的条件は、良好な空間的コヒーレンスであり時間的安定性である。また現実的要求としては大出力であること、かつフォトレジストの感度特性にあった発振線であることが望ましい。一般的には、発振波長441.6nm のHe-Cd レーザ、488.0nm の Ar レーザがよく用いられる。¹⁴²⁾

(5) 次世代光メモリとして更に2桁以上高密度記録(10¹¹ ビット/cm²) のできるP H Bやフォトンエコーが研究されている。開発には①材料の探索 ②低温技術 ③レーザの特性などの技術的課題があるが、レーザの特性としては、波長可変性、光束波長変換性、高単色性、高出力、高効率、高周波変調が要求される。実験では、N₂ レーザ励起やY A Gレーザ励起の色素レーザ等が用いられている。ピークパワーの大きさとしてはキロワット以上が必要といわれ、このような分野への固体レーザが将来の夢である。^{141-142, 144)}

2. 6. 3 製版

(1) 印刷方式と製版 新聞、雑誌、図書などの印刷物は「原版の版面にインキをつけて版面上の文字、絵柄を紙などの被印刷物に刷り移すこと。」で作製される。製版とは印刷に使用される原版を作る工程であり印刷法の違いにより凸版、凹版、平版、孔版の4種類に分けられる。図19は4種類の印刷方式を示す。^{145) 146)}

(2) 製版材料と光源 現在の印刷版はほとんどが写真法により作製される。原稿の写真撮影によってネガまたはポジフィルムを作製し製版用の感光材に焼きつけ印刷原版を作製する。以下に代表的な製版材料の特徴と露光用光源についてまとめる。

① リスフィルム：銀塩感光材料は一定量以上の光を受けた部分がリス現像で黒化銀となり高コントラストの写真像が得られる。銀塩感光材料は近紫外から青色光の範囲に感光性をもっているが乳剤への色素混合による分光増感で更に長波長の光に対する感度を付与することができる。露光用光源としては通常ハロゲン電球パルスドキセノンランプ等可視域に連続スペクトルを有するランプが使用されている。^{147) 148)}

② 感光性樹脂凸版：新聞、ダンボール等の印刷に使用され、板状に成型済みの材料と液状樹脂の2種類がある。固形板ではポリアミド、PVAなどの高分子に多感能アクリレートモノマーと光重合開始剤を混合してシート状に成型したものである。液状樹脂は不飽和ポリエステルやアクリレートオリゴマーなどに光重合開始剤を加え一定の厚さでコーティングしネガマスクを通して露光する。価格が比較的安く、製版時間特に溶出時間が短くてすむ利点があるが特別のプロセッサが必要で密着露光ができないため解像度が落ちる欠点がある。露光の段階でレリーフの形状が形成されるので点光源でなく面光源に近いものがよく一般にはケミカルランプが用いられる。固形板には水銀ランプも使用されている。^{146) 147) 149)}

③ PS版：平版印刷の原版としてカレンダー、パンフレットなどの商業印刷物を中心にもっとも広く利用されているのがPS版(Pre-Sensitized Plate)である。研磨、陽極酸化で親水化したアルミニウム板の表面に感光性が付与された板(版)である。原稿から作製したネガフィルムを密着露光して親油性の画像部を形成する。油性インキをロールで付着させるとインキは画像部のみに付着し紙などに転写して印刷する。感光剤としてはジアゾ樹脂が広く利用されている。ジアゾ樹脂には現像液のアルカリ水溶液に不溶性のネガタイプと可溶性のポジタイプがある。図20はネガタイプPS版の波長感度を示す。(ポジタイプもほぼ同様)PS版の露光用光源にはこの波長域に強力なスペクトルを有するFe, Pb, Ga金属のハロゲン化合物を管内に封入したメタルハイドランプが主流になっている。従来はランプを常時点灯して置き必要ときにシャッターを開いて照射する方式であったが現在ではシャッターを廃止し照射時のみ点灯できるように回路やランプの改良がなされている。^{150) 151)}

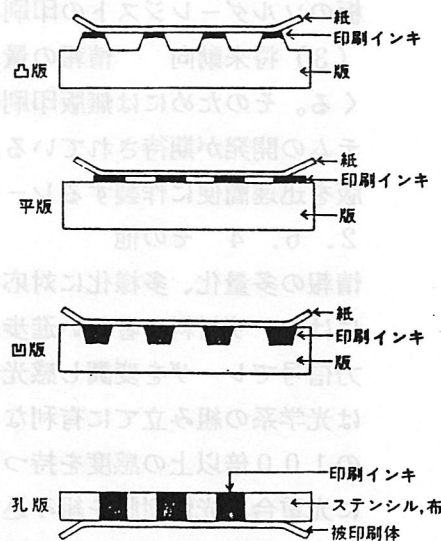


図19 印刷方式¹⁴⁶⁾

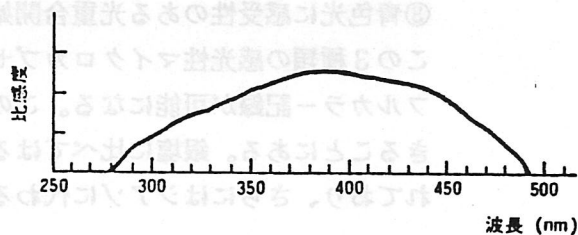


図20 PS版の波長感度¹⁴⁶⁾

また、マイクロ波を用いてハロゲン化合物を発光させる光源装置も普及している。^{151) 152) 153)}

④スクリーン版：孔版と呼ばれておりナイロン、ステンレスで編まれたメッシュの表面にジアゾ系およびアクリル系のフォトリソグリストによって画像が形成されている。露光用光源にはケミカルランプ、水銀ランプ、メタルハライドランプ等生産数に応じて使い分けている。レジストで覆われていないメッシュの部分からインキを押し出して印刷する。ボトル、電子部品などの立体成型物およびプリント基板のソルダーレジストの印刷、マーキングなどに広く利用されている。^{146) 149)}

(3) 将来動向 情報の量と種類が増え多様化の傾向が著しくしかも迅速性、即応性が求められてくる。そのためには無版印刷技術(複写技術)の伸展とともに原稿画像から直接刷版を作製するシステムの開発が期待されている。原稿を光学的に読み取り紫外および赤外レーザー光などで精度のよい刷版を迅速簡便に作製するレーザー製版システムの開発など光源装置との関連性は高い。¹⁴⁵⁾

2. 6. 4 その他

情報の多量化、多様化に対応するためには従来にはない特性の感光材料が要望されている。その背景にはレーザー材料の著しい進歩がある。通信回線による画像信号、CADや画像処理システムからの出力信号でレーザーを変調し感光性樹脂に直接走査露光するシステムが関心をもたれている。このためには光学系の組み立てに有利な半導体レーザーが検討対象になり500nmより長波長の光に対して現状の100倍以上の感度を持つ高感度感光性樹脂の開発が望まれている。また最近マイクロカプセル内に

光重合感光性樹脂を組み込んだ感光材料がMead社(アメリカ)で開発された。UV硬化技術とマイクロカプセル技術を複合し感圧発色紙の画像形成機能を持った完全乾式現像型記録材料である。図21は感光性マイクロカプセルを応用したカラーコピーシステム(Cycolor)の原理図を示す。直径5μmくらいのマイクロカプセル内にロイコ色素とともに光重合開始剤とビニールモノマーを封じ込みこれをポリエステルフィルムに塗布した感光性シート(Cylith)を使う。露光した部分は光重合が起こってマイクロカプセル内は硬化する。この露光されたフィルムの全面を顕色剤を塗布した紙にローラーで圧着すると未露光部分のマイクロカプセルは破壊してロイ

(1) サイリス(マイクロカプセル)

(2) 光源

(3) サイカラーペーパー

(4) 圧カローラー

(5) カラーコピー

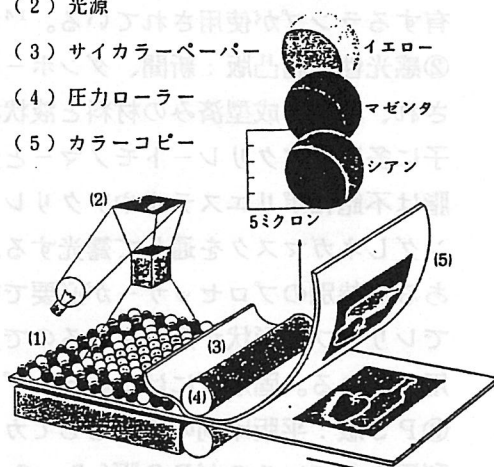


図21 サイカラーシステム¹⁵⁶⁾

コ色素が発色するのに対して露光部の光硬化マイクロカプセルは発色せずに留まる。

①赤色光に感受性のある光重合開始剤とシアンに発色するロイコ色素

②緑色光に感受性のある光重合開始剤とマゼンタに発色するロイコ色素

③青色光に感受性のある光重合開始剤とイエローに発色するロイコ色素

この3種類の感光性マイクロカプセルの等量がランダムに混合されてフィルムに塗布されているためフルカラー記録が可能になる。この新感光材料の特徴はカラー発色ができるだけでなく階調も表現できることにある。銀塩に比べてはるかに安価でありCCDカメラのカラープリントへの応用が期待されており、さらにはジアゾに代わる複写紙として使用されるようになるだろう。^{149) 154) 155) 156)}

(大埜邦治、江崎真伍)

2.7 環境シミュレーション試験

2.7.1 環境シミュレーション試験用光源

地上での自然環境の日光をシミュレートするための光源は目的によって各種のものが使用されているが、CIE Pub. No. 20¹⁵⁷⁾で試験用光源の標準的な分光分布が推奨されている。またこれに関連する日光の分光放射照度の標準値については最近 CIE Pub. No. 85¹⁵⁸⁾が発行されている。

可視部の分光分布が上記 CIE Pub. No. 20 の推奨値にかなり近い光源としてキセノンランプが使われている。キセノンランプは放射照度を大きくすることが出来るという長所を持つが、近赤外部が多すぎるという短所がある。フィルターを使わない大型のキセノンショートアークランプはNASAなどで宇宙環境のシミュレーションに使われている。紫外部と可視部の分布を日光に近づけた特殊蛍光ランプが作られている。

汎用の試験光源としては紫外可視全波長領域の分光分布が日光に近くなければならないが、使用目的によっては日光とかなり違った分布の光源でも使用出来る。

2.7.2. 材料耐光性耐候性試験光源

各種工業製品は屋外環境で使用すると環境の作用によって性能の劣化(天候劣化(weathering))が起こる。岩石の風化の場合には物理的な組織破壊が主体であるが、有機材料からなる製品の場合には材料物質の光化学的な劣化反応(光劣化(photodegradation))が起こる。光劣化速度は光の分光放射照度と温度との関数であり、物質によっては湿度や大気汚染物質が影響する。光劣化作用波長は一般には紫外部であるが含有不純物質や配合物の増感作用によって長波長部にのびる。

光を含む環境による製品や材料の劣化を調べるための試験装置に使われる光源について述べる。これらの光源は一般に試験装置と一体になっていて、どこまでを光源と考えるかは難しい。

これらの試験装置はウェザーメーターとかフェードメーターといった商品名のものが知られている。材料や商品の商取引の条件として試験されることが多いので、一応 ISO のような国際規格や JIS のような国内規格で簡単に標準化されているが、未解決な原因によって再現性不良が起こり問題が絶えない。

ISO ではこの分野の TC がいないため、各材料分野で使用する試験装置について別個に審議している。主要な TC はプラスチックの TC 61、繊維の TC 38 などである。JIS では機械分野ということで JIS B 7751~7754 という一連の規格が出来ている。米国では ASTM規格があり、これが規格制定の叩き台として利用されてきた。これらの規格で採用されている光源は、カーボンアークランプ(密閉型および開放(サンシャイン)型)、キセノンランプ、および紫外線蛍光ランプである。塗料分野では高圧水銀ランプが JIS K 5400で採用されている¹⁵⁹⁾。それ以外にまだ規格化されていないけれどメタルハライドランプが各方面で使用されている。

これらの試験装置では試験片を取り付けるラックが回転して均一な照射を受けるものと固定ラッ

クで場所による放射照度分布が多少劣るものがある。また試験片に水スプレイをかけるためのノズルを備えたものがある。試験規格ではスプレイ使用を義務付けたものが多いので広く使用されているが、実際にこのスプレイが劣化を促進する場合は殆ど無く、むしろ再現性低下に役立っていることの方が多いのではないと思われる。装置内の相対湿度はランプ点灯時には放射吸収による試料温度上昇のために著しく減少する。材料の吸湿量は相対湿度の関数なので、水分が光劣化を促進する吸湿性材料の試験では一定サイクルで光源を消灯して加湿することがある。

1) 密閉型カーボンアークランプ

米国のAtlas社で古くから生産され、我国でも戦後いち早く生産されはじめた歴史的な試験用光源である。ガラス製の密閉グローブ内で点灯するので ASTM や ISO では enclosed carbon arc lamp と呼ばれるが、Atlas社では violet carbon arc lamp と呼び、JIS K 7751¹⁶⁰⁾ では紫外線カーボンアーク灯と呼ばれている。プラスチックの ISO TC61 では ISO 4892¹⁶¹⁾ の規格改定にあたってこの光源の使用を止めることになっている。しかしプラスチック以外の分野ではまだ細々と生き残る可能性がある。

この光源の分光分布は図22¹⁶⁰⁾に示すように 360 nm 付近を中心とする炭素のシアンバンドを主体としていて、320 nm 以下の紫外線が極めて少なく、また可視部の量も少ない。ポリエステルやポリカーボネートのように 300~320 nm 付近に劣化作用波長のある材料は紫外線カーボンではほとんど劣化が起らない。カーボンの価格が安いので材料によっては利用出来る。

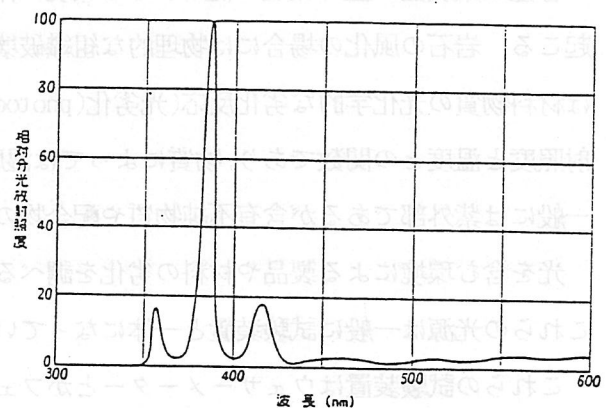


図22 紫外線カーボンアークランプの相対分光分布

一般にカーボンアークランプは放電に伴って発生する灰分がフィルターガラスに付着して透過率低下を起こすので、カーボンを取り換えるたびにフィルターの洗浄を行う必要がある。この現象を少なくするためにカーボン上部に磁石を付けて灰を吸着させるという特許が公開されている¹⁶²⁾。この特許はカーボンだけではなくキセノンランプにも出願されている¹⁶³⁾。

2) 開放型(サンシャイン)カーボンアークランプ

JIS K, 7753¹⁶⁴⁾ に採用され、多方面の材料規格でこの光源の使用が決められている。これももともとは米国で開発されAtlas社が発売しているものと同様な試験装置が戦後我国でも作られるようになった歴史がある。ヨーロッパでは以前からキセノンランプが普及しカーボンアークランプはあまり使われていない。そのため ISO TC 61 の会議では以前からヨーロッパの国々はカーボンアーク

ランプの使用を反対して来た。最近アメリカでもキセノンランプが流行りだし、カーボンアークランプも少数派になりつつある。上記ISO 4892¹⁶¹⁾は現在光源毎にパートを分けて改訂作業を行っているが、Part 4の開放型カーボンアークランプについては我国が原案を作成している。

この光源は密閉せず多量の空気の下で放電させるのでopen flame typeと呼ばれる。炭素棒にはセリウム化合物を含む芯を持ち、外部に銅の皮をかぶせていて、同時に3~4本のカーボンを取り付けて放電させる。短波長の光を遮断するためのフィルターガラスは平板8枚を行灯状に取り付ける。以前は255 nm cut onのCorex-Dだけが使われていたが、最近275 nm cut onのボロシリケートや300 nm cut onのソーダ石灰ガラスを使っても良いことになった。分光分布を図23¹⁶⁴⁾に示す。

サンシャインカーボンは紫外線カーボンに比べて分光分布がかなり改良されているが、ランプとフィルターガラスを合わせた維持費が紫外線カーボンに比べて著しく高つく。

紫外可視全波長域で比べると新しいキセノンランプの方がより日光に近い。しかしサンシャインカーボンの場合にはフィルターガラスが8枚あって250時間毎に1枚ずつ取り換えるので、平均的な分光分布の経時変化は比較的少ない。カーボンアークランプは時間的に細かい放射照度の変動が起こるので放射露光量を測定しこれを時間で割って平均放射照度を求めることが多い。

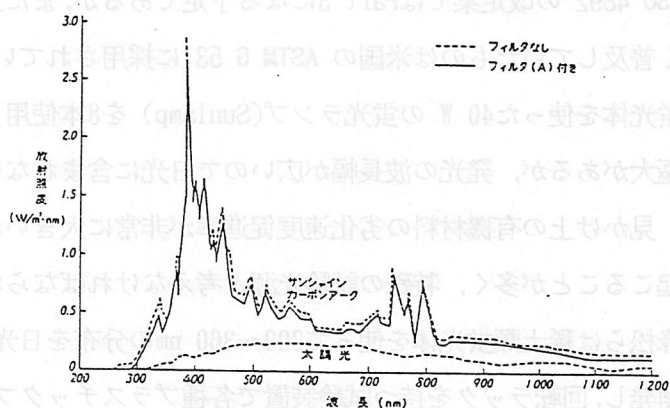


図23 サンシャインカーボンアークランプの分光分布

マテリアルライフ誌に人工促進暴露光源に関係ある幾つかの解説記事がある^{165) 166) 167) 168)}。

3) キセノンランプ

ISO 4892¹⁶¹⁾の改訂案のPart 2がキセノンランプであり、国内規格ではJIS B 7754¹⁶⁹⁾がキセノンランプである。すべて水冷または空冷のロングアークランプであり、高輝度のショートアークランプはほとんど使われていない。ショートアークランプは主に材料の光劣化作用波長を調べるための分光照射実験用光源として使われている。光源としては光行らの解説¹⁶⁷⁾に詳しい。実際の使用に関しては渡辺の解説¹⁶⁸⁾がある。試験装置メーカーとして主要なものはドイツのHeraeus社、米国のAtlas社、日本のスガ試験機などである。Heraeus社は空冷のランプを使用し、Atlas社は水冷、スガは水冷が主体である。ISOやJISでは光源や装置の再現性を左右する細かい

点は規定していないので、異なったメーカーの試験装置による試験結果の相互比較については今後問題が起こるであろう。

キセノンランプは点灯時間の経過に伴ってランプ発光管や外部フィルターガラスの分光透過率の低下が起こり、特に短波長部の劣化が激しい。市販の促進暴露試験装置では紫外部の放射照度をモニターして340 nmの分光放射照度あるいは300~400 nmの放射照度が一定になるようにランプ出力を自動制御している。これによる出力増加のため、時間経過に伴って近赤外部が増加し¹⁷⁰⁾、試験試料の温度上昇が起こる。それにもかかわらず320 nm付近の短波長部は時間とともに減少する。初期分光分布が日光に近いというだけで安心する訳に行かない。より光劣化しにくいフィルターガラスの開発が望まれる。

4) 紫外線蛍光ランプ

ISO 4892 の改定案ではPart 3になる予定であるが、まだ正式な案が出ていない。これまでかなり広く普及していたものは米国の ASTM G 53 に採用されているもので、我が国の健康線ランプと同じ蛍光体を使った40 W の蛍光ランプ(Sunlamp) を8本使用している。このランプは310 nm付近に発光極大があるが、発光の波長幅が広いので日光に含まれない280~300 nmのエネルギーがかなりあり、見かけ上の有機材料の劣化速度促進率が非常に大きい。日光とは異なった機構の光劣化反応が起こることが多く、特殊の試験光源と考えなければならない。

峰松らは稀土類蛍光体を使って300~360 nmの分布を日光に近似させた20 Wの紫外線蛍光ランプを開発し、回転ラックを持つ試験装置で各種プラスチックフィルムの照射に使用した結果好結果を得た¹⁷¹⁾。

5) メタルハイドランプ

鉄系の水冷メタルハイドランプと紫外線透過フィルターの組合わせを光源にした装置(岩崎電気、大日本プラスチック)が最近使われ始めた¹⁷²⁾。まだ製品のJIS試験規格には採用されていないし、海外の規格にも採用されていないが、他の試験光源に比べて放射照度が数十倍大きいので暴露試料の劣化速度が速い。可視部はフィルターによって遮断されるので全くなく、紫外部と近赤外部の一部とが透過して利用される。ランプは水平点灯され、曲面反射笠によって下面の試料に光を集中している。

(峰松 陽一)

参考文献

- (1) 徳丸克己：有機化学反応論，東京化学同人(1973)
- (2) 日本化学会編：エネルギー変換および新しい燃料の化学，学会出版センター(1976)
- (3) C. H. Wells:有機化学序論(大橋守訳)，東京化学同人(1977)
- (4) 日本化学会編：ナノ秒ピコ秒の化学，学会出版センター(1979)
- (5) 日本化学会編：レーザーと化学反応，学会出版センター(1980)
- (6) 日本化学会編：有機光化学の新展開，学会出版センター(1982)
- (7) 日本化学会編：無機光化学，学会出版センター(1983)
- (8) 安藤亘：有機合成における光化学反応，三共出版(1983)
- (9) 日本化学会編：有機電子移動プロセス，学会出版センター(1988)
- (10) N. J. Turro:Modern Molecular Photochemistry, Benjamin-Cummings, Menlo Park, CA, USA(1978)
- (11) H. Okabe :Photochemistry of Small Molecules, Wiley-Interscience, New York, USA (1978)
- (12) W. M. Horspool(ed) :Synthetic Organic Photochemistry, Plenum, New York(1984)
- (13) J. D. Coyle :Introduction to Organic Photochemistry, John Wiley & sons, Chichester, UK(1986)
- (14) S. L. Murov :Handbook of Photochemistry, Marcel Dekker, New York, USA(1983)
- (15) 中里，毛利： ϵ -カプロラクタムのプロセス，化学工業，(1970-10)1350~1359
- (16) 伊藤：合成化学への利用(共立化学ライブラリー(光化学の利用)，共立出版(昭53)143~)
- (17) A. Schonberug, G. O. Scheneck, O. Neumuller :Preparative organic photochemistry, Springer verlag(1968)
- (18) R. Srinivasan :organic photochemical synthesis, Wiley Int, Vol.1(1971), Vol.2 (1976)
- (19) T. Kanoh, K. Shinjoh :Super high output HID lamp and its application, Publication CIE No. 50(1980)P-79-71, 442~445
- (20) T. Kanoh, K. Shinjoh :Super high output HID lamps and their application, J. of IES, April(1981)140~144
- (21) A. Yonezawa etc. :Super high power high-pressure sodium lamp, IESNA annual conference technical paper(1990)No. 62
- (22) 光行：光化学による物質合成のための光源と装置の現状，照明学会光の発生・関連システム研究専門部会公開研究会予稿集(平2)
- (23) O. M. Alfano etc. :Radiation field modelling in photoreactors, Chem. Engng. Sci., 41-3(1986)421~444
- (24) R. S. Schechter etc. :Photochemical reactions in isothermal laminar-flow chemical reactor, Appl. Sci. Res., 9 (1960)334~344
- (25) T. Matsuura, J. M. Smith :Light distribution in cylindrical photoreactors, A. I. Ch. E. J., 16(1970)321~324
- (26) J. Harada etc. :Light intensity distribution in an elliptical photoreactor, Kagaku kogaku, 35(1971)233~239
- (27) J. C. Andre etc. :Influence of the stirring of unstable radial species on the kinetics of long chain photochemical reaction, J. Photochem., 22(1983)7~24

- (28) P. R. Harris, J. S. Dranoff : A study of perfectly mixed photochemical reactors, A. I. Ch. E. J., 11(1965)497 ~ 502
- (29) S. M. Jacob, J. S. Dranoff : Radial scale-up of perfectly mixed photochemical reactors, Chem. Engng. Prog. Symp. Ser., 62(1966)47~55
- (30) T. Akehata, T. Shirai : Effect of light-source characteristics on the performance of circular annular photochemical reactor, J. Chem. Engng. Japan, 5 (1972)385 ~ 391
- (31) H. A. Irazoqui etc. : Radiation profiles in an empty annular photoreactor with a source of finite spatial dimension, A. I. Ch. E. J., 19(1973)460 ~ 467
- (32) C. Stramigioli etc. : Photosensitized reactions in an annular photoreactor, Ing. Chim. Ital., 11(1975)143 ~ 147
- (33) J. A. Williams : The radial light intensity profile in cylindrical photoreactors, A. I. Ch. E. J., 24(1978)335 ~ 338
- (34) 広瀬 : 光を用いた水処理法, 安全工学, 12-4 (昭48) 283 ~
- (35) 中山, 江崎 : 紫外線照射併用オゾン処理, 水処理技術, 19-3(1978)41~48
- (36) 風間 他 : 低圧紫外線方式による有機排水の処理技術, PPM, 1987-2, 43~57
- (37) 萩田 他 : 光励起触媒による汚染空気の室温浄化, 日本化学会第50春季年会, 3I39, 昭60-4, 465~467
- (38) 萩田 他 : 短波長紫外線による水中トリハロメタンの分解反応, 日化, 1983-11, 1664~1669
- (39) 山中 : PCBの分解について, 東京都立工業技術センターニュース, 2-10 (1972)1 ~ 4
- (40) 256Kビット支える超純水製造装置, NIKKEI MECHANICAL, 1984. 5. 21, P55
- (41) 高山蹊男 : 紫外線硬化インキ, 材料技術, 2-10(1984)576~580
- (42) 神部章 : 印刷雑誌, 67-3(1984)51~57
- (43) 福井啓二 : UV・EB硬化技術の応用と市場, シー. エム. シー. (1989)87~94
- (44) 住田益二郎 : 光・放射線硬化技術, 大成社(1987)19~25
- (45) フォトポリマー懇話会編 : フォトポリマー・ハンドブック, 工業調査会(1989) 341 ~ 380
- (46) ラドテック研究会編 : UV・EB硬化技術の応用と市場, シー. エム. シー (1984)
- (47) O. Wasilewskip, TAPPI : Proceedings 43 (1984)
- (48) 磯崎理 : 塗料, 工業材料, 29-10(1981) 29
- (49) 四十物, 杉江 他 : 絶縁ワニス, 工業材料, 29-10(1981) 33~37
- (50) 照明学会編 : 照明教室, 光放射の応用 (II) (1985) 9
- (51) オーク製作所 : 特公昭55-152567
- (52) 田端米穂 : UV・EB加工技術の進展, ポリファイル, 25-6(1988) 3~6
- (53) 小笠原誉久 : 接着, 工業材料, 29-10(1981) 24
- (54) 山岡, 角田 他 : フォトポリマーコンファレンス 2(1979)16
- (55) 井上, 本間 他 : 日本写真学会誌, 41(1978) 245~250
- (56) 江口金満 : 最近の感光性樹脂の動向, 工業材料, 29-10(1981) 18
- (57) 橋本, 藤森 他 : パターン作成システム, 電子技術, 26-7(1984) 132
- (58) R. W. Stown : NEW MICROWAVE ENERGIZED UV SYSTEM, RADTECH EUROPE, (1989) 587
- (59) 藤森昭芳 : 露光装置, 実装技術, 6-9(1990)88

- (60) 小林功：ネガタイプED法によるパターン形成：第8回プリント回路学会セミナー，(1990)11
- (61) 布施嘉郎：ED法レジスト用露光装置の概念，プリント回路学会第5回学術講演会，(1990)95
- (62) 市村国宏：新・光機能性高分子の応用，シー・エム・シー，(1988)3
- (63) 市村国宏：感光性材料，材料技術，7(1989)11
- (64) 増原英一 他：DE，45(1978)1,5
- (65) 加藤清見 他：UV硬化技術入門，高分子刊行会，(1984)154～156
- (66) 田上英二郎：光硬化性樹脂による模型の自動造型法に関する調査研究，型技術協会，(1990)
- (67) 平本立躬：リソグラフィ用露光光源の現状と将来，フォトファブリケーション協会，第4回技術講演会テキスト(1988年11月10日)21
- (68) 平本立躬：点光源紫外線ランプ，照明学会「光の発生・関連システム研究会」資料LS-89-11(1989年7月26日)
- (69) 寺沢恒雄 他：位相シフト法によるSub μ mリソグラフィ(1)，第49回応用物理学会(1988年10月)論文番号4a-k-7
- (70) 長谷川昇雄 他：位相シフト法によるSub μ mリソグラフィ，電気科学，58-4(1990)330
- (71) 尾形芳郎：超LSIリソグラフィ用エキシマレーザ，照明学会「光の発生・関連システム研究会」資料LS-90-8(1990年10月21日)
- (72) M.Rothschild,D.J.Ehrlich：A review of excimer laser projection lithography，J. Vac. Sci. Techn., B6-1(1988)1
- (73) 持地広造：シンクロトロン放射光のリソグラフィへの応用，照明学会「光の発生・関連システム研究会」資料LS-89-07(1989年7月26日)
- (74) D.W.Berreman et al.：Soft-X-ray projection lithography:printing of 0.2 μ m features using a 20:1 reduction, Optics Lett., 15-10(1990)529
- (75) 藤井：光エッチング，サイエンスフォーラム「光励起プロセスハンドブック」(1987年12月)
- (76) X.C.Mu et al.：Appl. Phys. Lett., 46 (1985)201
- (77) L.M.Eprath et al.：J. Electrochem. Soc., 129 (1982)1822
- (78) T.J.Chang：Surf. Sci. Per. 3.1.(1983)
- (79) T.J.Chang：J. Chem. Phys., 72 (1981)6303
- (80) T.Fujii et al.：Extended Abstracts of the 18th Conference on Solid State Device and Material,Tokyo (1986) 201
- (81) T.Fujii et al.：Extended Abstracts of the 17th Conference on Solid State Device and Material,Tokyo (1985)
- (82) E.Ikawa et al.：Proc. of 7th Symp. on Dry Processes,Tokyo (1985) 25
- (83) K.Ozawa et al.：Proc. of 7th Symp. on Dry Processes,Tokyo (1985) 30
- (84) H.Okano et al.：Proc. of 4th Symp. on Dry Processes,Tokyo (1982) 6
- (85) Y.Horiike et al.：Extended Abstracts of the 16th Conference on Solid State Device and Material,Kobe (1984) 441
- (86) N.Hayasaka et al.：Proc. of 7th Symp. on Dry Processes,Tokyo (1985) 34
- (87) D.J.Ehrlich et al.：Appl. Phys. Lett., 38 (1980) 1018
- (88) T.J.Chang：J. Chem. Phys., 74 (1981) 1461
- (89) G.L.Loper et al.：Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 644

- (90) S.Yokoyama et al. : Proc. of 7th Symp. on Dry Processes, Tokyo (1985) 39
- (91) G.L.Loper et al. : Proc. of SPIE, 459 (1984) 121
- (92) M.Takai et al. : Jpn. J. Appl. Rhys., 59 (1986) 2958
- (93) M.Takai et al. : Jpn. J. Appl. Rhys., 24 (1985) 705
- (94) N.Sekine et al. : Proc. of 6th Symp. on Dry Processes, Tokyo (1984) 74
- (95) 小長井：アモルファス半導体，サイエンスフォーラム「光励起プロセスハンドブック」 1987年12月
- (96) 本岡：光CVDの基礎，KEK Report, 89-10 (1989)
- (97) U.Ito et al. : J. Chem. Phys., 85 (1986)
- (98) D.J.Ehrlich et al. : J. Vac. Sci. Technol., 21 (1982)
- (99) A.Yamada et al., : 1985 Fall Appl. Phys., 24 (1985)
- (100) D.A.Bolon, C.O.Kurz : Ultraviolet Depolymerization of Photoresist Polymers, Polymer Engineering and Science, 12-2 (1972)
- (101) J.R.Vig : UV/Ozone Cleaning of Surface, IEEE Trans. on Parts Hybrid and Packaging , PHP12 -4(1976)
- (102) J.R.Rig : J. Vac. Sci. Techn., A3-3(1985)1027
- (103) 坂元, 江崎 他：レチクル用光洗浄機の開発, GS News, 49-2(1990)
- (104) 伊藤, 佐藤 他：光励起ドライ洗浄, 応用物理, 59-11(1990)
- (105) K.Ozawa et al. : UV Resist-Stripping for High-Speed and damage-Free Process, the 15th conference on Solid State Devices and Material Tokyo, 125(1983)
- (106) 石橋 他：ポジ型ノボラックフォトリジストの光灰化, 応用物理学会発表 (1986)
- (107) 芹澤 他：半導体リソグラフィ用レジストの光灰化, 応用物理, 58-2(1989)
- (108) 渡辺 他：洗浄技術, 日立評論, 71-5(1989)
- (109) 高梨 他：光アッシング技術, Semicon News 12(1988)
- (110) 稲田 他：UV/O₃方式アッシャ(光アッシャ), 照明学会公開研究会「紫外線光源とその応用」, (1989)
- (111) 稲田 他：光アッシャにおけるレジスト除去特性, 照明学会, 電気関連学会関西支部連合大会 (1990)
- (112) 松本：レーザドーピング, レーザ研究, 16-8(1988)
- (113) T.F.Deutsh et al. : Appl. Phys. Lett., 38(1981)
- (114) B.M.MacWilliams et al. : Appl. Phys. Lett., 43(1983)
- (115) T.F.Feusch et al. : Appl. Phys. Lett., 39(1981)
- (116) K.G.Ibbs et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 29(1983)
- (117) S.Kato et al. : J. Electrochem. Soc., 135 (1988)
- (118) T.F.Deutsh et al. : Appl. Phys. Lett., 40(1982)
- (119) T.F.Deutsh et al. : Appl. Phys. Lett., 36(1980)
- (120) P.G.Garey et al. : IEEE EDL-6(1985)
- (121) S.Kato : J. Appl. Phys., 62(1982)
- (122) 加藤 他：レーザ研究, 14(1986)
- (123) T.Saesima et al. : Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 71(1986)
- (124) 杉岡 他：レーザ研究, 16(1988)
- (125) D.J.Ehrlich et al. : Phys. Lett., 41(1982)
- (126) 吉田秀哉：印写用光源とその応用, 照学誌, 58-4(1974)42~46

- (127) ジアゾ複写機性能・価格一覧, 月刊コピーマシン (事務機器新聞社), 1989/10, 93~97
- (128) 太田垣芳男: 光化学の産業利用, 照学誌, 61-1(1977)10~13
- (129) 日本事務機械工業会: 複写機ハンドブック(1987)
- (130) 西山英夫: 白熱電球・高圧水銀ランプの情報記録機器への応用: 電子写真学会誌, 27-1(1988)46~50
- (131) 日本電球工業会: 日本電球工業史, 追補版(1973), 第二追補版(1983)
- (132) H. Sato, K. Sukegawa, Y. Ooba: UV-Fixable Diazotype Thermal Recording Paper, J. Imaging Technol., 10-2(1984)74~79
- (133) 佐藤弘次, 大場有二: 光定着型感熱記録紙の検討, 電子通信学会技術研究報告, EMC84-24 (1984)9~14
- (134) 矢野晴彦, 田中賢一: 感熱記録紙: 電子写真学会誌, 24-4(1985) 361~369
- (135) 吉田昌平, 龍田純隆: UV-定着型感熱紙の発色機構, 電子写真学会誌, 26-2 (1987) 120~125
- (136) 宇佐美智正, 田中俊春, 石毛貞夫: UV-定着型感熱記録材料, 電子写真学会誌, 26-2(1987) 115~119
- (137) 島田知行 他: 光定着型感熱ファクシミリ NEFAX-24/24M, NEC技報, 40-2 (1987)23~28
- (138) 照明学会: 光源システムの技術動向と展望, 次世代光源システム研究調査委員会報告書 JIER-0017(1990)108
- (139) 廣橋亮: 光記録 -研究の動向-, 光学, 16-3(1987)96~98
- (140) 浮田宏生: 1988年 光学界の展望-『光記録』, 光学, 18-4(1989) 176~177
- (141) 表示・記録・記憶技術と材料, R & DレポートNo. 24, (株)シー・エム・シー (1982)
- (142) 最近の光技術と将来展望, 光技術動向調査報告書
- (143) 熊谷修, 小島千秋: 半導体レーザーの短波長化, レーザ研究, 18-8(1990) 585 ~587
- (144) 光産業技術振興協会: 光技術応用システムのフェージビリティ調査報告書IV -新固体レーザー応用技術-, 成果報告書 61-003-6 (1986) 60
- (145) 印刷・製版の先端技術, CMC (1980)
- (146) 光・放射線硬化技術, 大成社 (1985)
- (147) 印刷工学便覧, 技報堂出版 (1983)
- (148) 大日本スクリーン製造(株): 画像技術の35年 (1978) 177
- (149) 山岡垂夫, 森田浩: 感光性樹脂, 共立出版 (1990)
- (150) 数永健二: 最近の製版焼付用光源, 印刷雑誌, 63-7(1980) 9
- (151) 斎藤滋: 刷版光源の知識, 印刷界, 第2号 (1985) 38
- (152) 児玉仁史 他: マイクロ波放電光源装置とその応用, 三菱電機技報, 57-2(1983) 23
- (153) 折笠輝雄: 製版露光用光源の現状と新しい光源装置: 印刷雑誌, 67-6(1984) 19
- (154) 市村国宏: 高分子系光技術材料の現状と問題点, 工業材料, 33-6(1985) 41
- (155) 根本雄平: 記録材料の10年間の歩みと21世紀への展望: 色材協会誌, 60-12 (1987) 39
- (156) 90年代機能性色素の開発と市場動向, CMC (1990) 201
- (157) CIE Pub.No. 20 Recommendations concerning the irradiance and the spectral distribution of solar radiation with a view to its artificial

reproduction for tests. (1972)

(158) CIE Pub.No. 85 Technical Report. Solar spectral irradiance

(159) JIS K 5400-1990 塗料一般試験方法

(160) JIS B 7751-1990 紫外線カーボンアーク灯式耐光性及び耐候性試験機
JIS B 7752は1990年 2月廃止

(161) ISO 4892-1981 Plastics-Method of exposure to laboratory light sources

(162) 特開 昭和51(1976)-41274 マグネットを有する耐候試験用アーク灯

(163) 特開 昭和52(1977)-33386 マグネタイズキセノンランプ

(164) JIS B 7753-1988 サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機

(165) 渡辺幸雄：マテリアルライフ, 1-2 (1989-9) 64~72

(166) 樋口秀臣：マテリアルライフ, 1-2 (1989-9) 78~81

(167) 光行, 徳田：マテリアルライフ, 1-2 (1989-9) 82~86

(168) 大竹, 平田 他：マテリアルライフ, 1-2 (1989-9) 87~95

(169) JIS B 7754-1979 キセノンアーク灯式耐光性及び耐候試験機

(170) 峰松, 永松：マテリアルライフ学会第2回研究発表会予稿集 (1991)

(171) 峰松、熊谷 他：高分子学会高分子の崩壊と安定化研究討論会予稿集(1987)
U. S. Patent 4, 859, 903

(172) 木嶋, 吉田：工業材料, 33-14 (1985)85~88
特開 S60-117128

3. 生体・生物に対する作用

3. 1 殺菌・滅菌用光源

太陽光の殺菌作用が主に紫外放射の効用であることが1901年 Strebelによって確認され、その後1946年 Luckiesh らによって殺菌効果の波長特性が明らかにされるに従って生体への影響や殺菌効果について研究がなされ、低圧水銀放電を利用した各種の殺菌ランプが開発・実用化されてきた。

3. 1. 1 殺菌の基礎

(1) 殺菌効果の波長特性

紫外放射による殺菌作用は、波長によって大きく異なり、250~260nm付近に極大を有することが知られており、現在では、CIEにより図1に示す分光作用曲線が国際的に標準として推奨されている。この作用曲線は、細胞中の核酸(DNA)の紫外吸収曲線とほとんど一致しているため、細菌に紫外放射が照射され、吸収されると、細胞分子が励起され、反応性が増大して、細胞内の核酸が変化して異常を生じ新陳代謝に障害をきたし不活性化して増殖能力を失い死滅するといわれている。

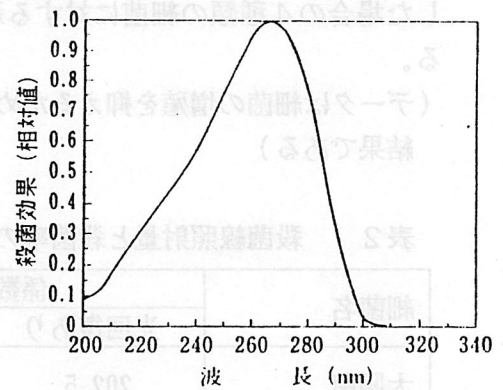


図1 殺菌作用の分光特性

(2) 殺菌効果と照射量

殺菌効果は、紫外放射の放射照度と照射時間に関係があり、細菌の生存率は照射量に対してほぼ指数函数的に減少する。

$$S = P / P_0 = e^{-Et/Q}$$

S : 細菌の生存率

P : 照射後の細菌数

P₀ : 照射前の細菌数

E : 殺菌線(254 nm)の放射照度(μw/cm²)

t : 照射時間(min.)

Q : 生存率Sを1/e(36.8%)にするのに必要な紫外放射量(μw・min/cm²)

そして、同一菌種では、この照射量が等しければ、ほぼ同程度の殺菌効果が得られる。しかし、生存率をある一定の値にするための紫外放射の照射量は、波長の他、菌種、菌株、菌の環境条件(温度、湿度など)によって異なる。周囲温度20℃、相対湿度60%の空気中において、生存率を0.1%とするに必要な紫外放射の照射量の例を表1に示す¹⁾。但し、湿度が高くなると菌の抵抗力が増大する。従って、相対湿度が100%に近い場合、この表の2倍程度、また菌が水中にある場合は5~10倍程度の照射量が必要である。

表1 各種の菌に対する殺菌効果

菌の種類	きわめて弱い菌			弱い菌			強い菌			きわめて強い菌		
	大腸菌	赤痢菌	チフス菌	ブドウ球菌	結核菌	枯草菌	日本酒酵母	ビール酵母	ウイリアム属酵母	オリブかび	果物黒かび	穀物かび
99.9%殺菌するのに必要な殺菌線量(μw・分/cm ²)	90	71	74	151	250	260	326	314	630	1,470	3,700	2,000
15w殺菌ランプ50cmからの照射時間	約1分	約50秒	約60秒	約1.5分	約2.5分	約2.5分	約3.2分	約3.1分	約6.3分	約15分	約40分	約20分

(3) 光回復

殺菌線を細菌に照射すれば、その照射量（強さ×時間）に応じた殺菌効果が得られることは既に述べた。この照射された細菌に更に可視光線や近紫外線を当てると、DNAの損傷を受け増殖を停止していた細菌が再び活性化する場合があることが明らかにされており、この現象を『光回復』(Photo-reactivation)と呼んでいる²⁾。殺菌ランプが使用されている部屋では、人工照明の光や窓を通った日光が殺菌線照射後の細菌に当ることが予想され、この場合には殺菌効果は可視光が照射されない時より低下している可能性がある。

細菌への殺菌線照射後、一般照明に使用されている白色蛍光ランプを光回復光として照射した場合の細菌の活性化の程度を次に示す³⁾。図2は蛍光ランプの照度を変えた場合の緑膿菌の生菌増加率である。表2は蛍光ランプの照度を9,000 lx、2時間照射した場合の4種類の細菌に対する殺菌効果をまとめたものである。

(データは細菌の増殖を抑えるためリン酸緩衝液中で行った実験結果である)

表2 殺菌線照射量と殺菌率の関係(向阪ほか、平成元年)

細菌名	係数(K)		比率
	光回復あり	光回復なし	
大腸菌	202.5	76.8	2.64
緑膿菌	359.0	109.8	3.27
黄色ブドウ球菌	106.6	54.2	1.97
八連球菌	380.1	232.9	1.63

関係式： $E = -K \log(1-p)$
 E: 所要殺菌線量 (J/m²)
 K: 係数 p: 殺菌率

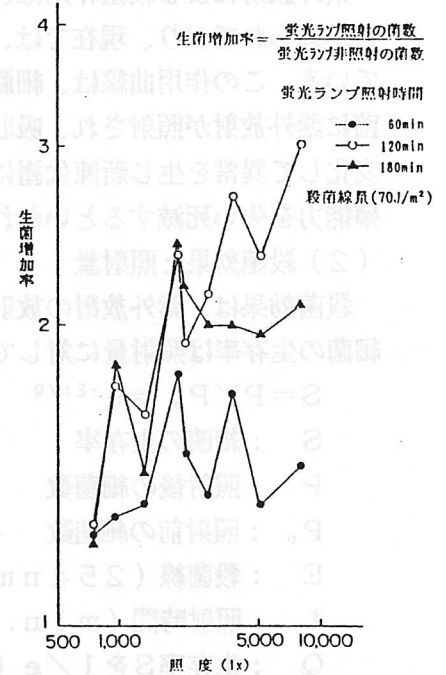


図2 生菌増加率と白色蛍光ランプの照度の関係(緑膿菌)(向阪ほか、平成元年)

(4) 殺菌線照度の測定

殺菌線照度の測定は、JIS Z 8811に詳しく規定されているが、現在各メーカーから種々の感度の殺菌紫外線照度計が市販されており、簡易に測定が可能となっている。しかし、このような単目的の紫外放射の測定器は使用に当たって種々の注意が必要である。

殺菌線照度計の条件としては、①受光器の分光応答度が図1に示される分光作用曲線に近似していること、②入射角特性が余弦則を満足すること、③最小検出能力が目的に合致していることなどがある⁴⁾。

市販の殺菌線照度計を使用するに当たっては、上記を考慮し、次のような注意が必要である。

- ①定期的に感度校正を行なうこと。このためには、電総研で値付けしたGL-15標準殺菌ランプからの値で校正すること。
- ②斜め入射光の測定に対して、受光器の入射角特性が影響し、思わぬ測定誤差を生ずることがあるので、特にランプからの近距離の測定や壁からの反射光の測定には注意が必要である。
- ③その他、殺菌ランプからの放射照度を測定する場合は、周囲温度の変化の影響を受けやすいので、測定時の点灯条件はできるだけ一定にすること。

3. 1. 2 殺菌・滅菌用光源の現状

殺菌に用いられる放射源には、主に表3に挙げたものがある⁵⁾ ⁶⁾ ⁷⁾。このうち、殺菌ランプは効率が最も優れており、広範囲に使用されている。

表3 殺菌に用いられる放射源

項目	光源	殺菌ランプ	高圧水銀ランプ	キセノンランプ
大きさ (W)		2 ~ 1,000	40 ~ 20,000	500 ~ 5,000
形状		小 ~ 長大	中	中
寿命		2,000 ~ 12,000	6,000 ~ 12,000	1,000
紫外放射率 (%)		15 ~ 30	2 ~ 4	1 ~ 5
放射の制御		困難	容易	中
価格		低 ~ 中	中	高

(1) 殺菌ランプ

これは、低圧水銀放電の共鳴線（波長254nmの紫外放射）が殺菌効果の波長特性の最大波長にほぼ一致しており、この共鳴線（殺菌線ともいう）を効率よく放射するよう設計されたランプである。

ランプの構造は、蛍光体を使用していないこと、254nmを透過する特殊ガラス又は石英ガラスを使用している点一般けい光ランプと異なる。

一般に使用されている殺菌ランプの仕様を表4に示す⁵⁾。

表4 殺菌ランプ規格一覧表

種別	寸法 mm		口金	定格電圧 V	管電流 mA	U 出力 W	UV照度 (1m) $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	適合グロースタート	平均寿命 Hr
	管径	管長							
GL4	15.5	134.5	G 5	100	162±20	0.6	6.5	FG7Por7E	3,000
GL6	15.5	210.5	G 5	100	147±20	1.0	11.0	〃	3,000
GL8	15.5	287.0	G 5	100	170±20	1.6	16.5	〃	3,000
GL10	25.5	330.0	G 13	100	230±30	1.7	17.5	〃	4,000
GL15	25.5	436.0	G 13	100	300±30	3.0	32	FG1Por1E	4,000
GL20	32.5	580.0	G 13	100	360±30	4.0	44	〃	4,000
GL30	25.5	893.0	G 13	200	355±30	7.9	80	FG4P	4,000
GL40	32.5	1,198	G 13	200	420±40	11	120	〃	4,000

この他に、大きさ、形状、ガラス材質、使用目的などによって各種が実用化されている。なお、GL-15の裸ランプの場合、ランプからの距離と紫外放射照度は図3に示す関係にある。

- 大きさ：2W～1000W
- 形状：直管形、U字形、W字形、球形、二重管形、スパイラル形（図4）
- ガラス材質：殺菌灯ガラス、バイコールガラス、石英（一般、オゾンフリー、合成）
- 使用目的別：室内、ダクト内、殺菌庫、水、表面、他
- その他：反射膜、反射板、冷却方法、熱陰極、冷陰極

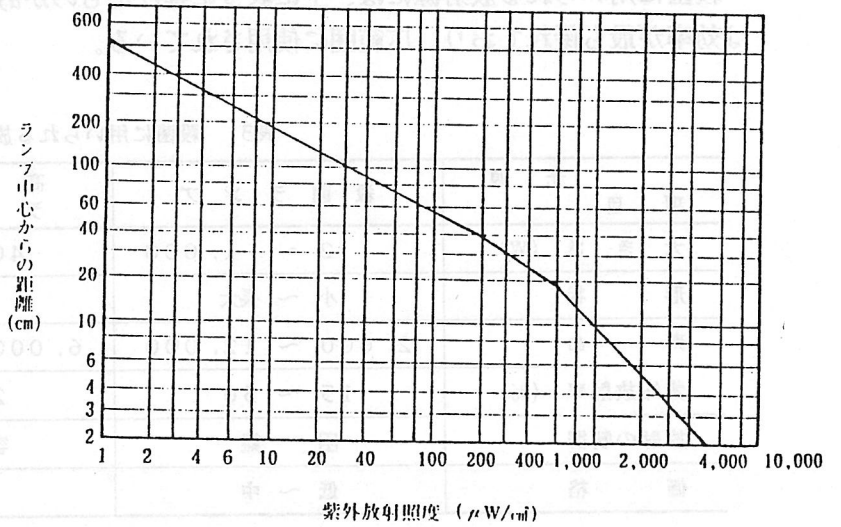


図3 GL-15からの距離と紫外放射照度の関係

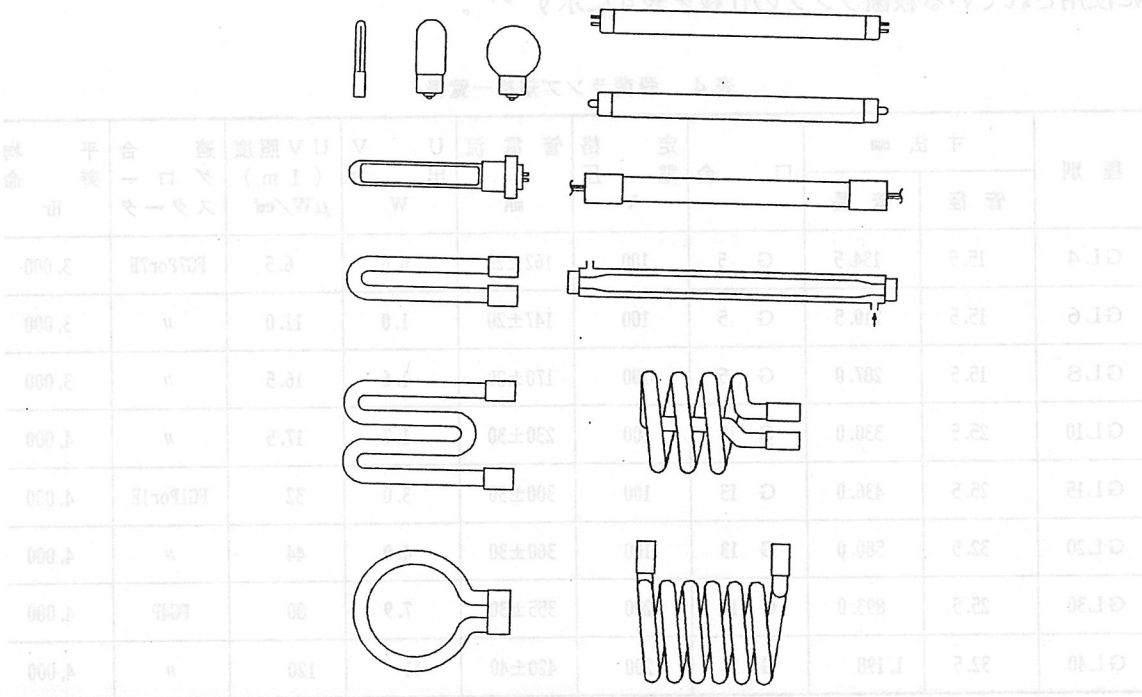


図4 殺菌ランプの形状

殺菌ランプの分光分布を表5に示す。この放射束のうち、254 nmが全体の約88%を占めている⁸⁾。

表5 殺菌ランプの分光分布

波長範囲 (nm)	線スペクトル	放射強度 (%)	波長範囲 (nm)	線スペクトル	放射強度 (%)
245 ~ 249		0.21	317 ~ 330		0.01
249 ~ 263	253.7	88.35	330 ~ 338	334.1	0.07
263 ~ 267	264.0/5.4	0.17	338 ~ 361		0.01
267 ~ 274		0.03	361 ~ 370	365.0/6.3	1.24
274 ~ 276	275.3	0.03	370 ~ 400		0.02
276 ~ 279		0.01	400 ~ 411	404.7/7.8	1.55
279 ~ 283	280.4	0.04	411 ~ 430		0.02
283 ~ 288		0.01	430 ~ 440	435.8	3.64
288 ~ 290	289.4	0.08	440 ~ 542		0.01
290 ~ 294		0.01	542 ~ 550	546.1	2.19
294 ~ 299	296.7	0.28	550 ~ 573		0.01
299 ~ 306	302.2/2.7	0.29	573 ~ 583	577.0/9.1	0.47
306 ~ 308		0	583 ~ 700		0.04
308 ~ 317	312.6/3.2	1.18	合 計		99.97

殺菌ランプは、周囲温度によってその紫外放射出力が変化し、一般には、約25℃で最大出力となるよう設計されている(図5)。

また、点灯時間とともに図6のように紫外線出力が低下する。

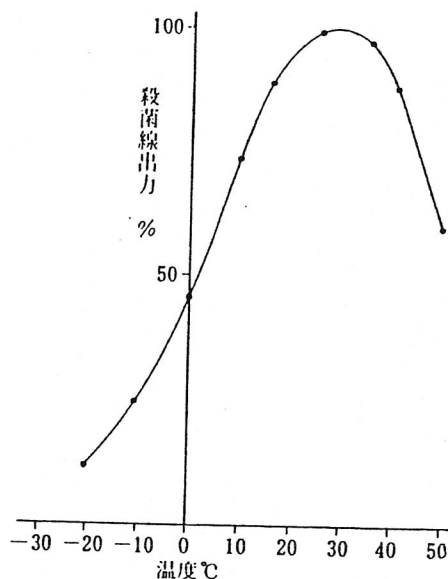


図5 殺菌線(254nm)出力と周囲温度の関係

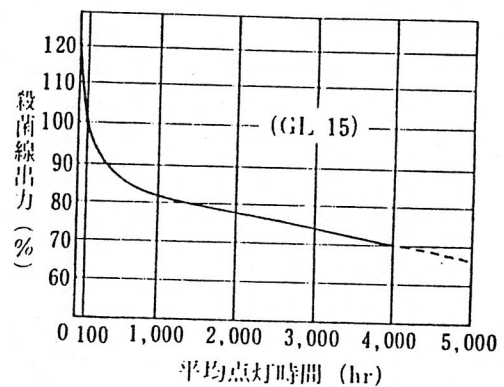


図6 点灯時間と殺菌線出力の関係

(2) 高出力殺菌ランプ

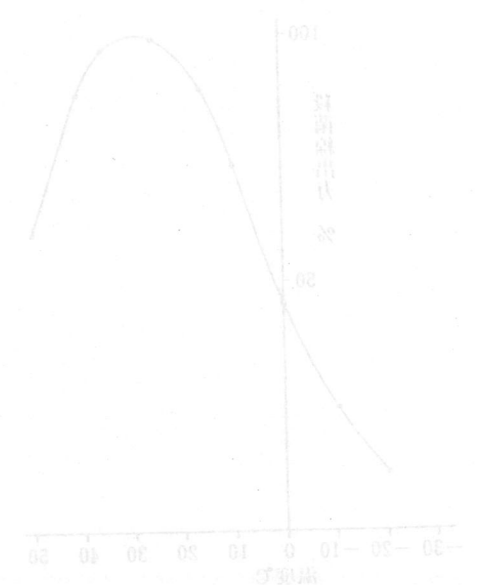
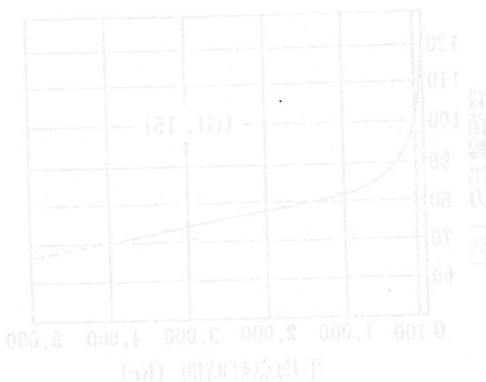
最近、容器、包装材の殺菌を目的として、殺菌ランプの高出力化が進み、高出力ランプが開発、実用化されている^{9) 10) 11)}。

低圧水銀放電において、ランプへの入力を増していくと、管壁温度が上昇し、水銀蒸気圧も上昇し（低圧→高圧領域）、殺菌線の放射効率が低下する。従って、殺菌に有効な低圧水銀ランプを高出力化するためには、ランプ管壁の温度制御—水銀蒸気圧制御が最も重要である。

200W以上の高出力殺菌ランプを従来の殺菌ランプと比較したものを表6に示す。高出力タイプの特徴は、強制空冷または強制水冷方式とすることによって、ランプ電力および殺菌線放射強度が従来ランプの10～20倍になっていることである。

表6 従来ランプと高出力ランプの比較

項目	従来タイプ	高出力タイプ
ランプ電力 (W)	200未満	200～1,000
ランプ負荷 (W/cm)	0.3～0.5	2～10
ランプ形状	直管・U字管	直管・U字管
ランプ寿命 (h)	3,000～5,000	1,000～5,000
冷却方式	自然空冷	強制空冷・水冷



3. 1. 3 応用

紫外線による殺菌は、応用面から大別すると次の様になる。

- 1) 空気の殺菌
- 2) 水や溶液など液体の殺菌
- 3) 物体表面の殺菌

(1) 空気殺菌¹²⁾⁻¹⁵⁾

食品・医薬品等の工場や倉庫、クリーンルーム（無菌室）、飲食店や厨房、畜舎などで、空中に浮遊する菌類の殺菌に紫外線が用いられる。一般には、吊り下げ形や壁掛け形の器具を用いて直接室内の殺菌を行うものと、空調設備の通風ダクト内などに組み込んで、室内に送り込む空気の殺菌を行うものがある。

室内に器具を取り付ける場合、人体への障害を防ぐ意味から人の目の高さより高い位置から上向きに照射したり、人のいない場合のみ点灯するようにして使用される。室内に人がいない時は下向きに、人がいる時は上向きで点灯する回転式や、円筒の中にランプを取り付けて対流で室内の殺菌を行う内照式もある。

ダクトなどに殺菌灯を設置する場合、温度・湿度・風速・ダクト内の反射率など殺菌線出力や殺菌効果を左右するパラメータが多いので注意すると共に、できるだけ吹き出し口の近くへ設置する事が必要である。¹⁶⁾¹⁷⁾

このほか、貯蔵庫や保管庫など人がいなくて、外部と遮断された系では短波長紫外線によって生成されるオゾンを併用して陰の部分も殺菌する方法がとられる事もある。¹⁸⁾

(2) 水殺菌¹⁹⁾

飲用水、洗浄などに用いる産業用水、廃水、養魚用水や水耕栽培用水、湖沼の浄化など広い範囲で紫外線殺菌技術が応用されているが、これは紫外線殺菌が化学薬品による殺菌に較べて水質変化が少なく、環境への影響がないなどのメリットによるものである。また、紫外線による殺菌は、オゾン、薬品などとの併用によって更に効果が増す事が認められており、洗浄水の殺菌を中心に多くの研究・応用がなされている。

A. 主な用途・応用例²⁰⁾⁻²³⁾

(a) 飲料用水

・市水——我が国では実施されていないが、海外では多くの例がある。²⁰⁾発癌物質といわれるトリハロメタンの分解にも効果あるとして注目されている²⁴⁾²⁵⁾

・給水タンク、冷水器等²⁶⁾

・飲料用原水——ミネラルウォーター、ビール、ソフトドリンク等の原料水

・液糖

(b) 医薬品、化粧品

・生理食塩水

・薬品、化粧品の原料水

(c) 洗浄用水

・食品（魚貝類、野菜、豆腐、麺、チーズ等）の洗浄水

・食品、医薬品容器類の洗浄水

・液状食品のタンク等の洗浄水

・病院の手洗い水²⁷⁾

- ・半導体等の洗浄に用いる超純水²⁸⁾
- (d) クーリングタワーの冷却水²⁹⁾
在郷軍人病の原因であるレジオネラ菌の殺菌等

(e) プール
塩素による眼炎、髪の色脱色などの害を減らすため紫外線による浄化を併用。

(f) 養魚、栽培用水³⁰⁾

- ・養魚場、水族館
- ・活魚輸送
- ・水耕栽培用液

(g) 切削油

機械の切削油は、使用後油槽に溜め再度使用するため、遠心分離法などで薄い油層を形成し、紫外線を照射して雑菌の増殖を防ぐ。

(h) 湖沼の浄化

- ・紫外線とオゾンの併用によりアオコの発生・増殖を防ぐ。

(i) 廃水³¹⁾

工場、病院等の廃水、公共下水の処理等

B. 水殺菌に用いられる装置⁷⁾³²⁾

(a) 流水殺菌装置

殺菌ランプの近傍に水を流して殺菌する装置で、構造面から大別すると外照式と内照式がある。外照式は、石英管内を流れる水を管の近くにセットしたランプで照射するものや、水を薄層状に流しその表面から照射するものなどがあり、ランプのメンテナンスの容易さや、ランプが水温に影響されにくい等の利点がある。内照式は、ランプを石英保護管に包んで金属シリンダー内にセットし、流れの内側から紫外線を照射するもので、殺菌効率が高く使い易いので広く使用されている。

液体の紫外線透過率は、液体の種類によって大きく異なるので、透過率の低い液体では液を薄層状にしたり、攪拌によってランプに接近させるなどの工夫が必要となる。

殺菌ランプは、低圧水銀ランプのほか、中圧・高圧の水銀ランプを使用して処理能力を向上させたものもある。²⁰⁾

(b) タンク用殺菌装置

給水タンクなど各種タンクに用いられるもので、外照式と内照式（浸漬式）がある。外照式はタンク上部に取り付けてタンク内の空気および液面の殺菌を、内照式は液体にランプを浸漬して長時間にわたる液体の殺菌に適している。

図7に流水殺菌装置、タンク用殺菌装置の構造を示す。

(3) 表面殺菌

物体の表面に紫外線を照射して殺菌を行うもので、高出力殺菌ランプの出現でコンベア上の食品容器等を瞬間的に殺菌するなど製造業での応用が広がっている。

A. 主な用途・応用例

(a) 食品・医薬品等の容器³³⁾⁻³⁸⁾

各種包装容器（ビン・パック）、缶のフタ、王冠等コンベア上で高速殺菌処理を行うものが多い。一般には200～500Wの高出力殺菌ランプが用いられるが、ビン内部の殺菌にキセノンフラッシュランプを用いた例もある。⁷⁾

(b) 食品表面¹⁸⁾³⁹⁾

ハム・ソーセージなどの食肉加工品、かまぼこ・竹輪などの水産加工品、洋菓子などの食品の表面殺菌によって日持ちを良くしようとするもの。陰の部分も殺菌できるよう工夫がなされている。

(c) 調理台、貯蔵庫等

調理台(まな板)、食品や衛生器具の貯蔵・保管庫、理容器など器具等の表面殺菌と室内・庫内の空気殺菌を行う。

B. 高出力殺菌装置¹¹⁾⁴⁰⁾

表面殺菌用の装置として多く使用されているものに高出力殺菌装置がある。殺菌線を効率良く照射するために水銀ランプの水銀蒸気圧を1Pa程度に保つ必要があるが、高出力化するとランプ管壁温度が上昇して水銀蒸気圧を所定の圧力に保てなくなる。そこでランプ外面の一部または全面を水冷して水銀蒸気圧を低く抑える様にしたもので、照射装置の窓面で50~200mW/cm²と従来ランプの10倍~40倍の殺菌線照度が得られ、コンベア上を高速で流れる物体の表面を瞬間的に殺菌することができる。図8に高出力殺菌装置の応用例を示す。

表7 各種材料の253.7nmの反射率と透過率(参考値)

材料名	反射率(%)	材料名	厚さ(mm)	透過率(%)
アルミニウム(蒸着)	87	蒸溜水	3000	10
〃(研磨)	60-75	飲料水	100-800	10
アルマイト	30-35	海水	50	10
クロム	40	砂糖液(無色)	9	10
ニッケル	35	〃(褐色)	0.5	10
ステンレス	20-30	牛乳	0.07	10
銀メッキ鉄板	28	ビール	1.5	10
銅	7	洋酒	0.8-3	10
亜鉛	20	合成酒	20	10
エナメル(白)	10	ブイヨン	0.002	8.2
水性ペイント(白)	10-35	人血	0.002	16.5
油性ペイント(白)	6-9	溶融石英	2.5	90
メラミン塗装(白)	8	窓ガラス	1.0	0
紙(明色)	20-30	ポリエチレン	0.01	35
ガラス	5-10	セルロイド	0.1	0
		セロファン(無色)	0.03	60
		塩化ビニル	0.03	0
		ポリスチロール	0.05	0

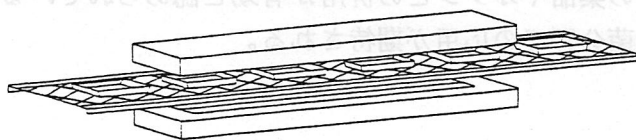
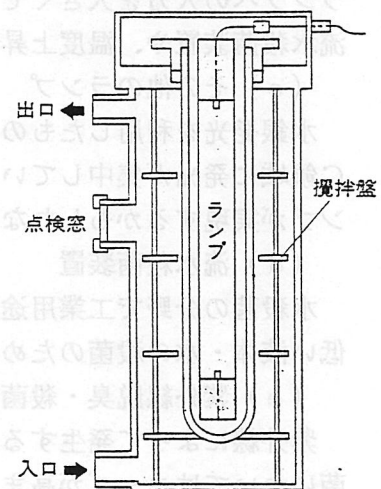


図8 高出力殺菌装置(高速コンベアへの利用)

流水殺菌装置の構造



タンク用殺菌装置(外照式)

図7

3. 1. 4 開発動向

殺菌・滅菌用光原は、高出力殺菌ランプの出現で一段と応用範囲を広げ、食品工業を中心にますます重要性を増している。更に最近の環境への関心の高まりの中で「地球にやさしい」殺菌処理技術として紫外線がクローズアップされてきた。

(1) 装置から見た開発動向

(a) 高出力殺菌ランプ⁵⁾⁹⁾⁻¹¹⁾

1975年頃、スイスのブラウンボベリ社が発表し、1980年頃から我が国でも発売された高出力殺菌ランプは、その高い殺菌線出力から工業分野で広く使用される様になった。構造が複雑なため高価であり、また電流密度が大きく寿命が短い欠点がある。これらの欠点を克服するためにさまざまな工夫・改良が進められており、それによって更に広く普及してゆくと思われる。

(b) 中・高圧殺菌ランプ²⁰⁾⁴¹⁾

殺菌ランプは、253.7nmの水銀の輝線発光を利用しているのがほとんどである。この水銀輝線を効率良く放出するために水銀蒸気圧を低く保つ必要があり、殺菌ランプは、低圧水銀放電によっている。しかしランプ1本当たりのUV-C出力を増すために水銀蒸気圧を高くしたいいわゆる中圧または高圧水銀ランプが注目されている。253.7nmの放射効率は低圧水銀ランプより低下するがランプへの入力を大きくできるので殺菌に必要なUV-C出力を大きくできる。大量の水を処理する流水殺菌装置や、温度上昇を許容できる金属容器の表面殺菌などへの利用が期待される。

(c) その他のランプ

水銀発光を利用したもの以外では、実用化されているのはキセノンランプだけである。⁷⁾ UV-C領域に発光が集中しているとしてアンチモンが提案されており、⁴²⁾ また、将来KrFエキシマランプが実現するかもしれない。

(d) 流水殺菌装置

水殺菌の分野で工業用途を中心に流水殺菌装置が多く使用されているが、濁液など紫外線透過率の低い液体・水の殺菌のため水流の薄層化が必要であり、これに適した装置が開発されている。

(e) 紫外線脱臭・殺菌装置⁴³⁾

紫外線によって発生するオゾンを利用したり、光触媒を用いた脱臭器が開発されている。脱臭・殺菌についてはニーズが高まっており紫外線応用として期待される分野である。

(2) 応用面または研究面から見た開発動向

(a) 環境対策

池、沼の浄化やゴルフ場の農薬汚染対策として紫外線が注目されている。池や沼についてはアオコの発生防止など多くの実施例があるが、ゴルフ場はまだ研究段階である。また発癌物質といわれるトリハロメタンの分解に紫外線が効果があることが認められており、市水道などの飲料水に紫外線殺菌ランプがより多く使用されてゆくと思われる。

(b) 薬品・オゾンとの併用¹⁸⁾³⁸⁾⁴⁴⁾

殺菌効果の面から紫外線とH₂O₂などの薬品やオゾンとの併用が有効と認められている。洗浄水、プール、養魚用水、湖沼の浄化など水殺菌分野での応用が期待される。

(馬込一男, 佐藤幸広, 向坂信一, 三好和彦)

3. 2 植物に対する作用^{46) 51)}

植物に対する光放射の作用は、2つの側面から見る事ができる。一つはエネルギーとしての断面で、他の一つは情報としての断面である。前者は光合成であり、後者は光形態形成作用である。

3. 2. 1 光合成

緑色植物の光合成の作用関数は、照射光のPAR放射帯域(400nm~700nm)の光量子の量に対応することが明らかになっている。したがって電気入力当たりの光量子出力の大きい放射源が植物栽培に有効である。表8に現在実用化されている各種光源の、電気入力当たりの光放射の出力をそれぞれの評価項目ごとに算出し、電球の価に対する比率で示している。低圧ナトリウムランプ、高圧ナトリウムランプ、メタルハライドランプ、3波長域発光形蛍光ランプの順に価が大きい。現実の植物栽培にもこれ等のランプが使用されている。

表8 植物生育の観点から見た光源の評価

ランプ* 項目 ワット	Lw	D ₆₅	FL-D	FL-EX	FL-PG	HF-X	MF	NH	NX
	100	—	37	37	40	400	400	400	180
①ランプ入力当りのPAR放射束比	100	(509)	295	361	194	194	341	398	417
②ランプ入力当りの光合成有効放射束比	100	(535)	300	371	250	241	373	513	570
③ランプ入力当りの光量子束比	100	(556)	344	422	243	227	370	486	549
④ランプ効率 (lm・W ⁻¹)	15	(93)	73	96	34	55	80	132	175

注 ※ Lw:白熱電球, D₆₅:標準昼光(6500K), FL-D:蛍光ランプ(昼光色), FL-EX:蛍光ランプ(3波長域発光形), FL-PG:蛍光ランプ(植物用), HF-X:水銀ランプ(蛍光形), MF:メタルハライドランプ(蛍光形), NH:高圧ナトリウムランプ, NX:低圧ナトリウムランプ

※※ ① $\int_{400}^{700} P(\lambda) d\lambda / P_{in}$ ② $\int_{380}^{780} P(\lambda) S(\lambda) d\lambda / P_{in}$ ③ $\int_{400}^{700} P(\lambda) Q(\lambda) d\lambda / P_{in}$ ④ $\int_{380}^{780} P(\lambda) V(\lambda) d\lambda / P_{in}$

P(λ):光源の分光分布 S(λ):光合成作用関数 Q(λ):光量子感度 V(λ):標準比視感度 P_{in}:ランプ入力

組織培養や成長点生長などの手段によつて作り出された苗を、栽培地に移すまえに馴化させる育苗システムでは、蛍光ランプが主として使用されている。この理由は蛍光ランプでは放射される赤外放射がIR-Cに集中しているため、ガラス板で容易に除去できるが、HIDランプではIR-Cに比し、ガラス板で容易に除去できないIR-AやBの赤外放射が多いためである。

植物栽培用光源として独自の分光分布特性を持つランプを製作することもできるが、照明用のランプは多くの実績を持っており、特性的にも安定しているのもので、このなかから植物栽培に適したものを選択して使用するのが、最も効率的である。

3. 2. 2 光形態形成作用⁵²⁾

植物のなかで単年性植物では、温度刺激とともに光の刺激が発芽・開花など形態形成のトリガーとなっているものが多い。光形態形成に必要な光エネルギーは光合成に必要なエネルギーの100分の1~1000分の1である。日長時間により植物の成熟をコントロールする技術は実用化されている。

使用放射源は電球が主である。いちぢくの果実の着色の促進にUV-Aの紫外放射を使用し、効果をあげた例が報告されている。最近の研究では、光合成に関与しない760nmを中心とした約100nmの波長域の放射をあたえると、植物の節間距離の伸長がコントロール出来ることを見出されており、 P_{630}/P_{760} の比率でこの調節指標となっている。この手段を用いると、植物の丈を任意に作りだせる可能性がある。

植物栽培、形態形成調節に使用されている光源の分光分布を図9に示す。

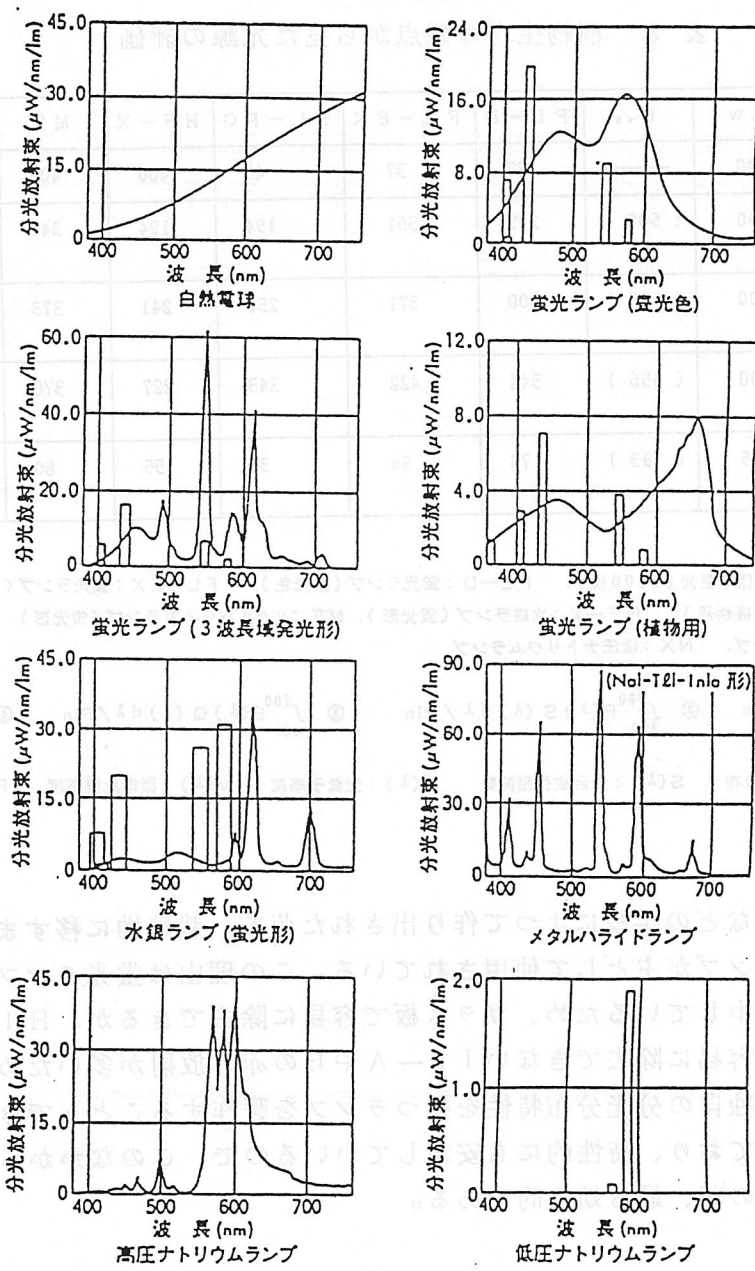


図9 植物栽培、形態形成調節に使用されている光源の分光分布

3. 2. 3 屈光性作用

光の照射方向に植物が伸長する現象で可視放射の短波長の光が有効であるが短波長の光のみを使用した例はなく、電球が屈光性の調節に使用されている。

3. 2. 4 水生植物

葉緑素を含む水生植物の生育は、一般植物と同様な光条件が有効で、これに水の分光透過率が影響する。鑑賞魚用水槽には3波長域発光形蛍光ランプが使用される事が多い。紅藻や褐藻についてはその光合成曲線は明らかになっているが、これらの生育に適した光源の実用例の報告はない。

3. 3 動物^{53) 55)}

3. 3. 1 魚類、水棲動物

- ①魚類： 魚類の視覚は主として青色ないし緑色の領域に存在する。集魚灯は電球が主として使用され、3000K以上の分布温度の電球やメタルハライドランプが使用されている。
- ②単年性魚類の成熟調節： 鮎、鱒等の成熟は日長時間できまる。日長時間調節用には水銀ランプや昼光色蛍光ランプが使用される。
- ③貝類の成熟調節： あわび・かき、などの貝類は海水に照射される天空紫外放射により海水中のイオンが増加し貝類の生殖腺が刺激され産卵、放精がおこなわれる。約0.6Wh/リットル程度のUV-Cをあたえれば、人工的に成熟が調節できる。放射源としては殺菌灯が用いられる。
- ④魚類の妊性コントロール： 人工養殖において精子にUV-Cの放射を与え、特定の性(雄)の精子を不妊化し、商品価値の高い性の魚類のみを作り出す技術が実用化されている。殺菌ランプが使用されている。ただし対象になる魚の種類が限られている。

3. 3. 2 昆虫の行動制御

- ①昆虫の誘引： 昆虫の視覚の作用関数はUV-Aの波長域から560nmにおよんでいる。UV-Aの放射を調節することにより昆虫の行動を制御することが出来る。昆虫を集めて捕獲するにはUV-Aを放射するランプを使用すればよい。
- ②昆虫の飛来抑制： 昆虫の飛来を少なくするには、可視放射に対しUV-Aや短波長の可視放射の比率の少ない光源を使用すればよい。果樹園へ飛来する吸汁夜蛾の抑制には純黄色蛍光ランプが使用される。

3. 3. 3 家畜・家禽に対する作用

- ①家禽： 現在最も広く使用されているのは、養鶏における利用である。
 - ・雛鶏の生育では日長時間を長くして摂餌時間を増やし、成長を促進する。
 - ・採卵鶏では日長時間を最適に調節し初産日が最も短くなるように飼育する。日長時間を14時間に調節すれば、初産日令は、約15%短縮出来る。必要照度は数lxである。使用光源は電球が主である。
- ②家畜： 羊、豚、馬、牛などの家畜の成熟はいずれも日長特性をもっている。人工光の照射によって成熟の調節が可能である。しかし作用関数などは不明である。

3.4 生体に対する作用

3.4.1 医療用放射源

(1) 光放射と生体

地球上において、光放射は最も重要な環境要素として人間を含めた生体・生物と密接に関連しており、その結果として、光放射の生体・生物に対する数多くの作用・効果が知られている^{56) 57)}。図10に現在明らかになっている代表的な光放射の生体・生物に対する作用と関連の光放射源をまとめたものを示す⁵⁸⁾。

一方、医療は人間（という生体）が健康的な生活を営む上で欠くことができないものであるから、医療と重要な環境要素である光放射とは、当然のことながら相互に密接に関係してくることになる。

そこで、生体・生物に対する光放射の作用の第一番目として、医療に関連した光放射の作用・効果および適用されている光放射源⁵⁹⁾について述べる。

(2) 紫外放射の生体への作用と紫外放射源

①紅斑作用：紅斑作用というのは、誰でも真夏に海岸などに行った時に体験したことがあるように、文字通り、太陽の光を受けて毛細血管が炎症的に拡張、充血することによって皮膚が新鮮淡紅色を呈する（その後にヒリヒリしてくる）現象である。表皮中にあるアミノ酸ヒスチジンという物質が太陽の光エネルギーを受けてヒスタミン化合物を遊離し、これが毛細血管に作用して拡張させることになる。主として UV-B の波長域の紫外放射により反応が促進される。したがって紅斑促進用の光放射源としては、UV-B の蛍光ランプや HIDランプが仕様される。

②坑佝僂病作用（ビタミンDの生成）：佝僂病というのはビタミンDの不足によりカルシウムと磷の代謝が不十分となり、骨に異常を生じる病気である。人体が紫外放射の照射を受けると、血液中のエルゴステロールが変換されてビタミンDが生成されるので、適量の紫外放射は佝僂病を防止する効果がある。そして紫外放射のこのビタミンDを生成する作用のことが坑佝僂病作用と呼ばれる。この作用を促進する波長域はエルゴステロールの分光吸収率の大きい波長域であり、ほぼ UV-B の波長域と一致している。したがって変換促進用の光放射源としては、紅斑作用同様に UV-B 域の蛍光ランプや HIDランプが使用される。

③紫外放射の眼や皮膚に対する傷害：紫外放射は光子のエネルギーが大きいため、人体に過剰に吸収されると、吸収された部位に傷害を生じることがあるので注意を要する。特に眼は視覚という人間にとって最も重要な感覚を司る器官であるから、吸収された紫外放射の反応度が同じ程度であっても、皮膚など他の部位に比べて、人間の機能に対する影響の度合いは大きくなる。紫外線性眼炎はその例であり、皮膚に対する傷害の場合よりも閾値がかなり小さくなっている⁵⁶⁾。したがって、紫外放射が眼に入射する可能性があるような場合には、適切な遮光保護具⁶⁰⁾を使用し、傷害を防止するための処置が必要である。

（なお、殺菌作用については別項で記述されるので、本項では割愛することとした。）

(3) 可視放射の生体への作用と可視放射源

①新生児黄疸の光治療：新生児において、胆汁色素の主成分であるビリルビンが肝臓で分解されないまま血液中に分泌されると水に不溶であるため、尿中に排泄されず血液中に

堆積し体内を血液と共に移動し、新生児が黄疸に罹り、その結果種々の障害が生じる⁶¹⁾。これを治療するために、新生児の身体表面から青緑色域の光放射を照射し、ビリルビンを水溶性の化合物であるダイヒロールに分解する方法が実用化されている。この目的に、従来は青色蛍光ランプが使用されていたが、最近では、他の影響を防止するため、光子のエネルギーの比較的小さい緑色蛍光ランプの適用も検討されている。

②光放射によるメラトニン分泌の制御とサーカディアンリズム：人間の眼の角膜から入射した光放射は、網膜において光化学反応により電気信号に変換され、一部は視神経を通じて脳へ伝えられるが、一部は視床下部を経て脊髄に伝えられ、更に頸部神経中枢を経て松果体に伝えられる。この松果体は血液中にメラトニン・ホルモンを分泌しているが、網膜から松果体に伝えられる信号量（即ち、眼に入射する光の量）が多いとメラトニンの分泌が抑制される。したがって血液中のメラトニンの量は昼間は少なく、夜間に多くなるという周期的な変化を繰り返すことになる。このメラトニンの量の周期的変化によりその人間の活動についてそれぞれのリズムが保たれるが、このリズムのことがサーカディアンリズム（概日リズム）と呼ばれる。もし、何かの条件により、人間に照射される光放射の変化がこの本来のリズムからずれた場合（例えば海外旅行などで時差のある地域々移動するような場合）には、活動が円滑に行かなくなることがある。いわゆる「時差ボケ」といわれる現象はこの一例である。このずれたサーカディアンリズムを調整するのに、比較的高照度の光放射を照射することが行われている。この場合の適用光源としては、紫外域まで昼光に近似した分光分布を有する蛍光ランプが使用されている⁶²⁾。

③青色光の網膜に対する光化学的傷害：人間の眼に対して入射する紫外放射は、角膜や水晶体、硝子体などで吸収されて、網膜に達することはなく、したがって紫外放射が網膜に直接傷害を及ぼすことは無いが、網膜に達する可視放射の中で、光子のエネルギーの大きい青色光（波長 500 nm 以下の可視放射）が過度に網膜に入射すると、光化学反応により網膜が損傷することが知られている⁶³⁾。これを青色光による網膜傷害という。これは以上述べてきた傷害の内容により明らかなように、輝度の高い青色光成分を含んだ光源を直視して網膜に焦点を結ばせた場合に傷害度が最も大きくなる。米国の労働衛生専門官会議（ACGIH）の閾限界値（TLV）⁶⁴⁾と日本溶接協会の調査結果⁶⁵⁾によれば、電流 300 A 程度の溶接用アークスポットの場合で、通常人の場合、数秒間の直視で青色光網膜傷害が生じる危険性があり、したがって適切な遮光保護具が絶対に必要であることが報告されている⁶⁶⁾。

（4）赤外放射の生体への作用と赤外放射源

①赤外放射と熱作用：赤外放射は紫外放射や可視放射に比べて光子のエネルギーが小さいので、生体に吸収されても、光化学反応を生じることは少なく、ほとんど大部分がそのまま熱エネルギーに変換され、生体のその部位を加熱することになる。したがって、赤外放射の生体への作用というのは、大部分が熱作用である。人体の皮膚に熱エネルギーが供給され、（適度に）加熱されると、冬季においては暖房効果がある他、その部位における血液の循環が促進されたり、新陳代謝が促進されたりして、人体の健康増進に有効であることが報告されている⁶⁷⁾。この作用に適した光放射は、比較的皮膚の中まで透過して吸収される波長域 2 μm 前後の赤外放射である⁶⁸⁾。したがって、一般の赤外電球が使用されるが、この目的に使用される赤外電球を特に医療用赤外電球と呼ぶ。

3.4.2 美容

(1) 光放射と美容との関連性

光放射と美容との関連性については、新聞や雑誌などにおいては時々記事が紹介されているが、光化学反応を利用した美容については、学術的に十分検証されているものは少ないと考えられる。以下に割合に検証されていると思われる 1~2 の事柄について述べる。

(2) 光放射による美容と関連の光放射源

①色素沈着（増強）作用：皮膚が太陽の UV-B 波長域の紫外放射の照射を受けると、皮膚に紅斑を生じることは既に述べた通りであるが、この場合の紅斑は通常の健常人であれば、照射後 1~2 日で消滅し、その後皮膚が褐色がってくる。これは表皮中にあるメラニン色素が増加するためで、この現象のことを色素沈着作用または色素増強作用という。

（光放射による紅斑とそれに引き続くメラニン色素の沈着とを合せて日焼けという。）とここで、照射する光放射の波長域によっては、紅斑の先行なく表皮内にメラニン色素を増強することができる。この紅斑の先行のないメラニン色素の増強を特に色素沈着作用と呼ぶ。この色素沈着作用は波長 340 nm 附近の UV-A 域の紫外放射によって促進される。

メラニン色素は、特に波長 320 nm 以下の紫外放射を吸収するので、人体を紫外放射から保護する作用があるといわれてきた。しかし、実際のメラニン色素は表皮の基底細胞内に沈着するので、真皮を保護する効果は期待できるが、表皮に対しては保護効果は薄いと考えられる。むしろ、皮膚に適度にメラニン色素が沈着すると肌の色が、「小麦色」になり、「健康的（美容的）」に見える効果があるともいわれている。そのため、紅斑の先行なしに色素沈着を促進する放射源の照射装置を設備した、いわゆる「人工日焼けサロン」が都会地を中心に開設されている。これには、UV-A 域の蛍光灯が使用される。

②赤外放射の美容への応用：前項で述べた赤外放射の温熱作用を利用して、化粧品を皮膚に塗布した後に赤外放射を照射すると、化粧品の皮膚への浸透を促進すると共に、肌荒れ防止などの化粧品の作用を促進する効果があるといわれている。この目的に対しては、既に述べた医療用赤外電球が使用される。

（河本 康太郎）

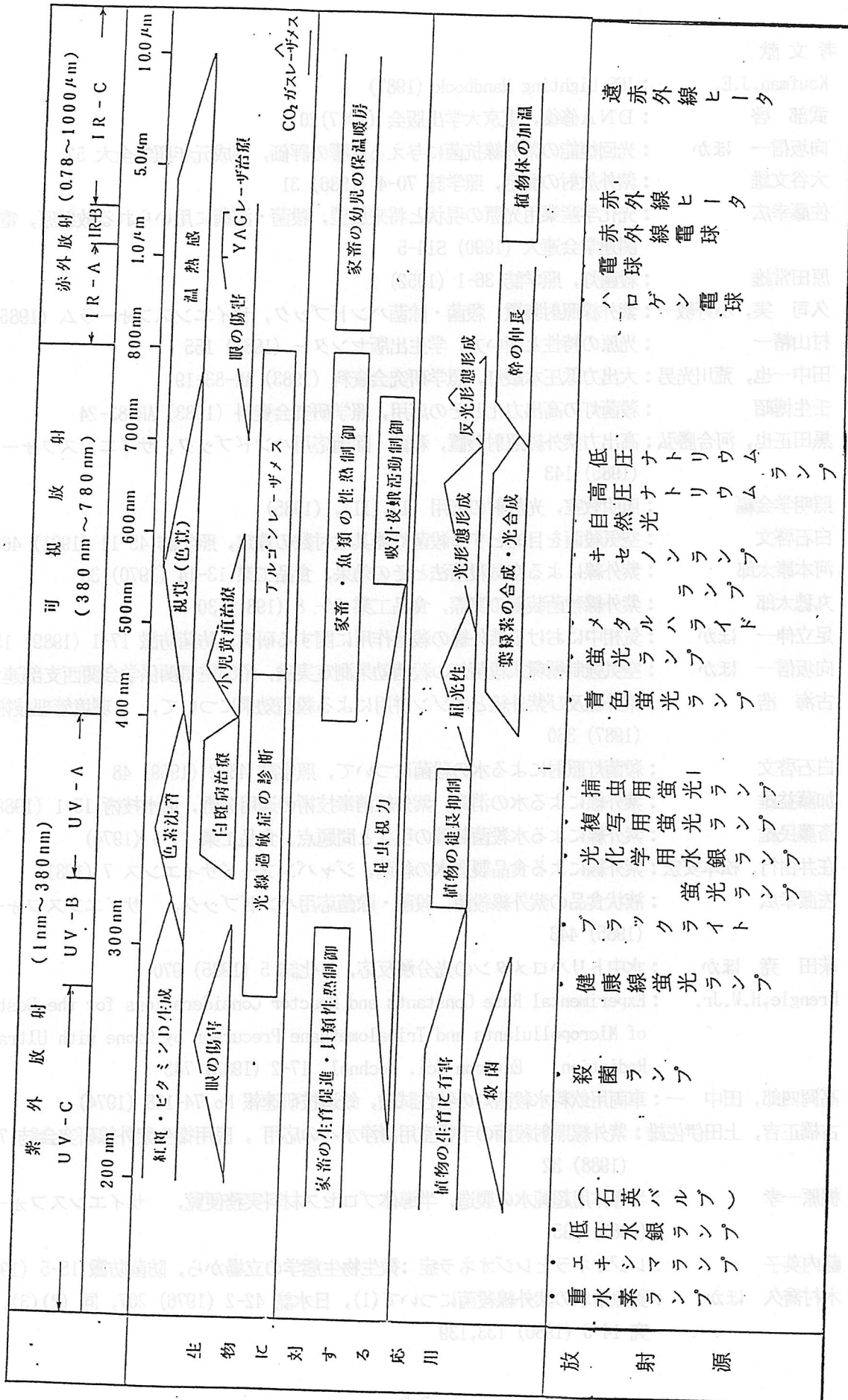


図 10 実用化されている光放射の名称、波長範囲、光源

参考文献

- (1) Kaufman, J.E. : IES Lighting Handbook (1987)
- (2) 武部 啓 : DNA修復, 東京大学出版会 (1987) 20
- (3) 向坂信一 ほか : 光回復能の紫外線抗菌に与える影響の評価, 平成元年照学全大 52
- (4) 大谷文雄 : 紫外放射の測定, 照学誌 70-4 (1986) 31
- (5) 佐藤幸広 : 光化学産業用光原の現状と将来展望, 殺菌・滅菌に用いられる放射原, 電気・情報関連学会連大 (1990) S14-5
- (6) 原田常雄 : 殺菌灯, 照学誌 36-1 (1952) 1
- (7) 久司 実, 小野敬一 : 紫外線照射装置, 殺菌・除菌ハンドブック, サイエンスフォーラム (1985) 132
- (8) 村山精一 : 光原の特性と使い方, 学生出版センター (1985) 155
- (9) 田中一也, 荒川光男 : 大出力低圧水銀灯, 照学研究会資料 (1983) AR-83-19
- (10) 壬生博昭 : 殺菌灯の高出力化とその応用, 照学研究会資料 (1983) AR-83-24
- (11) 黒田正也, 河合勝弘 : 高出力紫外線照射装置, 殺菌・除菌応用ハンドブック, サイエンスフォーラム (1985) 143
- (12) 照明学会編 : 照明教室, 光放射の応用 (I),(II), (1985)
- (13) 白石啓文 : 空気殺菌を目的とする殺菌灯器具取付数の算定, 照学誌 45-11 (1961) 469
- (14) 河本康太郎 : 紫外線による空気殺菌法とその効果, 食品工業 13-14 (1970) 33
- (15) 丸穂太郎 : 紫外線殺菌装置の実際, 食品工業 24- 8 (1981) 30
- (16) 足立伸一 ほか : 気相中における紫外線の殺菌作用に関する研究, 防菌防黴 17-1 (1989) 15
- (17) 向坂信一 ほか : 空気強制循環式殺菌灯の殺菌効果測定実験, 昭63電気関係学会関西支部連大(1988)
- (18) 古海 浩 : 紫外線及び紫外線とオゾン併用による殺菌効果について, 環境管理技術 5-6 (1987) 330
- (19) 白石啓文 : 殺菌灯照射による水の殺菌について, 照学誌 43-2 (1959) 48
- (20) 加藤益雄 : 紫外線による水の消毒, 紫外線消毒技術の適用分野, 造水技術 15-1 (1989) 33
- (21) 斎藤民雄 : 紫外線による水殺菌装置の現状と問題点, 食品工業 17-8 (1974)
- (22) 在井由行, 松本安宏 : 紫外線による食品製造水の殺菌, ジャパンフードサイエンス 7 (1981)
- (23) 佐藤幸広 : 液状食品の紫外線殺菌, 殺菌・除菌応用ハンドブック, サイエンスフォーラム (1985) 443
- (24) 萩田 堯 ほか : 水中トリハロメタンの光分解反応, 日化誌 5 (1985) 970
- (25) Prengle, H.W. Jr. : Experimental Rate Constants and Reactor Considerations for the Destruction of Micropollutants and Trihalomethane Precursor by Ozone with Ultraviolet Radiation, Environ Sci. Technol. 17-2 (1983) 743
- (26) 高岡四郎, 田中 一 : 車両用飲料水殺菌灯の特性試験, 鉄道技研速報 No.74-138 (1974)
- (27) 古橋正吉, 上田伊佐雄 : 紫外線照射殺菌の手術室用清浄水への応用, 医用衛生紫外線研究会誌 7-2 (1988) 32
- (28) 梶原一孝 : 半導体用超純水の製造, 半導体プロセス材料実務便覧, サイエンスフォーラム (1983) 435
- (29) 藪内英子 : レジオネラとレジオネラ症 : 微生物生態学の立場から, 防菌防黴 15-5 (1987) 239
- (30) 木村喬久 ほか : 養魚用水の紫外線殺菌について(1), 日水誌 42-2 (1976) 207, 同 (2)(3), 魚病研究 14-3 (1980) 133,139

- (31) Lee, N.E. et al : Ultraviolet Irradiation of Municipal Wastewater: Evaluation of Effects on Organic Constituents, Environmental International 7 (1982) 403
- (32) 黒田正也, 河合勝弘 : アイ流水殺菌システム, 食品機械装置 22-11 (1985) 68
- (33) 野沢英一, 山口 邦通 : 紫外線による食品包装用フィルムおよびカップ状容器の殺菌, 包装研究 2 (1982) 57
- (34) 弦田 忍 : 高出力表面殺菌装置による各種容器に対する殺菌事例, 環境管理技術 5-6 (1987) 341
- (35) 横山理雄 : 食品の無菌化包装への紫外線の利用と効果, 食品工業 24-8 (1981) 23
- (36) Cerny, G. : Sterilization of Packing Materials for Aseptic Packing, Verpackungs-Rundschau 28-10 (1977) 77
- (37) Maunder, D.T. : Possible Use of Ultraviolet Sterilization of Containers for Aseptic Packaging, Food Technology 4 (1977) 36
- (38) 薄田 亘 : 紫外線殺菌とそのデータ, 最新微生物制御システムデータ集, サイエンスフォーラム (1983) 428
- (39) 内藤茂三 : 紫外線ランプ式オゾン発生装置による殺菌作用とその応用, 照学研究会資料 AR-90-10 (1990)
- (40) 壬生博昭 : 高出力紫外線殺菌装置の特色と利用, 食品工業 27-6 (1984) 41
- (41) 鈴木 孝, 空閑圭介 : 水処理用紫外線照射装置, 昭55照学全大 57 (1980)
- (42) Phillips, R. : Sources and Applications of Ultraviolet Radiation, Academic Press (1983) 278
- (43) 守谷賢策 ほか : 光触媒を用いた脱臭, 照学研究会資料 LS-90-13 (1990)
- (44) Bayliss, C.E. et al : Effect of Simultaneous High Intensity Ultraviolet Irradiation and Hydrogen Peroxide on Bacterial Spores, J. Food Technology 17 (1982) 467
- (45) 河合勝弘 : 殺菌灯の応用について, 照学研究会資料 AR-87-18 (1987)
- (46) 照明学会編 : ライティング ハンドブック, オーム社 (1989)
- (47) 前 出 (12)
- (48) 照明学会編 : 照明ハンドブック, オーム社 (1978)
- (49) 森田政明 : 放射環境とその評価, Nat. Tech. Rep. 27- 3 (1981) 469
- (50) 前 出 (1)
- (51) Thorington, L. : Actinic Effects of Light, CIE Proceeding, 19th Session P79-04
- (52) Aidinli, S., Krochmann, J. : Photobiological, Photochemical, Photophysical and Heat Effects of Solar Radiation, CIE Journal 4-39 (1985)
- (53) Koller, K. : Ultraviolet Radiation, Wiley & Sons (1952)
- (54) 蓑原善和 : 光放射と生物, 照学誌 69-11 (1985) 578
- (55) 森田政明 : 光の生物に対する応用, Nat. Tech. Rep. 23- 4 (1977) 660

参考文献

- (56) 照明普及会編：照明教室 光放射の応用（Ⅰ），（Ⅱ）、照明学会（昭60）
- (57) 照明学会編：ライティング・ハンドブック、オーム社（昭63）517
- (58) 森田政明：放射環境とその評価、Nat. Tech. Rep. 27,（昭56）P469
- (59) 元山信昭、河本康太郎：医療分野に使用されている光源、照学誌、72-12（昭63）
P708
- (60) JIS T 8141：しゃ光保護具（昭55）
- (61) IES of America編：IES Lighting Handbook 5th ed、（1987）19-1
- (62) Thorington, L: Actinic Effect of Light, CIE Compte Rendu, 19th Session CIE Kyoto (1979)
- (63) Sliney, D. H: Optical Radiation Safty, Light. Res. Technol. 14-3 (1982) P142
- (64) ACGIH: Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices for 1990-1991 (1990) [セフティダイジェスト: 36. 3 (1990) 61]
- (65) The Japan Welding Engineering Society: Research on Hazardous Optical Radiation from Welding Arcs (1984)
- (66) Okuno, T: Spectra of Optical Radiation from Welding Arcs, Industrial Health, 23 (1985) P53
- (67) 高木 亨： 赤外線応用のすべて、 全国出版（昭 55）
- (68) Manders, J, J, A: The "Infraphil" an Appalatus for Infrared Therapy, Philips Technical Review 8-6 (1946) P177

4. 放射の計測と標準

4.1 紫外線測定と標準光源

4.1.1 紫外域での放射測定概念

紫外波長域は一般に波長 100 ~ 400 nmとされているが、CIEではさらにそれを UV-A (315~400 nm), UV-B (280~315 nm), UV-C (100~280 nm) に区分している。しかし、200 nm 以下では空気の吸収(主として酸素による)が大きくなり、工業的な応用の用途は限定される。

紫外放射の定量測定が国家的な統一基準で確実にできるのは供給される標準放射源の特性から、250 nm以上である。

一般に放射の測定を行う主たる目的は、放射によって発生する反応を定量的に評価をするためである。そのためには、放射の波長特性(分光分布) $E(\lambda)$ 、放射を受けて反応を起こすものの波長特性(分光応答) $S(\lambda)$ が求められていなければならない。この場合の $E(\lambda)$ 、 $S(\lambda)$ の測定は最終目的の中間過程であって、これらの測定は最終目的の達成のために必要な精度でなされるていなければならない。いま、反応に必要な放射パワー P 、あるいは放射エネルギー Q は次のようになる

$$P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) S(\lambda) d\lambda \quad Q = P \cdot t \quad (4.1)$$

ここで λ_1 、 λ_2 は $E(\lambda)$ 、 $S(\lambda)$ のいずれか一方が実質的にゼロになる波長の上限と下限で、 t は照射時間である。 P 、 Q は放射量であるが、反応量と比例的な関係をもつので、一般にこれを反応の指標とする。前述のように、この場合の $E(\lambda)$ 、 $S(\lambda)$ を知ることは手段であって、それ自身が真の目的であることは多くないが、一般には、 $E(\lambda)$ の測定そのものが、放射測定の目的であるように受取られている。その理由は、反応の分光応答特性 $S(\lambda)$ を測定することが技術的に難しいため、(4.1) 式の P 、 Q を知る手段として $E(\lambda)$ に過度の期待がかかるからである。

一般的に紫外域の応用での放射の物理量は放射照度(単位: $W \cdot m^{-2}$) あるいは分光放射照度(単位: $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$) かその時間的積分量が主である。

放射の物理量の測定の具体的な手段としては、もし、対象とする反応の $S(\lambda)$ が分かっているれば、その特性に近似した受光器を光電検出器、フィルタ等で構成して、可視域での照度計に相当する測定器を作ることができる。しかし、紫外域での反応は多種多様で、可視域での $V(\lambda)$ のよう一律には規定されていないので測定器の種類が膨大なものになる。そこで分光測定で放射源の $E(\lambda)$ を求めてそれぞれの応用についての $S(\lambda)$ に対して波長的な重積を計算で求めることが紫外放射測定として一般的になる。

4.1.2 紫外放射測定の留意点

紫外域での放射測定は基本的に可視域と同じであるが、実際面では機材などが限定されるために、次のような点に留意が必要である。

(1) 光学材料

紫外域では一般に材料の吸収が増加するために透過、反射面とする光学材料の種類は限定される。とくに 250 nm 以下では透過面としては合成石英、 CaF_2 、 LiF 、 BaF_2 などが使用できるだけである。また、拡散反射の材料も BaSO_4 、 LiF 粉末の圧着面などに限られる。鏡面としては Al 蒸着面が使用できる。

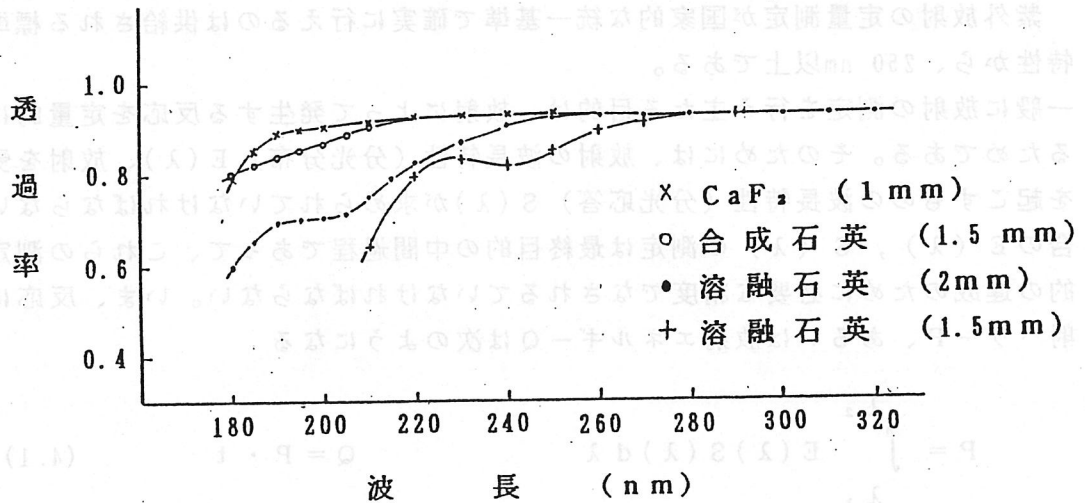


図1 合成石英、熔融石英及び CaF_2 の分光透過特性の例

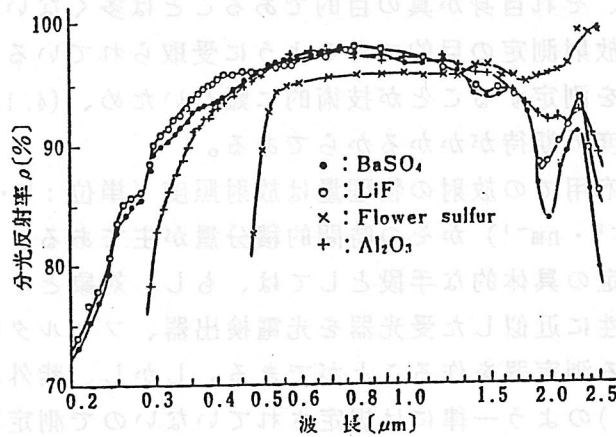


図2. 拡散反射面の分光反射特性の例

(2) 測定時の迷光の評価と処理

紫外域で使用する放射源の大部分は、可視域、赤外域にも放射成分があり、その強度が紫外域の成分より大きいことが多い（例えば Xe ランプ、Hg ランプ）。また光電検出器も紫外域以外に大きな応答を持つものが多い。とくに、分光分布の基本的な標準として用いられている放射源はハロゲン電球であって、その紫外放射は微弱である(図3)。このようなものを使用すると、長波長側の遮断をかなり厳重に行っても、ある程度の迷

光成分が測定する紫外放射に混入するのは避けられない。したがって、迷光の評価と除去を検討しなくてはならない。

(3) 蛍光の発生、材料の劣化

紫外域で使用する光学材料の中には、紫外放射による蛍光を発生するものがある。このようなものを不用意に用いると、検出器に蛍光が入射して誤応答が生ずることになる。また、強い紫外放射が当たると、フィルタ（とくに干渉フィルタや有機材料によるフィルタ）などが経時変化することがある。アルミ蒸着面も、表面が白くなるヤケ現象が起こって反射率が低下することがあるので、測定の前後のチェックが必要になる。

(4) 機器の効率

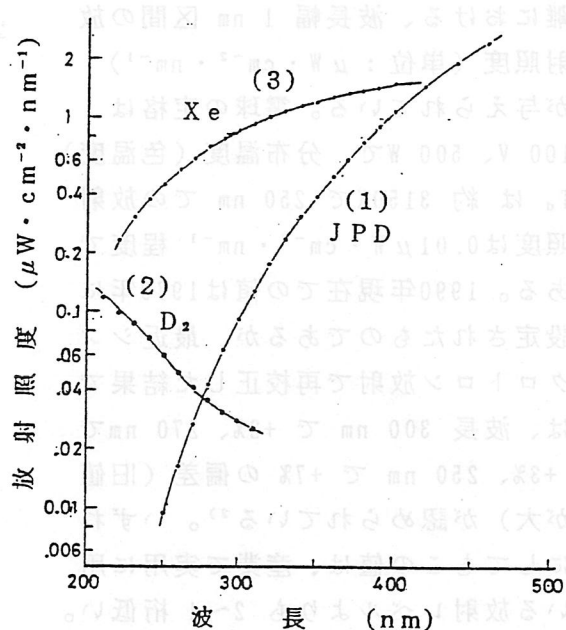
波長 250nm以下になると、前述のように光学材料が限定される上に、その透過率、反射率が低下するので、多くの反射面、透過面で構成された分光機器などの効率は、可視域などに比べてかなり低下する。これに、(2)で述べたような、放射源の出力の低さ、検出器の応答の低さが積算されるので、結果的に微弱レベル測定となることが多く、前述した迷光に対する対策と共に、信号の雑音対策が必要になる。

4. 1. 3 紫外放射測定の標準放射源

分光測定では、測定対象と標準放射源とを波長ごとに比較する置換測定方式がとられる。これは、光学装置、光電検出器を含む測定系が経時的に不安定で、測定系として校正された目盛の保持能力が低いためである。したがって、放射測定では、標準放射源を常に保持している必要がある。しかし、標準放射源も消耗品であり、高価でもあるので、一旦、他の安定な放射源に目盛付けをして、それを比較のための常用標準（参照放射源）として使用するのが普通である。

(1) 基本的な標準^{1) 2)}

現在のところ、公的に認められている分光的な放射標準の波長範囲は250 ~ 2500 nmである。この波長域での分光放射照度の標準として、図4のような石英バルブのハロゲン電球が電子技術総合研究所(ETL)で黒体炉から値付けされており、日本電気計器検定所から供給されている。紫外域の値は250 ~ 400 nmでは10 nmごとに、50 cmの距



- (1) ハロゲン電球 500W L=50 cm
- (2) 重水素ランプ 25W L=50 cm
- (3) キセノンランプ 500W L=1 m

図3 各種紫外放射源の分光分布の例

離における、波長幅 1 nm 区間の放射照度 (単位: $\mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$) が与えられている。電球の定格は 100 V、500 W で、分布温度 (色温度) T_c は約 3150K で 250 nm での放射照度は $0.01 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{nm}^{-1}$ 程度である。1990年現在での値は1973年に設定されたものであるが、最近シンクロトン放射で再校正した結果では、波長 300 nm で +2%、270 nm で +3%、250 nm で +7% の偏差 (旧値が大) が認められている²⁾。いずれにしてもこの値は、産業で実用に用いる放射レベルよりも 2~4 桁低い。

250 nm 以下の標準としては、シンクロトン放射や熱形検出器³⁾ などから重水素ランプに値付けした結果が発表されているが、一般に供給されていない。また、外国製の放射標準として NBS (NIST) に準拠したもの (UV-40) も輸入されている。これと国内の目盛³⁾ とを照合した結果の一例を図 6 に示すが、2本の UV-40 (No. 492, No. 636) の間には相当大きな個体差が認められる (250 nm までの値は ETL 1973 年値と比較)。

(2) 実用標準

前述のように基本的な標準の放射パワーは、実用レベルよりも 2 桁以上低いので、常用には適していない。そこで、実用的な常用標準が使用されている。これらに付けられる目盛は基本的な標準から導く必要がある。

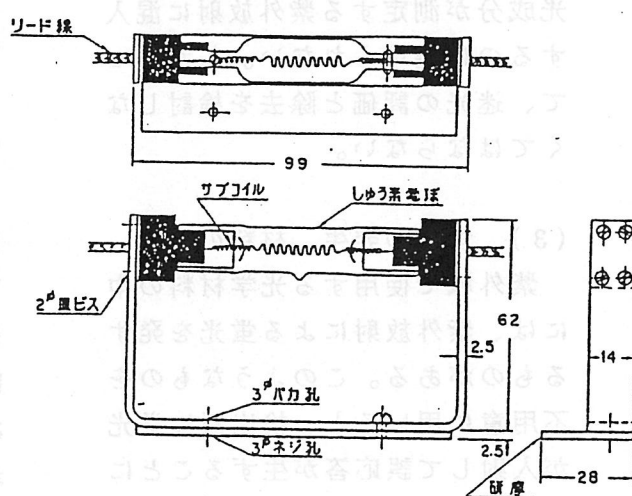


図 4 分光放射照度標準電球の外形図

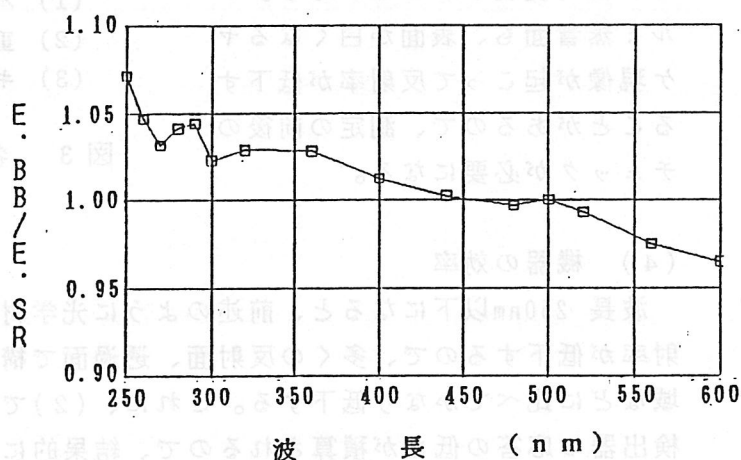


図 5 ETL 分光放射照度標準の 1973 年値とシンクロトン放射校正値の比

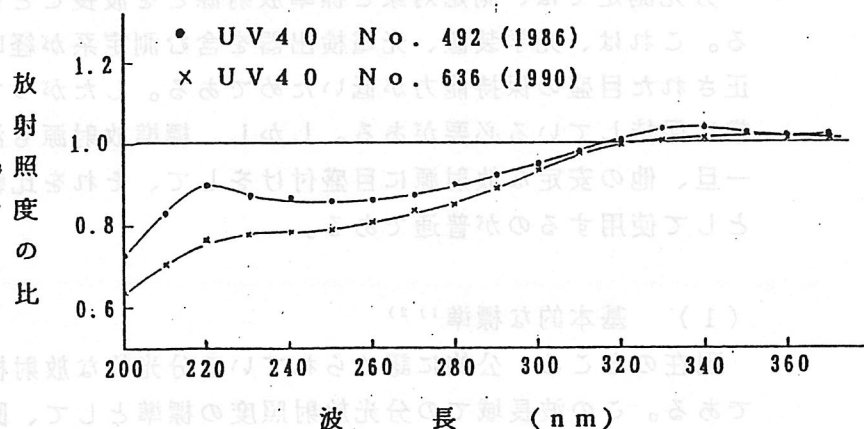


図 6 重水素ランプ標準相互の偏差の例

(a) 253.7 nm 標準^{6) 5)}

低圧水銀放電の 253.7 nm 放射（ラインスペクトル）は殺菌、洗浄、脱臭用などに広く用いられるので、この放射単独の標準の需要がある。通常に用いられるのは 10 W、か 15 W の低圧水銀ランプ（GL-10, 15）である。このランプは紫外～可視放射の約 80% が 253.7 nm に集中しているので、簡単なフィルタ等を併用して、253.7 nm 放射の標準にすることができる。放射照度のレベルは GL-15 が 1 m の距離で $30 \mu\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度である。この目盛付けは 2、3 の研究機関で行っている。

(b) 紫外域の連続スペクトル放射源^{6) 7)}

JIS Z 8902「キセノン白色標準光源」で、電極の寸法と形状を規定した 500 W 丸形キセノンランプは、紫外域に強い連続スペクトルがあり、その分光分布の標準的な値（相対値）が 300 nm から 5 nm おきに JIS 本文に示されている。また 250 nm までの値が JIS 解説に示されている。これは前述の ETL 1973 年 値で与えられている。したがって、余り精度を要求しなければこの値を利用することができる。但し、絶対レベルは与えられていないので、それが必要のときには基本的な標準で校正しなければならない。

(c) その他の標準

多重の線スペクトル放射を持った標準として、以前はクレフトの水銀ランプ⁸⁾と呼ばれる高圧水銀ランプ（250W）が、かなり広く利用されていたが現在では製造が中止されている。

4. 1. 4 紫外域での分光放射測定

まず、空気の吸収を無視できる、波長 200 ~ 400 nm の測定について述べる。

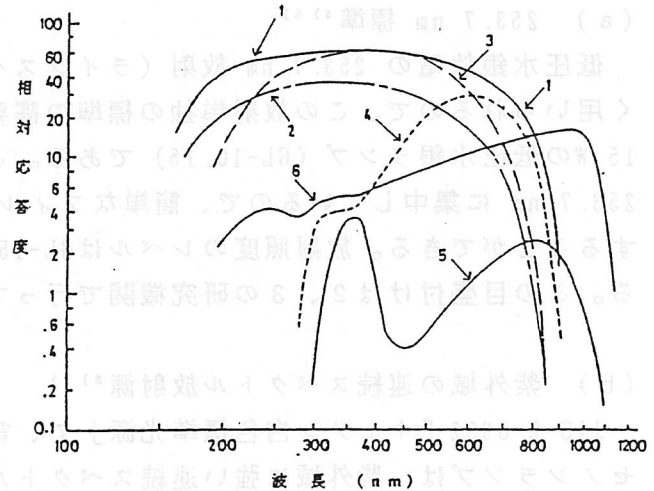
(1) 使用する光学機器と入射のための光学系

分光機器としては回折格子形モノクロメータが最も一般的である。ブレース波長が 300 nm 以下で、開口数（F ナンバー）の大きいものがよい。標準放射源に電球を使用する場合には 4. 1. 2 (2) で述べた迷光成分の除去対策に工夫が必要である。ダブルモノクロメータ（前段石英プリズム）を使用すれば、迷光は非常に少なくできるが、250 nm 以下では効率の低下が大きくなる。一般的な迷光除去対策としては、(a) 長波長を遮断するフィルタを併用する。(b) 長波長側に応答しない検出器を用いる。などが有効である。迷光の評価は、測定波長よりもわずかに長波長側に遮断点のある遮断フィルタを光路に入れて、迷光成分だけを検出して差引く、などの方法によることが多い。

検出器として最も一般的なのは光電子増倍管（PM）で、320 nm までの紫外だけならば Cs - Te、可視域も含むならば、Cs - Sb、マルチアルカリ光電面を用いる。

放射源からモノクロメータへの入射は、モノクロメータの分散素子（回折格子）の全面に入射が一樣に当るようにする。このような考慮をしないで、例えば小さな光源で入射スリットを直射すると、回折格子の中央付近だけが照射されるし、大きな面光源からの入射では回折格子の全面が照らされることになる。一般に回折格子の効率は、面上でかなりむらがあるので、光源によって放射の当る部分が異なると、光学系の伝達特性が

光源によって異なることになって、正確な測定が出来なくなる。そこで、測定しようとする放射源（一次光源）で拡散面を照明して、それを二次光源とし、二次光源からの放射をスリットに入射させるようにすると、二次光源（拡散面）からの入射は一次光源の形状・寸法に関係なく一定の空間的配光を示すので、伝達特性は一定にできる。このための拡散面は完全拡散面に近いことが必要であるし、また、拡散した出射光の一部しか使用できないので、入射レベルの大幅に低下を余儀なくされる。



- 1, 2 不透明型マルチアルカリ光電面（サイドオン形）
- 3, 4 半透明型マルチアルカリ光電面（ヘッドオン形）
- 5 半透明型Si (Ag-O-Cs) 光電面（ヘッドオン形）
- 6 シリコンフォトダイオード

図7 各種検出器の分光応答特性

(2) 波長的な分解能

波長的な分解能は、結局、放射を利用する目的から決る。いま、放射源の分光分布が $E(\lambda)$ 、利用する反応の分光応答を $S(\lambda)$ とすると、反応に有効なパワー P は次のようになる。

$$P = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda) S(\lambda) d\lambda \approx \sum_{i=\lambda_1}^{\lambda_2} E \lambda_i S \lambda_i \Delta\lambda \quad (4.2)$$

この場合に必要な波長分解能とは、(4.2) 式の右辺が左辺と実効的に等しくなるような $\Delta\lambda$ を用いることである。この $\Delta\lambda$ の大きさは可視域の視覚・色覚に関する効果 ($V(\lambda)$, $x(\lambda)$, $y(\lambda)$, $z(\lambda)$) の評価では 5 nm で十分であり、紫外域でも同程度と考えられる。

実際の分光測定で (4.2) 式の計算を満足するためには測定の波長間隔と、モノクロメータの帯域幅（スリット関数の実効的な波長幅）を共に $\Delta\lambda$ に等しくして測定を行わなくてはならない⁹⁾。これらの具体的な手続については文献 9) 10) を参照されたい。

(3) 輝線スペクトルのパワー評価^{10) 11)}

測定対象の分光分布が連続スペクトルか、又は連続スペクトルとラインスペクトルの混合であるときは、(2) の手続によって、放射パワーを波長区間（波長幅） $\Delta\lambda$ ごとに値（区間平均値）の集合（波長的連なり）、として求めることができる。しかし、水銀ランプなどのように、比較的小数のラインスペクトルが散在しているようなものでは、それらを個別に測定した方が都合がよいこともある。この場合は次のような手続による。まず、モノクロメータのスリット関数の帯域幅を適当な広さ $\delta\lambda$ （例えば 5 nm）に設定する。そして、測定するラインの波長を中心として波長走査を行って、ラインの波

長に対する応答（ラインプロフィール）を求めて、その面積を算出する。このラインプロフィールは、ラインスペクトルの波長特性とスリット関数とのたたみこみ積分 (convolution) であって、その面積は両者の波長特性（形状）の如何にかかわらず、ラインスペクトルのパワーに比例する¹¹⁾（ラインが接近した波長の複数のものでもその総和を示す）。したがって、比較する標準放射源が水銀ランプのようなラインスペクトル放射源であれば、両者のプロフィール面積を比較すればよい。標準が電球のような連続スペクトル放射源のときは、プロフィールの重心波長 λ_g を求めて、 λ_g における標準の値 E_{λ_g} （単位： $\mu W \cdot cm^{-2} \cdot nm^{-1}$ ）と標準のよみ（測定値）をラインプロフィールの面積を比較する。このとき測定量 P_{λ_1} の次元は、例えば、検出器出力が電流（単位：A）であれば次のようになる。

$$P_{\lambda_1} [\mu W \cdot cm^{-1}] = E_{\lambda_g} [\mu W \cdot cm^{-2} \cdot nm^{-1}] \times \text{プロフィール面積} [A \cdot nm] \div \text{標準のよみ} [A] \quad (4.3)$$

ラインが連続スペクトルと重なっているときは、文献 10) の方法でそれを分離することができるが、反応を利用する立場からは、放射がラインか連続かの区別は特別に意味を持たない。

4. 1. 5 185 nm 放射の測定¹²⁾

波長 200 nm 以下では、空気の吸収（主として O_2 ）が大きくなる。吸収は 190 nm 以下で急増して、185 nm では光路長 50 cm で 95% 以上、10 cm でも 50% 以上になる。実験的に求めた 185 nm の吸収を下式に示す（約 50 cm まで）。

$$I = I_0 \exp(-0.04L + 8 \times 10^{-4} L^2) \quad (4.4)$$

ここで I_0 は吸収がゼロのときの放射の強度、 L は光路長 (cm) である。したがって、気中での分光測定は実際上不可能に近く、窒素パージ、又は真空引き (0.1 torr 以下) を行った容器内で行うことになるため、放射パワーの定量測定は技術的に多難であり、標準放射源もない。

200 nm 以下で工業的に多く使用される放射は低圧水銀ランプの 185 nm 放射で、これ

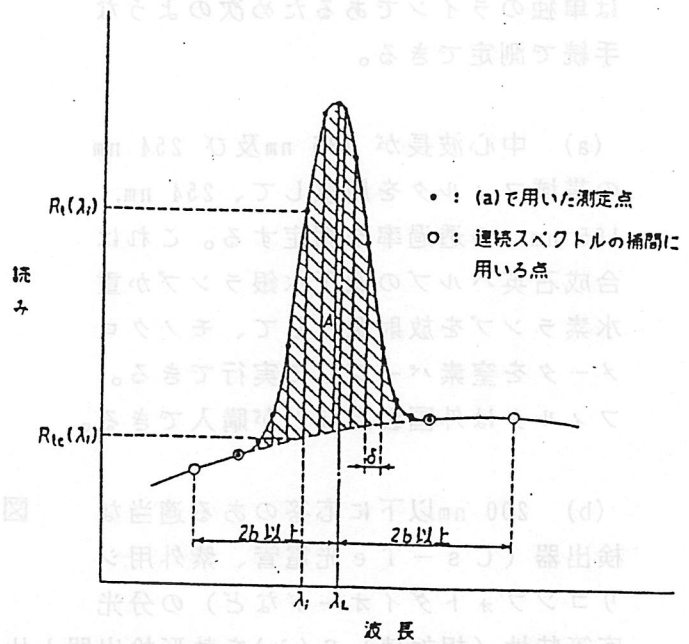


図 8 ラインプロフィールの測定

は単独のラインであるため次のような
 手続で測定できる。

(a) 中心波長が 185 nm 及び 254 nm
 の帯域フィルタを用意して、254 nm,
 185 nm の透過率を測定する。これは
 合成石英バルブの低圧水銀ランプか重
 水素ランプを放射源として、モノクロ
 メータを窒素パージして実行できる。
 フィルタは外国製品などが購入できる。

(b) 200 nm 以下に応答のある適当な
 検出器 (Cs-Te 光電管、紫外用シ
 リコンフォトダイオードなど) の分光

応答特性 (相対値) $S(\lambda)$ を熱形検出器と比較しながら測定する。これもフィルタの測
 定と同様な手続で 185 nm までは可能である。

(c) 相対分光応答特性を測定した検出器に透過率を測定した 254 nm 用フィルタをか
 けて、前述の 253.7 nm 標準から入射を与えて 254 nm での応答度の絶対レベル (例え
 ば $\mu A \cdot cm^{-2} \cdot \mu W^{-1}$) を求めると、(b) の結果によって検出器の 185 nm の応答度の
 254 nm に対する比が分かっているので、185 nm の応答度の絶対レベルも分かる。

(d) このようにして校正した検出器に 185 nm 用フィルタをかけて 185 nm の測定を
 行う。但し、入射の角特性のチェック、185 nm 外の放射の漏れこみ (迷光) のチェッ
 クは必ず行う。

上記の手続で校正した検出器で真空容器中 (約 3×10^{-2} torr) で点灯した 200 W 低
 圧水銀ランプ (水冷) の 185 nm 放射照度を測定した結果の一例では、照射距離 14cm、
 ランプ入力 130 W のとき $0.7 mW \cdot cm^{-2}$ 程度であった。

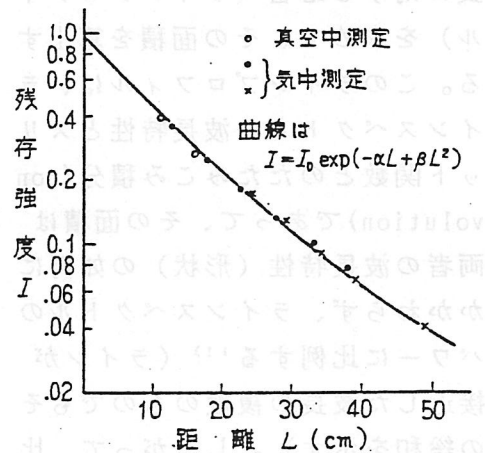


図 9 185 nm 放射の気中減衰特性

(中川 靖夫)

4.2 シンクロトロン放射による放射計測標準

黒体放射を中心とする 250 nm~2.5 μ m 領域の放射の標準は確立されて久しいが、高温プラズマの診断、人工衛星、ロケットからの太陽放射・天体観測等科学・技術の進展にともない、真空紫外線、軟X線領域での標準検出器、標準放射源の要求がたかまりつつある。一方、シンクロトロン放射源を中心とする放射計測技術、標準確立技術の開発も着実に進展している。シンクロトロン放射 (SR) の放射計測技術 (radiometry) への利用は、大きく2つに分けることができる。第1は、SRを単なる真空紫外線、軟X線領域の光源として考え、分光器等で分光したSRを用いて、絶対検出器によりトランスファ標準検出器の校正を行う。第2の範疇は、SRを一次の標準光源として用い、トランスファ標準光源や検出器を含む分光器システムの校正等を行うものである。

この節では、シンクロトロン放射の標準性を実証する研究、これらの研究にもとづいた標準検出器・放射源の校正、分光器の応答度の校正の技術等、シンクロトロン放射を用いた放射計測技術、標準確立技術の現状を報告する。

4.2.1 シンクロトロン放射の標準性

(1) 標準性の検証

シンクロトロン放射を絶対放射源とみなすには、放射のスペクトル分布、角度分布などの理論的計算に対して高い信頼性がなければならない。Elder, LangmuirとPollockがシンクロトロンという円形加速器の中で回っている電子ビームから現在我々がよんでいるシンクロトロン放射を発見したのが1947年であるが¹³⁾、Schwingerの理論予測¹⁴⁾ についての実験的な検証の研究は、1956年のTombouliauとHartmanの研究に始まる¹⁵⁾。彼らはCornell大学のシンクロトロンを用い、波長6~20 nm領域で写真測定を行った。確度は高くなかったが分光分布について、理論とのかなり良い一致を示している。また、放射の角度分布に対しても良い一致を得ている。

1965年、CodlingとMaddenはNBS (米国国立標準局、現在のNIST) のシンクロトロンからの放射の偏光性、角度分布について波長500 nmにおいて測定を行い、その結果はSchwingerの理論予測と数パーセント以内で一致した (図10参照)¹⁶⁾。スペクトル分布の正確な検証はその後DESYのグループによって行われている¹⁷⁾。彼らは、相対分光分布を光子のエネルギーと電子軌道面からの方位角の関数として測定し、理論との比較を試みた。電子のエネルギー範囲は4~6 KeV、光子エネルギーは15 KeVの範囲にわたっている。実験結果は、3%程度の実験誤差で測定値と理論が一致することを示した (図11参照)。

同じDESY研究所のLenkeとLabsは220~550 nm領域のシンクロトロン放射を黒体放射で高精度校正され

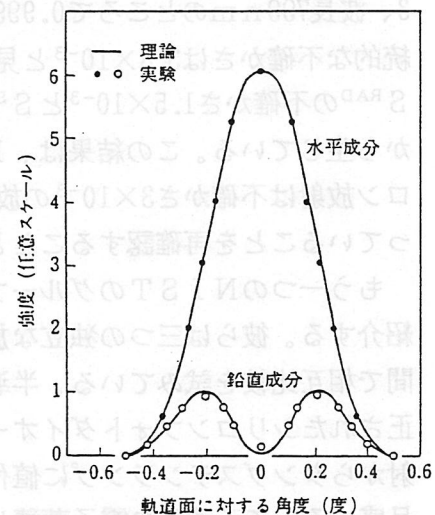


図10 シンクロトロン放射の各偏光成分についての空間分布。電子は120 MeVで、波長は500 nmで測定された。ただし、水平成分のピーク値を理論値に合わせた¹⁶⁾

たタングステンリボン電球およびクレフトランプと相互比較している¹⁸⁾。その結果は、相対的な分光分布は2%以内で一致をみた。また直接シンクロトロン内の電子ビームの電流測定を行い、測定誤差15%内でシンクロトロン放射と二つのランプの間の絶対比較は一致した。このことは、シンクロトロン放射と黒体放射が測定誤差15%以内で一致することを意味している。

さらに、1972年OttとBartoeのグループ¹⁹⁾とStuckとWendeのグループ²⁰⁾が独立に、前者は水銀ランプと重水素ランプを、後者は重水素とキセノンランプを介在して、器壁安定化水素アーク（一次標準放射源）とシンクロトロン放射を比較した。前者では165~255nmの間で約10%、255~270nmの間では長波長側で25%の相違が、後者では165nmの波長のところで低アーク電流のとき±20%、高アーク電流で±5%の相違が示されている。

その後、シンクロトロン放射の標準性を検証する研究がいくつかされているが²¹⁻²⁴⁾、1986年には、1%以下の系統的な不確かさでシンクロトロン放射の分光放射照度と放射計あるいは他の放射照度目盛との相互比較が行われた。1つはBESSYのグループであり²⁵⁾、もう1つはNISTのグループ²⁶⁾である。

BESSYのFoxらのグループは干渉フィルタ、偏光器とシリコンフォトダイオードからなる仲介用放射計をつくり、この仲介放射計の応答度Sをシンクロトロン放射と電力置換型極低温絶対放射計によって独立に測定し、各々の応答度 S^{SR} と S^{RAD} を求めた。その結果いくつかの異なった条件で測定された比 S^{RAD}/S^{SR} の平均値は波長676nmで1.0013、波長799nmのところで0.9990となった。この比の系統的な不確かさは 3.8×10^{-3} と見積もられ、その内訳は S^{RAD} の不確かさ 1.5×10^{-3} と S^{SR} の不確かさ 3.5×10^{-3} から生じている。この結果は、BESSYのシンクロトロン放射は不確かさ 3×10^{-3} の放射照度の一次標準となっていることを再確認することとなった。

もう一つのNISTのグループの研究を少しくわしく紹介する。彼らは三つの独立な放射計、放射照度目盛の間で相互比較を試みている。半導体の物理に基づいて校正されたシリコンフォトダイオード放射計、金点黒体放射からタングステンランプに値付けされた分光放射照度目盛、そして三番目の電子蓄積リングからのシンクロトロン放射の照度は相対論的古典電磁気学から導かれたものである。相互比較に用いられたシリコンフォトダイオード放射計は図12に示すように、積分球、2つの干渉フィルタとシリコンフォトダイオードからなり、自己

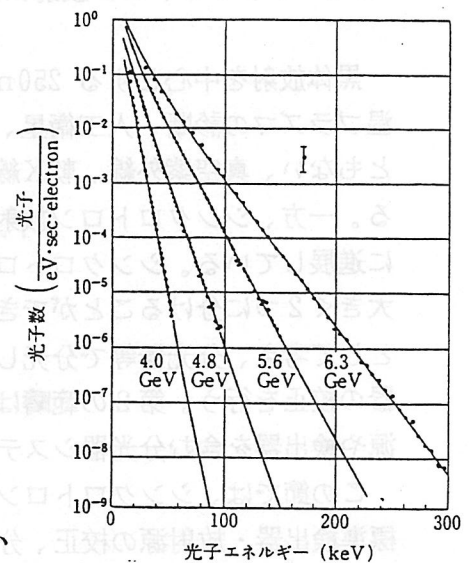


図11 DESSY研究所シンクロトロン各電子エネルギーに対する放射の分光分布。発行点から37.6m離れたところで、1cm幅のスリット（鉛直方向に長い）を用いて測定した¹⁷⁾

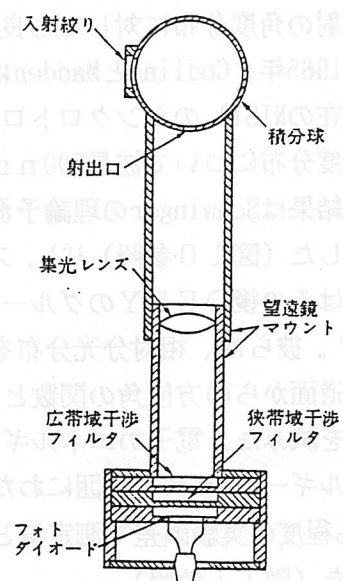


図12 相互比較および仲介に用いた放射計²⁶⁾

校正されたシリコンフォトダイオードと色素レーザを用いて校正された。このシリコンフォトダイオード放射計はタングステンランプとシンクロトロンとの相互比較を行うための仲介放射計としても使用された。相互比較を行った波長域は、シリコンフォトダイオード放射計の感度の大きい波長域に限定され、600nmを中心に約±5nmの範囲であった。これらの相互比較の結果、シリコンフォトダイオード放射計（検出器）の目盛はタングステンランプ（金点黒体放射の体系）より0.76%低く、シンクロトロン放射（電子蓄積リングSURF）より0.25%高い。この時の各目盛の不確かさは、検出器系は±0.25%、金点黒体放射系は±0.84%、電子蓄積リングの目盛は±0.60%であり、上の結果はこれらの不確かさの二乗平均の和の範囲内で、三つの目盛が一致したことを示した。

1986年に行われた上述のNISTとBESSYの独立した二つの精密な検証により、シンクロトロン放射の標準性は疑いのない確かなものになった。したがって黒体放射の標準体系とシンクロトロン放射の標準体系はむすばれ、大きな一つの体系に統一されたと考えて良いだろう。

(2) 電子蓄積リングに要求される要素技術

現在、一次標準として利用するシンクロトロン放射は電子蓄積リングの偏向電磁石部分で発生するシンクロトロン放射に限られている。このシンクロトロン放射の照度を決定するためには、いくつかのパラメータを正確に与えなければならない。シンクロトロン放射の照度目盛の不確かさの内訳をSURF(NIST)を例に表1に示す。放射照度の誤差要因として、とくに大きいものとして蓄積電流の電子数、電子

表1 SURF-IIにおける放射照度の誤差要因²⁷⁾

1. 蓄積電流の電子数の決定	±0.5 %
2. 電子エネルギー	4nm: ±1.5 % 10nm: ±0.55% 200nm: ±0.02%
3. 軌道半径	±0.1 %
4. ビーム位置の不確かさ	±0.05%
5. 発光点の大きさの影響	4nm: ±0.7 % 10nm: ±0.2 % 200nm: ±0.01%
6. ビームパラメータの計算精度	±0.15%
7. 散乱光の影響	±0.01%
8. 理論的な不確かさ	±0.01%
正味の不確かさ (2乗平均)	4nm 10nm 200nm ±1.8% ±0.8% ±0.6%

エネルギーおよび発光点の大きさの影響があげられている。前の二つの量は波長によって異なるので、総合の不確かさが波長により異なっている。この二つの量は200nm近傍では0.01~0.02%で蓄積電流の電子数の不確かさと比較するとほとんど問題にならない。

蓄積電流の決定の方法は、低電流域での電子計数法と受光器（シリコンフォトダイオード）の応答の直線性を利用することにより、高電流領域の電流測定が行われている。電総研のSR施設で行われている例をあげて

みよう²⁸⁾。蓄積電流モニターの概略を図13に示す。リング内を回っている電子の数が少ないときには、1個の電子が軌道から逸脱するごとにシンクロトロン放射の強度が一段一段減少するわけで、このステップをレンズを経てSPD1のシリコンフォトダイオードで観測することができる（図14参照）。この段差の

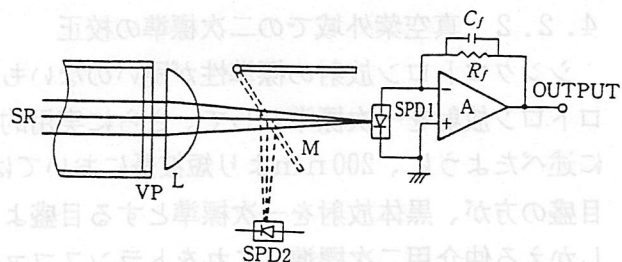


図13 蓄積電流モニターの概略図。VP: ビューイングポート, L: レンズ, M: 鏡, SPD1: 低レベル用シリコンフォトダイオード, SPD2: 高レベル用シリコンフォトダイオード

大きさを精度よく決定するためには、できるだけ多数の電子が回っているときから観測をはじめること（電総研では 10^3 程度から）と、熱雑音の小さい受光器をSPD1に選ばなければならない（一般に受光面の小さいものを選ばれる）。通常の実用的な蓄積電流レベル（電子数 10^{10} 個程度）では、レンズL、鏡Mを経てシリコンフォトダイオードSPD2が放射を観測する。 $10^3 \sim 10^{10}$ の間はSPD2の直線性を利用するわけで、シリコンフォトダイオードの直線性のチェックをする必要がある。SPD2に用いたシリコンフォトダイオード（浜松ホトニクス、S1226-8BQ）の直線性を重畳法で調べたところ、約7桁にわたり非直線性指標が $\pm 0.1\%$ 以内に収まっていた。このように、シリコンフォトダイオードの応答の直線性の良さ、低レベルでの電子計数法との組合せにより、SURFでは $\pm 0.5\%$ の確度で電子蓄積リングの電流値を決定している。

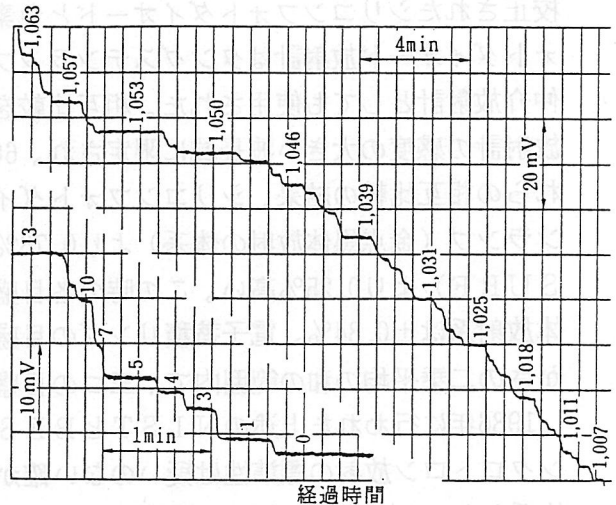


図14 電子蓄積リング内をまわっている電子の数の減少によるシンクロトロン放射光量の減少の様子

シンクロトロン放射の放射強度の絶対値を求めたり、標準光源として利用するためには、電子の軌道面を知ることが必要である。このためにはシンクロトロン放射の空間分布（鉛直方向）の中心を精度よく検出できれば良い。いろいろの方法が試みられているが、半導体位置検出素子（PSD）を利用する方法は簡便で精度が良い²⁹⁾。一次元PSDによるシンクロトロン放射の中心位置検出の例を図15に示す。検出器が半導体であるため、短波長の放射に対して感度が高く、鉛直方向の分布が見かけ以上狭まっている。電総研TERASを光源とした時、観測された分布の半値幅は電子エネルギーが600、500、400MeVに対しておおよそ1.0、1.2、1.8mradであり、発光点から10m近くの地点でこのPSDを使用するかぎり、長さ（ $2L$ ）が34mmのPSDで充分である。位置検出の分解は7.81mの地点で0.05mm（角度分解能 $0.67 \mu\text{rad}$ ）が得られている。

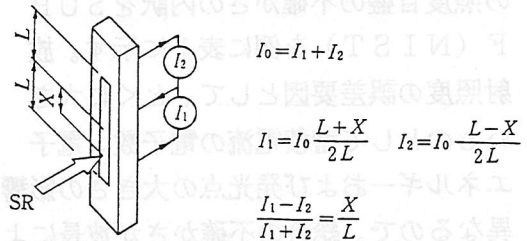


図15 シンクロトロン放射の中心位置の検出の概略

4.2.2 真空紫外域での二次標準の校正

シンクロトロン放射の標準性が疑いのないものとなると、電子蓄積リングからのシンクロトロン放射を一次標準として、さらに実用的な二次標準を作ることが期待される。すでに述べたように、200nmより短波長においては、シンクロトロン放射を一次標準とする目盛の方が、黒体放射を一次標準とする目盛りも確度が高い。一次標準の目盛を他に移しかえる仲介用二次標準（これをトランスファ標準と呼んでいる）として、放射源と検出器（受光器）が考えられる。いずれの場合にも、一次標準との相互比較による校正が必要である。以下では、トランスファ放射源、トランスファ検出器、そして検出器を含む分光

器の校正について現状を報告することにする。

(1) トランスファ放射源の校正

真空紫外域での実用になり得るトランスファ放射源として、重水素ランプ^{30, 31)}、アルゴンミニアーク³²⁾、レーザー励起プラズマ³³⁾、ホローカソード³⁴⁾、電子-原子衝突³⁵⁾などが現在あげられる。これらの放射源の特徴を表2に示す。レーザー励起

表2 各種トランスファ放射源の特徴³⁶⁾

放射源	波長 (nm)			スペクトル	持続時間	標準特性
	100	10	1			
タングステンハロゲンランプ	-----			連続	連続	分光照度
重水素ランプ	-----			連続	連続	分光照度 分光輝度
アルゴンミニアーク	-----			連続	連続	分光照度 分光輝度
電子-原子衝突	-----			線	連続	照度
ホローカソード	-----			線	連続	照度
レーザープラズマ	-----			連続線	パルス	照度

10 100 1000
光子エネルギー (eV)

プラズマは10eVからKeVの領域で用いられるが、他の放射源の波長域は比較的狭い。図16のような構造を持つアルゴンミニアーク光源は³⁷⁾、器壁安定化水素アークプラズマを一次標準放射源としてすでに値付けが行われている³⁸⁾。値付けされたアルゴンミニアーク光源とシンクロトロン放射との比較も214nmでなされている。1.3%の不確かさをもつSURF-IIの分光放射照度と、7%の不確かさで目盛付けされたアルゴンミニアークの分光放射照度は、この不確かさの範囲で一致している³⁹⁾。

115nmから350nmの間の比較的安定なトランスファ放射源として、重水素ランプをあげることができる^{30, 31, 40)}。最近、BESSYのグループはシンクロトロン放射を標準にして、放射輝度のトランスファ標準を重水素ランプで作り上げた³¹⁾。ランプの構造の概略を図17に示す。窓には石英ガラスあるいはMgF₂が使用され交換可能になっている。特に、MgF₂は照射による劣化が早いので、窓の位置は発光点から遠くはなしている。ランプ前面の真空は液体窒素コールドトラップを用いて、炭化水素系の汚染を低減させ、窓の汚れを時々ふきとることにより、1時間当たり全スペクトル領域での経時変化を0.05%以下に抑えることができた。校正のための放射計は図18のようなものである。図中のピンホール (EPH) は、分光器に入ってくる重水素ランプの発光点の面積を決め、このEPHと口径Aが分光器の回折格子に当たる放射

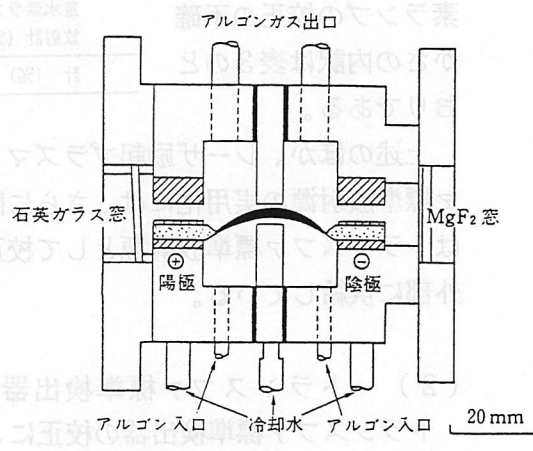


図16 アルゴンミニアーク光源の構造

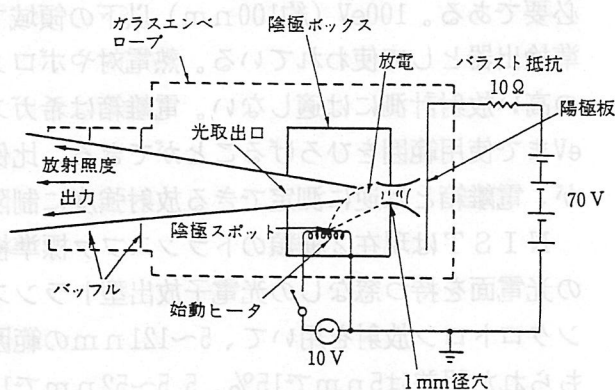


図17 重水素ランプの概略³¹⁾

の立体角を決めている。しかし、EPHはシンクロトロン放射の発光点の像が十分に入る程度の大きさ (0.225ϕ) を持っている。したがって、この放射計を用いることにより、口径Aを通る放射を計算するだけでランプの放射輝度の校正ができる。しかし、シンクロトロン放射は軌道面で直線偏光しているので、ほとんど偏光している重水素ランプと直接比較校正できない。そこでLiF4枚からなる偏光器を回折格子と射出スリットの間に入れ、偏光器を水平、鉛直に回転させ、おのこの配置での放射の比較を行っている。DESYのグループによる重水素ランプの校正の不確かさの内訳は表3のとおりである。

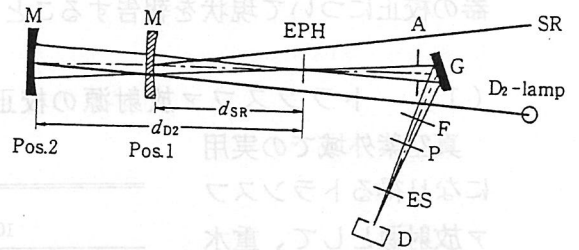


図18 重水素ランプ放射輝度校正用の放射計の概略³⁰⁾。M：集光鏡，EPH：入射用ピンホール，A：絞り，G：回折格子，F：フィルタ，P：ポーラライザ，ES：射出スリット，D：検出器。シンクロトロン放射を観測するとき、ミラーMはPos.1に、重水素ランプを観測するときには、Pos.2の位置に置く³¹⁾。

表3 重水素ランプ分光放射輝度の校正の際に含まれる不確かさの見積³¹⁾

波長 (nm)	115	139.6	170	260	350
放射束 (BESSY) (%)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
重水素ランプの運転 (%)	1.0	0.6	0.4	0.3	0.3
放射計 (%)	21.6	7.9	2.5	2.4	2.5
計 (%)	21.7	8.2	2.8	2.7	2.8

上述のほか、レーザ励起プラズマ、ホローカソード、電子-原子衝突などのトランスファ標準放射源の実用化には、さらに開発が必要と思われる。BESSYのPTBグループはトランスファ標準放射源として校正した重水素ランプ（窓の交換は出来ないタイプ）を外部に供給している。

(2) トランスファ標準検出器の校正

トランスファ標準検出器の校正に、シンクロトロン放射の標準性を一般には利用しない。しかし、一次標準検出器との相互比較による校正のときに分光したシンクロトロン放射が必要である。100eV (約100nm) 以下の領域で希ガス電離箱⁴¹⁾と比例計数管が一次の標準検出器として使われている。熱電対やボロメータは、光電子による損失があるので精度の高い放射計測には適しない。電離箱は希ガスの圧力を低下させることにより、50~300eVまで使用範囲をひろげることができる。比例計数管は100eV以上の全領域で使用できるが、電離箱とは逆に測定できる放射強度に制限がある (約 10^5 光子/秒以下)。

NISTは現在2種類のトランスファ標準検出器を供給している^{42, 43)}。1つは Al_2O_3 の光電面を持つ窓なしの光電子放出型トランスファ標準検出器である。希ガス電離箱とシンクロトロン放射を用いて、5~121nmの範囲で分光応答度の値が付けられている。見積もられた誤差は5nmで15%、5.5~52nmで10%、54~121nmで8%となっている。10eVより長波長領域では、NISTは MgF_2 の窓の付いたCsTe光電管をトランスファスタンダードとして供給している。校正には、最初デュオプラズマトロン光源を使用していたが、最近ではシンクロトロン放射を用いている。一次標準検出器として、全放射照度標準電球で校正されたサーモパイルを用いた。

検出器の校正にシンクロトロン放射の一次標準性を利用する方法もある。この場合には、シンクロトロン放射を分光する分光器の分光透過率をあらかじめ測定しておかなければな

らない。このことによって分光器出射光の放射束の絶対値が求まり、検出器の校正が行えるわけである。この方法はかなり厄介であるが、PTBのグループは他の方法で値付けされた検出器の応答度のチェックをこの手法で行っている⁴⁴⁾。

最近、PN型シリコンフォトダイオードおよびショットキー型GaAsフォトダイオード等の半導体検出器を真空紫外線、軟X線領域でトランスファ標準検出器として、あるいは一次標準検出器にしようという試みがなされている^{45, 46)}。半導体検出器の感度(内部量子効率)は、入射光子のエネルギーが大きくなるにつれて比例して大きくなるので、真空紫外域の実用検出器として注目されていた。Siフォトダイオードの場合、表面層(SiO₂)の厚さと表面不感層の制御により、感度の安定なものができるようになった。したがって表面での入射光の反射損失、表面酸化層での入射光の吸収損失、バルク表面での電子-正孔再結合損失および1対の電子-正孔を作り出す平均光子エネルギー w 値を見積もることにより、半導体検出器を一次標準検出器に近いものに作り上げる可能性が出てきた⁴⁷⁾。

図19は、7.7nm(77Å)の厚さの酸化層を持つSiフォトダイオードの量子効率を9~124eVの範囲で測定した結果である。電子-正孔を1対作る平均のエネルギーを3.63eVとし、表面反射と酸化層での吸収による損失を考慮した計算曲線と測定値を比較すると、短波長側は良く合う。酸化層内での入射光の吸収の約20%が、Siバルクへのキャリアの注入に寄与すると仮定すると、長波長側も良く合う。この仮定および表面バルク不感層の再結合損失の問題はさらに検討する必要があるが、半導体検出器は将来性のある検出器と思われる。

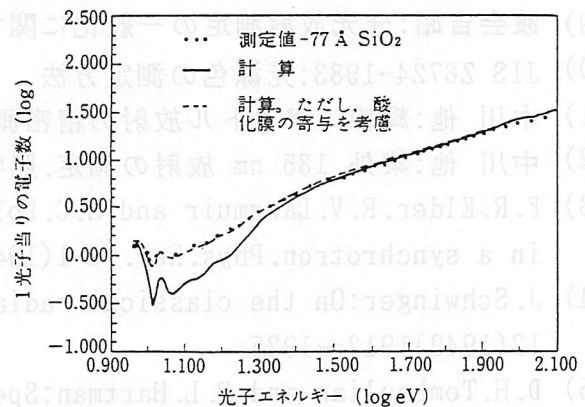


図19 77Åの厚さの酸化層をもつシリコンフォトダイオードの量子効率⁴⁷⁾

(3) 受光器を含む分光器の校正

シンクロトロン放射の分光放射照度が理論通りの値だとなれば、この値を用いて受光器を含めた分光器の分光応答度や望遠鏡の分光応答度を校正することが可能である。シンクロトロン放射は平行性が良いので、大きなアクセプタンスをもつシステムや入射スリットをもつシステムに対しては、システムを二次元的に移動させたり、スリットを中心に直交した二つの方向に回転させることが必要になる。シンクロトロン放射

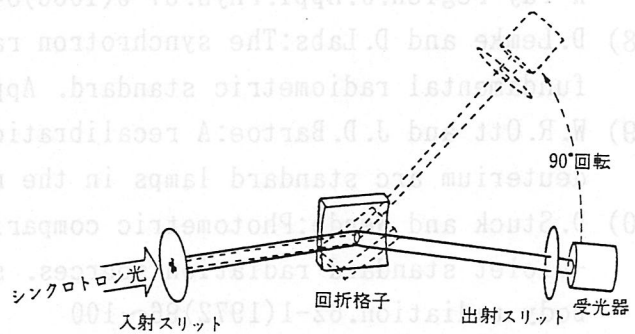


図20 分光器校正装置の回転動作と回折格子への当たり方

は直線偏光しているので、システム全体を入射光軸に対して回転させることが必要である。図20は分光器校正の概略である。NISTのSURFでは、前後、左右、上下方向に移動できる1.2m×1.2m×2.5mの真空チェンバーを用意し、この真空チェンバーの中に分

光器や望遠鏡をもちこんで校正を行っている。

(小貫英雄)

参 考 文 献

- (1) 鈴木守 他：紫外・可視・近赤外域における分光放射輝度・照度標準の確立，電総研研報 No.742(1973)
- (2) 1990年測光標準分科会資料 No.10
- (3) 中川,大谷:波長 200 nm までの分光放射測定,照学誌 59-9(1974)462
- (4) 東堯:紫外線測定専門委員会報告,照学誌 57-4(1973)196
- (5) 中川 他:253.7 nm 放射照度の値付け,照学誌 71-10(1987)646
- (6) JIS Z8902-1984:キセノン白色標準光源
- (7) スガウエザリング技術振興財団:色彩関係 JIS 解説書 114(1988)
- (8) H.Kreff et al.:Ein neues Strahlungsnormal,Z.tech,Physik 18(1937)20
- (9) 渡会吉昭:分光放射測定的一般化に関する基礎的原理,照学誌 61-7(1976)376
- (10) JIS Z8724-1983:光源色の測定方法
- (11) 中川 他:輝線スペクトル放射の精密測定の一方法,照学誌 59-6(1975)383
- (12) 中川 他:紫外 185 nm 放射の測定,照学誌 72-6(1988)319
- (13) F.R.Elder, R.V.Langmuir and H.C.Pollock:Radiation from electrons accelerated in a synchrotron.Phys.Rev.74-1(1948)52~56
- (14) J.Schwinger:On the classical radiation of accelerated electrons.Phys.Rev.75-12(1949)1912~1925
- (15) D.H.Tomboulia n and P.L.Hartman:Spectral and angular distribution of ultra-violet radiation from the 300-MeV Cornell Synchrotron. Phys.Rev. 102-6(1956) 1423~1447
- (16) K.Codling and R.P.Madden:Characteristics of the "synchrotron light" from the NBS 180-MeV machine.J.Appl.Phys.36-2(1965)380~387
- (17) G.Bathow, E.Freytag and R.Haensel:Measurement of synchrotron radiation in the X-ray region.J.Appl.Phys.37-9(1966)3449~3454
- (18) D.Lemke and D.Labs:The synchrotron radiation of the 6GeV DESY machine as a fundamental radiometric standard. Appl.Opt.6-6(1967)1043~1048
- (19) W.R.Ott and J.D.Bartoe:A recalibration of spectral radiance of mercury and deuterium arc standard lamps in the near uv.J.Opt.Soc.Am.62-11(1972)1372
- (20) D.Stuck and Wende:Photometric comparison between two calculable vacuum-ultra-violet standard radiation sources. synchrotron radiation and plasma-black-body radiation.62-1(1972)96~100
- (21) D.Rusbultd t and K.Thimm:The synchrotron as a radiation standard for the vacuum ultraviolet. Nucl.Instr. and methods.116(1974)125~140
- (22) M.Nishi, M.Suzuki, F.Sugawara, M.Habu, T.Nagasaka, H.Onuki, S.Hattori, Y.Morioka and T.Oshio:Spectral flux measurement of synchrotron radiation from the INS machine in the visible region.Jpn.J.appl,phys.14-8(1975)1247~1248

- (23) T. Masuoka, T. Oshio, R. Iwanaga, H. Sonoda, Y. Morioka, M. Nakamura, A. Ejiri, H. Onuki: Absolute photon-flux and angular distribution of the Tokyo synchrotron radiation in the vacuum ultraviolet. *Jpn. J. appl. Phys.* 15-8(1976)1579~1580
- (24) I. H. Suzuki and N. Saito: Absolute intensity of soft X-rays of synchrotron radiation from the ETL-storage ring. *Jpn. J. appl. Phys.* 25-1(1986)130~136
- (25) N. P. Fox, P. J. Key, F. Riehle and B. Wende: Intercomparison between two independent primary radiometric standards in the visible and near infrared : a cryogenic radiometer and the electron storage ring BESSY. *Appl. Opt.* 25-14(1986)2409~2420
- (26) A. R. Schaefer, R. D. Saunders and L. R. Hughey: Intercomparison between independent irradiance scales based on silicon photodiode physics, gold-point blackbody radiation, and synchrotron radiation. *Opt. Eng.* 25-7(1986)892~896
- (27) A. R. Schaefer, L. R. Hughey and J. B. Fowler: Direct determination of the stored electron beam current at the NBS electron storage ring, SURF-II. *Metrologia* 19(1984)131~136
- (28) 斉藤輝文, 小貫英雄, 西師毅, 長坂武彦: 電総研電子蓄積リングビーム電流測定装置とその校正. *電子技術総合研究所彙報* 49-6(1985)27~35
- (29) H. Onuki, M. Habu, T. Saito and M. Nishi: High precision orbital plane locator. *Proceeding of 8th Int. Conf. VUV Radiation Physics* 1(1986)263~265
- (30) D. Einfeld, D. Stuck and B. Wende: Calibration of radiometric transfer standards in the UV and VUV by electron synchrotron radiation using a normal incidence radiometer. *Metrologia* 14(1978)111~122
- (31) E. Tegeler: Determination of the spectral radiance of deuterium lamps using the storage ring BESSY as a primary radiometric standard. *Nucl. Instr. and Meth. Res.* A282(1989)706~713
- (32) J. Klose, J. M. Bridges and W. R. Ott: Radiometric standards in the vacuum ultraviolet, NBS special publication 250-3
- (33) J. Fischer, K. Kuhne and B. Wende: Laser-produced plasmas as radiometric transfer-standard sources for the vacuum-ultraviolet and soft-X-ray range. *Metrologia* 23-4(1986/1987)179~186
- (34) K. Danzmann, M. Gunther, J. Fischer, M. Kock and M. Kuhne: High current hollow cathode as a radiometric transfer standard source for the extreme vacuum ultraviolet. *Appl. Opt.* 27-23(1988)4947~4951
- (35) J. Risley and W. B. Westerveld: Electron-atom source as a primary radiometric standard for the EUV spectral region. *Appl. Opt.* 28-2(1989)389~399
- (36) E. Tegeler: New developments in VUV radiometry. *Physica scripta* T31(1990)215~222
- (37) 長坂武彦, 小貫英雄: 小型アルゴンアーク光源の試作とその応用. *電子技術総合研究所彙報* 47-8(1983)20~25
- (38) J. M. Bridges and W. R. Ott: Vacuum ultraviolet radiometry. 3: The argon mini-arc as a new secondary standard of spectral radiance. *Appl. Opt.* 16-2(1977)367~

- (39) J. L. Lean, H. J. Kostkowski, R. D. Saunders and L. R. Hughey: Comparison of the NIST SURF and argon miniarc irradiance standards at 214nm. Appl. Opt. 28-15(1989) 3246~3253
- (40) P. J. Key and R. C. Preston: Magnesium fluoride windwed deuterium lamps as radiance transfer standard between 115 and 370nm. J. Phys. E13(1980)866~870
- (41) J. A. R. Samson and G. N. Hadad: Absolute photon-flux measurements in the vacuum ultraviolet. J. Opt. Soc. Am. 64-1(1974)47
- (42) L. R. Canfield and N. Swanson: Far ultraviolet detector standards. NBS Special Publication 250-2
- (43) E. B. Saloman and D. L. Ederer: Absolute radiometric calibration of detectors between 200~600Å. Appl. Opt. 14-4(1975)1029~1034
- (44) M. Kuhne, F. Liehle, E. Tegeler and B. Wende: The radiometric laboratory of PTB at BESSY. Nucl. Instr. and Methods. 208(1983)399~403
- (45) T. Saito, K. Katori, M. Nishi and H. Onuki: Spectral quantum efficiencies of semiconductor photodiodes in the far ultraviolet region. Rev. Sci. Instrum. 60-7 (1989)2303~2306
- (46) T. Saito, K. Katori and H. Onuki: Characteristics of semiconductor photodiodes in the VUV region. Physic Scripta 41(1990)783~787
- (47) L. R. Canfield, J. Kerner and R. Korde: Stability and quantum efficiency performance of silicon photodiode detectors in the far ultraviolet. 28-18(1989)3940~3943

5. 将来の光化学用新光源

5.1 シンクロトロン放射光源の開発と利用の現状

5.1.1 はじめに

シンクロトロン放射 (SR) は、現在電子蓄積リングの普及により、科学・技術の分野で広く利用されている。光源として利用されている SR は、電子蓄積リングの偏向電磁石部分で発する SR が主流である。光源開発は現在普及している 1~2 GeV クラスの中型電子蓄積リングに対して、6~8 GeV クラスの大型電子蓄積リングの開発と、X線リソグラフィの利用を視野にいたした超伝導及び常伝導小型リングの開発がすすめられている。他方、電子蓄積リングの偏向電磁石部分で発生する SR より更に短波長の SR を用いたい、あるいは更に高輝度の SR を利用できないかという要求も強い。このような高輝度化、短波長化の要求を満足させる光源としてアンジュレータやウィグラーという名でよばれる電子蛇行装置 [電子蓄積リングの軌道直線部に挿入して光を発生させるので、挿入型光源 (Insertion Device) とも呼んでいる] の開発も行われている。そして一部においては、すでに実用化されている。

SR の利用の分野は、科学・技術の広い範囲で複雑多岐にわたっているが、利用のされ方を見ると、物質等の分析の手段として使われている場合が多い。その分析の対象物として、固体 (バルク、表面、界面)、気体 (原子、分子、高分子) そして生体関連の物質もある。本節では、SR の一般的特性と電子蓄積リングの開発の現状、挿入型光源の特性と開発の現状及び SR が利用されている SR リソグラフィ、X線顕微鏡、トポグラフィ、蛍光 X線分析、冠状動脈造影、SR-CVD 等の分野の発展の様子を報告する。

5.1.2 シンクロトロン放射の特性¹⁾と電子蓄積リングの開発状況

シンクロトロン放射は、光速に近い相対論的電子からの放射であるから、放射の強度分布は低速電子の場合と著しく異なっている。電子の速度と光速の比を β とすると、 $\beta \ll 1$ の場合すなわち低速電子では、円軌道の電子からの放射の強度は $\sin^2 \theta$ (θ は加速度の方向と観測の方向とのなす角) の角度分布をもち、加速度方向及び反対の方向には放射がない (この線を零線という)。これは良く知られた双極子放射の分布である。円運動している相対論的電子 ($\beta \cong 1$) では、放射は電子の速度方向に鋭くせりだし、零線も折れ曲がり前方で極めて接近する。

この二つの折れ線のなす角は $1/\gamma$ (γ は電子の静止質量を単位にした電子のエネルギーで $1/\sqrt{1-\beta^2}$ に等しい) 程度になる。したがって放射の大部分は、 $1/\gamma$ の極めて狭い範囲内に集中していると考えて良い。たとえば 1 GeV (10^9 eV) のエネルギーを持つ電子の場合、 $1/\gamma$ は $2'$ になり著しく発散角が小さいことが分かる。したがって、円軌道の接線方向に直角な面上では、鉛直方向に $1/\gamma$ 程度の角度に広がった光が、水平方向に帯状に、周回している電子から照射されていることになる。

シンクロトロン放射の周波数 (あるいは波長) スペクトルは、完全に連続スペクトルになっているとみて良い。円軌道を角周波数 ω_0 で周回している電子を前方で観測していると、電子の速度の方向が約 $1/\gamma$ だけ変化すると、放射を観測できなくなる。相対論的効果とドブラーシフトにより、観測者の見る時間間隔 Δt は $1/\gamma^3 \omega_0$ で表される。この光パルスはフーリエ分解すると、おおよそ $\gamma^3 \omega_0$ あたりの高い周波数成分を含んでいる。ま

た観測者は、 $2\pi/\omega_0$ の時間ごとにこの放射を観測する。この時間間隔は Δt に比べて十分に長く、この繰り返しは非常に多く行われているので、スペクトルは ω_0 を基本として、その整数倍のところに線スペクトルをもち、 γ^3 倍の高調波まで広がったものになる。実際には個々の電子のエネルギーや軌道が僅かに違うので、高調波成分はならされて、完全な連続スペクトルとして観測されることになる。一例として、電子技術総合研究所の電子蓄積リング TERAS から得られるシンクロトロン放射の分布を図1に示す。

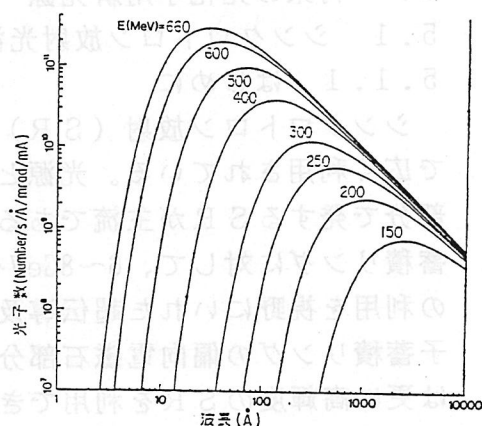


図1 電総研電子蓄積リングTERASからのシンクロトロン放射スペクトル。Eは蓄積電子のエネルギー。

電子のエネルギーが高くなるにつれ、光子数が最大となるピーク波長 λ_p が短波長側に移っていく。このピーク波長は、電子の軌道半径を R 、電子エネルギーを E とすると、 $2.35R(m)/(E(GeV))^3$ で簡単に求まる。この λ_p より短波長側で強度は指数関数的に急に減少する。長波長側ではゆるやかに減少するが、その裾野は可視・紫外から電波領域に及んでいる。

シンクロトロン放射の特徴を具体的に挙げると、(1)極めて輝度が高く、放射照度も大きい、(2)電波からX線に及ぶ広い波長範囲に亘って連続スペクトルを有する、(3)指向性が良い、(4)スペクトルの強度分布、角度分布が理論的に求まる、(5)電子軌道の面内に電子ベクトルをもつ偏光である、(6)パルス光である、等となる。

電子蓄積リングの開発状況を表1に示す。現在稼動しているシンクロトロン放射光源の数は外国で26台、国内で15台で、建設中のものが外国で14台、国内で2台となっている。電子蓄積リングの台数は、この5年間で世界ではほぼ倍増、国内で約3倍になったことになる。とくに日本での増加はきわだっている。これはSRの産業用とくに半導体LSIリソグラフィ技術への利用の可能性が高くなっているためであり、企業が小型リングの開発に努力をかたむけている。LSIパターンの等倍露光には、1nmあたりの軟X線SRが適当と考えられているので、超伝導電磁石を用いた場合、電子蓄積リングのエネルギーが約0.6GeV(軌道半径が約0.5m)クラスのものが開発されている。常伝導電磁石を偏向磁石に用いた電子蓄積リングの場合、電子エネルギーは1GeV(軌道半径約2m)クラスとなる。このクラスになると、リングの平均直径は10m前後になるので、余り小型とはいえない。X線リソグラフィ用小型光源の研究課題は大照射強度で安定なSR発生の要求に対して、大電流蓄積、電子ビーム不安定対策、蓄積電流の長寿命化、安定化のための制御等の開発があげられる。垂直方向の照射野拡大による大面積露光のためには、電子波動方式の開発を更に進める必要がある。光源システムの小型化のために、超伝導電磁石の開発、1/2共鳴入射法の確立を、入射器の小型化のためには低エネルギー入射・加速蓄積方式の確立が必要になると思われる。

科学・技術の基礎研究のために、他方に於いて電子蓄積リングの大型化が進められ、現在米国アルゴンヌ国立研究所、ヨーロッパ連合ESRF、日本に於いては関西大型放射光施設(SPring-8)の三箇所で建設中である。各施設の主なパラメータを表2に示す。表2からも分かるようにSRのエネルギーを高めるだけでなく電子ビームのエミッタンス

(ビーム断面積とビームの発散角の積に比例した量)を従来のリングよりも1桁以上小さくすることにより、挿入型光源とくにアンジュレータからの放射の特性(輝度、単色性)を格段向上させようとするものである。

表2 高輝度SR光源(6~8GeV)の比較³⁾

	ESRF	APS	SPring-8
エネルギー (GeV)	6	7	8
蓄積電流 (mA)	100	100	100
周長 (m)	850	1,104	1,436
臨界光子エネルギー (KeV)	19.2	19.5	28.4
挿入光源の数	29	34	38
ビームエミッタンス(π nmrad)	6.8	8	7.2

したがって現在建設中の大型放射光施設はいずれもリングの直線部に多数挿入型光源が設置される設計になっている。今後の放射光施設では、挿入型光源からの放射光の利用が主流になっていくと考えられる。

5.1.3 挿入型光源の特性と開発状況

(1) ウィグラー

ウィグラーと呼ぶとき、その装置に用いられている磁場の強さや磁極数に関係なく、電子ビームを蛇行させる装置すべてを総称している場合もあるが、ここでは比較的磁極数の少ない、且つ強い磁場をもつものをさすことにする。ウィグラーは、おもに電子蓄積リングの偏向磁石部で発生するSRより短波長のSRを発生させる光源である。

まず、偏向電磁石部からのシンクロトロン放射の分布と磁場の強度及び電子ビームエネルギーとの関係を見てみよう。放射スペクトルの臨界波長 λ_c 。(ここを境にして長波長側と低エネルギー側において、積分した放射のパワーが等しくなる)は次式で表される。

$$\lambda_c(\text{\AA}) = 4\pi\rho / 3\gamma^3 = 186.4 / B_0(\text{kG}) \cdot E(\text{GeV})^2 \quad (1)$$

ここで、 $\lambda_c(\text{\AA})$ は \AA 単位で表したときの臨界波長であり、以下同様の表記を用いることにする。 B_0 は電子を偏向させる磁場の大きさ、 E は電子のエネルギーである。 ρ は電子軌道の曲率半径、 γ はローレンツ因子(電子の全エネルギーを静止質量のエネルギーで割ったもの)である。(1)式からも分かるように、電子のエネルギーを一定に保ち臨界波長を短波長にもっていくためには、磁場の強度 B_0 を増大させることが必要である。この手法を用いたのがウィグラーである。電子蓄積リングに用いられている偏向電磁石の磁場の強さはおよそ5~15kGであるが、超伝導を用いると40~60kGを得ることができる。永久磁石を用いたウィグラーでも18kGまでの磁場を作り出すことが可能である。

一番簡単なウィグラーは三つの偏向磁石を交互に反転して並べた構成をもつ三極ウィグラーとよばれるもので、電子ビームは一回大きく振動する。3個の磁石を用いるのは、図2に示すように中央の磁石で曲げられ軌道を元に戻すために前後の磁石が必要で、ウィグラー軸上での磁場の積分値が零になるように調整しなければならない。ウィグラーによる短波長域への拡張の様子を図3に示す。英国ダラスベリ研究所のSR S、米国スタンフォード大学のSPEAR、中国合肥HE SYRSLの各放射光施設の一例である。ウィグラー磁場の方向は一般に垂(鉛)直である。というのは、前後の入射器からリングに電子

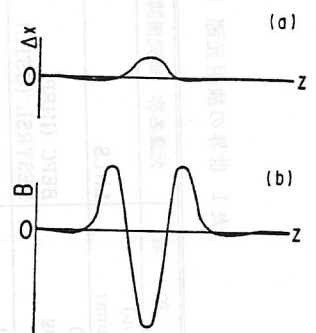


図2 3極ウィグラの電子軌道と磁場分布。 Δx はウィグラ磁場による電子軌道のズレ

ビームを蓄積させる場合には、垂直方向よりも水平方向に大きな空間が必要であるという理由による。しかし、水平方向に十分な空間が作り出せれば垂直方向の振動を与え、垂直方向に偏光したシンクロトロン放射を作り出すことも可能である。フォトンファクトリでは60kGの超伝導マグネットによる垂直偏光ウィグラーが製作され研究に供されている⁵⁾。このような三極ウィグラー（1周期ウィグラー）は、スペクトル全体で見ると、放射パワーを特に強めているわけではないが、放射スペクトルを短波長側にシフトさせているので、波長シフタとも呼んでいる。

磁極数を増やせば電子は何回も蛇行するので、進行方向の放射は重畳し、強度は増大する。このようなウィグラーを多極ウィグラーとよんでいる。もしその振幅が電子ビームのサイズより小さければ、放射のスペクトルを短波長にシフトさせるばかりでなく、放射輝度を偏向電磁石と比べて3~4倍強めることができる。図4にSPEAR（米国スタンフォード大学）の7極ウィグラーからの放射スペクトルが示されている。このウィグラーは18kGの常伝導磁石で作られているが、2GeV、10

mAのビームによる放射は、3GeV、70mAのビームによる偏向電磁石からの放射にほぼ等しい。現在、SPEARは3~3.5GeV、50~100mAの電流蓄積で運転しているので、11~15KeVの臨界光子エネルギーのスペクトルをもつウィグラー放射をユーザーに提供している。

(2) アンジュレータ⁷⁾

アンジュレータからの放射を偏向電磁石およびウィグラーからの放射とくらべると、二つの点で大きく異なっている。まず、アンジュレータ内での電子ビームの振れの角は、SR固有の発散角($\approx \gamma^{-1}$)とほぼ同じオーダーであること、第2に電子は周期的な磁場中を通るので周期的な蛇行運動をする。その結果、電子は周期的な放射を発生するので、前方の観測者は干渉した放射を見ることになる。これらの理由から、アンジュレータ放射は前者の光源と非常に異なった固有の輝度をもった光源となっている。

図5のような永久磁石によって鉛直方向に作られる周期磁場を通る電子の運動を考える。磁場の変化が正弦波的であれば、電子はローレンツ力を受け水平面内を正弦波状の蛇行を

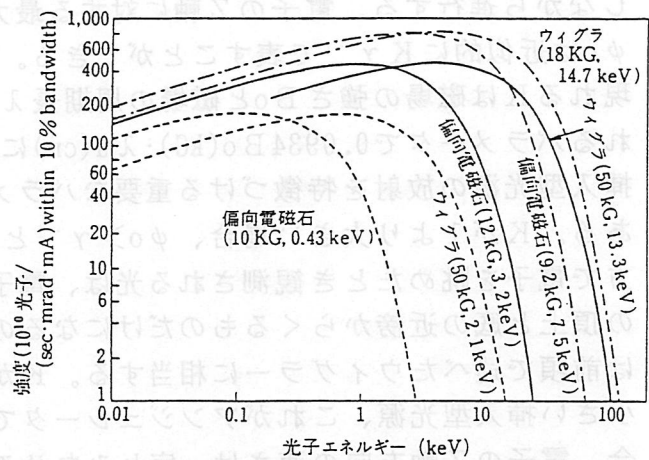


図3 リング偏向磁石とウィグラー磁石によるスペクトルの比較。S R Sは2GeV(実線)、S P E A Rは3.5GeV(一点鎖線)、H E S Y R S Lは800MeV(点線)の電子に対するスペクトルを示す⁴⁾

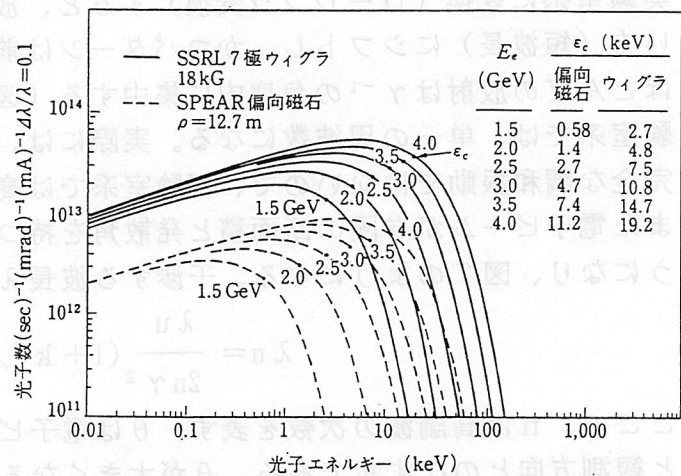


図4 S P E A Rの常伝導7極ウィグラーからの放射スペクトル(実線)。点線のスペクトルは偏向電磁石部からのスペクトル⁶⁾

しながら進行する。電子のZ軸に対する最大の傾き ϕ_0 は近似的に $K\gamma^{-1}$ で表すことができる。この中に現れる K は磁場の強さ B_0 と磁場の周期長 λu で表されるパラメータで $0.0934 B_0(\text{kG}) \cdot \lambda u(\text{cm})$ に等しく、挿入型光源の放射を特徴づける重要なパラメータである。 K が1より大きい場合、 $\phi_0 > \gamma^{-1}$ となり、前方で電子を眺めたとき観測される光は、電子の蛇行の頂上と底の近傍からくるものだけになるのでこれは前項で述べたウィグラーに相当する。 K が1より

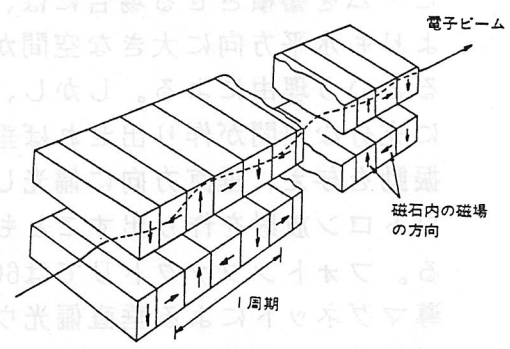


図5 永久磁石で作られた平面型アンジュレータ

小さい挿入型光源、これがアンジュレータである。 $K < 1$ の場合、電子のZ軸方向の速さは一定とみなせる。したがって、この速度と同じ速度で動く座標系で電子の運動を見ると（静止系）、電子は単純な調和振動をしている。この電子が放出する放射のパターンは良く知られた双極子パターンとなる（図6(a)参照）。実験室系に変換（ローレンツ変換）すると、放射の周波数は高い方（短波長）にシフトし、かつパターンは前方にせりだし、ほとんどの放射は γ^{-1} の角度内に集中する（図6(b)参照）。実験室系では、単一の周波数になる。実際には、静止系に於いて完全な調和振動ではないので、実験室系では高調波を観測する。また電子ビームが有限の断面積と発散角を持つと、スペクトルはある幅の拡がりをもつようになり、図7のようになる。干渉する波長 λ_n は次式で与えられている。

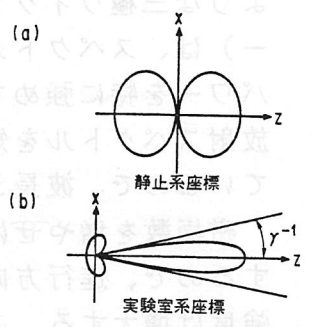


図6 $K < 1$ のアンジュレータにおける静止系座標での放射の空間分布(a)と、実験室系座標での空間分布(b)。

$$\lambda_n = \frac{\lambda u}{2n\gamma^2} (1 + k^2/2 + \gamma^2 \theta^2) \quad (2)$$

ここで、 n は高調波の次数を表す。 θ は電子ビームと観測方向とのなす角である。 θ が大きくなるとスペクトルの長波長にシフトすることは注意を要する。

挿入型光源の中でもアンジュレータに関しては、多種多様な利用が現在考えられており、目的に合った新しい機能を持ったアンジュレータの開発が進められている。特に、各種の偏光SRを作り出すアンジュレータの開発については、いくつかの試みが現在なされている。図5のような平面型アンジュレータの放射の偏光は、直線偏光にかぎられている。偏光可変のアンジュレータとして、最初に直交遅延磁場型アンジュレータが筆者によって提案された⁸⁾。

これは図8に示されているように、平面型のアンジュレータを直交させ、更に2対の磁石列の相対位置を可変にすることにより、任意の偏光の放射が得られるものである。たとえばx方向

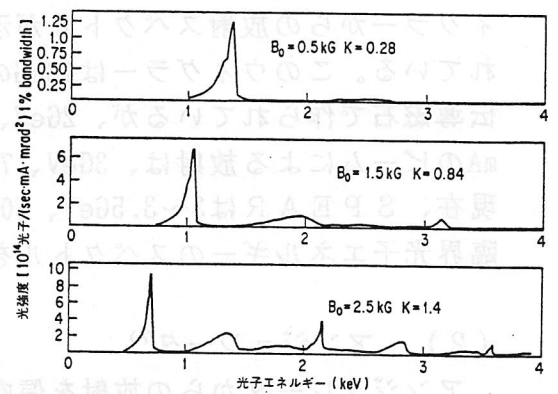


図7 アンジュレータからの放射のスペクトル（電子エネルギー、3GeV）。電子ビームのサイズおよび発散の効果が含まれている⁴⁾。

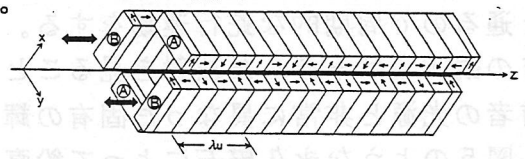


図8 直交遅延磁場型偏光アンジュレータ

と y 方向の二つの磁場分布の間の位相 α が $\pi/2(\lambda u/4)$ 、 $-\pi/2(-\lambda u/4)$ のときそれぞれ右回り、左回りの円偏光が得られる。 $\alpha=0$ 、 $\alpha=\pi(\lambda u/2)$ の場合、ともに放射は直線偏光となり、かつ偏光面はお互いに直交している。これらの間では楕円偏光になる。この直交遅延磁場型偏光アンジュレータは電子技術総合研究所の電子蓄積リング TERAS の直線部に組み込まれ、各種の偏光の発生に成功している^{9, 10)}。

平面型アンジュレータを図9のように、直列にさせても任意の偏光が得られるはずである¹¹⁾。アンジュレータで発生した二つの直線偏光を合成する方法として、二つのアンジュレータの間隔を変化させるか、あるいは一方のアンジュレータを中心軸のまわりで回転させ

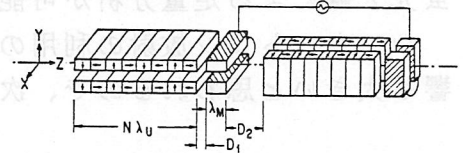


図9 直交直列型偏光アンジュレータ¹¹⁾

るか、あるいは二つのアンジュレータの間に電子ビームを迂回させる装置を組み込む等の位相調整の方法が考えられている。いずれの方法をとるにしても、二つのアンジュレータから放出される各々の直線偏光放射の間には時間的な重ね合わせがないので、分光器などの装置を介在させて合成させなければならない。現在このタイプのアンジュレータは BESSY (独) で製作中である。

他にフランスの LURE のグループによる、非対称磁場型偏光アンジュレータが製作され SuperACO に現在設置中であるが、これは文献にゆずることとする¹²⁾。

5.1.4 シンクロトロン放射の利用の現状^{2, 13-21)}

シンクロトロン放射の利用は、非常に多岐にわたっている。代表的な例を列挙すると次のようになる。1) 分光学的研究。真空紫外線、極紫外線領域では、広く分光学的研究に使われて来た。たとえば、固体の電子状態解析のための吸収・反射測定、固体表面・界面の研究に光電子分光実験、原子・分子を対象にした光励起、光電離、光化学、化学分析など比較的基礎科学分野が中心である。2) X線による回折・散乱の物理および物質の構造解析。最近では超高压などの極端条件下での結晶構造解析や、X線散乱による筋肉の運動メカニズムの解明などにも利用されている。3) EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structureの略) 法による物質の構造解析。EXAFSは精密な構造解析が可能なので将来も有望な手法である。4) X線トポグラフィー (X線回折顕微鏡法)。回折斑点を拡大することにより、転位などの結晶欠陥が観察できる。強いシンクロトロン放射 X線源の出現により場所的、時間的変化が追求できるようになった。5) 冠状動脈の差分造影。少量の造影剤の静脈注入で、心臓の冠状動脈を明瞭に描出する方法で、造影剤 (よう素あるいはバリウム) の K殻吸収端より長波長側の SR (ここでは SR に対する造影剤の吸収係数が小さい) と短波長側の SR (吸収が非常に強い) の各々の SR で、冠状動脈の像をとり、二つの像の差分像を計算機により得る手法である。その結果、不必要な骨や筋肉等の像が消失する。医学の分野で、将来有望な診断法になると思われる。6) 標準光源としての利用。電子のエネルギー、軌道半径、電流の三つのパラメータを与えることにより、放射強度を理論的に計算できるので、真空紫外・X線領域での一次の標準光源となる。現在、この領域で唯一の標準光源となっている。7) SRリソグラフィ (微細パターンの転写技術)。波長が短くなれば、回折によるパターンのボケは極めて小さくなる。シンクロトロン放射の軟 X線はその指向性とあいまって、LSI回路などの超微細パターン転写の

光源として適している。8) SR-CVD (Chemical Vapor Deposition)。光を励起源とするCVDでは、将来有望な半導体プロセス技術のひとつとして注目されている。SRを光源とするCVDでは、真空紫外から軟X線領域の放射が利用できるので価電子と内殻を選択的に励起できる。9) X線顕微鏡。高精度のX線光学素子が製作できるようになって来たので、短波長の利点である高分解能のX線顕微鏡が期待でき、且つ元素分析や蛍光X線による定量分析が可能である。

シンクロトロン放射の利用の中でも、SRリソグラフィとSR-CVDは産業界への影響も大きいと思われるので、次にくわしくとりあげることにする。

(1) SRリソグラフィ²²⁾

SpearとSmithによって提案されたX線リソグラフィは、強度が大きく指向性の良い電子蓄積リングからのSRをX線源とすることにより、多くの研究がなされて来た。現在超LSIの生産技術に用いられている微細パターンの転写技術は、光リソグラフィが中心であり、現在の技術の改良により256MDRAMあるいは1GDRAM(パターン寸法0.25 μ m前後)まで可能と予測されており、SRリソグラフィは1GDRAMあたりから先の技術と考えられる。

図10にX線リソグラフィの概略を示すが、X線領域では屈折光学系が使えず、また高反射率のミラーも製作が困難なので、等倍で転写する近接露光方式になっている。利用できるX線の波長はベリリウム、マスク材料等の分光透過率によって制限され、約0.5~1.5nmの軟X線が露光に用いられる。図10の構成要素は主に、光源、マスク、レジストそしてアライナー(マスク・ウエハーステージと位置合わせ機構)である。SRリソグラフィは次に挙げるような、光リソグラフィにはない優れた特徴がある。第1に放射が短波長であるので、反射、回折の影響が小さく、0.1 μ m以上の高解像度が得られる。近接等倍露光であるから、焦点深度の問題がない。X線は透過性が良いのでアスペクト比(高さ対幅の比)の大きいパターンが作れる。さらに、ごみ粒子による露光欠陥発生率が低く、高い歩留が得られる。

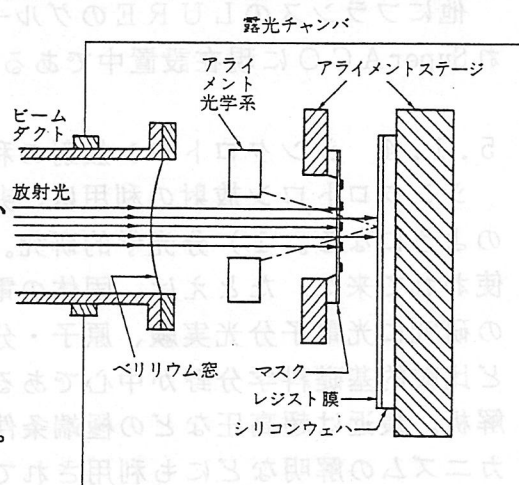


図10 X線リソグラフィの原理的な構成²²⁾

次にSRリソグラフィの技術開発要素をとりあげる。まず光源としての電子蓄積リングであるが実用システムのためには、小型で維持運転費の低い電子蓄積リングが必要である。更に、量産によるコスト低下の実現のために高スループットが必要不可欠で、そのためには大電流蓄積を達成しなければならない。使用するレジストの感度にもよるが、1回の露光時間を1秒と仮定すると、超伝導小型リングの場合で約400mA以上の電流蓄積が必要となる。

次に露光領域の拡大の問題である。SRの軟X線成分の空間的拡がりは角度1mrad以内に集中しているので、ビームラインの末端では水平方向に帯状となり、強度分布も様でない。面積を鉛直方向にも拡大し一様に露光できるようにするための方法として①電子軌道の揺動、②反射鏡による方法、③露光装置を上下に機械的に振動させる方法、等が試み

られている。どの方法になるかは、現在のところ判定がむずかしい。

Siウェハー上に転写するパターンはマスク上に作られている。現在マスク支持膜として、SiC、Si、Si₃N₄、BN等が、パターンを形成する吸収体として、Au、Ta、W等が検討されている。一般に支持膜は、X線の照射損傷、露光量の累積による光透過率の低下や応力変形等の問題があり、マスクの開発は今後の大きな課題である。

レジストやアライナーの開発動向については、この報告の主旨からはずれるので割愛することにする。これらについては、他の文献を参照していただきたい²²⁾。

(2) SR-CVD

光を励起源とするChemical Vapor Deposition (光CVD)は、将来の半導体プロセス技術のひとつとして注目されている。光CVDの重要な特長のひとつは、種々の励起状態を選択的に作り出し、化学反応を制御することにより、新しいプロセス技術を生み出せる可能性にある。特に、Siプロセスに於ては、Si薄膜の低温エピタキシャル成長技術の開発が、集積回路の超微細化・積層化に不可欠であり、光CVDの最もチャレンジングな課題のひとつと考えられる²³⁾。

SRを光源とするSR-CVDでは、真空紫外から軟X線領域の光が利用できるため、価電子励起と内殻励起が選択的に行なえる。図11は、Siプロセスにおける代表的な分子SiH₄の真空紫外領域における吸収スペクトルと蛍光励起スペクトルである²⁴⁾。光源にはSRが用いられている。138, 128, 116 nm付近を中心とする3つの幅広い吸収バンドが認められ、いずれもSiH₄の基底状態電子配置(1a₁)²(2a₁)²(1t₂)⁶(3a₁)²(2t₂)⁶における2t₂価電子の励起によるものと解釈されている。また、光分解に関しては、138 nmではSiH₂が、130 nmではSiHが、120 nmではSiが主な生成物と考えられている。この様に、励起波長を変えることにより光分解生成物を制御することが可能で、Siの低温エピ

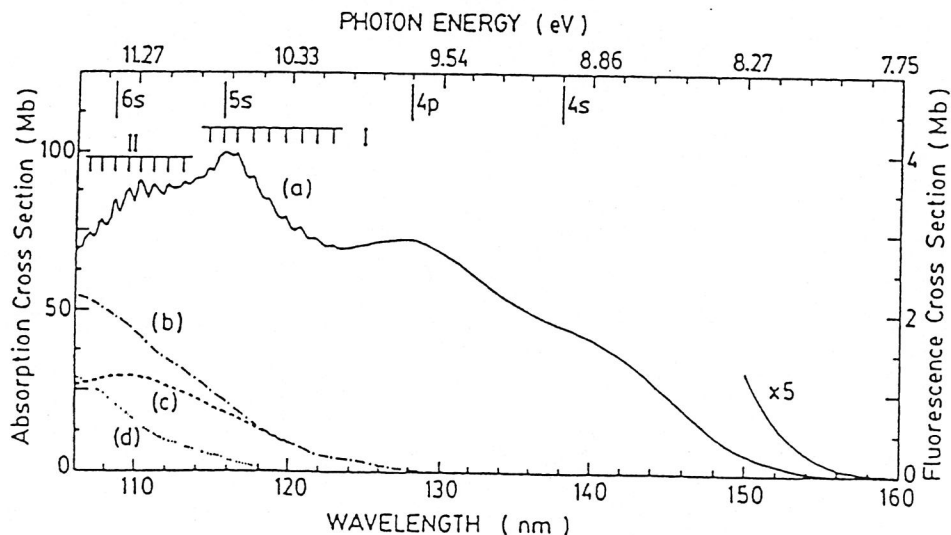


図11 SiH₄の光吸収スペクトル及び蛍光励起スペクトル：
 (a) SiH₄の吸収断面積 (Mb=10⁻¹⁸cm²)、(b)全蛍光断面積、
 (c) SiH* (2Δ) 蛍光、(d) Si* (1P) 蛍光。(文献24より)

5. 2 エキシマレーザ

5. 2. 1 はじめに：水銀灯からの展開

1960-70年代において水銀灯の普及により、光化学反応の研究が活発になり、感光性樹脂をはじめとする光機能材料の開発やナイロン原料の製造のためのシクロヘキサンの光ニトロソ化プロセスの実用化など輝かしい成果が見られた。このような背景において、1970年代後半になって開発されたエキシマレーザはいかなる用途があるのだろうか。水銀灯と同じ紫外領域の光源として、水銀灯との違いを明確に捉えて、その可能性と今後の展開を考察してみよう。

表3に、ほぼ同じ波長による中圧水銀灯とKrFエキシマレーザの特徴を比較を示す。²⁷⁾

表3：水銀灯とエキシマレーザの特徴の比較

性 能	水 銀 灯 (700W・中圧) 254 nm	エキシマレーザ (KrF・100W) 248 nm
強度 (W/cm ²)	0.01	10 ⁷
波長幅 (nm)	約2 + その他	1
分散度 (°)	360	0.1 × 0.2
パルス幅(s)	連続	2 × 10 ⁻⁸
偏 光	Unpolarized	Polarization >100:1 (Brewster窓装着)

エキシマレーザが水銀灯との比較において桁違いの差を示す最も顕著な特徴は、輝度（フルエンス）と短パルス性である。これにより反応基質に対する化学反応性は、多光子吸収過程に基づく高励起状態からの反応、高密度の励起種の生成による反応、短寿命活性種の光励起状態からの反応などが期待される。²⁸⁾ また、高密度の励起による爆発的な分解反応はアブレーションという現象を起こす。^{29,30)} さらに、単色性は光化学反応における高い選択性を与え、副反応を抑制してくれる。指向性は、ビームとして高分解能の極微細の光化学反応を可能にしてくれるので、画像形成などの材料プロセッシングに極めて高い価値を与える。

5. 2. 2 エキシマレーザ利用技術

エキシマレーザが製品化された1970年代終わりから80年代の当初は、装置の信頼性やガス寿命などの点で、決して満足されるものではなく、利用技術においては専ら理化学研究用に限られたものであった。しかし、その後1980年代後半に入り、装置の高性能化と大出力化が急速に進展し、化学・材料プロセッシング用において最も将来性の高いレーザとして注目され、研究開発が開始されてきた。表4にエキシマレーザによる化学・材料プロセッシングの対象をまとめる。

表4：エキシマレーザーによる化学・材料プロセッシング

産業分野	利用現象・利用技術	利 用 目 的
化 学	化学反応制御、合成 化学品精製・分離	汎用・精密化学品製造の高選択・高収率化 化学品の不純物除去・高純度化 同位体分離・濃縮
材 料	表面光化学反応 アブレーション CVD エッチング スパッタリング 光重合	マーキング、表面改質 機能性薄膜作製（半導体、絶縁体、超伝導 体、センサー、耐食性膜など） 超微粉、孔明け、精密加工 光硬化性樹脂（塗装、接着など）
エレクトロニクス	リソグラフィ CVD アブレーション エッチング スパッタリング アニーリング	超L S I 製造 エレクトロニクス素子製造 プリント配線板製造
医 療	アブレーション	外科患部除去手術、眼科治療、歯科治療
分析計測	スペクトロスコピー	化学構造解析、化学分析、環境計測
その他	エネルギー変換	核融合、極短波長レーザー発振

表4で示した利用技術の詳細な研究状況は、いくつかの総説^{31,32)}、著書³³⁾がでているので、ここでは概略を記すにとどめる。

エキシマレーザーの特徴を最も基本的に活用し、その波及範囲が最も広いのが、化学品合成プロセスへの応用であり、1980年代当初から基礎研究が活発に進められているが、実用化までには多くの課題がある。具体的には、エキシマレーザー装置が製品化されていち早く、1980年に汎用化学品の塩化ビニルの製造プロセスの研究がドイツMax Planck研究所から発表されて注目を浴びたのが、華々しいエキシマレーザーのデビューでもあった。しかし、すでに10年余り経過した現在でも実用化へは進展していない。汎用化学品においても、連鎖反応や触媒反応によれば、一光子により生成された活性種が繰り返し反応に使われる高い量子収率の光プロセスであり、経済性でも対応できるものであるが、現行のプロセスを転換するほど機が熟していない。また、現状の装置では出力的にも性能的にも対応できない。しかし、将来的には装置の向上と共に、幅広く利用される大規模

の分野となろう。したがって、これから10年近くは研究段階が続くものであろう。化学合成において、精密化学品の場合には、経済性や出力の点でより近い将来での実用化が期待できるだろう。

特に、ビタミンD₃などの医薬あるいは同位体などにおいて可能性は高いだろう。

材料とエレクトロニクス分野においては、すでに、高分子材料やセラミックス材料のマーキングや精密加工技術は実用化段階に入っている。これは、1980年に見いだされたアブレーション現象によるもので、従来の炭酸ガスレーザーやYAGレーザーなどの赤外レーザーによる技術とは顕著な優位性が見られる紫外レーザーによる光化学過程ならではの現象で、応用性が広い技術として注目される。次いで、活発な研究開発が行なわれているのは、超LSI用リソグラフィである。水銀灯のi線の限界とされる1/4μmスケールを越える高解像力化のために、248nmのKrFエキシマレーザーが検討されている。ただし、かつては16メガビットからエキシマレーザー利用が言われていたが、現在、i線による位相シフト露光法や現像法の検討により、64メガビットまでもi線で作製可能となり、エキシマレーザーリソグラフィは出遅れているが、次の技術として実用化を目指した研究開発を続行している。その他の利用技術として、実用化間近なのは、高分子材料の表面改質であろう。³⁴⁾ 材料のニーズや付加価値によっては、極めて興味ある課題である。

5.2.3 装置の開発状況と将来動向

エキシマレーザー利用技術の研究開発状況を踏まえて、エキシマレーザー装置への課題を考察しよう。まず、現在の典型的な市販のエキシマレーザー装置の性能を表5にまとめておこう。³⁵⁾

表5：一般用エキシマレーザー市販品の仕様

レーザー	発振波長 (nm)	パルス幅 (ns)	パルスエネルギー (mJ)	最高繰り返し数 (Hz)	平均出力 (W)
F ₂	157	6～18	10～60	50	2～3
ArF	193	10～25	10～500	300	2～70
KrCl	222	5～20	20～200	140	2～5
KrF	248	12～16	100～2000	1000	3～150
XeCl	308	10～250	10～2000	1000	4～150
XeF	351	10～35	10～400	1000	2～20

さて、現状の装置の性能において、利用技術側が求める性能と課題について考察する。

(1) 出力

現状の汎用機器では最大でも150W程度であるが、すでに実用化されているマーキングやポリマー膜の微細加工程度には十分対応できるものである。しかし、化学合成においては、光子数が直接的に生産量と関わるので、大出力化が要望される。例えば、ウラン濃縮のためにはkWスケールの色素レーザー発振が要求されており、USAエネルギー省では、銅蒸気レーザーかエキシマレーザーかが候補として研究開発されている。将来の大規模化学プロセスを実用化するためにも、kWクラスの開発は不可欠であろう。東レ(株)のシクロヘキサンの光ニトロソ化用の60kWメタルハライ

ドあるいは50 kWナトリウムランプとの単純な比較はできないが、単色性で効率良く利用できるエキシマレーザにおいても、少なくともkWクラスが望まれる。その目標に向かって、わが国では、通産省大型プロジェクト「超先端加工システム」が1986年から開始されており、2 kWの高性能装置を1993年までに開発することになっている。また、欧州共同体では、ユーレカ計画で1985年から「ユーロレーザ」として最終的には5-10 kW装置を目標にしているが、数年の内には数kWのものは開発されるだろう。

(2) 耐久性、寿命、保守

工業用装置として重要な性能であり、化学プラントでは長時間の連続運転が通常である。従来の理化学用ではガス交換によりどのエキシマでの対応したが、工業用では特定のエキシマに限定し、最適条件で設計されたものとなる。すでに、1987年にはLumonics社が工業用専用機を加工システムと共に開発し、その後Lambda Physik社はマーキングシステムの専用機を市販するに至っている。装置の周辺機器は、寿命や保守においても次々に向上し、ガス寿命はガス浄化装置との接続により長寿命化され、電極やサイクロンの寿命も大幅に改善されてきた。

(3) ビーム

研究用の10×20 mm径のビームでは、一般に化学プロセス用には小さい過ぎる。光学系の使用でいくらかでも拡大縮小できるが、フルエンスとの関係で大出力の大きなビームが要望される。特に、表面改質、薄膜製造など大面積化学プロセスのために有効である。x-線のプリイオン化方式により40×50 mm径で2-4 J/パルスの装置が開発されたが、非常に高価なものとなってしまふ。一方、微細加工用に1ミクロン以下のスポットが得られる集光性の良いUVレーザとして、マイクロ波励起導波路方式による0.5 mm径の小型装置も開発されている。

(4) パルス幅

一般品の10-20 nsを標準として、長パルスへの要望は反応の高効率化や均一化のためである。本来、流通式の化学反応系においては連続光の方が適するが、化学反応においては、2次分解反応を防ぐため、あるいはポリマーアブレーションにおいての多光子吸収効果を上げるために、psレベルでの超短パルスが有効な場合もある。

(5) 波長

通常のエキシマレーザとして、効率良く安定な出力が発振できる常用のものとして、ArF、KrF、XeCl、XeFがあり、これらはほぼ50 nm間隔で200 nmから30 nmまでにわたり、光化学プロセスをほぼカバーできた。しかし、化学反応の反応基質として、さらに短波長や長波長への展開もあり、装置開発が要望される。このような背景の中で、昨年(1990年) Lambda Physik社と三菱重工業(株)とからF₂エキシマレーザ専用機が市販された。とくに、F₂レーザの157 nmは、テフロン樹脂のアブレーションによる精密加工用として注目される。

以上、エキシマレーザは、1980年代の理化学用から、1990年代の工業用への変換点にきている状況であり、また利用技術においてもいよいよ工業プロセスとして展開される時期となるその仕様も使用条件に適したtailor-madeの時代となっている。おわりに、Laser Focus Worldの編集者の文を記す。³⁵⁾

"Suppliers are tailoring excimer-laser technology to the needs of scientific, industrial, and medical users."

(矢部 明)

5.3 エキシマランプ

5.3.1 エキシマランプの原理と特長

よく知られているように、エキシマ(excimer)とは励起状態で強く結合しているが基底状態では容易に解離する分子のことである³⁶⁾。電子準位間で大きな反転分布が得られるため、紫外域で高出力のエキシマレーザの活性媒質として利用されてきた(5.2 エキシマレーザ参照)。エキシマランプも同様にエキシマを利用するものであるが、エキシマレーザとの決定的な違いは、誘導放出光を取り出すとするエキシマレーザでは損失(雑音)であった自然放出光を、エキシマランプでは積極的に取り出し放射源とする点にある。

一般に自然放出寿命 τ と遷移波長 λ との関係は(1)式で表される。

$$\tau = \frac{3 \varepsilon_0 \hbar \lambda^3}{8 \pi \mu^2} \quad (1)$$

ここで μ は電気双極子遷移モーメントである。(1)式から遷移波長が短くなるにしたがって λ^3 に比例して自然放出寿命が急激に短くなっていることがわかる。 μ は遷移波長 λ に対して一定ではなく、同じ遷移形態では $\lambda^{1/2}$ に比例することが知られている。強い放射が得られる希ガスハライドエキシマのB \rightarrow X遷移では、図12に示すように τ はXeFのB準位の12nsからArFのB準位の4.2nsまではほぼ波長の2乗に比例して減少している。したがって図12で明らかなように波長308nm以下の光を発光するエキシマの τ は10ns以下と極めて短い。

このようにエキシマの自然放出寿命が短いことは脱励起や吸収の影響を被ることなくエキシマから紫外・真空紫外光を効率よく取り出せることを可能にする^{37, 38, 39)}。しかし、高圧力では衝突脱励起により自然放出光を効率よく取り出せない。そこで、低圧動作によってエキシマから自然放出光を高効率に取り出すことが期待出来る。これがエキシマランプの第1の特長である。

第2にランプの最大理論エネルギー効率が高い。それは、共鳴的な衝突励起過程ではないためである。ランプの最大理論効率とはエキシマの前駆体(precursor)のポテンシャルエネルギーに対するエキシマから発する光の光子エネルギーの割合である。低圧力低密度励起ではArF(6.4eV)、KrF(4.9 eV)、XeCl(4.0 eV)の前駆体はそれぞれAr*(11.64 eV)、Kr*(10.24 eV)、Xe*(8.89 eV)であるので、ランプの最大理論効率はそれぞれ55%、49%、45%と高い。

第3に低圧においても発光スペクトル幅が10 nm以下と狭い。

第4にランプ媒質の希ガス(Ne, Ar, Kr, Xe)やハロゲン(F, Cl, Kr, I)の組み合わせを替えることで波長108 nm(NeF)から波長351 nm(XeF)にわたって10種類の中心波長を与えるランプになることが出来る。さらに、同種エキシマ(Ar₂, Kr₂, Xe₂)、ハロゲン化水銀(HgBr, HgI)、ハロゲン分子(F₂, Cl₂, I₂, IFなど)等のエキシマも発光できる。これによって応用に適した波長を選べる。

第5に、非飽和吸収が大きくて高効率レーザ発振し難いエキシマの、エキシマランプも高効率動作可能である。

第6に、励起電源の変調の仕方によってパルス動作から連続動作までの幅広い動作モードが可能である。レーザ媒質中に吸収体を含むエキシマレーザでは発振のしきい値を越える十分な利得が必要であり、数1000 Torrの高圧力レーザガスを数MW/cm³の高励起密度で励起することが要求される。そのため、レーザ発振はパルス放電でしか達成されていない。エキシマランプでは発光のしきい値がないため、入力励起密度を大幅に下げることが可能で励起の変調方式の自由度が高い。

5-15

5.3.2 エキシマランプの発光特性

エキシマランプの現実的な励起方法として直流放電、パルス放電、高周波放電が考えられる。エキシマランプの最適な励起方法としてどれを選択するかは、同様の構成ガスを用いるエキシマレーザの励起方法の長所短所を見極める必要がある。実用的なレーザとして研究開発が進んでいるパルス放電（ここではマイクロ波パルス放電ではないという意味で用いている）励起エキシマレーザでは放電の不安定性が深刻な問題である。KrFレーザでは放電の不安定性のため最長でも110 ns (FWHM)である⁴³⁾。ArFレーザでは100 ns以上のレーザパルス幅は達成されていない。またKrFレーザの高繰り返し速度は最大で4kHzである。したがってこれらのレーザのduty比(= (レーザパルス幅) x (繰り返し速度))は高々 4×10^{-5} と極めて低い。しかも1kHzの高繰り返し速度でレーザ動作させるには、CR値(Clearance Ratio)が2以上取れる高速のガス循環が必要である。繰り返し速度を高めること及び高速の電力スイッチ素子の開発が困難なため、平均レーザ出力の向上が難しい。この問題を克服するために高周波放電の中でもマイクロ波放電がパルス放電に代るべきものとして試されてきた⁴⁴⁻⁴⁸⁾。マイクロ波放電は100kW/cm³以上の直流パルス放電と同程度の高い入力密度レベルに対しても安定である。915MHzのマイクロ波放電励起XeClレーザでは100 kW/cm³のマイクロ波入力で400nsのレーザパルス発振が達成されている⁴⁸⁾。

筆者らの実験装置図を図13に示す。実験装置は、発振周波数 2450 ± 50 MHz、最大出力1.4kWのマグネトロン管を用いたマイクロ波発振器、方向性結合器、3重スタブチューナー、放電管を内部に置くマイクロ波共振器から構成される。高電圧印加によりマグネトロン管から発生したマイクロ波は方向性結合器、3重スタブチューナー、結合口を通過し円筒形のメッシュキャビティで共振し、TE₁₁₁型の強力な電磁界モードを作り出す。球形放電管は内径3cmの合成石英製で、動作圧力25Torr以上の表皮厚み(Skin depth)より半径が短くなるように設定した。励起電源として準連続動作(パルス全幅9ms, 繰り返し速度100Hz)電源と高繰り返しパルス動作(パルス全幅9~5 μ s, 繰り返し速度55~100kHz)電源の2種類を用いた。

(a) KrFランプ

希ガスハライドの中でもKrFは、高効率エキシマランプ媒質になることが期待される。第1に、KrF(B \rightarrow X)遷移の自然放出寿命は短く、6.7nsである。KrF*は衝突脱励起されにくく自然放出光を発光しやすい。低圧力動作を選択することで効率のよいKrF(B \rightarrow X)光の取り出しが可能になる。第2にランプの最大理論効率が49%と高い。KrFレーザの理論解析及び実験においてもKrF*生成効率は20-30%と高い⁴⁹⁾。第3に発光スペクトルが狭く、2-3nmである。

図14にNe希積ガスを用いた場合のKrFランプの発光スペクトルを示す。全圧はそれぞれ50Torr, 100Torrであり、ガス混合比はいずれもF₂/Kr/Ne=2/1/97(%)である。全圧50Torrの(a)の場合の発光スペクトル幅は、4.4nmであり、全圧100Torrの(b)の場合の発光スペクトル幅は3nmであった。この値はKrFレーザにおける自然放出光のスペクトル幅と同程度であった。全圧の増加による発光スペクトル幅が狭くなるのを観測したが、KrF(B)準位の高い振動レベルの振動緩和の促進によるものと考えられる。

準連続動作におけるマイクロ波注入パワー及びKrF蛍光出力の時間波形を図15に示す。全圧100Torr, 混合比はF₂/Kr/He=2/2/96(%)である。9msのパルス全幅にわたって安定な放電が100Hzの繰り返し速度で達成され、KrF(B \rightarrow X)蛍光出力がマイクロ波注入パワーに追随し、入力パルス途中で停止(premature termination)することなく続いていることがわかる。このKrFランプのduty比は0.9と高く、

準連続的である。KrFレーザのduty比はせいぜい 1×10^{-5} であるから、実にその 10^5 倍程度高い。マグネトロン印加直流電圧に周期的に1msの休止時間を設けているのはマグネトロン管の陽極電流の暴走を防ぐためである。完全な連続動作の直流電圧をマグネトロン管に印加すればエキシマランプの完全な連続動作が得られる。

図16に全圧をパラメータとし50, 100, 150, 200Torrに対して、2種類の希積ガス(He/Ne)中のHe濃度の関数としての平均KrF発光出力パワーを示す。最大のKrF発光出力パワーは49Wで、 $F_2/Kr/He/Ne=2/1/48.5/48.5(\%)$ のガス混合比で得られた。50Torrより低い動作圧力ではKrF発光出力パワーは50Torrの場合よりさらに低くなった。全圧を下げることでKr, F_2 の数密度は減少し、KrF(B)の生成速度が低下したためと考えられる。

図17に平均KrF発光出力パワー及び内部効率の平均マイクロ波注入パワー依存性を示す。内部効率は平均発光出力パワーを平均マイクロ波注入パワーで割ったものである。全圧は100Torrで、 $F_2/Kr/He/Ne=2/1/48.5/48.5(\%)$ とした。平均KrF発光出力パワー及び内部効率は平均マイクロ波注入パワーの増加に伴って高くなった。最大の平均KrF発光出力パワーは56Wで、内部効率は8.3%であった。そのとき平均マイクロ波注入パワーは678Wであった。そのとき出力パワーのピーク値をマイクロ波注入パワーのピーク値で割ったパワー効率は12.1%であった。

高繰り返しパルス動作実験に於て、実験装置の最大繰り返し速度の100kHzで動作させたときのランプ混合ガス中に注入されたマイクロ波電力の典型的な時間波形を図18に示す。ランプガスの全圧は25Torr, 混合比は $F_2/Kr/He/Ne=2/1/48.5/48.5(\%)$ である。繰り返しパルス動作実験におけるKrFランプの内部効率の平均マイクロ波注入パワー依存性を図19に示す。KrFランプの全圧をパラメータとし、25, 50, 100Torrの3種類について調べた。構成ガスの濃度はあらかじめ最適化された。いずれの全圧に対してもマイクロ波注入パワーの増加とともに増加した。内部効率の最大値は12.5%で、そのときの平均KrF発光出力は43Wであった。市販のKrFエキシマレーザは電気効率が1~2%程度と低いため⁵⁰⁾, 2kW以上の平均電力を注入して初めて40Wの平均レーザ出力を得ることが出来る。

(b) ArFランプ

光化学反応によっては、 $O=O$, $C=C$, $C=O$ 等の、結合エネルギーが5eV以上に相当する化学結合を切断する必要がある。しかし波長200nmより長い紫外光ではこれら全てを切断することが出来ない。したがって真空紫外光が必要になる。希ガスハライドの中でもArFは、193nmの真空紫外光を発する高効率なエキシマランプ媒質になることが出来る。

ランプ混合ガスの全圧は100Torrで、混合比 $F_2/Ar/He=2/2/96(\%)$ の時の発光スペクトル幅は2.9nmである。全圧100TorrのKrFランプの発光スペクトルよりさらに狭い。全圧は100Torr, ArFランプの混合ガス組成比は $F_2/Ar/Ne=2/2/96(\%)$ の時の発光スペクトル幅は2.5nmである。He希積ガスを用いた場合の発光スペクトル幅に比べてNe希積ガスを用いた場合の発光スペクトル幅が狭いのはArF(B)準位の高い振動レベルの振動緩和が促進したためと考えられる。

準連続動作実験における平均ArF発光出力パワー及び内部効率の平均マイクロ波注入パワー依存性を図20に示す。ランプ混合ガスの全圧は100Torrで、 $F_2/Ar/He/Ne=2/2/48/48(\%)$ である。平均マイクロ波注入パワーの増加にともない出力、効率ともに増大し、出力及び内部効率の最大値はそれぞれ29W, 4.4%であった。このときのマイクロ波注入パワーの平均値は655Wであった。またArF発光出力の尖頭値及びパワー効率の最大値はそれぞれ53W, 5.5%であった。

高繰り返しパルス動作実験におけるArFランプの平均発光出力パワー及び内部効率の平均マイクロ波

注入パワー依存性を図 2 1 に示す。ArFランプ混合ガスの全圧は100Torr，混合比F₂/Ar/He/Ne=2/2/48/48(%)である。ArF発光の平均出力パワー及び内部効率，マイクロ波注入パワーの平均値とともに高くなった。平均マイクロ波注入パワーが、384 Wのとき、ArF 発光出力パワーの平均値及び内部効率は高い値を示し、それぞれ32 W，8.2%であった。また、そのときArF発光出力パワーの尖頭値及びパワー効率は各々115W，8.9%が得られた。市販のArFレーザの内部効率の約4倍の高い値が得られた。

5.3.3 まとめ および 将来動向

広範な光化学プロセス分野から要求される紫外・真空紫外波長での高効率性と発光スペクトルの選択性を兼ね備えた、新しい紫外真空紫外マイクロ波放電励起エキシマランプについて報告した。

KrFランプ及びArFランプの発光実験より、これらのランプが発光スペクトルの狭い紫外・真空紫外光を効率よく発生することが出来ることを実証出来た。放電励起エキシマレーザでは達成不可能な、100kHzの高繰り返し動作及び準連続動作も達成できた。さらにエキシマランプ光の集光鏡を内包する半球型マイクロ波共振器により効率よく集光できることもわかった。

マイクロ波放電励起KrF/ArFランプの理論解析モデルを構築し、ランプの動作機構を解明できる状況になっている^{51, 52)}。さらに、混合ガスを適当に選択すると、2波長エキシマ同時発光も実現されている。

エキシマランプの原理実証は既に完了した。今後、それぞれの応用に適した波長および光出力モードのランプ、光学系等の研究開発が進展し、実用化されることを願いたい。

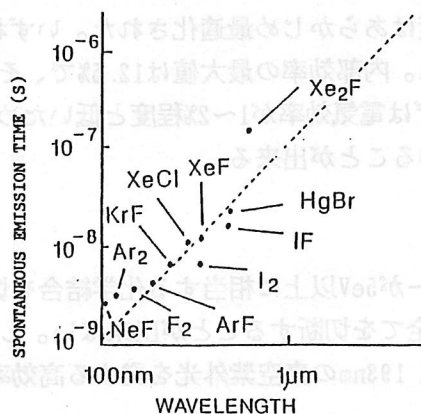


図 1 2 自然放出寿命と遷移波長 (同種遷移形態)。

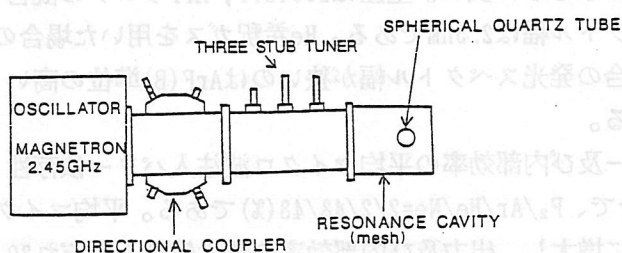


図 1 3 KrFエキシマランプの実験装置図。

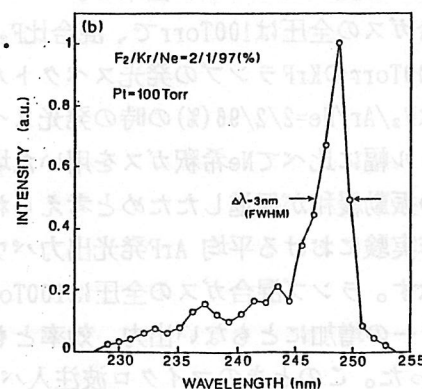
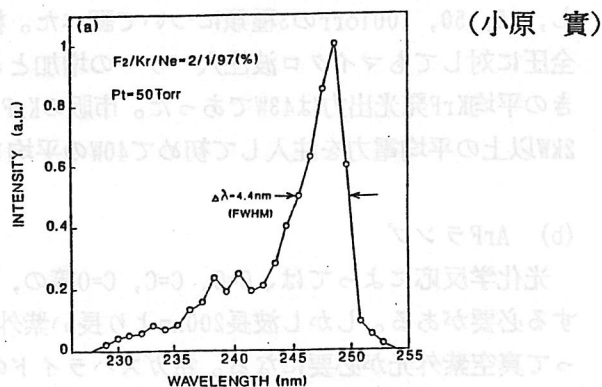


図 1 4 KrFエキシマランプの発行スペクトル (Ne希釈) (a) 50 Torr, (b) 100 Torr.

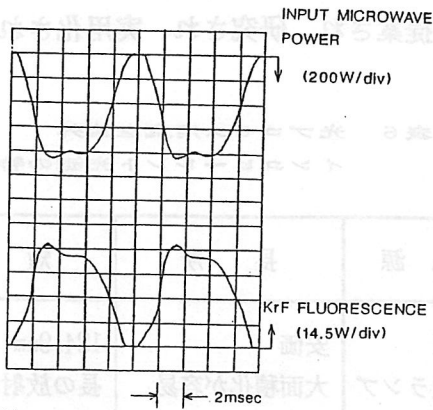


図15 注入マイクロ波とKrF発光の波形(準連続).

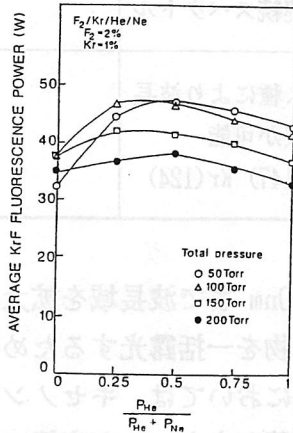


図16 平均KrF発光出力パワー.

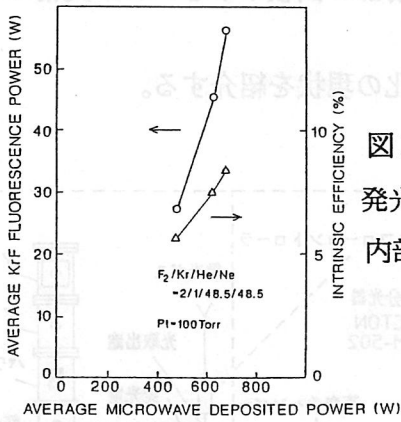


図17 平均KrF発光出力パワーと内部効率.

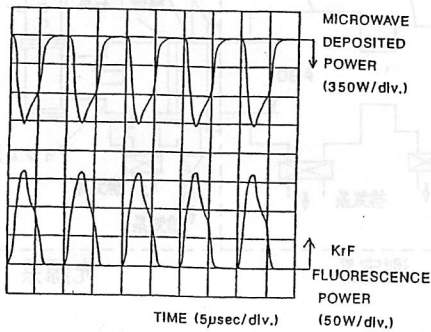


図18 注入マイクロ波とKrF発光の波形(100kHz).

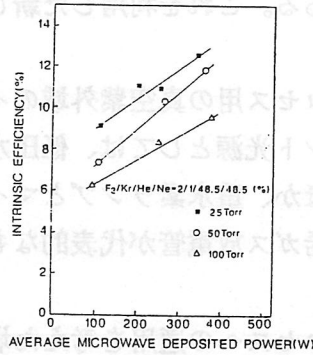


図19 KrFランプの内部効率(55kHz).

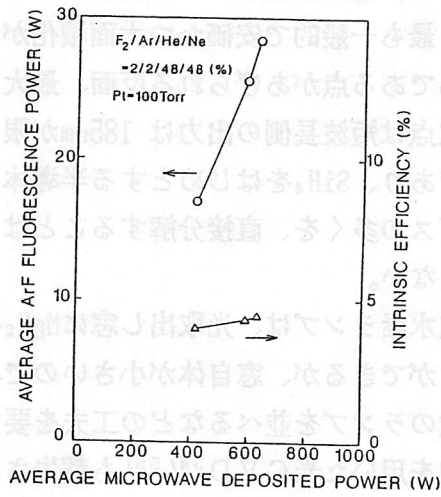


図20 平均ArF発光出力パワーと内部効率(準連続).

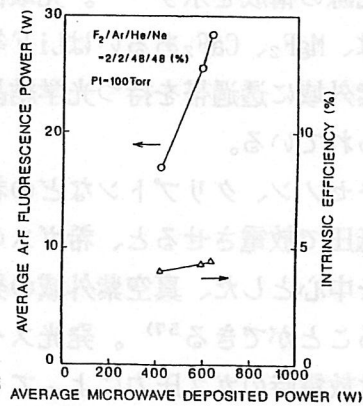


図21 平均ArF発光出力パワーと内部効率(55kHz).

5. 4 その他

真空紫外光は、その光子エネルギーが大きいことから、種々の光化学反応を励起することが可能である。これを利用した新しいプロセスが提案され、研究され、実用化されつつある。

光励起プロセス用の真空紫外域のインコヒーレント光源としては、低圧水銀ランプのほか、重水素ランプとマイクロ波励起希ガス放電管が代表的なものである。

半導体プロセスへの適用を考えた場合のこれらの光源の特徴を、表6にまとめた。低圧水銀ランプの長所としては、最も一般的で安価かつ大面積化が容易である点があげられる反面、最大の欠点は短波長側の出力は185nmが限界であり、 SiH_4 をはじめとする半導体用ガスの多くを、直接分解することはできない。

重水素ランプは、光取出し窓に MgF_2 を用いることにより、120nmまで波長域を拡大することができるが、窓自体が小さいので、ウェーハなどの被照射物を一括露光するためには、複数のランプを並べるなどの工夫を要する。また、希ガス放電においては、キセノンの共鳴線を用いた光CVD^{54) 55)}も報告されているが、照射部の面積が小さいのが実情である。

以下にマイクロ波励起の希ガス放電における大面積化の現状を紹介する。

図22に、有効径90mmの照射部を備えた光源の構成を示す⁵⁶⁾。光取出し窓には、 MgF_2 、 CaF_2 あるいは LiF 等の真空紫外域に透過帯を持つ光学結晶が用いられている。

キセノン、クリプトンなどの希ガスを低圧で放電させると、希ガスの共鳴線を中心とした、真空紫外域の発光を得ることができる⁵⁷⁾。発光スペクトルは放電時のガス圧力によっても異なる。

キセノンを放電ガスとして用いた場合、圧力が低い領域では、147nmの共鳴線出力が支配的であるが、4000Pa程度では150~190nmにかけて連続スペクトルが現れてくる。

表6 光プロセス用真空紫外インコヒーレント光源の特性

光源	長所	短所
低圧水銀ランプ	安価 大面積化が容易	184.9nmより短波長の放射がない
重水素ランプ (MgF_2 窓)	120~200nmの連続スペクトル	大面積化が難しい
希ガス	ガス種により波長選択が可能 Xe(147) Kr(124)	

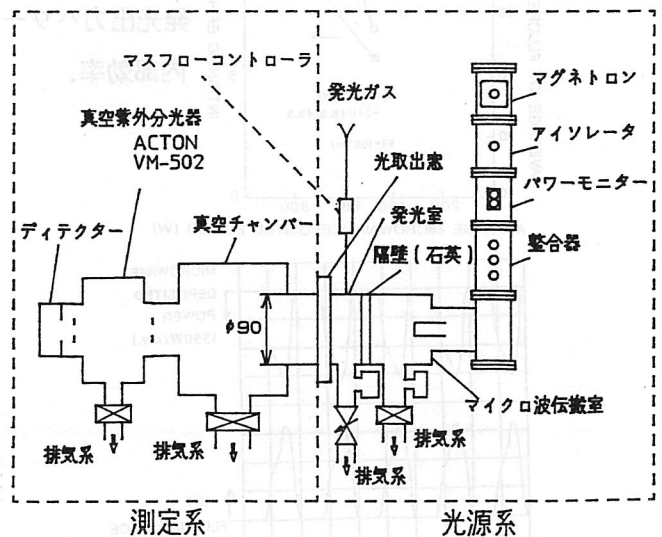


図22 大面積マイクロ波励起真空紫外光源の構成および測定系

図23は、キセノンにおいて、147nmのピークの高さが入力と放電ガス圧によって変化する様子を調べたものである。ピーク強度は、マイクロ波入力の増加に従って、また放電ガス圧が低いほど高くなっている。

図24は、同一条件下（測定距離、測定条件）における30W重水素ランプ（MgF₂窓）と、キセノンマイクロ波放電の出力を比べたものである。ピーク値は、キセノン放電では重水素ランプに比べて高くなっているが、200nm以下の発光の総エネルギーで見ると弱い。しかし図23に示したように、キセノン放電における放射は、放電圧力やマイクロ波エネルギーを最適化することにより、さらに高出力化が可能である。

別の例として、図25にコロラド大学のコリンズらによって発表された、大口径の窓なし真空紫外光源を示す⁵⁸⁾。リング状のカソードを用いたDC放電による発光を利用して、口径20cmのものが見られている。

放電ガスを選ぶことによって、121.6nm(H)、121.5nm(He⁺)などの真空紫外光を、窓を通さずに直接試料に照射することができる。これを用いて、シリコンウェーハ上にa-Si:HのCVDを行った例では、ヘリウムを放電ガスとして、基板温度50-400℃において、堆積速度 200Å/min. 以上で光導電率 $4 \times 10^{-4} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、暗導電率 $3.5 \times 10^{-9} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 、水素含有率 4.3%といった結果が報告されている。

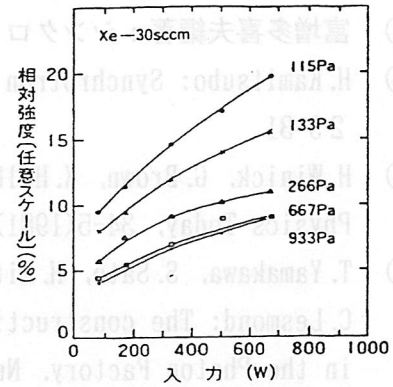


図23 キセノン 147nmピークの
入力、放電圧力依存性

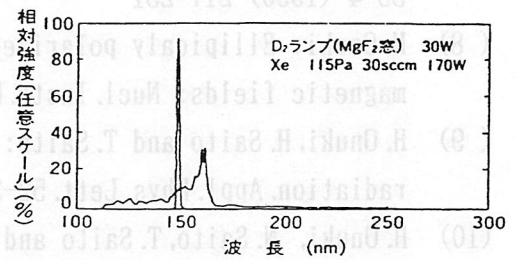


図24 キセノン放電と
30W重水素ランプの出力比較

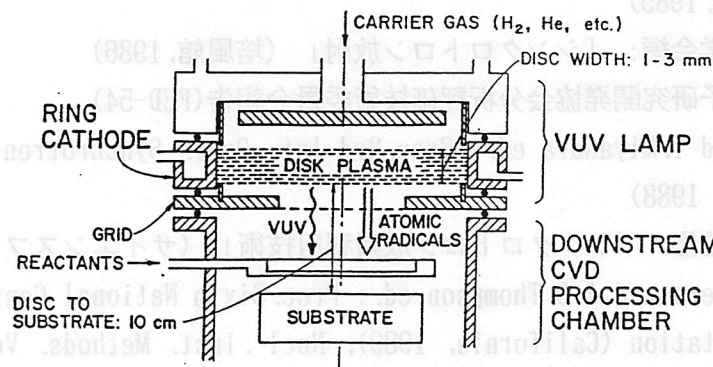


図25 窓なしVUVランプCVD装置 (G. J. COLLINS, 1989)

(木下 昭一)

参考文献

- (1) J. D. Jackson: Classical Electrodynamics (John Wiley & Sons, 1962)
- (2) 富增多喜夫編著: シンクロトロン放射技術 (工業調査会, 1990)
- (3) H. Kamitsubo: Synchrotron radiation facilities in Japan. Sci. Tech. Jpn. 9-34(1990) 29-31
- (4) H. Winick, G. Brown, K. Halbach, J. Harris: Wiggler and undulator magnets. Physics Today, 34-5(1981) 50-63
- (5) T. Yamakawa, S. Sato, H. Kitamura, E. Takasaki, T. Shioya, T. Mitsuhashi, H. Kitamura and C. Lesmond: The construction of the superconducting vertical wiggler and its operation in the Photon Factory. Nucl. Instr. Methods. A246(1986) 32-36
- (6) H. Winick and J. E. Spencer: Wiggler magnets at SSRL-present experience and future plans. Nucl. Instr. Methods. 172(1980) 45-53
- (7) 小貫英雄: 電子蛇行型シンクロトロン放射光源—ウイグラ及びアンジュレータ, 分光研究 39-4 (1990) 217-231
- (8) H. Onuki: Elliptically polarized synchrotron radiation source with crossed and retarded magnetic fields: Nucl. Instr. Methods. A246(1986) 94-98
- (9) H. Onuki, H. Saito and T. Saito: Undulator generating any kind of elliptically polarized radiation. Appl. Phys. Lett. 52-3(1988) 173-175
- (10) H. Onuki, N. Saito, T. Saito and M. Habu: Polarizing undulator with crossed and retarded magnetic fields. Rev. Sci. Instr. 60-7(1989) 1838-1841
- (11) K. J. Kim: A synchrotron radiation source with arbitrarily adjustable elliptical polarization. Nucl. Instr. Methods. 219(1984) 425-429
- (12) J. Goulon, P. Elleaume and D. Raoux: Special multipole wiggler design producing circularly polarized synchrotron radiation. Nucl. Instr. Methods. A254(1987) 192-201
- (13) H. Winick and S. Doniach ed.: Synchrotron Radiation Research (Plenum, 1980)
- (14) E. E. Koch ed.: Handbook on synchrotron Radiation Vol. 1a, 1b (North-Holland, 1983)
- (15) G. S. Brown and I. Lindau ed.: Proc. Int. Conf. X-ray and VUV Synchrotron Radiation Instrumentation (Stanford, 1985)
- (16) R. Tatchyn and I. Lindau ed.: Proc. Int. Conf. Insertion Devices for Synchrotron Sources (Stanford, 1985)
- (17) 日本物理学会編: 「シンクロトロン放射」 (培風館, 1986)
- (18) 新機能素子研究開発協会分析評価技術委員会報告 (FED-54)
- (19) M. Ando and T. Miyahara ed.: Proc. 3rd Int. Conf. Synchrotron Radiation Instrumentation (Tsukuba, 1988)
- (20) 高良和武監修: 「シンクロトロン放射利用技術」 (サイエンスフォーラム, 1989)
- (21) R. C. C. Perera and A. C. Thompson ed.: Proc. Sixth National Conf. Synchrotron Radiation Instrumentation (California, 1989), Nucl. Instr. Methods. Vol. A291, Nos 1, 2
- (22) 阿刀田伸史: 微細加工. 富增多喜夫編「シンクロトロン放射技術」 (工業調査会, 1990) 第12章
- (23) 本岡輝昭, KEK Report 89-10, (1989) 24
- (24) M. Suto and L. C. Lee, J. Chem. Phys. 84(1986) 1160
- (25) 千川純一, 佐藤史郎, 文部省科研費重点領域研究「半導体における光励起プロセスの基礎」研究成果報告書(1991), P. 107

- (26) T. Urisu, J. Takahashi, H. Akazawa and Y. Utsumi: The First International Forum of Optoelectronic Industry and Technology Development Association "New aspects of photon-induced processes on surfaces" (1991), P. 34
- (27) F. P. Schäfer: "Lasers for Chemical Applications", Appl. Phys., B46, (1988), 199
- (28) 矢部明, 森山広思, 大内秋比古, 新納弘之: "エキシマーレーザーによる化学プロセス", 化学技術研究所報告, 84, (1989), 401
- (29) R. Srinivasan, B. Brazen: "Ultraviolet Laser Ablation of Organic Polymers", Chem. Rev., 89(1989), 1303
- (30) 矢部明, 新納弘之: "高分子材料とエキシマーレーザー" 機能材料, 10月号(1989), 5
- (31) 大内秋比古, 矢部明: "レーザーの化学工業への応用", レーザー研究, 13(1985), 746
- (32) 矢部明, 新納弘之: "レーザ光化学プロセッシング", 材料科学, 26(1989), 115
- (33) 豊田浩一, 村原正隆監修: "エキシマレーザ最先端応用技術", シーエムシー(1986)
- (34) 新納弘之, 矢部明: "エキシマレーザーによるポリマー膜の表面改質", 11月号(1989), 12.
- (35) H. W. Messenger: "Applications mark progress for excimer lasers", Laser Focus World, 71(1990), 71
- (36) M. Obara and F. Kannari, Encyclopedia of Lasers and Optical Technology (R. A. Meyers ed.), Academic Press(1991) 567
- (37) H. Kumagai and M. Obara: Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2619
- (38) H. Kumagai and M. Obara: Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 1583
- (39) H. Kumagai and M. Obara: Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) 2228
- (40) J. Coutts and C. E. Weeb: J. Appl. Phys. 59 (1986) 704
- (41) M. R. Osborne and M. H. R. Hutchinson: J. Appl. Phys. 59 (1986) 711
- (42) M. J. Kushner and A. L. Pindroh: J. Appl. Phys. 60 (1986) 904
- (43) W. D. Kimura, M. von Dadelszen, K. R. Rathbun, E. G. Sergoyan and J. S. Denboski: Technical Digest of Cont. on Lasers and Electro-Optics, Baltimore, (April, 1989) THP6
- (44) A. J. Mendelsohn, R. Normandin, S. E. Harris and J. F. Young: Appl. Phys. Lett. 38 (1981) 603
- (45) P. J. K. Wisoff, A. J. Mendelsohn, S. E. Harris and J. F. Young: IEEE J. Quantum Electron. QE-18 (1982) 1839
- (46) C. P. Christensen and R. W. Waynant: Appl. Phys. Lett. 41 (1982) 794
- (47) C. P. Christensen, R. W. Waynant and B. J. Feldman: Appl. Phys. Lett. 46 (1985) 321
- (48) C. P. Christensen, C. Gorden III, C. Moutoulas and B. J. Feldman: Opt. Lett. 12 (1987) 169
- (49) A. Suda, M. Obara and A. Noguchi: J. Appl. Phys. 58 (1985) 1129
- (50) 1988 Buying Guide Lasers & Optronics, (1988)
- (51) 熊谷寛, 畠山俊郎, 中村一郎, 小原實: 電学論C, 111 (1991) 129
- (52) 熊谷寛, 小原實, レーザー研究 18 (1990) 456
- (53) I. Nakamura, F. Kannari, M. Obara : Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2057
- (54) 冬木, 松波他: 電子情報通信学会資料 (1989), SDM89-144
- (55) 橘, 吉沢他: 第37回応用物理学関係連合講演会予稿集 (1990) 28
- (56) 木下, 吉田: 半導体製造光プロセス用放射源, 電気・情報関連学会連合大会 (1990), 2-136
- (57) 村山精一編: 光源の特性と使い方 インコヒーレント光源, 学会出版センター (1985)
- (58) G. J. COLLINS et al: WINDOWLESS WIDE AREA VUV LAMP FOR ENERGY ASSISTED CVD, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 129 (1989) 227

6. おわりに

光化学産業の現状を光源の立場から調査し、現状と将来の課題をまとめた。

光化学反応は従来の熱反応にはない特性をもっている。何とんでも光はクリーンエネルギーであり、そして光子のエネルギーは熱エネルギーに比べ一桁高いレベルにある。将来これらの利点を活かし、更にたくさんの効果的な光化学反応が実用に供されるであろう。様々な用途に最も適した光が使用されなければならない。光を利用する側と提供する側の協同作業によって最適光源が選択されるか、あるいは開発されなければならない。従来から使用された光源の最適化、新しい光源の開発をベースにし、新しい光化学反応プロセスがどんどん実用化されることが望まれる。

光源も新しいものが次々と実用化されてきた。代表的なものは紫外線レーザーである。今後これらのレーザーは現在の産業分野への進出は勿論のこと、従来の光源が創出できなかった分野をつくり出せる可能性を秘めている。

21世紀を真の光技術の開花する時代にするためにも光化学産業が発展し、人類のために役立たねばならない。そのためのキーテクノロジーの一つは「光」の中に潜んでいる。本報告書がその探索にいささかでも役立てば幸いである。

(平本 立躬)

研究調査委員会報告書の著作権について

本報告書の著作権は(社)照明学会に帰属します。

複写をされる方に

本報告書に掲載された著作物は、政令が指定した図書館で行うコピーサービスや、教育機関で教授者が講義に利用する複写をする場合等、著作権法で認められた例外を除き、著作権者に無断で複写すると違法になります。