



## 4. これからの光源

### 4.3 ランプの新用途（エキシマランプと用途）

菱沼 宣是

(ウシオ電機株式会社)

Light Source for 21st Century  
New Application by a Lamp (by Excimer Lamp)

HISHINUMA Nobuyuki

USHIO Inc.

(received 8 October 2005)

There are many lamp applications according to each spectrum characteristics. Ultraviolet radiation lamp is used for lithography, curing and medicals. In this paper, Excimer lamp is introduced and its applications are described.

**Keywords:**

dielectric barrier discharge, excimerlamp, vacuum ultraviolet, static eraser, photo CVD, contact angle, surface improvement

#### 4.3.1 はじめに

ランプはその発光波長特性に応じ様々な用途があります。赤外線を発光するランプは加熱用として、可視光線を発光するランプは照明として利用されています。一方、紫外線は光子エネルギーが大きい化学変化を起こしやすく、紫外線を発光するランプはリソグラフィ、キュア（紫外線硬化樹脂による印刷、塗装の瞬間乾燥や接着など）、殺菌、医療などに利用されています。ここでは、紫外線光源としてエキシマランプを概説し、その用途について紹介します。

#### 4.3.2 エキシマランプ

エキシマランプには誘電体バリア放電[1, 2]を利用したもの、マイクロ波放電[1]を利用したもの、ホローカソード放電[3]を利用したもの等があります。現在、誘電体バリア

放電を利用したエキシマランプが市販されています。誘電体バリア放電エキシマランプ(以下エキシマランプと呼ぶ)の構造、発光原理、特徴について簡単に説明します。

誘電体バリア放電の大きな特徴は、通常の放電ランプと異なり放電電極間に誘電体（ガラス、セラミックス等）が存在することです。誘電体が存在することでアーク放電への移行を妨げ、エキシマ発光を可能にしています。代表的な、2重円筒構造を持つエキシマランプを Fig.1 に示します。内外ガラス管壁には電極が配置されており、電極間に高周波電圧が印加されます。電源周波数は商用周波数から MHz 帯まで使用されます[4, 5]。電極間に電圧を印加すると、2枚の誘電体を通して放電空間に電圧が印加され、この電圧が放電空間の放電破壊電圧以上になると放電空間で放電が発生します。しかし、放電路には誘電体が存在するので、誘電体表面に電荷が蓄積されると放電は休止して

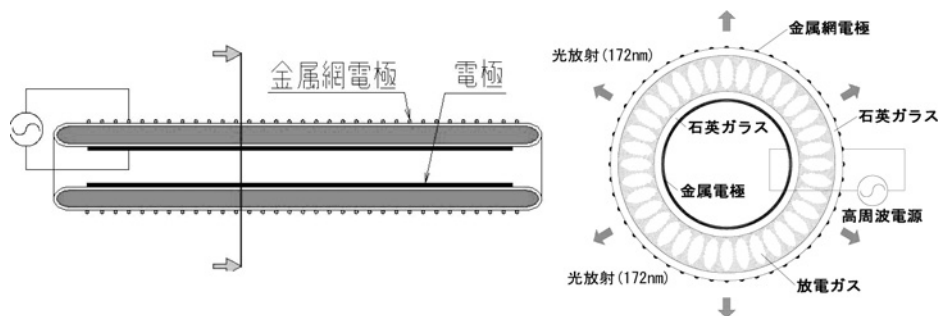


Fig. 1 二重円筒状エキシマランプの構造

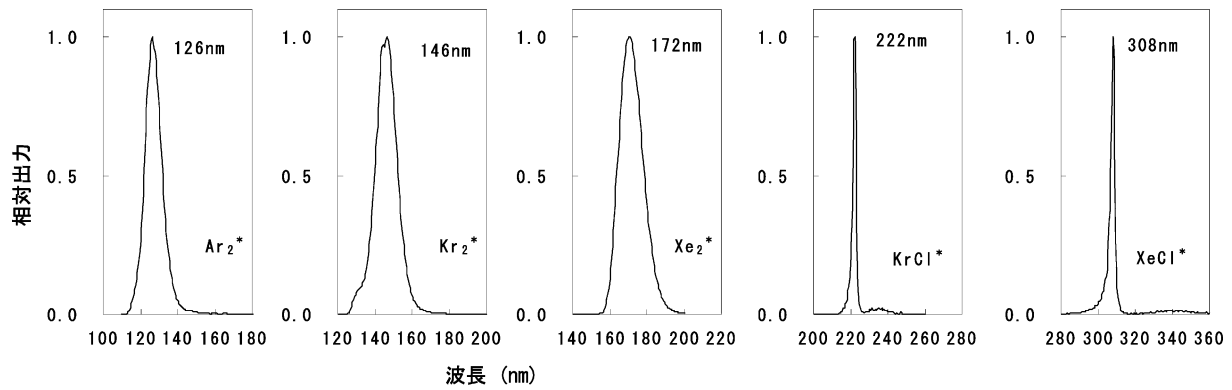


Fig. 2 各種エキシマランプの分光特性

しまします。すなわち、放電の寿命は数十 ns 程度です。さらに、放電プラズマの放電路に直角方向の拡がりは、誘電体によって阻止され放電空間には多数の放電プラズマが存在することになります。

石英ガラスで囲まれた空間に充填された放電ガスが放電によってエキシマ発光しますが、発光する波長特性は放電ガスの種類によって決まります。Ar は 126 nm, Kr は 146 nm, Xe は 172 nm, KrCl は 222 nm, XeCl は 308 nm に最強発光波長を持ちます。それぞれの分光分布を Fig. 2 に示します。実用上単色光とみなすことができる等、エキシマランプには下記のような特徴があります。

- ①実用上単一波長である。
- ②寿命を損なわず瞬時点灯, 点滅点灯可能なため, 必要なときにのみ点灯すればよく, 実質的に長寿命, 省エネルギーになる。
- ③温度上昇が少なく低温処理が可能
- ④水銀を使用していないため, 環境汚染することがない

### 4.3.3 エキシマランプの各種用途

エキシマランプの特長である, 単一波長, 低温処理, 任意取付を活かした様々な用途が検討されています。一部の用途は実用され生産に寄与しているものもあります。

#### ●Xe エキシマランプを使った光洗浄

200 nm 以下の波長の紫外線は真空紫外線 (Vacuum Ultra Violet) と呼ばれています。VUV の名前は, 大気中では酸素の吸収が大きく, 真空にしないと光が減衰してしまうことに由来します。紫外線を利用した光洗浄は, 高エネルギーの紫外線が酸素ラジカル生成することと, 紫外線で有機物分子を分解することを利用し, 被洗浄物表面に付着した有機汚染物質を酸化揮発するものです。

紫外線洗浄は1970年代に低圧水銀ランプを使った技術が開発され, 1980年代後半に液晶産業の発達に伴って精密洗浄として製造工程に浸透していきました。

低圧水銀ランプを使った光洗浄は, 主に波長 185 nm, 254 nm の紫外線を利用する洗浄技術です。Fig. 3 に示すように酸素ラジカルの生成には二段階の反応過程を要します。ところで, 175 nm よりも波長の短い紫外線は直接酸素を分解し, 酸素ラジカルを生成します。また, 光子エネルギー (プランク定数×波数) が大きくなるほど有機物の分

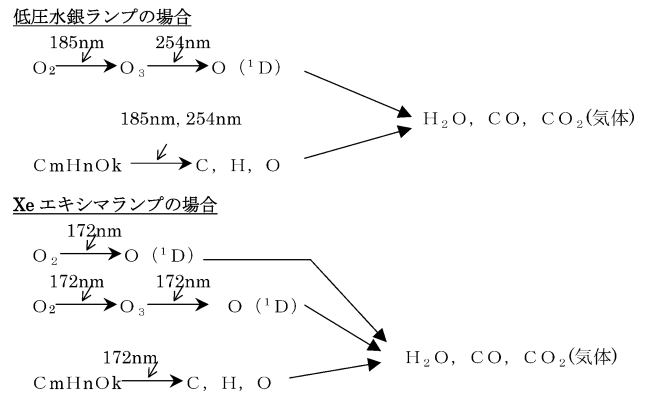


Fig. 3 低圧水銀ランプと Xe エキシマランプの光洗浄反応過程

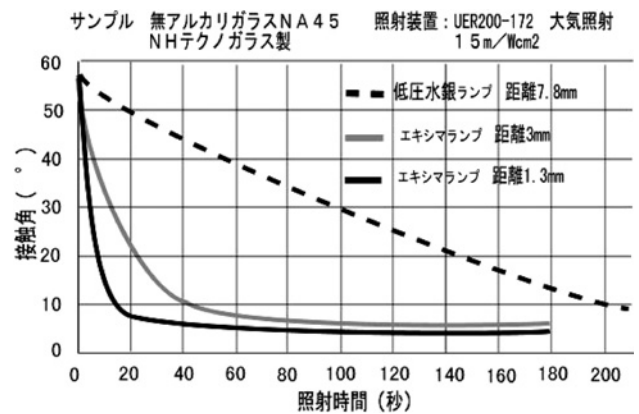


Fig. 4 Xe エキシマランプと低圧水銀ランプによる洗浄比較

解能力に優れます。172 nm に中心発光波長を持つ Xe エキシマランプはこれらの能力を併せ持ち, より高速な洗浄性能を有します。低圧水銀ランプと Xe エキシマランプの洗浄速度比較を Fig. 4 に示します。洗浄のレベルは, 被洗浄物表面に純水を滴下して純水と基板との接触角 (Fig. 5) で評価しています。

#### ●プラスチックの表面改質

プラスチックの表面改質の目的の多くは接着力を向上することにあります。改質評価の方法としては, ①試薬を用いてぬれ指数で評価 (JISK6768), ②改質面に純水を滴下して水滴の接触角で評価する方法があります。いずれも表面張力の変化を観るものです。プラスチックの表面は, 紫外

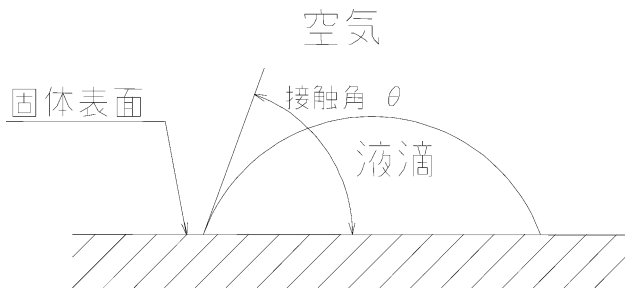


Fig. 5 接触角

線の照射によって分子結合が切断され、側鎖が COOH や OH 等の親水基に変わることによって親水化されます。

代表的なプラスチックを Xe エキシマランプで表面改質したときの、照射時間と接触角の変化を Fig. 6 に示します。

透明樹脂材料であるアクリルは紫外線処理によって、透明性（可視光の透過特性）に変化が現れました。低圧水銀ランプと Xe エキシマランプによる表面処理前後のアクリルの透過率データを Fig. 7 に示します。低圧水銀ランプによる処理の場合、390~480 nm の波長域で透過率が数%減少しています。目視ではやや黄色っぽく見えます（黄変現象）。Xe エキシマランプの場合は変化していません。Xe エキシマランプではアクリル表面で光が吸収されてしまうのに対し、低圧水銀ランプの場合、波長の長い光（254 nm, 185 nm 等）がアクリル内部にまで透過し、その結果、カラーセンターが生じ、光の透過率特性に変化を及ぼしたものと推測できます。

テフロン (PTFE) は化学的に最も安定したプラスチック材料の一つですが、接着性が悪く用途拡大のネックとなっています。東海大学の村原らは Xe エキシマランプを使った表面改質で、初期の純水の接触角110°が処理後5°に低下したと報告しています[6]。

●光 CVD

光 CVD の歴史は古いですが、光源側への CVD のため、光の出力が安定しないという問題が解決できず実用に至っていません。宮崎大学の黒澤、横田、宮崎沖電気の宮野らは SiO<sub>2</sub> 膜の生成速度に温度特性があることに着目し、光源の窓を加熱して光源側への CVD を防いで光の出

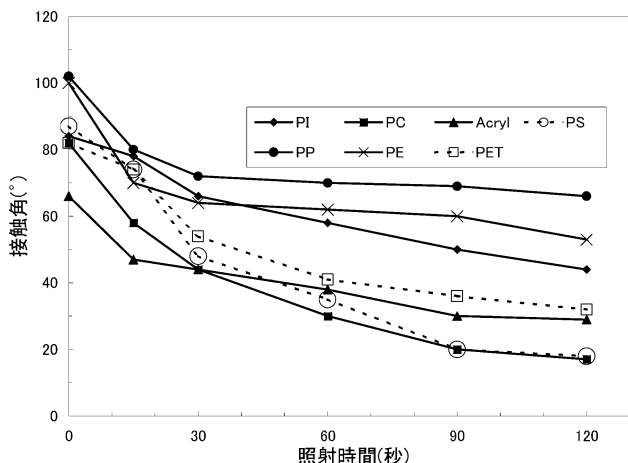


Fig. 6 各種プラスチックの Xe エキシマランプによる表面改質

力を安定させることに成功しました。原料ガスに TEOS を用い、光源に Xe エキシマランプを用いています[7]。膜の生成速度に温度特性を持つ物質であれば、原理的に光 CVD を実用化できる可能性があります。

SiO<sub>2</sub> の光 CVD 膜は①低温（室温）でも成膜可能、②凹凸に対して平坦な膜ができる（自己平坦性を持つ）という特徴を持っています[8]。

●光を使った乾燥

乾燥という言葉からは、加熱して水分を蒸発乾燥させるということがイメージされます。一方、紫外線の照射によって水分が分解されますことは古くから知られています。ウシオ電機の豊間根らは Xe エキシマランプによる紫外線照射で石英ガラス表面に吸着している水分が H<sub>2</sub> と O に乖離することを報告しています[9]。また、エキシマランプを使った紫外線乾燥装置が提案されています[10]。Xe エキシマランプの光を照射して被乾燥物表面に付着している水分子を分解飛散させて乾燥させるという方法です。

紫外線照射による乾燥方法では、①被乾燥物の昇温が少なく熱ダメージがない、②被乾燥物が加熱されないで冷却工程が不要、③冷却の際に水分が再付着する心配がない、④装置のコンパクト化が図れるなどの利点が挙げられます。

●蛍光体の評価

ディスプレイの代表であった CRT が FPD (Flat Panel Display) に変わりつつあります。FPD の中でも PDP (Plasma Display Panel) はプラズマ放電による紫外線発光を利用して蛍光体を励起し、赤、緑、青の三原色を発光させてカラー表示しています。赤、緑、青がバランス良く発光することが色再現性の要です。蛍光体材料の研究、特性評価にエキシマランプが使われています[11]。

PDP では Xe ガスを主成分とした放電ガスを用い、Xe の共鳴線である 147 nm の紫外線を発光させています。一方、Kr エキシマランプの発光特性はピーク波長が 146 nm (半値全幅が 13 nm) で Xe の共鳴線に近く、DPD 用の蛍光体の評価用光源としては最適です。評価項目としては、変換効率、劣化特性、残光特性などが挙げられます。

また、蛍光体塗布後の検査用光源として、KrCl エキシマランプ (222 nm) が使われています[12]。KrCl エキシマ光励起による蛍光体の赤、緑、青の輝度バランスが良いため、エキシマ光照射によって全体が白色になり、検査が容易になるという特徴を有しています。蛍光体の塗布状態を検査するものです。

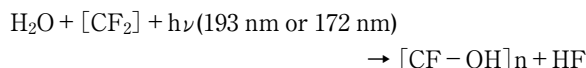
●石英ガラスの PCP (Photo Chemical Polishing) 加工[13]

通常、石英ガラスの表面研磨加工には石英ガラスより硬いダイヤモンド、酸化セリウム等の研磨剤が使われます。研磨面の加工仕上り精度は研磨剤の砥粒の大きさに左右され、粒径が小さいほど高精度の研磨面が得られます。一方、東海大学の村原の提唱する PCP 加工は硬質の研磨剤を使用せず、光化学反応を応用して石英ガラスを溶解する HF を生成させ、石英ガラス表面を溶解研磨する加工方法です。PCP 加工を用いて 1 nm の精度の研磨面を得たと報告しています[14]。同報告では光源として ArF エキシマレー

ザー (波長 193 nm) を使用していますが, PCP の原理に基づけば Xe エキシマランプ (最強発光波長 172 nm) は有効な光源であることを示唆しています。

PCP の方法について概説します。

回転研磨台にフッ素樹脂フィルム (PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) 等) を貼り付け, その上に粗ざり研磨された合成石英ガラスを載せ, フッ素樹脂フィルムに水を滴下します。滴下された水は毛細管現象によって合成石英ガラスとフッ素樹脂フィルムの間隙に入り, 水の薄液層が形成されます。ここに合成石英ガラスの液面に接していない側から光を照射します。照射された光は合成石英ガラス, 水の薄液層を通してフッ素樹脂面に達します。水 (H<sub>2</sub>O) は光によって分解され H と -OH となります。また, フッ素樹脂表面の C-F 結合も光分解されます。遊離した F は H と結合して HF となり水の中に拡散し, 未結合手となった C には先に分解した -OH が結合します。このようにして水の薄液は希 HF 液となり, 合成石英ガラス表面を溶解研磨します。反応式は以下ようになります。



### ●真空紫外線による静電気除去

静電気除去方法として従来からオゾナイザが用いられてきました。しかしながら, オゾナイザは放電を利用しているため, 電極からの発塵の問題があります。一方, 光による静電気除去にはこのような問題はありませぬ。高砂熱学工業(株)の稲葉は真空紫外線を用いた光照射除電装置の開発について述べています[15]。

真空紫外線の光除電は酸素を多く含む大気下では有効ではないが, 窒素, アルゴン雰囲気, 減圧下では有効な除電方法であると提唱しています。光照射除電の特徴は次のとおりです。①短時間での除電が可能, ②残留電位は容易に 0 V 近くに制御できる, ③気流の影響をまったく受けない, ④電磁ノイズレベルが低い。有用なエキシマランプは Xe エキシマランプ, Kr エキシマランプ, Ar エキシマランプです。

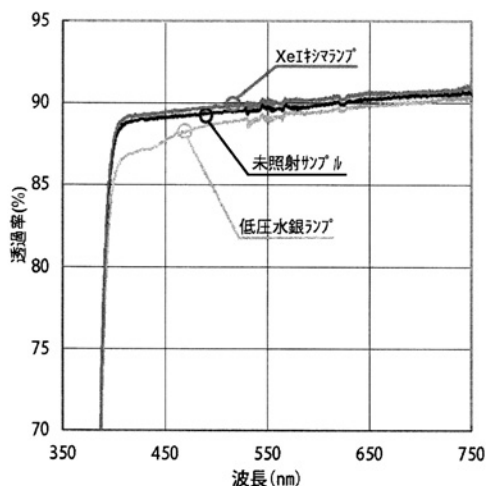


Fig. 7 紫外線処理によるアクリル樹脂の透過率変化

### ●SiO<sub>2</sub>膜の生成と石英ガラスの接合

SiO<sub>2</sub>膜の生成方法にはゾルーゲル法, 前述の光CVD法などがあります。産総研の粟津は二酸化ケイ素のアルコキシドをエキシマランプで光励起してSiO<sub>2</sub>膜を生成する方法を提案しています[16]。

二酸化ケイ素アルコキシドである TMOS を PMMA 上にスピコートし, 室温でエキシマ光を照射して SiO<sub>2</sub>膜を生成するものです。使用したランプは Xe エキシマランプです。

一方, 工業技術院電子技術総合研究所 (現産総研) の小貫は同じく TMOS を用いて, 室温における合成石英ガラスの接合を提案しています[17]。光源は同じく Xe エキシマランプです。

他にも有機膜の灰化, 紫外線キュア, 酸化膜生成等の用途がありますが, 紙面の都合上割愛します。また, エキシマ光の特長を活かした新たな用途が開発されることを切望しています。

### 参考文献

- [1] H.Matsuno, J. Plasma Fusion Res. 72, 311 (1996).
- [2] 五十嵐龍志: Rev. Laser Eng. 23, 1051 (1995).
- [3] Ahmed El-Habachi and Karl H.Schoenbach, Emission of excimer radiation from direct current, high-pressure hollow cathode discharges, Appl. Phys. Lett., 72 (1) (1998).
- [4] Ulrich Kogelschatz, Pure. Appt.Chem. 62, 1657, 1990.
- [5] 公開特許公報 平3-201358.
- [6] 津田 裕他: 第54回秋季応用物理学会予稿集 27a-HE-6 (1993).
- [7] 宮野淳一他: 国際シンポジウム・フォトリソグラフィ・プロシーディング(2000), p90~102.
- [8] 宮野淳一他: 沖テクニカルビュー第202号 Vol.72 No.2 (2005.04), p96~99.
- [9] 豊間根孝雄 他: 平成7年度照明学会全国大会 24.
- [10] 公開特許広報 特開2004-31581.
- [11] 吉岡俊博他: 信学技報EID95-130, ED95-204, SMD95-244 (1996.02).
- [12] 月刊 FPD Intelligence 1999.7, p38~39.
- [13] M.Murahara, SPIE 4347, 547 (2001).
- [14] 村原正隆: 光技術コンタクト 40, 11 (2002).
- [15] 稲葉 仁: 建設設備と配管工事 1997.1 No.K10-11.
- [16] 粟津浩一: NEW CERAMICS(1996)No.8, p46~52.
- [17] 公開特許広報 特願平 10-282339.



ひしぬまのぶゆき  
菱沼宣晃

1952年生れ。神戸大学機械工学科卒。1980年ウシオ電機入社。1993年以来エキシマランプの開発, 製品化に携り, エキシマランプを使ったVUV/O3洗浄をLCD製造工程に広く浸透させた。洗浄のほか, 光CVD等多方面への応用に腐心している。休日は家族の一員である白ウサギ(雑種)を相手に庭いじりをしてストレス解消に努めている。



(お昼寝中)