

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.6 October 1998



化学増幅回顧

IBM Almaden Research Center

Hiroshi Ito

伊藤 洋

化学増幅レジストが、企業全体として本格的に生産に使われる様になった。発明から15年以上立っている。初期から、一人の研究者として、現場で、実験研究に従事し続けて来たが、考えてみると、今の若いレジスト研究者にとっては、ノボラックレジストよりも化学増幅レジストの方に馴染みが強い事は、感慨深い。いつの間にか、歳をとったのであろう。

ニューヨーク州立大学シラキュース校で多糖の合成に4年間従事した後、1980年6月に、車で大陸を横断し、サンホゼのIBM研究所に移った。生化学、医学用高分子から、全く未経験、無知の電子産業用材料への転身であり、アメリカ大陸東から西への移転と共に、私としては、大冒険であり、不安であった。

従来の様なフォトポリマー並びに電子線用メタクリレート系の合成を手伝う事他に、三つ程のプロジェクトを与えられたが、最大のテーマは、感度の飛躍的増大であった。1970年後半から、IBMは、解像度増大のため、ディープUVに移る事を計画したが、水銀灯の出力は、この領域では極端に弱いので、レジスト感度の大幅向上が急務であったからである。解重合を取り上げた。感光性基を持ったポリマーを合成したが、露光による解重合は50%程度であった。多糖合成の経験から、酸を使って解重合させる事を思いついた。大成功であった。即座に、酸を脱保護にも応用した。tBOCレジストの誕生である。1980年の夏であった。エポキシ樹脂の架橋も含め、化学増幅の3つの

原形を1982年に学会発表した。しかし、この系のレジストは、面白いが、実用にはなり難いとの判断から、まずは特許は申請しないとの結論が出された。大きな間違いが冒される所であった。衆知の様に、tBOCパテントは、現在、化学増幅レジストの基本特許となっている。酸を使っての増幅を最初から意図して狙ったのではなく、化学増幅は、発想の転換から生まれた概念であり、serendipityな要素が強い。

新しいコンセプトの提出は難しいとよく言われる。事実であろう。しかしながら、コンセプトを製品まで持って行く事が、企業研究者の任務でもあり、そこに、更なる興奮があると同時に、血を絞る様な困難な体験に遭遇する。IBMでは、早々と化学増幅レジストを用い、ディープUVリソグラフィにより、1980年半ばに、1MbitDRAMを生産した。化学増幅を礎とした産業が成立し、産学を絡めた学問、研究の新分野が開かれた。しかしながら、次世代レジストとしての研究開発が活発化するに連れ、化学増幅の運命を制する大問題が浮上した。露光後すぐにベークを行わないと、T-top、スキンと言うような表面不溶層が出来てしまう。この現象は、tBOCレジストの発明時から観察されていた事であり、理由解明、解決策発見のために、大きな苦しい努力を続けた。ウェハーを上下逆にしてベークしたり、“blackbox”の中に保存したり、近くの公園まで持って行ったり、今思い出すとおかしくなるような事をいろいろと試みた。結局、空気中の極微量の塩基性物質が原因である

事が判明し、改良策、解決策が生まれた。化学増幅レジスト生みの親として、非常に責任を感じ、私自身、この問題には真剣に取り組んだが、その中から、環境安定性のよいESCAPレジストが、私の十数年間の化学増幅の経験を基として生まれた。このESCAPのコンセプトは、化学増幅の発明と異なり、永年の知識、経験から、必然的な形で生まれ出た。

248nm用化学増幅レジストは、フェーズシフトを用いずとも、ライン/スペースで150nm、孤立線では、110nmまで解像できる状況である。2、3年前には、想像もできなかった事である。これからも改良の努力は続けられる。

現在、次世代193nmレジストの研究、開発が大規模に取り組まれている。化学増幅系である事には間違い無さそうである。248nm化学増幅レジ

ストの初期の混沌、それに伴う研究開発の熱気が、ここでまた再現されている様で、感慨深い物がある。

ハイテク産業の競争が激化し、製品化までの時間短縮が要求され、研究体系も、製品指向の傾向が強くなって来た。レジストの研究開発もチームとして推進せざるを得ない。この世界は、種々の専門分野の協力が無ければ、進展し得ない。engineeringの要素の強い昨今の研究風土の中で、どの様にして、新しいコンセプトが生まれるのだろうか？ 私自身は、有機化学者、高分子化学者として、レジストの研究、開発に関わって来た。今後とも、自分の専門を大事にした仕事をしたいと思うが、それとともに、レジストの性能向上、新しいレジスト開発のためには、今後は、化学のみではなく、物理も導入しての、分子レベルでの研究、理解が必須である事を痛感する昨今である。

第15回フォトポリマーコンファレンス・併設国際シンポジウム報告

フォトポリマーコンファレンス実行委員

(株)半導体テクノロジーズ 基盤技術研究部 主任研究員 遠藤政孝

第15回フォトポリマーコンファレンスは、千葉大学けやき会館にて6月23日(火)~26日(金)に開催された。外国からの参加者37名を加えて参加者は273名と盛況であった。

コンファレンスの講演は以下の5部門であった。

- A ギガビットリソグラフィをめざす材料とプロセス1998の国際シンポジウム
- B1 シンポジウム「ポリイミドー機能化と応用」
- B2 シンポジウム「プラズマ光化学と高分子表面機能化」
- B3 シンポジウム「高分子のレーザープロセッシング」

C 一般講演

講演数は以下の通りであった。

- A 講演48件、基調講演2件
- B1 講演13件、基調講演1件
- B2 講演10件、基調講演1件
- B3 講演5件、基調講演2件
- C 講演36件

パネルインダクトリー講演2件、

ショートトーク7件

合計(除くパネル)講演112件、基調講演6件

講演数は過去最大であった。

国際シンポジウムは、

- 1. DUVレジスト
- 2. ArFリソグラフィ
- 3. 0.1 μ mリソグラフィ
- 4. 将来リソグラフィ
- 5. ドライ現像プロセス

の5部門に分かれて講演がなされた。

1では量産適用が本格化しているKrFリソグラフィ用のレジストの高機能化へのポリマー、酸発生剤などについてのさまざまなアプローチが発表された。2では昨年にひきつづき、アクリル系ポリマーと主鎖脂環式ポリマーについて活発な議論が交わされた。未だ一本化したレジストの方向づけはなされていない。3ではEBの新レジスト、また、今後進展が見込まれるEUVやSCALPELについて講演があった。4ではEBナノリソグラフィ用のレジストなどが発表された。初めて企画された5は11件という多くの講演があり、ウェット現像型レジストの解像性の限界を打ち破る新プロセスとして注目されていることがわかった。

講演のいくつかのトピックを紹介する。基調講演をお願いした化学増幅型レジストの発明者であるIBMのIto氏は“Evolution and Progress of Deep UV Resist Materials”という講演で、ArFレジスト開発のポイントを以下の様に述べた。

- ・エッチング耐性とポリマーの親水性の関係

- ・Tgの調整(密着性、クラッキング等)
- ・ポリマー合成の容易さ
- ・direct photolysis を行う PAG の選択

NTTのKawai氏は“Advances in Patterning Characteristics of Chemically Amplified Resists with an Organic Base”の講演で、レジスト中に塩基を添加することにより PECVD SiO₂膜上でパターン裾引きとT-topを回避できることを示した。塩基はNMP 0.025%。またこのレジストを用いて輪帯+ハーフトーン照明(ハーフトーン透過率15%)で0.07 μmパターンをアスペクト比8で形成した(マスクは0.20 μm)。酸拡散を抑えた効果による。

Clariantの Kudo氏は“Optimization of DUV Negative Resists for 0.15 μm Lithography”の講演で、酸発生剤濃度を高く、プリベーク温度を低くすることによりネガレジストのマイクロブリッジを防止した。また、添加するアミンとフェノールコポリマーとの相互作用による溶解速度測定から、t-アルキルアミンとテトラアルキルアンモニウムハイドロキサイドの混合物が最も良いパターン形状となった。ポリマーの分散度は低いものがパターン裾引きとなった。最適化した組成物を用いたレジストの0.15 μmパターンの焦点深度は1.0 μm以上であった。

Cypressの Conley氏は“KrF for 0.15 μm Lithography?”の講演で、0.15 μmリソグラフィに適したレジストを体系化した。ESCAP型レジストはアセタール型よりもエッチング耐性が良い。アセタール型のような低活性化エネルギー型は、PEB温度変化に対するパターン線幅の変化が少ないが、アウトガス、ラインスリミングに短所がある。高活性化エネルギー型は、PEB温度変化に対するパターン線幅の変化が大きい。

SEMATECHのByers氏は“Recent Advancements in Cycloolefin Based Photoresists for ArF Lithography”の講演で、シクロオレフィンベースのレジストとして従来のノルボルネン-5-カルボン酸 t-ブチルに代わってテトラシクロドデ-3-セン-5-カルボン酸 t-ブチルを用いた。エッチング耐性が20~25%向上する。T-top防止のためにピリジンエタノール等の塩基を添加した。0.15 μmパターンが10%以上の露光量余裕度、±0.2 μmの焦点深度、20分のPEDで得られた。

ArFレジスト開発の先駆的役割を果たしているIBMのAllen氏は“Platform-Dependant Properties of 193nm Single Layer Resists”の講演で開発の経緯をまとめた。アクリルポリマー系の ver.2レジストは、イソボルニル基、メタクリレート、t-ブ

チル基、メタクリル酸の4元ポリマー、酸発生剤、溶解阻害剤よりなる。さらにメタクリレートをより親水性にしてカルボン酸濃度を下げ、通常の現像液を使えるようにした。メタクリロニトリルは親水性でエッチング耐性も向上する。現在はVIII族の金属を用いた付加重合によるシクロオレフィンレジストの開発を行っている。密着性、親水性を改良するproperty modifierと酸脱離基、酸性基による3元ポリマーを用いている。DUV-30上で0.15 μmパターンを31mJ/cm²で形成した。0.13 μmのパターンではスカムが生じた。

一方アクリルポリマー系ArFレジストに初めて脂環式基を導入し、ArFレジストの進展に大きく貢献した富士通研からは、Nozaki氏が“Evaluation of Alicyclic Methacrylate Resist with a γ-Butyrolactone Protective Group for 193nm Lithography”の講演でポリマーについての知見を示した。γ-ブチロラクトンと2-メチル-2-アダマンチルよりなるメタクリル酸ポリマーのレジストのポリマー合成に使用するAIBNの添加量はパターン形状にほとんど影響を与えない。一方、AIBN量が少ないほど反応速度は小さくなり共重合ポリマーになりやすく、感度は向上する。分子量は130℃まで耐えるために15,000が必要である。

Hitachiの Uchino氏は“Negative EB Resist Materials Using Anisotropic Acid-Diffusion Based on Acid-Catalyzed Dehydration of Phenylcarbinols”の講演で、フェニルカルビノール、ポリビニルフェノール、オニウム塩よりなるEBネガレジストの開発成果を述べた。異方性の形状を出すために3官能のトリオールをフェニルカルビノールとして用いた場合に最も性能が良かった。このレジストにより最高解像度80nmL/Sを5 μC/cm²で得た(CDコントロールは100nmL/Sまで)。反応はポリビニルフェノールのO-アルキレーションである。

EUVリソグラフィについては、NikonのMurakami氏が“Experimental EUV Exposure System Using a Synchrotron Source”の講演を行った。13nmのEUV露光によれば、65nmパターンが焦点深度1.3 μm (K1=0.5, NA=0.1)、33nmパターンが焦点深度0.3 μm (K1=0.5, NA=0.2)で得られることになる。現在試作しているシステムのスペックは、NA0.1、縮小倍率1/5、解像度0.1 μm、0.1 μmの焦点深度1.9 μm、最少解像度0.06 μmである。

また米国のEUVリソグラフィ開発の中心 Sandia National Laboratoryからは Henderson氏が“Top Surface Imaging for Extreme Ultraviolet

Lithography”の講演を行った。EUVのターゲットは100nm (70nm孤立パターン)、感度10mJ/cm²、ラインエッジラフネス6nm。現状ジメチルアミノジメチルジシランによるシリル化を用いて100nmパターンを13mJ/cm²、4nm (1σ) で得られた。ジメチルアミノジメチルジシランはプロセッシング温度が低い。またDMSDMAより2倍以上感度が高い。また、薄膜 (80~100nm厚) の単層レジストを用いて0.15 μmパターンを焦点深度1.6 μmで得られた。

米国の装置メーカーLam ResearchのVertommen氏は“Integrated Silylation and Dry Development of Resist for Sub-0.15 μm Top Surface Imaging Applications”の講演で、シリル化プロセスのドライ現像条件について述べた。酸化する前にSiをエッチングすると高選択比が得られる。ブレイクスルーエッチングにより、ラインエッジラフネスは低減し、ローリングステップを加えた場合と同程度の効果となる。パターンの異方性については、SO₂、ボトムパワーが大きな影響を与える。

Lucentの Dabbagh氏は“Capabilities and Limitations of Plasma Polymerized Methylsilane (PPMS) All-Dry Lithography”の講演で、オールドライプロセスについて述べた。プラズマポリマー化したメチルシランを露光して酸化膜ライクな膜として、酸素プラズマエッチングにより酸素膜として未露光部、露光部の選択性を出させてパターン形成を行う方法である。露光時には酸素雰囲気が必要なので、EUV、EB等の真空下の露光プロセスは基本的に不可である。ポジプロセスでは膜底部まで光を通す必要があり、難しい。

IBMの Wallraff氏は“Etch Selectivity of 4 SiMA; Hydroxystyrene Based Copolymers. Silicon Chemistry for Bilayer Resist Systems”の講演で、KrF露光用ポジ、およびネガ型2層レジストの開発成果を述べた。ポジレジストは、メタクリロキシエチルトリス (トリメチルシリル) シランとヒドロキシシチレンの共重合体をポリマーとして用いた。25%のSiモノマーを含有させている。全体に対するSi含有率は10~12%で、15~20のエッチング選択性がある。140nmパターンを形成した。ネガレジストはポリヒドロキシベンジルシルセスキオキサンの酸触媒架橋反応を利用した。Si含有率は17%。137.5nmパターンを形成した。

2日目の夜にはパネル形式シンポジウムが、「ポスト ArF (0.1 μm以降) の量産リソグラフィは

何か?」というテーマで行われた。

ArFの現状はSeleteの大藤氏から発表があり、通常照明で0.15 μmの焦点深度0.5 μm、0.13 μmの焦点深度0 μm、弱い超解像で0.15 μmの焦点深度1.0 μm、0.13 μmの焦点深度0.6 μmである。

VUVについてはニコンの馬込氏より発表があった。光源としては、現状発振が確認されており、また、レンズコーティングが可能なF₂が有望である。パーズもN₂で可能である。Kr₂、KrAr、Ar₂のパーズはHe。レンズコーティングを解決することが重要である。レジストへの要望は、高解像度、高感度、低アウトガスなどである。

LucentのNovembre氏はSCALPELについての発表を行った。97~98年度の装置開発は Proof of Lithographyの状態である。現在、ARCH、NEB-22A等のレジストを使用している。ARCHを用いて80nmコンタクトホールを10~12 μC/cm²、NEB-22Aを用いて0.1 μm孤立パターンを15~27 μC/cm²で形成した。感度の目標は5 μC/cm²。レジストへの要望は、高真空、高温となるので、低アウトガス、高T_gである。

X線用レジストの感度については、ASETの藤井氏が50mJ/cm²が必要とした (現状約100mJ/cm²)。

EUV用レジストについては、姫路工大の渡邊氏よりレジストへの要望として解像度≤70nm、膜厚≥300nm、CDユニフォーミティ≤10nm、感度≤10mJ/cm²を示した。

全体としてArF以降にどのリソグラフィが本命かという議論に結論はでなかったが、それぞれのリソグラフィの現状、課題・レジストへの要望などが整理されてきた。各技術の一層の進展が期待される。

3日目には昨年より創設された The Photopolymer Science and Technology賞の授賞式が行われた。本年の受賞は3グループで以下の通りであった。

・ NEC:Nakano氏、Maeda氏、Iwasa氏、Hasegawa氏 (ArFレジストについての研究開発)

・ Bell Labs.、IBM*、Eastern New Mexico Univ.** Houlihan氏、Wallow氏*、Timko氏、Neria氏**、Hutton氏、Cirelli氏、Kometani氏、Nalamasu氏、Reichmanis氏 (ArFレジストについての研究開発)

・ NTT:Nakamura氏、Ban氏、Tanaka氏 (化学増幅型レジストの酸挙動についての研究開発)

コンファレンス期間中、第1日目夕方の Get Acquainted Togetherパーティーでは多数の海外か

らの参加者とともに行われた。第3日目夕方にはBanquetが行われ、参加者は122名と盛会であった。これらの行事はコンファレンス参加者間の交流を広げ、情報交換の場として非常に有意義であった。

全体の雑感として、参加者数と講演数が示すように、本コンファレンスは材料をメインにしたリソグラフィ、フォトポリマーの国際学会として、

世界的に重要な位置を占めてきている。コンファレンス開催と同時に刊行される Journal of Photopolymer Science and Technology は貴重な資料であり、サーキュレーションも良く、他の多くの論文でリファレンスとして挙げられる権威のあるものとなっている。本コンファレンスのますますの発展を願うものである。

【 会 告 】

第120回講演会 光制御有機材料

協賛 日本化学会

会期 1998年10月27日(火) 13時30分~17時

会場 理窓会館(東京理科大学)新宿区神楽坂
2-13-1 末よしビル TEL.03-3260-0725

- 1.高速応答液晶 山口東京理科大 小林駿介
 - 2.光による液晶配向膜 東工大 池田富樹
 - 3.ホログラム記録材料 凸版印刷 大江 靖
- 懇親会 無料(講演会終了後)ぜひ、ご参加を!
参加費 会員一社2名まで無料、協賛会員3,000円
参加申込 FAX(043-290-3462)で事務局まで

第121回講演会・第101回有機エレ材研合同講演会 光増感剤の新展開

共催 有機エレクトロニクス材料研究会

協賛 日本化学会

会期 1998年12月7日(月) 13時~17時00分

会場 理窓会館(東京理科大学)新宿区神楽坂
2-13-1 末よしビル TEL.03-3260-0725

- 1.感光色素の展開 日本感光色素研 速見正明
- 2.光増感剤のレジスト材料への応用
富士写真フィルム 青合利明
- 3.印刷材料における光増感機構
三菱化学 浦野年由

4.レーザー記録材料の動向 千葉大 小関健一
補充討論・総括討論

懇親会・自由討論 無料(講演会終了後)ぜひ、ご参加を!

参加費 会員一社2名まで無料、協賛会員3,000円
参加申込 FAX(043-290-3462)で事務局まで

第122回講演会

UV/EBキュアリングにおける新展開

協賛 日本化学会

会期 1999年2月3日(水) 13時~16時40分

会場 大阪科学技術センター

大阪市西区靱本町1-8-4 TEL.06-443-5324

- 1.EB照射装置の小型化による新しいEBキュアリングシステムの開発 東洋インキ 高山蹊男
 - 2.三次元光造形の新しい応用—微細加工分野から射出成形型、医療分野まで
(株)ディーメック 田上英二郎
 - 3.光重合開始剤フリーのUVキュアリングシステムの現状と展望
フュージョンUVシステムズ S.E.Jonsson
(タイトルはいずれも仮題)
- 参加費 会員一社2名まで無料、協賛会員3,000円
参加申込 FAX(043-290-3462)で事務局まで

【 ピックアップスケジュール 】

光で探る：新光機能材料の創出

アジア太平洋科学技術フォーラム1998

会期 1998年10月10日~13日

会場 石川ハイテク交流センター

問い合わせ先 北陸先端科学技術大学院大学
学術交流係 Phone:0761-51-1170, FAX:0761-51-1186,
e-mail:kouryu@jaist.ac.jp http://www.jaist.ac.jp

NIP14:International Conference on Digital Printing Technologies

会期 1998年10月18日~23日

会場 Westin Harbour Castle Hotel, Tronto, Canada

問い合わせ先 IS&T Phone:+1-703-642-9090,
FAX:+1-703-642-9094, e-mail:info@imaging.org
http://www.imaging.org

第48回ネットワークポリマー講演討論会
 会期 1998年10月22日～23日
 会場 関西大学100周年記念会館 (吹田市)
 問い合わせ先 合成樹脂工業協会 Phone:03-3580-0881, FAX:03-3580-0832

Graph Expo / Converting Expo
 会期 1998年10月25日～28日
 会場 McComick Place North, Chicago, USA
 問い合わせ先 Graphic Arts Show Company
 Fax:+1-703-620-9187

日本印刷学会第101回秋期研究発表会
 会期 1998年11月12日～13日
 会場 大江ビル会議場 (大阪)
 問い合わせ先 日本印刷学会事務局 Phone:03-3551-1808, Fax:03-3552-7206

The Sixth Color Imaging Conference: Color Science, Systems and Applications
 会期 1998年11月17日～20日
 会場 The SunBurst Resort Scottsdale, Arizona, USA
 問い合わせ先 IS&T Phone:+1-703-642-9090,

FAX:+1-703-642-9094 e-mail:info@imaging.org
<http://www.imaging.org>

第7回ポリマー材料フォーラム 主題:21世紀を先導する高分子材料・技術・用途開発
 会期 1998年11月25日～26日
 会場 アルカディア市ヶ谷 (東京)
 問い合わせ先 高分子学会第7回ポリマー材料フォーラム係 Phone:03-3543-7857, Fax:03-3545-8560

第17回固体・表面光科学討論会
 会期 1988年11月26日～27日
 会場 九州大学国際ホール (箱崎キャンパス)
 問い合わせ先 担当 新留, Phone:092-642-3581
 Fax:092-642-3611, e-mail:spsstcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

第5回ディスプレイ国際ワークショップ(IDW'98)
 会期 1998年12月7日～9日
 会場 神戸国際会議場 (神戸市)
 問い合わせ先 IDW'98事務局 Phone:03-3423-4180 Fax:03-3423-4108, <http://www.display.org/sid> <http://www.ite.or.jp>

【 研究 室 紹 介 】

大阪府立大学工学部応用化学科
 角岡・白井研究室

大阪府立大学教授 角岡正弘

我々の研究グループは工学部応用化学科の中で、高分子化学分野の研究と教育を担当している。したがって、広く高分子の合成と反応を通して、高分子の特徴をどのように把握し、活用するかという立場から、研究と教育を行っている。しかしながら、高分子化学の領域は広いので、具体的には“高分子固体系での光化学反応の特長を活用する新しい高分子材料開発”というテーマで研究を進めており、フォトレジストやUV硬化材料への応用のみならず、“高分子材料の環境との調和”についても関心をもって研究を進めている。

現在、教授2名(角岡正弘、白井正充)、助手1名(陶山寛志)、大学院生(D1(1名) M2(5名) M1(5名))、学部(4回生 4名)、研修員1名、研究生1名(韓国より)の計20名の構成員で研究を進めている。具体的な内容は次のとおりである。

1) 高分子合成における光の活用:光重合と光架橋

光反応で生成したラジカルやカチオンを用いる重合を始め、光アニオン重合を目指して研究を進めている。UV硬化材料では光重合や光架橋は同時に進行する反応であり、光照射のみで重合する系および光で開始し熱で硬化する系などに関心を持っている。活性種として、光で生成した酸や塩基を用いる重合と架橋について研究している。

2) 光機能性高分子材料の開発:高分子の固体系で光反応

光で酸や塩基を生成する感光基を持つ高分子の固体系(薄膜)での光反応について検討している。光によって生成した酸(スルホン酸)を触媒として、薄膜表面にポリシロキサンを生成させ、そのプラズマ耐性を利用する表面イメージングフォトレジストについて、また、光で高分子側鎖に塩基

性基（アミノ基）を生成する系では、極性変化型フォトレジストへの応用やエポキシ樹脂のUV硬化剤としての利用を検討している。

3) 環境と高分子材料：高分子の光分解

高分子の光分解はこれまで高分子材料の劣化の観点から広く研究されており、高分子の耐久性を向上させる立場から重要な研究である。一方、最近では、廃棄プラスチック処理の立場から高分子の分解は不可欠であり、光分解は生分解と並んで、重要な反応である。さらに、光の波長を313nm、254nm、185nmと短波長化すると200nmを境に高

分子固体の分解はアブレーション（低分子化と気化）が進行する。この結果は高分子材料の低分子化による資源の再利用あるいは次世代レジスト（ArF 193nm以後）の材料開発に重要な知見を与えるものとして興味を持っている。

大学に所属する立場から、基礎的には高分子化学と光化学の融合する領域の開拓に焦点を置き、その結果を材料開発でどのように応用するかについて研究を進めている。

【 新 商 品 ・ 新 技 術 紹 介 】

光硬化瞬間接着剤

株式会社スリーボンド 開発部 春藤義宗

瞬間接着剤の名称で知られているα-シアノアクリレート系接着剤は、一液無溶剤・常温で急速に硬化して被着材どうしを強力に接着することから、家庭用・工業用そして医療用接着剤などとして多くの分野で使用されている。しかし接着部からはみ出した部分や大きなギャップの接着では硬化が極度に遅くなるため、白化現象（接着周辺部が白くなる現象）を起こしたり、充填接着性が乏しいことが欠点とされている。

その対策として硬化促進剤を併用しているのが実情であるが、作業工程数が増えるばかりでなく、溶剤の揮散や硬化促進剤特有の臭気等の作業環境上の問題および促進剤中の溶剤によるプラスチック材への悪影響等があった。

光硬化性瞬間接着剤は、被着材を貼り合わせた

部分は従来の瞬間接着剤と同様に硬化し、白化現象の原因となるはみ出し部分や、クリアランスが広く硬化の遅い部分でも光を照射することにより速やかに硬化させることができる（図1）。また、アニオン重合のため酸素阻害を受けないので表面硬化性が良好なことも特徴としてあげられる。表1に光硬化性瞬間接着剤『スリーボンド1771D、1773D』の性状と一般特性を示す。

今回弊社で独自に開発した光アニオン重合技術は、光照射することで開始剤から求核剤が効率よく発生し、重合が速やかに進行する（式1）。

光硬化性瞬間接着剤は、従来の瞬間接着剤に光硬化機能を付与したことで種々の用途への展開が容易になった。

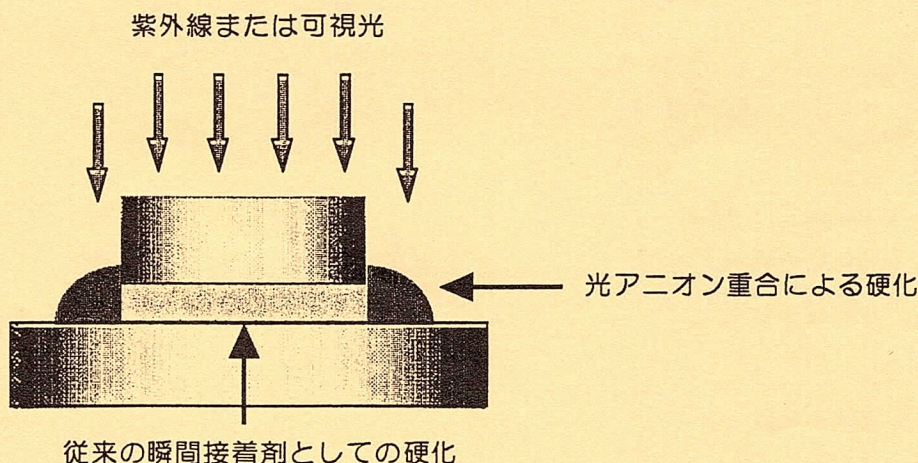
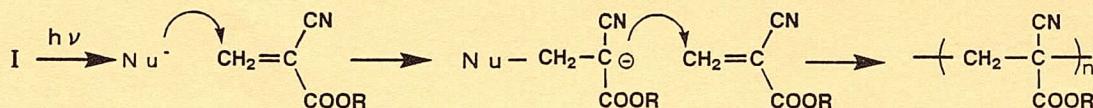


図1 光硬化性瞬間接着剤の硬化

- | | |
|---|---|
| <p>1. 光学レンズ周辺部の接着・固定
 2. 装飾用材料の接着・固定
 3. キャリッジと磁気シールドなどのFDD部品の接着・固定</p> | <p>4. 遮光性非金属材料の接着・固定
 などがあげられるが今後ますます新しい分野での用途展開が期待される。</p> |
|---|---|

表1 性状と一般特性

項目	単位	TB1771D	TB1773D
外観	—	淡黄緑色透明	淡黄緑色透明
粘度	mPa·s	2	150
セットタイム	NBR/NBR	3	3
	鉄/鉄	10	10
せん断接着強さ	鉄/鉄 MPa	10	13
線膨張係数 (-60~95℃)	×10 ⁻⁵ /℃	5.9~13.0	5.8~16.4
標準光硬化条件	kJ/m ²	10	10



I : 光開始剤
 Nu[·] : 求核剤

式1 光硬化性瞬間接着剤の硬化機構

(問い合わせ先: 同上 電話 0426-61-1333 FAX 0426-69-7234)

【編集コーナーから】

- IBMの伊藤洋博士から『化学増幅の回顧』というすばらしい論文をいただき、巻頭を飾ることができました。今まで耳にすることのなかった化学増幅レジストの研究開発の経緯には感動されたと思います。研究開発を進めるうえで参考にさせていただきたいと思います。
- “フォトポリマーコンファレンスの報告”の執筆は今回より遠藤政孝氏にお願いすることになりました。今後、1月号の“フォトポリマーコンファレンスの開催案内”と10月号の“フォトポリマーコンファレンスの報告”を執筆していただく予定です。
- 本号から【新商品・新技術紹介】のコラムを設けました。当分は編集委員会から投稿の依頼をしますが、会員の皆様からの投稿もお受けします。ふるってご投稿ください。

編集・発行 フォトポリマー懇話会

1998年10月1日

事務局 〒263-8522 千葉県稲毛区弥生町1-33
 千葉大学工学部情報画像工学科 山岡研究室内
 電話/FAX 043-290-3462