

フotpポリマー懇話会 ニュースレター

No.35 July 2006



“Self-Organization of Materials with Walking and Talking Molecules” —配向制御から「分子情報の共有」へ—

理化学研究所 和田超分子科学研究室
主任研究員 和田達夫

標題は、今年1月に開催された有機光・電子材料の国際会議（3rd International Conference on Photoresponsive Organics and Polymers, Val Thorens, Savoie, France, January, 2006）での J.-M. Nunzi (Universite d' Angers, France) らのアゾ化合物の光応答についての研究発表タイトルを借用したものである。“with walking and talking molecules”という概念は、われわれがアゾ化合物の光異性化（オングストロームオーダーの構造変化）が巨視的に発展していく「情報を共有する分子システム」と共通する概念である。それぞれ独自に、この概念をもって研究アプローチに至ったことに驚いた。この配向制御から分子情報の共有に至った経緯とわれわれが提唱しているソフト・オプトエレクトロニクス材料研究について紹介したい。

筆者は「高次構造（特に配向）制御による高機能発現」という一貫したテーマのもと研究してきている。博士課程の研究は β シート構造をとるポリペプチドによる光電導性の増強であった。アミノ酸への光電子応答性クロモフォアの導入など合成に苦労した。導入できてもアミノ保護基が外れず、酸無水物モノマーである NCA の開環重合まで持ち込めず、困難の連続であった。光電子応答性ポリペプチドの合成に成功しても、高次構造の発現と成膜性の両立が難しく、肝心のキャリア移動度を計測できる良好な薄膜試料が得られなかった。理化学研究所に入所後、「イオン注入によ

る導電性高分子のデバイス化」として、物理ドーピングのイオン注入によって大気中で安定なポリアセチレン pn 接合を作製した。さらに、収束イオンビームを利用した電界効果型トランジスタ（FET）の開発を目指していた。しかし、当時、共役系高分子の導電性の向上には限界を感じていたため、共役系有機材料の大きな非線形光学（NLO）応答が米国を中心に注目を集めていたこともあり、自然と、光誘起の分極応答へと研究をシフトしていった。今日の有機 FET 研究の隆盛は、筆者にとってはリバイバルに思える。2次非線形光学効果の発現では、いかに安定かつ反転対称心のない極性構造を作るかが重要である。当時、ポーリングを施した電場配向ポリマーの他に、有機結晶も扱っていた。有機結晶を（アメのように）いったん振って元に戻しても SHG が観測されたのには驚いた。やはり、有機材料は結晶と言っても「柔らかい」と実感した次第であった。2次非線形光学効果と光導電性の両方（これらは筆者にとっては馴染みの深い応答である）を兼ね備える材料は光誘起の屈折率変化（フォトリフレクティブ（PR）効果）を示す。われわれは多機能性オリゴマーの「モノリシック PR 材料」を開発し、画像処理のデモンストレーションなどを行ってきた。大きな光誘起の屈折率変化を得るためには、電気光学（ポッケルス）効果だけでなく、液晶のように光学異方性を有する分子の光電場配向を利用する、いわゆる「配向

増強」が有用である。ガラス転移温度 (T_g) の低い高分子複合材料が配向増強により大きなPR効果を示した。容易に分子が回転する液体分子群 (これらは新規NLO化合物探索の過程で見いだされていたがお蔵入りにしていた) に注目した。液体材料を干渉露光したところ、反転対称心があるにも関わらず、出射ビームが非対称な強度を示した。つまり、一方の光ビームから他方の光ビームにエネルギーが移行する、PR材料に特有な2光波結合が見いだされた。これが、今日、われわれが提唱している「ソフト・オプトエレクトロニクス材料」の発端である。

分子配向を有効に利用できるプリズムカップリングを用いたPR素子構造を提案し、PR効果を最大限に取り出すことに成功した。この高効率なPR素子において2光波結合を用いて、画像の差分による動体像の抽出にも成功している。ここでは、屈折率変化 Δn が配向増強に基づいているため、近赤外域でも大きな Δn が得られる。そのため、分子配向のPR効果は波長多重(WDM)光通信へも応用可能である。低T_g高分子複合材料を用いた可変分布ブラッグ反射器(DBR)で

は、制御光によって屈折率格子を変化させることで信号光の反射を制御ができ、通信帯 (~1.55 μ m) において100 nm程度連続的に波長選択が可能であった。

有機色素の配向は、液晶の光バルブに代表されるように、エレクトロニクス分野の重要な機能エレメントである。われわれは、3次元構造をとるハイパーブランチポリマーや、主鎖-側鎖型ポリマーが、1次元的なフローによって流動配向するだけでなく、SHG活性な極性配向をとることを見いだしている。このように有機材料では、その配列、配向も含めた構造が外場によって変化しうる。さらに、共有結合以外の結合である超分子相互作用を導入することにより、分子の形、大きさや構造などの内在する分子情報をお互い共有することが可能である。この有機材料に特有な柔軟な構造が外部刺激との相互作用により変化し、さらに、「自己調整」的に機能発現の最適化を材料レベルで行う光・電子応答(ソフト・オプトエレクトロニクス)を示すなら、まさに、「光で操られ、光を操る」材料と言えるだろう。この有機材料の分子情報の共有に期待したい。

【会告】

【第16回フォトポリマー講習会】

協賛 日本化学会

会期 8月22日(火)~23日(水) 9時30分~17時

会場 森戸記念館(東京理科大学)新宿区神楽坂

プログラム

I. 基礎編(8月22日)

1) 光化学の基礎 千葉大 唐津孝

2) フォトポリマーの材料設計とリソグラフィ 阪府大 白井正充

3) 微細加工用レジスト材料と評価
リソテックジャパン(株) 関口淳

4) ウェハコート用感光性耐熱材料
日立化成工業(株) 鍛冶誠

II. 応用編(8月23日)

5) ラジカルおよびカチオン光硬化型樹脂とその応用
東亜合成(株) 稲田和正

6) 微細加工用レジスト
東京応化工業(株) 緒方寿幸

7) 配線板用の材料動向

タムラ化研(株) 清田達也

8) コーティング樹脂材料

関西ペイント(株) 宮川堅次

9) 未定

参加費 会員・協賛会員30,000円 非会員40,000円
学生20,000円、いずれも予稿集代を含む。

申込方法 FAXにて事務局(043-290-3460)まで
定員 90名(定員になり次第締め切ります)

【フォトポリマー見学会・第159回講演会】

会期 9月28日(木)

見学先 リソテックジャパン(株)

参加資格 当会会員のみ

参加申込 FAXにて事務局(043-290-3460)まで。

詳細につきましては、後日、会員(連絡担当員)宛にご案内を差し上げます。

【第160回講演会】

協賛 日本化学会

会期 10月17日(火) 13時~17時

会場 森戸記念館(東京理科大学) 新宿区神楽坂

プログラム

1) フォトファンクションド・バイオ
インターフェイス

東大

石原一彦

2) ゲージド細胞培養基板の開発

理研

宝田徹

3) 光反応を用いたバイオ認識界面の創製

東京理科大

大塚英典

4) 光リビングラジカル重合を用いた医療材料設計

国立循環器病センター研究所

中山泰秀

参加費 会員: 1社2名まで無料、協賛会員: 3,000円、
学生: 2,000円、いずれも予稿集代を含む。

申込方法 FAXにて事務局(043-290-3460)まで

定員 90名(定員になり次第締め切ります)

【平成18年度総会報告】

日時 2006年4月21日(火)13時20分から

会場 森戸記念館(東京理科大学) 第一フォーラム

出席者数 会員15名、運営委員16名(委任状含む)

議案

1. 平成17年度事業報告承認の件
2. 平成17年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件
3. 平成18年度事業計画および予算承認の件
4. その他の事項

議事

会則に基づき、会長を議長として開会。懇話会会則第11条により総会は成立。議案1, 2, 3について承認、議決された。

【ピックアップスケジュール】

29号までは学会等の開催スケジュールをピックアップして記事にしましたが、Internetで広く検索できるようにするため、30号からは関連ある学会、研究会などのホームページアドレスを紹介して従来のピックアップスケジュールに代えることにいたしました。

Polymer Materials; Science and Engineering

<http://membership.acs.org/P/PMSE/meetings1>

The American Chemical Society

<http://www.chemistry.org/portal/a/c/s/1/home.html>

Fourteenth International Conference on Composition/
Nano Engineering (ICCE-14)

http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmk1lau/ICCE/ICCE_Main.htm

The international Society for Optical Engineering

<http://www.spie.org/>

Calendar of International Meetings

<http://www.spsj.or.jp/c9/c9cal.htm>

Society Imaging Science and technology

<http://www.imaging.org/>

The Royal Chemical Society

<http://www.rsc.org/>

The Society of Information Display

<http://www.sid.org/>

応用物理学会

<http://www.jsap.or.jp/index.html>

(社)日本化学会

<http://www.csj.jp/>

(社)高分子学会

<http://www.spsj.or.jp/>

映像情報メディア学会

<http://www.ite.or.jp/>

日本放射線化学会

http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsrc/meet_o.html

有機エレクトロニクス材料研究会

<http://www.organic-electronics.or.jp/>

【研究室紹介】

神奈川大学工学部化学教室
分子機能化学研究室
亀山 敦

私は2000年4月に10年間助手としてお世話になった本学応用化学科の西久保忠臣研究室から化学教室に赴任した。化学教室は2人の教員が横浜キャンパス全体の一般化学教育を担当する組織で学生は所属していないが、幸い物質生命化学科（昨年まで応用化学科）の卒業研究指導も担当させて頂いている。現在の主な研究は、有機化合物の自己集合によるナノ構造の形成とそれを新規反応場とした機能発現に関する基礎研究などである。

現在の研究メンバーとしては亀山教授、博士前期課程（修士課程）学生3名、学部学生9名が在籍しており、以下の研究を行っている。

1. 低分子化合物の自己集合による反応性微粒子形成

適当な長さのアルキル鎖を有するトリアジンジチオール誘導体を有機溶媒 / 水混合溶媒に分散すると、100nm前後の微粒子が形成される。アルキル鎖がある程度長くなると、一度形成された微粒子は凝集して棒状集合体が形成される。トリアジンジチオール誘導体から形成された微粒子表面にはチオール基が存在しているため、酸化することによりポリジスルフィドが形成されて表面は安定化される。酸化した微粒子はトリアジンジチオール誘導体が溶解する溶媒に不溶になる。一度酸化した微粒子は適当な還元処理によりジスルフィド結合がチオール基に還元され、元のトリアジンジチオール誘導体に変換される。トリアジンジチオール誘導体の水中自己集合の過程で、蛍光物質や染料を添加しておくことで、これらの物質が内包され、引き続き酸化によって安定なナノカプセルが形成される。

2. トリアジンジチオール誘導体の2次元自己集合による機能性分子システムの開発

前述したトリアジンジチオール誘導体はチオール基の反応性により、金属表面での金属-S結合形成、ならびにアルキル鎖の分子間相互作用により安定な自己組織化分子膜を形成する。最近、共同研究グループの電気化学STM観察により金結晶(111)表面で分子がきれいに自己組織化している状態を確認している。現在、光エネルギー変換機能を組込んだ自己組織化分子膜の形成とその光誘起電子移動について基礎的な検討を行っている。



3. 水溶性多分岐高分子の合成と性質

オリゴエチレン鎖を有するAB₂モノマーを合成し、その重合による多分岐高分子の合成について検討している。これまでにいくつかの多分岐高分子を合成し、水溶性に適した分子構造を明らかにしている。最近、内部（コア）が水溶性、外部（シェル）が疎水性である両親媒性多分岐高分子の合成、性質、ならびに水中自己集合挙動について検討を行っている。最終的には、水溶性機能物質を内包した機能性ナノカプセルの開発を目指している。

4. ハイブリッド型光重合開始剤の開発

電子回路基板の絶縁材料となる高分子材料の新しい合成法を開発することを目的として、ハイブリッド型の光重合開始剤を合成し、それを用いた光重合の有用性について検討を行っている。これまで光分解によってベンジルラジカルとベンジルカチオンを同時に生成する非イオン性の有機化合物として、ベンジル基を有する芳香族複素環類を合成し、それらを用いたスチレンの光ラジカル重合、環状エーテル類の光カチオンなどを検討してきた。その結果、いくつかの開始剤を用いた光ラジカル重合は光イニテーター様式で効率よく進行することを見出している。環状エーテル類の光カチオン重合も進行するものの、その効率はまだ低い。現在光カチオン重合の効率向上について検討を行っている。これらのハイブリッド型光開始剤の効率はまだ十分ではないが、非イオン性のシンプルな化合物を鍵化

合物として、新しい光重合系を開発することを目標にしている。

本研究室は学部学生が中心の小さな研究室であるが、

常に「何が面白いかを良く考えて実行する」をモットーに学生達と研究を楽しんでいる。

【新製品紹介】

和光純薬工業(株)
化成品研究所

角野元重

i 線レジストが主流であった 1980 年代後半、弊社では KrF レジスト世代から新たに市場に参入すべく酸発生剤およびポリマーの探索を開始した。当時、IBM の Itô らが発表した化学増幅型レジストに対応した ρ -ヒドロキシスチレン (PHS) ポリマーをベースポリマーとし、フェノール性水酸基の保護基としてアルキルビニルエーテルを反応させて得られるアセタール PHS ポリマーを見出した。また、感光剤としては非イオン性の酸発生剤であるジアゾジスルホン化合物 (図-1) を新たに開発し、PHS ポリマーとのベストマッチングを見出すに至った。

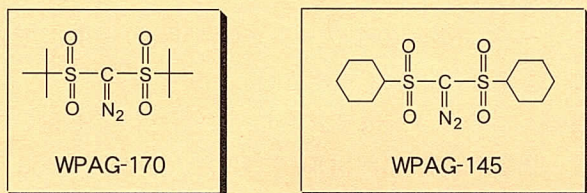


図-1 ジアゾジスルホン化合物 (KrFレジスト用酸発生剤)

その後、デザインルールが KrF レーザー波長の 248 nm 以下になるに連れてさらに高感度化が必要となり、熱安定性に優れ、光照射によって強酸を発生することができるトリアリールスルホニウム塩の添加が一般的となった。この頃、カチオン部およびアニオン部を個別に設計できるトリアリールスルホニウム塩の一般的

な合成法が限られており、特にアニオン部は AsF_6 や PF_6 の様な無機アニオンがほとんどであった。しかもレジストの露光時にアニオン由来の発生酸に要求される性能は酸強度のみならず拡散長、吸光係数の制御、溶解阻害性能等、各レジストユーザーから多様な要望が寄せられた。

そこで、弊社では学術文献を参考にトリアリールスルホニウム塩の一般的な合成法を検討した結果、図-2、3 に示すような Pummerer 反応条件および Grignard 反応を用いた合成ルートを確認し、現在までに約 400 種のスルホニウム塩のライブラリーを構築することができた。

これから到来する ArF 液浸リソグラフィーでは発生酸の拡散性を制御するためのアニオン部の設計が重要となり、また EUV リソグラフィーではカチオン部が光分解する際にベンゼン類がアウトガスとして排出されない様に分子設計する必要がある。これまで弊社で培ってきた技術でこれらの要望に一つずつ答えてゆくことが役目と信じている。

今やレジスト分野のみならず、印刷分野からの引き合いを頂き、これまでの基礎的な検討が開花しつつある。今後、弊社の合成技術が日本の技術の発展に寄与できれば大変幸いである。

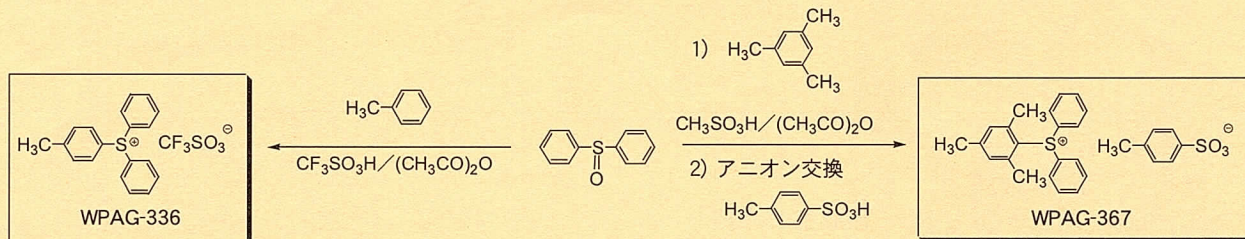


図-2 トリアリールスルホニウム塩の合成ルート (Pummerer 反応条件)

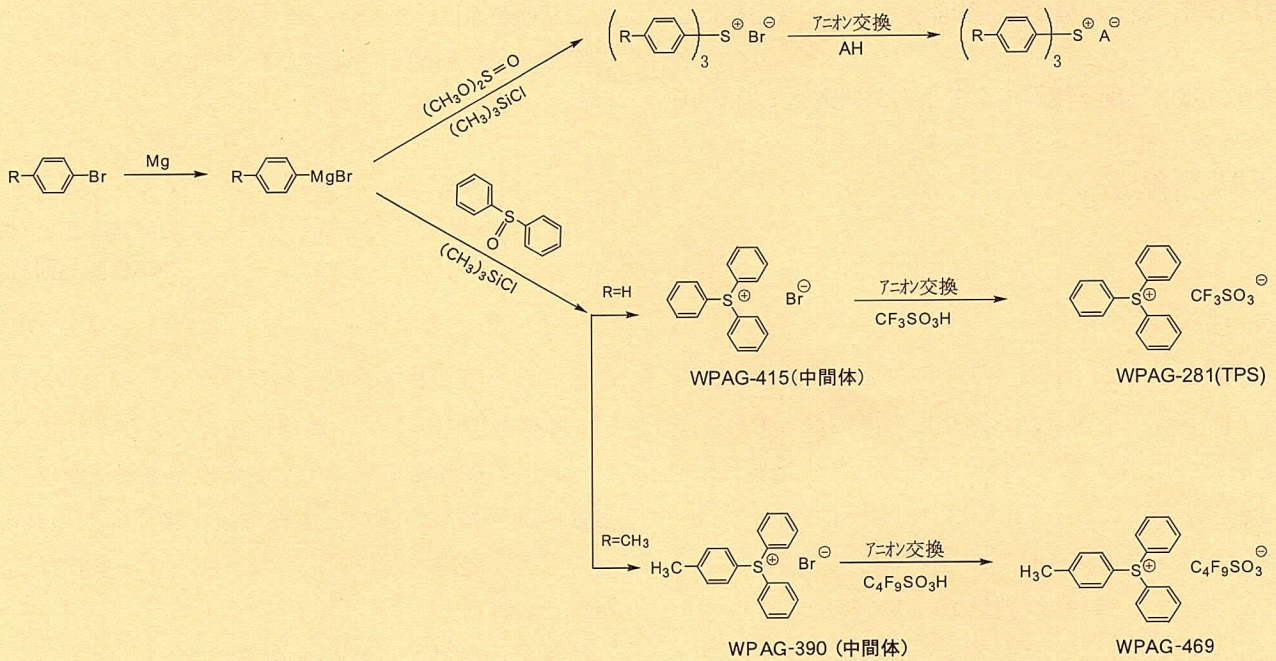


図-3 トリアリールスルホニウム塩の合成ルート (Grignard 反応)

【新製品紹介の原稿募集】

ニュースレターには会員各位に広く知っていただきたいとの願いから、新製品紹介あるいは新技術紹介のコラムを載せています。従来この原稿は編集委員が選んだものを主に使っていました。4月号より会員各位より、新製品あるいは新技術で、広く知っていただきたい、あるいは知らせたいことがありましたら是非新製品あるいは新技術をニュースレターの記事にしてみませんか。次のようなスペースを提供いたします。

記事の長さ：

ニュースレターの1ページ(50字、43行)程度、できれば写真を提供してください。

原稿料：このコラムはPRをしていただいても良いので、掲載料、原稿料は無料でした。しかし2006年4月、34号以降)は一件、5,000円をお支払うことにいたします。

どうぞ会員皆様からの原稿をお待ちしています。

【事務局から】

○諸事情により2006年6月15日から事務局の電話番号が変わりました。043-290-3460です。FAXも同番号で受信可能です。ご注意ください。

編集者	坪井當昌	2006年7月1日発行
発行人	加藤政雄	
発行所	フォトポリマー懇話会事務局	
	〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33	
	千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内	
	電話/FAX 043-290-3460	