

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.37 January 2007



環境調和型フォトポリマー

大阪府立大学大学院工学研究科
応用化学分野

白井正充

フォトポリマー(感光性高分子)は写真製版技術と関連して開発され、その歴史は古い。アスファルトが光硬化することに着目し、石版上にアスファルトを塗布して長時間露光した後、テレピン油で未露光部分のアスファルトをぬぐい、写真画像を得る手法は1800年代の初めに考案された。次いで、アスファルトが耐酸性を有することに着目し、印刷用銅板の上にアスファルトを塗り、露光により像を得た後、銅板を塩化第2鉄水溶液に浸漬し、凹凸画像を得る方法が考案された。1800年代半ばに重クロム酸塩類の感光性が発見され、重クロム酸塩とゼラチンや卵白との混合物を感光剤とする印刷用凹版の作製技術が発達した。1900年代半ばにはイーストマンコダック社でポリビニルシンナマートが開発され、印刷製版技術が電子工業に広く発展するきっかけになった。以来、実に多くのフォトポリマーが開発された。今日、高集積化半導体製造に不可欠な微細化加工は、フォトポリマーをフォトレジストとして用いた光リソグラフィ技術によって達成されていることは周知のことである。

フォトポリマーが優れた機能を発揮するのは電子関連材料分野に限らず、その他多くの分野においてもその機能を発揮している。フォトポリマーは光化学反応により、物理的性質あるいは化学的性質が変化するポリマーである。これらの変化を与える光反応には、重合反応、架橋反応、分解反応、異性化反応、極性変化反応などがある。これらの反応の中で光重合反応や光架橋反応を用いたフォトポリマーには特に多くの用途がある:塗膜、塗料、接着剤、インキ、印刷製版、3次元造形、フォトレジスト、歯科材料、医用材料、情報記録材料、情報伝達材料など。多官能モノマーを光重合した硬化樹脂や光架橋を行ったポリマーは一般に溶剤に不溶であり、また加熱しても不

融である。従って、永久塗膜や構造体として使われることが多く、高い光反応性に加えて、架橋・硬化生成物は高耐熱性、高機械強度、耐薬品性などの特徴を持つものが開発される。

近年、地球レベルでの環境保全がいわれており、個々の生産活動においては常に環境負荷の軽減を視野に入れることが必要になってきている。“グリーンケミストリー”とは、製造プロセス、使用材料、廃棄処理などに関連して、環境保全の立場から考えた化学を意味する。電子関連用途など、フォトレジストを使う微細加工技術における現像過程では、有機溶剤が用いられることは少なく、殆どの場合アルカリ水溶液が用いられる。また、使用後の現像液は回収・再利用されるなど環境を配慮したものになってきている。フォトレジスト自身についても水で塗布でき、アルカリ水溶液で現像するような半導体用レジストも研究されている。

架橋・硬化樹脂の特徴は、一度硬化すれば不溶・不融になり、耐熱性や機械的強度が得られる点である。しかし、このような性質は場合によっては扱いにくいものである。例えば、プリント配線基板上に配置された電子部品や配線回路は硬化樹脂で封止されているが、修理のための部品の交換や廃棄後の部品の回収には、これらの部品やまわりの回路を傷つけることなく、硬化した樹脂を取りのぞく必要がある。また、別の例としては、限られた期間だけ硬化膜として用いるが、使用後に除去できれば都合がよい硬化樹脂の用途も多い。硬化樹脂は塗膜など基材との組み合わせで使うことが多い。使用後、基材と樹脂をそれぞれ別々に回収・除去できれば、廃棄物処理に於ける環境負荷の軽減という意味でも重要である。

筆者らは、グリーンケミストリーの概念に基づいた環境

調和型のフォトポリマーとして、光照射により架橋・硬化するが熱あるいは光と熱により分解し、溶剤に可溶になるような特性を持ったものを研究している。このようなフォトポリマーは、光重合基あるいは光架橋基と熱分解基を併せ持つ構造を有するものである。いろいろな分子設計が可能であるが代表的なものには以下のような系がある (a) ベースとなるポリマーと架橋剤のブレンド型、(b) 側鎖に熱分解型架橋基を有するポリマー型、および(c) 熱分解能を有する光重合性多官能モノマーである。

タイプ(a)の場合は、可溶性の高分子に架橋剤を混ぜたものを光架橋型樹脂とする。架橋剤は架橋反応に関与する官能基を両末端に持ち、両官能基をつなぐ部分に熱分解性の官能基を挿入したものを用いる。光照射により、架橋反応サイトが反応し架橋体を生成する。架橋体を加熱すれば熱分解サイトが解裂し、溶剤に可溶性線状ポリマーになる。この系では、架橋に関与する官能基としては、エポキシ基やビニルエーテル基が利用できる。また、熱分解基としては、カルボン酸の第3級エステルやアリアルスルホン酸エステルが利用できる。タイプ(b)では側鎖に架橋サイトを結合させたポリマーを利用するが、架橋サイトとしてはエポキシ基を、ポリマー主鎖と架橋サイトの間

にはカルボン酸の第3級エステル結合を挿入すると高性能なものが得られる。タイプ(c)では、熱分解性ユニットと光(熱)重合する官能基を1分子中に複数個有するモノマーを用いる。光重合で硬化したものは加熱により再度低分子化し、溶剤に可溶になる。この系では重合ユニットとしては、エポキシ基やアクリル基が利用できる。また、分解ユニットとしては、カルボン酸の第3級エステル結合、アセタール結合あるいはヘミアセタールエステル結合が利用できる。いずれのタイプのものについても、感光領域の設定は従来のフォトポリマー設計の概念が利用できる。また、架橋・硬化ポリマーの熱分解温度の設定は官能基を選定することで可能である。

現在使われているフォトポリマーにはいろいろなタイプ・用途のものがある。それぞれの用途に合わせて優れた特性を目指して開発がされている。感光特性などフォトポリマーに要求される基本特性を満たす材料設計に併せて、Recycle, Repair, Reuse, Reworkなどのキーワードを念頭に材料設計することは、環境に優しい材料を生み出すと共に、新しい機能を持ったフォトポリマー材料の創製にも繋がるものである。フォトポリマー材料開発の新しい切り口である。

【第24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 参加案内】

共催 フォトポリマー懇話会、千葉大学
協賛 応用物理学会、日本化学会

第24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が、6月26日(火)～29日(金)千葉大学けやき会館(千葉大学西千葉キャンパス:千葉市稲毛区弥生町1-33、JR西千葉駅下車徒歩6分または京成電鉄みどり台駅下車徒歩6分)で開催されます。

国内外の研究者、技術者によるフォトポリマーに関する科学と技術の研究成果の発表が行われ、多くの基調講演も予定されております。

今年には以下の構成により行われます。

A. 国際シンポジウム2007 (主題: マイクロリソグラフィとナノテクノロジー、材料とプロセスの最前線)

A1. Next Generation Lithography and New Technology

A2. Micromachining & Nanotechnology

A3. EB Lithography

A4. ArF Lithography

A5. Immersion Lithography

A6. DUV Lithography

A7. Nanoimprint Lithography

A8. EUV Lithography

P [Panel Symposium] EUV Lithography

B. シンポジウム

B1. 主題: ポリイミド機能化と応用

B2. 主題: プラズマ光化学と高分子表面機能化

B3. 主題: 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合システムと加工プロセス

B4. 主題: 光機能性デバイス材料

C. 一般講演

(1) 光物質科学の基礎(光物理過程、光化学反応など)

(2) 光機能素子材料(テラヘルツ材料、分子メモリー、情報記録材料、液晶など)

(3) フォトファブ리케이션(光成形プロセス)

(3.1) マイクロリソグラフィ(半導体集積回路、バイオチップ、エコデバイスなど)

(3.2) UV/EBキュアリング(表面加工、三次元造形など)

(4) 装置(光源、照射装置、計測、プロセスなど)

昨年は350名以上と過去最多の参加者がありました。国際シンポジウムの講演数は58件、コンファレンス全体の講演数は127件と、ともに過去最多でした。今年は質、量ともにさらに充実したコンファレンスになると思われます。フォトポリマーに関心をお持ちの方々には是非参加してください。

コンファレンスの概要、講演申込、参加登録については、「第24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講演募集」のプロシユア、または、ホームページ

(<http://www.ao.u-tokai.ac.jp/photopolymer/p.htm>)をご覧ください
 いただくか事務局(右記)へお問い合わせください。

(講演申込締切日) 2月14日(水)
 (講演論文提出期日) 4月1日(日)
 (参加申込予約締切日) 5月31日(木)
 参加登録には予約申込による方法と当日登録による方法がありますが、できるだけ予約申込により参加登録を

お済ませください。締切日を過ぎると当日登録扱いになり
 参加登録費が高くなります。

第24回フォトポリマーコンファレンス事務局
 〒502-8585 岐阜市三田洞東5-6-1
 岐阜薬料大学 葛谷昌之
 TEL: 058-237-8578
 E-Mail: kuzuya@gifu-pu.ac.jp

【ピックアップスケジュール】

フォトポリマーに関連ある学会、研究会などホームページアドレスを紹介いたします。

The American Chemical Society
<http://acswebcontent.acs.org/home.html>
 Fourteenth International Conference on
 Composition/Nano Engineering (ICCE-14)
[http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmktlau/ICCE/IC/Main.htm](http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmktlau/ICCE/IC>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://www.soc.nii.ac.jp/jsrc/meet_o.html
 有機エレクトロニクス材料研究会
<http://pec.shinshu-u.ac.jp/joem/guide.htm>

【会告】

【第162回講演会・例会】

会期 1月31日(水)13時~17時
 会場 大阪科学技術センター405室 大阪市西区靱本町
 協賛 日本化学会
 テーマ 『フォトポリマーをどう活用するか』
 1)基礎研究から見た光潜在性触媒(光塩基発生剤)の
 現状と展望 大阪府立大学 陶山寛志氏
 2)光および熱潜在性触媒(酸発生剤)を利用する着色・
 厚物の硬化法 三菱重工業(株) 林 宣也氏
 3)有機無機ハイブリッド材料を用いた光ナノインプリント
 (株)KRI 山本 繁氏
 4)ホログラフィック光ディスクメモリーの開発動向
 (株)オプトウエア 堀米秀嘉氏

5)UV硬化工程におけるUV-LED照射器導入の効果
 オムロン(株) 及川貴弘氏
 参加費 会員:1社2名まで無料(要、会員証呈示)
 協賛会員・協賛学生会員:無料(要、事前登録
 及び会員証呈示) 非会員:3,000円
 参加申込 FAXにて事務局(043-290-3460)まで。

【平成19年度総会ご通知】

下記のとおり平成19年度フォトポリマー懇話会総会を
 開催致します。ご出席頂きたくお願いいたします。
 フォトポリマー懇話会会長 加藤政雄
 日時 4月19日(木)13時00分~
 会場 森戸記念館

【研究室紹介】

東京工業大学理工学研究科 有機・高分子物質専攻 高分子合成講座 上田 充

東京工業大学理工学研究科 有機・高分子物質専攻 高分子合成講座 上田研究室を紹介致します。

今年の研究室のメンバーは職員として教授と助手の2人、博士研究員1人、博士課程学生6名、修士課程学生6名、4年生3人、企業から派遣されている方1人の総勢19名です。研究室では、3つの大きなテーマ、すなわち、縮合系高分子材料の高性能化、高機能化を計るための縮合系高分子の精密合成法の開発、環境に調和した縮合系高分子の合成法の開発、更にこれらの技術を生かした高分子材料の開発を行っています。この中で、フォトポリマーに関連するテーマは耐熱性感光性ポリマー、微細

加工用レジスト材料の開発です。ここでは、感光性ポリイミド(PSPI)とポリベンズオキサゾール(PSPBO)に関する最近の成果について紹介します。

PSPI系

PSPIの前駆体のポリ(アミック酸)(PAA)はアルカリ現像液に対する溶解性が高いために溶解抑制剤の抑止効果が小さい。そこで、塩基によるイミド化促進効果を利用する、PAA/光塩基発生剤(PBG)系に着目し、マトリックスに一般的なPAAを選び、光塩基発生剤と組み合わせたアルカリ現像可能なネガ型PSPIを開発しました。パターン形成プロセスを図1に示します。

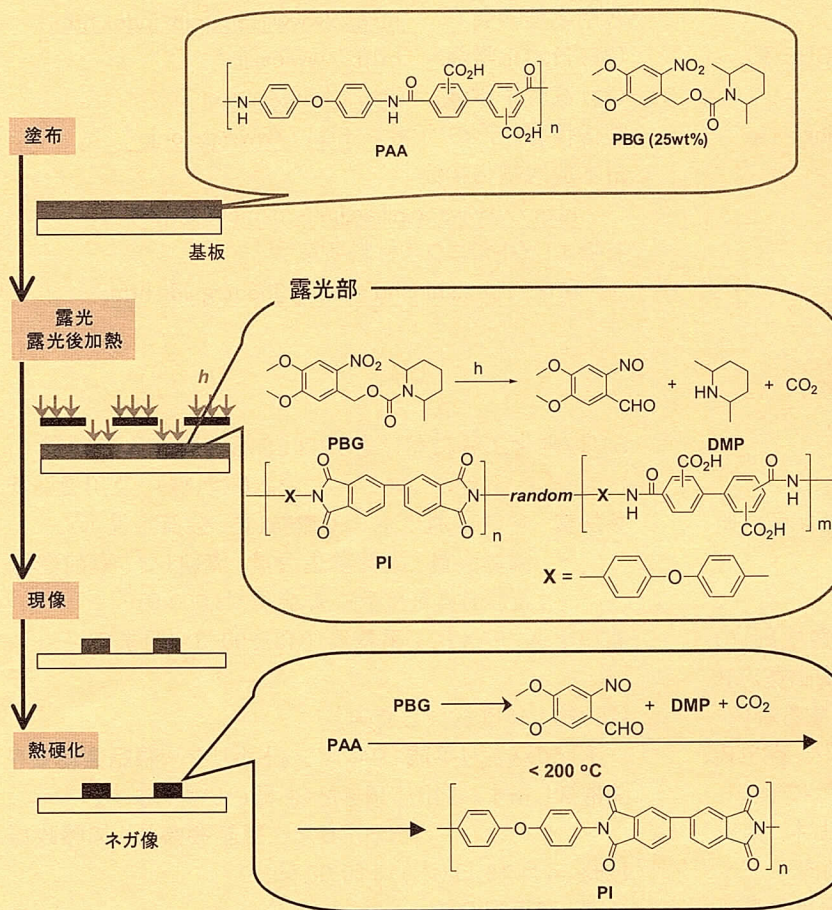


図1 PSPI のパターン形成プロセス

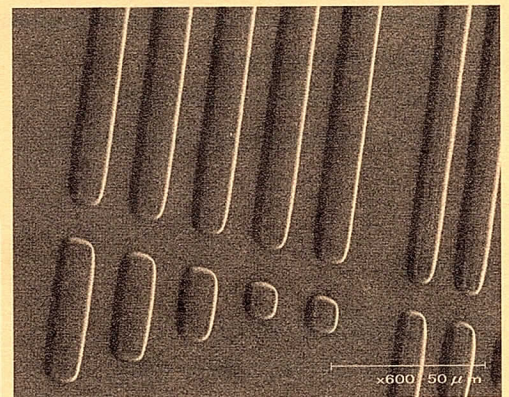


図2 PSPI のSEM像

まず、上記のレジスト溶液を基板上に塗布、365nm の光を照射し、次に露光後加熱を行います。露光部ではPBG より生成した塩基が PAA の加熱イミド化(160°C・5分)を触媒的に促進し、マトリックスのアルカリ水溶液に対する溶解性を下げます。さらに、アルカリ現像後、得られたネガ型パターンはPBGの熱分解により生成した塩基の作用により、200°C以下で低温イミド化が可能です。この

レジストの感度・コントラストはそれぞれ 220mJ/cm²、12 (膜厚 1.0 μm)となり、線幅 8 μm の鮮明なネガ像が得られます(図2)。この系は、ポリイミドの骨格に関係なく、重合溶液に光塩基発生剤を加える簡単な感光ワニス調整、アルカリ現像、さらに低温環化を実現している点で、工業的に優れた有意性を有していると思っています。

PSPBO 系

高感度のPSPBOと低温環化を目指して、ポリ(o-ヒドロキシアミド)(PHA)/溶解抑制剤(DI)/熱酸発生剤(TAG)/光酸発生剤(PTMA)からなるPSPBOを開発しました。パターン形成プロセスを図3に示します。レジスト溶液を基板上に塗布、365nmの光を照射し、次に露光後加熱を行います。光酸発生剤(PTMA)から発生した酸がフィルム中を拡散し、TAGを分解し、酸の増殖が起こります。この酸は溶解抑制剤(DI)の保護基であるt-ブトキシカルボニル基の脱保護を促し、DIが溶解促進剤に変わります。従って、露光部は現像液であるアルカリ水溶液に可溶になり、ポジ像を

与えます。ポジ像を加熱するとTAGが熱分解し、酸が発生し、この酸がPHAの低温環化を促し、ポリベンズオキサゾールを250°C(酸がないと350°C)の熱処理で与えます。このレジスト系では光酸発生剤は1wt%で充分であるので、レジストのUV吸収は極力抑えられるので厚膜パターンも感度良く得られるのも特徴の一つです。こうして得られた膜厚10μmのパターンのSEM写真を示します(図4)。

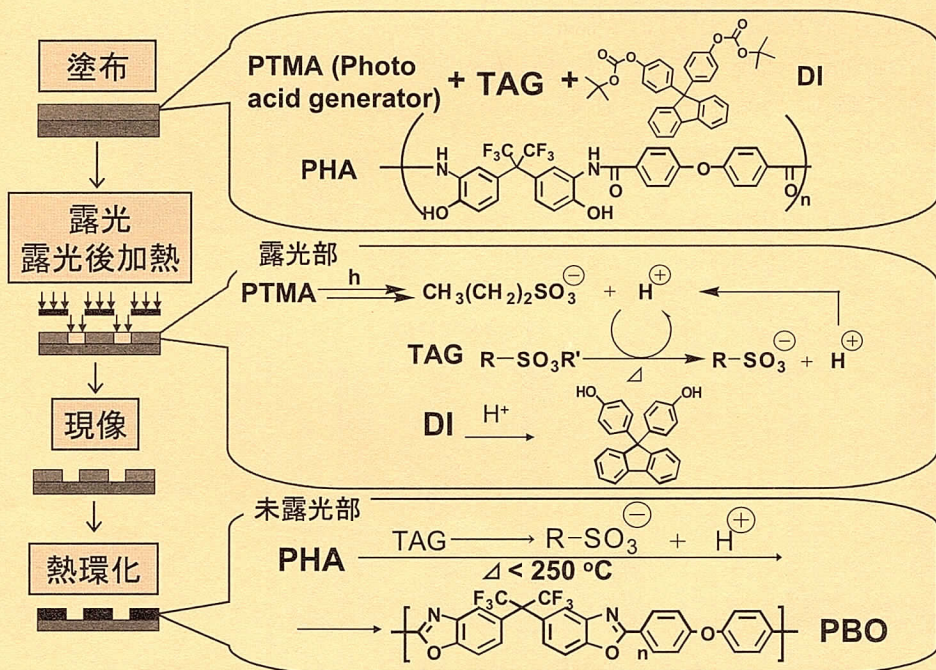


図3 PSPBOのパターン形成プロセス

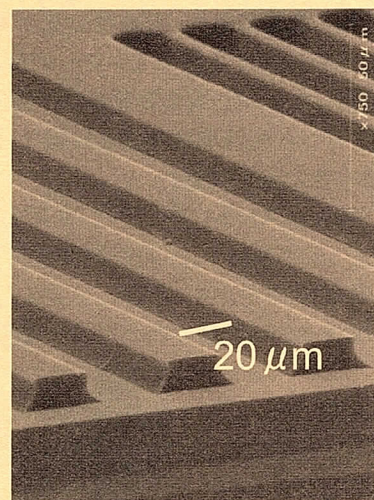


図4 PSPBOのSEM像

【新技術・新製品紹介】

高精細スクリーン印刷(HADOP)用レジスト材料

大日本印刷株式会社ディスプレイ製品事業部 日口 洋一

HADOP(High Accuracy and Dry On-demand Printingの略であり、造語。)法¹⁾は、スクリーン印刷の高精細化を実現した印刷生産技術の1つである。版は、3元系アクリル共重合体を主成分とする感光性樹脂をμmパターン画素で形成し紗角度も新たに最適化した。ディスプレイ部材加工へ応用展開し高精細パターンを得ている。

従来型スクリーン印刷は小ロット多品種対応や基板依存性の少ない印刷法である。印刷に関わる制御機構は、

薄い1枚の紗に全機能を過剰に負わせている。そのため印刷結果として解像度限界が100μm程度までとなっている。また、版構成で特に版背面側での工夫がなされていない。そのため直接、版裏面が基板表面に接触し、印圧によって基板表面に傷やよごれを生じる状態であった。

HADOPは版構成を微細なバネに見立て、1画素相当のバネ印圧により上下運動を制御するモデル機構である²⁾。特に、従来型スクリーン印刷では用いる事なかった

バッククッション層を画素形成と同時に積層した。基板とHADOP 版との間にかかる印圧が緩和されると同時に、基板密着性が向上した。これにより解像度のみならず印刷条件 (Snap-off 距離) を一定化することでプラスチック基板においても安定的に量産印刷を可能とした。

従来型スクリーン印刷用レジストとして、カルボキシル基含有マクロモノマーの共重合体やグラフト共重合体が報告³⁾されている。HADOP 用レジストは、アルカリ可溶性基やラジカル重合反応基量の制御を行い、版積層機能化に必要な物性を具備した。量産化においてUV硬化時の塗膜収縮度を低下させ、高解像度のレジスト製版能を保持した。さらに基本物性として、紗(金属線)に対する密着性も重要である。密着性効果が期待される代表的な官能基を含有する種々モノマーの組み合わせ効果を比較検討した⁴⁾。インキはレオロジー物性を精密に制御した結果、インキ転移率は向上し最適な HADOP 版とインキとの組み合わせができた。

75 μm ストライプパターンをプラスチック基板上に印刷

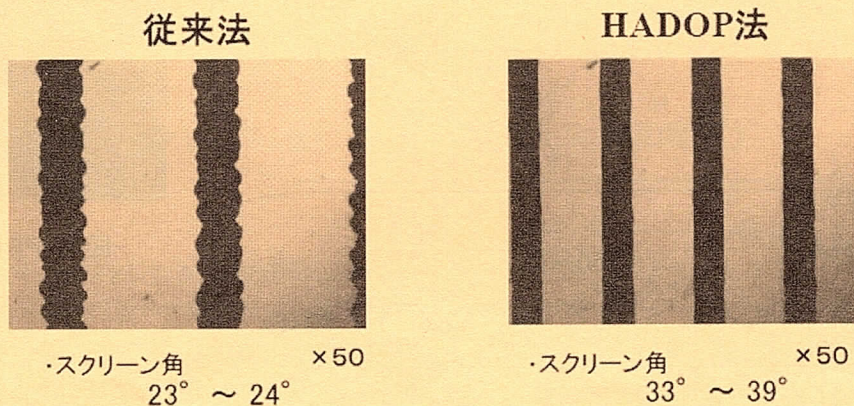
し、顕微鏡で観察した結果をFig. 1に示す。市販標準メッシュ HADOP 版の最適メッシュ角度 33~39 度の場合、ジヤギーの発生が抑制され高品位印刷物を得た。結果、初めて無機 EL 用カラーフィルタ印刷として量産検討し⁵⁾、ジヤギーのない 30 μm ストライプパターンを得た。

参考文献

- 1) 日口洋一: 日本印刷学会誌, 40(1), 33 (2003)
- 2) 日口洋一: *J. Jpn. Soc. Color Mater.* (色材), 76, 171(2003)
- 3) T. Takahashi, H. Watanabe, N. Miyagawa, S. Takahara, and T. Yamaoka: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 12, 759 (1999)
- 4) Y. Higuchi: *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 16, 157(2004)
- 5) Vince Pugliese, Deanna Perkins : 月刊ディスプレイ, 12 (9), 84 (2006).

連絡先

日口洋一 Tel : 03-3266-258,
e-mail : Higuchi-Y@mail.dnp.co.jp



【新製品紹介の原稿募集】

会員各位から新製品あるいは新技術で広く会員に PR したいと考えられる方は、ニュースレターの新製品紹介のコラムに投稿しませんか。長さは 50 字、43 行から 60 行程

度(図表、写真を含む)掲載の原稿料として一件、5000 円を差し上げます。

編集者	坪井當昌	2007年 1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	