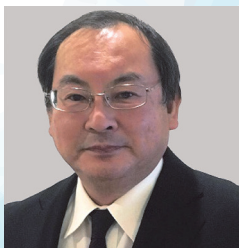


# News Letter

フォトポリマー懇話会 No.105 January 2024



## EUVリソグラフィ技術を取り巻く環境、並びに日本の半導体および経済復興に向けて

兵庫県立大学 教授  
渡邊 健夫

### はじめに

半導体は材料調達、研究開発、製造も含め世界グローバルな関係で進展してきた。一方、近年世界では各種紛争が絶えない中で、半導体は国家安全保障や経済安全保障上非常に重要な技術として認識されている。

半導体はIT、IoT、AIなどに欠かせない技術として進展している。この進展は半導体微細加工技術によるところが大きく、ムーアの法則にしたがい半導体微細加工技術が進化したものである。露光光源と波長はg線の436 nm、i線の365 nm、KrFエキシマレーザーの248 nm、ArFエキシマレーザーの193 nmと波長を短くし、露光光学系の開口数を大きくすることでウエハの転写するレジストの線幅を微細にしてきた。それに加え、ArFリソグラフィではウエハごと水に浸して露光する液浸リソグラフィを採用することで、さらに開口数を大きくし、40 nm幅のレジストパターン形成を実現してきた。その後、レジスト露光を2回、4回など露光回数を増やす方式の多重露光法の採用により、20 nmの線幅形成を実現してきた。その後、この方式で製作したロジックデバイスの価格が性能に見合ったものではなくなった。このため、単層レジストプロセスが可能な極端紫外線リソグラフィ技術にその座は譲られ、2019年からはEUVL技術がロジックデバイスの量産技術の主流となる。

IRDS国際ロードマップによると2037年に0.5 nm世代のロジックデバイスの量産が予定されている中、半導体微細加工技術が進展し、シリコンウエハ上に回路を形成した異種のチップを重ねていくことでさらなる高性能デバイスの製作を可能にするchipletの技術が着目されている。半導体微細加工技術は前工程の技術であり、chipletの三次元実装技術は後工程の技術である。Chipletの技術をさらに微細化してデバイスの性能を向上させたいところだが、半導体の製造コストを

考慮すると、前工程の微細加工装置ほど高額にすることができない状況にある。

### EUVリソグラフィ技術の今後の展開

現在、EUV用露光装置の開口数は0.33であり、2025年～2026年あたりには開口数0.55のHigh NA EUVLの導入が予定されている。また、2030年には開口数が0.75または0.85の露光装置の実現が計画されている。

解像度（ピッチ） $R$ および焦点深度 $DOF$ は露光波長 $\lambda$ および露光光学系の開口数 $NA$ と以下に示す式（1）と式（2）で表すことができる。

$$R = k_1 \frac{\lambda}{NA} \quad (1)$$

$$DOF = k_2 \frac{\lambda}{NA^2} \quad (2)$$

表1に波長、解像度、開口数、焦点深度の計算値を示す。ここで、 $k_1$ と $k_2$ はそれぞれ0.5と1.0としている。

表1 露光波長、解像度、並びに焦点深度との関係

露光波長 (nm)	開口数	解像度 (nm)	焦点深度 (nm)
13.5	0.33	20	124
13.5	0.55	12	45
13.5	0.75	9	24
13.5	0.85	8	19
6.7	0.44	8	35
6.7	0.55	6	22

表1に示すように開口数を0.75または0.85のように大きくすると焦点深度が20 nm以下と浅くなるため、20 nm以下のレジスト膜厚にしなければならない。このため、線幅バラツキの低減が困難になる。そこで、開口数を大きくするよりも露光波長を短くすることで、焦点深度をそれほど小さくすることなく、同程度の微細加工を実現することができる。

たとえば、表1に示すように、従来波長の13.5 nmの半分の6.7 nmの場合には、開口数を0.44程度であれば焦点深度は35 nm程度であり、解像性能を向上できるとともに、線幅バラツキ低減が上記内容よりも実現性が高いと考えられる。

### 日本の半導体再興に向けて

半導体産業は国家安全保障や経済安全保障上、非常に重要である。そして、半導体の先端ロジックデバイスや先端メモリの需要はデータセンターに支えられているといっても過言ではない。国内のデータセンターの利活用を促進させることで、医療、介護、保険などを中心に日本医師会、保険会社、自動運転を絡めたサービスを展開し、データセンターのより一層の利活用を進めることが可能になる。その結果、これらのサービスを網羅するソフトウェア開発から大型コンピュータまで幅広く業界全体で儲けるシナリオが展開でき、その上で中長期的な展望で半導体分野の経済的基盤を充実させることができるのである。

### 日本の経済復興に向けて

先日、日本のGDPが世界第4位になったとのニュースが流れてきた。これは日本の論文数、特許件数が大幅に下がっていることと無関係ではない。この30年は「失われた30年」といわれており、給料がほぼ横ばいどころか下がっており、消費税などの税金が上がっているなど国民を大事にしない政策が取られているような気がしているのは私だけでないだろう。最近では給付金という形で効果が限定的な減税を実施するようであるが、物価上昇と税金の取り立てで苦しんでいる国民を無視するような政策がこの国をダメにしてきた。経済の発展は国民の生活をしっかりと担保しつつ、自国の内需拡大を中心に据えるべきである。それが我が国の経済安全保障に繋がるのではないかと考えている。

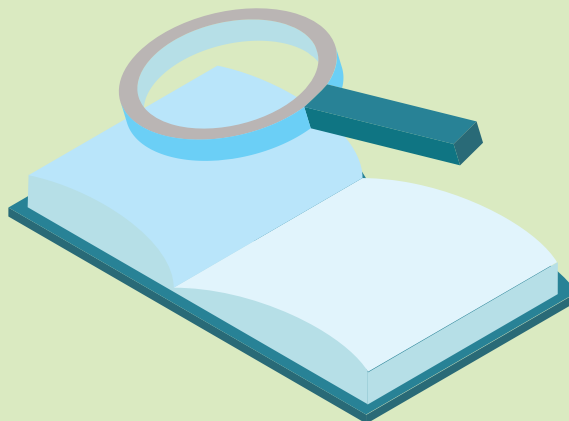
幕末の頃に遡ると、坂本龍馬（1836年～1867年）が土佐藩を脱藩し、新しい時代に向けて全国を行脚し、明治維新（1867年）の立役者の一人として活躍ができたのは、グラバー氏との関係があったからにほかならない。龍馬の裏の顔は武器商人であり、幕府派と討幕派に武器を売っていた。幕府派と討幕派に戦争をさ

せ、世界の中で金銀の有数な産地であった日本を植民地化することを狙っていたことはいうまでもない。その後の日清戦争（1894年～1895年）を経て、ドイツ、オランダ、ロシアも同様に日本の植民地化を狙っており、その結果として日露戦争（1904年～1905年）と繋がっていった。大東亜戦争（1941年～1945年）、そして敗戦を迎え、そのどん底から戦後復興を成し遂げた。高度成長期（1955年～1973年）の末期ではドルショック（1971年）、沖縄返還（1972年）に絡む化学繊維産業の衰退、オイルショック（1973年）、その後の日米半導体摩擦を発端とする日米半導体協定（1986年）に起因した日本の半導体産業が衰退、そして、プラザ合意を発端とするバブル崩壊（1991年～1993年）が起こった。近年ではEVを発端に自動車産業に対する欧米の横やりがある。このように、いつの時代においても、日本が頭を出すと欧米から叩かれる構図は変わっていない。今こそ自国のプライドを持って経済活動が続けることが求められているのではないだろうか？

### さいごに

世界グローバルと、自国の国家安全保障や経済安全保障の両面を担保するには、国際的にバランスを保ちつつ、我が国の要となる技術開発や研究を推進する必要がある。このため、現場を熟知した上で重要なところに高効率で即効性のある継続的な大きな投資が半導体分野に求められている。これまでにない大胆な政策により、科学技術立国として再興することを切に願っている。

【学長特別補佐（先端研究担当）／産学連携・研究推進機構 放射光産業利用支援本部 本部長代行／高度産業科学技術研究所特別補佐／極端紫外線リソグラフィ研究開発センター長】



【研究室紹介】

電気通信大学 大学院情報理工学研究科 平田研究室

准教授 平田 修造

1. はじめに

著者が所属する電気通信大学は、東京都調布市に位置する単科大学である。学部および大学院は情報系、機械系、理工系から構成され、理工系は電子工学、光工学、物理工学、化学生命系に分かれており、著者は化学生命系で化学の研究を行っている。研究室は2018年1月からスタートして現在5年が経過し、学生6名と博士研究員1名とともに精力的に研究を行っている。



図1 2023年度春季研究室メンバー（2023年3月の卒業式にて）

2. 研究内容

私たちの研究室では、純粋な有機分子からの励起光の照射停止後に長く残る室温りん光（長寿命室温りん光）の研究を行っている<sup>1)</sup>。長寿命室温りん光を示す材料を標的に付けると、周囲が励起光下で強く発光する環境であっても、励起光を停止した後に残る長寿命室温りん光のみを計測することで、周囲の蛍光不純物に依存せずに標的の位置や動きの情報を取得することができる（図2a）。

このような発光が長く残る材料としては、材料中のキャリアトラップを利用した蓄光材料が、1時間以上の長い遅延発光を示す材料として知られているが、励起光強度を増加させても蓄光輝度が増加しない問題がある（図2b；黒線）。それゆえ、既存の蓄光体は大きめの対象物の観察にしか活用されていない（図2c）。一方、長寿命室温りん光は発光が残る時間は数秒と短いですが、励起光強度増加時に蓄光体と比較して蓄光輝度が飽和しにくいという特徴がある（図2b；赤線）<sup>2)</sup>。それゆえ、励起光照射停止直後の高輝度な長寿命室温りん光を計測することで、自家蛍光の存在下でも、回折限界域（1 μm 以下）のイメージの取得が期待される（図2c）。

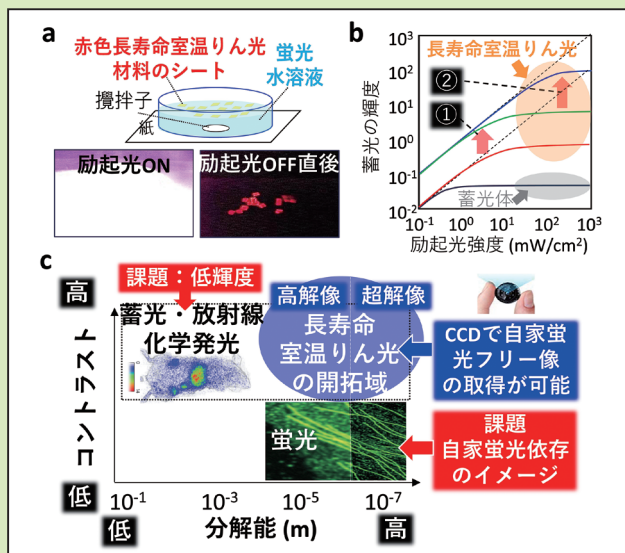


図2 長寿命室温りん光とその材料の高輝度化によって開拓を目指している技術領域

長寿命室温りん光の輝度向上のためには、室温りん光の量子収率 ( $\Phi_p$ ) の向上（図2b；①）、そして高解像顕微鏡で用いるような強励起光強度下での室温りん光の輝度飽和の抑制（図2b；②）の2点が重要である。

### 2.1 動的量子化学計算を用いた高効率りん光色素の探索

長寿命室温りん光は、適切な共役色素を短い共役かつ剛直なホスト分子に分散させることで観察されるようになる<sup>3-6</sup>。色素はホスト分子に分散してもよいが、高分子の側鎖に導入される形でもよい。Φ<sub>p</sub>を増加させるためには、光励起後の最低三重項励起状態 (T<sub>1</sub>) からのりん光放射速度定数 (k<sub>p</sub>) が、T<sub>1</sub>からの室温での非放射遷移速度定数 (k<sub>nr</sub>) よりも大きくなる色素を開発する必要がある<sup>6</sup>。

量子化学計算を用いると、k<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>の推定が期待されるが依然簡単ではない。通常k<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>などの物理因子の量子化学計算を行う時には、その現象を起こす直前の配座を構造最適化で決定し、その配座を用いて物理因子を決定する静的な手法がとられる (図3a;(i))。しかし、さまざまな分子に対してk<sub>p</sub>とk<sub>nr</sub>に関する静的な量子化学計算を行うと、実験値と計算値の相関が確認されない (図3a;(ii)と(iii))。実際の分子は室温では振動に基づき高速でさまざまな配座を取っているため、その熱振動による配座変化がk<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>を支配するスピン軌道相互作用などを大きく変動させる。著者らはT<sub>1</sub>において室温でさまざまな振動により熱統計的に変化しうる配座を考慮して計算する動的な計算手法に取り組みと (図3b;(i))、k<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>ともに実験値と計算値の間に良好な相関関係が確認されるようになることを見出した (図3b;(ii)と(iii))<sup>6-8</sup>。この動的なk<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>の計算手法を使うと、k<sub>nr</sub>を増加させずにk<sub>p</sub>を増加させる共役分子構造の探索が可能となる。現在大きなΦ<sub>p</sub>が達成されていない長波長側の赤色長寿命室温りん光分子の探索を行い、30%に迫るΦ<sub>p</sub>を有する赤色長寿命室温りん光分子を合成することに成功している。

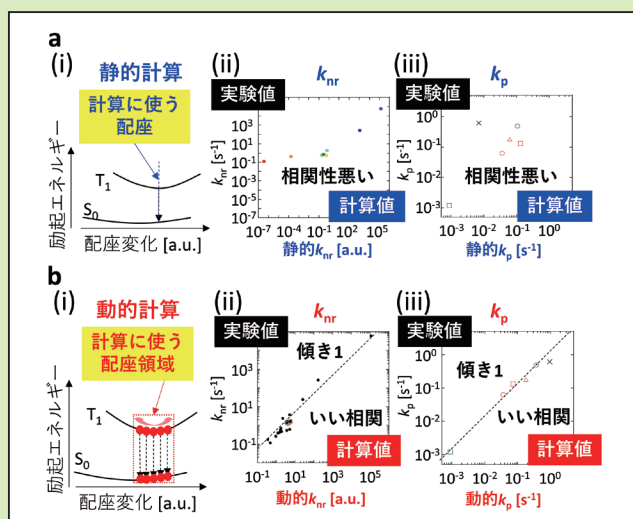


図3 さまざまな分子骨格における静的k<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>の計算と動的k<sub>p</sub>やk<sub>nr</sub>の計算における実験値と計算値の相関性の比較

### 2.2 強励起光下での長寿命室温りん光の輝度飽和の抑制

高解像発光イメージングは、小さな対象物からできるだけ多く発光の光子を発生させるために、通常対物レンズを用いて1 W/cm<sup>2</sup>以上の励起光強度下で計測が行われる。それゆえ、材料においては励起光強度が強い時の大きなΦ<sub>p</sub>の維持が重要となる。Φ<sub>p</sub>が大きい材料であっても励起光強度とともに大きくΦ<sub>p</sub>が低下して蓄光輝度飽和が生じる場合は、高解像イメージング用途には適していない。

たとえば、DPAFとBINAP (図4a) は適切なホスト分子中で10%程度のΦ<sub>p</sub>を有する。DPAFの材料では励起光強度が増加してT<sub>1</sub>が材料中に蓄積していくと、お互いのT<sub>1</sub>同士が接近し、ある距離 (R) 以内に近づくと相殺し合うことでT<sub>1</sub>の濃度が増加せず、りん光輝度は頭打ちになる (図4a;(i))。このRを小さくすることで、より高濃度のT<sub>1</sub>が材料中に蓄積し、室温りん光の輝度の飽和が抑制される (図4a;(ii))。これまでT<sub>1</sub>の定常的な蓄積は10<sup>-3</sup> Mが頭打ちであったが<sup>9</sup>、BINAPでは三重項-三重項吸収のモル吸光係数が小さいためにRが小さくなり、2×10<sup>-2</sup> M (重量では約1 wt%) までT<sub>1</sub>を蓄積させることが可能となることを見出した (図4b)<sup>10</sup>。

このBINAPをゲストに用いた結晶の表層に疎水性親水性のブロックコポリマーで被覆したナノ粒子は水中で分散し (図4c)、その分散した状態の個々のナノ粒子に1 W/cm<sup>2</sup>の励起光を瞬間的に照射し停止すると、一つ一つのナノ結晶から水溶液中で長寿命室温りん光が検出される (図4d)<sup>10</sup>。それゆえ、高輝度化された長寿命室温りん光は、周囲の自家蛍光に依存せずに1 μm以下の高解像イメージを取得可能な材料ツールへと成長する可能性がある。

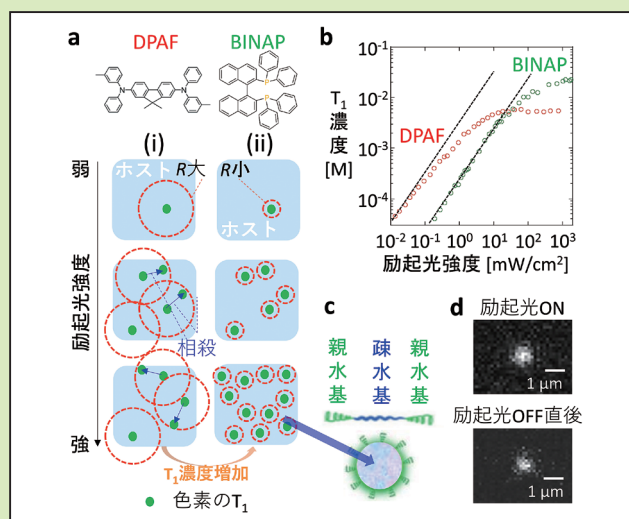


図4 分子固体材料の励起光強度増加に伴うT<sub>1</sub>濃度の蓄積状況の違いとBINAPをゲスト色素に用いた単一ナノ粒子からの長寿命室温りん光の検出

### 3. おわりに

著者は学位取得後に量子化学計算、分子合成、分光計測の技術を学習し、この10年はそれを発展させてきた。一方で、現在その改善された発光性能を生体や医療に応用するためには、ナノ粒子化の技術や分散させる技術といった、高分子化学や高分子物理の知識や技量が必要であり、そして応用するためには生物化学分野の知識や技量も必要となってきた。化学をベースにして、情報系大学の化学生命ユニットにいるという点を生かし、計算（情報）、合成や高分子科学（化学）、分光計測（光学）、動物実験（生物）を総活用することで、若い学生と分子材料の長寿命三重項状

態のサイエンスと応用を開拓していきたい。

### 参考文献

1. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 3386 (2013).
2. *Adv. Mater.* **32**, 2001348 (2020).
3. *Adv. Opt. Mater.* **5**, 1700116 (2017).
4. *Adv. Mater.* **31**, 1807268 (2019).
5. *Adv. Sci.* **6**, 1900410 (2019).
6. *Appl. Phys. Revs.* **9**, 011304 (2022).
7. *JACS Au* **1**, 945 (2021).
8. *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2211604 (2023).
9. *Nat. Mater.* **13**, 938 (2014).
10. *Adv. Sci.* **10**, 2304374 (2023).

## 【新製品・新技術紹介】

### $\alpha$ -アミノケトン系代替の新しいグリオキシレートベースの光重合開始剤

IGM Resins ; Stefan Van den Branden (要約 ; 太田宏史)

#### はじめに

光開始剤 (PI) 分野における新たな開発の主な推進要因の2つは、従来使用されてきたPIの毒性の懸念に基づく再分類と、近可視光波長でのPIの吸収を必要とするLEDランプの使用の増加です。この論文では、 $\alpha$ -アミノケトンの代替品として、グリオキシレートベースのPIの結果を紹介します。この新しい技術は、水銀ランプおよびLEDの両方のUV硬化条件向けに開発されました。

#### I. 新製品開発の動機付け

ここ数年、UV硬化業界では、欧州およびそのほかの規制当局による光重合開始剤およびその反応助剤に対する監視のレベルが高まっています<sup>[1]</sup>。これにより、長年使用されてきた製品の多くの有害区分が見直されたため、許容可能なコストで新しい分子構造を持つPIを開発する必要性がありました。研究中のカテゴリーの1つは、アルファ-アミノケトン (AAK) 系の光開始剤になります。このクラスのいくつかの構造は、その生殖毒性のため、ヨーロッパではすでにSVHC (高懸念物質) として分類されています。これらは現在、認可候補物質リストに載っています。ほかのAAKもこれに追従する可能性が高いと考えられます。これらの再分類と実質的な使用禁止となることは、欧州以外のほかの地域にも影響を与えることが想定されます。

ますます厳格化する規制に先んじて対応するために、近年では既存のAAK構造内での若干な構造変性が行われてきましたが、私たちはより抜本的なアプローチが必要であると考えており、同等の性能を持ちながら、より毒性が低い見通しを備えたPIが必要であると考えています。

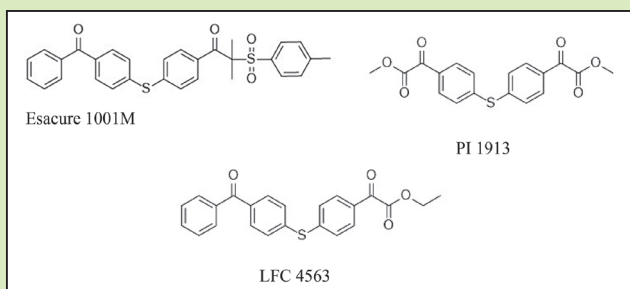
UV硬化業界におけるもう1つの重要なトレンドは、従来の水銀ランプからLEDランプへの移行です。当局は水銀ランプを禁止する法律を準備しており、LEDランプはこれにより廃棄されたランプに含まれる水銀に関連する環境上の懸念を解消しています。LEDランプは水銀を使用せず、オゾンの生成が少ないかまったくなく、立ち上げに必要なエネルギーも少ないという利点があります。この法律はまだ施行されていませんが、LEDランプがますます入手しやすくなり、LED硬化に必要なPIが強く求められることは、時間の問題だと考えられています。主に印刷インキ業界と3Dプリンティングでは、LED硬化は現在、新たな投資が行われる際に選択されるテクノロジーです。ほかのアプリケーションも間違いなく追従するでしょう。現在最も広く使用されているLEDランプの波長域は395、385、および365 nmです。これは、UV-A、-B、-C範囲にわたる発光スペクトルを持つ水銀ランプとはまったく異なります。水銀ランプのスペクトルの範囲では、さまざまなPIを効果的に使用し硬化を開始することができます。LEDはエネルギーが低く、その波長は可視光スペクト

ル (400 nm 以上) に近くなります。これは、黄変の問題を避けるべく、可視範囲にあまり入り込まない程度で、UV域の長波長を吸収するようなPIを開発する必要がありますことを意味します。現在、ホスフィンオキサイド (TPO、BAPO)、チオキサントン (ITX、DETX)、およびEMKがLED硬化に最適な光開始剤です。AAKはこの分野でも使用されており、通常は光増感剤としてチオキサントンと組み合わせて使用されます。

## II. アルファアミノケトン (AAK) 光開始剤の代替

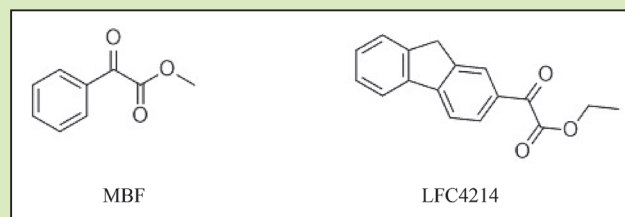
アルファアミノケトンは、その優れた技術的性能により、業界で長年使用されてきました。AAKは通常、高速オフセット、フレキソインキ、インクジェット、エッチングレジスト、印刷用製版材料、ソルダーマスクの用途に使用されます。これらは、280~350 nm付近の中紫外範囲で強い吸収を示し、一般に非常に反応性が高く、構造内に三級アミンが存在するため、ほかのPIに比べて酸素阻害に対する感受性が低いことを意味します。すでに述べたように、これらは増感できるため、水銀とLEDの両光源ランプを用いての硬化に使用できます。一方で、AAKは黄変が高いという欠点があります。

AAKには高分子タイプも開発されており、分子量が高いため毒性プロファイルが改善されていますが、一方でほかの高分子タイプのPIと同様、重量比ベースでの反応性の低下 (活性物質の割合の低下) や粘度の上昇 (取り扱い) が問題となります。水銀ランプを用いて硬化する場合、アルファ-ヒドロキシケトンのEsacure KIP160やケトスルホンタイプのEsacure 1001Mなどの2官能PIを使用することも可能ですが、LED範囲での吸収は十分ではありません。後者は増感してLED領域での使用を増やすことができますが、前者は三重項状態エネルギーが高いため、現実的には使用できません。



## III. アリルグリオキシレートのプラットフォーム

MBFは長年使用されている商業化されたPIです。低毒性と水銀ランプ条件下での良好な反応性、および低黄変性を兼ね備えています。文献では、これをタイプ II PI (水素引き抜きメカニズム) として説明しており、反応助剤の添加の有無にかかわらず機能します。反応助剤の添加がなければ、メチルエステル上の $\gamma$ -Hの引き抜きが起こります<sup>[2]</sup>。このタイプのPIをLED硬化に使用できるようにするには、LEDの波長領域までその吸収スペクトルを拡張する必要があります。2019年にヨーロッパで開催されたRadtech国際会議<sup>[3]</sup>で、IGMはMBFのフルオレン誘導体 (LFC4214) に関する結果を報告しました。フルオレン中のフェニル環の導入による共役の拡大により、MBFの約260 nmからLFC4214の325 nmへの長波長側への吸収シフトが生じました。これにより、水銀ランプ下でのクリヤー処方硬化においてはLFC 4214 + 芳香族アミン反応助剤の組み合わせにて硬化速度を大幅に向上させることが可能になりました。



しかしながらこれらグリオキシレート系PIをLEDランプの硬化に適合させるには、吸収スペクトルをさらに可視光側にシフトする必要があります。

これは、ケトスルホン1001Mの場合と同様、ジフェニルスルフィドコアを使用することで実現できます。この吸収波長のレッドシフト化に加えて、2官能にすることにより、反応性のさらなる向上を試みました。2種類の化合物を設計、検討しました。1つは硫化ジフェニルに2つのグリオキシル酸部分が結合したもの (PI 1913)、もう1つは一方の側にグリオキシル酸塩、もう一方の側にベンゾイル官能基を持つもの (LFC 4563、1001Mモデルに近い) です。

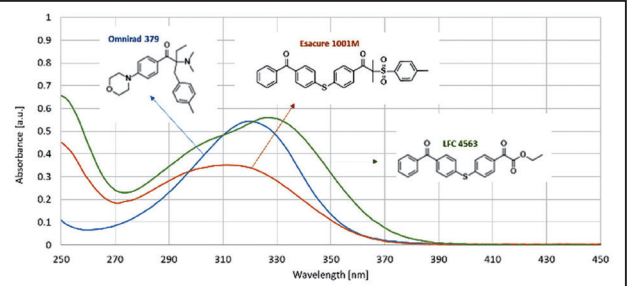
両方の構造に対して 以下TD-DFT計算を実行し、 $S_0 \rightarrow S_1$ 遷移 ( $n \rightarrow \pi^*$ 対称) の365 nm付近のピーク吸収が計算されました。実験スペクトルは、395 nm領域まで伸びている325~350 nm付近のピーク吸収を示しており、PI 1913はLFC 4563に比べややレッドシフトしています。構造上の観点からは、PI1913とLFC4563は双方とも硫黄原子を中心としてねじれており、両方のカルボニル発色団を切り離すことがわかります。

Relevant UV transitions. Presented in bold the  $S_0 \rightarrow S_1$  excitations, the next  $S_0 \rightarrow S_2$  excitation for each compound is also shown for comparison.

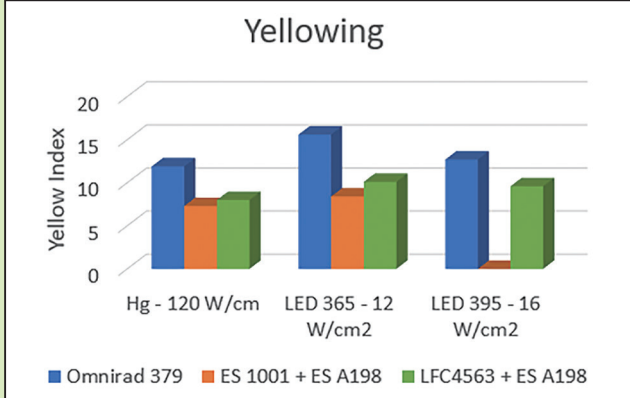
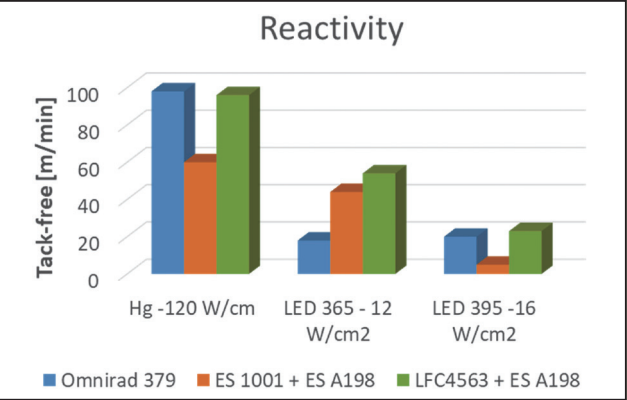
Compound	Absorption			Intensity (f)	Transition	Symmetry	Chromophore
	nm	eV	kcal mol <sup>-1</sup>				
1913	<b>367.87</b>	<b>3.37</b>	<b>77.72</b>	<b>0.0106</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	$n \rightarrow \pi^*$	-C(=O)-
	365.45	3.39	78.23	0.0119	$S_0 \rightarrow S_2$	$n \rightarrow \pi^*$	-C(=O)-
4563	<b>365.37</b>	<b>3.39</b>	<b>78.25</b>	<b>0.0091</b>	$S_0 \rightarrow S_1$	$n \rightarrow \pi^*$	-C(=O)-
	331.78	3.74	86.17	0.0118	$S_0 \rightarrow S_2$	$n \rightarrow \pi^*$	-C(=O)-

### IV. LFC4563 と AAK およびケトスルホンの比較

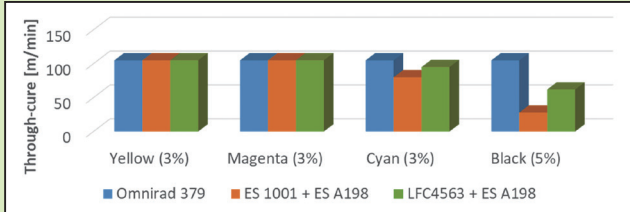
開発品LFC4563とAAKタイプPI (Omnirad 379) および前述のケトスルホン (Esacure 1001M) を比較しました。比較対象品に比べ、LFC4563は、良好な吸収強度（高い吸光係数）を備えたLED波長側にシフトした吸収スペクトルを持っています。タイプIIのメカニズムに沿って、最適な性能を発揮するには反応助剤としてアミンが必要です。当社の評価では芳香族アミン (Esacure A198) を使用しています。



クリアー処方では、すべての硬化条件（水銀ランプ、365 nm LED、395 nm LED）でEsacure 1001Mよりも高い反応性を確認できました。365 nmLEDでは、LFC 4563の性能が最高となり、Omnirad 379と比較して高反応性及び低黄変の結果になりました。水銀ランプ下および395 nmLEDでの硬化の場合、その反応性はOmnirad 379と同レベルでしたが、低い黄変性が確認できました。また、さまざまな樹脂系に使用できることが実証されました。

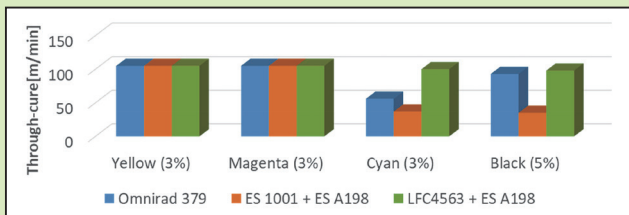


これらの光重合開始剤を水銀ランプ硬化用インキ処方で評価すると、3つの製品すべてで黄色と紅色の硬化速度が高いことがわかりました。藍色インキの場合、LFC4563の硬化反応はEsacure 1001Mよりも優れており、Omnirad 379に近いです。墨色インキの場合、LFC4563の反応性はEsacure 1001Mよりも優れていますが、深部硬化はOmnirad 379よりも悪くなりました。



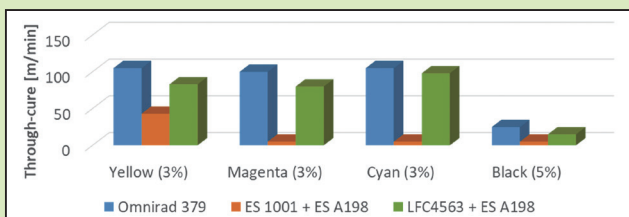
Surface Cure (# passes @ 100 m/min)	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Omnirad 379	1	2	1	1
ES 1001 + ES A198	1	2	2	2
LFC4563 + ES A198	1	1	1	1

365 nmLEDで硬化すると、黄色および紅色の配合物はすべて高い硬化速度を示します。藍色インキの場合、LFC 4563はEsacure 1001M およびOmnirad 379の両方より明らかに優れた結果を示しました。墨色の場合、LFC 4563の反応性はEsacure 1001Mよりも優れており、Omnirad 379よりもわずかに優れています。このランプの硬化条件下では、新規開発品LFC 4563は優れたパフォーマンスを示しております。



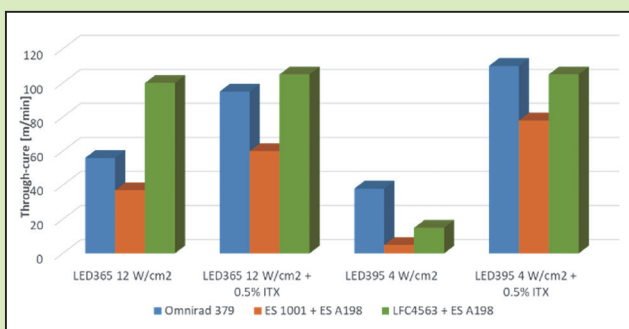
Surface Cure (# passes @ 100 m/min)	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Omnirad 379	1	3	2	2
ES 1001 + ES A198	1	3	2	3
LFC4563 + ES A198	1	2	1	3

395 nmLEDでは、Esacure A198と組み合わせたEsacure 1001Mの反応性は十分ではありません。黄色のみある程度の硬化が見られます。藍色、紅色、黄色の場合、増感剤を添加しない場合のLFC 4563の硬化速度は、Omnirad 379よりわずかに低くなります。墨色インキの場合、5%添加時のLFC 4563とOmnirad 379の反応性はどちらもかなり低いレベルです。



Surface Cure (# passes @ 100 m/min)	Yellow	Magenta	Cyan	Black
Omnirad 379	2	3	2	4
ES 1001 + ES A198	3	>10	>10	>10
LFC4563 + ES A198	2	3	3	3

チオキサントンなどの増感剤を添加して、インキの硬化速度を向上させることができます。ITXを配合物に添加すると、硬化反応が改善され、Omnirad 379と同等のレベルになります。365 nmLEDでは、LFC 4563は増感剤を必要とせずにEsacure 1001MとOmnirad 379の両方を上回る反応性を示しました。



## V. 結論

高性能で安全な製品を追求する中で、IGM Resins社は、有毒性区分が見直され使用が制限されているアルファミノケトンに代わる、2官能の新しいケトグリオキシレート光開始剤 (LFC 4563) を開発しました。これはタイプIIの特性を持つ2官能性光開始剤であるため、アミンと組み合わせて使用する必要があります。

LFC 4563は、増感剤を添加することなく、水銀ランプとLED硬化条件下で機能します。クリアな処方では、硬化速度はOmnirad 379と同等かそれ以上でかつ、低黄変の結果が得られました。

顔料系およびインキ処方では、365 nm LEDランプ下で最高のパフォーマンスが得られ、増感剤を必要とせずに反応性においてアルファミノケトンを上回ります。このPIは、増感剤が存在しなくても、395 nmで同様に硬化できます。ただし、395 nm LEDでは、EDBまたはITXなどのチオキサントンを添加する事により効果速度が向上されます。

また、LFC 4563は、Esacure 1001Mと比較し、特に395 nmでの反応性が向上しています。

## VI. 参考文献

- [1] S.R. Postle, Photoinitiator selection to advance the UV-curing industry in an uncertain world, *Radtech US* 2020.
- [2] S. Hu, X. Wu, D.C. Neckers, Methyl phenylglyoxylate as a photoinitiator, *Macromolecules*, **33**, [11] 4030 (2000).
- [3] M. Morone, Novel polycyclic photoinitiators: chemistry and applications, *Radtech Europe* 2019.





**【講演募集】**

**第41回国際フォトポリマーコンファレンス**  
 リソグラフィー、ナノテクノロジー、フォトテクノロジー  
 –材料とプロセスの最前線–

主催 フォトポリマー学会 (SPST)  
 協賛 フォトポリマー懇話会、日本化学会、高分子学会  
 応用物理学会 (予定を含む)

第41回国際フォトポリマーコンファレンスを下記の要領で開催いたします。フォトポリマーに関心をお持ちの方々は是非、ご参加下さい。

日時：2024年6月25日(火)～28日(金)

会場：千葉市美浜区中瀬2-1

幕張メッセ国際会議場

(JR海浜幕張下車徒歩5分)

詳細は学会ホームページでご案内します。

**講演内容**：フォトポリマーに関する科学と技術の研究報告

A. 英語シンポジウム

A0. Plenary Talk

A1. Next Generation Lithography, EB Lithography and Nanotechnology

A2. Nanobiotechnology

A3. Directed Self Assembly (DSA)

A4. Computational / Analytical Approach for Lithography Processes

A5. EUV Lithography

A6. Nanoimprint

A7. 193 nm Lithography Extension and EUV HVM Readiness

A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing

A9. 2D and Stimuli Responsive Materials for Electronics & Photonics

A10. Strategies and Materials for Advanced Packaging, Next Generation MEMS, Flexible Devices

A11. Chemistry for Advanced Photopolymer Science

A12. Organic and Hybrid Materials for Photovoltaic and Optoelectronic Devices

A13. Fundamentals and Applications of Biomimetics Materials and Processes

A14. General Scopes of Photopolymer Science and Technology

P. Panel Symposium

B. 日本語シンポジウム

B1. ポリイミド及び高温耐熱樹脂—機能化と応用—

B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化

B3. 一般講演：

(1) 光物質化学の基礎 (光物理過程、光化学反応など)

(2) 光機能素子材料 (分子メモリー、情報記録材料、液晶など)

(3) 光・レーザー電子線を活用する合成・重合・パターンニング

(4) フォトファブリケーション (光成型プロセス、リソグラフィ)

(5) レジスト除去、エッチング、洗浄

(6) 装置 (光源、照射装置、計測、プロセスなど)

**講演時間と言語**：原則として討論時間を含め20分。英語シンポジウムは英語、日本語シンポジウムは日本語および英語発表です。

**講演申込**：学会ホームページ (<https://www.spst-photopolymer.org/>) [講演募集ICPST-41→日本語講演発表申込] からお申し込みください。

**講演申込締切**：2024年2月14日(水)

**展示会**：コンファレンス期間中展示会を併設します。展示会出展企業を募集いたします。事務局に申し込みまたはお問い合わせ下さい。

第41回国際フォトポリマーコンファレンス事務局

〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35

関西大学 化学生命工学部 工藤 宏人

Tel 06-6368-1977 Fax 06-6368-1977

E-mail: office@spst-photopolymer.org

会告



第257回講演会

日時：2024年1月18日(木) 13時～17時  
 会場：オンライン開催 (Zoom)  
 タイトル：『高分子の光分解』  
 プログラム：  
 1) 促進酸化法 (AOP) を用いた海洋マイクロプラスチックモデルの作製と特性解析 長崎大学 中谷久之 氏  
 2) 宇宙空間での紫外線による高分子劣化 宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 行松和輝 氏  
 3) 力学的安定性と分解性を備えた高分子微粒子成型体 信州大学 鈴木大介 氏  
 4) ポリスチレン誘導体の光・熱分解 —環境負荷低減を目指して— 大阪公立大学 岡村晴之 氏  
 参加費：会員：無料 (人数制限なし)  
 非会員：3,000円、学生：2,000円  
 申込方法：  
 ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信してください。  
 なお、テキストはダウンロード方式とします。



令和6年度総会ご案内

下記の通り令和6年度フォトポリマー懇話会総会を開催します。ご出席いただきたくお願いいたします。  
 日時：2024年4月25日(木) 13時から  
 会場：オンライン開催 (Zoom)  
 議事：  
 1. 令和5年度事業報告承認の件  
 2. 令和5年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件  
 3. 令和6年度事業計画および予算案承認の件  
 4. その他

第258回講演会

日時：2024年4月25日(木) 13時30分から  
 会場：オンライン開催 (Zoom)  
 タイトル：『先端リソグラフィ技術の展開』  
 参加費：会員：無料 (人数制限なし)  
 非会員：3,000円、学生：2,000円  
 申込方法：  
 ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信してください。  
 なお、テキストはダウンロード方式とします。

■編集者 小関健一  
 ■発行人 高原 茂  
 ■発行所 フォトポリマー懇話会事務局 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3  
 東京理科大学 理学部第二部化学科内  
 URL : <http://www.tapj.jp/>

2024年1月5日発行