

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.42 April 2008



磁場とナノテクノロジー

千葉大学大学院融合科学研究科
森田 浩

私の研究室での磁場を利用したこれまでの研究成果とそれを活用した将来技術への展望について紹介する。

現在の超微細加工技術は従来から続いているTop-down方式による32nmの解像度を目指した新規技術の開発とBottom-up方式によるナノテクノロジーに立脚した新規技術の開発が共に図られている。特に後者ではマイクロマシーニングやナノインプリントなど実用化に近い技術が発展しつつあり、これらの進歩はフォトポリマー懇話会が共催している国際フォトポリマーコンファレンスで多数発表されている。

私の研究室では1990年頃までは主に、レジスト材料中の開始剤や増感剤の化学挙動を固相ポリマー中で調べ、固相ポリマー中での化学反応機構の解明を行ってきた。レーザー分光法などを利用して溶液中での化学挙動と比較すると、例えば、ビスイミダゾールのラジカル反応開始過程ではラジカルの再結合によるフォトクロミックな挙動が固相ポリマー中では殆んど見られず、生成したイミダゾリルラジカルがポリマーから水素をすばやく引き抜き高感度な開始剤として働いていることや、アジドポリマーではアジド基の連鎖分解反応が固相マトリックス中でも起こっていることなどが解明できた。

増感機構や開始機構を調べて、それを材料設計に役立てることは重要である。しかしながら、化学反応の開始効率や増感効率が制御できる新しい方法が導入できれば、研究としてはより面白くなる。その一方法として、磁場

を利用することを考えた。1985年に磁場を利用した研究を開始したが、その当時、ラジカル対を経由する化学反応が磁場を印加すると変化することが知られており、理論的にもその現象が整理され始めていた。それによると溶液中やミセル中で生成したラジカル対の二つのスピンの並び方（平行、または反平行）の違いでラジカル対は一重項状態と三重項状態となるが、その二つの状態間の遷移が磁場を印加すると速くなったり遅くなったりし、その結果、ラジカル対を経由して生成する反応生成物の収量が磁場の強度に依存して変化する。それをレジスト材料系に適用した場合、①先ず、固相マトリックス中でもラジカル対が生成するのか、（溶液中ではそれを実現するため、ミセルやエマルジョン、または粘度の高い溶媒を利用している）、②次に、レジスト材料の感度の変化として磁場の効果が観測できるのかどうかを確認する必要があった。そこでポリマーとしてアジド基をもつアジドメチル化ポリスチレンを、増感剤としてチオキサントン誘導体を用いて固相薄膜試料中でのラジカル反応による光橋かけ反応効率について検討した。その結果、0.1テスラの磁場を印加すると橋かけ反応効率が上昇しレジストとしての材料感度が20~40%も上昇することを発見した。他の高分子、例えば、ブロムメチル化クロルメチル化ポリスチレンでも磁場による橋かけ反応効率の上昇が観測でき、固相マトリックス中でもラジカル対が生成していることを実験的に示すことができた。この段階で

この磁場効果の実用性について検討した。これらの結果はラジカル対機構に起因する磁場効果としては大きいが高々40%の感度上昇では実用的には大きなインパクトがないと判断した。しかし米国では事情が違っていた。コロンビア大学の N. J. Turro はエマルジョンエマルジョン(ミセル)中でポリスチレンの重合が外部磁場を印加すると促進されることを発表していた。それに着目して Eaton 社は Photomagnetic Curing System という装置を製作して、磁場を印加しながら光重合させると重合度が上昇し硬い膜が作製できる装置として販売した。しかし、この装置を利用したという話は日本では聞かない。

光化学反応を利用すると気体分子から微粒子を作ることができる。地球の大気中(対流圏と成層圏)に存在するエアロゾル粒子では地球表面から散逸した鉱物や砂、生物由来の有機物や海水からの塩類などが多数を占めているが、数マイクロメートルより小さな粒子は大気中での光化学反応で作られていると考えられている。実験室では種々の有機化合物の気体試料にレーザー光などを照射し光化学反応を誘起すると球形の微粒子が作製できる。微粒子の大きさは光照射時間を短くすると数 μm から 50 nm 程度まで小さくすることができ、微粒子の化学組成は照射光の波長や強度を変えて多光子過程を利用すると大きく変えることができる。このような研究を 1990 年頃から開始し種々の化学組成をもつ微粒子や超微粒子を作製してきたが、この気相中の微粒子形成反応がやはり外部磁場の影響を受けることを発見した。

例えば、有機ケイ素化合物の一つである Trimethyl-(2-propynyloxy)-silane $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ と二硫化炭素 (CS_2) の混合気体から 0.3 μm 程度の大きさの球形微粒子が作製できたが、磁場下で光照射を行い微粒子を作製するとその化学組成が変化した。一般に微粒子形成反応では幾つかの化学反応が誘起され、その化学構造は単一の構造ではない。このため、磁場を印加するとある化学反応が有利となり、その結果、化学構造が変化すると考えられる。即ち、間接的ながら、磁場により化学反応経路が選択されたことを示しており、磁場を印加する

と微粒子の化学構造が制御できることを示していた。

このように光化学反応を利用して気相分子から球形の微粒子や超微粒子、ナノ粒子を作製することが出来るため、微粒子を利用したナノテクノロジーへと発展させることが望ましい。一つの方法として粒子に磁性や導電性を付与し、それらを並べて細線構造を作ることが考えられる。そこで鉄やコバルトを含む有機金属化合物と有機ケイ素化合物、二硫化炭素などから混合気体試料を調整し光照射を行った結果、50–100 nm 程度の大きさの超微粒子が作製できた。これらの粒子を磁場下で作製すると金属元素がより多く含まれ、さらに強いレーザー光を照射すると磁性をもった超微粒子が作製できた。

本研究で開発した気相微粒子作製法では、対流を制御すると粒子が線状に並ぶことも発見した。これらの実験技術を組み合わせて磁性や導電性をもった粒子ワイヤーを作製することも近い将来、可能になると思われる。

最近の磁場の発生技術は格段に進歩しており、超電導磁石を用いると 10 テスラ程度の強磁場が容易に利用できる。この程度の強さになると磁場に対して相互作用しないと考えられていた反磁性物質でも様々な応答を示す。

例えば、①小さな磁化率しかもたない水溶液が勾配磁場の下で水の磁気力が場所により異なるため水面が盛り上がり、水面が割れたりするモーゼ効果、②磁気アルキメデス効果を利用した高分子や蛋白質の磁気浮上とそれらの小さな磁化率の差を利用した物質の分離、③形状磁気異方性を利用した結晶の配向制御、④高分子や蛋白質の完全結晶化、⑤磁気力を利用した粒子の自己配列などがある。特に、液面が変化するモーゼ効果は、マルチチップパッケージの電極間コンタクト部の周辺に層間絶縁膜を塗布する際の加工法として利用できることが最近、示され、実用技術へと応用されている。磁気科学の進歩に裏づけられてさまざまな磁場効果が解明されており、磁場を積極的に利用して新規な技術を開発する下地はできている。その中の一つとして、新規なナノ粒子を作製し、磁場を利用した新規な微細加工技術が開発されることを期待したい。

【研究所紹介】

三菱化学株式会社 ディスプレイ材料事業部画像研究所

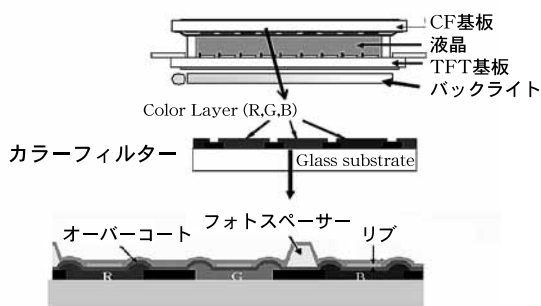
所長 藤原 英資

三菱化学株式会社ディスプレイ材料事業部画像研究所は、環境・エネルギー、石油化学、機能材料、ヘルスケア、無機・炭素材料、情報・電子に関わる事業を行っている三菱ケミカルホールディングスグループの中の、情報・電子セグメントに属し、液晶ディスプレイ用各種感光性レジストをご提供しております。フォトポリマー懇話会に関連したフォトポリマーを利用する製品を扱っております。

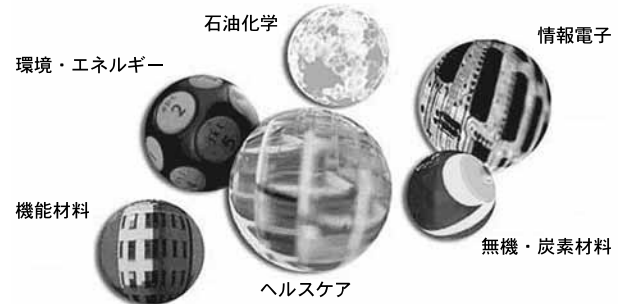
液晶ディスプレイ (LCD) は、白色バックライト、液晶 (LC) 基板、赤、青、緑色のカラーフィルタ (CF) 基板から構成されております。このCF基板にて、赤、青、緑に分光し、ON, OFF 制御しながらディスプレイ上に透過させることにより高品質なカラー画像を再現します。

LCDの中には、複数の感光性レジストが使用されております。三菱化学は、液晶を挟むCF基板とTFT基板を保持するフォトスペーサー (PS)、LC基板を透過してくる光を広角に散乱させ、再現画像の視野角を広げるリブ (LB)、CF基板表面の平坦性を改善するオーバーコート (OC) 等の形成に用いられる透明レジスト。或いは、数十から数百 μm オーダーの赤、青、緑の小さなCFの小窓を形成するために用いられるカラーフィルタレジスト、または、これらCFの小窓間を埋めるブラックマトリクスを形成するためのブラックマトリクス (BM) レジスト等の着色レジストを上市してまいりました。

液晶パネル断面図



液晶用レジストには、それが使用される用途に応じて様々な機能が要求されております。PS, LB用の透明レジストでは、ドーム状、台形などのレジスト形状を制御す



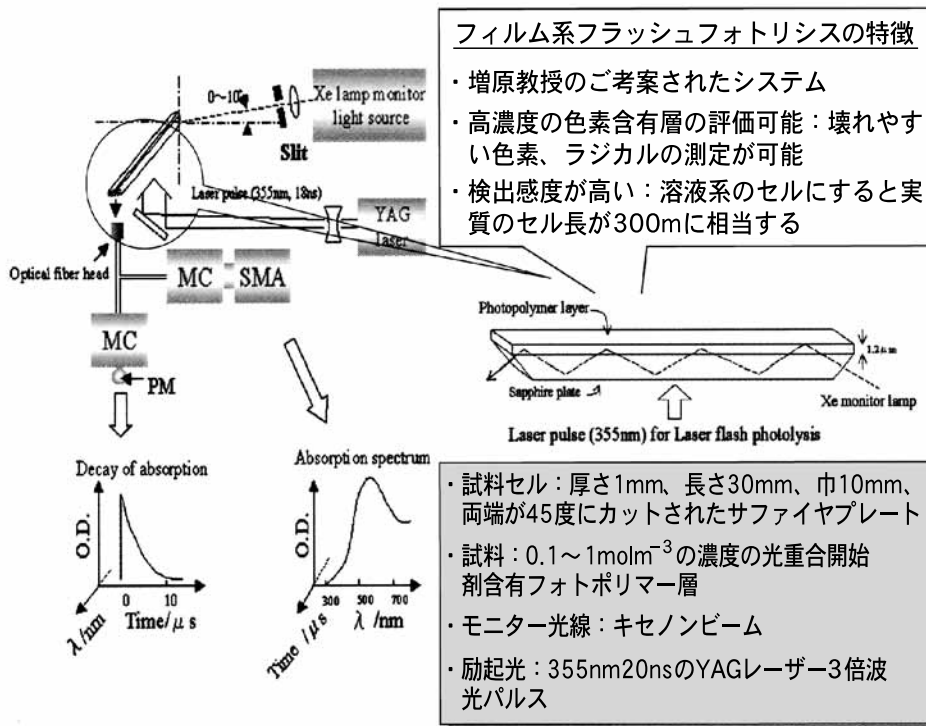
る機能が求められ、CF用レジストでは、透明性の高いカラーフィルタを形成させるため、レジスト中に色材を超微粒子状に分散させる必要があります。これらの機能を発現させる為、レジスト形状調整材料、色材、色材の分散剤など非感光性の材料を多くレジスト中に含有させることとなり、それがレジストの感度を低下させるため、高感度のレジストが望まれており、また、近年のガラス基板の大型化、スループット時間の短縮化など生産プロセスからも更なるレジスト感度の向上が求められております。

特に、我々の研究所では、レジスト感度アップを実現する高感度光開始系をキーテクノロジーと位置付け、豊富な色素基盤技術を生かしながら、千葉大学山岡名誉教授のご指導の下、10年以上の長い時間をかけて行って研究してきた、感光性レジスト塗布膜のレーザーフラッシュフォトリソからの光開始機構解析の成果を、フルに活用してトップ感度の新規光開始系の開発に注力しております。

画像研究所では、材料合成、分析などの研究所の基盤技術と共に総合化学素材メーカーの利点を最大限生かし、液晶ディスプレイのトレンドにフィットした新しい液晶ディスプレイ用レジストをタイミングよくお客様にご提供するため、常に挑戦し、お客様と共に発展して参りたいと考えております。

最後に、我々の研究所を紹介する機会をご提供いただきました、千葉大学山岡名誉教授に深く感謝をいたします。

フィルム系のレーザーフラッシュフォトリシス



【新技術・新製品紹介】

フルオレン骨格を有するUV硬化樹脂材料

大阪ガス株式会社 材料事業化プロジェクト部 ファイン材料チーム
川崎 真一

高性能化が急速に進む液晶やプラズマなどのディスプレイ分野、携帯電話・デジタルカメラなどの撮像機器分野、さらには今後普及が見込まれる情報通信分野での光デバイスなどのデジタル機器については、使用される材料に対する高機能化のニーズは大きく、そのひとつとして高屈折な材料が求められている。この要求を満たす材料のひとつとしてフルオレンを骨格に有する光学樹脂材料がある。

フルオレンは五員環を含む3つの芳香環を持つ多環芳香族化合物であり、このフルオレンに官能基を付与することにより、カルド（ちょうつがい）構造（図1）と呼ばれる骨格を有する種々のフルオレン誘導体を合成することができる。これらはフルオレンやフェニル基といった芳香環を多数有する構造をとることからヘテロ原子を

導入していないにもかかわらず高屈折の特性を示す。フルオレンを骨格に有する光学樹脂材料に関して、UV硬化タイプとして、フルオレンアクリレート（図2）があり。代表的な製品を表1に示すが、オグソールEA-0200では硬化膜の屈折率が1.626の高屈折であり、高耐熱性(Tg 211℃)、吸水率が小さい(0.08%)などの特長がある。また、ハンドリング性を重視した低粘度グレードのオグソールEA-F5003では、粘度が約3000mPa・s、硬化膜の屈折率が1.607などの特長を有する。

上記のとおり、フルオレン誘導体は、炭素・水素・酸素原子のみで構成されながら高屈折、低複屈折で高耐熱の特性を有するユニークな材料であり、ますます高機能化のニーズが高まる光学樹脂材料分野において一層の幅広い展開が期待される。

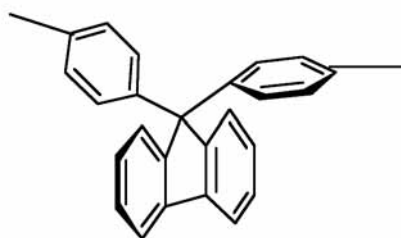


図 1. カルド(ちょうつがい)構造を有するフルオレン骨格

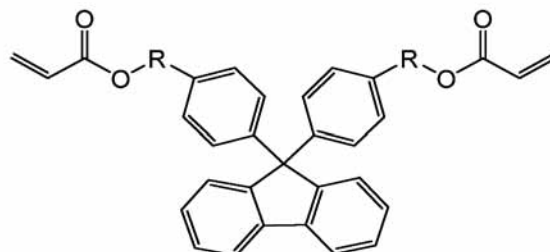


図 2. フルオレンアクリレート

表 1. フルオレン系UV硬化型樹脂材料の主要物性

製品名		オグソール EA-0200	オグソール EA-0500	オグソール EA-1000	オグソール EA-F5003	
粘度 (mPa・s; 25°C)	硬化前	100,000	77,900	6,180	2,300-3,000	
屈折率 (589nm)		-	1.5861	1.5567	1.581	
色数 (APHA)		-	266	127	24	
HAZE		-	2.11	2.78	0.05	
透過率 (%; 400nm)	硬化後	フィルム;10μm換算	98.4	99.9	98.8	98.8
透過率 (%; 全光線)		フィルム (約100μm)	89.3	89.7	90.7	89.7
屈折率 (589nm)			1.626	1.600	1.573	1.607
アッベ数			22.7	26.6	31.5	28.6
Tg (°C)			211	-	-	93.8
体積収縮率 (%)		バルク (2mm)	4.0	2.5	3.4	5.1
吸収率 (%)			0.08	0.21	1.32	0.09
引張弾性率 (MPa)		バルク (JIS K7113)	930	830	26	1210
引張強度 (MPa)			3	45	3	59
引張伸び (%)			0.4	8.3	31.7	5.2
曲げ弾性率 (MPa)		バルク (JIS K7203)	2200	1900	-	2900
曲げ強度 (MPa)			23	84	-	123

連絡先 川崎 真一

大阪ガス株式会社 材料事業化プロジェクト部 ファイン材料チーム
〒554-0051 大阪市此花区西島6丁目19番9号
Tel: 06-6462-1075 Fax: 06-6462-1098

【会告】

第25回 国際フォトポリマーコンファレンス

マイクロリソグラフィーとナノテクノロジー -材料とプロセスの最前線-

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
会期 6月24日(火)~27日(金) 会場 千葉大学けやき会館

テーマ

A. 英語シンポジウム

A1. Next Generation Lithography and New Technology

A2. Nanotechnology & Micromachining

A3. Advanced Materials and Technology for Nano Patterning

A4. ArF Lithography

A5. Immersion Lithography

A6. EB Lithography

A7. Nanoimprint Lithography

A8. EUV Lithography

A9. Chemistry for Advanced Microlithography and Nanotechnology

A10. General Scopes of Photopolymer Science and Technology

P. Panel Symposium "Resist Materials and Processes toward 32 nm Lithography"

B. 日本語シンポジウム

- B1. ポリイミドー機能化と応用
- B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
- B3. 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. 光機能性デバイス材料
- B5. 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（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、リソグラフィ、UV/EBキュアリングなど）
 - (4) 装置（光源、照射装置、計測、プロセスなど）

参加費 5月31日まで 41,000円（Whole conference）、
35,000円（Conference）
6月1日以降 46,000円（Whole conference）、
40,000円（Conference）

参加申込

<http://www.ao.u-tokai.ac.jp/photopolymer/p.htm>
をご覧くださいか、事務局（Tel:089-926-7096）
までお問い合わせ下さい。

展示会

コンファレンス期間中展示会を併設いたします。展示会出展企業を募集いたします。下記責任者に申し込みまたは問い合わせ下さい。

展示企画委員長 山下 俊
Tel: 0471-22-9508 Fax: 0471-24-9067
e-mail: yama@rs.noda.tus.ac.jp

【平成20年度フォトポリマー懇話会総会、168回講演会・例会開催のご案内】

下記のように平成20年度フォトポリマー懇話会の総会を開催いたします。

ご出席を頂きたいいたします。

総会後は、下記のように第168回フォトポリマー懇話会講演会・例会を続けて開催します。

平成20年度フォトポリマー懇話会総会

日時 2008年4月17日（木）13時から

会場 森戸記念館（東京理科大学、飯田橋）第一会議室

- 議事 1. 平成19年度事業報告承認の件、
2. 平成19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20年度事業計画および予算承認の件 など。

【第168回講演会・例会】

日時 2008年4月17日（木）13時30分～17時

会場 森戸記念館（東京理科大学、飯田橋）第一会議室

テーマ 『最先端エレクトロニクス用フォトポリマー』

- 1. ArF液浸レジスト 富士フイルム 樽谷晋司氏
- 2. フラットパネルディスプレイ材料 JSR 根本宏明氏
- 3. 液晶ディスプレイ用光学フィルム 日東電工 本村弘則氏

参加費 会員：1社2名まで無料（要、会員証呈示）
非会員：3,000円（当日、受付にて）

いずれも予稿集代を含む。

参加申込 ホームページ(<http://www.tapj.jp>)のメールフォームにて、又は氏名・所属・連絡先を明記の上FAXにて事務局（043-290-3460）まで。

定員 60名（定員になり次第締め切ります）

* 偲ぶ会 *

故角田隆弘名誉会長を偲ぶ会が、2月11日に東京学士会館で行われ、多くの方が参会されました。

○ ニュースレター、お知らせの紙質について

今年より、ニュースレターあるいはお知らせの紙を茶色の紙からウグイス色に変えました。

いかがでしょうか。

ご意見をお持ちの方は、事務局までFAXでお知らせ下さい。FAX（043-290-3460）

編集者 坪井當昌

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 千葉県稲毛区弥生町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

URL : <http://www.tapj.jp/>

2008年 4月 1日 発行