

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.47 July 2009



対談：フォトポリマー懇話会 — 過去～現在～未来 —

山岡亞夫(フォトポリマー懇話会会長)
角岡正弘(フォトポリマー懇話会副会長)

ニュースレター初の企画として、去る3月に、フォトポリマー懇話会の会長である山岡亞夫氏と副会長である角岡正弘氏にフォトポリマー懇話会について過去～現在～未来へと対談をして頂きました。最後の方は、編集部も巻き込んで対談と言うより座談会のノリになってしまいましたが、そういう雰囲気が「懇話会」なのだと思います。

編集部(以下、編：) なにがきっかけでフォトポリマー懇話会が設立されたんですか？

山岡氏(以下、山：) 角田先生、永松先生、その他数名の方々が1970年代にアメリカのフォトポリマー研究の調査にいらっしゃいました(NYのEllenvilleでIBMやBell研の方々が3年に1度コンファレンスが開催されていた)。それまで日本ではフォトポリマーの研究はバラバラに行われていたのですが、アメリカではフォトポリマーとかフォトレジストをやっている人達が集まって和気藹々とディスカッションしているのを見て、日本でもこのような集まりが欲しいということで設立されたと伺っています。

編：「フォトポリマー懇話会」という名称は？

山：(略) 会の名称に話しがおよび、「フォトポリマー研究会」、「フォトポリマー学会」など幾つかの案がありました。最終的に、学会は高分子学会もあれば日本化学学会もある。そう言うのでなくて、フォトポリマーをやっている方々が集まって、あまり格式ばらないで、呉越同舟胸襟を開いて話し合うことが出来る一種のコミュニティみたいな形にしてはとの角田先生のご意向で「懇話会」となりました。まさしく、“懇ろ[ね

んごろ]に話す会”を目指したものでした。

編：と、言うことは、学協会とは少し違うわけですね。

山：会のメンバーはフォトポリマーに関連した、メーカー、ユーザー、装置、大学で商品と距離のある基礎研究をなさっていらっしゃる方など様々でした。

ユーザーはどんな材料があるか判らないからあちこち調べるわけですよ。その時に例えば開始剤のメーカーなどに、同じ懇話会のメンバーということで厚かましく電話したり、手紙を出せる。問われた窓口(註：当会の連絡担当員)の方は、自分の専門では無くても知り合いの部署に訊いてみてあげましょうといたり。材料メーカーの方では、こんな材料があるんだけども何かに使えないですかねえって、電機メーカーだとか大学の先生に連絡しやすい。普通、そう言うのって話し難いじゃないですか。誰かに、紹介をお願いするのも結構大変で躊躇してしまいます。ところが、懇話会のメンバー同士だと気楽に話をすることができる、と。そんな近親間が持てるような感じにしていきたいってことで「懇話会」に決まったと記憶しております。

角岡氏(以下、角：) そうですね。

編：会員の区分も学協会とはちょっと異なりますね。

山：フォトポリマーコンファレンス(註：米国開催の)に参加されたのは殆ど企業の方々でした(註：個人ではなく会社の一員としてと言う意味)。そういう形で参加されてたものですから、法人会員制にしたようです。で、世話役だけが個人で。研究発表会(例会)では様々な方を講師にお願いしてお話を伺うわけですが、それも学会の総合講演と違った、いわゆるサクセスストーリーを話して頂くんじゃないかって、開発に関わる問題と



山岡亞夫
千葉大学名誉教授
フォトポリマー懇話会会長

か、あるいは今世の中こう進んでいるとかって、学会の講演でもない、あまり型にはまらない様な自由な話をして頂くって、講演形式がいろいろあって、角田先生（註：初代懇話会会長）が主張された。しかし、反対派もいらっしやいました。これはちゃんとした学会にしていきたいと思います。

編：それが今の学会風のコンファレンスと懇話会風な例会という2つの大きな事業形態に繋がっているわけですね。

山：Ellenvilleのコンファレンスは3年に1度だったので、最初は（うちの）コンファレンスも3年に1度でした。発表も予稿集も日本語で、ワープロもなかったから（予稿集は）手書きで。

その内に、日本のコンファレンスもインターナショナルにし論文集も内容を充実させてジャーナルを発行してはという意見が出て参りました。これもひと悶着あったのですが、津田先生、中村先生、筈川さん、その他多くの方のご協力で、現在のJournal of Photopolymer Science and Technologyが発行されるようになりました。Journalは最初英文と日本語の混載だったので、何となく体裁がよくなかったのですが、日本のフォトポリマーの研究が国際化すると同時に、論文も徐々に英語に統一されてきました。

編：それは海外の参加者が増えてきたってことが理由ですか？

角：いや、それよりも電機メーカーの方が英語に抵抗が無かったからねえ。メンバーの電機メーカーの方がインターナショナルに動いてはる人たちが多からねえ。

山：そう言った連帯感とかコミュニティを発展させていこうと、（例会の後に）懇親会とかそう言うのをやったんですが、それが不思議とこの会は懇親会に集まる人が少ないんですよね。なんででしょうね。

角：若い人はアフターファイブにする懇親会は嫌っちゃってる。仕事の時間の後にまでしたくない。自分の時間を持ちたいって人が増えた。それと大学生の就職でこう言うことが起こったんですけど、先生の世話になる、あるいは会社の世話になると、個人的に、将来自分が辞める時に自由が利かないと（笑）。だから、そうやって信頼関係を作るって姿勢がないんですよ。人に認められないと自分は世に出られないよ、と言う感じが無い。勉強ができたなら世の中通用するという考え方ですよ。だから一期一会みたいにある機会を利用

するって雰囲気はなくなってきてる。だから懇親会に出て自分が輪を拡げるって言うのがなくて。本来の（懇話会の）意味がちょっと薄れたんですかねえ。そりゃもう、ここだけでなく全体的なはなしですけどね。

山：フォトポリマーという学問領域が成熟しちゃったから若い人に任せて勝手にやるってことですかね。というのもまだ黎明期（成熟前）は、企業の偉い方が出ておられました。会社の企画部長さんだとか、こういう業界どうなんだろう、自分のところの開発テーマに入れるかどうか判断するためにね。だから繋がりを求める。て言うのはね、今でも僕の知っている学会とか研究会なんですけども、すごく懇親会が活発な所があるんです。年会費も講演回数も丁度私共の懇話会と同じくらいなんですよ。それで講演会の後に、有料で懇親会やるんですけど、講演よりむしろ懇親会に来て名刺交換するのが目的で来る人が多いような感じなんです。

角：僕も去年3回ほどUV硬化の原稿を書いたのですが、社長さんが来はって。で、今、山岡先生が仰った様なことをね、話されてました。

編：そうすると今後の懇話会では、懇親会について誘い方を考えた方がいいということでしょうか。

角：年に2回程度やりますから、そこを中心に人の交流をという様になんか工夫した方がいいかもわかんない。

山：そう言えばね、最近、退会される会員が出てまいりました。

角：会社の合併とかね、不景気とかね。

山：とにかく経費節減で。（中略）いらぬ無駄なことを省く時期なんですね。自社の入会している学会のリストがあって、取捨選択されるわけです。お付き合い的に参加している学協会から先ず切られます。

角：正にそうですね。

山：この学会には入っていた方がよさそうだと思う魅力懇話会が持っていないと、会員も減っていくんじゃないかと心配しています。その為には、普段やっている例会の参加者数がバロメーターになっているのでしょうか。特に現在のように不景気な時には、次のテーマ探しとかに参加される会員も多いのではないのでしょうか。

編：懇話会に入会している利点はなんなのでしょうか。

山：時代の趨勢を見過ぎさないということもありますが、それ以上に開発や基礎研究に従事している他の人達のやり方や思考が参考になるのではないのでしょうか。例えば企業などで開発に携わっていれば殆ど必ず壁に突き当たることがあります。そのような時、その回答をズバリ得られることは殆どないと考えた方がよいでしょう。フォトポリマーも技術的に成熟して参りました

ので、何に使えるかよりも、フォトポリマーの欠点や使い難さをどう解決すればよいかに参考になる話などが求められるのではないのでしょうか。

関連したお仕事をしておられる他の方のお話を聴けば皆さんがどのような考え方で答えを得ようとしているかを知ることができご自分の仕事のブレークスルーに役立つこともあるわけです。

また、例会やコンファレンスに出席した際講師の方や他の参加者と顔見知りになっておけば、お互い同士懇話会のメンバーであるという連帯感のもとに、メールや電話で参考意見を伺ったり、場合によってはよい材料を教えていただけるかも知れません。

角：そうですね。

編：ニュースレターでQ & Aのコーナーつくりませんか？質問集めて答えの原稿書いてくださいだと難しいので、答えを聞いて原稿を起こす、とか。例会テーマにすると、Qをどこから持ってくるか、が問題ですよ。ニュースレターでQ募集の記事を出すとか？

角：そう言う意味では、今のメンバー（会員）を、この会社は例えば塗料、この会社は印刷とかグループ分けでもしといて、（略）担当員をキーマンとしてその人たちの意見が反映できるような格好にした方がいいかもね。（略）とにかく、いろいろ刺激をすることを考えないとそういう時代の流れに対する対応がちょっと遅れていましたね。

山：個人情報との兼ね合いになりますが、会員の窓口の方のメールでも出ればね。もちろん会社に依っては出していい情報と拙い情報があるけども、フォトポリマー懇話会の会員なんだけど実はこんなことが困ってるんだけど、どの様な処置をとればいいんですかって、一般論でいいんですけどねと窓口の方に連絡して聞ければいいね。

編：ニュースレターとかwebで懇話会何でも相談室とか？

角：（ニュース）レターで、半年後に答えが出ても・・・（笑）

編：確かに。時間的な問題がありますね。

角：もちろんね、Q & Aを一般的にして貰って、参考になった、ってのはそれはそれでいいんですよ。だけど今のQ & Aの基本ってのは知りたい時に、ある程度正解でなくとも（答えが）出ないと・・・

山：せっぱ詰まっている時に電話しますからね（笑）

角：（時間が経つと、答えを貰っても）なんやったか、忘れてしまう。（笑）

山：（答えを貰った時には）テーマが無くなってるとか（笑）

角：むしろ、インターネットでば〜っと答えてやるとかね。

編：そうすると、メンバー（担当）が常にネットに入っていないといけない？

角：や、そこまでは・・・

編：でも、webの「はてな」とか「なぜなに」みたいなのは、結構速いですよ、書き込んでから30分程度で答えが出ます。学生さんなんかレポート提出直前にネットに書き込んでその答えでレポート書いてるとか（苦笑）

角：その辺の時間の問題は、課題ですかね。

編：そうすると、FAQみたいな感じでwebにまとめておくといいですかね？

山：会員から会員へメールで相談というのは無理でしょうか？ 会員同士で聞かすのは。（本人が判らなくても）うちでもそう言ったことをしている部署があるの、そちらの方に訊いてみます、みたいな。

角：ちょっと話飛びますけどね、今、あの、名簿は、人の名前が出てたり住所や電話番号があったりやから（表に）出せないけども、例えばフォトポリマー懇話会に入っているメーカーの名前を出すのはいいでしょ？ でね、仮にですよ、そこで得意とする分野をキーワードとして書いて貰って、メールとか書いてなかったとしても、メンバーの人はああこのことに関してはこの会社に連絡取ればいって、そんな情報は出してみてもいいと思うんですけどね。

（中略）

編：話が少し変わりますが、1月の関西のテーマはいつもどう決められてるんですか？

角：関西だけの企画委員会ってないでしょ。メンバーには一応募集かけるんですけど、僕の基本方針は、何か今会社に何が役に立つのかなって考えて...出来れば基礎と応用を取り混ぜてしたいんですけどね。一応5件テーマの内3件くらい提案します。で、僕が個人で面白いなっていうのを取り敢えず。メンバーが5人くらいしかいないんで、会議の場は持たずe-mailだけで。

編：そうするとかなりアクティブなメンバーとメール交換をして、どうしようかと決めると。

山：そう言う聞きたいテーマなんかも含めて、ニュースレターに会員の声のコーナーみたいなのを作ったらどうでしょうか。Q & Aじゃないから答えはいらないでしょ。

（中略）

編：とある会員から、先生方はいつもどの様にして（研究の）アイデアを考え出されているか、対談で訊いてきて欲しいと言われたんですが・・・如何でしょうか。



角岡正弘
大阪府立大学名誉教授
フォトポリマー懇話会副会長

常に考えられているとかそう言うことだと思われ
ますが・・・若手へのアドバイスとして。

角：いつも考えているのは、基礎と応用をどう繋げ
ていくかと言うこと。基礎は有機化学やからその反
応をどう使うか。例えば架橋分解とか極性変換と
か。

編：それは反応を常に考えていて、応用の時に
それを使えるか使えないかという判断をする、と
いうことですか？

角：そうそう。初め僕は、ポリマーの光酸化劣
化みたいなところから入っているから。耐久性が
どうやこうやのね。感光性高分子ってのはもっ
と積極的に(反応を)使わなあかん。ところが、
どっちかっていうと光酸化の仕事は受け身の
評価の仕方なんよ。だからその研究だけでは
行き詰まるん違うかなって気持ちがありました。
(略) さっきは成熟してるって話出たけど、
(当時は) 為すことみんな未知やったからや
れば面白いってところがありましたよね。今はも
うかなり確立してるから、精度よくやらなあ
かんって感じやね。

編：山岡先生はどうやって思っているんですか？

山：私が所属していました所は画像材料工学講
座でテーマの設定には随分苦労しました。画像
処理に興味をもつ学生さんに化学実験をして
いただくわけですから！(笑)(略) テーマは
大まかに2つに分けて、一つは比較的アプリ
ケーション寄りで、実際使うシステムを認識
した上での材料ですよね。いくらいいのが
出来ても実際のシステムに合わなければダ
メですよ。それだけでは詰まらないので、
もう半分は、学生さんには気の毒だけれど
も、出来るかどうか判らないんだけど、新
しいところをやってみようか、とか。昭和
38年ころ、千葉大にコンピュータが入った
んですよ。HIPAC 103という今から見ると
電卓に毛が生えた程度のもんですけど、使
ってみたくて、理学部の先生に分子軌道法
を教えて頂いて、行列を対角化して固有値
と固有ベクトルの出し方を教わりました。
それで感光剤であるジアゾニウム塩をも
う少し理論的に分子設計出来ないか、こ
うするとジアゾの感度が上がるとか、安
定性がよくなるかの研究に利用しました。
学生さんが多かったものから、フォトポ
リマーの高機能化ということで、興味を
引かれたテーマは何でも行いました。感
光性ポリイミドなども行いましたが、今
考えると恥ずかしいもので、角岡先生
のようにもっともときちんとした仕事
をしていれば良かったと反省しています。

角：いやあ、僕なんかもそうですよ。有機
の人がいたら恥ずかしい。

編：やっぱり(情報収集)アンテナは、
いろんな方向に向けていると？

山：そうですね。

編：全然違う分野とか全然違う話とか
でもフォトポリマーに結びつけられない
か、とか？

山：仰るとおりです。近年は割と産学連
携の空気が出てきたものですから、企業
の方がポチポチ話に来られるようにな
りました。それがものすごく勉強になり
ました。

角：そうそう、逆にね。

山：あれは随分助かりましたよね。で、
あんなことに困っておられるんだとか。
これなら自分の研究室でもお手伝い
できるのではないかとか。

角：僕らの時って、大学の目標って真
理の探究だけで、それに背くのはあかん
かった。でね、真理の探究はいいんや
けど、アプリケーションは殆ど意味な
く、なんか今のノーベル賞貰った人
たちの物理みたいのが真理の探究で、
化学はレベルの低いのがやってるって
いう印象でず～と来てたんや。

編：そうすると、工学部は本当にキツ
イですよ。

角：(略) 今の時代になつたらうんと
化学は力持ってきたけど、とにかく化
学でノーベル賞とってからだいぶ変わ
った。それまで化学はえらい低く見
られてて、あれは暗記だけで何もして
ないとか。それだけはちょっとね、
学生さんにいつもそうじゃないんだ
よって、日本でも良い仕事が沢山あ
るんだよって言ってたんですよ。ノー
ベル賞とって、それみたことかって。

編：(分子が)目に見えないだけで、
もの作りですよ。

角：そうそう。

編：会社とコラボレーションする機
会が増えて、お話しする機会が増えて
勉強になった、と言うことは、若手
もいろんな人とお話をしてそれを糧に
すると良いと。そういうことですか。

角：その通り。

編：すると、綺麗に一番最初の話
に戻るんですが、まさしく、懇話会
のあり方がそうであると。若手へのメ
ッセージとしては、懇話会に来てお喋
りしましょうよ、と言う結論でよろ
しいでしょうか。

角：その通り。学会に来て発表して
終わりじゃなくてね。基礎にしる応用
にしるそれだけでは拡がらないから。
学会は悪いとは言わないけど、(略)
もっと違う所に顔を出す様にしな
きゃいけないってのは、ほんまやね。

山：やっぱりねえ、入ってくる人
は若い人が多いから、あんまり堅
いことは言わない(笑)。

編：こういう風に自然に結論に
辿り着くって言うのは懇話会らしい
ですね。

角：本当に。

編：本日はお忙しい中ありがとうございました。

【研究室紹介】

名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻研究室

名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 教授 関 隆広

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/BS-2/sekilabo/index-j.html>

1. はじめに

1939年に、医学部と理工学部からなる最後の帝国大学である名古屋帝国大学が創設され、これが名古屋大学の直接の前身となります。来年、開学70周年の記念行事が予定されています。今は多くの学部が加わった総合大学ですが、旧帝大系では最もコンパクトサイズの大学です。名古屋各地に散らばっていた施設は、現在では医学研究科と病院を除いて、ほとんどの部局が東山キャンパス一つにまとまっています。さらに、このキャンパスの中央に6年前から地下鉄駅が開通したことで、種々の活動を行うのに大変地の利のよい環境が整っています。名古屋は、地理的に首都圏と関西圏の間に位置し、新幹線ですぐに移動できる交通の利便さか故に、逆に贅沢な悩みも生じまして、各種の会議や国際会議が名古屋にて企画される頻度がとても高いです。中京地域に存在する大学の数は関東や関西のように多くはありませんから、大きな行事が開催される度に関連する研究者と学生が総動員体制で対処し、少々慢性疲労気味です。当研究室は、このようなキャンパスにおいて2002年7月にスタートしました。

2. 関研究室の概要

当研究室は工学研究科応用化学系に属していますが、応用化学系は、無機材料や複合材料の合成、精密有機合成、高分子合成、高分子構造・物性、機能高分子材料、ナノ粒子材料、触媒化学、フロンティア炭素材料、バイオテクノロジー、分析化学、計算化学、放射線化学など、化学系分野に関して幅広いスペクトルにて研究が進められています。無機系と高分子系の研究に関わっている研究者が比較的多いのが特徴かもしれません。

この中で、当研究室は、光機能高分子材料や液晶材料を主に扱っています。大学院は物質制御工学専攻・有機材料設計講座・分子組織工学グループに所属し、学部は化学・生物工学科応用化学コース・機能設計化学講座を担当しています。私は名大に転任する前は、東京工業大学資源化学研究所光機能化学部門（部門主任：市村國宏教授）にて助教授として勤務しておりました。当時の研究を足がかりとしながら、新たな機能性ソフトマテリアルの構築を目指しています。グループスタッフは、私と機能性高分子ゲルの専門家の竹岡敬和准教授、高分子薄膜の光機能化で中心に活躍している永野修作助教、それに事務を手伝っていただいている方1名の4人です。平成21年度は、ポスドク1名、博士後期課程6名（社会人

ドクター2名を含む）博士前期課程（修士）学生12名、学部学生5名で総勢28名となっています。この中に、バングラデッシュと中国出身の留学生が3人ずつおります。

当研究室は、ソフトマテリアル（有機・高分子薄膜、液晶、ゲル材料やそれらの複合システム）の組織化手法の開発と動的な機能創成を目指して研究を進めています。具体的には、高分子薄膜の光誘起物質移動、機能物質の表面光配向、高分子の界面組織化手法の開発、真空紫外光を用いた高分子ゲル表面の光機能化、光応答性高分子の表面開始グラフト膜の調製と特性、構造色を示すゲル材料の開発と機能化などを行っています。感光性物質を扱っているので測定室は黄色い蛍光灯をつけており、関研究室の実験室の場所を客人に伝えるのに、“黄色いライトの部屋です”と伝えれば済み、なかなか便利です。多くのテーマを扱っていますが、そのうちフォトポリマー技術に関連しそうなもの2つを以下に紹介します。

3. ブロック共重合体薄膜の機能化

ブロック共重合体薄膜で得られる数10 nmの特性サイズの規則的な相分離パターンは、フォトリソグラフィ技術の最高解像度のレベルでありながら、特別な装置無しで自己集合によって容易に得られることから、その利用に向けて精力的な研究が世界中で進められています。当研究室で開発した低分子アシストLB法を用いて、高秩序な二次元パターン（たとえば20~50 nm径のドットアレ、次ページ図2の左のAFM図）を再現よく得る手法を見出しています。このパターン単分子層をPMMA膜表面に調製し、その片成分を重金属で染色しておく、真空紫外光を用いて非染色部分が酸化的に光分解してPMMA膜上をエッチングでき、PMMA表面にブロック共重合体単分子膜のパターンどおりの微細加工を施すことが可能となります。単分子膜レベルできちんとレジストとして機能する知見も興味深いことと考えています。

液晶分子の光配向は既によく知られた現象ですが、液晶アゾベンゼンを片成分として有するブロック共重合体薄膜（50~100 nm膜厚）にて、偏光照射を施すことによって、分子レベルより大きい規則的な相分離パターンを配向させるプロセスも開発しました。この光プロセスで、膜厚方向、基本的に面内方向、自由に制御・変換ができます。光で自由に配向・構造制御させた表面ナノパターンを足場として、将来は各種機能物質のパターン化を試みていきたいと考えています。



図1 平成20年秋の研究室旅行、白川郷にて

4. 光誘起物質移動

アゾベンゼンを含む高分子膜にパターン露光を施すことで表面レリーフ形成が誘起されることは10年ほど前から知られて、アゾベンゼンポリマーの研究分野のひとつのブームとなっておりますが、当研究室で用いている液晶性高分子では3桁にも及ぶ高感度な物質移動を実現できることを見出しました。これは、光照射による光相転移に伴いもたらされる現象であることがわかってきました（AFM像の右側に一例を示す）。物質移動によって表面レリーフ（条件によっては基板が露出するほど移動する）が形成されますが、一般的な露光-現像プロセスにより作成したレリーフとは異なり、加熱や全面紫外露光にてレリーフは消去でき、何度でもレリーフの書き換えができることが大きな特徴です。

物質移動にはアゾベンゼンの存在が必須ですが、時には強く着色している高分子膜は、光学的な利用に不向きです。水素結合による側鎖の導入で、レリーフ作成後高分子鎖間の架橋を行えば、レリーフの形状特性を保ったまま溶媒で容易にアゾベンゼン色素を取り除くことができ、透明化できることもわかりました。ごく最近、有機高分子材料系に留まらず、チタニアとアゾベンゼンの液晶性ナノハイブリッドの調製に成功し、有機無機ハイブリッドの光レリーフ形成を高感度で行うことができるようになりました。

5. おわりに

研究室では、各人が自ら問題点、課題、夢などを掴みながら研究を進められる雰囲気作りを心がけているつもりですが、学生の皆さんは、既にある論文や研究成果の内容に捕らわれがちで、その価値観に自らの研究を合わせようとする傾向が強いように思われます。大学での研究は、もっと自由で個性を発揮できる楽しい知的作業であることを、ぜひ短い大学生活の間に実感してもらいたいと願っています。その一方、スポーツや種々のイベント関係では極めて積極的、かつアイデア豊富な頼もしいメンバーばかりが揃っています。そんな若い皆さんに引きずられながら、心身ともに若さを保っていられるのは、とてもありがたいことだと感謝しています。

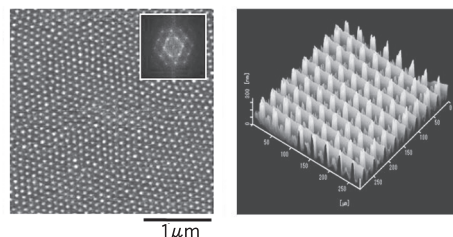


図2 ブロック共重合体が形成するドットアレイ（左）と光物質移動により作成したレリーフ膜の一例（右）、どちらもAFM像（右図は縦方向がより強調された表示となっている）

【新技術紹介】

UV硬化における硬化度の蛍光による評価方法

(株)センテック 中宗 憲一

1. はじめに

近年、多くの産業分野において、紫外線硬化樹脂の進歩とともに、多種多様な工業製品に紫外線硬化樹脂が利用展開され、その使用量は年々増加している。その理由は、熱エネルギーを利用する熱硬化方法に比較して、有害物質を大気に放出しない、硬化時間が短い、熱に弱い製品にも適用できるなどの多くの利点を有しているからである。一方、目視での硬化判定や品質以上有無の判定は困難であり、これを容易に判定する方法に対する要望が高かった。オムロン(株)と(株)センテックは紫外線硬化樹脂に対する紫外線照射の量に応じて、紫外線硬化樹脂に含まれる光重合開始剤自体が紫外線硬化樹脂の硬化度と相関のある観測可能な蛍光を放射する事を発見し、この発見に基づいて新たな紫外線硬化樹脂の硬化度測定方法を確認した。

本稿では蛍光を用い非接触でインラインでの運用可能な紫外線硬化樹脂の硬化状態を推定する手法について述べる。

2. 紫外線硬化樹脂の硬化機構

紫外線硬化樹脂とは、200~400nmの波長を持つ紫外線を樹脂（主にモノマー、オリゴマー、光重合開始剤、添加剤を含む）に照射し、短時間で硬化する樹脂の事を言う。つまり、紫外線硬化樹脂中の光重合開始剤が照射される紫外線を受けてラジカルやカチオンを生じ、発生したラジカルやカチオンがモノマーやオリゴマーと重合反応を生じる。この重合反応に伴い、モノマーやオリゴマーはポリマーに変化して分子量が極めて大きくなり、液体状態から固体状態に変化する。図1にウレタンアクリレート系樹脂の光硬化機構について記す。

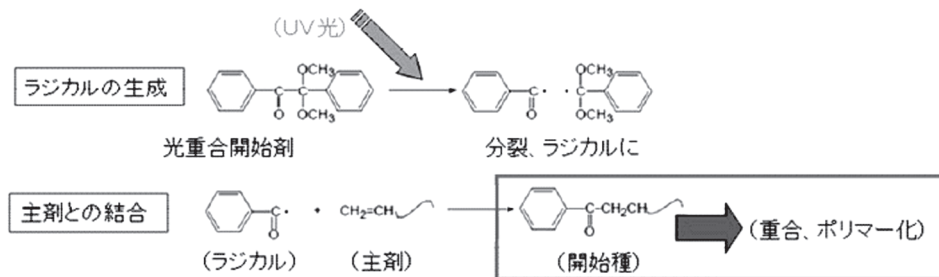


図1 ウレタンアクリレート系樹脂の光硬化機構

3. 紫外線硬化樹脂の硬化度推定原理

3.1 蛍光発光のメカニズム

光重合開始剤は

- a) 重合反応を開始させるための活性種を生成する能力（量子収率、モル吸光係数）が高い。
- b) 反応性の高い活性種を生成する。
- c) 活性種の生成能力を発揮するための励起エネルギーのスペクトル領域が紫外線である。

一方、紫外線硬化樹脂の主構成成分たるモノマー、オリゴマーは蛍光をほとんど発光しない。以上の事から、光重合開始剤が紫外線を受けてラジカルやカチオンを発生し重合反応が進み樹脂の高分子化が進む。つまり光重合開始剤は紫外線を吸収し易い構造のものが採用され、紫外線吸収したことによるエネルギーを他の分子に与えやすいものとなっている。光重合開始剤は紫外線を受けて、ほぼ当初の分子の大きさを維持したまま、あるいは

2つまたはそれ以上の分子に分裂した状態で、ポリマーの末端に結合する。我々はこの末端に結合した分子が蛍光発光する事をつきとめた。すなわち放射される蛍光強度は、紫外線硬化樹脂の重合反応（硬化反応）の反応度に比例するものと考えられる。そこで検出される蛍光強度の時間的変化のうち、蛍光強度の反応前後の変化量に基づいて、紫外線硬化樹脂の硬化度を推定するのである。

3.2 実験装置の構成

図2に実験装置の構成を示す。硬化のための紫外線照射を行いながら硬化度を安定に測定するためには、別に硬化用の紫外線照射器と観察用の紫外線照射の2つが必要になる。強力な硬化用の紫外線照射による蛍光発光と微弱な蛍光測定用の蛍光発光を区別するために、硬化度測定用の微弱紫外線照射はパルス変調をかけ、受光部でフィルタリングする事により信号抽出が可能となる。硬

化状態をリアルタイムで測定するためには高速パルス変調が必要となるが、紫外線ランプでは高速パルス変調が

かけられないために、装置では紫外線LEDを投光素子として使用している。

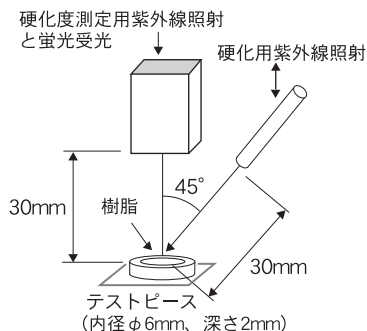


図2 実験装置の構成

3.3 原理検証

硬化測定用の紫外線は365nmの波長を用い、放射周期は20msである。上述した硬化状態測定装置を用いて、市販されている紫外線硬化樹脂に対して硬化反応に伴う蛍光強度の変化を測定した。同時に、各硬化反応の途中過程における紫外線硬化樹脂の硬度を物理的に測定した。測定結果のいずれにおいても、対象とする紫外線硬化樹脂の硬度はJIS K7215に規定される方法に従って測定を行った。

であるが、一方で、光重合開始剤は、重合反応に用いられたのちであっても、紫外線を吸収しやすい性質を残しているために、反応後、末端に付いている光重合開始剤に照射される紫外線（光エネルギー）は熱エネルギー及び振動エネルギーとして若干消費されるので、吸収波長から長波長側にシフトした可視光の光として放射される。これが蛍光である。つまり光重合開始剤の構造が蛍光発光に大きな影響を及ぼす事がわかる。

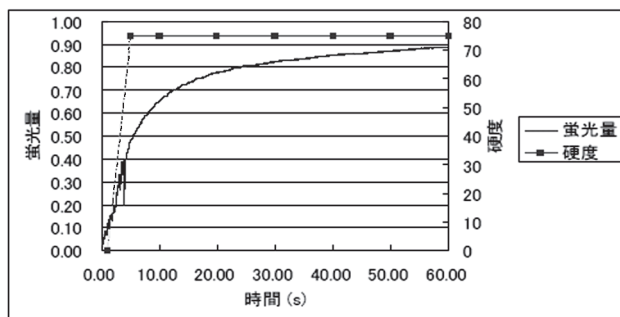


図3 KCPF-2001 紫外線硬化樹脂測定結果

図3はケミテック社製紫外線硬化樹脂であるが、規格値のショアD硬度は80である。このグラフが示すとおり、3秒ほどで最高硬度に達し蛍光は10秒程で傾きがなだらかになり、さらに時間と共に上昇を続けるのがわかる。この場合、蛍光量の閾値を0.5以上と設定しておけば、所定の硬度が確保できたと判定できる。硬化判定すべき蛍光量は、その紫外線硬化樹脂のロット差、気温、保存期間にも左右される。従って厳密なる閾値を設定する事は適当ではなく、他の手法による（硬度計、FT-IR等）硬化検証により得られた情報から決められた数値以上というカットライン設定が適当と思われる。紫外線硬化樹脂は硬化反応の進行に伴って、光重合開始剤が消費される。紫外線の吸収に活性種の生成に使用される化学的反応エネルギーより高分子化が進んでいくわけ

4. むすび

このように、蛍光強度の変化に基づく光重合開始剤についての状態推定方法を用いれば、紫外線硬化樹脂に硬化反応を生じさせる光重合開始剤が実質的におおかた反応した時点を目安に推定できる。よって紫外線硬化樹脂に対する紫外線照射時間、強度の最適化ができるとともに、樹脂の不具合、ディスペンサの塗布量管理、ポットライフ管理等の品質安定化、コストダウン等に対する有益な手段であり、低硬度樹脂、タックを有する樹脂等、硬化判定し難い樹脂の硬化判定にも有効な手段であると確信する。また樹脂開発段階における硬化状態の簡易的な確認、反応特性、内部応力の観察等多岐にわたって有効な観察手段となりうると期待するものである。

【参考文献】

- 1) 丸善(株) ケミルミネッセンス 化学発光の基礎・応用事例 大澤 善次郎 著
- 2) シーエムシー出版 感光性樹脂の基礎と応用 赤松 清 監修
- 3) シーエムシー出版 UV・EB 硬化技術の展開 田畑 米穂 監修 ラドテック研究会 編集
- 4) シーエムシー出版 フォトポリマーの基礎と応用 山岡 亜夫 監修
- 5) 新高分子文庫 UV 硬化技術入門 加藤清視・中原正二 著
- 6) 羊土社 蛍光・発光試薬の選び方と使い方 三輪佳宏 編

【会告】

【第19回フォトポリマー講習会】

会 期 8月19日(水)～20日(木) 9時30分～17時
 会 場 森戸記念館(東京理科大学)第1フォーラム
 新宿区神楽坂 4-2-2、Tel: 03-5225-1033

協 賛 日本化学会

プログラム

1. 基礎編 (8月19日)

- 1) フォトポリマーの光化学
 千葉大学 高原 茂氏
- 2) フォトポリマーの材料設計
 富士フイルム(株) 鈴木博幸氏
- 3) フォトポリマーの特性評価
 東京理科大学 山下 俊氏
- 4) ラジカルおよびカチオン光硬化型樹脂の特徴
 とその応用
 ダイセル化学工業(株) 三宅弘人氏

2. 応用編 (8月20日)

- 5) 開始剤と増感剤の利用技術
 チバ・ジャパン(株) 倉 久稔氏
- 6) 微細加工用レジスト
 JSR(株) 島 基之氏
- 7) コーティング分野における光重合性樹脂材料
 とその用途展開
 東洋インキ製造(株) 秦野 望氏
- 8) ウエハーコート用感光性耐熱材料
 東レ(株) 富川真佐夫氏
- 9) 企業における「研究・技術者」を考える
 信州大学 谷口彬雄氏

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 ホームページ (<http://www.tapj.jp>) の
 メールフォームにて送信、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 95名 (定員になり次第締め切ります)

【見学会・第175回講演会】

会 期 9月14日(月)
 見学先 三井化学(株) マテリアルサイエンス研究所
 参加資格 当会会員のみ。案内は後日通知。
 参加申込 FAXにて事務局(043-290-3460) まで。

【第176回講演会】

会 期 10月14日(水) 13時～17時
 会 場 森戸記念館(東京理科大学)第1フォーラム
 新宿区神楽坂4-2-2、Tel: 03-5225-1033

テーマ 『先端レジスト技術』

プログラム

- 1) ダブルパターニング
 JSR(株) 杉田 光氏
- 2) ダブルパターニング
 東京応化工業(株) 中村 剛氏
- 3) EUV用分子レジスト Noria誘導体を中心に
 神奈川大学 西久保忠臣氏
- 4) EUVレジスト
 富士フイルム(株) 樽谷晋司氏

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

申込方法 ホームページ (<http://www.tapj.jp>) の
 メールフォームにて送信、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 95名 (定員になり次第締め切ります)

【平成21年度総会報告】

日 時 2009年4月14日(火) 13時00分から
 会 場 森戸記念館(東京理科大学)第1フォーラム
 出席者数 会員23名、運営委員18名(委任状含む)

議 案

1. 平成20年度事業報告承認の件
2. 平成20年度収支決算並びに年度末貸借対照表承認
 の件
3. 平成21年度事業計画の件
4. 平成21年度予算承認の件

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1,2,3,4について承認、議決された。

【IDW' 09開催のお知らせ】

フォトポリマー懇話会は、IDW' 09に協賛しております。

主 催： 社団法人 映像情報メディア学会 (ITE),
Society for Information Display (SID)

日 時： 2009年12月9日(水)～11日(金)

場 所： ワールドコンベンションセンターサミット
(宮崎)

参加費： 事前登録 (11月7日まで)：主催及び協賛
学会会員30,000円, 一般40,000円, 学生及
び終身会員8000円 (Proceedings, CD-ROM
1部を含む)

詳細はIDW' 09事務局へお問い合わせ下さい。

事務局： 〒102-0074 東京都千代田区九段南3-3-6
Bilingual Group株式会社 IDW' 09事務局
TEL:03-3263-1345, FAX:03-3263-1264
E-mail: idw@bilingualgroup.co.jp,
URL: <http://idw.ee.uec.ac.jp>

編集者 坪井當昌

発行人 山岡亞夫

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

2009年7月1日 発行