

フotポリマー懇話会 ニュースレター

No.74 April 2016



光で溶ける・固まる・移動する

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 電子光技術研究部門

則包 恭央

私の専門は有機光化学であるが、主に低分子量の化合物を研究している。高分子化学やレジストと言った専門分野からはやや遠いところになる。そういう訳であるので、フotポリマー分野とは関係が薄いかも知れない内容であることをご容赦願いつつ、そのような研究者に巻頭言を執筆する機会を与えて下さった関係者の皆様に感謝申し上げたい。私は学生時代から、光異性化反応という、可逆的な光化学反応に魅せられ、その時々研究テーマの中で、これが何かの役に立たないかと思いつめがらせてきた。ところで、このような可逆的な光反応の最大の魅力は、元の状態に戻すことができることである。実験室レベルで言えば、頑張って精製したサンプルにうっかり光を当ててしまったとしても、元に戻すことが可能であることである。実はこの事は産業的にも役立つ可能性がある。例えば、光接着剤にこの原理を利用すれば、うっかり接着してしまった物同士を剥がすことが可能であることである。一方で、何度も光反応が行ったり来たりすることにより面白い現象が起こることもある。ここでは、可逆的な光反応を示すアゾベンゼンの光異性化反応(図1)を取り上げ、筆者らが近年取り組んでいる研究テーマである「光で溶ける現象」(図2)と、その研究の中で発見した「光で移動する現象」(図3)について紹介したい。ここで紹介する内容は低分子量の化合物で観測されている現象ではあるが、その現象やコンセプトが、将来のフotポリマー分野のどこかで生かされることがあれば幸いである。

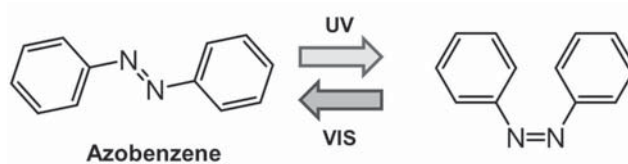


図1. アゾベンゼンの光異性化

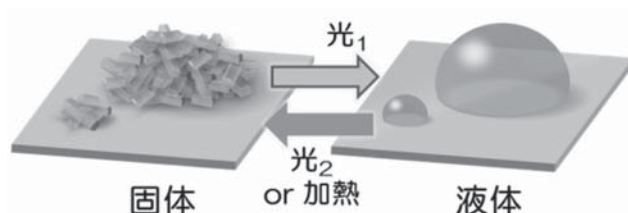


図2. 光で溶ける有機材料の模式図

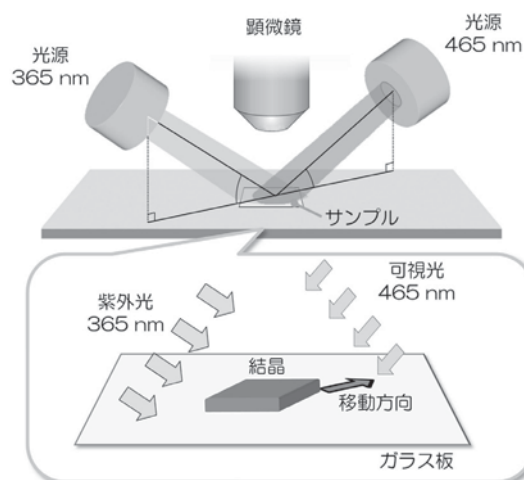


図3. 光で移動する有機結晶の模式図

アゾベンゼンには、熱力学的に安定なトランス体と、準安定なシス体が存在する。光照射によってこれらの異性体間で相互に異性化することが知られており、一般的には、紫外光（例えば365 nm）を照射すると光定常状態比はシス体に偏り、一方で可視光（例えば436 nm）を照射するとトランス体に偏る。このことから、アゾベンゼンを分子に導入することにより、光を用いたスイッチングの材料として活発に研究が行われている。また、分子の形状が大きく変化することから、液晶の光相転移や分子配向の光制御について多くの報告がされている。結晶中での光化学反応では、大きな分子構造変化を伴う反応においては効率が悪く、アゾベンゼンの光異性化は起こらないと考えられている。

筆者もアゾベンゼンの光異性化反応に興味を持ち、分子構造と光異性化効率の関連についての研究や、光で液晶性をスイッチングする研究などを行ってきた。あるアゾベンゼン誘導体の液晶状態に光を照射して応答性を調べる実験の中で、同じ物質の結晶状態に光照射を行ったところ、その結晶がみるみる液体化してしまった。この研究を論文として発表した2010年当時、筆者や周囲の研究者もこのような現象を知らなかったもので、「光で溶ける有機材料」としてプレスリリース¹⁾を行ったところ、予想以上の反響があり、特に産業界からの多くの問い合わせを頂戴した。学術的な研究成果にもかかわらず、将来的に様々な場面で役に立つ可能性があることを産業界の方々から示唆して頂いた。

可逆的な相変化を光で起こすことが可能ということは、何度も繰り返して使用可能な感光性材料の現実味が帯びてきたと捉えることができる。感光性材料の代表として、光接着材およびフォトレジストが挙げられるが、実際にこれらの原理実証についての報告がされているので簡単に紹介したい。

上記では固体状態は結晶であったが、ガラス状態でも光によって液化する化合物群が報告されている。これらの化合物は、室温において液晶ガラスの状態であるが、これに紫外光を照射すると液化する。この化合物を用いて接着のデモンストレーションが行われている²⁾。2枚のガラス板をこの化合物で貼り合わせ、光照射前後の接着力のオン-オフが確認された。すなわち、接着状態に紫外光（365 nm）を照射すると、液化することにより接着強度が無くなり、さらにこの液化した状態に可視光（525 nm）を照射したところ、再度固化が起こり接着力が回復する。接着強度は、市販の両面テープ程度である。

他方、フォトレジストとしての原理実証として、筆者らは銅のプリント基板のパターニングに挑戦した³⁾。ここでは、光で溶ける現象の詳細を検討するために分子構造が比較的単純なアゾベンゼンをいくつか検討したところ、とある分子が紫外光照射によって液化し、

かつ良好な薄膜を形成することが分かった。この化合物の液化状態の粘度はサラダオイル程度であり、吹き飛ばし、拭き取り、または洗浄（2-プロパノール水溶液）によって簡単に除去が可能である。そこで、この化合物をレジストとして、市販の銅プリント基板のウェットエッチングを行った。まず、約2cm角の大きさの銅基板にスピンコートし、膜厚約1 μmの薄膜を形成した。これにメタルマスクを乗せ、365 nmを照射した。液化した部分を2-プロパノール水溶液で洗浄した後、塩化鉄（III）水溶液でエッチングした。その結果、銅のパターン形成を確認した。このように、極めて単純なプロセスであるが、光で溶ける現象を用いたフォトリソグラフィの原理実証を示した。ここでの特徴は、フォトレジストの除去（現像）に酸やアルカリを用いない事と、回収すればアゾベンゼンは原理的に再利用可能である点である。

上記は、いずれも光異性化反応でオン-オフを制御する材料の話であり、基本的にアゾベンゼンのシス体とトランス体の融点の差を利用したデモンストレーションである。一方、下記では、光異性化が繰り返して継続的に起こることで誘起される奇異な現象（結晶の移動現象）について紹介する。

光で溶ける現象を研究する中で、筆者らは、応用技術に関する研究と並行して、アゾベンゼンの基礎的な部分に興味を持ち、特に分子構造-結晶構造-光応答性の関連について研究を行ってきた。様々な分子構造のアゾベンゼンの結晶に光を照射する実験を実施する中で、ある実験目的で、結晶を溶かす光である紫外光と、結晶化させる光である可視光を同時に照射する実験を行っていた。すると、単純な分子構造のアゾベンゼン（3,3'-ジメチルアゾベンゼン）の微結晶が、光照射によってガラス板（スライドガラス）の上をある決まった方向に移動するという現象が観測された⁴⁾。図3に示すような方法で3,3'-ジメチルアゾベンゼンの結晶に光照射すると、紫外光の光源から遠ざかる方向に結晶が移動する。また、結晶は変形しながら移動するが、光学的な結晶軸の方向は保持されたままであった。結晶の移動速度は、光の強さや角度によって変化した。例えば、紫外光と可視光をそれぞれ強度200 mW cm⁻²、50 mW cm⁻²、入射角45°で照射した場合の複数の結晶の平均移動速度は1.8 μm min⁻¹であった。この移動現象は、結晶に二つの波長の光を同時に照射する場合にだけ起こる。しかも、それぞれの光強度のバランスが重要であった。また、完全に液化した液滴に光照射を行っても液滴は移動しなかった。ガラス板を垂直に立てた状態で光照射を行ったところ、結晶が壁面を上ることも明らかになった。ここで観測された結晶の移動現象は、結晶が動く方向に対して、後方では液化が、前方では結晶化がそれぞれ優勢に同時に起こることにより、結果として結晶が移動すると考えら

れる。現段階では、これが一体何に利用できるかすぐには答えは出ないが、この現象を掘り下げることにより見えてくるものがあるかも知れない。

以上、筆者らの研究を中心にアゾベンゼンの光異性化が引き起こす現象とその利用について紹介した。ここで述べた研究はすべて分子量の低い化合物についてであり、ポリマー材料で同様の機能を発現可能かどうかは今後の課題である。しかし、廃棄物の削減による持続可能な社会を目指す中で、繰り返し使用可能な感光性材料のニーズは必然的に高まっていくものと考えている。ここで紹介したコンセプトが形を変えつつも、将来のどこかで産業分野に利用されることを期待している。

- 1) 産総研プレスリリース「光で溶ける有機材料を開発」2010年12月2日
- 2) 産総研プレスリリース「室温で光による液化-固化を繰り返す材料」2012年4月6日
- 3) フォトポリマーニュースレター、2015, No. 70, 5-7.
- 4) 産総研プレスリリース「結晶が光照射によって移動する現象を発見」2015年5月19日



【研究室紹介】

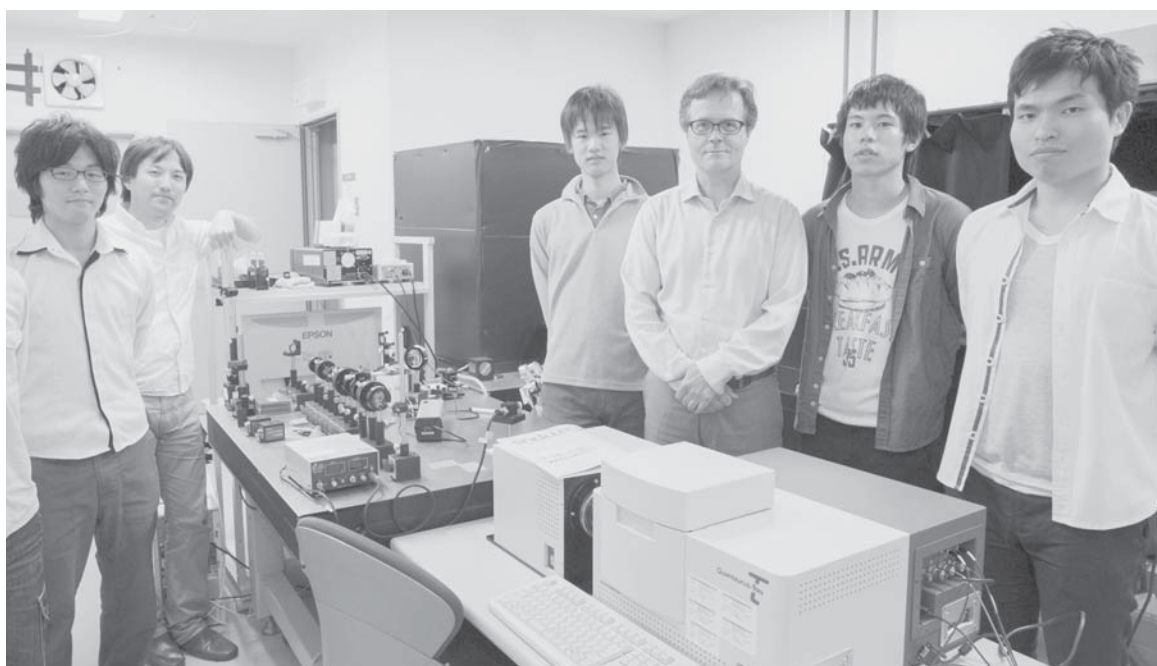
東京工業大学 物質理工学院材料系 VACHA 研究室

教授 VACHA Martin

Introduction

Our laboratory is part of the newly established Department of Materials Science and Engineering of the School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology. The department and school were created within the frame of an education reform which is now under way at the university, and comprise members of the former Department of Organic and Polymeric Materials. Our laboratory is located in the Ookayama

campus of the university, and its members include Assoc. Prof. S. Hirata, postdoctoral researchers, graduate and undergraduate students. The graduate students come mainly from the undergraduate courses of Tokyo Institute of Technology but interested students from other universities are most welcome. More details can be found at the lab website at <http://www.op.titech.ac.jp/lab/vacha/index.html>.



Research

In our research, we use the methods of single-molecule optical microscopy and spectroscopy to study structure and properties of organic, polymeric, and biology related materials at nanoscale level. On one hand, single-molecule spectroscopy removes spatial averaging present in conventional spectroscopic methods and reveals molecular-level heterogeneity, thus enabling to study inherent distributions of nanoscale physical properties of complex soft matter including polymers, and their dynamic behavior. On the other hand, single-molecule fluorescence microscopy has evolved into the technique of super-resolution imaging which has a high potential in the study of structural aspects of polymers, liquid crystals and other soft matter.

Conformation and photophysics of conjugated polymers

In relation to photofunctional polymers, one broad topic of our research is concerned with the relationship between conformation and photophysical properties of single chains of conjugated polymers, such as poly(phenylene vinylene), polythiophene or polyfluorene. The results confirm that photophysics of a conjugated polymer chain is determined by its conformational state¹. Using solvent quality and chemical composition² to control the conformation, and a novel two-beam

fluorescence polarization microscopy³ and super-resolution imaging⁴ to measure it, we found that in a solid state matrix the exciton localization⁵ and fluorescence spectra⁶ are determined by subtle conformational changes. The exciton is localized in domains on the chain, the size of which can vary from a few to tens of nanometers⁷. On the other hand, exciton dissociation into charge pairs proceeds primarily along the conjugated polymer main chain⁸ and is only secondarily influenced by the chain conformation. In a thermodynamically relaxed state such as in a solution of a good solvent, the exciton localization is strongly suppressed and the exciton can migrate tens of nm along the polymer main chain⁹. The close relationship between conformation and photophysics has been used in an attempt to controllably modify photophysical properties of conjugated polymer nanoparticles by local external pressure induced by an AFM tip. Simultaneous monitoring by a confocal microscope shows the external pressure leads to fluorescence enhancement and blue shift of the spectra¹⁰. From the perspective of optoelectronic functionality, single conjugate polymer chains incorporated into vertical cylinders of phase-separated block copolymer films show electroluminescence spectra that change in time as a result of the chain conformation dynamics, with characteristics that are different from fluorescence of the same chains (Fig. 1)¹¹.

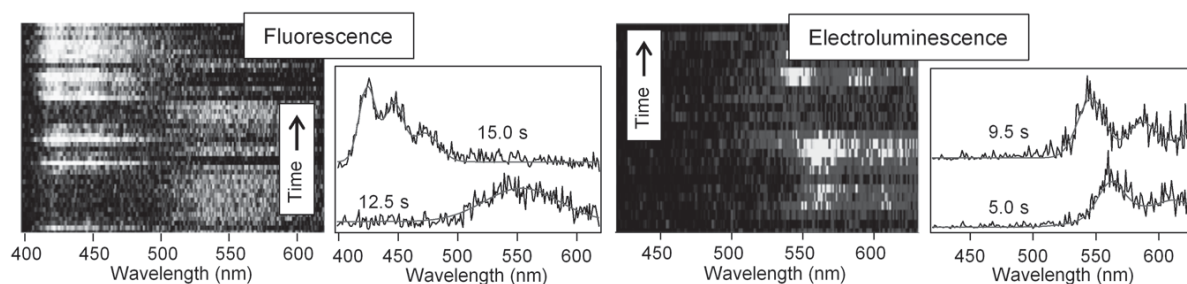


Figure 1. Fluorescence (left) and electroluminescence (right) spectral time changes of single polyfluorene chains (ref. 11).

Nanoscale physical properties of polymers and soft matter

In another broad topic, we use small-molecule fluorescent dyes as probes of local physical properties and dynamics of polymer solids and solutions, as well as of liquid crystals, on nanometer scales. In thin polymer films, re-orientational motion of single dyes together with 3-dimensional super-resolution localization reveal the effect of surface and interface on the polymer relaxation dynamics and its relationship to bulk glass transition temperature (Fig. 2)¹². Fluorescence blinking

of dye molecules can be used as a measure of free volume in polymer films¹³ whereas fluorescence lifetime reflects nanoscale heterogeneity of polymer polarity¹⁴. In polymer solutions, monitoring of diffusion of fluorescence dye-labeled single chains reveals differences between diffusion behavior of linear and cyclic polymers¹⁵. Diffusions of fluorescent quantum dots doped into nematic liquid crystals and measured using 3-dimensional super-resolution localization reveals anisotropic mass diffusion in the samples in relation to the liquid crystal orientation¹⁶.

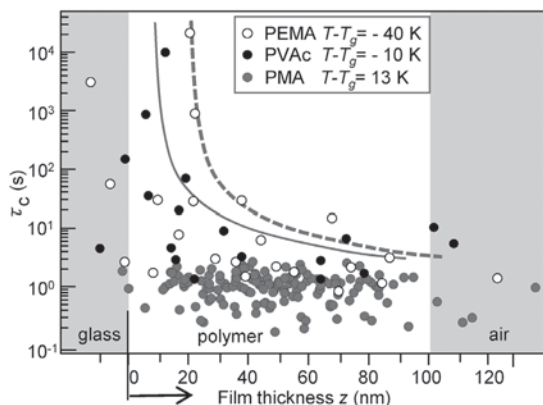


Figure 2. Average relaxation times τ_c obtained in 100 nm thick films as a function of the location inside the film for three different polymers, PMA, PVAc and PEMA.

【新技術紹介】

フォトポリマーディスクを用いたホログラフィックデータストレージ

東京理科大学 基礎工学部 教授 山本 学

1. はじめに

電子データが年率40%程度で増加する傾向と言われ、2020年には40ZB (10⁹TB) に達すると言われている。それに伴って図1に示すように、従来のアーカイブに加えクラウド型アーカイブ、低ビットコストによる新規アーカイブ市場が拡大傾向にある。その中でディープアーカイブ、いわゆるコールドストレージの世界に大容量で長期保存が可能であり、かつ低ビットコストであるホログラムメモリを適用できる可能性が出てきた。一方、ビッグデータの時代ではコールドストレージといっても比較的少ない頻度ではあるがアクセスが発生するといわれており、これらの領域では磁気テープに比べディスクアクセス型のホログラムメモリが適している。

一方、データを加工し活用する領域では、半導体メモリ (SSD) とハードディスクが用いられ、アクティブアーカイブの領域では、現在はハードディスクが主に用いられている。しかしホログラムメモリの高速度アクセス、高速転送化が実現すれば、アクティブアーカイブの領域にも長期保存性能に優れたホログラムメモリの適用可能性がある。

本研究室では、ホログラムメモリのドライブ技術として記録再生方式および信号処理技術、記録再生シミュレーション技術を開発し、1.5mm厚の5インチフォトポリマーディスクにおいて、全面的記録および再生とビット誤り率測定を安定に行うことができた。

その意味では実用化に大きく近づく成果が得られたと考えている。

本研究室で開発された記録再生方式は、3次元的な軸方向でシフト多重を行う3D-クロスシフト多重記録方式である。

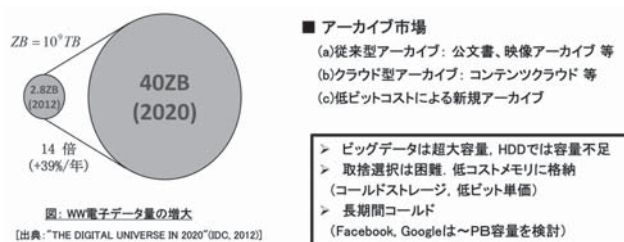


図1 アーカイブ市場の拡大

2. 3D-クロスシフト多重記録方式

多重方式の概略説明図を図2に示す。本方式では参照光として球面波を用いる。本方式では複数の軸方向のシフト多重記録を行うことが特徴である。チルト方向のシフト多重記録を図2(1)に示す。媒体を3°~5°チルトさせて同一トラックにシフト多重を重ね書きする方法である。本方法では、再生時に重ね書きされたシフト多重ホログラム列が、媒体のチルトによってCCD上で異なる位置に分離されて再生されるため、クロストークが各ホログラム列間で発生せず、それぞれ独立にホログラム列を再生することが可能となる。

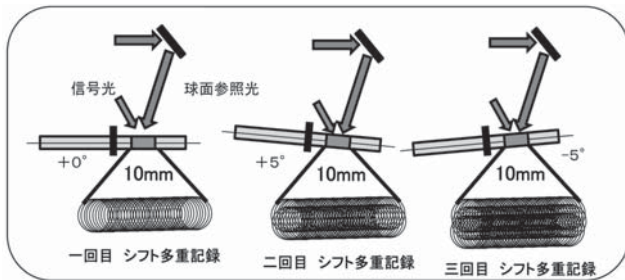


図 2 (1) チルト効果を利用したシフト多重記録

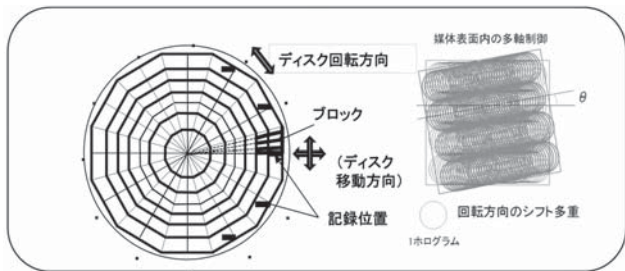


図 2 (2) 平面内のクロスシフト多重記録

図 2 複数軸方向を利用したシフト多重記録方式

一方、平面内でのクロスシフト多重記録方法を図 2 (2) に示す。数千個のシフト多重記録されたホログラム列を所定の角度でクロスさせて重ね書きする。クロスする角度を $5^{\circ} \sim 10^{\circ}$ に設定することにより、クロストークを大幅に低減できる。

平面内でのクロスシフト多重記録をディスク媒体で行うには、種々の方法が考えられるが、現状ではディスク媒体を、シフト多重する方向とは直交する方向に移動させ、移動する前に記録されているシフト多重のホログラム列の上に新たなシフト多重記録を重ね書きすることにより可能となる。

本方式の特徴としては、(1) 複数軸方向でのホログラム列の重ね書きが可能であり、それぞれの軸方向でトレランスの高い状態で多重記録数を向上できること、(2) 記録密度のビーム径への依存度が小さいため、厳しい光学系の精度、あるいはディスク媒体の収縮、傾きなどに対応する高精度なサーボ技術を要求されることはなく、光学系の低コスト化が可能になる、などがあげられる。

3D-クロスシフト多重記録方式により、5 インチディスク全面に $10 \mu\text{m}$ シフトでホログラム記録を行った。ディスクの記録状態を図 3 に示す。またディスク全面のシンボルエラー率を測定した結果を図 4 に示す。シンボルエラー率は、それぞれのディスク径方向のエラー率の平均値を求めた結果である。

実験系の構成を図 5 に示す。ディスクを装着する周辺のメカ機構部において移動ステージはリニアモータであり、1 軸方向のシフト多重記録再生を行うために $10 \mu\text{m}$ ごとのストップアンドゴーを繰り返す。移動ス



図 3 全面記録したディスクの外観

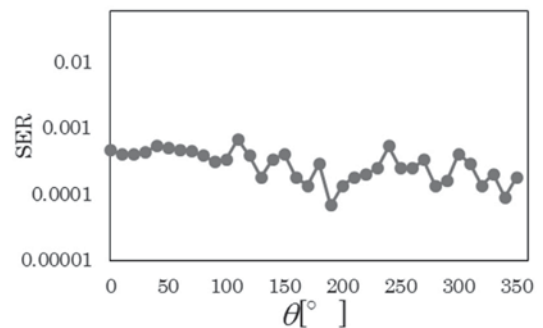


図 4 ディスク全面のシンボルエラー率

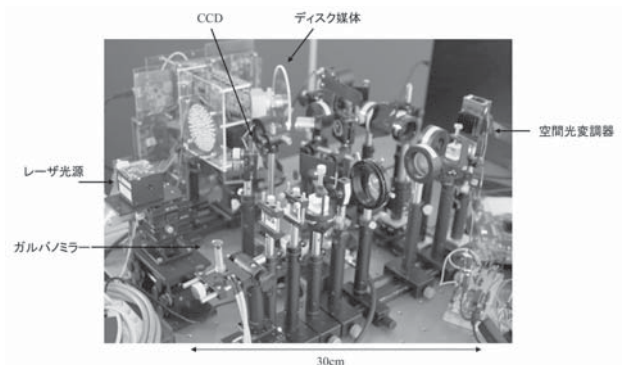


図 5 実験系の構成

テージの上にディスク回転機構が設置され、各ブロック内の記録再生トラックの位置決めアクセスがなされる。ディスクチルトはリニアモータの下に設置された回転機構で行われる。

3. 今後の課題

ホログラムメモリにおいて、高密度化のトレンドを確実にする技術開発は必要であるが、さらにアクティブアーカイブの領域への適用可能性を明らかにするために、高速化の検討が必要である。基本的にディスク媒体の移動によるアクセスは速度的に限界があり、新

たなドライブ方式の開発が必要である。一方、入出力デバイスの高速化はなされているが、フォトポリマー媒体の高速化には限界があり、現状ではさらなる高速化の改良が必要である。

4. あとがき

本稿では、球面参照光を用いた3D-クロスシフト多重記録方式を用い、5インチディスク媒体での記録再

生特性を報告した。実験的な特性評価を行った結果、小型で簡易な光学系とメカ機構を用いてディスク媒体への全面記録が容易に可能であることを確認できた。

本稿で述べたホログラム記録のキーテクノロジーである記録媒体については、ほぼ実用レベルに達していると判断される。さらなる改良として高速記録を可能とする特性の改良が求められる。

【会告1】

第33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、ナノテクノロジーとフォトテクノロジー –材料とプロセスの最前線–

会期：6月22日(水)～24日(金)

会場：幕張メッセ国際会議場

主催：フォトポリマー学会

(The Society of Photopolymer Science and Technology : SPST)

協賛：千葉大学、フォトポリマー懇話会、
応用物理学会、日本化学会、高分子学会

A. 英語シンポジウム

- A1. Next Generation Lithography and Nanotechnology
- A2. Nanobiotechnology
- A3. Directed Self Assembly (DSA)
- A4. Computational/ Analytical Approach for Lithography Processes
- A5. EUV Lithography
- A6. Nanoimprint Lithography
- A7. 193nm and Immersion Lithography/ Double Patterning/ Multi Patterning
- A8. EB Lithography
- A9. Advanced Materials for Photonic/ Electronic Device and Technology
- A10. Advanced 3D Packaging, Next Generation MEMS
- A11. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A12. Organic Solar Cells – Materials, Device Physics, and Processes
- A13. General Scopes of Photopolymer Science and Technology
- P. Panel Symposium “Nanoimprint Lithography and the Related Chemistry”

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. 光機能性デバイス材料

B4. 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) 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 (光成形プロセス、リソグラフィ)
- (5) レジスト除去技術
- (6) 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

一般35,000円、学生10,000円、懇親会5,000円

6月1日以降

一般50,000円、学生25,000円、懇親会6,000円

参加申込：

www.spst-photopolymer.org/ をご覧いただくか、事務局 (TEL: 043-290-3366) 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。下記事務局にお申し込みまたはお問い合わせ下さい。

第33回 国際フォトポリマーコンファレンス事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学共生応用化学専攻 唐津 孝

TEL : 043-290-3366

FAX : 043-290-3401

E-mail : office@photopolymer.org

【会告2】

【平成28年度総会ご案内】

下記の通り平成28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：4月25日(月) 13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

議事：

1. 平成27年度事業報告承認の件
2. 平成27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28年度事業計画および予算案承認の件
4. その他

【第215回講演会】

日時：4月25日(月) 13時30分から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

テーマ：『次世代リソグラフィ技術の展開』

プログラム：

- 1) EUVリソグラフィの課題
兵庫県立大学 渡邊健夫氏
- 2) 自己組織化(DSA)技術の最前線
NTT物性科学基礎研究所 山口 徹氏
- 3) 先端フォトレジスト開発の現状と課題
JSR(株) 中川恭志氏

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、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)

【第216回講演会】

日時：6月13日(月) 13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

テーマ：『光開始剤とその応用』

プログラム：

- 1) 光ラジカル発生剤とその最適な選定
BASF ジャパン(株) 鮫島かおり氏
- 2) 光塩基発生剤とその応用
東京理科大学 有光晃二氏
- 3) 光酸発生剤とその応用
大阪府立大学 岡村晴之氏
- 4) デンドリマーを利用したラジカル重合型UV硬化材料
東京理科大学 青木健一氏

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、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)

【協賛会議のご案内】

【RadTech Asia 2016】

第14回 紫外線・電子線硬化技術国際会議

会期：2016年10月24日(月)~10月27日(木)

会場：ヒルトン東京お台場(旧 ホテル日航東京)

主催：RadTech Asia 2016 組織委員会

後援：ラドテック研究会(RadTech Japan)

お問合せ先：

RadTech Asia 2016 運営事務局

(株)ICS コンベンションデザイン内

〒101-8449 東京都千代田区猿楽町1-5-18

千代田ビル

TEL: 03-3219-3541 FAX: 03-3219-3577

e-mail: radtech16@ics-inc.co.jp

編集者 小関健一

発行人 鴨志田洋一

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

千葉大学大学院融合科学研究科 情報科学専攻 画像マテリアルコース内

電話/FAX 043-290-3460

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

2016年4月1日発行