The Technical Association of Photopolymers,Japan

フォトポリマー懇話会　ニュースレター

No.75　July 2016

オプティクス・フォトニクス分野における フォトポリマーの新たな展開

電気通信大学大学院情報理工学研究科　教授

富田　康生

ここではニュースレターを読まれる方々が専門とされる高分子化学やレジスト化学などの専門分野とは全く異なる、オプティクス・フォトニクスの研究分野に携わる者からみたフォトポリマーの魅力について、筆者がここ10年来行ってきているフォトポリマーに関する研究を紹介する形で述べてみたいと思います。

オプティクス・フォトニクスの分野におけるフォトポリマーの応用としては、レンズや回折格子などの光学素子、光導波路、ホログラフィックディスプレーなどがあげられると思います。これらの応用では、通常は有機バインダーホストにフォトポリマーを混合した有機材料が用いられていますが、筆者のグループではフォトポリマーへナノ微粒子を数10体積%オーダーの高濃度に一様分散した、所謂ナノコンポジット材料としての光重合性ナノ微粒子－ポリマーコンポジット（以下、NPC）について研究を行っています。このNPCの特徴として、第一に、有機材料と無機材料のナノコンポジット化による硬化後の材料の熱的・力学的安定性の向上が挙げられます。第二に、屈折率の範囲が有機材料に比べて広い無機材料の添加による材料屈折率制御の自由度が増大できることです。しかし、これらのことはすでに良く知られていることです。では一体、何が興味深いのかと言うと、ホログラフィック露光のような空間的に不均質な光強度パターンでNPCを露光して光重合させると、分散されているナノ微粒子とモノマー（光重合後はポリマー）が光強度パターンに応じて空間的に再分布するということです。具体的には次のような現象が生じます（図１参照）。光強度パターンの明部でモノマーがより早く重合してその化学ポテンシャルが低下するために、光強度パターンの暗部のモノマーが明部へ拡散するのに対して、ナノ微粒子は光強度パターン明部で化学ポテンシャルが増大するために暗部へ拡散します。従って、重合後のポリマーとナノ微粒子の分布光強度パターンに対して位相が互いに180°異なることになり、屈折率差の大きな重合ポリマーとナノ微粒子を選ぶことにより、屈折率変調振幅（Δn）が非常に大きな回折格子（所謂、ホログラム）を得ることができます。このような現象を筆者はホログラフィックナノ微粒子配列（holographic assembly of nanoparticles）[*Opt. Lett.* **30**, 829 (2005)]

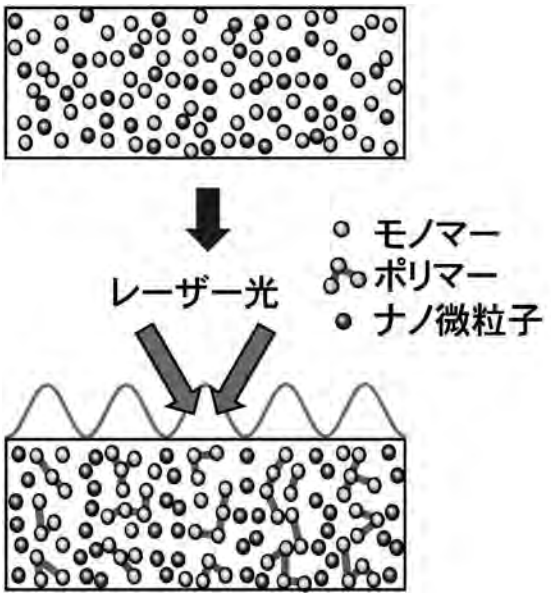

図１．ホログラフィックナノ微粒子配列

と呼んでいます。加えて、このモノマーとナノ微粒子の光重合に伴う相互拡散過程は非平衡相転移ダイナミクスとして統計熱力学の見地からも大変興味深いものです。

筆者のグループは2002年にホログラフィックナノ微粒子配列の手法を用いてTiO_2ナノ微粒子と連鎖重合モノマーで構成したNPCによるホログラフィック体積記録を初めて実証し [*Appl. Phys. Lett.* **81**, 4121 (2002)]、翌年にはNatureでホログラフィックメモリーのための注目すべき光記録材料として取り上げられています [*Nature* **422**, 557 (2003)]。ホログラフィックメモリーは高密度で高転送速度が可能な3次元光メモリーとして約40年前に提案され、これまでは従来の有機フォトポリマーが記録メディアとして主に用いられていますが、実用化のために数多くの要求が課せられています。例えば、高記録密度化のために$\triangle n$は0.005以上、記録感度は500cm/J以上、重合収縮率は0.5%未満などを同時に満足する必要があります。NPCは有機材料と無機材料のナノコンポジット化により、従来の有機フォトポリマーに比べて大幅な特性改善の可能性を秘めています。特に、重合収縮率の低減化のためにチオール・エン重合を用いたNPCにより、上記3つの要求値を全て満足するものを実現しています [*Opt. Mater. Express* **1**, 207 (2011)]。このチオール・エン重合は低収縮率と低毒性が要求される歯科用レジンの重合過程として以前から注目されており、同じ手法が全く異なる分野で使われるというのは興味あることだと思います。これまでに筆者のグループは、SiO_2ナノ微粒子をチオール・エン重合モノマーへ高濃度分散したNPCによりホログラフィックデジタルデータページ多重記録を実証し（図2参照）、記録メディアとして有望な材料であることを示しています [*Opt. Lett.* **37**, 2250 (2012)]。また、NPC中に形成されるホログラムの$\triangle n$が0.02以上に増大できることから [*Opt. Lett.* **41**, 1281 (2016)]、高効率回折光学素子としてウェアラブル端末への応用も期待されています。

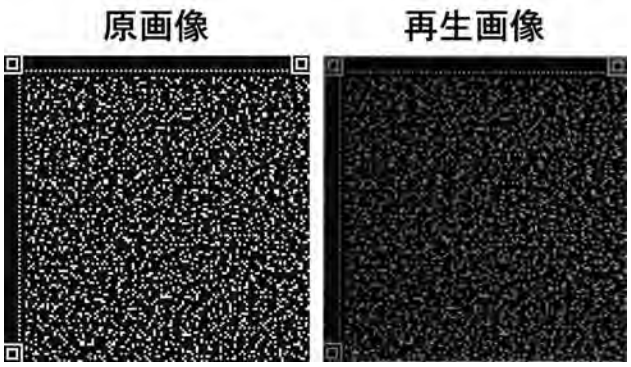

図2. ホログラフィックデータ記録

オプティクス・フォトニクスの分野でのNPCの他の新しい応用としては非線形光学への応用が挙げられ、光により物質の吸収や屈折率を制御することにより光スイッチングや光ビーム制御など様々な応用が期待できます。特に、半導体量子ドット（QD）は3次元量子閉じ込め効果による光非線形性の大幅な増強が可能となりますが、そのようなQDを有する材料の大面積化やQD分布の一括制御は困難でした。ナノ微粒子であるQDをフォトポリマーに高濃度で分散したNPCはそれらの実現を可能とします。筆者のグループでは2009年にCdSe QDを連鎖重合モノマーに高濃度分散したNPCにより回折効率がほぼ100%のBragg格子を実現し [*Appl. Phys. Lett.* **95**, 073102 (2009)]、そのCdSe QD高分散NPCが大きな3次および5次の光非線形性を有することも実証しています [*Opt. Express.* **20**, 13457 (2012)]。今後は、QD分散NPCによる非線形フォトニック結晶の実現も期待されます。

最後に、オプティクス・フォトニクスの分野とは全く異なる中性子光学の分野におけるNPCの応用について述べてみたいと思います。オプティクス・フォトニクスの分野では光が主役となりますが、量子力学的にはボーズ粒子である光とは全く異なるフェルミ粒子である中性子を物質波として中性子ビームの振る舞いを扱う分野は、中性子光学と呼ばれています。その応用としての中性子回折や中性子干渉計などは、量子物理学・物性物理学・高分子化学・生命科学・バイオ・医学などの基礎科学分野や材料解析や磁気ディスクなどの工学的応用分野において有用性が示されています。しかし、中性子ビームは大規模な原子炉や加速器からのみ得られるため、その高利用効率化や高制御化が望まれています。そこで、従来用いられているSi完全結晶はSi結晶からのBragg回折による波長数Å程度の熱中性子ビームの制御素子として用いられていますが、Bragg条件を満たさない数10~100Å程度の長波長の冷・極冷中性子ビームの制御には使用できません。中性子に対する物質の屈折率は中性子屈折率と呼ばれ、中性子波長の二乗に比例することから中性子干渉測定では、長波長の中性子で測定感度の格段の向上が可能になるため、冷・極冷中性子ビームに対する簡易で制御性の高いビーム制御デバイスが求められていました。そこで、筆者のグループはウィーン大学（オーストリア）の中性子光学グループと共同で、SiO_2ナノ微粒子を分散したNPC中に形成したホログラムによる冷・極冷中性子ビームの反射（90%）、二分岐（1:1）、三分岐（1:1:1）などの制御に初めて成功しました [*Phys. Rev. Lett.* **105**, 123904 (2010), *Appl. Phys. Lett.* **100**, 214104 (2012), *Appl. Phys. Lett.* **101**, 154104 (2012)]。光ビームがNPC中に記録されたホログラムにより回折される場合には、ホログラフィックナノ微粒子配列による周期的なナノ微粒子と重合ポリ

マー分布を構成する原子群と光との電磁相互作用の差（屈折率変調）により光ビームが回折しますが、中性子ビームの場合には原子の核子（陽子と中性子）と中性子との中性子－核子相互作用の差（中性子屈折率変調）により回折することになります。よって、中性子屈折率変調が大きくなるナノ微粒子を選択することにより冷・極冷中性子ビームの効率的な反射や分岐が可能になり、冷・極冷中性子を用いた中性子干渉計をNPCホログラムにより構成することができます（図3参照）。今後は磁性ナノ微粒子分散NPCを用いることにより冷・極冷中性子の異なるスピン状態を分岐するスピンビームスプリッターの実現が望まれています。

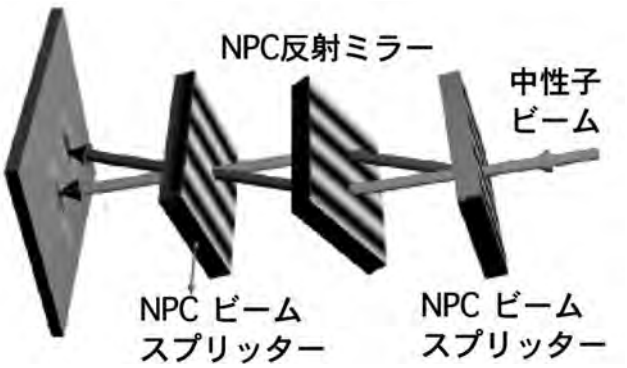

図3. NPCを用いた中性子干渉計

以上述べたように、フォトポリマーをナノコンポジット化することによりフォトポリマーの多機能化や設計自由度の向上が得られ、光ビームに加えて中性子ビームをも含む広い分野における多彩な応用を生み出すことができます。そのためには分散技術、ナノコンポジット系におけるフォトポリマーの光重合過程の理解と制御、相互拡散現象のより深い理解など究明すべきさらなる研究課題が出てきます。このことは、NPCにおいてフォトポリマーは単なるナノ微粒子を分散するためのホスト材料ではなく、ホログラフィックナノ微粒子配列を実現するために本質的な役割を果たしていることを示しています。本稿がフォトポリマーに従事されている読者の方々に、フォトポリマーの新しい知見として興味を持たれることを期待します。なお、ここで紹介した筆者のグループの研究内容については最近の総合報告 [*J. Mod. Opt.* **63**, S11 (2016)] を参照していただきたいと思います。

【研究室紹介】

金沢大学　高分子反応工学研究室（瀧研究室）

金沢大学理工研究域自然システム学系物質循環コース　准教授　　瀧　健太郎

はじめに

瀧研究室は、石川県金沢市角間町の丘陵にそびえ建つ金沢大学自然科学1号館にあります。スタッフは小職が1名、学生は修士1年生が4人、学部4年生が1人です。この他に民間企業から1名の研究者が常駐されています。

瀧研究室では、昨年の開設以来「研究を通じた課題解決による社会貢献」を主題に据えて、我々が研究することで社会がより良くなることをまじめに目指しています。当研究室では、主にUV硬化技術の工学系の研究をしていますので、「研究を通じた課題解決」は主に民間企業の生産技術に関する実践的な内容が多くなります。民間企業から相談を受けて、課題の本質を見抜き、研究計画をご提案し、研究内容が経済性を含めて課題解決に貢献できると判断してもらえれば、産学共同研究を行うことになります。どちらかといえば、工学寄りの、泥臭い研究テーマが多い研究室です。

一方で、UV硬化に関する本質的な課題にも積極的に取り組んでいます。例えば、UV硬化により形成される複雑ネットワーク構造やゲル化現象の解明などです。UV硬化技術に携わる研究者のバックグラウンドのほとんどはケミストリーですが、当研究室では、物理学やプロセス工学のバックグランドを持つ学生が、これらの本質的な課題に取り組んでいます。数式やコンピュータ、複雑な測定装置を駆使して、ゴリゴリデータを取りながら研究しています。

瀧研究室では、生産技術に適用可能な研究成果が得られることを重視していますので、学術研究と実践研究のバランスを大事にしています。今回の研究室紹介では、研究設備、研究テーマ、産学連携についてご紹介します。

図 1. 瀧研究室のメンバー（金沢大学角間キャンパスにて）

研究設備

瀧研究室は、日本でも有数のUV硬化樹脂の硬化過程を測定するための設備を取り揃えており、実験室内ですべての測定が完結するように工夫されています。UV硬化に関連した測定装置は、リアルタイムFT-IR、フォトレオメータ、レーザー変位計による収縮率測定装置、フォトDSCです。どの測定装置も市販品をUV硬化測定用に独自のカスタマイズを加えており、再現性や測定精度を限界まで追及しています。また、瀧研究室では、プラスチック成形加工技術の研究もしておりますので、プラスチック成形加工に関する二軸押出機などの設備も充実しています。ここでは、UV硬化過程の測定装置の一例を紹介します。

リアルタイムFT-IR

ブルカー・オプティクス社製のVERTEX 70のFT-IRを使用しています。8 cm^{-1}の波数精度で、1秒間に33回のスペクトルの連続測定が可能です。また、試料ステージは、試料が水平に置けるように工夫されており、FT-IRの干渉計からのビームを垂直に、紫外線を斜め45度から照射可能です。紫外線のライトガイドは、前後に微動することができるため、試料に照射される紫外線の照度を0.1 mW cm^{-2}単位で調節することが可能です。このため再現性の高い実験を行うことができます。試料ステージは、窒素ガスでパージすることが可能ですので、窒素雰囲気下と空気雰囲気下の結果を比較することで、空気中の酸素による酸素阻害の影響を調べることもできます。

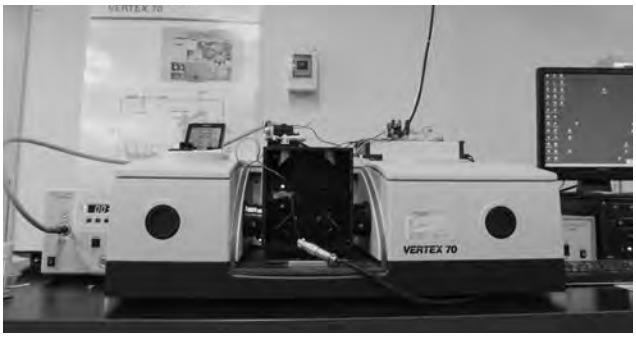

図 2. リアルタイムFT-IR
（ブルカー・オプティクス社製　VERTEX 70）

フォトレオメータ

アントン・パール社製のMCR301-WESPをレオメータとして使用しています。このレオメータは歪の計測と応力の計測を同時に一つのモーターで行うことができるので、試料下部に大きな空間があります。この部分に紫外線のライトガイドと微動ステージを設置しており、紫外線強度の微調整を行うことができます。フォトレオメータは、UV硬化樹脂が硬化により弾性率や粘性率が増加していく様子を測定することが可能な装置です。また、動的粘弾性測定をUV硬化中に行うことで、ゲル化時間やゲル化弾性率を測定することが可能です。ゲル化は液体のUV硬化樹脂が固体になる際の骨格となるネットワーク構造が出来上がる点であると考えられており、ゲル化点におけるネットワーク構造が明らかになれば、UV硬化樹脂のネットワーク構造の解明につながると考えています。

図 3. フォトレオメータ
（アントン・パール社製　MCR-WESP）

レーザー変位計による収縮率測定装置

UV 硬化樹脂の特徴として、硬化収縮が起こることが知られています。UV 硬化では、炭素間の二重結合が単結合に化学変化するため、炭素間の結合距離が短くなり、収縮が起こります。瀧研究室では、レーザー変位計（LK-H008、キーエンス社製）による収縮率測定装置を開発中です。試料の厚さをリアルタイムで測定する方法として、レオメータのギャップ調節機能を利用する方法、分光干渉法、レーザー変位計、エリプソメトリーによる方法などが知られています。

UV 硬化の硬化収縮率測定で問題となるのは、酸素阻害による硬化物内でのモノマーの官能基の反応率の分布です。反応率の分布はすなわち屈折率の分布があることを意味しておりレオメータ以外のほとんどの分光学的手法が仮定している層内での屈折率一定の仮定が成立していない可能性があります。この屈折率一定の仮定をせずとも厚さの測定を行える手法を研究しています。重箱の隅をつつくような研究に思われる方も多いと思いますが、高精度な硬化収縮測定の背後には、複雑ネットワーク構造の形成過程やゲル化現象が隠れており、これらの現象の解明を実現するためにも高精度な精密測定が重要であると考えています。

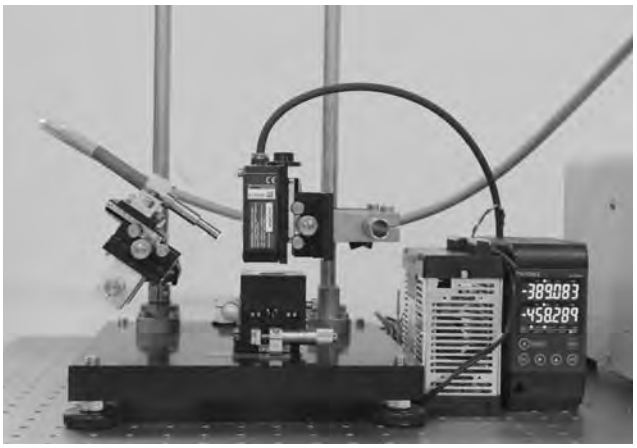

図 4. レーザー変位計（キーエンス社製）

研究内容

瀧研究室は、UV 硬化過程の測定技術と、それに基づくシミュレーション技術を得意としています。特に、空気中の酸素が重合阻害を起こす系の解析を実験とシミュレーションを組み合わせることで研究しています。

例えば、UV 硬化樹脂をインクジェットにより塗り重ねながら造形する3D プリンターでは、造形物内部で、UV 硬化反応の UV 照射による進行と酸素阻害反応による停止が、交互に起こるため造形物内に反応率や収縮率の分布が生じます。この現象をコンピュータによりシミュレーションすることで、反応率の分布を緩やかにしたり、意図的に大きくしたりする UV 硬化条件やフォーミュレーションの提案ができます。

現在進行中の研究テーマを紹介します。研究テーマの約半数は民間企業との産学共同研究よるものです。

- リアルタイム FT-IR による多官能アクリレートの UV 硬化過程の解析
- UV 硬化におけるゲル化時間のスケーリング則に関する研究
- UV 硬化による機能性表面の創製
- 3D プリンターの硬化収縮分布の予測
- 光開始剤とポリオレフィンの反応による高分子の改質と機能化

産学連携

瀧研究室では、先にも述べたとおり、産学連携を重視しています。民間企業の生産現場における泥臭い課題から課題解決につながる研究テーマを設定し、比較的短期間で現実的な解を導き出すことを得意としています。時には難題に遭遇し、根本的な研究手法から新たに作り直す場合もあります。現在、9 社の民間企業の方々と共同研究を進めております。様々な商品や基盤技術の研究開発に微力ながら貢献させていただいております。

おわりに

簡単ですが瀧研究室の紹介をさせていただきました。当研究室が掲げている「研究を通じた課題解決による社会貢献」は、「言うは易く行うは難し」です。自分たちの研究と社会的ニーズの接点を模索し、研究をプロデュースする挑戦を続けています。工学研究らしい、わかりやすさと実用性を重視しつつ、UV 硬化技術の本質的な問いにいつの日か応えられるように、これからも研究を続けていきたいと思います。

この度、研究室紹介の機会を頂戴いたしました関係者の方々に深くお礼申し上げます。

【新製品・新技術紹介】

レジスト用添加剤「アデカアークルズ GPA-5001」

株式会社ADEKA　情報化学品開発研究所　　岡田　光裕

1．はじめに

感光性材料は、電子情報分野において欠かすことのできない材料であり、塗料、製版材料、印刷インキ、接着剤などの分野だけではなく、液晶ディスプレイなどのフラットパネルディスプレイや、ホログラム材料、プリント配線基板、半導体材料などの電子部品の製造に多く用いられている。感光性材料の中で、光エネルギーを用いてラジカルや酸、塩基等、重合活性種を発生させる化合物を光開始剤と言い、樹脂配合物の特性を決定するうえで重要な成分である。当社では各重合活性種を発生する材料開発を行っている他、光開始剤と共に用いる関連材料も開発している（表1）。

液晶パネルには、ブラックマトリックスやカラーフィルター、透明絶縁膜等の光ラジカル硬化を用いたネガ型レジストが用いられ、その製造プロセスでは、フォトリソグラフィー法によるパターン形成後に230℃の加熱が行われるため（図1）、レジスト硬化膜の耐熱性は重要である。耐熱性向上にはレジスト樹脂の酸化劣化を防止することがポイントであり、特にフェノール系酸化防止剤（以下「AO」と表記）がその効果に優れる。しかしAOは光硬化時の重合活性種であるラジカルをトラップしてレジスト感度を低下させてしまう。

当社新製品「GPA-5001」は、AOと同等の優れた酸化劣化防止効果を有し、かつ光ラジカル硬化の感度を全く低下させないという特徴を有し、光ラジカル硬化型感光性材料に最適な添加剤である。本稿ではGPA-5001の製品概要及び、ラジカル硬化系ネガ型レジストへの添加効果に関する評価データを紹介する。

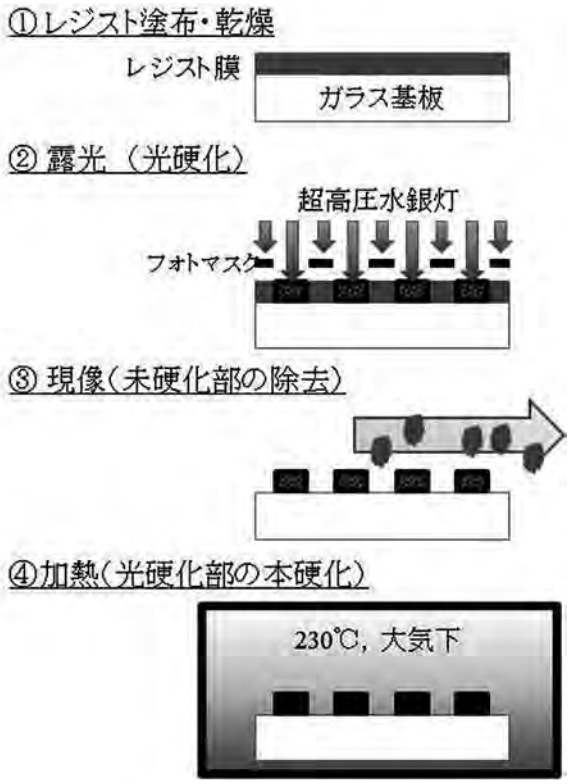

図1　LCDパネルの製造プロセス（略図）

表1　当社の感光性材料ラインナップ（アデカアークルズシリーズ）

	製品名	特徴
光ラジカル開始剤	NCI-831 NCI-930 N-1919	超高感度，h線感度 高感度，高透明 高感度
光酸発生剤	SP-056, SP-140 SP-082, SP-606	Deep-UV用，高品質タイプ i線高感度，高溶解性
カチオン開始剤	SP-171	高感度，厚膜硬化
光塩基発生剤	PBシリーズ	（開発品）高感度
レジスト用添加剤	GPA-5001	光硬化反応を阻害せずに硬化膜の酸化劣化を防止
アルカリ現像性樹脂	WR-301	高感度&高現像性，高耐熱性，他

2．製品概要

GPA-5001の製品データは以下の通りである。

外観：白色粉末
融点：157℃
溶解性：2wt%（PGMEA/25℃）
保存条件：室温、暗所
製品形態：5kg（ファイバードラム入）

3．ラジカル系ネガ型レジストへの添加効果

ラジカル系ネガ型レジストでのGPA-5001の添加効果を、光硬化特性（線幅感度）とレジスト膜の耐熱性（400nmの透過率変化による黄変度合い測定）で評価した。評価条件は表2、表3に示す。

表2　レジスト組成（重量比）

	添加剤なし	GPA-5001添加	AO添加
アルカリ現像性アクリルポリマー	14.9		
多官能モノマー	11.8		
光ラジカル重合開始剤	0.3 NCI-930, ADEKA製		
添加剤	0	0.4	0.4
カップリング剤	<0.1		
レベリング剤	<0.1		
PGMEA	72.8		

表3　評価条件

	線幅感度	耐熱性
成膜	スピンコート2～3μm, 90℃×90sec.	
露光	20～80mJ/cm^2 フォトマスクL/S=20μm	40mJ/cm2 フォトマスク無し
現像	40sec., KOH系現像液	無し
加熱	無し	230℃×30～120min.

光硬化特性の評価結果（図2）より、AO添加レジスト（▲）では感度が低下しているのに対して、GPA-5001添加レジスト（●）は添加剤なし（◇）と同等の感度特性を示している。このことより、GPA-5001は光照射により発生したラジカルによる重合反応を阻害していない。

耐熱性試験（図3）では、230℃加熱の時間と共に添加剤なしレジストの黄変が進むのに対して、GPA-5001添加（●）、AO添加（▲）は高い透過率を維持し、レジスト膜の熱安定性が向上している。AOは、樹脂の熱劣化過程等で生成する活性ラジカルを速やかに安定化することにより樹脂の酸化劣化を防止することが知られており、GPA-5001も加熱時に同様のメカニズムが機能したためと考えている。

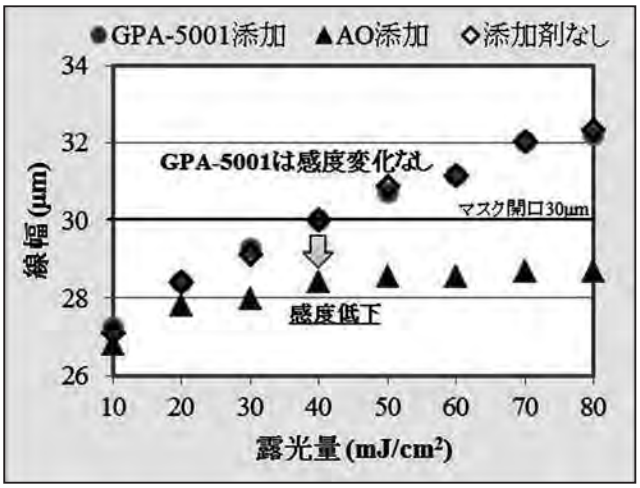

図2　線幅感度評価

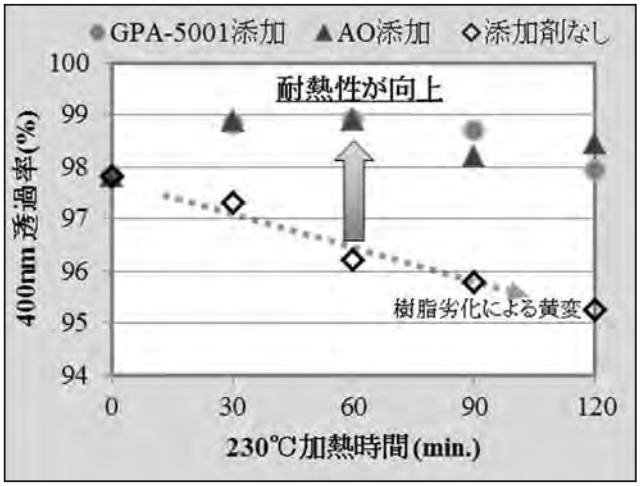

図3　耐熱性試験

4．おわりに

GPA-5001は液晶パネル製造で重要なレジストの耐熱性向上を感度低下させずに実現できる、他に類のない材料である。他の様々な感光性材料においても、光硬化特性を変えることなく耐熱性等の向上が可能と考えている。今回紹介したGPA-5001の他、当社感光性材料にご興味の方々にはご一報を頂ければ幸いである。

問合わせ先：
株式会社ADEKA　情報化学品開発研究所　光素材研究室
Tel: 050-5518-4354　Fax: 03-3809-8278
E-mail: m-okada@adeka.co.jp

【会告】

【見学会】

日時：８月25日（木）14時～17時
見学先：NTT技術史料館（武蔵野市）
参加資格：当会会員のみ
参加費：無料
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：20名程度（申込締切：８月５日（金））
※詳細ご案内については後日通知します。

【第26回フォトポリマー講習会】

会期：９月７日（水）～８日（木）　９時30分～17時40分
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
協賛：日本化学会
プログラム
Ⅰ　基礎編（９月７日）
１）フォトポリマーの光化学
　　東京理科大学　青木健一氏
２）フォトポリマーの材料設計
　　信州大学　上野　巧氏
３）光酸発生剤の基礎
　　サンアプロ㈱　白石篤志氏
４）トピックス　超分子ネットワーク
　　東京大学　伊藤耕三氏
Ⅱ　応用編（９月８日）
５）微細加工用レジスト
　　兵庫県立大学　渡邊健夫氏
６）コーティング分野におけるモノマーと
　　フォトポリマーの役割と設計思想
　　荒川化学工業㈱　澤田　浩氏
７）ウエハーコート用感光性耐熱材料
　　日立化成デュポンマイクロシステムズ㈱　大江匡之氏
８）コーティングの表面・界面と接着
　　神戸大学　西野　孝氏
９）フォトポリマーの特性評価
　　大阪市立大学　堀邊英夫氏

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（申込締切：８月20日（土））

【第217回フォトポリマー講演会】

日時：10月12日（水）12時30分～16時30分
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
テーマ：『EUVリソグラフィ』
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28年度総会報告】

日時：2016年４月25日（月）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：47名（委任状10名含む）
議案：
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年度事業計画の件
４．平成28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。

編集者　小関健一　　2016年7月1日発行
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　千葉市稲毛区弥生町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/