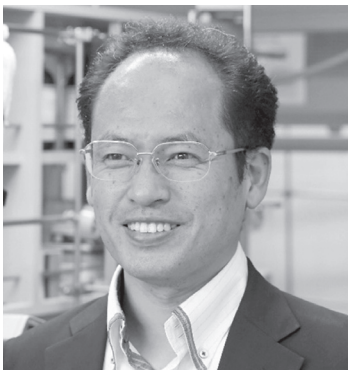
The Technical Association of Photopolymers,Japan

フォトポリマー懇話会　ニュースレター

No.87 July 2019



30年のときが過ぎて

大阪市立大学大学院工学研究科　教授

小畠　誠也

今から30年以上も前のことである。筆者が学生であったころ、驚くような発見・発明を目の当たりにした。髪の毛の直径ほどの大きさの歯車が米国で作製された。それは精巧に作られており、実際に動かすこともできる。直接目視で見えない大きさのものがフォトリソグラフィの技術を駆使して作製されたようである。学生であった筆者は当時それがどのようにしてできたのかはわからなかったが、改めて調べてみると巧妙に作られていることがわかった[1,2]。シリコン薄膜の堆積と、望みの形にエッチングすることを繰り返すことにより、微小歯車を完成させている。このような技術は今日ではさまざまなところで応用されており、MEMS（微小電気機械システム）分野として大きく広がっている。

図1には、物質の大きさをまとめている。左上にはバイオ系のものを、右下には人工物のものを示している。大きなマシンは部品の組み合わせによって完成するが、マイクロ歯車は部品の作製と組み立てを同時に行って作られている。ナノメートルサイズのマシンになれば分子自身がマシンとなるため、設計図を書くように分子をデザインすることになる。まさしく、分子マシンである。生体内では特定のタンパク質が生体分子マシンとして設計図であるDNAを使って読み取り化学物質を迅速に製造している。すばらしいマシンの例が体内に存在する。

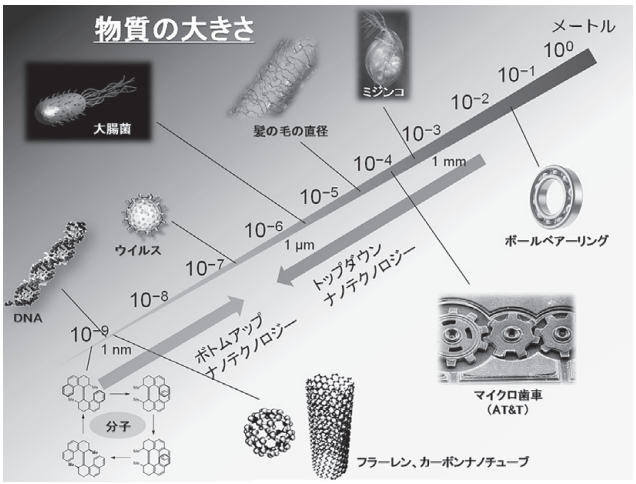


図1　バイオと人工物の物質の大きさ

今年5月に元号が平成から令和に変わったが、平成の時代はエレクトロニクスの発展がすさまじく、まさにナノテクノロジーの時代であったといっても過言ではない。液晶ディスプレイ、携帯電話、スマートフォンに代表されるように、多くの電子機器が登場し、ナノテクノロジーが活躍した。フォトリソグラフィ技術の発展はトップダウン型のナノテクアプローチであり、分子・原子から作り上げる技術はボトムアップ型のナノテクアプローチと言われた。原子・分子の世界では、1985年（昭和60年）にフラーレンが発見され、1996年（平成8年）にRobert F. Curl Jr., Sir Harold W. Kroto, Richard E. Smalleyの3名がノーベル化学賞を受賞した。1991年（平成3年）には飯島澄男氏によってカーボンナノチューブが発見された（実際には既に

見つかっていたが、この時に構造が明確になった）。2016年（平成28年）に「分子マシンの設計と合成」の功績でJean-Pierre Sauvage, J. Fraser Stoddart, Bernard L. Feringaの3名にノーベル化学賞が授与された。生体内での特定のタンパク質がマシンとして活躍しているように、分子の世界でも分子マシンが活躍する時代が近い将来やってくる。

一つ一つの分子の反応による動きが、大きな物質の動きへと増幅することができれば、分子マシンというわけではないが、“分子を利用した新しい動的マシン”と成り得る。フォトクロミック化合物の一種であるジアリールエテンは、光可逆的に異性化する分子であるが、光異性化に伴いわずかに分子サイズが変化する。この分子サイズの変化が結果的に分子結晶の可逆的な変形をもたらす。図2にその例を示すが、その変形は伸縮、屈曲、ねじれなど多様であり、分子構造や結晶構造の違いによって変形の様子が異なる[3)]。このような光によって変形する現象をフォトメカニカル現象という。また、偏光照射、照射波長、照射方向に依存して変形の様子が異なる[4,5)]。可逆的な変化ではないが光を当てると爆発的に結晶が砕け散るものもある。これらはすべて光反応によって生じた分子構造変化による結晶へのひずみの蓄積の結果である。結晶の相転移現象と組み合わせると、さらに複雑な動きとなる。分子が密に詰まった結晶であるがゆえに、分子一つ一つの動きが直接結晶の動きへと結びつく。従来からよく知られている[2+2]光環化反応や、[4+2]光環化反応を示す結晶においてもフォトメカニカル現象が報告されている[6)]。図3にはフォトメカニカル現象を示す分子結晶を構成する分子群を示す。分子結晶のフォトメカニカル現象は今や特別な現象ではなく、さまざまな分子系で起こる現象として認知されてきた。

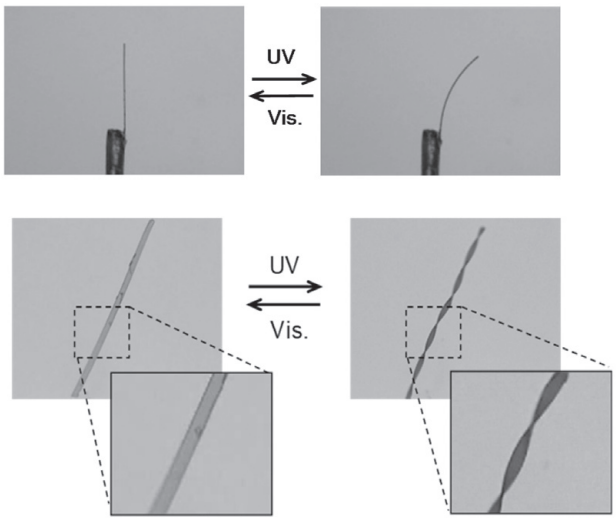


図2　ジアリールエテン結晶の光変形の様子

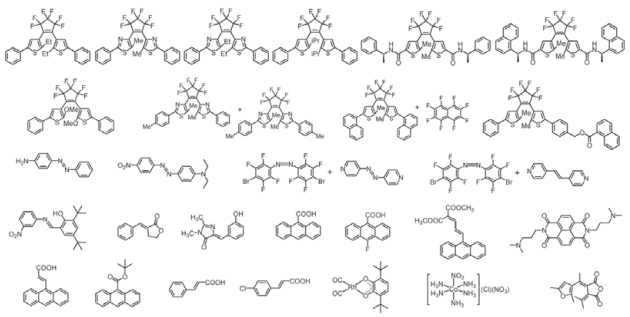


図3　フォトメカニカル現象を示す分子結晶を構成する分子群

このようなフォトメカニカル結晶を単に部品として用いるのであれば、配線を必要としないため、圧電アクチュエータでは不可能な超微小領域でニーズがあるであろう。また、光を用いるフォトアクチュエータでは、光の強度だけでなく、光の照射波長や偏光照射など光の特性を最大限に利用することができるため、動的マシンの部品などさまざまな変形を引き起こすアクチュエータに利用できるであろう。材料の大きさの制御や材料の耐薬品性、機械的強度の向上、繰り返し耐久性の向上など応用に向けた取り組みが今後必要になってくると思われる。近い将来、有機結晶フォトアクチュエータの実用化を夢見るときが来るであろうか。

参考文献

1）1987年に米国AT&Tベル研究所で作製
2）藤田博之，ナノ・マイクロマシンの展望，生産研究，**55**, 342-350 (2003).
3）M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev.*, **114**, 12174-12277 (2014).
4）A. Hirano, D. Kitagawa, S. Kobatake, *CrystEngComm,* **21**, 2495-2501 (2019).
5）D. Kitagawa, H. Tsujioka, F. Tong, X. Dong, C. J. Bardeen, S. Kobatake, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 4208-4212 (2018).
6）P. Naumov, S. Chizhik, M. K. Panda, E. Boldyreva, *Chem. Rev.*, **115**, 12440-12490 (2015).

【研究室紹介】

芝浦工業大学　工学部　応用化学科　無機材料化学研究室

教授　　大石　知司

芝浦工業大学 大石と申します。本紙において研究室の紹介を行う機会を与えていただき感謝いたします。私が主宰する無機材料化学研究室（大石研）の経緯、研究内容、研究設備などについての概略を紹介したいと思います。

私は、2002年に芝浦工業大学 工学部 応用化学科に着任しました。それまでは民間会社（電気会社）にて機能性セラミックス材料や薄膜材料、プロセスに関する研究を行っていました。本学に着任してからは、有機無機ハイブリッド機能性薄膜材料の研究および光やマイクロ波を使った薄膜を形成するための新プロセスの研究開発を行っています。図１は、研究室で行ってきた、または現在進行中の研究の概略を示しています。いずれも機能性薄膜材料に関する新材料開発および新プロセス開発ですが、基本技術は溶液中の化学反応で無機ポリマーを作製するゾルゲル法を利用して、ナノレベル・分子レベルで無機材料と有機材料を融合した新機能性材料を開発することです。有機ポリマーとのハイブリッド化技術や機能性色素材料との融合化を図り、新しい機能を持つ有機無機ハイブリッドポリマーを生み出すことです。また、この薄膜合成にあたり紫外光、エキシマ光、レーザ光などの光エネルギーやマイクロ波照射などを利用しています。開発した機能性薄膜は図中に示すように種々の応用展開先に供しています。展開先の分野でどのような事が問題となっているのかを知り、そこに我々の開発した薄膜材料がどのように展開が可能か、またさらなる性能向上のためにはどのような材料が必要とされるのかなど、目的指向型研究を推進しています。これまでに多くの企業との共同研究を実施し、実用化されたものや現在進行中のものがあります。

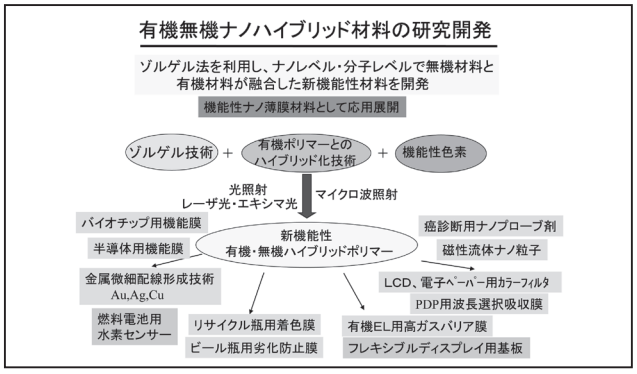


図１　研究概要

ここでは、光が関係した最近行っている研究について紹介します。

一つは液晶デバイスのカラーフィルタの高性能化と簡便なパターン形成法の開発を目的に行っているものです。これはラテント顔料と新たに合成したアルコキシ基が結合したアクリル高分子と光酸発生剤を混ぜ、基板上に薄膜形成後フォトマスクを介して光を照射すると、ガラス基板上のSi-OHとアルコキシ基が光照射された部分に発生した酸の触媒効果によりゾルゲル反応が進行し化学結合が生じます。このため、光照射部の密着性と膜の硬度が高められ、テープによるリフトオフ法により100-25μmパターンが形成されます。ラテント顔料は顔料の官能基に脱離可能な有機基を導入したもので、顔料分子間の水素結合やπ－πスタッキングを防止し溶媒に可溶にしたものです。また、導入した有機基は熱や光エネルギーの付与により簡単に気体となり除去可能です。従来のカラーフィルタ顔料は溶媒に不溶なため分散が難しいこと、二次粒子が生成しやすいこと、薄膜中への導入が難しいことなどがあり、カラーフィルタ膜の光学特性も劣るものとなっていました。ラテント顔料を使用すると染料のように溶媒に可溶ですので、薄膜導入が容易であり、また熱処理などにより薄膜中で顔料に戻り顔料の耐光性や耐久性を発揮します。このため光学特性の良好なカラーフィルタ膜の作製が可能です。また、パターン膜の作製も簡便なリフトオフ法でできるため、従来のフォトリソ法に比べ低コストな方法となっています。

次は、フレキシブルデバイス基板用に使用される有機フィルム上に形成する、高ガスバリア膜の低温形成法について紹介します。電子デバイス用のフィルム基材に求められる要求に、高いガスバリア特性があります。通常の有機フィルムはガスバリア特性が悪いため、この上層に緻密な無機膜を形成します。しかし、有機フィルムの耐熱性の低さが緻密な無機膜の形成を困難なものにしています。当研究室ではポリシラザン塗布膜への光照射（紫外線やエキシマ光）により緻密なシリカ膜が低温で形成できることを見出すとともに、この薄膜が高いガスバリア性を持つことを明らかにしました。この方法は塗布膜への大気中での光照射により、緻密膜が低温でできることに特徴があり、多様な有機フィルムへのガスバリア特性の付与が可能です。

最後にレーザ照射と銅の金属錯体を用いた、大気中

での微細銅配線形成技術について紹介します。これはグルオキシル酸（GA）がCu^{2+}イオンに結合した化合物ですが、この錯体膜にレーザを照射すると照射部位のGAが還元脱離するとともにCuが生じます。銅錯体部分は可溶な溶媒で除去でき、レーザ照射部位に銅配線が形成できます。GAはCO_2, H_2Oなどの気体となり分解し、系外に除去されますので銅の導電性への影響を排除できます。この方法は酸化されやすい銅を大気中で生成できるため、設備も簡便で高速で銅配線形成が可能です。

図2は、研究室で常時使用している機器類を示しています。薄膜表面はデジタルマイクロスコープや走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察しています。合成した化合物は、可視紫外吸収スペクトルや赤外スペクトルのほか、熱分析装置とガス分析を連結したTG-MSなどにより調べています。この他、大型のSEM、X線回折装置、NMR、AFM、TEM、EPMAなどの大型装置は、大学の共通分析装置が集められている共通機器センター（テクノプラザ）を利用し、より詳細なデータ収集と分析を行っています。

図2　研究室所有の機器分析装置

以上、研究室概要を説明しましたが、共同研究など何かご一緒できる機会があれば、ご一報ください。よろしくお願いいたします。

（大石　知司：tooishi@sic.shibaura-it.ac.jp,
〒135-8548　東京都江東区豊洲3-7-5）

【新商品・新技術紹介】

水溶性UV硬化材料「アデカアークルズKRX-8200シリーズ（開発品）」

株式会社ADEKA　情報化学品開発研究所　　長坂　一輝

1．はじめに

近年、環境負荷低減に向けた揮発性有機化合物（VOC）の排出規制が強化されている。UVインキなどの光硬化材料では、VOC低減の取り組みとして無溶剤型や水系の光／熱硬化材料が検討されているが、当社ではさらなる低VOC化を達成するため、これまで培ってきた有機合成技術とUV硬化技術をベースに完全水溶型のUV硬化材料を開発している。

一般的に、水に溶解する材料を用いて作製した膜は、その親水性の高さから耐水性が低く、信頼性に劣る。当社は、架橋密度を最適化することで水溶性と耐水性を両立した水溶性UV硬化材料アデカアークルズKRX-8200シリーズ（開発品；以下本材料）を開発したので紹介する。

2．開発品概要

本材料は印刷やコーティングはもとより、電子材料やディスプレイ向けをはじめとする、あらゆる分野に応えるために開発した材料である。詳細は後述するが本材料はコーティング剤としても、ネガ型パターニング材料としても適用できるユニークな特徴を有し、環境や人体への負荷低減の他、従来の有機溶媒系では使用が制限されていた溶剤耐性の低いプラスチック基材を侵すことなく使用できる。

図1に、本材料の使用イメージを示す。コーティング剤として使用する際には、プラスチック基材などに塗工し、水を乾燥させ、そのまま紫外線を照射し硬化させる。一方、ネガ型パターニング材料として使用する際には、前述同様に塗工・乾燥するが、フォトマスクを介して紫外線を照射させると光の当たった部分だけが硬化し、現像により所望のパターンが形成できる。ネガ型パターニング材料は、一般的にアルカリ現像液や有機溶剤を用いてパターニングを行い、最後に現像液を水洗する。本材料は水のみで現像するため、リンス不要で廃液量が少ない低環境負荷なパターニング材料である。

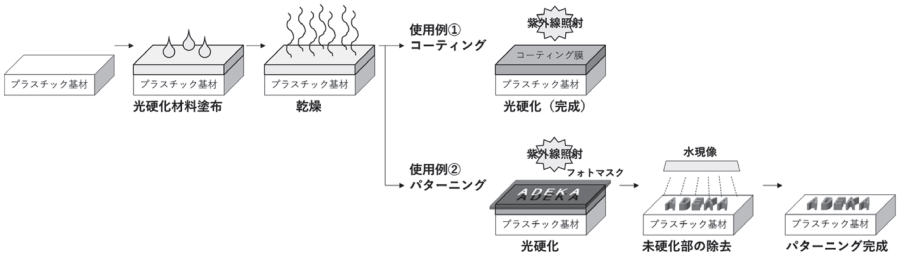


図 1　KRX-8200シリーズの使用イメージ

3．本材料の評価例

本材料の代表的な液物性を表 1 に示す。水のみを溶媒とした均一な水溶液である。現行の無溶媒型やエマルジョン型と比較して低臭気な点も特徴である。

表 1　液物性

液タイプ	1液
溶媒	水
固形分	10～15wt%
粘度	150～300mPa・s

3－1．コーティング評価結果

製膜条件を表 2 に、PET フィルムを用いた膜物性を表 3 に、ポリエチレン（PE）基材を用いたOTR測定結果を図 2 に示す。本材料の硬度は高くないものの透明性および酸素バリア性が高い特長を持つ。また、PE基材にコーティングすることで約10倍程度の酸素バリア性の向上を確認した（図 2）。

表 2　コーティング製膜条件

塗工	バーコーター（仕上がり膜厚2μm）
乾燥	80°C1min
UV照射	Fusion Hバルブ 350mJ/cm^2 350mW/cm^2 (UVA)

表 3　コーティング膜物性

全光線透過率	92 %（PET Film 92 %）
HAZE	0.6 %（PET Film 0.6%）
鉛筆硬度	B
水接触角	40°

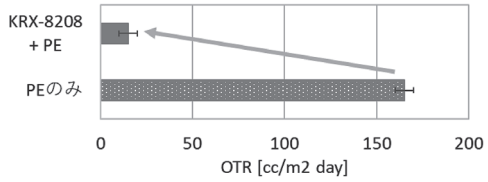


図 2　OTR測定結果

3－2．パターニング評価結果

本材料のパターニング条件を表 4 に、パターンのSEM画像を図 3 に示す。UV硬化部と未硬化部のコントラストが高いために、図 3 に示すように直線性良くパターニングが可能である。なお、本評価ではSEM観察するためにガラス基板上にパターニングしたが、本材料は基材の限定はなくプラスチックフィルムなどへのパターニングも可能である。

表 4　パターニング条件

基板	ガラス
塗工	スピンコーター（仕上がり膜厚6μm）
乾燥	90°C1min
UV照射	超高圧水銀ランプ 400mJ/cm^2 30mW/cm^2 (365nm) マスク開口15μm
現像	現像液：水　現像時間：25sec
後加熱	＊200°C20min（SEM観察のため）

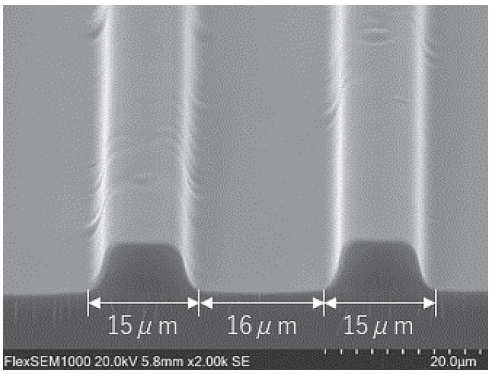


図 3　SEM画像

4．おわりに

当社は低VOCを達成するためのアプローチとして、完全水溶性およびUV硬化に着目し、水溶性UV硬化材料を開発している。本稿では紹介できなかったが、ハードコート剤やUVインク向けの開発もしており、本材料にご興味の方々にはご一報頂ければ幸いである。

お問い合わせ先：
株式会社ADEKA
情報化学品開発研究所　新材料研究G
Tel : 050-5518-4343　Fax : 03-3809-8278
E-mail : nagasaka@adeka.co.jp

【会告】

【第29回フォトポリマー講習会】

会期：8月29日（木）～30日（金）9時30分～17時
会場：東京理科大学　神楽坂キャンパス2号館
　　新宿区神楽坂1-3
協賛：日本化学会
プログラム
Ⅰ　基礎編（8月29日）
1）フォトポリマーの光化学
　　大阪府立大学　岡村晴之氏
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）フォトポリマーの特性評価
　　リソテックジャパン㈱　関口　淳氏
Ⅱ　応用編（8月30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㈱　冨樫春久氏
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）光硬化型接着剤の概要と光アニオン硬化、
　光硬化型黒色接着剤
　　㈱スリーボンド　大槻直也氏
9）トピックス
　黎明期からのリソグラフィの進化：
　悠久のレジスト材料開発
　　神奈川大学　鴨志田洋一氏
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16日）

【見学会・第233回講演会】

日時：9月11日（水）13時30分～16時
見学先：日立化成㈱　パッケージングソリューションセンタ
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。
※詳細ご案内については後日通知します。

【第234回フォトポリマー講演会】

日時：10月11日（金）13時00分～17時00分
会場：大阪市大文化交流センター
　　大阪市北区梅田1-2-2-600
　　大阪駅前第2ビル6階
テーマ：『フォトポリマー材料の新展開』
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）

【平成31年度総会報告】

日時：2019年4月25日（木）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：32名（委任状7名含む）
議案：
1．平成30年度事業報告承認の件
2．平成30年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件
3．2019年度事業計画承認の件
4．2019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　　2019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
　千葉大学大学院工学研究院　融合理工学府　物質科学コース内
　電話／FAX　043－290－3460　　URL：http://www.tapj.jp/