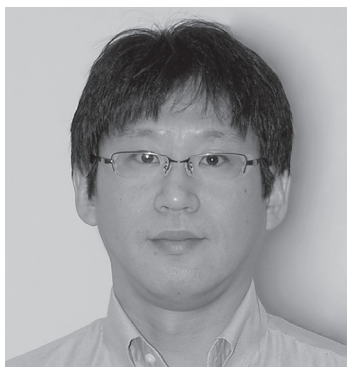


フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.96 October 2021



PAGからフォトポリマーへ

丸善石油化学株式会社

朝倉 敏景

フォトポリマーへ

筆者は半導体向けフォトレジスト基材であるフォトポリマーの老舗供給元である丸善石油化学株式会社（以下、丸善石油化学）研究所機能性樹脂開発課に所属し、研究開発業務に従事している。顧客は内外の主要レジストメーカーであり、その応用分野は化学増幅型レジスト（chemically amplified resist: CAR）黎明期から供給を続けているKrFレジストにはじまり、ArFはもとより最先端のEUVレジストや下層膜まで幅広く、それらの分野へ種々の樹脂を供給している。

しかしながら、永年の間、筆者はスイス・Ciba-Geigy社（Ciba-Geigy）を始めとするいわゆる外資系企業で、CAR添加剤である光酸発生剤（photoacid generator: PAG）の研究開発に携わってきた（所属は日本法人であったが、いずれの場合も業務上の指揮系統は本国に属していたため、以下本社名表記とする）。

巻頭言の機会を与えてくれたフォトポリマー懇話会への感謝とともに、筆者の研究開発の歩みを通したフォトレジスト部材の歴史を振り返ってみたい。

丸善石油化学でのフォトポリマー

まず、丸善石油化学でのフォトポリマーについて述べたい。1976年より丸善石油株式会社は*p*-エチルフェノールの還元により*p*-ヒドロキシスチレン（*p*-hydroxystyrene: PHS）を製造し、それを原料とした直接重合によりポリ*p*-ヒドロキシスチレン（poly(PHS)）を工業的に製造する技術を開発し、製造を開始した。その後、ビジネスは現在の丸善石油化学に継承され継続されている。

poly(PHS)の開発初期におけるターゲット用途は、エポキシ樹脂硬化剤であった。ビニル重合物であるため、ノボラック型フェノールと比較してオリゴマー分が少なく、硬化物の熱的特性が向上していたことから、世界的に多くの顧客を得ていた。

80年代後半から、CAR型KrFレジスト樹脂としてのサンプルワークが始まった。硬化剤用途として開発されたため、樹脂色相は茶褐色を呈しており、KrFレジスト樹脂として使用するには露光波長における透明性を改善する必要があった。当初、樹脂の水素化還元による改良方法が見出されたが、その際、水素添加率の分子量依存性が認められた。サブミクロンレベルの解像性が要求されたレジスト用途では、この還元不均一性による現像中の不溶解分生成が、実用上の大きな課題となった。抜本的な製法改良に乗り出し、KrFレジスト樹脂を目的とした新たなプロセスの開発に成功し、poly(PHS)およびその類縁体を製造・供給してきた。現在では、CARレジスト樹脂の商業供給をスタートして四半世紀以上が経ち、KrFからArF、さらにEUVレジスト樹脂や下層膜樹脂など広い用途で製品をラインナップしている。

その開発の経験を通しての学びは、用途要求にマッチした樹脂製造の重要性である。近年はKrFレジストの厚膜化に伴って、高粘度高濃度樹脂溶液の要求が高まっている。また、近い将来急激な需要増が求められているEUV樹脂製造では、極めて高い不純物制御が必要とされている。丸善石油化学はそのような用途要求に対し、積極的な設備投資によって対応している。また逆に、poly(PHS)をアセタール化し、アルキルス

ルホン酸のような比較的弱い酸に対して応答性を示す高感度なアセタール樹脂を製造して、MVEのグレード名でi線・KrFレジスト樹脂として顧客へと提案している。そのようにして培った顧客との信頼関係のもとに、種々のフォトポリマーを一貫して提供してきた。

所属する研究所機能性樹脂開発課は、課員40名ほどの体制でCAR用途樹脂の研究開発をおこなっている。具体的には、顧客対応部門である機能化学品部から届く顧客要望をもとにして、ラボにて実機適応可能な樹脂の製造処方を作成する。続く実機製造での確認の後、処方を製造部門へ引き渡すところまでを開発課の職務範囲としている。その一連のプロセスを通じ、評価部門である品質管理課や問題解決部署の製造技術課などと協業しながら、日々新規製品を開発している。筆者の経験から、研究開発部門ではその本来有する特殊性・秘匿性のためか、持っている知識や情報を他部門と共有しにくい傾向が往々にして見られる。しかし、ここ丸善石油化学レジスト関連部門では、ほぼすべての関連部署が研究所敷地内に集約されており、部門間をまたいだ気軽なコミュニケーションを実現している。

また、日々厳しくなってゆくレジスト用途部材への品質要求に応えるべく、社内他部門から独立した独自のISO上の品質管理組織を持ち、関連部署が一体となった総合的な品質管理を行っている。結果、フォトポリマー事業を展開する機能化学品部ならびに研究所機能性樹脂関連部署は、財団法人日本科学技術連盟が授与する2018年度日本品質奨励賞品質革新賞を受賞している。

PAGの研究開発

次いで、筆者のPAG研究開発を述べる。阪神淡路大震災の影響も色濃く残る1996年、Ciba-Geigyは合併を発表し、所属していた本社直轄の研究部門は閉鎖となった。混乱の中、運良く、合併時のスピン・アウトにより新たに立ち上がったスイス・Ciba Specialty Chemicals社（Ciba）添加剤事業部へと上司・同僚らと共に迎えられた。

当時、添加剤事業部はイルガキュアの登録商標を持つ一連の光開始剤製品群を、その主力ビジネスの1つとしていた。現在でこそ光開始剤は産業用途でのコーティング・塗装など種々の応用分野での光硬化に用いられる汎用品であるが、その礎を築いたのはCiba-Geigyといえよう。スイス・マルリー研究所で光開始剤類縁体の合成を行いながら、スイス・パーゼル研究所にて応用分野での評価方法を確立し、見出したリード化合物を主要国において特許化した。次いで得られた応用評価結果を宣伝資料として化合物を顧客へ提案し、顧客とともに応用分野を拡大しながらビジネスを広げていったのである。このビジネスの成功は、化学

会社が本来持つ合成技術のみによってなされたわけではなく、応用分野における必要十分な社内評価チームに負うところが大きい点が興味深い。それらの資産を受け継いだCibaは、当時この分野においてほぼ独占的な地位を占めていた。このような背景のもと、筆者らは関連ケミストリーの水平用途展開として、イオン性PAGが主流であるCAR分野に一石を投じるべく、非イオン性オキシムスルホネートを用いたCAR添加剤としてのPAGの研究開発を開始した。フォトレジストのネガ型とポジ型の違いの理解から始めた。まったくの門外漢であった筆者らはSPIE preprintやフォトポリマー国際会議の文献を教科書として知識を獲得していった。

また、当時同様に特殊化学品であったエポキシ樹脂アラルダイトを主製品としていたCibaポリマー事業部が、米国・大手コーティング会社Olin社と共に事業展開として取り組んでいた半導体レジスト共同開発プロジェクトが、偶然にも時を同じくして終わりを迎えていた。廃棄予定であった中古露光機をバーゼルから引き取って宝塚研究所まで送り、同じ建屋での合成チームの手による新規PAGの評価を始めた。評価チームにより得られた結果は直ちに共有され、次の合成へとフィード・バックされた。プロジェクトへ参加していた同僚や他社研究員からの助言などはPAG研究開発の立ち上げ時において助けとなったのはもちろんだが、チーム間での頻繁な意見交換の重要性をこの時に学んだ。スイス開始剤開発でも、合成・評価両チームは同じ国内にあったが、開発員たちは定期的に片道2時間以上かけて各々のデータを持ち寄り開発の方向性を決めねばならなかった。この日本とスイスとのスピード感の差は明白であり、顧客に高く評価された点であった。この観点から丸善石油化学レジスト関連部門の地理的一体感は理想的といえる。昨今、コロナ禍のため、電子機器の改良によるテレコミュニケーションの飛躍的な進化が仕事の仕方を変えている。地理的に離れた組織内での一体感の醸成に、バーチャルではあるが、一定の役に立つと思われる。ただ、研究開発の進展に充分か否かは注意深く見守っていく必要があるだろう。

PAG研究開発は2009年ドイツ・BASF社によるCibaの合併を経ても続けられた。KrF用途を始め、g-線、i-線、ArFの各露光向けオキシムスルホネートPAGのみならず、イオン性の新規オニウム塩PAGや移動度の低いアニオン部位など多岐にわたる製品群がその間に送り出された。ちなみに、LCDカラーレジスト向け光硬化剤として広く用いられているオキシムエステルは、Ciba宝塚・尼崎研究所におけるオキシムスルホネートPAGの研究開発からの派生品がその端緒である。

PAG Bound Polymer

90年代より研究開発が続いてきたEUV露光技術がついに現実のものとなった。実現される高解像度イメージでは、熱処理時の酸の移動が、得られるパターンに悪影響を与える場合がある。そのため、生成する酸のアニオン部位の移動度を従来のものより低下させる必要がある。ArF液浸露光以来、嵩高く極性の高い置換基をアニオン部位に導入する手法が移動度低下のために一般的であったが、今回のEUV露光においてはさらなる低下が求められている。実現手段の1つとしてアニオン部位をポリマー側鎖に化学的に結合させる方法（PAG Bound Polymer: PBP）が提唱されてきた。この手法によって、アニオンの移動度は劇的に低下する。加えて、添加型PAGにみられるような塗布されたレジスト膜中でのPAGの凝集が妨げられ、PAG部位の分散がより均一となる。結果として、より高い解像度や優れたラフネスが実現するといわれている。産業化実現のためには、イオン性PAGモノマーの均一な共重合条件の確立や、光反応を制御した環境下でのPBP製造など種々問題の解決が必要となる。この新規分野において、筆者の知識や経験を活かせればと考えている。

最後に

PAGの研究者であった筆者が丸善石油化学での樹脂開発に就いたきっかけは、仕事上直接のつながりとはもとより、当フォトポリマー懇話会などの交流を通じて作り上げた人間関係によるところが大きい。その関係は丸善石油化学を始めとする原料メーカーや顧客であるレジスト業界、デバイス業界、アカデミア、公的評価機関のみならず、評価機器製造販売会社や受委託製造先など幅広くおよんでいる。これまでPAGの研究開発結果の提供を通じてフォトポリマーの社会と関わってきたが、興味深いことに、今は逆にこの関係によって社会から現在の職務が与えられ生かされている感覚が強い。現職のフォトポリマー開発においても、開発課課員を始めとする次世代を担うべき優れた丸善石油化学社員たちとの成果が、世代を超えてそのような社会との係わりを繋いでいくであろう。関係者各位に改めて謝意を表したい。

また、PAGからフォトポリマーへと新しい分野への挑戦の動機づけとなり原動力になったのは大学・大学院時代の専門分野である高分子科学への興味である。当時、必要にして十分な知識と経験を与えてくれた恩師・畑田耕一先生および岡本佳男先生の薫陶なくして、この興味の実現があり得なかったことはいまでもない。最後に、当初述べたように筆者の眼を通したレジスト関連部材の研究開発史であり、他の識者の見解と一部食い違ふところもあろう。ご笑覧いただければ幸いである。



【研究室紹介】

立教大学 理学部化学科 永野研究室

教授 永野 修作

1. はじめに

立教大学に名古屋大学工学研究科から永野が着任させていただき、1年あまりが経った。いわゆるコロナ禍の先の見えない、難しい状況ではあったが、初年度に配属された学生の努力と半分以上の学生が大学院へと進学してくれたことで、徐々に研究室の研究環境が整ってきた。この時機に、小関健一先生ならびに青木健一先生から、このような研究室紹介の機会をいただき、編集委員会の方々に謝意を表したい。当研究室は、液晶と高分子を中心としたソフトマテリアル材料の分子組織化、配向化に基づく、新たな分子機能の創出を目指している。生体が好例のように、分子の配列や配向をダイナミックに変化させ、情報シグナルの伝達や動力の発現を行っている。このような分子の動的な変化を人工的に実現する分子システムを構築し、新たなデバイスにつながるような研究を行っていきたいと考えている。

当研究室のスタートは、コロナ禍の2020年4月に名古屋大学から筆者が着任し、実質的には8月からとなった。4月の東京は、1回目の緊急事態宣言下、キャンパスのある池袋は誰も歩いていないゴーストタウン、学生の入構が制限される中、幸にも頼もしい8名の4年生が当研究室を選んでくれた。しかしながら、直接会ったこともなく、ミーティング、勉強会はすべてオンライン、不思議な感じのバーチャルな研究?の開始であった。予定されていた名古屋からの装置の移設も、時期も決まらず延期、実験系研究室としては、ある種の絶望的な不安の4月を過ごした。緊急事態宣言解除後すぐに、名古屋の古巣の関教授、竹岡准教授、原助教と、名古屋地元の業者様の助けがあり、大量の研究物資と分光器、高速液体クロマトグラフィー、スピコーターを輸送していただいた。立教では、学生が瞬く間に開梱し、前任の大山先生からいただいた実験台や棚に装置や物が並び、安堵したことを覚えている。実質的には、2020年8月から実験研究が開始でき、まずは、学生とアゾカップリング、モノマー合成、二種類のリビングラジカル重合をこなし、アゾベンゼン側鎖を持つ側鎖型液晶性高分子の合成から始め、おかげさまで光配向や配向構造評価まで行えるようになってきた（最近では、原子移動ラジカル重合のスランブが・・・）。立教大学には、フォトクロミック分子の森本教授、分光学の三井教授、光機能錯体の松下教授や和田教授など、光化学の研究が盛んに行われてお

り、オープンな雰囲気の中、協力して研究を進めていきたいと思っている。2年目の現在、昨年から博士前期課程（修士）1年に進学してくれた学生が5名、新しく学部卒研究生が6名と筆者の総勢12名で研究を遂行し（図1）、少しずつ新しい成果も出てきていると感じている。



図1 2021年度春季研究室メンバー

2. 研究内容

液晶性高分子を配向する、動かすことにより発現する分子機能の創出を目的とした研究を目指しており、並べ、動かす動力源として主に光を使う。よって、「高分子」、「液晶」、「光」が研究のキーワードになっている。また、分子配向制御には薄膜界面や自由界面（表面）の役割が大きく、界面構造の研究も重要な柱である。東工大資源研 市村先生、名古屋大学 関教授にて進められた分子組織としての液晶材料の表面光配向制御、高分子単分子膜、高分子組織体の光配向制御のテーマを基盤とし、高分子電解質やさまざまな相分離構造へと配向制御を適用することにより、新たな材料へと展開していきたいと意気込んでいる。高分子組織体の分子設計、合成、組織構造制御、構造評価、機能評価までを学生自身が行い、基礎的な知見から応用までの研究を幅広く行うことが当研究室の特徴となっている。

2. 1. ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の光配向

ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を自己集合と自己組織化を融合して配列・配向する研究が活発に行われている。マイクロ相分離構造の光配向制御は、当

時、東工大 彌田先生が開発したアゾベンゼンを有する側鎖型液晶高分子を導入したブロック共重合体薄膜を用いて、同時期に日本の二つの研究グループにより報告された^{1,2)}。当研究グループでは、偏光および非偏光照射を組み合わせた三次元的なマイクロ相分離シリンダー構造の配向制御⁹⁾や、液晶温度にて直線偏光の向きを変えるだけでマイクロ相分離構造がアクティブに動く分子システム^{4,5)}にも展開し、マイクロ相分離構造の光配向技術を確立している^{6,7)} (図2)。従来のフォトリソグラフィによる方法とは異なり、分子の自発的な自己集合構造と自己組織化によりマイクロ相分離構造の三次元的な配向制御を行う手法は、安価なナノ微細加工技術として利用できる。さらには、光応答性液晶の従来の静的なナノ構造から“アクティブ”に動くナノ構造へ、リソグラフィの概念にとどまらない新たなデバイスへ発展するものと期待する。

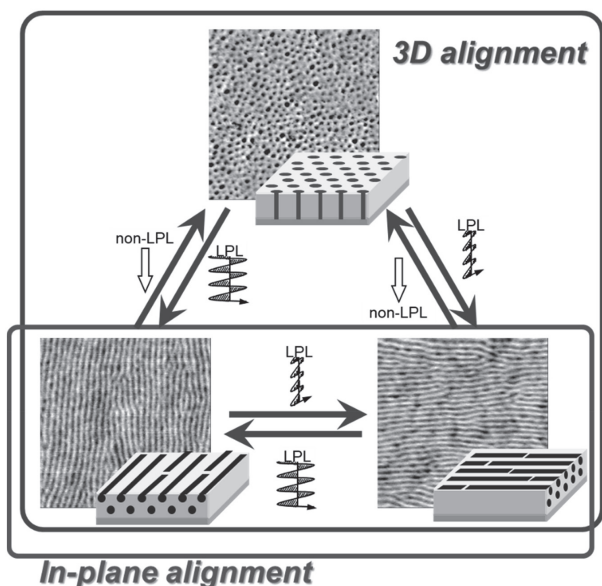


図2 ミクロ相分離構造の光配向制御 (三次元配向制御と面内配向制御)

側鎖型液晶性高分子ブロック共重合体の光配向には、薄膜にてランダムプレーナー配向を誘起することがカギとなる^{6,7)}。最近、最も一般的な側鎖型液晶基であるシアノビフェニル基とアゾベンゼン基を単にランダム共重合化すると、側鎖型液晶高分子にはめずらしい、ランダムプレーナー配向性を示す光応答性側鎖型液晶高分子となることを報告している^{8,9)}。液晶温度が150 °C以上に拡張されることもわかっており、ブロック共重合化することにより、より高温のガラス転移温度の分子間力が強いブロック鎖を持つマイクロ相分離構造の光配向への展開を期待している。

2. 2. 表面偏析構造を利用した側鎖型液晶高分子のランダムプレーナー配向誘起

高分子薄膜中にて表面張力の低い高分子成分が自発的に自由界面に偏析する現象を表面偏析や表面濃縮と呼ぶ。表面張力が低いアモルファスブロック鎖と側鎖型液晶高分子ブロック鎖を持つブロック共重合体は、アモルファスブロック鎖が選択的に表面に偏析するため、マイクロ相分離界面が表面と平行に形成され、界面と垂直になる液晶側鎖はランダムプレーナー配向となる^{6,7)}。この現象を利用すると、ホメオトロピック配向性の光応答性液晶高分子においてもランダムプレーナー配向が誘起でき、偏光照射による面内光配向制御に適した配向となる^{6,7)}。高分子薄膜に表面張力の低いブロック鎖を持つブロック共重合体を混合すれば、この表面偏析構造を自己集合的に形成するため、まったく光応答性を持たない液晶性高分子にアゾベンゼン側鎖型液晶ブロック共重合体を少量添加して高分子薄膜を調製するだけで、コマンドサーフェス型液晶光配向プロセスが可能となる¹⁰⁾ (図3)。自由界面に形成される光配向性高分子層への偏光照射により、液晶分子を自由な方向に光配向、書き換えが可能であり、塗るだけで液晶光配向デバイスとなる (液晶配向インク)。

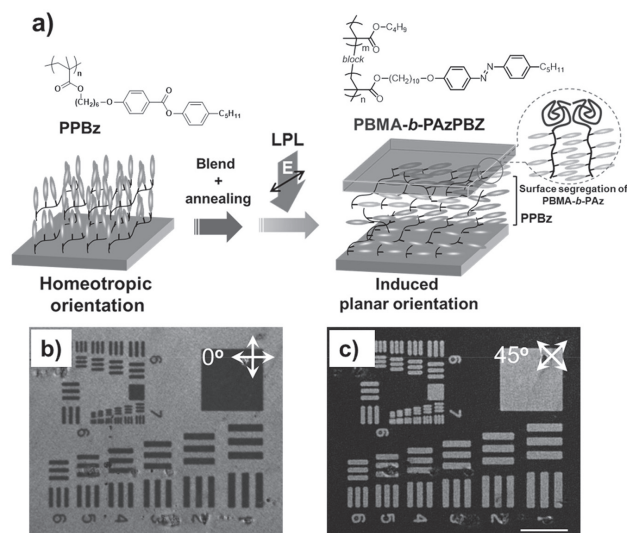


図3 ブロック共重合体の表面偏析を利用したコマンドサーフェス型の液晶高分子薄膜の光配向制御：ホメオトロピック配向性の側鎖型液晶薄膜に表面張力の低いブロック鎖を持つ光応答性液晶ブロック共重合体PBMA-*b*-PAzを添加するとPBMA-*b*-PAzの表面偏析によりランダムプレーナー配向が誘起される (a)。また、偏光照射によりコマンドサーフェス型の液晶配向が可能である (b, c)。

相対的に表面張力を下げれば、側鎖型液晶ブロック鎖を表面に偏析することができる¹¹⁾。表面張力の比較

的高いポリスチレンブロック鎖と光応答性液晶高分子鎖からなるブロック共重合体をポリスチレン薄膜に添加したスピコート膜を作製し、光応答性液晶高分子鎖を表面に自己集散的に偏析させた。すると、やはり相分離界面は表面と平行に形成されるため、偏析した液晶性高分子ブロックのメソゲンは、高度に主鎖が延伸した高分子ブラシ構造を取り、ランダムプレーナー配向となることが明らかとなった (図 4 a)。従来、表面開始リビングラジカル重合によって得ていた液晶高分子ブラシ構造が、ポリスチレンと液晶ブロックコポリマーを混合するだけのきわめて簡便なプロセスで得られる。溶液から液晶ブラシ構造は自発的に形成されるため、水滴を用いたハニカム構造の表面にも簡便に適用可能であり、ハニカム内に包摂された液晶液滴の bipolar-radial 構造のコマンドサーフェス型の光制御を可能とする¹²⁾ (図 4 b)。

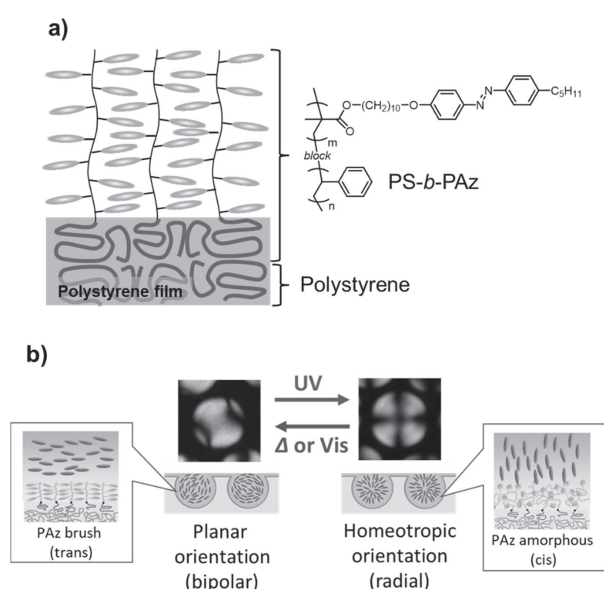


図 4 ポリスチレン膜に表面偏析した側鎖型液晶鎖の液晶高分子ブラシ構造 (a) とハニカム膜の細孔内に表面偏析させ、ネマチック液晶を内包した液晶ドロップレットの光配向応答 (b) : 表面偏析を利用すると自己集散的に賦形構造の表面に光応答性高分子ブラシ構造が導入できる。

液晶側鎖モノマーと電解質などのアモルファス側鎖モノマーを重合した共重合体は、側鎖液晶層とアモルファス側鎖層の主鎖を介したナノ相分離構造を形成し、薄膜ではホメオトロピック配向性が強くあらわれる。そのような構造体でも、上記の自由界面の構造設計を行うとランダムプレーナー配向が誘起され、ナノ相分離構造の光面内配向も可能である。今後、イオン伝導やシングルナノスケールの液晶相分離構造を設計、面内光配向を行うことで、新たな魅力ある材料へと展開していきたいと考えている。

3. おわりに

B4、修士1年、2年と学生の1サイクルが回ったときに、研究室の雰囲気と文化が生まれてくると信じている。2年目も終わりに近づき、右も左もわからなかった学生が、修士に進み、最近は、言うようになって(笑)、頼もしいかぎりである。幸い、多くのさまざまな方々のご支援があって、当研究室もらしくなってきたと感じている。液晶や高分子の二成分系を混ぜるだけでも、混ざるか混ざらないかだけでなく、分子配向も含めるとさまざまな「問い」が生まれる。ランダム共重合化によっても側鎖間の相分離構造による分子組織構造の高秩序化、液晶側鎖の相溶による高秩序液晶相が誘起される⁹⁾。これら組織構造の配向を制御することで、魅力ある材料への発展が見込まれる。高分子の組織構造を配向化することにより、生まれる機能を追求し、学生と邁進して行きたい。

参考文献

- 1) Y. Morikawa, S. Nagano, K. Watanabe, K. Kamata, T. Iyoda, T. Seki, *Adv. Mater.*, **18**, 883 (2006).
- 2) H. Yu, T. Iyoda, T. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 11010 (2006).
- 3) Y. Morikawa, T. Kondo, S. Nagano, T. Seki, *Chem. Mater.*, **19**, 1540 (2007).
- 4) S. Nagano, Y. Koizuka, T. Murase, M. Sano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5884 (2012).
- 5) M. Sano, S. Nakamura, M. Hara, S. Nagano, Y. Shinohara, Y. Amemiya, T. Seki, *Macromolecules*, **47**, 7178 (2014).
- 6) S. Nagano, *Langmuir*, **35**, 5673 (2019).
- 7) S. Nagano, *Polym. J.*, **50**, 1107 (2018).
- 8) R. Imanishi, Y. Nagashima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Chem. Lett.*, **48**, 98 (2019).
- 9) R. Imanishi, Y. Nagashima, K. Takishima, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Macromolecules*, **53**, 1942 (2020).
- 10) K. Fukuhara, S. Nagano, M. Hara, T. Seki, *Nat. Commun.*, **5**, 3320 (2014).
- 11) K. Mukai, M. Hara, S. Nagano, T. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 14234 (2016).
- 12) K. Mukai, M. Hara, H. Yabu, S. Nagano, T. Seki, *Adv. Mater. Interfaces.*, accepted (2021).

【新製品・新技術紹介】

UV硬化型アクリルポリマー「8KXシリーズ」の開発

大成ファインケミカル株式会社 朝田 泰広

1. はじめに

UVによる硬化加工は、力学的な特性だけではなく、基材表面へ目的に沿った多様な特性付与に効果を発揮する。光学ディスプレイ・フィルムといったエレクトロニクス分野において、ハードコート材料として急成長を遂げている。光学用途では、特に透明性と硬度において高い性能を要求され、材料設計の軸として多くの用途に用いられて、現在ではアクリレート系モノマー・オリゴマーが用いられる。しかし、アクリレート系モノマー・オリゴマーは硬化による収縮が大きいため、基材への密着不良およびフィルムの変形を引き起こしてしまう課題がある。そこで近年では反応、設計の幅を広げUV硬化型アクリルポリマーとして、用途の可能性が高くなってきている。

ポリマータイプのUV硬化型アクリルポリマー「8KXシリーズ」は、プラスチックなどに使用されている成型加工プロセスが必要なフィルム（加飾フィルム）および光学フィルムの用途展開を想定した樹脂である。UV硬化型アクリルポリマーを多官能モノマーとブレンドして利用した際の、特徴や物性値に関して紹介する。

2. UV硬化型アクリルポリマーの設計について

アクリルモノマーとしてメタクリル酸メチル（MMA）（ $T_g = 105\text{ }^\circ\text{C}$ ）を基本としたさまざまなメタ（ア）クリル酸エステルがある。炭素数が多いモノマーの方が T_g 値が低く、アクリル酸エステルよりもメタクリル酸エステルの方が T_g 値が高い傾向にある。これは、分子運動性の束縛、剛直さに起因するものである。

3. UV硬化型アクリルポリマーの合成

ポリマー型のメタ（ア）クリレート系UV硬化型アクリルポリマーの設計について記述する。アクリル樹脂の主鎖は、図1に示すような溶剤中でラジカル重合したアクリルポリマーの骨格に、反応性のメタ（ア）クリロイル基を側鎖に導入したポリマーである。二段目にエポキシや酸の含有したメタ（ア）クリル酸エステル系のモノマーを、一段目に重合したポリマーに付加反応することによって得られる。付加反応は、高温の方が有利なため溶剤の選択に注意が必要である。

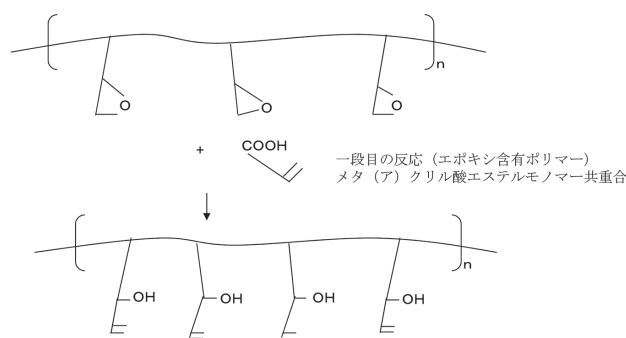


図1 アクリロイル導入タイプ

アクリル主鎖は数多くのメタ（ア）クリル酸エステル系のモノマーから選択して自由に設計でき、硬度などの要求性能に応じて分子量および二重結合当量などを考慮して設計される。

4. UV硬化型アクリルポリマーの物性について

ディスプレイ用、光学フィルムに要求される物性として硬度、光学特性のほかフィルムのカール低減などが求められている。フィルムのカールの低減は、原反フィルムのコストダウンが進むにつれてフィルムの厚みが薄くなり、ハードコートを塗工したときに硬化収縮が大きいと、カールが発生する問題が生じる。

硬度を発現させるためには、UV塗料の成分として多官能性のアクリルモノマーで6官能性のジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを主体として設計される。しかしながら、このモノマーのみでは硬化収縮が大きく、フィルムのカールがでてしまい製品としてさまざまな課題を抱えることになる。硬化収縮の基本的な原因は、二重結合が開裂し新たな炭素-炭素間の結合が生じる際のギャップ（内部応力の発生）によるものである。そこでUV硬化型アクリルポリマーをDPHAに配合し、フィルムのカールの低減を解決した例を表1に示す。

表 1 UV硬化アクリルポリマーの物性例

	カール	鉛筆硬度	ヘイズ/%	透過率/%	乾燥性
8KX-078	0mm	2H	1.55	91.17	タックなし
PETフィルム			1.24	91.36	
配合例	①	②	③	④	⑤
8KX-078	100	75	50	20	0
DPHA		25	50	80	100
密着	○	○	○	○	○
乾燥性	タックなし	タックなし	タックわずか	タック大	タック大
鉛筆硬度	2H	3H	3H	3H	3H~4H
カール	なし	5mm	11mm	18mm	27mm

注) 比率はNV比

DPHA: ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート

* 塗工条件

NV: 20%に調整(BAcで希釈)、I-184(NV比3%添加)バーコーターNo16、約5μm

照射量: 200mj/cm²、PETフィルム(東レ株製 U-48 75μm)

* 評価方法

カール : 4隅の合計10cm角

鉛筆硬度: JIS K5600-5-4 750g

ヘイズ : 日本電色工業株NDH5000

乾燥性 : 温風乾燥機、80°C、1分 指触で判定

DPHA単独だと3Hの鉛筆硬度を発現させることが可能であるが、フィルムのカールが大きい結果となっている。UV硬化型アクリルポリマー(8KX-078: C=C当量240、Mw=約4万)を任意の割合でブレンドしフィルムのカールを観察すると、硬度は2Hと若干の低下は認められるが、カールが低減したハードコートフィルムの作製を実現することができる。UV硬化型アクリルポリマーをブレンドすることによって、硬化収縮の低減が可能となったためと思われる。なお、UV硬化型アクリルポリマーの8KX-078の性状は固形分40%、粘度は約200 mPa・sである。

5. おわりに

ポリマーの二重結合当量を調整した製品および分子量、溶剤を変えたラインナップを取り揃えており、さらなる材料カスタマイズを請け負う研究体制も整っている。またウレタンアクリレートの素材設計および有機-無機ハイブリッドコート材に関しても、独自の樹脂設計配合技術により、市場拡大を続ける加飾フィルム保護層用UV硬化樹脂および光学フィルム用の用途展開を目指している。

【お問い合わせ先】

大成ファインケミカル株式会社

TEL 03(3691)3111

FAX 03(3691)3160

y_asada@taisei-fc.co.jp



第38回国際フォトポリマーコンファレンスの報告

フォトポリマーコンファレンス組織委員 遠藤 政孝

第38回国際フォトポリマーコンファレンス（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—）は、初めてオンラインにて開催された。6月15日（火）、16日（水）にプレナリー講演、パネルシンポジウムがライブ配信、6月15日（火）～7月14日（水）にすべての講演がストリーム配信された。今年度の参加者は海外からも含めて多く、約250名と盛況であった。

コンファレンスの講演は以下の英語シンポジウム、日本語シンポジウムにより行われた。

A. 英語シンポジウム

- A0. Plenary Lecture “Development of Materials Infomatics Platform”
- A2. Nanobiotechnology
- A3. Directed Self Assembly (DSA)
- A4. Computational/ Analytical Approach for Lithography Processes
- A5. EUV Lithography
- A6. Nanoimprint Lithography
- A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing
- A9. Advanced Materials for Photonic/ Electronic Device and Technology
- A10. Strategies and Materials for Advanced Packaging, Next Generation MEMS, Flexible Devices
- A11. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A12. Organic and Hybrid Solar Cells – Materials, Device Physics, and Processes
- A13. Fundamentals and Applications of Biomimetics Materials and Processes
- A14. General Scopes of Photopolymer Science and Technology
- P1. Panel Symposium “EUV Lithography toward 10 nm and below – Prospect of Achievement for Both Highly Sensitive and low LWR EUV Resist”
- P2. Panel Symposium “Biomimetics: Learn from Nature”

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. 一般講演、レジスト除去、エッチング、洗浄技術

発表件数は英語シンポジウム124件、日本語シンポジウム36件の計160件と多くの講演があった。

パネルシンポジウムではEUVリソグラフィとバイオミメティクスに関して初めて2件行われ、プレナリー講演も含めて遅い時間帯のライブ配信にもかかわらず多くの参加者があり盛況だった。

1ヶ月にわたるストリーム配信による各講演では質疑応答がチャットで行われ、通常の対面の学会に劣らない活発な議論が行われた。

コンファレンスのジャーナルのインパクトファクターも高い値を得ており、コンファレンスの意義は益々重要になってきている。来年度以降も一層充実した学会となるように組織委員の一員として努力していく所存である。

第39回国際フォトポリマーコンファレンスは、2022年6月27日（月）～30日（木）に開催される（詳細は決定次第学会ホームページ (<https://www.spst-photopolymer.org/conference/>) に掲載)。パネルシンポジウムは、Beyond Sub-10 nm Lithography – From a Material Design and Development Perspectiveの主題にて行われる。



【会告】

【第245回講演会】

日時：2021年10月19日（火）14時～17時

会場：オンライン開催（Zoom）

タイトル：『ビッグデータと人工知能による材料開発』

プログラム：

- 1) マテリアルズ・インフォマティクスプラットフォームの開発
～AIは新材料を見つけることができるのか？～
長瀬産業(株) 折井靖光氏
- 2) 線型独立記述子生成法による解釈可能モデリング
兵庫県立大学 藤井 将氏
- 3) 架橋型ポリシルセスキオキサン合成における
分子量予測
千葉大学 塚田 学氏

参加費：会員：無料（人数制限なし）

非会員：3,000円、学生2,000円

申込方法：

10月12日（火）までに当会ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信してください。

なお、テキストはダウンロード方式とします。

参加費：会員：無料（人数制限なし）

非会員：3,000円、学生2,000円

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してください。

なお、テキストはダウンロード方式とします。

【第247回講演会】

日時：2022年1月26日（水）13時～17時

会場：オンライン開催（Zoom）

タイトル：『アニオン重合性フォトポリマーの最新動向』

参加費：会員：無料（人数制限なし）

非会員：3,000円、学生2,000円

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してください。

なお、テキストはダウンロード方式とします。

【第246回講演会（有機エレ材研合同講演会）】

日時：2021年12月9日（木）14時～17時

会場：オンライン開催（Zoom）

タイトル：『フレキシブル・ウェアラブルセンサと人間拡張の交差点』

プログラム：

- 1) 機能性有機材料による触覚センシングシステムの開発と応用展開
山形大学 関根智仁氏
- 2) フレキシブルエレクトロニクスから人間拡張へ～多様性と包摂性がもたらす新常態の実現を目指して～
産業技術総合研究所 牛島洋史氏
- 3) 生活空間における人間計測
ー健康と快適性の観点からー
産業技術総合研究所 森 郁恵氏



編集者 小関健一

発行人 高原 茂

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 物質科学コース内

URL：<http://www.tapj.jp/> FAX 043-290-3460

2021年10月1日発行