

# フォトポリマー懇話会 ニュースレタ-

No.26 May 2004



## 卒業

東京理科大学理工学部工業化学科  
山下俊

三月に山岡先生の最終講義に伺った。私にとって山岡先生は、これまで研究を進める際にしばしば先生の文献や成書を拝見させていただき、この分野における大黒柱のような存在であったが、同時に気さくで謙虚な人柄に魅せられたものだった。パーティーの際の演出や来賓のスピーチにも山岡先生の人柄がよく表れていて、懐かしさと名残惜しさがまるで早春の夜風に溶けて漂っていくようだった。

先生の退官は同時に一つの時代の変化をも表している。リソグラフィー技術は水銀灯を用いた露光からめまぐるしい勢いで短波長化が進み、材料も従来の感光性樹脂から化学增幅などの新しい概念を包含しながら変遷してきている。リソグラフィーの将来技術について様々な可能性が提案されているが、この勢いは一体どこまで続くのであろうか？石油危機が叫ばれて日本国中でパニックが起こった後も残存石油埋蔵量は減少することも無く供給され続けているように、リソグラフィー技術の微細加工化は歴々と進んでゆくに違いないと誰しも考えている。同時に、山岡先生たちが築かれた光加工技術・材料とは異なる新たな展開を育てるのが我々若い世代の責務だと考えている。

フォトポリマーはいわゆる感光性樹脂、すなわち光反応による溶解性変化を示す材料をさすが、光とポリマーとの相互作用を通して発現する機能は、すでにその範疇

を超えた様々な機能が包含されている。造形材料としてフォトポリマーはあらゆる局面において今後も用いられてゆくが、微細加工用材料においても、次世代、次々世代材料では、デバイスを作成する上で必ずしもポリマーの溶解性の変化のみに固執しなくとも、新たな光による物性変化によって従来の方式のデメリットを迂回することも可能であろう。

我々が光材料の研究を始めた頃は、「21世紀は光の時代」とうたわれ、フォトニクスの時代の到来に期待感を膨らませたものであったが、光の位相情報の活用や光の位相制御もかなり現実化してきている。たとえば、MITのNelsonらのパルスシェーバーでは、数十フェムト秒のシード光を加工して、ピコ秒の矩形波にしたり、ピーク位置における位相がそろった5本のパルス列とすることが実演されている。この装置においてはスペクトル空間における光の位相制御が鍵となっている。光の位相情報は材料の言葉では材料の屈折率であるが、この応用の立場から見ると、材料の屈折率制御の一層の発展が望まれる。

微細加工のオーダーがナノ程度となり、いわゆるメソスコピック領域に入ってくると、従来の合成高分子による構造制御だけでは十分ではなくなる場合もある。昨今のバイオテクノロジーの進歩は単にバイオ技術としてのみならず、おそらく近い将来には我々が用いる化学試薬

と同程度にバイオマテリアルが提供され、汎用に用いられるようになるであろう。微細加工によって作成するデバイスの応用先としてバイオシステムがあると同時に、光材料としての高機能化の際の選択肢の一つともなると考えられる。

最近我々が光プローブ法を用いて高分子の自由空間について測定した結果、汎用合成高分子中の光反応は、溶液中あるいは真空中での反応にくらべ非常に不均一であることが実証してきた。従来高分子固相中の反応は溶液中の反応に比べ拡散律速であり効率が悪いと考えられてきたが、この不均一空間の中には溶液中よりも非常に高効率で反応できる空間がかなりの割合があることが分かってきた。また、その空間を制御することにより、高分子中でありながら溶液中よりも均一な反応空間を実現することも可能になった。このポリマー中の空間は、光材料の解像度や反応効率、信頼性を支配する重要な要素であるが、それを積極的に制御することにより、高効

率反応空間として用いることができ、非常に面白い。

光と高分子材料の相互作用を用いて機能発現する材料の今後の展開は、このように位相、空間、周波数、サイズにおいて従来のフォトポリマーとは一線を画することになるかもしれない。

何事も三代目というのは気楽なもので、先代が苦労して築いてきたものも三代目にとては生まれたときから存在した当然のものである。先代にとってある種のこだわりや遠慮があったものについても、三代目はタブーを犯すこと、しきたりにそむくことも厭わない。我々の世代は、これまでに築かれたフォトポリマーの科学と技術に対して十分な敬意をもって接することは勿論のことであるが、二代目のように常に忠実であるわけではなく、時として道を踏み外してみることも先達の恩に報いる一つの方法であろうと思う。その中からまた新たな科学と技術が生まれ、次の世代へと引き継がれてゆくものと期待している。

## 【会告】

### 【第21回フォトポリマーコンファレンス・併設国際シンポジウム】

共催 フォトポリマー懇話会、千葉大学

協賛 応用物理学会、日本化学会

会期 6月22日（火）～25日（金）

会場 千葉大学けやき会館

テーマ

A. 国際シンポジウム（マイクロリソグラフィとナノテクノロジー 一材料とプロセスの最前線一）

A1. Next Generation Lithography and New Technology

A2. Micromachining & Nanotechnology

A3. EB Lithography

A4. ArF Lithography

A5. F<sub>2</sub> Lithography

A6. DUV Lithography

B. シンポジウム

B1. ポリイミド機能化と応用

B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化

B3. 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合システムと加工プロセス

B4. 光機能性デバイス材料

B5. [パネルシンポジウム]. フォトポリマー及び関連技術を用いたナノスケール加工

C. 一般講演

### 参加費

5月31日まで 41000円 (Whole conference)、35000円 (Conference)、6月1日以降 46000円 (Whole conference)、40000円 (Conference)

### 参加申込

<http://www.ao.u-tokai.ac.jp/photopolymer/p.htm> をご覧いただき、事務局（058-237-3931内238）までお問い合わせ下さい。

## 【ピックアップスケジュール】

### NEMS23

#### 第23回電子材料シンポジウム

会期 2004年7月7日～9日

会場 ホテルサンバレー富士見（伊豆長岡）

問い合わせ先

Phone: 077-561-5030, e-mail: [tara@se.ritumei.ac.jp](mailto:tara@se.ritumei.ac.jp)

URL: <http://www5e.biglobe.ne.jp/~ems>

### Optical-NEMS 2004

#### 2004年光マイクロマシン国際会議

会期 2004年8月22日～26日

会場 サンポート高松国際会議場（高松）

問い合わせ先

Phone: 03-3346-8007,

e-mail: [opticalmems04@conferences.jp](mailto:opticalmems04@conferences.jp)

URL: <http://www.conferences.jp/optical-mems04/>

#### AMD-LCD 04

第11回アクティブマトリクス液晶ディスプレイ国際会議

会期 2004年8月25日～27日

### 【研究室紹介】

会場 京王プラザ（東京、新宿区）

問い合わせ先 AMD-LCD事務局,

Phone: 03-5814-5800, FAX: 03-5814-5823,

e-mail: [amlcd@bcasj.or.jp](mailto:amlcd@bcasj.or.jp)

URL: <http://amlcd.bcasi.or.jp/>

大阪府立大学大学院工学研究科 応用化学分野

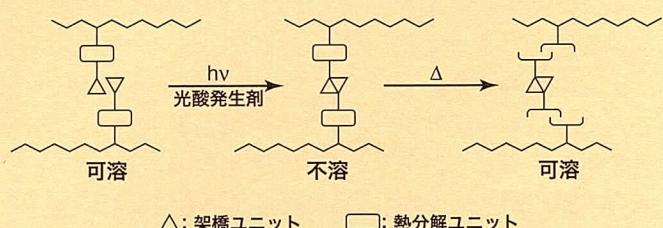
白井正充 高分子化学研究室

光を活用する高分子の合成、反応、機能化をメインテーマにし、基礎から応用にかかる広範囲な領域で研究を行っています。光を利用する高分子の合成では、新規な光酸発生剤や光塩基発生剤の開発とそれらの反応機構解析、さらに光酸発生剤や光塩基発生剤を用いた光開始イオン重合を研究しています。ここで得られた基礎的知見は、酸素阻害を受けない光硬化・架橋系の構築に応用展開しています。光酸発生剤や光塩基発生剤については、有機溶剤に対して高い溶解性を示すもの、熱安定性に優れたもの、Deep UV領域やi-線（366 nm光）あるいはg-線（436 nm光）に対して、高感度で反応するものの開発を目指しています。

高分子機能に光反応を活用する立場から、フォトレジスト材料に関する研究を行っています。高解像度が期待されるArFエキシマーレーザーリソグラフィーやF<sub>2</sub>レーザーリソグラフィー用のレジスト材料の合成とその評価を中心に行っています。このテーマでは、レジスト材料特性に及ぼす種々の因子を解析することや、特にF<sub>2</sub>リソグラフィーにとって重要な問題である、露光時のレジスト材料の直接光分解に起因するアウトガスに関する研究も行っています。これらの研究で得られた基礎知見を新しいレジスト材料の開発につなげています。また、紫外光や真空紫外光による高分子の光反応に関する基礎研究も行っています。紫外光による劣化反応に関する知見は、高分子材料の耐候（光）性の改善と長寿命化に、また、真空紫外光による高分子材料の劣化に関する知見は宇宙空間で劣化しない将来の高分子宇宙材料の開発に

つなげたいと考えています。

環境調和の立場から、熱分解型光硬化・架橋性高分子材料に関する研究を行っています。光照射により硬化・架橋する樹脂は、画像形成材料、光造形材料、光硬化型接着剤・塗料として多用されています。これらの光硬化・架橋樹脂は、永久塗膜として利用する場合は別にして、使用した後、硬化・架橋樹脂を除去することが必要な用途も多い。現在、硬化・架橋樹脂の除去には、強アルカリや強酸による過酷な条件下での化学反応を用いる分解法や、有機溶剤による膨潤と機械的手段を併用する除去法などがあります。しかし、基材を傷つけずにその上の硬化・架橋樹脂を除去するのは一般に困難です。われわれは、光照射によって架橋・硬化するが、その後適当な温度で加熱することにより、再度溶剤に可溶になる機能を付与した光硬化・架橋型高分子を開発しています。このような高分子材料は使用後の回収・除去が容易であるのでRework, Repair, Resource型の光硬化・架橋樹脂として、また廃棄時の環境負荷が少ない光硬化・架橋樹脂として重要になってくるものと考えています。



熱分解型光硬化・架橋高分子の分子設計概念

### 【新技術紹介】

#### 石英ガラスの微細パターンエッチング

産総研・光反応制御研究センター レーザー精密プロセスチームでは、電子・光学機能性新材料の創製を目指し

(独) 産業技術総合研究所 新納弘之  
て、紫外パルスレーザーを用いたレーザー反応特異的な新物質生成法と材料加工手法の基盤技術を開発するため

に、石英ガラスの微細加工プロセスの研究、極低温マトリックス光分解、レーザー・アブレーションなどの特異的反応場における反応性化学種の発生に基づく構造特異的な機能性材料の生成を検討し、産業技術への応用を進めています<sup>1)</sup>。

石英ガラス等の透明材料の精密加工は、現在の高度情報社会の基盤である光エレクトロニクス産業発展のキー・テクノロジーの一つであります。しかし、ガラスは堅くて割れやすい物質であるので加工部位の周囲に損傷があらわれ易い問題点がありました。当研究チームでは、1999年に発見した石英材料のレーザー加工手法に基づいて、レーザー背面照射湿式加工法（LIBWE法：Laser-induced backside wet etching）を独自に開発しました<sup>2)</sup>。これは、図1に示すように、ナノ秒パルスの紫外レーザーを石英基板の背面から照射し、色素を高濃度に含む溶液のアブレーションによって誘起された高温・高圧の反応場を活用し、石英基板表面を微細加工する手法です。本法では加工部位の周囲にクラックなどのダメージが発生せず、高品位な微細加工が可能であるとともに、サファイヤ基板などの他の透明材料の加工にも有効な手法です<sup>3)</sup>。

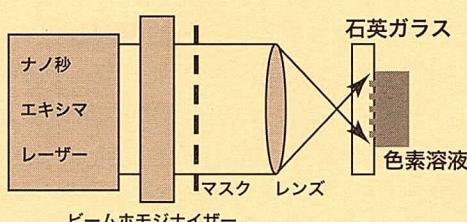


図1 微細パターンエッティング実験装置

図1のマスク露光法縮小照射光学系を用いると、 $1\mu\text{m}$ サイズの格子状微細加工を $1\times 1\text{mm}^2$ の範囲に一括加工することができます（図2）<sup>4)</sup>。これまでに、溶液アブレーションの動的測定を行い、加工メカニズムの解明を進めてきました<sup>5,6)</sup>。最近、微細パターン構造を利用した表面機能化素子作製を試み<sup>7)</sup>、あらかじめ表面に自己組織化単分子膜(SAM)を作製した基板にLIBWE加工を行うと、SAMのパターンングができるを見出しました。SAM分子と色素・蛋白質分子の組み合わせを最適化することで、色素や蛋白質アルブミン分子薄膜の微細パ

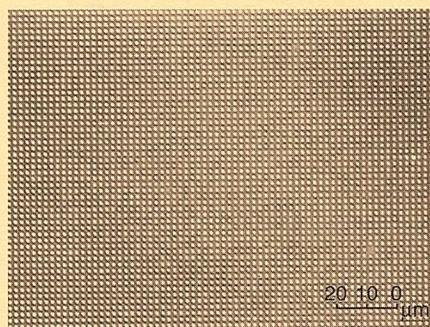


図2 石英ガラスの1ミクロン微細加工<sup>4)</sup>

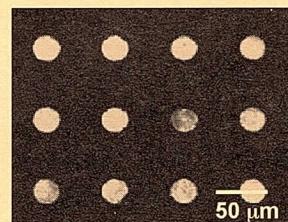


図3 石英ガラス基板上の蛍光色素標識蛋白質分子の蛍光顕微鏡観察結果<sup>7)</sup>

ターニングに成功しました（図3）。これらの結果から、本法を光学素子や化学・バイオセンサー等への応用するための知見が得られました。今後、さらなる産業技術への応用展開を進めていきます。

#### 関連情報

- 1) [http://unit.aist.go.jp/pcrc/laserpro/index\\_j.htm](http://unit.aist.go.jp/pcrc/laserpro/index_j.htm)
- 2) J. Wang, H. Niino, A. Yabe, *Appl. Phys. A*, **vol. 68**, pp. 111-113 (1999); 日本国特許 3012926 号
- 3) X. Ding, Y. Kawaguchi, T. Sato, H. Niino, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **vol. 42**, No. 2B, pp. L176-L178 (2003).
- 4) X. Ding, Y. Kawaguchi, H. Niino, A. Yabe, *SPIE Proc.*, **vol. 4830**, pp. 156-161(2003).
- 5) H. Niino, X. Ding, Y. Yasui, T. Sato, A. Narazaki, Y. Kawaguchi, A. Yabe, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **vol. 158**, No. 2-3, pp. 179-182 (2003).
- 6) Y. Kawaguchi, X. Ding, A. Narazaki, T. Sato, H. Niino, *Appl. Phys. A*, *in press*.
- 7) X. Ding, Y. Kawaguchi, T. Sato, A. Narazaki, H. Niino, *Chem. Commun.*, **vol. 2003**, No. 17, pp. 2168-2169 (2003).