

# フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.38 April 2007



## フォトポリマー研究・フォトポリマー懇話会への期待

東洋紡績(株)総合研究所

今 橋 聰

私のフォトポリマーとの出会いは、光重合反応を利用したネガ型の印刷版や関連資材の開発に従事した時であり、以後30年近くの年月が経った。当時は、機能としては光化学反応による硬度や溶解性の変化の利用であり、感光性樹脂、光架橋性高分子などと呼ばれており、コーティング、印刷版、レジストなどに応用されていた。その後、周知の如く、エレクトロニクス、ディスプレイ、医用材料、情報記録材料などその用途を拡大してきた。フォトポリマーという言葉がいつ頃から使われるようになったのか分らないが、定義は不明確で人により違っているのが現状だと思う。多分、光照射による物質の化学的変化だけでなく、物理的変化も含めた現象を利用する有機材料が範疇に入ると理解している。

フォトポリマー関連に携わる企業の1研究者として、これまでのフォトポリマーの産業への応用が満足かと言わると必ずしも「イエス」を答えられない。まだフォトポリマーの本来持っているポテンシャルを十分に発揮させた用途展開が出来ていないと思う。20年くらい前には、私自身もっとバラ色のフォトポリマー将来像を描いていた。熱にはない光の多種多様な物理的化学的挙動から考えると、無限の可能性を秘めており、企業研究者としても大いに期待した。フォトポリマーの機能は、光と材料の相互作用により発現する。初期には主として熱との比較において光はエネルギー源と

して、そのパターニング性を生かして発展した。しかし、光には、粒子と波の性質を合わせ持っている。波としての性質を生かした展開はそれほど大きく発展していないのが現状である。ホログラフィ、位相差フィルムなど一部には実用化しているが、光の位相の制御とその活用は光ならではの特徴・有利性であり、今後大きな発展を期待している。もちろん、有機材料が本質的に抱える耐久性、無機材料などの競合、用途に関するインフラの整備などの問題はあるが、21世紀に入ってフォトポリマーは再び大きく花開くと予想している。

フォトポリマー研究は、通り一遍であるが、今後さらに超微細化、高感度化、高密度化を極め、エレクトロニクス材料、フォトニクス材料、メモリー材料、バイオ材料、ナノテクノロジーなどの分野において発展すると予想している。個人的には、具体的に「光表面極性変化」、「多光子吸収」、「近接場光」、「ナノインプリント」、「増幅光反応」、「自己組織化」などに興味を持っており、何とかそれらを応用した製品開発ができるかと考えている。

フォトポリマー懇話会は1975年に創立され、企業の方のフォトポリマー関連の情報交換の場として活動してきた。講演会（例会）、講習会、見学会、国際会議、学術雑誌、ニュースレターなどを通じてフォトポリマーの発展に大きく貢献してきたと思う。私も社内でフォトポリマー関連のテーマ企画にも従事するようになっ

た10数年前から、有力な情報を求めて会に参加してきた。特にフォトポリマーのシーズとニーズの交流の場としての期待が大きいと思う。しかし、企業の研究者として、どの程度満足しているか？自問してみると、必ずしも十分に満足しているとは言えない。確かに講演会では、最新の技術と、企業からの応用例の講演があり、研究者として大変刺激を受けるとともに、製品への応用に関して大変参考になったことも多い。表には、過去12年の講演会テーマの分類と件数を示した。分類には多少異論があるかもしれないが、フォトポリマーの応用のトレンドをある程度反映していると思う。エレクトロニクス、ディスプレイ、微細加工（ナノインプリント含む）の件数が多く、活発な応用展開がなされていることが伺える。一方、記録材料、光学材料、バイオ材料については物足りない感がある。また、最近は市場や国際会議報告などのテーマが見られない。これらの点に関しては、アンケートなどで会員企業からの要望を汲み上げ、講演テーマについてもっと検討する必要があると思う。他の活動においても同様で、ホームページなどを活用して、会員とのもっと双方向の情

表1. フォトポリマー懇話会例会の講演テーマと分類の数

分類	1995 -1997	1998 -2000	2001 -2003	2004 -2006
光源	5	1	4	1
光開始剤・増感剤	0	7	4	5
光硬化材料	3	3	1	4
エレクトロニクス材料	8	3	9	15
印刷材料	4	4	2	3
コーティング・粘接着剤	0	3	0	1
光学材料	6	8	3	0
ディスプレイ材料	8	5	4	4
記録材料・ホログラフィ	0	4	3	2
歯科材料・バイオ材料	0	0	1	4
微細加工材料	4	2	9	5
分析・計測	0	0	4	1
市場	1	1	0	0
その他	4	2	1	0

報交流が必要である。また、若手研究者を中心に、特定テーマで勉強会や分科会が出来て、企業の枠を越えてフォトポリマーの現状や将来について議論する場があつてもいいのではないか。フォトポリマー懇話会は、より活性化して、今後もフォトポリマーの研究・技術・用途展開の大きな情報発信基地であり続け、フォトポリマーの発展に大きく寄与していくことを願って止まない。

## 【会告】

### 【平成19年度総会ご案内】

下記の通り平成19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ひいたします。

フォトポリマー懇話会会长 加藤政雄

日時 2007年4月19日（木）13時

会場 森戸記念館（東京理科大学）新宿区神楽坂

議事 1. 平成18年度事業報告承認の件

2. 平成18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19年度事業計画および予算案承認の件

4. その他

### 1) 液浸レジストの開発状況

東京応化工業 中村剛氏

### 2) ディスプレイ材料

JSR 熊野厚司氏

### 3) 半導体用感光性ウエハーコート材の課題と

今後の展開

日立化成工業 峯岸知典氏

参加費 会員：1社2名まで無料（要、会員証呈示）

協賛会員・協賛学生会員：無料（要、事前登録及び会員証呈示） 非会員：3,000円

参加申込 FAXにて事務局（043-290-3460）まで。

### 第24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26日（火）～29日（金）

会場 千葉大学けやき会館 千葉市稻毛区弥生町

### 【第163回講演会例会】

会期 4月19日（木）13時40分～17時00分

会場 森戸記念館（東京理科大学）新宿区神楽坂

協賛 日本化学会

講演会：『最先端エレクトロニクス用フォトポリマー』

## 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－材料とプロセスの最前線－）
  - A1. Next Generation Lithography and New Technology
  - A2. Micromachining & Nanotechnology
  - A3. EB Lithography
  - A4. ArF Lithography
  - A5. Immersion Lithography
  - A6. DUV Lithography
  - A7. Nanoimprint Lithography
  - A8. EUV Lithography
- P. Panel symposium: EUV Lithography

## B. シンポジウム

- B1. ポリイミドー機能化と応用
- 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

## 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> をご覧いただか事務局 (058-237-8578) までお問い合わせ下さい。

## 【会告～協賛講演会のお知らせ】

2007年度第1回P&I研究会 「プリンタブル エレクトロニクス」デバイスピターニング技術の現状と課題 第2回～が下記要領で開催されます。この講演会にフォトポリマー懇話会は協賛しております、協賛会員も主催会員と同等の参加費で参加出来ます。

主催：(社)日本印刷学会 技術委員会・P&I研究会

協賛：(予定)高分子学会、日本化学会、応用物理学会、色材協会、日本写真学会、日本画像学会、画像電子学会、有機エレクトロニクス材料研究会、フォトポリマー懇話会、日本印刷産業連合会、日本印刷産業機械工業会

会期：2007年5月23日(水) 13:00～17:00

会場：日本印刷会館2F会議室

## プログラム

13:05～14:05

『期待高まるプリンタブル エレクトロニクス、その行く末は…』

日経BP社 日経エレクトロニクス編集部 大久保 聰 氏

14:05～14:45

『MIS型発光トランジスタ素子を用いた有機ELパネル』

千葉大学工学部電子機械工学科 工藤 一浩 教授

14:45～15:00

休憩

15:00～15:40

『ESDUS法 ポリマー半導体の積層と塗り分けのため

## の有機デバイス作成法』

九州大先端物質化学研究所

藤田 克彦 助教授

15:40～16:20

『スーパーインクジェットの技術紹介と適応可能性』

(株)SIJテクノロジ 代表取締役

小山 賢秀 氏

16:20～17:00

『Orgaconインクで作る、印刷で簡単にできる透明電極層からプリンタブル エレクトロニクスまで』

日本アグファ・ゲバルト(株)スペシャルティ製品部  
アドバンスト・マテリアルズ マーケティング

飯沼 寛子 氏

定員80名。参加費：印刷学会会員・協賛団体所属員

5,000円、学生・教職員 3,000円、非会員 7,000円。

申し込み方法：聴講者氏名、所属、連絡先、会員の有無を明記しE-mailまたはFAXで(社)日本印刷学会へ。

E-mail: [nijspst-h@attglobal.net](mailto:nijspst-h@attglobal.net)

Fax: 03-3552-7206

プログラム等の詳細は下記のページを参照して下さい。

<http://www.jfpi.or.jp/jspst/new/070401.html>

## 【ピックアップスケジュール】

29号までは学会等の開催スケジュールをピックアップして記事にしてきましたが、Internetで広く検索できるようになったため、30号からは関連ある学会、研究会などのホームページアドレスを紹介して従来のピックアップスケジュールに代えることにいたしました。

Polymer Materials; Science and Engineering  
<http://membership.acs.org./P/PMSE/meetings1>

The American Chemical Society  
<http://www.chemistry.org/portal/a/c/s/1/home.html>  
 Fourteenth International Conference on Compositi-tion/  
 Nano Engineering (ICCE-14)  
[http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmktlau/ICCE/ICCE\\_Main.htm](http://www.acad.polyu.edu.hk/~mmktlau/ICCE/ICCE_Main.htm)

The international Society for Optical Engineering  
<http://www.spie.org/>  
 Calendar of International Meetings  
<http://www.spsj.or.jp/c9/c9cal.htm>  
 Society Imaging Science and technology  
<http://www.imaging.org/>  
 The Royal Chemical Society  
<http://www.rsc.org/>

The Society of Information Display

<http://www.sid.org/>

応用物理学会

<http://www.jsap.or.jp/index.html>

(社) 日本化学会

<http://www.csj.jp/>

(社) 高分子学会

<http://www.spsj.or.jp/>

映像情報メディア学会

<http://www.ite.or.jp/>

日本放射線化学会

[http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsrc/meet\\_o.html](http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsrc/meet_o.html)

有機エレクトロニクス材料研究会

<http://www.organic-electronics.or.jp/>

## 【研究室紹介】

ハリマ化成株式会社 中央研究所  
 所長 岩佐 哲

本欄は「研究室紹介」とのタイトルとされていますが、今回は当社の研究所全体をフォトポリマーと関連付けてご紹介させていただくことを、まずお許し願います。

当社は1947年(昭和22年)11月に、現在の兵庫県加古川市に誕生しました。社名の由来は、創業者が播磨の出身であり、この地が謡曲『高砂』に相生の松として出てくるように、古代より松の名所として、また白砂青松の由緒ある地であることにちなんでいます。以来60年、トール油(スウェーデン語で松の油)という、それまで未利用であったものを有効な資源として利用することに成功し、国内のみならず、世界中にグローバル展開し、「松」を生活に活かす橋渡しの役目を果たしています。当社は「自然の恵みを暮らしに活かす」を企業理念として掲げています。再生可能な植物資源「松」を素材に、環境にやさしい資源循環型企業として、石油が石油化学によってプラスチックや衣類などの身近な用品に姿を変えるように、松から採れる化学物質

はパインケミカルによって身近な用品に姿を変え、自動車用タイヤ、紙の製造、印刷インキ、ハンダなどの電子材料などに役立っています。琥珀の中に閉じこめられた恐竜の血を吸った蚊の化石から、恐竜を生き返らせる「ジュラシックパーク」という映画がありましたが、この琥珀はロジンが化石となったものです。

さて、当社の研究開発における光化学との関わりは、機能性高分子ではありませんが、今から30年以上も前に、光に活性な材料として汎用の高分子材料向けの光分解剤を開発したことに始まります。自然界では難分解性である高分子の光分解性を促進し、大地に帰そうということで、大手スーパーのレジ袋用などで検討いただいた事がありますが、分解速度、分解される過程での材料の安全性など、課題もあり普及には至りませんでした。生分解性樹脂などで石油を原料とする化学材料に代わり、最近では生物に由来する材料が見直されています。ロジンをはじめとする天然樹脂もその一

つです。

当社はトール油の有効活用を図っていると説明しましたが、トール油といっても化学的な組成は油脂のようなグリセライドではなく、ロジンおよび脂肪酸など遊離のモノカルボン酸から成っています。ロジンはいくつかの樹脂酸の混合物であり、いずれも分子内にカルボキシル基と二重結合を有し、それらの反応性を利用した誘導体が工業化されています。ロジンは大きくは3つの使われ方をしていると考えられ、目的に応じた変性方法がとられています。撥水性、粘着性、濡れ性などの性質をインキ、サイズ剤、接着剤、塗料などへ、界面化学、分散剤的な性質を合成ゴム乳化剤、はんだフラックス、表面処理剤、コンクリート混和剤などへ、さらに化学構造を利用して医薬品、合成中間体、消臭剤など書籍、自動車から、さらには薄型テレビ、パソコンコンピューター、携帯電話など最新の電子機器の中にも使用され、重要な役割を担っています。

ロジンの主成分であるアビエチン酸（異性体であるパラストリン酸、ネオアビエチン酸も同様）は分子内に共役二重結合を持つためラジカル重合に対しては阻害因子となります。タイヤに使用されるスチレン・ブタジエンゴムを乳化重合により製造する際に、ロジンは乳化剤として使用されます。そのままでは重合阻害を起こすので、アビエチン酸類は、図に示しますように触媒を用いた不均斎化反応によりデヒドロアビエチン酸とジヒドロアビエチン酸に変えることで安定な乳化剤として機能します。これと同様、ロジンは紫外線硬化系でも、不均斎化反応により生成する不均化ロジンあるいは二重結合を完全水添した水添ロジンが使用されるのが一般的です。ロジン自身は顔料の分散性、印刷適性、耐乳化性、光沢、基材への密着性に優れており、その機能を紫外線硬化型樹脂に取り込んで、オフセットインキ、オーバープリントニスとして適用されています。

当社は全社員の25%にあたる研究員が中央研究所、筑波研究所のほか、数カ所の研究室に配属されており、



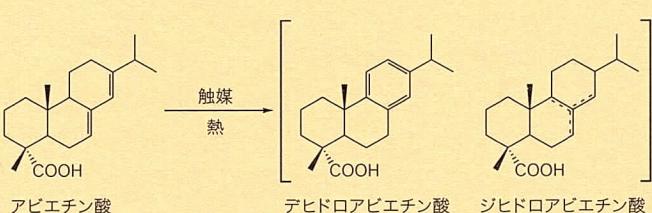
英国からのインターンシップ生を囲んだ研究グループ

それぞれの研究グループでフォトポリマーに関わる研究に従事しています。当社のフォトポリマー分野での強みは素材としてのロジンを精留により工業的に生産していること、このロジンの特殊な機能を活かす術を持っていること、ロジンに限らずコーティング材料の開発を通して培った機能性樹脂合成技術を応用できることにあります。さらに、事業分野として樹脂事業（塗料、印刷インキ、粘着剤）、製紙用薬品事業（紙用塗工剤）、電子材料事業（ハンダ、ブレージング、レジスト、金属ナノペースト）の分野でそれぞれ紫外線硬化材料を適用あるいは提供できることにあると考えています。

昨今は、環境をキーワードとして有機溶剤の低減、水系化、古紙利用率向上に対応した製紙用薬品、有害な鉛を使用しない鉛フリーハンダペースト、従来のフォトレジストプロセスでの洗浄工程が不要な金属ナノペーストを使用したインクジェットプロセスによる微細加工技術などと共に、紫外線を用いた樹脂の硬化プロセスの研究開発は、ますます重要と成ってきております。

なお、フォトポリマー懇話会で今年の10月に開催される講演会・例会において、“次世代印刷技術”として、金属ナノ粒子による「エレクトロニクス実装へのインクジェットの応用」と題して講演を行う予定です。

今後もグローバルな視点に立ち、国内外の研究機関、お客様との連携により、このフォトポリマー分野に一層注力しさらに高まる環境対応、高機能化へ貢献して参ります。



## 【新製品紹介】

非イオン性光酸発生剤：Irgacure<sup>®</sup> PAG シリーズ

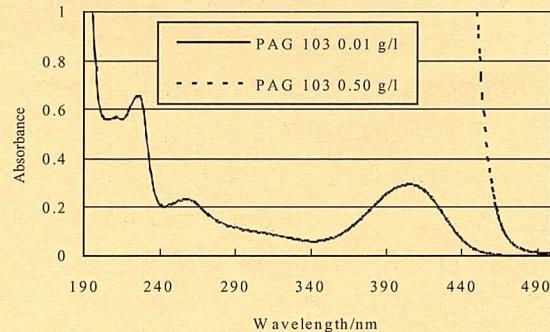
チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)  
コーティング機能材セグメントR&D 山戸 齊  
TEL : 06-6415-1512 FAX : 06-6415-1530  
e-mail : hitoshi.yamato@cibasc.com

### 1. はじめに

半導体集積回路の小型化、高性能化は、止まる所を知りませんが、この発展は、光リソグラフィーを中心とする微細加工技術の進歩に拠るところが大きいと言えます。最先端の分野では光源の短波長化が進んでいますが、KrF以降は、光源波長における吸収の問題などから、従来のジアゾナフトキノン(DNQ)レジストに代わり、化学增幅型レジストがその主役に就いています。また、g線、i線を光源とする光リソグラフィーの分野でもMEMSなど新規素子の開発には、厚膜化・高感度化が可能な化学增幅型レジストが注目されています。化学增幅型レジストでは、光酸発生剤(PAG)が光感応物質として使用され、レジスト性能を決定する大きな要因の一役を担っています。Irgacure<sup>®</sup> PAGシリーズは、化学增幅型レジストの高性能化の要求に応えることができる非イオン性光酸発生剤です。

### 2. Irgacure<sup>®</sup> PAG 1XXシリーズ (g/h/i線、KrF用PAG)

Irgacure<sup>®</sup> PAG 1XXシリーズには、発生する酸の違いにより、3種類のものを揃えています(表1)。従来、長波長領域にまで吸収を持っているPAGはほとんど市販されていませんでしたが、このシリーズのものは、図1に示すように吸収末端が450nmを超え、i線のみならずg線においても高感度を示します。従来のDNQレジストは、ノボラック樹脂とDNQとから構成され、しかもDNQ含有量が約20%であるため、レジストの透明性に劣り、厚膜化が困難でした。一方、化学增幅型のレジストでは、光感応物質のPAGの含有量は少なくとも高感度なレジストが可能であり、その結果透明性に優れた厚膜レジストを作製することができます。例



として部分的にエトキシエトキシ基で保護されたポリヒドロキシスチレン樹脂とノボラック樹脂の混合物にIrgacure PAG103を添加し構成したポジ型レジストのi線露光によるリソ評価結果を図2に示します。膜厚が5ミクロンにも関わらず、線幅が1ミクロンの矩形性に優れたライン/スペース形状が作製できることがわかります。また、DNQレジストに比べ透明性が高い上に、高感度、露光余裕度の点でも優れています。

### 3. Irgacure<sup>®</sup> PAG 203 (KrF用PAG)

一般に、非イオン性PAGはイオン性のものに比べて熱安定性が低いとされていましたが、Irgacure PAG 203は、非イオン性にもかかわらず、非常に高い熱安定性を有するオキシムスルホネートタイプのPAGです。これは、フェノール樹脂中でも190°C近くまで分解せず、アセタールタイプのみならずESCAPタイプのレジストにも適しています。保存安定性にも非常に優れており、室温保存状態で4年以上の安定性を確認しています。このPAGは、特にKrF用途のために開発されました。248nmにおいてPAGの吸収が大きすぎれば、レジスト層の上部でほとんどの光が吸収され下部に充分な光が達しません。逆に吸収が小さすぎれば充分な感度が得られないという問題に直面します。Irgacure PAG203は、図3に示すように248nm付近にちょうど吸収曲線の谷を示し、ちょうどバランスの良い吸収特性を示すように分子設計されており、高透過性を保つつつ、高感度を必要とするレジストの開発に適してい

表1. Irgacure<sup>®</sup> PAG 1XXシリーズ

Irgacure	発生する酸
PAG 103	プロパンスルホン酸
PAG 108	オクタンスルホン酸
PAG 121	トルエンスルホン酸

PAG 103を用いた化  
学増幅レジスト  
(Abs/ $\mu\text{m}$ : 0.03)

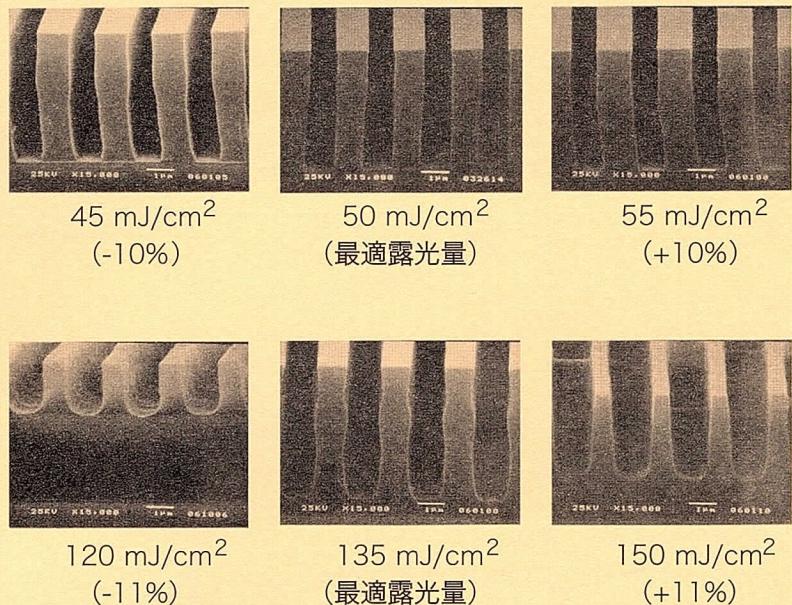


図2. i線露光によるライン／スペースパターン

ます。また分子内にプロパンスルホン酸を発生する部分を2箇所持ち、不揮発性に優れているという特徴も有しています。

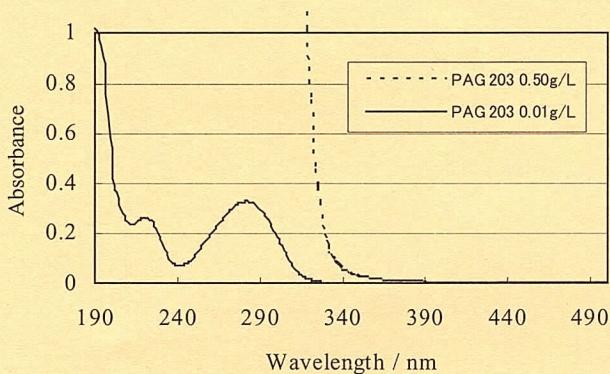


図3. Irgacure® PAG 203の吸収スペクトル

#### 4. CGI19XXシリーズ (ArF用PAG)

ArFレジスト用ポリマーの開発においては、193nmにおける透明性、エッチング耐性などの向上のために、酸解離性保護基としてアダマンチル基などの嵩高い置換基を有する3級エステルが導入されています。そのため、これらの脱保護反応には、フッ素元素を有するスルホン酸など強酸性のものでないと充分触媒として働きません。したがって、ArF用PAGとしても、光反応により強酸を発生するものが必要となります。CGI

19XXシリーズ (1905/1906/1907) は、安定性に優れ且つパーフルオロブタンスルホン酸を発生するオキシムスルホネートタイプのPAGとして開発されました。

図4にCGI 1905の吸収特性を比較のトリフェニルスルホニウム パーフルオロブタンスルホネート (TPSPB) とともに示します。TPSPBは、ArFレジストによく用いられるPAGですが、193nmにおける大きな吸収が一つの懸念材料になっています。CGI19XXは、TPSPBに比べ、193nmにおける吸収は約1/3になっており、高い透明性が一つの大きな特徴になっています。また、モデルフォーミュレーションを用いた、ArFレーザー光に対する感度試験結果を表2に示しますが、反応効率を示す指標P-パラメーターの結果から、TPSPBに比べCGI 19XXの方が、反応効率の点で優れていることがわかります。

最近、次世代の技術として液浸ArFリソグラフィーが注目されています。この技術ではレジストとレンズの間に水を挿入しますので、媒体の汚染さらには光学系へのダメージという観点から、PAGの水への溶解性が懸念されています。水に対する溶解度測定の結果、TPSPBが0.34%溶解するのに対し、CGI 19XXでは検出限界以下の値であり、まったく溶解性は認められず、液浸ArFリソグラフィーに適しており、今後の展開が期待されています。

表2 ArFレジストの感度、吸収データ

PAG	Abs (193nm) in formulation ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	$E_0(\text{mJ/cm}^2)$	P-parameter
CGI 1905	0.10	2.3	0.23
TPSPB	0.28	1.4	0.39

P-parameter =  $E_0 \times$  Absorption by PAG

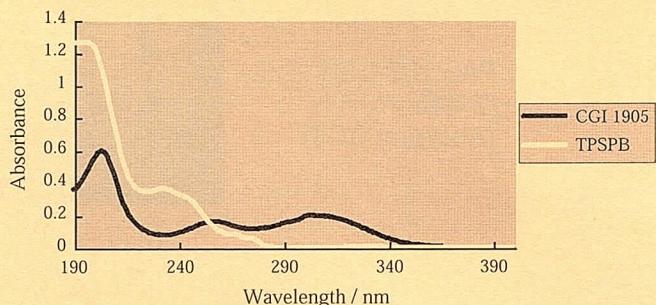


図4 CGI 1905の吸収スペクトル

## 【新製品紹介の原稿募集】

ニュースレターには会員各位に広く知りていただきたいとの願いから、新製品紹介あるいは新技術紹介のコラムを載せています。従来この原稿は編集委員が選んだものを主に使っていました。4月号より会員各位より、新製品あるいは新技術で、広く知りていただきたい、あるいは知らせたいことがありましたら是非新製品あるいは新技術をニュースレターの記事にしてみませんか。次のようなスペースを提供いたします。

記事の長さ：ニュースレターの1ページ（50字、43行）程度、できれば写真を提供してください。

原稿料：このカラムはPRをしていただいても良いので、掲載料、原稿料は無料でした。しかし2006年4月、34号以降）は一件、5000円をお支払うことにいたします。

どうぞ会員皆様からの原稿をお待ちしています。

## 【事務局から】

○2007年4月よりフォトポリマー懇話会のオフィシャルホームページがリニューアルオープン致しました。

URLは、独自ドメインを取得したため以前のものとは異なりますのでご注意下さい。

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

○新ホームページでは、web上から講演会や講習会の申し込みが出来る様になり、これまでよりは参加申し込みが便利になると思われます。また、講演会等の情報だけでなくニュースレター等のデータも順次強化していく予定です。

○新ホームページに関する忌憚のないご意見を事務局までお寄せ頂ければ幸いです。

編集者 坪井當昌

発行人 加藤政雄

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

千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内

電話/FAX 043-290-3460

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

2007年4月1日発行