

News Letter

フォトポリマー懇話会 No.107 July 2024



さまざまな自己組織化

京都大学 化学研究所 複合基盤化学研究系 教授

竹中 幹人

私は、高分子材料を中心としたさまざまな自己組織化についての研究を行っております。ここでは、その中から、ブロック共重合体とよばれる高分子のミクロ相分離構造という自己組織化と、高分子材料の破壊過程による自己組織化について述べてみたいと思います。

ブロック共重合体とは、2種類以上の異なる種類の高分子を共有結合により連結させた高分子です。ブロック共重合体は、分子間の斥力相互作用と連結効果により、数十ナノメートルサイズの周期的な規則構造「ミクロ相分離構造」を自己組織化します。ここでは3成分トリブロック共重合体の2段階相分離によるミクロ相分離構造のモロフォロジー制御について述べていきます（“ブロック共重合体の自己組織化技術の基礎と応用”，竹中幹人，長谷川博一 監修，シーエムシー出版，東京（2013）：およびその中の引用文献）。

3成分トリブロック共重合体は、熱力学的に平衡なミクロ相分離構造として、よく知られている球・シリンダー・ラメラ以外に、Double GyroidやFddd、交互型やコアシェル型のDouble Gyroid、Pnna、また松下らの見出した準結晶構造など、興味ある構造を平衡構造として形成します。我々は、あえて平衡構造を達成させることを避けて非平衡構造の形成を試みることにしました。通常、平衡構造を達成するためには、3成分トリブロック共重合体と相性いい溶媒に溶解させて、溶媒をゆっくり蒸発させ成膜するキャスト法で平衡構造を形成させます。それに対して、我々は、溶媒にトリブロック共重合体の各成分の親和性が大きく異なっているものを用いることによって、平衡状態とは異なる構造を得ることを試みました。図1(a)は polystyrene-block-polyisoprene-block-polydimethylsiloxane (SID, 数平均分子量 178.9×10^3 , 体積分率比 PS/PI/PDMS = 28.4/36.0/35.6) のトルエン溶液からの成膜によって得られたフィルムのTEM像です。PS相が白、

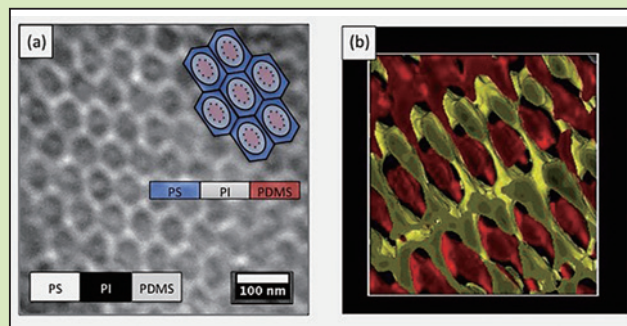


図1 SIDトリブロックコポリマーの (a) TEM像と (b) 3次元 TEM像

四酸化オスミウムで染色されたPI相が黒、PDMS相が灰色であり、黒のイソプレンのネットワークの中にグレーのPDMS相が存在し、PI相がPDMS相を包んだコアシェル型のネットワークを形成しています。詳細にネットワーク構造3次元電子顕微鏡トモグラフィ法によって調べた結果を図1(b)に示します。PI相とPDMS相が構成するコアシェル型のネットワークが赤と黄色に色分けされ、それ以外の空間部分はPS相に相当します。この解析の結果、このネットワークは Ordered Bicontinuous Double Diamond (OBDD) 構造という、ダイヤモンド構造のダブルネットワーク構造となっていることがわかりました。この構造は、小角X線散乱法 (SAXS) の結果からもネットワーク構造はOBDD構造であるということが確認できました。このOBDD構造は平衡構造ではないため、そのキャスト過程における相分離過程がOBDD構造をもたらしたと考えられたため、その過程を明らかにするためにキャスト過程の溶液の構造を、SAXSにより観察しました。その結果、まずトルエンとの溶解パラメーターの値の差が最も大きいPDMSとPS+PIの相分離によりシリンダー構造が形成され、その後PSとPIが相分離することによってPSがマトリックスとなるOBDD構造が形成

されるということがわかりました（図2）。つまり、2段階の相分離過程を経ることによって、平衡状態では作り出すことのできないOBDD構造を形成することができたと考えられ、この方法は、新たなモルフォロジーを得るのに有効な方法であると考えられます。

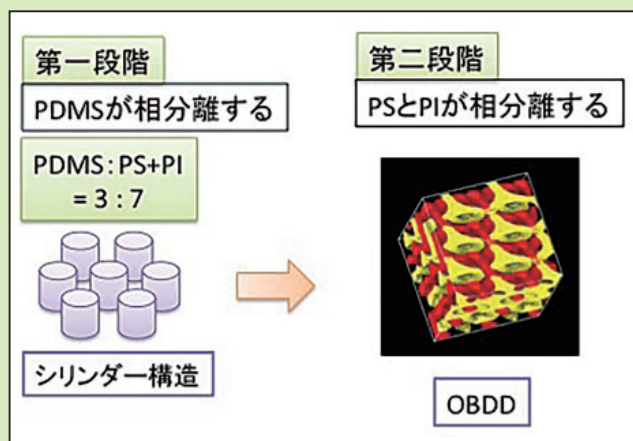


図2 SIDトリブロックコポリマーのキャスト製膜過程の2段階相分離による自己組織化

次に破壊過程による自己組織化について述べたいと思います。「破壊過程による自己組織化」とは矛盾した言葉ですが、以下に示すように破壊過程そのものが新しい構造の創造過程そのものになるということです。

ポリスチレンとかポリメタクリル酸メチルのようなガラス状高分子、あるいはポリプロピレンなどの結晶性高分子を、無理やり引っ張ったり折り曲げたりすると、その部分が白くなってしまう現象が見られます。これはご存知のようにクレーズと呼ばれる現象です。これは破壊前の段階で現れるもので、サブミクロンスケール以下のサイズの引張り方向に配向した高分子鎖の束（フィブリル）と、ポイドから成り立っています。この破壊によるクレージの生成（クレージング）は、通常好ましくない現象として、いかにこの生成を抑えるかが重要な課題となります。しかし、この現象を利用した、材料の開発も積極的に行われています。岐阜大学の武野明義教授らはこのクレージングを制御することによって、高性能な高分子の多孔質膜の創製をなされています（成形加工, 26, 253, 2014）。この多孔質膜は燃料電池のセパレータとしても応用されています。最近、このクレージングの周期構造を精密に制御することによって、インクを使わずに高精細、フルカラー印刷ができる新技術を京都大学のイーサン・シバニア教授らの研究グループが開発しています。シバニアらの研究グループは、Organized Microfibrillationという技術によって、光をポリマーに照射して周期構造の制御されたクレージングを起こすことによって、構造色を生み出す多層構造のフィブリルを高分子

材料の特定の場所に形成させることに成功しています（*Nature*, 570, 363, 2019）。研究グループはこの新技術を使って、葛飾北斎の「神奈川冲浪裏」をわずか1ミリメートル幅の極小サイズにフルカラーで再現しています（図3）。これは、インクを使うこともないため、サステナブルな手法としても注目されています。



図3 Microfibrillation技術により1ミリメートル幅に作製された「神奈川冲浪裏」

このクレージングですが、注目すべきことは周期構造が現れることです。なぜ周期構造が現れるのか？この周期構造の大きさは何に由来するものなのか？我々のグループは、このクレーズの原因となる変形の下での密度揺らぎの生成について研究しています。ガラス状高分子の延伸下における密度揺らぎの成長について、シンクロトロン放射光の強力なX線を用いた小角X線散乱法という手段で観察をしています。そうすると、引っ張るだけで、ある長さスケールの密度揺らぎが成長してくるのが見出せました。この密度揺らぎの成長には、系内に存在するわずかな力学的な空間的不均一性が重要な鍵であることがわかってきました。この力学的な空間的不均一性による密度ゆらぎの成長は、このクレージングだけではなく、結晶性高分子のシシケバブ構造などの生成とも深く関わっていることが明らかになってきています。

破壊が相転移の一つと考えると、相分離と同様に、その制御が新たな構造創成の一つの手段となるのではと思われます。

【研究室紹介】

千葉大学 大学院工学研究院 共生応用化学コース 分子集合体化学研究室

教授 矢貝 史樹

1. はじめに

著者は2002年に千葉大学工学部物質工学科（現在の共生応用化学コース）にて北村彰英先生（2015年度ご退職）と唐津孝先生（2023年度ご退職）が運営する光化学の研究室に助教として着任した。北村・唐津研究室は光化学反応やフォトポリマーの研究が活発になされていたが、その中で超分子に関する研究を立ち上げるありがたい機会をいただいた。研究室にある光化学に関する装置を活用したかったので、超分子と光化学を融合した新しい研究テーマに取り組んだ。初めて自分でゼロから設計したアゾベンゼン含有水素結合超分子は、光に応答して超分子状態と分子分散状態が変化するという現象を示した^{1,2)}。この研究を基軸として光応答性超分子³⁾と水素結合による色素自己集合の制御^{4,5)}という2つの観点で展開し、予算なども獲得できるようになってきたので、2017年から同コースにて分子集合体化学研究室として独立させていただ

いた。博士課程に進学する学生も多く、25人以上の学生が在籍しているが、極めて有能な事務補佐の増野さん（フォトポリマーカンファレンスのお手伝いもしていた）の助けもあって、しばらくはワンオペで研究室をぶん回していた。研究室立ち上げ当初から関わってくれた4名の博士学生が、あと一年で修了してしまう2023年には、その後の研究室運営を憂いていたが、折よく花山博紀助教が加わってくれ、花山さんのお人柄とパワフルさによって研究室はさらにパワーアップしつつある。博士学生の就職状況（アカデミックも企業も）もすこぶる良いので、日本の将来のためにもどんどん博士課程に進学してほしいと思っている。研究室はスタッフやシニア学生が研究を楽しんでいることを反映してクリエイティブな環境に包まれ、セミナーでも4年生が積極的に質問できるような雰囲気ができあがっている。以下、研究内容について簡単に紹介したい。



図1 2024年度の研究室メンバー（4月撮影）

2. 研究内容

水素結合や π 電子間相互作用によって分子が一次的に連結して形成する「超分子ポリマー」について研究している。超分子ポリマーは重合の可逆性に基づく環境応答性やリサイクル性の高さから、次世代のポリマーとしての実用化が期待されている。当研究室の超

分子ポリマーは、実用化というレベルからはほど遠い。しかし、分子を材料にまで発展させる際に避けて通れない自己集合（あるいは自己組織化）という極めて重要なプロセスにおいて、未だ制御が困難な素過程における新しい学理の構築を実現しようとしている。たとえば研究室独自のエッセンスとして「湾曲」が挙げられる。当研究室で扱う2種の超分子システム「バ

ルビツール酸^{6,7)}と「ハサミ分子」⁸⁾は、いずれも一定の曲率（曲率半径は10 nm程度）で湾曲しながら一次的に集合（超分子重合）するという稀有の特徴を有する（図2）。さらにこれらの超分子システムは、多形として結晶性の構造も形成し、時にこの結晶形成過程が湾曲超分子重合と競合することで、興味深い動的挙動を示す。

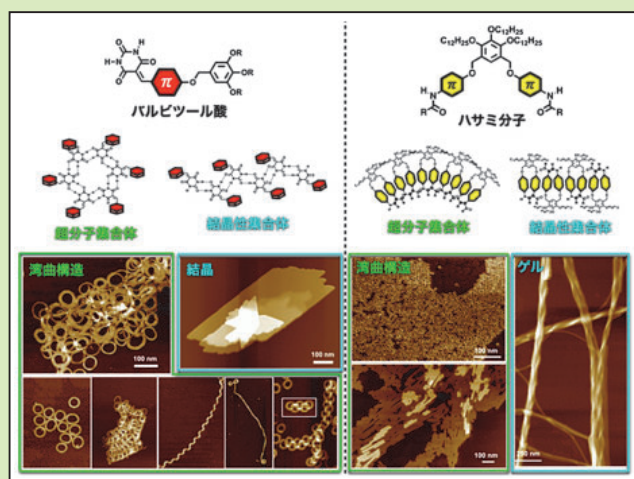


図2 湾曲を発生する二つの超分子システムと、それぞれが与える代表的な湾曲ナノ構造のAFM像（緑枠）並びに超分子多形によって得られる結晶性ナノ材料（青枠）。

湾曲を発生する超分子重合を利用すると、リングや螺旋、チューブといった多様なナノ構造を作ることができる。2020年にはルビツール酸が形成するリングを基軸に、van der Waals相互作用によりリングの表面に集まったモノマー分子が核形成して新たなリングを形成する現象、すなわち二次核形成を利用し、自己集合を利用したポリカテナン構造の構築に初めて成功し、世界を驚かせた（図3）⁹⁾。

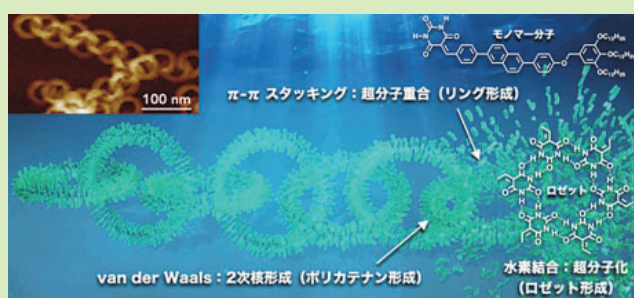


図3 自己集合ポリカテナンが形成される様子を表現したCG

上記ポリカテナンは、リングというナノ構造を階層的に連結させることで実現するメゾスケール（100～500 nm）と呼ばれる領域の材料である。この例は、階層性を利用すれば、これまでモノづくりが困難であっ

たメゾスケールにおける精緻な構造制御さえも実現しうることを示している。このような見解に基づき、異床同夢の研究者たちと共に科研費学術変革領域「メゾヒエラルキーの物質科学」を立ち上げたので、そちらでの成果も楽しみにしていただければと思う（<https://mesohierarchy.jp>）。



図4 メゾヒエラルキーの物質科学のロゴ

3. おわりに

最後に、研究室で大事にしていることを語って本稿を締めたい。20年ほど研究を行ってきたことは、研究の劇的な進展には必ず失敗があるということである。失敗すると学生さんは落ち込むが、なぜ失敗したのか？どうして先輩のデータをうまく再現できないのか？そこに注目して自分の実験を顧みたりデータを眺めていると、思いもよらないご褒美が眠っていることがある。そこに興味を持って突き詰めていくと、新しいサイエンスが眠っているかもしれない。失敗は凹むが、それも事実である。それを受け入れ、新たな側面が見えたんだ！と樂觀できれば、新境地が見えてくるかもしれない。

参考文献

- 1) *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11134.
- 2) *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11500.
- 3) *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1520.
- 4) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 28.
- 5) *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 9663.
- 6) *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1325.
- 7) *Acc. Mater. Res.* **2022**, *3*, 259.
- 8) *Chem. Rec.* **2022**, *22*, e202100252.
- 9) *Nature*, **2020**, *583*, 400.

【新製品・新技術紹介】

ワーキングスタンプ作製用UVナノインプリント樹脂 PAK-TRADシリーズ

東洋合成工業株式会社 感光材研究所 ナノテク研究グループ 大幸 武司

1. はじめに

ナノインプリントは、新たな超微細加工技術の手段として実証されて以来、さまざまな大学、研究機関、企業において、研究開発および量産技術としての検討がなされている。そのうち、Haismaらが被転写材料として光硬化性樹脂を用いるUVナノインプリントと呼ばれる方式を提案している¹⁾。

図1にUVナノインプリントのプロセスを示す。まず、基板に光硬化性樹脂を塗布し、次に凹凸を有するモールドを光硬化性樹脂にプレスし、凹凸内部に光硬化性樹脂を充填する。その後、モールドまたは基板を通して紫外線を照射し、光硬化性樹脂を硬化させる。最後にモールドと光硬化性樹脂を離型する。

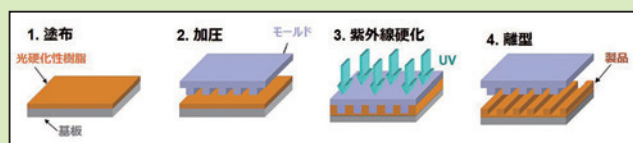


図1 UVナノインプリントプロセス

UVナノインプリントでは、射出成型のようにポリマーを熱により軟化させて高粘性のものを金型に充填する方法とは異なり、液状かつ低粘性の光硬化性樹脂を用いるため、モールドと呼ばれる金型への被転写材の充填にかかる時間が短く量産性に優れている。そのため、UVナノインプリントの技術を利用して、半導体、光学フィルム、光学素子、バイオミメティクスなど、さまざまな微細構造を有するアプリケーションの開発および量産化の検討が行われている。

2. ワーキングスタンプとは

近年、ナノインプリント技術は、メタバースを背景に市場拡大が期待されており、AR (Augmented Reality / 拡張現実) グラスに用いられるWaveguide (光導波路) の生産において、主要な技術として用いられている。そのような背景の中、高価な原盤 (マスターモールド) を複製した樹脂製のモールドを用いることがスタンダードになっている。また、マスターモールドが高価であるという点は、Waveguide用途に限らずナノインプリント技術において、共通の課題となっており、マスターモールドから複製した樹脂製のモールド

を使用するケースが増加している。複製した樹脂製のモールドは、レプリカモールド、フィルムモールド、ソフトモールドなど、いくつかの名称で呼ばれており、特にARグラス市場においてはワーキングスタンプ (WS) という名称で呼ばれている。

Waveguideの生産に用いられるマスターモールドは、ARグラスの要求性能を満たす光学設計に基づき、作製されており、ナノオーダー以下の精度が求められる。そのため、WSも、マスターモールドの形状を忠実に再現されることが要求される。

図2にWSを作製し、WSから製品を作製する工程を示す。

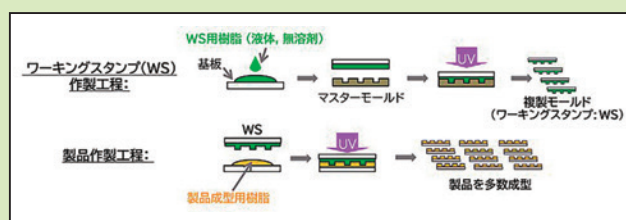


図2 ワーキングスタンプ作製と製品作製の工程

マスターモールドから複製したWSは、繰り返し使用できることが望ましい。その繰り返し使用回数が多く、作製される製品の数に対して高価なマスターモールドの使用回数が少なくなることから、生産コストの低減につながる。

3. ワーキングスタンプ樹脂「PAK-TRADシリーズ」

WS用樹脂に求められる特性として、大きく分けて、①WS作製時に求められる特性と、②WSとして求められる特性の2つがある。PAK-TRADシリーズは、どちらの特性においても優れた特性を有する。

3-1 ワーキングスタンプ作製時の特長

WSとして使用される材料としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂とさまざまあるが、その中でも光硬化性樹脂が使用されるケースが多い。その理由として、形状精度とスループットに優れる点に加え、製品成型にはUVナノインプリント技術を用いるため、WS用樹脂が光硬化性樹脂であると、WSも製品成型と同じプロセス、装置で作製が可能になるためである。

図3にPAK-TRADシリーズを用いて、WSを作製するプロセスを示す。PAK-TRADシリーズは、液状ではあるが、無溶剤タイプの光硬化性樹脂であるため、塗布後のプリベークが不要である。また、UV硬化のみ

で十分に硬化し、ポストベークが不要である。さらにUVナノインプリントによる成型後のWSは、離型処理を施さずとも、非常に高い離型性を有する。

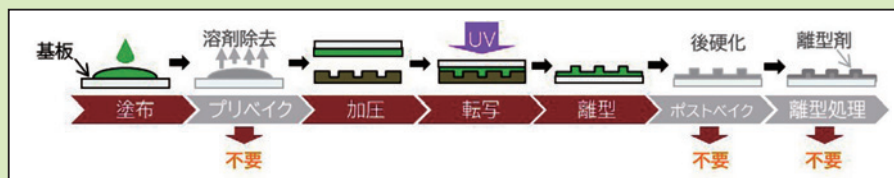


図3 PAK-TRADシリーズによるワーキングスタンプ作製工程

このようにPAK-TRADシリーズは、新しい設備導入やプロセス検討をすることなく、製品成型と同じ、UVナノインプリントプロセスおよび装置でWSを作製することが可能であり、成型後そのまますぐに使用できるという優れた特長を有している。

3-2 ワーキングスタンプとしての特長

WSは、ナノオーダーで精密に設計されたマスターモールドの形状を製品に対して忠実に付与する成型性が求められる。また、前述の通り、製品生産プロセス全体のコストを低減する目的から、WSは、その繰り返し使用回数が多いことが望ましい。

WSの材料として、熱硬化性のポリジメチルシロキサン（PDMS）を利用することが知られているが、熱硬化性のPDMSから作製したWSは、形状精度と離型性は優れているものの繰り返し転写に対する耐久性が低い欠点がある。この点を考慮して、成型性および繰り返し転写の耐久性に優れているPAK-TRAD03を開発した。PAK-TRAD03を用いて、ラインパターン（線幅500 nm）を持つWSを作製し、製品成型用樹脂に、繰り返しナノインプリントをした結果を図4に示す。PDMSから作製したWSは、8回でパターンが欠損しているのに対し、PAK-TRAD03から作製したWSは、1,000回転写後もパターン形状を維持しており、優れた耐久性を持つことを確認している。

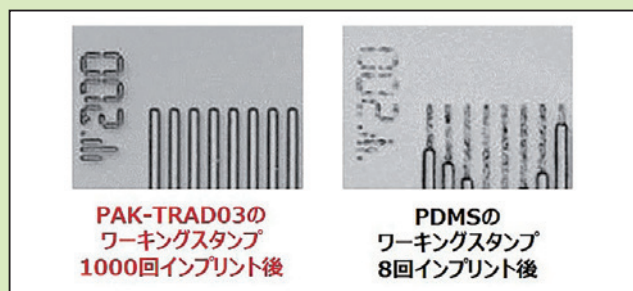


図4 ワーキングスタンプの繰り返し使用後の観察結果

また、ARガラスにおいては、ナノインプリント技術により作製されるSurface Relief Grating (SRG) Waveguide

が用いられており、Waveguideの表面には、Slanted grating (SG) と呼ばれる傾斜のついたパターンが形成されている。このSG形状は、1.7から2.0という非常に高屈折率のUVナノインプリント樹脂を用いて成型されることが一般的である。SG形状は、傾斜している形状であるため、離型というプロセスを含むナノインプリント技術で成型するには、非常に難易度の高いパターンであり、破損しやすいという課題がある。図5にWaveguide表面のSG形状と破損時の断面SEM画像を示す。

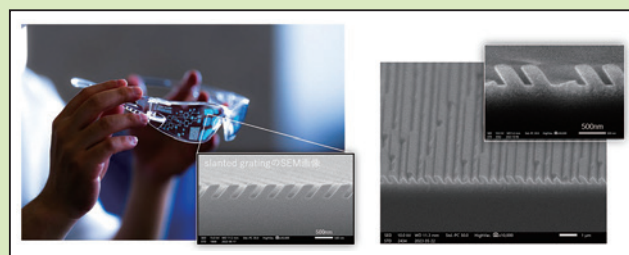


図5 ARガラス上のSlanted Grating形状イメージ（左）、Slanted Grating形状の破損のイメージ（右）

PAK-TRADシリーズは、SG形状の成型に使用される高屈折率のUVナノインプリント樹脂およびSG形状に対しても成型性が良好である。PAK-TRAD03を用いてSG形状を持つWSを作製し、屈折率1.9のUVナノインプリント樹脂に50回繰り返し転写した結果を図6に示す。1回目と50回目でSG形状に欠陥および顕著な形状変化はなく良好な成型ができていることが確認できた。

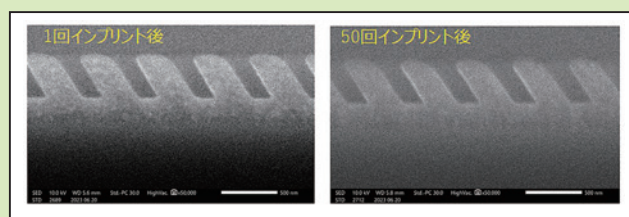


図6 PAK-TRAD03のワーキングスタンプを用いた高屈折率樹脂への転写結果

4. おわりに

本稿では、UVナノインプリント技術に用いるワーキングスタンプ用樹脂PAK-TRADシリーズについて紹介した。

ナノインプリント技術は、メタバースを背景に市場拡大が期待されており、ARグラス市場に留まることなく、この技術を用いた用途開発への可能性が広がっている。その中で、WSの性能向上により、ナノインプリント技術の発展および作製されるアプリケーションの性能と生産性向上につながると考えられる。

5. 参考文献

- 1) J. Haisma, M. Verheijen, K. van den Heuvel, and J. van den Berg, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, (1996) 4124.

【問い合わせ先】

東洋合成工業株式会社 事業開発室

Email : newbusiness@toyogosei.co.jp

URL : <https://www.toyogosei.co.jp/rd/uv-feature/>

会告



第34回フォトポリマー講習会

会期：8月29日(木)～30日(金)

9時20分～17時20分

会場：オンライン (Zoom) にて開催
プログラム

I 基礎編 (8月29日)

- 1) 光化学の基礎と分子デザイン
成蹊大学 稲垣昭子 氏

- 2) 光開始剤によるラジカル生成とその反応素過程に対する
高速ESR分光観測
神奈川大学 河合明雄 氏

- 3) ポリマーの光化学と特性
大阪公立大学 岡村晴之 氏

- 4) リソグラフィ技術の基礎と
フォトレジストの材料設計
大阪大学 遠藤政孝 氏

- 5) フォトポリマーの特性評価
リソテックジャパン(株) 関口 淳 氏

II 応用編 (8月30日)

- 6) 光開始剤の基礎と反応
BASF ジャパン(株) 鮫島かおり 氏

- 7) 光酸発生剤と先端フォトポリマー材料への応用
富士フイルム(株) 土村智孝 氏

- 8) 感光性耐熱材料の開発と事業化
三井化学(株) 表 利彦 氏

- 9) 微細加工用レジスト
兵庫県立大学 渡邊健夫 氏

- 10) トピックス
光オンデマンド法の展開
神戸大学 津田明彦 氏

参加費：会員 18,000 円 (4 名以上参加の場合、一律 65,000 円/会員企業)

日本化学会会員 18,000 円

非会員 28,000 円 学生 8,000 円

※テキストはメールフォームによる
申し込み者にのみ PDF 配信する。

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。

申込締切：8月15日(木)



会告



第260回フォトポリマー講演会・見学会

日時：9月12日（木）14時30分～17時
 （17時から懇親会開催予定）
 ※ただし、参加申し込みは会員に限る。
 会場：太陽ホールディングス(株) 嵐山事業所
 〒355-0222
 埼玉県比企郡嵐山町大字大倉388番地
 参加費：見学・講演聴講は無料
 懇親会参加は有料となります
 （希望者のみ）。
 ※懇親会参加については、事前に
 人数の確認が必要です。見
 学会申し込みと同時に申込みい
 ただくようお願いします。

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。
 申込締切：8月29日（木）



第261回フォトポリマー講演会

日時：10月18日（金）13時～17時
 会場：大阪公立大学文化交流センター
 （Zoomでのハイブリッド開催）
 テーマ：『ポリマー用の各種化学分析や構造
 解析』
 参加費：会員：無料（オンライン参加は人
 数無制限）、
 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。
 申込締切：10月10日（木）

2024年度総会報告

日時：2024年4月25日（木）
 会場：オンライン（Zoom）にて開催
 出席者数：会員80名、運営委員20名（委任
 状含む）

議案：

1. 2023年度事業報告承認の件
2. 2023年度収支決算ならびに年度末貸借
 対照表承認の件
3. 2024年度事業計画承認の件
4. 2024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した。
 懇話会会則第11条により総会は成立した。
 議案1, 2, 3, 4について承認、議決された。

■編集者 小関健一
 ■発行人 堀邊英夫
 ■発行所 フォトポリマー懇話会事務局 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3
 東京理科大学 理学部第二部化学科内
 URL：<http://www.tapj.jp/>

2024年7月1日発行