## The Technical Association of photopolymers, Japan

# フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.56 October 2011



## マイクロ部品用のリソグラフィ技術

東京電機大学 工学部 機械工学科 光応用機械工学研究室

## 堀内 敏行

フォトポリマーの代表であるレジストが重要な役目を担う技術としてリソグラフィがある。ここでは、リソグラフィの新しい分野とそこで利用されるレジストに求められる性質などについて述べてみたい。

リソグラフィは基板上に塗布したレジストを所望の パターン形状に感光させ、引き続いて現像を行うこと により基板上にレジストの微細パターンを得る技術で ある。主用途は半導体集積回路の製造であり、パター ンの微細化が素子や回路の性能や機能の向上、小型・ 軽量化、省資源化などにつながることから、「とにか く微細化を」をメインテーマとして技術が進展して来 た。通常の技術は次第に目標や到達値が飽和気味とな るのに対して、半導体集積回路の微細化は、1965年 にGordon Moore博士が経験則として提唱した「半導体 集積回路の集積密度は1.5年~2年で倍増する。」とい **う Moore の法則**<sup>1)</sup> にほぼ沿った形で現在まで50年近 くも続いている。まさに、驚異的な事実であるが、こ れは裏を返せば半導体集積回路の微細化に対する社会 のニーズがそれだけ高いことを意味している。最近の 携帯端末、コンピュータ、ディスプレイなどの格段の 進歩は、ひとえに半導体集積回路の微細化に依存して おり、それを牽引するのがレジストで最初にパターン を形成するリソグラフィ技術である。最近のパターン の最小寸法は20nm前後であり、従来以上に形成が困 難となりつつあるが、リソグラフィ研究者の視線や活 動は更なる微細化への挑戦に向いている。

一方、1990年代からMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) などにもリソグラフィが応用されるようになっており、筆者はそれらの半導体集積回路用以外の

用途のリソグラフィも、最近1つの節目に差し掛かっ ているように感ずる。MEMSが登場した当時、半導体 集積回路の最小パターン寸法はミクロン~サブミクロ ンの時代であり、技術が水平展開されて、ディジタ ルミラーデバイス、加速度センサ、圧力センサなどの MEMSデバイスに、積極的に取り入れられた。しかし、 20年経つ間に、半導体集積回路のパターン寸法は前 述のようにナノメートルのオーダまで飛躍的に小さく なってしまった。一方、上記のMEMSのパターンや、 後続のニーズとなったエンコーダ、バイオ用のマイク ロリアクタやミキサ、スクリーン印刷やショットブラ スト用のステンシルなど、様々なマイクロ部品用のパ ターンでは、依然、1~数100μmの寸法がほとんど である。こうしたミクロンオーダ(マイクロ寸法)の 加工は、機械加工するには極めて微細であるが、半導 体集積回路用のリソグラフィからすると、逆に非常に 大きいパターンとなり、それが故に扱いづらくなる。

当初、MEMS用のパターン形成はマスクアライナ (密着・近接露光装置) やバックエンドの半導体集積 回路用投影露光装置で対応していた。しかし、用途に 適した大パターンを形成するのに必ずしもベストの装置ではなかった。また、MEMS やマイクロ部品は、半 導体集積回路デバイスと比較すると、いわば、少量多品種生産品である。半導体集積回路は超大企業が専用の工場に専用のラインを作り、大量生産で低コスト化を図るのに対し、マイクロ部品の分野には、様々な中小業者が参入しており、リソグラフィでパターンを形成したい適用対象の基板、基体の寸法、形状、材質がまちまちである。

また、中小の業者が半導体集積回路用の露光装置やクリーンルームなどの設備を持つことは難しいも、 方、加工をファンドリーメーカーに頼むにしても、半導体集積回路用の露光装置は、オートフィーダが付けていて、ウエハの寸法どころか厚さにまで制限がが付けになったがあり、基板がフラットで清浄であることが前になっている。しかし、それでは、金属やプラススを使いようはなく、オートフォーカスのおりにながある。というはなくでは使えない、それでは、リングラフスを作ってからでなくては使えない、というもよのな状況では、リングラフィを伸えない、というもよりない技術となってしまう。また、少量生産では、マスクやレチクルの価格がもろに製品価格に跳ね返るという問題もある。

このような事情から、半導体集積回路用リソグラフィの微細化、高解像化とは別に、マイクロ部品用に簡便安価な大パターン形成に適したリソグラフィ技術の開発が非常に重要味を帯びていると筆者は考えている。同じリソグラフィであるが、重要視するパラメータや性能諸元が異なり、かつ、中小業者も含め、色々な利用者が気軽に使えるリソグラフィ技術として確立する必要がある。

リソグラフィの内容において、半導体集積回路用と 全く異なる典型例を幾つか述べてみたい。まず例に挙 げたいのが、厚膜レジストの使用である。半導体集積 回路用のリソグラフィでは、パターンを転写したり描 画したりする最上層のレジスト膜厚は、パターン寸法 に合わせて薄膜となる傾向にあり、10~50nmである。 これに対し、マイクロ部品用途で、レジストをめっき の雌型やマイクロ流路として利用する場合には、数 10~数100μm厚にして用いる。市販のマスクアライ ナによる密着露光でこのような厚膜レジストにパター ンを形成すると、表面ではパターン像が鮮明である が、レジストの奥すなわち基板面に近づくにつれてパ ターン像がぼける。また、レジスト中での光吸収に よりレジスト膜の基底では光強度が低下する。そのた め、めっきの雌型やマイクロ流路用に垂直側壁を持つ パターンを形成しようとしてうまく形成できない。し かし、低開口数 (NA)、たとえば、NA=0.05 前後、に して焦点深度を深くし、かつ、故意に適切な量だけデ フォーカスして、レジスト内の各深さにおける光強度 分布の広がりが同じになるようにして露光すると、厚 膜レジストに図1に示すような高アスペクトで密な垂 直側壁パターンを形成することができる。

次に述べたいのは、丸棒や管表面へのリソグラィが 必要とされて来ていることである。これらの試料に自 由にパターン形成する装置は市販されておらず、幾件 か装置試作やパターニングを受託して来た。そして、 ①平面レチクルを水平方向に動かすのに同期して試料 を回転させながら走査投影露光を行う方法と、②レーザビームに対して試料を動かして走査露光を行う方法を開発した。どちらの場合とも、一周させたときのパターンのつなぎずれと、レジストの付着性が問題になった。しかし、試料の回転保持方法やレジストプロセスを工夫することによって解決できた。現在、後者の方法によれば、図 2 に示すように、直径 40  $\mu$  mの微細ステンレス線に線幅 20  $\mu$  mの螺線パターンを形成できる所まで技術が進んだ。コイルばねを製作するため、実用化も図られている。

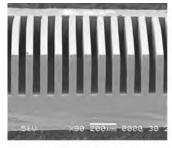
一方、高価なレチクルが不要な多品種少量生産用リソグラフィも嘱望されている。筆者らは透過型液晶の大きをして投影露光する方法を長年検討しており、提供できる時期が近づいて来たと考えている。縦横に並んだ液晶で斜めパターンが滑らかにできるかという課題や、液晶は可視光にしかコンだ別をあれないので、厚膜垂直側壁形成に適した紫外線レジストSU-8 (Micro Chem) が使えないという課題があった。しかし、前者の課題は、液晶に明暗の階調を付けて制御することにより解決できた。また、後者の課題は、多層レジストプロセスを開発することで解決できた。図3に示すパターンがレチクルなしで得られるに至っている。

このほか、A4版以上の大面積露光を簡便に行う装置、可撓板や緩やかな凹凸基板上にパターンを転写する装置、細管内面へのリソグラフィなども検討中である。

以上の例を含め、3次元形状の物体に対してリソグラフィを行うための技術が今後一つのキーになるように思える。露光装置が各種必要となろうが、それに加えて、各種形状の試料にレジスト塗布する装置も必要であり、レジストの塗布、剥離プロセスの検討も不可欠である。

以上に示したように、マイクロ部品用リソグラフィは、新しい分野としてまだ無限の可能性を秘めている。一方、解決すべき課題も多く、困難性も高い。現状では専門に取り組んでいる研究者が少ないが、何かをきっかけに研究開発がブレークする分野であると感ずる。

1) Gordon Moore: Cramming more components onto integrated circuits, Electronics, 1965, Apr. 19, p. 114-117.





200 μm \_\_\_\_

100 μm \_\_

(a) ライン&スペース (b) 歯車のめっき雌型 図 1. 厚膜レジストSU-8に形成した垂直側壁パターン

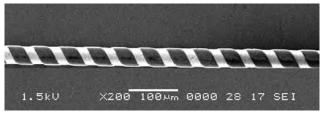
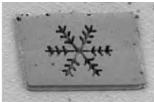


図 2. 直径40 μ mのステンレス線に形成した螺線パターン





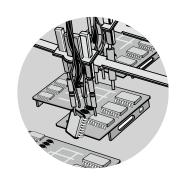
100 µm \_\_

100 μm 🗀

(a) 歯車パターン (b)

(b) 雪の結晶パターン

図3. 液晶マトリックス投影露光によりレチクルレスで 形成したパターン



## 【第28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28回国際フォトポリマーコンファレンス(マイクロリソグラフィーとナノテクノロジー ー材料とプロセスの最前線ー)は、千葉大学けやき会館にて6月21日(火)~24日(金)に開催された。参加者は300名程度と、例年と同様に盛況であった。大震災の影響による講演者、参加者の減少も懸念されたが、海外からの講演者もほとんどキャンセルがなく順調だった。A、B、Cの3つの会場ともに活発な議論が行われた。

リソグラフィの中心は短波長化の王道による微細化を追求したEUVであり、多くの論文が集まった。パネルディスカッションも併設され、一日を通してEUVの議論が行われた。193nmでは液浸露光の延命化技術が報告された。

ナノインプリントはUVナノインプリントを中心に 海外からも含めて多くの論文が集まった。

マイクロマシンニング、ナノテクノロジーについて は自己組織化技術、バイオ応用等を中心に興味深い内 容となった。

ポリイミドー機能化と応用ー、プラズマ光化学と高分子表面機能化、光機能性デバイス材料、一般講演については、それぞれのシンポジウムで例年通りの多くの論文を集め、議論も活発で盛況であった。

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。なおA6はB会場で、A9とB4はB会場で連続して行われた。

#### A. 英語シンポジウム

- A2. Micromachining & Nanotechnology
- A3. Advanced Materials and Technology for Nano Patterning
- A4. 193nm and Immersion Lithography/ Double Patterning
- A6. Nanoimprint Lithography
- A7. EUV Lithography
- A8. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A9. Photofunctional Materials for Electronic Devices
- P Panel Symposium "EUV Lithography toward 16 nm and below"
- B. 日本語シンポジウム
  - B1. ポリイミド 一機能化と応用一
  - B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
  - B3. 光機能性デバイス材料
  - B4. 一般講演

講演数は以下の通りであった。全体で116件と多く の講演があった。

- A2 講演10件
- A3 講演8件

- A4 講演11件、基調講演1件
- A6 講演12件
- A7 講演16件、基調講演2件
- A8 講演 5件
- A9 講演1件、基調講演1件
- B1 講演13件、基調講演1件
- B2 講演14件
- B3 講演8件、基調講演1件
- B4 講演12件

合計 講演110件(A63件、B47件)、 基調講演6件(A4件、B2件)

以下講演のトピックスを紹介する。

EUV Lithographyでは、"Recent Development of Molecular Resists for EUV Lithography"の基調講演でKudo氏(神 奈川大)が、開発中のNoriaを含めて分子レジスト全般 についてまとめた。分子レジストはその構造上の特徴 により、ラインエッジラフネスの低減が期待されてい る。もう一件の基調講演 "EUVL Challenges towards 1X nm Generation"ではKyoh氏(東芝)がEUVリソグラ フィの位置付けを示した。EUVシングル露光がコ ストとTATで1Xnmに対して193nmクアドラプル 露光に比べてアドバンテージ、EUVダブル露光 が0Xnmに対してポテンシャルがあるとした。 Naulleau 氏 (Lawrence Berkley National Lab.) は "EUV Resists: Illuminating the Challenges"の招待講演で、 非化学増幅型のImpria社製のネガレジストを用い て15nmライン・アンド・スペースパターンを報告 した。これはEUV露光による現時点での最高解像度 とされている(NAは0.3、変形照明使用)。Brainard 氏(Univ.Albany.) は、EUV露光で感度の向上とライ ンエッジラフネスの低減を行う酸増殖剤について述 べた。熱安定性についても考慮した("Lithography, Thermal Stability and Acid Diffusion Modelling of EUV Photoresits with Acid Amplifiers"), "Characterizing Polymer bounded PAG Type EUV Resist"の講演でTarutani 氏(富士フィルム)はポリマーバウンドの酸発生剤 が二次電子の拡散を抑え、感度、解像度、ラフネスに ついて有望であるとした。

Panel Symposium: EUV Lithography toward 16 nm and belowでは、Watanabe氏(兵庫県立大)、Hirayama氏(東京応化)のオーガナイズの元、Vandentop氏(Intel)、Kim氏(Samsung)、Kyoh氏、Gronheid氏(IMEC)、Hansen氏(ASML)、Thackeray氏(Dow)、Yamaguchi氏(JSR)、Tarutani氏、Ando氏(住友化学)、Hirayama氏のパネラーによりショートプレゼンと議論が行われた。国内外の第一線の研究者を一同に集めた興味深いパネルシンポジウムとなった。

193 nm and Immersion Lithography/ Double Patterning では、Kasahara 氏(JSR)が "Material Development for ArF Immersion Resist Extension"の講演で、193nm液浸レジストの高性能化について述べた。酸発生剤、ポリマーの構造を検討した。短い酸拡散の酸発生剤はマスクーウエハーの転写精度を良好とした。新規な溶解促進ユニットをもつポリマーは解像性向上に可能性を示した。"Development of Spin-on High Carbon Hard Masks for High Resolution Photolithography"の講演では、Lin氏(AZ)がハードマスクプロセスに用いるスピン・オン・カーボンの特性について述べた。

Nanoimprint Lithographyでは、"Simulation and Mitigation of Pattern- and Process-Dependencies in Nanoimprint Lithography"の招待講演で、Taylor氏(Singapore-MIT)がナノインプリント技術のパターン依存性、残存膜厚、埋め込み特性等についてのレビューを行った。

Chemistry for Advanced Photopolymer Scienceでは、 "Reworkable Resin using Thiol-ene System"の講演で、 大阪府立大のOkamura 氏は365nmによるUVキュアとその後の254nmと加熱による分解を組み合わせたチオールーエンシステムのポリマーについて示した。

Nanotechnology & Micromachiningでは、Hattori氏(東芝)が "Blockcopolymer Self-Assembly directed by Photochemically Attached Polymer Surface Layer" の講演で、ポリスチレンーポリメチルメタクリレートのブロックポリマーの自己組織化プロセスについて述べた。ベンゾフェノン誘導体からなる光反応性の単分子膜を基板上に形成することにより、垂直なラメラ構造のパターンを形成できた。

講演では、Horiuchi氏(東京電機大)がレーザース キャンリソグラフィによる柱状物への微細パターン形 成の手法を示した("Laser Scan Lithography onto Fine Pipes and Wires with Sub-100-μ m Diameters")。

3日目にはThe Photopolymer Science and Technology Awardの授賞式が行われた。本年度の受賞は3件で以下の通りであった。業績賞のDammel氏は、永年にわたりレジスト技術の進展に寄与した。

- ・業績賞 Dammel氏 (AZ) [レジスト]
- ・論文賞 Itani氏他(Selete) [EUVレジスト]
- ・論文賞 Hirai氏(大阪府立大)[ナノインプリント]

コンファレンス期間中、1 日目夕方のGet Acquainted Together Party、3 日目夜のBanquet はコンファレンス参加者間の交流を広げ、情報交換の場として非常に有意義であった。

またコンファレンス期間中、Technical Exhibitionも行われた。本年は3件の展示があった。コンファレンスに関係する技術であり、いずれも興味深かった。

コンファレンス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きたい 所存である。

第29回国際フォトポリマーコンファレンスは、2012

年6月26日(火)~29日(金)に千葉大学けやき会館にて開催される。パネルシンポジウムも、ナノバイオテクノロジーの主題にて行われる。

#### 【研究室紹介】

#### 北海道大学 電子科学研究所 スマート分子研究室

北海道大学 電子科学研究所 教授 玉置 信之 http://tamaoki.es.hokudai.ac.jp

北海道大学は、190万人が住む札幌市の中心、JR札幌駅の北側に広大な札幌キャンパスを有する。キャンパスには、クラーク像、ポプラ並木、古河講堂、モデルバーン(クラーク博士の指導のもとに作られたモデル農場=重要文化財)などの名所があり、おそらく国内でも最も観光客の多い大学キャンパスではないかと思う。昨年は、本学の出身者で、かつ本学で教育、研究をされた鈴木章名誉教授が、「パラジウム触媒を用いるクロスカップリング反応」の業績によりノーベル化学賞を受賞され、学問でも一般の目を引いたことは記憶に新しい。

私の所属する電子科学研究所は、その札幌キャンパスの北部に位置する。最寄り駅は、地下鉄さっぽろ駅から2つ目の北18条駅になる。電子科学研究所は北海道大学内でも歴史のある研究所の一つであり、1943年に設立された超短波研究所が起源となる。応用電気研究所(応電研)を経て1992年より電子科学研究所となって現在に至っている。超短波研究所の時代から

「電磁波の物質や生体への影響」は重要なテーマであり、現在でも「光」、「分子」、「生命」は研究所の中心となるキーワードである。

私は、2008年に産業技術総合研究所から異動して、北海道大学での研究室をスタートさせた。現在のメンバーは私の他に、助教3名、秘書1名、技術補佐員1名、博士研究員1名、後期博士課程院生5名、修士課程院生2名、学部学生1名を含む総勢15名である。われわれの研究室のテーマはいわゆる境界領域にある。その研究をうまく進めるために、3名の助教には異なる分野から来てもらった。亀井敬助教は、の助教には異なる分野から来てもらった。亀井敬助教は、中野の脳からの単離だけでなく、アデノシン三リン酸(ATP)にフォトクロミック分子(後述)を組みをで博士号を取得している。蛋白質の遺伝子工学的合成の研究をしている。深港豪助教は、フォトクロミズムの権威の一人、入江正浩先生の研究室から来てもらった。フォ



図 1. 研究室のメンバー (研究室旅行にて)

トクロミック化合物の合成のみならず、蛍光による単一分子計測の専門家である。現在は、モーター蛋白質の運動に決定的に関わる新しいフォトクロミック分子を見出し、その細胞内での作用の計測を進めている。Kim Yuna助教は、本年8月に韓国延世大学のKim Eunkyoung教授のところから来てもらった。韓国では共役系ポリマーの光反応を研究していたが、当研究空は、その経験を生かしながらより厳密に共役系分目の相互作用を制御した時の分子機能を追求する新聞の相互作用を制御した時の分子機能を追求する新聞の相互作用を制御した時の分子機能を追求する新聞の相互作用を制御したところである。私たち教員は、研究を開始したところである。私たち教員は、理学部生物科学科高分子機能学教室(大学院は生命科学院)にも協力講座として参画しているため、学生はそこに所属している。研究室には、他大学や外国で学部を卒業して入ってくる学生も多い。

研究室の中心となる研究テーマはフォトクロミック 反応である。フォトクロミック反応とは、色変化をう 光反応で、その変化が可逆的に起こるものである。 フォトポリマーが一般に一度限りの光反応を起こる のに対し、フォトクロミック化合物の光反応には別の波長の光や熱によって大きな構造変化をとよる がある。われわれは、光によきな構造変化をとこれを分子機能を可逆的に光制御できるの分子と問まるの が構築を目指している。さらに、それらの分子と同 の構築を目指している。さらに、それらの分子と周囲の 様子を明らかにしていきった情報の を研究する過程で、フォトクロミック分子と周囲り の様子を明らかにしていこうと考えている。 将来の がまく利用した様々な機能分子材料の 創成に共通 をうまく利用した様々な機能分子材料の 創成に共通 て役に立つ分子設計指針を確立したいと思っている。 これまでは、光制御の対象となる機能分子として液

晶 (J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 11409) や分子ロー ター (Chem. -Eur. J, 2011, 17, 7304) などの合成分子を 対象としてきたが、最近ではフォトクロミック反応 を使ってモーター蛋白質の運動を光制御、駆動する ことも目指している。モーター蛋白質とは、化学エ ネルギーを力学的運動へと変換する蛋白質で、筋肉 の運動を司るミオシンはその典型例である。その他 にも、細胞内の物質移動を担うキネシンがある。キ ネシンは細胞内で、レールの役割をする微小管蛋白 質の上をベシクルなどの荷物を背負って、まるで人 が歩くかのように移動している。われわれは、その 蛋白質系に合成したフォトクロミック分子(アゾベ ンゼン誘導体)導入することで、光によって可逆的 に、キネシンの運動活性を制御することに初めて成功 した(Langmuir, 2011,27, 10347)。このような成果をう まく利用すれば、ナノメートルスケールの物質をナノ メートルの空間精度で好きな場所に輸送するための 新しいナノテクノロジーに発展させることが可能と考 えている。今のところ、モーター蛋白質の駆動エネル ギーとしてATPの化学エネルギーを利用しているが、 将来は光エネルギーを使うフォトクロミック反応を駆 動力としてモーター蛋白質を動かしたいとも考えてい

われわれの研究は、光反応を使うもののフォトポリマーとは若干異なる分野であり、また、直ちに応用に結びつくようなものではないが、フォトポリマー研究者の皆さんに少しでも興味を持っていただけたら幸いである。

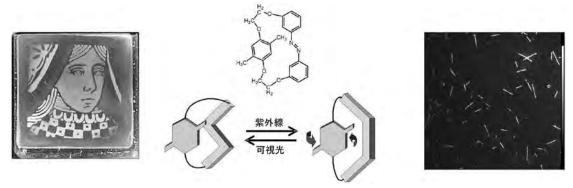


図 2. コレステリック液晶の色 (左)、ローターの分子内回転運動 (中央)、モーター蛋白質の運動 (右)、これらはいずれもアゾベンゼン部位のフォトクロミック反応で動的に制御される。

## 【新商品紹介】

## 環境対応完全無処理新サーマルCTP プレート「XZ-R」の開発

富士フイルム(株) R&D 統括本部グラフィック材料研究所 倉本 守

#### 1. はじめに

近年のデジタル技術の進展に伴い、印刷分野では、フイルム原稿を介することなく直接印刷版に出力する CTP(Computer to Plate)が急速に普及しており、生産性向上、品質安定化、中間材料の省略、コスト削減、短納期化に貢献している。近年では、こうしたメリットに加え、環境保護に対する訴求が活発になっている。当社では2006年より、刷版工程において一切の処理薬品を使用しない機上現像型の無処理 CTP プレート(図 1)「ET-S」、2009年には「ET-SH」を上市し、「ET-SH」はWorld Wideで 1,300社超、国内でも200社超の導入実績(2010年12月実績)を有するまでに至った。

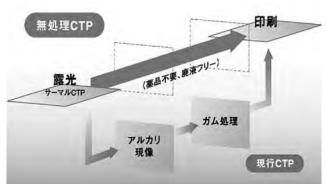


図 1. 無処理 CTP システム

しかし、無処理CTPは従来のアルカリ現像型のCTPと比較すると、耐刷性やインク着肉性などに課題がある。これを克服することが、無処理システムのさらなる市場への浸透を促進すると思われる。

今回、それらの課題を克服した新製品無処理CTPプレート「XZ-R」を開発した。本稿では、当社無処理CTPプレート「XZ-R」の開発内容を中心に説明する。

#### 2. 無処理CTP版材「XZ-R」主要技術

当社無処理CTPプレートの層構成を図2に示す。当 社無処理CTPシステムはネガ型ラジカル重合系の機上 現像システムを採用している。機上現像システムとは レーザ露光した版を処理することなく印刷機に取り付 け、湿し水及びインキを供給し、印刷機ローラを回転 させることにより、印刷機上で現像する方式である。

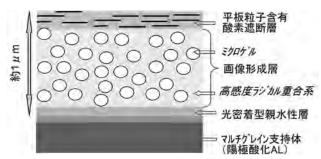


図 2. 無処理 CTP プレートの層構成

この機上現像性は、図3に示すような現像スキーム、つまり感光層中に湿し水を素早く浸透させ(Step1)、界面に感光層と基板との密着性を低下させる水膜を形成(Step2)、インキのタックにより剥離する(Step3)メカニズムにより成り立つ。

それゆえ、機上現像性を制御するためには湿し水の 浸透がクリティカルパスとなり、無処理CTPプレート は従来のアルカリ現像型のCTPプレートよりもさらに 層の親疎水性の制御が重要である。ところが、一般に 層をより親水的に設計すれば機上現像性は良好なもの の、画像部についてもより親水的になりインキに対す る受容性が悪くインク着肉性が劣化し、さらに印刷時 に湿し水が画像部にも浸透し画像部の膜までも脆弱化 し耐刷性が劣化してしまう。

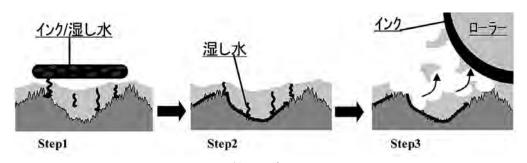


図3. 機上現像スキーム

すなわち、耐刷性とインク着肉性の更なるレベルアップのためには、①耐刷性と機上現像性の両立、②インク着肉性と機上現像性の両立、という相反する性能を両立させる技術が必要である。

そこで当目的を達成するためにこれまで培ってきた当社無処理刷版技術に加え、「XZ-R」では新たに①についてFPD技術(Fine Particle Dispersion)、②についてRSS技術(Rapid Stable Start-up)の2つの技術を採用した。以下にこれまでの無処理CTPで採用してきた技術と新たなFPD技術、RSS技術について紹介する。

#### ①耐刷性と機上現像性の両立【FPD技術(Fine Particle

#### Dispersion)

先に述べたように、非画像部への湿し水の浸透性を 損なうことなく画像部は湿し水中で一定以上の膜硬度 を有する必要がある。これまでの無処理CTPでは、 ヨードニウム塩とシアニン系色素の分子設計による当 社独自のラジカル重合技術により画像部の硬化強度を 維持させている。また、支持体と画像形成層の中間に 露光時に密着性を向上させる光密着型親水性層を設 け、耐刷性と機上現像性を両立してきた。

「XZ-R」では上記の技術に加えてFPD技術を取り入れた。

#### ●【FPD技術(Fine Particle Dispersion)】

機上現像性のクリティカルパスは湿し水の膜への浸透である。さらなる耐刷性と機上現像性のバランスの向上には、この浸透性を損なわずに、画像形成層をより強固なものにする必要がある。そこで、画像形成層にミクロゲル粒子を導入した。ミクロゲル粒子は複数の多官能のイソシアネートをO/W型の乳化重合させることで得られ、親水性の官能基を粒子表面に偏在化させつつ強固な粒子を形成させた。さらに粒子表面をアクリレート基で修飾させ光密着性を付与した。一方でミクロゲルの架橋度、親疎水性、粒子径を最適化し感光層内に均一分散させることをも可能とした。

これにより非画像部においては均一に分散されたミクロゲルの親水的な表面に湿し水が伝って膜に浸透し、画像部においては強固なミクロゲル粒子と、その表面のアクリレートによるその他素材との高い密着性により、高い膜強度を形成可能となった(図4)。その結果、機上現像性と耐刷性のバランスを飛躍的に向上させることができた。

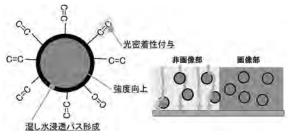


図 4. ミクロゲルの機能のイメージ

#### ②インク着肉性と機上現像性の両立

無処理CTPシステムでは、印刷時の刷り出し時の損紙率を低減させることがユーザーへの直接メリットとなる。非画像部が除去されることによる機上現像性と、画像部へのインキ着肉性を同時に満足させることが重要である。

一方で、本系はラジカル重合系であるため露光時の酸素を遮断する層が必要であり、最上層には酸素遮断層を設けている。従来のラジカル重合系CTPでは酸素遮断性を維持するために約  $2\,\mu$  mの酸素遮断層を設けているが、これを無処理CTPに適用すると、厚い膜のため湿し水が画像形成層まで浸透しがたい。機上現像性向上には画像形成層まで即座に湿し水を浸透させる酸素遮断層が必要である。

また、インキ着肉性向上には疎水性のインキを効率 よく画像部に付着させなければならない。言い換える と最上層の酸素遮断層をいかに効率よく除去できるよ うにするかが設計ポイントとなる。

これらを満たすため、酸素遮断層には所望の酸素遮断性を保持した薄層であることが重要である。そこで高アスペクト比の平板状粒子を酸素遮断性層に添加し、酸素透過経路長によるガスバリア性を利用することで従来の10分の1の厚みの極薄層で酸素遮断を可能にし(図5)、即座な浸透性と除去性を確保している。この極薄層酸素遮断技術により機上現像性とインク着肉性の両立を図ってきた。

「XZ-R」にはこの極薄層技術を応用したRSS技術を採用した。

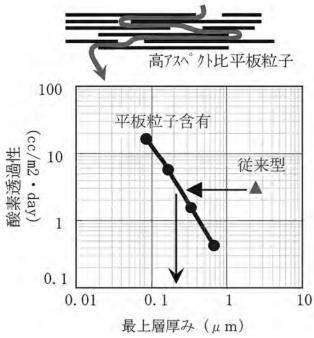


図 5. 最上層膜厚と酸素遮断能

#### ●【RSS技術(Rapid Stable Start-up)】

これまでの無処理CTPでは、機上現像性を確保するために感光層には一定の水浸透性を保持しつつ、一方で、酸素遮断層の形成にはPVA(ポリビニルアルコール)を含む水溶液を塗布する必要性があり、塗布と同時に一定程度画像形成層と酸素遮断層が混合してしまう問題があった。この層間の混合により、インキ着肉性を損なっている。このジレンマを解消するため、酸素遮断層の素材物性と塗布方式に改良を重ね、画像形成層と酸素遮断層の混合を抑止した(図6)。

これにより、最表面の親水性を向上させ湿し水を呼び込みやすくすることで効率よく画像部の酸素遮断層が即座に除去され、インク着肉性と機上現像性が大きく向上した。

以上の結果、刷り出し性が格段に向上し、ユーザーがより満足して使用していただける無処理CTPへ進化することができた。

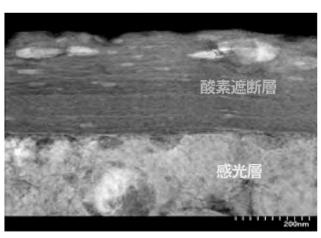


図 6. 感光層と酸素遮断層

## 【会告】

#### 【第188回講演会】

会期:10月13日(木)13時~17時 会場:森戸記念館(東京理科大学)

> 第1フォーラム 新宿区神楽坂

テーマ:『有機無機ハイブリッド材料への適用性』 プログラム:

- 1) 有機無機ハイブリッド材料の展開(仮題)
  - 大阪市立工業研究所 松川公洋氏
- 2) 新規シルセスキオキサンの創製と機能性コーティング材料への応用(仮題)

チッソ石油化学 山廣幹夫氏

3) 耐環境性を有する有機無機ハイブリッド材料の 開発(仮題)

昭和電工 山木茂氏

#### 3. 最後に

無処理CTP版材がもたらすユーザーメリットは、省工程、現像液不要、自動現像機不要によるコスト削減など幅広い。加えて今回、耐刷性と刷り出し性(=機上現像性、着肉性)が向上した「XZ-R」により無処理CTPシステムの汎用性が大幅に拡大した意義は大きい。今後飛躍的に市場展開が進み、無処理CTP版材が一般商業印刷分野へ広く普及し、ユーザーの発展に貢献できることを期待している。



4) 粘土を主成分とする膜材料の開発

産業技術総合研究所 蛯名武雄氏

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)

【第189回フォトポリマー懇話会・

第191回有機エレ材研合同講演会】

会期:12月8日(木)13時~17時 会場:DIC(株本社ビル17階大会議室 中央区日本橋

テーマ:『高分子の量子ビーム分析技術』 プログラム:

1) X線位相トモグラフィ法による高分子材料解析

東大 百生敦氏

2) 電子線トモグラフィ法による高分子材料の三次元 構造解析 九大 陣内浩司氏

3)陽電子ビームを利用した高分子研究

産総研 鈴木良一氏

4) ナノアロイ技術による高機能材料の創出

東レ 小林定之氏

5) 陽電子、X線、中性子等の量子ビームによる レジスト材料の分析 阪大 田川精一氏

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)

## 【第1回日本写真学会アンビエント技術セミナー開催のお知らせ】

フォトポリマー懇話会は日本写真学会アンビエント技 術セミナーに協賛しております。

主催:社団法人 日本写真学会

日時: 平成23年11月21日(月) 10時30分~18時

会場:富士フイルム(株)東京ミッドタウン本社

201会議室 (港区赤坂 9-7-3)

定員:60名

\*詳細は、日本写真学会事務局まで 東京都中野区本町2-9-5 東京工芸大学内

TEL: 03-3373-0724 FAX: 03-3299-5887

URL: http://www.spstj.org

#### 【第2回日中電子材料シンポジウムと

研究所・大学訪問 募集のお知らせ】

フォトポリマー懇話会は、第2回日中電子材料シンポ

ジウムに協賛しております。

主催:日中科学技術交流協会

日時: 2011年10月30日(日)~2011年11月5日(土)

場所:

中国科学院半導体研究所、清華大学・北京大学、 中国科学技術大学、上海大学、太陽電池工場

\*詳細は日中科学技術交流協会まで。

E-mail: jcstea@alpha.ocn.ne.jp

#### 【おくやみ 滝本靖之 氏】

2011年5月25日、肺ガンが左腎臓に転移し、亡くなった。フォトポリマー懇話会の会長を1990年-2000年にわたって務め、以後も顧問、会計監査を歴任された。 UV硬化技術に関する著書も多い。四十九日の満中陰法要を済ませたとの丁重なご連絡をいただいた。



2011年10月3日発行

編集者 坪井當昌 発行人 山岡亞夫

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/