

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.63 July 2013



日本企業の創造力が試されている。

大阪有機化学工業株式会社 常務取締役

上林 泰二

1. はじめに

いわゆるアベノミクスの効果で長く続いた円高基調が終わり、日本の製造業もようやく活気を取り戻しつつあります。しかし新興国においても高性能な生産設備を導入することで、一定品質での「ものづくり」が容易になってきています。アップルなどに代表される欧米メーカーは、製品の企画・開発に特化し、製造工程以外から付加価値を獲得する動きが顕在化しています。

日本企業では、技術優位のある製品分野であっても、軒並み世界市場のシェアを落とし十分な利益確保が困難な状況です。今後、日本企業は新興国の企業に対しても、競争力を維持できる技術・産業のイノベーションが必須であり、個々の創造力の有無が問われます。新しい技術・産業を生み出す力は簡単に備わるものではありませんので、世界の「ものづくり」の潮流を踏まえたグローバルテクノロジー戦略が重要と言えます。

2. フォトポリマー材料が抱える課題

フォトポリマー材料は紫外線・電子線（以下UV/EB）硬化のKEY化合物として、主に電子産業分野を中心に発展をしてきました。かつて電子産業は日本のお家芸として世界のリーダーシップを担ってきましたが、グローバリゼーションが進む中、新興国に対する競争力を失いつつあります。しかし製造プロセスに欠かせないフォトレジスト等の機能性ポリマーは、非常に繊細な設計が必要であったり、高純度の材料が求められることもあり、日本企業は高いシェアを維持できています。今後、日本企業はフォトポリマー材料における技術の新陳代謝の速度を落とすことなく、求めら

れている要求を一つ一つ解決していくことが求められています。

また新しい応用産業の開拓も、フォトポリマー材料の活性化にとって大事なことです。これまでUV/EB硬化の適用が難しいと言われてきた産業分野を克服するために、UV/EBが持つ欠点の克服のためのブレーカスルーが必要と言えます。

3. 電子産業分野におけるフォトポリマーの課題

半導体製造プロセスに欠かせないフォトレジストは微細化と多層化が進んでいます。パターンの微細化に伴い、高精度化なレジストを設計するには、高純度モノマーと精密重合の技術が必要となっています。モノマーの設計に関しては脂環式のモノマーにラクトン骨格を複合させたり、水酸基を複合させることで、耐エッチング性に優れ、現像における密着性を向上させることができます。脂環式とラクトン骨格の複合モノマー等は沸点が上昇する傾向にあり、高純度で低金属の品質を得るために蒸留精製技術が必要になっています。

また液晶製造プロセスに用いるフォトレジストも微細化と機能複合化が進んでいます。TVの高画質化と低消費電力化に伴い、パターンの微細化や開口部の増大のためには、高感度で現像性に優れたフォトポリマーの設計が欠かせません。またブラックマトリクスとスペーサーといった従来は別々に構築していたパターンを、同じ材料で一括に形成する複合化の要求も高まっており、ここでもフォトポリマーの設計がカギを握っています。

4. フォトポリマー材料の新しい応用産業

4-1. UVインクジェット

UV/EB硬化を用いた新しい応用産業の一つとして、UVインクジェットがあります。低粘度で高感度のモノマーやフォトポリマーで作ったインクをインクジェットで吐出し、紙媒体以外でも印刷が可能です。UVインクジェットは欧米では既に実用化が進んでおり、例えば食品の賞味期限を印字したり、オリジナルなデザインによる衣料のためのテキスタイルなどで、応用が広まっています。また銀ナノ粒子を分散したインクによるプリントドエレクトロニクスへの応用も実用化が進んでおり、フォトリソグラフィーに代わる新しい製造プロセスとして認知度が向上しています。

さらにUVインクジェットインクは3次元の造形も可能なため、3Dプリンターのインクとしても注目を浴びています。3Dプリンターは樹脂部品や金型などを短時間で量産できるため、自動車や造船などに使われる鋳物技術を大きく変換させる可能性があります。今後、3Dプリンターでより小さい部品や精度が重視される部品を作るには、UV硬化性能だけでなく、硬化収縮の低減やエラスティックな樹脂設計が求められており、フォトポリマー材料の解決すべき課題となっています。

4-2. UVインプリント

UVインプリントもUV硬化を用いたアプリケーションの1つです。次世代半導体レジストとしての研究が長らく続きましたが、最近ではロール to ロールでの大量生産も可能になってきたことから、液晶テレビや自動車のメーターパネルなどの反射防止膜としての応用開発が進んでいます。従来の反射防止膜はハードコート層を形成した後、フッ素系材料などを100nmの厚みで製膜していますが、UVインプリントによるモスアイ形状をワンプロセスで形成できるため、大幅なコストダウンが見込まれます。

4-3. UV粘着剤

UV粘着剤の応用範囲も広がりつつあります。近年、液晶パネルの製造プロセスにおける偏光板の張り合わせのための粘着シートは、水糊から無溶剤のUV硬化型粘着剤への切り替わりが加速しています。従来よりもTACフィルムを1枚削減でき、またTACのけん化プロセスも削減することができます。また建築材料や自動車内装に使用する合成樹脂容器に意匠性を付与するための化粧シートの貼り合わせにもUV硬化型粘着剤の使用が提案され実用化が進んでいます。

5. フォトポリマー材料における新しい機能性

5-1. 耐候性コーティング材

近年、外壁塗装をUV硬化で行う試みが再燃してい

ます。これまでUV/EB硬化を用いた材料では、長期間の太陽光暴露に耐えられないため、外壁塗装などの塗料に置き換えることができていませんでした。しかし紫外線吸収材などを複合したフォトポリマーの利用や残存二重結合が残りにくいフォトポリマーを使うことで、紫外線に対する耐久性を改善することができます。本格的な普及には材料だけではなく、インフラ等まだまだ課題が残っていますが、地球環境に優しい技術として改めて注目を浴びています。

5-2. 傾斜材による一括多層形成コーティング材

タッチパネルやTVの反射防止フィルムなどは高品質な低反射表面を得るために、低屈折率、高屈折率、中屈折率の層を組み合わせる必要があります。通常はそれぞれの層を別々にコーティングして積層させる必要がありますが、低コストで生産することが困難でした。そこで中空シリカや高屈折微粒子など比重の異なる粒子を複合したUV硬化型コーティング材の採用が広がっています。コーティングした後に、低屈折率層と高屈折率層が層分離した状態で紫外線照射を行うと、屈折率の異なる多層構造を一括で形成でき、コストダウンに繋がっています。このとき粒子の動きを制御するため、フォトポリマーのレオロジーや溶解度パラメーターを考慮して設計する必要があります。今後も、こうしたプロセス簡略化の要求に応じて、一回のコーティングで複数の機能を発現させる工夫が求められていくでしょう。

5-3. 位相差コーティング材

スマートフォンに限らず、カメラ、ビデオ、自動販売機など、屋外でタッチパネルを使用するシチュエーションが増えています。屋外では反射光のためタッチパネルが視認しにくく、それを防ぐには反射防止板として $\lambda/4$ 偏光板を使用します。これまでには45度の方向に延伸したフィルムを用いていましたが、延伸フィルムでは耐熱性が十分でなかったり、貼り合わせプロセスが必要であったりということから、液晶性を持ったフォトポリマー材料による位相差コーティングの適用が検討されています。ラビングしたシクロオレフィンポリマーに対して位相差材料をコーティングし、紫外線照射で位相差を固定化することで、耐熱性に優れた $\lambda/4$ の反射防止フィルムを低成本で生産することができます。

5-4. 親水コーティング材

コーティング材において、親水性の付与による防曇・防汚も新しい機能の一つです。撥水性による防汚コーティング材は世の中にたくさんあります。しかし防汚といった観点で親水性と撥水性を比べた場合、親水性の方が高い防汚機能を発現することが分かってき

ています。撥水性コーティング材は水を弾く性能であるため、耐水性を担保するのは難しくありません。しかし親水性コーティング材では膜自身が吸水脱水を繰り返すため、膨張収縮による膜強度の劣化に課題がありました。こうした課題も特殊な分子構造を持つ親水性のフォトポリマー材料を駆使することで解決することができています。

5-5. 細胞パターニング材

近年、再生医療やバイオデバイス産業は日本の新しい基幹産業として注目を浴びています。

細胞の接着のメカニズムの解明が深まったおかげで、細胞外マトリクス分子群の特異的認識によって、接着だけでなく増殖や分化が制御される仕組みが明らかになってきました。それに伴い、表面・界面の構造を分子レベルで制御して、細胞機能の制御に結び付ける手段として、細胞マイクロパターニングという技術が注目を浴びています。細胞の接着性が少ない材料を

駆使したフォトポリマーを用いることで、紫外線照射で細胞の接着しやすい部分と接着しにくい部分をパターニングすることができます。こうした技術はバイオチップの感度向上に寄与するだけでなく、iPS細胞に代表されるES細胞の成長方向をコントロールし、一定の形状を持った細胞の培養にも役立ちます。

6. 最後に

UV/EB硬化は従来の熱硬化や熱乾燥のシステムから大幅にエネルギーを削減できる技術として1980年代ごろから発展してきました。既に成熟期に入っているUV/EB硬化技術ですが、上述のように、まだまだ発展できる可能性を秘めていると確信しています。新しい産業や新しい機能の発現には新しいモノマーの創出は欠かせません。我々はアクリルメーカーとして、アクリルモノマーをコアテクノロジーに、常に新しいフォトポリマーの創出に取り組んで参りたいと思っています。

【研究室紹介】

関西大学化学生命工学部・高分子合成化学研究室

関西大学 准教授 工藤 宏人

1. はじめに

当研究室は、昨年度から発足した研究室であって今年で2年目である。それまで筆者は、様々な大学を経験した。東京農工大学で東福次先生のもと卒業研究に従事し、修士課程は東京都立大学で彌田智一先生（現東京工業大学）のもと、博士後期課程では東京工業大学遠藤剛先生（現近畿大学）の研究室に所属した。学位修得後、山形大で博士研究員として従事し、その後、神奈川大学に助手として採用され、故西久保忠臣先生のもとで、助教、准教授と11年間お世話になることになった。自分でも、よくもいろんなところを渡り歩いたなと思う。また、言うまでもなく研究室はそれぞれの特色を持っていて、主催する方の方針に掛かっている。関西大では、初めて研究室の主催者となり、実験台すらない部屋から立ち上げることになった。資金不足に冷や汗を搔きながら、大学側からの暖かい援助もあって、立派な研究室が立ち上がったと思っている。

フォトポリマーに関する研究は、神奈川大の助手時代から、故西久保忠臣先生の指導によって行うことになった。それまでの研究経験のスキルとして、高分子合成には少々の自信を持っていたが、フォトポリマーの分野では通用しない部分もあって、大きな戸惑

いを感じた。例えば、UV硬化性樹脂材料の開発において、光開始材を含有させた薄膜にUVを照射するとメタクリロイル基のラジカル架橋反応が進行することにも違和感を感じた。高分子合成では、ラジカル重合は酸素共存下では反応させられないことが常識であり、なぜ、空気（酸素）存在下でも重合が進行するのだろうかとか、余計なことにも悩みながら研究を遂行させていった。

現在の研究のモットーは、面白い分子を合成し、最終的には世のため人のためにお役に立てるよう応用しようとするものである。機能性材料の面から考えると、こんな分子があつたらいいのにと考えて、それらの合成を検討して評価する。合成面から考えると、こんな面白い分子が合成できたけれども、何かのお役に立たないものだろうかと検討している。具体的には、環状ポリマー、スターポリマー、ハイパー・ブランチポリマーなど、特殊な構造化合物を利用し、レジスト材料、UV硬化性材料、高屈折率材料、低屈折率材料、屈折率変換材料、生分解性材料などへの応用展開を考えている（図1）。

今回はその中から、フォトポリマーに関する研究として、分子レジスト材料について紹介する。

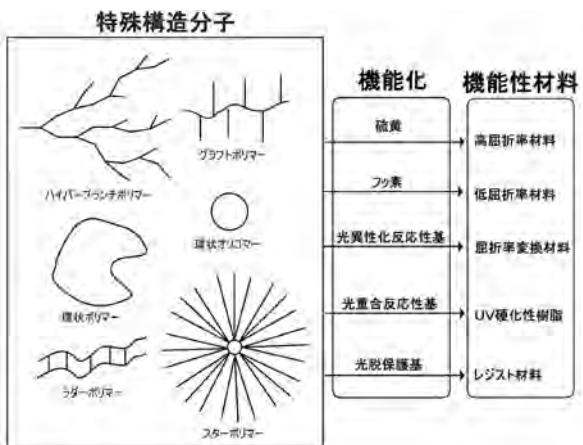


図 1. 機能性材料への展開

2. 分子レジスト材料の合成とレジスト材料への応用

2.1. 合成

レゾルシノール類とビスアルデヒド類の縮合反応から、動的共有結合化学システムを見い出し、ラダー骨格を有する環状化合物、ノーリアの合成に成功し、これまでに様々な環状オリゴマーの合成を達成している

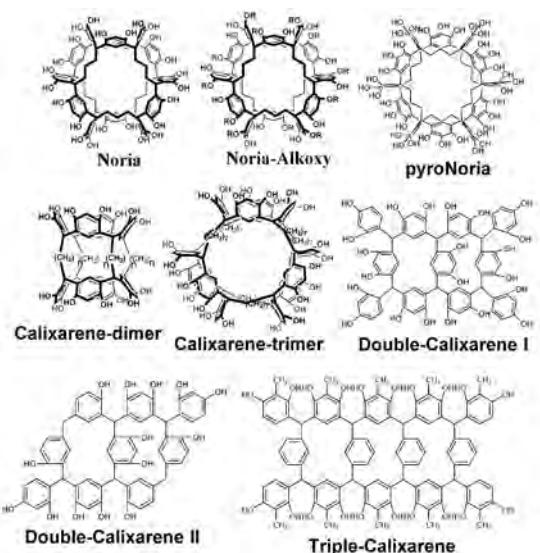


図 2. 動的共有結合化学システムで合成した環状オリゴマー

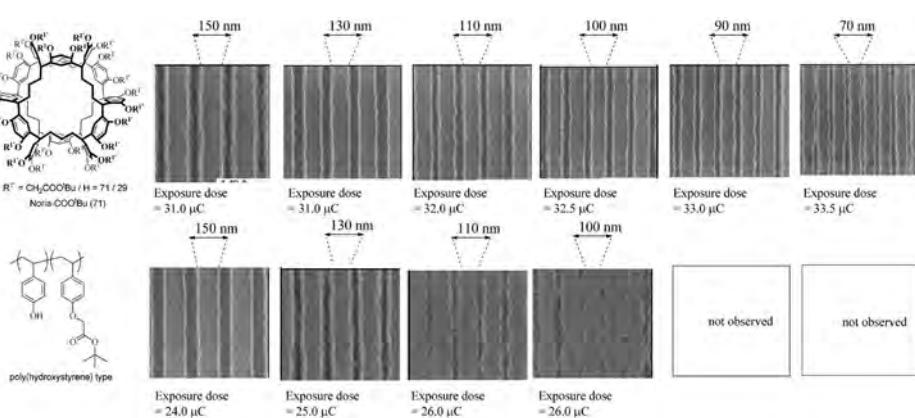
(図 2)。この合成方法は、一段階、高選択的であり、高収率である。それらすべての場合において、反応後、メタノールか或いは水に再沈して濾過すればよい。これらの反応は、可逆的反応システムであり、熱力学的に最も安定な化合物に収束することで一段階で合成できる。この反応システムは動的共有結合化学システムと称され、動的共有結合は、イミン結合、エステル結合、ジスルフィド結合、アセタール結合などが知られている。現在のところ、それらの新規動的共有結合化学システムを見い出していくべく検討中である。

2.2. レジスト材料への応用

電子線 (EBL)、極端紫外線 (EUVL) ($\lambda = 13.5 \text{ nm}$) 用レジスト材料として、これまで合成した環状オリゴマー類を用いて検討した。その一例として、分子レジスト材料が高分子レジスト材料よりも優れていることを証明した実験結果を紹介する。

図 3 には、*t*-ブチルエステル残基を有する noria 誘導体 noria-COO*t*Bu とポリヒドロキシスチレンと比較検討を行った結果である。ポリヒドロキシスチレンの場合、100 nm 以下のレジストパターンの形成は不可能であったが、noria-COO*t*Bu の場合、70 nm までの解像性を有することが判明し、noria 誘導体は高解像性レジスト材料として有用であることが判明した。

さらに最近、アダマンチルエステル残基を有する noria 誘導体を用いると、極端紫外線 (EUVL) 露光により 15 nm までのパターンニング特性を有することが判明している。図 2 に示したような環状オリゴマーを用いて、高解像性レジストパターンニング特性を詳細に検討してみたところ、大きな固定された空孔を有する方が、EUVL に高感度を示し、高解像性を有することを掴み始めたところである。そうすると、合成化学的研究としての指針として、分子サイズをなるべく小さくしながら、大きな固定された空孔を有する分子を合成して、高解像性を示すかどうかを確かめてみたくなるのである。そこで、今後は、10 nm 以下の高解像性レジスト材料の合成について検討中である。

図 3. *t*-ブチルエステル残基を有する noria 誘導体とポリヒドロキシスチレン誘導体の電子線 (EB) レジストパターン

3. おわりに

平成24年4月に、現大学に赴任しましたときは、自分の個室には、立派な本棚や机、応接セットが用意されていましたが、実験室には、実験台、ドラフトなどの研究設備がない状態でした。当初は、配属された四年生には実験をする場所がありませんでしたので、毎日、私の個室で有機化学や高分子化学の講義、学術論文の輪読会などの指導となりました。また、実験室の机や椅子などを、大学の廃棄置き場に全員で拾いにいったことは既に懐かしい思いです。研究室一期生に

は、研究室の立ち上げから、研究設備の不備の状態まで、なにかと迷惑をかけている思いがありますが、一期生には、事あるごとに将来は偉くなってくれと言い続けています。今後、この研究室から何十人と巣立つていった時に、昔はこんなことがあった、今の君たちはすごく恵まれているね…と、語ってくれたとしたら、研究室は今とは比べものにならないくらいに発展していることであろうし、その場合はきっと素晴らしい研究成果が出ていることになるのであろうなと思い描きながら、その日が来るのを楽しみにしています。



研究室写真：第一期生卒業記念写真

【新技術紹介-1】

レーザー直描対応感光性ドライフィルムレジスト

日立化成株式会社 筑波総合研究所 情報通信材料開発センタ 宮坂 昌宏

1. レーザー直描対応感光性ドライフィルムレジスト

フォトリソグラフィーによるプリント配線板の回路形成はフォトマスクを用いるコンタクト露光が主流であったが、最近になって直接描画（以下、直描と記載する）による手法が急速に普及している。レーザー直描法の特長としては、①フォトマスクの作製が不要、②設計から加工までの時間を短縮できる、③少量多品種生産や大型ワークサイズに適する、④位置合わせ精度に優れる、ことなどが挙げられる。

当社では用途に合わせたレーザー直描対応感光性

ドライフィルムレジストを揃えている（表1）。RDシリーズはパッケージ (PKG) 基板向けの高解像度対応製品であり、RD-2000シリーズがファインエッチング用途、RD-1200/1500シリーズがセミアディティブ (SAP) 用途である。RDシリーズは355 nm、405 nm の各波長で描画可能である。SL及びDLシリーズはHDI基板向けのフィルムで、SL-1300/9000は355 nm 光源向け、DL-3200/3300シリーズは405 nm 光源向けの製品である。

表1. 当社レーザー直描対応感光性ドライフィルムレジスト（上市製品）

用途	工法	対応描画波長	製品名
PKG基板	めっき	355 nm、405 nm	RD-1200、RD-1500
	エッティング		RD-2000
HDI基板	エッティング	355 nm	SL-1300、SL-9000
		405 nm	DL-3200、DL-3300
電鋳、メタルマスク	めっき	355 nm	HM-6000

2. レーザー直描対応感光性ドライフィルムレジストの高感度化

レーザー直描対応感光性ドライフィルムレジストは生産性的観点から水銀灯光源露光用一般品よりも高感度な特性が要求される。一般品は水銀灯*i*線（365 nm）を主に利用するように設計されているため、紫色レーザダイオード（波長405 nm）の光には低感度である。したがって405 nm光源に適した光開始剤系設計が必要である。

また、取り扱いはイエロー光下で行うために、イエロー光に感光しない設計が必要である。参考に、レーザー直描対応品と一般品の感度を表2に示す。直描対応品は405 nm光源に対する感度が高く、さらにIhg線混線、355 nm単色光、365 nm単色光源においても高感度である。

表2. PKG向け直描対応品と一般品の感度 (mJ/cm²)

光源	Ihg混線 ^{*1}	355 nm ^{*2}	365 nm ^{*1}	405 nm ^{*2}
直描対応品	40	70	70	80
一般品	100	150	150	600

(当社製41段ステップタブレットで14段を得るための露光量。Ihg混線、355 nm、365 nmの照度は*i*線用で測定、405 nmはh線用で測定。描画方法は^{*1}マスク露光、^{*2}直描。)

3. レーザー直描対応感光性ドライフィルムレジストの高解像度化

半導体素子の小型化、微細化、高密度化に伴って、PKG基板でも年々微細化、高密度化が進んでいる。マイクロプロセッサ、チップセット、グラフィックプロセッサなど最先端のPKG基板ではビルトアップ構造が用いられ、ビルトアップ工法と組み合わせる配線形成方法として微細化に適したセミアディティブプロセスが用いられている。セミアディティブプロセスはレジストに沿ってめっきするので矩形形状を得やすく、精度良く微細配線を形成するのに有利な製造法である。

PKG基板の高密度化のためには、配線微細化とともに層間接続のためのビアとランドの位置合わせ精度を確保することが重要となる。この点でレーザー直描技術が注目されている。また、画素の微細ピッチ化、ビーム径の小径化により解像度が向上したことでも直描がPKG分野で普及している理由である。半導体技術ロードマップ^①によるとビルトアップ構造PKGにおいて2014年度には配線ピッチ20 μmのビルトアップ基

板が量産開始され、さらに2016年度には16 μmピッチまで微細化される予測があるので、感光性ドライフィルムレジストにはこの微細化に対応する解像度が必要となっている。

感光性ドライフィルムレジストの高解像度化のためには、バインダポリマーの共重合組成、親水性、分子量、Tg、酸価、光架橋剤の種類や官能基数、増感剤や光開始剤の光開始系、密着付与剤などの添加剤に着目して検討が行われている。今回、ドライフィルムレジストの低膨潤設計による高解像度化検討の例について以下に示す。

現像後のレジストパターンの不具合事例を図1に示す。左側の図は現像後、レジストパターンにうねりが生じ基板から剥れてしまった例である。この場合、次のめっき過程で短絡や断線の原因となる。中央の図の例はパターン底部にすそ引きが生じる場合である。この場合、すそ引き部分にめっきが析出しないためにめっき回路底部がえぐれる、剥離する不良となる。右側の図ではめっき形成、レジスト剥離処理後の剥離残りにより微細配線形成限界に至っている。

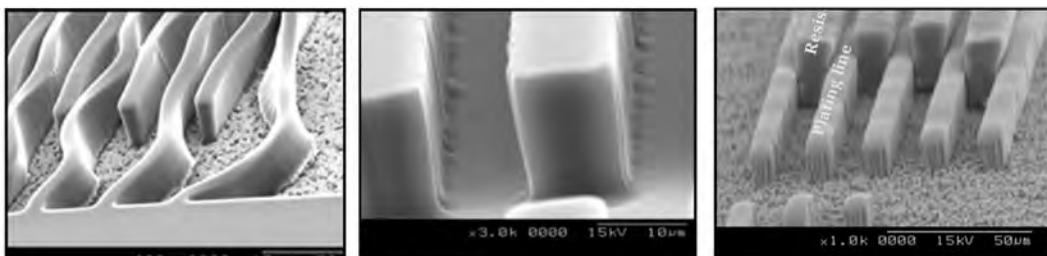


図1. 不良モード：現像後レジストの（左）うねり、剥れ、（中央）すそ引き、（右）めっき後レジストの剥離残り

レジストのうねりはアルカリ性現像液で未露光部を除去する過程で露光部が膨潤して応力が発生した結果生じたものと推察している。また、すそ引き不良も膨潤が影響していると考えている。アルカリ現像性を付与するためにバインダポリマ側鎖にはカルボン酸が存在している。そのため露光部においてもある程度の膨潤は避けられない。しかしながら、バインダポリマの

共重合成分や光架橋剤の親水性が高すぎたり、露光部の光架橋剤の架橋度が低すぎると膨潤が大きくなり上記の解像不良が発生するものと考えられる。現像時の露光部の膨潤を低く抑える検討を、水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM²⁾⁻⁴⁾ を用いて定量した例を述べる。

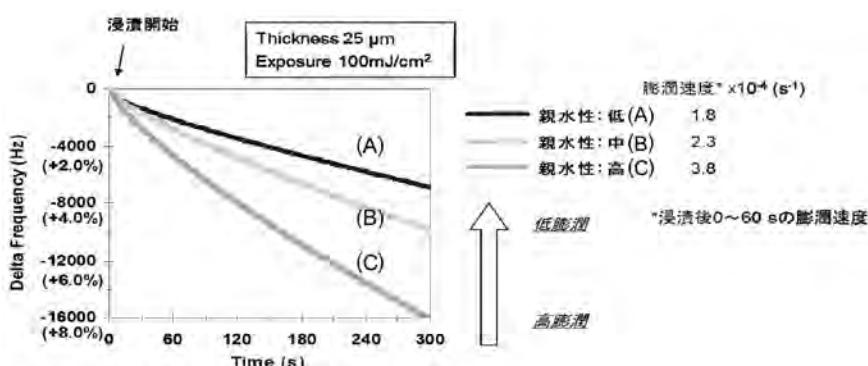


図2. フィルムの親水性と振動数変化, * 縦軸()内は質量変化(%)

水晶振動子上にレジストをラミネートし、光硬化後に現像液に浸漬した。すると水晶振動子の振動数が変化した。その経時変化から質量の増減を定量した。QCMはレジストの中和・吸水により膨潤が進み質量が増えると振動数が低下する。化学構造的にドライフィルムの親水性を三水準で用意したサンプルの膨潤挙動測定の結果を図2に示す。高親水性設計のものは

膨潤が大きく、親水性が低いものほど膨潤が小さいことを確認できた。一方、高親水性フィルムはレジストパターンにうねりが生じたが低親水性のものでは低減できたので、膨潤が原因であることが確かめられた（図3）。その結果、低親水性化により8 μmの解像性を得ることができた。

4. 10 μm以下の銅ライン加工性

レーザー直描対応感性ドライフィルムレジスト RD-1225のパターニング結果を図4に示す。膜厚25 μmでライン / スペース (L/S)=8/8 μmをうねりや倒れ、剥離することなく解像できることを確認している。また、レジストの底部のすそ引きも少なく良好である。このフィルムを使用して銅めっきの形成を行った結果を図5に示す。銅配線でライン / スペース = 8/8 μmまで形成することができている。このとき3wt%水酸化ナトリウムで50°C、300sの条件で剥離を行ったが剥離残りがないことを確認している。

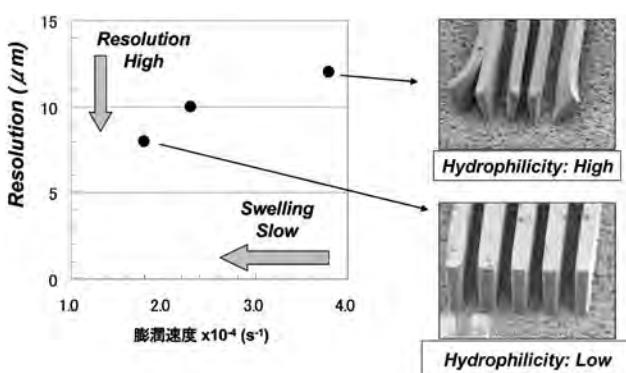


図3. 膨潤速度と解像度

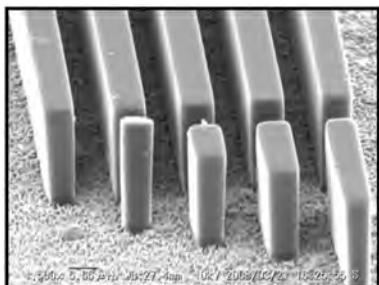


図4. 現像後レジストパターン形状 L/S=8/8 μm
(膜厚 25 μm 、直描 405 nm)

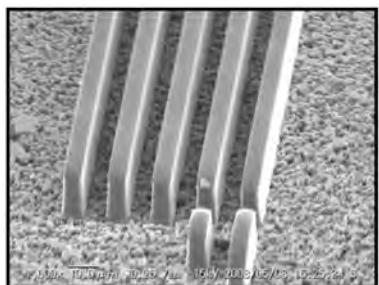


図5. めっきライン形状 L/S=8/8 μm (銅厚 15 μm)

5. おわりに

レーザー直描法の技術動向と直描用感光性ドライフィルムレジストの開発内容の一部を述べた。現在、描画光源への光開始剤系のマッチングと低膨潤設計により、ライン / スペース = 8/8 μm まで銅めっき配線形成できることを確認している。半導体前工程ウエハプロセスの配線幅とPKG基板配線幅の差が年々拡がっていく傾向にあると言われている中で、本技術が電子機器の小型化や性能向上の一助となることを期待する。

6. 参考文献

- 1) International Technology Roadmap for Semiconductors, 2010 Edition
- 2) Hinsberg, J. Electrochem. Soc., 133, 1195(1986).
- 3) G. J. Price, *Progress in Organic Coatings*, 19(3), 265(1991).
- 4) Toriumi, J. Photopolym. Sci. Technol., 12(4), 545(1999).

【新技術紹介-2】

希土類を全く使用しない銀含有ゼオライト型 新規蛍光体「ガイアフォトン[®]」の開発

レンゴー株式会社 中央研究所 新素材研究グループ 杉山 公寿

1. はじめに

ゼオライトはアルミニノケイ酸ナトリウム水和物の一種で、1756年にスウェーデンの鉱物学者であるCronstedにより発見された。その後石油化学の隆盛とともに1954年にLinde社によって脱水剤、改質剤としてモレキュラーシーブ（分子篩）の工業生産が始まった。

ゼオライトは400~700 m^2/g の比表面積を有し、アンモニアガスなどの悪臭を除去する能力に優れるだけでなく、陽イオン交換作用による水の軟水化剤、銀、銅、亜鉛などの抗菌性金属イオンを担持した安全性の高い無機系抗菌剤として現在も様々な分野で利用されている。

弊社ではこの抗菌性金属イオンを担持したゼオライトをパルプ内部で結晶化させた高機能パルプ「セルガイア[®]」およびこれを配合した不織布を製造・販売しており、空気または水を浄化するフィルター等として各方面で活用いただいている。

「ガイアフォトン[®]」とは、希土類を全く使用しない銀含有ゼオライト型新規蛍光体であり、セルガイア[®]の機能性成分である銀含有ゼオライトの機能を高めるために、紫外線照射による還元によって触媒として機

能する銀ナノ粒子担持ゼオライトを作ろうとした際に発見された。

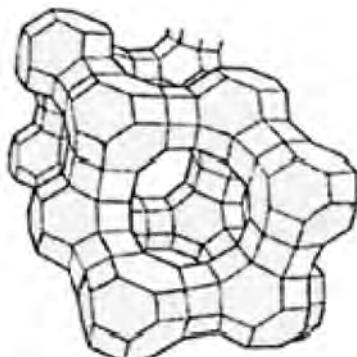


図1. X型ゼオライトの結晶モデル

2. ガイアフォトン

これまで一般に銀イオンの機能を利用する目的の材料に紫外線を照射することは、材料を作る上では禁忌行為であった。なぜならば銀化合物、特にハロゲン化銀中の銀イオンは、古くから光のエネルギーによって容易に還元され、金属銀の微粒子となることが銀塩写

真の原理として知られていたからである。また実際に無機系抗菌剤として使用されている銀含有ゼオライト（実際には銀亜鉛アンモニウム含有ゼオライト）も、様々なポリマーに練り込まれた状態で使用されるが、開発当初は使用環境下で徐々に茶褐色に変色していくという問題があった。

2008年に弘前大学の星野らは、100%のイオン交換率で銀イオンを導入した銀含有A型ゼオライトを500°Cで24時間、大気中で焼成し、その冷却過程でガラスライドに封入した材料に、紫外線を照射して蛍光特性を検討している。彼らの研究によると大気中で冷却されたこの材料は、70°C近傍で封入した場合に蛍光を示すが、封入せずに大気中に放置しておくと徐々に発光しなくなり、21日後には発光しなくなっていると報告されている。セルガイアに担持されているのはX型ゼオライトで、上記のA型ゼオライトとは結晶構造が異なる。また材料の価格から100%のイオン交換率は当初から考えずに、20%のイオン交換率のサンプルを作製した。2006年1月にこのサンプルを市販のブラックライト蛍光灯(352nm)で照射していた際に、一週間経過しても変色せずに薄い黄色に発光していることを発見した。このサンプルの蛍光発光は、7年以上経過した2013年現在も持続している。

3. ガイアフォトンの蛍光特性

銀含有ゼオライトが蛍光発光するという現象は、発見当初は我々が知らないだけで「一般的な物理現象」と捉えて関心が低かったが、2010年に中国との摩擦

による希土類の高騰および供給不足が生じ、蛍光体の主成分も希土類であることを知り、再度研究対象とすることとした。

調査を開始すると、銀含有ゼオライトの蛍光発光現象は一般的に知られた物理現象ではなく、前述の星野らや、Katholieke Universiteit Leuven（ルーベン・カトリック大学）のG.D.Cremerらによって現在も研究されていることがわかった。

彼らの研究では、銀含有ゼオライトを必ず400°C以上の高温で加熱しているが、これは金属銀クラスターを生成させるためだということがわかった。しかしながら我々のものは、50°C乾燥でも、水中の懸濁液状態でも発光することから金属銀クラスターが生成しているとは考えにくく、特異的な現象である可能性が高いと考え、検討を行った。その結果、ゼオライトの結晶構造、Si/Al比、銀イオンの含有量、第二成分の陽イオンの種類、乾燥処理時間等を調整することにより、自然環境下でも消光せずに、明るく発光し続ける蛍光体としてガイアフォトンを完成させることができた。

表1に現在までに開発した三タイプのガイアフォトンの特性を示す。ガイアフォトン α は310nmの紫外線照射により、黄色から黄緑色に発光する。ガイアフォトン β は310nmの紫外線照射により、水色に発光する。ガイアフォトン γ は乾燥時と吸湿時の発光が異なり、乾燥時は紫外線照射では黄色に発光するが、吸湿時には茜色に発光する。また紫光の照射では乾燥時は、紫光と発光色の黄色が混ざりあって白色に発光し、吸湿時は濃桃色に発光する。

表1. ガイアフォトンの一般的な性質

種類	平均粒子径 (μm)	励起波長 (nm)	発光色 (視認)	発光波長 (nm)	耐熱性 (°C)
ガイアフォトン α	5-7	310	黄色	542	400
		310	黄緑色	530	600
ガイアフォトン β	3-5	310	水色	470-490	400
ガイアフォトン γ (乾燥)	3-5	254-375	黄色	540-546	280
		395-410	白色	547	280
ガイアフォトン γ (吸湿)	3-5	254-375	茜色	630	105
		395-410	濃桃色	630	105

最近の研究では、ガイアフォトンの発光は励起波長の光エネルギーのパルス信号を受けてから発光が消失するまでの時間が約400μsあり、「りん光」と呼べるレベルにあることがわかった。

4. おわりに

希土類を全く使用せずに蛍光発光するガイアフォトンは、本来は無機系抗菌剤である。残念ながら当初意図した触媒として機能する銀ナノ粒子を担持したゼオ

ライトとはならなかったが、マスターバッチに配合したり、繊維に抗菌性を付与する加工液に配合することによって応用範囲が広がっている。

ガイアフォトンの用途として、現在は照明用蛍光体、偽造防止インキ、紫外線遮蔽剤（化粧品）、センサー材料、玩具への展開を目指しているが、ゼオライト自体はウルトラマリンブルー顔料として利用されている経緯もあり、塗料への応用は比較的容易ではないかと考えている。また前述のセルガイアのようにパル

内部で結晶化させたゼオライトに同様の蛍光発光現象を発現させたものは「ハイパー銀セルガイア」と呼び、偽造防止繊維、ウイルスやアレルゲンを不活性するフィルターや放射性ヨウ素を吸着するフィルターとしての応用を検討中である。

連絡先

杉山公寿
レンゴー株式会社 中央研究所 新素材研究グループ
TEL : 06-6466-7448 FAX : 06-6465-0220
〒553-0007 大阪市福島区大開4丁目1番186号
ホームページ : <http://www.rengo.co.jp>
e-mail : ko-sugiyama@rengo.co.jp

【会告】

【第23回フォトポリマー講習会】

会期：8月28日（水）～29日（木） 9時30分～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4-2-2

協賛：日本化学会

プログラム

I 基礎編（8月28日）

- 1) フォトポリマーの光化学 千葉大 宮川信一氏
- 2) フォトポリマーの材料設計 東理大 有光晃二氏
- 3) 光硬化型接着剤および光アニオン硬化の接着剤への活用 (株)スリーボンド 桐野 学氏
- 4) 光酸発生剤の基礎 サンアプロ(株) 木村秀基氏

II 応用編（8月29日）

- 5) 微細加工用レジスト 富士通(株) 野崎耕司氏
- 6) コーティング分野における光重合性樹脂材料とその用途展開 大阪有機化学工業(株) 猿渡欣幸氏
- 7) ウエハーコート用感光性耐熱材料 旭化成イーマテリアルズ(株) 金田隆行氏
- 8) フォトポリマーの特性評価 東理大 山下 俊氏
- 9) トピックス タッチパネルの種類・原理と
フォトポリマー

(株)タッチパネル研究所 中谷健司氏

参加費：会員・協賛会員：30,000円

非会員：40,000円 学生：20,000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・連絡先を明記して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）

【見学会・第199回講演会】

会期：9月25日（水）

見学先：東京大学生産技術研究所

参加資格：当会会員のみ

参加申込：FAXにて事務局（043-290-3460）まで。
※詳細ご案内、後日通知します。

【平成25年度総会報告】

日時：2013年4月18日（木）13時00分から行った。

会場：森戸記念館（東京理科大学）第1フォーラム

出席者数：運営委員12名（委任状5名含む）および
会員含む合計44名

議案：

1. 平成24年度事業報告承認の件
2. 平成24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25年度事業計画の件
4. 平成25年度予算承認の件

議事、承認：

会則に基づき、会長を議長として開会。

懇話会会則第11条により総会は成立した。

議案1, 2, 3, 4は審議され議決、承認された。

【編集後記】

本号は、懇話会内部の事情により、発行がややおくれました。また、普通は新技術紹介が1編だけですが、都合により2編の新技術紹介の力作を載せることにいたしました。

編集者 坪井當昌

発行人 鴨志田洋一

発行所 フォトポリマー懇話会事務局

〒263-8522 千葉市稻毛区弥生町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/>

2013年7月16日発行