

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.67 July 2014



フォトポリマーと光源はセット

株式会社 アイ・エレクトロンビーム

木下 忍

まず冒頭に、フォトポリマー懇話会の関係者各位に、今回の巻頭言を執筆する機会をいただいたことに感謝を申し上げます。

さて、日本経済の状況は2014年3月期の各社の決算発表を見ると、消費税引き上げ前の駆け込み需要、アベノミクス効果の影響などにより、良い決算を発表した企業が多かったことからリーマンショックから回復してきたと思われる。今後も、この状態が継続されることを期待したい。しかし、フォトポリマーに関係する半導体、液晶、印刷、塗装などの分野では、日本国内より海外需要が多くなっていることから、今後の国内外での更なる需要拡大に対してどのようにしていけば良いのかという大きな課題を解決していく必要がある。この解決は、大学などの研究機関、樹脂メーカー、装置メーカーおよびエンドユーザーが同時に同じベクトルに向かって行っていくことが最善であると考えられる。そこで、筆者が光源（装置）メーカーに所属していることから、光源メーカーから見たフォトポリマーへの期待や意見を自由に述べさせていただきたい。本会のコンセプトが、通常の学協会と異なり、学会と企業の方々が気楽な雰囲気でも議論できる会であるということなので、今回、それに甘えて気楽に執筆させていただいたので、今後の議論のきっかけになればと思う。

さて、フォトポリマー（光硬化樹脂）用の光として紫外線（以下、UVという）が多く使用されている。UV光源である高圧水銀ランプは1931年に発明され、1946年にUVインキの最初の特許が出されている。UVによる樹脂の硬化技術の工業化は、米国で1969年に多色オフセットカートン印刷機として成功したことを皮切りに木工製品の塗装も検討され、日本でも1970年頃から導入され

た。その後、フォトポリマーおよび光源（装置）は大きく発展し現在に至っている。筆者の予測するところでは、UV光源として、高圧水銀ランプが存在していたことから、その光源の発光の主波長である365nmを最大吸収とする光重合開始剤（フォトイニシエータ）およびそれに合わせたフォトポリマーも開発されたのだと思う。しかし、顔料などの添加剤による光特性で365nmの波長では硬化が悪いものも出てきたので、300~400nmの広範囲に発光を持つランプが要求され、メタルハライドランプが登場し実用化されてきたと思われる。

読者の方は笑われるかも知れないが、最近（この1年間）、数社の方からUV硬化がうまくいかないという声を聞いて、話をうかがうとUV光源とフォトポリマーとのマッチングを確認していないというより、どんなUV光源を使ってもフォトポリマーは硬化すると利用者の方が思っているらしいことが分かった。つまり、光化学反応の基本となる光化学の第1法則（Grotthus-Draperの法則）：「光化学変化は照射光量のうち、吸収された光によってのみ起こる。」つまり、光重合開始剤の吸収特性とランプの発光特性（波長）とを一致させないと硬化反応が効率よく行われないことを十分に理解していない利用者があるのである。出来上がった膜等の特性を求めてフォトポリマーの選定をするが、UV光源にも色々な種類があるのに、例えば高圧水銀ランプだけがUV光源だと思い込んで選定して、UV硬化させようとしても当然うまくいかない場合がある。フォトポリマーと光源とはセットである。装置メーカーと樹脂メーカーによる利用者への正確な情報提供が必要である。

また、理化学研究所のSTAP細胞の論文が非常に話

題になったが、多くの実際に起こった現象の再現性は、研究だけでなく実用においても必要不可欠である。ところが、フォトポリマーの硬化においても気をつけないといけないことがある。例えば、樹脂メーカーからUV硬化に必要といわれているUVエネルギーを照射しても、実際には硬化できないとのクレームがある。この照射のUVエネルギーを計測するUV照度計を調査すると、UV照度計の違いにより同一照射にも関わらず、読み取り値が異なっていたということがあり、利用者からもよく耳にする。UV硬化に重要なエネルギー計測が計測器により異なるとは考えたくないが、事実なのである。UV照度計として使用するために重要なことは、トレーサビリティ体系、受光波長範囲、入射角特性、測定雰囲気条件（温度、湿度、雰囲気ガスなど）の条件が明確になっていることである。しかし、メーカーの違いにより、トレーサビリティ体系は同一でも、受光範囲の違いや入射角特性が異なると測定値が異なることになる。受光範囲は、光化学反応の有効波長範囲と感度も一致しているのが最良であるが、希望の波長範囲が入っていれば、その受光範囲内のUVエネルギーを計測できる。この範囲がメーカー間で異なっても、その範囲のエネルギー量を示しているだけで間違っているわけではないが、測定値は異なる。

入射角特性とは、UV照度計に光を斜めから取り込む特性である。UV硬化など光源とフォトポリマーとの距離が近い場合が多く、コンベアなどで照度計を一定速度で照射器下を流して、エネルギー計測する際に、光の取り込み量に大きく影響を与える。理想的な入射光量の変化は、光源真下が1（100%取り込み）で、それより離れていくことで $\cos \theta$ のカーブのように、取り込み量が減衰することである。この入射角特性もUVエネルギー計測に重要であり、基準を設けるべきであるが、現在のところ明確になっていない。以上のとおりUV照度計は全てが同じ値を示さないことが、現在の所、一般的であるという事実を知っていただきたいと思う。つまり、再現性の良い結果を出すには、UVエネルギーの計測方法を明確に記載し、もし、計測方法を変える場合には、前の計測との相関をしっかりと確認しておくことである。

フォトポリマーの開発において、UV光源とは高圧水銀ランプ、メタルハライドランプと固定概念を持っていないだろうか？UV光源メーカーから読者をお願いしたいことは、近年、ラジカル反応型の硬化からカチオン硬化型、更にはアニオン硬化型のフォトポリマーが出てきているが、その時、逆にフォトポリマーに最適な光源を開発してほしいとの要望を出してもらいたい。UV光源として、最近LEDも登場してきている。300nm以下のUV-LEDは未だに出力が低く価格も高い状況である。365nm以上のUV-LEDは高出力のタイプも登場し、実際にインクジェットプリンターやオフセット印刷機などに搭載され実用化されている。また、最近、オゾンレス光源（ランプ）という言葉もよく耳にするが、光源メーカーからは、30年以上も

前から提供している。また、写真のフラッシュと同じように、瞬間的に高照度（瞬間ではあるが、通常のUVランプの1000倍の照度）が得られるフラッシュランプは、封入ガスがキセノンガスであれば、UV～IRまで連続発光であり、光重合開始剤の波長特性を気にしないでよく、瞬間発光なので基材温度の上昇が少ないなどの特徴がある。UV-LEDもフラッシュランプも再点灯時に安定しているのでシャッターも不要である。このように、光源の種類も多くなり、今、求められている環境への配慮や省エネルギーも考えた、フォトポリマーに合った光源が提案できる。

UV光源のみでなく、最近フィルター、反射板技術およびシミュレーション技術も発達し、ライトツールやゼマックスなどのソフトが市販され実際との整合性も良く、光を操れる環境が整ってきたので、希望する光照射条件が出せる状況である。以上のとおり、UV光源および装置も大きく変化してきているので、今までUV光源として所有している試験用ランプ以外にも他の光源や装置も最初の計画に組み込んでもらいたいと思う。何度もうが、フォトポリマーと光源はセットなのである。

ここで、話はそれるが、筆者の経験から仕事や開発に取り組む際に大事にしていることがある。それは筆者が入社して配属されて少したった時に、先輩から言われた「プランナーになろう」という言葉である。最初のプランが7～8割りの成功を左右するというのである。つまり、プランは目的を明確にして、必要な情報を入手して、最適な方法で試験を組んで結果を導き出すことを行う。筆者も後輩に対して、「最高の料理人に成れ」と言っている。料理人に必要な能力は、まず、材料を選ぶ力である。いくら包丁さばきがうまくても、腐った材料をいくら上手に料理しても食べられない。また、食材と料理方法が合わなければ、これもまずくて食べられない。最後に、どのような料理を提供するか？が目的であり、これには、食べていただく人を考えた目的であることはいうまでもない。この目的を如何に効率よく結果を導き出すかは料理の腕前である。つまり、食材を知り、腕前を磨かなくてはならない。これは、誰にでも共通するところではないだろうか？我々は、フォトポリマーの利用拡大において、お客様が求めている特性に対して、最高の材料を選定し、光源という包丁を使って最高の料理を提供していこう。

また、この目的の明確化や開発を進めている際に、行き詰りや自分の立ち位置が分からなくなった場合、「なぜなぜ分析」を実施してみてもどうだろうか。ゴール（目的）への道標（目標）がはっきりと見えてくることもある。「なぜなぜ3回」や「なぜなぜ5回」というように、何のために行うのかを深掘するのである。是非、試していただきたい。

最後に、印刷分野の動向を例に出して今後への期待を述べる。筆者の幼少時に、鉛版に活字を彫った原版による凸版印刷により新聞が印刷されている情景をテレビで見たことを思い出す。その後、フォトポリマーを利用し

て作成するPS版が登場し、新しい情報も速やかに記事に出来るようになった。現在は、コピー機やプリンターの進歩により、パソコンでデザインしたカラー画像が瞬時に印刷できる。版印刷からデジタル印刷の時代に入ってきているので、今後のこの分野の変化は更に進むと考えられる。このデジタル印刷で要求されることは、インキの瞬時乾燥（硬化）である。フォトポリマーの出番である。しかし、将来には、電子ペーパーの時代も近いといえるのではないだろうか？それでは、電子ペーパーでのフォトポリマーの出番は？と考え、一例をあげるとハードコートフィルム、導電性フィルム、接着などへの活用が出てく

るのではないだろうか。

印刷分野を見ただけでもフォトポリマーの多くの開発テーマが挙がってくるが、他の分野においても多くの利用拡大が考えられると思う。筆者も本会と類似したラドテック研究会の幹事として活動を行っている。ラドテック研究会の場合は、電子線（EB）も含まれている点が大きく異なるところであるが目的は同じである。最初に述べた「国内外への更なるフォトポリマーの需要拡大」を達成するために、フォトポリマー、光源（装置）が一体となって利用者の要求に応えることを筆者も含め読者の方と進めていきたい。

【研究室紹介】

極端紫外線リソグラフィ研究開発センター

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所 渡邊 健夫

1. はじめに

兵庫県立大学高度産業科学技術研究所では、1995年開設当初から極端紫外線リソグラフィ（EUVL）の研究を進めてきた。特に、世界に先んじて大面積露光可能な露光機の開発に力を注ぎ、2001年にはASETとの共同研究にて、40 nmの微細パターン形成に成功した。翌年には米国EUV LLCでも39 nmのパターン形成を発表した。これらの成果をもって、2002年にIntelのMoore氏は今後のデバイス量産技術としてEUVLの導入を決定し、以後、露光機メーカーによる装置開発、マスク・レジストの開発が進められてきた。

その後、マスクに関しては、2002年から2007年までの科学技術振興機構の戦略的創造研究（CREST）にて、マスク検査のためのEUV顕微鏡を独自に開発した。この装置は、パターン検査とブランクス検査の双方同時に検査できる世界で唯一の装置であり、各種の試料評価により、マスク欠陥についての多くの知見を得ている。また、2008年からは22 nm世代以降の検査装置を開発すべく、これまでとは180度発想を変えたレンズレスなシステムの開発（コヒーレントスキヤトロメトリー顕微鏡；CSM）を、CRESTのテーマとして、理化学研究所、大阪大学との共同研究で進めてきた。光源には、高次高調波（HHG）レーザーを用いている。

さらに、現在、EUV顕微鏡（EUVM）およびマイクロCSM（ μ CSM）を用いたマスク欠陥技術開発はEIDECと共同で研究を進めている。

レジストに関しては、2000年からEUV光照射時のアウトガスの評価を進め、材料とカーボンコンタミなどに関する多くの成果を残してきた。現在、EIDECと共同でアウトガス評価を進めている。

さらに、今後の1X nm世代用のレジスト評価のためのEUV干渉露光装置の開発を進め、現在のところ15 nmのパターン形成を実証している。

EUVLのマスクとレジストの供給は全世界レベルでも日本企業の占有率が高く、マスクは100%、レジストも70%を占めている。

こうした現状を踏まえ、兵庫県立大学では、「EUVリソグラフィ研究開発センター」（Center for EUVL）を設置し、今後のEUVLによるデバイス開発を支援するために、これまでニュースバルに構築した設備をユーザに一般開放し、国内外の多くの企業に利用して戴くために整備を進めた。これにより兵庫県立大学が次世代半導体デバイスの開発に対して大きな役割を果たすことができると考えている。

2. EUVL用ビームラインとその概要

EUVLの研究設備はニュースバルBL03、BL09、BL10に設置している。

以下に利用可能な設備を示す。

- 1) 1X nm世代のレジスト開発のためのEUV干渉露光系（BL09B）
- 2) 実露光波長スペクトルでのレジストの感度測定および反応解析（BL03A, BL10調整中）
- 3) EUV顕微鏡を用いたマスク観察：吸収体パターンとブランクス内の位相欠陥観察（BL03B）
- 4) 多層膜マスクの反射率評価（BL10）および大型ミラー用反射率系（BL10調整中）
- 5) 実露光パワー照射でのレジストからのアウトガスによるカーボンコンタミ膜厚のIn-situ測定（BL09C）
- 6) CSM顕微鏡による20nm以下のマスク欠陥観察および

び CD 評価 (BL03A)

7) HHG-CSM を用いたマスク欠陥観察

8) μ CSM を用いたマスク欠陥観察 (BL10)

ここでは、フォトポリマーに関係するレジストの研究内容の一部を紹介する。

3. 1X nm 世代のレジスト開発のための EUV 干渉露光系

EUV 干渉露光では、現在 1X nm 世代のレジスト開発が可能な装置開発を進めている。EUV 干渉露光では光の回折・干渉を利用するために高精度、高解像度の像が得られ、レジストのみの解像性および LWR を評価することができる。この干渉露光装置をニューズバル放射光施設の BL-9 ビームラインに構築している。光源には、10.8 m 長のアンジュレーター (LU) を用いているため、空間的な可干渉性が高く、露光領域全面に微細なパターンが形成されている。この LU から発生する放射光の強度は偏向電磁石から発生する放射光に比べて約 1000 倍程度高く、高コヒーレント光を生成することを特徴としている。

Figure 1 に干渉露光系の原理を示す。この干渉露光系では 2 窓をもつ透過型回折格子を採用している。それぞれの窓の回折格子により回折された -1 次光と +1 次光が干渉する位置に元の回折格子の倍周期の干渉フリンジが生成される。このように、露光波長に依存することなく、ウエハ面上に回折格子のピッチの 1/2 のピッチのレジストパターンが形成される。

4 窓の場合には、回折格子のピッチの $\sqrt{2}/2$ のピッチのホールやドットのレジストパターン形成が可能である。

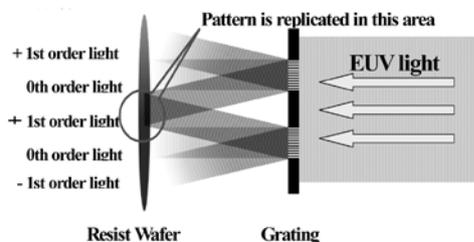


Fig. 1 干渉露光の原理

現在、ピッチ 60 nm の回折格子まで製作しており、15 nm パターン形成が可能である。さらに、Sub10 nm 級のレジスト評価用に装置の改良を進めている。

Figure 2 に 15 nm L/S パターンおよび 28 nm ホールパターンの形成例を示す。使用したレジストは無機の非化学増幅系レジストである。

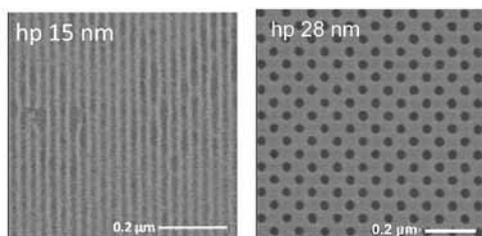


Fig. 2 レジストパターン転写結果

4. レジストへの EUV 光照射による in-situ カーボン膜厚測定系

EUVL では真空中露光が必須である。EUVL では、露光時に光学系やマスクにカーボンコンタミネーション (コンタミ) が付着し、反射率の低下や線幅変化を引き起こす。コンタミの主要因は EUV 照射時に発生するハイドロカーボン系ガスが分解するためである。コンタミを低減させる研究は種々進められてきたが、ハイドロカーボン系のガス種と、多層膜に付着するコンタミ膜厚との関係は必ずしも明らかではない。そこで、Figure 3 に示すようにレジストからのアウトガスに起因するコンタミ膜厚の in-situ 測定可能な評価装置を BL09C のアンジュレータービームラインに設置している。

入射角 27 度で EUV 光を Mo/Si 多層膜ミラーに入射させ、反射光をレジストに照射する。このときの真空チャンバー内の圧力を真空計で測定し、レジストから発生するガス種の分圧を四重極質量分析器 (QMS) にて測定する。同時にコンタミの膜厚を in-situ のエリプソメータを用いて測定する。この分光エリプソメータは薄膜の単層膜や多層膜の膜厚測定を目的として設計された装置であり、位相変調に液晶素子を使用することにより稼働部レスで安定した測定が可能となっている。白色光源 (ハロゲンランプ) を光源に用いている。この分光エリプソメータでは分光した波長 450 - 1000 nm における反射光の偏光状態を計測し、サンプルのミューラーマトリックスを求め、その情報から位相差 (Δ) および反射振幅比角 (Ψ) を算出する。これにより光の偏光状態の変化から、付着したコンタミの膜厚が求まる。

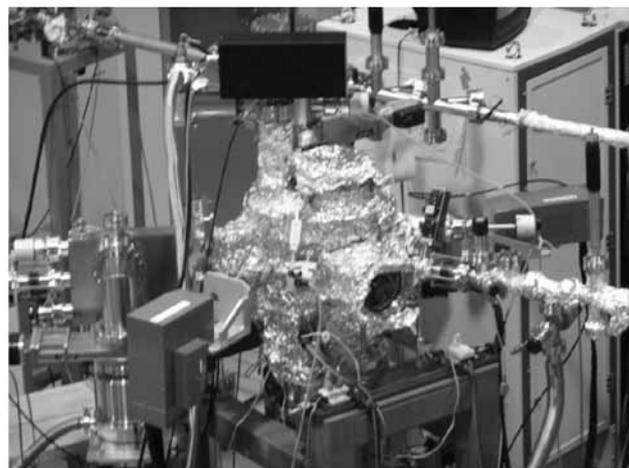


Fig. 3 コンタミ評価装置の写真

Figure 4 に in-situ の分光エリプソメータを用いて測定したコンタミの膜厚の時間変化を示す。エリプソメータによるコンタミ膜厚の測定では、多層膜構造を考慮した。また、同一サンプルのコンタミ膜厚を原子力間顕微鏡 (AFM)、非接触の膜厚計 (ナノメトリックス)、ならびにニューズバルの BL-10 の反射率計により評価し、エリプソメータの結果との良い一致を示した。これにより in-situ エリプソメータを用いたコンタミ膜厚測定法の有効性が確認され

た。
 分光エリプソメータによるカーボンコンタミ膜厚測定の結果は他の種々の膜厚測定結果と一致し、真空中での in-situ のコンタミ膜厚の測定の有効性を示すことができた。このように、本装置により実露光機に近い照射強度でのレジストから発生するガス種の量と、コンタミの付着膜厚との関係を明らかにすることができる。

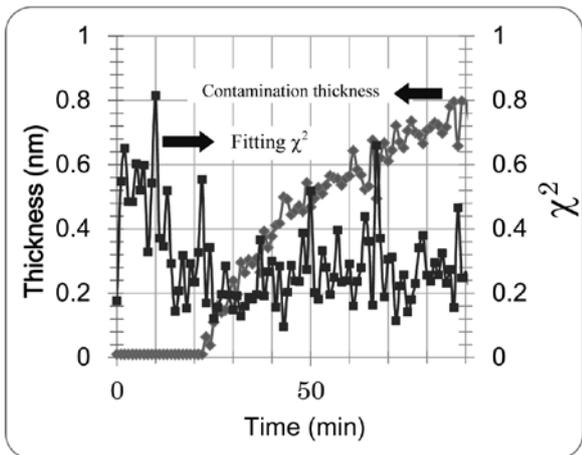


Fig. 4 カーボン膜厚の露光時間依存性

5. まとめ

当センターでは、EUVL の技術の実用化を目指して、国プロ、企業、大学とともに、レジストとマスクの開発に取り組んでいる。これらの開発を通じて、次世代半導体デバイスの開発に対して大きな役割を果たすことができれば幸いである。

謝辞

研究のスタッフ、客員研究員、共同研究者、院生、学生等に日ごろの研究活動に対して感謝の意を表す。

併せて、上記した研究内容の内、アウトガス評価およびマスク欠陥観察の成果の一部は、NEDO と EIDEC の共同研究業務の一部であり、EIDEC から再委託を受けて実施されたものである。



研究室メンバー

【新製品・新技術紹介】

光架橋により創成される有機無機ハイブリッド材料

大阪市立工業研究所
電子材料研究部 松川 公洋

有機無機ハイブリッドは、有機物と無機物の相互作用によりナノ分散した機能材料であり、幅広い産業からそれらの新規な特徴が注目されている。特に、有機無機ハイブリッド薄膜は透明で、ハードコート、フラットパネルディスプレイ、光通信等の光学用途における重要な特性である屈折率の制御が可能であり、光学デバイスに向けた有用な材料となってきた。このような有機無機ハイブリッドの創成において、架橋構造の形成が有効であり、有機官能基を持ったトリアルコキシシラン（シランカップリング剤）を用いることが広く知られている。シランカップリング剤の有機官能基とアルコキシシリル基を同時に反応させることで架橋密度の高い有機無機ハイブリッドを生成できる。エポキシ基、ビニル基、アクリル基などの有機官能基の重合は光酸発生剤や光ラジカル開始剤などの存在下でカチオン重合、ラジカル重合等を進行させ、アルコキシシランはゾルゲル法によって加水分解、縮合させてシロキサン結合とすることができる。有機無機ハイブリッドを迅速に作製するには、光架橋反応が効果的である。ここでは、光架橋反応を用いた有機無機ハイブリッドの最近の研究事例として、多官能チオールと多官能オレフィン化合物とのエンチオール反応を用いた光架橋型有機無機ハイブリッドの作製を紹介する。

エンチオール反応とは、チオール基の炭素-炭素二重結合への光照射下で進行する付加反応である（図1）。

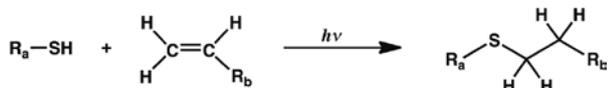


図1 エンチオール反応

紫外光によってチオール基（S-H）より生じたチールラジカルが二重結合に付加して反応進行するが、ラジカルを発生させるための開始剤を必要としない効率的な反応であり、酸素阻害が少ないことも大きなメリットである。また、一般的にアクリレートやエポキシの架橋反応では硬化収縮が大きいと、コーティングした場合、カールやクラックが生じることがある。しかし、エンチオール反応は付加反応であるため、硬化収縮が少なく、生成したチオエーテル化合物は柔軟性に富んでいるため、カールを生じ難い、また、反

応生成物はイオウを含んでいるので、透明かつ屈折率が大きい、という特長がある。

我々は、多官能チオール化合物とビニルシランカップリング剤のエンチオール/ゾルゲル同時反応で有機無機ハイブリッドの作製に成功している。ビニルシランカップリング剤にビニルトリアセトキシシラン（VTAS）を用いて、多官能チオールトリメチロールプロパントリス（3-メルカプトプロピオネート）（TMMP）と混合し、これに紫外光を照射することで、エンチオール反応は効率的に進行した。この系に少量の光酸発生剤を添加することで、VTASが空気中の水分と加水分解を起こし、効率的にゾルゲル反応が進行することを見出した（図2）。

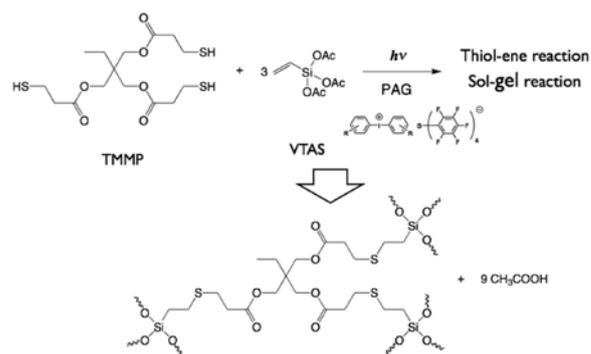


図2 エンチオール/ゾルゲル同時反応による有機無機ハイブリッド

化学量論的にVTASより3倍モルの酢酸を発生し、ゾルゲル反応を促進させる効果も期待できる。この2元架橋反応による有機無機ハイブリッドは、ポスト加熱で副生した酢酸を除去することができ、透明で無臭の薄膜を作製できた。

こうして作製した有機無機ハイブリッドは、PETフィルム上の塗膜で2H程度、ガラス基板上では4H~5Hの鉛筆硬さのハードコートが作製できた。シリカ膜は1.45程度であるのに対して、イオウの効果により、この薄膜の屈折率は約1.55であった。TMMPとのエンチオール有機無機ハイブリッド膜のアッペ数は59.9という大きな値で、色分散の少ないコーティング膜の形成が可能であることがわかった。また、マンドレル屈曲試験の結果、非常に屈曲性に優れていることも確認した。通常の多官能アクリレート、架橋ウ

レタンアクリレートとの耐溶剤性の比較を行った。これらをガラス基板上に塗布し、エタノールに5分浸漬、15分乾燥後の塗膜状態を観察したところ、多官能アクリレート、架橋ウレタンアクリレートではクラック、剥離が観察されるのに対し、エン-チオール反応による有機無機ハイブリッドは非常に安定であった。アクリレート硬化物は硬化収縮が大きいいため、塗膜にはソルベントクラックが生じたものと考えられるが、エン-チオール反応による有機無機ハイブリッドでは、内部応力が分散されるため、クラックのない耐久性に優れた安定な塗膜が得られた。

エン-チオール反応を用いた有機無機ハイブリッドの別の作製法として、シルセスキオキサンについても検討した。シルセスキオキサンとは、 $(R-SiO_{1.5})_n$ の化学式で表されるナノ構造材料で、かご形の多面体構造あるいはラダー構造などのような構造が

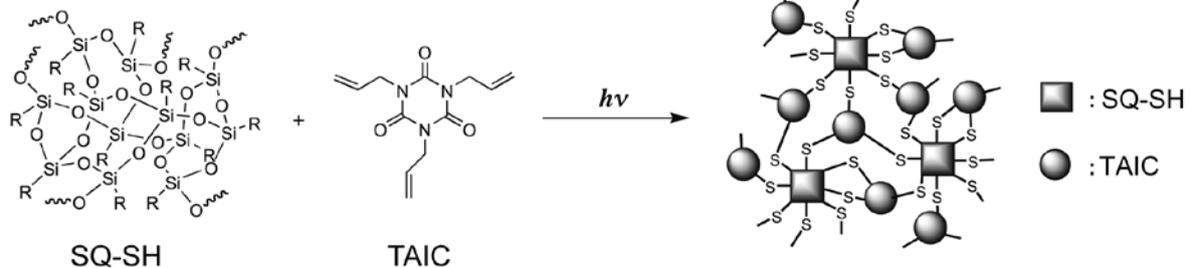


図3 チオール基含有シルセスキオキサンを用いた有機無機ハイブリッド

多官能アクリレートの光架橋コーティング膜では、大きな硬化収縮によるカールが生じたのに対し、SQ-SHとTAICから作製したハイブリッド膜では、ほとんど変化がなかった。また、30 μ m厚のエン-チオール光架橋ハイブリッド薄膜の紫外可視吸収スペクトルにおいて、可視光領域で95%以上の高い透明性を示し、ガラス板に垂らした無溶剤原料を光硬化させることで、2mm厚のレンズ形状を容易に作ることができた(図4)。これらの基本的な光学特性は屈折率1.56、アッペ数46であり、ガラスとの接着性にも優れていた。そこで、屈折率1.56のE-ガラス布に、このハイブリッド原料を含浸して、光硬化させたコンポジット基板の作製を検討した。ガラス布とエン-チオール光架橋ハイブリッドの屈折率が同じであるため、透明なガラス布コンポジット基板を作製できる。これらはフレキシブルで、割れ難く、ガラスの線膨張係数とほぼ同等の15 ppm/ $^{\circ}$ Cであり、光線透過率は91.5%、ヘーズ2.0%以下という光学特性を示していることから、ガラス代替基板としての応用が期待される。さらに、これらのエン-チオール光架橋ハイブリッド材料は、光硬化性接着剤、シール剤、封止剤への応用展開が考えられる。最近では、エン-チオール光架橋有機無機ハイブリッドの新たな応用ターゲットとして、自己修復性膜の開発に取り組んでいる。エン-チオール光架橋有機無機

整ったものもあるが、我々はランダム型を用いている。有機基Rにチオール基を導入したシルセスキオキサンと多官能オレフィンの混合物に紫外光を照射して架橋させることで、有機無機ハイブリッドの合成を行った。チオール基含有シルセスキオキサンは、メルカプトプロピルトリメトキシシランを加水分解、縮合(ゾルゲル反応)することで得られ、反応条件を制御することで、ゲル化を起こさずに、分子量950~1,000程度のチオール基含有ランダム型シルセスキオキサン(SQ-SH)を得た。これらは、無溶剤化することも可能で、多官能オレフィンであるトリアリルイソシアヌレート(TAIC)などと混合して、紫外光を照射するとエン-チオール反応が進行し、高透明性、高屈折率、高耐熱性、低収縮率な光架橋有機無機ハイブリッドの生成が可能であった(図3)。

ハイブリッド材料の“硬くて柔らかい”特性は、ハードコートでありながら、傷が付いても元に戻るという特徴と共に、タックフリーで滑りに優れた表面特性の実現の可能性に興味を持って研究を進めている。

今回、紹介したエン-チオール反応光架橋で作製した有機無機ハイブリッドは、透明性、高屈折率、高アッペ数、フレキシブル、高硬度、高弾性、高接着性、自己修復性など、数多くの特性を示すことから、今後、様々な分野で応用展開されることを望んでいる。前者のエン-チオール/ゾルゲル同時反応による有機無機ハイブリッドは堺化学工業株式会社との共同研究、後者のチオール基含有シルセスキオキサンを用いた有機無機ハイブリッドは荒川化学工業株式会社との共同研究の成果であることを付記し、共同研究者の努力に心より感謝する。

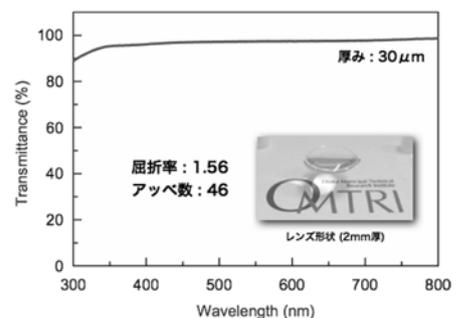


図4 チオール基含有シルセスキオキサン有機無機ハイブリッドの光学特性

【会告】

【第24回フォトポリマー講習会】

会期：8月21日（木）～22日（金）

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21日）

- 1) フォトポリマーの光化学
東京理科大学 青木健一氏
- 2) フォトポリマーの材料設計
信州大学 上野 巧氏
- 3) 光酸発生剤の基礎 サンアプロ(株) 木村秀基氏
- 4) 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22日）

- 5) 微細加工用レジスト
兵庫県立大学 渡邊健夫氏
- 6) コーティング分野におけるモノマーとフォトポリマーの役割と設計思想
荒川化学工業(株) 澤田 浩氏
- 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) 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
- 9) トピックス 自己組織化リソグラフィの電子・光学デバイスへの応用
(株)東芝 浅川鋼児氏

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）

【見学会・第205回講演会】

会期：9月17日（水）

見学先：ライオン株式会社

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。

【第206回フォトポリマー講演会】

会期：10月16日（木）

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

テーマ：『次世代リソグラフィー』

参加費：

会員：1社2名まで無料、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）

【平成26年度総会報告】

日時：2014年4月17日（木）13時00分から

会場：森戸記念館（東京理科大学）第1フォーラム

出席者数：49名（委任状11名含む）

議案：

1. 平成25年度事業報告承認の件
2. 平成25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26年度事業計画の件
4. 平成26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。

懇話会会則第11条により総会は成立。

議案1,2,3,4について承認、議決された。

【編集後記】

フォトポリマー懇話会ニュースレターの編集を坪井様から引き継ぎ、66号から担当することになりました。千葉大学グランドフェローの小関です。ニュースレターに対するご意見・ご要望などありましたら、「poffice@tapj.jp」までお寄せください。ご挨拶が遅くなりましたが、今まで同様よろしくお願いいたします。

編集者 小関健一

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 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学大学院融合科学研究科 情報科学専攻 画像マテリアルコース内

電話/FAX 043-290-3460

URL：<http://www.tapj.jp/>

2014年7月1日発行