

フォトリマ－懇話会 ニュースレター

No.80 October 2017



パターニング材料開発

富士フイルム株式会社 有機合成化学研究所

水谷 一良

フォトリマ－材料は、パターニング、接着、コーティングといったさまざまな用途に使われるが、中でも半導体デバイスの微細パターンを形成するためのフォトレジストや印刷物を作製するための刷版をはじめとするパターニング材料は、大きく発展を遂げた分野であろう。半導体では、EUV（露光波長：13.5nm）やナノインプリントリソグラフィ（NIL）の実用化が目前であるし、誘導自己組織化（DSA）といった次世代パターニング材料の技術開発も進んでいる。パターニング材料の分野が顕著な発展を遂げた要因について、有機合成屋の視点から振り返りつつ、材料開発の今後を考えてみたい。

私が会社に入社した1988年当時を振り返ると、フォトレジストや平版印刷版（PS版）に用いられていた感光材料の多くは、ジアゾナフトキノンとフェノールノボラック樹脂を基本構成とするものであった。ジアゾナフトキノンは、水銀灯のg線（436nm）に対して良好な光反応性を有するとともに、露光によりインデンカルボン酸に変化してアルカリ性現像液に可溶となることで、ポジ型パターンを形成する感光性素材である。入社して初めてフォトリマ－材料開発に携わった私は、シンプルな構成にも関わらず見事に矩形なパターンが形成されることが不思議に思え、フォトリマ－懇話会をはじめとする学会で盛んになされていたジアゾナフトキノンの溶解抑制機構についての議論に大変刺激を受けた。

当時は高性能化と生産性向上が技術開発の主目的であった時代であり、半導体では高集積度化、印刷版で

はロングラン化や作業性、印刷品質の向上（高精細化）というニーズに応えるべく技術開発が進められた。

はじめに半導体パターニング用のフォトレジスト材料について述べたい。半導体デバイスの高集積度化に必要なのは微細加工技術だが、露光光源の短波長化を含む露光装置・技術と、フォトレジスト材料の高解像力化を始めとするフォトリソグラフィ技術の進歩がそれを支えた。i線（365nm）からKrFエキシマーレーザー光（248nm）に露光光源が変わったところで、ジアゾナフトキノン・フェノールノボラック樹脂系の感光材料は、光の吸収が大きすぎるため適用できなくなり、化学増幅型レジスト（光酸発生剤とアルカリ可溶性基が酸分解性保護基で保護されたヒドロキシステレン樹脂からなるフォトレジスト）が実用化された。

化学増幅型でフォトレジストのケミストリーが変わり、画像形成を光反応と画像形成反応に分けて設計できるようになったことで、素材の分子設計の幅が大きく広がった。

光酸発生剤では、クロモフォアの構造により吸光度、量子収率を変えることができ、オニウム塩型／非イオン型で極性を変えることができる。光分解により発生する酸も、pKaやサイズを変えることが容易にできる。また、酸分解性樹脂に関しても、保護基のサイズ、脱保護反応の活性化エネルギーを変えることで、現像時の溶解特性を調整することができる。これらは、その後のレジストパターン微細化の技術基盤となった。

その後、ArFエキシマーレーザー（193nm）用の酸分解性樹脂としてアクリル酸エステルが開発されたが、日本の半導体メーカーの研究者の手による脂環保護基、脂環ラクトンモノマーが、アクリル酸エステル樹脂の高解像力化に貢献した。さらに、光分解により塩基性が消失する塩基（フォトベース、光塩基性消失剤）、酸により新たな酸が発生する酸増殖剤といった新たな発想の素材が登場し、化学増幅型レジストに用いる素材のバリエーションが広がった。ArF液浸（フォトレジストと露光光学系の間に水を介して露光するパターンニング技術）では、フォトレジストと水との間の動的接触角、物質移動を制御する素材が開発された。

フォトレジスト以外でも、基板とフォトレジストの中間に設けられる反射防止膜ほかの中間層材料の進歩が、微細化が進んでも化学増幅レジストが適用できている要因であろう。加えて、微細化が進む中で次々に開発されるレジストに対し、原材料の製造プロセスを短期間で構築し、高品質な原材料を安定的に供給しているポリマーメーカーや酸発生剤メーカーの貢献も大きい。

次に平版印刷版について述べたい。ジアゾナフトキノン・フェノールノボラック樹脂系の感光材料を用いてきたコンベンショナルPS版は、生産性の向上、プロセス負荷軽減に有利なCTP版に代わっていった。CTP（Computer to Plate）では、印刷データを製版フィルム（リスフィルム）に出力することなく、レーザー光で直接印刷版に出力する。従来にはない高感度化が求められたことが、新たな画像形成材料の開発を促した。CTP版は大別すると、フォトポリマータイプ（光開始系から活性種が生成し重合が進行することで画像を形成する）とサーマルタイプ（光熱変換剤により赤外レーザー光（830nm）を熱エネルギーに変換して画像形成に用いる）に分かれる。フォトポリマータイプでは、Arレーザー（488nm）、FD-YAGレーザー（532nm）、バイオレットレーザー（405nm）に反応するラジカル重合系（ネガ型）が、サーマルタイプでは、ラジカル重合系と酸触媒架橋系（ネガ型）、および、樹脂と開始剤の相互作用を熱的に解除することで画像を形成する系（ポジ型）が開発された。

フォトポリマータイプ、サーマルタイプ、いずれも高速走査露光に対応する高感度化と高膜強度化（高耐刷力化）がキー技術であり、露光波長に対して高感度な開始系（開始剤、増感剤）、重合性基を側鎖に有する反応性樹脂や、開始剤との相互作用を考慮した樹脂が開発された。

2006年頃になると、現像機・現像液を用いることなく印刷機上で現像処理を行う無処理CTP版が登場し、最近では、印刷版を用いず、インクジェット方式

により印刷対象に直接インクを吐出するデジタル印刷への流れが強まっている。これらは、生産性の向上、プロセス負荷の軽減に加えて、環境負荷軽減が開発のモチベーションとなっている。

フォトレジストと印刷版をそのまま比較することはできないが、PFOS（パーフルオロオクタンスルホン酸）の問題が浮上して対策が進んだように、半導体材料においても安全性や環境負荷、省資源・省エネルギーについての配慮がこれまで以上に求められるようになる。

IoT、ビッグデータ、AIなどのICT関連技術が日本の経済成長を牽引していくとされる（平成29年版情報通信白書（総務省））。そのアプリケーションや社会的ニーズ（例えば、人々の安全・健康、環境負荷軽減、省資源・省エネルギー）から、半導体リソグラフィ以外のフォトポリマーの新たな活躍の場が創出されると思う。半導体の微細加工はパターンニング技術の中でも最も尖ったものであり、そこで培われた技術には、半導体分野にとどまらず新たな分野でのイノベーションにつながる技術シーズもあろう。これは、微細化を通じてフォトポリマー材料開発を牽引してきた日本のフォトポリマー技術発展のチャンスといえる。

半導体リソグラフィの微細化は、材料、機器だけでなく、液浸、NTD（Nega Tone Developing：レジストではなく現像液の極性を反転することでネガパターンを形成する方法）といったプロセス技術によっても進んだ。新プロセスも、材料、プロセス、機器のどれか一つでも欠けると成り立たず、3つの技術が揃ってはじめて完成に到るので、相互の組み合わせは不可欠である。組み合わせの重要性は、印刷版やデジタル印刷材料においても同じである。フォトポリマーは、材料、プロセス、機器の技術者が連携し、それぞれが開発した技術がシステムとして機能することで付加価値が高まるとともに、産業、社会に対しての貢献度も高まる。

フォトポリマー懇話会は、フォトポリマーの理論的基盤を築かれた大学の先生方と、材料の製品化技術を有する化学メーカーの研究者、技術者が集う場であるが、プロセスや機器メーカーの研究者、技術者ともフランクなディスカッションができる貴重な場となっている。

私も本会の企画委員となり数年になりますが、フォトレジストに代わるフォトポリマーの牽引役となる新分野創出のヒントとなる会、次世代を担う若手のみなさんの役に立つ会となるよう、微力ながらお役に立てればと思っています。

【研究室紹介】

兵庫県立大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 川月研究室

兵庫県立大学 近藤瑞穂・川月喜弘

兵庫県立大学は平成16年に神戸商科大学・兵庫県立看護大学・姫路工業大学が統合して発足した大学であり、兵庫県内の10を超えるキャンパス・付置研から構成される。その中で工学部のある姫路書写キャンパスは姫路工業大学を前身とし、姫路駅からバスで30分ほど行った書写山のふもとにある。

工学部は平成27年に改組し、それまでの3学科3コースから3学科2コースに再編して現在に至っている。我々の研究室の所属する応用化学工学科・応用化学専攻は一学年約50人と比較的小規模な学科ながら、有機化学・無機化学・生命化学・放射光と多様な研究分野の研究室が共存している。

当研究室は高分子化学研究グループに属し、主に合成化学、高分子化学、光化学をベースとして光機能・光応答性を有する液晶高分子の研究を続けている。学生にはそれぞれ独立したテーマを与え、新しい材料を自分で設計・合成し評価・応用まで一通りを経験できるようテーマ設定している。研究室配属は4年生から行われており、現在（平成29年8月）は学部4年生が5名、修士1年が4名、修士2年が5名となっており、配属された学生はほぼ全員が大学院に進学している。

研究

液晶性化合物と光反応性化合物を組み合わせることによって、外部刺激による自己組織化や電子状態の制御を基本概念とした、新しい機能性材料の開発とそれを利用する光学デバイスの構築を検討している。大きな研究分野として：

1. 光応答性高分子の光配向
2. 刺激応答機能性色素 / 高分子

を研究テーマの中心とし、簡単な材料で新たな機能を誘起する研究に取り組んでいる。以下にいくつかのトピックを挙げて紹介する。

(1) 光反応性高分子液晶

一般に光吸収する分子の光吸収効率は偏光方向依存性を示し、これらの分子の固体中の光反応では分子の方向による偏光方向依存性がある。図1に示すように、光二量化、光異性化、光転位反応など、多様な光反応が偏光方向依存性を示す。これらの光反応基を高分子中に組みこんでフィルムを作製し、直線偏光を照射すると、偏光方向依存性に対応した分子が優先的に

光反応し（軸選択的光反応）、フィルムの性質が異方的に変化する。偏光を用いることで所望の位置のみを光反応できることに加え、任意の方向に制御できるとともにフォトマスクを用いたパターン化なども可能である。通常、光反応のみで誘起される異方性はそれほど大きくない。しかしながらこれらの光反応基を液晶形成部位と結合し（光反応性メソゲン）、高分子液晶とした材料（光反応性高分子液晶）では、高分子性によって配向状態を固定できることに加え、液晶の自己組織化によって系全体の配向が増幅される。図2に示すように、光反応性メソゲンを有する高分子フィルムでは、直線偏光を照射すると偏光軸に平行に位置している光反応性メソゲンが優先的に光反応する。この分子を起点として、光反応性メソゲン全体が反応した分子の方向に自己組織化され、偏光軸に平行に再配向し、配向が増幅される。一方、光反応した分子が異物として作用する場合には、より液晶性の大きな方向に熱的に配向増幅する。

このようなメカニズムに基づき、我々はさまざまなタイプの光配向性高分子液晶を設計・評価してきた^[1]。さらに光反応しない液晶性メソゲンや非液晶ユニットとの共重合により、熱特性、光学特性、光反応性、光配向性などをコントロールし、それらの光化学応答性、光配向性や光学的挙動を精査するとともに、

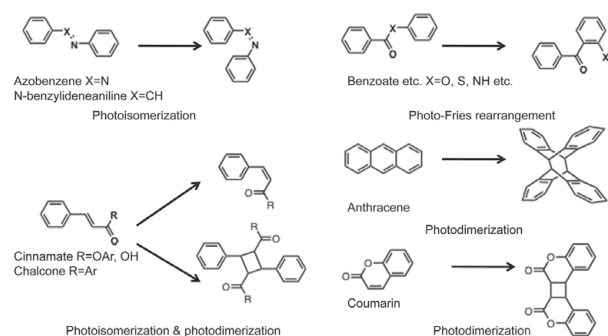


図1. 偏光方向依存性をもつ光反応の一例

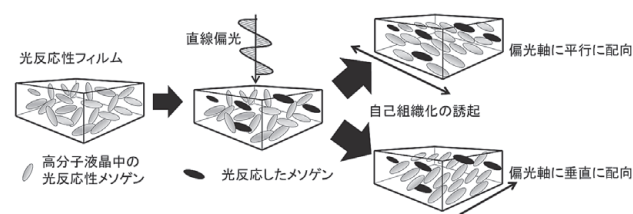


図2. 光反応性高分子液晶の光配向のメカニズム

新しい手法による光配向技術の学理や、デバイス創成に取り組んでいる。

我々の開発している材料は主に可視光域で透明で、側鎖に光応答性分子を組み込んだ高分子液晶であるため、表示デバイスや発光デバイスの特性への応用に特に有用である。また、低分子液晶のみならず高分子液晶や無機材料・二色性色素などの多様な機能性分子を配向させる配向フィルムに応用できる。これらの利点から、すでに実材料としての応用も視野に入れた研究を行っており、数社と共同研究を実施し、一部は実用化されている。

(2) 水素結合を用いた光反応性高分子液晶の高機能化

近年、単独分子では液晶性を示さないが、カルボニル基やピリジン基などを有する分子が水素結合などによって形成した複合体が液晶性を発現することが数多く報告されている。図3(a)に示すように側鎖末端に桂皮酸を有する高分子でも、水素結合による二量化によって液晶性を示すとともに、高感度で光配向する^[2]。水素結合部位を有する光反応性高分子液晶は二量体を形成するだけでなく、異種分子と複合化し、それらに光配向能を付与することもできる。図3(b)に示す分子末端にピリジル基などの水素結合部位を導入した発光性色素と水素結合性の光反応性高分子液晶を複合化したフィルムでは色素が光配向方向に協調的に配向し偏光発光を示す^[3]。ピリジン基を分子末端に有する色素は周囲環境の極性や酸性度に応じて発光色が変わる^[4](図3(c))。図3(a)の光反応性高分子液晶では光反応によって酸性度も変化するため、偏光発光だけでなく、発光色のパターン化も可能である(図3(d))。さらに、図3(e)に示すように光反応部位をもたない水素結合性高分子と光反応性低分子を複合化させたフィルムでは光配向を誘起した後に、光反応性低分子を取り除くことで分子配向した部分が光吸収しない、光に対して安定な配向膜を形成できる^[5]。光反応性分子はインクジェットなどの描画方法で高分子表面に選択的に導入することが可能であり、分子配向構造のパターン化などへも応用可能である。

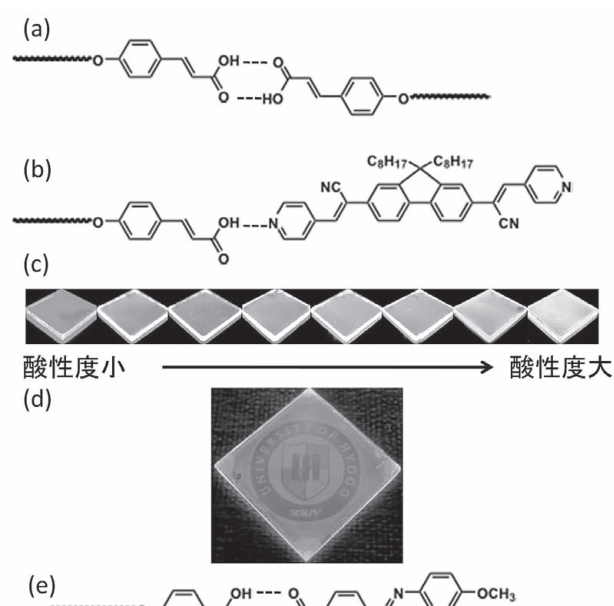


図3. 水素結合を利用した光反応性高分子液晶(a)、発光性色素と結合した複合体(b)、発光性色素の酸性度による発光色変化(c)、複合体フィルムの発光パターンニング(d)、非光反応性的高分子液晶と光反応性低分子を複合化した光配向材料(e)

(3) 高分子光運動材料

光反応分子を含む高分子中における光反応では分子構造の変化だけでなく、分子の移動も誘起される。光反応分子の運動を効率的に高分子に作用できれば、巨視的な形状変化も誘起できる。光で駆動する高分子材料は、構成部品が不揮発性の物質で形成でき、制御及びエネルギー供給を非接触に行えることから、高真空を要求される環境における駆動部品として有用である。また、従来のアクチュエーターの使用が困難である高磁場・高ノイズ環境などへの応用も期待できる。光反応を用いた巨視的変形を誘起する材料としてはアゾベンゼンを用いた材料が盛んに研究されている。この材料の巨視的変形はアゾベンゼンの光異性化とそれに付随した物性変化に基づいているため、アゾベンゼンと光反応の挙動が異なる光反応性分子を用いることで、光応答性の異なる運動材料が形成できる。

アントラセンや桂皮酸は紫外光照射によって二量化する。二量体構造は熱的にきわめて安定であるため、光反応によって誘起される巨視的変形は不可逆的となる。図4(a)に示すアントラセンを含む高分子を延伸して繊維を形成し、紫外光を照射したところ、照射方向に屈曲することがわかった。また、変形量は光反応量と比較して温度の影響を強く受けることから、運動量が小さくなるガラス転移温度以下で光反応を蓄積させることができる。図4(b)に示すように室温で繊維を屈曲させたい方向に紫外光を照射しておき、ガラス

転移温度以上に加熱することで、複雑な変形が可能となる^[6]。この方法では形状記憶による自立組立ロボットなどへの応用が期待できる。

また、最近ではN-ベンジリデンアニリン（NBA）を用いた運動材料の研究も行っている。NBA誘導体の光異性化は不安定であり紫外光照射下で光異性化し、暗所では瞬時に元のトランス体に戻る。この光反応を利用すると復元動作を自発的に行う、バネのような動きを示す光運動材料が期待できる。

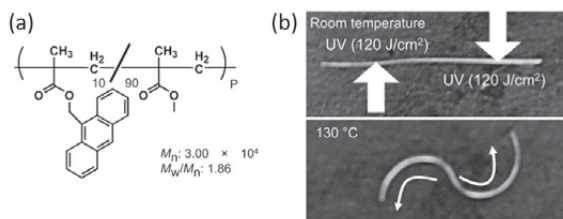


図4. アントラセンを含む高分子の分子構造(a)と光照射による巨視的変形(b)

(4) メカノクロミズムを示す色素の薄膜化と液晶性による高機能化

メカノクロミズムは延伸や粉碎、圧縮などの機械的刺激によって、吸収や発光色が変化する現象である。これは機械的刺激によって固体中の分子の凝集状態が変化するとともに、分子間相互作用や結合、光学的な性質が変化したためと解釈されている。メカノクロミズムは分子レベルの相互作用により発色が変わるため、特別な加工技術を必要とせずとも細胞レベルから建築構造材クラスまで、さまざまなサイズ・形状において力の発生を検知できると考えられている。多くのメカノクロミズムを示す色素は固体粉末であり、機械的刺激を位置特異的に検出するためには薄膜化が必要である。そのため、メカノクロミズムを発現できる凝集状態を維持したまま高分子へ分散し、薄膜化することを検討している。また、分散媒となる高分子や色素に液晶性を付与することによる新たな機能発現につい

ても検討している。図5はメカノクロミズムを示す液晶性の複合膜をT字状に擦ったもので、複合膜中で液晶性分子の応力配向と発光色変化が同時に誘起されるため、擦った方向に直線偏光発光を強く示し、擦った位置だけでなく方向も検知できる^[7]。

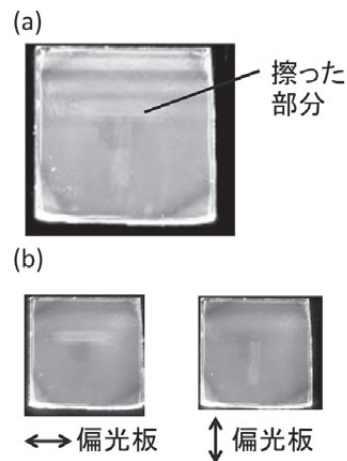


図5. メカノクロミズムを示す液晶性複合膜へのパターンニング(a)と偏光発光の様子(b)

おわりに

光反応性材料及び外部刺激応答材料を用いた筆者らの研究例を紹介した。これらは本研究室の卒業生・学生が日々創意工夫し実験室や居室を狭いながらやりくりして達成した結果の集積である。筆者の所属するキャンパスは築40年経過した建物が複数存在し、現在これらの学舎立て替え工事が行われている。筆者のいる建物は1967年前後に建てられており、老朽化・狭隘化が指摘されるとともに防災・安全・セキュリティ面での問題も散見されるようになっており、数年後には建て替え工事が始まることになっている。本年度から本館機能や講義教室の一部が新築の講義棟への移転が始まっている。研究環境の充実と研究のさらなる発展の助力となることにも期待したい。



図6. 研究室メンバーの集合写真

参考文献

- [1] T. Seki, N. Kawatsuki, M. Kondo, in: J.W. Goodby, P.J. Collings, T. Kato, C. Tschierske, H.F. Gleeson, P. Raynes (Eds.), *Handbook of Liquid Crystals*, **8**, Wiley-VCH, Weinheim, 539–579 (2014).
- [2] E. Uchida, N. Kawatsuki, *Macromolecules*, **39**, 9357–9364 (2006).
- [3] N. Kawatsuki, R. Ando, R. Ishida, M. Kondo, Y. Minami, *Macromol. Chem. Phys.* **211**, 1741–1749 (2010).
- [4] N. Kawatsuki, Y. Minami, J. Lee, *Chem. Lett.* **38**, 298–299 (2009).
- [5] R. Fujii, M. Kondo, N. Kawatsuki, *Chem. Lett.* **45**, 673–375 (2016).
- [6] M. Kondo, T. Matsuda, R. Fukae, N. Kawatsuki, *Chem. Lett.* **39**, 234–235 (2010).
- [7] M. Kondo, T. Nakanishi, T. Matsushita, N. Kawatsuki, *Macromol. Chem. Phys.* **218**, 1600321 (2017).



第34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34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、ナノテクノロジーとフォトテクノロジー —材料とプロセスの最前線—）は、幕張メッセ国際会議場にて6月26日（月）～29日（木）に開催された。今年度も昨年と同様に海外からの参加者も多く、約300名の参加者があり盛況であった。

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。

A. 英語シンポジウム

- A1. Next Generation Lithography, EB Lithography and Nanotechnology
- A2. Nanobiotechnology
- A3. Directed Self Assembly (DSA)
- A4. Computational/ Analytical Approach for Lithography Processes
- A5. EUV Lithography
- A6. Nanoimprint Lithography
- A7. 193nm Lithography Extension
- A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing
- A9. Advanced Materials for Photonic/ Electronic Device and Technology
- A10. Advanced 3D Packaging, Next Generation MEMS
- A11. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A12. Organic Solar Cells – Materials, Device Physics, and Processes

A13. General Scopes of Photopolymer Science and Technology
P. Panel Symposium “EUVL Insertion to HVM, and Its Extendibility”

B. 日本語シンポジウム

- B1. ポリイミド及び高温耐熱樹脂—機能化と応用—
- B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
- B3. 光機能性デバイス材料
- B4. 一般講演、レジスト除去技術

講演件数は英語シンポジウム98件、日本語シンポジウム48件の計146件となった。図1に英語シンポジウム、図2に日本語シンポジウムのそれぞれの講演件数の分布を示す。

コンファレンス初日の26日には Get Together が開催された。海外からの参加者の出席が多く、和やかな雰囲気での交流ができた。

28日には The Photopolymer Science and Technology Award の授賞式が行われた。今年度の受賞は以下の3件であった。

- The Outstanding Achievement Award : Prof. Nealey (Univ. of Chicago)
- The Best Paper Award : Yoshimoto et al. (Kyoto Univ., Toshiba)
- The Best Paper Award : Nakano et al. (RIKEN)

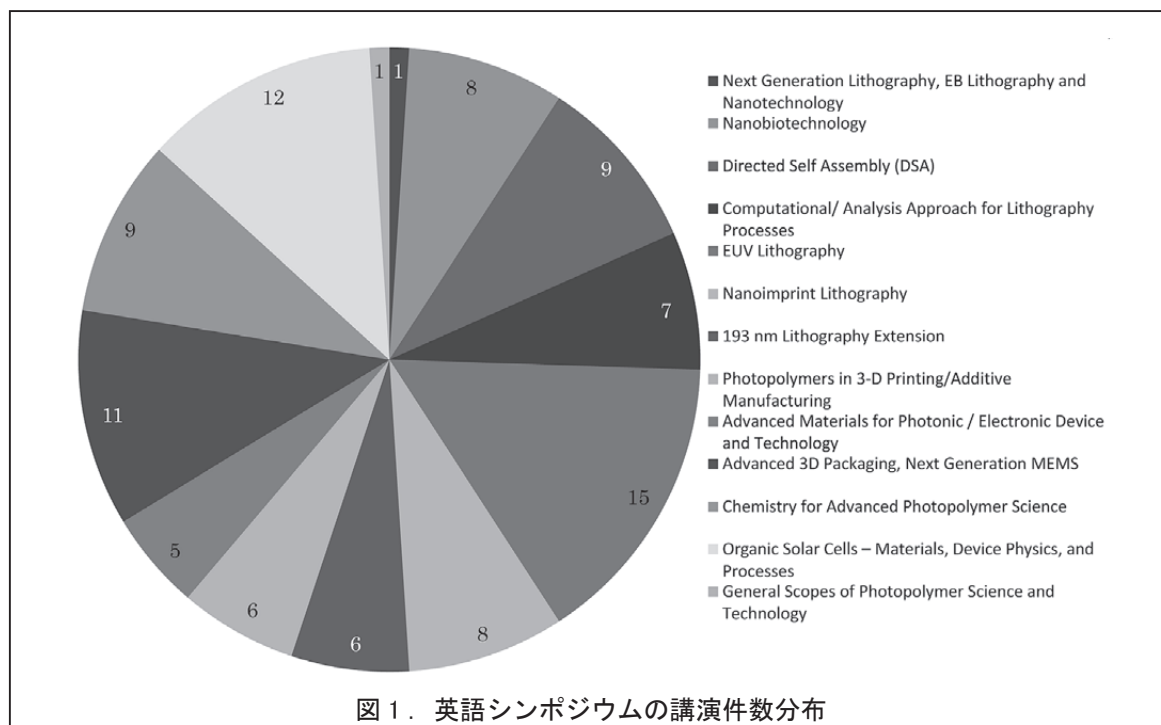


図 1. 英語シンポジウムの講演件数分布

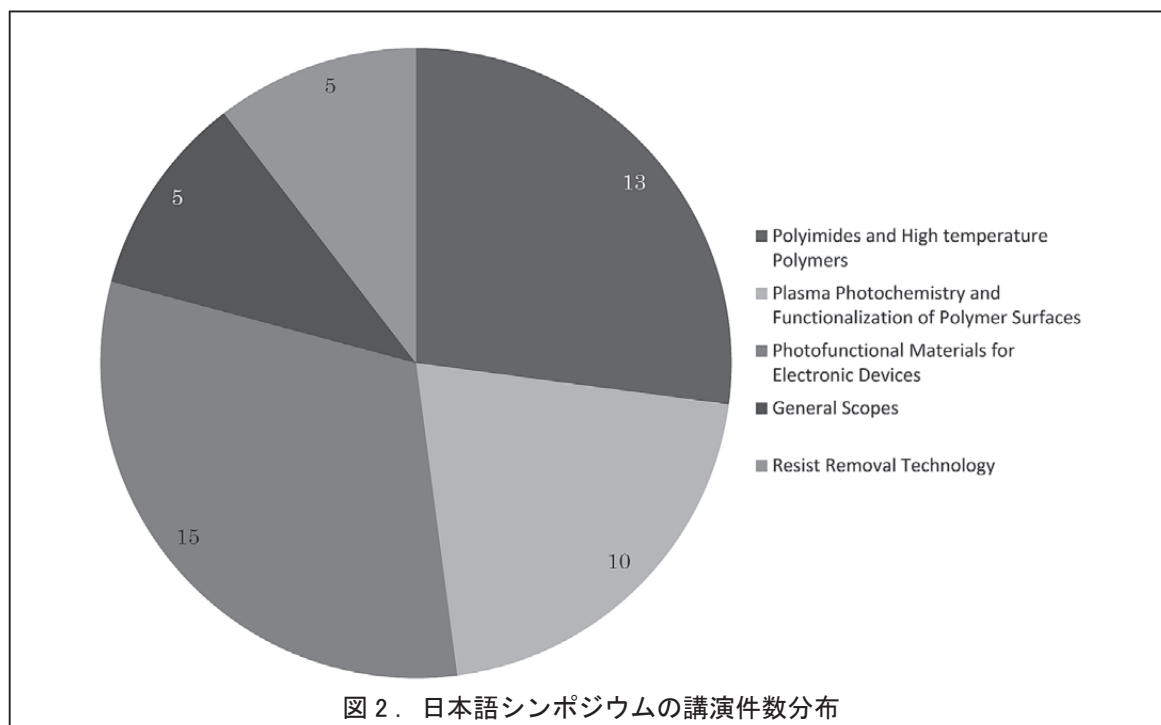


図 2. 日本語シンポジウムの講演件数分布

また同日開催された 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。

コンファレンス期間中、Technical Exhibition が行われた。本年は 3 ブースの展示があった。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。

コンファレンスの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く所存である。

第 35 回国際フォトポリマーコンファレンスは、2018 年 6 月 25 日(月)～28 日(木)に幕張メッセ国際会議場にて開催される。パネルシンポジウムは、EUV Resist Sensitization and Roughness Improvement: Can We Get the Best of Both Worlds? の主題にて行われる。

【新商品・新技術紹介】

深紫外LEDの性能とその光源応用

日機装技研株式会社 新関 彰一、稲津 哲彦

1. はじめに

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ を用いた深紫外LED（以下DUV LED）はその波長選択性（365nm～210nm）、低動作電圧（5～10V）、光源サイズが小型であるなどの利点とともに、水銀フリーの低環境負荷であることから、水銀ランプの代替光源として注目されており、その開発が加速している^{[1][2][3]}。

項目	DUV-LED	水銀ランプ
発光波長	単一で任意の波長を選択可能	複数波長
動作電圧	5～10V	>100V
光出力	小さい	大きい
光学設計容易性	自由度高い (装置の小型・軽量化が可能)	限定される
被照射体の発熱	なし	あり
光源サイズ	数mm	数センチ～数メートル
ウォーミングアップ時間	0秒	10～30分
寿命	>10,000h	3,000～5,000h
環境負荷	低い	高い

図1. DUV LEDと水銀ランプの比較

その主な用途としては水や空気、表面の殺菌、医療分野での治療用光源、印刷やコーティング用の光源としても期待されている。中でも水殺菌の分野においては、DUV LEDを使用した殺菌の開発が非常に活発であり、モジュール構造を最適化することにより、毎分50L程度の水量を処理可能な水殺菌モジュールも実現している^[4]。また、上水道設備向けの2000m³/日を処理する設備も開発が進んでいる^[5]。

日機装は2014年に青色LEDの発明において、ノーベル物理学賞を受賞された赤崎勇教授（名城大学）と天野浩教授（名古屋大学）の研究成果を実用化するため、2006年よりDUV LEDの開発に着手してきた。2012年にサンプル販売をスタートし、2014年には石川県白山市にDUV LED専用の工場を建設し、量産を本格的にスタートさせた。

本稿では弊社DUV LEDの性能や樹脂硬化用光源として期待されるアレイモジュールの性能などに関して紹介する。

2. DUV LEDの性能

近年の結晶品質の改善やデバイス構造の最適化により、高出力かつ高信頼性のデバイスが実現されてきている。300nm以下の深紫外波長域において、350mA

DC駆動における光出力が>30mWかつ順方向電圧が<5.5Vという低順方向電圧の製品も実現している^[6]。順方向電圧は素子の信頼性に与える影響はもちろんのこと、後述する高密度実装に向けた非常に重要なパラメータの一つとなっている。

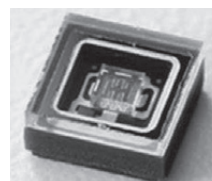
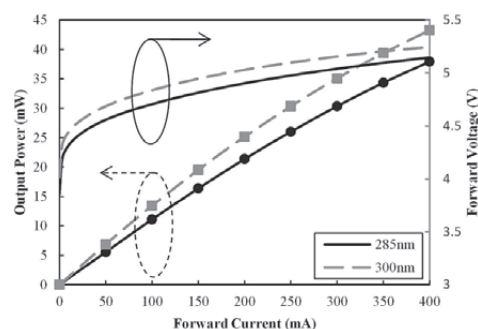


図2. 285nm, 300nm LEDにおけるI-V, I-L特性および弊社製品外観

本製品を定格電流の350mAで常温通電試験を実施した結果、L70（光出力が初期点灯時から70%まで低下する時間）で>10,000h（実通電時間7,000hからの外挿）を得られており、産業用途向けのデバイスとして十分な信頼性が得られるまでに至っている。

上述の通り、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ をベースとしたDUV LEDは近年の開発の成果により、高出力化と高信頼性の両立が実現されてきてはいるものの、 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ をベースとした近紫外（>365nm）のLEDでは、電力変換効率が>30%を超える製品も実現されており、この波長域の製品と比較するとDUV LEDはまだまだ低効率と言わざるを得ないのが現状である（製品レベルにおけるDUV LEDの電力変換効率は $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ベースの1/10程度に留まっている）。

DUV LEDでは光取り出し効率（Light Extraction Efficiency : LEE）が低いことが高出力化に向けた最も大きな課題であり、LEEが低い要因として、以下のような技術的課題が挙げられる。

- ① DUV LED用の最適な封止樹脂が存在しない
- ② 短波長化に必要な高Al組成のp型 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ の低抵抗

化が非常に困難

③基板として用いられるサファイアの屈折率が非常に大きく（280nmを発光波長とした場合の屈折率は1.84）、空気界面との臨界角が非常に小さい

DUV LEDの更なる高効率化のため、日々これらの改善が進められているが、素子自体の効率を向上させるには非常に高いハードルをクリアする必要がある、一朝一夕に実現出来るものではない。

樹脂硬化など、照射面で高照度が求められる用途に対しては、DUV LEDを高密度で実装することにより、その照度を高めることで提供をしている。次項にその具体的なモジュールの一例を示す。

3. 高密度実装アレイモジュール

図3は弊社にて作製したVM0815アレイモジュールである^[7]。中心波長285nmのDUV LEDを120個（LEDは8直列15並列）使用したモジュールとして一般販売を実施しており、その光源サイズは72mm×36mmとなっている。



図3. VM0815アレイモジュール

LEDはデバイスの温度が上昇すると発光効率が低下する特性を有することは一般的に知られており、その使用に際してはサーマルマネジメントが非常に重要となる。きちんとした熱対策を施さないことで、所望の照度が得られないだけでなく、使用するデバイスの信頼性にも大きな影響を及ぼす結果となってしまう。

本モジュールでは120個ものLEDを搭載しており、その発熱量は非常に大きい。そのため、冷却方式としては水冷方式を採用している。十分な熱対策を施すことにより、Working Distance (WD)=10mmにおける照度で100mW/cm²と非常に高照度の面照射アレイモジュールを実現した（1LEDあたりの電流値は220mA）。LEDを用いた光源では従来のランプ光源と異なり、被照射体への熱線放射がないため、WDを非常に小さく設定することが可能となっている。

こうしたアレイモジュールの作製においては、各デバイスにおける順方向電圧が非常に重要なパラメータの一つとなり、安定した性能や面内バラつきを抑えるために、LED素子に対しては、低電圧かつ素子間のバラつきが小さいことが求められている。光出力の向上と共にLEDの利点の一つである低消費電力を実現するために、この波長域でもさらなる改善が必要と言える。

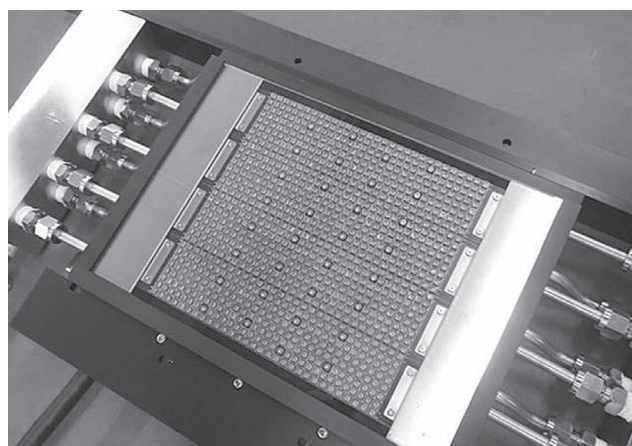


図4. VM0815×8ユニットの照射光源

図4はVM0815を8ユニット並べた大面積向けの照射光源である。電源ユニット、冷却機構等も弊社にて準備し、光源を提供した一つの事例である。

このように弊社ではLEDのみの提供にとどまらず、顧客要望に応じ、適宜シミュレーション等（光学、熱）を実施しながら、最適設計を行った構造にて製品を提案・提供している。

4. おわりに

近年の著しい技術向上により、DUV LEDは300nm以下の深紫外領域において、>30mWかつL70>10,000hを実現し、産業用途向けのデバイスとして十分な性能を有するに至ったと考えている。一方、まだまだデバイスとしての効率向上の余地は大きく、我々も含め、より一層の開発加速が望まれている。

光源性能が急速に進展していく中、DUV LEDを用いた樹脂硬化の用途がより一層広がってゆくことを強く期待している。

5. 参考文献

- [1] C. Pernot et al., *Appl. Phys. Express* **3**, 061004 (2010)
- [2] A. Fujioka et al., *Semicond. Sci. Technol.* **29**, 084005 (2014)
- [3] M. Shatalov et al., *Appl. Phys. Express* **5**, 082101 (2012)
- [4] 渡邊真也 他：第19回日本水環境学会シンポジウム講演集 247
- [5] 化学工業新聞 2017年2月17日
- [6] <http://www.nikkiso.co.jp/products/technology/>
(日機装 深紫外線LEDホームページ)
- [7] T. Inazu et al., *RadTech Asia* S1-08(2016)

【会告】

【第223回講演会】

日時：平成29年10月12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4-2-2

テーマ：『3Dプリンティングの現状と将来』

プログラム：

- 1) Stratasys社3Dプリンターの概要と活用事例
丸紅情報システムズ(株) 丸岡浩幸氏
- 2) 3Dプリンターの将来とは・素材の立場から
岡本化学工業(株) 岡本博明氏
- 3) 科学、医療、教育における3Dプリンター応用の
現状と将来の展望 山形大学 川上 勝氏
- 4) 3Dプリンター運用の実際について
～ユーザーの立場から～

大阪産業技術研究所 吉川忠作氏

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224回講演会（有機エレ材研合同講演会）】

日時：平成29年12月4日(月)13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

テーマ：『医療・福祉に係るセンシング技術』

プログラム：

- 1) スマートテキスタイルとIoT～工学と家政学の
融合 奈良女子大学 才脇直樹氏
- 2) 半導体量子ドットの色素・抗体結合技術を
利用した次世代バイオセンシング材料の展開
埼玉大学 福田武司氏
- 3) マイクロ波レーダなどの生体センサを用いた非接
触バイタルサイン計測技術による革新的な医療機
器の実用化開発 電機通信大学 孫 光鎬氏

- 4) 豊かな超高齢化社会を支えるロボット工学技術
イノベーション

神戸大学 羅 志偉氏

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225回講演会】

日時：平成30年1月26日(金)13時～17時

会場：大阪府立大学 I-site なんば

大阪市浪速区敷津東2-1-41

テーマ：『最先端光機能材料・物性』

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）

【協賛会議のお知らせ】

第24回ディスプレイ国際ワークショップIDW'17

主催：映像情報メディア学会（ITE）、

The Society for Information Display (SID)

会期：2017年12月6日(水)～8日(金)

会場：仙台国際センター（仙台市青葉区）

* 詳細はIDW'17事務局まで

TEL：03-3263-1345 FAX：03-3263-1264

E-mail：idw@idw.or.jp

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

千葉大学大学院工学研究院 融合理工学府 物質科学コース内

電話/FAX 043-290-3460

URL：<http://www.tapj.jp/>

2017年10月1日発行