

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.82 April 2018



レジスト材料とUV硬化材料

東京理科大学理工学部先端化学科 教授

有光 晃二

20年程前、筆者が大学院の学生であったころ、筆者は酸増殖反応を組込んだ化学増幅レジストの高感度化に関する研究に取り組んでいた。化学増幅レジストの基本組成は光酸発生剤と酸分解性高分子である。そのシンプルながら画期的な材料設計に感銘を受け、なおかつレジスト膜中の酸濃度を自己触媒反応により増やすという合成化学的手法に魅了され、現在に至るまでフォトポリマーの研究にどっぷり浸かることになった。その過程で、塩基増殖反応の開発にも着手し、塩基触媒反応を利用したフォトポリマーに組み込むことで飛躍的な高感度化にも成功した。光反応性材料を高効率化させる化合物や反応を創り出すことにやりがいを感じるようになったのはその頃からで、今でも筆者の研究のモチベーションとなっている。その後、半導体デバイスの高集積度化に伴い、露光装置とレジスト材料も大きく変化していき、間もなくEUV (13.5nm) リソグラフィーが実用化されるという。レジスト材料の場合、感度曲線だけでは研究成果としては不十分で、必ず解像性が問われる。実際に、パターンを描いてSEM写真を掲載することが求められる。EUVリソグラフィー以前からも言えることだが、評価に必要なハード面が非常に高価なものになり、大学の一研究室だけではレジスト材料の研究が進められなくなってきた。学生の研究テーマとして、半導体リソグラフィー用レジスト材料の開発が設定しにくいのである。そのような状況もあって、ここ10年のことであるが、筆者の研究領域はレジスト材料に加え、UV硬化材料の比率が徐々に増えていった。UV硬化材料の基本的な構成成分は光開始剤と反応性樹脂であり、化学増幅レジストの組成に似

ている。10年前までの筆者は、化学増幅レジストを用いて低露光量で微細なレリーフパターンを描くことに芸術性を感じており、UV硬化については「光照射して、ただ固めればいいのだろうか？」くらいのイメージであった（筆者の無知による完全な誤解でした）。しかしながら、実際にUV硬化の研究を始めると、レジスト材料に勝るとも劣らない魅力や学術的な研究課題があり、産業的にも重要な材料であることに気づかされた。そして、先端リソグラフィー程の高価な装置も不要であり、大学の一研究室だけでもある程度の研究は進められる。

UV硬化技術は、省エネルギーかつクリーンな技術として注目されており、インキ、接着剤、エレクトロニクス関連部材、自動車関連部材の製造などに用いられ、現代産業に欠くことのできない技術となっている。この技術ではUV硬化を実施するための光源、および光開始剤とモノマー・オリゴマーが必須アイテムであり、光源と材料を両輪とした研究開発が不可欠である。この点は、露光装置とレジスト材料が対をなして発展してきた半導体リソグラフィーと同じである。違うところは、半導体リソグラフィーでは露光波長が短波長化しているのに対し、UV硬化材料はその逆で、LEDの普及に伴い露光波長が長波長側にシフトしている点である。UV硬化技術が成熟したものと感じている技術者もいるようだが、産業界での高度な要求性能に応えるべく新規な硬化機構、材料、光源、プロセスが産官学から現在も創出され続けている。ここでは、筆者の主観によるところが大きいですが、UV硬化技術の最新動向について述べる。

まず光開始剤についてである。日頃UV硬化材技術

に携わる技術者であれば、光照射によりどのような活性種を発生させるかで、それに続く硬化反応や三次元架橋構造が異なってくるため、光開始剤の重要性を強く認識しているはずである。UV硬化はその硬化機構からラジカルUV硬化、カチオンUV硬化、アニオンUV硬化に分類することができる。現在、実用化されているUV硬化材料の主流はラジカルUV硬化であり、一部でカチオンUV硬化が利用されている。その一方で、アニオンUV硬化の実用化例はほとんどないのが現状であった。しかし最近、高効率な光塩基発生剤が報告され、アニオンUV硬化への期待が高まっている。

光ラジカル重合開始剤に利用される光化学反応は、芳香族カルボニル化合物の分子内開裂反応、水素引き抜き反応、あるいはオキシムエステルのN-O結合の開裂を利用したものが多く、ベースとなる光反応に大きな進展はない。しかしながら、顔料や紫外線吸収剤共存下での光硬化や、光源としてLEDが導入され始めているので、感光波長域の長波長化が図られている。

また、最近の光酸発生剤の開発動向は、アプリケーションがUV硬化か微細加工かで分子デザインが二極化している。UV硬化に利用される光酸発生剤としては、LEDに対する感光性を持たせるために分子の共役長を拡大した化合物が多く報告されている。一方で、光酸発生剤を微細加工に用いる場合、発生した酸が過度に拡散すると解像度の低下につながるため、酸の共役塩基を嵩高くした構造や高分子に固定した構造が多く報告されている。

次に光塩基発生剤について述べる。上述のように、現在実用化されているUV硬化材料の主流はラジカルUV硬化であるが、酸素阻害や硬化後の大きな体積収縮、密着性の悪さなどが問題となっている。また、カチオンUV硬化ではこれらの問題は軽減するものの、超強酸による金属基板の腐食や空気中の湿気による硬化挙動の変動が深刻な問題となる。一方、アニオンUV硬化はラジカル系およびカチオン系の短所のほとんどを改善する潜在能力があるにもかかわらず、感度が低すぎるため実用には耐えがたいと考えられていた。その理由は、実用に耐え得る高感度な光塩基発生剤がなかったためである。そこで筆者らは、弱塩基から超強塩基までを高効率で発生できる新規な光塩基発生剤を開発した。多くの方に触っていただくことで見えてきた課題である感光波長域の拡大や、樹脂と混合した組成物のポットライフの長さも解決されつつある。アニオンUV硬化によって、ラジカルやカチオンUV硬化系で問題となる酸素阻害、体積収縮、金属腐食等の問題が一気に解決される可能性がある。

反応性樹脂に関しては、アプリケーションによってさまざまな工夫がなされている。材料化学の分野では、近年、生体の仕組みを模倣した材料開発が盛んである。UV硬化材料にもそのような傾向がみられる。人間が

持っている、擦り傷程度のケガであれば自然治癒する能力、すなわち自己修復性の模倣が典型的な例である。たとえば、これまでのUV硬化技術では、簡単に傷がつかないような“硬い膜”を作製するUVハードコートが中心であった。これに対し、最近では、傷がついてもそれを修復できる柔軟性をもったポリロタキサンやウレタン樹脂をベースとする“柔らかい膜”のUVコーティングが注目を集めている。一部実用化されているが、その技術の詳細が表に出てくることは少ない。これらの自己修復性UVコーティングは柔らかいため、強い負荷に対しては膜が削れてしまい、修復の限度を超えてしまう場合もある。この問題を改善するには、十分な硬さを持たせることが必要であるが、最近、高い硬度（鉛筆硬度3H）と自己修復能を併せ持つ有機-無機ハイブリッド膜が報告された。今後の展開が期待される。

UV硬化に限らず、光反応性材料一般に言えることだが、厚い塗膜や、顔料、フィラーなどが分散した塗膜ではUV光が深部まで到達しないため、深部の硬化が進行しないことがよくある。また、最近のスマートフォンやタブレット端末、薄型テレビの普及により製造プロセス技術としてUV硬化が重要になっているが、構造上の影部分ができUV硬化が十分に進行しないことが課題となっている。影部分のUV硬化は、光反応のみに頼るのでは限界がある。したがって、光化学反応に加えて何かしらの熱化学反応を組み合わせることになる。仮に、UV硬化樹脂を塗布した基材ごとオーブンに入れて加熱することができれば、影部分のUV硬化はそれほど難しくはないが、UV硬化技術を採用している製造工程ではこれができないことが多い。そこでフロントル重合の利用が重要になる。

フロントル重合という言葉に馴染みのない技術者も多いと思われるが、1970年代にその研究は始まっている。基本的な組成は、光開始剤、モノマー、および熱開始剤である。この3成分からなる塗膜に光照射するとUV硬化が進行するが、このときの重合熱で熱開始剤が分解し新たな重合開始種（ラジカルまたは酸）が発生し、モノマーの重合が進行するというものである。光をトリガーにしていってん重合が始まれば、重合熱の伝播により重合が進行していくので、光が深部まで到達しない塗膜でも深部、すなわち影部分まで硬化反応が進行する。効率よくフロントル重合が進行し、ポットライフが長いUV硬化系の構築は必ずしも容易ではないが、UV硬化技術の進展のためには、「影部分のUV硬化」は重要なキーワードになると思われるので、多種多様なフロントル重合系の構築が望まれる。フロントル重合は重合熱を利用するため、熱に弱い基板上では利用できない。したがって、重合熱に頼らない、影部分のUV硬化が今後重要になる。

レジスト材料もUV硬化材料も進化を続ける古くて新しい材料である。両材料ともに長年にわたる膨大な

研究成果の蓄積がある。レジスト材料については最先端のアプリケーションが冒頭で述べたEUVリソグラフィであるが、これまでに開発されてきた光パターン形成技術そのものはもっと広い分野で利用されるべきである。UV硬化材料も同様で、さまざまな硬化機

構の材料が創出されているが、その利用分野は限られている。レジスト材料やUV硬化材料などのエレクトロニクス関連材料については、日本の技術力は極めて高い。今後はこれらの技術の新たな使い方、活かし方を見出せるかが重要であろう。

【研究室紹介】

大阪市立大学理学研究科 先端分析化学研究室 ～光とナノ構造で迫るミクロな物質操作の科学～

教授 坪井 泰之

1. 坪井の研究歴と自己紹介 ～レーザーアブレーションからマイクロ分析化学へ、そして微細加工ベンチャー(株)レーザーシステムの発展～

はじめまして、大阪市立大で先端分析化学研究室を主宰しております坪井泰之と申します。私たちの研究室の研究内容や得意な技術、設備などを本稿で紹介させていただきます。その前に、私自身の自己紹介をさせていただきます。私は大阪大学にて有機物質のレーザーアブレーションの基礎過程、メカニズムに関する研究で学位を取得しました(1995年)。手法としては、時間分解計測法を武器として研究を行ってまいりました。一例として、かつて撮影した有機物質のレーザーアブレーションのナノ秒～マイクロ秒高速写真の結果を図1に示します。このような計測を得意としております。

UVレーザーパルス!

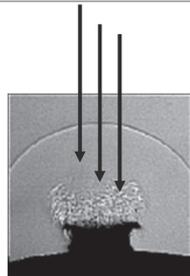


図1. 有機物質のレーザーアブレーション

その後、(株)富士写真フイルムに勤務した後、アカデミアに舞い戻りました。京都工芸繊維大学にてそれまでの研究を応用に発展させ、高分子材料のレーザー微細加工に関する応用研究を2001年頃まで行っておりました。このように私は、有機物質、有機材料に関するレーザー加工に関しては20年以上も前から携わっておりますので、その歴史や造詣に深い方だと思います。例えば、現在刊行されているレーザーアブレーション/微細加工に関するいくつかの成書、「レーザーマイクロ・ナノプロセッシング」(シーエムシー出版、2004)、「レーザープロセッシング応用便覧」(NGTコーポレーション、2006)、「最新レーザープロセッシングの基礎と産業応用」(オーム社、2007)など、これら全てにポリマーのレーザーアブレーション基礎過程に関して執筆しております。フォトポリマーや樹脂材料のレーザー化学(レーザー光が当たれば、そもそもまず何が

起こるのか?)やアブレーションのメカニズム(なぜアブレーションは起こるのか?)、微細加工の最適化(シャープでクリーンなエッチングやカットはどうやってできるのか)などに関して有用なアドバイスができるかもしれません。また、高輝度ナノ秒パルスYAGレーザー(発振波長1064, 532, 355, 266nm)を有しておりますのでアブレーション試験加工もできます。これらに関しては、随時お問い合わせくだされば対応させていただきます。

また、私は(株)レーザーシステム(<http://www.lasersystems.co.jp/>)の創業に参画し、現在同社の技術顧問を兼務しております。弊社はレーザー微細加工機(特に光学エンジン部分)の開発・製造・販売や、各種委託加工・試験加工を生業としております。半導体や樹脂材料の各種微細加工、例えば切断加工、スクライビング溝加工、穴あけ加工、くりぬき加工、剥離加工などをマイクロ～サブマイクロメートルで高品質に加工する技術があります。サファイアのような難加工性材料も加工できます。現在、創業14年を迎えながら順調に発展し、社員も60名を超え、札幌を本社に徳島、川崎に研究開発拠点を据えております。図2に、徳島事業所の外観と、弊社によるサファイアのレーザー穴あけ加工(直径85μm)の一例を示しました。

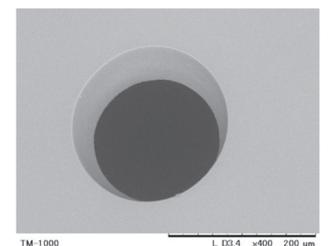


図2.(上段)(株)レーザーシステム 徳島事業所 (下段)弊社によるサファイアの穴あけ加工

お客様のご希望される加工を実現すべく、十分なヒアリングを重ね、柔軟にカスタマイズした装置や加工方法を提案・提供できるのが弊社の強みであり、納入実績も豊富です。弊社にご関心がございましたら坪井

までいつでもお問い合わせください。

このように、有機材料のレーザーアブレーション・微細加工の研究を続けながら、前任地である北海道大学理学部化学科では、レーザーと顕微鏡を組み合わせたマイクロ分析化学の研究とレーザー光ピンセットの研究を始め、現在に至っております。この二つの研究は現在も大阪市立大で引き続き展開しており、次節で詳しく紹介いたします。

2. 先端分析化学研究室のご紹介 ～マイクロ分析化学と光マニピュレーションの世界へ～

当研究室は理学研究科物質分子系専攻（理学部化学科）に所属しており、2013年に誕生しました。メンバーは総勢17名で、PIが私、坪井です。他にスタッフは、講師の東海林竜也と秘書1名です。東海林は群馬高専出身で、大学院から北大に進学し、私の直接指導の下で博士号を取得しました。私の移動に伴い、東海林は現職に採用されました。学生は博士課程後期課程院生1年次が1名、前期課程院生2年次が4名、1年次が4名、4年生4名です（2018年2月現在）。比較的女子が多いのが特徴で、男女比半々のバランスの取れた構成がよいと考えております。



研究室写真

ではここから、研究内容を、得意な技術・設備と関連付けながら紹介したいと思います。私たちが今メインに探求しているサイエンスは、「光ピンセットによるナノ物質の操作（マニピュレーション）」です。読者の皆さんには聞きなれない言葉が連続してすみません。そこで、まず、これを説明していきましょう。光が物体・物質にあると、その物質には光の運動量に相当する力学的な「力」が働きます。マクスウェルが理論的に予測した純粋に電磁気学的な力です。しかし、私たちが日の当たる場所に出て日光浴をしても、何かしらの「力」を感じることは決してありません。なぜなら、その力はとても弱いからです。例えば、日常ではとても明るいと感じるレーザーポインターの光が鏡にあたって反射する時、光が鏡を押す力は、たった数ピコニュートン程度です。ところが、こんな弱い力でも、マイクロな世界の住人である微粒子やナノ物質（分子な

ど）などの微小物体にとっては、無視できない力となり、実際に力学的作用が発現してきます。この力のことを、光圧とか放射圧、輻射圧と呼ぶのです（本稿では光圧に統一します）。そして、ある条件を満たしていれば、この光は微小物体を押すのではなく、「吸い付ける」＝捕まえる力として働くことが電磁気学的に説明できます。この力を用いて、ミクロンサイズ～サブミクロンサイズの微小物体を光（レーザービーム）の焦点位置に捕まえ、ビームを走査することで微粒子を操ることを光マニピュレーション（光ピンセット）と呼びます。この様子を図3に模式的に示しました。

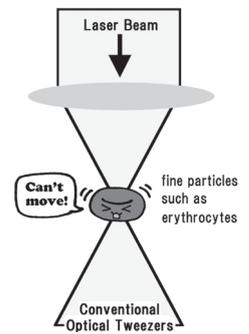


図3. 光ピンセットの概念図

この技術は1970年にA. Ashkin博士（米）により初めて実演され、以来、赤血球や大腸菌などの生体微粒子やポリマービーズ、油滴など、さまざまな微小物質が光捕捉・マニピュレーションされてきました。私たちの狙いは、この技術をさらに微小な、100nm以下のナノ物質を捕捉・マニピュレーションすることなのです。ナノ物質とは興味深い物性や機能を示す物質群であり、例えば、分子集合体、タンパク質、DNA、各種機能性合成高分子、半導体ナノクリスタル（量子ドット）などのことを指します。溶液中では熱運動によりランダムに揺らぎ、拡散運動しているに過ぎないこれらナノ物質を、ミクロ空間で意のままに自由に操ることは、いわば物質科学の一つの夢です。しかし、このようなナノ物質に働く光圧はとても小さく、ピコニュートンにも及ばず、熱雑音（ kT ）にも勝てません。

そこで、この夢をかなえるには、光圧を増幅する何らかの工夫が必要です。私たちは貴金属ナノ構造に共鳴光照射で励振できる、電子の漣（さざなみ）である“プラズモン”に着目しました。プラズモンが光電場を増強できることはよく知られています。私たちはその効果を光ピンセットの握力である光圧の増強に応用した新しいタイプの光ピンセット、“プラズモン光ピンセット”を開発し、ナノ物質の自在な光マニピュレーションに挑んでいるのです。プラズモン光ピンセットの概念図を図4（上段）に示しました。また、



図4.（上段）プラズモン光ピンセットの概念図（下段）高空間分解能蛍光・ラマン顕微鏡

このようなマイクロ空間におけるナノ物質の運動を解析するには高い感度かつ高い空間分解能を有する分光（蛍光、ラマン散乱）顕微鏡が必要になります。私たちはそれも自作しました（図4（下段））。私たちはこのような独自の武器を構築し、日々ナノ物質の自在な光マニピュレーションの実現に挑んでいるのです。

一方、紙面の関係であまり紹介できませんが、ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）などの温度応答性高分子の水溶液の温度応答型相分離のダイナミクス（速度）を測定できるシステムを独自に開発して、相分離機構に関する詳細な研究でも成果をあげております。また、主武器として駆使している分光顕微鏡は、フォトポリマーや各種樹脂材料の局所化学構造解析（空間分解能～1μm）に好適です。その他、当研究室は各種レーザー光源、原子間力顕微鏡、温度可変型動

的光散乱測定装置（粒径測定装置）などを所有しており、微粒子や高分子材料を対象に上述の研究を進めております。ご関心のある方は是非ご連絡下さい。私たちの研究内容を解説した最近の論文をあげておきます。
 ○東海林竜也, 坪井泰之, 応用物理, **86**, 45-49 (2017).
 ○坪井泰之, 東海林竜也, 化学工業, **68** [4], 18-25 (2017).
 ○坪井泰之, 東海林竜也, 現代化学, No. 555 [6], 50-54 (2017).
 ○東海林竜也, 坪井泰之, オプトロニクス, **37**, 132-137 (2018).

これらが必要な方はご一報ください。最後になりましたが、本研究室の運営には文科省科研費・新学術領域研究「光圧によるナノ物質操作と秩序の創生」が大きな役割を果たしており、関係各位に御礼申し上げます。
 e-mail: twoboys@sci.osaka-cu.ac.jp

【新製品・新技術紹介】

光を利用する易解体性接着材料

大阪市立大学大学院工学研究科 准教授 佐藤 絵理子

1. はじめに

接着は、簡便に異種材料を接合することができ、軽量かつ面と面での接着が可能といった特徴を持つため、ボルトなどによる接合が困難な用途で広く普及している。合成高分子の発展に伴って接着技術は飛躍的な進歩を遂げ、日本では樹脂生産量の約10%に相当する年間約100万トンの接着剤が生産されている。紙・包装、住宅、道路、自動車・航空・宇宙、電子材料から医療用途まで幅広い分野で接着剤が利用されており、接着剤は主機能を担う材料ではないものの製品の小型・軽量化、耐久性向上において重要な役割を果たしている。保存安定性や接着強度の向上は従来から検討されてきたが、近年、オンデマンドで接着強度を低下させられる機能を有する「易解体性接着材料」が注目を集めている¹⁾。半導体の製造工程で使用されるダイシングテープは易解体性接着材料の代表例であるが、近年、仮接着用途だけでなく長期使用を目的とした用途での需要も高まっている。本稿では、光照射によって任意のタイミングで解体可能な易解体性接着材料について、筆者らの研究を中心に紹介する。

2. 易解体性接着材料の設計

「接着」は、液体が固化することで高い接着力を発現する「接着」と、圧着することで瞬時に接着力を発現する「粘着（感圧性接着）」に分けられる（図1(a)）。前者は、液状モノマーやポリマー溶液が十分に被着体

を濡らした後、乾燥や重合によって固化することで高い接着力が得られる。後者にはガラス転移温度が低く、被着体を濡らす流動性と剥離に耐える凝集力を併せ持つポリマーが用いられる。化学反応等は起こらないため、短時間で接着力が発現するが、接着力はそれ程高くない。また、接着強さは荷重のかけ方にも依存し、例えば、せん断接着強さは接着剤の弾性率とともに増大するのに対し、剥離強さはある弾性率で極大値を示す（図1(b)）。剥離の場合、硬くなりすぎると接着剤層の変形による応力の緩和ができなくなるためである。

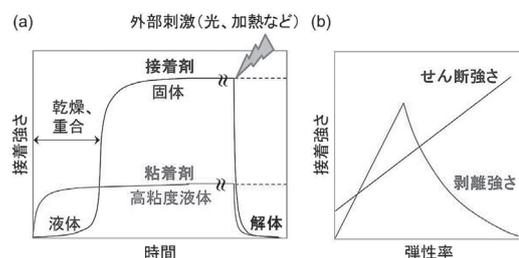


図1 接着強さと時間および弾性率の関係。

易解体性を付与するには、一度発現させた接着強さを再び低下させる必要があります（図1(a)）、同一材料に接着性と解体性の相反する性質が求められる。これを両立させるため、外部刺激にตอบสนองして被着体との密着性の低下や弾性率の変化が起こるような種々の仕掛けを導入した易解体性接着材料が報告されている¹⁾。解体の

ための仕掛けが接着性を阻害しないこと、任意のタイミングで迅速に接着力が低下すること、解体後に被着体に糊残りしないこと、などが設計のポイントである。

3. 高分子の光分解を利用する易解体性接着材料

分解性ポリマーを易解体性接着材料として利用すると、分解に伴う弾性率の低下によって接着強さが低下する(図1(b))。筆者らは、ポリマー主鎖の繰り返し単位として過酸化結合を含むポリペルオキシドの易解体性接着材料への応用を報告している²⁾。ポリペルオキシドは、ジエンモノマーと酸素のラジカル交互共重合により合成でき、UV光照射や100°C程度の加熱によりラジカル連鎖的に分解する易分解性ポリマーである(図2(a))³⁾。例えば、ソルビン酸メチルと酸素から得られるポリペルオキシドでガラス板を接着し、UV光照射を行うと照射時間と共に保持力が低下し、1分以内に解体する^{2a)}。加熱でも同様に解体できるが、加熱炉など一般的な加熱法の場合、接着剤層に熱が伝わるまでに時間を要するため解体に5分以上の誘導期が生じる。また、ポリペルオキシドをバルク状態で加熱した場合、熱分解で生じた過酸化ラジカルによる水素引き抜きと再結合による炭素-炭素共有結合の形成など、副反応による架橋が分解と競争するため、UV光を1分照射した場合と同程度まで保持力を低下させるのに約30分を要する。線状のポリペルオキシドの接着力はそれ程高くないが、イソシアネートで架橋した架橋ポリペルオキシド(4.2 ± 1.4 MPa)や、ポリペルオキシドと粘着性に優れたメタクリル系ポリマーとのブロック共重合体(10.5 ± 5.6 N/20 mm)を用いることにより、未処理時の接着力を実用化レベルまで向上できることを明らかにしている²⁾。

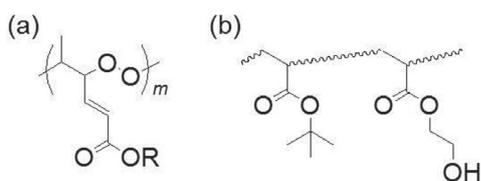


図2 (a) ポリペルオキシドおよび (b) HEAおよび tBAユニットを含むアクリル系共重合体。

易解体性に加え、揮発性有機化合物(VOC)使用量削減の観点から、分解性基と硬化性を併せ持つハイパーブランチポリマーも有用である。ハイパーブランチポリマーは分子鎖の絡み合いが起こりにくいいため線状ポリマーと比較して粘度が低く、塗料や接着剤用途で希釈剤として利用されるVOC削減に効果的である。筆者らは、連鎖移動剤存在下、ジビニルモノマーのラジカル単独重合により複数の重合性ビニル基を有するハイパーブランチポリマーを合成可能であることを報告している⁴⁾。ジビニルモノマーにあらかじめ分解性ユニッ

トを導入しておくことで、高密度に分解性基を有する硬化性ハイパーブランチポリマーが得られる^{4b)}。ジスルフィド結合含有ハイパーブランチポリマーを硬化型接着剤として用い、アルミニウム板を接着すると5MPa以上の高い引張せん断接着強度を示し、還元剤を作用させることにより2時間以内に自発剥離する。また、還元分解後は、硬化物が完全に可溶化するため、被着体に糊残りなく解体できる点も特徴である。ジスルフィド結合はUV光によって開裂するため、光分解性材料にも応用可能と期待される。

4. 光酸発生剤の利用と解体の二段階保護

易解体性接着材料を実用化する上で、使用時の安定性向上は重要な課題である。特に、解体の仕掛けとしてアレニウス型の温度依存性を示す化学反応を利用する場合、長期使用によって徐々に反応が進行し強度低下することが懸念される。活性化エネルギーが高い反応を利用すれば使用時の安定性は向上するが、解体時に高温で長時間加熱する必要が生じ好ましくない。そこで、筆者らは不活性化した触媒を利用することで活性化エネルギーを不連続に制御し、解体の二段階保護に取り組んできた(図3)⁵⁾。酸によって触媒される反応と光酸発生剤を組み合わせることで、照射前の高い耐熱性と照射後の迅速な解体を両立可能である^{5a)}。アクリル酸2-ヒドロキシエチルおよびアクリル酸tert-ブチルを含むアクリル系共重合体を粘着剤として用い

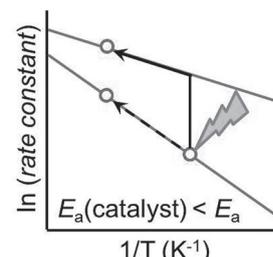


図3 不活性化触媒存在下での活性化エネルギー変化。

によるガス生成が起こる。架橋は弾性率の増大による剥離強度の低下をもたらす(図1(b))、さらに生成ガスによって有効接着面積が低下すると相乗的に剥離強度が低下する^{5b)}。光酸発生剤を併用すると、照射前は100°Cで1時間加熱しても剥離強度は低下しないが、照射し酸発生させた後に100°Cで1時間加熱すると初期値の10%以下に剥離強度が低下する^{5b,c)}。また、興味深いことに、ポリアクリル酸tert-ブチルブロックを含むブロック共重合体と類似組成のランダム共重合体を比較すると、前者では界面にガスが放出されることで有効接着面積が低下し界面剥離しやすいのに対し、後者は接着剤層中で発泡が起こり凝集破壊しやすいことも明らかにしている^{5b)}。ブロック共重合体のマイクロ相分離構造によって発泡が抑制されることが示唆されている^{5d)}。

5. おわりに

高分子反応に伴う物性変化を利用することで、接着

力が低下する易解体性接着材料について、光を利用する例を中心に紹介した。光反応は低温でも進行することから、副反応抑制の観点で有利である。また、光酸発生剤の利用により解体を二段階に保護することが可能となり、使用時の安定性と迅速な解体性を両立できる。高分子反応の精密制御や反応効率を向上させることで、さらなる高機能化が期待される。

参考文献

- 1) 宮入裕夫他編; 接着・解体技術総覧—資源・環境・エネルギー—, エヌジーティー (2011) など
- 2) (a) E. Sato, H. Tamura, and A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 2594 (2010) (b) E. Sato, T. Hagihara, and

- A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2057 (2012)
- 3) E. Sato and A. Matsumoto, *Chem. Record*, **9**, 247-257 (2009)
- 4) (a) E. Sato, I. Uehara, H. Horibe, and A. Matsumoto, *Macromolecules*, **47**, 937 (2014) (b) E. Sato, Y. Yamashita, T. Nishiyama, H. Horibe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **30**, 241 (2017)
- 5) (a) T. Inui, E. Sato, A. Matsumoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2124 (2012) (b) T. Inui, K. Yamanishi, E. Sato, and A. Matsumoto, *Macromolecules*, **46**, 8111 (2013) (c) T. Inui, E. Sato, and A. Matsumoto, *RSC Adv.*, **4**, 24719 (2014) (d) E. Sato, K. Taniguchi, T. Inui, K. Yamanishi, H. Horibe, and A. Matsumoto, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, 531 (2014) (e) E. Sato, S. Iki, K. Yamanishi, H. Horibe, and A. Matsumoto, *J. Adhes.*, **93**, 811 (2017)

【会告 1】

第35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—

会期：6月25日(月)～28日(木)

会場：幕張メッセ国際会議場

主催：フォトポリマー学会 (The Society of Photopolymer Science and Technology : SPST)

協賛：フォトポリマー懇話会、応用物理学会、日本化学会、高分子学会、千葉大学

テーマ

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. 193 nm 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. Fundamentals and Applications of Biomimetics Materials and Processes
- A14. General Scopes of Photopolymer Science and Technology

P. Panel Symposium “EUV Resist Sensitization and Roughness Improvement: Can We Get the Best of Both Worlds?”

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
 - (1) 光物質科学の基礎 (光物理過程、光化学反応など)
 - (2) 光機能素子材料 (分子メモリー、情報記録材料、液晶など)
 - (3) 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合・パターンニング
 - (4) フォトファブリケーション (光成形プロセス、リソグラフィ)
 - (5) レジスト除去技術
 - (6) 装置 (光源、照射装置、計測、プロセスなど)

参加費：

5月31日まで

一般35,000円、学生10,000円、懇親会5,000円

6月1日以降

一般50,000円、学生25,000円、懇親会6,000円

参加申込：

<https://www.spst-photopolymer.org/> をご覧いただくか事務局 (TEL : 043-290-3366) までお問い合わせ下さい。

展示会：

コンファレンス期間中、展示会を併設いたします。
展示会出展企業を募集いたします。右記事務局にお
申し込みまたはお問い合わせ下さい。

第35回 国際フォトポリマーコンファレンス事務局
〒263-8522 千葉県稲毛区弥生町1-33
千葉大学共生応用化学専攻 唐津 孝
TEL: 043-290-3366 FAX: 043-290-3401
E-mail: office@spst-photopolymer.org

【会告2】

【平成30年度総会ご案内】

下記の通り平成30年度フォトポリマー懇話会総会を
開催します。ご出席いただきたくお願いいたします。

日時：4月19日(木) 13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

議事：

1. 平成29年度事業報告承認の件
2. 平成29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30年度事業計画および予算案承認の件
4. その他

【第226回講演会】

日時：4月19日(木) 13時30分から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

テーマ：『次世代リソグラフィ技術の展開』

プログラム：

- 1) 先端フォトレジスト技術 JSR(株) 丸山 研氏
 - 2) 半導体量産用ナノインプリントリソグラフィ技術
の開発 キヤノン(株) 伊藤俊樹氏
 - 3) EUVリソグラフィの課題 兵庫県立大学 渡邊健夫氏
- 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227回講演会】

日時：6月7日(木) 13時から

会場：森戸記念館 第一フォーラム

テーマ：『光重合性化合物と機能性材料への応用』

プログラム：

- 1) ターアリーレン系フォトクロミック分子の
高感度化と酸発生剤への展開
奈良先端科学技術大学院大学 河合 壯氏
 - 2) 光架橋による有機無機ハイブリッドの創成と高屈折
率材料への応用 京都工芸繊維大学 松川公洋氏
 - 3) ジアリルフルオレン/ポリシランブレンド膜の
高屈折率光硬化膜の調製とその屈折率制御
大阪府立大学 岡村晴之氏
 - 4) 光塩基発生剤を用いたUVアニオン硬化と応用事例
富士フイルム和光純薬(株) 酒井信彦氏
- 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)

【協賛行事のご案内】【18-2ポリマーフロンティア21】

「主題=光を操る、光で操る高分子~フォトニクスポリマー最前線~」

会期：2018年6月15日(金) 10:10~17:20

会場：東工大蔵前会館 ロイヤルブルーホール

(東京都目黒区大岡山2-12-1)

主催：公益社団法人高分子学会 行事委員会

お問合せ先：高分子学会 行事委員会

TEL: 03-5540-3771 FAX: 03-5540-3737

<http://www.spsj.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 千葉県稲毛区弥生町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/>

2018年4月1日発行