

フotpポリマー懇話会 ニュースレター

No.86 April 2019



組み合わせ爆発としての光架橋ポリマーと3Dプリンター

金沢大学 准教授

瀧 健太郎

組合せ爆発という言葉をご存じでしょうか。組合せの数が、その構成要素を増やしていくに従い爆発的に増加する現象です。例えば、「巡回セールスマン問題」が有名です。セールスマンが、全米各地に散らばった客をどういう順番で回り、元の場所へ戻ると最も効率（交通費が安くなる、時間が短くて済む、距離が短くなるなど）が良いか、という問題です。似たような問題として、宅配業者がどの順番で配達先を回ればよいか、ウェイトレスがどの順番で注文を取ればよいか、暗号の解読など、さまざまな問題に組合せ爆発が起こります。

組合せ爆発問題を「ずる」をせずに解こうとすると、すべての組合せを書き出して、その中から最も良いものを取り出すことになります。つまり、組み合わせの数が多くなると、全ての組合せを探索できなくなるので、組み合わせ爆発問題は、現実的な時間で答えにたどり着けないのです。

我々が研究しているラジカル系UV硬化樹脂（紫外線を照射して光ラジカル発生剤を開裂させて、開始剤ラジカルを生成させて、多官能モノマーとのフリーラジカル塊状重合により合成される架橋高分子）の一次構造も組み合わせ爆発を起こします。

図1は、二官能のモノマー6個が取り得る1次構造の組合せの一例を示しています。ざっと考えただけでも、7個もあります。モノマーの数が、10個、100個、1000個と増えるにつれて、その組み合わせの数は、表1に示すように膨大な数になります。例えば、100個の2官能モノマーの取り得る1次構造の組合せは 4×10^{58} 個です。1モルのモノマーであれば、ほぼ無限

大といってもよいでしょう。このことが示す事実は、驚くべきものです。

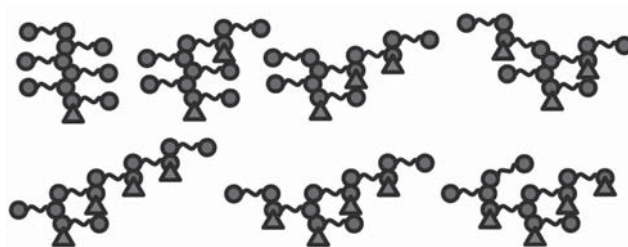


図1 2官能モノマー6個の一次構造の種類
(●は官能基の位置、▲は開始剤の位置を表す)

表1 二官能モノマーの一次構造の組合せの数
(概算)

分子の数	丸の総数	組合せの数
2	4	1
3	6	6
4	8	26
10	20	83,975
20	40	65,641,204,190
30	60	57,224,797,531,384,500
100	200	4×10^{58}

すなわち、どんなに気を付けて合成条件を同一にしても、確率的には毎回別の一次構造が得られるわけです。ですから、同じ一次構造を持つ架橋高分子をフ

リーラジカル重合で合成できる可能性はほぼないということです。つまり、我々は一次構造に関して本質的に再現性がない現象を研究対象としているわけです。そのような意味では、ある架橋高分子の一次構造を完全に解明できたとしても、その分子構造は二度と合成することができないわけで、どのような研究アプローチが良いのか悩ましいのです。一方で、UV（光）硬化樹脂は産業界で広く使われており、身近なところでは、歯科補修材として我々の生活になくてはならないものです。確率的に毎回一次構造が変化していてもバルクの硬さや強度は保たれているため、UV硬化樹脂は医療や産業界で信頼されて使われているわけです。

ここまでの議論を図2にまとめてみました。一般的な化学のアプローチでは、分子設計、有機合成、構造解析、物性評価の順で研究が行われます。しかし、UV硬化樹脂では、一次構造が分析できない（あるいは困難な）ので、どうしても原料モノマーや開始剤の組合せと物性の相関を取ることに終始してしまうのです。しかし、UV硬化樹脂がさまざまな優れた物性を発揮する理由は、開始剤やモノマーの特性と硬化物の分子構造の両方によって説明されるはずですし、微細な一次構造に依らない平均的なマクロな分子構造がどのようなものなのかを明らかにしていく必要があるのではないのでしょうか。

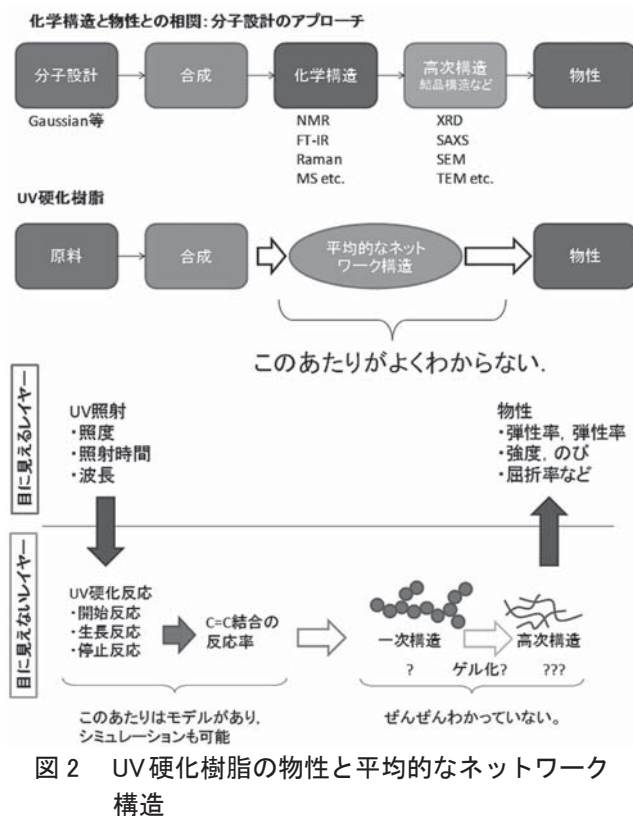


図2 UV硬化樹脂の物性と平均的なネットワーク構造

では、どのような研究アプローチが、平均的なネットワーク構造を解明していくために必要であるのかと

いうことを述べてみたいと思います。何度も再現性良く一次構造を合成することができて、細部の分子の配列がわかり、かつ、バルクの物性を測定可能な研究方法となると、現代のコンピュータをもってしてもアボガドロ数大の分子数は取り扱えませんが、おそらく分子シミュレーションしか方法がないと思います。この際にできるだけリアリティを持たせるために、分子シミュレーションで架橋分子構造を作る際にも、実験データに基づいた反応速度定数で分子を組み上げることや、バルク物性との比較を行うことで計算の妥当性をしっかりと評価することが必要になるのでしょう。このような試みはすでに10年以上前から行われており¹⁻³、研究手法としての新規性はほぼないわけですが、OCTAをはじめさまざまなソフトウェア技術の進歩により、実験屋にとっても分子シミュレーションが身近になってきており、コンピュータ上での分子構造を眺めながら、UV硬化樹脂のフォーミュレーションを検討する時代が既に来ているのではと思います。

さて、巻頭言ということで少し飛ばしすぎましたが、幸い、まだ少し書き加えられるスペースがありますので、二つ目のトピックである3Dプリンター（付加製造の一つ）について触れたいと思います。ご存知の通り小玉氏により発明されたステレオリソグラフィ以来、3Dプリンターの歴史の一役を担ってきたのは、UV硬化樹脂です。UV硬化樹脂の物性は組成によって大きく変化しますが、硬化条件によっても変化することが知られています。弱い光でゆっくり固めた試料と、強い光で一気に固めた試料では、伸びや強さが異なるはずですが、UV硬化樹脂の物性を光で調節できるという特徴は、3Dプリンターにおいてもっと積極的に利用されるべきなのではないかと考えています。

3Dプリンターは試作品を作るための装置として長らく活用されてきましたが、最近では、それぞれの個別のニーズに応じた一品物の最終製品を作る試みも多くなってきました。例えば、長期にわたり保守部品の維持管理が必要な、医療機器やロボット、自動車などにおいて、保守部品の管理コストは大きな経営上の課題です。そこでクラウド上に部品の図面を保存しておき、部品が必要になった時点でダウンロードし、3Dプリンターで造形し顧客に届けことが可能になれば、大幅な管理コストの削減になるのではと期待されています。我々はこのような仕組みを「デジタルストック社会」と呼んでおり、図3にUV硬化樹脂を使用する3Dプリンターで保守部品を作るために必要な研究課題をまとめています。

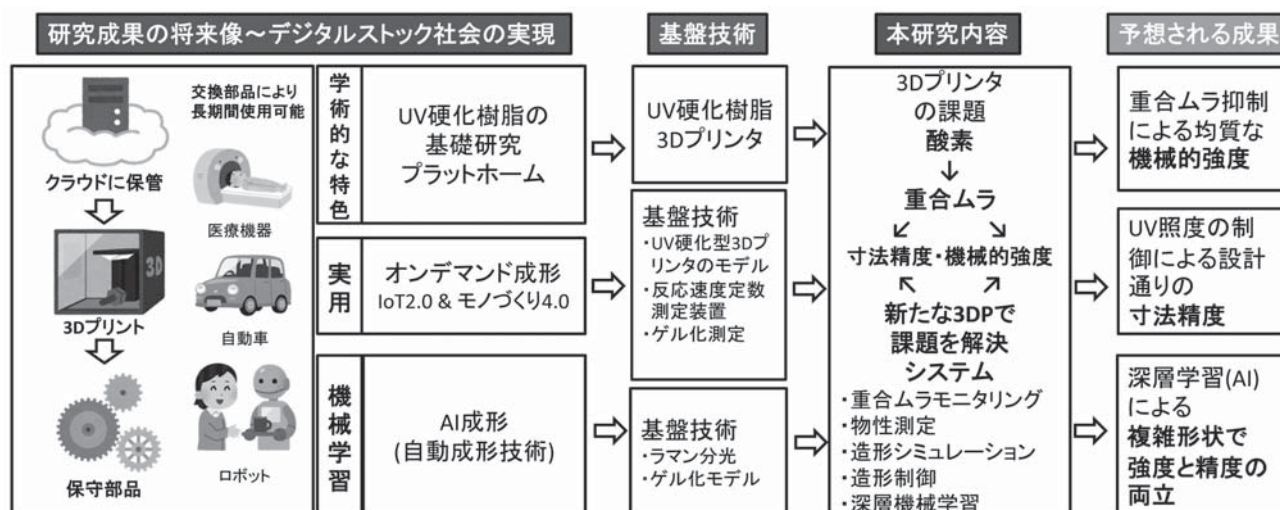


図3 デジタルストック社会を実現する3Dプリンター技術

3Dプリンターは、UV硬化樹脂の硬化物の物性を測定するのに適した装置です。なぜなら、UV硬化樹脂の厚さ数十 μm の硬化膜の物性測定は、鉛筆硬度などにより測定されますが、ヤング率や引張強度などの学術的な物性を測定するためには、ある程度の厚さが必要です。シリコンなどで型を作り、UV硬化樹脂を流し込み硬化させることで、厚さ数mmの試料を作ることができますが、UV光が試料厚さ方向に減衰してしまうため、同じ硬化条件でも薄い硬化膜と厚い試験片では同じ物性になるとは限りません。その点、3Dプリンターでは、数十から数百 μm の層を積層させて厚い試料を作りますから、UV照度に関しては比較的均一な試験片を作ることができるはずです。薄い硬化膜用のUV硬化樹脂を3Dプリンターで造形できるのか!?という課題はありますが、UV硬化樹脂の硬化物の物性研究という観点から3Dプリンターは興味深いです。また、3Dプリンターはオンデマンドで製品を造形しますから、IoTやモノづくり4.0や5.0といったインターネットと結合した造形システムの構築が必要でしょう。さらに、造形のノウハウを機械学習にフィードバックすることで、経験や勘に頼らないモノづくりのためのプラットフォームも求められています。

3Dプリンターによるデジタルストック社会を実現するための一つの技術的な課題が、3Dプリンターによる造形の様子をコンピュータ上でシミュレーションする技術です⁴。これは先に述べたような分子シミュレーションではなく、より大きなスケールで、造形物内の反応率の分布やそれに関連付けられた残留応力、屈折率、弾性率などの物性の分布を可視化できるソフトウェアが必要です。このようなソフトウェアが可能になれば、物性が均一になるように造形条件を逐一変更したり、物性に意図的な分布を持たせたりした造形物を容易に作ることが可能になるでしょう。コン

ピュータ上で造形をシミュレーションできれば、人の手を介することなく、広い意味でのAIが造形条件を設定し理想的な造形物をいち早く作製できるようになるはずです。

最後に本稿をまとめます。UV硬化樹脂の一次構造を実験的に再現することは確率上、極めて難しいです。UV硬化樹脂の物性を研究するためには、分子シミュレーションによる議論が必要です。一方で、3Dプリンターには、物性研究を行う上で必要な要素がいくつも含まれています。3Dプリンターにより造形された試験片の物性を詳しく測定し、分子シミュレーションによる考察を行い、目標とする分子構造が得られる理想的な分子構造を提示します。これを造形シミュレーションにフィードバックし、造形条件を決定することで、造形物の内部物性までをきちんと作り込まれた造形物が可能になると期待しています。

参考文献

- Wen, M.; Scriven, L. E.; McCormick, A. V. *Macromolecules* **2003**, 36, 4151–4159.
- Wen, M.; Scriven, L. E.; McCormick, A. V. *Macromolecules* **2003**, 36, 4140–4150.
- Wen, M.; Scriven, L. E.; McCormick, A. V., Rigidity percolation modeling of modulus development during free-radical crosslinking polymerization. In *Protective Coatings: Film Formation and Properties*, 2017; pp 67–92.
- Taki, K.; Watanabe, Y.; Tanabe, T.; Ito, H.; Ohshima, M. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, 158, 569–579.

【研究室紹介】

日本電信電話株式会社 NTT 物性科学基礎研究所 量子電子物性研究部 ナノデバイス研究グループ

主任研究員 山口 徹

1. はじめに

弊社の研究開発は、武蔵野、横須賀、厚木を中心とした3つの総合研究所にて行われており、各総合研究所に属する計12研究所にて約2500名の研究者が、基礎研究から事業会社のビジネス展開を支える研究開発に至るまで、幅広く多様な研究を行っています。私の勤務する厚木ロケは、小田急線愛甲石田駅からバスで20分程行ったところにある高松山という小高い山の中腹に位置し、緑に囲まれたのどかな環境の中にあります。物性科学基礎研究所は、速度・容量・サイズなどネットワーク技術の壁を越える新原理・新コンセプトの創出をミッションとしており、機能物質科学、量子電子物性、量子光物性という三つの研究分野において基礎技術の研究を展開しています。私が所属しているナノデバイス研究グループでは、シリコンナノ加工技術を利用して、ナノトランジスタによる高精度単電子転送や高感度電荷検出の極限性能を追及し、それらを用いたデバイス物理の解明、量子電気標準・高機能センサ・低消費電力情報処理への応用を進めています。

2. フォトポリマーとのかかわり

フォトポリマーとのかかわりでは、まず弊社研究所自身が歴史的にリソグラフィ技術と非常に縁が深いことが挙げられます。弊社研究所の前身は、1948年に逓信省電気試験所から分離独立して設立された電電公社電気通信研究所（通研）です。同年米国ベル研究所でトランジスタが発明され、1950年に通研にて通信用半導体デバイスの研究が始まりました。それ以降、1985年の電電公社民営化を経て、1997年にLSI製造基盤技術の研究開発を終結するまで、総合的にLSIの研究開発を行っていました。そんな時代に、LSIのなんたるかも知らず化学系修士卒として入社し、当時のLSI研究所微細加工技術研究部ナノ加工研究グループに配属となりました。1992年のことです。当時、等倍X線露光（PXL）法の開発が強力に進められており、X線光源として用いられていたシンクロトロン軌道放射光を発生する施設が駐車場の地下にあり、見学した際にはとても驚いたことを覚えています。PXL技術は100nm級のLSI生産に適用可能でしたが、エキシマレーザーの実用化などにより、量産技術として導入されることは無く、2000年に研究開発が終結しました。一方、同じ部にX線縮小露光研究グループがあり、い

わゆる極端紫外線（EUV）露光技術をすでに研究していました。このグループを率いていたのがEUV露光法の発明者であり、後に姫路工業大学（当時）に転身された木下博雄先生でした。部のミーティングでスクリーンに映し出される走査電子顕微鏡（SEM）像を見て、「ガタガタなパターンだな」と思った記憶があります。無知な観客とは恐ろしいものです。今でも思い出すとゾッとします。これがレジストパターンとの初めての出会いでした。入社数年は金属シリサイドの研究を行っていたのですが、ある日グループリーダに呼ばれ、研究テーマを変えるように言われました。私が配属になった研究部は入社半年ほど前に発足したばかりで、ナノメータ級の微細構造を用いて全く新しい機能を持ったSi系の量子効果デバイスを実現することを目的としていました。部長面接でたまたま研究計画線表を見る機会があり、「2000年に2nm級素子」と記載されており非常に驚いた記憶があります。そのためには高精度なレジストパターンを形成することが微細加工の面から強く求められていました。こうして私自身が本人の意思とは無関係にレジスト材料にかかわるようになりました。

3. これまでの私の研究活動

レジスト評価を始めた頃は、ちょうど弊社がLSI製造基盤技術の研究開発を終結した時期と重なり、LSI研究所という組織自体が無くなり、研究部ごと基礎研究所（当時）に異動となりました。その頃同じ部のナノデバイス研究グループを中心に、Si単電子トランジスタと呼ばれるデバイスの開発に既に成功しており、室温でも電子が1個ずつ流れていくという現象が観測されていました。同時に、個々のデバイスの特性が50%以上ばらつくことが問題となっていました。デバイスサイズが20nm以下と小さいので、その幅や長さに数nmのばらつきが存在するだけで影響が出てしまうとのことでした。電子線（EB）リソグラフィ装置によりデバイスを作製していましたので、レジストパターンのラフネス（LER）を如何に低減するかということが課題となっていました。そこで与えられたテーマがLERの要因は何かということでした。諸先輩方に協力を頂きながら、EBリソグラフィ装置、SEM、原子間力顕微鏡などを用いて、デバイス作製プロセスで使用されていたZEP520というポジ型EBレジストの溶解

特性やLER評価を行いました。その結果、ZEPレジスト膜中には、どうやら20-30nm程度の大きさの粒が存在することがわかってきました。これらの粒を高分子集合体と呼ぶことにしました。これらの集合体が集合体単位で脱離しながら現像が進むため、パターン側壁に集合体が露出し、LERの原因となることが次第に明らかになりました。

LERの発生要因が分かったので、次はどうやってLERを低減するかです。高分子集合体の脱離を抑制するため、レジスト分子同士を架橋させたらどうかということになり、ZEPをベースとした架橋型ポジ型レジストを検討することになりました。そのためには、EB感光性に関与しないスチレン系モノマー（ベンゼン環）を互いに少し架橋させれば良いということになります。当時、シプレイ社により製品化されたSAL601という有名なネガ型レジストがありました。ノボラック樹脂・メラミン架橋剤・酸発生剤からなる化学増幅型レジストです。DUV露光する際、ZEPでは数秒の露光時間がかかるのに対し、SAL601では数秒で済むので、まるで魔法のようなレジストでした。架橋自身は架橋剤を介してベンゼン環同士で起こっているのですが、フェノール基の有無が効くのかどうか文献を読んでもわかりませんでした。だめもとで架橋剤を分子設計・依頼合成し、ZEP・架橋剤・熱酸発生剤の組み合わせで試したところ、ホットプレートで加熱だけで架橋が起こり、ZEPの良溶剤である α -ジクロロベンゼンにも全く溶解しなくなりました。振り返ってみると、お恥ずかしながら、これが私の研究人生の中で一番うれしかった瞬間となりました。本レジストのパターンを評価したところ、線幅が広い評価用パターンでは確かにLERを低減できることが確認されました。しかしながら、実際のデバイスパターンではZEPと比較してパターン形状が悪く、さらなる検討が必要であることと、何よりも架橋により低感度化しているため使い物にならないということで、デバイス試作に使われることはありませんでした。トレードオフを超越することがいかに難しいかを思い知ることになりました。

そろそろ自分で研究テーマを立ち上げる年齢となり、新たにブロック共重合体リソグラフィ（BCL）の研究を始めることにしました。2004年頃のことです。2002年のフォトポリマーコンファレンスで（株）東芝の浅川鋼児博士のご発表があり、この時は初めてBCL技術を知りました。当時、EBリソグラフィ技術とZEPレジストの組み合わせで自ら形成できるライン&スペースパターンはハーフピッチ（hp）25nmが限界でしたので、BCL技術の高解像性は何ものにも代えがたい魅力があったのです。すでに多くの報告があったものの、垂直ラメラ相のグラフォエピタキシは未だ報告されていなかったもので、これを目標にしました。いざ

研究を始めると、文献の再現さえまならず、3か月くらいはマイクロ相分離構造自体を観察できない日々が続いたのを覚えています。続けているうちになんとか再現できるようになり、ようやく自分のテーマに取り組めるようになりました。当時のグラフォエピタキシは、基板に溝を作り、その溝の中で球状相やシリンダ相を側壁に沿って配向させるのが一般的でした。一方、垂直ラメラ相を配向させるためには、溝の底面と側面の表面自由エネルギーを意図的に変える必要がありました。そこで溝ではなく、レジストパターン自身を配向ガイドとして用いれば、底面と側面の材質の組み合わせを自由に変えられると思い、試してみることにしました。上司だった生津英夫博士が、層間絶縁膜として使われていた水素化シルセスキオキサンをネガ型EBレジストに応用し成功を収めていましたので、これを使わせていただくことにしました。高解像性・低LER・高耐熱性・親水性と配向ガイドとしてまさにうってつけの材料だったからです。底面の中性化層には前述の架橋型レジストを用いることにしました。これまで別々の点であったものがここで結びつくことになりました。実験を進めると、たったの2-3周期ですが予想通り垂直ラメラ相が配向できることがわかりました。しかしながら、その後も光露光技術は著しく向上し続け、BCL技術はsub-10nmの解像性が無いと存在価値がないような状況に追い込まれるようになりました。hp10nm前後の高 χ ブロック共重合体をいくつか試しましたが、自力では基板に転写することが難しく、デバイス作製まで至らないまま、事実上研究は終結しました。

4. 終わりに

弊社研究所が語られる際に必ず引合いに出される言葉があります。知の泉を汲んで研究し実用化により世に恵みを具体的に提供しよう。これは通研の初代所長の言葉ですが、歳を取るごとにこの言葉の重みを感じるようになってきました。前述の木下先生のように、研究の種を実用化まで持って行かれた先輩方が多くいらっしゃる中で、わが身を翻って見つめなおしますと、自分の行ってきたことが隣の席に座っている人の役にすら立っていないという厳しい現実に向き合わざるを得ません。このような思いは深く胸に秘めつつも、恵まれた環境で研究生活を送れたことに感謝しています。今もパターンニングやポリマーに対する興味は尽きず、最近では計算機シミュレーションに夢中です。シミュレーションを通じて、高分子科学を基本から見つめなおそうと考えています。この度はお言葉に甘えて個人的な経験を自由に書かせていただきました。貴重な機会を頂きました小関先生をはじめ関係者の方々に深くお礼申し上げます。



クリーンルームにて同僚と（中央が筆者）

【新商品・新技術紹介】

人工光合成系構築に利用される配位高分子

大阪市立大学大学院工学研究科 教授 山田 裕介

1. はじめに

大気中の二酸化炭素濃度の上昇を抑え、地球温暖化を緩和するためには、エネルギーの化石燃料への依存度を下げる必要がある。そのための方策として光エネルギーが注目されており、光エネルギーを用いた燃料生産への期待が高まっている。光エネルギーを効率よく化学エネルギーへと変換する仕組みは、天然の光合成系で見られる。光合成系では、水を電子源として二酸化炭素を還元し、高エネルギー化学物質である糖を合成している。現在、この仕組みを人工的に模倣する人工光合成の研究が盛んに行われている。

人工光合成を実現するためには、1) 光エネルギーの捕集、2) 電荷分離、3) 水の酸化、4) 基質還元、の4つのステップを統合的に行う必要がある。3)、4)の反応を行うためには、触媒が必要であり、現在、配位高分子を利用した光触媒系の開発が活発化している。本稿では、人工光合成系を構築するために必要な固体触媒として、配位高分子の一種であるシアノ架橋金属錯体ポリマーを用いている例を紹介する。

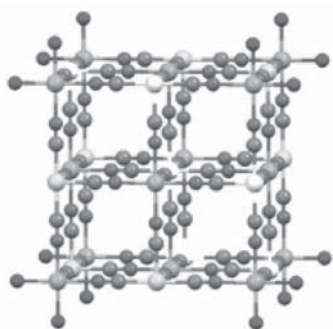
2. 配位高分子を用いた水の酸化反応

人工光合成に必要な4つのステップの中で、現在、ボトルネックであるといわれているのが4電子4プロ

トンの移動を伴う水の酸化反応である。これまでに低分子金属錯体を利用した水の酸化触媒がいくつか報告されているが、中には反応中に分解して金属酸化物や水酸化物を生成するものも含まれている。均一系触媒では配位子の解離平衡があるため、耐久性を向上させるのは難しい。しかし、もし金属錯体を固体のまま、配位子の解離を抑えた状態で使用することができれば、その構造を安定に保つことができ、高活性かつ長寿命な水の酸化触媒を開発できる可能性がある。

シアノ架橋金属錯体ポリマーは、一般に3次元網目構造を持つため、高い安定性を持ち水に不溶な配位高分子である（図1a）。また、シアノ基のC側とN側にさまざまな金属イオンを組み合わせることで、触媒活性の最適化も可能である。これまでにシアノ架橋金属錯体を固体触媒として用いた水の酸化反応は、 $\{\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4\}_n$ 、 $\{\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}_n$ 、 $\{\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2\}_n$ を固体触媒、 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を光増感剤、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を犠牲的酸化剤として用いる系でその触媒活性が検討されており（Fig. 1b）、 $\{\text{Co}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2\}_n$ が高い活性を示すことが報告されている¹⁾。

a)



b)

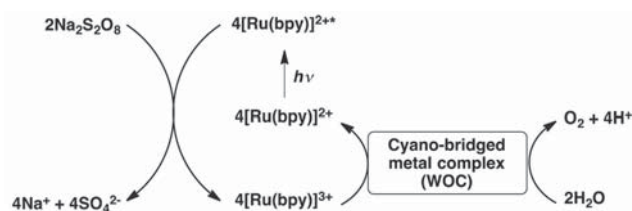


Fig. 1. a) Partial structure of polynuclear cyano complex. b) Overall photocatalytic cycle of water oxidation using $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, a polymeric cyano-bridged metal complex and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as a photosensitizer, a water oxidation catalyst and a sacrificial electron acceptor.

触媒の酸化活性を高めるためには、触媒のカチオン性を上げればよい。そこで、 $\{\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2\}_n$ の $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ 部分の一部あるいは全部を高原子価の Pt^{IV} を含む $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{2-}$ で置換した $\{\text{Co}^{\text{II}}_y[(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]_n\}$ を合成し、微分パルスボルタンメトリーを用いてコバルトイオン (II/III) の酸化還元電位を調べた²⁾。その結果、錯体中の白金 (IV) イオンの含有量が増えるに従い酸化電位は正側にシフトし、酸化力が向上することが確認できた。ところが、実際にこれらの $\{\text{Co}^{\text{II}}_y[(\text{Co}^{\text{III}}_{1-x}\text{Pt}^{\text{IV}}_x)(\text{CN})_6]_n\}$ を水の光触媒的酸化反応に用いたところ、活性の序列は酸化還元電位の順とは一致せず、 $x=0.15$ のときに最大となり、 x がそれ以上に大きくなると、酸化力が上がっているにもかかわらず、触媒活性が低下した²⁾。この理由は、活性中心のコバルト (II) イオンに配位している水分子の数の違いにあると考えられた。すなわち、 $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{2-}$ を電気的に中和するのに必要なコバルト (II) イオンは一つだけである。この錯体においては、コバルト (II) イオンに対するシアノ配位子の数 ($\text{CN}^-/\text{Co}^{\text{II}}$) は 6 となり、コバルト (II) には水が配位する配位座は残されていない。一方、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ の電荷を補償するために必要なコバルト (II) は 1.5 個であり、この錯体では $\text{CN}^-/\text{Co}^{\text{II}}=4$ となり、平均でコバルト (II) イオン 1 つあたり水分子が 2 つ配位することができる。従って、白金 (IV) イオンの含量を増やすことで活性点の酸化力を向上させることができるが、反応基質である水分子と

相互作用できる部位を減らしてしまうことになった。そのため、 M^{II} としてコバルト (III) イオンと白金 (IV) イオンの両方のイオンを適当な量比で含む錯体が最も高い活性を示す結果となった。

以上より、シアノ架橋金属錯体の水に対する触媒活性を向上させるには、活性点となる金属イオンの酸化力を上げるだけではなく、その配位構造も制御することが必要であることがわかった。

3. 水を電子源とする光過酸化水素合成触媒

上記の反応では、電子受容体として過硫酸イオンを用いていたが、酸性水溶液中であれば酸素を電子受容体として、有用化合物である過酸化水素合成に利用することができることが報告されている³⁾。過酸化水素は強い酸化力を持つ高エネルギーの化学物質であり、例えば水素燃料電池の正極に供給することで出力電圧が大幅に向上することが知られている。

そこで、フレームワーク内に光増感能を持つ Ru イオンを組み込んだシアノ架橋金属錯体ポリマーを合成し、その光過酸化水素合成触媒としての活性を評価した³⁾。 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_n]$ は、シアノ配位子の窒素側に鉄イオンが配位するシアノ架橋錯体であり水を酸化触媒とすることができる。また、ルテニウムイオンは光励起されることにより酸素を還元できる。酸性水中で光照射をすることにより、反応溶液中で過酸化水素が生成することを確認した³⁾。

人工光合成系の構築では、太陽光の持つエネルギーの約半分を担っている可視光の有効利用が重要である。ところが、 $[\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_n]$ は紫外光しか利用できない。そこで、可視光応答性を獲得するために、Ru に 2,2'-ビピリジン (bpy) 誘導体を配位させた $[\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{bpy})]_n]$ を合成し (Fig. 2)、その触媒活性を調べた⁴⁾。酸素を飽和させた水中で可視光 ($\lambda > 390 \text{ nm}$) を照射したところ、反応溶液中での過酸化水素の生成が確認できた (Fig. 3)。

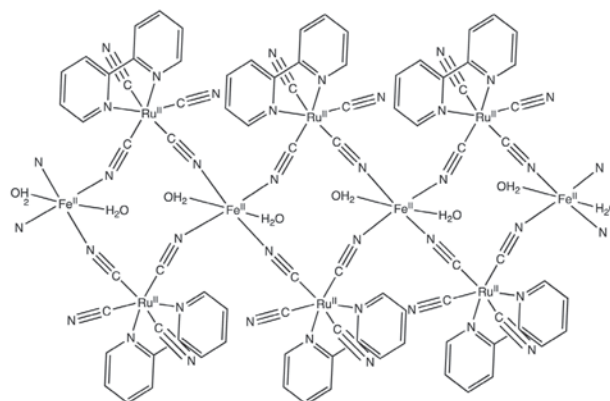


Fig. 2. Partial structure of $[\text{Fe}^{\text{II}}_2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_n]$

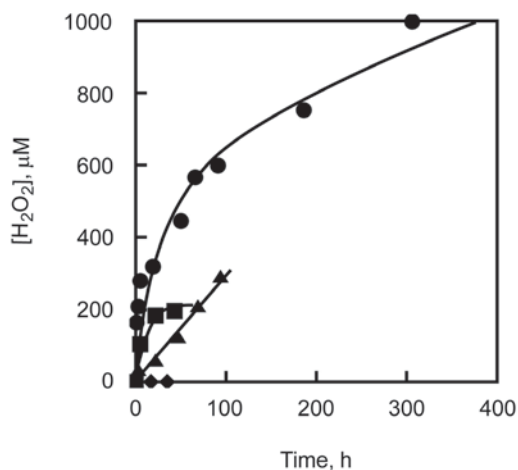


Fig. 3. Time profiles of production of H_2O_2 from H_2O and O_2 with $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{bpy})]$ (1.2 mM, ●), $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_4(\text{Me}_2\text{phen})]$ (1.1 mM, ■), $\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_4((\text{MeO})_2\text{bpy})]$ (1.0 mM, ▲) and $\text{Fe}_2[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ (1.4 mM, ◆), in the presence of $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ (0.10 M) in O_2 -saturated H_2O (2.0 mL) under visible light irradiation with a Xenon lamp using a UV cut-off filter (● > 390 nm) at 298 K.⁴⁾

4. おわりに

配位高分子であるシアノ架橋金属錯体ポリマーを固体触媒として用いることで、従来の固体触媒では難しかった触媒反応活性点の電子構造ならびに配位構造の精密制御が可能となった。その結果、配位高分子が持つ高い構造設計性を活かして水の酸化触媒と酸素還元能を持つ光増感剤を融合することにより、水を電子源とする過酸化水素合成に成功した。今後、触媒の組合せを変えることでさまざまな人工光合成触媒が、配位高分子を利用して生み出されると期待される。

文献

- 1) S. Pintado, S. Goberna-Ferron, E. C. Escudero-Adan and J. R. Galan-Mascaros, *J. Am. Chem. Soc.* 2013, **135**, 13270
- 2) Y. Yamada, K. Oyama, R. Gates and S. Fukuzumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015, **54**, 5613.
- 3) Y. Aratani, K. Oyama, T. Suenobu, Y. Yamada and S. Fukuzumi, *Inorg Chem*, 2016, **55**, 5780–5786
- 4) Y. Aratani, T. Suenobu, K. Ohkubo, Y. Yamada and S. Fukuzumi, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 3473



【会告1】

第36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24日(月)～27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、日本化学会、高分子学会、千葉大学

後援：応用物理学会

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. 193nm Lithography Extension
- A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing
- A9. Advanced Materials for Photonic/ Electronic Device and Technology
- A10. Strategies and Materials for Advanced 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 “Nanoimprint Lithography for Next Generation”

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。下記事務局にお申し込みまたはお問い合わせ下さい。

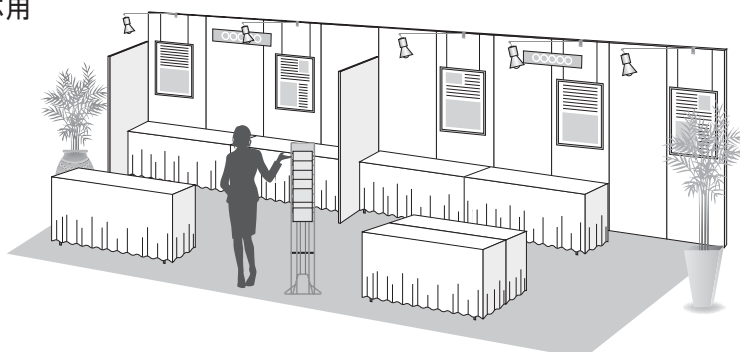
第36回 国際フォトポリマーコンファレンス事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町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31年度総会ご案内】

下記の通り平成31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25日(木)13時から

会場：森戸記念館 第1フォーラム

議事：

1. 平成30年度事業報告承認の件
2. 平成30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31年度事業計画および予算案承認の件
4. その他

【第231回講演会】

日時：4月25日(木)13時30分から

会場：森戸記念館 第1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) EUV リソグラフィの課題
兵庫県立大学 渡邊健夫氏
- 2) EUV 露光装置の現状と今後
エーエスエムエル・ジャパン(株) 宮崎順二氏
- 3) 先端フォトレジスト技術
JSR(株) 丸山 研氏

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232回講演会】

日時：6月6日(木)13時から

会場：森戸記念館 第1フォーラム

テーマ：『フォトポリマーによる微小構造形成技術の新展開』

プログラム：

- 1) フォトポリマーを利用した機能表面の創成と応用
工学院大学 鈴木健司氏
- 2) MEMS用レジストの新展開
日本化薬(株) 小野禎之氏
- 3) 高規則性ポーラスアルミナを用いた光インプリントによるナノ規則表面形成と機能化
首都大学東京 柳下 崇氏
- 4) ナノインプリント技術を利用した生体模倣材料
名古屋工業大学 石井大佑氏

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)



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/>

2019年4月1日発行