

# フotポリマー懇話会 ニュースレター

No.88 October 2019



## 感光性材料について考えていること

信州大学 特任教授

上野 巧

感光性材料の高性能化を考えるとどんなことを考えるだろうか。溶解性の変化が効率的に起こる光化学反応や光誘起化学反応を探したり、その効率を上げる方法を考えたりすることに目が行くのではないだろうか。しかし、見落とされがちなのが現像である。もちろん、溶解性の変化を考えているので、現像プロセスを全く考えていないわけではないが、溶解、不溶解の詳細な機構を考えようとするとうまくわかっていないことが多いと感じる。最近ではEUVレジストの統計的欠陥が問題になっており、いろいろな解析がなされている。しかし、現像プロセスまで考慮した研究は極めて限られているように感じる。

露光によって感光性材料に起こる反応はほぼ露光量に比例するだろう。しかし、現像ではある露光量のところで溶解や不溶解が決まる、露光量には比例しない非線形な応答と考えられる。このような非線形現象を踏まえて現像によるパターン形成にどれくらい関心を持っているだろうか。たとえば新人が感光性材料を担当したときまずやることとしては、すでに開発された感光性材料を露光、現像してパターンを得る実験が考えられる。現像後パターンを得られることに感動する人もいるだろうが、当たり前と思っている人も多いと思われる。安全性の確保や装置の自動化に伴い現像プロセスで溶解過程をじっくり観察できないことも関係しているのかもしれない。感光性材料を高感度化や高解像度化を目指すとき、溶解、不溶解の詳細なメカニズムを考えつつ、現像プロセスに注意を向けながら感光性材料を開発することも必要なのではないだろうか。

露光現像後、残膜するか、減膜でとどまるか、溶解

するかの説明については成書に解説されているとおриと思う。しかし、現像液の浸透、場合によっては反応、膨潤、さらなる現像液の浸透などがからまって溶解、不溶解の境界が決まり、また、分子が1個ずつ溶解するか、ある程度集団で溶解するのか、など詳細な溶解プロセスに考えをめぐらすとき、参考にしようとしても報告例が少ない。LWR (Line width Roughness) 改善のために分子レジストの開発が試みられたが、いまだに画期的に改善されていないことをみると、集団でも溶解している可能性がある。高分子膜でよく知られている溶解メカニズムは、すでに報告があるように、溶媒の浸透、それに伴う膨潤、高分子のからみの解放による溶媒への高分子の拡散、である。しかし、多くの感光性材料は単独の高分子ではなく、感光剤、その他オリゴマー、各種分子を含む。また、LSI製造で用いられる現像液は、TMAH (Tetra-Methyl Ammonium Hydroxide) 水溶液が多い。(最近NTD (Negative tone development) で有機溶媒現像が用いられる場合があり後述する) アルカリ水溶液現像ではカルボン酸やフェノール水酸基のイオン化を伴い、そのイオン化の割合によって溶解、不溶解が決まる。さらにその溶解、不溶解の境界は分子量、分子量分布にも依存する。その溶解性は共存する添加物に影響されると考えられる。感光性材料の露光領域では光化学反応に誘起された反応生成物の分布、配置の変化の可能性はある。

半導体用レジストの変遷を現像の観点で振り返ってみることにする。(詳しくは成書参照) 1970年代に利用されたレジストはビスアジド-環化イソプレン (ゴム系) のネガ型レジストである。このレジストは露光

で起こる架橋反応によって有機溶媒に不溶化する現象を利用しており、現像中の膨潤に起因する解像度劣化が問題となった。1970年代後半から投影露光装置が用いられ、高解像性を示すジアゾナフトキノン (DNQ) ノボラック樹脂系ポジ型レジストへと変わった。と同時に現像液が有機溶媒からTMAH水溶液に変更された。このレジストは現像中に膨潤しない溶解メカニズムのため高解像性と考えられている。これ以降半導体製造ではTMAH水溶液現像が標準となった。

より短波長のKrF (246 nm) 以降化学増幅系レジストが用いられ、KrFレジストとしてはベースポリマーとしてポリヒドロキシステレン (PHS) を保護した系であり、さらに短波長ArF (193 nm) 用レジストではアクリル系ポリマーのカルボン酸を保護したポリマーが用いられている。現像液はいずれも2.38%TMAH水溶液である。KrFレジストではフェノール樹脂が用いられており、アルカリ水溶液現像で膨潤が少ないようである。ただ、ArFレジストでは当初アルカリ水溶液現像を利用されたが、NTDと呼ばれる有機溶媒現像が提案された。NTDではTMAH現像より膨潤が少ないようである。実際、井谷らのグループで開発された高速AFMで化学増幅系レジストの溶解挙動を調べると、ポジ型の現像 (2.38%TMAH) では現像初期に膨潤が見られるのに対して、ネガ型現像 (有機溶媒現像) では膨潤が少ない結果が示された。なお、EUV用レジストはKrFレジストとArFレジストの化学構造が混在するような化学増幅系レジストであり、基本的にはKrF、ArFレジストの延長と考えていいと思う。

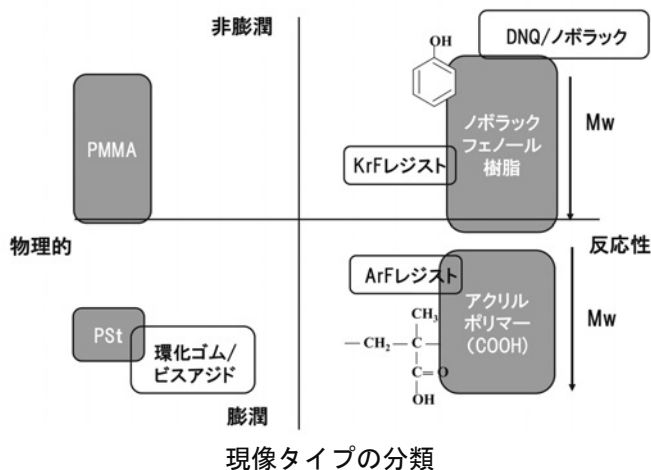
これらレジストの変遷を現像液の観点で整理できないか、つまり、なんらかのパラメータでプロットできないか、考えてみた。いままでのレジストの変遷で出てきたキーワードは有機溶媒現像、アルカリ水溶液現像、膨潤、非膨潤である。アルカリ水溶液現像ではフェノール水酸基やカルボン酸のイオン化反応を伴う反応性溶解とする。一方、有機溶媒現像は、現像液の有機溶媒分子とレジストを構成する化合物やポリマー

との分子間相互作用に基づく物理的相互作用による物理溶解と考えられる。横軸に反応性溶解と物理溶解を、縦軸に非膨潤と膨潤をとる。

まずは代表的なポリマーのプロットを見てみる。ポリスチレン (PSt) は物理的溶解で膨潤タイプの溶解、フェノール樹脂は反応性で非膨潤溶解となる。カルボン酸を含むアクリルポリマーは膨潤反応性溶解である。PMMA (ポリメチルメタクリレート) は高解像度電子線レジストとして知られており、非膨潤物理溶解に分類される。非膨潤溶解でも分子量が大きくなると膨潤する場合があるのでこれらを考慮して範囲を示してある。

レジストの変遷で述べたレジストをプロットする。環化ゴム系レジストは膨潤性で物理溶解、DNQノボラック系レジストは非膨潤で反応性溶解、KrFレジストは非膨潤で反応性溶解、ArFレジストは反応性溶解で少し膨潤に位置づけられる。おそらくArFレジストでも非膨潤を想定していたが、実際は膨潤していたところだろう。NTDは非膨潤で物理溶解に分類される。NTDは高解像度電子線レジストでPMMAの位置と同じである。この図をみていると非膨潤で反応性溶解型レジストをもう少し深く検討してみてもいいのではと思うのだが、いかがだろうか。

一部の方にはお話する機会があり、議論させていただいたが、そのほか現像について別の観点で考えられている方がいらっしゃるようでしたら議論させていただければと思います。しかし、このようなプロットをしても感光性材料の複雑な組成の現像機構の理解にはまだまだである。露光によって起こされた反応生成物の分布、溶解、不溶解の境界、溶けたことによる新しい表面の発生など、私には明確な溶解機構が描けていない。おそらくスピン塗布した膜構造が溶解に大きくかかわっていることは想像できるのだが。今後のレジストの開発ではポリマーサイズまで考慮された開発が進むと考えられる。現像プロセスの解明について目を向けた研究も多くなることを期待したい。



## 【研究室紹介】

大阪市立大学 大学院理学研究科 物質分子系専攻 光物理化学研究室

教授 八ッ橋 知幸

### 1. ポリマーとの関わりがなかった私ですが

大阪市立大学 理学部 化学科で光物理化学研究室を主宰しております八ッ橋知幸と申します。当研究室は2011年4月にスタートしましたので、もうすぐ10年目になります。2019年度は迫田憲治准教授、後期博士課程1名、前期博士課程7名、学部生4名と一緒に研究を進めています。



研究室集合写真

正直に申し上げます、これまでフォトポリマーはもとよりポリマーとの研究上の関わりはなく、教育に関する経験があるのみでした。1つめは学生実験での偏光板の作製です。ヨウ素をPVAに含浸させ、延伸、乾燥して作製した偏光板を用いて溶液の旋光度変化を追跡し、ショ糖の加水分解速度を求めるテーマを立ち上げました（現在は体積変化で追跡しています）。2つめは現在行っている基幹物理化学という大学院の講義でポリマーをたびたび登場させていることです。化学科で学ぶ分析手法は主に溶液を対象としており、固体表面の分析や元素分析などに関する知識は限られています。そこで、高エネルギー分光法という主題でX線、電子線、イオンを用いる表面分析に関する講義を始めました。XPS、XAS、EELS、SIMSなどを活用することで、すでに学んだNMR、IR、Ramanと相補的な情報が得られることをポリマーの分析を例として教えています。

以上のように、本来このような欄に執筆させて頂く立場ではありませんが、何かのお役に立てましたらと思ひ、現在の研究について紹介させていただきます。

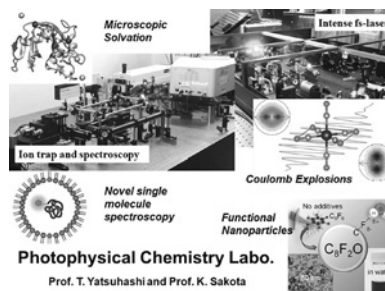
### 2. 現在の研究・装置

私のもともとの研究バックグラウンドは光化学で、

学生時代はピコ秒蛍光寿命や過渡吸収測定によって分子内電荷移動励起状態の水素結合を介した失活過程に関する研究を行っていました。大阪市立大学に着任後は、真空紫外レーザー照射によって生じる超高温分子の気相化学反応の観測を、マックス・プランク量子光学研究所では超高速光反応の多光子イオン化による観測を行いました。

現在は“レーザーでしかできないことをやる”をモットーに、高強度レーザーを用いた気相での多価イオン化<sup>1,2)</sup>と液相でのナノ粒子生成<sup>3,4)</sup>を研究課題にしています。全固体レーザーのチタンサファイアレーザーを光源として使用しています。発振波長は近赤外光領域の0.8 μm、パルス幅は30 fs、1パルスあたりのエネルギーは15 mJ (100 Hz) あるいは2 mJ (1 kHz)で、超短パルス増幅の際の利得狭窄と呼ばれる問題を解消するため、スペクトル位相と振幅を制御できる音響光学分散フィルターを備えているのが特徴です。さらに光パラメトリック増幅器を介することで0.6~2.4 μmまで波長範囲を広げることができます。ペタワットレーザーが登場し、アト秒パルスの活用がホットな話題である現在では高強度超短パルスレーザーとは呼びにくい仕様ですが、2003年の導入当時に化学の分野でこのようなレーザーを使用されている方はごくわずかでした。イオンの検出には飛行時間型質量分析計を用いています。カーブド・フィールドリフレクトロンを備えており、準安定なイオンの分解で生じるフラグメントイオンを一度に解析できます。ナノ粒子の解析には学内の透過型電子顕微鏡を主に用いています。

紙面の関係で紹介できませんが、2016年4月に着任した迫田憲治准教授は、単一微小液滴の時空間分解レーザー顕微分光や色素の自己組織化による自発的キラリティ発現機構などを研究しています（研究室の看板参照）。



研究室の看板

### 3. 多価イオン

分子から多数の電子を剥ぎ取ると、多価イオンが生成します。レーザーの強度にもよりますが、フラーレンでは100個以上の電子が脱離し、生じた多価イオンは正電荷同士の反発によって原子イオンまで解離します(図1)。この現象は“クーロン爆発”と呼ばれています<sup>5)</sup>。我々はさまざまな分子のクーロン爆発を観測し、分子の構造や変形とイオン放出の関係を研究してきました。現在ではX線自由電子レーザーや極端紫外光のアト秒パルス照射で生じるクーロン爆発を用いて、分子構造の決定や化学反応の追跡などが盛んに行われています。

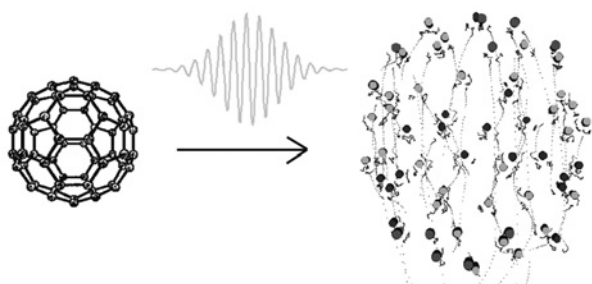


図1. フラーレンのクーロン爆発

クーロン爆発は極端な例ですが、何個の電子を取り去っても分子は安定に存在できるのかという根源的な問題にも大いに興味があります。多価イオンは大きなポテンシャルエネルギーと電子親和力を有するため活性種として有望で、多重度の異なる複数の電子状態が存在するため、理論計算においても挑戦的な対象です。また、価数に依存した反応が期待できるため、化学反応の観点からも新奇な化学種といえます。1970年に46原子からなる4価イオンが初めて発見されました。1985年には約半分の24原子からなる4価イオンが報告されました。それから四半世紀を経て、2011年に我々は世界最小の4原子からなる4価イオン( $I-C\equiv C-I^{4+}$ )を発見しました。この4価イオンはフェムト秒レーザー照射によるトンネルイオン化でしか生成することはできません。さらに、驚くべきことに10  $\mu s$ 以上も安定に存在します。2016年にはこのイオンの安定性の理由が、電荷の局在化であることを理論計算によって説明することができました。さらに2017年には最小の芳香族化合物4価イオン、2018年には最小の有機化合物5価イオンを発見しました。

多価イオンが何の役に立つのだというご意見も頂戴しますが、将来的には多価イオンの光反応(価数により電子状態が全く異なる)や分子間反応(電荷移動と結合生成の競争)などに研究の進路をとりたいと思っています。現在はこれらの目標へと向かうべく、まずは多価イオンの単分子反応を研究しています。

### 4. ナノ粒子

近年、レーザー照射のみで簡単にナノ粒子を作製できる“Laser ablation in liquid (LAL)”が注目を浴びています。LALでは液体に浸漬した固体試料にレーザーを集光し、アブレーションで生じた原子やイオンが周囲の溶媒によって急速に冷却されることでナノ粒子が生成します。特にナノ秒レーザーを用いるLALは世界中で盛んですが、我々はフェムト秒レーザーを用い、さらに固体を原料とするのではなく、純液体、有機溶媒と水の二層溶液、あるいは溶液を原料とする機能性炭素ナノ粒子や金属ナノ粒子の生成を試みています。フェムト秒レーザーを液体に集光すると、媒体の非線形屈折率による自己収束と、生じたプラズマによるビームの発散が均衡してフィラメントと呼ばれるごく狭い領域に高密度の活性種が生成します(図2)。水を対象にすると最終的には酸素、水素、そして過酸化水素が得られますが、強力な還元剤である水和電子や水素ラジカル、そして、強力な酸化剤である水酸化ラジカルが中間体として生じます。これらの活性種と分子が逐次反応することで最終的にナノ粒子が生成します。

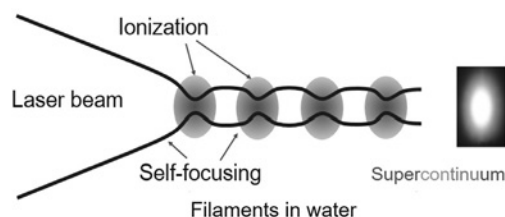


図2. フェムト秒レーザーによるフィラメント生成

例えばベンゼンと水の2層溶液を用いると、照射条件によって親水性と疎水性の炭素ナノ粒子を作り分けることができます。また、ヘキサフルオロベンゼンを用いると、他の手法に比べてより多くのフッ素を導入できます(図3)。一般にフッ素化合物は水になじみませんが、高密度にフッ素を含むものにもかかわらず、水に分散する炭素ナノ粒子が得られるのが本手法の特徴です。

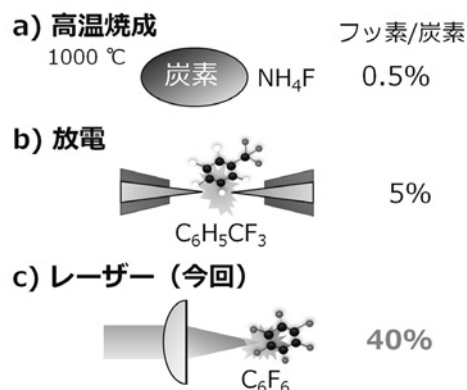


図3 フッ化炭素粒子の生成法

一方、貴金属イオンを原料にすると、フィラメント中での還元によって容易にナノ粒子が生成しますが、遷移金属イオンからはナノ粒子が生じません。しかし、有機金属錯体溶液を原料に用いることで簡単に遷移金属ナノ粒子を生成できることが分かりました。ただし、溶媒や配位子に由来する炭素凝集体が同時に生じること、粒径が大きく、さらに粒径分布も広いという難点がありました（図4左）。そこで、水に分散させた有機溶媒の液滴を反応場にしたら、炭素凝集体を有機層に分離できる一方で、水に分散するシングルナノメートルサイズの金属粒子の生成に成功しました（図4右）。この方法は還元剤や粒径制御のための界面活性剤あるいは保護剤はもちろんのこと、粒子分離のための遠心分離操作も必要としません。

レーザーを用いることがそもそも、というご意見も当然頂きますが、理学部らしく“レーザーでしかできない”新たな方法論の確立を目指して日々研究を進めています。

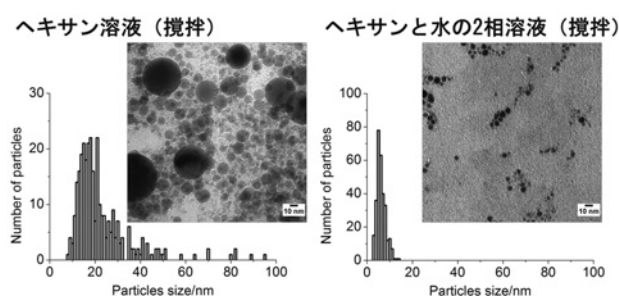


図4. 金属粒子の粒径分布と電子顕微鏡像

### 5. ポリマーと関わるはずだった私に

現在は液相と気相だけを対象としていますが、丁度10年前には固体表面（有機物結晶、粉末）のイオン化も行っていました。この原稿を書いているうちに、当時ポリマーを次の対象にと計画していたのを思い出しました。計画が頓挫したのは、真空槽に固体試料をセットするのが首と腰に辛かったためでした（明らかな設計ミスです）。今では老眼も加わり、私自身はまともに実験ができそうにありませんが、これを機会に若い力を頼って再開してみようと思います。

- 1) ハッ橋知幸、レーザーイオン化の基礎と応用、光学、**42**[11], 530-538 (2013).
- 2) 中島信昭、ハッ橋知幸、化学の要点シリーズ4 レーザーと化学、共立出版.
- 3) 岡本拓也、中島信昭、ハッ橋知幸、フェムト秒レーザーによる液相化学反応およびナノ材料創成、レーザー研究、**45**[5], 278-282 (2017).
- 4) ハッ橋知幸、中島信昭、フェムト秒フィラメンテーションに伴う化学反応、CSJカレントレビュー 第18号 強光子場の化学、化学同人.
- 5) T. Yatsushashi, N. Nakashima, Multiple ionization and Coulomb explosion of molecules, molecular complexes, clusters and solid surfaces, *J. Photochem. Photobiol. C*, **34**, 52-84 (2018).

(ハッ橋 知幸 tomo@sci.osaka-cu.ac.jp)

〒558-8585 大阪府大阪市住吉区杉本3-3-138

## 第36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36回国際フォトポリマーコンファレンス（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24日（月）～27日（木）に開催された。今年度は海外からの参加者も多く、約310名と盛況であった。

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. Strategies and Materials for Advanced Packaging, Next Generation MEMS
- A11. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A12. Organic and Hybrid 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、レジスト除去技術

発表件数は英語シンポジウム129件、日本語シンポジウム51件の計180件と最多の講演があった。英語シンポジウムでは初めてPlenary Lectureが行われ、AIの材料研究に関して興味深い内容で、多くの聴衆があった。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発表件数の分布を示す。

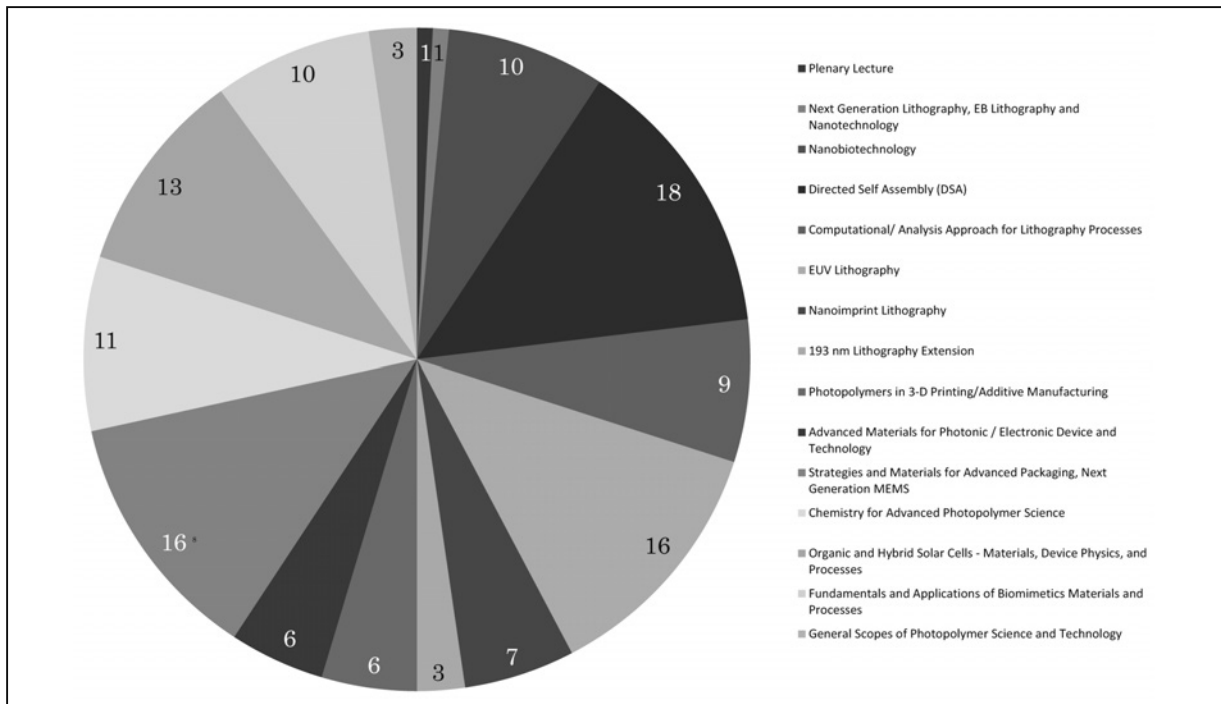


図1. 英語シンポジウムの発表件数分布

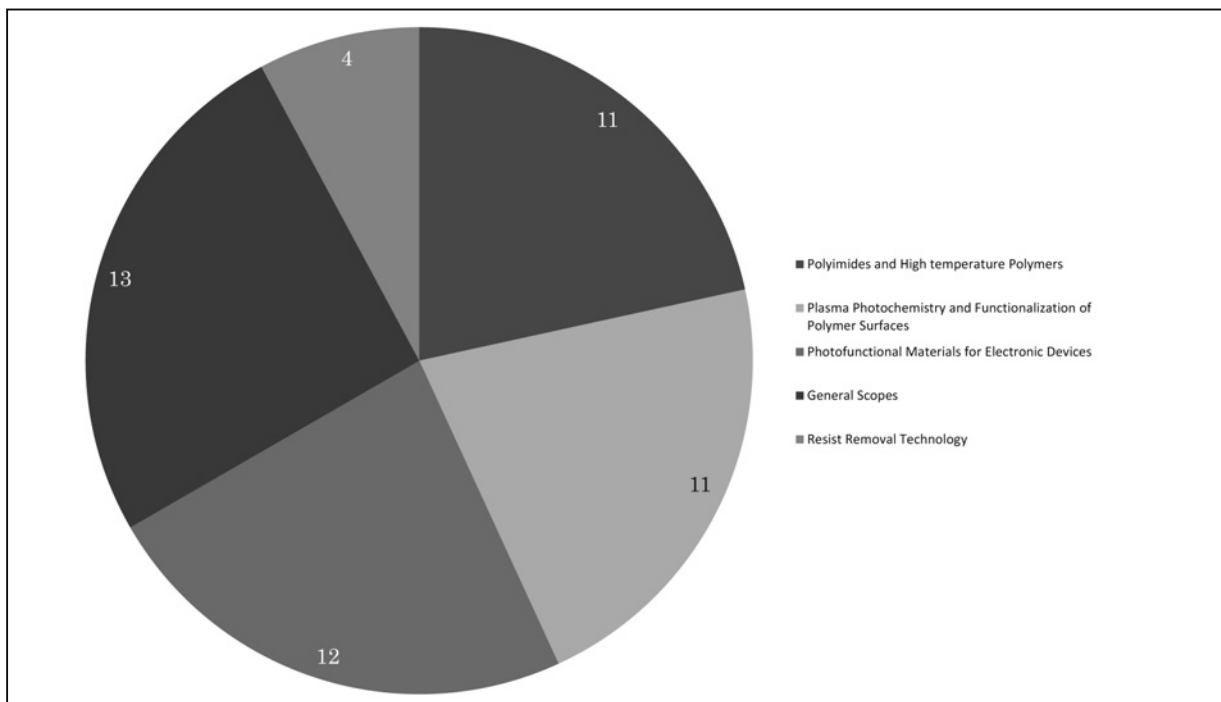


図2. 日本語シンポジウムの発表件数分布

コンファレンス初日の24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、和やかな雰囲気の中で交流ができた。

26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3件で以下の通りであった。

- ・ The Outstanding Achievement Award :  
Dr. Allen (IBM)
- ・ The Best Paper Award :  
Prof. Takehara et al. (The University of Tokyo)
- ・ The Best Paper Award :  
Prof. Takei et al. (Toyama Prefectural University)

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5ブースの展示があった。コンファレンスに関する技術であり、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37回国際フォトポリマーコンファレンスは、2020年5月18日(月)～21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 Lithography toward 10nm and belowの主題にて行われる。

## 【新製品・新技術紹介】

### 化学修飾セルロースナノファイバーを含有したマイクロインプリント用ガス透過性モールド複合材の開発

富山県立大学 工学部 医薬品工学科 教授 竹井 敏

#### 1. はじめに

表面マイクロ加工を必要とする機能性フィルムの製造には、リソグラフィ技術の一つであるインプリントが注目されつつある。インプリントは機能性フィルムの被転写材料に、金属や石英などのモールドを押し当て加熱又は紫外線を当てることで硬化させ、目的の表面マイクロ形状を転写するプロセスである。マイクロインプリントによる機能性フィルムの製造課題の一つに転写欠陥があり、モールドを押し当てる際に空気の巻き込みや機能性フィルムに含まれる揮発性ガス分子による気泡が原因で欠陥が起こっている。

機能性フィルムの表面への転写欠陥を減らすべく、富山県立大学では化学修飾多孔質分子を用いたガス透過性モールドの研究開発を進めている。先行研究では、多孔質のシクロデキストリンや隙間の多いらせん構造を持つセルロースにメタクリル基などを持つ架橋性モノマーを導入した熱または光硬化性多孔質分子系を、マイクロインプリント向けのモールドとして提案した<sup>1)</sup>。機能性フィルムの表面への転写欠陥の改善ができる結果を図1に示した。

ガス透過なし金属モールド    ガス透過あり開発モールド

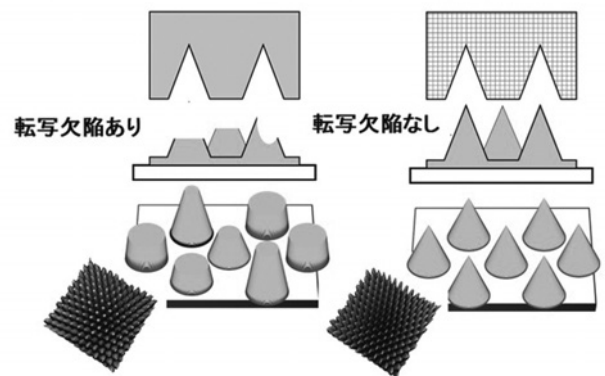


図1 ガス透過性モールドの利点

しかしながら、既存の金属モールドに比べると機械的強度が劣る課題があった。フィラー主原料にCellulose nanofibers (CNF)を用いた複合材料化による高強度なガス透過性モールドの開発を目指した。CNFは植物繊維の基本構成要素であり、軽量、高強度、低熱膨張性などの優れた特徴を持ち、マイクロパターンングの際に表面移行させず、下面に網目状に分散配置することでガス透過性が発現すると期待された。

ここではCNFに熱硬化性を持たせ、同じ熱硬化性を持たせたhydroxypropyl cellulose (HPC)をマトリックス主原料として混練・成形し、複合材料化を行った。ま

た、成形した試料の機械的強度を測定し、揮発性溶剤を加えた被転写材料へのマイクロインプリントを行うことでガス透過性モールドとしての特性を評価した。

2. 実験方法

2. 1. 材料

ガス透過性モールドのフィラー主原料は、結晶CNFに化学修飾処理を行ったウレタン結合を持つCNF誘導体である。湿式微粒化装置スターバーストラボHJP-25005（スギノマシン）により解繊処理された結晶CNFのFE-SEMIによる表面形状を図2に示す。CNF誘導体の材料として、メチルエチルケトンに分散された結晶CNFを50℃でおよそ16時間攪拌し、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(AOI)、トリエチルアミンを加え、50±5℃で7時間攪拌した。CNFの一部の水酸基をアクリレート基に置換した高分子化合物であるCNF-AOIを合成した。CNF-AOIの化学構造式を図3(a)に示した。また、全反射フーリエ変換赤外分光光度計(FTIR-ATR)とレーザーラマン顕微分光法による赤外とラマンスペクトルによる化学構造解析を行った。その結果からCNF-AOIの合成に成功したことが確認できた。

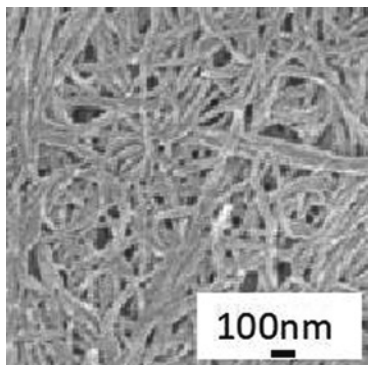


図2 結晶性CNF

また、モールドのマトリックス主材料には類似の化学構造を有するセルロース誘導体HPCに熱硬化性を持たせたHPC-AOIを使用した。HPC-AOIの化学構造式を図3(b)に示す<sup>2)</sup>。

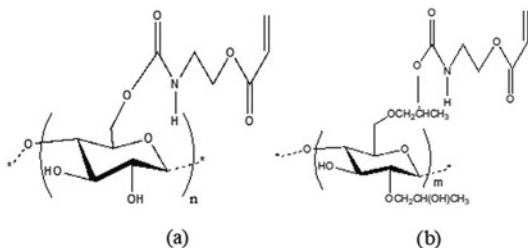


図3 化学修飾セルロースナノファイバーのガス透過性モールドの複合化((a)フィラーCNF-AOIと(b)マトリクスHPC-AOI)

2. 2. ガス透過性モールド混練・成形

ラジカル開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルなどを添加した後、全体の重量に対してCNF-AOIの重量比が0 wt%、2 wt%、5 wt%の化学修飾セルロースナノファイバーを含有したマイクロインプリント用ガス透過性モールドを混練した。その後、攪拌した材料をアルミカップにキャストし、0.08 MPa減圧下で真空乾燥させ、再度脱酸素下で焼成を行った。焼成では0.04 MPa減圧下の20℃で2時間、0.04 MPa減圧下で2時間かけて20℃から110℃まで昇温させた後に0.04 MPa減圧下の110℃で1時間の焼成を行った。

2. 3. 引張試験

CNF-AOI含有によるガス透過性モールドの補強効果を調べるために引張試験を行った。成形した試料をSD型レバー式試料裁断器SDL-200（ダンベル）により、JIS K7162-5Bの引張試験片形状に打ち抜いた。小型卓上試験機EZ-LX（島津製作所）による一軸引張試験を実施した。また、試験力3～5Nにおける応力-ひずみ曲線の傾きにより、ヤング率を測定した。

2. 4. マイクロインプリント

基板上にガス透過性モールド材料をそれぞれ塗布し、簡易インプリント装置STIE-400（リソテックジャパン）にて上から石英マスターモールド(NIPPON FILCON)を7 kgf圧着、130℃で焼成を10分間行った。その後離型を行い、表面にマイクロパターンされたガス透過性モールドを得た。ガス透過性モールド表面における線幅2 μmライン&スペースパターンを共焦点レーザー顕微鏡OPTELICS H1200（レーザーテック）で観察した。

また、転写欠陥の加速試験のため、ガス発生の原因となる揮発性溶剤アセトンを含5 wt%含有させた光硬化性機能性フィルムを被転写材料としてインプリントを行った。ガス透過性モールドに被転写材料を塗布し、ガラス基板を上から1分間荷重1 kgfにて押し当てた。ガラス基板上からメタルハライドランプ光照射装置DGM2501A-01(SUN ENERGY)を用いて1分間200 mW/cm<sup>2</sup>の光(200～650 nm)を照射した。その後離型を行い、ガラス基板表面における線幅2 μmライン&スペースパターンを共焦点レーザー顕微鏡で観察した。ガス透過を有しない石英マスターモールドによる加工結果と比較した。

3. 結果および考察

3. 1. 機械的強度

図4に引張試験結果における応力ひずみ曲線を示す。HPC-AOIにCNF-AOIを含有する前後で破断ひずみ及び破断応力は共に増加した。また、試験力3～5Nにおける応力-ひずみ曲線の傾きにより求めた



CNF-AOIを5 wt%含有したガス透過性モールドのヤング率はHPC-AOI単体に比べては2.4倍に増加した。

この理由として①高硬度のCNFによる強度向上、②CNF-AOIを含有し架橋点が増加することによる強度向上、③密度が増加することによる強度向上が挙げられる。今回の結果は一般的に①による影響が大きいと考えられるが、②ではCNF-AOIの有無による架橋点の濃度変化をナノフォーカスX線CTや陽電子寿命法による自由体積分布の測定から確認することを進めている。

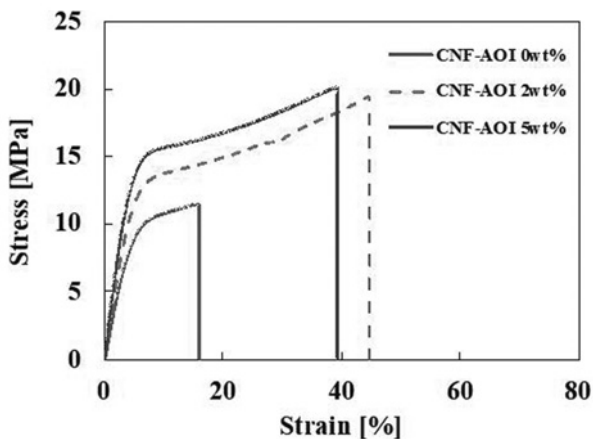


図4 化学修飾セルロースナノファイバーを用いたガス透過性モールド複合材などの応力ひずみ曲線

### 3. 2. マイクロインプリント

揮発性溶剤アセトンに5 wt%含有させた機能性フィルムの被転写材料に、石英マスターモールド及びガス透過性モールドで転写した線幅2 μmライン&スペースパターンを図5に示す。石英マスターモールドで転写したパターン(a)では欠陥が見られた。一方、ガス透過性モールドによる転写((b), (c), (d))ではCNF-AOI含有割合に関係なく、正常なパターンを観察することができた。これは、化学修飾セルロースナノファイバーを含有させた場合においても、化学修飾セルロースナノファイバーがガス透過性モールドの表面に現れず、ガス透過性モールドとして機能することが確認された。

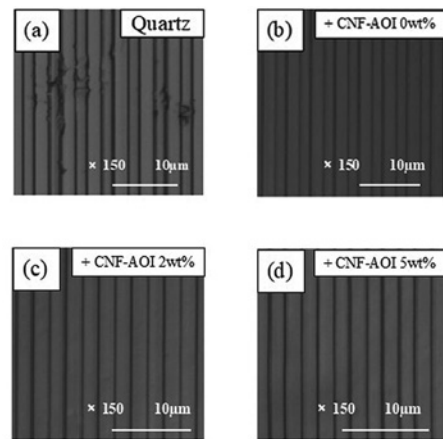


図5 揮発性溶剤アセトンに5 wt%含有させた機能性フィルムの線幅2 μmライン&スペースパターン

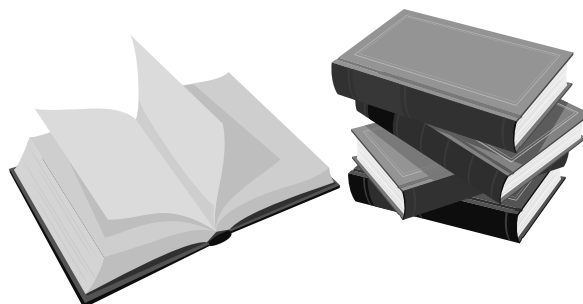
### 4. まとめと今後の予定

CNFにAOIを化学修飾させて、化学修飾セルロースナノファイバーを含有したマイクロインプリント用ガス透過性モールド複合材を初期開発した。本研究で開発したCNF-AOIを含有したガス透過性モールド複合材はガス透過性を発現するとともに強度を向上させることが分かった。耐熱性・流動性に乏しく、複雑なプラスチック成形が容易ではない表面マイクロ加工を必要とする機能性フィルムを製品化する企業ニーズが拡大しており、転写欠陥の削減のため、マイクロインプリント用ガス透過性モールドは有効であることを紹介した。

今後、マイクロインプリントの欠陥低減技術としてだけでなく、揮発性溶媒が使えなかった用途においても、機能性フィルム・コンパウンドに流動性を付与できる新成形技術の一つとして拡大することが期待できる<sup>3)</sup>。富山県ではライフサイエンス分野への用途展開を加速させ、大学の研究シーズ・成果物の実用化を産学連携により進めて行く予定である。

### 参考文献

- 1) S.Takei, M.Hanabata: *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 141904, (2015)
- 2) S.Murayama, I.Motono, K.Mizui, K.Kondoh, M. Hanabata, S.Takei: *J. Nanomater.*, (2019) 5180460
- 3) S.Takei: *Appl. Phys. Express*, **12** (2019) 046501



## 【会告】

### 【第234回講演会】

日時：2019年10月11日(金) 13時～17時

会場：大阪市立大学 文化交流センター

大阪市北区梅田1-2-2-600

大阪駅前第2ビル6階

タイトル：『フォトポリマー材料の新展開』

プログラム：

- 1) 柔軟性に優れる多官能アクリレートの特性と  
応用例 阪本薬品工業(株) 栗山重平氏
- 2) エステル交換法による多官能アクリレートの開発  
東亜合成(株) 大房一樹氏
- 3) フォトレジストの分析技術  
～薄膜の化学構造解析を中心に～  
(株)東レリサーチセンター 萬 尚樹氏
- 4) 感光性耐熱材料の最近の進歩  
東レ(株) 富川真佐夫氏

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235回講演会(有機エレ材研合同講演会)】

日時：2019年12月5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

タイトル：『有機材料のインフォマティクス』

プログラム：

- 1) 機械学習による物質の表現・学習・生成  
情報・システム研究機構 吉田 亮氏
- 2) 化学産業におけるデジタルトランスフォーメーションとデータ科学  
(株)三菱ケミカルホールディングス 磯村 哲氏
- 3) 反応経路自動探索を用いる機構解析と機械学習による効率的な材料探索  
奈良先端科学技術大学院大学 畑中美穂氏

- 4) 機械学習と実験スクリーニング法による次世代半導体材料の探索 大阪大学 佐伯昭紀氏

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236回講演会】

日時：2020年1月28日(火) 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

タイトル：『フォトポリマーと光源：マッチングと新しい選択』

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/>

2019年10月1日発行