

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.60 October 2012



フォトポリマー懇話会 と 私

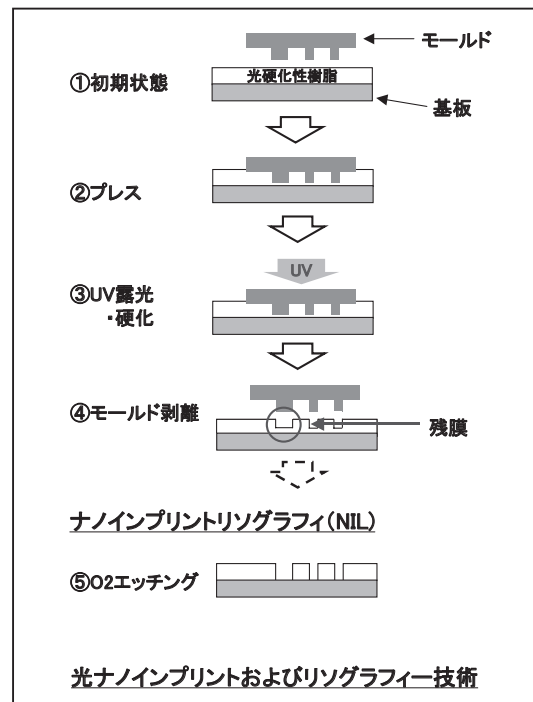
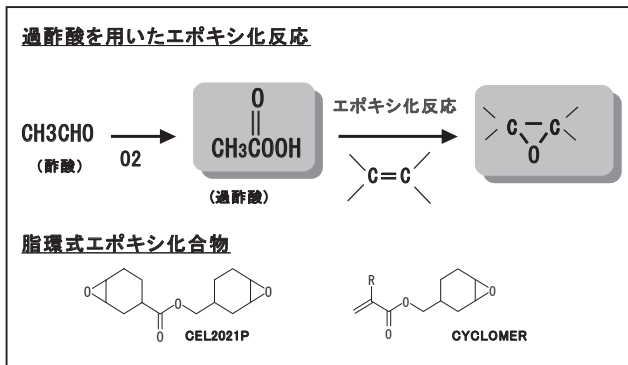
株式会社ダイセル 研究統括部 技術企画グループ

三宅 弘人

株式会社ダイセルは、過酢酸を基幹原料として有害なダイオキシンの原因となる塩素、臭素等を含まない環境に優しい数多くのエポキシ製品の開発・製造・販売を行っています。特に、シクロオレフィン環をダイレクトにエポキシ化した“脂環式エポキシ化合物”と呼ばれる製品群を数多く世界に先駆けて上市してきました。現在では、世界で唯一脂環式エポキシ化合物を製造・販売しているメーカーです。脂環式エポキシ化合物は、優れたカチオン硬化性を示し、その硬化物は、高いガラス転移温度を有し、耐熱性、耐黄変性等に優れる事からLEDなどの透明封止材用途に広く使用されています。

フォトポリマー懇話会とのお付き合いの始まりは、脂環式エポキシ基とアクリル基を有するモノマーである当社製品「サイクロマー」を利用したアルカリ現像可能なネガ型レジスト開発がきっかけであったように

思います。幸いにも、「サイクロマーP」との名称で上市でき、プリント配線板の配線用エッチングレジストや保護層にあたるソルダーレジスト材料として使用されており、最近では白色のLED用ソルダーレジストとしても使用されています。この材料の開発段階で必要不可欠な機能評価のご指導をして頂きました。この機能評価がしっかりできるようになったお陰で開発した物が商品としてひとり立ちできたと考えています。



今思えば、これがフォトポリマー懇話会なのかと領けませんが、当時、著名な先生方との交流で緊張の連続のはずなのですが、不思議とその緊張感も無く、垣根の無い交流をさせて頂いていた記憶があります。現在もフォトポリマー関連の仕事を行っておりますが、この出会い・この不思議な魅力的出会いがあったからこの必然と納得しています。

このネガ型レジストの開発段階で、微細化に対するモチベーションが高まりました。当時は最先端のポジ型レジストでさえ未だコンマ数ミクロンと言ったミクロンの単位を使っていた時代ですが、パターン形状はすばらしくアスペクト比（微細パターンの高さとの比）も高く、矩形の非常に美しいものでした。一方、ネガタイプでは、薄膜であってもアスペクト比が1を超えない数ミクロンが限界でした。その後、ネガタイプで更に微細化ができないか調べているうちにナノインプリント技術に遭遇し、あたりの簡便な検討をしました。その結果、「目から鱗」とはこのことで、簡単にミクロンの壁を越え、ナノメートルの領域に入ることができました。残膜はあるものの、パターン形状も最先端フォトレジストと同様のすばらしい物でした。それ以降、ナノインプリント関連の開発を進めています。当社の強みは脂環式エポキシですのでこの材料の特徴を活かしたUV-ナノインプリント (UV-NIL) 用の材料開発を行っています。光照射で瞬時に液状物質を硬化で固体状にできるフォトポリマーの一例と考えています。

ナノインプリント技術は、単純なプロセスで微細なパターン形成ができることが大きな特徴ではありますが、ステッパー方式と異なり接触露光が不可欠なプロセスです。このため、不良率の少ない安定した技術にするためにはいくつか課題も残っています。ただ、このように角（カド）のある・尖がったものにぶつかる、モノにできれば世の中を変えることができ、社会に役立つ技術になると期待しています。この技術は、微細化を前提とした使い方であり、課題が明確であるがゆえに樹脂骨格、反応形式、添加剤などの各要因を調べた上、フォトポリマーに機能を付与させる方法で解決の答えが見いだせると考えております。

皆様から良く聞く内容ですが、フォトポリマー分野のアクティビティが落ちているのではないかとご指摘されることがあります。内容をお聞きすると、最先端で活躍し続けている当分野の花形「最先端レジストの足踏み」が大きな原因であるようです。確かに、化学増幅系の開発を一つの節目としてKrFレジストが市場を作り、ArFレジストに引継がれ、現在新たにEUVレジストの開発を進める中で、そのように映るのかもしれませんが、ノボラック系から化学増幅系への移行と同様、今回の超微細化への挑戦は、非線形的な新たな技術の創出が不可欠であると同時に分子レベ

ルに近づいていると言った物理的要因が大きいと言われております。特に、後者が大きくクローズアップされ、more mooreとかmore than mooreと言った言葉が飛び交い、あたかも真実だとの呪縛に囚われ過ぎのきらいもあるように思います。それぞれの専門の方がその英知を絞り、新たな突破口を開こうと必死にがんばっている状況を見るにつけ、新しい微細化への時代が来るように思います。こう考えると、フォトポリマーの将来に、ワクワク感を禁じえない状況で、楽しみでしかたないと言うのが現状です。

最近、ふとフォトポリマーとは？との疑問にとられることがあります。定義からすると、光により大きく特徴を変える樹脂の総称であり、光により分解するもの、光により3次元架橋（硬化）するものがあります。このフォトポリマーの特徴を議論する前に、光の機能について考えています。この光の機能を使って新しい市場が創出できれば、また新しいフォトポリマーの分野が切り開けるのではないかと考えています。多少依存があるかも知れませんが、光を波と定義した場合、情報伝達が考えられます。光通信手段として導波路・光ファイバー或いは無線光通信もあります。光を波としてとらえた場合、これらの用途は光の機能を使っているように考えています。記録デバイスとしては、CD、DVD、Blu-rayなどがありますが、何れも光を熱に変えて記録するものが中心で、光の機能を他のエネルギーに変えて利用している例だと考えています。一部化合物の構造変化から生じる屈折率変化を利用し記録するタイプもあり、これは光の機能（波長）とフォトポリマー構造の擦り合せの技術とも言うべきものと考えています。一方、ホログラムメモリは、波長の干渉縞の記録であり、ある意味純粋に光の機能を使った用途と捉えております。将来的には、フォトクロミック材料を用いたメモリもでてくるのではないかと期待していますが、これも光の機能を利用した例だと思えます。また、先に述べましたが、半導体レジストは、波長の技術と言うべきものであり、歴史的に見ても細線化に伴い短波長化を進める技術ととらえております。ある意味、光の機能を使用している用途だと考えています。

これらの用途におけるフォトポリマーの役割を次に考えて見ます。全て技術の中心にいる材料はフォトポリマーであり、何か新しいものを実現させるためのkey materialであり、希望・期待という場所から具現化という場所へ移動するための大きな橋渡しの存在ではないかと考えています。このように考えると、フォトポリマーは、未来の社会においても益々その重要性を増し、更に重要な研究・開発の対象となると考えています。ただ、化学の力も限界があり、科学の分野で活躍されている異業種の方のわがままが重要ではないかと考えています。デバイス設計で“こんなものがあれ

ば良いのに？”とか、“こんな特徴を持つ材料があればこんな面白い・便利な物ができるのに？”とかの声、化学の限界を取り除く大きなドライビングフォースとなります。そう考えると、もっともっと多くの異分野の方にかかわって頂き、夢物語を話せる仲間を増やせたらと思っています。

フォトポリマー懇話会は、その先人の方が意味を込めて命名した「懇話会」の意味をしっかり受け継ぎながら

運営されております。我々企業人にも気軽に話のできる交流の場所を提供してきております。より多くの企業間交流が気兼ねなく活発になされております。本懇話会へのより多くの皆様の参加を期待しています。是非、将来の日本に不安を感じる方がおられましたら一度フォトポリマー懇話会のドアをノックして頂ければと思います。

第29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29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、千葉大学けやき会館にて6月26日（火）～29日（金）に開催された。参加者は300名以上と盛況であった。

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

Outstanding Achievement Award Lecture

A1. Next Generation Lithography and Nanotechnology

A2. Nanobiotechnology

A3. Advanced Materials for Molecular Device and Technology

A4. 193nm and Immersion Lithography/ Double Patterning

A5. EB Lithography

A6. Nanoimprint Lithography

A7. EUV Lithography

A8. Chemistry for Advanced Photopolymer Science

A9. Photofunctional Materials for Electronic Devices

P. Panel Symposium “Polymer, Photonics and Lithography Technologies in Nanobiotechnology”

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

講演件数は英語シンポジウム82件、日本語シンポジウム59件の計141件と過去最多となった。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。以下各シンポジウムの概略を記す。

[英語シンポジウム] Outstanding Achievement Award Lectureでは、東工大の上田教授による“Thermally Stable and Photosensitive Polymers”の受賞講演が行われた。EUV Lithographyは、Keynote Lecture 3件を含む最多の講演が行われた。Keynote Lectureでは、日米のコンソーシアム（Sematech、EIDEC）からEUVリソグラフィ、レジスト開発の戦略、検討結果が述べられた。またコーネル大よりナノパーティクルレジストの紹介があり、ネガ、ポジ両方のパターン形成ができることが示された。IMECからもEUVレジストの評価結果が示され、世界のEUVレジストの状況が把握できた。その他には、感度・解像度・ラフネスの相反関係の課題、パターン倒れ防止のためのレジスト疎水化、アウトガスの課題、酸増殖剤等の検討が示された。Nanoimprint Lithographyは、唯一の平行セッションとして行われ、多くの参加者があった。ロール・トゥ・ロールのナノインプリント法等の新しい

手法が示された。Nanobiotechnologyはパネルシンポジウムを含めて開催された。ナノバイオインターフェース、バイオイメージング、バイオチップ等の斬新な技術について議論が行われた。Next Generation Lithography and Nanotechnologyは、自己組織化（DSA）リソグラフィを中心に多くの講演があった。DSAリソグラフィは微細パターンへの適用を目指して様々な手法が試みられている。従来のブロックコポリマーに代わるブレンドポリマーの提案、アニーリング雰囲気、溶媒の選択、ニュートラリゼーション層の適用、トップコート層の適用等の講演があった。193nm and Immersion Lithography/ Double Patterning、EB Lithographyは、講演数は少なかったが、ネガ現像プロセス、光塩基発生剤を用いたダブルパターンニングの検討等新しい技術の講演があった。今年度からコンファレンスの新しいカテゴリーとなったフォトテクノロジー（Advanced Materials for Molecular Device and Technology、Chemistry for Advanced Photopolymer Science、Photofunctional Materials for Electronic Devices）では、それぞれのセッションでKeynote Lectureをはじめとした光化学反応についての多くの講演があった。強塩基を発生させる光塩基発生剤の講演等多くの興味深い講演があった。

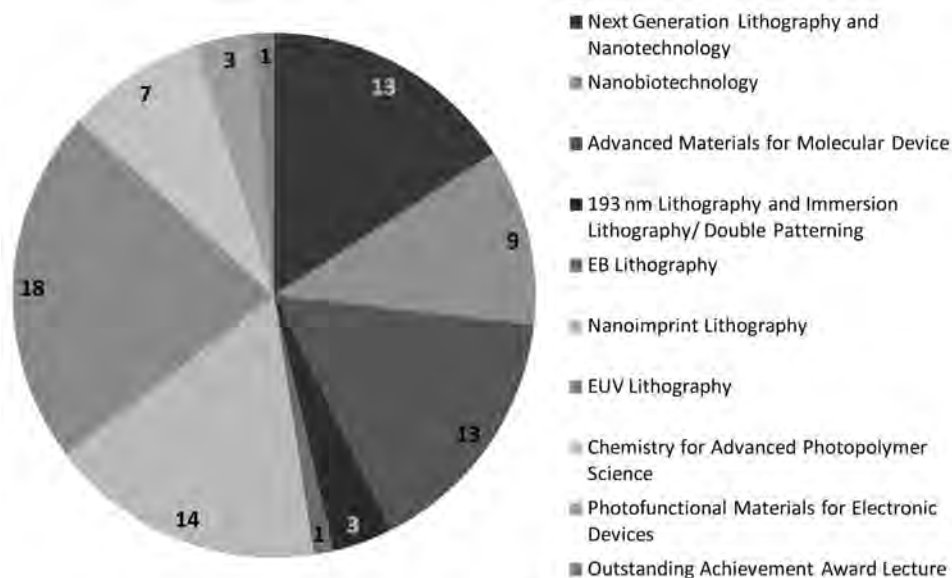


図 1. 英語シンポジウムの講演件数分布

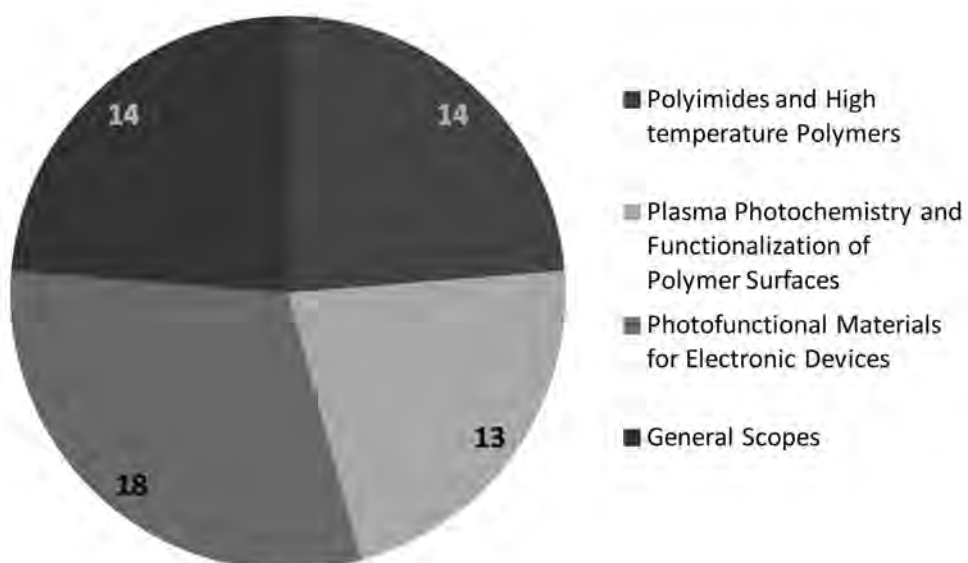


図 2. 日本語シンポジウムの講演件数分布

〔日本語シンポジウム〕 ポリイミド及び高温耐熱樹脂では半導体パッケージ技術、光機能性デバイス材料ではフラットパネルディスプレイ用光学補償フィルムのそれぞれのKeynote Lectureがあった。プラズマ光化学と高分子表面機能化ではプラズマ技術についての多くの講演があった。一般講演ではMEMS用の露光、レジストの膨潤を測定するQCM法、レジスト中の酸発生量の新モデル、カーボンナノチューブの応用等新規で関心の高い講演があった。

コンファレンスのスケジュールは表 1 に示す。木曜日にはThe Photopolymer Science and Technology Awardの授賞式が行われた。本年度の受賞は 3 件で以下の通りであった。

- ・ The Outstanding Achievement Award : Prof. Ueda (東工大)
- ・ The Best Paper Award : Prof. Okamura et al. (大阪府大)
- ・ The Best Paper Award : Prof. Kogoma et al. (上智大)

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 件の展示があった。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。

表 1. コンファレンスのスケジュール

	6/27 (Wed.)		6/28 (Thu.)		6/29 (Fri.)	
	AM	PM	AM	PM	AM	PM
Outstanding Achievement Award Lecture						
Next Generation Lithography and Nanotechnology						
Nanobiotechnology						
Advanced Materials for Molecular Device						
193 nm Lithography and Immersion Lithography/ Double Patterning						
EB Lithography						
Nanoimprint Lithography						
EUV Lithography						
Chemistry for Advanced Photopolymer Science						
Photofunctional Materials for Electronic Devices						
Panel Symposium: Polymer, Photonics and Lithography Technologies in Nanobiotechnology						
Polyimides and High temperature Polymers						
Plasma Photochemistry and Functionalization of Polymer Surfaces						
Photofunctional Materials for Electronic Devices						
General Scopes						
Award Ceremony						
Banquet						

A (1F)
B (3F)
C (2F)

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30回国際フォトポリマーコンファレンスは、2013年6月25日(火)～28日(金)に千葉大学けやき会館にて開催される。パネルシンポジウムは、Applications of Direct Self-Assembly Materialsの主題にて行われる。



【研究室紹介】

横浜国立大学大学院工学府機能発現工学専攻高橋・大山研究室

横浜国立大学 大学院工学研究院機能の創生部門 准教授 大山 俊幸
<http://www.chem.ynu.ac.jp/lab/takahashi-oyama/>

1. はじめに

横浜国立大学は、4つの師範学校・専門学校を母体として1949年5月に創設された国立大学であり、「実践性・先進性・開放性・国際性」を基本理念とした研究・教育を行っています。横浜工業専門学校を前身として設置された工学部では、1963年に新制大学で初めて工学研究科修士課程が設置され、1985年には博士課程が設置されました。さらに2001年には、新制大学の先頭を切った大学院部局化により、大学院は工学府（教育組織）と工学研究院（研究組織）に再編され、工学部（学部教育組織）をあわせて3つの組織が並立する形となりました。その後、2011年に理工学部が設置され、現在は工学部から理工学部への移行中です。本稿のタイトルにおいて、研究室の所属と私自身の所属の名称が異なっているのは上記の経緯によるものです。時代の要請に応じた柔軟な組織構築・改編の成果ではありますが、組織内の人間にとっては学生と教員の所属が異なるなど、少々ややこしい面もあります。かつては学部ごとに分散していたキャンパスは、現在では常盤台キャンパス（横浜市保土ヶ谷区）に統合されており、横浜駅から直線距離で2kmほどとは思えない緑に恵まれたキャンパスで、勉学・研究に打ち込める環境が整っています。昨年より、横浜駅からキャンパス内までのバスが運行されるようになり、本学へのアクセスは格段に向上しました。このような環境で、私どもの研究室では日々研究に励んでいます。

2. 高橋・大山研究室について

本研究室は工学府機能発現工学専攻の先端物質化学コースに属していますが、本コースには、有機合成化学、無機材料化学、触媒化学、高分子化学、高分子電気化学、光材料化学、光物理化学、分析化学、生物物理化学、計算機化学など、様々な研究を行うグループが所属しています。私は、京都大学工学研究科高分子化学専攻博士後期課程を修了後、1999年に横浜国立大学に助手として採用して頂き、熱硬化性樹脂の強靱化や高分子固定化触媒などについて研究を進めておられた友井正男教授・飯島孝雄助教授のグループで研究を始めました。その後、飯島助教授と友井教授が退官されたのちに、2006年に日立製作所から高橋昭雄教授が着任され、現在は熱硬化性樹脂の専門家である高橋教授と私の2名のスタッフで研究を進めています。

今年度は、博士課程後期学生3名（うち社会人学生2名）、博士課程前期学生14名、学部学生6名とスタッフで総勢25名の研究室となっており、所属コース内では人数の多い研究室の一つとなっています（図1）。

私の現在の研究テーマとしては、熱硬化性樹脂の強靱化、バイオマス由来エポキシ樹脂の開発、高性能新規熱硬化性樹脂の開発など、熱硬化性樹脂に関連した研究を高橋教授と共同で行うとともに、新規感光性エンジニアリングプラスチック（エンプラ）の開発や、固体高分子形燃料電池用電解質膜、タンパク質類似型ポリマーの創出などの研究を行っています。本稿では、上記のテーマの中からフォトポリマーに関連した「感光性エンプラ」の研究を紹介します。

3. 新原理による感光性エンプラの開発

代表的なスーパーエンプラであるポリイミドの微細パターン形成に用いられる感光性ポリイミドは、ICチップ／封止樹脂間の熱膨張率差緩和層（バッファコート層）などに利用されています。しかし、現行の感光性ポリイミドはポリアミック酸（ポリイミド前駆体）や化学修飾ポリイミドを使用しているため、ポリマー合成の複雑化や物性の低下、パターン形成後の高温加熱によるアミック酸→イミドへの変換が必要、などの問題点を有しています。

これに対して本研究室では、市販のポリイミドやポリカーボネートなどを含む種々のエンプラに簡単に感光性を与え微細パターンを形成する方法である「反応現像画像形成法（RDP）」を開発しています。RDPでは、エンプラ主鎖中のカルボン酸類縁基（イミド基、エステル基など）と現像液中の求核剤との反応によるポリマーの溶解性向上がパターン形成の鍵となっています。現像時の反応を露光部で優先的に起こすポジ型RDPでは、感光剤であるジアゾナフトキノン（DNQ）を含有したエンプラ膜に、フォトマスクを通して超高圧水銀灯からのUV光を露光し、エタノールアミンなどの求核剤を含む親水性現像液で現像するだけで、露光部のみが溶解したポジ型微細パターンが得られます（図2）。ポジ型RDPでは、露光時にDNQからカルボン酸が生成し、この酸が塩基性現像液の露光部への浸透を促進し、浸透した現像液中のアミンとエンプラ主鎖中のカルボン酸類縁基との反応により露光部でのみエンプラ主鎖が切断され、低分子量化した露光部が現

像液に溶解する、との機構でポジ型パターンが形成されていると考えられます。

一方、DNQおよび*N*-フェニルマレイミドを添加した市販のポリエーテルイミド膜にフォトマスクを通して露光し、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液／有機溶媒混合溶液で現像を行うと、未露光部が溶解したネガ型微細パターンが得られ、ネガ型RDPが達成されます。ネガ型RDPは、ポジ型RDPと比較して非常に高感度であり、かつDNQの添加量も削減できます。ネガ型RDPにおいては、未露光部では現像時にOH⁻による「ポリイミド→ポリアミック酸」の反応が起こりポリマーが溶解するのに対し、露光部では「*N*-フェニルマレイミドの光二量化による現像液浸透の抑制」および「インデンカルボン酸とTMAHとの反応によるOH⁻の消費」により「ポリイミド→ポリアミック酸」の反応が起こりにくくなり、ネガ型パターンが得られると考えられます。また、適切な分子設計を行ったポリイミドに対してネガ型RDPを適用することにより、環境負荷が小さく、工業的にも広く利用されているアルカリ水溶液のみを現像液に用いたネガ型RDPを実現できます。図3は、本研究室で合成したポリイミドにDNQ、*N*-フェニルマレイミドおよび5-ヒドロキシイソフタル酸を加えて製膜し、フォトマスク

を通して露光したのちに2.5wt% TMAH水溶液を用いて現像した結果ですが、鮮明なネガ型微細パターンが形成されていることが分かります。

RDPの利用により、感光性エンブラが簡便かつ安価に得られるようになりますので、これまで従来型の感光性ポリイミドが利用されてきた分野のみでなく、従来はエンブラよりも物性が劣るポリマーに感光性を付与して使用してきた分野においても、RDP型の感光性エンブラが利用できると期待されます。

4. おわりに

昨今の厳しい就職事情を反映してか、最近の学生は概して真面目に講義を受講し、研究にも非常に熱心に取り組んでいるように感じます（もちろん個人差はありますが）。しかし、それと同時に最近は「他人と異なっていること」を嫌う学生が多く、何事も横並びを好む傾向があるように感じられることが気にかかっています。研究とは「他人と異なること」にチャレンジすることでもありますので、学生が「違い」を恐れずに、自らのアイデアに基づいた研究に挑戦できる環境を提供していきたいと考えています。そして、大学での研究生生活を通して、研究の醍醐味を少しでも実感して社会に巣立ってほしいと願っています。



図1. 研究室の陣営

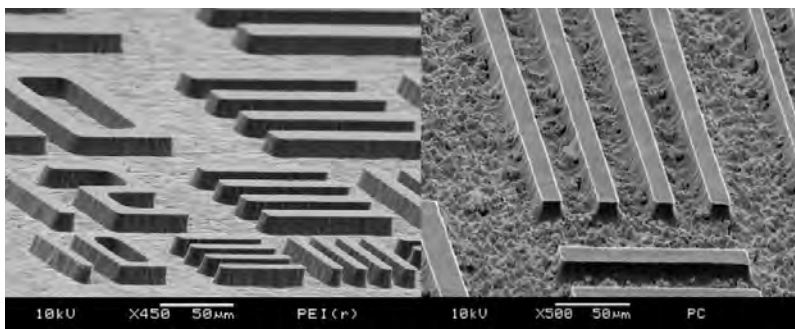


図2. ポジ型RDPによる微細パターン形成 (~10µm)
(左: ポリエーテルイミド、
右: ポリカーボネート)

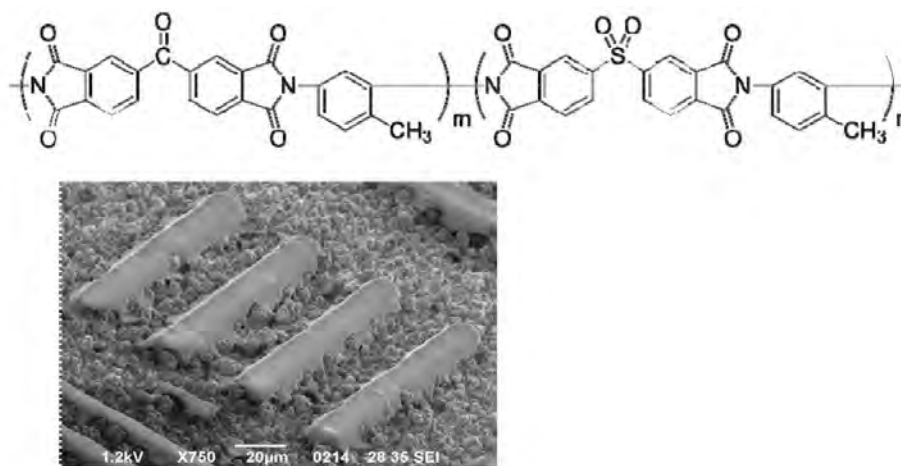


図3. アルカリ水溶液現像ネガ型RDPによるポリイミドへの微細パターン形成 (20µm)

【会告】

【第194回講演会】

会期：10月17日(水) 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：「進化するタッチパネルとフォトポリマー」

プログラム：

- 1) タッチパネルの分類・原理とフォトポリマー関連技術 (仮題) (株)タッチパネル研究所 中谷健司氏
- 2) 銀イオン担持体への電子線照射による銀ナノワイヤー生成 (独)産業技術総合研究所 榎田洋二氏
- 3) タッチパネル貼合技術とOCA(オーシーイー)に求められる特性 淀川メテック(株) 木村滋氏
- 4) タッチパネル用フィルム材料 (仮題) (株)きもと 下里桂司氏

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)

【協賛講演会のお知らせ】

第19回ディスプレイ国際ワークショップIDW'12

FMC-WS (Workshop on FPD Manufacturing, Materials and Components)

フォトポリマー懇話会はIDW'12に協賛しております。

主催：社団法人 映像情報メディア学会 (ITE)
Society for Information Display(SID)

日時：2012年12月4日(火)～7日(金)

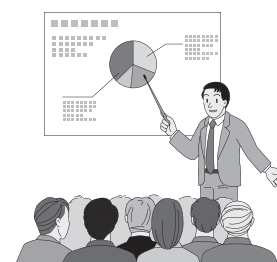
会場：京都国際会館 (京都府)

* 詳細はIDW'12事務局まで

Bilingual Group 株式会社IDW'12事務局

TEL：03-3263-1345 FAX：03-3263-1264

URL: <http://www.idw.ne.jp/>



編集者 坪井當昌

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

千葉大学工学部情報画像工学科 微細画像プロセス工学研究室内

電話/FAX 043-290-3460

URL: <http://www.tapj.jp/>

2012年10月16日発行