

## 第 63 回 UV/EB 研究会聴講記

標記研究会は平成28年9月9日（金）午後1時半から5時半まで住友クラブにおいて、田中武司氏（立命館大学）、北野博巳氏（富山大学）、宮内信輔氏（大阪ガスケミカル）、古澤孝弘氏（大阪大学）の4名の講師をお招きして開催した。座長は前半2件を田川精一氏（大阪大学）、後半2件を工藤宏人氏（関西大学）にお願いした。なお、講演会終了後、講師の先生を囲んで技術交流会が行われた。

### 1. 紫外線励起加工の研究－化学状態の分析、研磨現象の検証と研磨技術の確立－

立命館大学 総合科学技術研究機構 上席研究員 田中 武司

紫外線励起加工とは、遠・近紫外線を照射された光触媒と蛍光材料を用い、電子と正孔の移行を、積極的に利用して加工を行う、量子化学研磨と機械研磨を融合させた講師が開発した新しい概念のナノテクノロジー、表面加工法である。

表面を平にしたら何故良いかとの問いかけから講演は開始した。表面平滑の長所は、摩擦係数が小さくなる、摩耗量が少なくなる、寿命が伸びる、騒音が減る、昇温が少なくなる、加工変質層が少なくなる、光反射率が大きくなる等である。これらの長所により、動きのスムーズな機械ができる、寿命の永い機械ができる、省エネの機械ができる、小型でハイパワーの機械ができる等、世の中の役に立つ機械を作ることができる。唯一の問題点は使用方法によっては部品が引っ付き、いわゆる齧り付きが増えることである。



図 1 講演中の田中講師

化学作用と機械作用のハイブリッドプロセスを実現するために、電子と正孔を媒体として、加工物に作用させ、酸化・還元作用と砥粒による機械的引掻き作用を利用している。TiO<sub>2</sub>は光触媒として380nm以下の紫外線で電子と正孔を生成する。一方講師が初めて見出したカチオンは、紫外線で黄色に発光すると共に、Cl、O、Nのラジカルを発生する。これらを用いて加工表面に酸化・還元反応を引き起こし、同時に機械研磨を行うことで研磨する（図2参照）。加工表面で起こる化学反応を推定するためにX線光電子分光法（XPS）、X線吸収微細構造（XAFS）、誘導結合プラズマ発光分光分析装置（ICPS）などにより、化学状態を分析・同定している。

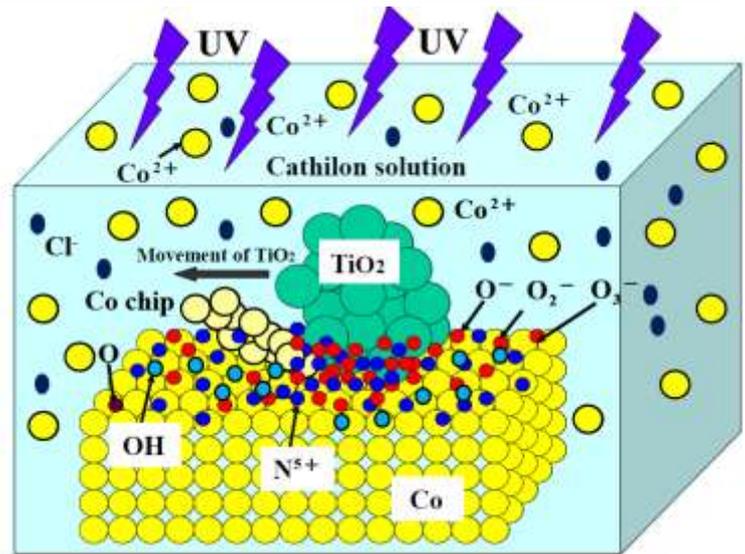


図2 紫外線励起による研磨機構。Coの例：酸化物、水酸化物、窒化物、塩化物が生成

実例としては、CuでRa=1.568nm、Alで7.2nm、Tiで3.6nm、ステンレスで3.4nm、軸受鋼で12nm、人口股関節用のCo系超合金で2.54nm、TiNで7.6nm、4H-SiCで0.749nmまで可能とのこと。ここでRaは算術平均粗さである。将来の半導体基板として期待されているダイヤモンドでは現在93.8nmである。これは良い酸化物がないことが原因とのこと。

Slurry: 0.18 $\mu$ m TiO<sub>2</sub> (5wt%) + 1 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10wt%) + Cathion (2.5wt%) + UV: ON  
 Precise polisher: MA-150, Pad revolution  $\approx$  40rpm, Sample revolution  $\approx$  40rpm,  
 Load: 8.83kPa

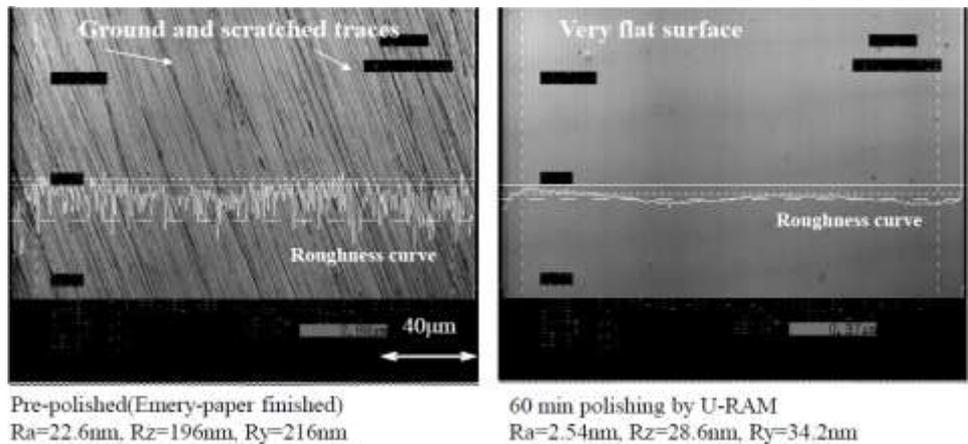


図3 人工関節 (Co系超合金、Co65-Cr26-Mo9、HV=399) は磨けるか？

金属の鏡を作る試みも

行われている。この場合は表面の平滑度も重要であるが、金属の光反射率が更に重要である。材料的には硬くて傷付きにくい鉄類の方が良いが、光反射率では柔らかいAlには敵わないとのことである。

この手法で研磨された材料の想定される用途としては、金属摺動部位を有する自動車用エンジン、圧縮機、軸受等の製品（摩擦係数低減効果）、次世代半導体基材の製造プロセス、人工股関節等のインプラント製品（摩耗量低減効果）等が挙げられる。

講師の余談としての話によると、現在世間で広く流布されている、ナノテクノロジーの概念を初めて提唱したのは谷口紀男山梨大名誉教授で、1974年に国内で開催された「国際生産技術会議」で将来の精密加工精度の必要性を予測したことに発するとのことである。講師は共同研究、受託研究、技術指導、委託加工などを積極的に受け入れるとのこと、興味のおありの方は積極的にどうぞ。

(義家敏正記)

## 2. 医療/ライフサイエンスにおける UV/IB 技術の活用

富山大学名誉教授 北野 博巳

生体内に人工材料を埋植した場合、材料表面はまず血液などの体液と接触し、防御機構により異物と見なされ排除される。この際、材料と体液との相互作用が大きな役割を果たす。一方、材料の表面修飾により、様々な機能の付与が可能である。例えばタンパク質や細胞の非特異吸着や接着、更には血栓形成も制御する性質（生体適合性・血液適合性）を持たすことができ、バイオマテリアルへの応用が期待される。更に、生体適合性高分子による表面修飾と光パターンニングを併用すれば、細胞の機能や細胞間相互作用の解析ツール、薬剤のスクリーニング細胞アレイ等様々な機能材料の創出につながる。

本講演では、糖鎖担持高分子や、双性イオン型高分子により修飾された表面の、紫外線やイオン照射による改質とタンパク質や細胞などの生体物質のパターンニングについて紹介された。

高分子修飾表面の構築方法としては Grafting 法と Casting 法があるが、講師は前者を用いた。Grafting 法による高分子ブラシ(基板に高分子が生えたようなもの)の構築には 2 種類の方法がある。1 つは Grafting-from 法で、基板表面に重合開始点を導入して重合させるため、高分子ブラシの密度が高いものが可能である。もう 1 つは Grafting-to 法で、予め重合させた高分子を基板表面に固定するもので、高分子ブラシの密度は低い。

Grafting-from 法には、原子移動ラジカル重合 (ATRP) や可逆的付加開裂連鎖移動重合 (RAFT) 等のリビングラジカル重合がある。これは重合過程において開始反応と成長反応のみから成り、連鎖移動反応或いは停止反応などの成長末端を失活させる副反応を伴わない重合のことである。このような条件が成立すると、成長末端は重合中常に成長活性反応を保ち続けることから「リビング」生きていると言われる。Grafting-to 法による面の被覆には、シランカップリング基を側鎖に有する高分子の利用が簡便である。この高分子は、一般的なフリーラジカル重合での調製が可能であり、その溶液 (CMB・MPTMS 共重合体の場合には、溶媒はエタノール) に修飾対象の基材を浸漬させることで容易に表面改質が行える。



図 1 講演中の北野講師

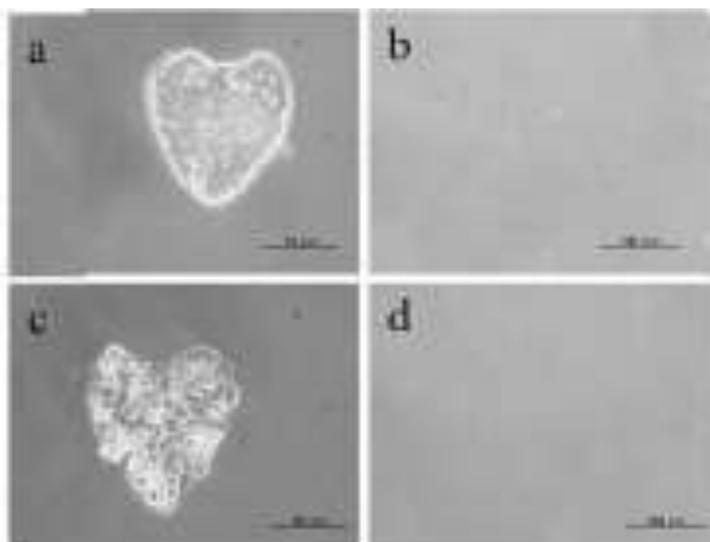


図 2 イオンビーム照射 (ハート形) (a, c) 及び未照射 (b, d) の PGUMA ブラシ基板上で培養した HEK293 細胞 (a, b) 及び HepG2 細胞 (c, d) の位相差顕微鏡像

細胞膜を模倣した双生イオン型高分子による表面修飾では、タンパク質や細胞の非特異吸着や接着、更には血栓形成も制御する性質（生体適合性・血液適合性）を有するため、バイオマテリアルへの応用が期待される。細胞表面の糖鎖の構造と機能を模倣した糖鎖担持高分子では、界面における糖受容体の特異認識能を評価することができる。

表面パターンニングは、生体膜類似高分子による表面修飾を利用した新たな試みの1つであり、タンパク質や細胞のパターンニングの可能で、様々な機能材料の開発に展開できる。UV 照射ではサブミクロンオーダーのパターンの作製が可能で、ガリウムイオンビーム装置を用いたイオン照射では数 nm までのパターンの作製ができる。図 2 はパターンニングの例である。

最後に最近の研究として、生体適合性基板表面でのタンパク質吸着や細胞接着の密度勾配の発現を紹介した。ARPT 開始剤で装飾したガラスに紫外線を照射すると、照射量に関連して結合が開裂する。これを利用して、 $0.5 \times 10^{-3} \text{mm/s}$  の速度で照射しながらカバー材料を移動させると図 3 のように PCMB のブラシの密度を直線的に変化させることができる。これは細胞生理学者の実験へ提供することが目的とのこと。このような勾配があれば、1 回の実験で厚さ依存が測定できる利点がある。

講師は高分子材料近傍の水の構造と材料の機能との関連の研究で著名であるが、今回はそれをより発展させた、バイオマテリアル関連の講演であった。最後に剣岳、立山を背景とした富山市内の写真（図 4）が示され、聴講者を楽しませた。写真中央が剣岳、右から 1/4 ぐらいに見えるのが立山である。

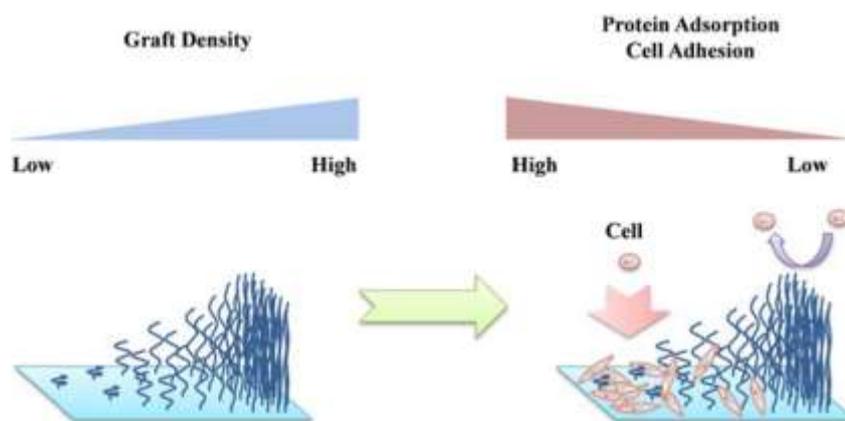


図 3 紫外線照射により形成された PCMB ブラシの密度勾配に従って、タンパク質の吸着や細胞の接着に勾配が生じる模式図



図 4 立山を背景とした富山市内

(義家敏正記)

### 3. 光硬化性フルオレンモノマー、フルオレンの新たな機能の紹介

大阪ガスケミカル(株) ファイン材料事業部 研究開発部 副部長 宮内 信輔

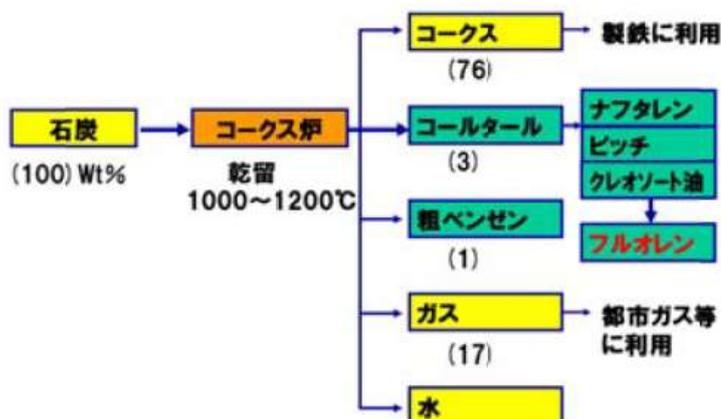
フルオレンは3環構造を持つ芳香族の炭化水素で、図2に示すように、コールタールに含まれる成分の一つである。フルオレンに各種ベンゼン環を結合させると、カルド構造と呼ばれる立体配置を持ったフルオレン誘導体を得られる。このカルド構造は、多数の芳香環を有するため、高屈折率、高耐熱性ととも、低複屈折や耐熱黄変性を併せ持ち、スマートフォンやディスプレイのレンズ材料として使用されている。大阪ガスケミカルでは長年培ってきた石炭化学の技術を基に、光学特性や耐熱性に優れたフルオレン誘導体を、液晶ディスプレイ、携帯用カメラレンズ、半導体関連材料として発展させている。なおこのフルオレン材料の製造と応用に関する技術開発の実績が評価され、平成24年度の化学工学会「技術賞」を受賞している。



図1 講演中の宮内講師

光硬化性フルオレン系アクリレート「オグソール」は高屈折率と共に、耐熱性、低硬化収縮性、溶解性を有するUV硬化性樹脂である。構造を図3に示す。芳香環が多いことは高屈折率・プラズマ耐性・高耐熱性（耐熱黄変・低アウトガス・高Tg）を、分子量が大きいことは低硬化収縮・低吸湿性をもつ。図4は硬化収縮を抑える作用の例である。また高屈折率でかつ高硬度でもあり、鉛筆硬度で7Hに対応するものも存在する。フルオレン構造が非対称であることは、溶剤溶解性をもつことに繋がる。フルオレンアクリレートは主にスマートフォンを始めとするディスプレイのフォトレジストの架橋成分として用いられる。

その他のフルオレン誘導体としては、レジスト等のUV硬化系に添加可能な製品に用いられている。フルオレン系エポキシ樹脂は非フルオレン系に対して重量減少する温度が100℃ほど高く、高温でガス放出が望ましくない場合に適している。またフルオレンはベンゼン核が多数あるためカーボンとの親和



注) ( ) の数値は石炭を 100 としたもの

図2 石炭からフルオレンまでの流れ



図3 フルオレンアクリートの構造、楕円内はフルオレン

性に優れフルオレンエポキシはカーボンブラックを分散させることが可能である。液晶画面では3原色を区切る黒い格子が必要であるが、カーボンの分散量が多いと黒が濃く、色彩が鮮明になるそうである。

フルオレンポリエステル樹脂はカメラのレンズとして使用されている。屈折率が高いことはレンズを薄くできる。また複屈折が少ないことは像のぶれが少なくなるという利点をもつ。



図4 光硬化型樹脂であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) のEA-200 添加による硬化収縮防止

その他フルオレン系エピスルフィド樹脂の開発も行われている。エピスルフィド樹脂とはエポキシの酸素を

硫黄に置換した樹脂で、エポキシより高屈折率かつ良好な反応性をもつ材料である。

フルオレンは良いことばかりで、欠点は無いかとの質問では、値段の高いことが欠点であるとの回答であった。ポリエステルなどでは何百万トンと作られているが、フルオレンは生産量が少ないため、価格が10倍以上高いとのこと。複屈折率が低い理由は、主鎖と複鎖の屈折率がほぼ同じためとのことである。

大阪ガスが石炭でガスを作っていたときの副産物だったコールタールには、1%のフルオレンが含まれている。これを有効利用しようとして開発が開始したが、大阪ガスは1990年天然ガス転換を完了したため、1994年に大阪市此花区にあった西島製造所コークス炉を停止した。それに伴い、フルオレンの研究開発プロジェクトも解散した。しかし勇敢な社員2名が研究用装置一式を隠したが、1年後に発覚し上層部に呼び出された。その時、経営陣に直接談判した結果復活したそうである。聴衆者からは昔は良かったものだからため息が漏れた。その後開発が進み、液晶とスマートフォンのお陰で黒字になったとのことである。

(義家敏正記)

#### 4. 電子線レジスト

大阪大学産業科学研究所 教授 古澤 孝弘

半導体産業分野では、リソグラフィとよばれる微細加工技術により、半導体デバイスの大量生産が行われ、高集積化のための研究・開発が行われている。講師はリソグラフィ技術の重要性を最初に説明した。

1970年代の半導体回路では半田でパーツを繋いでいた。2000年代に入ると数千万個のデバイスが1つのチップ(1cm×1.6cm)上に配線されるようになった。現在では20nm以下の配線幅で数億個のデバイスが含まれている。微細化の利点はビット当たりの生産コストの低減、デバイス的高速化、省エネルギー化である。現在のロードマップによると2028年には7.17nmの線幅が達成される予定である。半導体リソグラフィでは、マスク上の回路パターン情報が光子を介してレジストと呼ばれる微細加工材料に転写された後、レジストを通して基板の加工がおこなわれる。集束性の高い電子線は、情報とエネルギーを運ぶ働きをし、超微細加工を可能にするツールとして、半導体リソグラフィ用のマスク製造を始めナノテクノロジーにおいて、必須の放射線である。

レジストに求められる性能は感度、解像度、コントラスト及びエッチング性である。解像度は1本のシャープな像を作ることも、2つの線がどれだけ近づけても分離できるかが重要である。この2つは別のことであることが理解されていないそうである。実際 7nm の1本の線を引く技術は既にあるが、15nm に2本引く技術ではないそうである。電子のエネルギーが上がれば波長が短くなり、細かいパターンを作れるが、実際は2次電子が発生しやすくなるため、細くならない。

講師の研究室では図2のように加速器とリソグラフィシステムを組み合わせ、材料・プロセス設計を行っている。

ラインの乱れ (ラインエッジラフネス) は線幅の10%以下であることが必要である。境界の幅は化学勾配に比例する。溶ける領域と溶けない領域をUV/EBで作るが、その境界の制御が難しいためにラフネスが発生する。しかし講師らのグループでは、数nmのラフネスを達成している。

高分子は、現像液を吸収して膨らみ溶ける。パターンが狭くなると両脇から圧力を受けるために、膨張し難くなり分解し難くなるという現象も顕れ、微細化を難しくしている。最後にメタルレジストの紹介があった。メタルレジストはエッチング耐性を上げ、阻止能を上げることに有利であるが半導体を汚す恐れもある。



図1 講演中の古澤講師

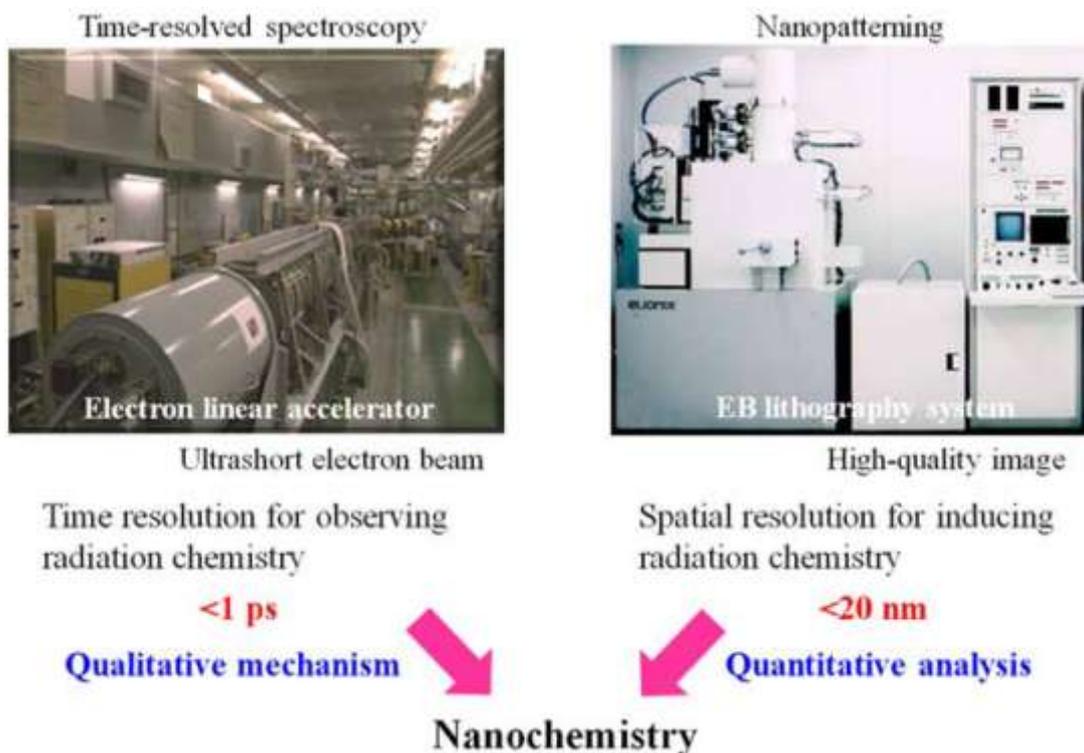


図2 研究の基礎戦略

装置の機能が向上すればそれだけエネルギーが必要になる。例えば2000年の技術で現在のスマートフォンを作ったら、数分で電池切れするそうである。我々も微細化の恩恵を深く受けていることが良く理解できた。

(義家敏正記)