

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 27 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05621

研究課題名(和文) 分子増殖反応を用いた光反応性材料の超高感度化の原理検証

研究課題名(英文) Verification of the principle of highly sensitive photopolymers using molecular proliferation reactions

研究代表者

有光 晃二 (Arimitsu, Koji)

東京理科大学・理工学部先端化学科・教授

研究者番号：30293054

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：光により酸あるいは塩基を発生する化合物(光開始剤)と反応性樹脂を組み合わせると様々な光反応性材料の創製が可能である。これらはエレクトロニクス産業に必要な不可欠な材料であり、さらなる高感度化が求められている。これらの材料の感度を向上させるために連鎖的に酸や塩基分子を発生する酸増殖剤あるいは塩基増殖剤を設計合成した。実際に、カチオンUV硬化材料やアニオンUV硬化材料に、開発した酸増殖剤や塩基増殖剤をそれぞれ添加すると飛躍的な硬化効率の向上が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

酸や塩基触媒を利用した光反応性材料はエレクトロニクス産業において重要な役割を担っており、生産効率を向上させるためにさらなる高感度化が求められている。連鎖的に酸や塩基を発生する酸増殖剤や塩基増殖剤を添加することで、材料の感度を大幅に向上させることができた。これにより、電子デバイスの製造速度が向上し、低コスト化に貢献することが期待できる。また、連鎖的に酸あるいは塩基分子を生成する有機化学反応はこれまでに知られておらず、学術的新規性が高い。さらにこれらの反応を光反応性材料に組み込んで、最初の光反応を増幅する試みは、学術的にも実学的にも極めて独創的であり、光反応性材料の研究に一石を投じる。

研究成果の概要(英文)：Various photoreactive materials can be created by combining a compound that generates an acid or a base by photoirradiation and a reactive resin. These are indispensable materials for the electronics industry, and further high sensitivity is required. In order to improve the sensitivity of these materials, acid amplifiers or base amplifiers that generate acids and base molecules in a nonlinear manner were designed and synthesized. In fact, it was confirmed that when the developed acid amplifier and base amplifier were added to the cationic UV curing material and the anion UV curing material, respectively, the curing efficiency was dramatically improved.

研究分野：有機材料化学、光反応性高分子材料

キーワード：光反応性材料 UV硬化 高感度 増殖反応 酸増殖剤 塩基増殖剤 レジスト 増幅

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

申請者は 2014 年、UV 硬化技術の最新の開発状況と今後の展開に関する書籍（**有光晃二監修、UV・EB 硬化技術の最新応用展開、シーエムシー出版 2014**）を編修し、当該技術の全貌をまとめた。ここで改めて認識したことは、UV 硬化技術に対する要求性能が極めて高度化していることである。高感度はもちろんのこと、従来は不可能とされた光が入らない影部分の硬化が要求されている。光が入らない部分とは、感光層が厚く光が届かない場所や顔料やフィラーを含むために光の吸収が阻害される場所のことを指す。申請者らはこれまでに酸あるいは塩基触媒を利用した光反応性材料の高感度化を意図して、自己触媒的に分解して酸を発生する酸増殖反応（K. Arimitsu *et.al.* *J. Am. Chem. Soc.* **1998**）や塩基を発生する塩基増殖反応（K. Arimitsu *et.al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**）を見出しており、これらの触媒増殖反応を光酸（塩基）発生反応と組み合わせると、光化学的に発生した触媒の濃度を 2 次的に増大させることができるため光反応性材料の高感度化が可能であることを報告している（Scheme 1）。しかしながら、これらの触媒増殖反応が光の届かない部分まで有効に作用するか否かは検証されていない。光化学反応を熱化学的に増幅する試みは当研究室のオリジナルな概念であり、当研究室以外で光が入らない影部分の硬化を光トリガーで行える研究グループは国内外を問わず現時点では存在しない。

2. 研究の目的

本研究の目的である Scheme 1(1)(b), (2)(b) のような感光システムで影部分の光硬化を実現するためには、発生する触媒種の強度を飛躍的に増大させる必要がある。触媒の強度が不足すれば、影部分での連鎖反応が停止すると考えられるからである。

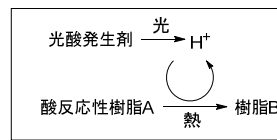
酸触媒系については、光酸発生剤からは超強酸の発生が可能であることはすでに他のグループより報告されているが、酸増殖剤から発生する酸は有機スルホン酸のみであり、エポキシ樹脂のカチオン重合の重合触媒としてはその強度が不十分であるため、**超強酸の増殖反応が必要**である。申請者らは酸増殖剤として PRAA を設計合成し、その分解挙動について検討することとした（Scheme 2）。一方、塩基触媒系については光塩基発生剤から超強塩基を発生させることは申請者らが見出しており、すでに和光純薬工業㈱や東京化成工業㈱から実用化されているものの、塩基増殖剤から発生する塩基は脂肪族アミンのような弱塩基のみであり、超強塩基の増殖が望まれる。そこで化合物 **1** を設計合成しその分化学挙動について検討を行った（Scheme 3）。

このような**超強酸**や**超強塩基**を**自己触媒的に発生する反応**は有機化学分野では報告されておらず、挑戦的課題である。

さらに、これらの**超強酸**や**超強塩基**を**自己触媒的に発生する反応**を酸（塩基）反応性樹脂

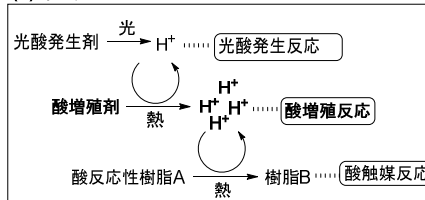
(1) [酸触媒系]

(a) 従来型



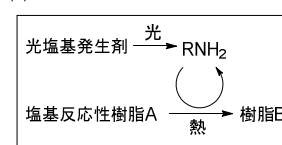
高感度化のために

(b) 本研究



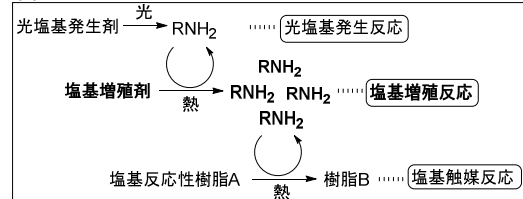
(2) [塩基触媒系]

(a) 従来型



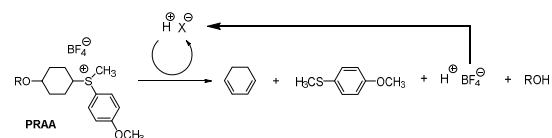
高感度化のために

(b) 本研究

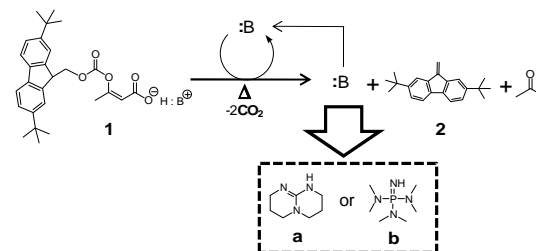


1段目で光化学的に生じる酸または塩基を自己触媒反応により増やす（酸または塩基増殖反応）。

Scheme 1 酸および塩基増殖反応を組み込んだ光反応性材料



Scheme 2 超強酸を生成する酸増殖剤 PRAA



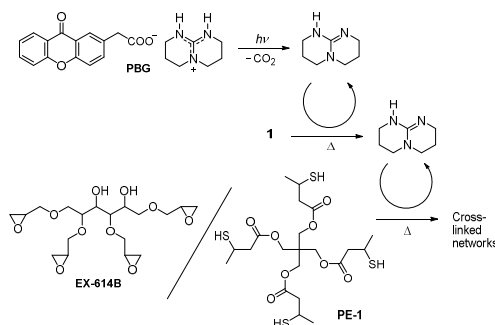
Scheme 3 超強塩基を生成する塩基増殖剤

からなる感光性樹脂組成物中に組み込み、Scheme 1(1)(b), (2)(b)のようなカスケード式化学反応が進行するかどうか検証する。

3. 研究の方法

3-1. 超強酸を発生する酸増殖剤の系

<PRAA の合成と分解挙動> シクロヘキサジオールを出発原料として4ステップでPRAAを合成した。次にこのPRAAをポリスチレンのモノマーユニットに対して40 mol%, *p*-トルエンスルホン酸(TsOH)を0または4 mol%含むポリスチレン膜をSiウェハー上に製膜して120 °Cで加熱し、IRスペクトルを測定することでPRAAの熱分解挙動を調べた。また、 4.0×10^{-3} mol/lのPRAAを含むアセトニトリル溶液に254 nm光を所定量照射後、酸反応性色素として 1.5×10^{-5} mol/lのクマリン6を含むクロロホルム溶液を加え、UVスペクトルを測定することでPRAAの光分解挙動を調べた。



Scheme 4 エポキシ/チオール系のアニオンUV硬化

<PMAS のUV硬化> PMASに対して10 wt%の

PRAAを含む膜をガラス板上に製膜して254 nm

光を所定量照射後、加熱温度120 °Cで加熱し、鉛筆硬度測定によりその膜の硬度を測定した。

3-2. 超強塩基を発生する塩基増殖剤の系

<合成と溶液中での分解挙動> 前駆体であるカルボン酸を合成し、対応する塩基と混合することで1a, 1bを調製した。また、1aを69 mmol/l、対応する塩基を13 mmol/l含む重THF溶液を50 °Cで所定時間加熱し、¹H-NMRスペクトルを測定することにより1aの分解反応を追跡した。1bについても同濃度の重ベンゼン溶液中での分解反応を追跡した。

<液状モノマーのUV硬化> エポキシモノマー(EX-614B) 0.25 g、チオールモノマー(PE1) 0.042 g、光塩基発生剤(PBG) 0.007 g (EX-614Bに対して3.0 mol%)、および1を0.005 g ~ 0.020 g (EX-614Bに対して1.5 ~ 6.0 mol%)加えた液状塗膜に、365 nm光を所定量照射し、50 °Cで5分間加熱して硬化膜を作製した(Scheme 4)。その後、膜の鉛筆硬度を測定した。

4. 研究成果

4-1. 超強酸を発生する酸増殖剤の系

<PRAAの合成と分解挙動> PRAAを全収率11%で、白色固体として合成した。PRAAの熱分解挙動では、あらかじめ酸を添加した系では添加していない系に比べてより速やかに分解した(Fig. 1)。このことより、PRAAは酸増殖能を持つことが示唆された。またPRAAの光分解挙動では、PRAAの露光量に応じてクマリン6の酸性を示す波長533 nmにおける吸光度の増加が確認出来た。以上より、PRAAは光酸発生能を持つ酸増殖剤であると考えられる。

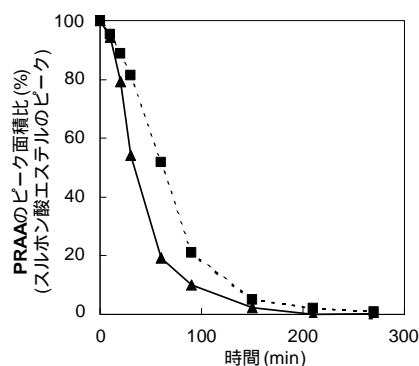


Fig. 1 PRAA 40 mol%の転化率曲線
[加熱加熱120 °C, 4 mol%のTsOH存在下(■), 非存在下(▲)]

<PMASのUV硬化> 加熱温度120 °Cにおいて10 mJ/cm²という低い露光量から膜の硬化が見られた(Fig. 2)。また、加熱時間と露光量を増やすことで最高硬度3Hの硬化膜が得られた。これは露光によりPRAAから生じた酸がPMASと反応するとともに、PRAAの酸増殖反応の進行によって酸濃度が増大しPMASの酸触媒縮合反応が促進されたものと考えられる。以上より、PRAAを用いることで光反応性材料の高感度化に成功した。

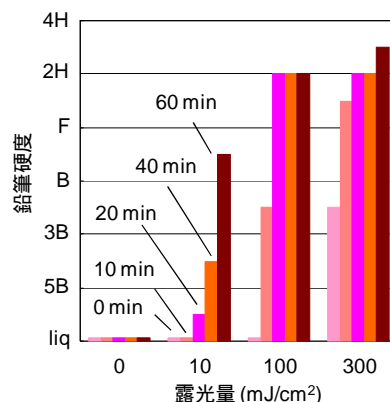


Fig. 2 PRAA 10 wt%によるPMASの硬化
[露光波長254 nm, 加熱温度120 °C]

4-2. 超強塩基を発生する塩基増殖剤の系

<合成と溶液中での分解挙動>

1a, 1bを定量的に得ることができた。¹H-NMRスペクトルから求めた1aの分解物であるオレフィン

2の生成率を加熱時間に対してプロットしたグラフを Fig.3 に示す。あらかじめ塩基を添加した系では 1a は速やかに分解して 2 を定量的に生成し、塩基を添加しない系では誘導期間の後 2 の生成が加速する自己触媒反応特有の非線形な曲線を描き 2 が定量的に生成した。これにより、1a が強塩基を連鎖的に発生する新規な塩基増殖剤であることが分かった。1b についても同様な挙動を示した。

<液状モノマーのUV硬化>

光硬化性樹脂として EX-614B と PE1 を用いた系では、EX-614B に対して PBG を 3.0 mol% 加えるだけでは塗膜は硬化しないが、さらに 1a を 6.0 mol% 加えた系では露光量 10 J/cm²、加熱 50℃、5 分で塗膜が硬化し、硬度が 5H まで上昇した (Fig.4)。これは光照射により PBG から発生した少量の塩基が引き金となり、1a の塩基増殖反応が進行して多量の塩基を発生することによって、より多くのチオール (PE1) からプロトンが引き抜かれチオラートアニオンが生成し、エポキシ基への求核反応が進行したためと考えられる。1b を用いた系も同様の挙動を示した。

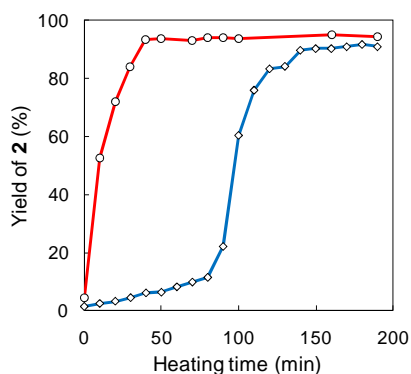


Fig. 3 13 mmol dm⁻³ (○)または0 mmol dm⁻³ ()の TBD を含む 1a の THF-d₆ 溶液を 50 で加熱したときまたはの 2 の生成率の時間変化

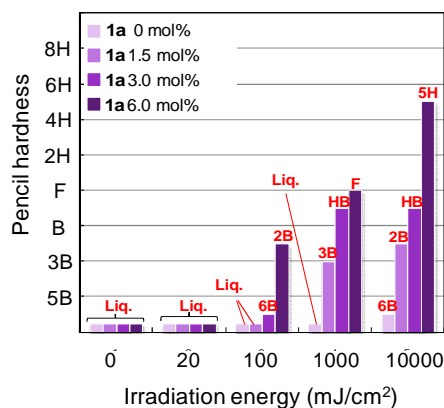


Fig. 4 3.0 mol% of PBG, 0 6.0 mol%の 1a を含む EX-614B / PE1 膜に 365 nm 光を照射し 50 で 5 分加熱したときの鉛筆硬度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 有光晃二	4. 巻 41
2. 論文標題 光塩基発生反応とその増幅	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ネットワークポリマー論文集	6. 最初と最後の頁 207-214
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.11364/networkedpolymer.41.5_207	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Arimitsu Koji, Hiraga Eishiro, Furutani Masahiro	4. 巻 1
2. 論文標題 Photopatterning of PEDOT Derivatives with Photoacid Generators and Acid Amplifiers Generating Polystyrenesulfonic Acid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Polymer Materials	6. 最初と最後の頁 924 ~ 927
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsapm.9b00052	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sanai Yasuyuki , Ninomiya Takeru , Arimitsu Koji	4. 巻 151
2. 論文標題 Improvement in the physical properties of UV-curable coating by utilizing type II	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Prog. Org. Coat.	6. 最初と最後の頁 106038-106052
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.porgcoat.2020.106038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 有光晃二、青木大亮	4. 巻 41
2. 論文標題 酸・塩基増殖反応を用いた高感度フォトレジスト材料	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 機能材料	6. 最初と最後の頁 12 - 19
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 有光晃二
2. 発表標題 高感度フォトポリマーの創製～光反応とその増幅～
3. 学会等名 光化学協会光化学応用講座2020（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板岡康平、古谷昌大、有光晃二、関隆広
2. 発表標題 スルホニウム塩型熱酸発生剤を併用したエポキシ樹脂厚膜の光カチオン重合挙動
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有光晃二
2. 発表標題 カスケード式化学で構築する高感度フォトポリマー
3. 学会等名 高分子学会20-1超分子研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板岡康平、有光晃二、関隆広
2. 発表標題 光カチオン重合を用いたエポキシ樹脂膜の等方相から液晶相への光変換
3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板岡康平、青木大亮、有光晃二、関隆広
2. 発表標題 自由界面への光照射により開始するカチオンUV硬化を用いたエポキシ樹脂膜の等方相から液晶相への変換
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 有光晃二	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 342
3. 書名 UV・EB硬化技術の最新開発動向	

1. 著者名 白井正充、池田順一、有光晃二	4. 発行年 2021年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー	5. 総ページ数 239
3. 書名 UV硬化技術の開発動向と応用展開	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------