

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月 10日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350128

研究課題名（和文） 解架橋能を有する光硬化樹脂の合成と犠牲材料への応用

研究課題名（英文） UV Curable Resins with Degradable Property and Their Application for Sacrificial Materials

研究代表者

白井 正充 （SHIRAI MASAMITSU）

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00081331

研究成果の概要（和文）：

365nm 光照射で架橋・硬化するが、254nm 光照射あるいは254nm 光照射とそれに続く加熱により架橋構造が解裂し、溶解除去する事が可能な解架橋性光硬化樹脂を設計・合成し、その光架橋・硬化特性や分解特性を明らかにした。さらに、これらの樹脂を犠牲材料に応用する立場から、光インプリント用複製樹脂モールドの作製に必要なテンプレート材料としての利用を検討し、高性能な犠牲材料である事を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

Novel resins which are curable on irradiation at 365 nm and are degradable on irradiation at 254 nm were designed and synthesized. The UV curable and degradable properties of the resins were studied. The resins were used as template resins for making the replicated resin mold for UV imprint lithography. It was shown that the degradable resins have a potential as sacrificial materials.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,500,000	3,150,000	13,650,000
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	2,100,000	630,000	2,730,000
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料合成、光硬化樹脂、架橋と分解、犠牲材料、光インプリント材料

1. 研究開始当初の背景

熱による架橋形成により硬化するが、その後、適当な処理をする事により、解架橋して溶剤に可溶になるような樹脂に関する研究例は既にいくつか報告されている。解裂部位として、ケタール、アセタールおよびホルマール結合を有する二官能性エポキシ樹脂の熱硬化物は、エタノール/水/酢酸混合溶媒中で処理すると溶剤可溶になる。一方、溶剤等の化学薬品を用いることなく、熱によりネットワーク構造が崩壊する系として、第2級および第3級アルコールのカルボン酸エステル

部位を有するジエポキシ化合物と酸無水物を組み合わせた系が報告されている。熱解離基として、カルバマートや炭酸エステルを用いた同様の報告例もある。

架橋構造形成のトリガーとして光を用い、架橋を解離する手段として熱あるいは異なる波長の光を用いる系に関する報告例は極めて少ない。我々はこれまでに、光開始により重合可能なサイトと熱分解サイトを共に側鎖に有するポリマーは、解架橋性光架橋樹脂として有効であることを報告しているが、ポリマー構造は極めて限られており、また合

成過程も複雑であるため、材料としての活用は限られていた。

2. 研究の目的

本研究では、365 nm 光照射で硬化するが、一方、254 nm 光照射あるいは254 nm 光照射と熱の併用により架橋構造が解離し、溶剤で除去する事が可能な、解架橋性光硬化樹脂を設計・合成すると共に、その光硬化特性や分解特性を検討する。さらに、これら樹脂の犠牲材料への応用を検討する。犠牲材料は、MEMS や微細構造体製造時において、一時的に構造形成材として使用し、その後取り除くものである。解架橋能を有する光硬化樹脂を、高性能な犠牲材料として応用する立場から、光ナノインプリントリソグラフィ用材料として、特に極めて高価な石英モールドから複製樹脂モールドを作製するためのテンプレートモールド用犠牲材料としての利用とその性能を評価した。

3. 研究の方法

本研究の構成は、基礎研究と応用研究から成る。基礎研究では、光あるいは熱により解離する官能基を含む多官能モノマーを種々分子設計し、合成すると共に、それらモノマーの光重合過程および形成されるネットワーク構造を解析する。モノマー設計に於いては、光ラジカル重合型をデザインする。架橋構造の解析は、一般に、ポリマーの膨潤度測定やレオロジー的手法で調べられるが、ネットワークの連鎖長を直接測定するものではない。本研究対象である架橋・硬化ポリマーが容易に分解・可溶化できる事を利用し、架橋構造を詳細に解析する方法を確立し、収縮率の小さい材料設計に繋げる。応用研究では、当該樹脂から作製したテンプレートモールドを用い、光インプリント用複製樹脂モールドの作製法を開発する。

4. 研究成果

解架橋能を有する光硬化樹脂を設計・合成し、その特性を評価する基礎研究と、当該材料を犠牲材料として活用するための応用研究を実施した。基礎研究では、光あるいは熱により解離する官能基を含む多官能モノマーを種々分子設計し合成した。さらに、それらモノマーの光重合過程および形成されるネットワーク構造の解析や架橋・硬化した樹脂の分解・溶解過程を解明した。応用研究では、当該樹脂をテンプレートモールド用犠牲材料として用い、光インプリント用複製樹脂モールドの作製法を開発した。

(1) 解架橋能を有する光硬化樹脂の設計・合成と特性評価

光や熱刺激により分解する結合を分子内に有する多官能モノマーを設計・合成した。分解性の結合としては、第3級カルボン酸エステル結合、第3級炭酸エステル結合、ヘミアセタールエステル結合を用いた。重合基としては、ラジカル重合が可能な、アクリラートやメタクリラート、スチレンを選定し、1分子内に複数の重合基を有するものを合成した。また、カチオン重合が可能なエポキシ基とメタクリラート基を1分子内に有するモノマーも合成した。分子の形としては、直鎖型や dendritic 型を選定した。代表的なモノマーの化学構造を図1に示す。

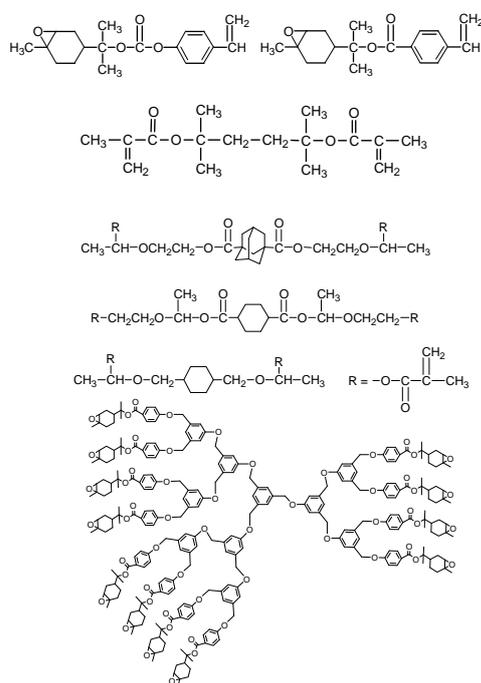


図1. 解架橋型多官能モノマーの例

(2) 光架橋・硬化と分解挙動解析

合成したいずれのモノマーも光ラジカル開始剤存在下で 365 nm 光を照射することにより、架橋・硬化して溶剤に不溶になった。これらの挙動は汎用の多官能アクリルモノマーやメタクリルモノマーの挙動と同じであった。架橋・硬化樹脂の分解は、加熱あるいは光照射後の加熱により行った。第3級カルボン酸エステル結合や第3級炭酸エステル結合を有する硬化樹脂では、200℃以上の加熱で分解・可溶化した。また、ヘミアセタールエステル結合を有するものでは、180℃程度の加熱で分解・可溶化した。架橋・硬化樹脂をより低い温度での加熱により分解するための硬化系として、モノマー、光重合開

始剤、光酸発生剤から成る系を構築した。この系では、光重合開始剤は 365 nm で反応し、樹脂を架橋・硬化させる。一方、光酸発生剤は、365 nm 光では反応せず、254 nm 光で反応する。硬化樹脂に 254 nm 光を照射して系中に酸を発生させた後、比較的低い温度で加熱することで、硬化樹脂の可溶化を達成した。第 3 級カルボン酸エステル結合や第 3 級炭酸エステル結合を有する硬化樹脂では、100℃程度の加熱で分解・可溶化できた。また、ヘミアセタールエステル結合を有する樹脂では 40℃程度の加熱で分解・可溶化できることがわかった。

(3) 多官能アクリラートの光硬化における重合連鎖解析。

多官能モノマーは光硬化樹脂として、いろいろな用途で用いられている。硬化樹脂の特性は、光重合条件により影響されるが、硬化樹脂は不溶・不融であるので重合過程に関する情報を得る事は容易ではない。本項目では、本研究で開発した解架橋能を有する硬化樹脂の特徴を活用し、硬化樹脂を分解して得られる直鎖状高分子の分子量測定から、光硬化過程における重合連鎖長を解析する方法を確立した。解析手法の概念を図 2 に示す。解架橋性 2 官能アクリラートの場合は、照射光量が同じ場合は、照射光強度が強い程、重合連鎖長は短くなった。また、開始剤濃度が高い程、重合連鎖長は短くなる事がわかった。さらに、光硬化反応の後期では比較的連鎖長の短い重合が起こることがわかった。

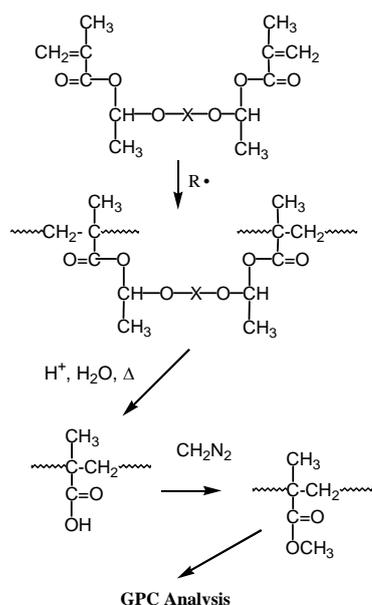


図 2. 重合連鎖解析の概念

(4) 光インプリント用犠牲材料への応用

光硬化樹脂は光インプリント用樹脂として用いられる。光インプリントでは、石英モールドに硬化樹脂が付着することによるモールドの汚損が問題となっている。解架橋能を有する樹脂は、石英モールドに付着しても除去が容易なので、光インプリント用の光硬化樹脂として利用できる。一方、高価な石英モールドの複製を安価な硬化樹脂で作製できれば使い捨て型で使用できる。硬化樹脂で複製モールドを作製する方法として、解架橋型硬化樹脂をテンプレートモールドとして用いる方法を開発した。テンプレートモールドは複製樹脂モールドの作製過程で使用する犠牲材料である。概念を図 3 に示す。

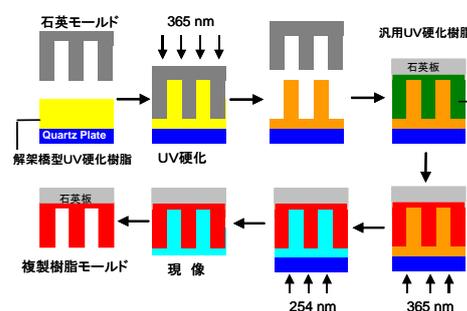


図 3. 複製樹脂モールドの作製法

この方法では、石英モールドのパターンを反転したテンプレートモールドを解架橋性樹脂で作製する。次に、このテンプレートモールドを用いて、樹脂モールドを作製する。得られる樹脂モールドは、もとの石英モールドと同じパターンを有する複製モールドである。この方法では、硬化したテンプレートモールドは、光照射で分解した後、溶解して取り除く。石英モールドのパターン（線幅 20μm で深さ 1μm）と複製樹脂モールドのパターンとの深さ方向のずれは 2%程度であり、高精度な複製樹脂モールドが得られた。さらに、汎用の多官能アクリル樹脂を用いて、複製樹脂モールドを使った光インプリントでは、良好なインプリントパターンを得ることができた。より高精度な複製モールドを得るためには、光硬化時の収縮が少ない解架橋型樹脂を用いたテンプレートモールドを使う事が必要である。硬化収縮の少ない系として、チオール・エン逐次光硬化系が知られている。ここでは、チオール・エン光硬化系に解架橋性を付与した系を構築し、収縮率が 1.5%以下を達成した。このような低収縮性の樹脂を用いてテンプレートモールドを作製すれば、より高精度な複製樹脂モールドが作製でき

るものと考えられる。樹脂モールドは、ローラー／ロール型の光インプリントプロセスに適しており、光インプリント技術の発展に繋がることを期待できる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. H. Okamura, E. Yamaguchi, M. Shirai, "Photo-cross-linking and De-cross-linking of modified Polystyrenes having Degradable Linkages", *React. Funct. Polym.*, 査読有り, 71 巻, 480~488 (2011).
2. D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "Reworkable Dimethacrylates with Low Shrinkage and Their Application to UV Imprint Lithography", *J. Mater. Chem.*, 査読有り, 21 巻, 10407~10414 (2011).
3. H. Okamura, M. Shirai, "Reworkable Resin Using Thiol-Ene System", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有り, 24 巻, 561~564 (2011).
4. 岡村晴之, 白井正充, "リワーク型低収縮ジメタクリラートとそのUVインプリント材料への応用", *ネットワークポリマー*, 査読有り, 33 巻, 74~78 (2011).
5. D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "Analysis of Chain Propagation in UV Curing Using Reworkable Resin", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有り, 23 巻, 125~128 (2010).
6. H. Okamura, M. Shirai, "Novel Photo-Cross-Linkable Dendrimers Having Thermal De-Cross-linking Properties", *Polymer*, 査読有り, 51 巻, 5087~5094 (2010).
7. D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "Preparation of Replicated Resin Mold for UV Nanoimprint Using Reworkable Dimethacrylate", *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有り, 23 巻, 781~787 (2010).
8. D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "A UV Curable Resin with Reworkable Properties: Application to Imprint Lithography", *J. Mater. Chem.*, 査読有り, 19 巻, 4085-4087 (2009).
9. D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "Photocurable Oligo(hemiacetal ester)s Having Methacrylate Side Chains", *Eur. Polym. J.*, 査読有り, 45 巻, 2087-2095 (2009).
10. H. Okamura, M. Shirai, "Photo- and Thermal Curing of Trifunctional Methacrylate with Degradable Property", *Res. Chem. Intermediate*, 査読有り, 35 巻, 865-878 (2009).
11. D. Matsukawa, H. Okamura, M. Shirai, "Novel Reworkable Resins: Thermo- and Photo-Curable Di(meth)acrylates", *Polym. International*, 査読有り, 59 巻, 263-268 (2009).

[学会発表] (計 28 件)

1. 松川大作, "リワーク型多官能メタクリラートのUVインプリント材料への応用", 第 60 回高分子年次大会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪
2. 堀井俊哉, "離型剤フリーなUVインプリント用モールドのための樹脂材料", 第 60 回高分子年次大会, 2011 年 5 月 25 日, 大阪.
3. H. Okamura, "UV Curing of Reworkable Dendrimers", *RadTech Asia 2011*, 2011 年 6 月 23 日, Yokohama, Japan.
4. S. Horii, "Duplication of Mold for UV Imprint Lithography Using UV Curable Resin with Reworkable Property", *RadTech Asia 2011*, 2011 年 6 月 23 日, Yokohama, Japan.
5. H. Okamura, "Reworkable Dimethacrylates Having Hemiacetal Ester Units", *RadTech Asia 2011*, 2011 年 6 月 23 日, Yokohama, Japan.
6. D. Matsukawa, "UV Curing of Reworkable Resin: Analysis of Chain Propagation", *RadTech Asia 2011*, 2011 年 6 月 23 日, Yokohama, Japan.
7. H. Okamura, "Reworkable Resin Using Thiol-Ene System", *The 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology*, 2011 年 6 月 25 日, Chiba, Japan.
8. M. Shirai, "Novel Monomers with Degradable Property and Their Applications to UV Imprint Lithography", *Photopolymerization Fundamentals 2011 (招待講演)*, 2011 年 6 月 27 日, Breckenridge, CO, USA.
9. M. Shirai, "Novel Resin Mold for UV Nanoimprint: A Demolding Agent Free System", *37th International Conference on Micro and Nano Engineering*, 2011 年 9 月 20 日, Berlin, Germany.
10. M. Shirai, "UV Imprint Lithography: Process, Materials and Applications", *Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience (招待講演)*, 2011 年 10 月 29 日, Seoul, Korea.
11. 松川大作, "リワーク型多官能メタクリラートのUVインプリント材料への応用—インプリント条件下での重合連鎖解析", 第 59 回高分子学会年次大会, 2010 年 5 月 26 日, 横浜.
12. M. Shirai, "UV Curable Monomers for Imprint Lithography", *RadTech UV & EB 2010 Technology Expo and Conference (招待講演)*, 2010 年 5 月 23 日, Baltimore, MD, USA.
13. D. Matsukawa, "Analysis of Chain Propagation in UV Curing Using Reworkable Resin", *Photopolymer Conference*, 2010 年 6 月 23 日, 千葉.
14. D. Matsukawa, "Chain Propagation in UV Curing of Difunctional Methacrylates", *Coating Science International 2010*, 2010 年 6 月 30 日, Noordwijk, Holland.

15. 松川大作, “リワーク型光硬化樹脂のUVインプリントへの応用および重合連鎖解析”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 札幌.
16. 岡村晴之, “種々の熱分解部位を有するエポキシ基含有ポリマーの合成と光架橋および解架橋”, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15 日, 札幌.
17. 岡村晴之, “ dendroliamer 構造を有する再可溶化型光架橋樹脂”, 第 60 回ネットワークポリマー講演討論会, 2010 年 10 月 15 日, 東京.
18. M. Shirai, “UV Curable Monomers with Degradable Property – Molecular Design and Application to UV Imprint Lithography”, 1st European Symposium of Photopolymer Science (招待講演), 2010 年 12 月 1 日, Mulhouse, France.
19. 白井正充, “リワーク型エポキシ樹脂のUVナノインプリントリソグラフィへの応用”, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸.
20. 白井正充, “リワーク能を有する低収縮性UV硬化樹脂”, 第58回高分子学会年次大会, 2009年5月27日, 神戸.
21. 白井正充, “リワーク型光硬化樹脂のUVナノインプリントへの応用”, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸.
22. 白井正充, “リワーク型UV架橋ポリマーの設計と応用 (招待講演)”, 第 58 回高分子学会年次大会, 2009 年 5 月 27 日, 神戸.
23. 白井正充, “エポキシ基を含むリワーク型モノマーのUVナノインプリントリソグラフィへの応用”, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本.
24. 白井正充, “メタクリレートユニットを側鎖に有するヘミアセタールエステルオリゴマーの光架橋と解架橋”, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本.
25. 白井正充, “リワーク能を有する低収縮性UV硬化樹脂の合成とその応用”, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本.
26. 白井正充, “ヘミアセタールエステル部位を有する新規メタクリレートの合成とリワーク樹脂への応用”, 第 59 回ネットワークポリマー講演討論会, 2009 年 10 月 16 日, 大阪.
27. M. Shirai, “Degradable Resist for UV Nanoimprint Lithography”, The International Conference on Nanoimprint and Nanoprint Technology, 2009 年 11 月 12 日, San Jose, CA, USA.
28. M. Shirai, “UV Curable Resin with Degradable Property (Invited)”, 11th Pacific Polymer Conference 2009, 2009 年 12 月 7 日, ケ Cairns, Australia.

〔図書〕 (計 6 件)

1. 白井正充 (分担執筆), シーエムシー, “高機能アクリル樹脂の開発と応用”, 2011, pp. 77~86.
2. 白井正充 (分担執筆), シーエムシー, “高分子の架橋と分解III “, 2011, pp. 261~267.

3. 白井正充 (分担執筆), シーエムシー, “LED-UV 硬化技術と硬化材料の現状と展望—発光ダイオードを用いた紫外線硬化技術”, 2010, pp. 262~269.
4. 白井正充 (分担執筆), エポキシ樹脂技術協会, “総説エポキシ樹枝 最近の進歩 I”, 2009, pp. 208~218.
5. 白井正充 (分担執筆), シーエムシー, “高分子の架橋・分解技術—グリーンケミストリー”, 2009, pp. 10~22.
6. 白井正充 (分担執筆), シーエムシー, “フォトリソ材料開発の新展開”, 2009, pp. 41~55.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka7/index/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白井 正充 (SHIRAI MASAMITSU)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 00081331

(2) 研究分担者

岡村 晴之 (OKAMURA HARUYUKI)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 10316010