

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 13 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550260

研究課題名(和文)多波長光照射で制御する感光性高分子材料の設計指針

研究課題名(英文)Design concept of photosensitive polymers irradiated by multiple light sources

研究代表者

岡村 晴之(OKAMURA, Haruyuki)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10316010

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：感光性高分子において、光重合・光分解系、光分解・光重合系、光重合・光架橋系と分類し、それぞれの検討を行った。光重合・光分解系においては、光照射により作製した樹脂モールドにおいて、光照射により樹脂モールドの表面エネルギーを制御することに成功した。光重合・光架橋系においては、カルコン含有ジメタクリラートの合成に成功し、その光重合・架橋挙動を検討した結果、光開始剤の選択や照射波長の変化により重合や架橋反応を制御できることを見出した。光重合・光分解系において、新規光酸発生剤を用いて405nm光を始めて光硬化系に用いることに成功した。

研究成果の概要(英文)：We categorized photosensitive polymers as photodecomposable system after photopolymerization, photopolymerizable system after photolysis, and photocrosslinkable system after photopolymerization. Each of the systems was investigated for 3 years. In terms of photodecomposable system after photopolymerization, surface energies of resin molds were successfully controlled. In terms of photocrosslinkable system after photopolymerization, a novel methacrylate containing a chalcone unit was synthesized and the photopolymerization was controlled by the choice of photoinitiators and irradiation wavelength. In terms of photopolymerizable system after photolysis, photocrosslinkable system sensitive to 405 nm-light was successfully devised using a novel photoacid generator.

研究分野：高分子材料科学

キーワード：光硬化樹脂 光重合 光分解 光開始剤 デュアル硬化 樹脂モールド

1. 研究開始当初の背景

感光性高分子は、塗膜、接着剤、フォトレジスト等に利用されており、活発に研究されている。感光性材料は、露光波長の短波長化による微細加工化と、LED光源の利用による低エネルギー光源による環境負荷の低減化が現在の研究の主流である。一方、複数波長の光を用いて高分子の反応や物性を制御することは、一波長による光反応では達成できない、複数の反応を系に導入できる利点がある。しかしながら、複数波長の光をどのように使用することで何ができるかという観点に立つ、系統的な研究は今までなされていなかった。

本研究の背景として、これまでに、感光性高分子の研究を行い、高圧水銀灯の輝線である 365nm 光と低圧水銀灯の輝線である 254nm 光を用いた、機能性高分子材料について研究を行ってきた。この二波長の光を用いることで、使用後除去できる光架橋性高分子の開発に成功した。光架橋後、異なる波長の光を用いて分解除去するため、この機能性を利用し、ナノインプリントモールド作製に応用できた。光分解後、異なる波長の光により架橋する高分子についても研究した。銀回路作製に対応したスクリーン印刷版の開発に成功し、新聞報道がなされた。

これらの成果を踏まえ、異なる波長の光を複数回照射することの有用性に着目し、高分子材料設計における新たな手段を提案する本申請を着想するに至った。

2. 研究の目的

異なる波長の光を複数回照射することの有用性に着目し、高分子材料設計における新たな手段を提案することが研究目的である。

3. 研究の方法

従来の感光性樹脂での反応を主に光重合・光架橋・光分解の3種類に分類すると、本申請で検討する反応は9種類となる。9種類の反応それぞれについて、波長の選択、光反応の選択、反応速度、生成物の熱・力学的性質を検討することは研究期間内では不可能である。そこで、本研究期間内においては、光重合・光分解系、光分解・光重合系、光重合・光架橋系に範囲を絞り、研究を行う。

研究の方針として、申請者が開発した除去できる光架橋性樹脂やスクリーン印刷版用レジスト等の具体的な高分子材料において、複数波長の光を導入することによる反応や物性の制御方法を発見し、それを手がかりに普遍的な方針を導く。

光重合・光分解系は、申請者により開発された、除去できる光架橋性樹脂に用いられている。本系において、まず長波長光照射により光重合を進行させる。その後、光重合した

部分を短波長光照射により分解する。本系は光インプリントにも応用し、広範な分子設計が可能な樹脂モールドの開発に成功した。光インプリント材料に必要な解像度、低体積収縮性、離型性能を向上させるための表面濡れ性の制御が課題である。これらの性質は、光硬化樹脂を作成する最初の露光時におけるモノマーの選択および光反応性で制御できる。この場合、2回目の露光により形成した硬化樹脂を分解させ、溶解除去できる必要がある。そこで、2回目の露光による樹脂の分解を阻害しない必要がある。つまり、1回目および2回目の露光波長の選択、およびそれに対応したモノマー構造の選択が鍵となる。本申請では、申請者のこれまでの成果を発展させ、光重合・光分解系の普遍的な反応条件を明らかにし、より高性能な機能性材料の開発へつなげる。

光分解・光重合系においては、申請者が開発したスクリーン印刷用レジストをターゲットとする。スクリーン印刷用レジストにおいて、365nm 光においてパターン露光を行い、現像後、残ったレジストに 254nm 光を照射することにより高強度化する。パターン露光の感度向上は生産性向上のために必須である。使用するレジストの膜厚は 10 μ m オーダーであり、短波長光照射時におけるレジスト高強度化の際に十分な光透過性および高い反応性が必要である。パターン露光に 405nm 光を用い、高強度化に対する露光に際して 313nm 光を用い、高強度化に対する露光に関する問題は軽減される。このように、選択する波長を適切に設計し、高性能なレジストの開発を目指す。それらの研究を通して、光分解・光重合系における普遍的な反応条件設計方針を見出し、他の材料へと展開する。光重合・光架橋系においては、ハイブリッド光硬化系と呼ばれる、光硬化をした後にさらに光硬化をする系に適應する。ハイブリッド光硬化系は、同一波長の光を用いて複数の光硬化反応を引き起こす場合にも用いられるが、本申請においては、異なる波長の光を用い、異なる反応を誘起する。たとえば、光カチオン重合と光ラジカル反応の併用である。本申請においては、そのほかに、可逆的もしくは不可逆的光二量化反応を併用する。異なる波長を用いることにより、併用する二つの反応を制御する。光硬化時の反応速度、熱的性質を測定し、波長の選択が及ぼす影響を考察する。

最後に、光重合・光分解系、光分解・光重合系、光重合・光架橋系で得られた知見を総括し、光波長や光反応の選択における普遍的な結論を導く。さらに、未検討課題である、残りの6種類の系へ展開する。

4. 研究成果

(1) 光重合・光分解系においては、光照射により作製した樹脂モールド(図1)において、光照射により樹脂モールドの表面エネルギー

一を制御することに成功した。この知見を基に、剥離剤を必要としない樹脂モールドへの応用を検討した。光照射により、剥離剤を用いず 30 回以上剥離可能な樹脂モールドを作製することができた。

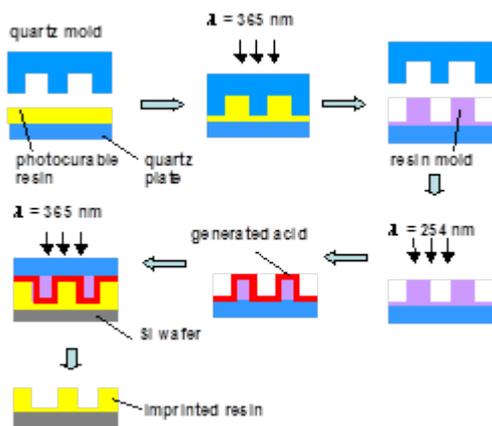


図1 樹脂モールドの作製方法。

(2) 光重合・光架橋系においては、パターン露光後の樹脂の硬化反応に着目し、照射波長による樹脂強度の影響を検討した。感度は低いものの、254nm 光照射が 365nm 光照射よりも効果的であった。光重合・光架橋系においては、カルコン含有ジメタクリラートの合成に成功し、その光重合・架橋挙動を検討した(図2)。光開始剤の選択や照射波長の変化により重合や架橋反応を制御できることを見出した。また、カルコン含有ジメタクリラートは光開始剤がなくても重合反応が進行する開始剤レス光硬化系であることがわかった。本系は実用において大変重要である。また、重合や架橋反応を制御することにより、雰囲気の影響を軽減できる可能性を見出した。これは、酸素による重合阻害を軽減できる系として興味深い。

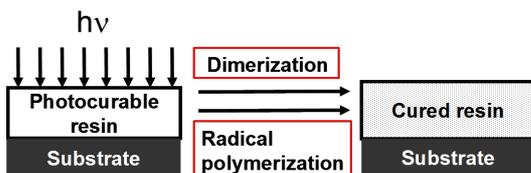


図2 カルコン含有ジメタクリラートのデュアル光硬化系。

(3) 光重合・光分解系をチオール・エン硬化系へと適応し、チオール・エン連鎖重合の連鎖長が及ぼす影響について検討した(図3)。チオール・エン光硬化系の連鎖長に関する知見をメタクリルモノマーのみならずアクリルやアリルモノマーへと展開できた。

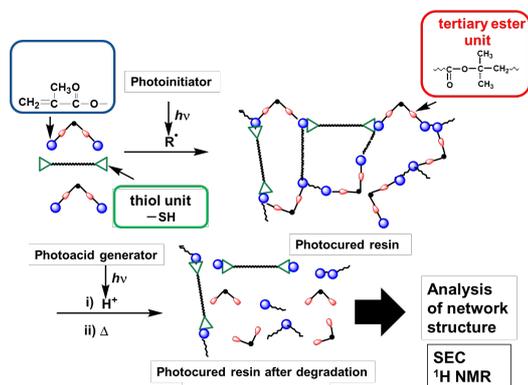


図3 チオール・エン連鎖重合の連鎖長測定法。

(4) 光重合・光分解系において、本研究課題で開発した新規光酸発生剤を用いて、405nm 光を始めて光硬化系に用いることに成功した(図4)。この光硬化系はポリシランを含有しており、254nm 光照射を用いた光分解系への適応可能性を見出した。

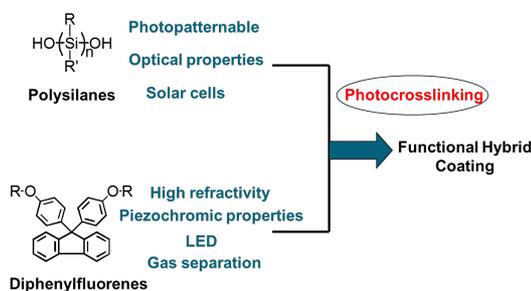


図4 ポリシラン/ジフェニルフルオレン誘導体ブレンドの光硬化系。

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 6件)

H. Okamura, T. Ashida, S. Kodama, M. Shirai, i-Line Sensitive PAGs and Their Application to Photocrosslinking System, Macromol. Symp. 査読有、349(1), 29-33 (2015)

DOI: 10.1002/masy.201400002

H. Okamura, K. Funamoto, A. Matsumoto, K. Minokami, S. Miyauchi, Photocrosslinking of blends of multifunctional diphenylfluorene derivatives and polysilanes using visible light, J. Photopolym. Sci. Technol. 査読有、27(4), 525-528 (2014)

DOI:10.2494/photopolymer.27.525

岡村晴之、上田勇太、白井正充

カルコン部位含有ジメタクリラートの合成とそのハイブリッドUV硬化系への応用
ネットワークポリマー、査読有、34巻、
196-206 (2013)
DOI: 10.11364/networkpolymer.34.196

H. Okamura, Y. Ueda, M. Shirai, Hybrid UV Curing System Using Methacrylates Having a Chalcone Moiety, J. Photopolym. Sci. Technol. 査読有、26(2), 245-248 (2013)
DOI: 10.2494/photopolymer.26.245

M. Adachi, H. Okamura, M. Shirai, A Reworkable Photothermal Dual-Curing System, Chem. Lett., 査読有、42, 1056-1059 (2013)
DOI: 10.1246/cl.130415

岡村晴之、初瀬達也、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ラートの合成とリワーク型樹脂への応用、ネットワークポリマー、査読有、34巻、2-7 (2013)
DOI: 10.11364/networkpolymer.34.2

[学会発表](計32件)

1. 岡村晴之、山下峰宣、三ノ上溪子、宮内信輔、松本章一
可視光を用いたポリシラン/ジフェニルフルオレン誘導体ブレンド光硬化膜の作製とその性質
日本化学会第95春季年会(2015年3月26日、船橋、日本大学船橋キャンパス)

2. 中田恭平、岡村晴之、松本章一
チオール・アクリルポリマーネットワークの重合連鎖解析
高分子学会精密ネットワークポリマー研究会第8回若手シンポジウム(2015年3月6日、東大阪、近畿大学長瀬キャンパス)

3. H. Okamura, M. Yamagaki, A. Matsumoto
Analysis of polymer networks in thiol/ene UV curing system using a reworkable monomer
22nd Polymer Networks Group Meeting and the 10th Gel Symposium (PN&G2014) (Ito memorial hall, University of Tokyo, Tokyo, Japan, November 11, 2014)

4. 岡村晴之、上田勇太、白井正充、松本章一
カルコン部位含有ジメタクリレートを用いたデュアルUV硬化系の構築
高分子学会第23回ポリマー材料フォーラム(2014年11月7日、奈良、奈良県立公会堂)

5. 足立全功、岡村晴之、松本章一
酸無水物ユニットを有する分解型メタクリ

レートを用いた光・熱デュアル硬化系
第64回ネットワークポリマー講演討論会
(2014年10月23日、吹田、関西大学吹田キャンパス)

6. 岡村晴之、船本健司、三ノ上溪子、宮内信輔、松本章一
可視光対応光酸発生剤を用いたポリシラン/ジフェニルフルオレン誘導体ブレンド光硬化膜の作製
2014光化学討論会(2014年10月13日、札幌、北海道大学)

7. 岡村晴之、山垣将、白井正充、松本章一
リワーク型ジメタクリレートを用いたチオール・エン光ラジカル硬化系の重合連鎖解析
高分子学会第61回高分子討論会(2014年9月25日、長崎、長崎大学)

8. H. Okamura, K. Funamoto, A. Matsumoto, K. Minokami, S. Miyauchi
Photocrosslinking of Multifunctional Diphenylfluorenes/Polysilanes Blends Using Visible Light
5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-5) (Nara Prefectural Hall, Nara, Japan, September 9, 2014)

9. H. Okamura, M. Yamagaki, A. Matsumoto
Analysis of network structures in thiol/ene UV curing regins using a reworkable monomer
5th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (WCARP-5) (Nara Prefectural Hall, Nara, Japan, September 9, 2014)

10. 岡村晴之、船本健司、三ノ上溪子、宮内信輔、松本章一
可視光を用いたポリシラン/ジフェニルフルオレン誘導体ブレンドの光硬化
高分子学会第60回高分子研究発表会(神戸)(2014年7月24日、神戸、兵庫県民会館)

11. 足立全功、岡村晴之、松本章一
分解部位を有するデュアル硬化樹脂の硬化および再可溶化
高分子学会第60回高分子研究発表会(神戸)(2014年7月24日、神戸、兵庫県民会館)

12. H. Okamura, K. Funamoto, A. Matsumoto, K. Minokami, S. Miyauchi
Photocrosslinking of Blends of Multifunctional Diphenylfluorene Derivatives and Polysilanes Using Visible Light
The 31st International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-31) (Chiba University, Chiba, Japan, July 10, 2014)

13. 山垣 将, 岡村晴之, 松本章一
 リワーク型モノマーを用いたチオール・エン
 光硬化系の重合連鎖解析
 第 63 回高分子学会年次大会 (2014 年 5 月 29
 日, 名古屋, 名古屋国際会議場)
14. 芦田拓也, 岡村晴之, 松本章一
 光照射により強度が回復できる光硬化樹脂
 の設計と反応
 第 63 回高分子学会年次大会 (2014 年 5 月 29
 日, 名古屋, 名古屋国際会議場)
15. H. Okamura, Y. Ueda, M. Shirai, and A.
 Matsumoto
 Dual UV curing system using a
 dimethacrylate containing a chalcone
 moiety
 RadTech 2014 (Hyatt Regency O'hare, Chicago,
 USA, May 12, 2014)
16. 岡村晴之
 リワーク型光架橋樹脂とその機能性材料へ
 の展開
 先端技術・シーズセミナー (2014 年 3 月 13
 日, 大阪, 島津製作所大阪支社)
17. 山垣 将, 岡村晴之, 松本章一
 リワーク型ポリマーネットワークの構造制
 御と重合連鎖解析
 高分子学会精密ネットワークポリマー研究
 会第 7 回若手シンポジウム (2014 年 3 月 13
 日, 東京, 東京工業大学大岡山キャンパス)
18. 足立全功, 岡村晴之, 松本章一
 デュアル硬化エポキシ樹脂の熱ならびに光
 硬化反応と熱分解による再可溶化
 高分子学会精密ネットワークポリマー研究
 会第 7 回若手シンポジウム (2014 年 3 月 13
 日, 東京, 東京工業大学大岡山キャンパス)
19. H. Okamura, Y. Ueda, M. Shirai
 Synthesis of a Dimethacrylate Containing
 a Chalcone Moiety and Its Application to
 Hybrid UV Curing System
 The 13th Pacific Polymer Conference
 (PPC-13) (Kaohsiung Arena, Kaohsiung,
 Taiwan, November 17-22, 2013)
20. 岡村晴之, 山垣 将, 松本章一
 チオール/エン反応によって形成される光硬
 化性ネットワークポリマーの重合連鎖解析
 第 63 回ネットワークポリマー講演討論会
 (2013 年 10 月 21-23 日, 千葉, 千葉大学)
21. H. Okamura and M. Shirai
 i-Line Sensitive PAGs and Their
 Application to Photocrosslinking System
 IUPAC International Symposium on Ionic
 Polymerization 2013 (IP 2013 Awaji) (The
 Westin Awaji, Awaji, Japan, September
 23-28, 2013)
22. 村上雄基, 岡村晴之, 白井正充
 リワーク型多官能メタクリラートを用いた
 UV インプリント用モノマーの設計指針
 高分子学会第 61 回高分子討論会 (2013 年 9
 月 11-13 日, 金沢, 金沢大学)
23. 足立全功, 岡村晴之, 白井正充
 光重合性部位を有する酸無水物を用いたリ
 ワーク型デュアル硬化系の反応設計
 高分子学会第 61 回高分子討論会 (2013 年 9
 月 11-13 日, 金沢, 金沢大学)
24. 足立全功, 岡村晴之, 松本章一
 酸無水物ユニットを有する熱分解型メタク
 リラートを用いた光硬化性エポキシ樹脂の
 反応と分解
 日本接着学会関西支部第 9 回若手の会 (2013
 年 9 月 6 日, 神戸, 神戸大学)
25. 岡村晴之, 本谷大地, 白井正充
 多官能光酸発生剤の合成とその光架橋系へ
 の応用
 高分子学会第 59 回高分子研究発表会 (神戸)
 (2013 年 7 月 12 日, 神戸, 兵庫県民会館)
26. H. Okamura, Y. Ueda, M. Shirai
 Hybrid UV Curing System Using
 Methacrylates Having Chalcone Moiety
 The 30th International Conference of
 Photopolymer Science and Technology
 (ICPST-30) (Chiba University, Chiba,
 Japan, June 25-28, 2013)
27. 岡村晴之
 光硬化膜の表面開始グラフト重合とその応
 用
 日本学術振興会繊維・高分子機能加工第 120
 委員会講演会 (2013 年 6 月 21 日, 福井, 福
 井大学)
28. 岡村晴之, 甲斐康司, 白井正充
 濡れ性の差を利用した離型剤フリー樹脂モ
 ールド
 第 62 回高分子学会年次大会 (2013 年 5 月
 29-31 日, 京都, 京都国際会議場)
29. 岡村晴之, 芦田拓也, 小玉晋太郎, 白井
 正充
 近紫外光対応光酸発生剤とその光架橋系へ
 の応用
 第 62 回高分子学会年次大会 (2013 年 5 月
 29-31 日, 京都, 京都国際会議場)
30. 村上雄基, 岡村晴之, 白井正充
 リワーク型多官能メタクリラートを用いた
 UV インプリント用樹脂材料
 第 62 回高分子学会年次大会 (2013 年 5 月
 29-31 日, 京都, 京都国際会議場)

31. 上田勇太, 岡村晴之, 白井正充
カルコン部位含有ジメタクリラートを用いたハイブリッドUV硬化系
第 62 回高分子学会年次大会 (2013 年 5 月 29-31 日, 京都, 京都国際会議場)

32. 上田勇太, 岡村晴之, 白井正充
カルコン部位含有ジメタクリラートの合成とそのハイブリッドUV硬化系への応用
第 62 回ネットワークポリマー講演討論会 (2012 年 10 月 17-19 日, 津, 三重大学)

〔図書〕(計 2 件)

架橋の反応・構造制御と分析 事例集
岡村晴之 (分担執筆)
第 10 章第 1 節, 新規メタクリラートの合成とリワーク型樹脂への応用, 技術情報協会, 729 ページ (591-595) (2014)

電子部品用機能性粘着・接着剤
岡村晴之 (分担執筆)
2.1. カチオン系開始剤, シーエムシー出版, 304 ページ (41-45) (2013)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡村 晴之 (OKAMURA, Haruyuki)
大阪府立大学・工学 (系) 研究科・准教授
研究者番号: 1 0 3 1 6 0 1 0

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

白井 正充 (SHIRAI, Masamitsu)
大阪府立大学・工学 (系) 研究科・教授
研究者番号: 0 0 0 8 1 3 3 1