

2019年度

研究最前線講演会

～化学系学生のための就職活動Kickoffイベント～

講演会要旨集

日時: 2019年3月5日(火) 13:00～

場所: 大阪府立大学I-siteなんば

主催:



公益社団法人日本化学会 近畿支部

〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 大阪科学技術センター6F

Tel:06-6441-5531 Fax:06-6443-6685 e-mail:csjevent@kinki.chemistry.or.jp

共催: 公立大学法人大阪府立大学 大学院工学研究科
(応用化学分野)

プログラム

3月5日(火) 13:00開始 講演は各社35分の予定

13:00 13:10	開会挨拶	
13:10 13:45	情報社会を支える微細加工材料	島 基之 JSR株式会社 四日市研究センター 精密電子研究所 半導体材料開発室長
13:50 14:25	ナノアロイ®エポキシ樹脂と高性能CFRPの開発	富岡 伸之 東レ株式会社 化成品研究所 ケミカル研究室 主任研究員
14:30 15:05	高屈折率低複屈折、特殊ポリカーボネート材料の開発	加藤 宣之 三菱ガス化学株式会社 機能化学品カンパニー 企画開発部光学材料グループ 主査
15:10 15:45	銀増幅イムノクロマト法を用いた高感度な迅速診断技術の開発	和田 淳彦 富士フイルム株式会社 R&D統括本部 医薬品・ヘルスケア研究所
15:50 16:25	靱性に優れた高耐熱ビスマレイミド樹脂の開発	大塚 恵子 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 研究主幹
17:00 18:30	講演者を囲む会（交流会）	

1. はじめに

現在の社会はスマホやパソコンをはじめとする様々な情報機器によって支えられており、その心臓部である半導体デバイスは日々進化を続けている。半導体進化のカギを握るのが微細化でありフォトリソグラフィ技術がこれを支えている。フォトレジストは露光機とともにフォトリソグラフィの中核をなす感光性樹脂材料である。本発表ではフォトレジスト開発史を材料視点からひも解くと共に、JSR が世界に先駆け実用化した液浸トップコート

2. 微細化とフォトレジスト

1980 年代初頭に数ミクロンのパターンサイズではじまったフォトリソグラフィは 40 年たらずでそのサイズを数百分の一にまで微細化した (図 1)。フォトリソグラフィによる微細化は主に露光光源の短波長化によって牽引されるため、フォトレジストは光源が変わるたびに各波長に合わせた材料開発 (ベース樹脂と感光剤) を行ってきた。

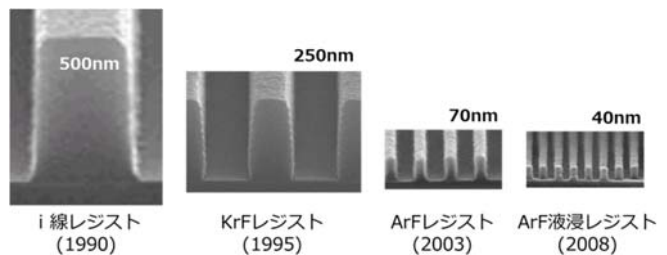


図1 レジストパターンの変遷 (同一縮尺)

KrF (波長 248nm) 世代に感度と解像度の向上を図るため化学増幅型レジストが開発された。これは水酸基を保護したアルカリ溶解樹脂+光酸発生剤 (PAG; Photo Acid Generator) で構成され、露光部に発生した酸が触媒となり連鎖的に脱保護反応を起こすことで樹脂がアルカリ可溶になる。これを現像するとポジ型のレジストパターンが得られる。化学増幅型は材料設計の自由度が高いことから、その後の ArF や ArF 液浸 (波長 193nm)、EUV (波長 13.4nm) の各世代のレジストでも使われている。JSR ではベース樹脂や酸解離性モノマー、PAG などの自社開発を行い高性能なフォトレジストを開発している。

3. 液浸トップコートの開発

現在、最先端半導体の製造には ArF 液浸リソグラフィ技術が使われている。この技術は投影レンズとフォトレジストの間を純水で満たす光学系を採用することで高解像度のパターン形成を可能にした。だが、液浸露光では露光中に純水とフォトレジストが接触するため、PAG などが溶出し液浸欠陥となることがある (図 2)。これを防ぐため撥水性トップコート膜でレジスト表面を保護する手法が提案された。

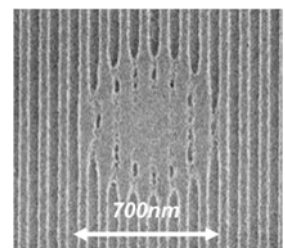


図2 液浸欠陥の例

JSR は、トップコート材の開発において単に撥水膜を提供するだけでなく、既存プロセスで使いやすいようにレジスト現像と共に剥離できる材料の開発を目指した。我々はこの課題に対してヘキサフルオロアルコール基が有効であることを見出し、モノマー構造や重合組成の最適化などにより高撥水性にもかかわらずアルカリ現像液に易溶な新規のフッ素アルコール含有樹脂を開発した。本樹脂を用いた液浸トップコート材を使用することで、ArF 液浸露光において欠陥のないきれいなレジストパターンが得られる (図 3)。JSR の液浸トップコートは液浸リソグラフィの実用化に大きく貢献した。

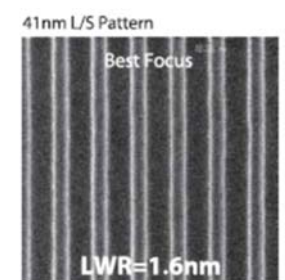


図3 先端ArFレジストパターン

ナノアロイ[®]エポキシ樹脂と高性能CFRPの開発

東レ株式会社 化成品研究所 ケミカル研究室 主任研究員
富岡 伸之

炭素繊維とマトリックス樹脂からなる炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、高い比強度・比弾性率を有し、軽量化効果に優れる材料として、スポーツ・レジャー、航空・宇宙、さらには産業・エネルギー分野等へ幅広く使用されるようになってきた。CFRPの成形性や材料特性の多くは、炭素繊維自身よりもマトリックス樹脂にむしろ大きく依存しており、マトリックス樹脂設計がCFRPの技術競争力の根幹を担っていると言っても過言ではない。本講では、自身が関わったスポーツ用品向けCFRPのマトリックス樹脂設計への取り組みの事例を紹介する。

CFRPは一般に、引張には強いが圧縮には弱いため、圧縮強度の改善を求められるケースが多い。圧縮強度にはマトリックス樹脂の弾性率が寄与する。また、CFRPは衝撃により損傷を受けやすい傾向があるが、損傷を抑えるにはマトリックス樹脂の靱性向上が有効である。弾性率と靱性は相反する傾向にあり、これらの両立は簡単ではない。

このような相反特性の両立を目指す上で、複数のポリマーを組み合わせるポリマーアロイが有用であることが知られている。東レでは、ポリマーアロイの相構造をナノサイズで精密に制御したナノアロイ[®]を開発し、熱可塑を中心とする様々なポリマー材料系で、飛躍的な特性向上や新たな機能発現に成功している。

CFRPのマトリックス樹脂には、繊維に含浸させやすい熱硬化性樹脂、中でも性能に優れるエポキシ樹脂が好適に使用される。そこで我々は、エポキシ樹脂にナノアロイ[®]の技術を取り入れ、弾性率と靱性の両立を目指した。エポキシ樹脂の強靱化には柔軟なエラストマー相の導入が有効であることが知られており、この理論に基づき、エラストマー相を微細かつ均一に分布させることで靱性向上を最大化する。さらに複合則に基づき、エラストマー相を非連続な島状に配置することで弾性率の低下を極小化するとの方針を適用した。

一般的な鎖状エラストマーを用いた場合、エポキシ中で相分離が粗大化しナノサイズに制御することは困難である。そこで、エラストマー鎖の末端にエポキシに相溶する分子鎖を結合したブロックコポリマーを新たに設計し、分子鎖長の調節等により、ナノサイズの島状エラストマー相が均一に分布するエポキシ樹脂を得ることに成功した（下図）。このエポキシ樹脂は、弾性率の低下を抑えつつ靱性を大幅に向上できており、その結果、CFRPの衝撃強度も大幅に向上することを確認できている。

さらに、弾性率の向上を狙い、高靱性成分もエポキシ樹脂とする、エポキシ樹脂同士での相分離形成を着想した。そして、高分子溶液の相平衡に関するFlory-Huggins理論に基づき、種々のエポキシ樹脂のSP値（溶解度パラメーター）や分子量を制御することにより、高弾性率を発現するエポキシと高靱性を発現するエポキシ樹脂からなるナノサイズの相分離構造を形成させることに成功した。このエポキシ樹脂は、弾性率が飛躍的に向上すると共に靱性も一定の向上が得られており、その結果、CFRPの圧縮強度や曲げ強度の向上も確認できている。

我々は前者を耐衝撃型ナノアロイ[®]、後者を高曲げ強度型ナノアロイ[®]と名付け、これらを炭素繊維に含浸させた中間基材シート（プリプレグ）を開発した。そして、円筒形状に成形した場合でも耐衝撃性や曲げ強度に優れることが、スポーツ用品メーカー各社より高く評価され、現在、各社のゴルフシャフトや釣竿の上位モデルを中心に広く採用されている。

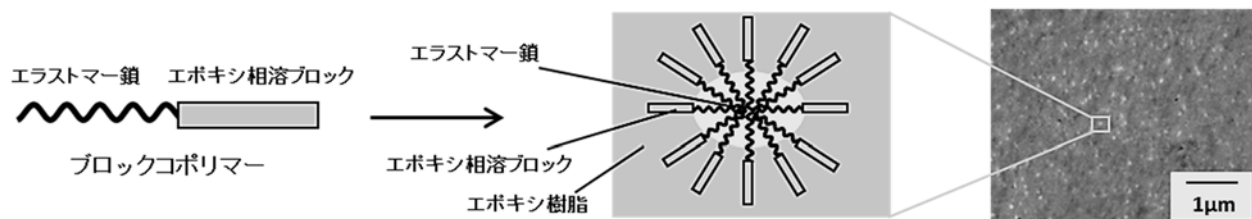


図 1 ブロックコポリマーの構造設計によるナノ分散相の形成イメージ（左）と樹脂硬化物の透過型電子顕微鏡像（右）

高屈折率低複屈折、特殊ポリカーボネート材料の開発

三菱ガス化学株式会社 機能化学品カンパニー企画開発部光学材料グループ主査

加藤 宣之

スマートフォンで写真を撮ったことがありますか？その写真を見て年々きれいになっている気はしないでしょうか。画面をタップするだけで撮れるそのきれいな写真、それを撮影可能にしているのが三菱ガス化学の特殊ポリカーボネートです。高画質を売りにした超最先端のスマートフォンのカメラは非球面レンズが6枚ほど積層され、その全てが精密な加工を施したプラスチックでできています（図1）。

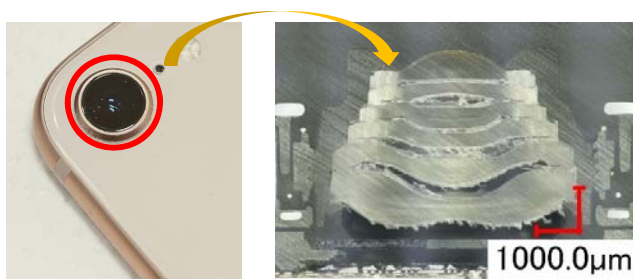


図1 スマートフォンカメラ断面

スマートフォンの黎明期は携帯性を謳いながらも本体が厚く、そして厚みの主要因がカメラのレンズでした。薄くするには複雑な形状に加工できるプラスチックしかない。そこに目をつけた三菱ガス化学はカメラの薄型化、高解像度化に対するニーズを満たすべく特殊ポリカーボネート（ユピゼータ®）の開発に着手しました。しかし開発は困難を極めます。何故なら材料の屈折率を上げていくと複屈折も同時に大きくなり、鮮明な画像にならないからです。このトレードオフを解決するため三菱ガス化学独自の分子設計を行い、ついに市場に投入することができました。ユピゼータは「高屈折率化」と「低複屈折化」という相反する物性を同時に達成した光学材料で、ポリマーの主鎖方向に分極するモノマーと側鎖方向に分極する別のモノマーを組み合わせ、複屈折がゼロとなるよう調整されています（図2）。ユピゼータができたことでスマートフォンの薄型化が進み、普及に貢献しました。

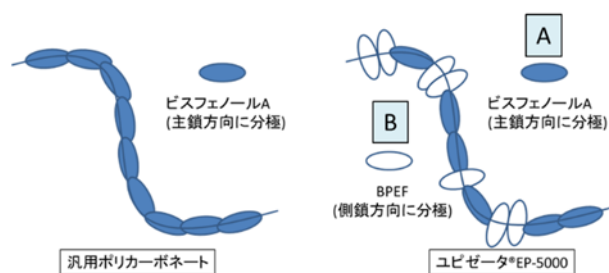


図2 汎用ポリカーボネートとユピゼータ®の分極異方性制御のイメージ

来る第五世代の通信規格（5G）ではさらに大きなデータがさらに高速でやりとりされます。スマートフォンはもっと高精細な写真が撮れるようになるでしょう。それらがあつという間に共有できる時代がもうすぐやってきます。話題の自動運転もカメラ無しには語れません。それら次世代の技術に欠かせない光学材料がユピゼータなのです。

銀増幅イムノクロマト法を用いた高感度な迅速診断技術の開発

富士フイルム株式会社 R&D 統括本部 医薬品・ヘルスケア研究所
和田 淳彦

1. 背景・概要

感染症の治療においては、病原体ごとの治療戦略選定、早期治療開始のために、早期診断が非常に重要である。例えばインフルエンザにおいては、迅速・簡便・低コストな診断法としてイムノクロマト法を原理とした迅速診断薬が普及している。しかしながら、従来のイムノクロマト法では、感染症の発症初期で体内の病原体（ウイルスや細菌）が少ない場合や採取者の不適切な手技により検体中の検出体が少ない場合などで、偽陰性（病原体があるにも関わらず、陰性と判定してしまうこと）の問題があった。

我々は、従来の金微粒子を標識として利用したイムノクロマト法に比べ、10–100 倍の高感度を達成し、迅速（15 分以内）・簡便（特別な手技を必要としない）・安価（1,000 円程度）な新規な感染症検出法（銀増幅イムノクロマト法）を開発し、実用化した。

2. 銀増幅イムノクロマト法の開発

従来のイムノクロマト法では、クロマト担体である多孔質体に検出用の抗体をライン状に固定化しておき（検出ライン）、この多孔質体に検体と金微粒子抗体標識の溶液を展開させる。検体内に抗体と特異的に反応する抗原が存在する場合には、抗原抗体反応により抗体標識金微粒子-抗原-検出用抗体として検出ラインに固定化され、金微粒子による着色（赤色）を目視することで、検体中の抗原の有無を判別できる。我々は、写真の現像技術を応用することで、直径 50nm の標識金微粒子を触媒として直径 10 μ m 以上の銀粒子を生成し（図 1）、視認度を 1,000 倍以上に高めることに成功した。また、新たに洗浄工程を加えることで、バックグラウンドの非特異的に吸着する金微粒子を大幅に低減することが可能となり、従来法に比べ 10–100 倍高感度に検出できる技術を構築した。

3. 実用化と今後の応用展開

これらの技術を盛り込んだ高感度な感染症診断試薬を、2011 年にまずインフルエンザ診断薬として実用化した。その後 5 項目の呼吸器感染症の診断薬として実用化しており、国内の小児科や内科の感染症の診断方法として普及してきている。また、本技術は、途上国を中心としたエボラ診断や結核診断など、グローバルヘルスへの貢献も目指して開発を続けている。

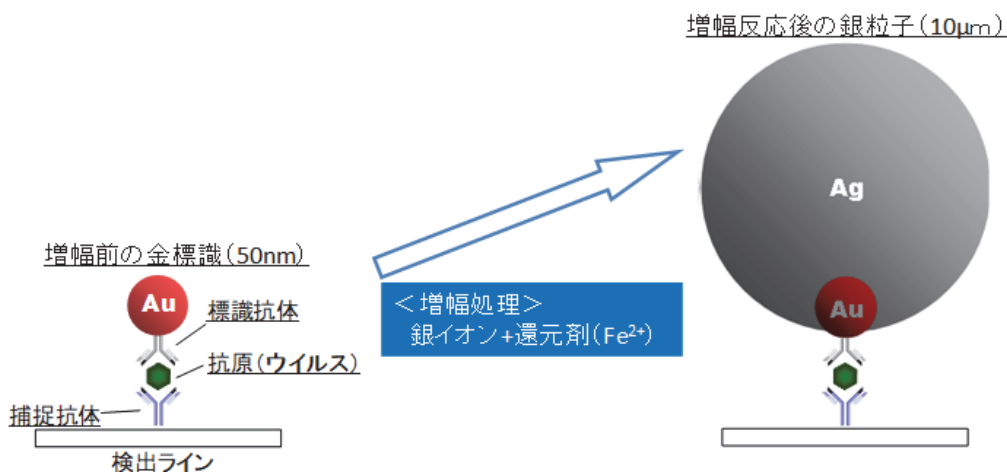


図 1. 銀増幅イムノクロマト法の原理

韌性に優れた高耐熱ビスマレイミド樹脂の開発

地方独立行政法人大阪産業技術研究所
大塚 恵子

近年、エレクトロニクス化が急速に進む自動車において、電子制御システムであるECUの搭載数が増加している。ECUの搭載場所はエンジンルームが中心であるが、今後、エンジンへの直接搭載や、エンジンに電子部品を統合する機電一体化など、より厳しい温度環境下に置かれると予測されている。このため、ECUに搭載されるパワーデバイスやプリント基板に使用される樹脂材料にも温度環境の厳しい箇所への搭載を可能とする性能が必要とされる。要求性能の一つとして200℃以上の高温に耐える長期耐熱性があり、高耐熱樹脂としてビスマレイミド樹脂が注目されているが、その優れた耐熱性の一方で脆いという欠点をあわせ持つことから、韌性の改善が要求されている。しかし、一般にビスマレイミド樹脂の耐熱性と韌性を向上させるための因子は相反するものであり、耐熱性と韌性の両立のためには、その材料設計が重要となる。

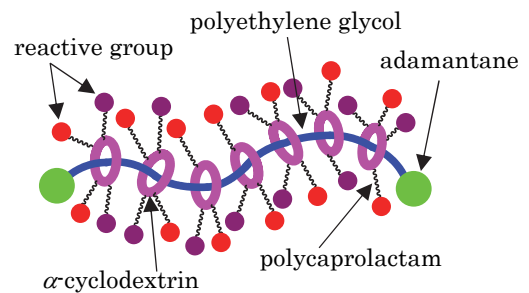


Figure 1 Structure of polyrotaxane

我々は、超分子ポリマーであるポリロタキサン(PR、図1)を改質剤として用いることで、ビスマレイミド樹脂の耐熱性を低下させずに韌性を向上させることを検討した。PRは、線状の軸高分子が複数の環状高分子を貫き、嵩高い置換基によってその軸末端が封鎖されており、軸高分子と環状高分子との間に共有結合が存在しない。よって、環状高分子は軸高分子上で自由にスライドや回転が可能であり、PRを他のポリマーと架橋させると、樹脂内部に生じた応力を緩和させる効果があることが知られている。

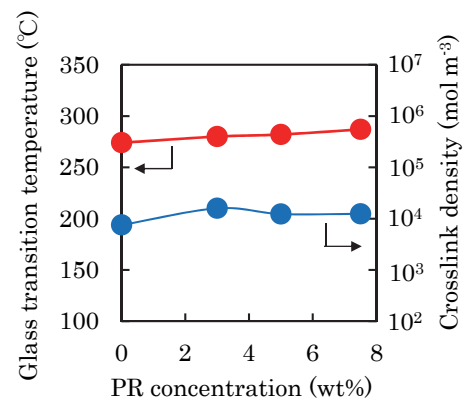


Figure 2 Heat resistance and crosslink density of bismaleimide resin modified with PR

本反応系は、 α -シクロデキストリンの側鎖末端基が水酸基とメタクリル基から成るPR、ビスマレイミド樹脂とアリル化合物のポリマーアロイであるベース樹脂から構成される。図2、3にポリロタキサン変性ビスマレイミド樹脂の物性を示した。PRは、 M_w 35000のポリエチレングリコールを線状高分子としており、一般にこのような長鎖脂肪族ユニットを導入した場合にはガラス転移温度の低下が予測されるが、本系においてはPRの配合によりガラス転移温度の上昇が認められた。また、PRの配合により架橋密度が増加したことから、PR中のメタクリル基がベース樹脂中のアリル基と反応することで緻密なネットワークを形成し、その結果、ガラス転移温度が上昇したと考えられる。さらに、破壊韌性値とアイゾット衝撃強度についてもPRの配合により大きく向上した。ポリロタキサン変性ビスマレイミド樹脂の破壊韌性試験後の破断面のSEM観察から、材料が塑性変形しながら延性破壊していることが認められ、PRの配合による材料の塑性変形能力の向上が韌性と耐衝撃性の向上をもたらしたと考えられる。

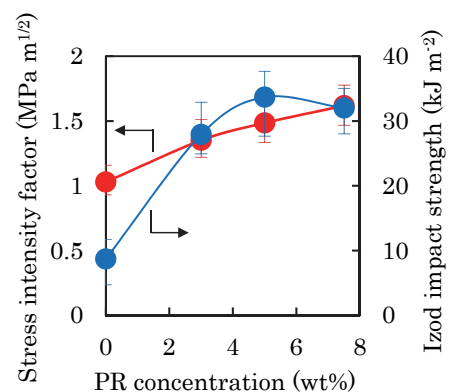


Figure 3 Stress intensity factor and Izod impact strength of bismaleimide resin modified with PR