The Technical Association of Photopolymers, Japan

フォトポリマー懇話会 ニュースレター

No.90 April 2020



フォトレジストとの関りを振り返って

メルクパフォーマンスマテリアルズ株式会社

田中初幸

1. 電子機器との関り

私が半導体デバイス(ICとかLSIというもの)を認識したのは、1970年から1980年の頃と記憶している。トランジスタラジオという機器はそれ以前よりあったが、ICという文字を冠したラジオなどのコマーシャルが気になったのはこの頃だった。これ以後カセットレコーダー、コンポーネントステレオ、CRTテレビなど数々のオーディオ機器をはじめ、多くの電気機器にIC、LSIが使用されるようになった。大学に入っ関とでまだ高価であったが発光ダイオード表示型の関数ではまだ高価であったが発光ダイオード表示型の関をですが市販されるようになり、その後ワードプロセッサーが、そして初期のパソコンが登場し著しい進化を遂げることになる。

振り返ってみれば、この50年の変革は目覚ましいものがある。いろいろな電子機器の基本的要素である半導体チップ(メモリーやマイクロプロセッサー)は1970年頃より世の中に出回り始め、その後周知の革新的な進歩を遂げて現在にいたっている。

1970年頃より日本の電子産業が急成長を始め、1976年には官民合同による国内でのLSI製造技術の確立を目指した超LSI技術研究組合が設立され、リソグラフィー分野においては電子線描画装置や縮小投影型露光装置などの分野で大きな成果があげられた。そして、これ以降の半導体デバイスや製造装置分野での地位を確立できたことになり、日本の半導体産業は輸出産業の花型としてしばらくの間君臨することになる。

私は大学卒業当時、日本の半導体産業が大いに躍進 している、そのような状況を認識することもなく、こ うした時代背景の中で半導体用リソグラフィー材料を 製造する業界に入ってきたわけである。

私がこの業界に入って初めに携わった仕事は、合成

ゴムを主原料にしたネガレジスト製造業務だった。このタイプのレジストは有機溶剤によって現像するものであり、現像中の膨潤が甚だしいため、膜厚が1 μm程度でも解像力は2~3 μmが限界であった。この当時のデバイスはメモリー容量でいうと64Kとか256Kのレベルだったが、その後急速に技術開発競争が繰り広げられるにいたった。

2. 半導体デバイスの高集積化

有名なムーアの法則¹¹が発表されたのは1965年である、当時フェアチャイルド社の半導体部門のダイレクターであったゴードン・ムーア(後にロバート・ノイスらと共にインテルを創立した人物)は「部品あたりのコストが最小になるトランジスタの集積密度は、毎年およそ2倍になる。」(後に2年でおよそ2倍と修正しているが、実際の高集積化の速さは18~24ヶ月で2倍くらい)という経験則を提唱した。

ムーアの法則を支えてきた背景には、IBMでDRAMを開発したロバート・デナードによるスケーリング則と称されている「MOSトランジスタは小型化すればするほど、高速かつ省電力できる。」という指針がある。これにより半導体デバイスの微細化のメリットは非常に大きいことが認識され、半導体デバイスの高集積化に向けて継続的な技術開発や投資が盛んに行われる原動力となった。

実際にムーアによる微細化の経験則は半世紀以上の時を経た今でも、その速度は緩みもなく続いている。 図-1をご覧頂きたい。

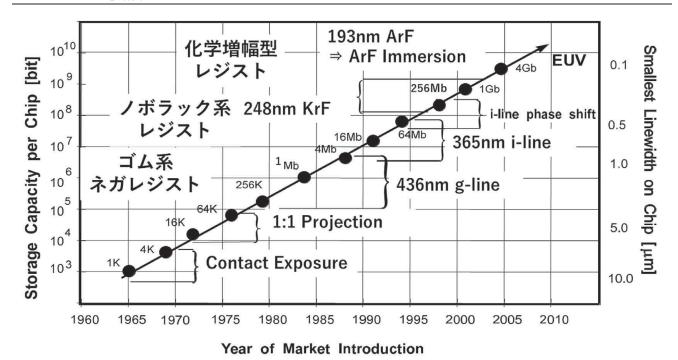


図-1 半導体チップの集積度とリソグラフィー技術

1960年から1970年代は架橋系のゴム系ネガレジスト とコンタクト露光装置が主に使用されていたが、微細 化する加工寸法への対応には限界があり、その主流は ジアゾナフトキノン系感光材(DNQ)とノボラック樹 脂の組成によるポジ型レジストに変わった。露光装置 はノボラック樹脂が硬くて脆い性質があることから、 レジスト(ウェハ)とマスクを密着させない非接触型 の露光装置が使用された。非接触型の露光装置は微細 化に伴ってプロキシミティ露光からプロジェクション 露光、縮小投影露光装置へ改良され、解像限界は次第 に伸びていった。当初、光による解像限界は0.5 μm前 後と言われ、早期より電子線やX線などのリソグラ フィー技術が並行して盛んに研究されていたが、量産 性の難しさなどの観点から、量産技術としては光リソ グラフー技術にその重きが置かれて推移している。レ ジスト材料側から見ればDNQ-ノボラック系レジスト の後に現れた反応形は化学増幅型のレジストである。

3. IC産業を支えたリソグラフィー技術

我々レジスト材料開発業務に携わっている者にとっては、レジストを評価するプロセスは身につけておかなければならないテクニックである。今の時代は基板の前処理から始まって、塗布、ベーク、露光、(PEB)、現像、リンス、乾燥、ベーク、SEM観察という一連の操作が精密な装置を扱うことによって効率的になされている。

フォトレジスト評価にブロードバンド用あるいは g線用レジストが開発されていた1980年代頃の実験 は、ウェハサイズは3~4インチが主流であり、露光 はコンタクトアライナーやプロジェクションアライ ナーが使用されていて、後にステッパが使用されるよ うになった。現像はディップ(浸漬)方式が採用され ていたが、ウェハ毎によるバラツキがあるため、現像 のプロセスがより安定しているパドル現像方式(毎葉 式でウェハ上に現像液を盛る方式)が採用されるよう になった。

現像処理が終わったらレジストのパタン断面を観察 する工程に入るのであるが、ウェハから断面観察用 の小片を作製し、電子顕微鏡(SEM)の台座につけて 試料室に入れて観察する。これまでのSEM観察工程は 昔から変わらないが、SEM本体の性能は隔世の感があ る。SEMは当初熱電子銃の陰極にタングステンフィラ メントを使用していた、その後、熱電子銃の陰極とし て六ホウ化ランタン(LaB₆)を使用したものが上市さ れた、タングステンフィラメントに比べて高い輝度が 得られるが、高い真空が必要であり、フィラメントの 寿命としては大きな改善はなされなかった。その後電 界放射型(Field Emission、FE)のものが開発され普 及している、これは陰極(冷陰極)に高電圧を印加 し、直下の第一陽極によって電子線を加速、続く第二 陽極以降で電子線束を制御するものである。FEは熱 電子銃と比較して解像度が高く高倍率での観察が可能 であり、フィラメント(プローブ)の寿命が長いとい う利点がある。

SEM観察した後、その画像処理の方法であるが、今の時代はSEM画像を簡単に取り込みができ、大容量メモリーに高速で多量に保存することができる。一方、g-線レジストを開発していた頃の、かつての方法はカメラでフィルムにSEM画像を撮影し、撮影したフィルムを暗室に持って行き、これを現像していた、すなわち現像→定着→水洗→水切り→乾燥という手順を取り、ネガフィルムを仕上げる。次にそのネガフィルムを印画紙に焼付ける工程に続く、ネガフィルムの画像を印画紙に焼付けたら、同様に現像→定着→水洗→乾

燥という工程をとり、やっとSEM写真ができ上がるという工程であった。おかげでネガフィルムから写真を 仕上げるまでのプロセスが身についた。

そのような技術革新が塗布装置、露光装置、現像装置、測定・分析装置などの各分野において実施され、これらの技術革新がデバイスの高集積化を支えてきていると思う。

4. レジスト材料の変遷

先にも述べたが、私がこの業界に入った頃、初めて扱ったレジスト材料は環化ポリイソプレンゴムとビスアジド系架橋剤の組合せによるネガレジストであった(図-2)²⁻⁵⁾。この系のレジストの溶剤は芳香族又は脂肪族溶剤を使用しており、現像時に膨潤現象が甚だしく、良好な解像性は得られない。

図-2 環化イソプレンゴム+ビスアジド

デバイスの高集積化に伴い、この系のネガレジストから膨潤現象が起り難く解像性能が期待できる、ノボラック樹脂+ジアゾナフトキノン系感光材の組合せによるポジ型レジストが量産使用されることになった $^{6-8}$ 。

このタイプのレジストはプロジェクションアライナーやg-線、i-線露光装置にて使用されており、現在も主要なレジストとして大量に使用されている(図-3)。

$$D = H, \quad \sharp \not \sim l \sharp \qquad 0$$

$$S0_2^-$$

ノボラック樹脂 ジアゾナフトキノン感光材 図-3 **ノボラック樹脂+DNQ感光材**

ノボラック+DNQ感光材系のレジスト反応機構は非常に興味深いものがある。この感光材は光反応により分解して、N₂を放出し、周囲の水分と反応してカルボン酸に変わり、アルカリ性現像液に溶解する。この時に分解した感光材の光吸収が低下することにより透明化(ブリーチング)して、レジスト膜内の光学コントラストが向上する。また、非露光部はアルカリ現像液

と接触することにより、感光材とノボラック樹脂とが カップリング反応を起こして高分子量化することによ り、溶解抑止効果が現れる。このような現象をはじ め、この系のレジスト組成にはまだ反応メカニズムが 解明されていない現象が多くみられる。

続いてKrFエキシマレーザーステッパ(248 nm)用途に表れたレジスト材料系が化学増幅型レジストである⁹⁻¹⁶。ノボラック樹脂は248 nm領域での光吸収が大きすぎるため、露光時にレジスト膜の下方まで光が届かず、解像性やレジスト形状が劣化してしまう。そこで248 nmの光吸収が小さいポリマーとしてPHS(ポリヒドロキシスチレン)が採用された。この樹脂はDNQ感光材との相性が悪く、非露光部がアルカリ現像液と接触しても溶解抑止効果が現れない事実もあり、PHSに脱離型の保護基を結合し、非露光部の溶解性を抑制した。この保護基を脱離する反応は、アミノ酸合成時によく使用される酸触媒反応が用いられることになる(図-4)。

t-BOC 保護化 PHS 樹脂 トリ-p-トリルスルホニウムトリフレート

図-4 保護化ポリマー+PAG

図-4に化学増幅型レジスト組成の一例を示した、PHSの一部をt-BOCで保護し溶解性を制御したポリマーと、PAG(光酸発生剤)としてオニウム塩を組合わせたものである。化学増幅型のレジスト組成は光が照射されるとPAGから酸が発生し、その酸が脱保護反応を起こし、さらにプロトンを生成して連鎖反応形態をとるものである。この反応系は露光部で発生した酸が熱工程(PEB)で脱離反応を起こすが、露光工程とPEB工程の間に微量の塩基性物質などが存在すると、酸が失活して反応が進まなくなる現象が起こる。そのために化学増幅型レジストを使用する工程では、そのようなコンタミネーションがない環境が整えられている。

5. レジストケミストリーの面白み

長年レジスト開発に携わってきたが、民間企業における開発業務であったこともあり、とにかく目標性能を出すための材料開発を行ってきた。原材料を変えると特性に変化が起こる実験の積み重ねをデータベースとして蓄積して、これを元に目標特性を出すためにはどのようなアプローチがあるか? さらなる議論と実験を重ねて開発業務を遂行してきた思いがある。

私が経験した仕事の中では、ノボラック+DNQ感光材の組成+反応メカニズムに興味が尽きないものがあり、特にDNQ感光材の挙動に面白さがあると思う。

DNQ感光材は我々がレジストに期待している光照射により分解して周囲の水と反応し、酸になってアルカリ現像液に溶解する反応の他に、条件によってさまざまな反応が起こり得るものである(図-5)。

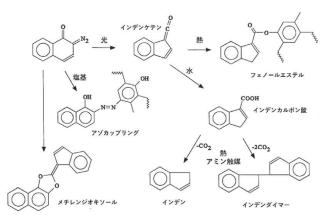


図-5 DNQ PACの副反応

さらにはレジストを使用する工程において発生する問題の原因究明やその対策にも相当の時間を費当したが、原因を特定し対策を講じて、その対策があることを検証できた喜びもまたひとしては、ウェハをを経証できたラブルとしては、ウェハの経生、レジスト自体の発生、レジスト自体の発生や必要を他の発生、レジスト自体の発生や感度の変化)、ベーク処理の依頼との接着性(基板の差異による影響)だたられたでは、ちの接着性、ドライエッチの性など、挙げたられただとり、で変に生かす手法は身につけるといいたらは現象論的なアプローチはならにもちるらにありしていまり。

参考文献

- 1) Gordon E. Moore: Electronics, 38, [8] April 19, 1965.
- 2) Kodak Co., U.S.Pat., 2852379 (1958)
- 3) W.L.Hunter, P.N.Crabtree, *Photo. Sci. Eng.*, **13**, 271 (1969)
- 4) J.D.D' Ianni, F.J.Naples, J.W.Marsh, J.L.Zarney, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1171 (1946)
- 5) R.K.Agnihotori, D.L.Falcon, F.P.Hood, L.G.Lesoine, C.D.Needham, J.A.Offenbach, *Phot. Sci. Eng.*, **16**, 443 (1972)
- 6) Sus, *Justus Liebigs Annalen der Chem.*, **556**, 65, 85 (1944)
- 7) J.Packanski, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 1049 (1980)
- 8) R.Dammel, SPIE Tutorial Text, "Diazonaphtoquinon-based Resists", Vol.TT 11 (1993)
- 9) H.Ito, C.G.Willson, Polym. Eng. Sci. 23, 1012 (1983)
- O.Nalamasu, M.Cheng, J.M.Kometani, S.Vaidya, E.Reichmanis and L.F.Thompson, *Proc. SPIE* 1262, 32 (1990)
- 11) N.Kihara, S.Saito, T.Ushiroguchi and M.Nakase, *J. Photoplym. Sci. Technol.*, **8** [4], 561 (1995)
- S.A.MacDonald, N.J.Clecak, H.R.Wendt, C.G.Willson, C.D.Snyder, C.J.Knors, N.B.Deyoe, J.G.Maltabes, J.R.Morrow, A.E.MacGuire and S.J.Holms, *Proc. SPIE* 1466, 2 (1991)
- 13) M.Takahashi, et. al., *J. Photopolym. Sci. Technol.* **7** [1], 31 (1994)
- R.D.Allen, G.M.Wallraff, R.A.DiPietro, D.C.Hofer and R.R.Kunz, *J. Photopolym. Sci. Technol.* 7 [3], 507 (1994)
- 15) K.Yamashita, et. al., *J. Vac. Sci. Technol.*, **B11**[6], 2692 (1993)
- 16) K.Nakano et. al., Proc. SPIE 2195, 194 (1994)

【研究室紹介】

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 東・山本研究室 教授 東 正樹

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所の東と申します。当研究所は前身を応用セラミックス研究所ということからもわかるとおり、ポリマー、金属と並ぶ3大材料の一つである、セラミックスに関する研究を行っています。セラミックスは硬くて耐熱性に優れるため構造材料として使われるほか、導電性ポリマー同様、電子デバイスとしても用いられます。我々は人造ダイヤモンドに用いられる超高圧合成と、原子をバラバラにして並べ直す薄膜育成、そしてSPring-8の放射光 X 線を用いた回折実験や各種分光

測定を駆使して、磁性、強誘電性、超伝導などの電子機能を持つ新しいセラミックス材料の開発をしています。その一例が、強磁性強誘電体を用いた電場印加磁化反転の実現です。



図 1. 研究室集合写真

BiFeO。は、巨大な自発分極を持つ強誘電体であるこ とに加えて、Fe³⁺に由来する磁性の共存が期待される ことから注目を集めています。この物質は隣り合うス ピンが反対を向く反強磁性体です。反強磁性体でも、 隣り合うスピンがわずかに傾くことで弱強磁性と呼ば れる自発磁化を持つことがありますが、BiFeOgではこ うして生まれた局所的な磁化が、62 nmの周期で方向 を一回りさせてしまう、サイクロイドと呼ばれる変調 構造を持つため、自発磁化は発現しません。我々は、 鉄イオンを一部コバルトで置換したBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃では、 サイクロイド変調が消失し、室温で弱い強磁性を示す マルチフェイック物質になることを見いだしました。 電気分極と自発磁化が直交するため、電場印加による 分極反転に伴って、自発磁化も反転することが期待さ れます。実際、パルスレーザー蒸着法で成膜した薄膜 試料において、圧電応答顕微鏡と磁気力応答顕微鏡と いうプローブ顕微鏡観察を組み合わせることで、図2 のように、電場印加磁化反転を観測することに成功し ました。HDDなどの磁気メモリでは、磁気情報書き込 みのためにコイルに電流を流して磁場を発生すること が必要で、そのための消費電力の増大が問題になって います。電場印加磁化反転現象は、超低消費電力不揮 発メモリに応用できると期待しています。

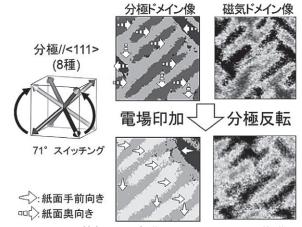


図 2. GdScO₃基板上に成膜したBiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃薄膜の強 誘電・強磁性ドメイン構造。紙面奥から手前へ の分極反転の前後で、磁気ドメインのコントラ ストが反転している。

このような電子材料の研究の中から、温めると縮む 負熱膨張という、力学的な性質を持つ材料をみつけま した。これを用いてポリマーの熱膨張を相殺し、ゼロ 熱膨張コンポジットを実現しようというわけで、樹脂 メーカーの方々とのお付き合いが広がりつつありま す。

原子振動の増大に起因する熱膨張は、固体、液体、気体の別によらない物質の基本的な性質ですが、材料の応用において、位置決めのずれや、界面の剥離といった深刻な問題を起こします。例えば純鉄の線熱膨張係数は $\alpha=11.6\times10^6/\mathrm{K}$ ですから、 $10~\mathrm{cm}$ の鉄の棒は、 $1~\mathrm{cm}$ 0の昇温で $1.16~\mathrm{mm}$ 膨張します。この値は最近のLSIのゲート幅である $10~\mathrm{nm}$ 0100倍以上です。また、ポリマー、金属、セラミックスなどの熱膨張係数の違いは、異種接合界面の剥離や断線といった深刻な障害につながります。こうしたことから、ナノテクノロジーの進展に伴い、熱膨張抑制技術への要求が高まっています。

一般にガラスの線熱膨張係数は小さく、パイレック スの線熱膨張係数は273~573Kで3×10⁻⁶/K程度です。 Li,O-Al,O₃-SiO₂を主成分とするガラスマトリックス 中に、小さい負熱膨張を示すβ-ユークリプタイト (β-LiAlSiO₄) 固溶体やβ-スポジュメン (β-LiAlSi₂O₆) 固溶体の結晶質を析出させた結晶化ガラスは、熱膨張 がほぼゼロであるため、半導体露光装置、食器、電気・ ガス調理機器のトッププレートなどに広く使われてい ます。図 3 (a)にβ-ユークリプタイトの結晶構造を模 式的に示します。イオン結合性の二次元面が共有結合 でつながっていて、昇温によって面内が膨張すると、 熱膨張の小さい c 軸方向は収縮します。これにより、 トータルの体積が減少する、負の熱膨張が起こりま す。ガラスの熱膨張は小さいため、 $\alpha = -3 \times 10^{-6}$ /Kとい うβ−ユークリプタイトの負熱膨張で相殺することが できますが、ポリマーの熱膨張を抑制するためには、 さらに大きな負熱膨張を示す材料を開発する必要があ ります¹⁻³⁾^

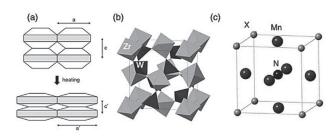


図3. 代表的な負熱膨張材料の構造.

- (b) タングステン酸ジルコニウム、
- (c) マンガン窒化物逆ペロブスカイト

 β -ユークリプタイトのように、結晶構造の特異性に起因して負熱膨張を発現する化合物群を、Open Framework型と呼びます。代表的なものとしては、 ZrO_6 八面体と WO_4 四面体が頂点共有でつながった結

晶構造を持つ図3(b)のZrW₂O₈があります。共有されていない頂点があることなどから、結晶格子内には多くの空隙があります。昇温すると、熱振動のため、多面体間の角度が小さくなり、空隙が減少することで、結晶格子全体の収縮が起こります。1996年のEvans、Sleightらによるこの発見により、負熱膨張の研究が活発化しました。この材料は現在からJX金属株式会社から購入可能です。

次に注目を集めたのは、竹中、高木による2005年の逆ペロブスカイトマンガン窒化物です。図 3(c)のように、八面体の中心にNが、頂点にMnが位置することから、逆ペロブスカイトと呼ばれる Mn_3 GaNと Mn_3 ZnNは、常磁性から反強磁性への一次転移に際して磁気体積効果を示し、低温の反強磁性相の方が約 2%体積が大きい特徴を持ちます。ここでGaやZnを一部GeやSnで置換すると、一次転移に伴う急激な体積変化が緩慢になり、連続的な負の熱膨張がおこります。さらにNをCで同時置換することで、室温付近の線熱膨張係数は $-30\times10^6/K$ を超えます。こちらは㈱高純度化学研究所がSmartecの商品名で販売しています。

我々のグループは2011年、高圧合成したペロブスカ イト型酸化物Bi₁-ҳLaҳNiO₃が、-80×10⁻⁶/Kもの負熱膨張 を示すことを報告しました⁴⁾。図 4 (a) の通り低温では ビスマスが 3 価と 5 価に不均化した (Bi,La)³⁺0.5Bi⁵⁺0.5Ni²⁺O₃ の電荷分布を持っていますが、昇温するとBi⁵⁺とNi²⁺の 間で金属間電荷移動が起こり、図 4 (b) の (Bi,La)3+Ni3+O。 になります。Ni²⁺→Ni³⁺の酸化に伴いペロブスカイト構 造の骨格を形成するNi-O結合が収縮すると、結晶格子 全体の体積が3%程収縮します。この転移は一次です が、体積の大きな低温相と小さな高温相が分率を変え ながら共存するため、連続的な負熱膨張が起こりま す。また、ニッケルを一部鉄で置換したBiNi_{0.85}Fe_{0.15}O₃ では線熱膨張係数は-187×10⁻⁶/Kに達し、わずか18 vol%の添加でビスフェノール型エポキシ樹脂の熱膨 張を抑制することができます(図4(c))⁵⁾。この材料 は日本材料技研株式会社からサンプル出荷が始まりま した。

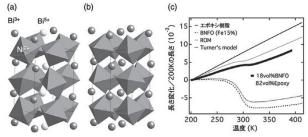


図 4. BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O₃の低温相 (a)、高温相 (b) の結晶構造 と、エポキシ樹脂コンポジットの熱膨張特性 (c)

図 4(c) は、 $BiNi_{0.85}$ Fe_{0.15}O₃ 18 vol%/エポキシ樹脂コンポジットの、熱膨張測定の結果です。全温度範囲で母材の熱膨張が抑制されており、300-330K($27-57^{\circ}C$)の狭い温度範囲ではありますが、ゼロ熱膨張が実現しています。コンポジットの線熱膨張は、ホスト材と

フィラーの熱膨張係数の単純な加重平均であるrule of sum (ROM)よりは小さいが、ホストが3.2 GPa、フィ ラーが138 GPaというヤング率を考慮した、ターナー のモデルで計算した値よりは大きくなっています。こ れは、一つには熱膨張差の大きいフィラーと樹脂の界 面の剥離のためだと考えられます。界面の接合の悪さ は温度履歴の出現にもつながるため、フィラー表面を 改質し、界面の接合を向上させることが今後の課題で す。また、フィラーの密度が低く、フィラー間の距離 が遠いため、応力が到達しない領域が多くなり、Turner のモデルにおける均一な歪の仮定が成り立たないこと も、予測される熱膨張抑制効果が実現しない理由だと 考えられます。今後負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制 技術が普及するためには、複合材料の熱膨張係数を予 測する理論の整備も必要です。ポリマー研究者の皆さ まと協力して、こうした問題を解決していきたいと思 います。

- 1) K. Takenaka, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **13**, 013001 (2012).
- J. Chen, L. Hu, J. Deng and X. Xing, *Chem. Soc. Rev.*,
 44, 3522 (2015).
- 3) 東 正樹、岡 研吾、山本 孟、酒井雄樹、応用 物理、**88**,[3] 185 (2019).
- 4) M. Azuma, W-T Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N, Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa and J. P. Attfield: *Nature Commun.*, 2, 347 (2011).
- K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K. Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M.Takano, and M. Azuma, *Appl. Phys. Lett.*, 106, 061912 (2015).



【新製品·新技術紹介】

触媒促進水熱酸化法による汚染水高度処理技術の開発

大阪市立大学大学院工学研究科 教授 米谷 紀嗣

1. はじめに

近年、難分解性ハロゲン化合物による地下水、河 川、土壌などの汚染が深刻な社会問題となっている。 先端技術デバイスの製造工場などから排出される汚染 物質は多様化しており、特に難分解性の有機ハロゲン 化合物は処理が困難であり、それらを安全かつ低コス トで高度処理する技術が求められている。水熱酸化法 とは高温高圧状態の水を反応場とし、酸素や過酸化水 素を酸化剤に用いて有害物質を分解・無害化する技術 のことである。酸化剤の熱分解で生じる強い酸化力を 有するヒドロキシルラジカル (・OH) が主な活性種と なり、PCBやダイオキシンのような難分解性有機ハロ ゲン化合物でも、本手法で安全かつ迅速に分解処理す ることが可能であることが知られている。しかし、水 熱酸化法で難分解性有機ハロゲン化合物を完全分解す るには、一般に水の臨界点(374℃、22.1 MPa)を超 える厳しい反応条件を必要とするため、コスト面に問 題を抱えている。そこで、触媒を用いて反応条件を緩 和し、エネルギーコストの低減と反応装置の簡素化を 図る試みがなされてきたが、これまでのところ実用レ ベルの触媒は開発されていない。著者らは水熱酸化法 を工場などの汚染物質・廃液・排水の処理技術として 普及させることを目指し、2012年頃から水熱酸化法に 用いる触媒の開発に取り組んできた。その結果、酸化 タングステンまたはチタニア担体に銅を担持した触媒 材料(Cu/WO。またはCu/TiO。)を用いることで、難分 解性有機塩素化合物の水熱酸化分解に必要な反応温度 と圧力を大幅に下げることに成功した^{1,2)}。さらに、酸 化銅(I)(Cu₂O)が極めて高い触媒作用を有するこ と見出し、その作用機構は銅イオンによるフェントン 型反応に起因することが明らかになってきた3.40。本稿 では、これらの研究成果について紹介する。

2. Cu/WO₃および Cu₂Oの触媒作用

難分解性有機ハロゲン化合物のモデル物質として、クロロベンゼンまたは 4-クロロフェノールを用いた。 Cu/WO_3 を合成するため、含浸法により三酸化タングステン粉末に0.5 wt%のCuを担持した。クロロベンゼンまたは 4-クロロフェノール(1.0 mM)、酸化剤の過酸化水素(0.1 vol%)、触媒(0.2 g/dm³)を懸濁した水溶液を調整し、この溶液をHPLCポンプを用いて圧力30 MPa、温度 $25\sim400^{\circ}$ C、流速0.3 cm³/minでハステロイ製高温高圧反応器(内容積:約1.0 cm³)に連続注入し、反応させた。反応後の溶液に残存するクロロトグラフィー(水素炎イオン化型検出器)および高速液体クロマトグラフィー(0V検出器)を用いて分析した。

図 1 はCu/WO₃を触媒に用いて25~400°Cの各反応温 度でクロロベンゼンの水熱酸化処理を行った際の分解 率を示している。比較のため、無触媒条件での結果も 一緒にプロットしている。まず無触媒条件(通常の水 熱酸化法)の結果を見ると、反応温度25~200℃でク ロロベンゼンはほとんど分解されず、超臨界条件の400 ℃でも分解率は40%弱であった。このことから、クロ ロベンゼンのような難分解性有機ハロゲン化合物を通 常の水熱酸化法で完全分解するには、相当な高温高圧 の反応条件を必要とすることが分かる。一方、Cu/WO。 を触媒に用いるとクロロベンゼンの分解率は大幅に上 昇し、200℃でほぼ100%の分解率に達した。触媒担体 のWO。自体にはほとんど触媒作用がないので、分解促 進の要因はCuの触媒作用によるものと考えられる。ほ ぼ同様の結果はCu/TiO₂を触媒に用いた場合でも得ら れた。

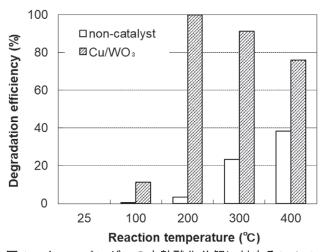


図1 クロロベンゼンの水熱酸化分解に対するCu/WO₃ の触媒作用と反応温度の関係。

さらに優れた触媒の探索を目指し、さまざまな銅化合物について触媒作用のスクリーニングを行った。その結果、 Cu_2O が高活性であることを見出した。図 2は Cu_2O または酸化銅(II)(CuO)を触媒に用い、圧力10 MPa、反応温度20~200 $^{\circ}$ Cで 4-クロロフェノールを水熱酸化処理した結果である。 Cu_2O を触媒に用いた場合、反応温度133 $^{\circ}$ Cでクロロフェノール分解率はほぼ100%に達し、CuOと比較して Cu_2O は非常に高い触媒作用をもつことが分かった。

無触媒条件における水熱酸化反応は、主に酸化剤の熱分解で生じる・OHによって引き起こされる。一方、触媒に Cu/WO_3 や Cu_2O を用いた場合、以下に示すフェントン型反応によって生じる・OHが対象物質の分解

に関与していると推測した。

$$Cu^{+} + H_{2}O_{2} \rightarrow Cu^{2+} + \cdot OH + OH^{-}$$
 (1)

$$Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + \cdot OOH + H^+$$
 (2)

上記のフェントン型反応では、Cuイオンが酸化還元を繰り返しながら触媒として機能する。Cu₂OとCuOの比較(図 2)より、Cuイオンの価数の違いが触媒作用に大きな影響を与えることが明らかとなったが、これは式(1)のフェントン型反応で 1 価のCu[†]イオンが必要であることに起因すると考えられる。また、常温常圧より水熱条件下で触媒作用が増大するのは、Cuイオンの水和構造や水の物性(誘電率、イオン積など)の大きな変化によりCu²⁺に対するCu[†]の相対的な安定性が増し、律速段階である式(2)の反応が加速するためだと考えられる。

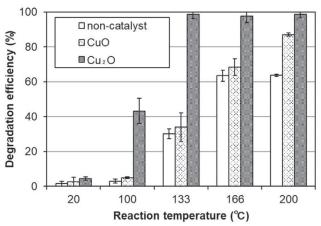


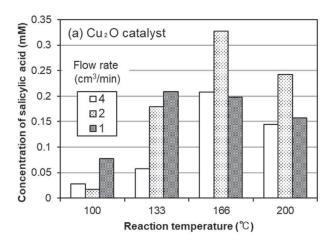
図 2 4-クロロフェノールの水熱酸化分解に対する CuOおよびCu₂Oの触媒作用の比較。

3. 触媒作用機構

前節で述べた触媒作用機構を裏付けるため、水熱酸化処理時に生成する・OHの半定量的分析を試みた。一般にラジカル種の検出法として電子スピン共鳴法がよく用いられるが、今回のような水熱条件下での測定は困難であるため、安息香酸をプローブ分子に用いた間接的な分析法を採用した。図3に示すように、安息香酸は・OHを効率的に捕捉してサリチル酸を生成することが知られている。そこで、有機ハロゲン化合物の代わりに安息香酸を溶解した反応溶液に対し水熱酸化処理を行い、処理後のサリチル酸の生成量から・OHの生成量を間接的に推測した。

図 3 安息香酸による・OHの捕捉とサリチル酸の生成。

図4にCu₂Oを触媒に用いた場合と無触媒条件で、 1 mMの安息香酸を溶解した反応溶液の水熱酸化処理 を行った時に生成したサリチル酸の濃度を示す。反応 温度を100~200 ℃で変化させ、さらに流速を1~4 cm³/ minの範囲で制御することで正味の反応時間を変化さ せた。無触媒条件の場合、生成したサリチル酸の濃度 は0.01~0.05 mMと微量であり、反応温度の上昇または ポンプ流量の減少(すなわち反応時間の増加)に伴っ て増大する傾向を示した。サリチル酸の生成量が微量 であることから、反応系中に生成した・OHも微量で あると考えられる。無触媒条件では過酸化水素の熱分 解によって・OHが生成し、熱分解の活性化エネル ギーが非常に高いために200℃以下では生成量が微量 であったと推測される。一方、Cu₂Oを触媒に用いた場 合、サリチル酸の生成量は劇的に増大した。また、サ リチル酸の濃度が最大となった反応温度は166℃で あり、この温度は4-クロロフェノールの水熱酸化処 理において触媒作用が最も顕著に表れる温度とおお むね一致した。以上の結果より、100~200°Cの反応温 度で顕著に見られるCu₂Oの触媒作用は・OHの生成量 の増大に起因することが明らかになった。また、Cu₂O 触媒とCuO触媒の比較実験の結果と合わせた考察か ら、その生成のメカニズムは前節で述べたCuイオン によるフェントン型反応であると結論付けた。



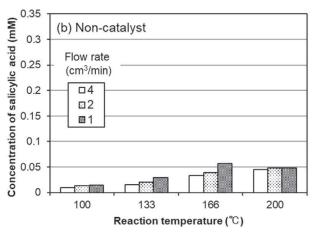


図 4 サリチル酸生成量の反応温度依存性および流速 依存性。(a) Cu₂O触媒、(b) 無触媒条件。

4. おわりに

本稿では銅触媒を用いた水熱酸化法による難分解性 有機ハロゲン化合物の分解処理法に関する研究成果に ついて紹介した。触媒を用いることで汚染物質の分解 に必要な反応温度と圧力を、大幅に下げることが可能 となり、これにより、処理時の省エネルギー性が向上 するだけでなく、反応装置の簡素化も可能になるの で、コスト面での改善が期待される。今後は本技術の 実用化を見据え、反応装置のスケールアップなどに取 り組んでいきたいと考えている。

参考文献

- 1) N. Kometani, Y. Sumiyoshi, *Chem. Lett.*, **42**, 804 (2013)
- 2) A. Shimokawa, H. Honda, K. Nakao, N. Kometani, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **46**, 821 (2013).
- 3) 米谷紀嗣, 中尾恭平, 本田弘樹, 材料, **63**, 674 2014).
- 4) 米谷紀嗣, 高見玲奈, 中尾恭平, 混相流, **29**, 302-308 (2015).

【会告1】

第37回国際フォトポリマーコンファレンス

マイクロリソグラフィー、ナノテクノロジーとフォトテクノロジー ー材料とプロセスの最前線ー

会期:5月18日(月)~21日(木)

会場:幕張メッセ国際会議場

主催:フォトポリマー学会(The Society of Photopolymer

Science and Technology : SPST)

協賛:フォトポリマー懇話会、日本化学会、

高分子学会、千葉大学

後援:応用物理学会

テーマ

A. 英語シンポジウム

- A1. Next Generation Lithography, EB Lithography and Nanotechnology
- A2. Nanobiotechnology
- A3. Directed Self Assembly (DSA)
- A4. Computational/ Analytical Approach for Lithography Processes
- A5. EUV Lithography
- A6. Nanoimprint Lithography
- A7. 193 nm Lithography Extention
- A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing
- A9. Advanced Materials for Photonic/ Electronic Device and Technology
- A10. Strategies and Materials for Advanced Packaging, Next Generation MEMS
- A11. Chemistry for Advanced Photopolymer Science
- A12. Organic Solar Cells Materials, Device Physics, and Processes
- A13. Fundamentals and Applications of Biomimetics Materials and Processes
- A14. General Scopes of Photopolymer Science and Technology
- P. Panel Symposium "EUV Lithography toward 10 nm and below"
- B. 日本語シンポジウム
 - B1. ポリイミド及び高温耐熱樹脂ー機能化と応用

- B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化
- B3. 光機能性デバイス材料
- B4. 一般講演
- (1) 光物質科学の基礎 (光物理過程、光化学反応など)
- (2) 光機能素子材料 (分子メモリー、情報記録材料、 液晶など)
- (3) 光・レーザー・電子線を活用する合成・重合・ パターニング
- (4) フォトファブリケーション(光成形プロセス、 リソグラフィ)
- (5) レジスト除去技術
- (6) 装置(光源、照射装置、計測、プロセスなど)

参加費:

- 4月15日まで
 - 一般35,000円、学生10,000円、懇親会5,000円
- 4月16日以降
- 一般50,000円、学生25,000円、懇親会6,000円

参加申込:

https://www.spst-photopolymer.org/ をご覧いただく か事務局 (TEL: 043-290-3366) までお問い合わせ下さい。

展示会:

コンファレンス期間中、展示会を併設いたします。 展示会出展企業を募集いたします。下記事務局にお 申し込みまたはお問い合わせ下さい。

第37回 国際フォトポリマーコンファレンス事務局 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学共生応用化学専攻 唐津 孝

TEL: 043-290-3366 FAX: 043-290-3401

E-mail: office@spst-photopolymer.org

【会告2】

【令和2年度総会】 【第237回講演会】

新型コロナウイルス感染症の影響により、令和2年4月23日に開催を予定しておりました令和2年度総会ならびに第237回講演会は中止することになりました。

【第238回講演会】

日時: 6月25日(木) 13時から 会場:森戸記念館 第1フォーラム

テーマ:『フォトポリマーの新材料、新技術』 参加費:会員:1社2名まで無料(要、会員証呈示)

> 非会員:3,000円、学生:2,000円 (いずれも予稿集代を含む)

申込方法:

ホームページ(http://www.tapj.jp)のメールフォームにて送信、又は氏名・所属・連絡先を明記の上FAXにて事務局(043-290-3460)まで。 定員:95名(定員になり次第締め切ります)



2020年4月1日発行

編集者 小関健一 発行人 鴨志田洋一

発行所 フォトポリマー懇話会事務局

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町1-33

千葉大学大学院工学研究院 融合理工学府 物質科学コース内 電話/FAX 043-290-3460 URL: http://www.tapj.jp/