

News Letter

フォトポリマー懇話会 No.109 January 2025



配位高分子は半導体製造に貢献できるか？

大阪公立大学 大学院工学研究科 物質化学生命系専攻 教授

山田 裕介

はじめに

現在、私はプルシアンブルーに代表されるシアノ架橋金属錯体という多孔性配位高分子の研究を行っています。この配位高分子を用いて、主に固体触媒の開発を行っています。対象とする反応の一つは光触媒反応です。これまでに光触媒反応により、水と空気中の酸素から半導体ウェハの洗浄に利用できる過酸化水素を合成することに成功しています。最近、この配位高分子を解重合して溶かすことにも成功しましたので、本稿で合わせて紹介させていただきます。もちろん、フォトポリマー懇話会の会員の皆様とは、全く異なる種類の高分子の話題になることは承知しておりますが、「光」や「過酸化水素」、「溶解」などといったフォトポリマーと共通のキーワードを含む話題ですので、お付き合いいただければ幸いです。

シアノ架橋金属錯体が持つ欠陥と細孔構造

代表的なシアノ架橋金属錯体であるプルシアンブルー型錯体は、異種の金属イオンがシアノ配位子のC側とN側に選択的に配位し、それぞれが6配位の立方晶のジャングルジム型構造を持ちます。C側に結合した金属イオン (M^C) とN側の金属イオン (M^N) が同数である場合には、欠陥のない構造となります(図1a)。シアノ架橋金属錯体は、一般には $[M^C(CN)_6]^{n-}$ に適当な金属イオン (M^N)^{m+} を反応させることで合成されますが、電荷補償の関係から含まれる M^N の数が M^C より多くなる場合がよく見られます。その場合、 M^N とCNの比は6よりも小さくなることから、 M^N イオンは配位不飽和な状態を取ります。2020年にSimonovらは、この M^N イオンと M^C イオンの数の比が、シアノ架橋金属錯体が持つ細孔型構造に違いを生じさせることを実験的に確認しています¹⁾。すなわち、 M^N/M^C が1.33

(M^C と M^N の価数が2と3の場合など) の場合には、内部に拡張された空間(穴)を与えるのみですが(図1b)、 M^N/M^C が1.5となると、穴が連結されることで細孔を生じます(図1c)。一般にプルシアンブルー型錯体のミクロ細孔のウィンドウサイズは5 Å程度ですが、このような細孔を生じることで、大きな分子であっても細孔内部にまで侵入することが可能となります(図1)。

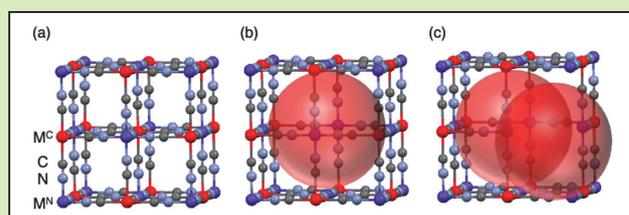


図1. M^N/M^C 比に依存したプルシアンブルー型錯体における欠陥。 $M^N/M^C =$ (a) 1 (欠陥なし)、(b) 1.33 (ディスクリートの内部欠陥)、(c) 1.5 (連続欠陥による細孔生成)

光触媒反応への応用

大きな分子が細孔の内部にまで侵入できるようになると、光増感剤を用いた光触媒反応を効率よく行うことができます。水の光酸化反応は、水を電子源として水素などの高エネルギー化学物質を合成するために重要な反応です。これまでに $Co^{II}1.5[Co^{III}(CN)_6]$ の組成式で表されるシアノ架橋金属錯体が、光増感剤を用いる水の酸化反応において高い触媒活性を示すことが報告されていましたが、その理由については明らかになっていませんでした²⁾。私はこの高い触媒活性がシアノ架橋金属錯体の持つ欠陥構造に由来するのではないかと考え、コアシェル構造を持つナノ粒子を利用して以下の実験を行うこととしました。すなわち、水の酸化に対し触媒活性を示さ

ないコア粒子 ($\text{Cu}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) の表面に、活性を示す触媒層 ($\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) を積層させることでコア-シェルナノ粒子を合成し、その触媒活性のシェル層の厚みへの依存性を調べました³⁾。もし、触媒反応がシェル層の表面のみで起こるのならば、シェル層の厚みがモノレイヤーまでしか触媒活性は向上しないと予想されます。しかし、実際に得られた結果は、モノレイヤー厚み (~1 nm) を大きく超えた7 nmまで触媒活性が向上し続けるというものでした (図2)。これはシェル層の最表面だけではなく、内部にまで光増感剤が侵入し、表面下にある金属イオンも反応活性点として利用できたためであると考えられます。すなわち、マイクロ多孔性金属錯体の表面に欠陥が生じることでできたナノ細孔構造が、触媒活性を向上させるのに役立つことが明らかとなりました。

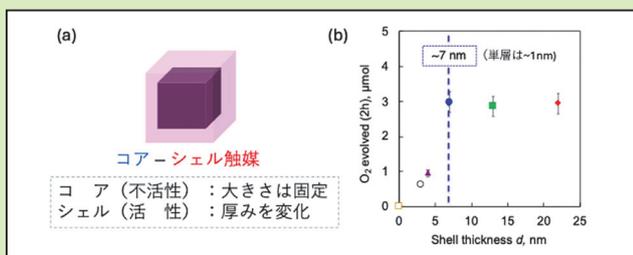


図 2. (a) コア-シェル触媒粒子の模式図と、
(b) 水からの光酸素発生反応における触媒活性のシェル厚みへの依存性

このような水の酸化に対する高い光触媒活性を活かして、水を電子源として空気中に存在する酸素を還元して、過酸化水素を合成する光触媒反応系を構築しました (図3)⁴⁾。しかしながら、この反応系では光増感剤が水溶性であるため、生成した過酸化水素との分離が難しいという問題がありました。そこで、シアノ架橋金属錯体の構成ユニットとして、光増感剤で利用される Ru イオンを含む $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を利用した固体触媒を合成し、その光触媒活性を調べました。その結果、生成した過酸化水素と触媒を、反応後に完全に分離することができるようになりました⁵⁾。後に、この系は Ru にピピリジン配位させることで、可視光応答性を付与することにも成功しています⁶⁾。

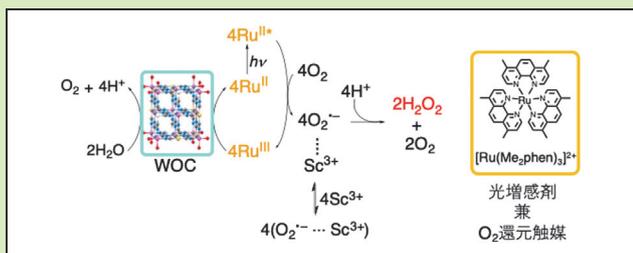


図 3. 水と酸素からの光触媒的過酸化水素合成反応スキーム

解重合による溶解

最も代表的なシアノ架橋金属錯体であるプルシアンブルーには、水に対して溶解するものと溶解しないものが知られています。両者の違いは、その組成にあり不溶性の場合には、 $\text{Fe}^{\text{II}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ であるのに対し、可溶性のプルシアンブルーはカウンターカチオンとして K^+ イオンを含んでおり、その組成は $\text{KFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ で表されます。すなわち、可溶性のプルシアンブルーを水に浸漬すると、 K^+ イオンが溶出することでアニオン性錯体となり、溶解します。したがって、シアノ架橋金属錯体の表面を負に帯電させることができれば、溶解させることが予想できます。実際、栗原らはナノ粒子状のシアノ架橋金属錯体の表面に $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-}$ を吸着させることで負に帯電させ、水に高分散化できることを報告しています⁷⁾。

可溶性プルシアンブルーと同様に K^+ イオンを含む $\text{KCo}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ の場合、このままでは水に溶解しませんが、カウンターカチオンを Me_4N^+ へ交換すると水に溶解し、きれいな緑色の溶液となりました (図4)⁸⁾。この色は Co^{II} や $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{3-}$ あるいは、それらを混ぜたときに得られる色とも全く違うことから、溶液中でも架橋構造を保っていることが考えられました。そこで、この溶液の ESI 質量分析測定を行ったところ、複数の Fe イオンと Co イオンを含むクラスターに帰属できるフラグメントが確認できたことから、水中では解重合により配位高分子が、クラスター化したことにより溶解していることが明らかとなりました。この水溶性クラスターの水の酸化に対する触媒活性を調べたところ、水に不溶な K^+ 塩よりも高い触媒活性を示すことが明らかとなりました。

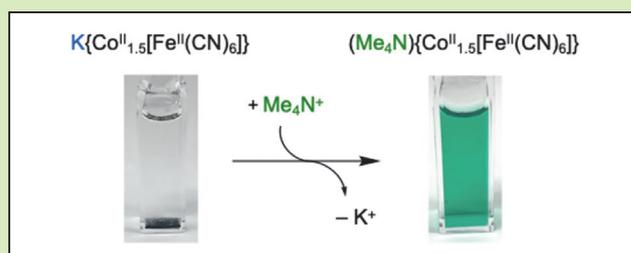


図 4. カチオン交換反応による $\text{Co}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^-$ の水への可溶性

おわりに

現在、半導体プロセスは 3 nm にまで微細化されたものが量産されており、近い将来、オングストローム時代に突入するといわれています。ここでの 3 nm は以前のようなゲート長の実寸法を指しているのではありませんが、それでも露光に使われる光源の EUV の波長は 13.5 nm と非常に短く、その結果、露光装置を

製造できるメーカーはオランダのASMLのみになってしまっています。それに伴い最先端半導体を製造できるメーカーも台湾のTSMC、韓国のサムスン、米国のインテルだけになっており、どこかで問題が生じると途端に世界中で半導体不足になってしまう状況です。日本も安全保障の観点から、ラピダスが国内生産を始めるべく手を打っていますが、同時に新しい半導体製造技術の開発も望まれるところかと思えます。もし、今回、紹介したようなシアノ架橋金属錯体に関する知見を統合して、可溶性のシアノ架橋金属錯体の内部に光異性化する適当なカチオン性増感剤を含ませれば、光が当たったところだけが不溶性になる、もしくは、可溶性のシアノ架橋金属錯体へイオンビームを照射することにより、K⁺イオンなどを供給することで水に不溶化できれば、適当なイオン選択（非）透過膜を利用したマスクの開発は必要になるものの、EUV光を使わない新しい半導体製造手法にならないかな、などと想像（妄想？）しています。本稿で紹介した成果の一部は、前任の大阪大学でお世話になった福住俊一名誉教授との共同研究によるものです。福住研究室ならびに大阪市立大学（現・大阪公立大学）で本研究に携わった学生ならびにスタッフの努力の賜物であること

を記し、感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Simonov, A.; De Baerdemaeker, T.; Boström, H. L.; Gomez, M. L.; Gray, H. J.; Chernyshov, D.; Bosak, A.; Bürgi, H. B.; Goodwin, A. L. *Nature* **2020**, *578*, 256.
- 2) Goberna-Ferrón, S.; Hernández, W. Y.; Rodríguez-García, B.; Galán-Mascarós, J. R. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 1637.
- 3) Tabe, H.; Kitase, A.; Yamada, Y. *Appl. Catal. B* **2020**, *262*, 118101.
- 4) Isaka, Y.; Oyama, K.; Yamada, Y.; Suenobu, T.; Fukuzumi, S. *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 681.
- 5) Aratani, Y.; Oyama, K.; Suenobu, T.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5780.
- 6) Ishizaki, M.; Sakamoto, M.; Tanaka, H.; Kawamoto, T.; Kurihara, M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2011**, *539*, 18.
- 7) Aratani, Y.; Suenobu, T.; Ohkubo, K.; Yamada, Y.; Fukuzumi, S. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 3473
- 8) Seki, Y.; Nakazono, T.; Tabe, H.; Yamada, Y. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 16760.

【研究室紹介】

北陸先端科学技術大学院大学 物質化学フロンティア研究領域 山口政之研究室

教授 山口 政之

1. はじめに

石川県能美市に位置する北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）は、学部を置くことなく独自のキャンパスと教育研究組織を持つ、日本で最初の国立大学院大学として平成2年10月に創設されました。本学には学部生がいなかったため、入学生はほぼ全員が初対面であり、フレッシュなスタートとなります。国公立大学、私立大学、高専の専攻科はもとより、企業在籍者や勤務先を辞めて入学した人など、学生のバックグラウンドはさまざまであり、日本全国のみならず世界中から集まっています。就職活動への手厚い支援体制や充実した奨学金制度など、学生にとってはかなり恵まれた環境が整っていると思います。

私たちの研究室では、レオロジー的な考えを用いて高分子材料の設計を行っています¹⁾。熔融・固体状態におけるレオロジー特性の制御や、流動場で形成される構造を利用した材料開発など、成形加工に関わる研

究テーマが多く、企業との協業も積極的に進めています。具体的な開発ターゲットはさまざま設定していますが²⁾、本稿ではその中から「逆波長分散性を示す位相差フィルム」の研究開発を中心に紹介します。

2. 逆波長分散性を示す位相差フィルムの設計

光学位相差は複屈折とフィルム厚みの積で決定づけられ、一般的には、波長の増加と共に位相差の絶対値は低下します（図1中の正分散性フィルム）。ところが一部のフィルムでは、波長と共に位相差の絶対値が増加する「逆波長分散性」を示します。線偏光を円偏光に変換する1/4波長板は、その名の通り波長の1/4の位相差を示す位相差フィルムですが、一般的には特定の波長に対してその1/4の位相差を示します。ところが、1/4波長板をディスプレイの反射防止に用いたりする場合、可視光の全領域で各波長の1/4の位相

差を示す必要があります。すなわち、400 nmの光に対しては± 100 nm、800 nmの光に対しては± 200 nmの位相差が必要となり、位相差の絶対値は波長に比例して増加せねばなりません（図1）。

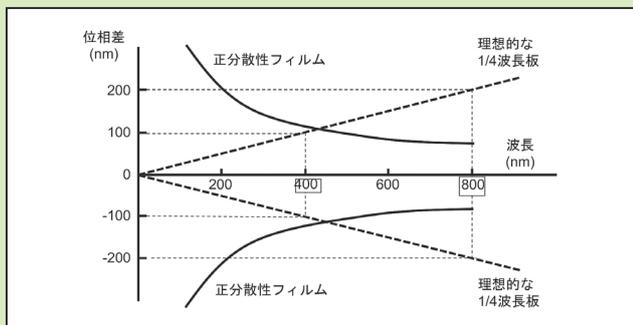


図1. 一般的な高分子フィルムと理想的な1/4波長板における位相差の波長依存性

逆波長分散性を示すためには、異なる二つの位相差を足し合わせることが必要です。たとえば、複屈折の符号が正（延伸方向の屈折率が高い）で波長分散性の弱いフィルムと、符号が負で波長分散性の強いフィルムを積層し、その和が正の値となる場合、複屈折は逆波長分散性を示すようになります。負の複屈折を示すフィルムは限られていることから、多くの場合、正の複屈折を示すフィルムを90度回転させて（進相軸と遅相軸を入れ換えて）設計することが多いようです（図2）³⁾。

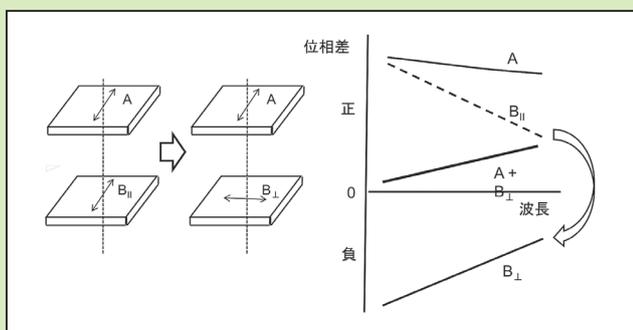


図2. 二種の位相差フィルム（正分散性）を用いて逆波長分散性フィルムを設計する方法

1枚のフィルムで逆波長分散性を示すような設計方法も、これまでに提案されています。まずは、複屈折の符号と波長依存性の異なる二種の相溶系ポリマーをブレンドする方法です³⁻⁶⁾。ただし、ポリマーは混合エントロピーの寄与が小さいために、相溶する組み合わせが少ないという欠点があります。同じような考え方で、二種のモノマーを共重合する方法も提案されています⁶⁾。また、セルロースエステルでは、アセチル基は波長依存性が強い負、プロピオニル基やブチリル基は波長依存性が弱い正の複屈折を示すと共に、主鎖であるピラノース環の複屈折が小さいため、共重合法と同

じように逆波長分散性フィルムの設計が可能になります³⁻⁵⁾。さらに、セルロースエステルは加熱延伸後の応力緩和過程でも複屈折の低下は少なく、延伸倍率が高くなるに従い逆波長依存性は強くなる傾向があります。

相溶系ポリマーブレンドの代わりに、一方の成分を低分子化合物にすることも可能であり、我々の研究室では、逆波長分散性を示すポリマー／低分子化合物の組み合わせをいくつか提案してきました^{3-5,7,8)}。低分子液体は配向緩和が速いため、配向複屈折を利用できないのですが、高分子中に分散することでその配向緩和時間は著しく長くなります⁷⁾。また、そのような低分子化合物は、高分子鎖に引きずられて同じ方向に配向することが明らかになっています（ネマチック相互作用と呼ばれています）。低分子化合物は混合に伴うエントロピー変化が大きいため、多くの物質が高分子と相溶します。そのため、物質選択の幅が広がります。産業界でTACと呼ばれているセルローストリアセテートは負の正波長分散性を示しますが、これにリン酸トリフェニルなど正の複屈折を示す可塑剤を添加し、加熱延伸すると逆波長分散性を示すようになります。また、分極率異方性が分子鎖の長軸と異なる場合、延伸によって負の複屈折を与えることとなりますので、そのような物質は正の複屈折を示すポリマーと組み合わせることで、逆波長分散性を示す可能性があります^{3,4,8)}。フルオレンやその誘導体は代表的な物質であり、光学異方性制御の研究にもしばしば利用されています。

光学異方性を示すナノフィラーを添加することでも、複屈折とその波長依存性を制御することが可能です。慶應大学の多加谷先生らは、炭酸ストロンチウムの針状結晶を用いてこの技術を確認し、複屈折性結晶ドーピング法と名付けています⁶⁾。また、我々は、新日本理化株式会社との共同研究において、一旦、ポリマー中に溶解し、冷却過程で自己組織化により繊維形状で析出する光学異方性物質を利用して、複屈折とその波長依存性を制御する技術を見出しました。たとえば、ポリスチレン（PS）に特定のソルビトール誘導体を添加すると、高温では均一に溶解して一相となり、降温下、ソルビトール誘導体が直径10 nm程度の繊維として析出し、流動方向へ配向することが確認されています。一度、高分子中に溶解することから均一分散が容易で、かつ、凝集しないために光散乱を生じる恐れもありません。このソルビトール繊維は負の固有複屈折を示すことから、添加することによってPSが示す負の位相差は大きくなります。図3に、石英製の平行円板にサンプルを挟み、一定のせん断速度を与えながら冷却しつつ透過光強度を測定する自作装置の概略図を示します。偏光顕微鏡の鏡筒の一つに、フォトディテクタを備えて光学量を測定します。また、流れと45度方向に偏光板の吸収軸を設定し、直交偏光子系にしています。この装置を用いて、30 s⁻¹のせん断流れを

与えながら冷却した際に観測された直交偏光子系透過光強度の温度依存性を図4に示します。633 nmの単色光を使っていますので、位相差が317 nm以下の場合、位相差と共に光学量が増加し、その後、低下します。633 nmを超えると再び透過光強度は増加し、これを繰り返します。ソルビトール誘導体を添加した材料は、同じ温度でも大きな位相差を示すことがわかります。別途測定したせん断応力より応力光学係数を計算すると、PSは $-4.3 \times 10^{-9} (\text{Pa}^{-1})$ 、ソルビトール誘導体添加系は $-18 \times 10^{-9} (\text{Pa}^{-1})$ と4倍以上の値になります。この技術を正の複屈折を示す光学材料に添加することにより、逆波長分散性を示すフィルムが得られるはずですが、なお、熔融状態でせん断を停止した場合、PSのみの複屈折は即座に緩和して0になりますが、ソルビトール誘導体を添加した系では高い値を維持します。PS分子鎖に比べブラウン運動による配向緩和に長時間を要するためです。

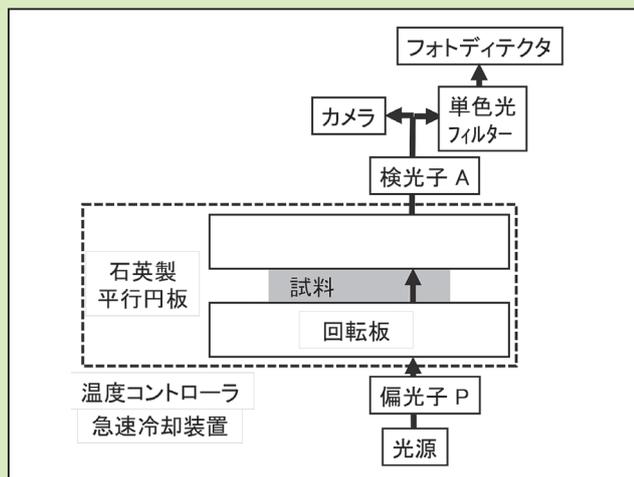


図3. 加熱せん断ステージ、偏光顕微鏡、フォトディテクタを組み合わせた装置概略図

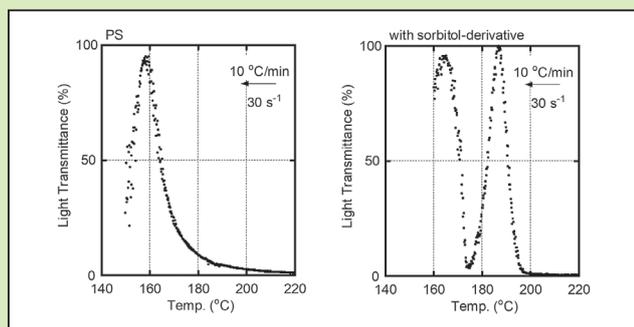


図4. ポリスチレンとそれにソルビトール誘導体を添加したブレンドの直交偏光子系透過光強度（せん断速度 30 s^{-1} 、冷却速度 10 °C/分 ）

ここまででは二つの物質を利用していましたが、一方の“物質”が空孔でも逆波長分散性フィルムを得ることが可能です。先ほど紹介したTACに少し相溶性に劣

る特定の可塑剤を添加し、加熱延伸すると可塑剤が相分離を生じて極めて小さな分散相となります。加熱延伸後にメタノールなどの溶媒に浸漬すると可塑剤は抽出され、小さく引き伸ばされたポイドが残ります。同じ方向に伸びたポイドが数多く存在する結果、形態複屈折が生じ、TACの配向複屈折と足し合わさることによって、正の逆波長分散性を示すフィルムとなります³⁾。

その他、分極率異方性を制御する手法も有効です^{9,10)}。そもそも複屈折は構成物質の分極率異方性で決定づけられるものですから、電離しやすい塩などを添加し、静電相互作用を与えることで複屈折は大きく変化します。換言すると、水などの極性分子がフィルム中に混入した際にも、その強い静電相互作用によって複屈折の値は変化します^{11,12)}。このような現象は位相差フィルム製造におけるトラブル要因となりますが、積極的に材料設計手法として利用することも可能です。

3. おわりに

我々の研究室は2024年10月現在、小職と研究室秘書の他に、博士課程13名、修士課程9名、研究生4名が在籍し、総勢28名となっています。その内訳も企業からの派遣6名、企業経験者2名、留学生15名、女性9名と多様です。都会から離れた場所に位置していますが、進学希望の方や光学関係、高分子レオロジーや成形加工に関心のある研究者の方に、是非とも一度お立ち寄りいただければと思います。

参考文献

- 1) 山口政之, 日本レオロジー学会誌, **49**, 361 (2021).
- 2) 研究室 HP, <https://www.jaist.ac.jp/ms/labs/yamaguchi/>
- 3) M. Yamaguchi, A. M. Mohd Edeerozey, K. Songsurang, S. Nobukawa, *Cellulose*, **19**, 601 (2012).
- 4) 山口政之, 工業材料, **66**, 33 (2018).
- 5) 山口政之, 高分子, **64**, 251 (2015).
- 6) 小池康博, 多加谷明広, フォトニクスポリマー, 共立出版, 2004.
- 7) 木山あゆみ, 信川省吾, 山口政之, 成形加工, **27**, 305 (2015).
- 8) A. Kiyama, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Opt. Mater.*, **72**, 491 (2017).
- 9) Y. Sato, A. Ito, S. Maeda, M. Yamaguchi, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.*, **56**, 1513 (2018).
- 10) N. Tsugawa, A. Ito, M. Yamaguchi, *Polymer*, **146**, 242 (2018).
- 11) A. M. Mohd Edeerozey, M. Tsuji, S. Nobukawa, M. Yamaguchi, *Polymers*, **3**, 955 (2011).
- 12) M. Miyashita, M. Yamaguchi, *Polymer*, **202**, 122713 (2020).

【新製品・新技術紹介】

化学増幅型 3 成分ノボラックレジストにおける溶解抑制剤の開発

大阪公立大学 大学院工学研究科 高分子化学研究室 博士後期課程 高嶋 克彰

1. はじめに

近年の電子機器の小型化や高性能化は、感光性材料であるフォトレジストを用いた回路パターンの微細化によって実現してきた。ポジ型フォトレジストは一般的に未露光部が現像液に溶解せず露光部が現像液に溶解することで、回路パターンが得られる。このフォトレジストには、生産効率を向上させるために高感度化、半導体の小型化、および高性能化を実現するために高解像度が求められている。しかし、感度と解像度はトレードオフの関係であるために、感度・解像度を同時に向上させることは困難とされている。本稿では、溶解抑制剤、ノボラック樹脂、光酸発生剤で構成される化学増幅型 3 成分ノボラックレジストにおいて、溶解抑制剤の保護基の違いによる高感度・高解像度化について紹介する^{1, 2)}。

2. 化学増幅型 3 成分ノボラックレジストの仕組みとメリット

本研究室で扱う化学増幅型 3 成分ノボラックレジストの未露光部は、溶解抑制剤とノボラック樹脂が水素結合などの相互作用が形成され、レジストが不溶となる。一方、露光部では溶解抑制剤が酸によって脱保護され溶解促進剤となる (図 1)^{3, 4)}。

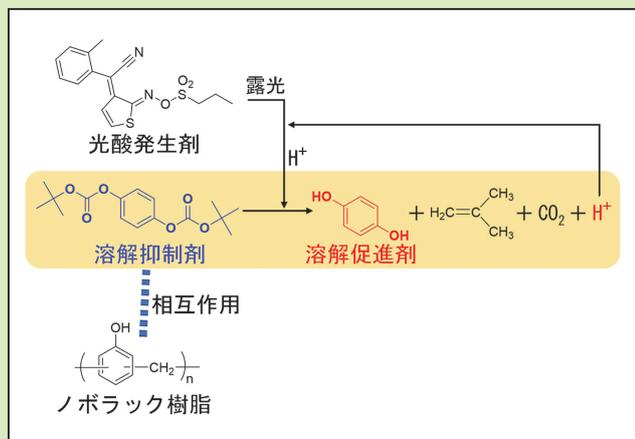


図 1. 化学増幅型 3 成分ノボラックレジストの概要

このレジストは、露光により光酸発生剤から発生するプロトンが、触媒として働く化学増幅型機構を利用することで高感度化が期待できる⁵⁾。また、露光部と

未露光部の溶解速度差が大きくなる石垣モデルを利用して、高解像度化も図っている⁶⁾。3 成分ノボラックレジストを現像すると、露光部は主にノボラック樹脂と溶解促進剤が溶解する。この溶解の際に、溶解促進剤は低分子であるため、ノボラック樹脂よりも早く溶解すると考えられる。そのため、ポリマーのみで構成されたレジストよりも露光部と現像液との接触面積が増加し、溶解速度が高くなると考えられる (図 2)。したがって、化学増幅型 3 成分ノボラックレジストは、高感度化かつ高解像度化が期待できる。

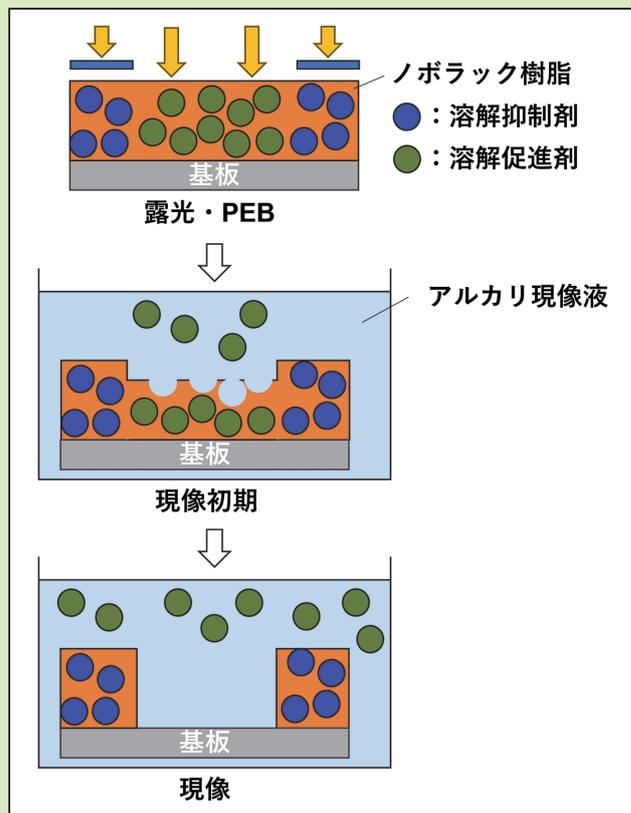


図 2. 3 成分レジストの石垣モデル

3. 溶解抑制剤の保護基による感度・解像度の違い

溶解抑制剤 *t*Boc-DI、Acetal-DI はトリスフェノールを *t*Boc 基、アセタールで保護することで合成した (図 3)。次に、レジスト感度の比較を行った。ノボラック樹脂が 23 wt% の PGMEA 溶液に溶解抑制剤、光酸発生剤 (樹脂に対して *t*Boc-DI の場合は 3 wt%、Acetal-DI の

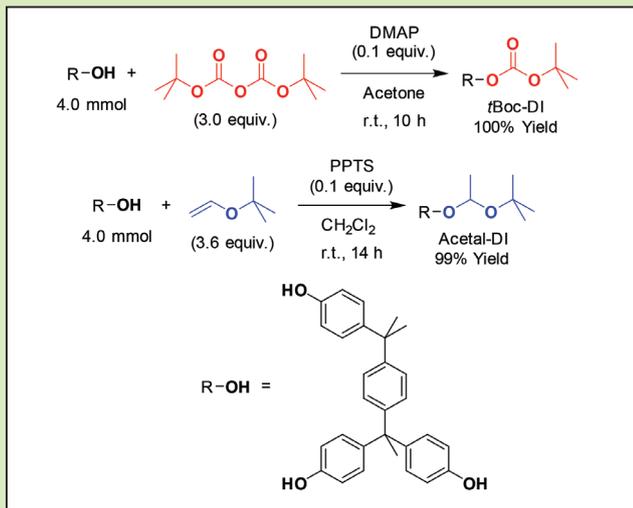


図 3. 溶解抑制剤の合成

場合は 1 wt%) を添加したレジスト溶液を調整し、スピコート、プリベークによってシリコン基板上に成膜した。膜厚は全て 1.7 μm となった。このレジスト膜を i 線で露光した後、露光後ベーク (*t*Boc-DI では 100 $^{\circ}\text{C}$ 2 分、Acetal-DI では 80 $^{\circ}\text{C}$ 1 分) を行い、アルカリ現像液 NMD-3 で 1 分間現像し、残存膜厚を測定した。初期膜厚で規格化して得られる感度曲線を図 4 に示す。レジストが溶解する最低の露光量である Eth は *t*Boc-DI が 55 mJ/cm^2 、Acetal-DI が 6.2 mJ/cm^2 とアセタールの方が露光後ベークや光酸発生剤の濃度が不利な条件にも関わらず高感度となった。これはアセタールの方が炭酸エステルよりも結合エネルギーが低く、脱保護反応速度が速いためである。

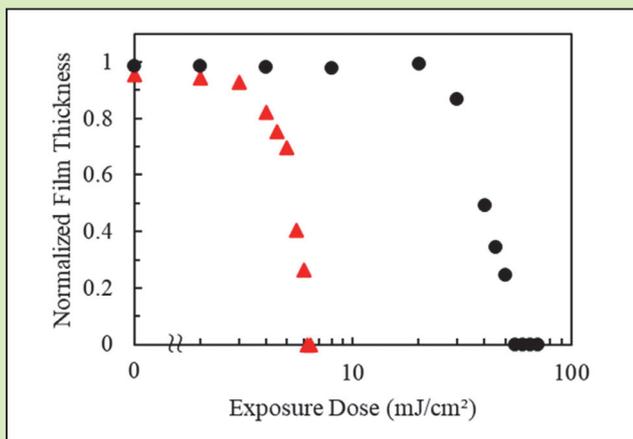


図 4. 感度曲線 (●: *t*Boc-DI, ▲: Acetal-DI)

最後に、感度曲線から得られた Eth の数倍量を露光し、レジスト解像度の比較を行った (図 5)。図 5 の残しパターンより、*t*Boc-DI では最小 3 μm 、Acetal-DI では最小 2 μm のラインアンドスペースが解像できた。微細パターンの解像度評価では Eth 以上の露光を行っており、*t*Boc-DI は脱保護反応が遅いため、完全に

溶解促進剤へと変化できていない。一方、Acetal-DI は脱保護反応が速いため完全に溶解促進剤へと変化しているために、Acetal-DI の方が *t*Boc-DI よりも露光部の溶解速度が速く、高解像度化したと考えられる。実際に最小パターンが得られた条件での *t*Boc-DI、Acetal-DI の脱保護率を FT-IR で保護率を確認すると、それぞれ 85%、100% となっていた。

以上より、アセタールが *t*Boc 基よりも脱保護反応が速いため、*t*Boc 基で保護した溶解抑制剤よりもアセタールで保護した溶解抑制剤を添加したノボラックレジストの方が高感度かつ高解像度化した。

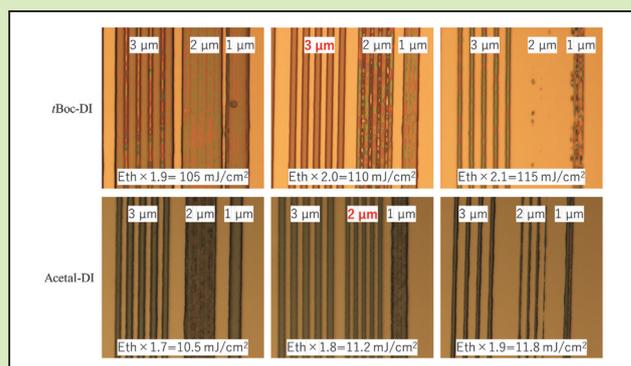


図 5. 保護基による解像度の比較

4. おわりに

本稿では、化学増幅型 3 成分ノボラックレジストの溶解抑制剤において、*t*Boc 基よりもアセタールの方が高感度かつ高解像度化したことを紹介した。現在は、アセタールの構造を変化させて、さらなる高感度かつ高解像度化を目指している。また、今回は溶解抑制剤の保護基を変化させたレジストの評価を紹介したが、本研究室では溶解抑制剤の骨格を変化させて、レジストの評価も行っている。

参考文献

1. K. Takashima, H. Horibe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **36** [5] 315–320 (2023).
2. K. Takashima, H. Horibe, *Polymer Preprints, Japan*, **72** [2] 1Pd058 (2023).
3. Y. Sotokawa, H. Horibe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **31** [3] 399–402 (2018).
4. S. Akechi, H. Horibe, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **34** [5] 491–494 (2021). H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, Digest of Technical Papers of 1982 Symposium on VLSI Technology, 86 (1982).
5. M. Hanabata, Y. Uetani, A. Furuta, *Proceedings of SPIE*, **920**, 349 (1988).

【講演募集】

第42回国際フォトポリマーコンファレンス
 リソグラフィー、ナノテクノロジー、フォトテクノロジー
 —材料とプロセスの最前線—

主催 フォトポリマー学会 (SPST)
 協賛 フォトポリマー懇話会、日本化学会、高分子学会
 応用物理学会 (予定を含む)

第42回国際フォトポリマーコンファレンスを下記の要領で開催いたします。フォトポリマーに関心をお持ちの方々は是非、ご参加下さい。

日時：2025年6月24日(火)～27日(金)

会場：兵庫県姫路市神屋町143-2

アクリエ姫路 (JR姫路駅下車徒歩15分)

※詳細は学会ホームページにてご案内します。

講演内容：フォトポリマーに関する科学と技術の研究報告

A. 英語シンポジウム

A0. Plenary Talk

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

A7. 193 nm Lithography Extension

A8. Photopolymers in 3-D Printing/ Additive Manufacturing

A9. Strategies and Materials for Advanced Packaging, Next Generation MEMS, Flexible Devices

A10. Chemistry for Advanced Photopolymer Science

A11. Organic and Hybrid Materials for Photovoltaic and Optoelectronic Devices

A12. Fundamentals and Applications of Biomimetics Materials and Processes

A13. Polyimides and High Thermally Stable Resins

A14. General Scopes of Photopolymer Science and Technology

P. Panel Symposium

B. 日本語シンポジウム

B1. ポリイミドおよび高温耐熱樹脂—機能化と応用—
 A13と併設開催 (英語発表を希望の場合、A13に申し込みをお願いします)

B2. プラズマ光化学と高分子表面機能化

B3. 一般講演：

- (1) 光物質化学の基礎 (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・パターンニング
- (4) フォトファブリケーション (光成型プロセス、リソグラフィ)
- (5) レジスト除去、エッチング、洗浄
- (6) 装置 (光源、照射装置、計測、プロセスなど)

※初日の6月24日の午後に新たな試みとして、当フォトポリマー学会とフォトポリマー懇話会と共同で、フォトポリマー分野の人材育成を目的に、Tutorialを開催いたします。今回のTutorialについては、ICPST-42の参加登録者およびフォトポリマー懇話会の会員は無料 (対面での参加は1社につき2名まで) で参加いただけます。言語は英語と日本語の併用です。詳細は学会ホームページに掲載予定です。

講演時間と言語：原則として討論時間を含め20分。英語シンポジウムは英語、日本語シンポジウムは日本語および英語発表です。

講演申込：学会ホームページ (<https://www.spst-photopolymer.org/>) [講演募集ICPST-42→日本語会場発表申し込み] からお申し込みください。

講演申込締切：2025年2月14日(金)

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

第42回国際フォトポリマーコンファレンス事務局
 〒564-8680 大阪府吹田市山手町3-3-35
 関西大学 化学生命工学部 工藤 宏人
 Tel 06-6368-1977 Fax 06-6368-1977
 E-mail: office@spst-photopolymer.org

会告



令和7年度総会ご案内

下記の通り令和7年度フォトポリマー懇話会総会を開催します。ご出席いただきたくお願いいたします。

日時：2025年4月24日(木) 13時から

会場：オンライン開催 (Zoom)

議事：

1. 令和6年度事業報告承認の件
2. 令和6年度収支決算ならびに年度末貸借対照表承認の件
3. 令和7年度事業計画および予算案承認の件
4. その他

第263回講演会

日時：2025年4月24日(木) 13時30分から

会場：オンライン開催 (Zoom)

タイトル：『先端リソグラフィ・レジスト』

参加費：会員：無料 (人数制限なし)

非会員：3,000円、学生：2,000円

申込方法：

4月17日(木)までに当会ホームページ (<http://www.tapj.jp>) のメールフォームにて送信してください。

なお、テキストはダウンロード方式とします。



■編集者 小関健一

■発行人 堀邊英夫

■発行所 フォトポリマー懇話会事務局 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
東京理科大学 理学部第二部化学科内
URL : <http://www.tapj.jp/>

2025年1月5日発行