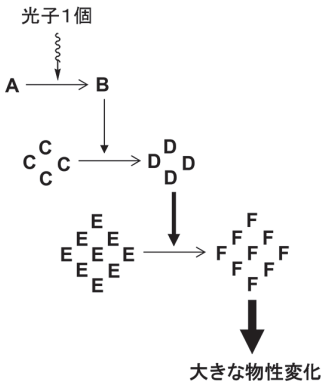
カスケード式化学で構築する高感度フォトポリマー

東京理科大学 創域理工学部 先端化学科 教授 有光 晃二（ありみつ こうじ）

1 はじめに

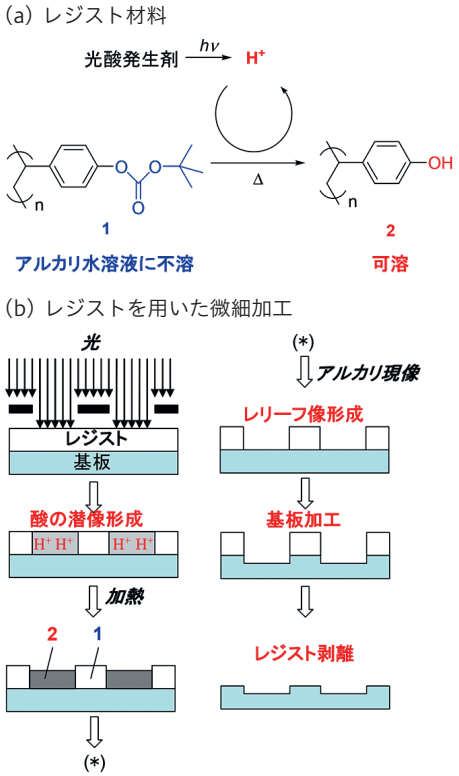
“カスケード式化学”は筆者の造語です．1段目のAの反応により生成するBが2段目の反応のトリガーとなりCからDへの反応を触媒します．さらに，生成したDがEからFの反応を触媒し，1段目のわずかな化学変化が複数の触媒反応を連動させることで大きく増幅されます．1段目のわずかな化学反応を引き金として，階段状に水が落ちる滝のごとく，複数の化学反応が連動することで増幅され，最終的に大きな物性変化をもたらす様を連想し“カスケード式化学”と名付けました【図1】．この“カスケード式化学”を用いれば，A→Bの“1：1対応の化学”のみでは実現しない，高効率な機能材料の創製が可能です．1段目の反応のトリガーが光であれば，露光エネルギーが少なくて済む超高感度なフォトポリマー（光反応性高分子）の創製が可能となります．本稿では，カスケード式化学で構築する高感度フォトポリマーについて筆者らの研究例を中心に紹介します．



【図1】 カスケード式化学による光反応の増幅

2 光反応性高分子材料の例

光の作用で酸あるいは塩基を発生させ，これを触媒として高分子の反応を引き起こす材料が盛んに研究されており，エレクトロニクス産業には欠くことのできない材料となっています[1),2)]．身の回りの電化製品の多くはこの材料がなければ作れません．コンピューターの心臓部である集積回路の微細加工プロセスを例に



【図2】 集積回路の微細加工用材料とその働き

とって，この材料の働きを説明します【図2】．光の作用で酸を発生する化合物（光酸発生剤）と酸の作用で触媒的に分解する高分子1からなるフィルム（レジストという）の上に回路図が描かれたフォトマスクをのせます．フォトマスクとは回路図通りに，光を通す場所と遮断する場所を設けた光のフィルターです．このフォトマスクの上から光照射すると，フォトマスクに描かれた回路図がレジストに転写されます．このとき光照射部には光酸発生剤からごく微量の酸が発生します．さらに加熱すると，酸が発生した領域だけ高分子1が分解して高分子2に変化します．高分子1はアルカリ水溶液に溶解しませんが，高分子2は酸性のフェノールユニットがあるため溶解するようになります．そこで，アルカリ水溶液でこのフィルムを洗う（現像という）と2が生成した部分が溶解して除去され，

Si 基板がむき出しになります．さらに，特殊な薬品でこの基板を処理すると，基板がむき出しになった部分のみ Si 基板を加工することができ，最後にレジストを剥離すると基板に望み通りの微細加工を施したことになります．この行程を何度か繰り返すことで集積回路が出来上がります．

このような，光の作用で性質を変える材料の開発では“高感度化”が一つの重要な課題になります．それは，できるだけ少ない露光エネルギー（高感度）で高分子の変化が起これば，集積回路の生産効率が向上し，コストダウンにつながるからです．その結果，消費者は最終製品を安く購入する事ができるのです．

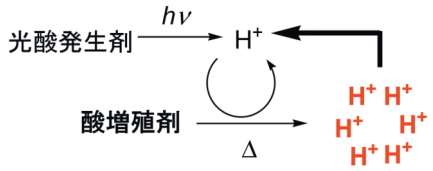
3 酸および塩基の増殖反応

【図 2(a)】の材料の感度を飛躍的に向上させる方法として，我々は光酸発生剤から発生する酸を熱化学的に増やすことを検討しています【図 3】．このようにすれば光化学的に発生させる酸の量はごく微量でよく，非常に感度の高い光反応性材料になることが期待できます．これを実現させるためには，酸の作用で自己触媒的に分解し新たに酸を放出する反応が必要ですが，これまでの有機化学ではこのような反応は検討されていませんでした．我々は試行錯誤の結果，【図 3】のような反応を引き起こす化合物を世界で初めて見出すことができました[3]．そして，このような反応を引き起こす化合物を酸増殖剤と名付けました．この名前は，一つの酸が触媒となって酸増殖剤を分解し新たに 1 つの酸が発生するので，速度論的には生物学上の増殖現象と同じであることに由来しています【図 4】．

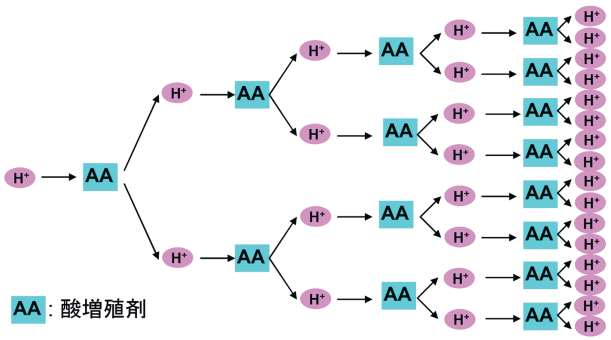
さらに我々は，同様な考えに基づいて，塩基を増殖する塩基増殖剤も世界で初めて見出すことに成功しています[4]．

4 カスケード式化学による高感度化

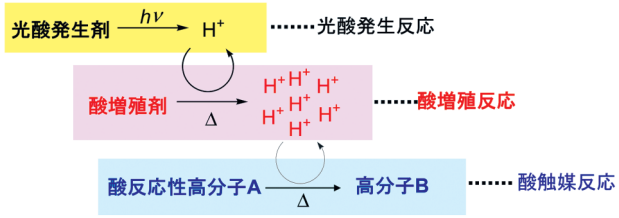
酸増殖剤の開発に成功しましたので，つぎに【図 2(a)】のレジスト材料に酸増殖剤を組み込んで高感度を試みました【図 5】．図に示してあるように，この系ではまず光照射により光酸発生剤から微量の酸が発生します（光酸発生反応）．この酸が引き金となって酸増殖剤が分解し，酸濃度が増大します（酸増殖反応）．続いて，多量に生成した酸が高分子を分解させ



【図 3】 新規な高感度化の手法



【図 4】 酸をネズミ算式に増やす増殖反応



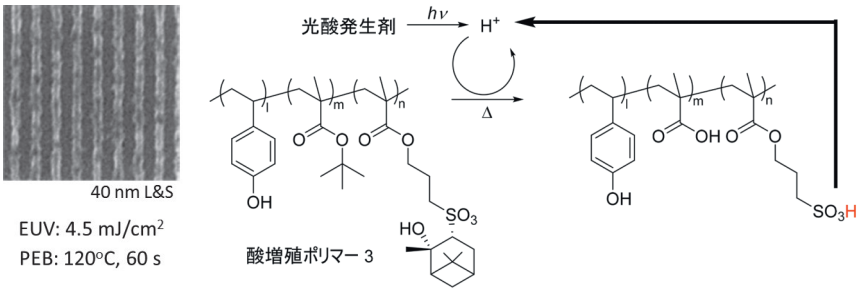
【図 5】 酸増殖剤による高感度化

ます（酸触媒反応）．したがって，一段目の光反応に必要な露光エネルギーはごく僅かであればよい，すなわち極めて高感度な材料であるということになります．実際に，酸増殖剤を【図 2(a)】のレジスト材料に組み込むと飛躍的に感度が向上する事を実証しました．このように，“光酸発生反応”，“酸増殖反応”および“酸触媒反応”を連結して，最初の僅かな光化学的変化を増幅する手法は当グループによって世界で初めて提案され，その有用性が実証されました[3]．

同様にして，塩基を用いた系も考えることができますので，【図 5】の“塩基”バージョンの開発も行い，高感度フォトポリマーの創製に成功しました[4]．

5 レジスト材料への応用

先端リソグラフィー技術として波長 13.5 nm の軟 X 線（EUV）をレジストに照射する EUV リソグラフィーが注目され 2019 年に実用化されました[5]．この EUV レジストとして光酸発生剤と酸分解性ポリマーからなる化学増幅レジストや微粒子型の有機―無機ハイブリッドレジスト[6] などが提案されていますが，デバイスの生産コストを下げるためにさらなる感度の向



【図 6】 酸増殖ポリマー 3 系の EUV レジストとしての評価

上が求められています．

そこで，筆者らは酸増殖反応の進行によって発生するスルホン酸をポリマー主鎖に結合させた新規な酸増殖ポリマー 3 を合成しました[7]．この酸増殖ポリマー 3 を用いて EUV レジストへの応用を検討しました．

EUV 露光でパターン形成に必要な露光エネルギーを調べたところ，L&S（ラインアンドスペース）パターンの形状に改善の余地がありますが，感度 4.5 mJ/cm² で L&S パターンを得ることができました【図 6】．酸増殖反応を利用しない場合，10 mJ/cm² 以下でレリーフパターンを得ることは困難ですが，数 mJ/cm² でパターンが得られたことは画期的な成果です．今後のパターン形状の改善が期待されます．

6 UV（紫外線）硬化材料への応用

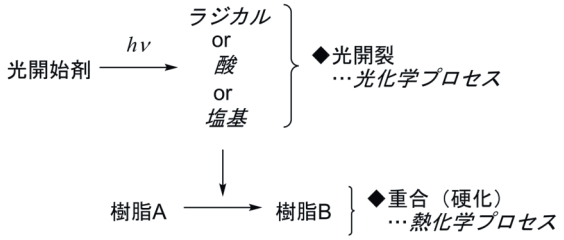
6–1. UV 硬化材料とは

UV 硬化とは，液状樹脂を紫外線照射により速やかに固体化する技術です．熱硬化に比べて省エネルギーかつクリーンな技術として注目されており，インキ，接着剤，エレクトロニクス関連部材，自動車関連部材の製造などに用いられ，現代産業に欠くことのできない技術となっています．UV 硬化樹脂は，光により活性種を生成する光開始剤（光ラジカル開始剤，光酸発生剤，光塩基発生剤の総称）と反応性樹脂からなりますが，光がかかわるのは光開始剤を分解するときのみで，活性種が生成した後は，熱的な重合反応が進行するのみです【図 7】．このときの重合反応機構に基づき，UV 硬化はラジカル重合系，カチオン重合系，アニオン重合系に分類されます[2]．UV 硬化は，液膜状や小液滴状で実施することが多く，無溶媒で実施されます．それぞれの硬化機構における長所と短所を【表 1】にまとめました．現在，産業界で利用されている UV 硬化材料のほとんど（90% 程度）はラジカル UV 硬化と考えられます．

6–2. 光が届かない影部の UV 硬化

UV 硬化樹脂膜が厚い場合（数百 μm あるいはそれ以上），あるいは樹脂中にフィラーや顔料等が含まれている場合には，UV 光が樹脂膜の表面近傍にしか入らず，光が届かない影部分の樹脂が全く硬化しないという現象がしばしば起こります．このようなときは，光化学反応と熱化学反応を巧みに組み合わせて光化学反応を増幅し，影部分の硬化反応を誘起する必要があります．

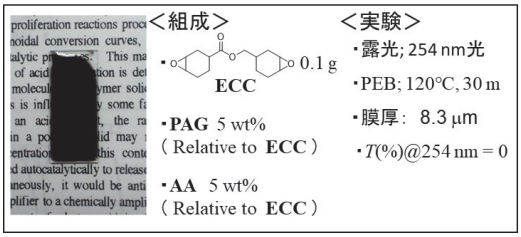
エポキシ樹脂のカチオン UV 硬化系にペンタフルオロベンゼンスルホン酸を増殖する酸増殖剤（AA）を用いると，露光後の加熱により硬化効率の飛躍的な向上が確認できました．さらに，深部まで UV 光が到達しない黒色顔料を含む厚さ 8 μm のエポキシ樹脂膜の UV 硬化も達成できました【図 8】．



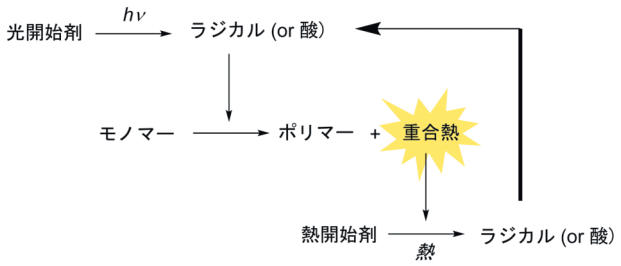
【図 7】 UV 硬化樹脂

【表 1】 各紫外線硬化材料の特徴

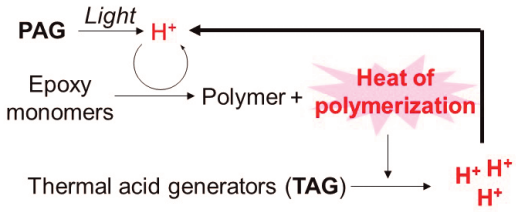
	長所	短所
ラジカル重合系	重合速度大，材料が安価	酸素阻害あり，体積収縮大，基板との密着性悪
カチオン重合系	酸素阻害なし，体積収縮小，基板との密着性良	金属基板の腐食あり，湿度の影響大
アニオン重合系	酸素阻害なし，体積収縮小，基板との密着性良，金属基板の腐食なし	低感度



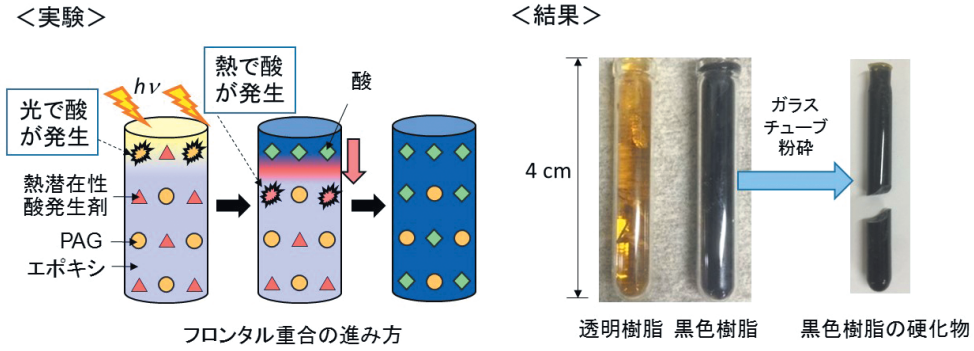
【図 8】 AA を用いた黒色エポキシ樹脂のカチオン UV 硬化



【図 9】　フロンタル重合の概念図



【図 10】　重合熱の伝播による連鎖的な酸発生反応



【図 11】　フロンタル重合によるバルクの UV 硬化

7 重合熱を用いた光反応の増幅

7–1. フロンタル重合

系中で発生する熱（重合熱）を利用して，2 次的に活性種（酸またはラジカル）を発生させ，影部分まで重合を継続させることを原理とします【図 9】．この連鎖反応はフロンタル重合と呼ばれており 1970 年代からその研究が始まっています．薄膜では発生する重合熱が媒体に奪われ，連続的な重合反応は進行しないため適用できず，厚膜やバルクの重合に適した系です．

7–2. フロンタル重合を利用した影部のカチオン UV 硬化

光酸発生剤（PAG），エポキシ化合物，および熱潜在性酸発生剤（TAG）からなる配合物に光照射すると，光化学的に発生した酸触媒によりエポキシ化合物の重合が開始されるとともに重合熱が発生します【図 10】．この重合熱によって TAG が分解して新たな酸が発生し，カチオン重合を促進するという仕組みです．筆者らが開発したオリジナルの TAG を用いて高さ 4 cm のバルク体の UV 硬化を試みたところ，試料管上部から光照射するだけで，透明樹脂および黒色樹脂ともに樹脂全体を硬化させることに成功しました【図 11】．比較として，TAG なしで同様な実験を実施したところ，反応液は硬化せず液状のままでした．

8 おわりに

酸や塩基を増殖する反応はこれまでの有機化学では全く検討されていなかった新しい概念です．これらの反応で発生するのは酸あるいは塩基ですので，これらがさらに他の反応系の触媒として作用する事が可能です．つまり複数の化学反応を連結する事ができ，カスケード式化学による化学反応の増幅が可能になります．このように複数の化学反応を連結して，一段目の化学反応を増幅することは生体内では当たり前のように行われていますが，材料系ではほとんど例がありません．カスケード式化学で構築するフォトポリマーが実用的な高分子材料として有効であることを実証したのは我々が世界で初めてであり，今後の発展が期待できる魅力的な研究分野です．

参考文献

1)　伊藤洋，レジスト材料，共立出版（2005）
2)　有光晃二監修，UV・EB 硬化技術の最新開発動向，シーエムシー出版（2021）
3)　K. Arimitsu, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**（1998）37.
4)　K. Arimitsu, M. Miyamoto, K. Ichimura, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**（2000）3425.
5)　渡邊健夫，機能材料，**41**(12)（2021）47.
6)　M. Trikeriotis, M. Krysak, Y. S. Chung, C. Ouyang, B. Cardineau, R. Brainard, C. K. Ober, E. P. Gianneils, K. Cho, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **25**（2012）583.
7)　K. Arimitsu, M. Yonekura, M. Furutani, *RSC Advances*, **5**,（2015）80311.