

平成21年 5月 27日現在

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2007～2008

課題番号：19550184

研究課題名（和文） 光異性化反応による水素結合制御型ソフトリソグラフィー

研究課題名（英文） Soft lithography based on photo-isomerization reaction controlling of hydrogen bonding

研究代表者

氏名（ローマ字）：高原 茂（TAKAHARA SHIGERU）

所属機関・部局・職：千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授

研究者番号：90272343

研究成果の概要：ヘモグロビンの代謝物であるビリルビンの光反応を、工業的な画像複製技術であるリソグラフィープロセスへ応用した。反応活性種の発生しない光異性化反応によってビリルビン分子内の水素結合を解き、これに基づきビリルビン薄膜がほぼ中性の水に近い現像条件など穏やかな条件でポジ型の光パターニングができることを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2007年度 | 2,000,000 | 600,000   | 2,600,000 |
| 2008年度 | 1,600,000 | 480,000   | 2,080,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：レジスト

## 1. 研究開始当初の背景

赤血球のヘモグロビンからの代謝物であるビリルビン（Bilirubin）は水不溶性の物質であって、体内に蓄積してしまうと黄疸の原因物質となる。新生児の黄疸の治療法のひとつに光線療法がある。光照射によってビリルビンは水溶性になり、体外に排出されることが知られている。

このようなことから、天然の化合物のひとつとして、ビリルビンの光化学反応が研究された。例えば、クロロホルムなどの有機溶媒に溶解させたビリルビンは、光吸収により光異性化反応が生じ、分子の水溶性が高まり水

に溶け出す現象が起こる。このように溶液中でのビリルビンの光反応が調べられ、光異性化反応により分子内水素結合が解かれたり、生成したりすることがわかってきている。

本研究では、ビリルビンの光化学反応による溶解性の変化に注目し、これまでのリソグラフィー材料の研究から、ビリルビンの薄膜が光異性化反応によって画像形成ができるのではとの発想に至った。これが可能であれば、ビリルビンに限らず類似の水素結合と光異性化部位の分子設計から多様な機能材料へと発展できる可能性がある。また、従来のリソグラフィー材料にはこのような光異性

化反応による水素結合制御型の機構をもつ材料は見当たらず新規性がある。

ラジカルや酸などの発生をともなわない光異性化反応によってパターン形成ができることは従来の感光性材料に用いられている光重合反応や光架橋反応などと異なり穏やかな反応条件のリソグラフィープロセスが期待される。さらに、光照射によって水溶性が向上することから、水やほとんど水に近い現像液によってパターン形成が可能であり環境面からの優位性がある。したがって、ビリルビン薄膜中の光反応を詳しく解明することによって、従来には考えられなかった新規かつ環境調和性のあるリソグラフィー材料設計につながることを期待された。

一方で半導体加工など主要な工業技術の基盤技術であるフォトリソグラフィー技術は、他の技術と同様に環境調和型のプロセスへ変化が望まれている。また、半導体加工などで蓄積されてきた超微細加工技術がバイオセンサーや再生医療などへの応用研究へ展開されることが期待される。近年、フォトリソグラフィー技術の利用によって、細胞や微生物を固定・選別する技術が、ES細胞の培養や特定細胞の選別において注目されている。これらのバイオ・再生医療分野においては、高い温度や有機溶媒の使用など生体材料にとって厳しい条件ではなく、穏やかな条件での光パターンニングができることが望まれる。このようなリソグラフィー技術をここではソフトリソグラフィーと呼び、その創出が望まれる。

## 2. 研究の目的

ビリルビンの光異性化反応を用いた穏やかなフォトリソグラフィープロセスの可能性を探り、ソフトリソグラフィー技術の構築を目的とした。

具体的には、

(1) 薄膜において分子内水素結合の光制御によるフォトリソグラフィーは可能か？

(2) 分子内水素結合の光制御のプロセスに

は、有機工業材料として有用な特長を見出せるのか？

を明らかにすることを目的とした。

## 3. 研究の方法

(1) ビリルビン膜の製膜とリソグラフィープロセス条件の探索

予備的な研究の結果では、生体物質であるビリルビンの均一な薄膜作成はやや難しく、残留溶媒等があると水素結合などの解析が困難であった。そこで、薄膜形成用に購入した真空低温乾燥機を用いて、製膜条件の探索と赤外スペクトル解析用の薄膜サンプルを作成した。溶解特性については、緩衝溶液などを用い、膜の現像特性を調べた。これによってフォトリソグラフィープロセス条件を求めた。

(2) ビリルビン薄膜の光反応の追跡

溶液中でのビリルビンの光反応には、いくつかのルートが知られており、光異性化反応以外にも分子内環化反応も報告されている。膜中で実際にどのような反応が起こっているか注意深く解析する必要があった。そこで水銀灯や購入したLED可視光源を用いて、ビリルビン薄膜での光反応を起こし、反応生成物については高速液体クロマトグラフィー装置を用いて解析を行い、ビリルビン分子内および分子間の水素結合の変化についてはフーリエ赤外吸収スペクトロフォトメーターを用いて追跡した。

## 4. 研究成果

ビリルビン薄膜の分子内水素結合の光制御がフォトリソグラフィー技術となり得ることが実証された。

(1) 溶液中において光異性化反応をすることは知られていたが、その反応が膜中でも起こることが赤外スペクトルなどから明らかになった。ただし、空気下と窒素下、すなわち酸素の存在が異なる反応を与えることがわかった。

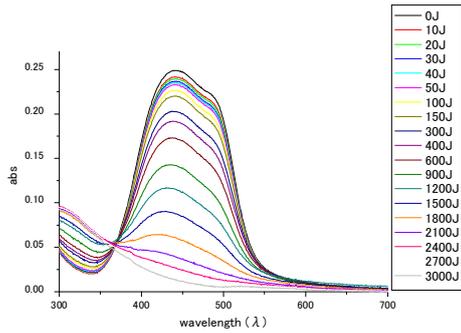


図1 ビリルビン薄膜の光照射による吸収スペクトルの変化(空気下)

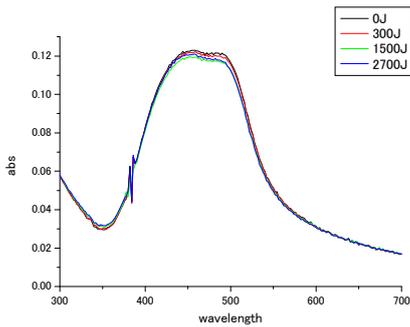


図2 ビリルビン薄膜の光照射による吸収スペクトルの変化(窒素下)

図1と図2を比べると明らかのように、窒素下での薄膜の光反応ではほとんど吸収は変化しないのに対し、空気下ではビリルビンそのものが分解していることがわかった。

(2) 赤外スペクトルによる解析から、窒素下では水素結合の変化のみが観測された。空気下では環化反応生成物(図3 LR)や酸化生成物と見られる生成物のシグナルが検出された。

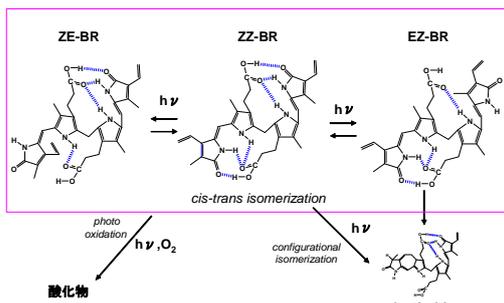


図3 薄膜中でのビリルビンの光反応

(3) 相対的な異性体存在比率を高速液体クロマトグラフィーにより解析したところ、ビリルビンの通常の状態での主な異性体であるZZ体(図3)から、分子内のひとつの二重結合が異性化したEZ体への比率が増加することが観察された。空気下露光では環化反応生成物LRの比率の増加も見られた。

(4) ビリルビン薄膜は基板表面を親水性に

処理することで均一な薄膜形成が可能となった。また緩衝溶液を用いた現像方法を開発し、単純なプロセスによって空気下と窒素下のどちらにおいてもパターン形成ができた。

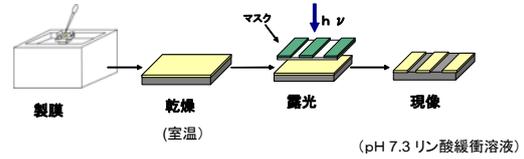


図4 パターニングプロセス

このプロセスによる感度(パターニングができる最小エネルギー)はステップタブレットを用いたグレースケール法によって測定すると空気下で  $770 \text{ J cm}^{-2}$  と減圧密着露光下では  $960 \text{ J cm}^{-2}$  であった。

以上のことから、大きな照射エネルギーが必要なものの、酸素が存在しない条件では光異性化反応に基づくパターニングであることを示し、目的のひとつは達成できた。このプロセスによって、シリコンウェハーやガラス基板などに限らず図5に示すような生体に近い物質であるセロファンフィルムへのビリルビン薄膜のパターニングも可能となった。(図5)

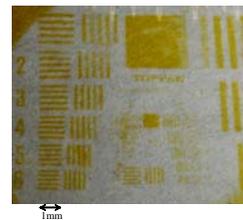


図5 ビリルビン薄膜の光照射によるセロファンフィルム上へのテストパターンの作成(減圧下)

もうひとつの研究目的である「有機工業材料としての有用性」を見出すためには、プロセス上の材料設計の特に注力すべき課題として感度向上の必要性が研究期間中にわかってきた。そこで、その手法についての研究をおこなった。

(5) 水素結合部位の光異性化を促進するための手法としてアミン類の添加による効果に着目した。トリエチルアミンを添加したビリルビン薄膜について感度の測定をしたところ向上が見られた。これについて赤外吸収

スペクトルなどの解析からアミン類の添加によってビリルビンの分子内水素結合部位が影響を受け、光異性化効率が上がっているものと考えられる。これによって光感度向上の手法のひとつが得られた。

(6) アミン類を添加したビリルビン薄膜においても、可視光照射によりシリコンウェハー上にポジ型の微細パターンを形成することができ、解像度などの評価を行った。この場合の現像も中性に近いpH 7.4の緩衝溶液を用いた穏やかな条件でできることから、この技術が生体物質などと適応性が良いことが示された。

(7) アミン類を添加したビリルビン薄膜は、添加しないものに対して約1.3倍程度の感度向上にとどまる。しかし一方で、ビリルビン薄膜への光照射光源を単色光であるLED可視光源にすることで3倍程度良い感度が得られた。

以上の研究成果をまとめると、実用レベルの光パターンニング材料よりはかなり感度が低いものの、薄膜において分子内水素結合の光制御によるフォトリソグラフィは検証できた。課題としては、波長効果などに興味深い現象がみられるものの、おおむね100から1000倍以上の感度向上が実用上は必要であり、そのため当初計画していたビリルビン薄膜の溶解性変化の反応中心の解明からのモデル的な材料開発には至らなかった。今後、この問題を解決するために増感反応との併用や化学増幅の機構導入を進める予定である。

## 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)

[学会発表] (計 4 件)

- ① Shigeru Takahara, Atsumasa Takahashi, Park Chulho, Syuichi Otsuka, Satoki Hashimoto, Photo-patterning of Bilirubin layer, *XXII IUPAC Symposium on Photochemistry*, 2008.7.28-8.1, Gothenburg, Sweden.
- ② Atsumasa Takahashi, Park Chulho, Syuichi Otsuka and Shigeru Takahara (Invited), Molecular photo-patterning materials: Soft lithography process of Bilirubin layer, 2007

*International Symposium on Frontier Photoscience*, 2007. 11. 22-25, Gyeongju, Korea.

- ③ 高橋篤正, パクチュルホ, 大塚周一, 高原 茂, ビリルビンの光シストランス異性化反応によるソフトな光パターンニング, 光化学討論会, 2007. 9.26-28, (松本).
- ④ Atsumasa Takahashi, Park Chulho, Syuichi Otsuka, Shigeru Takahara, It is possible to make a photo-lithography by photo-isomerization?, Photo-patterning of Bilirubin thin layer, 2006 *International Symposium on Frontier Photoscience*, 2006. 11.3-6, Seoul, Korea.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 光パターンニング材料および光パターン形成方法

発明者: 高原 茂

権利者: 千葉大学

種類: 特許

番号: 特願 2005-211948

出願年月日: 平成 17 年 7 月 21 日

国内外の別: 国内

(審査請求 平成 19 年 3 月 26 日)

[その他]

高原 茂 (招待講演発表者), 生体物質の光シストランス異性化反応によるソフトな光パターンニング, 千葉大学・科学技術振興機構新技術説明会, 科学技術振興機構 JST ホール (東京・市ヶ谷) 2007 (平成 19 年 3 月 16 日).

ホームページ等

<http://www.takaharalab.tp.chiba-u.jp/>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

高原 茂 (TAKAHARA SHIGERU)

千葉大学・大学院融合科学研究科・准教授  
研究者番号: 90272343

(2) 研究分担者

星野 勝義 (HOSHINO KATSUYOSHI)

千葉大学・大学院融合科学研究科・教授  
研究者番号: 50192737

