

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年3月31日現在

機関番号：34416
 研究種目：基盤研究 B
 研究期間：2010～2012
 課題番号：22350088
 研究課題名（和文） 動的共有結合化学システムによる環状化合物の合成とそれらのレジスト材料への応用
 研究課題名（英文） Synthesis of Cyclic Oligomers by the Dynamic Covalent Chemistry Mechanism and their Application for Resist Materials
 研究代表者
 工藤 宏人（KUDO HIROTO）
 関西大学・化学生命工学部・准教授
 研究者番号：30343635

研究成果の概要（和文）：レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルの縮合反応において新規動的共有結合化学(DCC)システムを見出すことに成功し、ラダー型環状オリゴマー(noria = 水車)を合成することに成功した。合成した noria に、光重合性基、光脱保護基を導入し、それらの物理的特性（溶解性、成膜性、耐熱性）や光反応性を検討した結果、UV 硬化性樹脂材料や高解像性レジスト材料として応用可能であることを明らかにした。特に、光反応性に優れ、極端紫外線レジスト材料として高感度を示すことが期待され、次世代レジスト材料の分子設計指針を確立した。さらに、DCC システムを応用し、新しいラダー型環状オリゴマー類の合成にも成功した。

研究成果の概要（英文）： A new dynamic covalent chemistry (DCC) system in the reaction of resorcinol and 1,5-pentanedial could be achieved, yielding a only soluble oligomer noria (noria means water wheel in Latin) in high yield, resembling a water-wheel in appearance. Application of the noria derivatives with pendant photo-reactive groups were examined for UV-curing materials and photo-resist materials. The obtained noria derivatives had good solubility, good film-forming ability, high thermal stability, and high photo-chemical reactivity. Furthermore, certain new ladder cyclic oligomers could be synthesized using a similar approach to that employed for the synthesis of noria and their application as next generation resist materials was also investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	11,800,000	3,540,000	15,340,000
2011年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2012年度	1,700,000	510,000	2,210,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

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

- 研究開始当初の背景
(1)分子レジストについて

半導体デバイスパターンの微細化は、ムーアの式で説明されるように、露光装置の開発により着々と進められ、露光光源は、KrF(248

nm)、ArF(193 nm)と短波長化されている。さらに、ArF液浸レジストシステムが開発され、50nm程度のレジストパターン形成が可能になってきている。しかし、50nm以下の高解像度野レジスト材料において、パターンの粗さ(ラフネス)が問題となり、新規レジスト材料の開発が強く求められていた。分子ストは分子サイズが小さいことから、ガラス転移温度がポリマーに比べて低いので分子運動性が高く、光反応に対して高感度になると考えられた。さらに、次世代レジスト露光装置として、電子線(EB)や極端紫外線(EUV $\lambda = 13.5$ nm)の開発が進められ、2013年には半導体デバイスパターンは30nmの解像度が求められ、次世代レジスト材料としては16nm以下の高解像度レジスト材料が求められている。

(2) 動的共有結合化学について

動的共有結合化学(dynamic covalent chemistry: DCC)とは、新しい化学反応システムである(Reviews: a) S. J. Rowan, S. J. Cantyrrill, G. R. L. Cousin, J. K. M. Sanders, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898; b) O. Ramstrom, T. Bunyapaiboonsri, S. Lohmann, J. -M. Lehn, *Biochim. Biophys. Acta* **2002**, *1572*, 178.)。この反応システムは、一段階で特殊構造体を合成することができる。申請者は、レゾルシノールと1,5-ペンタンジアルの縮合反応を、塩酸を触媒に用い、80°C、エタノール中で検討した結果、DCCシステムに基づいて進行し、選択的に noria が80%以上の収率で得られることに成功している [H. Kudo, R. Hayashi, K. Mitani, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 7948 (2006)]。

2. 研究の目的

ラダー型環状オリゴマーの合成法として動的共有結合化学(DCC)システムの確立を目指し、合成したラダー型環状オリゴマーを高解像度分子レジスト材料として応用展開をし、20nm以下の高解像度半導体レジストパターンの確立を目的とする。

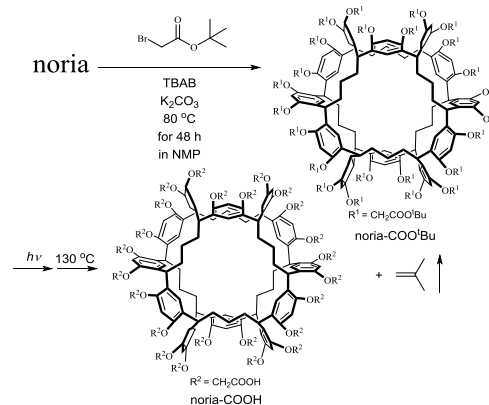
3. 研究の方法

本研究では、第一に、新しい動的共有結合化学(DCC)システムを見出すことにある。さらに、これらのDCCシステムを追及し、フェノール類とアルデヒド類の縮合反応は、特殊な構造体へ収束する動的共システムが存在することを明らかにする。合成された、ラダー型環状オリゴマーの誘導体は、20nm以下の高解像分子レジスト材料として評価、検討することを目的とした。

4. 研究成果

(1) 光反応性基を有するノーリアの合成とそれらのUV硬化樹脂材料への応用

ノーリアの全ての水酸基を光重合性基(メタクリロイル基、オキセタン基、ビニルエーテル基)に変換し、得られたノーリア誘導体の物理特性(溶解性、製膜性、耐熱性)と光反応特性について詳細に検討した(スキーム1)。また、合成したノーリア誘導体の溶解性および成膜性は優れていることも判明した。さらに、ノーリアやノーリア誘導体の耐熱性を熱重量損失温度分析(TGA)装置により測定した結果、330度以上の耐熱性を有することも判明した。



Scheme 1

次に、合成したノーリア誘導体の光硬化反応は、norial-MA と norial-HMPA の場合は、2-methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholinopropan-1-one (Irgacure 907)を光ラジカル重合開始剤とし、norial-VE と norial-OX の場合は、bis-[4-(diphenylsulfonium hexafluorophosphate)phenyl]sulfide (DPSP)を光カチオン重合開始剤として用い、それぞれの薄膜を調製し検討を行った。照射と赤外吸収スペクトルによる測定をin-situ条件で行った結果を図1に示した。その結果、それぞれの官能基により光反応性は異なった。

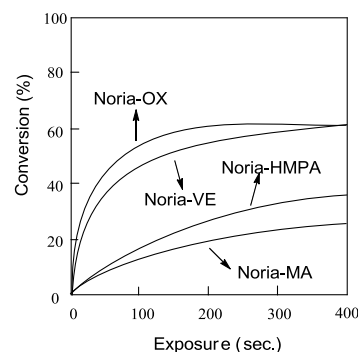


図 1.

(2) t-ブチルオキシカルボニル(BOC)基を有するノーリアの合成とそれらのネガ型レジス

ト材料への応用

現像液に超臨界二酸化炭素(scCO₂)を用いると、ポジ型レジストがネガ型レジストとして展開することが可能になる。すなわち、**norია-BOC** は EB 露光によりネガ型パターン形成が可能である。そこで、ネガ型 EB パターンニング特性を評価検討した結果、**100nm** までの解像性を示すことが分かった(図 2)。

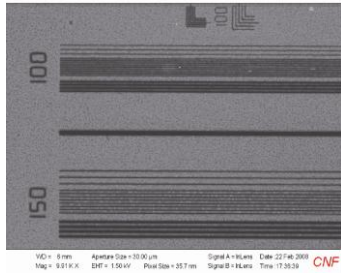
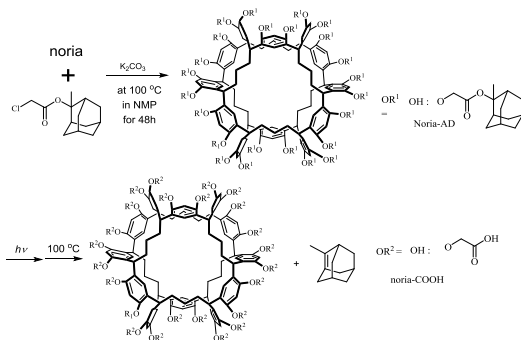


図 2.

(3)光脱保護基を有するノーリア誘導体の合成と極端紫外(EUV)線レジスト材料への応用(ポジ型)

EUV 用レジスト材料として、露光後に脱ガス成分が少ないとされるアダマンチルエステル残基を有するノーリア誘導体類を合成し、それらの物理特性と光反応性およびパターンニング特性について評価検討した(スキーム 2)。



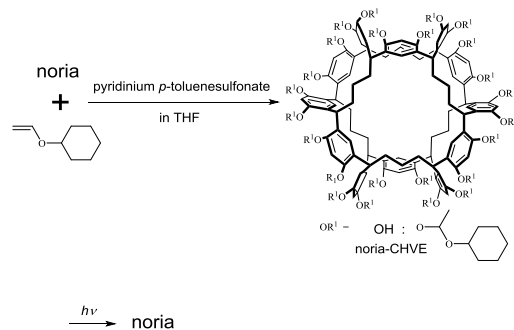
Scheme 2

アダマンチルエステル残基の導入率(DI)21~54%のノーリア誘導体類 **norია-AD** を合成し、それらの物理特性(溶解性、成膜性、耐熱性)について評価検討した。

Noria-AD(DI = 23) と **norია-AD(DI = 44)** を用い、EUV 露光によるパターンニング特性について検討した。マスクサイズが **45nm** の場合、ソフトバイク(SB)とポストバイク(PEB)の温度を様々に変化させ、**45nm** パターンの最適化を行った。その結果、SB および PEB の温度を上昇させると、より少ない露光量でパターンの形成が可能であった。

さらに、**norია-AD(DI= 44)** と **norია-AD(DI= 23)** のパターンニング特性を、マスクサイズを小さくし、露光量を僅かに増加させながら検討した。その結果、**norია-AD(DI= 44)** の場合は、**35.5nm** までの明確なパターンの形成が確認され、**norია-AD(DI= 23)** の場合は、**26nm** までの明確なパターンの形成が可能であった。以上のように、導入率が低いノーリア誘導体の方がより高い解像性を示すことが判明した。このことは、レジスト材料の基盤との密着性、光反応による劇的な溶解性の変化特性に起因していると考えられる。

次に、シクロヘキシニルビニルエーテル(CHVE)と **norია** の反応を *p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩を触媒に用い、室温下で行い、アセタール残基を有する **norია** 誘導体類、**norია-CHVE** を合成し、それらの EUV パターンニング特性について検討した(スキーム 3)。

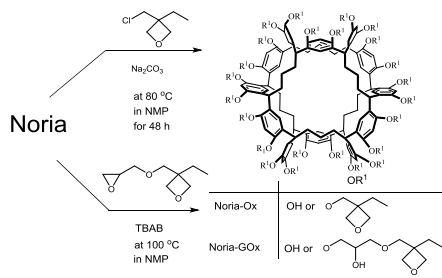


Scheme 3

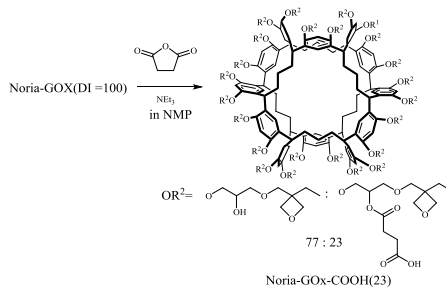
その結果、**norია-AD** の場合と同様に、**CHVE** の導入率が低い場合のほうがより高解像性を示すことが判明し、**norია-CHVE(DI = 50)** は、**35nm** までの明確なパターンが確認された。

(4)光重合性基を有するノーリア誘導体の合成と極端紫外(EUV)線レジスト材料への応用(ネガ型)

オキセタニル残基を有するノーリア誘導体類を合成し、それらの物理特性と EUV ネガ型パターンニング特性について評価検討した。**TMAH** 水溶液で現像することを目的として、ノーリアにオキセタニル基の導入を検討した(スキーム 4 and スキーム 5)。合成したノーリア誘導体類は、塗布溶媒に良好な溶解性と良好な成膜性を有したが、**TMAH** 水溶液に可溶性性質は構造によって異なり、ネガ型レジスト材料として使用可能なノーリア誘導体は **norია-GOx (DI= 60)** と **norია-GOx-COOH** であった。



Scheme 4

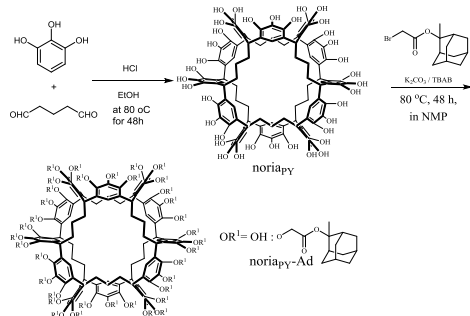


Scheme 5

次に、ネガ型レジスト材料として応用可能な *noria*-GOx (DI= 60) と *noria*-GOx-COOH の EUV パターンニング特性について評価検討した。*noria*-GOx (DI= 60) の場合、45nm までの明確なパターンニング特性が確認され、*noria*-GOx-COOH の場合は、50nm までの明確なパターンニング特性が確認された。

(5) ピロノーリアの合成と EUV レジスト材料への応用

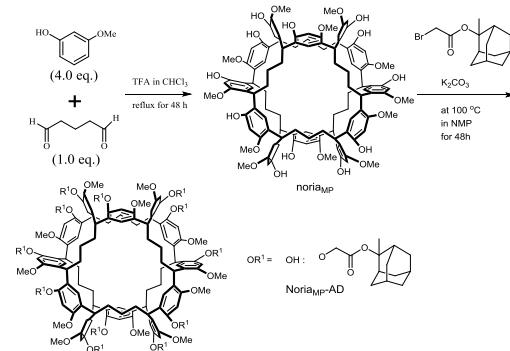
ノーリアと同様な反応条件で、ピロガロールと 1,5-ペンタンジールの付加縮合反応を検討したところ、一分子内に 36 個の水酸基を有するノーリア(ピロノーリア; *noria*_{py})が合成された。同様にして、アダマンチルエステル残基を有するピロノーリア誘導体を合成し、それらの物理特性と光反応特性を検討した結果、ポジ型レジスト材料として応用可能であった。EUV パターンニング特性について検討した結果、40nm までの明確なパターンニング特性を示し、当初期待した解像性の向上には至らなかった (スキーム 6)。



Scheme 6.

(6) アルコシ残基を有するノーリア誘導体の合成

3-メトキシフェノールと 1,5-ペンタンジールの反応を、クロロホルム中、トリフルオロ酢酸を触媒として用い、リフラックス条件下、48 時間の条件で検討した結果、動的共有結合化学(DCC)システム下で反応が進行し、選択的にノーリアと同様なラダー型環状オリゴマー(*noria*_{MP})が合成されることが判明した(スキーム 7)。



Scheme 7

次に、ノーリア誘導体の合成と同様に、アダマンチルエステル残基を有する *noria*_{MP} 誘導体(*noria*_{MP}-AD)を合成し、それらの物理特性(溶解性、成膜性、耐熱性)を評価検討した。*noria*_{MP} は、ノーリアよりも優れた溶解性を示し、*noria*_{MP}-AD はアダマンチルエステル残基の導入率が 18% 以上において、TMAH 水溶液に不溶であることが判明した。ノーリアの場合、23% 以上の導入率で TMAH 水溶液に不溶になったことを考慮すると、*noria*_{MP} 誘導体は、アダマンチルエステル残基の導入率を低く抑えることに成功した。

(7) *noria*_{MP}-AD の EUV パターンニング特性

*noria*_{MP}-AD(DI = 18) と *noria*_{MP}-AD(DI = 53) を用いて、EUV パターンニング特性について評価検討した(図 3)。

Mask size L/S(μm)	30	28	25
<i>Noria</i> _{MP} -AD ₁₈			
Dose (mJ/cm ²)	9.0	9.0	9.0
<i>Noria</i> _{MP} -AD ₅₃			
Dose (mJ/cm ²)	10.75	10.75	10.75

図 3

その結果、*noria*_{MP}-AD(DI = 18) の場合、露光

量 dose = 9.0mJ/cm² で、32nm までの明確なパターンが得られ、noria_{MP}-AD(DI = 53)では dose = 10.0mJ/cm² で、40nm までの明確なパターンが得られることが分かった。同等なパターンの解像性を導き出すためのノーリア誘導体の場合、dose = 12.5 ~ 16.5 mJ/cm² の露光量が必要であったことから、noria_{MP}-AD は EUV に高感度であることが判明した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 13 件)

- ① Nobumitsu Niina, Hiroto Kudo, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, and Tadatomi Nishikubo, Synthesis and Property of Noria (Water-Wheel Like Macrocycle) Derivatives with Pendant Alkoxy and Adamantyl Ester Groups, and Their Application for Extreme Ultraviolet (EUV) Resist, Thin Solid Films, 査読有、534、2013、pp459 - 464
- ② 工藤 宏、西久保忠臣、動的共有結合化学システムによるラダー型環状オリゴマーの合成とそれらを基盤とした光機能性材料、有機合成化学協会誌 5月号 (総合論文)、査読有、70、2012、pp492-507
- ③ Nadzrinahamin. A. Nazir, Hiroto Kudo, Tadatomi Nishikubo, Thein Kyu、Impregnation of waterwheel supramolecules as proton carriers in Nafion-perfluorinated ionomer membranes, J Mater Sci, 査読有、47、2012、pp7269 - 7279
- ④ Hiroyuki Seki, Shingo Kuwabara, Hiroto Kudo, and Tadatomi Nishikubo、Synthesis of Triple-ringed[14]Arene via Dynamic Covalent Chemistry Mechanism in Condensation Reaction of Phenols with m-Benzenedicarbaldehyde、Chemistry Letters、査読有、41、2012、pp 699 - 701
- ⑤ Hiroto Kudo, Nobumitsu Niina, Tomoharu Sato, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, Takuro Miura, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita, Extreme Ultraviolet (EUV)-Resist Material Based on Noria (Water Wheel-like Macrocycle) Derivatives with Pendant Alkoxy and Adamantyl Ester Groups、J. Photopolym. Sci. Technol. 査読有、25、2012、PP 587 - 592
- ⑥ Hiroto Kudo, Hideatsu Ishihara, and Masahi Tomita, Synthesis and Property of Tellurium-containing Polymers Obtained by Simple Condensation Reaction of Tetrachlorotellurium and 1,3-Dimethoxybenzene、Chemistry Letters、査読有、40、2011、pp762-764
- ⑦ Hiroyuki Seki, Shingo Kuwabara, Hiroto Kudo and Tadatomi Nishikubo、Condensation Reaction of Phenols with 1,5-Pentanedial for Synthesis of Noria-like Ladder-cyclic Oligomer by Dynamic Covalent Chemistry Mechanism、Chemistry Letters、査読有、40、2011、pp464-466
- ⑧ Hiroyuki Seki, Hiroto Kudo, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, and Tadatomi Nishikubo, Extreme Ultraviolet Resist Fabricated Using Water Wheel-Like Cyclic Oligomer with Pendant Adamantyl Ester Groups、Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、50、2011、121602-1 - 7
- ⑨ Nobumitsu Niina, Hiroto Kudo, Ken Maruyama, Toshiyuki Kai, Tsutomu Shimokawa, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, Tadatomi Nishikubo, Multicomponent negative-type photoresist based on Noria analog with 12 ethoxy groups, Polymer Journal、査読有、43、2011、pp 407 - 413
- ⑩ Hiroto Kudo, Nobumitsu Niina, Rieko Hayashi, Ken Kojima, Tadatomi Nishikubo, Synthesis and Photo-Cross-Linking Reaction of Noria Derivatives Containing Photoreactive Groups, Macromolecules、査読有、43 (10)、2010、pp4822 - 4826
- ⑪ Hiroyuki Seki, Yuki kato, Hiroto Kudo, Hiroaki oizumi, Toshiro Itani, Tadatomi Nishikubo, Negative-type extreme ultraviolet resist materials based on water-wheel-like cyclic oligomer (noria)、Jpn. J. Appl. Phys. 査読有、49、06GF06、2010、pp 1 - 6
- ⑫ Hiroto Kudo, Yuji Suyama, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, Tadatomi Nishikubo, Novel extreme ultraviolet (EUV)-resist material based on noria (water wheel-like cyclic oligomer)、Journal of Materials Chemistry、査読有、20(21)、2010、pp4445 - 4450
- ⑬ Hiroto Kudo, Mayumi Jinguji, Tadatomi Nishikubo, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, Extreme Ultraviolet (EUV)-Resist Materials of Noria (Water Wheel-Like Cyclic Oligomer) Derivatives containing Acetal Moieties、J. Photopolym. Sci. Technol、査読有、23(5)、2010、pp657 - 664

[学会発表] (計 18 件)

- ① Hiroto Kudo、Novel Molecular Resist Materials based on Cyclic Oligomers、2nd International EUV Resist Symposium (招待講演)、2013年02月13日~2013年02月14日、大阪大学中之島センター (大阪)
- ② Hiroto Kudo、Extreme Ultraviolet (EUV)-Resist Material Based on Noria (Water Wheel-like Macrocycle) Derivatives、International Advanced Nanopatterning Materials and Processes Workshop (招待講演)、2012年07月03

日～2012年07月04日、早稲田国際会議場（東京）

- ③ Hiroto Kudo, Nobumitsu Niina, Tomoharu Sato, Hiroaki Oizumi, Toshiro Itani, Takuro Miura, Takeo Watanabe, Hiroo Kinoshita, Extreme Ultraviolet (EUV)-Resist Material Based on Noria (Water Wheel-like Macrocyclic Derivatives with Pendant Alkoxy and Adamantyl Ester Groups, The 29th International Conference of Photopolymer Science and Technology (招待講演)、2012年06月27日～2012年06月30日、千葉大学コンベンションホール（千葉県）
- ④ 工藤 宏人、動的共有結合による籠状分子の合成と光機能材料への応用、高分子学会（招待講演）、2012年05月30日～2012年05月31日、横浜国際会議場（神奈川県）
- ⑤ 工藤 宏人、極端紫外線(EUVL)用分子レジスト材料の開発（1Xnm以下の解像性をめざして）、日本化学会第92春季年会（招待講演）、2012年3月28日、慶応大学日吉キャンパス
- ⑥ 神宮司真由美・工藤 宏人・西久保忠臣・老泉博昭・伊谷俊郎・丸山研・木村徹・下川努、アセタール残基を有するNoria誘導体を基盤としたレジスト材料の開発、第60回高分子討論会、2011年9月30日、岡山大学
- ⑦ 木原宏介・工藤 宏人・西久保忠臣、コアに空孔を有する構造が制御されたスターポリスチレンの合成、第60回高分子討論会、2011年9月30日、岡山大学
- ⑧ 清水達記、工藤 宏人、西久保忠臣、ビシクロオルソエステル残基を有するカリックスアレーン類の合成とそれらの屈折率変換特性、第60回高分子討論会、2011年9月30日、岡山大学
- ⑨ 大城利樹・工藤 宏人・西久保忠臣、オキセタニル基とカルボキシル基を有するアミノ酸誘導体類の合成と自己重付加反応、および得られたポリマー類の物理特性と生分解性、第60回高分子討論会、2011年9月29日、岡山大学
- ⑩ 武士由希・島 茂記・工藤 宏人・西久保忠臣、環状チオウレタン類を開始剤として用いた環拡大重合法による構造の制御された環状ポリマーの合成、第60回高分子討論会、2011年9月29日、岡山大学
- ⑪ 工藤 宏人・西久保忠臣、Recent Development in Molecular Resists for Extreme Ultraviolet Lithography, The 28th International Conference of Photopolymer Science and Technology (ICPST-28)（招待講演）、2011年6月22日、千葉大学
- ⑫ 工藤 宏人・西久保忠臣、Extreme Ultraviolet (EUV) – Resist Materials based on Water Wheel-like Cyclic Oligomer (Noria), R

adTech Asia 2011、2011年6月21日、横浜国際会議場

- ⑬ 石原 秀篤・森山 和樹・工藤 宏人・西久保 忠臣・老泉博昭・井谷 俊郎、アダマンチルエステル残基を有するカリックス [4] レゾルシンアレーンオリマー (C7-trimer)誘導体の合成とそれらの EUV レジスト材料への応用、第60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、大阪国際会議場
- ⑭ 佐藤 友治・井谷 俊郎・老泉博昭・工藤 宏人・西久保 忠臣、レゾルシノールと1,6-ヘキサジエンの縮合反応によるラダギ型環状オリゴマーの合成とそれらの極端紫外線(EUV)レジスト材料への応用、60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、大阪国際会議場
- ⑮ 神宮司 真由美・工藤 宏人・西久保 忠臣・老泉 南昭・井谷 俊郎・丸山 研・木村 徹・下川 努、アダマンチルアセタール残基を有する Noria 誘導体の合成と、それらの EB、EUV レジスト特性、第60回高分子学会年次大会、2011年5月26日、大阪国際会議場
- ⑯ 清水 達記・工藤 宏人・西久保 忠臣、ビシクロオルソエステル残基を有するカリックスアレーン誘導体の合成と光反応およびそれらの屈折率上昇材、第60回高分子学会年次大会、2011年5月25日、大阪国際会議場
- ⑰ 工藤 宏人、動的共有結合化学システムの構築による特殊構造分子の合成と応用（16 nm以下の高解像度レジスト材料の開発を目指して）、関東高分子若手研究会、2010年11月20日、横浜国立大学
- ⑱ 工藤 宏人、Positive and Negative Type Extreme Ultraviolet (EUV) – Resist Materials based on Noria (Water Wheel-like Cyclic Oligomer), For The 27th International Conference of Photopolymer Science and Technology Materials and Process for Advanced Microlithography and Nanotechnology、2010年6月23日、千葉大学

ホームページ等

<http://www2.kansai-u.ac.jp/kudo-lab/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

工藤 宏人 (KUDO HIROTO)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：30343635