

置換ポリアセチレンを用いた 高分子半導体材料に関する研究

学位論文内容の要旨

現在、半導体集積回路の高機能化と高性能化に寄せられる期待はますます大きくなっている。半導体集積回路の微細化を中心とした技術の核となっているのは、エッチングやリソグラフィ等のデバイス作製技術であり、ビーム応用、放射線・プラズマの分野は、これらの半導体デバイス作製技術と密接に関わってきた。また、エッチングやリソグラフィ技術といった、いわゆるトップダウン技術とは別に、近年の盛んな研究により、ナノテクノロジーの代表である原子や分子の自己組織化を利用したナノメートルオーダーの機能性分子素子の作成といった、ボトムアップ技術が発展してきた。

トップダウンからの観点では、半導体集積回路の微細加工技術は物理的限界へと近づいており、さらなる微細化を実現するには、新技術、新材料の開発が必要であり、その中でもX線露光技術、電子線直接描画技術が注目されている。ボトムアップの観点では、分子素子の多機能化を考えると、多様な機能を比較的容易に付加させる事の出来る有機高分子材料が有用であると考えられる。

本研究は、ボトムアップとトップダウンの融合を目指す立場から行っており、リソグラフィ技術に用いられる著名なポジ型電子線レジストであるポリメタクリル酸メチルに類似した構造を持つ、新規の脂肪族の置換ポリアセチレンであるポリプロピオール酸アルキルエステルに注目した。ポリアセチレンは、シス体とトランス体の二つの幾何異性体を有する高分子で、トランス型ポリアセチレンは、最も単純な一次元 π 共役系を有しており、ドーピング等の処理をすると、高い導電性を付与する事が出来る機能性高分子として報告されている。また、ポリアセチレンの側鎖の置換基に機能性官能基を導入した場合で、有望な非線形光学材料、磁性材料、有機EL材料、分子認識等の機能が期待されている。ポリアセチレンの歴史は古いが、近年報告されたRh錯体触媒による置換ポリアセチレンの合成では、これまでの重合触媒とは異なり、Rh錯体触媒が立体規則性重合触媒として働くため、シス体とトランス体の二つの幾何異性体を選択的に重合する事が可能となった。

そこで本研究では、以下に示すような目的で行った。Rh錯体触媒を用いてシス体構造を持つ絶縁性のポリプロピオール酸アルキルエステルを合成し、これに、電子線等の照射を行う事でトランス体に幾何異性化させる。この時、照射によって側鎖脱離反応や高分子鎖間架橋反応が起こると、最終的に非晶のグラファイトが形成され、導電性、半導体特性を示す物質に転換できる可能性がある。この場合、従来の

レジスト材料とは異なり、シリコン基板等を必要とせず、また、レジスト塗布、露光、現像、エッチング、レジスト除去といったリソグラフィ工程を経る事無く、この高分子材料単独で電子線直接描画による分子レベルパターンの半導体回路を形成する事が可能となる。また本研究において、らせん鎖のポリプロピオール酸アルキルエステルが自己組織能としてカラムナーを作る事が明らかになり、このようならせん分子鎖が最密充填されてできた擬六方晶カラム構造を取っているならば、注入エネルギーが主鎖方向に散逸し、効率的に主鎖切断が起きることも期待される。

本論文では、このような全く新しい概念のリソグラフィ工程を提案し、その基礎的研究である、新規の脂肪族ポリアセチレンエステルの重合、立体構造の解析、放射線照射に対する効果等を調べた結果について報告する。

本論文は全7章から構成されており、その概略は以下の通りである。第1章は序論であり、本研究の背景、目的、概要を記述した。第2章では、機能性高分子の設計という観点から、 π 共役系導電性高分子について記述した。また、現在行われているリソグラフィ工程及び感光性高分子材料であるレジスト材料について述べており、本研究の目指している工程との比較も行った。また、本研究に於いて期待される化学反応について述べた。第3章では、機能性高分子材料としてポリプロピオール酸アルキルエステルの合成を行った結果について記述した。実際には、低分子化合物であるモノマーの合成、蒸留を経て、Rh錯体触媒を用いた立体規則的重合を行った結果と、得られた高分子化合物のキャラクタリゼーションを各種の分析機器を用いて行った結果について記した。第4章では、合成したポリプロピオール酸アルキルエステルの立体構造に関する知見を得るために、半経験的量子化学計算、粉末X線回折、原子間力顕微鏡、透過型電子顕微鏡を用いて行った構造解析についての結果を示して、目的の置換ポリアセチレンエステルが自己組織能として擬六方晶カラム構造を取る新規のナノ高分子材料である事を明らかにした。また、透過型電子顕微鏡を用いて初めてポリプロピオール酸アルキルエステルのらせん状の単分子鎖の観察に成功した結果について記述した。第5章では、 γ 線照射したポリプロピオール酸アルキルエステルと加圧実験したそれを、詳しく比較し、 γ 線照射によって、シス体からトランス体への異性化反応が起こる事、また、高分子鎖間架橋反応が起こる事を明らかにした。第6章では、電子線形加速器を用いた電子線照射実験を行い、 γ 線照射と同様、シス体からトランス体への異性化反応が起こる事を明らかにした。また、 γ 線照射の結果とは異なり、電子線照射では主鎖切断が起こっている事を見出した。第7章の結論では、本論文の総括を行い、絶縁性のシス体ポリプロピオール酸アルキルエステルを、放射線の照射、即ち、露光によって、導電性物質の前駆体構造であるトランス体へ転換できる事から、本研究で提案したシリコンを使用しない新しいタイプのリソグラフィ工程が具現できる可能性を示したと結論づけた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 榎 戸 武 揚

副 査 教 授 澤 村 貞 史

副 査 教 授 堤 耀 広

副 査 助教授 田 畑 昌 祥

学 位 論 文 題 名

置換ポリアセチレンを用いた 高分子半導体材料に関する研究

光デバイス・システム産業や次世代半導体産業における革新的な基盤的技術を軸にしたチャレンジ型の研究開発テーマは、学術だけでなく社会的にも非常に重要性がある。中でも近年の盛んな研究によって、IT産業を支えるデバイス分野における有機高分子材料が占める役割は重要になって来ており、半導体集積回路の高性能化と高機能化においてもその可能性への期待は大きい。今後は、これまでの半導体集積回路の微細化を中心としたトップダウン技術と原子や分子の自己組織化を利用するボトムアップ技術の融合は必須となると考えられる。

本論文は、これまで半導体集積回路の微細化を支えて来たリソグラフィ技術に機能性高分子材料を導入する事によって、シリコン基板を用いない新しいタイプのリソグラフィ工程を提案し、その材料として放射線照射による置換ポリアセチレンエステル単独でも半導体素子化が可能かどうかを検討したものであり、その基礎的段階として新規レジスト材料として働く可能性のあるポリプロピオール酸アルキルエステルの合成とその分析を行い、生成ポリマーの自己組織能に関する立体構造の解析及び放射線照射に対する効果について記述されている。その主要な成果は次のように要約される。

(1) Rh 錯体触媒を用いた置換ポリアセチレンの合成において、新規の脂肪族のポリプロピオール酸アルキルエステルの立体規則的重合に成功している。さらに種々の機器分析によるキャラクタリゼーションから生成ポリマーは規則的な頭－尾構造を有するシス体の高分子材料である事を明らかにしている。

(2) 置換ポリアセチレンの幾何構造の解析において、半経験的量子化学計算から求められたラセン状の高分子の直径と粉末 X 線回折で求められた擬六方晶構造の力

ラムの直径が良く一致する事を示し、ポリプロピオール酸アルキルエステルは固相で自己組織能としてラセン状の高分子が最密充填した擬六方晶カラム構造を取る事を明らかにしている。また、原子間力顕微鏡によりこの擬六方晶構造分子の集合組織の観察にも成功したが、この結果はX線回折の結果を支持している。透過型電子顕微鏡による置換ポリアセチレン薄膜の観察では、半経験的量子化学計算から求まるラセン状高分子の単分子鎖と良く一致する像を得ており、置換ポリアセチレンのラセン状単分子鎖の観察に世界で初めて成功している。

(3) ポリプロピオール酸アルキルエステルを γ 線照射した場合、核磁気共鳴吸収スペクトル法からシス体含有率の減少、電子スピン共鳴スペクトル法からトランス共役鎖の生成、紫外・可視線吸収スペクトル法から π 共役系の成長を示す現象を見出し、これ等種々の計測法によりシス体からトランス体への幾何異性化反応が起こる事を明らかにしている。また、シス体の加圧によって幾何異性化したトランス体との比較を行い、シス体を加圧した場合に生成したトランス体は平面的な構造を有するのに対して、 γ 線照射によって生成したトランス体ではねじれた構造を取る事を明らかにしている。さらに、 γ 線照射した場合、ポリプロピオール酸アルキルエステルの分子量増加が生じることから、新規のネガ型レジスト材料としての可能性を見出している。

(4) ポリプロピオール酸アルキルエステルに対する電子線照射の効果として、 γ 線照射の場合と同様に、電子線照射においてもシス→トランス幾何異性化反応が起こる事を明らかにしている。一方、 γ 線照射の場合と異なる点は、電子線照射ではポリプロピオール酸アルキルエステルの主鎖切断が起き、分子量が大きく低下し、この場合は新規のポジ型レジスト材料として機能する事を見出している。

これを要するに、著者は、Rh錯体触媒を用いて合成した置換ポリアセチレンエステルの立体構造及び放射線照射による効果について、幾つかの新知見を得たものであり、シス体構造を有する絶縁性高分子である置換ポリアセチレンエステルが放射線の照射、即ち、露光により導電性物質の前駆体構造であるトランス体へ転換できる事から、シリコンを使用しない新しいタイプのリソグラフィ工程が具現できる可能性を示している。この成果は基礎的段階ではあるが、学術的に重要な結果を多く導き出しており、量子エネルギー工学分野に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。