

ビニルフェノールの重合と高性能フォトレジストの開発¹⁾

加藤 政雄

(元繊維高分子材料研究所)

要旨： 当時（1960 年代半ば）非常識と考えられていたビニルフェノールの重合に、炭素ラジカルのみを発生する重合開始剤を用いることにより成功し、分子量数万のポリマーを得た。この知見を基礎に、ケイヒ酸- β -ビニロキシエチル（ β -VEC）のカチオン重合によりポリ β -VEC を得、これが半導体素子製作用高性能ネガ型フォトレジストとして高い性能（当時世界一であった $1\ \mu\text{m}$ 以下の解像性）を有していた。東京応化工業（株）により上市され、NEC(株)がこれを用いてマイクロ波トランジスターを開発、これはアメリカの火星探査ロケット“バイキング”や通信衛星“インテルサット”各号、日本初の人工衛星“おおすみ”やその後の技術試験衛星“きく”等の通信に大きく貢献した。この研究の体験と、その中で得た研究に対する考え方を述べる。

1. はじめに

科学の研究に長い間携わっていた人は、そのスケールの大小はともかくとして、多かれ少なかれ“歓び”につながる研究成果を得た経験をもっていると思う。科学の研究においては、実験による新事実の発見が予想を遥かに越えた科学技術の発展を促す事例が多い。この新事実の発見に到達するプロセスは研究者によって千差万別で一様ではないが、新しい事柄へのあくなき冒険と挑戦がなければ、実現不可能であることだけは確かと言えよう。

私は高分子合成化学に携わってきた一介の平凡な化学者ではあるが、この分野で若い頃、当時は非常識と思われた冒険をしたことがあり、その結果が、大きな“歓び”に結びついた経験がある。そこで、ここでは、その体験記を披露させていただいた後に、これらの体験とその後の多くの経験から、私なりの研究に対する考え方について述べさせていただこうと思う。

2. ビニルフェノールの重合とフォトレジストへの展開の技術発展の推移

ビニルフェノール（VP）の重合及びその技術を用いた高性能フォトレジストの開発の詳細は次章以下に述べるが、それらの研究開発の推移を図 1 に示す。

フェノール系樹脂は古くから知られているが、可溶性のものとしてはフェノール類とホルムアルデヒドの付加縮合反応で得られるオリゴマーのみであった。1965 年頃当時、非常識と考えられていたビニルフェノール（VP）類の重合を種々試みた結果、分子量 1 万程度のポリマーの合成に成功した。

一方ネガ型フォトレジストとしては、1959 年 L. M. Minsk²⁾ がポリケイヒ酸ビニルを用い

る方法を発表し、Kodak 社がこれを商品化、レジスト材料として多く使われた。しかし半導体産業の発達と共に、1970 年頃には解像度 $3\mu\text{m}$ では不十分として、より解像度の高いネガ型フォトレジストの開発が望まれていた。ここで用いられていたポリケイヒ酸ビニルは、

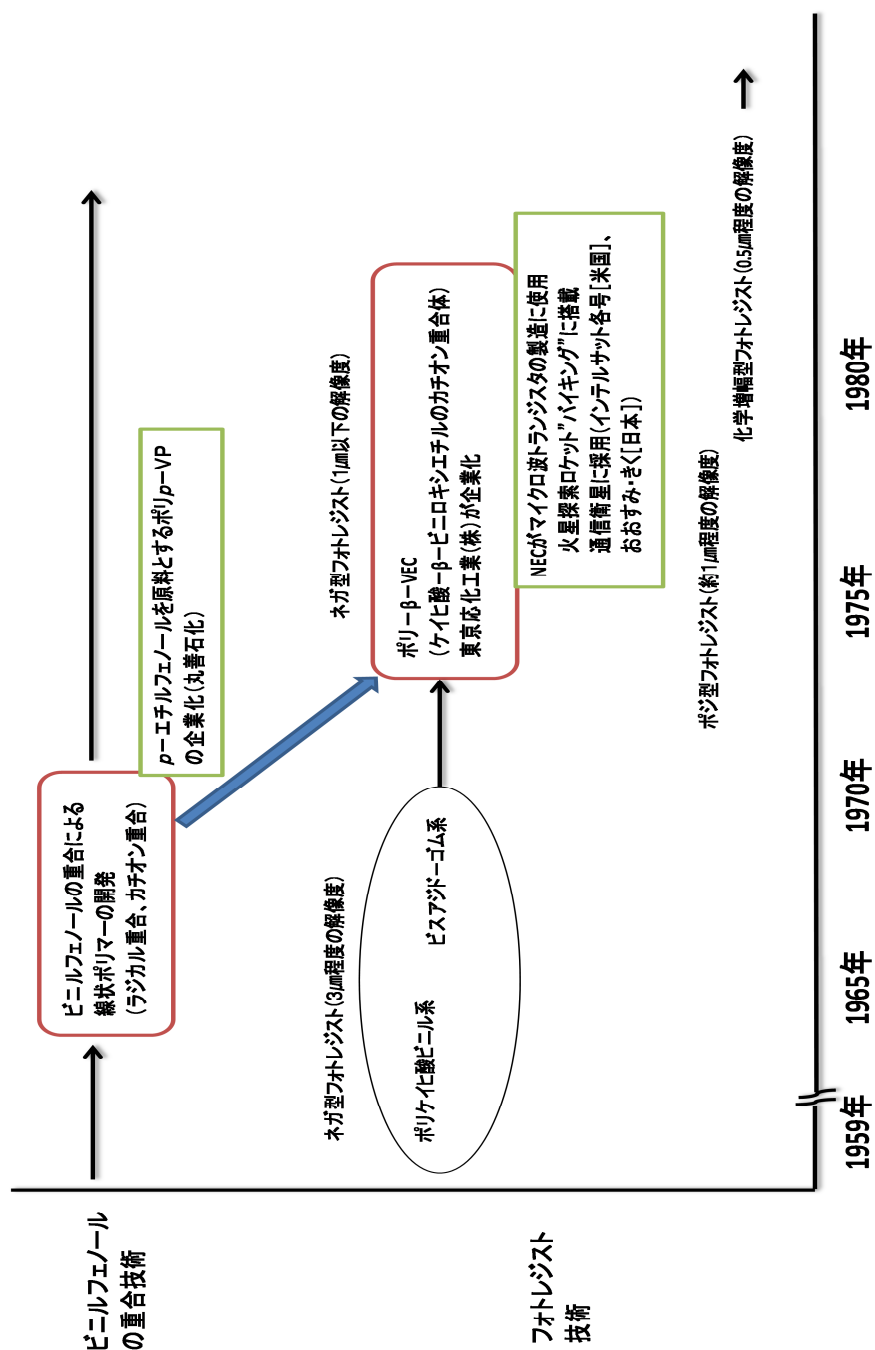


図 1．ビニルフェノールの重合及びその技術のフォトレジストへの展開の推移

ポリビニルアルコールにケイヒ酸基をいわゆる高分子反応で結合させる方法で製造されるが、これではケイヒ酸基の導入が十分に行えず、この分子構造の不均一性がこのフォトレジストの不十分な性能の一因と考えられていた。問題となっている分子構造の不均一性及びケイヒ酸基（光架橋基）の密度の上昇は、今まで進めてきた VP の合成法がまさにそれを解決させるものではないかと、直感的に考えられた。即ち、*p*-VP のケイヒ酸エステル

（*p*-VPC）を合成し、何らかの方法でビニル基のみを重合させれば、ケイヒ酸基が 100% 結合した均質なポリマーが得られることになる。結果として解像度 1 μm 以下の解像度のフォトレジストを開発することが出来た。図 1 はそのような技術の発展を俯瞰的に示したものである。

3. ビニルフェノールの重合のこと^{3) - 9)}

1965 年頃、私は工業技術院繊維工業試験所（現在、産業技術総合研究所）において繊維加工剤の合成研究に従事していたが、とくに、フェノール系ポリマーに関心をもって研究していた。当時、入手し得る線状（可溶性）フェノール系樹脂は、フェノール類とホルムアルデヒドの付加縮合反応で得られる樹脂しかなかった。この樹脂は分子量がせいぜい 5 - 6 百程度のオリゴマーで、ポリマーとはほど遠いものであった。フェノールは高反応性の水酸基と芳香環をもっているので、線状の高分子量体が得られたなら、非常に有用な材料になるはずである。私は、そのようなポリマーを合成するには、フェノールにビニル基が結合したビニルフェノール（VP）類の重合によるのが近道であると考えた。ところが、この考えは高分子合成分野から見ると、当時は全く非常識な話で、知人から一笑に付されてしまった。それもそのはずで、VP のラジカル重合を考えたとき、フェノールはビニル基の重合を禁止するという従来の一般則と相容れないからである。多分、その理由で当時の文献には VP の重合に関する報告は皆無に近かったのであろう。もちろん、フェノール核の水酸基をエステル化などによって保護したモノマーは問題なく重合するが、重合後、脱保護しなければならないという面倒な操作が必要となるので、これではまったくおもしろみがない。そこで過去の文献を詳細に調べた結果、VP の合成法については古くから多数の報告が見られたが、それらの重合に関する報告は少なかった。有機化学の往年の大御所、Fries や Reppe さらには Marvel らは主として *o*-VP の重合について報告しているが、結果は、*o*-VP は 2 量体またはオリゴマーしか与えないということのようで、その後も、これを支持する報告がいくつか出されるなど、何とも非観的な状況におかれたのである。

気を取りなおして、とりあえず *o*-VP を合成（オルト体の合成が最も容易なため）し、そのカチオン重合を試みると、重合物が得られることを見出したが、重合物は分子量約 3 千程度のオリゴマーでしかなかった。まったく諦めの境地で、今度は種々のラジカル重合開始剤を用いて重合を試みてみた。重合の様子を夜を徹して観察していると、あるものはモノマー溶液が粘稠になるが、あるものはならないことがわかり、「もしかしたら」と胸のときめきを感じた。粘稠になったものを沈殿処理すると、真白な沈殿が大量に析出し、一

瞬「やった！」と感激の声を上げてしまった。その沈澱は分子量ほぼ1万弱の線状ポリマーだったのである。実験結果をいろいろ検討した結果、ポリマーはビニル重合により生成したものであり、ビニル重合を起こさせたのは炭素ラジカルのみを発生する触媒だけで、酸素ラジカルやチオラジカルを発生する触媒はまったく重合を起こさせないか、僅かに低重合体を得るにすぎないのだという結論が得られた。炭素ラジカル以外のラジカルおよびカチオン重合開始剤で得られたオリゴマーの構造にはフェノール・アセトアルデヒド樹脂と類似の構造が相当量含まれ、また、熱のみで重合させたものは主として2量体であって、前述の報文の結果と一致するところが多かったのである。そこで、*p*-VP および *m*-VP の合成を行い、炭素ラジカルのみを発生する重合開始剤を用いて重合を行ってみると、まったく驚いたことに、得られたポリマーはいずれも分子量数万というれっきとした高分子量体であったのである。重合の動力学的研究の結果、いずれのモノマーもビニル重合するが、オルト体だけは比較的連鎖移動を起こし易く、パラ体とメタ体はまったく正常に近いラジカル重合挙動を示すことが明らかとなり（図2）、これらの合理的な説明も得られた。研究の当然の帰結として、他のいろいろなビニルモノマーとの共重合性も検討し、VP はラジカル共重合性の高いモノマーであることも明らかにした。これまでの研究内容を数報の論文にまとめたが、それから約3年後に米国の研究者によって、私の実験結果の証明となるデータが発表され、私が得た結論の正当性が確認されたのである。

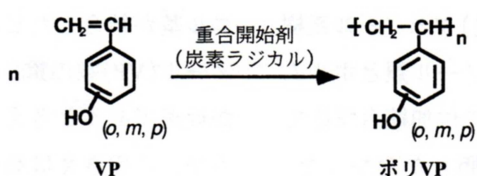


図2. ビニルフェノールのラジカル重合。ビニルフェノール（VP）のラジカル重合ではオルト体、メタ体、パラ体のいずれもが、炭素ラジカルのみを発生する重合開始剤を使用した場合のみ高分子量のビニル重合体（ポリVP）を与える。

引き続いてVPのカチオン重合に関する検討も詳細に行ってみると、パラ体だけが分子量数万の高分子量ビニル重合体を高収率に与え、オルト体とメタ体は複雑な構造を有するオリゴマーしか与えない（図3）という興味ある事実も見出され、その合理的な説明も得られた。かくして、仕事はとんとん拍子に進み、従来、まったく不鮮明だったVPの重合性が明らかにされる結果となった。

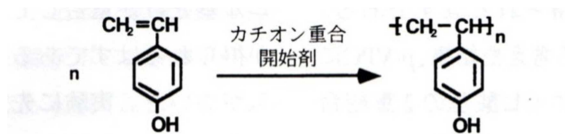


図 3. ビニルフェノールのカチオン重合。ビニルフェノールのカチオン重合ではパラ体のみが高分子量の重合体を与え、オルト体、メタ体のいずれもが複雑な構造を有するオリゴマーしか与えない。

このようにして得られる単独重合体や共重合体は各種試薬と反応するので、多数の誘導体が合成できるため、新規の熱硬化性樹脂、接着剤、高分子凝集剤、染料ポリマー、感光性樹脂などとして利用でき、その応用範囲は広い。私が VP の研究を始めて以来、長らくコンタクトしていた丸善石油（現在、丸善石化）が、後に、*p*-エチルフェノールを原料とするポリ *p*-VP の工業化を世界にさきがけて成功させたが、これには、私の研究が大きく貢献していると思っている。今考えると、若気の至りというか、研究報文の発表にのみ力を入れ、特許処理を怠っていたことが悔やまれる。ポリ *p*-VP は現在、各種の機能樹脂分野で活躍しているが、これからの半導体微細加工用化学増幅型レジストの材料として不可欠なものとなってきたことも、極めて興味深い。

4. 高性能フォトレジスト開発のこと^{10) - 16)}

1970 年頃、私が VP 誘導体をいろいろじくっていた頃に、東京応化工業(株)の技術者から、当時の半導体微細加工に使用されているネガ型フォトレジストと、その問題点について知見を得る機会を得た。半導体素子の発展にはポリケイヒ酸ビニル系フォトレジストが大いに貢献したのだが、回路の微細化が進むにつれて、このフォトレジストでは解像度、密着力などに限界がでてきたので、最近では、ビスアジドーゴム系のフォトレジストが使用されるようになってきているが、もっと高品位のものが望まれているということであった。その際、ポリケイヒ酸ビニルはポリビニルアルコールに光架橋基であるケイヒ酸基を結合させる、いわゆる高分子反応で製造されるが、このような方式では、光架橋基の導入が十分に行えず、このフォトレジストの不十分な性能の一因は、どうもこの分子構造の不均一性にあるのではないかという意見も聞かれた。当時、私はフォトレジストについてはほとんど無知であったが、この点に強い関心をもった。もし、そのことが性能向上に優位にきくのなら、今、進めている仕事はまさにそれを解決させるものではないかと、直感的に考えられたからである。すなわち、*p*-VP のケイヒ酸エステル (*p*-VPC) を合成し、何らかの方法でビニル基のみを重合させれば、ケイヒ酸基が 100%結合した均質なポリマーが得られるはずである。いろいろ考えた結果、*p*-VPC におけるケイヒ酸基の 2 重結合はラジカルおよびアニオンには活性を示すが、カチオンには不活性であり、一方、ビニル基はこれら 3 種の開始種のすべてに活性を示す。したがって、カチオン重合を行えば、ビニル基だけが重合して目的物が得られるはずであることに気がついた。実験に先立って懸念されたこと

は、エステル化合物のカチオン重合が当時、一般的に知られていないことであった。とにかく試してみなければと、実験にとりかかった。予想が適中し、室温でみごとに重合し定量的に高分子量の線状ポリマーが得られたのである（図 4（A））。ポリマー構造の同定の結果もまったく予想通りであった。この結果を手がかりに、光架橋基としてケイヒ酸基にとどまらず、既知の類似の光架橋基をもつ各種 *p*-VP 誘導体を、あるいは *p*-VP のかわりに、カチオン重合性の 2-クロロエチルビニルエーテル（CEVE）を選び、これに前記の各種光架橋基を導入する方法で、各種 CEVE 誘導体を、それぞれ合成し、それらのカチオン重合により、高分子量の新規光架橋性ポリマーを次々に得ることができた。研究開始当初から、強い関心をもってしてくれた東京応化工業(株)に感光性のチェックをお願いし、今度は、これらの結果を含めて次々と特許請求をする一方、いくつかの論文にもまとめて発表することもできた。また、これらの研究を通じて、光 2 量化型架橋性ポリマーでは、 T_g の低下により感度が著しく向上するという、新しい有用な知見も得ることができた。

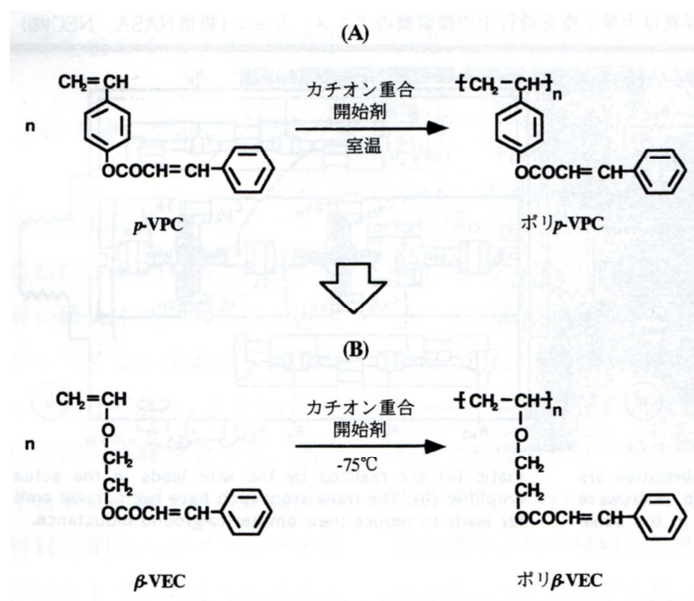


図 4. (A) *p*-VPC のカチオン重合、および (B) β -VEC のカチオン重合。

かくして合成されたポリマーは一般に優れた感光特性を示すものであったが、これらのうち、ケイヒ酸- β -ビニロキシエチル (β -VEC) のカチオン重合体のポリ β -VEC (図 4 (B)) は感光特性の面、原料が容易に入手できるなどの理由で、東京応化工業(株)で企業化の検討が行われることになった。同社の努力の結果、安定した製品ができるようになり、半導体素子製作用高性能ネガ型フォトレジストとして市販の運びとなった。このフォトレジストは、ユーザーによってビスアジド-ゴム系フォトレジストよりあらゆる面で優れて

いる（当時は $3\ \mu\text{m}$ の解像度が限界であったが、このフォトレジストは $1\ \mu\text{m}$ 以下が可能で、世界最高の解像性を有していた）ことが実証されたのである。また、このフォトレジストは初の 100% 国産技術による半導体用フォトレジストでもあった。これを使用して NEC が開発に成功したマイクロ波トランジスタは、1976 年、米国の初の火星探査ロケット“バイキング”に搭載され活躍（写真 1、図 5）したのである。これを始め、米国の“インテルサット”各号、わが国初の人工衛星“おおすみ”更には技術試験衛星“きく”など、各国の通信衛星に採用されてその威力を発揮し、海外でも高い評価を受けたのである。

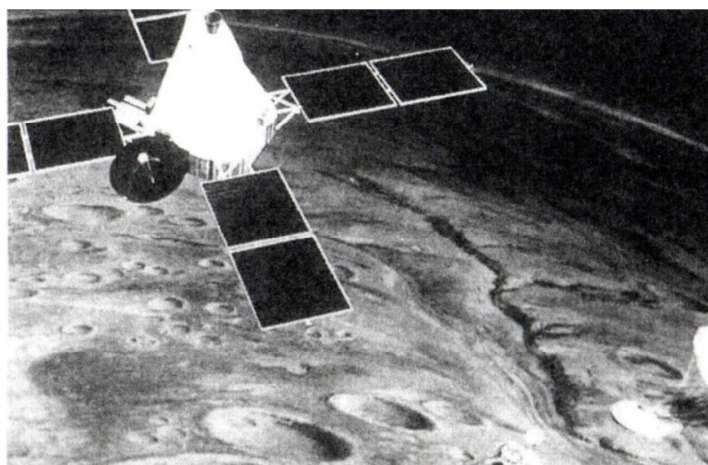


写真 1. 火星探査ロケット“バイキング”。写真は火星上空を飛行中の探査機のアニメーション（提供 NASA、NEC(株)）。

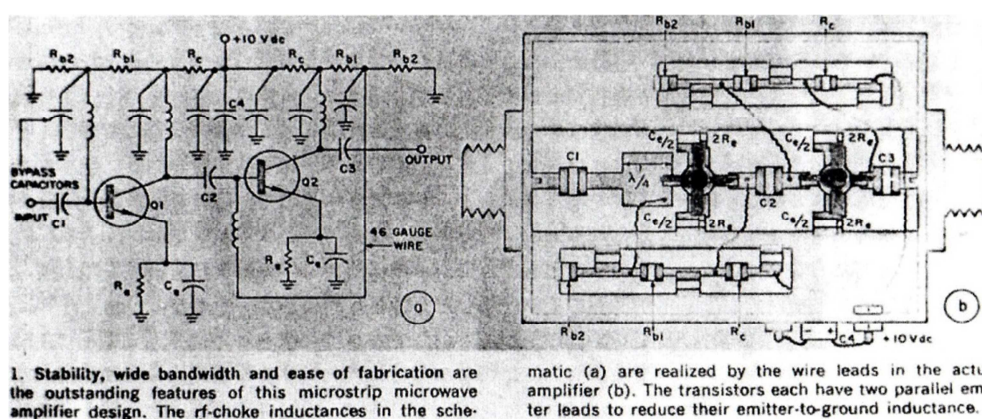


図 5. “バイキング”に搭載されたマイクロ波増幅器⑤とその回路図④。増幅器のマイクロ波トランジスタ（2 個）はポリ β -VEC レジストを用いて製造された（提供 NASA、NEC(株)）。

5. おわりに―体験を通して研究について思うこと―

以上は私にとってはヒットと思われる研究体験記であるが、長い研究生活の間には、人に話したくない失敗談、愚談などが山ほどある。ここでは、自分の研究体験を通して、高分子合成の立場からの新高分子材料の創出へのアプローチの方法として考えていることについて述べてみたい。

その第一は、現時点で話題の中心となっているようなトピックスは大いに参考にするけれども、それを直接研究テーマの対象として取り上げることを極力さけ、現在使用されている材料の欠点および将来期待される材料の性能は何であるかについて広範な情報を収集、検討し、それらに何らかの関連をもつが、人があまり扱っていない物質を当面の出発物質として選んで研究をスタートさせる。

第二に、研究を進めながらいくつかの夢と目標を描き、実験計画を立てて実行して行く。研究の進行につれて、普通はいく度か壁につき当たるものであるが、それを壁として意識させているのが、実は文献情報による既成概念である場合が意外に多いのである。そんな時は、白紙の状態に立ち戻って大胆に実験を押し進めて行くと、案外と効を奏することが多いばかりでなく、新発見の機会も得られるものである。一般に、ここで挫折してしまう場合が多いのであるが、幸運の女神はそうめったに我々の目の前には現れてくれないのである。やはり“求めよ、さらば与えられん”のようである。研究の進歩にともなって、研究目的が初期のそれと全く異なってしまうことがあるが、それはまた、大いに結構なことだと思う。要は、究極目的として自分の研究から、何か新しい材料が生まれればよいのである。何故なら、それが新規材料であるが故に、いろいろな方面への有用な使途の可能性があるからである。

第三に、自分の研究した材料を用い、製品を開発し実用化してくれる、よきパートナーとなる会社と関連をもつことである。しかし、会社の選択という問題は非常に難しい。研究者と会社の技術者は、特許を通じてのみでなく、紳士的な関係で結ばれていることが重要で、これを抜きにしては、正当な新材料の応用開発は不可能に近い。したがって、この段階に入ると高度な政治的配慮が必要になってくるので、研究管理者の活躍に負うところが多くなるわけである。私は世に言われる“おりこうさん”や単なる“物知り”には研究は不向きだと思っている。月並な表現になってしまうが、泥臭く求め、飽くなき追求をしていく者にこそ研究の道が開かれていくのではないかと思っている。

6. 参考文献及び注

- 1) 加藤政雄; SUT BULLETIN, **17**(3)(189), 42-46 (2000)より転載の上、改題、一部加筆、再構成した。転載を許可された理大科学フォーラム編集室に感謝する。
- 2) L. M. Minsk, J. G. Smith, W. P. van Deusen, J. F. Wright; J. Appl. Polym. Sci. **2**, 302 (1959).
- 3) M. Kato, H. Kamogawa; J. Polym. Sci. A-1, **4**, 1773 (1966).
- 4) M. Kato, H. Kamogawa; J. Polym. Sci. A-1, **4**, 2771 (1966).

- 5) 加藤政雄, 鴨川博美; 工業化学雑誌, **70**(8), 1427 (1967).
- 6) 加藤政雄, 鴨川博美; 工業化学雑誌, **71**(4), 587 (1968).
- 7) M. Kato, H. Kamogawa; J. Polym. Sci. A-1, **6**, 2993 (1968).
- 8) M. Kato; J. Polym. Sci. A-1, **7**, 2175 (1969).
- 9) M. Kato; J. Polym. Sci. A-1, **7**, 2405 (1969).
- 10) M. Kato; J. Polym. Sci. B, **7**, 605 (1969).
- 11) 加藤政雄; 工業材料, **19**(3), 91 (1971).
- 12) 加藤政雄; 画像技術, **3**, 12 (1971).
- 13) 加藤政雄; 工業技術, **12**(3), 24 (1971).
- 14) 加藤政雄; 繊維と工業, **3**(4), 141 (1971).
- 15) 加藤政雄; 合成樹脂, **17**(9), 6 (1971).
- 16) 加藤政雄; 有機合成化学協会誌, **29**(11), 1043 (1971).
- 17) 本研究成果は、昭和 52 年(1977 年)第 2 回井上春成賞(新技術事業団、現在科学技術振興機構)を「超微細加工用フォトレジスト」で、東京応化工業株式会社と共に受賞している。

7. 著者略歴

昭和 31 年 東京理科大学理学部第一化学科 卒業
企業に勤務

昭和 36 年 東京都立大学大学院理学研究科高分子化学専攻修士課程 修了

昭和 45 年 工学博士 (東京都立大学)

昭和 35 年 通商産業省工業技術院繊維工業試験所 研究員

昭和 43 年 通商産業省工業技術院繊維高分子材料研究所 主任研究官

この間、山形大学工学部非常勤講師、西独マインツ大学有機化学研究所招聘研究員

昭和 49 年 同 第 2 部有機化学研究室長

昭和 54 年 同 第 2 部長

昭和 57 年 同 第 3 部長

平成元年 東京理科大学基礎工学部材料工学科 教授

昭和 52 年 第 2 回井上春成賞(新技術開発事業団)受賞
「微細加工用フォトレジスト」

平成 11 年 平成 10 年度高分子科学功績賞(高分子学会)受賞
「光機能性高分子材料の設計と合成」

平成 15 年 勲 4 等瑞宝章 受章

平成 20 年 Photopolymer Science and Technology Outstanding Achievement Award

in 2008 (CPST) 受賞
平成 23 年 日本ゴム協会名誉会員に推戴

受理日：2016年3月11日