

Title	Dependence of Functionalities of Polymers for Nanoelectronics on Molecular Structure
Author(s)	松井, 良憲
Citation	大阪大学, 2002, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44252">https://hdl.handle.net/11094/44252</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	まつい しのり 松井 良憲
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 17302 号
学位授与年月日	平成14年9月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科物質化学専攻
学位論文名	Dependence of Functionalities of Polymers for Nanoelectronics on Molecular Structure (ナノエレクトロニクス用高分子の機能に対する分子構造依存性)
論文審査委員	(主査) 教授 田川 精一  (副査) 教授 野島 正朋    教授 平尾 俊一    教授 大島 巧 教授 甲斐 泰    教授 小松 満男    教授 城田 靖彦 教授 新原 皓一    教授 町田 憲一

### 論文内容の要旨

本論文は、ナノエレクトロニクス用高分子として次世代リソグラフィ用レジスト、ならびにナノデバイス材料への応用が期待されるポリシランの諸特性を評価し、その分子設計ならびに応用を検討したもので、緒言、本論二章、および総括からなっている。

緒言では本研究の目的と意義ならびにその背景について述べ、本研究の概略についても併せて示した。

第一章では次世代リソグラフィ技術の一つである 157 nm リソグラフィで深刻な問題となっているレジストからのアウトガスを評価し、その分子構造依存性を議論した。その結果、レジストベースポリマーの側鎖の化学構造を制御することでアウトガスの総量、種類を制御できることが明らかとなった。

第二章ではナノデバイスへの応用が期待されるポリシランを用いて、その諸特性、特に分子内エネルギー移動、電子移動の分子構造依存性を調べた。その結果、主に以下の成果が得られた。

- ・ 266 nm などの紫外光照射ではポリシラン励起状態のエネルギー分布は初期において非常に広く時間とともに集束することを明らかにした。分子内エネルギー移動には複数の過程が考えられる。主鎖骨格の剛直性を変化させることで分子内エネルギー移動にかかる時間またはその過程を制御できることが分かった。
- ・ ポリシランの側鎖にポルフィリンをドーブさせ、その電荷移動特性を評価した。その結果、過剰電子はポルフィリンに効率よく捕捉されるのに対し、正孔はポリシラン主鎖上で非局在化することが分かり、電荷分離系への応用の可能性を示した。
- ・ 剛直なポリシランを用いて主鎖上の過剰電子、ならびに正孔の挙動を調べ、その定量的な評価を行うことに成功した。

ポリシランのエネルギー移動、電子移動を制御するには主鎖骨格を制御する、もしくは側鎖に特異な電子構造をもつポルフィリンなどをドーブすることが重要であることが分かった。

総括では、ナノエレクトロニクス用高分子をプロセスもしくはデバイスに応用するには、その諸機能にあわせて側鎖もしくは主鎖を制御することが非常に重要であることを述べた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文はナノエレクトロニクス用高分子として次世代リソグラフィ用レジストならびにナノデバイス材料への応用が期待されるポリシランの諸特性を評価し、その分子設計ならびに応用を検討したものである。

露光時にレジストから発生するガスは光学素子を汚染し、光学素子の透過率の低下、不均一化を引き起こす。これは転写された像のひずみを引き起こす原因となるため非常に重要な問題であり、157 nm リソグラフィにおいて早急な解決が望まれている。また、 $\sigma$  電子の非局在化により光伝導性などの諸特性を示すポリシランはナノデバイスへの応用が期待されている。その応用のためには高度な分子構造制御を必要とすることが予想されるが、その指針は明らかになっておらず、主鎖または側鎖に沿って分子内を伝播する電荷、励起エネルギーの挙動すら明確になってない。よって、光学素子へ汚染の少ないレジストの分子設計のため、ならびに分子細線などのナノデバイスに適したポリシランの分子設計のための基礎データを得ることが急務である。かかる背景の下、157 nm 照射時にレジストから発生するガス生成物の種類、総量のレジスト分子構造依存性、ポリシラン中のエネルギー移動、電荷移動の分子構造依存性について本論文は以下の重要な知見を提供していると思われる。

1) 157 nm 照射時にレジストから発生するガス生成物の種類、総量を測定するのに十分な装置を設計、開発している。この装置を用いて、アウトガス特性の良いレジストを設計するには特にベースポリマーの側鎖を制御することが重要である点を見出している。

2) 266 nm などの紫外光照射ではポリシラン励起状態のエネルギー分布は初期において非常に広いが時間とともに狭くなることが明らかにされており、またその過程を主鎖骨格の剛直性を変化させることで制御できることを指摘されている。ポリシランの側鎖にポルフィリンをドーブさせ、その電荷移動特性を評価した結果、主鎖上の過剰電子は側鎖ポルフィリンに効率よく電子移動するのに対し、主鎖上の正孔は側鎖ポルフィリンに移動しないことが分かり、電荷分離系への応用の可能性が指摘されている。剛直なポリシランを用いて主鎖上の過剰電子、ならびに正孔の挙動を調べ、その定量的な評価を行うことに成功している。

以上のように、本論文は該当分野の研究において極めて重要な知見を集約し、ナノエレクトロニクス用高分子の機能に対する分子構造依存性、特に 157 nm 照射時にレジストから発生するガス生成物の種類、総量のレジスト分子構造依存性、ポリシラン中のエネルギー移動、電荷移動の分子構造依存性については比類なきものであると考える。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。