

平成28年度

研究最前線講演会 要旨集

日時: 平成28年4月25日(月) 午後1時より

場所: 京都大学ローム記念館大ホール

主催: 日本化学会近畿支部

〒550-0004 大阪市西区靱本町1-8-4 大阪科学技術センター6F

Tel:06-6441-5531 Fax:06-6443-6685 e-mail:csjkinki@kinka.or.jp

研究最前線講演会の目的以外の使用ならびに無断で複製・転載することを固く禁じます

プログラム

講演会 (13:00~16:30)

1) 「高性能逆浸透膜の開発」 (13:05-13:50)

佐々木 崇夫 氏 (東レ株式会社 地球環境研究所 主任研究員)

2) 「半導体製造用ネガ型有機溶剤現像リソグラフィープロセスの開発」

(13:55-14:40)

白川 三千紘 氏 (富士フイルム株式会社 R&D統括本部

エレクトロニクスマテリアルズ研究所 研究員)

休憩

3) 「自動車排気浄化触媒用高耐熱性パイロクロア型酸素貯蔵材の開発」

(14:55-15:40)

森川 彰 氏 (株式会社豊田中央研究所

環境・エネルギー1部 触媒第1研究室 主任研究員)

4) 「有機触媒化学の最前線」 (15:45-16:30)

丸岡 啓二 氏 (京都大学大学院理学研究科 教授)

講演者を囲む会 (16:45~)

高性能逆浸透膜の開発

東レ(株) 地球環境研究所
佐々木崇夫

現在、世界規模で水不足や水質汚濁、気候変動による異常渇水などの水問題解決が求められる中、安全かつ安定した十分な水資源を確保するための水処理技術が開発されている。逆浸透（RO）技術は半透膜（RO 膜）を介して塩水から真水（淡水）を製造し、低コスト・高造水量・高水質の水処理が可能である。RO 膜としては、界面重縮合による薄膜形成法により架橋芳香族ポリアミドを分離機能層とする複合膜（Figure1）が開発され、海水淡水化、下廃水再利用など世界各国で使用されている。RO 膜の分離機能層はひだ構造を呈しており、その化学構造、形態、細孔などによって透水性能、脱塩性能が決定する。近年、ひだ構造の微細構造解析による、分離機能膜の形態、構造に関する情報と膜性能との関係を基に、高性能（高透水、高除去、高耐久）RO 膜の開発が進んでいる。

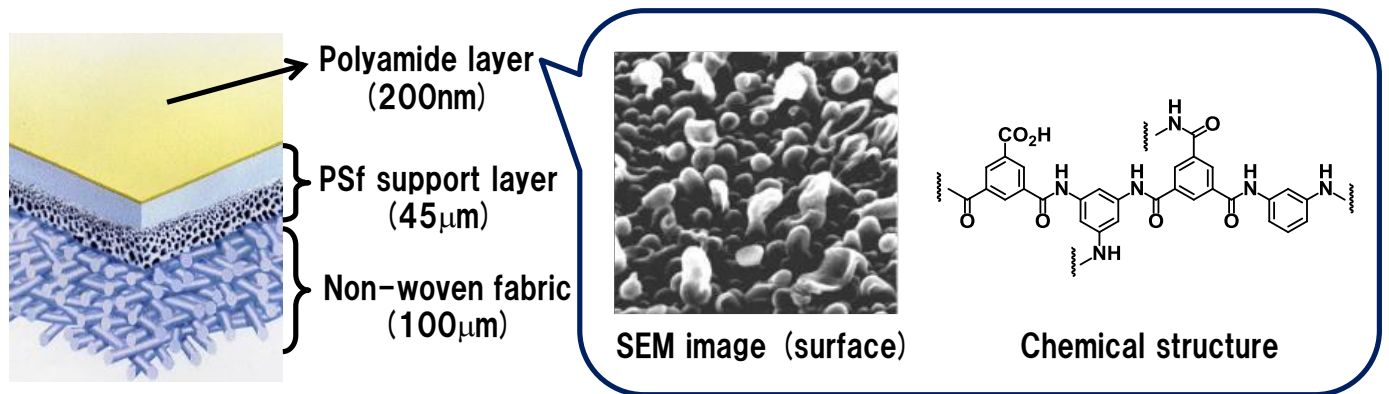


Figure1. Structure of polyamide composite RO membrane

Figure 2 に透過型顕微鏡（TEM）像を示す。これらの解析により機能膜の厚み、高さ、比表面積といった情報が得られるようになった。さらに電子エネルギー損失分光法（EELS）による元素マッピングによってポリアミドに由来する窒素元素の分布が明確となり、機能層のより精細な形態の定量が可能となった。一方、陽電子消滅寿命測定により求めた各種 RO 膜中の細孔直径とホウ素透過係数の関係からいずれの膜も 6~7Å の細孔を有していることが確認されている。さらに、架橋芳香族ポリアミドの化学構造を固体 ^{13}C NMR 分析から解析し、MDシミュレーションを行った結果、モデル内の最大空隙の直径は 6~8 Å 程度であり（Figure3）、陽電子消滅寿命測定による実測孔径値とよい一致を示した。

以上の研究で得られた膜形態、細孔、化学構造に関する知見をもとに開発した高性能 RO 膜は、当社従来品と比べて薬品接触前後における透水性能と脱塩性能が高く、薬品に対する優れた耐久性を示している。その他、更なる性能向上にむけた新たな試みなどについて報告する。

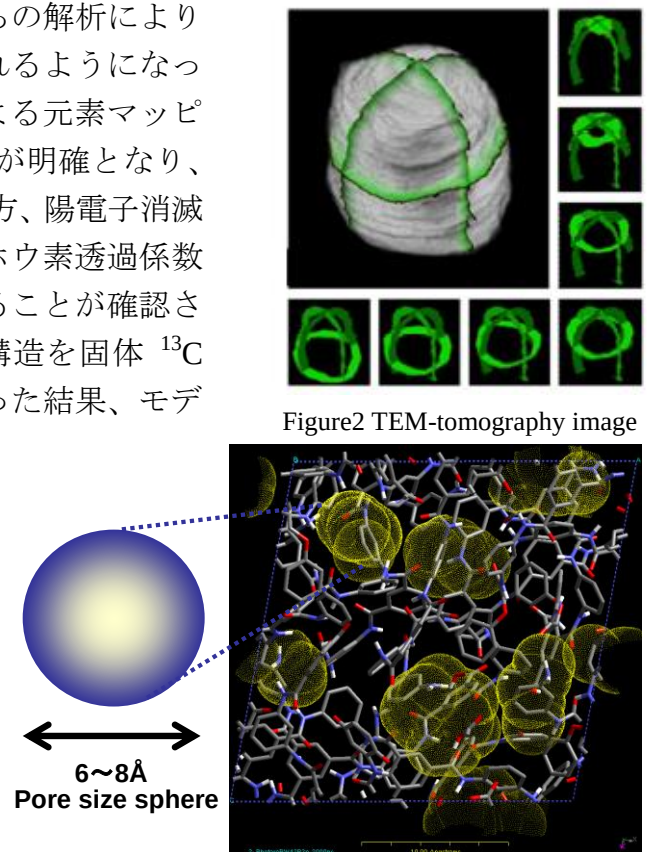


Figure3 Pore analysis by MD simulation

半導体製造用ネガ型有機溶剤現像リソグラフィープロセスの開発

富士フイルム株式会社

白川 三千紘

近年、スマートフォンやタブレット端末等に代表される電子製品が目覚ましい進歩を遂げている。この進歩を支えているのが、これら電子製品の心臓部にあたる半導体素子の高性能化である。半導体素子の高性能化は集積回路パターンの微細化により達成され、そのためにはフォトリソグロフィー材料を用いて微細なパターンを形成する、フォトリソグロフィー技術の進歩が不可欠となる。これまで、リソグロフィーの微細化は露光装置光源の短波長化が牽引してきた歴史があり、現在は、波長 193nm の ArF エキシマーレーザーが量産適用されている。しかし、この ArF 光源を用いた微細化もすでに限界に近づいており、次の微細化を担うと期待される波長 13.5nm の EUV (Extreme Ultraviolet) 露光装置の導入が検討されているが、その装置開発が当初の計画よりも大幅に遅延している。そのため半導体業界では、如何にして今後の微細化を達成するのか、様々な技術が鋭意検討されている。

有機溶剤で現像することを特徴としたネガ型画像形成プロセスである NTI (Negative Tone Imaging) プロセスは、このような背景のもとで新たに開発された新規なパターンニングプロセスであり、露光光源の波長はそのままに従来のポジ型アルカリ現像プロセスによる微細化の限界を突破する革新的な技術である。

フォトリソグロフィーでは、あらかじめ回路パターンが切り抜かれたマスクを通してフォトリソグロ膜上にレーザー光を照射するため、マスク開口部の寸法が露光波長よりも小さくなると十分な光強度が得られず、パターンが解像できなくなる。集積回路構築に不可欠な微細溝パターンやホールパターンを形成する際、従来のポジ型プロセスを用いるとマスクの開口部を小さくする必要があるので微細化が困難であった。この問題を解決するためには、マスクの開口部を大きく設計できるネガ型プロセスが必要となるが、ネガレジストとして古くから知られている架橋反応を利用した系では、反応制御や現像不均一性の観点からパターンニング精度が不十分であり、先端プロセスでの量産適用は不可能であった。これに対し NTI プロセスでは、現像液を従来のアルカリ水溶液から有機溶剤へと変更することで、従来ポジ型プロセスの反転パターンを形成するという革新的なアイデアを採用した (図 1a)。これにより、反応制御技術として確立されている極性変換型ポジレジストの設計を活用できるとともに、架橋ネガレジストとアルカリ水溶液の組み合わせ時に大きな問題であったレジスト膜の膨潤が起りにくいという利点がある。本プロセスの適用により、従来ポジ型プロセスでは困難であった微細溝パターンの解像力は飛躍的に向上し、32nm 溝パターンの解像が可能となった (図 1b)。

NTI プロセスの性能優位性および量産製造適正は半導体業界内で広く認められ、現在ではほぼ全ての大手半導体メーカーが 20nm 世代以降の先端デバイス量産製造に適用しており、業界の新たなスタンダードプロセスとなっている。

本講演では、NTI プロセスの技術紹介を中心に、リソグロフィー技術の歴史と最新の動向を紹介する。

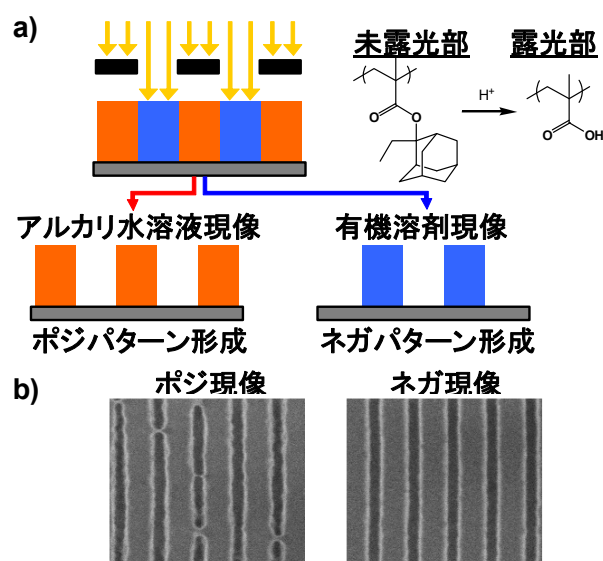


図1 ポジ現像とネガ現像の比較
a)画像形成原理, b)溝パターンのSEM画像

自動車排気浄化触媒用高耐熱性パイロクロア型酸素貯蔵材の開発

株式会社豊田中央研究所 環境・エネルギー1部 触媒第1研究室
森川 彰

【背景】

三元触媒はガソリン車の排気中の有害物質である CO、HC(炭化水素)および NO_x を同時に浄化出来る、大気環境保全のために必須の材料である。この触媒の浄化性能を保持するために CeO₂ と ZrO₂ の固溶体である酸素貯蔵材 CZ が用いられている。酸素貯蔵材 CZ は排気中の酸素を「素早く」貯蔵・放出して排気雰囲気気を調整し、触媒の浄化性能を最大限に発揮させることが可能であり、微粒子化(ナノサイズ化)を中心とした改良がなされてきた。

【従来材 CZ の特徴】

従来 CZ は結晶中で Ce と Zr が不規則に配列した蛍石構造を取り、主に結晶表面の酸素が反応に寄与するため、「速い」酸素の貯蔵・放出を行う。しかし近年、資源枯渇等の問題から触媒に用いる貴金属量が減少すると、従来 CZ では排気雰囲気気を十分に調整出来ず NO_x の浄化活性が低下することが明らかになり、従来と異なる新たな機能を持った酸素貯蔵材が必要となった。

【従来のパイロクロア型酸素貯蔵材とその問題点】

これまで Ce と Zr が規則的に配列したパイロクロア構造を有する CZ(パイロクロア CZ)¹⁾ が見出されている。この材料は結晶内部の酸素も反応に寄与できるため、理論限界の酸素貯蔵量と従来とは異なる「遅い」酸素との反応性を示す。しかし従来のパイロクロア CZ は著しく耐熱性が低く、高温酸化雰囲気気で使用するとパイロクロア構造が蛍石構造に変化し(図 1、2)、ほぼ酸素貯蔵能力を失ってしまう問題点があるため実用化されていなかった。

【高耐熱性パイロクロア型酸素貯蔵材 pCP*の創出と実用化】

従来のパイロクロア CZ を詳細に解析した結果、①50nm～5μm の広い粒径分布を持つ不均一な材料であること、②高温酸化雰囲気下でのパイロクロア構造から蛍石構造への構造変化が結晶表面から内部へ向けて進行し、その深さが約 20nm であること、が分かった。この知見を元にパイロクロア構造の喪失を最小限にするため、従来とは発想を逆転し、「結晶子サイズを均一に大きくして表面を減らす」コンセプトを立案した。このコンセプトを実現するため、原料となる従来 CZ 粉末を加圧成型後に還元処理する新たな合成法を確立し、目的である pCP を創出した(図 1)。pCP は平均結晶子径約 3μm の均一な材料で、1100℃ の大気中熱処理後でも 90%以上パイロクロア構造を維持していた(図 2)。また酸素との反応の速度は、従来 CZ に比べて「遅く」、狙い通りの特性を発現した。この材料を車両に適用することで課題であった NO_x 排出量の大幅な低減を実現した結果、pCP は 2014 年 7 月より市販車両への搭載が開始されている。

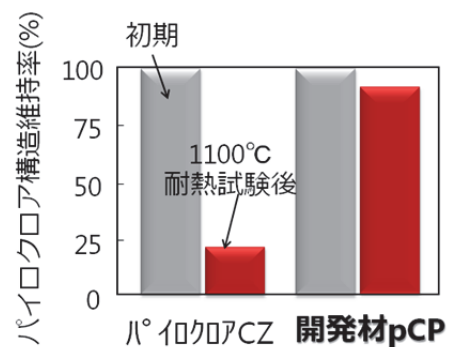
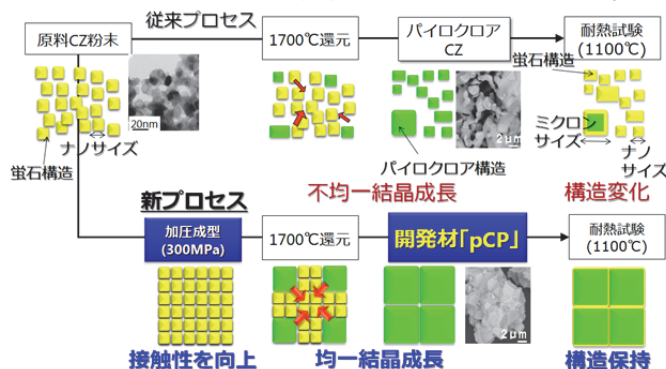


図1 高耐熱酸素貯蔵材 pCP 合成プロセス

図2 耐熱試験後の構造維持率

<参考文献>

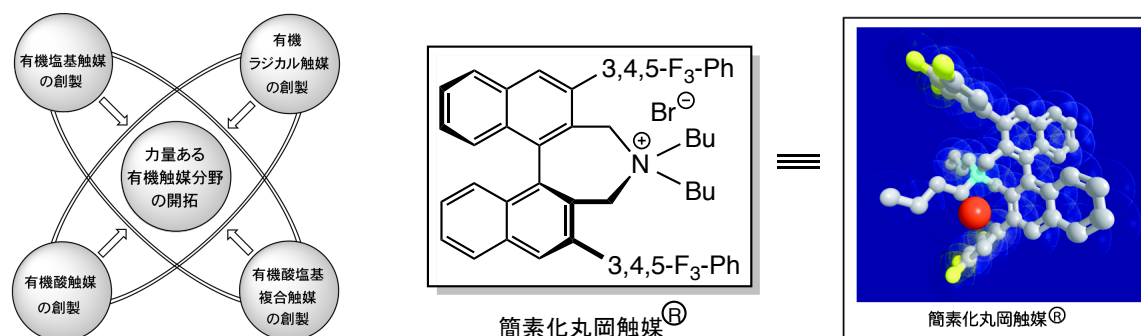
1) S. O. Yao, et al., J. Jpn. Inst. Metals 59 (1995) 1237-1246.

*pCP: persistent Ceria-zirconia Pyrochlore type solid solution

有機触媒化学の最前線

京都大学大学院理学研究科化学専攻 教授
丸岡 啓二

近年、有機合成分野で重要なキーワードといえば、「C-H 活性化」と「有機触媒」が挙げられるであろう。私どもは、15 年ほど前から「高性能有機触媒プロジェクト」を手掛け、有機触媒の性能に応じて、「高性能有機塩基触媒」、「高性能有機酸触媒」、「高性能有機酸塩基複合触媒」、「高性能有機ラジカル触媒」という四つの研究項目に分けて、高性能有機触媒の合理的な設計と創製を目指すとともに、これら高性能有機触媒を駆使して、精密有機合成反応の開発を目指した。その最たる成果は、「簡素化丸岡触媒®」の考案であろう。触媒活性が極めて高く、グリシン誘導体の不斉アルキル化において、わずか 0.01~0.05 モル%の触媒量でも反応が円滑に進行し、しかもほぼ完璧な選択性が得られることを見出した。この簡素化触媒は、現在、関東化学、シグマ-アルドリッチ、ストレム社から市販されている。また、すでに長瀬産業（株）が「簡素化丸岡触媒®」を用いる非天然型アミノ酸の事業化を推進しており、新規医薬中間体用としての人工アミノ酸を受託製造している。



このように、私どもはこれまでに光学活性ビナフトールなど C₂ 対称軸を有する人工キラル源を出発原料とする合理的な触媒設計を目指し、高性能を有する有機分子触媒の創製に携わってきた。すなわち、高性能有機酸塩基複合触媒や有機酸触媒の創製も手掛け、幾つかの高性能有機触媒のデザインと試薬化に成功しているが、残念ながら有機ラジカル触媒の創製および応用研究に関しては、かなりの苦戦を強いられ、最近、ようやく成果が出始めたところである。もとより、ラジカル化学は極めて難しい分野であり、そのため有機ラジカル触媒化学の分野は世界的にも未開拓で、他の分野に較べ著しく遅れているのが現状である。私どもの研究室では、ラジカル化学の理解をより深めるため、反応性の高いラジカル或いは反応性の低いラジカルを発生させることにより、それらが有機ラジカル反応の反応性や選択性にどのような影響を及ぼすかについて考察した。本講演では、こういった有機ラジカル化学の新たな成果も述べてみたい。

参考文献

- 1) Shirakawa, S.; Maruoka, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4312-4348.
- 2) Kano, T.; Maruoka, K. *Chem. Sci.* **2013**, 4, 907-915.
- 3) Hashimoto, T.; Maruoka, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 1217-1230.