

博士論文

高機能酸発生剤の開発研究とフォトポリマー材料への応用

Studies on highly functional acid generators
and their application to photopolymer materials

奈良先端科学技術大学院大学

先端科学技術研究科

物質創成科学領域

土村 智孝

目次

第1章 緒言	1
1.1 研究の背景	1
1.2 フォトポリマーとは	1
1.3 フォトポリマーの反応方式	3
1.4 光開始剤の分類.....	6
1.4.1 光ラジカル発生剤.....	6
1.4.2 光塩基発生剤.....	7
1.4.3 光酸発生剤.....	8
1.4.3.1 イオン性酸発生剤.....	8
1.4.3.2 スルホニウム塩.....	10
1.4.3.3 トリアリールスルホニウム塩の光分解機構.....	13
1.4.3.4 トリアリールスルホニウム塩の合成法.....	14
1.4.3.5 イオン性酸発生剤のアニオン構造.....	16
1.4.3.6 非イオン性酸発生剤.....	18
1.4.3.7 光酸発生剤の高機能化に関する研究.....	19
1.4.3.8 酸増殖システム.....	21
1.5 高効率な光開始系に関するこれまでの研究.....	24
1.5.1 長波長な露光光源への適正付与.....	25
1.5.2 オニウム塩の長波長化.....	27
1.5.3 光増感反応を利用した光開始系.....	27
1.5.4 エネルギー移動増感による光開始系.....	28
1.5.5 電子移動増感による光開始系.....	32
1.5.5.1 オニウム塩の電子移動増感開始系.....	34
1.5.5.2 三成分電子移動増感開始系.....	36
1.5.5.3 増感開始系の高効率化のためのアプローチ.....	38
1.5.6 ラジカル誘起反応による酸発生系.....	40
1.5.7 付加開裂型反応による酸発生系.....	42
1.6 本研究の目的と意義 1.....	42
1.7 半導体フォトレジストの背景と光酸発生剤に関するこれまでの研究.....	43
1.7.1 フォトレジスト初期の反応系.....	44
1.7.2 g線、i線レジスト.....	45

1.7.3 KrF レジスト	46
1.7.3.1 KrF レジスト用光酸発生剤	47
1.7.4 ArF レジスト	48
1.7.4.1 ArF レジスト用光酸発生剤	49
1.7.5 EUV 用レジスト	50
1.7.5.1 EUV レジスト用光酸発生剤	53
1.8 本研究の目的と意義 2	56
1.9 本論文の構成	56
1.10 引用文献	57
第 2 章 光電子移動増感開始系に適したスルホニウム塩酸発生剤の開発研究	69
2.1 序論	69
2.2 実験項	70
2.2.1 測定	70
2.2.2 材料	72
2.3 結果	84
2.3.1 高効率可視光増感開始系の設計	84
2.3.2 増感剤の設計	84
2.3.3 高還元電位を有するスルホニウム塩の設計	89
2.3.4 高還元電位を有するスルホニウム塩の合成	91
2.3.5 スルホニウム塩の酸発生効率	92
2.3.6 スルホニウム塩の酸発生効率の考察	96
2.3.7 スルホニウム塩のカチオン重合開始能	98
2.3.8 スルホニウム塩のカチオン種の熱安定性への影響	101
2.3.9 スルホニウム塩のアニオン種の熱安定性への影響	103
2.3.10 ホスフェートアニオンを有するスルホニウム塩のカチオン重合開始能	105
2.4 応用	106
2.4.1 ラジカル誘起型開始系	106
2.4.2 近赤外増感型開始系	108
2.5 結論	109
2.6 引用文献	110

第3章 半導体フォトリソレジスト用高機能スルホニウム塩光酸発生剤の開発研究	112
3.1 序論.....	112
3.2 実験項.....	115
3.2.1 測定.....	115
3.2.2 材料.....	116
3.3 結果.....	120
3.3.1 スルホニウム塩のアニオン設計.....	120
3.3.2 立体障害の大きいスルホン酸アニオンを有するスルホニウム塩の合成	120
3.3.3 スルホン酸構造の違いによる酸拡散性.....	121
3.3.4 スルホン酸構造の違いによる酸拡散性に関する考察.....	122
3.3.5 EB 露光によるリソグラフィ特性.....	124
3.3.6 EUV 露光によるリソグラフィ特性.....	126
3.4 結論.....	129
3.5 引用文献.....	129
第4章 超強酸を発生する新規酸増殖剤の開発研究.....	131
4.1 序論	131
4.2 実験項.....	133
4.2.1 測定.....	133
4.2.2 材料.....	134
4.3 結果.....	137
4.3.1 超強酸を発生する酸増殖剤の設計.....	137
4.3.2 ジスルホンイミドを有する酸増殖剤の合成	137
4.3.3 NMR 実験による酸分解時の生成物の解析.....	140
4.3.4 レジスト膜での酸発生効率と熱安定性.....	141
4.3.5 酸発生効率の考察.....	142
4.3.6 レジストの感度特性.....	144
4.4 結論.....	146
4.5 引用文献.....	146
第5章 総括.....	148
研究業績リスト.....	152
謝辞	155

第1章 緒言

1.1 研究の背景

近年、省エネルギーなど環境負荷低減のニーズが高まっており、コーティングやインクを始めとする光硬化系分野では、これらの要求に対応した高感度なフォトポリマー材料が強く求められてきている。また、半導体フォトレジスト分野では、情報化社会の進展に伴い、半導体デバイスの高性能化や低コスト化が進んでおり、フォトポリマー材料を利用した半導体フォトレジストによる超微細パターン形成や高感度フォトレジストの開発が必要となってきた。

光や熱などの刺激により酸を発生する酸発生剤は、光硬化系分野や半導体フォトレジスト分野など、フォトポリマー材料の中で、性能を発現するためのキーマテリアルの一つとなっている。

本章ではまず、フォトポリマー材料、及び、酸発生剤がどのようなものであるかについて概論し、これまで行われてきた高効率な酸発生剤に関する研究、及び、フォトレジスト分野で開発されてきた酸発生剤の研究について概説する。その上で本研究の目的と意義を述べる。

1.2 フォトポリマーとは

フォトポリマーとは、光エネルギーに応答して、物理的性質、化学的性質を変化させる光感光性樹脂材料を指し¹、光応答性有機材料の一種である。フォトポリマーに光が作用すると、その分子集合体の中の分子の一部が励起状態となり、架橋反応、分解反応、解重合反応、重合反応、官能基変換反応などの化学変化を引き起こす。それらの化学変化は分子系全体のマクロな性質である溶解度、接着性、物質浸透性、屈折率などの物理変化をもたらす（図 1-1、1-2）。環境負荷の低い光プロセスを利用し、照射部のみ高度に反応、物性を制御する材料であると言える。

このような性質を利用することで、多種多様なフォトポリマー材料が開発されており、プリント回路及び実装、ディスプレイ、半導体フォトレジスト、高密度記録材料等のエレクトロニクス分野、オフセット PS (Presensitized Plate) 版、樹脂凸版、CTP (Computer to Plate)、3D プリンティング等の印刷分野、塗装、UV (Ultraviolet) 及び EB (Electron Beam) 硬化性インキ等のコーティング分野、歯科材料、医療用接着剤等の医療分野など、幅広い分野に渡って応用されている。2015 年のフォトポリマーの代表的な製品である UV 硬化材料、レジスト関連材料の市場規模は、104 億 4900 万ドルに達しており（図 1-3）²、我が国でも基幹産業の一つに成長している。

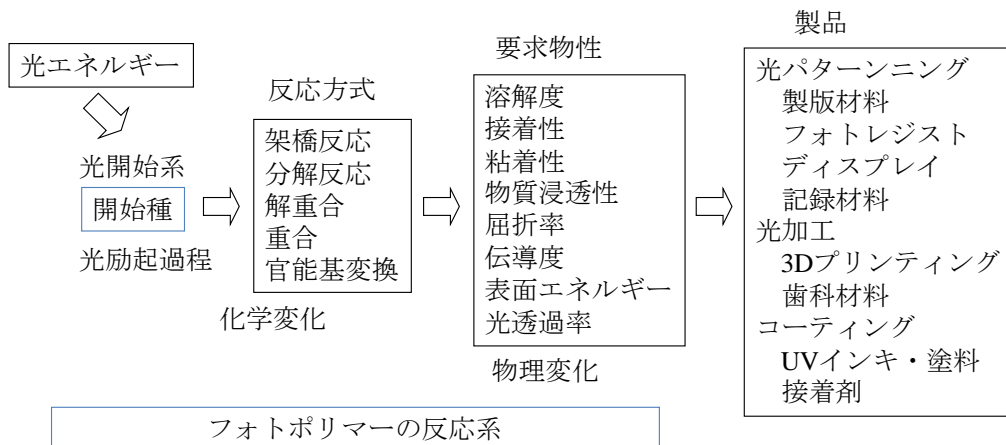


図 1-1. フォトポリマー材料の反応系と製品

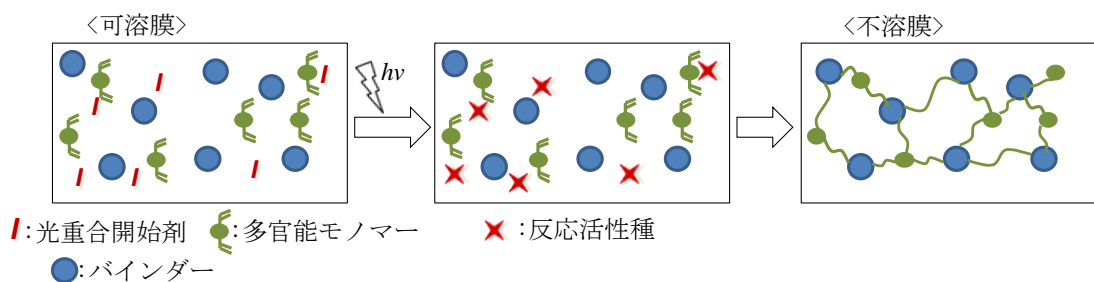


図 1-2. 光重合反応系を利用したフォトポリマー材料の一例

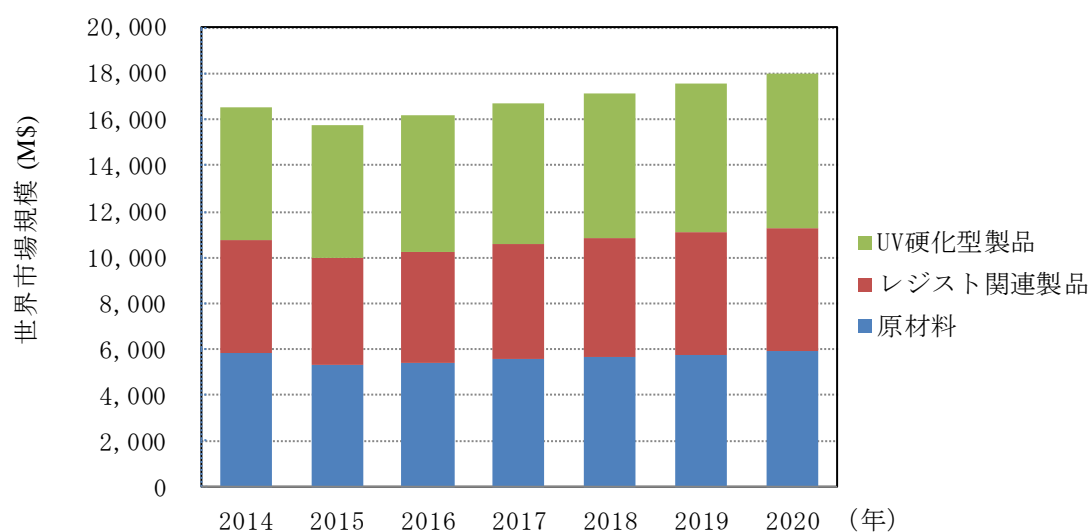
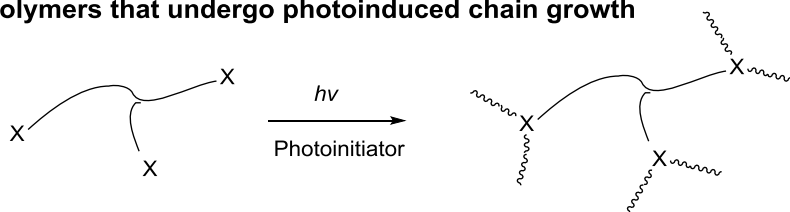


図 1-3. フォトポリマー材料の市場規模 (金額ベース、2016年以降は予想額)

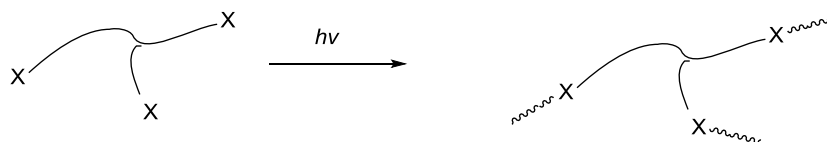
1.3 フォトポリマーの反応方式

フォトポリマーの代表的な反応系としては、重合・架橋反応、官能基変換反応、切断反応などが挙げられ（図 1-4）³、製品の要求性能や製造プロセスの制約に合わせて反応方式の設計、選択がされている。例えば、コーティング用途には粘度上昇を引き起こす光ラジカル重合系や光カチオン重合系が広く利用されており、市場のニーズに合わせた改良が続けられている。

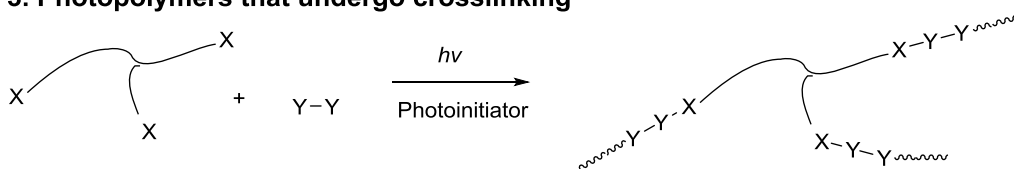
Type 1. Photopolymers that undergo photoinduced chain growth



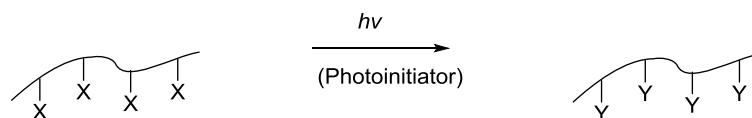
Type 2. Photopolymers that undergo step-growth polymerization



Type 3. Photopolymers that undergo crosslinking



Type 4. Photopolymers that undergo functional group modification



Type 5. Photopolymers that undergo cleavage reactions

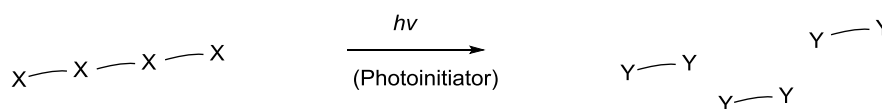


図 1-4. フォトポリマーの反応の模式例

画像形成するパターンニング用途には、ポジ型とネガ型があり、商品性能や露光プロセスの特性に合わせて使い分けられている(図 1-5)。ネガ型パターンニングの反応では、架橋(硬化)や不溶化する構造変換を引き起こす反応が利用され、特に高感度が要求されている用途では、重合反応を利用した光ラジカル重合系や光カチオン重合系が使用されることが多い。一方、ポジ型パターンニングの反応では、分解や可溶化する構造変換を引き起こす反応が利用されており、高解像度が要求される半導体フォトレジストを始めとする極めて微細なパターンニング用途に使用されることが多い(表 1-1)。

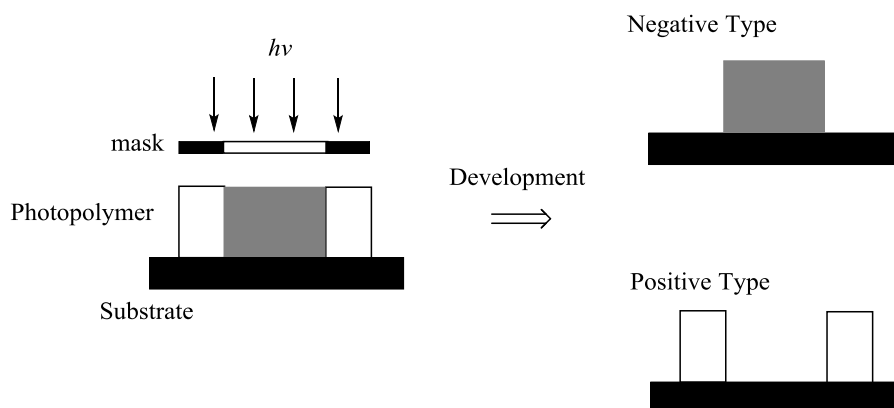
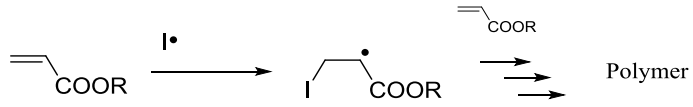


図 1-5. ポジ型とネガ型の画像形成方法

表 1-1. フォトポリマーの反応形式の例

用途	利用される物性変化	主要な反応
		光ラジカル重合 ⁴
		$\text{CH}_2=\text{CHCOOR} \xrightarrow{\text{I}\cdot} \text{I-CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCOOR} \xrightarrow{\text{CH}_2=\text{CHCOOR}} \text{Polymer}$
コーティング	粘度上昇	光カチオン重合 ⁵
		$\text{R-Cyclohexane-epoxide} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R-Cyclohexane-O}^+\text{H} \xrightarrow{\text{R-Cyclohexane-epoxide}} \text{Polymer}$
		光アニオン架橋 ⁶
		$\left(\text{Cyclopropyl-O}\right)_n\text{X} + \left(\text{HS-C(CH}_3\text{)}_2\text{CH}_2\right)_n\text{Y} \xrightarrow{\text{Base}} \text{Cross-linked networks}$

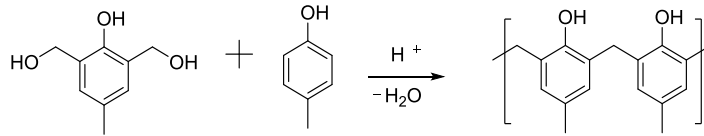
光ラジカル重合



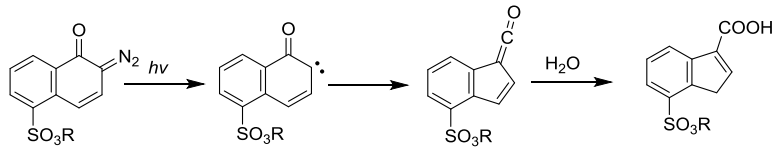
ネガ型パ
ターニン
グ

溶解性変化
(可溶→不溶)

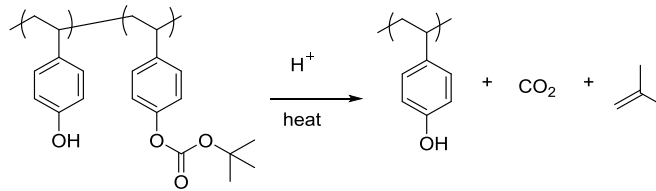
酸架橋反応⁷



光誘起化学反応⁸



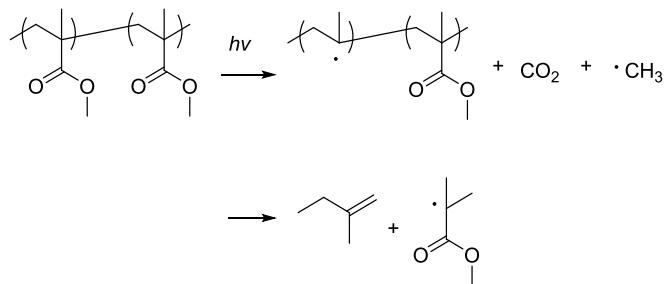
酸触媒反応⁹



ポジ型パ
ターニン
グ

溶解性変化
(不溶→可溶)

解重合反応¹⁰



1.4 光開始剤の分類

光により後続反応を引き起こす活性種（開始種）を発生する化合物を光開始剤という¹¹。開始種としては、主にラジカル、塩基（アニオン）、酸（カチオン）の3つに分類でき、露光光源、要求性能、及び、適用するフォトポリマーの反応方式に応じて、最適な開始種が選択されている。以下、各種開始剤について詳細に説明する。

1.4.1 光ラジカル発生剤

光ラジカル発生剤は、コーティングや印刷製版など光硬化系で最も良く利用されている開始剤である（表 1-2）。ラジカル活性種の反応性が高いため高感度な系を設計できる特徴を有している。酸素阻害の弊害があるが、近年、酸素阻害を改良するための様々な手法も開発されている¹²。ラジカル発生剤には、自身が分解してラジカル活性種を発生するもの、他の分子から水素を引き抜き、ラジカル活性種を生成するものがある。また、後述する増感剤と組み合わせて酸化的、若しくは、還元的にラジカルを生成するタイプもある。とりわけ、近年オキシムエステル化合物は、高感度な光ラジカル重合開始剤として、ディスプレイ用途に活発な研究開発が続けられている¹³。

表 1-2. 代表的な光ラジカル発生剤とその分解機構

骨格	化合物例	分解機構
ケトン類		α -解裂型（Norrish I 型） ¹⁴
		β -解裂型 ¹⁵
		水素引き抜き型（Norrish II 型） ¹⁶
オキシムエステル ¹⁷		
アシルフォスフィンオキシド ¹⁸		

1.4.2 光塩基発生剤

光塩基発生剤は、エポキシのアニオン環化重合、チオールマイケル付加反応、ポリイミド化反応などに利用されている（表 1-3）。光塩基発生剤の初期の化合物としては、*o*-ニトロベンジル化合物やオキシム化合物が知られているが、これらは、分解効率が低く、低感度であった。また、光照射により二酸化炭素を発生するため、接着剤や封止剤等として使用する際に問題であった。しかしながら近年、光分解効率が高い化合物や二酸化炭素が発生しない化合物が報告され、光塩基発生剤の開発が活発になっている。例えば、カルボン酸塩型は、量子収率が 0.6~0.7 と非常に優れている上、第 1 級から第 3 級アミンまで塩基性の異なるアミンを発生させる特徴を有する。

更に最近、塩基発生剤から発生した微量の塩基をトリガーに連鎖的に分解し、新たに塩基を発生する塩基増殖システムの研究も報告されている（図 1-6）¹⁹。

表 1-3. 代表的な光塩基発生剤とその分解機構

骨格	化合物例	分解機構	
<i>o</i> -ニトロベンゾ インカルバメート 20		$h\nu \rightarrow$	+ CO ₂ +
オキシムエステル 21		$h\nu \xrightarrow{H_2O}$	+ CO ₂ + RNH ₂
光環化型化合物 ²²		$h\nu \rightarrow$	+
カルボン酸塩 ²³		$h\nu \rightarrow$	+ CO ₂ +

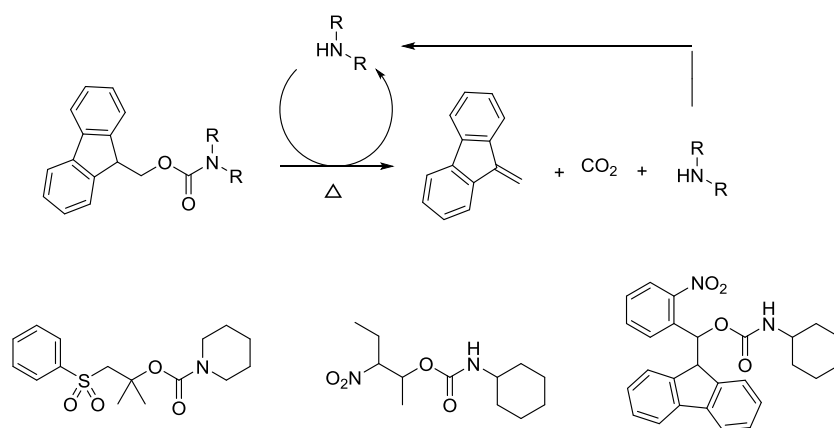


図 1-6. 代表的な塩基増殖剤の例

1.4.3 光酸発生剤

光によって酸を発生する化合物は、光酸発生剤（Photo-acid Generator: PAG）と呼ばれ²⁴、エポキシモノマーの UV 硬化のための光カチオン重合開始剤や、酸触媒による脱保護反応系、架橋反応を利用した光反応性材料などに広く利用されている。イオン性化合物と非イオン性化合物に分類でき、以下詳細に特徴を説明する。

1.4.3.1 イオン性酸発生剤

イオン性酸発生剤は²⁵、オニウムイオン（カチオン成分）とアニオン成分から成り、オニウム塩とも呼ばれている（表 1-4）。代表例としてヨードニウム塩、スルホニウム塩が良く知られ、光カチオン重合開始剤として、塗料、インキ、接着剤など様々な工業分野で応用されている。

オニウム塩は、硬化性モノマー成分への溶解性が低い欠点があるが、選択できるアニオン種が豊富で、超強酸や無機酸を発生させることができる利点がある。また、電子受容性が高く、電子移動増感しやすい特徴を有している。オニウム塩の中でも、ジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩は、多くの化合物が上市されている（図 1-7）²⁶。ジアリールヨードニウム塩は、高い光分解効率を有するが²⁷、熱安定性が比較的低いのに対し、トリアリールスルホニウム塩は、熱安定性に優れている。そのため半導体フォトレジスト材料のような非常に厳しい熱安定性を必要とする製品には、トリアリールスルホニウム塩が広く利用されている。

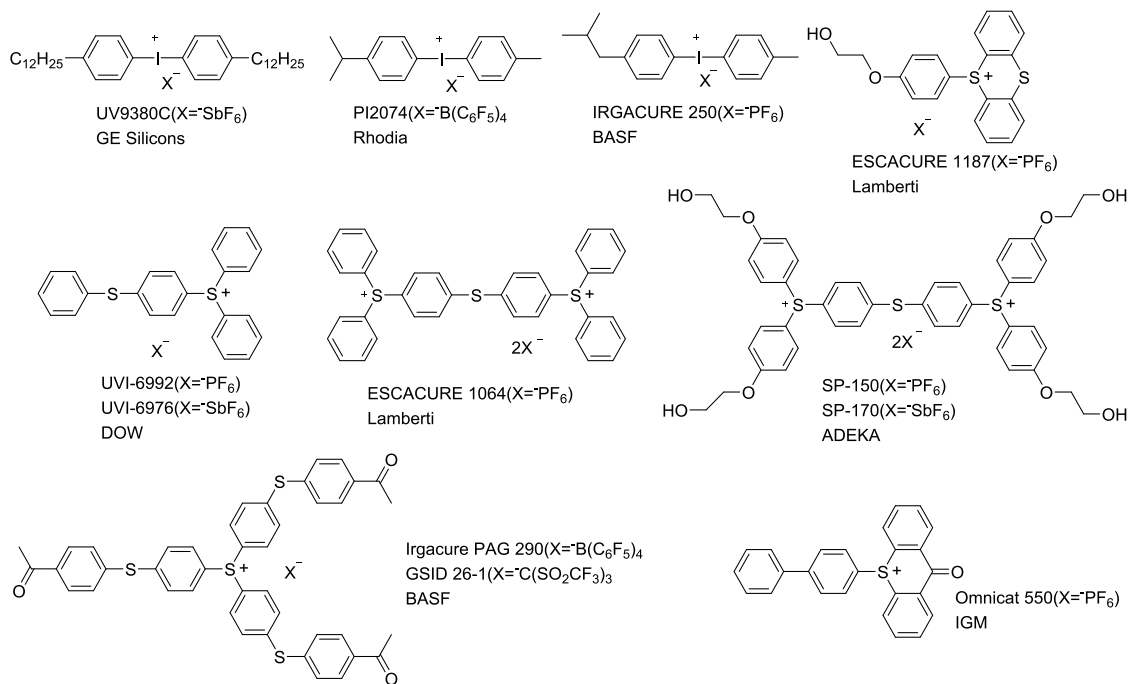
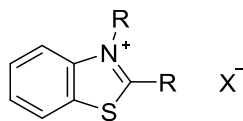


図 1-7. 上市されているヨードニウム塩、スルホニウム塩の例

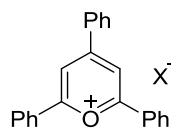
表 1-4. 代表的なイオン性酸発生剤

分類	化合物例
ヨードニウム塩	
スルホニウム塩	
ジアゾニウム塩	$\left[R-C_6H_4-N \equiv N \right]^+ X^-$
ピリジニウム塩	

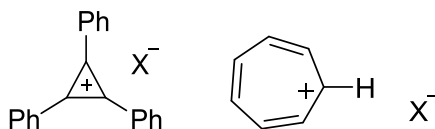
チアゾリウム塩



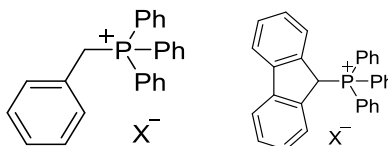
オキソニウム塩



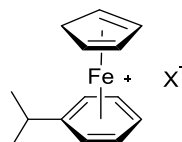
カルボカチオン塩
(シクロプロペニウム
塩、トロピニウム塩)²⁸



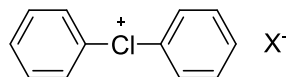
ホスホニウム塩



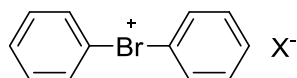
フェロセニウム塩²⁹



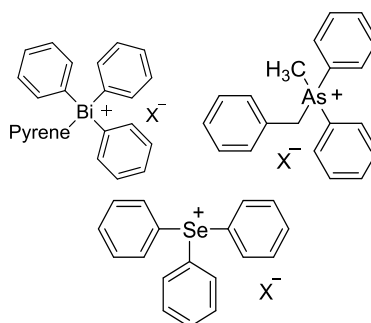
クロロニウム塩



ブロモニウム塩



その他



1.4.3.2 スルホニウム塩

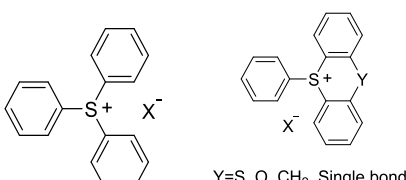
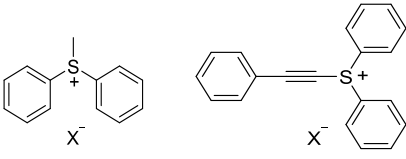
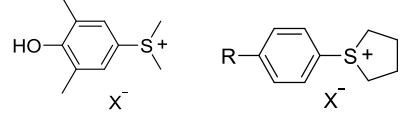
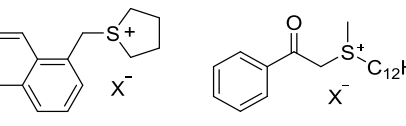
イオン性酸発生剤のスルホニウム塩は³⁰、多種多様な構造が研究されており、硫黄原子に結合した置換基の種類により、トリアリール、ジアリール（モノアルキル）、モノアリール（ジアルキル）、トリアルキルの4種に大別できる。トリアリールスルホニウム塩は、光分解性と熱安定性に優れ、様々な用途で広く使用されている（表 1-5）³¹。光酸発生剤としてだけでなく、ラジカル種も発生することから光ラジカル発生剤としても利用されている。

トリアルキルスルホニウム塩やモノアリールジアルキルスルホニウム塩は、熱安定性がやや低いいため熱酸発生剤としての利用が知られており³²、光硬化後の後加熱硬化などの用途に上市されている化合物もある（図 1-8）³³。

また、スルホニウム塩は、合成的な反応中間体や試薬としても重要な役割を果たしている³⁴。例えば、フルオロアルキルジアリールスルホニウム塩は、求電子的フルオロアルキル化剤として知られ（図 1-9(a)）、最近では可視光レドックス触媒と組み合わせたラジカル的フルオロアルキル化反応の開発に展開されている（図 1-9(b)）³⁵。

更に近年、スルホニウムイリド化合物は、光カルベン発生剤となることが報告されており（図 1-10）³⁶、今後の展開が期待されている。

表 1-5. スルホニウム塩の分類

分類	化合物
トリアリール類	 <p>Y=S, O, CH₂, Single bond</p>
ジアリール類	
モノアリール類	
トリアルキル類	

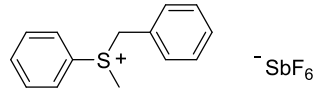


図 1-8. 上市されている熱酸発生剤の例

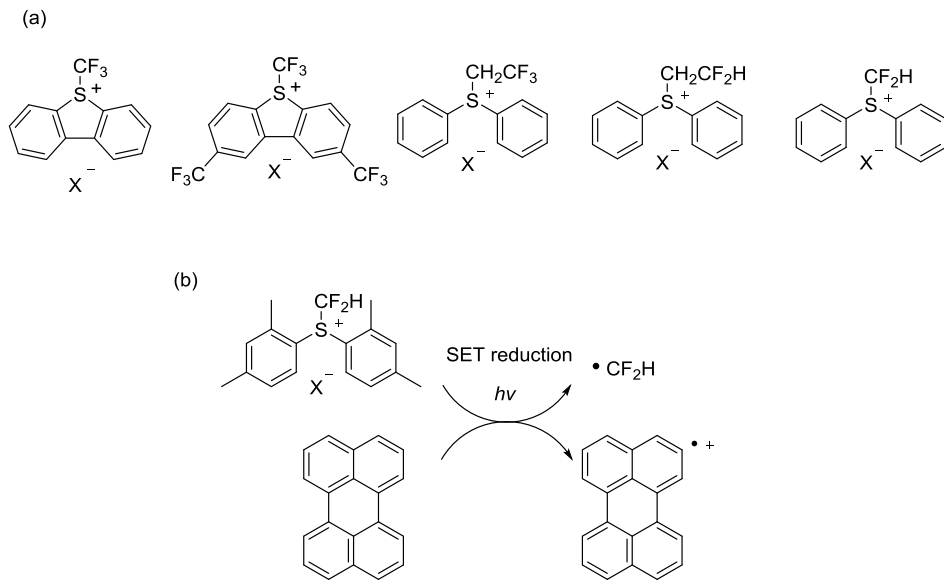


図 1-9. (a) フルオロアルキル化剤の例、(b) 可視光レドックス触媒と組み合わせたラジカル発生反応

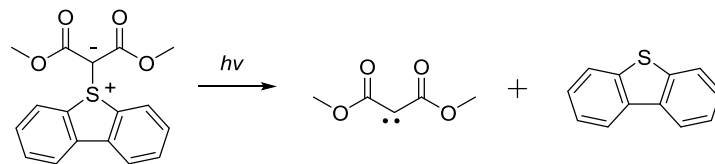
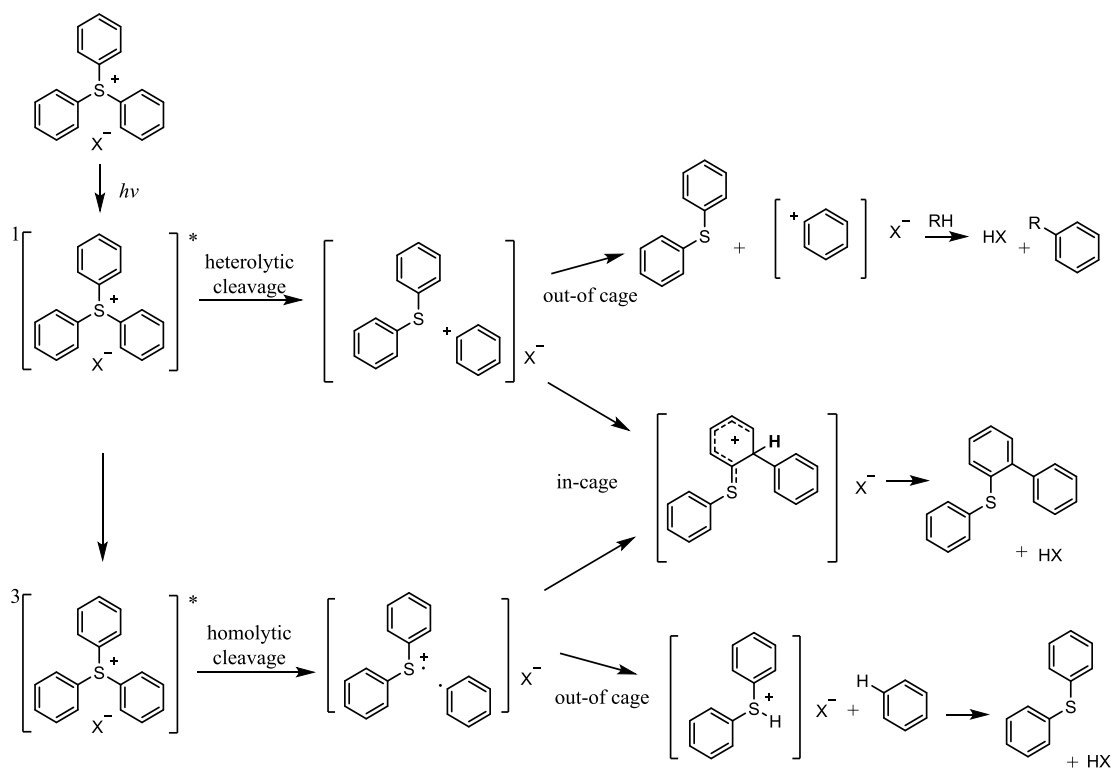


図 1-10. 光によりカルベンを発生するスルホニウムイリドの例

1.4.3.3 トリアリールスルホニウム塩の光分解機構

トリフェニルスルホニウム塩の光分解機構としては、① $\pi-\sigma^*$ 遷移 (C-S 結合) による直接励起、若しくは、② $\pi-\pi^*$ 遷移から σ^* 分子軌道 (C-S 結合) への分子内電子移動、のいずれかにより励起し、ヘテロリティックに開裂するパス、及び、三重項に項間交差後にホモリティックに開裂するパスが報告されている (スキーム 1-1、図 1-11) ³⁷。また開裂後は、活性種が cage 内で再結合し、酸を生成するパスと、cage 外で溶媒などと反応し、酸を生成するパスがあるが、cage 内での反応が大部分を占めている (60%)。トリフェニルスルホニウム塩の量子収率は、幾つかの報告例があり、反応条件により 0.4~0.7 となっている ³⁸。



スキーム 1-1. トリアリールスルホニウム塩の光分解機構

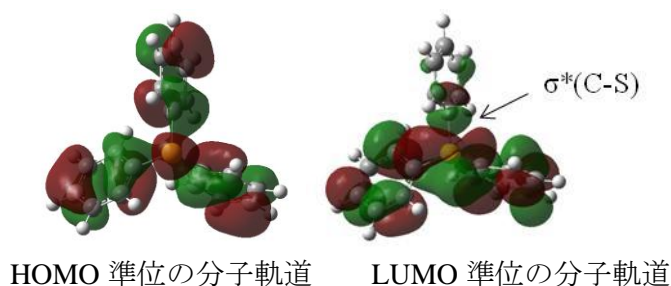
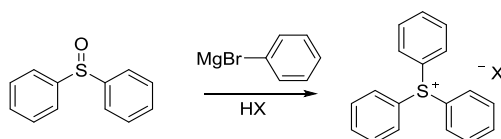


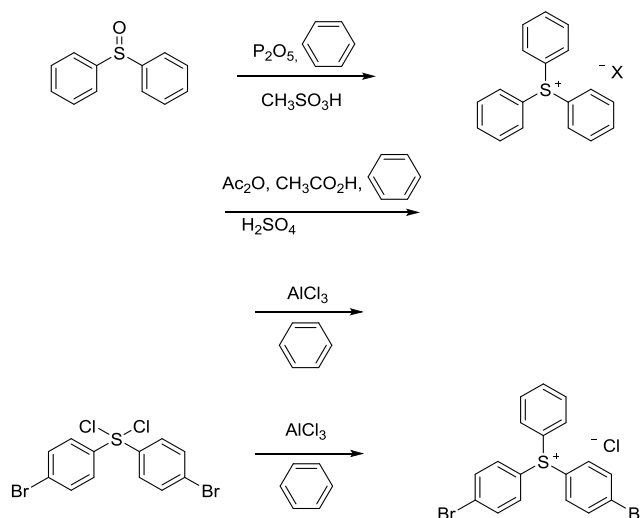
図 1-11. トリフェニルスルホニウム塩の HOMO と LUMO の分子軌道

1.4.3.4 トリアリールスルホニウム塩の合成法

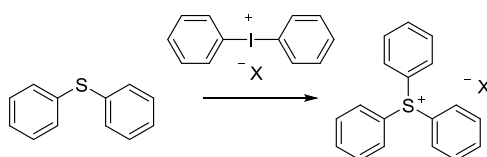
トリアリールスルホニウム塩の合成法は、古くから検討されており、ジアリールスルホキシドとグリニャール試薬を反応させる方法 (スキーム 1-2)³⁹、ジアリールスルホキシドと芳香族炭化水素を酸存在下で縮合反応させる方法 (スキーム 1-3 上)⁴⁰、ジアリールジクロロスルフィドと芳香族炭化水素を反応させる方法 (スキーム 1-3 下)⁴¹、ジアリールスルフィドとジアリールヨードニウム塩を反応させる方法 (スキーム 1-4)⁴²、などが知られている。



スキーム 1-2. Grignard 反応によるスルホニウムの合成法



スキーム 1-3. Friedel-Crafts 型のスルホニウムの合成法

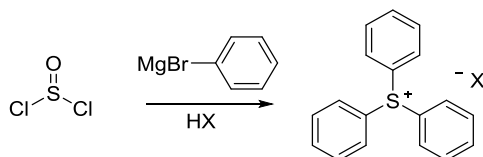


スキーム 1-4. ヨードニウム塩との求核置換反応を利用したスルホニウムの合成法

これらの方法は、出発物質としてジアリールスルホキシド、又は、ジアリールスルフィドを使用している。そのため、例えばアリール部分に置換基を有しているトリアリール型スルホニウム塩を合成する場合は、これに対応するアリール部分に置換基を有するジアリールスルホキシド、又は、ジアリールスルフィドを予め合成する必要がある。

また、トリアルキルスルホニウム塩の合成法としては、ジアルキルスルフィドとハロゲン化アルキルを反応させる方法⁴³、ジアルキルスルフィド、ハロゲン化アルキル、及び、銀塩を反応させる方法⁴⁴、ジアルキルスルフィドとフルオロアルキルスルホン酸エステルを反応させる方法⁴⁵、等も知られている。

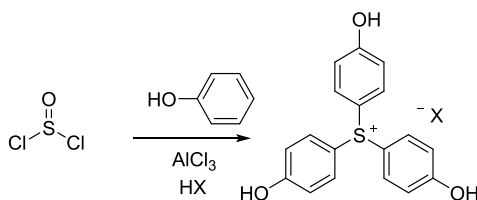
これらスルフィド、スルホキンドからの合成法に対し、塩化チオニルとアリアルグリニヤール試薬とを反応させる方法も報告されている（スキーム 1-5）⁴⁶。



スキーム 1-5. 塩化チオニルとアリアルグリニヤール試薬による合成法

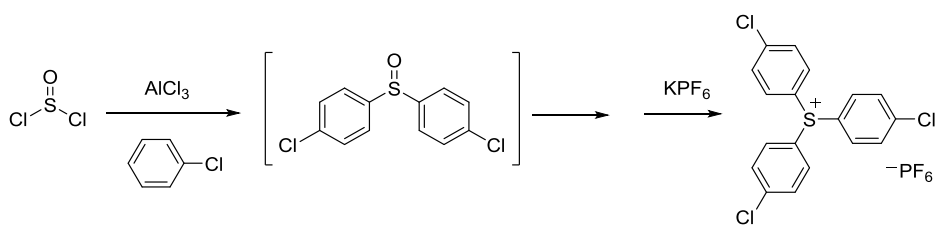
この方法は、三つアリアル基が全て同じである際には、安価で非常に有用な合成方法であるが、反応性の高いアリアルグリニヤール試薬を調整する必要がある。

また、同様に塩化チオニルを原料として、塩化アルミニウム存在下、フェノールとの反応により、トリス（ヒドロキシフェニル）スルホニウム塩を合成する方法も報告されている（スキーム 1-6）⁴⁷。



スキーム 1-6. 塩化チオニルと塩化アルミニウムによる合成法

この合成法は、電子求引性をアリアル基に有するトリアリールスルホニウム塩の合成にも利用できることが最近報告されている（スキーム 1-7）⁴⁸。しかしながら、強い電子求引性を有する基をアリアル基に導入したトリアリールスルホニウム塩の合成は、原料のアリアル化合物の求核性が低下したり、生成するスルホニウム塩の熱安定性が低下するため合成が難しく、一部の研究に限られている。



スキーム 1-7. 塩化チオニルと塩化アルミニウム試薬による合成法

1.4.3.5 イオン性酸発生剤のアニオン構造

光カチオン重合開始剤のアニオンとしては、 PF_6^- 、 SbF_6^- が広く実用化されている。カチオン重合の活性としては、 SbF_6^- の方が高いが、アンチモンは安全上の懸念が高く用途が限定されている。また、どちらも経時での HF の発生の懸念がある。一方、安全性や溶解性を改良し、重合活性も高い $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ が近年上市されている⁴⁹。

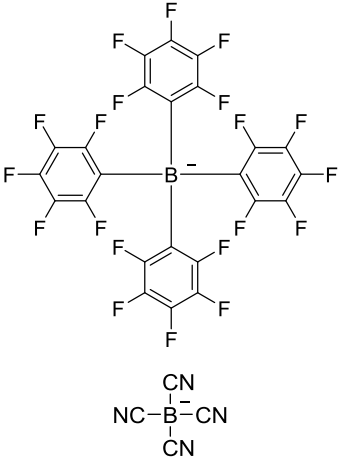
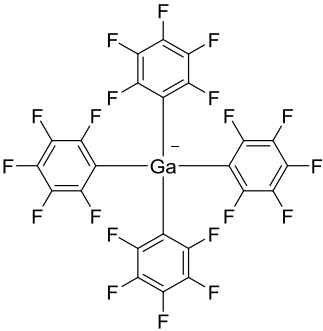
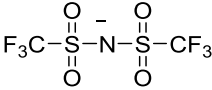
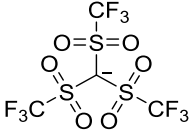
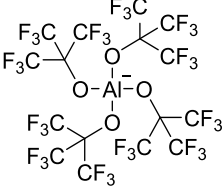
代表的なアニオンの一般的な特性を示す (表 1-6)⁵⁰。カチオン重合性は、発生酸の酸性度の序列を反映したものであるが、分子サイズの増加、中心電荷密度の低下に相関しており、重合時の成長末端の失活を抑制する効果も含まれていると考えられている。

表 1-6. イオン性酸発生剤のアニオン構造と特性

特性	アニオン構造				
	BF_4^-	PF_6^-	AsF_6^-	SbF_6^-	$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$
求核性	大	←————→			小
分子径	小	←————→			大
電荷密度	大	←————→			小
酸強度	弱	←————→			強
カチオン重合性	小	←————→			大
溶解性	低	←————→			高

また、カチオン重合硬化系の高感度化の要求に応えるべく、ビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド、トリス (トリフルオロメタンスルホニル) メチド、 $\text{Ga}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 $\text{PF}_n(\text{Rf})_{6-n}$ など、新しいアニオン構造の開発も報告されている (表 1-7)。特に、WCA (Weakly Coordinating Anions) の研究分野において開発された新しいアニオンが、カチオン重合開始剤として展開されている例が多い⁵¹。

表 1-7. 近年開発されたアニオン構造

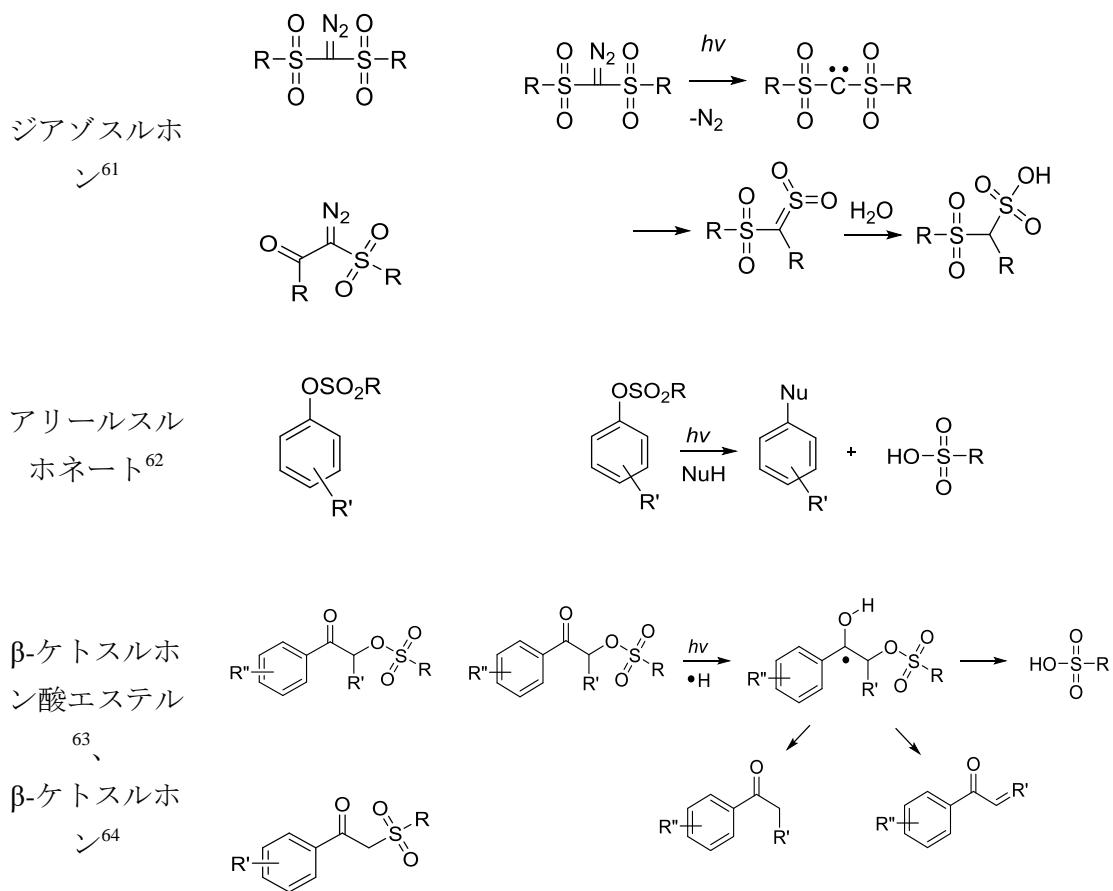
分類	構造
ホウ素類 ⁵²	
リンアニオン類 ⁵³	$\text{PF}_n(\text{Rf})_{6-n}^-$
ガリウム類 ⁵⁴	
イミド類 ⁵⁵	
メチド類 ⁵³	
アルミネート類 ⁵⁶	

1.4.3.6 非イオン性酸発生剤

非イオン性酸発生剤の代表的な構造と分解機構を示す (表 1-8)。イオン性酸発生剤に比べ、高い溶剤溶解性を有しているが、熱安定性が低いとされている。特に、パーフルオロアルキルスルホン酸などの酸強度の強い酸を発生する化合物は、熱安定性が非常に低くなるため、研究例が限られている。

表 1-8. 代表的な非イオン性酸発生剤

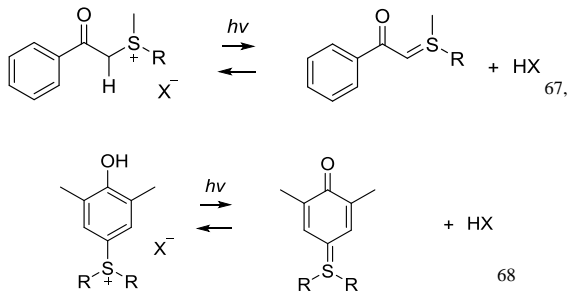
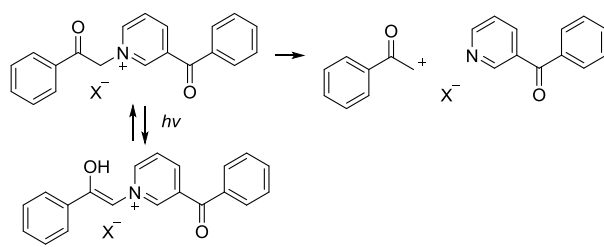
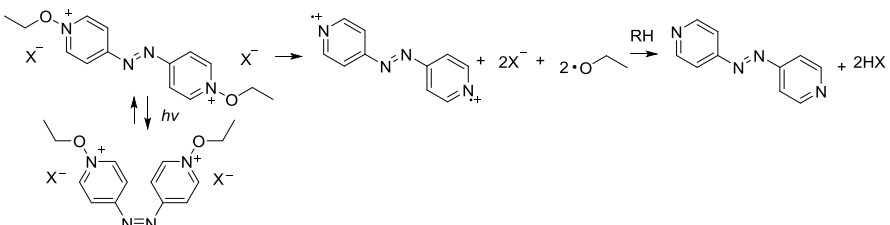
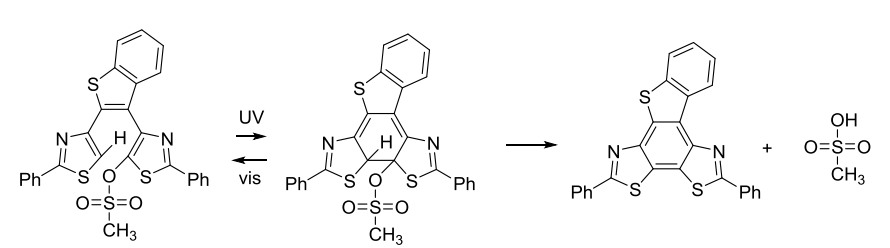
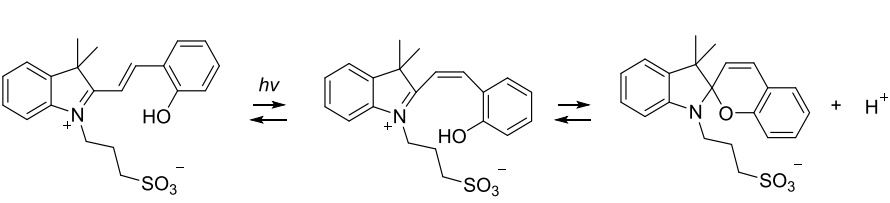
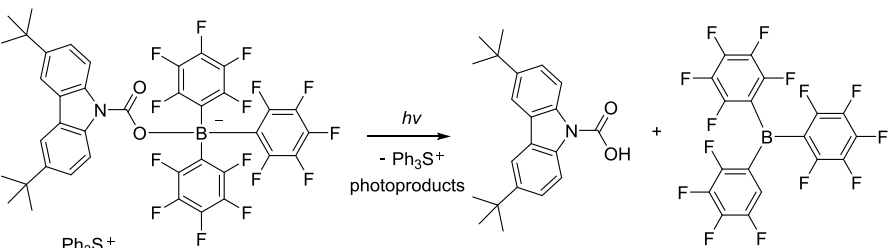
分類	化合物例	分解機構
ニトロベンジ ルスルホネー ト ⁵⁷		
イミドスルホ ネート ⁵⁸		
ジスルホン ⁵⁹		
オキシムスル ホネート ⁶⁰		



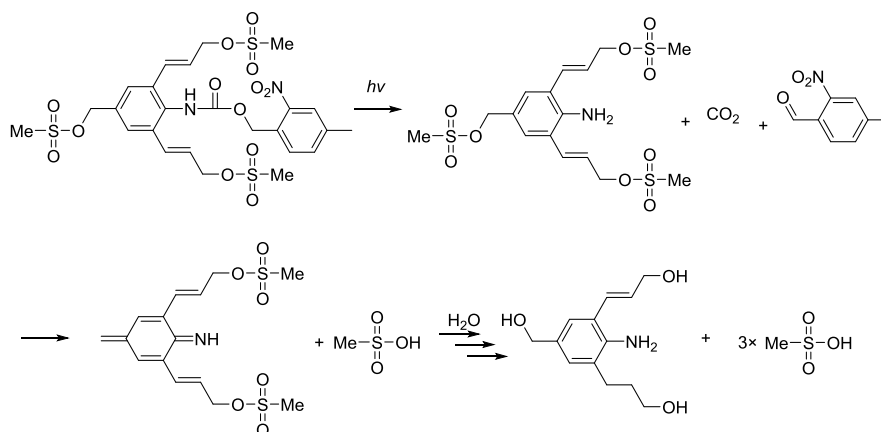
1.4.3.7 光酸発生剤の高機能化に関する研究

光酸発生剤は、近年、高度な反応や基質を利用した機能化が進んでいる (表 1-9)⁶⁵。例えば、少ないエネルギーで異性化可能なフォトクロミック化合物の骨格を利用することで、従来に無い高い量子収率を実現している系が報告されている。また、タンデム反応を利用した可逆的な酸発生系を実現している系もある。これらの酸発生剤は従来のフォトポリマー材料だけでなく、光合成やバイオ領域でのより精密な pH 制御など、新たな用途へ展開できる可能性があり注目されている⁶⁶。

表 1-9. 高機能な光酸発生剤の例

分類	化合物例と反応機構
互変異性型	 <p>67, 68</p>
	 <p>69</p>
cis-trans 異性化型 ⁷⁰	 <p>70</p>
分子内環化型 ⁷¹	 <p>71</p>
タンデム型 ⁷²	 <p>72</p>
ルイス酸発生型 ⁷³	 <p>73</p>

多酸発生型⁷⁴



1.4.3.8 酸増殖システム

酸増殖剤とは、少量の酸をトリガーに自身が連鎖的に分解し、スルホン酸のような強酸を発生する化合物である (図 1-12)⁷⁵。トリガーとして光酸発生剤を用いたシステムが良く利用されている。増幅的に酸を発生する仕組みであるため、画像形成、硬化、パターニング等の高感度化に有効な手法となっている。初期の研究として、ポラロイド社がスクアリウム酸の前駆体を利用した酸増殖系を報告し (図 1-13 (a))⁷⁶、その後スルホン酸前駆体を利用した系を報告している (図 1-13 (b))⁷⁷。また同時期に、市村らもスルホン酸前駆体を利用した系を報告しており⁷⁸、その後系統的な研究を展開している (図 1-14)⁷⁹。酸増殖剤としては、これまでに表 1-10 の化合物群などが知られており、化学増幅型フォトレジストへの適用で高感度化を実現している (図 1-15)⁸⁰。一方で、発生酸としては、スルホン酸が主であり、酸強度の強い超強酸を発生するタイプの研究は限られている。

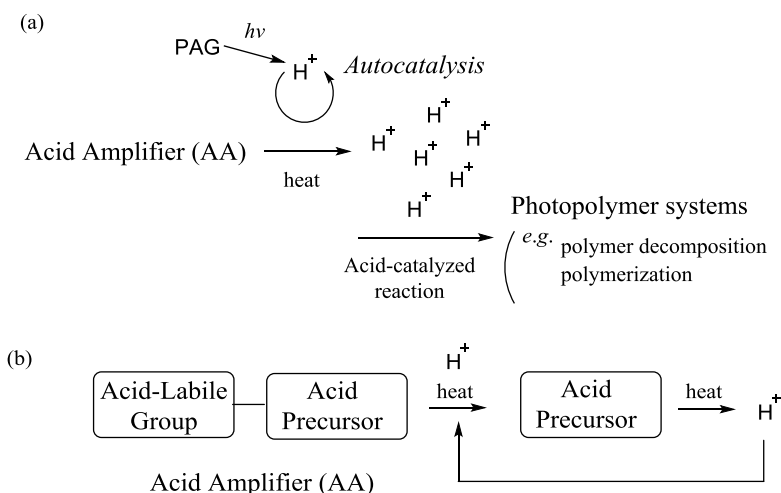


図 1-12. (a) 酸増殖剤の機能、(b) 酸増殖剤の反応の模式図

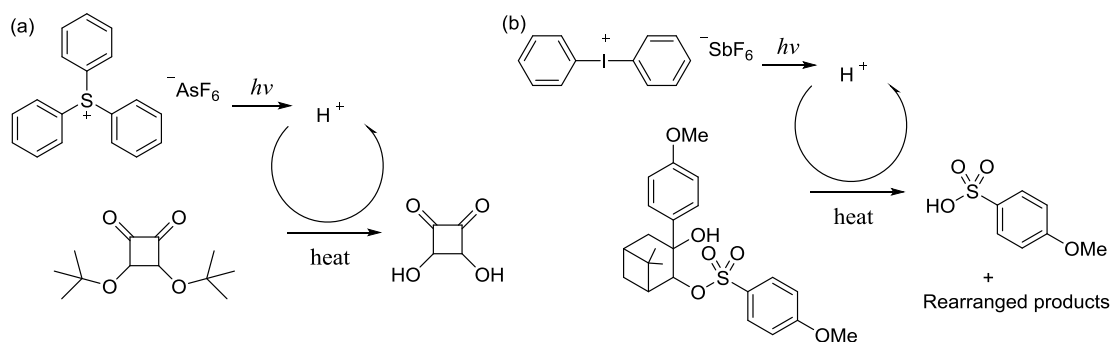


図 1-13. ポラロイド社の酸増殖システム

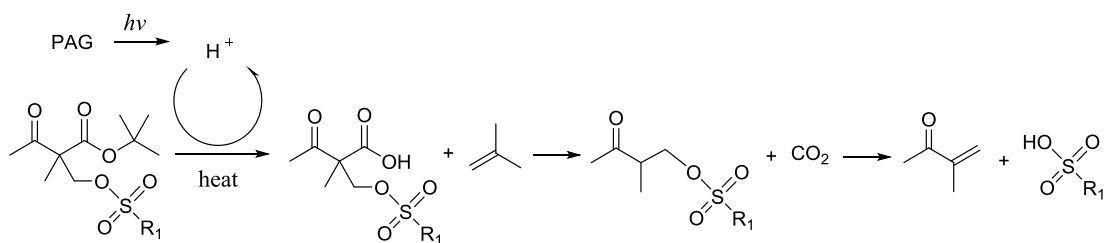
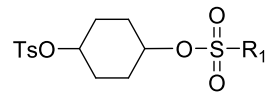


図 1-14. 市村らの酸増殖システム

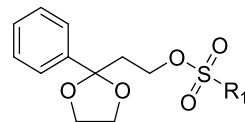
表 1-10. 代表的な酸増殖剤の構造

分類	化合物
ベンジルスルホネート	
アセト酢酸誘導体	
シクロヘキサン-1,2-ジオール モノスルホネート	

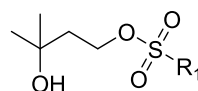
シクロヘキサン-1,4-ジオール ジス
ルホネート



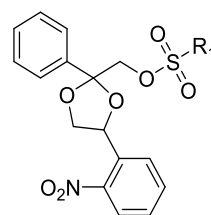
ケタールスルホネート



プロパン-1,3-ジオール
モノスルホネート



光分解型酸増殖剤



ポリマー型酸増殖剤

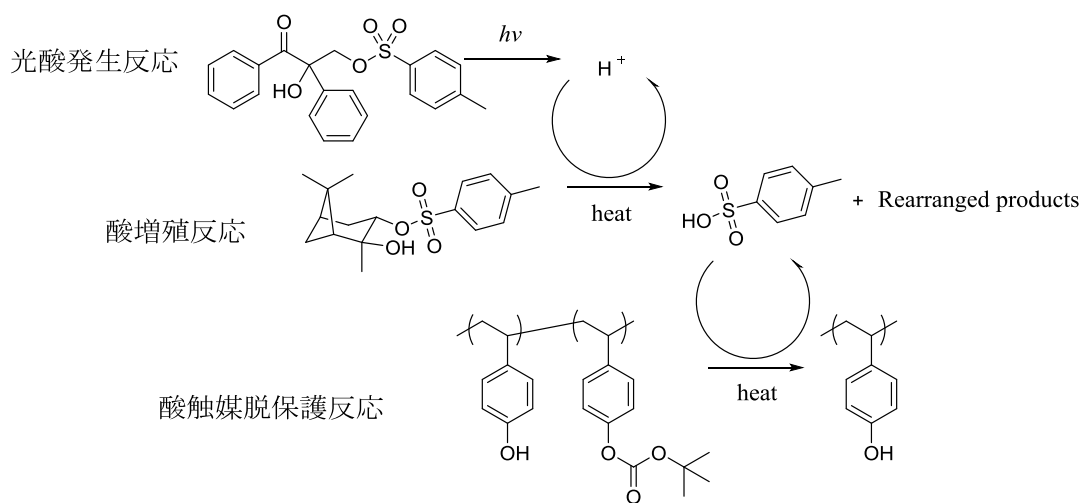
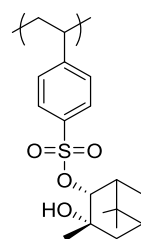


図 1-15. 酸増殖反応を利用した酸触媒脱保護反応系

1.5 高効率な光開始系に関する研究

光ラジカル重合、光カチオン重合を始めとする光開始重合硬化系は、近年、高速記録、生産性向上、省エネルギー性の観点で、少ない露光量で効率良く硬化させることが重要になっており、高感度な光硬化系材料が要求されている。高感度な光硬化系の設計には、光開始重合の反応速度、及び、ゲル化効率を向上させる必要がある。光開始重合の反応速度は、式 (1-1) ~ (1-6) で表される⁸¹。少ない光で高速に重合させるための光開始系設計指針としては、1) 高い吸収効率、2) 高い分解量子収率、3) 発生する活性種の高い活性、の三つが重要な因子となっている。次項では、1)、2) に関して、これまで行われた研究の取り組みを述べる。

光開始重合の反応速度は下記式で表される。

$$R_p = k_p \left(\frac{R_i}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (1-1)$$

k_p は成長反応速度定数、 R_i は開始速度、 k_t は停止反応速度定数、 $[M]$ はモノマー濃度を表す。

$$R_i = \phi_i I_{\text{abs}} \quad (1-2)$$

$$I_{\text{abs}} = I_0 (1 - 10^{-2.3\epsilon l c}) \quad (1-3)$$

ϕ_i は開始量子収率、 I_{abs} は吸収した光の強度を表す。 I_0 は媒質に入射する前の光の強度、 ϵ はモル吸光係数、 l は長さ、 c はモル濃度を表す。

$$\phi_i = \phi_{\text{diss}} R_{\text{RM}} \quad (1-4)$$

$$\phi_{\text{diss}} = \phi_{\text{ST}} \frac{k_c}{k_c + k_0} = \phi_{\text{ST}} k_c \tau_T^0 \quad (1-5)$$

ϕ_{diss} は開裂の量子収率、 R_{RM} は発生した活性種の収率、 ϕ_{ST} は項間交差量子収率、 k_c は開裂速度定数、 k_0 は失活の速度定数を表す。

$$R_{\text{RM}} = \frac{k_i [M]}{k_r + k_i [M]} \quad (1-6)$$

k_i はモノマーへの開始速度定数、 k_r は開始種消失の疑似一次速度定数を表す。

1.5.1 長波長な露光光源への適正付与

光酸発生剤として広く用いられているジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩の多くは、350 nm 以上の領域にほとんど吸収を持たない（図 1-16）。そのため、汎用光源である中/高圧水銀ランプが放射する 350 nm 以上の長波長な光を十分に活用できない（図 1-17）。また、近年、環境負荷低減の観点で、エネルギーの低い LED（light Emitting Diode）や、高速でスキャン可能な LD（Laser Diode）光源が進展しており、可視域や近赤外領域の長波長光源として利用するケースが増加している（図 1-18、1-19）。これら長波長光源に対応した高感度な光開始系の開発が急速に高まってきている。

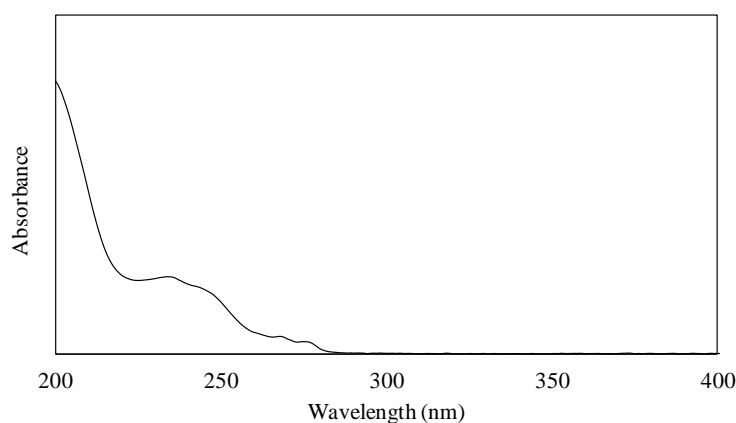


図 1-16. トリフェニルスルホニウム塩の吸収スペクトル

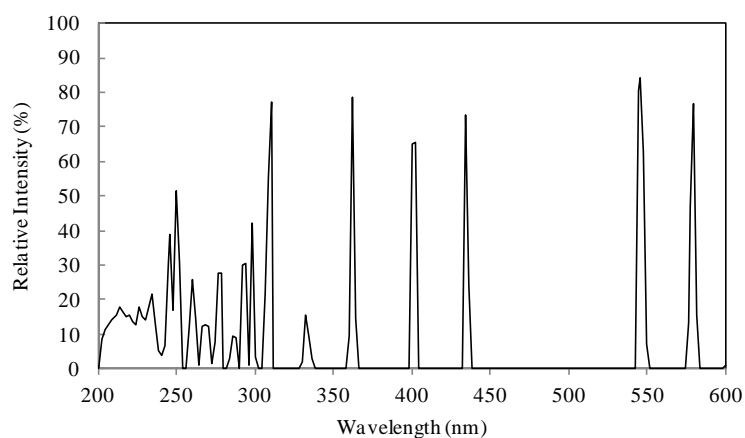


図 1-17. 典型的な水銀ランプの発光スペクトル⁸²

1.5.2 オニウム塩の長波長化

オニウム塩の共役長を拡大することにより長波長化することが可能である (図 1-21(a))⁸⁵。一方で、長波長化するに従い励起エネルギーが小さくなるため、結合開裂に必要なエネルギーは不足し、開裂反応は進行しにくくなる。そのため、本アプローチは、380 nm 程度までの波長領域への適用が限界となっている。また最近、有機金属錯体であるフェロセンを利用したスルホニウム塩が報告されている (図 1-21(b))⁸⁶。フェロセンの d-d 遷移を利用することで 430 nm 程度まで長波長化しているが、低い量子収率となっている。更なる長波長化をする場合は、後述する分子内の光電子移動を利用したアプローチが研究されている。

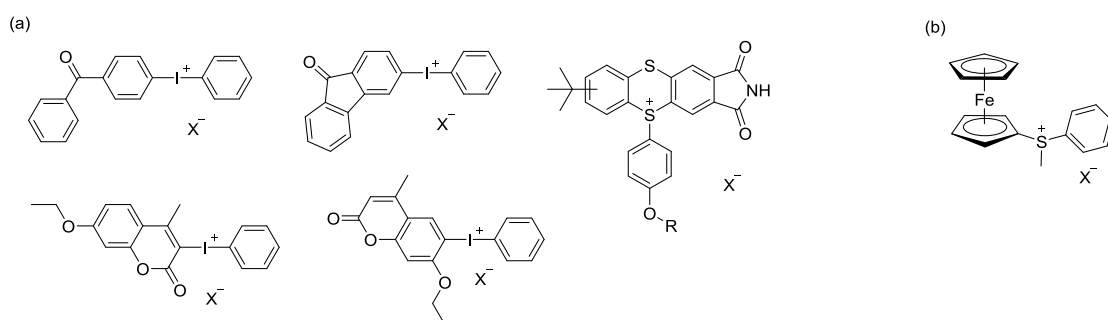


図 1-21. (a) 共役長を拡大したオニウム塩と、(b) 有機金属錯体連結オニウム塩の例

1.5.3 光増感反応を利用した光開始系

光源波長との適合化と高効率な反応開始種の発生の観点から、開始剤と増感色素 (増感剤) を組み合わせた光増感反応を利用した開始系が広く利用されている。光増感機構に関しては、①エネルギー移動機構、②電子移動機構、に大別される。開始剤と増感剤の光化学初期過程を示す (図 1-22)。

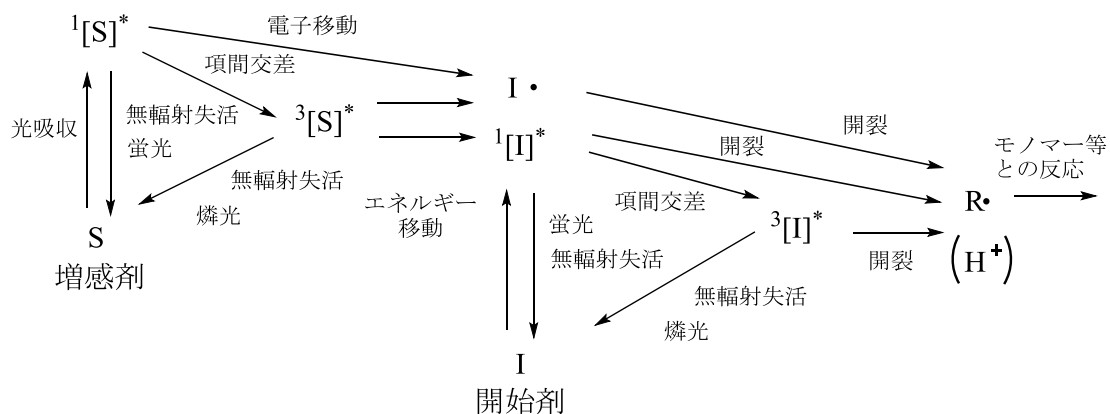


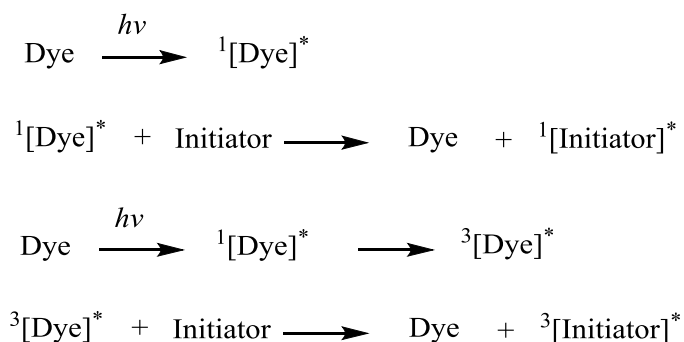
図 1-22. 開始剤と増感剤を組み合わせた光増感反応の光化学初期過程

1.5.4 エネルギー移動増感による光開始系

エネルギー移動は、a)双極子-双極子機構（Förster 機構、共鳴機構）と、b)電子交換機構（Dexter 機構、衝突機構）の二種の形態がある（表 1-11）。これら両方の機構においては、エネルギー保存則（ $E_D^* > E_A^*$ ）が満たされる必要がある（図 1-23）。また、エネルギー移動は、励起一重項増感、若しくは、励起三重項増感の二種に分けられて進行する。

表 1-11. エネルギー移動増感機構の分類

増感剤の励起状態	エネルギー移動の機構
一重項	双極子-双極子機構（Förster 機構、共鳴機構）
一重項	電子交換機構 （Dexter 機構、衝突機構）
三重項	電子交換機構 （Dexter 機構、衝突機構）



スキーム 1-8. エネルギー移動反応（双極子-双極子機構）

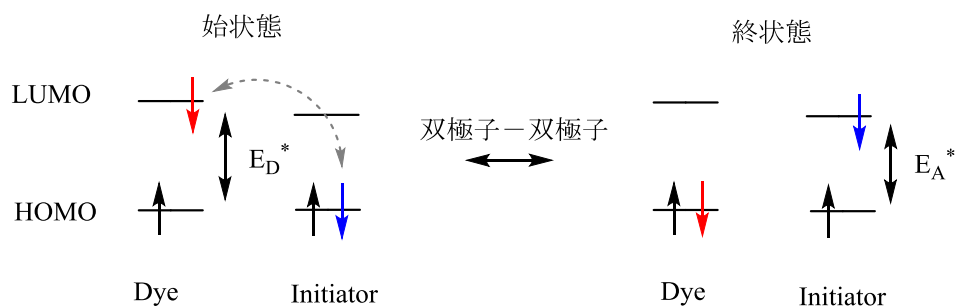


図 1-23. エネルギー移動反応（双極子-双極子機構）のエネルギーの授与

双極子-双極子機構は、大抵、一重項エネルギー移動において観察される（スキーム 1-8、図 1-22）。分子の拡散による衝突を必要としないので、分子径をはるかに超えた長距離でエネルギー移動が起き、拡散律速の制限を受けない。

このような励起一重項増感エネルギー移動を利用した開始系としては、アミノスチリル系色素(**Dye**)／チタノセン開始剤(**TI**)を組み合わせた研究が報告されている（図 1-24、1-25）⁸⁷。

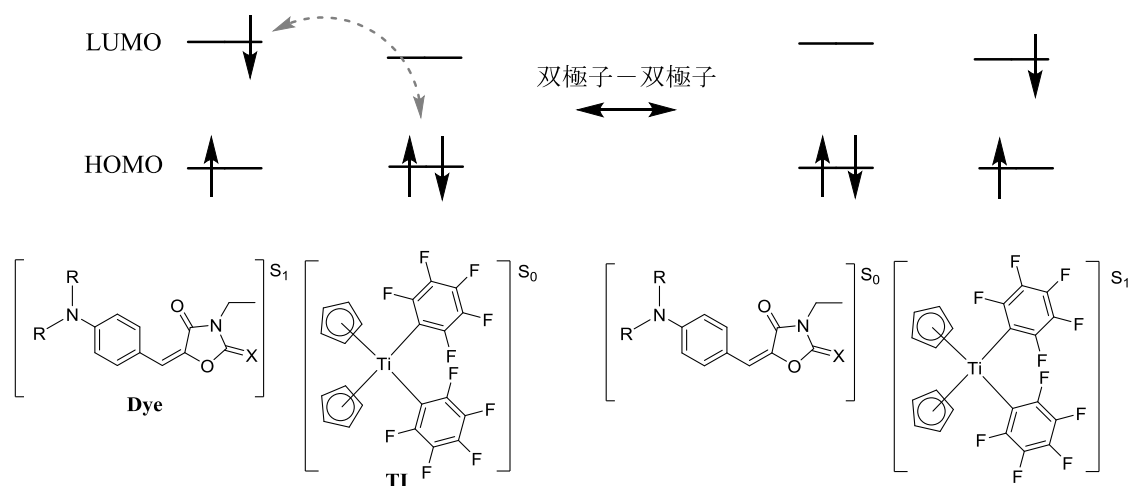


図 1-24. チタノセン開始剤と色素のエネルギー移動開始系の例

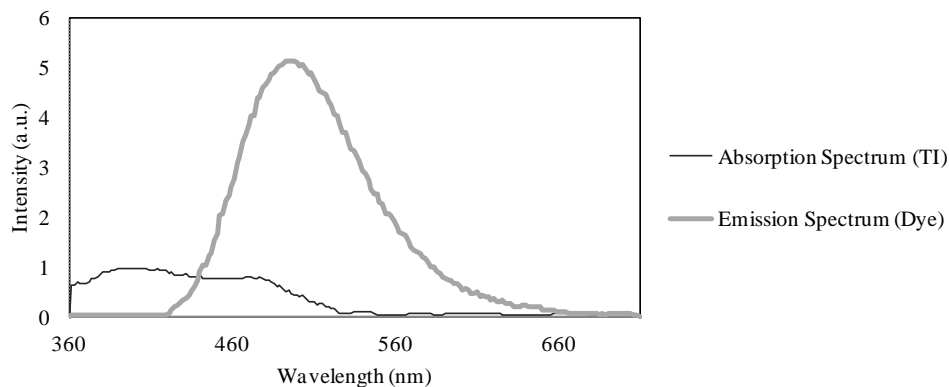


図 1-25. チタノセン開始剤の吸収スペクトルと色素の蛍光スペクトル

電子交換機構では、励起状態の増感剤と基底状態の開始剤が衝突するごとにエネルギーの授受を行う三重項エネルギー移動が一般的である（図 1-26）。三重項エネルギー移動の設計に適した増感剤を選択する基準は下記（1）～（5）の点が挙げられる。

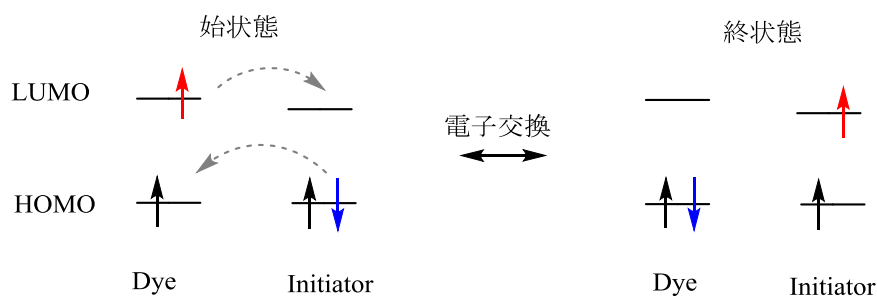


図 1-26. エネルギー移動反応（電子交換機構）のエネルギーの授与

- (1) 増感剤の三重項エネルギーが、受容体よりも高いこと。
- (2) 増感剤の項間交差効率ができるだけ高いこと。
- (3) 増感剤の三重項励起寿命が長いこと。
- (4) 分子の拡散が反応速度を決定するので、粘度の高い媒体は避けること。
- (5) 共存する他成分と吸収極大が重ならないこと。

一方で、光開始剤の吸収が無い長波長領域の光を利用するためには、増感剤を開始剤よりも長波長化する必要があるが、増感剤の三重項エネルギーは、光開始剤の励起状態のエネルギーより小さくする必要があり、一般的な傾向と逆で非常に設計が難し

い。このような三重項エネルギー移動増感の開始系としては、チオキサントン (**ITX**) と α -アミノアセトフェノン (**AAP**) 系開始剤を組み合わせた研究例が知られているが (図 1-27、1-28)⁸⁸、一部に限られている。

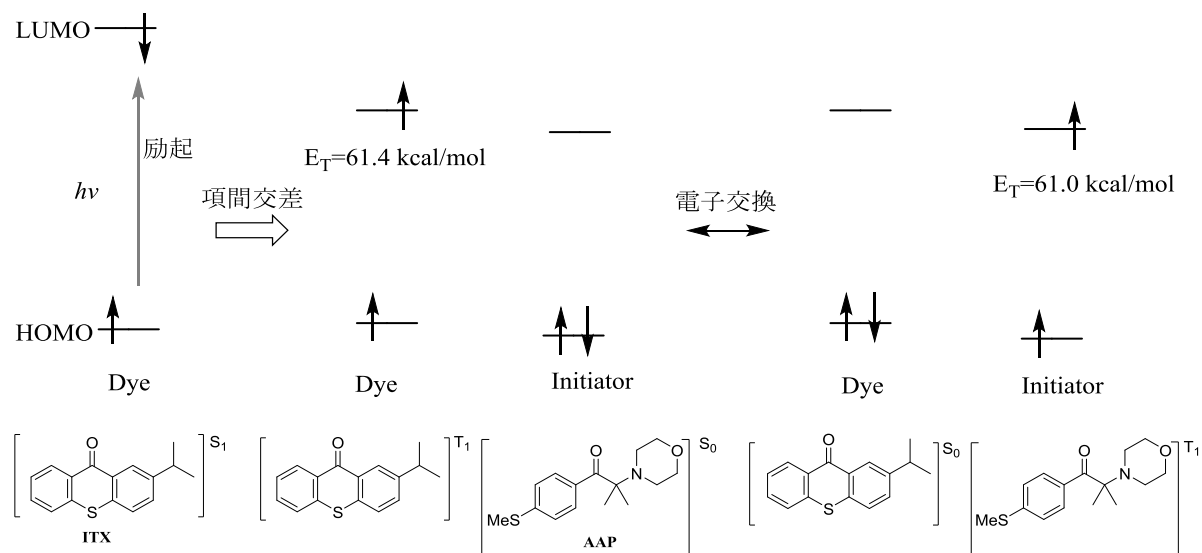


図 1-27. 三重項エネルギー移動増感開始系の例

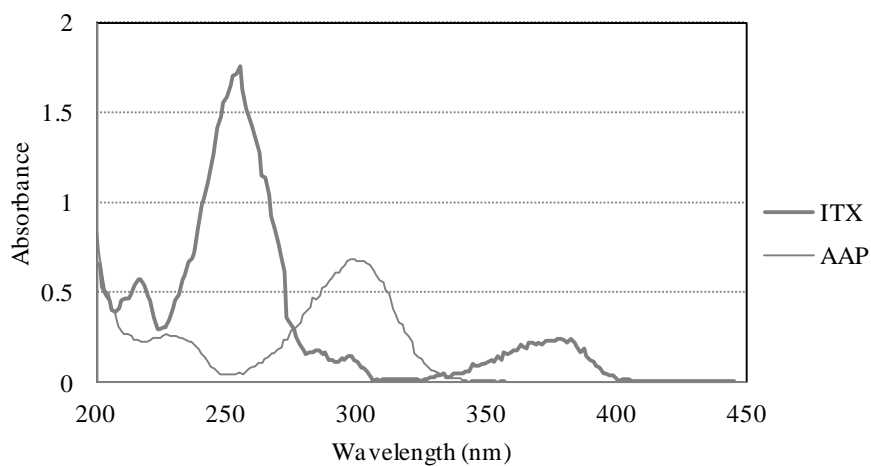
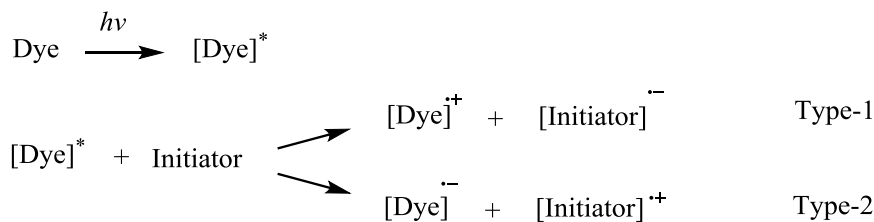


図 1-28. 増感剤 **ITX** と開始剤 **AAP** の吸収スペクトル

1.5.5 電子移動増感による光開始系

電子移動増感系は、増感色素の光励起に伴い、①基底状態の光開始剤への電子移動が起こる場合 (Type-1) と、逆に、②基底状態の開始剤から励起状態の増感色素への電子移動が起こる場合 (Type-2)、の2つのケースがある (スキーム 1-9、図 1-29)。



スキーム 1-9. 電子移動反応

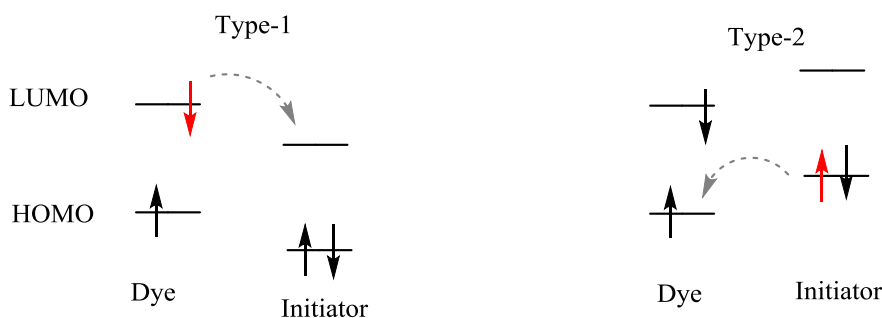


図 1-29. 電子移動反応の電子の授与

電子移動の起こりやすさは、Rehm-Weller の式によって求めた ΔG_{et} によって見積もることができ、増感剤と光開始剤の酸化還元電位と増感剤の励起エネルギーから計算することができる (式 1-7)。

$$\Delta G_{et} = E(D/D^+) - E(A^-/A) - E_{00} - e^2/\epsilon R_{DA} \quad (1-7)$$

$E(D/D^+)$: ドナー分子の酸化電位、 $E(A^-/A)$: アクセプター分子の還元電位、 E_{00} : 増感剤の励起エネルギー、 ϵ : 媒体の誘電率、 R_{DA} : ドナーとアクセプターの分子間距離。

Type-1 のケースでは、励起酸化電位を式 (1-8) のように定義し、増感剤としては、励起酸化電位を負に大きくする設計が有効である。

$$\text{励起酸化電位 } E(D/D^+)^* = E(D/D^+) - E_{00} \quad (1-8)$$

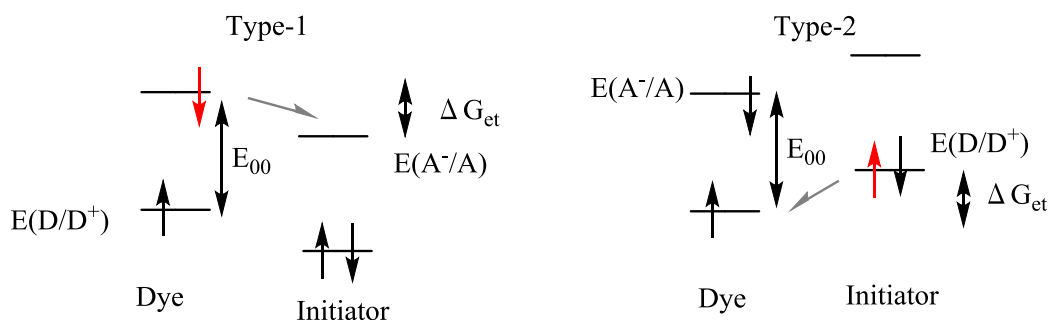


図 1-30. 電子移動反応の電子の授与

電子移動効率を向上させるためには、Rehm-Weller の式の $-\Delta G_{et}$ をできるだけ大きくすることが有効であるが (図 1-30)、ある程度大きくなると電子移動速度は拡散律速で進行するようになる。また、 ΔG_{et} は系の熱力学的な自由エネルギー変化を表すものであり、速度論的な反応速度まで予想するものではない。

光電子移動の反応速度 k は次の式によって表される⁸⁹。

$$k = v_n \kappa_{el} \kappa_n \quad (1-9)$$

$$\kappa_n = \exp[-\Delta G^*/RT] \quad (1-10)$$

$$\Delta G^* = (\lambda + \Delta G_{et})^2 / 4\lambda, \lambda = \lambda_{out} + \lambda_{in} \quad (1-11)$$

κ_{el} は電子的な因子、 v_n は核振動数、 κ_n は核の因子、 λ_{out} は外圏再配列エネルギー (反応分子周辺の溶媒分子が再配列するエネルギー)、 λ_{in} は内圏再配列エネルギー (反応分子の結合変化に伴うエネルギー変化) を表す。

$$v_n \kappa_{el} = 10^{13} \exp[-\beta(r-r_0)] \quad (1-12)$$

β は軌道パラメーター、 r は反応分子間距離、 r_0 は反応分子間の van der Waals 距離を表す。 β はドナーとアクセプターの軌道の重なり積分に反比例する。

$$k = 10^{13} \exp[-\beta(r-r_0)] \exp[-\Delta G^*/RT] \quad (1-13)$$

以上から、電子移動速度に関しては、 ΔG_{et} の他にも、ドナーとアクセプターの軌道の重なり因子、及び、距離の因子、を考慮することが大切である。

一方、 $-\Delta G_{et}$ が更に大きくなりすぎると、電子移動前の原系と電子移動後の生成系でポテンシャルエネルギー関数の重なりが乏しくなり、逆に電子移動速度が遅くなることが知られている (Marcus の逆転領域)⁹⁰。

1.5.5.1 オニウム塩の電子移動増感開始系

光酸発生剤のジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩は、アントラセン増感剤により、電子移動増感され、本来吸収を持たない長波長領域にも感度を有するようになる (図 1-31)⁹¹。この場合、増感剤であるアントラセンは電子供与体として、オニウム塩は電子受容体として働く。

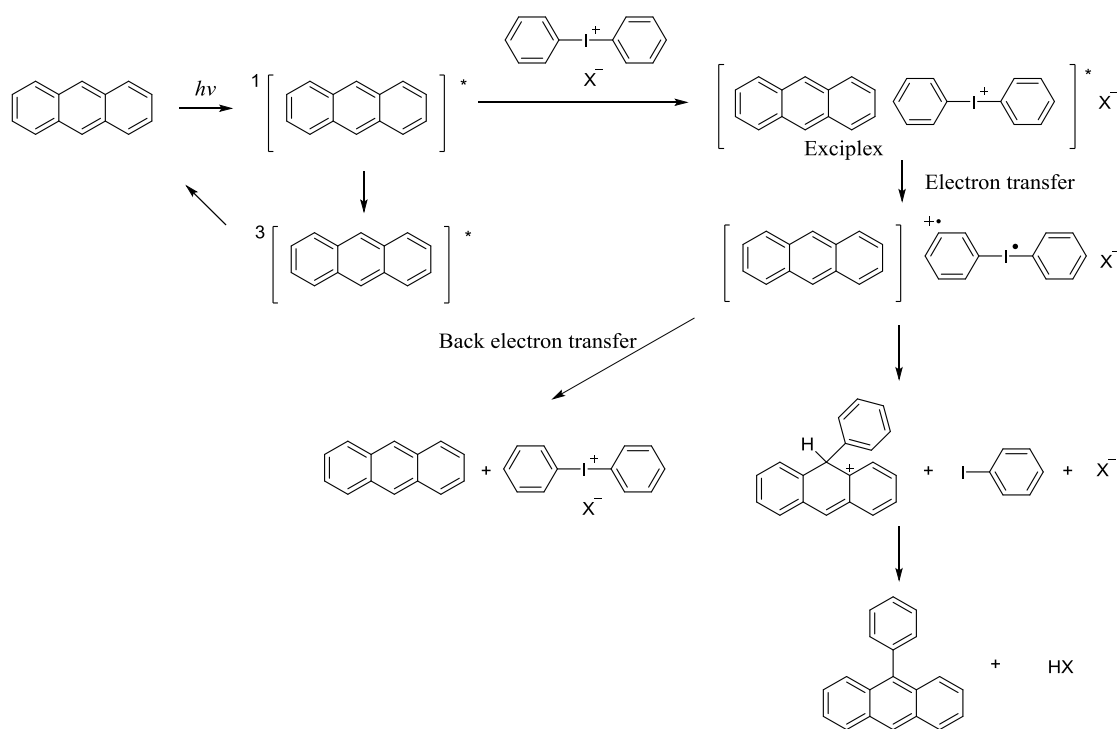


図 1-31. アントラセン/ヨードニウム塩電子移動増感系

アントラセンの他にも多環芳香族化合物として、ナフタレン、ペリレン、フェノチアジンなどは増感作用があり、いずれも同様な電子移動機構が提唱されている。更に長波長な増感剤も提案されている (図 1-32)。

但し、光酸発生系に適用する場合、窒素原子のような塩基性構造を有する増感剤は、発生した酸を中和してしまうので、好ましくない。

一般的なオニウム塩の電子受容性の序列は、ジアゾニウム塩 > ヨードニウム塩 > ピリジニウム塩 > スルホニウム塩 > アンモニウム塩、の傾向となっている (表 1-12)⁹²。

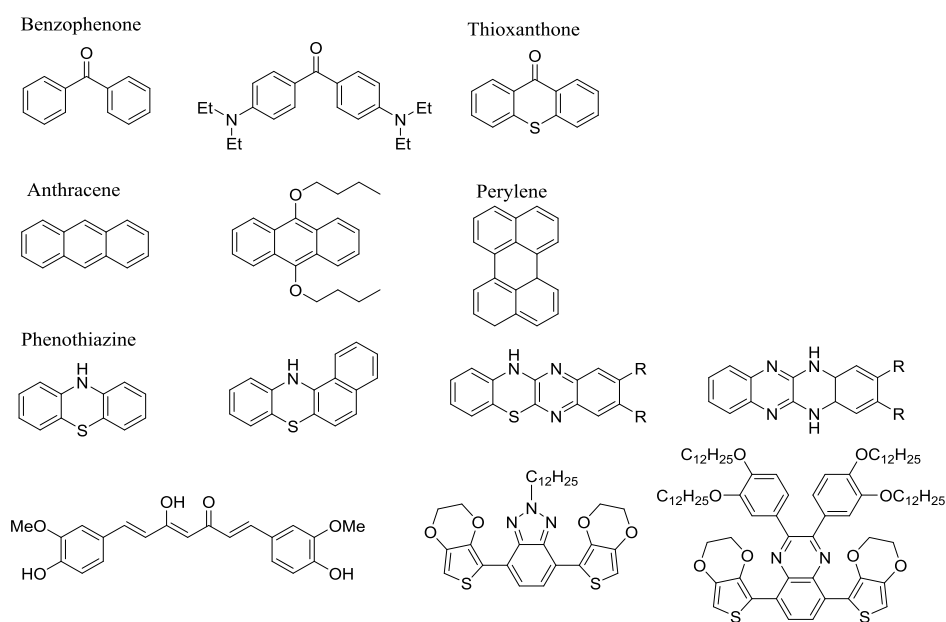


図 1-32. 増感剤の代表例⁹³

表 1-12. 各種増感剤と光酸発生剤の電子移動増感反応の起こりやすさ

増感剤	$E_{OX}^{1/2}(D/D^{\cdot+})$ (eV)	E^* (kJmol ⁻¹)	光酸発生剤					
			ΔG_{et} (kJmol ⁻¹)	電子移 動増感	ΔG_{et} (kJmol ⁻¹)	電子移 動増感	ΔG_{et} (kJmol ⁻¹)	電子移 動増感
	2.7	290(E_T^*)	-2	+	+39.8	-	+21	-
	1.7	277(E_T^*)	-2.4		+41.2	-		
	2.9	308(E_T^*)	-22.2	+	-44.2	+	+1	-
	1.1	319(E_S^*)	-46.2	+	-144.4	+		+
	0.9	277(E_S^*)	-40.7	+	-121.8	+	-17.5	+
	0.6	239(E_T^*)	-38.5		-112.9	+	-112.9	+

1.5.5.2 三成分電子移動増感開始系

光励起された増感剤から開始剤への電子移動系に、第三成分として電子供与剤を併用する混合開始系が報告されている（スキーム 1-9）。ラジカル開始系としては、一光子で二個のラジカルを発生させることが可能である。また、逆電子移動を抑制し、開始剤の分解効率を向上させる利点もある。一方、第三成分は、ドナー性が高いため、窒素原子を有する塩基性構造の化合物を利用する例が多く、酸発生系への適用は酸の中和による反応阻害が生じるため、利用が限定されている。



スキーム 1-9. 三成分電子移動反応

図 1-33 は、ヨードニウム塩が酸化的に分解してラジカルを発生し、N-フェニルグリシンが還元的に分解し二酸化炭素を放出して、酸とラジカルを発生する系である⁹⁴。電子供与剤として、ボレートアニオンを使用する系も報告されている（図 1-34）⁹⁵。

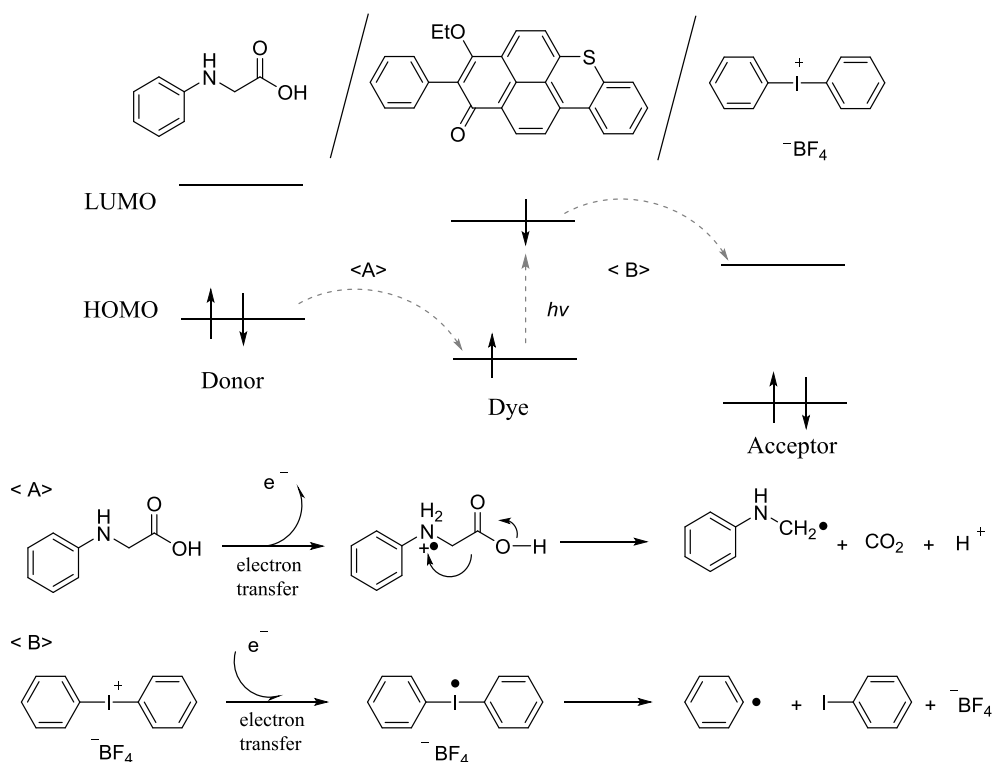


図 1-33. 三成分電子移動増感系の例 (N-フェニルグリシン/増感剤/ヨードニウム塩)

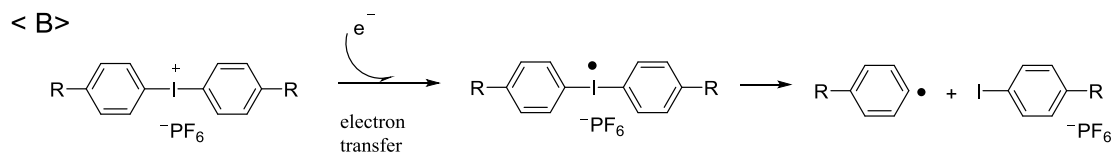
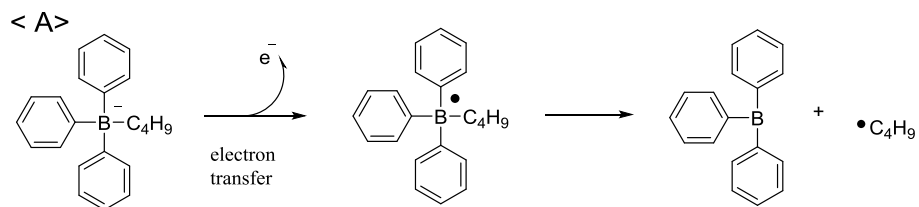
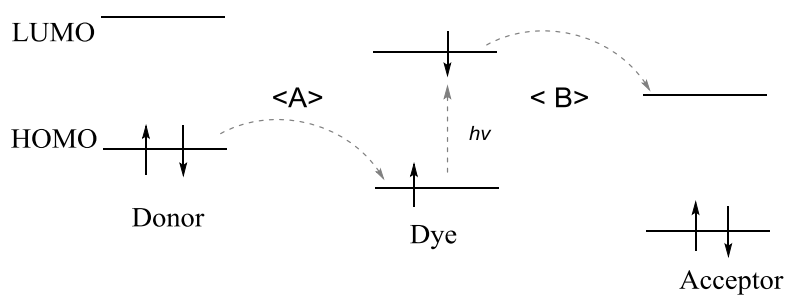
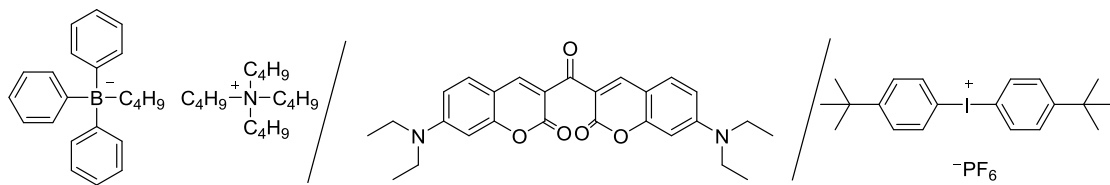


図 1-34. 三成分電子移動増感系の例 (ボレート/増感剤/ヨードニウム塩)

1.5.5.3 増感開始系の高効率化のためのアプローチ

三重項エネルギー移動、或いは、電子移動反応による増感反応は、分子間反応であり、反応速度は光開始剤と増感剤との距離に大きく依存し、距離に対し指数関数的に減少する。そのため、増感剤と開始剤の距離を短くすることが有効であり、開始効率を向上させるため、以下（１）～（３）の取り組みがされている。

（１）光開始剤の濃度を高くする。

固体マトリックス中で、増感剤と開始剤が均一に分散されている過程では、増感剤と開始剤との距離 R は次の式（1-14）で表わされ⁹⁶、開始剤濃度を増やすと距離が短くなることが分かる。一方で開始剤の濃度の増大は膜物性への弊害が懸念されるものの、後述する（２）と（３）に比較すると複雑な分子設計の制約が無く、汎用的な手法となっている。

$$R = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3} = \left(\frac{3 \times 10^{27}}{4\pi[A]N}\right)^{1/3} = 7.346[A]^{-1/3} \quad (1-14)$$

[A]は開始剤濃度、 V は開始剤が[A]の濃度の時に A が占有する体積を示す。

（２）開始剤と増感剤の両者をイオンの結合し、近接位置に配置させる⁹⁷。

オニウム塩のアニオン構造に増感剤の機能を付与することで、増感剤と開始剤の距離をイオン結合で短くする例が報告されている（図 1-35）。但し、カチオン重合系ではアニオン構造が重合反応を阻害するケースが多く、適用が限定されている。

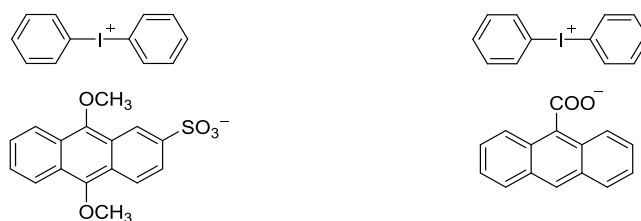


図 1-35. イオン対による電子移動開始剤の例

(3) 開始剤と増感剤の両者を共有結合で近接位置に配置させる。

開始剤と増感剤を共有結合で連結し分子内光電子移動を利用した化合物が、1988年の同時期に富士フイルムを始めとして報告されている⁹⁸。効率的な電子移動を実現している研究も知られており、現在も活発に研究がされている(図 1-36)⁹⁹。特に、開始剤濃度が低い系では有効な手法であるが、一般的な感光材料として使用する開始剤濃度の範囲においては、効果は薄れるケースが多く、利用が限られている。

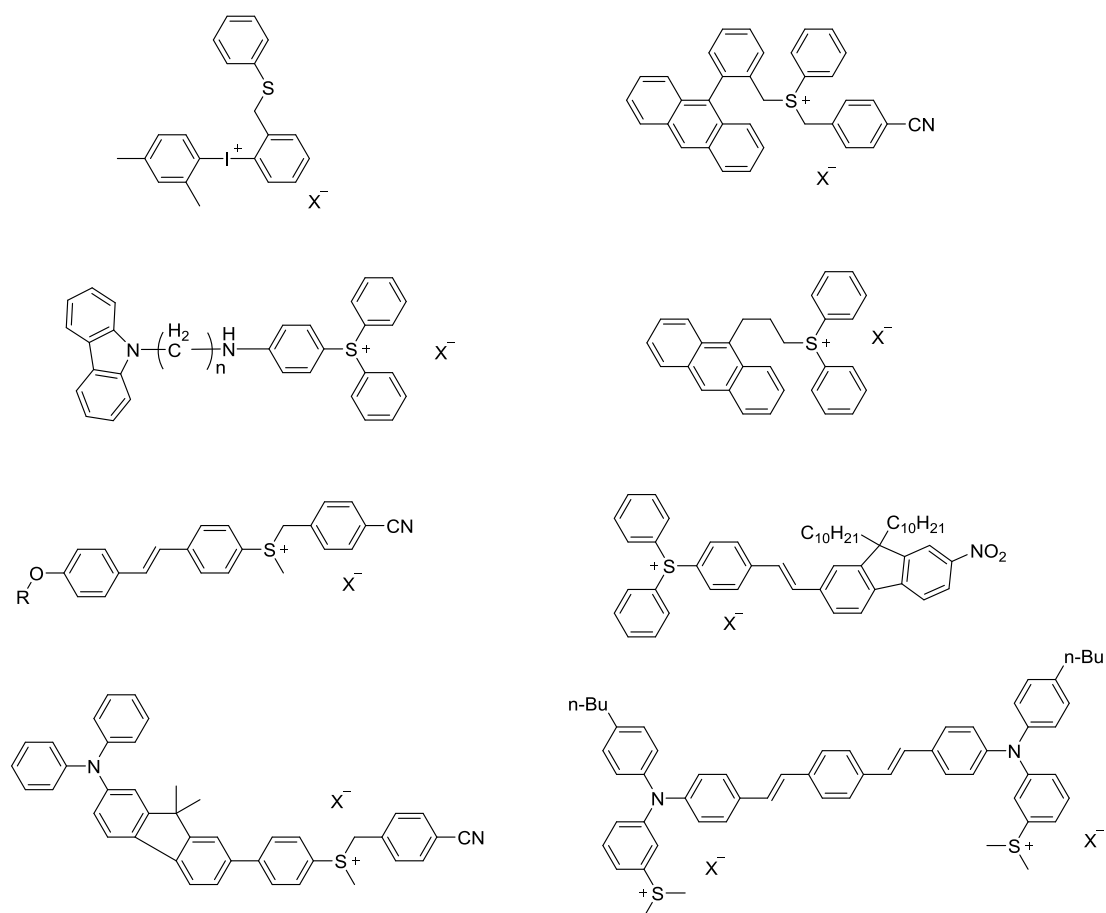


図 1-36. 分子内電子移動型のオニウム開始剤

1.5.6 ラジカル誘起反応による酸発生系

光ラジカル発生剤の分解によって生じるラジカルは、オニウム塩の酸化的な分解を誘起することが知られている (図 1-37) ¹⁰⁰。そのため、長波長領域に吸収を持つ光ラジカル発生剤とオニウム塩を組み合わせたラジカル誘起型の酸発生系が報告されている (表 1-13) ¹⁰¹。ラジカル種とオニウム塩の反応のしやすさは、電子移動と同様に **Rehm-Weller** の式によって見積もることができ、オニウム塩としては、高い還元電位を持つジアゾニウム塩やヨードニウム塩が反応に有利である。一方、スルホニウム塩は低い還元電位のため、ラジカル誘起開始系への適用は限定されている (表 1-14)。

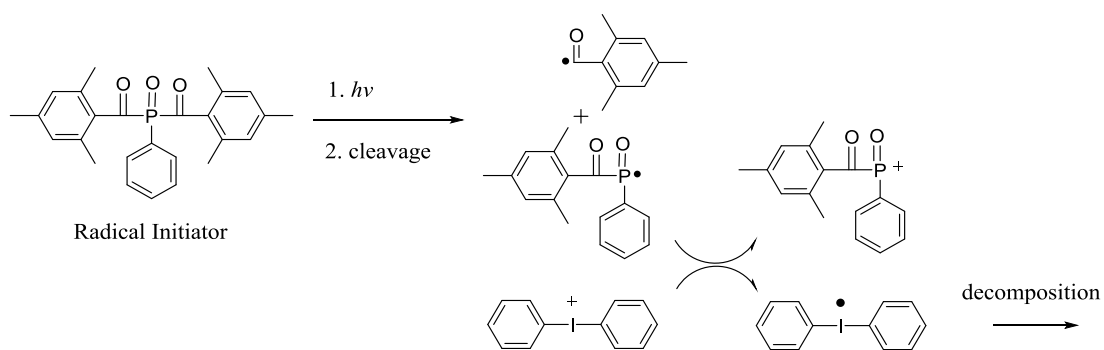


図 1-37.ラジカル誘起開始系

表 1-13. ラジカル誘起開始系に利用されるラジカル種の例

フリーラジカル源	オニウム塩

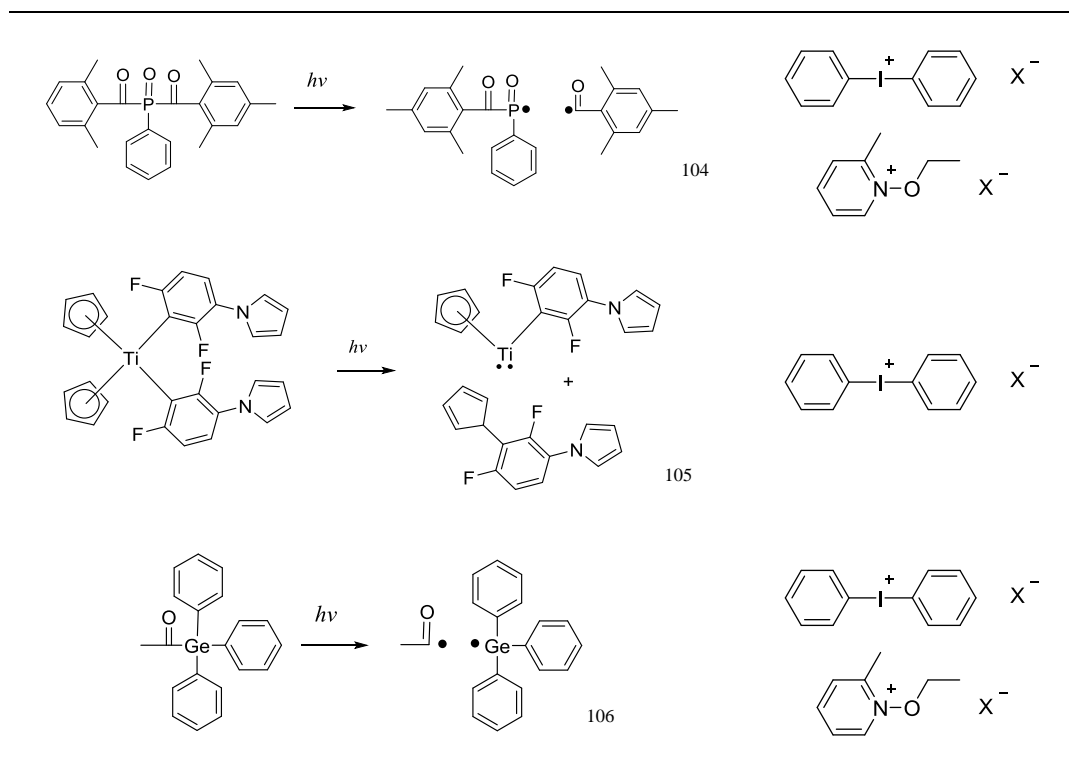


表 1-14. ラジカル誘起開始系に利用される酸発生剤の例

Radical initiator	Structure	$E_{\text{red}}^{1/2}$ V(SCE)	Conversion (%)
		-0.2	35
		-0.7	14
		-1.2	0

Free radical promoted cationic polymerization of CHO (9.88 mol l^{-1}) by using acylphosphine oxides in the presence of onium salts in CH_2Cl_2 at $\lambda=380 \text{ nm}$ for 100 min.

1.5.7 付加開裂型反応による酸発生系

ラジカル種と付加開裂型の反応性モノマーを利用したラジカル誘起反応系も報告されている (図 1-38) ¹⁰⁷。光ラジカル発生剤からのラジカル発生後、アリルオニウム塩の二重結合に開始ラジカル種が付加し、オニウムカチオンのβ位にラジカルを生成する。その後、開裂して、カチオン種を生成する。エポキシやビニルエーテルのカチオン重合系に適用された例が報告されているが、やや複雑なシステムとなっており、一部の利用に限られている。

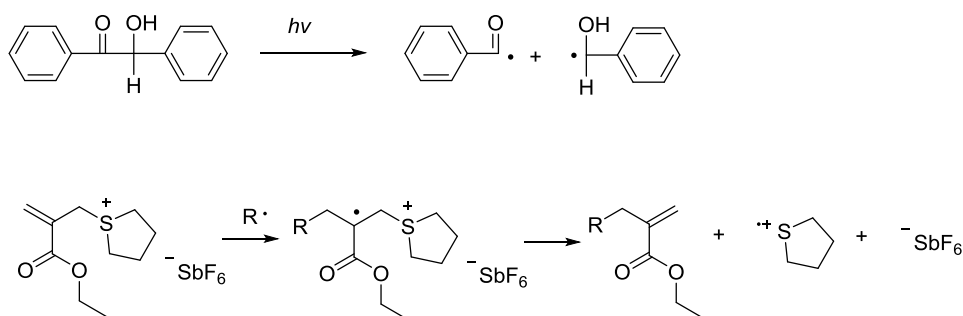


図 1-38. 付加開裂型反応による酸発生系

1.6 本研究の目的と意義 1

前述したように光硬化系のフォトポリマー分野では、高速記録、生産性向上、省エネルギー性の観点から、少ない露光量で効率良く硬化させる高感度なフォトポリマー材料の要求が高まっている。また、レーザーや LED 光源の進展に伴い、可視域や近赤外のような長波長な光源での高感度化の要求が非常に高まっており、これらに対応した高感度な光開始系の開発が望まれている。しかしながら、光酸発生剤として一般的に広く用いられているジアリールヨードニウム塩やトリアリールスルホニウム塩の多くは、350 nm 以上の領域にほとんど吸収を持たない。

以上を踏まえて本研究 (第 2 章) では、増感剤と光酸発生剤を利用した光電子移動系に着目し、長波長光源に対応した高効率な光酸発生系の開発に関しての研究を行った。光酸発生剤として、ジアリールヨードニウム塩は、電子の受容性が高く、電子移動系に有効であるが、熱安定性に懸念がある。一方、トリアリールスルホニウム塩は、熱安定性は高いが、電子の受容性が低く、電子移動系への適用には制約があった。そこで、電子移動に有利な電子受容性の高いトリアリールスルホニウム塩を新たに設計、合成し、酸発生効率、熱安定性に関して、分子構造と化学的な物性との関係を詳細に研究することで新たな知見と有用性を見出すことを考えた。

1.7 半導体フォトレジストの背景と光酸発生剤に関するこれまでの研究

現在の高度な情報化社会は、エレクトロニクス技術、中でも半導体デバイスの高速化、高集積化によって支えられている。半導体デバイスを製造する際の微細加工技術は、フォトリソグラフィによって行われている（図 1-39）。IC（Integrated Circuit）回路の集積度を高めたり、動作速度を速くしたりするためには、微細加工の微細度（解像度）を高める必要がある。パターン微細化の要求に応えるため、露光光源は超高圧水銀ランプの g 線（436 nm）から i 線（365 nm）の紫外線領域へ、更に深紫外線領域である KrF エキシマレーザー（248 nm）や ArF エキシマレーザー（193 nm）へと短波長化してきた（図 1-40）。現在は、ArF エキシマレーザーと液浸技術を組み合わせた ArF 液浸リソグラフィの技術が量産化されており、マルチパターンニング技術と共に併用され、32 nm ノードまで延命されている。更に今後に向けて、軟 X 線領域である EUV（Extreme Ultraviolet: 13.5 nm）を使用するリソグラフィが開発されており、22 nm 以下ノードの最有力プロセスとされている。微細加工に使用されるフォトレジストも露光光源の進歩に伴い高度な特性が要求され、大きな変貌を遂げており、主要な素材である光酸発生剤についても多くの研究が行われてきた¹⁰⁸。以下、これまでのフォトレジストと光酸発生剤についての研究を概説する。

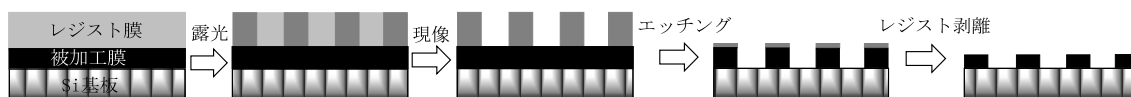


図 1-39. 微細加工プロセス

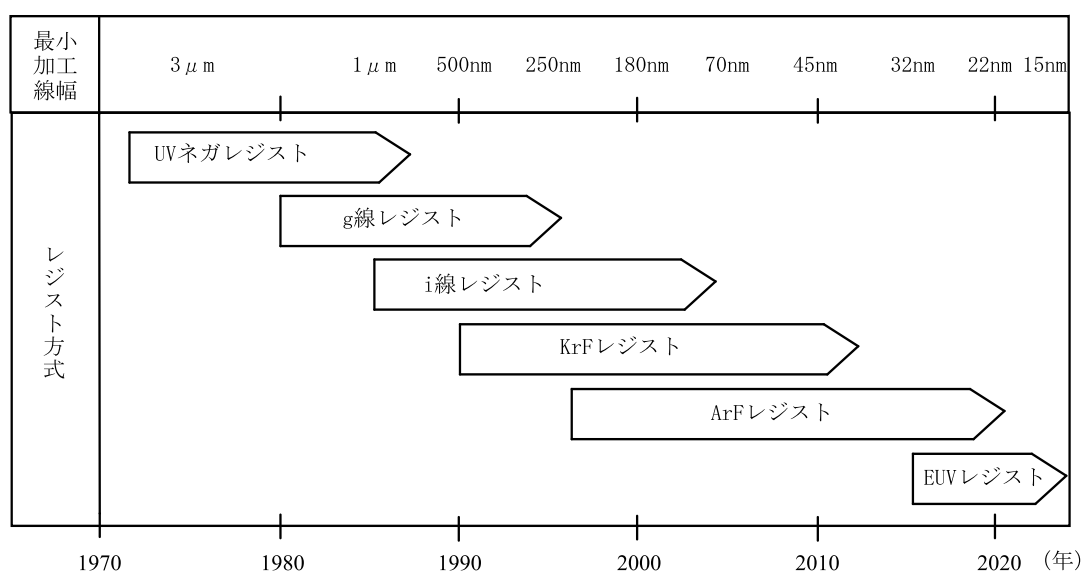


図 1-40. 半導体レジストの開発の歴史

1.7.1 フォトレジスト初期の反応系

フォトレジストの初期の反応系として、コダック社は、ポリ桂皮酸ビニルの光二量化反応を利用し、ネガ型パターンを形成するフォトレジストを開発した（図 1-41 (a)）¹⁰⁹。この光二量化反応は 300 nm 以下の波長の光では効率よく起こるが、高圧水銀灯の i 線（365 nm）光源を有効に活用するため、長波長化が望まれていた。そのため増感剤が探索され、ミヒラーズケトンが有効な三重項増感剤として見出され、IC 回路の製造に実用化された（図 1-41 (b)）。

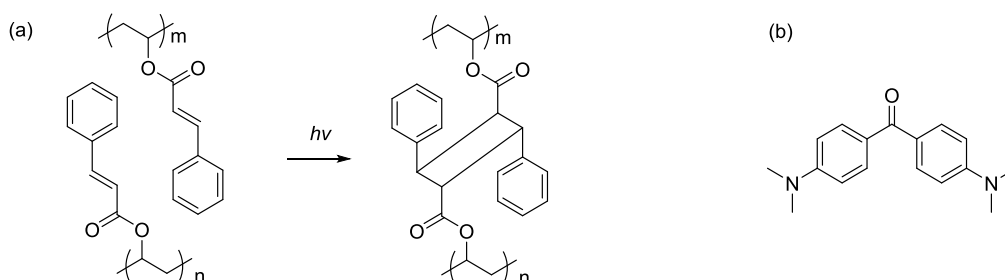


図 1-41. (a)ポリ桂皮酸ビニルポリマーの光二量化反応、(b)ミヒラーズケトン（三重項増感剤）

この反応系の微細化が限界に近づくと、図 1-42 のような環化反応を利用した環化ゴム-ビスアジド系レジストが登場した¹¹⁰。

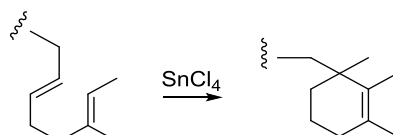


図 1-42. ポリイソプレンの環化反応

多官能の芳香族ビスアジド化合物は、光照射により環化ゴムと架橋反応を起こし不溶化する。反応は露光によりアジド基が分解しナイトレンとなり、これが環化ゴムの二重結合に付加反応を起こす。複数の反応点で進行することによりゲル化させることができる（図 1-43）。

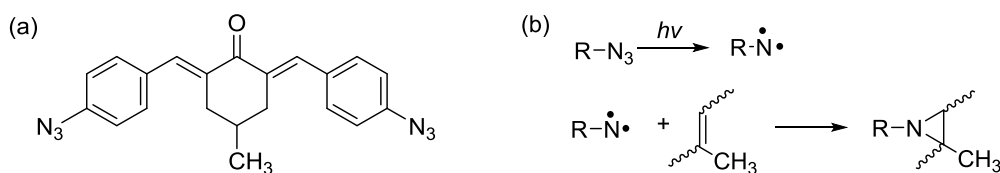


図 1-43. (a)芳香族ビスアジドの例、(b)アジド化合物の光反応

1.7.2 g 線、i 線レジスト

g 線 (436 nm)、及び、i 線 (365 nm) 露光用のレジスト素材として代表的に挙げられるのが、ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル感光剤 (NQD 感光剤) とノボラック樹脂バインダー (NVK) の組み合わせである (図 1-44) ¹¹¹。

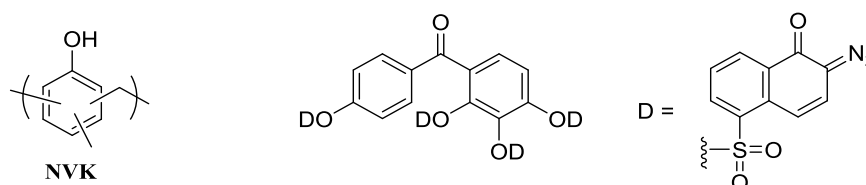


図 1-44. 代表的 g 線レジストの構成

NQD 感光剤は、光により Wolff 転移が進行し、ケテン中間体を經由後、カルボン酸が発生する (図 1-45) ¹¹²。現像液は強アルカリ性水溶液であり、露光部で発生したカルボン酸化合物はアルカリ現像液に溶解するようになる。

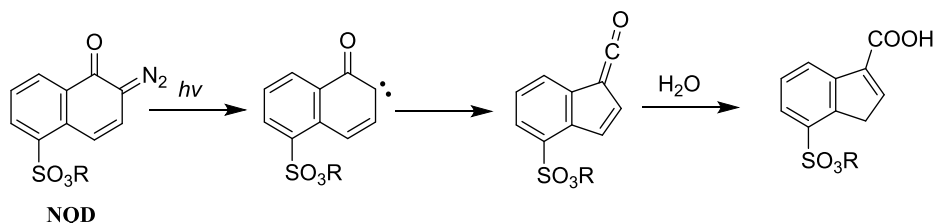


図 1-45. ナフトキノンジアジド (NQD) 基の光反応

ノボラック樹脂は、フェノール性水酸基を有し、アルカリ可溶性樹脂として機能する。このノボラック樹脂に NQD 感光剤を添加した膜のアルカリ溶解速度は、ノボラック樹脂単独の溶解速度と比較して遅くなり、現像液に不溶となる。これは、NQD 化合物とノボラック樹脂中の水酸基との強い相互作用の影響だと考えられている。一方、露光部の溶解速度は、インデンカルボン酸が発生することにより、ノボラック樹脂単独の溶解速度より速くなる (図 1-46)。露光前後の溶解コントラストを大きくするために、樹脂と NQD 基との相互作用を強めるような素材が開発されている。

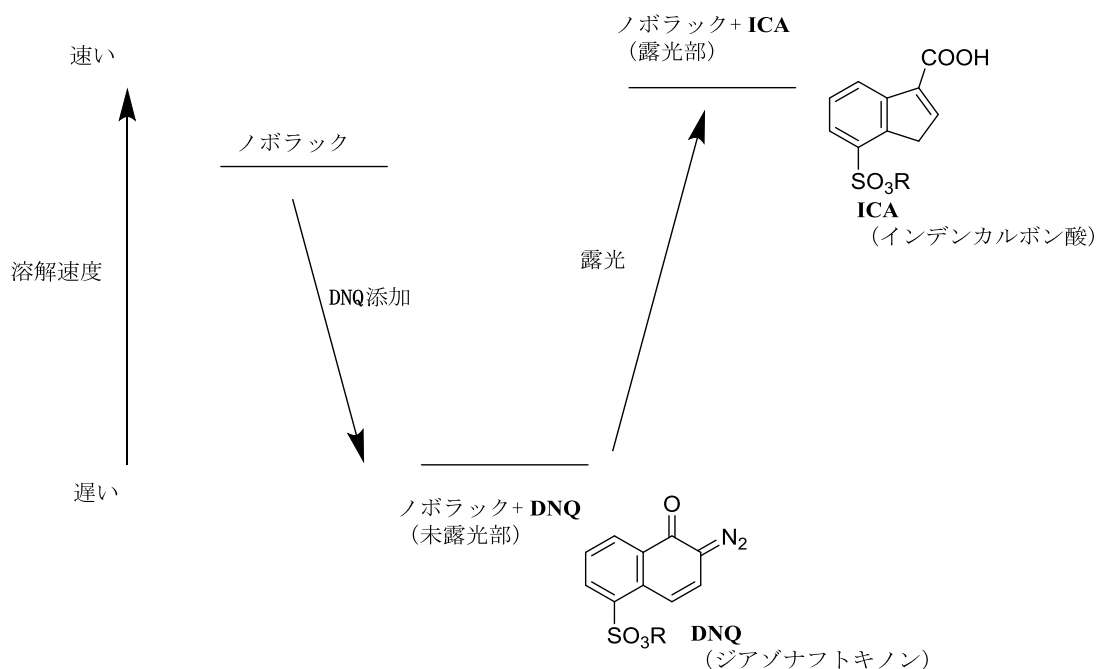


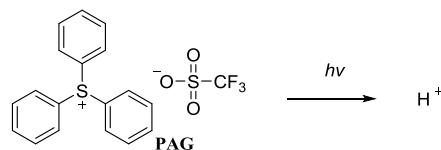
図 1-46. 溶解コントラスト発現のメカニズム

1.7.3 KrF レジスト

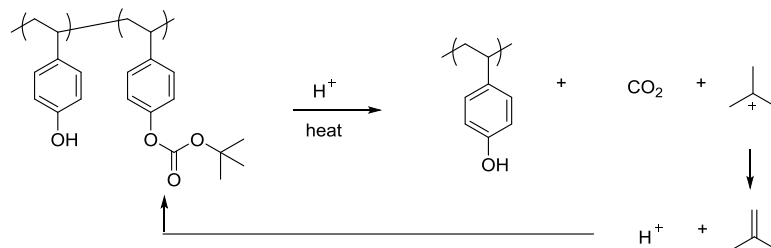
ノボラック/NQD型レジストは、248 nmに強い吸収を有するため、KrFの露光波長（248 nm）では、レジスト膜深部への光の透過が困難となり、パターン形状が悪化する。そこで248 nmの透過率が比較的高いポリヒドロキシスチレン（PHS）に着目し、PHSの水酸基をt-Boc（*tert*-ブトキシカルボニル）基などで保護したポジレジストが開発された（図1-47）¹¹³。

化学増幅型レジストという新しいコンセプトのレジスト材料であり、カルボン酸やフェノールなどのアルカリ可溶性基の一部を酸分解性の保護基で修飾することにより、アルカリ現像液への溶解性を低減させた樹脂と光酸発生剤（PAG）を主成分とする。露光時にレジスト中の光酸発生剤が光エネルギーにより分解して強酸を発生し、このあとのPEB（Post Exposure Bake）と呼ばれる後加熱工程で、酸が触媒となって連鎖的に保護基の脱保護反応が進行する。カルボン酸やフェノール基などアルカリ可溶性基に変換し、アルカリ現像液への溶解速度が向上する。化学増幅型レジストは、酸触媒反応を利用しているため、従来の化学量論的な反応とは異なり高感度化に非常に有利な設計となっている。図1-48にKrFレジストに使用される酸分解性樹脂の例を示す。

(1) Exposure process



(2) PEB process



(3) Development process

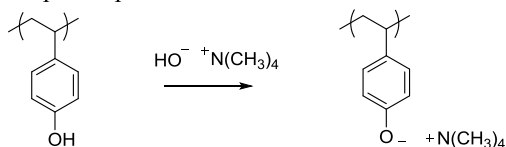


図1-47. 化学増幅型ポジレジストの例

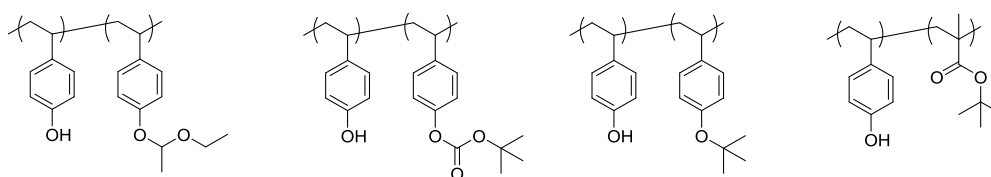


図1-48. KrF用酸分解性樹脂の例

1.7.3.1 KrFレジスト用光酸発生剤

ヨードニウム塩やスルホニウム塩は、光カチオン重合開始剤としては、金属、リン、ホウ素元素を含む求核性の低いアニオンを利用する必要があったが、これらの元素は半導体デバイス作製時の性能に悪影響を及ぼすため、半導体用途には使用できなかった。そのため、半導体フォトリソ用のPAGには、アルキルスルホン酸やアリールスルホン酸アニオンが主に利用されるようになった(図1-49)¹¹⁴。また、イミドスルホネートやオキシムスルホネートなど非イオン性のPAGも開発が行われている。

更に、光酸発生剤を応用した新しいコンセプトの素材として、塩基性を示すアニオンを有するオニウム塩を利用した光塩基消失剤が報告されている¹¹⁵。化合物自身が塩基性を示し、露光によりその塩基性が消失する化合物である(図1-50)。塩基性を示す構造の塩基性度や導入位置を変更した化合物が提案されている。

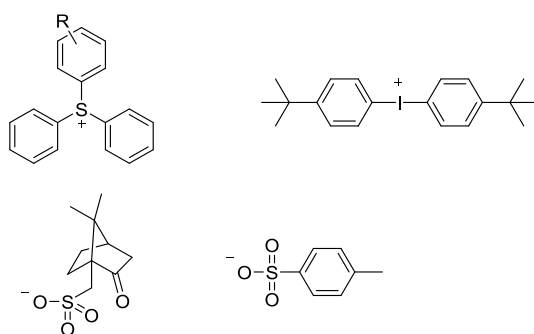


図1-49. KrFレジスト用PAGの例

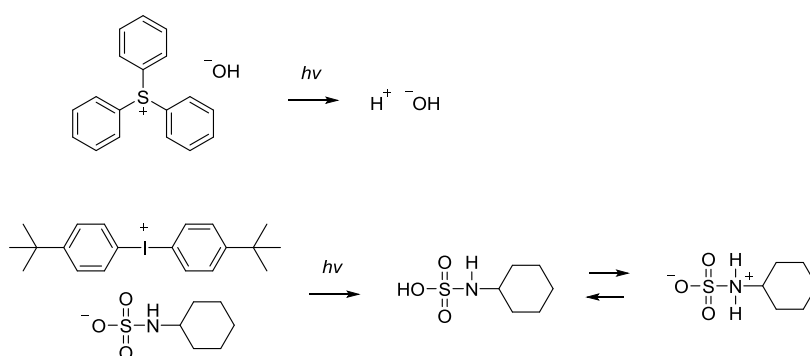


図 1-50. 光塩基消失剤の例

1.7.4 ArF レジスト

KrFレジストは、PHS構造を含んでいるため、ArFの露光波長である193 nm付近にベンゼン環に起因する大きな吸収を有する。そのため、ArFレジストでは、芳香環を含まない樹脂の設計が必要となった。これに対し脂環式骨格を有する（メタ）アクリル酸エステル樹脂が、193 nmの光透過率の高さと優れたドライエッチング耐性を有することが見出され、利用されるようになった¹¹⁶。カルボン酸部位の酸分解性保護基としては三級アルキル基が用いられ、特にアダマンチル基等のかさ高い置換基を使用することが多い。図1-51にArFレジスト用酸分解性樹脂の例を示した。極性基としてラクトン構造を有していることも特徴となっている。

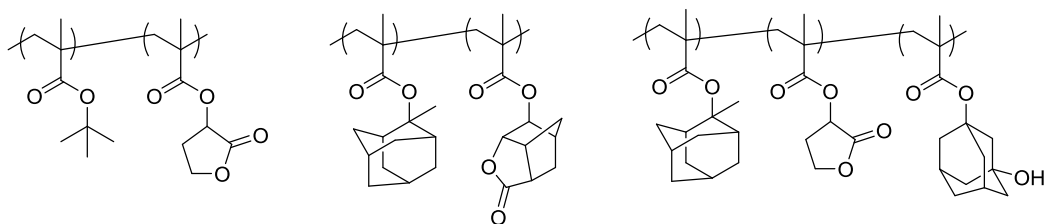


図1-51. ArFレジスト用酸分解性樹脂の例

1.7.4.1 ArFレジスト用光酸発生剤

ArFレジストでは、光源波長の変更に加え、パターンの微細化など要求性能も非常に厳しくなり、PAGに求められる機能も格段に複雑となった（表1-15）。

KrFレジストで使用されたトリフェニルスルホニウム塩のPAGは、193 nmにおいて芳香環由来の強い吸収を持つため、ArFレジストではレジストのパターン形状が悪化しやすい。そのため光透過率の高いスルホニウム塩が開発されている（図1-52）¹¹⁷。

また、ArFのメタクリレートポリマーのように極性の低いマトリックス中では、KrFで使用されているPHSポリマーのような比較的極性が高い系に比べ、脱保護反応の活性化エネルギーは低いと報告されている¹¹⁸。また酸分解性保護基もアセタール構造から三級アルキルエステル構造へと低反応性の保護基に変化している。そのため、極めて強い酸でないと脱保護反応が進まず、十分な感度が得られない。ArFレジスト用のPAGでは、フッ素置換アルキルスルホン酸などの極めて強い酸を発生するアニオンが使用されている¹¹⁹。また、ビスフルオロスルホニルイミド、トリスフルオロスルホニルメチドのような超強酸を発生するPAGも提案されている¹²⁰。更に、微細パターンを形成するため、酸拡散性を高度に制御する必要があり、多環脂環基のようなバラスト基を導入したアニオンが、レジストメーカーから数多く報告されている。図1-53にArFレジストで報告されているPAGのアニオン構造例を示す。

表 1-15. レジスト用 PAG に必要とされる機能の例

PAG に要求される項目
光反応の量子収率
光源の波長における吸収率
熱安定性
アルカリ現像液に対する溶解性
溶剤に対する溶解性
レジスト膜中の存在分布
発生酸の酸性度
発生酸の拡散性

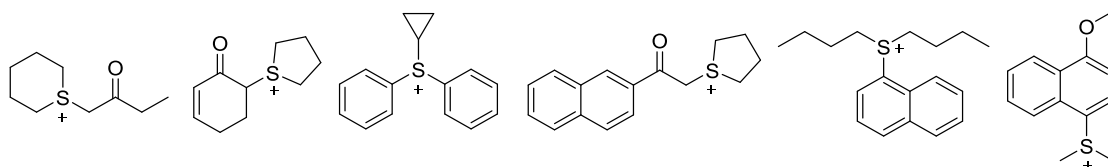


図1-52. ArFレジスト用PAGのカチオンの例

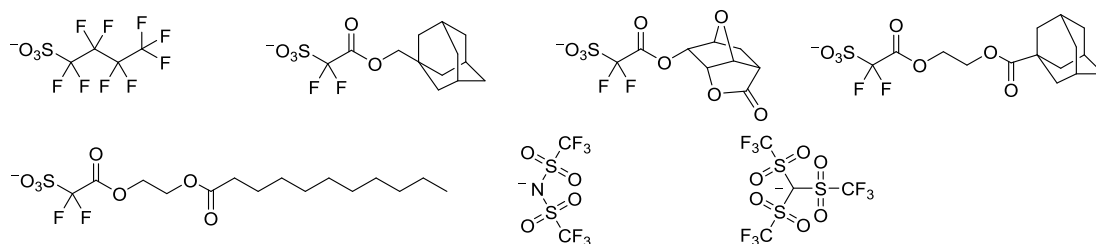


図1-53. ArFレジスト用PAGのアニオンの例

1.7.5 EUV 用レジスト

次世代の有力リソグラフィー方式として、波長13.5 nmの軟X線のEUV (Extreme Ultraviolet) 光源を用いて、真空中で露光を行うEUVリソグラフィー法の開発が進められている¹²¹。また、半導体フォトマスク作成用マスクブランクス材料は、電子線を利用するEB (Electron Beam) リソグラフィーによって製造されている¹²²。

EB、EUV レジストは、KrF レジスト以降主流となっている化学増幅型レジストが広く利用されている。また、従来のレジスト材料は光化学反応を利用しているのに対し、EB、EUV 用レジストは放射線化学反応を利用しているため、光透過率を高くする設計は必要としない。そのため、KrF、及び、ArF のレジストをベースにした検討が主に進められている。

EUV レジストの重要な性能課題として、露光機出力不足を補う高感度化 (Sensitivity)、30 nm 以下の超微細なパターンを形成するための解像性 (Resolution)、寸法の揺らぎの制御 (Line Edge Roughness : LER) の三つの項目が挙げられる (図 1-54)。但し、これらの主要性能は、トレードオフの関係になっており (RLS トレードオフ)、脱却する技術の開発が求められている。

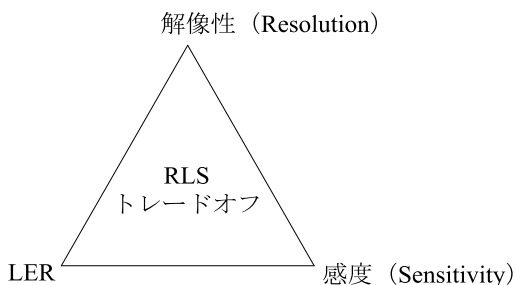


図 1-54. EUV レジストに要求される性能

例えば、LER を悪化する要因としては、表 1-16 のような因子が指摘されているが¹²³、いずれも感度、解像性にも影響を及ぼすことが知られている。

表 1-16. EUV レジストの LER 性能に影響を与える因子の例

プロセス	LER の影響因子
酸発生過程	光学像のボケ
	酸の発生効率
	PAG の不均一な濃度分布
脱保護反応過程	二次電子の飛距離
	EUV の光子不足によるショットノイズ
現像過程	不均一な後加熱
	酸及び塩基の拡散
現像過程	塩基の不均一な濃度分布
	現像時間や温度のブレ
	ポリマーの分子量や分散度の違いによる不均一さ
	ポリマーの会合状態の違い

RLS トレードオフを改良するために、幾つかの手法が報告されている。例えば、従来の高分子化合物を中心にしたマトリックスに対して、低分子化合物に酸分解性基を導入して分子サイズを小さくすることで、アルカリ溶解単位を小さくし、現像過程の不均一性の改良を狙った低分子レジストが報告されている (図 1-55)¹²⁴。一部の性能ではメリットが見出されているものの、高分子化合物を用いたレジストにトータル性能では追いついていない。

また、吸収効率を高めるため、13.5 nm の吸光係数の比較的高いフッ素原子を導入した樹脂や¹²⁵、Hf、Sn、Co などの金属原子を用いたメタルレジストが開発され (図 1-56)¹²⁶、EUV 光の光子不足によるショットノイズの低減が検討されている。特にメタルレジストは、非常に高い解像性を達成している例も報告されているが、感度とのトレードオフや経時安定性、金属のコンタミ等、改良すべき課題が多く残っている (図 1-57)。

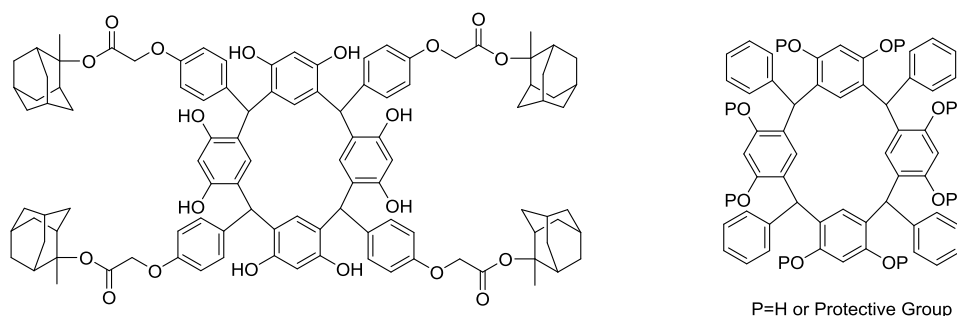


図1-55. 分子レジストの例

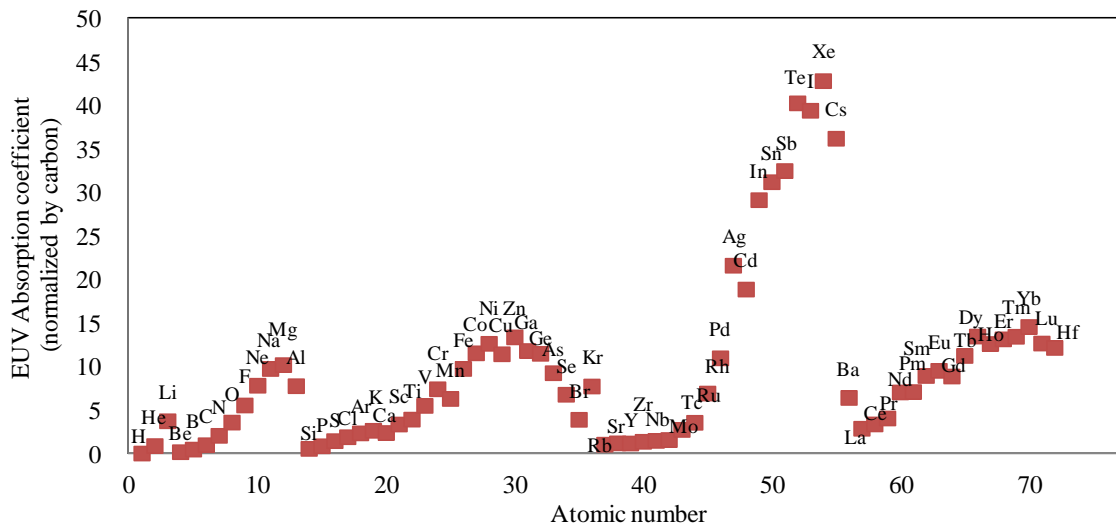
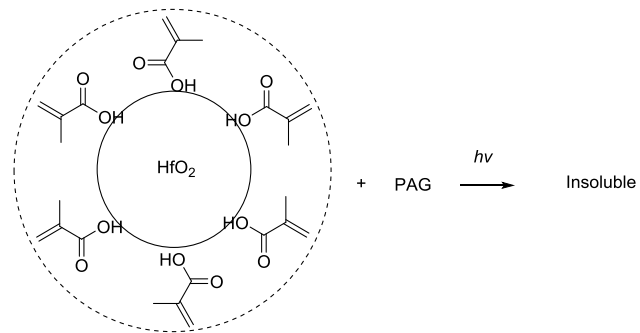


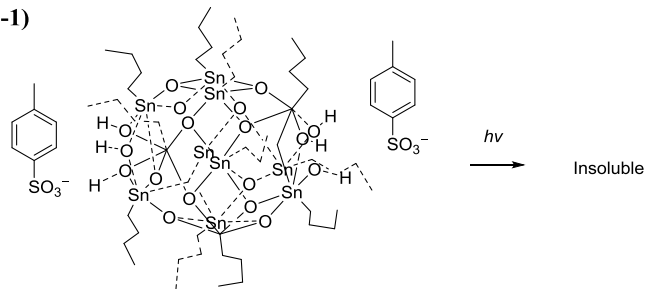
図 1-56. EUV の吸収係数¹²⁷

a) Metal oxide nanoparticles



b) Molecular Organometallic Resist

b-1)



b-2)

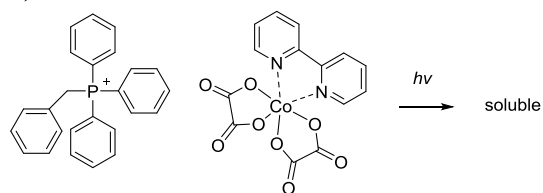


図1-57. メタルレジストの例

1.7.5.1 EUVレジスト用光酸発生剤

EUV 露光における PAG の酸発生機構は、従来の光化学反応と異なり、放射線化学反応に基づいている (図 1-58) ¹²⁸。まず、レジスト材料に 92.5 eV の EUV の光子が入射すると、レジストの主成分であるポリマーのイオン化を介してエネルギーが付与される。ポリヒドロキシスチレンポリマーの場合、EUV 光子一個に当たり二次電子は約 4.2 個放出されると見積もられている。イオン化で生成した電子のエネルギーが高い場合は、イオン化や電子励起を誘起し、電子励起エネルギー以下では振動準位を励起するなどして、エネルギーを失い、熱エネルギーと平衡状態となった熱化電子となる。オニウム塩型の光酸発生剤は、熱化電子との電子付着解離反応によりカチオンが分解し、アニオンがポリマーのラジカルカチオン中間体から脱プロトン化反応し、酸を発生する。

トリフェニルスルホニウム塩の光 (KrF 露光) と放射線 (EB 露光) の分解性生成物が報告されているが、分解機構が違うため、生成物の種類と発生量が大きく異なっていることが分かる (図 1-59) ¹²⁹。

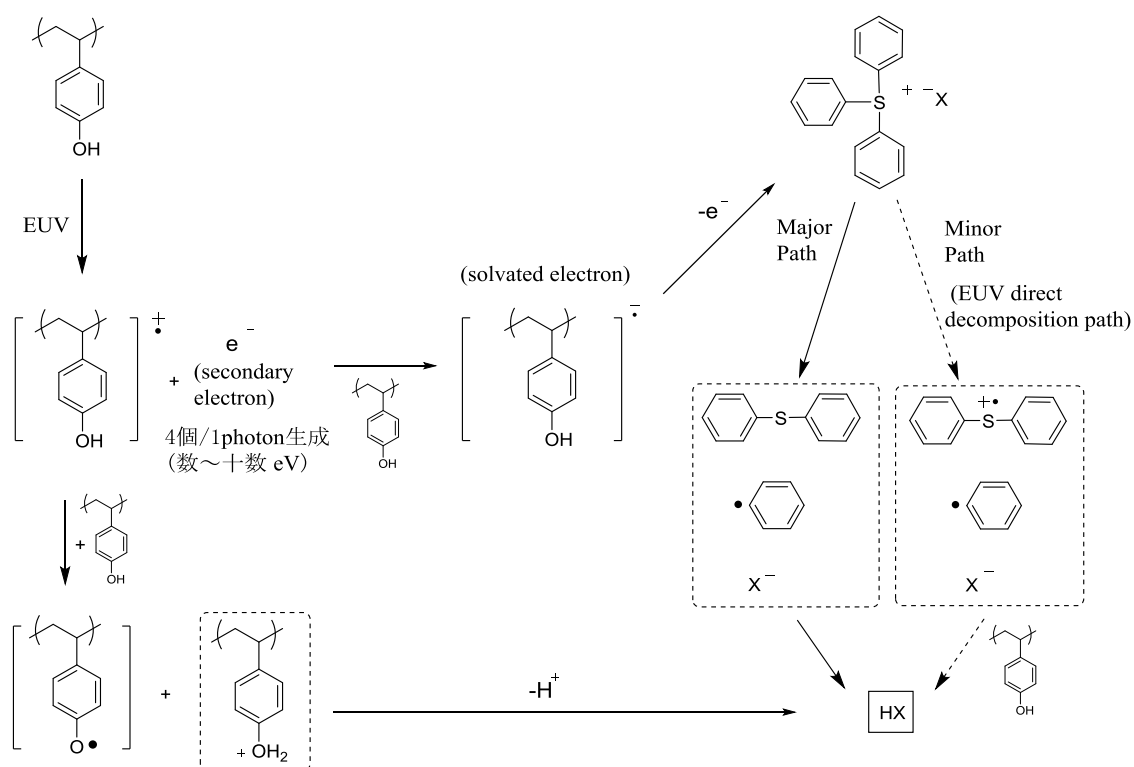


図1-58. EUVレジストの酸発生機構

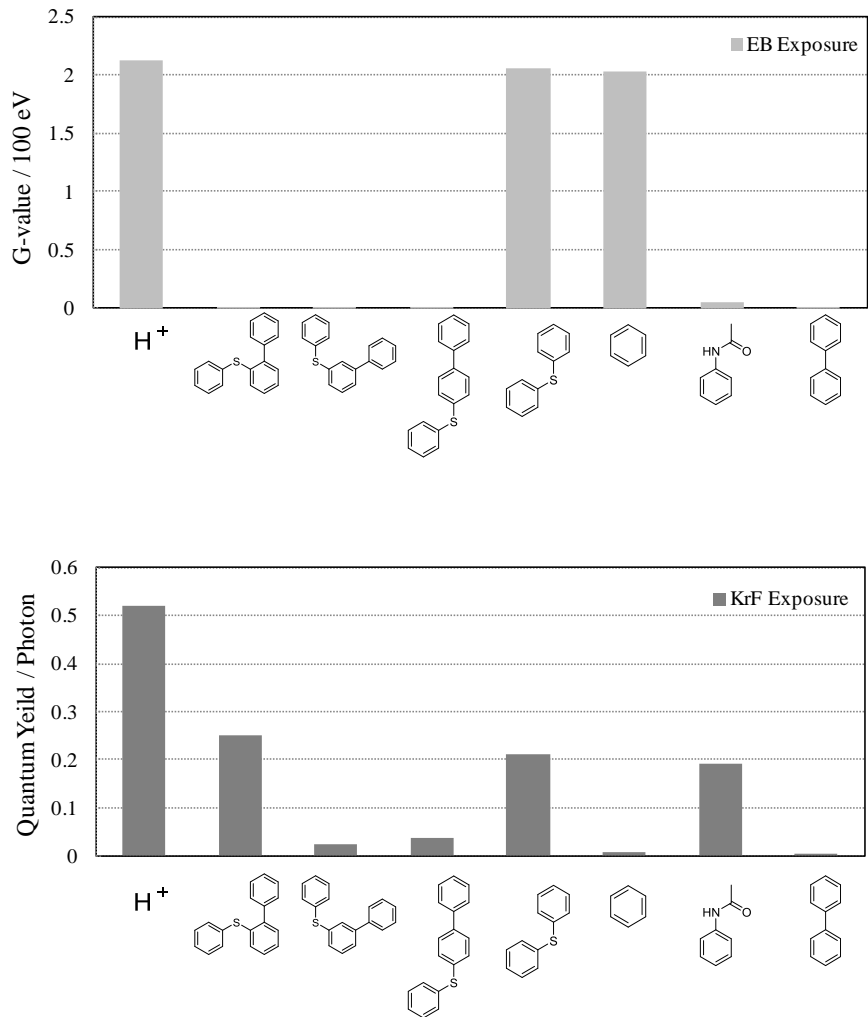
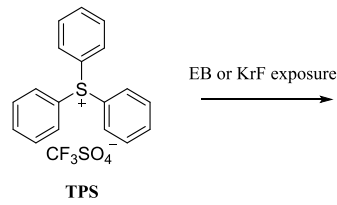
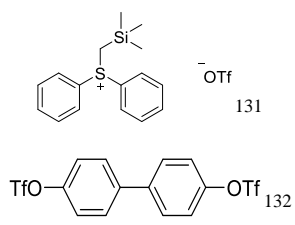
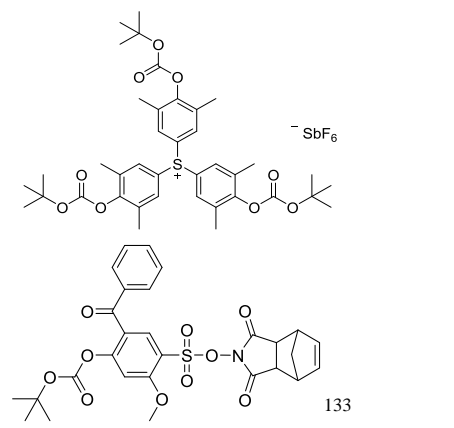
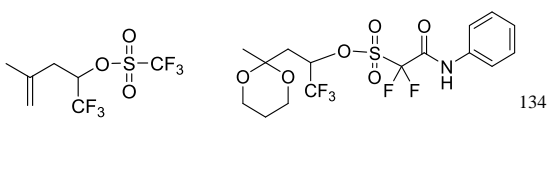
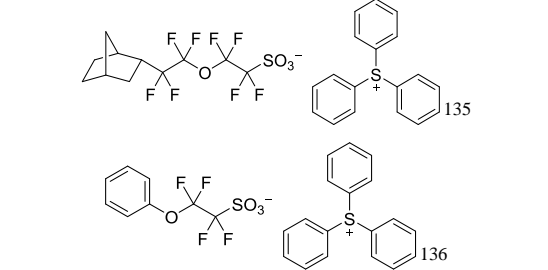
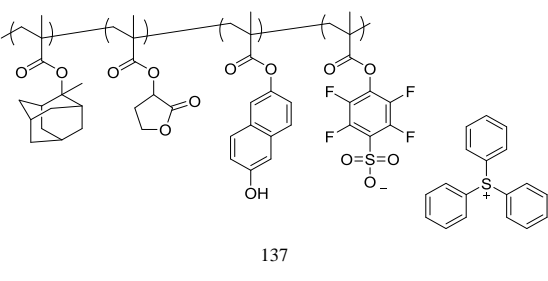


図 1-59. EB 露光と KrF 露光による分解生成物の違い
(10 mM TPS solutions in acetonitrile)

EUV レジスト用の酸発生剤の研究としては、①高感度化、②酸の拡散長の抑制、の観点を中心にした検討が報告されている (表 1-17)¹³⁰。RLS のトレードオフ関係を良好化する例もあるが、実用性能を満足するにはまだ不十分であり、リソグラフィ特性に影響を与える光酸発生剤の詳しい分子設計に関する研究も限られている。

表 1-17. EUV レジストにおける酸発生剤の研究例

課題	設計コンセプト	化合物例
	<p>酸発生効率の向上を狙った PAG</p>	 <p>131</p> <p>132</p>
<p>感度</p>	<p>多量添加による酸発生量の増加を狙った PAG 構造を有する分子レジスト</p>	 <p>133</p> <p>134</p>
	<p>酸発生量の増加を狙った酸増殖剤</p>	 <p>135</p> <p>136</p>
<p>解像性</p>	<p>酸の低拡散化を狙った PAG</p>	 <p>137</p> <p>138</p>
	<p>酸の低拡散化を狙ったポリマー型 PAG</p>	 <p>139</p> <p>140</p>

1.8 本研究の目的と意義 2

前述したように先端半導体フォトレジストは、化学増幅型ポジレジストを用いたパターン形成が主流となっており、次世代の EUV リソグラフィーでも適用が本命視されている。化学増幅型ポジレジストは、露光時に PAG から発生した酸と酸分解性ポリマーが、後加熱工程で酸触媒反応により連鎖的に分解し、アルカリ現像液に溶解することでパターンが形成される。このため、主要性能に影響を及ぼす PAG の役割が非常に大きい。今後 30 nm 以下の超微細なパターンが必要になっており、従来以上に PAG の緻密な設計が必要になっている。特に、発生酸の構造がリソグラフィー性能に与える影響を詳細に把握することが重要になっている。また、EUV レジストでは、化学増幅レジストの高感度化が強く望まれており、高効率な PAG の研究に加え、酸増殖剤を用いるアプローチの提案も検討されている。

以上を踏まえて本研究（第 3 章）では、次世代の半導体リソグラフィーとして期待される EUV レジストの主要性能を改良するための光酸発生剤の開発に関する研究を行った。38 nm 以下の超微細パターン形成時に、PAG から発生する酸分子の構造の違いが、酸拡散や主要性能に与える影響に関して、系統的に理解することが重要であると考えた。

また、本研究（第 4 章）では、超強酸を発生する新規な酸増殖剤の開発についての研究を行った。化学増幅レジストの高感度化の要求に応えられる可能性のある酸増殖剤に着眼し、従来以上の強酸を発生する新しい酸増殖剤を設計し、基本特性を理解することで、化学増幅系レジストにおける材料開発の新たな知見獲得に繋がると考えた。

1.9 本論文の構成

第 2 章では、可視光から近赤外光源に関連したフォトポリマー材料への応用を目指し、「長波長光源での光カチオン重合硬化系の高感度化」を目的に、「酸発生効率の制御」、「カチオン重合開始効率の制御」、及び、「熱安定性の制御」の観点で、新規な光酸発生剤の開発に関する研究を述べた。第 3 章では極めて短波な EUV 光源に関連したフォトポリマー材料への応用を目指し、「EUV レジストの微細パターン形成」を目的に、「酸拡散性の制御」の観点で新規な光酸発生剤の開発についての研究を述べた。第 4 章で「半導体フォトレジストの高感度化」を目的に、「酸強度の制御」の観点で、新規な酸増殖剤の開発についての研究を示した。本研究で取り組んだ酸発生剤に関する研究の全体像を図 1-60 にまとめた。

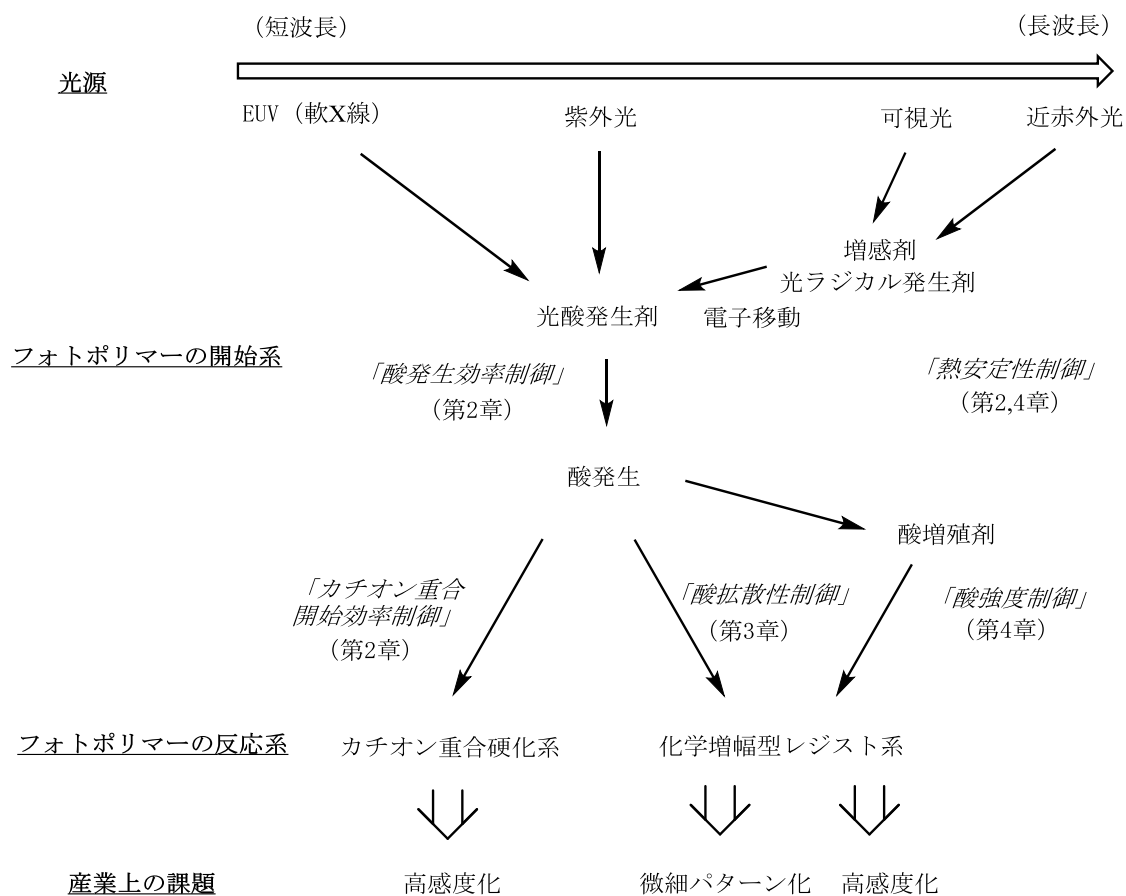


図 1-60. 本研究で取り組んだ酸発生剤に関する研究の全体像

1.10 引用文献

- ¹ a) 山岡亜夫, “光応用技術・材料事典”, (2006) 日本工業出版.
 b) Fouassier, J. P.; Rabek, J. F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology- Photoinitiating System*, (1993) Elsevier, Amsterdam.
 c) 山岡亜夫, 森田浩, “感光性樹脂”, (1988) 共立出版.
 d) 山岡亜夫, 永松元太郎, “フォトポリマーテクノロジー”, (1988) 日刊工業新聞社.
 e) 川村浩一, “光重合開始種発生反応の高効率化に関する研究”, (2004) 三重大学博士論文.
 f) 山岡亜夫, “フォトポリマーの基礎と応用”, (1997) シーエムシー出版.
 g) Crivello, J. V.; Reichmanis, E. *Chem. Mater.*, (2014) **26**, 533.
 h) 上田充, “UV/EB 硬化技術 V”, (2011) シーエムシー出版.

- ² “2016 光機能材料・製品市場の全貌”, (2016) 富士経済.
- ³ Crivello, J. V.; Reichmanis, E. *Chem Mater.*, (2014) **26**, 533.
- ⁴ a) Fouassier, J. P. *Photoinitiation Photopolymerization and Photocuring*, (1995) Carl Hanser, Munchen.
 b) Oldring, P. K. T. *Chemistry and Technology of UV&EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, SITA Technology Ltd., (1991) **3**.
 c) Fouassier, J. P. *Photochemistry and Photophysics*, (1990) **2**, 1.
- ⁵ a) Crivello, J. V. *J. Polym. Sci.: Polym Chem Ed.*, (1979) **17**, 977.
 b) Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 6004.
 c) Tohmas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, (1992) **114**, 4781.
 d) Hacker, N. P. *Macromolecules*, (1991) **24**, 2137.
 e) Mckean, D. R. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. A*, (1989) **27** 3927.
 f) Papas, S. P. *J. Polym. Sci.: Polym Chem. Ed.*, (1984) **22**, 77.
- ⁶ 有光晃二, ファインケミカル, (2014) **43**, 62.
- ⁷ a) Lee, S. M.; Fréchet, J. M. J.; Willson, C. G. *Macromolecules*, (1994) **27**, 5154.
 b) Lee, S. M.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules*, (1994) **27**, 5160.
- ⁸ a) Zeller, K. P. *Chem. Ber.*, (1975) **108**, 3566.
 b) Faure, J.; Delaire, J. A. *New J. Chem.*, (1987) **11**, 15.
 c) Reiser, A.; Shin, H. *Macromolecules*, (1992) **25**, 5345.
- ⁹ a) Frechet, J.; Delaire, J. A. *New J. Chem.*, (1987) **11**, 15.
 b) Ito, H. *Adv. Polym. Sci.*, (2005) **172**, 37.
- ¹⁰ a) Amerik, Y.; Guiller, J. E. *Macromolecules*, (1971) **4**, 375.
 b) Dann, E.; Guiller, J. E. *Macromolecules*, (1973) **6**, 230.
- ¹¹ a) Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Macromolecules*, (2010) **43**, 6245.
 b) Tasdelen, M. A.; Yagci, Y. *Aust. J. Chem.*, (2011) **64**, 982.
 c) Chatani, S.; Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. *Polym. Chem.*, (2014) **5**, 2187.
 d) Shao, J. Z.; Huang, Y.; Fan, Q. U. *Polym. Chem.*, (2014) **5**, 4195.
 e) Crivello, J. V.; Reichmanis, E. *Chem. Mater.*, (2014) **26**, 533.
 f) Crivello, J. V.; Dietliker, K. *Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization*, (1998) John Wiley & Sons, Chichester, U.K.
 g) Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, (2012) Wiley-VCH, Weinheim.
 h) Davidson, R. S. *Exploring the Science, Technology and Applications of U.V. and E.B. Curing*, (1998) SITA Technology Ltd., London.
 i) 國田一人, “可視及び赤外レーザー対応の光重合性組成物における高感度化材料

- 設計（構造と機構）に関する研究”，(2015) 千葉大学博士論文.
- j) 上田充, ラドテック研究会編集, “UV・EB 硬化技術 V”, (2011) シーエムシー出版.
- k) Shirai, M.; Tsunooka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1998) **71**, 2483.
- l) Fouassier, J. P.; Rabek, J. F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology - Photoinitiating System*, (1993) Elsevier, Amsterdam.
- m) Dadashi-Silab, S.; Doran, S.; Yagci, Y. *Chem. Rev.*, (2016) **116**, 10212.
- n) 青合利明, 有機合成化学協会誌, (2008) **66**, 34.
- ¹² Ligon, S. C.; Husár, B.; Wutzel, H.; Holman, R.; Liska, R. *Chem. Rev.*, (2014) **114**, 577.
- ¹³ a) Makino, M.; Tsuchimura, T. JP Patent 05171506, (2010).
- b) Sawamoto, D.; Kimijima, K.; Murata, K.; Kozaki, Y.; Oishi, T. JP Patent 4223071, (2008).
- c) Nishimae, Y.; Kura, H.; Kunimoto, K.; Yamagami, R.; Tanaka, K. JP Patent 6263229, (2017).
- ¹⁴ a) Jung, D. I. *J. Proc. RadTech*, Meditterameo, (1993) 5.
- b) Golden, R. *Proc. RadTech*, Florence, (1989) 11.
- c) Jacobine, A. F.; Fouassier, J. P.; Rabek, J. F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, (1993) Elsevier, London.
- d) Lewis, F. D. *J. Am. Chem. Soc.*, (1975) **97**, 1519.
- e) Jent, F. *Chem. Phys. Lett.*, (1988) **146**, 315.
- f) Eichler, J. *J. Photochem.*, (1980) **12**, 225.
- g) Baumann, H. *J. Photochem.*, (1985) **30**, 487.
- h) Dietliker, K. *Radcure Europe 87, Conf. Proc. 3th*, (1987) Assoc. Finish Process SME: Dearborn, MI.
- i) Desobry, V. *Polym. Paint. Colour J.*, (1988) **178**, 913.
- ¹⁵ a) Abel, A.; Lapin, S. C.; Schouten, J. J.; Noren, G. K.; Moschovis, E. J. *Proc. RadTech Mediterraneo*, (1993) 501.
- b) Burlant, W. J.; Vara, F. J.; Jurczak, E. A.; Dougherty, J. A. *Proc. RadTech Mediterraneo*, (1993) 513.
- c) Lewis, F. D.; Lautenbach, R. T.; Heine, H.-G.; Hatman, W.; Rudolph, H. *J. Am. Chem. Soc.*, (1975) **97**, 1519.
- ¹⁶ a) Mateo, J. L. *Polymers for Advanced Technologies*, (1994) **5**, 561.
- b) Fouassier, J. P. *J. Chem. Phys.*, (1983) **80**, 339.
- ¹⁷ a) Kura, H.; Oka, H.; Kunimoto, K.; Tanabe, J.; Ohwa, M. *International Display Workshop '00, Proceedings*, (2000) 355.
- b) 倉久稔, 第 86 回ラドテック研究会講演会要旨集, (2004) 19.

- c) Kura, H.; Tanabe, J.; Oka, H.; Kunimoto, K.; Matsumoto, A.; Ohwa, M. *RadTech Report May/June*, (2004) 30.
- ¹⁸ Sumiyoshi, T. *Polymer*, (1985) **26**, 141.
- ¹⁹ a) 有光晃二, 高分子, (2015) **64**, 266.
b) 有光晃二, 有機合成化学協会誌, (2012) **70**, 82.
- ²⁰ a) Cameron, J. F.; Willson, C. G.; Frechet, J. M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, (1996) **118**, 12925.
b) Nishikubo, T.; Kameyama, A. *Polym. J.*, (1997) **29**, 450.
- ²¹ Shirai, M.; Tsunooka, M. *Prog. Polym. Sci.*, (1986) **21**, 1.
- ²² a) Arimitsu, K.; Takemori, Y.; Gunji, T.; Abe, Y. *Polym. Preprints, Jpn.*, (2007) **56**, 4263.
b) Katayama, M.; Fukuda, S.; Sakayori, K. *Proc. Radtech Asia 2011*, (2011) 212.
- ²³ a) Arimitsu, K.; Kushima, H.; Numoto, T.; Gunji, Y.; Abe, K.; Ichimura, K. *Polym. Preprints, Jpn.*, (2005) **54**, 1357.
b) Arimitsu, K. *Polym. Preprints, Jpn.*, (2009) **58**, 1.
c) Arimitsu, K.; Kushima, A.; Endo, R. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2009) **22**, 663.
- ²⁴ a) 木村秀基, 伊達雅志, 山元二郎, ネットワークポリマー, (2007) **28**, 101.
b) 今関重明, 酒井信彦, ファインケミカル, (2016) **45**, 25.
c) 有光晃二, ファインケミカル, (2010) **39**, 35.
d) 有光晃二, 機能材料, (2017) **37**, 3.
e) Tasdelen, M.; Yagci, Y. 未来材料, (2004) **4**, 10.
f) Tasdelen, M.; Yagci, Y. 未来材料, (2004) **4**, 8.
g) Takahashi, E. 未来材料, (2001) **2**, 24.
h) Yagci, Y.; Reetz, I. *Prog. Polym. Sci.*, (2003) **23**, 1485.
i) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1996) **34**, 3231.
j) Crivello, J. V. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1999) **37**, 4241.
k) Matyjaszewski, K. *Cationic Polymerizations; Mechanism, Synthesis and Applications*, (1996) CRC Press.
l) Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, (2012) WILEY-VCH, Weinheim.
m) Shirai, M.; Tsunooka, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1998) **71**, 2483.
n) Fouassier, J. P.; Rabek, J. F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology - Photoinitiating System*, (1993) Elsevier, Amsterdam.
o) Crivello, J. V. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1999) **37**, 4241.
p) Crivello, J. V. *Adv. Polym. Sci.*, (1984) **62**, 1.
q) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1996) **34**, 3231.
r) Crivello, J. V.; Lee, J. L. *Polymer Photochemistry*, (1982) **2**, 219.

- s) Yagci, Y. Reetz, I. *Prog. Polym. Sci.*, (2003) **23**, 1485.
- ²⁵ a) 有光晃二, 有機合成化学協会誌, (2012) **70**, 82.
 b) 有光晃二, ファインケミカル, (2010) **39**, 35.
 c) 有光晃二, ファインケミカル, (2014) **43**, 62.
 d) 有光晃二, 機能材料, (2017) **37**, 3.
- ²⁶ Shi, S.; Croutxé-Barghorn, C.; Allonas, X. *Prog. Polym. Sci.*, (2017) **65**, 1.
- ²⁷ Papas, S. P.; Gatechair, L. R. *Proc. Soc. Photogr. Sci. Eng.*, (1982) 14.
- ²⁸ Grazulevicius, J. V.; Kavaliunas, R.; Lazaskaite, R.; Getautis, V. M.; Daskeziciene, M. J. *Photopolym. Photobiol. A, Chem.*, (1997) **110**, 85.
- ²⁹ a) Gill, T. P.; Mann, K. R. *Inorg. Chem.*, (1980) **19**, 3007.
 b) Wang, T.; Huang, Y. L. *Imaging Sci.*, (2003) **51**, 247.
 c) Wang, T.; Ma, L. J.; Wan, P. Y.; Liu, J. P.; Wang, F. J. *Photopolym. Photobiol. A, Chem.*, (2003) **163**, 77.
- ³⁰ 木村秀基, 伊達雅志, 山元二郎, ネットワークポリマー, (2007) **28**, 101.
- ³¹ Crivello, J. V. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1999) **37**, 4241.
- ³² a) Kikkawa, A.; Takata, T.; Endo, T. *Makromol. Chem.*, (1991) **192**, 655.
 b) Endo, T.; Arita, H. *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, (1985) **6**, 137.
 c) Morio, K.; Murase, H.; Tsuchiya, H.; Endo, T. *J. Appl. Polym. Sci.*, (1986) **32**, 5727.
 d) Stapp, B.; Schön, L.; Bayer, H.; Hoffmann, M. *Angew. Makromol. Chem.*, (1993) **209**, 197.
 e) Kikkawa, A.; Takata, T.; Endo, T. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (1991) **29**, 1089.
- ³³ 高下勝滋, 第 180 回フォトポリマー懇話会講演会, (2010) II-1.
- ³⁴ Olah, G. A.; Prakash, G. K. S.; Laali, K. K.; Wang, Q. *Onium Ions*, (1998) John Wiley & Sons.
- ³⁵ a) Umemoto, T.; Ishihara, S. *J. Am. Chem. Soc.*, (1993) **115**, 2156.
 b) Noto, N.; Koike, T.; Akita, M. *Chem. Sci.*, (2017) **8**, 6375.
 c) Noto, N.; Tanaka, Y.; Koike, T.; Akita, M. *ACS Catal.*, (2018) **8**, 9408.
- ³⁶ Stoffregen, S. A.; Heying, M.; Jenks, W. S. *J. Am. Chem. Soc.*, (2007) **129**, 15746.
- ³⁷ a) Fouassier, J. P.; Rabek, J. F. *Radiation Curing in Polymer Science and Technology-Photoinitiating System*, (1993) Elsevier, Amsterdam.
 b) Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, (2012) Wiley-VCH, Weinheim.
- ³⁸ a) McKean, D. R.; Schaedeli, U.; MacDonald, S. A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (1989) **27**, 3927.
 b) Crivello, J. V. *Adv. Polym. Sci.*, (1984) **62**, 1.

- c) Baumann, H.; Timpe, H.-J.; Bottcher, H. Z. *Chem.*, (1983) **23**, 102.
- ³⁹ a) Wildi, B. S.; Taylor, S. W.; Portratz, H. A. *J. Am. Chem. Soc.*, (1951) **73**, 1965.
b) Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Am. Chem. Soc.*, (1990) **112**, 6004.
- ⁴⁰ a) Norcini, G.; Casiraghi, A.; Visconti, M.; Li Bassi, G. JP Patent 04480393, (2005).
b) Wiegand, G. H.; McEwen, W. E. *J. Org. Chem.*, (1968) **33**, 2671.
- ⁴¹ Dougherty, G.; Hammond, P. D. *J. Am. Chem. Soc.*, (1939) **61**, 80.
- ⁴² Crivello, V.; Lam, J. H. W. *J. Org. Chem.*, (1978) **43**, 3055.
- ⁴³ Gordeler, J. *Sulfonium Compounds in Methoden der Organischen Chemie*, Vol.IX, (1955) Georg Thieme Verlag, Stuttgart.
- ⁴⁴ Franzen, V.; Schmidt, H. j.; Mertz, C. *Ber.*, (1961) **94**, 2942.
- ⁴⁵ Vedes, H.; Engler, D. A. *Tetrahedron Letters*, (1976) 3487.
- ⁴⁶ Osawa, Y.; Watanabe, S.; Shimada, J.; Ishihara, T. JP Patent 03063615, (1996).
- ⁴⁷ Oae, S.; Zalut, C. *J. Am. Chem. Soc.*, (1960) **82**, 5359.
- ⁴⁸ Tsuchimura, T. JP Patent 4921022, (2007).
- ⁴⁹ Priou, C.; Soldat, A.; Cavezzan, J. *Coat. Technol.*, (1995) **67**, 71.
- ⁵⁰ 山岡亜夫, “光応用技術・材料事典”, (2006) 109, 日本工業出版.
- ⁵¹ Riddlestone, I. M.; Kraft, A.; Schaefer, J.; Krossing, I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2018) **57**, 13982.
- ⁵² a) Priou, C.; Soldat, A.; Cavezzan, J. *Coat. Technol.*, (1995) **67**, 71.
b) 白石篤志, 第 221 回フオトポリマー懇話会講演会, (2017) II-1.
- ⁵³ Kimura, H.; Yamamoto, J.; Yamashita, S.; Kurayama, M.; Sonoda, T. JP Patent 05095208, (2008).
- ⁵⁴ Gu, H.; Ren, K.; Martin, D.; Marino, T.; Neckers, D. C. *Macromolecules*, (2002) **35**, 1632.
- ⁵⁵ Lamanna, W. M.; Kessel, C. R.; Savu, P. M.; Cheburkov, Y.; Brinduse, S.; Kestner, T. A.; Lillquist, G. J.; Parent, M. J.; Moorhouse, K. S.; Zhang, Y.; Birznieks, G.; Kruger, T.; Pallazzotto, M. C. *Proc. SPIE*, (2002) **4690**, 817.
- ⁵⁶ Klikovits, N.; Knaack, P.; Bomze, D.; Krossing, I.; Liska, R. *Polym. Chem.*, (2017) **8**, 4414.
- ⁵⁷ Neenan, T. X.; Houlihan, F. M.; Reichmanis, E.; Kometani, J. M.; Bachman, B. J.; Thompson, L. F. *Macromolecules*, (1990) **23**, 154.
- ⁵⁸ a) Gadogan, J. I. G.; Rowley, A. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, (1975) **11**, 1069.
b) Aoai, T.; Umehara, A.; Kamiya, A.; Matsuda, N.; Aotani, Y. *Polym. Eng. Sci.*, (1989) **29**, 887.
- ⁵⁹ a) Kobayashi, M.; Tanaka, K.; Minato, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1972) **45**, 2906.
b) Aoai, T.; Aotani, Y.; Umehara, A.; Kokubo, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1990) **3**, 389.

- ⁶⁰ a) Stevens, T. E. *J. Org. Chem.*, (1967) **32**, 670.
b) Berner, G.; Rutsch, W. US Patent 4540598, (1985).
c) Shirai, M.; Kinoshita, H.; Tsunooka, M. *Eur. Polym. J.*, (1992) **28**, 379.
c) Yamato, H.; Asakura, T.; Matsumoto, A.; Ohwa, M. *Proc. SPIE*, (2002) **4690**, 799.
- ⁶¹ a) Merrem, H.; Röschert, H. *Proc. SPIE*, (1990) **1262**, 16.
b) Sato, K.; Nitta, K.; Shimamaki, T.; Kuramoto, S.; Hayakawa, N. JP Patent 3865473, (1999).
c) Kobayashi, E.; Yokoyama, K.; Wang, Y.; Iwanaga, S. JP Patent 4258889, (2000).
d) Ohsawa, Y.; Watanabe, J.; Seki, A.; Takemura, K.; Nagura, S. JP Patent 4235781, (2001).
- ⁶² a) Terpolilli, M.; Merli, D.; Protti, S.; Dichiarante, V.; Fagnoni, M.; Albini, A. *Photochem. Photobiol. Sci.*, (2011) **10**, 123.
b) Ueno, T.; Schlegel, L.; Hayashi, N.; Iwayanagi, T. *Polym. Eng. Sci.*, (1992) **32**, 1511.
c) Schlegel, L.; Ueno, T.; Shiraishi, H.; Hayashi, N.; Iwayanagi, T. *Chem. Mater.*, (1990) **2**, 299.
- ⁶³ a) Kirchmayr, R.; Rutsch, W. EP Patent 84515, (1983).
b) Berner, G.; Kirchmayr, R.; Rutsch, W. *J. Rad. Curing*, (1986) **13**, 10.
- ⁶⁴ Berner, G.; Kirchmayr, R. Rutsch, W. *J. Rad. Curing*, (1986) **13**, 10.
- ⁶⁵ Martin, C. J.; Rapennea, G.; Nakashima, T.; Kawai, T. *J. Photochem. Photobiol., C*, (2018) **34**, 41.
- ⁶⁶ Xu, Y.; Fei, J.; Li, G.; Yuan, T.; Li, T.; Wang, C.; Li, X.; Li, J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, (2017) **56**, 12903.
- ⁶⁷ Crivello, J. V.; Lee, J. L. *Macromolecules*, (1983) **16**, 864.
- ⁶⁸ Crivello, J. V.; Ahn, J. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (2003) **41**, 2570.
- ⁶⁹ Yonet, N.; Bicak, N.; Yagci, Y. *Macromolecules*, (2006) **39**, 2736.
- ⁷⁰ Durmaz, Y. Y.; Zaim, Ö.; Yagci, Y. *Macromol. Rapid Commun.*, (2008) **29**, 892.
- ⁷¹ Nakashima, T.; Tsuchie, K.; Kanazawa, R.; Li, R.; Iijima, S.; Galangau, O.; Nakagawa, H.; Mutoh, K.; Kobayashi, Y.; Abe, J.; Kawai, T. *J. Am. Chem. Soc.*, (2015) **137**, 7023.
- ⁷² Liao, Y. *Accounts of Chemical Research*, (2017) **50**, 1956.
- ⁷³ Khalimon, A. Y.; Piers, W. E.; Blackwell, J. M.; Michalak, D. J.; Parvez, M. *J. Am. Chem. Soc.*, (2012) **934**, 9601.
- ⁷⁴ Tanaka, K.; Ohashi, W.; Okada, H.; Chujo, Y. *Tetrahedron Letters*, (2014) **55**, 1635.
- ⁷⁵ 山岡亜夫, “光応用技術・材料事典”, (2006) 529, 日本工業出版.
- ⁷⁶ Grasshoff, J. M.; Marshall, J. L.; Minns, R. A.; Mischke, M. R.; Puttick, A. J.; Taylor, L. D.; Telfer, S. J. US Patent 5445917, (1995).

- ⁷⁷ Marshall, J. L.; Mins, R. A.; Ramos, S. M.; Stroud, S. G.; Telfer, S. J.; Yang, H.; Boggs, R. A.; Kolb, E. S. WO Patent 1998024000A1, (1998).
- ⁷⁸ Ichimura, K.; Arimitsu, K.; Kudo, K. *Chem Lett*, (1995) 491.
- ⁷⁹ Ichimura, K. *Chemical Record*, (2002) **2**, 46.
- ⁸⁰ Arimitsu, K.; Kudo, K.; Ohmori, H.; Ichimura, K. *J Mater. Chem*, (2001) **11**, 295.
- ⁸¹ a) Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, (2012) WILEY-VCH, Weinheim.
b) Decker, C.; Moussa, K. *Makromol. Chem.*, (1990) **191**, 963.
- ⁸² Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Photoinitiators for Polymer Synthesis: Scope, Reactivity and Efficiency*, (2012) WILEY-VCH, Weinheim.
- ⁸³ Xiao, P.; Zhang, J.; Dumer, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gimes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Prog. Polym. Sci.*, (2015) **41**, 32.
- ⁸⁴ Turro, N. J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J. C.; 井上晴夫, 伊藤攻 (監訳), “分子光化学の原理”, (2013) 丸善出版.
- ⁸⁵ a) Xia, R.; Malval, J.-P.; Jin, M.; Spangenberg, D.; Wan, H.; Pu, T.; Vergote, T.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Baldeck, P.; Poizat, O.; Soppera, O. *Chem. Mater.*, (2012) **24**, 237.
b) Yue, X.; Yanez, C. O.; Yao, S.; Belfield, K. D. *J. Am. Chem. Soc.*, (2013) **135**, 2112.
c) Zhou, W.; Kuebler, S. M.; Braun, K. L.; Yu, T.; Cammack, J. K.; Ober, C. K.; Perry, J. W.; Marder, S. R. *Science*, (2002) **296**, 1106.
d) Okamura, H.; Naito, H.; Shirai, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2009) **22**, 583.
e) Wu, X.; Malval, J. P.; Wan, D.; Jin, M. *Dyes and Pigments*, (2016) **132**, 128.
f) Shi, S.; Croutxé-Barghorn, C.; Allonas, X. *Prog. Polym. Sci.*, (2017) **65**, 1.
- ⁸⁶ Takahashi, Y.; Kodama, S.; Ishii, Y. *Organometallics*, (2018) **37**, 1649.
- ⁸⁷ a) 渋谷明規, 小泉滋夫, 國田一人, 日本印刷学会第 112 回春期研究発表会講演予稿集, (2004) 56.
b) 渋谷明規, 小泉滋夫, 國田一人, 日本印刷学会誌, (2005) **42**, 214.
c) Shibuya, A.; Kunita, K.; Koizumi, S. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2013) **26**, 249.
- ⁸⁸ Desobry, V.; Dietliker, K.; Huesler, R.; Rutsch, W.; Loeliger, H. *Polym. Paint. Collour J.*, (1988) **178**, 913.
- ⁸⁹ a) Bolton, J. R.; Mataga, N.; McLendon, G. *Electron transfer in Inorganic, Organic and Biological Systems*, (1991) **228**, ACS series.
b) Kavarnos, G. J. *Fundamentals of Photoinduced Electron Transfer*, (1993) Wiley, New York.
c) Kavarnos, G. J.; Turro, N. J. *Chem. Rev.*, (1986) **86**, 401.

- ⁹⁰ Marcus, R. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (1964) **15**, 155.
- ⁹¹ a) Hacker, N. P.; Dektar, J. L.; Leff, D. V.; MacDonald, S. A.; Welsh, K. M. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1991) **4**, 445.
 b) Hacker, N. P.; Hofer, D. C.; Welsh, K. M. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1992) **5**, 35.
 c) Kura, H.; Fujihara, K.; Kimura, A.; Ohno, T.; Matsumura, M.; Hirata, Y.; Okada, T. *Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, (2001) **39**, 2937.
- ⁹² Yagci, Y.; Reetz, I. *Prog. Polym. Sci.*, (2003) **23**, 1485.
- ⁹³ a) Dadashi-Silab, S.; Doran, S.; Yagci, Y. *Chem. Rev.*, (2016) **116**, 10212.
 b) Dietlin, C.; Schweizer, S.; Xiao, P.; Zhang, J.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Fouassier, J.-P.; Lalevée, J. *Polym. Chem.*, (2015) **6**, 3895.
 c) Shi, S.; Croutxé-Barghorn, C.; Allonas, X. *Prog. Polym. Sci.*, (2017) **65**, 1.
 d) Xiao, P.; Zhang, J.; Dumer, F.; Tehfe, M. A.; Morlet-Savary, F.; Graff, B.; Gigmes, D.; Fouassier, J. P.; Lalevee, J. *Prog. Polym. Sci.*, (2015) **41**, 32.
- ⁹⁴ Harada, M.; Takimoto, Y.; Noma, N.; Sirota, Y. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1991) **4**, 51.
- ⁹⁵ a) Kume, M.; Ohe, Y.; Taguchi, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1999) **12**, 185.
 b) Ohe, Y.; Kume, M.; Taguchi, T.; Ichimura, K. *Appl. Opt.*, (1999) **38**, 6722.
- ⁹⁶ a) Turro, N. J. *Modern Molecular Photochemistry*, (1978) 317, Benjamin -Cummings, Menlo Park.
 b) Guarr, T.; McGuire, M. E.; Strauch, S. *J. Am. Chem. Soc.*, (1983) **105**, 616.
- ⁹⁷ a) Naitoh, K.; Yamaoka, T.; Umehara, A. *Chem. Lett.*, (1991) 1869.
 b) Naitoh, K.; Kannai, K.; Yamaoka, T.; Umehara, A. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1991) **4**, 411.
- ⁹⁸ a) 川村浩一, “光重合開始種発生反応の高効率化に関する研究”, (2004) 三重大学博士論文.
 b) Saeva, F. D.; Breslin, D. T.; Luss, H. R. *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) **113**, 5333.
 c) Crivello, J. V.; Kong, K. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, (2000) **38**, 1433.
 d) Raymond, F. A.; Hertler, W. R. *J. Imaging Sci. Technol.*, (1992) **36**, 243.
 e) Hong, X-Y.; Feng, H-B. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1990) **3**, 327.
 f) He, J.; Mendoza, V. S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (1996) **34**, 2809.
 g) Hartwig, A.; Harder, A.; Lühring, A.; Schroder, H. *Eur. Polym. J.*, (2001) **37**, 1449.
- ⁹⁹ a) Xia, R.; Malval, J.-P.; Jin, M.; Spangenberg, A.; Wan, D.; Pu, H.; Vergote, T.; Morlet-Savary, F.; Chaumeil, H.; Baldeck, P.; Poizat, O.; Soppera, O. *Chem. Mater.*, (2012) **24**, 237.
 b) Jin, M.; Xu, H.; Hong, H.; Malval, J. P.; Zhang, Y.; Ren, A.; Wan, D.; Pu, H. *Chem. Commun.*, (2013) **49**, 8480.

- c) Jin, M.; Wu, X.; Xie, J.; Malval, J. P.; Wan, D. *RSC Advances*, (2015) **5**, 55340.
- ¹⁰⁰ a) Ledwith, A. *Polymer*, (1978) **19**, 1217.
b) Bil, Y.; Neckers, D. C. *Macromolecules*, (1994) **27**, 3683.
- ¹⁰¹ Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y. Jockusch, S.; Turro, N. J. *Polymer*, (2003) **44**, 7389.
- ¹⁰² Yagci, Y.; Ledwith, A. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, (1988) **26**, 1911.
- ¹⁰³ a) Yagci, Y.; Schnabel, W. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, (1987) **8**, 209.
b) Yagci, Y.; Borbely, J.; Schnabel, W. *European Polymer Journal*, (1989) **25**, 129.
- ¹⁰⁴ Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Polymer*, (2003) **44**, 7389.
- ¹⁰⁵ Yagci, Y. *Macromol. Symp.*, (2004) **215**, 267.
- ¹⁰⁶ Durmaz, Y. Y.; Moszner, N.; Yagci, Y. *Macromolecules*, (2008) **41**, 6714.
- ¹⁰⁷ a) Denizligil, S.; Yagci, Y.; McArdle, C. *Polymer*, (1995) **36**, 2039.
b) Yağci, Y.; Önen, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, (1996) **34**, 3621.
- ¹⁰⁸ a) 上田充, “フォトレジスト材料の開発の新展開”, (2009) シーエムシー出版.
b) 山岡亜夫, “光応用技術・材料事典”, (2006) 日本工業出版.
c) 山岡亜夫, “半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック”, (1996) リアライズ理工センター.
d) “電子部品用感光性材料の最新動向 III”, (2006) 住ベ・筒中テクノ株式会社.
e) 朝倉敏景, “次世代フォトリソグラフィのための光酸発生剤の研究”, (2014) 北海道大学博士論文.
- ¹⁰⁹ Minsk, L. M.; Smith, J. G.; Van Deusen, W. P.; Wricht, J. F. *J. Appl. Polym. Sci.*, (1959) **2**, 302.
- ¹¹⁰ a) Kodak, E. US Patent 2852379, (1958).
b) Kodak, E. US Patent 2940853, (1960).
- ¹¹¹ Sus, O. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, (1944) **556**, 65.
- ¹¹² a) Packansky, J.; Lyerla, J. R. *IBM J. Res. Develop.*, (1979) **23**, 42.
b) Packansky, J. *Polym. Eng. Sci.*, (1980) **20**, 1049.
- ¹¹³ a) Frechet, J. M. J.; Ito, H.; Willson, C. G. *Proc. Microcircuit Eng.*, (1982) 260.
b) Ito, H. *SPIE Adv. Resist Technol.*, (1999) **3678**, 2.
c) 上田充, 伊藤洋, 有機合成化学協会誌, (1991) **49**, 437.
- ¹¹⁴ Cameron, J. F.; Ablaza, S. L.; Xu, G.; Yueh, W. *Proc. SPIE*, (1999) **3678**, 785.
- ¹¹⁵ a) Funato, S.; Kinoshita, Y.; Kudo, T.; Masuda, S.; Okazaki, H.; Padmanaban, M.; Przybilla, K. J.; Suehiro, N.; Pawlowski, G. *J. Photopolym. Sci. Tech.*, (1995) **8** 543.
b) Houlihan, F. M.; Kometani, J. M.; Timko, A. G.; Hutton, R. S.; Gabor, A. H.; Medina, A. N.; Biafore, J. J.; Slater, S. G. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1998) **11**, 419.

- c) Kashiwai, D.; Kaneko, Y.; Sawada, T.; Sato, Y.; Takahara, S. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2016) **29**, 617.
- ¹¹⁶ a) Takechi, S.; Takahashi, M.; Kotachi, A.; Nozaki, K.; Yano, E.; Hanyu, I. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1996) **9**, 475.
 b) 野崎耕司, 有機合成化学協会誌, (2018) **76**, 956.
- ¹¹⁷ a) Nakano, K.; Iwasa, S.; Maeda, K.; Hasegawa, E. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2001) **14**, 357.
 b) Kim, J. B.; Jang, J. H.; Kim, H. W.; Woo, S. G. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2001) **14**, 341.
 c) Ushiroguchi, T.; Naito, T.; Asakawa, K.; Shinda, N.; Nakase, M. *Proc. ACS, Div. Polym. Mater.: Sci. Eng.*, (1995) **72**, 98.
 d) Kim, S. J.; Park, J. H.; Kim, J. H.; Kim, K.-D.; Lee, H.; Jung, J.-C.; Bok, C.-K.; Baik, K. H. *Proc. SPIE*, (1996) **3049**, 430.
 e) Kajita, T.; Ishii, H.; Usui, S.; Douki, K.; Chawanya, H.; Shimokawa, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2000) **13**, 625.
 f) Kodama, K.; Sato, K.; Tan, S.; Nishiyama, F.; Yamanaka, T.; Kanna, S.; Takahashi, H.; Kawabe, Y.; Momota, M.; Kokubo, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2004) **17**, 501.
- ¹¹⁸ Pohlers, G.; Barclay, G.; Razvi, A.; Stafford, C.; Barbieri, T.; Cameron, J. *Proc. SPIE*, (2004) **5376**, 79.
- ¹¹⁹ 内海義之, “化学増幅型レジスト用高機能酸発生剤の研究開発”, (2011) 岩手大学博士論文.
- ¹²⁰ Lamanna, W. M.; Kessel, C. R.; Savu, P. M.; Cheburkov, Y.; Brinduse, S.; Kestner, T. A.; Lillquist, G. J.; Parent, M. J.; Moorhouse, K. S.; Zhang, Y.; Birznieks, G.; Kruger, T.; Pallazzotto, M. C. *Proc. SPIE*, (2002) **4690**, 817.
- ¹²¹ 豊田浩一, 岡崎信次, “EUV 光源の開発と応用”, (2007) シーエムシー出版.
- ¹²² Gangnaik, A. S.; Georgiev, Y. M.; Holmes, J. D. *Chem.Mater.*, (2017) **29**, 1898.
- ¹²³ 古澤孝弘, 放射線化学, (2009) **87**, 1.
- ¹²⁴ a) Echigo, M.; Oguro, D. *Proc. SPIE*, (2009) **7273**, 72732Q.
 b) Owata, T.; Yomogita, A.; Kashiwamura, T.; Kusaba, Y.; Miyamoto, S.; Takeya, T. *Proc. SPIE*, (2009) **7273**, 72732R.
- ¹²⁵ a) Kozawa, T.; Okamoto, K.; Nakamura, J.; Tagawa, S. *Appl. Phys. Express*, (2008) **1**, 067012.
 b) Fedynyshn, T. H.; Goodman, R. B.; Roberts, J. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2008) **21**, 439.
 c) Yamamoto, H.; Kozawa, T.; Tagawa, S.; Yukawa, H.; Sato, M.; Onodera, J. *Appl. Phys.*

- Express*, (2008) **1**, 047001.
- ¹²⁶ a) Cardineau, B.; Del Re, R.; Al-Mashat, H.; Marnell, M.; Vockenhuber, M.; Ekinici, Y.; Brainard, R. L. *Proc. SPIE*, (2014) 90511B.
 b) Hotalen, J.; Murphy, M.; Earley, W.; Vockenhuber, M.; Ekinici, Y.; Freedman, D. A.; Brainard, R. L. *Proc. SPIE*, (2017) 1014309.
 c) Li, L.; Liu, X.; Pal, S.; Wang, S.; Ober, C. K.; Giannelis, E. P. *Chem. Soc. Rev.*, (2017) **30**, 93
 d) Cardineau, B.; Re, R. D.; Marnell, M.; Al-Mashat, H.; Vockenhuber, M.; Ekinici, Y.; Sharma, C.; Freedman, D. A.; Brainard, R. L. *Microelectron. Eng.*, (2014) **127**, 44.
- ¹²⁷ Henke, B. L.; Gullikson, E. M.; Davis, J. C. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, (1993) **54**, 181.
- ¹²⁸ a) Kozawa, T.; Tagawa, S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2010) **49**, 030001.
 b) Itani, T.; Kozawa, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (2013) **52**, 010002.
 c) 古澤孝弘, 放射線化学, (2009) **87**, 1.
- ¹²⁹ Tagawa, S.; Nagahara, S.; Iwamoto, T.; Wakita, M.; Kozawa, T.; Yamamoto, Y.; Werst, D.; Trifunac, A. D. *Proc. SPIE*, (2000) **3999**, 204.
- ¹³⁰ Nakagawa, H.; Naruoka, T.; Nagai, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **27**, (2014) 739.
- ¹³¹ Sharma, S.; Ogata, Y.; Tung, C.; Blackwell, J. S.; Rheingold, A. L. *Proc. SPIE*, (2009) **7273**, 72733N.
- ¹³² Sulc, R.; Blackwell, J. M.; Younkin, T. R.; Putna, E. S.; Esswein, K.; DiPasquale, A. G.; Callahan, R.; Tsubaki, H.; Tsuchihashi, T. *Proc. SPIE*, (2009) **7273**, 72733R.
- ¹³³ Lawson, R.; Lee, C-T.; Whetsell, R.; Yueh, W.; Roberts, J.; Tolbert, L.; Henderson, C. L. *Proc. SPIE*, (2007) **6519**, 65191N.
- ¹³⁴ a) Kruger, S. A.; Revure, S.; Higgins, C.; Gibbons, S.; Freedman, D. A.; Wang, Y.; Younkin, T.; Brainard, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, (2009) **131**, 9862.
 b) Kruger, S. A.; Higgins, C.; Cardineau, B.; Younkin, T. R.; Brainard, R. L. *Chem. Mater.*, (2010) **22**, 5609.
- ¹³⁵ Yi, Y.; Ayothi, R.; Wang, Y.; Li, M.; Barclay, G.; Sierra-Alvarez, R.; Ober, C. K. *Chem. Mater.*, (2009) **21**, 4037.
- ¹³⁶ Ayothi, R.; Yi, Y.; Cao, H. B.; Yueh, W.; Putna, S.; Ober, C. K. *Chem. Mater.*, (2007) **19**, 1434.
- ¹³⁷ a) Thackeray, J. W.; Aqad, E.; Kang, J.; Spear-Alfonso, K. *Semicon. Inter.*, (2010) 17.
 b) Thackeray, J. W.; Cameron, J. F.; Wagner, M.; Coley, S.; Labeaume, V. P.; Ongayi, O.; Montgomery, W.; Lovell, D.; Biafore, J.; Chakrapane, V.; Ko, A. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2012) **25**, 641.

第2章 光電子移動増感開始系に適したスルホニウム塩酸発生剤の開発研究

2.1. 序論

近年、光カチオン重合硬化系は、酸素阻害がなく高感度であり、硬化時に体積収縮がない等の特徴から、応用分野が広がっている（図 2-1）。光カチオン重合用途の光酸発生剤としては、発生酸がモノマーの重合速度や連鎖移動反応に影響を与えるため、強酸性で低求核性の酸を発生するオニウム塩が適している¹。このような開始剤としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩が広く利用されている。しかしながら、一般的なオニウム塩は、長波長領域に光吸収波長が無く、可視及び近赤外光源に対応した高感度な光開始系が近年強く望まれている。

長波光源に対応するために、長波長化した開始剤や²、色素増感系が研究されており³、特に、電子移動増感光開始系は、第1章で述べたように有効な手法となっている。電子移動増感光開始系に適したスルホニウム塩として、種々の構造が研究されているが、高い電子受容性を有するトリアリールスルホニウム塩に関しては、合成上の難しさや熱安定性の観点から研究が限られていた。また、カチオン重合用途の開始剤は、一旦酸が発生すると失活しにくいため、反応性モノマーのカチオン重合が進行しゲル化を起こし易く、酸発生剤の高い熱安定性が実用上要求されている。

本章では、長波光源に対応するため、光電子移動増感開始系に適した光酸発生剤の開発に関しての研究を述べた。アントラセン増感剤とトリアリールスルホニウム塩を組み合わせた光電子移動型増感開始系を設計し、まず増感剤からの高効率化の検討を行った。続いて電子移動効率を高めるため、高い還元電位を有するスルホニウム塩の設計と合成を行い、酸発生効率、及び、カチオン重合開始能を調べた。スルホニウム塩の熱安定性に関しても、カチオン構造、及び、アニオン構造が及ぼす影響について議論した。更に、高い還元電位のスルホニウム塩の有用性を示すために、ラジカル誘起開始系、及び、近赤外増感開始系への展開についても述べた。

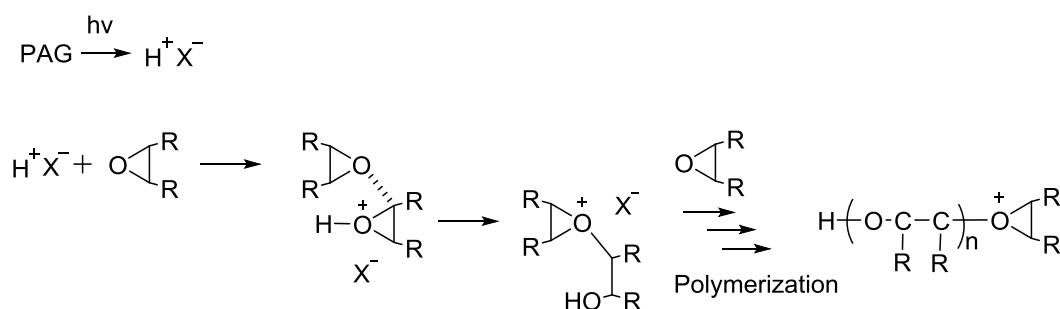


図 2-1. 光カチオン重合の反応スキーム

2.2 実験項

2.2.1 測定

一般的な測定

$^1\text{H-NMR}$ は Bruker Avance™ III of 400 MHz で測定した。UV-Vis 吸収スペクトルは、Carry-5 spectrophotometer (Varian 社製) で測定した。蛍光スペクトルは、Fluorolog-3 fluorometer (HORIBA Jobin Yvon 社製) で測定した。蛍光寿命は、fluorescence lifetime spectrometer (PicoQuant 社製、FluoTime 100、370 nm のレーザーダイオード) で測定した。エポキシモノマーを用いた硬化性組成物の粘度は、粘度計 (Brookfield 社製 LVDV-I) で測定した。

電気化学測定

酸化還元電位は、サイクリックボルタメトリー ALS model 720B voltammetric analyzer (BAS 社製) で測定した (tetrabutylammonium perchlorate (0.1 M in acetonitrile)、scan rate : 100mV/s、参照電極 : Pt、Ag / AgNO₃)。

熱分析測定

熱分解温度は、thermogravimetric analyzer (TGA : TA Instruments 社製, TGA Q500) で測定した (Heating rate : 10 °C / min)。

励起エネルギーの算出

増感色素の電子吸収スペクトルと蛍光スペクトルを規格化し、その交点に当たる波長のエネルギーを励起エネルギー E_{00} と定義し算出した。

酸発生の量子収率測定

サンプルは、DBA (9,10-Dibutoxyanthracene) $5.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 、オニウム塩 $2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ 濃度の THF (tetrahydrofuran) 溶液とした。サンプルを 365 nm の単色光で、 $2.2 \times 10^{-8} \text{ einstein cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の光強度で露光し、その後、pH 指示薬 (sodium salt of tetrabromophenol blue (TBPBNa) : Aldrich 社製) を加え、615 nm の減衰を観測することで酸発生量を測定した (図 2-1)。吸収された光量は、アクリジン化学光量計として 355 nm の減衰を観測することで測定した⁴。酸発生の量子収率は、測定した酸発生量を吸収された光量で補正することで算出した。

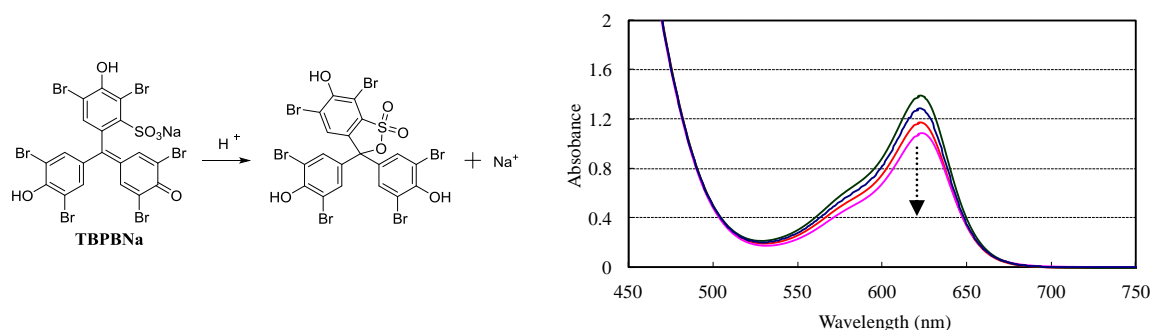


図 2-2. 酸発色色素の UV/vis 吸収スペクトル変化

光カチオン重合の反応速度

エポキシモノマーの反応率は、Real Time Fourier Transform Infrared (RT-FT-IR) Spectroscopy (Thermo electron 社製、NICOLET6700、liquid nitrogen cooled MCT detector) で測定した。露光は、高圧水銀ランプ (HOYA 社製, Excure 3000) で、365 nm のバンドパスフィルター (Asahi Spectra 社製) を着用した。IR 吸収は、 $917.94\text{--}890.97\text{ cm}^{-1}$ の範囲を観測した。測定サンプルは、膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ のステンレス製鋳型に均一に塗布し、一定の膜厚に調整した。

光カチオン重合の硬化感度の測定

365 nm の UV-LED 光源 (179 mW/cm^2)、塗布膜厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 、感光層組成：モノマー**7**、シアン顔料分散物 5 w\% 、スルホニウム塩 **3b** $9.07\times 10^{-5}\text{ mol/g}$ 、増感剤 $9.30\times 10^{-5}\text{ mol/g}$ の条件で測定した。

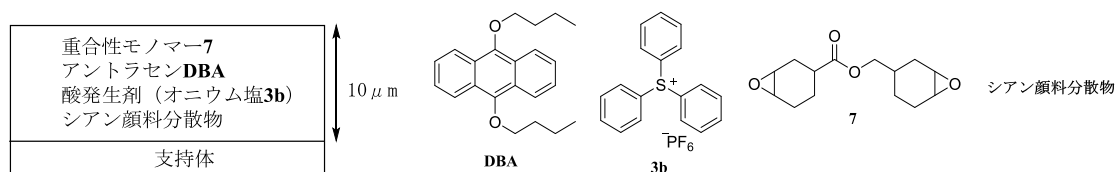


図 2-3. 評価サンプルの感光層構成

スルホニウム塩の分解率測定

感光性フィルムは、オニウム塩、近赤外線吸収色素、バインダー (PMMA, $M_w=15000$) をメチルエチルケトンに溶解し、親水化処理されたアルミニウム支持体に塗布、乾燥して作成した (膜厚 $2\text{ }\mu\text{m}$)。IR レーザー露光は、CREO Trendsetter 3244 を使用した (光源波長 830 nm , 7 W/cm^2)。分解率は、露光フィルムを THF で抽出し、HPLC でオニウム塩の残存量を測定した (Shimadzu 社製 Class-VP equipped with diode array detector)。

[感光層組成]

・近赤外吸収色素**IR-Dye** : 3.2 wt%

・オニウム塩**3b** : 11.5 wt%

(他のオニウム塩は**3b**と等mol比で調整し、ポリマー量を調整して固形分濃度を統一した)

・バインダーポリマー**PMMA** : 85.3 wt%

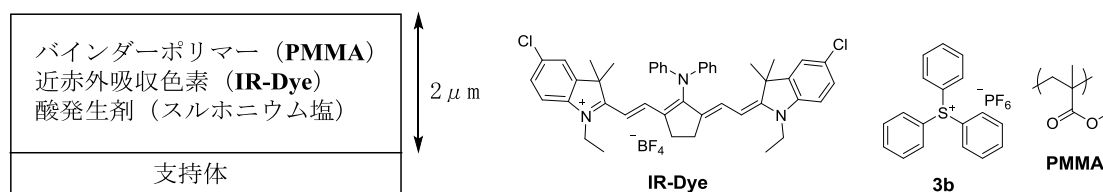


図 2-4. 評価サンプルの感光層構成

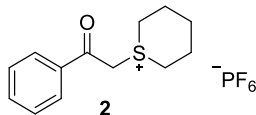
スルホニウム塩の理論計算

スルホニウム塩の LUMO 準位とアニオンの静電ポテンシャルの理論計算は、量子化学計算プログラム Gaussian 09 を用いた。計算方法は、密度汎関数法を、汎関数には B3LYP を、基底関数は 6-31+g(d,p)、及び、6-31+g(d)を使用した⁵。

2.2.2 材料

合成、測定に用いた試薬、溶媒は、特に記載の無い限り、和光純薬工業、東京化成、Aldrich 社製の市販品を精製せずに使用した。

シクロヘキシルフェナシルスルホニウム ヘキサフルオロリン酸塩 (2)

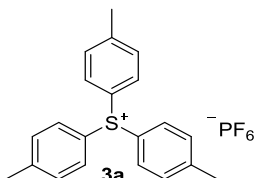


ペンタメチレンスルフィド 11.3 g (110 mmol) のアセトニトリル 100 ml 溶液に、フェナシルブロマイド 20.0 g (100 mmol) を室温下で滴下した。5 時間攪拌後、酢酸エチル 100 ml を加え、析出物を濾過し、23.0 g の結晶を得た。メタノール 40 ml を加え、0.5 N KPF₆ 水溶液 160 ml にゆっくりと滴下した。その後、室温で 1 時間攪拌し、生じた固体を濾過し、さらに水 50 ml で 2 回洗浄を行い、さらにイソプロパノールで再結晶を行い、スルホニウム塩 **2** が 25.2 g で得られた (収率 68.8%)。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ=8.13 (d, 2H, J=8.8 Hz), 7.79 (t, 1H, J=7.2 Hz), 7.64 (t, 2H,

$J=7.6$ Hz), 5.46 (s, 2H), 3.59-3.51 (m, 2H), 3.35-3.27 (m, 2H), 2.18-2.08 (m, 2H), 1.95-1.83 (m, 2H), 1.66-1.57 (m, 2H).

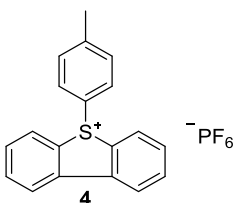
トリス (4-メチルフェニル) スルホニウム ヘキサフルオロリン酸塩 (3a)



市販の東京化成社製を精製せずにそのまま使用した。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta=7.67$ (d, 6H, $J=8.4$ Hz), 7.58 (d, 6H, $J=8.4$ Hz).

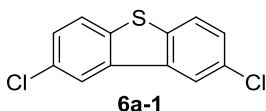
5- (4-メチルフェニル) ジベンゾチオフェン-5-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (4)



ジベンゾチオフェンオキシド 3.00 g (15.0 mmol)のトルエン 50 ml 溶液に、トリフルオロ酢酸無水物 6.30 g (30.0 mmol)を 0 °C でゆっくり滴下し、30 分攪拌した。更にノナフルオロブタンスルホン酸 4.50 g (15.0 mmol)を 0 °C でゆっくり滴下後、3 時間攪拌し、水 100 ml へ投入した。トルエン 50 ml で 2 回抽出し、有機層を飽和食塩水で 1 回洗浄した。該有機層を減圧留去し、メタノール 40 ml を加え、0.5 N KPF₆ 溶液 90 ml にゆっくりと滴下した。その後、室温で 1 時間攪拌し、生じた固体を濾過し、水 50 ml で 2 回洗浄を行った。さらにイソプロパノールで再結晶を行い、スルホニウム塩 **4** が 4.50 g で得られた (収率 71.4 %)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta=8.52$ (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 8.34 (d, 2H, $J=7.2$ Hz), 7.96 (dd, $J=8.4$, 8.0 Hz), 7.75 (dd, 1H, $J=8.4$, 8.0 Hz), 7.49 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.40 (d, 2H, $J=8.4$ Hz), 2.33 (s, 3H).

2,8-ジクロロジベンゾチオフェン (6a-1)

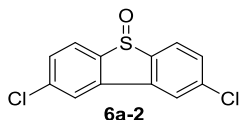


ジベンゾチオフェン 50.0 g (271 mmol)をクロロホルム 200 ml に溶解し、0 °C で塩化スルフリル 73.2 g (542 mol)をゆっくり滴下した。室温に昇温して、5 時間攪拌し、析出した結晶を濾取した。アセトンでスラリー洗浄後、真空乾燥し 2,8-ジクロロジベンゾチオ

フェン(**6a-1**) 22.6 g の結晶が得られた (収率 32.9%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ =8.08 (d, 2H, J =2.0 Hz), 7.76 (d, 2H, J =8.4 Hz), 7.45 (dd, 2H, J =8.4, 2.0 Hz).

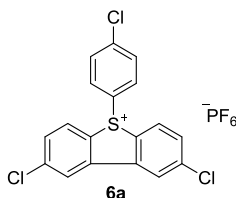
2,8-ジクロロベンゾチオフェンオキシド (**6a-2**)



2,8-ジクロロジベンゾチオフェン(**6a-1**) 7.30 g (2.88 mmol)に塩化メチレン 150 ml、トリフルオロ酢酸 100 ml を加え、0 °C で攪拌した。30 w%の過酸化水素水 3.30 g を 10 分かけて滴下し、0 °C から室温に昇温した。室温で 1 時間攪拌後、氷水 200 ml へ投入した。塩化メチレン 100 ml で該有機層を抽出し、さらに水層を塩化メチレン 50 ml で 2 回抽出し、その後、飽和食塩水で洗浄した。該有機層を減圧留去し、生じた固体をメタノール 100 ml で 1 時間懸濁させた。濾過後、得られた結晶を真空乾燥することで 2,8-ジクロロベンゾチオフェンオキシド(**6a-2**) が 7.10 g で得られた (収率 91.5%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ =8.92 (d, 2H, J =8.0 Hz), 7.76 (d, 2H, J =2.0 Hz), 7.51 (dd, 2H, J =8.0, 2.0 Hz).

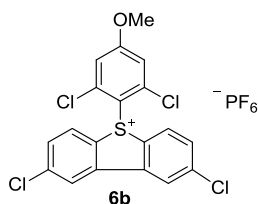
2,8-ジクロロ-5-(4-クロロフェニル)ジベンゾチオフェン-5-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (**6a**)



2,8-ジクロロジベンゾチオフェンオキシド 1.50 g (5.53 mmol)に、クロロベンゼン 10 ml を加え攪拌した。塩化アルミニウム 2.20 g (16.5 mmol)を加え、内温 133 °C で 6 時間攪拌した。その後、氷水 50 ml 投入し、酢酸エチル 20 ml で抽出し、さらに水層を酢酸エチル 20 ml で 2 回抽出し、飽和食塩水で洗浄した。該有機層を減圧留去し、アセトン 50 ml を加え、0.5 N KPF_6 水溶液 90 ml にゆっくりと滴下した。その後、室温で 1 時間攪拌し、生じた固体を濾過した。さらに、水 50 ml で 2 回洗浄を行い、イソプロパノールで再結晶を行うことでスルホニウム塩 **6a** が 1.50 g で得られた (収率 52.8%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ =8.40 (d, 2H, J =8.8 Hz), 8.80 (s, 2H), 7.68 (s, 4H), 7.88 (d, 2H, J =8.8 Hz).

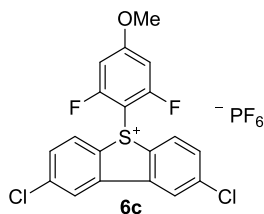
2,8-ジクロロ-5-(4-メトキシフェニル)ジベンゾチオフェン-5-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (6b)



2,8-ジクロロジベンゾチオフェンオキシド 1.70 g (6.32 mmol)に 3,5-ジクロロアニソール 1.72g (9.72 mmol)を加え攪拌した。0 °Cに冷却したまま、Eaton 試薬⁶ (五酸化リン/メタンスルホン酸溶液) 20.0 gをゆっくりと滴下し、室温で2時間攪拌した。その後、水 50 mlへ投入し、酢酸エチル 20 mlで抽出し、更に 0.5 N KPF₆溶液 20 mlを加え、水層を酢酸エチル 20 mlで抽出した。有機層を水 50 mlで2回洗浄を行い、該有機層を減圧留去後、得られた固体を *t*-ブチルメチルエーテルでスラリー洗浄することでスルホニウム塩 **6b** が 2.80 g で得られた (収率 77.2%)。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ=8.79 (d, 2H, *J*=2.0 Hz), 8.40 (d, 2H, *J*=8.4 Hz), 7.90 (dd, *J*=8.4, 2.0 Hz), 7.72 (d, 1H, *J*=2.8 Hz), 7.31(d, 1H, *J*=2.8 Hz), 3.93(s, 3H).

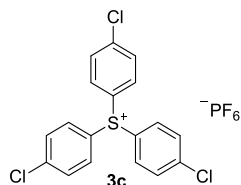
2,8-ジフルオロ-5-(4-メトキシフェニル)ジベンゾチオフェン-5-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (6c)



2,8-ジクロロジベンゾチオフェンオキシド 1.70 g (6.32 mmol)に 3,5-ジフルオロアニソール 1.40g (9.71 mmol)を加え攪拌した。0 °Cに冷却したまま、Eaton 試薬 (五酸化リン/メタンスルホン酸溶液) 10.0 gをゆっくりと滴下し、室温で2時間攪拌した。その後、水 50 mlへ投入し、酢酸エチル 20 mlで抽出し、更に 0.5 N KPF₆溶液 20 mlを加え、水層を酢酸エチル 20 mlで抽出した。有機層を水 50 mlで2回洗浄し、該有機層を減圧留去後、得られた固体を *t*-ブチルメチルエーテルでスラリー洗浄することでスルホニウム塩 **6c** が 2.70 g で得られた (収率 79.0%)。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ=8.79 (d, 2H, *J*=2.0 Hz), 8.52 (d, 2H, *J*=8.8 Hz), 7.89 (dd, *J*=8.8, 2.0 Hz), 7.17 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 3.88 (s, 3H).

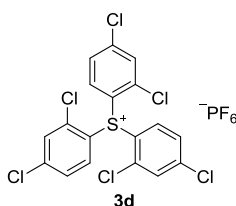
トリス (4-クロロフェニル) スルホニウム ヘキサフルオロリン酸塩 (3c)



クロロベンゼン 30.0 g (266 mmol)に、塩化アルミニウム 9.84 g (73.8 mmol)を加え、0~5 °C で塩化チオニル 4.44 g (37.0 mmol)とクロロベンゼン 10.0 g の混合溶液を滴下し、そのまま 0~5 °C で 30 分攪拌し、その後室温で 1 時間攪拌した。更に、塩化アルミニウム 7.38 g (55.4 mmol)を加え、反応液を 140 °C に昇温し、4 時間攪拌した後、放冷した。この反応溶液を氷水 700 g ゆっくり投入し、クロロベンゼン層を廃棄した。続いて水層に酢酸エチル 100 ml を加えて、有機層を除去する操作を 3 回繰り返した。続いて水層に 0.39 M の KPF₆水溶液 100 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。得られた固体を濾過により分取し、イソプロピルアルコール 50 ml でスラリー洗浄し、真空乾燥を行い、白色固体の **3c** が 16.0 g が得られた (収率 83.8%)。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ: 7.87 (s, 12H).

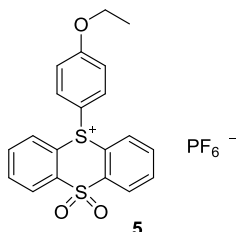
トリス (2,4-ジクロロフェニル) スルホニウム ヘキサフルオロリン酸塩 (3d)



1,3-ジクロロベンゼン 39.1 g (266 mmol)に、塩化アルミニウム 9.84 g (73.8 mmol)を加え、0~5 °C で塩化チオニル 4.44 g (37.0 mmol)と 1,3-ジクロロベンゼン 13.0 g の混合溶液を滴下した。続けて 0~5 °C で 30 分攪拌し、室温で 1 時間攪拌した。更に、塩化アルミニウム 7.38 g (55.4 mmol)を加え、反応液を 140 °C に昇温し、24 時間攪拌した後、放冷した。この反応溶液を氷水 700 g にゆっくり投入し、1,3-ジクロロベンゼン層を廃棄した。続いて水層に酢酸エチル 100 ml を加えて、有機層を除去する操作を 3 回繰り返した。続いて水層に KPF₆を 7.00 g (38.0 mmol)と蒸留水 100 ml を加え、室温で 1 時間攪拌した。得られた固体を濾過により分取し、イソプロピルアルコール 50 ml で 3 回スラリー洗浄し、真空乾燥を行い、白色固体の **3d** が 11.0 g が得られた (収率 47.9%)。

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ=8.41(d, 3H, *J*=2.0 Hz), 7.86(d, 3H, *J*=8.8, 2.0 Hz), 7.55(d, *J*=8.8 Hz).

5,5'-ジオキシド-10- (4-エトキシフェニル) チアンスレン-イウム ヘキサフルオロリン酸塩 (5)



チアンスレン-S-オキシド1.00 g (4.30 mmol)をエトキシベンゼン1.10 ml と混合し、氷冷した。そこにトリフルオロ酢酸無水物を1.20 g (5.71 mmol)と、ノナフルオロブタンスルホン酸710 mg (2.37 mmol)を加え、15 分撹拌した。ジイソプロピルエーテルを加え、上澄みを除去後、クロロホルム、水を加え、分液操作で下層を抽出した。クロロホルム層を減圧留去して、2.50 gの5- (p-エトキシベンゼン) チアンスレニウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩を得た (収率 91.2%)。

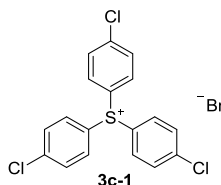
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 1.38 (t, 3 H), 4.00 (q, 2 H), 6.92 (d, 2 H), 7.29 (d, 2 H), 7.75 (m, 6 H), 8.56 (d, 2 H).

2.50 g (5.14 mmol)の5- (p-エトキシベンゼン) チアンスレニウムノナフルオロブタンスルホン酸塩にトリフルオロ酢酸10 ml を加え懸濁させ、0 °Cに冷却した。そこに30%過酸化水素水を0.89 ml 滴下し、1時間撹拌した。反応液を水に投入し、更にクロロホルムを加えて分液操作を行なった。クロロホルム層を減圧留去し、ジイソプロピルエーテル、酢酸エチルの混合溶媒で再結晶を行い、トリス5,5'-ジオキシド-10- (4-エトキシフェニル) チアンスレン-イウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩を2.01 g得た (収率 70.4%)。

2.01 g (3.88 mmol)のトリス5,5'-ジオキシド-10- (4-エトキシフェニル) チアンスレン-イウム ノナフルオロブタンスルホン酸塩をメタノールに溶解後、イオン交換樹脂 (アンバーライト IRA-410(Cl)) で、クロライド塩に交換した。0.5 N KPF_6 溶液10 mlを加え、析出した結晶を濾過し、真空乾燥を行い1.35 gの5の結晶を得た (収率87.3%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ =8.46 (d, 2H, J =7.6 Hz), 8.09 (t, 2H, J =7.6 Hz), 8.02 (d, 2H, J =8.8 Hz), 7.98 (t, 2H, J =8.0 Hz), 7.65 (d, 2H, J =8.0 Hz), 7.41 (d, 2H, J =8.8 Hz), 4.25 (q, 2H, J =6.8 Hz), 1.41 (t, 3H, J =6.8 Hz).

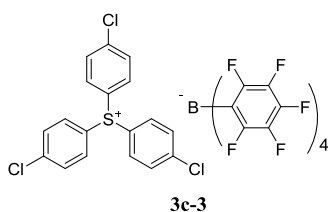
トリス (4-クロロフェニル) スルホニウム ブロマイド塩 (3c-1)



クロロベンゼン30.0 g (266 mmol)に、塩化アルミニウム9.84 g (73.8 mmol)を加え、0~5 °Cで塩化チオニル4.44 g (37.3 mmol)とクロロベンゼン10.0 gの混合溶液を滴下し30分攪拌し、室温に昇温した後、1時間攪拌した。更に、塩化アルミニウム7.38 g (55.4 mmol)を加え、反応液を140 °Cに昇温し、4時間攪拌した後、放冷した。この反応溶液を氷水700 gにゆっくり投入し、クロロベンゼン層を廃棄した。続いて水層に酢酸エチル100 mlを加えて、有機層を除去する操作を3回繰り返した。その後水層に47 w%のHBr水溶液を12.8 g (74.6 mmol)を加え、室温で1時間攪拌し、クロロホルムで有機層を抽出した。クロロホルム層を減圧留去し、得られた固体を濾過により分取し、ジイソプロピルエーテルでスラリー洗浄し、真空乾燥を行い、白色固体の**3c-1**が10.2 g得られた(収率61.2%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ =7.87 (s, 12H).

トリス (4-クロロフェニル) スルホニウム テトラキスペンタフルオロフェニルボレート塩 (**3c-3**)

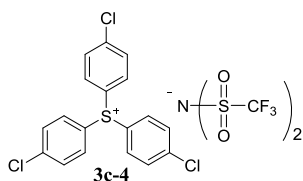


10.0 g (22.4 mmol)のスルホニウムブロマイド塩**3c-1**をメタノールに溶解後、テトラキスペンタフルオロフェニルボレートリチウム塩を20.7 g (22.4 mmol)加え、室温下攪拌し、イオン交換水とクロロホルムを加えた。クロロホルム層を抽出し、減圧留去後、得られた固体を濾過により分取し、ジイソプロピルエーテルで洗浄後、真空乾燥を行い、スルホニウム塩**3c-3**の結晶18.8 gを単離した(収率80.2%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ =7.87 (s, 12H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376 MHz, DMSO- d_6) δ =-165.9 (m 8F), -161.3 (t, 4F, J = 15.9 Hz), -132.4 (m, 8F).

トリス (4-クロロフェニル) スルホニウム ビス (トリフルオロスルホニル) イミド塩 (**3c-3**)



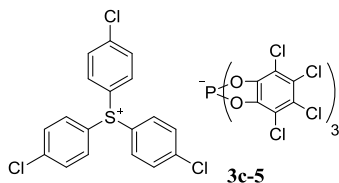
10.0 g (22.4 mmol)のスルホニウムブロマイド塩 **3c-1** をメタノールに溶解後、リチウムビス (トリフルオロスルホニル) イミドを 6.43 g (22.4 mmol)を加え、室温下攪拌し、イオン交換水とクロロホルムを加えた。クロロホルム層を抽出し、減圧留去後、得られた

固体を濾過により分取し、ジイソプロピルエーテルでスラリー洗浄後、真空乾燥を行い、スルホニウム塩 **3c-4** の結晶 11.4 g を単離した (収率 78.4%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta=7.87$ (s, 12H).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376MHz, DMSO- d_6) $\delta=-78.7$ (s, 6F).

トリス (4-クロロフェニル) スルホニウム トリス (テトラクロロカテコール) ホスホリル塩 (**3c-5**)



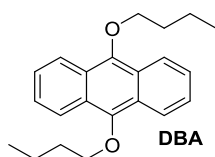
テトラクロロカテコール 10.0 g (40.3 mmol) とトルエン 20 ml を加え、ディーンスタークと冷却管を取り付けたナスフラスコを使用して反応液を窒素雰囲気下、2 時間激しく還流しながら、水分を加熱留去した。50 °C に冷却後、五塩化リン 2.80 g (13.4 mmol) とトルエン 20 ml の混合溶液を滴下ロートでゆっくり滴下し、70 °C で 14 時間反応した。その後、室温に冷却し、8.70 g (20.2 mmol) のスルホニウムブロマイド塩 **3c-1** を加え、イオン交換水と酢酸エチルを加えた。有機層を抽出し、溶媒を減圧留去後、得られた固体をジイソプロピルエーテルでスラリー洗浄し、真空乾燥を行い、**3c-5** の結晶 3.00 g を単離した (収率 21.4%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta=7.87$ (s, 12H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, DMSO- d_6) $\delta=-80.9$ (s).

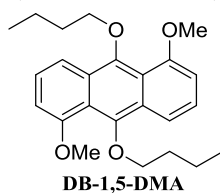
9,10-ジブトキシアントラセン (DBA)

上市されている川崎化成社製を精製せずにそのまま使用した。

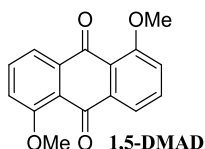


$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) $\delta=1.08$ (t, 6H, $J=7.2$ Hz), 1.77-1.68 (m, 4H), 2.08-2.01 (m, 4H), 4.18 (t, 4H, $J=6.4$ Hz), 7.55-7.51 (m, 4H), 8.33-8.29 (m, 4H).

9,10-ジブトキシ,1,5-ジメトキシアントラセン (DB-1,5-DMA) ⁷



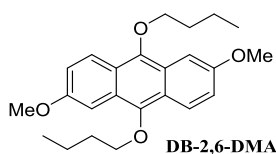
Anthrarufin (aldrich 社製、1,5-ジヒドロキシアントラキノン) 2.50g (10.4 mmol)、炭酸カリウム 3.16 g (22.9 mmol)、ヨードメタン 7.40 g (52.1 mmol)をジメチルアセトアミド 50 ml 中に加え、80 °C で 12 時間攪拌した。放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 20 ml を投入し、析出した結晶を濾過した。続いて、濾過物を水 20 ml 中で 2 回、メタノール 20 ml で 1 回スラリー洗浄した後、真空乾燥し、化合物 **1,5-DMAD** を 2.40 g 得た (収率 85.3 %)。



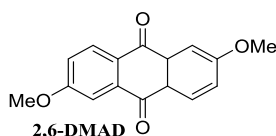
化合物 **1,5-DMAD** 2.40 g (8.88 mmol)をクロロホルム 20 ml、蒸留水 20 ml の混合溶液中に加え、次にソジウムジチオナイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 3.11 g (17.9 mmol)、Adogen464 (aldrich 社製) 3.60 g (2.69 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 5 分攪拌した。続いて水酸化ナトリウム 3.60 g (90.0 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 10 分攪拌した。更にブチルブロミド 16.5 g (120 mmol)、ヨウ化カリウム 100 mg (0.003 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 12 時間攪拌した。反応後析出物を濾過し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し (酢酸エチル/ヘキサン溶離液=1/20)、溶媒を減圧留去した。得られた結晶をメタノールでスラリー洗浄した後、真空乾燥し、化合物 **DB-1,5-DMA** を 1.50 g 得た (収率 44.1%)。

^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ =1.06 (t, 6H, J =7.2 Hz), 1.72-1.62 (m, 4H), 2.01-1.94 (m, 4H), 3.99 (t, 4H, J =6.8 Hz), 4.03 (s, 2H), 6.89 (d, 2H, J =7.2 Hz), 7.37-7.33 (dd, 2H, J =7.2, 8.8 Hz), 7.96 (d, 2H, J = 8.8 Hz).

9,10-ジブトキシ-2,6-ジメトキシアントラセン (DB-2,6-DMA)



アントラフラビン酸 (東京化成社製) 2.50 g (10.4 mmol)、炭酸カリウム 3.16 g (22.9 mmol)、ヨードメタン 7.40 g (52.1 mmol)をジメチルアセトアミド 50 ml 中に加え、80 °C で 12 時間攪拌した。放冷後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 20 ml を投入し、析出した結晶を濾過した。続いて、濾過物を水 20 ml 中で 2 回、メタノール 20 ml で 1 回スラリー洗浄した後、真空乾燥し、化合物 **2,6-DMAD** を 2.50 g 得た (収率 88.9%)。

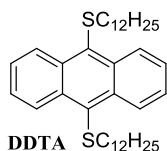


化合物 **2,6-DMAD** 2.40 g (8.88 mmol)をクロロホルム 20 ml、蒸留水 20 ml 溶液中に加

え、次にソジウムジチオナイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 3.11 g (17.9 mmol)、Adogen464 (aldrich 社製) 3.60 g (2.69 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 5 分攪拌した。続いて水酸化ナトリウム 3.60 g (90.0 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 10 分攪拌した。更にブチルブロミド 16.5 g (120 mmol)、ヨウ化カリウム 100 mg (0.003 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 12 時間攪拌した。反応後析出物をろ過し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し (酢酸エチル/ヘキサン溶離液=1/20)、溶媒を減圧留去した。更にメタノールでスラリー洗浄した後、真空乾燥し、化合物 **DB-2,6-DMA** を 1.62 g 得た (収率 47.7%)。

^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ =1.08 (t, 6H, J =7.2 Hz), 1.80-1.70 (m, 4H), 2.09-1.97 (m, 4H), 3.98 (s, 6H), 4.15 (t, 4H, J =6.4 Hz), 7.78 (dd, 2H, J =2.8, 9.6 Hz), 7.48 (d, 2H, J =2.8 Hz), 8.17 (d, 2H, J =9.6 Hz).

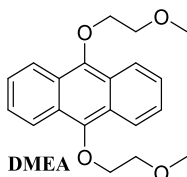
9,10-ジドデシルチオキシアントラセン (DDTA)



9,10-ジブトキシアントラセン 1.55 g (4.81 mmol)、p-トルエンスルホン酸一水和物 535 mg (3.14 mmol)、ドデカンチオール 11.0 g (54.3 mmol)を加え、トルエン 30 ml を加えた。110 °C で 60 時間加熱攪拌した。反応液にイオン交換水と酢酸エチルを加え、有機層を抽出し、溶媒を減圧留去後、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し (酢酸エチル/ヘキサン溶離液=1/20)、溶媒を減圧留去した。真空乾燥を行い、**DDTA** の結晶 0.81 g を単離した (収率 29.1%)。

^1H NMR (400 MHz, Acetone- d_6) δ =0.88 (t, 6H, J =7.2 Hz), 1.50-1.15 (m, 40H), 2.93(t, 4H), 7.73-7.69 (m, 4H), 9.11-9.07 (m, 4H).

9,10-ジメトキシエトキシアントラセン (DMEA)

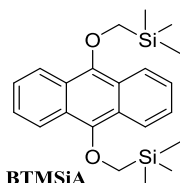


アントラキノン 10.0 g (4.80 mmol)をクロロホルム 200 ml、蒸留水 20 ml 溶液中に加え、次にソジウムジチオナイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 16.8 g (96.5 mmol)、Adogen464 (aldrich 社製) 17.8 g (13.3 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 5 分攪拌した。続いて水酸化ナトリウム 9.62 g (241 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 10 分攪拌した。更に 2-ブロモエチルメチルエーテル 50.0 g (360 mmol)、ヨウ化カリウム 100 mg (0.003 mmol)を加え、窒素雰囲気下室温で 12 時間攪拌した。反応後析出物をろ過し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製

し (酢酸エチル/ヘキサン溶離液=1/20)、溶媒を減圧留去した。更にメタノールでスラリー洗浄した後、真空乾燥し、化合物 **DMEA** を 7.53 g 得た (収率 48.0%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ =3.50 (s, 6H), 3.89-3.87 (m, 4H), 4.34-4.32 (m, 4H), 7.55-7.51 (m, 4H), 8.43-8.39 (m, 4H).

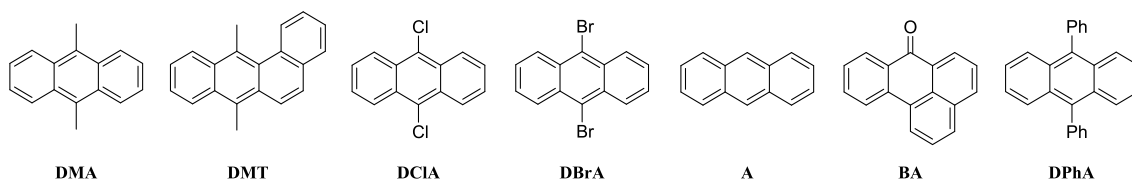
9,10-ビス (トリメチルシリル) メトキシアントラセン (**BTMSiA**)



アントラキノンを 3.00 g (14.4 mmol) をクロロホルム 50 ml、蒸留水 50 ml 溶液中に加え、次にソジウムジチオナイト ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 5.01 g (28.8 mmol)、Adogen464 (aldrich 社製) 5.80 g (4.33 mmol) を加え、窒素雰囲気下室温で 5 分撹拌した。続いて水酸化ナトリウム 5.80 g (145 mmol) を加え、窒素雰囲気下室温で 10 分撹拌した。更にヨードメチルトリメチルシラン 10.0 g (46.7 mmol)、ヨウ化カリウム 100 mg (0.003 mmol) を加え、窒素雰囲気下室温で 12 時間撹拌した。反応後析出物をろ過し、シリカゲルクロマトグラフィーで精製し (酢酸エチル/ヘキサン溶離液=1/20)、溶媒を減圧留去した。更にメタノールでスラリー洗浄した後、真空ポンプで 30 分乾燥し、化合物 **BTMSiA** を 3.11 g 得た (収率 56.4%)。

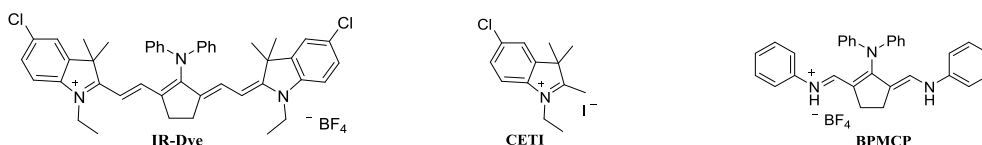
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) δ =0.36 (s, 18H), 3.95 (s, 4H), 7.55-7.51 (m, 4H), 8.29-8.25 (m, 4H).

その他のアントラセン誘導体



9,10-ジメチルアントラセン(**DMA**)、7,12-ジメチルベンゾ[*a*]アントラセン(**DMT**)、9,10-ジクロロアントラセン(**DCIA**)、9,10-ジブromoアントラセン(**DBrA**)、アントラセン(**A**)、ベンズアントロン(**BA**)、9,10-ジフェニルアントラセン(**DPhA**)はいずれも、市販の東京化成社製を精製せずにそのまま使用した。

シアニン色素 (IR-Dye) ⁸

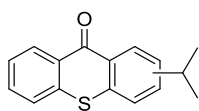


5-クロロ-1-エチル-2,3,3-トリメチル-3H-インドリウムヨージド**CETI** 35.0 g (100 mmol)、N-(2,5-ビス(フェニルアミノ)メチレン)シクロペンチリデン)-N-フェニルベンゼンアミニウムテトラフルオロボレート**BPMCP** 26.5 g (52.6 mmol)をイソプロピルアルコール380 mlに溶解し、さらに無水酢酸10.2 g (99.9 mmol)およびトリエチルアミン25.3 g (250 mmol)を加え、2時間加熱還流した。放冷後、42 w%テトラフルオロホウ酸水溶液20.9 g (99.9 mmol)および酢酸15.0 gを加え室温で2時間攪拌した。析出物を濾取し、50 mlの酢酸エチルで洗い、さらに200 mlの水で洗った後に減圧乾燥し、**IR-Dye**を25.6 g得た(収率61.8%)。

IR-Dyeのメタノール中での吸収極大波長は794 nm、モル吸光係数は $2.6 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6) δ =7.57 (d, 2H, J =2.1 Hz), 7.47-7.10 (m, 16H), 5.86 (s, 1H), 5.81 (s, 1H), 4.10-3.99 (m, 4H), 2.90 (s, 4H), 1.22-1.17 (m, 6H), 1.11 (s, 12H).

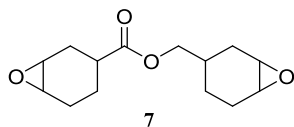
イソプロピルチオキサントン (**ITX**)



ITX

ITXは旧チバスペシャルティ・ケミカルズ社製 Irgacure **ITX**を精製せずにそのまま使用した。

エポキシモノマー (7)

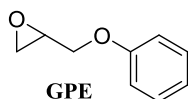


7

エポキシモノマー**7**は、ダイセル社製セロキサイド 2021Pを精製せずにそのまま使用した。

エポキシモノマー (**GPE**)

エポキシモノマー**GPE**(グリシジルフェニルエーテル)は、東京化成社製を精製せずにそのまま使用した。



GPE

2.3 結果

2.3.1 高効率可視光増感開始系の設計

長波長領域に吸収のある増感剤を用いた色素増感開始系としては、光電子移動、又は、光エネルギー移動反応が利用できる。但し、光エネルギー移動反応は、長波長な増感剤により吸収されるエネルギーが、開始剤の分解に必要なエネルギーより小さくなるため利用が難しい。そのため、増感剤と開始剤の酸化還元電位と光励起エネルギーによって決まる光電子移動反応の利用が有効である。

光電子移動型の開始系では、電子移動反応の起こりやすさは **Rehm-Weller** の式 (2-1) によって求められた自由エネルギー変化(ΔG_{et})によって見積もることができ⁹、 $-\Delta G_{et}$ を大きくすることが効果的である (図 2-5)。

$$\Delta G_{et} = E_{ox}^{1/2} - E_{red}^{1/2} - E_{00} \quad (2-1)$$

$E_{ox}^{1/2}$ は増感剤の酸化電位、 $E_{red}^{1/2}$ は開始剤の還元電位、 E_{00} は増感剤の励起エネルギー、 $E_{ox}^{1/2*} = E_{ox}^{1/2} - E_{00}$ は増感剤の励起酸化電位、クーロン項は無視した。

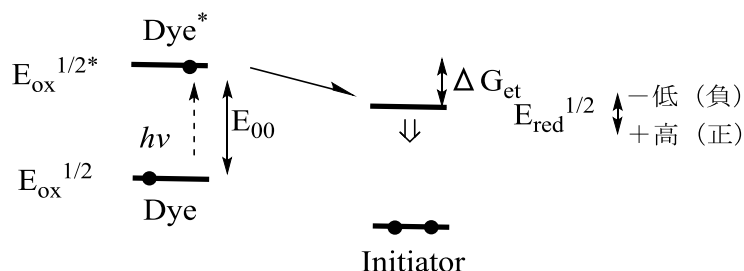


図 2-5. 増感剤と開始剤のエネルギーダイアグラム

この式 (2-1) より電子移動効率を向上させるためには、増感剤は励起酸化電位を低くし (負に大きくし)、酸化されやすくすること、また、開始剤は還元電位 $E_{red}^{1/2}$ を高くし (正に大きくし)、還元されやすくすることが重要である。

2.3.2 増感剤の設計

高効率な光電子移動開始系を設計する上での増感剤の必要要件は、(1) 露光波長の吸収が大きいこと、及び、(2) 開始剤への電子移動効率が高いことである。加えて、カチオン重合開始系では、カチオン重合反応を阻害させないために、(3) 非塩基性構造であることも重要になっている。これらの条件を満たす増感剤の骨格は限られている。

まず、露光光源に吸収の高い化合物群の中でスクリーニング評価を実施し、カチオン重合開始効率が高かったアントラセン系化合物に着眼して、高効率な増感剤分子を設計することにした(図 2-6)。

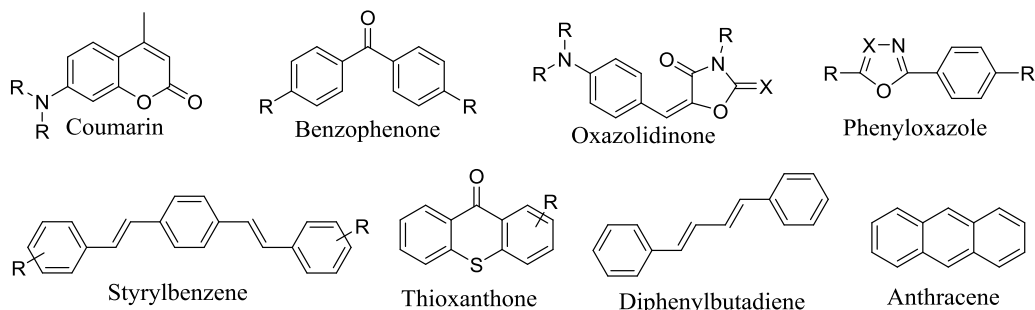


図 2-6. 増感剤の構造例

増感剤から電子移動効率を向上させるためには、Rehm-Weller の式 (2-1) より、励起酸化電位 $E_{1/2ox}^*$ を負に大きくすることが有効な手段の 1 つである。そこで種々のアントラセン系化合物に関して、酸化電位を測定し、吸収と蛍光のスペクトルから励起エネルギーを求め、励起酸化電位 $E_{1/2ox}^*(S)$ を算出した (表 2-1)。

続いて、スルホニウム塩 **3b** とカチオン重合性モノマー **7** を使用したモデル液を作成し (図 2-7)、硬化感度測定した (表 2-2)。

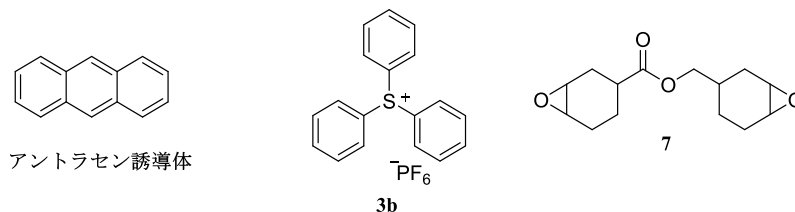
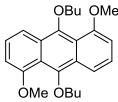
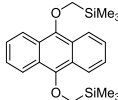
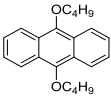
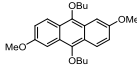
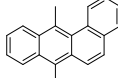
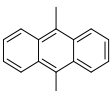
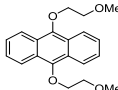
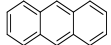
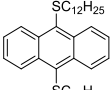
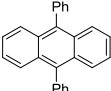
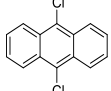
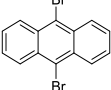
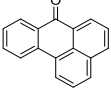


図 2-7. 評価サンプルの構成素材

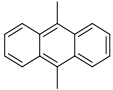
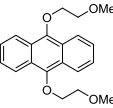
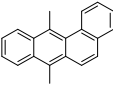
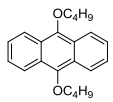
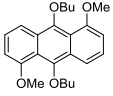
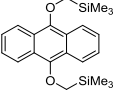
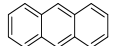
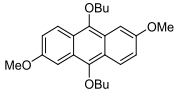
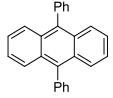
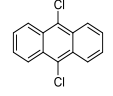
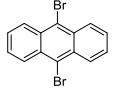
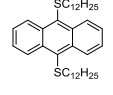
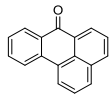
表 2-1. 各種アントラセン化合物の物性*1

Dyes	Abs.	ϵ_{365nm} ($M^{-1}cm^{-1}$)	Em.(flu.)	E_{00} (eV)	Eox (V) vs Ag/Ag ⁺	Eox [*] (S) (V) vs Ag/Ag ⁺
	λ_{max} (nm)		λ_{max} (nm)			
DB-1,5-D MA		7006	444	3.04	0.44	-2.60

BTMSA		386	3600	440	3.01	0.58	-2.43
DBA		384	5491	438	3.03	0.61	-2.42
DB-2,6-D MA		398	386	458	2.91	0.50	-2.41
DMT		363	7636	406	3.24	0.83	-2.40
DMA		378	3582	426	3.10	0.72	-2.38
DMEA		382	5968	436	3.04	0.66	-2.38
A		377	2019	398	3.21	0.89	-2.32
DDTA		390	5179	444	2.98	0.79	-2.20
DPhA		373	6547	426	3.12	0.92	-2.20
DCIA		380	4624	428	3.08	1.10	-1.99
DBrA		382	5672	430	3.07	1.10	-1.96
BA		388	6165	476	2.88	1.42	-1.46

1 Abs. λ_{max} :増感剤の極大吸収波長、Em.(flu.) λ_{max} :増感剤の極大蛍光発光波長、 $E_{\text{ox}}^{1/2}$:増感剤の酸化電位(vs. Ag /Ag⁺)、 E_{00} :増感剤の励起エネルギー(eV)、 $E_{\text{ox}}^(S) = E_{\text{ox}}^{1/2} - E_{00}$:増感剤の励起酸化電位(vs. Ag /Ag⁺)

表 2-2. 各種アントラセンを使用した組成物の硬化感度とアントラセンの励起酸化電位

Dyes	Sensitivity (mJ/cm ²) ^{*2}	Eox*(S) (V) vs Ag/Ag ⁺	
DMA		38	-2.38
DMEA		40	-2.38
DMT		43	-2.40
DBA		50	-2.42
DB-1,5-DMA		50	-2.60
BTMSA		54	-2.43
A		98	-2.32
DB-2,6-DMA		125	-2.41
DPhA		357	-2.20
DCIA		1430	-1.99
DBrA		5361	-1.96
DDTA		10722	-2.20
BA		21444	-1.46

^{*2} Sensitivity は硬化に必要な感度を表し、少ない露光量ほど高感度であることを示す。

励起酸化電位 $E_{1/2}^{ox*}(S)$ と硬化感度との相関を調べた結果、期待した通り $E_{1/2}^{ox*}(S)$ を負に大きくすると硬化感度が向上する傾向であることが明らかになった (図 2-8)。

また硬化感度は、 $E_{1/2}^{ox*}(S)$ は、-2.4V 付近で飽和する傾向にあることが分かった。スルホニウム塩の酸発生量、若しくは、カチオン重合の反応性が影響していると推定されるが詳細は不明な部分があり、要因の切り分けが今後の課題である。

一方、**DDTA** は、相関から外れていることが分かった。**DDTA** は、蛍光スペクトル測定から蛍光強度が **DBA** の約 1/100 程度に低下していることを確認しており、硫黄原子による重原子効果で、励起一重項から励起三重項への項間交差が起りやすく、電子移動効率が低下したと推定している。

今回の検討から、励起酸化電位を低くするアントラセン増感剤の設計は、硬化感度が高くなり、光電子移動を利用した開始系として有効であることが明らかになった。

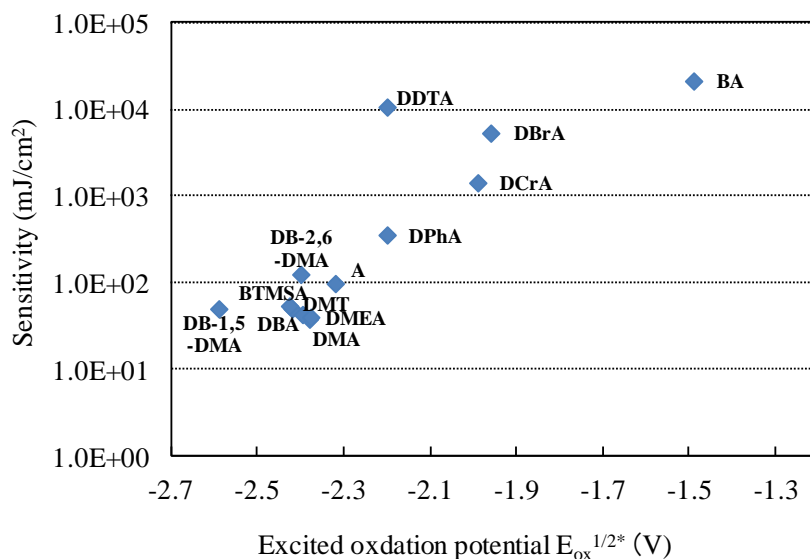


図 2-8. アントラセン誘導体の励起酸化電位と硬化感度の関係

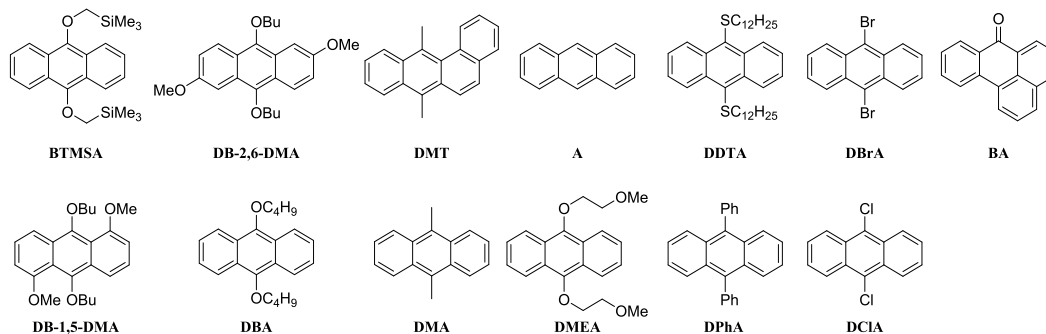


図 2-9. 評価したアントラセン誘導体

2.3.3 高還元電位を有するスルホニウム塩の設計

光電子移動効率を向上させるため、前述の Rehm-Weller の式 (2-1) より、光酸発生剤トリフェニルスルホニウム塩の還元電位を高くする（電子受容性を高める）設計を行った。トリアリールスルホニウム塩の HOMO と LUMO の電子密度を図 2-10 に示す。トリアリールスルホニウム塩の電子受容性を高める指標として、LUMO 準位を低下させることが有効であると考えた。

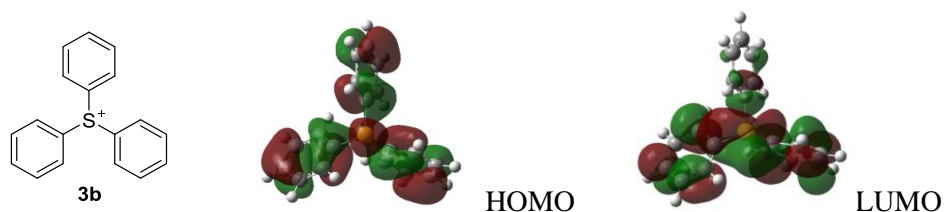


図 2-10. 化合物 **3b** の HOMO と LUMO の電子密度

LUMO準位を低下させる分子設計として、(A): 電子求引性基の導入、(B): π 共役系の拡張、(C): (A)と(B)組み合わせ、の3つのアプローチを考えた。また、(A)の電子求引性の高い置換基としては、Hammett関係則の置換基定数 σ^* 値を指標として(表2-3)¹⁰、 σ^* 値の大きなものが有効だと考えた。しかしながら、電子求引性が高すぎる置換基はスルホニウム塩の合成時の反応性の低下や熱安定性の低下が懸念される。また、実用的な使用の観点で、分子量が増加する置換基も組成物の添加量が制限されるため好ましくない。以上の観点を踏まえて、合成ターゲットを設計した(表2-4)。

表2-3. ハメット σ^* の置換基定数

置換基	σ^*
-OCH ₃	1.81
-H	0.49
-CH ₃	0.00
-I	2.46
-CF ₃	2.61
-Br	2.84
-Cl	2.96
-F	3.21
-SO ₂ C ₆ H ₅	3.25
-CN	3.30
-SO ₂ CH ₃	3.68
-NO ₂	4.25

表2-4. 電子受容性が高いトリアリールスルホニウム塩の分子設計

アプローチ	ターゲット化合物
(A) LUMOの軌道のローブが大きいベンゼン環上に、ハロゲン原子やスルホン基のような電子求引性基を導入する。	
(B) π 共役系を拡張することで、HOMO準位とLUMO準位のエネルギーギャップを小さくする。	
(C) (A)と(B)の両アプローチを組み合わせる。	
比較化合物	

設計したスルホニウム塩のLUMO準位は、密度汎関数法を用いて計算した結果、一般的なスルホニウム塩**3a**、**3b**に比べて、期待した通り低下することが明らかになった（図2-11）。また、電子求引基導入と π 共役系拡張を組み合わせた**6a**が、最もLUMO準位が低下することが分かった。

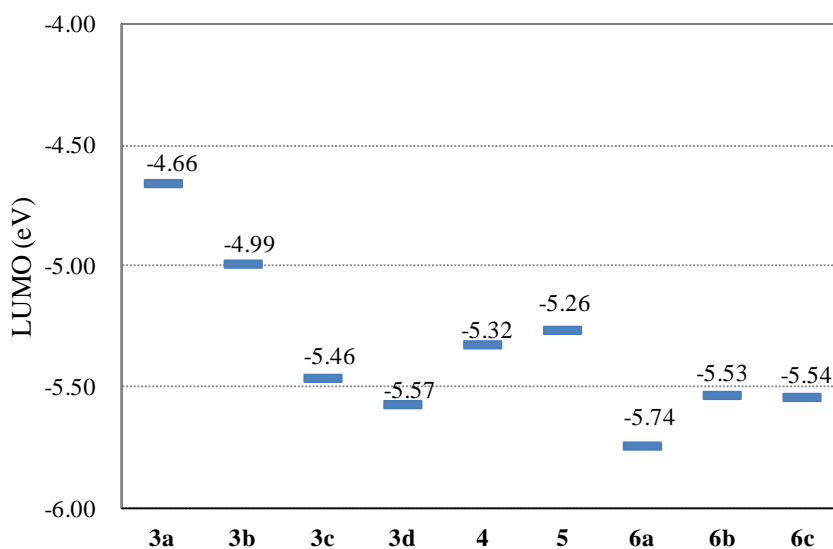
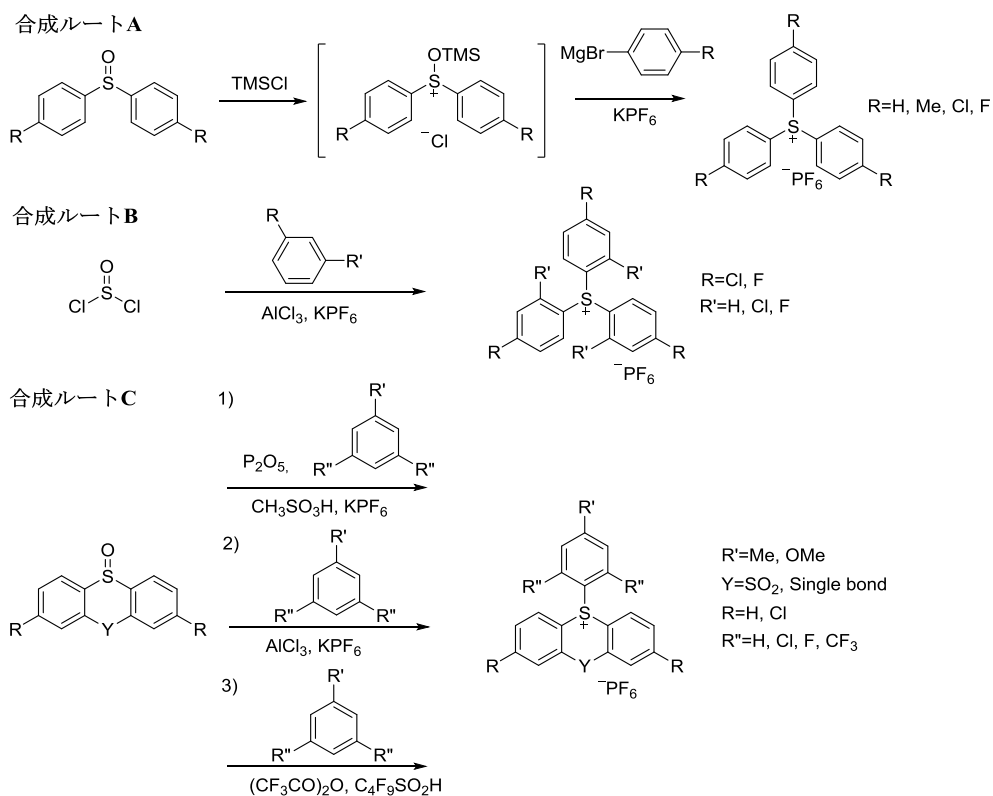


図2-11. トリアリールスルホニウム塩のLUMO準位
(B3LYP/6-31+G(d,p)レベルで計算)

2.3.4 高還元電位を有するスルホニウム塩の合成

電子受容性の高いトリアリールスルホニウム塩を合成するために、スキーム2-1の合成ルートを考えて。電子求引基をアリール基上に一つ有する化合物は、Grignard試薬を利用した合成ルートA、若しくは、合成ルートBを設計した。電子求引基をアリール基上に二つ以上有する化合物は、塩化アルミニウムを用いた合成ルートBを設計した。 π 共役系を拡張した化合物、及び、スルホニル連結化合物の合成は、1) Eaton試薬¹¹を利用した方法、2) 塩化アルミニウムを用いた方法、3) トリフルオロ酢酸無水物とノナフルオロブタンスルホン酸を用いた方法、のいずれかを用いた合成ルートCを設計した。これらの合成ルートを利用して、ターゲット化合物の合成に成功した。一方で、ルートAの検討において、電子求引性が高すぎる置換基を有するアリール基導入する場合（例えば、2,5-ビストリフルオロメチルフェニル基など）、生成したスルホニウム塩の安定性が低下するため、目的のスルホニウム塩は生成せず、導入できる置換基に制約があることが分かった。同様にルートB、Cにおいても、電子求引性が高い置換基を有するアリール基の導入は求核性が低下するため、合成できるスルホニウム塩に限られることが明らかになった。



スキーム2-1. スルホニウム塩の合成ルートと合成した置換基の構造

2.3.5 スルホニウム塩の酸発生効率

合成したスルホニウム塩と前述の硬化感度の優れた増感剤 **DBA** を組み合わせて光電子移動増感開始系を設計した (図 2-12)。まず、スルホニウム塩の還元電位、及び、増感剤 **DBA** の酸化電位、励起一重項エネルギーの測定値から、Rehm-Weller の式 (2-1) より光電子移動の自由エネルギー変化 (ΔG_{et}) を見積もることにした。

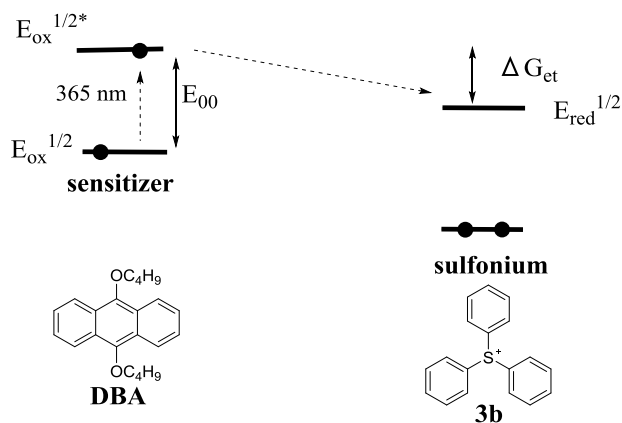


図 2-12. **DBA** とスルホニウム塩 **3b** のエネルギーダイアグラム

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}}^{1/2} - E_{\text{red}}^{1/2} - E_{00} \quad (2-1)$$

式 (2-1) で、 $E_{\text{ox}}^{1/2}$ はドナーの酸化電位、 $E_{\text{red}}^{1/2}$ はアクセプターの還元電位、 E_{00} は増感剤の励起エネルギー、 $E_{\text{ox}}^{1/2*} = E_{\text{ox}}^{1/2} - E_{00}$ はドナーの励起酸化電位を表し、クーロン項は無視した。

続いて、アントラセン **DBA** の蛍光が、スルホニウム塩 **3b** によって消光される励起一重項の消光速度定数 k_q に関して、Stern-Volmer のプロット (図 2-13) と式 (2-2) により算出した。

$$I_{F0} / I_F = 1 + k_q \tau_F [Q] \quad (2-2)$$

式 (2-1) で、 I_F 、 I_{F0} は消光剤 **Q** であるオニウム塩の有無による蛍光強度、 τ_F は **DBA** の蛍光寿命、 $[Q]$ はスルホニウム塩の濃度を表す。

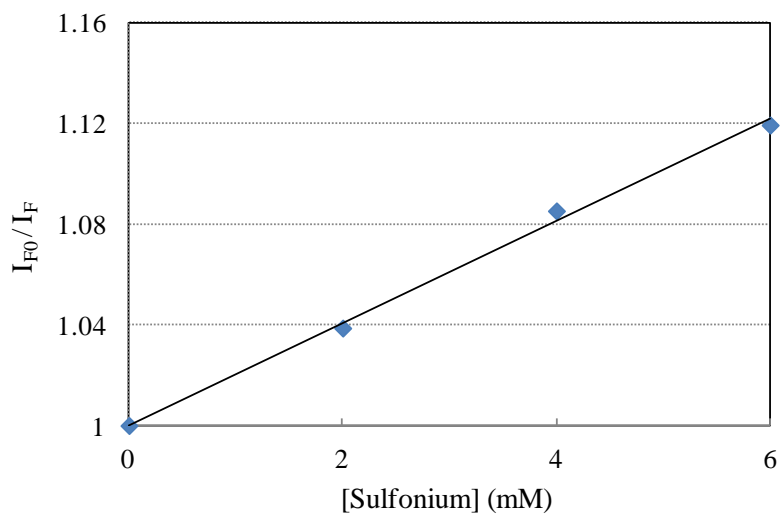


図 2-13. **3b** による **DBA** の蛍光消光の Stern-Volmer プロット

更に、酸呈色指示薬を用いて、365 nm の可視光源で露光した際の、酸発生の相対量子収率を測定した。以上の結果を表 2-5 にまとめた。

表 2-5. オニウム塩と増感剤 DBA の光増感反応の各種物性

	$E_{\text{red}}^{1/2}$	$10^{-9}k_q$ ($\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$)	ΔG_{et} (kcal mol^{-1})	Relative Φ_{acid}
1	-0.9	5.9	-35.9	1.1
3a	-1.7	1.5	-19.0	0.56
3b	-1.7	2.4	-17.2	1.0
3c	-1.6	5.0	-21.0	1.1
3d	-1.3	17.4	-28.2	1.7
4	-1.5	12.5	-22.6	0.86
5	-1.2	6.4	-30.6	0.96
6a	-1.3	20.1	-28.3	1.0
6b	-1.1	25.1	-32.3	2.0
6c	-1.2	14.8	-30.3	1.5

ここで、 $E_{\text{red}}^{1/2}$ はスルホニウム塩の還元電位 (vs. Ag^+/Ag)を表す。**DBA** の酸化電位 $E_{\text{ox}}^{1/2}$ は 0.61 V (vs. Ag^+/Ag)、**DBA** の励起エネルギー E_{00} は 3.1 eV、**DBA** の蛍光寿命 8.3 ns (THF 中) とし、**3b** の Relative Φ_{acid} は 1.0 とした。**1** はジフェニルヨードニウム ヘキサフルオロリン酸塩を表す。

図 2-14、図 2-15 より、スルホニウム塩の還元電位を高くする、すなわち、 ΔG_{et} を負に大きくするほど、期待通り酸発生の相対量子収率は向上する傾向にあることを確認した。特に **6b** は酸発生の量子収率が最も高く、一般的なスルホニウム塩である **3b** に比べて 2 倍程度向上することが分かった。この結果から、還元電位を高くするスルホニウム塩の設計は、電子移動を利用した光酸発生系に有効であることが明らかになった。一方、一部の連結型のスルホニウム塩の中には、相関関係から若干外れるものがあり、以下詳細を考察することにした。また、更なる高還元電位による酸発生効率向上の余地についても考察を行った。

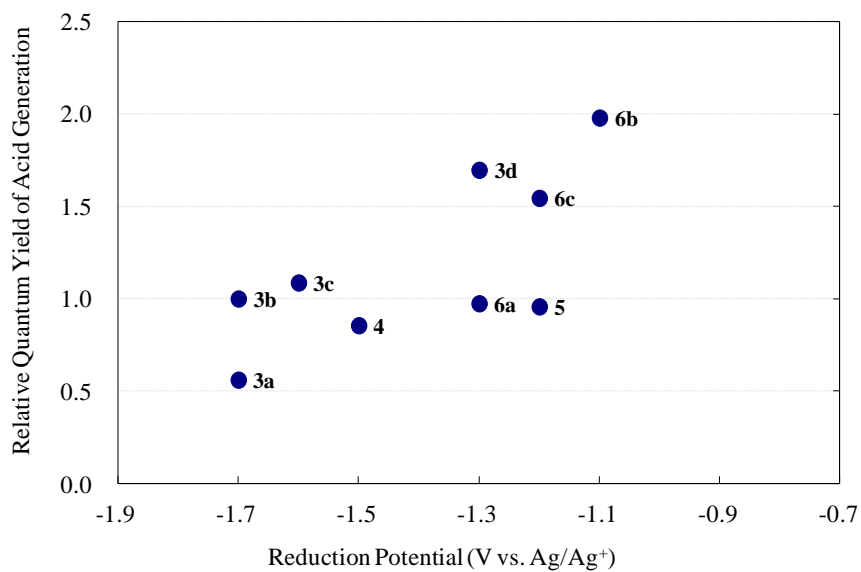


図 2-14. スルホニウム塩の還元電位と酸発生の相対量子収率の関係

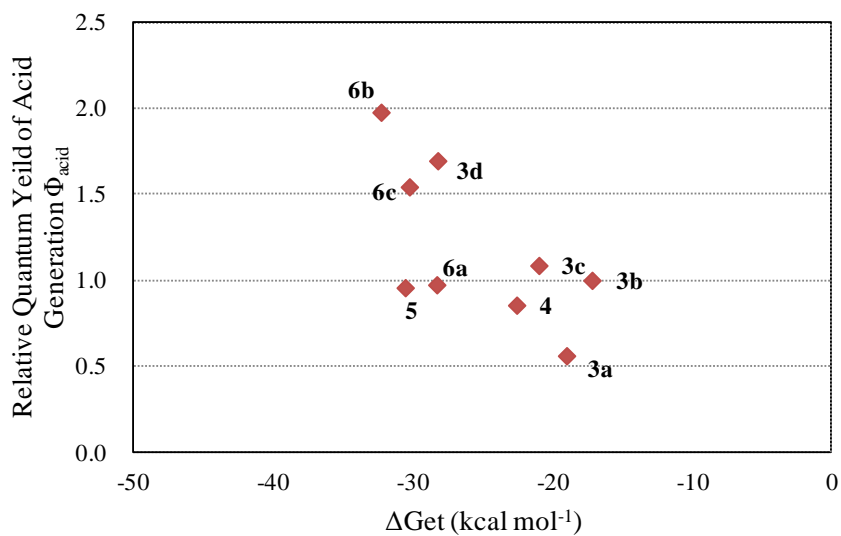
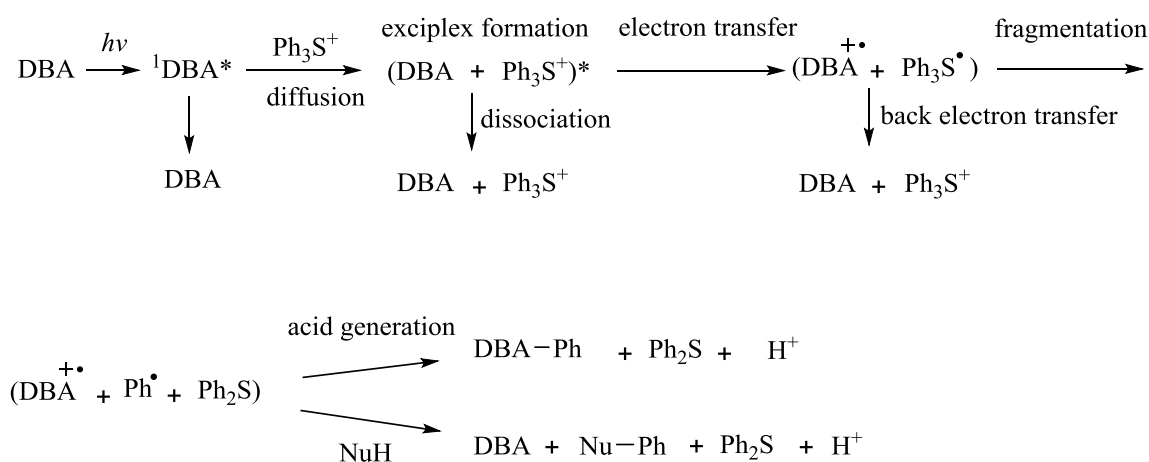


図 2-15. 自由エネルギー変化と酸発生の相対量子収率の関係

2.3.6 スルホニウム塩の酸発生効率の考察

アントラセンとスルホニウム塩の光電子移動による分解機構は、下記スキーム 2-2 を経由すると考えられている¹²。まず、アントラセンとスルホニウム塩がエキサイプレックスを形成した後、励起一重項からの電子移動が進行し、スルホニウム塩のラジカル中間体が開裂する。発生したフェニルラジカルは、アントラセンのラジカルカチオン中間体と反応、若しくは、溶媒分子と反応し、プロトンを発生すると報告されている。



スキーム 2-2. DBA とスルホニウム塩の光電子移動による分解機構

光電子移動の自由エネルギー変化と蛍光消光定数をプロットすると概ね相関する傾向が得られた (図 2-16)。但し、スルホニウム塩 **5**、**3a** のプロットが相関から若干外れている。分子構造の拡散などの影響でエキサイプレックスの形成が若干阻害されているなど、消光の過程でやや非効率になっているパスがあると推察される。また、自由エネルギー変化 (ΔG_{et}) を負に大きくすると、飽和する傾向にあり、最も還元電位の高い **6b** の k_q の値からほぼ拡散律速の領域にあることが推察された。これ以上の高還元電位による酸発生向上は難しいと推定した。

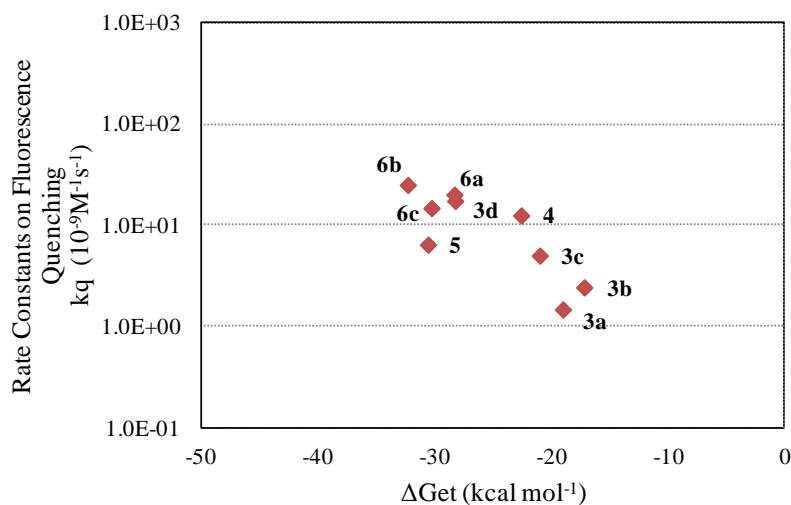


図 2-16. 電子移動の自由エネルギー変化に対する消光定数の関係

続いて、蛍光消光定数と酸発生の量子収率をプロットした (図 2-17)。蛍光消光定数が大きくなるに従い、量子収率は向上する傾向が得られた。一方、スルホニウム塩 **4**、**6a** のプロットが相関から外れており、消光後の開裂過程に非効率のパスがあると推察した (図 2-18)。

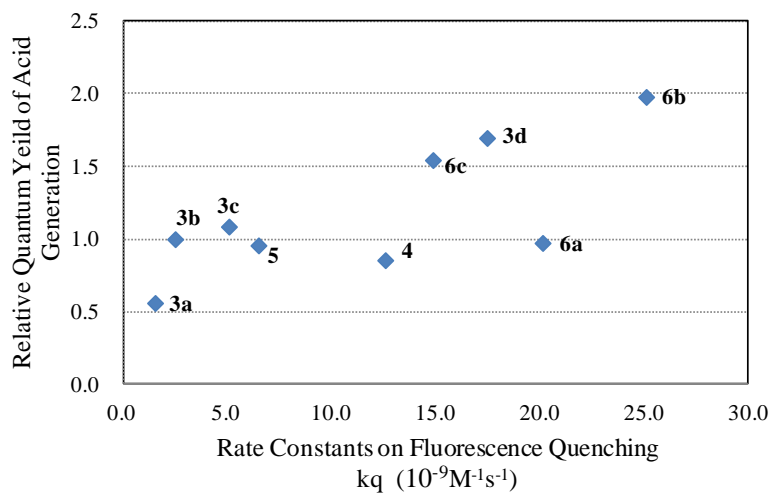


図 2-17. 消光定数と量子収率との関係

スルホニウム塩 **4**、**6a** の構造を考察すると、共有結合で連結したベンゾチオフェン骨格を有している (図 2-18)。トリアリールスルホニウム塩と異なり、スキーム 2-3 の電子移動後の開裂過程において Path A と Path B が競合していると考えられる。Path B はケージ内での再結合や逆電子移動が起こり易く、開裂反応が阻害されると考えた。一方で、同じベンゾチオフェン骨格を有している、o 位に置換基を導入したフェニル基を有す

る **6b**、**6c** は酸発生効率が大きく、立体的な効果、若しくは、電子的な効果により、ラジカル中間体が不安定化し、Path A を経由する開裂反応が有利に進行していると考察した (図 2-19)。

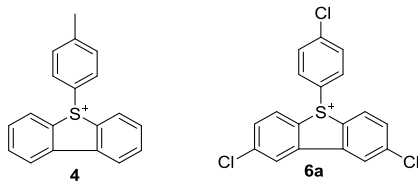


図 2-18. 開裂過程が非効率だと推定されるスルホニウム塩

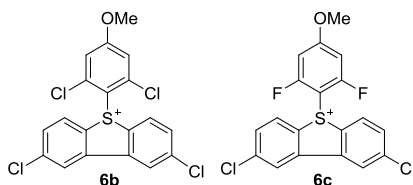
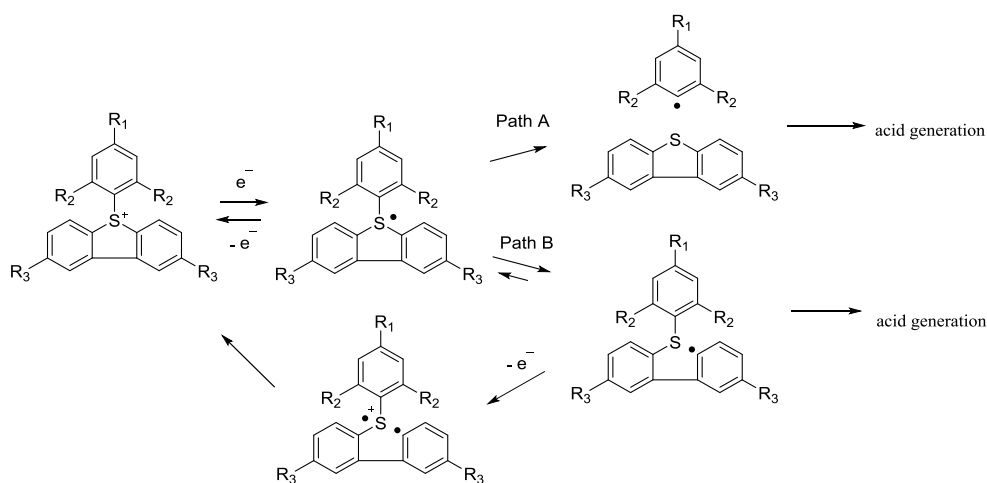


図 2-19. 開裂過程が効率的に進行していると推定されるスルホニウム塩



スキーム 2-3. π 共役拡張型スルホニウム塩の推定分解機構

2.3.7 スルホニウム塩のカチオン重合開始能

酸発生量子収率の高かった **3d**、**6b**、**6c** のカチオン重合開始能を評価するため、エポキシモノマー **GPE** と組み合わせた硬化系を設計し (図 2-20)、モノマーの転化率を RT-FT-IR で測定した (図 2-21)。その結果、**3d**、**6b**、**6c** は、一般的なスルホニウム塩 **3b** よりもエポキシモノマーの転化率が向上することが分かり、カチオン重合開始剤として有効であることが明らかになった。ただし、**3d** の転化率が最も高かった理由の詳細

細に関しては不明であり、酸発生量に加え、スルホニウム塩の分解物の構造に起因した系のモビリティの違いなどが要因の一つになっていると推定している。

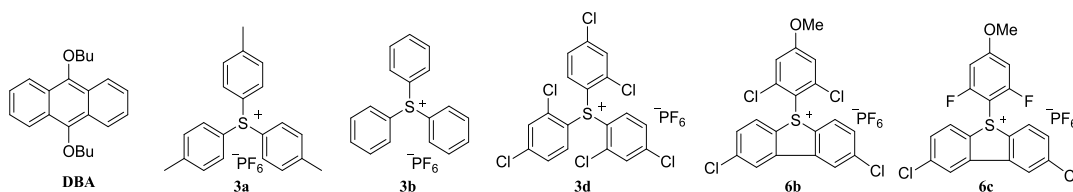


図 2-20. 評価サンプルの構成素材

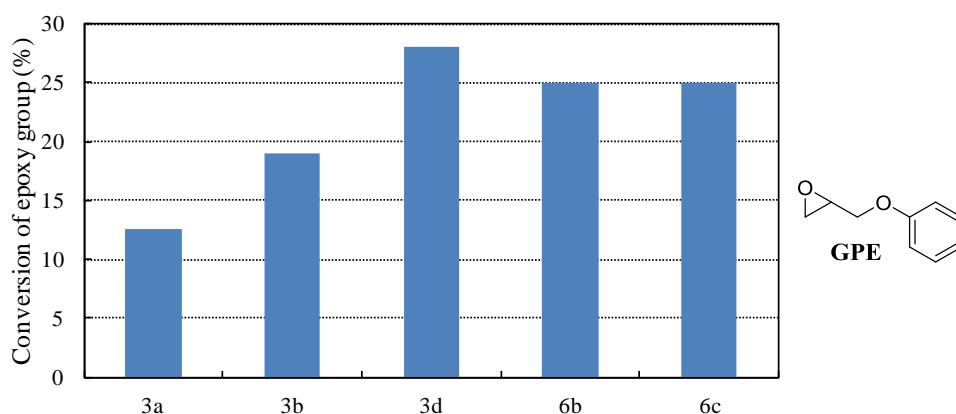


図 2-21. モノマー-GPE のカチオン重合の FT-IR 反応解析
(365 nm の光量が 30 mW/cm² の単色光源で 10 s 照射)

続いて高い還元電位を有するスルホニウム塩による増感剤の適用範囲を調査した。チオキサントンは可視光領域に吸収があり、三重項型増感剤として、ヨードニウムを増感してカチオン重合することが報告されている。一方で、一般的なトリフェニルスルホニウム塩では還元電位が低いため増感しない (図 2-22) ¹³。そこで最もカチオン重合開始能の優れたスルホニウム塩 **3d** に関して、チオキサント増感剤 **ITX** と組み合わせ、エポキシモノマー **7** を用いて RT-FT-IR 測定によりモノマーの反応率を評価した (図 2-23)。

図 2-24 の結果より、今回開発した高い還元電位のスルホニウム塩 **3d** は、三重項増感剤 **ITX** を用いても、**DBA** 並に高いカチオン重合開始能を有することが明らかになった。また、**3d** は、ヨードニウム塩と同等のカチオン重合開始能を有することを見出した。

以上より、高い還元電位を有するスルホニウム塩は、カチオン重合開始能が向上すること、並びに、増感剤種の適用範囲も広がることを確認し、有用性が高いことを明らかにした。

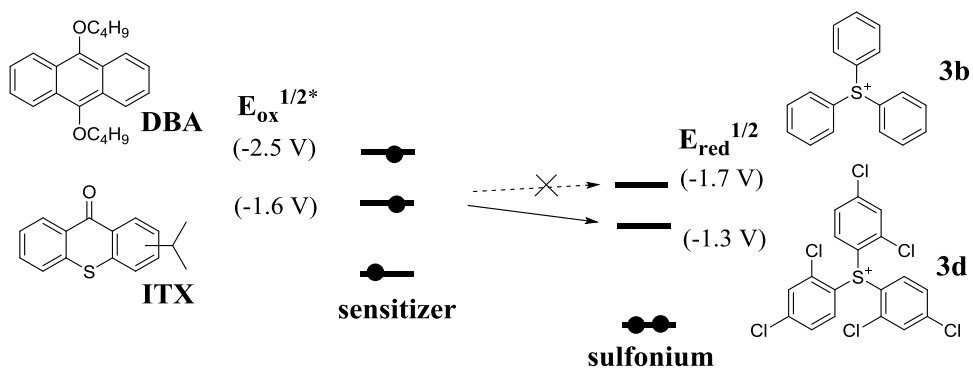


図 2-22. 増感剤とスルホニウム塩のエネルギーダイアグラム

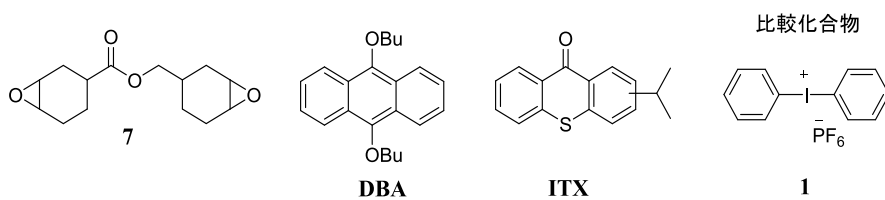


図 2-23. 評価サンプルの構成素材

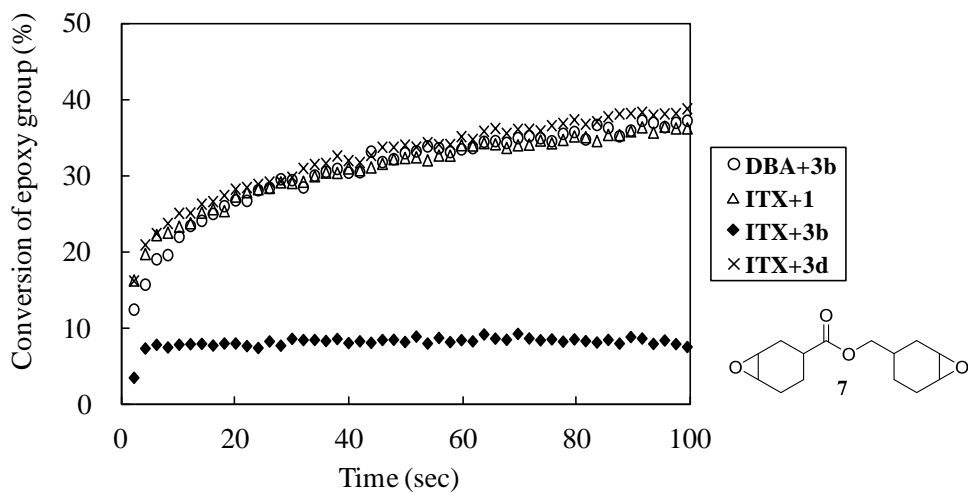


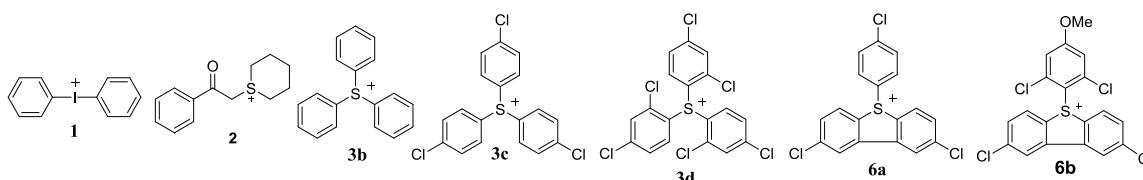
図 2-24. エポキシモノマー7のカチオン重合のFT-IR 反応解析
(365 nm の光量が 26 mW/cm^2 の単色光源で 3.8 s 照射)

2.3.8 スルホニウム塩のカチオン種の熱安定性への影響

高い還元電位を有するスルホニウム塩のカチオン構造が熱安定性に与える影響を明らかにするため、スルホニウム塩の熱分解温度を熱重量測定 (TGA) で分析した。また、より実用的な適性を調べるために、エポキシモノマーを用いた硬化性組成物の熱安定性に関しても加熱経時試験による粘度変化測定により評価した。但し、スルホニウム塩 **4**、**5**、**6c** は、エポキシモノマー **7** への溶解性が低いため評価を見合わせた。表 2-6 に熱安定性の評価結果を示す。

表 2-6. オニウム塩の熱安定性

	Thermal Stability		
	Td (°C)	Viscosity (Initial) (mPa·s)	Viscosity (after 60°C, 7days) (mPa·s)
1	222	12	414
2	241	11	Gel
3b	272	12	13
3c	260	12	13
3d	259	12	37
6a	258	11	48
6b	232	12	Gel



ヨードニウム塩 **1** に比較して、トリアリールスルホニウム塩は、いずれも熱分解温度が高く、熱安定性は有利であることが分かった。また、実用性を考慮したエポキシモノマー中の硬化性組成物の熱安定性を比較すると **3b**、**3c**、**3d**、**6a** がヨードニウム塩 **1** より有利であることが分かった。

続いてスルホニウム塩の熱安定性の支配因子を明らかにするために、還元電位と熱分解温度との関係をプロットしたところ、概ね相関することを明らかにした (図 2-25)。推定熱分解機構としては、図 2-26 の (1) ~ (5) の 5 つのパスがあると考えた。還元電位との相関が見られること、及び、後述するアニオン種の結果も踏まえ、アニオン種の求核性に起因している (4)、若しくは、(5) のパスを経由していると推察している。

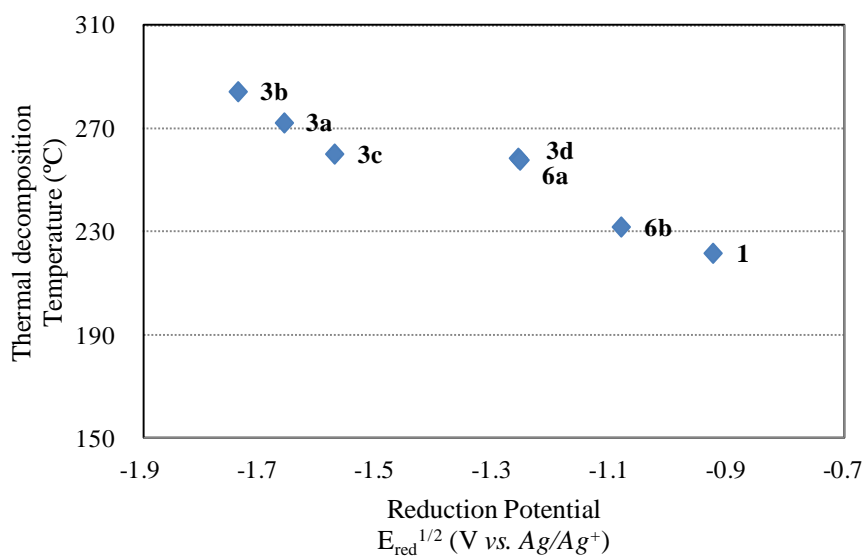


図 2-25. オニウム塩の還元電位と熱安定性の関係

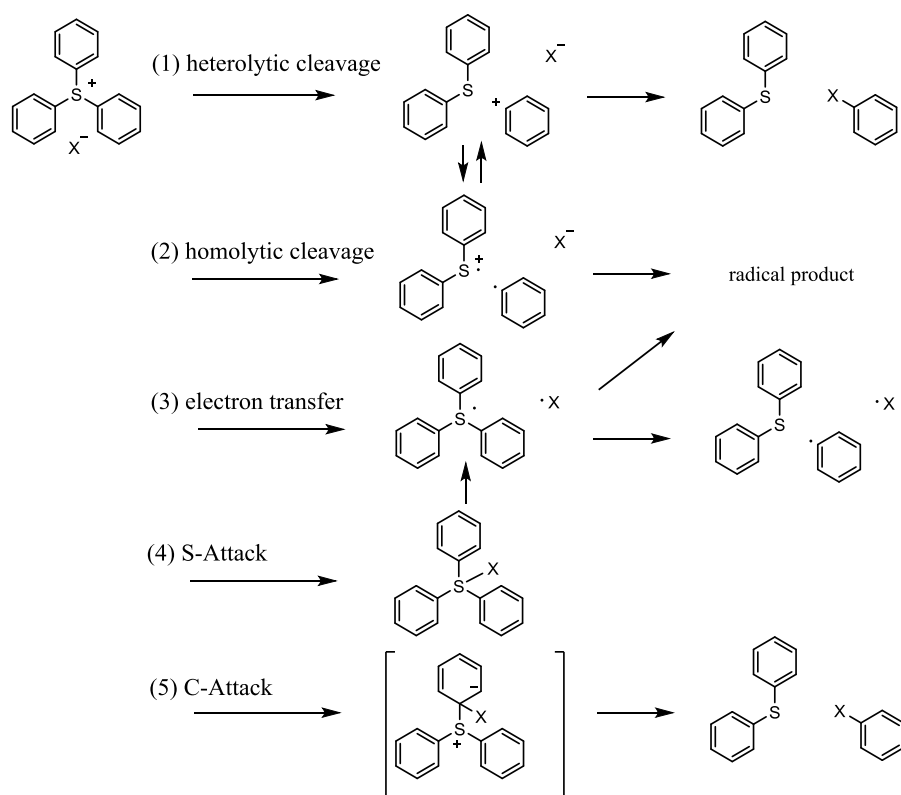

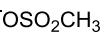

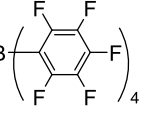
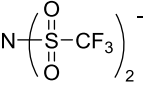
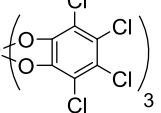


図 2-26. スルホニウム塩の推定熱分解機構

2.3.9 スルホニウム塩のアニオン種の熱安定性への影響

スルホニウム塩のアニオン種による熱安定性の影響を調査するため、カチオン部位を **3c** のトリス (4-クロロフェニル) スルホニウムに固定し、アニオン構造を変更したスルホニウム塩の熱分解温度を TGA により評価した。**3c** の PF₆ アニオンを比較化合物とし、1) カチオン重合性が低く、求核性が高いと予想される **3c-1**、**3c-2**、2) カチオン重合性が高く、求核性が低いことが予想される **3c-3**、**3c-4**、3) カチオン重合性に関しては報告されていないが、求核性が非常に低いことが知られている **3c-5** のアニオン¹⁴、の3つの観点でアニオンを選定し、スルホニウム塩の合成を行った。ここでトリス (テトラクロロベンゼンジオレート) ホスフェート (V) アニオン **3c-5** は、TRISPHAT と呼ばれ、光学活性体は、不斉反応に使用されるアニオンとして知られているが¹⁵、光酸発生剤としての報告例はこれまでに無かった。

表 2-7. カウンターアニオン種を変更によるスルホニウム塩の熱分解温度 (T_d)

						
	3c-1	3c-2	3c	3c-3	3c-4	3c-5
T _d (°C)	205	218	260	323	369	378

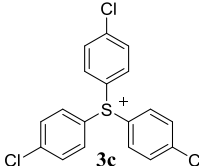


表 2-7 より、熱分解温度 T_d は、アニオン種の構造により大きく変化することが分かった。カウンターアニオンにより熱安定性が変化する理由は、電子的な効果や立体的な効果によるアニオン種による求核性の強さが重要な因子になっていると推定される。そこで、アニオン種の静電ポテンシャルを DFT 計算で可視化した (図 2-27)。また、カチオン部位の S 原子とアニオン部位の原子との距離がアニオン部位の求核性の指標を表わしていると考え、理論計算によりスルホニウム塩の最安定構造での原子間距離を求め、熱安定性との関係を考察した。図 2-28 より原子間距離が長くなるにつれて、熱安定性が向上していく傾向が得られた。原子間距離が長くなるに伴い、イオニックな相互作用が弱まり、アニオン部位の求核性が弱まっていると推定している。また、**3c-5** に関しては、カテコール部位が二座で強く配位結合していることも熱安定性の向上に寄与していると推定している (スキーム 2-4)。

以上の結果より、アニオンの構造により、スルホニウム塩の熱安定性が大きく変わり、求核性が低いと推定される **3c-4**、**3c-5** の構造にすることで熱安定性が高くなることを明らかにした。

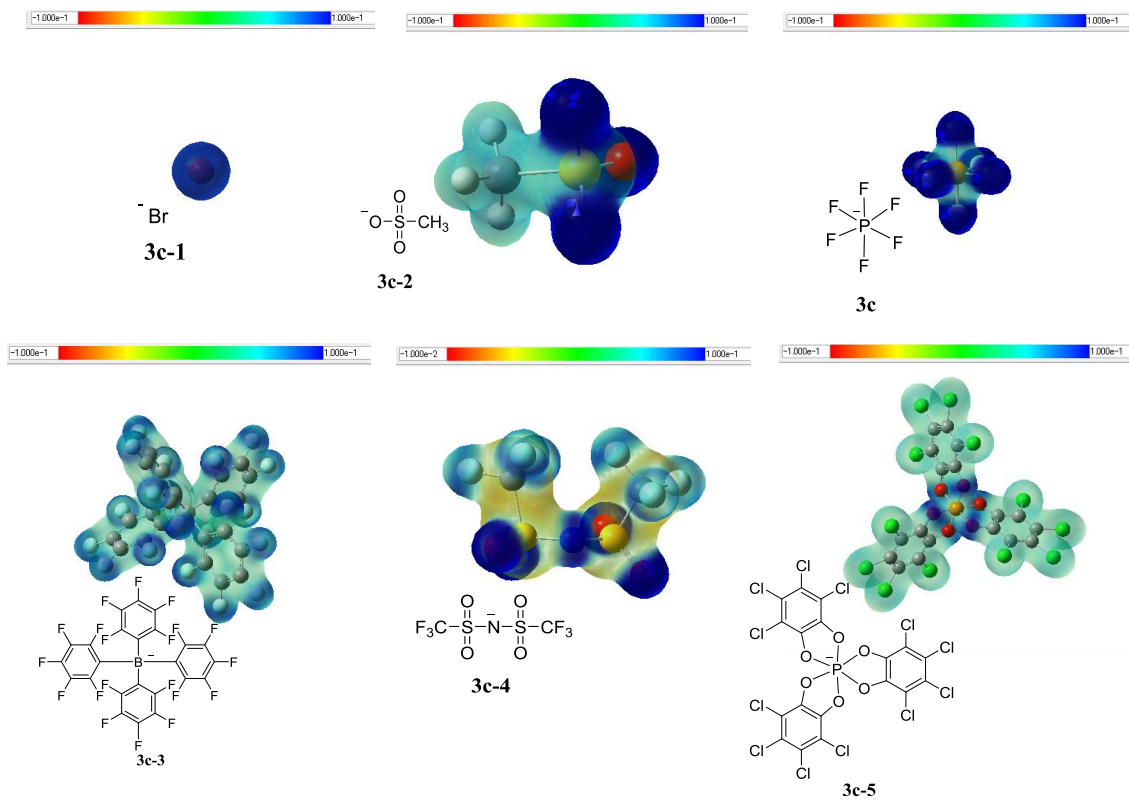


図2-27. アニオンの静電ポテンシャル
 B3LYP/6-31+G(d)レベルで計算(ESPs, $-1.0e^{-1}$ - $1.0e^{-1}$)

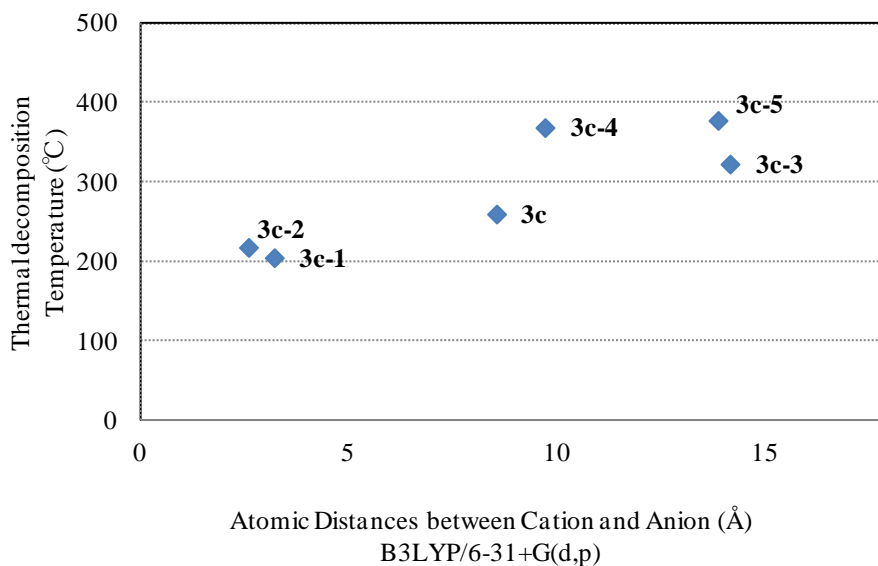
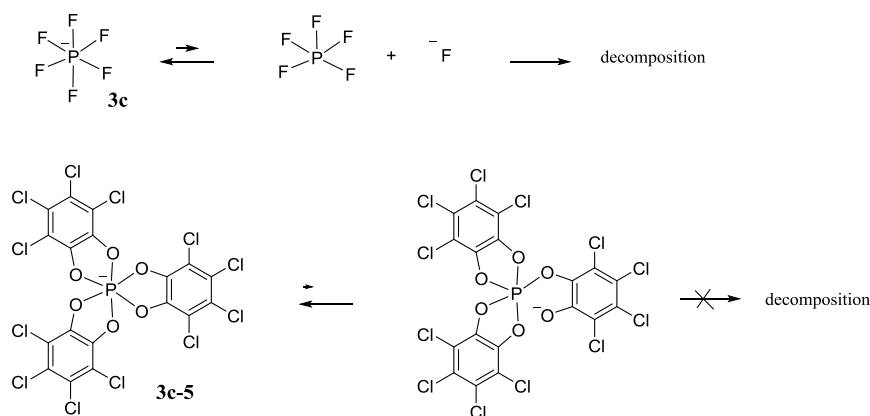


図 2-28. アニオンとカチオンの原子間距離とスルホニウム塩の熱分解温度の関係



2.3.10 ホスフェートアニオンを有するスルホニウム塩のカチオン重合開始能

ホスフェートアニオンを有する新規スルホニウム塩 **3c-5** に関して、カチオン重合開始能を明らかにするため、エポキシモノマー**7** と増感剤 **DBA** を使用し、RT-FT-IR で評価した。

図 2-29 より、**3c-5** は、**3c** に近いカチオン重合開始能を有することが明らかになった。また、**3c-5** の TRISPHAT アニオンは、**3c** の PF₆⁻アニオンと同様に求核性が低く、カチオン重合を阻害しないアニオンであることが明らかになった。ただし、**3c-5** は、溶解性がやや低く添加量の制限があり、溶解性の改良が今後の課題である。

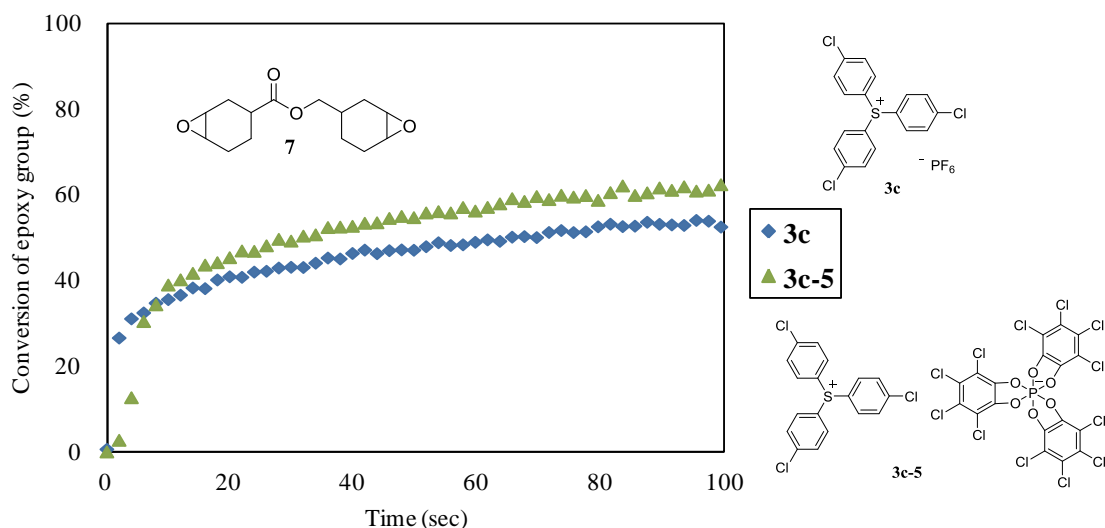


図 2-29. モノマー**7** のカチオン重合の RT-FT-IR 反応解析
(365 nm の光量が 26 mW/cm² の単色光源で N₂ 雰囲気下 3.8 s 照射)

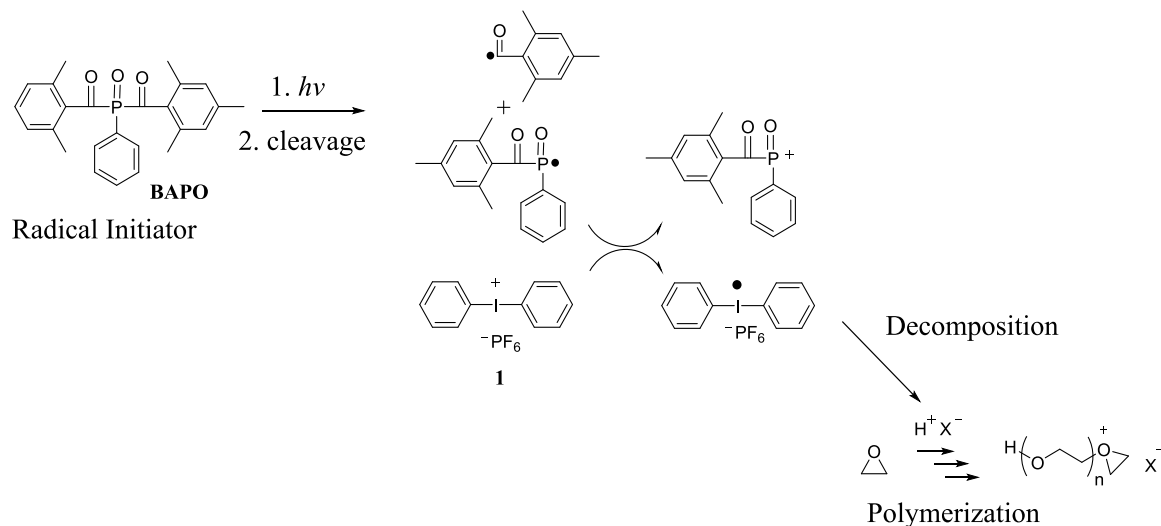
2-4 応用

2.4.1 ラジカル誘起型開始系

最近、ラジカル開始剤とオニウム塩を組み合わせた酸発生系が報告されている（スキーム 2-5）¹⁶。可視光に吸収のある光ラジカル開始剤と組み合わせることで可視光源に対応できる上、ラジカル重合とカチオン重合のハイブリッドな硬化系を組むことができる。一方、光酸発生剤の分解には、高い酸化力が必要なため、利用できる酸発生剤は限定されており、一般的なトリアリールスルホニウム塩の適用は難しかった（図 2-30）。

今回開発した高還元電位を有するスルホニウム塩 **3d** に関して、ラジカル開始剤ビスアシルホスフィン **BAPO** と組み合わせてラジカル誘起型開始系を設計した。カチオン重合開始能は、365 nm の光源で露光しエポキシモノマー **7** の反応を RT-FT-IR で測定し、評価した（図 2-31）。

その結果、スルホニウム塩 **3d** は、強い酸化力のヨードニウム塩 **1** と同様に高い重合開始能を有することが分かった。スルホニウム塩 **3d** の還元電位が高くなったことで電子移動効率が向上し、酸発生量が増え、カチオン重合性が向上したと推定される（図 2-32）。前述したようにヨードニウム塩 **1** よりもスルホニウム塩 **3d** は熱安定性が良く、実用性の高いラジカル誘起開始系であると言える。



スキーム 2-5. ラジカル誘起開始系の模式図

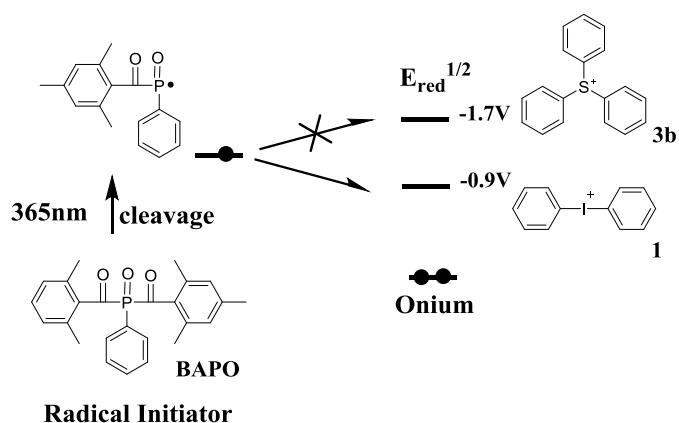


図 2-30. ラジカル誘起開始系のエネルギーダイアグラム

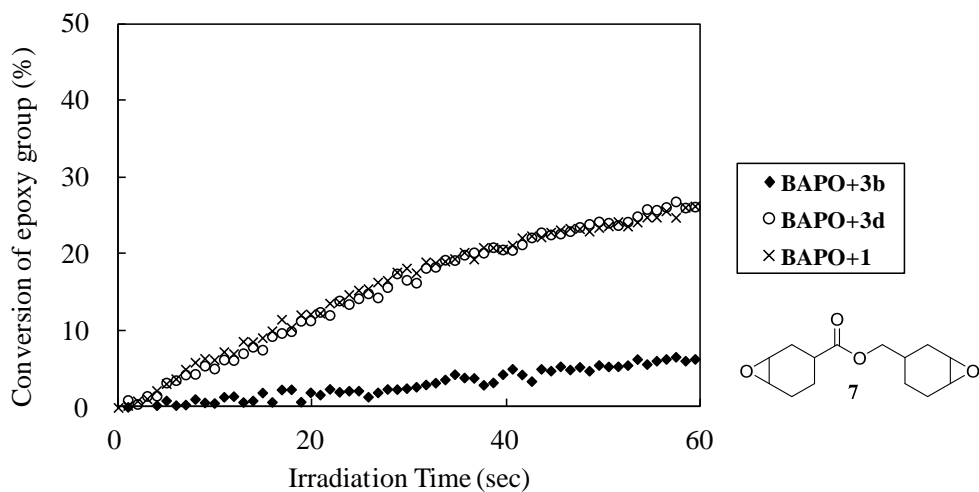


図 2-31. エポキシモノマー7のラジカル誘起カチオン重合の RT-FT-IR 反応解析
(365 nm の光量が 26 mW/cm² の単色光源で N₂ 雰囲気下 3.8 s 照射)

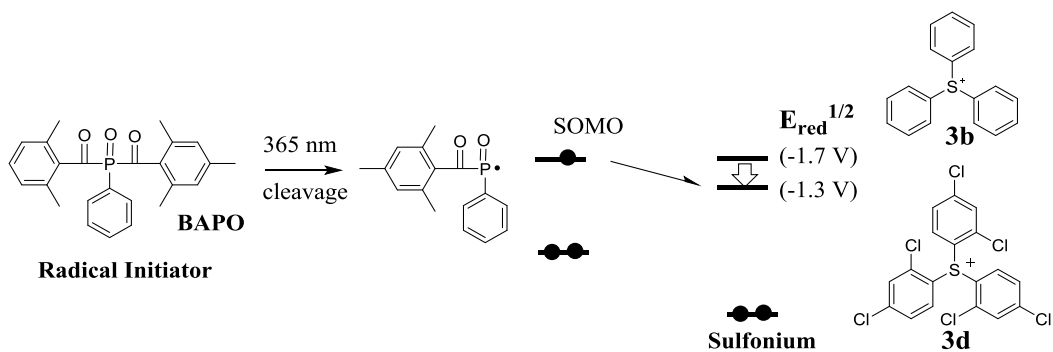


図 2-32. ラジカル誘起開始系のエネルギーダイアグラム

2.4.2 近赤外増感型開始系

可視光源より更に長波長である近赤外 (Near InfraRed : NIR) 光源を利用した開始系が近年活発に報告されている¹⁷。厚膜の材料や、顔料、フィラー、カーボン繊維などを含んだ UV 光の透過しない材料の深部硬化の有効な手法であることが理由の1つである¹⁸。一般に、近赤外光の電子移動増感開始系は、増感剤の励起エネルギーが低くなるため、電子移動の設計がより難しくなる (図 2-33)。今回新たに開発した高還元電位を有するスルホニウムと近赤外光源に対応した増感剤を組み合わせた近赤外増感開始系を新たに設計し、開始効率を調査することにした (図 2-34)。

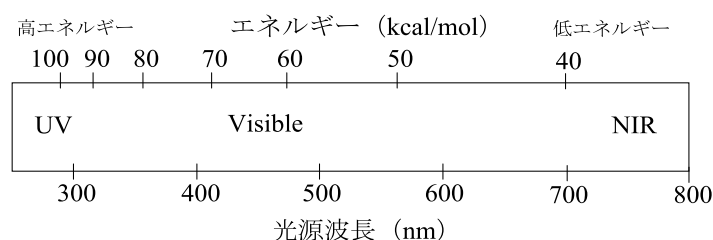


図 2-33. 光源波長とエネルギー

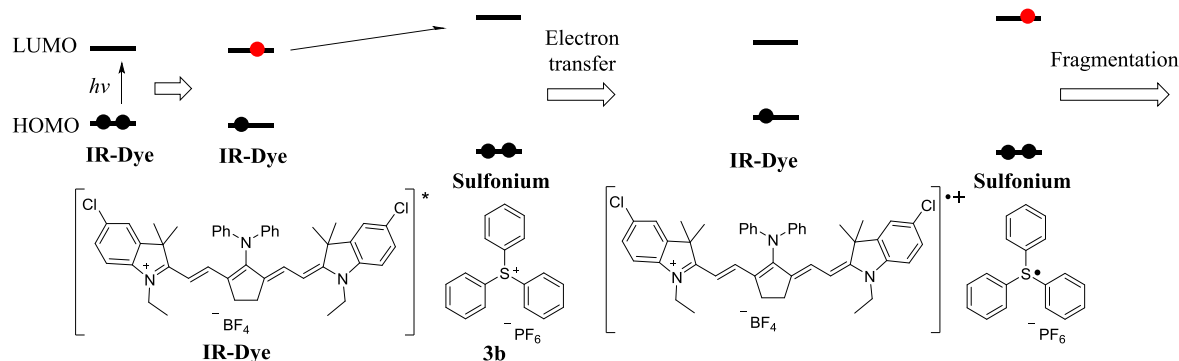


図 2-34. IR-Dye とスルホニウム塩の近赤外増感開始系

近赤外増感剤としては、シアニン色素 **IR-Dye**、スルホニウム塩としては **3d**、**6b** を選択し、これらを含んだ **PMMA** モデル膜を作成し、830 nm の高照度赤外レーザーで露光後、開始剤の分解率を測定した。その結果、図 2-35 より **3d**、**6b** は、一般的なトリフェニルスルホニウム塩 **3b** に比較し、2 倍程度開始剤の分解率が向上することが分かった。**3d**、**6b** の還元電位が高くなったことで、電子移動効率が向上し、分解効率が向上したと推定される (図 2-36)。以上より、高還元電位を有するスルホニウム塩 **3d**、**6b** は、近赤外増感光開始系に有効な開始剤であることが明らかになった。

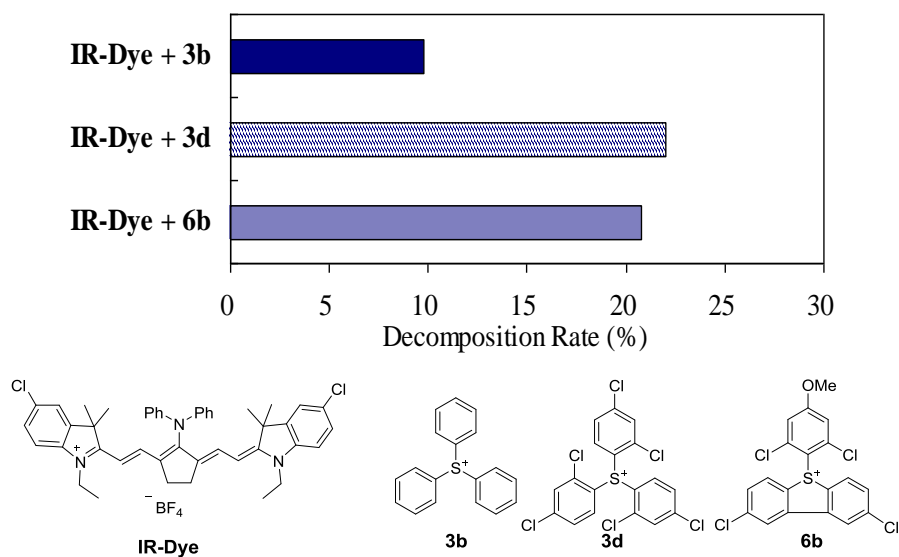


図 2-35. 近赤外増感開始系のスルホニウム塩の分解率

(IR-Laser diode (830 nm), 光量 7 W/cm^2 , 露光エネルギー 220 mJ/cm^2 で照射)

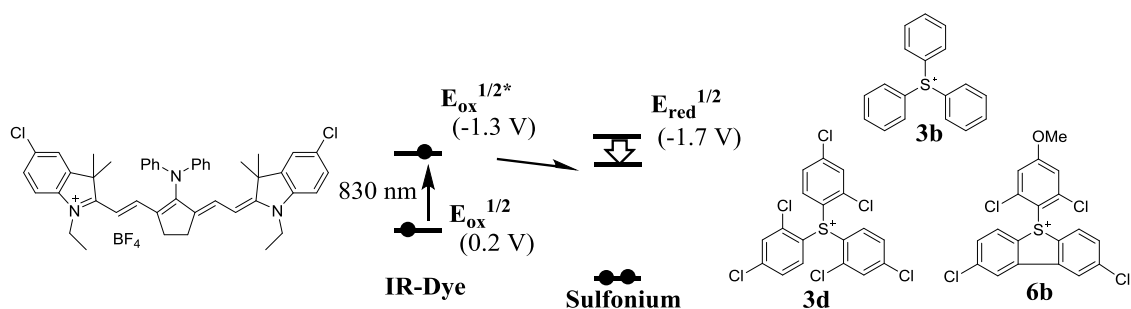


図 2-36. 近赤外増感開始系のエネルギーダイアグラム

2.5 結論

高効率な可視光増感酸発生系を開発するため、アントラセン増感剤とトリアリールスルホニウム塩を組み合わせた光電子移動型増感系を設計し、酸発生の高効率化の研究を行った。まず、増感剤としては、励起酸化電位を低くしたアントラセンが硬化感度を高めるのに有効であることを示した。続いて、電子移動効率を向上させるために、電子求引性基の導入や π 共役系を拡張したトリアリールスルホニウム塩の設計と合成を行い、DFT 計算で期待した通りに LUMO 準位が低下することを明らかにした。また、一般的なトリアリールスルホニウム塩に対し、高い還元電位を示し、還元電位と相関して酸発生効率が向上する傾向にあることを明らかにした。2 倍程度酸発生効率が向上する化合物を見出している。続いて、RT-FT-IR 測定によりカチオン重合性が実際に向上することを検証している。

また、熱安定性に関して、カチオン構造、アニオン構造の影響を熱分析測定により調査した。カチオン構造は、高い還元電位を有するほど熱安定性が低下し、アニオン構造は、アニオンとカチオンの原子間距離が長いほど熱安定性が向上する傾向の結果が得られた。これらの知見から、高い還元電位を有するカチオン構造で酸発生効率を向上させ、反面、低下した熱安定性はアニオン構造により向上でき、酸発生効率と熱安定性を両立できることが示唆された。

更に、高い還元電位のスルホニウム塩の有用性を示すために、これらの化合物をラジカル誘起開始系、近赤外増感開始系に適用し、いずれの系でも一般的なトリアリールスルホニウム塩に比べて有効であることを明らかにした。

2.6 引用文献

- ¹ a) Crivello, J. V. *J. Polm. Sci.: Part A: Polm. Chem.*, (1999) **37**, 4241.
b) Crivello, J. V. *Adv. Polym. Sci.*, (1984) **62**, 1.
c) Crivello, J. V.; Lam, J. H. W. *J. Polm. Sci.: Part A: Polm. Chem.*, (1996) **34**, 3231.
d) Crivello, J. V.; Lee, J. L. *Polymer Photochemistry*, (1982) **2**, 219.
e) Yagci, Y.; Reetz, I. *Prog. Polym. Sci.*, (2003) **23**, 1485.
- ² a) Saeva, F. D.; Breslin, D. T.; Luss, H. R. *J. Am. Chem. Soc.*, (1991) **113**, 5333.
b) Crivello, J. V.; Kong, K. *J. Polm. Sci.: Part A: Polm. Chem.*, (2000) **38**, 1433.
- ³ a) Dektar, J. L.; Hacker, N. P. *J. Org. Chem.*, (1990) **55**, 639.
b) Selvaraju, C.; Sivakumar, A.; Ramamurthy, P. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, (2001) **138**, 213.
- ⁴ Niizuma, S.; Koizumi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, (1963) **36**, 1629.
- ⁵ Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., (2016) Wallingford CT.

- ⁶ Eaton, P. E.; Carlson, G. R.; Lee, J. T. *J. Org. Chem.* (1973) **38**, 4071.
- ⁷ Diekers, M.; Luo, C.; Guldi, D. M.; Hirsch, A. *Chem. Eur. J.*, (2002) **8**, 979.
- ⁸ Nakamura, I.; Sorori, T. JP Patent 4319363, (2002).
- ⁹ Rehm, A. W. *Isr J Chem.*, (1970) **8**, 259.
- ¹⁰ a) Perrin, D. D.; Dempsey, B.; Serjeant, E. P. *pKa Prediction for Organic Acids and Bases*, Chapman and Hall Ltd., London and New York, (1981) 109.
 b) 稲本直樹, “ハメット側 - 構造と反応性 - ”, (1983) 丸善.
- ¹¹ Eaton, P. E.; Carlson, G. R.; Lee, J. T. *J. Org. Chem.* (1973) **38**, 4071.
- ¹² a) Toba, Y.; Saito, M. *J. Photosci.*, (1998) **5**, 111.
 b) Nelson, E. W.; Cater, T. P.; Scaranton, A. B. *J. Polm. Sci.: Part A: Polm. Chem.*, (1995) **33**, 247.
 c) Devoe, R. J.; Sahyun, M. R. V.; Schmidt, E. *Can. J. Chem.*, (1987) **66**, 319.
- ¹³ a) Manivannan, G.; Fouassier, J. P. *J. Polm. Sci.: Part A: Polm. Chem.*, (1991) **29**, 1113.
 b) Timpe, H. J. *Pure & Appl. Chem.*, (1988) **60**, 1033.
- ¹⁴ a) Lacour, J.; Ginglinger, C.; Grivet, C.; Bernardinelli, G. *Angew. Chem. Ed. Eng.* (1997) **36**, 608.
 b) Shevchenko, I. V.; Fischer, A.; Jones, P. G.; Schmutzler, R. *Chem. Ber.*, (1992) **125**, 1325.
- ¹⁵ Lacour, J.; Hebbe-Viton, V. *Chemical Society Reviews*, (2003) **32**, 373.
- ¹⁶ Dursun, C.; Degirmenci, M.; Yagci, Y.; Jockusch, S.; Turro, N. J. *Polymer*, (2003) **44**, 7389.
- ¹⁷ a) Aoshima, K. US Patent 6566035, (2000).
 b) Hauck, G.; Savariar-Hauck, C.; Timpe, H.; West, P.; Munnelly, H. US Patent 6309792, (2000).
 c) Nakamura, I.; Sorori, T. JP Patent 4319363, (2002).
 d) Matsuoka, M.; Hikida, T.; Murobushi, K.; Hosoda, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1993), 299.
 e) Schmits, C.; Halbhuber, A.; Keil, D.; Strehmel, B. *Progress in Organic Coatings*, (2016) **100**, 32.
 f) Strehmel, B.; Brömme, T.; Schmitz, C.; Reiner, K.; Ernst, S.; Keil, D. *NIR-Dyes for Photopolymers and Laser Drying in the Graphic Industry*, in *Dyes and Chromophores in Polymer Science*, (2015) 227, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA.
 g) Kunita, K.; Oohashi, H.; Ooshima, Y. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2014) **27**, 695.
 h) Bonardi, A. H.; Dumur, F.; Grant, T. M.; Noirbent, G.; Gignes, D.; Lessard, B. H.; Lalevée, J. *Macromolecules*, (2018) **51**, 1314.
- ¹⁸ Lalevée, J.; Dietlin, C.; Morlet-Savary, F.; Fouassier, J. P.; Dumur, F.; Gignes, D.; Garra, P. *Polym. Chem.*, (2017) **8**, 7088.

第3章 半導体レジスト用高機能スルホニウム塩光酸発生剤の開発研究

3.1 序論

EUV リソグラフィーは、ハーフピッチ 22 nm 以下ノードの半導体デバイス製造の最有力なプロセスとなっている。13.5 nm の短波長の軟 X 線を用いるリソグラフィー技術で、現行の ArF リソグラフィーより微細なパターンを形成することができる。ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) が提唱するターゲットを満たすための EUV レジストの主要な課題は、感度、寸法の揺らぎ (Line Edge Roughness : LER)、解像性の三つの性能を改良することである (図 3-1)¹。特に、解像性と LER の改良は、そのターゲットからかけ離れており難易度が高い。従って、高感度を維持しつつ、解像性と LER を改良することが必要である。加えて、高感度化すると LER への弊害が大きくなるため、露光量変化時の寸法変動量を示す露光ラチチュード (Exposure Latitude : EL) の改良も必要な課題になっている。

EUV レジストは、主にポジ型化学増幅レジストを使用しており²、露光で光酸発生剤 (PAG) から発生した酸と、酸分解性ポリマーが、後加熱工程 (Post Exposure Bake : PEB) で酸触媒反応により連鎖的に分解し、カルボン酸等のアルカリ溶解性基を発生させ、アルカリ現像液に溶解しパターンが形成される (図 3-2)。感度、LER、解像性を改良するためには、この反応系を制御することが必要であり、特に、酸と酸分解性ポリマーとの反応性や PAG から発生する酸の拡散長などの因子を精密に制御することが重要だと考えられる。

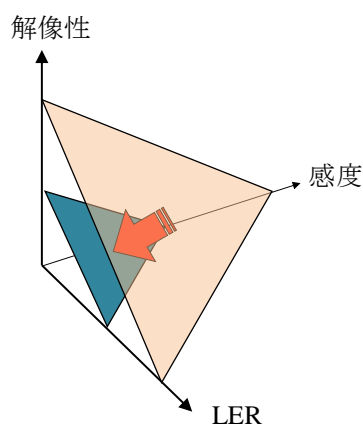


図3-1. EUVレジストで要求される主要性能課題

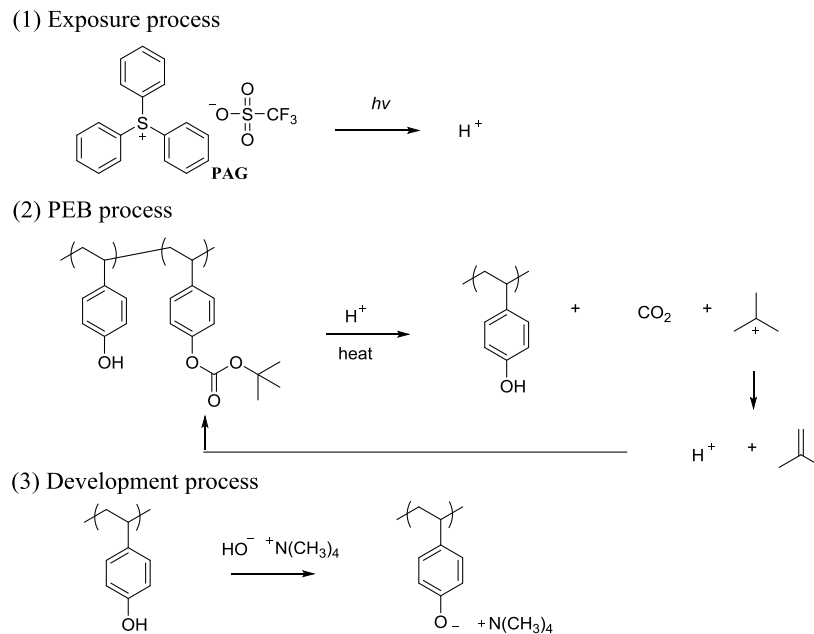


図3-2. 化学増幅型ポジレジストの例

これまでに酸の拡散が主要性能に与える影響に関して、PAG や塩基化合物、樹脂の観点から幾つか報告がされている³ (表 3-1、3-2、3-3)。例えば、Van Steenwinckel らは、微細パターン形成において、解像性、LER と感度のトレードオフを改良するために、パターンサイズより大きい酸拡散長に設計することが有効なことを提案している⁴。また酸拡散長は、光学像をぼかし、露光量の変動に対するパターン線幅 (Critical Dimension : CD) 変化を大きくするため、酸拡散長を抑制することによって EL 性能が良化することが知られている。

以上のようにリソグラフィ性能における酸拡散長の影響に関する報告がされているが、30 nm 以下のような超微細パターンでの酸拡散長制御に必要な酸の分子構造に関する研究は十分にされていなかった。本研究では、発生酸の異なるサイズの PAG を設計、合成し、発生酸の分子構造がどのように酸拡散長に影響を与えるか、また、ハーフピッチ 38 nm 以下のパターンでの EL、解像性、LER のレジスト性能にどのような影響を与えるか、について EUV と EB 露光光源を使用して詳細に研究を行った。

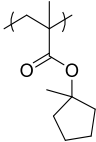
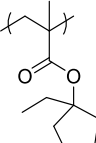
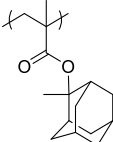
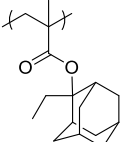
表 3-1. 酸拡散長と PAG 体積の研究例

	$C_4F_9SO_3^-$	$C_3F_7SO_3^-$	$CF_3SO_3^-$
V.D.W 体積(\AA^3)	146	118	69
酸拡散長	(小)	←————→	(大)

表 3-2. 塩基性成分量と酸拡散係数の研究例

塩基性成分(比率) Triethanol amine	拡散係数 ($\times 10^2 \text{ nm}^2/\text{sec.}$)
100	2.9
200	2.1

表 3-3. 酸分解性樹脂の脱保護物と酸拡散係数の研究例

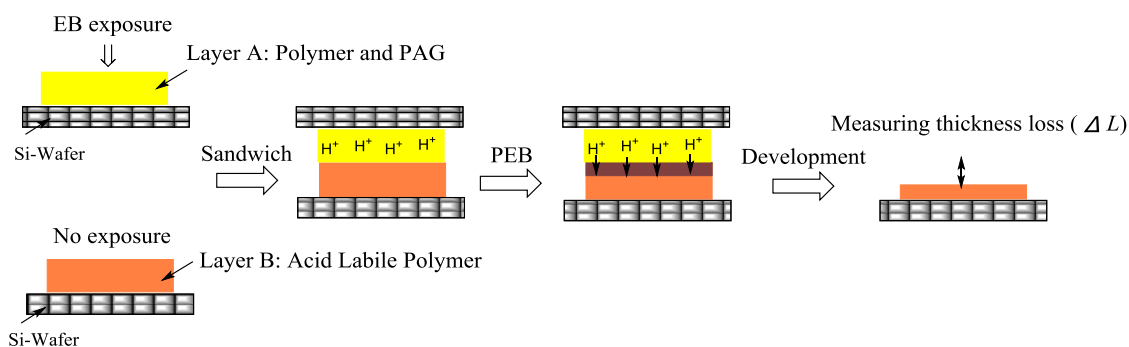
保護基ユニット	脱保護物の体積 (\AA^3)	拡散係数 ($\times 10^2 \text{ nm}^2/\text{sec.}$)
	90	2.3
	108	3.5
	157	7.2
	174	11

3.2 実験項

3.2.1 測定

酸拡散長の測定

酸拡散長の定量は、Bi-Layer 法を適用した (図 3-3)。シリコンウエハー上のレジスト膜が重なるように二枚重ねて評価した。下層膜は 500 nm 膜厚の酸分解性ポリマーから成り、上層膜は 60 nm の非酸分解性ポリマーと PAG から成る。上層膜から発生した酸が触媒反応を経由しながら下層膜に拡散し、下層膜はアルカリ可溶性に変化する。EB 露光により発生した酸は 120 °C 0 秒から 10 秒、20 秒、40 秒、90 秒で各ポストバークを実施し、2.38 % TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 水溶液で 23 °C 30 秒現像した。残存した膜厚をレーザー干渉計で測定し、現像後の膜厚 (ΔL) を見積もった。酸拡散長 (Ld) と酸拡散係数 (D) は、変形した Fick の式 (3-1) より算出した。



$$Ld = \Delta L = (2 \times D \times t_{PEB})^{1/2} \quad (3-1)$$

Ld : Diffusion length, ΔL : Developed film thickness, D : Diffusion coefficient, t_{PEB} : PEB time

図 3-3. 酸拡散係数の実験方法 (Bi-Layer 法)

[上層膜の感光層組成]

PAG-A: 6.8 wt%

バインダー**Polymer-C**: 93.2 wt%

(他のPAGは、**PAG-A**と等mol比で調整し、ポリマー量で固形分濃度を統一した)

[下層膜の感光層組成]

ポリヒドロキシスチレンポリマー: 100 wt%

EB 露光によるリソグラフィ評価

レジスト液は、フィルター濾過後、HMDS (Hexamethyldisilazanehexamethyldisilazane) 処理したシリコンウエハー上にスピコートし、120 °C 90 秒でプリベークし、膜厚 150 nm の膜を作成した。ウエハー上の膜を日立製 HL 750D (Vacc = 50 keV) により EB 露光し、110 °C 90 秒でポストベークを実施した。その後 2.38 %TMAH 水溶液で 23 °C 60 秒現像した。露光したウエハーは、日立製 CD-SEM (S-9220) と、日立製 X-SEM (S-4800) で分析した。

EUV 露光によるリソグラフィ評価

レジストサンプル A~F は HMDS 処理したシリコンウエハー上にスピコートし、110 °C 90 秒でプリベークし、膜厚 50 nm の膜を作成した。ウエハー上の膜を micro-exposure tool (MET) 露光機 (0.30 NA) 、45° rot-dipole illumination (σ radius / σ offset = 0.10 / 0.57) の条件で、EUV 露光した。レジスト A~D は、100 °C 90 秒でポストベークし、レジスト E、F は、90 °C 90 秒でポストベークを実施した。その後 2.38 %TMAH 水溶液で 23 °C 60 秒現像した。露光したウエハーは、日立製 CD-SEM (S-9220) で観察した。

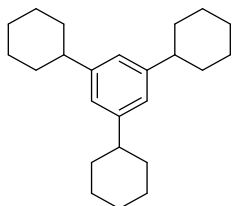
発生酸の分子体積の計算

評価に用いた PAG の発生酸の構造最適化計算は、Gaussian 09 プログラムを用い⁵、B3LYP/6-31+g(d,p) の計算レベルで実施した。発生酸の分子体積は、上記最適化した構造で、クロスアビリティ社製 Winmostar プログラムを用い、ファンデルワールス (VDW) 体積を算出した。

3.2.2 材料

合成、測定に用いた試薬、溶媒は、特に記載の無い限り、和光純薬工業、東京化成、Aldrich 社製の市販品を精製せずに使用した。

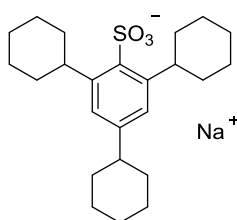
2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼン



シクロヘキシルベンゼン 50.0 g (312 mmol)に塩化アルミニウム 62.4 g (468 mmol)を加え、3 °C で冷却攪拌し、シクロヘキシルブロミド 152.6 g (936 mmol)をゆっくり滴下した。滴下後、室温で1時間攪拌し、その後攪拌せず2時間放置し、酢酸エチル 600 ml を投入した。更に氷水 100 g を投入し、有機層を分液操作により抽出し、得られた有機層を40 °C で減圧留去した。アセトン 100 ml を投入し、析出した結晶を濾取し、2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼン 68.2 g を得た (収率 67.4 %)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ =6.88 (s, 3H), 2.48-2.41 (m, 3H), 1.89-1.81 (m, 12H), 1.76-1.72 (m, 3H), 1.47-1.31 (m, 12H), 1.29-1.19 (m, 3H).

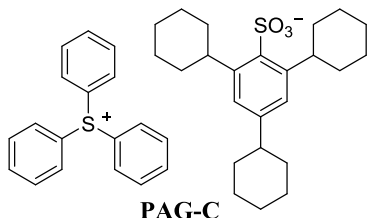
2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム



2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼン 30.0 g (92.4 mmol)を塩化メチレン 50 ml に溶解し、3 °C で冷却攪拌し、クロロスルホン酸 15.2 g (130 mmol)をゆっくり滴下した。滴下後、室温で5時間攪拌し、氷 10 g を投入後、50 w%水酸化ナトリウム水溶液を 40.0 g 投入した。更にエタノールを 20 ml 加え、50 °C で1時間攪拌後、不溶分を濾過除去し、40 °C で溶媒を減圧留去した。析出した結晶を濾取し、ヘキサン洗浄し、2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 30.0 g を得た (収率 76.1 %)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6) δ =6.87 (s, 2H), 4.22-4.10 (m, 2H), 2.44-2.31 (m, 1H), 1.82-1.62 (m, 15H), 1.42-1.15 (m, 15H).

トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリシクロヘキシルベンゼンスルホネート (PAG-C)

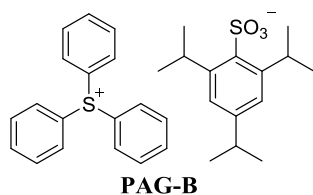


トリフェニルスルホニウム ブロミド 4.00 g (11.7 mmol)をメタノール 20 ml に溶解し、20 ml のメタノールに溶解させた 1,3,5-トリシクロヘキシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.00 g (11.7 mmol)の溶液を加えた。室温で2時間攪拌後、イオン交換水 50 ml を加えクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水で洗浄後、40 °C で減圧留去し、得ら

れた結晶をメタノール/酢酸エチル溶媒で再結晶した。これにより **PAG-C** を 5.00 g 得た (収率 79.9%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ =7.88-7.76 (m, 15H), 6.88 (s, 2H), 4.23-4.19 (m, 2H), 2.45-2.33 (m, 1H), 1.77-1.66 (m, 15H), 1.40-1.24 (m, 15H).

トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネート (**PAG-B**)

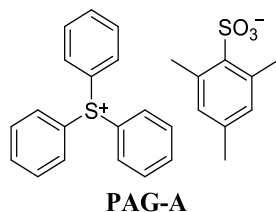


2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホニルクロリド 5.00 g (16.5 mmol) にエタノールを 20 ml 加え、50 w% 水酸化ナトリウム水溶液を 40.0 g 投入した。50 °C で 1 時間攪拌後、不溶分を濾過除去し、40 °C で溶媒を減圧留去した。析出した結晶を濾取し、ヘキサン洗浄し、2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3.90 g を得た (収率 77.1%)。

トリフェニルスルホニウム ブロミド 4.0 g (11.7 mmol) をメタノール 20 ml に溶解し、20 ml のメタノールに溶解させた 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホン酸ナトリウム 3.58 g (11.7 mmol) 溶液を加えた。室温で 2 時間攪拌後、イオン交換水 50 ml を加えクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水で洗浄後、40 °C で溶媒を減圧留去し、得られた結晶をメタノール/酢酸エチル溶媒で再結晶した。これにより **PAG-B** を 5.10 g 得た (収率 80.0%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ =7.89-7.76 (m, 15H), 6.94 (s, 2H), 4.59 (dt, J =13.6, 6.8 Hz, 12H), 2.79 (dt, J =13.6, 6.8 Hz, 12H), 1.16 (d, J =6.8 Hz, 6H), 1.10 (d, J =6.8 Hz, 12H).

トリフェニルスルホニウム 2,4,6-トリメチルベンゼンスルホネート (**PAG-A**)

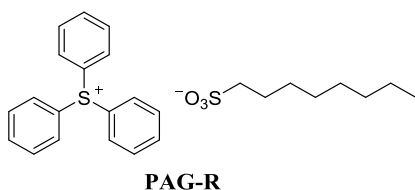


トリフェニルスルホニウム ブロミド 4.00 g (11.7 mmol) をメタノール 20 ml に溶解し、20 ml のメタノールに溶解させた 2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸ナトリウム 2.60 g (11.7 mmol) 溶液を加えた。室温で 2 時間攪拌後、イオン交換水 50 ml を加えクロロホルム

ムで抽出した。得られた有機層を水で洗浄後、40 °C で溶媒を減圧留去し、得られた結晶をメタノール/酢酸エチル溶媒で再結晶した。これにより **PAG-A** を 3.90 g 得た (収率 72.3 %)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, Acetone- d_6) $\delta=7.98\text{-}7.79$ (m, 15H), 6.72 (s, 2H), 2.62 (s, 6H), 2.16 (s, 3H).

トリフェニルスルホニウム 1-オクタンスルホネート (**PAG-R**)



トリフェニルスルホニウム ブロミド 4.0 g (11.7 mmol)をメタノール 20 ml に溶解し、20 ml のメタノールに溶解させた 1-オクタンスルホン酸ナトリウム 2.53 g (11.7mmol)溶液を加えた。室温で2時間攪拌後、イオン交換水 50 ml を加えクロロホルムで抽出した。得られた有機層を水で洗浄後、40 °C で溶媒を減圧留去し、**PAG-R** を 4.05 g 得た (収率 76.1 %)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) $\delta=7.89\text{-}7.77$ (m, 15H), 2.39-2.35 (m, 2H), 1.55-1.53 (m, 2H), 1.32-1.18 (m, 10H), 0.85 (t, $J=6.4$ Hz, 3H).

アセタール保護した酸分解性ポリマー**Polymer-A~C** は文献記載の方法で合成した⁶。

3.3 結果

3.3.1 スルホニウム塩のアニオンの設計

スルホン酸基の周りの剛直性や立体障害の大きさが、レジスト膜中での酸拡散に与える影響を調査するため、フレキシブルな鎖状構造を有する **PAG-R** を比較化合物とし、スルホン酸基の立体障害の大きさを段階的に制御した **PAG-A**~**C** を設計した (図 3-4、図 3-5)。

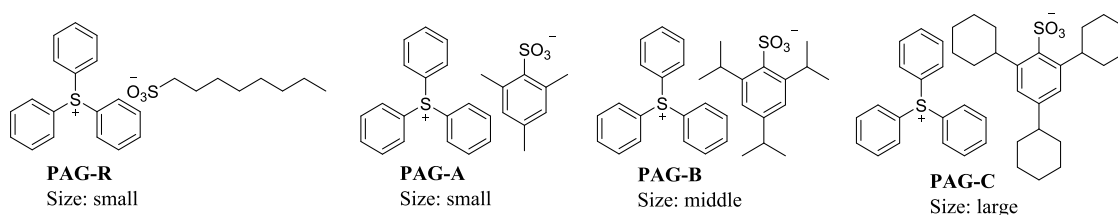


図 3-4. アニオンサイズを制御したスルホニウム塩の設計

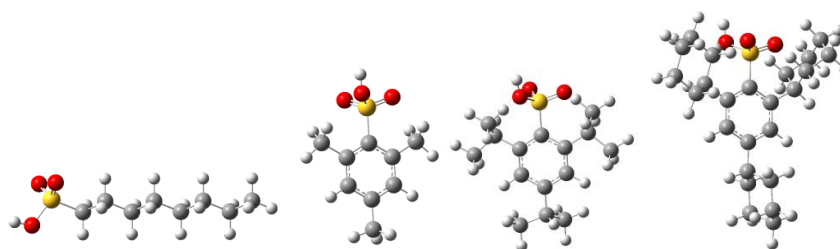
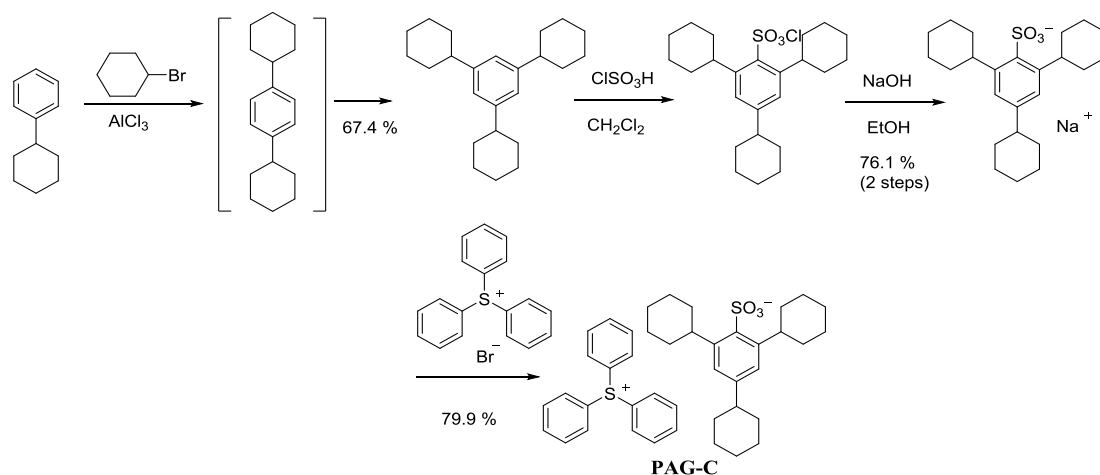


図 3-5. 理論計算によるスルホン酸の最安定構造
(B3LYP/6-31+g(d,p)レベルで計算)

3.3.2 立体障害の大きいスルホン酸アニオンを有するスルホニウムの合成

スルホン酸基の周りの立体障害を最も大きくした **PAG-C** は、スキーム 3-1 の合成ルートで合成した。まずシクロヘキシルベンゼンとシクロヘキシルブロミドを原料に Friedel-Crafts 反応⁷を利用し、無溶媒条件下にすることで、四置換体の生成を抑え、1,3,5-トリシクロベンゼンを選択的に合成した。この際、1,4-ジシクロヘキシルベンゼン中間体を経由後、異性化を伴いながら、1,3,5-トリシクロヘキシルベンゼンが生成することを確認している。また溶媒を使用すると更に反応が異性化を伴いながら進行し、1,2,4,5-トリシクロヘキシルベンゼンが主生成物となることが分かった。続いて、トリシクロベンゼンをクロルスルホン酸でスルホニルクロリド化、その後加水分解することで、所望のスルホン酸アニオンを合成した。最後にスルホニウムブロミドとの塩交換を行い、**PAG-C** を合成した。



スキーム 3-1. **PAG-C** の合成ルート

3.3.3 スルホン酸構造の違いによる酸拡散性

合成した **PAG** の酸拡散長は、Bi-Layer 法による膜減り実験により測定した。現像後の上層膜厚 (ΔL) の **PEB** の時間依存性を図 3-5 に示す。また、図 3-6 のプロットから計算した拡散係数 (D) と拡散長 (L_d) のデータを表 3-4 に示す。

その結果、**PAG-A**~**C** と酸の体積が大きくなるに従い、酸拡散長が低下することが明らかになった。特に、**PAG-R** に比べ、酸基周りの立体障害が最も大きい **PAG-C** にすることで、拡散長 (L_d) は、 1.07×10^3 nm から 13.5 nm まで低下できることが分かった。一方、フレキシブルな鎖状構造を有する **PAG-R** は拡散長が非常に大きかった。以上より酸基構造の剛直性、及び、酸基周りがの立体障害の大きさが酸拡散長を低下させるのに有効であることが明らかになった。

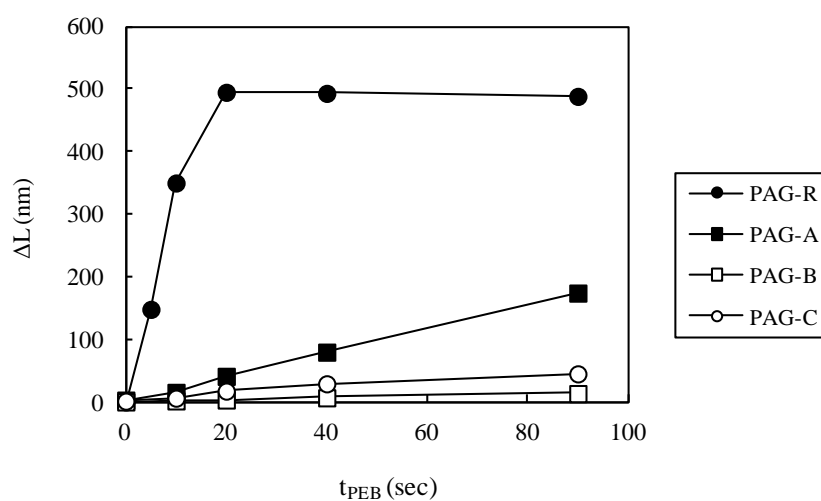


図 3-6. **PAG** 種を変更した時の **PEB** 時間依存性 (t_{PEB}) と現像後の膜厚変化(ΔL)

表 3-4. PAG の発生酸の体積、拡散係数 (D)、拡散長 (Ld)

PAG	Acid size (\AA^3)	Diffusion coefficient D (nm^2/sec)	Diffusion length Ld (nm, 90 sec PEB)
PAG-R	188	79.8	1.07×10^3
PAG-A	175	13.0	1.74×10^2
PAG-B	275	3.44	46.2
PAG-C	393	1.01	13.5

3.3.4 スルホン酸構造の違いによる酸拡散性に関する考察

高分子膜中の酸拡散挙動に関しては、直接的な解析が望まれているが、拡散係数の値が極めて小さいため、これまでほとんど解析が行われていない。一方で、分子動力学計算によるシミュレーション解析が行われており、ポリヒドロキシスチレン (PHS) 高分子中のパラトルエンスルホン酸 (PTS) の酸拡散機構が報告されている⁸。一般に正負イオンはイオン対として拡散すると考えられているが⁹、 H_3O^+ と PTS^- の拡散係数を MD 計算により解析すると H_3O^+ の拡散係数の方が大きく、両イオンは完全な対をなしていないことが述べられている (図 3-7)。また、 H_3O^+ は PHS 側鎖の水酸基に囲まれて相互作用していることが示唆されている。

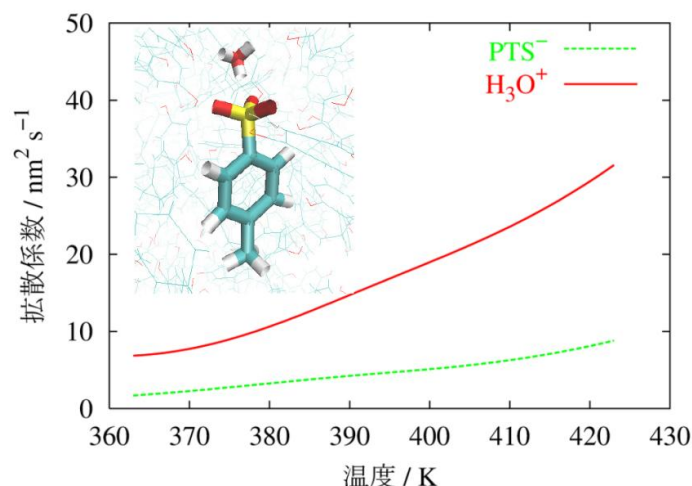


図 3-7. PHS 中の H_3O^+ と PTS^- の拡散係数の MD 計算の報告例

一方で、本研究の酸構造は、スルホン酸基周りの置換基導入により、分子内の水素結合の形成が予想された。そこで分子内水素結合の効果を見積もるため、DFT (Density Functional Theory) 計算による最安定構造化からスルホン酸基に隣接する置換基の C-H

基の H 原子とスルホン酸の水酸基の O 原子との距離を算出した (図 3-8)。その結果、o 位に置換基を有するベンゼンスルホン酸タイプは、H 原子と O 原子との距離がファンデルワールス半径内の短い距離にあり¹⁰、予想通り分子内の水素結合を形成していることが示唆された。また、スルホン酸基に隣接の C-H 基の H 原子とスルホニル基の O 原子との距離も同様にファンデルワールス半径内の短い距離にあり分子内水素結合を形成していることが示唆された。このため、**PAG-C** から発生するスルホン酸基と **PHS** 樹脂との相互作用は弱いことが推察された。**PAG-C** の低拡散性の理由としては、詳細は不明であるが、スルホン酸基周りの置換基導入による疎水性の向上により、**PHS** 樹脂間の相互作用から排除されて、疎水的な環境場に拘束されたため、酸拡散性が低下したと推察している。今後、酸分子構造の違いによる高分子中の MD 計算により、詳細な酸拡散挙動を解析することが課題である。

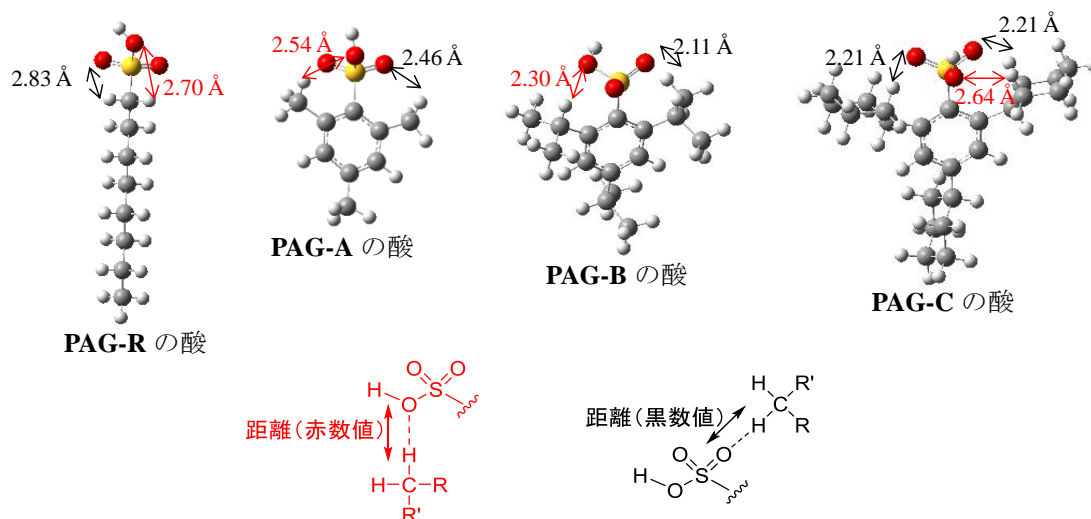


図 3-8. DFT 計算による原子間距離
(B3LYP/6-31+G(d,p)レベルにより計算)

3.3.5 EB 露光によるリソグラフィー特性

パターン形成への酸拡散長の影響を明らかにするために 100 nm のライン/スペースパターンと 200 nm の孤立したラインパターンを 50 keV の加速電圧の EB 露光機で描画した。図 3-9 に **PAG-R**、**PAG-A**、**PAG-B**、**PAG-C** を含む 100 nm のライン/スペースの 패턴の断面像を示す。**PAG-R** は丸みを帯びたテーパ形状が得られた。一方、**PAG-A**、**PAG-B**、**PAG-C** は矩形なパターンが得られた。極端に大きな酸拡散長の **PAG-R** の系は、光学像のボケを引き起こし、パターンプロファイルの劣化を引き起こしたことが推定される。

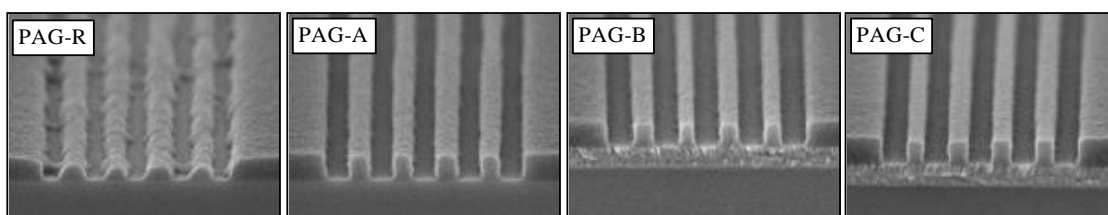


図 3-9. **PAG-R**、**PAG-A**、**PAG-B**、**PAG-C** を含むレジストの SEM 断面（100 nm ライン/スペースパターン）

図 3-10(a)は、100 nm のライン/スペースパターンでの感度に対する EL をプロットした。また同一感度での比較ができるように、**PAG-C** でアミンの濃度を変え、感度を変動させたプロットを追加した。

その結果、酸の拡散長を低下させることにより、EL の増加が観察された。すなわち、酸の低拡散化により露光量変動時の寸法変動が抑えられている。また最も大きな体積を有する **PAG-C** を使用することで高感度な領域でも高い EL を示すことが観察された。同様に、200 nm の孤立パターンにおいても、**PAG-C** の EL は、**PAG-B** に比較して、有利な値を示した（図 3-10 (b)）。これらの結果は、酸の拡散長を抑制することによって、感度を維持したまま EL 性能を改良できることを示している。

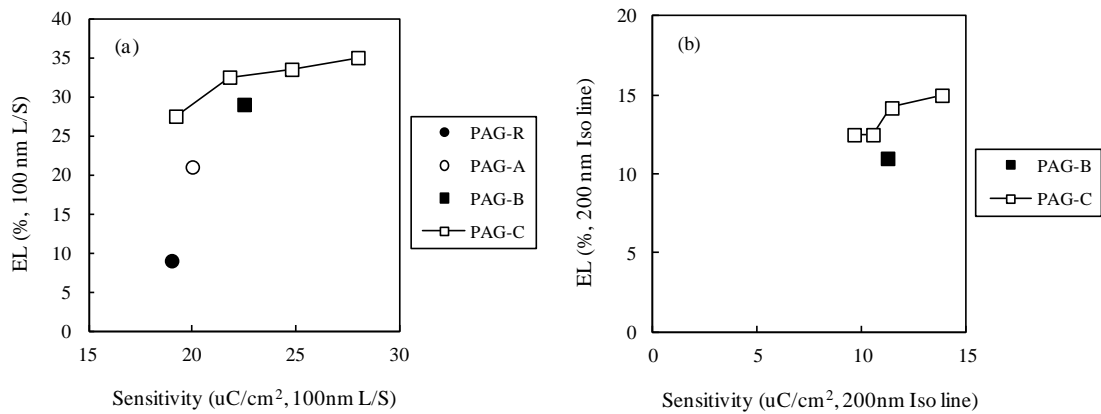


図 3-10. EL と感度の関係 (a) 100 nm ライン/スペースパターン、(b) 200 nm 孤立ラインパターン

図 3-11 は 100 nm の孤立スペースパターンでの感度に対する LER のプロットを示す。PAG-R を除いて、LER と $1/(\text{sensitivity})^{1/2}$ は、リニアな相関関係が得られた。これは、PAG-R を除いて、酸拡散長に比べて大きいピッチに対しても、ショットノイズ（少ないフォトン数に起因した反応のバラツキによるノイズ）が LER の支配因子であることを示唆している。そのため、酸拡散長の増大に伴い反応が促進し、ショットノイズ起因の LER を良化させると予想されるが、酸拡散長を極端に増大した PAG-R は、コントラスト像のボケを引き起こし、パターンプロファイルと LER が劣化している。以上から、酸拡散長の適切な制御が、LER、感度を同時に改良するのに必要であることが示唆される。

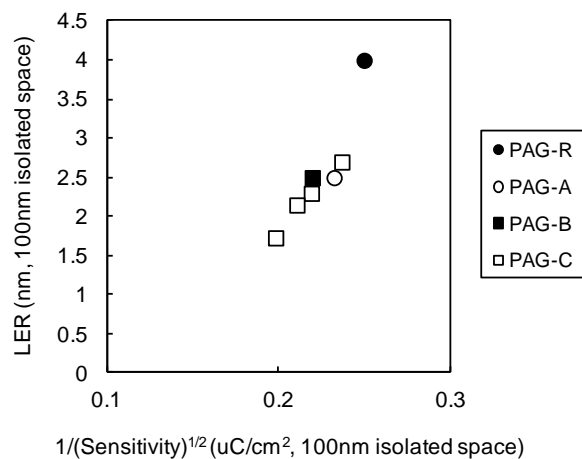


図 3-11. LER と感度の関係 (100 nm 孤立スペースパターン)

3.3.6 EUV 露光によるリソグラフィー特性

PAG-B と **PAG-C** を含むレジスト **A~F** の EUV のリソグラフィー特性を評価するため、EUV 露光機によりハーフピッチ 38 nm~20 nm のパターンを形成した。これらのレジストは、アミンの構造、アミンの濃度、PAG の濃度を統一している。

表 3-5 は、レジスト **A~F** の EUV 露光でのパターン評価結果をまとめた。酸拡散長を抑制できる **PAG-C** を使用することによって、大きな EL を示し改良した。また、レジストのトータル性能の指標を示す式 (3-2) の *Z-factor* が向上し、ハーフピッチ 30 nm 以下のパターン形成において、9 %~51 % 程度の範囲で大きく改良することが明らかになった。

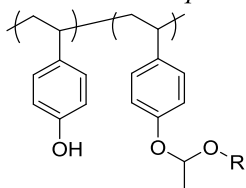
$$Z\text{-factor} = (\text{Resolution})^3 \times (\text{LER})^3 \times (\text{Sensitivity}) \quad (3-2)$$

表 3-5. Resist A~F の EUV パターンニング評価結果

Resist	Polymer	PAG	EL (%)	Resolution (nm)	Sensitivity* ¹ (mJ/cm ²)	LER* ² (nm)	Z-factor* ³	Z-factor 改良効果
Resist-A	Polymer-A	PAG-B	17.9	30	6.9	5.2	5.04 × 10 ⁻⁰⁸	} 51 %
Resist-B	Polymer-A	PAG-C	20.8	22	15.3	3.9	2.48 × 10 ⁻⁰⁸	
Resist-C	Polymer-B	PAG-B	13.5	28	10.4	4.2	4.03 × 10 ⁻⁰⁸	} 46 %
Resist-D	Polymer-B	PAG-C	12.3	24	11.4	3.7	2.16 × 10 ⁻⁰⁸	
Resist-E	Polymer-C	PAG-B	14.2	28	7.8	5	4.28 × 10 ⁻⁰⁸	} 9 %
Resist-F	Polymer-C	PAG-C	18.1	24	12.2	4.8	3.89 × 10 ⁻⁰⁸	

*¹ At 32 nm hp, after LBNL dose calibration. *² Average of 38 nm hp to 30 nm hp. *³ Obtained using equation (3-2).

Acetal Protective *p*-PHS Polymer



Polymer-A (R: small alkyl group)
Polymer-B (R: middle alkyl group)
Polymer-C (R: large alkyl group)

図 3-12 は、ハーフピッチ 30 nm 以下のパターンの CD-SEM 像を示している (45° rot-dipole illumination with 0.30 NA.)。限界解像性は、**PAG-C** を用いることでパターンの膜減りと断線が改良し大幅に良化していることが分かる。また、*Z-factor* も改善している。以上の結果から、過剰な酸拡散長の増大は、未露光部分の脱保護反応を進行させ、パターンの膜減りと断線を引き起こす一方、酸拡散長の抑制は、解像性の改良に有効であることが明らかになった。

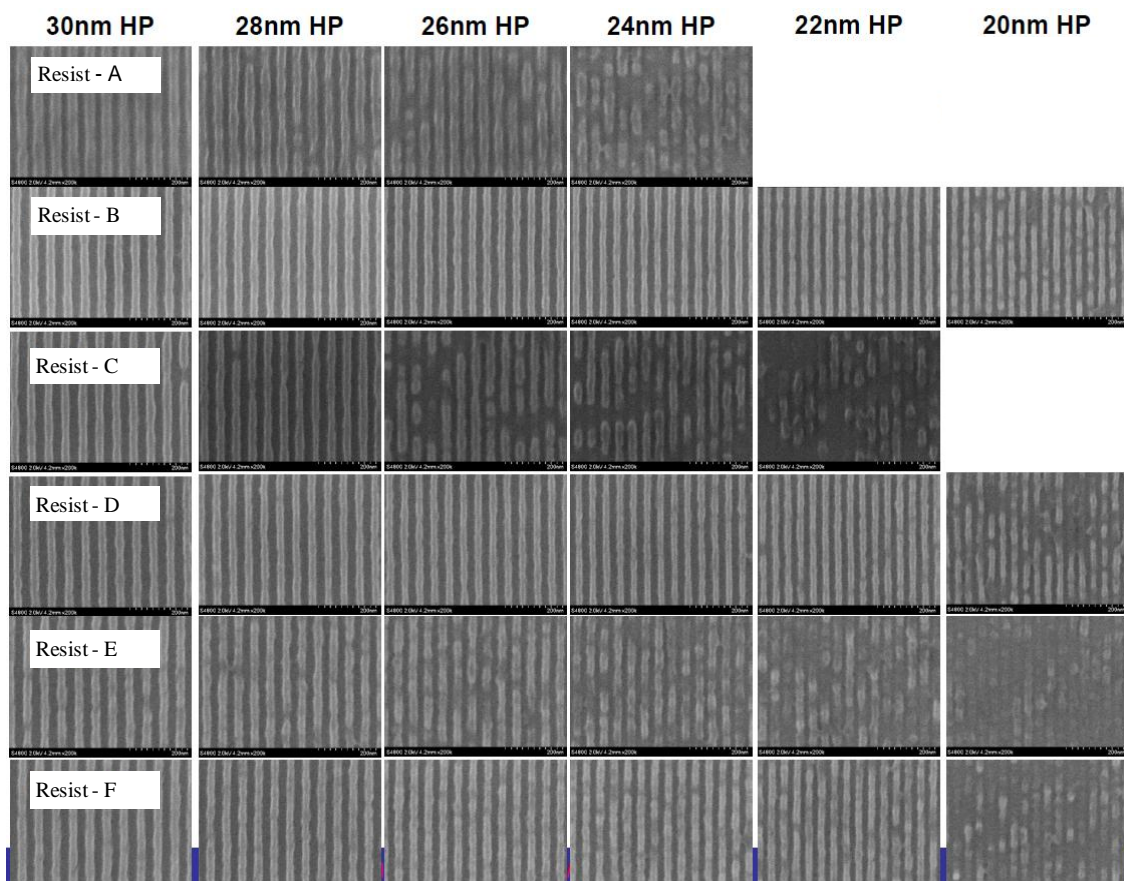


図 3-12. Resist A~F の EUV パターニング結果

Illumination condition of 45° rot-dipole illumination ($\sigma_{radius} / \sigma_{offset} = 0.10 / 0.57$) with 0.30 NA using a micro-exposure tool (MET) at LBNL operated by SEMATECH. Resist A, -C, and -E contain **PAG-B**, and Resist B, -D, and -F contain **PAG-C**.

続いて、図 3-13 に LER と解像性の関係を示した。**PAG-B** の代わりに **PAG-C** を使用することで、酸の拡散長を抑制し、LER と解像性が共に改良することが明らかになった。またハーフピッチ 22 nm の解像性は LER 3.9 nm まで改善できることが分かった。今後

更なる酸拡散長を抑制した PAG の開発により、LER と解像性の性能を改善できる可能性が示唆される。

図 3-14(a)は、感度と LER の関係を示している。EB 露光した際の結果と同様に、高感度化させると LER は悪化する傾向にある。図 3-14 (b)で示した解像性と感度の関係にも同じ傾向が見られ、高感度化させると解像性は劣化する傾向であった。同じ脱保護反応率に到達するために、高拡散性の PAG の系に比べ、低拡散性の PAG の系は多くの酸を必要とする、すなわち、高い露光エネルギーを必要とするためだと考えられる。最終的に LER と解像性を満足しながら高感度化を達成することが重要であり、今後の改善が必要である。

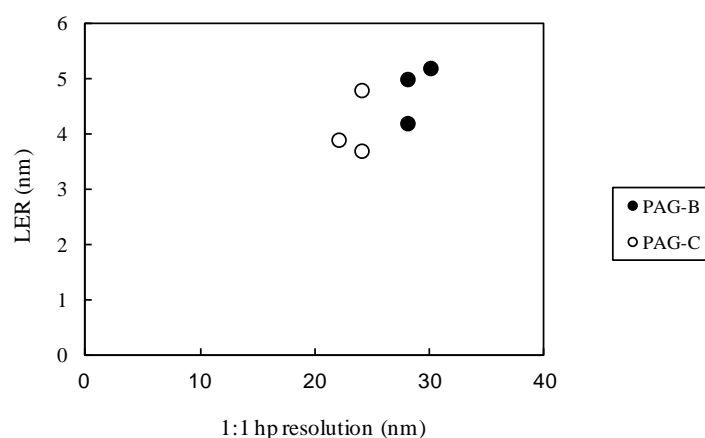


図 3-13. Resist A ~ F の 1:1 hp 解像性と LER の関係
EUV exposure (NA 0.30) using a MET

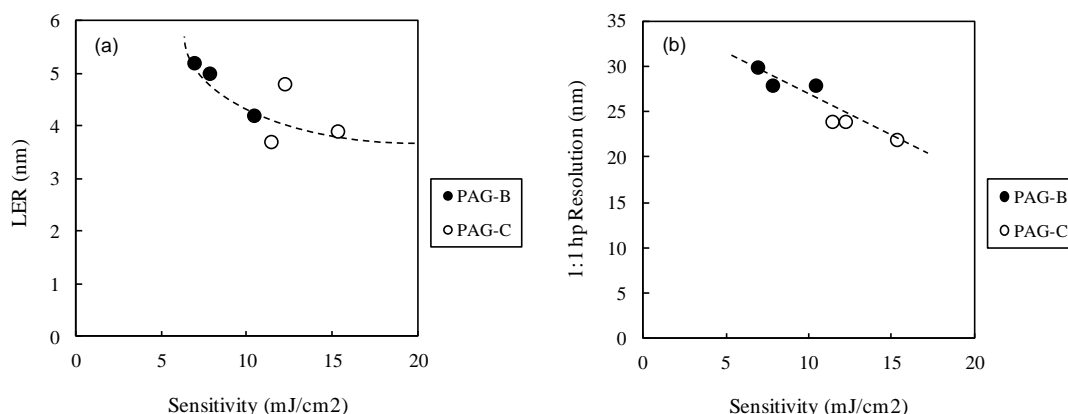


図 3-14. (a) 感度と LER の関係、(b) 限界解像性と感度の関係
Resist A ~ Resist F under EUV exposure (NA 0.30) using a MET

3.4 結論

スルホン酸のアニオン構造を制御した新規な PAG の設計と合成を行い、Bi-Layer 法を用いた評価により拡散長 (L_d) と拡散係数 (D) を測定した。その結果、PAG のアニオン構造の分子サイズにより、これらの特性が大きく変化し、**PAG-A~C** と酸の体積が大きくなるに従い、酸拡散長が低下することが明らかになった。特に、ベンゼンスルホン酸基の周りの立体構造を嵩高くした **PAG-C** を利用したレジストは酸拡散長を 13.5 nm 程度に抑制できることを示した。また、フレキシブルな鎖状構造を有する **PAG-R** は拡散長が非常に大きく、酸基構造の剛直性、及び、酸基周りの立体障害の大きさが酸拡散長を低下させるのに有効であることが明らかになった。一方で、アニオン構造の違いによる酸拡散挙動の詳細な機構に関しては、分子動力学計算による詳細な解析が必要であることを提起している。

また、EUV 露光と EB 露光のリソグラフィ性能の結果から、EL、解像性、LER 性能は、酸拡散長を抑制することで改良できることが判り、レジストのトータル性能の指標である *Z-factor* は 9%~51% 改良することに成功している。一方で、LER と解像性を満足しながら高感度化を達成することが重要であり、今後の改善が必要である。酸拡散長がレジスト性能に与える影響に関する本研究は、20 nm 以下の世代の半導体デバイス製造を実現するレジスト設計の一つの有効な知見を与えると考えている。

3.5 引用文献

- ¹ a) ITRS, The International Technology Roadmap for Semiconductors, (2007).
b) Wallow, T.; Higgins, C.; Brainard, R.; Petrillo, K.; Montgomery, W.; Koay, K. C.-S.; Denbeaux, G.; Wood, O.; Wei, Y. *Proc. SPIE*, (2008) **6921**, 69211F.
c) Kawamura, D.; Kaneyama, K.; Kobayashi, S.; Santillan, J. J.; Itani, T. *Proc. SPIE*, (2008) **6923**, 692313.
d) Ma, A.; Park, J.-o.; Dean, K.; Wurm, S.; Naulleau, P. *Proc. SPIE*, (2008) **6921**, 69213O.
- ² Ito, H. *Adv. Polym. Sci.*, (2005) **172**, 37.
- ³ a) Nakamura, J.; Ban, H.; Tanaka, A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1992) **31**, 4294.
b) Van Steenwinckel, D.; Lammers, J. H.; Leunissen, L. H. A.; Kwinten, J. A. J. M. *Proc. SPIE*, (2005) **5753**, 269.
c) Shin, J.; Ma, Y.; Cerrina, F. *J. Vac. Sci. Technol. B*, (2002) **20**, 2927.
d) Yoshizawa, M.; Moriya, S. *J. Vac. Sci. Technol. B*, (2002) **20**, 1342.
e) Schmida, G. M.; Stewart, M. D.; Wangb, C.-Y.; Vogtb, B. D.; Prabhub, V. M.; Linb, E.

- K.; Willson C. G. *Proc. SPIE*, (2004) **5376**, 333.
- f) Kawakami, T.; Nagai, T.; Nishimura, Y.; Shima, M.; Kusumoto, S.; Shimokawa, T. *Proc. SPIE*, (2007) **6519**, 65193K.
- ⁴ a) Van Steenwinckel, D.; Lammers, J. H.; Koehler, T.; Brainard, R. L.; Trefonas, P. *J. Vac. Sci Technol. B*, (2006) **24**, 316.
- b) Van Steenwinckel, D.; Gronheid, R.; Lammers, J. H.; Myers, A. M.; Van Roey, F.; Willems, P. *Proc. SPIE* (2007) **6919**, 65190V.
- ⁵ Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., (2016) Wallingford CT.
- ⁶ a) Malik, S.; Blackeney, A. J.; Ferreira, L.; Maxwell, B.; Drissche, V.V.; Whewell, A.; Sarubbi, T.R.; Bowden, M. J.; Fujimori, T.; Tan, S.; Aoai, T.; Uenishi, K.; Kawabe, K.; Kokubo, T. *J Photopolym. Sci. Technol.*, (1999) **12**, 591.
- b) Fujimori, T.; Tan, S.; Aoai, T.; Nishiyama, F.; Yamanaka, T.; Momota, M.; Kanna, S.; Kawabe, Y.; Yagihara, M.; Kokubo, T.; Malik, S.; Ferreira, L. *Proc., SPIE*, (2000) **3999**, 579.
- ⁷ Ghiaci, M.; Asghari, J. *Synth. Commun.*, (1998) **28**, 2213.
- ⁸ Noguchi, T.; Takayanagi, M.; Nagaoka, M. 第7回分子科学討論会, (2013) 4P118.
- ⁹ Cussler, E. L. *Diffusion* 2nd Ed., Cambridge University Press, (1997) 142.
- ¹⁰ a) Joesten, M. D.; Schead, L. J. *Hydrogen Bonding*, (1974) Marcel Dekker, Inc., New York.
- b) 西尾元宏, “有機化学のための分子間力入門”, (2008) 講談社サイエンティフィク.

第4章 超強酸を発生する新規酸増殖剤の開発研究

4.1. 序論

酸増殖剤は、別の酸発生剤から発生した酸を触媒反応のトリガーとして利用し、自身が連鎖的に分解して、より多くの酸を発生することができる酸プレカーサー化合物である (図 4-1)¹。酸増殖剤の分解のトリガーとしては、PAG を露光して発生させた酸を利用することが一般的である。これまでに多くの種類の酸増殖剤が報告されており²⁻⁷、酸触媒反応を利用したフォトポリマー材料に適用されている (図 4-2)。

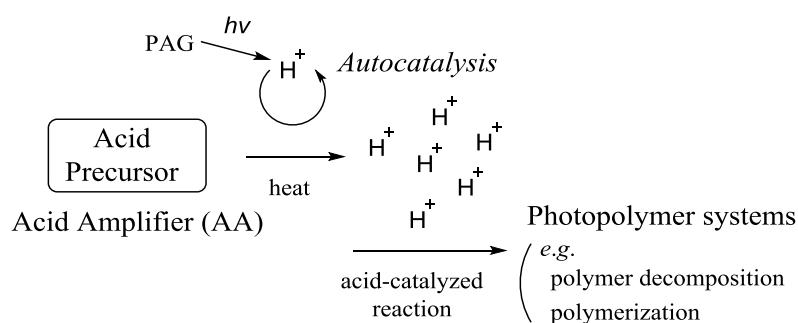


図 4-1. 酸増殖剤の作用機構

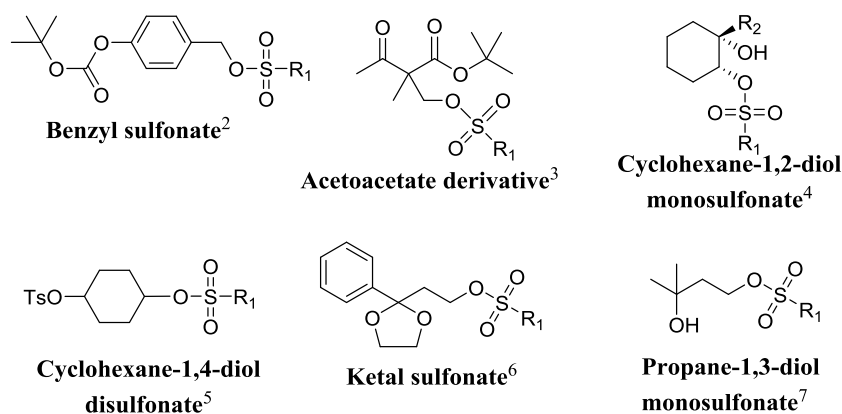


図 4-2. 酸増殖剤の代表的な構造

酸増殖剤は、PAG と酸分解性ポリマーを有する化学増幅系フォトレジストにも適用されており、特に最近では、露光光源の出力不足の懸念があり、高感度化が求められている EUV レジストへの適用が報告されている³。

一般的な酸増殖剤は、アリアルスルホン酸などレジスト用途で使用される酸の中では比較的弱い酸が利用されてきた。しかし最近になって、パーフルオロアルカンスルホン酸やフッ素化されたアルキルスルホン酸など、超強酸⁴と呼ばれる強酸を発生する酸増殖剤の研究が報告されている（図 4-3）⁵。一方で、これらの超強酸を発生する酸増殖剤は、合成の難しさと熱安定性の低さから、研究例が限られていた。

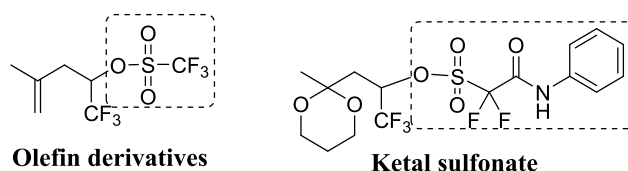


図 4-3 超強酸を発生する酸増殖剤の代表的な構造

また近年、半導体フォトレジストで主流になっている ArF レジストでは、従来の反応性の高いアセタール保護基を有するヒドロキシシチレン系ポリマーに対し、反応性の低い三級アルキルエステル保護基を有するアクリル系ポリマーが酸分解性ポリマーとして広く利用されるようになった。三級アルキルエステル保護基を分解させるには、フッ素化されたアルキルスルホン酸のような超強酸が必要とされ、酸増殖剤も超強酸を発生するタイプが必要になっている。

ビス（パーフルオロアルキル）スルホンイミド酸は、パーフルオロアルキルスルホン酸と同様、若しくは、それ以上の超強酸を示すことが知られている⁶。このスルホンイミド酸は、化学増幅レジストの脱保護反応への利用だけでなく⁷、エステル化反応やカチオン重合反応の触媒としても利用できることが報告されている⁸。非常に有用性が高いにもかかわらず、今まで酸増殖剤への適用の報告例は無かった。

本研究では、超強酸を発生する新規な酸増殖剤を開発するために、ジスルホンイミド基を有する β -ケタール化合物を設計し合成を行った。そして、本化合物の酸分解挙動、及び、ポリマー膜での酸発生効率と熱安定性を評価した。更に、ポジ型化学増幅レジストへ適用し、リソグラフィ特性として感度への影響を明らかにした。

4.2 実験項

4.2.1 測定

一般的な測定

NMR は、Varian 社製 Gemini 300 を使用し、 $^1\text{H-NMR}$ は 300 MHz、 $^{19}\text{F-NMR}$ は、282 MHz で測定した。

UV-Vis スペクトルは、Varian 社製 Carry-5 spectrophotometer で測定した。

EB 露光における酸発生量の定量

レジストサンプルは、PAG 5 (10 w%)、アセタール保護ヒドロキシスチレンポリマー 4 ($m/n=70/30$)、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールメチルエーテル (50/50, v/v) を混合した。酸増殖剤 1 (10 w%) の添加系は、ポリマー量を調整することで固形分濃度を一定にした。また酸増殖剤 3 は、酸増殖剤 1 と等 mol 比で調整した。

調整したレジスト溶液をシリコンウエハー上にスピコートし、100 °C で 90 秒プリベークし、膜厚 100 nm のレジスト膜を作成した。この膜を 60 keV 加速電圧の EB 露光機で露光し、90、110、130 °C 90 秒で各ポストベークを実施した。

続いて、THF 溶液にレジスト膜を溶解し、pH 指示薬 (imida-oxa carbocyanine dye) を加えて、485 nm に発現した UV 吸収スペクトルを測定し、酸発生量を定量した (図 4-4)。

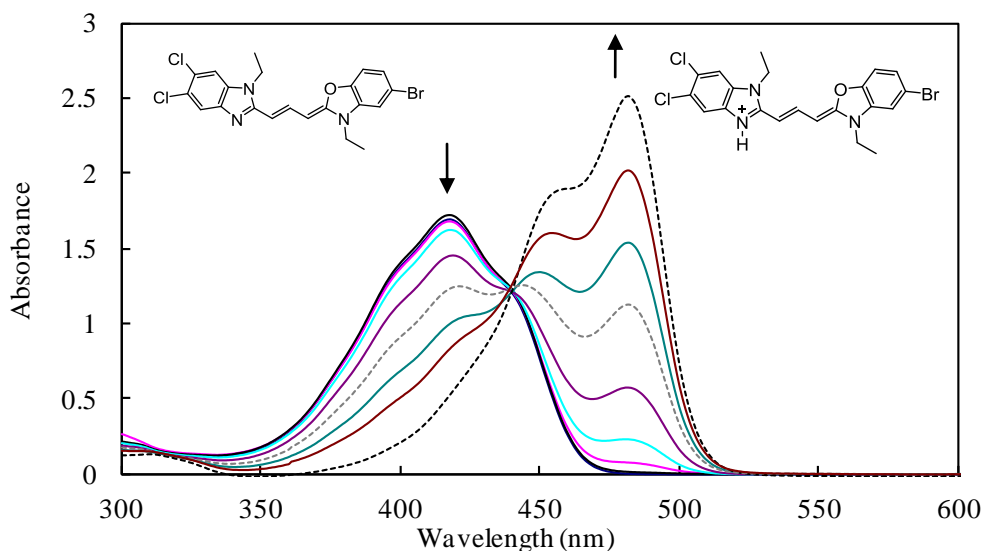


図 4-4. 酸発色色素の UV/vis 吸収スペクトル変化 (EB 露光後のレジスト膜の抽出液)

レジスト膜の感度特性

レジストサンプルは、10 w%のPAG 7、塩基として、1 w%のトリ-n-オクチルアミン、89 w%の*t*-ブチルメタクリレート / γ -ブチロラクトンメタクリレートのポリマー**6** (*m/n*=50/50)をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールメチルエーテル (50/50, v/v)溶液に混合することによって調整した。酸増殖剤**1**の添加量の変更は (0, 4.2, 8.4, 12.6 w%)、ポリマー量を置き換え、固形分濃度を一定にした。レジスト溶液は、フィルター濾過後、シリコンウエハー上にスピコートし、100 °C 90秒プリバークし、350 nmの膜厚のレジスト膜を作成した。その後、193 nmで露光し (ASML社製、PAS1100 ArF laser scanner, dipole or annular or conventional illumination system)、110 °C 90秒でポストバークし、2.38 w%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像した。残存膜厚を測定することで感度曲線を算出した。

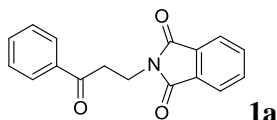
化合物の生成エンタルピーの計算

クロスアビリティ社製 Winmostar プログラムを用い、配座探索プログラム Balloom(version 1.5.0.1143)を用いて求めた最安定配座を求めた。続いて求めた最安定配座を使用して、Gaussian 09 プログラムを用い⁹、B3LYP/6-31+g(d,p)の計算レベルで各化合物の最安定構造の生成エンタルピーを求めた。

4.2.2 材料

合成、測定に用いた試薬、溶媒は、特に記載の無い限り、和光純薬工業、東京化成、Aldrich 社製の市販品を精製せずに使用した。

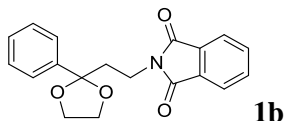
2- (3-オキシ-3-フェニルプロピル) イソインドリン-1,3-ジオン(**1a**)¹⁰



フタルイミドカリウム塩 11.0 g (59.2 mmol)をトルエン 100 ml に溶解し、3-クロロプロピオフェノン 10.0 g (59.3 mmol)を加え、100 °C 5 時間反応液を攪拌した。反応液を室温に冷却後、析出した結晶を濾取し、ヘキサンでかけ洗いし、12.2 g の **1a** を収率 73.7 % で得た。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ =7.89-7.73 (m, 2H), 7.96-7.70 (m, 6H), 7.56-7.43 (m, 3H), 4.15 (t, *J*=7.2 Hz, 2H), 3.43 (t, *J*=7.2 Hz, 2H).

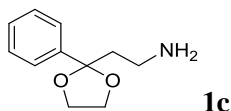
2- [2- (2-フェニル-1,3-ジオキソラン-2-イル) エチル] イソインドール-1,3-ジオン(**1b**)



1a 5.65 g (20.2 mmol) をトルエン 30 ml に溶解し、エチレングリコール 3.77 g (60.7 mmol) と p-トルエンスルホン酸一水和物 348 mg (2.02 mmol) を加えた。ディーンスタークと冷却管を取り付けたナスフラスコを使用して反応液の水分を留去しながら 8 時間激しく還流した。反応終了後、室温に冷却し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えてクエンチし、酢酸エチルで有機層を抽出した。有機層を水、飽和食塩水の順で洗浄し、硫酸マグネシウムを加え、乾燥した。エバポレーターで溶媒を減圧留去後、濃縮生成物をシリカゲルクロマトグラフィーで精製し(酢酸エチル/ヘキサンの 9-17 w% の傾斜溶離液)、4.81 g の **1b** を収率 33.9 % で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ =7.89-7.73 (m, 2H), 7.70-7.67 (m, 2H), 7.46-7.43 (m, 2H), 7.30-7.20 (m, 3H), 4.03 (t, J =6.9 Hz, 2H), 3.87 (t, J =6.6 Hz, 2H), 3.75 (t, J =6.6 Hz, 2H), 2.32 (t, J =6.9 Hz, 2H).

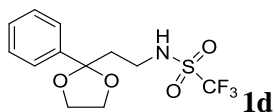
2-(2-フェニル-1,3-ジオキソラン-2-イル)エタンアミン(**1c**)



化合物 **1b** 2.22 g (6.86 mmol) のメタノール溶液にヒドラジン一水和物 687 mg (13.7 mmol) を加え、2 時間反応液を還流した。続いてセライト濾過で析出物を除去し、溶媒を減圧留去した。水酸化カリウムのメタノール溶液を反応液に注ぎ、セライト濾過で析出物を再度除去し、1.11 g の **1c** を得た (収率 83.7 %)。

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ =7.37-7.26 (m, 5H), 4.03 (t, J =6.6 Hz, 2H), 3.76 (t, J =6.6 Hz, 2H), 2.74 (t, J =6.6 Hz, 2H), 2.07 (t, J =6.6 Hz, 2H).

1,1,1-トリス(フルオラニル)-N-[2-(2-フェニル-1,3-ジオキソラン-2-イル)エチル]メタン スルホンアミド(**1d**)



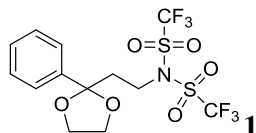
2-(2-フェニル-1,3-ジオキソラン-2-イル)エタンアミン **1c** 5.20 g (26.9 mmol) のクロロ

ベンゼン 100 ml 溶液にトリエチルアミン 13.6 g (134 mmol)を加え、窒素雰囲気下 0 °C で攪拌した。続いて反応液にトリフルオロメタンスルホン酸無水物 15.2 g (53.9 mmol)をゆっくり滴下した。その後、2 時間室温で攪拌し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液でクエンチした。クロロホルムを加え有機層を抽出し、イオン交換水、飽和食塩水の順で有機層を洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥させ、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し(酢酸エチル/ヘキサンの 9-17 w% の傾斜溶離液)、5.90 g の **1d** が単離された (収率 67.4 %)。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ=7.45-7.31 (m, 5H), 6.04 (brs, 1H), 4.14-4.01 (m, 2H), 3.82-3.77 (m, 2H), 3.44-3.39 (m, 2H), 2.18 (t, *J*=5.7 Hz, 2H).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ=-107.9 (s, 3F).

1,1,1-トリフルオロ-N-[2-(2-フェニル-1,3-ジオキソラン-2-イル)エチル]-N-(トリフルオロメチルスルホニル)メタンスルホンアミド(**1**)



化合物 **1d** 5.5 g (16.9 mmol) のジエチルエーテル溶液に水素化ナトリウム (ミネラルオイル 50 w% 含有) 1.62 g を加え、反応液を窒素雰囲気下 0 °C で 1 時間攪拌した。続いて、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 9.54 g (33.8 mmol) をゆっくり滴下し、反応液を室温に昇温して 2 時間攪拌した。反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液でクエンチし、クロロホルムで有機層を抽出し、イオン交換水、飽和食塩水で洗浄後、硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた濃縮生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し(酢酸エチル/ヘキサンの 9-17 w% の傾斜溶離液)、3.40 g の **1** を得た (収率 44.0 %)。

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ=7.46-7.35 (m, 5H), 4.15 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 4.02 (t, *J*=3.3 Hz, 2H), 3.79 (t, *J*=3.3 Hz, 2H), 2.40 (t, *J*=7.8 Hz, 2H).

¹⁹F-NMR (282 MHz, CDCl₃) δ=-102.6 (s, 6F).

4.3 結果

4.3.1 超強酸を発生する酸増殖剤の設計

酸増殖剤として十分に機能するためには、1) フォトリソグラフィープロセスにおいて、酸の無い条件では熱に安定であること、2) トリガーの酸によって、自己触媒的に酸を発生すること、3) フォトポリマーの脱保護反応系や架橋反応系で十分反応に寄与する酸強度の酸を発生すること、の三つの設計指針を有していることが必要である¹¹。

代表的な酸増殖剤の中で、酸発生効率と熱安定性の予備的な実験から、上記1)、2)を満たす酸増殖剤の骨格としては、 β -ケタール構造が優れていることが分かった。そこで、超強酸を発生する酸増殖剤のターゲットとして、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルイミド基を有する β -ケタール化合物**1**を設計した(図4-5)。

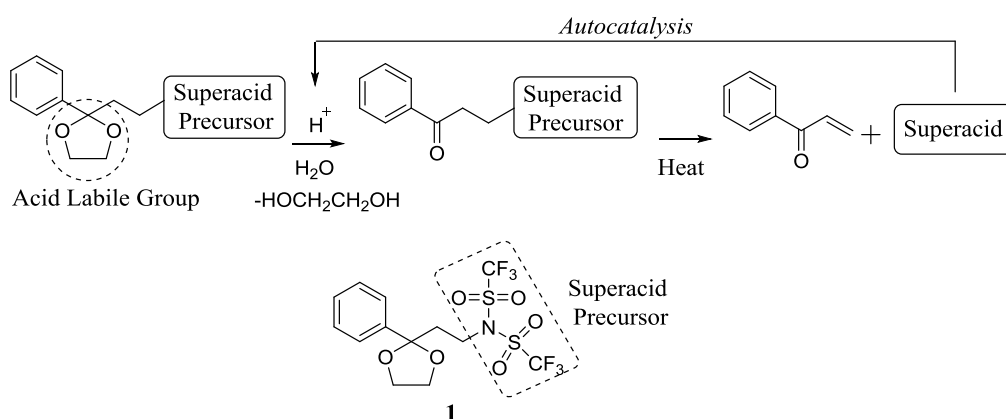
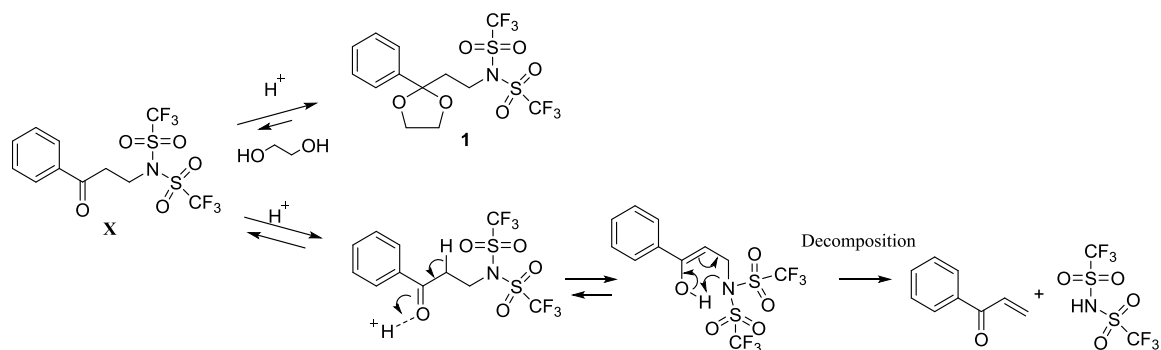


図 4-5. 超強酸を発生する酸増殖剤の設計

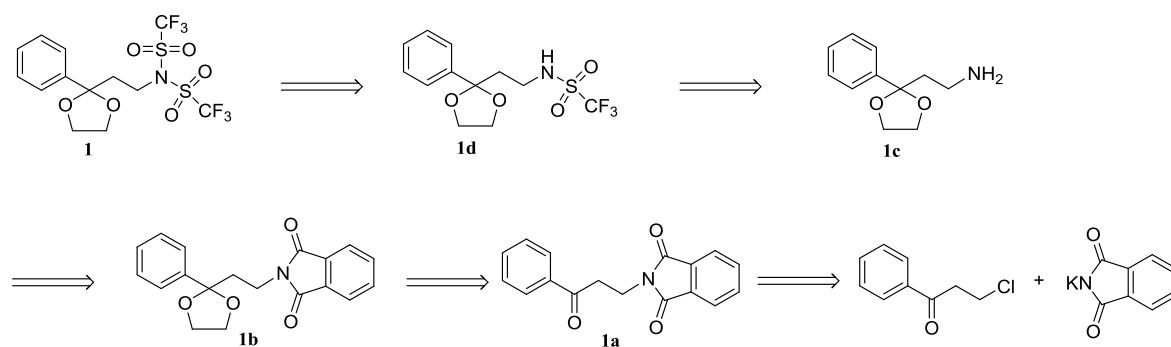
4.3.2. ジスルホニイミドを有する酸増殖剤の合成

ターゲット化合物 **1** の合成ルートを以下に述べる。化合物 **1** は、酸に不安定であり、 β -ケトンスルホニイミド中間体 **X** のアセタール保護を最終段階で行うと、酸性条件下の反応であるため、中間体 **X** の分解が生じると予想した(スキーム 4-1)。そこでまず、アセタール保護体を合成し、最終段階でスルホニイミド構造を導入することを計画した(スキーム 4-2)。また、予備実験でビス(トリフルオロメタン)スルホニルイミド **Y** の窒素原子のアルキル化反応は進行しないことが判明したため(スキーム 4-3)、アセタール保護した一級アミン中間体 **1c** を経由し、アミンを温和な条件下でトリフルオロメタンスルホニル化することを計画した。中間体 **1c** は、フタルイミドを利用した Gabriel

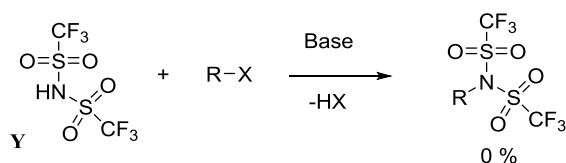
反応を利用して合成することとし、中間体 **1a** を合成した後のアセタール保護することを計画した。以上、5工程を経る合成ルート进行設計し、酸増殖剤 **1** の合成に着手した。



スキーム 4-1. β -ケトンスルホンイミド **X** からのアセタール化ルートの問題点

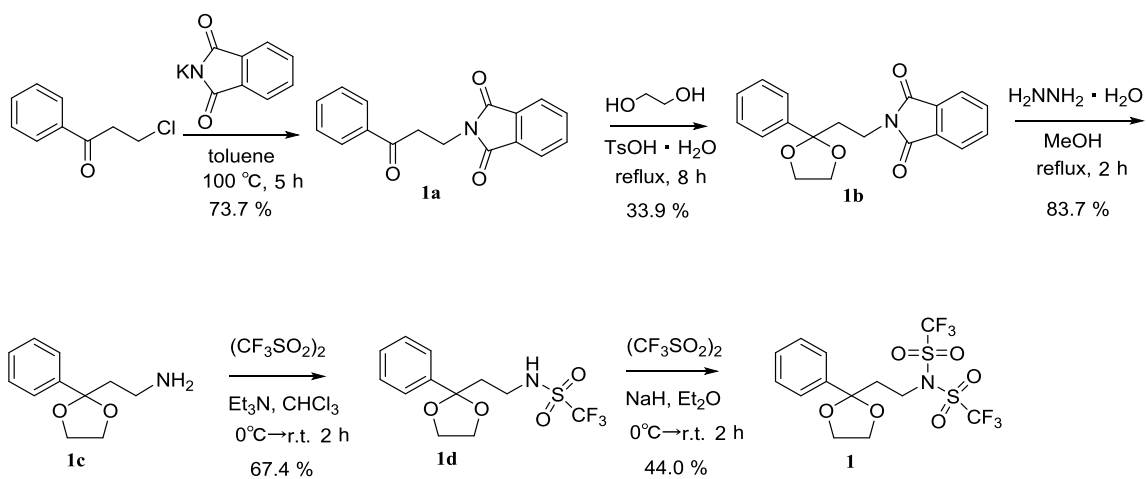


スキーム 4-2. 逆合成ルート

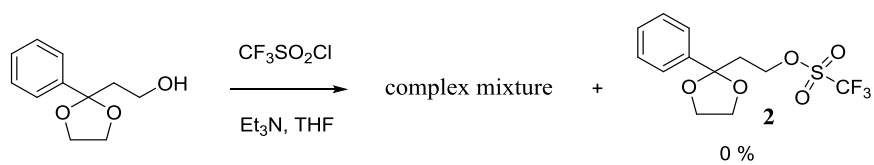


スキーム 4-3. スルホンイミド **Y** のアルキル化の検討結果

スキーム4-4に、成功した化合物**1**の合成したルートと反応条件を示す。また、比較のためトリフルオロメタンスルホン酸エステル基を有する β -ケタール化合物**2**の合成も検討したが、安定性の低さのためか、目的物の生成を確認できなかった（スキーム4-5）。



スキーム 4.4. 化合物 **1** の合成ルート



スキーム 4.5. 化合物 **2** の合成ルート

4.3.3 NMR 分析による酸分解時の生成物の解析

化合物 **1** の酸による分解機構を検証するため、 $^1\text{H-NMR}$ 分析によるケミカルシフトの変化を観察した (図 4-6)。化合物 **1** に対してまず CF_3COOH を添加すると化合物 **X** が生成することが分かった。室温 24 h 放置してもその後の変化は見られなかった。続いてトリフルオロメタンスルホン酸 **TfOH** の添加によりアクリロフェノン **a** とエチレングリコール **c** がほぼ定量的に生成することが分かった。以上の結果から、想定通り化合物 **1** は強酸条件下で図 4 の反応スキームで分解していることが検証された。

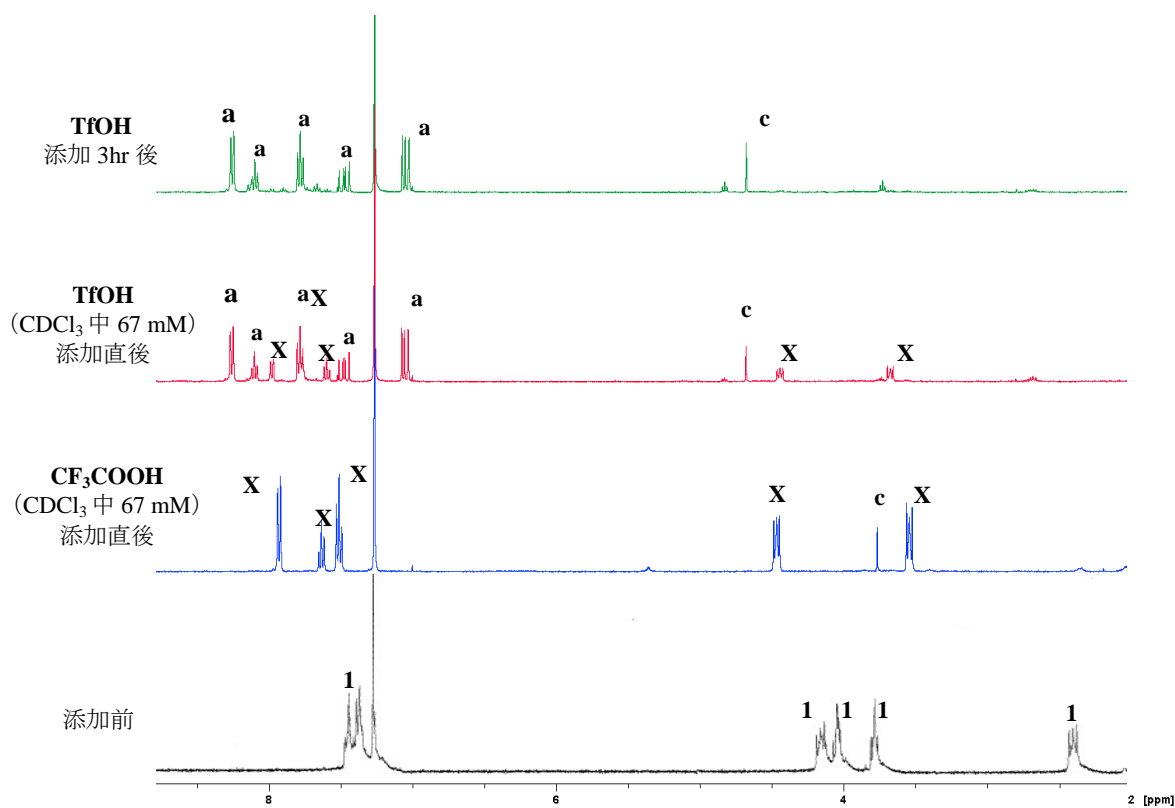


図 4-6. $^1\text{H-NMR}$ による分解生成物解析

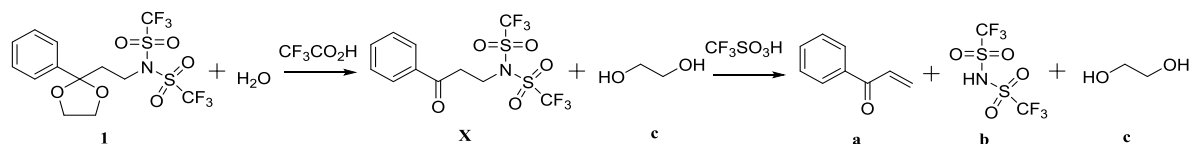


図 4-7. 酸増殖剤 **1** の分解生成物 **x**、**a**、**c** と推定分解物 **b**

4.3.4 レジスト膜での酸増殖剤と熱安定性

化合物 **1** の酸増殖剤としての性能を確認するため、既知の酸増殖剤 **3** を比較化合物として、レジスト膜の酸発生量評価を実施した (図 4-8)。レジスト膜を EB 露光した後、90~130 °C で後加熱し、レジスト膜を溶剤で抽出して pH 指示薬を加えることで、酸発生量を測定した。レジスト膜中の化合物の熱安定性は、未露光のレジスト膜を 90~130 °C で後加熱し、上記と同様に酸発生量を測定することで評価した。表 4-1、図 4-9 の結果より、化合物 **1** を添加した膜は、無添加の場合に比較し、酸の発生効率が 4.1 から 6.0 倍程度に向上することが明らかになった。また、化合物 **1** は、比較酸増殖剤 **3** に比べて酸発生効率が高いことが分かった。更に、酸増殖剤 **1** は、後加熱 90 °C~130 °C の範囲では安定であり、熱安定性は十分に高いことを確認した。

以上より、ジスルホンイミド基を有する β -ケタール化合物 **1** は、酸増殖剤としての機能を十分満たしていることを明らかにした。

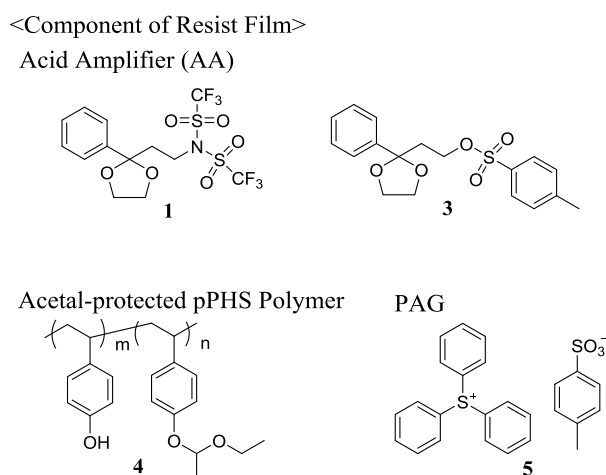


図 4-8. レジストの構成素材

表 4-1. 酸増殖剤 **1**、**3** のポリマー膜中の酸発生量と熱安定性

entry		Relative acid generation amount (a.u.)		
		none	AA 1	AA 3
1	Exposure + Post bake (90°C)	1.0	4.1	2.5
2	Exposure + Post bake (110°C)	1.0	6.0	3.9
3	Exposure + Post bake (130°C)	1.0	6.0	5.1
4	Post bake (90°C)	0.0	0.0	0.0
5	Post bake (110°C)	0.0	0.0	0.0
6	Post bake (130°C)	0.0	0.0	0.0

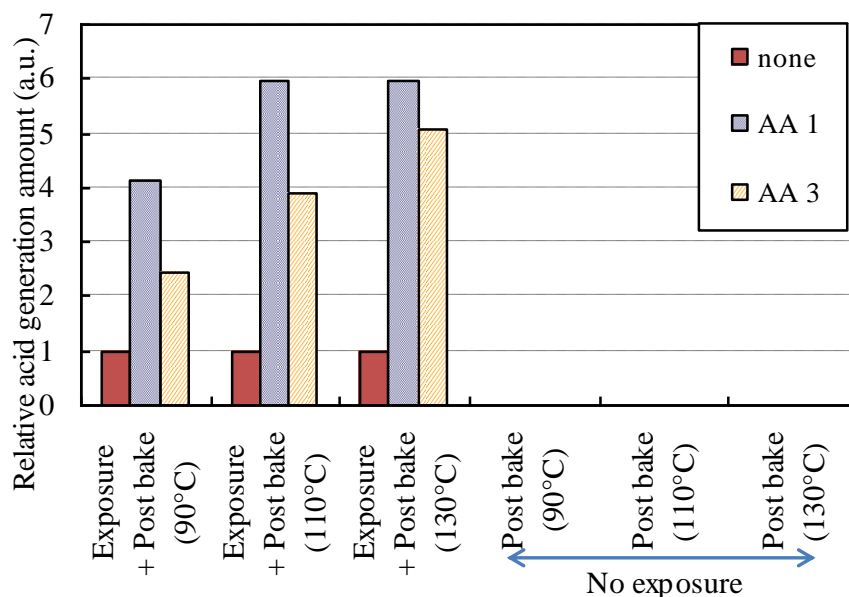


図 4-9. 酸増殖剤 1、3 のポリマー膜中の酸発生効率と熱安定性

4.3.5 酸発生効率の考察

化合物 1 と 3 の酸発生効率の違いを考察するため、DFT 計算により各化合物の生成エンタルピーを求め、図 4-10 で示した増殖剤のアセタール基の脱保護過程の Path1 と、酸発生過程の Path2 の反応エンタルピー (ΔH) を算出し比較した。

その結果、Path1 より Path2 の方が、反応エンタルピーが高く反応の律速となっていることが推察された (図 4-11、図 4-12)。前述の酸強度の違いによる酸添加時の NMR 分析の結果とも矛盾していない。また、Path1、及び、Path2 の両方の過程に関して、化合物 1 は化合物 3 より反応エンタルピー $\Delta H_{(\text{path1})}$ 、 $\Delta H_{(\text{path2})}$ が低く、反応しやすいことが示唆された。以上の計算結果からは、酸発生量の実験結果と同様の傾向を示しており、反応エンタルピー ΔH の比較により、化合物 1 の酸発生効率が化合物 3 より高い理由が説明できることが分かった。

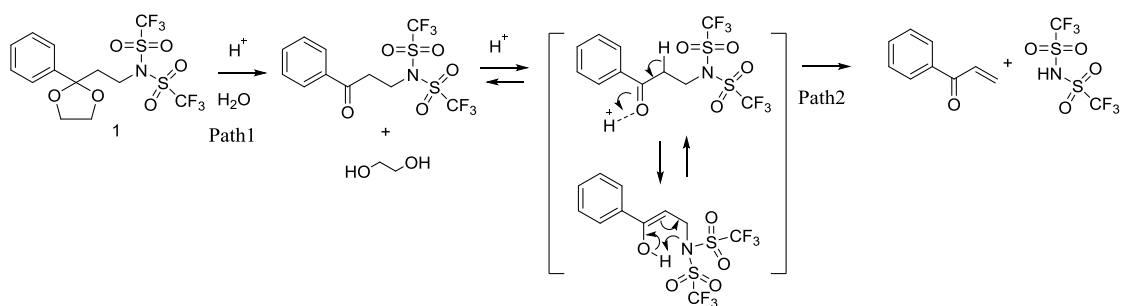


図 4-10. 化合物 **1** の推定分解機構

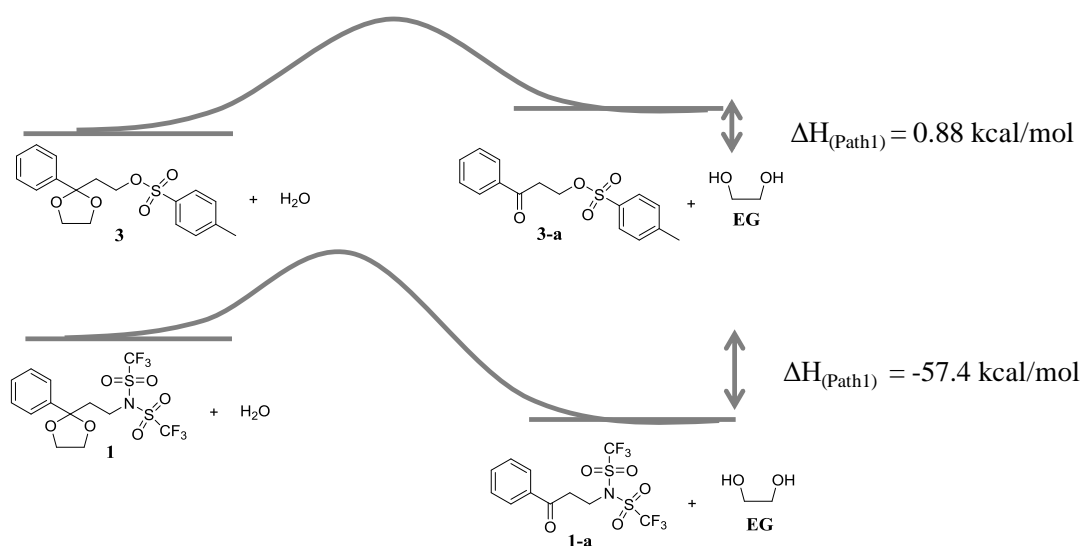


図 4-11. Path1 の反応エンタルピー ΔH の比較 (B3LYP/6-31+G(d,p)レベルにより計算)

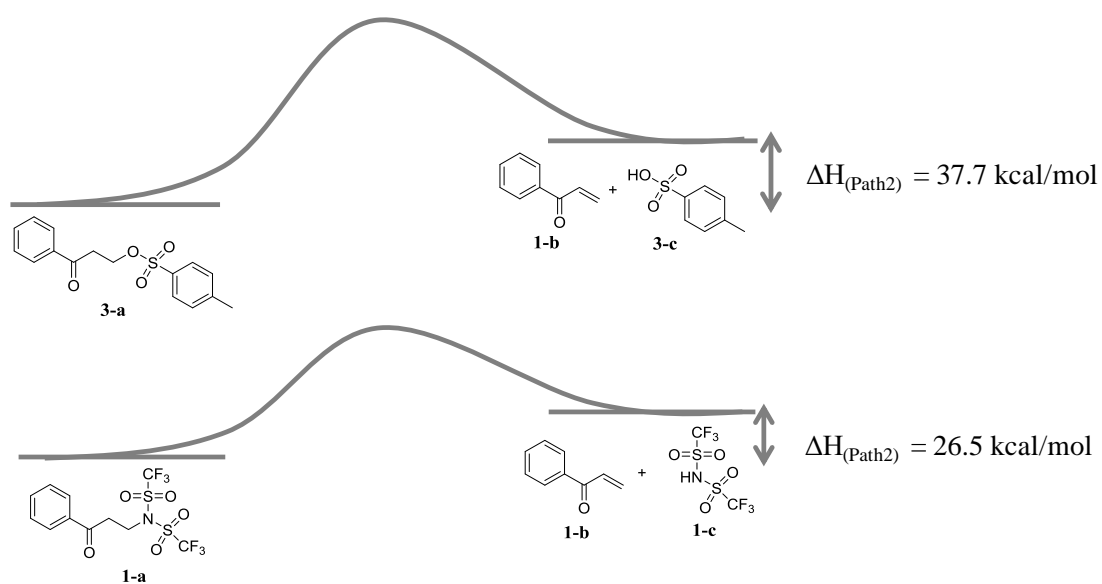


図 4-12. Path2 の反応エンタルピー ΔH の比較 (B3LYP/6-31+G(d,p)レベルにより計算)

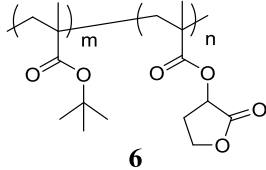
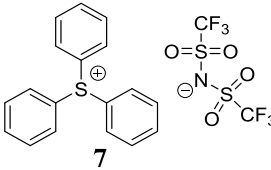
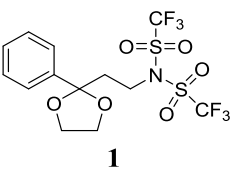
4.3.6 レジストの感度特性

三級アルキルエステル保護基を有するメタクリル系ポリマーを用いたレジスト膜を調整し、リソグラフィ特性として感度に対する化合物 **1** の影響を調べた (表 4-2)。

図 4-13 に、ArF レーザー露光時のレジスト膜の溶解コントラスト曲線を示す。化合物 **1** の添加量を増やしていくと、コントラスト曲線が高感度化することを示した。レジスト液に 12.6 w% の化合物 **1** を添加した際には、無添加に対し 1.7 倍程度感度が向上することが明らかになった。

図 4-14 に化合物 **1** が関わる推定反応プロセスを示した。まず露光により PAG **7** が光分解して発生した酸を発生する。この酸をトリガーにして、化合物 **1** が後加熱により連鎖的に分解する。同時にポリマーの三級アルキルエステル保護基も後加熱により連鎖的に分解しカルボン酸への脱保護反応が進行する。発生酸量の増加に伴い、脱保護反応率が増加し、これによりアルカリ溶解性が向上し、感度が向上したと考えている。

表 4-2. レジストの構成成分

<i>tert</i> -Alkylester /Lactone Methacrylate Polymer	PAG	AA	Amine
			
89.0 w%	10.0 w%	0 w%	1.0 w%
84.8 w%	10.0 w%	4.2 w%	1.0 w%
80.6 w%	10.0 w%	8.4 w%	1.0 w%
76.4 w%	10.0 w%	12.6 w%	1.0 w%

4.4 結論

ジスルホンイミド基を有する新規な β -ケタール化合物 **1** を設計し、5 工程を経る合成に成功した。続いて β -ケタール化合物 **1** の強酸条件下の分解機構を $^1\text{H-NMR}$ 分析により検証した。化合物 **1** は、ポリマー膜中で高い酸発生効率と、フォトレジストの使用プロセスで耐えうる十分な熱的安定性を有していることを明らかにした。これらの結果より化合物 **1** は、酸増殖剤としての機能を十分に有していることを示した。更に、ポジ型化学増幅レジスト系に適用し、リソグラフィ特性として、高感度化することを明らかにした。また、ジスルホンイミド酸を発生する酸増殖剤 **1** とスルホン酸を発生する酸増殖剤 **3** の酸発生効率の違いに関して、反応のエンタルピー変化の比較から考察を行った。

4.5 引用文献

- ¹ Ichimura, K. *Chem. Rec.*, (2002) **2**, 46.
- ² Ito, H.; Ichimura, K. *Macromol. Chem. Phys.*, (2000) **201**, 132.
- ³ Ichimura, K.; Arimitsu, K.; Kudo, K. *Chem. Lett.*, (1995) 551.
- ⁴ a) Noguchi, S.; Arimitsu, K.; Ichimura, K.; Kudo, K. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1997) **10**, 315.
b) Ohfuji, T.; Takahashi, M.; Sasago, M.; Noguchi, S.; Ichimura, K. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1997) **10**, 551.
c) Park, S.-W.; Arimitsu, K.; Ichimura, K.; Ohfuji, T. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1999) **12**, 293.
d) Naito, T.; Ohfuji, T.; Endo, M.; Morimoto, H.; Arimitsu, K.; Ichimura, K. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (1999) **12**, 509.
- ⁵ Lee, S.; Arimitsu, K.; Park, S.-W.; Ichimura, K. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2000) **13**, 215.
- ⁶ Arimitsu, K.; Kudo, K.; Ohmori, H.; Ito, H.; Ichimura, K. *Chem. Mater.*, (1999) **11**, 2119.
- ⁷ Kruger, S. A.; Revure, S.; Higgins, C.; Gibbons, S.; Freedman, D. A.; Wang, Y.; Younkin, T.; Brainard, R. L. *J. Am. Chem. Soc.*, (2009) **131**, 9862.
- ³ Bakshi, V. *EUV lithography*, (2009) SPIE and John Wiley & Sons, Inc.
- ⁴ The term “superacid” in this dissertation refers to a superacidic compound, which can be defined as a compound having higher acidity than H_2SO_4 in a particular medium (e.g., gas phase or some solvent).
Kutt, A.; Rodima, T.; Saame, J.; Raamat, E.; Maemets, V.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Garlyauskayte, R. Y.; Yagupolskii, Y. L.; Yagupolskii, L. M.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Leito,

- I. *J. Org. Chem.*, (2011) **76**, 391.
- ⁵ a) Kruger, S. A.; Higgins, C.; Cardineau, B.; Younkin, T. R.; Brainard, R. L. *Chem. Mater.*, (2010) **22**, 5609.
- b) Hosoi, K.; Cardineau, B.; Kruger, S.; Miyauchi, K.; Brainard, R. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, (2012) **25**, 575.
- ⁶ Kutt, A.; Rodima, T.; Saame, J.; Raamat, E.; Maemets, V.; Kaljurand, I.; Koppel, I. A.; Garlyauskayte, R. Y.; Yagupolskii, Y. L.; Yagupolskii, L. M.; Bernhardt, E.; Willner, H.; Leito, I. *J. Org. Chem.*, (2011) **76**, 391.
- ⁷ DongKwan, L.; Xiaoming, M.; William M.; Lamanna, W. M.; Georg, P. *Proc. SPIE*, (2002) **4690**, 169.
- ⁸ Howells, R. D.; Lamanna, W. M.; Fanta, A. D.; Wadell, J. US Patent 5874616, (1995).
- ⁹ Gaussian 09, Revision A.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, Jr. J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., (2016) Wallingford CT.
- ¹⁰ Davies R. E.; Powell, G. *J. Am. Chem. Soc.*, (1945) **67**, 1466.
- ¹¹ Ichimura, K. *Chem. Rec.*, (2002) **2**, 46.

第5章 総括

本論文では、産業界で顕在化しているフォトポリマー材料の課題を解決するために、キーマテリアルである酸発生剤に着眼し、下記二つの主要テーマに関しての研究を行った。光硬化系分野を中心に要求されている「光カチオン重合硬化系の長波長光源での高感度化のための酸発生剤の開発」と、最先端の半導体フォトレジスト分野に必要な「微細パターン形成と高感度化のための酸発生剤の開発」に関しての研究である。表 5-1 に従来の研究と本研究の位置づけをまとめた。

表 5-1. 本研究の位置付け

用途	課題	従来	本研究
光カチオン重合硬化系分野	光酸発生系の高感度化	紫外光源領域の光酸発生系	可視光～近赤外光源領域の光酸発生系 第2章
半導体フォトレジスト分野	化学増幅系レジストの微細パターン形成	i線、KrF、ArF光源に対応した光酸発生剤	EUV光源に対応した光酸発生剤 第3章
	化学増幅系レジストの高感度化	スルホン酸発生型酸増殖剤	超強酸発生型酸増殖剤 第4章

第1章では緒言として、前半では、フォトポリマーの利用分野と要求課題などの背景を説明し、フォトポリマーで使用される材料、反応形式について概説した。特に、開始剤について系統的に分類し、酸発生剤としてのスルホニウム塩に関しては、詳細な種類、分解機構、合成方法について従来の知見を整理した。また、高効率な酸発生剤に関するこれまでの研究の取り組みについて述べた。

第1章の後半では、半導体フォトレジスト分野の開発の歴史と、フォトレジストで使用される材料に関して概説した。更に、化学増幅系レジスト分野の酸発生剤に関するこれまでの研究の取り組みについて詳細に述べた。その上で本研究の目的と意義を明らかにした。

第2章では、光電子移動増感開始系に適した光酸発生剤の開発に関して述べた。高効率な可視光増感酸発生系を開発するため、アントラセン増感剤とトリアリールスルホニウム塩を組み合わせた光電子移動型増感系を設計し、酸発生の高効率化の研究を行った。まず、増感剤としては、励起酸化電位を低くしたアントラセンが硬化感度を高めるのに有効であることを示した。続いて、電子移動効率を高めるために、電子求引性基の導入や π 共役系を拡張したトリアリールスルホニウム塩の設計と合成を行い(図 5-1)、DFT

計算で期待した通りに高い還元電位を有することを明らかにした。蛍光消光速度、自由エネルギー変化、酸発生効率との関係を調べている。その結果、還元電位を高くするに従い酸発生効率が向上する傾向であることを示し、従来のスルホニウム塩に比較し、酸発生の量子収率を 2 倍程度向上できる化合物を見出した。続いて、RT-FT-IR 測定によりカチオン重合開始能が向上することを検証している。

スルホニウム塩の熱安定性に関しても、カチオン構造、アニオン構造の影響を熱分析測定により調査した。カチオン構造は、高い還元電位を有するほど熱安定性が低下し、アニオン構造は、アニオンとカチオンの原子間距離が長いほど熱安定性が向上する傾向の結果が得られた。これらの知見から、高い還元電位を有するカチオン構造で酸発生効率を向上させ、反面、低下した熱安定性はアニオン構造により向上できることが示唆される。

第 2 章の後半では、高い還元電位のスルホニウム塩の有用性を示すために、本化合物をラジカル誘起開始系、及び、近赤外増感開始系に適用した。可視域に吸収のある光ラジカル発生剤とスルホニウム塩を組み合わせたラジカル誘起酸発生系を設計し、高還元電位のスルホニウム塩は、高いカチオン重合開始能を示すことを明らかにした。また、近赤外光源に対応したシアニン色素とスルホニウム塩を組み合わせた近赤外増感開始系を設計し、高還元電位のスルホニウム塩の有効性を明らかにした。

本研究で得られた知見は他のオニウム塩酸発生剤を利用した電子移動増感開始系にも展開できると考えている。また、スルホニウム塩はラジカル発生剤としても機能することが知られているため、電子移動増感ラジカル開始系にも今後広く利用できると考えている。

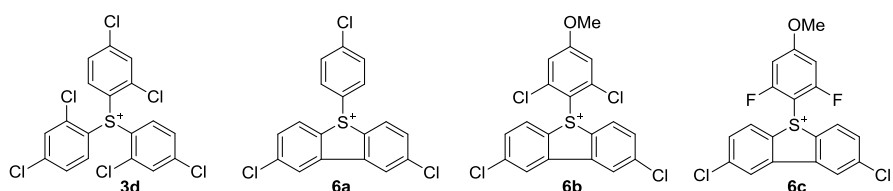


図 5-1. 高還元電位により酸発生効率を制御したスルホニウム塩（光酸発生剤）

第 3 章では、次世代の半導体リソグラフィとして期待される EUV レジストの主要性能を改良するための光酸発生剤の開発に関して述べた。スルホン酸のアニオン構造を制御した新規なスルホニウム塩の設計と合成を行い（図 5-2）、Bi-Layer 法を用いた評価により拡散長 (L_d) と拡散係数 (D) を測定した。その結果、発生酸の分子サイズにより、これらの特性が大きく変化し、特に、ベンゼンスルホン酸基の周りの立体構造を嵩高くした **PAG-C** を利用したレジストは酸拡散長を 13.5 nm 程度に抑制できることを示した。また、EUV 露光と EB 露光のリソグラフィ性能の結果から、EL、解像性、LER 性能は、酸拡散長を抑制することで改良できることが判り、レジストのトータル性能の指標である Z -factor を 9%~51% 改良することに成功している。ハーフピッチ 38 nm

以下の微細パターンを形成するレジスト設計において、光酸発生剤による酸拡散長の抑制がレジスト性能の改良に有効であることを明らかにした。酸拡散長を更に抑制した PAG の開発により LER と解像性のレジスト性能を改善できる可能性を示唆している。一方で、ITRS ロードマップで示されている感度、解像性、LER の目標レベルの実現にはまだ解離があり、これらの性能のトレードオフを脱却するために、酸拡散長の制御に加え、素材分布や二次電子の拡散長の制御など新たな技術開発が必要であり今後の課題であると考えられる。

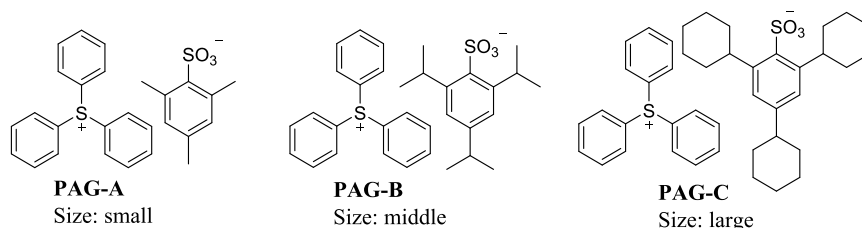


図 5-2. アニオンサイズにより酸拡散長を制御したスルホニウム塩（光酸発生剤）

第 4 章では、超強酸を発生する新規な酸増殖剤の開発について述べた（図 5-3）。ジスルホンイミド基を有する新規な β -ケタール化合物 **AA1** を設計し、5 工程を経る合成に成功した。続いて β -ケタール化合物 **AA1** の強酸条件下の分解機構を $^1\text{H-NMR}$ 分析により検証した。化合物 **AA1** は、ポリマー膜中で高い酸発生効率と、フォトレジストの使用プロセスで耐えうる十分な熱的安定性を有していることを明らかにした。これらの結果より化合物 **AA1** は、酸増殖剤としての機能を十分に有していることを示している。更に、ポジ型化学増幅レジスト系に適用し、リソグラフィ特性として、高感度化することを明らかにした。スルホン酸を発生する酸増殖剤とジスルホンイミド酸を発生する酸増殖剤 **AA1** の酸発生効率の違いについても、反応エンタルピー変化の比較により説明できることを示した。ジスルホンイミド酸を発生する酸増殖剤は、レジスト材料としての高い実用性を示しており、高感度化が要望されている次世代の EUV レジストへ適用できると考える。また、将来的にはエポキシモノマーのカチオン重合硬化系の高感度化など、他のフォトポリマー材料への展開が広く期待できると考えている。

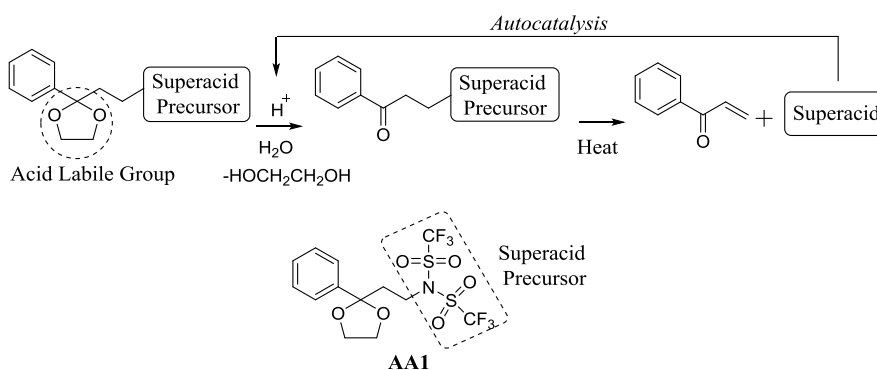


図 5-3. 超強酸を発生する酸増殖剤

以上のように本論文では、「酸発生効率」「酸拡散長」「酸強度」を高度に制御するために新規に分子設計された酸発生剤についての研究成果をまとめた。また、極めて短波な「EUV 光源」から長波な「近赤外光源」まで幅広い光源に関連したフォトポリマー材料への応用として、「長波長光源での光カチオン重合硬化系の高感度化」と「半導体フォトレジストの微細パターン形成と高感度化」の研究に展開し、新規に開発した酸発生剤の有用性を示している。これらの研究で得られた高機能な酸発生剤に関する設計指針や知見は、今後益々高度な要求が求められるフォトポリマー材料の課題解決に広く利用できるものと期待される。最後に、本研究で取り組んだ酸発生剤に関する研究の全体像を図 5-4 にまとめた。

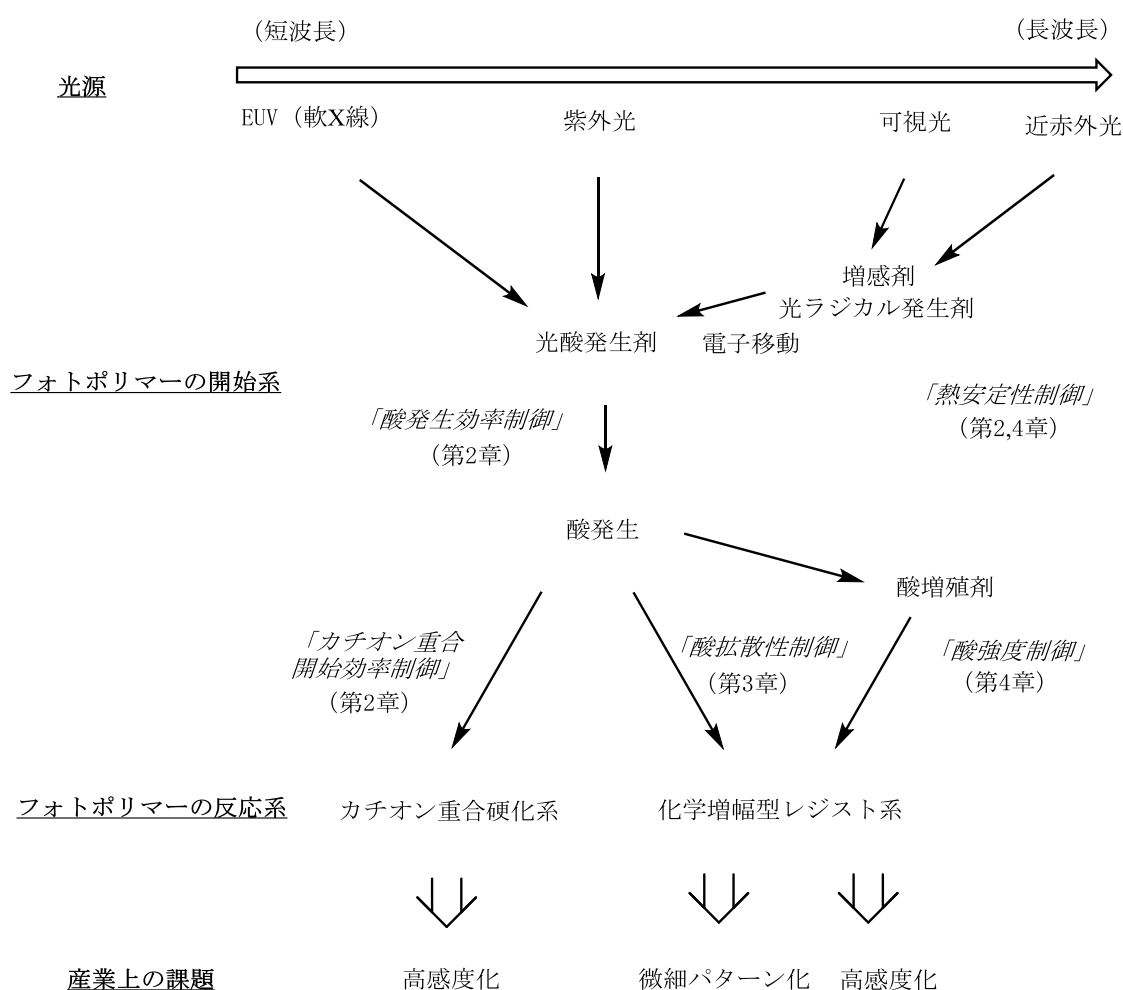


図 5-4. 本研究で取り組んだ酸発生剤に関する研究の全体像

研究業績リスト

原著論文

学位論文の主たる部分を公表した論文

第2章

Design of Sulfonium Compounds as a Photo-acid Generator

Tomotaka Tsuchimura, Kazuto Shimada, Youhei Ishiji, Tetsunori Matsushita, Toshiaki Aoai

J. Photopolym. Sci. Technol., (2007) **20**, 621.

第3章

Resist Materials Design to Improve Resolution and Sensitivity in EUV Lithography

Hideaki Tsubaki, Tooru Tsuchihashi, Tomotaka Tsuchimura

J. Photopolym. Sci. Technol., (2009) **22**, 77.

第4章

Novel Acid Amplifier Generating Disulfonimide of Superacid

Tomotaka Tsuchimura, Takeshi Kawabata

J. Photopolym. Sci. Technol., (2017) **30**, 645.

関連論文

Resolution and LWR improvements by acid diffusion control in EUV lithography

Hideaki Tsubaki, Tooru Tsuchihashi, Tomotaka Tsuchimura

Proc. SPIE, (2009) **7273**, 72731K.

Resist material design to improve sensitivity in EUV lithography

Hideaki Tsubaki, Tooru Tsuchihashi, Katsuhiko Yamashita, Tomotaka Tsuchimura

Proc. SPIE, (2009) **7273**, 72733P.

関連特許

学位論文の内容に関連した出願特許

第2章

土村 智孝, 嶋田 和人, 特開 2006-241435 (EP1688467B)

土村 智孝, 特開 2007-63419 (US7935741)

土村 智孝, 特開 2007-70404 (特許第 4757572 号)

土村 智孝, 特開 2007-224229

滝沢 裕雄, 山下 典子, 土村 智孝, 嶋田 和人, 特開 2007-233155

土村 智孝, 川西 安大, 特開 2007-254454 (EP1826206B)

土村 智孝, 特開 2007-284405 (特許第 4921022 号)

岩井 悠, 土村 智孝, 特開 2008-62624 (特許第 4939878 号)

土村 智孝, 嶋田 和人, 特開 2008-96680

高橋 秀知, 土村 智孝, 土橋 徹, 山下 克宏, 椿 英明, 特開 2010-164963 (特許第 5417150 号)

第3章

土村 智孝, 白川 浩司, 椿 英明, 土橋 徹, 特開 2010-100604 (特許第 5544098 号)

椿 英明, 白川 浩司, 八尾 忠輝, 土橋 徹, 土村 智孝, 特開 2010-237654 (特許第 5514583 号)

土橋 徹, 椿 英明, 白川 浩司, 高橋 秀知, 土村 智孝, 特開 2011-13671 (特許第 5548526 号)

伊藤 孝之, 土村 智孝, 川端 健志, 特開 2011-53622 (特許第 5401221 号)

土村 智孝, 高橋 孝太郎, 特開 2014-2359 (特許第 5856991 号)

川端 健志, 土村 智孝, 伊藤 孝之, 特開 2014-219679 (特許第 5789705 号)

川端 健志, 土村 智孝, 伊藤 孝之, 特開 2014-219680 (特許第 5799137 号)

第4章

土村 智孝, 川端 健志, 伊藤 孝之, 特開 2011-93856 (特許第 5548427 号)

土村 智孝, 伊藤 孝之, 特開 2011-33729 (特許第 5675070 号)

国際学会発表

Design of Sulfonium Compounds as a Photo-acid Generator

Tomotaka Tsuchimura, Kazuto Shimada, Youhei Ishiji, Tetsunori Matsushita, Toshiaki Aoai

The 24th International Conference of Photopolymer Science and Technology, (2007).

(Oral Presentation)

Design of Sulfonium Compounds as Photo-acid Generators to Long-wavelength Photosensitized Initiating System

Tomotaka Tsuchimura, Youhei Ishiji

28th International Symposium on the Organic Chemistry of Sulfur, (2018).

(Poster Presentation)

受賞歴

The Photopolymer Science and Technology Award

Tomotaka Tsuchimura, Youhei Ishiji, Kazuto Shimada, Tetsunori Matshushita, Toshiaki Aoai

J. Photopolym. Sci. Technol., (2008) **21**, 7.

その他、学位論文内容に含まれない参考論文

Synthesis and Properties of Highly Sensitive Ether Ring Fused *O*-Acylloxime Esters as Photoradical Initiator

Masaomi Makino, Kazuya Uenishi, Tomotaka Tsuchimura

J. Photopolym. Sci. Technol., (2018) **31**, 37.

その他、学位論文内容に含まれない出願特許

土村 智孝, 特開 2007-51193 (US7470502)

土村 智孝, 特開 2009-191061 (特許第 05496482 号)

牧野 雅臣, 土村 智孝, 特開 2010-032985 (特許第 05171506 号)

牧野 雅臣, 土村 智孝, 特開 2010-185072 (特許第 05669386 号)

川端 健志, 土村 智孝, 伊藤 孝之, 特開 2011-85670 (特許第 5675078 号)

川端 健志, 土村 智孝, 伊藤 孝之, 特開 2011-158647 (特許第 5618557 号)

土村 智孝, 椿 英明, 川端 健志, 特開 2012-32748 (特許第 5618757 号)

土村 智孝, 鶴田 拓也, 稲崎 毅, 特開 2013-205520 (特許第 5933308 号)

鶴田 拓也, 土村 智孝, 稲崎 毅, 高橋 孝太郎, 特開 2013-205812 (特許第 5712157 号)

土村 智孝, 特開 2013-249471 (特許第 05646697 号)

土村 智孝, 崎田 享平, 特開 2014-163999 (特許第 6047422 号)

土村 智孝, 崎田 享平, 特開 2015-022074 (特許第 6097649 号)

土村 智孝, 特開 2015-034963 (特許第 6131202 号)

他約 200 件

謝辞

社会人として働いていた筆者に博士後期課程進学の貴重な機会をくださると共に、本論文を作成するにあたり終始暖かく懇切丁寧なご指導とご鞭撻を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 垣内喜代三教授に心から感謝致します。

博士後期課程を送る上で多大なサポートをしていただく共に、本論文の作成に当たり有益なご助言並びにご指導を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 森本積准教授に心から感謝致します。

本論文を審査くださり、多くのご助言と有益なご指導を賜りました、奈良先端科学技術大学院大学 先端科学技術研究科 河合壯教授、安藤剛准教授に深く感謝致します。

事務手続き等、煩雑な仕事を引き受けてくださいました藤木尚代秘書に感謝致します。

学部学生時代から今日に至るまで有機合成化学を基盤にした研究開発に携わって参りました。その基礎を築いてくださいました、東京工業大学 中井武名誉教授、九州大学 友岡克彦教授に改めて深く感謝致します。

本研究は、富士フイルム株式会社 有機合成化学研究所で行われました。本研究を進めるにあたり多大なご指導を賜るとともに、博士後期課程進学のご支援を頂きました、富士フイルム 曾呂利忠弘所長、中村一平副所長、大林達彦部長に深く感謝致します。

入社当時から貴重なご助言を賜り、博士号取得を志すきっかけをくださいました、千葉大学 青合利明特任教授、元アルザス大学 川村浩一客員教授に深く感謝致します。

本研究の推進に当たり、ご議論、ご協力を賜りました、富士フイルム 椿英明博士、土橋徹氏、石地洋平氏、川端健志氏、嶋田和人氏、元富士フイルム 松下哲規氏に深く感謝致します。

紙面の都合上ここには記載しきれませんが、本研究を進めるに当たり、有益なご助言とご協力を賜りました、富士フイルムの多くの諸先輩方、同僚、後輩の研究員の皆さま、実験助手の皆さまに深く感謝致します。

最後に、いつも温かく研究生生活を支えてくれた、妻、子供たち、遠くから温かく見守ってくれた、両親に心から感謝致します。

2019年3月
土村 智孝