

論文内容の要旨

博士論文題目 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

氏名 土村 智孝

(論文内容の要旨)

フォトポリマー材料は、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感光性樹脂材料である。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研究課題の中で、光硬化系分野で要求されている「光カチオン重合硬化系の長波長光源での高感度化」、及び、最先端の半導体フォトレジスト分野で必要な「微細パターン形成と高感度化」の課題解決を図ることを目的にした高機能な酸発生剤の開発に関する研究をまとめている。

第1章では、緒言として、フォトポリマー分野で利用される材料、反応について述べている。光開始剤について系統的に分類し、これまでの高効率な酸発生剤に関する研究の取り組みを説明している。また、半導体フォトレジスト分野で利用される材料、反応に関して概説し、酸発生剤に関するこれまでの研究の取り組みが述べている。その上で本研究の目的と意義を明らかにしている。

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ている。電子移動効率を高めるために、電子求引性基の導入や π 共役系を拡張した高還元電位のスルホニウム塩の設計と合成を行い、化学的な特性を明らかにし、高い酸発生効率を有する化合物を開発することに成功している。また本化合物の熱安定性やその支配因子についても検証している。更に、ラジカル誘起開始系、及び、近赤外増感開始系のフォトポリマー材料に適用し、その有効性を明らかにしている。

第3章では、半導体 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ている。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、拡散長と拡散係数を測定し、構造と拡散性への影響を示している。また、EUV、EB 露光のリソグラフィ性能の結果から、超

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ている。

第4章では、超強酸を発生する酸増殖剤の開発について述べている。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、合成に成功している。本化合物の分解機構をNMR分析により検証している。また、本化合物は、ポリマー膜中で高い酸発生効率と十分な熱的安定性を示し、酸増殖剤としての優れた機能を有していることを明らかにしている。

第5章では、本論文の総括を示している。

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、新規に開発した酸発生剤についての研究成果をまとめている。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展開し、新規な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。

氏名	土村 智孝
----	-------

(論文審査結果の要旨)

フォトポリマー材料は、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感光性樹脂材料である。また酸発生剤とは、外部刺激に応答する部分と酸前駆体から構成され、刺激に応答して酸を発生する分子材料である。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解決を図ることを目的に、高機能な酸発生剤に関する研究がまとめられており、下記の主要な成果が認められる。

1) 光電子移動増感開始系に適した新規なスルホニウム塩系光酸発生剤の設計と合成を行い、化学的な基礎物性を明らかにした。また、優れた酸発生効率と高い熱安定性を有する化合物の設計指針を見出した。更に、ラジカル誘起開始系、及び、近赤外増感開始系のフォトポリマー材料へと展開し、その有用性を示した。

2) 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系光酸発生剤の設計と合成を行い、その構造とポリマー膜中での酸拡散性への影響を明らかにした。また、超微細パターンを形成する半導体レジストにおいて、光酸発生剤から発生する酸の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。

3) ジスルホンイミド基を有する β -ケタール化合物の設計と合成を行い、分解機構、及び、高い酸発生効率と熱的安定性の検証から、超強酸を発生する酸増殖剤としての優れた機能を有していることを示した。更に、ポジ型化学増幅レジストに適用し、レジスト性能を高感度化することを明らかにした。

以上のように、本論文では、高度に機能を制御した酸発生分子材料の設計と合成を行い、基礎特性を理解し、構造と機能との関係を明らかにしている。また、優れた特性を有する酸発生剤を創生し、酸発生剤の新たな設計指針の知見獲得に繋がっている。本論文の研究成果は、フォトポリマー材料の発展に寄与するだけでなく、学術上にも高い貢献が認められる。以上より、審査委員一同は、本論文が関連の物質科学の発展に資するものと認め、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認めた。