

# 超高压水銀灯対応可能な新規光酸発生剤の合成とその応用について

Synthesis of the Novel Photoacid Generators Sensitive to the Super High-pressure Hg Lamp and Their Applications



AT 研究所  
岩島智明  
Chiaki  
Iwashima



AT 研究所  
今井玄児  
Genji  
Imai

## SUMMARY

We synthesized a series of the Novel Photoacid Generators (PAGs) Sensitive to the Super High-pressure Hg Lamp. Photochemical and catalytic properties of the PAGs were examined. Photoreactivity of the PAGs was evaluated using UV-VIS spectroscopy. Photocatalytic properties of those were discussed using the curing rate of epoxy-based polymers. The PAGs were also applied to positive-type photoresist materials. Sensitivity profile of the photoresists containing the PAGs was affected by the photoreactivity of the PAGs. And, Post Exposure Delay (PED) of the photolithography patterns was dependent on the molecular size of generated acid from PAGs.

## 要 旨

超高压水銀灯輝線に感光する新規非イオン性光酸発生剤 (PAG) の合成を行った。合成したPAGの光反応性はUV-VIS スペクトル測定により、また触媒能についてはエポキシ基含有ポリマーの架橋反応を追跡することによって評価を行った。また、合成したPAGはポジ型フォトレジストへの応用が可能であり、フォトレジストの感光プロファイルはPAGの光反応性に依存することが認められた。また、フォトリソグラフィパターン露光後線幅安定性 (Post Exposure Delay (PED)) については発生する酸の分子サイズに依存することが確認された。

## 1. はじめに

光酸発生剤 (PAG) とは文字通り光をあてることによって反応し酸を発生する材料である。PAGは、光を吸収する発色団と分解後に酸となる酸前駆体より構成されており、このような構造のPAGに特定波長の光を照射することで、PAGが励起し酸前駆体部分から酸を発生するものである。よってPAGは、カチオン硬化系や酸加水分解反応系材料に利用可能である。例えば、カチオン硬化系ではエポキシド、オキセタン等を用いた光硬化材料に利用でき、最近では三次元造形への応用がなされている。また酸加水分解反応は化学増幅ポジ型フォトレジストへの利用が盛んである<sup>1)~4)</sup>。

現在市販されているPAGは、次世代LSI製造用プロセス向けが大半を占めており、吸収波長が200nm近辺である遠紫外領域が主にターゲットとされている。そのため、365、405、436nmを大きく放射する汎用超高压水銀灯輝線に対して吸収を持つPAGは皆無に近い状態であり、汎用超高压水銀灯を用いる系に使用する場合は光増感剤が併用されている<sup>5)~6)</sup>。しかし、光増感剤の使用は樹脂やPAGとの相溶性問題、PAGへのスムーズなエネルギー移動など

の問題があるため光増感剤を用いる系は敬遠され、汎用超高压水銀灯輝線を利用したカチオン硬化材料や化学増幅型フォトレジストは開発が進んでいない。

一方、フォトリソグラフィ技術の進歩により配線パターンの高密度、高精細化が進んでいる。プリント配線板製造において高密度高精細パターンを製造するためには高解像度フォトレジストが必要であり、安定なパターン形成性も重要である。また製造プロセスを短縮するためにはフォトレジストの高感度化が必要であるため、PAGと共に高感度化学増幅ポジ型フォトレジストの開発が行われてきた<sup>7)~9)</sup>。この化学増幅ポジ型フォトレジストは高感度化を実現するため露光後加熱 (Post Exposure Bake (PEB)) が必須工程である。しかし、露光工程とPEB工程の間隔をあけることによってパターン線幅が減少するという問題点も存在する。この原因として光照射によって発生した酸の拡散が考えられる。このような問題が生じると配線パターンの安定製造に支障をきたす原因となる。

そこで、今回の研究では上述の問題点をすべて解決するため汎用超高压水銀灯輝線である365、405、436nmに対して感光性

を有し、分解後に高い触媒能を有する超強酸を発生可能な新規非イオン性PAGの合成を試みた。発色団にはナフタレン骨格、或いは超高压水銀灯輝線に対する光増感剤として有名であるチオキサントン骨格を導入し、分解により発生する酸としてフルオロ置換のスルホン酸を用いた。また、これらPAGは耐熱性が重要であり、耐熱性を向上させるため、イミド構造を骨格に導入した<sup>10)</sup>。合成したPAGの光反応性についてUV-VISスペクトルを用いて解析を行った。また、エポキシ基含有樹脂の光硬化性、化学増幅ポジ型フォトレジストへの応用を行い、最後に露光後線幅安定性 (Post Exposure Delay (PED)) の検討を行った。

## 2. 実験

### 2.1 ナフタレンイミド系光酸発生剤の合成

#### 2.1.1 N-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド (1) の合成

1, 8-ナフタル酸無水物 (5.0g 25.2mmol)、塩化ヒドロキシルアンモニウム (24.5g 35.3mmol)、ピリジン (50ml) を100℃にて15時間攪拌を行った。その後、反応生成物を1N塩酸中へ投入し析出させた。その後ろ過を行い水にて洗浄し、エタノールを用いて再結晶を行いN-ヒドロキシ-1, 8-ナフタルイミド (1) を4.36g (収率81.2%) 得た。

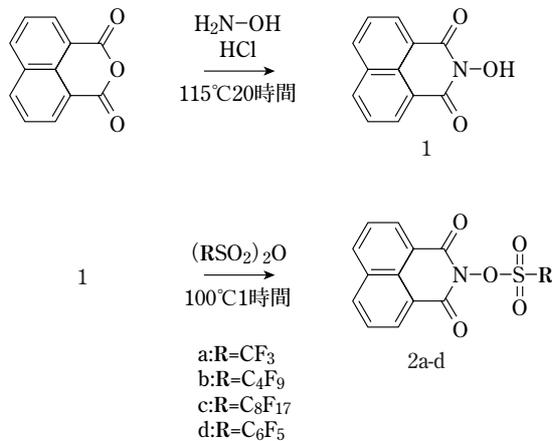


図1 ナフタレン骨格を有するPAGの合成

#### 2.1.2 トリフルオロメタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミドの合成 (2a)

化合物 1 (0.6g 2.5mmol)、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 (0.7g 2.5mmol)、トルエン (10ml) を100℃にて1時間攪拌した。その混合物を15%炭酸ナトリウム水溶液によって洗浄し、水層と有機層を分離し、有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥、トルエン除去、クロロホルムにて再結晶を行うことによりトリフルオロメタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミド (2a) を50mg (収率5.8%) 得た。

mp 216℃ <sup>1</sup>H NMR (270MHz CDCl<sub>3</sub>): δ 7.83 (t, 2H), 8.32 (d, 2H), 8.68 (d, 2H), FT-IR (KBr): 1219 (C-F), 1436 (S-O-S), 1713, 1732 cm<sup>-1</sup> (C=O)

#### 2.1.3 ノナフルオロブタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミドの合成 (2b)

化合物2bは2aと同様の手法を用いて合成した。収率18.4%  
mp 146-148℃ <sup>1</sup>H NMR (270MHz CDCl<sub>3</sub>): δ 7.78 (t, 2H), 8.26 (d, 2H), 8.62 (d, 2H), FT-IR (KBr): 1222 (C-F), 1439 (S-O-S), 1714, 1739 cm<sup>-1</sup> (C=O), MS (FAB+) 495.9 (M+H)

#### 2.1.4 パーフルオロオクタンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミドの合成 (2c)

化合物2cは2aと同様の手法を用いて合成した。収率13.1%  
mp 165-166℃ <sup>1</sup>H NMR (270MHz CDCl<sub>3</sub>): δ 7.84 (t, 2H), 8.31 (d, 2H), 8.67 (d, 2H), FT-IR (KBr): 1222 (C-F), 1442 (S-O-S), 1707, 1737 cm<sup>-1</sup> (C=O), MS (FAB+) 659.7 (M+H)

#### 2.1.5 ペンタフルオロベンゼンスルホン酸-1, 8-ナフタルイミドの合成 (2d)

化合物2cは2aと同様の手法を用いて合成した。収率13.1%  
mp 261-263℃ <sup>1</sup>H NMR (270MHz CDCl<sub>3</sub>): δ 7.75 (t, 2H), 8.25 (d, 2H), 8.55 (d, 2H), FT-IR (KBr): 1419 (S-O-S), 1507, 1520 (C-F), 1706, 1729 cm<sup>-1</sup> (C=O), MS (FAB+) 443.9 (M+H)

### 2.2 チオキサントン誘導体の合成

#### 2.2.1 ノナフルオロブタンスルホン酸1, 3, 6-トリオキソ-3, 6-ジヒドロ-1H-11-チア-アザシクロペンタ[a]アントラセン-2-イルエステル (5) の合成

2-オキサ-11-チアシクロペンタ[a]アントラセン-1, 3, 6-トリオン (3) は文献を参照し合成した<sup>11)</sup>。化合物 3 (0.5g 1.7mmol)、塩化ヒドロキシルアンモニウム(1.72g 1.7mmol)、ピリジン (20ml) の混合物を100℃にて15時間攪拌した。その後、反応生成物を1N塩酸中へ投入し析出させた。その後ろ過を行い水にて洗浄し、エタノールを用いて再結晶を行い、2-ヒドロキシ-11-チア-2-アザシクロペンタ[a]アントラセン-1, 3, 6-トリオン(4)を0.43g (収率76.6%) 得た。

化合物 4 (0.5g 1.7mmol)、ノナフルオロブタンスルホン酸無水物(1.0g 1.7mmol)、トルエン (50ml) を 25℃にて1時間攪拌した。その混合物を15%炭酸ナトリウム水溶液によって洗浄し、水層と有機層を分離し、有機層を無水硫酸マグネシウムにて乾燥、トルエン除去、クロロホルムにて再結晶を行うことにより化合物 5 を91.6mg (収率9.3%) 得た。

mp 241-245℃ <sup>1</sup>H NMR (270MHz DMSO): δ 7.64 (d, 1H), 7.88 (m, 2H), 7.97 (d, 1H), 8.3 (d, 1H), 8.8 (d, 1H), FT-IR (KBr): 1212, 1245 (C-F), 1458 (S-O-S), 1591, 1642, 1757cm<sup>-1</sup> (C=O), MS (FAB+) 579.5 (M+H)

#### 2.2.2 ノナフルオロブタンスルホン酸8-イソプロピル-1, 3, 6-トリオキソ-3, 6-ジヒドロ-1H-11-チア-2-アザシクロペンタ[a]アントラセン-2-イル エステル (8)の合成

化合物 8は5-イソプロピル-チオサリチル酸を<sup>12)-13)</sup> 出発原料として化合物5と同様の手法により合成した。合計収率: 1.2%。  
mp 215-217℃ <sup>1</sup>H NMR (270MHz CDCl<sub>3</sub>): δ 1.31 (d, 6H), 3.07 (m, 1H), 7.61 (s, 2H), 7.93 (d, 1H), 8.46 (s, 1H), 9.06 (d, 1H),

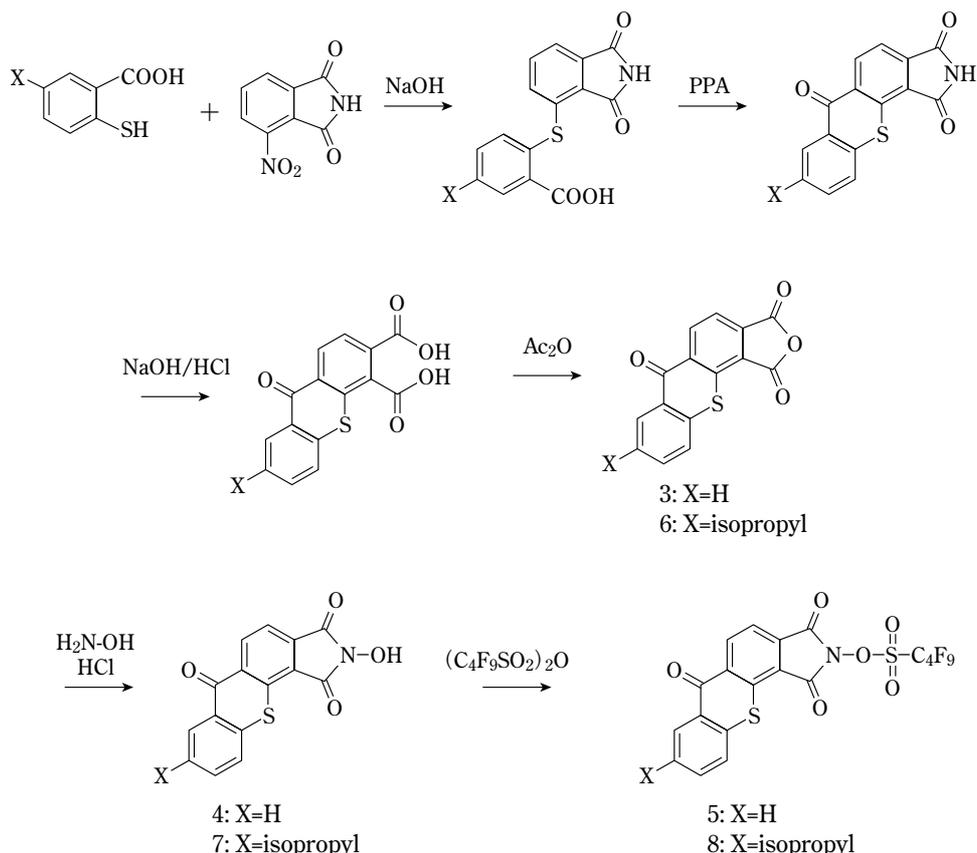


図2 チオキサントン骨格を有するPAGの合成

FTIR (KBr): 1214, 1236 (C-F), 1445 (S-O-S), 1598, 1631, 1758cm<sup>-1</sup> (C=O), MS (FAB+) 621.2 (M+H)

FT-IR、UV-VISスペクトルと<sup>1</sup>H NMR測定はJASCO製FTIR/410、島津製作所製 2400PCとJEOL製JNM-GX270スペクトロメーターをそれぞれ用いた。

また、p-トルエンスルホン酸-1、8-ナフタルイミド (2e) はみどり化学製NAI-101を使用した。

### 2.3 PAGの光反応性と酸触媒能の評価

光硬化性の評価は、ポリグリシジルメタクリレート (PGMA) (Mn=80000 あるいは 140000) とPGMAに対して $2.9 \times 10^{-5}$  mol/gのPAGをシクロヘキサノンにて固形分8.8wt%とした調整液を用い、シリコン基板にスピコートした。塗布基板は90℃ 30秒にて乾燥した。光照射は100W高圧水銀灯 (ウシオ電機製 UM-102) を用い、 $\lambda=365$  nmフィルター (朝日分光製) 或いは $\lambda=436$  nmフィルター越しに行った。光強度は光量計 (オーク製 UV-M02) にて測定を行い、測定値は365nmで12.0W/m<sup>2</sup>、436nmで12.0W/m<sup>2</sup>であった。PEBはホットプレート (小池精密機器製作所製 HM-15G) を用い100℃ 5分にて行った。現像はテトラヒドロフラン中に10分間浸漬することにより行い、現像前後の膜厚変化をナノメトリクス製 Nanospec AFT M3000にて測定を行った。

### 2.4 化学増幅ポジ型フォトレジストでの光感度評価

フォトレジストの光感度測定はフォトレジスト (ゾンネLRUV) 基体樹脂に対してPAGを $2.9 \times 10^{-5}$  mol/g配合し、シクロヘキサノンにて固形分30wt%とした調整液を用いて銅基板へ塗布した。膜厚は10 $\mu$ mとした。UV照射は500W超高压水銀灯 (大日本科研製 MA-1200) にて 365nm光、405・436nmミックス光と全波長の照射を行った。光強度は光量計 (ウシオ電機製 UIT-101) にて測定を行い、測定値は365nm光照射時73.0W/m<sup>2</sup> (365nm)、405・436nmミックス光照射時124.5W/m<sup>2</sup> (405nm)、全波長照射時98.0W/m<sup>2</sup> (365nm)であった。PEBは熱風乾燥炉 (カトー製 CLN-22DP) を用い、100℃ 10分にて行った。現像は0.75wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にて25℃ 1分間浸漬により行い、フォトレジストのライン幅を光学顕微鏡 (オリンパス製 BX-60) にて測定した。

フォトレジストの露光後線幅安定性は、フォトレジスト基体樹脂に対してPAGを $5.8 \times 10^{-5}$  mol/g配合し、シクロヘキサノンにて固形分30wt%とした調整液を用いてPETフィルムへ塗布した。膜厚は10 $\mu$ mとした。フォトレジストを銅基板へ120℃ 0.4Mpaにて大成ラミネーター製 VAII-700を用いラミネートした。UV照射は、500W超高压水銀灯を用い、98.0W/m<sup>2</sup> (365nm)であり、露光量500J/m<sup>2</sup>の照射を行った。露光フィルムを25℃暗所にて放置し、PEBは熱風乾燥炉 (カトー製 CLN-22DP) にて120℃ 10分、現像は0.75wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液にて25℃ 1分間浸漬して行い、ライン幅を光学顕微鏡 (オリンパス製 BX-60) にて測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 新規PAGの特性

合成したPAGの構造を図3、特性値を表1に示す。化合物 2a-e、5、8は365nmにおけるモル吸光係数 ( $\epsilon$ ) を有し、さらに5と8は発色団にチオキサントン骨格を有するため436nmにおける  $\epsilon$  を有する。また、これらPAGの熱分解温度は174-271°CでありPAGとしての使用温度域では熱的に安定な化合物である。図4に2aと5のアセトニトリル中におけるUV-VISスペクトルを示す。化合物 2aと5は超高压水銀灯輝線である365nmに吸収を有し、さらに5はチオキサントン骨格を有するため420nmに吸収の極大があり、490nmまで吸収を持つ化合物である。

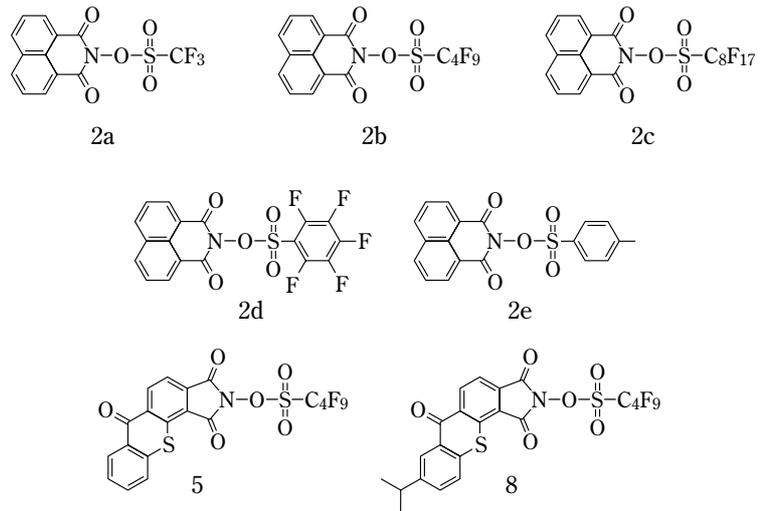


図3 合成したPAGの構造

表1 合成したPAGの特性値

	Td (°C)	$\epsilon$ (365nm)		pKa <sup>a)</sup>	分子サイズ <sup>b)</sup> (Å <sup>3</sup> )
		CH <sub>3</sub> CN	CH <sub>3</sub> CN		
2a	174	380	— <sup>c)</sup>	-5.2	79
2b	193	463	— <sup>c)</sup>	-5.0	154
2c	208	537	— <sup>c)</sup>	-4.7	244
2d	245	838	— <sup>c)</sup>	-3.3	145
2e	271	256	— <sup>c)</sup>	-2.7	137
5	227	856	4530	-5.0	154
8	199	381	4030	-5.0	154

a) PAGから発生する酸の酸強度

b) 発生する酸の分子サイズ(分子軌道計算(RH/PM3))

c) 感知しない

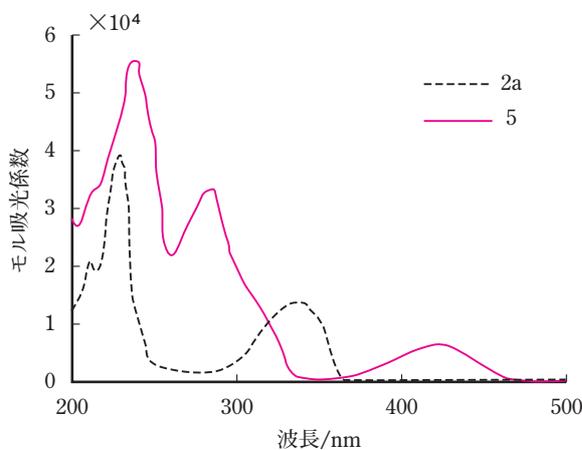


図4 化合物2aと5のアセトニトリル中における UV-VIS スペクトル [2a]= $3.16 \times 10^{-5}$ M、[5]= $3.40 \times 10^{-5}$ M

#### 3.2 PAGの光反応性

一般的に光分解性化合物は光を吸収することによって分解し、UV-VISスペクトルの吸光度変化が起こる。図5では5のアセトニトリル溶液に365nm光を照射した際のUV-VISスペクトル変化を示した。化合物 5は光を吸収すると等吸収点400nmより長波長側の吸光度が減少し、効率よく分解する化合物であることが観測された。この現象に基づいて合成したPAGの光反応性を比較した。まず始めに同一発色団を有するPAGの光反応性を比較を行った。発色団にナフタレン骨格を有する2a-eのアセトニトリル溶液に365nm光を照射した際の吸光度変化 ( $\lambda=325$ nm) を1次反応としてプロットし、図6に示した。その傾きより、同一発色団であっても光反応性が異なり、2d、2eの光反応性は低い。一般的に光反応性は照射波長における  $\epsilon$  の影響が大きいといわれている。しかし、 $\epsilon$  との相関性が得られなかったため分解メカニズムについて考察を試みた。

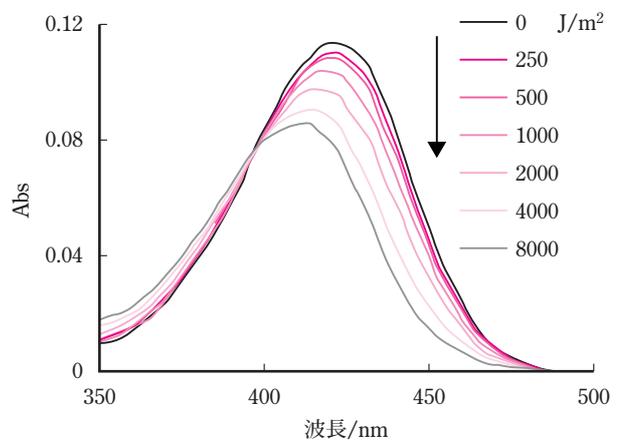


図5 365nm光照射時のアセトニトリル中における5のUV-VIS スペクトル変化 [5]= $3.40 \times 10^{-5}$ M

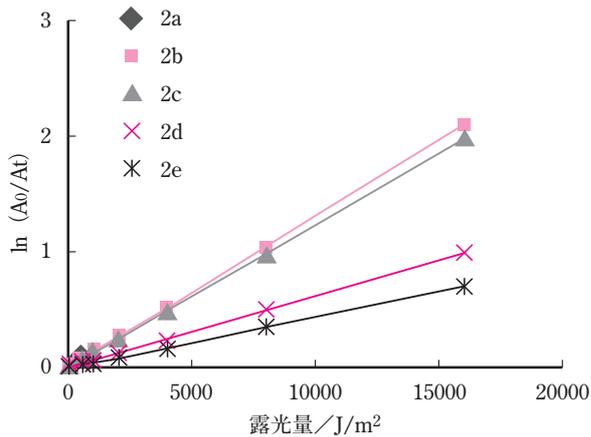


図6 365nm光照射時における吸光度変化の1次式プロット

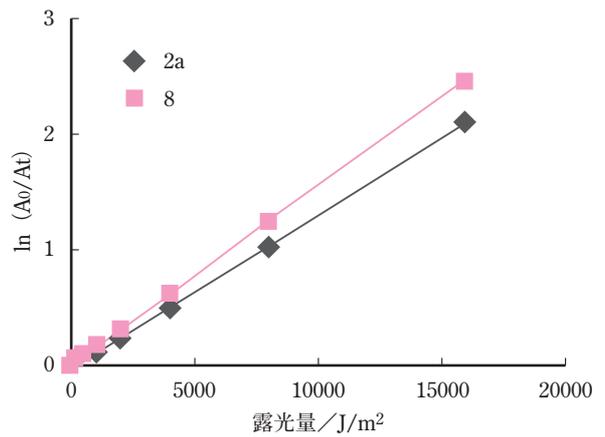


図8 365nm光照射時における吸光度変化の1次式プロット

Ortica らは<sup>14)</sup>、トリフルオロメタンスルホン酸を発生するイミドスルホネート系のPAGについてN-O結合でヘテロリティック開裂を起こし、p-トルエンスルホン酸を発生するイミドスルホネート系のPAGでは、ホモリティック開裂が起こり(図7)、ヘテロリティック開裂した場合の方が反応速度が高いと報告している。このことより、2a-eの光反応性は分解メカニズムに依存すると考えられ、2a-cはN-O結合がヘテロリティック開裂し、2d-eはホモリティック開裂すると推測した。

次いで発色団が異なり、ヘテロリティック開裂を起こすPAGの光反応性を比較した。365nmにおけるεがほぼ同じであるナフタレン骨格を有する2aとチオキサントン骨格を有する8のアセトニトリル溶液に365nm光を照射した際の吸光度変化(2aはλ=320nm、8はλ=420nm)を1次反応としてプロットし、図8に示した。その結果、8は2aより光反応性が高く、光反応性の相違は発色団の骨格によると考えられた。そこで、励起状態における結合エネルギーによる予測を行った<sup>15)</sup>。この結合エネルギーとは図9に示すようにPAG開裂前後の構造エネルギー差であり、励起一重項状態における結合開裂前後のエネルギー差を算出したものである。算出された値は、実際の結合エネルギーとは同一ではないが結合エネルギーに相当する数値として扱うことが可能である。したがって、この結合開裂前後のエネルギー差は結合の安定性を示すものであり、値が小さ

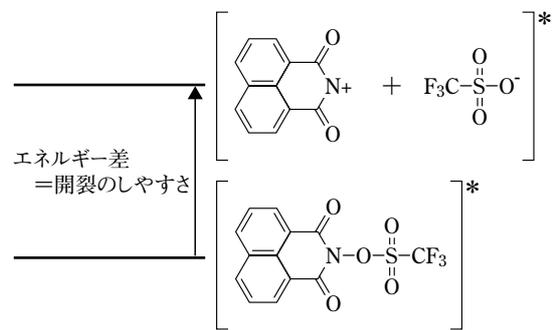


図9 分子軌道計算による開裂前後のエネルギー差の概念

ければ結合が開裂しやすいことを表している。そこで分子軌道計算(CIS/6-31G//CIS/PM3)を用いて開裂前後のN-O結合エネルギー差を算出し図10に示した。化合物2aと8の開裂前後のエネルギー差はそれぞれ862.7kJ/mol、717.5kJ/molであり、8は2aより光反応性が高くなることを示した。このことより、分解メカニズムが

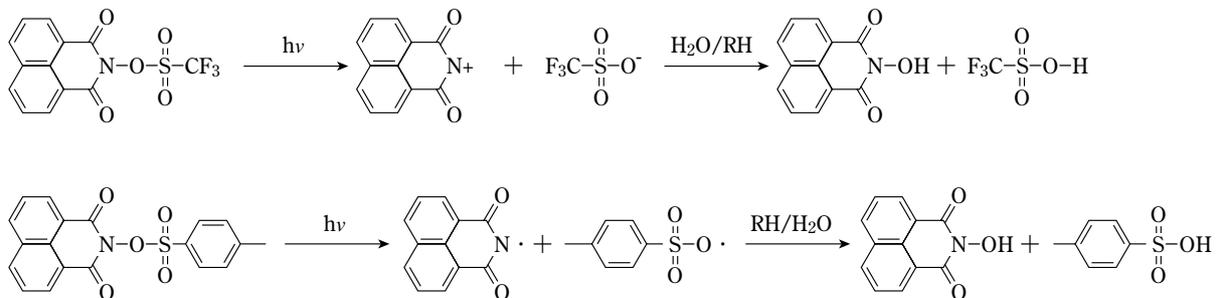


図7 PAGの光分解メカニズム

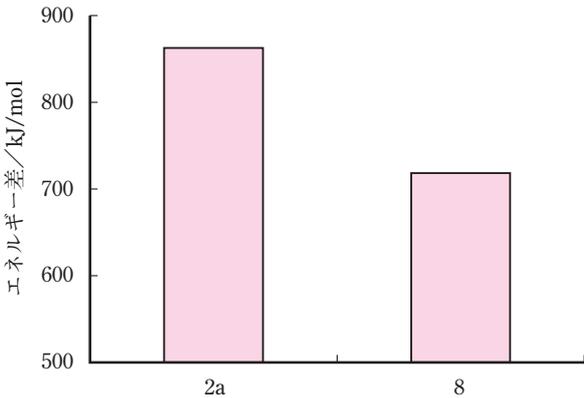


図10 分子軌道計算による開裂前後のエネルギー差

同じ場合、PAGの光反応性に発色団の骨格が影響することがわかった。

さらに、光反応性に対する照射波長の影響を化合物5と8を用いて調べた。365nmと436 nm光を照射した時の吸光度変化 ( $\lambda=420\text{nm}$ ) を同様にプロットし、図11に示した。発色団にチオキサントン骨格を有する5と8は436nmにおける $\epsilon$ が365nmより5~10倍大きな値を有するため、436nm光照射時の光反応性は365nm光照射時より高くなる。このことより、同一骨格で照射波長を変動した場合、光反応性は照射波長の $\epsilon$ に依存することがわかった。

以上の結果より、非イオン性PAGの光反応性は分解メカニズム、発色団の骨格、照射波長における $\epsilon$ が影響をうけることがわかった。

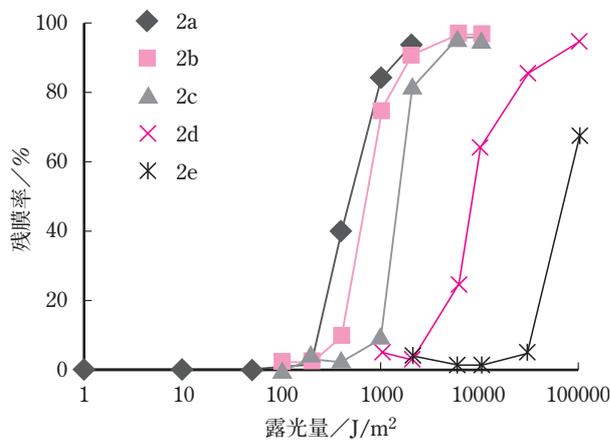


図12 PGMAの光硬化挙動

### 3.3 PAGの酸触媒能

合成したPAGを光カチオン硬化反応や酸加水分解反応の触媒として用いた。

カチオン硬化反応への適用は化合物2a-eを配合したPGMAの光硬化性を残膜率により評価した。図12は2a-eを配合したPGMAに365nm光を照射した際の光硬化挙動を示した。化合物2a-cの光反応性には大きな差は認められなかったが、2aあるいは2bを用いたPGMAの光硬化性は2cを用いた場合より高くなった。化合物2cから発生するパーフルオロオクタンスルホン酸の強度は2a、2bから発生する酸より低いためエポキシ基開環反応触媒能が低く、分子

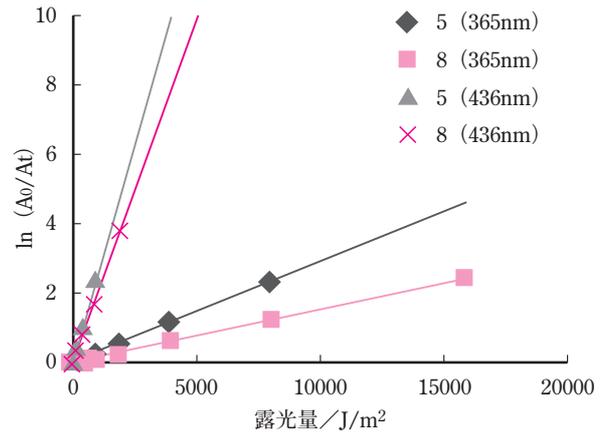


図11 365、436nm光照射における吸光度変化の1次式プロット

サイズはトリフルオロメタンスルホン酸と比較して約3倍大きいため系中での拡散が抑制されたためと考えられる。以上の結果より、PGMAの光硬化性はPAGから発生する酸の強度や分子サイズが大きく影響することがわかる。

次に化合物2aと8を用いて、365nm、436nm光を照射した場合の光硬化性を図13に示す。365nm光を照射した場合、8を配合したPGMAの光硬化性は2aを配合した場合より高い。これは365nm光照射時におけるPAGの光反応性がPGMAの硬化性を反映したものである。さらに8を配合したPGMAに436nm光を照射した場合の光硬化性は、365nm光を照射した場合より高くなった。これは8の光反応性が365nm光照射時より436nm光照射時のほうが高いためである。

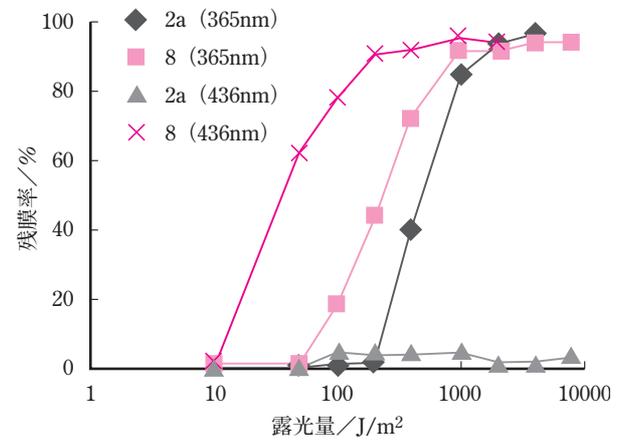


図13 PGMAの光硬化挙動

酸加水分解反応触媒能の評価は化学増幅ポジ型フォトレジスト(ゾンネLRUV)にPAGを配合し、光感度を測定した。ここでいう光感度とは現像後のフォトレジストパターンがLine/Space幅=20/20 $\mu\text{m}$ を形成することができる最小の露光量を表す。UV照射は超高压水銀灯を用い365nm光、405・436nmミックス光と全波長を照射した。この結果を表2に示した。全波長照射時における光感度は化合物2a配合時で2000J/m<sup>2</sup>、化合物8配合時では600J/m<sup>2</sup>であり8を配合することにより3倍以上高感度化していることがわかる。これは8が400nm以上の光に対して大きな吸収を持つためである。このことは405・436nmミックス光を照射した時の2a、8の光感度の違いからも明白である。以上の結果から、化合物8を配

合することによってフォトレジストの高感度化を達成できることがわかる。

表2 それぞれのフィルター越し露光におけるフォトレジストの光感度 ( $J/m^2$ )

	全波長 <sup>a)</sup>	405・436nm <sup>b)</sup> ミックス光	365nm光 <sup>c)</sup>
2a	2000	— <sup>d)</sup>	2000
8	600	800	3000

a) 光強度：98.0 W/m<sup>2</sup> (365nm)

b) 光強度：124.5 W/m<sup>2</sup> (405nm)

c) 光強度：73.0 W/m<sup>2</sup> (365nm)

d) 露光部不溶

これらPAGを用いて作成したフォトレジストパターン<sup>1)</sup>の露光後線幅安定性 (Post Exposure Delay (PED)) について検討したSEM写真を図14、図15に示した。フォトレジストパターンは化合物2a、2bを用いて作成した。図14より露光後直後にPEB、現像を行ったフォトレジストパターンの形状には発生する酸の酸強度、分子サイズ (この場合はトリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸) の影響は認められなかった。さらに、2a、2bを用いたフォトレジストを照射後暗所にて24時間放置後にPEB、現像を行った際のパターンSEM写真を図15に示す。その結果、2aを配合した場合のフォトレジストパターンに線幅の減少、ラインの膨潤が見られた。

(図15(a)) 一方、2bを配合した場合は図14(b) と図15(b) の比較よりフォトレジストのパターン形状に変化は見られず、露光とPEBの

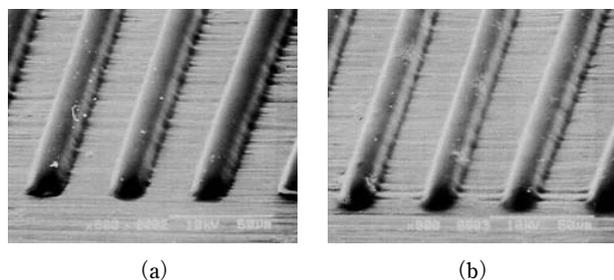


図14 フォトレジストのLine/Space=20/20 $\mu$ mパターンのSEM写真  
フォトレジスト基体樹脂に対してPAGを $5.8 \times 10^{-5}$  mol/g 配合  
露光量 500J/m<sup>2</sup> PEB 120 $^{\circ}$ C 10分  
現像 25 $^{\circ}$ C 0.75wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液 1分  
PAG: (a) 2a (b) 2b

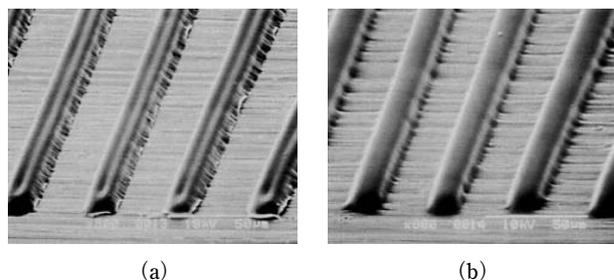


図15 フォトレジストのLine/Space=20/20 $\mu$ mパターンのSEM写真  
フォトレジスト基体樹脂に対してPAGを $5.8 \times 10^{-5}$  mol/g 配合  
露光量 500J/m<sup>2</sup>  
露光後暗所にて24時間放置後PEB 120 $^{\circ}$ C 10分  
現像 25 $^{\circ}$ C 0.75wt% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液 1分  
PAG: (a) 2a (b) 2b

間隔に影響しないことがわかった。この結果は2bより発生するノナフルオロブタンスルホン酸が2aから発生するトリフルオロメタンスルホン酸より分子サイズが大きいため(表1)、酸の拡散が抑制されていると考えられる。したがって、PEDは発生する酸の分子サイズに依存し、発生する酸の分子サイズが大きくなればPEDは安定するといえる。

## 4. 結論

発色団にナフタレン、あるいはチオキサントン骨格を導入することにより超高压水銀灯輝線である365、405、436nm光に対して感光性を有するPAGの合成ができた。また、合成したイミド構造を有するPAGは耐熱性が良好であった。特にチオキサントン骨格を有するPAGは405、436nmに対し反応性に優れていることがわかった。

これらPAGを配合したPGMA硬化挙動を検討した結果、エポキシドの硬化反応触媒として良好な性能を示すことがわかった。また、化学増幅ポジ型フォトレジストへの応用が可能であり、超高压水銀灯露光に対して高感度化を実現することができた。また、発生する酸の分子サイズを大きくすることによって露光-PEB間の放置時間に対する安定性を得ることができた。

## 5. 参考文献

- 1) M. Shirai, M. Tsunooka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 2483 (1998)
- 2) Houlihan, E. Chin, O. Nalamasu, J. M. Kometani, T. X. Neenan, A. Pangborn, Proc. SPIE., 2195, 137 (1994)
- 3) M. L. Schilling, H. E. Katz, F. M. Houlihan, J. M. Kometani, S. M. Stein, O. Nalamasu Proc. SPIE., 2195, 182 (1994)
- 4) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1047 (1979)
- 5) J. V. Crivello, J. H. W. Lam, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 17, 1059 (1979)
- 6) J. V. Crivello, M. Sangermano, Polym. Preprints., 42, 783 (2001)
- 7) G. Imai: Electronic Circuits World Convention
- 8) 岩島智明: 第15回エレクトロニクス実装学術大会講演大会講演論文集, p141
- 9) 今井玄児: 「新規ポジ型レーザー直描レジストシステム」, 塗料の研究, No.136, pp.58-67 (2001)
- 10) 特表平8-501890 (IBM)
- 11) W. Fischer, Helv. Chim. Acta., 74, 1119 (1991)
- 12) G. B. Guise, W. D. Ollis, J. A. Peacock, J. S. Stephanatou, J. F. Stoddart., J. Chem. Soc. Parkin Trans. I., 1637 (1982)
- 13) K. Mitra, M. E. Pohl, L. R. MacGillivray, C. L. Barnes, K. S. Gates, J. Org. Chem., 62, 9361 (1997)
- 14) F. Ortica, J. C. Scaiano, G. Pohlars, J. F. Cameron, A. Zampini, Chem. Mater., 12, 414 (2000)
- 15) K. Kawamura, F. Sasaki, J. Photopolym. Sci. Technol., 14, 265 (2001)