

光酸発生剤の基礎



サンアプロ株式会社
研究所

白石 篤志

shiraishi@sanyo-chemical.group

1

光酸発生剤の基礎

- ・ 光酸発生剤(PAG)とは
PAGの適用例と種類
- ・ PAGの選定について
系に適したPAGの選定
- ・ 化学増幅レジストについて
2, 3の例
- ・ サンアプロ(株)ご紹介

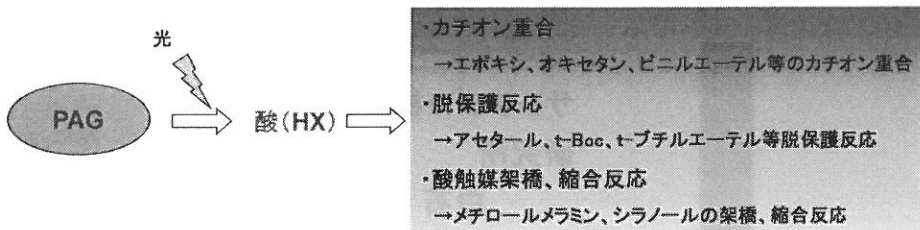
2

光酸発生剤(PAG)とは



光酸発生剤とは、光の刺激により分解し、酸を発生する化合物。

→Photo Acid Generator : PAG(ピーエージー、パグ)



光酸発生剤(PAG)の用途例



光酸発生剤(PAG)の用途と選定基準



用途	反応の種類	光酸発生剤(PAG)の機能	PAGの選定基準
コーティング、 インク、光造形、 接着剤 など	光カチオン重合や 架橋反応	カチオン重合開始剤や 反応触媒	<ul style="list-style-type: none"> ・系に適した酸が発生すること (酸強度や溶解性、拡散性など) ・露光条件に適した構造 (吸収波長、吸光度) ・溶解性 ・安定性
フォトレジスト など (ネガ型)			
フォトレジスト (ポジ型)	脱保護反応	反応触媒	

必要機能

低硬化収縮、高精細、酸素阻害なし、遅延硬化、高接着強度、低粘度、暗反応 など
 高解像、低腐食、高透明、プロセスマージン など

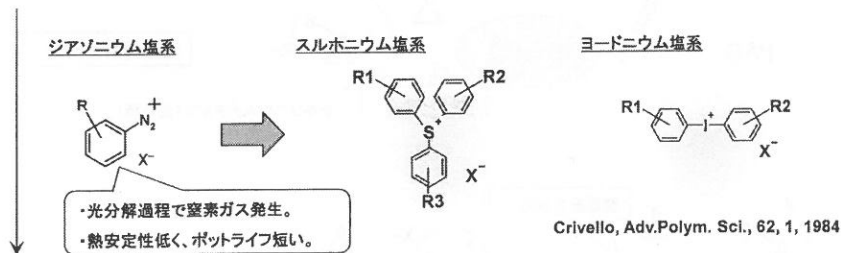
5

PAGの歴史

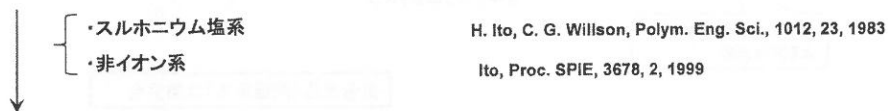


Photo Acid Generator : PAG

カチオン重合開始剤： エポキシやビニルエーテル化合物の重合を開始できる材料として開発



半導体分野の微細加工： KrFレーザー(248nm)による化学増幅レジストに適用



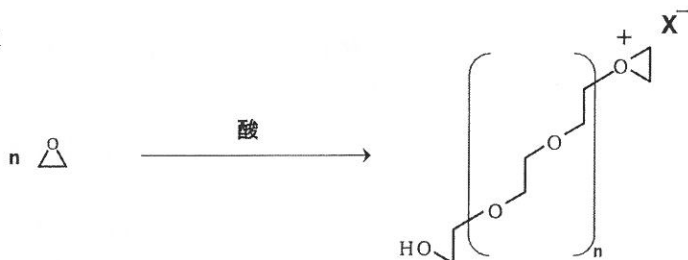
さらなる微細加工(ArF:193nm)や架橋反応に適用用途が拡大中

6

反応例



①カチオン重合



②脱保護反応



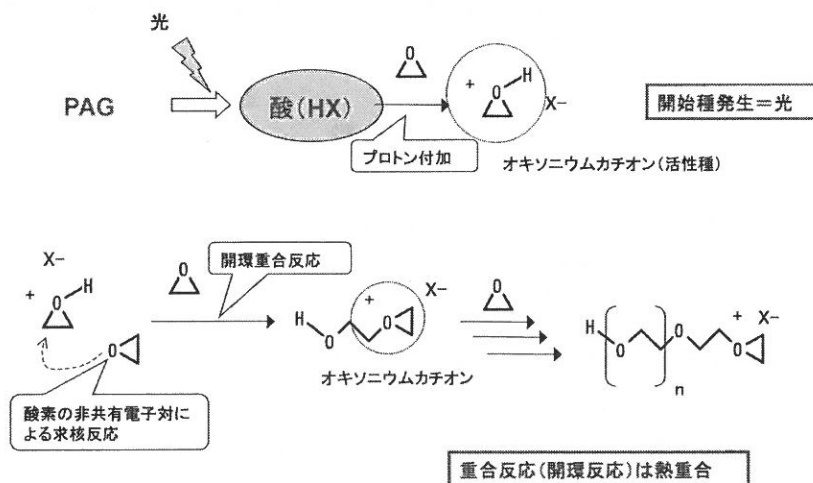
t-BOC: tert-ブトキシカルボニル基

7

反応例①(カチオン重合)



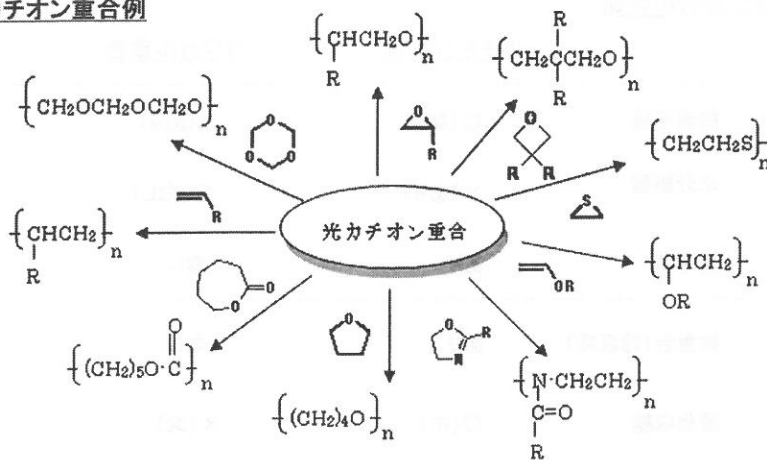
エポキシのカチオン重合機構



8

反応例①(カチオン重合)

カチオン重合例



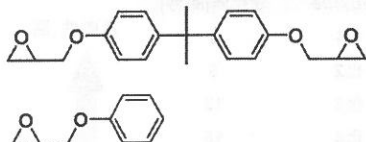
種々の環状モノマーや不飽和結合を有するビニルモノマーによるカチオン重合例が報告されている。

9

反応例①(カチオン重合)

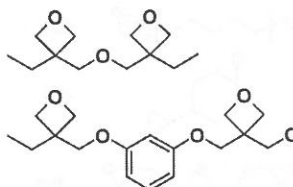
カチオン重合性モノマーの例

グリシジルエーテルモノマー



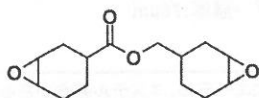
Crivello, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 44, 3036, 2006

オキセタンモノマー



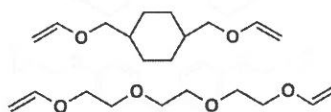
佐々木氏(東亜合成)、東亜合成研究年報 TREND Vol.2 (1999)

脂環エポキシモノマー



奥村氏(ダイセル)、エレクトロニクス実装学会誌 Vol.14 No.3 (2011)

ビニルエーテルモノマー



10

反応例①(カチオン重合)



カチオン重合の特徴

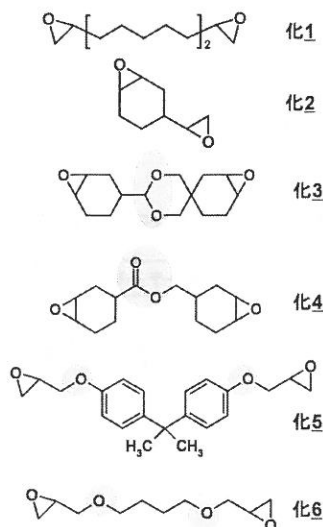
	カチオン重合	ラジカル重合
酸素阻害	○(なし)	×(あり)
水分阻害	×(あり)	○(なし)
誘導期	あり	なし
後重合(暗反応)	あり	なし
硬化収縮	○(小)	×(大)
接着強度(密着性)	○(大)	×(小)

11

反応例①(カチオン重合)



エポキシ化合物の構造と重合性



表：UVカチオン重合におけるエポキシ化合物の反応性

Epoxide	硬化時間(秒)	反応性:高
化1	3	↑
化2	5	
化3	12	
化4	15	
化5	20	
化6	20	

- ・PAG : Triphenyl sulfonium-AsF₆塩(1wt%)
- ・光源 : Hgランプ ・膜厚 : 75μm

エポキシ構造中にエーテル、エステル結合があると酸がトラップされ、カチオン重合性が低下する。

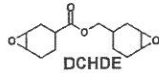
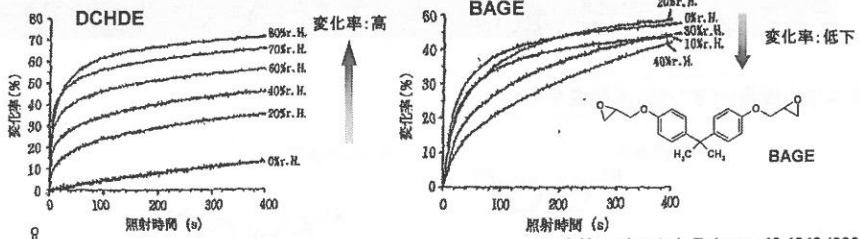
○ : 酸トラップ部位

12

反応例①(カチオン重合)



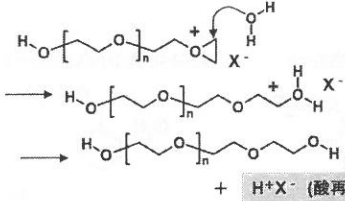
エポキシ構造とカチオン重合性における湿度(水分)の影響



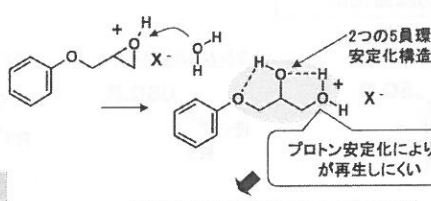
A. Hartwig, et al., Polymer, 43 4243 (2002)

グリシジルエーテル(BAGE)は湿度の影響を受け、エポキシ変換率が低下する。

<水の付加と酸の連鎖移動>



<グリシジルエーテルの場合>



連鎖移動(変換率向上)

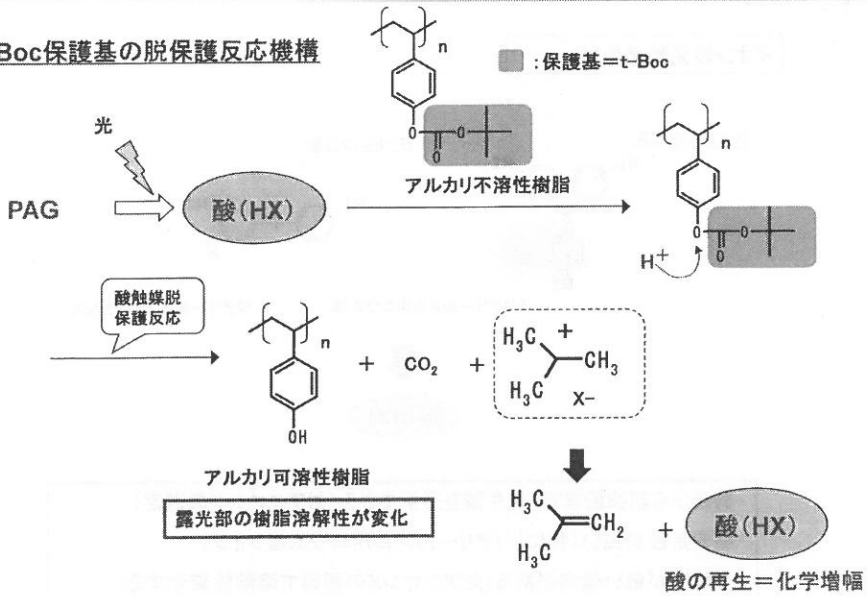
エポキシ基の変換率が低下する

13

反応例②(脱保護反応; 化学増幅型レジスト)



T-Boc保護基の脱保護反応機構



14

PAGの分類

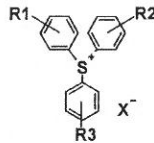


PAGの選定: レジストや硬化物の性能発現のための重要な因子

⇒ PAGの種類は多いため、目的に応じた選定が必要

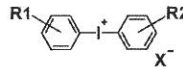
オニウム塩系(イオン性)光酸発生剤

スルホニウム系



トリアリールスルホニウム塩

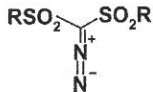
ヨードニウム系



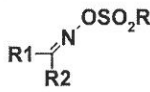
ジアリールヨードニウム塩

非イオン性光酸発生剤

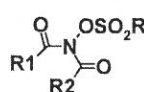
スルホニルジアゾメタン



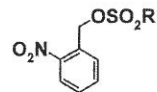
オキシムスルホネート



イミドスルホネート



2-ニトロベンジルスルホネート



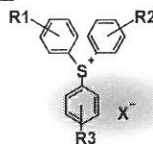
15

PAGの分類(イオン系):特長



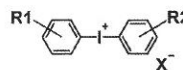
イオン性光酸発生剤

スルホニウム系



トリアリールスルホニウム塩

ヨードニウム系



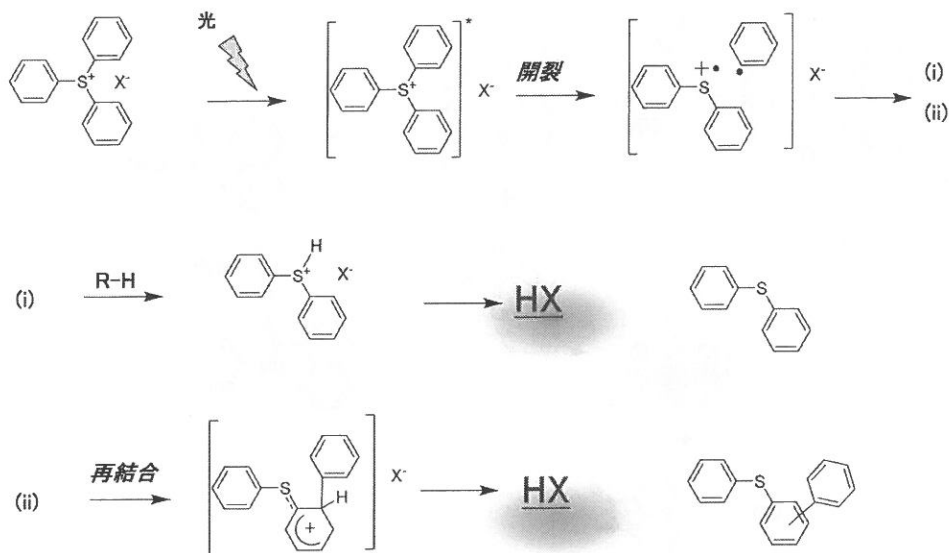
ジアリールヨードニウム塩



- ・弱酸から超強酸まで、発生酸を選択できる(対アニオンXの選定)
- ・熱安定性が高い(特にトリアリールスルホニウム塩タイプ)
- ・溶解性が低い傾向がある(対アニオンXの種類で溶解性変化する)

16

スルホニウム塩の光分解機構



17

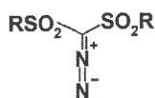
J.V.Crivello, "Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerisation 2nd Ed." Wiley/SITA Series. Volume III. ISBN 0471 978922.

PAGの分類(非イオン系): 特長

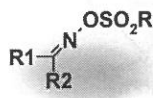


非イオン性光酸発生剤

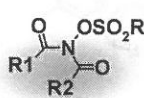
スルホニルジアゾメタン



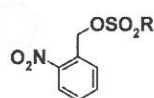
オキシムスルホネート



イミダズスルホネート



2-ニトロベンジルスルホネート

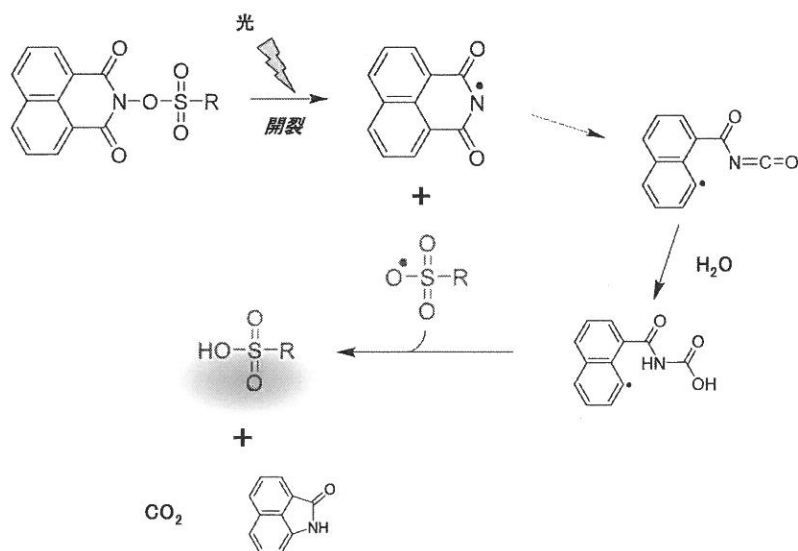


酸 (R-SO₃H)

- ・溶解性が高い
- ・熱安定性が低い
- ・発生する酸の種類が限定される(スルホン酸系)

18

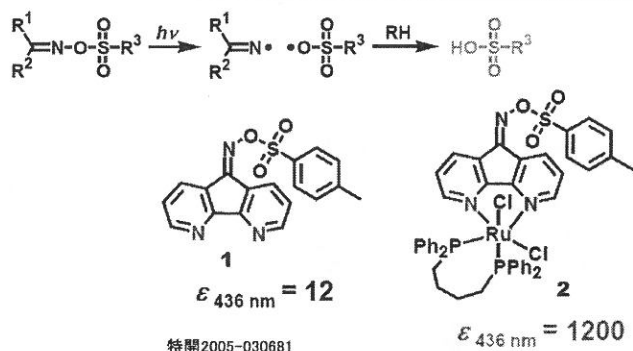
イミドスルホネートの光分解機構



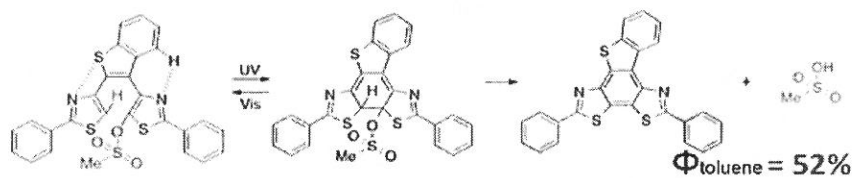
C.J.Martin, et al, J. PHOTOCHEM. PHOTOBIOLOG., C, 34 (2018) 41

19

PAGの分類: 最近研究開発されているPAG



特開2005-030681



T.Kawai, et al, JACS 137 (2015) 7023

20

光酸発生剤(PAG)の用途と選定基準



用途	反応の種類	光酸発生剤(PAG)の機能	PAGの選定基準
コーティング、 インク、光造形、 接着剤 など	光カチオン重合や 架橋反応	カチオン重合開始剤や 反応触媒	<ul style="list-style-type: none"> ・系に適した酸が発生すること (酸強度や溶解性、拡散性など) ・露光条件に適した構造 (吸収波長、吸光度) ・溶解性 ・安定性
フォトレジスト など (ネガ型)			
フォトレジスト (ポジ型)	脱保護反応	反応触媒	

必要機能

低硬化収縮、高精細、酸素阻害なし、遅延硬化、高接着強度、低粘度、暗反応 など
高解像、低腐食、高透明、プロセスマージン など

21

第29回フォトポリマー講習会



光酸発生剤の基礎

- ・ 光酸発生剤(PAG)とは
PAGの適用例と種類
- ・ PAGの選定について
系に適したPAGの選定
- ・ 化学増幅レジストについて
2, 3の例
- ・ サンアプロのご紹介

22

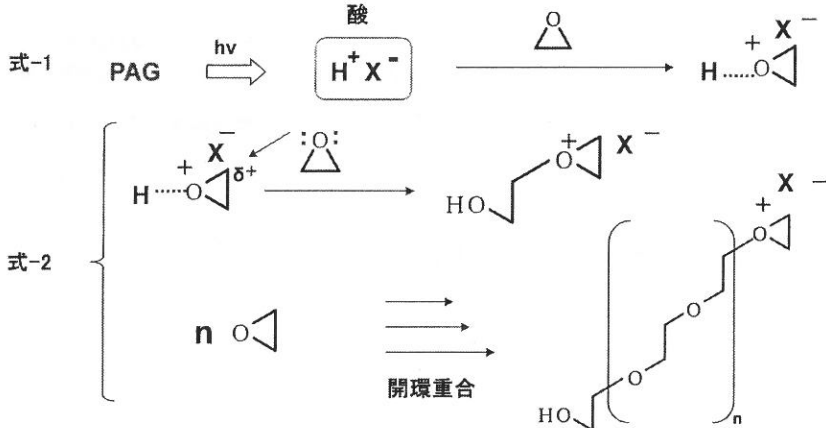
PAGの選定基準(1)



ポイント1. 反応系に適した酸(酸強度や溶解性、拡散性など)が発生するPAGを選定する

反応例1: カチオン重合

酸強度が高い(=アニオンの求核性が低い)と高反応性



23

アニオン種と硬化性(カチオン重合性)



各種アニオン(X)を有するPAGのエポキシ樹脂組成物でのUV硬化性試験

鉛筆硬度

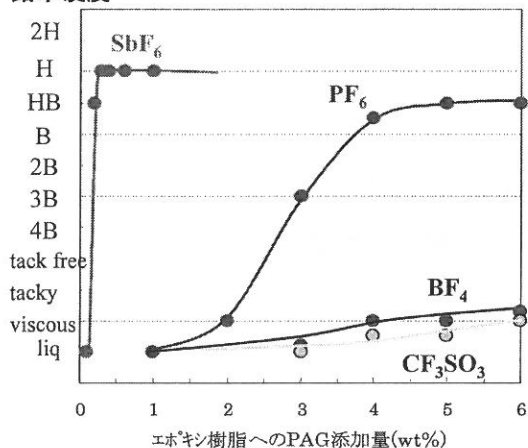


表-1

SbF ₆	PF ₆	BF ₄	CF ₃ SO ₃
(低)	← 求核性 →		高
共役酸の酸強度(ΔG acid kcal/mol)			
256	277	288	300
(高)	← 硬化性 →		低

UV硬化条件

- ・照射機: ヘルコンバ式UV照射機
- ・光源: マルハライドランプ
- ・光量: 480mJ/cm²(365nm)
- ・塗膜厚: 40μm

(配合)・樹脂: Celoxide-2021P(脂環式エポキシ;ダイセル社製)

・PAG: 同一カチオン骨格のトリアリールスルホニウム塩 (化1)

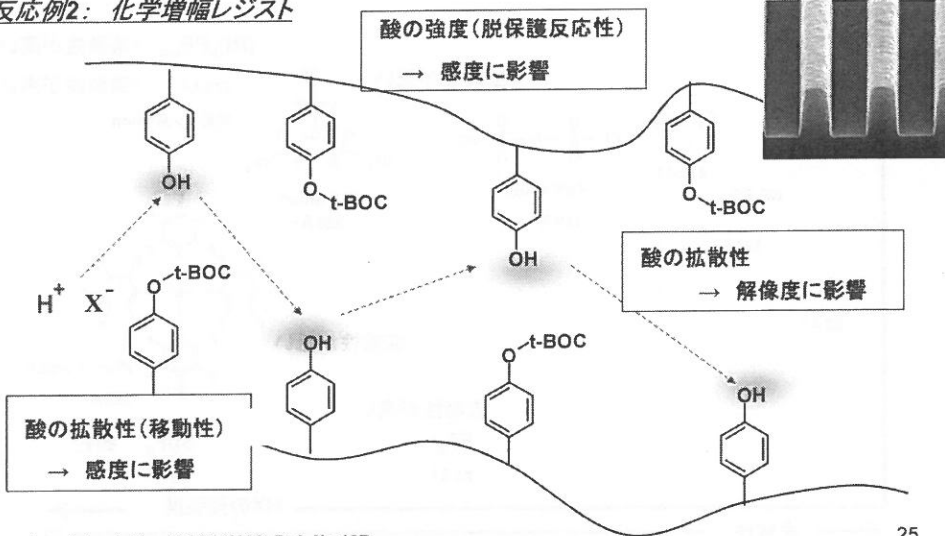
24

PAGの選定基準(1)



ポイント1. 反応系に適した酸(酸強度や溶解性、拡散性など)が発生するPAGを選定する

反応例2: 化学増幅レジスト



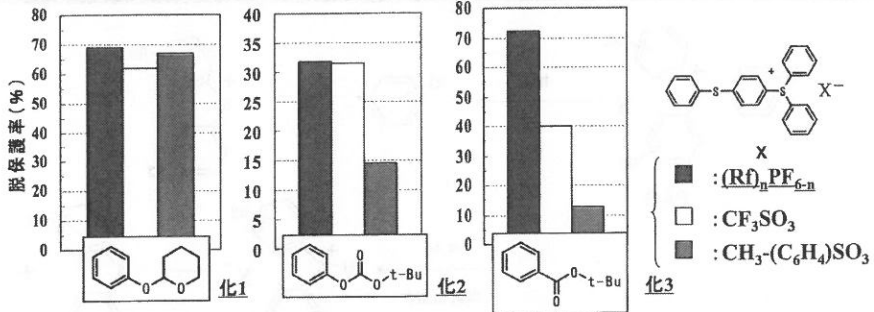
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.35 (1996) Pt.1, No.12B

25

アニオン種と脱保護反応性(希薄溶液系)



酸強度: $H-(Rf)_nPF_{6-n} > CF_3SO_3H > CH_3-(C_6H_4)SO_3H$



保護基	THP (化1)	t-BOC (化2)	t-Bu (化3)
PAG添加量	0.1mol%	0.1mol%	0.35mol%
溶媒	ACN	PC	PC
反応条件	室温 × 3h	110°C × 5h	125°C × 10h

※評価方法: モデル化合物+PAG/溶液に光照射により酸を発生させ、脱保護反応後のモデル化合物の減少量をHPLCで定量。モデル化合物の転換率(conversion)を脱保護率とした。

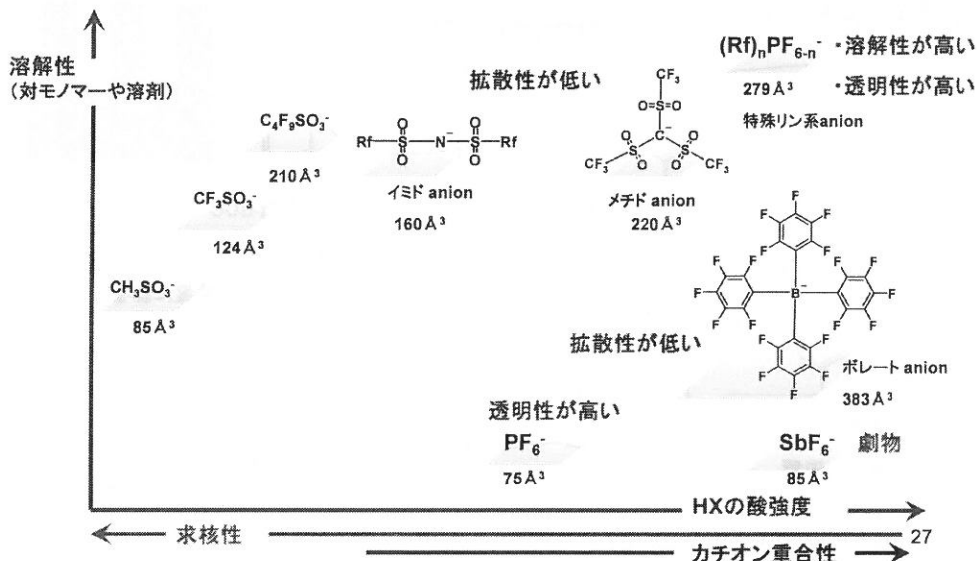
酸強度が高いほど、脱保護反応率が高くなる。

26

PAGの選定基準(1) 対アニオンまとめ



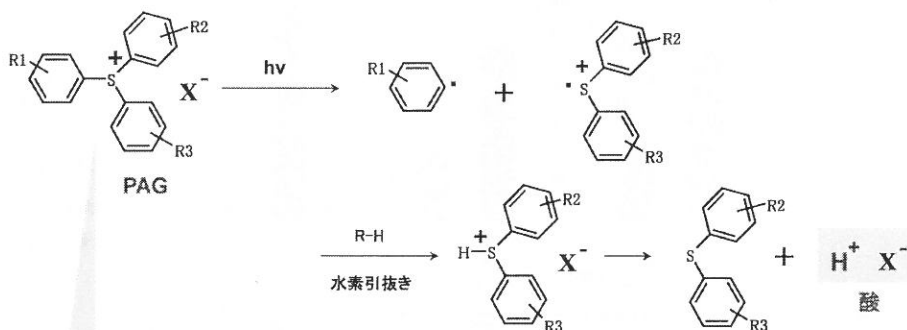
ポイント1. 反応系に適した酸(酸強度や溶解性、拡散性など)が発生するPAGを選定する



PAGの選定基準(2)



ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAGを選定する



どの波長に感度を持つか?
 露光機に適しているか?
 樹脂やモノマーと吸収域が異なるか?
 可視光吸収が強いのか? など

項間交差の量子収率は?*

その他の観点
 ・熱安定性は? 保存安定性は?
 ・溶解性は? 樹脂との相溶性は? など

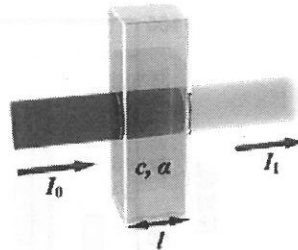
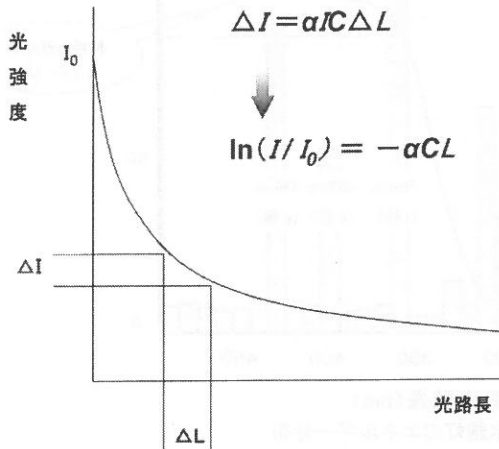
* T.X.Neehan, SPIE, 1086, 2, 1989

PAGの選定基準(2)



ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAGを選定する

材料による光吸収は、Lambert-Beerの法則に従う



ΔL : 材料の単位長さ(膜厚)
 ΔI : ΔL あたりに減少する光量
 C : 材料の濃度
 α : 材料の吸光係数

29

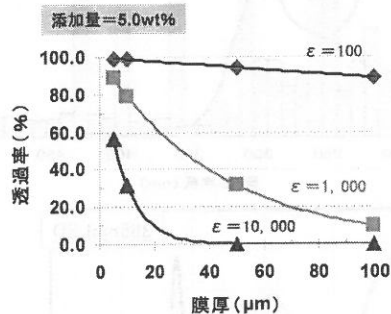
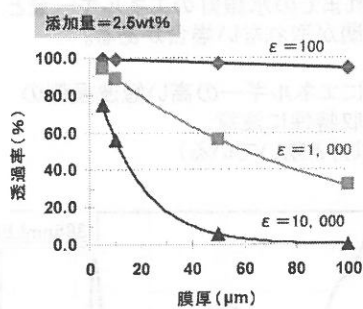
PAGの選定基準(2)



ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAGを選定する

PAGのモル吸光係数(ϵ)、添加量、膜厚と透過率の関係

※PAGの分子量=1000の場合



- ・PAGのモル吸光係数、添加量、膜厚により、膜の深さ方向への透過率が変化することに注意が必要。
- ・特に厚膜の場合は、深部まで光が透過しにくく、UV硬化性が低下する場合がある。
- ⇒硬化特性を添加量で調製するよりも、透明性の高い(ϵ が低い)PAGを使用の方が効果的な場合もある。

30

PAGの選定基準(2)



ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAGを選定する

露光条件 なぜi線(365nm)なのか

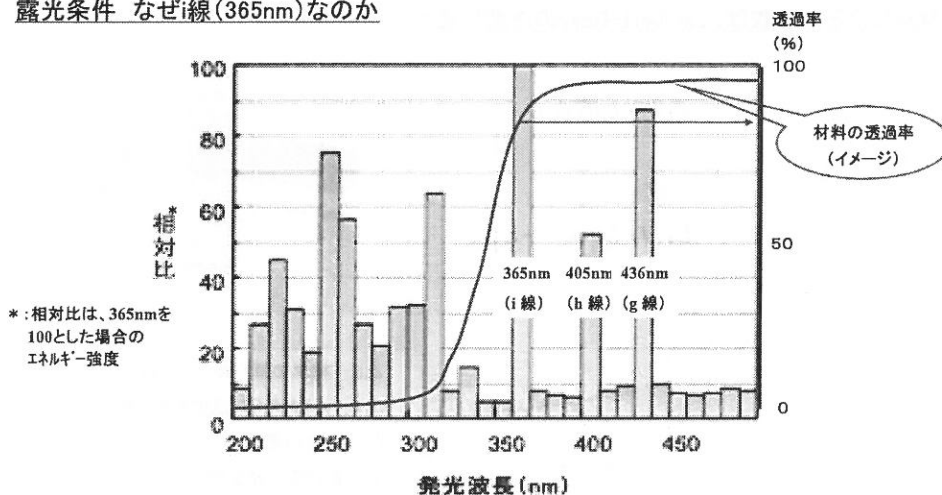


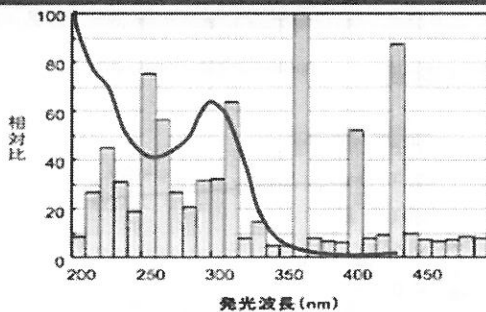
図 高圧水銀灯のエネルギー分布

⇒効率よく反応させるために365nm(i線)～436nm(g線)の高感度化が望まれている

PAGの選定基準(2)



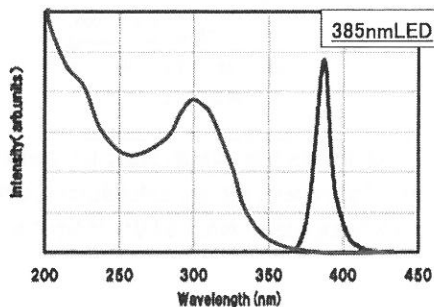
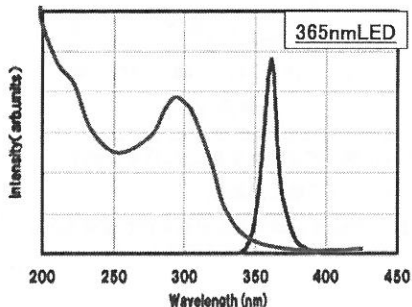
ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAGを選定する



LED光源vs高圧水銀灯

LED光源では波長範囲が非常に狭く、これまでの水銀灯のエネルギー量と相関が取れない場合がある。

特にエネルギーの高い短波長側の吸収特性に注意。
(以外と効いている)

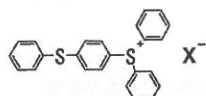


PAGの選定基準(2)

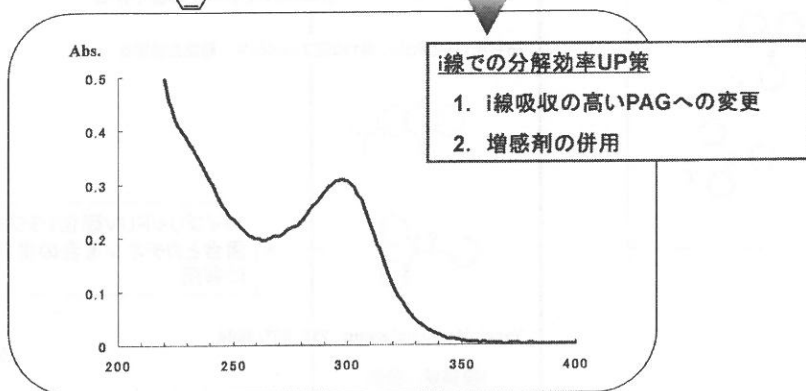
ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAG(必要により増感剤)を選定する

着眼点の基本: 吸収スペクトル

PAG例: CPI-100のスペクトル(例: 高圧水銀灯 i 線を利用する場合)



... i 線(365nm)吸収が小さい

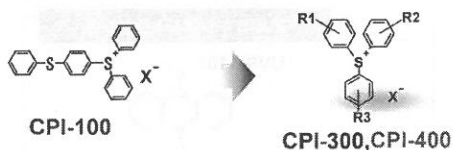


33

PAGの選定基準(2)

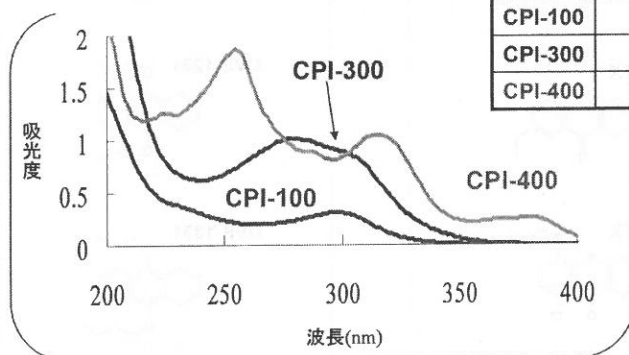
ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAG(必要により増感剤)を選定する

i 線の吸収が高いPAGへの変更



モル吸光係数(ε)

	i 線 (365nm)	h 線 (405nm)
CPI-100	80	--
CPI-300	600	--
CPI-400	9600	1380

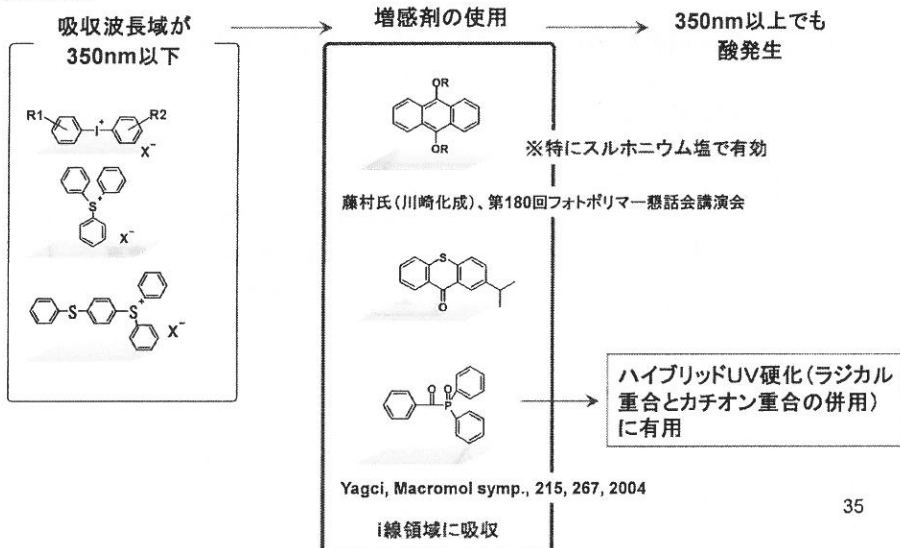


34

高感度化の工夫

ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAG(必要により増感剤)を選定する

増感剤の併用

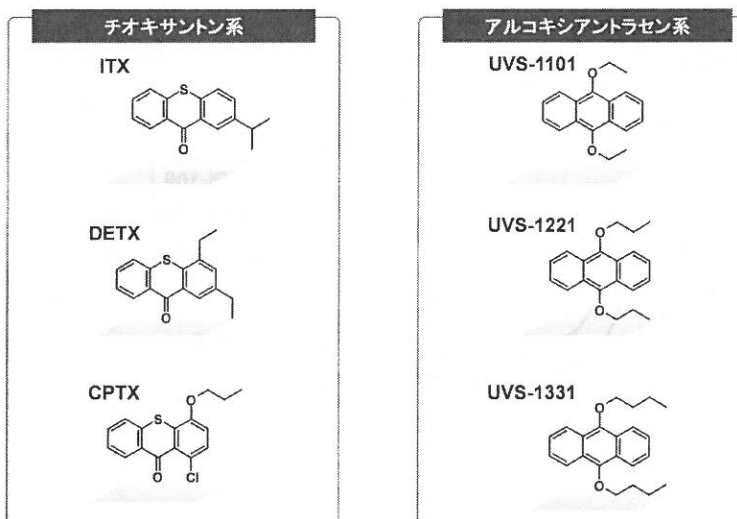


35

高感度化の工夫

ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAG(必要により増感剤)を選定する

市販されている増感剤

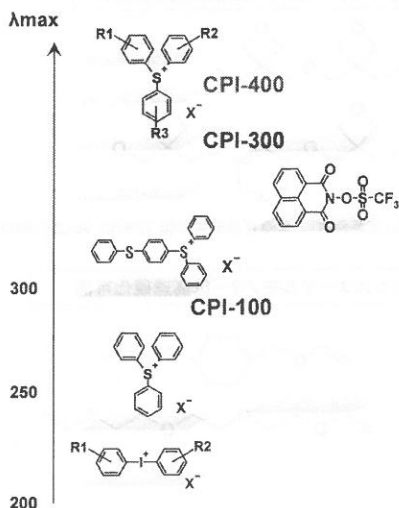


36

市販のPAG



ポイント2. 露光条件に適した構造を持つPAGを選定する



主要参入企業	製品名、グレード
BASF	IRGACURE PAGシリーズ
東洋合成	TPS-TF、DTBPI-PFBSなど
アセト	ATシリーズ
三和ケミカル	IBPF、TS-01など
和光純薬	WPAGシリーズ
ADEKA	アデカオプトマーSP
サンアプロ	CPIシリーズ

37

残存開始種による悪影響の例



1. 金属腐食

発生酸の種類によっては、腐食性が高くなる(特に、高温高湿度条件下にて)。

アニオン種	PCT試験後、遊離F発生率(%)
SbF ₆ ⁻	~100%
P(Rf) _n F _{6-n} ⁻	2.5%
B(C ₆ F ₅) ₄ ⁻	<0.1%

PAG/水=1/25、160℃、3日
遊離F発生率= PCT後遊離F量/全F量(理論値)×100(%)

2. 着色

発生酸の種類によっては、着色が激しくなる。
(特に高温耐久性試験条件下にて)



3. 樹脂劣化

超強酸が樹脂を分解させることがある。

<エポキシ硬化塗膜の耐熱試験後(240℃)の外観>

⇒ いずれもPAG選定により改善できる

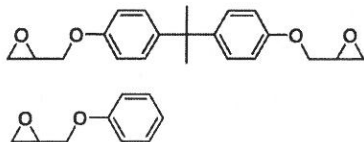
38

重合系の工夫 1.(併用効果)



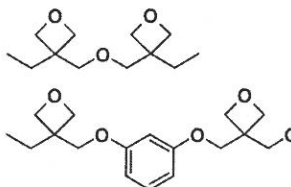
カチオン重合性モノマーの例

グリシジルエーテルモノマーは誘導時間が長い



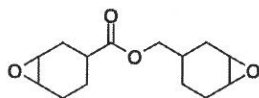
Crivello, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 44, 3036, 2006

オキセタンモノマーは成長反応が早い



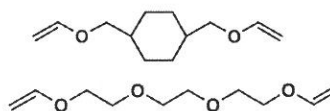
佐々木氏(東亜合成)、東亜合成研究年報 TREND Vol.2 (1999)

脂環エポキシモノマーは反応性や透明性が高い



奥村氏(ダイセル)、エレクトロニクス実装学会誌 Vol.14 No.3 (2011)

ビニルエーテルモノマーは高速硬化可能

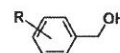


39

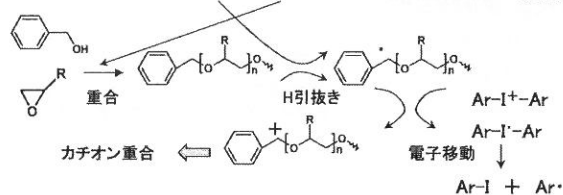
重合系の工夫 1.(併用効果)



ベンジルアルコール添加によるエポキシ硬化の加速 (ヨードニウム塩系PAG)



$Ar-I^+-Ar \rightarrow Ar-I + Ar^{\cdot} + H^+$ (酸) \Rightarrow カチオン重合 Crivello, J. Polym. Sci., Polym. Chem. 44, 2298, 2002



BzOH	EP	相対反応速度比
0	100	1
20	80	24

ビニルエーテルやプロペニルエーテル添加による加速効果



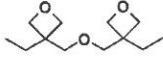
水田、伊東、「高分子架橋と分解の新展開」、CMC出版、155、2006

VE-1	EP-1	Gel-time(s)
0	100	50.0
10	90	14.6
20	80	1.8

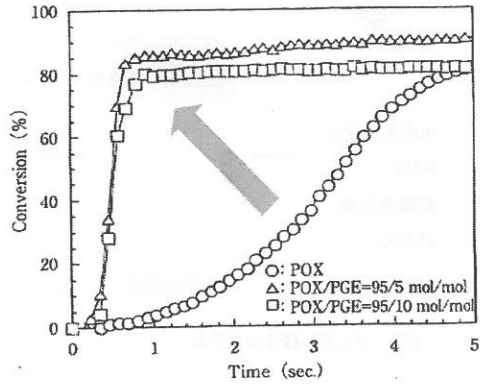
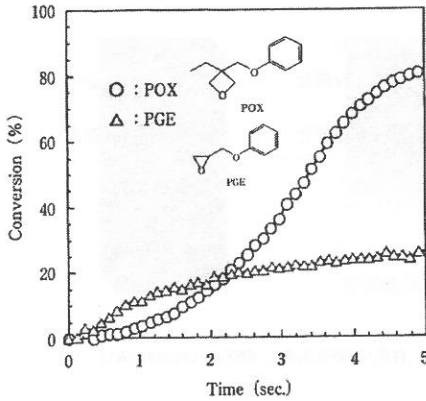
40

重合系の工夫 1.(併用効果)

オキセタンモノマー添加による、エポキシモノマーの重合加速効果



Sasaki, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 33, 1807, 1995

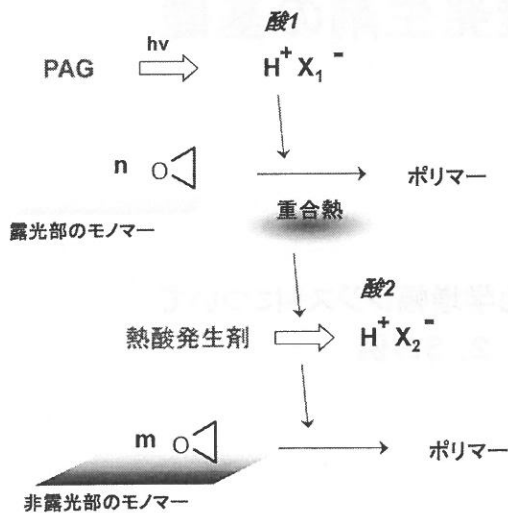


41

光応用技術・材料辞典 (光応用技術・材料辞典編集委員会編 2006 p166)

重合系の工夫 2.(重合熱の利用)

酸発生剤(開始剤)の組合せにより、暗部硬化が可能になる



42

重合系の工夫 2.(重合熱の利用)



酸発生剤(開始剤)の組合せにより、暗部硬化が可能になる

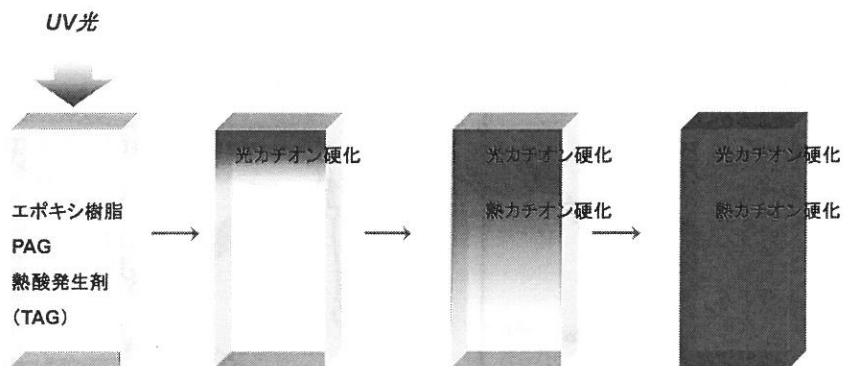


図2. デュアル硬化システム

林氏(三菱重工業)、WO2011043288 (A1)

43

第29回フォトポリマー講習会



光酸発生剤の基礎

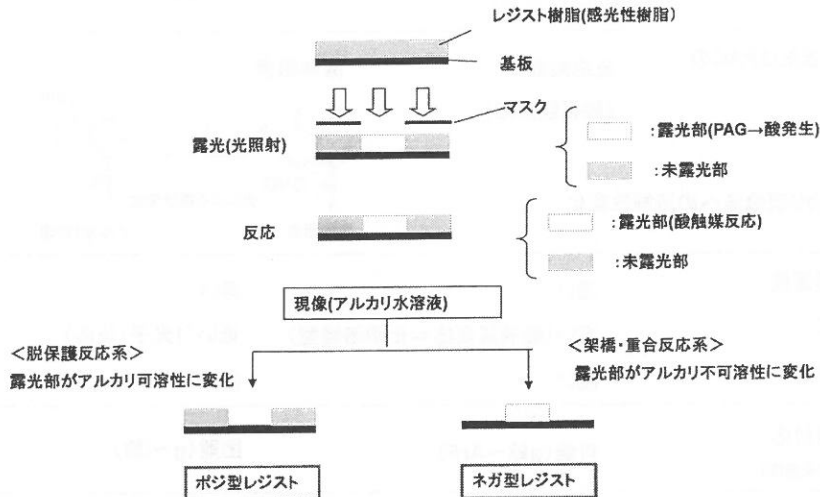
- 光酸発生剤(PAG)とは
- PAGの適用例と特徴
- PAGの選定について
- さらに詳しくPAGの選定
- ・ 化学増幅レジストについて
2, 3の例
- ・ サンアプロ(前編)

44

(化学増幅型)レジストとは



樹脂の溶解性変化を用いたパターンニング方法



45

レジスト技術の変遷



レジスト技術

g線(436nm)、i線(365nm)

照射前後でのPAC(感光性化合物)構造変化による、溶解度差を利用したシステム

KrFエキシマレーザー(248nm)

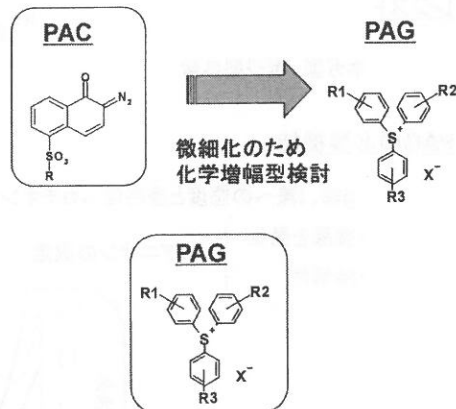
PAGを利用する化学増幅型システム登場

ArFエキシマレーザー(193nm)

90~45nmハーフピッチ

32nmハーフピッチ

レジストパターンの微細化に伴い、露光波長が短波長化



46

化学増幅型レジストの特長(ポジ型)



PAG使用 (化学増幅型レジスト)		PAC使用	
PAGまたはPACの機能 ↓ アルカリ現像液への溶解性変化	反応触媒 (脱保護反応)	溶解阻害	<p>光による構造変化</p>
溶解速度	速い	遅い	
感度	高い(酸触媒反応=化学増幅型)	低い(1光子1反応)	
解像性	高い	低い	
光源対応 (短波長感度)	可能(g線~ArF)	困難(g~i線)	

PAC: Photo Active Compound
DNQ: Diazo-Naphtho-Quinone

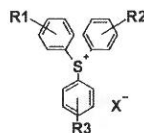
47

化学増幅レジスト : g線、i線



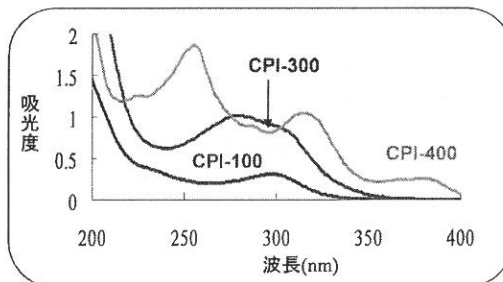
レジスト

ネガ型、ポジ型多数



PAGの必要機能

- ・g線、i線への感度と透明性→カチオン骨格の選定、増感剤併用
 - ・強酸を発生
 - ・溶解性
- 対アニオンの選定

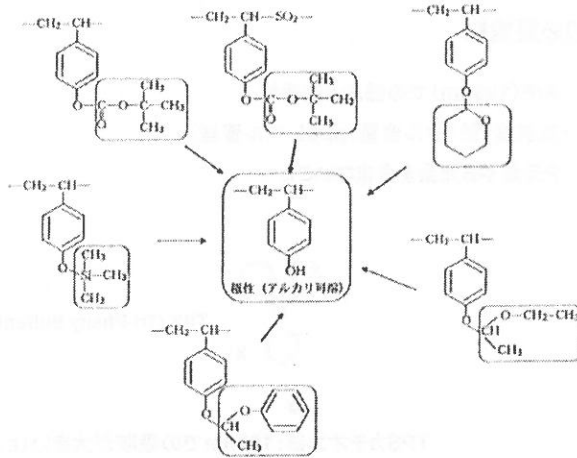
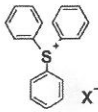


48

化学増幅レジスト : KrF用



KrF用レジスト



PAGの必要機能

- ・KrF (248nm) での感度と透明性
- ・高純度 (低メタル含量)
- ・P元素やB元素を含まないこと

図3. PHS系ポリマーを中心とした保護基の種類と構造 (例)

出展: はじめての半導体リソグラフィ技術 (工業調査会)

化学増幅レジスト : ArF用



ArF用レジスト

表1. PHS系ポリマーを中心とした保護基の種類と構造 (例)

アクリル系	
シクロオレフィンと無水マレイン酸との交互重合	
ポリシクロオレフィン	
ハイブリッドポリマー	

出展: はじめての半導体リソグラフィ技術 (工業調査会)

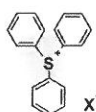
透明性やエッチング耐性に優れた脂環式構造を導入

化学増幅レジスト : ArF用



PAGの必要機能

- ・ArF (193nm)での感度と透明性
- ・高純度(低メタル含量;ppbレベル管理)
- ・P元素やB元素を含まないこと



TPS (Tri-Phenyl Sulfonium)

↓
TPSカチオン部: 193nmでの吸収が大きい($\epsilon: 54,000$)

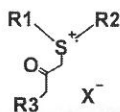
↓
適度な吸光度、かつ高感度であるPAGが要求される

51

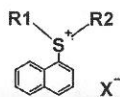
化学増幅レジスト : ArF用



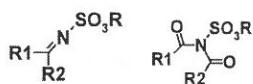
PAGの例



感光性部位: ケトン ... 吸収を小さくできる



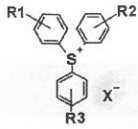
感光性部位: ナフタレン ... 193nmでの透明性高い(吸収小)



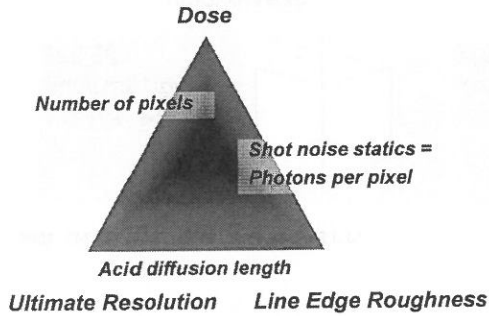
非イオンPAG ... 193nmの感度が高い
レジスト膜からの溶出量が少ない

52

化学増幅レジスト : ArF用



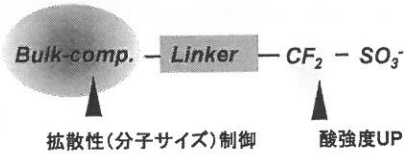
アニオン部: 低拡散性が要求される



- ・発生酸の分子サイズUP
- ・プロセス条件の変更
- ・酸拡散抑制剤 (Quencher) の添加量UP

など

<アニオンの分子設計概念図>



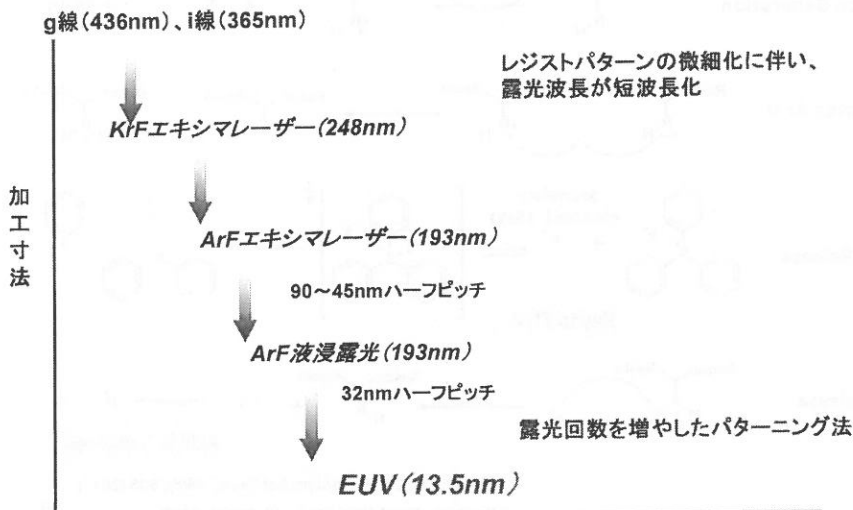
D. Van Steenwinckel, Proc. SPIE, 269, 6753, 2005

53

化学増幅レジスト : EUV用



レジスト技術



レジストパターンの微細化に伴い、
露光波長が短波長化

露光回数を増やしたパターンニング法

54

化学増幅レジスト : EUV用



ArFとの違い: 照射エネルギー当たりの光子数

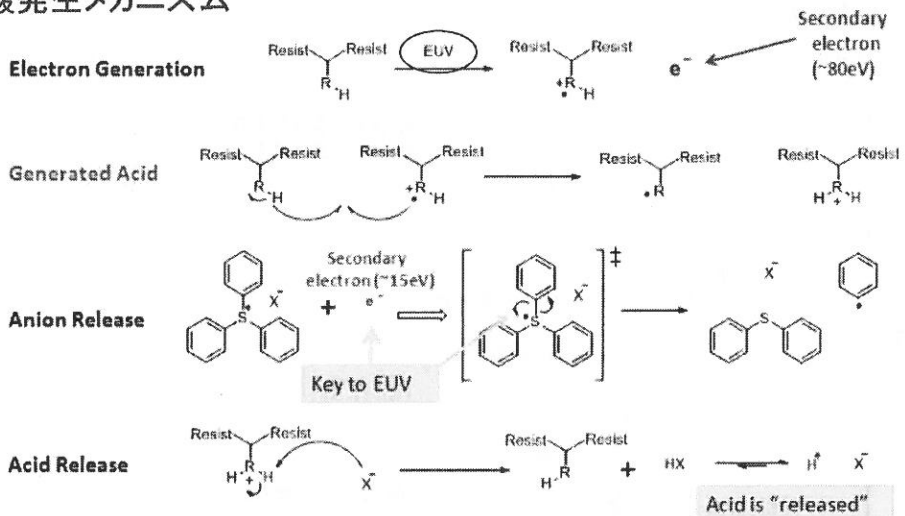
光源	ArF	EUV
波長	193nm	13.5nm
エネルギー	6.5eV/photon	92eV/photon
光子密度*	366,528 @10mJ/cm ²	25,328 @10mJ/cm ² (~1/14 ArF比)

*J.J.Biafore, Proc. SPIE, 7273, 727343, 2009

化学増幅レジスト : EUV用



酸発生メカニズム



J.Thankeray, J.Photopolym.Sci.Tech., 26(5), 605 (2013)

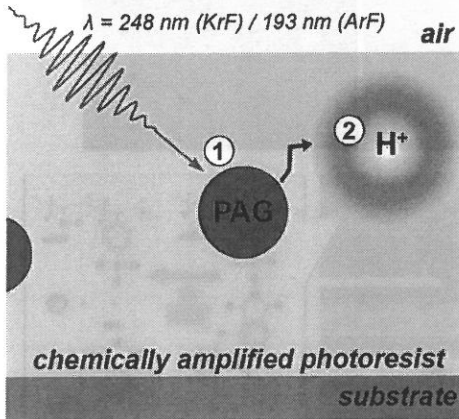
T.Kozawa, Jpn.J.Appl.Phys., 49, 03001 (2010)

化学増幅レジスト : EUV用

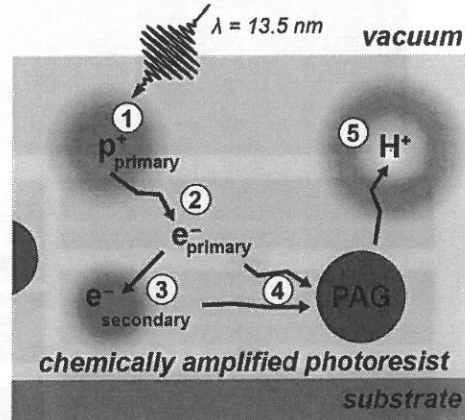


ArFとの違い: 直接光励起によるPAG分解ではない

deep UV lithography



EUV lithography



<https://arcnl.nl/research-groups/euv-photoemission/218-2>

57

酸発生メカニズムに基づく設計が必要

まとめ



用途	反応の種類	光酸発生剤 (PAG) の機能	PAGの選定基準
コーティング、 インク、光造形、 接着剤 など	光カチオン重合や 架橋反応	カチオン重合開始剤や 反応触媒	<ul style="list-style-type: none"> ・系に適した酸が発生すること (酸強度や溶解性、拡散性など) ・露光条件に適した構造 (吸収波長、吸光度) ・溶解性 ・安定性
フォトレジスト など (ネガ型)			
フォトレジスト (ポジ型)	脱保護反応	反応触媒	

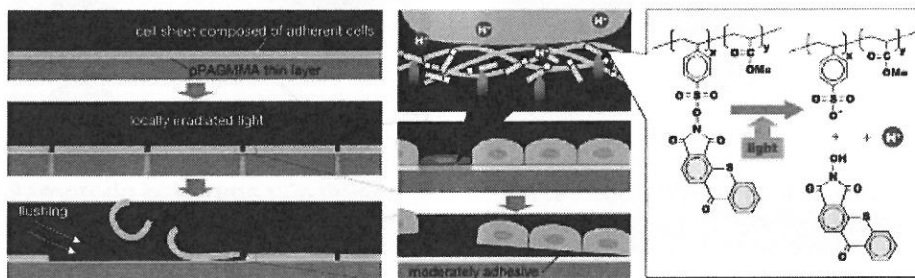
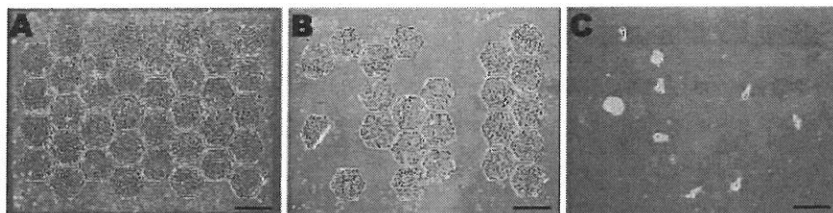
必要機能

低硬化収縮、高精細、酸素阻害なし、遅延硬化、高接着強度、低粘度、暗反応 など
高解像、低腐食、高透明、プロセスマージン など

58

最後に

細胞培養基材用PAG



K.Sumaru, *Euro. Polym. J.*, 93, 733 (2017) 59

最後に



60

ご清聴 ありがとうございます



Tokyo Office

Phone
81-3-3241-2491 FAX81-3-3245-0765

Osaka Office

Phone
81-06-6262-2355 FAX81-06-6262-2385

Research Laboratory

Phone
81-75-382-1588 FAX81-75-382-1577



Confidential

61