

ペルフルオロアルキル基含有重合体の放射線照射挙動

朱 山 秀 雄

Radiation Exposure Characteristics of Some Polymers
with Perfluorinated Alkyl Groups

Hideo SHUYAMA

Some polymers containing perfluoroalkyl groups (R_f) were prepared and their radiation exposure characteristics were investigated. The electron beam exposure experiments of poly (α -methylstyrene) (Pa -MeSt) with R_f groups on its aromatic rings revealed that the molecular weight of the resin increased by radiation exposure (negative type) in contrast to ordinary Pa -MeSt which suffered degradation (positive type). Deep UV irradiation of R_f - Pa -MeSt, on the other hand, resulted in the extensive fission of polymer chains.

Poly (phenyl methacrylate) (PPhMA) bearing R_f groups on aromatic rings behaved also as a negative-type polymer toward electron beam. Contrary to R_f - Pa -MeSt and R_f -PPhMA, poly-(phenyl α -trifluoromethylacrylate) was shown to be a highly sensitive positive-type polymer.

1. はじめに

リソグラフィ技術の発展には目覚ましいものがあり、それに伴ない LSI の集積度も急速に高密度化している。リソグラフィ技術にとって次かせないのが、レジスト材であり、従来は、比較的長波長の紫外光を用いた加工が主流であったため、レジスト材もこのような光に感応する材料であった。しかしながら、最近のように微細化が進み、最小線幅がミクロンオーダーに近づくと、長波の紫外光では、光の回折、散乱、干渉などによりその使用には限界があるとされている。そこでより微細な加工には、より短波長の電子線やX線を使う必要が生じてくる。従ってレジスト材としてもこのような高エネルギー線に対して感応する材料が求められてくる。こうした要求に応じたレジスト材、いわゆる電子線レジストあるいはX線レジストと称せられる材料もいくつか開発され、すでに実用化されているものもある¹⁾。これらの中には放射線に対する感度の向上をねらいとして、フッ素原子をその分子中に含有するタイプのものも数種類ある²⁾。

レジスト材に要求される性能として感度³⁾と解像度³⁾以外に耐ドライエッチング性が挙げられ、この性能を付与するためには分子中に芳香環を存在させればよいと言われている⁴⁾。

高性能のレジスト材を分子設計するにあたり、これらの点を考慮し、フッ素原子と芳香環を同時に分子中に有する重合体合成の可能性を探った。

本報告では、このような考えに基づいて合成した種々の重合体につき、その放射線照射挙動を観察した結果につき報告する。

2. 実 験

(1) 試 薬

ポリ α -メチルスチレン (以下, Pa -MeSt と記す) は、 α -メチルスチレン (以下, α -MeSt と記す) のアニオン重合により得られた重量平均分子量 (以下, \bar{M}_w と記す) 4.0×10^4 と 2.7×10^5 を有する単分散性 (\bar{M}_w / \bar{M}_n の値は各々 1.08 と 1.07) のポリマーを用いた。一方、ポリフェニルメタクリレート (以下, PPhMA と

記す)は、 \overline{M}_w が 3.0×10^4 と 7.5×10^4 のものを用いたが、これらは、フェニルメタクリレート (以下、PhMA と記す) をベンゼン溶媒中、アゾイソブチロニトリルを開始剤として 75°C でラジカル重合して得たものであり、分子量分布は広い。

FITS 試薬⁵⁾ は、梅本らの報告⁶⁾ に従って合成した。その他の試薬については、市販特級品をそのまま用いた。

(2) ペルフルオロアルキル基 (以下、 R_f 基と記す) 含有 Pa-MeSt の合成

Pa-MeSt の一定量とクロロホルムとアセトニトリルの混合溶媒⁷⁾ に溶かし、これにモノマー単位で当量のピリジンを加えた。次に、反応容器を 75°C の油浴につけ加温した。攪拌下に、FITS 試薬を当量10分間で少しずつ添加した。添加後更に10分間、同温度で攪拌した。反応後、溶液をシリカゲルカラムにかけ、留出液を濃縮後、メタノール中に注ぎ、ポリマーを析出させた。これを捕集、乾燥した。

同定は、IR, ^{19}F -NMR 及び熱分解試験⁸⁾ により行なった。又、 R_f 化率⁹⁾ は、ベンゾトリフルオライドを内部標準として ^{19}F -NMR により測定した。

用いた FITS 試薬は FITS-2, FITS(F)-3i 及び FITS-4 であり、各々 C_2F_5 化 Pa-MeSt, iso- C_3F_7 化 Pa-MeSt, n- C_4F_9 化 Pa-MeSt を合成した。

(1) C_2F_5 化 Pa-MeSt

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1600, 1495, 1445, 1375, 1330, 1285, 1205, 1130, 1090, 1025, 990, 970, 830, 790, 750, 725, 690

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 85 (m, 3F), 115 (m, 2F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 236$, B; $M^+ = 118$

(2) iso- C_3F_7 化 Pa-MeSt

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1600, 1495, 1445, 1375, 1295, 1275, 1215, 1160, 1085, 1025, 975, 950, 820, 750, 715, 690

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 76.2 (s, 6F), 183.0 (s, 1F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 286$, B; $M^+ = 118$

(3) n- C_4F_9 化物

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1600, 1495, 1445, 1380, 1345, 1230, 1130, 1085, 1025, 1010, 1000, 980, 910, 865, 840, 810, 755, 740, 720, 690

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 81.7 (s, 3F), 111.6 (bs, 2F), 123.6 (m, 2F), 126.2 (s, 2F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 336$, B; $M^+ = 118$

尚、合成した R_f 化 Pa-MeSt は、いずれも原料の Pa-MeSt の単分散性をほぼ維持していた。

(3) R_f 基含有 PPhMA の合成

PPhMA¹⁰⁾ 1.62 g とクロロホルム 10 ml, アセトニトリル 37 ml の混合溶媒に溶解し、これにモノマー単位で当量のピリジンを加えた。反応容器を 80°C のオイルバスに入れ、攪拌下に当モル量の FITS 試薬を少しずつ加え、10分間で全量添加後、そのまま5分間反応させた。その後の操作は、 R_f 化 Pa-MeSt の場合と同様に行ないポリマーを得た。

同定は、IR, ^{19}F -NMR 及び熱分解試験により行なった。又、 R_f 化率¹¹⁾ は、ベンゾトリフルオライドを内部標準として ^{19}F -NMR により測定した。

用いた FITS 試薬は、FITS-4, FITS-6, FITS-2 及び FITS(F)-3i であり、各々 n- C_4F_9 化 PPhMA, n- C_6F_{13} 化 PPhMA, C_2F_5 化 PPhMA 及び iso- C_3F_7 化 PPhMA を合成した。

(1) n- C_4F_9 化 PPhMA

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1750, 1590, 1490, 1340, 1225, 1180, 1155, 1125, 1095, 730, 680

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 81.6 (s, 3F), 108.5 及び 111.4 (各々 bs, 2F), 122.5 及び 123.2 (各々 s, 2F), 126.1 (s, 2F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 380$ B; $M^+ = 162$

(2) n- C_6F_{13} 化 PPhMA

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1750, 1590, 1490, 1230, 1185, 1160, 1140, 1100, 735, 680

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 81.4 (s, 3F), 108.2 及び 111.2 (各々 bs, 2F), 122.2 (bs, 4F), 123.4, (s, 2F), 126.7 (s, 2F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 480$ B; $M^+ = 162$

(3) C_2F_5 化 PPhMA

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1750, 1590, 1490, 1185, 1155, 1095, 995, 960, 900, 735, 680

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 84.5 及び 85.1 (各々 m, 3F), 112.1 及び 115.1 (各々 m, 2F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 280$ B; $M^+ = 162$

(4) iso- C_3F_7 化 PPhMA

IR (KBr) 波数 (cm^{-1}) 1750, 1590, 1490, 1185, 1155, 1095, 975, 945, 735, 680

^{19}F -NMR (CDCl_3 内部標準 CFCl_3) δ (ppm); 76.1 (s, 6F), 182.5 (s, 1F)

熱分解生成物 A; $M^+ = 330$ B; $M^+ = 162$

尚、合成した R_f 化 PPhMA は、いずれも原料の PPhMA の分子量分布をほぼ維持していた。

(4) メタクリル酸 m-トリフルオロメチルフェニルエステル (以下、 CF_3 -PhMA と記す) を含む重合体の

合成

メタクリル酸クロライドと *m*-トリフルオロメチルフェノールとから常法¹²⁾により CF₃-PhMA を合成した。これをベンゼン溶媒中、アゾイソブチロニトリルを開始剤として 75°C で2.5時間重合反応を行ない反応液を濃縮後、濃縮液をメタノール中に注ぎ単重合体（以下、PCF₃-PhMA と記す）を析出、単離した (\overline{M}_w ; 1.28×10⁵)。又、CF₃-PhMA と PhMA の混合物（モル比3/7）を同様の方法で重合させ共重合体（以下、PPhMA-CF₃-PhMA と記す）を得た (\overline{M}_w ; 3.7×10⁴)。尚、共重合体中の CF₃-PhMA 含有率は28モル%であった¹³⁾。

〔5〕 α -トリフルオロメチルアクリル酸フェニルエステル単重合体（以下、Pa-CF₃PhA と記す）の合成

(1) α -トリフルオロメチルアクリル酸クロリド

α -トリフルオロメチルアクリル酸 14.6 g, (104 mmol) に塩化チオニル 9 ml (124 mmol) を加え、24時間加熱還流した。常圧蒸留により α -トリフルオロメチルアクリル酸クロリド 10.2 g を得た。収率62%。

(2) α -トリフルオロメチルアクリル酸フェニルエステル

5 wt% の水酸化ナトリウム 62 ml にフェノール 3.64 g (38.7 mmol) を溶解させる。該溶液を氷冷し、ここへ α -トリフルオロメチルアクリル酸クロリド 6.75 g (38.7 mmol) を滴下した。滴下後、10分間攪拌した後、酢酸エチルによる抽出により油相を分離した。水洗浄、飽和食塩水洗浄、硫酸ナトリウムによる脱水を行なった後、酢酸エチルをエバポレータにより蒸発除去した。残った油状物を、ベンゼンを展開溶媒としてシリカゲルカラムにかけ、 α -トリフルオロメチルアクリル酸フェニルエステル 3.30 g (15.3 mmol) を油状物として得た。

¹H-NMR (CDCl₃ 内部標準 TMS) δ (ppm); 6.9~7.4 (m, 5H), 6.78 (m, 1H), 6.45 (m, 1H)

¹⁹F-NMR (CDCl₃ 内部標準 CFCl₃) δ (ppm); 66.06 (s)

MS m/e M⁺216, 123, 95, 69

IR (neat) 波数 (cm⁻¹) 1750, 1650, 1595, 1495

(3) α -トリフルオロメチルアクリル酸フェニルエステルの重合

α -トリフルオロメチルアクリル酸フェニルエステル 4.57 g をフラスコにとり、ドライアイス-エタノールにより冷却した。これにピリジンの無水 THF 溶液 2.46 ml (ピリジンを 1.20×10⁻⁴ モル含む) を加えた後、該フラスコを氷浴中に移し、攪拌を開始した。5, 6分後に溶液は薄黄色の粘ちような液体となり攪拌が困難となった。引続き氷浴中で20時間反応後、*n*-ブタノールを 2 ml 添加した。反応生成物をクロロホルムに溶かし、続いてメタノール中に該クロロホルム溶液を注ぎ込み、重合物を沈でんさせた。沈でん物を濾過、乾燥し、白色沈でん 2.65 g を得た。収率58%。

sR (KBr) 波数 (cm⁻¹) 1770, 1600, 1500, 1465, 1290, 1190, 1170, 1110, 1030, 1010, 920, 875, 755, 695

¹⁹F-NMR (CDCl₃ 内部標準 CFCl₃) δ (ppm); 64.8~67.2 (m)

〔6〕 重合体の分子量及び分子量分布の測定

ポリマーの分子量は、GPC により標準ポリスチレン換算で測定した。又、分子量分布も同時に GPC により観察した。(充填剤; 東洋曹達社製 TSKgel G-4000H, 展開溶媒; THF)。

〔7〕 放射線照射試験

ポリマーをキシレン溶液とし、これをシリコンウェーハ上にスピコート法で塗布、乾燥し約 0.5~1.0 μ m のポリマー層を形成させた。これを放射線照射用のサンプルとした。

電子線照射は、エリオニクス社製電子線露光装置 ERE-301 を用いて加速電圧 20 kV で行なった。又、遠紫外線は、キャノン社製 PLA-521F を用いて照射した。各放射線照射後は、所定の現像液¹⁴⁾ で現像し、残膜厚をランクテラー-ホブソン社製タリステップにより測定した。それにより、放射線照射量と残膜厚の関係を示す感度曲線を描いた。

3. 結果及び考察

〔1〕 R_f 化 Pa-MeSt の放射線照射挙動

式(1)に従って合成した種々の R_f 化 Pa-MeSt をその分子量と R_f 化率とともに Table 1 に示す。

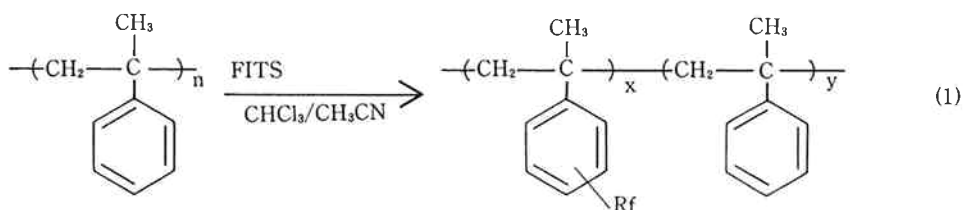


Table 1 Perfluoroalkylation of poly (*a*-methylstyrene)

| No | \bar{M}_w of Pa-MeSt | R _f group | Perfluoroalkylation ratio (%) |
|----|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 4.0×10^4 | C ₂ F ₅ | 24 |
| 2 | 2.7×10^5 * | C ₂ F ₅ | 24 |
| 3 | 4.0×10^4 | iso-C ₃ F ₇ | 10 |
| 4 | 4.0×10^4 | n-C ₄ F ₉ | 33 |

Solvent; CHCl₃/CH₃CN (CHCl₃; 60 vol%)*(CHCl₃; 62 vol%)

Temp.; 75°C

Time; FITS addition time (10 min)

+ reaction time (10 min)

又、これらの重合体の電子線照射挙動を原料の Pa-MeSt のそれと合せて、感度曲線として Fig. 1 に示す。

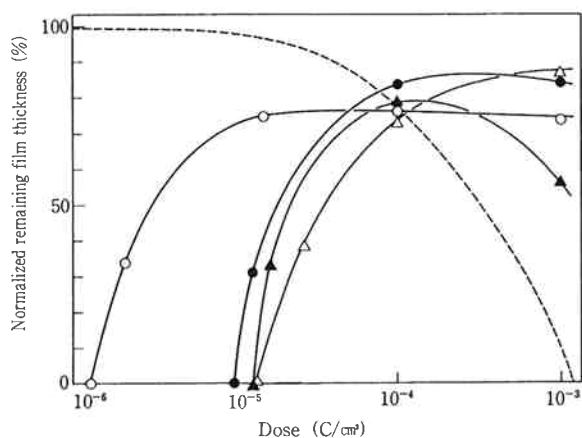


Fig. 1 Electron beam exposure characteristics of poly (*a*-methylstyrene)* and perfluoroalkylated poly (*a*-methylstyrene) indicated in Table 1

No. 1 (—●—), No. 2 (—○—), No. 3 (—▲—), No. 4 (—△—)

poly (*a*-methylstyrene) (-----)

* $\bar{M}_w = 4.0 \times 10^4$

Pa-MeSt は、電子線照射によりポリマー鎖が崩壊する反応が起こると言われている¹⁵⁾ (以後、このようなタイプをポジタイプと称す)。Fig. 1 の点線で示す結果は、その事実を示している。ところが、これに R_f 基を導入した試料は、R_f 基の種類に拘らず電子線照射により溶剤に溶解しにくくなる。これはポリマーの分子間架橋が起っているためと考えられる (以後、このようなタイプをネガタイプと称す)。

一方、Fig. 2 は、遠紫外線照射の結果を示す。この

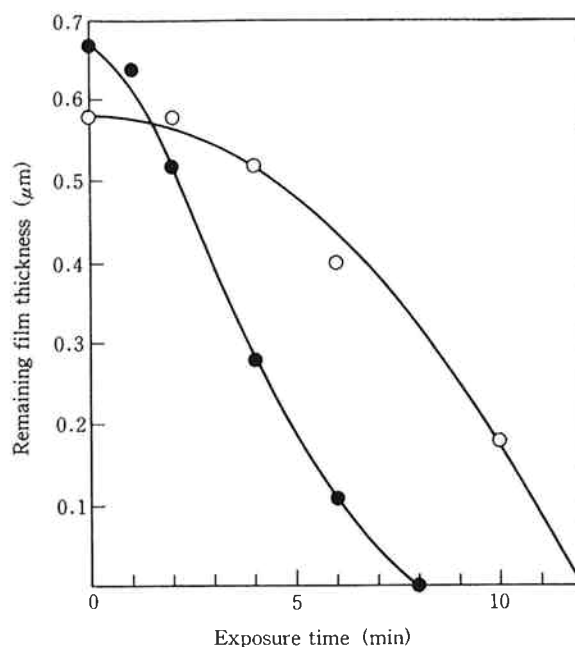


Fig. 2 Deep UV exposure characteristics of poly (*a*-methylstyrene)* (—○—) and perfluoroethylated poly (*a*-methylstyrene)** (—●—)

場合は、ポジタイプとなっており原料ポリマーに比べ多少の感度の向上が見られる。又、前記した熱分解試験の結果、これらポリマーは熱によって主鎖崩壊を起こす事が分っている。以上の実験事実より、Pa-MeSt は、照射エネルギーが keV 以上のオーダーの高エネルギーの場合は、架橋反応が優先して起こり、eV オーダー以下の低エネルギーの場合には、主鎖崩壊が優先して起こる事が分った。

(2) R_f 化 PPhMA の電子線照射試験

式(2)に従って合成した種々の R_f 化 PPhMA をその分子量と R_f 化率とともに Table 2 に示す。

Table 2 Perfluoroalkylation of poly (phenyl methacrylate)

| No | \bar{M}_w of PPhMA | R _f group | Perfluoroalkylation ratio (%) |
|----|----------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 3.0×10^4 | C ₂ F ₅ | 11 |
| 2 | 3.0×10^4 | iso-C ₃ F ₇ | 17 |
| 3 | 7.5×10^4 | n-C ₄ F ₉ | 28 |
| 4 | 3.0×10^4 | n-C ₆ F ₁₃ | 36 |

Solvent; CHCl₃/CH₃CN (CHCl₃; 60 vol%)

Temp.; 80°C

Time; FITS addition time (10 min)

+ reaction time (5 min)

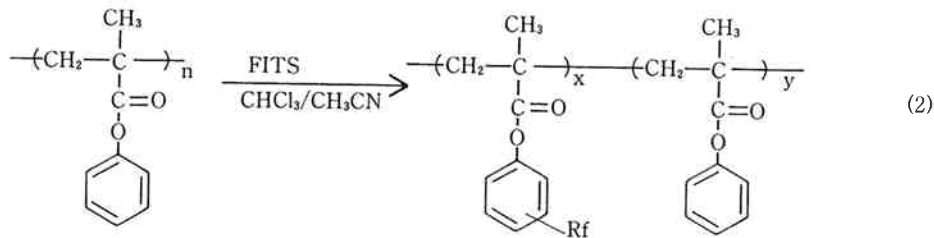


Table 2 に示した各種重合体の電子線照射挙動を PPhMA 及び PCF₃-PhMA, PPhMA-CF₃-MA のそれと合せて Fig. 3 に示す。

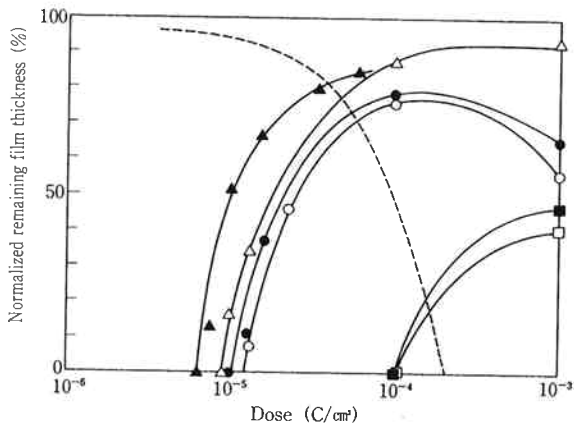


Fig. 3 Electron beam exposure characteristics of poly (phenyl methacrylate)*, trifluoromethylated poly (phenyl methacrylate) and perfluoroalkylated poly (phenyl methacrylate) indicated in Table 2

No. 1 (—●—), No. 2 (—○—), No. 3 (—▲—), No. 4 (—△—)
 P-CF₃PhMA (—■—), PPhMA-CF₃PhMA (—□—)
 PPhMA (—----)

* $\bar{M}_w = 7.5 \times 10^4$

この場合も, Pa-MeSt と同様, 原料の PPhMA はポジティブであるが, R_f 基を導入することによりいずれもネガティブに変化した。尚, R_f 基の種類による挙動の差異から, R_f 化ポリマーは炭素数 2 以上の場合と, 1 の場合の 2 つのグループに分けられる。すなわち, トリフルオロメチル基の場合には, 炭素数 2 以上の場合に比べ感度が 1 桁低下し, しかも残膜率も低くなっている。

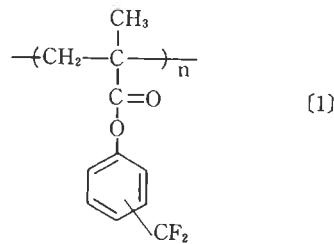
(3) R_f 化 PPhMA の電子線照射による架橋中間体について

架橋機構を考察する基礎となる 3 つの実験事実がある。

- (1) 原料の PPhMA はポジティブである。
- (2) メタクリル酸フルオロアルキルエステルのポリマーもポジティブである²⁾。

(3) R_f 化 PPhMA で R_f 基の炭素数が 1 の場合と, 2 以上の場合とで, 架橋挙動に差がある。

ベンゼン環とそれに直結するフルオロアルキル基を同時に有する構造をもつ化合物においてのみ架橋反応が起っている。この事実より, 架橋反応の中間体として下に示す化合物[1]の存在が考えられる。炭素数 2 以上の R_f 基においては, β 位の炭素-炭素結合の間裂により, 安定な遊離基[1]の生成が可能である。一方, 炭素数が 1 の場合は, 炭素-フッ素結合の開裂が必要である。これら 2 種類の結合エネルギーの差が, 架橋挙動の差になって現われたものと推察できる。

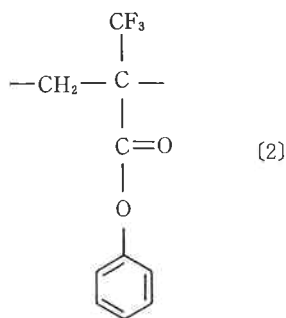


梅本らの方法¹⁶⁾ によって合成できる各種のペルフルオロアルキル化芳香族化合物のマスペクトルによる開裂パターンを観察すると, ジフルオロベンジルセグメントによるピークが見られる。例えば, ペルフルオロオクチル化デュレンや, ペルフルオロデシル化フェノキシ酢酸メチルでは, ジフルオロベンジルセグメントが基準ピークとなる。これらの事は, ペルフルオロアルキル化芳香族化合物は, 電子線照射により β 位の C-C 結合開裂により容易にジフルオロベンジルセグメントを発生する事を示しており, 前記した中間体[1]の生成を裏付けるものである。

尚, R_f 化 Pa-MeSt の電子線による架橋反応中間体も同様なベンジルラジカルタイプを想像できる。

(4) Pa-CF₃PhA の電子線照射挙動

Pa-CF₃PhA は下記(2)の構造の繰返し単位を有する重合体である。この重合体は, 分子中にトリフルオロメチル基と, ベンゼン環を同時に有するが, 前記した PCF₃-PhMA とは, 異なり, トリフルオロメチル基は, ベンゼン環に直結していない。この構造上の差異から, Pa-CF₃PhA の電子線照射挙動に興味を持たれる。Fig.



4 に PPhMA の場合とあわせてその挙動を示す。

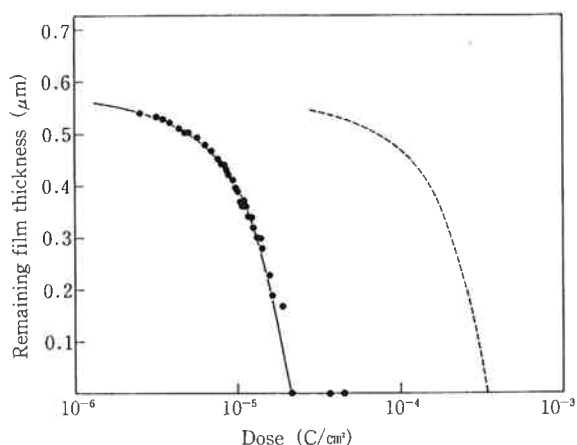


Fig. 4. Electron beam exposure characteristics of poly (phenyl methacrylate) (-----) and poly (phenyl α -trifluoromethylacrylate) (—●—)

$P\alpha$ - CF_3PhA は、 PCF_3 - PhMA とは異なり、 PPhMA と同様、ポジティブとなる事が分った。しかも、その感度は、 PPhMA に比較して、およそ10倍となっている。

この事実は、又、前記した架橋中間体(1)の生成を裏づけるもうひとつの証拠と考えられる。

最後に、本研究にあたって FITS 試薬の合成、その他多方面にわたって数々の助言を載いた梅本照雄氏(相模中央化学研究所)に深く感謝の意を表する。

文 献

- 1) a) S. Imamura; J. Electrochem, Soc., 126, 1628 (1979)
- b) T. Hirai, Y. Hatano and S. Nonogaki; J. Electrochem, Soc., 118, 669 (1971)
- c) M. J. Bowder, L. F. Thompson, S. R. Fahrenholtz and E. M. Doerries; J. Electrochem, Soc., 128, 1304 (1981)
- 2) a) M. Kabuchi, S. Sugawara, K. Murase and K. Matsuyama; J. Electrochem, Soc., 124, 1648 (1977)
- b) T. Fujii, T. Deguchi and H. Inukai; Prepr. Third Tech. Conf. Photopolymers, Tokyo, p. 21 (1982)
- c) T. Tada; J. Electrochem, Soc., 126, 1829 (1979)
- 3) R & D レポート No. 16 “フッ素化合物の最先端応用技術” シーエムシー (1981) p. 139, 140.
- 4) J. N. Helbert and M. A. Schmidt; Am. Chem. Soc., Ser., 1982, 184, 61.
- 5) ペルフルオロアルキル化試薬
構造式; $n\text{-C}_m\text{F}_{2m+1}\text{-I(Ph)-OSO}_2\text{CF}_3$ (FITS- m と称す)
構造式; $\text{iso-C}_3\text{F}_7\text{-I-O SO}_2\text{CF}_3$ (FITS(F)-3i と称す)
- 6) T. Umemoto, Y. Kuriu, H. Shuyama, O. Miyano and S. Nakayama; J. Fluorine Chem., 20, 695 (1982)
- 7) $P\alpha$ - MeSt の \overline{M}_w が 4.0×10^4 の時は、クロロホルム含量が 60 vol% の混合溶媒を、又 2.7×10^5 の時は 62 vol% のものを用いた。
- 8) ポリマーの昇温加熱による重量変化と発生するガスのマススペクトルによる観察。
- 9) 定義; $[x/(x+y)] \times 100\%$ (x, y の意味は式 (1) 参照)
- 10) FITS-4 は、 \overline{M}_w が 7.5×10^4 の PPhMA に反応させ、FITS-6, FITS-2 及び FITS(F)-3i は \overline{M}_w が 3.0×10^4 の PPhMA に反応させた。
- 11) 定義; $[x/(x+y)] \times 100\%$ (x, y の意味は式(2)参照)
- 12) K. Harada; J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26(16), 3395.
- 13) p -ジフルオロベンゼンを内部標準とし、 ^{19}F -NMR のピーク面積比より求めた。
- 14) $P\alpha$ - MeSt ; キシレン-メタノール, R_f 化 $P\alpha$ - MeSt ; キシレン, PPhMA , R_f 化 PPhMA , PCF_3 - PhMA , PPhMA-CF_3 - PhMA , $P\alpha$ - CF_3 - PhA ; メチルイソブチルケント-イソプロパノール
- 15) A. A. Miller; J. Polym. Sci., 14, 503 (1954)
- 16) T. Umemoto, Y. Kuriu and H. Shuyama; Chem. Lett., 1981, 1663.