

## フィルム中におけるオキサゾール系増感剤の蛍光寿命測定

(筑波大院・数理物質\*, 日立化成(株)\*\*) ○西村賢宣\*, 新井達郎\*, 村松有紀子\*\*

【序】光リソグラフィーに使用される増感剤の光化学反応機構を調べるために、フィルム中に分散した試料の分光測定を行った。今回用いた試料は蛍光性物質であり、その蛍光寿命を測定することによって、増感剤の励起状態をビスイミダゾール化合物が消光する過程を調べ、得られた速度定数からフィルム中における光化学挙動を検討した。

【実験】増感剤としてオキサゾール系色素 BMPO を用い、消光剤としてビスイミダゾール化合物を使ってフィルムを作成し、定常光吸収・蛍光・蛍光励起スペクトルおよび蛍光寿命を測定した。

【結果と考察】図1に BMPO の吸収、蛍光・蛍光励起スペクトルを示す。ストークスシフトが小さいために吸収スペクトルと蛍光スペクトルの重なりが大きく、フィルム

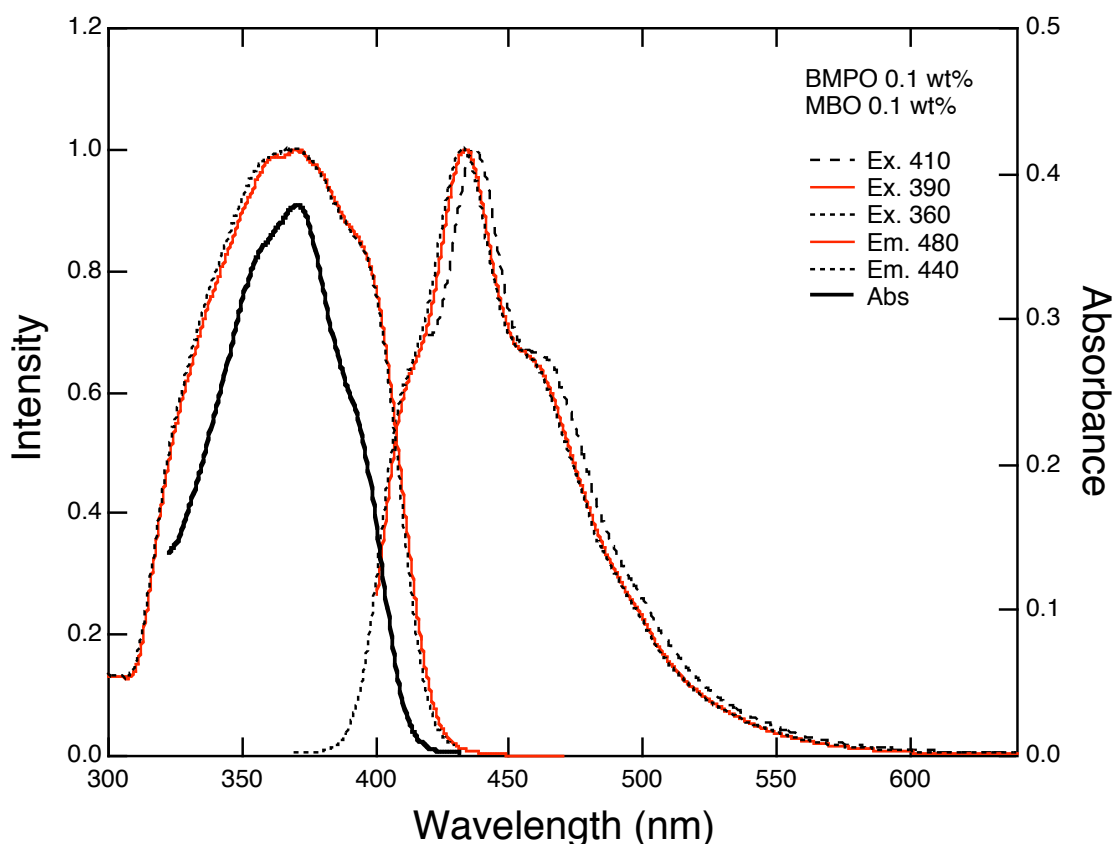


図1 BMPO の蛍光・蛍光励起スペクトル

中において、蛍光スペクトルの短波長側は蛍光の再吸収の寄与が大きいと考えられる。実際、励起スペクトルに関しても、内部ロ光効果によって吸収スペクトルのピーク付近の強度が飽和していることが吸収スペクトルとの比較により明らかである。蛍光スペクトルの励起波長依存性を調べるために、360, 390, 410 nm の励起波長で測定した結果、長波長側の 410 nm で励起した場合に、それよりも短波長で励起した蛍光スペクトルと形は似ているが、長波長にシフトしたスペクトルが得られた。長波長側にエネルギー的に安定な構造を持つ異性体が分布していることを示している。励起スペクトルは飽和している吸収ピークの波長領域を除いて、基本的に吸収スペクトルと同じ形をしており、観測波長を変えても大きな違いは見られなかった。このことから、410nm 励起で観測された蛍光スペクトルの長波長シフトに寄与している成分の割合は小さいことが示唆された。

BMPO の蛍光寿命測定結果を表 1 に示す。観測された蛍光減衰曲線は、一成分の指数関数で解析することができ、480 nm のほうが 440 nm よりも長い寿命が得られた。ビスイミダゾール化合物を添加することによって蛍光寿命が減少したことから、BMPO の励起一重項状態を消光することが明らかになった。フィルム中では拡散によるダイナミックな消光が生じにくいと考えられ、増感剤の近傍に存在することによる消光と推測される。増感剤の励起状態がビスイミダゾール化合物によって消光される効率を  $\eta$  とし、 $1-\tau/\tau_0$

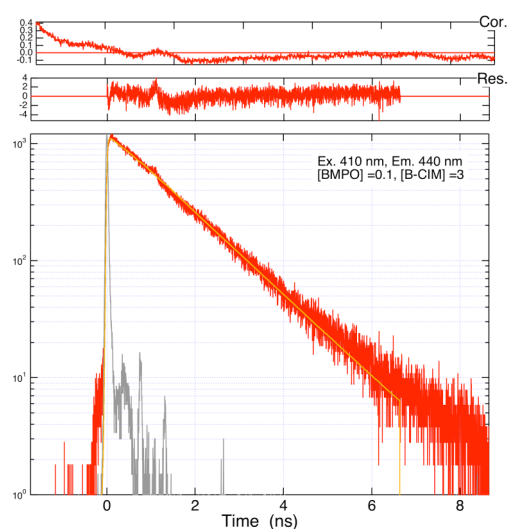


図 2 BMPO の蛍光減衰曲線

$\tau_0$  の関係を使って算出し、表 1 の最右列に載せた。寿命については観測波長依存性が見られたが、 $\eta$  は観測波長には依存しなかった。これを明らかにするために、測定結果の詳細な考察を行い、報告を行う予定である。

表 1 BMPO の蛍光寿命 ( $\tau_0$ ) と消光剤存在下における蛍光寿命 ( $\tau$ )、および消光効率 ( $\eta$ ) の観測波長依存性。

Sample	$\lambda$ (nm)	$\tau_0$ (ns)	$\tau$ (ns)	$\eta$
		消光剤 (0 wt%)	消光剤 (1.5 wt%)	(= $1-\tau/\tau_0$ )
BMPO (0.1 wt%)	440	1.55	1.21	0.22
	480	1.67	1.30	0.22