

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年9月22日(22.09.2022)

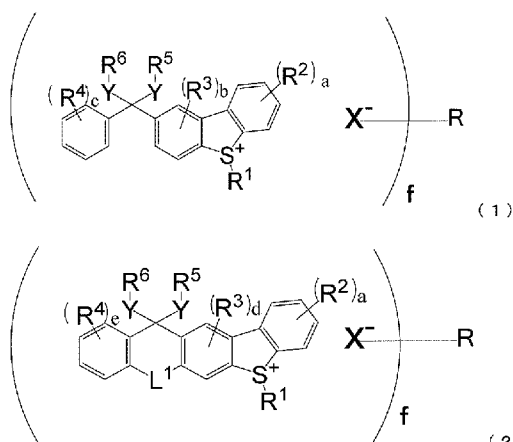


(10) 国際公開番号
WO 2022/196258 A1

- (51) 国際特許分類:
C07D 333/76 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
C07D 409/04 (2006.01) *G03F 7/039* (2006.01)
C09K 3/00 (2006.01) *G03F 7/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/006978
- (22) 国際出願日: 2022年2月21日(21.02.2022)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2021-041748 2021年3月15日(15.03.2021) JP
- (71) 出願人: 東洋合成工業株式会社(**TOYO GOSEI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒2720012 千葉県市川市上妙典1603番地 Chiba (JP).
- (72) 発明者: 榎本 智至 (**ENOMOTO, Satoshi**); 〒2720012 千葉県市川市上妙典1603番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 長谷 俊(**HASE, Shun**); 〒2720012 千葉県市川市上妙典1603番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 町田 康平(**MACHIDA, Kohei**); 〒2720012 千葉県市川市上妙典1603番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: S K 特許業務法人, 外 (**SK INTELLECTUAL PROPERTY LAW FIRM**)

(54) **Title:** ONIUM SALT, PHOTOACID GENERATOR, COMPOSITION, AND METHOD FOR PRODUCING DEVICE USING SAME

(54) 発明の名称: オニウム塩、光酸発生剤、組成物及びそれを用いたデバイスの製造方法



(57) **Abstract:** Provided is an onium salt for a resist composition which is highly sensitive to particle rays or electromagnetic waves, and specifically, to electron rays or extreme ultraviolet radiation. The onium salt is represented by a formula selected from general formulas (1) and (2). (In formulas (1) and (2), R¹ is any one selected from the group consisting of: a straight-chain, branched or cyclic alkyl group which has a carbon number of 1-12 and may have a substituent group; a straight-chain, branched or cyclic alkenyl group which has a carbon number of 2-12 and may have a substituent group; an aryl group which has a carbon number of 6-14 and may have a substituent group; and a heteroaryl group which has a carbon number of 3-12 and may have a substituent group. R², R³ and R⁴ each independently represent an atom or group selected from the group consisting of an alkyl group, a hydroxy group, a mercapto group, an alkoxy group, an alkyl carbonyl group, an aryl carbonyl group, a heteroaryl carbonyl group, an alkoxy carbonyl group, an aryloxy carbonyl group, a heteroaryloxy carbonyl group, an aryl sulfanyl carbonyl group, a heteroaryl sulfanyl carbonyl group, an aryl sulfanyl group, a heteroaryl sulfanyl group, an alkyl sulfanyl group, an aryl group, a heteroaryl group, an aryloxy group, a heteroaryloxy group, an alkyl sulfinyl group, an aryl sulfinyl group, a heteroaryl sulfinyl group, an alkyl sulfonyl group, an aryl sulfonyl group, a heteroaryl sulfonyl group, an aryl sulfonyl group, a heteroaryl sulfonyl group, a (meth)acryloyloxy group, a hydroxy(poly)alkyle-neoxy group, an



WO 2022/196258 A1

et al.); 〒1500012 東京都渋谷区広尾 3 - 1 2
- 4 0 広尾ビル4階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

alkylamino group, a dialkylamino group, a cyano group, a nitro group and a halogen atom. When R^2 , R^3 and R^4 have a carbon, the carbon number thereof is 1-12. When R^2 , R^3 and R^4 have a hydrogen atom, said hydrogen atom may be substituted with a substituent group. R^1 and a ring from among the benzene ring to which R^2 bonds and the benzene ring to which R^3 bonds may directly form a ring structure via a single bond, or may form said ring structure along with a sulfur atom to which the same bond with an atom or group selected from the group consisting of an oxygen atom, a sulfur atom, a nitrogen atom-containing group and a methylene group interposed therebetween. When R^1 has a methylene group, one or more of said methylene groups may be substituted with a divalent heteroatom-containing group. R^5 and R^6 each independently represent one group selected from the group consisting of: a straight-chain, branched or cyclic alkyl group which has a carbon number of 1-12 and may have a substituent group; a straight-chain, branched or cyclic alkenyl group which has a carbon number of 2-12 and may have a substituent group; an aryl group which has a carbon number of 6-14 and may have a substituent group; and a heteroaryl group which has a carbon number of 3-12 and may have a substituent group. R^5 and R^6 may form a ring structure by directly bonding with one another via a single bond, or may form said ring structure by bonding with one another with an atom or group selected from the group consisting of an oxygen atom, a sulfur atom and an alkylene group interposed therebetween. One or more methylene groups in R^5 and R^6 may be substituted with a divalent heteroatom-containing group. L^1 represents one bond or group selected from the group consisting of: a direct bond; a straight-chain, branched or cyclic alkylene group having a carbon number of 1-12; an alkenylene group having a carbon number of 2-12; and a sulfinyl group, a sulfonyl group and a carbonyl group. Y is an oxygen atom or a sulfur atom. a is an integer of 0-4. b is an integer of 0-3. c is an integer of 1-5. d is an integer of 0-2. e is an integer of 1-4. (However, when R^1 and one ring among the benzene ring to which R^2 bonds and the benzene ring to which R^3 bonds form the ring structure along with the sulfur atom, a is 0-3 or b is 0-2 in formula (1) and a is 0-3 or d is 0-1 in formula (2).) One or more of the benzene rings in formulas (1) and (2) may be a six-membered heteroaromatic ring which has a heteroatom in the ring. When the benzene ring to which R^4 bonds in formulas (1) and (2) is said heteroaromatic ring, e is 0-4. When there are two or more R^4 present in formulas (1) and (2), two of the R^4 may form a ring structure by coupling with one another. X^- is a monovalent anion group. f is an integer of 1-3. When f is two or more, X^- may be the same as one another or differ from one another. R is an organic group having a valence of f.)

(57) 要約：粒子線又は電磁波、特に電子線又は極端紫外線等に対して高感度のレジスト組成物用オニウム塩を提供する。下記一般式（1）又は（2）から選択されるいずれかで表されるオニウム塩とする。（前記式（1）及び（2）中、 R^1 は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2～12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び置換基を有していてもよい炭素原子数3～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、（メタ）アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 が炭素を有する場合の炭素原子数が1～12であり、且つ、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 が水素原子を有するとき該水素原子が置換基で置換されていても良く、前記 R^1 と、前記 R^2 が結合するベンゼン環及び前記 R^3 が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、前記 R^1 がメチレン基を有するとき該メチレン基の少なくとも1つが2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、前記 R^5 及び R^6 は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2～12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び置換基を有していてもよい炭素原子数3～12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、前記 R^5 及び R^6 は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、前記 R^5 及び R^6 中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、 L^1 は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキレン基；炭素原子数2～12のアルケニレン基；スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、 Y は酸素原子又は硫黄原子であり、 a は0～4の整数であり、 b は0～3の整数であり、 c は1～5の整数であり、 d は0～2の整数であり、 e は1～4の整数であり、（ただし、前記 R^1 と、前記 R^2 が結合するベンゼン環及び前記 R^3 が結合するベンゼン環のいずれかとが、前記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、前記式（1）において a が0～3又は b が0～2であり、前記式（2）において a が0～3又は d が0～1である）前記式（1）及び（2）におけるベンゼン環の少なくとも1つは、ヘテロ原子を環中に有する6員環のヘテロ芳香環であってもよく、前記式（1）及び（2）における R^4 に結合するベンゼン環が前記ヘテロ芳香環のとき e が0～4であり、前記式（1）及び（2）において R^4 を2つ以上有するとき、 R^4 のうち2つが互いに連結して環構造を形成していてもよく、 X^- は1価のアニオン基であり、 f は1～3の整数であり、 f が2以上のときに X^- は同じであっても異なってもよく、 R は f 価の有機基である。

明 細 書

発明の名称：

オニウム塩、光酸発生剤、組成物及びそれを用いたデバイスの製造方法

技術分野

[0001] 本発明のひとつの態様はオニウム塩に関する。また、本発明の別の態様は上記オニウム塩を含有する光酸発生剤、組成物、及び、該組成物を用いたデバイスの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、フォトレジストを用いるフォトリソグラフィ技術を駆使して、液晶ディスプレイ（LCD）及び有機ELディスプレイ（OLED）等の表示装置の製造並びに半導体素子の形成が盛んに行われている。上記の電子部品や電子製品のパッケージ等には、活性エネルギー線として波長365nmのi線、それより長波長のh線（405nm）及びg線（436nm）等の光が広く用いられている。

[0003] デバイスの高集積化が進み、リソグラフィ技術の微細化に対する要求が高まっており、KrFエキシマレーザ（波長248nm）、ArFエキシマレーザ（波長193nm）、極端紫外線（EUV、波長13.5nm）及び電子線（EB）のような非常に波長の短い光や粒子線が露光に使用される傾向にある。これらの波長の短い光、特にEUV又は電子線を用いたリソグラフィ技術はシングルパターンニングでの製造が可能であることから、EUV又は電子線等に対し高い感応性を示すレジスト組成物の必要性は、今後更に高まると考えられる。

[0004] 露光光源の短波長化に伴い、レジスト組成物には、露光光源に対する感度、微細な寸法のパターンを再現できる解像性のリソグラフィ特性の向上が求められている。このような要求を満たすレジスト組成物として化学増幅型レジストが知られている（特許文献1）。

しかしながら、従来の化学増幅型レジストはEUV又は電子線等用の化学

増幅型レジスト組成物は、EUV又は電子線の吸収が小さく、2次電子の発生効率が低くなることで酸発生剤の分解効率が低下し、感度、解像度及びパターン性能の特性を同時に満たすことは難しい。特に、EUV又は電子線の吸収が小さいことに起因する低感度によるスループット低下と、レジストの解像線幅が微細化するにつれて生じるレジストパターン倒れ及びラインパターンのラインワイズラフネス(LWR)の悪化と、を克服することは難しい。

[0005] 上記の課題に対して、EUV又は電子線リソグラフィのスループット向上を目的としてEUV又は電子線等の第1活性エネルギー線を用いたリソグラフィにより酸と増感剤を生成させた後、可視光又は紫外線等の第2活性エネルギー線を照射する方法に用いるための光増感化学増幅レジスト組成物が提案されている。(特許文献2～3及び非特許文献1)

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平9-90637号公報

特許文献2：国際公開WO2014/129556号公報

特許文献3：特開2015-172741号公報

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Proc. of SPIE Vol. 9776 9776
07

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、上記の光増感反応を利用した光増感化学増幅レジスト組成物を用いて上記第2活性エネルギー線によりレジスト反応を促進した場合、増感剤(電子供与体)と光酸発生剤(電子受容体)との間で生じる光誘起電子移動反応を用いるために、場合によっては数nmの電子移動反応によっても酸を発生することがある。これは、レジスト組成物中に酸拡散制御剤が含

有された場合でも該酸拡散制御剤と反応することなく、意図しない発生酸の拡散が生じる等の原因となるおそれがある。それにより、LWR悪化等のパターン劣化が起こることがある。それに対し、パターン劣化抑制のために多量に酸拡散制御剤を添加した場合、上記第1活性エネルギー線で生成した酸の作用により光増感剤を生成させるプロセスでは光増感剤の生成量が少ないため、増感反応が起こりにくく、例えば $1\text{ J}/\text{cm}^2$ もの多量のエネルギーを照射してもレジスト反応の促進効果が僅かとなってしまいう問題がある。

[0009] 本発明のいくつかの態様は、このような事情に鑑み、感度に優れる光酸発生剤として有用なオニウム塩、該オニウム塩を含む光酸発生剤及び組成物を提供することを課題とする。より詳しくは、粒子線又は電磁波等の照射を行う場合に用いる光酸発生剤として最適なオニウム塩を提供することを課題とする。また該オニウム塩と、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する特定の樹脂と、を含有する組成物を提供することを課題とする。

さらに、電子線又は極端紫外線等の第1活性エネルギー線照射後に紫外線又は可視光等の第2活性エネルギー線の露光を行う場合に用いる光酸発生剤として最適なオニウム塩を提供することを課題とする。また、本発明のいくつかの態様は、該オニウム塩を含有する光酸発生剤、該光酸発生剤を含む組成物を提供することを課題とする。また、該組成物を用いたデバイスの製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者等は上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、特定の構造を有するオニウム塩は、紫外線又は可視光等の第2活性エネルギー線に顕著な吸収を持たず、酸により構造変化することで第2活性エネルギー線に吸収を持つケトン誘導体へ変換されることを見出し、本発明のいくつかの態様を完成するに至った。

より詳しくは、本発明者等は、縮環構造を持つジベンゾチオフェニウム骨格とアセタール部位又はチオアセタール部位とを有するオニウム塩が下記の特性を有することを見出した。

(1) 電子線又は極端紫外線等の第1活性エネルギー線に対して高い分解効率を有すること。

(2) 第1活性エネルギー線照射により分解することで発生した酸によりオニウム塩が構造変化し、オニウム塩自身が大きな構造の置換基を有する必要なく第2活性エネルギー線に対して高い吸収を生じさせることが出来ること。なお、大きな構造の置換基とは、例えばナフタレンや縮合多環複素環等の共役長の長い骨格を有する基が挙げられる。

(3) 酸により構造変化したケトン誘導体が第2活性エネルギー照射後の酸発生効率に優れること。

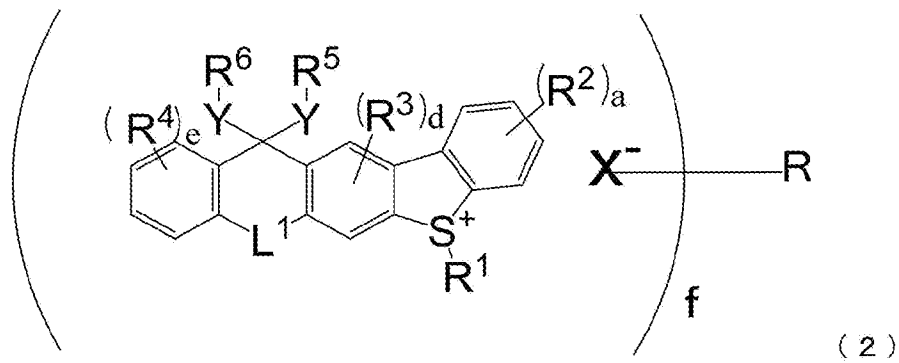
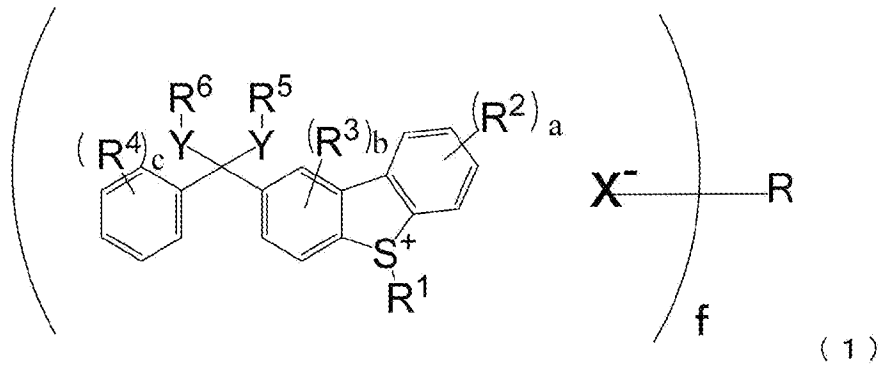
以上のように、ジベンゾチオフェニウム骨格と、アセタール部位又はチオアセタール部位と、を有する特定のオニウム塩は、第1活性エネルギーに対して従来のオニウム塩と比較して高い分解効率を有し、且つ、第1活性エネルギー線照射により上記特定のオニウム塩から構造変化したオニウム塩誘導体が第2活性エネルギーに対して高い分解効率を有することを本発明者等は見出し、本発明のいくつかの態様を完成するに至った。

上記オニウム塩を含有する光酸発生剤をレジスト組成物に用いることで、感度に優れることを見出した。

[0011] 上記課題を解決するための本発明のひとつの態様は、下記一般式(1)及び下記一般式(2)から選択されるいずれかで表されるオニウム塩である。

[0012]

[化1]



[0013] 上記式 (1) 及び (2) 中、 R^1 は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 1 ~ 12 のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数 2 ~ 12 のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数 6 ~ 14 のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数 3 ~ 12 のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかである。

前記 R^1 と、前記 R^2 が結合するベンゼン環及び前記 R^3 が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよい。

[0014] 上記 R^1 中の少なくとも 1 つのメチレン基が 2 価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

上記 R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカ

ルボニル基、ヘテロアリアルオキシカルボニル基、アリアルスルファニルカルボニル基、ヘテロアリアルスルファニルカルボニル基、アリアルスルファニル基、ヘテロアリアルスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリアル基、ヘテロアリアル基、アリアルオキシ基、ヘテロアリアルオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリアルスルフィニル基、ヘテロアリアルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリアルスルホニル基、ヘテロアリアルスルホニル基、アリアルスルホニル基、ヘテロアリアルスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかである。

上記R²、R³及びR⁴が炭素を有する場合の炭素原子数は1~12であり、且つ、上記R²、R³及びR⁴が水素原子を有するとき該水素原子が置換基で置換されていてもよい。

[0015] 上記R⁵及びR⁶は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2~12のアルケニル基；置換基を有してもよい炭素原子数6~14のアリアル基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数3~12のヘテロアリアル基；からなる群より選択されるいずれかである。

[0016] 上記R⁵及びR⁶は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよい。

上記R⁵及びR⁶中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

L¹は直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキレン基；炭素原子数2~12のアルケニレン基；スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基；からなる群より選択されるいずれかである。

Yは酸素原子又は硫黄原子である。

a 0～4の整数であり、bは0～3の整数であり、cは1～5の整数であり、dは0～2の整数であり、eは1～4の整数である。

ただし、上記R¹と、上記R²が結合するベンゼン環及び上記R³が結合するベンゼン環のいずれかだが、上記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、上記式(1)においてaが0～3又はbが0～2であり、上記式(2)においてaが0～3又はdが0～1である。

また、上記式(1)及び(2)におけるベンゼン環の少なくとも1つは、ヘテロ原子を環中に有する6員環のヘテロ芳香環であってもよい。上記式(1)及び(2)におけるR⁴に結合するベンゼン環が上記ヘテロ芳香環のときeが0であってもよい。

また上記式(1)及び(2)においてR⁴を2つ以上有するとき、R⁴のうち2つが互いに連結して環構造を形成していてもよい。

X⁻は1価のアニオン基であり、fは1～3の整数であり、fが2以上のときにX⁻は同じであっても異なってもよく、Rはf価の有機基である。

[0017] また、本発明の他の態様は、上記一般式(1)及び上記一般式(2)から選択されるいずれか表されるオニウム塩を少なくとも含有する光酸発生剤(以下、「光酸発生剤(A)」ともいう)である。該光酸発生剤(A)は、露光により酸を発生する。

[0018] 上記課題を解決するための本発明のひとつの態様は、上記光酸発生剤(A)と、酸反応性化合物と、を含む組成物である。

[0019] また、本発明の他の態様は、上記組成物を基板上に塗布しレジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜に第1活性エネルギー線を照射する工程と、上記第1活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第2活性エネルギー線を照射する工程と、上記第2活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法である。

発明の効果

[0020] 本発明のいくつかの態様によれば、粒子線又は電磁波等の第1活性エネルギー線と、紫外線又は可視光等の第2活性エネルギー線と、を用いるリソグ

ラフィプロセスのレジスト組成物として好適に用いられる、感度に優れるオニウム塩を提供できる。また、該オニウム塩を酸発生剤として含有し、粒子線又は電磁波、特に電子線又は極端紫外線等の第1活性エネルギーに対して高感度のレジスト組成物、及び、それを用いたデバイスの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]図1は実施例及び比較例で用いた各スルホニウム塩のケトン誘導体のUV吸収スペクトルを示す。

発明を実施するための形態

[0022] 以下、本発明について具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

<1>オニウム塩及び光酸発生剤(A)

本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、上記一般式(1)及び上記一般式(2)から選択されるいずれかで表される。また、光酸発生剤(A)は、該オニウム塩を少なくとも1つ含む。

[0023] 本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、アセタール部位又はチオアセタール部位等とジベンゾチオフェニウム骨格との特定の構造を有することで、粒子線又は電磁波等の第1活性エネルギー線に対する分解効率が高く、且つ、前記第1活性エネルギー照射後の第2活性エネルギー線照射に対して高い吸収を有する。

また、本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、紫外線又は可視光等の上記第2活性エネルギー線に顕著な吸収を持たない。一方で、上記第1活性エネルギー線により発生した酸により、上記オニウム塩は光酸発生剤としての機能を損なうことなく、上記オニウム塩のアセタール部位又はチオアセタール部位が脱保護しケトン誘導体へ変換される。該ケトン誘導体は縮環構造を有するジベンゾチオフェニウム構造を含むことで共役長が長くなるため、容易に吸収波長が長波長化して第2活性エネルギー線に吸収を持つ。該ケトン誘導体は、レジスト膜中、上記第1活性エネルギー線を照射した露光部に

生成しているため、第2活性エネルギーをさらに照射することで上記第1活性エネルギー線による露光部で酸発生量を増大させることができる。

なお、本発明において第2活性エネルギー線としては、365 nm以上の波長を有する紫外線又は可視光等が好ましい。第2活性エネルギー線としては、420 nm以下であることがさらに好ましい。

[0024] 上記式(1)及び(2)中、R¹は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2~12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6~14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数3~12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかである。

[0025] R¹における直鎖、分岐鎖又は環状の炭素原子数1~12のアルキル基として具体的には、それぞれ、メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、イソプロピル、t-ブチル、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、ノルボルナン-1-イル基及びノルボルナン-2-イル基等のアルキル基等が挙げられる。

[0026] R¹のアルキル基において、少なくとも1つのメチレン基に代えて、2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。該2価のヘテロ原子含有基としては、-O-、-CO-、-COO-、-OCO-、-O-CO-O-、-NHCO-、-CONH-、-NH-CO-O-、-O-CO-NH-、-NH-、-N(R¹⁶)-、-N(Ar)-、-S-、-SO-及び-SO₂-からなる群より選ばれる少なくとも1種を含む基である。ただし、スルホニウム基の硫黄原子(S⁺)はヘテロ原子含有基に直接結合せずに、2価の炭化水素基と結合していることが好ましい。R¹⁶及びArについては後述する。

R¹のアルケニル基は、上記アルキル基の少なくとも1つの炭素-炭素一重結合が、炭素-炭素二重結合に置換されたものが挙げられる。

[0027] R¹における置換基を有していてもよい炭素原子数6~14のアリール基と

して具体的には、単環芳香族炭化水素基、及び、該単環芳香族炭化水素が少なくとも2環縮合した縮合多環芳香族炭化水素基等を挙げることができる。これらアリール基は、置換基を有していてもよい。

上記単環芳香族炭化水素基としては、ベンゼン等の骨格を有する基が挙げられる。

上記縮合多環芳香族炭化水素基としては、インデン、ナフタレン、アズレン、アントラセン及びフェナントレン等の骨格を有する基が挙げられる。

[0028] R¹における置換基を有してもよい炭素原子数3~12のヘテロアリール基としては、上記アリール基の少なくとも1つの炭素原子に代えて、酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択される少なくともいずれかを骨格に含むものが挙げられる。

[0029] 上記ヘテロアリール基としては、単環芳香族複素環基、及び、該単環芳香族複素環の少なくとも1つが上記芳香族炭化水素基又は脂肪族複素環基等と縮合した縮合多環芳香族複素環基等を挙げることができる。これら芳香族複素環基は、置換基を有していてもよい。

上記単環芳香族複素環基としては、フラン、ピロール、イミダゾール、ピラン、ピリジン、ピリミジン及びピラジン等の骨格を有する基が挙げられる。

[0030] 縮合多環芳香族複素環基としては、インドール、プリン、キノリン、イソキノリン、クロメン、フェノキサジン、キサントゲン、アクリジン、フェナジン及びカルバゾール等の骨格を有する基が挙げられる。

[0031] R¹における置換基（以下、「第1置換基」ともいう）としては、ヒドロキシ基、シアノ基、メルカプト基、カルボキシ基、アルキル基（-R¹⁶）、アルコキシ基（-OR¹⁶）、アシル基（-COR¹⁶）、アルコキシカルボニル基（-COOR¹⁶）、アリール基（-Ar）、アリーロキシ基（-OAr）、アミノ基、アルキルアミノ基（-NHR¹⁶）、ジアルキルアミノ基（-N(R¹⁶)₂）、アリールアミノ基（-NHAr）、ジアリールアミノ基（-N(Ar)₂）、N-アルキル-N-アリールアミノ基（-NR¹⁶Ar）ホスフィノ基、シ

リル基、ハロゲン原子、トリアルキシルシリル基 ($-Si-(R^{16})_3$)、該トリアルキシルシリル基のアルキル基の少なくとも1つがArで置換されたシリル基、アルキルスルファニル基 ($-SR^{16}$) 及びアリールスルファニル基 ($-SAr$) 等を挙げることができるが、これらに制限されない。

また、第1置換基が(メタ)アクリロイル基等の重合性基であってもよい。

R¹⁶及びArについては以下に説明する。

[0032] 上記第1置換基中の上記R¹⁶は、炭素原子数1以上のアルキル基であることが好ましい。また、炭素原子数20以下であることがより好ましい。炭素原子数1以上のアルキル基の具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基及びn-デシル基等の直鎖状アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、tert-ペンチル基、2-エチルヘキシル基等の分岐状アルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、ノルボルナン-1-イル基及びノルボルナン-2-イル基等の脂環式アルキル基；これらの水素の1つがトリメチルシリル基、トリエチルシリル基及びジメチルエチルシリル基等のトリアルキシルシリル基で置換されたシリル基置換アルキル基；これらの水素原子の少なくとも1つがシアノ基又はフルオロ基等で置換されたアルキル基；等が好ましく挙げられる。上記アルキル基中の炭素-炭素一重結合が、炭素-炭素二重結合に置き換わっていてもよい。

[0033] 上記第1置換基中のArは、アリール基又はヘテロアリール基であることが好ましい。ヘテロアリール基とは、環構造中にヘテロ原子を1つ以上含むアリール基である。上記Arの具体例としては、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、クアテルフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントレニル基、ペンタレニル基、インデニル基、インダセニル基、アセナフチル基、フルオレニル基、ヘプタレニル基、ナфтаセニル基、ピレニル基

、クリセニル基、テトラセニル基、フラニル基、チエニル基、ピラニル基、スルファニルピラニル基、ピロリル基、イミダゾイル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピラゾイル基、及びピリジル基、イソベンゾフラニル基、ベンゾフラニル基、イソクロメニル基、クロメニル基、インドリル基、イソインドリル基、ベンゾイミダゾイル基、キサントニル基、アクアジニル基及びカルバゾイル基等の炭素原子数20以下のものが好ましく挙げられる。

[0034] R¹のアルキル基等が上記第1置換基を有し、且つオニウム塩が低分子化合物である場合、R¹の炭素原子数は第1置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数1~20であることが好ましい。

[0035] 上記R¹と、上記R²が結合するベンゼン環及び上記R³が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよい。

上記「窒素原子含有基」としては、例えばアミノジイル基(-NH-)、アルキルアミノジイル基(-NR¹⁶-)、アリールアミノジイル基(-NAr-)等の窒素原子を含む2価の基が挙げられる。R¹⁶及びArについては上記第1置換基のR¹⁶及びArと同様である。

[0036] 本発明のひとつの態様におけるオニウム塩は、樹脂の一つの単位として、すなわち、オニウム塩構造を含む単位として、ポリマーの一部に結合したポリマー成分であってもよい。また、ポリマーの繰返単位として含まれるポリマー成分であってもよい。ポリマー成分であるときは、上記第1置換基としてはポリマーの主鎖が挙げられる。R¹の上記第1置換基がポリマーの主鎖のとき、R¹の炭素原子数はポリマー主鎖の炭素原子数を除いたものとする。本発明のひとつの態様におけるオニウム塩がポリマー成分である場合、ポリマー成分全体で重量平均分子量が2000~200000となるように調整することが好ましい。

本発明において、低分子化合物とは重量平均分子量が2000未満のものであり、ポリマー成分とは重量平均分子量が2000以上のものとする。

[0037] R¹としては、安定性の向上の点からアリール基が好ましい。

[0038] R²、R³及びR⁴は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリールオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかである。

[0039] R²、R³及びR⁴におけるアルキル基としては、直鎖、分岐鎖又は環状でよく、具体的には、上記第1置換基としてのR¹のアルキル基と同様のものが挙げられる。また、R²、R³及びR⁴におけるアルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルコキシカルボニル基等のアルキル基部分もR¹におけるアルキル基と同様のものが挙げられる。

R²、R³及びR⁴におけるアリール基及びヘテロアリール基としては、R¹のアリール基及びヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。R²、R³及びR⁴における上記アリールカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等のアリール基部分はR¹におけるアリール基と同様のものが挙げられる。R²、R³及びR⁴における上記ヘテロアリールカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基等のヘテロアリール基部分はR¹におけるヘテロアリール基と同様のものが挙げられる。なお、R²及びR³においては上記ヘテロアリールカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基等のヘテロアリール基部分を有しない置換基であることが合成の観点から好ましい。

なお上記式（１）及び（２）において R^4 を２つ以上有するとき、 R^4 のうち２つが互いに連結して環構造を形成していてもよい。

[0040] R^2 、 R^3 及び R^4 におけるヒドロキシ（ポリ）アルキレンオキシ基としては、ポリエチレンオキシ基、ポリプロピレンオキシ基等が挙げられる。

R^2 、 R^3 及び R^4 におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等が挙げられる。

[0041] R^2 、 R^3 及び R^4 におけるアルキル基において、少なくとも１つのメチレン基に代えて、上記 R^1 におけるヘテロ原子含有基と同様の基を骨格に含んでもよい。ただし、 $-O-O-$ 、 $-S-S-$ 及び $-O-S-$ 等のヘテロ原子の連続した繋がりを有しないことが好ましい。 R^2 、 R^3 及び R^4 における中の少なくとも１つのメチレン基に代えて上記ヘテロ原子含有基を含む場合の R^2 、 R^3 及び R^4 としては例えばグリコール鎖やチオグリコール鎖を有する基が挙げられる。

[0042] R^2 、 R^3 及び R^4 が炭素を有する場合の炭素原子数は１～１２が好ましい。また、 R^2 、 R^3 及び R^4 は置換基（以下、「第２置換基」ともいう）を有してもよい。また、 R^2 、 R^3 及び R^4 のアルキル基中の炭素-炭素一重結合が、炭素-炭素二重結合に置き換わっていてもよい。

R^2 、 R^3 及び R^4 が有してもよい第２置換基としては、上記第１置換基と同様のものが挙げられる。

R^2 、 R^3 及び R^4 が上記第２置換基を有し、且つオニウム塩が低分子化合物である場合、 R^2 、 R^3 及び R^4 の炭素原子数は第２置換基の炭素原子数も含めて炭素原子数１～１２であることが好ましい。 R^2 、 R^3 及び R^4 の第２置換基がポリマー主鎖の場合、 R^2 、 R^3 及び R^4 の炭素原子数はポリマー主鎖を除いたものとする。

[0043] 本発明の一つの態様であるオニウム塩は、 R^4 を少なくとも１つ有することが好ましい。また、少なくとも１つの R^4 がヒドロキシ基又はアルコキシ基であることが好ましい。さらに、 R^4 はアセタール部位又はチオアセタール部位の結合位置に対しオルト位又はパラ位であることが好ましい。オニウム塩の

R⁴としてヒドロキシ基又はアルコキシ基をオルト位又はパラ位に有することで、ケトン誘導体となった際に第2活性エネルギー線の吸収が大きくなる傾向がある。特にヒドロキシ基の場合、アルカリ現像液に対する親和性が向上するため、現像においてオニウム塩の溶解性が向上することからより好ましい。

一般的に、オニウム塩のカチオンに置換基を付加することでオニウム塩カチオン構造が大きくなると、疎水性が向上して現像時に溶解阻害効果が生じることがある。そのため、アルカリ現像液に対する親和性が低い傾向である疎水性置換基を有することなくアセタール部位又はチオアセタール部位が脱保護した後のケトン誘導体の吸収波長が長波長化して第2活性エネルギー線の吸収が大きくなることが好ましい。また、塩基性を示す置換基は発生酸を失活させて酸解離性基の分解を阻害するため好ましくない。以上のことから、本発明の一つの態様であるオニウム塩のカチオンは、R²~R⁴に芳香環や脂環式構造等を含む置換基を有さず、発生酸と反応するアミノ基等の塩基性基を有しないことが好ましく、また、上記オニウム塩のカチオン部分の分子量が500以下であることが好ましい。本発明の一つの態様であるオニウム塩のカチオンは、R⁴を含め、R²及びR³においてもアミノ基等の塩基性基を有しないことがさらに好ましい。

R⁴を複数有する場合は、R⁴の少なくとも1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基であり、且つ、アセタール部位又はチオアセタール部位の結合位置に対しオルト位又はパラ位であるのが好ましい。また、R⁴を複数有する場合、R⁴の少なくとも1つがヒドロキシ基又はアルコキシ基であればそれ以外のR⁴はヒドロキシ基又はアルコキシ基でなくてもよい。酸によって生じたケトン誘導体の吸収波長を長波長化する観点から、2つ以上のR⁴が結合する芳香環に対して電子供与する置換基であることがより好ましい。さらに好ましくは、アセタール部位又はチオアセタール部位の結合位置に対しオルト位又はパラ位の2つ以上の位置でR⁴としてヒドロキシ基又はアルコキシ基を有することが好ましい。

[0044] R⁵及びR⁶としては、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2～12のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数6～14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数3～12のヘテロアリール基；が好ましく、これらは上記R¹のそれぞれと同じ選択枝から選択されることが好ましい。なお、上記R¹と同様に、アルキル基において、少なくとも1つのメチレン基に代えて、上記2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。R⁵及びR⁶が有する2価のヘテロ原子含有基として好ましくは、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-CO-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 及び $-SO_2-$ 等がより好ましい。

R⁵及びR⁶としての置換基（以下、「第3置換基」ともいう）は、上記第1の置換基と同様のものが挙げられる。

上記R⁵及びR⁶は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して互いに結合して環構造を形成してもよい。

合成の観点から、上記R⁵及びR⁶は同じであることが好ましい。

上記第3置換基としてはヒドロキシ基が好ましく、上記ヒドロキシ基が結合するR⁵及びR⁶としては、上記置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2～12のアルキル基が好ましい。上記第3置換基として上記ヒドロキシ基を有する上記R⁵及びR⁶は、第3級アルコールの構造を有することがより好ましい。理由としては、上記R⁵及びR⁶が有する第3級アルコールは第1級アルコール及び第2級アルコールよりも、上記第1活性エネルギー線を照射することによって生成する酸を触媒としてE1脱離反応により水を生成しやすいからである。その水を用いて上記一般式(1)及び一般式(2)で表されるオニウム塩が有するアセタール部位又はチオアセタール部位が加水分解されやすくなり、アセタール部位又はチオアセタール部位が脱保護することで上記第2活性エネルギー線に吸収を持つケトン誘導体に変化する。該ケトン誘導体に第2活性エネルギー線を照射することで酸発生量を

増幅することが出来るため感度がさらに向上する。

[0045] L^1 は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1～12のアルキレン基；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2～12のアルケニレン基；スルフィニル基、スルホニル基及びカルボニル基；からなる群より選択されるいずれかである。

上記一般式(1)及び(2)中、Yは酸素原子又は硫黄原子である。

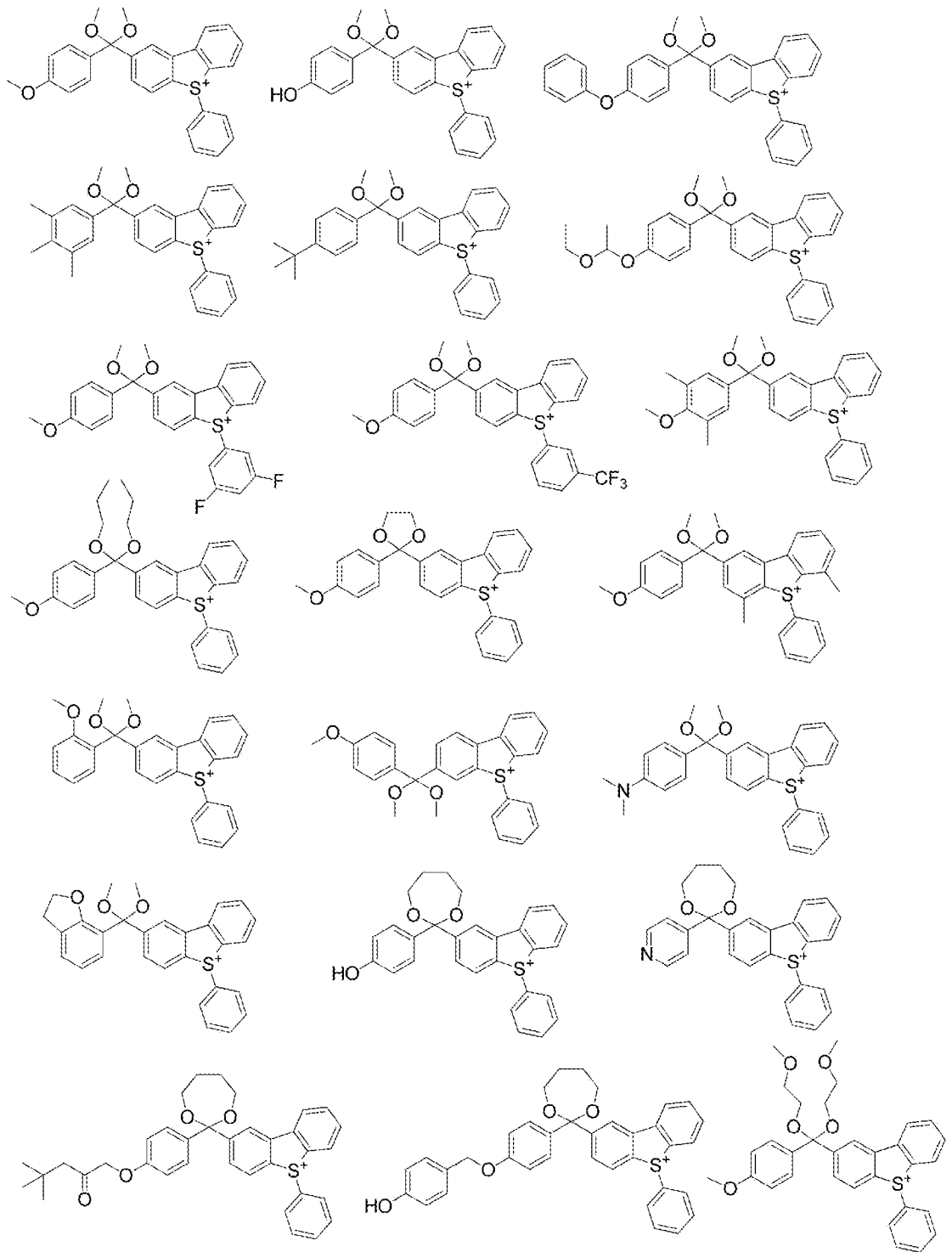
[0046] また、aは0～4の整数であり、bは0～3の整数であり、cは1～5の整数であり、dは0～2の整数であり、eは1～4の整数である。

ただし、前記 R^1 と、前記 R^2 が結合するベンゼン環及び前記 R^3 が結合するベンゼン環のいずれかとは、前記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、前記式(1)においてaが0～3又はbが0～2であり、前記式(2)においてaが0～3又はdが0～1である。

[0047] 本発明のいくつかの態様においてオニウム塩は、下記に示すスルホニウムカチオンが例示できる。しかしながら、本発明のいくつかの態様はこれに限定されない。

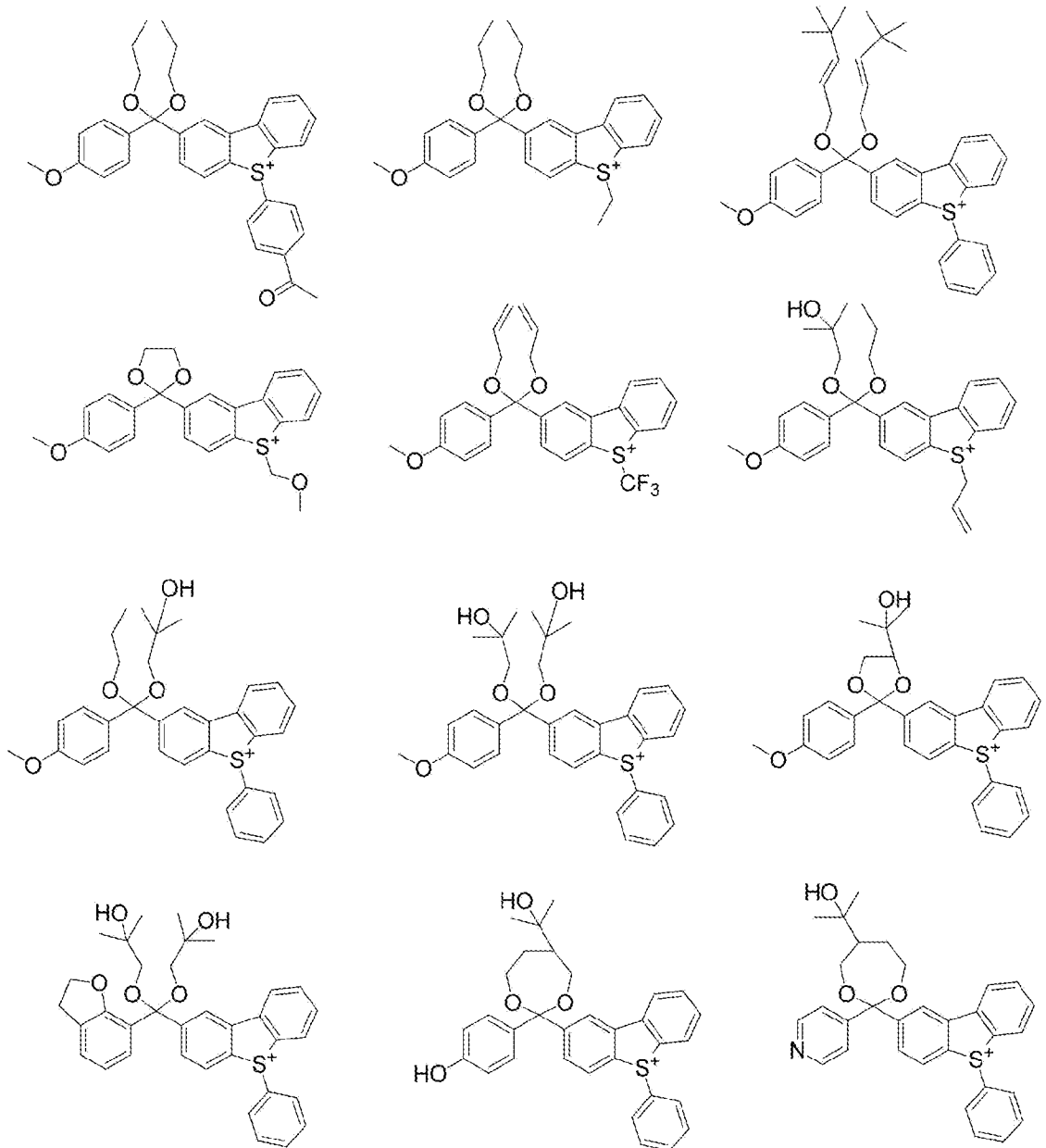
[0048]

[化2-1]



[0049]

[化2-2]



[0050] 上記スルホニウム塩のカチオンの例示におけるベンゼン環の少なくとも1つは、ヘテロ原子を環中に有するヘテロ芳香環であってもよい。上記化合物中、 R^4 に結合するベンゼン環が前記ヘテロ芳香環のとき e が0であってもよく、すなわち R^4 が水素原子であってもよい。

ヘテロ芳香環としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環等の6員環ヘテロ芳香環が挙げられる。

[0051] 上記一般式(1)及び(2)中、 X^- は1価のアニオン基である。なお、 X

-はRに結合している。

上記1価のアニオン基としては特に制限はなく、スルホン酸アニオン (SO_3^-)、カルボン酸アニオン (COO^-)、イミドアニオン、メチドアニオン、ボレートアニオン、等の1価のアニオンを含むアニオン基が挙げられる。該アニオン基はRに結合している。

[0052] fは1～3の整数であり、fが2以上のときにX⁻は同じであっても異なってもよい。Rはf価の有機基である。

[0053] fが1であるときの1価の有機基としては、アルキル基、アリール基、ヘテロアリール基等が挙げられる。1価の有機基におけるアルキル基、アリール基、ヘテロアリール基は置換基を有していてもよく、置換基としては上記第1の置換基と同様のものが挙げられる。

Rにおけるアルキル基としては、水素原子の80モル%以上がフッ素原子で置換されたアルキル基が好ましく、アルキル基としては炭素原子数1～8のアルキル基が好ましい。フッ素置換によりRとするアルキル基としては、直鎖アルキル基（メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル及びオクチル等）、分枝鎖アルキル基（イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル及びtert-ブチル等）及びシクロアルキル基（シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル及びシクロヘキシル等）等が挙げられる。Rにおいてこれらのアルキル基の水素原子がフッ素原子に置換されている割合は、もとのアルキル基が有していた水素原子のモル数に基づいて、80モル%以上が好ましく、さらに好ましくは90%以上、特に好ましくは100%である。

[0054] 特に好ましいRにおける1価のアルキル基としては、 CF_3- 、 CF_3CF_2- 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}_2-$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)\text{CF}-$ 及び $(\text{CF}_3)_3\text{C}-$ 等が挙げられる。

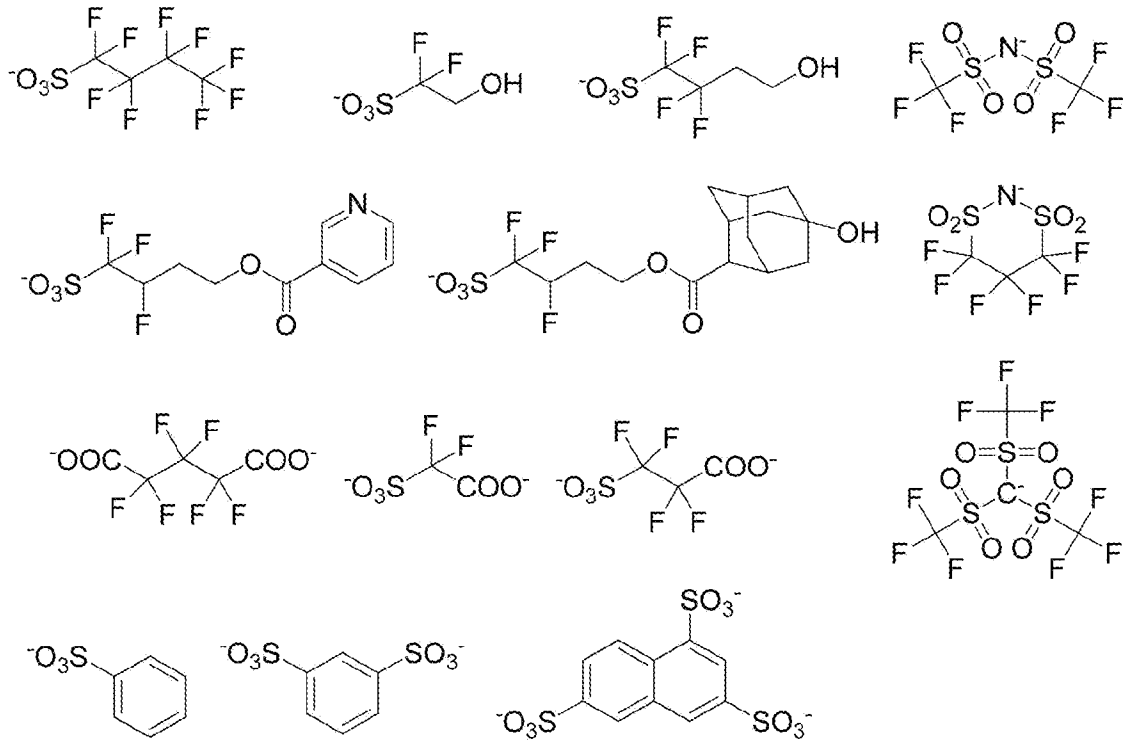
[0055] fが2であるときの2価の有機基としては、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロアリーレン基等が挙げられる。

fが3であるときの3価の有機基としては、上記1価の有機基を3価にし

たものが挙げられる。

[0056] f 価の有機アニオンとしては、具体的には下記が挙げられる。

[化3]

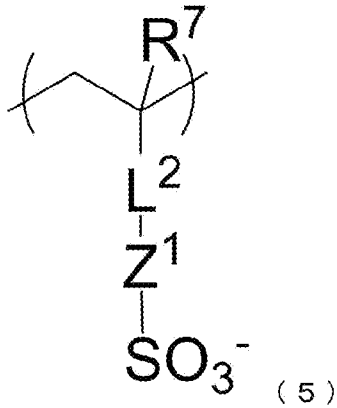


[0057] 本発明のひとつの態様に係るオニウム塩は、光酸発生剤 (A) の一態様として、アニオン部がポリマーの一部に結合した酸発生剤単位含有樹脂であってもよい。そのようなオニウム塩としては、例えば、上記式 (1) 及び (2) における X^- が下記一般式 (5) で表される単位を有する樹脂が挙げられる。上記オニウム塩が酸発生剤単位含有樹脂の一つの単位として組成物に含有されることで、露光時に発生する酸の拡散が抑制されることによって LWR を抑制できる点で好ましい。

なお、上記一般式 (5) で表される単位は、後述する酸反応性化合物としての樹脂 (B) に含まれていてもよく、該樹脂 (B) と異なる樹脂に含まれていてもよい。

[0058]

[化4]



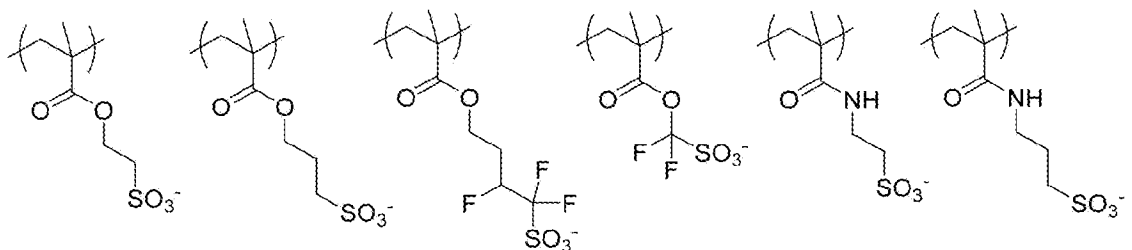
[0059] 上記式(5)中、 R^7 は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

L^2 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルオキシ基、及び、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルアミノ基からなる群より選択されるいずれかである。 L^2 における置換基は、上記第1置換基と同じものが挙げられる。

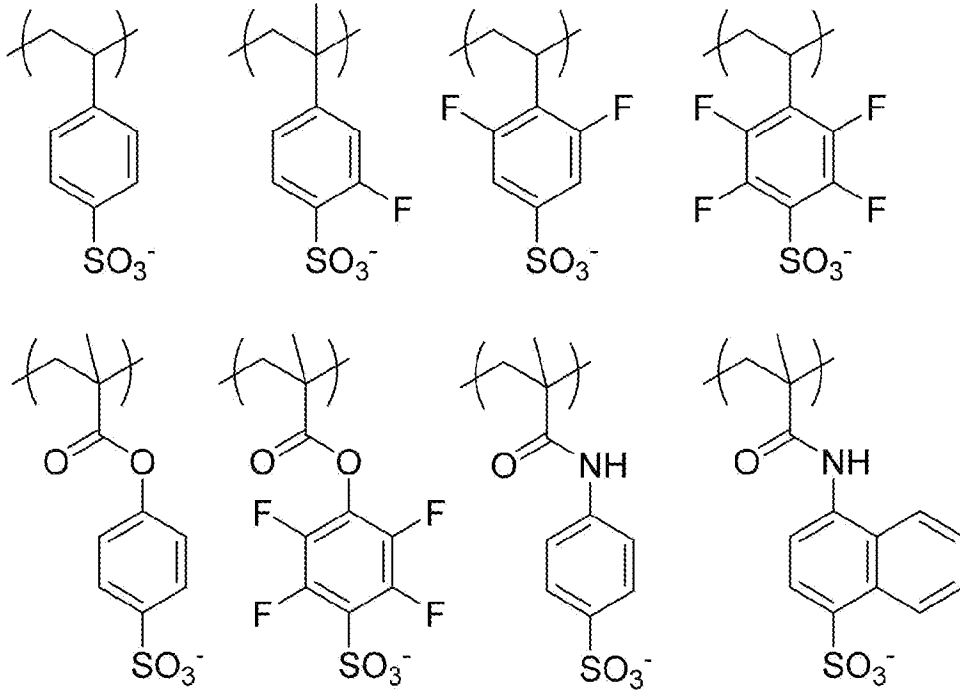
Z^1 は、炭素原子数1~12直鎖又は分岐のアルキル基、炭素原子数2~12の直鎖又は分岐のアルケニル基、炭素原子数6~14の直鎖又は分岐のアリール基である。また、これらアルキル基、アルケニル基及びアリール基が有する一部又は全ての水素原子がフッ素原子に置換されてもよい。これらの基中の少なくとも1つのメチレン基は、上記2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。

[0060] 上記式(5)で表されるアニオン部は下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

[0061] [化5]



[0062] [化6]



[0063] 本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩は、365 nmのモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 未満であることが好ましく、 $1.0 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 未満であることがより好ましい。

また、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩のアセタール部位又はチオアセタール部位が脱保護したケトン誘導体は、365 nmのモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上であることがより好ましい。

上記ケトン誘導体の365 nmのモル吸光係数は、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩の365 nmのモル吸光係数が5倍以上となることが好ましく、10倍以上となることがより好ましく、20倍以上となることがさらに好ましい。

上記特性とするには、上記式(1)又は(2)で表されるオニウム塩とすればよい。

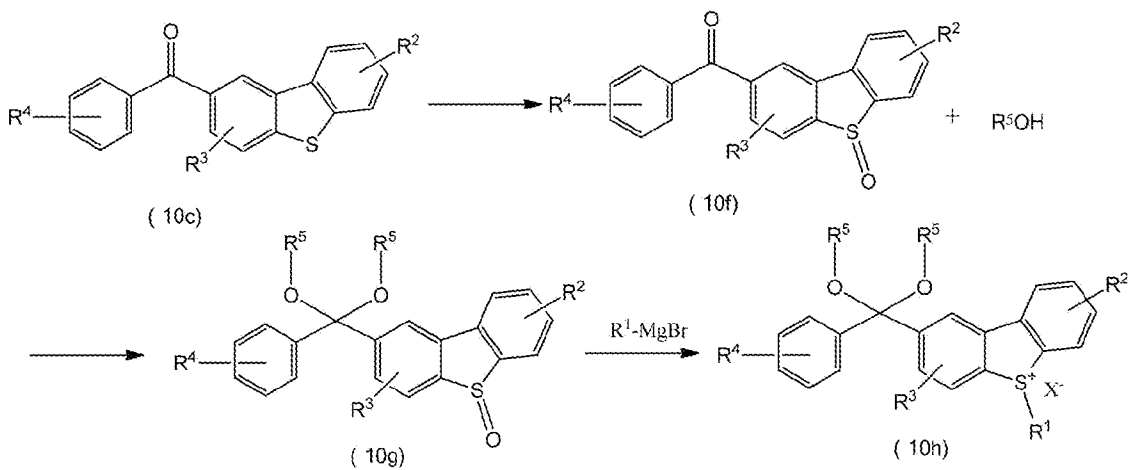
[0064] <2>上記オニウム塩の合成方法

本発明のひとつの態様に係るオニウム塩であるスルホニウム塩の合成方法について説明する。本発明においてはこれに限定されない。

に示す方法が挙げられる。まず、上記ベンゾフェノン誘導体（下記式（10c））を過酸化水素等の酸化剤で酸化することで（10f）を得る。

次いで、酸触媒とアルコール（ R^5OH ）を用いてカルボニル基をアセタール化し、アセタール体（下記式（10g））を得る。そして、 R^1 基を有するグリニャール試薬を用いて上記アセタール体（下記式（10g））と反応させてスルホニウム塩とした後、対応するアニオンを有する塩を用いて塩交換することにより目的のスルホニウム塩（下記式（10h））を得る。

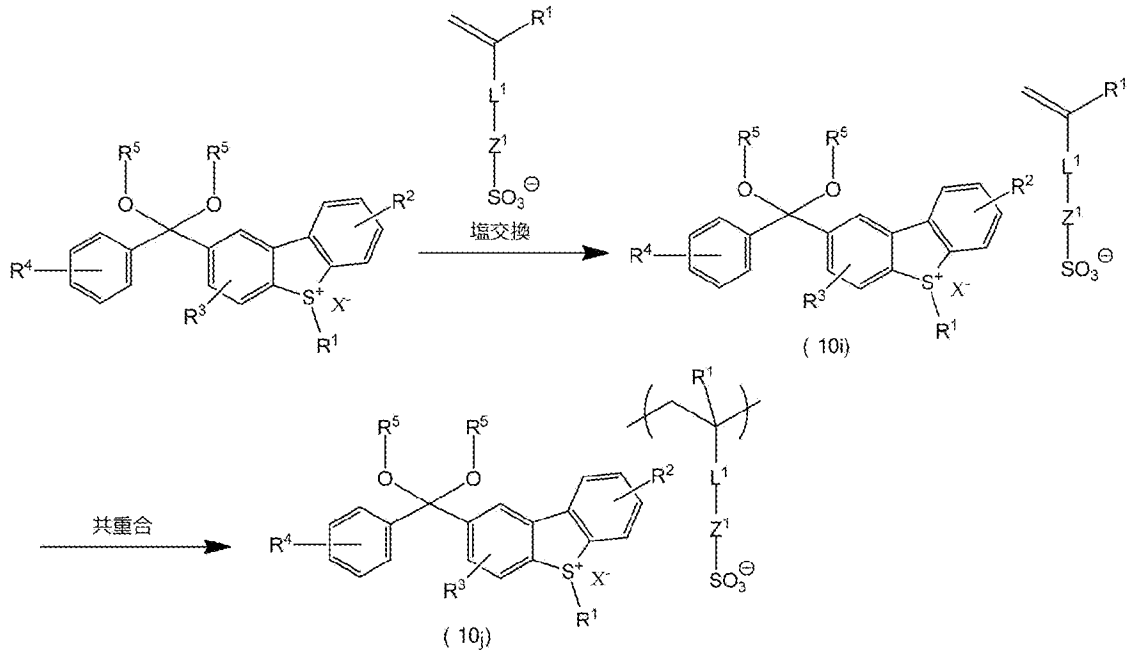
[0068] [化8]



[0069] オニウム塩のアニオン部がポリマーの一部と結合したポリマー成分である場合、例えば、下記に示す合成方法が挙げられる。まず、市販又は随時合成した重合性官能基を有するスルホネートと上記スルホニウム塩（上記式（10e）又は（10h））を塩交換することでアニオン部に重合性官能基を有するオニウム塩（重合性オニウム塩）（10i）を得る。次いで、得られた重合性オニウム塩と酸解離性化合物等とをラジカル開始剤を用いて共重合することで目的のポリマー成分（下記式（10j））を得ることができる。

[0070]

[化9]



[0071] <3>組成物

本発明のひとつの態様は、上記光酸発生剤（A）と、酸反応性化合物を含む組成物に関する。好ましくは、組成物はさらに酸拡散抑制剤を含む。

[0072]（光酸発生剤）

本発明のひとつの態様の組成物中の上記光酸発生剤の含有量は、該光酸発生剤を除くレジスト組成物成分100質量部に対し0.1～50質量部であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましく、3～15質量部であることがさらに好ましい。

[0073] 上記光酸発生剤の含有量の算出において、有機溶剤はレジスト組成物成分100質量部中に含まないこととする。

[0074] 上記光酸発生剤が一つの単位として樹脂に含まれる場合、つまり上記光酸発生剤がポリマー成分である場合は、ポリマー主鎖を除いた質量基準とする。また、上記光酸発生剤がポリマー成分であって、且つ、後述の一般式（4a）～（4b）で表される単位（以下、「単位C」ともいう）及び上記一般式（3a）～（3d）で表される単位（以下、「単位B」ともいう）からなる群より選択される少なくとも1つの単位と共に同一ポリマーの単位として

含まれる場合、上記光酸発生剤として作用する単位（以下、「単位A」ともいう）は、ポリマー全単位中、0.1～40モル%であることが好ましく、1～30モル%であることがより好ましく、3～20モル%であることがさらに好ましい。

上記レジスト組成物には上記光酸発生剤を、ポリマー成分及び低分子量成分問わず、単独又は2種以上を混合してもよく、その他の光酸発生剤と併用してもよい。

[0075] 上記オニウム塩を含有する光酸発生剤以外のその他の光酸発生剤としては、汎用的なイオン性光酸発生剤と非イオン性光酸発生剤が挙げられる。イオン性光酸発生剤としては、例えば、上記以外のヨードニウム塩及びスルホニウム塩等のオニウム塩化合物が挙げられる。非イオン性光酸発生剤としてはN-スルホニルオキシイミド化合物、オキシムスルホネート化合物、有機ハロゲン化合物及びスルホニルジアゾメタン化合物等が挙げられる。

上記オニウム塩を含有する光酸発生剤以外の光酸発生剤を含む場合、その含有量は光酸発生剤総量を除くレジスト組成物成分100質量部に対し0.1～50質量部であることが好ましい。

[0076] (酸反応性化合物)

上記酸反応性化合物は、酸により脱保護する保護基を有する化合物、酸により重合する重合性基を有する化合物、及び、酸により架橋作用を有する架橋剤からなる群より選択される少なくともいずれかであることが好ましい。

酸により脱保護する保護基を有する化合物とは、酸によって保護基が脱保護することにより極性基を生じ、現像液に対する溶解性が変化する化合物である。例えばアルカリ現像液等を用いる水系現像の場合、アルカリ現像液に対して不溶性であるが、露光により上記光酸発生剤から発生する酸によって露光部において上記保護基が上記化合物から脱保護することにより、アルカリ現像液に対して可溶となる化合物である。

[0077] 本発明のひとつの態様は、上記酸反応性化合物は、酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂(B)であることが特に好ましい。

(樹脂 (B))

上記樹脂 (B) は、酸により脱保護する保護基を有する上記 (3 a) ~ (3 d) で表される単位 B の少なくともいずれかを有するものである。

上記単位 B は、酸により脱保護する保護基を有する、樹脂 (B) に含まれる単位であり、酸によって保護基が脱保護することにより極性基を生じ、現像液に対する溶解性が変化する単位である。例えばアルカリ現像液等を用いる水系現像の場合、アルカリ現像液に対して不溶性であるが、露光により上記光酸発生剤から発生する酸によって露光部において上記保護基が上記単位 B から脱保護することにより、アルカリ現像液に対して可溶となる化合物である。

[0078] 本発明においては、アルカリ現像液に限定されず、水系中性現像液又は有機溶剤現像液であってもよい。そのため、有機溶剤現像液を用いる場合は、酸により脱保護する保護基を有する化合物は、露光により上記光酸発生剤から発生する酸によって露光部において上記保護基が上記化合物から脱保護して極性基を生じ、有機溶剤現像液に対して溶解性が低下する化合物である。

[0079] 上記極性基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、アミノ基及びスルホ基等が挙げられる。これらの中でも構造中に -OH を有する極性基が好ましく、ヒドロキシ基又はカルボキシ基が好ましい。

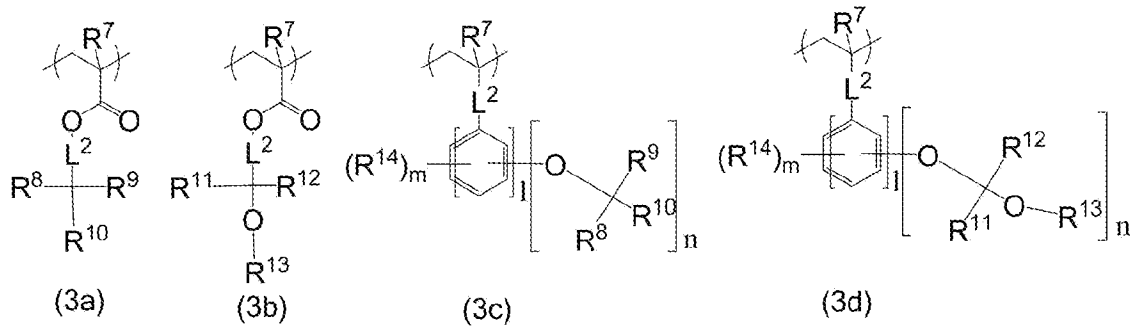
酸で脱保護する保護基の具体例としては、カルボキシ基と第 3 級アルキルエステル基を形成する基；アルコキシアセタール基；テトラヒドロピラニル基；シロキシ基及びベンジロキシ基等が挙げられる。該保護基を有する化合物として、これら保護基がペンダントしたスチレン骨格、メタクリレート又はアクリレート骨格を有する化合物等が好適に用いられる。

[0080] 上記樹脂 (B) は、酸により脱保護する保護基を有する単位 B を有するポリマー成分に代えて、保護基含有低分子化合物であってもよい。

[0081] 上記保護基含有低分子化合物は、上記樹脂 (B) と同様に、下記 (3 a) ~ (3 d) で表される単位の少なくともいずれかを有するものである。

[0082]

[化10]



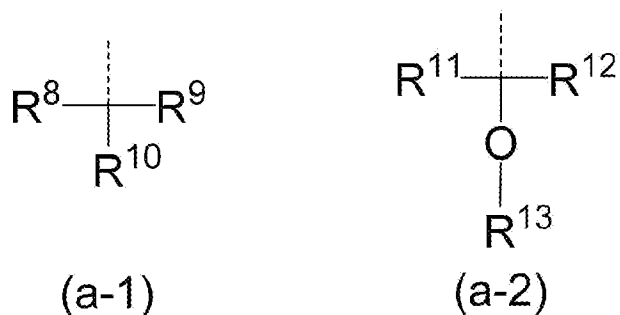
[0083] 上記式(3a)～(3d)中、 R^7 は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかである。

上記アルキル基としては、例えばメチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、イソプロピル、*t*-ブチル、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基が挙げられ、これらの水素原子の一部がハロゲンに置換されていてもよい。その中でも特に水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基であることが好ましい。

[0084] 上記一般式(3a)～(3d)中、下記式(a-1)又は(a-2)で示される部位は酸により脱保護する保護基(以下、「酸不安定性基」ともいう)であり、酸の作用で分解してカルボン酸又はフェノール性水酸基を生成して現像液に対する溶解性が変化する。

なお、下記式(a-1)及び(a-2)における破線は、上記式(3a)～(3d)中の L^2 又は酸素原子との結合部を示す。下記式(a-1)及び(a-2)における $\text{R}^8 \sim \text{R}^{13}$ は上記一般式(3a)～(3d)における $\text{R}^8 \sim \text{R}^{13}$ と同じ選択肢から選択されることが好ましい。

[0085] [化11]



[0086] 上記式 (a-1) 中、 R^8 及び R^9 は独立して各々に置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソプロピル、 t -ブチル、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、ノルボルナン-1-イル基及びノルボルナン-2-イル基等の炭素数1~12のアルキル基等が挙げられる。

[0087] R^{10} は置換基を有してもよい直鎖、分岐、又は環状のアルキル基であり、アルキル基としては R^8 のアルキル基のそれぞれと同じ選択枝から選択され、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されていてもよい。前記 R^8 、 R^9 、及び R^{10} は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して環構造を形成してもよい。

R^8 ~ R^{10} が有してもよい置換基（「第4置換基」ともいう）としては、上記第1置換基と同様のものが挙げられる。

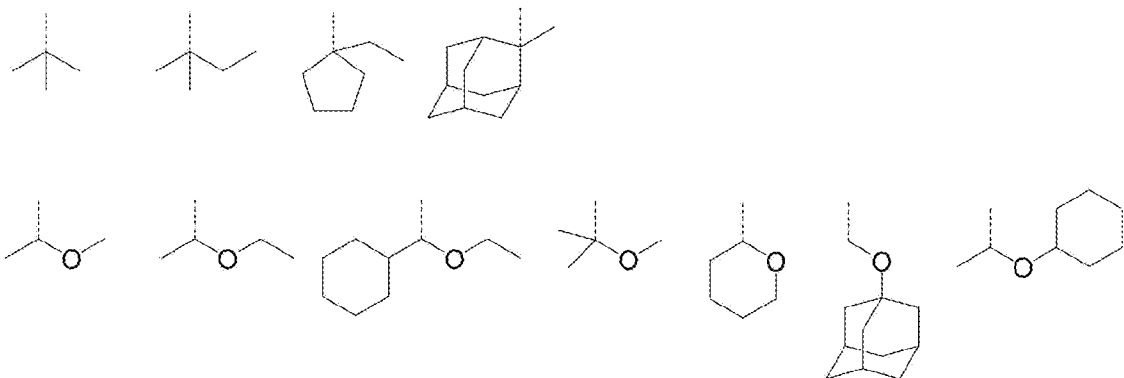
[0088] 上記式 (a-2) 中、 R^{11} 及び R^{12} は独立して各々に、水素原子、及び、直鎖又は環状のアルキル基であり、アルキル基としては R^8 のアルキル基のそれぞれと同じ選択枝から選択される。

[0089] R^{13} は置換基（「第5置換基」ともいう）を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、アルキル基としては R^8 のアルキル基のそれぞれと同じ選択枝から選択され、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等の第5置換基に置換されていてもよい。前記 R^{11} 、 R^{12} 及び R^{13} は単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して環構造を形成してもよい。

[0090] 上記式 (a-1) 及び (a-2) として具体的に、下記に示す構造が例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

[0091]

[化12]



[0092] 上記一般式 (3 c) ~ (3 d) における R^{14} は、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかである。これらは、上記式 (1) 中の R^3 のそれぞれと同じ選択肢から選択される。

[0093] 上記一般式 (3 a) ~ (3 d) における L^2 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、置換基を有してもよい直鎖、分岐若しくは環状のアルキレンカルボニルオキシ基又は置換基を有してもよい直鎖、分岐若しくは環状のアルキレンカルボニルアミノ基であり、カルボニルオキシ基又はカルボニルアミノ基が上記酸不安定性基と結合する。

上記式 (3 a) ~ (3 d) 中、 l は 1 ~ 2 の整数であり、 m は、 l が 1 のとき 0 ~ 4、 l が 2 のとき 0 ~ 6 の整数であり、 n は、 l が 1 のとき 1 ~ 5、 l が 2 のとき 1 ~ 7 の整数であり、 $m+n$ は、 l が 1 のとき 1 ~ 5 であり、 l が 2 のとき 1 ~ 7 である。

[0094] 上記一般式 (3 a) ~ (3 d) で表される単位 B として、具体的に下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

[0095]

られる。

[0097] 酸により重合する重合性基を有する化合物は、重合性低分子化合物であっても、重合性基を有する単位含有ポリマー成分であってもよい。

酸により架橋作用を有する架橋剤とは、酸によって架橋することにより現像液に対する溶解性を変化させる化合物である。例えば水系現像の場合、水系現像液に対して可溶である化合物に対して作用し、重合後又は架橋後に該化合物を水系現像液に対して溶解性を低下させるものである。具体的には、エポキシ基、ビニルオキシ基、1-アルコキシアミノ基及びオキセタニル基等の架橋性基を有する架橋剤が挙げられる。該化合物が架橋作用を有する架橋剤であるとき、架橋する相手の化合物、つまり架橋剤と反応して現像液に対する溶解性が変化する化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物等が挙げられる。

[0098] 酸により架橋作用を有する化合物は、架橋性低分子化合物であっても、架橋性基を有する単位含有ポリマー成分であってもよい。

上記樹脂(B)は、上記式(3a)～(3d)で表される単位Bの少なくともいずれかに加えて、レジスト組成物において通常用いられているその他の単位をポリマー成分に含有させてもよい。その他の単位としては、例えば、ラクトン骨格、スルトン骨格、スルホラン骨格及びラクタム骨格等からなる群より選択される少なくともいずれかの骨格を有する単位；エーテル構造、エステル構造、アセタール構造、及びヒドロキシ基を有する構造等からなる群より選択される少なくともいずれかの構造を有する単位；ヒドロキシアリール基含有単位；等が挙げられる。さらに、樹脂(B)は上記単位Aを含有してもよい。

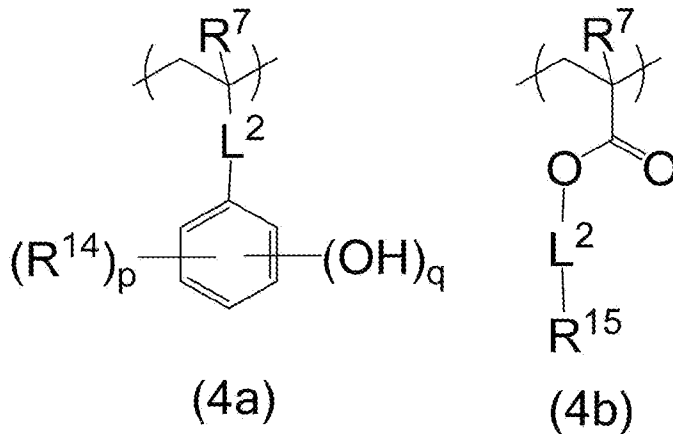
[0099] 上記樹脂(B)は、上記単位Bを含むホモポリマーとして、又は、上記単位Bと、上記単位A及び後述する一般式(4a)～(4b)からなる群より選択される少なくとも1つの単位Cと、を有するコポリマーとして、組成物に含まれていてもよい。樹脂(B)がコポリマーである場合、上記樹脂(B)における上記単位Bは、ポリマー全単位中、3～50モル%であることが

好ましく、5～35モル%であることがより好ましく、7～30モル%であることがさらに好ましい。

[0100] (樹脂 (C))

本発明のひとつの態様においては、組成物が、下記式(4a)～(4b)で表される単位Cを1種類以上含む樹脂(C)を含むか、又は、上記樹脂(B)が上記単位Cの少なくともいずれかをさらに含むことが好ましい。

[0101] [化14]



[0102] 上記式(4a)及び(4b)中、 R^7 、 R^{14} 及び L^2 は独立して各々、上記式(3a)～(3d)中の R^7 、 R^{14} 及び L^2 の各々と同じ選択肢から選択される。

R^{15} は、 $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 及び $-\text{O}-\text{SO}_2-$ からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基である。

p は0～4の整数であり、 q は1～5の整数である。

上記環式基としては、ラクトン骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格を含有する基等が挙げられる。

[0103] 上記式(4a)～(4b)で表される単位Cは、上記単位A及び／又は上記式(3a)～(3d)で表される少なくともいずれかを単位Bとして含むコポリマーに含まれていてもよく、また、別のポリマーの単位であってもよい。

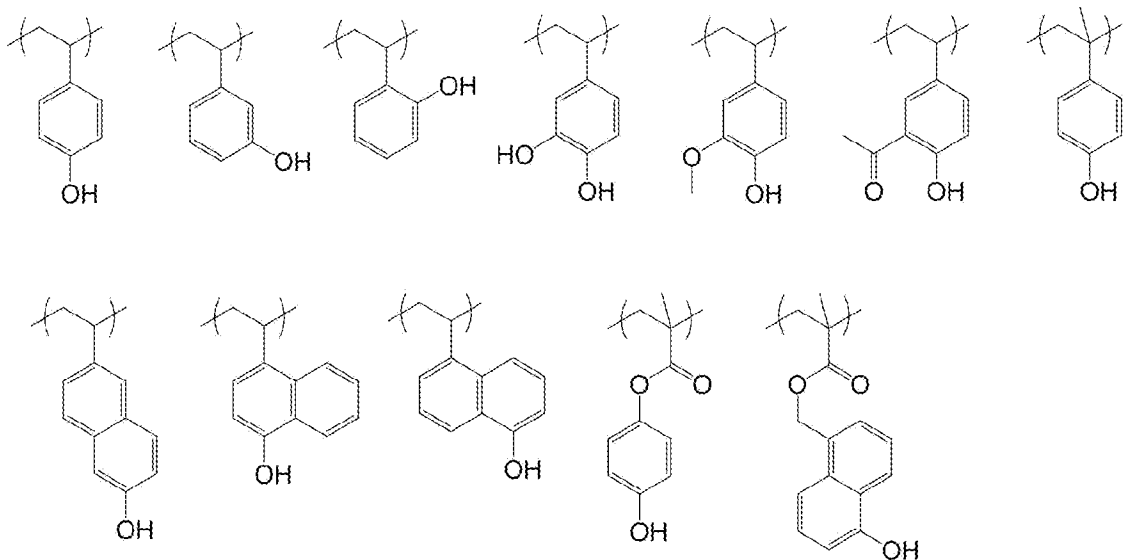
上記式(4a)で表される単位はヒドロキシアリール基含有単位(以下、「単位C1」ともいう)であり、上記式(4b)で表される単位はラクトン

骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格含有単位（以下、「単位C 2」ともいう）である。

[0104] ヒドロキシアリール基含有単位C 1を有するポリマーを用いた場合、上記光酸発生剤が分解する際の水素源となり得、酸発生効率をより向上させることができ、高感度となるため好ましい。また、ヒドロキシアリール基含有単位C 1を有するポリマーはイオン化ポテンシャルが低いため、後述する第1活性エネルギー線に電子線又は極端紫外線（EUV）を用いる場合、2次電子を生成しやすく、上記光酸発生剤の酸発生効率を向上させ、高感度となるため好ましい。

[0105] 上記ヒドロキシアリール基含有単位C 1は下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

[0106] [化15]

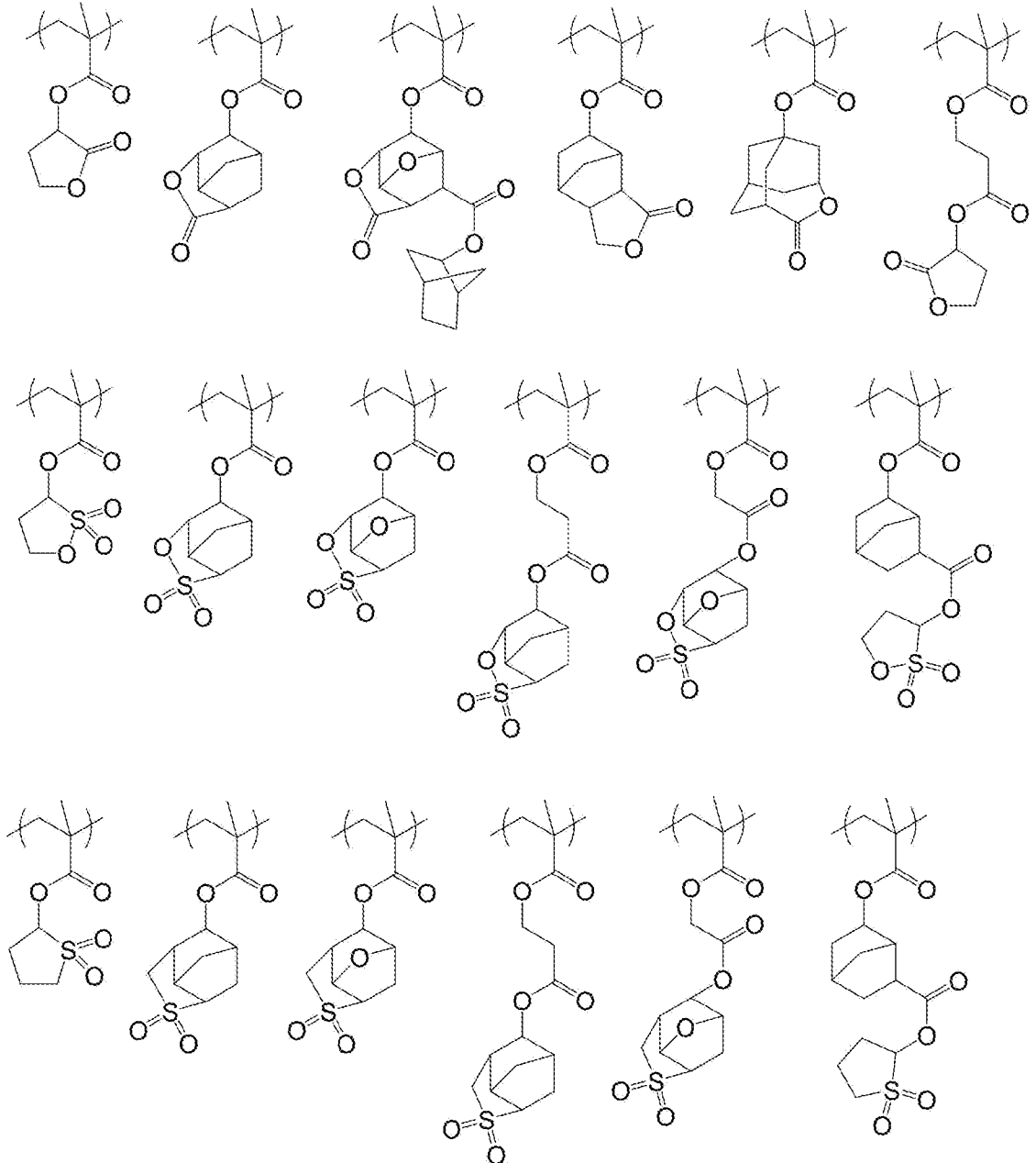


[0107] 上記ヒドロキシアリール基含有単位C 1が、上記単位A及び上記単位Bからなる群より選択される少なくとも1つと共に同一ポリマーの単位として含まれる場合、上記ヒドロキシアリール基含有単位C 1は、水系現像のポジ型レジスト組成物用ではポリマー全単位中、3～90モル%であることが好ましく、5～80モル%であることがより好ましく、7～70モル%であることがさらに好ましい。水系現像のネガ型レジスト組成物用ではポリマー全単位中、60～99モル%であることが好ましく、70～98モル%であるこ

とがより好ましく、75～98モル%であることがさらに好ましい。

[0108] ラクトン骨格；スルトン骨格；スルホラン骨格含有単位C 2は下記に示すものが例示できる。しかしながら、本発明はこれに限定されない。

[0109] [化16]



[0110] 単位C 2としてスルトン骨格含有単位又はスルホラン骨格含有単位を用いた場合、第1 活性エネルギー線として電子線又は極端紫外線（EUV）照射によってイオン化することで酸を発生するため、本発明のいくつかの態様におけるオニウム塩のアセタールの脱保護反応に寄与して第2 活性エネルギー

線に吸収を持つケトン誘導体をより多く生成できる。また、上記単位 B を含む樹脂 (B) との反応による極性変換にも寄与して樹脂の現像液に対する溶解性がより変化することで、高感度となるため好ましい。

[0111] 単位 C 2 としてラクトン骨格含有単位、スルトン骨格含有単位 ; スルホラン骨格含有単位が、上記単位 A 及び上記単位 B からなる群より選択される少なくとも 1 つと共に同一ポリマーの単位として含まれる場合、上記単位 C 2 はポリマー全単位中、3 ~ 70 モル%であることが好ましく、5 ~ 50 モル%であることがより好ましく、7 ~ 40 モル%であることがさらに好ましい。

[0112] 本発明のひとつの態様の組成物において、上記単位 A、上記単位 B、及び上記単位 C 以外に、その他の化合物を同一ポリマーの単位として樹脂 (B) 及び / 又は樹脂 (C) に含んでいてもよい。その他の化合物としては、Ar F リソグラフィ、Kr F リソグラフィ、電子線リソグラフィ、EUV リソグラフィ等の樹脂組成物として一般的に使用されている化合物であれば特に限定されない。

[0113] (スルホン若しくはスルホン酸エステルを含む低分子化合物、又は、ポリマー)

本発明のひとつの態様の組成物は、スルホン若しくはスルホン酸エステルを含む低分子化合物、又は、ポリマーを含んでいてもよい。

[0114] 上記スルホン又はスルホン酸エステルとしては、特に制限はないが直鎖、分岐若しくは環状のアルキル、又は、アリール基を有するものが好ましい。アルキル又はアリール基の一部又はすべての水素原子がフッ素原子に置換されたものがさらに好ましい。当該化合物が含まれることで電子線又は極端紫外線の照射によりイオン化することで酸を発生するため、レジストの感度を上げることが出来る。

スルホン又はスルホン酸エステルを含む化合物の含有量は光酸発生剤総量を除くレジスト組成物成分 100 質量部に対し 0.1 ~ 50 質量部であることが好ましい。

[0115] 上記スルホン又はスルホン酸エステルを含む化合物として具体的にはジメチルスルホン、イソプロピルメチルスルホン、メチルフェニルスルホン、ジフェニルスルホン、フェニルトリフルオロメチルスルホン、ビス(4-フルオロフェニル)スルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸イソプロピル、トリフルオロメタンスルホン酸エチル、ベンゼンスルホン酸メチル、1,3-プロパンスルホン、1-プロペン1,3-スルホン、1,4-ブタンスルホン、1,2-ビス(トシルオキシ)エタン、1,8-ナフタンスルホン、等であり、それぞれ単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0116] (含フッ素はっ水ポリマー)

本発明のひとつの態様の組成物は、含フッ素はっ水ポリマーを含んでいてもよい。

[0117] 上記含フッ素はっ水ポリマーとしては、特に制限はないが液浸露光プロセスに通常用いられるものが挙げられ、上記ポリマーよりもフッ素原子含有率が大きい方が好ましい。含フッ素はっ水ポリマーを含有した組成物を用いてレジスト膜を形成する場合に、含フッ素はっ水ポリマーのはっ水性に起因して、レジスト膜表面に上記含フッ素はっ水ポリマーを偏在化させることができる。

フッ素はっ水ポリマーのフッ素含有率としては、フッ素はっ水ポリマー中の炭化水素基における水素原子の25モル%以上がフッ素化されていることが好ましく、50モル%以上フッ素化されていることがより好ましい。

[0118] 組成物中のフッ素はっ水ポリマーの含有量としては、本発明のひとつの態様の上記ポリマー（該フッ素はっ水ポリマーでないもの）100質量部に対し、0.5～10質量部であることが、レジスト膜の疎水性が向上する点から好ましい。フッ素はっ水ポリマーは単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0119] (光増感剤及びその前駆体)

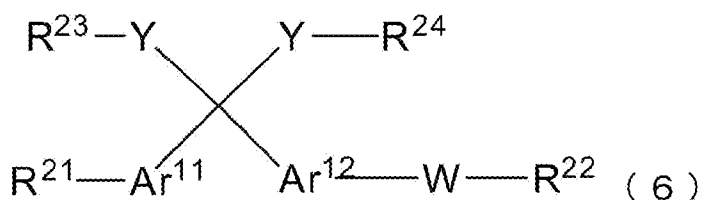
本発明のひとつの態様の組成物は、光増感剤及びその前駆体を含んでいて

もよい。以下、光増感剤及びその前駆体を合わせて「増感化合物」ともいう。

上記増感化合物としては、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩の効果を低減しなければ特に制限はないが、チオキサントン誘導体及びそのアセタール化化合物、ベンゾフェノン誘導体及びそのアセタール化化合物、ナフタレン誘導体、アントラセン誘導体及びアルキルアルコール及びアリアルアルコール等が挙げられる。

また、増感化合物として例えば下記一般式（7）で表される光増感剤前駆体を含んでもよい。上記光増感剤前駆体が含まれることで、第1活性エネルギー線を照射することで上記光増感剤前駆体から光増感剤が生成し、その後、第2活性エネルギー線を照射することで上記光増感剤と本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩との間で生じる増感反応を利用できるため、レジストの感度を上げることが出来ることから好ましい。

[0120] [化17]



[0121] 上記式（6）中、 Ar^{11} 及び Ar^{12} は、独立して各々に、置換基を有していてもよいフェニレン基であり、 R^{21} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキルスルファニル基、アリアルスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基からなる群より選択されるいずれかであり、 W は、硫黄原子、酸素原子及び直接結合からなる群より選択されるいずれかであり、 R^{22} は、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリアル基のいずれかであり、 Y は、独立して各々に、酸素原子及び硫黄原子のいずれかであり、 R^{23} 及び R^{24} は、独立して各々に、置換基を有してもよい直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基、アルケニル基及びアルキニル基並びにアラルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、上記 R^{23} 及び R^{24} は、互いに結合して式中の2つの Y と環構造を形成していてもよい。

[0122] 上記式(6)中の $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ は、それぞれフェニレン基であり、それぞれ R^{21} 以外又は $-W-R^{22}$ 以外に置換基(以下、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ の置換基を「第6置換基」という)を有していてもよい。なお、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ は、直接に、又は、2価の連結基を介して環構造を形成していてもよい。上記2価の連結基としては、アルキレン、酸素原子又は硫黄原子等が挙げられる。

上記第6置換基としては電子供与性基が挙げられる。該電子供与性基として具体的には、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基等が挙げられる。第6置換基として、ポリエチレングリコール鎖($-(CO_2H_4)_n-$)を有する長鎖アルコキシ基も挙げられる。また、第6置換基が $A r^{11}$ 又は $A r^{12}$ のパラ位に結合する場合、OH基を第6置換基として有していてもよい。

[0123] なお、本発明において、 $A r^{11}$ 又は $A r^{12}$ の「パラ位」等の置換位置は、上記式(6)中の2つのYと $A r^{11}$ と $A r^{12}$ と結合する4級炭素が結合する基に対する位置をいう。第6置換基だけでなく、他の基についても、「パラ位」等の置換位置の基準は上記4級炭素と結合する基に対する位置とする。

第6置換基としてのアルキル基、アルケニル基としては、上記式(1)における R^{11} のアルキル基、アルケニル基と同様の選択枝から選択される。第6置換基としてのアルコキシ基としては、上記第1置換基におけるアルコキシ基と同様の選択枝から選択される。

第6置換基としてのアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基としては、後述する R^{21} のアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基と同様のものが挙げられる。

[0124] 第6置換基における上記アルキル基の任意のメチレン基が $-C(=O)-$ 基又は $-O-C(=O)-$ 基で置換された基であってもよい。ただし、 $-C(=O)-$ 基及び $-O-C(=O)-$ 基は、上記6置換基において、 $A r^{11}$

及び $A r^{12}$ に直接結合しないことが好ましい。また、上記第6置換基において、 $-O-O-$ 、 $-S-S-$ 及び $-S-O-$ 等のヘテロ原子の連続した繋がりを有しないことが好ましい。

第6置換基が、アルコキシ基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基のときは、 $A r^{11}$ 及び $A r^{12}$ であるフェニレン基のオルト位及び／又はパラ位に結合していることが好ましい。その際、置換基の数は3つ以下であることが好ましい。

[0125] 上記式(6)中の R^{21} としては、置換基を有していてもよいアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基及びアルキルスルファニルフェニル基からなる群より選択されるいずれかである。

R^{21} のアルキルスルファニル基として具体的には、メチルスルファニル基、エチルスルファニル基、 n -プロピルスルファニル基、 n -ブチルスルファニル基等の炭素数1~20のアルキルスルファニル基が好ましく、炭素数1~12のアルキルスルファニル基がより好ましい。

R^{21} のアリールスルファニル基として具体的には、フェニルスルファニル基、ナフチルスルファニル基等が挙げられる。

[0126] R^{21} のアルキルスルファニルフェニル基として具体的には、メチルスルファニルフェニル基、エチルスルファニルフェニル基、プロピルスルファニルフェニル基、ブチルスルファニルフェニル等の炭素数1~20のアルキルスルファニル基が結合したフェニル基が好ましく挙げられ、炭素数1~12のアルキルスルファニル基が結合したフェニル基がさらに好ましい。 R^{21} においてフェニレン基に結合するアルキルスルファニル基の置換位置としては特に制限はないが、パラ位であることが電子供与性と365nmのモル吸光係数を高める点から好ましい。上記 R^{21} は、 $A r^{11}$ であるフェニレン基のオルト位又はパラ位に結合していることが好ましい。

[0127] 上記式(6)中の R^{22} としては、置換基を有していてもよいアルキル基及びアリール基のいずれかであり、上記 R^{11} のそれぞれと同様の選択肢から選

択される。

[0128] 上記式(6)中の R^{21} 及び R^{22} は置換基を有していてもよく、該置換基(以下、 R^{21} 及び R^{22} の置換基を「第7置換基」という)としては、特に制限されないが、上記第6置換基に加え、電子吸引性基等が挙げられる。電子吸引性基としては、ニトロ基、スルホニル基等が挙げられる。上記 R^{21} 又は R^{22} に重合性基を導入し、これを重合したものを増感作用を付与したポリマーとして用いてもよく、第7置換基がポリマー主鎖を含む構成であってもよい。上記重合性基としては、(メタ)アクリロイルオキシ基、エポキシ基、ビニル基等が挙げられる。

[0129] 上記式(6)中のWが酸素原子又は硫黄原子であるとき、上記Wが Ar^{12} のオルト位又はパラ位であることが好ましい。上記Wが直接結合であるときは、上記Wが Ar^{12} のオルト位又はパラ位であることが好ましい。

[0130] 上記式(6)中の R^{21} の総炭素数は特に制限はなく、 R^{21} が置換基を有する場合、総炭素数1~20であることが好ましい。上記式(6)中の R^{22} の総炭素数は特に制限はなく、 R^{22} が置換基を有する場合、総炭素数1~20であることが好ましい。

なお、上記光増感剤前駆体がポリマーである場合、第7置換基となるポリマー主鎖を含む部分を除いた R^{21} 及び R^{22} の総炭素数が1~20であることが好ましい。

[0131] Yは、独立して各々に、酸素原子及び硫黄原子のいずれかである。

R^{23} 及び R^{24} は、独立して各々に、置換基を有してもよい、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基、置換基を有してもよい、直鎖、分岐鎖又は環状のアルケニル基、及び、置換基を有してもよい、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキニル基、並びに、置換基を有してもよい、直鎖、分岐鎖又は環状のアルキル基からなる群より選択されるいずれかである。 R^{23} 及び R^{24} のアルキル基、アルケニル基としては、上記式(1)における R^{11} のアルキル基、アルケニル基と同様の選択肢から選択される。

R²³及びR²⁴のアルキニル基としては上記R²³及びR²⁴のアルキル基の一部が三重結合になったものから選択される。R²³及びR²⁴のアラルキル基としては、上記R²³及びR²⁴のアルキル基の水素の一部が、フェニル基、ナフチル基等のアリール基で置換されているものから選択される。

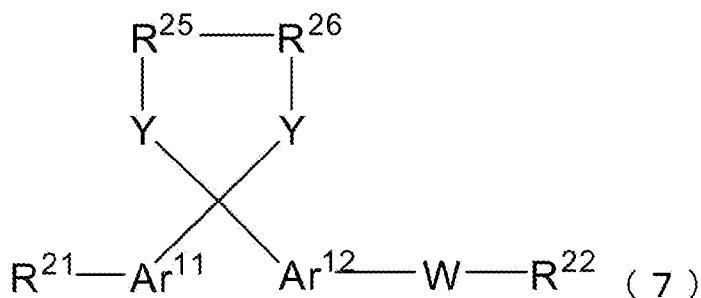
[0132] 上記式(6)中のR²³及びR²⁴は置換基を有していてもよく、該置換基(以下、R²³及びR²⁴の置換基を「第8置換基」という)としては、特に制限されないが、上記第7置換基に加え、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等も挙げられる。

上記式(6)中のR²³及びR²⁴の総炭素数は特に制限はなく、上記光増感剤前駆体がポリマーの構成成分であってもよいが、R²³又はR²⁴が置換基を有する場合、それぞれ総炭素数1~20であることが好ましい。

[0133] 上記R²³及びR²⁴は、互いに結合して式中の2つのYと環構造を形成していてもよい。

すなわち、本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体は下記式(7)で示される。下記式(7)において-R²⁵-R²⁶-は、-(CH₂)_n-であることが好ましく、nは2以上の整数である。nは2以上であれば特に制限はないが、合成のしやすさから8以下であることが好ましい。R²⁵及びR²⁶は、上記式(6)におけるR²³及びR²⁴が互いに結合して環を形成したものに对应するものとする。

[0134] [化18]



[0135] 上記式(7)において、R²⁵及びR²⁶は、上記R²³及びR²⁴と同様の上記第8置換基を有していてもよい。上記R²³又はR²⁴に重合性基を導入し、これを重合したものを増感作用を付与したポリマーとして用いてもよい。

なお、 R^{23} 及び R^{24} の総炭素数は1～20であることが好ましい。上記光増感剤前駆体がポリマーである場合、第8置換基となるポリマー主鎖を含む部分を除いた R^{23} 及び R^{24} の総炭素数が1～20であることが好ましい。

[0136] 上記光増感剤前駆体の酸処理後のもの、すなわち上記光増感剤前駆体が酸により脱保護された際に生成するカルボニル基を有する光増感剤は、365 nmにおけるモル吸光係数が $1.0 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以上であることが好ましい。365 nmにおけるモル吸光係数は高い方が好ましいが、 $1.0 \times 10^{10} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 以下が現実的な値である。モル吸光係数を上記範囲とするには、光増感剤前駆体において、例えば、一つ以上のアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルキルスルファニルフェニル基、又は2つ以上のアルコキシ基若しくはアリールオキシ基を含む構成とすることが挙げられる。

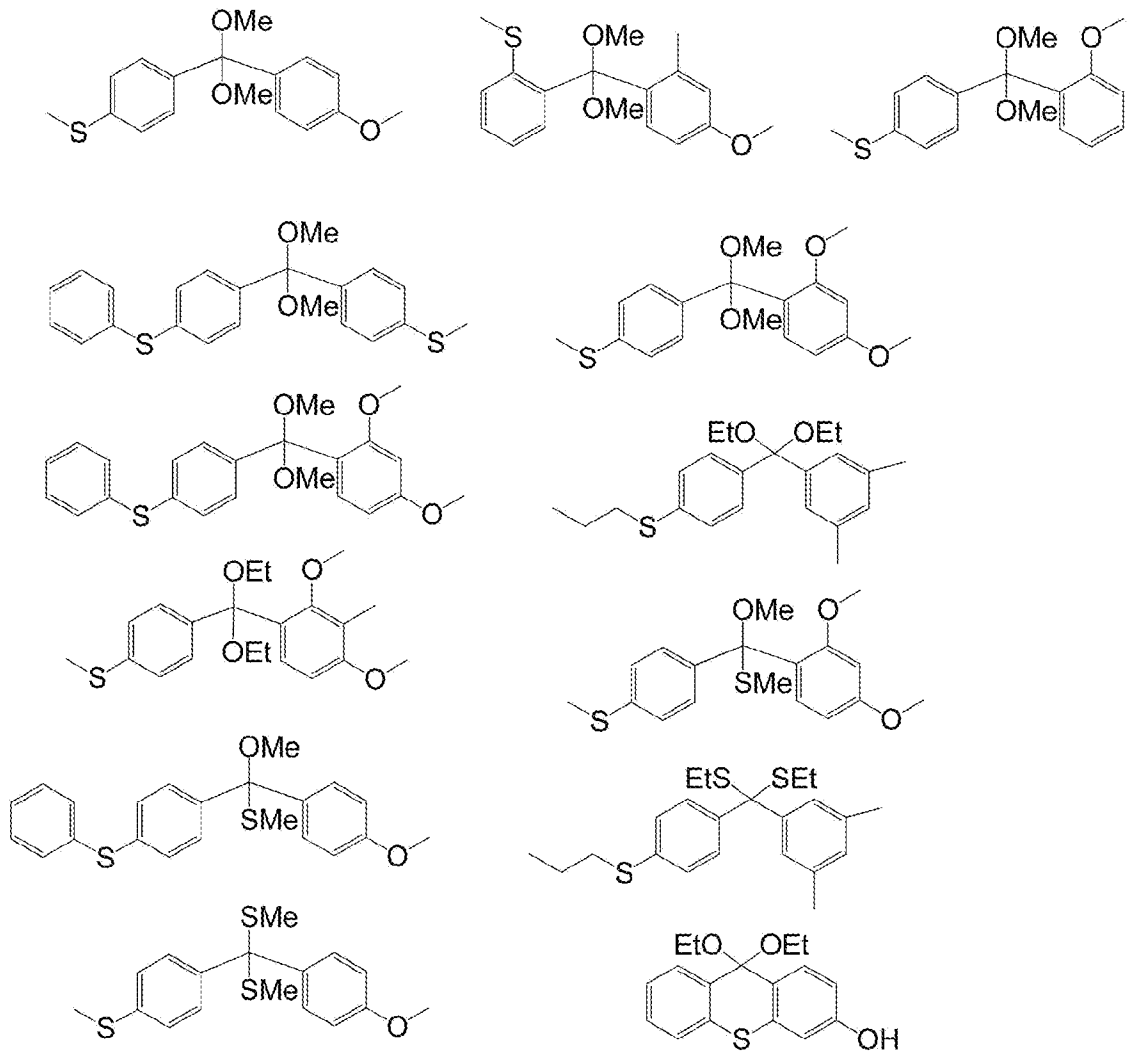
本発明においてモル吸光係数は、溶媒としてクロロホルムを用い、UV-VIS吸光光度計により測定された365 nmにおけるものである。

なお、本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体は、合成のしやすさ及び吸光特性の点から、光増感剤前駆体全体において、 $-Y-R^{23}$ 及び $-Y-R^{24}$ 、又は、 $-Y-R^{25}-R^{26}-Y-$ 以外のアルキルスルファニル基、アリールスルファニル基、アルコキシフェニル基、アルキルスルファニルフェニル基、アルコキシ基及びアリールオキシ基からなる群から選ばれる基が4つ以下であることが好ましい。

[0137] 上記式(6)又は式(7)で表される光増感剤前駆体としては下記光増感剤前駆体が例示できる。下記例示中、括弧で示されたものはポリマー単位を表している。本発明のいくつかの態様における光増感剤前駆体はこれに限定されない。

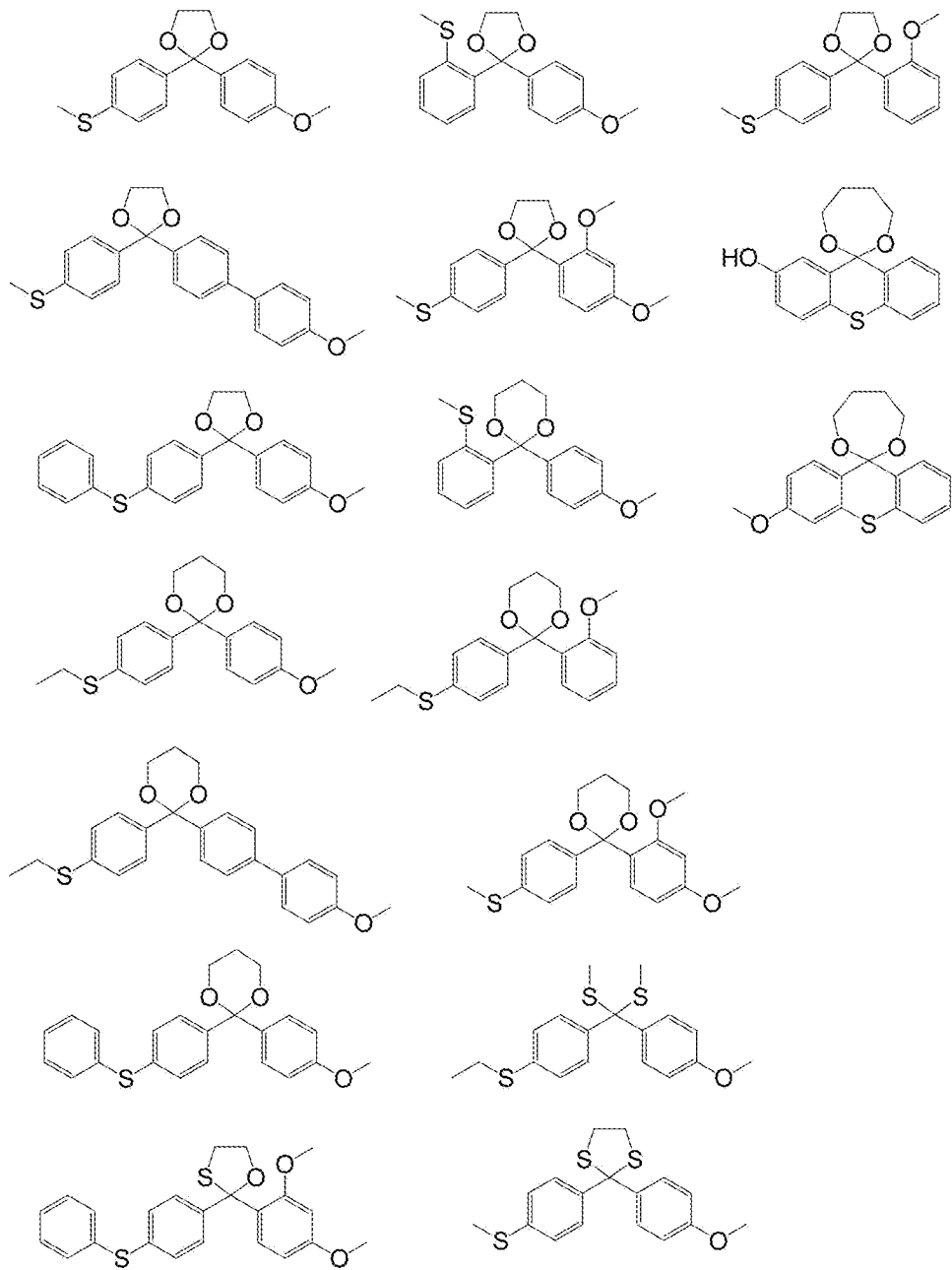
[0138]

[化19]



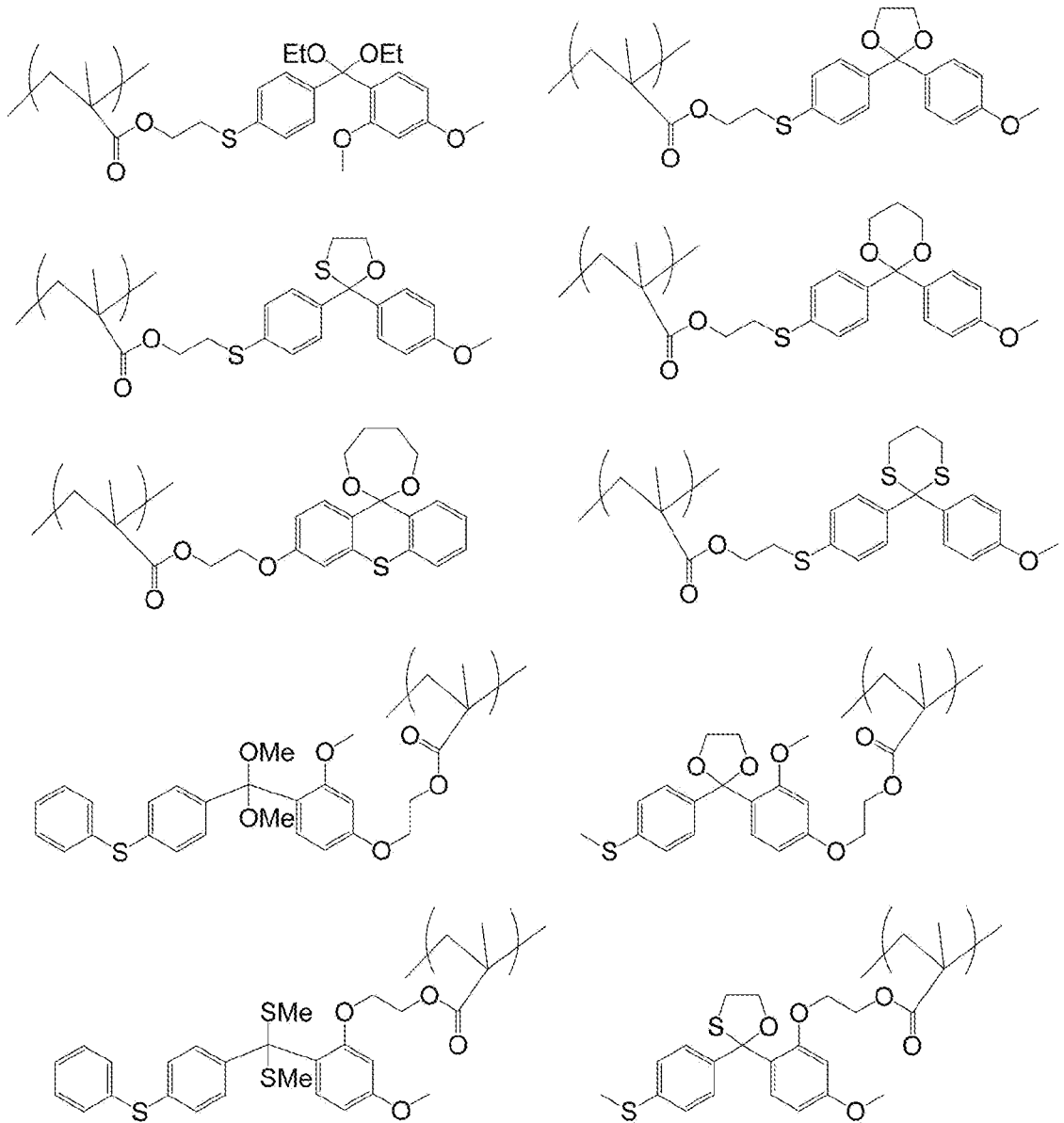
[0139]

[化20]



[0140]

[化21]

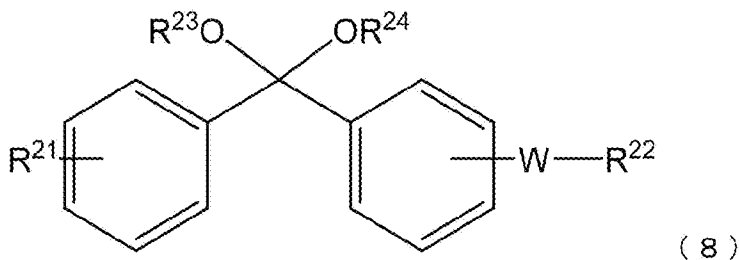


[0141] 本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体の合成方法について説明する。
本発明においてはこれに限定されない。

本発明の一つの態様に係る光増感剤前駆体が下記式（8）に示される構造の場合、例えば下記の方法により合成可能である。まず、 $-W-R^{22}$ 基を有するアルコキシベンゾイルクロリド、アルキルベンゾイルクロリド、チオアルコキシベンゾイルクロリド及びチオアルキルベンゾイルクロリド、並びに、これらのアルキル基がアリール基となったものからなる群より選択される1つと、 R^{21} 基を有するハロゲン化ベンゼンとを用いて、グリニャール反応

により反応させ、ベンゾフェノン誘導体を得る。次いで、該ベンゾフェノン誘導体と、アルコール及び必要に応じて脱水剤としてオルトギ酸トリアルキル (R^{23} 、 R^{24} = アルキル基) 等のオルトエステルとを、 0°C ~ 還流温度で 1 ~ 120 時間反応させることにより、下記式 (8) に示される誘導体を得ることができる。

[0142] [化22]



[0143] (その他の成分)

本発明のひとつの態様の組成物には、上記成分以外に必要により任意成分としてさらに、通常のレジスト組成物で用いられる酸拡散制御剤、界面活性剤、有機カルボン酸、有機溶剤、溶解抑制剤、安定剤及び色素、上記以外のポリマー等を組み合わせて含んでいてもよい。

[0144] 上記酸拡散制御剤は、光酸発生剤から生じる酸のレジスト膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を制御する効果を奏する。そのため、得られるレジスト組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に優れたレジスト組成物が得られる。

[0145] 酸拡散制御剤としては、例えば、同一分子内に窒素原子を 1 個有する化合物、2 個有する化合物、窒素原子を 3 個有する化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等が挙げられる。また、酸拡散制御剤として、露光により感光し弱酸を発生する光崩壊性塩基を用いることもできる。光崩壊性塩基としては、例えば、露光により分解して酸拡散制御性を失うオニウム塩化合物、ヨードニウム塩化合物等が挙げられる。

[0146] 酸拡散制御剤として具体的には、特許 3577743 号、特開 2001-

215689号、特開2001-166476号、特開2008-102383号、特開2010-243773号、特開2011-37835号及び特開2012-173505号に記載の化合物が挙げられる。

[0147] 酸拡散制御剤の含有量は、レジスト組成物成分100質量部に対して0.01～10質量部であることが好ましく、0.03～5質量部であることがより好ましく、0.05～3質量部であることがさらに好ましい。

上記界面活性剤は、塗布性を向上させるために用いることが好ましい。界面活性剤の例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマー等が挙げられる。

界面活性剤の含有量は、レジスト組成物成分100質量部に対して0.0001～2質量部であることが好ましく、0.0005～1質量%であることがより好ましい。

[0148] 上記有機カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸、オキシカルボン酸、アルコキシカルボン酸、ケトカルボン酸、安息香酸誘導体、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-ナフトエ酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸等を挙げることができる。電子線露光を真空化で行う際にはレジスト膜表面より揮発して描画チャンバー内を汚染してしまう恐れがあるので、好ましい有機カルボン酸としては、芳香族有機カルボン酸、その中でも例えば安息香酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸が好適である。

有機カルボン酸の含有量は、レジスト組成物成分100質量部に対し、0.01～10質量部が好ましく、より好ましくは0.01～5質量部、更により好ましくは0.01～3質量部である。

[0149] 有機溶剤としては、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセ

テート、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 β -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸イソアミル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等が好ましい。これらの有機溶剤は単独又は組み合わせて用いられる。

[0150] レジスト組成物成分は、上記有機溶剤に溶解し、固形分濃度として、1～40質量%で溶解することが好ましい。より好ましくは1～30質量%、更に好ましくは3～20質量%である。このような固形分濃度の範囲とすることで、上記の膜厚を達成できる。

[0151] 本発明のひとつの態様のレジスト組成物がポリマーを含む場合、ポリマーは、重量平均分子量が2000～200000であることが好ましく、2000～50000であることがより好ましく、2000～15000であることがさらに好ましい。上記ポリマーの好ましい分散度（分子量分布）（ M_w/M_n ）は、感度の観点から、1.0～1.7であり、より好ましくは1.0～1.2である。上記ポリマーの重量平均分子量及び分散度は、GPC測定によるポリスチレン換算値として定義される。

[0152] 本発明のひとつの態様の組成物は、上記組成物の各成分を混合することにより得られ、混合方法は特に限定されない。

[0153] <4>デバイスの製造方法

本発明のひとつの態様は、上記組成物を基板上に塗布する等してレジスト膜を形成する工程と、上記レジスト膜に第1活性エネルギー線を照射する工程と、上記第1活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第2活性エネルギー線

を照射する工程と、上記第2活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法である。

[0154] 本発明のひとつの形態は、上記組成物を用いて、レジスト膜を形成する工程と第1活性エネルギー線を照射する工程と第2活性エネルギー線を照射する工程とパターンを形成する工程とを含み、個片化チップを得る前のパターンを有する基板の製造方法であってもよい。

本発明のひとつの形態は、上記組成物を用いて基板上に塗布膜を形成する工程と、第1活性エネルギー線及び第2活性エネルギー線を用いて、上記塗布膜を露光し、層間絶縁膜を得る工程とを含むデバイスの製造方法であってもよい。

[0155] 第1活性エネルギー線及び第2活性エネルギー線としては、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩が、第2活性エネルギー線に顕著な吸収を持たなければ特に制限はないが、第1活性エネルギー線の波長は第2活性エネルギー線よりも短い、又は、光子若しくは粒子線のエネルギーが高いことが好ましい。下記に各活性エネルギー線を例示するが、第1活性エネルギー線の波長が第2活性エネルギー線よりも短い、又は、光子若しくは粒子線のエネルギーが高ければこれに限定されない。

第1活性エネルギー線としては、レジスト膜照射後に該レジスト膜中に酸等の活性種（第1活性種）を発生させることができれば特に制限はないが、例えば、KrFエキシマレーザ光、ArFエキシマレーザ光、電子線又は極端紫外線（EUV）等が好ましく挙げられる。

[0156] 第2活性エネルギー線としては、第1活性エネルギー線の照射後にレジスト膜中に発生した酸により、本発明のいくつかの態様に係るオニウム塩のアセタール部位又はチオアセタール部位が脱保護して生成したケトン誘導体を活性化して酸等の活性種（第2活性種）を発生させ得る光であればよい。例えば、KrFエキシマレーザ光、UV、可視光線等を意味し、特にUV光のうち365nm（i線）～436nm（g線）領域の光を用いることが好ましい。

[0157] 本発明のひとつの形態のデバイスの製造方法は、第1活性エネルギーを照射する工程と、第2活性エネルギー線を照射する工程と、の間に加熱する工程を有することが好ましい。加熱する方法としては、電熱線又はレーザー等による加熱が挙げられるが、これに制限されない。加熱工程を有することで、オニウム塩の分解効率が向上し、さらなる感度向上につながり得る。電熱線を用いた加熱としてはホットプレート等での実施が挙げられる。デバイスの製造方法においてはプレバークの実施が該工程に相当する。

上記加熱する工程を含む上記デバイスの製造方法に使用する場合、上記式(1)及び(2)で表されるオニウム塩としては、上記R⁵及び上記R⁶が、上記第3置換基として第3級アルコールとなるヒドロキシ基を有することが好ましい。理由としては、第3級アルコールは第1級アルコール及び第2級アルコールよりも、第1活性エネルギー線を照射することによって生成する酸を触媒としてE1脱離反応により水を生成しやすく、上記加熱工程によってE1脱離反応がさらに促進されるからである。その水を用いて上記式(1)及び上記式(2)で表されるオニウム塩が有するアセタール部位又はチオアセタール部位が加水分解されて脱保護することで第2活性エネルギー線に吸収を持つケトン誘導体に変化する。これに第2活性エネルギー線を照射することで酸発生量を増幅することが出来るため感度がさらに向上する。

なお、第2活性エネルギー線を照射する工程の後に加熱する工程を有していてもよい。該加熱工程も上記第1活性エネルギーを照射する工程と第2活性エネルギー線を照射する工程との間の上記加熱と同様に電熱線又はレーザー等による加熱が挙げられるが、これに制限されない。

[0158] 上記基板としては、特に限定されず公知のものを用いることができる。例えば、シリコン、窒化シリコン、チタン、タンタル、パラジウム、銅、クロム、アルミニウム等の金属製の基板；ガラス基板；等が挙げられる。

本発明のひとつの態様において、LSI作成のための層間絶縁膜等を得るために用いるフォトリソグラフィ工程の露光に用いる活性エネルギー線としては、UV、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、電子線又

は極端紫外線（EUV）等が好ましく挙げられる。

[0159] 第1活性エネルギー線の照射量は、光硬化性組成物中の各成分の種類及び配合割合、並びに塗膜の膜厚等によって異なるが、 $1\text{ J}/\text{cm}^2$ 以下又は $1000\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

本発明のひとつの態様において、上記レジスト組成物により形成されたレジスト膜の膜厚は $10\sim 200\text{ nm}$ であることが好ましい。上記レジスト組成物は、スピコート、ロールコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、ドクターコート等の適当な塗布方法により基板上に塗布され、 $60\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ で $1\sim 20$ 分間、好ましくは $80\sim 120\text{ }^\circ\text{C}$ で $1\sim 10$ 分間プリベークして薄膜を形成する。この塗布膜の膜厚は $5\sim 200\text{ nm}$ であり、 $10\sim 100\text{ nm}$ であることが好ましい。

実施例

[0160] 以下、本発明を実施例によってさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によって何ら制限されるものではない。

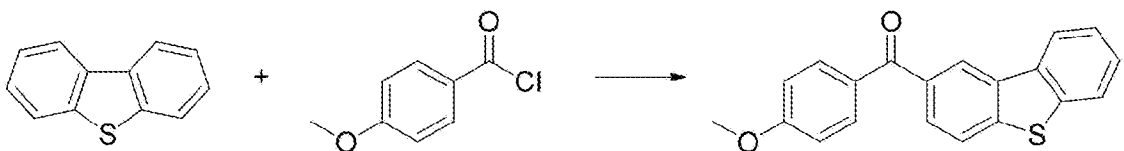
[0161] <1>スルホニウム塩の合成

<スルホニウム塩1の合成>

(合成例1) 2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンの合成

塩化アルミニウム 5.0 g を塩化メチレン 50 g に添加して $0\text{ }^\circ\text{C}$ とする。これにジベンゾチオフェン 5 g を添加した後に4-メトキシベンゾイルクロリド 4.6 g を塩化メチレン 9.2 g に溶解して 30 分かけて滴下する。滴下後 $25\text{ }^\circ\text{C}$ で 1 時間攪拌し、純水 60 g を添加してさらに 5 分攪拌後、トルエン 20 g で 2 回洗浄する。得られた有機層を溶媒留去する。得られた残留物をアセトン 30 g 用いた再結晶によって精製することで、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンを 6.1 g 得る。

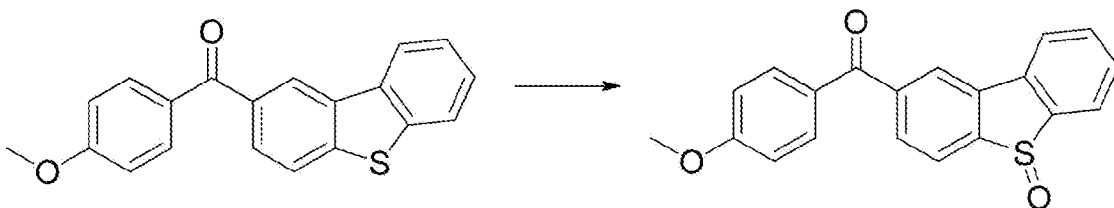
[0162] [化23]



[0163] (合成例2) 2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドの合成

上記合成例1で得られた2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン6.0gをギ酸30gに溶解し、これに35質量%過酸化水素水3.5gを氷冷下で滴下する。その後、室温に昇温して5時間攪拌する。攪拌後、反応液に純水80gを滴下し固体を析出させる。析出した固体をろ別し、純水10gで3回洗浄した後に乾燥することで粗結晶を得る。粗結晶をアセトン100gとエタノール200gを用いて再結晶させ、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドを4.3g得る。

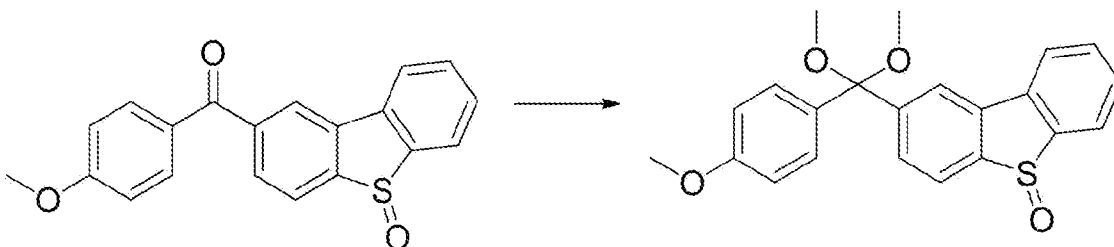
[0164] [化24]



[0165] (合成例3) 2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシドの合成

合成例2で得られた2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシド5.0gをメタノール20gに添加し、これにオルトギ酸トリメチル5.0gと濃硫酸20mgを添加して60℃で3時間攪拌する。攪拌後、反応溶液を塩化メチレン60gと3質量%炭酸水素ナトリウム水溶液10gの混合溶液に加え10分間攪拌して有機層を回収する。得られた有機層を水で3回洗浄後に塩化メチレンを留去することで2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシドを4.6g得る。

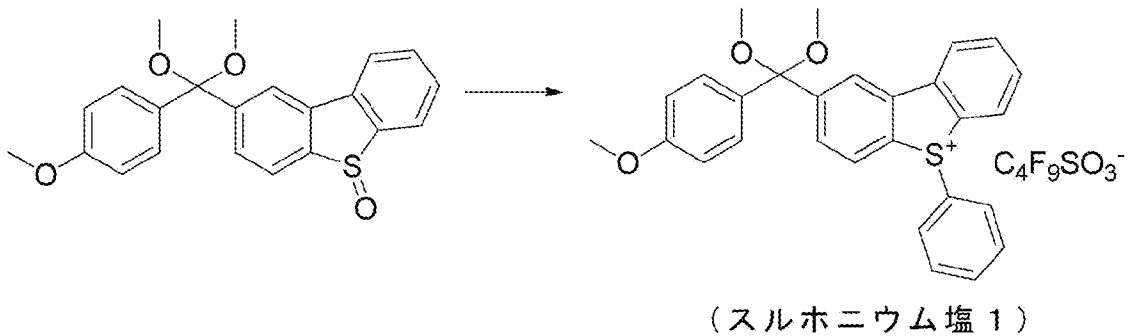
[0166] [化25]



[0167] (合成例4) フェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩1) の合成

上記合成例3で得た2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシド4.0gとトリメチルシリルクロライド1.1gとトリエチルアミン1.8gとを塩化メチレン15.5gに溶解した溶液中に、1.0mol/LのフェニルマグネシウムブロミドのTHF溶液15mlを10℃以下で滴下し、その後25℃で1時間攪拌する。攪拌後、10質量%塩化アンモニウム水溶液30gを5℃以下で添加してさらに10分攪拌した後、塩化メチレン40gとノナフルオロブタンスルホン酸カリウム3.1gを添加して25℃で2時間程度攪拌する。これを分液して水で3回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (塩化メチレン/メタノール=90/10 (体積比)) により精製することでフェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを2.6g得る。

[0168] [化26]

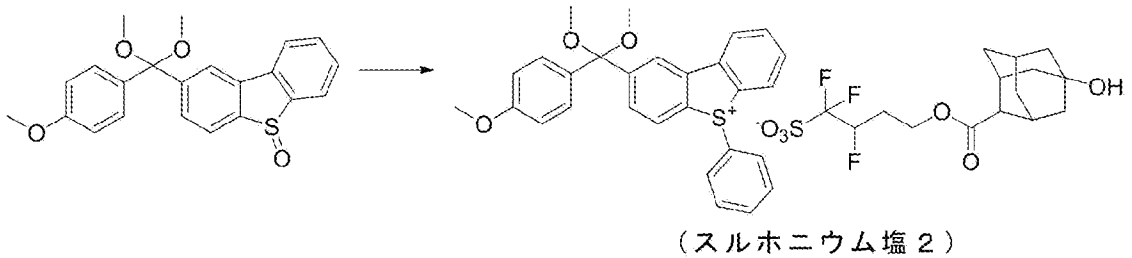


[0169] <スルホニウム塩2の合成>

(合成例5) フェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-4-(3-ヒドロキシアダマンチルカルボニルオキシ)-1,1,2-トリフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩2) の合成

上記合成例4において、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウムに代えて4-(3-ヒドロキシアダマンチルカルボニルオキシ)-1,1,2-トリフルオロブタンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は上記合成例4と同様の操作を行うことで、フェニル-4-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-2-(3-ヒドロキシアダマンチルカルボニルオキシ)-1,1,2-トリフルオロブタンスルホネートを2.1g得る。

[0170] [化27]

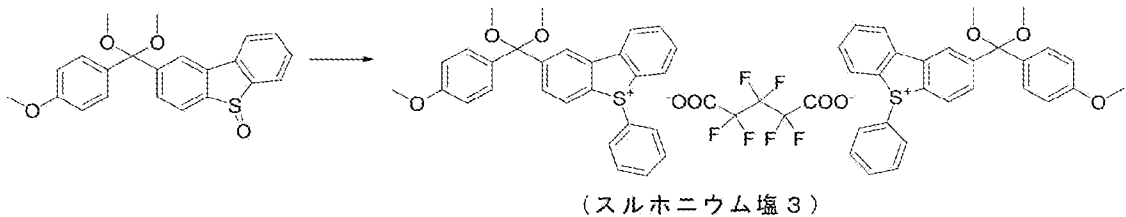


[0171] <スルホニウム塩3の合成>

(合成例6) ビス{フェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム}-ヘキサフルオログルタレート (スルホニウム塩3) の合成

上記合成例4において、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウムに代えてヘキサフルオログルタル酸カリウムを用いる以外は上記合成例4と同様の操作を行うことで、ビス{フェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム}-ヘキサフルオログルタレートを1.7g得る。

[0172] [化28]



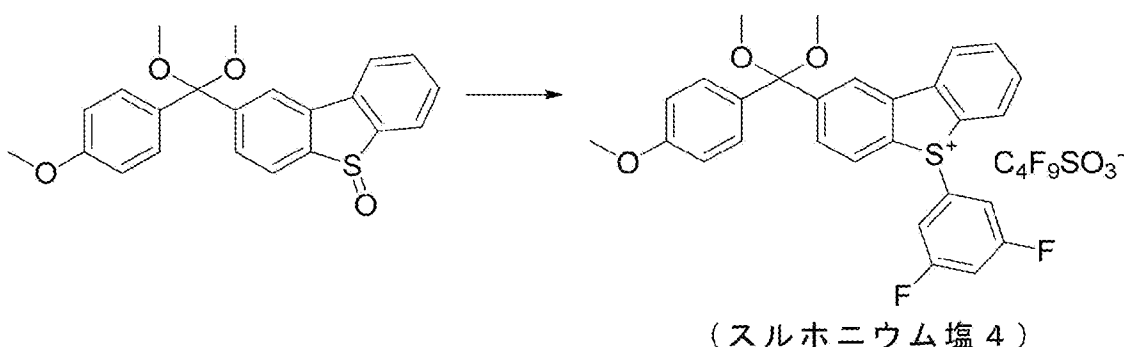
[0173] <スルホニウム塩4の合成>

(合成例7) 3',5'-ジフルオロフェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホ

ネート（スルホニウム塩4）の合成

上記合成例3において、1.0 mol/LのフェニルマグネシウムブロミドのTHF溶液に代えて1.0 mol/Lの3,5-ジフルオロフェニルマグネシウムブロミドTHF溶液を用いる以外は上記合成例3と同様の操作を行うことで3,5-ジフルオロフェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを3.1 g得る。

[0174] [化29]



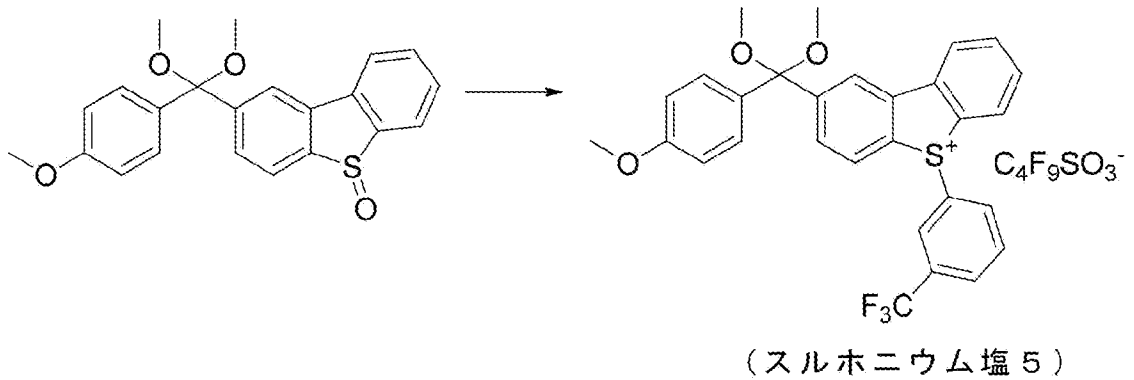
[0175] <スルホニウム塩5の合成>

(合成例8) 3'-トリフルオロメチルフェニル-4-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート（スルホニウム塩5）の合成

上記合成例3において、1.0 mol/LのフェニルマグネシウムブロミドのTHF溶液に代えて1.0 mol/Lの3-トリフルオロメチルフェニルマグネシウムブロミドTHF溶液を用いる以外は上記合成例3と同様の操作を行うことで3,5-ジフルオロフェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを3.0 g得る。

[0176]

[化30]

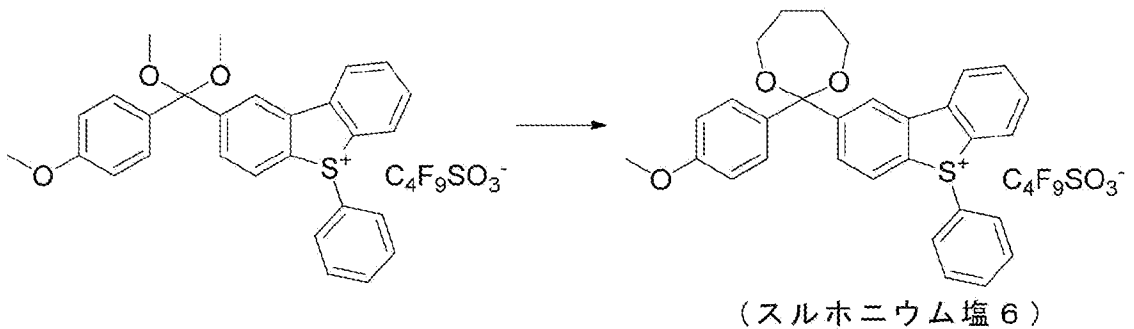


[0177] <スルホニウム塩 6 の合成>

(合成例 9) フェニル-2-[メトキシフェニル-[1,3]ジオキセパン-2-イル]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 6) の合成

上記合成例 3 において、上記合成例 2 で得た 2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例 4 で得たフェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを用いて、またメタノールに代えて 1,4-ブタンジオールを用いる以外は上記合成例 3 と同様の操作を行うことで、フェニル-2-[4-メトキシフェニル-[1,3]ジオキセパン-2-イル]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを 2.0 g 得る。

[0178] [化31]



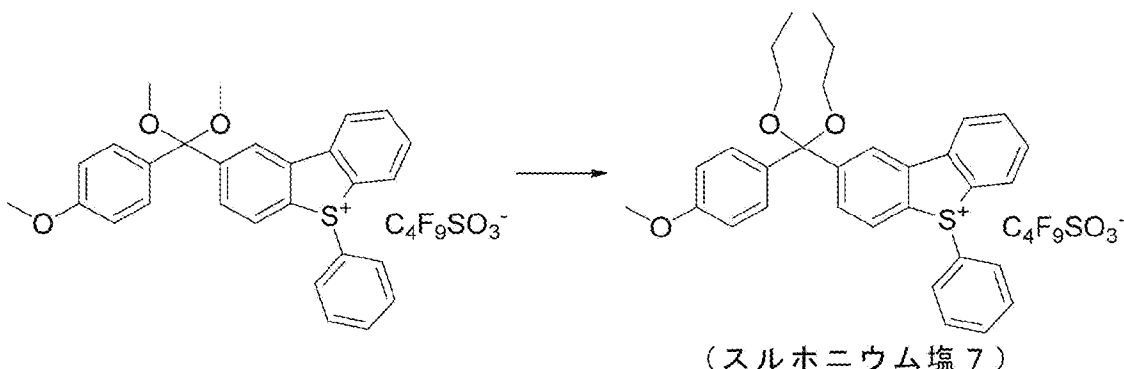
[0179] <スルホニウム塩 7 の合成>

(合成例 10) フェニル-2-[ジプロピオキシ-(4-メトキシフェニル)メ

チル]ジベンゾチオフェニウムーノナフルオロブタンスルホネート（スルホニウム塩 7）の合成

上記合成例 3 において、上記合成例 2 で得た 2-（4-メトキシベンゾイル）ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例 4 で得たフェニル-4-[ジメトキシ-（4-メトキシフェニル）メチル]ジベンゾチオフェニウムーノナフルオロブタンスルホネートを用いて、またメタノールに代えて 1-プロパノールを用いる以外は上記合成例 3 と同様の操作を行うことでフェニル-2-[ジプロピオキシ-（4-メトキシフェニル）メチル]ジベンゾチオフェニウムーノナフルオロブタンスルホネートを 2.4 g 得る。

[0180] [化32]

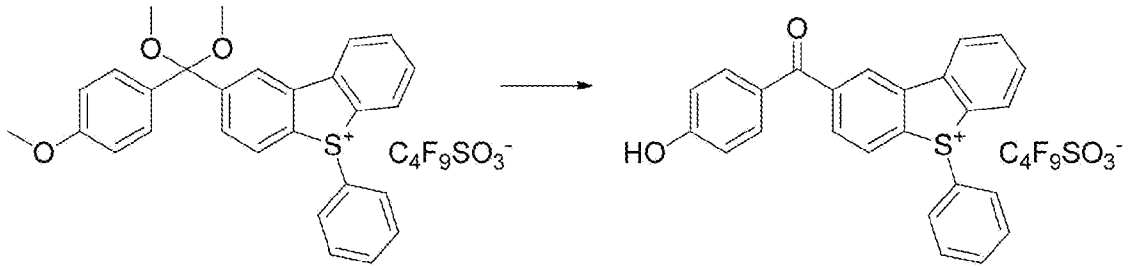


[0181] <スルホニウム塩 8 の合成>

（合成例 11）フェニル-2-（4-ヒドロキシベンゾイル）ジベンゾチオフェニウムーノナフルオロブタンスルホネートの合成

上記合成例 4 で得たフェニル-2-[ジメトキシ-（4-メトキシフェニル）]メチルジベンゾチオフェニウムーノナフルオロブタンスルホネート 3.0 g を酢酸 30 ml に添加して 110℃ とした後に 48 質量% 臭化水素酸水溶液 2.2 g を滴下して 18 時間攪拌する。その後、25℃ に冷却してから純水 60 ml と塩化メチレン 40 g を添加して攪拌する。これを分液して水で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン/メタノール=80/20（体積比））により精製することでフェニル-2-（4-ヒドロキシベンゾイル）ジベンゾチオフェニウムーノナフルオロブタンスルホネートを 1.4 g 得る

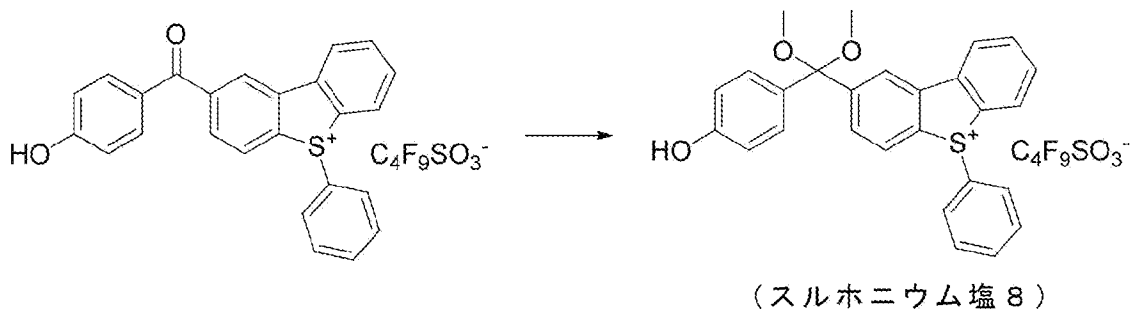
[0182] [化33]



[0183] (合成例 1 2) フェニル-2-[ジメトキシ-(4-ヒドロキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 8) の合成

上記合成例 3 において、上記合成例 2 で得た 2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例 1 1 で得たフェニル-2-(4-ヒドロキシベンゾイル)ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを用いる以外は上記合成例 3 と同様の操作を行うことで、フェニル-2-[ジメトキシ-(4-ヒドロキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを 1.5 g 得る。

[0184] [化34]



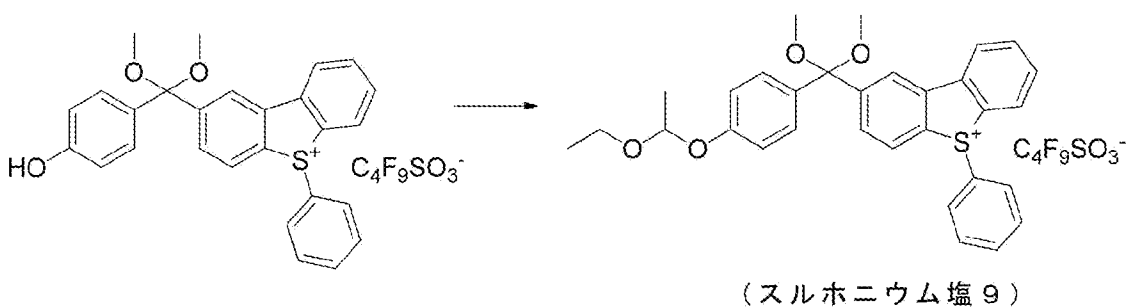
[0185] <スルホニウム塩 9 の合成>

(合成例 1 3) フェニル-2-{ジメトキシ-[4-(1-エトキシエチル)オキシフェニル]メチル}ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 9) の合成

上記合成例 1 2 で得たフェニル-2-[ジメトキシ-(4-ヒドロキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート 1

． 5 g とエチルビニルエーテル 0.30 g を塩化メチレン 15 ml に溶解した後に、メタンスルホン酸 10 mg を滴下して 3 時間攪拌する。その後、トリエチルアミン 20 mg を添加後に純水 15 ml を添加して攪拌する。これを分液して水で 3 回洗浄後に塩化メチレンを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（塩化メチレン／メタノール＝80／20（体積比））により精製することでフェニル-2-〔ジメトキシ-〔4-(1-エトキシエチル)オキシフェニル〕メチル〕ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを 1.0 g 得る。

[0186] [化35]

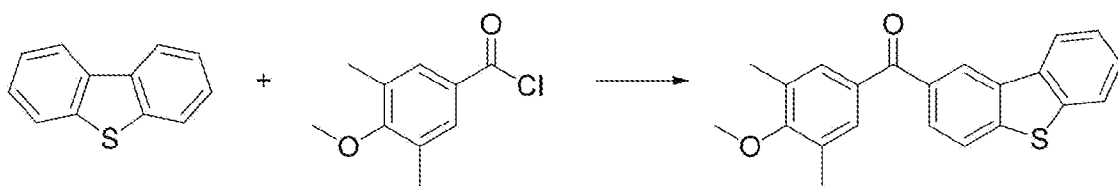


[0187] <スルホニウム塩 10 の合成>

(合成例 14) 2-(3, 5-ジメチル-4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンの合成

上記合成例 1 において、4-メトキシベンゾイルクロリドに代えて 3, 5-ジメチル-4-メトキシベンゾイルクロリドを用いる以外は上記合成例 1 と同様の操作を行うことで、2-(3, 5-ジメチル-4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンを 6.3 g 得る。

[0188] [化36]

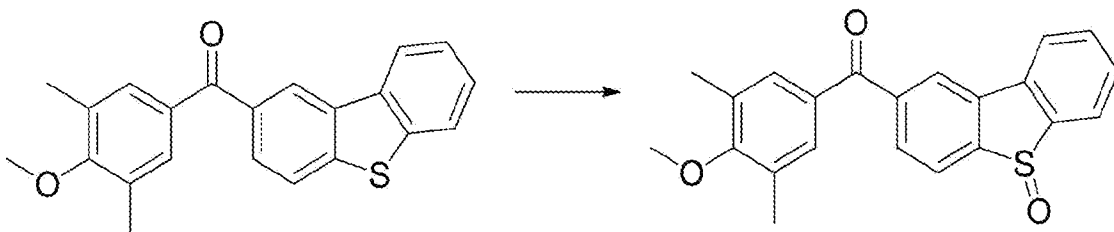


[0189] (合成例 15) 2-(3, 5-ジメチル-4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドの合成

上記合成例 2 において、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフ

エンに代えて上記合成例14で得た2-(3,5-ジメチル-4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンを用いる以外は上記合成例2と同様の操作を行うことで、2-(3,5-ジメチル-4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドを4.0g得る。

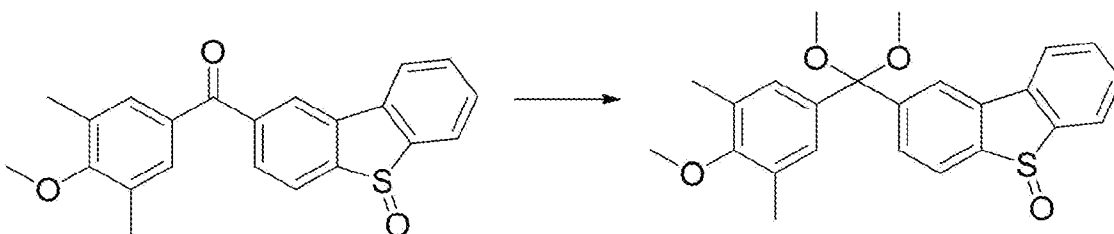
[0190] [化37]



[0191] (合成例16) 2-[ジメトキシ-(3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシドの合成

上記合成例3において、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例15で得た2-(3,5-ジメチル-4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドを用いる以外は上記合成例3と同様の操作を行うことで、2-[ジメトキシ-(3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシドを4.1g得る。

[0192] [化38]

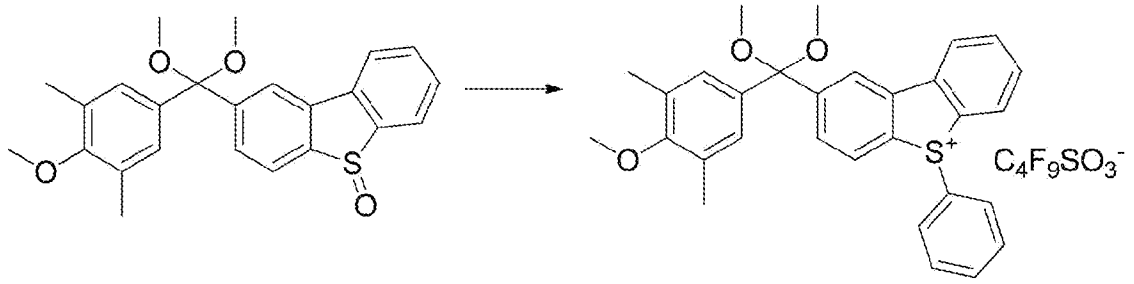


[0193] (合成例17) フェニル-2-[ジメトキシ-(3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート(スルホニウム塩10)の合成

上記合成例4において、2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例16で得た2-[ジメトキシ-(3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオ

エン-5-オキsidを用いる以外は上記合成例4と同様の操作を行うことで、フェニル-2-[ジメトキシ-(3,5-ジメチル-4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを2.7g得る。

[0194] [化39]



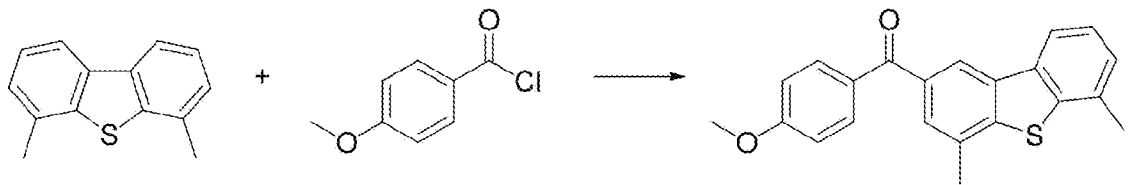
(スルホニウム塩10)

[0195] <スルホニウム塩11の合成>

(合成例18) 2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの合成

上記合成例1において、ジベンゾチオフェンに代えて4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを用いる以外は上記合成例1と同様の操作を行うことで、2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを6.0g得る。

[0196] [化40]

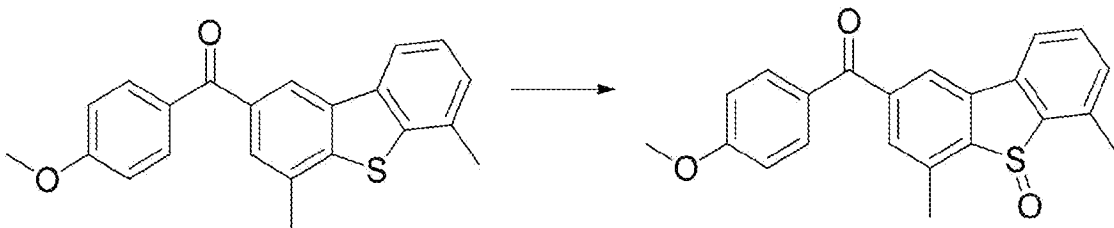


[0197] (合成例19) 2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフェン-5-オキsidの合成

上記合成例2において、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンに代えて上記合成例18で得た2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを用いる以外は上記合成例2と同様の操作を行うことで、2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチ

オフエン-5-オキシドを4.0g得る。

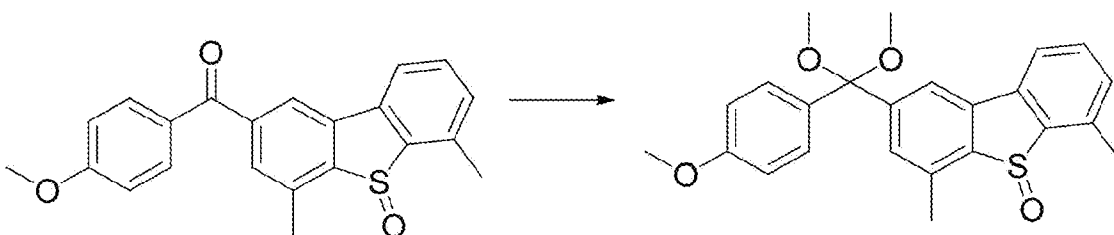
[0198] [化41]



[0199] (合成例20) 2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチル-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン-5-オキシドの合成

上記合成例3において、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフエン-5-オキシドに代えて上記合成例19で得た2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン-5-オキシドを用いる以外は上記合成例3と同様の操作を行うことで、2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチル-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン-5-オキシドを3.7g得る。

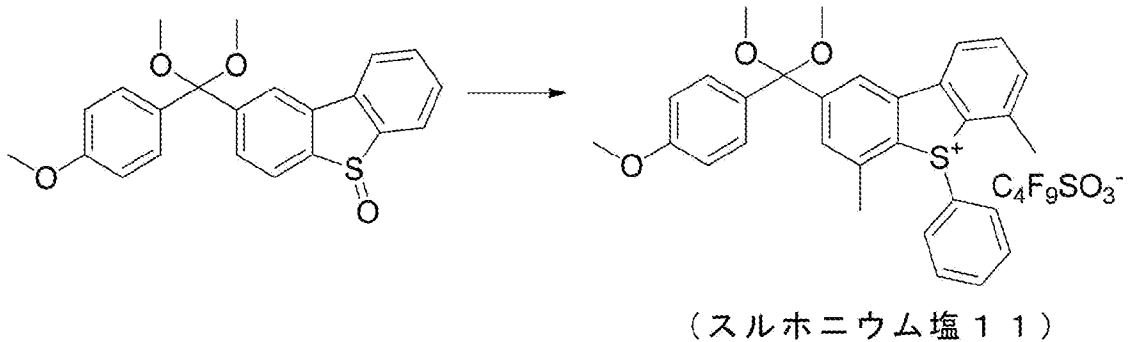
[0200] [化42]



[0201] (合成例21) フェニル-2-[(4-メトキシフェニル)]メチル-4,6-ジメチルジベンゾチオフエニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩11)の合成

上記合成例4において、2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフエン-5-オキシドに代えて上記合成例20で得た2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチル-4,6-ジメチルジベンゾチオフエン-5-オキシドを用いる以外は上記合成例4と同様の操作を行うことで、フェニル-2-[(4-メトキシフェニル)]メチル-4,6-ジメチルジベンゾチオフエニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを2.2g得る。

[0202] [化43]

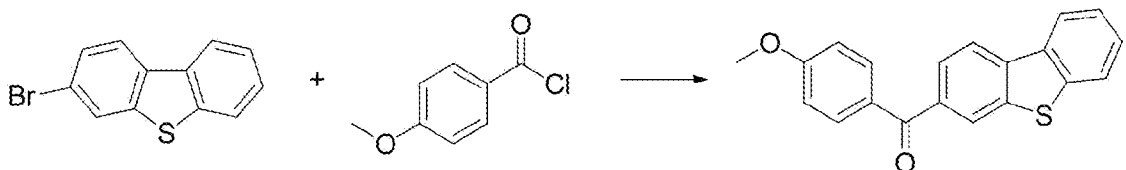


[0203] <スルホニウム塩 12 の合成>

(合成例 22) 2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの合成

3-ブロモジベンゾチオフェン 5.0 g をテトラヒドロフランの 30 g に溶解させ、そこにメチルマグネシウムブロミドの 1 mol/L の THF 溶液 20 ml を 5℃ 以下で滴下する。滴下後、35℃ で 30 分攪拌し、3-ブロモマグネシウムジベンゾチオフェンの THF 溶液を得る。4-メトキシベンゾイルクロリド 3.2 g を THF 15 g に溶解した溶液中に、3-ブロモマグネシウムジベンゾチオフェンの THF 溶液を 10℃ 以下で滴下し、その後 25℃ で 1 時間攪拌する。攪拌後、10 質量%塩化アンモニウム水溶液 50 g を 20℃ 以下で添加してさらに 10 分攪拌し、有機層を酢酸エチル 80 g で抽出する。これを水で洗浄後に酢酸エチル及びテトラヒドロフランを留去することで粗結晶を得る。粗結晶をエタノール 140 g を用いて再結晶させ、2-(4-メトキシベンゾイル)-4,6-ジメチルジベンゾチオフェンを 4.3 g 得る。

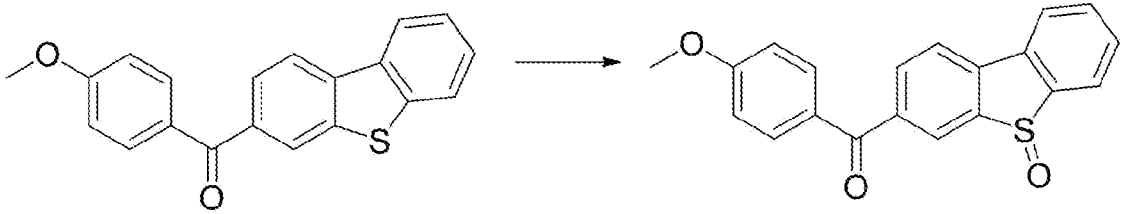
[0204] [化44]



[0205] (合成例 23) 3-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドの合成

上記合成例2において、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンに代えて上記合成例22で得た3-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェンを用いる以外は上記合成例2と同様の操作を行うことで、3-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドを4.0g得る。

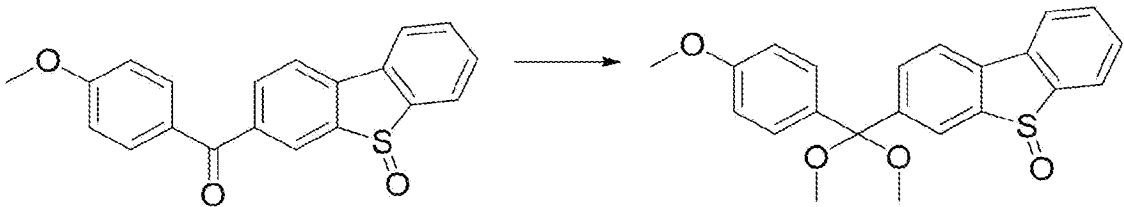
[0206] [化45]



[0207] (合成例24) 3-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェン-5-オキシドの合成

上記合成例3において、2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例23で得た3-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドを用いる以外は上記合成例3と同様の操作を行うことで、3-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェン-5-オキシドを3.7g得る。

[0208] [化46]

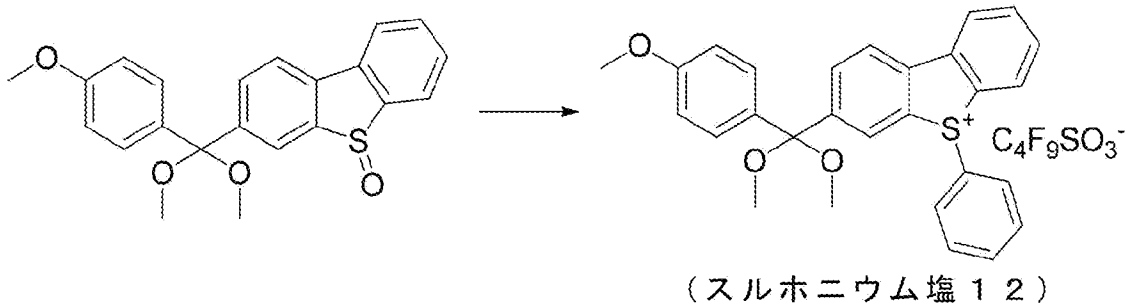


[0209] (合成例25) フェニル-3-[ジメトキシ(4-メトキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩12) の合成

上記合成例4において、2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例24で得た3-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェン-5-オキシドを用いる以外は上記合成例4と同様の操作を行うことで、フェニル-3-[ジ

メトキシ(4-メトキシフェニル)]メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを2.2g得る。

[0210] [化47]

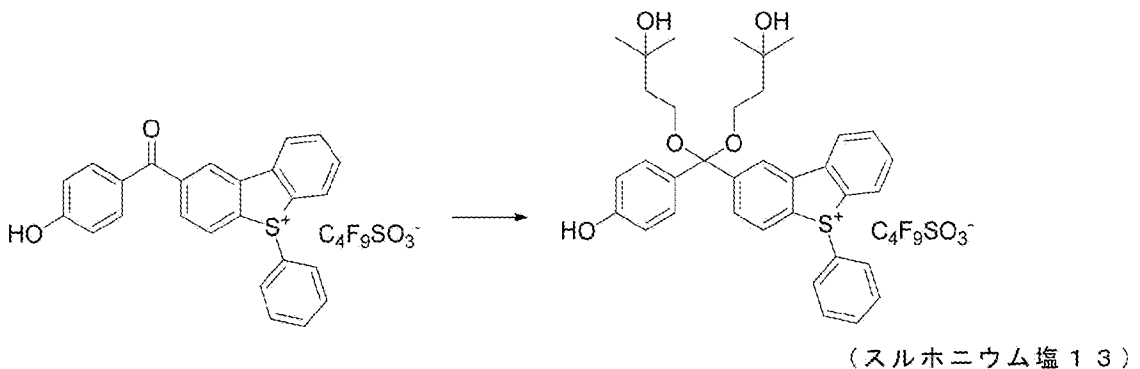


[0211] <スルホニウム塩 13の合成>

(合成例 26) フェニル-2-[ジ(3-ヒドロキシ-3-メチル)ブトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 13) の合成

上記合成例 3において、上記合成例 2 で得た 2-(4-メトキシベンゾイル)ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例 11 で得たフェニル-2-(4-ヒドロキシベンゾイル)ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを用いて、またメタノールに代えて3-メチル-1,3-ブタンジオールを用いる以外は上記合成例 3 と同様の操作を行うことで、フェニル-2-[ジ(3-ヒドロキシ-3-メチル)ブトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを2.8g得る。

[0212] [化48]

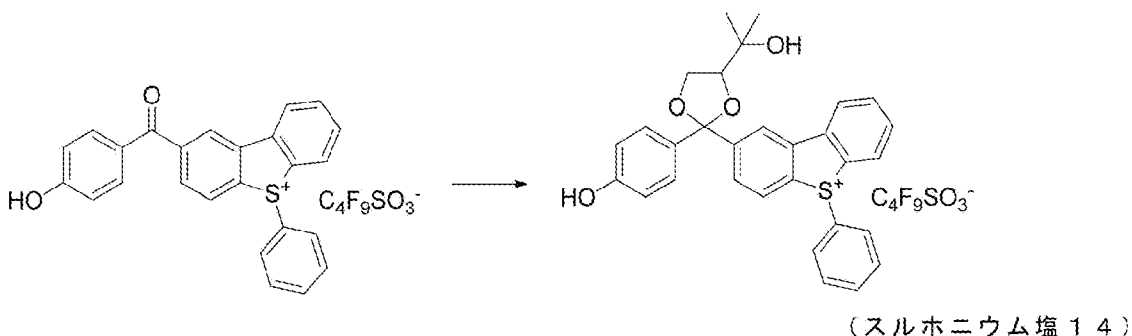


[0213] <スルホニウム塩 14の合成>

(合成例 27) フェニル-2- {ヒドロキシフェニル- [4- (1-メチル-1-ヒドロキシ) エチル[1,3]ジオキサソ-2-イル]} メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネート (スルホニウム塩 14) の合成

上記合成例 3 において、上記合成例 2 で得た 2- (4-メトキシベンゾイル) ジベンゾチオフェン-5-オキシドに代えて上記合成例 11 で得たフェニル-4- [ジメトキシ- (4-メトキシフェニル) メチル] ジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを用いて、またメタノールに代えて 3-メチル-1, 2, 3-ブタントリオールを用いる以外は上記合成例 3 と同様の操作を行うことで、フェニル-2- {ヒドロキシフェニル- [4- (1-メチル-1-ヒドロキシ) エチル[1,3]ジオキサソ-2-イル]} メチルジベンゾチオフェニウム-ノナフルオロブタンスルホネートを 2.1 g 得る。

[0214] [化49]



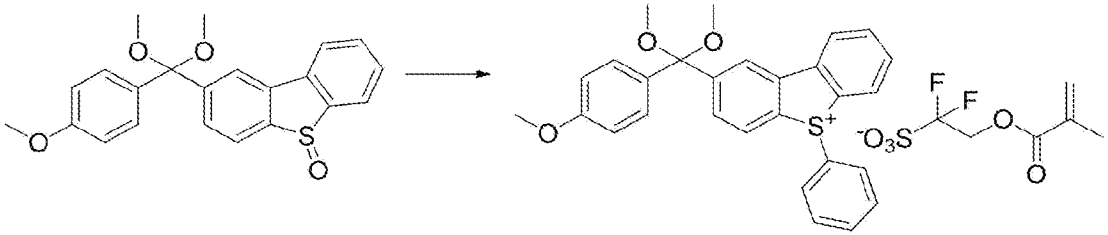
[0215] <スルホニウム塩 15 の合成>

(合成例 28) フェニル-2- [ジメトキシ- (4-メトキシフェニル) メチル] ジベンゾチオフェニウム-2-メタクリルオキシ-1, 2-ジフルオロエタンスルホネート (スルホニウム塩 15) の合成

上記合成例 4 において、ノナフルオロブタンスルホン酸カリウムに代えて 2-メタクリルオキシ-1, 2-ジフルオロエタンスルホン酸ナトリウムを用いる以外は上記合成例 4 と同様の操作を行うことで、フェニル-2- [ジメトキシ- (4-メトキシフェニル) メチル] ジベンゾチオフェニウム-2-メタク

リルオキシ-1,2-ジフルオロエタンスルホネートを4.1g得る。

[0216] [化50]



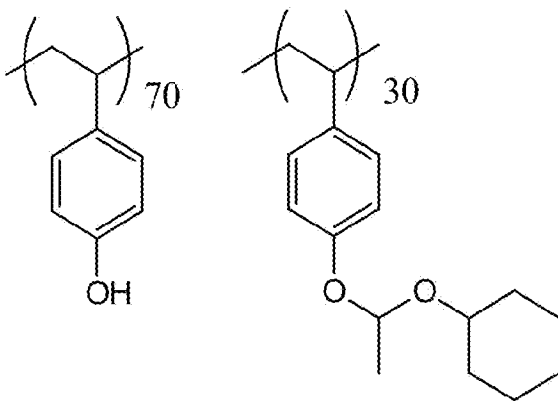
(スルホニウム塩 15)

[0217] <ポリマーAの合成>

(合成例29) ポリマーAの合成

ポリヒドロキシスチレン(重量平均分子量8000)8.0gと0.010gの35質量%塩酸水溶液とを脱水ジオキサン28gに溶解する。2.73gのシクロヘキシルビニルエーテルを2.80gの脱水ジオキサンに溶解した溶液をポリヒドロキシスチレン溶液に30分かけて滴下する。滴下後に40℃として2時間攪拌する。攪拌後、冷却した後に0.014gのジメチルアミノピリジンを追加する。その後、溶液を260gの純水中に滴下することでポリマーを沈殿させる。これを減圧ろ過で分離して得られた固体を純水300gで2回洗浄した後、真空乾燥することで白色固体として下記に示すポリマーAを9.2g得る。なお、本発明におけるポリマーのユニットのモノマー比は下記に限定されない。

[0218] [化51]



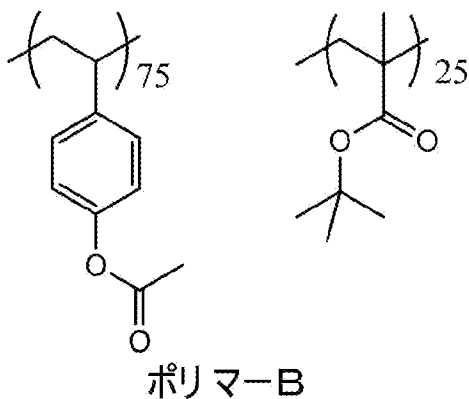
(ポリマーA)

[0219] <ポリマーBの合成>

(合成例30) ポリマーBの合成

7.0gのアセトキシスチレンと、2.1gのt-ブチルメタクリレートと、0.022gのブチルメルカプタンと、0.40gのジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(AIBN)と、を35gのテトラヒドロフラン(THF)に溶解して脱酸素する。これをあらかじめ窒素気流化で還流温度とした20gのTHF中に4時間かけて滴下する。滴下後、2時間攪拌してから室温に冷却する。これを149gのヘキサンと12gのTHFの混合溶媒中に滴下することでポリマーを沈殿させる。沈殿させたポリマーを減圧ろ過で分離し得られた固体を52gのヘキサンで洗浄した後、真空乾燥することで白色固体として下記式に示すポリマーBを10.3g得る。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は9200である。なお、本発明におけるポリマーのユニットのモノマー比は下記に限定されない。

[0220] [化52]



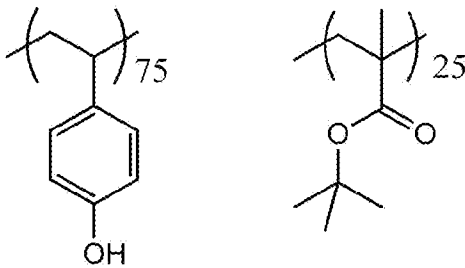
[0221] <ポリマーCの合成>

(合成例31) ポリマーCの合成

ポリマーBを6.0g、トリエチルアミン6.0g、メタノール6.0g及び純水1.5gを30gのプロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し還流温度で6時間攪拌する。その後25℃に冷却し、得られた溶液を30gのアセトンと30gの純水の混合液に滴下することでポリマーを沈殿させ

る。これを減圧ろ過で分離して得られた固体を30gの純水で2回洗浄した後、真空乾燥することで下記式に示すポリマーCを4.3g得る。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は9100である。なお、本発明におけるポリマーのユニットのモノマー比は下記に限定されない。

[0222] [化53]



ポリマーC

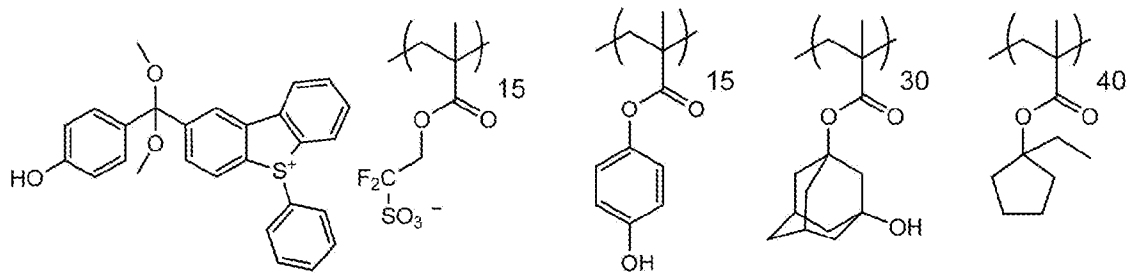
[0223] <ポリマーDの合成>

(合成例32) ポリマーDの合成

3.0gのフェニル-2-[ジメトキシ-(4-メトキシフェニル)メチル]ジベンゾチオフェニウム-2-メタクリルオキシ-1,2-ジフルオロエタンスルホネート(スルホニウム塩15)と、0.9gの4-ヒドロキシフェニルメタクリレート、1.3gの3-ヒドロキシアダマンタンメタクリレート、及び1.5gエチルシクロペンチルメタクリレートと、0.042gのブチルメルカプタンと、0.80gのジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)(AIBN)と、を16gのシクロヘキサノンに溶解して脱酸素する。これをあらかじめ窒素気流化で還流温度とした7gのシクロヘキサノン中に4時間かけて滴下する。滴下後、2時間攪拌してから室温に冷却する。これを130gの時イソプロピルアルコール中に滴下することでポリマーを沈殿させる。沈殿させたポリマーを減圧ろ過で分離し得られた固体を60gの50質量%メタノール水溶液で洗浄した後、真空乾燥することで白色固体として下記式に示すポリマーDを4.3g得る。ゲル浸透クロマトグラフィーを用いてポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は4800で

ある。なお、本発明におけるポリマーのユニットのモノマー比は下記に限定されない。

[0224] [化54]



ポリマーD

[0225] [実施例 1、2 及び比較例 1～5]

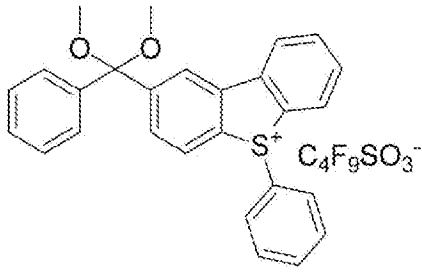
<EUV 酸発生効率評価>

下記のようにしてサンプルを調製した。シクロヘキサノン 3000 mg に、上記ポリマー A 200 mg と、光酸発生剤 (PAG) 0.045 mol と、指示薬としてクマリン 6 を 0.0012 mmol の割合で添加してサンプルを調製した。

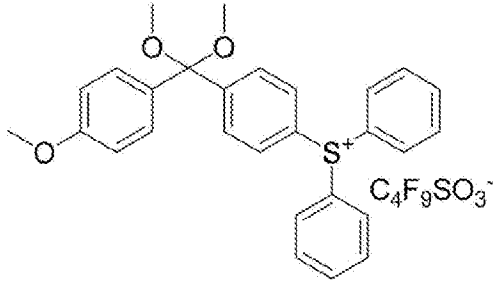
なお、PAG としては、上記スルホニウム塩 1 及び 8、並びに、下記に示すスルホニウム塩 15～19 のいずれかを用いた。詳細は表 1 に示す。

[0226]

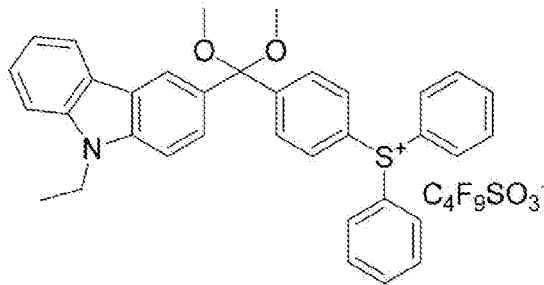
[化55]



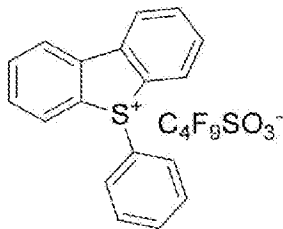
(スルホニウム塩 16)



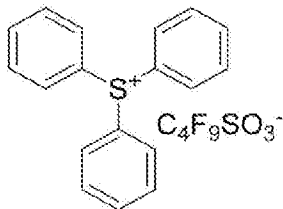
(スルホニウム塩 17)



(スルホニウム塩 18)



(スルホニウム塩 19)



(スルホニウム塩 20)

[0227] < EUV 酸発生効率評価 >

4インチ石英ウェハ上に滴下してスピコートした後に、110℃のホットプレートで1分間ベークすることで膜厚1μmのフィルムを形成した。形成したフィルムをEUV露光装置 (Energetiq Technology社製 EQ-10m) を用いて1.0~6.0mJ/cm²照射した後に

、紫外可視光（UV-VIS）分光光度計を用いて酸とクマリン6の反応により生じる吸収（530nm）の吸光度を測定する。照射量と吸光度の1次関数の傾きより照射量当たりの酸発生効率を求め、スルホニウム塩20を基準とした相対酸発生効率を算出する。結果を表1に示す。具体的には、実施例1～2及び比較例1～4のそれぞれのサンプル1～6の酸発生効率は、スルホニウム塩20を添加したサンプル7（比較例5）の酸発生効率を1.00として、それに対するサンプル1～6（実施例1～2及び比較例1～4）の評価結果を相対値として算出した。酸発生効率は、数値が大きいほど優れた効果を有することを示す。

[0228] [表1]

	サンプル	レジスト組成物成分		酸発生効率*
		ポリマー	光酸発生剤	
実施例1	サンプル1	ポリマーA	スルホニウム塩1	1.03
実施例2	サンプル2	ポリマーA	スルホニウム塩8	1.09
比較例1	サンプル3	ポリマーA	スルホニウム塩16	1.02
比較例2	サンプル4	ポリマーA	スルホニウム塩17	0.89
比較例3	サンプル5	ポリマーA	スルホニウム塩18	0.83
比較例4	サンプル6	ポリマーA	スルホニウム塩19	1.01
比較例5	サンプル7	ポリマーA	スルホニウム塩20	1.00

* サンプル7に対する相対値

[0229] 本発明のいくつかの態様であるスルホニウム塩を含有するサンプル1～2（実施例1～2）は、比較例1、4及び5と比較して酸発生効率が高くなる。一方でジベンゾチオフェニウムでなく、スルホニウム塩17、18を含む比較例2、3はスルホニウム塩20よりもEUV照射による酸発生効率が低下する。

アセタール部位又はチオアセタール部位を有する化合物は電子供与が生じEUV照射によって発生する2次電子との反応性が低下しやすいが、本発明のいくつかの態様におけるオニウム塩は電子受容性の高いジベンゾチオフェン構造を有するため、ポリマー中でEUV照射によって発生する2次電子と

の反応性が低下しにくい。一方でスルホニウム塩 17、18 は E U V 等の第 1 活性エネルギー照射において、電子供与性の影響でポリマー中での電子受容性が低下する傾向がある。

なお、上記ポリマー D を実施例 1 のサンプル 1 に代えて使用した場合も、実施例 1 と同様の効果が得られる。

[0230] 本発明のいくつかの態様のスルホニウム塩を E U V 又は電子線を照射した後に U V を照射する工程で用いる場合、E U V 又は電子線における酸発生効率が高いことで、その後の U V 照射による酸発生の効果を有効に利用できることになるため好ましい。

[0231] [実施例 3～5 及び比較例 6～9]

<電子線感度評価>

下記のようにしてサンプルを調製した。シクロヘキサノン 3000 mg に、上記ポリマー C 100 mg と、光酸発生剤 (PAG) として上記スルホニウム塩 1、8、13、16～19 のいずれかをそれぞれ 0.024 mmol と、酸拡散制御剤としてトリイソアミルアミンを 0.010 mmol の割合で添加してサンプルを調製した。

[0232] <電子線感度評価>

あらかじめヘキサメチレンジシラザンを修飾したシリコンウェハ上に上記レジスト組成物サンプル 1 をスピコートする。これを 110℃ のホットプレート上に 1 分間プレベークすることで、厚さ 100 nm の塗布膜が形成された基板を得る。該基板の塗布膜に対し、電子線描画装置を用いて 50 nm のラインアンドスペースパターンとなるように描画する。電子線照射後の基板を 395 nm の UV-LED によって 1000 mJ/cm² の露光量で全面露光し、次いで、ホットプレート上で 110℃ で 1 分間加熱した。現像液 (製品名: NMD-3、水酸化テトラメチルアンモニウム 2.38 質量% 水溶液、東京応化工業 (株) 製) を用いて 1 分間現像し、その後に純水でリンスすることで 50 nm のラインアンドスペースパターンを得る。50 nm (±1 nm) のラインアンドスペースパターンが描ける電子線照射量を E_{size} [μC

／ cm^2]として電子線照射による感度を求める。50 nm (± 1 nm) のラインアンドスペースパターンが描けたかは、走査型電子顕微鏡 (SEM) (株) 日立ハイテク製 S-5500) を用いた観察により行う。上記その他のサンプルに対しても、上記と同様にして感度評価を行う。サンプル組成と結果を表2に示す。

[0233] 表2において、それぞれのサンプルの感度は、スルホニウム塩19を添加したサンプル (比較例9) の感度を1.00として、それに対するサンプル (実施例3~5及び比較例6~8) の評価結果を相対値として算出した。相対感度は、数値が小さいほど優れた効果を有することを示す。

[0234] [表2]

	サンプル	レジスト組成物成分		相対感度
		ポリマー	光酸発生剤	
実施例3	サンプル8	ポリマーC	スルホニウム塩1	0.75
実施例4	サンプル9	ポリマーC	スルホニウム塩8	0.70
実施例5	サンプル10	ポリマーC	スルホニウム塩13	0.60
比較例6	サンプル11	ポリマーC	スルホニウム塩16	1.00
比較例7	サンプル12	ポリマーC	スルホニウム塩17	1.15
比較例8	サンプル13	ポリマーC	スルホニウム塩18	0.85
比較例9	サンプル14	ポリマーC	スルホニウム塩19	1.00

[0235] <スルホニウム塩のケトン誘導体のUVスペクトル>

スルホニウム塩1、8、16、17及び18の各ケトン誘導体のUVスペクトルを測定した。結果を図1に示す。

[0236] いずれのポリマーにおいても本発明のいくつかの態様におけるオニウム塩を含有するサンプルである実施例3、4は比較例9より高感度となった。

理由としては、以下の点によると推測される。本発明のいくつかの態様におけるスルホニウム塩1及び8 (実施例3及び4) は第1活性エネルギー線である電子線によりレジスト膜中に発生した酸によりアセタール基の脱保護が起こり、ケトン誘導体となる。該ケトン誘導体は第2活性エネルギー線であるUVに吸収を持つため、UV照射により励起されることで直接酸発生す

ることができる。それに対し、スルホニウム塩 19（比較例 9）は第 2 活性エネルギー線である UV に吸収を持つ変化が生じない。そのため表 1 に示す EUV による酸発生効率からも推測されるように、電子線照射によっては同等の感度であるが実施例 3、4 は UV 照射により励起されることでさらに酸発生することで高感度となることがわかる。

[0237] また、実施例 4 及び 5 から、スルホニウム塩 13 はスルホニウム塩 8 と比較して高感度であった。スルホニウム塩 13 は、アセタール基の末端に 3 級アルコールを有するため、第 1 活性エネルギー線である電子線の照射により発生した酸を触媒として水を生成する。この水を利用することで加水分解が促進され、第 2 活性エネルギー線である UV 照射前のケトン誘導体の生成量が、スルホニウム塩 13 を用いた場合はスルホニウム塩 8 を用いた場合よりも多くなる傾向がある。そのため、スルホニウム塩 13 を用いたサンプル 10 は、UV 照射による酸発生量が向上し高感度となることがわかる。

[0238] さらに、本発明のいくつかの態様のオニウム塩は、スルホニウム塩 18（比較例 8）よりも感度が高い。スルホニウム塩 18 は、スルホニウム塩 1 及び 8（実施例 3 及び 4）と同様に電子線照射により発生した酸によりケトン誘導体となり UV 吸収を持つ。酸により分解して UV 吸収を持たせるためにケトン誘導体を生成するためのアセタール部位を有することで電子受容性が低下して電子線照射による酸発生効率が低下する傾向がある。一方、スルホニウム塩 1 及び 8（実施例 3 及び 4）はジベンゾチオフェン骨格を有するため電子受容性の低下が起こりにくい。そのため、比較例 8 は実施例 3、4 と比較して UV 照射前の酸発生量が少なくなる。図 1 に示すように、比較例 8 のスルホニウム塩 18 のケトン誘導体は第 2 活性エネルギー線である 395 nm の UV 吸収が、実施例 3、4 で用いるスルホニウム塩 1、8 それぞれのケトン誘導体より 10 倍以上大きい。N-メチルカルバゾールのような構造であってもアミノ基は発生酸と反応する塩基として働き酸触媒反応に影響することがあるため、UV 照射後の感度は比較例 8 よりも実施例 3、4 の方が高くなる。

また、スルホニウム塩 1 及び 8 は、 R^4 としてヒドロキシ基をオルト位又はパラ位に有することで、アルカリ現像液に対する親和性が向上するため、現像においてスルホニウム塩の溶解性が向上する傾向がある。

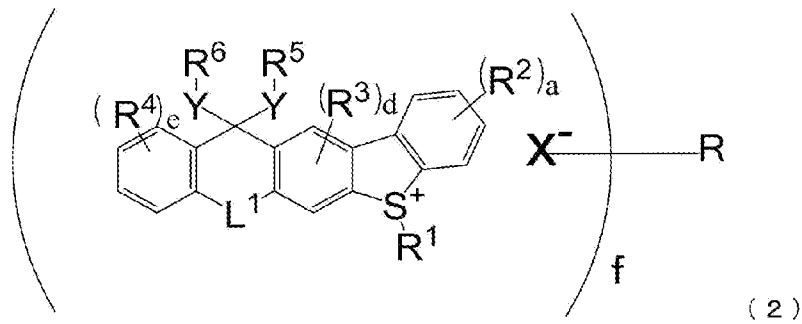
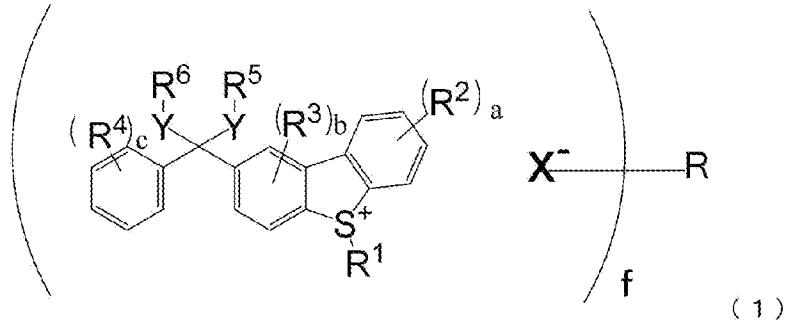
産業上の利用可能性

[0239] 本発明のいくつかの態様により、電子線又は極端紫外線等の第 1 活性エネルギー線照射により生じる活性種によってオニウム塩をケトン誘導体に構造変化させ、第 2 活性エネルギー線照射によって該ケトン誘導体が活性種を発生させることができるオニウム塩を含有する樹脂組成物を提供できる。上記オニウム塩が特定の置換基又は特定の構造を有することで、具体的にはベンゾチオフエン構造を有することで、照射する UV 波長の吸収が向上する。そのため、上記オニウム塩を含む上記樹脂組成物は、UV 照射により効率よく酸を発生する高感度なレジスト組成物となり得る。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）又は（２）から選択されるいずれかで表されるオニウム塩。

[化1]



（前記式（１）及び（２）中、 R^1 は、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数１～１２のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数２～１２のアルケニル基；置換基を有していてもよい炭素原子数６～１４のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数３～１２のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

R^2 、 R^3 及び R^4 は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、ヘテロアリールカルボニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロアリールオキシカルボニル基、アリールスルファニルカルボニル基、ヘテロアリールスルファニルカルボニル基、アリールスルファニル基、ヘテロアリールスルファニル基、アルキルスルファニル基、アリール基、ヘテロアリール基、アリー

ルオキシ基、ヘテロアリールオキシ基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、ヘテロアリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロアリールスルホニル基、(メタ)アクリロイルオキシ基、ヒドロキシ(ポリ)アルキレンオキシ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 が炭素を有する場合の炭素原子数が1~12であり、且つ、前記 R^2 、 R^3 及び R^4 は置換基を有していてもよく、

前記 R^1 と、前記 R^2 が結合するベンゼン環及び前記 R^3 が結合するベンゼン環のいずれかと、が単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、これらが結合する硫黄原子と共に環構造を形成してもよく、

前記 R^1 がメチレン基を有するとき該メチレン基の少なくとも1つが2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

R^5 及び R^6 は独立して各々に、置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアルキル基；置換基を有していてもよい直鎖、分岐又は環状の炭素原子数2~12のアルケニル基；置換基を有してもよい炭素原子数6~14のアリール基；及び、置換基を有していてもよい炭素原子数3~12のヘテロアリール基；からなる群より選択されるいずれかであり、

前記 R^5 及び R^6 は、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子及びアルキレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、互いに結合して環構造を形成してもよく、

前記 R^5 及び R^6 中の少なくとも1つのメチレン基が2価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよく、

L¹は、直接結合；直鎖、分岐又は環状の炭素原子数1~12のアル

キレン基；炭素原子数2～12のアルケニレン基；スルフィニル基；スルホニル基；及びカルボニル基；からなる群より選択されるいずれかであり、

Yは酸素原子又は硫黄原子であり、

aは0～4の整数であり、

bは0～3の整数であり、

cは1～5の整数であり、

dは0～2の整数であり、

eは1～4の整数であり、

(ただし、前記R¹と、前記R²が結合するベンゼン環及び前記R³が結合するベンゼン環のいずれか又は、前記硫黄原子と共に環構造を形成する場合は、前記式(1)においてaが0～3又はbが0～2であり、前記式(2)においてaが0～3又はdが0～1である)

前記式(1)及び(2)におけるベンゼン環の少なくとも1つは、ヘテロ原子を環中に有する6員環のヘテロ芳香環であってもよく、前記式(1)及び(2)におけるR⁴に結合するベンゼン環が前記ヘテロ芳香環のときeが0～4であってもよく、

前記式(1)及び(2)においてR⁴を2つ以上有するとき、R⁴のうち2つが互いに連結して環構造を形成していてもよく、

X⁻は1価のアニオン基であり、fは1～3の整数であり、fが2以上のときにX⁻は同じであっても異なってもよく、

Rはf価の有機基である。)

[請求項2] 前記R⁴が、ヒドロキシ基又はアルコキシ基である請求項1に記載のオニウム塩。

[請求項3] 請求項1又は2のいずれか一項に記載のオニウム塩を少なくとも含む光酸発生剤。

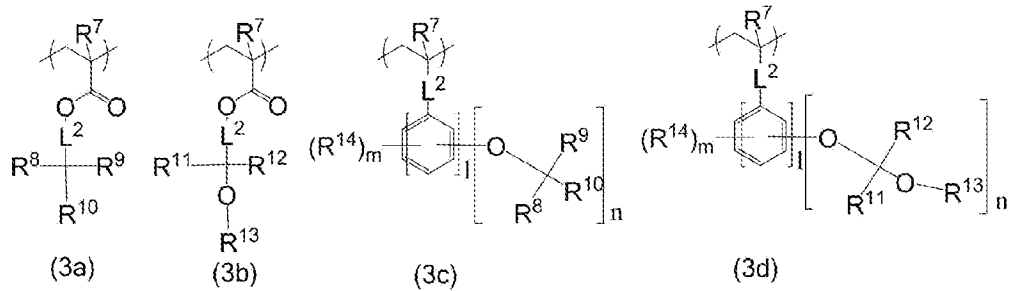
[請求項4] 請求項3に記載の光酸発生剤と、酸反応性化合物と、を含む組成物。

[請求項5] 酸拡散制御剤をさらに含む請求項4に記載の組成物。

[請求項6] 前記酸反応性化合物が酸の作用により現像液に対する溶解性が変化する樹脂(B)であり、

前記樹脂(B)が、下記(3a)～(3d)で表される単位の少なくともいずれかを有する、請求項4又は5に記載の組成物。

[化2]



(前記式(3a)中、

R^7 は水素原子、アルキル基及びハロゲン化アルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、

$\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ は独立して各々に、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり、前記 $\text{R}^8 \sim \text{R}^{10}$ のうち2つ以上が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよく、

L^2 は、直接結合、カルボニルオキシ基、カルボニルアミノ基、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルオキシ基、及び、置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキレンカルボニルアミノ基からなる群より選択されるいずれかである。

前記式(3b)中、 R^7 及び L^2 は、前記式(3a)の R^7 及び L^2 の各々と同じ選択肢から選択され、

R^{11} 及び R^{12} は独立して各々に、水素原子、及び、直鎖、分岐又は環状のアルキル基からなる群より選択されるいずれかであり、

R^{13} は置換基を有してもよい直鎖、分岐又は環状のアルキル基であり

、
前記 $R^{11} \sim R^{13}$ のうち 2 つ以上が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよい。

前記式 (3 c) 中、前記 $R^7 \sim R^{10}$ 及び L^2 は、前記式 (3 a) の $R^7 \sim R^{10}$ 及び L^2 の各々と同じ選択肢から選択され、

R^{14} は独立して各々に、アルキル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アルキルカルボニル基、アルキルスルファニル基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アミノ基、シアノ基、ニトロ基、及びハロゲン原子からなる群より選択されるいずれかであり、

R^{14} のうち 2 つ以上が、単結合で直接に、又は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子含有基及びメチレン基からなる群より選択されるいずれかを介して、環構造を形成してもよく、

l は 1 ~ 2 の整数であり、

m は、 l が 1 のとき 0 ~ 4、 l が 2 のとき 0 ~ 6 の整数であり、

n は、 l が 1 のとき 1 ~ 5、 l が 2 のとき 1 ~ 7 の整数であり、

$m+n$ は、 l が 1 のとき 1 ~ 5 であり、 l が 2 のとき 1 ~ 7 である。

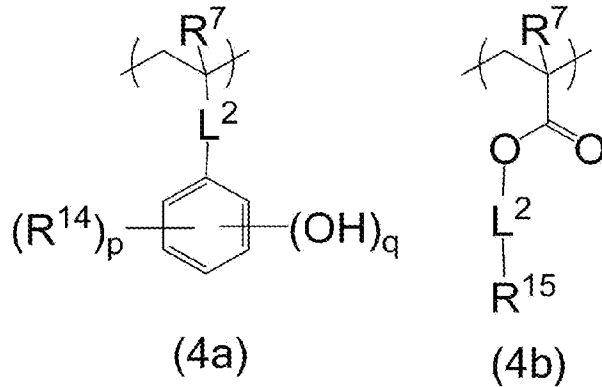
前記式 (3 d) 中、 R^7 、 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 R^{14} 、 L^2 、 l 及び n は、前記式 (3 a) ~ (3 c) の R^7 、 $R^{11} \sim R^{13}$ 、 R^{14} 、 L^2 、 l 及び n の各々と同じ選択肢から選択される。))

[請求項7]

前記樹脂 (B) が下記一般式 (4 a) ~ (4 b) で表される単位の少なくともいずれかを含む、又は、

前記組成物が下記一般式 (4 a) ~ (4 b) で表される単位の少なくともいずれかを含む樹脂 (C) をさらに含む請求項 6 に記載の組成物。

[化3]



(前記式 (4 a) 中、 R^7 、 R^{14} 及び L^2 は独立して各々、前記式 (3 a) の R^7 、 R^{14} 及び L^2 の各々と同じ選択肢から選択され、 p は0~4の整数であり、 q は1~5の整数である。

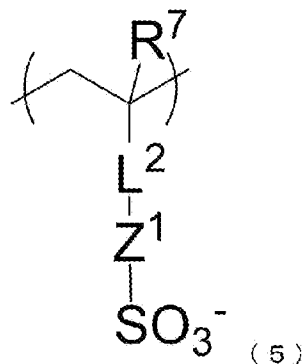
前記式 (4 b) 中、前記 R^7 及び L^2 は独立して各々、前記式 (3 a) の R^7 及び L^2 の各々と同じ選択肢から選択され、

R^{15} は、 $-C(O)-O-$ 、 $-SO_2-$ 及び $-O-SO_2-$ からなる群より選択される少なくともいずれかを含む環式基である。)

[請求項8]

前記光酸発生剤が、前記オニウム塩における X^- が下記一般式 (5) で表される単位を有する酸発生剤単位含有樹脂である、請求項4~7のいずれか一項に記載の組成物。

[化4]



(前記式 (5) 中、 R^7 及び L^2 は各々独立に、前記式 (3 a) の R^7 及び L^2 と同じ選択肢からそれぞれ選択され、

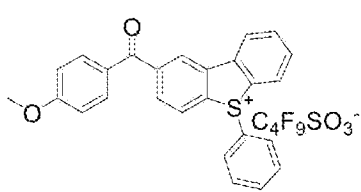
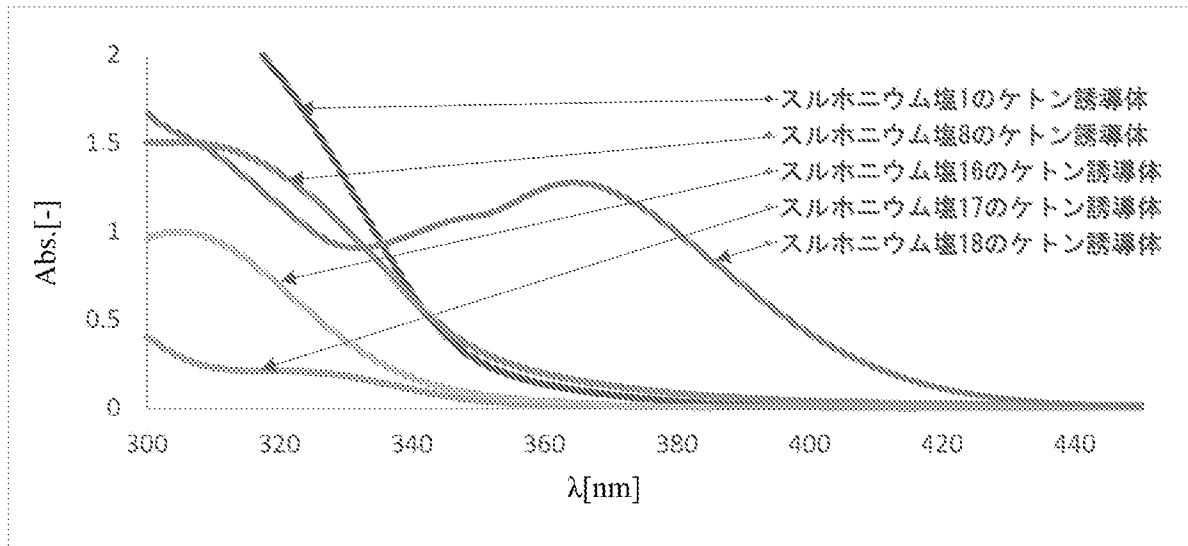
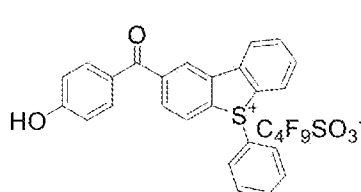
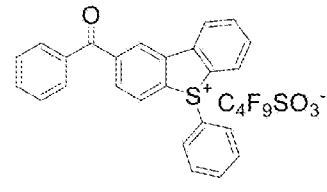
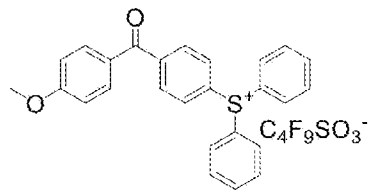
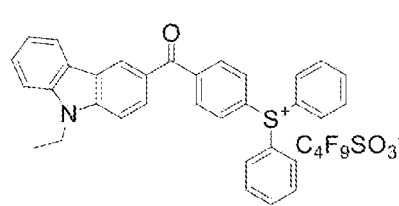
Z^1 は、炭素原子数1~12の直鎖又は分岐のアルキレン基、炭素原

子数 2 ～ 12 の直鎖又は分岐のアルケニレン基、及び、炭素原子数 6 ～ 14 のアリーレン基からなる群から選択されるいずれかであり、前記アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基が有する水素の一部又は全てがフッ素原子に置換されてもよく、前記アルキレン基、アルケニレン基及びアリーレン基中の少なくとも 1 つのメチレン基が、2 価のヘテロ原子含有基で置換されていてもよい。)

- [請求項9] 請求項 4 ～ 8 のいずれか一項に記載の組成物を基板上に塗布しレジスト膜を形成する工程と、
前記レジスト膜に第 1 活性エネルギー線を照射する工程と、
前記第 1 活性エネルギー線照射後のレジスト膜に第 2 活性エネルギー線を照射する工程と、
前記第 2 活性エネルギー線照射後のレジスト膜を現像してパターンを得る工程と、を含むデバイスの製造方法。
- [請求項10] 前記第 1 活性エネルギー線の波長が、前記第 2 活性エネルギー線の波長よりも短い請求項 9 に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項11] 前記第 1 活性エネルギー線が電子線又は極端紫外線である請求項 9 又は 10 に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項12] 前記第 1 活性エネルギー線照射によりレジスト膜中で前記組成物から第 1 活性種を発生させ、
前記第 1 活性種により前記光酸発生剤を構造変化させ、
前記第 2 活性エネルギー線照射により、前記構造変化した光酸発生剤から第 2 活性種を発生させる請求項 9 ～ 11 のいずれか一項に記載のデバイスの製造方法。
- [請求項13] 前記構造変化した光酸発生剤がケトン誘導体である請求項 12 に記載のデバイスの製造方法。

[図1]

図 1

スルホニウム塩1の
ケトン誘導体スルホニウム塩8の
ケトン誘導体スルホニウム塩16の
ケトン誘導体スルホニウム塩17の
ケトン誘導体スルホニウム塩18の
ケトン誘導体

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/006978

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<p><i>C07D 333/76</i>(2006.01)i; <i>C07D 409/04</i>(2006.01)i; <i>C09K 3/00</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/004</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/039</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/20</i>(2006.01)i FI: C07D333/76 CSP; C09K3/00 K; G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/20 501; C07D409/04</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07D333/76; C07D409/04; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/074382 A1 (TOYO GOSEI CO., LTD.) 26 April 2018 (2018-04-26) claims, paragraphs [0008]-[0010], [0033], [0073], left column, line 2 from the bottom, compound, left column, lines 4, 6 from the top, compounds, right column, lines 3-4, 7, 9 from the top, compounds, paragraphs [0098], [0123], [0146]-[0156], [0189]-[0192], [0199]-[0204], examples, paragraph [0406]	1-13
X	JP 2020-176096 A (TOYO GOSEI CO., LTD.) 29 October 2020 (2020-10-29) claims, paragraphs [0008]-[0010], [0031], [0063], left column, lowermost compound, left column, lines 3, 5 from the top, compounds, right column, lines 3, 6, compounds, paragraphs [0086]-[0092], [0109], [0132]-[0143], [0175]-[0178], [0185]-[0191], synthesis examples 3, 4, 6, 11, 14, 17, 21-26, 30, 31, examples, paragraph [0305]	1, 3-13
A	JP 2019-182813 A (TOYO GOSEI CO., LTD.) 24 October 2019 (2019-10-24)	1-13
A	JP 2015-172741 A (TOKYO ELECTRON LTD) 01 October 2015 (2015-10-01)	1-13
E, X	WO 2022/039212 A1 (TOYO GOSEI CO., LTD.) 24 February 2022 (2022-02-24) claims, paragraph [0087], synthesis examples 18-19, 21-23, 25-26, 28-29, examples	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 27 April 2022		Date of mailing of the international search report 17 May 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/006978

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/074382	A1	26 April 2018	US 2020/0048191 A1 claims, paragraphs [0011]-[0013], [0064], [0125], [0150]-[0158], [0172], [0200]-[0213], [0255]-[0258], [0268]-[0278], examples, paragraphs [0392]-[0393] KR 10-2019-0059327 A CN 109843853 A TW 201821402 A	
JP	2020-176096	A	29 October 2020	(Family: none)	
JP	2019-182813	A	24 October 2019	(Family: none)	
JP	2015-172741	A	01 October 2015	US 2016/0357103 A1 WO 2015/125788 A1 EP 3109703 A1 TW 201537289 A CN 106030417 A KR 10-2016-0124769 A SG 11201606813T A CN 111562720 A	
WO	2022/039212	A1	24 February 2022	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C07D 333/76(2006.01)i; C07D 409/04(2006.01)i; C09K 3/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: C07D333/76 CSP; C09K3/00 K; G03F7/004 503A; G03F7/039 601; G03F7/20 501; C07D409/04</p>																				
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C07D333/76; C07D409/04; C09K3/00; G03F7/004; G03F7/039; G03F7/20</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年										
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																			
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																			
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																			
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																			
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/074382 A1（東洋合成工業株式会社）26.04.2018（2018-04-26） 特許請求の範囲、[0008]～[0010]、[0033]、[0073]の左側下から2番目の化合物、左側上から4、6番目の化合物、右側上から3～4、7、9番目の化合物、 [0098]、[0123]、[0146]～[0156]、[0189]～[0192]、[0199]～[0204]、実施例、 [0406]</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-176096 A（東洋合成工業株式会社）29.10.2020（2020-10-29） 特許請求の範囲、[0008]～[0010]、[0031]、[0063]の左側一番下の化合物、左 側上から3、5番目の化合物、右側上から3、6番目の化合物、[0086]～[0092]、 [0109]、[0132]～[0143]、[0175]～[0178]、[0185]～[0191]、合成例3、4、6、 11、14、17、21～26、30、31、実施例、[0305]</td> <td>1, 3-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2019-182813 A（東洋合成工業株式会社）24.10.2019（2019-10-24）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015-172741 A（東京エレクトロン株式会社）01.10.2015（2015-10-01）</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>E, X</td> <td>WO 2022/039212 A1（東洋合成工業株式会社）24.02.2022（2022-02-24） 特許請求の範囲、[0087]、合成例18～19、21～23、25～26、28～29、実施例</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	WO 2018/074382 A1（東洋合成工業株式会社）26.04.2018（2018-04-26） 特許請求の範囲、[0008]～[0010]、[0033]、[0073]の左側下から2番目の化合物、左側上から4、6番目の化合物、右側上から3～4、7、9番目の化合物、 [0098]、[0123]、[0146]～[0156]、[0189]～[0192]、[0199]～[0204]、実施例、 [0406]	1-13	X	JP 2020-176096 A（東洋合成工業株式会社）29.10.2020（2020-10-29） 特許請求の範囲、[0008]～[0010]、[0031]、[0063]の左側一番下の化合物、左 側上から3、5番目の化合物、右側上から3、6番目の化合物、[0086]～[0092]、 [0109]、[0132]～[0143]、[0175]～[0178]、[0185]～[0191]、合成例3、4、6、 11、14、17、21～26、30、31、実施例、[0305]	1, 3-13	A	JP 2019-182813 A（東洋合成工業株式会社）24.10.2019（2019-10-24）	1-13	A	JP 2015-172741 A（東京エレクトロン株式会社）01.10.2015（2015-10-01）	1-13	E, X	WO 2022/039212 A1（東洋合成工業株式会社）24.02.2022（2022-02-24） 特許請求の範囲、[0087]、合成例18～19、21～23、25～26、28～29、実施例	1-13
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																		
X	WO 2018/074382 A1（東洋合成工業株式会社）26.04.2018（2018-04-26） 特許請求の範囲、[0008]～[0010]、[0033]、[0073]の左側下から2番目の化合物、左側上から4、6番目の化合物、右側上から3～4、7、9番目の化合物、 [0098]、[0123]、[0146]～[0156]、[0189]～[0192]、[0199]～[0204]、実施例、 [0406]	1-13																		
X	JP 2020-176096 A（東洋合成工業株式会社）29.10.2020（2020-10-29） 特許請求の範囲、[0008]～[0010]、[0031]、[0063]の左側一番下の化合物、左 側上から3、5番目の化合物、右側上から3、6番目の化合物、[0086]～[0092]、 [0109]、[0132]～[0143]、[0175]～[0178]、[0185]～[0191]、合成例3、4、6、 11、14、17、21～26、30、31、実施例、[0305]	1, 3-13																		
A	JP 2019-182813 A（東洋合成工業株式会社）24.10.2019（2019-10-24）	1-13																		
A	JP 2015-172741 A（東京エレクトロン株式会社）01.10.2015（2015-10-01）	1-13																		
E, X	WO 2022/039212 A1（東洋合成工業株式会社）24.02.2022（2022-02-24） 特許請求の範囲、[0087]、合成例18～19、21～23、25～26、28～29、実施例	1-13																		
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																				
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献							
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																			
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																			
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																			
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																			
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																				
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																				
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.04.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>17.05.2022</p>																			
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>伊佐地 公美 4P 5809</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3492</p>																			

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/006978

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/074382	A1	26.04.2018	US 2020/0048191 A1 Claims, [0011]-[0013], [0064], [0125], [0150]- [0158], [0172], [0200]- [0213], [0255]-[0258], [0268]-[0278], examples, [0392]-[0393] KR 10-2019-0059327 A CN 109843853 A TW 201821402 A	
JP	2020-176096	A	29.10.2020	(ファミリーなし)	
JP	2019-182813	A	24.10.2019	(ファミリーなし)	
JP	2015-172741	A	01.10.2015	US 2016/0357103 A1 WO 2015/125788 A1 EP 3109703 A1 TW 201537289 A CN 106030417 A KR 10-2016-0124769 A SG 11201606813T A CN 111562720 A	
WO	2022/039212	A1	24.02.2022	(ファミリーなし)	