

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7670709号
(P7670709)

(45)発行日 令和7年4月30日(2025.4.30)

(24)登録日 令和7年4月21日(2025.4.21)

(51)国際特許分類		F I		
C 0 7 C	381/12 (2006.01)	C 0 7 C	381/12	C S P
C 0 7 C	25/18 (2006.01)	C 0 7 C	25/18	
C 0 7 F	9/535(2006.01)	C 0 7 F	9/535	
C 0 9 K	3/00 (2006.01)	C 0 9 K	3/00	K
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 A
請求項の数 4 (全34頁) 最終頁に続く				
(21)出願番号	特願2022-530063(P2022-530063)	(73)特許権者	000106139	
(86)(22)出願日	令和3年5月7日(2021.5.7)		サンアプロ株式会社	
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/017492		京都府京都市東山区一橋野本町11番地	
(87)国際公開番号	WO2021/251035	(74)代理人	110000914	
(87)国際公開日	令和3年12月16日(2021.12.16)		弁理士法人W i s e P l u s	
審査請求日	令和6年1月19日(2024.1.19)	(72)発明者	赤澤 慶彦	
(31)優先権主張番号	特願2020-102020(P2020-102020)		京都府京都市東山区一橋野本町11番地	
(32)優先日	令和2年6月12日(2020.6.12)		サンアプロ株式会社内	
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)	(72)発明者	木津 智仁	
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地	
			サンアプロ株式会社内	
		(72)発明者	高橋 竜輔	
			京都府京都市東山区一橋野本町11番地	
			サンアプロ株式会社内	
		(72)発明者	中村 友治	
				最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新規オニウム塩、および光酸発生剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式(1)で表わせるオニウム塩であって、アニオン構造のフェイシャル体とメリディオナル体の2種の異性体の内、フェイシャル体の割合が、15.0重量%以下であるオニウム塩。

$$[(R^2)_{n+1}-E]^+[(R^1)_3(F)_3P]-(1)$$

【式(1)中、R¹は、パーフルオロアルキル基又はフッ素原子で置換されたフェニル基である。；EはI又はSである。；R²はEに結合している有機基であり、該有機基は、置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基であり、該置換基は、炭素数1～18のアルキル基、炭素数6～18のアリール基、又は、アリールチオ基である。R²の個数はn+1であり、(n+1)個のR²はそれぞれ互いに同一であっても異なっても良く、2個以上のR²が互いに直接または-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、アルキレン基もしくはフェニレン基を介して元素Eを含む環構造を形成しても良い。】

【請求項2】

フェイシャル体の割合が、0.1～15.0重量%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に記載のオニウム塩を含有する光酸発生剤。

【請求項4】

請求項1又は2に記載のオニウム塩を用いた化学増幅型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規オニウム塩、および新規オニウム塩型の光酸発生剤に関する。さらに詳しくは、半導体のパターン形成に用いる化学増幅型レジスト用樹脂組成物として好適な光酸発生剤に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、光あるいは電子線などの活性エネルギー線照射によって酸を発生する光酸発生剤が知られている。さらに、これらの光酸発生剤レジスト用光酸発生剤として広く知られている（特許文献1、2）。

10

【0003】

また、これらの明細書に記載されているアニオンとしては、スルホネート、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- を含有する。 As 、 Sb の毒性の観点から、レジスト材料、とりわけ半導体レジスト分野では、 AsF_6^- 、 SbF_6^- は避けられ、 BF_4^- 、 PF_6^- では、酸強度が弱く使い勝手が極めて悪かった。さらに、特殊リン系のものも記載されているが、これも特性十分な感度を発揮するとはいえない（特許文献3）。この特殊リン系の製造方法を記載したものもあるが、これをもっとも有用な光酸発生剤をみいだすことはできなかった（特許文献4）。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平2002-193925号公報

【文献】特開平2001-354669号公報

【文献】WO2005/116038号公報

【文献】特表2004-533473号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

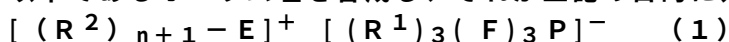
そこで本発明は、特定のアニオン構造をもち、さらにそのアニオン構造の立体異性体をある範囲に制御することで、レジスト材料として用いたときに特異的に高い感度を発揮することを見出し、本発明を完成させたものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、一般式(1)で表わせるオニウム塩であって、アニオン構造のフェイシャル体とメリディオナル体の2種の異性体の内、フェイシャル体の割合が、15.0重量%以下であるオニウム塩を合成し、それが上記の目的に好適であることを見出した。



【0007】

式(1)中、 R^1 は、ハロゲン原子が置換した炭素数1～18のアルキル基、または炭素数6～18（以下の置換基の炭素数は含まない）のアリール基である。アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1～18のアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子が置換した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基で置換されていてもよい；

40

E は15族～17族（IUPAC表記）の原子価 n の元素を表し、 n は1～3の整数であり、 R^2 は E に結合している有機基であり、 R^2 の個数は $n+1$ であり、 $(n+1)$ 個の R^2 はそれぞれ互いに同一であっても異なっても良く、2個以上の R^2 が互いに直接または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、アルキレン基もしくはフェニレン基を介して元素 E を含む環構造を形成しても良い。

【発明の効果】

50

【0008】

本発明のオニウム塩は光酸発生剤として機能し、さらにこの光酸発生剤は、光あるいは電子線などの活性エネルギー線照射によって発生する酸の作用によりアルカリに対する溶解性が増大する樹脂である成分などとを組み合わせることで、化学増幅型フォトレジスト組成物ができる。本発明のオニウム塩は、本用途に使用したときに特異的に効果を発揮する。

【0009】

つまり、本発明のオニウム塩を含有する酸発生剤を用いた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、高感度なレジスト（従来のものに比べ低露光量でパターン形成が可能）を得ることが可能である。さらに、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、レジストパターン形状が良好である。

10

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。

【0011】

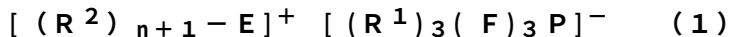
本発明のオニウム塩は、下記一般式（1）で表される。

【0012】

一般式（1）で表わせるオニウム塩であって、アニオン構造のフェイシャル体とメリディオナル体の2種の異性体の内、フェイシャル体の割合が、15.0重量%以下であるオニウム塩。

20

【0013】



【0014】

式（1）中、 R^1 は、ハロゲン原子が置換した炭素数1～18のアルキル基、または炭素数6～18（以下の置換基の炭素数は含まない）のアリール基である。アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1～18のアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子が置換した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基で置換されていてもよい；

Eは15族～17族（IUPAC表記）の原子価nの元素を表し、nは1～3の整数であり、 R^2 はEに結合している有機基であり、 R^2 の個数はn+1であり、(n+1)個の R^2 はそれぞれ互いに同一であっても異なっても良く、2個以上の R^2 が互いに直接または-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、アルキレン基もしくはフェニレン基を介して元素Eを含む環構造を形成しても良い。

30

【0015】

本発明のオニウム塩（A）のアニオン（B）は、Pはリン原子を、Fはフッ素原子を表す。また、 R^1 は、ハロゲン原子が置換した炭素数1～18のアルキル基、または炭素数6～18（以下の置換基の炭素数は含まない）のアリール基である。アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1～18のアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子が置換した炭素数1～8のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数2～18のアルキニル基で置換されていてもよい。

40

【0016】

このアニオン（B）は、Pが中心元素となり、F、および R^1 が3つずつ、計6つ配位して結合した構造をとっている。その場合、同じ種類の配位子が相互にcis型であるフェイシャル体と、同じ配位子が同一平面上にあるメリディオナル体の2種類の異性体が存在している。

【0017】

オニウム塩（A）が酸発生剤として機能する場合、このアニオン（B）にプロトン付加したものが酸として機能するため、2種類の異性体の量比をコントロールすることは極めて、重要なファクターとなる。フェイシャル体とメリディオナル体の2種の異性体の内、フェイシャル体の割合を、15.0重量%以下にすることで飛躍的に高感度なレジスト（従

50

来のものに比べ低露光量でパターン形成が可能)の作成できる。フェイシャル体とメリディオナル体の2種の異性体の内、フェイシャル体の割合のさらに好ましい範囲は、0.1~15.0重量%であり、もっとも好ましくは0.5~10.0重量%である。

【0018】

R^1 は、ハロゲン原子が置換した炭素数1~18のアルキル基、または炭素数6~18(以下の置換基の炭素数は含まない)のアリール基である。アリール基中の水素原子の一部が、炭素数1~18のアルキル基、ハロゲン原子、ハロゲン原子が置換した炭素数1~8のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数2~18のアルキニル基で置換されていてもよいものである。これらの置換基の例示は、後述する R^2 の例示と同じである。また、これらの中で、パーフルオロアルキル基、フッ素原子で置換されたフェニル基が好ましく、具体的にはペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、トリフルオロメチル基などがより好ましい。

【0019】

2種類の異性体であるフェイシャル体とメリディオナル体の量比をコントロールするには、例えば、前駆体であるホスホラン($(R^1)_3(F)_2P$)とフッ素化剤を反応させる際の溶媒の極性や溶媒と基質の量つまり濃度、および反応温度を最適化することで、制御し目的にあった異性体を合成可能である。なお、フッ素化剤とは、フッ化水素、フッ化金属(フッ化ナトリウム、フッ化カリウム)などが例示できる。

【0020】

オニウム塩(A)のカチオン(C)は、一般式(1)のカチオン部位であり、Eは15族~17族(IUPAC表記)の原子価nの元素を表し、nは1~3の整数であり、 R^2 はEに結合している有機基であり、 R^2 の個数はn+1であり、(n+1)個の R^2 はそれぞれ互いに同一であっても異なっても良く、2個以上の R^2 が互いに直接または-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NH-、-CO-、-COO-、-CONH-、アルキレン基もしくはフェニレン基を介して元素Eを含む環構造を形成しても良い。

【0021】

Eの具体例としては、元素記号でN、O、F、P、S、Cl、As、Se、Br、Sb、Te、Iなどがあげられる。これらの中で、好ましい元素は、S、I、N、およびPである。対応するカチオン(C)としてはスルホニウム、ヨードニウム、アンモニウム、ホスホニウムである。さらに好ましい元素は、S、およびIである。対応するカチオン(C)としてはスルホニウム、およびヨードニウムである。

【0022】

R^2 はEに結合している有機基を表し、同一であっても異なってもよい。 R^2 としては、炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、および炭素数6~18のアリール基が挙げられ、アリール基はさらに炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数6~18のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、-OR⁵で表されるアルコキシ基若しくはアリールオキシ基、-SR⁶で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、R⁷CO-で表されるアシル基、R⁸COO-で表されるアシロキシ基、-NR⁹R¹⁰で表されるアミノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0023】

上記 R^2 における炭素数1~18のアルキル基としては、直鎖アルキル基(メチル、エチル、n-プロピル、n-ブチル、n-ペンチル、n-オクチル、n-デシル、n-ドデシル、n-テトラデシル、n-ヘキサデシル及びn-オクタデシル等)、分岐アルキル基(イソプロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、イソペンチル、ネオペンチル、tert-ペンチル、イソヘキシル、2-エチルヘキシル及び1,1,3,3-テトラメチルブチル等)、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)架橋環式アルキル基(ノルボルニル、アダマンチル及びピナニル等)及びアリールアルキル基(ベンジル、ナフチルメチル、フェネチル、ベンズヒ

ドリル及びフェナシル等)が挙げられる。

【0024】

上記 R^2 における炭素数2～18のアルケニル基としては、直鎖又は分岐のアルケニル基（ビニル、アリル、1-プロペニル、2-プロペニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-メチル-1-プロペニル、1-メチル-2-プロペニル、2-メチル-1-プロペニル及び2-メチル-2-プロペニル等）、シクロアルケニル基（2-シクロヘキセニル及び3-シクロヘキセニル等）及びアリールアルケニル基（スチリル及びシンナミル等）が挙げられる。

【0025】

上記 R^2 における炭素数6～18（以下の置換基の炭素数は含まない）のアリール基としては、単環式アリール基（フェニル等）、縮合多環式アリール基（ナフチル、アントラセニル、フェナンスレニル、アントラキノリル、フルオレニル及びナフトキノリル等）及び芳香族複素環炭化水素基（チエニル、フラニル、ピラニル、ピロリル、オキサゾリル、チアゾリル、ピリジル、ピリミジル、ピラジニル等単環式複素環；及びインドリル、ベンゾフラニル、イソベンゾフラニル、ベンゾチエニル、イソベンゾチエニル、キノリル、イソキノリル、キノキサリニル、キナゾリニル、カルバゾリル、アクリジニル、フェノチアジニル、フェナジニル、キサントニル、チアントレニル、フェノキサジニル、フェノキサチイニル、クロマニル、イソクロマニル、クマリニル、ジベンゾチエニル、キサントニル、チオキサントニル、ジベンゾフラニル等縮合多環式複素環）が挙げられる。

【0026】

アリール基としては、以上の他に、アリール基中の水素原子の一部が炭素数1～18のアルキル基、炭素数2～18のアルケニル基、炭素数6～18のアリール基、ニトロ基、水酸基、シアノ基、 $-OR^5$ で表されるアルコキシ基若しくはアリールオキシ基、 $-SR^6$ で表されるアルキルチオ基若しくはアリールチオ基、 R^7CO- で表されるアシル基、 R^8COO- で表されるアシロキシ基、 $-NR^9R^{10}$ で表されるアミノ基、又はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0027】

上記置換基において、 $-OR^5$ で表されるアルコキシ基、 $-SR^6$ で表されるアルキルチオ基、 R^7CO- で表されるアシル基、 R^8COO- で表されるアシロキシ基、 $-NR^9R^{10}$ で表されるアミノ基の、 $R^5 \sim R^{10}$ としては炭素数1～8のアルキル基が挙げられ、具体的には上記のアルキル基のうち炭素数1～8のアルキル基が挙げられる。

【0028】

上記置換基において、 $-OR^5$ で表されるアリールオキシ基、 $-SR^6$ で表されるアリールチオ基、 R^7CO- で表されるアシル基、 R^8COO- で表されるアシロキシ基、 $-NR^9R^{10}$ で表されるアミノ基の、 $R^5 \sim R^{10}$ としては炭素数6～18のアリール基が挙げられ、具体的には上記の炭素数6～18のアリール基が挙げられる。

【0029】

$-OR^5$ で表されるアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、*i*s*o*-プロポキシ、*n*-ブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペントキシ、*i*s*o*-ペントキシ、*neo*-ペントキシ及び2-メチルブトキシ等が挙げられる。
 $-OR^5$ で表されるアリールオキシ基としては、フェノキシ、ナフトキシ等が挙げられる。
 $-SR^6$ で表されるアルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ、ブチルチオ、ヘキシルチオ及びシクロヘキシルチオ等が挙げられる。
 $-SR^6$ で表されるアリールチオ基としては、フェニルチオ、ナフチルチオ、ビフェニルチオ、2-チオキサントニルチオ等が挙げられる。
 R^7CO- で表されるアシル基としては、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ピバロイル及びベンゾイル等が挙げられる。
 R^8COO- で表されるアシロキシ基としては、アセトキシ、ブタノイルオキシ及びベンゾイルオキシ等が挙げられる。
 $-NR^9R^{10}$ で表されるアミノ基としては、メチルアミノ、エチルアミノ、プロピルアミ

ノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジプロピルアミノ及びピペリジノ等が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子等が挙げられる。

【0030】

上記 R^2 のうち、好ましいのは炭素数 1～18 のアルキル基、炭素数 6～18 のアリール基及びニトロ基、水酸基、炭素数 1～18 のアルキル基、 $-OR^5$ で表されるアルコキシ基、 $-SR^6$ で表されるアリールチオ基、 R^7CO- で表されるアシル基、 R^8COO- で表されるアシロキシ基又は塩素原子で置換された炭素数 6～18 のアリール基である。

さらに好ましいのは、炭素数 1～18 のアルキル基、フェニル基及び水酸基、炭素数 1～18 のアルキル基、 $-OR^5$ で表されるアルコキシ基、 $-SR^6$ で表されるアリールチオ基、アセチル基、ベンゾイル基、アセトキシ基で置換されたフェニル基である。

10

【0031】

また 2 個以上の R^2 が互いに直接または $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-CONH-$ 、アルキレン基もしくはフェニレン基を介して元素 E を含む環構造を形成しても良い。

【0032】

カチオン (C) としての具体例を以下に例示する

【0033】

アンモニウムイオンの具体例としては、テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウム；N，N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、N，N-ジエチルピロリジニウムなどのピロリジニウム；N，N'-ジメチルイミダゾリニウム、N，N'-ジエチルイミダゾリニウム、N-エチル-N'-メチルイミダゾリニウム、1，3，4-トリメチルイミダゾリニウム、1，2，3，4-テトラメチルイミダゾリニウムなどのイミダゾリニウム；N，N'-ジメチルテトラヒドロピリミジニウムなどのテトラヒドロピリミジニウム；N，N'-ジメチルモルホリニウムなどのモルホリニウム；N，N'-ジエチルピペリジニウムなどのピペリジニウム；N-メチルピリジニウム、N-ベンジルピリジニウム、N-フェナシルピリジニウムなどのピリジニウム；N，N'-ジメチルイミダゾリニウム、などのイミダゾリニウム；N-メチルキノリウム、N-ベンジルキノリウム、N-フェナシルキノリウムなどのキノリウム；N-メチルイソキノリウムなどのイソキノリウム；ベンジルベンゾチアゾニウム、フェナシルベンゾチアゾニウムなどのチアゾニウム；ベンジルアクリジウム、フェナシルアクリジウムなどのアクリジウムが挙げられる。

20

30

【0034】

ホスホニウムイオンの具体例としては、テトラフェニルホスホニウム、テトラ-p-トリルホスホニウム、テトラキス(2-メトキシフェニル)ホスホニウム、テトラキス(3-メトキシフェニル)ホスホニウム、テトラキス(4-メトキシフェニル)ホスホニウムなどのテトラアリールホスホニウム；トリフェニルベンジルホスホニウム、トリフェニルフェナシルホスホニウム、トリフェニルメチルホスホニウム、トリフェニルブチルホスホニウムなどのトリアリールホスホニウム；トリエチルベンジルホスホニウム、トリブチルベンジルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラヘキシルホスホニウム、トリエチルフェナシルホスホニウム、トリブチルフェナシルホスホニウムなどのテトラアルキルホスホニウムなどが挙げられる。

40

【0035】

スルホニウムイオンの具体例としては、トリフェニルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、トリ-o-トリルスルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、1-ナフチルジフェニルスルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、トリ-1-ナフチルスルホニウム、トリ-2-ナフチルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(p-トリルチオ)フェニルジ-p-トリ

50

リルスルホニウム、4-(4-メトキシフェニルチオ)フェニルビス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルビス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、[4-(4-ビフェニルチオ)フェニル]-4-ビフェニルフェニルスルホニウム、[4-(2-チオキサントニルチオ)フェニル]ジフェニルスルホニウム、ビス[4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル]スルフィド、ビス{4-[ビス(4-フルオロフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス(4-メチルフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、ビス{4-[ビス(4-メトキシフェニル)スルホニオ]フェニル}スルフィド、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(4-ベンゾイル-2-クロロフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イルジ-*p*-トリルスルホニウム、7-イソプロピル-9-オキソ-10-チア-9,10-ジヒドロアントラセン-2-イルジフェニルスルホニウム、2-[(ジ-*p*-トリル)スルホニオ]チオキサントン、2-[(ジフェニル)スルホニオ]チオキサントン、4-(9-オキソ-9*H*-チオキサントン-2-イル)チオフェニル-9-オキソ-9*H*-チオキサントン-2-イルフェニルスルホニウム、4-[4-(4-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-[4-(4-tert-ブチルベンゾイル)フェニルチオ]フェニルジフェニルスルホニウム、4-[4-(ベンゾイルフェニルチオ)]フェニルジ-*p*-トリルスルホニウム、4-[4-(ベンゾイルフェニルチオ)]フェニルジフェニルスルホニウム、5-(4-メトキシフェニル)チアントレニウム、5-フェニルチアントレニウム、5-トリルチアントレニウム、5-(4-エトキシフェニル)チアントレニウム、5-(2,4,6-トリメチルフェニル)チアントレニウムなどのトリアリールスルホニウム；ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジフェニル4-ニトロフェナシルスルホニウム、ジフェニルベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウムなどのジアリールスルホニウム；フェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-アセトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-アセトキシフェニルジメチルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニル(1-ナフチルメチル)メチルスルホニウム、2-ナフチルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニル(4-ニトロベンジル)メチルスルホニウム、2-ナフチルメチル(1-エトキシカルボニル)エチルスルホニウム、フェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-アセトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルオクタデシルフェナシルスルホニウム、9-アントラセニルメチルフェナシルスルホニウムなどのモノアリールスルホニウム；ジメチルフェナシルスルホニウム、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム、ジメチルベンジルスルホニウム、ベンジルテトラヒドロチオフェニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウムなどのトリアルキルスルホニウムなどが挙げられる。

【0036】

ヨードニウムイオンの具体例としては、ジフェニルヨードニウム、ジ-*p*-トリルヨードニウム、ジ(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、ジ(4-デシルフェニル)ヨードニウム、ジ(4-メトキシフェニル)ヨードニウム、(4-オクチルオキシフェニル)フェニルヨードニウム、ジ(4-デシルオキシフェニル)ヨードニウム、4-(2-ヒドロキシテトラデシルオキシ)フェニルフェニルヨードニウム、4-イソプロピルフェニル(*p*-トリル)ヨードニウム、フェニル(2,4,6-トリメトキシフェニル)ヨードニウムおよび4-イソブチルフェニル(*p*-トリル)ヨードニウムなどのヨードニウムイオ

10

20

30

40

50

ンが挙げられる。

【0037】

本発明の式(1)で表されるオニウム塩は、複分解法によって製造できる。複分解法は例えば、新実験化学講座14-I巻(1978年、丸善)p-448; *Advance in Polymer Science*、62、1-48(1984); 新実験化学講座14-II I I巻(1978年、丸善)pp1838-1846; 有機硫黄化学(合成反応編、1982年、化学同人)、第8章、pp237-280; 日本化学雑誌、87、(5)、74(1966); 特開昭64-45357号、特開昭61-212554号、特開昭61-100557号、特開平5-4996号、特開平7-82244号、特開平7-82245号、特開昭58-210904号、特開平6-184170号などに記載されているが、まずオニウムカチオンの F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのハロゲンイオン塩; OH^- 塩; ClO_4^- 塩; FSO_3^- 、 $ClSO_3^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $C_6H_5SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ などのスルホン酸イオン類との塩; HSO_4^- 、 SO_4^{2-} などの硫酸イオン類との塩; HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、などの炭酸イオン類との塩; $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} などのリン酸イオン類との塩などを製造し、これを式(1)で表されるオニウム塩を構成するアニオンのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩または4級アンモニウム塩と溶媒および水溶液中に加えて複分解させる。溶媒としては、水や有機溶剤を使用できる。有機溶剤としては、炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン等)、環状エーテル(テトラヒドロフラン及びジオキサン等)、塩素系溶剤(クロロホルム及びジクロロメタン等)、アルコール(メタノール、エタノール及びイソプロピルアルコール等)、ケトン(アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)、ニトリル(アセトニトリル等)及び極性有機溶剤(ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド及びN-メチルピロリドン等)が含まれる。これらの溶剤は、単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。

【0038】

これにより生成した目的のオニウム塩は、結晶または油状で分離してくる。油状物の場合、析出した油状物を有機溶剤溶液から分離し、さらに油状物に含有する有機溶剤を留去することにより得られる。結晶の場合、析出した固体を有機溶剤溶液から分離し、さらに、固体に含有する有機溶剤を留去することにより得られる。このようにして得られた目的のオニウムの塩を必要により再結晶または水や溶媒による洗浄等の方法で精製することができる。

【0039】

再結晶による精製は、目的のオニウム塩を少量の有機溶剤で溶解し、その有機溶剤からの分離は、目的のオニウム塩を含む有機溶剤溶液に対して直接(又は濃縮した後)、貧溶剤を加えて目的のオニウム塩を析出させることにより行うことができる。ここで用いる貧溶剤としては、鎖状エーテル(ジエチルエーテル及びジプロピルエーテル等)、エステル(酢酸エチル及び酢酸ブチル等)、脂肪族炭化水素(ヘキサン及びシクロヘキサン等)及び芳香族炭化水素(トルエン及びキシレン等)が含まれる。また、温度による溶解度差を利用して、精製を行うこともできる。精製は、再結晶(冷却による溶解度の差を利用する方法、貧溶剤を加えて析出させる方法及びこれらの併用)によって精製することができる。また、目的物が油状物である場合(結晶化しない場合)、油状物を水又は貧溶媒で洗浄する方法により精製できる。

【0040】

式(1)のオニウム塩を使用する場合は、化学増幅型レジスト組成物への溶解を容易にするため、あらかじめ重合や架橋、脱保護反応等を阻害しない溶剤に溶かしておいてもよい。

【0041】

溶剤としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートなどのカーボネート類; アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタ

ノンなどのケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール及びジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；蟻酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ピルビン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられる。

【0042】

溶剤を使用する場合、溶剤の使用割合は、本発明の式（1）で表されるオニウム塩100重量部に対して、15～1000重量部が好ましく、さらに好ましくは30～500重量部である。使用する溶媒は、単独で使用してもよく、または2種以上を併用してもよい。

【0043】

本発明のオニウム塩を光酸発生剤として用い、さらに種々配合することで、エネルギー線硬化性組成物となるこの組成物は、エネルギー線を照射することにより硬化させて、硬化体を得ることができる。

エネルギー線としては、本発明の光酸発生剤の分解を誘発するエネルギーを有する限りいかなるものでもよいが、低圧、中圧、高圧若しくは超高圧の水銀灯、メタルハライドランプ、LEDランプ、キセノンランプ、カーボンアークランプ、蛍光灯、半導体固体レーザ、アルゴンレーザ、He-Cdレーザ、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ又はF₂レーザ等から得られる紫外～可視光領域（波長：約100～約800nm）のエネルギー線が好ましい。なお、エネルギー線には、電子線又はX線等の高エネルギーを有する放射線を用いることもできる。

【0044】

エネルギー線の照射時間は、エネルギー線の強度やエネルギー線硬化性組成物に対するエネルギー線の透過性に影響を受けるが、常温（20～30℃程度）で、0.1秒～10秒程度で十分である。しかしエネルギー線の透過性が低い場合やエネルギー線硬化性組成物の膜厚が厚い場合等にはそれ以上の時間をかけるのが好ましいことがある。エネルギー線照射後0.1秒～数分後には、ほとんどのエネルギー線硬化性組成物はカチオン重合により硬化するが、必要であればエネルギー線の照射後、室温（20～30℃程度）～200℃で数秒～数時間加熱しアフターキュアすることも可能である。

【0045】

このエネルギー線硬化性組成物の具体的な用途としては、ポジ型レジスト（回路基板、CSP、MEMS素子等の電子部品製造の接続端子や配線パターン形成等）、ネガ型レジスト（半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜、平坦化膜等の永久膜材料等）等が挙げられる。

【0046】

化学増幅型レジスト材料としては、（1）酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる樹脂及び光酸発生剤を必須成分とする2成分系化学増幅型ポジ型レジスト、（2）アルカリ現像液に可溶な樹脂、酸の作用によりアルカリ現像液に可溶となる溶解阻害剤及び光酸発生剤を必須成分とする3成分系化学増幅型ポジ型レジスト、並びに（3）アルカリ現像液に可溶な樹脂、酸の存在下で加熱処理することにより樹脂を架橋しアルカリ現像液に不溶とする架橋剤及び光酸発生剤を必須成分とする化学増幅型ネガ型レジストが含まれる。

【0047】

上記、（1）、（2）の化学増幅型ポジ型フォトリソレジスト組成物は、光又は放射線照射により酸を発生する化合物である本発明のオニウム塩（A）が酸発生剤として機能し、その

10

20

30

40

50

酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂成分（F）を含有する。

【0048】

オニウム塩（A）の含有量は、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の固形分中、0.05～5重量%とすることが好ましい。

【0049】

＜酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂成分（F）＞

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物に用いられる、前記「酸の作用によりアルカリに対する溶解性が增大する樹脂（F）」（本明細書において、「成分（F）」という。）は、ノボラック樹脂（F1）、ポリヒドロキシスチレン樹脂（F2）、及びアクリル樹脂（F3）、からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂、又はこれらの混合樹脂若しくは共重合体である。

10

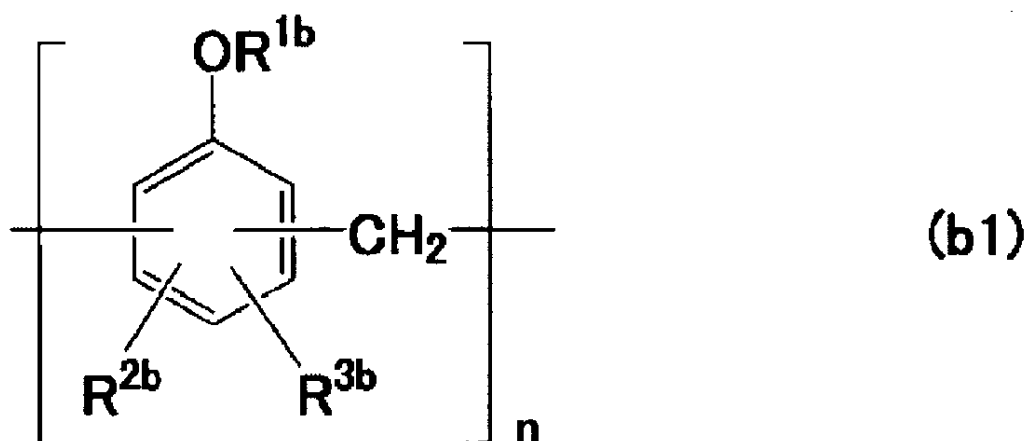
【0050】

〔ノボラック樹脂（F1）〕

ノボラック樹脂（F1）としては、下記一般式（b1）で表される樹脂を使用することができる。

【0051】

〔化1〕



20

30

【0052】

上記一般式（b1）中、 R^{1b} は、酸解離性溶解抑制基を表し、 R^{2b} 、 R^{3b} は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

【0053】

更に、上記 R^{1b} で表される酸解離性溶解抑制基としては、炭素数1～6の直鎖状アルキル基、炭素数3～6の分枝鎖状アルキル基、炭素数3～6の環状のアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、又はトリアルキルシリル基が好ましい。

40

【0054】

ここで、上記 R^{1b} で表される酸解離性溶解抑制基の具体例としては、メトキシエチル基、エトキシエチル基、 n -プロポキシエチル基、イソプロポキシエチル基、 n -ブトキシエチル基、イソブトキシエチル基、 $tert$ -ブトキシエチル基、シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチルエチル基、 $tert$ -ブトキシカルボニル基、 $tert$ -ブトキシカルボニルメチル基、トリメチルシリル基及びトリ- $tert$ -ブチルジメチルシリル基などが挙げられる。

【0055】

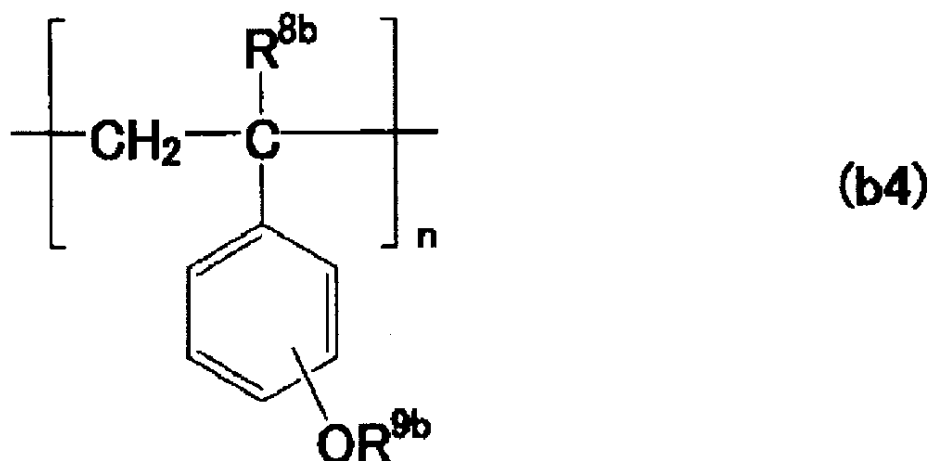
〔ポリヒドロキシスチレン樹脂（F2）〕

50

ポリヒドロキシスチレン樹脂（F2）としては、下記一般式（b4）で表される樹脂を使用することができる。

【0056】

【化2】



10

【0057】

上記一般式（b4）中、 R^{8b} は、水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表し、 R^9 は、酸解離性溶解抑制基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表す。

20

【0058】

上記炭素数1～6のアルキル基は、炭素数1～6の直鎖状アルキル基又は炭素数3～6の分枝鎖状のアルキル基、炭素数3～6の環状のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられ、環状のアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

【0059】

上記 R^9 で表される酸解離性溶解抑制基としては、上記 R^{1b} に例示したものと同様の酸解離性溶解抑制基を用いることができる。

30

【0060】

更に、ポリヒドロキシスチレン樹脂（F2）には、物理的、化学的特性を適度にコントロールする目的で他の重合性化合物を構成単位として含むことができる。このような重合性化合物としては、公知のラジカル重合性化合物や、アニオン重合性化合物が挙げられる。例えば、アクリル酸などのモノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸類；2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸などのカルボキシル基及びエステル結合を有するメタクリル酸誘導体類；メチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸アルキルエステル類；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル類；マレイン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル類；スチレン、ビニルトルエンなどのビニル基含有芳香族化合物類；酢酸ビニルなどのビニル基含有脂肪族化合物類；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；アクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物類；塩化ビニルなどの塩素含有重合性化合物；アクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物類などを挙げることができる。

40

【0061】

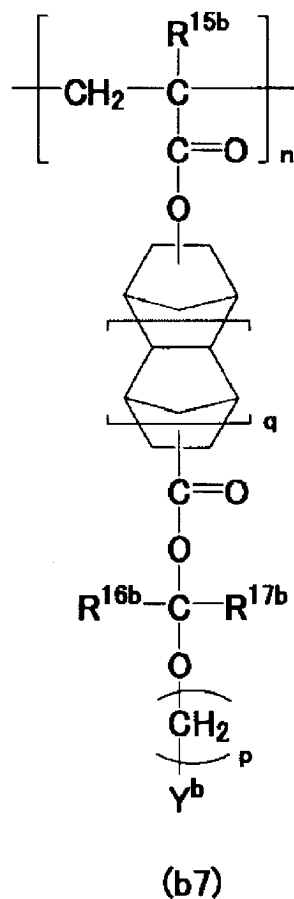
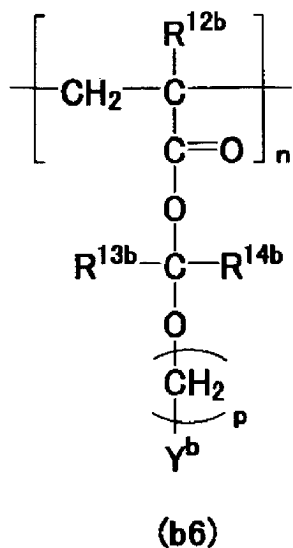
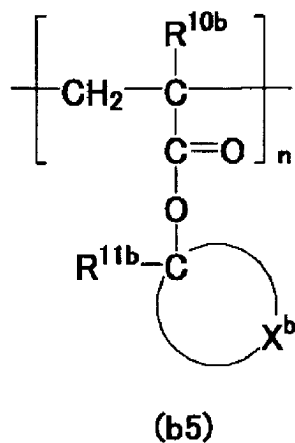
【アクリル樹脂（F3）】

アクリル樹脂（F3）としては、下記一般式（b5）～（b10）で表される樹脂を使用することができる。

【0062】

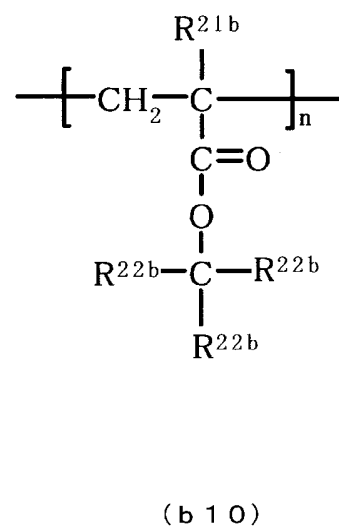
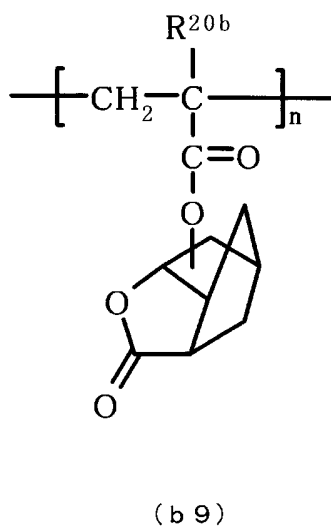
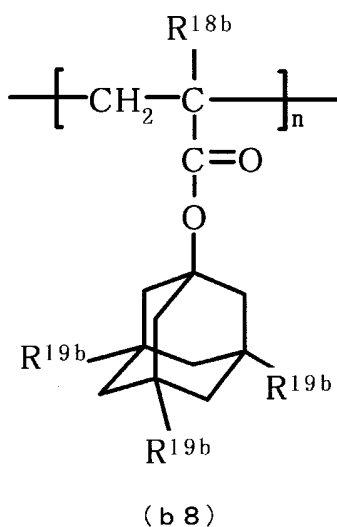
50

【化 3】



【 0 0 6 3】

【化 4】



【 0 0 6 4】

上記一般式 (b 5) ~ (b 7) 中、 $\text{R}^{10\text{b}} \sim \text{R}^{17\text{b}}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数 1 ~ 6 の直鎖状アルキル基、炭素数 3 ~ 6 の分枝鎖状のアルキル基、フッ素原子、又は炭素数 1 ~ 6 の直鎖状フッ素化アルキル基若しくは炭素数 3 ~ 6 の分枝鎖状フッ素化アルキル基を表し、 X^{b} は、それが結合している炭素原子とともに炭素数 5 ~ 20 の炭化水素環を形成し、 Y^{b} は、置換基を有していてもよい脂肪族環式基又はアルキル基を表し、 n は括弧内の構造の繰り返し単位数を表し、 p は 0 ~ 4 の整数であり、 q は 0 又は 1 であ

る。

【0065】

一般式 (b8)、一般式 (b9) 及び一般式 (b10) において、 R^{18b} 、 R^{20b} 及び R^{21b} は、相互に独立に、水素原子又はメチル基を示し、一般式 (b8) において、各 R^{19b} は、相互に独立に、水素原子、ヒドロキシ基、シアノ基又は $COOR^{23b}$ 基（但し、 R^{23b} は水素原子、炭素数 1～4 の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 3～4 の分枝鎖状アルキル基又は炭素数 3～20 のシクロアルキル基を表す。）を示し、一般式 (b10) において、各 R^{22b} は、相互に独立に、炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体又は炭素数 1～4 の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 3～4 の分枝鎖状のアルキル基を示し、かつ R^{22b} の少なくとも 1 つが該脂環式炭化水素基若しくはその誘導体であるか、あるいは何れか 2 つの R^{22b} が相互に結合して、それぞれが結合している共通の炭素原子と共に炭素数 4～20 の 2 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を形成し、残りの R^{22b} は、炭素数 1～4 の直鎖状アルキル基若しくは炭素数 3～4 の分枝鎖状のアルキル基又は炭素数 4～20 の 1 価の脂環式炭化水素基若しくはその誘導体を表す。

【0066】

上記成分 (F) の中でも、アクリル樹脂 (F3) を用いることが好ましい。

【0067】

また、成分 (F) のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは 10,000～600,000、000 であり、より好ましくは 50,000～600,000、000 であり、更に好ましくは 230,000～550,000、000 である。このような重量平均分子量とすることにより、レジストの樹脂物性が優れたものとなる。

【0068】

更に、成分 (F) は、分散度が 1.05 以上の樹脂であることが好ましい。ここで、「分散度」とは、重量平均分子量を数平均分子量で除した値のことである。このような分散度とすることにより、レジストのメッキ耐性及び樹脂物性が優れたものとなる。

【0069】

上記成分 (F) の含有量は、化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物の固形文中、5～60 重量%とすることが好ましい。

【0070】

<アルカリ可溶性樹脂 (G)>

本発明の化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物には、レジストの樹脂物性を向上させるために、更にアルカリ可溶性樹脂（本明細書において、「成分 (G)」という。）を含有させることが好ましい。成分 (G) としては、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、アクリル樹脂及びポリビニル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

【0071】

上記成分 (G) の含有量は、上記成分 (F) 100 重量部に対して、5～95 重量部とすることが好ましく、より好ましくは 10～90 重量部とされる。5 重量部以上とすることによりレジストの樹脂物性を向上させることができ、95 重量部以下とすることにより現像時の膜減りを防ぐことができる傾向がある。

【0072】

<酸拡散制御剤 (H)>

本発明の化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物には、レジストパターン形状、引き置き安定性などの向上のために、更に酸拡散制御剤 (H)（本明細書において、「成分 (H)」という。）を含有させることが好ましい。成分 (H) としては、含窒素化合物が好ましく、更に必要に応じて、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。

【0073】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトリソ組成物には、基板との接着性を向上させるために、接着助剤を更に含有させることもできる。使用される接着助剤としては、官

10

20

30

40

50

能性シランカップリング剤が好ましい。

【0074】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させるために、界面活性剤を更に含有させることもできる。

【0075】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行うために、酸、酸無水物、又は高沸点溶媒を更に含有させることもできる。

【0076】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、基本的に増感剤の必要がないが、感度を補完するものとして、必要により、増感剤を含有できる。このような増感剤としては、従来公知のものが使用でき、具体的には、前記のものが挙げられる。

【0077】

これらの増感剤の使用量は、上記式(1)で表されるオニウム塩の合計重量100重量部に対し、5～500重量部、好ましくは10～300重量部である。

【0078】

また、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物には、粘度調整のため有機溶剤を適宜配合することができる。有機溶剤としての具体例は前記のものが挙げられる。

【0079】

これらの有機溶剤の使用量は、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物を(例えば、スピコート法)使用して得られるフォトレジスト層の膜厚が5 μ m以上となるよう、固形分濃度が30重量%以上となる範囲が好ましい。

【0080】

厚膜用化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の調製は、例えば、上記各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じ、ディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて分散、混合させてもよい。また、混合した後で、更にメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて濾過してもよい。

【0081】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、支持体上に、通常5～150 μ m、より好ましくは10～120 μ m、更に好ましくは10～100 μ mの膜厚のフォトレジスト層を形成するのに適している。このフォトレジスト積層体は、支持体上に本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなるフォトレジスト層が積層されているものである。

【0082】

支持体としては、特に限定されず、従来公知のものを用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたものなどを例示することができる。この基板としては、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、チタニウム、ステン、銅、クロム、鉄、アルミニウムなどの金属製の基板やガラス基板などが挙げられる。特に、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、銅基板上においても良好にレジストパターンを形成することができる。配線パターンの材料としては、例えば銅、ハンダ、クロム、アルミニウム、ニッケル、金などが用いられる。

【0083】

上記フォトレジスト積層体は、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、上述したように調製した化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の溶液を支持体上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。支持体上への塗布方法としては、スピコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法などの方法を採用することができる。本発明の組成物の塗膜のプレバーク条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は70～150℃、好ましくは80～140℃で、2～60分間程度とすればよい。

【0084】

フォトレジスト層の膜厚は、通常5～150 μm 、好ましくは10～120 μm 、より好ましくは10～100 μm の範囲とすればよい。

【0085】

このようにして得られたフォトレジスト積層体を用いてレジストパターンを形成するには、得られたフォトレジスト層に、所定のパターンのマスクを介して、光又は放射線、例えば波長が300～500 nmの紫外線又は可視光線を部位選択的に照射（露光）すればよい。

【0086】

ここに、「光」は、酸を発生するために光酸発生剤を活性化させる光であればよく、紫外線、可視光線、遠紫外線を包含し、また「放射線」は、X線、電子線、イオン線等を意味する。光又は放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー、LEDランプなどを用いることができる。また、放射線照射量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の膜厚などによって異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、50～10,000 mJ/cm^2 である。

【0087】

そして、露光後、公知の方法を用いて加熱することにより酸の拡散を促進させて、この露光部分のフォトレジスト層のアルカリ溶解性を変化させる。ついで、例えば、所定のアルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な部分を溶解、除去して所定のレジストパターンを得る。

【0088】

現像時間は、組成物各成分の種類、配合割合、組成物の乾燥膜厚によって異なるが、通常1～30分間であり、また現像の方法は液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を30～90秒間行い、エアーガンや、オープンなどを用いて乾燥させる。

【0089】

このようにして得られたレジストパターンの非レジスト部（アルカリ現像液で除去された部分）に、例えばメッキなどによって金属などの導体を埋め込むことにより、メタルポストやバンプなどの接続端子を形成することができる。なお、メッキ処理方法は特に制限されず、従来から公知の各種方法を採用することができる。メッキ液としては、特にハンダメッキ、銅メッキ、金メッキ、ニッケルメッキ液が好適に用いられる。残っているレジストパターンは、最後に、定法に従って、剥離液などを用いて除去する。

【0090】

本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物はドライフィルムとしても使用できる。このドライフィルムは、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなる層の両面に保護膜が形成されたものである。化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物からなる層の膜厚は、通常10～150 μm 、好ましくは20～120 μm 、より好ましくは20～80 μm の範囲とすればよい。また、保護膜は、特に限定されるものではなく、従来ドライフィルムに用いられている樹脂フィルムを用いることができる。一例としては、一方をポリエチレンテレフタレートフィルムとし、他方をポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、及びポリエチレンフィルムからなる群より選ばれる1種とすることができる。

【0091】

上記のような化学増幅型ポジ型ドライフィルムは、例えば以下のようにして製造することができる。すなわち、上述したように調製した化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の溶液を一方の保護膜上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成する。乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚などによって異なるが、通常は60～100℃で、5～20分間程度でよい。

【0092】

このようにして得られた化学増幅型ドライフィルムを用いてレジストパターンを形成するには、化学増幅型ポジ型ドライフィルムの一方向の保護膜を剥離し、露出面を上記した支

10

20

30

40

50

持体側に向けた状態で支持体上にラミネートし、フォトレジスト層を得、その後、プレベークを行ってレジストを乾燥させた後に、他方の保護膜を剥離すればよい。

【0093】

このようにして支持体上に得られたフォトレジスト層には、支持体上に直接に塗布することにより形成したフォトレジスト層に関して上記したと同様の方法で、レジストパターンを形成することができる。

【0094】

次に、(3)の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、光又は放射線照射により酸を発生する化合物である本発明のオニウム塩(A)が酸発生剤として機能し、その酸の作用によりフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(I)と、架橋剤(J)とを含有する。

【0095】

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(I)

本発明における「フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂」(以下、「フェノール樹脂(I)」という。)としては、例えば、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体、フェノールーキシリレングリコール縮合樹脂、クレゾールーキシリレングリコール縮合樹脂、フェノールージシクロペンタジエン縮合樹脂等が用いられる。これらのなかでも、ノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体、ヒドロキシスチレン、スチレン及び(メタ)アクリル酸誘導体の共重合体、フェノールーキシリレングリコール縮合樹脂が好ましい。尚、これらのフェノール樹脂(I)は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。

【0096】

また、上記フェノール樹脂(I)には、成分の一部としてフェノール性低分子化合物が含有されていてもよい。

上記フェノール性低分子化合物としては、例えば、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等が挙げられる。

【0097】

架橋剤(J)

本発明における「架橋剤」(以下、「架橋剤(J)」ともいう。)は、前記フェノール樹脂(I)と反応する架橋成分(硬化成分)として作用するものであれば、特に限定されない。上記架橋剤(J)としては、例えば、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたベンゼンを骨格とする化合物、オキシラン環含有化合物、チラン環含有化合物、オキセタニル基含有化合物、イソシアネート基含有化合物(ブロック化されたものを含む)等を挙げることができる。

【0098】

これらの架橋剤(J)のなかでも、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物、オキシラン環含有化合物が好ましい。更には、分子中に少なくとも2つ以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物及びオキシラン環含有化合物を併用することがより好ましい。

【0099】

本発明における架橋剤(J)の配合量は、前記フェノール樹脂(I)100重量部に対して、1~100重量部であることが好ましく、より好ましくは5~50重量部である。この架橋剤(J)の配合量が1~100重量部である場合には、硬化反応が十分に進行し、得られる硬化物は高解像度で良好なパターン形状を有し、耐熱性、電気絶縁性に優れるため好ましい。

また、アルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物及びオキシラン環含有化合物を併用する際、オキシラン環含有化合物の含有割合は、アルキルエーテル化されたアミノ基

10

20

30

40

50

を有する化合物及びオキシラン環含有化合物の合計を100重量%とした場合に、50重量%以下であることが好ましく、より好ましくは5～40重量%、特に好ましくは5～30重量%である。

この場合、得られる硬化膜は、高解像性を損なうことなく耐薬品性にも優れるため好ましい。

【0100】

架橋微粒子（K）

本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、得られる硬化物の耐久性や熱衝撃性を向上させるために架橋微粒子（以下、「架橋微粒子（K）」ともいう。）を更に含有させることができる。

【0101】

架橋微粒子（K）の平均粒径は、通常30～500nmであり、好ましくは40～200nm、更に好ましくは50～120nmである。

この架橋微粒子（K）の粒径のコントロール方法は特に限定されないが、例えば、乳化重合により架橋微粒子を合成する場合、使用する乳化剤の量により乳化重合中のミセルの数を制御し、粒径をコントロールすることができる。

尚、架橋微粒子（K）の平均粒径とは、光散乱流動分布測定装置等を用い、架橋微粒子の分散液を常法に従って希釈して測定した値である。

【0102】

架橋微粒子（K）の配合量は、前記フェノール樹脂（I）100重量部に対して、0.5～50重量部であることが好ましく、より好ましくは1～30重量部である。この架橋微粒子（H）の配合量が0.5～50重量部である場合には、他の成分との相溶性又は分散性に優れ、得られる硬化膜の熱衝撃性及び耐熱性を向上させることができる。

【0103】

密着助剤

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、基材との密着性を向上させるために、密着助剤を含有させることができる。

上記密着助剤としては、例えば、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有する官能性シランカップリング剤等が挙げられる。

【0104】

密着助剤の配合量は、前記フェノール樹脂（I）100重量部に対して、0.2～10重量部であることが好ましく、より好ましくは0.5～8重量部である。この密着助剤の配合量が0.2～10重量部である場合には、貯蔵安定性に優れ、且つ良好な密着性を得ることができるため好ましい。

【0105】

溶剤

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節するために溶剤を含有させることができる。

上記溶剤は、特に制限されないが、具体例は前記のものが挙げられる。

【0106】

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、必要により、増感剤を含有できる。このような増感剤としては、従来公知のものが使用でき、具体的には、前記のものが挙げられる。

【0107】

これらの増感剤の使用量は、上記式（1）で表されるスルホニウム塩の合計重量100重量部に対し、5～500重量部、好ましくは10～300重量部である。

【0108】

他の添加剤

また、本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて他の添加剤を本発明の特性を損なわない程度に含有させることができる。このような他の添加剤として

10

20

30

40

50

は、無機フィラー、クエンチャー、レベリング剤・界面活性剤等が挙げられる。

【0109】

本発明の化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物の調製方法は特に限定されず、公知の方法により調製することができる。また、各成分を中に入れ完全に栓をしたサンプル瓶を、ウェーブローターの上で攪拌することによっても調製することができる。

【0110】

本発明における硬化物は、前記化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物が硬化されてなることを特徴とする。

前述の本発明にかかる化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、残膜率が高く、解像性に優れていると共に、その硬化物は電気絶縁性、熱衝撃性等に優れているため、その硬化物は、半導体素子、半導体パッケージ等の電子部品の表面保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜材料等として好適に使用することができる。

10

【0111】

本発明の硬化物を形成するには、まず前述の本発明にかかる化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物を支持体（樹脂付き銅箔、銅張り積層板や金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハーやアルミナ基板等）に塗工し、乾燥して溶剤等を揮発させて塗膜を形成する。その後、所望のマスクパターンを介して露光し、加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）を行い、フェノール樹脂（F）と架橋剤（G）との反応を促進させる。次いで、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することにより所望のパターンを得ることができる。更に、絶縁膜特性を発現させるために加熱処理を行うことにより、硬化膜を得ることができる。

20

【0112】

樹脂組成物を支持体に塗工する方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、又はスピンコート法等の塗布方法を用いることができる。また、塗布膜の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

露光に用いられる放射線としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパ、h線ステッパ、i線ステッパ、gh線ステッパ、ghi線ステッパ等の紫外線や電子線、レーザー光線等が挙げられる。また、露光量としては使用する光源や樹脂膜厚等によって適宜選定されるが、例えば、高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、樹脂膜厚1～50μmでは、100～50000J/m²程度である。

30

【0113】

露光後は、発生した酸によるフェノール樹脂（F）と架橋剤（G）の硬化反応を促進させるために上記PEB処理を行う。PEB条件は樹脂組成物の配合量や使用膜厚等によって異なるが、通常、70～150℃、好ましくは80～120℃で、1～60分程度である。その後、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することによって所望のパターンを形成する。この場合の現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等を挙げることができる。現像条件としては通常、20～40℃で1～10分程度である。

【0114】

更に、現像後に絶縁膜としての特性を十分に発現させるために、加熱処理を行うことによって十分に硬化させることができる。このような硬化条件は特に制限されるものではないが、硬化物の用途に応じて、50～250℃の温度で、30分～10時間程度加熱し、組成物を硬化させることができる。また、硬化を十分に進行させたり、得られたパターン形状の変形を防止するために二段階で加熱することもでき、例えば、第一段階では、50～120℃の温度で、5分～2時間程度加熱し、更に80～250℃の温度で、10分～10時間程度加熱して硬化させることもできる。このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオープンや、赤外線炉等を使用することができる。

40

【実施例】

【0115】

50

以下、実施例および比較例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものではない。なお、各例中の部は重量部を示す。

【0116】

アニオン（B1）～（B6）、（B'1）の製造例

【0117】

アニオン（B1）の製造例

冷却しながら、フッ化カリウム（KF）4.44 gをジメトキシエタン50.0 g中にゆっくり加えたのち、トリス（ペンタフルオロエチル）ジフルオロホスホラン32.5 gを攪拌しながら投入した。温度は30℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させ、トリス（ヘプタフルオロエチル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は0.0重量%であった。

【0118】

アニオン（B2）の製造例

冷却しながら、フッ化カリウム（KF）4.44 gをジメトキシエタン50.0 g中にゆっくり加えたのち、トリス（ヘプタフルオロプロピル）ジフルオロホスホラン43.9 gを攪拌しながら投入した。温度は30℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させ、トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_3F_7)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は0.0重量%であった。

【0119】

アニオン（B3）の製造例

40%のフッ化水素酸水溶液7.04 gを19.0 gのイオン交換水で希釈し、あらかじめ5℃以下に冷却したのち、トリス（ペンタフルオロエチル）ジフルオロホスホラン60.0 gを攪拌しながらゆっくり投入した。温度は10℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させた。その後、水酸化カリウム7.90 gをあらかじめイオン交換水30 gに溶解させた後、投入し、トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は0.1重量%であった。

【0120】

アニオン（B4）の製造例

40%のフッ化水素酸水溶液5.65 gを6.73 gのイオン交換水で希釈し、あらかじめ5℃以下に冷却したのち、トリス（ペンタフルオロエチル）ジフルオロホスホラン47.8 gを攪拌しながらゆっくり投入した。温度は10℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させた。その後、水酸化カリウム6.29 gをあらかじめイオン交換水30 gに溶解させた後、投入し、トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は5.0重量%であった。

【0121】

アニオン（B5）の製造例

冷却しながら、フッ化水素（HF）1.66 gをジエチルエーテル11.0 g中にゆっくり加えたのち、トリス（ペンタフルオロエチル）ジフルオロホスホラン33.6 gを攪拌しながらゆっくり投入した。温度は5℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させた。その後、水酸化カリウムを4.42 gを投入し、トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は14.6重量%であった。

【0122】

アニオン（B6）の製造例

40%のフッ化水素酸水溶液7.51 gを10.0 gのイオン交換水で希釈し、あらかじめ5℃以下に冷却したのち、トリス（ペンタフルオロフェニル）ジフルオロホスホラン6

10

20

30

40

50

3. 6を攪拌しながらゆっくり投入した。温度は10℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させた。その後、水酸化カリウム8.36gをあらかじめイオン交換水30gに溶解させた後、投入し、トリス（ペンタフルオロフェニル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_6F_5)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は5.0重量%であった。

【0123】

アニオン（B'1）の製造例

冷却しながら、フッ化水素（HF）1.64gをメタノール6.00g中にゆっくり加えたのち、トリス（ペンタフルオロエチル）ジフルオロホスホラン32.5gを攪拌しながらゆっくり投入した。温度は5℃以下になるように、冷却しながらゆっくり投入し反応させた。その後、水酸化カリウム4.28gを投入しトリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネートのカリウム塩（ $K^+[(C_2F_5)_3(F)_3P]^-$ ）の溶液を得た。F-NMRの結果、2種の異性体の内、フェイシャル体の割合は18.4重量%であった。

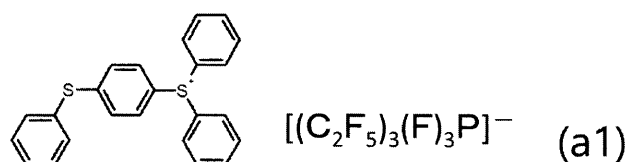
【0124】

オニウム塩（A1-1）の実施例

4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）の製造
ジフェニルスルホキシド12.12g、ジフェニルスルフィド9.3g、メタンスルホン酸43.0gを均一に混合した後、無水酢酸7.9gを滴下した。50℃で5時間反応後、室温まで冷却した。この反応溶液にアニオン（B1）を20%水溶液に調整、または溶媒置換したもの124.5gを滴下し、2時間攪拌した。析出した油状分を酢酸エチル120gに抽出し、水槽を分離後、さらに有機層を3回洗浄した。この有機層から溶剤を除去し、トルエン50gを加え溶解させた後、ヘキサン270gを加え混合させた後、2層に分離させるため、1時間放置した。上層を取り除き、残った下層にヘキサン150gを加え、よく攪拌すると、結晶が析出した。この結晶をろ過し、減圧乾燥することで、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムトリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）（A1-1）を得た。化学式は下記、（a1）の通り。

【0125】

【化5】



【0126】

オニウム塩（A1-2）～（A1-6）の実施例、および比較例（A'1-1）

【0127】

（A1-1）の製造例のアニオン（B1）のかわりにそれぞれアニオン（B2）～（B6）、およびアニオン（B'1）を用いて、オニウム塩（A1-2）～（A1-6）、および（A'1-1）を得た。なお、アニオン（B2）20%水溶液の部数のみ、167gとした。合成した化合物名はそれぞれ以下のとおりである。

（A1-2）：4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム・トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）

（A1-3）：4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.1重量%）

（A1-4）：4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム・トリス（ペンタ

フルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 5.0 重量%)
(A 1-5): 4-(フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 14.6 重量%)

(A 1-6): 4-(フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロフェニル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 5.0 重量%)

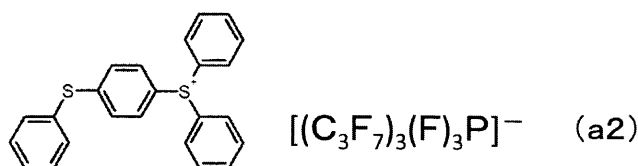
(A' 1-1): 4-(フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 18.4 重量%)

【0128】

化学式は、(A 1-2) は (a 2) であり、(A 1-3) ~ (A 1-5)、および (A' 1-1) は、(a 1) となり、(A 1-6) は (a 3) となる

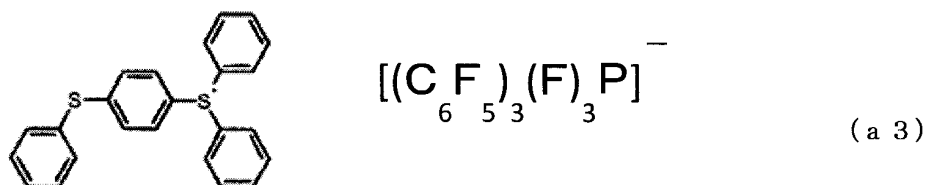
【0129】

【化6】



【0130】

【化7】



【0131】

オニウム塩 (A 2-1) の実施例

(4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 0.0 重量%) の製造

4-メチルヨードベンゼン 20 g を加え、さらに酢酸 50 g、硫酸 10 g を加えて溶解させ、氷水浴にて冷却しながら 15 °C 以下で過硫酸カリウム 10 g を少しずつ加えた。20 °C で 4 時間反応させ、そこへクメン 24.4 g を、20 °C を超えないように滴下した。その後室温で 20 時間反応させた。反応液を、等モルのアニオン (B 1) を含む水溶液 50 部へ投入し、さらに 3 時間攪拌した。そこへジクロロメタン 500 部を加えた。静置後水層を分液により除去し、有機層を水 100 部にて 5 回洗浄を行った。ジクロロメタンを濃縮し、シクロヘキサンで再結晶を行い、(4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 0.0 重量%) を得た。化学式は以下、式 (a 4) の通り。

【0132】

10

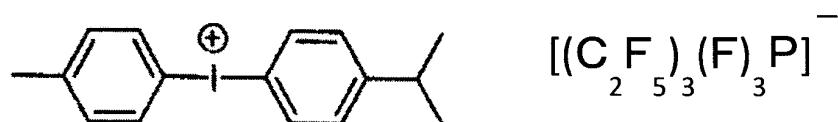
20

30

40

50

【化 8】



(a 4)

【0133】

オニウム塩 (A 2-2) ~ (A 2-6) の実施例、および比較例 (A' 2-1)

【0134】

(A 2-1) の製造例のアニオン (B 1) のかわりにそれぞれアニオン (B 2) ~ (B 6)、およびアニオン (B' 1) を用いて、オニウム塩 (A 2-2) ~ (A 2-6)、および (A' 2-1) を得た。なお、アニオン (B 2) 20%水溶液の部数のみ、167gとした。合成した化合物名はそれぞれ以下のとおりである。

(A 2-2) : (4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ヘプタフルオロプロピル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 0.0 重量%)

(A 2-3) : (4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 0.1 重量%)

(A 2-4) : (4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 5.0 重量%)

(A 2-5) : (4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 14.6 重量%)

(A 2-6) : (4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロフェニル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 5.0 重量%)

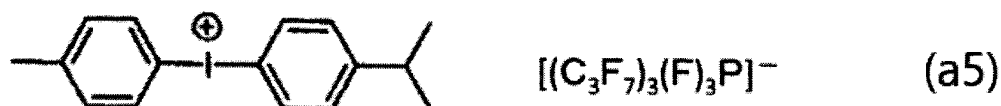
(A' 2-1) : (4-イソプロピルフェニル) トリルヨードニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 18.4 重量%)

【0135】

化学式は、(A 2-2) は (a 5) であり、(A 2-3) ~ (A 2-5)、および (A' 2-1) は、(a 4) となり、(A 2-6) は (a 6) となる

【0136】

【化 9】



(a5)

【0137】

【化 10】



(a6)

【0138】

オニウム塩 (A 3-1) の実施例

[4-(4-ビフェニルチオ)フェニル] - 4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリ

10

20

30

40

50

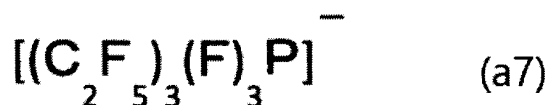
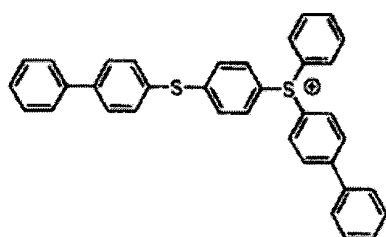
ス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）の製造

4-〔（フェニル）スルフィニル〕ビフェニル11g、4-（フェニルチオ）ビフェニル12g、無水酢酸22g及びメタンスルホン酸16部を均一混合し、65℃で3時間反応させた。反応溶液を室温まで冷却し、イオン交換水100mL中に投入し、ジクロロメタン100gで抽出し、水層のpHが中性になるまで水で洗浄した。ジクロロメタン層をロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、褐色固体を得た。これを酢酸エチル／ヘキサンで洗浄を行い、有機溶媒を濃縮することにより中間体を得た。

この中間体、6.2gをジクロロメタン60mLに溶かし、アニオン（B1）を含む水溶液70gを室温下で混合し、そのまま3時間攪拌し、ジクロロメタン層を分液操作にて水で5回洗浄した後、ロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：5.0重量%）を得た。化学式は以下、式（a7）の通り。

【0139】

【化11】



【0140】

オニウム塩（A3-2）～（A3-6）の実施例、および比較例（A'3-1）

【0141】

（A3-1）の製造例のアニオン（B1）のかわりにそれぞれアニオン（B2）～（B6）、およびアニオン（B'1）を用いて、オニウム塩（A3-2）～（A3-6）、および（A'3-1）を得た。なお、アニオン（B2）20%水溶液の部数のみ、167gとした。合成した化合物名はそれぞれ以下のとおりである。

（A3-2）：〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）

（A3-3）：〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.1重量%）

（A3-4）：〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：5.0重量%）

（A3-5）：〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：14.6重量%）

（A3-6）：〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロフェニル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：5.0重量%）

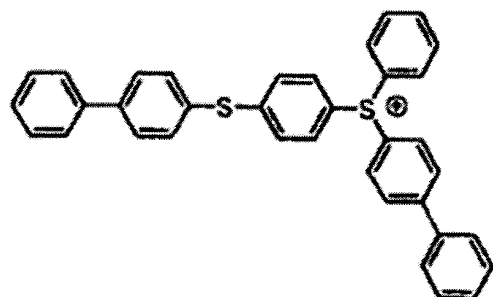
（A'3-1）：〔4-（4-ビフェニルチオ）フェニル〕-4-ビフェニルフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：18.4重量%）

【0142】

化学式は、(A 3-2) は (a 8) であり、(A 3-3) ~ (A 3-5)、および (A' 3-1) は、(a 7) となり、(A 3-6) は (a 9) となる

【0143】

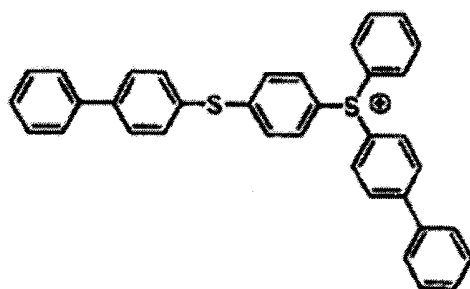
【化12】



10

【0144】

【化13】



20

【0145】

オニウム塩 (A 4-1) の実施例

〔4- (4-アセチルフェニルチオ)〕フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 0.0 重量%) の製造

30

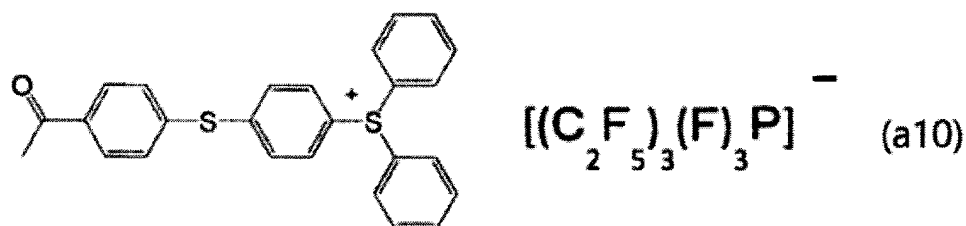
(4-フェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 32 部を含むジクロロメタン溶液 89 部を、塩化アルミニウム 36 部、アセチルクロライド 12 部、ジクロロメタン 200 部を混合した懸濁液中に攪拌、冷却下、系内が 10℃ 以下の条件で滴下した。滴下後、室温で 2 時間攪拌したのち、冷水を 300 部投入した。上層を除き、ジクロロメタン層を pH が中性になるまでイオン交換水で洗浄した。次いで、アニオン (B 1) を含む水溶液 70 g を室温下で混合し、そのまま 3 時間攪拌し、ジクロロメタン層を分液操作にて水で 5 回洗浄した後、ロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、〔4- (4-アセチルフェニルチオ)〕フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体: 0.0 重量%) を得た。化学式は以下、式 (a 10) の通り。

40

【0146】

50

【化 14】



10

【0147】

オニウム塩 (A 4-2) ~ (A 4-6) の実施例、および比較例 (A' 4-1)

【0148】

(A 4-1) の製造例のアニオン (B 1) のかわりにそれぞれアニオン (B 2) ~ (B 6)、およびアニオン (B' 1) を用いて、オニウム塩 (A 4-2) ~ (A 4-6)、および (A' 4-1) を得た。なお、アニオン (B 2) 20%水溶液の部数のみ、167 gとした。合成した化合物名はそれぞれ以下のとおりである。

(A 4-2) : [4-(4-アセチルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ヘプタフルオロプロピル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 0.0 重量%)

20

(A 4-3) : [4-(4-アセチルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 0.1 重量%)

(A 4-4) : [4-(4-アセチルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 5.0 重量%)

(A 4-5) : [4-(4-アセチルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 14.6 重量%)

(A 4-6) : [4-(4-アセチルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロフェニル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 5.0 重量%)

30

(A' 4-1) : [4-(4-アセチルフェニルチオ)] フェニルジフェニルスルホニウム・トリス (ペンタフルオロエチル) トリフルオロホスホネート (アニオンのフェイシャル体 : 18.4 重量%)

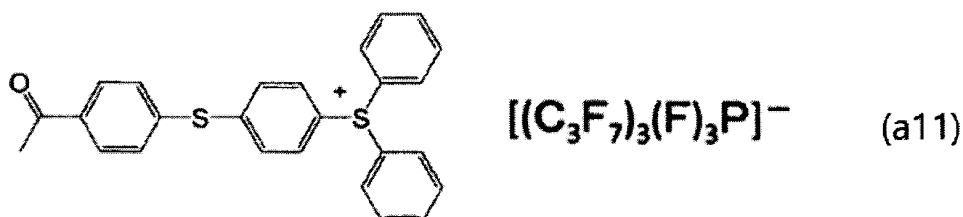
【0149】

化学式は、(A 4-2) は (a 11) であり、(A 4-3) ~ (A 4-5)、および (A' 4-1) は、(a 10) となり、(A 4-6) は (a 12) となる

【0150】

【化 15】

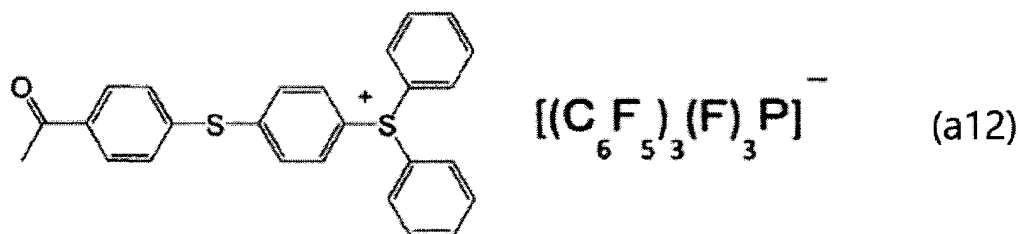
40



【0151】

50

【化 16】



【0152】

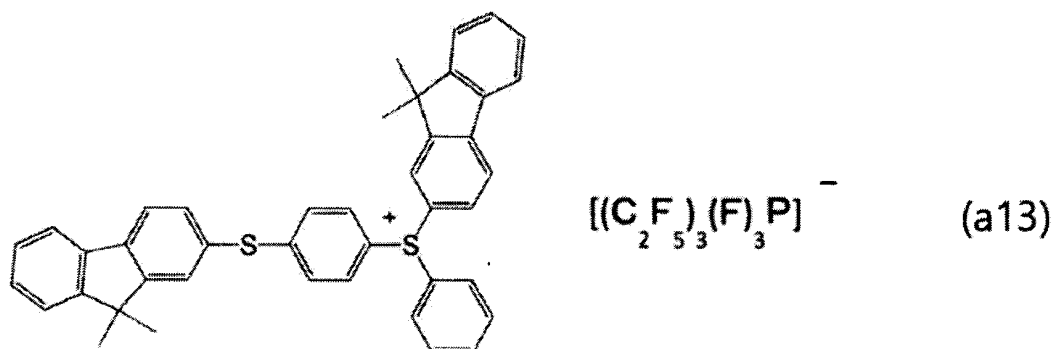
オニウム塩（A5-1）の実施例

フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）の製造

2-[(フェニル)スルフィニル]-9,9-ジメチルフルオレン1.0部と2-(フェニルチオ)-9,9-ジメチルフルオレン1.1部、無水酢酸2.0部及びメタンスルホン酸1.6部を仕込み、65℃で3時間攪拌した。反応溶液を室温まで冷却し、イオン交換水5.0部中に投入し、ジクロロメタン5.0部で抽出し、水層のpHが中性になるまでイオン交換水で洗浄した。次いで、攪拌下、ジクロロメタン層にアニオン（B1）を含む水溶液70gを室温下で混合し、そのまま3時間攪拌し、ジクロロメタン層を分液操作にて水で5回洗浄した後、ロータリーエバポレーターに移して溶媒を留去することにより、[4-(4-アセチルフェニルチオ)]フェニルジフェニルスルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）を得た。化学式は以下、式（a13）の通り。

【0153】

【化 17】



【0154】

オニウム塩（A5-2）～（A5-6）の実施例、および比較例（A'5-1）

【0155】

（A5-1）の製造例のアニオン（B1）のかわりにそれぞれアニオン（B2）～（B6）、およびアニオン（B'1）を用いて、オニウム塩（A5-2）～（A5-6）、および（A'5-1）を得た。なお、アニオン（B2）20%水溶液の部数のみ、167gとした。合成した化合物はそれぞれ以下のとおりである。

（A5-2）：フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ヘプタフルオロプロピル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.0重量%）

（A5-3）：フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：0.1重量%）

（A5-4）：フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：5.0重量%）

（A5-5）：フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフル

オロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：14.6重量%）

（A5-6）：フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ペンタフルオロフェニル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：5.0重量%）

（A'5-1）：フルオレン骨格スルホニウム・トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスホネート（アニオンのフェイシャル体：18.4重量%）

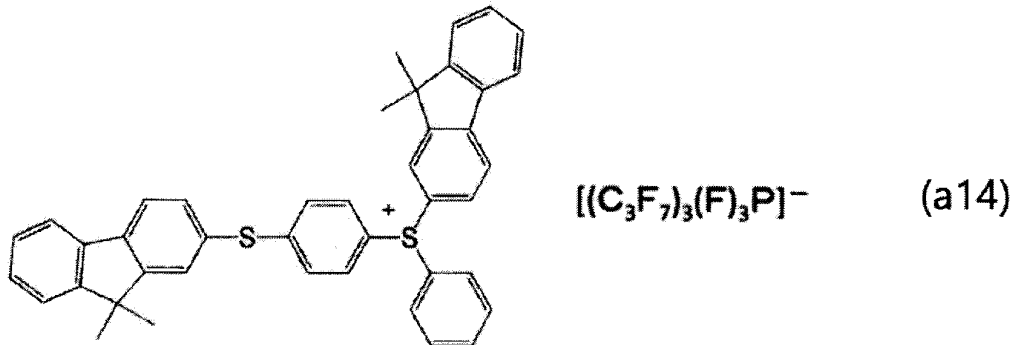
【0156】

化学式は、（A5-2）は（a14）であり、（A5-3）～（A5-5）、および（A'5-1）は、（a13）となり、（A5-6）は（a15）となる

【0157】

【化18】

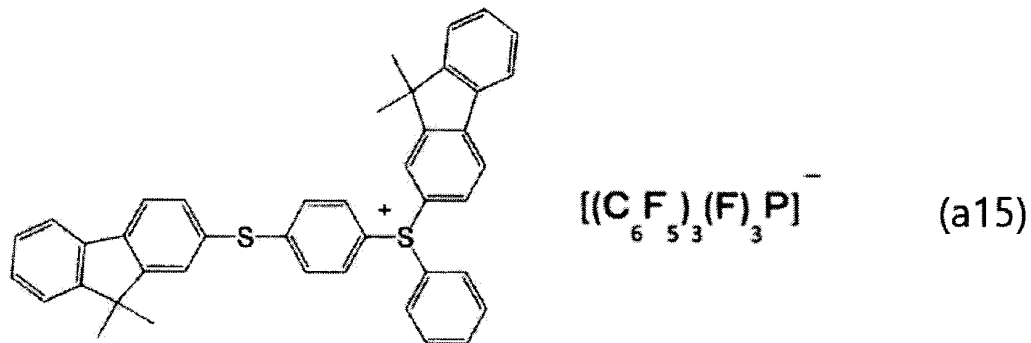
10



20

【0158】

【化19】



30

【0159】

〔化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物の評価〕

＜評価用試料の調製＞

表1に示す通り、本発明のオニウム塩（A1-1）～（A1-6）、（A2-1）～（A2-6）、（A3-1）～（A3-6）、（A4-1）～（A4-6）、および（A5-1）～（A-6）を光酸発生剤として1重量部、樹脂成分（F）として、下記化学式（Resin-1）で示される樹脂40重量部、及び樹脂成分（G）として、m-クレゾールとp-クレゾールとをホルムアルデヒド及び酸触媒の存在下で付加縮合して得たノボラック樹脂60重量部を、溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）に均一に溶解させ、孔径1μmのメンブレンフィルターを通して濾過し、固形分濃度40重量%の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物（実施例P1～P30）を調製した。また比較例も表1に示した配合量で同様に行い、化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物（比較例P'1～5）を調製した。

40

【0160】

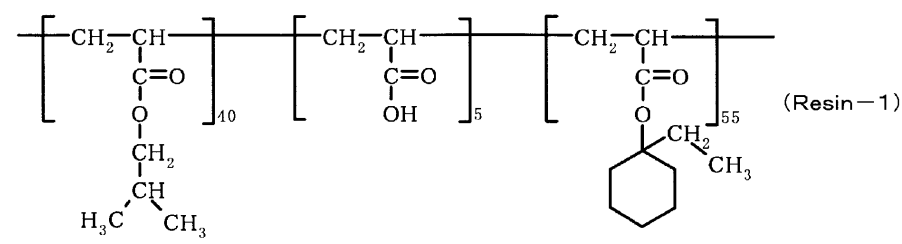
50

【表 1】

	オニウム塩(A)	オニウム塩(A) の配合量	樹脂(F)	樹脂(G)	溶媒
実施例					
P1	A1-1	1	40	60	150
P2	A1-2	1	40	60	150
P3	A1-3	1	40	60	150
P4	A1-4	1	40	60	150
P5	A1-5	1	40	60	150
P6	A1-6	1	40	60	150
P7	A2-1	1	40	60	150
P8	A2-2	1	40	60	150
P9	A2-3	1	40	60	150
P10	A2-4	1	40	60	150
P11	A2-5	1	40	60	150
P12	A2-6	1	40	60	150
P13	A3-1	1	40	60	150
P14	A3-2	1	40	60	150
P15	A3-3	1	40	60	150
P16	A3-4	1	40	60	150
P17	A3-5	1	40	60	150
P18	A3-6	1	40	60	150
P19	A4-1	1	40	60	150
P20	A4-2	1	40	60	150
P21	A4-3	1	40	60	150
P22	A4-4	1	40	60	150
P23	A4-5	1	40	60	150
P24	A4-6	1	40	60	150
P25	A5-1	1	40	60	150
P26	A5-2	1	40	60	150
P27	A5-3	1	40	60	150
P28	A5-4	1	40	60	150
P29	A5-5	1	40	60	150
P30	A5-6	1	40	60	150
比較例					
P' 1	A' 1-1	1	40	60	150
P' 2	A' 2-1	1	40	60	150
P' 3	A' 3-1	1	40	60	150
P' 4	A' 4-1	1	40	60	150
P' 5	A' 5-1	1	40	60	150

【 0 1 6 1 】

【化 2 0】



<感度評価>

シリコンウェハー基板上に、上記実施例 P 1～P 3 0 および比較例 P ' 1～P ' 5 で調製したポジ型レジスト組成物をスピコートした後、乾燥して約 2 0 μ m の膜厚を有するフォトレジスト層を得た。このレジスト層をホットプレートにより 1 3 0 ° C で 6 分間プレベークした。プレベーク後、T M E - 1 5 0 R S C (トプコン社製) を用いてパターン露光 (i 線) を行い、ホットプレートにより 7 5 ° C で 5 分間の露光後加熱 (P E B) を行った。その後、2 . 3 8 重量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、5 分間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして 1 0 μ m のラインアンドスペース (L & S) パターンを得た。更に、それ以下ではこのパターンの残渣が認められなくなる最低限の露光量、すなわちレジストパターンを形成するのに必要な最低必須露光量 (感度に対応する) を測定した。

10

【 0 1 6 3 】**<パターン形状評価>**

上記操作により、シリコンウェハー基板上に形成した 1 0 μ m の L & S パターンの形状断面の下辺の寸法 L a と上辺の寸法 L b を、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン形状を次の基準で判断した。結果を表 2 に示す。

◎ : $0.90 \leq L b / L a \leq 1$

○ : $0.85 \leq L b / L a < 0.90$

× : $L b / L a < 0.85$

【 0 1 6 4 】

20

30

40

50

【表 2】

	オニウム塩(A)	必要最低露光 量(mJ/cm ²)	パターン 形状
実施例			
P1	A1-1	200	◎
P2	A1-2	200	◎
P3	A1-3	170	◎
P4	A1-4	150	◎
P5	A1-5	190	◎
P6	A1-6	160	◎
P7	A2-1	200	◎
P8	A2-2	200	◎
P9	A2-3	165	◎
P10	A2-4	150	◎
P11	A2-5	180	◎
P12	A2-6	155	◎
P13	A3-1	200	◎
P14	A3-2	200	◎
P15	A3-3	165	◎
P16	A3-4	150	◎
P17	A3-5	180	◎
P18	A3-6	155	◎
P19	A4-1	200	◎
P20	A4-2	200	◎
P21	A4-3	165	◎
P22	A4-4	150	◎
P23	A4-5	180	◎
P24	A4-6	155	◎
P25	A5-1	200	◎
P26	A5-2	200	◎
P27	A5-3	165	◎
P28	A5-4	160	◎
P29	A5-5	180	◎
P30	A5-6	160	◎
比較例			
P'1	A'1-1	270	○
P'2	A'2-1	270	○
P'3	A'3-1	290	○
P'4	A'4-1	255	○
P'5	A'5-1	255	○

【0165】

表2に示される通り、実施例P1～P30の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、比較例P'1～P'5よりも必要最低露光量が低く、つまり本発明の光酸発生剤は、比較用の光酸発生剤よりも高感度であり、パターン形状に優れることがわかる。

【0166】

〔化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物の評価〕

＜評価用試料の調製＞

表3に示す通り、本発明のオニウム塩(A1-1)～(A1-6)、(A2-1)～(A2-6)、(A3-1)～(A3-6)、(A4-1)～(A4-6)、および(A5-1)～(A5-6)を光酸発生剤として、1重量部、フェノール樹脂である成分(I)とし

て、p-ヒドロキシスチレン／スチレン＝80／20（モル比）からなる共重合体（ $M_w = 10,000$ ）を100重量部、架橋剤である成分（J）として、ヘキサメトキシメチルメラミン（三和ケミカル社製、商品名「ニカラックMW-390」）を20重量部、架橋微粒子である成分（K）として、ブタジエン／アクリロニトリル／ヒドロキシブチルメタクリレート／メタクリル酸／ジビニルベンゼン＝64／20／8／6／2（重量％）からなる共重合体（平均粒径＝65 nm、 $T_g = -38^\circ\text{C}$ ）を10重量部、密着助剤として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（チッソ社製、商品名「S510」）5重量部を、溶媒（乳酸エチル）150重量部に均一に溶解して、本発明の化学増幅型ネガ型フォトリソ組成物（実施例N1～N30）を調製した。また比較例も表3に示した配合量で同様に行い、化学増幅型ネガ型フォトリソ組成物（比較例N'1～N'5）を調製した。

【0167】

【表3】

	オニウム塩(A)	オニウム塩(A) の配合量	樹脂(I)	架橋剤(J)	架橋微粒子 (K)	密着助剤	溶媒
実施例							
N1	A1-1	1	100	20	10	5	150
N2	A1-2	1	100	20	10	5	150
N3	A1-3	1	100	20	10	5	150
N4	A1-4	1	100	20	10	5	150
N5	A1-5	1	100	20	10	5	150
N6	A1-6	1	100	20	10	5	150
N7	A2-1	1	100	20	10	5	150
N8	A2-2	1	100	20	10	5	150
N9	A2-3	1	100	20	10	5	150
N10	A2-4	1	100	20	10	5	150
N11	A2-5	1	100	20	10	5	150
N12	A2-6	1	100	20	10	5	150
N13	A3-1	1	100	20	10	5	150
N14	A3-2	1	100	20	10	5	150
N15	A3-3	1	100	20	10	5	150
N16	A3-4	1	100	20	10	5	150
N17	A3-5	1	100	20	10	5	150
N18	A3-6	1	100	20	10	5	150
N19	A4-1	1	100	20	10	5	150
N20	A4-2	1	100	20	10	5	150
N21	A4-3	1	100	20	10	5	150
N22	A4-4	1	100	20	10	5	150
N23	A4-5	1	100	20	10	5	150
N24	A4-6	1	100	20	10	5	150
N25	A5-1	1	100	20	10	5	150
N26	A5-2	1	100	20	10	5	150
N27	A5-3	1	100	20	10	5	150
N28	A5-4	1	100	20	10	5	150
N29	A5-5	1	100	20	10	5	150
N30	A5-6	1	100	20	10	5	150
比較例							
N'1	A'1-1	1	100	20	10	5	150
N'2	A'2-1	1	100	20	10	5	150
N'3	A'3-1	1	100	20	10	5	150
N'4	A'4-1	1	100	20	10	5	150
N'5	A'5-1	1	100	20	10	5	150

【0168】

<感度評価>

シリコンウェハー基板の上に、各組成物をスピコートした後、ホットプレートを用いて1

10℃で3分間加熱乾燥して約20μmの膜厚を有する樹脂塗膜を得た。その後、TME-150RSC（トプコン社製）を用いてパターン露光（i線）を行い、ホットプレートにより110℃で3分間の露光後加熱（PEB）を行った。その後、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた浸漬法により、2分間の現像処理を行い、流水洗浄し、窒素でブローして10μmのラインアンドスペースパターンを得た。更に、現像前後の残膜の比率を示す残膜率が95%以上のパターンを形成するのに必要な最低必須露光量（感度に対応する）を測定した。

【0169】

<パターン形状評価>

上記操作により、シリコンウエハー基板上に形成した20μmのL&Sパターンの形状断面の下辺の寸法Laと上辺の寸法Lbを、走査型電子顕微鏡を用いて測定し、パターン形状を次の基準で判断した。結果を表6に示す。

◎：0.90 ≤ La / Lb ≤ 1

○：0.85 ≤ La / Lb < 0.90

×：La / Lb < 0.85

【0170】

10

20

30

40

50

【表 4】

	オニウム塩(A)	必要最低露光量(mJ/cm ²)	パターン形状
実施例			
N1	A1-1	180	◎
N2	A1-2	180	◎
N3	A1-3	140	◎
N4	A1-4	120	◎
N5	A1-5	170	◎
N6	A1-6	160	◎
N7	A2-1	180	◎
N8	A2-2	180	◎
N9	A2-3	140	◎
N10	A2-4	110	◎
N11	A2-5	170	◎
N12	A2-6	160	◎
N13	A3-1	185	◎
N14	A3-2	180	◎
N15	A3-3	140	◎
N16	A3-4	120	◎
N17	A3-5	170	◎
N18	A3-6	160	◎
N19	A4-1	170	◎
N20	A4-2	170	◎
N21	A4-3	130	◎
N22	A4-4	115	◎
N23	A4-5	160	◎
N24	A4-6	150	◎
N25	A5-1	165	◎
N26	A5-2	165	◎
N27	A5-3	130	◎
N28	A5-4	120	◎
N29	A5-5	165	◎
N30	A5-6	155	◎
比較例			
N' 1	A' 1-1	250	○
N' 2	A' 2-1	255	○
N' 3	A' 3-1	255	○
N' 4	A' 4-1	240	○
N' 5	A' 5-1	240	○

【0171】

表 4 に示されるように、実施例 N 1 ～ N 3 0 の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物は、比較例 N' 1 ～ N' 5 よりも必要最低露光量が低く、つまり、本発明の光酸発生剤は、比較用の光酸発生剤よりも高感度であり、また、パターン形状に優れる。

【産業上の利用可能性】

【0172】

本発明のオニウム塩を含有する酸発生剤を用いた化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、高感度なレジスト（従来のものに比べ低露光量でパターン形成が可能）を得ることが可能である。さらに、本発明の化学増幅型ポジ型フォトレジスト組成物および化学増幅型ネガ型フォトレジスト組成物は、レジストパターン形状が良好に用いられる。

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
G 0 3 F 7/038(2006.01) G 0 3 F 7/038 6 0 1
G 0 3 F 7/039(2006.01) G 0 3 F 7/039 6 0 1

京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内

(72)発明者 木村 秀基
京都府京都市東山区一橋野本町11番地 サンアプロ株式会社内

審査官 前田 憲彦

(56)参考文献 特開2019-073470 (JP, A)
特開2016-042127 (JP, A)
特開2012-027290 (JP, A)
特表2004-533473 (JP, A)
国際公開第2019/225185 (WO, A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C 0 7 C 3 8 1 /
C 0 7 C 2 5 /
C 0 7 F 9 /
C 0 9 K 3 /
G 0 3 F 7 /
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)