

(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
2018年6月7日(07.06.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/101352 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/042876

(22) 国際出願日: 2017年11月29日(29.11.2017)

(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 2016-233519 2016年11月30日(30.11.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社 A D E K A (ADEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 三原 大樹(MIHARA Taiki); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 三宅 惇哉(MIYAKE Junya); 〒1160012 東京都荒川区

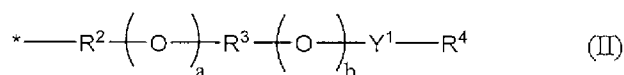
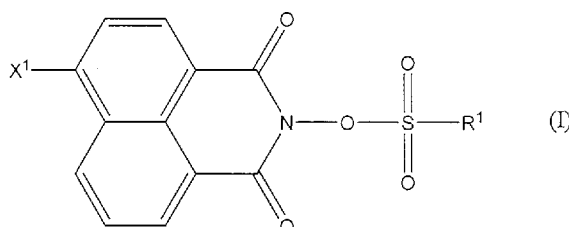
東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP). 佐藤 直美(SATO Naomi); 〒1160012 東京都荒川区東尾久七丁目 2 番 3 5 号 株式会社 A D E K A 内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 本多 一郎(HONDA Ichiro); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目 1 4 番 1 号 郵政福祉琴平ビル 6 階 本多国際特許事務所 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, JO, 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,

(54) Title: POSITIVE PHOTSENSITIVE COMPOSITION, PATTERN USING SAME, AND METHOD OF MANUFACTURING PATTERN

(54) 発明の名称: ポジ型感光性組成物、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法



(57) Abstract: Provided are a positive photosensitive composition that excels in sensitivity at hardening time, a pattern using same, and a method of manufacturing the pattern. Included are a sulfonic acid derivative compound (A) expressed by general formula (I) (in general formula (I), X¹ represents a C1-14 linear or branched alkyl group, etc., R¹ represents a group represented by an aliphatic hydrocarbon group, an aryl group, an arylalkyl group, an aryl group substituted by an acyl group, an alicyclic hydrocarbon group, etc., and the aliphatic hydrocarbon group, the aryl group and the arylalkyl group may not have a substituent or may be substituted by a halogen atom, etc.), and a high molecular compound (B) for which is indispensable a constitutional unit expressed by general formula (III) (in the formula, R⁵ is a hydrogen atom or a methyl group, R⁶ represents a C1-4 alkyl group, etc., f is a numeral in the range 0-4, and the * means that a bond with an adjacent group is formed in the * part).

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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))

(57) 要約: 硬化時における感度に優れたポジ型感光性組成物、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法を提供する。下記一般式 (I)、(一般式 (I) 中、 X^1 は炭素原子数 1 ~ 14 の直鎖または分岐鎖アルキル基等を表し、 R^1 は、脂肪族炭化水素基、アリール基、アリールアルキル基、アシル基で置換されたアリール基、脂環式炭化水素基等で表される基を表し、脂肪族炭化水素基、アリール基、アリールアルキル基は、置換基を有しないか、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。) で表されるスルホン酸誘導体化合物 (A)、および下記一般式 (III)、(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は、炭素原子数 1 ~ 4 のアルキル基等であり、 f は、0 ~ 4 の数であり、* は、* 部分で、隣接する基と結合することを意味する。) で表される構成単位を必須とする高分子化合物 (B) を含有する。

明 細 書

発明の名称：

ポジ型感光性組成物、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポジ型感光性組成物（以下、単に「組成物」とも称す）、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法に関し、詳しくは、硬化時における感度に優れたポジ型感光性組成物、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 放射線官能基であるナフタルイミノ基を有するスルホニルオキシイミドは、光等のエネルギー線照射を受けることで酸を発生する物質であり、半導体等の電子回路形成に用いるフォトリソグラフィー用レジスト組成物における光酸発生剤や、光造形用樹脂組成物、塗料、コーティング、接着剤、インク等の光重合性組成物におけるカチオン重合開始剤等に使用されている。

[0003] 特許文献１～４には、ヒドロキシスチレン系樹脂およびオニウム塩やオキシムスルホネート化合物等の酸発生剤を用いたポジ型レジストが提案されており、特許文献５には、樹脂およびスルホニルオキシイミド化合物を含有する化学増幅型フォトレジストが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開２００４－３４７８５２号

特許文献２：特開２０１１－２２７４１６号

特許文献３：特許４２８１３２６号

特許文献４：特許４６８２３４５号

特許文献５：特許２８３９１７２号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

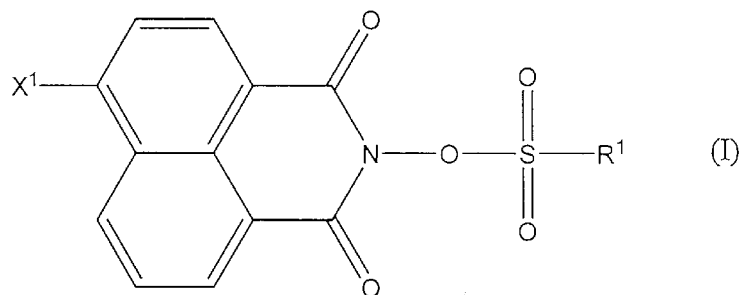
[0005] しかしながら、特許文献 1～5 では、硬化時における感度については十分に検討がなされておらず、さらなる検討の余地が残されていた。

[0006] そこで、本発明の目的は、硬化時における感度に優れたポジ型感光性組成物、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法を提供することにある。

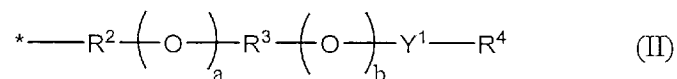
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定の構造を有するスルホン酸誘導体化合物および特定の高分子化合物を用いることで、上記課題を解消することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明のポジ型感光性組成物は、下記一般式 (I)、

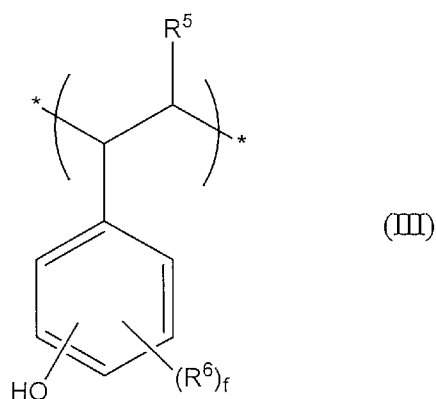


(一般式 (I) 中、 X^1 は炭素原子数 1～14 の直鎖または分岐鎖アルキル基を表し、前記アルキル基中のメチレン基は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ で置換されていてもよく、 R^1 は、炭素原子数 1～18 の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 7～20 のアリールアルキル基、アシル基で置換された炭素原子数 7～20 のアリール基、炭素原子数 3～12 の脂環式炭化水素基、10-カンファール基または下記一般式 (II)、



(一般式 (II) 中、 Y^1 は、単結合または炭素原子数 1～4 のアルカンジイル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、炭素原子数 2～6 のアルカンジイル基、炭素原子数 1～6 のハロゲン化アルカンジイル基、炭素原子数 6～20 のアリーレン基または炭素原子数 6～20 のハロゲン化アリーレン基

を表し、 R^4 は、炭素原子数1～18の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数1～18のハロゲン化直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数3～12の脂環式炭化水素基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数6～20のハロゲン化アリール基、炭素原子数7～20のアリールアルキル基または炭素原子数7～20のハロゲン化アリールアルキル基を表し、 a 、 b は、0または1を表し、 a 、 b のどちらか一方は1であり、 $*$ は、 $*$ 部分で、隣接する基と結合することを意味する。)で表される基を表し、一般式(Ⅰ)中の、前記炭素原子数1～18の脂肪族炭化水素基、前記炭素原子数6～20のアリール基、前記炭素原子数7～20のアリールアルキル基、前記炭素原子数3～12の脂環式炭化水素基は、置換基を有しないか、ハロゲン原子、炭素原子数1～4のハロゲン化アルキル基、炭素原子数1～18のアルコキシ基および炭素原子数1～18のアルキルチオ基から選ばれる基で置換されていてもよい。)で表されるスルホン酸誘導体化合物(A)、および下記一般式(Ⅲ)、



(式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は、炭素原子数1～4のアルキル基、炭素原子数1～4のアルコキシ基または炭素原子数2～4のアルコキシカルボニル基であり、 f は、0～4の数であり、 $*$ は、 $*$ 部分で、隣接する基と結合することを意味する。)で表される構成単位を必須とする高分子化合物(B)を含有することを特徴とするものである。

[0009] 本発明の組成物においては、 X^1 は炭素原子数4のアルキル基であることが好ましい。また、本発明の組成物においては、 R^1 は炭素原子数1～8のパー

フルオロアルキル基であることが好ましい。さらに、本発明の組成物においては、前記高分子化合物（Ｂ）において、一般式（ⅠⅠⅠ）で表される構成単位の割合が５０～９０モル％であることが好ましい。

[0010] また、本発明のパターンは、本発明のポジ型感光性組成物を用いて得られることを特徴とするものである。

[0011] さらに、本発明のパターンの製造方法は、本発明のポジ型感光性組成物に、熱または光を照射することによりパターンを形成することを特徴とするものである。

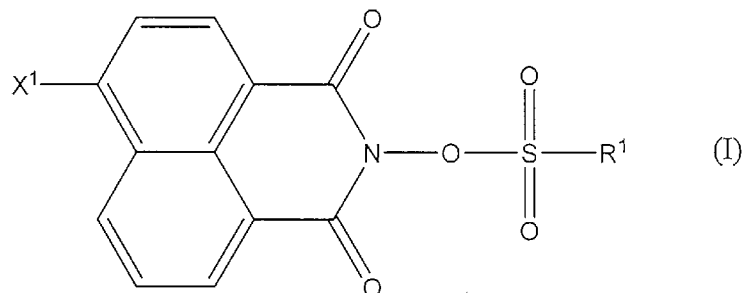
発明の効果

[0012] 本発明によれば、硬化時における感度に優れたポジ型感光性組成物、それを用いたパターンおよびパターンの製造方法を提供することができる。

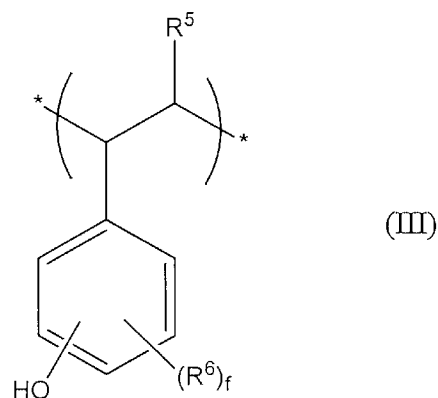
発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明について、実施形態に基づき詳細に説明する。

本発明のポジ型感光性組成物は、下記一般式（Ⅰ）、



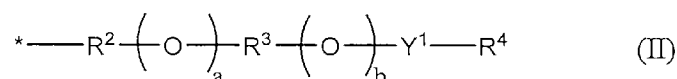
で表されるスルホン酸誘導体化合物（Ａ）と、下記一般式（ⅠⅠⅠ）、



で表される構成単位を必須とする高分子化合物（Ｂ）と、を含有する。かか

る組成物は、硬化時における感度に優れており、また、硬化物の耐熱性も優れている。

[0014] ここで、一般式 (I) 中、 X^1 は炭素原子数 1 ～ 14 の直鎖または分岐鎖アルキル基を表し、アルキル基中のメチレン基は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ で置換されていてもよく、 R^1 は、炭素原子数 1 ～ 18 の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基、アシル基で置換された炭素原子数 7 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基、10-カンファール基または下記一般式 (II)、



で表される基を表し、脂肪族炭化水素基、アリール基、アリールアルキル基、脂環式炭化水素基は、置換基を有しないか、水素原子がハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 4 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1 ～ 18 のアルコキシ基および炭素原子数 1 ～ 18 のアルキルチオ基から選ばれる基で置換されていてもよい。

[0015] また、一般式 (II) 中、 Y^1 は、単結合または炭素原子数 1 ～ 4 のアルカンジイル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、炭素原子数 2 ～ 6 のアルカンジイル基、炭素原子数 1 ～ 6 のハロゲン化アルカンジイル基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレン基または炭素原子数 6 ～ 20 のハロゲン化アリーレン基を表し、 R^4 は、炭素原子数 1 ～ 18 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数 1 ～ 18 のハロゲン化直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 6 ～ 20 のハロゲン化アリール基、炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基または炭素原子数 7 ～ 20 のハロゲン化アリールアルキル基を表し、 a 、 b は、0 または 1 を表し、 a 、 b のどちらか一方は 1 であり、 $*$ は、 $*$ 部分で、隣接する基と結合することを意味する。

[0016] さらに、一般式 (III) 中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表し、 R

⁶は、炭素原子数 1～4 のアルキル基、炭素原子数 1～4 のアルコキシ基または炭素原子数 2～4 のアルコシカルボニル基であり、f は、0～4 の数であり、* は、* 部分で、隣接する基と結合することを意味する。

[0017] <スルホン酸誘導体化合物 (A)>

一般式 (I) 中、X¹ は、炭素原子数 1～14 の直鎖または分岐鎖アルキル基を表す。例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、1-ブチル、2-ブチル、イソブチル、第3ブチル、1-ペンチル、イソペンチル、第3ペンチル、ネオペンチル、1-ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第3ヘプチル、1-オクチル、イソオクチル、第3オクチル、2-エチルヘキシル、1-ノニル、イソノニル、1-デシル、1-ドデシル、トリデシルおよびテトラデシルが挙げられる。これらのアルキル基においては、アルキル基中のメチレン基は、-S-、-O-、-SO-または-SO₂-で置換されていてもよい。これらの中でも、溶解性と酸発生率が良好なので、炭素原子数 3～8 のアルキル基が好ましく、炭素原子数 4 のアルキル基がより好ましい。また原料が安価で、かつ、収率がよく製造コストが小さいので、1-ブチル基がさらに好ましい。また、無置換のアルキル基であることが好ましい。

[0018] 一般式 (I) において、R¹ は炭素原子数 1～18 の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 7～20 のアリールアルキル基、アシル基で置換された炭素原子数 7～20 のアリール基、炭素原子数 3～12 の脂環式炭化水素基、10-カンファール基または上記一般式 (II) で表される基を表す。これらのうち、脂肪族炭化水素基、アリール基、アリールアルキル基、脂環式炭化水素基は、置換基を有さなくともよく、ハロゲン原子、炭素原子数 1～4 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1～18 のアルコキシ基および炭素原子数 1～18 のアルキルチオ基から選ばれる基で置換されてもよい。

[0019] 置換基であるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素が挙げられる。

[0020] 置換基である炭素原子数 1 ～ 4 のハロゲン化アルキル基としては、トリフルオロメチル基等が挙げられる。

[0021] 置換基である炭素原子数 1 ～ 18 のアルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、第 3 ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ、ウンデシルオキシ、ドデシルオキシ、トリデシルオキシ、テトラデシルオキシ、ペンタデシルオキシ、ヘキサデシルオキシ、ヘプタデシルオキシ、オクタデシルオキシ等が挙げられる。

[0022] 置換基である炭素原子数 1 ～ 18 のアルキルチオ基としては、メチルチオ、エチルチオ、プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、第 2 ブチルチオ、第 3 ブチルチオ、イソブチルチオ、アミルチオ、イソアミルチオ、第 3 アミルチオ、ヘキシルチオ、ヘプチルチオ、イソヘプチルチオ、第 3 ヘプチルチオ、オクチルチオ、イソオクチルチオ、第 3 オクチルチオ、2-エチルヘキシルチオ、ノニルチオ、デシルチオ、ウンデシルチオ、ドデシルチオ、トリデシルチオ、テトラデシルチオ、ペンタデシルチオ、ヘキサデシルチオ、ヘプタデシルチオ、オクタデシルチオ等が挙げられる。

[0023] R^1 がとりうる炭素原子数 1 ～ 18 の脂肪族炭化水素基としては、アルケニル基、アルキル基、アルキル基中のメチレン基が脂環式炭化水素基で置換された基、アルキル基中のメチレン基のプロトンが脂環式炭化水素基で置換された基またはアルキル基の末端に脂環式炭化水素が存在する基が挙げられる。

[0024] アルケニル基としては、アリル、2-メチル-2-プロペニルが挙げられる。

[0025] アルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第 2 ブチル、第 3 ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第 3 アミル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第 3 ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第 3 オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、ト

リデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルが挙げられる。

[0026] 脂環式炭化水素基としては、これを構成するシクロアルカン名で例示すると、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ビスクロ [2. 1. 1] ヘキサン、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン、ビスクロ [3. 2. 1] オクタン、ビスクロ [2. 2. 2] オクタン、アダマンタンが挙げられる。

[0027] R^1 がとりうるハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基としては、例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、2-クロロエチル、2-ブromoエチル、ヘプタフルオロプロピル、3-ブromoプロピル、ノナフルオロブチル、トリデカフルオロヘキシル、ヘプタデカフルオロオクチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 1-ジフルオロエチル、1, 1-ジフルオロプロピル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、ノルボルニル-1, 1-ジフルオロエチル、ノルボルニルテトラフルオロエチル、アダマンタン-1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル、ビスクロ [2. 2. 1] ヘプタン-テトラフルオロメチル等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

[0028] R^1 がとりうる炭素原子数 1 ~ 18 のアルコキシ基で置換された炭素原子数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基としては、メトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、ブトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、プロポキシブチル基等が挙げられる。

[0029] R^1 がとりうる炭素原子数 1 ~ 18 のアルキルチオ基で置換された炭素原子数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基としては、2-メチルチオエチル、4-メチルチオブチル、4-ブチルチオエチル等が挙げられ、ハロゲン原子および炭素原子数 1 ~ 18 のアルキルチオ基で置換された炭素原子数 1 ~ 18 の脂肪族炭化水素基としては、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-3-メチルチオプロピル等が挙げられる。

- [0030] R¹がとりうる炭素原子数6～20のアリール基としては、例えば、フェニル、ナフチル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-ビニルフェニル、3-イソプロピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、4-ブチルフェニル、4-イソブチルフェニル、4-第三ブチルフェニル、4-ヘキシルフェニル、4-シクロヘキシルフェニル、4-オクチルフェニル、4-(2-エチルヘキシル)フェニル、2,3-ジメチルフェニル、2,4-ジメチルフェニル、2,5-ジメチルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、3,4-ジメチルフェニル、3,5-ジメチルフェニル、2,4-ジ第3ブチルフェニル、2,5-ジ第3ブチルフェニル、2,6-ジ第3ブチルフェニル、2,4-ジ第3ペンチルフェニル、2,5-ジ第3アミルフェニル、2,5-ジ第3オクチルフェニル、シクロヘキシルフェニル、ビフェニル、2,4,5-トリメチルフェニル、2,4,6-トリメチルフェニル、2,4,6-トリイソプロピルフェニル等が挙げられる。
- [0031] R¹がとりうるハロゲン原子で置換された炭素原子数6～20のアリール基としては、ペンタフルオロフェニル、クロロフェニル、ジクロロフェニル、トリクロロフェニル、2,4-ビス(トリフルオロメチル)フェニル、ブromoエチルフェニル等が挙げられる。
- [0032] R¹がとりうる炭素原子数1～18のアルコキシ基で置換された炭素原子数6～20のアリール基としては、2-メトキシフェニル、2,4-ジメトキシフェニル等が挙げられる。
- [0033] R¹がとりうる炭素原子数1～18のアルキルチオ基で置換された炭素原子数6～20のアリール基としては、4-メチルチオフェニル、4-ブチルチオフェニル、4-オクチルチオフェニル、4-ドデシルチオフェニルが挙げられる。ハロゲン原子および炭素原子数1～18のアルキルチオ基で置換された炭素原子数6～20のアリール基としては、1,2,5,6-テトラフルオロ-4-メチルチオフェニル、1,2,5,6-テトラフルオロ-4-ブチルチオフェニル、1,2,5,6-テトラフルオロ-4-ドデシルチオフェニル等が挙げられる。

- [0034] R¹がとりうる炭素原子数7～20のアリールアルキル基としては、ベンジル、フェネチル、2-フェニルプロパン-2-イル、ジフェニルメチル、トリフェニルメチル、スチリル、シンナミル等が挙げられる。
- [0035] R¹がとりうるハロゲン原子で置換された炭素原子数7～20のアリールアルキル基としては、例えば、ペンタフルオロフェニルメチル、フェニルジフルオロメチル、2-フェニル-テトラフルオロエチル、2-(ペンタフルオロフェニル)エチル等が挙げられる。
- [0036] R¹がとりうる炭素原子数1～18のアルコキシ基で置換された炭素原子数7～20のアリールアルキル基としては、メトキシベンジル、ジメトキシベンジル、エトキシベンジル等が挙げられる。
- [0037] R¹がとりうる炭素原子数1～18のアルキルチオ基で置換された炭素原子数7～20のアリールアルキル基としては、p-メチルチオベンジル等が挙げられる。ハロゲン原子および炭素原子数1～18のアルキルチオ基で置換されたアリールアルキル基としては、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-メチルチオフェニルエチル等が挙げられる。
- [0038] R¹がとりうるアシル基で置換された炭素原子数7～20のアリール基の炭素原子数はアシル基を含むものである。例えば、アセチルフェニル、アセチルナフチル、ベンゾイルフェニル、1-アントラキノリル、2-アントラキノリルが挙げられる。
- [0039] R¹がとりうる炭素原子数3～12の脂環式炭化水素基としては、これを構成するシクロアルカン名で例示すると、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ビスクロ[2. 1. 1]ヘキサン、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、ビスクロ[3. 2. 1]オクタン、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン、アダマンタンが挙げられる。
- [0040] 一般式(11)は、少なくとも一つのエーテル結合を有する基である。一般式(11)において、Y¹で表される炭素原子数1～4のアルカンジイル基としては、メチレン、エチレン、プロパン-1, 3-ジイル、プロパン-1

、 2-ジイル、ブチレン、ブタン-1、3-ジイル、ブタン-2、3-ジイル、ブタン-1、2-ジイルが挙げられる。

[0041] R^2 、 R^3 がとりうる炭素原子数2～6のアルカンジイル基としては、エチレン、プロパン-1、3-ジイル、プロパン-1、2-ジイル、ブチレン、ブタン-1、3-ジイル、ブタン-2、3-ジイル、ブタン-1、2-ジイル、ペンタン-1、5-ジイル、ペンタン-1、3-ジイル、ペンタン-1、4-ジイル、ペンタン-2、3-ジイル、ヘキサン-1、6-ジイル、ヘキサン-1、2-ジイル、ヘキサン-1、3-ジイル、ヘキサン-1、4-ジイル、ヘキサン-2、5-ジイル、ヘキサン-2、4-ジイル、ヘキサン-3、4-ジイル等が挙げられる。

[0042] R^2 、 R^3 がとりうる炭素原子数1～6のハロゲン化アルカンジイル基としては、上記の炭素原子数2～6のアルカンジイル基中の少なくとも1つのプロトンがハロゲン原子で置換されたものである。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素が挙げられる。例えば、テトラフルオロエチレン、1,1-ジフルオロエチレン、1-フルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロパン1,3-ジイル、1,1,2,2-テトラフルオロプロパン-1,3-ジイル、1,1,2,2-テトラフルオロペンタン-1,5-ジイル等が挙げられる。

[0043] R^2 、 R^3 がとりうる炭素原子数6～20のアリーレン基としては、1,2-フェニレン、1,3-フェニレン、1,4-フェニレン、2,5-ジメチル-1,4-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、ジフェニルメタン-4,4'-ジイル、2,2-ジフェニルプロパン-4,4'-ジイル、ナフタレン-1,2-ジイル、ナフタレン-1,3-ジイル、ナフタレン-1,4-ジイル、ナフタレン-1,5-ジイル、ナフタレン-1,6-ジイル、ナフタレン-1,7-ジイル、ナフタレン-1,8-ジイル、ナフタレン-2,3-ジイル、ナフタレン-2,6-ジイル、ナフタレン-2,7-ジイル等が挙げられる。

[0044] R^2 、 R^3 がとりうる炭素原子数6～20のハロゲン化アリーレン基として

は、上記の炭素原子数 6 ～ 20 のアリーレン基中の少なくとも 1 つのプロトンがハロゲン原子で置換されたものである。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素が挙げられる。例えばテトラフルオロフェニレンが挙げられる。

[0045] R^4 がとりうる炭素原子数 1 ～ 18 のアルキル基としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、第 2 ブチル、第 3 ブチル、イソブチル、アミル、イソアミル、第 3 アミル、ヘキシル、2-ヘキシル、3-ヘキシル、ヘプチル、2-ヘプチル、3-ヘプチル、イソヘプチル、第 3 ヘプチル、オクチル、イソオクチル、第 3 オクチル、2-エチルヘキシル、ノニル、イソノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、ヘプタデシル、オクタデシルが挙げられる。

[0046] R^4 がとりうる炭素原子数 1 ～ 18 のハロゲン化アルキル基は、上記の炭素原子数 1 ～ 18 のアルキル基中の少なくとも 1 つのプロトンがハロゲン原子で置換されたものである。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素が挙げられる。例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロプロピル、ノナフルオロブチル、トリデカフルオロヘキシル、ヘプタデカフルオロオクチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、1, 1-ジフルオロエチル、1, 1-ジフルオロプロピル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロプロピル、3, 3, 3-トリフルオロプロピル、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、1, 1, 2, 2-テトラフルオロテトラデシル等のハロゲン化アルキル基が挙げられる。

[0047] R^4 がとりうる炭素原子数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基としては、これを構成するシクロアルカン名で例示すると、シクロプロパン、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロデカン、ビスクロ [2, 1, 1] ヘキサン、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、ビスクロ [3, 2, 1] オクタン、ビスクロ [2, 2, 2] オクタン、アダマンタンが挙げられる。

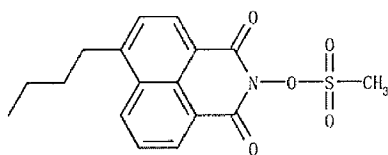
[0048] R^4 がとりうる炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、炭素原子数 6 ～ 20 のハ

ロゲン化アリール基、炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基または炭素原子数 7 ～ 20 のハロゲン化アリールアルキル基としては、上記 R¹ として例示した基が挙げられる。

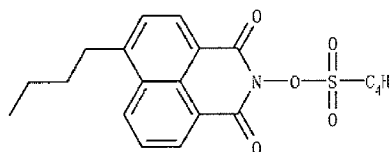
[0049] 上記一般式 (11) として好ましい基は、酸発生能力、カチオン重合性能等が良好であるので、R² で表される基のイオウ原子と隣接する炭素原子にフッ素が結合した基であり、炭素原子数の総数が 2 ～ 18 の基である。本発明に係るスルホン酸誘導体化合物 (A) の具体例としては、下記化合物 No. 1 ～ No. 47 が挙げられる。

[0050]

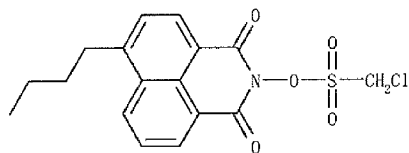
化合物No. 1



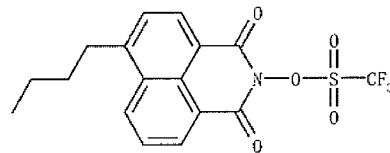
化合物No. 2



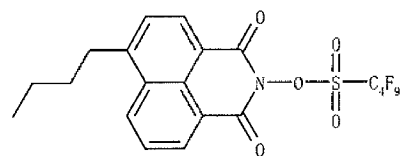
化合物No. 3



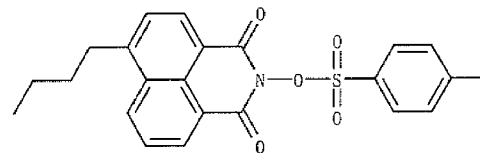
化合物No. 4



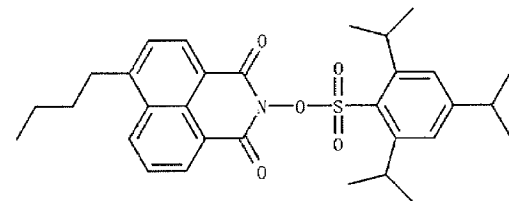
化合物No. 5



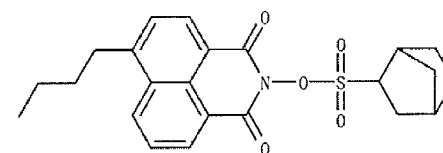
化合物No. 6



化合物No. 7

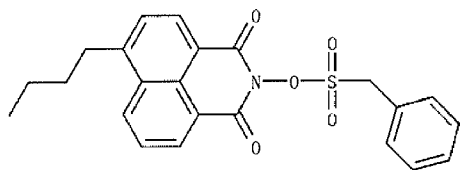


化合物No. 8

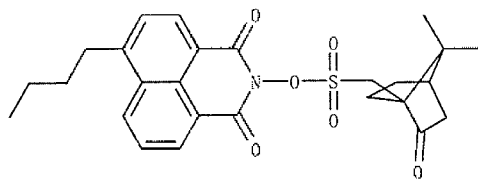


[0051]

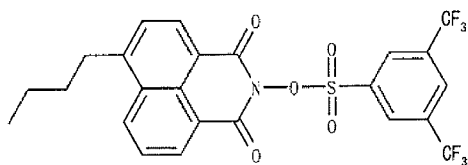
化合物No. 9



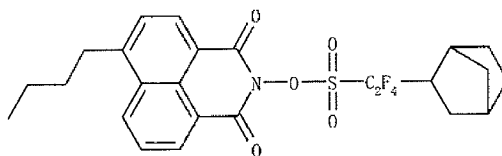
化合物No. 10



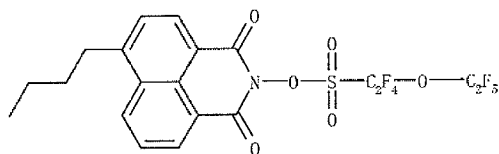
化合物No. 11



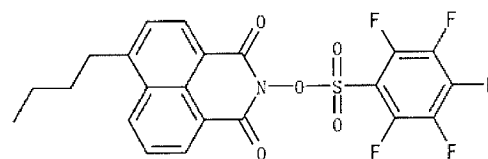
化合物No. 12



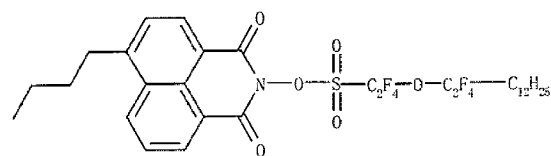
化合物No. 13



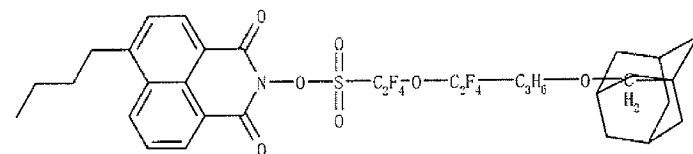
化合物No. 14



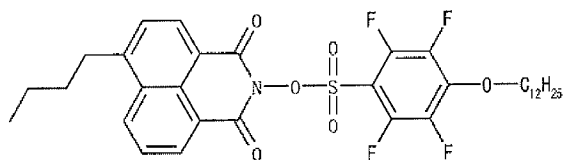
化合物No. 15



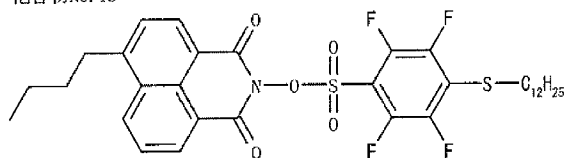
化合物No. 16



化合物No. 17

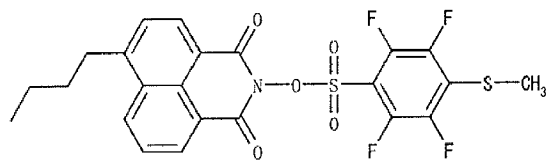


化合物No. 18

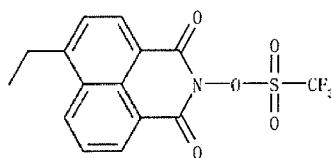


[0052]

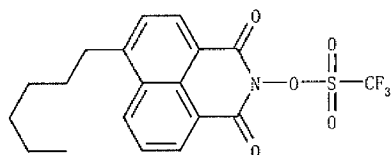
化合物No. 19



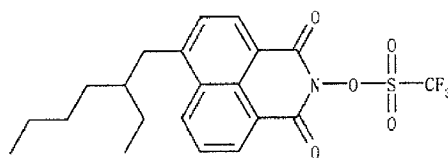
化合物No. 20



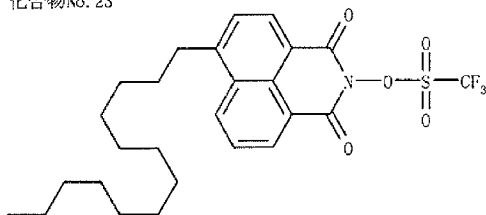
化合物No. 21



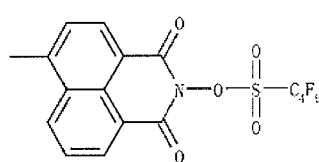
化合物No. 22



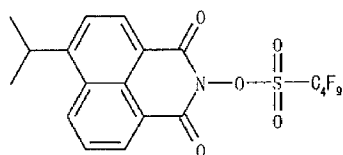
化合物No. 23



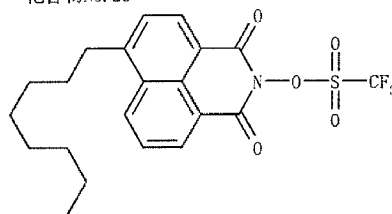
化合物No. 24



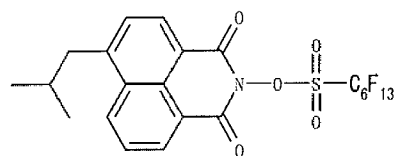
化合物No. 25



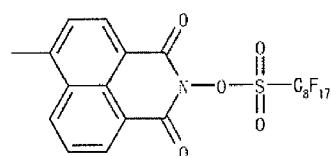
化合物No. 26



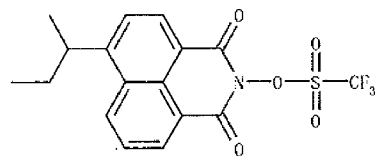
化合物No. 27



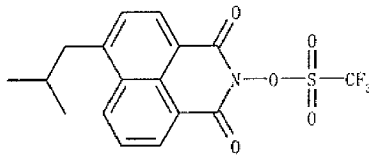
化合物No. 28



化合物No. 29

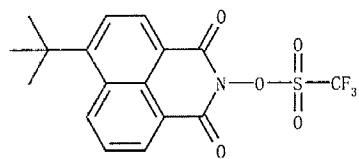


化合物No. 30

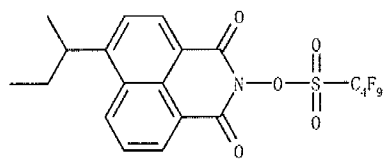


[0053]

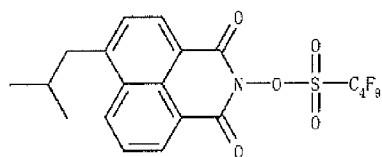
化合物No. 31



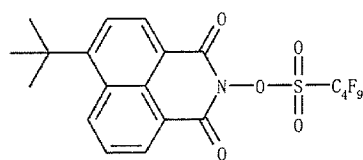
化合物No. 32



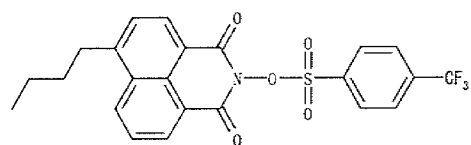
化合物No. 33



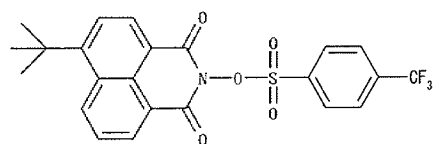
化合物No. 34



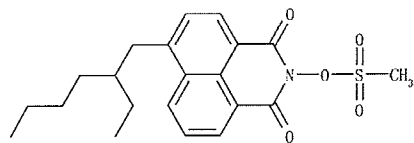
化合物No. 35



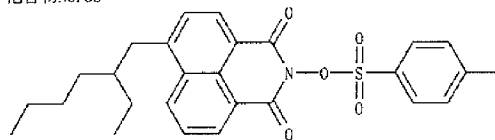
化合物No. 36



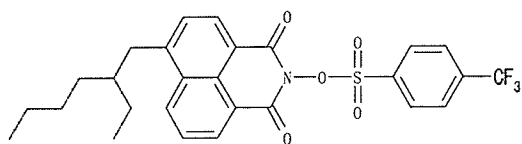
化合物No. 37



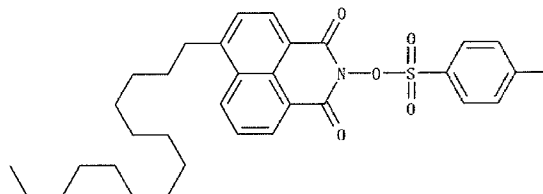
化合物No. 38



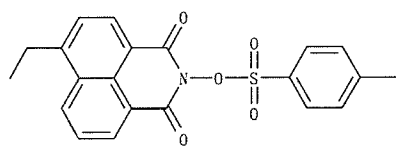
化合物No. 39



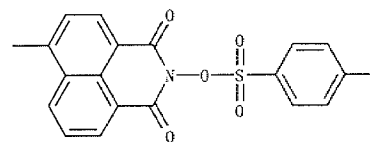
化合物No. 40



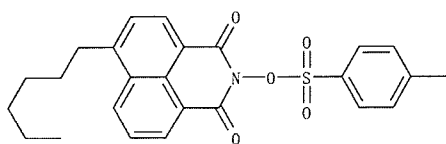
化合物No. 41



化合物No. 42

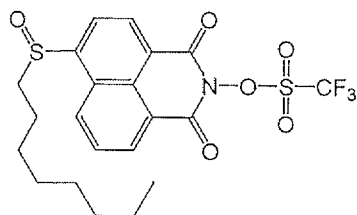


化合物No. 43

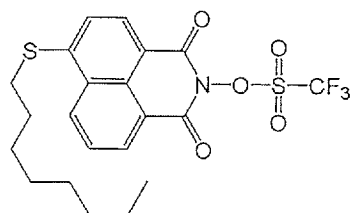


[0054]

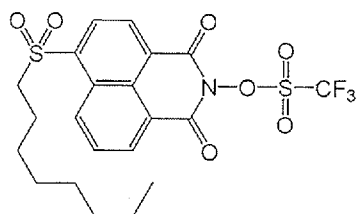
化合物No. 44



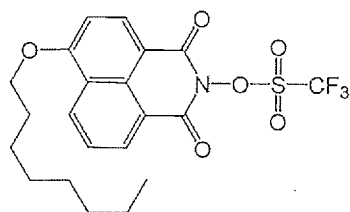
化合物No. 45



化合物No. 46

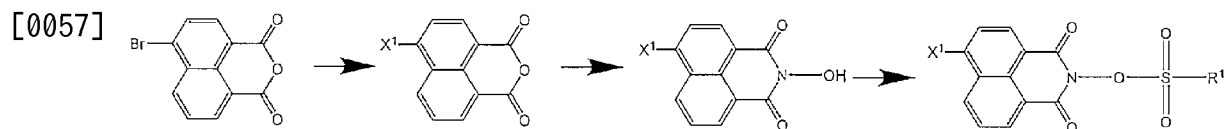


化合物No. 47



[0055] 上記一般式（I）における R^1 は、用途に応じて適正な有機スルホン酸を放出するように選択すればよいが、炭素原子数1～8のパーフルオロアルキル基が、酸強度が強いので好ましく、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基がさらに好ましい。

[0056] 上記一般式（I）で表されるスルホン酸誘導体化合物（A）の製造方法については、特に制限をされず、周知の化学反応を応用して合成することができる。例えば、下記のように臭化物を出発物質として合成する方法が挙げられる。



ここで、式中、 X^1 、 R^1 は、上記一般式（I）と同様の基を表す。

[0058] <高分子化合物（B）>

一般式（III）中、 R^6 で表される炭素原子数1～4のアルキル基および炭素原子数1～4のアルコキシ基としては、一般式（I）における R^1 で説明した基が挙げられ、炭素原子2～4のアルコシカルボニル基としては、アセチルオキシ、プロピオニルオキシ、ブタノイルオキシ等が挙げられる。

[0059] 本発明に係る高分子化合物（B）は、上記一般式（III）で表される構

成単位から選択される一種からなる単重合体でもよく、上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される構成単位から選択される二種以上からなる共重合体でもよく、上記一般式（ⅠⅠⅠ）に該当しない構成単位を含む共重合体でもよい。

[0060] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される構成単位から選択される一種からなる単重合体、または上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される構成単位から選択される二種以上からなる共重合体は、ヒドロキシスチレンまたはその誘導体を単重合または共重合することにより得られる。

[0061] 上記一般式（ⅠⅠⅠ）に該当しない構成単位を含む共重合体としては、ヒドロキシスチレンまたはその誘導体から選択される一種または二種以上と、下記エチレン性不飽和単量体を共重合することにより得られる。

[0062] 上記エチレン性不飽和単量体としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン、シクロオレフィン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルノルボルネン、ビニルトリメチルシラン、ビニルトリメトキシシラン等の不飽和脂肪族炭化水素；（メタ）アクリル酸、 α -クロルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、シトラコン酸、フマル酸、ハイミック酸、クロトン酸、イソクロトン酸、ビニル酢酸、アリル酢酸、桂皮酸、ソルビン酸、メサコン酸、コハク酸モノ〔2-（メタ）アクリロキシエチル〕、フタル酸モノ〔2-（メタ）アクリロキシエチル〕、 ω -カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート等の両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート・マレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート・マレート、ジシクロペンタジエン・マレート或いは1個のカルボキシル基と2個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する多官能（メタ）アクリレート等の不飽和多塩基酸；（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸グリシジル、下記化合物No. A1～No. A4、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸-*t*-ブチル、（メタ）アクリル酸シクロ

ヘキシル、（メタ）アクリル酸n-オクチル、（メタ）アクリル酸イソオクチル、（メタ）アクリル酸イソノニル、（メタ）アクリル酸ステアシル、（メタ）アクリル酸ラウシル、（メタ）アクリル酸メトキシエチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノメチル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸アミノプロピル、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノプロピル、（メタ）アクリル酸エトキシエチル、（メタ）アクリル酸ポリ（エトキシ）エチル、（メタ）アクリル酸ブトキシエトキシエチル、（メタ）アクリル酸エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフリル、（メタ）アクリル酸ビニル、（メタ）アクリル酸アリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、トリ〔（メタ）アクリロイルエチル〕イソシアヌレート、ポリエステル（メタ）アクリレートオリゴマー等の不飽和一塩基酸および多価アルコールまたは多価フェノールのエステル；（メタ）アクリル酸亜鉛、（メタ）アクリル酸マグネシウム等の不飽和多塩基酸の金属塩；マレイン酸無水物、イタコン酸無水物、シトラコン酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、5-（2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル）-3-メチルー3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸-無水マレイン酸付加物、ドデセニル無水コハク酸、無水

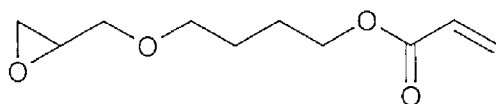
メチルハイミック酸等の不飽和多塩基酸の酸無水物；（メタ）アクリルアミド、メチレンビス（メタ）アクリルアミド、ジエチレントリアミントリス（メタ）アクリルアミド、キシリレンビス（メタ）アクリルアミド、 α -クロロアクリルアミド、N-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和一塩基酸および多価アミンのアミド；アクロレイン等の不飽和アルデヒド；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、シアン化ビニリデン、シアン化アリル等の不飽和ニトリル；スチレン、4-メチルスチレン、4-エチルスチレン、4-メトキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-クロロスチレン、4-アセトキシスチレン、エトキシ、1-エトキシスチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、ビニル安息香酸、ビニルフェノール、ビニルスルホン酸、4-ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルベンジルメチルエーテル、ビニルベンジルグリシジルエーテル、ビニルベンジルクロライド、2-ビニルナフタレン、ビニルアントラセン、ビニルアニリン、ビニルベンゾエート、イソプロペニルフェノール、プロペニルフェノール等の不飽和芳香族化合物；N-ビニルピロリドン、1-ビニルイミダゾール、2-ビニルピリジン、N-ビニルラクタム、9-ビニルカルバゾール、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和複素環化合物；メチルビニルケトン等の不飽和ケトン；ビニルアミン、アリルアミン、N-ビニルピロリドン、ビニルピペリジン等の不飽和アミン化合物；アリルアルコール、クロチルアルコール等のビニルアルコール；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル等のビニルエーテル；インデン、1-メチルインデン等のインデン類；1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の脂肪族共役ジエン類；ポリスチレン、ポリメチル（メタ）アクリレート、ポリ-n-ブチル（メタ）アクリレート、ポリシロキサン等の重合体分子鎖の末端にモノ（メタ）アクリロイル基を有するマクロモノマー類；ビニルクロリド、ビニリデンクロリド、ジビニルスクシナート、ジアリルフタラート、トリアリルホスファート、トリアリルイ

ソシアヌラート、ビニルチオエーテル、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルカルバゾール、ビニルピロリドン、ビニルピリジン、水酸基含有ビニルモノマーおよびポリイソシアネート化合物のビニルウレタン化合物、水酸基含有ビニルモノマーおよびポリエポキシ化合物のビニルエポキシ化合物、エポキシアクリレート化合物が挙げられる。

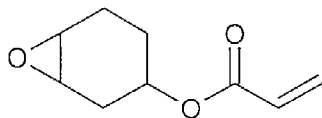
[0063] これらの中でも、両末端にカルボキシ基と水酸基とを有するポリマーのモノ（メタ）アクリレート、1個のカルボキシ基と2個以上の（メタ）アクリロイル基とを有する多官能（メタ）アクリレート、不飽和一塩基酸および多価アルコールまたは多価フェノールのエステルが好適である。

[0064] これらの重合性化合物は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができ、また2種以上を混合して使用する場合には、それらを予め共重合して共重合体として使用してもよい。

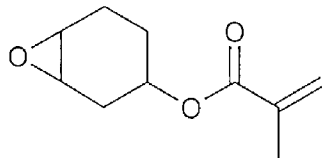
[0065] 化合物No. A 1



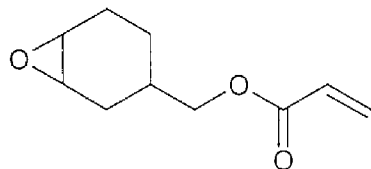
[0066] 化合物No. A 2



[0067] 化合物No. A 3



[0068] 化合物No. A 4



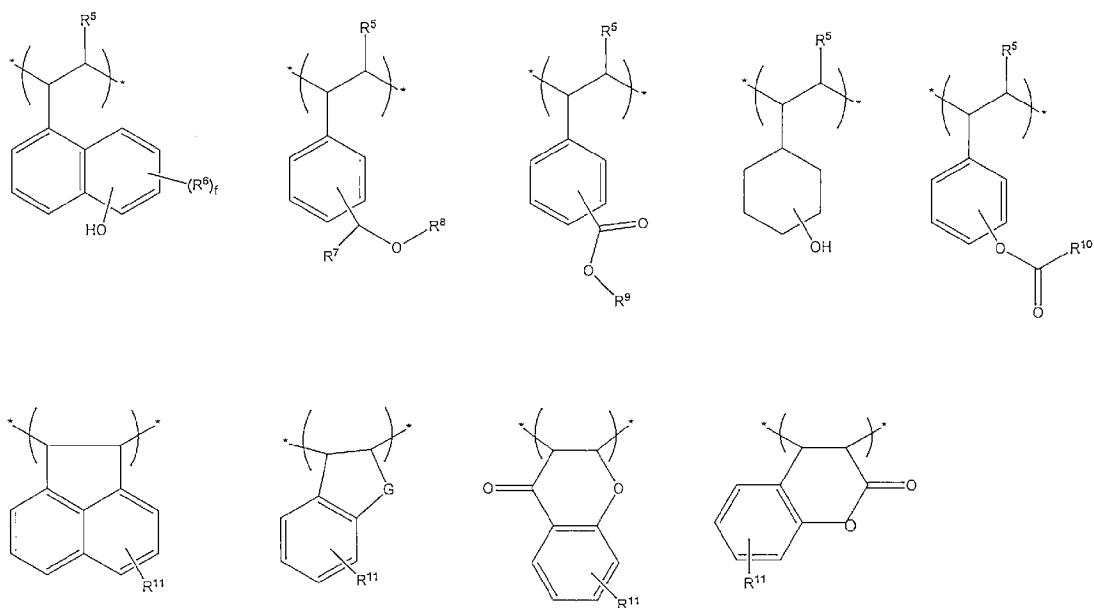
[0069] 高分子化合物（Ｂ）において、上記一般式（ⅠⅠⅠ）で表される構成単位は、耐湿熱性向上の見地から、２０～１００モル％、好ましくは５０～９０モル％である。

[0070] 高分子化合物（Ｂ）において、樹脂にアルカリ溶解性を与える水酸基またはカルボキシル基を、酸の作用により開裂しうる保護基で保護し、アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性を付与することができる。保護基としては、三級アルキル基、アダマンチル等の飽和脂環式炭化水素基、トリアルキルシリル基、オキソアルキル基、アリール基置換アルキル基、アントラセニル・テトラヒドロピランー２－イル基等の複素脂環基、三級アルキルカルボニル基、三級アルキルカルボニルアルキル基、三級アルキルオキシカルボニル基、三級アルキルオキシカルボニルアルキル基、アルコキシアルキル基、チオアルコキシアルキル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル、チオフラニル基等のアセタール基等が挙げられる。

[0071] 高分子化合物（Ｂ）において、保護基は、水酸基またはカルボキシル基の１０～６０モル％に導入するのが、溶解性の観点から好ましい。

[0072] 高分子化合物（Ｂ）において、上記一般式（ⅠⅠⅠ）に該当しない構成単位としては、下記のものが挙げられる。

[0073]



[0074] ここで、上記式中、 R^7 は、炭素原子数１～４のアルキル基を表し、 R^8 は

、炭素原子数 1 ～ 6 のアルキル基または炭素原子数 5 ～ 7 のシクロアルキル基を表すか、または R^7 と R^8 が互いに結合してトリメチレン鎖もしくはテトラメチレン鎖を形成し、 R^9 は、炭素原子数 1 ～ 20 の炭化水素基を表し、 R^{10} は、炭素原子数 1 ～ 10 の炭化水素基を表し、 R^{11} は、水素原子、無置換またはハロゲン原子で置換された炭素原子数 1 ～ 20 のアルキル基、水酸基、炭素原子数 1 ～ 20 のアルコキシ基、炭素原子数 2 ～ 20 のアルカノイル基、炭素原子数 2 ～ 20 のアルコキシカルボニル基、炭素原子数 6 ～ 10 のアリール基またはハロゲン原子を表し、G は、メチレン、酸素原子または硫黄原子を表し、 R^5 、 R^6 および f は、一般式 (I) と同じである。

[0075] 高分子化合物 (B) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) によるポリスチレン換算重量平均分子量 (Mw) は、通常 1,000 ～ 500,000、好ましくは 2,000 ～ 200,000、更に好ましくは 3,000 ～ 100,000 である。この場合、高分子化合物 (B) の Mw が 1,000 未満では、ポジ型感光性組成物の硬化物の耐熱性が低下する傾向があり、一方 500,000 を越えると、ポジ型感光性組成物の硬化物の現像性や塗布性が低下する傾向がある。

[0076] 本発明のポジ型感光性組成物において、上記一般式 (I) で表されるスルホン酸誘導体化合物 (A) は、高分子化合物 (B) の溶媒以外の成分 100 質量部に対して、好ましくは 0.01 ～ 20 質量部、更に好ましくは 0.5 ～ 10 質量部の割合で用いることが好ましい。スルホン酸誘導体化合物 (A) の使用量が 0.01 質量部未満では、感度および現像性が低下する場合があります、一方、20 質量部を越えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られにくくなる場合がある。

[0077] 本発明のポジ型感光性組成物は、特に、化学増幅型レジストとして有用である。露光により、上記一般式 (I) で表されるスルホン酸誘導体化合物 (A) を含む光酸発生剤から発生した酸の作用によって、エステル基或いはアセタール基等の化学結合の切断等、高分子化合物側鎖の脱保護反応で誘起される極性変化で現像液に可溶化させる。

[0078] <任意成分 (C)>

本発明のポジ型感光性組成物には、本発明に係るスルホン酸誘導体化合物 (A) 以外の光酸発生剤を任意成分 (C) として使用してもよい。

[0079] その他の光酸発生剤としては、ヨードニウム塩化合物、スルホニウム化合物等が挙げられ、併用する場合の使用量は、本発明に係るスルホン酸誘導体化合物 (A) 100質量部に対して、好ましくは10～200質量部とする。

[0080] 本発明のポジ型感光性組成物には、さらに、フェノール樹脂、フェノールノボラック樹脂またはクレゾールノボラック樹脂を加えてもよい。

[0081] 本発明のポジ型感光性組成物には、さらに、キノンアジド化合物を加えてもよい。

[0082] 本発明のポジ型感光性組成物には、各種添加剤を配合してもよい。各種添加剤としては、塩基クエンチャー、酸増殖剤、塩基発生剤、溶解抑制剤、無機フィラー、有機フィラー、顔料、染料などの着色剤、消泡剤、増粘剤、難燃剤、酸化防止剤、安定剤、レベリング剤等の各種樹脂添加物等が挙げられる。これらの各種添加剤の使用量は、本発明のポジ型感光性組成物中、好ましくは合計で50質量%以下とする。

[0083] 本発明のポジ型感光性組成物において、本発明に係るスルホン酸誘導体 (A) の溶解を容易にするため、予め適当な溶媒、例えば、プロピレンカーボネート、カルピトール、カルピトールアセテート、ブチロラクトン、プロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセテート等に溶解して使用することができる。

[0084] 本発明のポジ型感光性組成物は、通常、その使用に際して、成分 (A) + (B) + (C) の合計量が組成物全量に対して通常5～50質量%、好ましくは10～25質量%となるように溶剤に溶解した後、例えば、孔径0.2 μm 程度のフィルターで濾過することによって調整される。本発明のポジ型感光性組成物は、(A) および (B) その他の任意成分 (C) を、混合、溶解或いは混練等の方法により調製することができる。

- [0085] 本発明のポジ型感光性組成物は、熱または光を照射することによりパターンを形成することができる。上記ポジ型感光性組成物の露光で使用される光源としては、使用する光酸発生剤の種類に応じて、g線（436nm）、h線（405nm）、i線（365nm）、DUV（248nm）、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、荷電粒子線、電子線、イオン線等から適宜選定して使用される。
- [0086] 本発明のポジ型感光性組成物は、シリコン等の基板上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、レジストのみかけの感度を向上させるためにポストベークを行い、現像することにより良好なパターンを得ることができる。
- [0087] 本発明のポジ型感光性組成物の具体的な用途としては、光学フィルタ、塗料、コーティング剤、ライニング剤、接着剤、印刷版、絶縁ワニス、絶縁シート、積層板、プリント基盤、半導体装置用・LEDパッケージ用・液晶注入口用・有機EL用・光素子用・電気絶縁用・電子部品用・分離膜用等の封止剤、成形材料、パテ、ガラス繊維含浸剤、目止め剤、半導体用・太陽電池用等のパッシベーション膜、薄膜トランジスタ（TFT）・液晶表示装置・有機EL表示装置・プリント基板等に用いられる層間絶縁膜、表面保護膜、プリント基板、或いはカラーテレビ、PCモニタ、携帯情報端末、CCDイメージセンサのカラーフィルタ、プラズマ表示パネル用の電極材料、印刷インク、歯科用組成物、光造形用樹脂、液状および乾燥膜の双方、微小機械部品、ガラス繊維ケーブルコーティング、ホログラフィ記録用材料、磁気記録材料、光スイッチ、めっき用マスク、エッチングマスク、スクリーン印刷用ステンシル、透明導電膜等のタッチパネル、MEMS素子、ナノインプリント材料、半導体パッケージの二次元および三次元高密度実装等のフォトリソレーション、加飾シート、人口爪、ガラス代替光学フィルム、電子ペーパー、光ディスク、プロジェクター・光通信用レーザー等に用いられるマイクロレンズアレイ、液晶表示装置のバックライトに使用されるプリズムレンズシート、プロジェクションテレビ等のスクリーンに使用されるフレネルレ

ンズシート、レンチキュラーレンズシート等のレンズシートのレンズ部、またはこのようなシートを用いたバックライト等、マイクロレンズ・撮像用レンズ等の光学レンズ、光学素子、光コネクタ、光導波路、絶縁用パッキング、熱収縮ゴムチューブ、Ｏーリング、表示デバイス用シール剤、保護材、光ファイバー保護材、粘着剤、ダイボンディング剤、高放熱性材料、高耐熱シール材、太陽電池・燃料電池・二次電池用部材、電池用固体電解質、絶縁被覆材、複写機用感光ドラム、ガス分離膜、コンクリート保護材・ライニング・土壌注入剤・シーリング剤・蓄冷熱材・ガラスコーティング・発泡体等の土木・建築材料、チューブ・シール材・コーティング材料・滅菌処理装置用シール材・コンタクトレンズ・酸素富化膜、バイオチップ等の医療用材料、自動車部品、各種機械部品等の各種の用途に使用することができ、その用途に特に制限はない。

実施例

[0088] 以下、本発明を、実施例および比較例を用いて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0089] <ポジ型感光性組成物の調製およびポジ型レジスト膜の作製>

[表１] および [表２] の配合に従い各組成物を調製した。これを $1\ \mu\text{m}$ のマイクロフィルターでろ過し、プリベーク後の膜厚が $30.0\ \mu\text{m}$ となるように、ガラス基板上にスピコート ($350\ \text{rpm}$ 、 7 秒間) した。続いて、ホットプレートを用いて 110°C で 180 秒間プリベークを行い、ポジ型レジスト膜をそれぞれ得た。なお、表中の配合量の単位は質量部である。

[0090] [実施例１および比較例１～５]

実施例１および比較例１～５で得られたポジ型レジスト膜について、それぞれ高圧水銀ランプを用いて露光後、 120°C で 120 秒間 PEB ($\text{Post Exposure Bake}$) を行い、 2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で 60 秒間現像を行った。現像後、膜厚を測定し、膜厚が $0\ \mu\text{m}$ となる露光量を感度露光量とした。感度露光量が $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満の場合を○、 $40\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上の場合を×とした。結果を [

表 1] に併記する。

[0091] [実施例 2 および比較例 6 ~ 1 0]

実施例 2 および比較例 6 ~ 1 0 で得られたポジ型レジスト膜について、高圧水銀ランプを用いて露光後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間現像を行った。現像後、膜厚を測定し、膜厚が0 μm となる露光量を感度露光量とした。感度露光量が40 mJ/cm^2 未満の場合を○、40 mJ/cm^2 以上の場合を×とした。結果を[表 2] に併記する。

[0092] [表1]

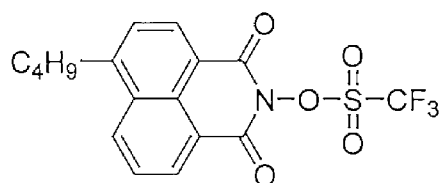
		実施例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
A	A-1	0.32	0.32	—	—	—	—
	A'-1	—	—	0.32	0.32	—	—
	A'-2	—	—	—	—	0.32	0.32
B	B-1	90.34	—	90.34	—	90.34	—
	B'-1	—	90.34	—	90.34	—	90.34
C	C-1	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32
D	D-1	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02
感度露光量		○	×	×	×	×	×

[0093]

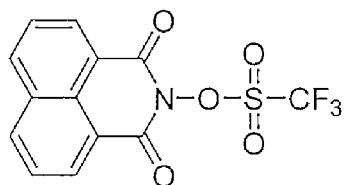
[表2]

		実施例 2	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
A	A-1	0.32	0.32	—	—	—	—
	A'-1	—	—	0.32	0.32	—	—
	A'-2	—	—	—	—	0.32	0.32
B	B-2	90.34	—	90.34	—	90.34	—
	B'-1	—	90.34	—	90.34	—	90.34
C	C-1	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32	6.32
D	D-1	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02	3.02
感度露光量		○	×	×	×	×	×

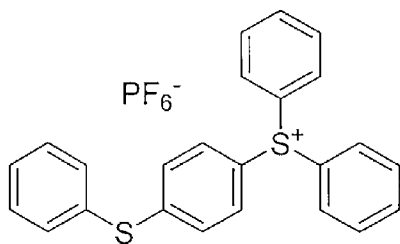
[0094] A - 1



A' - 1



A' - 2



B - 1 : ポリ (p - ヒドロキシスチレン) の 30 モル % が t - ブトキシカル

ボニル基で置換された構造を有する樹脂 ($M_w = 12000$) の 35% PGMEA 溶液

B-2 : ポリ (p-ヒドロキシスチレン) の 30 モル% がアセタール基で置換された構造を有する樹脂 ($M_w = 12000$) の 35% PGMEA 溶液

B'-1 : SPC-1000 (昭和電工株式会社)

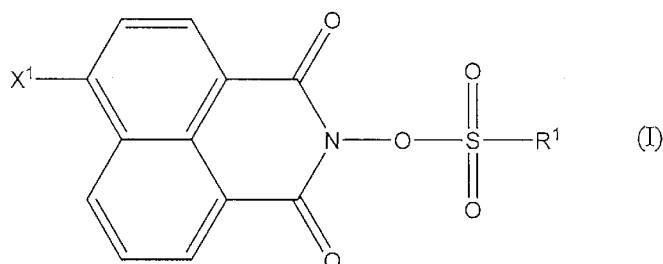
C-1 : FZ-2122 (東レ・ダウコーニング社製レベリング剤) 1% PGMEA 溶液

D-1 : PGMEA

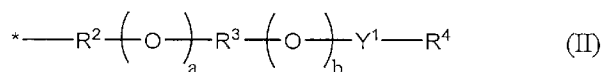
[0095] 上記表 1 および表 2 より、本願発明に係るスルホン酸誘導体化合物を含有するポジ型レジストは、比較化合物を含有するポジ型レジストに比べて、その硬化時における感度が高いことが確認できた。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式 (I)、

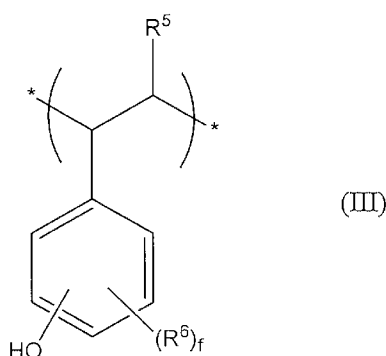


(一般式 (I) 中、 X^1 は炭素原子数 1～14 の直鎖または分岐鎖アルキル基を表し、前記アルキル基中のメチレン基は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-SO-$ または $-SO_2-$ で置換されていてもよく、 R^1 は、炭素原子数 1～18 の脂肪族炭化水素基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 7～20 のアリールアルキル基、アシル基で置換された炭素原子数 7～20 のアリール基、炭素原子数 3～12 の脂環式炭化水素基、10-カンファール基または下記一般式 (II)、



(一般式 (II) 中、 Y^1 は、単結合または炭素原子数 1～4 のアルカンジイル基を表し、 R^2 および R^3 はそれぞれ独立に、炭素原子数 2～6 のアルカンジイル基、炭素原子数 1～6 のハロゲン化アルカンジイル基、炭素原子数 6～20 のアリーレン基または炭素原子数 6～20 のハロゲン化アリーレン基を表し、 R^4 は、炭素原子数 1～18 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数 1～18 のハロゲン化直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数 3～12 の脂環式炭化水素基、炭素原子数 6～20 のアリール基、炭素原子数 6～20 のハロゲン化アリール基、炭素原子数 7～20 のアリールアルキル基または炭素原子数 7～20 のハロゲン化アリールアルキル基を表し、 a 、 b は、0または1を表し、 a 、 b のどちらか一方は1であり、*は、*部分で、隣接する基と結合することを意味する。) で表される基を表し、

一般式（Ⅰ）中の、前記炭素原子数 1 ～ 18 の脂肪族炭化水素基、前記炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、前記炭素原子数 7 ～ 20 のアリールアルキル基、前記炭素原子数 3 ～ 12 の脂環式炭化水素基は、置換基を有しないか、ハロゲン原子、炭素原子数 1 ～ 4 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 1 ～ 18 のアルコキシ基および炭素原子数 1 ～ 18 のアルキルチオ基から選ばれる基で置換されていてもよい。）で表されるスルホン酸誘導体化合物（A）、および下記一般式（Ⅲ））、



（式中、 R^5 は、水素原子またはメチル基を表し、 R^6 は、炭素原子数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 4 のアルコキシ基または炭素原子数 2 ～ 4 のアルコシカルボニル基であり、 f は、0 ～ 4 の数であり、 $*$ は、 $*$ 部分で、隣接する基と結合することを意味する。）で表される構成単位を必須とする高分子化合物（B）を含有することを特徴とするポジ型感光性組成物。

- [請求項2] X^1 が炭素原子数 4 のアルキル基である請求項 1 に記載のポジ型感光性組成物。
- [請求項3] R^1 が炭素原子数 1 ～ 8 のパーフルオロアルキル基である請求項 1 または 2 記載のポジ型感光性組成物。
- [請求項4] 前記高分子化合物（B）において、一般式（Ⅲ）で表される構成単位の割合が 50 ～ 90 モル％である請求項 1 ～ 3 のいずれか一項記載のポジ型感光性組成物。
- [請求項5] 請求項 1 ～ 4 のうちいずれか一項記載のポジ型感光性組成物を用い

て得られることを特徴とするパターン。

[請求項6] 請求項 1 ～ 4 のうちいずれか一項記載のポジ型感光性組成物に、熱または光を照射することによりパターンを形成することを特徴とするパターンの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042876

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/039 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPlus/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 2016/043941 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS NORTH AMERICA DAYCHEM LLC) 24 March 2016, claims, paragraphs [0097], [0156]-[0158], [0171], [0172], table 1, photoresist composition 5, example 6 & US 2016/0085148 A1 & KR 10-2017-0042726 A & CN 106715398 A & TW 201613862 A & JP 2017-535595 A	1, 3-6
X	WO 2015/046501 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 02 April 2015, claims, paragraphs [0162]-[0175], [0177], [0179], example 29 & KR 10-2016-0048144 A	1, 3, 5-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 January 2018

Date of mailing of the international search report

13 February 2018

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/042876

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2011/087011 A1 (ADEKA CORPORATION) 21 July 2011, claims, paragraphs [0083]-[0085] & US 2012/0289697 A1, claims, paragraphs [0073]-[0075] & EP 2524914 A1 & CN 102712599 A & KR 10-2012-0114353 A & TW 201139380 A	1, 3-6
Y	JP 2015-168618 A (ADEKA CORPORATION) 28 September 2015, claims, paragraphs [0010], [0092] (Family: none)	1-6
Y	WO 2014/084269 A1 (ADEKA CORPORATION) 05 June 2014, claims, paragraphs [0018], [0047], [0048], [0055] & US 2015/0315153 A1, claims, paragraphs [0012], [0054], [0055], [0062] & EP 2927216 A1 & CN 104822662 A & TW 201439068 A & KR 10-2015-0087391 A	1-6
P, X	EP 3182203 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS NORTH AMERICA DAYCHEM LLC) 21 June 2017, claims, paragraphs [0063]-[0073], [0144], [0149], [0150], [0155], [0156], compositions C0, C1 (Family: none)	1, 3-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/004, G03F7/039

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

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)

C. 関連すると認められる文献

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 2016/043941 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS NORTH AMERICA DAYCHEM LLC) 2016.03.24, Claims, [0097]Table1, [0156]-[0158]Photoresist Composition5, [0171]-[0172]Example6 & US 2016/0085148 A1 & KR 10-2017-0042726 A & CN 106715398 A & TW 201613862 A & JP 2017-535595 A	1, 3-6
X	WO 2015/046501 A1 (富士フイルム株式会社) 2015.04.02, 請求の範囲, [0162] - [0175], [0177], [0179] 実施例29 & KR 10-2016-0048144 A	1, 3, 5-6

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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)
「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

「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.01.2018

国際調査報告の発送日

13.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献

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 2011/087011 A1 (株式会社ADEKA) 2011. 07. 21, 請求の範囲, [0083] - [0085] & US 2012/0289697 A1, Claims, [0073]-[0075] & EP 2524914 A1 & CN 102712599 A & KR 10-2012-0114353 A & TW 201139380 A	1, 3-6
Y	JP 2015-168618 A (株式会社ADEKA) 2015. 09. 28, [特許請求の範囲], [0010], [0092] (ファミリーなし)	1-6
Y	WO 2014/084269 A1 (株式会社ADEKA) 2014. 06. 05, 請求の範囲, [0018], [0047] - [0048], [0055] & US 2015/0315153 A1, Claims, [0012], [0054]-[0055], [0062] & EP 2927216 A1 & CN 104822662 A & TW 201439068 A & KR 10-2015-0087391 A	1-6
P, X	EP 3182203 A1 (HERAEUS PRECIOUS METALS NORTH AMERICA DAYCHEM LLC) 2017. 06. 21, Claims, [0063]-[0073], [0144], [0149]-[0150] Composition C0, C1, [0155]-[0156] (ファミリーなし)	1, 3-6